下部組織の細束X線回折法と電子顕微鏡による観察*

吉 岡 靖 夫** 中 沢 洋 二*** 藤 原 保 雄****

Correlation of X-Ray Microbeam Diffraction Pattern and Substructure by Transmission Electron Microscopy

by

Yasuo YOSHIOKA, Yoji NAKAZAWA

(Musashi Institute of Technology, Tokyo)

and Yasuo FUJIWARA

(Niigata Engineering Co., Ltd., Tokyo)

The X-ray microbeam diffraction technique is a powerful method for observation of substructures in metallic materials, because of its ability to measure the microstructural changes in a localized region quantitatively and non-destructively. In recent years, the microstructure in the vicinity of fatigue crack tip has been investigated by using this technique and the mechanism of crack propagation has been discussed based on the results obtained. However, the correlation of the X-ray microbeam diffraction patterns and the microstructures observed by the other methods has not been made sufficiently clear.

In the present study, the X-ray microbeam diffraction patterns from deformed specimens were compared with the substructures photographed by means of transmission electron microscopy. The material used was 0.12% carbon steel, and the low cycle fatigue test, the high cycle fatigue test and the impact test were performed to form substructures in the specimens.

A good correlation was obtained qualitatively between the X-ray microbeam patterns and substructures in both the low cycle fatigued and impacted specimens. It was possible to distinguish the mode of substructure through X-ray microbeam diffraction patterns.

A disagreement existed, however, between the values of subgrain size obtained by different analytical methods. It is considered that getting agreement between these values is difficult in the present stage, because of the assumptions on analyses. But the subgrain size should be a good parameter representing the plastic deformation, if an analytical method suitable for the mode of diffraction pattern is adopted.

(Received Aug. 29, 1974)

1 緒 言

電子顕微鏡による金属下部組織の直接観察法（以下 TEM 法と略記する）は、これまで金属の変形や破壊機構の解明に大きな寄与をしている。

ただ、この TEM 法は薄膜作成が技術的に困難な材料もあり、また疲労き裂先端のようなきわめて限定された領域の観察などは、一部報告されているもののきわめて困難である。また方法そのものが破壊的であるため、一般的には連続観察に向かないなどの問題がある。

ある。

一方、細束X線回折法による下部組織観察法（以下 MBX 法と略記する）は最初 Hirsch^{2,3)} により開発され、また我が国では、平、林ら⁴⁾によりその基礎がぎざかれ、近年特に破壊現象の解明手段として各所で採用されている。この方法は非破壊的でバルクの試料が使用できること、X線照射位置を自由に設定でき、しかも 100 $\mu\phi$ 程度の狭い部分の観察が可能のため、局所的でかつ定点的な連続観察ができ、工学的研究手段として有用な測定法である。

しかしながら、回折像から推定される下部組織が、実際にどのようなものであるか、たとえば、TEM 法

* 原稿受理 昭和49年8月29日

** 正 会 員 武蔵工業大学 東京都世田谷区玉堤

*** 武蔵工業大学 東京都世田谷区玉堤

**** (株)新潟鉄工所 東京都台東区台東

で見られる組織に対応する回折像はいかなるものであるかについては、今まで、両者を直接比較検討した例はあまりないようである。

また、副結晶粒径 t の測定に関しても解析方法は数種提案されているものの相互の関連についての検討もあまりなされていない。

そこで、本研究では、炭素鋼の下部組織を TEM 法と MBX 法の両方法で観察してその対応性について検討を行なったのでその結果について報告する。

2 実験方法

2・1 下部組織形成法と試験片

TEM 法と MBX 法により観察する下部組織に対応させる上での実験技術上困難な点は、観察場所を一致させることである。MBX 法では X 線ビームを希望する場所に照射できるが、その場所を薄膜化して TEM 法で観察できるとは限らない。そのため、少々観察場所が異なっている、ほぼ同一の下部組織を有する試験片を準備する必要がある。

それには、一軸引張りまたは圧縮の低サイクル疲労試験を行なったものであれば、試料断面内ではほぼ一様の下部組織分布が得られると考え、片振り引張低サイクル疲労試験片を主試験片として採用、さらに高サイクル疲労試験や衝撃試験を行なったものも参考に観察をすることとした。

材料は Table I に示す 0.12% 炭素鋼であり、いずれの試験片も所定寸法に機械加工後、900℃、40分の真空焼なましを行なった。低サイクル疲労試験は、Fig. 1 に示す形状の試験片を用い、島津サーボバルサで一軸片振り引張ひずみを与えた。ひずみ振幅は 0～1% である。

Table I. Chemical composition of specimen used.

