六方晶金属の非等方的な結晶子微細化に対する Williamson-Hall 法の補正法検討

正岡佳純^a. 小貫祐介^b. 佐藤成男^{a*}

Correction of Williamson-Hall Method for Anisotropy of Crystallite in Hexagonal Metals

Kasumi MASAOKA^a, Yusuke ONUKI^b and Shigeo SATO^{a*}

^a Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University
 4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan
 ^b Frontier Research Center for Advanced Atomic Sciences, Ibaraki University
 162-1 Shirakata, Tokai, Ibaraki 319-1106, Japan

(Received 7 January 2020, Revised 15 January 2020, Accepted 20 January 2020)

In-situ neutron diffraction measurements during tensile-deformation test for magnesium were carried out to investigate the correction method of line-profile analysis for hexagonal metals. Anisotropy of elastic constants and crystallite refinement with respect to crystal orientation were corrected in Williamson-Hall method. Elastic constant for each crystal orientation was obtained from the Kröner model, and the breadth of the diffraction peak due to the elastic anisotropy was corrected. Because of the small elastic anisotropy of magnesium, the effect of correction for the elastic anisotropy was small. A spheroid model was used for refined crystallite. It was confirmed that the crystallite diameter was large in the {0001} plane, which is the slip plane of magnesium, and small in the normal direction of the {0001} plane. This anisotropy relaxed with an increase in the tensile deformation. Generally, only the elastic anisotropy has been corrected in line profile analysis for metallic materials, it was demonstrated that the correction of the anisotropy of crystallite refinement is indispensable for hexagonal metals in the line-profile analysis.

[Key words] Williamson-Hall method, Neutron diffraction, Microstrain, Crystallite size, Dislocation, Hexagonal metals

六方晶金属に対するラインプロファイル解析の補正法を検討するため、マグネシウムに対する引張変形中の中性子回折を行った。Williamson-Hall 法に対し結晶方位に対する弾性異方性、および結晶子微細化の異方性の補正を行った。Kröner モデルから多結晶の結晶方位ごとの弾性定数を求め、弾性異方性による回折ピークの拡がりを補正した。マグネシウムは弾性異方性が小さいため、マグネシウムに対する弾性異方性補正の効果は小さいことが確認された。結晶子微細化の補正モデルとして回転楕円体を利用した。結晶子形状は変形初期において、マグネシウムのすべり面である {0001} 面内に大きく、その法線方向に小さい円板状である

a 茨城大学大学院理工学研究科 茨城県日立市中成沢町 4-12-1 〒 316-8511 *連絡著者:shigeo.sato.ar@vc.ibaraki.ac.jp

b 茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター 茨城県那珂郡東海村大字白方 162-1 〒 319-1106

ことが確認された.この異方性は変形が進むと緩和した.一般に金属材料のラインプロファイル解析においては弾性異方性の補正に着目されることが多いが、六方晶金属においては結晶子微細化に対する異方性補正が不可欠であることが示された.

[キーワード] Williamson-Hall 法、中性子回折、ミクロひずみ、結晶子サイズ、転位、六方晶金属

1. はじめに

金属材料の結晶塑性変形は結晶の最密面上に おける転位形成およびその運動に基づく. 転位 運動による変形はすべり変形と呼ばれ、 転位が 運動する結晶面はすべり面と呼ばれる. 鉄鋼な どの体心立方晶の代表的なすべり面は{110}で あり、銅やアルミニウムなどの面心立方晶のす べり面は{111}である。それぞれの結晶系に対 するすべり面は6.4個である. すべり面が複数 あるため、塑性変形に加わる力の方向に対し何 れかのすべり面が活動できる. このため様々な 結晶方位を持つ多結晶では、外力に対する全て の結晶粒がおおよそ同様な塑性変形を示すこと ができる. また. 複数のすべり面で転位が運動 するため、転位が絡まり合い、その増殖が進み やすい. 一方、Mg, Ti に代表される六方晶金属 のすべり面は多くはない. 例えば室温における Mg の主なすべり面は {0001} であり、結晶が変 形できる方向の自由度は低い. このため六方晶 金属は延性が低く、塑性加工が容易ではない. Mg や Ti は重量あたりの強度に優れた金属材料 であるが、多様な構造材に利用するには低い加 工性を克服する必要がある. この課題解決には 六方晶金属における転位増殖やそれに付随する ミクロ組織現象の理解が不可欠となる.

