Note

Dislocation Characterization by the Direct-fitting/modified Williamson-Hall (DF/mWH) Method in Ultra-low Carbon Martensitic Steel

Takuro MASUMURA^{1)*}, Setsuo TAKAKI¹⁾ and Toshihiro TSUCHIYAMA^{1,2)}

1) Research Center for Steel, Kyushu University

2) Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University

Abstract: The Williamson-Hall (WH) plots are the basic approach for the dislocation characterization. However, the elastic anisotropy affects full width at half maximum in diffraction peaks and this makes the dislocation characterization difficult. In order to correct the effect of elastic anisotropy, Ungár developed a unique methodology using the contrast factor, so called the modified Williamson-Hall (mWH) method. On the other hand, authors developed a new methodology termed as “direct-fitting (DF) method” in which the elastic anisotropy is corrected directly applying the correction parameter; ω_{hkl} . By the DF method, reliable values are obtained for the parameter α which contains an information of crystallite size. In this paper, the α -value obtained by the DF method was applied to the mWH method and the dislocation characterization was performed in an ultra-low carbon martensitic steel (Fe-18%Ni alloy) with cold rolling up to 20% thickness reduction. It was found that high dislocation density ρ of $2.1 \times 10^{15}/\text{m}^2$ is obtained in as-quenched specimen and the cold rolling does not give significant effect on dislocation density ρ . However, the parameter ϕ obtained by the mWH method changes markedly by charging small amount of cold rolling. As a result, the parameter A , that depends on the values of ρ and ϕ , changes markedly by charging small amount of cold rolling: $A=0.77$ in as-quenched specimen but $A=0.60$ in specimens with cold rolling. This result indicates that the dislocation arrangement has been changed from homogeneous to inhomogeneous distribution by cold rolling.

Keywords: Williamson-Hall plots; elastic anisotropy; direct-fitting/modified Williamson-Hall method; dislocation arrangement; dislocation density; screw component; ultra-low carbon martensitic steel.

Received on May 14, 2019 ; Accepted on Oct. 11, 2019

* Corresponding author. E-mail : masumura@zaiko.kyushu-u.ac.jp, Address : Kyushu University, 744 Motooka Nishi-ku Fukuoka 819-0395

Direct-fitting/modified Williamson-Hall (DF/mWH) 法による極低炭素マルテンサイト鋼の転位解析

増村 拓朗^{1)*}・高木 節雄¹⁾・土山 聡宏^{1,2)}

Dislocation Characterization by the Direct-fitting/modified
Williamson-Hall (DF/mWH) Method in Ultra-low Carbon
Martensitic Steel

Takuro MASUMURA, Setsuo TAKAKI and Toshihiro TSUCHIYAMA

1. 緒言

加工した金属やマルテンサイト鋼のように多量の転位を内蔵した材料では、その転位密度が力学特性に大きな影響を及ぼす。近年では量子線ラインプロファイル解析である modified Williamson-Hall/Warren-Averbach (mWH/WA) 法¹⁾ による転位解析が広く用いられているが、著者らは direct-fitting/modified Williamson-Hall (DF/mWH) 法²⁾ によって、より簡便に転位密度を導出できることを示した。ただし、DF/mWH 法を適用するには後述するパラメーター A を鋼種ごとに求めておく必要がある。本研究では、マルテンサイト鋼の転位密度評価を DF/mWH 法で行えるようにするために、極低炭素の Fe-18%Ni 合金を用いて、焼入材ならびに 20% まで圧延した加工材に DF/mWH 法ならびに mWH/WA 法を適用して転位解析を行い、マルテンサイト鋼におけるパラメーター A の値を求めた。

