

特別講演

□第171回春季講演大会西山賞受賞記念特別講演
(平成28年3月23日)

鉄鋼の研究に関して中性子散乱回折法を用いて わかったことと発展させたいこと

Current Status and Future Prospects on the Application of
Neutron Scattering/Diffraction to Steel Research



*脚注に略歴

友田 陽 茨城大学名誉教授
物質・材料研究機構 構造材料研究拠点
Yo Tomota NIMS 特別研究員

1 鉄鋼研究における中性子線の利用

鉄鋼研究における中性子線の利用はX線や電子線に比べて歴史の浅い黎明期の分野である。X線回折が1912年に始められ、電子顕微鏡が1931年に作られ、共に目覚ましい発展を遂げる中で、それらの先端計測法は国内の鉄鋼研究にいち早く取り入れられて多くの成果をあげている¹⁾。一方、中性子は1932年にChadwickにより発見され、1942年に初の原子炉が米国Argonneに作られて1945年に中性子回折実験が始まった。国内では1960年に日本原子力研究所に研究用原子炉JRR-2、1962年にJRR-3(1990年大規模改造)、さらに1963年に京都大学原子炉(KUR)が建設され、中性子線を用いた物性研究が始まった。一方、加速器中性子源による中性子散乱実験は、1971年に東北大学理学部附属原子核物理研究所(核理研)のパルス中性子源(電子加速)で始まった。1980年に世界初の陽子加速核破砕型中性子源(KENS)が建設され、2008年からは大強度陽子加速器施設(J-PARC)の物質・生命科学実験施設(MLF)で中性子散乱実験が行われている。核理研とKENSの中性子発生装置は順次運転を終えてMLF/J-PARCへ引き継がれたが、1973年に完成した北大の電子加速器中性子源(HUNS)は小型装置の利点を生かして現在も実験が続けられている。さらに2013年には理化学研究所において小型中性子源(陽子加速:RANS)の稼働が始まり、目的に応じて大型・小型装置を相補的に使う時代になりつつある。

国内における中性子散乱の鉄鋼研究への利用は、1990年

代初頭に林らによる残留応力分布測定(JRR-3)²⁾と小野らによる相応力の測定(KUR)³⁾により始まった。1995-1997年のKURプロジェクトには落合(超伝導線)、若島(複合材料)および筆者(鉄鋼・繊維強化アルミニウム合金)が参加した。筆者は鉄鋼の研究においてバルク平均情報が得られる中性子回折に魅了されたが、回折ピークひとつの測定に数時間を要したので、研究対象を広げるために高強度中性子線の利用を求めて、JRR-3とKENS、国外のチェコ核物理研究所(NPI)、英国ラザフォードアップルトン研究所(ISIS)、米国ロスアラモス研究所(LANSCE)や韓国原子力研究所(HANARO)に課題申請をして、応力解析、マイクロ組織定量測定、相変態と力学特性発現の動的測定等に挑戦した。各実験施設には特有の長所があり、工夫すればどこでも有意義な結果が得られることを知った。中性子利用鉄鋼研究の発展のためには誰でも手軽に測定ができる環境にすることが肝要である。

鉄鋼研究に中性子線を探査子として利用する方法には、回折のみでなく小角散乱や透過イメージング(ブラッグエッジ測定を含む)、さらに利用技術すら未開拓である反射率や非弾性散乱測定等、様々な方法がある。力学特性の発現機構やマイクロ組織形成機構を動的に追究するには、加速器による強力な中性子線を用いた飛行時間(TOF)法が適している。J-PARC、米国オークリッジ研究所SNSや現在建設中の欧州(スウェーデン)ESSを用いた最先端測定の発展が見込まれる。しかし、物質・生命科学全分野から提案される多くの申請課題と競争してマシンタイムを獲得し鉄鋼の研究を進めるのは容易でない。現在、中性子線が弱くても大型装置に近い測定

* 昭和47年3月京都大学大学院工学研究科修士課程を修了後、直ちに茨城大学工学部助手に採用され、56年助教授、平成3年に教授に昇進した。平成25年3月定年退職後2年間の特任教授勤務を経て、平成27年4月に物質・材料研究機構の特別研究員に着任し現在に至る。

