中性子回折法による構造材料評価

鈴木 裕士

(日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門)

Structural Materials Evaluation by Neutron Diffraction Method

Hiroshi Suzuki

Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency

ABSTRACT

It is well known that neutron diffraction method enables us to measure residual stresses inside materials. It can also evaluate deformation behaviors and phase transformation of materials under loading at various environments such as high or low temperature and also evaluate microstructural factors such as dislocation density, cell size and texture by analyzing diffraction profile. This article reviews some topics of structural materials evaluation using neutron diffraction.

Keywords: *Neutron diffraction, In-situ measurement, Materials evaluation, Microstructural factor*

1. はじめに

中性子応力測定法は、中性子線の優れた透過能を生かして、材料内部に発生する応力・ひずみを測定できる技術として広く知られており、高性能、高信頼性、長寿命化を目指した製品開発や構造設計に利用されている。一方で、中性子線の優れた透過能を生かした学術研究や技術開発も行われており、多くの成果を挙げている。例えば、マイクロひずみを考慮した高精度中性子応力測定技術の開発や、形状記憶合金における応力誘起変態メカニズムの解明、塑性加工や熱処理に伴うマイクロ組織形成と残留応力発生に関する研究など金属学的な研究分野のほか、最近では、金属ガラスや超伝導線材の変形挙動評価など、新材料に対する材料特性評価にも中性子回折法が応用されている。本講座では、前号までに中性子残留応力測定の基礎原理、国内の中性子応力測定装置の現状、中性子応力測定の実機への適用例について述べられてきたが、本稿では、中性子回折法を利用した *In-situ* 材料評価研究やプロファイル解析研究のほか、金属ガラスや超伝導線材を対象とした新材料研究などを中心に、中性子を利用した構造材料評価研究について、最近の研究例をもとに解説する。

2. *In-situ* 材料特性評価

パルス中性子を利用した材料工学専用の回折装置の整備・利用が進んでいる欧米では、10年以上前から、材料の弾塑性変形挙動を中性子回折により測定し、それらの結果とモデル計算とを比較して変形メカニズムを評価する研究が盛んに行われ

ている。パルス中性子による飛行時間法を利用すれば、ある特定のエネルギー領域に存在する複数の回折線を同時に測定できることから、材料の変形挙動を結晶レベルのミクロ的な視点から詳しく理解することが可能になる。また、変形だけでなく、熱的なプロセス中のひずみ変化や構造変化(相変態、析出等)の *In-situ* 測定、工学材料中の微小領域での結晶構造解析、集合組織測定などを容易に行うことができる。例えば、最密六方晶の結晶構造を持つマグネシウム合金やベリリウム合金は、双晶変形に伴い特異な変形挙動を示すことから、中性子や放射光を駆使しながら、高圧下、疲労環境下における集合組織やマイクロひずみなどのマイクロ組織変化を定量的に評価したり、モデル計算による変形シミュレーションに挑戦したりするなど、特に米国の研究者らが強い興味を持って研究を進めている。Brown らは、Fig. 1 に示すように、マグネシウム合金の双晶変形過程におけるひずみ変化を中性子回折によって評価している[1]。国内においては、友田らの研究グループを中心として、中性子回折法による各種高強度鋼材の材料特性評価研究が実施されてきており[2]、さらに最近では、超伝導線材や金属ガラスなど、様々な先端材料の機能性や強度特性を、中性子回折法により評価されるミクロ的な構造変化から明らかにしようとする研究が注目されている。こういった研究は、パルス中性子による TOF 法が得意とするところであるが、時間分解能にこだわらないのであれば、定常中性子源における角度分散型の回折装置を利用しても十分に実施できる。以下に、国内で実施

Fig. 1 Change in internal strains of magnesium alloy in the parent (a) and the daughter grains (b) parallel and perpendicular to the load axis under twinning process [1].

Fig. 2 Overview of the cryogenic load frame for neutron diffraction.

Fig. 3 Internal strains of (200) and (020) in the YBCO layer at 77 K [6].

されている In-situ 材料評価研究の例を紹介する。

超伝導線材開発の分野では、中性子回折法を応用して、臨界電流特性と応力・ひずみの関係性を評価する研究が進められている[3]。中性子回折法は複合材の各相のひずみを分離して評価できることから、超伝導線材のような多芯複合線材においても、超伝導相に生じるひずみを分離して測定することが可能である。Machiya らは、中性子回折法により BSCCO-Bi2223 銀シース超伝導テープ材におけるフィラメントの室温回折弾性定数および室温残留ひずみを測定した結果を報告しているが[3]、最近では、最適な構成金属基材の選択と、交流損失を含めた超伝導特性の最適化のため、77K 以下の低温環境といった超伝導線材の実使用環境における In-situ 変形挙動評価が必要不可欠とされている。Ni3Sn 超伝導線材を想定すれば、4.2K の低温環境下において変形挙動を評価する必要があるが、それを実現することを目的として、長村らの研究グループでは、5K 以下の極低温において引張変形挙動を測定できる中性子回折用低温引張試験機 (Fig. 2) を開発した[4]。米国 LANSCE の工学回折装置 SMARTS や英国 ISIS の ENGIN-X などにも、引張試験機に搭載可能な専用冷凍機が整備されているが[5]、これらは最低でも 30K までしか冷却することができないことから、開発した中性子回折用低温引張試験機は世界最高の冷却性能を持った低温引張試験機と言える。本試験機は無冷

