

B-53 中性子回折を用いた材料強度研究の現状と展望

Neutron Diffraction Studies on Strength of Materials

正 友田 陽 (茨城大学)

Y. Tomota, Department of Materials Science, Ibaraki University,
4-12-1 Nakanarusawa, Hiachi, Ibaraki

The neutron diffraction has recently been used for studies on strength of materials as well as material design and processing. The principles of such studies are almost identical with those for X-ray diffraction; diffraction profile analyses provide elastic lattice strain, domain size, and micro strain associated with lattice defects. Because the penetrating ability of neutron is much higher than that of X-ray, we can obtain three-dimensional information on bulk samples by neutron scattering. Our recent works using neutron Angle Dispersion (AD) and Time of Flight (TOF) methods are briefly reviewed. The topics include residual phase stresses caused by thermal history and/or inhomogeneous plastic deformation for SiCw/A2014 MMCs and α - γ Fe-Cr-Ni alloys, *in situ* diffraction during tension-compression deformation in the Fe-Cr-Ni alloys or during shape memory behavior in an Fe-Mn-Si-Cr alloy.

Key Words: Neutron Diffraction, Residual Stress, Lattice Strain, Plastic Deformation, Dislocation Density.

1. はじめに

近年、中性子を用いた結晶格子ひずみ、すなわち弾性ひずみの測定が、ベルサイユ先進国会議採択の先端材料の標準化に関する共同研究(VAMAS)をはじめ世界各国で活発に研究されるようになった。中性子回折を用いる測定は、X線の場合と異なり物体内部の応力分布や数10cmオーダーの物体全体の平均情報が得られるために、材料の強度・変形・破壊に関する基礎的研究、加工や熱処理によるミクロ組織制御、機械・構造物の信頼性評価等に威力を発揮しつつある。

日本国内で中性子応力測定の実績があるのは京都大学原子炉実験所(KURRI)、日本原子力研究所東海研究所(JAERI)および高エネルギー加速器研究機構(KEK)の3カ所である。我々はKURRIで1992年度から残留相応力測定の共同実験を開始し、1997年からチェコ共和国核物理研究所(NPI)で引張・圧縮変形中のその場中性子回折実験、1999年からはKEKにおいて室温～極低温間でマルテンサイト変態中のその場中性子回折実験等を行ってきた。

本講演では、中性子回折を用いることによって初めて明らかになった我々の実験結果例を紹介する。

2 中性子回折による応力測定の原理

我々の実験では一次元位置感応型検出器を用いた結晶分光器を用いる角度分散法(Angle Dispersion: 以後AD法と呼ぶ)および飛行時間分析分光器を用いる飛行時間法(Time of Flight: TOF法)を用いた。KURRI(定格出力5MW)スーパーミラー(Ni/Ti多層膜特殊ミラーで全反射飛行させる)中性子導管に附設された中性子散乱装置ではAD法とTOF法の同時利用が可能である⁽¹⁾。NPI(10MW)では原子炉の周囲に数種類の中性子回折装

置が設置されており、試料を引張あるいは圧縮変形しながらAD法で変形中その場回折実験ができるほか集合組織測定や小角散乱測定等が可能である⁽²⁾。

Fig.1に示すように、AD法では原子炉から取り出した熱中性子をモノクロメーターで単色化して試料に照射し回折中性子を検出する。格子ひずみは格子面間隔変化を回折角変化により測定する。すなわち、次のBraggの回折条件、

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

から格子面間隔の変化 $((d-d_0)/d_0)$ を求め、面に垂直な方向の線ひずみ (ε) を次式により求める。

$$\varepsilon = \frac{d-d_0}{d_0} = -\cot \theta_0 \cdot \Delta \theta \quad (2)$$

一方、加速器では、高エネルギー加速器研究機構(KEK)の中性子科学研究施設(KENS)に付設されている回折装置(VEGAおよびSIRIUS)のように、核破碎パルス中