ができるイメージングや小角散乱等を小型中性子源で行う試みが進められている。新材料開発では簡便・迅速な測定が必要であり、原子炉中性子源を含めた各種中性子源による相補的な活用を確立することが重要である。これまでに筆者らが中性子散乱回折を用いて明らかにしたことは別報で紹介した⁴⁶⁾ので、以下ではその概要と今後の期待を述べる。

2 中性子散乱回折により可能となる応力(弾性ひずみ)とミクロ組織の定量測定

2.1 応力測定

鉄鋼製品の残留応力分布、さらには稼働中の機械・構造物の応力状態を測定するために種々な方法が使われている。X線、電子線あるいは中性子線を用いる方法の基本原理解は「Bragg回折条件」であり、格子面間隔の変化から弾性ひずみを測定し応力を算出する方法である。平面応力場を除くと応力主軸が既知の場合でも3方向の線ひずみを測定しないと応力が計算できないので弾性ひずみ分布の測定に留まる場合も多い。また、ミクロ組織に対応する3種類の応力(巨視的応力(第一種)、構成相粒群あるいは $\langle hkl \rangle$ 結晶粒群の平均応力(第二種)および個々の結晶粒内で転位等に起因する応力場(第三種))を区別することが重要である。中性子線によって初めて可能になった測定が2つある。ひとつは物体深部の測定である。大型溶接部品の表面から80 mm深さの応力を測定した例やスポット溶接ナゲット先端を測定した例等がある。これらは放射光でも測定できなかった物体内部の応力である。もうひとつは、塑性変形等によって発生する第二種応力($\langle hkl \rangle$ 粒応力および相応力)の巨視的的平均値である。統計精度から測定体積内に数千個の結晶粒が含まれている必要があり、JIS引張試験片の平行部断面全体を測定体積とするには、原子散乱長が小さく透過力の高い中性子線が適している。複合材料では製造プロセスにおいて構成相間の熱膨張率の差や塑性ひずみ差によって相応力が発生し異方的力学特性の原因となり、中性子線強度が弱いKURにおいてもマイクロメカニクス計算と比較できる相応力測定がなされた³⁾。

2.2 集合組織測定

局所的な集合組織はSEM/EBSD測定によって行われ、巨視的集合組織にはX線回折を用いるのが一般的である。しかし、X線回折で完全極点図を作成するには反射法と透過法による結果をつなぎ合わせる必要がある。また、熱間圧延鋼板等では表面と内部で集合組織が異なるので、塑性加工性の評価に有用なバルク平均集合組織を得るには中性子回折が適している。立方体(理想は球)状の試料を用意して中性子回折

を用いれば、光学系を固定したまま試料のみを回転することで完全極点図が得られる。多数の検出器を様々な角度に置いてTOF法を用いれば試料の回転数を減らして測定時間を短縮できる。iMATERIA/J-PARCはそのような測定に適しておりメールインサービスが開始されている。

2.3 構成相の体積率測定

多相鋼の場合に、回折積分強度から構成相の体積率と集合組織が得られるのはX線も中性子線も同じである。最近の高強度鋼では準安定オーステナイト(γ)相がよく利用されているが、 γ 安定度が低い場合は表面近傍のみでマルテンサイト(α')変態が起るので、 γ 体積率を測定すると透過電子顕微鏡観察 \times SEM/EBSD \times X線回折 \times 中性子回折の順に大きな値が得られる傾向がある。バルク平均を求めるには中性子回折が最も適しているが、一方向の測定では集合組織の影響は避けがたいので γ 体積率と集合組織を同時に測定して補正することが好ましい。

