

2016年2月1日  
SPring-8 金属材料評価研究会 (第11回)  
研究社英語センタービル



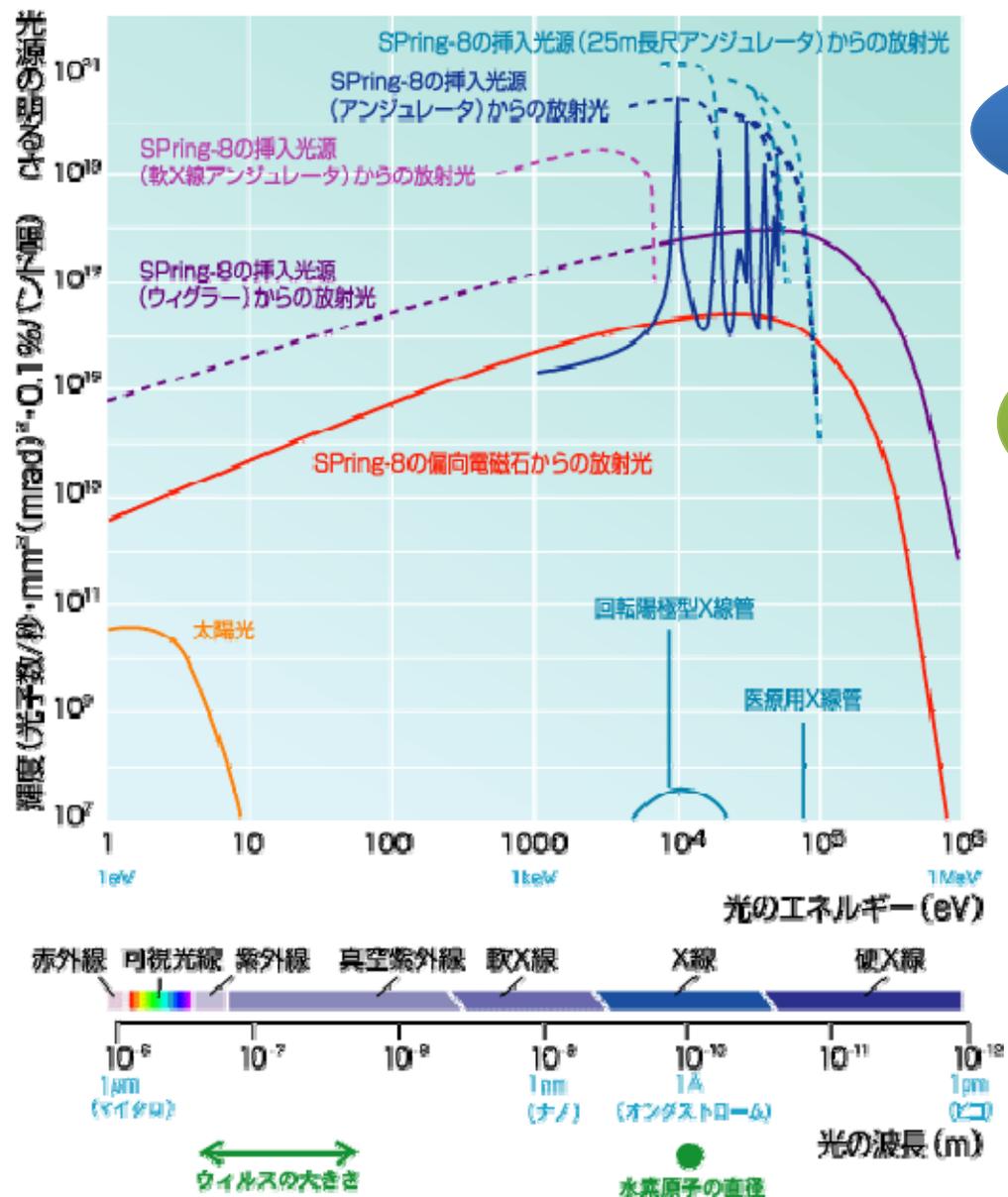
# 金属材料微細組織分析のためのX線回折と 小角X線散乱を複合したその場同時測定技術の開発

