

中性子透過ブラッグエッジ法による 金属組織情報のイメージング

佐藤博隆*

1. はじめに

物質・材料のミクロ・ナノ構造の定量解析・評価は、量子ビーム(電子線・X線・中性子線など)の顕微鏡技術(実空間解析)や回折・散乱技術(逆空間解析)により行われているが、得られる微視的構造情報を数十cmの広い範囲に渡って調べることは難しい.顕微鏡技術は実空間を拡大して微視的構造を見るものであり、回折・散乱技術は量子ビームの干渉を解析してある領域に関する微視的構造の平均値を高い統計で調べるものである.これらの技術で広範囲解析を行おうとすると、実空間あるいは逆空間の分解能が低下する.あるいはマッピングを行おうとすると、長大な測定時間を要する.いずれも多かれ少なかれ困難さがある.しかし、材料全体に渡って統計の良い微視的構造情報を場所毎にマッピングするとは、局所的な解析・評価では見ることのできなかった材料情報を明らかにする上で大変重要である.

筆者の所属するグループでは、より広い視点で材料研究を行いたいというモチベーションから、物質・材料の微視的構造情報を広い範囲に渡ってマッピングすることのできる新しい解析技術の開発を行ってきた.具体的なポイントは、①物質透過能力の高い中性子を利用することでバルク平均の統計の高い情報を得る、②透過イメージング法を利用することで透過スペクトルに現れる透過型回折パターン(ブラッグエッジ・ブラッグディップ)を逆空間解析し微視的構造情報を得る、という三点である.従来はほとんど別々に行ってきた「実空間解析」と「逆空間解析」とを融合させることで、上記モチベーションを比較的容易に叶えるユニークなツールの開発に取り組んできた.本稿では、この新しい材料解析ツール「中性子透過ブラッグイメージング」の概要につい

て述べると共に、いくつかの実験・解析例を紹介し、手法の 現況と応用に関する情報を読者の皆様に紹介したい.

2. パルス中性子透過分光イメージングの原理と特徴

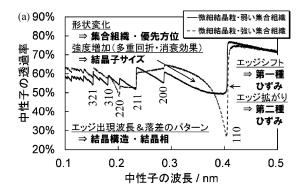
(1) 中性子透過率スペクトルとそれに含まれている情報

本手法では、中性子透過スペクトルを測定し、これを逆空間解析する必要がある。測定方法については 2.(2)節で述べることとし、ここでは中性子透過スペクトルと、それに含まれている中性子透過経路中のバルク平均の(統計の高い)微視的構造情報(1節のポイント①ならびに③)について説明する。

図 1(a)に、厚さ 5 mm の多結晶 α -Fe 板 (JIS-SS400・結 晶粒サイズは数十 μm 程度以下)の中性子透過率スペクトル を示す. 中性子の透過率を中性子の波長毎に表している. 特 徴的なギザギザのスペクトルとなっており、これは中性子の 多結晶回折に起因する「ブラッグエッジ」と呼ばれるもので ある $^{(1)}$. 各エッジには回折指数 $\{hkl\}$ を付記してあるが, この出現波長は $\lambda = 2d_{hkl} \sin 90$ °に対応する. そのため, ブ ラッグエッジ出現波長の変化から結晶格子面間隔 d_{kkl} の変化 ひいては結晶格子ひずみ(第一種ひずみ・マクロひずみ・平 均ひずみ)を(2), エッジの中性子波長方向に関する拡がりか ら面間隔 d_{hkl} の拡がりひいては第二種ひずみ(ミクロひず み・局所ひずみ)を⁽³⁾調べることができる. また, エッジよ り短波長側はブラッグ角 θ_{hkl} = $0^{\circ}\sim90^{\circ}$ の回折強度を反映し たものとなっており、スペクトルの形状変化は結晶面の方位 分布の変化を反映したものとなる. そのため, スペクトルの 形状から集合組織の発達度や優先方位を調べることができ る(4). また、中性子の同一結晶子内多重回折(第一次消衰効 果)により、中性子の透過強度が上がる(回折強度は下がって いる). この現象から結晶子サイズを見積もることができ る⁽⁴⁾. さらに,ブラッグエッジの回折指数の出現パターンか

