

材料の機械的性質に及ぼす転位の役割

X線・中性子を用いたラインプロファイル 解析法による転位組織評価

熊 谷 正 芳*

1. はじめに

本稿では転位など格子欠陥に関わるキャラクタリゼーショ ン手法として X 線や中性子といった量子ビームの回折線を 利用した解析法であるラインプロファイル解析(LPA)につ いて紹介したい.おそらく多くの読者の方が転位は透過電子 顕微鏡(TEM)で観察するものと思われているのではないか と推測する. また, 転位の数を定量する作業(1)は膨大な時間 と根気を要する途方も無い作業とお考えではないだろうか. ところが、X線や中性子を結晶性材料(以下、材料)に照射 することで得られる回折線の回折強度曲線(ラインプロファ イル)は材料の微視組織に起因して形状が変化することか ら、測定によって得られるラインプロファイルから転位組織 に関する情報を抽出することができる.比較的良好なS/N を有するラインプロファイルの測定が望まれるため、測定に はやや長めの時間を要することや、解析にはある程度の知識 と熟練が求められるなど、ややハードルもあるが、TEM 観 察の試料調整や観察などと比べれば測定そのものははるかに 手軽であり、さらに非破壊に同一サンプルの状態変化を捉え られるという長所がある.また,一般的に測定領域は mm オーダーであり、その領域内の平均としての評価であること から、マクロな特性である機械的性質との相関の良さも大き な魅力の一つである.一方で,機械的性質の発現機構はまさ に転位挙動などの微視的な現象によるため, TEM などによ るミクロ・ナノレベルでの直接観察も欠かせないが、上述の 特徴を有する LPA と相補的に利用することで機械的特性と 転位に関わる理解が一層進むことが期待できる.

2. ラインプロファイル解析

(1) 解析法の概要

結晶構造解析や応力解析では回折線のピーク位置が用いら れ,集合組織解析や相分率の解析では回折線の積分強度が用 いられる.一方,LPAでは回折線形状であるラインプロフ ァイルを用いる.ラインプロファイルが材料の微視組織に影 響を受けることは古くから知られており,半世紀以上も前に Scherrer により結晶子サイズ[†]とラインプロファイルの幅と の関係が示された⁽²⁾.また,ラインプロファイルは結晶子サ イズのみによって変化するのではなく,転位による不均一ひ ずみによっても変化する⁽³⁾.そこでラインプロファイルの幅 は Scherrer の式で表される結晶子サイズによる影響と不均 ーひずみ(*ε*^{2)1/2}の影響の和であるとして,

 $\beta \cos \theta / \lambda = \langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} (2 \sin \theta / \lambda) + K^S / D$ (1) と表したのが Williamson-Hall 法の式である. この式では回 折指数 *hkl* の次数によらない結晶子サイズによる成分の項と 次数により変化する不均一ひずみ成分の項を分離することが 可能である. なお、 β はラインプロファイルの半値全幅 (FWHM)または積分幅であり K^S は Scherrer 定数である. つまり、各回折指数のラインプロファイルについて、その2 sin θ / λ に対する $\beta \cos \theta / \lambda$ をプロットすれば、その傾きが不 均一ひずみ $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ 、切片の逆数に K^S を掛けた値が結晶子サ イズ D となる. さらに、この不均一ひずみと転位密度 ρ と の関係は $\langle \epsilon^2 \rangle = (\rho b^2 / 4\pi) \ln (R_e/L)$ と表すことができる⁽⁴⁾.