東京工業大学

助教

宮澤知孝

# 放射光X線



高輝度

高透過能

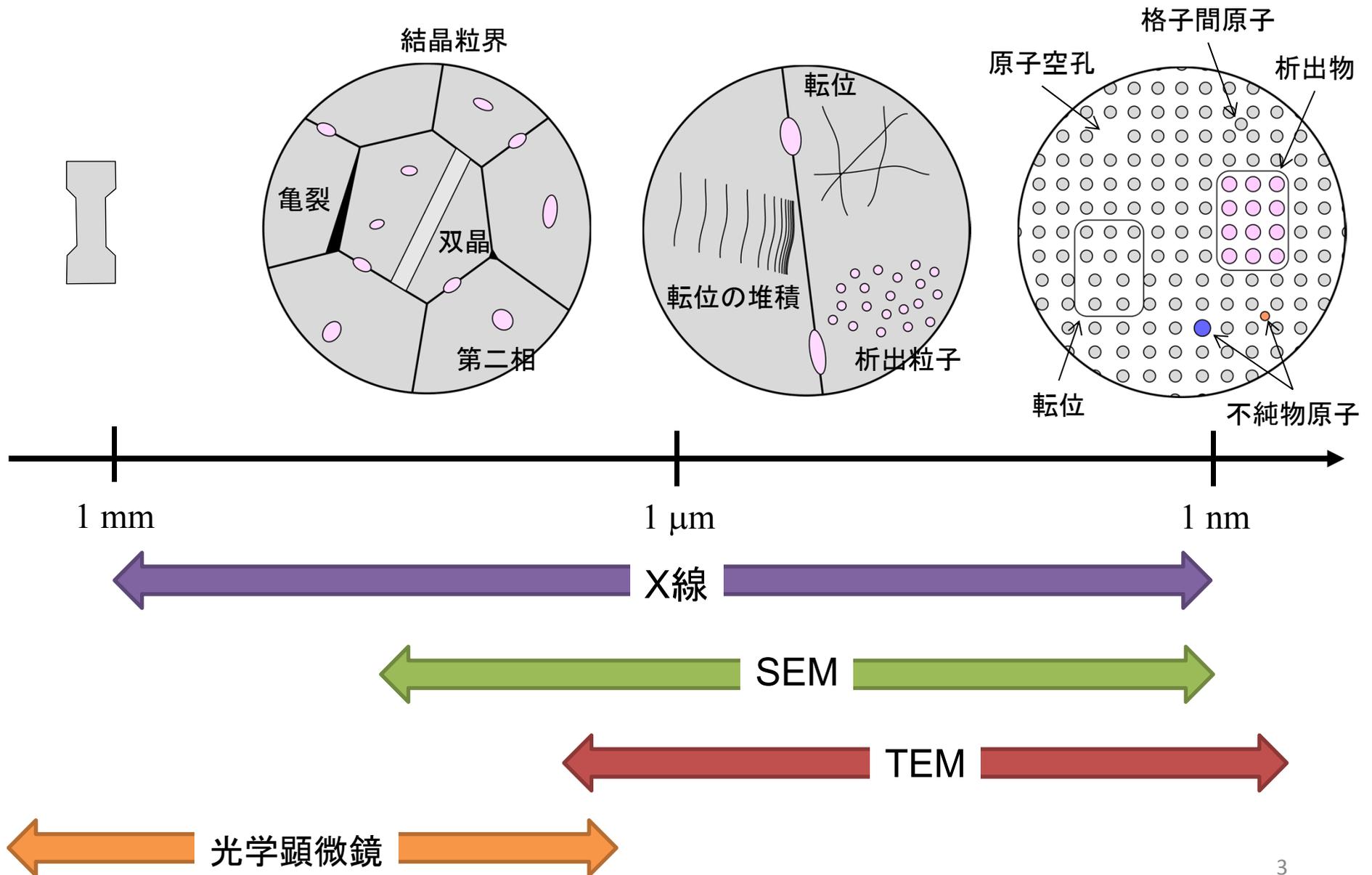
広いエネルギー  
スペクトル

- ・ 非破壊観察
- ・ 深部測定
- ・ 高速測定



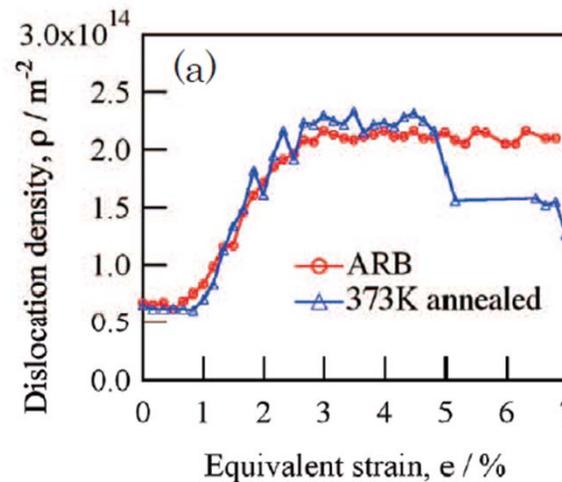
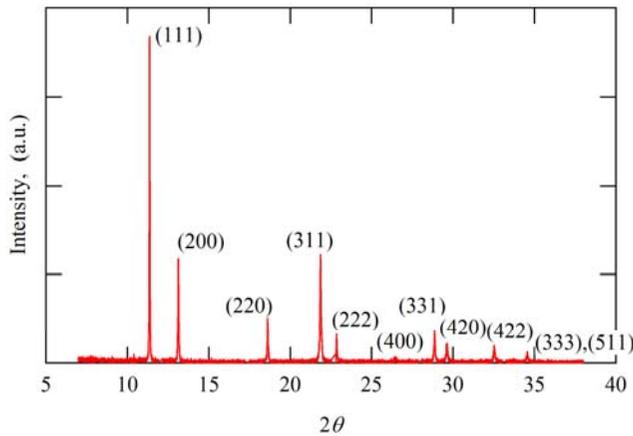
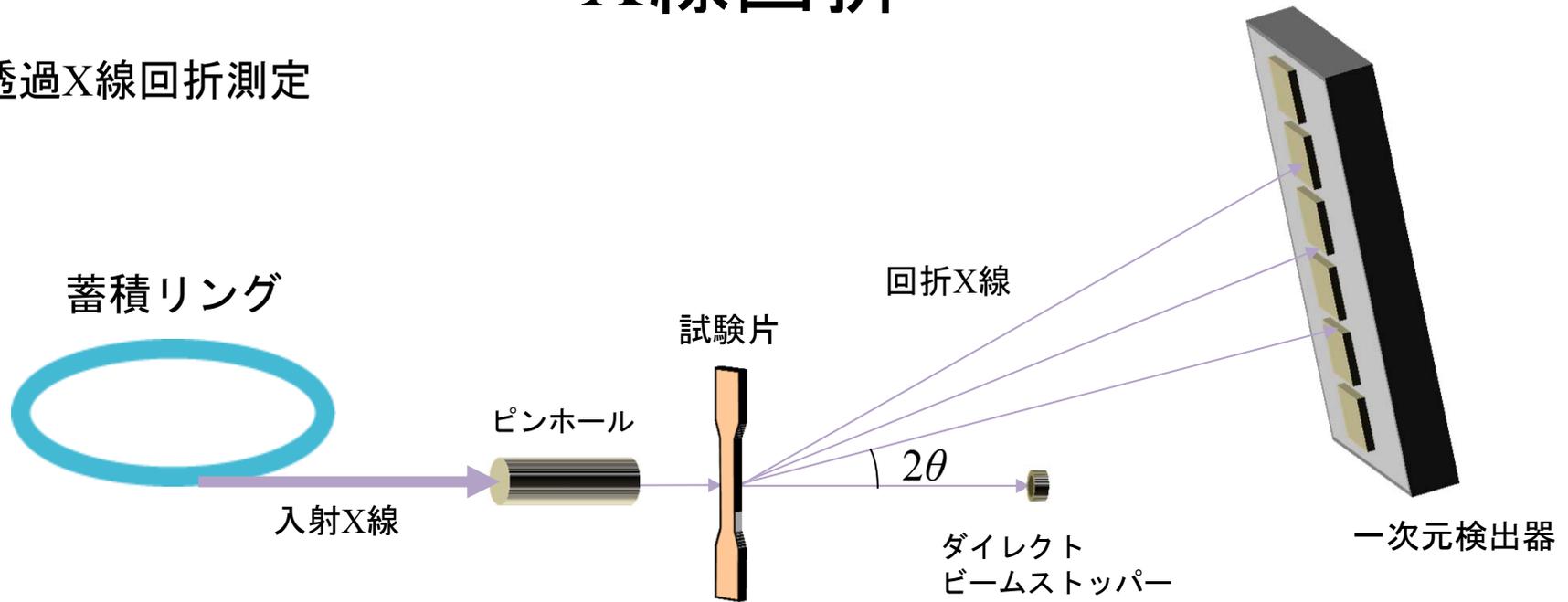
- ・ 金属材料の分析に有利
- ・ *In-situ* 測定に好適

# 多結晶金属材料の微細組織



# X線回折

透過X線回折測定



測定領域:  $2\theta > 10^\circ$

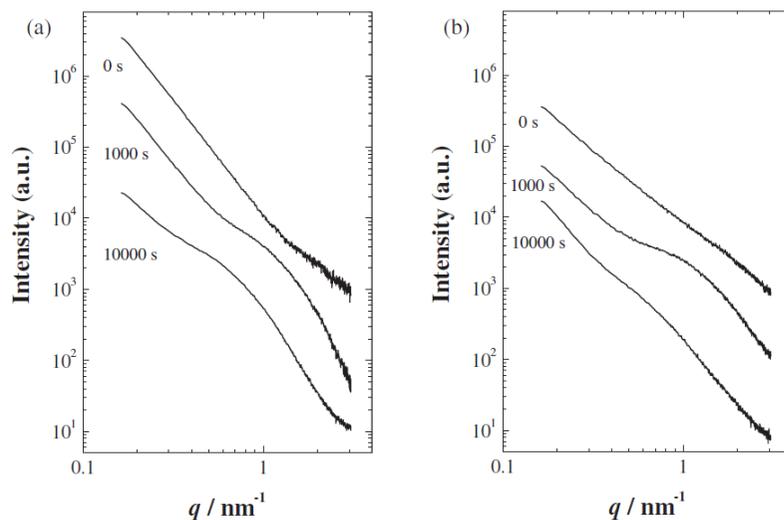
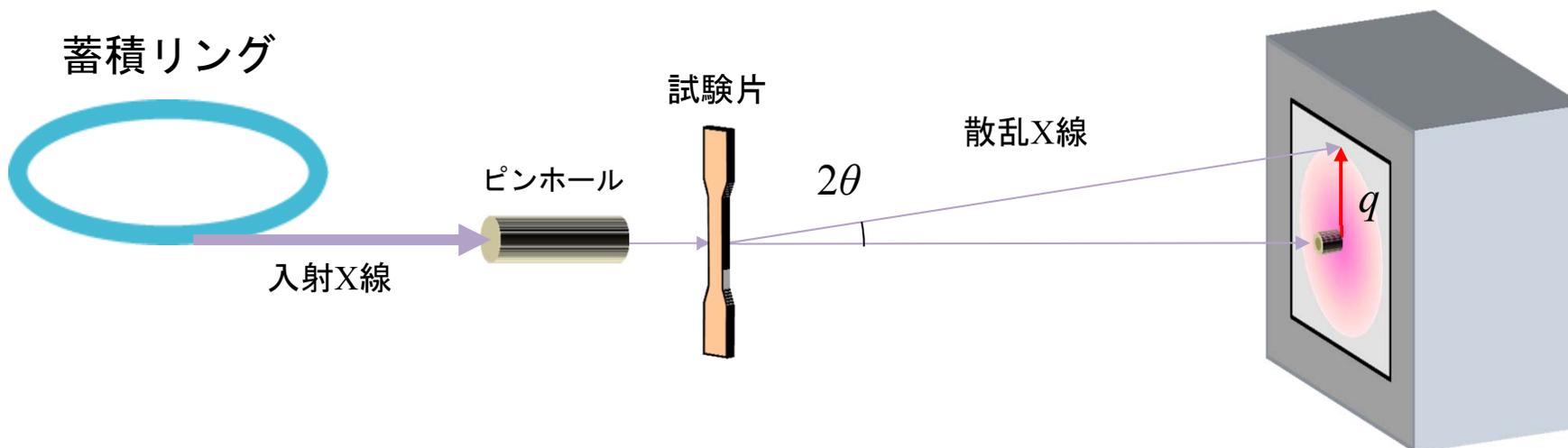
- 格子定数
- 組成
- ひずみ
- 結晶子サイズ
- 転位密度

Ref: H.Adachi, *et. al.*, Proceedings of 13th International Conference on Aluminum Alloys (ICA13), (2012) 61-66

Ref: 産業利用報告書(2012A1123)

# 小角散乱

小角散乱(Small angle X-ray scattering, SAXS)測定



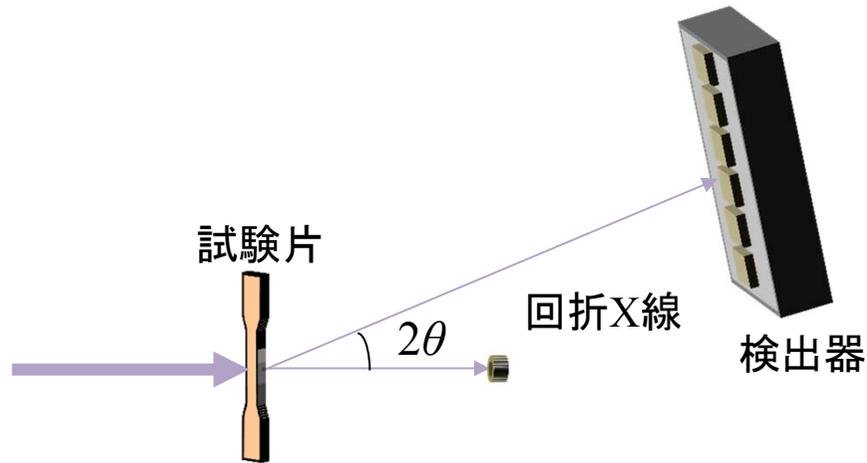
測定領域:  $2\theta < 5^\circ$

- 分散粒子サイズ
- 形状
- 数密度(体積率)

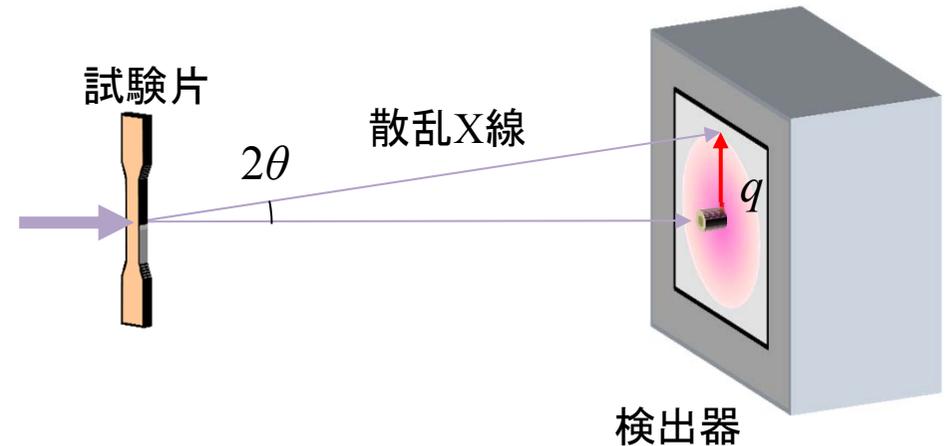
時効時間を変化させたCu-Ni-Si合金におけるSAXSプロフィール

# その場測定の複合

その場X線回折測定



その場小角散乱測定



試料環境の変化: 温度(加熱, 冷却)  
変形(弾性変形, 塑性変形, 疲労)



定量的な組織情報を複数同時取得し, 微細組織の動的変化の分析を可能とする.