532 新 進 気 鋭

^{*} 北海道大学大学院工学研究院量子理工学部門;助教(〒060-8628 札幌市北区北13条西 8 丁目)
Imaging of Crystalline Microstructural Information by Bragg-edge Neutron Transmission Spectroscopy; Hirotaka Sato(Division of Quantum Science and Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)
Keywords: neutron imaging, Bragg edge, phase, texture, microstructure, strain
2016年7月25日受理[doi:10.2320/materia.55.532]



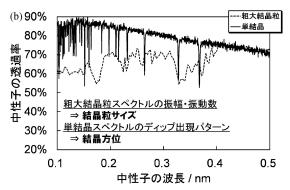


図1 中性子透過率スペクトル. (a) 微細結晶粒材料の透過率スペクトル. (b) 粗大結晶粒材料ならびに単結晶材料の透過率スペクトル.

ら結晶構造の同定、先述の集合組織・消衰効果に関するスペクトル強度補正を行っていれば結晶相分率の定量を行うこともできる⁽⁵⁾.

以上のような結晶構造・結晶相・集合組織(優先方位)・結晶子サイズ・ひずみに関する情報を中性子透過ブラッグエッジスペクトルから抽出するデータ解析ソフトウェアが「RITS (Rietveld Imaging of Transmission Spectra)」である $(3)^{-(7)}$. RITS は,種々の結晶組織構造モデル関数ならびに各種回折強度補正関数および非干渉性散乱・非弾性散乱・吸収に関するモデル関数を用いて中性子透過率スペクトルを厳密に計算し,これを実験データに対して最小二乗フィッティングすることで,モデル関数中の各種結晶組織構造パラメーターを精密化することによって測定試料の結晶組織構造解析を行う Rietveld 型解析ソフトウェアである。RITS を利用したイメージング実験・解析例については,3節(ひずみ)ならびに4節(相・組織)で紹介する.

また、中性子透過経路中の結晶粒数が少ない状態(粗大結晶粒材料や単結晶材料)の場合、中性子透過率スペクトルは図1(b)のような「ブラッグディップ」パターンを示す.図1(b)の「粗大結晶粒」スペクトルは、同図「単結晶」スペクトルと図1(a)のブラッグエッジスペクトル(「微細結晶粒」スペクトル)の間の結晶粒数の場合に現れるもので、ディップスペクトルパターンの振幅や振動数から、中性子透過経路中の結晶粒数ならびに結晶粒サイズを見積もれるのではないかと考え、データ解析法を開発中である.単結晶スペクトルについてはデータ解析法が確立しつつあり、ディップ出現パターンから結晶方位を同定することができる.この解析方法を利用した結晶粒の方位イメージング実験・解析例について

は,5節で紹介する.

(2) パルス中性子透過イメージング実験

2.(1)節では中性子透過経路中のバルク平均の(統計の高い) 結晶組織構造情報の取得方法について述べた.本節では,先述の中性子透過率スペクトルが,どの程度高い空間分解能で広い範囲に渡って測定できるのか,すなわちスペクトル解析で得られる結晶組織構造情報の空間認識特性はどの程度であるのかについて,ハードウェア方面(1節のポイント②)について説明する.

波長依存の中性子透過率スペクトルは、白色パルス中性子源と、飛行時間(TOF: Time of Flight)法による中性子の速度・運動エネルギー・波長分析(分光法)を用いた、中性子透過画像撮影実験によって得られる。中性子の透過画像撮影(レントゲン撮影)を行うことに加えて、分光を行っていることがポイントである。これにより、中性子透過率の波長依存性を測定することが可能となる。国内のパルス中性子イメージング実験が可能な施設として、大強度陽子加速器施設(J-PARC)物質・生命科学実験施設(MLF)、北海道大学電子加速器パルス中性子源(HUNS)⁽⁸⁾、理化学研究所コンパクト陽子加速器中性子源(RANS)が挙げられる。特に J-PARC MLF の BL22 には、パルス中性子イメージング専用装置「螺鈿(RADEN)」が設置されており⁽⁹⁾、世界最高性能の中性子透過ブラッグイメージング実験が実施可能となっている。

