

第16回SPring-8金属材料評価研究会  
第57回SPring-8先端利用技術ワークショップ  
「X線プロファイル解析を用いた放射光その場X線回折測定による金属材料の変形組織解析」

# 放射光その場解析による引張変形中における 転位密度変化の測定

\*当日発表時には  
本資料に未記載のデータが  
多くあります



兵庫県立大学 材料・放射光工学専攻  
SPring-8 金属材料評価研究会 主査  
足立大樹



# 塑性変形と転位

金属材料の塑性変形は主に転位の運動により生じる

塑性変形により生じるせん断ひずみ量 $\gamma$

$$\gamma = \rho b L$$

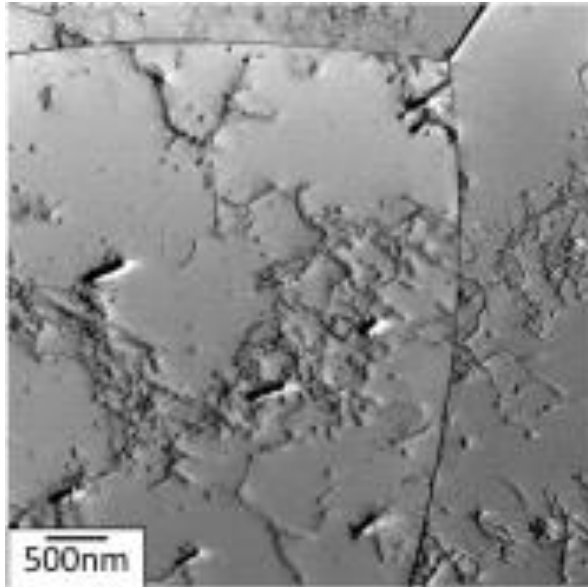
$\rho$ : 転位密度  
 $b$ : バーガースベクトルの大きさ  
 $L$ : 転位の移動距離



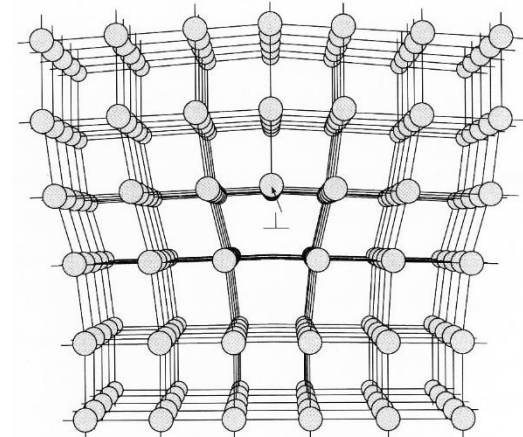
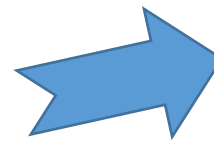
せん断ひずみ速度 $\dot{\gamma}$

$$\dot{\gamma} = \rho b v$$

$v$ : 転位の移動速度



純アルミニウム中における転位

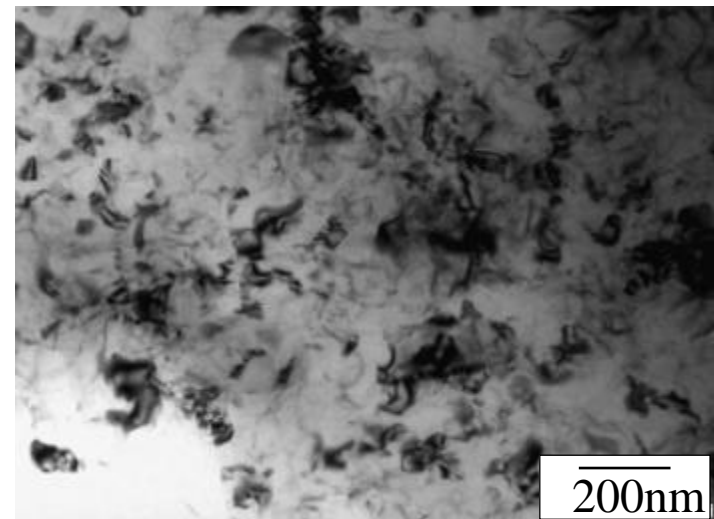
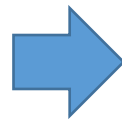
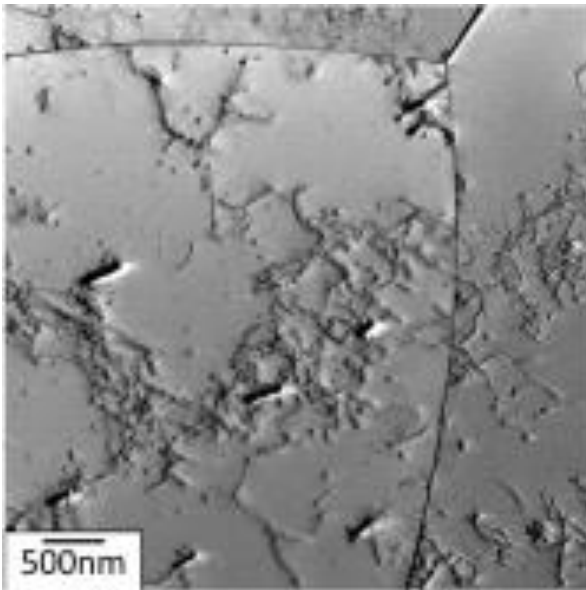


刃状転位の模式図

# 転位密度測定手法

## ・電子顕微鏡観察(TEM)

- ・全ての転位が一度に観察できるわけではない
- ・TEM観察のため薄片化した際に、表面近傍では転位密度が減少
- ・試料厚さの測定が必要
- ・局所領域の観察のため、統計精度に劣る
- ・変形中のIn-situ測定は難しい



微細粒になればなるほど転位が観察しづらい



# 転位密度測定手法

## • X線回折を用いた代表的な転位密度算出方法

- シングルピーク解析  
TMF法など

- マルチピーク解析  
◇ピーク分解型

  - Warren-Averbach法

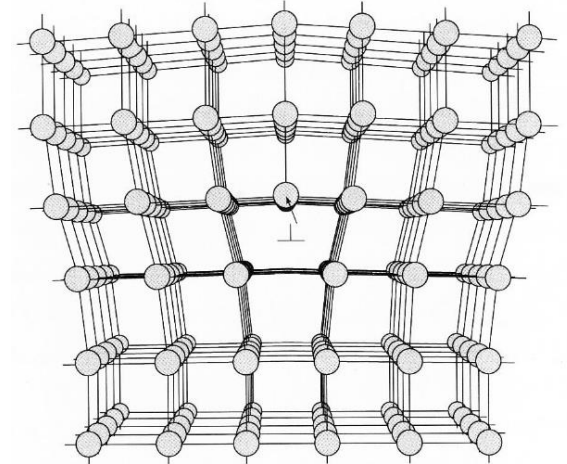
  - Williamson-Hall法

  - modified Williamson-Hall法

  - modified Warren-Averbach法

- ◇非分解型

  - CMWP (Convolutional Multiple Whole Profile fitting) 法



基本的には、回折ピークの広がりが、結晶子サイズ、不均質ひずみ、によって生じると考え、不均質ひずみを求める。

→不均質ひずみは転位によって生じると考えることにより、転位密度に換算



# Williamson-Hall法

## Williamson-Hall式

$$\frac{\Delta 2\theta \cos\theta}{\lambda} = 2 \varepsilon \frac{\sin\theta}{\lambda} + \frac{0.9}{D}$$

$\varepsilon$  : 結晶子内の不均一ひずみ

$D$  : 結晶子径

$b$  : バーガスベクトル

$\Delta 2\theta$  : 半値幅

$\lambda$  : X線の波長



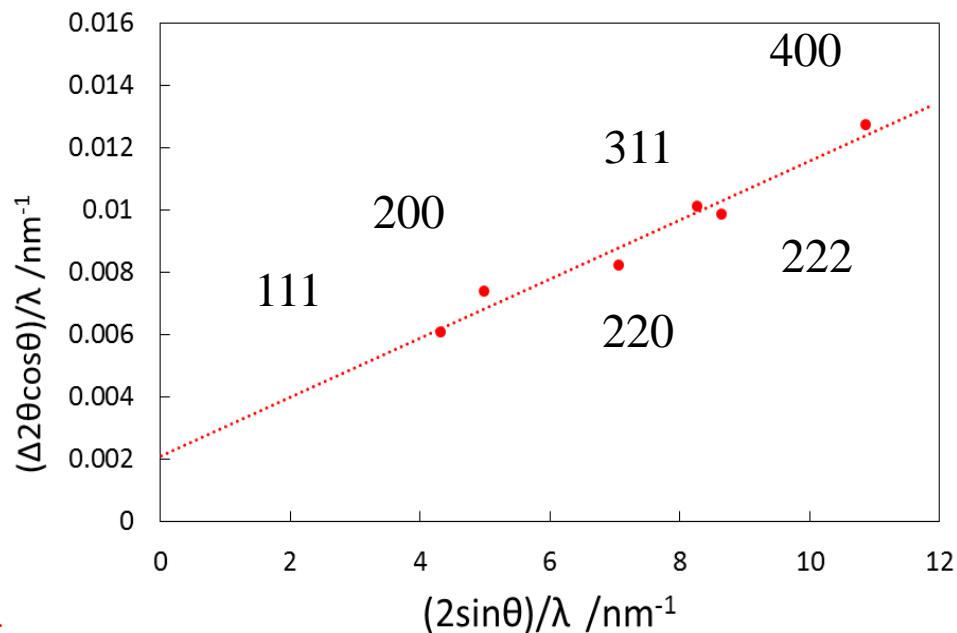
傾き  $\varepsilon$  が  
転位密度に対応

転位密度

$$\rho = 16.1 \times \left(\frac{\varepsilon}{b}\right)^2$$

このように直線をひけるということは、  
等方的に不均質ひずみが存在することを仮定している

各ピークに対して $\Delta 2\theta$ と $\theta$ から計算



2N-Al圧延材のWilliamson-Hall plot



# 修正Williamson-Hall法

## • 弾性異方性の修正

Alと違い、Niなどでは塑性変形による  
各回折ピークの半値幅増加率が異なる

⇒ Niの弾性異方性が大きいため、

⇒ 転位周りのひずみに異方性があるため



Williamson-Hall法に対して、弾性異方性を考慮して  
この効果を補正する

修正Williamson-Hall法が知られている



# 修正Williamson-Hall法

## Williamson-Hall法

$$\frac{\Delta 2\theta \cos\theta}{\lambda} = 2 \varepsilon \frac{\sin\theta}{\lambda} + \frac{0.9}{D}$$

