細束X線のクリープ研究への応用*

平 修 二** 中 西 英 介** 川 辺 泰 嗣***

Applications of X-Ray Micro-Beam Technique to the Study of Creep

by

Shuji TAIRA, Eisuke NAKANISHI and Yasushi KAWABE

(Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

X-ray diffraction is a useful means for the study of change in structure of materials. There have been a number of publications related to X-ray observations in creep of metallic materials. However, it is noted that these observations are not sufficiently adequate to account for the change in micro-structures that occurs in the material during creep process, because of inadequacy of ordinary technique of X-ray diffraction in its resolving power.

Recently the instrumentation in the field of X-ray diffraction has achieved great progress in this country, and even exquisite techniques of X-ray diffraction have been made available, providing high resolving power, such as the X-ray micro-beam technique and the double crystal monochromator technique. These new techniques have high resolving power to account for the change in micro-structure of materials.

The authors applied the X-ray micro-beam technique to the study of the creep, and investigated the micro-structural changes in 0.06%C steel during creep at 450°C under constant stress of 8 kg/mm² and 12 kg/mm². The results obtained from the micro-beam technique are as follows:

(1) In the case of 8 kg/mm², the diffraction spots were diffused slightly with increasing creep strain, and split in to small sharp spots. These results show that while with the increasing strain the cell size remains constant, the misorientation between the cells increases and the lattice distortion within the cells decreases. The dislocation density on the cell walls increases with strain.

(2) In the case of 12 kg/mm the diffraction spots are diffused in arc, with increasing strain, and in the arc many split spots are found. These split spots are diffused to parallel the radius of the Debye-Scherrer ring. These results show that while the cell size remains constant with strain, it is smaller than in the case of 8 kg/mm. The misorientation between the cells increases and the lattice distortion within the cells also increases with strain. The dislocation density on the cell walls increases with strain more rapidly than in the case of 8 kg/mm.

In addition to this, we measured the changes in half-value breadth obtained from ordinary X-ray diffraction patterns and observed the micro-structural changes of the surface of the specimens by means of an electron microscope. The findings by the X-ray micro-beam technique agree with that by the above mentioned techniques.

(Received Oct 5, 1963)

1 緒 言

高温における金属材料のクリープに関する研究は、力学的な観点、あるいは金属物理学的な観点より数多くなされており、¹⁾ X線回折のクリープ研究への応用に関しても ²⁾ Wood, Wilms らによっていくつかの研究が ³⁾ なされてきた。また最近に至っては、Weissmann ら ⁴⁾ による高分解能X線回折装置による研究も行なわれている。これらX線回折を含む多くの実験、研究によって、その力学的な挙動や金属物理学的な挙動に関して多くの知識が得られた。

しかしながら、これらの研究に用いられたX線回折技術の多くは、補助的な手段、すなわち多くの他の実験方法によって求められた結果の確認、検討のための手段として用いられたものが多く、これをおもな観察手段として用いたものは少ない。またその結果について ⁵⁾ も、いくつかの悲観的な見解が提出されている。これはクリープ変形の過程が基本的には加工硬化と回復の二つの過程の平衡によるものであり、これらの過程においては、金属組織における微細構造の変化が重要な役割を果たすこと、したがって、今までのような通常の線径の特性X線による回折現象を利用しても、分解能の不足のために有力な結果は得がたいという欠点があった。しかしながら、最近のX線回折装置のめざ

* 原稿受理 昭和40年10月5日

** 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

*** 学生会員

ましい進歩は、微小焦点X線回折装置の発達に伴う細束X線技術の進歩、ダブルディフラクメータ法等による高分解能X線回折装置の使用を可能にし、結晶内部に生ずる微細構造の変化を定性的にも、また、定量的にも追求することが可能になった。現にダブルディフラクメータ法による高分解能X線回折装置を用いて、クリープ変形中に生ずる微細構造の変化をかなり定量的に追求した報告もなされている。

