

# 高分解能 X 線回折装置による合金のマイクロ組織解析法の構築

分析科学研究部門  
佐藤成男、我妻和明

塑性変形を加えた金属組織には転位の導入により転位を中心に格子歪みが生じる。また、転位の配列により小傾角粒界、セル構造などが発達する。このような転位やそれに伴うドメイン構造を X 線回折パターンからとらえると、回折指数に応じた特徴的な広がり、形状が回折ピークに現れる。その形状解析がラインプロファイル解析と呼ばれる。本報告書では、ラインプロファイル解析に最適化した装置開発の概要を記す。あわせて、実用合金に対するラインプロファイル解析の課題を整理し、測定・解析法の構築と合金組織解析への応用について報告する。

## 1. 背景

金属材料の変形、破壊、または疲労といった現象は、転位の発生、移動、配列状態と密接な相関がある。従って、それら現象のメカニズムを理解する場合、転位キャラクターの評価が必要になる。材料中の転位の解析は、一般に電子顕微鏡を用いた直接観察法が利用される。近年では電子顕微鏡の装置性能の向上、解析ソフトの機能充実が図られ、組織解析＝電子顕微鏡観察と言って過言ではない。しかし、電子顕微鏡観察は限られた領域の情報に基づくこと、サンプリングに伴う転位の状態変化が生じうることもあり、転位密度等の定量値を得ることは容易ではない。また、定量値の統計精度を上げるにはサンプリング数を増やす必要があり、代表値を得るには多大な労力を必要とする。さらに強加工組織やヘテロ構造を有する場合など複雑化する組織制御に対し、その定量解析の困難性が増しているのが現状である。これらのことを踏まえると、電子顕微鏡とは異なる観点から、転位に代表されるマイクロ組織解析法を発展させることが、今後の材料開発を進展させる上で重要な課題となる。

ところで、X 線回折法で観測される回折ピークの形状（ラインプロファイル）には、転位、積層欠陥、またセル構造、小傾角粒界などによりドメイン化された領域に関する情報が含まれている。それら要素を分離、数値化するため Williamson-Hall 法<sup>1)</sup>、Warren-Averbach 法<sup>2)</sup>といった解析法が 1950 年代に考案された。ただし、格子歪みと転位の関係が複雑であったため、金属の組織解析にラインプロファイル解析が応用される例は多くはなかった。一方、格子歪みから転位キャラクターの定量解析を目指し、欧米を中心に理論の展開が進められてきた。この中で、“結晶方位に対し非等方的に生じる歪み”と“転位の持つ歪み場の大きさ”からラインプロファイルを解析する Ungar らの理論<sup>3-5)</sup>が、転位とラインプロファイルの関係を最もよくあらわしている。転位は Burgers vector が結晶系により定まっているため、特定の結晶方位に強い歪みをもたらす。この関係を Williamson-Hall 法および Warren-Averbach 法に組み込み modified Williamson-Hall 法、modified Warren-Averbach 法とした。この理論を用いたラインプロファイル解析より、様々な素材の転位密度、転位による歪み場の大きさ、刃状／らせん転位比などの転位に関する定量評価が可能になった<sup>6-8)</sup>。近年、この分野の理論的解釈が進められ、その応用が進められはじめている。一方、ラインプロファイル解析を実用合金に展開する場合、装置、測定法、解析法、それぞれに課題がある。たとえば、Ungar らの理論では、合金組織の結晶方位が完全にランダムであることを前提としているが、通常は集合組織などを持つことが多く、それによる解析誤差を誘引していると考えられる。

本研究では多様な実用合金に対する X 線回折ラインプロファイル解析の実現を目指す。この目的を実現するため、ラインプロファイル解析に最適化するラボ X 線回折装置の導入、ならびにその高性能化を図る。あわせて、実用合金を解析する際の課題整理と問題解決のための測定・解析法を考案する。新たに構築した測定・解析系もとに合金材料の変形や熱処理に伴うマイクロ組織の変化を定量的に解釈することを目的とする。

## 2. X 線回折装置

ラインプロファイル解析では、低次から高次の回折ピークを測定する必要がある。

測定されるラインプロファイル ( $F$ ) は装置系のラインプロファイル ( $G$ ) と試料によるラインプロファイル ( $H$ ) の convolution ( $F = G \otimes H$ ) である。したがって、解析には  $H$  を  $F$  から deconvolution する必要があるが、精度の良い deconvolution を行うには、 $G$  の幅が  $F$  の幅の  $2/3$  程度以下であることが条件となる。一般に、マイクロ組織に対する感度が低い低次の回折線では  $F$  に対する  $H$  の寄与が相対的に小さくなり、特に低欠陥のマイクロ組織を持つ試料では、deconvolution が困難となることが多い。そこで、ラインプロファイル解析に適する回折装置系は高い角度分解能を有することが条件となる。また、ラインプロファイルの S/N が低い場合、Fig.1 のようなリップルが deconvolution を行ったピークに現れるため、高強度の X 線回折系が必要になる。これらの課題に対し、高速次元検出器を備えた Bragg-Brentano 型回折装置が有効な測定系となりうる。本助成で導入した回折装置は検出器に  $75\mu\text{m}$  の微細なピクセル分解能を持つ次元検出器を搭載し、集中光学系における集光点の劣化を抑え、同時に直線的に配列した素子が検出効率向上に寄与している。この機能を有する X 線回折装置 (Bruker AXS 製, D8 Advance) を導入した。なお、ラインプロファイル解析はピーク形状を詳細に解析することになるが、X 線源からの白色 X 線、 $\text{K}\alpha_2$  線がピーク形状を歪めてしまう。そこで、入射光学系に石英単結晶 ( $(10\bar{1}1)$  面) の Johansson-type モノクロメーターを利用し、 $\text{Cu K}\alpha_1$  線に単色化した。最終的に開発した X

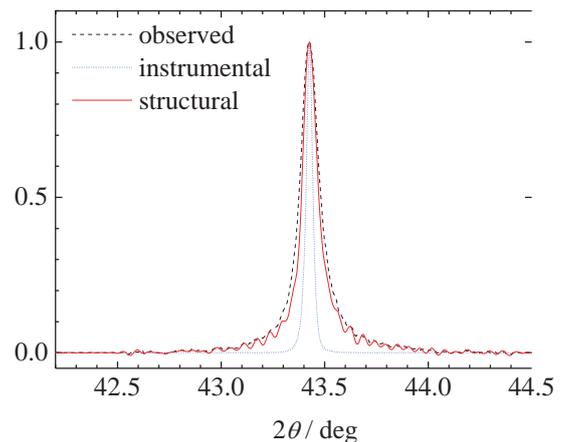


Figure 1 Example of deconvolution of a structural line profile from an observed line profile by using Stokes method.