## 修正Williamson-Hall法

$$\frac{2\Delta\theta \cos\theta}{\lambda} = \left( \frac{\pi M b^2}{2} \right)^{1/2} \rho^{1/2} \langle \bar{C}^{1/2} \rangle \frac{2\sin\theta}{\lambda} + \frac{0.9}{D}$$

平均のコントラストファクター  $\bar{C} = C_{h00}(1 - qH^2)$

$C_{h00}$ : h00方向へのコントラストファクター

q: らせん転位と刃状転位の比によって変わる値

M: 転位の配列に関するパラメータ

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

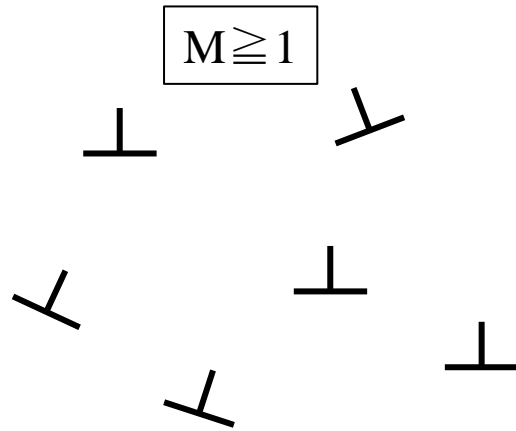
パラメータMとCの追加



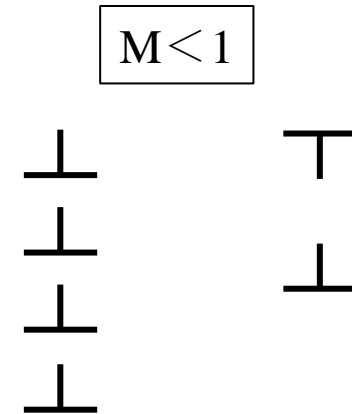
# 修正Williamson-Hall法

Mについて

M: 転位の配列に関するパラメータ



転位がランダムに分散しており、  
互いのひずみ場を緩和していない



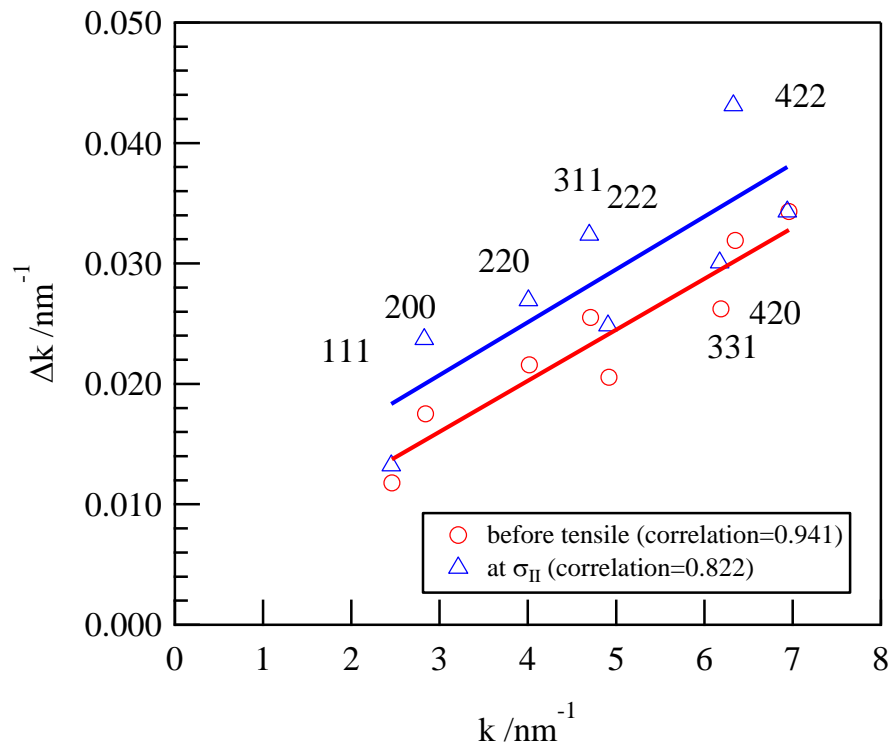
転位が配列しており、  
互いのひずみ場を緩和



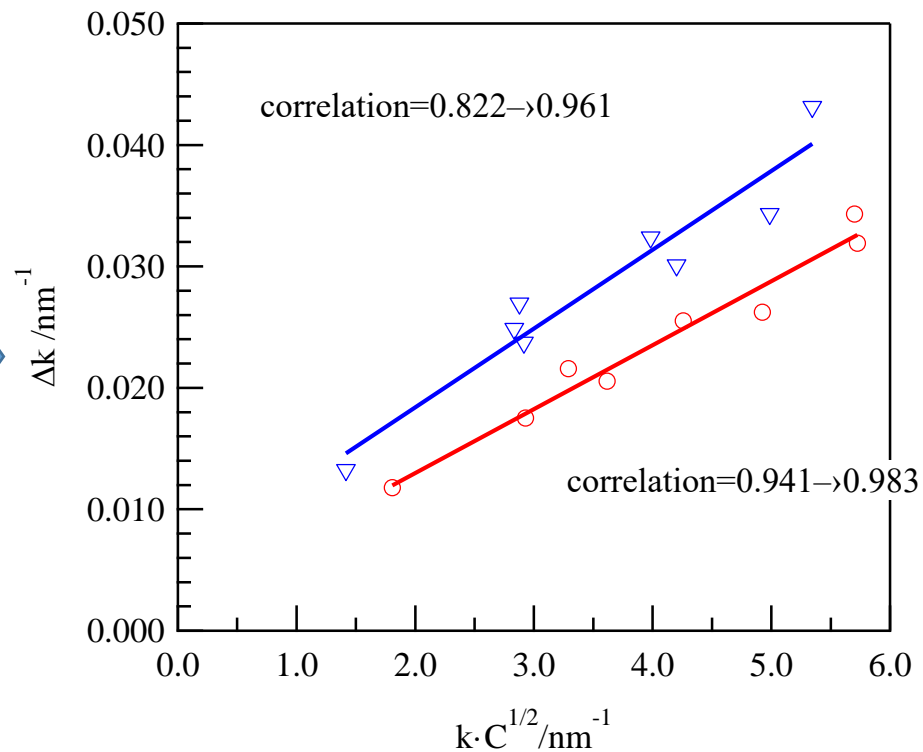


