

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月20日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760572

研究課題名（和文） 合金中のナノ欠陥定量解析システムを目指した
新たなX線散乱測定システムの構築研究課題名（英文） Development of new X-ray diffraction system for quantitative
analysis of nanoscale defects in alloys

研究代表者

佐藤 成男（SATO SHIGEO）

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：40509056

研究成果の概要（和文）：金属組織に塑性変形を加えると、転位の導入により結晶格子に歪みが生じ、また、転位の配列により小傾角粒界、セル構造などが発達する。このような転位による結晶歪みやそれに伴うドメイン構造をX線回折パターンからとらえると、回折指数に応じた特徴的な形状が現れる。その形状解析がラインプロファイル解析と呼ばれる。本研究では、ラインプロファイル解析に最適化した装置開発を行い、鉄合金、銅合金などの実用合金への応用を行い、双晶誘起塑性や時効析出などの諸現象と転位の相互作用を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Dislocations in plastic-deformed metals induce crystal strain, and domains developed by the arrays of the dislocations. When these crystal strain and domain structures are observed by X-ray diffraction, peculiar shapes depending on the diffraction order appear in the line profiles of the X-ray diffraction. In this study, we have developed an X-ray diffraction apparatus optimized for the line profile analysis and have analyzed microstructures of deformed metallic alloys such as iron-based and copper-based alloys by using a recent theory on the line profiles. We have successfully analyzed the correlation between dislocations and twinning induced plasticity, and the effects of dislocations on aging precipitation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：X線回折、転位、ラインプロファイル解析、双晶変形、時効析出、
積層欠陥エネルギー

1. 研究開始当初の背景

新たな合金開発、およびその高機能化を図る場合、加工、熱処理等を利用した析出、相変態現象が利用される。また、原子力、航空機器等、高い安全性を要求される構造材では疲労、破壊が問題となる。これらの要素技

術・現象解析には、転位、積層欠陥に代表されるナノ欠陥が重要な役割を果たす。従来、ナノ欠陥解析には電子顕微鏡による組織観察から行われている。しかし、局所的な視野領域、サンプリングに伴う転位の変化、複雑な組織ではナノ欠陥を選択的に観察するこ

とが困難になるため、転位密度、積層欠陥確率等を定量的に解析することは容易ではない。

一方、近年、ナノ欠陥の定量解析法として X 線回折ラインプロファイル解析が提案され、その試みが欧米を中心に報告されている。ただし、この手法を実材料に展開する場合、幅広いナノ欠陥状態に応じる測定システムが必要となるが、従来の X 線散乱装置では光学系の制約により解析可能な欠陥状態に限界がある。本研究はこの現状を打破するため、幅広いナノ欠陥の状態に対応可能な新たな X 線散乱測定システムを構築する。あわせて、種々の条件下において形成される合金中ナノ欠陥の定量解析から“材料特性の本質”の理解の実現を目指す。

2. 研究の目的

合金中の転位に代表されるナノ欠陥定量解析を可能とする高輝度・分解能可変型 X 線散乱測定システムの開発を行う。このシステムの特徴は、ナノオーダーの結晶欠陥（転位、積層欠陥、双晶等）を巨視的視野で迅速かつ定量的に解析できる点にある。新規に開発するシステムを用い、合金材料における塑性変形、変態、析出、あるいは疲労、破壊といった現象に及ぼすナノ欠陥を定量的に解析する。新たに得られる知見から、ナノ欠陥とそれら物性・組織変化との関わりを理解し、新合金創製へ資するナノ欠陥評価法の有効性を検証することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究は 1) ラインプロファイル解析のための新たな装置開発、2) 実材料への適用のステップで進めた。

1) 広範なナノ欠陥状態の解析に対応する高フラックス・分解能可変型 X 線散乱測定システムの開発を行う。既に開発している角度分解能可変型 X 線散乱測定システムをベースに、角度分解能の影響、エネルギー分解能の影響によるラインプロファイル解析への影響を検討する。それをもとに広範なナノ欠陥密度に対応可能な測定系を開発する。

