

中性子を利用した結晶方位の 先端的評価技術の開発と今後の展望

小貫 祐 介*

1. 緒 言

量子線を用いた材料中の結晶方位並びにその分布(集合組織)の測定, およびこれらが材料の性質に与える影響は, 古くから評価がなされてきた. また, 結晶方位の測定は, 各種のプロセッシング中に生じる現象を理解する手掛かりとしても重要な役割を持つ. 1920年に Nishikawa らは白色 X 線を用いて, 圧延した金属を焼鈍したときの透過回折図形の変化を報告している⁽¹⁾. これは焼鈍による結晶粒径, 転位密度および結晶方位分布の変化を定性的に反映したものと見ることが出来る. このようにすでに約100年前から, 結晶方位分布は金属組織の様相を表すパラメーターの一つとして扱われていたことが分かる.

結晶方位分布は, 結晶粒径や相分率と同様に, なるべく材料中の広範囲からの情報に基づき決定されるべきものである. 近年普及した EBSD (electron backscatter diffraction) は極めて優れた測定手法ではあるが, 統計的な確からしさを担保するためには, 長時間の測定が必要になる. 電子顕微鏡内で変形や加熱ができる装置もあるが, 微小な観察領域, それも表面で見られる状態, 現象が材料全体を代表し得るのか常に注意する必要がある.

X 線, 電子線と並び材料研究に用いられる量子線として, 中性子線が挙げられる. ほとんどの金属に対し高い透過能を示す中性子線を用いた回折・散乱実験では, 透過した体積全体からの情報が得られるため, 極めて高い統計精度を担保できる. 著者と前任研究者らはこの点に注目し, TOF (Time-of-Flight) 型中性子回折による集合組織測定手法の開発に取り組んできた⁽²⁾. その中で, J-PARC/MLF に設置さ

れている中性子回折装置の一つである茨城県材料構造解析装置, iMATERIA⁽³⁾では, わずか数分で完全な結晶方位分布を得ることが可能であることが分かってきた⁽⁴⁾.

本稿では, まず TOF 型中性子回折による集合組織測定の原理を紹介し, なぜ短時間測定が可能であるかをご説明したい. その上で, 本測定手法を活用した例と今後の展望について述べる.

2. 測定原理

今日最も一般的な集合組織測定法は, 管球 X 線による Schulz の反射法によって得た複数枚の部分正極点図を統合し, 結晶方位分布関数 (ODF: Orientation Distribution Function, 結晶方位分布関数) を求める手法である⁽⁵⁾. ODF は, 3 つの Euler 角で定義される結晶方位の存在密度を表したものである. 集合組織を測定するといった場合, ODF を求めることがゴールであるといつてよい. 単波長 X 線の反射法測定では正極点図の一部分しか測定できないが, ODF が求めれば, 任意の回折面の完全正極点図や, 任意の試料方向の逆極点図を求めることが出来る.

一方で筆者らが開発中の TOF 型中性子回折による測定では, 正極点図を経由せずに ODF を求める. この方法は米国, LANCE に設置されている TOF 中性子回折装置, HIPPO の装置関係者が考案したものである⁽⁶⁾.

本手法では, 多数の検出器で回折ヒストグラムを測定し, これを入力として計算を行う. 中性子線は, 波長が速度に反比例するため, 発生してから試料で散乱され, 検出器に届くまでの時間 (Time of flight) を計測することで分光が可能である. このため検出器や試料を回転させなくとも, 回折ヒス

* 茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター・産学官連携; 助教(〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方162-1 いばらき量子ビーム研究センター内)

Development of Advanced Techniques for Crystal Orientation Analysis Using Neutron Diffraction; Yusuke Onuki (Frontier Research Center for Advanced Atomic Sciences, Ibaraki University, Tokai, Ibaraki)

Keywords: *neutron diffraction, crystallographic texture, crystal orientation analysis, microstructure*

2015年11月10日受理[doi:10.2320/materia.55.104]

トグラムを測定することができる。

図1に iMATERIA で得られる回折ヒストグラムの例を示す。これらは AZ31マグネシウム合金 (Mg-3 mass% Al-1 mass% Zn) 押出材を試料とし、それぞれ異なる位置にある検出器上の観測点で測定されたものである。002回折に注目すると、いくつかのヒストグラムでは明瞭にピークが認められるのに対し、他ではほとんどピークが見られない。これは材料が集合組織を持つことに起因するものである。異なる位置にある検出器は、異なる向き(試料座標)へ配向した結晶面からの回折線を受け取るため、材料の持つ集合組織によって回折強度の強弱が見られるのである。