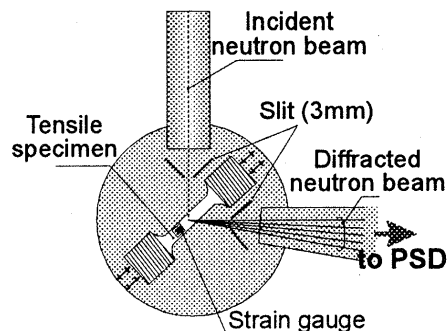


Fig.1 Outline of neutron dispersion method (NPI)⁽²⁾

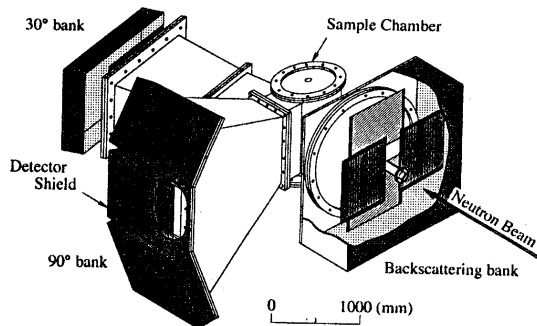


Fig. 2 Three-dimensional view of the TOF diffractometer VEGA at KENS/KEK⁽³⁾

中性子を用いた TOF 法が使われる。原子炉から取り出した熱中性子を用いて TOF 法を行うにはディスクチョッパーにより、ある波長帯域をもつ多色パルス状の中性子ビームにする必要がある。パルス状中性子はスーパーミラー導管を通して試料に入射され、回折中性子を飛行時間別にカウントする。Fig.2 は VEGA の概略で、測定用の PSD を並べたバンクが 3 方向に設置されている。飛行時間から飛行速度、すなわち波長がわかるので、格子面間隔変化は次式を用いて波長変化 ($\Delta\lambda/\lambda_0$; λ_0 は無ひずみ状態の場合) から算出する。

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} = \Delta\lambda / \lambda_0 = -\cot\theta_0 \cdot \Delta\theta \quad (3)$$

回折角度 θ_0 を 90 度に近づける (後方散乱) ほど分解能が良くなる。なお、測定できるのは弾性ひずみ (格子ひずみ) なので、応力に換算するには適当な換算式 (Hooke の式) が必要である。この換算に関しては X 線応力測定の場合と同じで、たとえば回折弾性係数のような個々の試料に対する検討が必要である。

中性子回折プロファイル $I(x)$ を (4) 式のように Gauss 関数と Cauchy 関数の組み合わせ (合成) によりフィッティングすると、X 線回折の場合と同様に粒子サイズとマイクロひずみが求められる。

$$I(x) = I(0) \exp\left[-\pi \frac{x^2}{\beta_G^2}\right] \otimes \left[\frac{1}{\beta_C^2 / \pi^2 + x^2}\right] \quad (4)$$

ここで、 $x = 2\sin(\theta/\lambda)$ である。Gauss 関数はマイクロひずみを、Cauchy 関数は粒子サイズを反映する。転位モデルを用いると転位密度が推定される⁽⁴⁾。核破碎パルス中性子を用いる TOF 法のプロファイル解析には、Rietveld refinement 法が用いられる⁽⁵⁾。

3. 測定例

3.1 SiCw/A2014 複合材料におけるウィスカー配向分布と残留熱相応力の関係

複合材料では構成相の熱膨張率が異なるために、製造・加工プロセスにおける熱履歴によって各々の構成相に内部応力が発生し残留する (以後、相応力と呼ぶ)。相応力の大きさは複合材料の力学的特性等に影響を及ぼすので、その測定が望まれる。我々は、ウィスカーの配向分布の異なる 2 種類の 22vol.%SiCw/2014A 複合材料に生じる残留熱相応力を、KURRI において中性子回折 AD 法および TOF 法によって測定した^(6,7)。溶体化処理および T6 処理後の材料で測定された弾性格子ひずみから相応力を推算したところ、マイクロメカニクス (等価介在物法) により予測される結果とよく一致した。ウィスカー配向の影響も明瞭にみられ、MMC の熱膨張率異方性の実験結果⁽⁸⁾と良い対応を示した。

表面近傍領域で測定した 3 次元 X 線回折による応力測定結果は中性子回折で試料全体で測定した結果および等価介在物法による予想値よりも低い値であった。溶体化処理後に室温以下に冷却すると転位パンチングアウトによる相応力の緩和が起こることも確認された。