パルス中性子イメージング実験の性能は、中性子源のみならず、TOF 分析型中性子画像検出器の性能にも依存する。画素サイズ 3 mm 角・画像サイズ 5 cm 角(画素数 16×16)の 6Li ガラスシンチレーターピクセル直読式検出器 $^{(10)}$ 、画素サイズ 800 μ m 角・画像サイズ 10 cm 角(画素数 128×128)の中性子 GEM 検出器 $^{(11)}$ 、画素サイズ 55 μ m 角・画像サイズ 2.8 cm 角(画素数 512×512)の中性子 MCP 検出器 $^{(12)}$ などが利用されており、本手法の空間認識特性(イメージング能力)を決めている。

ハードウェアの最大の課題として、検出器の最大計数率が低く、高強度中性子ビームを有効利用できない点が挙げられる。具体的には、RADENでは最高 $10^8\,\mathrm{n\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}}$ 程度の中性子ビームが供給されるが、現在の TOF 分析型中性子画像検出器の計数性能は約 $10^4\,\mathrm{n\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}}$ に制限されるため、ビーム強度を $1\,\mathrm{万}$ 分の $1\,\mathrm{程度}$ に下げて実験を行わざるを得ない(この強度は中小規模パルス中性子実験施設と同程度である)。このため、測定時間として多くの場合、3~12時間を要してしまう。しかし、それでも数万~数十万箇所の結晶組織構造解析が一度の測定で可能であり、効率は極めて高いと言える。

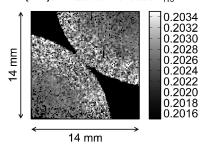
3. ブラッグエッジ解析によるひずみイメージング(3)

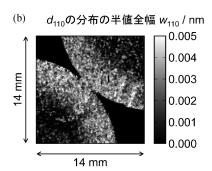
ひずみイメージングの例として、外周部に高周波焼き入れを施された棒鋼の実験・解析例を紹介する。実験は、J-PARC MLF BL10 中性子源特性試験装置「NOBORU」⁽¹³⁾にて、先述の中性子 MCP 検出器を用いて行った(なお、当時の MCP 検出器は画像サイズ $1.4~{\rm cm}$ 角・画素数 256×256 で

あった).測定試料は、外周部表層から $3 \, \text{mm}$, $5 \, \text{mm}$, $7 \, \text{mm}$ の深さまで焼き入れを施された α -Fe 棒鋼(JIS-S45C)で、それぞれ $2 \, \text{本}$ ずつを一度に測定した.試料寸法は直径 $2.6 \, \text{cm}$, 高さ $2 \, \text{cm}$ であり、中性子を軸方向 $2 \, \text{cm}$ 厚に透過させ、ひずみの径依存性を測定する実験体系とした.円柱の軸付近にはフェライト相(BCC 結晶構造)、外周部にはマルテンサイト相(BCT 結晶構造)が存在していると見込み、ひずみイメージから相イメージを読み取ることも目的とした.この実験では、ミクロひずみイメージングの結果とビッカース硬さ試験の結果に興味深い関係が得られたので、このことも併せて紹介する.

図 2(a)にマクロひずみに相当する $\{110\}$ 結晶格子面間隔の平均値 d_{hkl} のイメージング結果,図 2(b)にミクロひずみに相当する $\{110\}$ 結晶格子面間隔の分布の半値全幅 w_{hkl} のイメージング結果を示す。表層から 3 mm 深さまで焼き入れを施された棒鋼 2 本に関する結果である。図より,表層にマクロ・ミクロひずみ共に大きな領域が存在していることがわかる。これは,炭素原子の固溶による結晶格子面間隔の増加,転位密度の増加,結晶子サイズの微細化などに起因したもの

(a) {110}面の結晶格子面間隔 d₁₁₀ / nm





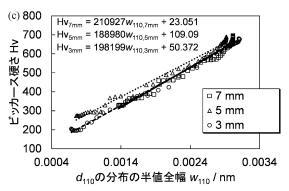


図2 (a)マクロひずみイメージング $^{(3)}$ と $^{(b)}$ ミクロひずみイメージング $^{(3)}$. 外周部のマルテンサイト相が可視化されている. (c)各試料から得られたミクロひずみとビッカース硬さの比例関係 $^{(3)}$.

