

X線ラインプロファイル解析による鉄鋼材料の
微視組織と力学的特性の評価

2014年1月

熊谷正芳

目次

第 1 章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 目的	3
1.3 構成	3
参考文献	5
第 2 章 ラインプロファイル解析および結晶構造	7
2.1 多結晶材料の概要	7
2.2 ラインプロファイル解析の基本原理	9
2.2.1 X 線回折の概要	9
2.2.2 ラインプロファイルの幅拡がりの原因	10
2.2.3 Williamson-Hall 法	15
2.2.4 Warren-Averbach 法	16
2.3 ラインプロファイル解析の修正法	25
2.4 ラインプロファイルのデコンボリューション	26
2.4.1 $K\alpha_2$ 線の除去	26
2.4.2 測定系起因の幅拡がり	26
2.4.3 Stoke 法によるデコンボリューション	27
2.4.4 Voigt 関数を用いたデコンボリューション	28
2.4.5 各デコンボリューションの適用	30
2.5 ラインプロファイル解析手順	34
参考文献	40
第 3 章 引張負荷した炭素鋼の微視組織と力学的特性	42
3.1 緒言	42
3.2 実験方法	42
3.2.1 試験片	42
3.2.2 引張試験および硬さ試験	43
3.2.3 ラインプロファイル解析方法	46
3.3 実験結果	46
3.3.1 ラインプロファイルの幅拡がり	46
3.3.2 ラインプロファイル解析結果	49
3.4 考察	52

3.4.1 転位密度と塑性ひずみの関係	52
3.4.2 転位密度と加工硬化の関係	54
3.4.3 降伏応力と硬さの関係	58
3.5 結言	61
参考文献	62
 第 4 章 冷間圧延した炭素鋼の微視組織と力学的特性	63
4.1 緒言	63
4.2 実験方法	63
4.3 実験結果	64
4.3.1 光学顕微鏡による組織観察	64
4.3.2 ラインプロファイル解析結果	66
4.3.3 力学的特性の測定結果	74
4.4 微視組織と力学的特性に関する考察	76
4.5 結言	80
参考文献	81
 第 5 章 ピーニング処理したオーステナイト系ステンレス鋼の微視組織変化	82
5.1 諸言	82
5.2 実験方法	83
5.2.1 供試材	83
5.2.2 X 線残留応力測定	83
5.2.3 ラインプロファイル解析方法	86
5.3 実験結果および考察	87
5.3.1 残留応力および硬さ	87
5.3.2 光学顕微鏡による組織観察結果	89
5.3.3 ラインプロファイル解析結果	93
5.3.4 微視組織と力学的特性との関係	99
5.4 結論	101
参考文献	102
 第 6 章 結論	103

第1章 序論

1.1 研究背景

機械・構造物を設計する際、それを構成する材料は必然的に使用に耐えられる十分な機械的強さを有している必要がある。一般的な材料力学に基づく設計においては、想定される負荷応力に安全率を掛けた値が材料の降伏応力または耐力を超えないように設定する。一方、一般的な力学的特性である降伏応力や引張強さなどは引張試験により得ることができ、試験結果は工業的価値がある。しかし、材料の特性を十分理解した上で材料を使用するためには、巨視的な特性の把握のみでなく、その特性発現メカニズムについても理解する必要がある。材料は原子の集合によって形成されているため、その力学的特性は原子の微視的振る舞いの巨視的な結果として表れる。例えば降伏応力や引張強さなどの塑性的性質は構造敏感な性質と言われ、格子欠陥の存在状態に強く影響を受ける。また、力学的特性発現メカニズムを理解することは材料利用の観点のみでなく、材料開発を行う上でも重要な知見となる。

金属の力学的特性に関する研究は古くから行われており、現在では多くの知見が得られている。例えば機械的負荷による変形過程での加工硬化や塑性変形などについて、転位論の発達とその適用によって、それまで巨視的な現象としてしか把握されていなかった加工硬化や塑性変形のメカニズムが明らかとなってきた[1]。一般的な材料の強度は純金属そのものが持つ素の強度に加え、様々な強化機構によってその材料固有の材料強度を発現している。主な材料強化機構として加工硬化や結晶粒微細化、固溶強化、析出強化、分散強化などがある。固溶強化や析出強化、分散強化は母材中に様々な構成元素を様々な形態で含有させることで微視的な障害物を材料中に導入し、塑性変形を担う転位の移動を抑制する方法である。一方、加工硬化は材料に変形を加えることによって転位密度を高め、転位の移動を抑制する方法であり、省資源やコストの面などから合金元素の使用量を減らす取組としても期待が寄せられている。近年ではショットピーニングなどによる表面硬化処理[2]やひずみ誘起塑性を利用した鉄鋼材[3]など、加工硬化現象を利用した材料・表面処理の開発や利用が広く行われている。このように加工硬化は重要な強化因子の一つであり、加工硬化や塑性変形のメカニズムの理解、またその測定技術の向上は材料利用や材料開発にとって必要不可欠である。

従来、材料の結晶粒サイズや形状などといったミクロレベルでの微視組織の研究には光学顕微鏡や SEM（走査電子顕微鏡）が、転位の移動や密度などといったナノレベルの微視組織の研究には TEM（透過電子顕微鏡）が広く用いられてきた。TEMによる観察は転位などナノレベルの微視組織の様子を直接観察できるため有用な方法である。しかし、観察のためには薄膜状の試料を作製する必要があることや破壊検査であること、また試料作製時

にナノレベルの微視組織の状態が変化してしまうことなどの問題点がある。また、鉄鋼材料の場合、 α Feは磁性体であることから試料の取り扱いが難しくTEMでの観察はより困難となる。なお、本論文では原則としてナノレベルの微視組織のことを単に微視組織と呼ぶ。

一方、回折したX線の測定角度またはエネルギーに対する強度曲線を回折X線プロファイル（以下、ラインプロファイル）と呼ぶが、このラインプロファイルには微視組織の情報が含まれており、これを解析することで転位密度に代表される微視組織の物理量を求めることができる。X線回折による評価はTEMによる方法と比べ簡便であり、非破壊の測定が可能である。また、測定結果からはX線照射領域内の平均値として転位密度や結晶子サイズなどの物理量が得られるため、定量的な評価が可能である。ラインプロファイルを用いた微視組織の解析手法（以下、ラインプロファイル解析）は古くから提案されており、Williamson–Hall法[4]やWarren–Averbach法[5]などが広く知られている。しかしこれらの解析方法では弾性異方性の影響が考慮されておらず、弾性異方性の大きな材料の評価には用いることができなかった。例えば弾性コンプライアンス S_{ij} によって求められる異方性の程度を表す指標 A （= $2(S_{11} - S_{12})/S_{44}$ ）の値はタンゲステンで1.00、アルミニウムで1.22、鉄で2.36、銅で3.21である[6]。等方性の場合はこの値が1となり、1から離れているほど異方性が大きいことを意味する。 A 値が1.00であるタンゲステンや比較的1に近いアルミニウムなどは上記の解析方法が適用可能であるが、 A 値が大きな鉄や銅に適用することは困難である。このため主たる機械・構造用材料である鉄鋼材料のラインプロファイル解析による微視組織評価はあまり行われてこなかった。

しかし、近年Ungárら[7]によって弾性異方性を考慮した実用的な解析法（以下、修正法）が提案され、鉄鋼材料など弾性異方性の大きな材料へのラインプロファイル解析の適用の可能性が示された。なお、本論文中でWilliamson–Hall法およびWarren–Averbach法の修正法を、それぞれ修正Williamson–Hall法および修正Warren–Averbach法と呼ぶ。

解析方法の研究段階では銅[7][8]や鉄[9]などの純金属のバルク材や粉末を用いた研究を中心であったが、その後、修正法を実用的な鉄鋼のバルク材に適用した研究が行われ始めた。例えばBorbélyら[10]はラインプロファイル解析を応用し、集合組織を有する高純度鉄について弾性異方性の影響を考慮した蓄積エネルギーの評価方法を示した。またUngárら[11]はMANET鋼の常温下および250°C下での低サイクル疲労における転位密度や結晶サイズの変化をラインプロファイル解析により求め、その温度依存性を示した。Yinら[12]は微細粒組織を持つ低炭素鋼において、熱間圧延による降伏応力の変化に対するリン添加の影響について修正法を用いた検討を行い、転位の配置パラメータであるM値[13][14]の変化から転位の相互作用の違いがリン添加の有無によって異なるため、降伏応力変化に違いが生じることを示した。また、Takebayashiら[15]は炭素鋼の焼入れおよび焼もどし時の転位密度を修正Warren–Averbach法、Williamson–Hall法、およびTEM観察によって評価し、修正Warren–Averbach法による解析結果はもっともらしいがTEM観察による結果と比べ1.6から4.8倍であることを示した。Duttaら[16]は低炭素鋼に対する超音波表面処理によって生じる

加工軟化の原因の一つとして転位密度の低下があることを修正 Williamson–Hall 法を用いた転位密度解析の結果から示した。Mahadevan ら[17]はマルエージング鋼の熱時効過程における硬さと不均一ひずみの変化の関係を修正 Williamson–Hall 法により示した。

上記の様に鉄鋼材料の微視組織をラインプロファイル解析により評価した結果がいくつか報告されている。しかし、加熱や冷却による微視組織の変化に着目した研究や特定の課題に対する限定的な研究が多く、系統的な機械的負荷に対する微視組織と力学的特性の変化に着目し評価した報告は見られない。そのため、ラインプロファイル解析を用いた研究によって微視組織に起因した力学的特性の理解を深めるためには、系統的な研究によってラインプロファイル解析により得られる微視組織の物理量と力学的特性の関係を明らかとし、ラインプロファイル解析法による微視組織と力学的特性の評価法を確立することが望まれる。

1.2 目的

1.1 項で述べたとおり、これまでの研究は解析方法の研究や特定の課題に対する限定的な研究が多かった。しかし、新たな実用的評価方法としてラインプロファイル解析法を用いるためには、まずラインプロファイル解析により得られるパラメータの値が微視組織や力学的特性の変化によってどのように変化するかを知る必要がある。そこで、最も一般的な鉄鋼材料の一つである機械構造用炭素鋼を用い、系統的な既知の機械的負荷を加えた際の微視組織と力学的特性の変化からラインプロファイル解析による微視組織と力学的特性の評価法の確立を試みた。

その後、ラインプロファイル解析を用いた評価法の有効さを確認するため、材料表面の強化方法であるショットピーニングおよびレーザーピーニングを施したオーステナイト系ステンレス鋼に対するラインプロファイル解析を行い、表面処理方法の違いによる微視組織の違いや、微視組織と力学的特性との関係について検討した。

1.3 構成

本論文は微視組織と力学的特性の関係についてラインプロファイル解析を用いた実験的研究によって 6 章で構成されている。

本章（序論）に続く第 2 章では本論文における基本原理として、ラインプロファイル解析方法および材料の基本的な結晶構造について示した。

第 3 章および第 4 章では系統的な既知の機械的負荷を加えた際の微視組織と力学的特性の変化からラインプロファイル解析による微視組織と力学的特性の評価法の確立を試みた。具体的には第 3 章では一般的な機械・構造材料である機械構造用炭素鋼に引張負荷を加え、その際の力学的特性と微視組織の関係についてラインプロファイル解析により検討した。続く第 4 章では同じく機械構造用炭素鋼に基本的な加工硬化による材料強化方法である冷間圧延を施し、その際の力学的特性と微視組織の関係についてラインプロファイル解析に

より検討した。

第 5 章ではラインプロファイル解析の応用として材料表面の強化方法であるピーニング技術に着目し、ショットピーニングおよびレーザーピーニングにより試料表面近傍に圧縮残留応力を導入したオーステナイト系ステンレス鋼における微視組織をラインプロファイル解析により評価し、力学的特性との関係について考察した。

最後に第 6 章では第 3 章から第 5 章の研究をまとめ、結論として本論文の要約を記した。

参考文献

- [1] D. Hull and D. J. Bacon, *Introduction to dislocations*, 5th ed. Elsevier, 2011, p. 43 and 205.
- [2] 当舎勝次, “ショットピーニングの温故知新” まりあ, p. 134, 2008.
- [3] B. C. De Cooman, “Structure–properties relationship in TRIP steels containing carbide-free bainite” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, no. 3–4, pp. 285–303, Jun. 2004.
- [4] G. K. Williamson and W. H. Hall, “X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram” *Acta Metall.*, vol. 1, no. 1, pp. 22–31, Jan. 1953.
- [5] B. E. Warren and B. L. Averbach, “The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns” *J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 6, p. 595, 1950.
- [6] 渋谷陽二, 塑性の物理. 東京: 森北出版, 2011, p. 68.
- [7] T. Ungár and A. Borbély, “The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 21, p. 3173, 1996.
- [8] T. Ungár, S. Ott, P. Sanders, A. Borbély, J. Weertman, “Dislocations, grain size and planar faults in nanostructured copper determined by high resolution X-ray diffraction and a new procedure of peak profile analysis” *Acta Mater.*, vol. 46, no. 10, pp. 3693–3699, 1998.
- [9] A. Revesz, T. Ungár, A. Borbély, J. Lendvai, “Dislocations and grain size in ball-milled iron powder” *Nanostructured Mater.*, vol. 7, no. 1, pp. 779–788, 1996.
- [10] A. Borbély, J. Driver, T. Ungár, “An X-ray method for the determination of stored energies in texture components of deformed metals; application to cold worked ultra high purity iron” *Acta Mater.*, vol. 48, no. 8, pp. 2005–2016, May 2000.
- [11] T. Ungár, M. Victoria, P. Marmy, “A new procedure of X-ray line profile analysis applied to study the dislocation structure and subgrain size-distributions in fatigued MANET steel” *J. Nucl. Mat.*, vol. 276, pp. 278–282, 2000.
- [12] F. Yin, T. Hanamura, O. Umezawa, K. Nagai, “Phosphorus-induced dislocation structure variation in the warm-rolled ultrafine-grained low-carbon steels” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 354, no. 1–2, pp. 31–39, Aug. 2003.
- [13] M. Wilkens, “Theoretical aspects of kinematical X-ray diffraction profiles from crystals containing dislocation distributions” in *Fundamental aspects of dislocation theory*, 1970, p. 1195.
- [14] M. Wilkens, “The determination of density and distribution of dislocations in deformed single crystals from broadened X-ray diffraction profiles” *Phys. Status Solidi*, vol. 2, no. 2, pp. 359–370, Jun. 1970.
- [15] S. Takebayashi, T. Kunieda, N. Yoshinaga, K. Ushioda, S. Ogata, “Comparison of the Dislocation Density in Martensitic Steels Evaluated by Some X-ray Diffraction Methods” *ISIJ Int.*, vol. 50, no. 6, pp. 875–882, 2010.
- [16] R. K. Dutta, R. H. Petrov, R. Delhez, M. J. M. Hermans, I. M. Richardson, A. J. Böttger, “The effect of tensile deformation by in situ ultrasonic treatment on the microstructure of low-carbon steel”

Acta Mater., vol. 61, no. 5, pp. 1592–1602, Mar. 2013.

[17] S. Mahadevan, T. Jayakumar, B. P. C. Rao, A. Kumar, K. V. Rajkumar, B. Raj, “X-Ray Diffraction Profile Analysis for Characterizing Isothermal Aging Behavior of M250 Grade Maraging Steel” Metall. Mater. Trans. A, vol. 39, no. 8, pp. 1978–1984, May 2008.

第 2 章 ラインプロファイル解析および結晶構造

2.1 多結晶材料の概要

一般に金属材料は結晶材料であるが、炭素鋼など広く機械・構造材料に用いられる金属材料は複数の単結晶（結晶粒）から成る多結晶材料である。結晶粒の大きさや配向性などは多結晶材料の力学的特性に大きな影響を与えるため重要であり多くの研究がなされている。例えば結晶粒径 d と降伏応力 σ_y の間には Hall–Petch の関係[1]

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{d^{1/2}} \quad (2.1)$$

があることが古くから知られており、幅広く利用されている。ただし、 σ_0 および k_y は定数である。一方で、降伏応力と結晶粒径の関係が式(2.1)の関係となる理由の説明は多くの試みがなされているが必ずしも定かではない[2]。Hall–Petch の関係のような古くから広く用いられている関係式であるにもかかわらず、その提案から半世紀以上が経過しても未だそのメカニズムの説明が確定しない理由は材料の力学的特性に関する素過程が複雑であることに加え、その素過程の測定や観察が困難であることが挙げられる。結晶材料の力学的特性の発現には上述の結晶粒径や結晶の配向性のみならず、結晶粒内の格子欠陥と呼ばれるナノレベルの原子配列の乱れが大きくかかわっている。結晶粒は原子が長周期に規則的な配列を有する単結晶であるが、厳密にはナノレベルで見るとその配列に乱れが存在する。格子欠陥には原子の空孔や侵入によって生じる 0 次元の欠陥である点欠陥、転位に代表される一次元の配列のずれである線欠陥、積層欠陥や双晶などの二次元欠陥である面欠陥がある。一般的に結晶材料の塑性変形は一次元の配列のずれである転位の移動によって担われる。このとき転位は変形に要するエネルギーが最小となるよう原子配列の最密面の最密方向へ移動する。代表的な結晶構造には図 2.1 に示す体心立方格子 (bcc)，面心立方格子 (fcc) などが存在し、それぞれ原子配列によって最密面および最密方向が異なる。体心立方格子のすべり面およびすべり方向はそれぞれ {110} および <111> であり、そのすべり系を {110}<111> として表す。面心立方格子のすべり面およびすべり系はそれぞれ {111} および <110> であり、そのすべり系は {111}<110> となる。このときバーガースベクトル b は図 2.2 に示すようにすべり面上のすべり方向の 1 原子間距離として表すことができる。なお、転位には図 2.3 に示すらせん転位と刃状転位の二つの種類がある。

結晶中を転位が自由に移動できるとき、転位の移動抵抗は一定であり、塑性変形に伴う加工硬化は生じない。しかし転位が何等かの障害の影響により移動抵抗が増加すると加工硬化が生じる。上記の様に材料の力学的特性は結晶粒径などのミクロレベルの微視組織の

みでなく、結晶粒内で生じるナノレベルの組織変化にも大きく依存することが分かる。このため、材料の力学的特性発現メカニズムを理解するためにはミクロレベルやナノレベルなどマルチスケールでの検討が必要であり、本論文ではナノレベルの微視組織評価のため次項で述べる X 線ラインプロファイル解析の適用を試みた。

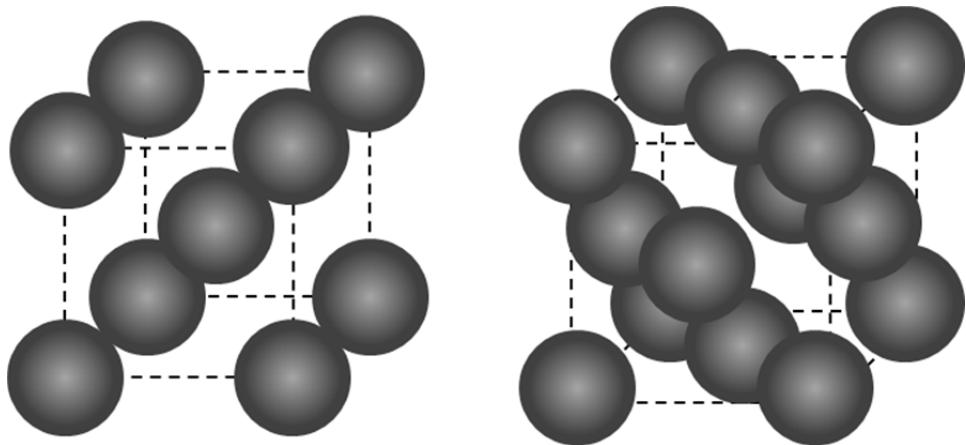


図 2.1 体心立方格子および面心立方格子モデル。

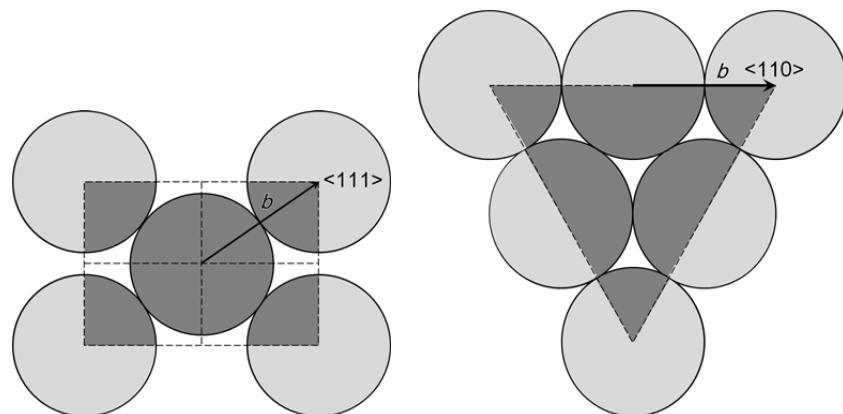


図 2.2 bcc (左) および fcc (右) におけるバーガースベクトルの方向。

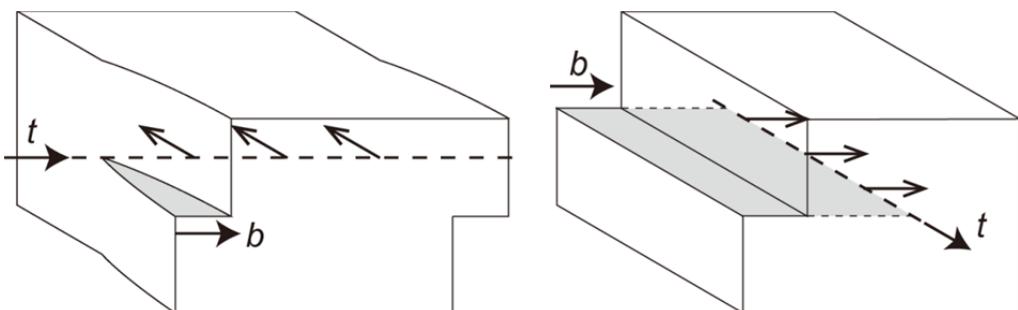


図 2.3 らせん転位（左）と刃状転位モデル（右）の模式図。

2.2 ラインプロファイル解析の基本原理

2.2.1 X 線回折の概要

試料に照射された X 線は図 2.4 のようにブラッグの回折条件 ($n\lambda=2d\sin\theta$) を満足する条件で回折 X 線を生じる。ただし λ は入射 X 線の波長, d は格子面間隔, θ はブラッグ角, n は自然数である。このとき試料内部にひずみが存在すると格子面間隔 d の変化に応じて、波長 λ 一定とする場合はブラッグ角 θ が、角度 θ 一定とする場合は回折 X 線の波長 λ が変化する。本論文においては全て波長一定として測定を行ったため、以降は波長一定として測定されたものとして記す。

X 線を試料に照射した際に X 線照射領域内に一様なひずみが存在する場合、ブラッグ角の変化が観察される。一方、X 線照射領域内に不均一なひずみが存在する場合、ラインプロファイルの幅拡がりが観察される。このラインプロファイルの幅拡がりを定性的な材料損傷程度の指標として用いられることもあるが、本論文においてはこのラインプロファイルの幅拡がりを解析することで、微視組織に関する物理量を定量化し、力学的特性との関係について議論した。以降、ラインプロファイル解析の原理および方法について説明する。

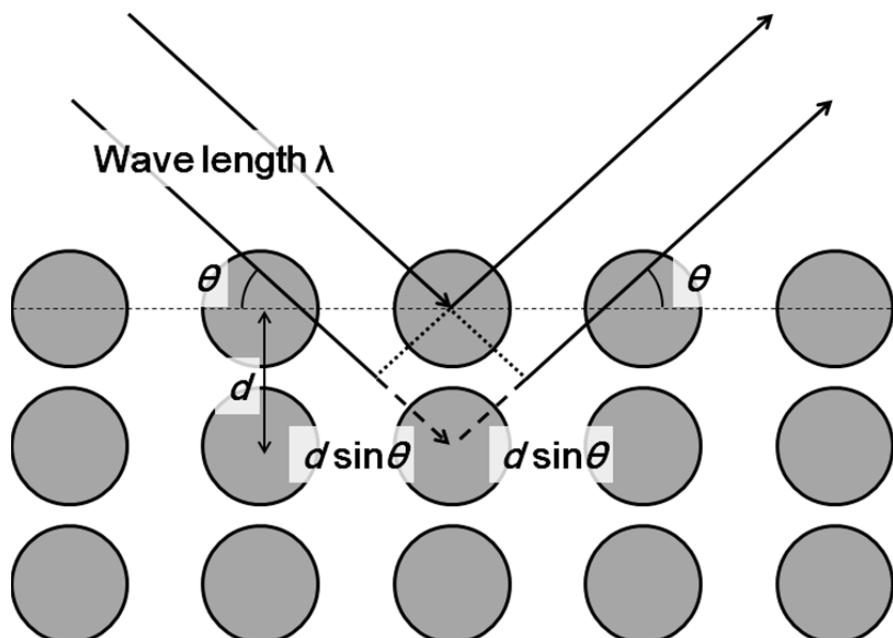


図 2.4 Bragg の回折条件.

2.2.2 ラインプロファイルの幅拡がりの原因

結晶子サイズやひずみ、格子欠陥などの不完全結晶によるラインプロファイル形状について考える。まずもっとも簡単な結晶の非完全性である結晶子サイズの影響について考える。一つの小さな六面体結晶からの回折強度 I は $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 方向のセル(単位胞)の数を N'_1, N'_2, N'_3 とおくと、次式の様に表される。

$$I = I_e F^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right) (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot N'_1 \mathbf{a}_1}{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right) (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{a}_1} \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right) (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot N'_2 \mathbf{a}_2}{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right) (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{a}_2} \\ \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot N'_3 \mathbf{a}_3}{\sin^2(\pi/\lambda)(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{a}_3} \quad (2.2)$$

ただし、 I_e は電子1個からの散乱強度、 F は構造因子、 \mathbf{S}_0 は入射ベクトル、 \mathbf{S} は回折ベクトルである。

Scherrer はこの関係を用いて結晶子サイズとラインプロファイルの幅拡がりの関係について以下の通り示した[3]。 $N'_1 = N'_2 = N'_3 = N'$ である小さな立方結晶のパウダーについて無ひずみ、無格子欠陥の状態を仮定すると、ラインプロファイルの幅拡がりは結晶サイズのみによるものと見なすことができる。簡便のため単結晶について考えると $\mathbf{s} - \mathbf{s}_0$ は回折指数 hkl を用いて次式の様に表すことができる。

$$\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 = \lambda(h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) \quad (2.3)$$

なお、 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ は逆格子空間における基本ベクトル(逆格子ベクトル)であり、格子空間における基本ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ とは次の関係がある。

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (2.4a)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (2.4b)$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (2.4c)$$

ここで $\Delta\mathbf{s}$ だけ方向の異なる散乱ベクトル $\mathbf{s}' - \mathbf{s}'_0$ を考えると、元の散乱ベクトル $\mathbf{s} - \mathbf{s}_0$ との関係は次式のようになる。

$$\mathbf{s}' - \mathbf{s}'_0 = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0 + \Delta\mathbf{s} \quad (2.5)$$

この関係を用いて式(2.2)は次式と表される.

$$I = I_e F^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right) \Delta s \cdot N'_1 \mathbf{a}_1}{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right) \Delta s \cdot \mathbf{a}_1} \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right) \Delta s \cdot N'_2 \mathbf{a}_2}{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right) \Delta s \cdot \mathbf{a}_2} \frac{\sin^2(\pi/\lambda) \Delta s \cdot N'_3 \mathbf{a}_3}{\sin^2(\pi/\lambda) \Delta s \cdot \mathbf{a}_3} \quad (2.6)$$

また, Gauss 関数による近似を行うと次式の形で表すことができる.

$$\frac{\sin^2(N'x)}{\sin^2 x} \cong N'^2 e^{-(N'x)^2/\pi} \quad (2.7)$$

この関係を用いることで, 回折強度は次式で表すことができる.

$$I = I_e F^2 N^6 e^{-(\pi/\lambda^2)(N'a)^2 \{(\Delta s \cdot \mathbf{a}_1)^2 + (\Delta s \cdot \mathbf{a}_2)^2 + (\Delta s \cdot \mathbf{a}_3)^2\}} \quad (2.8)$$

ここで, \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 が等しい直方体を考えれば次式で表すことができる.

$$I = I_e F^2 N^6 e^{-(\pi/\lambda^2)(N'a)^2 (\Delta s)^2} \quad (2.9)$$

また, 次式

$$(\Delta s)^2 = (x - \Delta \sin \theta)^2 + y^2 + (\Delta \cos \theta)^2 \quad (2.10)$$

の関係があるとして, 回折 X 線が s に対して Δ の拡がりを持つ場合の回折 X 線の強度 $I(\Delta)$ は次式で表すことができる.

$$I(\Delta) = K I_e F^2 N^6 e^{-\pi\left(\frac{N'a}{\lambda}\right)^2 \Delta^2 \cos^2 \theta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\pi\left(\frac{N'a}{\lambda}\right)^2 (x - \Delta \sin \theta)^2} dx \\ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\pi(N'a/\lambda)^2 y^2} dy \quad (2.11)$$

ここで, $x' = x - \Delta \sin \theta$ および $dx' = dx$ とすると二つの積分は K' としてまとめることができ, 次式となる.

$$I(\Delta) = K' e^{-\pi(N'a/\lambda)^2 \Delta^2 \cos^2 \theta} \quad (2.12)$$

また、 $\Delta=0$ のときピーク強度は $I(\Delta) = I_m$ となり、 K' を I_m で置き換えれば次式となる。

$$I(\Delta) = I_m e^{-\pi(N'a/\lambda)^2 \Delta^2 \cos^2 \theta} \quad (2.13)$$

なお、 $I(\Delta) = I_m/2$ のとき、 Δ は半価幅 $B(2\theta)$ (Full Width at Half Maximum) の半角である。

$$\frac{1}{2} = e^{-\pi(N'a/\lambda)^2 (B/2)^2 \cos^2 \theta} \quad (2.14)$$

これを書き直せば $B(2\theta)$ は次式の通りとなる。

$$B(2\theta) = \frac{2\{\ln 2\}/\pi}{{N'}a \cos \theta}^{1/2} \lambda \quad (2.15)$$

このとき $2\{\ln 2\}/\pi \approx 0.94$ であり、 $L = N'a$ とおけば Scherrer の式が次の通り得られる。

$$B(2\theta) = \frac{0.94\lambda}{L \cos \theta} \quad (2.16)$$

ここで結晶サイズによる幅拡がりのより一般的な形として積分幅を用いた評価方法[4]を示す。なお、ここでは簡単のため斜方晶における $00l$ 回折による場合を考える。セル $n_1 n_2 n_3$ の位置が

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.17)$$

であるとして、散乱ベクトルを連続な変数 h_1 , h_2 および h_3 を用いて次式

$$(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3 \quad (2.18)$$

の通り表すとき、一つの結晶からの回折強度は次式で表される。

$$I(h_1 h_2 h_3) = I_e F^2 \sum_n \sum_{n'} e^{2\pi i [(n'_1 - n_1)h_1 + (n'_2 - n_2)h_2 + (n'_3 - n_3)h_3]} \quad (2.19)$$

実空間における回折 X 線の積分強度 P は逆格子空間における式(2.19)で示される回折強度分布の積分値に比例するため、積分強度 P は次式で表すことができる。

$$P = \int P'(2\theta) d(2\theta) = K \iiint I(h_1 h_2 h_3) dh_1 dh_2 dh_3 \quad (2.20)$$

ここでは $00l$ 回折を想定しているため、 $2\sin\theta/\lambda \cong h_3 |\mathbf{b}_3|$ と見なせば散乱ベクトルは次式の様に近似することができる。

$$\left| \frac{s - s_0}{\lambda} \right| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = |h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3| \cong h_3 |\mathbf{b}_3| \quad (2.21)$$

この関係より、

$$dh_3 = \frac{\cos \theta d(2\theta)}{\lambda |\mathbf{b}_3|} \quad (2.22)$$

となり、回折強度 $P(2\theta)$ は次式で表される。

$$P(2\theta) = \frac{K \cos \theta}{\lambda |\mathbf{b}_3|} \iint I(h_1 h_2 h_3) dh_1 dh_2 \quad (2.23)$$

これに式(2.19)を代入し $00l$ 回折について $-1/2$ から $+1/2$ の範囲で積分を考えれば次式で表すことができる。

$$P(2\theta) = \frac{K I_e F^2 \cos \theta}{\lambda |\mathbf{b}_3|} \sum_{n'_1 n'_2 n'_3} \sum_{n_1 n_2 n_3} \frac{\sin \pi(n'_1 - n_1)}{\pi(n'_1 - n_1)} \frac{\sin \pi(n'_2 - n_2)}{\pi(n'_2 - n_2)} e^{2\pi i (n'_3 - n_3) h_3} \quad (2.24)$$

このとき、 $[\sin \pi(n'_1 - n_1)/\pi(n'_1 - n_1)] \cdot [\sin \pi(n'_2 - n_2)/\pi(n'_2 - n_2)]$ は $n'_1 = n_1$ かつ $n'_2 = n_2$ のときのみ 1 であり、それ以外では 0 となる。このため、 $P(2\theta)$ は次式で書き直すことができる。

$$P(2\theta) = \frac{K I_e F^2 \cos \theta}{\lambda |\mathbf{b}_3|} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \sum_{n'_3} e^{2\pi i (n'_3 - n_3) h_3} \quad (2.25)$$

ここで $(n_1 n_2)$ 列のセル数を $N^2(n_1 n_2)$ とすれば n_3 および n'_3 の積分範囲での積分は

$$\sum_0^{N-1} e^{2\pi i n'_3 h_3} \sum_0^{N-1} e^{2\pi i n_3 h_3} = \frac{\sin^2(\pi N h_3)}{\sin^2(\pi h_3)} \quad (2.26)$$

最大の強度となるとき、つまり $h_3=l$ のとき式(2.26)は最大値 $N^2(n_1 n_2)$ を取り、回折強度の最大値 P_m となる。

$$P_m(2\theta) = \frac{KI_e F^2 \cos \theta}{\lambda |\mathbf{b}_3|} \sum_{n_1} \sum_{n_2} N^2(n_1 n_2) \quad (2.27)$$

ところで、式(2.20)で示した積分強度の式を dh_1 および dh_2 をそれぞれ $-1/2$ から $+1/2$ および $l-1/2$ から $l+1/2$ の範囲で積分を行えば積分強度が次式の通り得られる。

$$\int P(2\theta) d(2\theta) = KI_2 F^2 N^* \quad (2.28)$$

ここで N^* は結晶中のセル数である。積分幅は積分強度を回折強度の最大値で除した値であり、次式で表される。

$$\beta(2\theta) = \frac{\int P(2\theta) d(2\theta)}{P_m(2\theta)} = \frac{\lambda N}{a_3 \cos \theta \sum_{n_1} \sum_{n_2} N_3^2(n_1 n_2)} \quad (2.29)$$

ここで $T(n_1 n_2) = a_3 N^2(n_1 n_2)$ をセル $n_1 n_2$ のコラムにおける a_3 方向の結晶軸とする。このとき式(2.29)の二重積分は x, y および z を結晶軸とする斜方晶の体積として次式で置き換えることができる。

$$\sum_{n_1} \sum_{n_2} N^2(n_1 n_2) = \int \int \frac{T^2(x, y)}{a_3^2} \frac{dx dy}{a_1 a_2} \quad (2.30)$$

ここで V を結晶の体積とすれば $N^* = V / a_1 a_2 a_3$ であり式(2.29)は次式で表される。

$$\beta(2\theta) = \frac{\lambda V}{\cos \theta \int T^2(x, y) dx dy} \quad (2.31)$$

$T = \int dz$ であることから式(2.31)は次式の通りとなる。ただし、 $\int T dV = V$ である。

$$\beta(2\theta) = \frac{\lambda V}{\cos\theta \int T dV} = \frac{\lambda}{D \cos\theta} \quad (2.32)$$

このとき θ よび λ は既知であるため積分幅 β より結晶サイズ D を得ることができる。

次に不均一ひずみによるラインプロファイルの幅拡がりについて考える。プラッギの回折条件式 $\lambda=2d\sin\theta$ を θ で微分すれば

$$\Delta(2\theta) = -2 \frac{\Delta d}{d} \cdot \tan\theta = -2\varepsilon \cdot \tan\theta \quad (2.33)$$

となる。ここで、回折角 2θ において、不均一なひずみの平均 $\langle\varepsilon^2\rangle^{1/2} (= \varepsilon^*)$ によってラインプロファイルの幅拡がり $\Delta(2\theta)$ が生じていると考えれば、

$$\Delta(2\theta) \propto \varepsilon^* \cdot \tan\theta \quad (2.34)$$

の関係が成り立つ。一方、散乱ベクトルに関する式 $K=2\sin\theta/\lambda$ を θ で微分すれば、

$$\Delta K = \Delta(2\theta) \cdot \cos\theta/\lambda \quad (2.35)$$

となることから、これに式 (2.34) を代入すれば、

$$\Delta K \propto \frac{\sin\theta}{\lambda} \quad (2.36)$$

となり、不均一ひずみ ε^* が存在するとき、 ΔK は $\sin\theta/\lambda$ に比例して大きくなることが分かる。

2.2.3 Williamson-Hall 法[5]

ラインプロファイルの幅拡がりは不均一ひずみ ε^* による幅拡がりと結晶子サイズ D による幅拡がりの和と仮定すれば、2.2.2 項で示した不均一起因の積分幅[6]

$$\beta_S = 2\varepsilon^* \cdot \tan\theta \quad (2.37)$$

と結晶子サイズ起因の積分幅

$$\beta_D = \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad (2.38)$$

の和として次式で表すことができる.

$$\beta = 2\varepsilon^* \cdot \tan \theta + \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad (2.39)$$

これを書き直すと

$$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = 2\varepsilon^* \cdot \frac{\sin \theta}{\lambda} + \frac{1}{D} \quad (2.40)$$

と表すことができる. また, 散乱ベクトルを用いて書き直せば,

$$\Delta K = \varepsilon^* \cdot K + \frac{1}{D} \quad (2.41)$$

となる.