3.2 $\alpha \cdot \gamma$ 2 相 Fe-Cr-Ni 合金における熱残留相応力

2 相合金においても複合材料と同じく熱履歴に伴って、各々の構成相に熱相応力が発生する。鉄鋼材料の多くが何らかの混合組織を有するので相応力の測定には意義が大きい。市販材料で相応力を測定するには適当な基準材料の準備が困難なことが多い⁽⁹⁾。そこで我々は、3 元系状態図の平衡ライン上に位置する単相および 2 相 Fe-Cr-Ni 合金を溶解して、2 相合金中の相応力の測定を試みた⁽¹⁰⁾。測定は KURRI において AD 法で行った。モノクロメータには Si 単結晶を外力で湾曲させて中性子束を試料に集める手法 (Bent crystal 法) を採用した。

試料は溶解鑄造後、均質化焼鈍と熱間圧延により 15mm 厚さの板にし、直径 10mm、長さ 50mm の円柱試験片を切り出し、真空炉で 1273K、3.6ks の溶体化処理後水焼入れした。合金 S1 はオーステナイト (γ)、S5 はフェライト (α) 単相合金であり、残留熱相応力測定基準として利用した。S1, S3, S5 に関してはプラズマレップ法により粉末も用意した。S2 (α 体積率: 0.32) S3 (0.52) および S4 (0.67) の 2 相合金では α と γ の熱膨張係数が異なるので、急冷によって熱ひずみ差が生じ内部応力が発生する。単相合金における回折角度と 2 相合金における回折角度の差から冷却に伴って生じた弾性ひずみ (格子ひずみ) を (2) 式を用いて推定すると Fig. 3 が得られた。回折面によって若干のばらつきがみられるが、オーステナイト相に引張、フェライト相に圧縮の熱相応力の残留が検出された。同じ試料をチェコの NPI で測定した結果⁽¹¹⁾は KURRI で測定した結果と良く一致している。

残留熱相応力を静水圧状態と仮定すると、

$$\sigma_r = \{E/(1 - 2\nu)\}\varepsilon \quad (5)$$

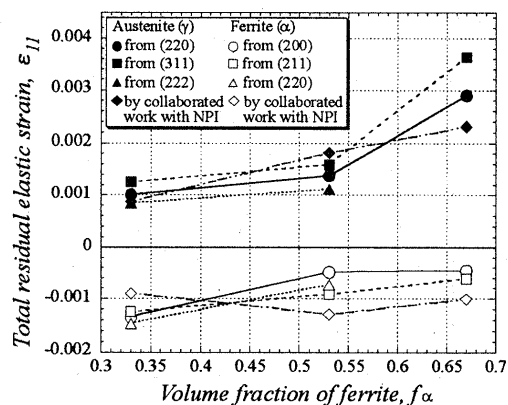


Fig. 3 Total residual elastic strains for alloys S2, S3 and S4 obtained by neutron diffraction AD method at KURRI and NPI.

である。測定ゲージ体積を試料内部に設定すると、パルク材では試料の内部と表面の冷却速度の相違によって生じる巨視的残留応力の存在が応力平衡条件の考察よりわかる。巨視的応力は X 線応力測定の場合に現れる表面での値とは符号が逆で小さい。応力の推算結果を Fig. 4 に示す。図にはマイクロメカニクスを用いた予測値も示してある。SiCw/A2014MMC で測定した前節の場合と同様に予測結果と測定結果はよく一致している。X 線 3 軸応力測定による結果は巨視的応力を除去し相応力に補正するプロセスが複雑であるが、ここでの結果はよく一致した。

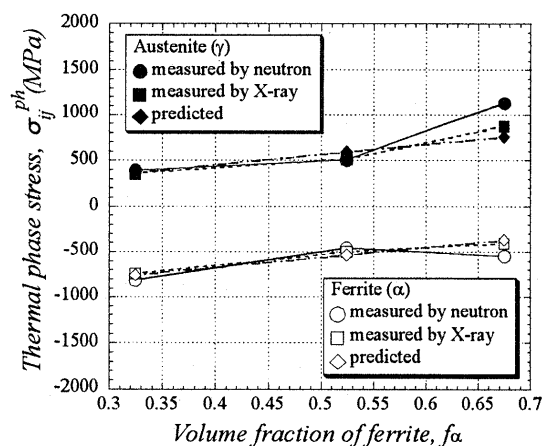
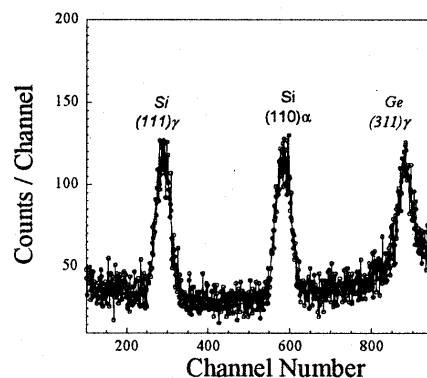


Fig. 4 Comparisons between thermal phase stresses predicted by using Eshelby and Mori-Tanaka theories and those measured by neutron or X-ray diffraction.

