

熱処理型傾斜機能性構造材料設計のための
傾斜組成条件での弱い異方性組織の分布定量化の検討

**Scanning Simultaneous SAXS and Fluorescence Measurements of
Precipitation Hardening Alloys with Weakly Anisotropic Precipitates under
Concentration Gradient for Designing Multilayered Metallic Sheets**

奥田 浩司^a, 林 杉^a, 田中 浩登^a, 松本 克史^b, 佐藤 和史^b,
常石 英雅^c, 稲葉 雅之^c, 北原 周^c

Hiroshi Okuda^a, Shan Lin^a, Hiroto Tanaka^a, Katsushi Matsumoto^b, Kazufumi Sato^b,
Hidemasa Tsuneishi^c, Masayuki Inaba^c, Amane Kitahara^c

^a京都大学大学院工学研究科, ^b(株)神戸製鋼所, ^c(株)コベルコ科研
^aKyoto University, ^bKobe Steel, Ltd., ^cKobelco Research Institute, Inc.

組成傾斜を伴う多層アルミニウム合金積層板の特性を評価するための有効な手法として蛍光強度と吸収係数を小角散乱と同時に測定する、蛍光—小角同時測定を実現した。前課題と比較して弱い異方性組織が生じる熱処理条件を含めた AlZn/Al 傾斜組成材の測定結果を詳細に検討すると共に、その異方性を評価する基本となる試料の回転による像変化についての予備測定をおこなった。BL40XU のマイクロビームを用いて一次元スキャンにおいて蛍光と吸収の同時測定による小角散乱データ解釈の可能性と、回転を加えた場合のパターン解釈の問題点の洗い出しをおこなった。

キーワード： アルミニウム積層構造材、マイクロビーム走査小角散乱法、
小角散乱蛍光同時測定法

背景と研究目的：

本申請では界面近傍の組成傾斜によって形成されるナノ析出物組織[1][2]がバルク材とどのように異なるかを析出機構の観点から明らかにするために微小ビームによる小角散乱強度を測定し、組織分布の特徴を定量化することを目的とする。2014B 期の実験[3]により、試料の位置を逐次変更して等方性散乱を与える組織が組成の変化に対してどのように評価できるかが明らかになったが、今期はさらに実用試料の評価に必要な、蛍光と小角、X 線透過率の同時測定により自動走査測定をおこない、更に析出強化に寄与する析出物に存在する異方性組織の評価のため、試料が弱い異方性を持つ場合の解析について回転ステージの併用によってパターン変化について見当をおこなうことを目的とした。組成傾斜した組織で形成される析出物の空間分布を精度良く評価するためには、最終的なビーム径のレベルは 10 μm 以下が必要である。そのようなビーム径での評価技術を確立するためには、極微小ビーム径での測定が可能な放射光施設での測定解析技術の確立が必要である。単にビーム径が小さいというだけでなく、析出量が非常に小さい部分から連続的に位置の関数として析出量、サイズともに変化する様子を定量的に評価するという本課題遂行に必要な小角散乱測定の分解能、ダイナミックレンジなどの性能を考慮し SPring-8 の BL40XU での測定をおこなった。このような界面の組成傾斜は複層構造合金板を製造する場合には必ず現れるが、その組織特性の制御についてはほとんど明確な知見がない。前申請ではモデル試料として採用した Al-Zn/Al 組成傾斜試料について、小角散乱と SDD による蛍光測定をおこなうことによって組成傾斜領域の小角散乱測定位置とその位置での組成を同時に測定することができた。本申請では実用合金での複合多層材の評価を念頭に、標準試料として Al-Zn/Al 相互拡散材を相互拡散距離、熱処理条件を変化させたものを用意し、上述の連続走査測定の実現による組織界面での組成傾斜領域を制御し、その領域内での組織の変化をマイクロビーム小角散乱測定により評価した。得られた小角散乱強度の変化から界面領域での組織の遷移について定量的な評価がどの程度可能かについての検討をおこない、より実用合金に近い合金系や組成における組織—特性関係の把握のための基礎検討を行うことを目的とする。

実験：

測定試料として工業純度の純 Al 板と Al-13wt%Zn₂ 元合金板の積層材を用い、500°C で相互拡散熱処理を 1 ないし 4 時間施した後焼入れしたものを出発材とした。試料の層界面領域に相互拡散による組成傾斜を作成した材料を積層方向が X 線入射方向と垂直になるよう試料片を切り出し、さらに溶体化処理後時効処理をおこない、測定試料として用いた。異なるサイズ分布を持つ試料を用意するため、焼入れ空孔濃度を制御する目的で焼入れ温度の異なる試料を用いた。試料サイズは 3 層積層板の全厚が 2.4 mm から 2.7 mm の間であった。相互拡散処理後切り出した試料について SEM/EPMA 観察をおこなった。相互拡散層の幅は EPMA による Zn の分布の傾斜幅から 4 時間相互拡散材で平均 300 μm、1 時間材で平均約 180 μm であった。測定に用いた熱処理条件を表 1 に示す。

