

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870313

研究課題名(和文)パルス中性子小角散乱-ブラッグエッジ同時解析法による鉄鋼の相界面析出の解明

研究課題名(英文) Simultaneous characterization of precipitates and matrix in interphase precipitation using small-angle neutron scattering and Bragg-edge transmission analysis

研究代表者

大場 洋次郎 (Oba, Yojiro)

京都大学・原子炉実験所・助教

研究者番号：60566793

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：鉄鋼の相界面析出について調べることを目的として、パルス中性子小角散乱-ブラッグエッジ同時解析法を開発し、微細な炭化物の析出挙動とフェライト母相の成長挙動を同時に解析する技術を構築した。また、放射光X線小角散乱-X線回折同時測定法を用いて相界面析出その場測定を行い、微細な炭化物とフェライト母相の同時解析を行った。

研究成果の概要(英文)：To investigate interphase precipitation in steel, simultaneous analyses of small-angle neutron scattering (SANS) and Bragg-edge transmission were developed. SANS and Bragg-edge give the information about precipitation of carbide nanoparticles and ferrite matrix, respectively. In addition, simultaneous measurements of small-angle X-ray scattering (SAXS) and X-ray diffraction (XRD) using synchrotron radiation were performed. From the results of the in-situ measurements, the precipitation of the carbides and the transformation of the ferrite matrix were characterized.

研究分野：小角散乱、金属材料、ブラッグエッジ

キーワード：小角散乱 ブラッグエッジ 相界面析出 鉄鋼 中性子 放射光

### 1. 研究開始当初の背景

相界面析出は、鉄鋼のオーステナイトからフェライトへの変態時にオーステナイト/フェライト界面で微細な炭化物粒子等が析出する現象である。この現象は、微細な析出物を多量に得られることから、効果的に析出強化を得られる技術として高い重要性を持つ。しかしながら、相界面析出を理解するために様々な理論が提唱されてきたのにも関わらず、そのメカニズムには不明な点が残っている。その一因として、相界面析出の実験的観測に、これまで電子顕微鏡が主に用いられてきたことが挙げられる。電子顕微鏡は、個々の析出物や母相の結晶組織等を高分解能で測定できる優れた手法であるが、一度に測定できる視野とサイズ領域が限られている。相界面析出は、ナノメートルスケールの析出物の析出挙動と、マイクロメートルを超えるフェライトの成長挙動が相互に関わる現象であるため、これらを同時に捉え、議論する必要がある。また、ナノメートルスケールの析出物の観測には透過型電子顕微鏡 (TEM) が用いられることが多いが、TEM では相界面析出の生じる高温での観測に制限が多い。

このような高温での鉄鋼のミクロ組織の観測には、中性子や放射光等の量子ビームの利用が有効である。これらの量子ビームは鉄鋼に対して高い透過能を持つことから、加熱中のその場観察に向いており、電子顕微鏡と比較して大きな試料体積を測定できることから、バルク平均の情報を得ることができる。中性子や放射光等を用いた析出粒子の観測には小角散乱法が、鉄鋼母相の観測には回折法やブラッグエッジ解析が適している。ブラッグエッジ解析は、中性子透過率の波長依存性に現れる回折成分を解析する手法であり、回折強度の絶対値を容易に解析できるという利点がある。これを応用すると、多重回折効果の解析からフェライトの結晶子サイズを算出することができ、フェライトの成長挙動を理解するための有益な情報となる。

### 2. 研究の目的

以上のことから本研究では、鉄鋼の相界面析出を詳細に理解するため、小角散乱法と、回折法もしくはブラッグエッジの同時測定を行い、析出物の析出挙動とフェライトの成長挙動を同時に解析することを目的とする。特にパルス中性子源では、飛行時間 (TOF) 法を用いることで容易に波長依存性を調べられることから、SANS 装置の透過率モニタを利用することで、中性子小角散乱 (SANS) とブラッグエッジを同時に測定することができる (図 1)。本研究では、まず SANS とブラッグエッジの同時解析技術の確立を目指す。一方、放射光では中性子よりも高速に測定ができるという利点があるため、放射光を用いた X 線小角散乱 (SAXS) と X 線回折 (XRD) の同時測定技術の開発を行う。