転位増殖は結晶粒内のミクロひずみの増加を伴い、±の格子定数の分布を生じさせる.格子定数分布は X 線回折や中性子回折において回折ピークの拡がりとして観測され、Williamson-

Hall 法 $^{1)}$ による結晶子サイズ D とミクロひず み ε が解析される.

$$\Delta K = \frac{1}{D} + \varepsilon K \tag{1}$$

ここで K は回折角を波長で規格化した波数で あり、 $K=1/d=2\sin\theta/\lambda$ (d:面間隔、 θ :回折 角、 λ :波長)である、 ΔK はKスケールにおけ る回折ピークの拡がりである。観測される複数 の回折の ΛK を K に対しプロットし、その勾配 と切片からそれぞれミクロひずみと結晶子サイ ズが求められる. なお. 結晶子は回折に対しコ ヒーレントな領域に対応し、結晶粒界、積層欠 陥, 転位配列等により区分された領域を表す. (1) 式はミクロひずみが結晶方位に対し等方的 に生じると仮定しているが、実際には弾性定数 に結晶方位依存性がある. 銅や鉄鋼ではその結 晶方位依存性が大きく、例えば銅の<111>と <100>の弾性定数はそれぞれ158.2,96.8 GPa であり、約1.5倍の差がある。弾性異方性を考 慮したラインプロファイル解析には Ungár らの modified Williamson-Hall/Warren-Averbach 法 2,3) があり、良好な解析精度で転位密度や結晶子サ イズを導くことができる. Modified 法の理論を もとに Rietveld 解析フィッティングのように理 論プロファイルをフィッティングし、解析する CMWP (convolutional multiple whole profile) 法 4) も提案されている. Modified 法は材料の単結晶 の弾性スティフネスの情報を必要とするが、弾 性定数の情報なしに弾性異方性の影響を考慮し た Williamson-Hall 法補正を行う Direct 法 5) が

224 ×線分析の進歩 51

提案されている。Modified 法、CMWP 法は六方 晶金属にも応用され、六方晶金属の弾性異方性 の補正 ⁶⁾ も行われている。一方、これらのラインプロファイル解析法は弾性異方性に着目しているが、結晶子の異方性については十分に考慮されていない。六方晶金属の室温変形では特定のすべり面に転位が集積する。このため転位はそのすべり面に集積し、結晶子サイズはすべり面を基準に異方性が生じると予想される。結晶子サイズの異方性に着目したラインプロファイル解析として、薄膜や粉末試料を対象とした報告 ⁷⁾ はあるが、六方晶金属の塑性変形に伴う結晶子異方性に関し、その必要性を議論した報告はない。

そこで本研究では、マグネシウムを対象に引張変形中のその場中性子回折測定を行い、ラインプロファイル解析を行った。Williamson-Hall 法について、弾性異方性補正の効果、結晶子サイズ異方性の補正法を検討し、六方晶金属における結晶子サイズ異方性補正の必要性について考察した。また、マグネシウムは塑性ひずみが大きくなると{0001}以外に{0110}のすべり面で転位が活動する⁸. その際の結晶子サイズ異方性への影響についても考察する.

2. Williamson-Hall法の補正

2.1 弾性異方性に対する補正

Williamson-Hall 法は弾性異方性の影響を考慮していない.このため(1)式に基づきプロットすると直線的な変化を示さず回折指数に依存し、ジグザグな変化を示す.Direct 法では、ミクロひずみが弾性定数に依存するとき、平均的な弾性定数をもとに規格化すればミクロひずみの異方性は補正できると考えている.この補正法により弾性異方性の強い鉄鋼材料に対し、良

好な直線関係が得られることを示している.