筆者らは上述のような現状を考慮した上で、細束X線回折技術を主体とし、現在までよく用いられている通常のX線径による回折現象も併用して、クリープ変形に伴う金属組織的な変化を系統的に観察してみた。筆者らの目的とするところは、力学的に複雑な条件下にあり、巨視的な観察のみでは解決しがたいようなクリープの諸現象を、金属の結晶構造の変化に非常に敏感なX線回折現象を利用して、その力学的に複雑な挙動を金属組織の変化との関連性において把握しようとするものであり、目下その方面における研究を遂行中であるが、本報告は、その第一段階として高低2種類の応力のもとでの静クリープ試験によって生ずる組織的な変化を観察した。その結果、細束X線技術のクリープ研究への応用は充分有力であろうと思われるのでここに報告する。筆者らの研究は、これら高低2種類の応力下でのクリープ変形機構の差異をX線的に解明しようとするのではなく、現在まで多くの研究者たちによって指摘されてきた応力の高低に対する変形機構の金属物理学的な差異に対してX線回折現象がどのような反応を示し、またどの程度まで定量的に追求することが可能であるかなどの事項を追求することが目的であり、X線回折のクリープ研究への応用という面での可能性をさぐり、これらの認識を基礎として、さらに複雑な条件下での工学的なクリープの研究分野へ発展させるための基礎としたい。

2 実 験

2.1 試 料

本研究に使用された試料の組成は Table I に示さ

Table I. Chemical compositions of the specimen.

C	Mn	P	Si	N	Cu
0.06	0.04	0.013	0.017	0.01	0.08

れるようなもので、炭素含有量0.06%であり、顕微鏡観察の結果によれば、粒界付近にわずかにパーライトの存在が認められる程度のものである。この試料より Fig. 1 に示されるような厚さ5 mm、平行部50 mmの板状のクリープ試験片が作製された。クリープ試験は、通常丸棒試験片によってなされるのが一般的であ

るが、本実験においては、試験片表面に対してX線を正確に垂直に入射する必要上、試験片表面を平面とするために板状の試験片を作製した。このようにして作製された試験片を950℃、30分焼なましした後、クリープ試験に供した。

Fig. 1. Specimen for creep tester.

2.2 クリープ試験機およびクリープ試験

使用されたクリープ試験機の概略は Fig. 2 に示されたようなもので、通常のレバータイプのクリープ試験機を改造し、これに真空容器を取り付けたものである。この真空容器の概略は Fig. 3 に示されており、真空容器とプルロッド間の気密は2枚のウイルソンシールによって保たれている。真空容器内の真空度は 10^{-4} mmHg程度であり、数100時間でのクリープ試験

Fig. 2. Schematic diagram of creep tester.

Fig. 3. Schematic diagram of vacuum vessel.

ではほとんど試験片表面が酸化する心配はない。

このような真空クリープ試験機によって、450℃の一定温度のもとで、それぞれ12kg/mm²と8kg/mm²の2種類の応力によって、各24, 48, 100, 200, 500時間の単軸引張静クリープ試験がなされた。このようにして加工された各試験片は、試験機より取りはずされた後、その表面をわずかに電解研磨されX線回折およびレプリカ法による電子顕微鏡による観察のための試料として用いられた。

2・3 X線回折および電子顕微鏡による観察

X線回折としては結晶状態の概略を知るために、1mm径のダブルピンホールスリットを有するデバイカメラによって、Crの特性線による背面反射静止写真と回折環の半価幅を測定するために上記のカメラを用い、Co特性線による背面反射回折写真を撮影した。

さらにこれらの結果をより定量的、物理的に把握するために細束X線による回折はん点の変化を観察した。微小焦点X線発生装置としては島津製 MDX 型X線発生装置を使用し、カメラは50μφのシングルピンホールスリットを有する自家製のものである。ピンホールスリット径、焦点の大きさ、露出条件等は Table II に示す。以上の条件によって撮影されたデバイ環

Table II. The exposure conditions of micro-beam X-ray camera.

Target	Co
Current (mA)	1.5
Voltage (kV)	35
Bias voltage (V)	400~430
Focus size (μ)	200
Distance from specimen to film (mm)	35
Film	Fuji 200type
Exposure time (hr)	6
Radiated area (μφ)	120