# 目的

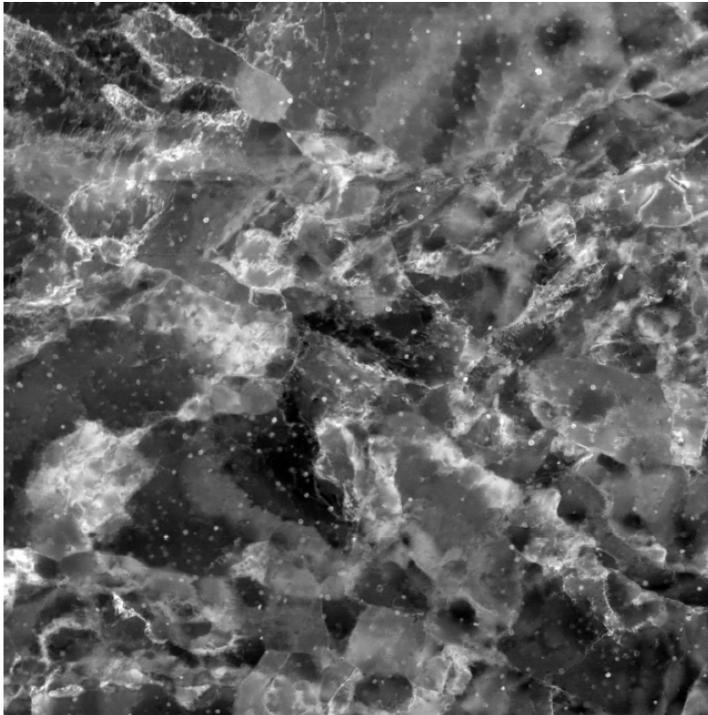
金属材料分析のための加熱中その場X線回折および小角散乱同時測定技術の開発

➤ 実験実施例:

超微細粒組織を持つCu-Co-Fe合金の焼鈍中その場X線回折および小角散乱同時測定

# 析出粒子の分散した超微細粒材料

超微細粒Cu-Co-Fe合金



500 nm

## 超微細粒材料

- 高粒界密度
- 高転位密度



低温、短時間の熱処理で回復・粒成長・再結晶が発生。

+

## 析出粒子

転位や粒界の障害物  
ピン止め効果



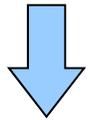
熱処理で粗大化した場合、ピン止め効果は低下。

2つの現象が競合した場合の組織の動的変化は？

# 測定用試料作製

試験片: 超微細粒Cu-Co-Fe合金

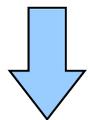
供試材: Cu-1.13at%Co-1.02at%Fe



熱処理:

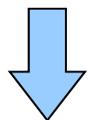
溶体化処理 1323 K, 2 h, W.Q.

時効処理 973 K, 0.5 h, W.Q. → 77 K



析出粒子直径 : 16 nm

ECAP加工: 4 pass, Route B<sub>c</sub>

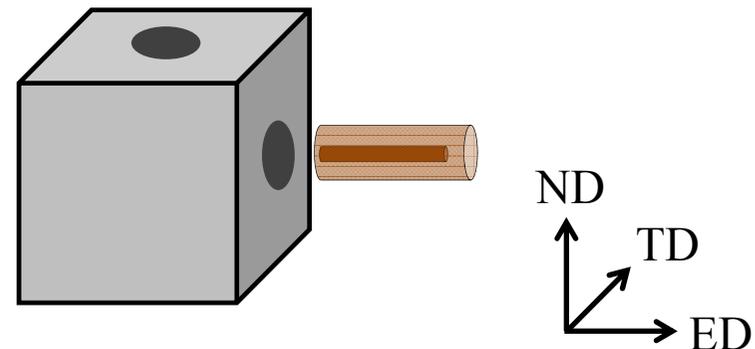
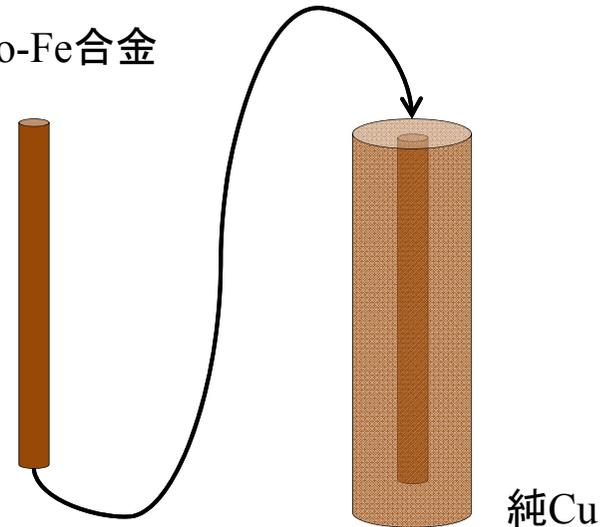


平均結晶粒径 : 0.95 μm

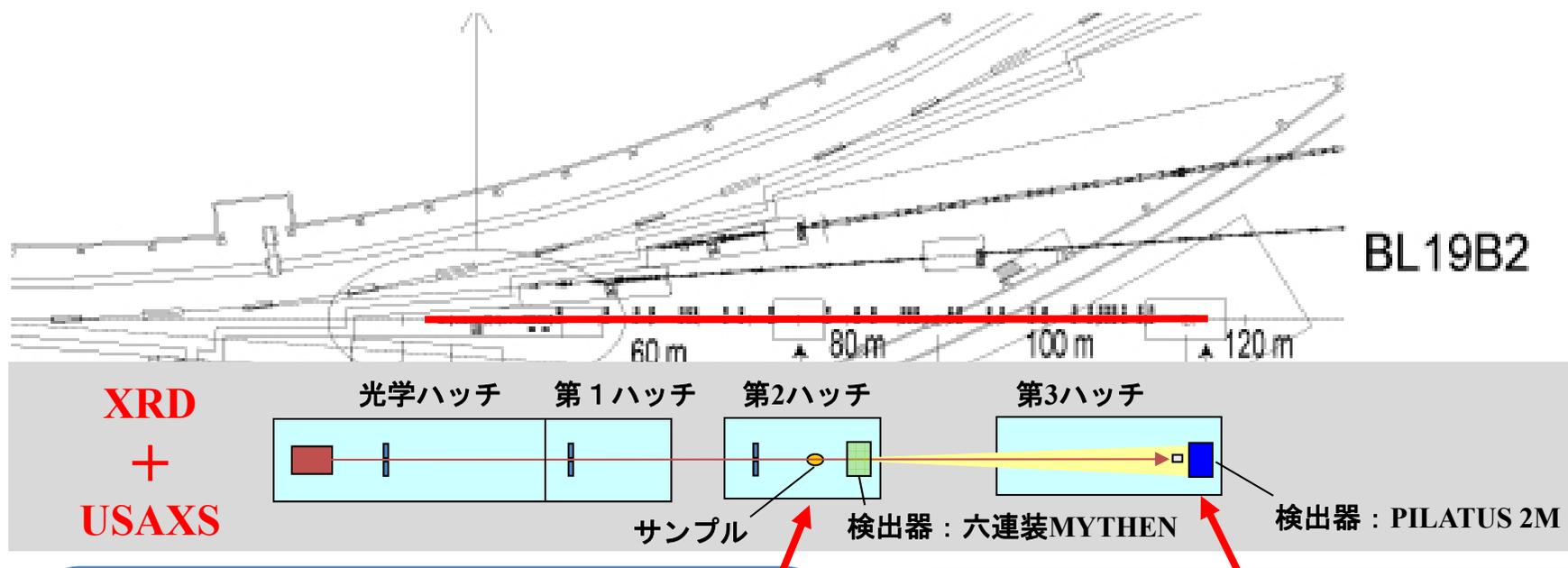
試験片切り出し

TD-ND面に平行

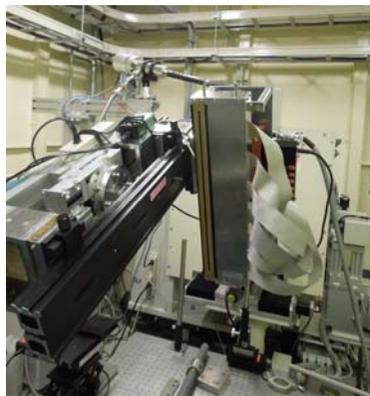
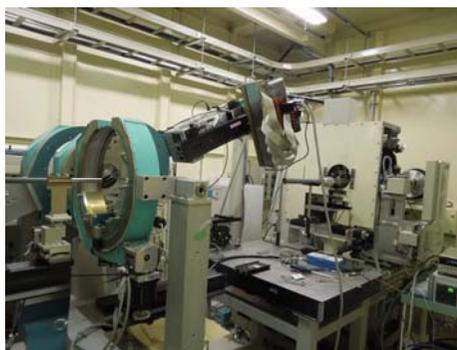
Cu-Co-Fe合金



