

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560869

研究課題名(和文) 材料の強度特性・破壊予測を目指した放射光X線によるマイクロ組織イメージング法の構築

研究課題名(英文) Development of microstructure imaging for predicting mechanical properties of materials by using synchrotron radiation X-rays

研究代表者

佐藤 成男 (Sato, Shigeo)

茨城大学・理工学研究科・教授

研究者番号：40509056

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)： 金属組織の加工硬化、破壊の予測をめざし、転位、残留応力などのマイクロ組織パラメータの2D分布解析法の開発を目指した。H24年度にエネルギー分散型X線回折法による残留応力-ラインプロファイル解析の開発を行い、H25年度は解析精度を上げるため二次元検出器を用いたマイクロビームX線回折法によるラインプロファイル解析法を開発した。これらの測定・解析法により、伸線加工パーライト鋼の転位と応力の分布の特徴を明らかにした。これらの測定・解析法をもとにH26年度は負の積層欠陥エネルギーを持つCo-Cr合金への展開、さらに荷重変形方向に対する転位形成の異方性、さらに高温下でのその場測定結果について議論した。

研究成果の概要(英文)： To predict fracture and work hardening of metallic microstructure in structural materials, we have developed analytical methods for determining 2-dimensional distributions of dislocations and residual stresses by using X-ray diffraction methods. Firstly, the line-profile analysis based on the energy dispersive X-ray diffraction method was developed in 2012. High spatial-resolution line-profile analysis was developed in 2013 to characterize cold-drawn pearlitic steels. In 2014, These analytical methods were applied to the Co-Cr alloys with negative stacking fault energies.

研究分野：量子ビーム組織解析学

キーワード：金属組織解析 X線回折 ラインプロファイル解析 転位

1. 研究開始当初の背景

金属の塑性変形・加工硬化、また、疲労、破壊などの現象にはミクロ組織の発達、特に転位密度の増加、転位配列様式の変化、セル組織の形成と微細化が関わる。つまり、材料強度特性の予測、特性発現メカニズムの理解には転位の挙動・発達を詳細に理解する必要がある。一方、従来のミクロ組織評価法は電子顕微鏡を利用した直接観察が主流であるが、転位密度などの代表値を導くには統計精度を得るためにサンプリング数を増やす必要があり、多大な労力を要する。また、強加工組織、マルチフェーズなど、ミクロ組織の複雑化に伴い、転位に関する情報を選択的に抽出し定量化することは困難となる。

従来の組織解析の課題に基づき、申請者はX線回折ラインプロファイル解析による転位キャラクターの定量化に関する研究にとり組んできた。主に実験室系X線回折装置を用い、鉄鋼材料、Cu合金、Co-Cr合金など多様な材料について、結晶系や転位運動に関わる積層欠陥エネルギーの転位キャラクターへの影響を明らかにした。特に、回折指数に対する転位コントラストの影響をくみ今度解析法を取り入れることで、加工硬化などの材料強度を議論できる正確な転位密度の導出を実現した。

以上の成果が得られつつも、実際の構造材に実験室系X線回折装置によるラインプロファイル解析を展開するには課題がある。上記材料が構造材として利用される際、曲げ、圧延、引張など多様な加工が加えられる。それに伴い構造材内部には変形形状に依存した不均一な塑性変形の分布が生じる。例えば、圧延加工や伸線加工では内部より表面側が優先的に塑性変形する。このような深さ方向の組織分布以外にも材料面内方向の組織分布も生じるため、ミクロ組織分布を2D、3Dの観点から解析する必要がある。また、疲労破壊などで生ずる亀裂部の解析では、材料内部における亀裂先端部の応力分布と転位密度の分布を同時に非破壊で解析する必要がある。このような金属材料構造材内部の組織不均一性を解析するには回折装置の入射ビームサイズをマイクロメータースケールに絞る必要があり、実験室系X線回折装置のゲージボリューム(数mm以上)では対応することは難しい。