媒で任意の温度設定が可能なることから、様々な材料の低温特性評価、研究に利用可能である。例えば、Osamura らは、この低温引張試験機を用いて、77K における Cu stabilized YBCO coated conductors の YBCO 超伝導相の変形挙動を評価した結果、YBCO 超伝導相のひずみがゼロとなる負荷ひずみ (Fig. 3 中 Force free strain) 0.19–0.21% は、最大臨界電流が観測される負荷ひずみ 0.035% と一致しないことを明らかにした[6]。

一方、金属ガラスの変形挙動評価に関する研究にも中性子回折法が用いられている。金属ガラスは高強度かつ低ヤング率の特徴を有する一方で、変形帯の発生とその移動による局所不均一変形が支配的なため、結晶質材料のような加工硬化と塑性変形がほとんど生じない特徴がある。そのため、塑性変形能の改善には変形帯の移動を抑制することが重要であることから、金属ガラスの変形時に内部応力状態を詳しく検討し、変形帯の発生と移動のメカニズムを評価する研究が盛んになりつつある。非晶質材である金属ガラスからは、回折線を得ることができないため、X 線や中性子線を利用したひずみ測定は難しいと考えられてきたが、近年、Poulsen らは、放射光 X 線を利用した検討により、金属ガラスから得られるハローパターンを解析することにより、金属ガラスの変形状態を定量的に評価できることを示した[7]。この報告を機に、金属ガラスのひずみ変化挙動評価や変形に

Fig. 4 Internal strains of ZrC and metallic glass phases in 10vol%ZrC- $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ metallic glass [8].

伴う局所構造変化の解析が盛んになりつつあるが、そのほとんどは放射光 X 線を利用したものである。しかし、放射光は局所領域のひずみ測定は得意であるが、大きい領域の平均的な変形状態を評価することを考えれば、中性子回折法を用いた金属ガラスのひずみ測定技術も検討する必要がある。

Suzuki らは、JRR-3 の RESA を用いて 10vol% の ZrC 結晶粒子が分散した $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 金属ガラス複合材の変形挙動を評価し、Fig. 4 に示すように、本複合材料ではセルフコンシステントモデルにより変形時の応力分配挙動や強度向上機構が説明できることを示した[8]。しかしながら、本研究は中性子回折法により測定した ZrC 粒子の変形挙動と複合則から検討した結果であり、金属ガラス相の変形状態を直接測定するには至っていない。このように、中性子回折法による金属ガラス相の変形挙動評価の研究例はほとんどなく、Wilson らが SMARTS を利用して実施した研究報告のみである[9]。しかし、その測定精度は放射光 X 線を利用した場合に比べて低い印象である。基本的には X 線と同じ原理でひずみ測定が可能と考えられるが、放射光に比べると中性子線の強度が各段に低いことが原因であり、放射光と同等の精度を得るためには、ハローパターンの統計精度を十分に上げることが必要になる。そういう意味では、J-PARC/MLF において高強度パルス中性子が得られるようになれば、中性子回折法による金属ガラスのひずみ測定精度の向上も期待できる。

以上のように、材料の強度や機能性を評価するためには、単に構造部材の残留応力を測定するだけでなく、高負荷環境中や低温・高温環境といった各種環境下における応力・ひずみ状態や変形状態をその場観察することが重要である。これまでは、熱影響や変形の影響を受けた材料をオフラインで測定することが多かったが、中性子応力測定技術の高度化に伴い、実使用環境中やプロセス中の In-situ 材料評価が注目されつつある。

3. ミクロ組織因子の測定

ひずみ測定においては、X 線回折法や中性子回折法により得られる回折線のピークシフト量の評価するが、それ以外にも、回折線の強度は結晶配向状態を、回折線幅は転位密度や転位セルサイズを示す等、ミクロ組織因子に関する種々の情報を得ることができる。これらのミクロ組織因子は、残留応力に並んで、材料の強度や破壊メカニズムを評価したり、材料の機能性や加工性を向上させたりする上で重要な情報となる。特に中性子回折法は、その優れた透過能から、試料全体のバルク平均が得られる特徴があり、機械的特性との関係を求めて材料開発や既存材料の信頼性を検討するのに適している。

日本原子力研究開発機構は、茨城大学との共同研究を通じて、プロファイル解析技術の開発や、最適な集合組織の測定技術の開発など、転位密度や集合組織といったミクロ組織因子の高精度測定技術の開発とその応用研究を進めてきた。Xu らは、一次元位置敏感検出器 (PSD) を用いることで、回折積分強度による評価が容易で、かつ、内部応力 (粒応力) による回折角度シフトの影響を受けずに正確な集合組織を測定できることを示した[10]。一方、龍福らは、RESA を用いて、集合組織、粒径と転位密度をプロファイル解析によって算出するソフトウェアを開発した[11]。この方法では、

Fig. 5 Examples of cell size and dislocation density pole figures superimposed on texture of 220 diffraction of SUS310 with 25% reduction by cold rolling [11].