C	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.12	0.42	0.007	0.007	0.01	0.02	0.02	0.03

Fig. 1. Shape and sizes of specimen for low cycle fatigue test.

また高サイクル疲労試験片は Fig. 2 に示すが、両振りの繰返し曲げ応力を与えた。さらにシャルビ衝撃試験片を作成、常温および -196℃ で衝撃試験を行なった。

MBX 法と TEM 法による下部組織観察場所であるが、まず低サイクル疲労試験片については、所定の繰

Fig. 2. Shape and sizes of specimen for high cycle fatigue test.

返しを与えたのち、Fig. 1 の中央平行部分より厚さ約 1 mm の円板状試料を高速切断器により 5～7 枚切り出した。そうして切断面を片側約 200 μ ほど、切断加工の影響を取る目的で化学研磨と電解研磨によって取り除き、厚さ約 600 μ ほどの円板として、現われた円板の表面中心部に細束 X 線を垂直に入射して回折線写真を撮影した。ついでこの試料をさらに両面より化学研磨で 100 μ ほどの薄い円板にしたのち、ジェット式電解研磨法により円板中心より電顕透過観察可能な薄膜を作成した。

また参考に観察した高サイクル疲労試験片では、曲げ疲労試験のため応力こう配があり、下部組織も表面付近にのみ限定して形成されと考えられるため、まず MBX 法では、Fig. 2 の中心線クロス位置に X 線を垂直照射して回折像を撮影したのち、その部分より薄膜を作成して TEM 法で観察を行なった。また、シャルビ試験片では、破面の上で、切欠き底より約 100～200 μ 下方の部分の回折像を撮影、さらにこの部分を薄膜化して TEM 法によって観察を行なった。

しかしながら、高サイクル試験、衝撃試験ともに X 線を照射した部分、すなわち表面を含む領域が薄膜化され TEM 法で観察される確率はきわめて低いと考えられるので、MBX 法と TEM 法による下部組織をそのまま対応させることは問題があり、この点については考察でさらに論ずる予定である。

2・2 観察方法

2・2・1 細束 X 線回折法 Table II に示す条件で回折線写真を撮影した。X 線装置は横型開放型微小焦点 X 線発生装置と背面反射型マイクロカメラを組み合わせたものである。

副結晶粒径 t の測定は、回折リング中の全スポット数より求める Hirsch と Kellar の二枚露出法²⁾と、一アーク中のスポット数より求める Gay と Kelly の一枚露出法⁵⁾によった。

二枚露出法では

$$\frac{M_2 - M_1}{A \cdot \log(T_2/T_1)} = \frac{2.3p \cdot \cos \theta}{2\mu(1 - \sec 2\theta)} \cdot \frac{1}{v}(4\theta + 4) \quad (1)$$

で $t \approx v^{1/3}$ から求める。ただし、 M_1 および M_2 は、

Table II. Microbeam X-ray diffraction conditions.

Characteristic X-ray	Cr-K α
Diffraction plane	Fe (211)
Tube voltage	40 KV
Tube current	1.2 mA
Focus diameter	$D_F=70 \mu^{\phi}$
Pinhole diameter	$D_P=50 \mu^{\phi}$
Distance between focus and pin hole	$R_0=40 \text{ mm}$
Distance between pin hole and specimen	$R_1=40 \text{ mm}$
Diameter of radiated area on specimen	$D=170 \mu^{\phi}$
Divergence	$5.1 \times 10^{-4} \text{ rad.}$
Resolving power	0.53μ
Film	Sakura N
Exposure time	3, 6, 8 hr.

T_1 および T_2 時間露出した際のリング上の全スポット数, Λ は照射面積, p は多重度因子, μ は質量吸収係数である. これに対して一枚露出法では, m_t を一つのアーク中の斑点数, v_0 を元の結晶体積, γ をアーク中心に張る角とすると

$$v = \frac{v_0 (\Delta\theta + \Delta) \gamma}{m_t \cdot \pi \cdot \cos \theta \cdot \sin^2(\gamma/2)} \quad (2)$$

で求められる.

2.2.2 透過電子顕微鏡観察法 加速電圧100 kVの電子顕微鏡を用い, 倍率は1万倍で観察した.

副結晶粒径 t の測定は, できるだけ多くの写真を撮影して副結晶を形成している部分の面積 A と副結晶数 m を測定, 形状を球と仮定して次式により近似的に t を求めた.

$$t = \left[\frac{4}{\pi} \cdot \frac{A}{m} \right]^{1/2} \quad (3)$$

3 実験結果

3.1 低サイクル疲労材

塑性ひずみ振幅 $\varepsilon_p=1\%$ の片振り引張低サイクル試験を行なったが, 破断繰返し数 N_f は3300であったので, その途中の段階 $N=100, 1000, 2000$ および3000回で試験を中止した試験片をそろえて, MBX法とTEM法による観察を行なった. 以下, 同一繰返し数における回折線写真と電顕写真とを対応して示す.