# 修正Williamson-Hall法

Classical W-H



modified W-H

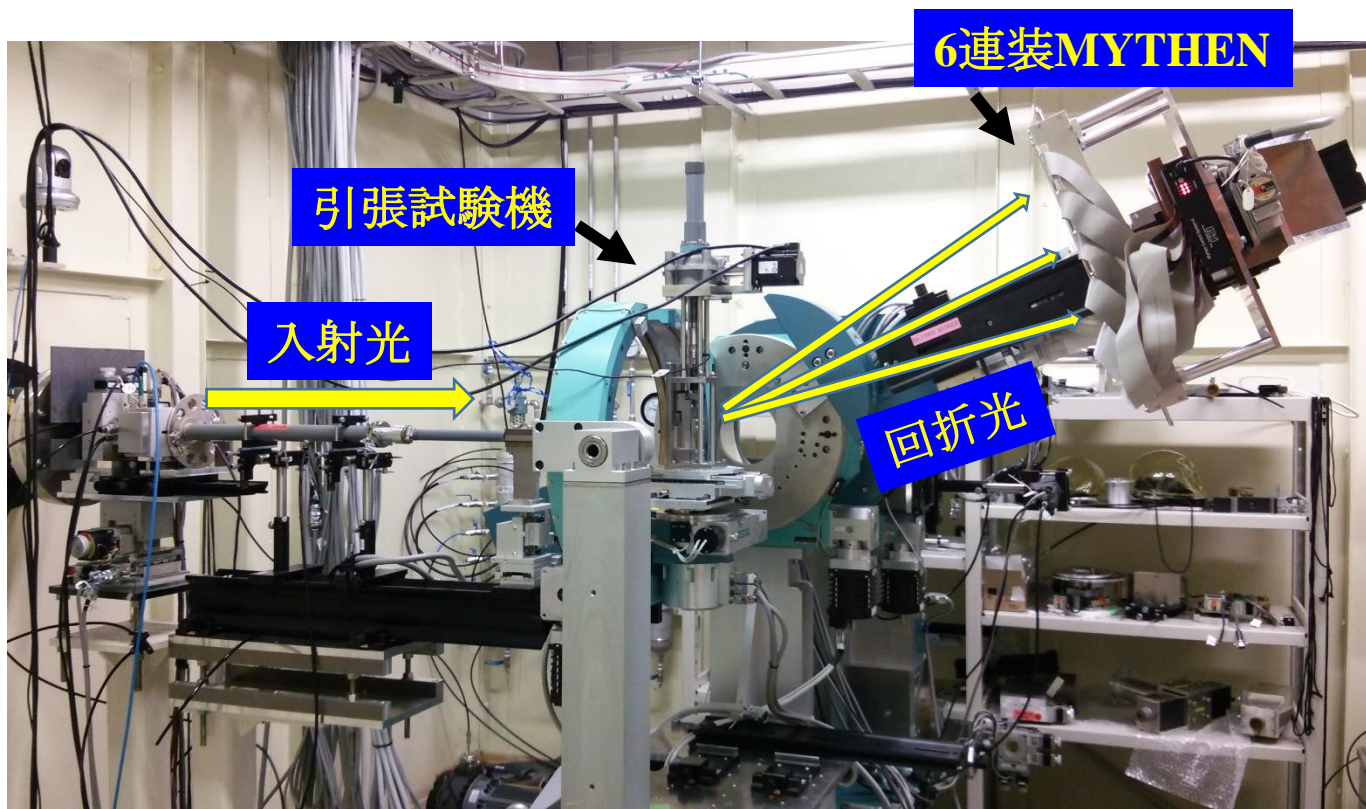


修正法で補正した結果、直線にのる。



# 放射光を用いたIn-situ XRD測定

変形中の転位密度を測定するためには、  
数多くの回折ピークを、高い時間分解能、かつ高い角度分解能で  
測定する必要がある。

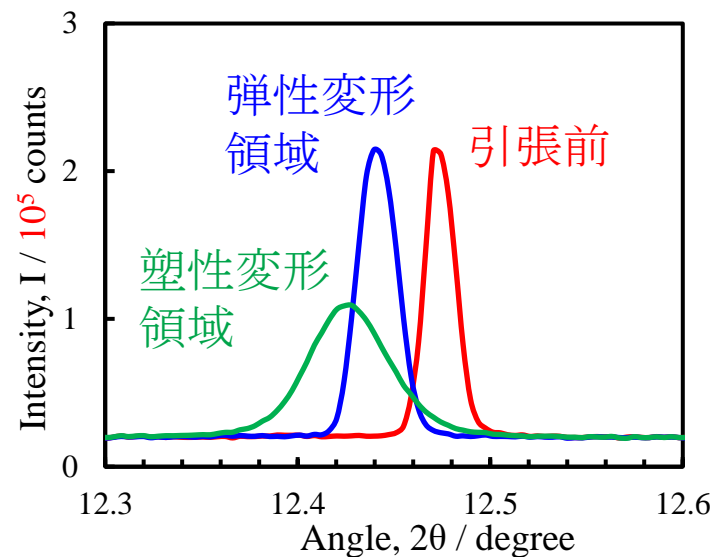
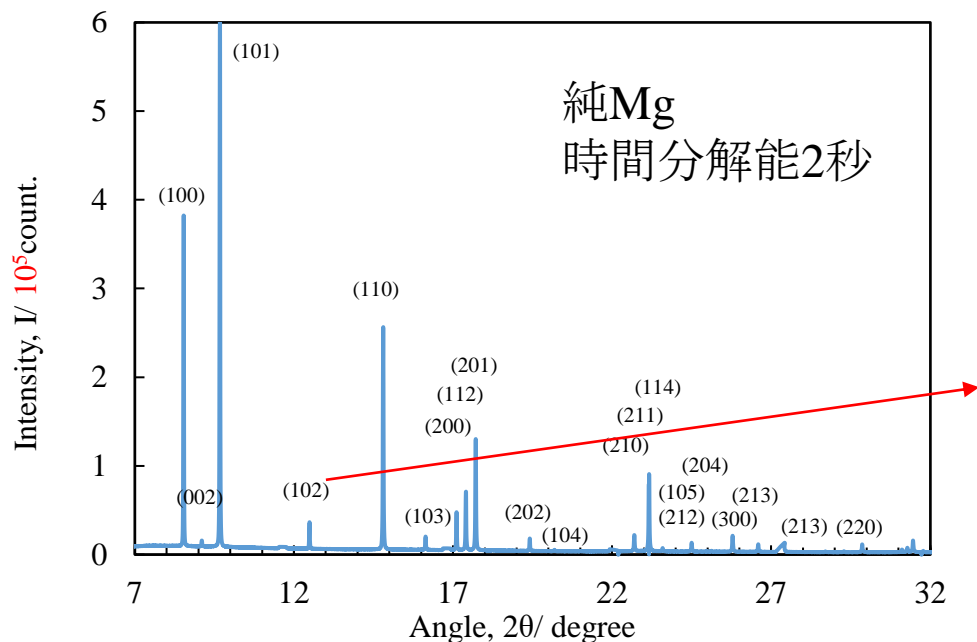


引張変形中のIn-situ XRD測定系@SPring-8 BL19B2, BL46XU



# 放射光を用いるメリット

- 高フラックスによる高い時間分解能
- ある程度の散乱体積からの平均情報が得られる (粒径 $\sim 5\mu\text{m}$ 程度まで)
- 高エネルギー入射光と、一次元検出器を用いることにより、同時に数多くの回折ピークが測定できる
- ピクセルサイズの小さい検出器を用いることにより、高い角度分解能
- 装置関数が小さいため、低い転位密度から正確に測定可能





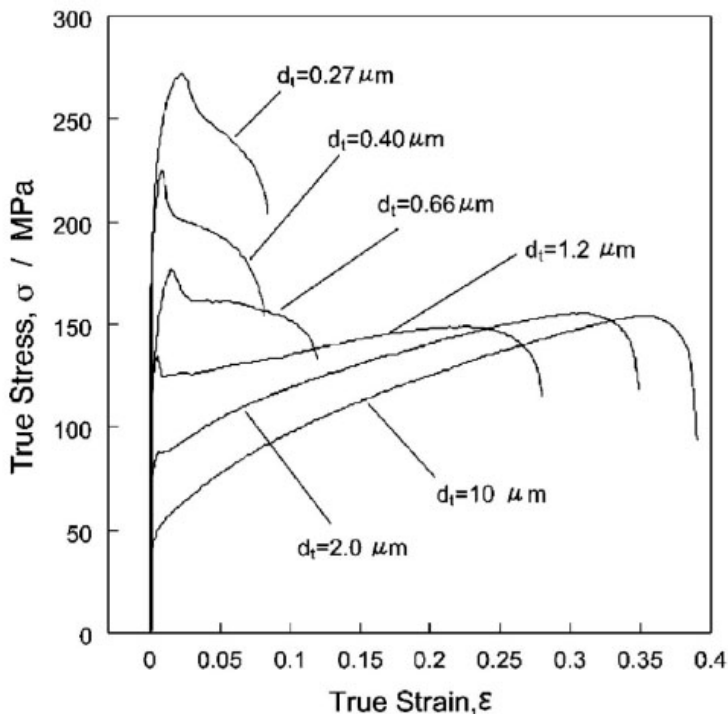
第16回SPring-8金属材料評価研究会  
第57回SPring-8先端利用技術ワークショップ  
「X線プロファイル解析を用いた放射光その場X線回折測定による金属材料の変形組織解析」