転位による生じる応力場 σ が等方的に生じると近似することができる. < hkl> の弾性定数 E_{hkl} とミクロひずみ ε_{hkl} はフックの法則より,

$$\sigma = E_{hkl} \, \varepsilon_{hkl} \tag{2}$$

と表される. 転位の周りのミクロひずみの平均値を ϵ_0 とし、それに対応する平均的な弾性定数を E_0 とする. この弾性定数はマクロ弾性定数とも考えることができる. したがって.

$$\sigma = E_0 \, \varepsilon_0 \tag{3}$$

と表される. (2), (3) 式より

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{E_0}{E_{kkl}} \varepsilon_0 \tag{4}$$

となる. *hkl* 回折に対し (1) 式は次のように表せる.

$$\Delta K_{hkl} = \frac{1}{D} + \varepsilon_{hkl} K_{hkl} \tag{5}$$

(4), (5) 式より、弾性異方性の補正を加えたWilliamson-Hall 法は次式となる。

$$\Delta K_{hkl} = \frac{1}{D} + \varepsilon_0 \left(\frac{E_0}{E_{hkl}} K_{hkl} \right) \tag{6}$$

結晶方位による hkl 回折が現れる K_{hkl} の位置を補正すれば、直線勾配の傾きからミクロひずみ ε_0 が求められる. なお、多結晶の弾性定数の結晶方位依存性は $Kr\"{o}$ ner モデル $^{9)}$ から算出できる.

2.2 結晶子サイズの結晶方位依存性

結晶子形態として球状,柱状,円板状など考える必要がある.回転楕円体モデルは球状をカバーし,かつ柱状,円板状も近似的に再現できる.そこで結晶子を回転楕円体としてモデル化した. Fig.1 に示す x-z 軸方向の軸長をそれぞれ

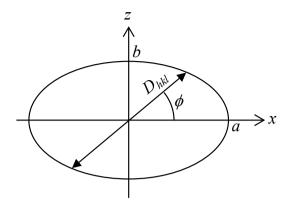


Fig.1 Spheroid model of crystallite.

a, b とした回転楕円体を考える. x-y 面を基準 とする結晶面とし, z 軸方向に対し ϕ 傾いた方向の結晶子サイズ D_{bkl} は次式で表される.

$$D_{hkl} = 2ab\sqrt{\frac{1 + \tan^2 \phi}{b^2 + a^2 \tan^2 \phi}}$$
 (7)

となる. (6), (7) 式から結晶子サイズ補正を加えた Williamson-Hall の式は次のように表される.

$$\Delta K_{hkl} = \frac{1}{D_{hkl}} + \varepsilon_0 \left(\frac{E_0}{E_{hkl}} K_{hkl} \right)$$

$$= \frac{1}{2ab\sqrt{\frac{1 + \tan^2 \phi}{b^2 + a^2 \tan^2 \phi}}} + \varepsilon_0 \left(\frac{E_0}{E_{hkl}} K_{hkl} \right)$$
(8)

3. 実験方法

供試材として押出加工を施した純マグネシウム (99.9%) 板材を用いた.押し出し方向を引張方向としてダンベル状に切り出した引張試験片を準備し、引張変形中の中性子回折実験を行った.引張試験片のゲージ部の長さおよび直径はそれぞれ 20,5 mm である.引張試験のひずみ速度は $1.67 \times 10^{-5} \mathrm{s}^{-1}$ とした.中性子回折実験時に得られた応力ーひずみ曲線を Fig.2 に

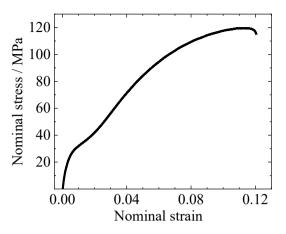


Fig.2 Nominal stress-nominal strain curve of the Mg specimen.

