

中性子線による金属材料の組織と 弾塑性変形挙動の解析(Ⅱ)

—組織形成その場測定—

友田 陽*

2.1 はじめに

金属材料の応力とマイクロ組織に関して、中性子線を利用すると他の手法では測定困難な物体内部あるいはグローバル平均の情報が得られる。第1回では中性子線の利用による残留応力、集合組織、構成相の体積率と各種組織サイズ、転位の密度・配列等が定量測定できることを説明した。近年、利用できる中性子線の強度が高くなり測定時間が短縮され、材料製造プロセス中の組織変化を時分割で逐次追えるようになりつつある。本稿では、鉄鋼材料の加熱冷却に伴う相変態と加工熱処理における組織形成に関するトピックスを紹介する。

2.2 フェライト変態およびオーステナイト逆変態

2004年に KENS/KEK (5 kW) の粉末中性子回折装置 Sirius を用いて、低合金(2Mn-0.2C)鋼をステップ的に加熱、冷却しながら 3.6 ks 毎に回折プロファイルを得た。体積率と格子定数を求めた結果を図2.1に示す⁽¹⁾(2015年, 500 kW 運転時の MLF/J-PARC では連続加熱冷却中に 60 s 間隔で同じようなデータが得られ、最近10年間の進展は目覚ましい)。リートベルト解析により求めた格子定数と構成相体積率(図 2.1 (a))の温度依存性から平衡状態に近い組織変化を知ることができる。加熱前の組織はマルテンサイト(α')であり、加熱に伴い焼戻されてフェライト(α)-セメンタイト(θ)組織となった後にオーステナイト(γ)に逆変態し、冷却

に伴って α 変態、続いてパーライト($\alpha+\theta$)変態が生じる。X線回折によると低炭素 α' の結晶構造は自己焼戻しにより室温では体心立方晶(BCC)とされているが、本試料(直径6 mm, 長さ10 mm)の中性子回折では正方晶(BCT)で良くフ

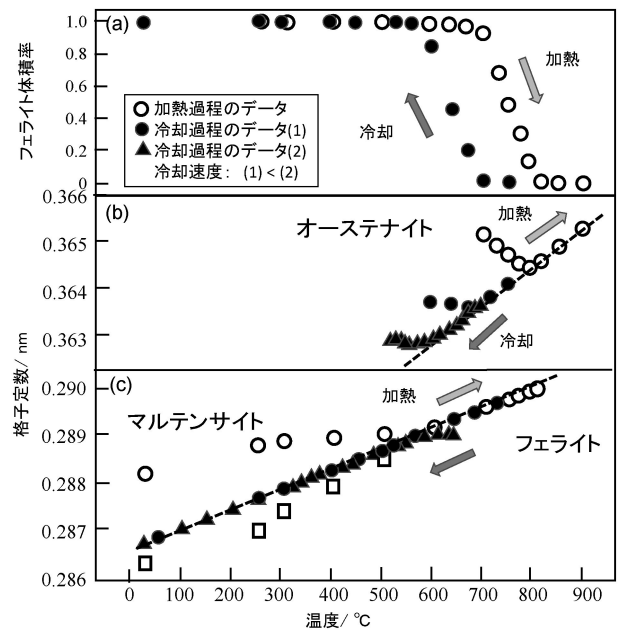


図2.1 低合金鋼(2Mn-0.2C)のフェライト(α)-オーステナイト(γ)変態その場中性子回折実験結果: (a) α 体積率の変化, (b) γ の格子定数, (c) α (加熱前はマルテンサイト(α'))の格子定数。

* 物質・材料研究機構・NIMS 特別研究員(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)
Characterization of Microstructures and Elasto-plastic Deformation Behavior of Metals and Alloys Using Neutron Beam (2) —In Situ Measurements of Microstructure Evolution during Material Processing—; Yo Tomota (Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba)
Keywords: neutron beam, diffraction, small angle scattering, microstructure, global average, in-situ measurement, thermo-mechanically controlled processing
2016年2月23日受理[doi:10.2320/materia.56.70]

ィティングされた(ただし、室温のBCT軸比は1.007以下で温度上昇に伴い1.000(すなわちBCC)に低下した。高い転位密度の影響もありBCCかBCTかの判別は難しい)。 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態において初期に生成する γ は θ から生成するので炭素濃度が高く格子定数が大きい、やがて γ 単相となり γ 固有の熱膨張挙動を示している。