粉末構造解析に用いられる Rietveld 解析では、通常は結晶方位の分布に偏りが無いことを前提として計算を行う。一方で、結晶方位分布がランダムな状態のヒストグラムが Rietveld 解析によって計算できるならば、実測の回折強度と計算された強度を比較し、回折強度の大小を評価することで、各検出器の対応する試料座標へ配向した結晶軸の軸密度が求められる。本手法ではこれを入力として ODF 計算を行う。求められた ODF から、各検出器における回折強度比を Rietveld 解析によるプロファイルフィッティングにフィードバックしてやれば、計算されたヒストグラムと実測ヒストグラムの差は小さくなる。この状態でもう一度格子定数やピークの広がりに関するパラメーターの見直し (Rietveld 解析) が行われ、更新された軸密度から再度 ODF 計算が行われる。このように ODF 計算と Rietveld 解析を相互に関係させながら繰り返すことにより、もっとも確からしい ODF と Rietveld 解析の安定解を求める⁽⁷⁾。

以上の計算を行えるソフトウェアとして、GSAS⁽⁸⁾および MAUD⁽⁹⁾と呼ばれるものがフリーウェアとして公開されている。特に MAUD はあらかじめ集合組織などの計算を主眼としたソフトウェアであるため、比較的簡単な操作で上記の集合組織計算が可能である。本稿では、MAUD を使って得た結果を示す。

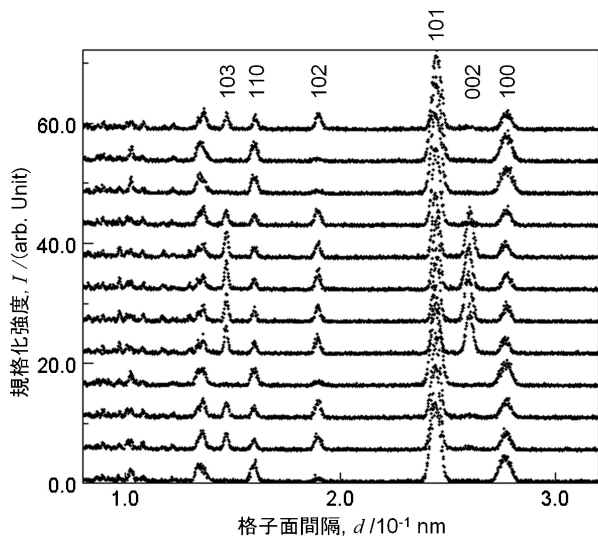


図1 iMATERIA の低角バンクに属する12の異なる位置にある観測点で測定された AZ31マグネシウム合金押出棒材の回折ヒストグラム。

3. 測定・解析条件の設定

ODF 計算の入力となる回折ヒストグラム中にピークがみられる回折面をステレオ投影図上にプロットし、その回折強度を集合組織がない状態の回折強度の倍数として表すと、これはその観測点に対応する、ある試料方位への結晶軸配向を表す逆極点図(図2)となる。すなわち、TOF 中性子回折による集合組織測定とは、複数の逆極点図測定、およびこれらを入力とした ODF 計算であると言い換えることもできる。この点が単波長の量子線で行う正極点図に基づく ODF 計算と大きく異なる点である。

十分な精度と分解能を持った ODF の計算に、いくつの回折ヒストグラムが必要であるかは、実験的に検討する必要がある⁽⁴⁾。本手法を開発したグループの回折装置 HIPPO では、90~120個の回折ヒストグラムから、分解能(Euler 角の刻み幅)が15°の ODF が求められるとしている⁽⁹⁾。しかし金属材料の研究では、従来の X 線法により分解能 5°の ODF を求めることが普通である。このため HIPPO 並みの分解能では、中性子線の持つ様々なメリットを鑑みても満足のいく定量解析ができるとは言い難い。一方で iMATERIA は HIPPO に比べて大型で結晶面間隔 d の分解能が高い。よって iMATERIA ではより広い d の範囲を入力に用いることができる。これはそれぞれの入力逆極点図の持つ情報量が大きいことを意味する。このことから、iMATERIA では HIPPO よりも少ない回折ヒストグラムの数で ODF 計算が可能であり、十分なヒストグラムの数を与えられれば ODF 分解能も 5°まで小さくすることができると思われた。