示す. 中性子回折測定は J-PARC の物質・生 命科学実験施設 (MLF, materials and life science experimental facility) の BL20 (iMATERIA) にて 行った. 実験時の MLF のビーム出力は 525 kW である. 25 Hz のパルス中性子を用い、飛行時 間型の回折測定を行った. 入射中性子のビーム サイズは 20 mm×20 mm とし、引張軸に対し法 線方向に入射した. iMATERIA では試料を囲む ように検出器がレイアウトされている. 飛行時 間型の中性子回折では背面散乱の逆空間分解能 が最も高い. ラインプロファイル解析には良好 な分解能が要求されるため, 背面に配置した検 出器から得られた回折パターンを用いた. Fig.2 の引張試験中に連続的に回折パターンを測定 し、600 秒ごとの積算データを解析に利用した. 回折パターンの例として、公称ひずみ 0.063 に おける回折パターンを Fig.3 に示す. 中性子回 折はKに対する原子散乱因子の低下がないた め、X線回折より高次回折が検出しやすい. 13 nm⁻¹までに現れる回折ピークをもとにライン プロファイル解析を行った. ラインプロファイ ル解析では光学系由来のラインプロファイルを

226 ×線分析の進歩 51

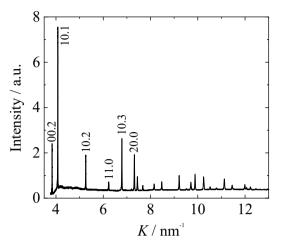


Fig.3 Neutron diffraction pattern of the Mg specimen at the nominal strain of 0.063.

デコンボリューションする必要がある. 光学系 由来のラインプロファイルには LaB₆ 粉末 (NIST 製 SRM 660c) の回折パターンを利用した.

4. 結果および考察

4.1 弾性異方性および結晶子サイズ異方性に よる Williamson-Hall 法の補正効果

公称ひずみ 0.063 の回折パターンをもとに Williamson-Hall 法の補正効果を調査した. Fig.4 に (1) 式による補正なしの Williamson-Hall プロットを示す. 実験結果のプロットはおおよそ 線形的に増加しているが、直線フィット付近で 分散している. この直線フィットの決定係数 R^2 は 0.81 である.

マグネシウムの回折位置 K に対し,Kröner モデルから求めた弾性定数 $E_{hk,l}$ を Fig.5 に示す. Kröner モデルから求められる多結晶平均の弾性定数 E_0 : 44.7 GPa 近傍にて回折指数ごとに弾性定数が異なる.00.2,00.4 回折,つまり <0001>方向の弾性定数が E_0 に比べ 6 % 程度大きいが,銅や鉄鋼のように大きな異方性はない.また,他の回折の $E_{hk,l}$ は E_0 に近い値で分布し,弾性

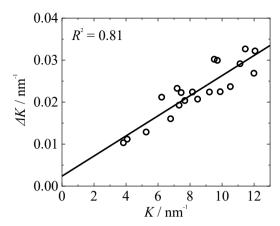


Fig.4 Williamson-Hall plot for the Mg specimen at the nominal strain of 0.063.

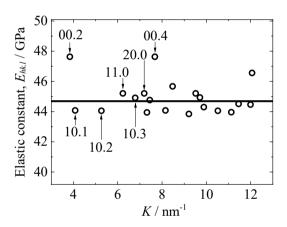


Fig.5 Elastic constants for *hk.l* reflection of Mg. Solid line denotes the average elastic constant for polycrystalline Mg.

異方性は小さい. (6) 式にて弾性異方性の補正を施した Williamson-Hall プロットを Fig.6 に示す. R^2 は 0.82 となりわずかに改善されたが、明瞭な補正効果はない. Fig.5 に示したとおりマグネシウムの弾性異方性は小さいことによると考えられる.

結晶子サイズ補正は(8) 式をもとに行う. その場合, 基準となる結晶面を定義し、その面からの各回折に対応する結晶面の方位角 ϕ を定義する必要がある. Mg のすべり面は $\{0001\}$ で

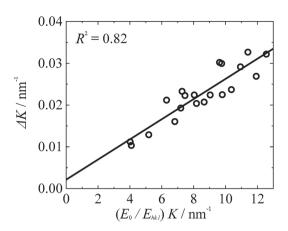


Fig.6 Williamson-Hall plot corrected with anisotropy of elastic constant for the Mg specimen at the nominal strain of 0.063.

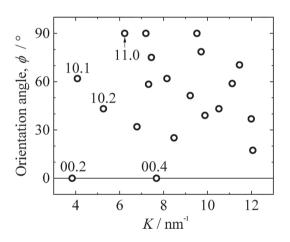


Fig.7 Orientation angles for *hk.l* reflections from basal plane of Mg.