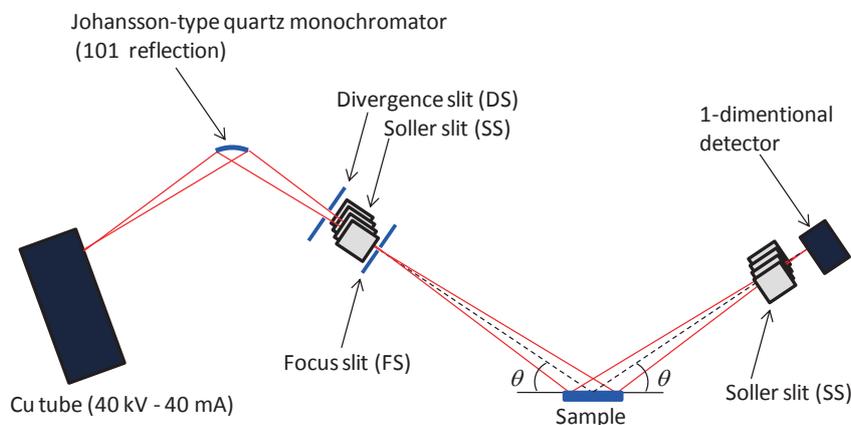


Figure 2 Schematic diagram of the X-ray diffraction system with a Johansson-type monochromator.

線回折装置を Fig.2 に示す。ゼロ次元検出器を搭載した一般的な X 線回折装置に比べ、約 2 倍以上の角度分解能ながら同等以上の回折強度を得るシステムが構築された。

### 3. 解析理論 <sup>A1)</sup>

ラインプロファイル解析では様々な理論が提唱されているが、その最も基本となるのが Warren-Averbach 法である。また、Ungar らの理論はそれに基づく modified method である<sup>3-5)</sup>。絶対値精度は modified method が優るが、部分回復・再結晶が生じた不均一なマイクロ組織を持つ場合は、結晶粒群を選択的に観測できる Warren-Averbach 法が有効になる。そこで、両解析法を利用するにあたり得られる数値の意義について検討した結果を示す。

#### 3. 1. Warren-Averbach 法

観測されるラインプロファイルは結晶子サイズ効果と格子歪み効果によるラインプロファイルのコンボリューションと考えることができる。したがって、測定プロファイルのフーリエ係数（実部）： $A$  に対し、結晶子サイズ効果と格子歪み効果によるラインプロファイルのそれぞれのフーリエ係数  $A^S$ 、 $A^D$  を用いて  $A=A^S \cdot A^D$  と表される。ここで、 $A^D$  は次式にて表される。

$$A^D(L) = \exp\left[-2\pi^2 L^2 \langle \varepsilon(L)^2 \rangle / d^2\right] \quad (1)$$

$L$ 、 $\varepsilon$ 、 $d$  は、それぞれカラム長、歪み量、面間隔である。したがって観測されるラインプロファイルのフーリエ係数を次のように表したのが Warren-Averbach の式である。

$$\ln A(L) \cong \ln A^S(L) - 2\pi^2 L^2 \langle \varepsilon(L)^2 \rangle / d^2 \quad (2)$$

2 つの回折のフーリエ係数を用いることにより、サイズ係数  $A^S(L)$  と  $\langle \varepsilon(L)^2 \rangle$  は次のように求められる。

$$A^S(L) = \frac{(d_{hkl}^2 A_{hkl}(L) - d_{h'k'l'}^2 A_{h'k'l'}(L))}{(d_{hkl}^2 - d_{h'k'l'}^2)} \quad (3)$$

$$\langle \varepsilon(L)^2 \rangle = \frac{(d_{hkl}^2 d_{h'k'l'}^2 / 2\pi^2 L^2) \cdot (A_{hkl}(L) - A_{h'k'l'}(L))}{(d_{hkl}^2 A_{hkl}(L) - d_{h'k'l'}^2 A_{h'k'l'}(L))} \quad (4)$$

冷間圧延された銅合金の FCC-200、400 回折を測定した。それに基づきえられた  $A^S(L)$  と  $\langle \varepsilon(L)^2 \rangle$

を Fig.3 に示す。結晶子サイズ  $D$  はフーリエ係数の初期勾配から求める直線の  $L$  軸切片の大きさとなる。また、 $\langle \varepsilon(L)^2 \rangle$  は  $L=D/2$  (結晶子の半径) における値を参照されることが多い。求められた結晶子サイズと格子歪みを Table 1 に示す。こ

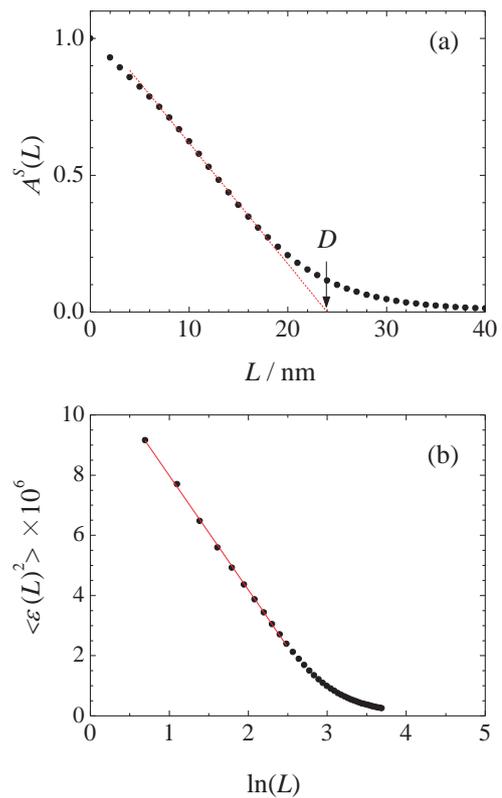


Figure 3 (a) Size coefficient of  $A^S$  and (b) mean square of lattice strain for the cold-rolled copper alloy, which were estimated by the Warren-Averbach procedure.

Table 1 Crystallite size ( $D$ ), mean square of lattice strain ( $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ ), dislocation density, and outer cut-off radius of dislocation ( $R_e'$ ) of the cold-rolled copper alloy, which were estimated from different analytical procedures.