2. 解析方法

Williamson and Hall は X 線回折ピークの半価幅の情報から転位密度を見積もる方法を提唱した³⁾。X 線の波長を λ 、結晶面 $\{hkl\}$ の回折角と半価幅をそれぞれ θ_{hkl} と β_{hkl} [rad.] とすると、それぞれの結晶面に対応してパラメーター K_{hkl} ($=2\sin\theta_{hkl}/\lambda$) と ΔK_{hkl} ($=\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}/\lambda$) を決定できる。結晶方位に依存した弾性異方性が無ければ、パラメーター K_{hkl} と ΔK_{hkl} の間には直線関係が成立し、両者の関係は次式で表される³⁾。

$$\Delta K_{hkl} = \alpha + \varepsilon K_{hkl} \quad (1)$$

α は結晶子の大きさに依存したパラメーター、 ε は転位密度や転位の分布、転位の性質に依存したマイクロひずみと呼ばれるパラメーターである。しかし、多くの金属には弾性異方性があるため、 K_{hkl} と ΔK_{hkl} の関係は不規則な分布となり、直線関係は得られない。

弾性異方性を補正する方法として、著者らは、次式で定義さ

れるパラメーター ω_{hkl} を用いた direct-fitting (DF) 法という手法を提案した⁴⁾。

$$\omega_{hkl} = E_{hkl} / E_0 \quad (2)$$

E_0 はひずみを一定と仮定した Voigt モデルで得られる基準ヤング率 ($E_0 = 226.3$ GPa)^{4,5)}、 E_{hkl} は各多結晶金属の $\{hkl\}$ 面に対応し、補正係数 ω_{hkl} を与えるための任意のヤング率⁴⁾ である。各結晶面の ω_{hkl} を用いて次式で弾性異方性を補正すると、良好な直線関係が得られることを確認している⁴⁾。

$$\Delta K_{hkl} = \alpha + \varepsilon (K_{hkl} / \omega_{hkl}) \quad (3)$$

一方、Ungár and Borbély は、次式で定義されるコントラストファクター C_{hkl} を用いて弾性異方性を補正することを提唱した¹⁾。

$$C_{hkl} = C_{h00} (1 - q \Gamma_{hkl}) \quad (4)$$

C_{h00} は $\{h00\}$ 面に対応するコントラストファクター、 q は C_{hkl} 値の結晶方位依存性の大きさを示す係数、 Γ_{hkl} は次式で与えられる方位パラメーターである。

$$\Gamma_{hkl} = (h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2) / (h^2 + k^2 + l^2)^2 \quad (0 \leq \Gamma_{hkl} \leq 1/3) \quad (5)$$

C_{h00} と q の値は、転位のらせん成分の割合 S ($0 \leq S \leq 1$) に依存して変化し、それぞれ次式で与えられる。

$$C_{h00} = C_{h00}^E + S (C_{h00}^S - C_{h00}^E) \quad (6)$$

$$q = q^E + S (q^S - q^E) \quad (7)$$

C_{h00}^E 、 C_{h00}^S ならびに q^E 、 q^S は、完全な刃状転位とらせん転位に対応した値であり、金属の結晶構造と弾性スティフネスで決まる材料定数である⁶⁾。弾性異方性の補正には、次式で表される modified Williamson-Hall (mWH) の式が用いられる¹⁾。

$$\Delta K_{hkl} = \alpha + \varphi K_{hkl} \sqrt{C_{hkl}} + OK_{hkl}^2 C_{hkl} \quad (8)$$

φ は、転位密度 ρ と転位の分布状態で決まるパラメーター⁷⁾、転位の Burgers ベクトルの大きさ b (0.248 nm) で決まるパラメーターであり、次式で与えられる。

$$\varphi = (\pi/2)^{1/2} A b \sqrt{\rho} \quad (9)$$

パラメーター φ の値は、次に述べる mWH 法で求められるので、パラメーター A の値が分かっているならば、次式で ρ の値を決定できる。

$$\rho = 2\varphi^2 / (\pi A^2 b^2) \quad (10)$$

10~80% の冷間圧延を施した鉄については、 $A \approx 0.5$ ということが分かっている^{2,7)}、一般的なフェライト鋼については、式 (10) を用いて転位密度を見積もることができる。

一方、式 (8) については、右辺第 3 項は大変小さい⁸⁾ ので無視した後、 α を左辺に移項して式 (4) を代入し、2乗することで次式が得られる⁹⁾。

$$(\Delta K_{hkl} - \alpha)^2 / K_{hkl}^2 = \varphi^2 C_{h00} (1 - q \Gamma_{hkl}) \quad (11)$$