上のはん点の変化より、クリープ変形によって生じたセルの大きさ、セル間の misorientation、セル壁での転位密度等を算出した。セルの大きさを求める方法としては、露出時間を変えた同一場所の2枚の回折写真の回折環上でははん点の数の変化より求める方法を採用し、セル間の misorientation を求める方法としては、はん点の円周方向への広がりによって生ずるアークがデバイ環の中心に張る角βを求めることによって、次式を用いる方法を採用した。

$$\sin 1/2\beta = \cos \theta \sin 1/2\gamma \quad (1)$$

ここで、

β : アークがデバイ環の中心に対して張る角

θ : Bragg 角

α : セル間の misorientation

さらに、セル壁での転位密度を求める方法としては、セルがその壁の所で一定方向へ連続的に折れ曲っているという Hirsh⁽⁶⁾が採用した仮定を用い、次式を採用した。

$$D\alpha = \frac{\alpha}{bS} \quad (2)$$

ここで、

$D\alpha$: セル壁での転位密度

α : セル間の misorientation

b : Burger's vector

S : セルの大きさ

さらに、X線回折によって観察された結果を裏づけるために二段レプリカ法による電子顕微鏡の観察が行なわれた。

3 結 果

3・1 クリープ曲線

高低2種類の応力による典型的なクリープ曲線の一例を Fig. 4 に示す。この材料においては8kg/mm²

Fig. 4. Creep curves for 0.06%C steel at 450°C under a constant stress of 12kg/mm and 8kg/mm.

の場合、約10時間程度で定常状態にはいり、以後時間の経過とともに非常にゆっくりと変形していくのに対し、12kg/mm²の場合は定常状態にはいるまで20数時間を要し、定常状態でのひずみ速度は8kg/mm²の場合に比較してはるかに大きい。このように明らかに異なる2種類のクリープ曲線を有する試料においては、応力の差異に基づく変形機構の差が明らかに存在しているであろう。以下の項において、これらの変形機構の差がX線回折現象にどのように現われるかを報告したい。

3・2 X線回折

3・2・1 静止写真 通常の線径によるX線の回折環上のはん点の変化を Fig. 5 に示す。8kg/mm²の場合この程度の分解能を有する回折写真では、はん点のわずかな拡散と分離の傾向は認められるのであるが、変形の進行に伴うはん点の微妙な変化を追求することはほとんどできない。一方12kg/mm²の応力の場合はん点の拡散は著しく、200時間および500時間後にはほとんど連続的な回折環を形成してしまい、8kg/mm²

Fig. 5. The changes of X-ray diffraction pattern by 0.1mm dia. pin-hole slit.

の場合と異なり、はん点の分離はまったく判別しえない状態となる。

3・2・2 半価幅 半価幅値の変化は Fig. 6 に示すように 8 kg/mm² の場合、負荷後約25時間のところで最大となり、以後ほとんど変形の増加に伴って変化しない。12 kg/mm² の場合、この半価幅の極大値は、負荷後約50時間程度のところで現われ、以後変形の増

Fig. 6. The relations half-value breadth and creep time.

加とともに減少する。

3・2・3 細束X線による結果 細束X線による回折はん点の変化の状態は Fig. 7 に示されている。8 kg/mm² の場合、回折環上のはん点は 12 kg/mm² の場合に比べてあまり大きくはないが拡散を起こし、半価幅が最大となる点でこれらのはん点の拡散も最大となる。以後時間の経過とともに回折環上の各はん点はより明確となり、これらのはん点が分離してくる状態がよく識別される。これらの分離した各はん点はそれぞれセル構造を示しているわけであるが、そのはん点の形自身はあまり方向性を有していないようである。一方、12 kg/mm² の場合、負荷後初期においては 8 kg/mm² の場合と同様時間の経過とともに、回折環上の各はん点は拡散を起こすが半価幅値の極大点を過ぎても、なおはん点は拡散を続け、その拡散したアークの中に多数のはん点を認めることが可能となる。さらに、この分離した各はん点は 8 kg/mm² の場合とは

Fig. 7. The changes of spots of micro-beam diffraction pattern by 50 single pin-hole slit.

異なり、その形状が一様に半径方向に細長く伸びているのが認められる。

さらに、これらの回折写真の解析により求められたセルの大きさ、セル間の misorientation、セル壁での

Fig. 8. Relations between cell size and creep time.

Fig. 9. The relations between misorientation angle between cells and creep time.

Fig. 10. The relations between dislocation density associated with cell walls and creep time.