2) 析出強化型銅合金 (Cu-Ni-Si 系等)、および双晶誘起塑性を伴う鉄合金 (TWIP 鋼) における熱処理、塑性変形に伴うナノ欠陥の評価を行う。特に転位 (密度、刃状/らせん転位の比、dipole の集積状態)、積層欠陥、双晶の析出頻度について解析し、プロセスに伴う材料特性変化のメカニズムを解明する。

4. 研究成果

4. 1. X 線回折装置の開発

ラインプロファイル解析では、低次から高次の回折ピークを測定する必要がある。測定されるラインプロファイル (F) は装置系の

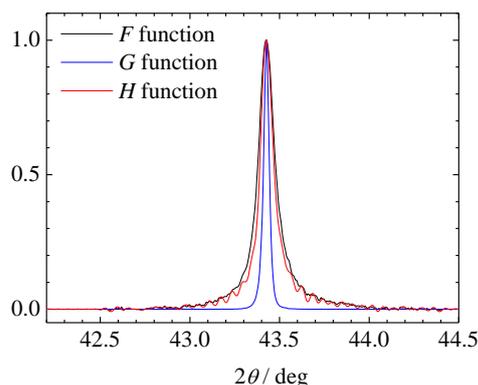


Fig. 1 Example of deconvolution of a structural line profile from an observed line profile by using Stokes method.

ラインプロファイル (G) と試料によるラインプロファイル (H) の convolution ($F=G \otimes H$) である。したがって、試料由来のラインプロファイルをもとに解析を進める場合、 F 関数から H 関数を deconvolution する必要がある。ただし、精度の良い deconvolution を行うには、 G 関数のピーク幅が F 関数のピーク幅の $2/3$ 程度以下であることが必要条件となる。一般に、マイクロ組織に対する感度が低い低次の回折線では F 関数に対する H 関数の寄与が相対的に小さくなるため、低欠陥密度のマイクロ組織を持つ試料では、deconvolution 処理を行うことが困難となる。この課題に対応するため、ラインプロファイル解析に適する回折装置系は高い角度分解能を有することが条件となる。また、S/N が低いラインプロファイルに対し deconvolution 処理を行うと、Fig. 1 のようなリップルが現れるため、高強度の X 線回折系が必要になる。回折装置の分解能と回折強度はトレードオフの関係にあるため、高分解能回折装置の測定系はラインプロファイル解析に不向きになってしまう。この課題を解決するため、高速一次元検出器を備えた Bragg-Brentano 型回折装置が有効な測定系として選択した。本研究のために導入した X 線回折装置は検出器に $75\mu\text{m}$ の微細なピクセル分解能を持つ一次元検出器を搭載し、集中光学系における集光点の劣化を抑え、同時に直線的に配列した素子が検出効率向上に寄与している。なお、ラインプロファイル解析はピーク形状を詳細に解析することになるが、X 線源からの白色 X 線と $K\alpha_2$ 線がピーク形状を歪めてしまう。そこで、入射光学系に石英単結晶 (101 反射) の Johansson-type モノクロメーターを利用し、Cu $K\alpha_1$ 線に単色化した。ゼロ次元検出器を搭載した一般的な X 線回折装置に比べ、約 2 倍以上の角度分解能ながら同等以上の回折強度を得るシステムが構築された。

4. 2. ラインプロファイル解析理論の検討

ラインプロファイル解析では様々な理論が提唱されているが、その基本となるのが Warren-Averbach 法である。また、Ungar らの理論はそれに基づく modified method である¹⁾。絶対値精度は modified method が優るが、部分回復・再結晶が生じた不均一なミクロ組織を持つ場合は、結晶粒群を選択的に観測できる Warren-Averbach 法が有効になる。そこで、両解析法を利用するにあたり得られる数値の意義について検討した結果を示す。