また、変形、高温中などの動的な組織変化を捉えることも組織解析には要求されるが、実験室X線でラインプロファイル解析のデータ測定には数時間を要するため対応できない。

以上のように実験室X線では金属組織の転位キャラクター解析に課題があり、それらを克服する新しい測定法構築が本研究の課題である。

2. 研究の目的

X線回折ラインプロファイル解析の2D、3Dを指向し、また、変形、高温下での測定を実現するため、高輝度放射光を利用したX線回折ラインプロファイル解析系を構築する。高輝度放射光を利用することでマイクロサイズでも短時間でX線回折ラインプロファイル解析が可能となる。ただし、ラインプロファイル解析に必要な逆空間分解能、また、高次までの回折を測定する必要性、さらに測定系に由来するラインプロファイルの形状の定義法など課題がある。これら課題を踏まえた、放射光マイクロビームラインプロファイル解析用回折法の開発、またそれに必要な解析法を考案することが研究遂行に必要な課題となる。特に次の2つの測定法を開発する。

(1)放射光を用いても、通常のX線では金属材料内部への侵入深さは小さい。そこで、50~150 keVの高エネルギーX線を利用する。低次から高次までの回折を測定することを踏まえれば、通常のディフラクトメーターによる角度走査は測定時間の短縮化に不利である。そこで、角度走査なしに低次から高次までの回折プロファイルが得られるエネルギー分散型X線回折ラインプロファイル法を構築する。

(2)高エネルギー白色X線を利用したエネルギー分散型回折測定は材料内部へのX線浸透性に有利であるが、逆空間分解能に不利である。特に転位密度の変化が小さいとき、転位配列状態を厳密に議論する必要がある場合、角度走査によるラインプロファイル測定が望ましい。角度走査は測定時間に不利となるが、その課題を克服する二次元検出器を利用した測定系を構築する。

以上2つの測定法を用い、実用構造材として伸線加工パーライト鋼の転位キャラクターの内部不均一性の特徴を明らかにする。また、高温下での回復挙動の特徴を明らかにすることが本研究の目的である。

3. 研究の方法

本研究では(1)高エネルギー白色X線を利用したエネルギー分散型X線回折ラインプロファイル解析法と(2)二次元検出器によるラインプロファイル解析システムの開発を行った。それら実験は放射光施設SPring-8を利用した。それぞれの実験を行ったビームライン、および装置、測定法の特徴は次のとおりである。

(1)白色X線回折ラインプロファイル解析

実験は白色X線ビームラインであるBL28B2を利用した。ゴニオメーターにGe半導体検出器を搭載し、エネルギー分散型X線回折測定を行った。ラインプロファイル測定は伸線加工パーライト鋼ワイヤを円柱状試料として切り出し、radial方向にて行った。また、残留応力測定はradial, hoop, axial方向で実施した。円柱状試料の中心部から外周部に

かけて測定を行い、試料ジオメトリーに対する転位パラメーターと残留応力の分布を解析した。

(2) 高分解能マイクロビーム X 線回折ラインプロファイル解析

X 線回折測定はアンジュレーター高輝度 X 線光源である BL22XU にて実施した。Fig.2 に装置の模式図を示す。ビームサイズは $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ とし、X 線エネルギーは 30.036 keV とした。ワイヤ試料を板状とし、板面法線方向に X 線を入射し、透過回折パターンを測定した。転位密度などのマイクロ組織パラメーターの線材半径方向の分布を調べるため、線材中心から線材表面近傍までスキャンし、X 線回折測定を行った。回折線の検出には試料から約 900 mm に配置した Pilatus100K を利用した。検出器の移動によりフェライト 110 から 310 の回折を測定した。

4. 研究成果

(1) 白色 X 線回折ラインプロファイル解析

試料には伸線加工が施されたパーライト鋼 ($0.84 \text{ mass}\% \text{C}$, 4.05 mm) を用いた。伸線加工による減面率は 22.5% (真ひずみ: 0.25) が施されている。伸線方向に対し長さ 3 mm で切断し、測定試料とした。

入射 X 線のビームサイズは $100 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ とし、伸線方向に平行に X 線を入射した。X 線の検出には Ge 半導体検出器を用いた。検出器のキャリブレーションならびにラインプロファイルの標準試料として LaB_6 粉末を利用した。ラインプロファイル解析は modified Williamson-Hall / Warren-Averbach 法にて行った。

