

## Cu 合金中に分散したひずみ場を伴う微細析出粒子の 小角散乱によるサイズ及び形状評価

### Analysis of Sizes and Morphologies for Precipitates Surrounded by Strain Field in Cu Matrix with Using Small Angle X-ray Scattering

宮澤 知孝, 宇尾 直也, 田中 悠哉

Tomotaka Miyazawa, Naoya Uo, Yuya Tanaka

東京工業大学

Tokyo Institute of Technology

Cu 母相中に分散したひずみ場を伴う Fe 析出粒子の大きさや形状を評価するため SPring-8 BL19B2 にて高エネルギー X 線による小角散乱および極小角散乱測定を実施した。球状の Fe 析出粒子がオストワルド成長していると仮定し、散乱強度プロファイルを解析して得られた析出粒子の大きさを過去の文献値と比較した。

キーワード： SAXS, USAXS, Cu 合金, 析出粒子, TEM 観察

#### 背景と研究目的：

構造用金属材料において最も重視される特性は強度である。金属材料の強度を上げる方法は大きく 4 種類に分かれ、その一つが析出強化である。析出とは合金に熱処理(時効)を行うことで、下地となる母相の中に微細粒子(第二相)を分散させる相分離現象である。母相中に分散した微細析出粒子は転位の運動の障害物となり、材料の強度増加に寄与する。析出強化における支配因子は析出粒子の硬さ、大きさ、形、体積率である。これらの因子のうち析出粒子の大きさや形、その分布密度の調査には透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)観察が古くから用いられている。しかし、金属材料の微細組織に析出した粒子は粒子周りにひずみ場を持つことが多く、また、転位や粒界といった粒子とは別の欠陥が存在するため、通常の TEM ではひずみ場に依存したコントラストにより、粒子の真の姿(輪郭)を捉えることが困難な場合が多かった。しかし近年、入射電子線を収束し、走査しながら複数の回折電子線や高角度に散乱された電子線によって組織観察を行うことができる走査型透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope, STEM)の普及が進み、ひずみコントラストに影響されず粒子の大きさ、形、体積率を詳細に観察することが可能になりつつある。これに対し、放射光 X 線による小角 X 線散乱(Small Angle X-ray Scattering, SAXS)法も析出粒子の分析手法として近年注目されている。同手法は材料中の析出物から散乱された X 線を取得し、そのプロファイルから X 線を散乱した析出物の大きさ、形、体積率といった情報を抽出することができる。特に TEM や STEM では困難とされる材料内広域からの析出物に関する平均情報を非破壊かつ迅速に捉えることに適している。大型放射光施設 SPring-8 にはこの小角散乱測定が実施できるビームラインが複数あるが、JASRI 産業利用推進室が管理する BL19B2 は、20 keV を超える高エネルギーの放射光 X 線による SAXS 測定が可能であり、さらにカメラ長 40 m という極小角 X 線散乱(Ultra-Small Angle X-ray Scattering, USAXS)の測定もできるビームラインである。同ビームラインは透過能の低い金属材料の評価に適しており、さらに SAXS と USAXS を組み合わせることによってナノサイズからミクロンサイズまでの分散物の評価が可能である。そこで、本研究では、時効によって Cu 母相内にひずみ場を伴う Fe 粒子が析出することが知られている Cu-Fe 合金をモデル材料として、BL19B2 にて SAXS および USAXS 測定を行い、析出粒子のサイズと形状を評価する。そして、これらの結果を TEM や STEM による観察の結果と比較検証することで小角 X 線散乱測定による析出粒子評価の有効性や限界を明らかにする。

#### 実験：

冷間圧延によって厚さ 0.5 mm まで薄くした Cu-1.6mass%Fe 合金を供試材として用いた。供試材より 3.5 mm×28 mm×0.5 mm の短冊状試験片を切り出し、溶体化処理として 1323 K, 1 h の熱処理

を行い、室温水中に焼き入れることで過飽和固溶体とした。その後、溶体化処理を行った試料に 973 K で時効処理を施し、Cu 母相内に Fe 粒子を析出させた。時効時間は 20 min および 96 h である。各時効時間で熱処理をした試料を厚さ 200  $\mu\text{m}$  まで機械研磨によって薄くし、SAXS および USAXS 測定用試料とした。SAXS 測定および USAXS 測定では検出器に PILATUS 2M を用いた。試料から検出器までのカメラ長は SAXS のとき 3066 mm, USAXS のとき 41568 mm とした。X 線のエネルギーは 30 keV とし、波数  $q$  が