冷間圧延された銅合金の FCC-200、400 回折を測定した。それらから求められた $A^2(L)$ と $\langle \varepsilon(L)^2 \rangle$ を Fig. 2 に示す。結晶子サイズ D はフーリエ係数の初期勾配から求める直線の L 軸切片の大きさとなる。また、 $\langle \varepsilon(L)^2 \rangle$ は $L = D/2$ (結晶子の半径) における値を参照されることが多い。求められた結晶子サイズと格子歪みを Table 1 に示す。ここで観測された結晶子サイズは数十 nm のオーダーであり、一般に電子顕微鏡観察から確認される金属組織の結晶粒径より、1~2 桁小さいサイズであることに留意する必要がある。X 線回折の coherency は僅か数度の方位差を生じる境界で失われる。したがって、結晶子は面欠陥、転位配列により生じる小傾角粒界、cell boundary 等より隔たれた部分領域に対応する。このため、通常の顕微鏡観察から得られる粒径イメージより相当に小さい値として見積もられる。

Table 1 では格子歪みを定数にて記載したが、実際は定数ではなく、 L の関数である。加工によりもたらされる格子歪みは主に転

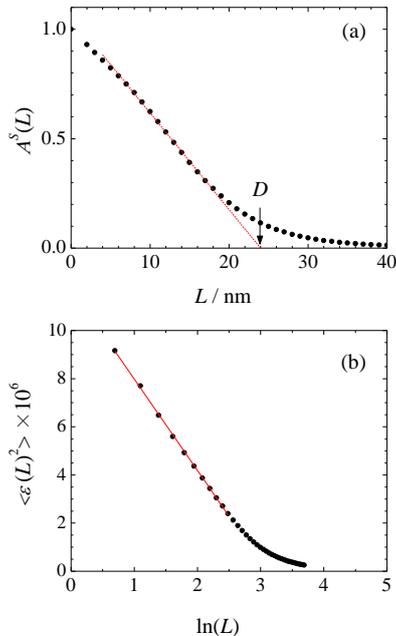


Fig. 2 (a) Size coefficient of AS and (b) mean square of lattice strain for the cold-rolled copper alloy, which were estimated by the Warren-Averbach procedure.

位を起源とする。転位を中心に歪みを考えた場合、歪みの L に対する関数は転位密度 (ρ) と転位によりもたらされる歪み場の有効半径 (R_e) をパラメーターとして表すことができる。特に L が小さい領域では、歪みと ρ 、 R_e の間に次の関係式が成り立つと述べられている²⁾。

$$\langle \varepsilon(L)^2 \rangle \cong (\rho \bar{C} b^2 / 4\pi) \ln(R_e / L) \quad (1)$$

ここで、 b および \bar{C} は Burgers vector と平均コントラストファクターを表す。(1)式はさらに、

$$\langle \varepsilon(L)^2 \rangle \cong (\rho \bar{C} b^2 / 4\pi) \ln(R_e) + (\rho \bar{C} b^2 / 4\pi) \ln(L) \quad (2)$$

と表され、Fig. 2(b) の $\langle \varepsilon(L)^2 \rangle$ について $\ln(L)$ の直線領域の勾配から転位密度が求められる。求められた転位密度を Table 1 に示す。なお、(1)式は L が小さい領域での近似式であり、広い L 領域をカバーする正確な関数は Wilkens が導出した関数³⁾である。Wilkens の式で用いられる歪み場の有効半径 R_e' は、(1)式の R_e に対し、 $R_e' = \exp(2) R_e$ の関係がある。そこで、Table 1 中には Wilkens の R_e' 値に換算した値を記載する。

冷間圧延された銅合金の回折ピークの積分幅について、modified Williamson-Hall 法にて解析した結果、らせん転位と刃状転位はそれぞれ 46%、54%と求められ、ほぼ同じ比率で存在していることが確認された。