Fig. 3 の結果から回折面依存性が示唆されるが、議論するには測定精度が十分でない。Fig. 5(a)に NPI において AD 法を用い 1 本の PSD で測定したプロファイル例を示す。モノクロメータに Si(111)と Ge(311)単結晶を弾性的に湾曲させて用いた (波長 0.147 および 0.27nm)。そのため、回折強度が比較的高く、2 種類の波長を同時に利用でき広範囲な回折角度が 1 本の PSD で測定されている。一方、(b)は KEK の VEGA(TOF 法)で求めたプロファイル例である。図は粉末の例であるがパルク材で

も S/N 比が高く精度が良い。(b)では高指数面まで鮮明な回折ピークが現れ、ひずみを求めると Fig. 6 のように回折面依存性がみられ、さらに詳細な考察ができる。すなわち全体的に眺めて、ヤング率が低い方位では熱膨張率が大きいと予想され、大きな残留熱相ひずみが見られるようである。

(a)



(b)

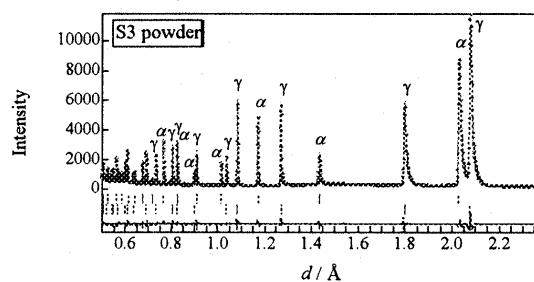


Fig. 5 Examples of diffraction profiles obtained by AD method at NPI (a) and by TOF method at KEK. (b)

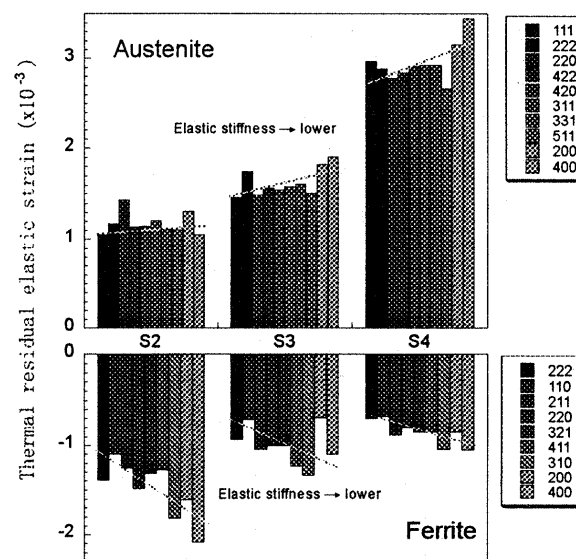


Fig. 6 Thermal elastic residual strains obtained from single-peak analysis for three α - γ alloys, where the influence of reflected lattice plane is exhibited.