この式において、左辺の値と Γ_{hkl} の間には直線関係が成立することが分かる。mWH 法では、 α に任意の値を代入して、左辺と

2019年5月14日受付 2019年10月11日受理 (Received on May 14, 2019; Accepted on Oct. 11, 2019)

1) 九州大学鉄鋼リサーチセンター (Research Center for Steel, Kyushu University)

2) 九州大学大学院工学研究院材料工学部門 (Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University)

* Corresponding author. E-mail : masumura@zaiko.kyushu-u.ac.jp, Address : Kyushu University, 744 Motoooka Nishi-ku Fukuoka 819-0395

Γ_{hkl} の直線関係が最良となるように α 値を決定し、決定した直線から q 値を求め、式(7)に基づいて S 値が決定される。しかし、DF法を適用すれば前もって α 値を正確に求めることができるので、その値を式(11)に代入することにより一義的に左辺と Γ_{hkl} の関係を決定できる。この手法をDF/mWH法という²⁾。DF/mWH法で得た直線のx切片から q 値、 $\Gamma_{hkl}=0$ に対応するy切片値から $\varphi^2 C_{h00}$ の値を決定できる。式(7)に q 値を代入して S 値が得られ、式(6)に S 値を代入して C_{h00} の値が求まるので、 $\varphi^2 C_{h00}$ の値から φ 値を決定できる。

式(10)から転位密度 ρ を求めるには、 A 値をあらかじめ決定しておく必要があるため、mWH/WA法による転位密度解析を行った。

$$\ln A(L) \cong \ln A^S(L) - Y(L) \left(K_{hkl}^2 C_{hkl} \right) + Q \left(K_{hkl}^4 C_{hkl}^2 \right) \dots \dots \dots (12)$$

$$Y(L)/L^2 = -(\pi b^2 \rho / 2) \ln Re + (\pi b^2 \rho / 2) \ln L \dots \dots \dots (13)$$

ここで L はフーリエ長さ、 $A(L)$ は回折ピークをフーリエ変換したときのフーリエ係数の実部、 $A^S(L)$ はその結晶子サイズ成分、 Re は転位の有効応力場半径、 Q は $(K_{hkl}^4 C_{hkl}^2)$ の高次項である。また、 C_{hkl} はmWH法で得られた値を用いる。詳細な解析手法の説明は文献^{1,7,10)}を参考にされたい。最終的には式(13)にある転位密度 ρ や Re の厳密解を本手法により求めることができる。

本研究では、DF/mWH法でパラメーター φ 、mWH/WA法で転位密度 ρ を求め、式(9)に基づいて両者の関係からパラメーター A の値を決定する。

3. Direct-fitting法による弾性異方性の補正

実験に使用した材料は真空溶解で作製したFe-17.8%Ni-0.001%C合金であり、900℃-30 minの溶体化処理を施したのち水冷し、室温ではラスマルテンサイトの単一組織となっていることをEBSDにより確認した。そのあと、加工率が5%、10%、20%になるように圧延して加工材を作製した。X線回折実験にはCu-K α (波長: 0.15418 nm)を用い、検出器の回転速度は0.003 deg/sとした。装置関数補正は、LaB₆(No.: SMR660c, NIST製)を使用してVoigtプロファイル解析法に基づいて行った¹¹⁾。試料は、処理を済ませた板材から15 $\times$ 15 $\times$ mmの寸法に切り出し、サンドペーパーで表面を平坦にしたのち、研磨の影響¹²⁾を除去するために50 μ mだけ電解研磨を行った。

焼入材ならびに20%までの圧延を施した試料について、X線回折実験により得られたパラメーター K_{hkl} と ΔK_{hkl} の関係をFig.1

Fig. 1. Original (a) and corrected (b) Williamson-Hall plots in ultra-low carbon martensitic steel (Fe-18%Ni).