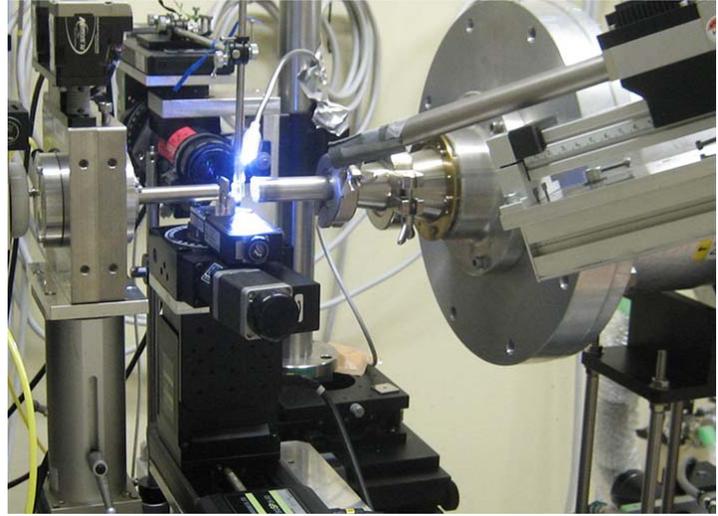


図 1. 本測定で用いた基本セットアップの試料周りの様子。試料は xzθ 軸上で主として一軸スキャンをおこなった。

このような組成傾斜領域をもつ試料を 300°C から 400°C の間の温度で溶体化処理後氷水焼入れし、40°C で熱処理した試料を測定試料とした。測定は BL40XU の小角測定系において、5 μm~20 μm ピンホールを設置した上流側のビーム定義部の直後に試料の回転および移動をおこなうステージを設置し、試料位置後方で蛍光測定を同時におこなった。その概要を図 1 に示す。カメラ距離は約 60 cm、波長は 1 Å で、測定ダイナミックレンジを確保するためピラタスによる小角散乱測定をおこなった。散乱ベクトルへの変換はベヘン酸銀を用いて校正をおこなった。前回の測定では蛍光強度の取り込み時間が測定時間を律速していたため、測定元素の ROI を予め指定した積算値のみの取り込みが可能なシステムへの変更をお願いした。

これにより、1 点あたりの測定時間はコントラストの強い Al-Zn 合金系の厚さ 150 μm 試料では 10 秒程度で十分な信号が得られ、細かいステップでの連続測定が現実的な手法として実現可能となった。組成傾斜試料の組織評価においては小角散乱を測定している同じビーム条件での組成が確定される必要があるため、蛍光同時測定がもっとも信頼性の高い手法であり、今回の測定においても前課題同様にこの手法を用いた。

表 1. Al-Zn/Al 組成傾斜試料の熱処理条件

ti \ Tq	300°C	350°C	400°C
1 hour		○	
4 hours	○	○	○

結果および考察：

図 2 は Al-Zn 合金の拡散接合部分の高濃度側において現れる異方的小角散乱パターンの例(Inset)と、この条件での散乱強度曲線の位置による変化をマッピングによって示したものである。熱処理条件は相互拡散時間 4 時間、焼入温度 350°C のものである。縦軸は位置に関するスキャン番号で、スキャンは 5 μm 間隔である。図の Inset に示すのはスキャン番号 x = 10 における 2 次元小角散乱プロファイルであり、弱い空間配列異方性を反映して 001 入射の 4 回対称の散乱強度を示している。Al-Zn 合金では高温で比較的結晶粒の成長が起るため、図のように単結晶的なパターンが得られる。このような弱い異方性試料の場合には評価に適した結晶方位を選ぶことにより、詳細な組織解析をおこなうことができる。ただし、試料の組織の異方性の強さと結晶粒径によってはスキャン分解能と方位制御の両立が困難な試料も存在しうることに注意が必要となる。例えば Inset で示される方位はほぼ 100 入射に近いものであるが、例えば 110 入射に変更するために試料を傾斜させると試料厚さの影響により、位置情報がスミアされ、この場合の劣化は本測定の位置分解能の 20 倍に相当する事からむしろ傾斜組成の特性評価としては好ましくない。ただし、

Insetに見られる程度の異方性の場合には動径平均化したときの誤差は組成傾斜領域での変化量と比較するとそれほど大きくないことが知られており、更に異方性が発達するより粗大化した組織に対しても AlZn の場合には完全な単結晶試料に対する詳細な報告があることから[4]、散乱パターン対象性より平均構造を逆算するほうが現実的である。図 2 のパターンについて更に見ると、図では矢印の部分で一旦低角に強い強度が出現するが、現状ではこれは元の接合位置に残存する酸化物などによるものと解釈している。この近傍位置が析出物の消滅位置に対応し、それより低濃度領域(図の上側)の成分は主として固溶体における蛍光と欠陥からの散乱であると考えられる。