# 試験機揺動を用いた 引張変形中In-situ XRDによる 粗大粒における転位密度変化の測定

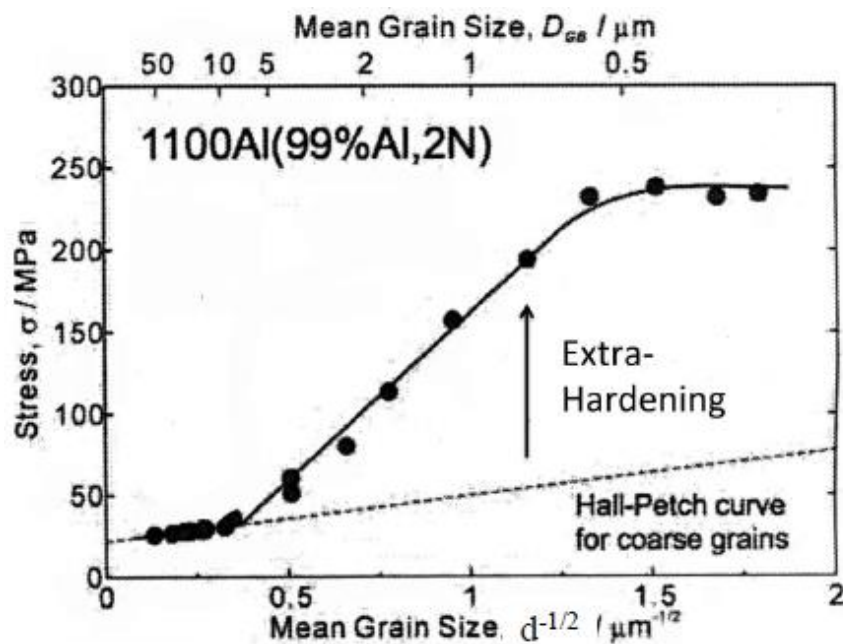


兵庫県立大学 材料・放射光工学専攻  
足立大樹

➤ 純アルミニウムの降伏点降下現象



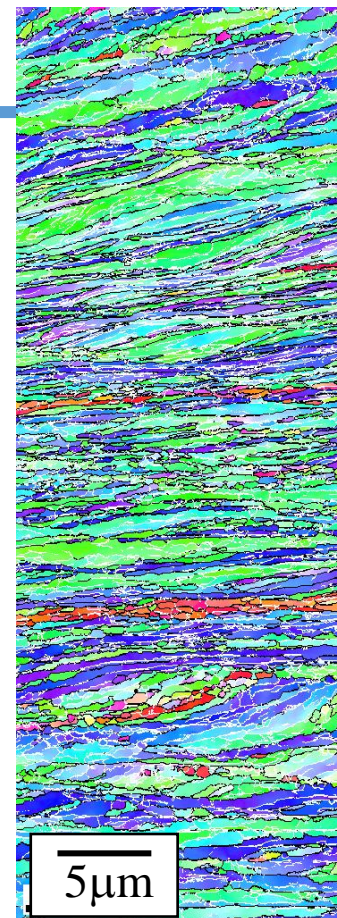
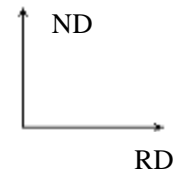
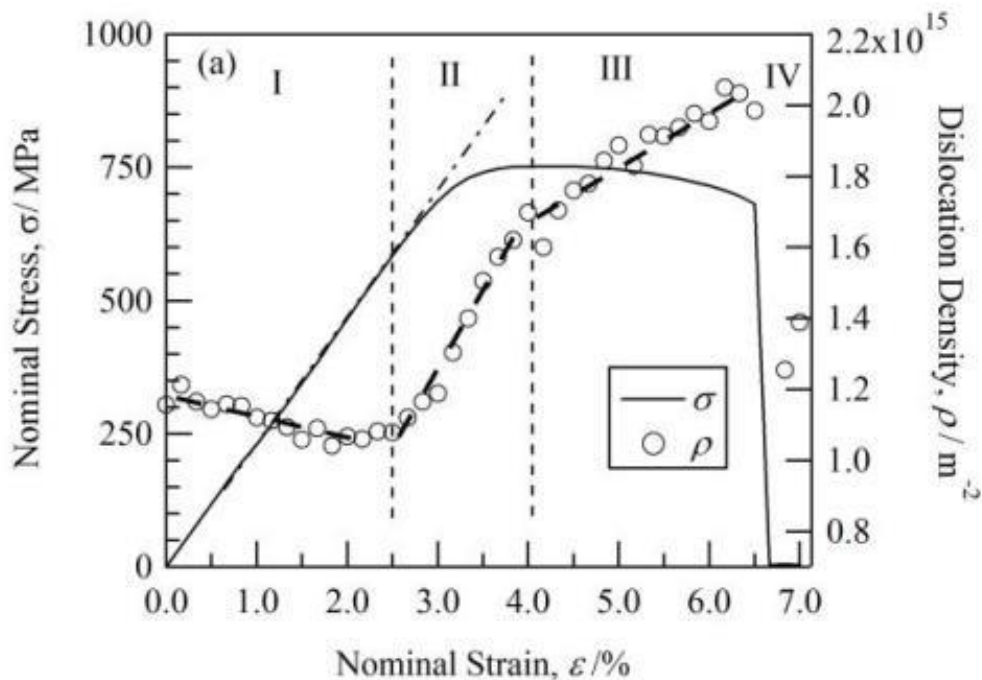
➤ 純アルミニウムの Extra-Hardening現象



超微細粒材は従来粒径材とは異なる力学特性



➤ 超微細粒Ni (d=270nm) における引張変形時の転位密度変化

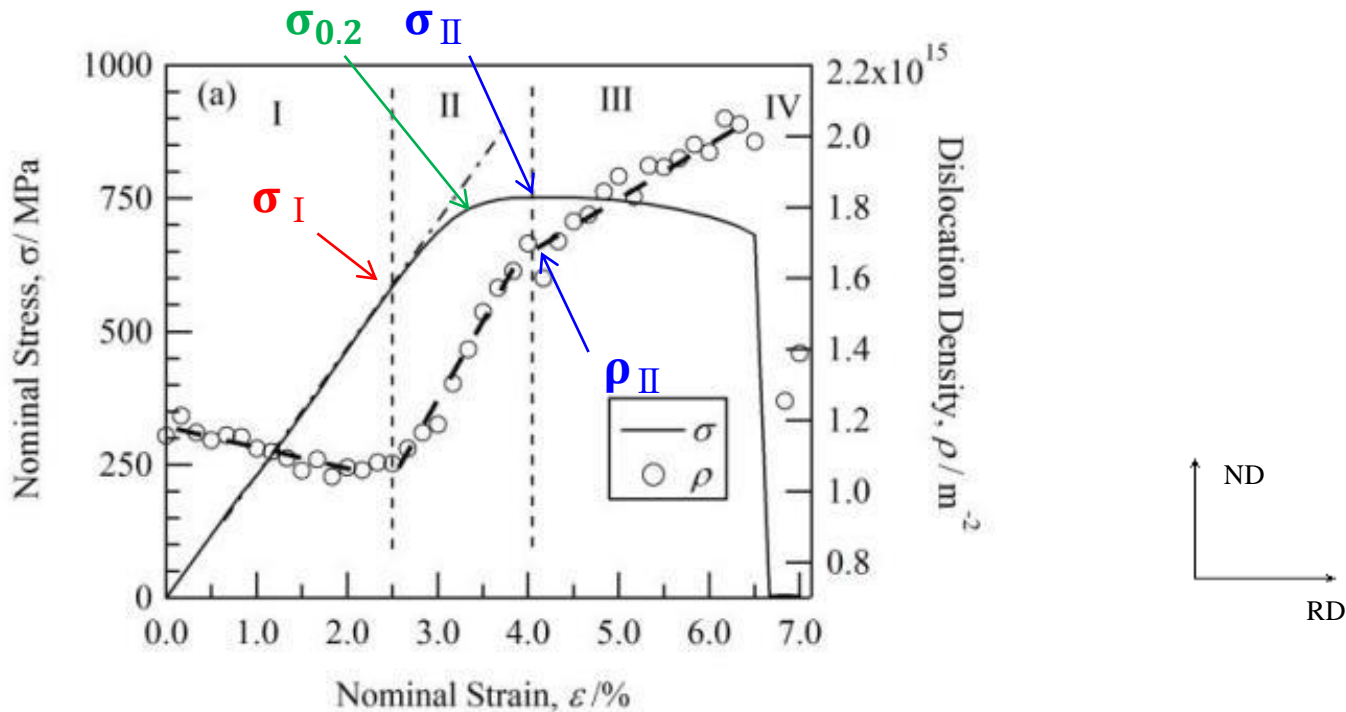


- I. 転位密度が増加しない ⇒ 弾性変形
- II. 転位密度が大幅に増加 ⇒ 弾性変形 + 塑性変形
- III. 転位密度変化が緩やか ⇒ 主に塑性変形
- IV. 破断に伴う応力低下、転位密度の減少



**In-situ XRD測定**の必要性

➤ 超微細粒Ni (d=270nm) における引張変形時の転位密度変化



$\sigma_I$  : 転位が増殖し始める応力

$\sigma_{II}$  : ほぼ塑性変形のみで変形が進行し始める応力

$\rho_{II}$  : 塑性変形のみで変形するために必要な転位密度

0.2%耐力以外に、 $\sigma_I$ 、 $\sigma_{II}$ も降伏応力としてみなせる



粗大粒材における引張変形時のIn-situ XRD 測定による  
転位密度変化が明らかになっていない。

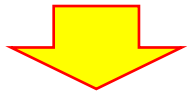
## ➤ 粗大粒における測定が困難な理由

- X線管球から発生するX線よりも、SPring-8放射光の指向性が非常に高いため、回折条件が厳密
- ビーム径を大きくすることが困難  
(そもそもビーム径を大きくすると装置関数が回折プロファイルに与える影響が増加するため大きくしたくない)

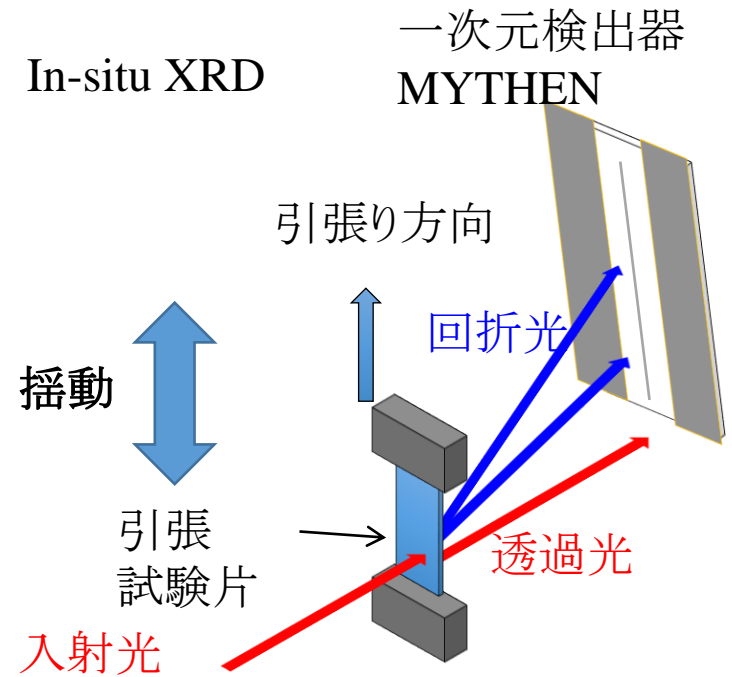


散乱体積内に回折条件を満たす結晶粒の数が少なく、  
一次元検出器では回折強度が観察されづらい

引張試験を行いながら、試料を  
引張試験機ごと上下に揺動させる  
ことにより、実効的な散乱体積を増やし、  
回折条件を満たす結晶粒の数を増やす



- 揺動による回折ピークへの影響の調査
- 粗大粒・超微細粒における  
引張変形中の転位密度変化を比較





# 実験方法

試料の化学組成 (mass%)