# BL19B2@SPring-8



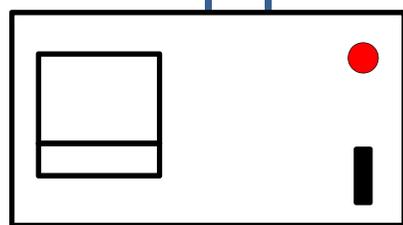
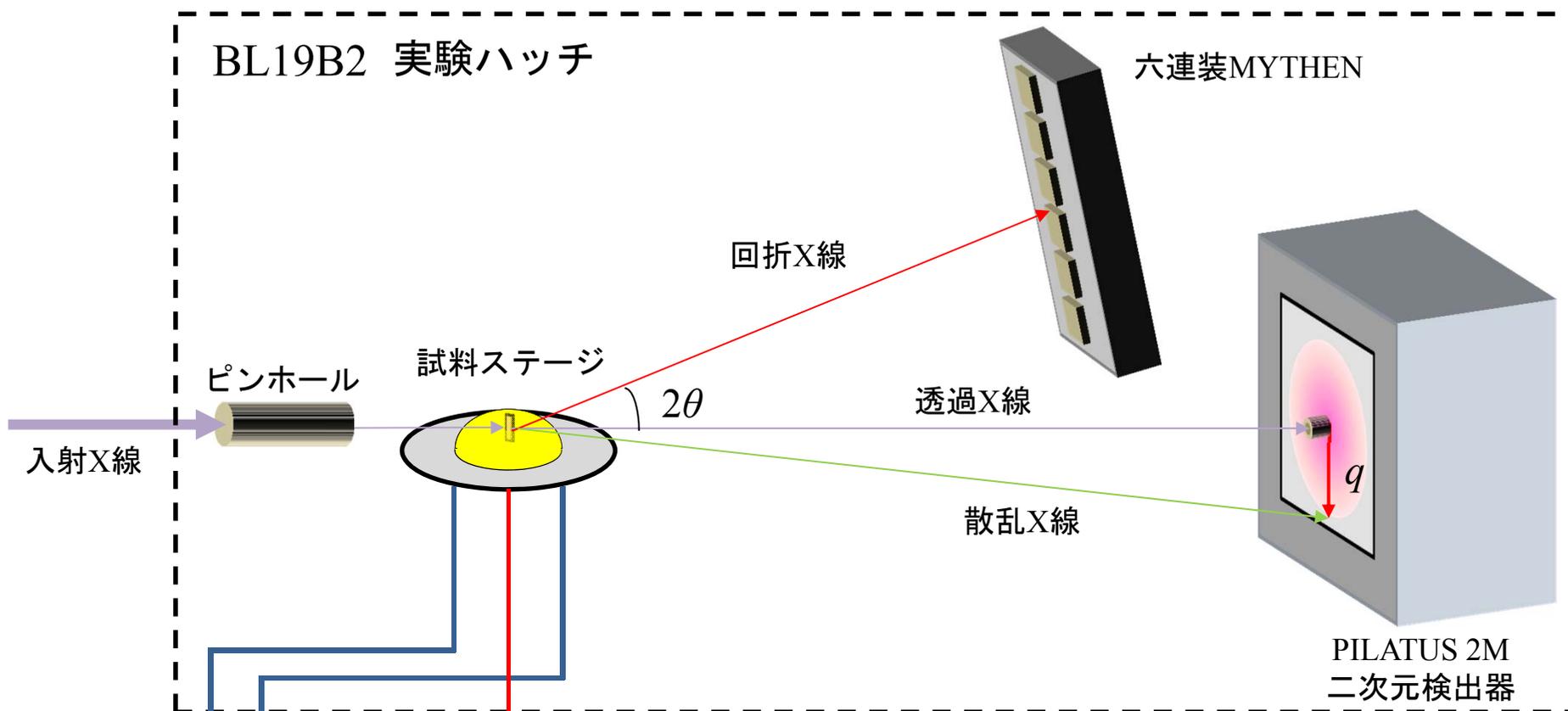
## X線回折測定系



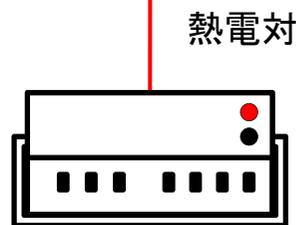
## 小角X線散乱測定系



# 加熱実験概要図



温度コントローラ



デジタルマルチメータ

熱電対

X線エネルギー: 30 keV

XRD

• カメラ長: 751.69 mm ( $2\theta$ : 10–38°)

USAXS

• カメラ長: 41559 mm ( $q$ : 0.01–0.4 nm<sup>-1</sup>)

# 加熱装置



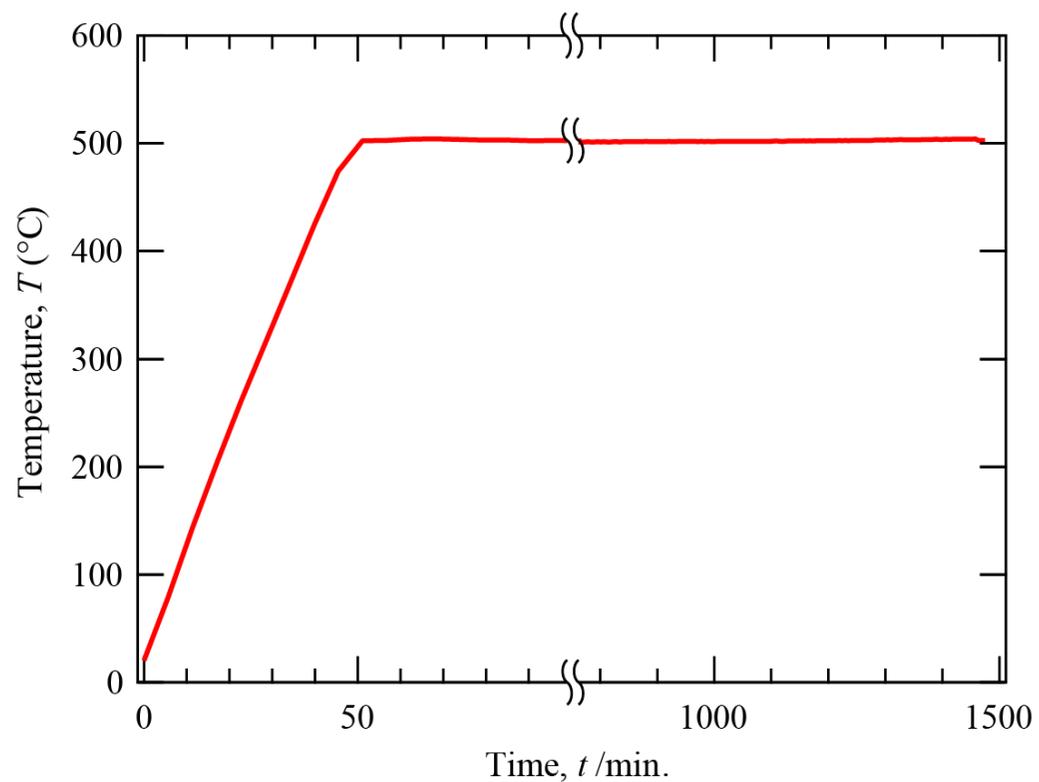
加熱装置: Anton Paar加熱ツール  
(DHS1100)