ここで組織解析上の定量性を見るため、種々の熱処理に対する析出物の積分強度の位置依存性を蛍光強度により位置を確定した組成分布と比較したものを図 3 に示す。図より明らかなように、サイズの異なる種々の熱処理に対して積分強度の分布は一致する。これは各熱処理により、系は各位置で各々粗大化過程にあるという事を示しており、また積分強度が組成約 4%程度で位置で 0 になるという結果も AlZn 合金における固溶限の報告と対応して入る事から、析出量の分布についての評価が良好である事が示された。

今後の課題：

今回の測定により、弱い異方性を含む析出組織について 100 μm レベルの相互拡散層をもつ傾斜組成試料の、組成傾斜部における組織分布を定量化するための手法としての目処がついたと考える。この 100 μm という値の意味であるが、本課題の基盤となる NEDO 課題において想定している多層化手法においては方法の欄で記述したとおり、放物線則から逆算すると接合構造作成時点で 110 μm 程度の相互拡散層がすでに形成されていると考えられるため、現プロセスの解析手法としては必要な分解能を達成したと考えてよい。しかし破壊機構、疲労強度などの特性解明までを考えると更に微小なビームでの連続走査測定の検討も必要となる。今後は本課題で実証できた手法をそのまま適用する事による材料開発の観点からの迅速な走査解析と、より微小な部分の局所解析の開発の 2 方向が共に必要となると考えられる。また、今後の実用試料で具体的に想定されるひとつとして 7000 系合金が挙げられるが、予備的な測定では結晶粒が粗大化しにくいために結晶方位の平均化により、測定した範囲では散乱プロファイル自体には異方性が見られなかった。この点については過時効条件でも等方的であるかも含めた更なる検証が必要である。

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務として行われたものである。

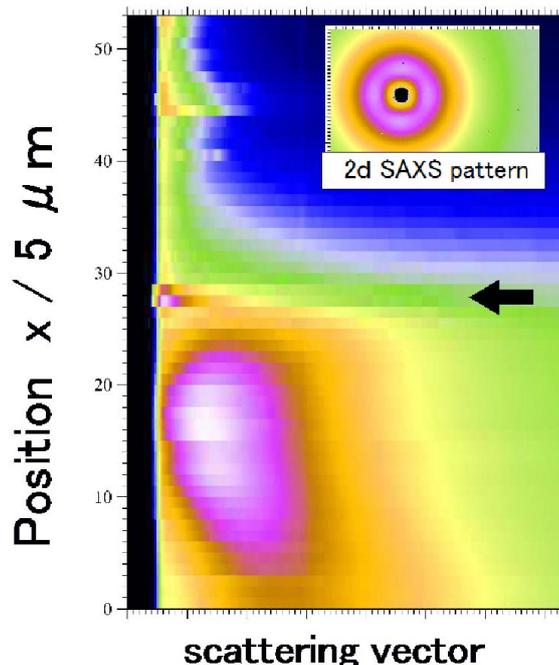


図 2. 動径平均化した散乱強度の位置による変化と $x = 10$ での 2 次元強度プロファイル(Inset)。

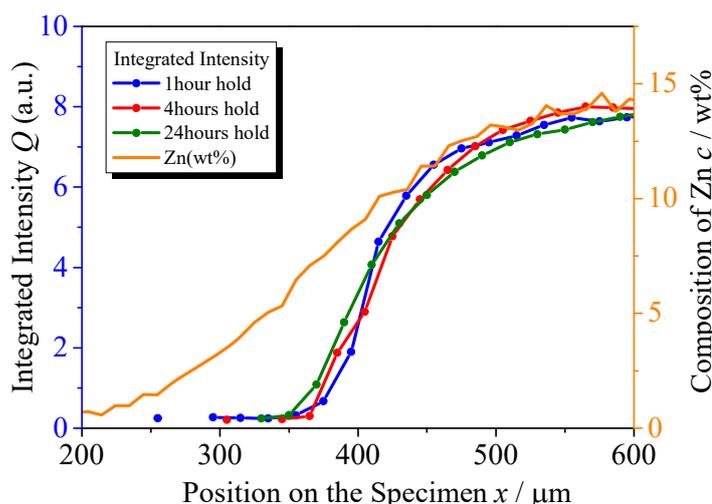


図 3. EPMA/蛍光により決定した各測定位置での組成と積分強度分布の対応関係。

参考文献：

- [1] H. Okuda, S. Ochiai, *Mater.Trans.* **45**, 1455 (2004).
- [2] 奥田浩司、落合庄治郎、日本金属学会誌、**68**, 1026 (2004).
- [3] 奥田浩司 他、平成 26 年度 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2014B), pp.32, 2014B1597.
- [4] Hennion et al., *Acta Metall.*, **30**, 599 (1982).