^{*} X線に対して Coherent な領域サイズのことであり、金属材料 の場合一般的には数百 nm 以下程度であり、結晶粒と比べ十分 小さい

^{*} 東京都市大学;准教授(〒158-8557 東京都世田谷区玉堤 1-28-1)

Characterization of Dislocation Structure by Line Profile Analysis Using X–rays and Neutrons; Masayoshi Kumagai (Tokyo City University, Tokyo)

Keywords: *line profile analysis, X-ray, neutron, dislocation density, dislocation structure, mechanical property, yield strength, hardness* 2022年8月2日受理[doi:10.2320/materia.62.30]

ただし、bはバーガースベクトル、 R_e は転位の有効半径であり、Lはフーリエ長[†]である.このとき転位に関する変数 は ρ と R_e であり、これらにより幅広がりが生じていることになる.また、Wilkensは転位配置のランダム度合いを示す 無次元パラメータとして $M = R_e \rho^{1/2}$ を提案した⁽⁴⁾.これを 利用することで転位の配置状態を知ることができる⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾.

ところで、結晶の弾性異方性や回折コントラストの影響に より、結晶方位ごとにひずみに対するブロードニングの感度 が異なる.そこで、弾性異方性によって半価幅を除した り⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、コントラストファクタを乗じたり⁽¹¹⁾するなどの補 正法が用いられる.簡便な方法として Direct Fitting 法⁽¹²⁾も 提案されている.

また、刃状転位とらせん転位では転位周りのひずみ場が異 なることから、その影響を*q*という変数で表し、これを転位 キャラクターとして求めることで、この値から各転位成分の 構成比を見積もることができる^{(6) (13)-(15)}.

半世紀以上かけて発展してきた LPA であるが,現在最も 広く利用されていると思われる方法は著者の主観では Williamson-Hall と Warren-Averbach 法を併用し,コントラス トファクタを考慮した修正 Williamson-Hall/Warren-Averbach 法(または単に修正法)⁽¹¹⁾⁽¹⁶⁾と呼ばれる方法である.

ここまでに挙げた方法はいずれも得られたラインプロファ イルを任意の関数でフィッティングし,そのパラメータと物 理量を結びつける手法であるが,転位や結晶子によるライン プロファイルを理論より直接求め,このラインプロファイル が測定結果と一致するよう最適化する手法も提案されてい る⁽¹⁷⁾. 代表的な方法として Convolutional Multiple Whole Profile fitting(CMWP)法がある⁽¹⁸⁾. CMWP 法では単純に は測定されたラインプロファイル I^{M} は転位密度などの因子 の影響により変化するラインプロファイル I^{T} と装置起因の 因子によるラインプロファイル I^{0} のコンボリューションに バックグラウンド I^{BG} を加えた式

$$I^{\mathrm{M}} = I^{\mathrm{T}} * I^{\mathrm{I}} + I^{\mathrm{BG}} \tag{2}$$

で表せるとして、 I^{T} 中の変数を精密化することで各物理量 を得ることができる.

(2) 測定装置·施設

一般に回折測定には汎用のX線回折装置(XRD)が用いら れることが多い.明確な基準は無いが,S/Nの高いライン プロファイルを高分解能で取得することが望ましい.XRD で用いられる特性X線はエネルギーが十数keV以下である ことが多く,被測定材への侵入深さは十数µmであるため, 表面層の情報を取得していることになる.表面処理材などに 対して表面から深さ方向の分布を得たい場合は,逐次電解研 磨を施しながら繰返しX線測定が行なわれる⁽¹⁹⁾.なお,機 械研磨による表面除去では研磨による影響が生じるため研磨 層の測定を行なっていることになり,正しい測定はできない ことに注意が必要である.

XRD での測定では K β 線や K α 線の二重線(K α_1 線と K α_2 線)の存在が少々厄介である. K β 線は金属の吸収端を利用 したフィルターや検出器によるバンドパス機能が利用される. K α 二重線は光学系もしくは測定後の数値操作によって K α_2 線成分を分離する.前者にはやや特殊で高価な光学系を要す るため,後者での処理が一般的である.測定系起因の成分を デコンボリューションするためは,LaB₆などの標準試料を 同条件で測定したラインプロファイルが利用される.