加熱雰囲気: Arガスフロー

昇温レート: 10°C/min

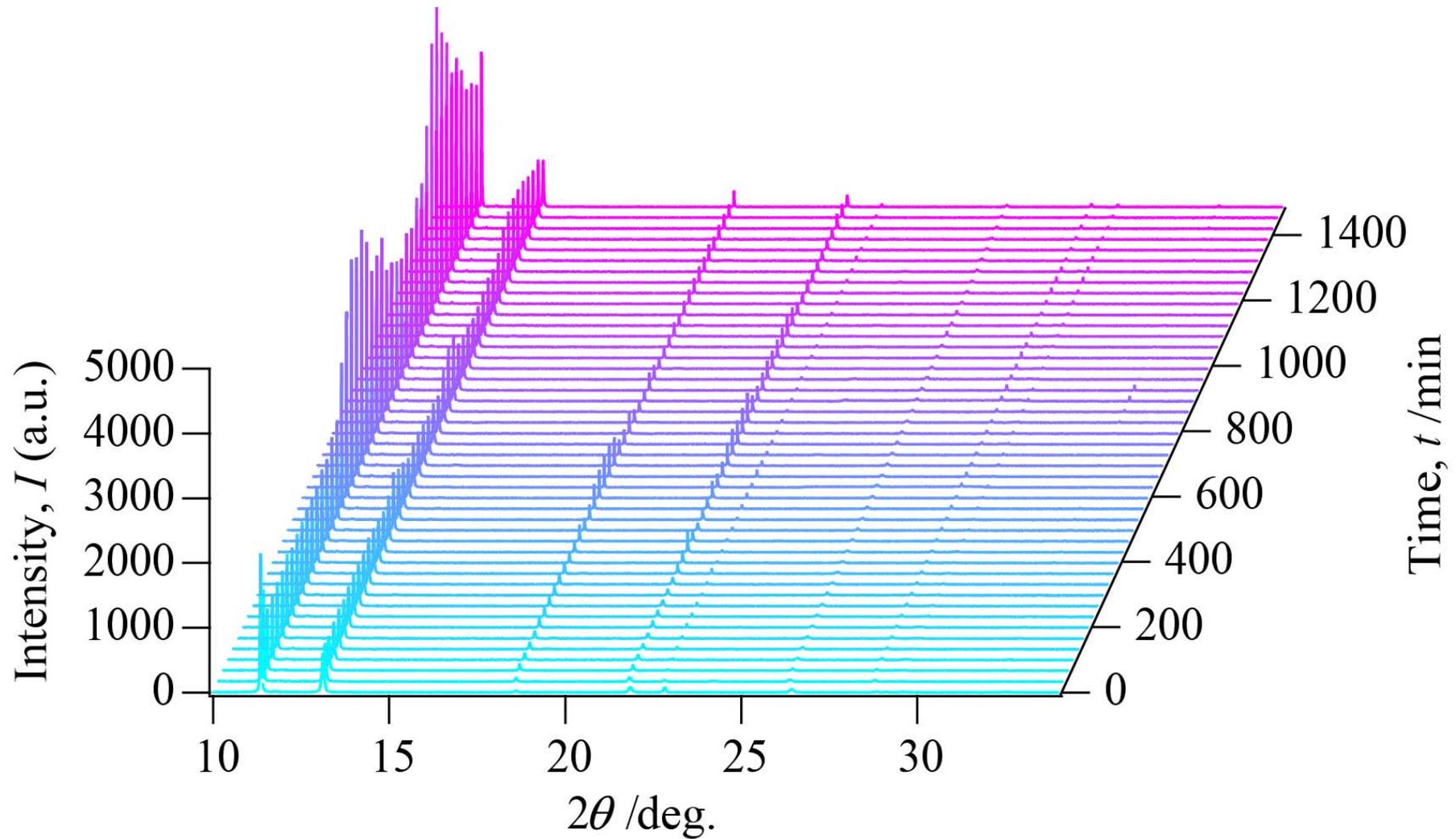
500°C, 24 h保持

## 温度プロファイル



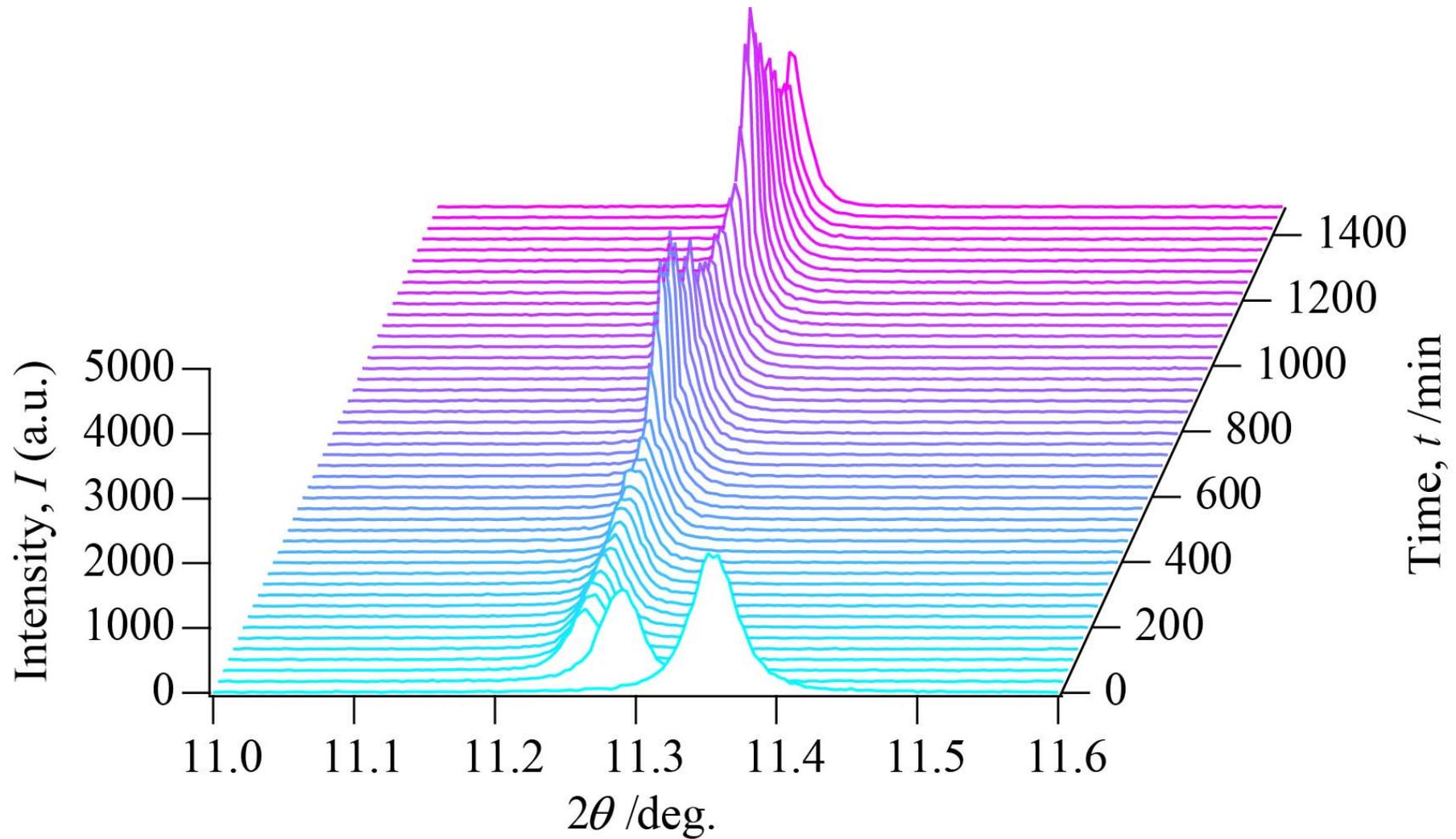
# XRD実験結果・1

時分割X線回折プロファイル



# XRD実験結果・2

時分割X線回折プロファイル (111)ピーク



# 解析方法

Voigt関数によるフィッティング→積分幅の算出

Voigt関数: Gauss関数とLorentz関数の畳み込み

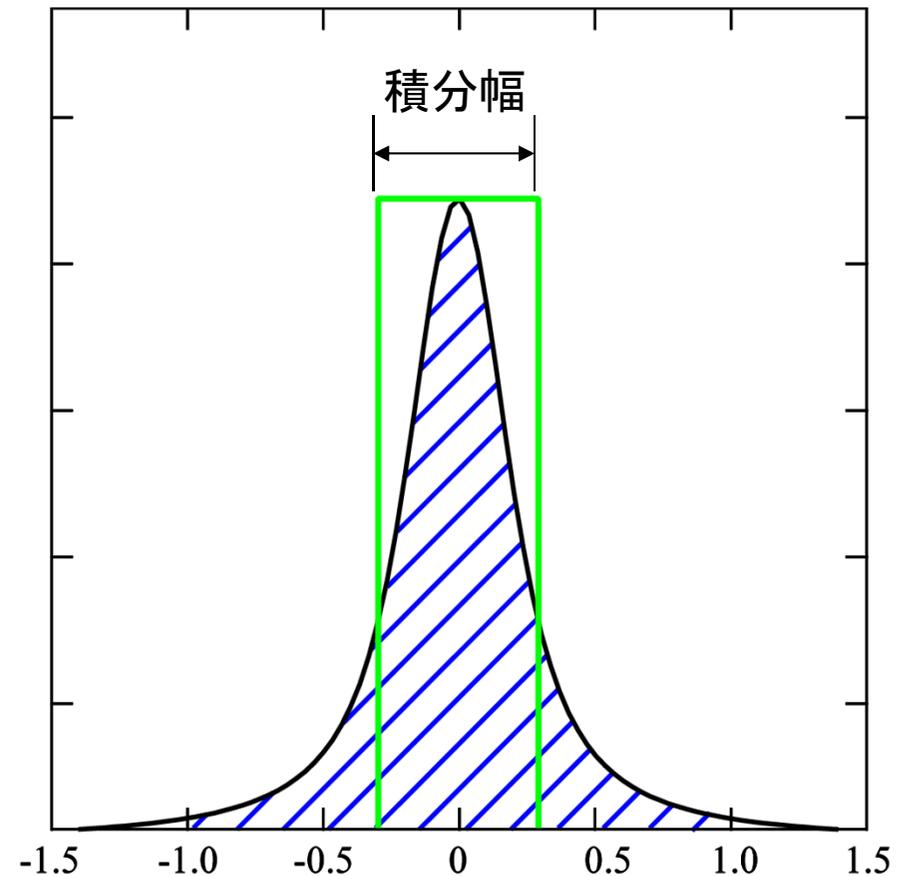
$$V(x) = \int G(x')L(x-x')dx'$$

Gauss関数(格子ひずみ効果)

$$G(x) = A \exp\left[-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right]$$

