

放射光X線と中性子を併用した  
小角散乱法による  
金属中微細組織の解析

物材機構: 大場洋次郎

## ● 共同研究者と謝辞

物材機構: Suresh Koppoju、大沼正人

JASRI 佐藤 眞直、橋本保

JFE条鋼 白神 哲夫

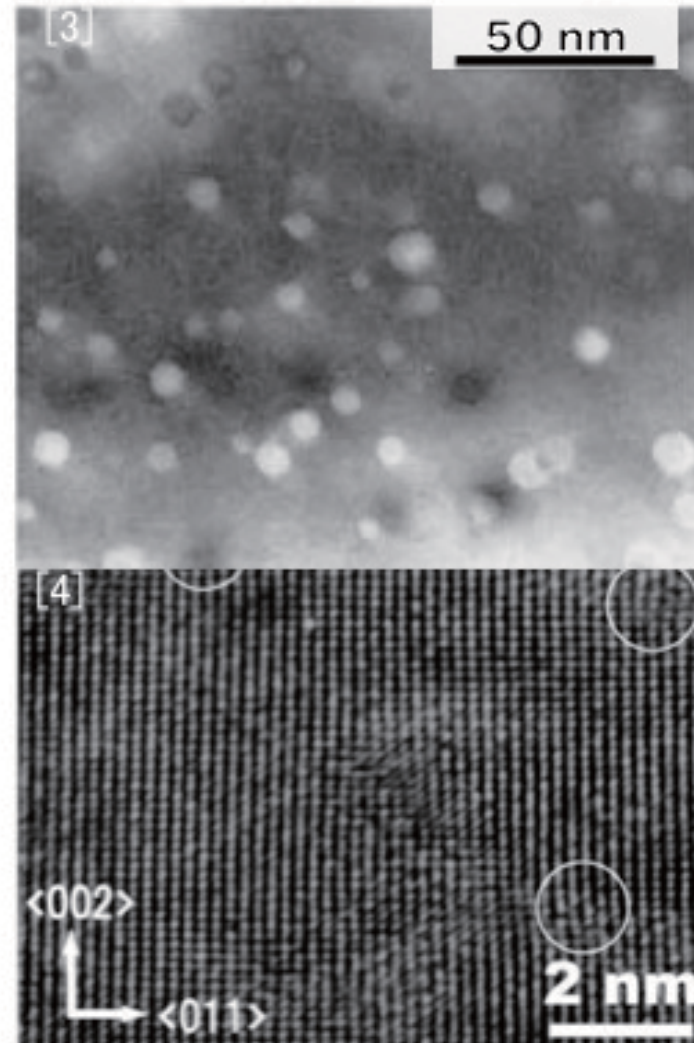
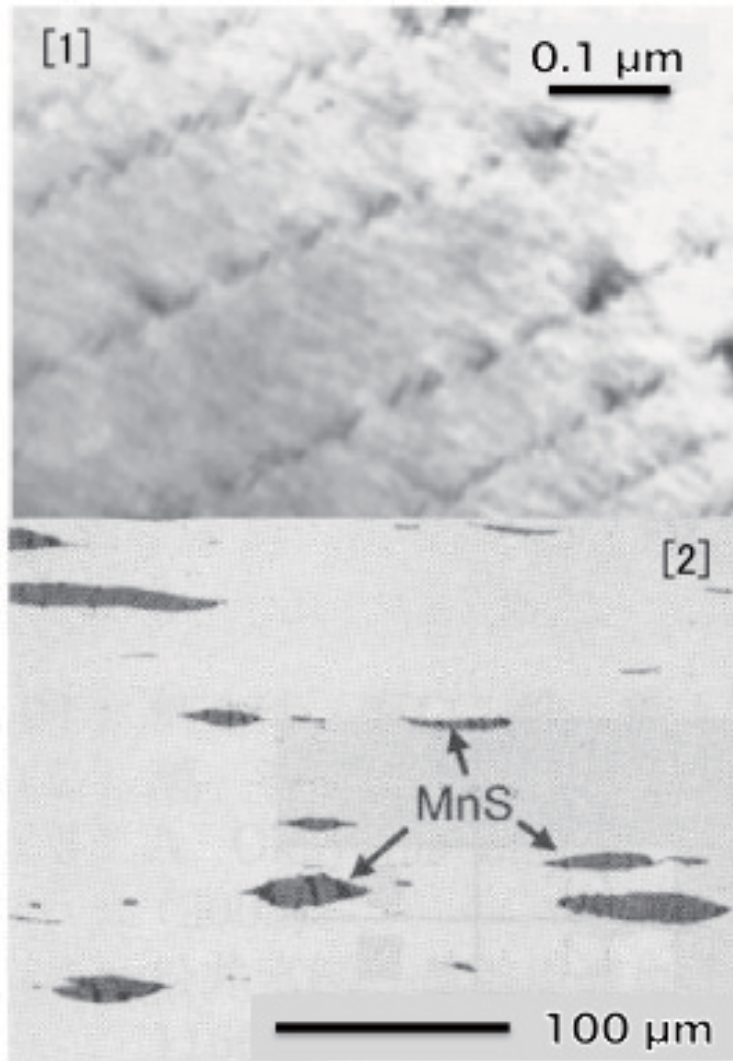
JAEA 大塚智史、鈴木 淳市、山口 大輔、小泉 智

茨大 金城 有紀、友田 陽

極小角X線散乱(USAXS)実験は、高輝度光科学研究センターが実施する重点産業利用課題としてSPring-8 BL19B2において実施しました。

## Introduction

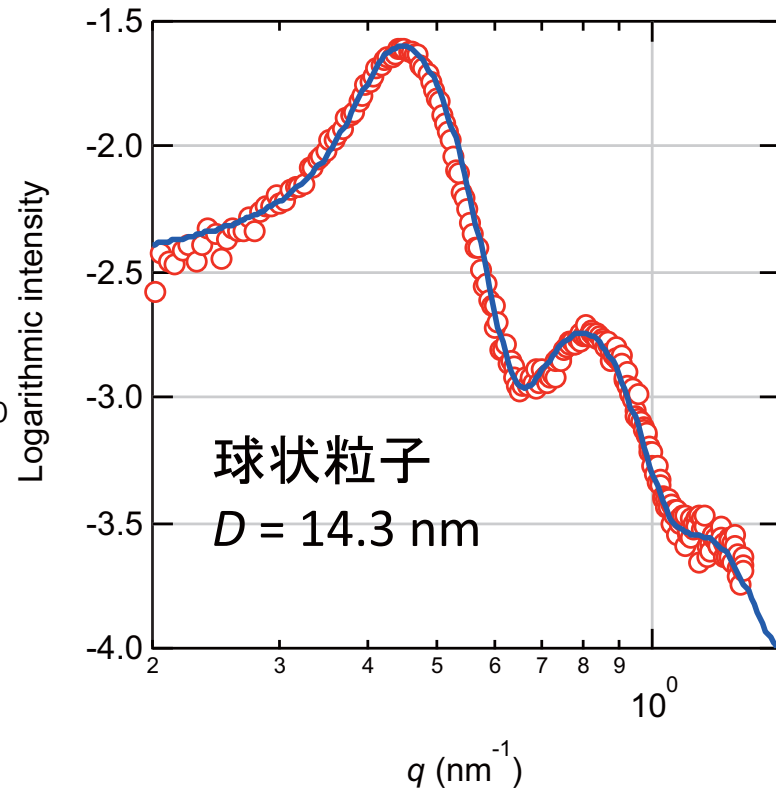
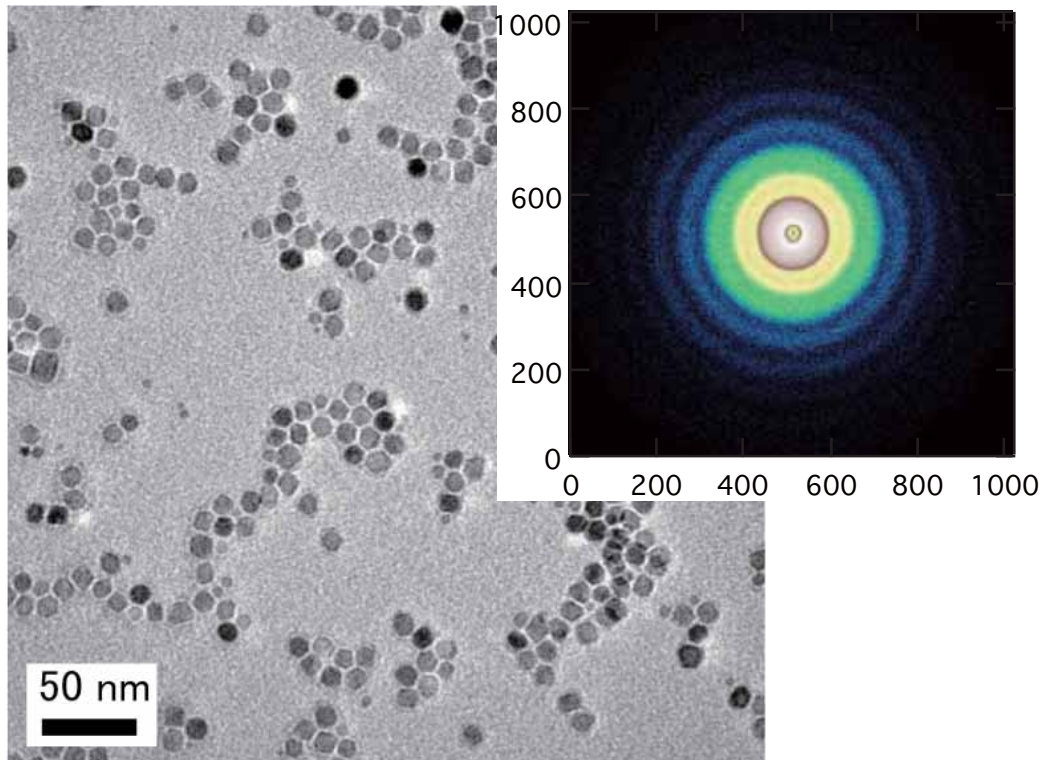
- [1] T.N.Baker, Mater. Sci. Technol. **25** (2009) 1083.
- [2] 松井直樹, et. al. までりあ **50** (2011) 73.
- [3] S.Ohtsuka, et. al., J. Nucl. Mater. **329-333** (2004) 372.
- [4] T. Saito, et. al., Science **300** (2003), 464.



- 金属材料中には様々な微細組織が形成され、特性に大きく影響  
高い特性を得るためには微細組織の評価・制御が重要

## Introduction

### ● X線小角散乱 (SAXS) 法、中性子小角散乱 (SANS) 法



- 粉末回折法と同様の散乱手法
- 散乱角  $2\theta < 10^\circ$  の小角領域

→実空間で  $D > \sim 1 \text{ nm}$  の粒子、**微細組織** の評価

形状、内部構造、サイズ

数密度、組成

## Introduction

### ● 小角散乱法による金属材料の評価

- 金属材料における小角散乱 → Al-Cu合金中の析出挙動  
磁気散乱による磁気構造

- より幅広い実用材料の微細組織評価には不向きか？

- ポリマーやゲル、ゴム等(ソフトマター)研究では幅広い実用材料へ適用

SPring-8にもBL03XU、BL19B2, BL20XU、BL40XU、BL45XU等

基礎評価ツールとして重要な位置づけ

- 金属材料でも小角散乱法をもっと活かせるはず  
鉄鋼材料や磁性材料での測定がスタート

# Introduction

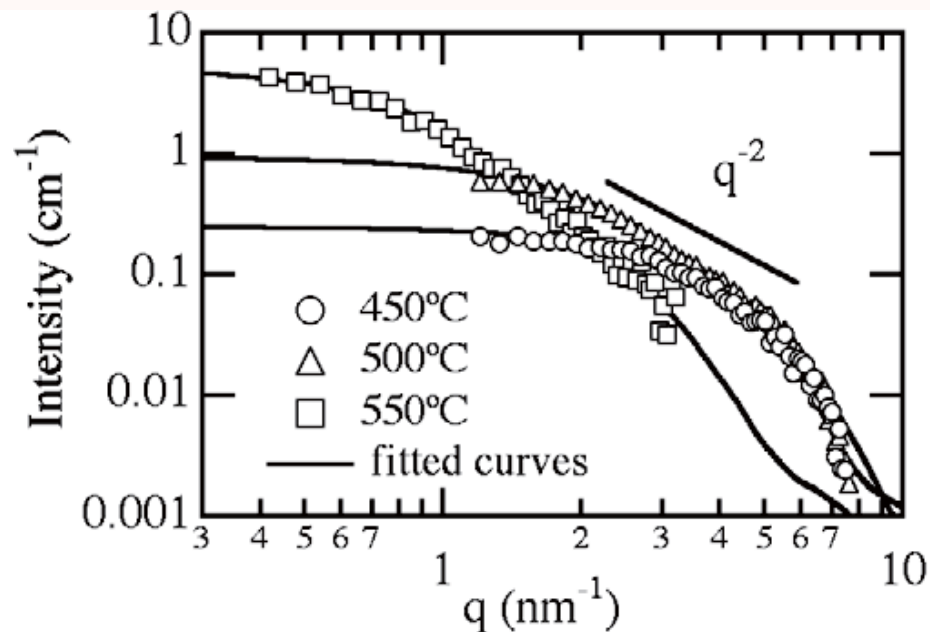
[5] M. Ojima, et. al., Scr. mater. **59** (2008), 313.