式(2.41)を用いれば各 K におけるラインプロファイルの幅拡がり ΔK の傾きより不均一ひずみ ε^* , 切片の逆数より結晶サイズ D を得ることができる.

2.2.4 Warren–Averbach 法[7]

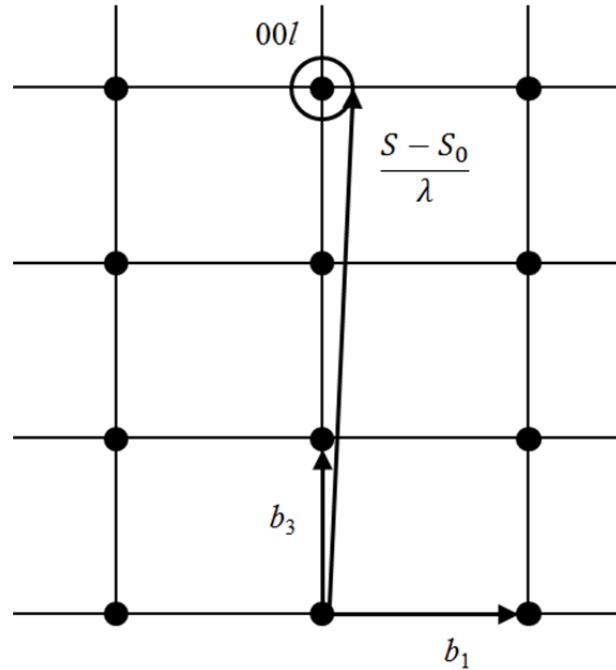
結晶サイズとひずみの両方によるラインプロファイルの幅拡がりが含まれる場合について, より厳密な解析について考える. なお, ここでは図 2.5 に示す斜方晶における $00l$ 回折について考える. このとき単位格子 $m_1 m_2 m_3$ の原点は次式で表される.

$$\mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3 + \delta(m_1 m_2 m_3) \quad (2.42)$$

ただし, 変位 $\delta(m_1 m_2 m_3)$ はひずみによる項である. またひずみは連続であると考え単位格子のひずみを無視すれば回折強度は次式で与えられる.

$$I = I_e F^2 \sum_m \sum_{m'} e^{(2\pi i / \lambda)(s - s_0) \cdot (\mathbf{R}_{m'} - \mathbf{R}_m)} \quad (2.43)$$

散乱ベクトルを連続な変数 h_1 , h_2 および h_3 を用いて表せば次式の通りとなり,

図 2.5 逆格子空間における $00l$ 回折.

$$(s - s_0)/\lambda = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3 \quad (2.44)$$

式(2.42)および式(2.44)を用いて式(2.43)を書き直せば次式の通りとなる.

$$I = I_e F^2 \sum_m \sum_{m'} e^{2\pi i \{(m'_1 - m_1)h_1 + (m'_2 - m_2)h_2 + (m'_3 - m_3)h_3 + [s - s_0/\lambda] \cdot (\delta_{m'} - \delta_m)\}} \quad (2.45)$$

ここで、変位 δ_m を次式で表す.

$$\delta_m = X_m \mathbf{a}_1 + Y_m \mathbf{a}_2 + Z_m \mathbf{a}_3 \quad (2.46)$$

また、散乱ベクトル $(S - S_0)/\lambda$ をその平均として $l\mathbf{b}_3$ で近似し、式(2.44)との内積をとれば次式のようになり、

$$\frac{(s - s_0)}{\lambda} \cdot \delta_m = l\mathbf{b}_3 \cdot (X_m \mathbf{a}_1 + Y_m \mathbf{a}_2 + Z_m \mathbf{a}_3) = lZ_m \quad (2.47)$$

これを式(2.45)へ代入することで単位結晶当たりの回折強度関数として次式を得る.

$$I_{eu}(h_1 h_2 h_3) = F^2 \sum_m \sum_{m'} e^{2\pi i [(m'_1 - m_1)h_1 + (m'_2 - m_2)h_2 + (m'_3 - m_3)h_3 + l(z_{m'} - z_m)]} \quad (2.48)$$

これは回折強度理論に基づく次式[8]

$$P = \frac{I_e M R^2 \lambda^3}{4v_a} \iiint \frac{I_{eu}(h_1 h_2 h_3)}{\sin \theta} dh_1 dh_2 dh_3 \quad (2.49)$$

を用いれば回折強度 $P(2\theta)$ は次式により得られる.

$$\int P(2\theta) d(2\theta) = \frac{I_e M R^2 \lambda^3 p(hkl)}{4v_a} \int \int \int \frac{I_{eu}(h_1 h_2 h_3)}{\sin \theta} dh_1 dh_2 dh_3 \quad (2.50)$$

ただし, $p(hkl)$ は多重度因子である. また, ここでは $00l$ 回折を想定しているため, 式(2.22)の関係を用いれば, 両辺の積分を一つずつ減らし, 回折強度 $P(2\theta)$ は次式で表すことができる.

$$P(2\theta) = \frac{I_e M R^2 \lambda^3 p(hkl) \cos \theta}{4v_a |\mathbf{b}_3|} \int \int \frac{I_{eu}(h_1 h_2 h_3)}{\sin \theta} dh_1 dh_2 \quad (2.51)$$

また, これを変形して次式で表す.

$$P'(2\theta) = \frac{P(2\theta)}{2\pi R \sin 2\theta} \quad (2.52)$$

これらの関係を整理すると次式が得られる.

$$P'(2\theta) = \frac{K^* M F^2}{\sin^2 \theta} \int \int \sum_m \sum_{m'} e^{2\pi i [(m'_1 - m_1)h_1 + (m'_2 - m_2)h_2 + (m'_3 - m_3)h_3 + l(z_{m'} - z_m)]} dh_1 dh_2 \quad (2.53)$$

ただし,

$$K^* = \frac{I_e R \lambda^2 p(hkl)}{16\pi v_a |\mathbf{b}_3|} \quad (2.54)$$

である。また、全回折範囲を含むように $-1/2$ から $+1/2$ の範囲で積分すれば

$$\int_{-1/2}^{+1/2} e^{2\pi i(m'_1 - m_1)h_1} dh_1 = \frac{\sin \pi(m'_1 - m_1)}{\pi(m'_1 - m_1)} \quad (2.55)$$

となる。 h_2 についても同様であることから、式(2.53)は次式で表される。

$$P'(2\theta) = \frac{K^* M F^2}{\sin^2 \theta} \sum_m \sum_{m'} \frac{\sin \pi(m'_1 - m_1)}{\pi(m'_1 - m_1)} \frac{\sin \pi(m'_2 - m_2)}{\pi(m'_2 - m_2)} e^{2\pi i [(m'_3 - m_3)h_3 + l(z_{m'} - z_m)]} \quad (2.56)$$

このとき、 $[\sin \pi(m'_1 - m_1)/\pi(m'_1 - m_1)] \cdot [\sin \pi(m'_2 - m_2)/\pi(m'_2 - m_2)]$ は $m'_1 = m_1$ かつ $m'_2 = m_2$ のときのみ 1 であり、それ以外では 0 となる。このため、 $P'(2\theta)$ は次式で書き直すことができる。

$$P'(2\theta) = \frac{K^* M F^2}{\sin^2 \theta} \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m_3} \sum_{m'_3} [e^{2\pi i l [Z(m'_3) - Z(m_3)]} e^{2\pi i (m'_3 - m_3)h_3}]_{m_1 m_2} \quad (2.57)$$

となる。ここで、 $n = m'_3 - m_3$ および $Z_n = Z(m'_3) - Z(m_3)$ と置けば、式 (2.57) は次式で表される。

$$P'(2\theta) = \frac{K^* F^2}{\sin^2 \theta} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} N_n^* (e^{2\pi i l Z_n}) e^{2\pi i n h_3} \quad (2.58)$$

ただし、 N_n^* は図 2.6 に示す様に測定領域内に存在する同コラム内で n 個離れたセルのペアの数である。

ここで、上述の通り N^* は試料内のセル数であり、各変数を

N_{col}^* : 試料内のコラム数,

$N (= N^*/N_{\text{col}}^*)$: コラム内の平均セル数,

$N_n (= N_n^*/N_{\text{col}}^*)$: コラム内の平均 n ペア数,

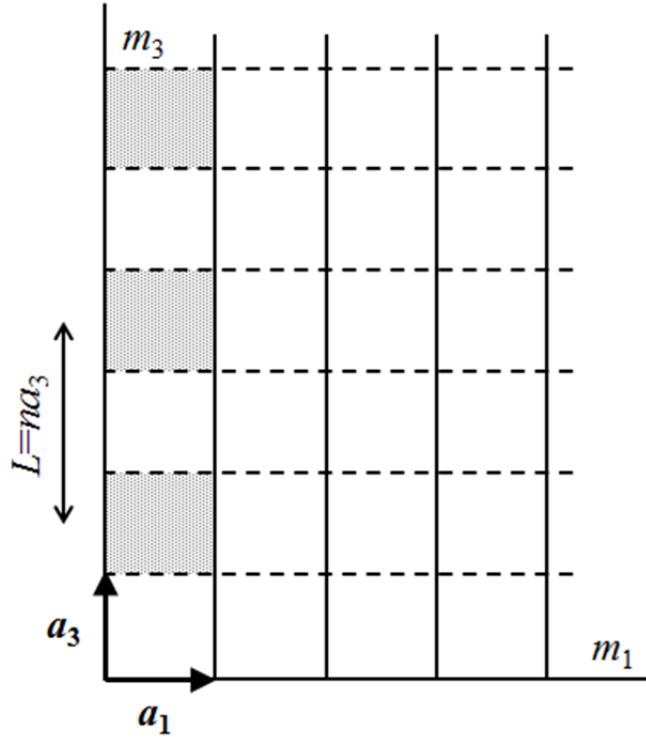


図 2.6 セルと α_3 方向のコラムの模式図. 実線で挟まれた領域がコラムであり, 実線と破線で囲まれた領域がセル.

と定義する. これらの変数を用いて式(2.58)を書き直せば次式となる.

$$P'(2\theta) = \frac{K^* N^* F^2}{\sin^2 \theta} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{N_n}{N} \langle e^{2\pi i l Z_n} \rangle_n e^{2\pi i n h_3} \quad (2.59)$$

ここで, 指数部を展開すれば式(2.59)は次式となる.

$$\begin{aligned} P'(2\theta) = & \frac{K^* N^* F^2}{\sin^2 \theta} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{N_n}{N} \{ \langle \cos(2\pi l Z_n) \rangle \cos(2\pi n h_3) - \langle \sin(2\pi l Z_n) \rangle \sin(2\pi n h_3) \\ & + i(\langle \cos(2\pi l Z_n) \rangle \sin(2\pi n h_3) + \langle \sin(2\pi l Z_n) \rangle \cos(2\pi n h_3)) \} \end{aligned} \quad (2.60)$$

$Z_{-n} = -Z_n$ であるため虚数部はキャンセルされる. そこで,

$$A_n = \frac{N_n}{N} \langle \cos(2\pi l Z_n) \rangle \quad (2.61a)$$

$$B_n = -\frac{N_n}{N} \langle \sin(2\pi l Z_n) \rangle \quad (2.61b)$$

と置けば、ラインプロファイルはフーリエ級数として次式の形で表すことができる。

$$P'(2\theta) = \frac{K^* N^* F^2}{\sin^2 \theta} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \{A_n \cos(2\pi n h_3) + B_n \sin(2\pi n h_3)\} \quad (2.62)$$

ただし、

$$h_3 = \frac{2 \sin \theta}{\lambda |\mathbf{b}_3|} = \frac{2 |\mathbf{a}_3| \sin \theta}{\lambda} \quad (2.63)$$

である。またピーク中心が $n=0$ となるように置けば偶関数となり正弦項は 0 となる。

ところで A_n は N_n/N および $\langle \cos(2\pi l Z_n) \rangle$ の積である。 N_n/N はコラム長さのみに依存し、 $\langle \cos(2\pi l Z_n) \rangle$ は不均一ひずみに依存するため、サイズに関する部分を $A^S = N/N_{\text{cell}}$ 、ひずみに関する部分を $A^D = \langle \cos(2\pi l Z_n) \rangle$ と置けば、 $A_n = A_n^S A_n^D$ となる。このとき $l Z_n$ は十分小さいと考えれば $\langle \cos(2\pi l Z_n) \rangle \cong 1 - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle$ となり $\langle \cos(2\pi l Z_n) \rangle$ の自然対数は次式の通り表すことができる。

$$\ln \langle \cos(2\pi l Z_n) \rangle \cong -2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle \quad (2.64)$$

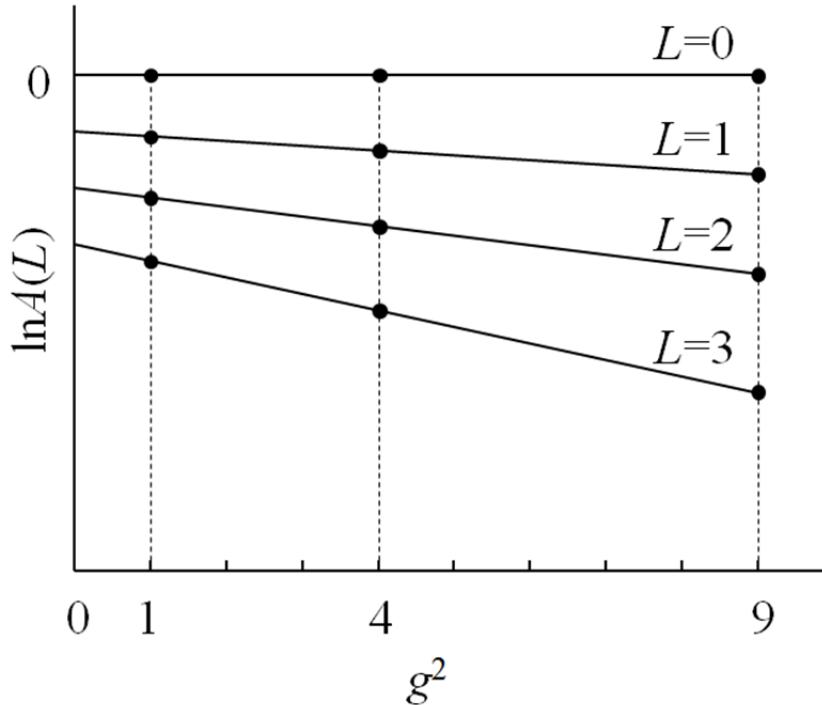
のことから、 A_n は自然対数を用いてサイズに関する項 A_n^S とひずみに関する項 $2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle$ の差として次式で表すことができる。

$$\ln A_n(l) \cong \ln A_n^S - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle \quad (2.65)$$

この関係は横軸に l^2 を一般化した散乱ベクトルの平方 g^2 、縦軸に $\ln A_n(l)$ を取り、各 g における n 次のフーリエ係数 $A(L)$ の対数をプロットすれば図 2.7 の様に表すことができる。このとき $L = n a_3$ 、 $\Delta L = a_3 Z_n$ と置くと

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} = \frac{Z_n}{n} \quad (2.66)$$

となる。また、式(2.65)～式(2.66)を代入し、フーリエ級数の次数 n をフーリエ長さ L で置き換えれば、フーリエ係数は次式で表すことができる。

図 2.7 g^2 に対するフーリエ係数 $A(L)$ の対数プロット.

$$\ln A_n(L) \cong \ln A_L^S - 2\pi^2 g^2 \langle \varepsilon^2 \rangle \quad (2.67)$$

これより図 2.7 の傾きは $-2\pi^2 \langle \varepsilon^2 \rangle$ となり、この傾きから不均一ひずみ $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} (= \varepsilon^*)$ を得ることができる。

ところで、長さ i 格子のコラム割合を $p(i)$ とすると N_n は次の様に表すことができる。

$$N_0 = \sum_{i=0}^{\infty} i p(i) = N \quad (2.68a)$$

$$N_1 = \sum_{i=1}^{\infty} (i-1) p(i) \quad (2.68b)$$

$$N_2 = \sum_{i=2}^{\infty} (i-2) p(i) \quad (2.68c)$$

$$N_n = \sum_{i=|n|}^{\infty} (i-|n|) p(i) \quad (2.68d)$$

このときサイズに関する項 A_n^S は $p(i)$ を用いて次のように表すことができる。

$$A_n^S = \frac{N_n}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=|n|}^{\infty} (i - |n|) p(i) di \quad (2.69)$$

ここで $p(i)$ は連続的に変化すると考えれば、次の通り表すことができる。

$$\begin{aligned} A_n^S &= \frac{1}{N} \int_{i=|n|}^{\infty} (i - |n|) p(i) di \\ &= \frac{1}{N} \left\{ \int_{i=|n|}^{\infty} i p(i) di - |n| \int_{i=|n|}^{\infty} p(i) di \right\} \end{aligned} \quad (2.70)$$

また、

$$y = \int_{\varepsilon}^{\infty} f(x) dx \quad (2.71)$$

$$\frac{dy}{d\varepsilon} = -f(\varepsilon) \quad (2.72)$$

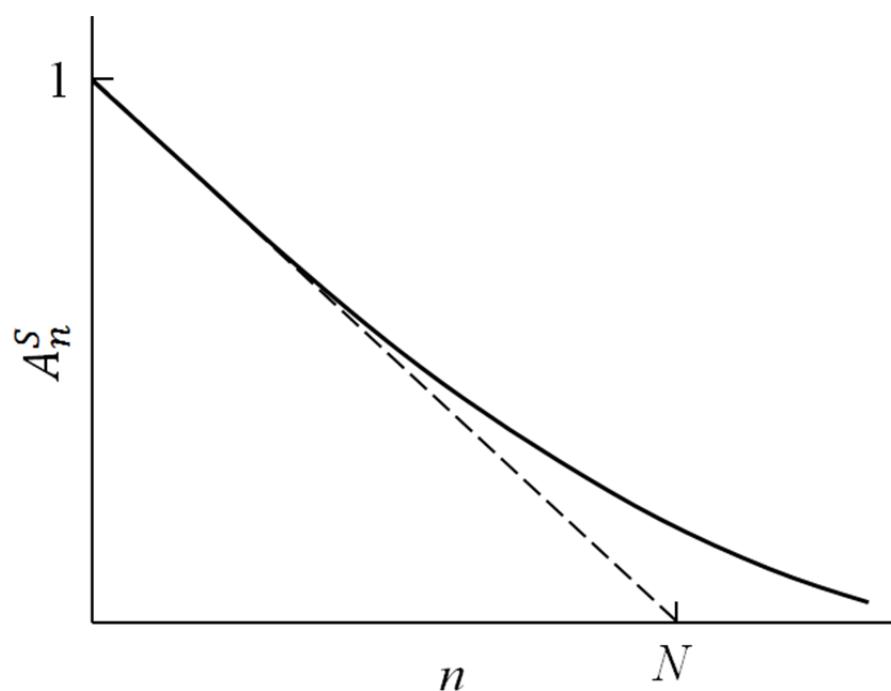
の関係を用いて、式(2.70)を微分すると次式の通りとなる。

$$\begin{aligned} \frac{dA_n^S}{dn} &= \frac{1}{N} \left\{ -|n| p(|n|) - \int_{i=|n|}^{\infty} p(i) di + |n| p(|n|) \right\} \\ &= -\frac{1}{N} \int_{i=|n|}^{\infty} p(i) di \end{aligned} \quad (2.73)$$

このとき $n \rightarrow 0$ を考えれば

$$\left(\frac{dA_n^S}{dn} \right)_{n \rightarrow 0} = -\frac{1}{N} \int_{i=0}^{\infty} p(i) di = -\frac{1}{N} \quad (2.74)$$

となる。式(2.74)より、 n に対する A_n^S を図示した際の初期勾配が $-1/N$ であることから、図 2.8 における横軸切片が N となることが分かる。ここで、 N はコラム内の平均セル数を示しており、これと測定方向の単位セルの大きさ a_3 の積はコラムの実長さ、つまり結晶サイズとなる。また $L = n a_3$ であることから、図 2.8 における n を L で置き換えれば初期勾配は $-1/N a_3$ となり、横切片は結晶サイズ $D (= N a_3)$ を得ることができる。

図 2.8 n に対する A_n^S のプロット.

2.3 ラインプロファイル解析の修正法

2.2項で示した Warren–Averbach 法[7]や Williamson–Hall 法[5]では結晶の弾性異方性の影響を考慮しておらず、弾性異方性を有する材料への適用は困難であった。そこで、Ungár らは弾性異方性を考慮した解析法（以下、修正法）を提案した[9]。以下にその解析方法を示す。

結晶中に転位により不均一ひずみが存在するとき、転位により生じる弾性ひずみと同様に考えれば次式が成り立つ[10]。

$$\langle \varepsilon^2 \rangle = (b/2\pi)^2 \cdot \rho \cdot \bar{C} \cdot \ln(R_e/L) \quad (2.75)$$

ただし、 ρ は転位密度、 \bar{C} はコントラストファクター、 R_e は転位の有効半径である。このとき式(2.53)より修正法の基本式は次のように表される[9][11]。

$$\ln A(L) \cong A^S(L) - \rho B^* L^2 \ln(R_e/L) K^2 \bar{C} + O(K^4 \bar{C}^2) \quad (2.76)$$

なお、 $B^* = \pi b^2/2$ 、 O は高次項である。

ここで、第2項を

$$X(L) = \rho B^* L^2 \ln(R_e/L) \quad (2.77)$$

と置き、これを書き換える。

$$\frac{X(L)}{L^2} = \rho B^* \ln(R_e) - \rho B^* \ln(L) \quad (2.78)$$

と表すことができる。つまり、 $\ln(L)$ に対する $X(L)/L^2$ をプロットすればその直線の傾きは $-\rho B^*$ であり、転位密度 ρ は

$$\rho = -slope/B^* \quad (2.79)$$

として求めることができる。

また転位の有効半径 R_e は式(4.64)の切片 $\rho B^* \ln(R_e)$ 、傾き $-\rho B^*$ より、

$$R_e = \exp(intercept/slope) \quad (2.80)$$

として求めることができる。これを Wilkens による式[12]への修正を次式により行う。

$$R'_e = R_e/e^2 \quad (2.81)$$

この式(2.81)によって求めた有効半径 R'_e を本論文における有効半径として用いた。また、転位の配置パラメータ M は次の通り求めることができる。

$$M = R'_e \rho^{1/2} \quad (2.82)$$

転位の配置パラメータ M は転位によるひずみ場の大きさである有効半径 R'_e と転位密度 ρ によって決まるパラメータであり、転位間の相互作用を表す無次元数である。 M が1より大きいとき転位はランダムに配置した状態であり、 M が1より小さいほど転位間の相互作用が強い状態であることを示している。

2.4 ラインプロファイルのデコンボリューション

2.4.1 $K\alpha_2$ 線の除去

X線管球によって発生する特性X線は $K\alpha$ 線や $K\beta$ 線など様々なエネルギーを持つ。X線回折法では一般に $K\beta$ 線はX線源物質より一つ原子番号の小さな材料の吸収端を利用して除去して、 $K\alpha$ 線が利用される。しかし $K\alpha$ 線にはわずかにエネルギーの異なる $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線が存在する。 $K\alpha_2$ 線を含むX線を光源としてラインプロファイルを測定すると、ピーク位置が接近した重なり合う形状となる。そのため入射側の光学系にモノクロメータを挿入し $K\alpha_2$ 線を除去した光学系を用いて測定するかことが理想的であるが、本論文では測定装置の制約上、測定後 $K\alpha_2$ 線を除去する方法を用いた。

$K\alpha_2$ 線の除去にはRachinger法[13]を用いるのが一般的である。Rachinger法では、 $K\alpha_2$ 線のピーク強度が、 $K\alpha_1$ 線の半分となるとの前提の上、既知である各線の波長を用いて各線を分離することで、 $K\alpha_1$ 線によるラインプロファイルのみを抽出することができる。具体的には測定された $K\alpha$ 線の強度を I 、X線の回折角を 2θ とすると、

$$I_1(2\theta) = I(2\theta) - \frac{1}{2}I_1(2\theta - \Delta 2\theta) \quad (2.83)$$

より $K\alpha_1$ 線の強度 I_1 が得られる。ただし $\Delta 2\theta$ は $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線の波長差による回折角の差である。

2.4.2 測定系起因の幅拡がり

測定したラインプロファイルに上述の解析法を適用すれば転位密度や結晶サイズなどの微視組織の物理量が得られるが、実際に測定されるラインプロファイルには微視組織の物理量に因る幅拡がりの他に、測定装置の光学系（以後、測定系）に因る幅拡がりが含まれ

ている。このためラインプロファイル解析により微視組織に関する物理量の値を得るためには測定されたラインプロファイルから測定系由来の幅拡がりを除去して、試料の物理量由来の幅拡がりのみによるラインプロファイルを得る必要がある。

一般に測定されるラインプロファイルは物理量に因る幅拡がりを持ったラインプロファイルと測定系に因る幅拡がりを持ったラインプロファイルのコンボリューションとなっているため、測定されたラインプロファイルから測定系に因る幅拡がりを持ったラインプロファイルをデコンボリューションすれば試料の物理量に因る幅拡がりを持ったラインプロファイルを得ることができる。ここで、測定により得られるラインプロファイルを $h(x)$ 、試料の物理量によるラインプロファイルを $f(y)$ 、測定系に因るラインプロファイルを $g(z)$ とするとき、それらは次式で示される関係がある。

$$h(x) = \frac{1}{A} \int g(z)f(x-z) dz \quad (2.84)$$

ただし、 A は $f(y)$ によって表されるラインプロファイルの面積、 $y = x - z$ である。

2.4.3 Stoke 法[14]によるデコンボリューション

3つのラインプロファイル関数 $f(y)$, $g(z)$, $h(x)$ のフーリエ係数をそれぞれ $F(n)$, $G(n)$, $H(n)$ とすると、次の通り表すことができる。

$$f(y) = \sum_n F(n) e^{-2\pi i ny/a} \quad (2.85a)$$

$$g(z) = \sum_n G(n) e^{-2\pi i nz/a} \quad (2.85b)$$

$$h(x) = \sum_n H(n) e^{-2\pi i nx/a} \quad (2.85c)$$

ただし、 a はフーリエ級数の周期である。また式(2.84)は

$$h(x) = \frac{a}{A} \sum_n G(n) F(n) e^{-2\pi i nx/a} \quad (2.86)$$

と表すことができることから、

$$G(n)F(n) = H(n) \quad (2.87)$$

の関係が得られる。ここで、一般にフーリエ級数には実部と虚部が含まれているため、フーリエ係数の実部、虚部を下付きの r および i でそれぞれ表すと次の通り書き直すことができる。

$$F_r(n) + iF_i(n) = \frac{H_r(n) + iH_i(n)}{G_r(n) + iG_i(n)} \quad (2.88)$$

この関係を用いることで、次式より測定されたラインプロファイルのフーリエ係数 $H(n)$ および測定系起因のラインプロファイルのフーリエ係数 $G(n)$ より、試料の物理量に起因した真のラインプロファイルのフーリエ係数 $F(n)$ を得ることができる。

$$F_r(n) = \frac{H_r(n)G_r(n) + H_i(n)G_i(n)}{G_r^2(n) + G_i^2(n)} \quad (2.89a)$$

$$F_i(n) = \frac{H_i(n)G_r(n) - H_r(n)G_i(n)}{G_r^2(n) + G_i^2(n)} \quad (2.89b)$$

このフーリエ係数を用いて真のラインプロファイル $f(y)$ は次式の通り求めることができる。

$$f(y) = \sum_n \{F_r(n)\cos 2\pi ny/a + F_i(n)\sin 2\pi ny/a\} \quad (2.90)$$

2.4.4 Voigt 関数を用いたデコンボリューション

ラインプロファイルが何らかの関数で近似できるとき、その関数を用いたデコンボリューションにより試料の物理量に起因した真のラインプロファイルを得ることができる。ラインプロファイルは Gauss 関数や Lorentz 関数で表されることが多い。変数 x に対するラインプロファイルのピーク値を I 、ピーク中心を x_0 、半価幅を B と置くと Gauss 関数 f^G および Lorentz 関数 f^L は次の通り表される。

$$f^G(x) = I e^{\left(-\frac{4\ln 2(x-x_0)^2}{B^2}\right)} \quad (2.91a)$$

$$f^L(x) = \frac{I}{1 + 4(x - x_0)^2/B^2} \quad (2.91b)$$

このときいずれの関数においても測定により得られるラインプロファイル $h^{G,L}$ は試料の物理量に起因したラインプロファイル $f^{G,L}$ および測定系に起因したラインプロファイル $g^{G,L}$ のコンボリューションと考え、試料の物理量に起因したラインプロファイル $f^{G,L}$ は測定により

得られるラインプロファイル $h^{G,L}$ から測定系に起因したラインプロファイル $g^{G,L}$ をデコンボリューションすることで得られる。ラインプロファイル解析ではラインプロファイルの形状のみを問題とするため、半価幅の計算により真のラインプロファイルを得ることができ、ガウス関数およびローレンツ関数におけるそれぞれの真のラインプロファイルの半価幅は次式により求められる。

$$(B_f^G)^2 = (B_h^G)^2 - (B_g^G)^2 \quad (2.92a)$$

$$B_f^L = B_h^L - B_g^L \quad (2.93b)$$

上述の通り、Gauss 関数や Lorentz 関数を用いることで簡便にラインプロファイルのデコンボリューションが可能であるが、実際に測定されるラインプロファイルは必ずしも Gauss 関数または Lorentz 関数と一致しない。ラインプロファイル解析においてはその形状を解析することで微視組織に関するパラメータを抽出するため、関数を用いたデコンボリューションを行う場合、関数形状がなるべく実際のラインプロファイルと一致していることが望ましい。そのためラインプロファイル解析においては Gauss 関数や Lorentz 関数ではなく、それら関数のコンボリューションである Voigt 関数が用いられる[15]。図 2.9 に Gauss 関数と Lorentz 関数の半価幅の比を変化させた場合の Voigt 関数のプロファイルを示す。なお各関数の半価幅の和を 1 としたときの、Gauss 関数の半価幅の割合で表しており、その値が 0

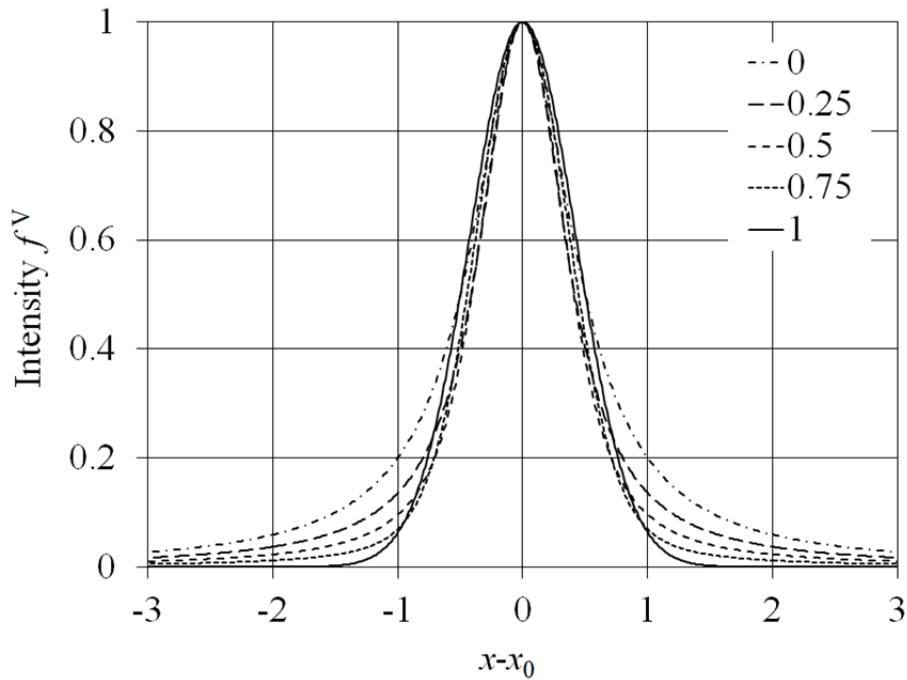


図 2.9 Voigt 関数の例。凡例の数値は Gauss 関数と Lorentz 関数の半価幅の和に対する Gauss 関数の半価幅の割合。

のとき純粋な Lorentz 関数, 1 のとき純粋な Gauss 関数となる。図 2.9 から分かる通り, 純粋なガウス関数がもっともシャープな形をしており, Lorentz 関数成分が増加するに従いプロファイルの裾がブロードになっていることが分かる。

2.4.5 各デコンボリューションの適用

測定されたラインプロファイルから試料の物理量に起因する真の物理プロファイルを得るには上述の通り Stokes 法や関数フィッティングによるデコンボリューションを行えばよい。ここでは Stoke 法および Voigt 関数を用いたデコンボリューションの適用について検討した。

試料の X 線照射領域内に格子欠陥が存在するとき, ラインプロファイルには幅拡がりが生じるが, これは必ずしも左右対称ではなく欠陥の種類によっては左右非対称なプロファイル形状となる。そのため左右対称な関数である Voigt 関数によるフィッティングは必ずしも最適な方法とは言えない。一方 Stokes 法は実際のラインプロファイルに対してフーリエ級数展開するため, 左右非対称な拡がりを持つラインプロファイルに対して Voigt 関数によるフィッティングよりも優れた方法であることが分かる。

そこでいくつかの半価幅を持つラインプロファイルを仮定し, 測定系に起因するラインプロファイルをデコンボリューションした。図 2.10 にデコンボリューション前を想定したラインプロファイルおよび測定系起因による幅拡がりを想定したラインプロファイルを示す。それらのラインプロファイルは Gauss 関数および Lorentz 関数の 2 種類の形状として, デコンボリューション前を想定したラインプロファイルは測定系起因の幅拡がりを想定したラインプロファイルの半価幅を 0.025 nm^{-1} とし, その任意の倍数の関数として表した。これらのラインプロファイルをデコンボリューションするためフーリエ級数展開すると図 2.11 を得る。このフーリエ級数を用いて真のラインプロファイルを構築すると図 2.12 となる。解析結果から分かるようにいずれの関数形状においても十分に広い幅拡がりを持つラインプロファイルではフーリエ級数を用いて構築した真のラインプロファイルが良好な形状となっているのに対して, 初期のラインプロファイルが狭く, 測定系由来のラインプロファイルに近い形状のラインプロファイルでは再構築したラインプロファイルが振動しており, 良好的なラインプロファイルが得られていないことが分かる。このような振動したラインプロファイルから微視組織の物理量を抽出することはできないため, Stokes 法を用いた解析方法では測定によって得られたラインプロファイルの幅拡がりが測定系由来のラインプロファイルの幅拡がりと比べ十分大きい必要がある。ところで, Gauss 関数によるラインプロファイルと Lorentz 関数によるラインプロファイルを比較すると, Gauss 関数ではデコンボリューション前の半価幅が測定系起因のラインプロファイルの半価幅の 1.1 倍で良好なデコンボリューションができたのに対し, Lorentz 関数の場合は 1.5 倍程度半価幅に違いが必要であることが分かる。

本論文においては材料内の格子欠陥量が少ない領域における解析, つまり比較的幅拡が

りの小さなラインプロファイルに対しての解析も行うため, Stokes 法によるデコンボリューションは困難であり, 安定した解析が期待される Voigt 関数によるフィッティングによるデコンボリューションを採用した.