エネルギー分散型 X 線回折では Bragg の式 ($2d \sin \theta = hc/E$) に基づき、回折角の代わりにエネルギーをスキャンする。逆空間分解能は主に半導体検出器の分解能に依存するが、一般的な角度分散型 X 線回折に比べ分解能は低い。ラインプロファイル解析は高い逆空間分解能を必要とするため、エネルギー分散型 X 線回折の利用は不適とされてきた。一方、検出器の分解能と逆空間分解能の関係は回折角により変化する。そこで、エネルギー分散型の X 線エネルギー依存性をもとに回折角変化に伴う逆空間分解能を求めた。検出器分解能と回折角に対応する逆空間分解能 Δk を Fig. 1 に示す。回折角を小さくすることで逆空間分解能は向上することが理解された。ただし、使用できるエネルギー領域の制約、つまりビームラインのエネルギー帯 ($\sim 150 \text{ keV}$)、光学系から発生する Pb、W の蛍光 X 線、Fe 試料の透過性を考慮すると、 90 から 150 keV が使い易いエネルギー帯となる。また解析には複数の Bragg 回折 ($110 \sim 310$ 回折) を必要とする。これらの条件を満たす 3.8° 、 5.5° の回折角で測定を行った。Fig.2 は測定プロファイルに対し、装置プロファイルと比較した結果である。測定プロファイルのピー

ク幅は装置プロファイルのそれに対し、十分大きく、試料由来の回折プロファイルをデコンボリューションが可能であることを示唆している。

ラインプロファイル解析から求められた結晶子サイズ、転位密度、転位の配置パラメーター (M) の線材の半径方向分布を Fig. 3 に示す。伸線加工では線材中心と表面で塑性変

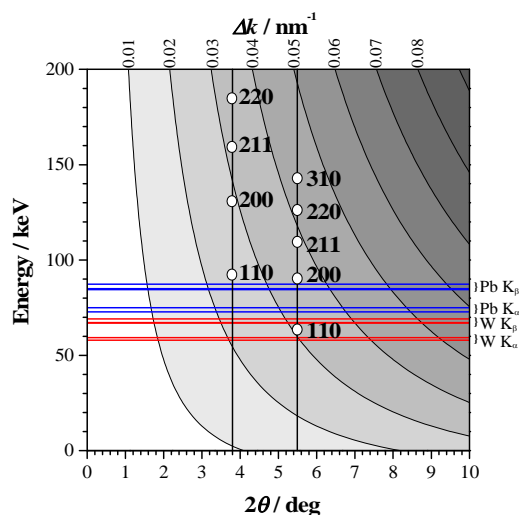


Fig. 1. Δk (nm^{-1}) map converted from the energy resolution of the SSD used in this study. X-ray energies of W-L and Pb-L fluorescent X-rays are also denoted in the figure.

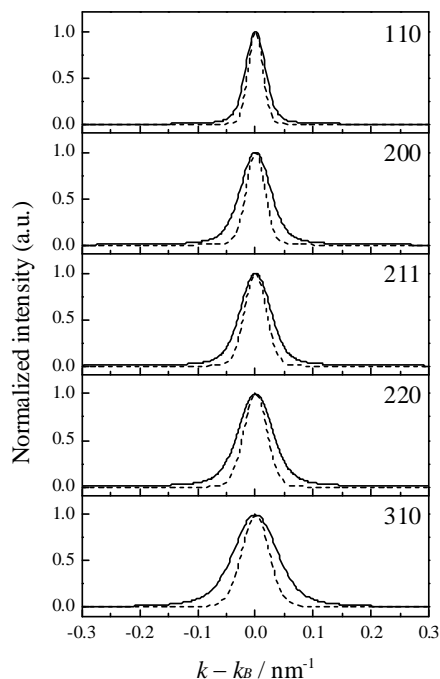


Fig. 2 Line profiles of a ferrite phase measured at the center of the pearlitic steel specimen (solid line). Dotted line denotes the instrumental line profiles defined by using the LaB_6 powder specimen.