3.3 $\alpha \cdot \gamma$ 2相 Fe-Cr-Ni 合金における引張圧縮変形中の各構成相への応力・ひずみ分配のその場測定

前述の5種類の Fe-Cr-Ni 合金に熱処理を施した後引張試験片を加工した。試験片にはひずみゲージを貼りつけ平行部の巨視的ひずみを測定した (Fig.1 参照)。荷重を段階的に増加させ、約1時間クロスヘッドを停止し中性子回折実験を行った。この測定の間に応力緩和が起こるので、対象とする変形状態はきわめて低速の引張試験に対応するとみなされる (クロスヘッド停止試験の詳細は文献 12 を参照)。1回目の実験は引張破断するまで、2回目は約 10%の引張変形で中断し除荷に続いて圧縮試験を行った。Fig.7 に2相合金 S2 と S3 の結果を示す。まず、2回の測定結果がかなり良く一致しているので再現性が良いことがわかる。変形前にすでに格子ひずみが存在するのは前節で述べた残留熱相応力によるものである。試験片の採取方向と測定方向の関係から、ここで得られたひずみは Fig.3 の測定方向に対して垂直な方向であるが両者はかなりよく一致しているので、本試料の熱相応力の異方性が小さいことを示している。この残留熱応力を差し引くと、引張変形における不均一塑性変形により生じる相応力に対応する格子ひずみが求まる。(b) の α 相と γ 相の外力対格子ひずみの関係曲線の原点を合わせると、 α 相の方が γ 相より格子ひずみが大きいことがわかる。格子ひずみに適当な弾性係数を乗ずると応力が求まるから、 α 相の方が γ 相より常に大きな応力を分担していることがわかる。変形の進行に伴う変化は、弾性変形域での弾性係数の相違による分配、 γ 相が先に降伏することによる応力分配の顕著化、両相が塑性変形を始める段階での分配状況に起因する。

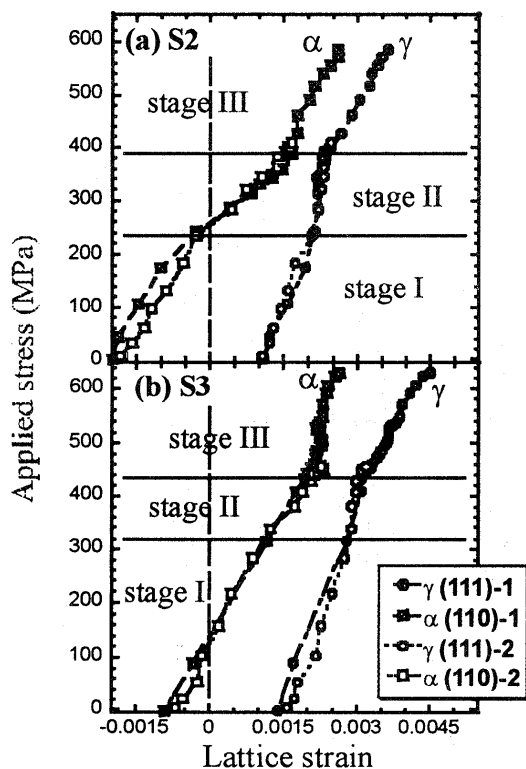


Fig.7 Lattice (elastic) strains obtained by *in-situ* neutron diffraction during tensile Deformation.

次に、プロファイル解析によるマイクロひずみの変化を Fig.8 に示す。Fig.7 の応力分配に対応して、塑性変形が開始するとマイクロひずみが外力に対してほぼ直線的に増加している。プロファイル解析の転位モデルではマイクロひずみは転位密度の 0.5 乗に比例するので、この値が外力に対して線形であるということは Bailey-Hirsch の関係⁽¹³⁾ が成立することを意味する。2相合金中の α 相は α 単相合金よりも低い外力でマイクロひずみの増加が始まり、変化の挙動は Fig.7 の応力分配の変化と良く対応している。 α 体積率の影響も明瞭に認められる。

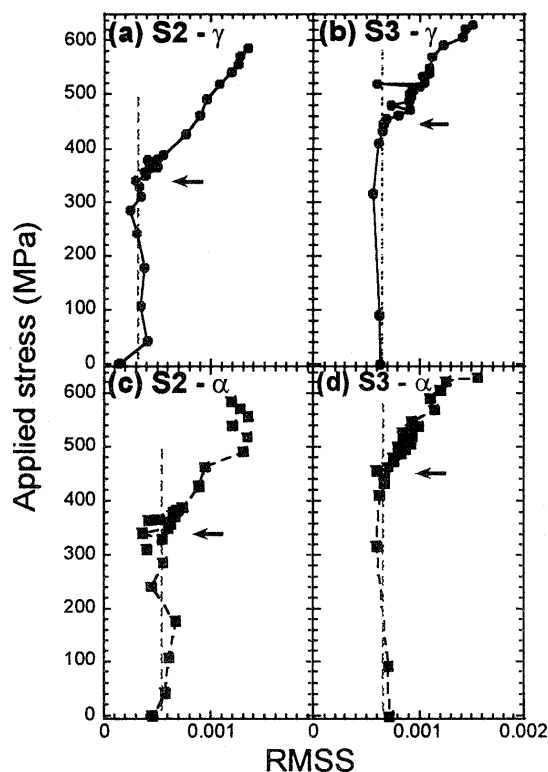


Fig.8 Microstrains (dislocation density) obtained by *in-situ* neutron diffraction during tensile deformation.

