

超微細粒組織を持つ Cu 合金中に分散した微細析出粒子の 焼鈍中その場小角散乱測定

In-situ SAXS Measurement of Precipitates Dispersed in Ultra-fine Grained Cu Alloy During Annealing

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

SPring-8 BL19B2にて供用されている小角散乱測定の応用として、超微細粒 Cu 内に分散した Fe 析出粒子の焼鈍に伴う動的粗大化過程を調査するために、焼鈍中その場小角散乱測定を実施した。焼鈍中の時分割散乱プロファイルを取得し、局所単一分散剛体球モデルにて粒子サイズを見積もった結果、超微細粒 Cu 内に分散した Fe 粒子の粗大化はオストワルド成長よりも遅くなることが明らかとなった。

キーワード： SAXS, USAXS, Cu 合金, 析出粒子, その場測定, 超微細粒材料

背景と研究目的：

構造用材料として用いられる金属材料は高性能化が進み、近年では強度、延性、加工性、耐環境性といった、従来は両立が難しい特性を同時に向上させた材料が開発されている。例えば自動車用鋼板として使われているハイテン材料などは高強度と加工性を両立した材料である。このような実用金属材料では複数の特性を持たせるため、その微細組織は精密かつ複雑に造りこまれている。そして、複雑な微細組織を持つ金属材料に外部から加熱や変形を加えた場合、その微細組織の変化は様々な現象が重なり、*ex-situ* による実験だけではその変化の過程を詳細に調べることは困難な局面も存在する。材料の外部環境を変化させたときの微細組織の動的変化を調べる手法として放射光 X 線を使ったその場測定法が注目を集めている。SPring-8 では従来の実験室系の X 線では透過困難な金属材料でも十分に透過可能な強力な X 線を使用することができ、金属材料のその場観察も実施が可能となる。本研究では、その場観察を適用する手法として、BL19B2 での高エネルギー放射光 X 線による小角散乱(Small Angle X-ray Scattering, SAXS)測定に着目した。SAXS 測定では、材料内に分散した第二相や酸化物のサイズや形、体積率を見積もることができる。特に BL19B2 ではカメラ長を 40 m 以上とする極小角散乱(Ultra Small Angle X-ray Scattering, USAXS)測定も可能であり、小角散乱と組み合わせることでナノからマイクロサイズの粒子を測定することができる。また、BL19B2 にて適用可能なその場環境として、加熱環境を選定した。金属材料においては析出や結晶粒粗大化といった機械特性と密接に関わる微細組織の変化が熱処理中に生じるため、熱処理中の動的変化を捉えられる測定技術は産業面・学術面の両面において非常に重要となる。そこで本課題では、その場 SAXS 測定の有用性を検討するために、Cu 母相内に Fe 粒子を分散させた合金に巨大ひずみ加工を施し、超微細粒化させることで実用金属材料のような複雑な微細組織を持つ材料の焼鈍中その場 SAXS および USAXS 測定を行い、焼鈍中の Fe 粒子の動的変化を調査した。

実験：

測定用試験片には Cu-1.74mass%Fe 合金を供試材として用いた。供試材より直径 10 mm, 長さ 60 mm の円柱状試料を切り出し、溶体化処理として 1323 K, 2 h の熱処理を行い、室温水中に焼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, 4 h の時効処理を施し、Cu 母相内に Fe 粒子を析出させた。時効後の試料に巨大ひずみ加工として ECAP(Equal channel angular pressing)加工を 8 回施し、結晶粒を超微細粒化した。等軸粒組織を形成させるため、各回の加工時には試料を長軸周りに 90°ずつ回転して投入する route B_C にて加工を行った[1]。

ECAP 加工後の試料から放電加工による切り出しと湿式研磨によって直径 3 mm, 厚さ 0.2 mm の円盤状試験片を作製した。

In-situ SAXS および In-situ USAXS 測定は BL19B2 にて実施した。検出器には PILATUS 2M を用い、カメラ長を SAXS のときは 3092 mm, USAXS のときは 41644 mm とした。試料の加熱には DHS1100(Anton Paar 社製)を用いた。試験片は治具を介して加熱ツールのセラミックヒーター部に固定し、773 K まで昇温後(10 K/min), 12 時間の等温焼鈍を施した。In-situ SAXS 測定では 70 s ごとに 10 s 露光, In-situ USAXS 測定では 140 s ごとに 100 s 露光の繰り返し測定を行った。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 $0.1 < q < 1.5 \text{ nm}^{-1}$, USAXS では $0.007 < q < 0.15 \text{ nm}^{-1}$ が測定範囲となる。 θ は散乱角, λ は X 線の波長である。

結果および考察：

Fig.1 に超微細粒 Cu-Fe 合金の加熱中その場 SAXS 測定および USAXS 測定によって得られた時分割散乱プロファイルを示す。各プロファイルは同じ焼鈍時間の SAXS 領域のデータと USAXS 領域のデータを任意強度化し、接続している。Fig.1 より全ての散乱プロファイルが波数 q の増加に対して散乱強度 I が減少していくスロープとなっていることがわかる。また、焼鈍初期のプロファイルではスロープの一部にコブ(ショルダー)が確認できる。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。加熱開始時点($t = 0$)のプロファイルでは $q = 0.15 \text{ nm}^{-1}$ 近傍にショルダーが見られるが、時間の経過に伴いブロードになっていく様子が捉えられている。これは析出粒子のサイズが大きくなるとともにそのサイズ分布に広がりが生じていることを示唆している。これら散乱プロファイル中のショルダーの形態より 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[2]