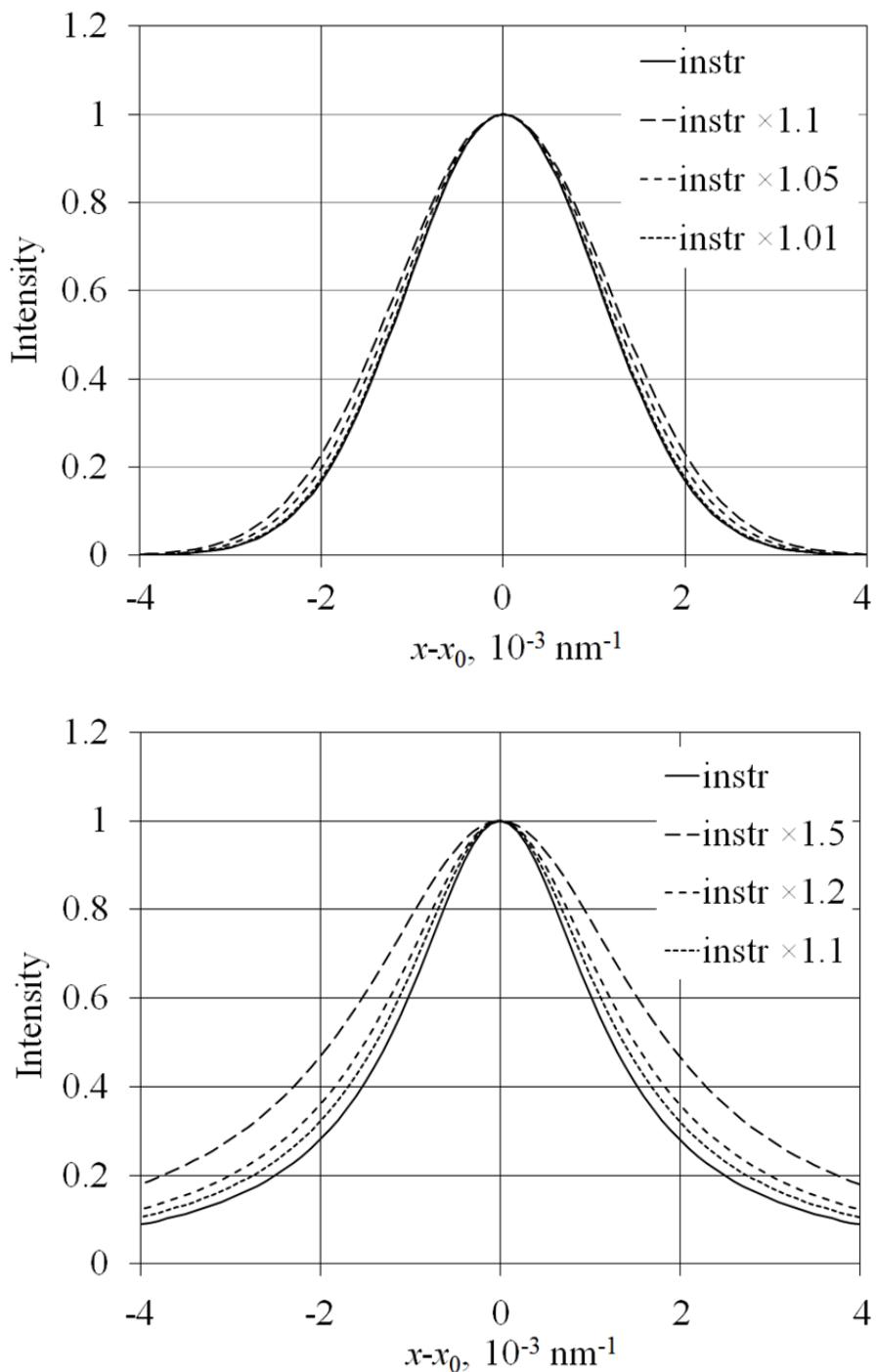


図 2.10 半価幅の異なる Gauss 関数（上）および Lorentz 関数（下）。測定系起因の半価幅（instr）を基準にその倍数で各ラインプロファイルの半価幅を定めている。

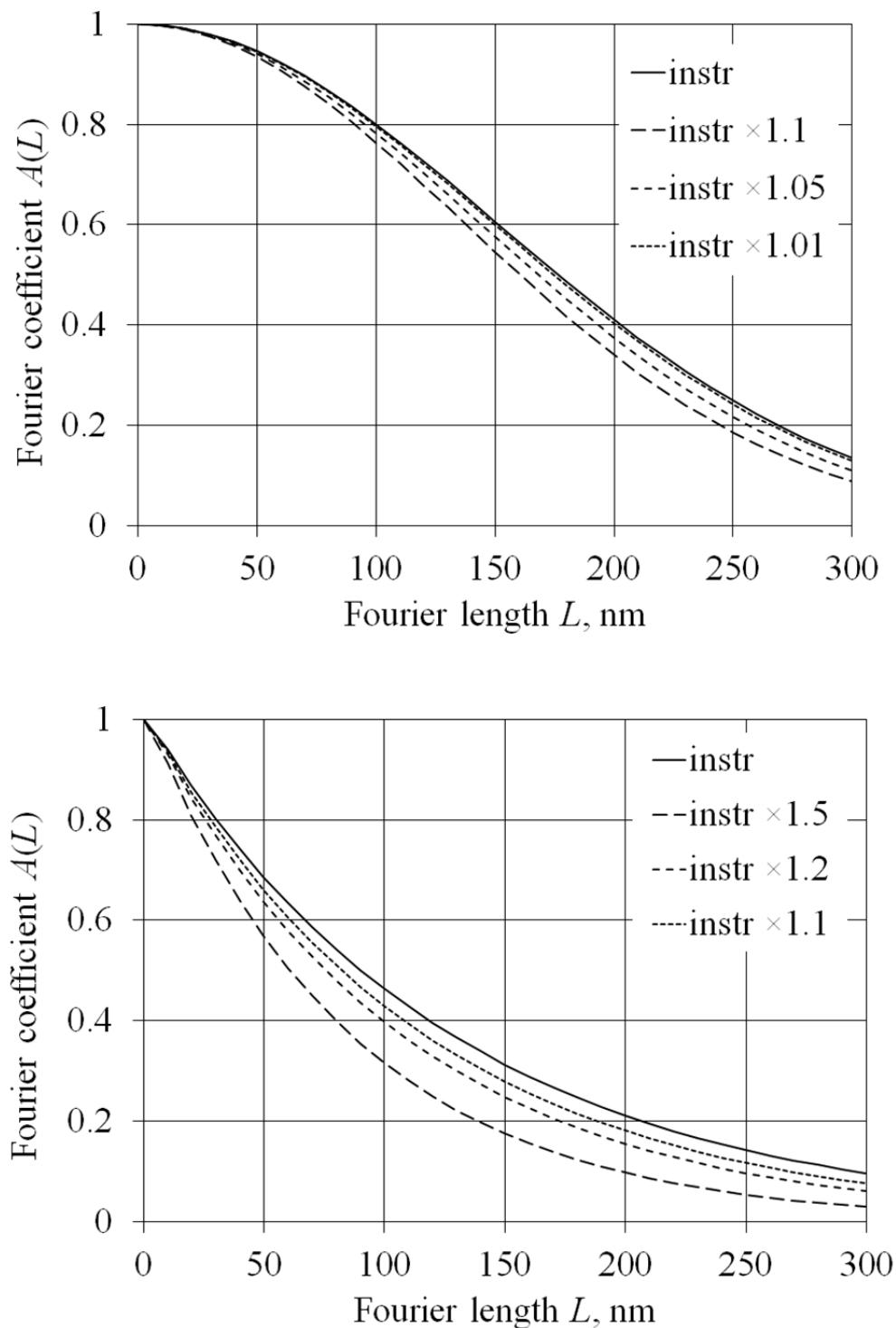


図 2.11 半価幅の異なるプロファイルのフーリエ係数. 上: Gauss 関数, 下: Lorentz 関数.

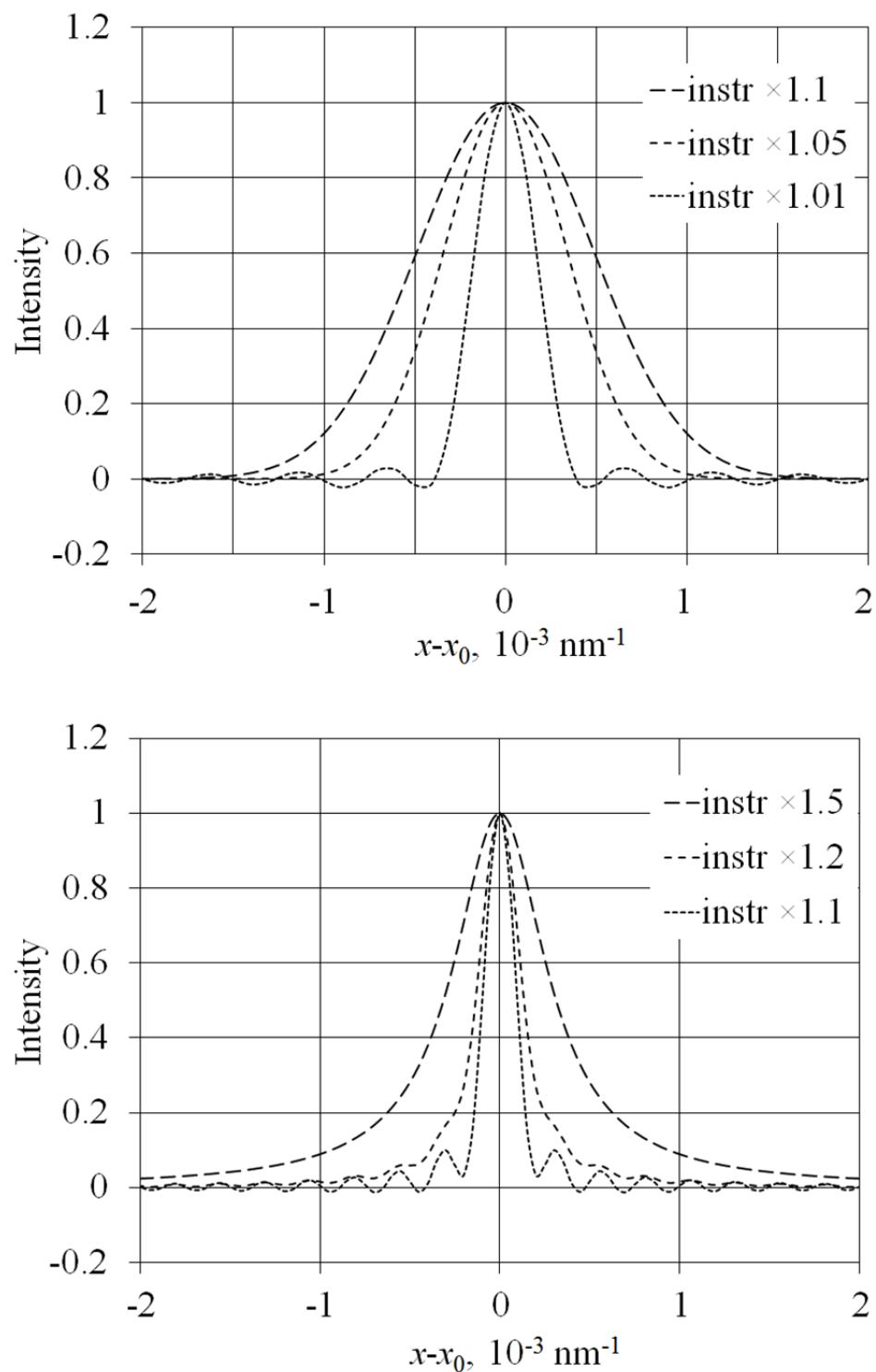


図 2.12 半価幅の異なるプロファイルを Stokes 法により測定系起因の幅拡がりを除去した真プロファイル. 上 : Gauss 関数, 下 : Lorentz 関数.

2.5 ラインプロファイル解析手順

鉄粉末におけるラインプロファイルの測定結果を用いてラインプロファイル解析の手順について示す。供試材は純度 99.99% の純鉄（ニラコ）の板材からやすりがけにより作製した粉末状試料を用いた。測定は Bruker AXS 社の X 線回折装置 D8 ADVANCE を用いて図 2.13 に示す集中光学系により行った。X 線源は Cu 管球であり K β 線を Ni フィルタにより除去した。解析には α Fe 相の各回折 110, 200, 211, 220, 310, 222 を用いた。また装置など測定系起因のラインプロファイルの幅拡がりを除去するための標準サンプルとして、LaB₆ パウダー(SRM 660a, NIST)を用いた。Voigt 関数でラインプロファイルをフィッティングし、測定系起因の幅拡がりを除去した。なお、K α_2 線は Rachinger 法により、バックグラウンドは Voigt 関数フィッティングと同時に除去し、解析には K α_1 線のラインプロファイルのみを用いた。

ここで、得られたラインプロファイルの形状は、Lorentz かたより（以下、LP）因子や吸収因子の影響を受ける[16]。このため、一般には必要に応じてこれら因子による影響を補正する必要があると考えられる。そこで回折角が最も低角で LP 因子の影響を最も強く受ける 110 回折のラインプロファイルに対し、LP 因子の補正前後のラインプロファイル形状の違いを比較した。ここではラインプロファイル形状に着目しているため改変後の LP 因子 $(1 + \cos^2 2\theta) / \sin^2 \theta$ [17]による補正を行った。Voigt 関数によりフィッティングしたラインプロファイルの半価幅は補正前後ともに 0.023° となり、 $1/1000^\circ$ の精度で半価幅に差異は生じなかった。これよりラインプロファイル解析における LP 因子の影響は無視できるもの判断し、本論文においては LP 因子の影響は無視して解析を行った。また Cu-K α 線を鉄へ照射した場合の回折強度が $1/e$ となる侵入深さは入射・反射両行程を考えるとおよそ $2 \mu\text{m}$ であり、吸収因子によるラインプロファイル形状への影響も無視できるものとして解析を行った。

得られた K α_1 線のラインプロファイルを規格化し図 2.14 に示す。この各回折指標における散乱ベクトル K に対するラインプロファイルの幅拡がり（ここでは半価幅 ΔK ）をプロットすると図 2.15 となる。式(2.25)で表される Williamson–Hall 法によれば図 2.15 における縦軸と横軸の直線関係を用いて、その傾きから転位密度、切片の値から結晶子サイズを求めることができる。しかし、図 2.15 のプロットは明らかに直線状には配置しておらず、これらのプロットから直線関係を用いて転位密度や結晶子サイズを求めるることは困難であることが分かる。このプロットのばらつきは上述の通り主に材料の持つ弾性異方性の影響によると考えられる。一方、コントラストファクター \bar{C} を用いて Williamson–Hall 法の補正を行うことで、次式で示される修正 Williamson–Hall プロットを得ることができる[9][18]。

$$\Delta K = \frac{0.9}{D} + \left(\frac{\pi M^2 b^2}{2} \right)^{1/2} \rho^{1/2} K \bar{C}^{1/2} + O(K^2 \bar{C}) \quad (2.94)$$

また、コントラストファクター \bar{C} はコントラストファクターの $h00$ 成分 \bar{C}_{h00} およびコント

ラストファクターに関連する係数 q を用いて次式で表される[18][19].

$$\bar{C} = \bar{C}_{h00}(1 - qH^2) \quad (2.95)$$

ただし, H^2 はミラー指数 hkl を用いて次式で表される.

$$H^2 = \frac{h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (7.96)$$

純粋ならせん転位または刃状転位のみからなるコントラストファクターはそれぞれ \bar{C}_{h00}^s または \bar{C}_{h00}^e として理論的に求めることができる. 材料中には両方の転位が混在しているため, その材料におけるコントラストファクター \bar{C}_{h00} は二つの転位の構成比によって決定される. そこで, 二つの転位密度の構成比を未知数として最小二乗法によりその材料のコントラストファクター \bar{C}_{h00} を決定する. なお, 純粋ならせん転位および刃状転位のみからなる転位によるコントラストファクター \bar{C}_{h00}^s および \bar{C}_{h00}^e およびコントラストファクターに関連する係数 q^s および q^e はすべり系が $<111>\{110\}$, 弹性スティフネスが $C_{11} = 228.0$ GPa, $C_{12} = 132.0$ GPa, $C_{44} = 116.5$ GPa [20] として, Borbély らにより開発された計算コード ANIZC [21] を用いて求めた. 求めたらせん転位, 刃状転位それぞれの C_{h00} 値は 0.305 および 0.263 であり, それぞれの q 値は 2.64 および 1.29 となった. 式(2.79)を書き直し次式と置き,

$$\frac{\Delta K^2 - \alpha^2}{K^2} = \beta C_{h00}(1 - qH^2) \quad (2.97)$$

H^2 に対する左辺および右辺の値をプロットする (図 2.16). ここで α , β は定数であり, また C_{h00} および q は二種類の転位の構成比によって決定される. そこで, 各 H^2 における残差二乗の和が最小となるよう最適化を行えば, 二種類の転位の構成比を決定することができる. 図 2.16 は最適化後の式(2.80)の左辺および右辺を表しており, これによりコントラストファクターの値を得た. 得られた構成比 (らせん転位成分 : 刃状転位成分) は 0.730:0.270 であり, C_{h00} および q の値は 0.294 および 2.27 となった.

上記の方法で得られたコントラストファクターを用いて Williamson–Hall プロットを修正した修正 Williamson–Hall プロットを図 2.17 に示す. 図 2.17においてばらつきが大きかったプロットが曲線上に乗っていることが分かる. この様にコントラストファクターを最適化によって求め, これにより散乱ベクトルを補正することで良好な相関を持ったプロットを得ることができる.

本論文では修正 Warren–Averbach 法により転位密度および結晶サイズを求めるため、図 2.14 に示したラインプロファイルのフーリエ級数展開を行い、図 2.18 に示すフーリエ長さ L に対するフーリエ係数 A を得た。このフーリエ係数 A を用いて、図 2.19 の通りコントラストファクター C を用いて補正した散乱ベクトルの平方 $K^2 C$ に対する $\ln A$ を各フーリエ長さ L におけるプロットすると、それらのプロットの二次の回帰曲線を得ることができる。この二次曲線の一次項は式(2.61)における $X(L)$ であり、 $\ln(L)$ に対する傾きから転位密度 $3.5 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ を得た。また結晶子サイズは 37 nm となった。

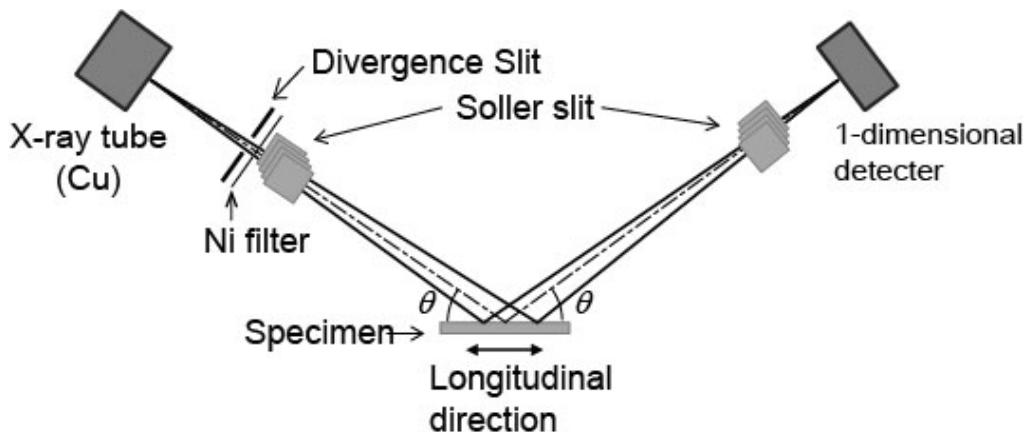


図 2.13 ラインプロファイル測定光学系。

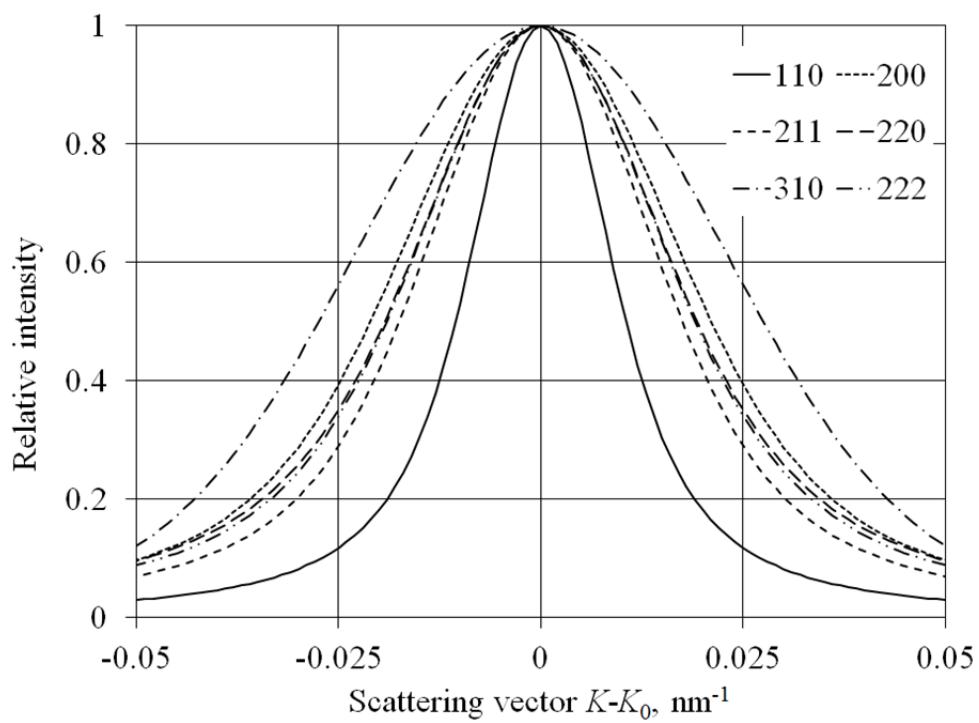


図 2.14 鉄粉末のラインプロファイル.

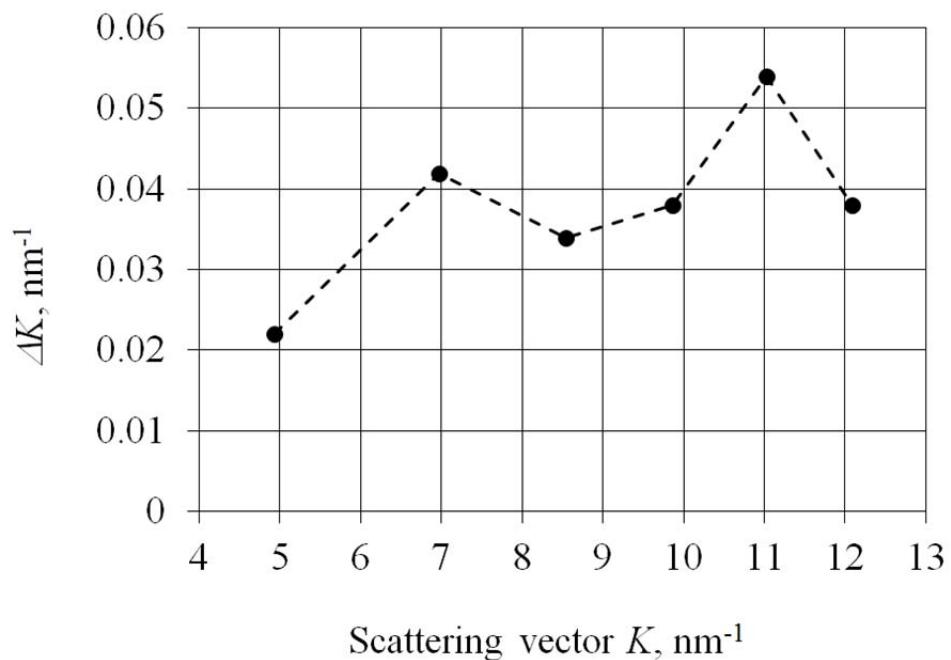


図 2.15 Williamson-Hall プロット.

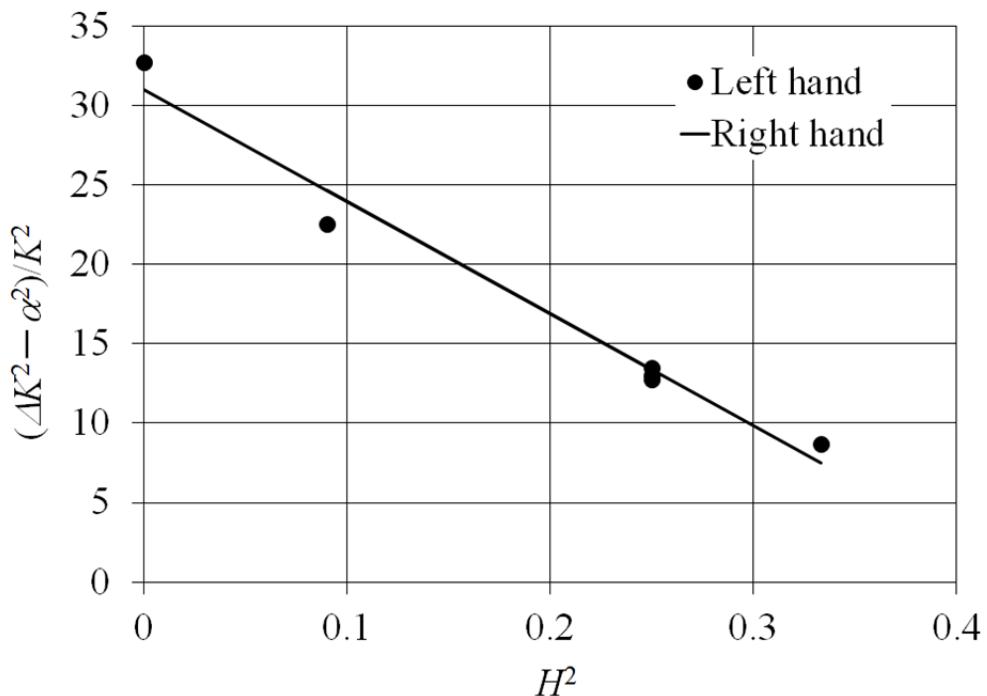


図 2.16 最適化によるコントラストファクターの決定.

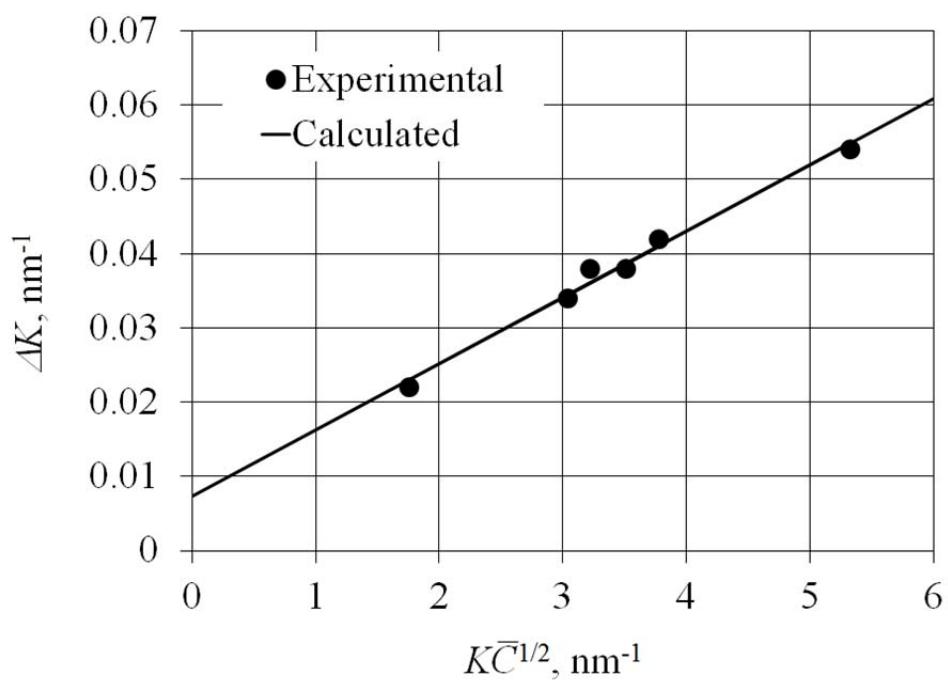


図 2.17 修正 Williamson-Hall プロット.

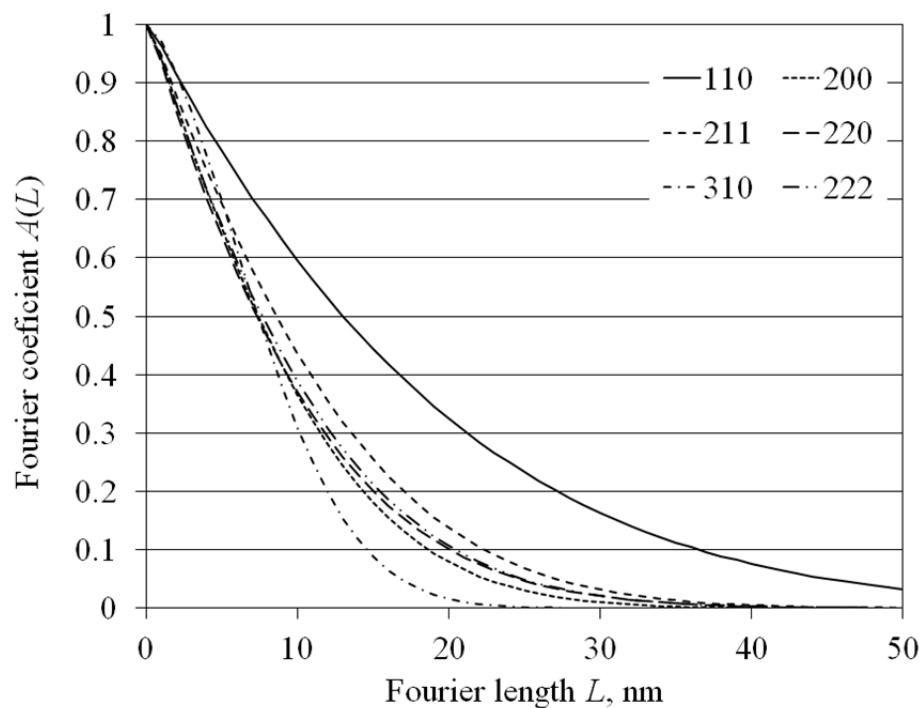
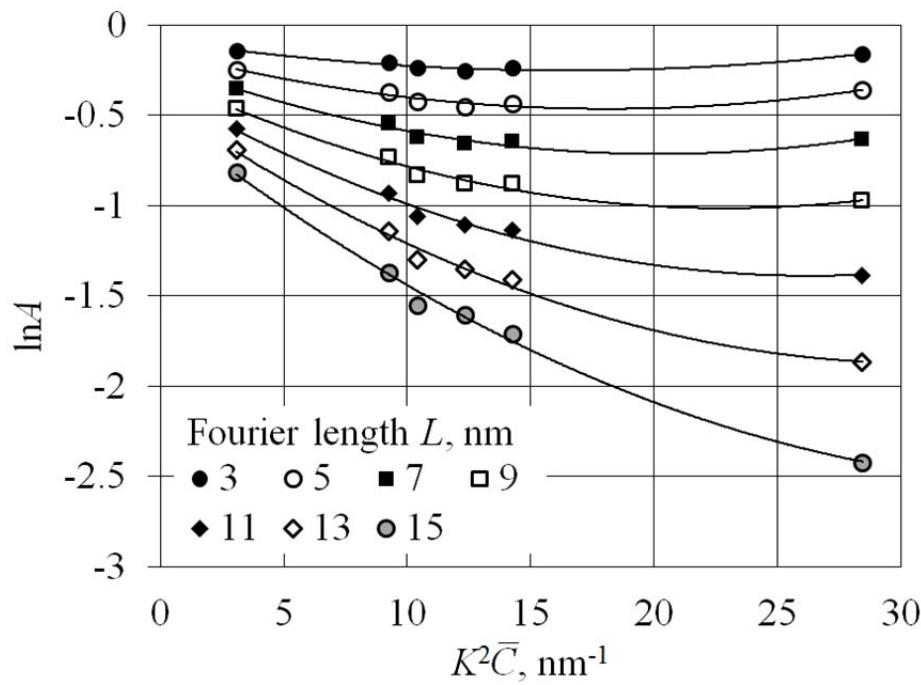


図 2.18 鉄粉末のラインプロファイルにおけるフーリエ係数.

図 2.19 $K^2 C$ に対する $\ln A$ のプロット.

参考文献

- [1] E. O. Hall, "The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results" Proc. Phys. Soc. Sect. B, vol. 64, no. 9, pp. 747–753, Sep. 1951.
- [2] 木村宏, 改訂材料強度の考え方. 東京: アグネ技術センター, 2002, p. 245.
- [3] B. E. Warren, X-ray diffraction. New York: Dover publications, 1990, p. 251.
- [4] A. R. Stokes, A. J. C. Wilson, and W. L. Bragg, "A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines" Math. Proc. Cambridge Philos. Soc., vol. 38, no. 03, p. 313, Oct. 1942.
- [5] G. K. Williamson and W. H. Hall, "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram" Acta Metall., vol. 1, no. 1, pp. 22–31, Jan. 1953.
- [6] A. R. Stokes and A. J. C. Wilson, "The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I" Proc. Phys. Soc., vol. 56, no. 3, pp. 174–181, May 1944.
- [7] B. E. Warren and B. L. Averbach, "The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns" J. Appl. Phys., vol. 21, no. 6, p. 595, 1950.
- [8] B. E. Warren, X-ray diffraction. New York: Dover publications, 1990, p. 264.
- [9] T. Ungár and A. Borbély, "The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis" Appl. Phys. Lett., vol. 69, no. 21, p. 3173, 1996.
- [10] M. Wilkens, "Theoretical aspects of kinematicaly X-ray diffraction profiles from crystals containing dislocation distributions" in Fundamental aspects of dislocation theory, 1970, p. 1195.
- [11] I. Groma, T. Ungár, M. Wilkens, "Asymmetric X-ray line broadening of plastically deformed crystals. I. Theory" J. Appl. Crystallogr., vol. 21, no. 1, pp. 47–54, Feb. 1988.
- [12] M. Wilkens, "The determination of density and distribution of dislocations in deformed single crystals from broadened X-ray diffraction profiles" Phys. Status Solidi, vol. 2, no. 2, pp. 359–370, Jun. 1970.
- [13] W. A. Rachinger, "A Correction for the 1 2 Doublet in the Measurement of Widths of X-ray Diffraction Lines" J. Sci. Instrum., vol. 25, no. 7, pp. 254–255, Jul. 1948.
- [14] A. R. Stokes, "A Numerical Fourier-analysis Method for the Correction of Widths and Shapes of Lines on X-ray Powder Photographs" Proc. Phys. Soc., vol. 61, no. 4, pp. 382–391, Oct. 1948.
- [15] J. I. Langford, "A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function" J. Appl. Crystallogr., vol. 11, no. 1, pp. 10–14, Feb. 1978.
- [16] B. D. Cullity, 新版 X 線回折要論. 東京: アグネ承風社, 1980, p. 115.
- [17] B. D. Cullity, 新版 X 線回折要論. 東京: アグネ承風社, 1980, p. 427.
- [18] T. Ungár and G. Tichy, "The Effect of Dislocation Contrast on X-Ray Line Profiles in Untextured Polycrystals" Phys. status solidi, vol. 171, no. 2, pp. 425–434, Feb. 1999.
- [19] T. Ungár, I. Dragomir, Á. Révész, A. Borbély, "The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice" J. Appl. Crystallogr., vol. 32, no. 5, pp. 992–1002, Oct. 1999.

- [20] A. E. Lord and D. N. Beshers, “Elastic Stiffness Coefficients of Iron from 77° to 673°K” *J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 5, p. 1620, 1965.
- [21] A. Borbély, J. Dragomir-Cernatescu, G. Ribárik, T. Ungár, “Computer program ANIZC for the calculation of diffraction contrast factors of dislocations in elastically anisotropic cubic, hexagonal and trigonal crystals” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 36, no. 1, pp. 160–162, Jan. 2003.

第3章 引張負荷した炭素鋼の微視組織と力学的特性

3.1 緒言

第1章で述べた通り、弾性異方性を考慮したラインプロファイル解析の修正法が Ungárら[1]により提案され、弾性異方性を有する材料に対しても転位密度などの微視組織の物理量の定量的評価が可能となった。しかし、これまで系統的な既知の機械的負荷を加えた際の微視組織の物理量と力学的特性の変化についてラインプロファイル解析により検討した研究は少ない。そこで本論文では最も重要な機械・構造材料である鉄鋼材料を対象としてラインプロファイル解析による微視組織と力学的特性の評価を行った。

本章では一般的な炭素鋼を用いて、最も単純な荷重負荷方法である単軸の静的引張負荷により供試材に塑性変形を加え、その際の転位密度および結晶サイズをラインプロファイル解析により求めた。X線回折により得られた微視組織の物理量と巨視的な特性である降伏応力や塑性ひずみ、硬さとの関係について検討した。一般的には微視組織の物理量の一つである転位密度は降伏応力または流動応力と結び付けられることが多いが[2]、ここでは転位密度と硬さの関係についても検討した。

また、X線の回折角を測定することで弾性ひずみを求めることが可能であるが、回折角に関係しない塑性ひずみを測定することはできなかった。そこで、塑性ひずみと転位密度の関係性を用いた塑性ひずみ推定方法を提案した。

これらの検討によりラインプロファイル解析方法の微視組織と力学的特性の実用的評価方法としての確立を試みた。

3.2 実験方法

3.2.1 試験片

実用的評価方法としてラインプロファイル解析による微視組織と力学的特性の評価法の確立を行うため、供試材には機械・構造材料として広く用いられている機械構造用炭素鋼 S45C の圧延材を用いた。表 3.1 に化学成分を示す。材料受入れ時の残留応力を除去する目的で電気炉を用いて大気雰囲気中 873 K で 1h 保持後、炉冷の焼きなましを施した。受入れ時の供試材厚さは 6 mm であり、試験片作製時に両面を均等厚さだけ機械加工により除去し試験片厚さとした。試験片形状は図 3.1 に示す通り、長手方向が圧延方向となるように切り出し、平板の引張試験片とした。試験片表面は機械加工の影響層を除去するため、エメリ一研磨、バフ研磨、電解研磨を順に行った。電解研磨には過塩素酸 20%、酢酸 80% の電解液を用いた。

3.2.2 引張試験および硬さ試験

図3.2に事前に同ロットの試験片を用いて行った引張試験の結果を示す。引張試験は引張試験機(AutoGraph AG-X, 島津製作所)を用い、引張速度(クロスヘッド速度)を0.5 mm/minとして行った。横軸はひずみゲージを用いて測定した公称ひずみであり、測定の範囲内について示した。引張試験結果よりヤング率196 GPa、上限伏点434 MPa、下降伏点416 MPa、引張強さ673 MPaであった。

力学的特性の一つであるビッカース硬さ(以下、硬さ)を測定するためマイクロビッカース硬さ試験機(HMV-2000, 島津製作所)を用いてビッカース硬さ試験(以下、硬さ試験)を行った。硬さ試験は引張試験によって得られた応力ひずみ線図より任意に選択した7点(公称応力0, 150, 300, 450, 500, 550, 600, 650 MPa)の負荷応力を引張試験と同様に引張負荷した試験片を用いて行った。なお、本研究では本文中で設定負荷応力を指す場合には便宜上公称応力値を用いるが、図の表記およびその考察には真応力の値を用いた。また試料表面は鏡面かつ機械加工の影響層の無い状態とするため、エメリー研磨およびバフ研磨後に電解研磨を施した。試験条件は試験荷重9.8 N、保持時間10 sとし、図3.3に示す様に試料平行部に250 μm間隔で測定した。

ここで、硬さ試験は押込み硬さ試験法の一つであり、正四角錐のダイヤモンド圧子を試

表3.1 引張試験片供試材S45Cの化学成分 [mass%]

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
0.46	0.17	0.60	0.012	0.004	0.13	0.05	0.05

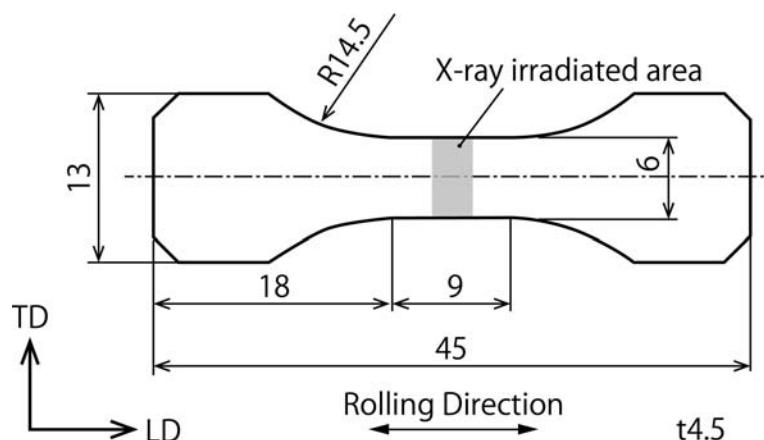


図3.1 試験片形状。

料表面に押し込み、試験力を解除した後に試料表面に残ったくぼみの対角線の長さを用いて算出したくぼみの表面積と試料面にくぼみをつけたときの試験力から硬さを算出する方法である。ダイヤモンド圧子の形状は図3.4に示す通りで、圧子の対面角は 136° である。硬さ H_V は、試験力を底面が正方形で対面角が圧子の角度と同じ四角錐形であると仮定したときのくぼみの表面積で除した値に比例し、次式の通り求められる。

$$H_V = 0.102 \frac{F}{S} = 0.1891 \frac{F}{d^2} \quad (3.1)$$

ただし、 F は押し込み荷重（[N]）、 S はくぼみの面積、 d は両対角線長さ（[mm]）の平均である。また、硬さ H_V の単位はMPaとなるが、本文中では通例に従い値の前にHVと記して単位の記載は省略する。

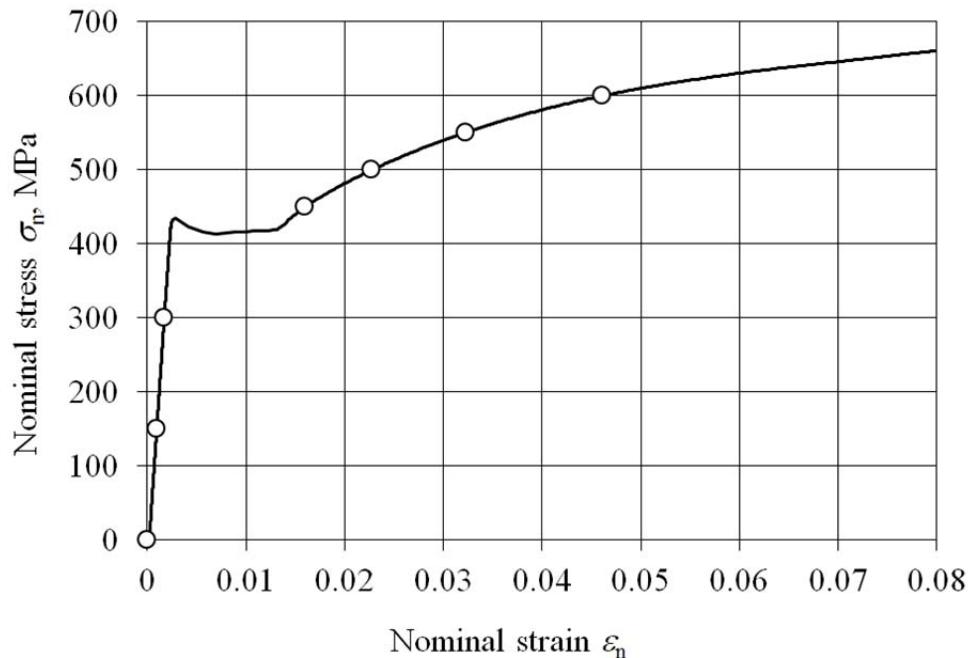


図3.2 引張試験結果。プロットは各試験の実施点。

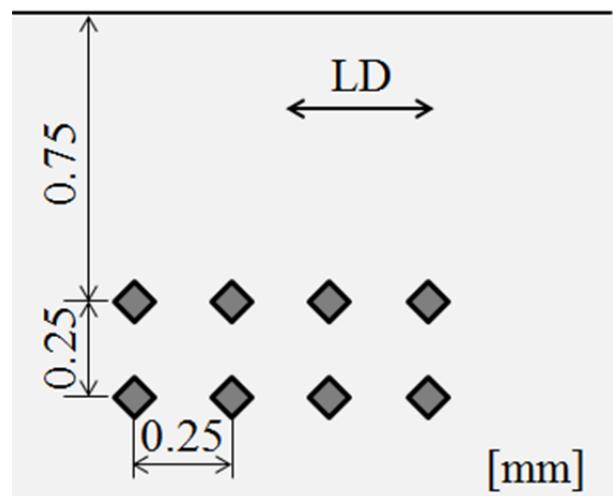


図3.3 ビッカース試験位置.