冷却時には $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の進行に伴い炭素が γ に濃縮(格子定数の増加)し、やがて θ が析出した。 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態ひずみ(膨張)により α 相には圧縮静水圧応力が発生するので、変態開始直後は α 固有の熱膨張曲線より下側に偏倚している。これは冷却速度が大きく γ の過冷却が著しいと顕著に見られる。このとき、 γ 相には引張静水圧応力が発生するが、試料の長さ測定では炭素濃縮による格子定数の増加と重なるので、応力平衡条件により γ 相の応力(弾性ひずみ)を推定することによって両者を分離できる。前述のように最近10年間で中性子ビーム強度が約100倍になり入射ビームのエネルギー分布に由来するプロファイル形状の対称性も良くなった(従来はラムダ型)ので再実験して理解を深めたいところである。

$\alpha \leftrightarrow \gamma$ 相変態における集合組織形成(バリエーション選択)の研究が長年続いているが、過去には高温状態で集合組織を測定する方法がなかった。第1回で述べたように多数の検出器を配したTOF法を用いると、短時間で高温のバルク集合組織を測定できる。高温集合組織の測定例⁽²⁾を図2.2に示す。熱延鋼板は表面から内部にかけて集合組織の変化が著しい。そこで1Mn-0.1C熱延鋼板の両面から化学研磨して厚さ0.3mmの薄板にした後、積層して10mm×10mm×10mmの立方体状試料を作製した(これにより均一な集合組織の試料が用意できた)。図2.2において加熱前後の方位分布関数(ODF)を比べると、ほとんど同じで集合組織メモリーが見られる。 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態に伴う集合組織メモリーは図に示すような

EBSD(Electron Back Scatter Diffraction)測定やX線回折では解明が困難であり、中性子回折で高温 γ 相の集合組織を測定することによって、変態時の二重KS(Kurjumov-Sacks)の関係を満たすバリエーション選択則が実証された⁽²⁾。高温EBSDや高温X線回折では脱Mnが激しく表面層の化学組成が変化するので、バルク平均情報の得られる中性子回折が有効である⁽³⁾。

一方、IF鋼の巨大ひずみ加工材を加熱冷却すると回復、再結晶、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 再変態が生じるが、この間の集合組織変化を中性子回折で追うと逆変態と再変態時に二重KSバリエーション規制があっても再結晶後の α と再変態後の α の集合組織は異なる⁽⁴⁾。集合組織メモリーの発現は α の初期集合組織に依存するようである。Xuらは圧縮加工した2Mn-0.2Cマルテンサイト鋼を用いて加熱冷却に伴う再結晶、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 再変態の種々な段階の集合組織をその場中性子回折で測定し、再結晶の進行は $\{001\}\langle 100 \rangle$ 成分よりも $\{001\}\langle 110 \rangle$ 成分で優先的に進行し、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態では $\{111\}\langle uvw \rangle$ 結晶粒群が $\{001\}\langle 100 \rangle$ よりも早く変態し、冷却時の $\gamma \rightarrow \alpha$ 再変態では逆に $\{001\}\langle 100 \rangle$ 粒群が優先的に生成することを示した⁽⁵⁾。すなわち、最後に $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態した方位の結晶粒群が最初に $\gamma \rightarrow \alpha$ 再変態で現れる傾向がある。

2.3 パーライト変態

γ からラメラ状に α と θ が生成するパーライトは界面の整合ひずみが大きく内部応力分布を有している。中田らはEBSD解析やX線回折プロファイルの半値幅から整合ひずみによる内部応力を議論している⁽⁶⁾が、室温実験では変態後の冷却による影響の懸念が残っていた。図2.3に550~700°Cにおけるパーライト変態その場中性子回折(ISIS/ENGINE-X)で得られた過共析鋼の変態曲線(a)と α の110半値幅(b)を示す⁽⁷⁾。変態温度が低い(ラメラ間隔が小さい)ほど半値幅が大きい。また、J-PARC/匠で γ 域から600°Cに冷却後、恒温保持によりパーライト変態を完了させ、続いて700°Cに保持温度を上げて θ 球状化を図り、その間の変化をその場中性子回折で追跡すると、球状化に伴って半値幅が減少する傾向がみられた⁽⁷⁾。これらの実験結果より、高温状態で α/θ 界面の総面積が大きいほど半値幅が大きくなると結論される。整合ひずみと転位線に起因するラインブロードニングの相違の解析は耐熱Ni合金(γ/γ')等にも共通する今後の課題である。

