



私の論文

／ 今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

中性子回折による鋼の高温相変態挙動 その場計測

In Situ Neutron Diffraction Measurements of Phase Transformations of Steels at Elevated Temperatures

友田 陽
Yo Tomota

茨城大学 名誉教授
産業技術総合研究所
招聘研究員

1 はじめに (経緯)

鉄を意味するラテン語「ferrum」に由来するふえらむの編集委員会から第30回澤村論文賞受賞論文¹⁾の研究のきっかけ (モチベーション)、読みどころ、行間を埋める解説、裏話、他文献との比較・違いやさらには今後の発展性などを、広く鉄及びその周辺分野に係わる技術系・事務系の会員を読者の対象として執筆するよう依頼を受けた。受賞対象は共同研究の成果であり「私達の論文」であるが、共著者には各自の思い入れがあるので、ここでは友田の個人的な考えを述べさせていただきますことにする。

1.1 応力・マイクロ組織定量測定法として注目されてきた中性子計測

中性子線を利用すると他の手法では困難な計測が可能となり、金属材料の組織制御や特性発現機構の研究にきわめて有用である^{2,3)}。国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の「革新的新構造材料等研究開発 (ISMA) プロジェクト」^{4,5)}においても、中性子計測法の有用性が認識され「中性子等量子ビームを用いた構造材料等解析技術の開発」がテーマ52として進められている。ISMAでは中性子回折、小角散乱および透過イメージング (ラジオグラフィおよび波長分散型ブラッグエッジイメージング) による最先端計測の探求と小型加速器中性子源活用による産業利用への展開が民間企業、国研、大学による共同研究として進められ成果

をあげている^{1,6-15)}。受賞対象となった論文¹⁾は、大強度陽子加速器施設・物質生命科学実験施設 (J-PARC MLF) のビームライン19 (匠) を用いた一連の高温相変態挙動その場計測研究^{1,9-13)}の一部である。

1.2 高温相変態その場計測における諸課題と中性子線の利用

鉄鋼の研究開発においては高温における加工熱処理によるマイクロ組織制御が重要で、組織形成過程に関して実験と計算シミュレーションを駆使した解明の努力が続けられている。従来は熱処理中の試料を急速冷却し高温における組織を凍結して、室温で観察することが多かった。しかし、低合金鋼では高温のオーステナイト相は冷却中にマルテンサイト等に変態するし、一般に高温組織を厳密に凍結することはできない。また、このような急冷法では、試料の同じ位置を連続的に観察することができない。そこで、種々な方法による同一場所の連続観察が試みられてきた。たとえば、高温共焦点レーザー顕微鏡観察、加熱ホルダーを用いた透過型電子顕微鏡観察 (TEM) や走査型電子顕微鏡 (SEM) / 電子線後方散乱回折法 (EBSD)、高温X線回折等が用いられている。しかし、これらの方法は試料表面 (層) や薄膜を対象とする計測であり、真空もしくは不活性ガス雰囲気中であっても加熱による試料表面の酸化、脱炭や脱Mn等による変質を避けられないことが多い。また、相変態は相応力の発生を伴うだけでなく、変態自体が外力、内力を問わず応力の影響を受ける。この相応力の評価は、試料表面が平面応力場になるため実験

* [今回の対象論文]

友田陽, Yan Xu WANG, 大村孝仁, 関戸信彰, Stefanus HARJO, 川崎卓郎, Wu GONG, 谷山明: 「*In situ* Neutron Diffraction Study on Ferrite and Pearlite Transformations for a 1.5Mn-1.5Si-0.2C Steel」, ISIJ International, Vol.58(2018), No.11, pp.2125-2132 (第30回澤村論文賞受賞)

室X線応力測定等では難しい。そのため、cmサイズの試料内部もしくは試料全体の巨視的平均を計測する必要があり、透過力の高い中性子線の利用が適している。

2 冷却中のフェライト、パーライト変態その場計測 (受賞論文の概要)

フェライト - バイナイト - 残留オーステナイト組織鋼 (0.20C-1.50Mn-1.52Si-0.009P-0.001S (mass %)) を加熱してオーステナイト単相状態とした後に、冷却中に生じるフェライト、パーライト変態挙動を①熱膨張計測定、②X線回折、および③中性子回折を用いて調べた。室温からの加熱によるオーステナイト化挙動に関しては①～③に加えて④EBSD測定も行った⁹⁾。加熱中と冷却中の相変態挙動について連報で報告したところ、後者の論文¹⁾が受賞対象となり、プロジェクト推進の励みになった。なお、勧誘を受け和訳を鉄と鋼誌に投稿し掲載されている¹¹⁾。