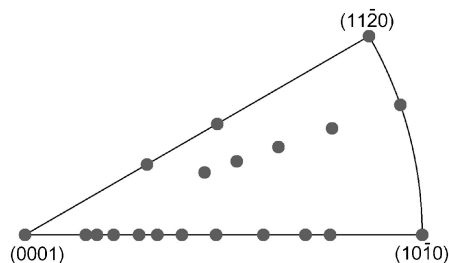


図2 (0001)ステレオ投影図上に示した、図1中に見られる回折面のプロット。

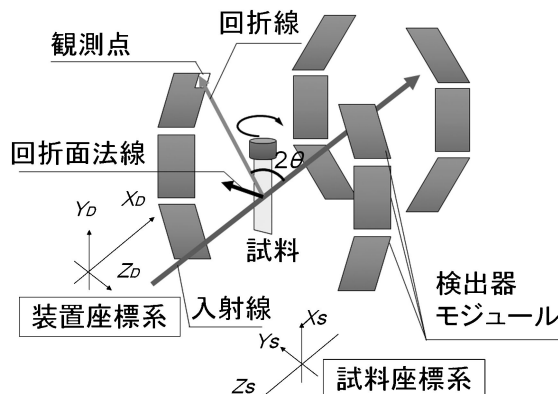


図3 iMATERIA における測定ジオメトリの模式図。

図3は、iMATERIAにおける集合組織測定の様式図である。入射中性子線を取り囲むように設置された検出器モジュールを、約100 mm×100 mmの観測点に細分化した。すべての観測点に対応する回折面法線方向を、装置座標系の $-X_D$ を投影面法線としてステレオ投影したものが図4(a)である。全部で888点あるが、実際には図4(b)のように間引きをして計算を行った。まずは検討の第一段階として、思い切って28点まで絞り込んだ。

iMATERIAの試料ホルダーは、 Y_D まわりに試料の角度を変えることができる。このため、例えば試料の設置角度を 0° と 50° として測定を行うと、図4(c)のように56の異なる試料方位に対応する回折ヒストグラムを得ることができる。このようにして回折ヒストグラムを28の倍数で増やして解析を行うことで、最小限必要なヒストグラムの数を検討した。一つの角度に固定して中性子線を照射する時間は、鉄鋼材料の場合はおおよそ1分～数分程度で十分である。

4. 解析に要する回折ヒストグラム数の検討

図5は、BCC相(フェライトまたはマルテンサイト)とFCC相(オーステナイト)の二相を含む鋼板(梯新日鉄住金提

供)の集合組織をiMATERIAで測定し、使用するヒストグラムの数(N)を変えて解析して得た二相の $\{110\}$ 正極点図である。試料は圧延のTD方向を回転軸 X_S として取り付けた。ODFの分解能は 10° として計算した。 N が大きい、すなわちより多くの回折情報を用いた場合の方がより確からしい結果が得られていると考えられるが、 $N \geq 56$ では極点図上の見かけの変化は非常に小さい。すなわち $N=56$ 、わずか3分程度の測定で極点図の解析が可能であると言える。集合組織の経時変化を追うその場測定では、測定時間が最小の時間分解能となるが、分単位の時間分解能と統計精度を併せ持った方法は他には存在しない。

一方で、精密な議論を行う場合や、X線測定の結果と比較したい場合はODF分解能を 5° とすべき状況もある。図6に分解能 5° で解析し、再構築した $\phi_2=45^\circ$ 断面図を示す。ここでも各集合組織成分の方位密度はあるヒストグラム数以上で一定値に収束する傾向が見られる。 $N=56$ では γ ファイバー($\Phi=55^\circ$)付近の主成分位置が不明瞭であるが、 $N=140$ またはそれ以上の場合は、 $(\phi_1, \Phi, \phi_2) = (0^\circ \text{ or } 60^\circ, 55^\circ, 45^\circ)$ 、すなわち $\{111\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$ に方位の集積があることが確認できる。これよりODF分解能を 5° とし、Euler空間を用いた議論をするためには $N=140$ 以上が望ましいことがわかる。140点