2.4 転位密度等の測定

転位密度の測定は研究者泣かせである。TEM観察は実感を伴うが定量測定には多大な労力を要する。一般に行われるのはX線回折による転位密度の同定であるが、測定体積の観点からバルク平均測定には中性子線の方が有利である。近年、TEM観察と同様にプロファイル解析に転位コントラスト因子が取り入れられ、さらに転位の密度・配列・性格、回折粒子サイズ、および面欠陥(積層欠陥あるいは双晶)がもたらす回折ピークの幅広がり各理論式を合成して多数のピークを対象に一括フィッティングするCMWP(Convolutional Multiple Whole Profile) fitting法がTOF回折プロファイルに対しても使えるようになった。鋼の強度が転位の密度のみでなく配列に支配されるのは自明なので、バルク平均情報を使った考察ができるCMWP法適用の発展が期待される。

2.5 粒径およびクラスター等の化学組成の測定

クラスターやナノ析出物のサイズ分布、量、形状や化学組成は高分解能TEMやATPを使っても測定することが難しい。しかし、中性子小角散乱では厚さ2 mm程度の試料を用いて数nmサイズの析出物を定量的に測定できる。母相と析出物の原子散乱コントラストの差が大きいほど明瞭に現れるので、ナノ析出物界面に水素が吸着・脱離する様子も捉えられている。X線小角散乱プロファイルも得ることができれば、中性子とX線に対する原子散乱長の相違からコントラストが異なるので、両者の絶対散乱強度を比較して析出物の化学組成が同定できる。高窒素マルテンサイトステンレス鋼で

は、耐食性と強度の両立する焼き戻し条件におけるマイクロ組織が高分解能TEM観察でも検出困難な析出初期段階組織であり、中性子とX線小角散乱結果からナノ粒子の存在とその化学組成が同定された。また、鉄鋼材料の組織には磁性相と非磁性相が混在することが多いので、従来の核散乱のみを使う組織解析では取り除いていた磁気散乱を積極的に使う試みも興味深い。

小角散乱で検出できる大きさは極小角散乱法でも数 μm が限界であり、数 $10\mu\text{m}$ の母相粒径の測定には多重散乱による透過強度の変化を利用するブラッグエッジ測定の利用を検討すべきである。粒径に関しては、回折、小角散乱、ブラッグエッジ各々のプロファイル解析法の基本原理に戻って同定可能なサイズ範囲を明確にする必要がある。小型中性子源でも大型装置に匹敵する測定ができる中性子小角散乱とブラッグエッジ測定の今後の発展と普及が注目される。

2.6 ブラッグエッジ・イメージングによる弾性ひずみ・組織の2D (3D) 測定

従来からX線では透過困難な厚い試料のラジオグラフィ測定が中性子回折で行われてきた。水(水素)が良く見えるのも中性子ラジオグラフィの特長で3次元トモグラフィ観察が行われている。TOF法による透過ブラッグエッジスペクトルからはマイクロ組織因子や弾性ひずみの知見が2次元分布として得られる。この手法は日本刀など文化財の非破壊検査法として活用されているが、一般にはまだ普及していない。測定精度の検証を行い凝固や溶接その場測定等に利用したい方法である。

3 中性子散乱回折により期待される マイクロ組織形成機構の解明

3.1 回復・再結晶

応力・マイクロ組織を材料製造プロセス中に動的に観察できるのが中性子線利用の大きな利点である。高強度中性子線が使えれば、塑性変形を受けた試料の焼鈍に伴う回復・再結晶について同じ試料で転位密度や集合組織の変化を連続的に追うことができる。変形中の動的回復・動的再結晶挙動も調べられる。400kW運転時の匠/J-PARCで測定したイベントモードのデータからCMWP法を用いて高温変形後の転位密度変化を求めるのに必要な時分割間隔は約30秒で、さらなる短縮化が望まれる。超微細組織創製を目的に析出と再結晶の競合現象を解明する研究も興味深い。