形量が異なり、その塑性変形量は線材表面で大きい。一方、転位密度は顕著には変化せず、 M 値が表面側で僅かに減少したのみである。 M 値の減少は転位 dipole などの形成によるひずみ場のスクリーン効果の発達を示唆し、表面側にて動的回復が生じたことを推定できる。ただし、対象とした試料の真ひずみは0.25と小さいため、Fig.3の変化は明瞭とは言えない。そこで、高分解能マイクロビームX線回折にて、より高い真ひずみを与えた試料を対象とした測定を実施した。

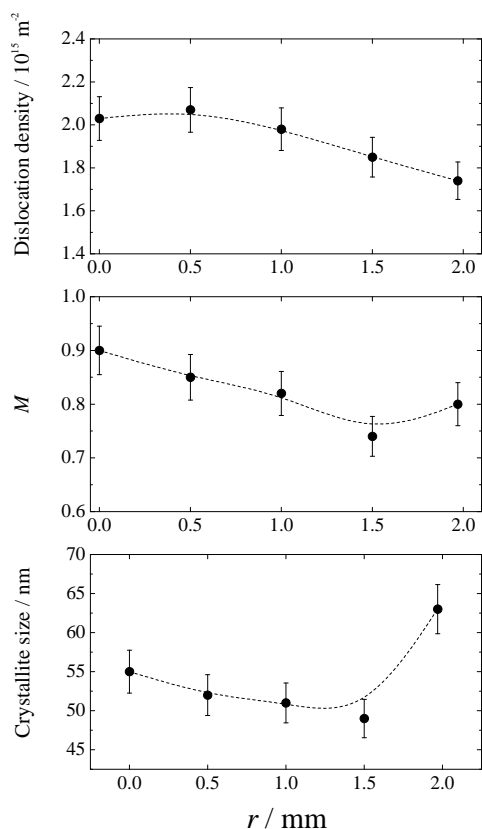


Fig. 3. Variations in crystallite size, dislocation density, and M value as a function of the distance from the center to the wire surface of the wire specimen (true strain = 0.25).

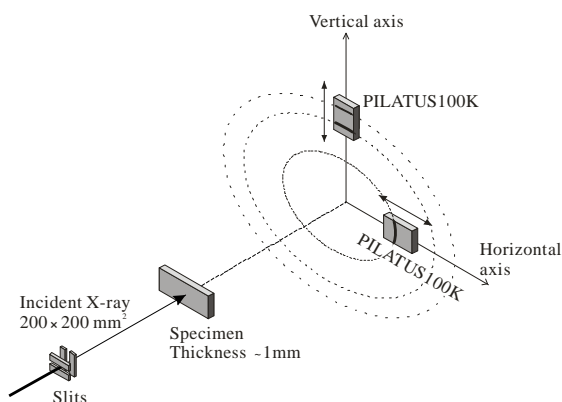


Fig. 4 Schematic diagram of XRD system at BL22XU in SPring-8.

(2) 高分解能マイクロビームX線回折ラインプロファイル解析

試料には Fe-C 系共析点近傍の Fe-0.73 mass% C を用いた。直径 5.50 mm のパテニング材 (未加工材) に対し、真ひずみ 1.39 を加え、それぞれの線径を 2.74 ($r = 1.37 \text{ mm}$) まで減面している。X 線の透過性を確保するため、線材を中心から厚さ 1 mm の板状に切り出し、測定試料とした。

X 線回折測定は高輝度マイクロ X 線光源である BL22XU にて実施した。実験装置の模式図を Fig. 4 に示す。ビームサイズは $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ とし、X 線エネルギーは 30.036 keV とした。試料面法線方向に X 線を入射し、透過回折パターンを測定した。測定は線材中心 ($r = 0 \text{ mm}$) から線材表面近傍 ($r = 1 \text{ mm}$) までの 4 点にて測定を行った。回折線の検出には試料から約 900 mm に配置した Pilatus100K を利用した。検出器の移動によりフェライトの 110 反射から 310 反射を測定した。

ラインプロファイル解析では測定されるプロファイル関数について装置由来のプロファイル関数をデコンボリューションし、構造由来のプロファイル関数を導く必要がある。装置由来のプロファイル関数を得るためには、一般に焼鈍試料または LaB₆ 粉末の回折パターンが用いられる。ただし、これら試料の結晶粒子サイズは一般に大きいため、放射光の高平行マイクロビームを用いた場合、デバイリングの二次元像を得ることは極めて困難となる。そこで本研究では予め構造由来の拡がり方を規定した CeO₂ 粉末の微細粒子を標準試料として用い、装置プロファイル補正を行った。ただし、CeO₂ 粉末の構造由来のプロファイルが含まれるため、その影響を除去したデコンボリューション法を開発し、本研究課題に利用した