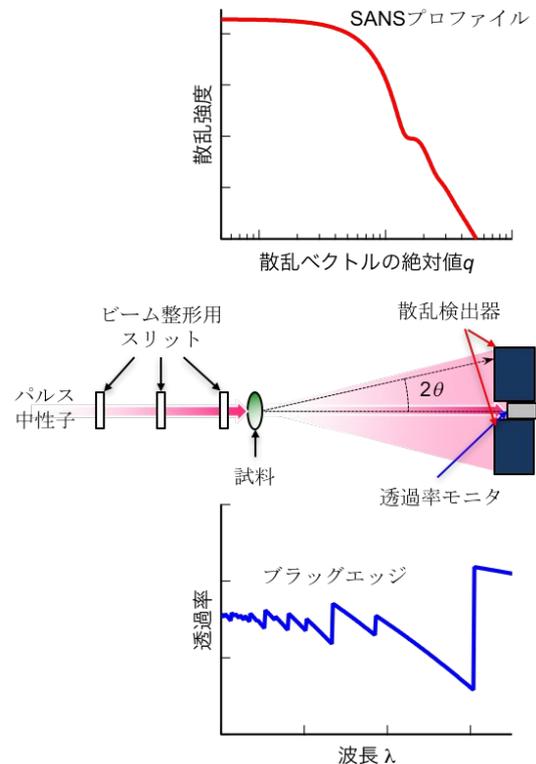


図 1 パルス中性子源における SANS とブラッグエッジの同時測定概念図。散乱検出器で SANS、透過率モニタでブラッグエッジを測定する。

### 3. 研究の方法

相界面析出のその場測定用の試料として、V 添加鋼を用いた。また、測定技術開発用の標準試料として、各種ナノ粒子の析出を電子顕微鏡等で確認した鉄鋼材料を用いた。

SANS とブラッグエッジの同時測定実験は、J-PARC のパルス中性子源に設置された SANS 装置 TAIKAN で行った。また、データ比較用に、定常中性子源に設置された SANS 装置でも SANS 測定を行った。

放射光 SAXS と XRD の同時測定実験は、大型放射光施設 SPring-8 を利用して行った。

### 4. 研究成果

TAIKAN で鉄鋼材料の測定を行った結果、SANS では析出物の散乱プロファイルを明瞭に観測することができた。また、透過率モニタを用いて得られた透過率の波長依存性には、母相のフェライトのブラッグエッジを観測することができた。これらの結果に対して、カーブフィッティングを用いて解析する技術を開発した。SANS プロファイルからは析出物のサイズ分布を、ブラッグエッジからはフェライト母相の結晶子サイズをそれぞれ見積もることができた。以上のことから、パルス中性子を用いて SANS とブラッグエッジの同時測定と解析ができることを実証した。

フェライトは強磁性体であることから、中性子に対しては磁気散乱を生じる。従来のブラッグエッジ解析では磁気回折の寄与は考慮されていなかったが、磁気回折はフェライ

ト母相の結晶子サイズや集合組織等の解析に影響を及ぼすと考えられる。そこで、磁気回折の寄与を計算し、ブラッグエッジ解析の修正を行った。通常の鉄鋼の SANS 測定では、磁気小角散乱成分と核散乱成分を分離するため、試料に入射中性子と垂直方向の磁場を印加する。磁気散乱は、試料の磁気モーメントの方向に対して異方的に生じるため、SANS-ブラッグエッジ同時測定の実験配置に合わせて鉄鋼の磁気回折の寄与を定式化した。この結果、磁気回折成分を考慮した場合としない場合において、フェライト母相の結晶子サイズは、それぞれ 1.7  $\mu\text{m}$  および 1.0  $\mu\text{m}$  と見積もられた。集合組織の強さの解析結果には違いは生じなかった。したがって、SANS-ブラッグエッジ同時測定において磁気回折成分は、特に結晶子サイズの解析に影響することを明らかにし、これを解析する技術を構築することができた。