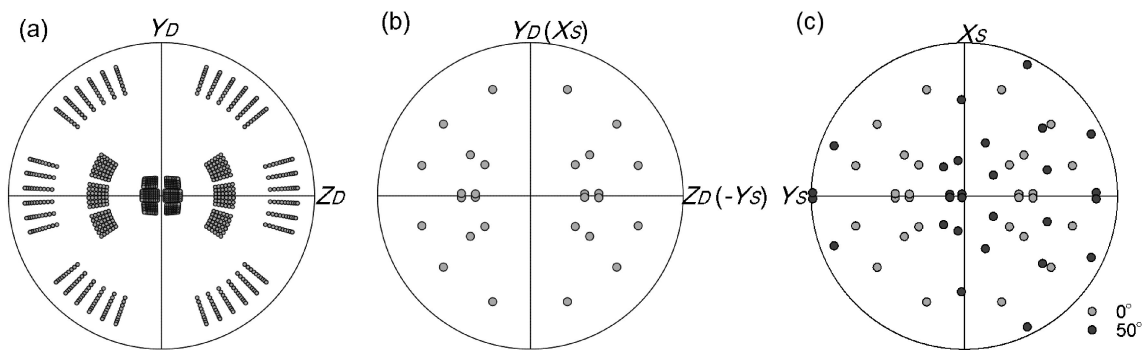


図4 (a)全観測点に対応する回折面のプロット、(b)使用した28の回折面のプロット、(c)試料角度 0° と 50° の時の回折面プロットを合わせたもの。

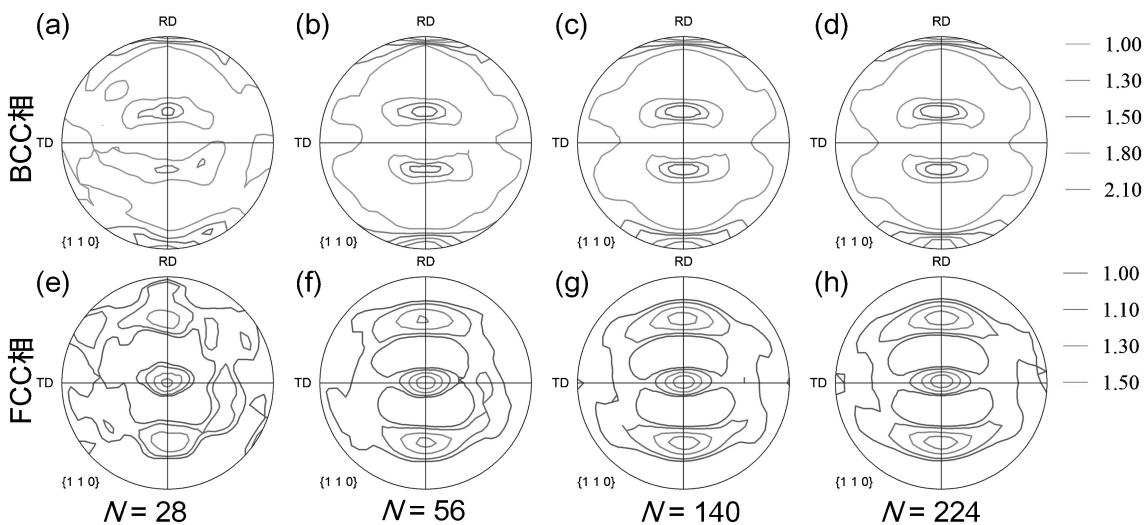


図5 iMATERIAで測定し、MAUDで解析(ODF分解能 10°)して得た二相鋼板の $\{110\}$ 正極点図。(a)～(d)BCC相、(e)～(f)FCC相。 N は計算に使用したヒストグラム数を示す。

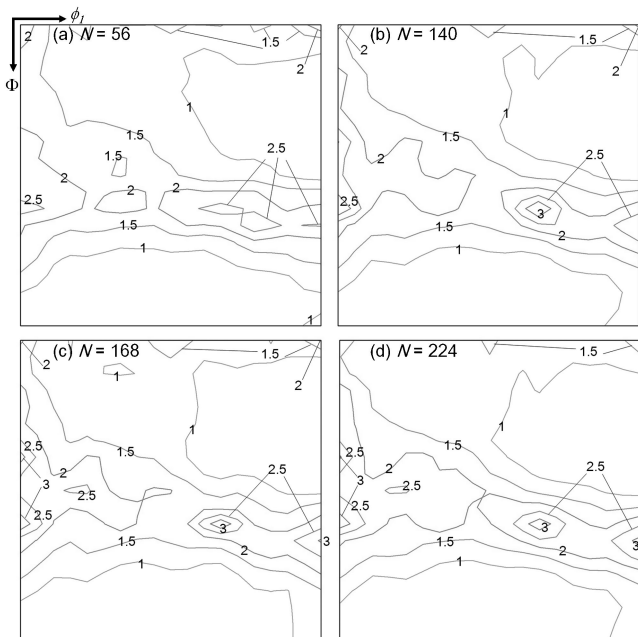


図6 二相鋼板のBCC相の $\phi_2=45^\circ$ 断面図. (a)ヒストグラム数(N)56個, (b)140個, (c)168個, (d)224個.