3.2 フェライト⇄オーステナイト変態

加熱冷却中の変態に伴う体積率変化の測定のみでなく集合

組織の形成挙動をモニターできる。TOF法集合組織測定用のHIPPO/LANSCEを用いて2Mn-0.2C α' 鋼を圧縮変形した後に加熱冷却しながら、再結晶、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態および $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に伴う集合組織の変化を追ったところ、最初の加工集合組織から再結晶集合組織に変化した後に逆変態 γ 集合組織への変化が定量的に測定された。その後、冷却に伴い α に変態するが、このとき最初に現れる α 粒の集合組織は最後に逆変態した α 粒のそれに近く、正逆変態ルートで集合組織メモリーが見られた。変態集合組織形成に関して富田らは二重KS関係バリエーション規制を提案し、その妥当性をこのような同一試料の集合組織変化の測定によって実証している。

Mn-Si-C鋼の加熱に伴う逆変態挙動を熱膨張、その場合EBSD、X線回折および中性子回折で調べたところ、逆変態の進行は中性子と熱膨張では良い一致を示したが、EBSDとX線では高温側にずれる結果が得られた。この差異は、後者が表面近傍の測定であり真空あるいは不活性ガス雰囲気の中での加熱中に脱Mnが生じることが原因であった。

加工熱処理は組織制御の切り札であり、今後も多様な展開が期待される。動的フェライト変態に関してENGIN-X/ISISと匠/J-PARCを用いた実験があるが、現場の制御圧延や鍛造を模擬するにはひずみ速度、ひずみ量や冷却速度が不十分であった。2014年度に京大元素戦略構造材料研究拠点によりサーメックマスターが匠/J-PARCに導入され、さらにESSにはグリーブルの導入が計画されているので、学術的にも工業的にも有用な成果が期待される。

3.3 パーライト変態

γ から α とセメントイト(θ)がラメラ状に生成するパーライトは両構成相間の界面整合ひずみが大きく内部応力分布を有している。中田らはX線回折プロファイルの半値幅から整合ひずみによる内部応力を議論しているが、室温では変態後の冷却による影響が懸念される。過共析鋼を γ 域から冷却・恒温保持してパーライト変態させたその場中性子回折実験では、回折ピーク半値幅は変態温度が低くなる(ラメラ間隔が小さい)と大きくなった。また、 θ 球状化に伴って半値幅が減少した。これらの結果より α/θ 界面の総面積が大きいほど半値幅が大きくなると結論される。冷却後の室温中性子回折でも同様なラインブロードニングが認められ、注目すべきことは塑性加工を加えて α 相を再結晶させると半値幅が減少することである。 α 再結晶に伴って α/θ 界面の整合性が失われた結果と推察される。

3.4 ベイナイト変態

Si等を含む鋼のベイナイト変態では炭化物の析出が抑制され、ベイナイトラス間に薄いフィルム状 γ が残る。この γ に

は未変態領域の γ と比べて炭素が濃縮するので、炭素量の異なる2種類の γ が混在する状態となり、回折ピークは非対称になる。ダブルピークフィッティングによって各々の γ 炭素濃度が同定されている。また、ペイナイト変態を熱膨張測定、中性子回折および中性子小角散乱を同時に用いて変態挙動を追う試みもあり、今後、ハイブリッド測定法の発展が期待される。

3.5 マルテンサイト変態

炭素や窒素を含む鋼の α' の中性子回折では正方晶軸比と転位密度が同定される。その場合中性子回折で変態をモニターすると変態直後の高い軸比が冷却中の自己焼戻しによって減少する様子が観察される。残留 γ の回折ピークにも幅広がりが見られ、 γ - α' 2相を対象にCMWP解析を行うと、変態ひずみの緩和のために母相 γ にも多量の転位が導入されることが定量的に示される。焼戻しに伴う転位の密度と配列の変化について、その場合中性子回折プロファイルをCMWP法で解析すると、焼戻し温度の上昇に伴う降伏強さの減少は転位密度のみでなく転位配列に影響されることが推測される。