Analytical procedure	$D / \text{nm}$	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} / \%$	$\rho / 10^{15} \text{ m}^{-2}$	$R_e' / \text{nm}$
Warren-Averbach method	24	0.15	2.4	3.0
Modified Williamson-Hall and Warren-Averbach procedure	38	—	2.1	8.7

ここで観測された結晶子サイズは数十 nm のオーダーであり、一般に電子顕微鏡観察から確認される金属組織の結晶粒径より、1~2 桁小さいサイズであることに留意する必要がある。X 線回折の coherency は僅か数度の方位差を生じる境界で失われる。したがって、結晶子は面欠陥、転位配列により生じる小傾角粒界、cell boundary 等より隔たれた部分領域に対応する。このため、通常の顕微鏡観察から得られる粒径イメージより相当に小さい値として見積もられる。

さて、表 1 では格子歪みを定数にて記載したが、実際は定数ではなく、 $L$  の関数である。加工によりもたらされる格子歪みは主に転位を起源とする。転位を中心に歪みを考えた場合、歪みの  $L$  に対する関数は転位密度 ( $\rho$ ) と転位によりもたらされる歪み場の有効半径 ( $R_e$ ) をパラメーターとして表すことができる。特に  $L$  が小さい領域では、歪みと  $\rho$ 、 $R_e$  の間に次の関係式が成り立つと述べられている<sup>7)</sup>。

$$\langle \varepsilon(L)^2 \rangle \cong (\rho \bar{C} b^2 / 4\pi) \ln(R_e / L) \quad (5)$$

ここで、 $b$  および  $\bar{C}$  は Burgers vector と平均コントラストファクターを表す。コントラストファクターについては次節にて示す。(5)式はさらに、

$$\langle \varepsilon(L)^2 \rangle \cong (\rho \bar{C} b^2 / 4\pi) \ln(R_e) + (\rho \bar{C} b^2 / 4\pi) \ln(L) \quad (6)$$

と表され、Fig.3(b)の  $\langle \varepsilon(L)^2 \rangle$  について  $L$  の直線領域にてフィッティングを行うと、その勾配から転位密度が求められる。求められた転位密度を表 1 に示す。強加工を与えた銅には  $2 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  程度の転位が現れることが報告されており、この結果もおおよそ、それに一致した結果となっている。なお、(5)式は  $L$  が小さい領域での近似式であり、広い  $L$  領域をカバーする正確な関数は Wilkens が導出した関数<sup>9)</sup>である。Wilkens の式で用いられる歪み場の有効半径  $R_e$  は、(5)式の  $R_e$  に対し、 $R_e = \exp(2)R_e'$  の関係<sup>10)</sup>がある。そこで、表 1 中には Wilkens の  $R_e$  値に換算した値を記載する。

### 3. 2. Modified Williamson-Hall / Warren -Averbach 法

冷間圧延された銅合金の回折ピークの積分幅 ( $\Delta K$ ) から、Williamson-Hall の式でプロットした結果を Fig.4(a)に示す。指数増加に伴い、 $\Delta K$  はおおよそ増加する傾向にあるが、ジグザグな変化を示し、線形関係から逸脱している。転位による非等方的な結晶の歪みを考慮したのが、Ungar らにより導かれた modified Williamson-Hall の式である。

$$\Delta K \cong 1/D + (\pi B^2 b^2 / 2) \sqrt{\rho} \cdot K \sqrt{\bar{C}} + O(K^2 \bar{C}) \quad (7)$$

ここで、 $B$  は  $R_e$  に依存する変数である。平均コントラストファクターは Burgers vector、line vector、scattering vector の方位関係と、弾性コンプライアンスから定まる<sup>4)</sup>。立方晶に対し

ては、次のように与えられる。

$$\bar{C}_{hkl} = \bar{C}_{h00} (1 - q(h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2) / (h^2 + k^2 + l^2)^2) \quad (8)$$

$\bar{C}_{h00}$  は弾性コンプライアンスから求めることができ、純銅の場合  $\bar{C}_{h00}$  は 0.304<sup>4)</sup> となる。また、 $q$  はらせん転位と刃状転位の割合により定まる。純銅におけるらせん転位と刃状転位の  $q$  値はそれぞれ 2.37、1.63<sup>6)</sup> である。 $q$  値は (7) 式を利用し、数値解析から求めることができる。Fig.4(b) に  $\Delta K$  を  $K\sqrt{\bar{C}}$  に対しプロットした結果を示す。各指数がおおよそ放物線上に位置している。この解析から  $q$  値は 1.97 と求められ、らせん転位と刃状転位はそれぞれ 46%、54% と求められ、ほぼ同じ比率で存在していることがわかる。

転位密度は Warren-Averbach の式に (5) 式の転位と格子歪みの関係を導入した modified Warren-Averbach 法から求められる。

$$\ln A(L) \cong \ln A^S(L) - (\pi b^2 / 2) \rho L^2 \ln(R_e / L) (K^2 \bar{C}) + O(K^4 \bar{C}^2) \quad (9)$$

コントラストファクターは Fig.4(b) の導出過程から算出された値を利用する。回折ピークのフーリエ係数について、 $K^2\bar{C}$  に対しプロットした結果を Fig.5 に示す。求められた転位密度と歪み場の有効半径を Table 1 に記す。modified Williamson-Hall/Warren-Averbach 法から求めた転位密度と 200-400 回折について Warren-Averbach 法から求めた転位密度とを比較すると、おおよそ一致する。一方、それぞれの解析法から求められた結晶子サイズには違いがある。200-400 回折のみから解析した場合、表面に {100} 配向した結晶粒の情報に制限される。積層欠陥は結晶子サイズに対し結晶方位異方性をもたらすが、 $\langle 100 \rangle$  で積層欠陥の影響が特に大きい<sup>11)</sup>。この影響により 200-400 回折から求めた結晶子サイズが小さく見積もられている。

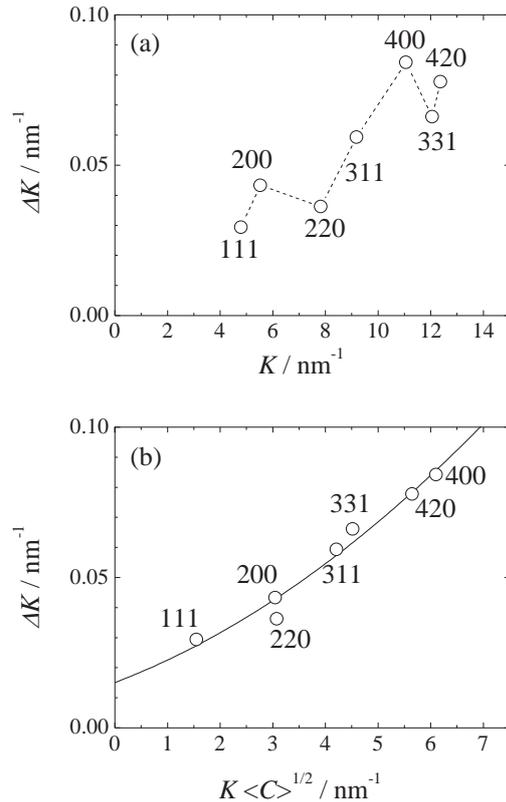


Figure 4 (a) Williamson-Hall and (b) modified Williamson-Hall plots for the cold rolled copper alloy.