本研究で得られた中性子透過率の波長依存性を見ると、長波長において試料間で有意な違いがあることが分かった。従来のブラッグエッジ解析では、最大の結晶格子面間隔によるブラッグエッジ（ブラッグカットオフ）よりも長波長側では、中性子透過率はほぼ吸収成分によって決まるため、添加元素の少ない鉄鋼材料間では違いは生じないものと考えられてきた。これは、従来のブラッグエッジ解析では、SANS による透過率の減少が考慮されていなかったためだと考えられる。そこで、中性子透過率の波長依存性における SANS の寄与を定式化し、これを解析する技術を開発した。これを得られた実験結果に適用することにより、中性子透過率の波長依存性から SANS の情報を得ることに成功した。この技術は、新しい SANS の測定手法として有効であり、様々な応用の可能性が期待される。

放射光を用いた SAXS と XRD の同時測定は過去にも例があり、比較的確立された技術である。そこで、これを応用し、試料加熱装置を用いて相界面析出のその場 SAXS-XRD 同時測定を行った。最初に 1473K 程度に加熱して V を固溶させ、その後 873-973K 程度で保持することでオーステナイト-フェライト変態と相界面析出を生じさせた。得られた XRD プロファイルを見ると、1473K への加熱によるオーステナイトへの変態が観測された。その後、873-923K での保持中には再度フェライトへの変態が観測され、また、フェライトの回折ピーク幅が、変態直後はブロードであり、徐々に細くなっていく様子が観測された。このピーク幅の減少はフェライト粒のサイズの増大によるものと考えられることから、オーステナイト-フェライトの変態と、フェライト粒の成長を捉えることができた。一方、同時に得られた SAXS プロファイルを見ると、1473K への加熱に伴って粗大な析出物の散乱が消失し、V が固溶したことを観測した。873-973K での保持中には、微細炭化物の散乱のシヨルダーは観測されず、散乱角の大きな

領域において散乱強度の増大が観測された。これは、従来よりもサイズの小さな V 炭化物が析出していることを示唆する結果である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

Y. Oba, S. Morooka, K. Ohishi, J. Suzuki, S. Takata, N. Sato, R. Inoue, T. Tsuchiyama, E. P. Gilbert, and M. Sugiyama, "Energy-resolved small-angle neutron scattering from steel", *Journal of Applied Crystallography* **50**, (2017) 334-339、査読有り。10.1107/S1600576717000279

Y. Oba, S. Morooka, K. Ohishi, N. Sato, R. Inoue, N. Adachi, J. Suzuki, T. Tsuchiyama, E. P. Gilbert, and M. Sugiyama, "Magnetic scattering in the simultaneous measurement of small-angle neutron scattering and Bragg edge transmission from steel", *Journal of Applied Crystallography* **49**, (2016) 1659-1664、査読有り。10.1107/S1600576716013133

大場 洋次郎、諸岡 聡、佐藤 博隆、佐藤 信浩、井上 倫太郎、杉山 正明、"中性子透過率スペクトル測定を利用した新しい中性子散乱実験"、波紋 26, 170-173 (2016)、査読なし。

大場 洋次郎、佐藤 信浩、井上 倫太郎、杉山 正明、諸岡 聡、佐藤 博隆、大石 一城、鈴木 淳市、"小角散乱とブラッグエッジの同時解析による鉄鋼材料の構造評価"、中性子産業利用推進協議会季報「四季」31, 3-4 (2016)、査読なし。

Y. Oba, S. Morooka, H. Sato, N. Sato, K. Ohishi, J. Suzuki, and M. Sugiyama, "Simultaneous Characterization of Small-Angle Neutron Scattering and Bragg-Edge Transmission in Steel", *MLF Annual report 2014*, 4-5 (2016)、査読なし。

Y. Oba, S. Morooka, H. Sato, N. Sato, K. Ohishi, J. Suzuki, M. Sugiyama, "Simultaneous Characterisation of Precipitates and Matrix in a Steel using Small-Angle Neutron Scattering and Bragg-Edge Transmission Analysis", *ISIJ International* **55**, (2015) 2618-2623、査読有り。

〔学会発表〕(計 14 件)

Y. Oba, N. Sato, R. Inoue, M. Sugiyama, "Design of Bragg-Edge Spectrometer at Steady-State Neutron Source", *International Conference on PROCESSING &*

MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS Processing, Fabrication, Properties, Applications, Graz (Austria), 2016年5月29日-2016年6月3日.

大場 洋次郎、杉山 正明、「京大原子炉をベースとした挑戦」、「中性子線を利用した鉄鋼組織解析 さらなる挑戦」研究会、「小型中性子源による鉄鋼組織解析法」最終報告シンポジウム、2017年3月16日、首都大学東京(東京・八王子).