3.4 引張・圧縮変形 (バウシinger効果) による格子ひずみ変化

単純引張変形挙動から加工硬化の異方性 (移動硬化) や低サイクル疲労へと理解を進めるにあたって、バウシinger効果が引張・圧縮試験によって調べられることが多い。Fig.9 は2相合金 S2 および α 単相合金 S5 の引張・圧縮試験結果である。バウシinger効果の大きさは通常バウシinger応力 $\sigma_B (= \sigma_p - \sigma_R)$ もしくはバウシingerひずみ $\beta_{0.5}$ によって評価される。一般に2相合金のバウシinger効果は単相合金より大きいことが知られている⁽¹⁴⁾。本実験においても S2, S3, S4 の2相合金の方が S1, S5 の単相合金より大きなバウシinger効果がみられた。その主たる原因は最初の変形における塑性変形の不均一性に起因して生じる相応力であると予想されているが、直接に測定した例はみあたらない。X線回折では試料表面と内部のマクロな塑性変形不均一性が重なり各構成相の特徴が検出しにくいので本実験では中性子回折を用いて試料内部の格子ひずみの引張・圧縮

変形中の変化を追跡した。測定例を Fig.10⁽¹³⁾に示す。図には前述の変形前から存在する残留熱相応力による格子ひずみを差し引いてプロットしてある。

まず、引張弾性変形過程(stage I)では弾性係数の相違に起因した応力分配が起こり格子ひずみの変化に現れる。続いて、 γ 相で塑性変形が開始すると(stage II)応力分配が大きくなり α 相にかかる応力が大きくなるため α 相の

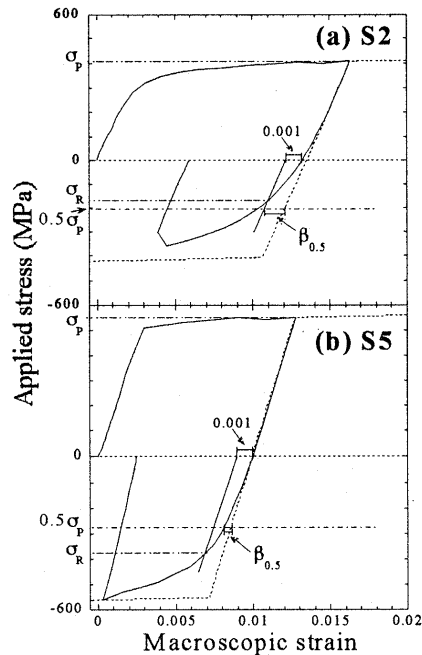


Fig.9 Applied stress vs. macroscopic strain curves obtained by tension-compression tests for alloy S2(a) and S5(b).

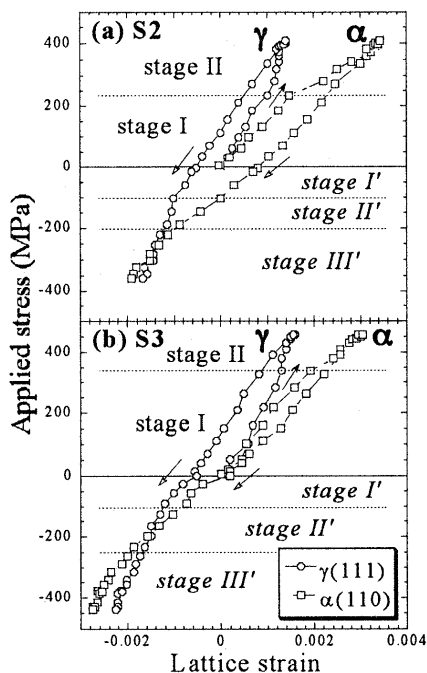


Fig.10 Lattice strain change as function of applied stress during tension-compression tests for S2(a) and S3(b).