[6] T. Oku, et. al., Physica B **404** (2009), 2575.

[7] Y. Sasaki, et. al., IEEE Trans. Magn. **41** (2005), 3241.

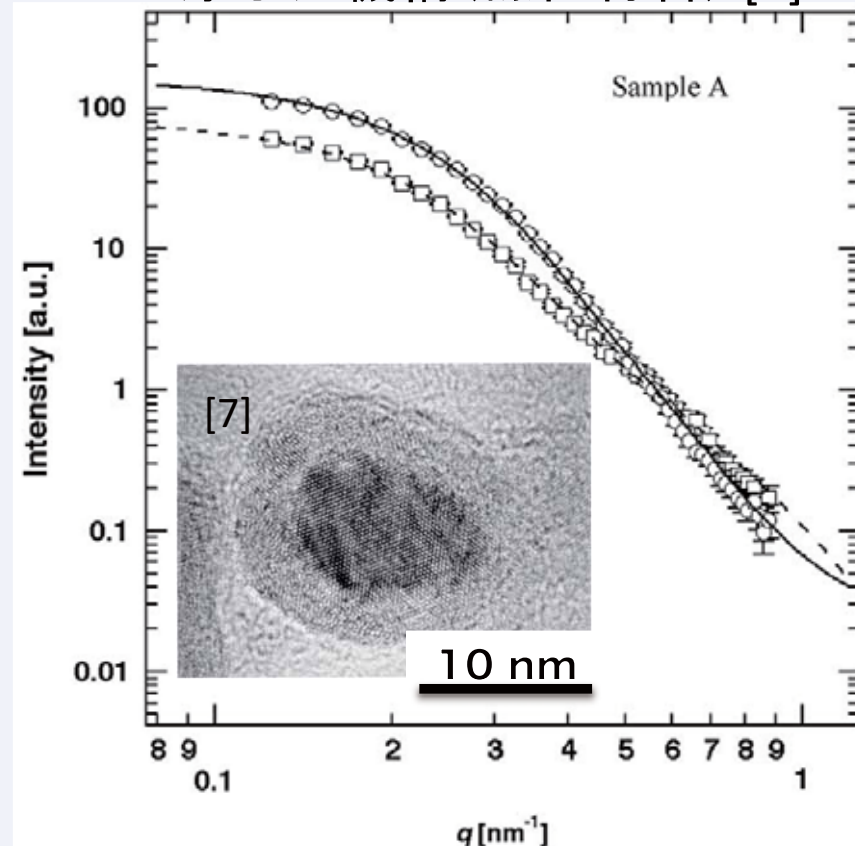
## 鉄鋼材料や磁性材料で成果が出始めつつある

茨城大 友田陽先生(鉄鋼材料) [5]



高窒素鋼中の析出物の解析

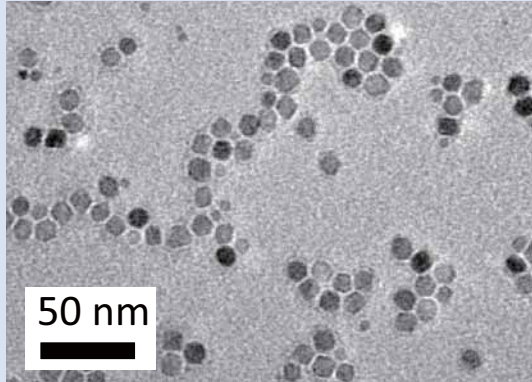
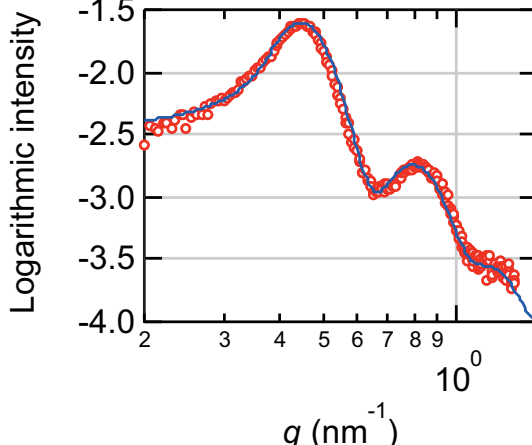
原子力機構(磁性材料) [6]



磁気テープ用 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ ナノ粒子の解析

依然として材料研究者にとって身近な手法とは言えない

# Introduction

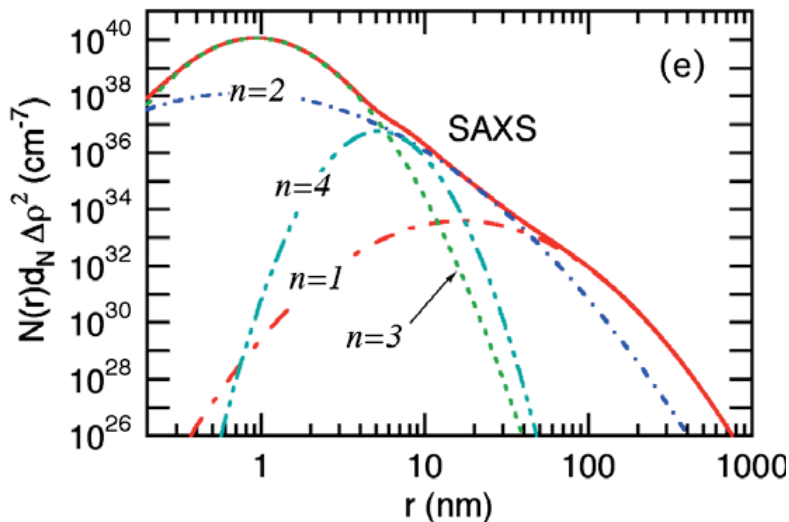
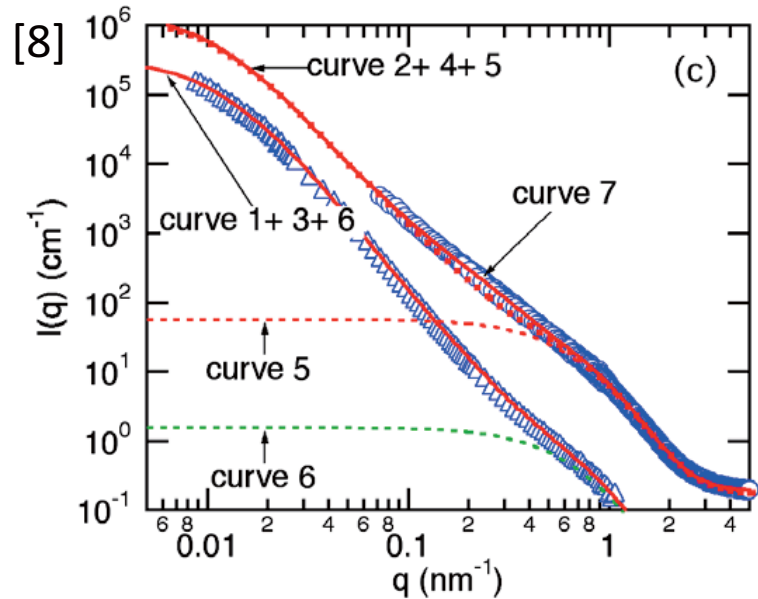
観測領域	特性評価	微細組織観察
局所的	MFM ナノインデンテーション	 <p>光顕, TEM, SEM</p> <p>高分解能 直感的に分かり易い</p>
マクロ	SQUID, VSM 引張試験	 <p>SAXS, SANS</p> <p>高い透過能 SAXS測定領域 <math>\phi \sim 0.5 \text{ mm} \times t 30 \mu\text{m}</math> SANS <math>\phi \sim 10 \text{ mm} \times t 2 \text{ mm}</math></p>

小角散乱法では**広い観測領域の代表値**が得られる

構造材料等、マクロな特性を調べる場合、特に有効  
顕微鏡と相補的に利用することで詳細な情報

# Introduction

## ● 小角散乱法の進展



[8] M. Ohnuma, et. al., Acta Mater. **57** (2009), 5571.

J-PARC 大観 (パルス中性子SANS)  
2011/3/7ビーム受け入れ開始

JRR-3 mf-SANS (小型集光型SANS)  
稼働開始

BL19B2 USAXSで鉄鋼材料の測定



測定可能な試料、領域の拡大

対象サイズ $\sim 1\mu\text{m}$ 、Ti合金等も測れる

SAXSとSANSの併用

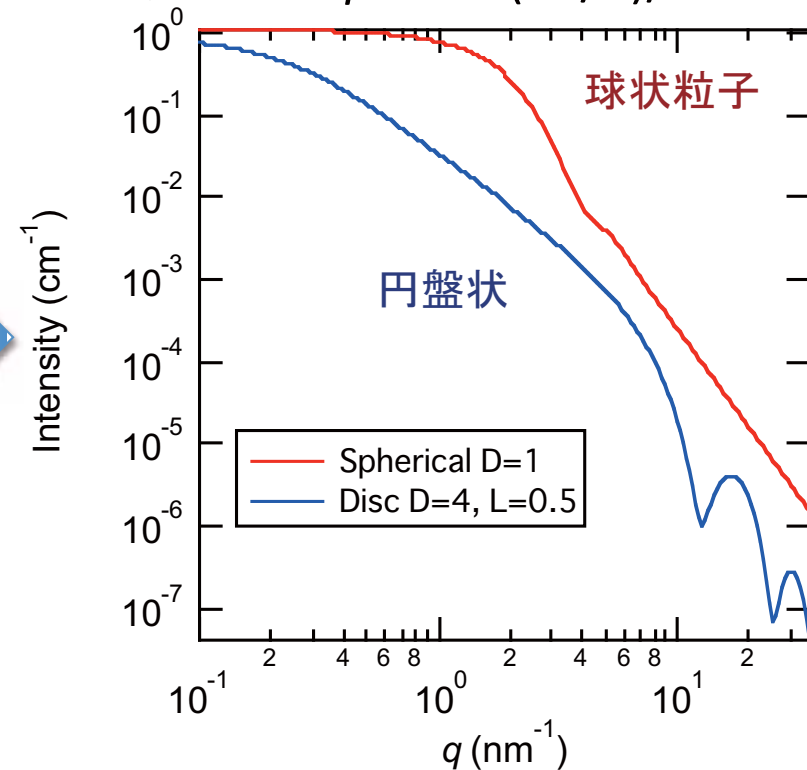
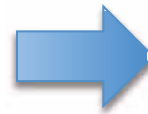
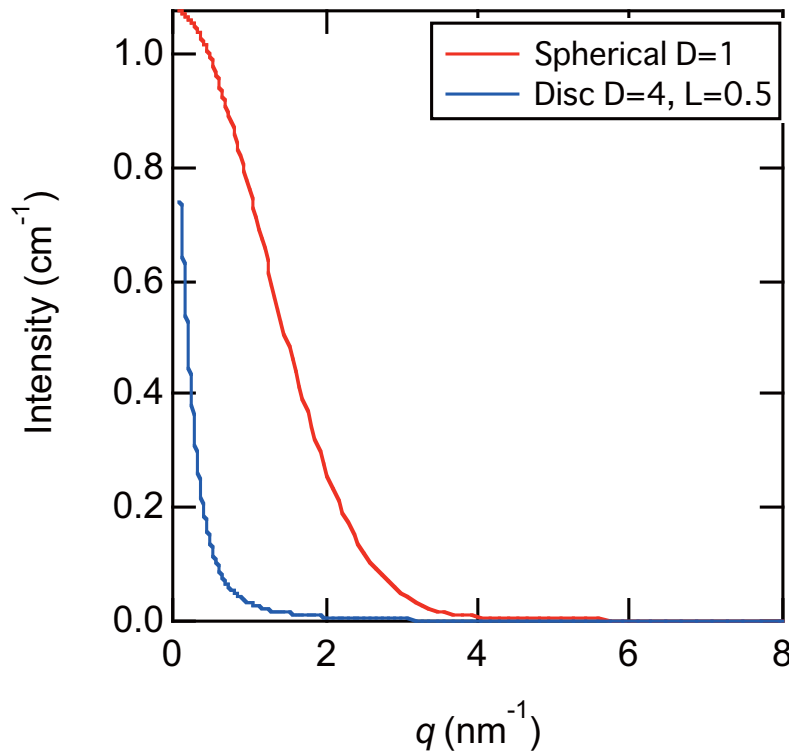
合金コントラスト(ACV)変調法



# Introduction

## ● 小角散乱法

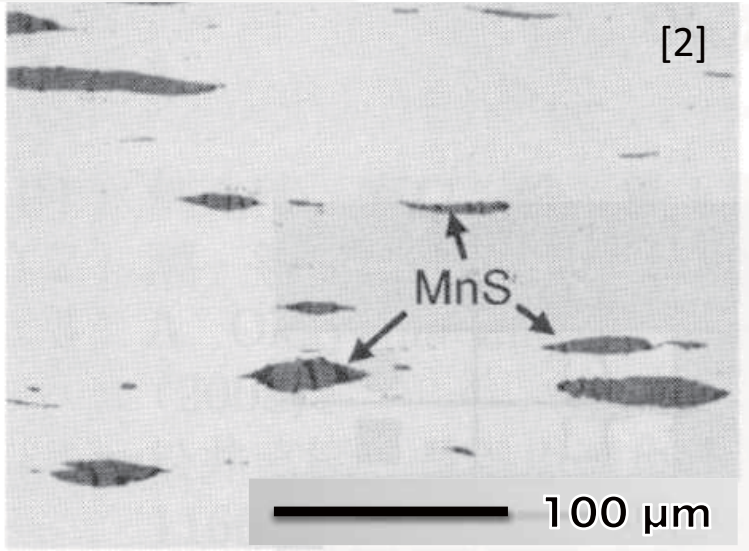
- 粉末回折法等と同様の散乱手法
- 散乱角 $0^\circ$ のピークにおける線幅の解析 (Scherrerの式、Williamson-Hallプロット)
- 両対数プロットで詳細に解析、横軸は散乱角でなく $q=4\pi\sin(2\theta/2)/\lambda$