冷却後の室温中性子回折では α と θ の熱膨張係数の差に起因する熱応力の影響が懸念されるが、ラインブロードニングに及ぼす影響は小さいようである。角度分解能の高い放射光X線回折では θ のラインブロードニングも明瞭に観察され、界面整合ひずみにより局所的な内部応力分布が生じていると考えられる。室温測定結果で特筆すべきことは、塑性加工を与えて α 相を再結晶させると半値幅が減少することである⁽⁷⁾。 α 再結晶に伴って α/θ 界面の整合性が失われた結果と推察される。

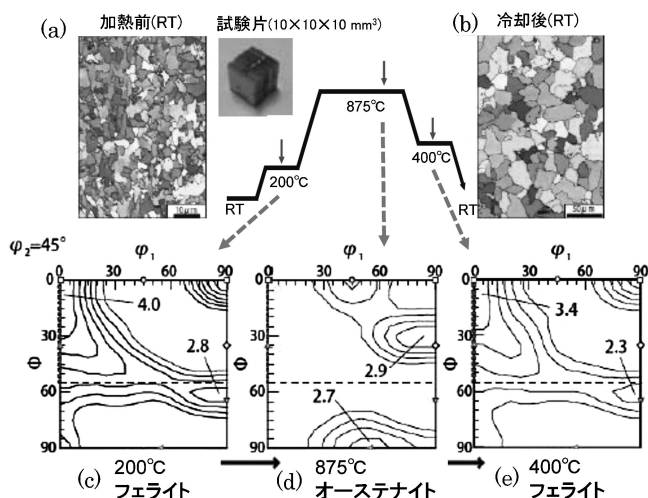


図2.2 1Mn-0.1C鋼の $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態・変態に伴う集合組織の変化: EBSD/IPFマップ: (a), (b); その場中性子回折により求めた方位分布関数 ODF: (c), (d), (e).

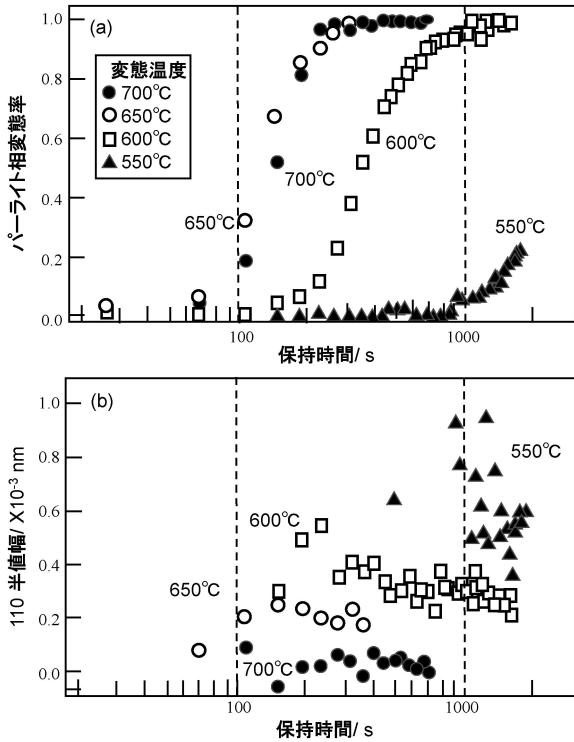


図2.3 その場中性子回折で求めたパーライト変態の進行状況(a)と110 α 半値幅の変化(b).