格子ひずみの増加が著しくなっている。次に除荷過程はほぼ弾性変形なので図の勾配は最初の負荷過程(stage I)における直線勾配とほぼ等しい。ここで注目すべき点は、外力をゼロに戻した時点で γ 相には圧縮の格子ひずみ、 α 相には引張の格子ひずみが残留していることである。変形が圧縮に転じると γ 相の圧縮方向の相応力は圧縮塑性変形の開始を助けるために弾性変形段階(stage I)が短くなっている。すなわちバウシinger効果を大きくしている。

一方、RMSSの解析結果をみると、大略以下のような傾向がみられた。最初の引張変形過程において弾性変形段階では変化がみられず、塑性変形の進行に伴いほぼ外力に比例して増加することは先に述べたとおりである(Fig.8)。外力が圧縮に転じると圧縮塑性変形の開始のあたりでいったん減少し、その後再び圧縮塑性変形の進行にともなって増加する。引張圧縮変形中の回折プロファイルからのRMSS解析結果にばらつきが大きかったのでやや信頼性に欠けるが、いずれの合金の結果をみても上記の傾向がみられた。塑性変形方向が逆転すると運動転位は逆向きに運動し、転位組織がいったん崩壊して再び構築される過程に対応すると考えられる。

3.5 強塑性加工を受けたパーライト組織鋼の変形

組織の超微細化に伴い力学的特性は通常組織の特性の延長上では理解できなくなると予想される。事実、ナノサイズの微細組織における変形特性には不明な点が多い。すでに実用化されている超微細組織材料として高炭素鋼(ピアノ)線があるが、引き抜き加工によって得られるミクロ組織にはセメントイトのナノ結晶化やフェライトの過飽和炭素固溶などの新しい知見が近年得られつつあり、従来の複合則、ラメラ間隔や転位密度といった因子で強度を理解しようとするものの妥当性に疑問が寄せられている。この課題を解決するにはバルク材全体の平均的情報としてフェライト母相がどうなっているのか、外力に対して実際に負担している応力ほどの程度なのかといった知見が必須である。引抜まま材で得られた応力-ひずみ(ひずみゲージによる値)曲線を Fig.11⁽¹⁶⁾に示す。実験した3本の試験片はいずれも試料平行部内で破断し、データの再現性はきわめて良好であった。図中の黒丸は試験機のカrossヘッド移動を10ks停止して中性子回折測定を繰り返した点である。X印は試料の破断点を表す。Fig.11では中性子回折のサンプリング位置が幸運にも破断部分から離れていたために破断後も測定が可能であった。フェライト相の明瞭な回折ピークが得られ格子ひずみを算出した結果を Fig.12に示す。ここで注目すべき点は破断後の格子ひずみが引張前の値とほぼ完全に一致した点である。すなわち、先の α - γ 2相合金のように残留相応力が存在しない。これは、外力とフェライト母相の応力がほぼ等しい、すなわちフェライトとセメントイト間の応力分配がないことを示唆している。RMSSおよび粒子サイズの変形に伴う変化を調べたところ、引っ張り変形に伴い、転位密度は変化せず粒子サイズが減少する傾向がみられた。

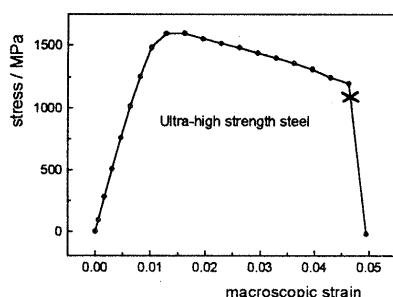


Fig. 11 Macroscopic nominal stress versus strain curve obtained from a high carbon steel wire.

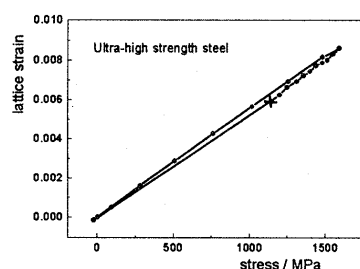


Fig. 12 Lattice strain as a function of external stress, measured by neutron diffraction, where plots are corresponding to those in Fig. 11.