Fig. 3 は $N=100$ のもので(a)が回折像, (b)(c)が電顕像である. 回折像中には小さいながらもアークとなっているものと, そのアークの中がさらにいくつかのスポットに分かれているものの二種類がデバイ環上にみられる. 一方, 電顕像の(b)は結晶粒界付近であるが, 転位はみられるものの副結晶のみられないものと, 不完全な副結晶が形成しているものとが示されている. また(c)は副結晶が形成されている部分を示しているが, 粒内にも多くの転位を含み, 粒界の転位密度は低い.

つぎに, $N=1000$ の場合を Fig. 4 に示すが, 回折

Fig. 3. Low cycle fatigue deformation structures after $N=100$ cycles at $\varepsilon_p=1\%$.

像は, 前の場合に比べてアークの長さが大きくなりいずれも細かいスポットより構成されている. また電顕像はほとんどの結晶で副結晶がみられるが, 結晶により形成状況は異なり, 粒界で転位の tangle しているものから, ほぼ完全なものまでが存在している.

Fig. 5 と 6 の $N=2000$ および $N=3000$ では, 回折像は小さいスポットが集積した連続環となり, 拡大写真でも, 前二者に比べてスポットの個々が明確にみえる. また電顕像も, どの結晶中にもほぼ同じ形状の副結晶が観察される. そうして粒界の転位密度が高く粒内に転位を含まない積層欠陥エネルギーの高い材料に特有な副結晶組織となっている.

この一連の回折像および電顕像より副結晶粒径 t を算出して繰返し数を横軸にして整理したものが Fig. 7 である. TEM 法ではほぼ一定, MBX 法の場合は, 一枚露出法と二枚露出法の二つの方法によったが,

(a) X-ray microbeam pattern

(b) electron micrographs

Fig. 4. Low cycle fatigue deformation structure after $N=1000$ cycles at $\varepsilon_p=1\%$.

(a) X-ray microbeam pattern

(b) electron micrograph

Fig. 6. Low cycle fatigue deformation structure after $N=3000$ cycles at $\varepsilon_p=1\%$.

(a) X-ray microbeam pattern

(b) electron micrograph

Fig. 5. Low cycle fatigue deformation structure after $N=2000$ cycles at $\varepsilon_p=1\%$. Fig. 7. Relation between subgrain size t and number of stress cycles N for low cycle fatigue test at $\varepsilon_p=1\%$.

$N=1000$ までは t が減少する傾向がみられるが、絶対値は著しいちがいがみられる。また、TEM 法と MBX 法でも t の値は著しく異なっている。

3・2 高サイクル疲労材

昭和50年1月

Fig. 8 は板曲げ両振り疲労試験を行なったものの回折像と電顕像である。応力振幅は 20 kg/mm^2 で破断繰返し数が 3×10^6 であったが、 2×10^6 回繰返ししたものを用いた。最初に撮影したのが(a)の回折像であったが、ほとんど焼なまし状態のスポットと同じものしか得られなかったのでわずかにX線照射位置をずらして(b)の回折像を得た。この場合はアークを引いたものがみられるが、低サイクル疲労材のような明確なスポットはみられない。

一方、電顕像は(c)であるがほとんど転位らしきもの

Fig. 8. High cycle fatigue deformation structure in the surface of specimen after $N=2 \times 10^6$ cycles at $\sigma=20 \text{ kg/mm}^2$.

は見当たらないものしか得られなかった。

3・3 シャルピ衝撃試験片

Fig. 9 は, -196°C で衝撃試験をした試験片破面部の回折像と電顕像である。回折像ではうすい連続リングが生じているが, そのリング上数か所には大きな回折アークがみられる。しかしスポットには分離していない。また電顕像では転位密度は高いものの低サイクル疲労材のような明確な副結晶は形成されていないのが特長である。

4 考 察

4・1 回折像と電顕像の対応

本実験でみられた回折像は大体次のように分類される。(a), 焼なまし状態の材料にみられるスポット, (b), (a)のスポットが円周方向にアークとなったもの, (c), (a)が円周方向にも半径方向にも引き伸ばされたもの, (d), アーク状で, さらにその中が小さなスポットに分かれているもの, (e), デバイ環上に小さな多数のスポ

(a) X-ray microbeam pattern

(b) electron micrograph

Fig. 9. Structure in fracture surface of impactly fractured specimen at -196°C .