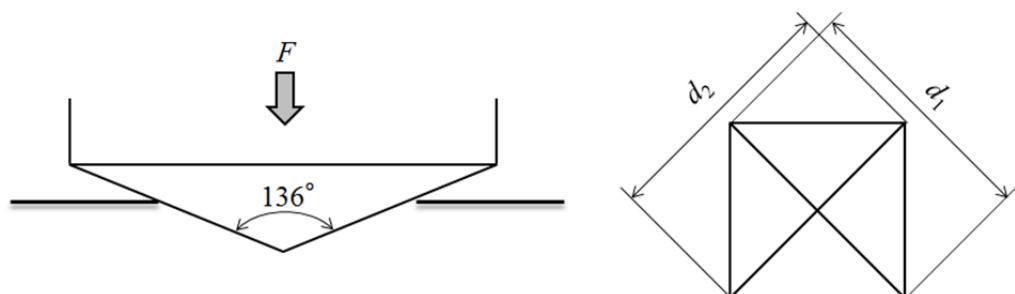


図3.4 ビッカース試験圧子および圧痕の形状.

3.2.3 ラインプロファイル解析方法

ラインプロファイルの測定は試験片を硬さ試験と同じ各設定応力まで引張負荷した後に行った。設定応力は図3.2に示した引張試験結果より150~600 MPaの7点を選択した。測定はBruker AXS社のX線回折装置D8 ADVANCEを用いて行った。X線源はCu管球でありK β 線をNiフィルタにより除去した。解析には α Fe相の各回折110, 200, 211, 220, 310, 222を用いた。測定されたラインプロファイルを用いて、第2章で示したUngárらにより提案されたラインプロファイル解析の修正法[1]を用いて転位密度および結晶サイズを算出した。なお、測定系起因のラインプロファイルの幅拡がりを除去するための標準サンプルとして、LaB₆パウダー(SRM 660a, NIST)を用い、Voigt関数[3]でフィッティングし、測定系起因の幅拡がりを除去した。なお、バックグラウンドおよびK α_2 線はVoigt関数フィッティングと同時に除去し、解析にはK α_1 線のラインプロファイルのみを用いた。

ここで、本実験に用いた供試材はS45Cでありフェライト相とパーライト相から構成されているため、フェライト相のフェライトとパーライト相(セメンタイト+フェライト)のフェライトが存在する。しかし、いずれのフェライトも結晶構造および格子定数が同じであるため、同じ回折角 2θ においてBraggの回折条件を満足し、個々のラインプロファイルを識別することはできない。そのため、本研究におけるラインプロファイル解析結果は二つのフェライトからの情報による値となる。

3.3 実験結果

3.3.1 ラインプロファイルの幅拡がり

各負荷応力におけるラインプロファイルを図3.5に示す。ただし、各プロファイルは測定されたラインプロファイルから測定系起因の幅拡がりを除去した後の真のプロファイルである。また図3.6に負荷応力の増加に対する110回折のラインプロファイルの変化を示した。負荷応力が0~300MPaではプロファイル形状はほぼ一致しており、450MPa以上と比べ幅拡がりの変化はわずかである。負荷応力450MPa以上では負荷応力が0~300MPaと比べ顕著にプロファイルがブロードになっている。ここでは110回折の結果のみ比較したが他の回折におけるプロファイルの幅拡がりを確認するため、各回折の負荷応力による幅拡がりの結果を図3.7に示す。幅拡がりの指標としては積分強度をピーク強度で除した積分幅を用いた。いずれの回折においても負荷応力が300MPa程度まで積分幅は一定であり、その後負荷応力の増加に伴い積分幅が増加している。一般的に材料が塑性変形することで不均一なひずみが生じたり、結晶子サイズが微細化すると、ラインプロファイルがブロードになることが知られており、今回の測定結果もそれに従う結果となった。この様にラインプロファイルの積分幅や半価幅を用いて幅拡がりを評価することで、材料が塑性変形していることを簡便に推測することが可能である。しかし幅拡がりの変化から定性的な傾向は推測できるが定量的な評価はできない。

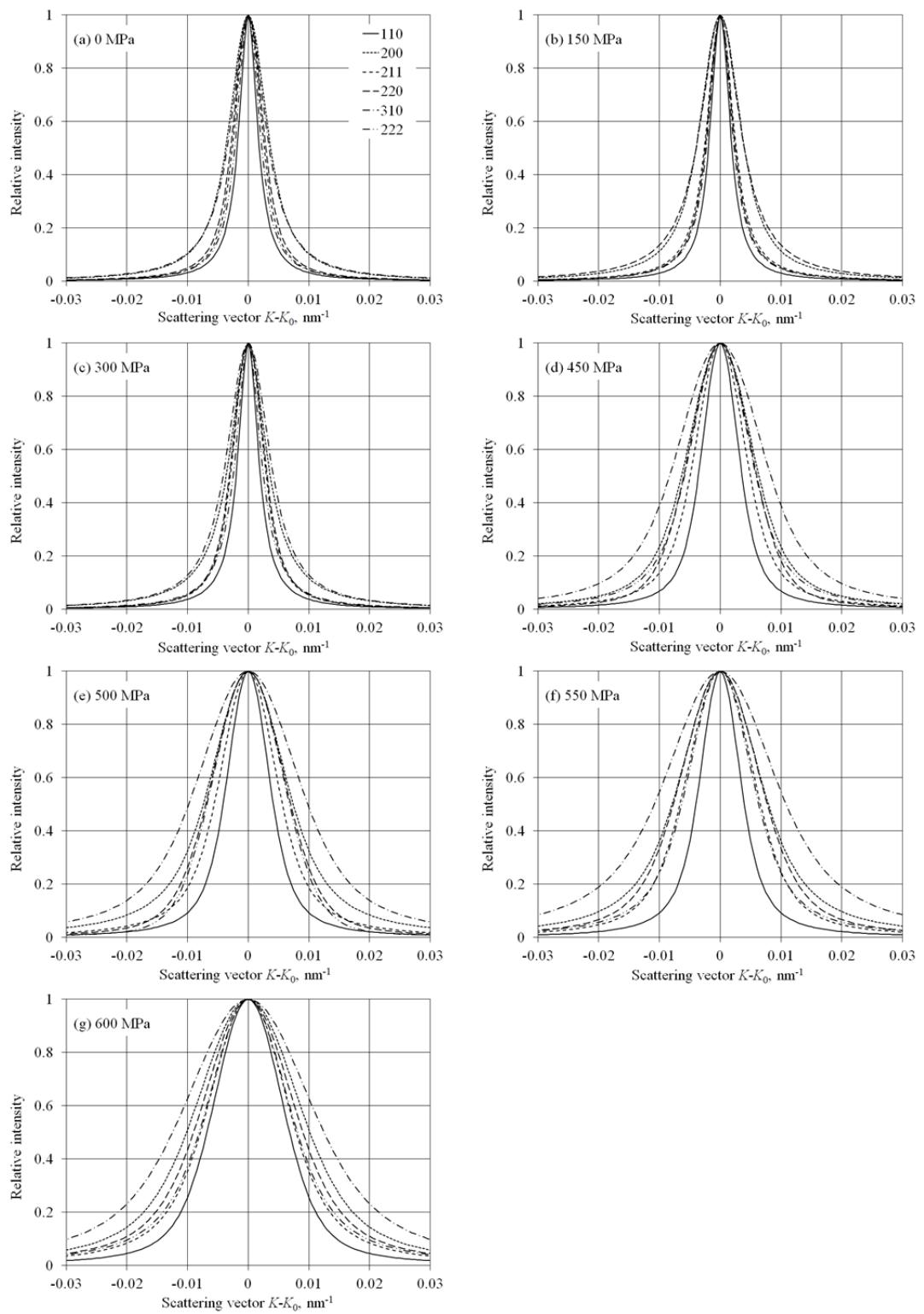


図 3.5 各負荷応力におけるデコンボリューション後のラインプロファイル.

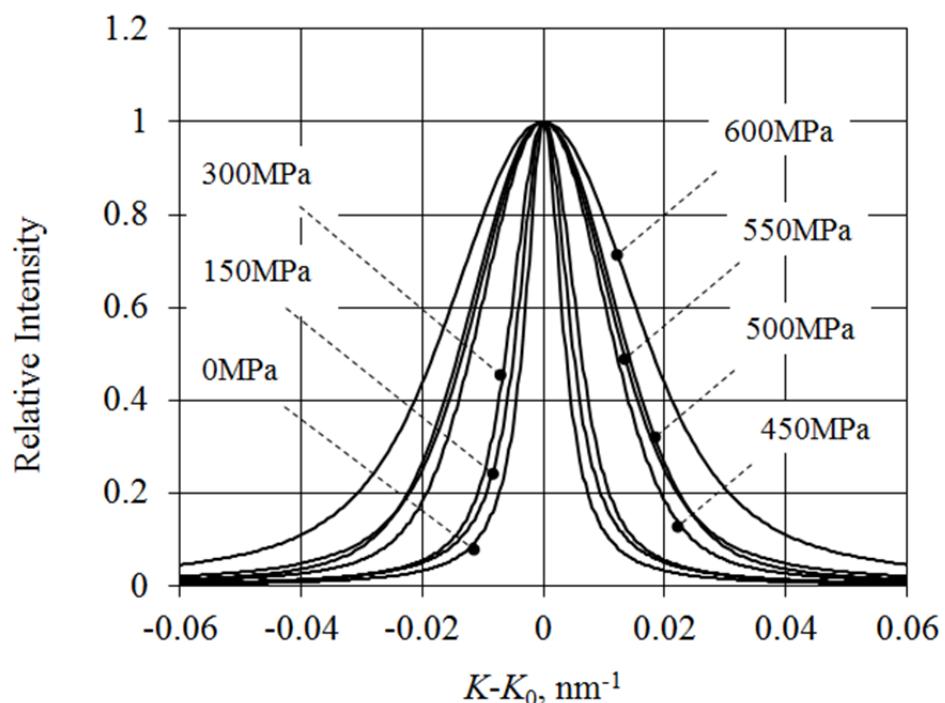


図3.6 110回折における負荷応力ごとのラインプロファイル変化.

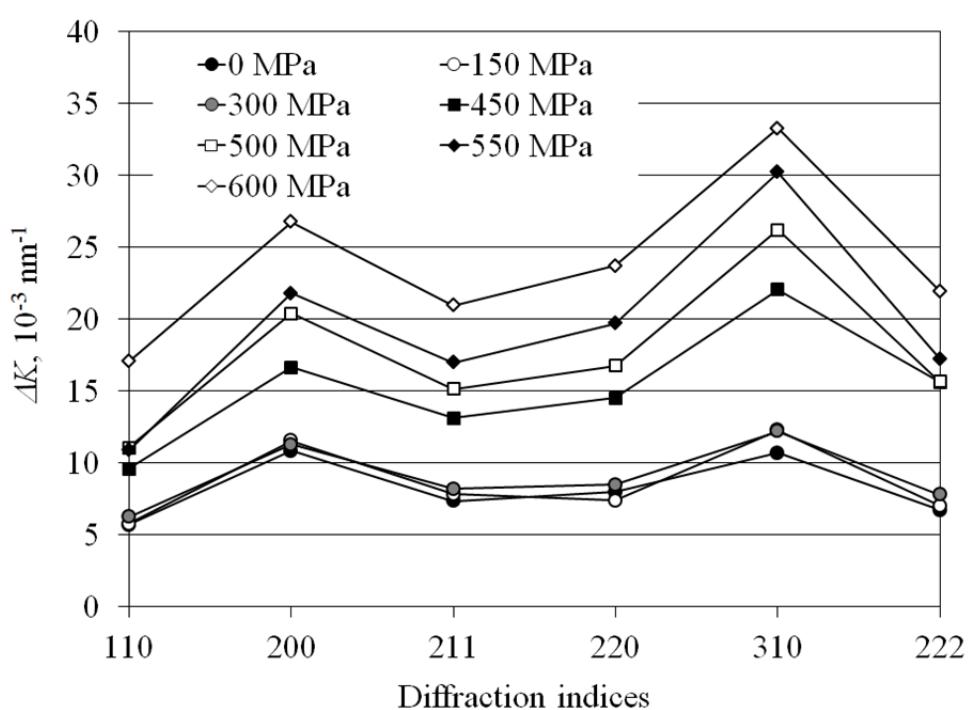


図3.7 負荷応力ごとのラインプロファイルの積分幅変化.

3.3.2 ラインプロファイル解析結果

定量的に転位密度および結晶サイズを求めるため、測定したラインプロファイルを修正法[1]により解析した。図3.5に示した真のラインプロファイルに対しフーリエ級数展開を行い、得られたフーリエ係数を用いて微視組織の物理量である転位密度および結晶子サイズを得た。得られた真のラインプロファイルのフーリエ係数を図3.8に示す。また解析例として600 MPaの引張応力を負荷後における、コントラストファクター \bar{C} によって補正した散乱ベクトル K とラインプロファイルのフーリエ級数 $A(L)$ との関係を図3.9に示す。この結果を用いて転位密度および結晶子サイズを算出した。他の負荷応力についても同様のプロットより転位密度および結晶子サイズを得た。図3.10に負荷応力に対する転位密度、図3.11に結晶子サイズを示す。負荷応力400 MPaまでは転位密度は平均 $3.5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ で一定となり、負荷応力が500 MPaになると転位密度が増加し、その後負荷応力の増加に伴って転位密度が増加した。一方、結晶子サイズは0~300 MPaでは緩やかに10%程度減少し、450 MPa以上の負荷応力においては急激に減少した。このことから降伏応力以下である0~300 MPaの負荷応力においては転位密度の増加は起きていないが、結晶子サイズがわずかに変化していることが分かる。また、測定結果から負荷応力300 MPaと450 MPaの間で見られたラインプロファイルの幅拡がりは転位密度の増加ではなく、すべりに伴う結晶子サイズの変化によるものであると判断できる。一般に、下降伏点のプラトー領域は部分的な加工硬化の拡大であるリューダス帯の伝播[4]によって説明されるが、測定結果ではプラトー領域前後で転位密度は増加しておらず、この点については従来の理解とは異なる結果となった。この原因として転位密度の増加量が測定精度よりも小さかったことなどが考えられるが、結論を得るには更なる研究が必要であり、今後の課題である。また450 MPa以上の負荷応力では結晶子サイズの減少および転位密度の増加の重畠により幅拡がりが変化したものと推察できる。

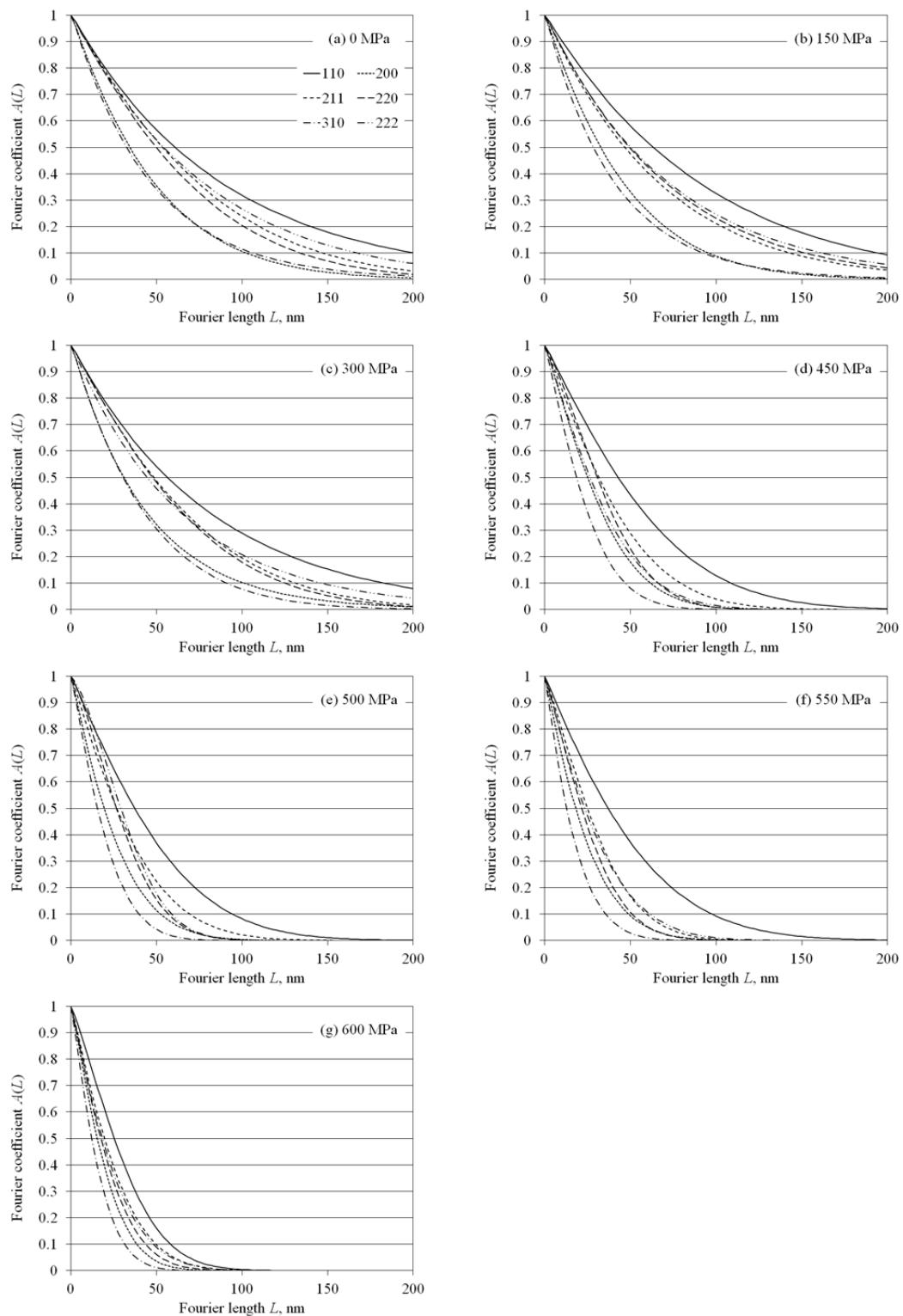


図 3.8 各負荷応力におけるフーリエ係数.

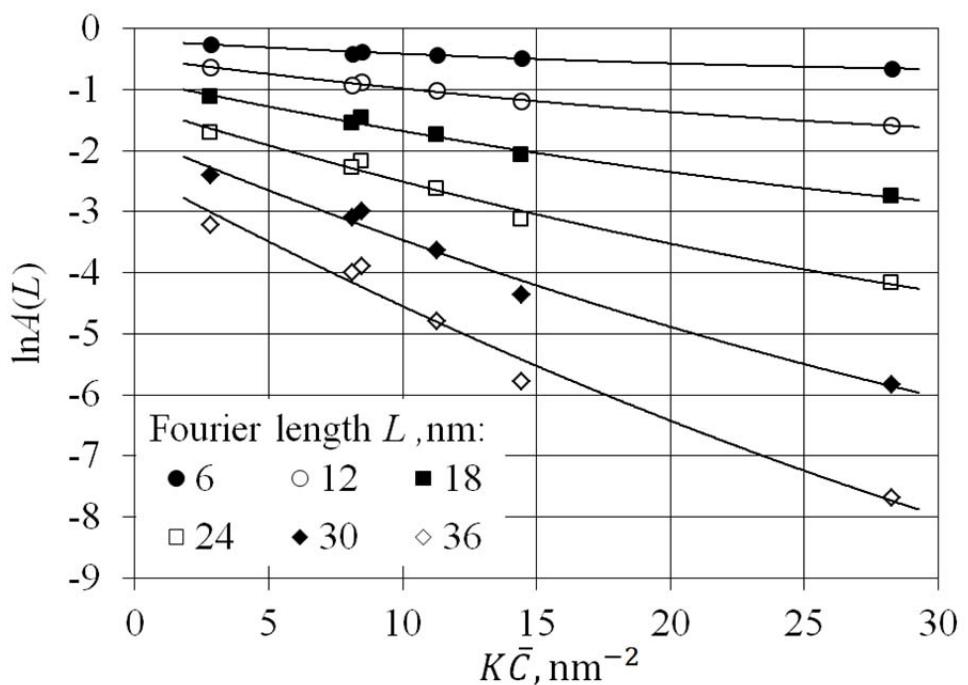


図3.9 補正した散乱ベクトルの平方に対するフーリエ係数の自然対数の関係.

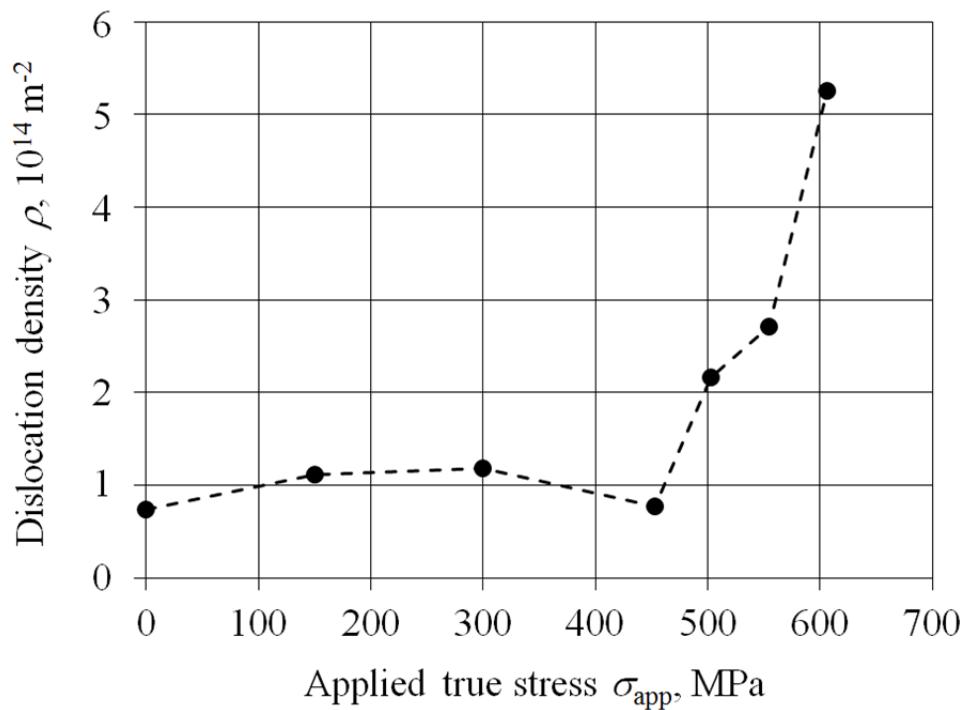


図3.10 ラインプロファイル解析により得られた各負荷応力における転位密度.

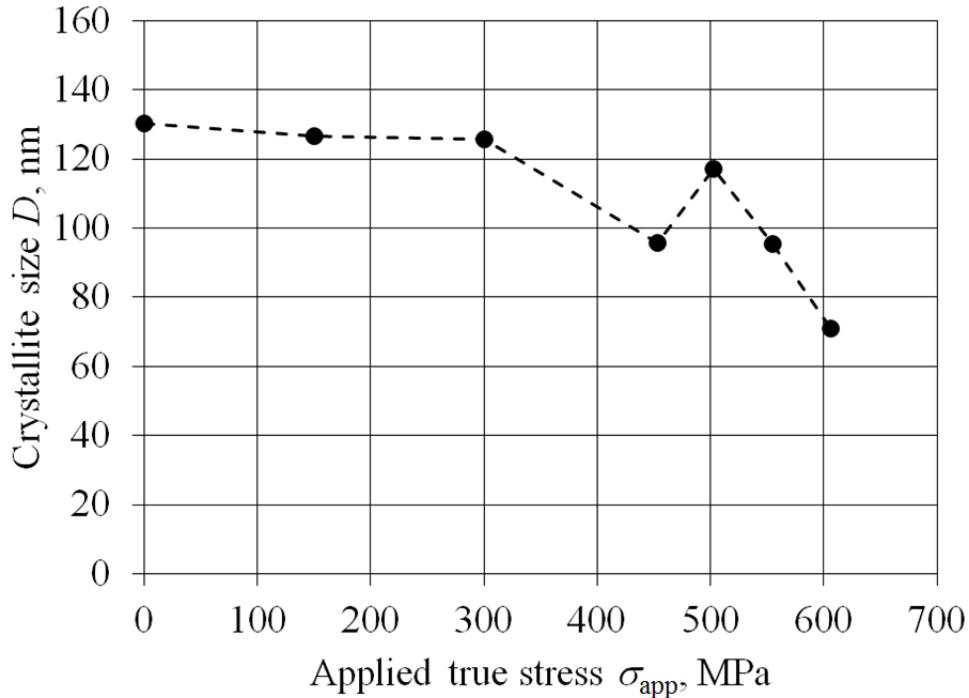


図 3.11 ラインプロファイル解析により得られた各負荷応力における結晶子サイズ.

3.4 考察

3.4.1 転位密度と塑性ひずみの関係

微視的な物理量である転位密度と巨視的な物理量である塑性ひずみの関係について検討した。実験により得られた転位密度と塑性ひずみの関係を図 3.12 に示す。塑性ひずみの測定にはひずみゲージを用い、各負荷応力を除荷した際のひずみを塑性ひずみとした。転位密度上昇前の塑性ひずみは 0.013 であり、その後塑性ひずみと転位密度は単調増加の関係となった。ここで、転位密度上昇前の塑性ひずみとはリューダスひずみのことであり、リューダス帯伝播後の一様な加工硬化過程を評価するため、リューダスひずみ分を応力ひずみ線図より 0.011 と見積もり、塑性ひずみの実測値よりその分の塑性ひずみを差し引き、同図中に示した。これにより測定結果では 0.013 であった塑性ひずみはほぼ零となる。ここで、補正した塑性ひずみと X 線的手法により得られた転位密度の関係について、次式の関係があると仮定して回帰曲線を求めた。

$$\rho = \rho_0 + \xi \varepsilon_p^\zeta \quad (3.2)$$

ただし ε_p は塑性ひずみ、 ζ および ξ は材料定数、 ρ_0 は無塑性ひずみ時の転位密度であり、 ζ および ρ_0 の値はそれぞれ $1.36 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 、1.00、 $8.7 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ となった。この回帰線より本研究で用いた供試材は塑性ひずみと転位密度との間に直線関係があることが分かる。一方、

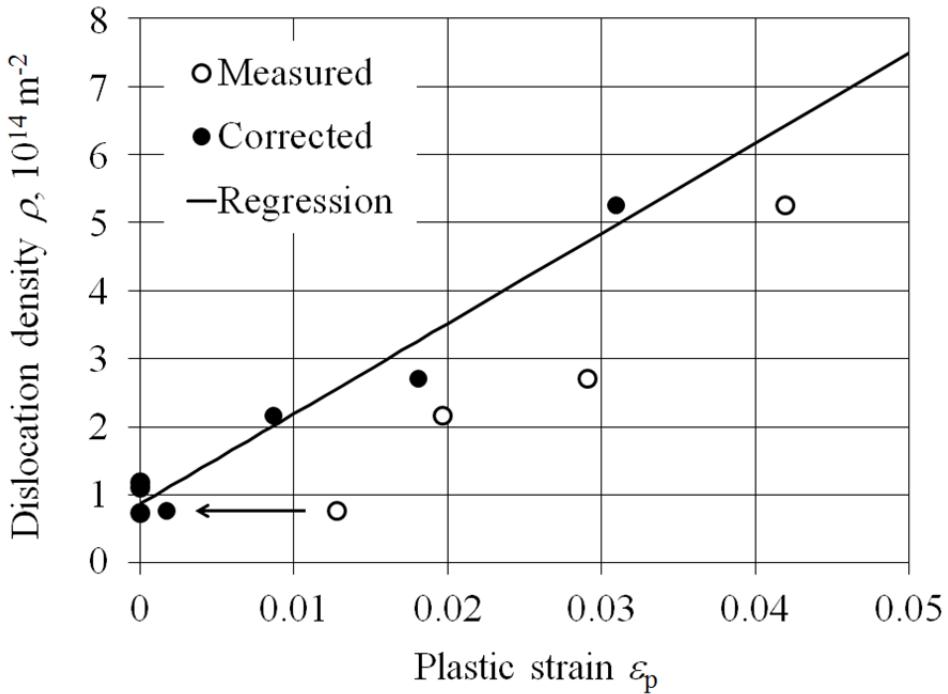


図 3.12 塑性ひずみと転位密度の関係。

Hahn によってまとめられた結果[5]では低炭素鋼 (Decarburized iron) の ξ および ζ の値はそれぞれ $2.4 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ および 0.9, 1020 steel の ξ および ζ の値はそれぞれ $1.6 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ および 0.8 である。なお、前者の結果は TEM 観察によるもので、後者の結果はエッチピット法による測定結果である。これらの結果に比べ本研究で得られた塑性ひずみに対する転位密度の増加率はおよそ 10^3 倍大きい。一方、Tomota らは中性子線を用いた IF 鋼 (Interstitial-free steel) および ULC 鋼 (Ultra low-carbon steel) のラインプロファイル解析によって、それぞれの ξ 値を $3.8 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ および $1.2 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ と得ている[6]。なお、Tomota らはラインプロファイル解析には Transformed model fitting (TMF) 法[7]を用いている。Tomota らは Hahn らと同様に低炭素鋼を用いているが Hahn の報告と比べ ξ の値はおよそ $10 \sim 10^2$ 倍大きい。つまり TEM 観察やエッチピット法による方法では試料作製時の微視組織の変化や、例えば転位の数え落としといった計測時の定量性の不足により、ラインプロファイル解析により求めた場合と比べ ξ の値が低くなる傾向を示すのではないかと推察される。

ところで、従来は X 線回折による塑性ひずみの評価は困難であったが、塑性ひずみとラインプロファイル解析により求めた転位密度は式(3.2)で関係づけられており、この関係を応用することで X 線回折による塑性ひずみの定量的評価の可能性がある。ただし、ラインプロファイル解析を用いた塑性ひずみの推定方法は既知の負荷条件に対する転位密度変化の指標を事前に得ておく必要があり、本研究における単調な単軸の静的負荷を加えた場合など塑性変形機構などが事前に明らかとなっている場合に有効であると考えられる。また、

過去のTEM観察やエッチピット法による研究により得られた結果とはその係数値が異なつており、その違いの原因や係数の絶対値との違いなどの検証は今後の課題である。

3.4.2 転位密度と加工硬化の関係

過去の研究に加工硬化に関する様々な報告があるが、転位密度と流動応力の関係は Bailey-Hirsch の関係と呼ばれる次式で表せられることが知られている[2].

$$\tau = \tau_0 + \kappa \mu b \rho^{1/2} \quad (3.3)$$

ただし、 τ は流動応力、 τ_0 および κ は定数、 μ は剛性率である。しかし、過去の研究の多くは 3.4.1 項と同様に TEM 観察やエッチピット法などによる実験結果であり、X 線的に求めた転位密度を用いた研究結果はほとんど見られない。そこで、図 3.10 に示した負荷応力（真応力）と転位密度の結果から、転位密度と負荷せん断応力の関係を図 3.13 に示す。ただし、縦軸の負荷せん断応力は等方均質材とみなし、負荷応力に 0.5 を掛け求めた値[8]を用いた。また横軸は転位密度の平方根である。負荷せん断応力が 0~150 MPa の範囲では転位密度の平方根は $1.9 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ で一定のまま負荷せん断応力が上昇した。これは負荷せん断応力が

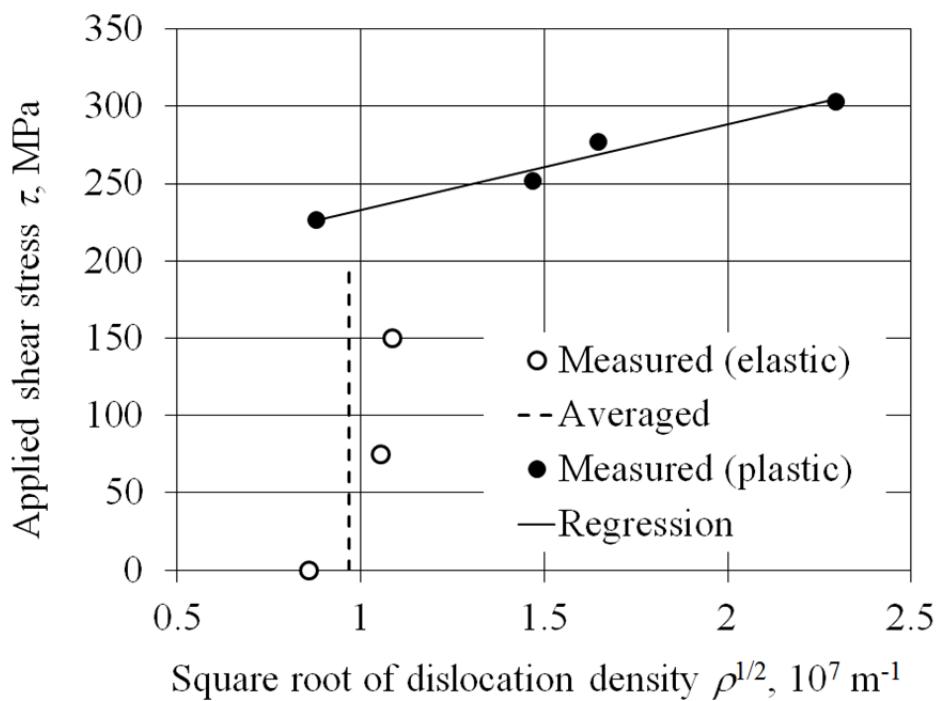


図 3.13 転位密度の平方根と負荷応力の関係。

150 MPa 以下は臨界せん断応力に達していない、つまり弾性域であり、転位密度の増加が起きていないためである。その後、転位密度は負荷せん断応の増加に伴い大きくなつた。これは塑性変形に伴う転位密度の増加により加工硬化が生じ、流動応力が増加したためと説明できる。