4 その場合中性子回折により期待される変形挙動の解明

4.1 単相多結晶体の変形挙動

α あるいは γ 単相鋼の塑性変形は、結晶粒間のみでなく粒内でもきわめて不均一に生じることが顕微鏡等による表面観察によって明らかにされている。しかし、表面は平面応力場であり、そこで得られる知見は有用であるが試験片全体の巨視的変形挙動と定量的に関連づけるには難がある。一方、中性子回折では試験片平行部を代表する平均情報が得られ、回折プロファイルから $\langle hkl \rangle$ 結晶粒群の平均弾性ひずみや転位密度を同定できる強みがあり、マイクロメカニクスや結晶塑性有限要素法を用いた単結晶の集合体としての多結晶体の変形計算と良く対応する。単相多結晶体の変形において、まず弾性変形域(Stage P0)では巨視的応力と $\langle hkl \rangle$ 弾性ひずみの間に線形関係がある。その比例定数は回折弾性係数と呼ばれ、マイクロメカニクスによる計算結果と良く一致する。塑性変形の開始は、すべり系に対するシュミット因子の大きさのみでなく単結晶の弾性異方性に起因する $\langle hkl \rangle$ 結晶粒群間の応力分配に強く依存する。すべりが開始した $\langle hkl \rangle$ 結晶粒群は周囲の粒に比べて応力負担が減るので外力と $\langle hkl \rangle$ 弾性ひずみの関係が回折弾性係数の勾配より低くなる(Stage P1: grain to grain yielding)。やがて塑性ひずみ差により発生する内部応力の助けによってすべての結晶粒ですべりが生じるようになる(Stage P2)と外力と $\langle hkl \rangle$ 弾性

ひずみの関係が回折弾性係数の勾配に戻る様子がみられる。CMWP法を適用すると、 $\langle hkl \rangle$ 結晶粒群ごとに転位密度が推定でき、多結晶体中に埋め込まれた $\langle hkl \rangle$ 結晶粒が単結晶変形の特徴を色濃く残すことがわかる。このような不均一変形挙動は計算シミュレーションによって示されつつあり、変形中その場合中性子回折実験により計算を検証することで、多結晶体の弾塑性変形の理解が深められる。

焼入れ α' 鋼は γ や α 単相鋼と異なり変形前の転位密度が高い特徴がある。この鋼は変形の進行に伴って中性子回折ピークの半値幅が減少する。以前は変形に伴って転位密度が減少すると解釈されていたが、詳細なプロファイル解析の結果、回折プロファイルが非対称になることから塑性変形が早く進む領域(パケット)と遅い領域があることが判明し、2つの領域の転位密度を追うと前者ではほとんど変わらず、後者では増加することが見出された。半値幅の減少は転位密度の変化ではなく転位配列の変化が主因であったことは注目すべき点である。

4.2 硬質粒子を含む鋼の変形挙動

パーライトは軟質 α と硬質 θ の層状組織であり、塑性変形は α 相内のすべり変形により開始する。すべり変形を担った転位は界面に堆積し θ 相に引張、 α 相に圧縮の内部応力を生む(転位の応力場の重ね合わせ)。これを中性子回折で調べると降伏に伴って α 相が負担する応力の増加が鈍り、 θ 相が大きな応力を負担する様子がわかる。このような応力分配によって大きな加工硬化が生まれる。ラメラ間隔が狭くなるとすべり距離が短くなって α 相が負担する応力が増すことでパーライト鋼の降伏強度が増加する。また、強伸線加工を施すと θ 回折ピークが消失し $\langle 110 \rangle$ 繊維集合組織の発達したフェライト単相状態になり、これを引っ張ると約3.5 GPa以上では非線形弾性変形挙動を示すようになる。

パーライト鋼はパテント後、ひずみ時効後、 θ 球状化処理後のいずれにおいても連続降伏を示すが、その理由は不明である。パテント材や球状化材を圧延した後に焼鈍すると α が再結晶して明瞭な不連続降伏が現れる。整合界面に起因する広い回折半値幅が非整合界面への変化に伴って減少するので、界面構造と転位の増殖・消滅の関係が降伏挙動を支配すると予想される。

パーライト鋼に引張圧縮の繰り返し変形を与えると、 α 相と θ 相で異なる応力-ひずみヒステリシスを示すことがその場合中性子回折により追える。ここで興味深いのは半値幅の変化で、転位の正逆方向繰り返し運動における消滅・増殖が示唆されることである。