(a)に示す。 $\{220\}$ 面からの回折強度は極端に弱いので、ここでは削除している。 ΔK_{hkl} の値は格子ひずみに依存して変化するため、ヤング率が小さな $\{200\}$ や $\{310\}$ については大きな値、逆にヤング率が大きな $\{222\}$ については小さな値となる傾向にある。マルテンサイト鋼については、加工の有無にかかわらずデータのばらつきが大きい、つまり弾性異方性が大きいことが分かる。ここで注目すべき点は、焼入材と加工材でデータの分布が異なっていることであり、僅か5%の加工を施すだけでWHプロットのデータの分布が変化している。DF法の詳細なプロセス^{2,4)}は省略するが、弾性異方性の補正をパラメーター ω_{hkl} により行ったWHプロットをFig.1 (b)に示す。図中には補正に使用した各試料の ω_{h00} の値を記しており、他の回折面の ω_{hkl} は ω_{h00} が分かれば計算できる^{4,5)}。この図においても、焼入材と加工材で直線の傾きが大きく異なっていることが分かる。つまり、5%という僅かなひずみを加えただけでマイクロひずみの値が低下し、それ以上の加工を加えてもマイクロひずみはほとんど変化しない。ただし、切片値のパラメーター α については加工の影響はほとんどなく、ほぼ同じ値となっている($\alpha \cong 0.005 \text{ nm}^{-1}$)。

4. Direct-fitting/modified Williamson-Hall 法による解析結果

mWH法においては、転位のらせん成分 S を決定する際に弾性スティッフネス c_{11} 、 c_{12} 、 c_{44} の値が必要である。幸い、Fe-Ni系合金についてはこれらの値が報告されており¹³⁾、Fe-18%Ni合金については、 $c_{11}=180.0 \text{ GPa}$ 、 $c_{12}=106.4 \text{ GPa}$ 、 $c_{44}=114.6 \text{ GPa}$ という値になる。これらの値を用いてUngárらが提唱した式⁶⁾によりコントラストファクター C_{h00} とパラメーター q を求めると、刃状転位については $C_{h00}^E=0.295$ 、 $q^E=1.610$ 、らせん転位については $C_{h00}^S=0.330$ 、 $q^S=2.694$ という結果が得られた。DF法で得られた α 値を式(11)に代入した結果をFig.2に示す。ここでも、焼入材と加工材では全く異なった結果が得られている。直線の傾きから得られるパラメーター S の値は、焼入材については0.82、加工材については0.90~0.92とほぼ一定の値であり、マルテンサイト変態によりらせん成分の大きな転位が導入されていることが分かった。 S 値が分かれば式(6)により C_{h00} の値を決定でき

Fig. 2. Relation between the values of $(\Delta K_{hkl} - \alpha)^2 / K_{hkl}^2$ and orientation parameter Γ_{hkl} in ultra-low carbon martensitic steel (Fe-18%Ni).

る。さらに、 $\Gamma_{hkl}=0$ における切片値は $\phi^2 C_{h00}$ なので、その値から ϕ 値を求めることができる。

ϕ 値については、式(9)から分かるように転位密度 ρ とパラメーター A に依存して変化する可能性がある。そこでまず、転位密度に及ぼす加工の影響を調査した。Fig.3に、mWH/WA法における $\ln L$ と $Y(L)/L^2$ の関係を示す。ここでは、5%圧延の影響を示すために、焼入材ならびに5%加工材について得られた結果を示している。転位密度 ρ については、図中に破線で示した直線の傾き η から次式により求めることができる。

$$\rho = 2\eta / (\pi b^2) \quad (14)$$

焼入材と5%加工材について η 値を比較した結果、いずれもほぼ同じ値($\eta \approx 0.00021$)となることを確認できた。この結果は、5%の冷間圧延を施しても転位密度がほとんど変化しないことを示唆している。

Fig.4は、mWH/WA法で得られた転位密度 $\rho^{14)}$ 、DF/mWH法で得られたパラメーター ϕ ならびに両者の値を式(9)に代入して得られたパラメーター A の値を圧延率との関係で示している。焼入材の転位密度は $2.1 \times 10^{15}/\text{m}^2$ と高く、その値は圧延率の増加とともにわずかに大きくなる傾向を示すが、加工に伴う急激な変化は見られない。それに対して ϕ 値は、5%圧延によって急

Fig. 3. Results obtained by modified Warren-Averbach method in as quenched specimen and 5% cold rolled specimen.