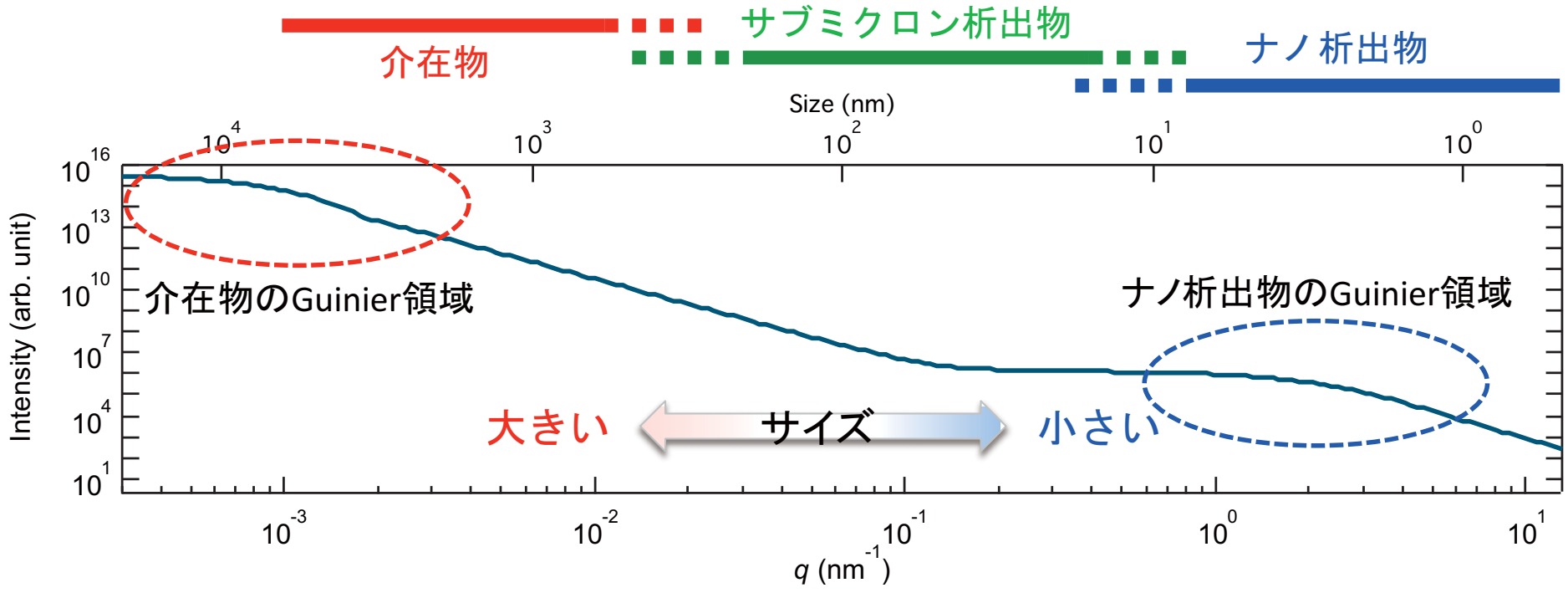
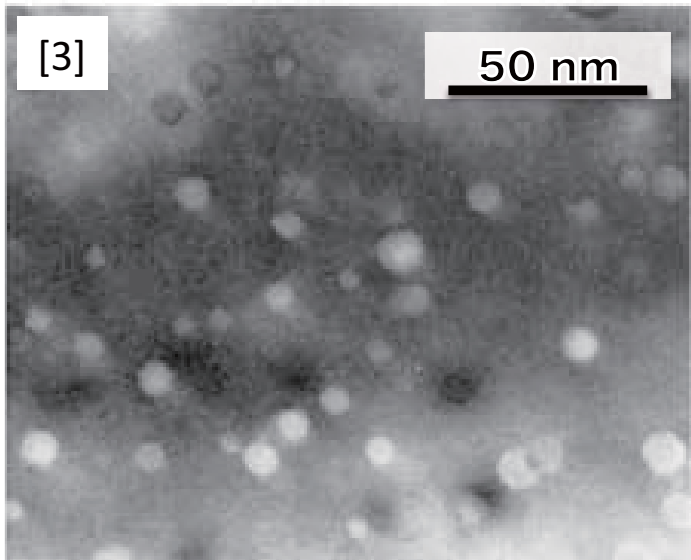
$x$ 軸(線幅)  $\rightarrow$  サイズ、( $q$ 依存性)  $\rightarrow$  粒子形状

$y$ 軸(強度)  $\rightarrow$  数密度 $\times$ (組成 $\times$ 粒子体積) $^2$

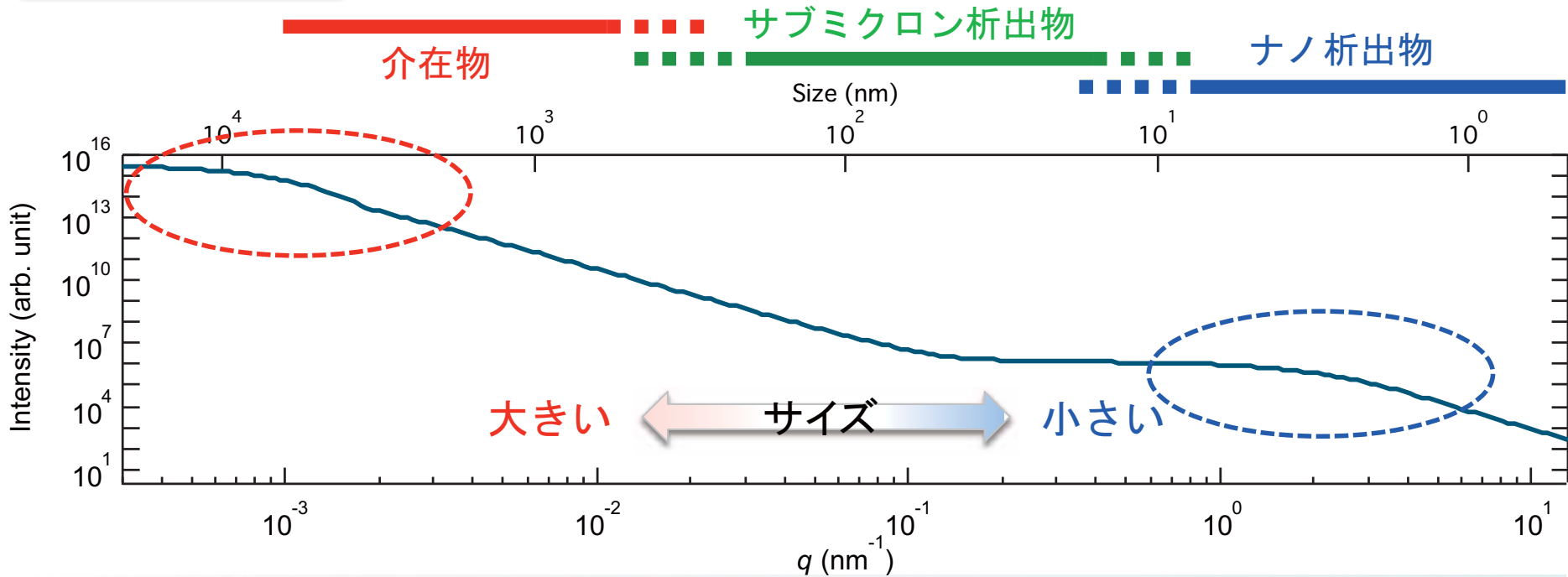
# Introduction



平らな領域  
(Guinier領域)  
↓  
組織サイズ



# Introduction



極小角 (USANS) 装置 (PNO@JAEA)

SANS

SANS-J-II@JAEA

建設中 (大観@J-PARC、mf-SANS)

SAXS

ラボSAXS@NIMS

極小角SAXS (USAXS) 装置@BL19B2

## Experiment

### ● SAXS測定

NIMS ラボSAXS装置

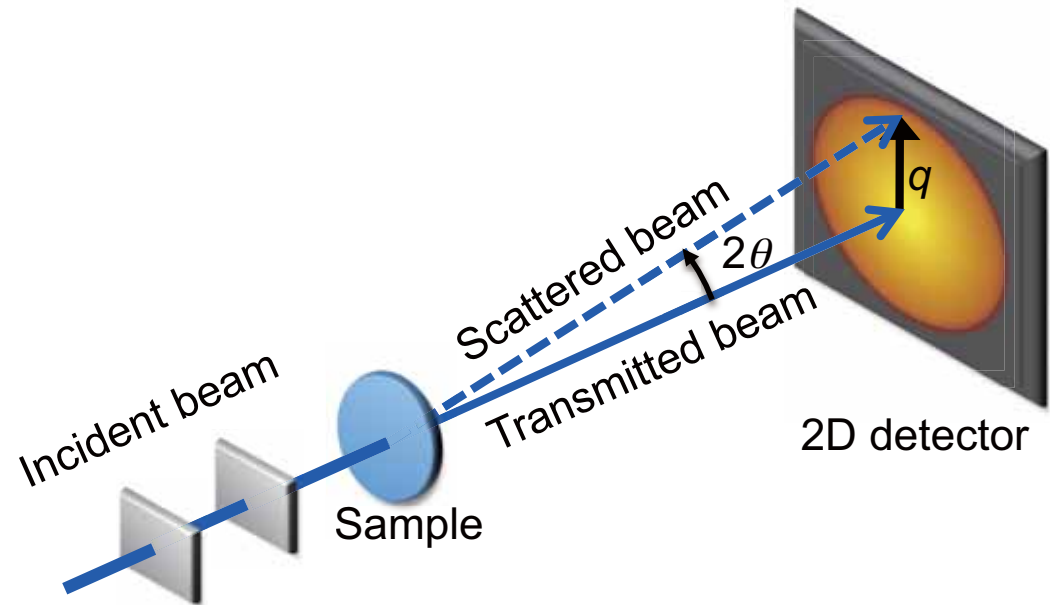
多層膜X線ミラー

透過配置

ピンホールコリメーション

試料厚さ:~30 $\mu\text{m}$

$q=0.07\sim 15\text{ nm}^{-1}$



Mo-SAXS装置→高 $q$ 測定用( $0.2\sim 15\text{ nm}^{-1}$ )



Cr-SAXS装置→低 $q$ 測定用( $0.07\sim 1\text{ nm}^{-1}$ )



## Experiment

### ● SANS測定

原子力機構 SANS-J-II

金属材料測定用の環境

ピンホールコリメーション

中性子波長:0.65 nm

試料厚さ:2 mm

$q=0.005\sim 1.0\text{ nm}^{-1}$ (頑張れば $3.0\text{ nm}^{-1}$ )

核散乱と磁気散乱分離のため、  
磁場印加(1T)

### ● USANS測定

原子力機構 PNO

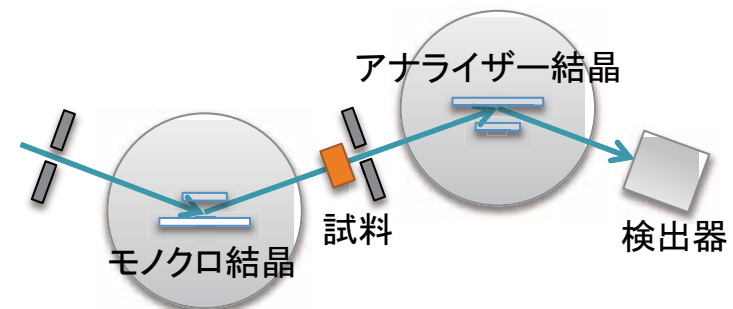
二結晶型SANSで極小角まで

永久磁石で磁場0.5T印加

$q=0.0003\sim 0.03\text{ nm}^{-1}$



SANS-J-II. 手前から中性子が入射.



PNO模式図. モノクロ結晶とアナライザ結晶で超小角領域を1次元スキャン測定.