その場中性子回折測定には、厚さ1.2 mm、長さ30 mm、板幅4-6 mmの試料を6枚重ねて円柱に近い形状にして、J-PARC MLFのビームライン19 (匠) に取り付けた熱膨張計にセットした。入射ビームに対してスリット、回折ビームに対してコリメータを取り付け、測定ゲージ体積を約5 mm × 5 mm × 5 mmとした。真空中で950 °C まで加熱し、その後-0.05 °C /sの速度で冷却する間、連続して中性子回折データを取得した。マイクロ情報巨視的平均の知見を同じ位置から連続的に得られるのが特長である。なお、①、②、④の実験方法に関しては当該論文^{1,9)}を参照されたい。受賞論文¹⁾の主な結果は以下の(a)～(d)である。

(a) フェライト、パーライト変態の開始温度に関して、熱膨張計測定とその場中性子回折の結果は良い一致を示したのに対して、X線回折では高い変態開始温度となった。その原因は、高温で試料表面層の酸化、脱炭、脱Mnが著しくX線回折の測定対象となる表面層の化学組成が変化したことであった。X線も前報⁹⁾のEBSD連続測定も表面層から得られる情報なので、この実験には不向きであることがわかった。昔、加熱中その場透過電子顕微鏡観察に熱中し、興味深い結果が得られたので自慢気に話したところ、さる専門家に「それはバルク現象とは異なる薄膜 (表面) の現象だね」と相手にされなかったことがある。それ以降、表面や薄膜観察結果の取り扱いには注意するようになった。

(b) 変態の進行に伴う構成相体積率を正確に同定するのは容易でないことを本研究で学んだ。純鉄であれば熱膨張曲線から「てこの原理」によってフェライト体積率の変化が求められるが、本実験の場合は変態に伴ってオーステナイトに炭素が濃縮するので「てこの原理」では基準とするオーステナ

イト単体の熱収縮曲線が刻々と変化し、その正確な補正がむづかしい。一方、中性子回折強度から構成相体積率を計算するときには集合組織の影響を補正することが容易でなく、いろいろと検討した結果、「方位分布関数 (ODF) と同時同定すること」を推奨するに至った⁶⁾。さらに一次消衰効果や温度因子の考慮等も懸念されたが、直交2方向の散乱ベクトルに対する回折プロファイルから推定する次善の処理に留まった。なお、J-PARC MLFのビームライン20 (iMATERIA) では、多方向の回折プロファイル群を分単位で同時に測定してODFと構成相体積率を同定することができる¹⁶⁾ので、相変態途中の追跡が容易である。

(c) オーステナイトとフェライトの格子定数を連続的に同定することができ、熱膨張・収縮のみでなく相応力 (弾性ひずみ) やオーステナイトへの炭素濃縮量を明らかにした。格子定数は温度、応力と化学組成に影響されるので、これらを分離評価するのはかなり面倒であったが、本論文では中性子回折結果とEshelby 介在物理論を用いて、フェライト変態中の変態ひずみ、熱ひずみとオーステナイトへの炭素濃縮に起因する相応力 (ひずみ) の挙動を考察した。自分で具体的に計算することにより、炭素の濃化に伴いオーステナイトからフェライトに変態するときの変態ひずみが小さくなり、発生する相応力が小さくなることを実感した。マルテンサイトやバイナイトでは、各種格子欠陥も格子定数の値に影響を及ぼしているようであり、定量的評価は今後の検討課題である。

(d) 上記の解析結果からパーライト変態開始時のオーステナイト中の炭素濃度を推定した。また、パーライト変態に伴ってフェライト回折ピークのラインブロードニングが大きくなることを示した。フェライト、セメンタイト、オーステナイト三相間のミスフィットひずみに起因する内部応力の発生が相変態に影響を及ぼすようである。拡散の速い高温であっても相変態に伴う体積変化や界面整合ひずみのミスフィットひずみがもたらす内部応力分布の塑性緩和は十分でなく、変態進行に少なからぬ影響を及ぼしていると推測された。Phase field 法シミュレーション等をされている方には、応力効果は当たり前のことなのかもしれないが、相応力 (応力分配) が熱力学および速度論においてどのように理解されるのか、著者 (友田) はよくわかっていないことに気づいた。

