

## 小角散乱測定を用いた Cu 合金内に分散した析出粒子の 形状および体積率評価法の検討 Study of Analysis Method for Shape and Volume Fraction of Precipitates in Cu alloy

宮澤 知孝<sup>a</sup>, 宇尾 直也<sup>a</sup>, 田中 悠哉<sup>a</sup>, 大場 洋次郎<sup>b</sup>, 山崎 悟志<sup>c</sup>  
Tomotaka Miyazawa<sup>a</sup>, Naoya Uo<sup>a</sup>, Yuya Tanaka<sup>a</sup>, Yojiro Oba<sup>b</sup>, Satoshi Yamazaki<sup>c</sup>

<sup>a</sup>東京工業大学, <sup>b</sup>京都大学, <sup>c</sup>古河電気工業(株)

<sup>a</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>b</sup>Kyoto University, <sup>c</sup>Furukawa Electric Co., Ltd.

Cu 母相中に分散した第二相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。Cu-Ni-Si 合金において Cu 母相中に析出した Ni<sub>2</sub>Si 粒子を楕円体形状に近似し散乱強度プロファイルを解析し、得られた析出粒子の大きさ、アスペクト比を過去の文献値と比較した。

**キーワード：** 小角散乱(極小角散乱), Cu 合金, 析出粒子, 形状解析

### 背景と研究目的：

金属材料の力学特性を制御するには微細組織の制御が重要となる。特に強度の向上には加工強化、固溶強化、析出強化、結晶粒微細化強化の 4 つの方法があり、これらを組み合わせて所望の強度を実現する。中でも析出強化は配線材料やコネクタ等の導電性と強度の両立が必要とされる実用銅合金において重用されている強化方法である。金属材料における析出とは、2 種以上の金属を混ぜた合金において、地となる相(母相)に第二相が相分離する現象のことを指す。この相分離した析出粒子が材料の塑性変形時に転位の障害物となり、材料の強度を高める。そのため、析出粒子の大きさとその体積率が強化量に影響する。析出粒子を直接観察する方法として透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)が古くから用いられているが、近年は放射光 X 線による小角散乱(Small Angle X-ray Scattering: SAXS)測定も使われ始めている。SAXS 測定は試料準備が TEM 観察よりも容易であり、バルク状態のままの材料から広域にわたって平均情報を取得することができる。しかし、SAXS 測定では実像として析出粒子を観察しているわけではなく、析出粒子によって散乱された X 線の強度プロファイルより各情報を抽出しなければならず、解析上の難しさを抱えている。

課題申請者らは Cu 合金中の析出粒子の SAXS 測定を行い、取得した散乱プロファイルを析出粒子の成長理論から予測されるサイズ分布関数を適用した局所単一分散剛体球モデルにて解析し、析出粒子のサイズを十分な精度で取得することに成功した[1][2]。しかし、散乱プロファイルに含まれている粒子の形状、体積率といった情報の抽出はまだできていない。過去の研究でも金属材料に SAXS 測定を適用した研究では、材料内の分散物のサイズのみを解析している例が多く、SAXS 測定によって得られる散乱プロファイルの強度解析を通じた散乱物の形状について解析を行っている研究はほとんどない。これは形状解析においては、析出粒子の場合、その多くが概ね球もしくは異方性の小さい点対称の形状となっていること、そして、特徴的な形状の析出粒子の場合、粒子サイズが数 10 nm と大きくなり、散乱角が小さくなってしまふことが原因となっている。そこで、本課題では棒状や板状といった特徴的な形状を取る析出粒子が分散した材料を用意し、それらの試料の SAXS 測定を行い、散乱強度プロファイルの解析を通じて形状評価を試みた。

### 実験：

Cu-2.15 mass%Ni-0.49 mass%Si 合金を供試材として用いた。供試材より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 923 K で時効処理を施し、Cu 母相内に Ni<sub>2</sub>Si 粒子を析出させた。時効時間は 4 h である。時効処理後の試料を機械研磨によって厚さ 0.2 mm 以下の薄片に

加工し、SAXS および USAXS 測定用試料とした。SAXS および USAXS 測定は BL19B2 にて実施した。試料から検出器までの距離(カメラ長)は SAXS のとき 3045 mm, USAXS のとき 41653 mm とした。試料が Cu 合金となるため、入射 X 線には十分な透過能が得られる 30 keV のエネルギーを選択し、露光時間は SAXS では 10 s, USAXS では 300 s にて測定を行った。

### 結果および考察：

SAXS 測定および USAXS 測定によって得られたデータを任意強度化し、接続した一次元プロファイルを図 1 に示す。図 1 より散乱プロファイルは波数  $q$  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、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  $\text{Ni}_2\text{Si}$  粒子からの散乱である。図 1 には比較として Cu 母相内に分散した球状の Fe 粒子の散乱プロファイルも示している。球状 Fe 粒子のプロファイルと比較すると  $\text{Ni}_2\text{Si}$  粒子の散乱プロファイルは明らかにブロードであり、形状もしくはサイズ分布が球状の Fe 粒子の場合とは異なると解釈できる。Watanabe らは Cu-Ni-Si 合金における  $\text{Ni}_2\text{Si}$  析出粒子の成長過程を TEM 観察や導電率によって分析し、 $\text{Ni}_2\text{Si}$  粒子は楕円体形状となり、オストワルド成長することを明らかにしている[3]。そこで、散乱プロファイル中のショルダーの形態より  $\text{Ni}_2\text{Si}$  粒子を楕円体として解析を行った。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[4]

$$I_s(A, \bar{r}, q) = A \int_V F^2(\mathbf{r}, q) N(\mathbf{r}, \bar{r}) d\mathbf{r} \quad (1)$$

