

金属材料の製造プロセス分析のための X 線回折測定と  
極小角 X 線散乱測定を複合した同時その場測定技術の開発  
Development of an in-situ X-ray Diffraction and Ultra-small Angle X-ray  
Scattering Simultaneous Measurement Technique for  
Manufacturing Process Analysis of Metallic Materials

宮澤 知孝<sup>a</sup>, 小金澤 智之<sup>b</sup>, 佐藤 眞直<sup>b</sup>  
Tomotaka Miyazawa<sup>a</sup>, Tomoyuki Koganezawa<sup>b</sup>, Masugu Sato<sup>b</sup>

<sup>a</sup>東京工業大学, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>b</sup>JASRI

Spring-8 BL19B2 にて加熱中その場 X 線回折および極小角散乱同時測定法の開発を行い、試行測定として超微細粒 Cu-Co-Fe 合金の焼鈍中その場測定を実施した。X 線回折プロファイルから結晶子サイズと転位密度を、極小角散乱から析出粒子のサイズを評価し、同手法にて複数の組織情報の加熱中の動的変化を捉えられることが実証できた。

キーワード： XRD, SAXS, USAXS, Cu 合金, 析出粒子, 超微細粒材料

#### 背景と研究目的：

構造用材料に用いられる金属材料は、材料の微細組織の変化がその機械特性に大きな影響をおよぼすことから、実用材料においては所望の特性を実現するために複雑かつ精密に微細組織が作りこまれている。そのため、微細組織制御を目的とした熱処理や加工を施す製造プロセスの最適化は非常に重要であり、各金属材料メーカーの製造ラインでは、過去の知見の蓄積や最新技術を導入した研究開発が行われている。近年このようなプロセス中の微細組織変化を調べる手法として放射光 X 線によるその場観察が注目されている。JASRI 産業利用推進室では、こうしたユーザーのニーズにこたえるため、BL19B2 および BL46XU にてその場測定法として X 線回折(X-ray diffraction, XRD)測定や小角散乱(Small Angle X-ray Scattering, SAXS)測定を開発し、供用を進めている。そして、その場測定法の更なる発展として、その場測定法を複合させたその場 X 線回折/小角散乱同時測定法の開発に取り組んでいる。この複合その場測定は BL46XU にて開発を進めていたが、同ビームラインでは SAXS の測定系にて確保可能なカメラ長が最大で 3 m 程となるため、測定可能な散乱角が限られてしまい、粒子サイズでは数 10 nm 程度が限界となってしまふ。測定対象となる金属材料内に分散した析出粒子や酸化物は、粒子サイズが 100 nm オーダーを超えるものもあり、特に加熱環境下では粒子の成長に伴い測定レンジが低角側にシフトするため、より長いカメラ長での実験が必要となる。そこで、本課題では大きい粒子を捉えることができる BL19B2 での極小角散乱(Ultra-Small Angle X-ray Scattering, USAXS)測定に着目し、その場複合測定法の展開として XRD 測定と USAXS 測定を組み合わせたその場 X 線回折/極小角散乱同時測定法の開発を行った。開発にあたっては、試行測定として超微細粒加工を施した Cu-Co-Fe 合金を用い、加熱中その場 XRD/USAXS 同時測定を実施し、組織変化を調査した。

#### 実験：

本実験では、BL19B2 第 2 ハッチに設置されている Huber 多軸回折計と第 2 ハッチから第 3 ハッチにかけて設置される極小角散乱実験用の測定系を用いた。回折計の 2 $\theta$  アームに 6 基の MYTHEN を組み合わせた全長 400 mm の一次元検出器(六連装 MYTHEN)を取り付け、カメラ長を 751.69 mm とする回折測定系を構築した。この回折測定系に合わせ、極小角散乱測定では検出器に PILATUS 2M を用い、カメラ長を 42537 mm とする散乱測定系を構築し、その場同時測定が可能な装置を組み上げた(Fig.1)。

その場同時測定の試行測定用試験片には Cu-1.13 at%Co-1.02 at%Fe 合金を供試材として用いた。供試材より直径 6 mm, 長さ 40 mm の円柱状試料を切り出し、1323 K, 2 h での溶体化処理後、973

