

## 小角X線散乱法を用いた銅基合金中に 分散した時効析出粒子のサイズ解析

#### 東京工業大学 物質理工学院 宮澤知孝

## 析出粒子による強化機構

Cu-Co合金



析出強化機構(寸法効果)[1]

$$\tau_{\rm a} = \mu \left| \varepsilon \right|^{3/2} \sqrt{\frac{fr}{b}}$$

オロワン機構

$$\tau_{\rm OR} = \frac{\mu b}{L}$$

剛性率: μ, ミスフィットひずみ: ε, 体積率: f, バーガースベクトル: b, 粒子半径: r, 粒子間距離: L

粒子の大きさ、体積率が重要

## 小角X線散乱



**目的**•1



Cu合金をモデル材料として, SAXSとUSAXS によって析出粒子のサイズ評価を行い, 電子 顕微鏡の観察結果と比較することで, その性 能と有用性について検討する.



#### TEM • STEM観察

Cu-Co 20 min. 3 h 24 h f(x) = 0 g = 0 g = 0 B = [011] g = 0 B = [011]

Cu-Fe 20 min.







### 析出粒子の成長速度



[2] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids, 19(1961) 35.
[3] C. Wagner, Z. Elektrochem, 65(1961) 581.





# 小角散乱測定(BL19B2@SPring-8)



## 散乱プロファイルの変化



[4] T. Miyazawa, Y. Tanaka, T. Fujii, J. Jpn. Inst. Copper, 58(2019), 103-108.

### 局所単一分散剛体球モデル



[2] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids, 19(1961)
 [3] C. Wagner, Z. Elektrochem, 65(1961) 581.

[5] J. S. Pedersen, Adv. Col. and Inter. Sci., **70**(1997), 171.



散乱プロファイルの解析

散乱強度

$$I(A,\bar{r},q) = A \int_{V} F^{2}(\boldsymbol{r},q) N_{r}(\boldsymbol{r},\bar{r}) d\boldsymbol{r}$$

形状因子: 球

$$F(\boldsymbol{r},q) = \frac{3[\sin(qR) - qR\cos(qR)]^2}{(qR)^3}V(r)$$

粒子サイズ分布関数

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

体積

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



### 析出粒子のサイズ比較



まとめ・1

- •SAXSおよびUSAXSによってCu合金中に析出した粒子のサイズ評価を行い、電子顕微鏡観察の結果と比較し, その性能と有用性を検討した.
  - a. 広いq 領域で散乱を取得し,局所単一剛体球モデル によって解析した粒子サイズは電子顕微鏡によっ て得られた粒子サイズと良い一致を示した.
  - b. 粒子形状とサイズ分布関数が適切に選択できれば 十分な精度で粒子サイズの評価が可能である.

### 背景 • 2



粒子サイズ評価:形状は球とする場合が多いが, 析出粒子は球とは限らない.

#### 析出粒子の形状を考慮した解析が必要

[6] Y. Takahashi, *et al.*, Mater. Trans., **48**(2007), 101-104.
[7] C. Watanabe, R. Monzen: Journal of Materials Science, **46**(2011), 4327-4335

**目的** • 2

2種類のCu合金を用い、種々の条件での時効処理 によって析出粒子を分散させたモデル材料にて、 SAXS法による粒子形状を考慮した平均粒子サイ ズの解析を行う.

過去の透過型電子顕微鏡(TEM)による析出粒子の 観察結果と比較し、SAXS測定による形状、サイ ズ評価の有効性や精度を検討する.

#### 実験方法・2

供試材: Cu-2.15mass%Ni-0.49mass%Si合金 Cu-1.31mass%Co-0.69mass%Fe合金

溶体化処理: 1323 K, 1 h, W.Q.

時効処理:

合金	時効温度	時効時間	析出粒子
Cu-Ni-Si合金	923 K	4 h、24 h、96 h	Ni <sub>2</sub> Si粒子(楕円体形状) <sup>[7]</sup>
Cu-Co-Fe合金	973 K	4 h、24 h、96 h	CoFe粒子(直方体形状) <sup>[8-10]</sup>

[7] C. Watanabe, R. Monzen: Journal of Materials Science, 46(2011), 4327-4335
[8] C. Kanno, K. Aoyagi, T. Fujii, M. Kato: Philosophical Magazine Letters, 90(2010), 589-598

[9] 青柳憲司:東京工業大学 修士論文(2011) [10] 青柳憲司:東京工業大学 学士論文(2009)

#### 小角X線散乱測定



## 散乱強度プロファイル



[4] T. Miyazawa, Y. Tanaka, T. Fujii, J. Jpn. Inst. Copper, 58(2019), 103-108.

## Cu-Ni-Si合金の粒子形状





#### 楕円体形状での解析により精度が向上

[7] C. Watanabe, R. Monzen: Journal of Materials Science, 46(2011), 4327-4335

## Cu-Co-Fe合金の粒子形状

析出粒子: CoFe粒子<sup>[8-10]</sup>  
形状: 底面が正方形の扁平直方体  
形状因子: <sup>[5]</sup>  
$$F^{2}(q,r,\varepsilon) = \frac{2}{\pi} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin(qr\varepsilon\sin\alpha\cos\beta)}{qr\varepsilon\sin\alpha\cos\beta} \frac{\sin(qr\cos\alpha)}{qr\varepsilon\sin\alpha\sin\beta} \frac{\sin(qr\cos\alpha)}{qr\cos\alpha} \sin\alpha d\alpha d\beta$$
$$V(r) = 8\varepsilon^{2}r^{3}$$

#### r を解析値 ε(長軸/短軸比): 2(一定値)

[5] J. S. Pedersen, Adv. Col. and Inter. Sci., 70(1997), 171. [8] C. Kanno, K. Aoyagi, T. Fujii, M. Kato, Philos. Mag. Lett., 90(2010), 589-598 [9] 青柳憲司:東京工業大学 修士論文(2011) [10] 青柳憲司:東京工業大学 学士論文(2009)



2r



23



[9] 青柳憲司:東京工業大学 修士論文(2011)

形状異方性の散乱プロファイルへの影響



### 粒子形状の異方性とプロファイル変化



[4] T. Miyazawa, Y. Tanaka, T. Fujii, J. Jpn. Inst. Copper, 58(2019), 103-108.

まとめ・2

- •種々の時効条件で粒子を析出させたCu合金を用い,小 角X線散乱測定によってその形状を考慮したサイズ評価 を行った.
  - a. 適切な形状因子を適用することで, 球形状近似や 回転楕円体近似より高い精度で析出粒子の大きさ を評価することが可能である.
  - b. 形状の異方性が小さい(*ε*=2程度)粒子の場合, 粒子 形状を球と近似しても, 散乱強度プロファイルか ら析出粒子の大きさを評価することが可能である.

26