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

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

が最小となるように散乱強度  $A$  と平均粒子短径  $\bar{r}$ 、楕円体の半短軸  $a$  と半中軸  $b$  の比  $\varepsilon_1$ 、半短軸  $a$  と半長軸  $c$  の比  $\varepsilon_2$  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。 $\text{Ni}_2\text{Si}$  粒子は楕円体形状となるため、形状因子は次の式で表される[4]。

$$F^2(\mathbf{r}, \bar{r}, q) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} F_s^2(R, \bar{r}, q) \sin \alpha d\alpha d\beta, \quad (3)$$

$$R(\bar{r}, \varepsilon_1, \varepsilon_2) = \sqrt{(\bar{r}^2 \sin^2 \beta + \varepsilon_2^2 r^2 \cos^2 \beta) \sin^2 \alpha + \varepsilon_1^2 r^2 \cos^2 \alpha}. \quad (4)$$

ここで  $F_s$  は球の形状因子

$$F_s(R, \bar{r}, q) = \frac{3[\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3} V(\bar{r}, \varepsilon_1, \varepsilon_2) \quad (5)$$

であり、粒子の体積  $V$  は

$$V(\bar{r}, \varepsilon_1, \varepsilon_2) = \frac{4}{3} \pi \varepsilon_1 \varepsilon_2 \bar{r}^3 \quad (6)$$

と表される。また、通常の時効処理を行った場合、 $\text{Ni}_2\text{Si}$  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

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

に従うと仮定した[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(1)および(5)、(7)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図 2 に示す。フィッティングによって得られた析出粒子の短径は 8.6 nm となり、アスペクト比は  $\varepsilon_1 = 2.35$ ,  $\varepsilon_2 = 9$  となった。これらの値は、Watanabe らの TEM による観察結果と近い値となっており、散乱プロファイルから  $\text{Ni}_2\text{Si}$  粒子の形態的特徴を抽出することができたと言える。このことから、BL19B2 での高エネルギー X 線を用いた小角散乱測定によって金属母相中の第 2 相粒子の形状情報もその測定プロファイルから抽出可能であることが実証できた。

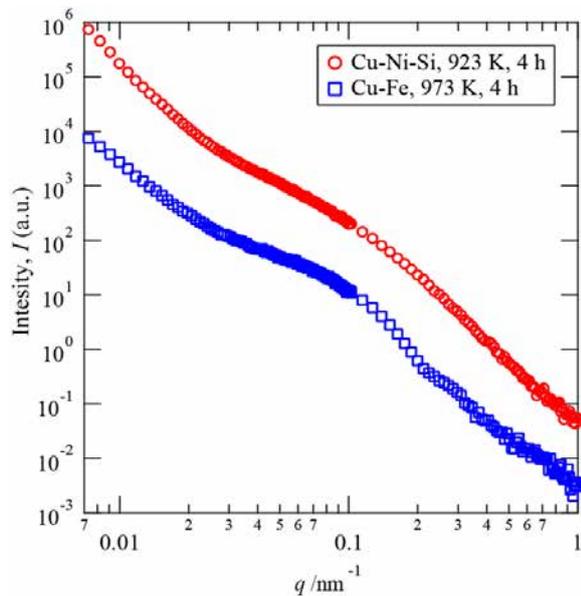


Fig.1. Cu-Ni-Si 合金の散乱プロファイル. 時効温度 973 K にて 4 h の処理を行い,  $\text{Ni}_2\text{Si}$  粒子が Cu 母相中に析出している. 比較として Cu-Fe 合金の散乱プロファイルを併せて示す. Cu-Ni-Si のシヨルダーは Cu-Fe よりもブロードになっていることがわかる.

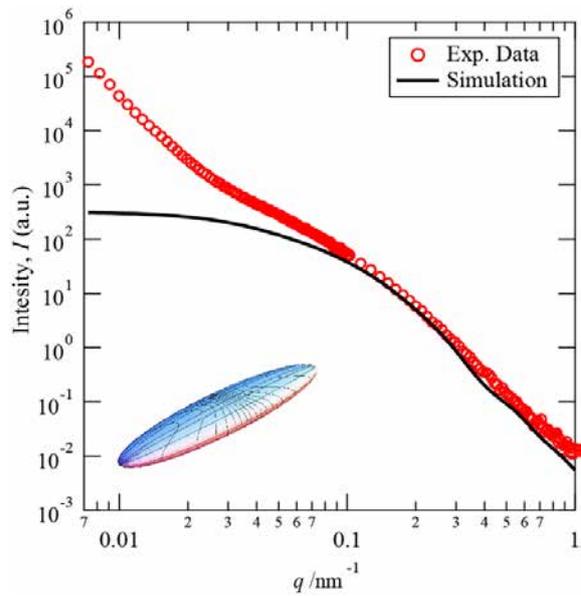


Fig.2. Cu-Ni-Si 合金の散乱プロファイルと局所単一剛体球モデルにて計算したシミュレーションプロファイル. 粒子形状は楕円体(半短軸: 8.6 nm, 半中軸: 20.2 nm, 半長軸: 77.4 nm)に近似している.

#### 参考文献 :

- [1] 宮澤知孝 他、平成 27 年度 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2015A), 2014B1573.
- [2] 宮澤知孝 他、平成 27 年度 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2015A), 2014B1880.
- [3] C. Watanabe, R. Monzen, *J. Mater. Sci.*, **46**, 4327-4335 (2011).
- [4] J. S. Pedersen, *Adv. Colloid Interfac. Soc.*, **70**, 171-210 (1997).
- [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).