2.4 ベイナイト変態およびマルテンサイト変態と焼戻し

過共析鋼を γ 状態からMs点(マルテンサイト変態開始温度)直下の77°Cに冷却し α' を少し生成させた後に250°Cに加熱保持してベイナイト変態を生じさせる熱履歴におけるその場中性子回折実験の結果⁽⁸⁾を図2.4に示す。(a)は全熱履歴中の111_FCC(γ), 110_BCTと011_BCT(α'), 110_BCC(α)ピークの変化, (b)は77°Cにおける広範囲な回折スペクトルである((a)の矢印の時点). α' ピークは, 最初, 非対称なBCT構造(ダブルピーク)であるが, 250°Cに加熱されると焼き戻され, さらにベイナイトのピークと重なりほぼ対称形となりBCCとみなされるようになった((a)参照). (c)は250°Cに再加熱・保持してベイナイト変態が開始した後のプロファイルである. 次の図2.5は200 γ ピークの拡大図である.(a)は高温単相 γ の状態, (b)は77°Cで γ - α' 二相状態を示す.(b)では明らかに幅広がりが見られ, 二相を対象に前回説明したCMWP解析で転位密度を求めると, γ では $1.51 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$, α' では $2.48 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ となった. 変態ひずみの応力緩和のために γ にも多量の転位が導入されたと考えられる. 一方, 図2.5(c)は高温 γ 域から直接250°Cに冷却保持してベイナイトを生成させた場合の残留 γ の200回折プロファイルである.(b)と異なり非対称なピーク幅広がりが見られる. これはSi等を含むベイナイト鋼の炭化物析出が抑制される場合で, ベイナイトラスの間に薄いフィルム状の γ が残り, 未変態領域の母相 γ に比べて炭素量が高いので, 2種

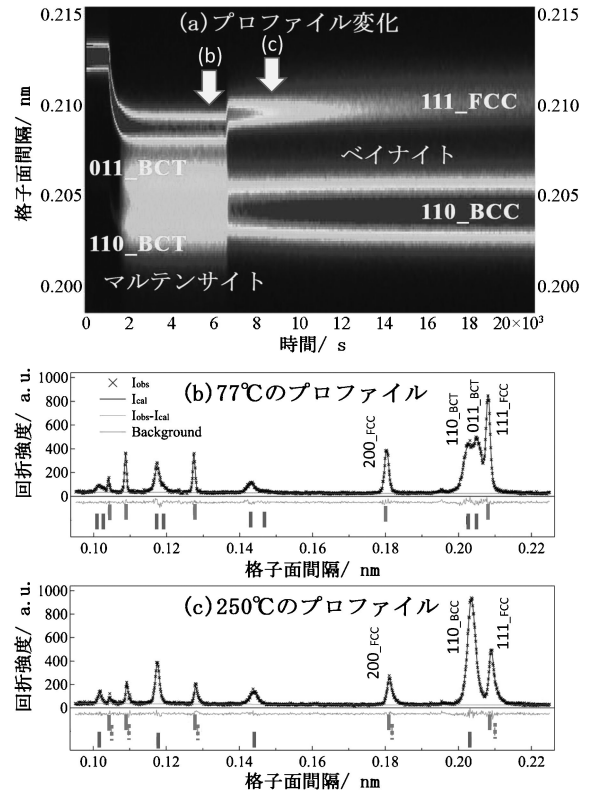


図2.4 α' およびベイナイト変態その場中性子回折の結果:(a)77°Cに冷却して部分的に α' 変態させた後, 250°Cに昇温し恒温保持によりベイナイト変態をさせた場合のプロファイル変化, (b) α' 変態させた時点の回折プロファイル, (c)昇温保持した時点の回折プロファイル(試料の化学組成はFe-0.79C-1.98Mn-1.51Si-0.98Cr-0.24Mo-1.06Al-1.58Co(mass%)). (b), (c)の測定時間はいずれも60s).

類の炭素量の異なる γ が混在する状態を表している. ダブルピークフィッティングによって2つの γ の炭素濃度を推定することができる.

中性子線強度が増加するにつれて, 従来は困難であった α' 変態の追跡もある程度可能になり, Ms点の高い鋼でも連続冷却中の時分割測定によって変態直後の正方晶軸比が冷却に伴って減少する自己焼戻し挙動が追えるようになってきた.

焼戻しに伴う転位の密度と配列の変化に関してCMWP法によりその場中性子回折測定で得られたプロファイルを解析した結果⁽⁹⁾が図2.6である. 焼戻し材の転位密度は室温でX線やTEM観察で行われてきたが, 同一試料で焼戻し温度におけるバルク平均値として転位密度のみでなく配列の変化を連続的に示したことが注目される. 図には降伏強度(0.2%耐力)の変化もプロットしてあり, これらの変化を比べると, 焼戻し温度の上昇に伴う降伏強度の減少は転位密度のみでなく転位配列にも影響されることがわかる⁽⁹⁾.