微小部の測定や材料内部の測定, *in-situ* 測定には放射光 の利用が考えられ, 国内では SPring-8 での測定が行われて いる⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾. また, 空間分解能は劣るが測定領域が大き く, 鉄など質量数の大きな金属に対しても透過能力が高いた め, バルク平均としての測定が可能な中性子を用いた測定も 行われている. 特にパルス中性子源を用いた測定は短時間で の*in-situ* 測定も可能であり, J-PARC・MLF での測定が行 われている⁽²³⁾⁻⁽²⁷⁾.

3. 適 用 例

(1) 表面加工材における転位密度解析の例

機械・構造物ではバルクとしての特性のみならず表面の性 質がその性能に影響を与えることが少なくない.ここでは表 面の強化手法の一つであるピーニング処理した材料について 解析した例⁽¹⁹⁾⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾を紹介する.この例はショットピーニ ング(SP)およびレーザーピーニング(LP)を施した SUS316L材に対しXRDによりラインプロファイルを測定 し、修正法により解析をした例である.深さ方向の分布は逐 次電解研磨を施しながら測定を行ない取得した.図1は表面 から深さ方向への転位密度の分布を示している.この時のピ ーニング条件は残留応力の深さ分布が同様となるよう調整し て行った.つまり、残留応力は同程度であっても組織そのも ののである転位密度は異なり、SPの方がLPに比べて転位 密度が高くなることが分かる.この転位密度と硬さの関係を



図1 ショットピーニング(SP)およびレーザーピーニング (LP)したオーステナイトステンレス鋼の転位密度深さ 分布⁽¹⁹⁾.

^{*} *L*は数学的に導出された過程からフーリエ長と呼ばれるが,格子空間つまり実空間における長さを表している.



図2 ピーニング処理材における硬さと転位密度の平方根の 関係⁽²⁹⁾.

まとめたものが図2である⁽²⁹⁾.硬さと転位密度の平方根は 直線関係で表せていることがわかる.硬さは必ずしも供試材 の転位密度の平方根に直線関係にある訳ではないが,十分加 工硬化した材料では転位密度の平方根と引張強さには直線関 係が見られることから,この様な結果が得られたと考えられ る.

(2) 繰返し負荷における転位組織評価の例

ここではパルス中性子を用いた測定により供試材試験部全 体の平均として評価した例⁽²⁵⁾を示す.供試材は SUS316L であり,解析法として CMWP 法による解析ソフト⁽³⁰⁾⁽³¹⁾を 用いた. J-PARCのBL19においてビームパス上に引張圧縮 試験機を設置し±1.5%の繰返しを負荷しながら、中性子測 定を行なった.図3はその際取得した各繰返し数負荷後の引 張方向の回折のラインプロファイルである. これを CMWP 法により解析することで図4に示す様に転位密度に加えて転 位キャラクターqや配置パラメータ $M^*($ ただし, $M^*=M/$ exp(2))などを得た.この結果で興味深い点は、まず負荷時 のピーク応力は繰返し数に応じて単調に増加しているにもか かわらず転位密度はN~50をピークに減少に転じることで ある.転位密度とピーク応力の関係を表したものが図5であ り、繰返し数50回まではピーク応力が転位密度の平方根と 直線関係にあるが、50回を超えるとこの直線から外れてい ることが分かる.つまり、N~50までは転位密度の増加によ る転位強化によってピーク応力の増加を説明できるが、それ 以降は転位強化とは別の機構によってピーク応力が増加した ことが分かる.詳細は割愛するがこのとき図3からもわか るように加工誘起変態によりマルテンサイトが形成されてお り、このマルテンサイトが応力負担することでピーク応力が 増加したことが明らかとなった⁽⁸⁾⁽²⁵⁾.また,図4(b)示した qを用いて転位密度をらせん転位成分と刃状転位成分に分解 した結果を図4(a)に併せて示した.繰返し数に応じてqが 変化しており、初期材では刃状転位が支配的であるが、繰返 しに応じてらせん転位が増加していき、N~30においてらせ ん転位は減少に転じ, 逆に刃状転位が増加に転じる. これは



図3 繰返し負荷数(N=0-250)ごとのラインプロファイ ル⁽²⁵⁾.(オンラインカラー)



図4 繰返し負荷に伴う転位組織パラメータの変化⁽²⁵⁾.