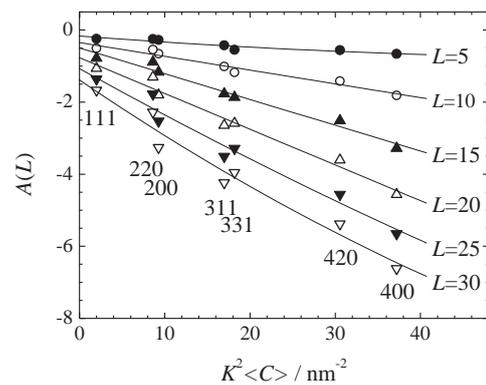


Figure 5 Modified Warren-Averbach plot for the cold rolled copper alloy at representative  $L$  values.

#### 4. ラインプロファイル解析の実用合金への応用

##### 4. 1 双晶誘起塑性を示す合金鋼のマイクロ組織解析 <sup>A2, A3)</sup>

高 Mn オーステナイト鋼は優れた延性（60～80%）と 1GPa に迫る引張強さを示す。これは面心立方構造の{111}面上で生ずる双晶変形がマクロ変形、および結晶粒径微細化に寄与するためである。この変形様式を持つ鋼はその変形様式から TWIP(Twinning Induced Plasticity：双晶誘起塑性)鋼と呼ばれている。高 Mn オーステナイト鋼の積層欠陥エネルギーは低いため双晶変形が生じやすく、また合金組成により敏感に変化するため、合金組成に対する積層欠陥エネルギーの理論計算、力学特性の変化に関し、欧米を中心に研究が進められている <sup>12-15)</sup>。あわせて、双晶変形を伴う変形組織の特徴を理解するため、EBSP や TEM 等の電子顕微鏡観察から行われている <sup>16-18)</sup>。一方、TWIP 鋼の変形は双晶変形と同時に転位によるすべり変形が生じており、転位形成と積層欠陥エネルギーとの関連を議論することが TWIP 鋼の力学特性を考察する上で不可欠である。しかしながら、TWIP 鋼の変形組織は双晶形成により複雑となり、すべりや加工硬化の由来となる転位、さらには双晶の embryo である積層欠陥の出現頻度などのマイクロ組織情報を定量的に議論することは容易ではないのが現状である。そこで本研究では、合金組成により積層欠陥エネルギーを変えた高マンガンオーステナイト鋼について、引張変形に伴うマイクロ組織変化を X 線回折ラインプロファイル解析から追跡する。得られた結果をもとに、積層欠陥エネルギーの与えるマイクロ組織への効果を検証する。

試料にはマンガンおよび炭素量を変えた A 材：Fe-Mn(24.6)-C(0.59) (mass%)、B 材：Fe-Mn(21.9)-C(0.59)、C 材：Fe-Mn(21.9)-C(0.45)を用いた。それぞれの試料の積層欠陥エネルギーは熱力学データ <sup>19-25)</sup> と理論式 <sup>1)</sup>から、A 材：25mJ/m<sup>2</sup>、B 材：20mJ/m<sup>2</sup>、C 材：15mJ/m<sup>2</sup>と求められた。

試料作製は、はじめに溶解凝固したインゴットを 1373K にて鍛造、圧延を施した後、放電加工により引張試験片の形状に切断した。さらに、放電加工により生じる加工組織の影

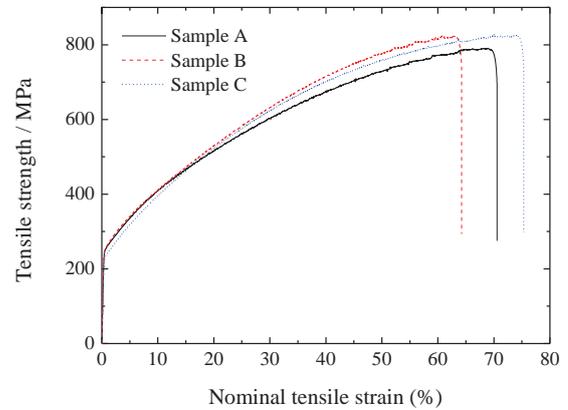


Figure 6 Nominal stress-strain curve for the sample A, B, and C at room temperature.

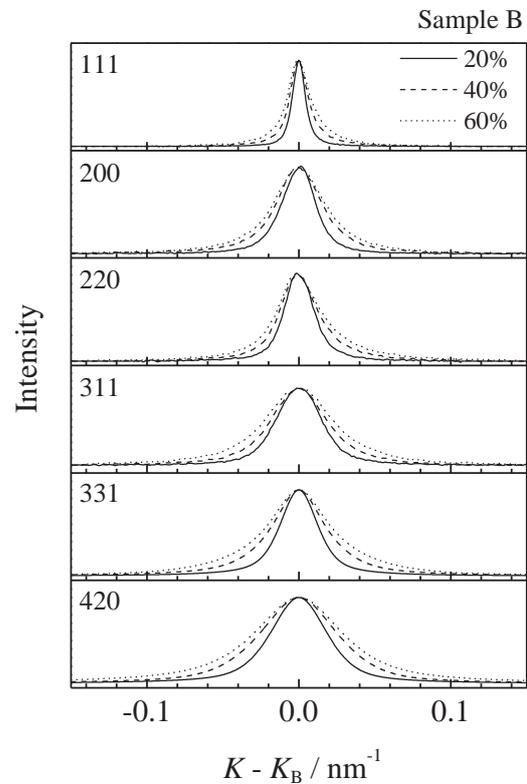


Figure 7 Line profiles of the sample B at tensile strains of 20, 40, and 60%.