最近の鉄鋼材料開発では残留 γ の有効な利用が進められている. 特に, 残留 γ が低温焼戻しにより増加する現象は興味深い. γ が準安定で冷却過程に表面層のみで α' 変態する場合

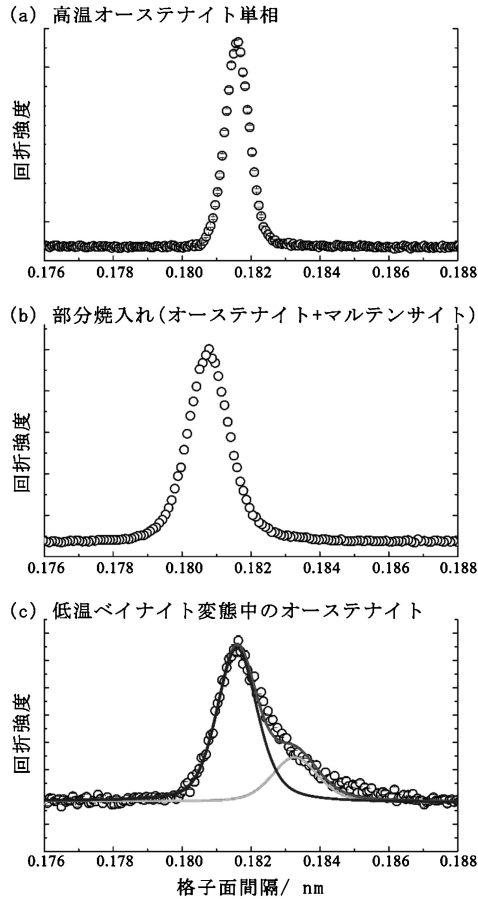


図2.5 変態に伴う 200 γ 回折プロファイルの変化：(a) 図2.4(a)の γ 単相状態（過冷状態でもほとんど変化なし）、(b) 図2.4(b)の α' 変態の場合、(c) 900°Cから250°Cに冷却・保持したベイナイト変態のみの場合。

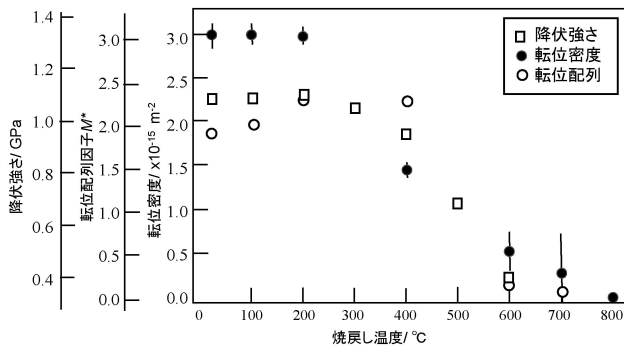


図2.6 焼戻しに伴う転位密度・配列と降伏強さ(0.2%耐力)の変化(転位配列因子 M^* は $Rep^{0.5}$ で定義され、転位線周りに生まれる応力場の臨界半径 Re と転位密度 ρ で表される)。

があり、焼戻し温度における試料全体の平均情報を得るには中性子その場回折が適している。図2.7に12Cr-1.4C α' 鋼において300°C焼戻しにより γ 量が増えたことを示す EBSD/Phase マップと焼戻し後の室温 X 線および中性子回折および焼戻しその場中性子回折により求めた γ 体積率を示

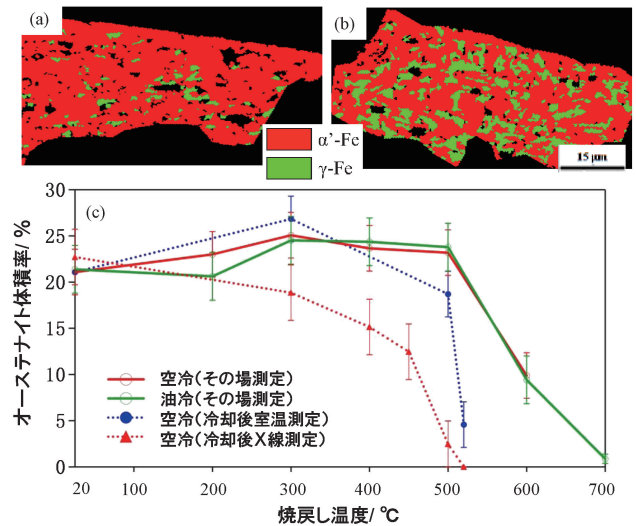


図2.7 残留 γ の焼戻しに伴う変化：(a) 油冷材の EBSD/Phase マップ(赤： α' 、緑： γ 、黒：炭化物 Cr_7C_3)、(b) 油冷後300°C焼戻し材の Phase マップ、(c) γ 体積率変化。