3.6 Fe 基形状記憶合金の変形・形状回復挙動

γ (fcc) $\rightarrow$ ϵ (hcp) マルテンサイト変態を利用する Fe 系形状記憶合金では、応力誘起変態に伴う物体の形状変化が加熱による逆変態で元の形状に戻る現象を利用する。良好な形状記憶を発現させるためには、転位運動などによる塑性変形の混入を防ぎ、正変態で動いた変態転位 (半転位) が同じルートで戻る割合を増やす必要がある。改善策のひとつにトレーニング処理がある。Fig. 13 は、室温で変形させた後、加熱によって形状回復させた後、繰り返し形状記憶挙動を調べながら、段階的に中性子回折実験を行った結果である。図は母相 γ の格子ひずみ変化を示している。2回目では1回目より容易に応力誘起変態がおこるために変形に伴う格子ひずみの上昇が小さくなっている。このような挙動を追跡することによって

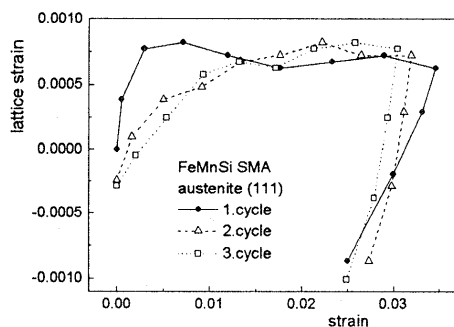


Fig. 13 Lattice strain change in the austenite matrix determined by neutron diffraction as a function of overall strain.

トレーニング効果の物理的内容が推測され形状記憶改善方法が深れると思われる。

4. おわりに

中性子回折の魅力は透過能が高いことである。材料強度学的には結晶格子ひずみ変化より物体内部の3次元応力分布を測定することがまず役立つであろう。プロファイル解析を利用すると、塑性変形に伴う転位密度の変化や粒子サイズの変化がわかる。さらに集合組織の測定にも適しているので、材料の組織制御の分野でも活用できる。弱点は、利用できる施設が限られていること、測定体積をあまり小さくとれないこと (現状で 1mm^3 程度)、および測定に必要な時間が一般に長いこと等があげられる。それにもかかわらず、中性子回折実験以外では不可能な有意義な実験が多くあり、その利用は世界的に活発化しつつある。

本報告で紹介した中性子回折実験は3カ所の共同実験施設で行った実験結果であり、それぞれ下記の人々のご協力により遂行された。京都大学原子炉実験所(KUR)の小野正義博士、チェコ共和国核物理研究所(NPI)のP.Lukas, P.Mikula, M.Vrana, およびD.Neovの諸博士、高エネルギー加速器研究機構(KEK)・中性子研究施設(KENS)では筑波大学の神山崇博士および研究員の大学院生の方々、そして実験当時に茨城大学大学院生であった、大貫貴久、Rudiono, S.Harjo, A.T. の各博士達である。専門分野の異なる研究者がお互いの問題を理解し協力しあえる関係ができたことが、材料強度の研究者にはハードルの高い中性子回折実験の利用を可能にしたと言える (筆者がこの分野の実験を始めたきっかけは小野正義博士およびデンマーク・RISO 研究所の T.Lorentzen 博士のお陰である)。

参考文献

- (1) 小野正義：京都大学原子炉実験所第28回学術講演会講演要旨集, (1994), 229
- (2) P.Lukas et al.: Mater. structure, 4(1997), 119
- (3) T.Kamiyama et al.: Physica B213&214, (1995), 875
- (4) For example, P.Lukas et al.: Proc.Int.Conf. on Mechanical Behavior of Materials, Canada 2(1999)503
- (5) たとえば、神山崇：日本結晶学会誌, 40(1998)301
- (6) 大貫貴久ほか：日本金属学会誌, 60(1996), 56
- (7) 大貫貴久ほか：日本金属学会誌, 62(1998), 261
- (8) T.Ohnuiki and Y.Tomota: Scripta mater., 34(1996), 119
- (9) 友田陽ほか：熱処理, 38(1998)174
- (10) S.Harjo, et al.: Acta mater., 47 (1998)353
- (11) P.Lukas, et al.: Proc.ICRS5, Sweden, 2 (1998)880
- (12) N.Tsuchida et al.: ISIJ Int., 40 (2000), 84
- (13) J.E.Bailey and P.B.Hirsch, Philo.Mag., 4(1960)485
- (14) 友田陽ほか：日本機械学会論文集, 48(1982), 528
- (15) S.Harjo, et al.: to appear in Maters. Science Forum (2000)
- (16) S.Harjo, et al.: unpublished work at NPI (1999).