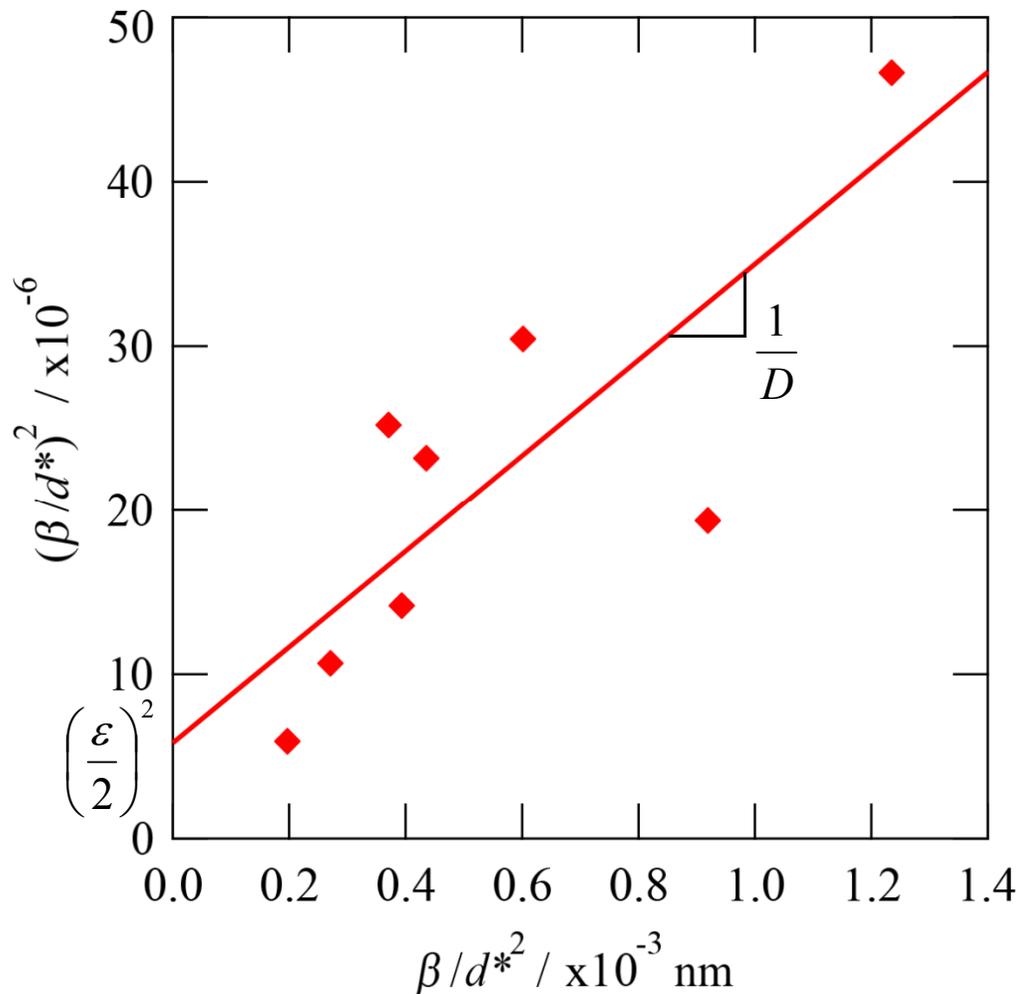
Lorentz関数(結晶子サイズ効果)

$$L(x) = \frac{\gamma}{\pi(x^2 + \gamma^2)}$$



# 解析方法

Halder-Wagnerプロット ( $t = 0$ )



Halder-Wagnerの式[1]

$$\left(\frac{\beta}{d^*}\right)^2 = \frac{1}{D}\left(\frac{1}{d^*}\right)^2 \beta + \left(\frac{\epsilon}{2}\right)^2$$

$$\beta = \frac{2\Delta\theta \cos \theta}{\lambda} \quad d^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

$\epsilon$ : 格子ひずみ,  $D$ : 結晶子サイズ,  
 $\lambda$ : X線波長,  $\theta$ : ブラッグ角,  
 $\Delta\theta$ : 積分幅

転位密度[2]

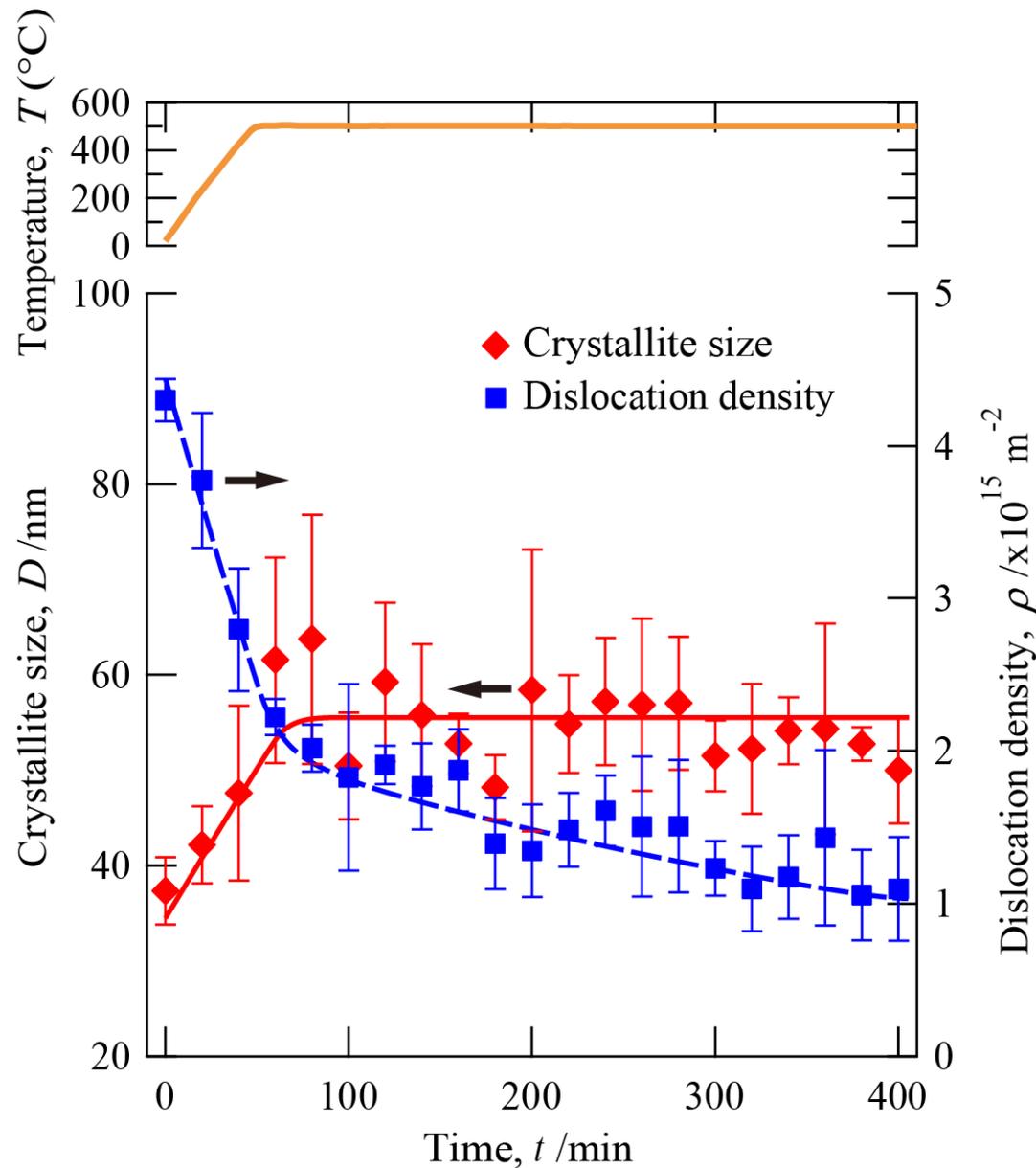
$$\rho = \frac{2\sqrt{14.4}\epsilon}{Db}$$

$b$ : バーガスベクトル(0.2556 nm)

[1] N. C. Halder, C. N. Wagner, Adv. X-ray. Anal., **9**(1966) 91.

[2] G. K. Williamson, R. E. Smallman, Philos. Mag., **1**(1956) 34.

# 結晶子サイズと転位密度

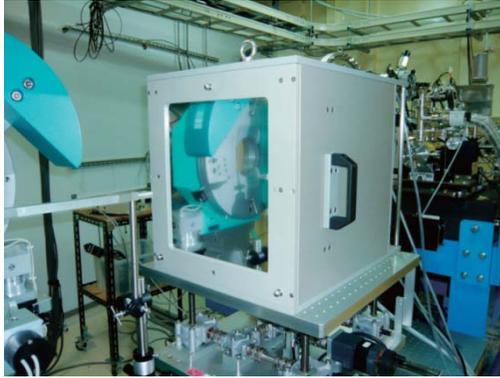


転位密度: **減少**  
結晶子サイズ:  
**増大後一定値で推移**

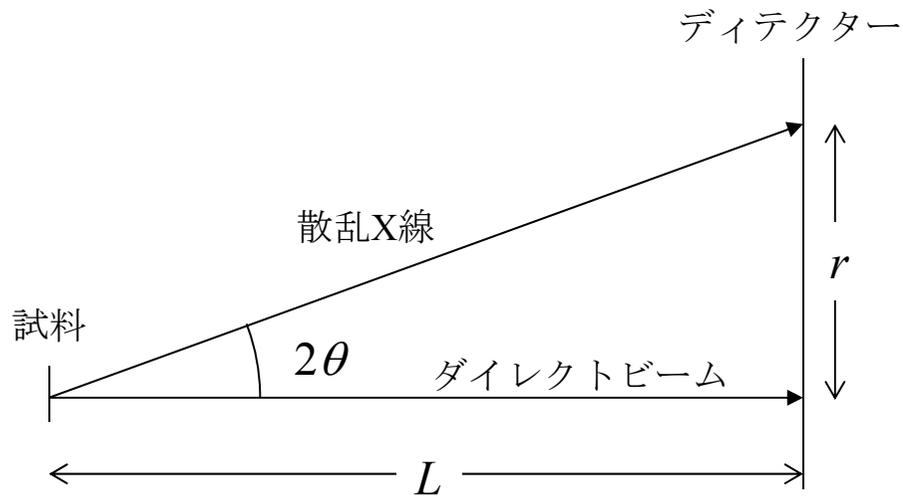


- 焼鈍初期に回復による小角粒界の減少.
- 結晶粒成長は抑制.