転位密度は、modified Warren-Averbach の解析を行い算出する。回折ピークのフーリエ係数について解析し、転位密度と歪み場の有効半径を求める。得られた転位パラメーターを Table 1 に記す。modified method から求めた転位密度と 200-400 回折について Warren-Averbach 法から求めた転位密度とを比較すると、おおよそ一致する。一方、それぞれの解析法から求められた結晶子サイズには違いがある。200-400 回折のみから解析した場合、表面に {100} 配向した結晶粒の情報に制限される。積層欠陥は結晶子サイズに対し結晶方位異方性をもたらすが、 $\langle 100 \rangle$ で積層欠陥の影響が特に大きい。この影響により 200-400 回折から求めた結晶子サイズが小さく見積もられている。

以上の結果から、古典的な Warren-Averbach method も modified method も同様な転位密度を導くことが明らかになった。複数の集合組織成分を持つ合金組織では、その成分ごとの再結晶駆動力が異なることが知られており、modified method によるマルチピーク解析を適用することは難しくなる。その場合に、特定の結晶粒群のみから解析可能な Warren-Averbach method は、転位密度の評価に有望であることが確認された。

Table 1 Crystallite size (D), mean square of lattice strain ($\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$), dislocation density, and outer cut-off radius of dislocation (R_e') of the cold-rolled copper alloy, which were estimated from different analytical procedures.

Analytical procedure	D / nm	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ / %	ρ / 10^{15} m^{-2}	R_e' / nm
Warren-Averbach method	24	0.15	2.4	3.0
Modified Williamson-Hall and Warren-Averbach procedure	38	—	2.1	8.7

4. 3. 高 Mn オーステナイト鋼の転位形成に対する積層欠陥エネルギーの影響

高 Mn オーステナイト鋼は優れた延性 (60~80%) と 1GPa に迫る引張強さを示す。これは面心立方構造の {111} 面上で生ずる双晶変形がマクロ変形、および結晶粒径微細化に寄与するためである。この変形様式を持つ鋼はその変形様式から TWIP (Twinning Induced Plasticity: 双晶誘起塑性) 鋼と呼ばれている。高 Mn オーステナイト鋼の積層欠陥エネルギーは低いため双晶変形が生じやすく、また合金組成により敏感に変化する。

TWIP 鋼の変形は双晶変形と同時に転位によるすべり変形が生じており、転位形成と積層欠陥エネルギーとの関連を議論することが TWIP 鋼の力学特性を考察する上で不可欠である。しかしながら、TWIP 鋼の変形組織は双晶形成により複雑となり、すべりや加工硬化の由来となる転位、さらには双晶の embryo である積層欠陥の出現頻度などのマイクロ組織情報を定量的に議論することは容易ではないのが現状である。そこで本研究では、合金組成により積層欠陥エネルギーを変えた高マンガンオーステナイト鋼について、引張変形に伴うマイクロ組織変化を X 線回折ラインプロファイル解析から追跡した。得られた結果をもとに、積層欠陥エネルギーの与えるマイクロ組織への効果を検証した。

試料にはマンガンおよび炭素量を変えた A 材: Fe-Mn (24.6)-C (0.59) (mass%), B 材: Fe-Mn (21.9)-C (0.59)、C 材: Fe-Mn (21.9)-C (0.45) を用いた。それぞれの試料の積層欠陥エネルギーは熱力学データから、A 材: 25 mJ/m^2 、B 材: 20 mJ/m^2 、C 材: 15 mJ/m^2 と求められた。A 材、B 材、および C 材について公称ひずみ 20%、40%、60% の引張ひずみを与えた試料を X 線回折測定に供した。

A 材から C 材の 20~60% の引張ひずみを与えた試料について、modified Williamson-Hall/Warren-Averbach 解析を行い、結晶子サイズ (D)、転位密度 (ρ)、転位の配置パラメーター ($M = R_e' \cdot \rho^{1/2}$) を求めた結果を Fig. 3 に示す。転位の配置パラメーターは転位の持つ歪みの場の大きさと転位密度の平方根を乗じた無次元数であり、 $M < 1$ のとき転位間の相互作用が強いことを示唆している。具体的に