響を除去するため、真空下にて 1223K で 1800s 熱処理を行った。熱処理により、マンガンが優先的に酸化され表面近傍のマンガン濃度が低下しフェライト相が形成される。そこで、電解研磨により、表面フェライト相を除去した。引張試験片の gauge volume は 10 (長) × 1 (幅) × 0.3 (厚) mm<sup>3</sup> である。

A 材、B 材、および C 材について引張試験を実施した結果を Fig.6 に示す。室温においてクロスヘッド速度を 1mm/min として試験を行っている。いずれも 800MPa 程度の引張強さと 70%前後の破断伸びを示す。そこで、公称ひずみ 20%、40%、60%の引張ひずみを与えた試料を X 線回折測定に供した。

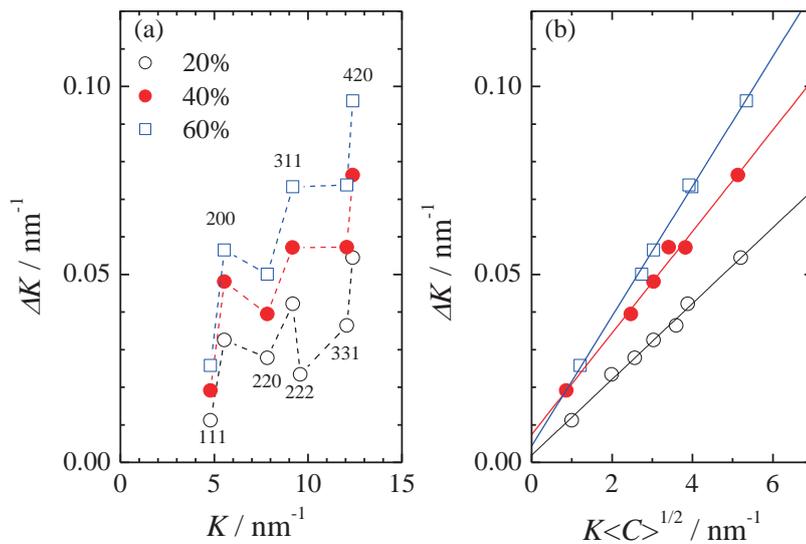


Figure 8 (a) Classical and (b) modified Williamson-Hall plots of the sample B at tensile strains of 20, 40, and 60%.

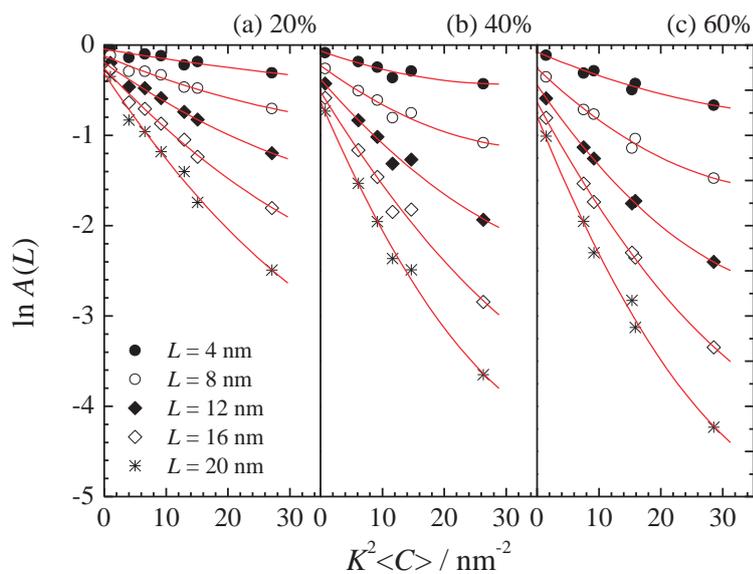


Figure 9 Modified Warren-Averbach plots of the sample B at tensile strains of (a) 20, (b) 40, and (c) 60%.

引張変形を与えた高マンガンオーステナイト鋼の典型的なX線回折測定結果として、B材の引張ひずみに伴うラインプロファイルの変化を Fig.7 に示す。ラインプロファイルは回折角を波数  $K-K_B$  ( $=2\sin\theta/\lambda-2\sin\theta_B/\lambda$ ) ; ( $\theta_B$  : Bragg 角) にて規格化している。いずれのラインプロファイルも引張ひずみに伴い拡がりが大きくなり、結晶子サイズ微細化、または転位密度の増加が生じていることを示唆している。Fig.7 のラインプロファイルに対し、Stokes の方法で deconvolution し、積分幅を求める。その結果について、classical Williamson-Hall 法、および modified Williamson-Hall 法による解析を行った結果を Fig.8 に示す。Classical Williamson-Hall 法では、回折指数に対し、ジグザグな変化を示す。これは、転位と弾性コンプライアンスの非等方的な結晶方位依存に由来する。この非等方性をコントラストファクターにて補正した結果が Fig.8(b) である。各回折の波数位置が補正され、ほぼ直線的な変化を示す。また、この勾配変化が、(7)式の転位密度支配と仮定すると、各引張ひずみの転位密度の関係は

$\rho_{20\%} : \rho_{40\%} : \rho_{60\%} \approx 1 : 2 : 3$  と引張ひずみに比例することがわかる。

Fig.7 から求められるフーリエ係数をもとに、 $\ln A(L) - K^2 \langle C \rangle$  のプロットを行い、(9)式にて解析した結果を Fig.9 に示す。この解析結果をもとに正確な結晶子サイズや転位密度などの定量情報が得られる。

A材からC材の20~60%の引張ひずみを与えた試料について、modified Williamson-Hall/Warren-Averbach 解析を行い、結晶子サイズ ( $D$ )、転位密度 ( $\rho$ )、転位の配置パラメーター ( $M = R_e \cdot \rho^{1/2}$ ) を求めた結果を Fig.10 に示す。転位の配置パラメーターは転位の持つ歪みの場の大きさと転位密度の平方根を乗じた無次元数であり、 $M < 1$  のとき転位間の相互作用が強いことを示唆している。具体的には、 $M$  値が小さいほど転位 dipole、小傾角粒界、cell boundary 等の発達を示唆する。転位密度はいずれの試料もほぼ単調な増加を

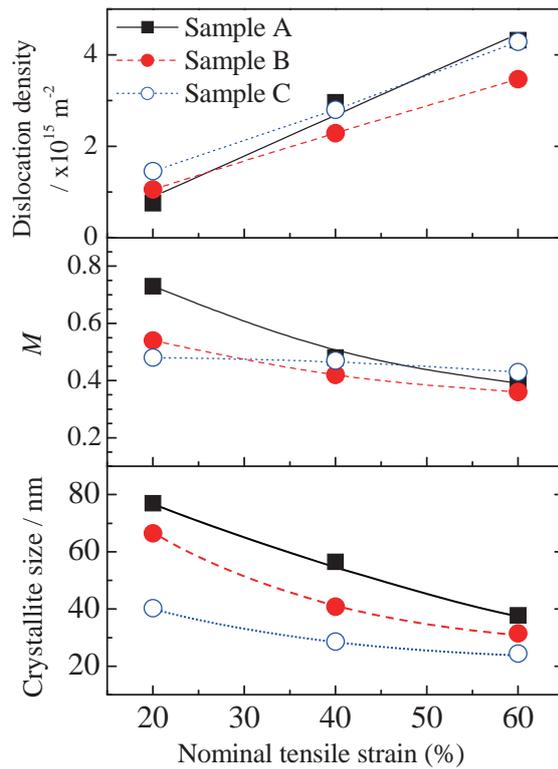


Figure 10 Changes in the dislocation density, dislocation arrangement parameter ( $M$ ) value, and area-weighted crystallite size of the sample A, B, and C.