modified Warren-Averbach 法から、転位密度、 M 値、結晶子サイズを求めた結果を Fig. 5 に示す。 M 値が 1 より小さいほど、転位 dipole などが発達していることを示唆する。転位密度は半径方向において顕著な分布はないことが明らかになった。一方、 M 値は線材中心よりも表面側で小さく、表面側での転位 dipole の発達が示唆された。表面側で結晶ひずみが小さい要因は、転位 dipole 発達に伴うひずみ場の縮小によることが推察された。つまり、表面側ではより加工が大きくなり、転位セル構造発達を伴った動的回復が進行したと推定される。

Fig. 6 は転位密度、 M 値、結晶子サイズの温度変化である。温度上昇に伴い、転位密度が減少するが、その変化は不連続であることが示唆された。また、 M 値と結晶子サイズの変化から転位の消滅がセルウォールの転位から進んでいることが明らかになった。

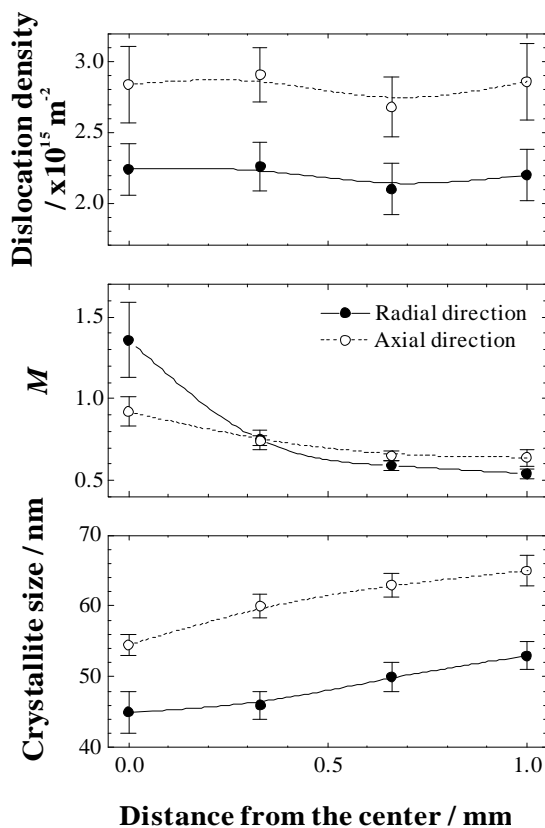


Fig. 5 Dislocation density, dislocation arrangement parameter (M), and crystallite size, vs. the distance from the wire center.

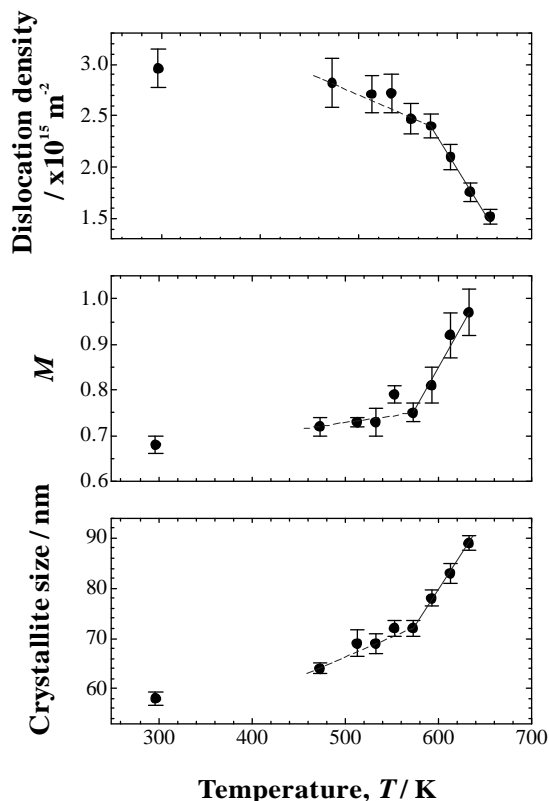


Fig. 6 Temperature dependence of dislocation density, dislocation arrangement parameter (M), and crystallite size.