す⁽¹⁰⁾。特に高温域において、その場中性子、室温中性子、室温 X 線回折の順に γ 体積率が減るのは、冷却中に試料表面から変態が進んだことを意味している。

小角散乱およびブラッグエッジ測定では回折とは異なる組織情報が得られる。前者ではクラスターや第二相粒子の形状、サイズ分布等、後者ではマイクロ組織(母相の結晶粒径、集合組織等)や弾性ひずみに関する二次元空間分布の知見である。さらに熱膨張測定等の中性子線以外の手法を組み合わせることで総合的な情報を同時に得る試みが始まっている。たとえば、ベイナイト変態を従来の熱膨張測定に加えて、中性子回折と中性子小角散乱を同時に用いて変態速度を求めた実験では、変態率に関して3つの方法による結果が良く一致した⁽¹¹⁾。今後、このようなハイブリッド測定法が発展すると期待される。

2.5 回復・再結晶

引張変形した γ 鋼の焼鈍による回復・再結晶に伴う転位密度の変化を図2.8に示す⁽¹²⁾。(a)は CMWP 法による9つのピークを用いた解析例である。室温測定ではなく、段階的に加熱しながら試料の同じ場所を高温で追跡した点が新しい。転位密度の焼鈍に伴う減少は(c)のように同定され、このような解析を高温変形後の静的回復・静的再結晶あるいは変形中の動的回復・動的再結晶に適用したいと考えて試みた例を図2.8(b)と(d)に示した。実験は γ 鋼を700°Cに加熱し40%の圧縮変形を与えて、そのまま同温度に保持した。10 min および 1 min 間隔で切り出した回折プロファイルの4ピークを対象に CMWP 解析した結果が(d)であり、静的回復(+再結晶)により転位密度が減少している。10 min 間隔にすると統計精度が良く安定した解析ができる。時分割間隔は短い