は、 M 値が小さいほど転位 dipole、小傾角粒界、cell boundary 等の発達を示唆する。転位密度はいずれの試料もほぼ単調な増加を示し、試料間に顕著な差は認められなかった。つまり、A、B、C 材間に積層欠陥エネルギーの差異はあるにもかかわらず、そのエネルギー差は転位密度に顕著な差をもたらさないことを示唆している。なお、これら合金試料の破断ひずみは 70% 前後であり、その近傍の 60% ひずみでも転位密度は直線的に増加している。この特徴が高い加工硬化特性に寄与していると推定される。 M 値については、引張ひずみの増加と共に緩やかに減少する傾向が認められ、加工に伴うセル構造の発達を示唆している。

結晶子サイズは、いずれの試料も引張ひずみに伴い減少する。一方、その絶対値は積層欠陥エネルギーが小さい試料ほど小さい。つまり、高マンガンオーステナイト鋼における積層欠陥エネルギーの変化は、その変形過程におけるマイクロ組織に対し、結晶子サイズ微細化と相関を持つことを示唆している。

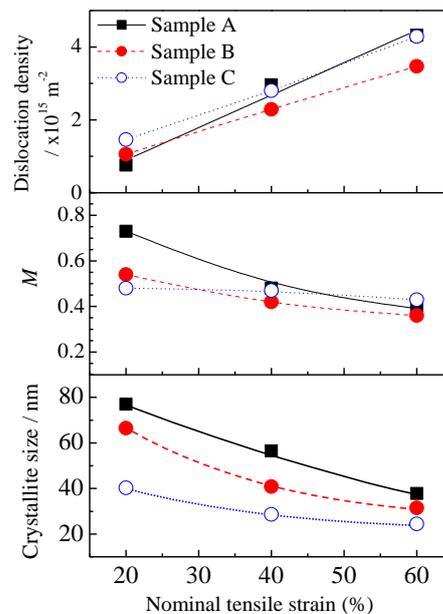


Fig. 3 Changes in the dislocation density, dislocation arrangement parameter (M) value, and area-weighted crystallite size of the sample A, B, and C.

面心立方格子に積層欠陥が形成されると、回折指数に依存した特徴的なピークシフトと拡がりが生ずる。Warren は積層欠陥の出現頻度 (α) に対するシフト量を次のように導いている⁴⁾。

$$\Delta 2\theta_{hk\ell} = \frac{90\sqrt{3}\alpha \tan \theta}{\pi^2(h^2 + k^2 + l^2)(u+b)} \sum_b \{(\pm)L_0\} \quad (3)$$

(3)式をもとに積層欠陥の出現頻度を求め、結晶子サイズとの関係性を求めた結果を Fig. 4 に示す。積層欠陥エネルギーにかかわらず、結晶子サイズと積層欠陥の出現頻度には一定の相関を持つことが理解された。

4. 4. 合金の時効析出に対する転位の効果

時効析出は溶質元素の拡散を伴うが、その際、合金母相の転位が拡散を促す。その現象理解には時効処理時間に伴う転位と溶質元素の挙動を正確に把握する必要がある。本研究は X 線吸収端微細構造 (XAFS) を用いた溶質元素の挙動把握と、ラインプロファイル解析による転位の再配列挙動の把握を目指している。一方、熱処理に伴う転位の回復は集合組織の結晶方位に依存した不均一な変化を示すことが、これまでの実験結果から示唆されている。つまり、modified method によるマルチピーク解析はそのまま適用できない。Warren-Averbach 法は転位密度、結晶子サイズを modified method と同等の数値で得ることができる。そこで、銅合金の回復挙動の解析に Warren-Averbach 法を採用し、特定の結晶粒群からの回折を選択的に測定・解析することを試みる。

試料には異なる Ni/Si 比の溶質元素を持つ次の銅合金を利用した。

Cu-Ni (2.65%)-Si (1.03at%) : Ni / Si=2.6
(Ni rich for Ni₂Si precipitation)

Cu-Ni (2.65%)-Si (1.30at%) : Ni / Si=2.0
(ideal for Ni₂Si precipitation)

Cu-Ni (2.64%)-Si (1.61at%) : Ni / Si=1.6
(Si rich for Ni₂Si precipitation)