転位密度等の変化を Fig. 8~10 に示す。Fig. 8 に示されるように、セルの大きさはクリープ初期の 100 時間程度の中に急速に減少し、以後時間の経過とともにあまり変化しない。また、セルの大きさに関しても 12 kg/mm^2 の場合 $8 \sim 9 \mu$ 、 8 kg/mm^2 の場合 $10 \sim 12 \mu$ となり、高応力の場合のほうがセルの大きさは小さく過去の研究結果ともよい一致を示している。セル間の misorientation の変化は Fig. 9 に示されており、その変化は変形の増加に伴ってほぼ直線的に増加していくようであり、その割合は 8 kg/mm^2 の場合のほうが小さい。前述のように、求められた misorientation の角度とセルの大きさより(2)式を用いて求められたセル壁での転位密度の変化が Fig. 10 に示されている。これらは当然前述の misorientation とセルの大きさの変化と(2)式より予想されるわけであるが、クリープの初期において急増し、以後直線的に増加する傾向を示している。

3・2・4 電子顕微鏡による結果 Fig. 11 はレプリカ法による典型的な観察例である。この写真からもわかるように結晶粒内に小傾角粒界が形成されており、セル構造の発達していることがうかがわれる。 8 kg/mm^2 の場合この粒界はそれ自身の幅は狭く、粒界と粒界との間隔は広いが、 12 kg/mm^2 の場合、小傾角粒界自身の幅は太くなり、粒界と粒界の間隔は狭くなっている。一方、これらの小傾角粒界に囲まれたセルの形状は、ある方向に伸び細長い形状を有しており、X線による観察結果はこの長いほうの直径とほぼ一致するようである。

4 考 察

クリープ曲線を見ても明らかなように、応力が 8 kg/mm^2 の場合と 12 kg/mm^2 の場合では、その巨視的な変形挙動においても明らかに差があり、この差が金属の結晶学的な変形機構の差に基づくものであることは、古くからいわれている事がらである。すなわち、

Fig. 11. Typical electron micrographs of 0.06%C steel after creep test.

高応力の場合、低応力の場合に比べて粒内変形の多いこと、粒内の変形機構そのものに関してもかなり異なること等現在まで多くの報告がなされている。

さて、X線回折による静止写真を見るに 12 kg/mm^2 の場合、明らかに結晶格子の不均一な乱れを示す拡散が起こり、その程度は 8 kg/mm^2 の場合に比較して明らかに大きい。しかしながら、クリープ変形機構として最も重要なものの一つであるセル構造の存在はもはやこのように拡散した回折環上では判別することが困難であり、結晶格子の乱れが著しいことは判別できるとしても、セル構造内部の格子ひずみが大きいのか、セル境界での格子の乱れの状態が著しいのか等に関してほとんど得るところはなかった。一方、 8 kg/mm^2 の場合、判定の拡散と分離の傾向はある程度の判別が可能であるとしても、分解能の不足のため正確にとらえられたとは言いがたく、また、その変化量が少ないためこのような発散角の大きい線束による回折はん点は、焼なまし材の場合からすでに大きいいためその相対的な変化量が小さくなる欠点がある。しかしながら、装置の簡便さ、撮影の容易さから、直感的な判断を要求される場合、たとえばその材料が 8 kg/mm^2 の場合のように典型的なクリープ変形をなしたものが、あるいはその他の要因によるものであるか等のめやすには用いられるかもしれない。

半価幅の変化は、Fig. 6 に示すように不均一な格子ひずみの増減に伴って変化すると考えれば、静止写真の場合とほぼ同様の変化を示すと考えられるが、クリープの初期段階において2種類の応力の場合とも極大値を示す。これは負荷直後から優先した加工硬化が回復との平衡状態に達するまでの過渡的な状態として把握できる。この半価幅の変化は金属物理学的な尺度で表わしたクリープ曲線と考えてよい。しかしながら、ひずみ-時間で表わされたクリープ曲線に対して、定常状態にはいるまでの時間が多少おくれる傾向にあるように思われる。これは機械的性質が平衡状態にはいっても、金属組織的にはまだ完全な平衡状態にはっていないことを表わしているが、これらについてはさらに検討してみる必要がある。

半価幅の変化はクリープ挙動を量的な形で示し、変形機構の差に伴って、ただちにその差異を示すのであるが、それらの変化が何に起因するものであるかという物理的な根拠に乏しい。また、Fig. 6 からわかるように、低応力でひずみ速度の小さい実際機器、構造物に近いようなクリープ変形においては半価幅の変化量が小さく測定誤差が大きく影響するであろうことが充分考えられる。