## Experiment

### ● USAXS測定

SPring-8 BL19B2 産業利用ビームライン

ご担当者: 佐藤真直博士

金属材料の測定も多い  
波長: 0.0689 nm (18 keV)

ピンホールコリメーション

試料-検出器間距離: 39.6 m

2次元検出器 PILATUS-2M

$q=0.005\sim 3.5\text{ nm}^{-1}$



## Experiment

### ● USAXS測定

SPring-8 BL19B2 産業利用ビームライン

ご担当者: 佐藤真直博士

波長: 0.0689 nm (18 keV)

比較的高エネルギー→金属材料を容易に透過

ピンホールコリメーション

試料-検出器間距離: 39.6 m

短波長とピンホールは極小角領域の測定に不利  
→驚異的な試料-検出器間距離でカバー

2次元検出器 PILATUS-2M

異方的な散乱(=異方的な構造)を効率良く測定できる

将来的には高い強度を活かしたその場測定等

## Results (1) 快削鋼

### ● 快削鋼

μmサイズの介在物粒子による高い被削性

従来の材料では被削性向上のためには  
Pbが必要→環境負荷が高い

### ● 低炭素硫黄快削鋼SUM23K

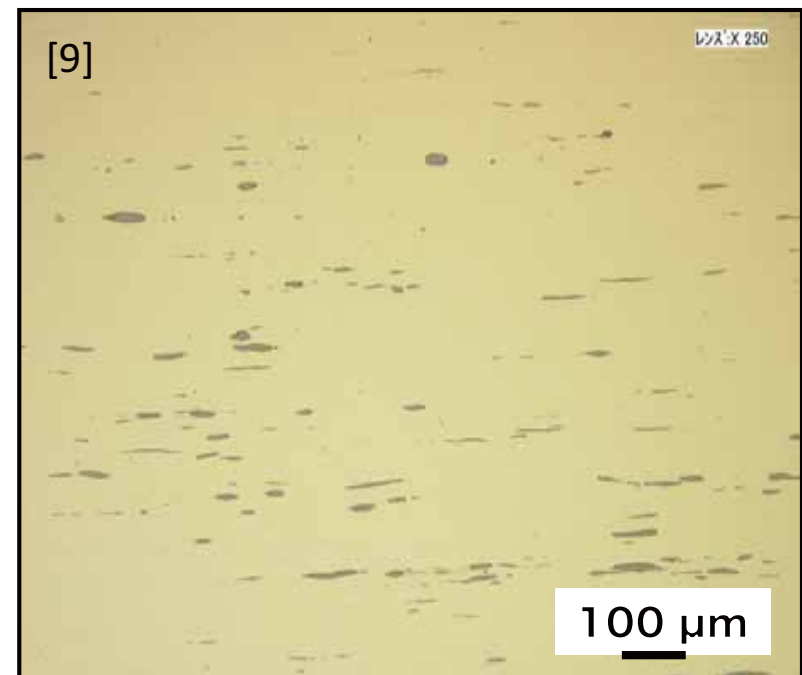
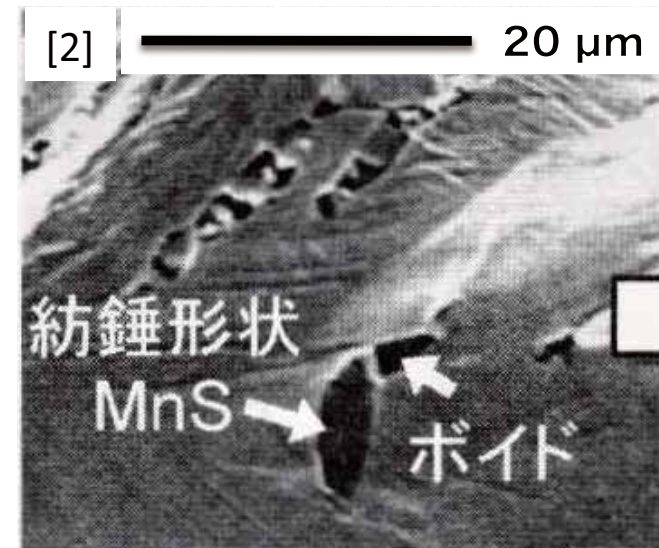
Mn-S介在物粒子を用いた標準的な快削鋼

Pb不使用

圧延によって異方的な介在物

製造条件や添加元素による介在物の  
形態制御が研究されている

[9] 金城有紀, 修士論文 (茨城大, 2009年度).





## Results (1) 快削鋼

被削性を決める因子  
→ 介在物の形状、アスペクト比  
サイズ  
組成

従来の介在物の評価は  
光学顕微鏡とSEMが中心

→ 小角散乱法で評価

### ● 試料

	C	Si	Mn	P	S	Al	Pb	O
SUM23K	0.06	<0.001	0.94	0.08	0.3	-	<0.01	0.0169

(wt.%)