Si	Fe	Ti	Cu,Mg,Mn,Cr,Zn	Al
0.05	0.86	0.02	0.01未満	99.04

## I. 試料作製

- 試料: 純アルミニウム(A1200)  
(株)UACJから提供された80%冷間圧延板



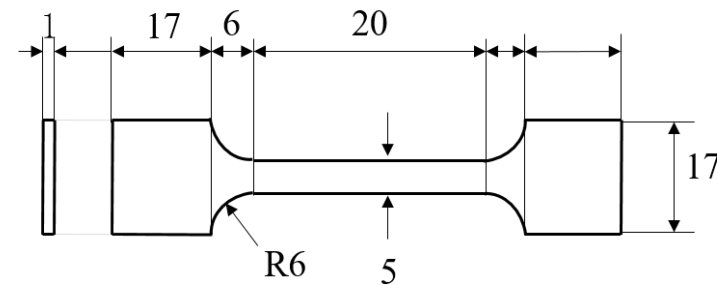
圧延材

- 175°C0.5h+250°C0.5h
- 175°C0.5h+300°C0.5h
- 175°C0.5h+350°C0.5h
- 400°C0.5h
- 450°C0.5h
- 500°C0.5h
- 500°C3h



+6cycle ARB材

- ARB まま材
- 100°C0.5h
- 150°C0.5h
- 175°C0.5h
- 175°C0.5h+225°C0.5h
- 175°C0.5h+250°C0.5h
- 175°C0.5h+300°C0.5h
- 175°C0.5h+350°C0.5h



引張試験片(mm)

ARB加工  
巨大ひずみ加工の一つ  
1 cycle=50%圧延

## II. EBSD測定

JSM-6500F、TSL製OIM、加速電圧15kV ,平均粒径を測定

## III. 放射光施設SPring-8における実験

BL-19B2 25keV ( $\lambda=0.491\text{\AA}$ )

### ➤ 揺動条件の調査

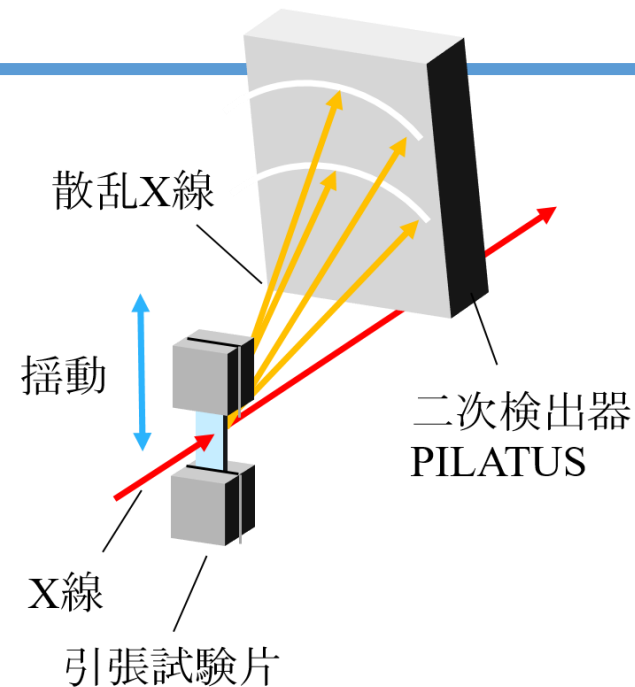
二次元検出器:PILATUS-300K

- (111) (200) (220) (311) (222) を検出

引張は行わず試験機ごと上下に揺動



粗大粒でもどれくらい揺動すれば  
回折が観察されるかを調査

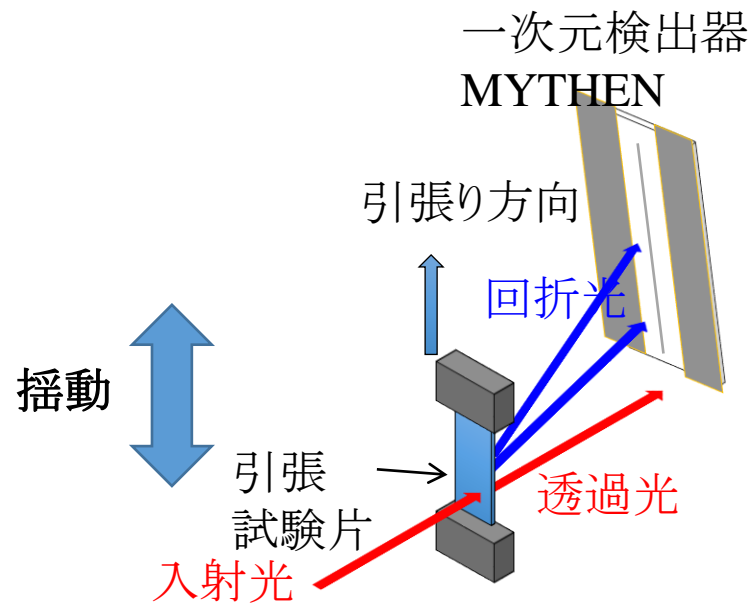


揺動条件

揺動幅(mm)	速度(mm/s)
1.0	0.2
2.0	0.4
3.0	0.6
4.0	0.8

## ➤ 引張ながらのIn-situ XRD測定

- ビーム径: 0.15mm × 3mm
- 初期ひずみ速度:  $3.3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$
- 揺動幅・速さ: 2mm, 1mm/s(粗大粒)
- 測定回折ピーク  
(111), (200), (220), (311), (222), (331)



In-situ XRD測定の概略図

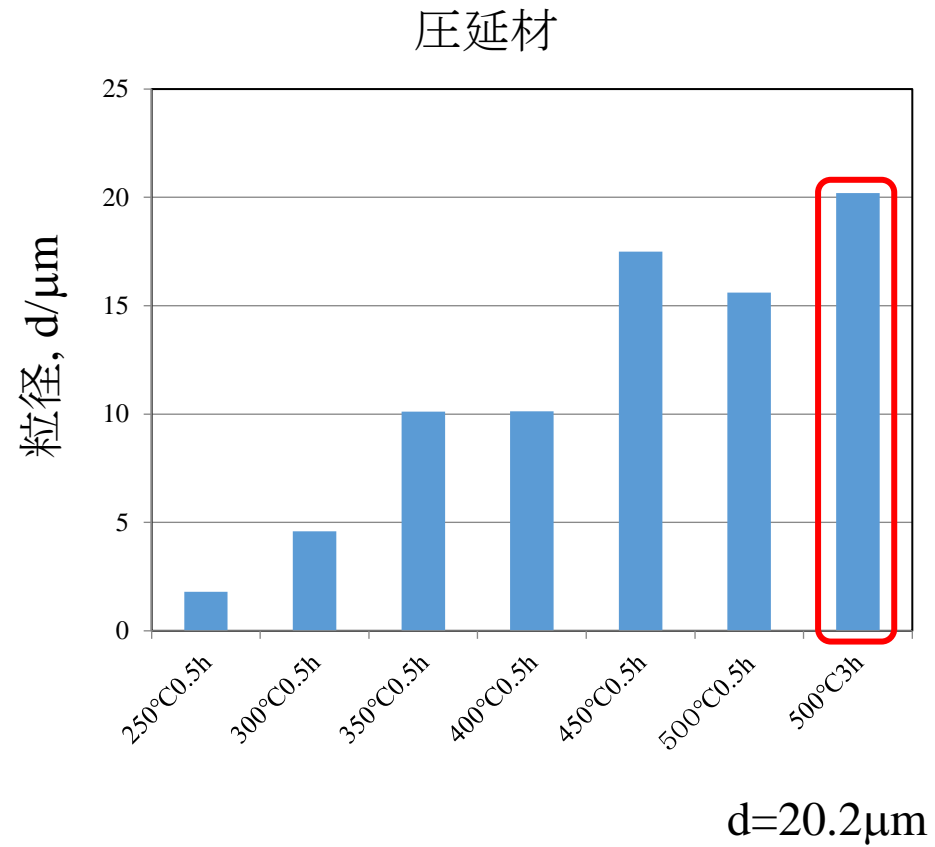
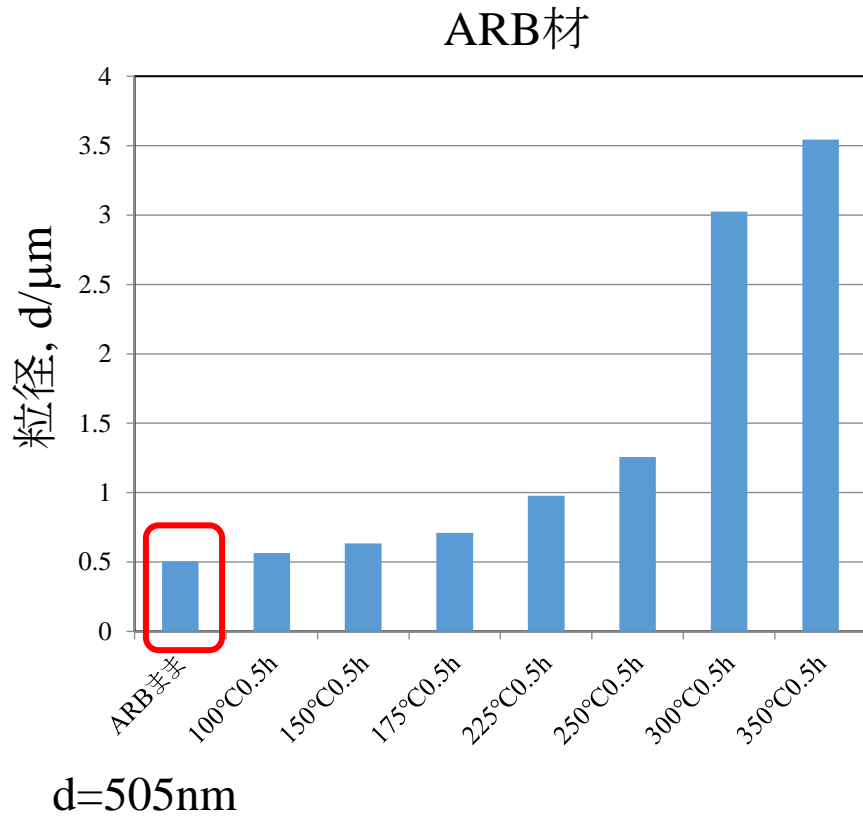
### Williamson-Hallの式

$$\frac{\Delta 2\theta \cos \theta}{\lambda} = \frac{0.9}{D} + 2\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