K, 0.5 h の時効処理を施し, Cu 母相内に Co-Fe 粒子を析出させた. その後, 時効試料に液体窒素中で深冷処理を行い, 析出した Co-Fe 粒子を fcc から bcc へと変態させた. 結晶粒の微細化には巨大ひずみ加工の ECAP(Equal Channel Angular Pressing)加工を用いた. 試料を直径 10 mm, 長さ 60 mm の純 Cu シースに埋め込み, 4 回加工を施し, 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<sub>c</sub>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. 試行測定では加熱中その場測定を行うため, AntonPaar 社の加熱ツール(DHS1100)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), 24 時間の等温焼鈍を施した. XRD 測定では 15 s ごとに 150 s 露光, USAXS 測定では 30 s ごとに 300 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, USAXS では  $0.007 < q < 0.4 \text{ nm}^{-1}$  が測定範囲となる.  $\theta$  は散乱角,  $\lambda$  は X 線の波長である.

### 結果および考察:

その場 XRD/USAXS 同時測定の結果, 試験片加熱中の時分割回折プロファイルおよび透過極小角散乱像を測定することに成功した. Fig.2 に回折角  $2\theta$ , 回折強度および加熱時間  $t$  を 3 軸とする回折プロファイルの 3 次元プロットを示す. 加熱によって回折ピークの低角側へのシフトと回折線幅が鋭くなる様子が捉えられている. 得られた各回折プロファイルのブロードニングから Halder-Wagner 法によって結晶子サイズと転位密度を評価した[2]. Fig.3 に焼鈍時間に対して結晶子サイズと転位密度をプロットした図を示す. Fig.3 より転位密度は加熱開始と同時に減少していくが, 結晶子サイズは昇温中に大きくなるものの等温焼鈍中に変化しないことがわかる. これは, 等温焼鈍中にも転位の消滅による回復は起きるが結晶粒の粗大化は進行しないことを示唆している.

透過極小角散乱像よりダイレクトビームの位置を中心とした極座標系をとり, 周方向に像強度の積分を行い, 一次元化した散乱強度プロファイルを取得した. 加熱中の散乱プロファイルの時間変化を波数  $q$ , 散乱強度および加熱時間  $t$  を 3 軸とする 3 次元プロットとして Fig. 4 に示す. Fig.4 より各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おり, 加熱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 Co-Fe 粒子からの散乱であり, 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 Co-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[3]

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

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-Co-Fe 合金の場合, Cu 母相中に析出した Co-Fe 粒子は半径が 20 nm 以下であるとき, 球形状をとることが Watanabe らによって報告されている[4]. 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[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, Co-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[4][5][6]. 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.5 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 8 nm となる. 同様に焼鈍時間  $t = 55, 400, 900, 1400$  min 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.6 に示す. 焼鈍時間は 773 K 到達時点をも  $t = 0$  min としている. 析出粒子は 900 min まで焼鈍中もほとんど粗大化しておらず, 1400 min において急激に粗大化していることがわかる. X 線回折の結果と併せて考えると, 焼鈍初期は多量に導入された転位の回復が進行するため, 析出粒子の粗大化は遅れると推察できる. これに伴い, 析出粒子は結晶粒界のピン留め点となり結晶粒の粗大化を抑制していると言える[7]. しかし, 焼鈍の進行に伴い転位密度は下がっていくため, 回復の駆動力が下がる長時間側では析出粒子が粗大化したと考えられる.

超微細粒 Cu-Co-Fe 合金の試行実験の結果より, BL19B2 での加熱ツールを用いた焼鈍中その場 X 線回折および極小角散乱同時測定に成功し, 複数の組織情報の動的変化を捉えられることが実証できた. 今後の課題として, 加熱以外のその場環境の用意と試行測定による性能評価が挙げられる. また, 超微細粒 Cu-Co-Fe 合金の測定結果については, SEM や TEM による組織観察を行い, その場同時測定の結果と比較することで微細組織の動的変化の詳細を明らかにしていく.