SEM-EDS組成分析ではMn-S、Mn-Si-O介在物を観測

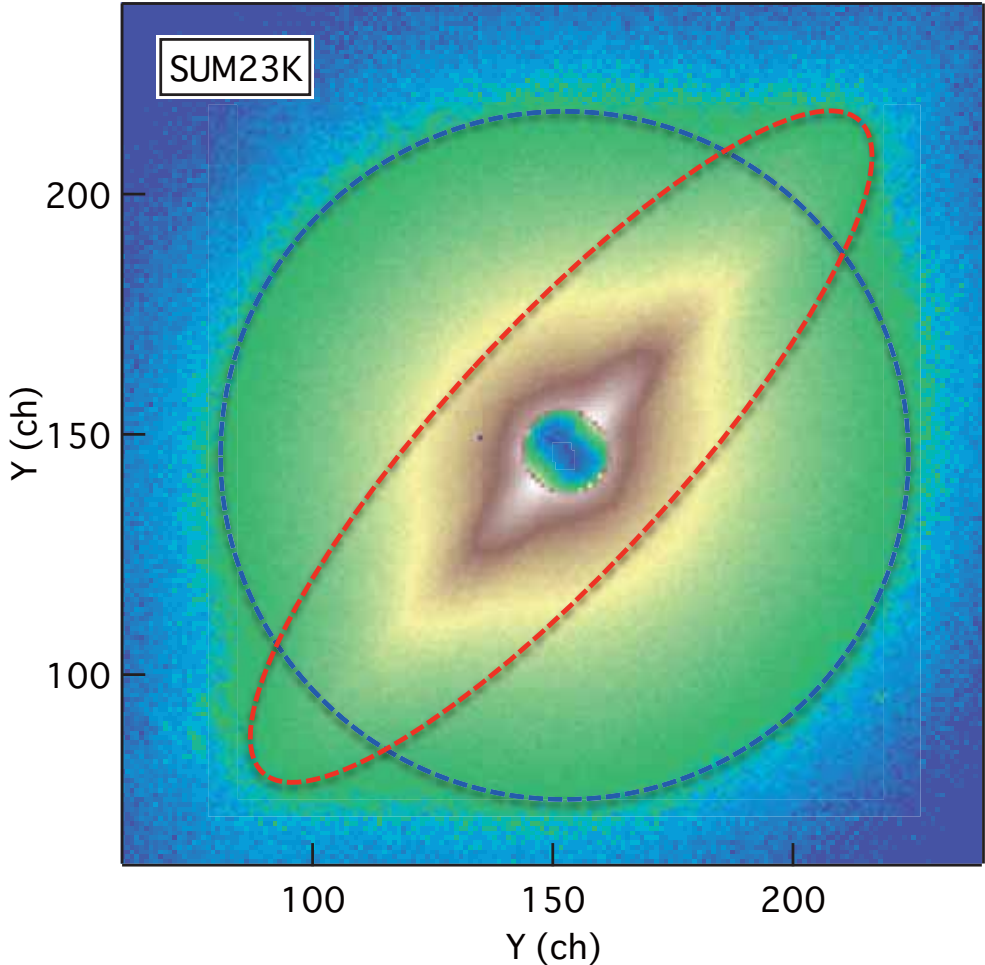
光学顕微鏡では介在物の面積率は1.23%

丸鋼から切り出した試料片を  
小角散乱測定

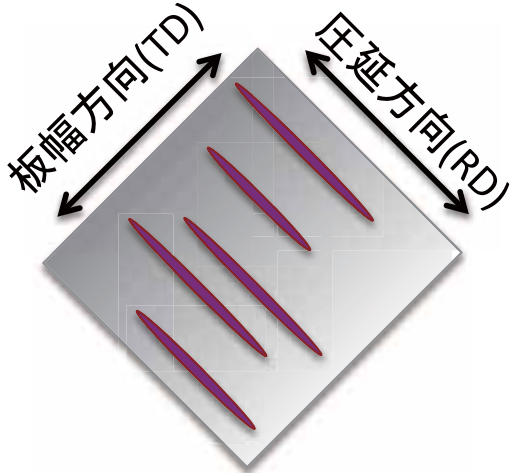


# Results (1) 快削鋼

● USAXS 2Dプロフィール



※中央はダイレクトビームストップの陰



板幅方向に広がった散乱成分

+

等方的な散乱成分



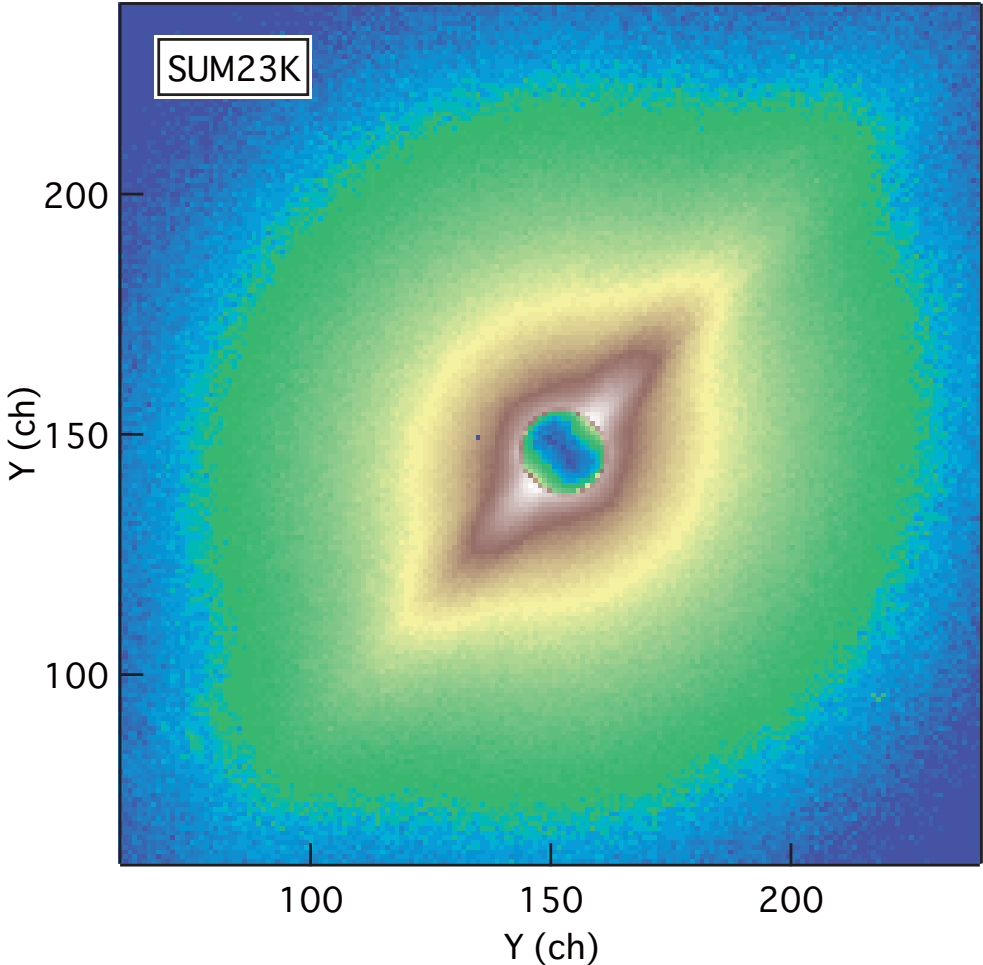
圧延方向に伸びて配向した粒子

+

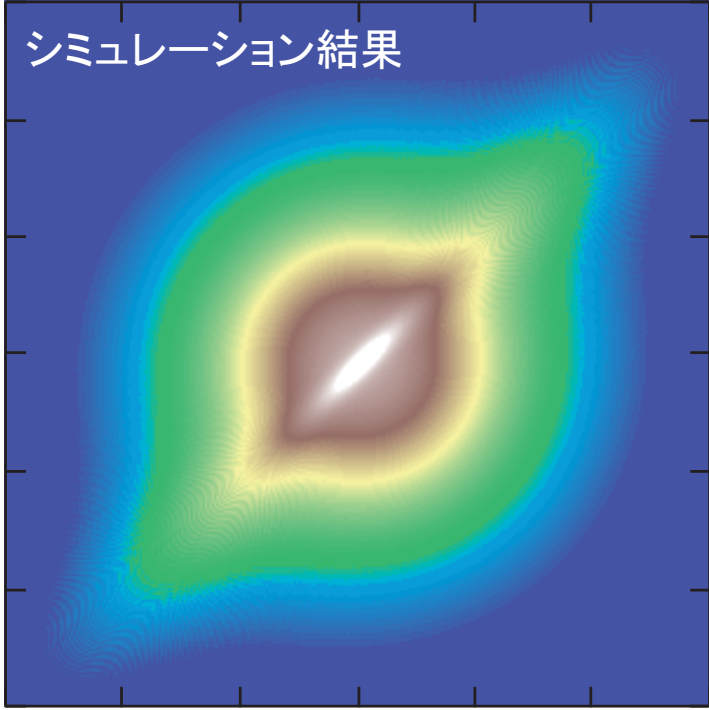
等方的な粒子

# Results (1) 快削鋼

● USAXS 2Dプロファイル



※中央はダイレクトビームストッパーの陰



配向した縦長の回転楕円体

+

球状粒子

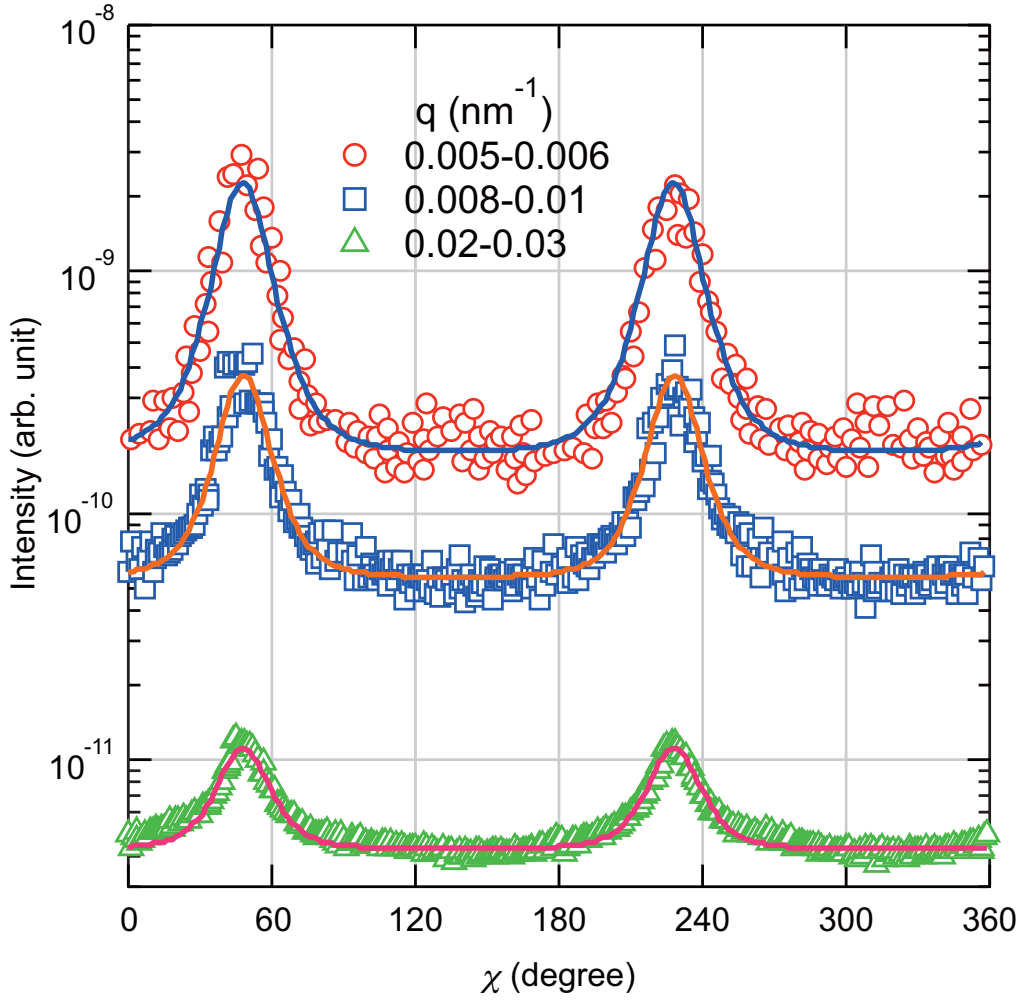
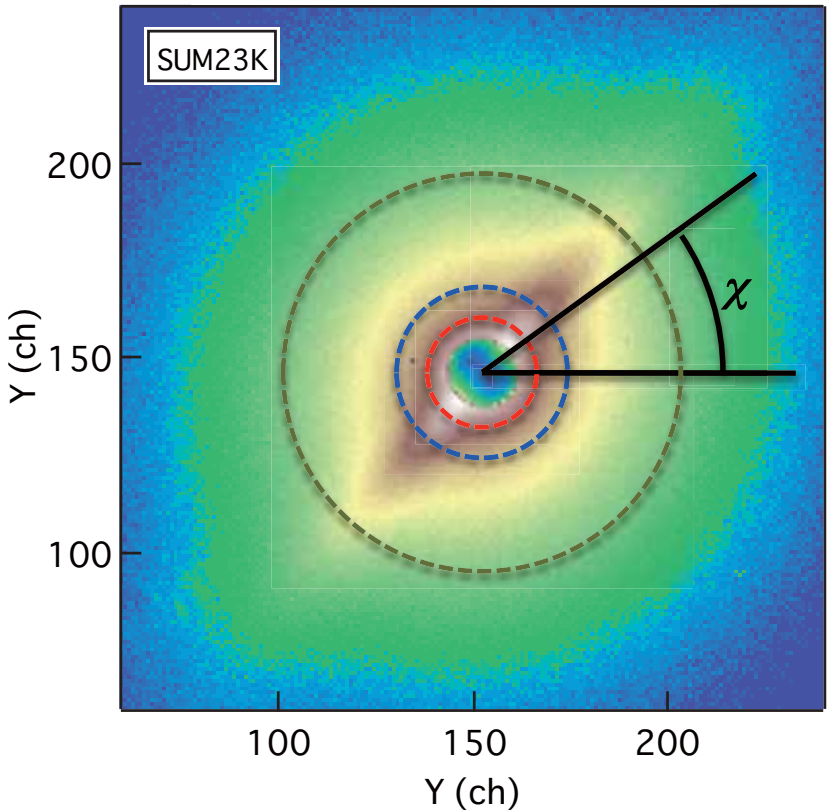
モデル



実験結果の特徴と一致

# Results (1) 快削鋼

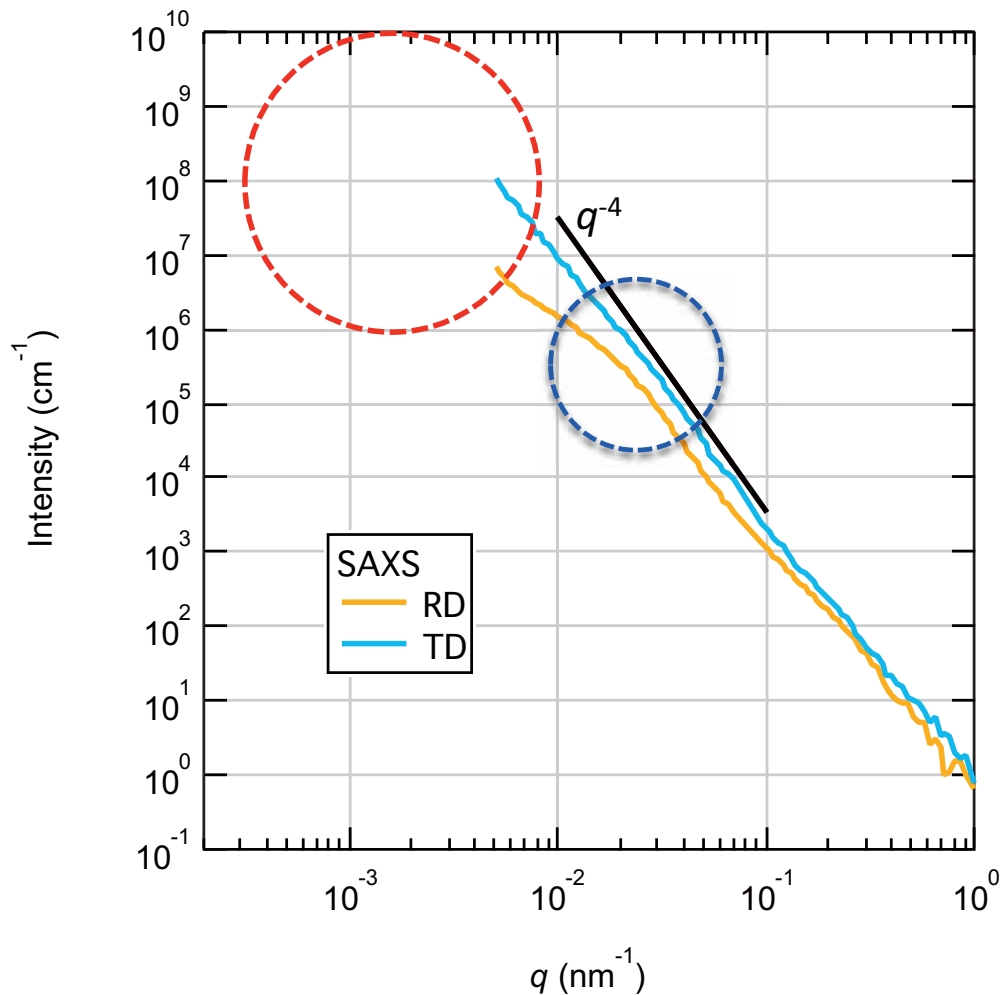
● USAXS 周方向プロファイル



RDに完全に配向していると考えてプロファイルの幅の広がりを  
フィッティング  
→回転楕円体粒子のアスペクト比3.5~3.9

## Results (1) 快削鋼

### ● USAXS+SAXS $I$ - $q$ プロファイル



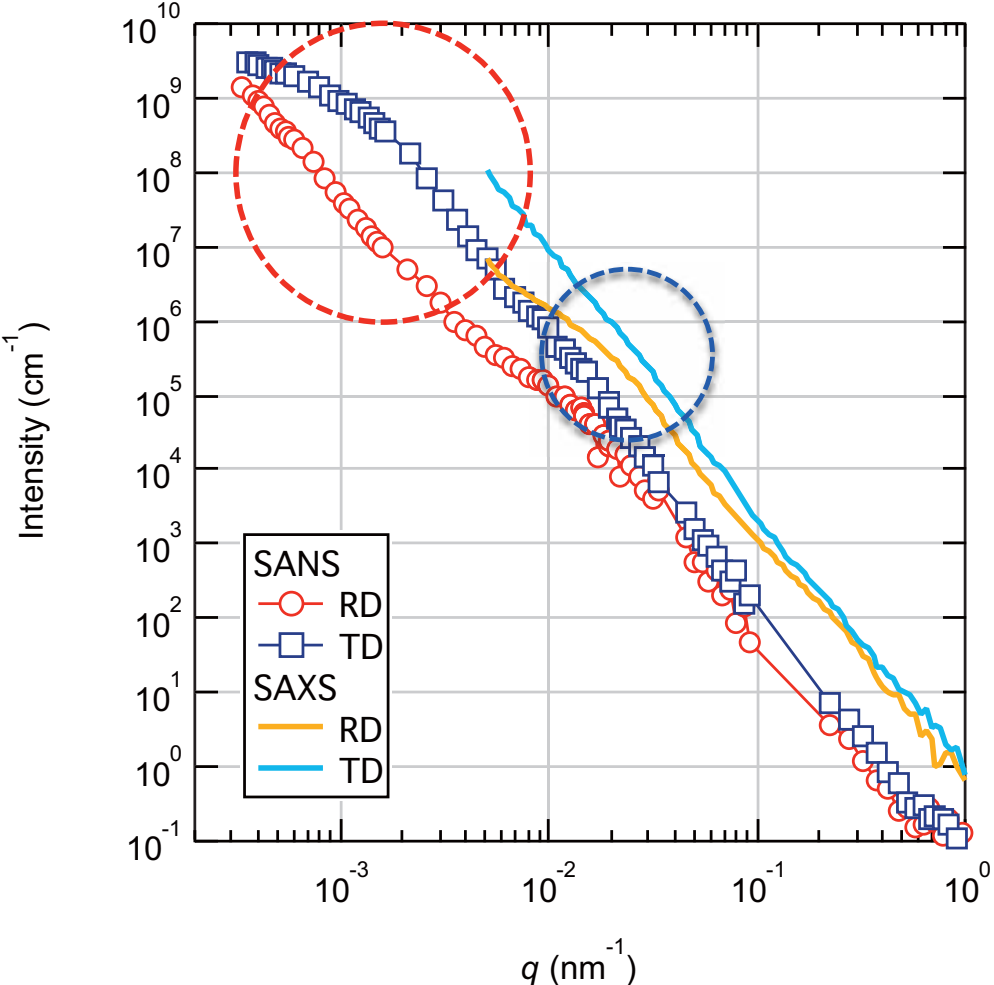
高 $q$ 側、RDとTDでほぼ同じ位置に  
Guinier領域  
→ 等方的な小粒子