$\varepsilon$  : 不均質ひずみ  
 $D$  : 結晶子サイズ  
 $\Delta 2\theta$  : 半値幅  
 $\lambda$  : X線の波長

$$\text{転位密度 } \rho = 16.1 \left( \frac{\varepsilon}{b} \right)^2 \quad \left[ b : \text{バーガースベクトル} \right]$$

## ➤ 焼鈍による結晶粒径の変化

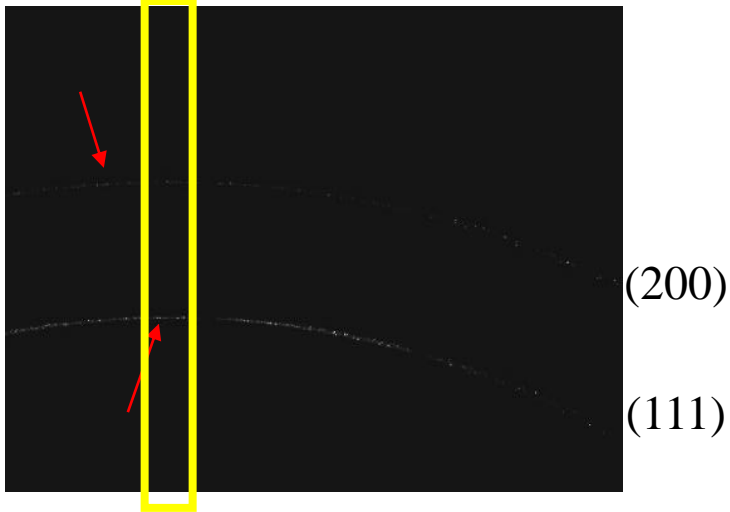


焼鈍により様々な結晶粒径を有する試料が得られた

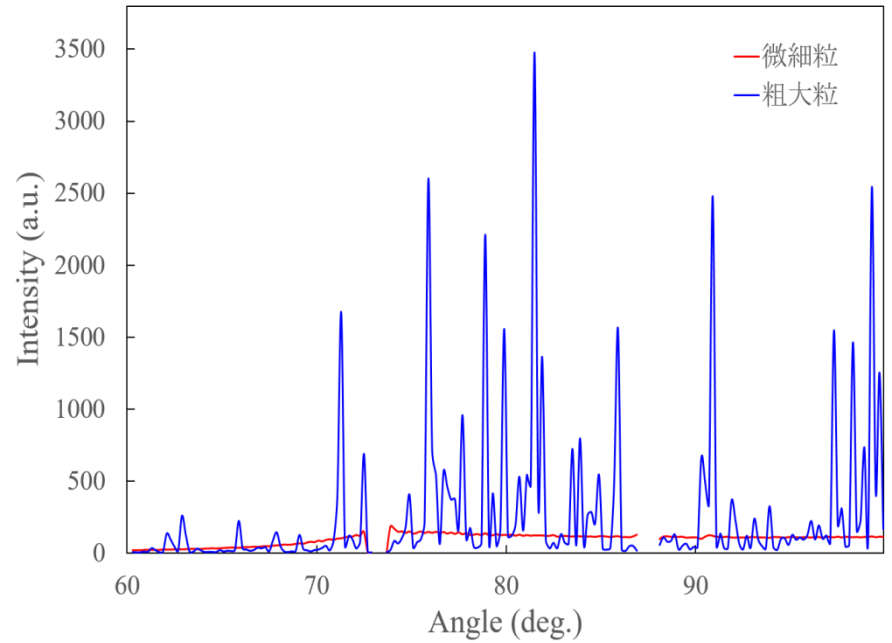
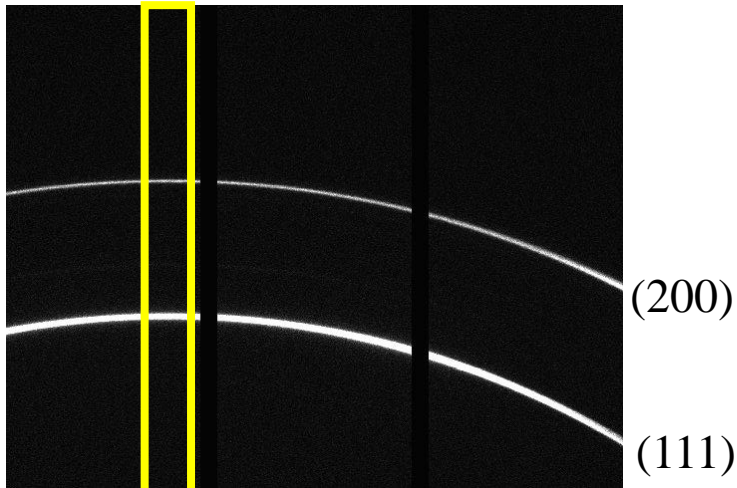
# 実験結果

## ➤ 二次元検出器 (揺動なし)

粗大粒材 ( $d=20.2\mu\text{m}$ )

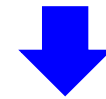


超微細粒材 ( $d=505\text{nm}$ )