の測定は、現状では約7分で完了する。

5. 今後の展望

上述のように、測定手法の技術開発はおおよそ完成しつつある。今後は本手法の特性を活用した実験成果を挙げていきたいと考えているが、筆者自身のみでなく、企業、大学の研究者の皆様にも利用していただき、その有用性を広く認知、活用していただくことが真の測定手法の完成であると考えている。以下に本測定の特徴と想定される活用例をいくつかまとめておく。

(1) 高時間分解能のその場集合組織測定

金属材料の変形中や加熱、冷却中に生じる集合組織変化を観察可能と期待される。特に再結晶や加工誘起変態、双晶など、瞬間的に結晶方位分布に影響を及ぼす現象について、そのメカニズム解明に有用な知見が得られると期待される。

(2) Rietveld 解析を活用した測定

本手法ではモデルに基づくピークフィッティングによる回折強度評価を行う。そのため、ピーク重複が原因でX線による集合組織測定が難しい、複雑な結晶構造をとる材料、複数の相からなる材料においても適用可能である。

(3) 相分率測定

集合組織そのものが興味の対象でない場合においても、量子線の回折強度に基づく相分率測定では、集合組織の影響で測定値にばらつきが見られることがある。集合組織の影響を最小にするための方法も提案されているが、わずか数分で集合組織が測定できてしまうのならば、これを相分率解析に

用いてやるのが結果的に最も簡便で迅速、かつ確実な方法と言える。集合組織を解析する際のRietveld解析により、集合組織を考慮した相分率の決定はほぼ自動的に行われるので、追加的に解析、計算を行う必要もない。

筆者自身、中性子回折に携わるようになって気づいたことだが、微細組織や集合組織の制御、すなわち材料自体の作り込みに関する知見の獲得を目的とした中性子回折の応用例は意外に少ない。この観点から「中性子で何が出来るのか」を考えていくと、これまで見えていなかったことが明らかにできるのではないだろうか。

6. まとめ

J-PARC/MLF に設置されている中性子ビームライン、iMATERIAにおいて、数分でODFを求めることが出来る集合組織測定手法を提案した。TOF中性子回折と大型装置の特長を活用することで、短時間での高精度測定が可能になった。今後は応用研究を通じて、更に手法を洗練させたい。iMATERIAでの集合組織測定について、ご興味を持たれた方は是非筆者へご連絡を頂きたい。

本研究に携わる機会を与えて下さった茨城県、林真琴様、峯村哲郎様、並びに茨城大学、佐藤成男教授にこの場をお借りして心より感謝申し上げます。ODFの解析理論について貴重なアドバイスを頂いた大阪府大、井上博史教授、本稿の執筆を推薦して下さい東北大学、藤枝俊助教にも厚く御礼申し上げます。

文献

- (1) S. Nishikawa and G. Asahara: Phys. Rev., **15**(1920), 38-45.
- (2) 鈴木徹也, 徐平光: 塑性と加工, **54**(2013), 106-110.
- (3) T. Ishigaki *et al.*: Nucl. Instrum. Meth. A, **600**(2009), 189-191.
- (4) 小貫祐介, 星川晃範, 佐藤成男, 石垣徹, 徐平光: 材料とプロセス, **28**(2015), 942.
- (5) U. F. Cocks, C. N. Tomé and H.-R. Wenk: Texture and Anisotropy, Cambridge University Press, U. K., (1998), 127-178.
- (6) H.-R. Wenk, L. Lutterotti and S. Vogel: Nucl. Instrum. Meth. A, **515**(2003), 575-588.
- (7) S. Matthies, L. Lutterotti and H.-R. Wenk: J. Appl. Cryst., **30**(1997), 31-42.
- (8) R. B. Von Dreele: J. Appl. Cryst., **30**(1997), 517-525.
- (9) H.-R. Wenk, L. Lutterotti and S. C. Vogel: Powder Diffr., **25**(2010), 283-296.



小貫祐介

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2013年 横浜国立大学大学院工学府博士課程後期修了
 2013年 University of Saskatchewan, Canada ポスドク研究員
 2014年 東北大学 多元物質科学研究所 教育研究支援者
 2015年1月- 現職
 専門分野: 集合組織測定に基づく金属材料の変形機構解析
 ◎TOF型中性子回折装置, iMATERIAの機能開拓, 維持管理に従事。
 各種量子ビームを併用して, 鉄鋼・非鉄材料の微細組織の形成機構や微細組織と機能の関係を見出すことを目標に, 日々研究しています。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★