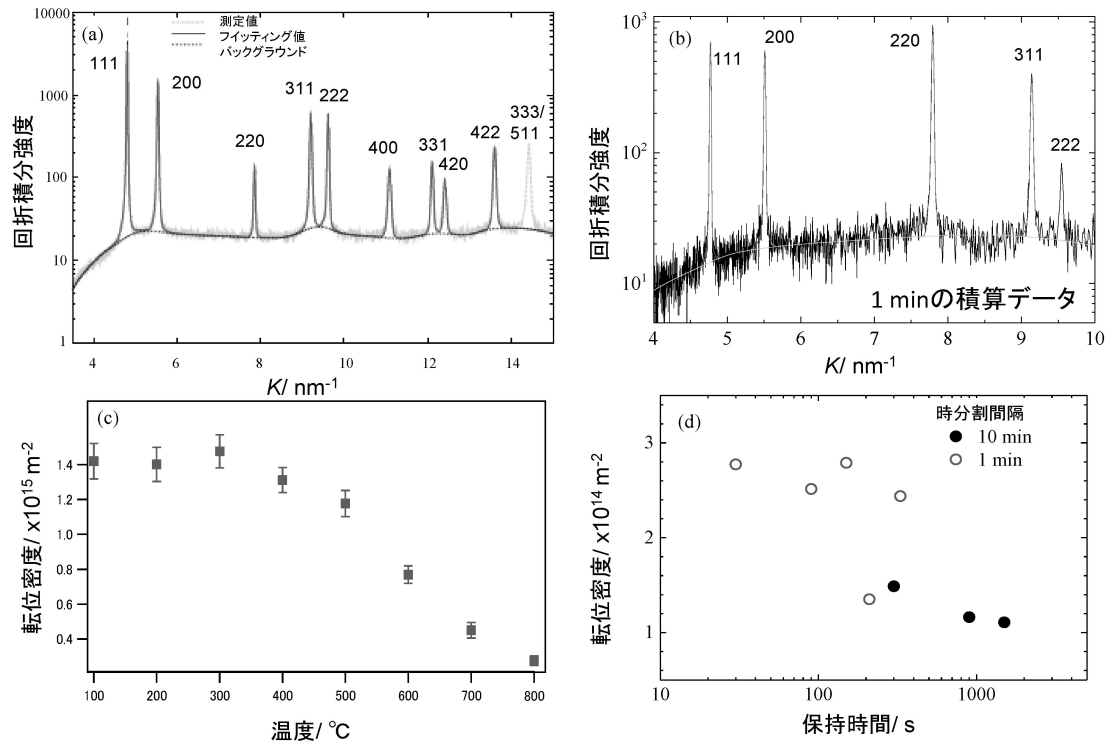


図2.8 中性子回折プロファイル解析：(a) γ 鋼(SUS310)の室温40%引張後のプロファイルとCMWP解析，(b) γ 鋼(Fe-32Ni)の高温圧縮変形(40%)後のプロファイルとCMWP解析，(c) (a)の焼鈍に伴う転位密度の変化，(d) (b)の高温加工後恒温保持中の転位密度の変化。

ほど好ましく，動的現象を追うには秒単位が望ましいが，これまでの予備の実験結果からJ-PARCが最終目標の1 MW運転になっても10 s程度がCMWP解析のできる限界と推測される。

2.6 加工熱処理における静的・動的変態

前節の塑性加工に伴う加工硬化，回復，再結晶と析出・相変態を組み合わせる加工熱処理は組織制御の切り札であり，今後も多様な展開が期待される．相変態直前のマイクロ組織の制御が重要である．たとえば， γ 高温加工によって冷却に伴う α 変態が促進される⁽¹³⁾が，その効果は途中で消失し，2段加工あるいは連続加工が有効であることがその場中性子回折実験で示されている⁽¹⁴⁾．また，Gongらは低温で軽度なオースフォームを施しプラナー状転位組織からベイナイト変態を生じさせると，変態が促進され組織が微細になり変態のバリエーション規制が強まって集合組織が強くなるが，高温加工でセル状の転位組織を与えたのでは影響が現れないことを明らかにした⁽¹⁵⁾．この知見は塑性加工・回復で形成される転位組織がその後の相変態に及ぼす効果の重要性を示しており，高温その場中性子回折の有効利用が期待される．現場の制御圧延や鍛造を模擬するにはひずみ速度，ひずみ量と冷却速度を大きくする必要があったが，2014年度に京都大学構造材料元素戦略研究拠点によりサーメックマスターがJ-PARC/匠に導入され使用が開始されたので，学術的にも実用的にも有用な成果が期待される。

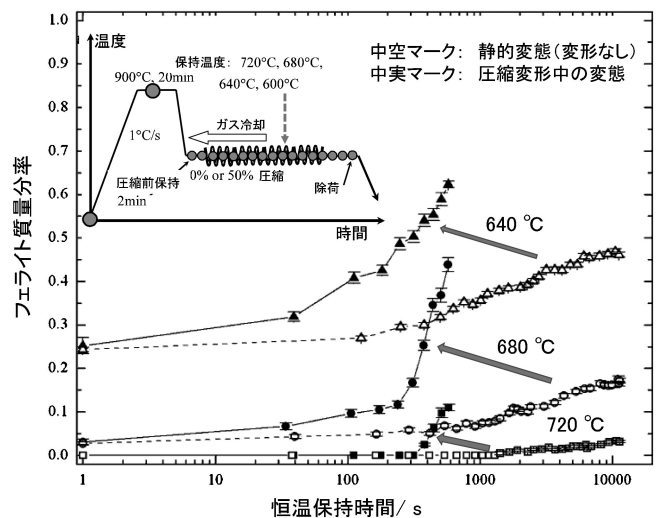


図2.9 2Mn-0.2C鋼の静的および動的 α 変態に及ぼす恒温保持温度の影響(挿入図のように900 $^{\circ}\text{C}$ 加熱後にガス冷却し恒温保持中に圧縮変形有無の変態に及ぼす影響をその場中性子回折で観測)。

最後に動的 α 変態に関して，ISIS/ENGIN-Xを用いた先駆的な結果を図2.9に示す⁽¹⁶⁾．恒温変態温度で連続的に試料を圧縮変形すると広範囲な二相域温度で α 変態が促進されている．また，Xuらは α' 組織とした鋼の温間変形に伴う γ 析出と α 再結晶の動的現象の競合により超微細な二相組織が形成されることを中性子その場測定により考察している⁽¹⁷⁾．