である. すなわち,ひずみの大きな領域として,フェライト鋼中のマルテンサイト相が可視化されているのである.

このことを裏付ける結果として、ビッカース硬さ試験結果がある。まず、今回測定した全試料について、ビッカース硬さ Hv 450(フェライトとマルテンサイトの境界に相当する限界硬さ)を示した位置と、ミクロひずみの径方向に関する分布が下に凸から上に凸に変化する変曲点が、一致した(3) こらに興味深い結果として、図 2(c) を示す。この図は、今回測定した全試料について、各位置の w_{hkl} とビッカース硬さをプロットしたものである。ビッカース硬さと w_{hkl} の間に線形関係(比例関係)があることが明らかとなった。このように、広い範囲に渡って空間依存性を評価することで、これまで以上に材料の微視的構造と巨視的特性の関係性を明らかにすることができるようになった。

さらに現在、マクロひずみイメージングを発展させるために、新概念のテンソル CT 法の開発を進めている(14). これは、従来の CT 法では取り扱うことのできないマクロひずみ(テンソル)の CT すなわち 3 次元可視化を実現するための取り組みで、物体内部各場所における各方向に関するマクロひずみ要素(スカラー量)を個別に求められるようにすると共に、各方向に関するマクロひずみ要素の値を用いて、マクロひずみ分布の画像を応力分布の画像へと換算(新情報を抽出)することが狙いである.

4. ブラッグエッジスペクトル全体解析による相・組織イメージング⁽⁵⁾

相・組織イメージングの例として、JIS-SS400(フェライト鋼)とJIS-SUS304(オーステナイト鋼)の異種金属溶接板の実験・解析例を紹介する。実験は、J-PARC MLF BL20 茨城県材料構造解析装置「iMATERIA」(15)に、先述の 6Li ガラスシンチレーターピクセル直読式検出器(8×8ピクセル型)を持ち込んで行った。測定試料は片側にフェライト(BCC 結晶構造)、もう一方の片側にオーステナイト(FCC 結晶構造)が存在する溶接板で、中性子透過厚さは 6 mm である。得られた中性子透過率スペクトルの解析では、RITSで集合組織・消衰効果の各強度補正を行いながら、各相の量・集合組織発達度・結晶子サイズを求めた。

図3に各相の原子数密度(#/cm³)と実効厚さ(cm)の積(#/cm²)・集合組織発達度(RITS中の March-Dollase 係数というパラメーターを使用)・結晶子サイズ(μm)のイメージング結果を示す。イメージサイズは全て1.84 cm×1.84 cmである。ここには示していないが、圧延面法線方向(中性子透過方向・紙面法線方向)に関する優先方位は、フェライト側で〈111〉、オーステナイト側で〈110〉と妥当なものが同定された。溶接部における各相の量については、原子数比で、フェライトが57%と見積もられた。また、双方の相について、溶接部とその周囲の熱影響部において、圧延集合組織が緩和していること、結晶子サイズが大きくなっていることも可視化され、一度の測定で多くの相・組織に関する情報を明らかにすることができた。

534 新 進 気 鋭

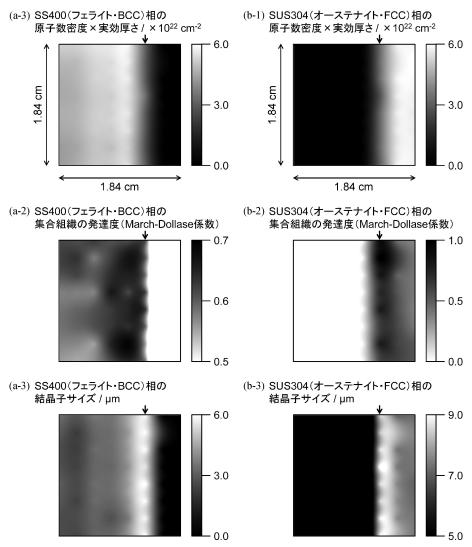


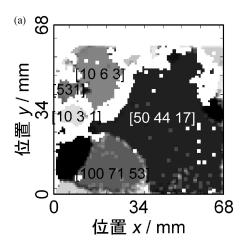
図3 SS400-SUS304 溶接板の結晶相・集合組織・結晶子サイズのイメージング $^{(5)}$. 図中矢印は溶接線の位置を表す.溶接線の左側にフェライト,右側にオーステナイトが存在している. March-Dollase 係数は 1 に近付くほど集合組織が発達していないことを表す.