低 $q$ 側でRDとTDの間に明瞭な差  
→ 回転楕円体の大粒子

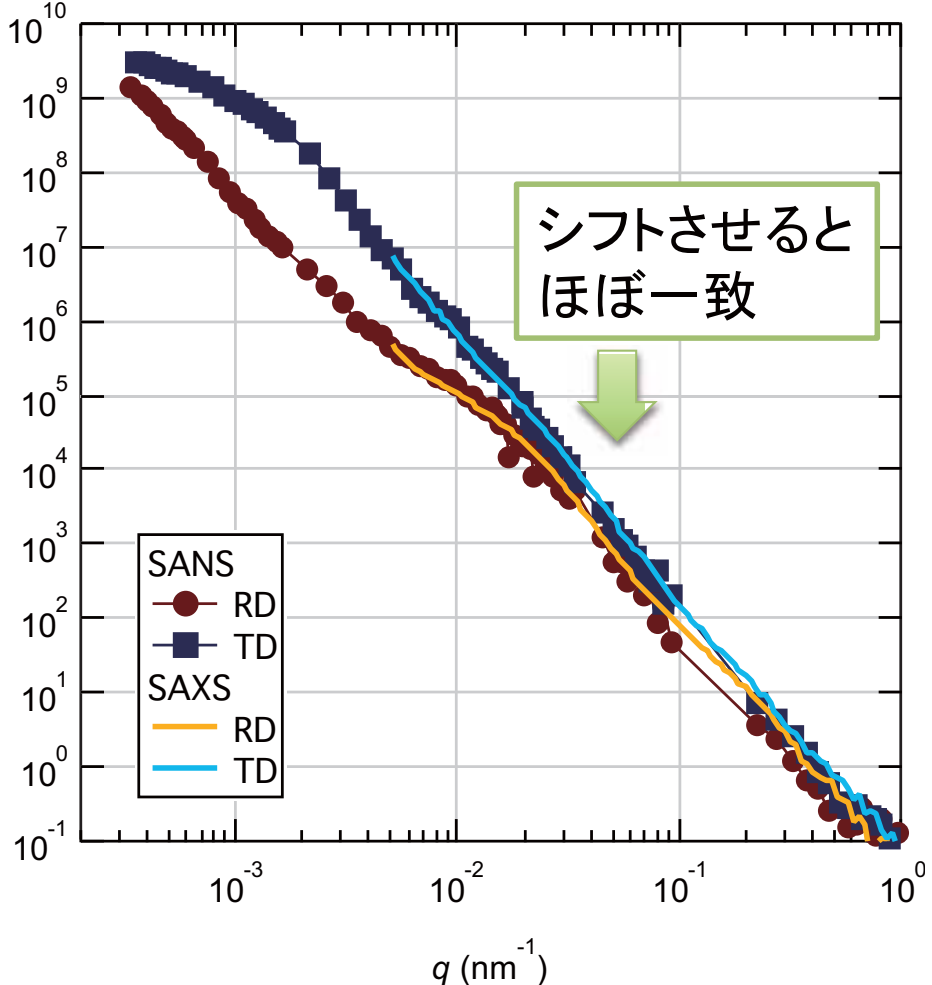
低 $q$ 側粒子のGuinier領域は  
見えず、解析困難

# Results (1) 快削鋼

## ● USANS+SANS $I$ - $q$ プロファイル



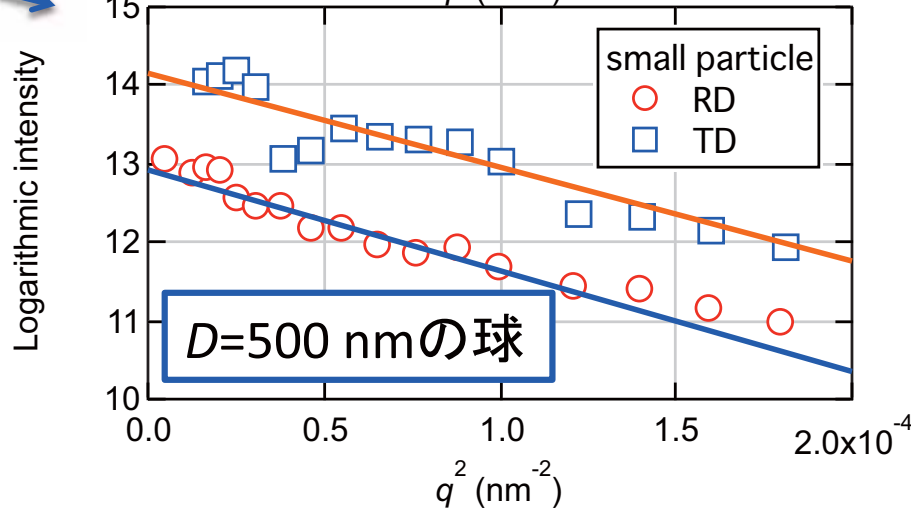
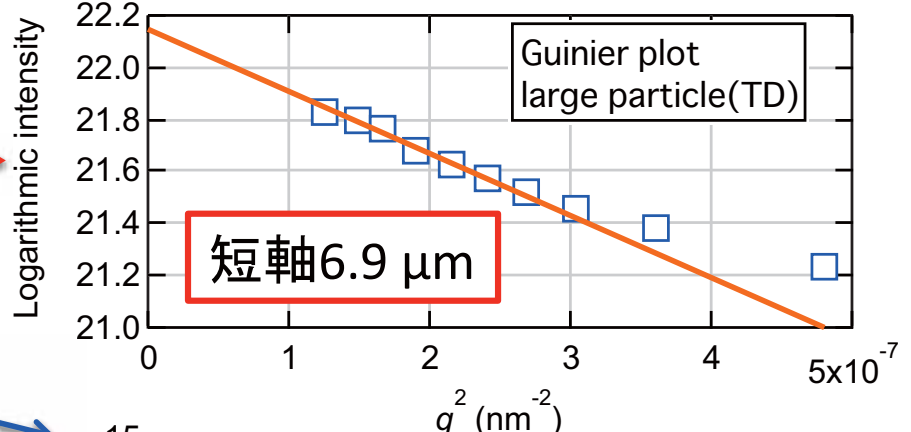
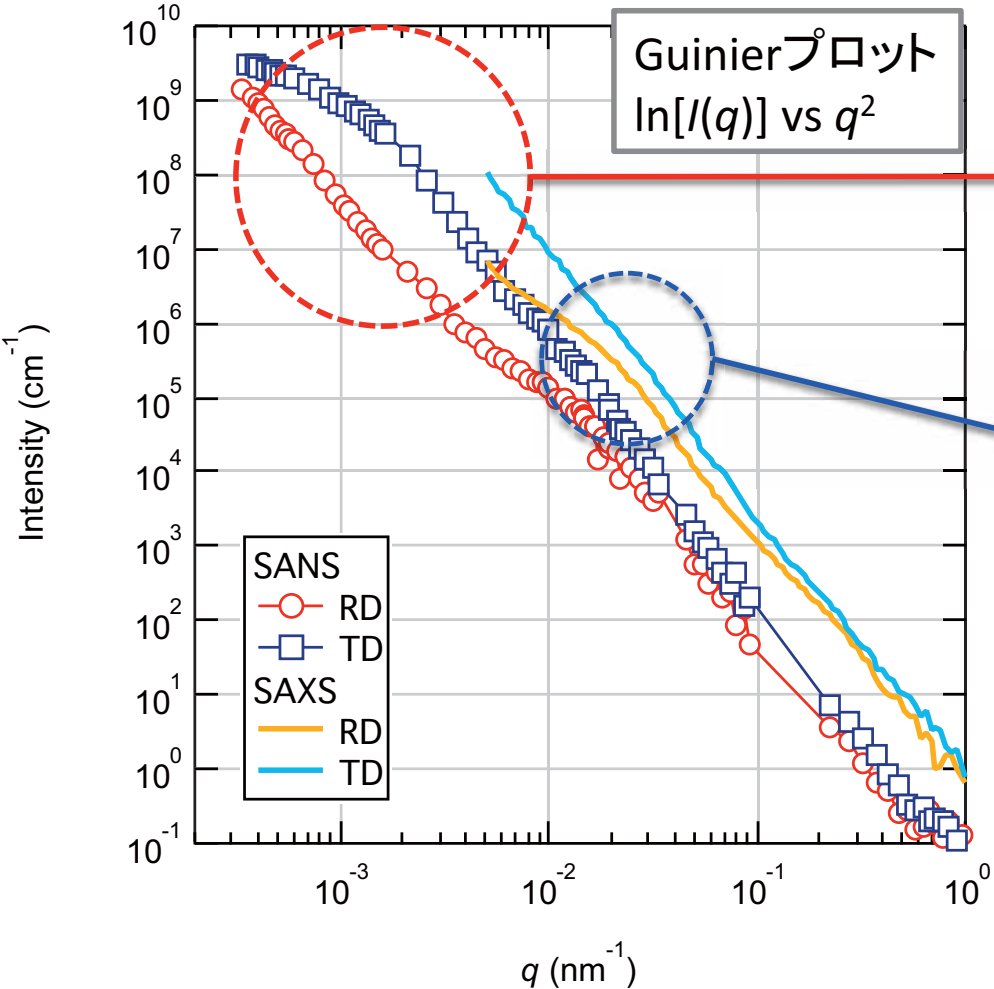
SANSプロファイルで低 $q$ 側をカバー  
TDにGuinier領域→回転楕円体粒子



二結晶型でも異方性を  
正しく評価していることを確認

# Results (1) 快削鋼

## ● Guinier領域からサイズの解析



アスペクト比3.5~3.9を考慮すると、

長軸25 μm, 短軸6.9 μmの回転楕円体 + 直径500 nmの球状粒子

# Results (1) 快削鋼

## SANSとSAXSを併用した合金コントラスト変調(ACV)法

小角散乱強度

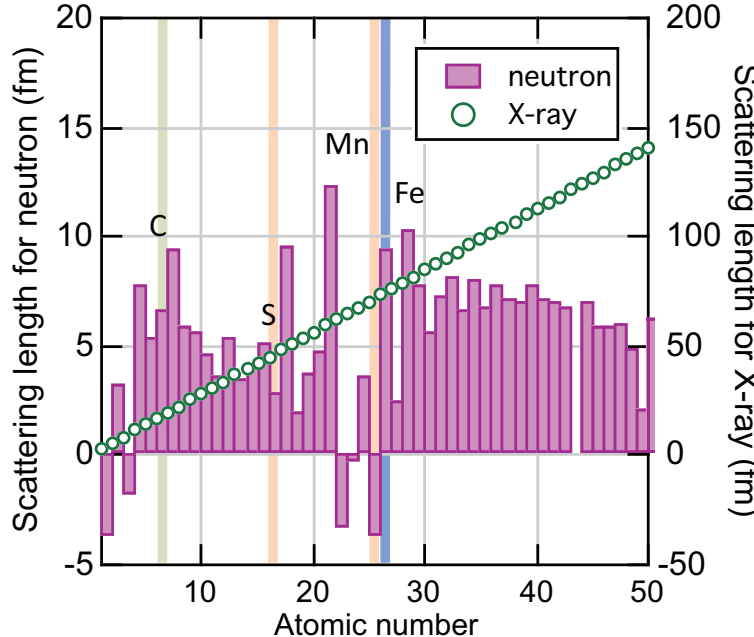
$$I(q) = \sum_i \Delta\rho_i^2 d_{Ni} \int_0^\infty [V_i(r)F_i(q,r)]^2 N_i(r) dr$$

=  $\Delta\rho_i^2$  x 析出物数密度 x 体積 x 形状因子

散乱長密度差  
(組成の情報)

q依存性(構造の情報)

$\rho_x$ は原子番号に比例  
 $\rho_n$ は原子番号に比例しない



$\Delta\rho$ コントラスト  $\frac{\Delta\rho_x^2}{\Delta\rho_n^2}$

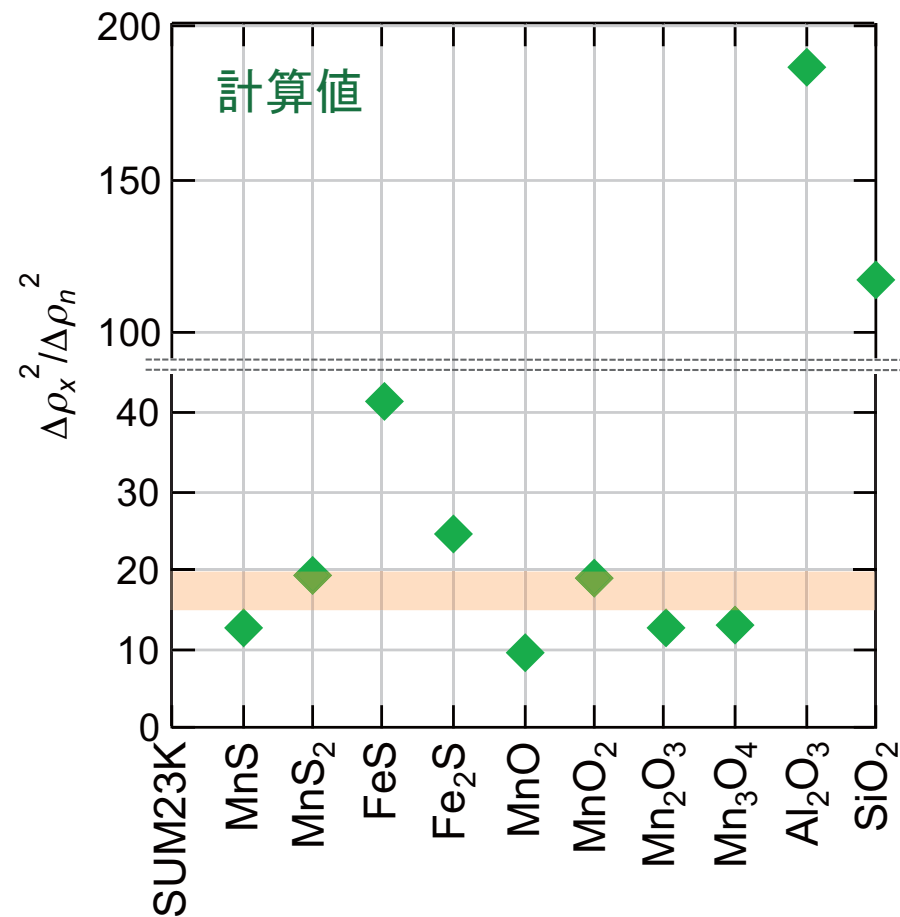
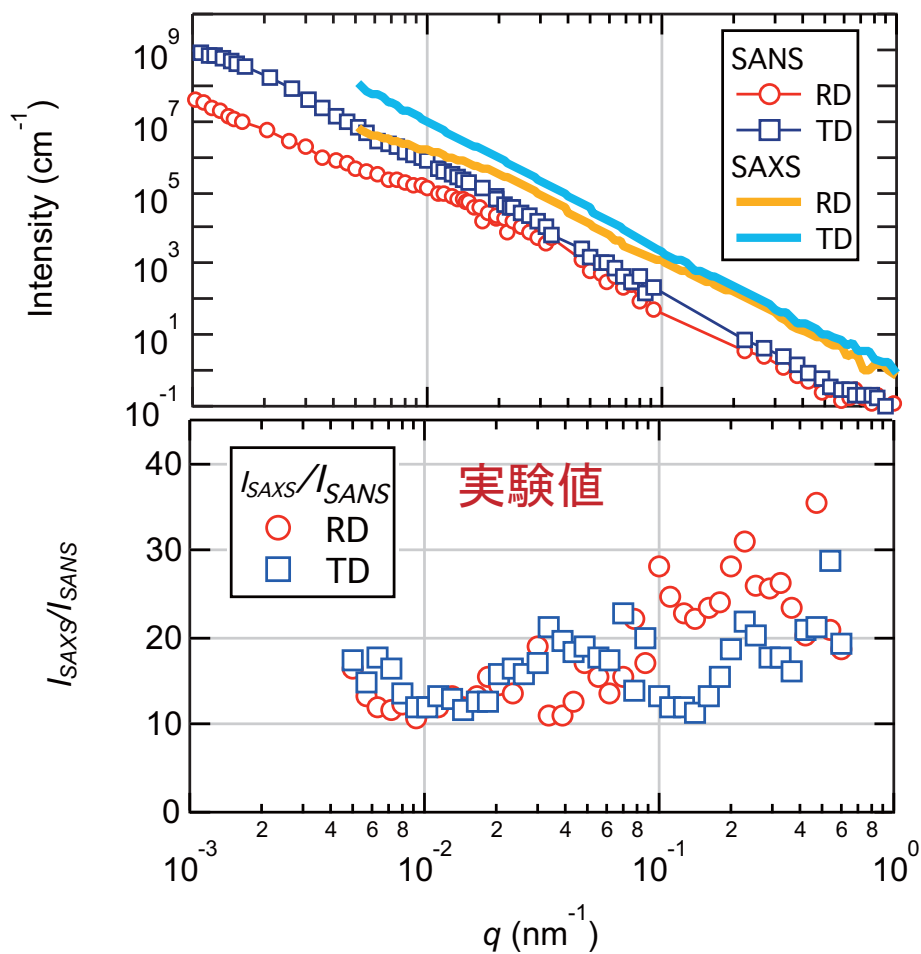
共通項