あるため $\{0001\}$ を基準面とする. Fig.7 は各回折の結晶面が基準面となす方位角 ϕ をプロットしたものである. ミクロひずみに対する直線フィットを行う場合, 回折ピークの拡がりから結晶子サイズを除く必要がある. このため(8)式は半価幅 ΔK に対し結晶子サイズの影響を除きプロットする必要がある.

$$\Delta K_{hkl} - \frac{1}{D_{hkl}} = \varepsilon_0 \left(\frac{E_0}{E_{hkl}} K_{hkl} \right)$$
 (9)

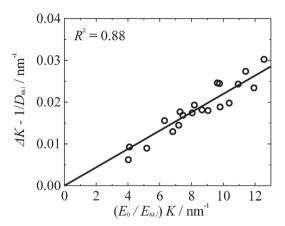


Fig.8 Williamson-Hall plot corrected with anisotropies of elastic constant and crystallite size for the Mg specimen at the nominal strain of 0.063.

結晶子サイズの補正を加えた Williamson-Hall プロットを Fig.8 に示す。直線フィットに対する分散が小さくなり、 R^2 は 0.88 と改善されることが確認された。六方晶のように結晶子サイズに異方性が生じると予測される場合、基準面を定義した結晶子サイズ補正が必要であることが示唆された。

4.2 引張変形に伴うミクロひずみ, 結晶子サイズの変化

引張変形中に測定された中性子回折パターンから(10)式にてミクロひずみを求めた結果を Fig.9 に示す. ミクロひずみは公称ひずみに対し単調増加した. Fig.2 の応力 – ひずみ曲線では公称ひずみ 0.01 から 0.02 にて流動応力は緩やかだが, 0.02 から流動応力の増加が大きくなる. 流動応力の変化は加工硬化に起因し, 一般に加工硬化はミクロひずみに比例 100 する. Fig.9 のミクロひずみの変化は単調増加であり, ミクロひずみのみでは応力 – ひずみ曲線の変化を説明できない. マグネシウムの塑性変形では転位によるすべり変形に加え, 双晶変形が生

228 X線分析の進歩 51

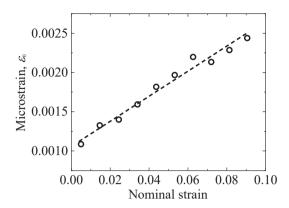


Fig.9 Microstrain of the Mg specimen as a function of nominal strain.

じうる 11). 双晶変形の発生頻度の変化により、公称ひずみ 0.02 にて流動応力の変化が生じたと推定される. 双晶変形の有無を確認するため公称ひずみ 0.01 を与えた Mg 試料を準備し電子顕微鏡による EBSD (electron backscatter diffraction)観察を行った. Fig.10 は結晶方位を色分けしたIPF (inverse pole figure)マップである. 引張方向に対し平行に観察面を切り出し、引張軸方向の結晶方位を示している. 結晶粒の中に帯状の結晶方位の異なる領域がある. この領域が双晶であり、変形初期にて双晶変形が活発に生じることを示唆している. 双晶変形の頻度が公称ひずみ 0.02 で低下し、応力一ひずみ曲線の流動応力の変化をもたらしたと考えられる.

結晶子サイズの変化を {0001} に垂直な方向の長さと {0001} に平行な方向の長さとして Fig.11 に示す. いずれも公称ひずみとともに小さくなる. {0001} に垂直な方向の半径のほうが小さいことから,結晶子は {0001} 面内で大きく, その法線方向に対し小さい. Mg の室温における主要なすべり面は {0001} であり, {0001} に転位が形成される. Fig.12 に転位による結晶子微細化

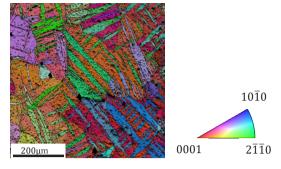


Fig.10 Tensile-direction IPF map of the Mg specimen at nominal strain of 0.01. (Color in digital version.)