Xu らによって示された集相組織測定方法により得られた全方位の回折線について、積分回折強度だけでなく、回折線幅やピークシフトも合わせて評価することで、集合組織だけでなく、第二種ひずみ、転位密度、粒径（転位セルサイズ）などのマイクロ組織因子を極点図上に重ね合わせて評価することができる。例えば、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316 の 25% 冷間圧延材について極点図（回折強度分布）と 220 回折のプロファイル解析から求めた転位密度と粒径（転位セルサイズに対応）を重ねて Fig. 5 に示すが[11]、結晶配向性と転位密度分布や転位セルサイズの間には相関性がみられるようである。このような方法によって、塑性変形に伴う結晶回転と転位組織発達の 3 次元空間的定量測定結果に基づいて結晶塑性論を展開することが可能になると期待される。友田らは、中性子回折法によるプロファイル解析技術を利用して、パーライト伸線材の強化機構[12]や炭素鋼の動的ひずみ時効が転位の増殖によること[13]等を明らかにした。また、ECAP(Equal-Channel Angular Pressing)材や HPT (High Pressure Torsion) 材などの強加工材の強度発現機構を、中性子回折法により得られるマイクロ組織因子の変化から明らかにしようとする研究なども行われており、日本国内においても、中性子回折法によるマイクロ組織因子の定量評価技術を利用した材料強度研究が盛んになりつつある。

4. おわりに

これまでの 4 回にわたる入門講座を通して、中性子回折法を用いて材料内部の残留応力を測定できることはもちろんのこと、材料の弾塑性変形挙動や組織変化などをミクロ的な視点から定量的に評価できることをご理解頂けたと思う。現在、日本国内には、研究用原子炉 JRR-3 や大強度陽子加速器 (J-PARC/MLF) を利用した中性子実験施設において、RESA-1 (JRR-3)、RESA-2 (JRR-3)、匠 (J-PARC) といった 3 台の工学回折装置が整備されており、材料開発に係わる基礎研究をはじめ、信頼性の高い製品開発に係わる産業応用などに利用されている。今回の講座を通して、中性子回折法を利用した材料評価に興味をもたれた方におかれましては、ぜひ一度利用して頂くことをお勧めする。

参考文献

- [1] 例えば, D.W. Brown, S.R. Agnew, M.A.M. Bourke, T.M. Holden, *Materials Science and Engineering A* 399, pp.1-12 (2005).
- [2] 例えば, Minseo Koo, Pingguang Xu, Yo Tomota, Hiroshi Suzuki, *Scripta Materialia*, 61, pp.797-800 (2009).
- [3] 例えば, S. Machiya, K. Osamura, H. Suzuki, T. Kato, N. Ayai, K. Hayashi and K. Sato, *Supercond. Sci. Technol.* Vol.21, No.5, 054007 (2008).
- [4] Y. Tsuchiya, H. Suzuki, T. Umeno, S. Machiya and K. Osamura, *Meas. Sci. Technol.* 21, 025904 (2010).
- [5] E. Oliver, B. Evans, M. Chowdhury, R. Major, O. Kirichek and Z. Bowden, *Meas. Sci. Technol.* 19, 034019 (3pp) (2008).
- [6] K. Osamura, S. Machiya, Y. Tsuchiya and H. Suzuki, *Supercond. Sci. Technol.* Vol.23, to be published (2010).
- [7] H.F. Poulsen, J.A. Wert, J. Neuefeind, V. Honkimaki, M. Daymond, *Nat. Mater.* 4, pp.33-36 (2005).
- [8] H. Suzuki, J. Saida, H. Kato, A.D. Setyawan, M. Imafuku, *Scripta Materialia*, Vol.60 No.8, pp.725-728 (2009).
- [9] T. Wilson, B. Clausen, T. Proffen, J. Elle and D. Brown, *Metall. Mater. Trans. A*, Vol. 39, No.8 pp.1942-1946 (2008).
- [10] P.G. Xu, Y. Tomota, H. Suzuki, T. Suzuki, S. Machiya and F.X. Yin, *Materials Transactions*, 49, pp. 2033-2039 (2008).
- [11] 龍福 進, 鈴木 徹也, 鈴木 裕士, 友田 陽, *鐵と鋼*, Vol.94, No.4, pp. 121-129 (2008).
- [12] Y. Tomota, P. Lukas, D. Neov, S. Harjo and Y. R. Abe, *Acta mater.*, 51, pp. 805-817 (2003).
- [13] Y. Tomota, P. Lukas, S. Harjo, J-H. Park, N. Tsuchida, D. Neov, *Acta mater.*, Vol.51, No.3, pp. 819-830 (2003).