組成によって決まった比  
実験値と計算値を比較して  
**組成を同定**

**粒子形状とサイズ**



# Results (1) 快削鋼



ほとんどMn-SもしくはMn-O、ただし酸素量は少ないのでMn-S  
SEM-EDSではSi-O介在物も観測されていたが、全体に対する割合は低い  
過去の報告ではFe-Sも示唆されたが、寄与は小さい

# Results (1) 快削鋼

## ● 介在物の数密度と体積率

小角散乱強度  $I(q) = \sum_i \Delta\rho_i^2 d_{Ni} \int_0^\infty [V_i(r)F_i(q,r)]^2 N_i(r) dr$

=  $\Delta\rho_i^2$  x 析出物数密度 x 体積 x 形状因子



組成が分かると $\Delta\rho$ が決まり、  
数密度を算出できる

	$\Delta\rho_x^2/\Delta\rho_n^2(\text{cm}^{-4})$
MnS	$6.37 \times 10^{21}$
MnS <sub>2</sub>	$5.46 \times 10^{21}$

体積率 = 1粒子の体積 x 数密度

	組成	サイズ	1粒子の体積	数密度	体積率
縦長回転楕円体	MnS	25 x 6.9 $\mu\text{m}$	660 $\mu\text{m}^3$	$2.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$	1.4 %
球状粒子	MnS	500 nm	0.065 $\mu\text{m}^3$	$3.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	0.2 %

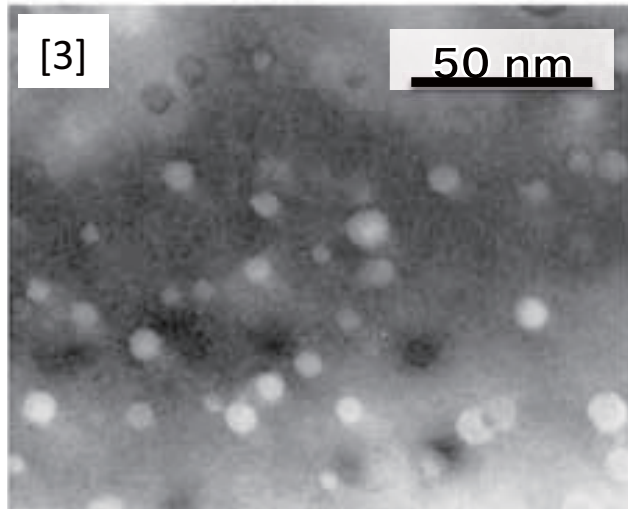
SEM面積率と一致する値、  
組成分析によるS含有量から計算したMnS体積率(1.5%)に近い値

## Results (1) 快削鋼

- 配向した回轉楕円体介在物粒子  
と球状介在物粒子からの散乱を観測
- 回轉楕円体      サイズ： 長軸25  $\mu\text{m}$ 、短軸6.9  $\mu\text{m}$   
アスペクト比： 3.5~3.9  
数密度：  $2.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$   
体積率： 1.4 %  
  
球状粒子      サイズ： 直径500 nm  
数密度：  $3.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$   
体積率： 0.2 %
- 組成はMn-Sが支配的

## Results (2) 9Cr-ODS鋼

### ● 酸化物分散強化(ODS)鋼



酸化物粒子を分散させ、基地組織を高温でも安定に保つ

### 9Cr-ODS鋼

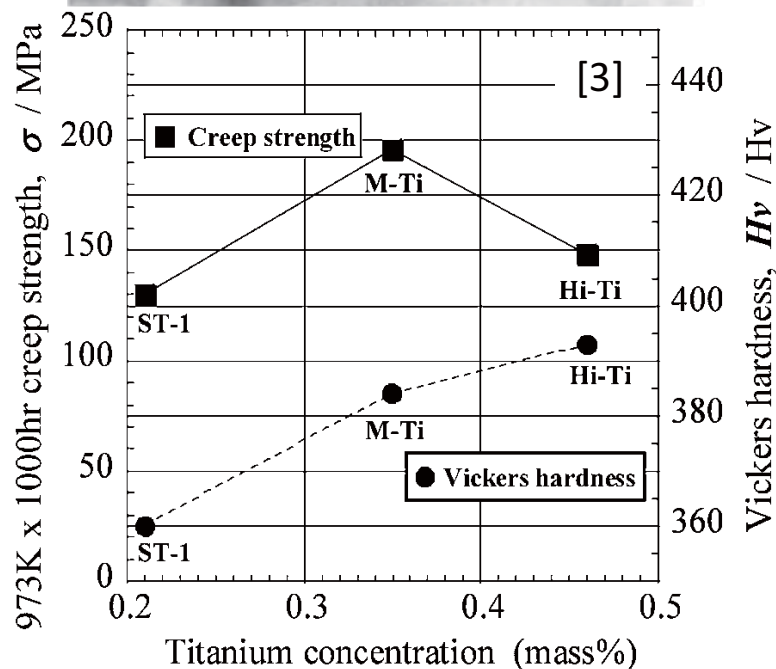
Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加してY-Ti-O粒子を析出

優れた耐照射性と高温強度

→高速増殖炉材料

W, Ti, O等の微小な変化で特性が変化

酸化物粒子の組成、数密度を  
精密に評価



## Results (2) 9Cr-ODS鋼

### ● 試料作製 粉末冶金プロセス

メカニカルアロイング (フェライト鋼粉末 +  $Y_2O_3$  粉末)

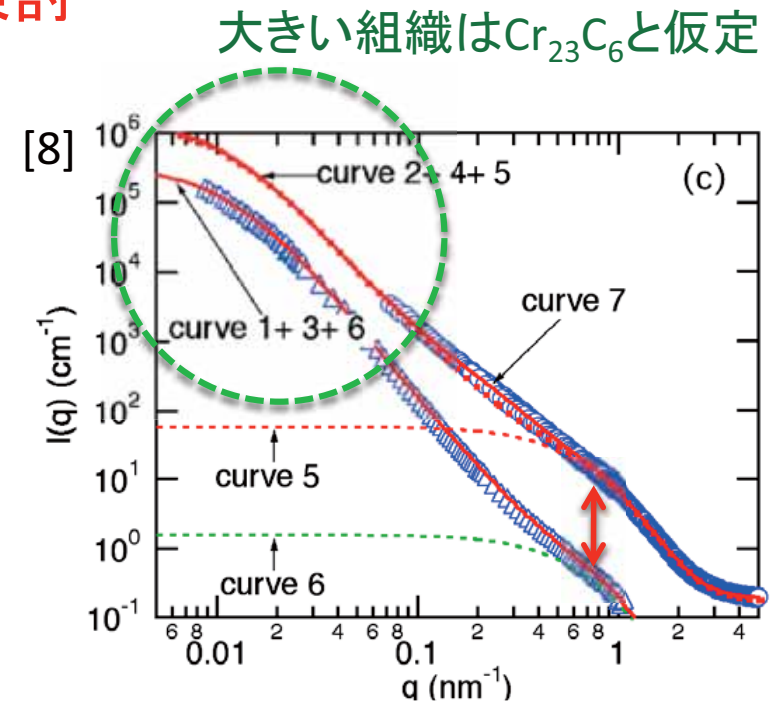
→HIP→熱間押出→曲がり矯正

### プロセス中の微細組織の変化を検討

### ● 過去にも小角散乱法とACV法で解析[8] (組成依存性)

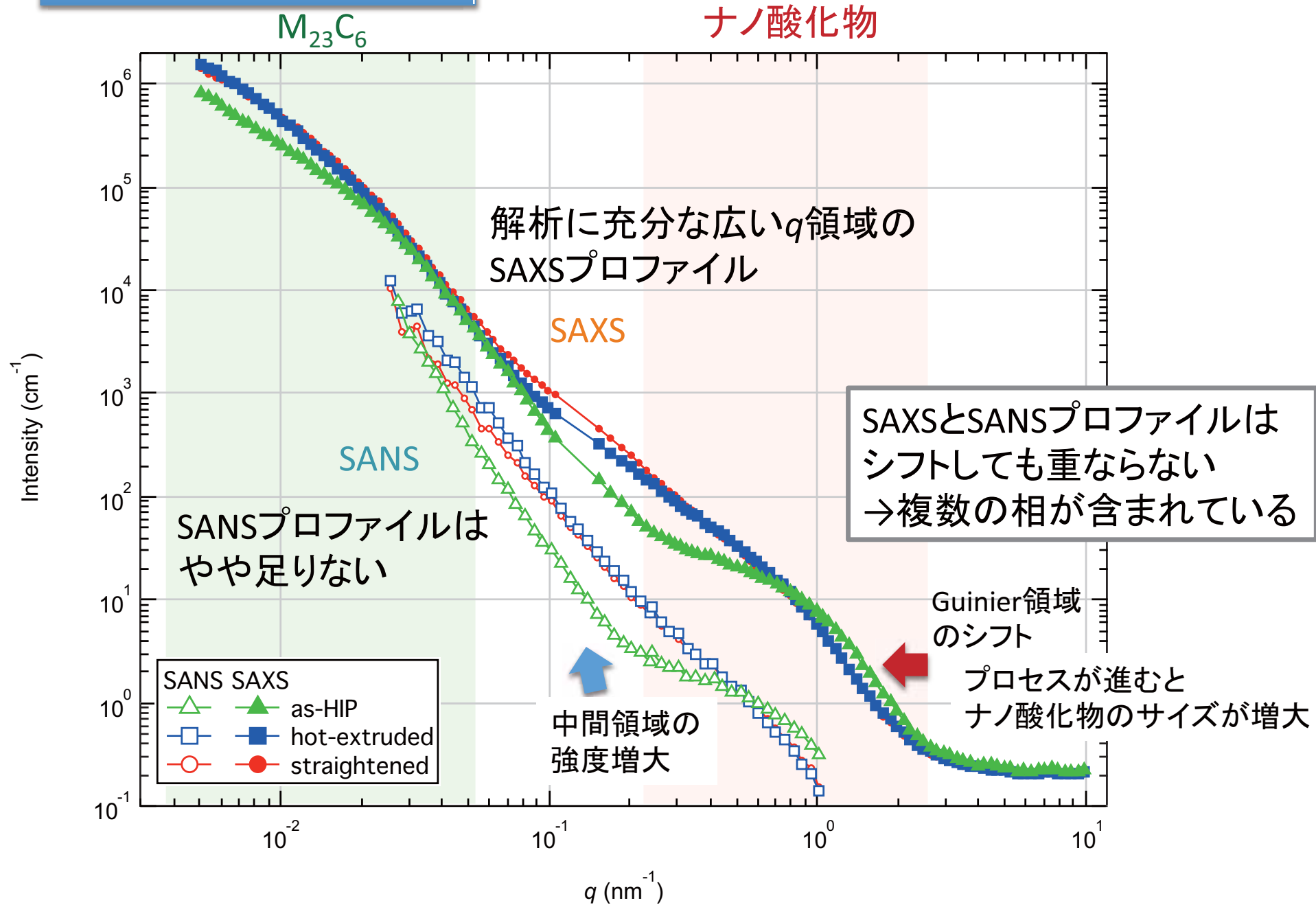
$M_{23}C_6$ 、ナノ酸化物など複数の微細組織が観測されたため、広い $q$ 領域にわたる複雑な解析

→極小角領域のSAXSデータが必要



ナノ組織の組成は  
 $Y_2Ti_2O_7$

# Results (2) 9Cr-ODS鋼



## Results (2) 9Cr-ODS鋼

### ● カーブフィッティングによるサイズの解析

小角散乱強度 
$$I(q) = \sum_i \Delta\rho_i^2 d_{Ni} \int_0^\infty [V_i(r)F_i(q,r)]^2 N_i(r) dr$$