塑性変形領域における転位密度と流動応力の関係を式(3.3)により求める。 μ は物性値 76.6 GPa, b は α Fe のバーガースベクトルで 2.48×10^{-10} nm とした。最小二乗法により求めた τ_0 および κ の値は 177 MPa および 0.290 となり、回帰直線は実験結果と良い相関が得られている。このことから X 線的に求めた転位密度に対しても TEM 観察やエッチピット法などの実験結果による従来の関係式(3.3)を適用して関係づけられると判断できる。

ここで、構成元素の転位密度と降伏応力の関係への影響を検討するため、本研究により得られた S45C の値、および Tomota らの報告にある低炭素鋼 (IF 鋼および ULC 鋼) の値[6]を用いて求めた転位密度の平方根に対する降伏応力の関係を図 3.14 に示す。なお、Tomota らは中性子線を用いているため試料内部での測定結果である点やラインプロファイル解析方法が異なる点など、本研究での実験および解析条件とは必ずしも等しくない。しかし、力学的負荷に対する微視組織の変化傾向は同等に評価できているものとし比較を行う。また、式(3.3)ではせん断応力で評価するため、負荷応力に 0.5 を掛けた応力値を用いたが、こ

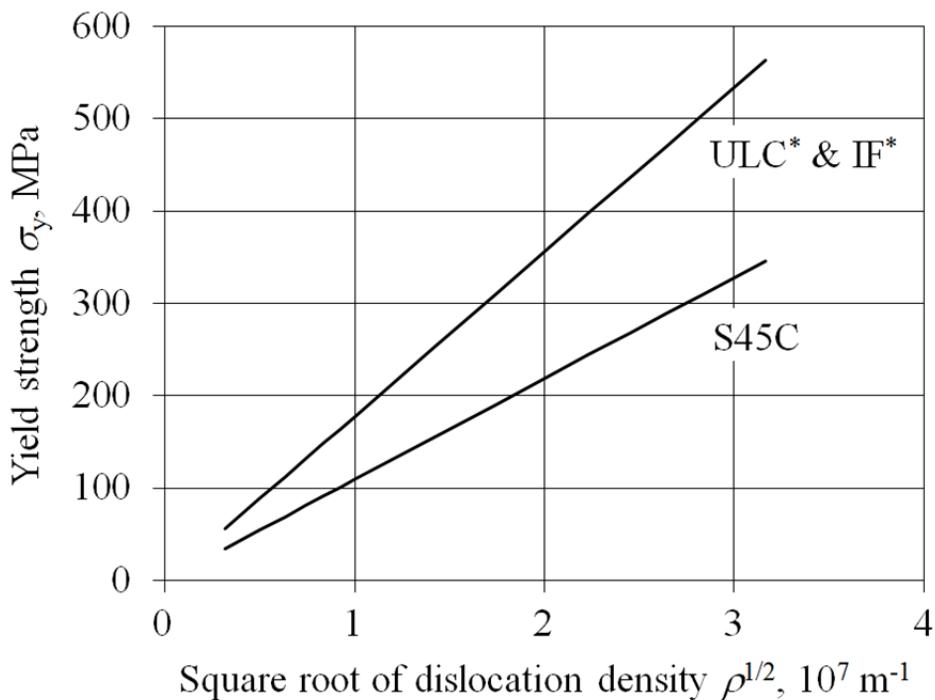


図 3.14 式(3.4)より見積もった転位密度の平方根に対する降伏応力の変化。ただし、*は Tomota らの報告結果[6]より算出した。

こでは Tomota らの表記に従い負荷応力による式(3.4)を用いて表す.

$$\sigma_y = \sigma_0 + (2\kappa)\mu b\rho^{1/2} \quad (3.4)$$

このとき、S45C および低炭素鋼の傾きはそれぞれ 11 および 18 N/m となり、低炭素鋼の方が S45C と比べ約 1.6 倍大きくなる。つまり、転位の増加に対する降伏応力の増加率は S45C よりも低炭素鋼の方が大きく、転位密度の増加が降伏応力の上昇への影響が大きいことを示している。

ここで、S45C および低炭素鋼について式(3.2)より求めた塑性ひずみと転位密度の関係を図 3.15 に示す。なお、ULC 鋼および IF 鋼における κ の値はそれぞれ、 1.2×10^{15} および $1.2 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ であり、 μ の値はそれぞれ 0.57 および 0.34 である[6]。このとき、3.4.1 項で示したとおり S45C の κ の値は ULC 鋼および IF 鋼と比べ $10 \sim 10^2$ 倍程度大きく、また塑性ひずみの指数 β も 2~3 倍程度大きいため、図 3.15 においても S45C の塑性ひずみに対する転位密度の増加率は低炭素鋼と比べ顕著に大きくなっている。つまり、引張負荷などによって塑性ひずみが導入された際、S45C の方が低炭素鋼に比べ転位密度が増加しやすく、転位密度も飽和しにくいことが分かる。これは S45C には 0.45mass% の炭素が含まれているためセメント

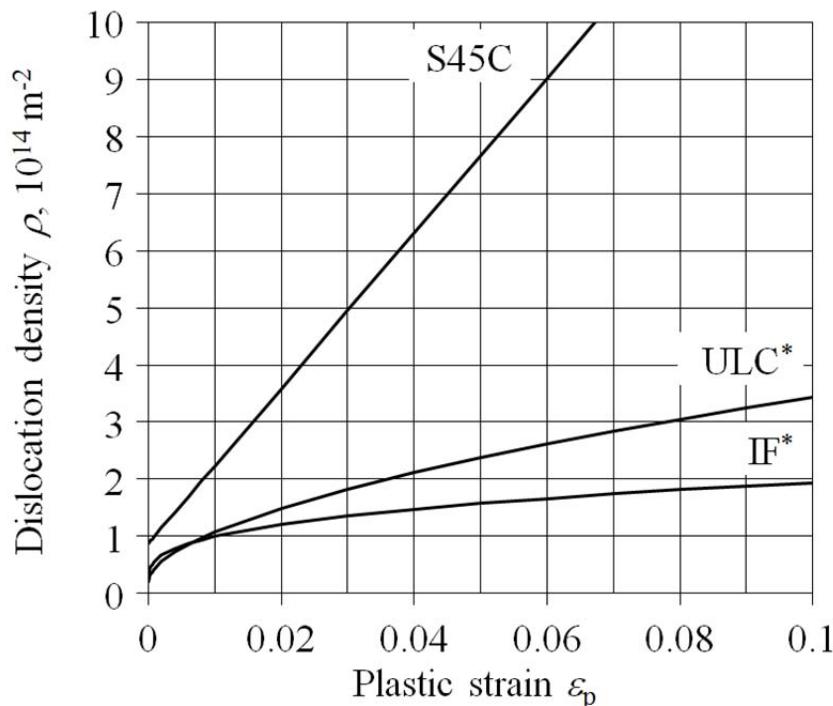


図 3.15 式(3.2)より見積もった塑性ひずみと転位密度の関係の考察。ただし、*は Tomota らの報告結果[6]より算出した。

イトが生成されることで転位の固着を生じさせる因子が多く存在するため、ULC鋼やIF鋼と比べ転位の増加率が高く、転位密度も飽和し難いと推察する。また、ULC鋼やIFと比べS45Cの方が炭素以外の構成元素が多いことも原因の一つと考えられる。

また、図3.14における転位密度の増加に対する降伏応力の増加率はS45Cの方が低炭素鋼より小さいが、図3.15における同じ塑性ひずみにおける転位密度がS45Cの方が十分大きいことから、同じ塑性ひずみにおける降伏応力がS45Cの方が低炭素鋼よりも大きくなると分かる。つまり、低炭素鋼と比べ炭素含有量の多いS45Cでは転位密度増加に対する降伏応力の上昇率は低炭素鋼と比べ低いものの、同程度の塑性ひずみを付加した際の転位密度が十分高くなるため、S45Cの方が低炭素鋼と比べ降伏応力が大きくなると言える。この関係は式(3.3)と式(3.4)より

$$\sigma_y \cong \sigma_0 + 2\kappa\mu b \xi^{1/2} \varepsilon_p^{\zeta/2} \quad (3.5)$$

と整理することができ、塑性ひずみ ε_p に対する、降伏応力 σ_y の関係を求めれば図3.16となり、S45Cの降伏応力が低炭素鋼と比べ大きくなることが分かる。

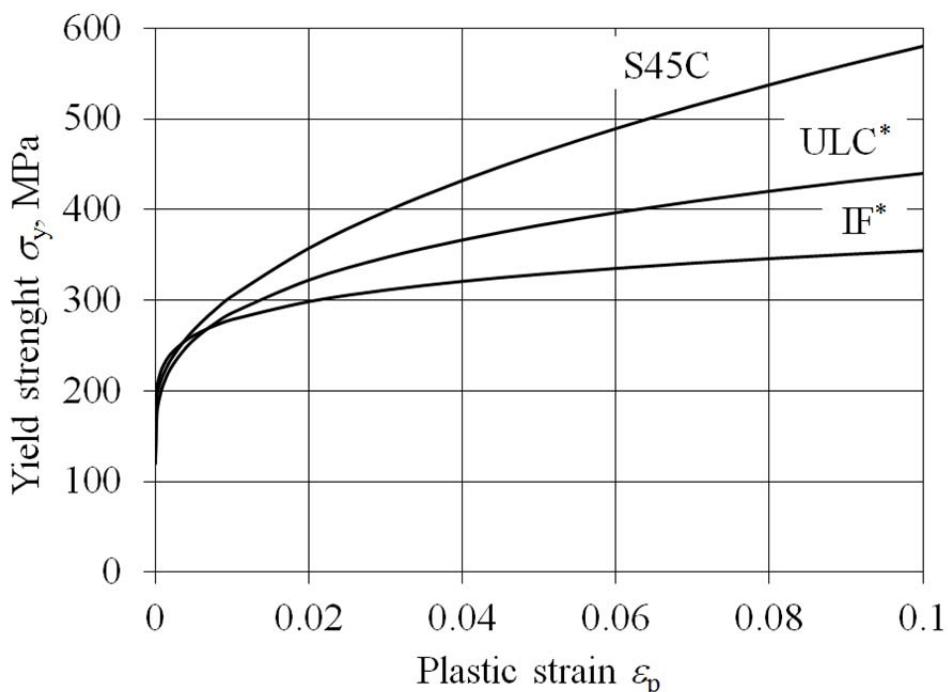


図3.16 式(3.5)より見積もった塑性ひずみに対する降伏応力。ただし、*はTomotaらの報告結果[6]より算出した。

3.4.3 降伏応力と硬さの関係

図3.17に負荷応力と硬さの関係を示す。負荷応力0~450MPaの範囲において硬さは平均HV194でほぼ一定となった。450MPa以上の負荷応力では、負荷応力の増加と共に硬さが増大した。300~450MPaの負荷応力においては硬さが増大しておらず、降伏点の前後では硬さの変化は無いと言える。

一般に降伏応力は硬さのおよそ3倍となるとされている[10]。そこで硬さに対する降伏応力の比率を求め図3.18に示す。なお降伏点以下の負荷条件では供試材の降伏応力を、降伏点以上の負荷条件では負荷応力を降伏応力と見なした。降伏応力 σ_y と硬さ H_V の比率 σ_y/H_V は2.15から2.95の値となり、その比率は一定ではなく降伏応力が大きくなるに従い大きくなる傾向となった。これは降伏応力が硬さのおよそ3倍となるのは既に強く加工硬化している場合など、これ以上加工硬化が生じない場合において有効であるためであり[11]、本研究での条件のような加工硬化の程度（以下、加工度）が変化する場合では、加工度に応じてその比率が変化し、加工度が最も大きい600MPaにおいて最も3に近くなったと考えられる。ここで加工度により変化する降伏応力と硬さの関係を表すため、次式を用いて450MPa以降の回帰直線を求めた。

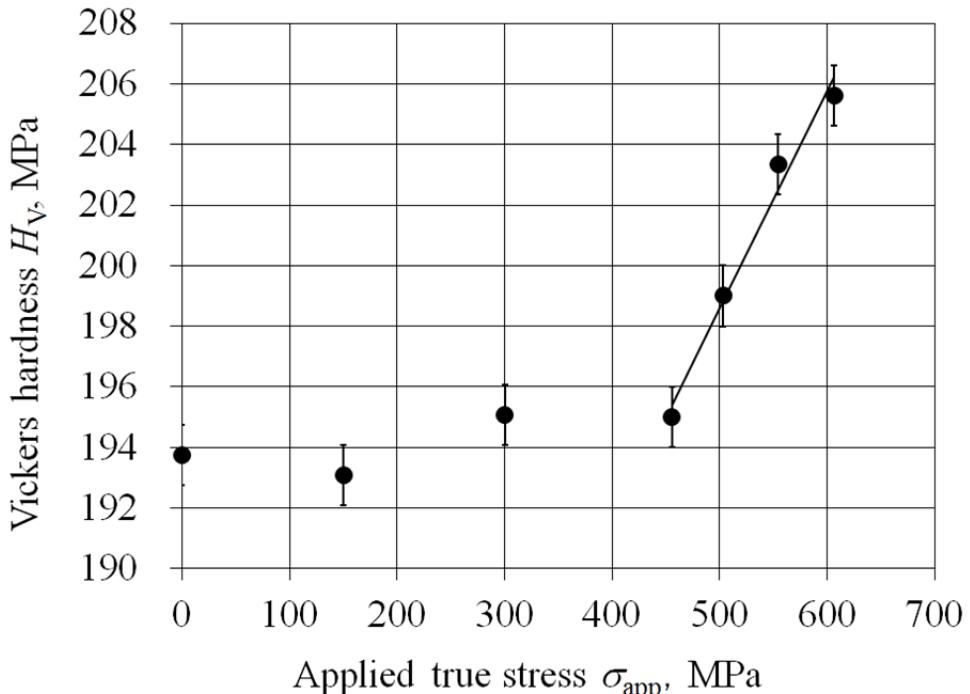
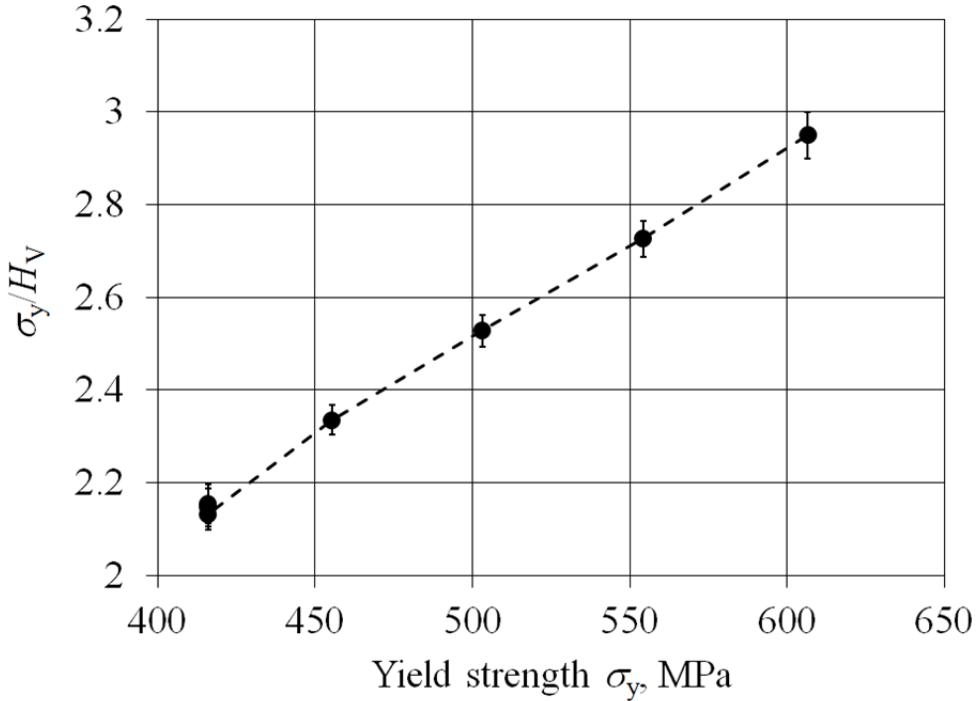


図3.17 負荷応力と硬さの関係。

図 3.18 硬さに対する降伏応力の比率 (σ_y/H_V) の関係.

$$H_V = \Omega \sigma_y + \eta \quad (3.6)$$

比例係数 Ω は 0.07, 定数項 η は 163 となり, 図 3.17 に示す通り回帰直線は実験結果と概ね一致した. 機械・構造材料として用いられる材料の加工度は様々であることを鑑みると, 降伏応力と硬さの関係を一定値として求めるのではなく, 式(3.6)を用いて変数として扱う方がより精度の高い推定が可能である.

ところで, 式(3.4)および式(3.6)より硬さは転位密度の平方根の一次式として Bailey-Hirsch の関係と同形の式で次のとおり表すことができる.

$$H_V = \Omega' \rho^{1/2} + \eta' \quad (3.7)$$

そこで, 図 3.19 に転位密度の平方根と硬さの関係を記し, 式(3.7)を用いて求めた転位密度の平方根と硬さの回帰直線を示す. 比例定数 Ω' は 9.06×10^{-7} , 定数項 η' は 186 となった. 回帰直線の相関係数は 0.90 であり実験値と一致しており, 硬さと転位密度は式(3.7)の関係があると言える.

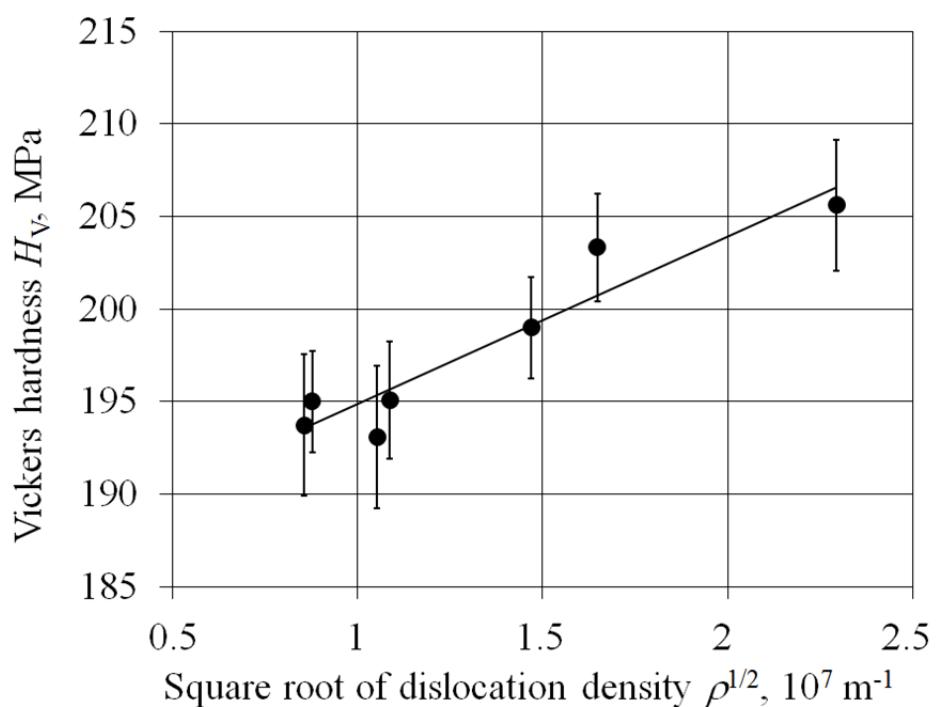


図 3.19 転位密度の平方根と硬さの関係.

3.5 結言

本研究では基本的な機械・構造材料である炭素鋼に最も単純な荷重負荷方法である単軸の静的引張負荷により供試材に塑性変形を加え、その際に生じる微視組織変化と力学的特性をラインプロファイル解析により評価した。その結果、塑性ひずみと転位密度の関係は $\rho = \rho_0 + \zeta \varepsilon_p^\zeta$ の関係で表すことができ、ラインプロファイル解析により転位密度を求めるこによって従来の X 線回折法では困難であった塑性ひずみ測定の可能性を示した。しかし、過去の TEM 観察やエッチピット法による研究により得られた結果とはその係数値が異なつてお、その違いの原因や係数の絶対値に対する検証は今後の課題である。

ラインプロファイル解析により求めた流動応力と転位密度の関係は TEM 観察やエッチピット法によって示された Bailey-Hirsch の関係 $\tau = \tau_0 + \kappa \mu \rho^{1/2}$ と同様の関係となり、ラインプロファイル解析を用いた方法においても TEM 観察などにより得られている関係と同形の式で整理できることを示した。

塑性ひずみと転位密度の関係および流動応力と転位密度の関係から、構成元素による微視組織と力学的特性の関係について考察し、低炭素鋼と比べ炭素含有量の多い S45C では転位密度増加に対する降伏応力の上昇率は低炭素鋼と比べ低いものの、同程度の塑性ひずみを附加した際の転位密度が高くなるため、S45C の方が低炭素鋼と比べ降伏応力が大きくなることを明らかとした。

また、加工硬化過程における降伏応力と硬さはそれぞれ転位密度の平方根に依存する一次関数として表すことができることから、硬さに対する降伏応力の比率はそれらの一次関数の比率として転位密度によって変化することを示した。

ラインプロファイル解析により得られた微視組織の物理量と力学的特性には上記の関係があることが分かり、これらの関係を用いることで、微視組織と力学的特性の実用的評価方法としてラインプロファイル解析が有効であることが分かる。

参考文献

- [1] T. Ungár and A. Borbély, “The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 21, p. 3173, 1996.
- [2] 幸田成康, 改訂金属物理学序論. 東京: コロナ社, 1973, p. 343.
- [3] J. I. Langford, “A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 11, no. 1, pp. 10–14, Feb. 1978.
- [4] 木村宏, 改訂材料強度の考え方. 東京: アグネ技術センター, 2002, p. 20.
- [5] G. T. Hahn, “A model for yielding with special reference to the yield-point phenomena of iron and related bcc metals” *Acta Metall.*, vol. 10, no. 8, pp. 727–738, Aug. 1962.
- [6] Y. Tomota, P. Lukas, S. Harjo, J.-H. Park, N. Tsuchida, D. Neov, “In situ neutron diffraction study of IF and ultra low carbon steels upon tensile deformation” *Acta Mater.*, vol. 51, no. 3, pp. 819–830, Feb. 2003.
- [7] P. Strunz, P. Lukás, D. Neov, “Data evaluation procedure for high-resolution neutron diffraction methods” *J. Neutron Res.*, vol. 9, no. 2, pp. 99–106, Dec. 2001.
- [8] 加藤雅治, 入門転位論. 東京: 裳華房, 1999, p. 124.
- [9] E. O. Hall, “The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results” *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 64, no. 9, pp. 747–753, Sep. 1951.
- [10] D. Tabor, “A Simple Theory of Static and Dynamic Hardness” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 192, no. 1029, pp. 247–274, Feb. 1948.
- [11] M. M. Chaudhri, “Subsurface strain distribution around vickers hardness indentation in annealed polycrystalline copper” *Acta Mater.*, vol. 46, no. 9, pp. 3047–3056, 1998.

第4章 冷間圧延した炭素鋼の微視組織と力学的特性

4.1 緒言

第3章では炭素鋼に引張負荷を加えた際の微視組織と力学的特性の関係について検討し、ラインプロファイル解析により微視組織と力学的特性を関連付けて評価することができる事を示した。ところで、炭素鋼などの材料は一般に冷間加工により結晶粒径や結晶配向性などのマクロレベルの微視組織および転位などに関連するナノレベルの微視組織を調整することで所望の性質を有する材料として使用される。そこで本章では前章の炭素鋼と同じS45C材に圧延率の異なる冷間圧延を加えることで、段階的に微視組織および力学的特性が変化していると想定される供試材を準備し、冷間圧延材における微視組織と力学的特性の関係について検討した。特に本章では第3章で示した流動応力や硬さと転位密度の関係を確認するとともに、ラインプロファイル解析により得られた転位密度から加工硬化過程における硬さと降伏応力の関係についての検討を行った。

4.2 実験方法

供試材には第3章で用いた供試材と同ロットの機械構造用炭素鋼S45Cを用いた。受入れ時の残留応力を除去するため953Kで5hの焼きなましを行った後、フライス加工により初期厚さ5mmに加工した。この板材を10, 20, 30, 40%の4種類の圧延率となるようそれぞれ冷間圧延した。圧延後、測定面のフライス加工の影響を除去するため電解研磨を施した。

また供試材表面の組織観察を行うため、エメリー研磨およびバフ研磨により鏡面仕上げした後、硝酸1%およびエタノール99%のナイタル溶液を用いて化学エッチングを行った。

ラインプロファイルの測定にはBruker AXS社のD8 Advanceを用いた。X線源はCu管球であり、Niフィルタにより入射X線からK β 線を除去した。測定した回折指数は110, 200, 211, 220, 310, 222の6指数である。測定したラインプロファイルから測定系起因の成分を除去するための標準試料には、LaB₆粉末(NIST SRM 660a)を用いた。得られたラインプロファイルをVoigt関数によるフィッティングによりK α_1 線およびK α_2 線の分離、バックグラウンド除去を行った後、第2章で述べたラインプロファイル解析の修正法により転位密度および結晶子サイズを求めた。なお、第3章で述べた通り、供試材のS45Cはフェライト相とパラサイト相で構成されているため、本研究におけるラインプロファイル解析結果も二つのフェライトからの情報による値となる。

各圧延率における供試材の力学的特性は引張試験および硬さ試験により求めた。引張試験は引張試験機(AutoGraph AG-X, 島津製作所)を用い、引張速度を0.5mm/min(クロスヘッド速度)として行った。硬さはマイクロビックカース硬さ試験機(HMV-2000, 島津製作所)を用いて測定を行った。硬さ試験条件は試験荷重9.8N、保持時間10sとした。

4.3 実験結果

4.3.1 光学顕微鏡による組織観察

図4.1に各圧延率に冷間圧延した供試材の光学顕微鏡による組織の観察結果を示す。なお写真の上下方向が圧延方向である。圧延率の増加に伴い結晶粒形状がわずかに圧延方向へ伸長している様に見えるが、顕著な組織変化は認められない。光学顕微鏡による組織の観察写真を用いて、フェライトおよびパーライトの結晶粒径を測定した。測定は画像解析ソフト(NIS-Elements, Nikon)を用いて行い、各粒の外周長を測定し、結晶粒が円形である

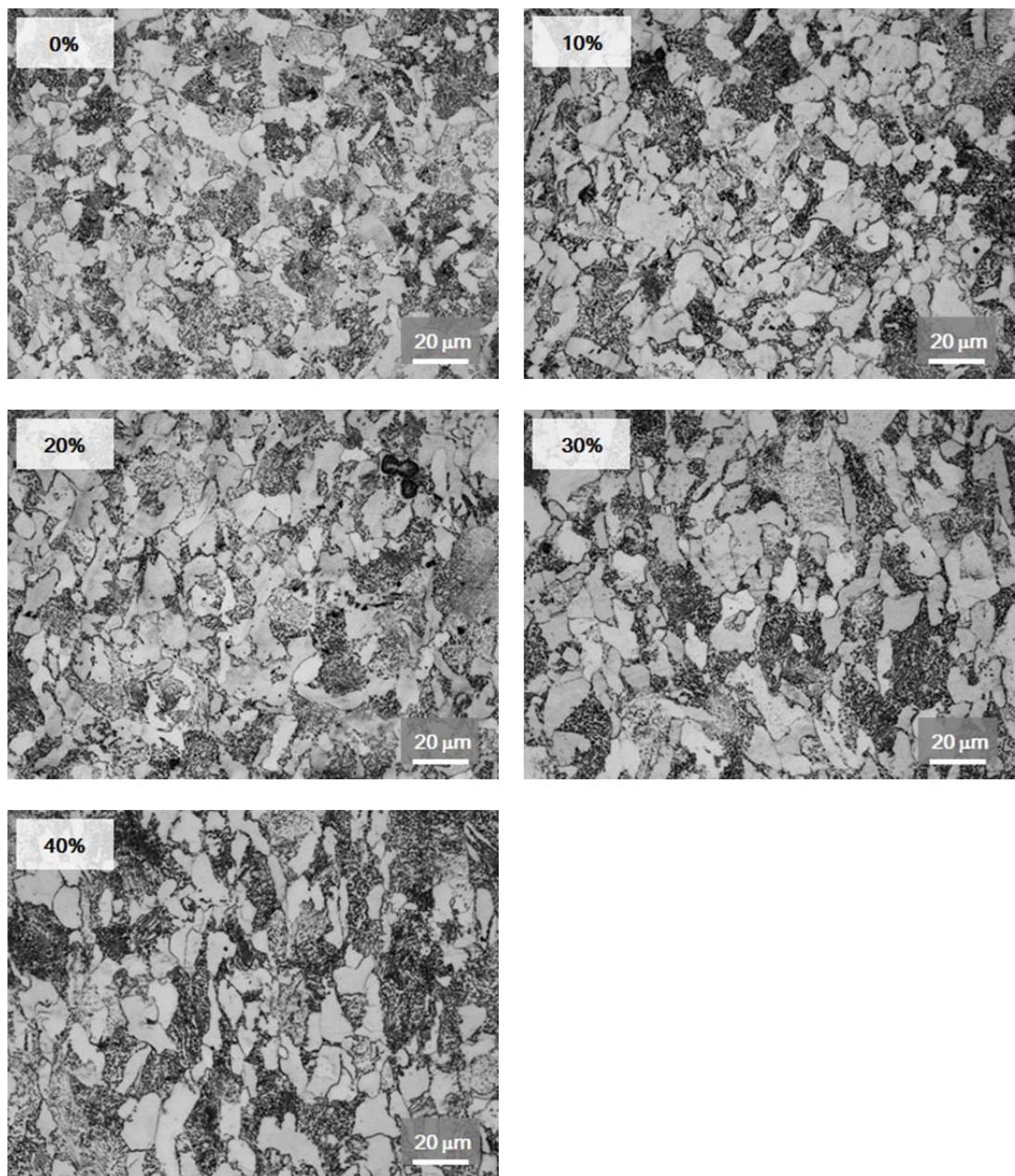


図4.1 各圧延率における試料表面の光学顕微鏡観察。

として結晶粒直径の平均値として結晶粒径を決定した。得られた結晶粒径を図4.2に示す。圧延率によらず結晶粒径はフェライトでは約8μm、パーライトでは約11μmとなり、いずれの相においても圧延率の増加による結晶粒径の変化は無かった。

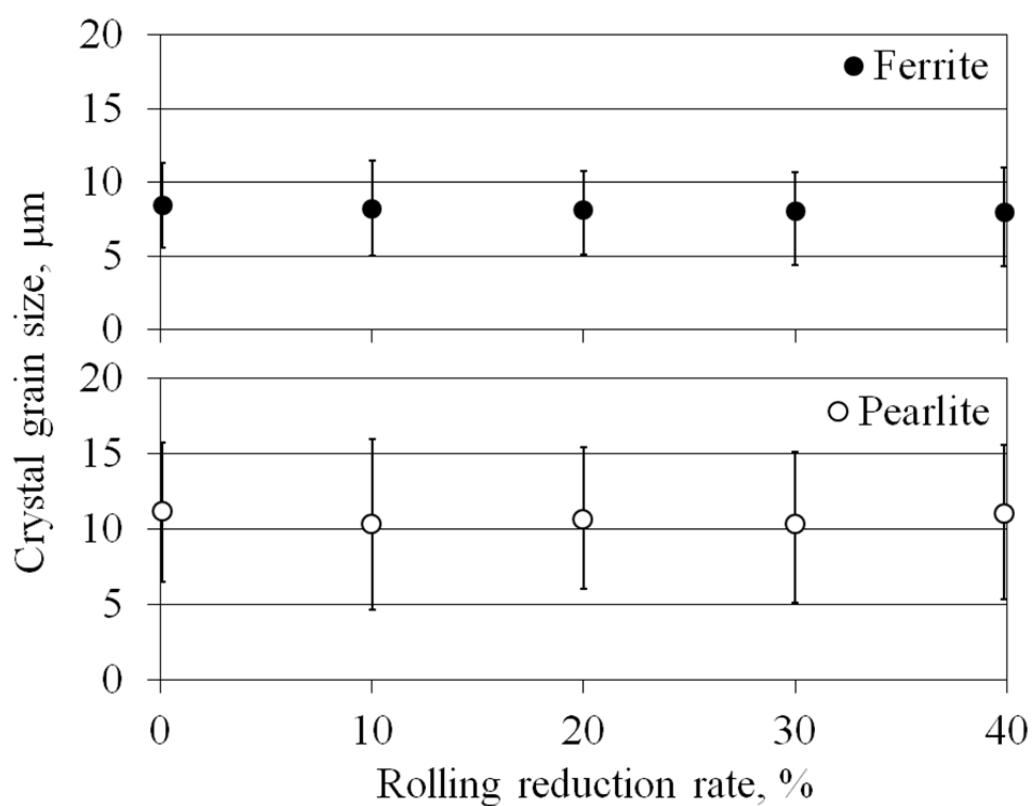


図4.2 各圧延率におけるフェライト相およびパーライト相の結晶粒径。

4.3.2 ラインプロファイル解析結果

図4.3にバックグラウンド除去、 $\text{K}\alpha_2$ 線除去を行い、装置起因の拡がりを除去した後、規格化したラインプロファイルを回折指數ごとに示す。ラインプロファイルがシャープなものから順に圧延率0, 10, 20, 30, 40%となっており、いずれの回折指數においても圧延率の増加とともにラインプロファイルがブロードになっていることが分かる。つまり定性的には圧延率の増加とともに塑性変形時に転位密度が増加していることが推測される。ここで、いずれの圧延率においても回折指數ごとにプロファイルの幅拡がりが異なることが分かる。弾性等方性材料であれば、第2章で示した通り不均一ひずみ ε^* が存在する場合、散乱ベクトル K が大きくなるに従いラインプロファイルの幅拡がり ΔK も大きくなる。しかし、図4.3では弾性異方性の影響によりプロファイルの幅拡がりは散乱ベクトル K の大きさの順にはなっておらず、弾性異方性の影響が見られる。このため、本研究においても弾性異方性の影響を考慮した修正法[1]によるラインプロファイル解析を行った。

まず第2章で示した式

$$\frac{\Delta K^2 - \alpha^2}{K^2} = \beta C_{h00}(1 - qH^2) \quad (2.97)$$

より、各試料における q および α , β の値を決定した。 q はらせん転位と刃状転位の構成比率によって決まるため、 q の値かららせん転位と刃状転位の存在比率が求められる。第2章で示した通りフェライトにおけるらせん転位と刃状転位の q 値は2.64および1.29であることから、それぞれの q 値を持つとき試験片中に存在する転位の全てがらせん転位および刃状転位であることを意味する。本研究では圧延率0~40%の q 値の平均はおよそ2であり、らせん転位と刃状転位がおよそ1:1の割合で存在していることになる。また圧延率0~30%では緩やかに q 値は減少傾向であるが、30~40%で上昇に転じている。このことから圧延率0~30%ではらせん転位と刃状転位がほぼ同じ割合で存在し、圧延率30~40%ではらせん転位の割合が増加していることを示している。

決定されたコントラストファクターを用いて、修正 Warren-Averbach 法により転位密度および結晶子サイズを求めた。同法ではコヒーレントな領域の拡がりから転位密度や結晶子サイズを求めるため、図4.3に示すラインプロファイルのフーリエ級数展開を行った。フーリエ長さ L に対するフーリエ係数 $A(L)$ を図4.5に示す。ここでコヒーレントな領域が広いことは格子欠陥が少ないことを意味しており、図4.3におけるプロファイルのシャープさに対応している。このため、図4.5においてはフーリエ係数がブロードなほどコヒーレントな領域が広い、つまり格子欠陥が存在しない領域が広いことを示している。いずれの回折指數においても圧延率が大きくなるに従い、コヒーレントな領域が狭くなっていることから転位密度が上昇していること、結晶子サイズが減少していることが推測できる。

ラインプロファイル解析により算出した各圧延率における転位密度および結晶子サイズ

を図4.6および4.7に示す。圧延前の転位密度は $7 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ であったが、圧延率の増加にしたがい転位密度が増加し、圧延率が40%では約 $2 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ となった。一方、結晶子サイズは圧延前には155 nmであったが、圧延率の増加と共に減少し、圧延率が40%では35 nmとなった。圧延による転位の移動および発生によって転位密度は増加し、逆に結晶子サイズは減少したことが分かる。ここで圧延率の増加に対する転位密度の増加量はほぼ一定であった。一方、結晶子サイズは減少量が一定ではなく、圧延率の増加とともに減少量が減少する傾向となり、40~30 nm付近に収束しながら微細化した。

ここで、各圧延率における転位の配置パラメータ $M (= R_e \rho^{1/2})$ [2][3]を図4.8に示す。 M 値は転位によるひずみ場の大きさ R_e と転位密度 ρ から転位間の相互作用を見積もる無次元数であり、 M が1より大きいとき転位がランダムに配置している状態であり、 M が1より小さいほど転位間の相互作用が強い状態であることを示している。得られた M 値は圧延前に1.6と大きく、圧延率10%にかけて急激に低下し、その後徐々に減少することが分かる。つまり、圧延前には結晶中に点在した転位が圧延加工によって増加すると同時に、転位ダイポールなどを徐々に形成しながら転位が不均一に分布することでコヒーレントなドメインが分割され、結晶子サイズが小さくなつたと考えられる。

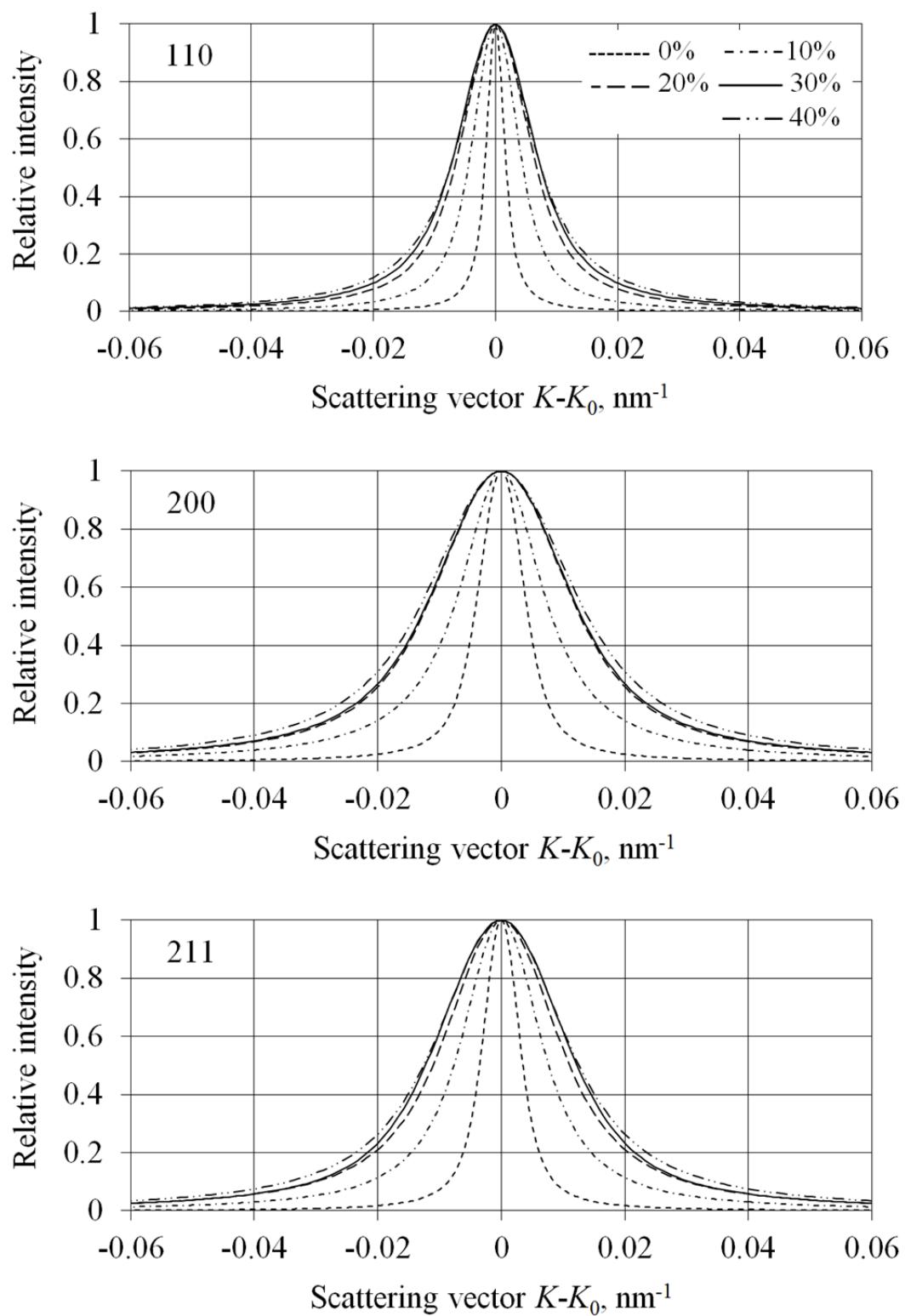


図 4.3(a) 各回折指標における回折 X 線プロファイルの圧延率增加による変化.