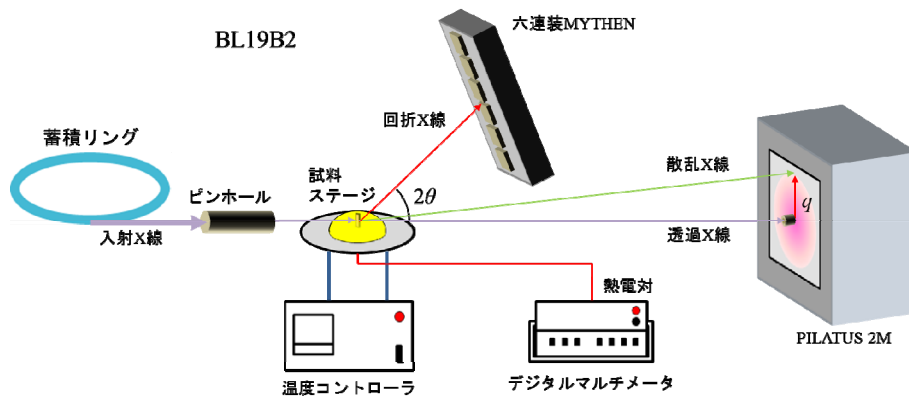


Fig.1. BL19B2 における X 線回折/極小角散乱同時測定装置レイアウト模式図.

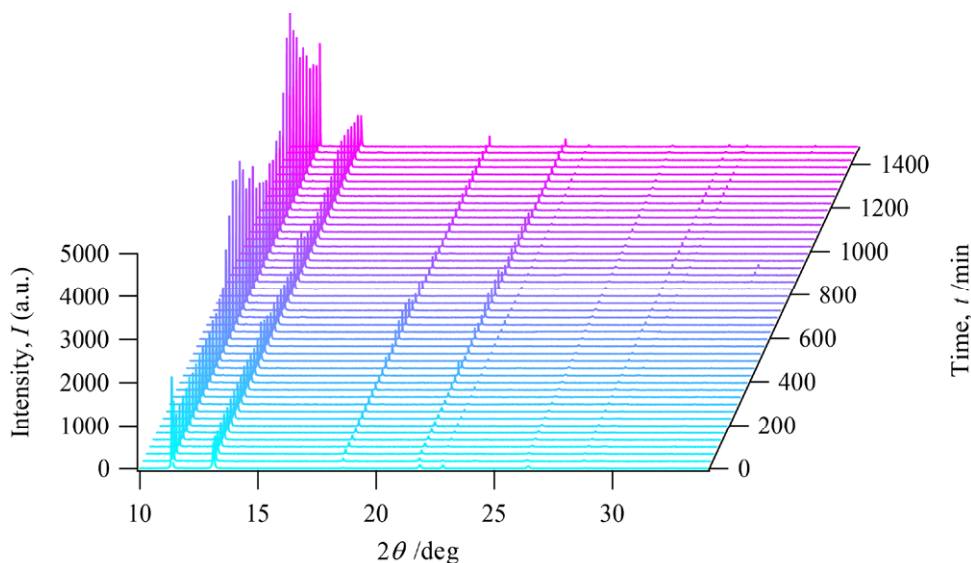


Fig.2. 超微細粒 Cu-Co-Fe 合金の焼鈍中時分割 X 線回折プロファイル.

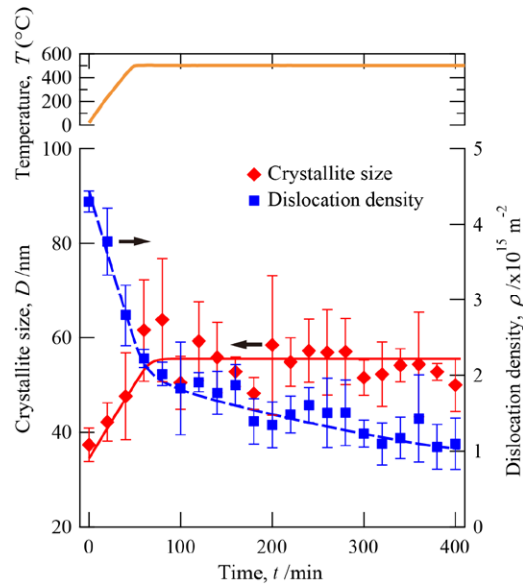


Fig.3. 焼鈍時間に対する結晶子サイズ，転位密度，試料温度の変化.