$= \Delta\rho_i^2 \times \text{析出物数密度} \times \text{体積} \times \text{形状因子}$

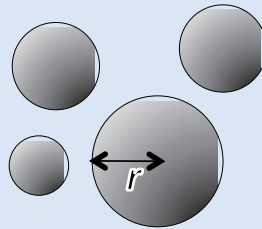
$V$ : 粒子の体積

$F(q,r)$ : 形状因子

$N(r)$ : 粒径分布関数

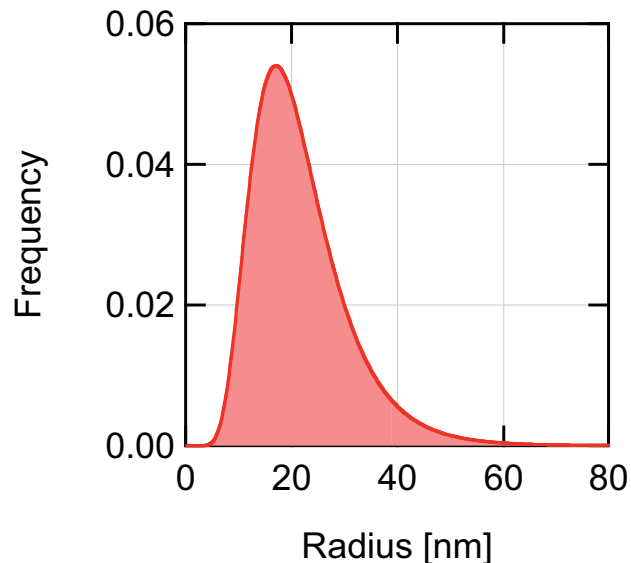
各因子にモデル関数を選択

球状粒子



$$V(r) = \frac{4}{3}\pi r^3$$

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



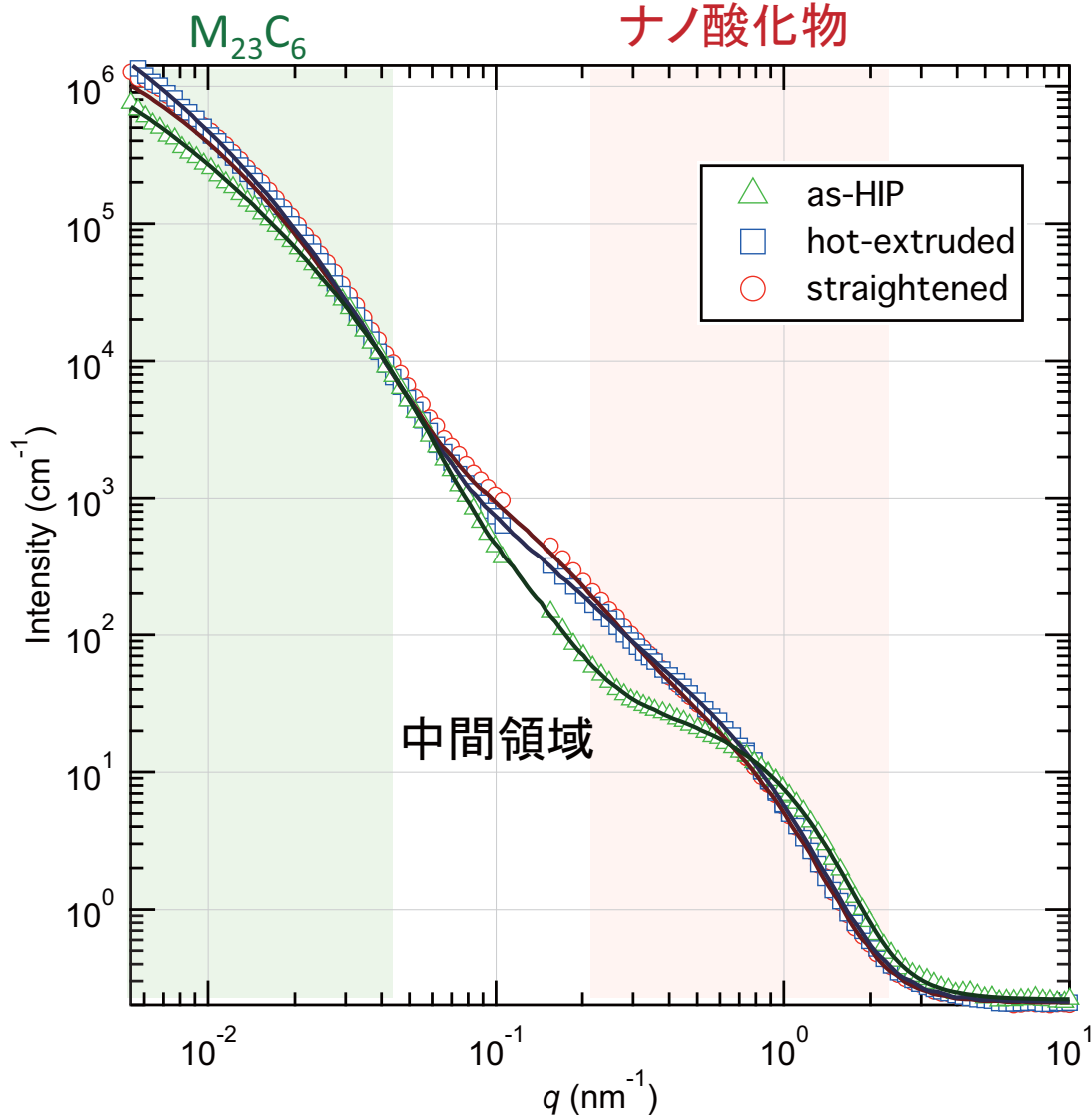
対数正規分布 
$$N(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}rw} \exp\left[-\frac{(\ln r - \ln r_0)^2}{2w^2}\right]$$

$$D_{ave} = 2r_0 \exp(w^2/2)$$

$$D_{sdev} = D_{ave} \sqrt{\exp(w^2) - 1}$$

## Results (2) 9Cr-ODS鋼

### ● SAXSプロファイル カーブフィッティングによるサイズの解析



### 3種類の粒子を含むモデル

#### ナノ酸化物粒子

	平均粒径	標準偏差
HIPまま	2.86±0.05 nm	0.98±0.02
熱間押出	2.98±0.07	1.43±0.05
曲がり矯正	3.04±0.07	1.35±0.06

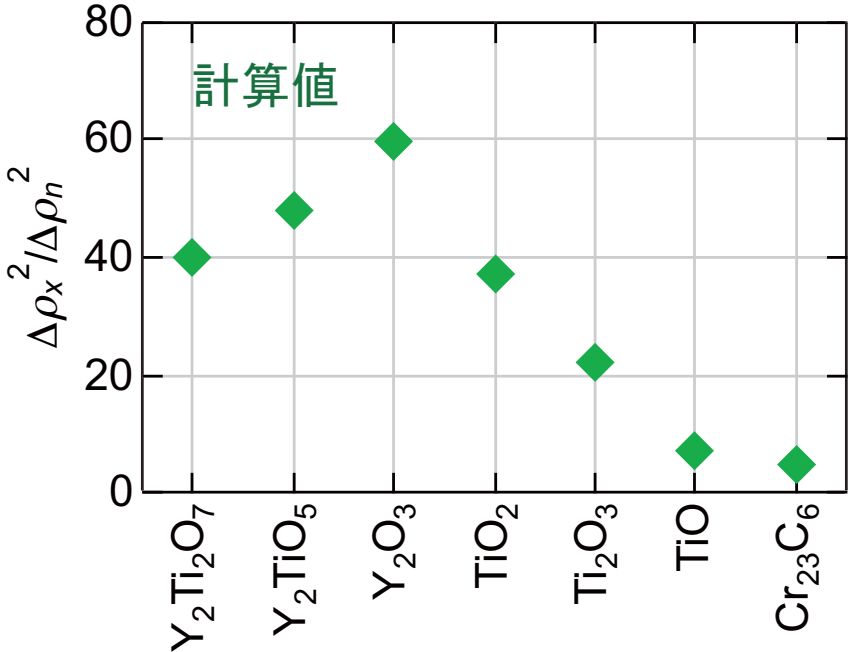
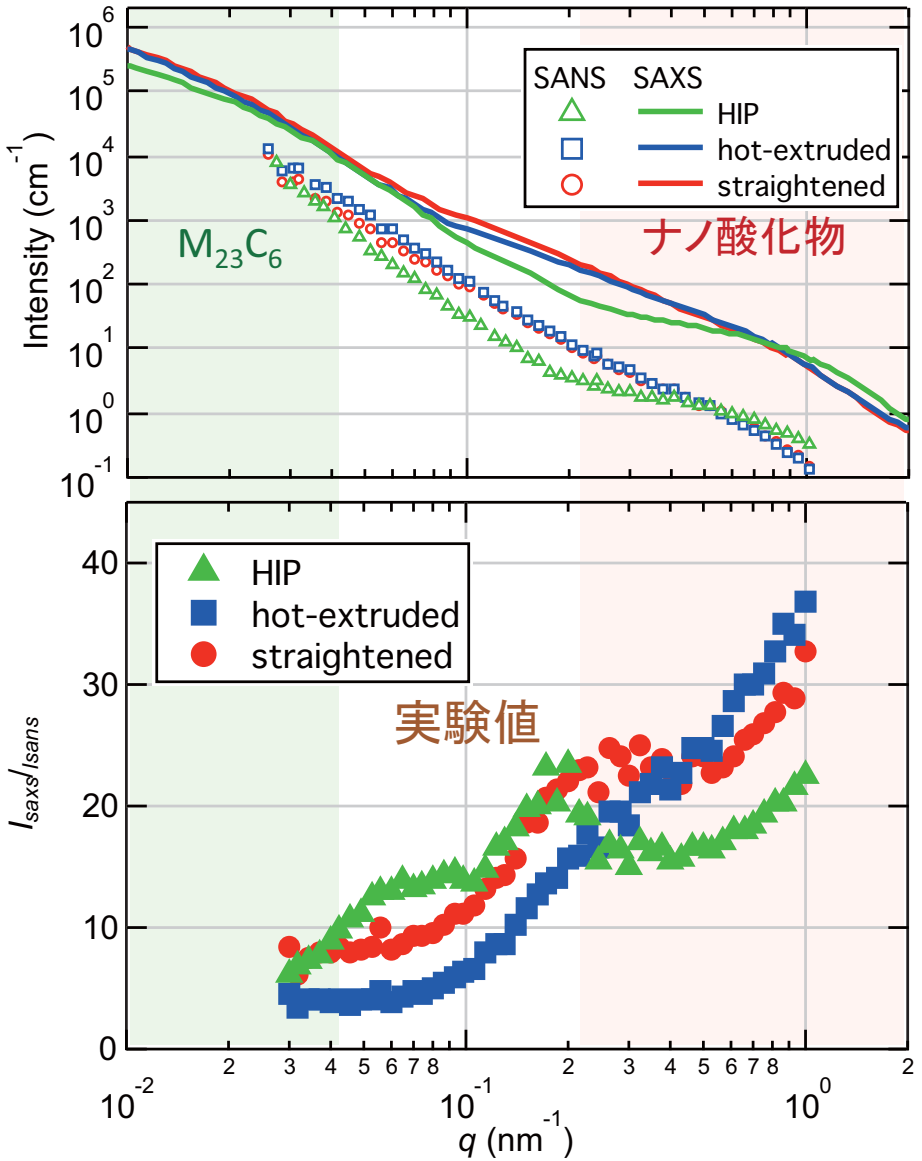
$M_{23}C_6$ は熱間押出で成長、  
曲がり矯正ではほぼ変化無し

これに加えて中間領域の組織  
→ナノ酸化物形成過程を反映？



# Results (2) 9Cr-ODS鋼

## ● ACV法 (SAXS/SAXSコントラストの解析)



計算値

$M_{23}C_6$ 領域は $Cr_{23}C_6$ に近い

プロセスが進むとナノ酸化物の組成が変化

コントラスト比約20→約30

TiO→ $Y_2Ti_2O_7$ に近い

## Results (2) 9Cr-ODS鋼

- $M_{23}C_6$ 、ナノ酸化物粒子等が複合した組織の散乱を観測
- ナノ酸化物粒子の粒径はプロセスが進むと増大する  
平均粒径は、HIPまま材では2.8 nm、曲がり矯正材では3.0 nm  
ナノ酸化物粒子の組成はプロセスが進むと変化する  
HIPまま材ではTiO、曲がり矯正材では $Y_2Ti_2O_7$ に近づく
- $M_{23}C_6$ 粒子は熱間押出で成長  
 $M_{23}C_6$ 粒子の組成は $Cr_{23}C_6$ に近い
- プロセスによる中間領域の組織の成長を観測  
ナノ酸化物粒子の成長と関連している可能性がある

## Conclusion

- 放射光USAXS測定による金属材料評価

鉄鋼材料を中心とした適用例

介在物の評価

ナノ酸化物の評価

複合した微細組織の観察

組織変化の定量

- USAXSでは $1\ \mu\text{m}\sim 100\ \text{nm}$ の微細組織評価が可能  
ラボSAXSと合わせると $1\ \mu\text{m}\sim 0.1\ \text{nm}$ の領域

- SANSと組み合わせることにより詳細な解析

広い測定領域

ACV法による解析