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

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[3]。このことから形状因子は

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

とした[2]。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、通常の時効処理を行った場合、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、時効後の試料に分散した粒子のサイズ分布は 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[3][4][5]。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.2 に示す。フィッティングによって得られた析出粒子の半径は As-ECAP 材のとき 15 nm となる。同様に焼鈍時間 $t = 0.3, 3, 12 \text{ h}$ のときの析出粒子半径を散乱プロファイルより見積もり、焼鈍時間に対してプロットした図を Fig.3 に示す。焼鈍時間は 773 K 到達時点をも $t = 0 \text{ h}$ としている。析出粒子がオストワルド成長をするとき、粒子の半径は加熱時間の 1/3 乗に比例する[4][5]。しかし、Fig.3 より焼鈍中の Fe 粒子の半径は焼鈍時間の 1/3 乗には比例しておらず、オストワルド成長とは異なる機構で粗大化していると解釈できる。これは、試料が加熱されたときに析出粒子の粗大化だけでなく、回復や再結晶、結晶粒粗大化も競合して発生していることを示唆している。これらのことから、

BL19B2での加熱ツールを用いた焼鈍中その場小角散乱測定はCu合金のようにX線吸収能の高い金属においても十分に測定可能であり、動的変化を捉えるその場測定が有効であることが実証できた。今後の課題として、引張変形や冷却といった加熱以外のその場環境での測定についての検討も必要になると考えられる。また、今回の測定試料のように複数の現象が競合する材料の場合には、X線回折のような異なる手法との連携、もしくは同時測定技術を適用し、多角的な分析を行うことでそれぞれの現象を切り分けて調査する必要がある。

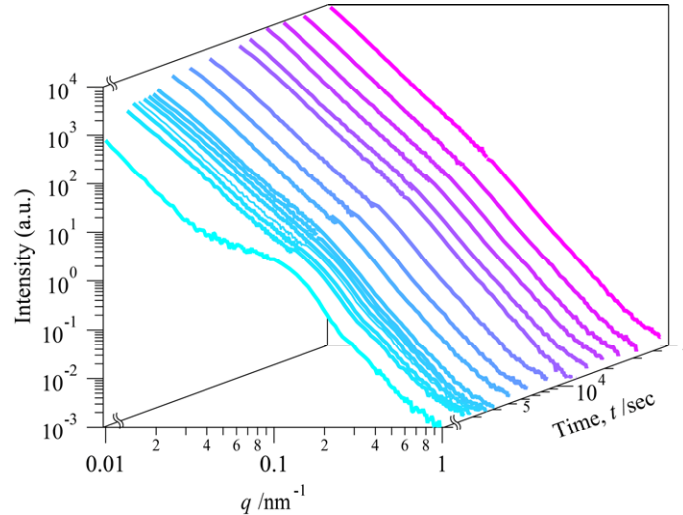


Fig.1. 超微細粒 Cu-Fe 合金の焼鈍中時分割散乱プロフィール.

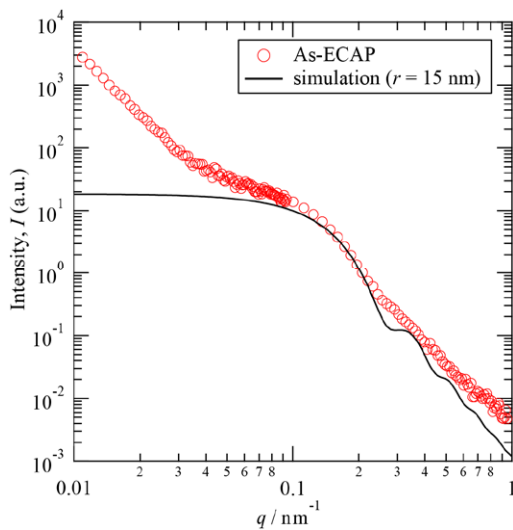


Fig.2. As-ECAP 材の散乱プロフィールおよび局所単一剛体球モデルによってフィッティングしたシミュレーションプロフィールの比較.

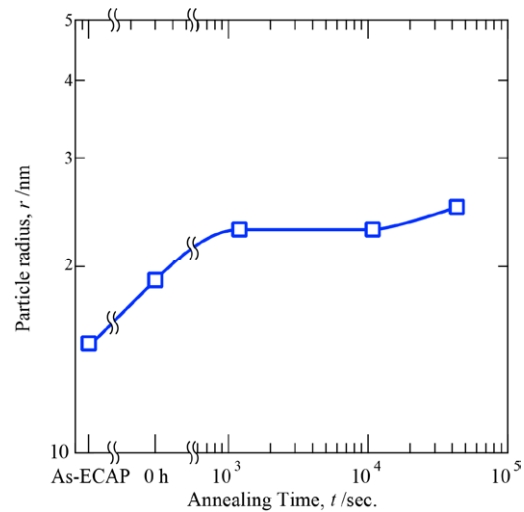


Fig.3. 焼鈍時間 t に対する Fe 析出粒子半径 r の変化.

謝辞：

本研究の一部は、日本銅学会研究助成、および日本鉄鋼協会研究振興助成の援助により行われたものである。特記して感謝の意を示す。

参考文献：

- [1] Y. Iwashita et al., *Acta Mater*, **46**, 3317-3331 (1998).
- [2] J. S. Pedersen, *Adv. Colloid Interfac. Soc.*, **70**, 171-210 (1997).
- [3] K. Kita, R. Monzen, *J. Jpn. Inst. Met.*, **65**, 223-228 (2001).
- [4] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids*, **19**, 35-50 (1961).
- [5] C. Wagner, *Z. Elektrochem*, **65**, 581-591 (1961).