ットが並んでいるもの, (f), 分離不可能な連続リングとなっているもの等である。

一方, 電顕像では, (A), 結晶中に転位を含まない焼なまし状態の結晶, (B), 結晶内に転位が存在するが副結晶は構成されていないもの, (C), 副結晶ではあるが粒内にも転位を含みかつ粒界も tangle している不完全なもの, (D), ほぼ完全な副結晶, (E), (C)と(D)の中間状態のもの, (F), 衝撃破面でみられた, 転位密度は高いが副結晶は形成していないもの等に分類される。

低サイクル疲労材の $N=2000, 3000$ の電顕像はDタイプで全結晶中で均一なかつ明確な副結晶から構成されており, 回折スポットは副結晶の一つに対応していると考えられる。この段階では, 細分化する以前の結晶はX線の回折条件を満たしていなくとも, 細分化されて生じた副結晶に回折条件を満足するものができるためスポットが全円周に分布しているものと考えられる。

これに対して $N=100$ のものは, 電顕像はB, Cの二タイプよりなっており, Bはbタイプの単一アークを有する像を, またCはdタイプの細かなスポットより構成される像を回折することが推定される。したがってこの例のように結晶の変形度が不均一な状態もMBX法ではかなりよくその状態が現われているもの

と考えられる。

さらに、 $N=1000$ のものは、一応どの結晶でも副結晶はみられるものの元の結晶がX線の回折条件と著しく異なるものでは、副結晶も回折条件を満足する方位へは回転しておらず、回折を起こしている結晶中で作られた副結晶のみが回折スポットを作っている状態と考えられる。したがってdタイプのアーキがいくつかリング上に並ぶ像が得られる。

2・1 でも述べたが、MBX 法と TEM 法の対応は、両法による観察場所を厳密に一致させる必要がある。これが実験技術上不可能であれば、試料がほぼ同一の下部組織の分布しているものを使用して実験せねばならない。このような条件を低サイクル疲労試験材で一軸引張りまたは圧縮の繰返し荷重をうけたものであればほぼ満足すると考えて観察を行なったが、上述のように、MBX 法と TEM 法による下部組織はほぼ定性的には良い対応をしていることがわかり、このような知見をもとにして、特に MBX 法によって下部組織を推定することが非破壊的にできる。

しかしながら、高サイクル疲労材では、回折像はaタイプとbタイプが観察されたところから推定して、電顕像ではAタイプの無ひずみ状のものおよび、Bタイプの副結晶を含む結晶のものが観察されると予想したが、Aタイプの像しか得られていない。このことはまず、特定結晶内でのみずべりが生じる高サイクル疲労特有の性質と、応力こう配を有しているため、表面より試料内部に向けて、下部組織の形成も著しい差異が存在すると考えられ、しかも薄膜は試料最表面から確実に採取されていないという実験技術上の問題とが重なり、このような結果になったものと考ええる。したがって、このような変形様式をもつ試料で対応を試みることはあまり意味がなく、この場合であれば MBX 法による回折像の方が適確に表面付近の状態を表わしていると推定される。しかし、bタイプのアーキが低サイクル疲労材でみられたものと全く同一なものであるかはさらに検討を要することである。

最後に衝撃試験破面の回折像はうすい連続リング中にcタイプの円周方向にも半径方向にも大きなアーキが現われていたが、リングは破面のごくうすい層からの回折と考えられ、cタイプのアーキは電顕像でみられたFのような転位密度は高いが副結晶は形成していない組織からの回折と考えられる。

4・2 副結晶粒径の不一致について

Fig. 7 に示したごとく副結晶粒径 t の測定結果はMBX 法と TEM 法で著しい差異があるのみでなく、同じ MBX 法でも一枚露出法と二枚露出法によっても差がみられる。以下、まず MBX 法による測定の問題、ついで MBX 法と TEM 法間の問題について考

察する。

二枚露出法はX線が照射されている多結晶体中の結晶粒が、どれも一様に変形されており結晶粒または副結晶粒が互いに無秩序な方位を有している場合に適用できる測定方法であり、電顕像よりみてこの方法が問題なく使えるのは低サイクル疲労材 $N=2000$ および 3000 の場合である。これに対して一枚露出法は結晶が不均一な変形をしていても個々の結晶中の副結晶粒径が測定できるもので、低サイクル疲労材の $N=100$ および 1000 のような回折像を測定するのに適している反面、 $N=2000$ や 3000 のときスポットがリング全体にわたるものには不適當である。ただ $N=1000$ の場合は電顕像より考えて二枚露出法も一応可能と考えられ、この場合の MBX 法の二つの測定法による測定結果は比較対応できるものと考えられる。しかしながら実際には一枚露出法による t は二枚法の約 2 倍の値でありよい一致は得られない。