Fig. 4. Changes of dislocation density ρ (a), parameter ϕ (b) and parameter A (c) with cold rolling in ultra-low carbon martensitic steel (Fe-18%Ni).

激に低下した後、加工率の増加とともにわずかに増大する傾向を示す。なお、 ϕ 値のエラーバーはプロットに隠れる程度に小さい。一方、 A 値については、焼入材で0.77程度の値が得られるのに対して、加工材では加工率とは無関係に0.60という低い値になっている。パラメーター A は転位分布の均一性に対応しており、転位の分布が均一なほど大きな値となる。つまり、5%の圧延で A 値が急激に低下したということは、わずかな加工によって転位の再配列が起こり、転位の分布が不均一になったことを示唆している。 A 値の変化は、著者らがすでに報告した M 値(mWH/WA法により得られる転位配列パラメーター)の変化ともよく一致している¹⁴⁾。炭素添加や焼戻しによって A 値がどのように変化するかについては今後の課題として残されているが、少なくとも炭素を含まない焼入れた状態のマルテンサイト鋼については $A \approx 0.77$ 、加工したマルテンサイトについては $A \approx 0.60$ と置いて、式(10)に基づいて転位密度を見積もることができるであろう。

謝辞

本研究は、JSPS科研費JP15H05768の支援を受けて行われたものである。なお、研究の一部は、日本鉄鋼協会「鉄鋼のミクロ組織要素と特性の量子線解析研究会」のもとで実施された。

文 献

- 1) T.Ungár and A.Borbély: *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 3173. <https://doi.org/10.1063/1.117951>
- 2) S.Takaki, T.Masumura and T.Tsuchiyama: *ISIJ Int.*, **59**(2019), 567. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-623>
- 3) G.K.Williamson and W.H.Hall: *Acta Metall.*, **1**(1953), 22. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
- 4) S.Takaki, F.Jiang, T.Masumura and T.Tsuchiyama: *ISIJ Int.*, **58**(2018), 769. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-642>
- 5) S.Takaki, T.Masumura, F.Jiang and T.Tsuchiyama: *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **67**(2018), 855 (in Japanese). <https://doi.org/10.2472/jsms.67.860>
- 6) T.Ungár, I.Dragomir, Á.Révész and A.Borbély: *J. Appl. Crystallogr.*, **32**(1999), 992. <https://doi.org/10.1107/S0021889899009334>
- 7) S.Takaki, T.Masumura, F.Jiang and T.Tsuchiyama: *Tetsu-to-Hagane*, **104**(2018), 683 (in Japanese). <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2018-054>
- 8) S.Takaki, T.Masumura and T.Tsuchiyama: *ISIJ Int.*, **58**(2018), 2354. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-517>
- 9) T.Masumura, S.Takaki, F.Jiang and T.Tsuchiyama: *Tetsu-to-Hagane*, **104**(2018), 717 (in Japanese). <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2018-095>
- 10) S.Sato, K.Wagatsuma, M.Ishikuro, E.-P.Kwon, H.Tashiro and S.Suzuki: *ISIJ Int.*, **53**(2013), 673. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.53.673>
- 11) Th.H. de Keijser, J.I.Langford, E.J.Mittermeijer and A.B.P.Vogels: *J. Appl. Crystallogr.*, **15**(1982), 308. <https://doi.org/10.1107/S0021889882012035>
- 12) F.Jiang, K.Hirata, T.Masumura, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *ISIJ Int.*, **58**(2018), 376. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-578>
- 13) D.K.Chaudhuri, P.A.Ravindran and J.J.Wert: *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 778. <https://doi.org/10.1063/1.1661280>
- 14) D.Akama, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *ISIJ Int.*, **56**(2016), 1675. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-140>