(111)回折強度の方位角方向への変化

粗大粒材はスポット状  
微細粒材はリング状



粗大粒材は一次元検出器による  
回折プロファイルの観察が困難

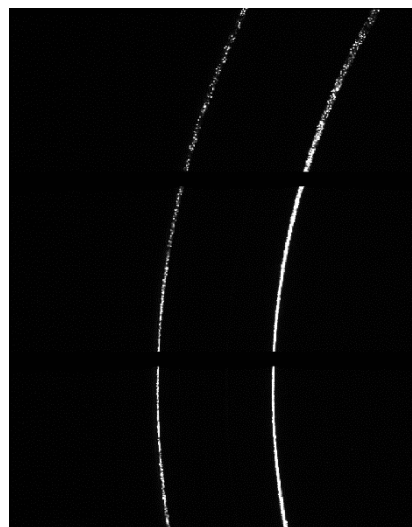
➤ 粗大粒材における揺動による回折図形の変化



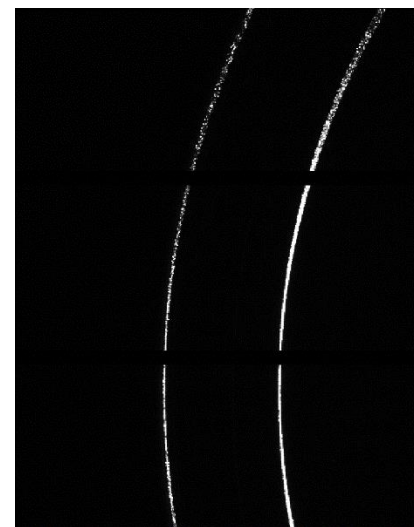
1mm-0.2mm/s



2mm-0.4mm/s



3mm-0.6mm/s



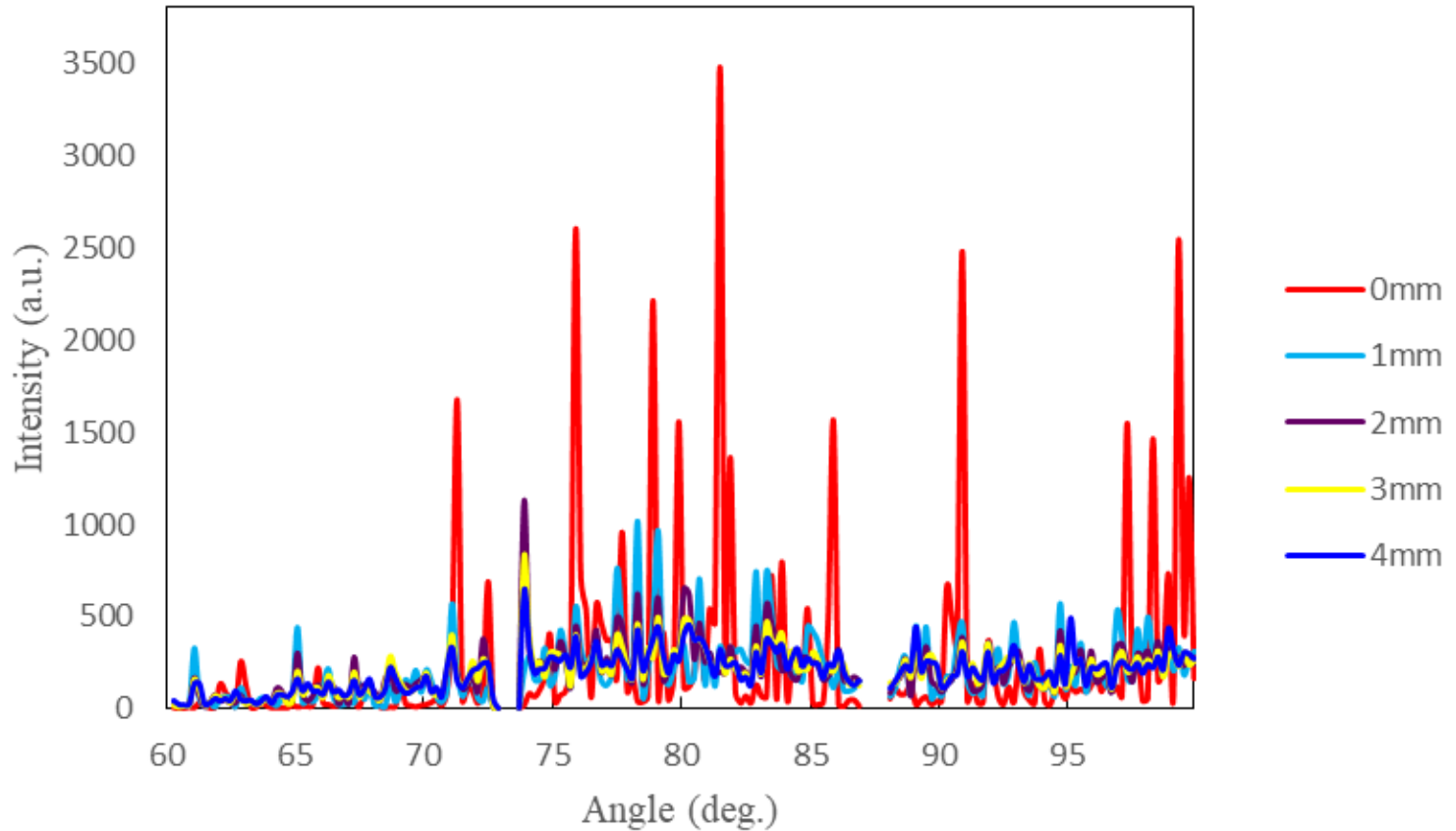
4mm-0.8mm/s

揺動幅を大きくするとスポット状⇒リング状に近づく



粗大粒材でも揺動することによって一次元検出器でも  
回折プロファイルの観察が可能





揺動幅1mm以下：強度のばらつきが大きい  
揺動幅2mm以上：強度のばらつきが小さい



引張ながらのIn-situ XRD 測定：揺動幅：2mm

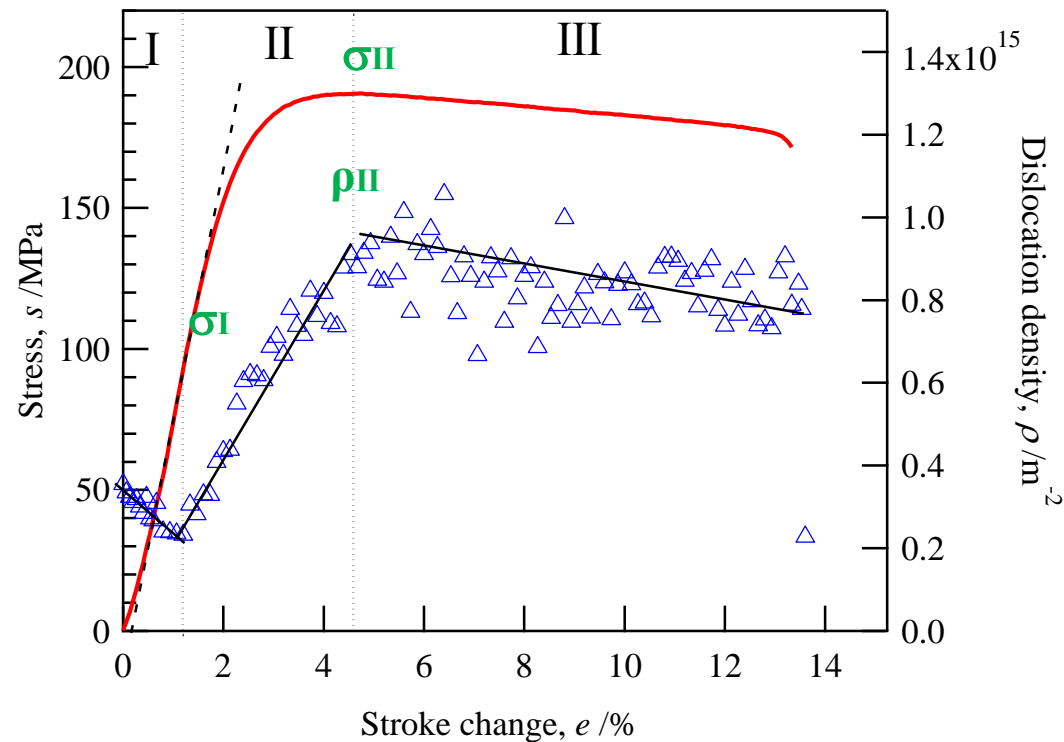
# 引張変形中の転位密度の測定

➤ 超微細粒材 (d=505nm)

$\sigma_I$ : 転位が増殖し始める時の応力

$\sigma_{II}$ : 塑性変形のみで変形が進行し始める応力

$\rho_{II}$ : 塑性変形のみで変形するために必要な転位密度



$\sigma_I$ (MPa)	$\sigma_{II}$ (MPa)	$\rho_{II}$ (m <sup>-2</sup> )
102	190	$9.1 \times 10^{14}$

**領域 I** : 転位密度が増加しない

**領域 II** :  $\rho_{II}$ までの急激な転位密度増加

**領域 III**: 転位密度が緩やかに変化

**領域 IV**: 破断に伴う応力低下, 転位密度の減少

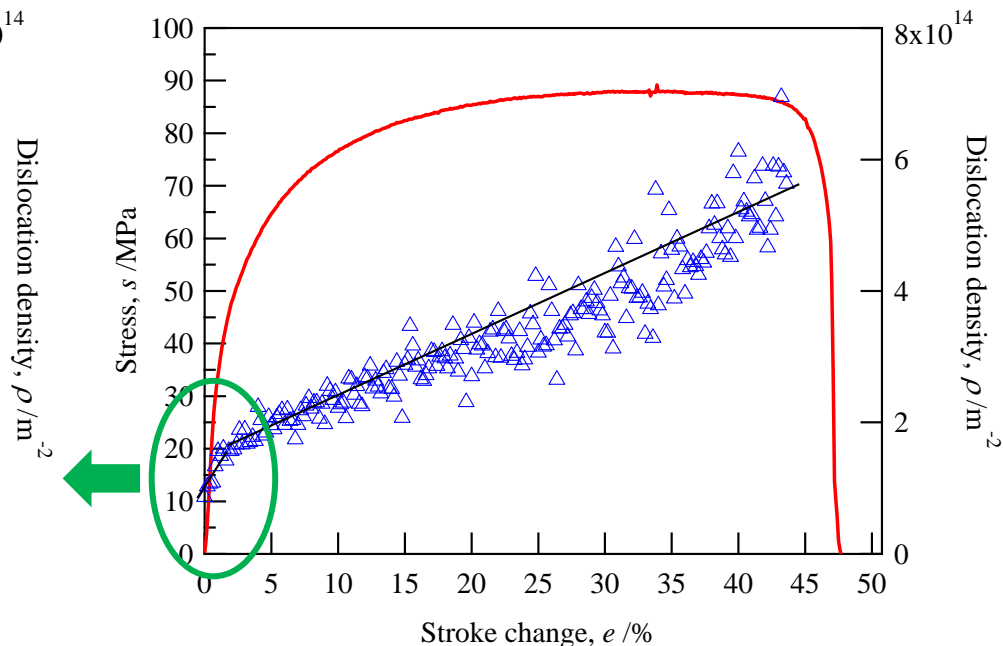
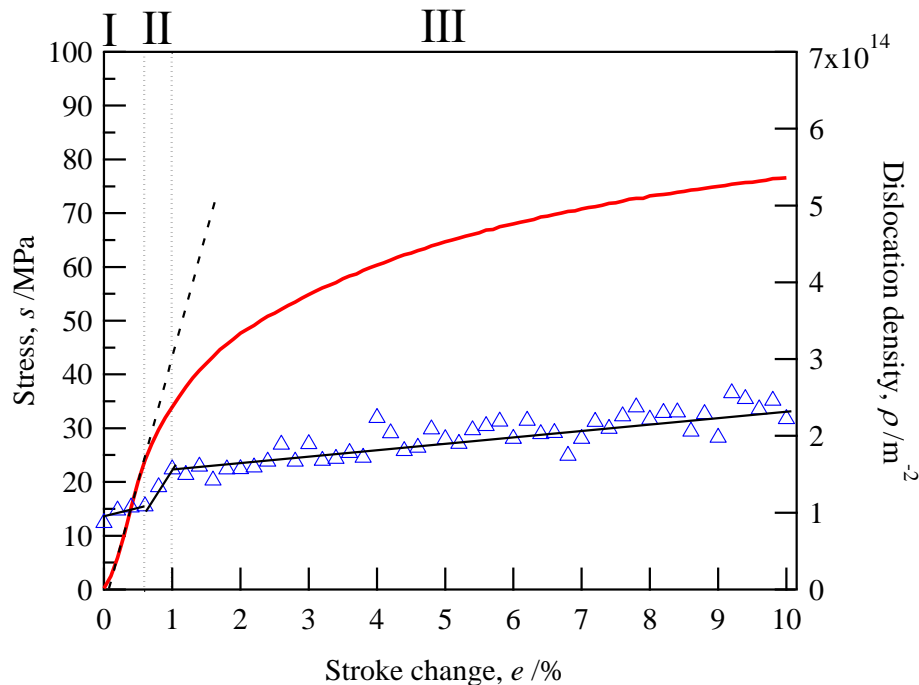
⇒ 弾性変形

⇒ 弾性変形 + 塑性変形

⇒ ほぼ塑性変形のみ

# 引張変形中の転位密度の測定

➤ 粗大粒 ( $d=20.2\mu\text{m}$ )