一枚露出法では回折を起こす結晶の全体が副結晶となっており、しかもその結晶全体にX線が照射されないと、(2)式中の v_0/m_t に誤差を生じ t を大きく測定する傾向がある。この誤差を取り除くことは実際上は困難であり二枚露出法の値と一致させることは困難である。

さらに、(1)(2)式とも波長のひろがりや結晶粒の方位のひろがりを表わす Δ の項があるが測定ではこの Δ を無視していることも検討を要する。

また、TEM 法と MBX 法で測定した副結晶粒径 t の不一致については種々の原因が考えられる。TEM 法ではセル組織が一様に形成されていて、しかも同一寸法、形状であるとの仮定のもとに t を測定するが、電顕像でみられるごとく、このような仮定が成立しないことは明らかであり、平均的な副結晶粒径 t のもつ意味はいまいである。また、このような t の表現は、TEM 法のもつ特長である転位の挙動や副結晶の形状観察を無視することになる。

一方、MBX 法では、副結晶の形状に対する仮定がやはり存在する上に既述の Δ の問題もあり、副結晶粒径 t に当然誤差が含まれる上に、TEM 法と異なり、あくまで撮影されるアーキまたはスポットは回折条件に適合する特定の方位をもつ結晶または副結晶よりの情報であり、そのアーキなりスポットなりが、下部組織を形成させた変形挙動を直接的に表わすものであるか否かについては多く議論のあるところである。

したがって、TEM と MBX 法で求めた副結晶粒径 t の対応については、今後解決されるべき点とともに本質的に対応がつかない点が依然残ることが予想される。

したがって、両法の測定の対応性については、今後

もより多くの検討は必要ではあるが、むしろ、副結晶粒径 t を変形のパラメータとして用いることが容易にできるようにすることの方が工学上からは意味のあることと考える。

たとえば、本実験の一部である、低サイクル疲労に伴う t の変化を求める場合でも、 N と t の関係をもし求めるのであれば、 N によって解析方法を一枚露出法と二枚露出法の両法を用いるのは適当ではなく、どちらかの方法で初期段階から破壊過程までが観察できるような実験条件を撰択すれば、測定される t は変形挙動を適確に示すようになると考えられる。

5 結 論

細束X線回折像がいかなる下部組織をもつ結晶より得られるかを知るため、炭素鋼試験片に低サイクル疲労試験、高サイクル疲労試験および衝撃試験を行ない下部組織を形成せしめ、細束X線回折法と電子顕微鏡透過観察法によって観察を行ない対応性を検討した。

(1) 変形初期で結晶中に多くの転位は含むが副結晶は形成していない結晶からは円周方向にアークを描く回折像が得られる。

(2) 全結晶中でほとんど均一な副結晶がみられる結晶組織からは明りょうな小さいスポットがデバイ環上にほぼ均一に並んだ回折像が得られる。この場合、スポットの明りょう度は副結晶が完全なものか否かの目安となる。

(3) 結晶内の転位密度は高くとも副結晶は形成していない場合の回折像は円周方向にも半径方向にも大きなアークが得られ、その中にはスポットはみられない。

(4) 高サイクル疲労をうけた材料の回折像は場所により異なった回折像が得られることがある。

(5) 副結晶粒径 t の測定は、解析法によって相当異なった結果が生じ、この点は今後多くの検討を必要とするが、変形のパラメータとしては充分使用できる。

今回は炭素鋼のみを取り上げたが、他の金属、特に積層欠陥エネルギーが低く副結晶を形成しない材料での回折像と電顕像の対応や、回折像の定量化の問題は今後の研究課題と考える。

(昭和49年7月19日 第11回材料強度に関するシンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) Lukáš, P., M. Klesnil, and R. Fiedler, *Phil. Mag.*, **18**, 799 (1969).
- 2) Hirsch, P. B., and J. N. Keller, *Acta Cryst.*, **5**, 162 (1952).
- 3) *ibid.*, *Proc. Phys. Soc., Sec. B*, **64**, Part 5, 369 (1951).
- 4) 平 修二, 林 建吉, 機械学会論文集, **33**, 1 (1968).
- 5) Gay, P., and A. Kelly, *Acta Cryst.*, **6**, 165 (1953).
- 6) Klesnil, M., and P. Lukáš, *J. Iron and Steel Inst.*, **203**, 1043 (1965).