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (1)$$

と表されるとき、SAXS では  $0.1 < q < 3 \text{ nm}^{-1}$ , USAXS では  $0.007 < q < 0.15 \text{ nm}^{-1}$  を測定した。 $\theta$  は散乱角、 $\lambda$  は X 線の波長である。露光時間は SAXS では 10 s, USAXS では 150 s とした。

### 結果および考察：

Fig.1 に Cu-Fe 合金に 973 K, 20 min の時効を施した試料の二次元散乱パターンを示す。この二次元散乱パターンにダイレクトビームの位置を中心とした極座標系をとり、周方向に強度の積分を行い、一次元化した散乱強度プロファイルを取得した。Fig.2 に Cu-Fe 合金に 973 K にて種々の時間で時効を施した試料の散乱強度プロファイルを示す。散乱強度プロファイルは SAXS および USAXS 測定で得られた各プロファイルの強度を任意強度化し、接続している。2 つのプロファイルはどちらも波数  $q$  の増加に対して散乱強度  $I$  が減少していることがわかる。また、その減少の様子は単調な減少ではなく、スロープの一部にコブ(ショルダー)があることも 2 つのプロファイルでそれぞれ確認できる。このショルダーは Cu 母相中に析出した Fe 粒子からの散乱である。このショルダーの形態より X 線を散乱した Fe 粒子のサイズを解析した。解析では局所単一分散剛体球モデルによる散乱強度の式[1]

$$I_s(A, \bar{r}, q) = A \int_V F^2(\mathbf{r}, q) N(\mathbf{r}, \bar{r}) d\mathbf{r} \quad (2)$$

より散乱プロファイルのシミュレーションを行い、シミュレーションと実験で得られた散乱プロファイル  $I_e$  の残差の二乗和

$$S = \sum_{i=1}^N (I_e(q_i) - I_s(q_i))^2 \quad (3)$$

が最小となるように散乱強度  $A$  と平均粒子径  $\bar{r}$  を変数としてフィッティングを行った。 $F$  は散乱体の形状因子、 $N$  はサイズ分布関数であり、(2)式は散乱体となる粒子の体積積分となる。Cu-Fe 合金の場合、Cu 母相中に析出した Fe 粒子は球形状をとることが Kita らによって報告されている[2]。このことから形状因子は

$$F(\mathbf{r}, q) = \frac{3[\sin(qr) - qr \cos(qr)]}{(qr)^3} V(r) \quad (4)$$

とした[1]。球形状の場合、その対称性から半径  $r$  を変数とする関数となっており、 $V$  は体積を表す。また、Fe 粒子は時効時間の増加に伴いオストワルド成長をするため、その粒子サイズの分布は LSW 理論によるサイズ分布関数

$$N(r, \bar{r}) = \frac{4u}{9} \left( \frac{3}{3+u} \right)^{7/3} \left( \frac{3}{3-2u} \right)^{11/3} \exp\left( \frac{-2u}{3-2u} \right) \quad (5)$$

に従うと仮定した[2][3][4]。ただし  $u = r/\bar{r}$  である。実験で得られた散乱プロファイルと(2)および(4), (5)式より得られる強度計算式でフィッティングしたプロファイルとの比較図を Fig.3 に示す。フィッティングによって得られた析出粒子の平均半径は 20 min のとき 5 nm, 96 h のとき 39.6 nm となる。これらの値は Kita らの電子顕微鏡観察によって得られた値に近い。ただし、Kita らの実験では試料の組成が異なるため、単純な比較はできない。そこで、今後は SAXS 測定に供した試料と同じ条件で時効処理を施した試料の微細組織を TEM や STEM によって観察し、組織写真より得られる析出粒子サイズと SAXS より見積もられた析出粒子サイズの比較検討を行う。