# 2次元散乱イメージ

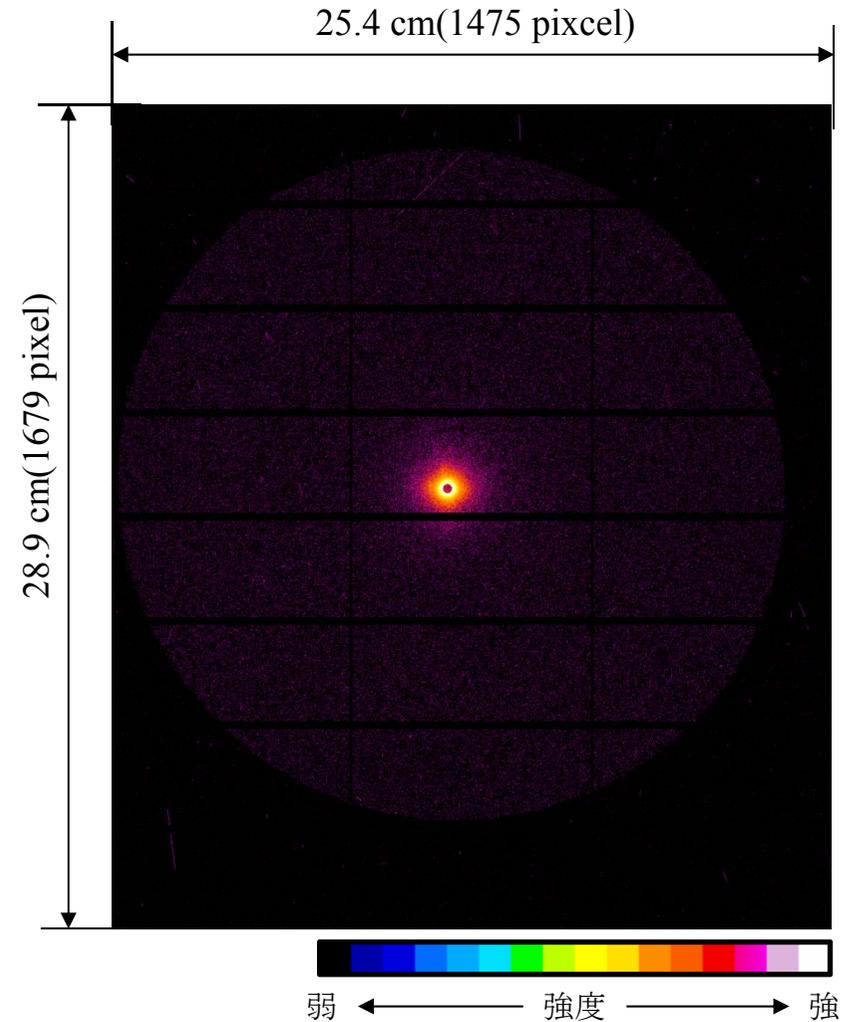


2次元検出器 PILATUS 2M

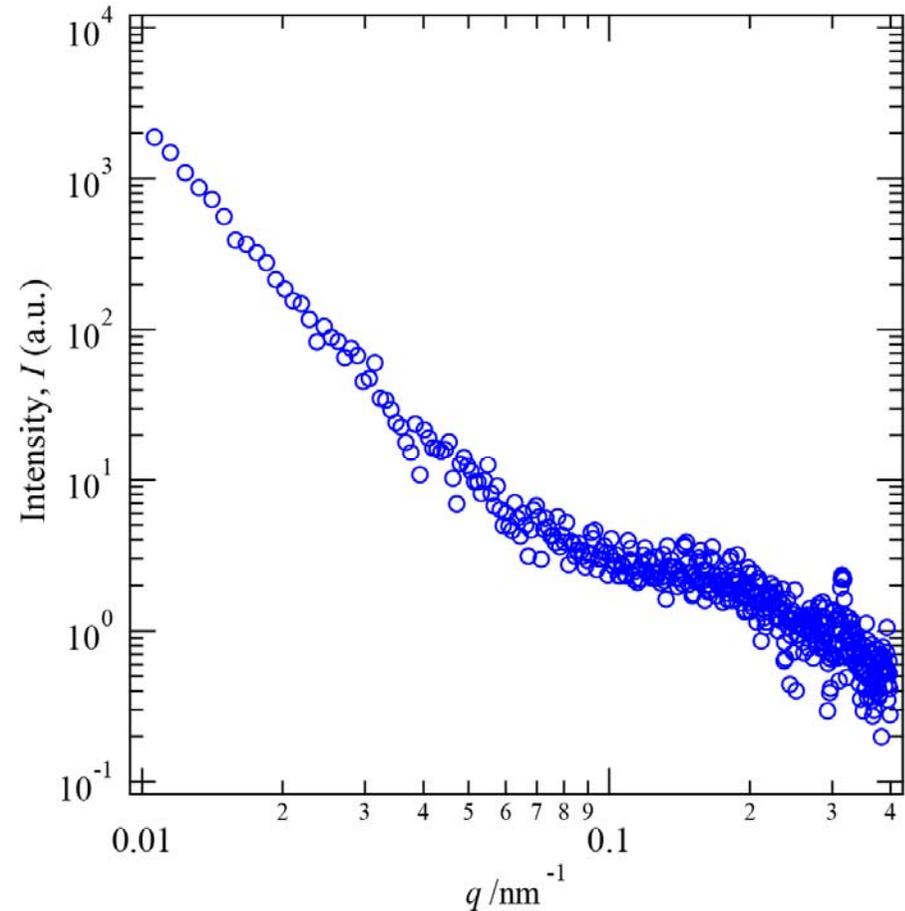
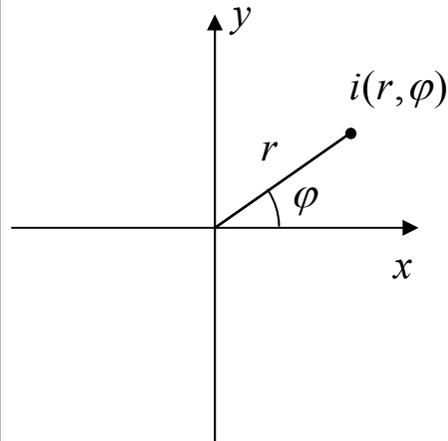
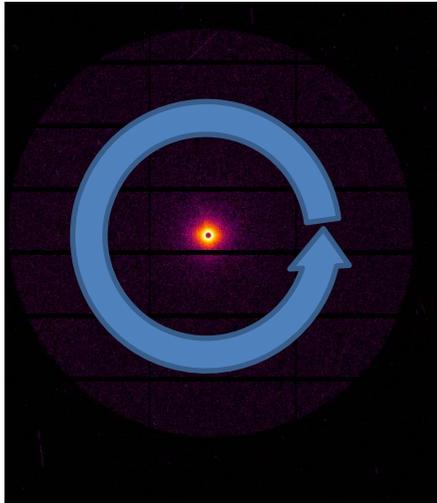


$$\tan 2\theta = \frac{r}{L} \longrightarrow q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

2次元散乱イメージ



# 2次元散乱イメージの1次元化



円環積分

$$I(r) = \frac{1}{2\pi\Delta rN} \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi \int_r^{r+\Delta r} dr i(r, \varphi)$$