諸岡 聡、大場 洋次郎、宮本 吾郎、大石 一城、鈴木 淳市、高田 慎一、相澤 一也、友田 陽、「中性子小角・広角散乱を用いた複相組織鋼の焼戻し組織の定量解析」、日本鉄鋼協会第173回春季講演大会シンポジウム 茨城県中性子利用促進研究会平成28年度集合組織分科会「中性子・X線回折、散乱法による金属ミクロ組織解析の課題と展望」、2017年3月15日、首都大学東京(東京・八王子).

大場 洋次郎、佐藤 信浩、井上 倫太郎、杉山 正明、諸岡 聡、高田 慎一、大石 一城、鈴木 淳市、「エネルギー分析型中性子小角散乱法」、中性子科学会第16回年会、2016年12月1日-12月2日、名古屋大学(愛知・名古屋).

大場 洋次郎、「小角散乱とブラッグエッジの同時解析による鉄鋼材料の特性評価」、平成28年度J-PARC/MLF産業利用報告会、2016年7月21日-7月22日 秋葉原コンベンションホール(東京・千代田区).

大場 洋次郎、佐藤 信浩、井上 倫太郎、杉山 正明、大沼 正人、「X線と中性子小角散乱を併用した鉄鋼材料の組織解析」、PF研究会「徹底討論！小角散乱の魅力～基礎・応用・産業利用」、2016年3月30日～2016年3月31日(高エネルギー加速器研究機構、茨城・つくば).

Y. Oba, S. Morooka, H. Sato, N. Sato, R. Inoue, M. Sugiyama, K. Ohishi, and J. Suzuki, "Microstructural Characterization in Steel using Small-Angle Neutron Scattering and Bragg-Edge Transmission Analysis", The 15th Japan-Korea Meeting on Neutron Science, Busan, Korea, 2016年1月6日～2016年1月8日.

大場 洋次郎、佐藤 信浩、井上 倫太郎、杉山 正明、諸岡 聡、大石 一城、鈴木 淳市、「SANS-ブラッグエッジ同時測定における磁気散乱の影響」、中性子科学会第15回年会、2015年12月10日～2015年12月11日(和光市民文化センター「サンアゼリア」、埼玉・和光).

Y. Oba, S. Morooka, H. Sato, N. Sato, K. Ohishi, J. Suzuki, and M. Sugiyama, "SANS AND BRAGG-EDGE TRANSMISSION ANALYSIS USING PULSED NEUTRON", 16th International Conference on Small-Angle Scattering, Berlin, Germany, 2015年9月13日～2015年9月18日.

大場 洋次郎、「中性子小角散乱-ブラッグエッジ同時解析を用いた鋼中微細組織の定量解析」、日本鉄鋼協会若手フォーラム「微細組織・特性制御とナノ解析に関する産学連携フォーラム」第1回研究会、2015年7月23日～2015年7月24日(岩松旅館、宮城県・仙台).

Y. Oba and M. Sugiyama, "Transmission Analysis in Time-of-Flight Small-Angle Neutron Scattering", The 8th Meeting on Collective Action for Nomadic Small Angle Scatterers, Ibaraki Quantum Beam Research Center, Ibaraki, Tokai, April 2015.

大場 洋次郎、「中性子小角散乱-ブラッグエッジ同時解析を用いた鉄鋼のミクロ組織の評価」、平成26年度金属組織研究会、2014年10月8日(研究社英語センター、東京・新宿区).

大場 洋次郎、「中性子小角散乱-ブラッグエッジ同時解析法を用いた鉄鋼材料の解析」、パルス中性子イメージング研究会、2014年9月25日(名古屋大学、愛知・名古屋).

大場 洋次郎、杉山 正明、諸岡 聡、佐藤 博隆、「中性子小角散乱-ブラッグエッジ同時解析法によるCu-V添加鋼中の析出物と結晶粒の解析」、日本鉄鋼協会第168回秋季講演大会、2014年9月24日～2014年9月26日(名古屋大学、愛知・名古屋).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大場 洋次郎 (OBA, Yojiro)  
京都大学・原子炉実験所・助教  
研究者番号：60566793