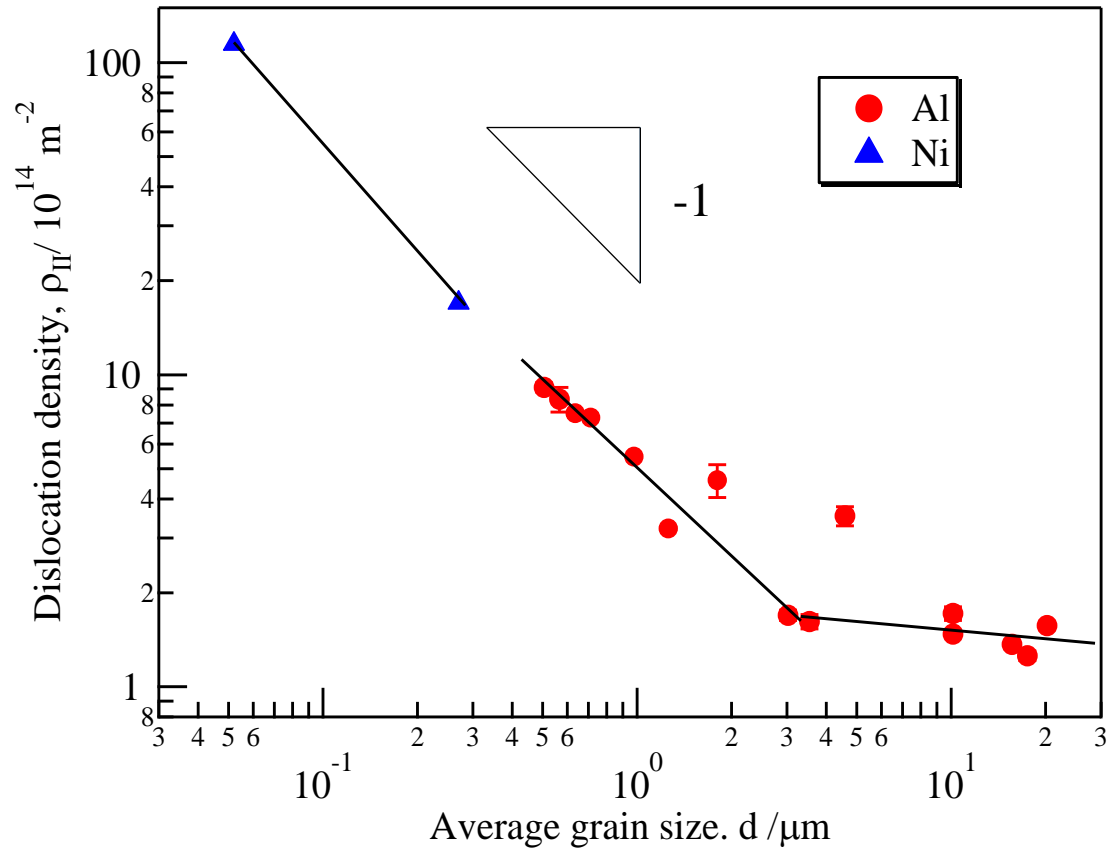
粗大粒材では領域II (弾性+塑性変形領域) は非常に短い

$\sigma_I$ (MPa)	$\sigma_{II}$ (MPa)	$\rho_{II}$ ( $\text{m}^{-2}$ )
22	33	$1.57 \times 10^{14}$



微細粒材と比べて、 $\sigma_I$   $\sigma_{II}$   $\rho_{II}$  の値はかなり小さい

# 結晶粒径と転位密度 $\rho_{II}$ の関係



- 塑性変形に必要な転位密度 $\rho_{II}$ は微細粒側では概ね $d$ の-1乗に比例
- 粗大粒側では $\rho_{II} = 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 強程度
- 微細粒と粗大粒の境界は粒径数 $\mu\text{m}$

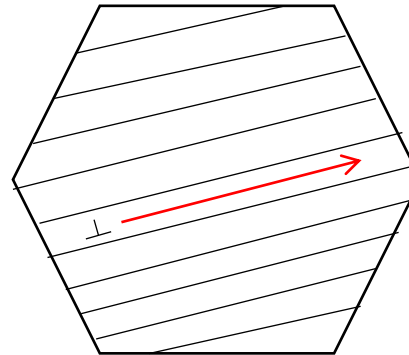
# $\rho_{II}$ の意味

塑性変形によるせん断変形量と  
転位密度の関係

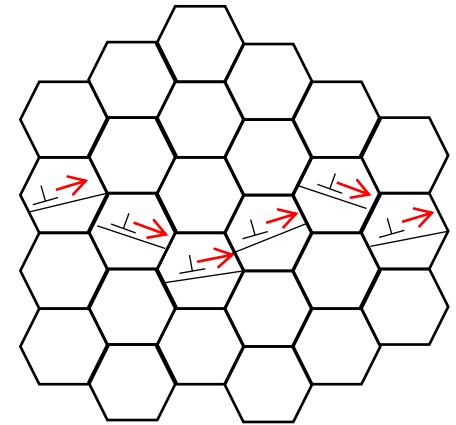
$$\gamma = \rho b x$$

$\gamma$ : せん断ひずみ  
 $\rho$ : 転位密度  
 $x$ : 平均移動距離  
 $b$ : バーガースベクトル

粗大粒材



微細粒材

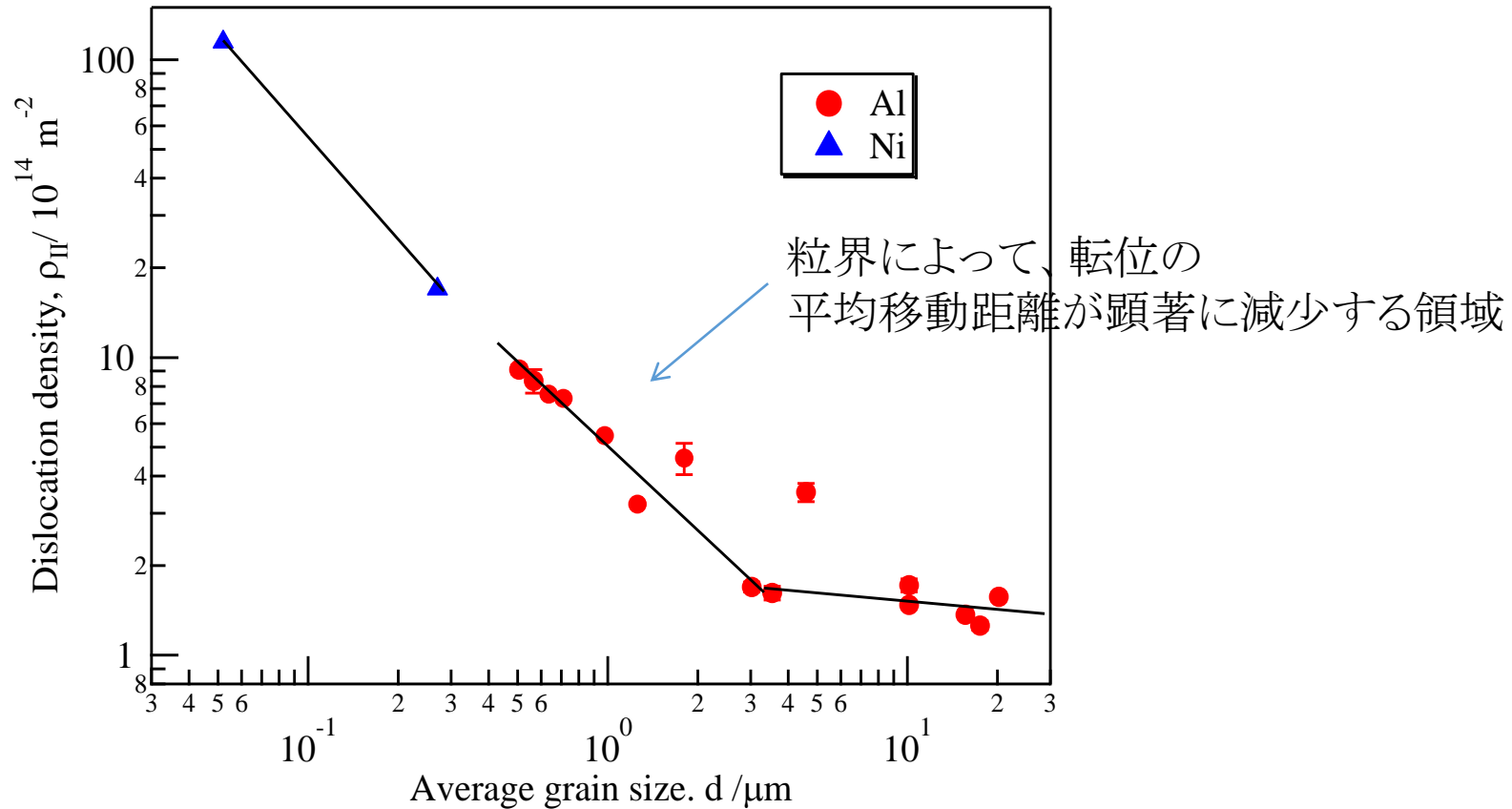


$d$ の減少によって $x$ は減少する

微細粒材では、塑性変形に必要な転位密度 $\rho_{II}$ は  
大きくなる

$$x \propto d, \gamma, b = \text{constant} \Rightarrow \rho_{II} \propto 1/d$$

# 結晶粒径と転位密度 $\rho_{II}$ の関係



- 塑性変形に必要な転位密度 $\rho_{II}$ は微細粒側では概ね $d$ の-1乗に比例
- 粗大粒側では $\rho_{II} = 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 強程度
- 微細粒と粗大粒の境界は粒径数 $\mu\text{m}$



# 結言

- 試料を引張試験機ごと揺動させることにより、粗大粒材でも引張変形中の**In-situ XRD** 測定による転位密度測定が可能となった。
- $\sigma_I$ ,  $\sigma_{II}$ ,  $\rho_{II}$  は粒径が数 $\mu\text{m}$ 以下では急激に増加
- 0.2%耐力はどの粒径においても $\sigma_{II}$ に近い値を示した。
- 粒径数 $\mu\text{m}$ 以下の微細粒材では $\sigma_I$ と $\sigma_{II}$ の差が大きく、領域II(弾性+塑性変形領域)の存在を考慮する必要がある。
- 領域III(塑性変形領域)における粗大粒材の転位密度増加量は超微細粒材よりも非常に大きい。