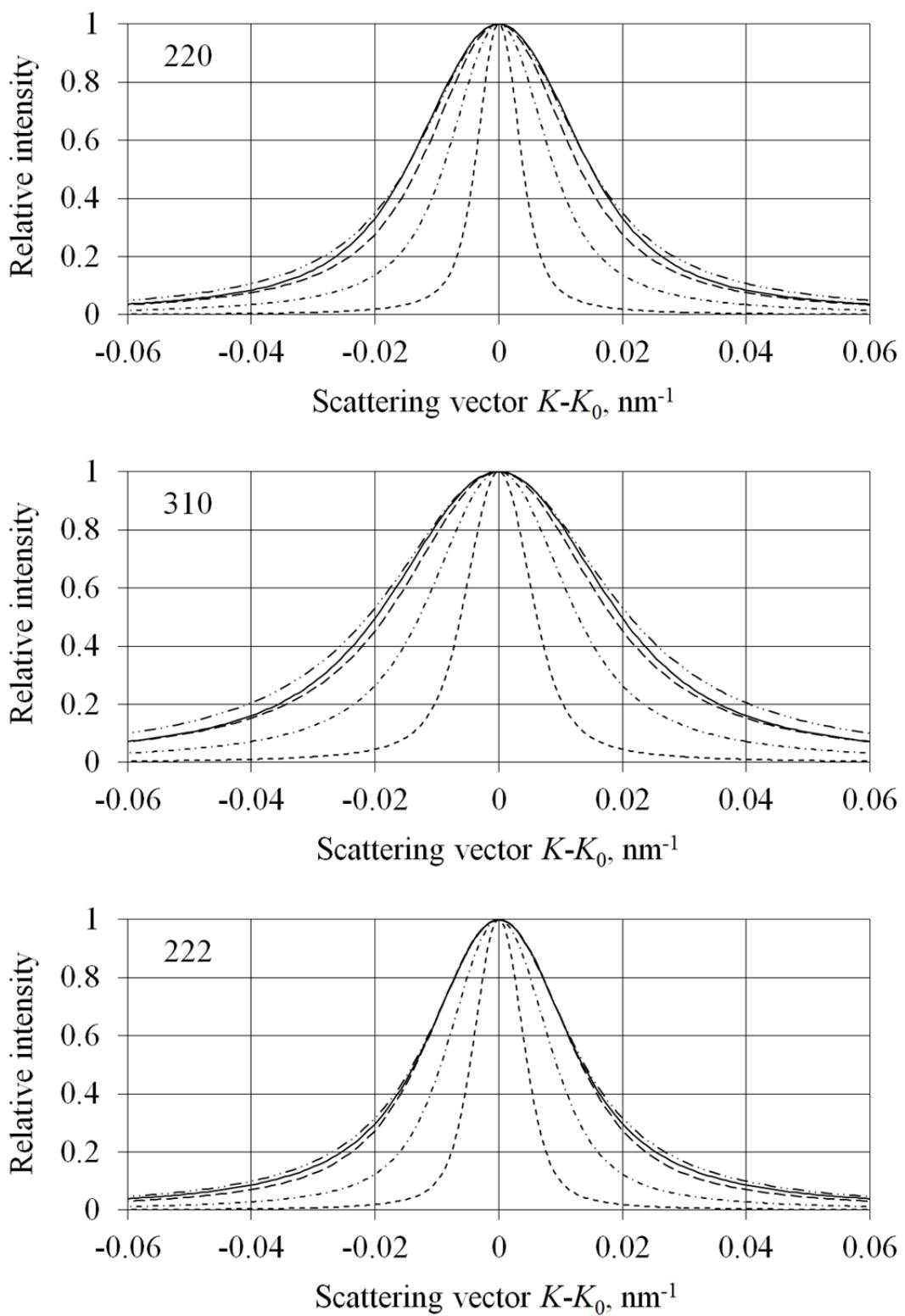
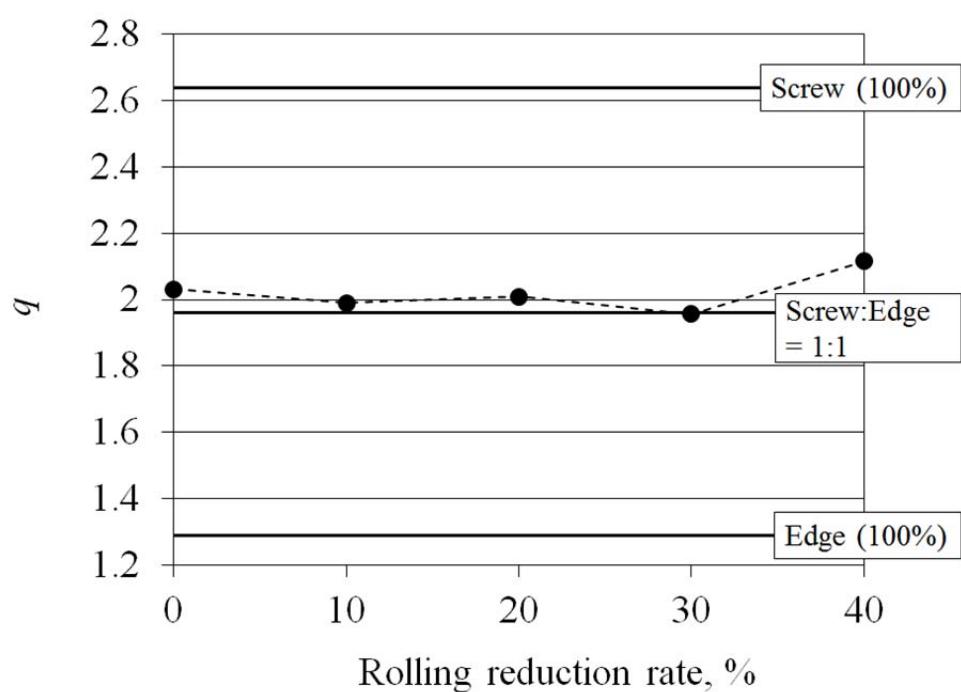


図 4.3(b) 各回折指標における回折 X 線プロファイルの圧延率增加による変化.

図4.4 圧延による q 値の変化.

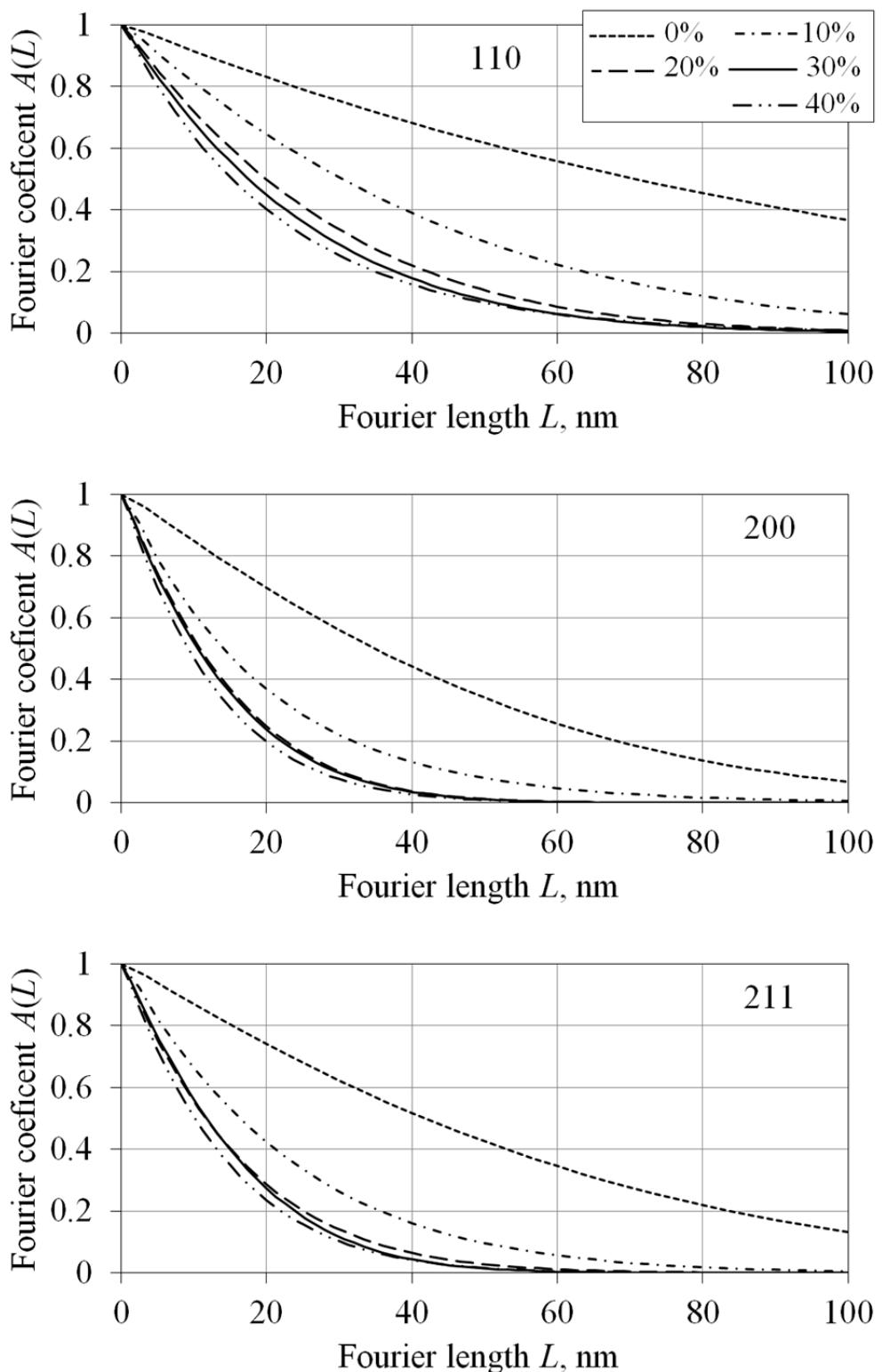


図 4.5(a) 各回折指数におけるフーリエ係数の圧延率增加による変化.

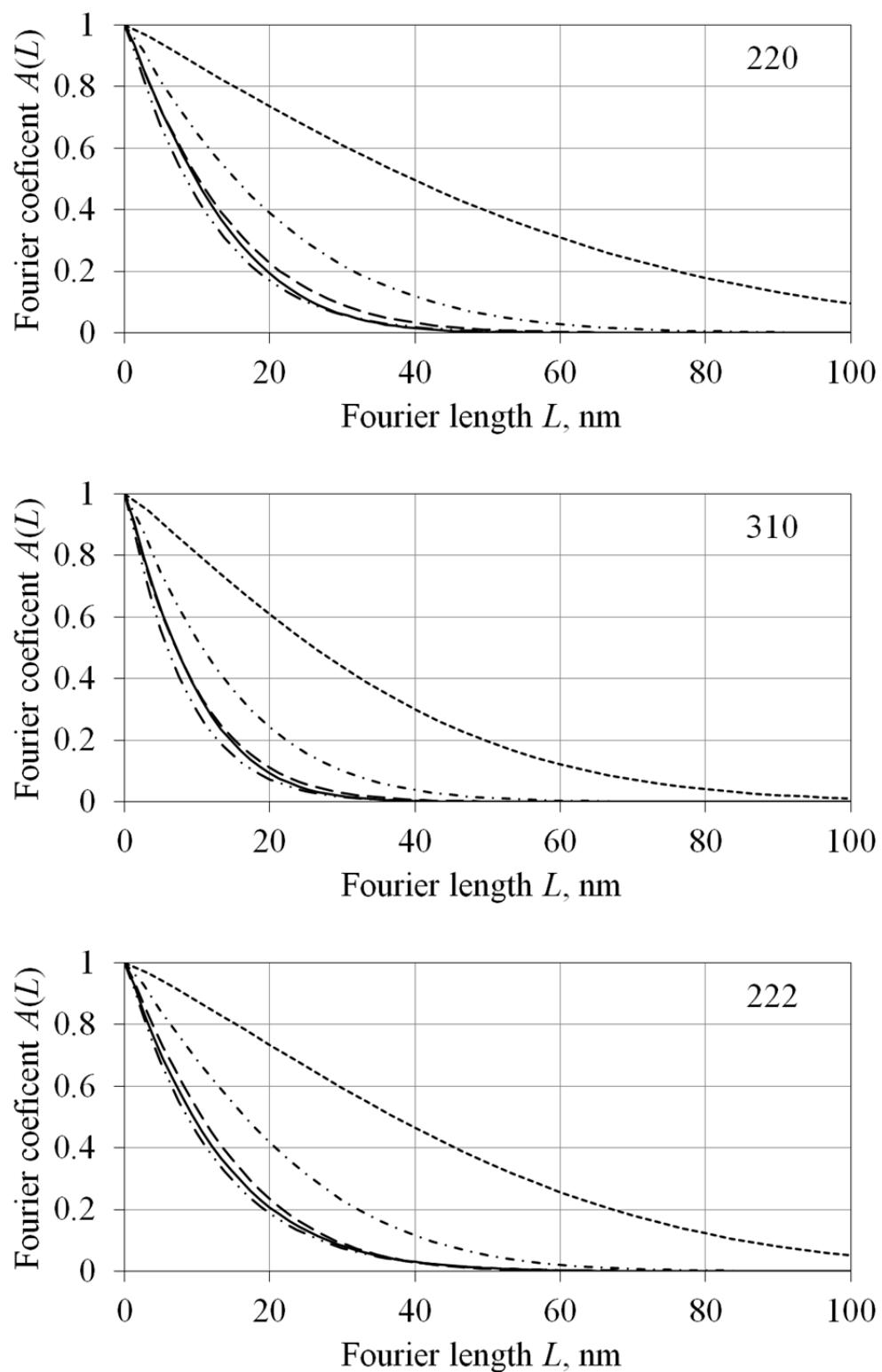


図 4.5(b) 各回折指數におけるフーリエ係数の圧延率增加による変化.

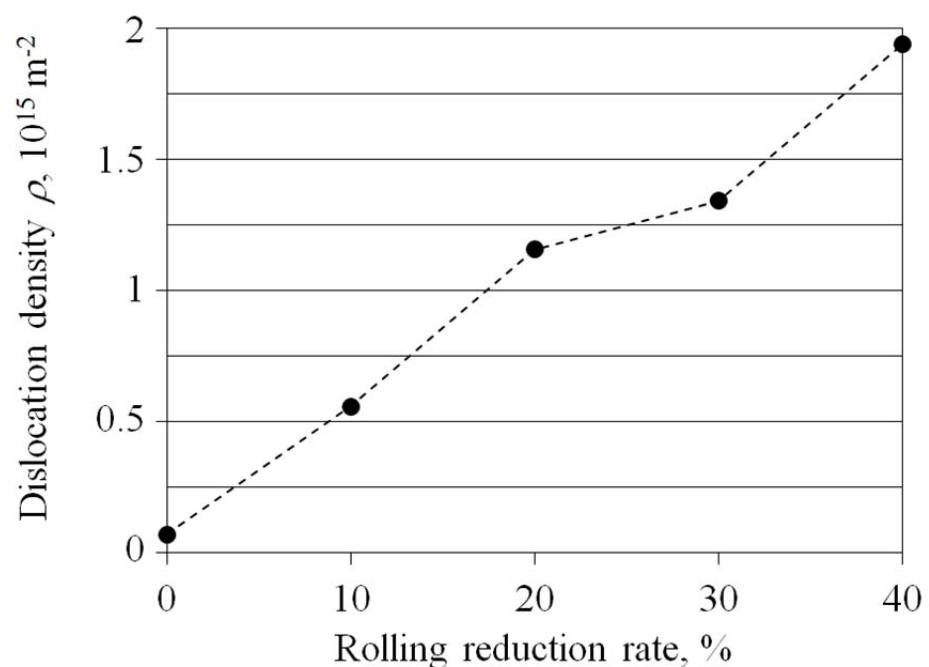


図4.6 圧延による転位密度の変化.

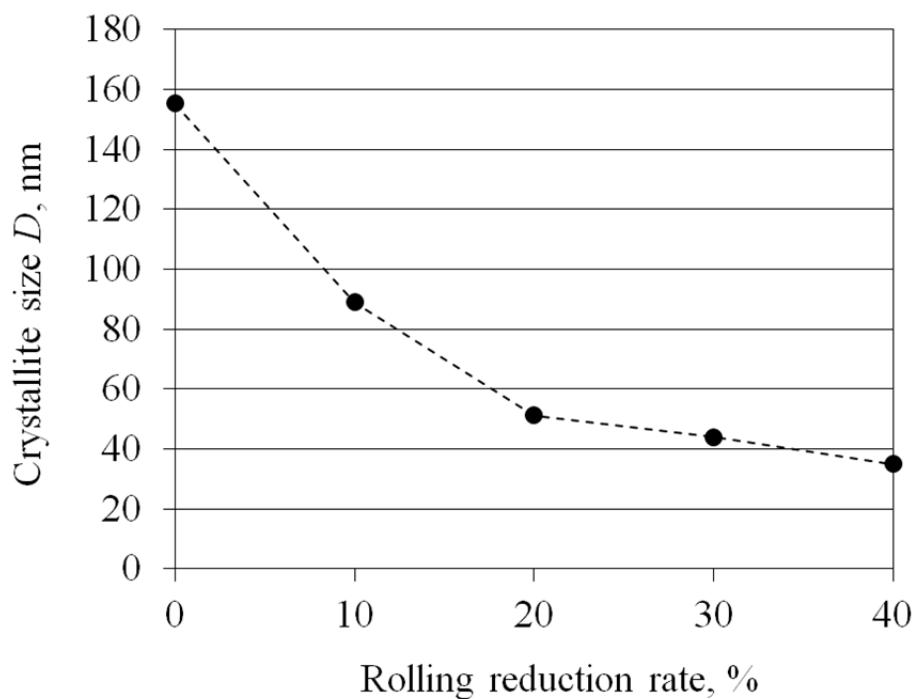
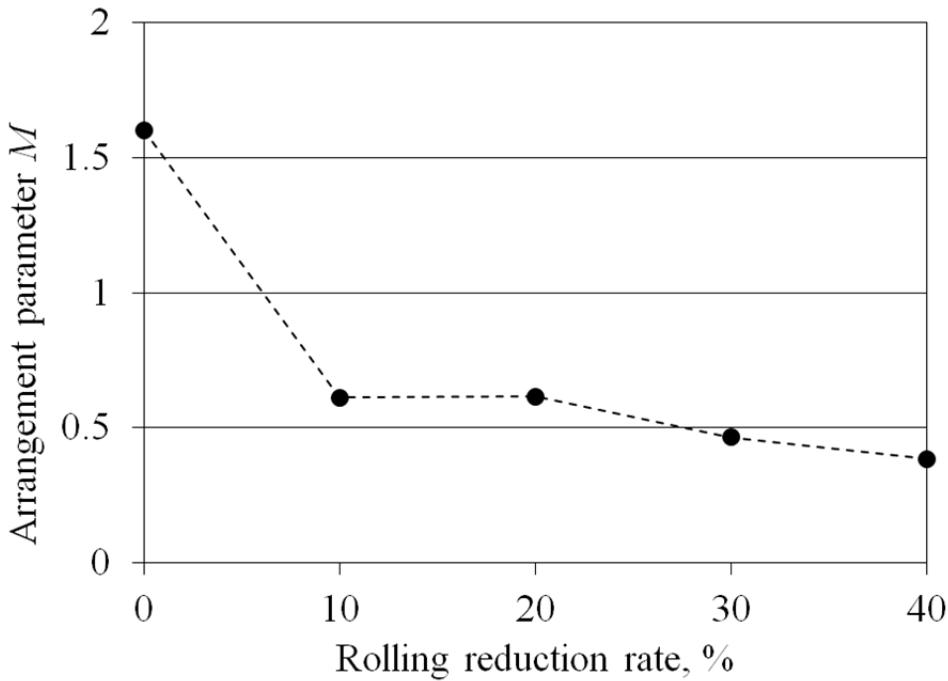


図4.7 圧延による結晶子サイズの変化.

図 4.8 圧延による M 値の変化.

4.3.3 力学的特性の測定結果

冷間圧延を施した各試験片の引張試験を行い、力学的特性として 0.2%耐力および引張強さを得た。なお巨視的な塑性変形の開始点である降伏応力は圧延によって降伏点が明確に表れなくなったため、全ての試験片において 0.2%耐力（以下、耐力）を用いて評価した。また耐力、引張強さは負荷荷重を初期断面積で除した公称応力として求めた。図 4.9 に耐力および引張強さ、硬さ試験の測定結果を示す。それぞれの値は耐力が 350 MPa、引張強さが 606 MPa、硬さが 178 MPa であったが圧延後、圧延率 40%ではそれぞれ 706, 854, 258 MPa となった。なお、硬さの標準偏差は平均 HV4.7 と十分小さい。図 4.9 よりいずれのパラメータも圧延率の増加に伴い値が大きくなっていることが分かるが、硬さの増加率は耐力の増加率と比べ小さい。そこで、第 3 章の図 3.18 と同様に各圧延率における硬さに対する耐力の比率を図 4.10 に示す。圧延前の比率はおよそ 2 であるが、圧延率の増加にしたがいその比率は大きくなり、およそ 3 に漸近していることが分かる。一般に降伏応力に対する硬さの比率は 3 になる[4]とされており、圧延率が 30%および 40%ではその説明に従う結果となった。一方 0~20%においては 3 よりも小さい値となった。これは第 3 章でも述べた通りその比率が 3 となるのは十分に加工硬化し、これ以上加工硬化が生じない状態における値である[5]ため、3 よりも小さい値になったと考えられる。圧延率が 0%から 10%に増加すると耐力は約 220 MPa 増加したが、30%から 40%では約 20 MPa の増加となり、その増加率は徐々に減少する傾向となった。このことからも圧延前には加工硬化する余地があったが、圧延率とともに減少し圧延率 30%から 40%程度でほぼ収束すると考えられる。

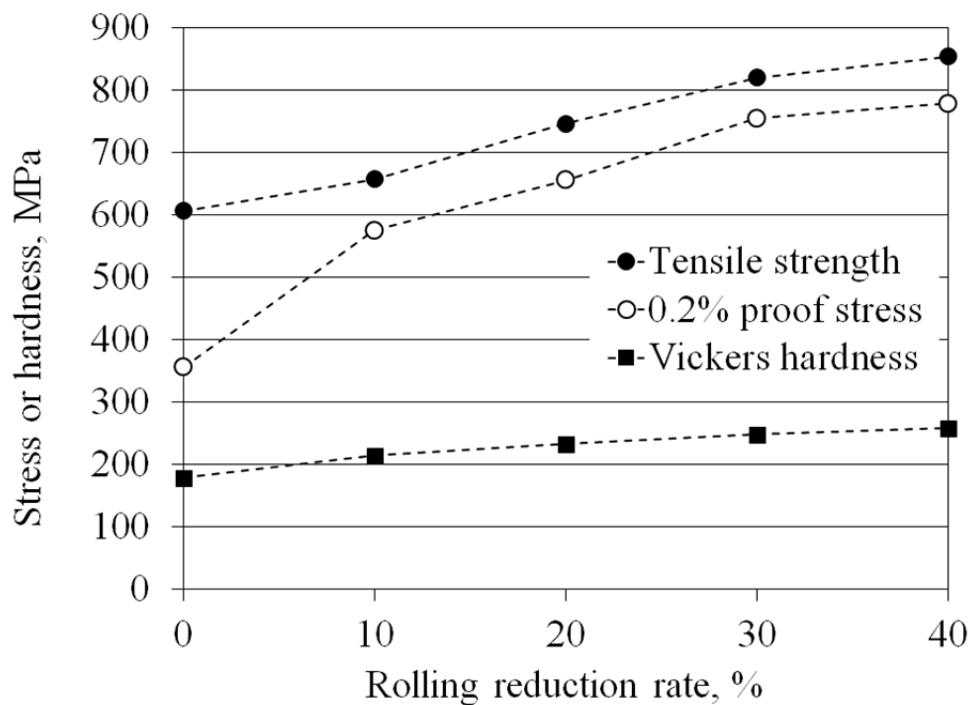
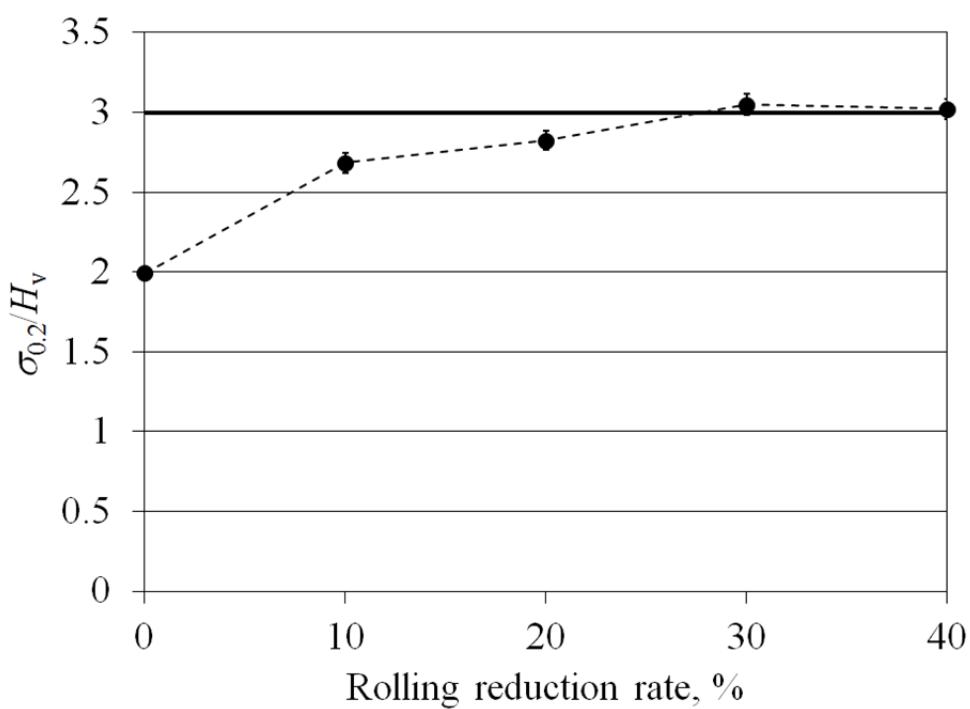


図4.9 圧延による力学的特性の変化。

図4.10 $\sigma_{0.2}/H_V$ 比率の圧延による変化。

4.4 微視組織と力学的特性に関する考察

微視組織と力学的特性の関係について検討する。流動応力と転位密度には第3章で示した通り、Bailey-Hirschの関係

$$\tau = \tau_0 + \kappa \mu b \rho^{1/2} \quad (3.3)$$

があることが知られている[6]。そこで、得られた流動応力と転位密度の関係を図4.11に示す。またこの関係が成り立つものとして最小二乗法により転位密度の平方根と流動応力の関係を求めた。ここでは流動応力は0.2%耐力の0.5を掛けた値[7]とした。回帰直線の各係数値は $\tau_0 = 133 \text{ MPa}$, $\kappa = 0.31$ となる(図4.11)。実験結果は式(3.3)に基づく回帰直線でよく近似できており、冷間圧延材においてもX線的に求めた転位密度と流動応力の間にBailey-Hirschの関係が成り立つことが分かる。また、この関係式の冷間圧延を施した場合の傾き0.31は、第3章で示した引張負荷を加えた場合の傾き0.29(図3.13)とほぼ等しい。つまり、転位密度の増加による降伏応力または耐力の増加への影響は加工方法に因らず一定となることが分かる。

ここで、ラインプロファイル解析により得られた結晶サイズ D と耐力 $\sigma_{0.2}$ の関係について検討を行うため、図3.12に結晶サイズの平方根の逆数 $D^{-1/2}$ に対する耐力 $\sigma_{0.2}$ の関係を示す。

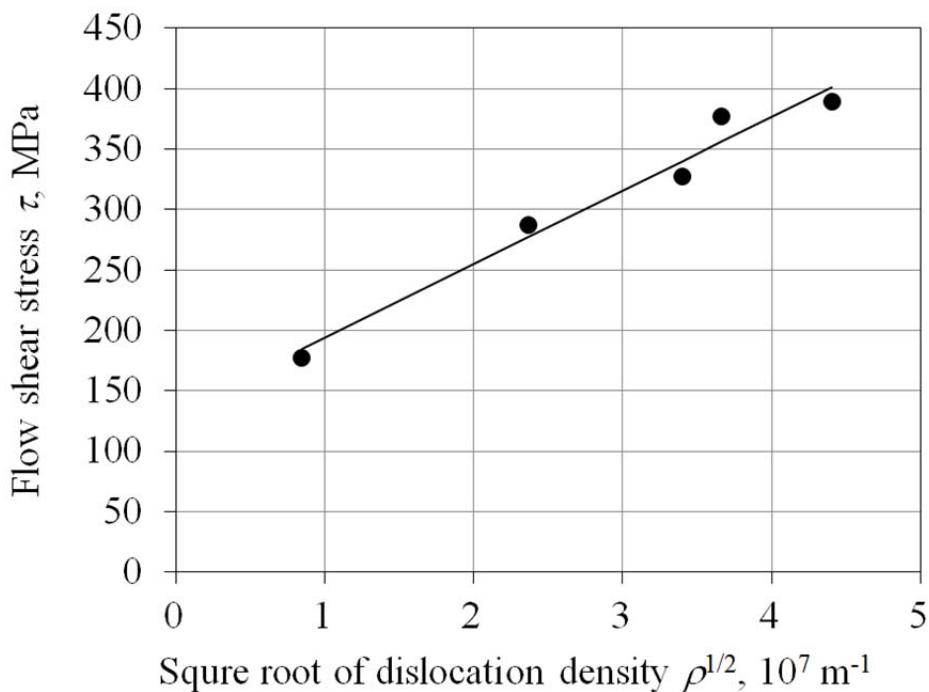


図4.11 転位密度の平方根と流動応力の関係。

この回帰直線は $\tau = 2.31 \times 10^3 D^{-1/2} + 3.2$ ([MPa])、相関係数 (R^2 値) は 0.94 となり、耐力と結晶サイズの間にも相関がみられた。しかし、転位密度および結晶サイズはそれぞれ独立に決定する変数とすると、転位密度と流動応力の関係および結晶子サイズと流動応力の関係は同時には成立しない。このため、図 3.12 で求めた回帰直線の関係が結晶粒サイズと降伏応力（または耐力）の間に成立する Hall-Petch 則[8]と同形の関係があるかは本研究結果のみからは判断できない。しかし、第 3 章および本章において加工に伴う転位密度の上昇に伴って結晶サイズは小さくなつた。つまり Bailey-Hirsch の関係として関係づけられる転位密度と流動応力の関係には、結晶サイズの影響の有無に因らず転位密度の変化に伴う結晶サイズの変化も含んだ形で流動応力との関係を表していると理解できる。

次に、硬さに対する耐力の比率 ($\sigma_{0.2}/Hv$) に及ぼす転位密度の影響について検討する。第 3 章において、硬さは式(3.7)に示す転位密度の平方根の一次式として式(3.3)の Bailey-Hirsch の関係と同形の式で表すことができることを示した。そこで、この関係を用い図 4.13 に転位密度の平方根に対する、耐力および硬さの関係を示す。ただし、比較を容易にするためここでは耐力を流動応力の代わりに用いた。転位密度の平方根に対し硬さは直線関係となっており、第 3 章で示した結果と同様に硬さと転位密度の間にも Bailey-Hirsch の関係と同様の関係があることが確認できる。また、図 4.14 に転位密度の平方根に対する耐力および硬さの直線関係から求めた硬さに対する耐力の比率を示す。硬さに対する耐力の比率率は

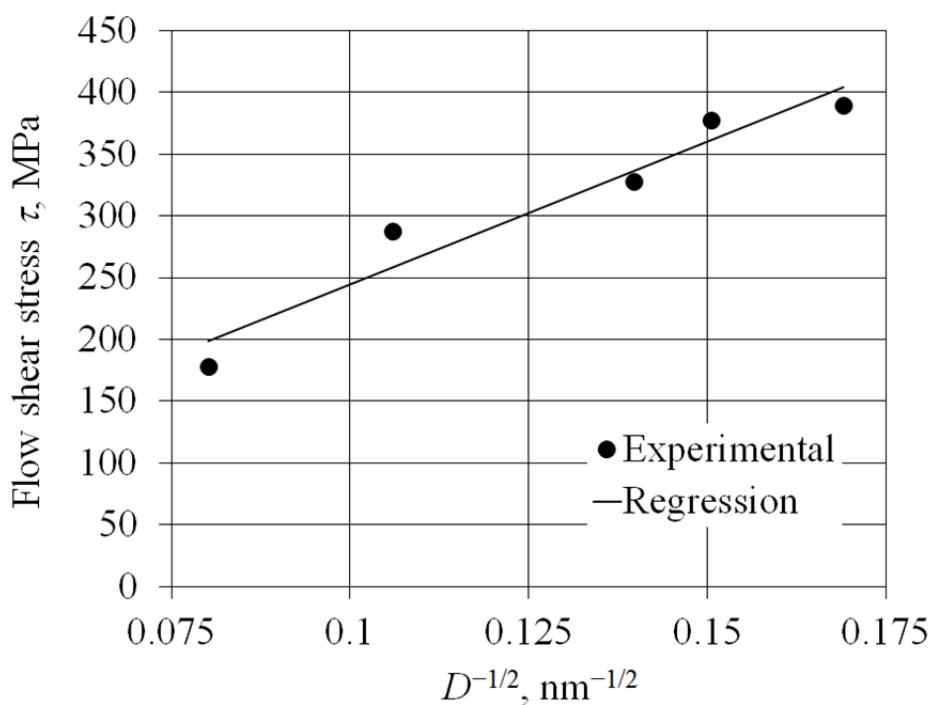


図 4.12 結晶子サイズと耐力の関係。

一定ではなく、転位密度の変化に対してその比率が変化していることが分かる。これは耐力と硬さがいずれも転位密度の平方根に対して切片が0でない直線関係にあるためと説明できる。つまり転位密度が小さい領域では切片の比によって耐力と硬さの比が決まり、転位密度が十分大きい領域ではそれぞれの転位密度の平方根に対する傾きの比で決定するためである。図4.14において転位密度が低いときは耐力と硬さの比率は図4.13に示した一次式の切片の比によって1.7で一定となり、転位密度が大きいときは一次式の傾きの比によって5.4となることが分かる。

また、図4.14に圧延率0%～40%の冷間圧延材の硬さに対する耐力の比率率をプロットした。耐力と硬さの比率が転位密度の増加にしたがって変化することが確認できる。つまり、耐力と硬さの比率は転位密度のみで整理できており、圧延率が0%～40%の範囲では転位密度のみによって耐力と硬さの比率が決まることを示している。ただし、一般に十分加工硬化した材料においてはその比率は3程度になると言われており[4][5]、より転位密度の高い領域においては例えばセル組織が発達することで結晶子の境界が結晶粒としての役割を果たすなど、転位密度以外の微視組織の影響が顕在化し、より転位密度の高い領域では図4.14で示した転位密度の平方根に対する耐力および硬さの直線関係から求めた耐力と硬さの関係とは一致しない可能性がある。

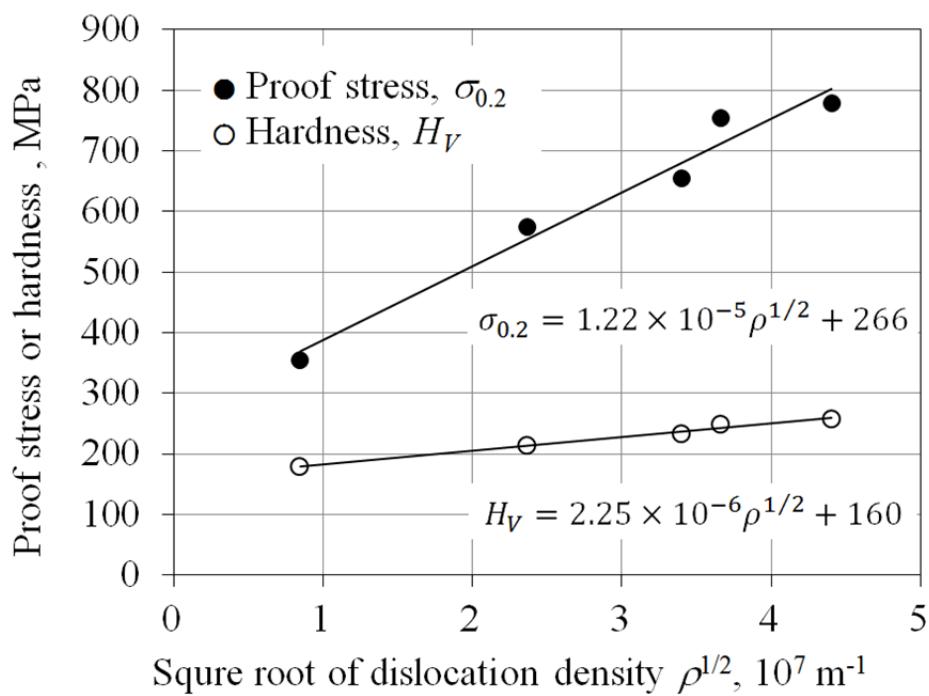


図4.13 転位密度の平方根と耐力または硬さとの関係。

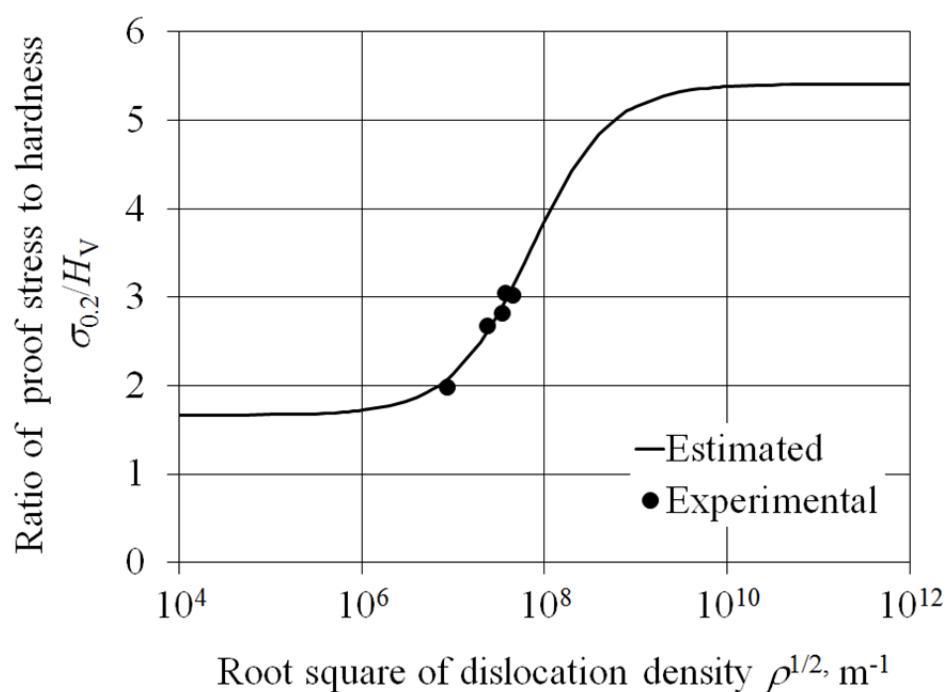


図 4.14 転位密度の平方根に対する耐力と硬さの比率 $\sigma_{0.2}/H_V$ の変化.