5. ブラッグディップ解析による結晶粒・方位イメー ジング

最後に、図1(b)に示したブラッグディップスペクトルの応用例として、大きな結晶粒を有する3.4%Si鋼板(電磁鋼板模擬試料)の結晶粒とその結晶方位の可視化例を紹介する.近年のTOF分析型中性子画像検出器の高空間分解能化は著しく、結晶粒サイズに徐々に迫ってきている.そのような条件下では、一つの画素領域で観測される結晶粒数が少なくなり、図1(b)のようなスペクトルが観測される.これを利用し、結晶粒毎の方位イメージングを試みた.なお、海外では中性子回折イメージング法の開発が進められているが、本研究では高空間分解能を狙って中性子透過イメージング法による結晶粒方位可視化に取り組んでいる.途中経過ではあるが紹介する.

実験は,先述の J-PARC MLF BL10「NOBORU」にて, 先述の中性子 GEM 検出器を用いて行った.測定試料は cm 級の結晶粒を有する 3.4%Si 鋼板であり,中性子透過厚さは 5 mm である. 各画素で得られた単結晶型中性子透過率スペクトルのブラッグディップ出現パターンを自作のデータベースと照合し、結晶粒数(単結晶数)と各粒(各単結晶)の結晶方位を同定した.

図4(a)に中性子透過経路中に一つの単結晶(結晶粒)しか存在しなかった領域について方位を可視化した結果を、図4(b)に中性子透過経路中に二つの単結晶(結晶粒)が存在した領域も方位を可視化した結果を示す。図4(a)には主要な粒について結晶方位をミラー指数で示してある。図4(a)のデータが存在しない白色の領域は、単結晶とみなされなかった(結晶粒が重なっている)領域である。一方、図4(b)より、「二つの結晶粒の積層」で試料全領域が説明できることがわかった(すなわち、本試料では5mm厚の方向に三つ以上の結晶粒が積層している領域はほぼ無い)。このように、中性子透過イメージング法で結晶粒の方位解析が可能であること、中性子透過経路中の結晶粒数が同定できることがわかってきた。



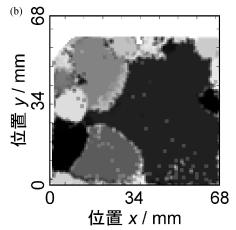


図4 結晶粒・結晶方位イメージング.(a)中性子透過方向に一つの単結晶のみ存在する領域の画像.(b)中性子透過方向に二つの単結晶が存在する領域の画像.

6. おわりに

本稿では、中性子透過ブラッグイメージング法によるバル ク結晶組織構造情報(相・集合組織・結晶子サイズ・ひず み・結晶粒方位)の広範囲イメージングの現況について述べ た. 高空間分解能化や高次元(3次元・4次元)化が、今後の 開発研究課題であることはもちろんのことだが、中性子透過 スペクトルに含まれている物質情報はまだある(未だ抽出で きていない結晶組織構造情報はもちろん,ナノ構造や非晶質 構造, 磁気構造, 原子分子ダイナミクスに関する情報な ど). 基本的には、全ての中性子散乱技術の逆空間解析法が 中性子透過技術に応用でき、それに伴いイメージング化もあ る程度可能になると見込んでいる(実際,中性子透過ブラッ グエッジ解析は中性子粉末回折法、中性子透過ブラッグディ ップ解析は中性子単結晶回折法の中性子透過法版と言え る). 今後も中性子透過法・イメージング法の開発研究に取 り組み、今まで見えなかった物質・材料の「広い世界」「新 たな情報」を可視化していきたいと考えている.