4.3 延性のある多相からなる鋼の変形

延性のある α 相と γ 相からなる2相鋼の変形挙動は、その場中性子回折結果によると両相ともに弾性 (Stage A)、 γ 相が弾塑性で α 相は弾性 (Stage B)、両相ともに弾塑性 (Stage C) の領域が現れる。前節のパーライト鋼では θ がほとんど塑性変形しないのでStage Cは見られない。このような強度の異なる構成相毎の相応力には、単相鋼で説明した $\langle hkl \rangle$ 粒応力が重なる。さらに個々の結晶粒内に第三種応力の分布があるが、中性子回折では捕らえることができず、電子線やX線マイクロビームを使って表面で調べるしか方法がない。

準安定 γ が変形に伴って α' 変態し、加工硬化を増加させ大きな延性をもたらすTRIP現象では、その場中性子回折を用いると前述の応力分配や転位密度の変化に加えて加工誘起変態挙動を逐次追うことができる。現在、開発が進められている複雑な組織を有する種々な鋼の変形機構や高温～低温の変形、疲労試験 (同期測定) 等においてその場測定の挑戦が始まっている。

5 中性子鉄鋼材料学の発展

鉄鋼材料や鉄鋼製品内部の情報を動的に知る探索子としての中性子線利用は、間接的な測定や理論による推定を検証できるのみでなく、新しい発展をもたらすと期待される。この魅力的な測定法の普及を促進するには、X線や電子顕微鏡のように簡便・迅速に利用できる環境にする必要がある。J-PARCや海外の大型中性子実験施設を利用するには、まず実験課題申請を行い、ピアレビューによる審査をパスし、放射線従事者教育を受けて、やっと測定できるのが一般の手順である。課題採択の競争が激しいので、利用の裾野を広げるには世界的にマシンタイムが不足している。近年、世界に先駆けて国内で始まっている動きが小型中性子源の利用である。大型中性子源で時分割ハイブリッド測定法をはじめとする最先端測定法を開拓しつつ、小型中性子源で目的を特化した簡易測定が実現すれば裾野が広がるであろう。そうなれば、研究開発において「手間のかかる試料作製が不要な中性

子線実験を最初のスクリーニングに使い、有望な試料のみを選んで試料研磨あるいは薄膜にしてナノ・マイクロ組織解析を行う」という材料研究手順の転換⁷⁾の実現が期待される。

最後に、本受賞は鉄鋼研究に興味を持って懇切丁寧な中性子実験の手ほどきをして下さった装置科学者の皆様、昼夜の実験に熱心に取り組んで下さった友田研究室の皆様はじめ多くの方々との共同研究によるものであり、関係各位に深く感謝します。今後も「いつもワクワクときめく中性子実験」の感動をより多くの方々と共有できればと思います。

参考文献

- 1) 佐藤馨：微細組織・サブナノ構造解析技術の進歩と鉄鋼材料設計，第219・220回西山記念技術講座「材料設計を先導する物理解析技術・計算科学」，日本鉄鋼協会，(2014)，1.
- 2) 林真琴：材料，44 (1995)，382.
- 3) 小野正義：プロジェクト研究「低速中性子散乱法による金属材料の力学物性研究」，京都大学原子炉実験所第28回学術講演会要旨集，(1995)，229.
- 4) 友田陽：量子ビーム解析を活用した複相組織制御と力学特性発現の解明，第219・220回西山記念技術講座「材料設計を先導する物理解析技術・計算科学」，日本鉄鋼協会，(2014)，87.
- 5) 友田陽：中性子線による金属材料の組織と弾塑性変形挙動の解析 (I, II, III)，まてりあ，印刷中.
- 6) 友田陽：しなやかで強い鉄鋼材料の開発最前線，鳥塚史郎，高木節雄，瀬沼武秀編，エヌ・ティー・エス，(2016)
- 7) 大沼正人：ふえらむ，20 (2015)，62.

本文中に記載した内容の出典を示すべきであるが頁数の都合から割愛した。ご興味のある方は文献4～6)を参照していただきたい。

(2016年3月28日受付)