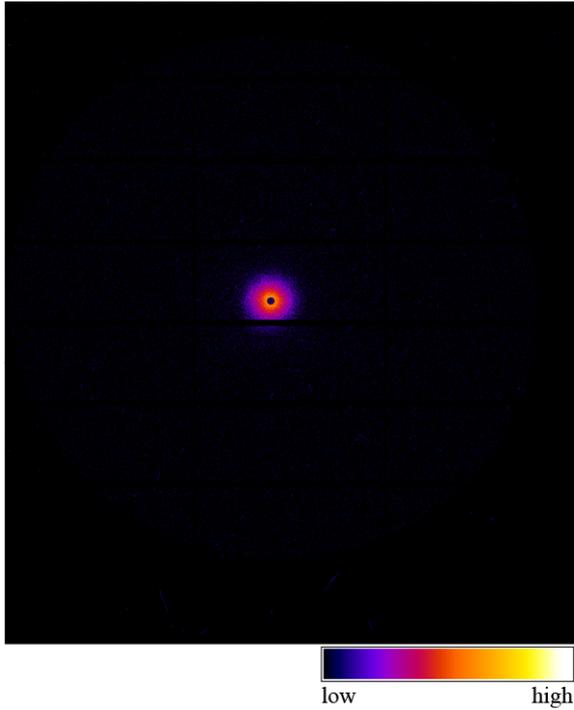


Fig.1. The scattering pattern of Cu-Fe alloy aged at 973 K, for 20 min.

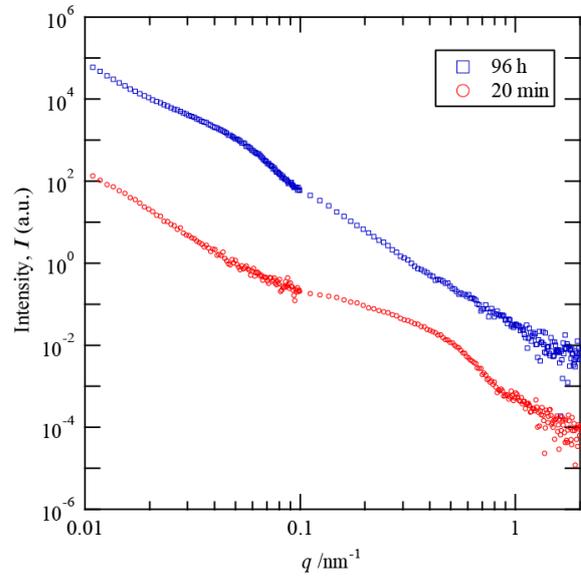


Fig.2. The scattering profiles of Cu-Fe alloys aged at 973 K, for 20 min and 96 h.

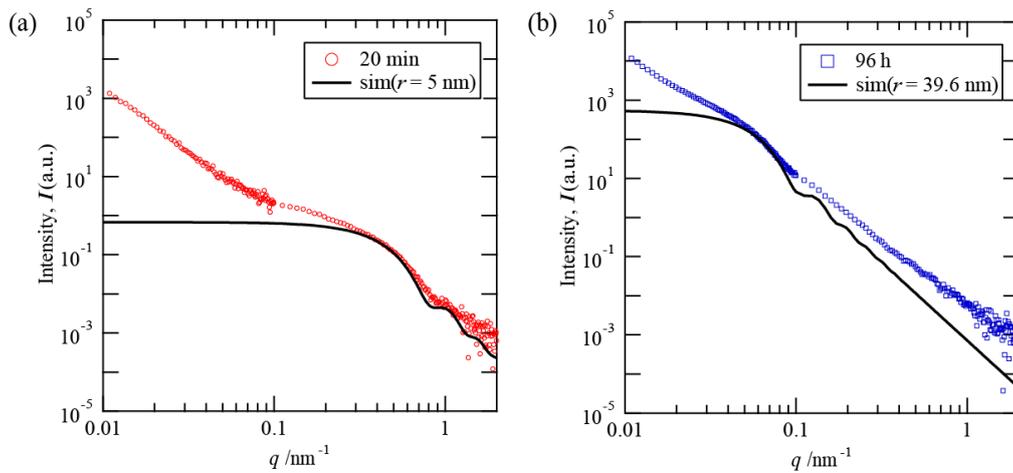


Fig.3. The scattering profiles and fitting curves simulated by local monodisperse approximation. (a) 973 K, 20 min, (b) 973 K, 96 h.

参考文献：

- [1] J. S. Pedersen, *Adv. Colloid Interfac. Soc.*, **70**, 171-210 (1997).
- [2] K. Kita, R. Monzen, *J. Jpn. Inst. Met.*, **65**, 223-228 (2001).
- [3] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids*, **19**, 35-50 (1961).
- [4] C. Wagner, *Z. Elektrochem*, **65**, 581-591(1961).