一連の研究では、北海道大学の鬼柳善明名誉教授(現:名 古屋大学特任教授)、古坂道弘特任教授、大沼正人教授、加 美山隆准教授,名古屋大学の塩田佳徳研究員,日本原子力研究開発機構の篠原武尚研究副主幹,諸岡聡研究員,豊橋技術科学大学の戸高義一准教授,茨城大学の岩瀬謙二准教授から多大な指導・助言・協力を賜りました。また,京都大学の大場洋次郎助教には,パルス中性子透過分光法に関する開発研究において多大な尽力をいただくと共に,本稿執筆の機会を頂戴致しました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- (1) E. Fermi, W. J. Sturm and R. G. Sachs: Phys. Rev., **71**(1947), 589–594.
- (2) J. R. Santisteban, L. Edwards, M. E. Fitzpatrick, A. Steuwer, P. J. Withers, M. R. Daymond, M. W. Johnson, N. Rhodes and E. M. Schooneveld: Nucl. Instrum. Methods A, 481 (2002), 765–768.
- (3) H. Sato, T. Sato, Y. Shiota, T. Kamiyama, A. S. Tremsin, M. Ohnuma and Y. Kiyanagi: Mater. Trans., 56 (2015), 1147–1152.
- (4) H. Sato, T. Kamiyama and Y. Kiyanagi: Mater. Trans., **52** (2011), 1294–1302.
- (5) H. Sato, T. Shinohara, R. Kiyanagi, K. Aizawa, M. Ooi, M. Harada, K. Oikawa, F. Maekawa, K. Iwase, T. Kamiyama and Y. Kiyanagi: Phys. Procedia, 43 (2013), 186–195.
- (6) H. Sato, T. Kamiyama, K. Iwase, T. Ishigaki and Y. Kiyanagi: Nucl. Instrum. Methods A, **651** (2011), 216–220.
- (7) Y. Kiyanagi, H. Sato, T. Kamiyama and T. Shinohara: J. Phys. Conf. Ser., 340 (2012), 012010.
- (8) H. Sato, Y. Shiota, T. Kamiyama, M. Ohnuma, M. Furusaka and Y. Kiyanagi: Phys. Procedia, 60 (2014), 254–263.
- (9) T. Shinohara and T. Kai: Neutron News, 26 (2015), 11-14.
- (10) H. Sato, O. Takada, S. Satoh, T. Kamiyama and Y. Kiyanagi: Nucl. Instrum. Methods A, $\bf 623$ (2010), 597–599.
- (11) S. Uno, T. Uchida, M. Sekimoto, T. Murakami, K. Miyama, M. Shoji, E. Nakano, T. Koike, K. Morita, H. Satoh, T. Kamiyama and Y. Kiyanagi: Phys. Procedia, 26 (2012), 142– 152.
- (12) A. S. Tremsin, J. B. McPhate, A. Steuwer, W. Kockelmann, A. M. Paradowska, J. F. Kelleher, J. V. Vallerga, O. H. W. Siegmund and W. B. Feller: Strain, 48 (2012), 296–305.
- (13) F. Maekawa, K. Oikawa, M. Harada, T. Kai, S. Meigo, Y. Kasugai, M. Ooi, K. Sakai, M. Teshigawara, S. Hasegawa, Y. Ikeda and N. Watanabe: Nucl. Instrum. Methods A, 600 (2009), 335–337.
- (14) H. Sato, Y. Shiota, T. Shinohara, T. Kamiyama, M. Ohnuma, M. Furusaka and Y. Kiyanagi: Phys. Procedia, 69 (2015), 349–357.
- (15) T. Ishigaki, A. Hoshikawa, M. Yonemura, T. Morishima, T. Kamiyama, R. Oishi, K. Aizawa, T. Sakuma, Y. Tomota, M. Arai, M. Hayashi, K. Ebata, Y. Takano, K. Komatsuzaki, H. Asano, Y. Takano and T. Kasao: Nucl. Instrum. Methods A, 600 (2009), 189–191.



佐藤博隆

2008年 4 月 日本学術振興会特別研究員 DC1

2011年3月 北海道大学大学院工学研究科量子理工学 専攻博士後期課程修了

2011年 4 月 日本原子力研究開発機構 J-PARC センター物質・生命科学ディビジョン博士研究員

2012年4月 現職

専門分野:中性子工学,中性子イメージング,結晶構 造,金属組織,ひずみ・応力,画像工学, 宇宙線(中性子)ソフトエラー

◎中性子透過法ならびに中性子イメージング法の開発 とその金属材料研究への応用に従事.

536 新 進 気 鋭