このように、冷却中の相変態のモニタリングには、表面の影響を受けない中性子回折が有用と思われるが、回折ラインプロファイル解析によって引き出せる知見を正しく解釈するには、組織観察等の他の実験方法による結果が必須であることは言うまでもない。異なる測定方法に理論的計算・シミュレーションを組み合わせることによって真相が解明されるのであろう。優秀な研究者は一人で行えるかもしれないが、この論文はチーム研究として取り組んだ成果である。

3 鋼の高温相変態に関する未解決課題

冷却に伴うフェライト、パーライト、ベイナイト、マルテンサイト変態および加熱に伴うオーステナイト逆変態について、その場中性子回折測定を用いて調べてみて、過去に多くの研究がなされているにもかかわらず、今さらながら不可解に思われることがあるように思う（知らぬは筆者（友田）ばかりなのかもしれない）。

3.1 相変態ひずみに伴う内部応力の発生と変態速度に及ぼす影響

フェライト変態やパーライト変態の生じる高温では、変態ひずみに起因する内部応力は瞬時に緩和される気がしていたが、格子定数の変化から予想される内部応力はかなり大きい状態である。もっとも、格子定数の変化は静水圧応力による弾性ひずみのみでなく、炭素など固溶原子の分配、熱ひずみ、格子欠陥等の影響を受けるので、応力のみで起因する格子定数変化を正確に取り出していない懸念もある。たとえば、パーライト変態に伴う残留オーステナイトの格子定数変化は鋼の組成や変態温度によって複雑である。低合金鋼のマルテンサイト変態は体積膨張の変態ひずみを伴うが、X線回折では残留オーステナイトに圧縮静水圧応力が発生するという解釈が報告される等、疑問に思うことが多い。中性子回折のみでは決め手に欠けるので、今後、他の測定法や熱力学と速度論に基づく理論的考察によって真相が理解できることを期待している。

3.2 相変態における原子空孔の役割は？

上記の内部応力と格子定数の関係に関して、変態ひずみ等方（静水圧）成分の塑性応力緩和には、転位運動のみでなく原子空孔の発生が大きな役割を果たしているのではないかと推測している。格子欠陥の中で原子空孔の導入は体積膨張と同時に格子定数の減少をもたらし、固溶原子の場合とは異なる特徴がある。巨大ひずみ加工では転位の集団運動により多数の原子空孔が発生し過飽和密度になることが知られている^{17,18)}。X線散漫散乱から過飽和転位密度を同定した表面層計測¹⁷⁾や空間分解能がmm~cm程度の光子誘起陽電子消滅法（GiPALS）¹⁹⁾を用いてバルク平均密度を同定した報告¹⁸⁾等がある。最近、著者らは分子科学研究所極端紫外光研究施設UVSOR-IIIで利用可能である超短パルスガンマ線のGiPALS法を用いて、マルテンサイト変態の進行に伴って原子空孔密度が増加する傾向を見出しつつある。バルク平均測定を得意とする中性子計測において、測定結果のデータ解析・解釈には表面層や薄膜試料を対象とする空間分解能の高い他の測定手法による相補的結果が必須であるように、 μm サイ

ズのマイクロ組織に対応する原子空孔密度分布が同定できれば空孔発生と内部応力緩和のメカニズムの理解が深まると思われる。たとえば、陽電子を $100\mu\text{m}$ 径のビームにして走査計測する陽電子プローブマイクロアナライザー（PPMA）²⁰⁾の空間分解能が向上すれば、PALSによるバル平均測定と照らし合わせて、各種相変態機構と原子空孔の関係について理解が深まるのではないかと期待している。

4 ネットワーク化による中性子計測の利用促進に向けて

近年、有能な中堅・若手研究者の方々が新たに中性子計測の利用を始められるのを見て期待が膨らむが、放射光の利用に比べるとハードルが高いようでもある。ラボX線測定は身近に経験でき、その延長上で放射光計測に取り組めるように、中性子も多くの人々が容易に始められるように小型中性子源施設が増えることを期待している。国内では北大HUNS²¹⁾で長年にわたる先導的な優れた実績があり、続いて理化学研究所RANS²²⁾で多種多様な挑戦的試みが展開されている。ISMAでは、これら既存2施設のさらなる発展に加えて、産総研において産業利用を目指した装置を開発・製作し^{14,15)}、最近、運転を開始した。これら3つの小型加速器駆動中性子実験施設が連携して、いわばJ-PARC等の大病院につなげる町医者ネットワークを構築して中性子利用の裾野を広げようとしている。このような動きは世界的にも注目され、2020年11月30日~12月3日には理化学研究所主催の小型中性子源WEB国際会議（2021度に本会議開催予定）が開かれ、3施設からの講演発表が注目された²³⁾。