さて、細束X線による結果を見ると、まず、定性的に観察するならば 8 kg/mm^2 の場合、その回折はん点

は半価幅が最大となる点で最も拡散し変形の増加に伴って、より明確になってくる。はん点の分離状態を見るに初期（半価幅が最大となる点）においてもはん点はすでに分離を行なっているが、分離したはん点そのものにはかなりの拡散が見られ、分離したはん点とはん点の間も完全には切れておらず、各セル間がまだかなりの *coherency* を有している。さらに時間が経過すると分離したはん点のおのおのがより明確となり、はん点の間が完全に切れた状態となる。 12 kg/mm^2 の場合、はん点の分離は 8 kg/mm^2 の場合と同様初期から認められるが、変形の増加に伴ってはん点の拡散はますます著しくなる。また、分離したはん点とはん点の間は時間が経過してもあまり明確にはならず、はん点の形状は半径方向に細長く伸びたような形状となる。以上の結果は細束X線による回折現象が、高応力の場合と低応力の場合でのクリープ変形機構の差異を正確に示している。すなわち、低応力の場合、初期においてはある程度不均一に分布していた転位がセルを形成する方向に向かう（はん点の分離）。セル形成が完成するとセル内の転位密度は減少していく（はん点が分離した状態で時間の経過とともに明確になる）。セル構造内はある方向に連続的に曲がることもなく、また、均一な格子ひずみもあまり存在しない（はん点が半径方向、円周方向のどちらへもあまり拡散しない）。セル間の転位は明確なセル壁を生ずるような配列をとる（はん点とはん点の間がはっきりと分離して現われる）。一方 12 kg/mm^2 の場合、同様にセル構造が形成されるが（はん点の分離）セル内での転位密度は変形の増加に伴ってますます大きくなる（分離したはん点の拡散）。セル壁での転位は 8 kg/mm^2 の場合に比べて、かなり乱れた配列をとる（分離した各はん点間は完全には独立した状態ではなく、いくらかのつながりを有する）。セル内の転位は不均一に分布しており、格子ひずみが存在する（はん点が半径方向に拡散する）。

さらに、これらの回折環の解析により求められた、セルの大きさ、セル間の *misorientation*、セル壁での転位密度等は、上述のように定性的に求められた変化をさらに定量的に量的な表現に示すことが可能であり、これらのことを総合的に考察することによって、金属内クリープ変形によって起こる結晶学的な変化をほぼ正確に把握することが可能になることがわかる。なお、求められた転位密度は、オーダーとして $10^{-7}/\text{cm}^2$ と従来他の方法で求められた結果と⁴⁾比較して小さいのであるが、これについては細束X線技術そのものが有している欠陥というよりも、解析の幅に導入する仮定、計算法等に問題があるのではないかと考えられ、目下検討中である。

5 結 言

X線によるクリープの研究は以上述べたように、通常の線径のものによる場合、現在まで多くの研究者によって指摘されてきたようにある面では否定的にならざるをえないが、さらに分解能を高めた細束X線を使用するならば、その挙動を充分把握することが可能であることがわかった。さらに、より定量的に把握するためには、解析の中で用いられる仮定等を検討するために電子顕微鏡による直接観察等の方法を併用すれば、クリープにおける金属材料の挙動をより正解に把握することが可能となろう。

(昭和40年7月10日 第4回X線材料強度に関するシンポジウムにて講演)

参 考 文 献

1) Sully, A.H., "Recent Advances in knowledge

- concerning the Process of Creep in Metals" *Progress in Metal Physics*, **6**, p.135 (1959).
- 2) Wood, W.A., and W.A. Rachinger, *J. Inst. Metals*, **76**, 237, (1949-50).
- 3) Wood, W.A., and G.R. Wilms, *J. Inst. Metals* **79**, 159 (1951).
- 4) Garofalo, F., L. Zwell, A.S. Kch, and S. Weissmann, *Acta Met.*, **9**, 721 (1961).
- 5) Sully, A.H., *Prog. in Met. Phys.*, **6**, p. 135 (1959).
- 6) Hirsh, P.B., and J.N. Keller, *Acta Cryst.*, **5**, 162 (1952).
- 7) Kelly, A., *Acta Crst.*, **7**, 554 (1954).