以上の研究成果は以下に示す研究論文、学会発表、シンポジウムなどでの講演で発表され、この分野に関心を示す研究者のネットワークを構築するに至った。そのネットワークの一つに日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会の「鉄関連材料のヘテロ構造・組織の解析研究フォーラム」の設立（2015年度～）を行い、また、2014年度に開催された金属組織研究会ではラインプロファイル解析を主題とした講演会が開催された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Shigeo Sato, Kazuaki Wagatsuma, Mikio Ishikuro, Eui-Pyo Kwon, Hitoshi Tashiro, Shigeru Suzuki, Precise characterization of dislocations and cementite in pearlitic steels at different drawing strains using X-ray diffraction, **ISIJ Int.**, 53 (2013) 673-679. (査読有)

Shigeo Sato, Kazuaki Wagatsuma, Shigeru Suzuki, Masayoshi Kumagai, Muneyuki Imafuku, Hitoshi Tashiro, Kentaro Kajiwara, Takahiasa Shobu, Relationship between dislocations and residual stresses in cold-drawn pearlitic steel analyzed by energy-dispersive X-ray diffraction, **Mater. Charact.** 83 (2013) 152-160. (査読有)

Shigeo Sato, Takahisa Shobu, Kozue Satoh, Hiromi Ogawa, Kazuaki Wagatsuma, Masayoshi Kumagai, Muneyuki Imafuku, Hitoshi Tashiro, and Shigeru Suzuki, Distribution and anisotropy of dislocations in cold-drawn pearlitic steel wires analyzed using micro-beam X-ray diffraction, **ISIJ Int.**, 55 (2015) 1432-1438. (査読有)

〔学会発表〕(計 20 件)

佐藤成男、加藤倫彬、轟秀和、齋藤洋一、鈴木茂、二相系ステンレス鋼における転位の相分配の特徴、日本鉄鋼協会第 169 回春期講演大会、東京大学(東京都目黒区)、2015 年 3 月 19 日

佐藤成男、放射光を用いた転位キャラクター解析～伸線加工材の転位不均一性、異方性解析への取り組み～、金研ワークショップ「3GeV 中型高輝度放射光(SLiT-J)の実現に向けて」、東北大学(宮城県仙台市)、2014 年 12 月 16 日

Manami Mori, Kenta Yamanaka, Kozue Satoh, Shigeo Sato, Shinki Tsubaki, Masayoshi Kumagai, Muneyuki Imafuku, Akihiko Chiba, Strengthening Mechanism of Biomedical Co-Cr-Mo Alloy Prepared by Thermomechanical Processing, Materials Science & Technology 2014 (MS&T14), Pittsburgh (USA), 15 Oct. 2014

佐藤成男、放射光と中性子を利用したラインプロファイル解析、平成 26 年度金属組織研究会、研究社英語センター(東京都新宿区)、2014 年 10 月 8 日

友田陽、佐藤成男、CMWP 解析を用いたオーステナイトの高温変形と回復・再結晶挙動の考察、平成 26 年度金属組織研究会、研究社

英語センター (東京都新宿区), 2014 年 10 月 8 日

友田陽、佐藤成男、内田真弘、徐平光、川崎卓郎、Harjo Stefanus, Fe-33Ni 合金における高温変形中の転位密度と集合組織その場中性子回折測定, 日本鉄鋼協会第 168 回秋期講演大会, 名古屋大学 (愛知県名古屋市), 2014 年 9 月 24 日

佐藤成男、佐藤こずえ、我妻和明、熊谷正芳、今福宗行、田代均、菫蒲敬久、鈴木茂、高温 X 線回折ラインプロファイル法による伸線加工パーライト鋼の転位回復の追跡, 日本鉄鋼協会第 168 回秋期講演大会, 名古屋大学 (愛知県名古屋市), 2014 年 9 月 24 日

S. Sato, K. Wagatsuma, K. Satoh, H. Ogawa, M. Kumagai, M. Imafuku, T. Shobu, H. Tashiro, S. Suzuki, Characterization of anisotropy of dislocation characteristics of cold-drawn pearlitic steel wires, 17th International Conference on Textures of Materials (ICOTOM17), Dresden (Germany), 26 Aug. 2014.