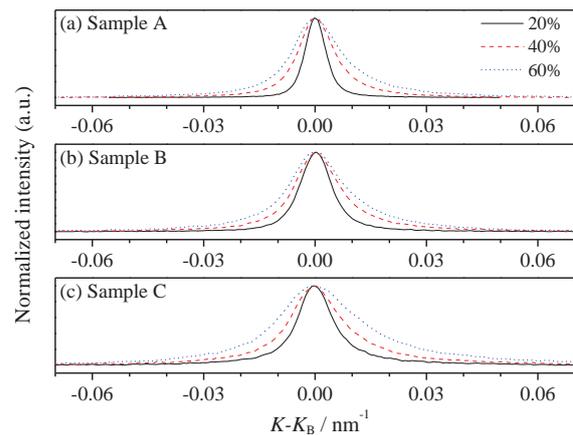


Figure 11 111-diffraction profiles of the (a) sample A, (b) sample B, and sample C at the tensile strains of 20, 40, and 60%.

示し、試料間に顕著な差は認められなかった。つまり、A、B、C材間に積層欠陥エネルギーの差異はあるにもかかわらず、そのエネルギー差は転位密度に顕著な差をもたらさないことを示唆している。このことは Fig.6 の応力-ひずみ線図の加工硬化特性に明瞭な差がないことにも対応している。なお、これら合金試料の破断ひずみは70%前後であり、その近傍の60%ひずみでも転位密度は直線的に増加している。この特徴が高い加工硬化特性に寄与していると推定される。 $M$  値については、引張ひずみの増加と共に緩やかに減少する傾向が認められ、加工に伴うセル構造の発達を示唆している。

結晶子サイズは、いずれの試料も引張ひずみに伴い減少する。一方、その絶対値は積層欠陥エネルギーが小さい試料ほど小さい。つまり、高マンガンオーステナイト鋼における積層欠陥エネルギーの変化は、その変形過程におけるマイクロ組織に対し、結晶子サイズ微細化と相関を持つことを示唆している。

面心立方格子に積層欠陥が形成されると、回折指数に依存した特徴的なピークシフトと拡がりが生ずる。Warren は積層欠陥の出現頻度 ( $\alpha$ ) に対するシフト量を次のように導いている<sup>26)</sup>。

$$\Delta 2\theta_{hkl} = \frac{90\sqrt{3}\alpha \tan\theta}{\pi^2(h^2+k^2+l^2)(u+b)} \sum_b \{(\pm)L_0\} \quad (10)$$

ここで、 $u$ 、 $b$  はそれぞれ積層欠陥によりブロードニングに寄与しない回折指数と寄与する回折指数の数である。(10)式を解析することで、111回折は積層欠陥によるピークシフトとブロードニングが生じないピーク成分と、ブロードニングを伴う高角側へのシフトが生じるピーク成分があることがわかる。つまり、111回折はシャープなピークの高角側に拡がった非対称ピークとなることがわかる。一方、200回折は全てのピーク成分がブロードニングを伴う低角側へのシフトが生ずる。Fig.11はA、B、C材の111回折の引張ひずみに伴うラインプロファイルの変化を示すが、いずれの試料も引張ひずみと共に高角側への非対称なブロードニングが生じている。また、その非対称性は積層欠陥エネルギー ( $E_A > E_B > E_C$ ) が小さい試料ほど顕著であり、積層欠陥エネルギーに対応する積層欠陥形成が生じていることを示唆している。111回折と200回折の相対値と積層欠陥の出現頻度 ( $\alpha$ ) の関係は(10)式から次式のように表せる。

$$\Delta(2\theta_{200} - 2\theta_{111}) = \frac{-90\sqrt{3}\alpha}{\pi^2} \left( \frac{\tan\theta_{200}}{2} + \frac{\tan\theta_{111}}{4} \right) \quad (11)$$

(11)式をもとに積層欠陥の出現頻度を求め、結晶子サイズとの関係を求めた結果を Fig.12 に示す。積層欠陥エネルギーにかかわらず、結晶子サイズと積層欠陥の出現頻度は一定の関係があり、結晶子サイズ微細化が、積層欠陥エネルギーに直接相関を持つのではなく、積層欠陥の出現頻度に相関を持つことが理解された。

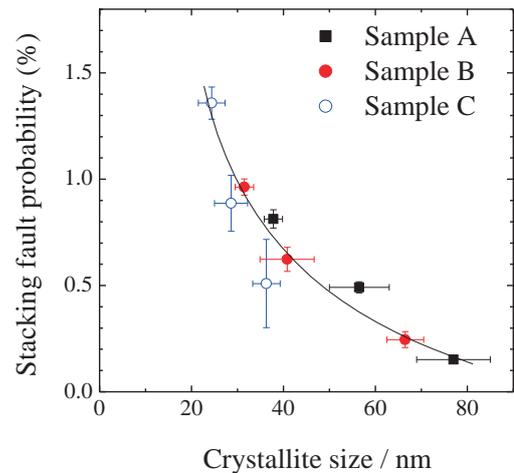


Figure 12 Stacking fault probability as a function of the crystallite size for the sample A, B, and C.