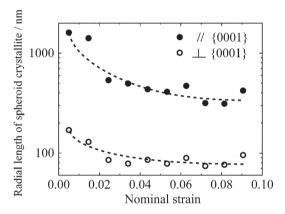


Fig.11 Radial length of spheroid crystallite of the Mg specimen as a function of nominal strain.

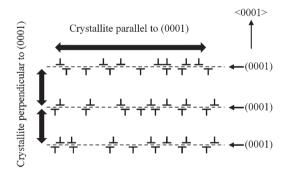


Fig.12 Model of crystallite refined by dislocations.

モデルを示すが、{0001} に転位が形成されることにより、その法線方向に対し結晶の連続性が損なわれる。一方、{0001} に平行な方向には連

続性が保たれる. その結果, 結晶子サイズ微細 化に異方性が生じたと考えられる.

{0001} に垂直な方向の長さに対する平行な方向の長さ比は、公称ひずみが 0.005, 0.053, 0.090のとき、それぞれ 10, 5, 4 となる。 塑性ひずみ量が大きくなるにつれ、結晶子サイズの非等方性は緩和されることがわかる。 塑性ひずみ量が大きくなることで、 {0001} 以外に {0110} のすべり面にて転位が形成し、 {0001} 面内方向にも結晶子微細化が生じたことによると考えられる。

5. 結論

六方晶金属のマグネシウムに対し非等方的な回折ピークの拡がりに対する Williamson-Hall プロットの補正法の検討を行い、次のことが明らかになった.

- (1) マグネシウムは弾性異方性が小さいため弾性異方性の補正効果は小さい.
- (2) マグネシウムの結晶子微細化は結晶方位に対し非等方的に生じることが Williamson-Hall 解析から確認された. マグネシウムは主要なすべり面が {0001} であるため, {0001} に転位が局在する. このため {0001} 面内方向の結晶子サイズは大きいが,その法線方向は転位による不連続性が生じ,結晶子サイズは小さくなる. 塑性変形量が増加すると結晶子サイズの非等方性は緩和され球状に近づく. この原因として, {0001} のすべり面に加え, {0110} のすべり面も活動したことが考えられる.
- (3) 多くの金属の応力 ひずみ曲線における流動応力の変化は単調増加であるが、マグネシウムでは、変形初期において緩やかな増加を示し、その後急増する。流動応力は一般に転

位増殖による加工硬化に起因するが、ミクロ ひずみは単調増加していることがラインプロ ファイル解析より明らかになった. 双晶変形 が流動応力の特異性をもたらしたことが明ら かになった.

謝辞

本研究は J-PARC 課題 2019PM3001 のビームタイムにて実施された。また、日本鉄鋼協会研究会 I:鉄鋼のミクロ組織要素と特性の量子線解析のサポートを受けた。

参考文献

- G. K. Williamson, W. H. Hall: Acta Metall., 1, 22-31 (1953).
- T. Ungár, A. Borbély: Appl. Phys. Lett., 69, 3173-3175 (1996).
- T. Ungár, G. Tichy: *Phys. Stat. Sol.* (A), 171, 425-434 (1999).
- 4) G. Ribárik, J. Gubicza, T. Ungár: *Mater. Sci. Eng. A*, **387-389**, 343-347 (2004).
- S. Takaki, F. Jiang, T. Masumura, T. Tsuchiyama: *ISIJ Int.*, 58, 1181-1183 (2018).
- I. C. Dragomir, T. Ungár: J. Appl. Cryst., 35, 556-564 (2002).
- 7) E. J. Mittemeijer, U. Welzel: *Z. Kristallogr.*, **223**, 552-560 (2008).
- 8) 吉永日出男:軽金属, 21, 836-849 (1971).
- 9) E. Kröner: Z. Phys., 151, 504-518 (1958).
- 10) 高木節雄, 増村拓朗, Fulin Jiang, 土山聡宏: 鉄 と鋼, **104**, 683-688 (2018).
- 11) X. Wang, L. Jiang, A. Luo, J. Song, Z. Liu, F. Yin, Q. Han, S. Yue, J. J. Jonas: *J. Alloys Compds.*, **594**, 44-47 (2014).

230 X線分析の進歩 51