試料片は 1173K の溶体化処理後、50%の冷間圧延を施し、720K にて時効処理を行った。いずれの試料も 10ks で最大硬さが得られ、20ks で硬さ低下を示す過時効領域に入る。

200 回折と 400 回折をもとに結晶子サイズと転位密度を算出した結果を Fig. 5 に示す。過時効となる 20ks にて結晶子サイズの増加と転位密度の減少が確認された。この現象は転位の再配列・消滅が過時効にて生じたことを示唆している。また、その変化は Ni/Si 比に依存し、固溶する Si 量が大きくなるにつれ、その変化量は小さくなる。つまり、転位再配列が銅母相内に過剰に存在する Si により抑制されることがわかる。一方、固溶する Ni は転位の回復挙動に積極的な影響をもたらさないことが明らかになった。

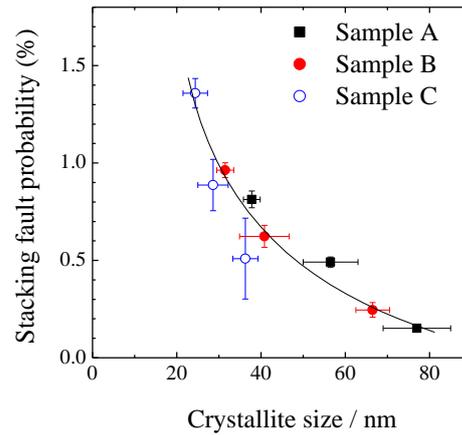


Fig. 4 Stacking fault probability as a function of the crystallite size for the sample A, B, and C.

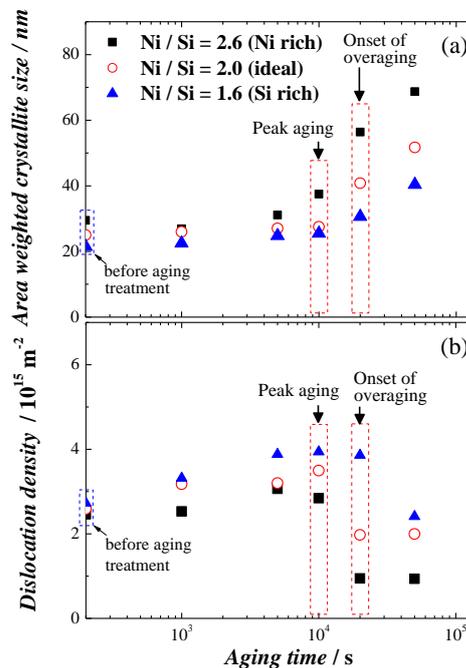


Fig. 5 Variations in (a) area-weighted crystallite size and (b) dislocation density of the copper matrix for the copper alloys of Ni/Si = 2.6, 2.0, and 1.6 as a function of aging time.

- 1) T. Ungár *et al.*, Appl. Phys. Lett., 69 (1996), 3173.
- 2) T. Ungár *et al.*, J. Phys. Chem. Solids, 62 (2001), 1935.
- 3) M. Wilkens, Fundamental Aspects of Dislocation Theory, Vol. II, Nat. Bur. Stand. Spec. Publ., USA, (1970).
- 4) B. E. Warren, X-ray Diffraction, Dover, New York, (1969) 275.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

1. S. Sato, E.-P. Kwon, M. Imafuku, K. Wagatsuma, S. Suzuki

Microstructural characterization of high-manganese austenitic steels with different stacking fault energies
査読有, Materials Characterization, 62 巻, 2011 年, 781-788.

2. S. Sato, T. Yoshimura, Y. Takahashi, N. Yamada, K. Wagatsuma, S. Suzuki
Evolution of texture and dislocation distributions in high-ductile austenitic steel during deformation
査読有, Powder Diffraction Journal, 26 巻, 2011 年, 129-133.
3. 佐藤成男
X 線回折法による金属材料の不均一格子ひずみの解析
査読有, 金属, 80 巻, 2010 年, 35-40.