比較的ランダムな転位配置から,転位密度が高くなりつつセル組織を形成していく過程で,刃状転位はセルウォールとして残り,らせん転位は消滅していったためと考えられる⁽³²⁾.ここで,図4(c)に示した転位配置パラメータ*M**は転位の配列の程度を表すパラメータであり<1のときランダム配置,1<で配列配置と説明されることが多いが,実際の組織との対応関係を調査した研究は少なかった⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾.そこ

で,任意の繰返し数の途中試料を作製し,その TEM 像を観察した(図 5).

図6はTEM像と共に,LPAにより得られた結果を模式 的に示している.N~30はある程度明瞭なセル組織が形成さ れたタイミングと見ることができ,転位キャラクターや転位 配置パラメータの変化傾向とも一致することがわかる.M* 値そのものは転位の配列の程度(またはランダムの程度)を表 す変数であり,セル組織の形状そのものを表している訳では ないが,予めこのパラメータと転位組織の発達との対応関係 を確認しておけば,その状態を in situ 測定や実機などにお いて推測することが可能であることを示している.



Square root of dislocation density $\rho^{1/2} \times 10^7$, m⁻¹

図5 繰返し負荷における引張時ピーク応力と転位密度の平 方根の関係⁽²⁵⁾.(オンラインカラー)

4. ま と め

本稿ではラインプロファイル解析のあらましとして,その 解析原理や手法,解析事例などを紹介した.紙面の都合上表 面的な説明のみになってしまったが,その有効性を少しでも 感じていただけたのであれば務めは果たせたのではないかと 思う.少しでも興味を持っていただけた方のため,著者の知 りうる範囲において最近日本語で記載されたラインプロファ イル解析に関する解説を示す⁽²⁴⁾⁽³³⁾⁽³⁴⁾.本稿に続いて一読 いただければ一層理解いただけるものと考える.より詳しく ラインプロファイル解析についてまとめられた書籍としては "Modern Diffraction Methods⁽¹⁷⁾"や"X-ray line profile analysis in materials science⁽³⁵⁾"がある.

最後に、ラインプロファイル解析による研究が金属材料の 機械特性の理解に寄与することを期待したい.

文 献

- (1) R. K. Ham: Philos Mag., 6(1961), 1183.
- (2) B. E. Warren: X–Ray Diffraction, Dover Publications, (1990).
- (3) A. R. Stokes and A. J. C. Wilson: Proceedings of the Physical Society, **56**(1944), 174.
- (4) M. Wilkens: Phys. Status Solidi A, 2(1970), 359.
- (5) T. Ungar, H. Mughrabi and M. Wilkens: Acta Metall., **30** (1982), 1861.
- (6) M. Moshtaghi and S. Sato: ISIJ Int., 59(2019), 1.
- (7) K. Nakagawa, M. Hayashi, K. T.-Satoh, H. Matsunaga, H. Mori, K. Maki, Y. Onuki, S. Suzuki and S. Sato: Quant. Beam Sci., 4(2020), 36.
- (8) M. Kumagai, M. Kuroda, T. Matsuno, S. Harjo and K. Akita:



図6 繰返し負荷したオーステナイトステンレス鋼の転位組織の透過電子顕微鏡観察結果とラインプロファイル解析結果の対応⁽²⁵⁾.(オンラインカラー)

Mater. & Design, 221(2022), 110965.