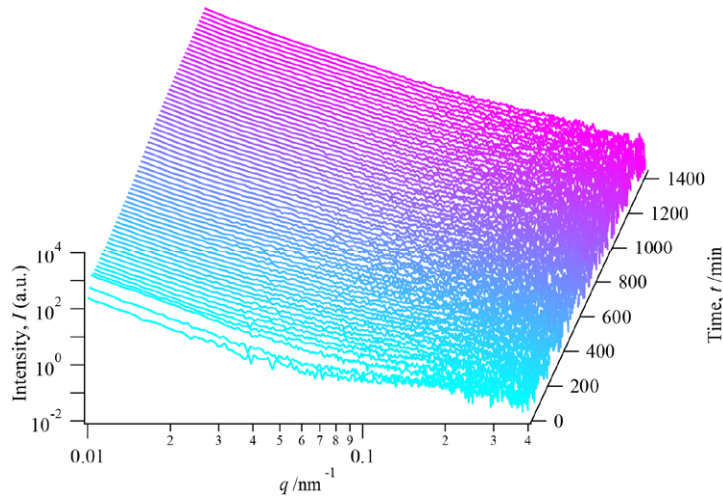


Fig.4. 超微細粒 Cu-Co-Fe 合金の焼鈍中時分割散乱プロファイル.

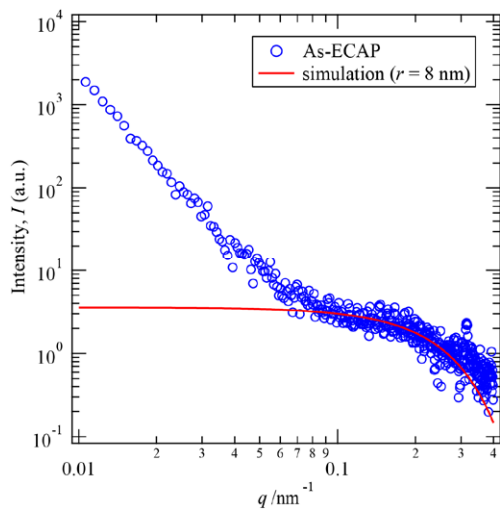


Fig.5. As-ECAP 材の散乱プロファイルおよび局所単一剛体球モデルによってフィッティングしたシミュレーションプロファイルの比較.

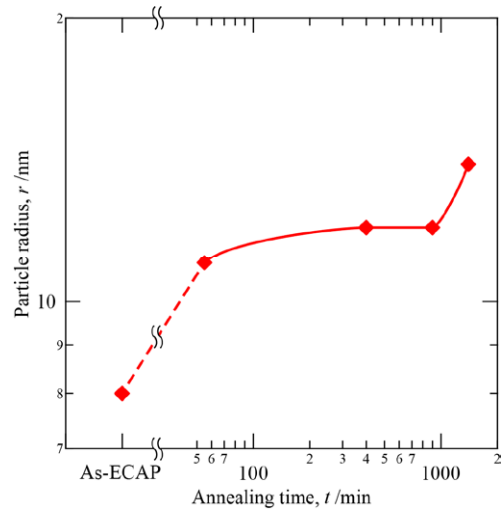


Fig.6. 焼鈍時間  $t$  に対する Fe 析出粒子半径  $r$  の変化.

**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] N. C. Halder, C. N. Wagner, *Adv. X-ray Anal.*, **9**, 91-102 (1966).
- [3] J. S. Pedersen, *Adv. Colloid Interfac. Soc.*, **70**, 171-210 (1997).
- [4] D. Watanabe, C. Watanabe, R. Monzen, *Acta Mater*, **57**, 1899-1911 (2009).
- [5] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids*, **19**, 35-50 (1961).
- [6] C. Wagner, *Z. Elektrochem*, **65**, 581-591 (1961).
- [7] F. J. Humphreys and M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena*, Pergamon, New York (1995).