[学会発表] (計 13 件)

1. 佐藤成男, 我妻和明, E.P. Kwon, 鈴木茂
双晶誘起塑性を伴う高 Mn オーステナイト鋼の変形に伴うマイクロ組織変化
日本鉄鋼協会第 163 回春季講演大会, 2012 年 3 月 28 日, 横浜国立大学
2. 佐藤成男, 長谷川啓史, 高橋洋平, 我妻和明, 鈴木茂
Cu-Ni-Si 合金における Fe 添加に伴う特性変化とマイクロ組織への効果
銅及び銅合金技術研究会第 51 回講演大会, 2011 年 11 月 15 日, 京都テルサ
3. 佐藤成男, 長谷川啓史, 高橋洋平, 我妻和明, 鈴木茂
析出強化型合金における析出物形成挙動とマイクロ組織評価
第 47 回 X 線分析討論会, 2011 年 10 月 28 日, 九州大学
4. 長谷川啓史, 佐藤成男, 高橋洋平, 千星聡, 我妻和明
Cu-Ti 合金に生じるスピノーダル分解と時効析出の X 線散乱法を用いた解析
日本分析化学会第 60 回年会, 2011 年 9 月 15 日, 名古屋大学
5. S. Sato, A. Hasegawa, K. Wagatsuma, S. Suzuki
Application of line profile analysis to evaluation of microstructural recovery accompanied with precipitation in aged alloys
Denver X-ray Conference, 2011 年 8 月 1 日, Colorado Springs (USA)
6. 長谷川啓史, 佐藤成男, 高橋洋平, 鈴木茂, 我妻和明
X 線散乱法による Cu-Ni-Si 系合金の時効熱処理に伴うマイクロ組織変化の追跡
日本金属学会 2011 年春季 (第 148 回) 大会, 2011 年 3 月 27 日, 東京都市大学
7. 佐藤成男, 我妻和明, E.P. Kwon, 鈴木茂
積層欠陥エネルギーが異なる高 Mn オー

ステナイト鋼の変形に伴うマイクロ組織変化

日本鉄鋼協会第 161 回春季講演大会, 2011 年 3 月 26 日, 東京都市大学

8. 佐藤成男
X 線回折ラインプロファイル解析の測定・解析上の課題
日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会シンポジウム「機能性を有した鉄関連材料に対する分析・解析の現状と課題」, 2011 年 2 月 11 日, 仙台
9. 佐藤成男, 我妻和明
X 線回折ラインプロファイル解析による鉄合金のマイクロ組織解析
日本学術振興会、製鋼第 19 委員会製鋼計測化学研究会第 51 回会議, 2011 年 1 月 25 日, 大阪ガーデンパレス
10. 大友琢磨, 佐藤成男, 黒須信吾, 松本洋明, 小泉雄一郎, 我妻和明, 千葉晶彦
Co-Ni 基超合金の圧延加工組織と静的再結晶挙動
日本金属学会 2010 年秋季 (第 147 回) 大会, 2010 年 9 月 26 日, 北海道大学
11. 佐藤成男, 山田尚, 吉村俊基, 高橋洋平, 我妻和明, 鈴木茂
X 線回折法を用いた TWIP 鋼の変形組織解析
日本鉄鋼協会第 160 回秋季講演大会, 2010 年 9 月 25 日, 北海道大学
12. 佐藤成男
【依頼講演】X 線ラインプロファイル解析を用いた合金内の結晶欠陥解析
日本分析化学会第 59 回年会, 2010 年 9 月 17 日, 東北大学
13. S. Sato, T. Yoshimura, N. Yamada, K. Wagatsuma and S. Suzuki
Evolution of texture and dislocations of high-ductile TWIP steel during deformation
Denver X-ray Conference, 2010 年 8 月 2 日, Denver (USA)

[その他]

次の HP に関連する業績を記載する。
<http://wagatsuma.imr.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
佐藤 成男 (SATO SHIGEO)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 40509056
- (2) 研究分担者
なし
- (3) 連携研究者
なし