佐藤成男、我妻和明、鈴木茂、熊谷正芳、今福宗行、田代均、梶原堅太郎、菫蒲敬久、放射光 X 線回折を利用した鉄鋼材料のラインプロファイル解析, 第 167 回日本鉄鋼協会春季講演大会, 東京工業大学 (東京都目黒区), 2014 年 3 月 23 日

佐藤成男、放射光を利用した XRD ラインプロファイル解析 ~ 伸線加工パーライト鋼の転位キャラクター解析への応用 ~, SPring-8 金属材料評価研究会 (第 9 回) - 金属組織と加工・変形現象の解析 -, 研究社英語センター (東京都新宿区), 2014 年 2 月 14 日

佐藤成男、X 線回折におけるラインロードニングを用いた金属マイクロ組織解析, シンポジウム「放射光を用いたナノ・ミクロの表面・バルク解析」, 東北大学 (宮城県仙台市), 2014 年 1 月 27 日

佐藤成男、我妻和明、今福宗行、鈴木茂、X 線回折法による伸線加工パーライト鋼の組織解析, 日本学術振興会 製鋼第 19 委員会, 東北大学 (宮城県仙台市), 2013 年 10 月 29 日

Shigeo Sato, Kazuaki Wagatsuma, Shigeru Suzuki, Masayoshi Kumagai, Muneyuki Imafuku, Hitoshi Tashiro, Kentaro Kajiwara, Takahisa Shobu, Line-profile analysis based on energy dispersive X-ray diffraction using high-energy white X-rays, TXRF2013, Osaka City Univ. (Osaka-shi Osaka), 25 Sep. 2013.

堀田孝治、藤枝俊、篠田弘造、鈴木茂、佐藤成男、佐藤真直、梶原堅太郎、双晶変形を示すオーステナイト鋼における白色 X 線を用いた応力解析, 日本金属学会 2013 年秋季大会, 金沢大学 (石川県金沢市), 2013 年 9 月 19 日

Shigeo Sato, Kazuaki Wagatsuma, Shigeru Suzuki, Masayoshi Kumagai, Muneyuki Imafuku, Hitoshi Tashiro, Kentaro Kajiwara, Takahisa Shobu, Dislocation characteristics and phase stresses in deformed pearlitic steels determined

by X-ray diffraction line-profile analysis, PRICM-8, Waikoloa (USA), 6 Aug. 2013

佐藤成男、Eui-Pyo Kwon、藤枝俊、篠田弘造、我妻和明、梶原堅太郎、佐藤真直、鈴木茂、ラウエ回折による多結晶合金のミクロひずみ解析, 東北放射光構想ワークショップ, 東北大学 (宮城県仙台市), 2013 年 7 月 26 日

佐藤成男、X 線回折ラインプロファイルを利用した結晶ひずみ解析 ~ ラインプロファイル解析の基礎と鉄鋼組織解析への応用 ~, 関西分析研究会, 新日鉄住金 (兵庫県尼崎市), 2013 年 7 月 10 日

佐藤成男、我妻和明、鈴木茂、熊谷正芳、今福宗行、田代均、梶原堅太郎、菫蒲敬久、高エネルギー白色 X 線を利用したエネルギー分散型 X 線回折法による伸線加工パーライト鋼内部の転位と残留応力分布解析, 第 165 回日本鉄鋼協会春季講演大会, 東京電機大学 (東京都足立区), 2013 年 3 月 28 日

佐藤成男、我妻和明、鈴木茂、田代均、熊谷正芳、今福宗行、梶原堅太郎、菫蒲敬久、実験室系および放射光を利用した X 線回折ラインプロファイル解析による合金中の転位キャラクター化への取り組み, 第 168 回 X 線材料強度部門委員会, アクトシティ浜松 (静岡県浜松市), 2012 年 10 月 26 日

佐藤成男、我妻和明、石黒三岐雄、田代均、鈴木茂、伸線加工パーライト鋼の転位形成と組織微細化に与える炭素量の効果, 日本鉄鋼協会第 164 回秋季講演大会, 愛媛大学 (愛媛県松山市), 2012 年 9 月 19 日

〔その他〕

ホームページ:

<http://info.ibaraki.ac.jp/Profiles/27/0002640/profile.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 成男 (SHIGEO, Sato)

茨城大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 40509056

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

菫蒲 敬久 (TAKAHISA, Shobu)

日本原子力研究開発機構・副主幹研究員

研究者番号: 90425562