4.5 結言

段階的な圧延率の冷間圧延を施した機械構造用炭素鋼S45Cのラインプロファイル解析を行い、転位密度や結晶子サイズなどの微視的パラメータを非破壊で定量的に求めた。

その結果、圧延前の転位密度は $7 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ であり、圧延率の増加にしたがい転位密度が増加し、圧延率が40%では $2 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ となった。結晶子サイズは圧延前155 nmであったが、圧延率の増加と共に減少し、圧延率が40%では35 nmとなった。また、本供試材におけるらせん転位と刃状転位の構成比は q 値による評価からおよそ1:1であり、冷間圧延過程によってらせん転位の割合が増加した。 M 値の解析結果より、圧延初期段階で転位間の相互作用が大きく増加することを示した。

また、耐力や硬さ、引張強さといった力学的特性は圧延率の増加とともに大きくなり、加工硬化していることを確認した。硬さに対する耐力の比率は圧延前にはおよそ2であったが、圧延率の増加とともに大きくなり3程度で一定となった。また、転位密度と流動応力の間にはBailey-Hirschの関係が成り立っていることを確認した。

圧延率の増加とともに転位密度は一定の割合で増加しているが、硬さや耐力といった力学的特性の変化は圧延率の増加とともに小さくなり圧延率40%程度で一定となる傾向を示した。実験により求めた転位密度の平方根に対する耐力と硬さの比率 $\sigma_{0.2}/H_V$ の変化は、転位密度に対する耐力または硬さそれぞれの関係式の比率として求めた計算値と概ね一致しており、圧延率が0%～40%の範囲では転位密度のみによって硬さに対する耐力の比率が決まることを示した。しかし、圧延による結晶子サイズや転位の配置パラメータの変化傾向は圧延過程によって変化しており、例えば本研究の実験範囲よりも転位密度の高い領域などにおいて結晶サイズや転位配置などの影響が現れ、転位密度の平方根に対する耐力および硬さの直線関係から求めた耐力と硬さの関係とは一致しない可能性がある。

参考文献

- [1] T. Ungár and A. Borbély, “The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 21, p. 3173, 1996.
- [2] T. Ungár, J. Gubicza, P. Hanák, I. Alexandrov, “Densities and character of dislocations and size-distribution of subgrains in deformed metals by X-ray diffraction profile analysis” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 321, pp. 274–278, 2001.
- [3] M. Wilkens, “The determination of density and distribution of dislocations in deformed single crystals from broadened X-ray diffraction profiles” *Phys. Status Solidi*, vol. 2, no. 2, pp. 359–370, Jun. 1970.
- [4] D. Tabor, “A Simple Theory of Static and Dynamic Hardness” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 192, no. 1029, pp. 247–274, Feb. 1948.
- [5] M. M. Chaudhri, “Subsurface strain distribution around vickers hardness indentation in annealed polycrystalline copper” *Acta Mater.*, vol. 46, no. 9, pp. 3047–3056, 1998.
- [6] 幸田成康, 改訂金属物理学序論. 東京: コロナ社, 1973, p. 343.
- [7] 加藤雅治, 入門転位論. 東京: 裳華房, 1999, p. 124.
- [8] E. O. Hall, “The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results” *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 64, no. 9, pp. 747–753, Sep. 1951.

第 5 章 ピーニング処理したオーステナイト系

ステンレス鋼の微視組織変化

5.1 諸言

第 3 章および第 4 章では炭素鋼に引張および圧延による段階的な冷間加工を行うことで、微視組織および力学的特性の関係をラインプロファイル解析により評価できることを示した。そこで本研究ではラインプロファイル解析の応用としてピーニング技術に着目し、ピーニング処理した材料にラインプロファイル解析を適用し微視組織の評価を試みた。

ピーニング処理の方法には例えばショットピーニング（以下、SP）[1]やレーザーピーニング（以下、LP）[2][3]などの方法がある。ショットピーニングは産業界で最も広く用いられているピーニング技術で、ショットと呼ばれる鋼球やセラミックなどを被施工材へ投射することで試料表面に圧縮応力を導入する方法であり、例えばコイルばねなどに利用されている。LP は水中で被施工材にレーザーを照射することで試料表面にプラズマを発生させその圧力で圧縮応力を導入する方法であり、原子力プラントの応力腐食割れ[4]対策として用いられている。応力腐食割れとは材料、環境、応力状態の三つの因子の重畳によって生じる損傷である。このため、応力腐食割れ対策として耐環境性の高い材料の開発に加え、応力状態の改善も重要である。耐応力腐食割れ性を向上させるためには材料表面に圧縮残留応力を導入することが有用な方法である。

これらのピーニング施工によって材料表面に圧縮残留応力が導入されること[2]やその導入メカニズム[5]、疲労による残留応力緩和メカニズム[6]などの研究がおこなわれてきた。しかしこれらの多くは残留応力を中心に議論した研究である。一方で、残留応力が導入されるメカニズムはピーニング処理によって試料表面近傍に不均一な塑性変形が生じるためであり、残留応力導入メカニズムやその緩和メカニズムを理解するためには塑性変形の素過程である材料表面近傍の微視組織に関する研究が必要不可欠である。

そこで、本研究では第 3 章および第 4 章で示した通り微視組織の評価方法として有効と考えられるラインプロファイル解析方法用い、ピーニング処理した材料表面近傍の微視組織について評価を試みた。具体的には本研究では SP および LP の二つの方法でピーニング処理した材料の試料表面近傍における転位密度や結晶子サイズなどの微視組織の違いをラインプロファイル解析により定量化して評価した。

5.2 実験方法

5.2.1 供試材

本研究では市販のオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316 を使用した。表 5.1 にその成分を、表 5.2 に未施工材の機械的性質を示す。供試材は受け入れ材を一次切断した後、1323 K で 1 時間保持後、空冷の溶体化処理および、873 K で 30 min の真空中で応力除去焼きなましを行った。これを図 5.1 に示す試験片形状へ加工し、未施工材と呼ぶ SP および LP 施工前の試験片とした。この未施工材に表 5.3 に示す条件で供試材の片側表面に SP および LP を施した。なお、それぞれの施工条件は試料表面から深さ方向に同等の残留応力分布が形成される条件とした。残留応力測定、硬さ試験、組織観察、ラインプロファイル解析には図 5.1 に示した試験片を 5 等分割し、各実験の試験片として用いた。

5.2.2 X 線残留応力測定

残留応力測定はバンザイ型 X 線応力測定装置を用いて標準的な残留応力測定法である $\sin^2\psi$ 法[7]により行った。 $\sin^2\psi$ 法では X 線照射領域内に様々な方向を向いた多数の結晶が存在するとして、図 5.2 に示す様に試料面法線に対する回折面法線の成す角である ψ 角をいくつか設定して各 ψ 角での回折角 2θ を測定し、次式に示す $\sin^2\psi$ に対する回折角 2θ の傾きから X 線照射領域内の応力が求められる。

表 5.1 SP および LP 用試験片の化学成分 [mass%]

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
0.05	0.43	0.84	0.28	0.001	10.1	16.1	2.07

表 5.2 供試材受入れ時の機械的性質

0.2% proof stress, MPa	Tensile strength, MPa	Young's modulus, GPa
291	626	199

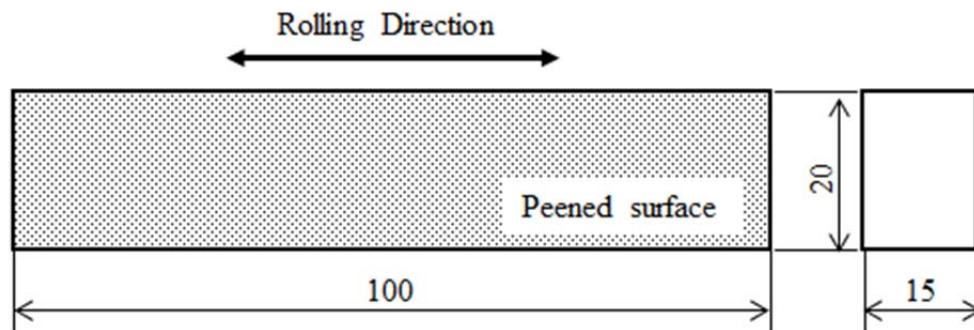


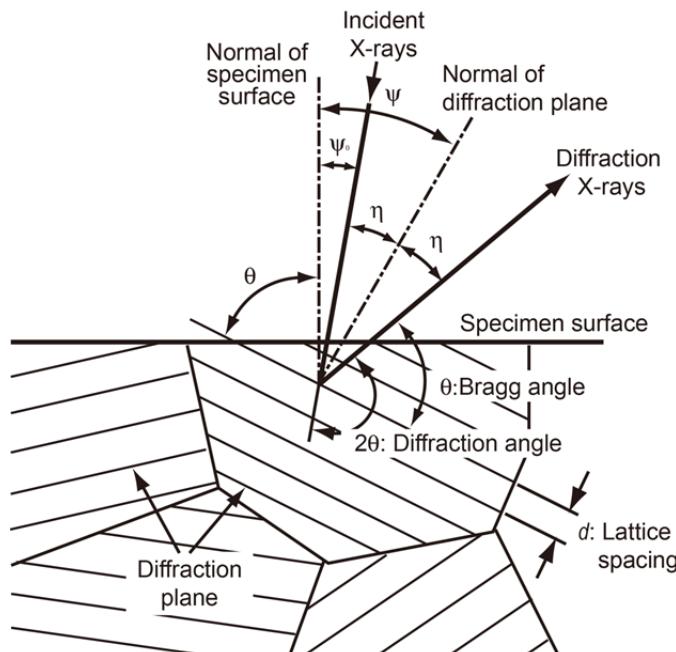
図 5.1 試験片形状.

$$\sigma = K \cdot \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2 \psi)} \quad (5.1)$$

なお、 K は X 線応力定数であり、本供試材における X 線応力定数-302 MPa/deg は単結晶の弾性スティフネス $C_{11} = 206 \text{ GPa}$, $C_{12} = 133 \text{ GPa}$, および $C_{44} = 119 \text{ GPa}$ [8]より Kröner モデル [9]を用いて算出した。X 線応力測定の条件を表 5.4 に示す。また、深さ方向の残留応力分布

表 5.3 SP および LP の施工条件

Shot peening	
Shots media	SUS430
Shots diameter, mm	0.6
Pressure, MPa	0.5
Coverage, %	300
Laser peening	
Wavelength, nm	532
Pulse energy, mJ	20
Laser spot diameter, mm	0.3
Coverage, %	1270

図 5.2 $\sin^2 \psi$ 法における各座標系。

は逐次電解研磨を行い測定した。電解研磨は酢酸 76.5%，過塩素酸 18.5%，蒸留水 5.0% の体積割合の電解研磨液を用い、電流密度 0.5 A/cm^2 程度で行った。

ところで残留応力の算出にはラインプロファイルより回折角 2θ を決定する必要がある。X 線応力測定法において回折角 2θ の決定には半価幅中点法を用いられることが多い。半価幅中点法は図 5.3 に示すように、バックグラウンドと呼ばれる回折によらない成分を直線で引き、これと平行な最大強度となる点を通る直線を引く、この二直線に平行で二直線から等距離の点を通る線を引き、この直線とラインプロファイルの交わる 2 点の回折角の中心の回折角をこのプロファイルにおける回折角 $2\theta_0$ とする方法である。しかし本研究における供試材は強い加工を受けているためラインプロファイルが非常にブロードで測定範囲内のデータから直接バックグラウンドを決定することができない。そこで、本研究ではバックグラウンドを直線、ラインプロファイルを任意の関数としてフィッティングすることで、関数のピーク位置から回折角 2θ を決定した。なお、測定される回折 X 線は $K\alpha_2$ 線を含む $K\alpha$ 二重線であるため、回折 X 線のプロファイル形状が左右非対称である。このため左右対称な形状である Gauss 関数や Lorentz 関数、Voigt 関数を用いることはできない。そこで本研究ではプロファイルの左右非対称性を考慮できる関数として市販のソフトウェア Origin 7 に組み込みの PearsonVII 関数を用いてピークフィッティングを行った。

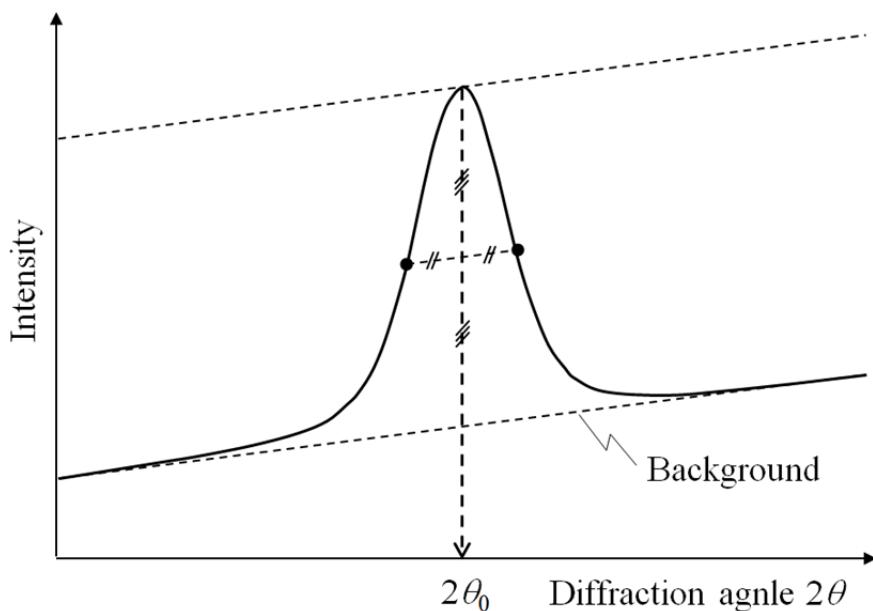


図 5.3 半価幅中点法によるピーク位置決定。

5.2.3 ラインプロファイル解析方法

ラインプロファイル解析のための測定は Bruker AXS の X 線回折装置 D8 ADVENCE を用いた。光学系は第 2 章に示した Bragg–Brentano 系であり、特性 X 線には Cu-K α を用い、111, 200, 220, 311 回折指標のラインプロファイル測定を行った。測定系に起因する回折線の幅拡がりを除去するために標準試料として LaB₆粉末（660a, NIST）を用いた。微視組織の物理量を得るためのラインプロファイル解析には第 2 章で示した修正法[10]を用いた。またコントラストファクター \bar{C}_{h00} はすべり系が <110>{111} として、単結晶の弾性スティフネス[8]を用いて、ANIZC [11]により求めた。求めたコントラストファクター \bar{C}_{h00} およびパラメータ q の値を表 5.3 に示す。

表 5.4 X 線応力測定条件

Measurement method	$\sin^2\psi$
Characteristic X-ray	Mn-K α
Diffraction indices	γ Fe-311
Diffraction angle	152.2 deg
Range of $\sin^2\psi$	0~0.6, step 0.1
X-ray constant	-302 MPa/deg
Diameter of collimator	3 mm
Detector	PSPC

表 5.5 \bar{C}_{h00} および q 値

Type of dislocation	\bar{C}_{h00}	q
Screw	0.301	2.39
Edge	0.292	1.61

5.3 実験結果および考察

5.3.1 残留応力および硬さ

図 5.4 に残留応力の深さ方向分布の測定結果を示す。なお、各値は試料面内の直交する 2 方向の応力値の平均値を示している。試料表面における SP および LP の残留応力はそれぞれ、 -561 MPa および -653 MPa であり、LP 材の方がやや圧縮応力が大きいものの、残留応力の深さ方向分布は概ね一致した。SP 材および LP 材いずれの試験片においても残留応力の絶対値は表面から内部に向かって大きくなり、深さ $50 \mu\text{m}$ 付近で 700 MPa 程度の最大圧縮応力となった。その後は深さが深くなるに従い残留応力の絶対値は徐々に減少し、SP 材および LP 材いずれの試験片においても $400 \sim 500 \mu\text{m}$ 付近で -200 MPa となった。未施工材の内部残留応力値は -200 MPa 程度であり、ピーニングによる残留応力導入深さはおよそ $400 \mu\text{m}$ であることが分かる。以上の通り、本研究においては SP と LP の施工条件を選択することで両施工方法による試料表面近傍 ($0 \sim 400 \mu\text{m}$ 程度) の残留応力分布を同等とすることができた。

図 5.5 に硬さの深さ分布を示す。なお、押し込み荷重は 0.981 N 、押し込み時間は 15 s 、繰返し数 5 回とした。SP 材表面における硬さは HV444 となったが、LP 材表面の硬さは HV323 程度と SP 材の場合と比べ HV121 小さい値となった。深さ方向の分布について見ると、全体的に SP 材の方が LP 材と比べ硬さが大きい結果となった。またいずれの試験片も残留応力分布と同様に深さ $400 \sim 500 \mu\text{m}$ 付近において HV150 程度で一定となった。未施工材の硬さは HV163 であり、いずれの施工方法においても深さ $400 \sim 500 \mu\text{m}$ において施工による影響がなくなっていると言える。

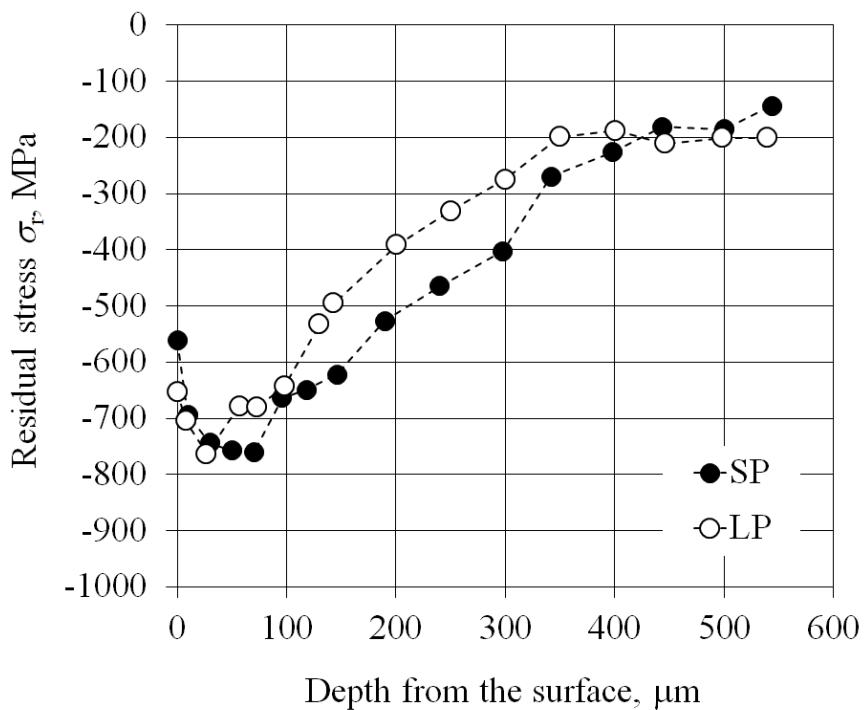


図 5.4 SP 材および LP 材の残留応力の深さ分布.

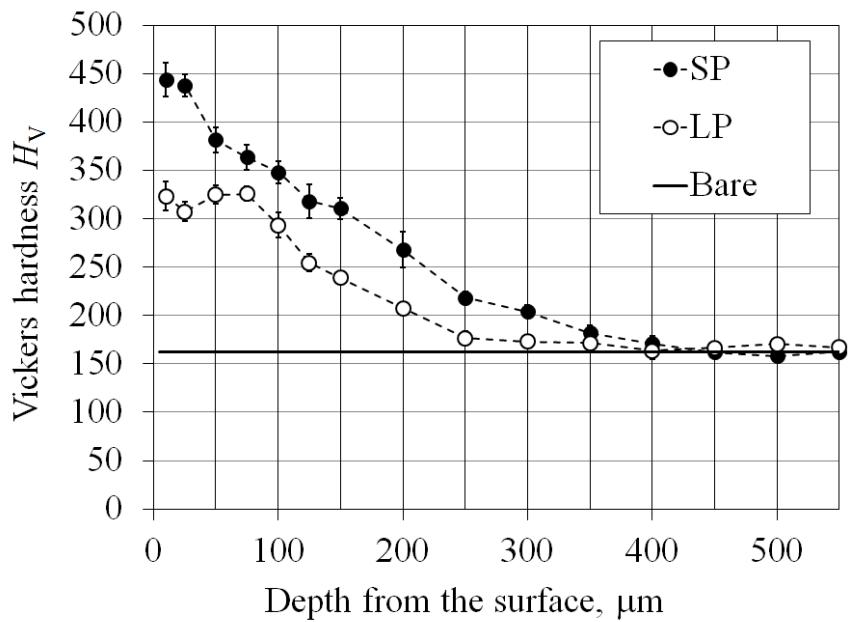


図 5.5 SP 材および LP 材の硬さの深さ分布.

5.3.2 光学顕微鏡による組織観察結果

図 5.6~5.8 に未施工材, SP 材, LP 材の試料表面および各深さにおける光学顕微鏡による組織観察結果を示す。また図 5.9 に各試験片の断面組織観察結果を示す。観察面はバフ研磨, 電解研磨後, シュウ酸 10%水溶液によりエッチングを行った。ただし, 研磨により最表面層は除去されるため, ここでの表面とは元の試料表面から深さ 24 μm の面である。一方, SP 材および LP 材では未施工材ではほとんど見られなかったすべり帯が導入されていることが分かる。特に SP 材では LP 材と比べすべり帯が密に形成されており, 断面の観察結果から深さ 100 μm 以上まですべり帯が形成されていることが分かる。SP 処理および LP 処理により試料表面近傍にすべり帯が形成されるが, その程度は SP 処理の方が LP 処理と比べ著しく大きいことが分かる。金属材料の塑性変形は転位の発生や移動, 双晶の形成などが担うことから, すべり帯が形成されていることは塑性変形が生じたことを定性的に示している。SP 材と LP 材を比べると SP 材の方がすべり帯が密に導入されていることや, その導入深さが深いことから推察すると SP 材の方が LP 材と比べ塑性変形量が大きく, 変形層も深いことが考えられる。

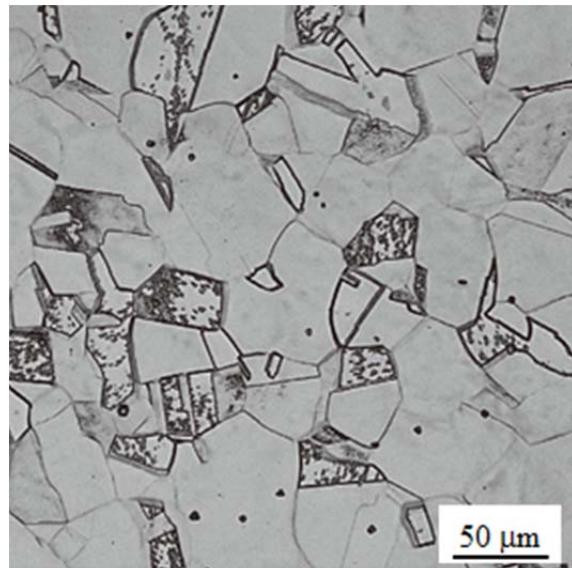


図 5.6 未施工材の表面組織 (深さ 561 μm)。

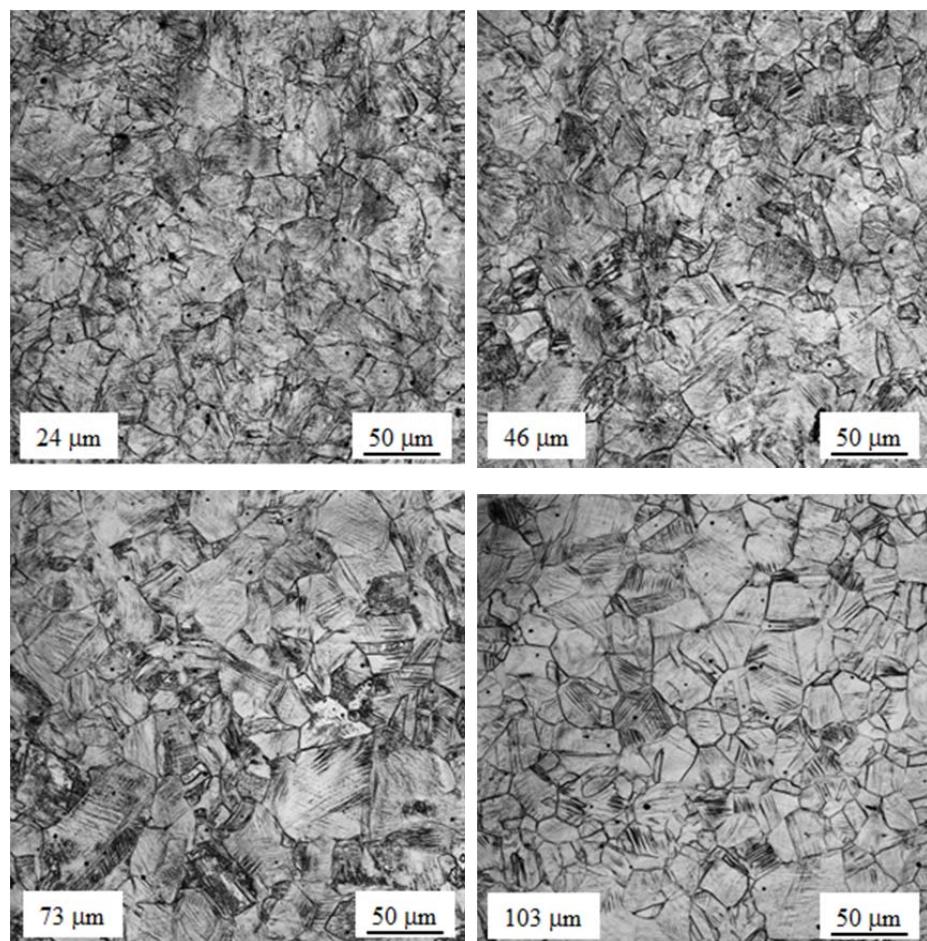


図 5.7 SP 材の深さ 24, 46, 73, 103 μm の組織.

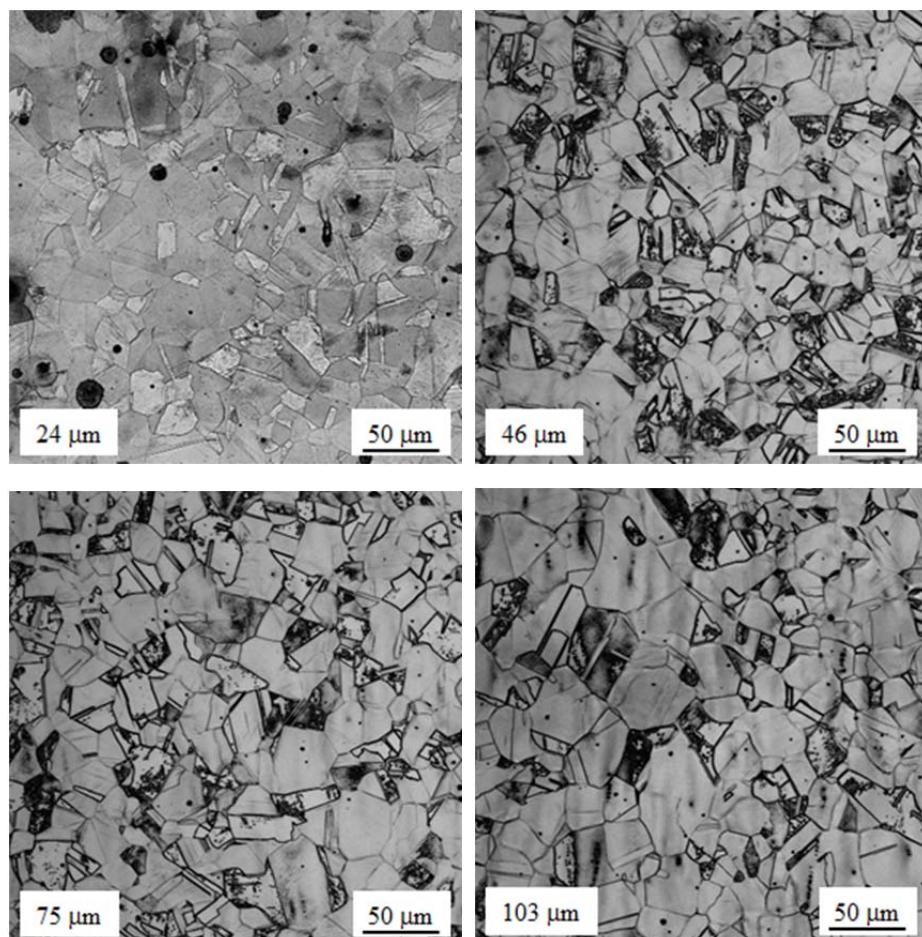


図 5.8 LP 材の深さ 24, 46, 75, 103 μm の組織.

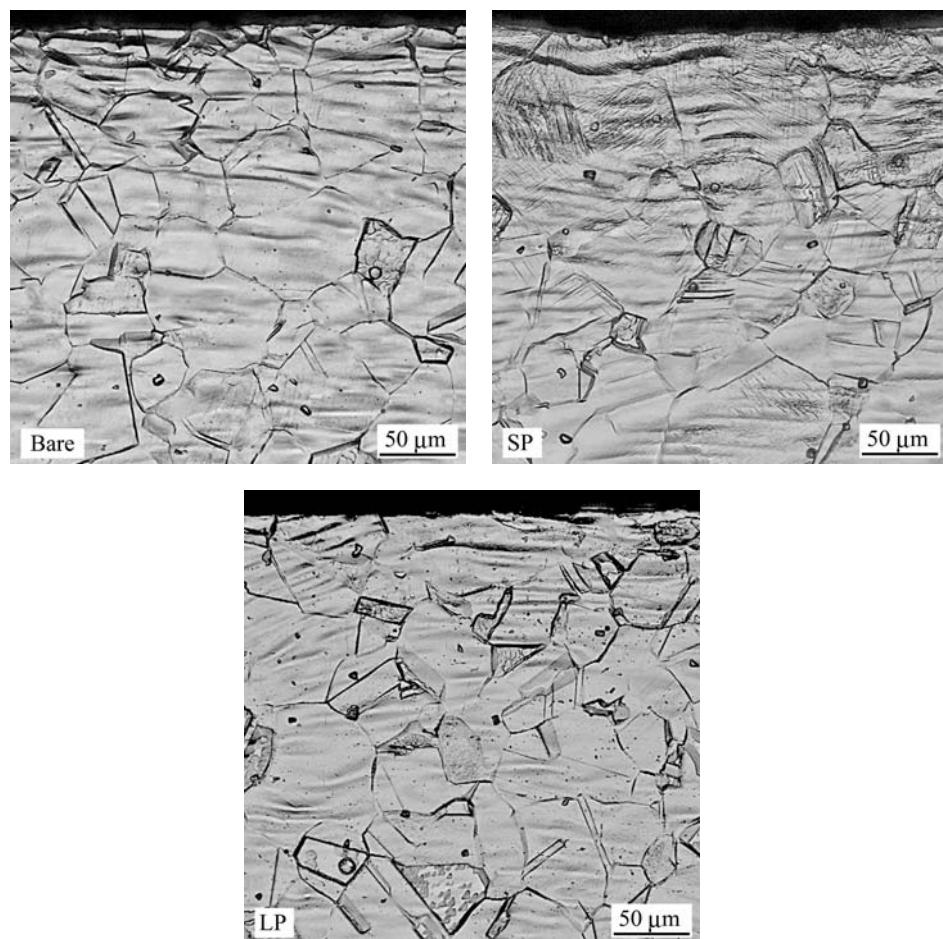


図 5.9 未施工材, SP 材, LP 材の光学顕微鏡により観察した断面組織.