- (9) W. H. Hall: Proceedings of the Physical Society. Section A, 62 (1949), 741.
- (10) 赤間大地, 土山聡宏, 髙木節雄: 材料, 66(2017), 522.
- (11) T. Ungár and A. Borbély: Appl. Phys. Lett., 69(1996), 3173.
- (12) 髙木節雄,赤間大地, Jiang Fulin,土山聡宏:材料, 67 (2018) 383.
- (13) E. Schafler, M. Zehetbauer and T. Ungar: Mater. Sci. Eng. A, 321 (2001), 220.
- (14) T. Shintani and Y. Murata: Acta Mater., **59**(2011), 4314.
- (15) D. Akama, T. Tsuchiyama and S. Takaki: ISIJ Int., **56**(2016), 1
- (16) T. Ungár, S. Ott, P. Sanders, A. Borbély and J. Weertman: Acta Mater., 46(1998), 3693.
- (17) E. J. Mittemeijer and U. Welzel: Modern Diffraction Methods, Wiley–VCH, (2012).
- (18) G. Ribárik, B. Jóni and T. Ungár: Crystals, 10(2020), 623.
- (19) M. Kumagai, K. Akita, M. Imafuku and S. Ohya: Adv. Mater. Research, **996**(2014), 39.
- (20) S. Sato, K. Wagatsuma, S. Suzuki, M. Kumagai, M. Imafuku, H. Tashiro, K. Kajiwara and T. Shobu: Mater. Character., 83 (2013), 152.
- (21) M. Mori, K. Yamanaka, S. Sato, S. Tsubaki, K. Satoh, M. Kumagai, M. Imafuku, T. Shobu and A. Chiba: Acta Biomaterialia, 28 (2015), 215.
- (22) 菖蒲敬久,城 鮎美,吉田 裕:材料, 69(2020), 343.
- (23) S. Harjo, T. Kawasaki and S. Morooka: Advanced Experimental Mechanics, **2**(2017), 112.
- (24) 友田 陽, 佐藤成男, ステファヌス・ハルヨ:鉄と鋼, 103 (2017), 73.
- (25) M. Kumagai, K. Akita, M. Kuroda and S. Harjo: Mater. Sci. Eng. A, 820 (2021), 141582.

- (26) H. Uchima, M. Kumagai, J. Shimbe, A. Tanabe, Y. Mizuno and Y. Onuki: ISIJ Int., 62 (2022), 998.
- (27) H. Dannoshita H. Hasegawa, S. Higuchi, H. Matsuda, W. Gong, T. Kawasaki, S. Harjo and O. Umezawa: Mater. Sci. Engi A, 854(2022), 143795.
- (28) M. Kumagai, K. Akita, Y. Itano, M. Imafuku and S. Ohya: J. Nucl. Mater., 443(2013), 107.
- (29) M. Kumagai, K. Akita, M. Imafuku and S. Ohya: Mater. Sci. Eng. A, 608(2014), 21.
- (30) G. Ribárik: Modeling of Diffraction Patterns Based on Microstructural Properties, PhD thesis, Eötvös Loránd University, (2008).
- (31) G. Ribárik, B. Jóni and T. Ungár: J. Mater. Sci. Technol., 35 (2019), 1508.
- (32) H. Mughrabi: Acta Metall., 31(1983), 1367.
- (33) 熊谷正芳, 横山亮一: 材料, 69(2020), 277.
- (34) 佐藤成男:ふぇらむ,26(2021),341.
- (35) J. Gubicza: X-ray line profile analysis in materials science. Engineering Science Reference, (2014).

Royce Institute 客員研究員



★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★ 東京都市大学理工学部機械システム工学科准教授 2014年 博士(工学)東京都市大学 主な略歴 2004-2010年,浜松ホトニクス㈱にてレー ザー応用製品の開発に従事,2010年4月東京都市大 学助教に着任,講師を経て現職,2014年より理化学 研究所 中性子ビーム技術開発チーム客員研究員, 2019年4月より1年間マンチェスター大学 Henry

熊谷正芳

専門分野:X 線・中性子など量子ビームを用いた材 料組織や応力の解析,機械的特性の評価 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★