2.7 おわりに

従来から高温における回復・再結晶、析出、相変態、それらの動的現象の進行状況を知るには試料を急冷して高温組織の凍結を図り室温で観察されてきた。しかし、ほとんどの場合に冷却中の組織変化は避けられず、種々な高温その場観察・測定が試みられている。高温顕微鏡等を用いた観察には臨場感があるが、試料表面や薄膜では物体内部の現象とは異なる知見を得る懸念があり、中性子線による試料全体の測定と組み合わせることがきわめて有効である。約20年前に高エネ機構で5 kWの中性子線で熱処理中その場測定実験を始めてから、MLF/J-PARCでは2015年500 kW(将来は1 MW)で実験でき、さらに欧州では5 MW実験施設の建設が始まっている。今後は、さらに短い時間分割測定が可能になると期待される。

第3回では、マイクロ組織と変形挙動の関係の理解にも、中性子その場測定が威力を発揮することを説明する。

(つづく)

文 献

- (1) Y. Tomota, P. G. Xu, E. C. Oliver and A. Paradowska: *In-situ Studies with Phonons, Neutrons and Electrons Scattering*, Springer, (2010), 175-191.
- (2) T. Tomida, M. Wakita, M. Yasuyama, S. Sugaya, Y. Tomota and S. C. Vogel: *Acta Mater.*, **61**(2013), 2828-2839.
- (3) Y. Tomota and N. Sekido: *CAMP-ISIJ*, **29**(2016), 340.
- (4) T. Tomida, M. Wakita, S. Vogel and H. R. Z. Sandim: *Proc. Int. Conf. on Textures of Materials (ICOTOM 17)*, *Mater. Sci.*

Eng., **82**(2015), 012060.

- (5) P. G. Xu, Y. Tomota, S. C. Vogel, T. Suzuki, M. Yonemura and T. Kamiyama: *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **33**(2013), 389-395.
- (6) 中田伸生: *まてりあ*, **50**(2011), 112-115.
- (7) Y. Wang, Y. Tomota, S. Harjo, W. Gong and T. Ohmura: *CAMP-ISIJ*, **29**(2016), 786.
- (8) W. Gong, Y. Tomota, S. Harjo, Y. H. Su and K. Aizawa: *Acta Mater.*, **85**(2015), 243-249.
- (9) Z. M. Shi, W. Gong, Y. Tomota, S. Harjo, J. Li, B. Chi and J. Pu: *Mater. Charact.*, **107**(2015), 29-32.
- (10) S. He, Y. Tomota, Y. H. Su, W. Gong, S. Harjo and Z. Zhao: *ISIJ Int.*, **55**(2015), 686-690.
- (11) H. Nishijima, Y. Tomota, Y. H. Su, W. Gong and J. Suzuki: *Metals*, **6**(2016), 16.
- (12) Y. Tomota, S. Sato, M. Uchida, P. G. Xu, S. Harjo, W. Gong and T. Kawasaki: *MECASSENS 8*, *Mater. Sci. Forum* (in print).
- (13) P. G. Xu, Y. Tomota, P. Lukas, O. Muransky and Y. Adachi: *Mater. Sci. Eng. A*, **434-435**(2006), 46-53.
- (14) Z. Shi, Y. Tomota, S. Harjo, Y. H. Su, B. Chi and L. Jian: *Mater. Sci. Eng. A*, **631**(2015), 153-159.
- (15) W. Gong, Y. Tomota, Y. Adachi, A. M. Paradowska, J. F. Kelleher and S. Y. Zhang: *Acta Mater.*, **61**(2013), 4142-4154.
- (16) S. Y. Zhang, P. G. Xu, and Y. Tomota: *Materials Today, Special issue on Neutron Scattering*, (2009), 78-84.
- (17) P. G. Xu, Y. Tomota and E. C. Oliver: *ISIJ Int.*, **48**(2008), 1618-1625.



友田 陽

★★

1972年 京都大学大学院工学研究科修士課程修了
1972年 茨城大学工学部助手
1991年 茨城大学工学部教授
2015年 物質・材料研究機構 NIMS 特別研究員
(～現在)

専門分野: 鉄鋼材料

◎中性子散乱回折による金属材料のマイクロ組織と力学特性の研究の急速な発展に感動しながら微力を注いでいる。

★★