#### 4. 2 析出強化型銅合金における時効析出に与える合金母相のマイクロ組織の効果<sup>A4, A5)</sup>

時効析出は溶質元素の拡散を伴うが、その際、合金母相の転位が拡散を促す。その現象理解には時効処理時間に伴う転位と溶質元素の挙動を正確に把握する必要がある。本研究は X 線吸収端微細構造 (XAFS)、X 線小角散乱 (SAXS) から時効時間に依存した溶質元素の挙動を把握し、あわせてラインプロファイル解析から転位の再配列挙動を定量的に解析することを目指している。一方、熱処理に伴う転位の回復は集合組織の結晶方位に依存した不均一な変化を示すことが、これまでの実験結果から示唆されている。つまり、modified method によるマルチピーク解析はそのまま適用できない。ところで、3 節で示したとおり Warren-Averbach 法は転位密度、結晶子サイズを modified method と同等の数値で得ることができる。そこで、銅合金の回復挙動の解析に Warren-Averbach 法を採用し、特定の結晶粒群からの回折を選択的に測定・解析することを試みる。

試料には異なる Ni/Si 比の溶質元素を持つ次の銅合金を利用した。

Cu-Ni(2.65%)-Si(1.03at%) : Ni / Si=2.6 (Ni rich for Ni<sub>2</sub>Si precipitation)

Cu-Ni(2.65%)-Si(1.30at%) : Ni / Si=2.0 (ideal for Ni<sub>2</sub>Si precipitation)

Cu-Ni(2.64%)-Si(1.61at%) : Ni / Si=1.6 (Si rich for Ni<sub>2</sub>Si precipitation)

試料片は 1173K の溶体化処理後、50%の冷間圧延を施し、720K にて時効処理を行った。この時効処理に伴う Vickers 硬さの変化を Fig.13 に示す。いずれの試料も 10ks で最大硬さが得られ、20ks で硬さ低下を示す過時効領域に入る。過時効領域では析出物粗大化が生じていると考えられ、現在、による析出物成長モードの解析を実施している。

X 線回折ピークの測定例として Ni/Si=2.6 試料の 200 回折、400 回折の時効変化を Fig.14 に示す。過時効となる 20ks にて回折ピークの幅が顕著に減じている。これは、転位の再配列により、結晶子サイズの増加、または転位密度の減少が生じたことを示唆している。そこで、それぞれの回折ピーク

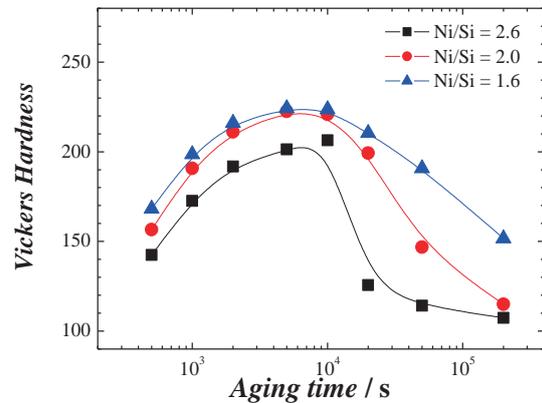


Figure 13 Variations in Vickers hardness of the copper alloys as a function of aging time.

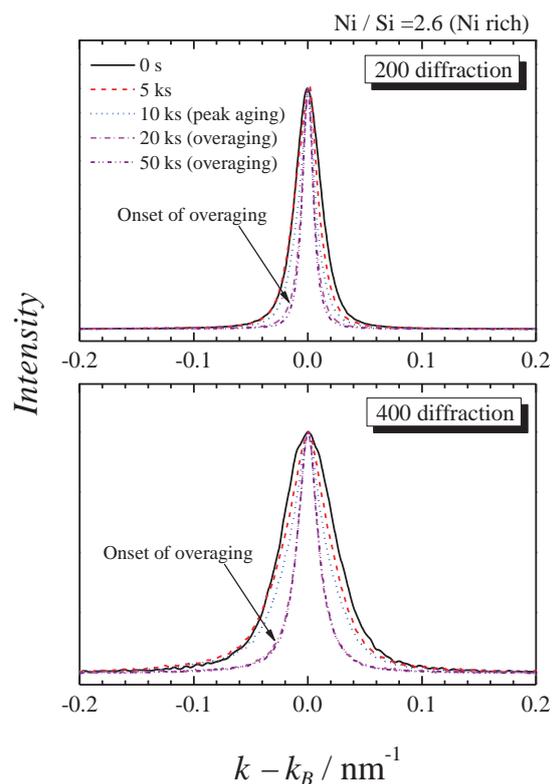


Figure 14 Variations in Vickers hardness of the copper alloy (Ni/Si=2.6) as a function of aging time.

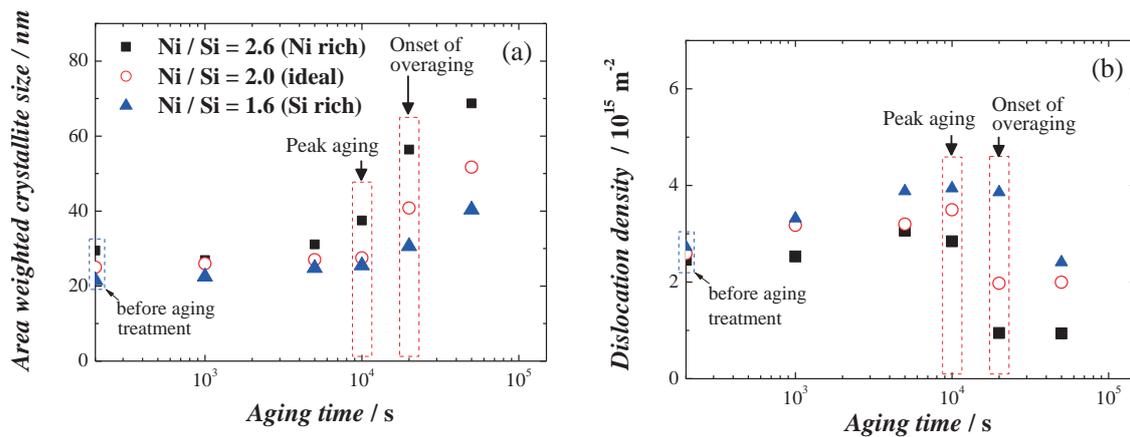


Figure 15 Variations in (a) area-weighted crystallite size and (b) dislocation density of the copper matrix for the copper alloys of Ni/Si = 2.6, 2.0, and 1.6 as a function of aging time.