参考文献

- 1) Y.Tomota, Y.X.Wang, T.Ohmura, N.Sekido, S.Harjo, T.Kawasaki, W.Gong and A.Taniyama : ISIJ Int., 58 (2018), 2125.
- 2) 友田陽：ふえらむ, 21 (2016), 380.
- 3) 友田陽：まてりあ, 56 (2017), 296.
- 4) 新構造材料技術研究組合 (ISMA) HP, <https://isma.jp/>, (accessed 2020-12-22).
- 5) 岸輝雄：ふえらむ, 25 (2020), 622.
- 6) 友田陽, 関戸信彰, 徐平光, 川崎卓郎, ハルヨ ステファヌス, 田中雅彦, 篠原武尚, 蘇玉華, 谷山明：鉄と鋼, 103 (2017), 573.
- 7) T.Ishida, M.Ohnuma, B.S.Seong and M.Furusaka : ISIJ Int., 57 (2017), 1831.
- 8) 池田義雄, 高村正人, 箱山智之, 大竹淑恵, 熊谷正芳, 鈴木裕士：鉄と鋼, 104 (2018), 138.

- 9) Y.Tomota, N.Sekido, S.Harjo, T.Kawasaki, W.Gong and A.Taniyama : ISIJ Int., 57 (2017), 2237.
- 10) Y.Tomota : Science and Technology of Advanced Materials, 20 (2020), 1189.
- 11) 友田陽, 王延緒, 大村孝仁, 関戸信彰, ハルヨ ステファヌス, 川崎卓郎, 龔武, 谷山明 : 鉄と鋼, 106 (2020), 262.
- 12) Y.Tomota, T.Murakami, Y.X.Wang, T.Ohmura, S.Harjo, Y.H.Su and T.Shinohara : Materials Characterization, 162 (2020), 110243 ; <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110243>
- 13) Y.X.Wang, Y.Tomota, T.Ohmura, S.Morooka, W.Gong and S.Harjo : Acta Mater., 184 (2020), 30.
- 14) B.E.O'Rourke, T.Fujiwara, K.Furukawa, M.Furusaka, N.Hayashizaki, H.Kato, K.Kino, R.Kuroda, K.Michishio, T.Muroga, K.Nigorikawa, T.Obina, H.Ogawa, N.Oshima, D.Satoh, N.Sei, T.Shishido, R.Suzuki, M.Tanaka, Y.Tomota, H.Toyokawa and A.Watazu : Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B, 464 (2020), 41.
- 15) K.Kino, T.Fujiwara, M.Furusaka, N.Hayashizaki, H.Kato, R.Kuroda, K.Michishio, T.Muroga, H.Ogawa, B.E.O'Rourke, N.Oshima, D.Satoh, N.Sei, T.Shishido, R.Suzuki, M.Tanaka, Y.Tomota, H.Toyokawa, A.Watazu, K.Furukawa, K.Nigorikawa and T.Obina : Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 927 (2019), 407.
- 16) Y.Onuki, A.Hoshikawa, S.Sato, P.G.Xu, T.Ishigaki, Y.Saito, H.Todoroki and M.Hayashi : J. Applied Crystallography, 49 (2016), 1579.
- 17) T.Ungár, E.Schafner, P.Hanák, S.Bernstoff and M.Zehetbauer : Mater. Sci. Eng. A, 462 (2007), 398.
- 18) T.Ishibashi, Y.Tomota, S.Sugaya, H.Toyokawa, T.Hirade, Z.Horita and H.Suzuki : Mater. Trans., 54 (2013), 1562.
- 19) F.A.Selim, D.PWells, J.F.Harmon, J.Kwofie, R.Spaulding, G.Erickson and T.Roney : Instrum. Nucl. and Methods in Phys. Res. A, 495 (2002), 154.
- 20) 土信田知樹, 鈴木啓史, 高井健一, 大島永康, 平出哲也 : 鉄と鋼, 98 (2012), 7 ; ISIJ Int., 52 (2012), 198.
- 21) 北海道大学電子線形加速施設HP, <https://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/QBMA/LINAC/>, (accessed 2020-12-22).
- 22) 理化学研究所光量子工学研究センター中性子ビーム技術開発チームHP, https://www.riken.jp/research/labs/rap/neutr_beam/, (accessed 2020-12-22).
- 23) UCANS-WEB 2020, <http://ucans-web.org>, (accessed 2020-12-22).

(2020年12月22日受付)