5.3.3 ラインプロファイル解析結果

図5.10に未施工材、SP材およびLP材表面の全回折プロファイルを示す。未施工材のラインプロファイルはオーステナイト相(γ)の111, 200, 220, 311, 222回折ピークが明瞭に表れている。SP材ではオーステナイト相による回折ピークに加え、マルテンサイト相(α')による回折ピーク(110, 200, 211, 220)が現れている。つまり、SP処理によって表面近傍のオーステナイト相がマルテンサイト変態をし、マルテンサイト相を形成したことが分かる。LP材ではSP材で見られたマルテンサイト相のピークは現れておらず、マルテンサイト変態は生じていないことが分かる。つまり、SPとLPでは同程度の残留応力分布を導入する際の相変態の有無という点で加工過程が異なることが分かる。

ラインプロファイル解析により微視組織の評価を行うため、各回折指標のラインプロファイル測定を行った。このときバックグラウンド除去後のピーク強度がおおよそ等しくなるよう回折指標ごとに測定時間を調整して測定を行った。図5.11に各試料の測定されたラインプロファイルを示す。なお、各ラインプロファイルは比較のためバックグラウンド除去を行った後、回折ピーク強度が1、回折ピーク位置が 0° となるよう規格化した結果を示した。未施工材では $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ 線による回折ピークが分離している。SP材ではいずれの回折指標のラインプロファイルも未施工材のものと比べブロードになっていることが分かる。

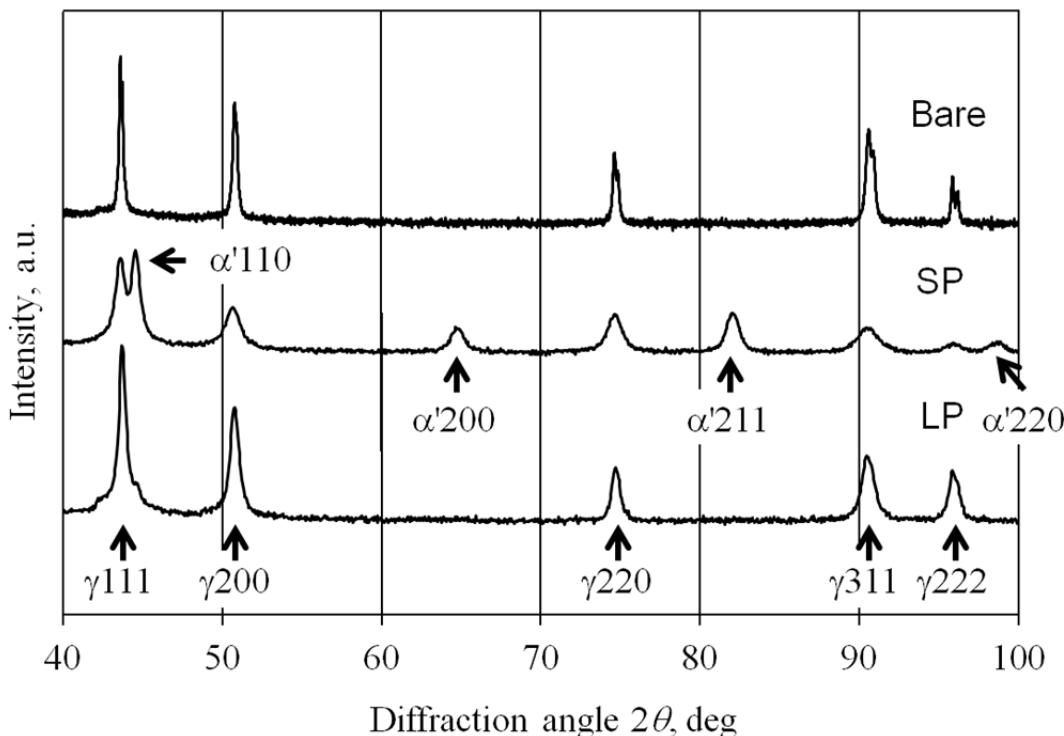


図5.10 未施工材、SP材、LP材表面の全回折プロファイル。

111 回折における 1° 付近の回折ピークはマルテンサイト相の 110 回折である。LP 材も SP 材同様、未施工材と比べラインプロファイルがブロードになっていることが確認できるが、SP 材のプロファイルと比べるとその幅拡がりは小さいことが分かる。なお、未施工材において見られた $K\alpha_2$ 線による回折ピークが SP 材および LP 材では見られないが、これはラインプロファイルがブロードになったため $K\alpha_1$ 線のピークと重なっているためである。なお、ラインプロファイル解析では $K\alpha_1$ 線のラインプロファイルのみを用いるため、事前に $K\alpha_2$ 線をピーク分離し $K\alpha_1$ 線のみのラインプロファイルを用いて解析を行った。

図 5.11 に示したラインプロファイルから $K\alpha_2$ 線プロファイルを除去した後、Voigt 関数を用いて測定系起因の幅拡がりを除去し、眞の物理量によるラインプロファイルを得た。次にこのラインプロファイルのフーリエ級数展開を行った。なお、フーリエ級数展開の過程において $L=0$ でのフーリエ係数が 1 となるように、つまりラインプロファイルの積分強度が 1 となるよう規格化した。図 5.12 に各試料のフーリエ級数を示す。横軸の L は実空間における距離を表しており、より長距離においてフーリエ級数が大きいことは格子欠陥の存在確率が低く、X 線回折におけるコヒーレントな領域がより広範囲に広がっていることを意味している。未施工材では SP 材や LP 材と比べ L の増加に伴いフーリエ係数は緩やかに減少しており、格子欠陥が少なくコヒーレントな領域が広いことを示唆している。一方 SP 材や LP 材ではフーリエ係数が L の増加に伴い急激に減少しており、コヒーレントな領域が狭い、つまり格子欠陥が X 線照射領域内に高密度で存在していることを示唆している。また、SP 材の方が LP 材と比べより急激にフーリエ係数が減少していることが分かる。つまり、SP 材の方が LP 材と比べ格子欠陥の密度が高いことを示唆している。

このフーリエ級数を用いて第 2 章で示した修正法[10]による解析を行い、各供試材の転位密度および結晶子サイズの深さ方向分布を求めた。転位密度および結晶子サイズの解析結果をそれぞれ図 5.13 および図 5.14 に示す。未施工材表面の転位密度は $4 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 、結晶子サイズは 328 nm であった。SP 材および LP 材試料表面の転位密度はそれぞれ $3 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ および $4 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ と増加し、結晶子サイズはそれぞれ 13 nm および 38 nm と微細化した。しかしその変化量は異なり、SP 材の転位密度は LP 材のそれと比べ 7.5 倍であった。また SP 材の結晶子サイズは LP 材のそれと比べ 1/3 倍程度となった。深さ方向の転位密度について見ると、表面からの深さが増しても試料表面と同様に SP 材の方が LP 材に比べ転位密度が高くなっていることが分かる。また SP 材および LP 材ともに深さが深くなるにしたがい転位密度が低下し、深さ 200~300 μm 程度で未施工材の転位密度とほぼ等しくなることが分かる。このことから試料表面からの深さによらず、SP 材の方が LP 材と比べピーニング施工時の加工量が多いことが分かる。一方、結晶子サイズの深さ方向分布について見ると、試料表面と同様に SP 材の方が LP 材よりも小さいことが分かる。また表面から深さ 100 μm 程度までは SP 材および LP 材ともに緩やかに結晶サイズが大きくなっているが、深さ 100 μm 以上では急激に結晶子サイズが大きくなり、未施工材とほぼ同じ結晶サイズとなる。いずれの試験片においても試料表面近傍で結晶子サイズの微細化が顕著であることが

分かる。

ところで、図 5.4 に示した通り SP 材と LP 材は深さ方向に類似の残留応力分布が導入された。ピーニング施工により導入される残留応力は塑性変形により拡張された領域の周囲の弾性拘束によって圧縮応力が形成されていることから考えると、SP 材および LP 材ではともに同程度の塑性変形が生じていると考えられる。しかし、ラインプロファイル解析の結果では SP 材の方が LP 材と比べ転位密度および硬さは大きく、結晶サイズは小さい。Peyre は SP と LP ではプロセス時の変形機構が違うことを示唆している[5]が詳細な検討はなされておらず、変形機構と残留応力形成の関係は今後の重要な研究課題である。

転位密度や結晶子サイズといった微視組織の違いは降伏応力や硬さなどの力学的特性や回復・再結晶過程などに影響することから残留応力分布のみからピーニング方法や条件の良し悪しなどを判断できないと考えられる。例えば LP が用いられる原子力プラントの一次冷却水配管度では 600 K 程度に加熱されるため[4]、転位密度の高い SP は LP と比べ熱時効による残留応力の緩和が早く生じる可能性がある。一方、転位密度が高くなることで降伏応力や硬さが増加するため、SP の方が LP と比べ機械的強度の面では改善が期待できる。この様に微視組織の違いを考慮することでより適切なピーニング方法やピーニング条件の選択が可能となると考えられる。

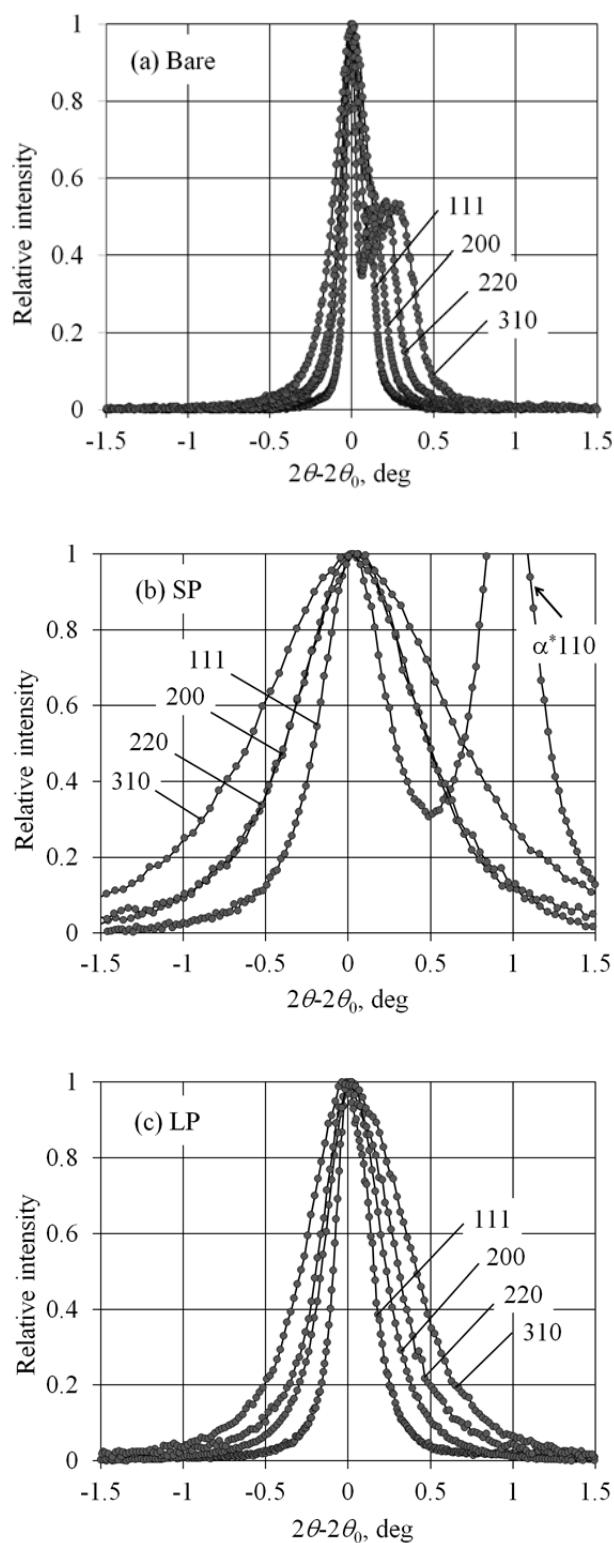


図 5.11 未施工材, SP 材, LP 材表面のラインプロファイル.

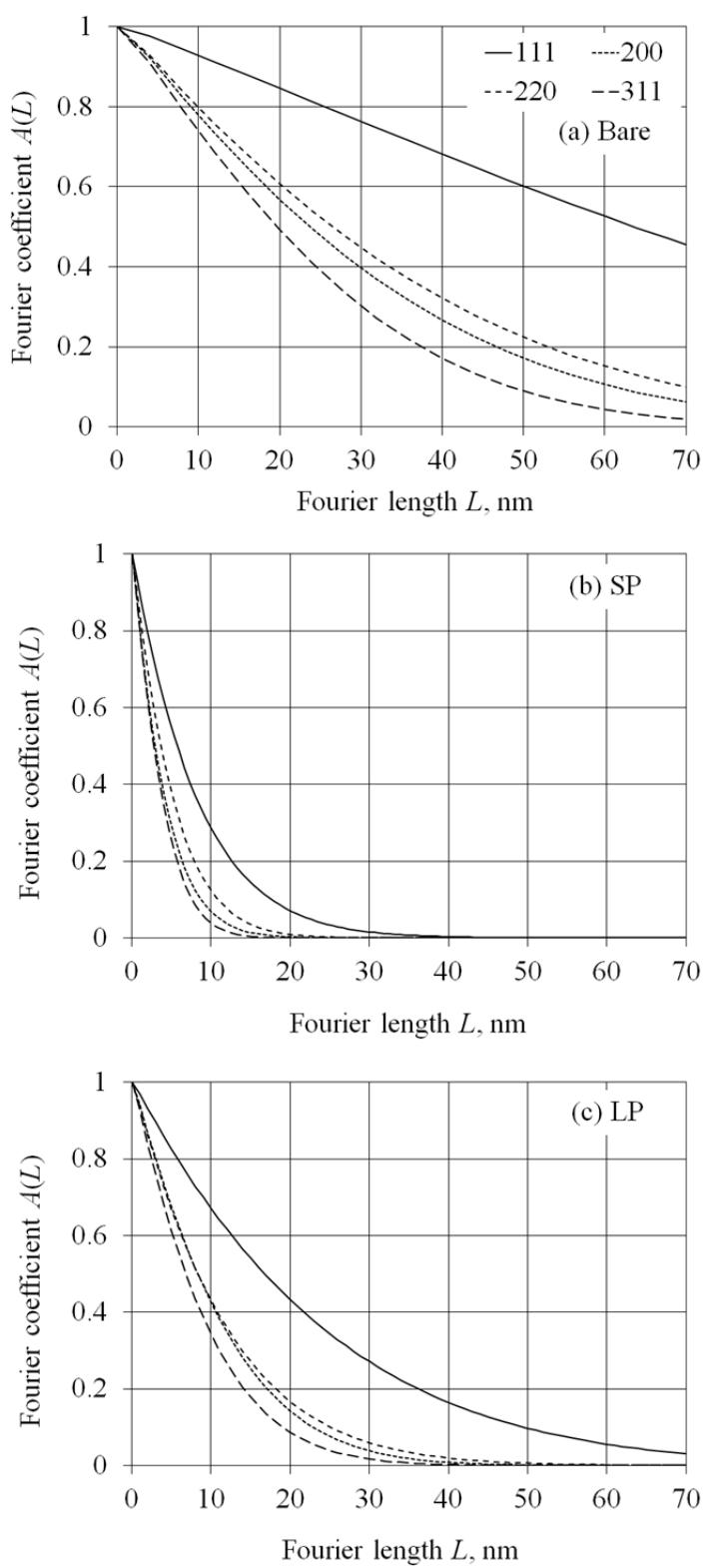


図 5.12 未施工材, SP 材, LP 材表面のフーリエ級数.

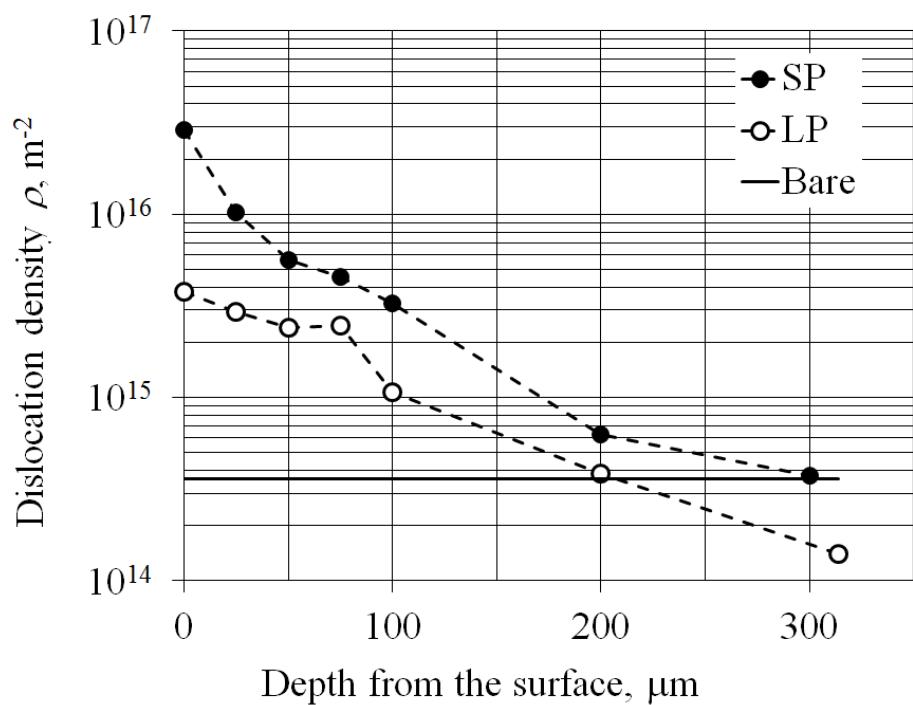


図 5.13 SP 材および LP 材の転位密度の深さ分布.

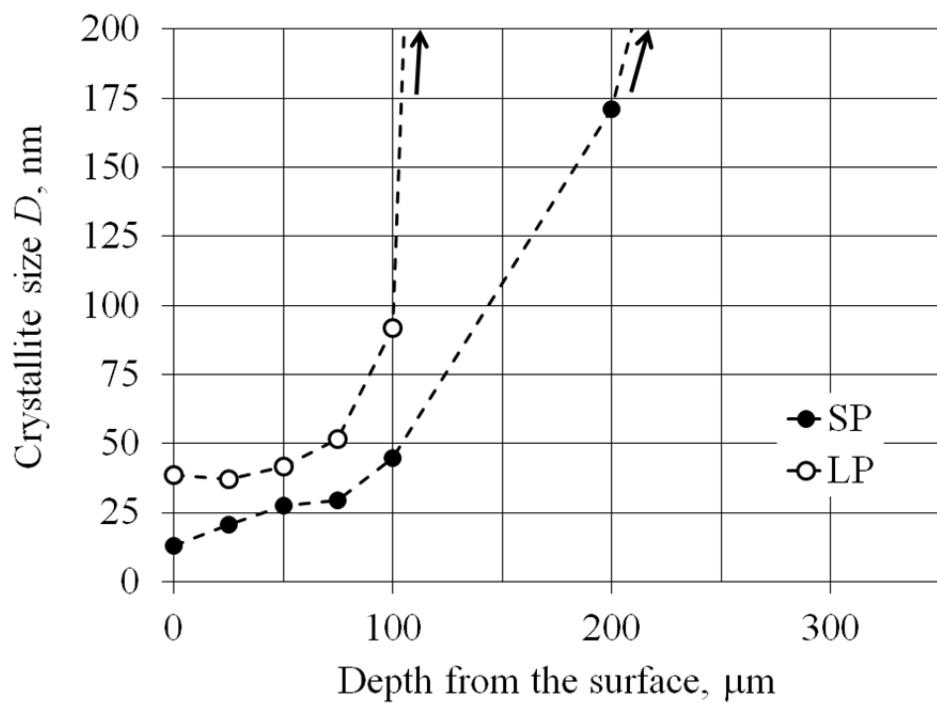


図 5.14 SP 材および LP 材の結晶子サイズの深さ分布.

5.3.4 微視組織と力学的特性の関係

第 3 章および第 4 章では炭素鋼を用いて硬さと転位密度の間にも Bailey–Hirsch の関係で示されるような転位密度の平方根に対する硬さの直線関係が成立することを示した。そこで、本研究で用いた未施工材、SP 材、LP 材についても同様に転位密度の平方根と硬さの関係を検討した（図 5.15）。このとき、全てのプロットに対する回帰直線は $H_V = 3.03 \times 10^{-6} \rho^{1/2} + 157$ となる。この直線の傾きおよび切片の標準偏差はそれぞれ $\pm 2.8 \times 10^7$ および 14 であり、決定係数 R^2 は 0.92 である。この全てのプロットに対する回帰直線はピーニング施工の有無や施工の方法に因らず実験値に一致していることが分かる。つまり本研究で用いた SP 材および LP 材では転位密度の増加に起因して硬さが上昇したことが分かる。

ところで、SP 材の表面には LP 材には存在しなかったマルテンサイト相が形成された。一般にマルテンサイト相は硬質相であると考えられるが、SP 材の硬さはマルテンサイト相を形成していない LP 材やマルテンサイト相の減少する深さ方向の変化によらず、全ての試験片および深さの結果において転位密度の平方根に対する一次関数として表され、SP 材中に形成されたマルテンサイト相の硬さへの影響はないと言える。これはマルテンサイト相の硬さが含有炭素量に強く起因するためと考えられる。炭素量が 0.7 mass% の鋼におけるマルテンサイト相の硬さはおよそ HV900 と非常に大きいが、炭素量 0.4 mass% ではおよそ HV700、0.2 mass% ではおよそ HV500 と材料中の炭素量が減少するに従い硬さが低下する傾向がある[12][13]。実際の硬さは結晶粒径など他の要因にもよるが上記の傾向と同じであるとすれば、今回用いた供試材の炭素含有量は 0.05 mass% と炭素量が少ないとから、HV300 程度もしくはそれ以下であると推測できる。またマルテンサイト相は加工硬化の著しい SP 材の試料表面近傍に存在したことから、転位密度上昇による加工硬化に比べマルテンサイト相による硬さの上昇の影響は小さく、図 5.15においてピーニング施工の有無や施工の方法に因らず転位密度のみによって硬さが決定されたと説明できる。

第 3 章および第 4 章において示した通り、硬さと降伏応力（または耐力）の間には相関があり、十分加工硬化した材料において降伏応力は硬さのおよそ 3 倍となることが知られている[14][15]。SP 材と LP 材の表面近傍は転位密度が高いことから十分加工硬化していると想定できるため、降伏応力は硬さの 3 倍として SP 材および LP 材の表面近傍における降伏応力を見積もることができ、その結果を図 5.16 に示す。SP 材および LP 材とともに、表面から深さ 100 μm 以内の表面近傍では推定した降伏応力が 800 MPa を超えている。未施工材の 0.2% 耐力は 291 MPa であるにもかかわらず、SP 材および LP 材には最大で 700 MPa 程度の圧縮残留応力が導入されていたが、これは SP および LP の施工時に導入された転位によって加工硬化が生じ、降伏応力が 700 MPa 以上まで増大したことにより施工前の降伏応力を超える大きな圧縮残留応力が導入できたと言える。また、転位密度は表面近傍で高く表面から離れるに従い転位密度が低下しており、表面近傍の降伏応力は硬さの 3 倍の値に近く、試料表面から離れ転位密度が低下するに従い係数が小さくなり、転位密度が未施工材と等しくなる深さにおいては未施工材の降伏応力（耐力）と等しくなると考えられる。

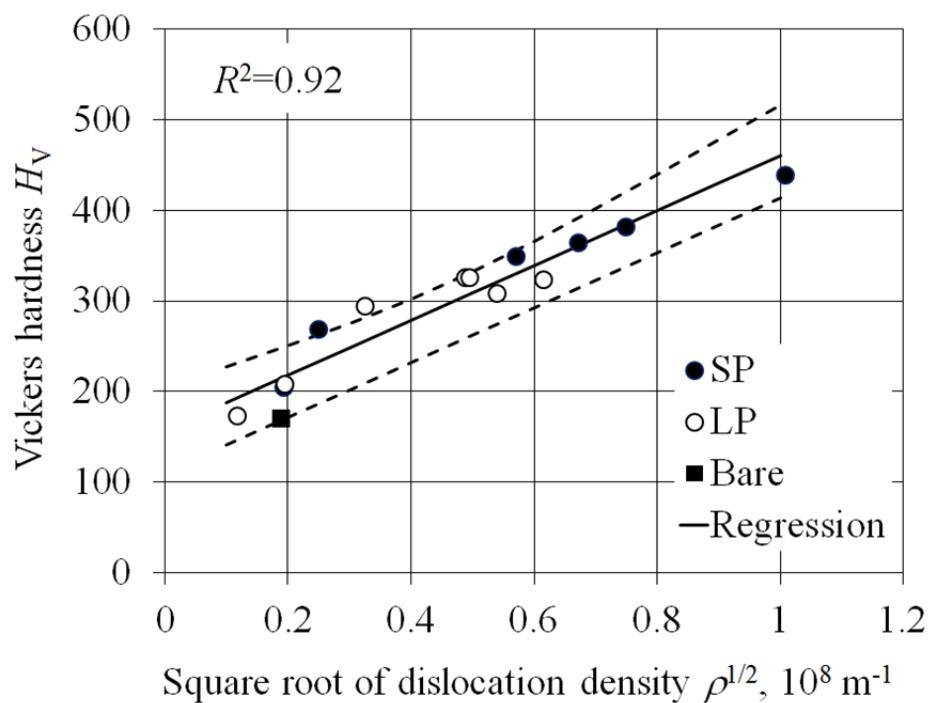


図 5.15 転位密度と硬さの関係. 破線は回帰直線の信頼上限および信頼下限.

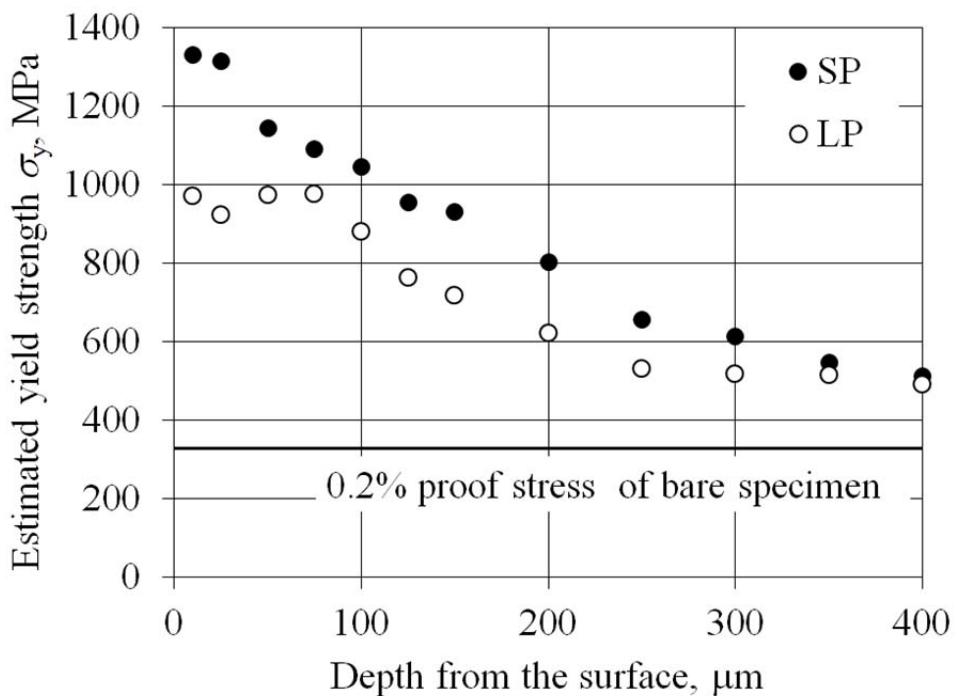


図 5.16 硬さから見積もった降伏応力.

5.4 結論

本章ではオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316 に方式の異なる SP および LP の二つのピーニング施工を行い、施工方式の違いにより生じる微視組織の変化およびそれに伴う力学的特性との関係について検討した。

予め選定した条件によって二つの方式により形成される残留応力分布を同様とした。これらの供試材に対してラインプロファイル解析を行った結果、表面近傍において SP 材の方が LP 材よりも転位密度は高く、結晶子サイズは細かくなり、転位密度や結晶子サイズなどの微視組織は異なることが分かった。

また、転位密度の平方根と硬さの関係はピーニングの有無や方式に因らず直線関係となり、硬さの変化はマルテンサイト相の影響などを受けず、転位密度の変化によって説明することができるこことを明らかとした。このとき試料表面近傍における降伏応力は硬さから推定することで、転位密度の増加によって生じた加工硬化により降伏応力が非常に大きくなることを示した。これによりピーニング処理前の未施工材の降伏応力よりも大きな残留応力の形成が可能になることが分かった。

参考文献

- [1] 当舎勝次, “ショットピーニングの温故知新” までりあ, p. 134, 2008.
- [2] Y. Sano, N. Mukai, K. Okazaki, M. Obata, “Residual stress improvement in metal surface by underwater laser irradiation” Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms, vol. 121, no. 1–4, pp. 432–436, Jan. 1997.
- [3] R. Fabbro, J. Fournier, P. Ballard, D. Devaux, J. Virmont, “Physical study of laser-produced plasma in confined geometry” J. Appl. Phys., vol. 68, no. 2, p. 775, 1990.
- [4] T. Terachi, T. Yamada, T. Miyamoto, K. Arioka, “SCC growth behaviors of austenitic stainless steels in simulated PWR primary water” J. Nucl. Mater., vol. 426, no. 1–3, pp. 59–70, Jul. 2012.
- [5] P. Peyre, R. Fabbro, P. Merrien, H. Lieurade, “Laser shock processing of aluminium alloys. Application to high cycle fatigue behaviour” Mater. Sci. Eng. A, vol. 210, pp. 102–113, 1996.
- [6] D. Miyashita, K. Takeda, S. Ohya, Y. Sano, T. Saito, K. Akita, “Relaxation behaviour of laser peening residual stress due to mechanical loading on aluminum alloy” J. Soc. Mater. Sci. Japan, vol. 60, no. 7, pp. 617–623, 2011.
- [7] 日本材料学会 X 線材料強度部門委員会, X 線応力測定標準 (2002 年版) . 京都: 日本材料学会, 2002, p. 5.
- [8] H. M. Ledbetter, “Predicted single-crystal elastic constants of stainless-steel 316” Br. J. Non-Destructive Test., vol. 23, no. 6, pp. 286–287, 1981.
- [9] 田中啓介, 鈴木賢治, 秋庭義明, 残留応力の X 線評価. 東京: 養賢堂, 2006, p. 345.
- [10] T. Ungár and A. Borbély, “The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis” Appl. Phys. Lett., vol. 69, no. 21, p. 3173, 1996.
- [11] A. Borbély, J. Dragomir-Cernatescu, G. Ribárik, T. Ungár, “Computer program ANIZC for the calculation of diffraction contrast factors of dislocations in elastically anisotropic cubic, hexagonal and trigonal crystals” J. Appl. Crystallogr., vol. 36, no. 1, pp. 160–162, Jan. 2003.
- [12] R. Grange, C. Hribal, L. Porter, “Hardness of tempered martensite in carbon and low-alloy steels” Metall. Trans. A, vol. 8, no. November, 1977.
- [13] H. Bhadeshia and R. Honeycombe, Steels: Microstructure and Properties, Third Edition. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006, p. 121.
- [14] D. Tabor, “A Simple Theory of Static and Dynamic Hardness” Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci., vol. 192, no. 1029, pp. 247–274, Feb. 1948.
- [15] M. M. Chaudhri, “Subsurface strain distribution around vickers hardness indentation in annealed polycrystalline copper” Acta Mater., vol. 46, no. 9, pp. 3047–3056, 1998.

第 6 章 結論

本論文では弾性異方性を考慮したラインプロファイル解析により、ナノレベルの微視組織と巨視的なパラメータである力学的特性の関係性について検討した。その結果、以下に示す通り微視組織と力学的特性の関係を定量的に評価することができ、新たな評価方法としての可能性を示した。

第 3 章では機械構造用炭素鋼に最も単純な荷重負荷方法である単軸の静的引張負荷により塑性変形を加え、その際に生じる微視組織と力学的特性の変化をラインプロファイル解析により評価した。その結果、塑性ひずみと転位密度の関係は $\rho = \rho_0 + \zeta \varepsilon_p^\zeta$ の関係で表すことができ、ラインプロファイル解析により転位密度を求めることで、X 線回折による塑性ひずみの定量的評価の可能性があることを示した。しかし、過去の TEM 観察やエッチピット法による研究により得られた結果とは係数値が異なっており、その違いの原因や係数の絶対値に対する検討は今後の課題である。

一方、ラインプロファイル解析により求めた流動応力と転位密度の関係は TEM 観察やエッチピット法によって示された Bailey–Hirsch の関係 $\tau = \tau_0 + \kappa \mu b \rho^{1/2}$ と同様の関係となり、ラインプロファイル解析を用いた方法においても TEM 観察などにより得られている関係と同形の式で整理できることを示した。

また、塑性ひずみと転位密度の関係および流動応力と転位密度の関係から、構成元素による微視組織と力学的特性の関係について考察し、低炭素鋼と比べ炭素含有量の多い S45C では転位密度増加に対する降伏応力の上昇率は低炭素鋼と比べ低いものの、同程度の塑性ひずみを付加した際の転位密度が高くなるため、S45C の方が低炭素鋼と比べ降伏応力が大きくなることを明らかとした。

加工硬化過程における降伏応力と硬さはそれぞれ転位密度の平方根に依存する一次関数として表すことができるところから、硬さに対する降伏応力の比率はそれらの一次関数の比率として転位密度によって変化することを示した。

ラインプロファイル解析により得られた微視組織の物理量と力学的特性には上記の関係があることが分かり、これらの関係を用いることで微視組織と力学的特性の実用的評価方法としてラインプロファイル解析法が有効であることが分かる。

第 4 章では冷間圧延を施した機械構造用炭素鋼のラインプロファイル解析を行い、転位密度や結晶子サイズなどの微視組織の物理量を非破壊で定量的に求めた。その結果、圧延前の転位密度は $7 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ であり、圧延率の増加に従い転位密度が増加し、圧延率が 40% では $2 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ となった。結晶子サイズは圧延前 155 nm であったが、圧延率の増加と共に

減少し、圧延率が 40%では 35 nm となった。また、本供試材におけるらせん転位と刃状転位の構成比は q 値による評価からおよそ 1 : 1 であり、冷間圧延過程においてらせん転位の割合が増加した。 M 値の解析結果より、圧延初期段階で転位間の相互作用が大きく増加することを示した。

また、耐力や硬さ、引張強さといった力学的特性は圧延率の増加とともに大きくなり、加工硬化していることを確認した。耐力に対する硬さの比率は圧延前にはおよそ 2 であったが、圧延率の増加とともに大きくなり 3 程度で一定となった。また、転位密度と流動応力の間には Bailey-Hirsch の関係が成り立っていることを確認した。

圧延率の増加とともに転位密度は一定の割合で増加しているが、力学的特性の変化は圧延率の増加とともに小さくなり圧延率 40%程度で一定となる傾向を示した。実験により求めた転位密度の平方根に対する耐力と硬さの比率 $\sigma_{0.2}/H_V$ の変化は、転位密度に対する耐力または硬さそれぞれの関係式の比率として求めた計算値と概ね一致しており、圧延率が 0%～40%の範囲では転位密度のみによって硬さに対する耐力の比率が決まることを示した。しかし、圧延による結晶子サイズや転位の配置パラメータの変化傾向は圧延過程によって変化しており、例えば本研究の実験範囲よりも転位密度の高い領域などにおいて結晶サイズや転位配置などの影響が現れ、転位密度の平方根に対する耐力および硬さの直線関係から求めた耐力と硬さの関係とは一致しない可能性がある。

第 5 章では第 3 章および第 4 章において確立したラインプロファイル解析による評価方法を応用し、方式の異なる SP および LP の二つのピーニング施工を行い、施工方式の違いにより生じる微視組織の変化およびそれに伴う力学的特性の変化との関係について検討した。

あらかじめ選定した条件によって二つの方式により形成される残留応力分布を同様とした。これらの供試材に対してラインプロファイル解析を行った結果、残留応力分布は同様であったが、表面近傍において SP 材の方が LP 材よりも転位密度は高く、結晶子サイズは細かくなり、転位密度や結晶子サイズなどの微視組織は異なることを明らかとした。

また、転位密度の平方根と硬さの関係はピーニングの有無や方式に因らず直線関係となり、硬さの変化はマルテンサイト相の影響などを受けず、転位密度の変化によって説明することができることを明らかとした。このとき試料表面近傍における降伏応力は硬さから推定することで、転位密度の増加によって生じた加工硬化により降伏応力が非常に大きくなることを示した。これによりピーニング処理前の未施工材の降伏応力よりも大きな残留応力の形成が可能になることが分かった。

以上の通り、本論文ではラインプロファイル解析により鉄鋼材料における微視組織と力学的特性の関係を定量的に評価した。従来は主に TEM による観察法に限られていた微視組織の評価に X 線回折を用いた方法、つまりラインプロファイル解析を適用することで、転

位密度や結晶サイズなどに代表される微視組織の物理量が簡便で定量的に測定が可能となることを示し、力学的特性との関係を評価する上でも有用な方法であることを明らかとした。

今後、ラインプロファイル解析方法による微視組織と力学的特性の評価が広く利用されることで、材料の評価方法としての産業への応用や材料の力学的特性の理解が進むものと期待される。例えば、X線回折を用いた方法では高温下での *in-situ* 測定が可能となるため、*in-situ* 測定によって、ピーニング処理により形成された残留応力や微視組織の変化過程やそのメカニズムが解明されるものと期待される。また経験則に基づいている機械・構造物実機の疲労寿命評価の新たな評価方法としての応用が期待できる。一方、基礎的研究においても結晶子サイズや転位の種類、転位の配置などの微視組織と降伏応力や硬さなどの力学的特性の関係について、ラインプロファイル解析により微視組織の変化を定量的に評価することでその解明が進展すると期待される。

謝辞

本研究の開始当初から多大なるご支援ご指導頂きました東京都市大学の大谷眞一教授に深甚なる感謝の意を表します。また、本論文を完成させるにあたり懇切なご指導ご鞭撻を賜りました東京都市大学の今福宗行教授に厚く感謝の意を表します。東京都市大学の吉田明教授にはご多忙のところ本論文をご校閲下さり、貴重なご助言ご教授を賜りました。厚く感謝の意を表します。また日本原子力研究開発機構の秋田貢一先生には共同研究を通して貴重なご助言ご教授を賜り、またご多忙のところ本論文をご校閲下さいました。厚く感謝の意を表します。

東北大学多元物質科学研究所の鈴木茂教授、篠田弘造准教授、藤枝俊助教には共同研究などを通し多くのご指導ご支援を頂きましたこと心より感謝致します。東北大学金属材料研究所の佐藤成男准教授にはラインプロファイル解析法について貴重なご助言ご教授を頂き、また多くのご指導ご支援を頂きましたこと心より感謝致します。

東京都市大学工学部機械システム工学科の諸先生には4年間の現職期間中、常に温かい励ましご鞭撻を頂きましたことお礼申し上げます。また東京都市大学の白木尚人准教授には研究開始当初より多大なるご支援ご便宜を頂きましたこと心より感謝致します。

本論文は東京都市大学工学部機械システム工学科の強度設計システム研究室で行った研究をまとめたもので、同研究室の学生諸君の協力なしには成しえなかつた成果であり、同研究室の卒業生および現役学生諸君に感謝します。また論文を構成する主要な実験の多くは東京都市大学器機分析室のX線回折装置を用いて行った結果であり、実験を行うに際しご支援ご便宜を頂きました新藤恵美技士、浜村尚樹技術員にお礼申し上げます。

最後に、平成16年4月の入社以来5年10か月にわたり多方面にご指導頂き、現職に就くにあたり温かく送り出し見守って頂いた浜松ホトニクス株式会社の皆様に心より感謝致します。

平成26年1月22日
熊谷 正芳