の Fourier 係数に対し、(3)、(4)、(6)式に基づき解析することで、結晶子サイズと転位密度を算出した。それらの時効変化を Fig.15 に示す。過時効となる 20ks にて結晶子サイズの増加と転位密度の減少が確認された。この現象は転位の大規模な再配列・消滅が過時効にて生じたことを示唆している。また、過時効開始時における変化は Ni/Si 比に依存し、残存する Si 量が大きくなるにつれ、その変化は小さくなる。つまり、転位の再配列が銅母層内に過剰に存在する Si により抑制される。一方、残存する Ni は転位の回復挙動に積極的な影響をもたらさないことが明らかになった。残存する Ni, Si を定量的な観点で評価するため、XAFS 測定の実施を行っており、SAXS の解析結果を交え、溶質元素の与える回復挙動とそれが与える析出物成長への効果をさらに詳細に検討する予定である。

## 5. 結言

単純な立方晶でも回折ピークは指数に応じた個性を持ち、転位の影響を受けやすいピーク、結晶子の影響を受けやすいピーク、その程度は刃状転位、らせん転位の存在比率、配列状態により変わる。これらの要素が転位キャラクターの評価につながる。本研究で利用した解析法以外にもいくつかの解析法があり、試料の特徴（単結晶／多結晶、集合組織）にあわせた解析法を利用する必要がある。さらに、本測定法は合金組織以外にも様々な粉末試料、ナノ結晶への応用も可能であり、多様な分野への応用が期待される。なお、本稿では示していないが、2次元検出系を利用することで新しい測定法構築もなしえつつある。今後、放射光、中性子線といった量子ビームの活用により、微小領域、または構造材の内部状態といった情報も得ることが期待できる。このような技術の進展をもとに、今後の素材開発に貢献することを目指したい。

## 参考文献

- 1) G.K. Williamson and W.H. Hall: Acta Metal., **1** (1953), 22.
- 2) B.E. Warren and B.L. Averbach: J. Appl. Phys., **21** (1950), 595.
- 3) T. Ungár, A. Borbely, Appl. Phys. Lett., **69** (1996), 3173.
- 4) T. Ungár, I. Dragomir, Á. Révész and A. Borbély: J. Appl. Cryst., **32** (1999), 992.
- 5) T. Ungár, G. Tichy, Phys. Stat. Sol. (a), 171 (1999), 425.

- 6) E. Schafler, M. Zehetbauer, T. Ungár, *Mater. Sci. Eng. A*, **319-321** (2001), 220.
- 7) T. Ungár, I. Dragomir-Cernatescu, D. Louër, N. Audebrand, *J. Phys. Chem. Solids*, **62** (2001), 1935.
- 8) J. Gubicza, M. Kassem, G. Ribárik, T. Ungár, *Mater. Sci. Eng. A*, **372** (2004), 115.
- 9) M. Wilkens: *Fundamental Aspects of Dislocation Theory*, Vol. II, Nat. Bur. Stand. Spec. Publ., USA, (1970).
- 10) T. Ungár, J. Gubicza, G. Ribárik and A. Borbély, *Appl. Cryst.*, **34** (2001), 298.
- 11) B. E. Warren: *Progr. Metal. Phys.*, **8** (1959), 147.
- 12) S. Allain, J.-P. Chateau, O. Bouaziz, S. Migot, N. Guelton, *Mater. Sci. Eng. A*, **387-389** (2004), 158.
- 13) A. Dumay, J.-P. Chateau, S. Allain, S. Migot, O. Bouaziz, *Mater. Sci. Eng. A*, **483-484** (2008) 184.
- 14) J. Nakano, P. J. Jacques, *Calphad*, **34** (2010), 167.
- 15) S. Curtze, V.-T. Kuokkala, *Acta Mater.*, **58** (2010), 5129.
- 16) J.-Eun Jin, Y.-K. Lee, *Mater. Sci. Eng. A*, **527** (2009), 157.
- 17) D. Barbier, N. Gey, S. Allain, N. Bozzolo, M. Humbert, *Mater. Sci. Eng. A*, **500** (2009), 196.
- 18) I. G. Urrutia, S. Zaefere, D. Raabe, *Mater. Sci. Eng. A*, **527** (2010), 3552.
- 19) A. T. Dinsdale, *Calphad*, **15** (1991) 317.
- 20) W. S. Yang, C. M. Wan, *J. Mater. Sci.*, **25** (1990) 1821.
- 21) K. Ishida, T. Nishizawa, *Trans. Jpn Inst. Metall.*, **15** (1974) 225.
- 22) W. Huang, *Calphad*, **13** (1989) 243.
- 23) P. H. Adler, G. B. Olson, M. Cohen, *Metall. Trans.*, **17** (1986) 1725.
- 24) X. Wu, T. Y. Hsu, *Mater. Charact.*, **45** (2000) 137.
- 25) Y. S. Zhang, X. Lu, X. Tian, Z. Qin, *Mater. Sci. Eng. A*, **334** (2002) 19.
- 26) B. E. Warren, *X-ray Diffraction* (Dover, New York, 1969) 275.

#### 解説記事・論文

- A1) 佐藤成男, “X線回折法による金属材料の不均一格子歪みの解析”, *金属*, **80**, 1017-1022 (2010).
- A2) S. Sato, E. P. Kwon, M. Imafuku, K. Wagatsuma, S. Suzuki, “Microstructural characterization of high-manganese austenitic steels with different stacking fault energies”, *Mater. Charact.*, **62**, 781-788 (2011).
- A3) S. Sato, T. Yoshimura, Y. Takahashi, N. Yamada, K. Wagatsuma, S. Suzuki, “Evolution of texture and dislocation distributions in high-ductile austenitic steel during deformation”, *Powder Diffr.*, **26**, 129-133 (2011).
- A4) S. Sato, Y. Takahashi, K. Wagatsuma, S. Suzuki, “Characterization of aging behavior of precipitates and dislocations in copper-based alloys”, *Powder Diffr.*, **25**, 104-107 (2010).
- A5) 佐藤成男, 高橋洋平, 我妻和明, 鈴木茂, “Cu-Ni-Si 合金における時効に伴う転位再配列の X 線散乱法を用いた解析”, *銅と銅合金*, **49**, 107-111 (2010).

# **Development of analytical method of microstructural defects of alloys by using high-resolution X-ray diffraction**

Analytical science  
S. Sato, K. Wagatsuma

## **Abstract**

In deformed microstructures of alloys, lattice strain is induced by dislocations, and small-angle boundaries and cell structures develop by arrays of dislocations. These characteristics of microstructures can be observed by X-ray diffraction. Recent theories on line profiles of X-ray diffraction peaks allow us to evaluate these dislocation-related microstructures quantitatively. We have developed a new X-ray diffractions system for the line profile analysis, which has high-flux incident beam, high-angular resolution, and high-energy resolution. The microstructural recovery during aging process for precipitate-hardenable copper alloys was examined by using the X-ray diffraction system. According to the results obtained by the line profile analysis, the massive rearrangement of dislocations occurs at the onset of overaging, which results in Ostwald ripening of precipitates. The decrease in the dislocation density at the onset of overaging is dependent on the kind of solute elements remained in a copper matrix. The characteristics of tensile-deformed microstructures of austenitic steels with low stacking fault energies were also studied with the line profile analysis. The dislocation density increases with an increase in nominal tensile strains, and is almost independent of the stacking fault energies of the steels. The crystallite refinement is enhanced with a decrease in the stacking fault energies. With these analytical results, the effectiveness of the line profile analysis on microstructural evolutions of alloys was discussed.