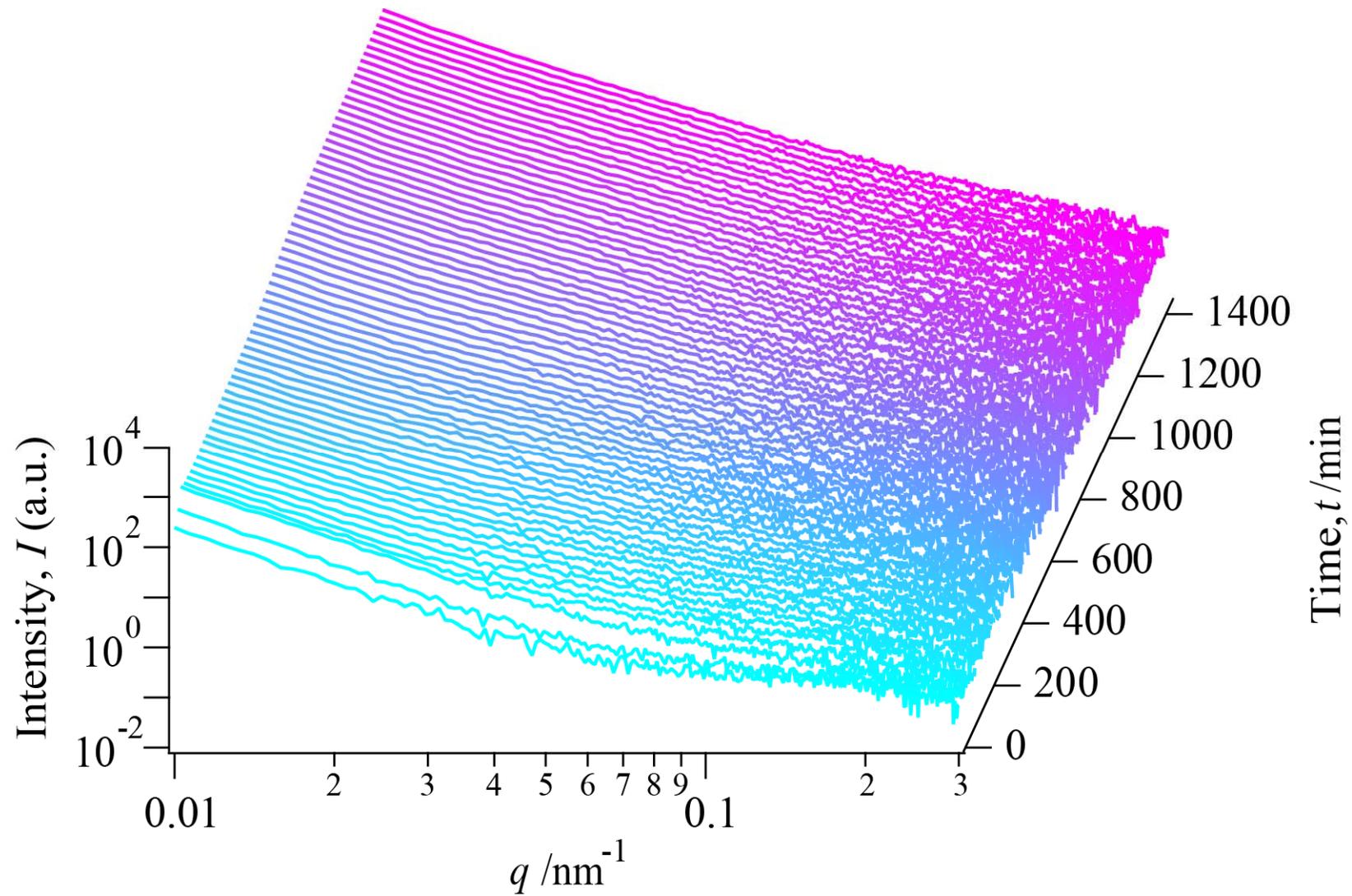
$\Delta r : 172 \mu\text{m}$

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

1次元プロファイルから  
粒子サイズ, 形状, 数密度の解析

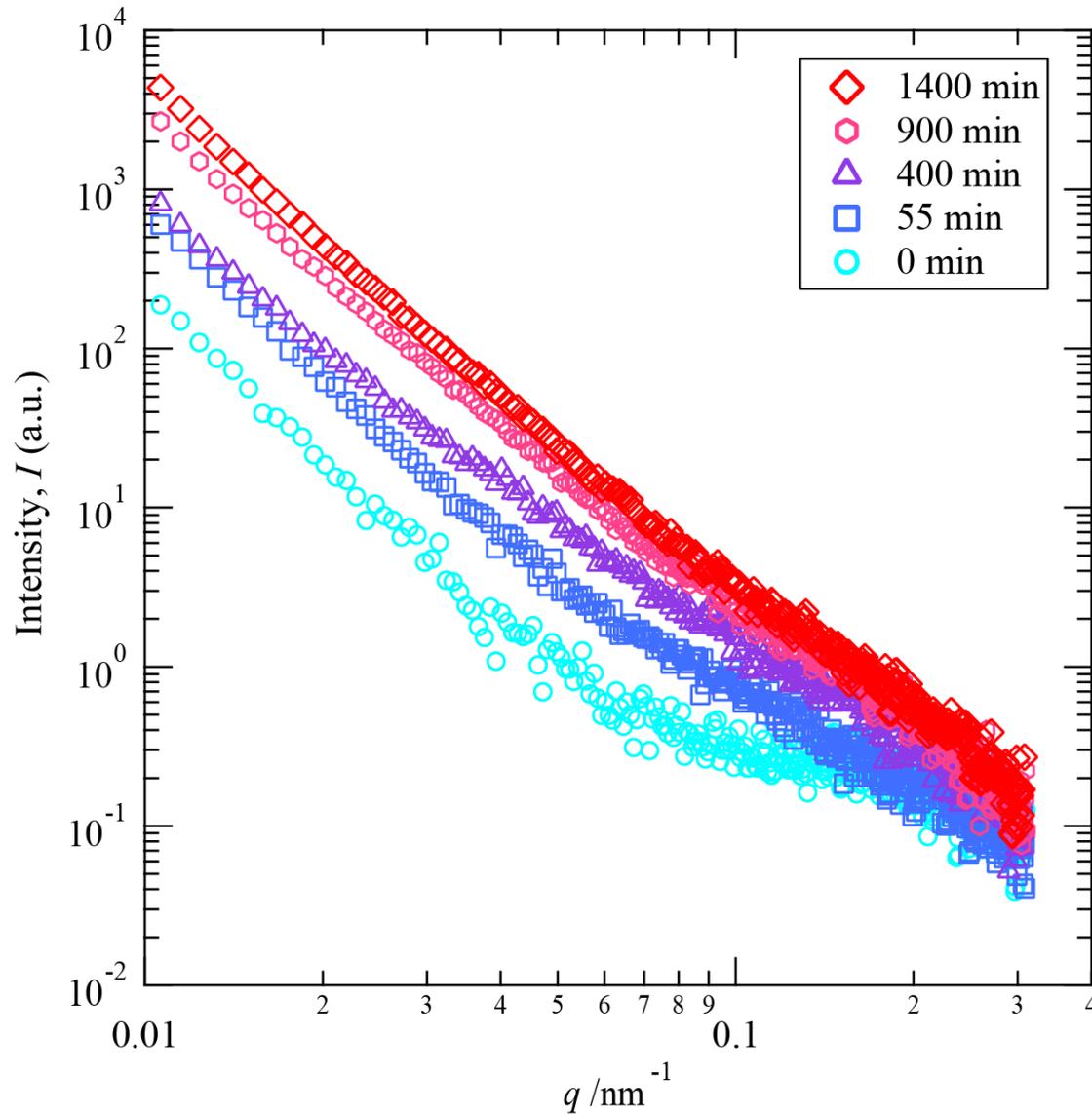
# SAXS実験結果・1

時分割散乱プロファイル



# SAXS実験結果・2

時分割散乱プロファイル



ショルダーの  
ブロードニング



- 析出粒子のサイズ分布が広がっている.

# SAXS解析

$$I(A, \bar{r}, q) = A \int_V F^2(\mathbf{r}, q) N_r(\mathbf{r}, \bar{r}) d\mathbf{r}$$

形状因子: 球

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

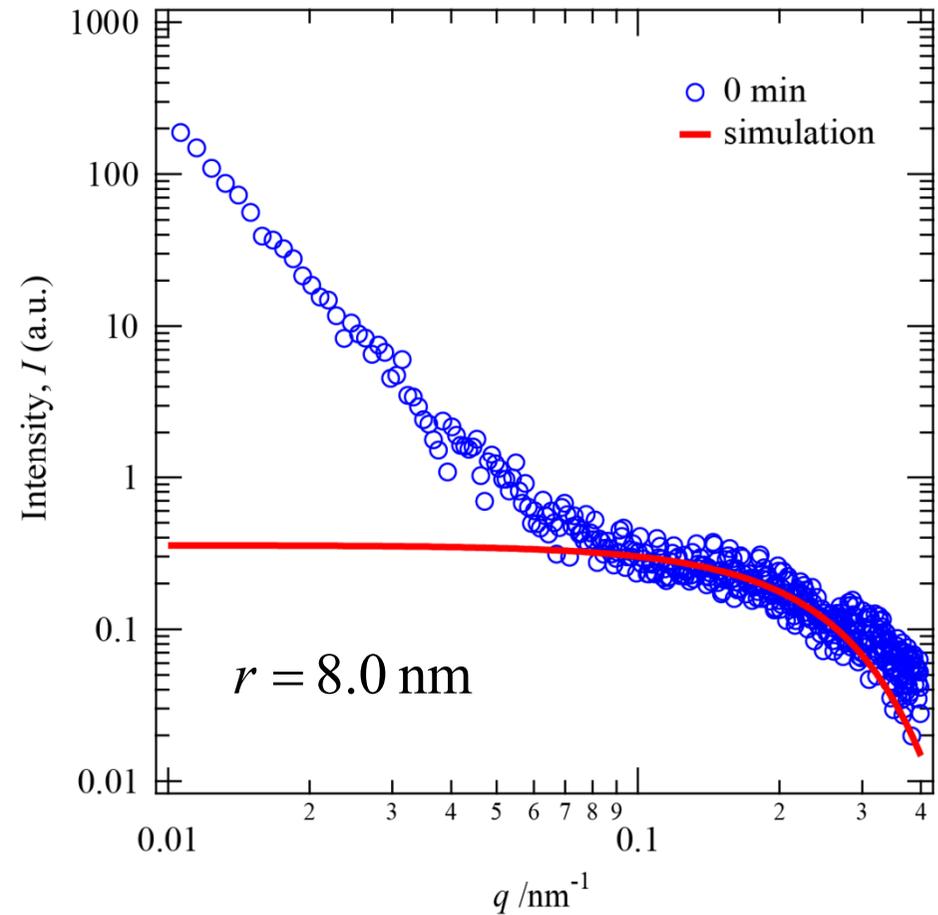
粒子サイズ分布関数[1,2]

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

$$u = R/r$$

体積

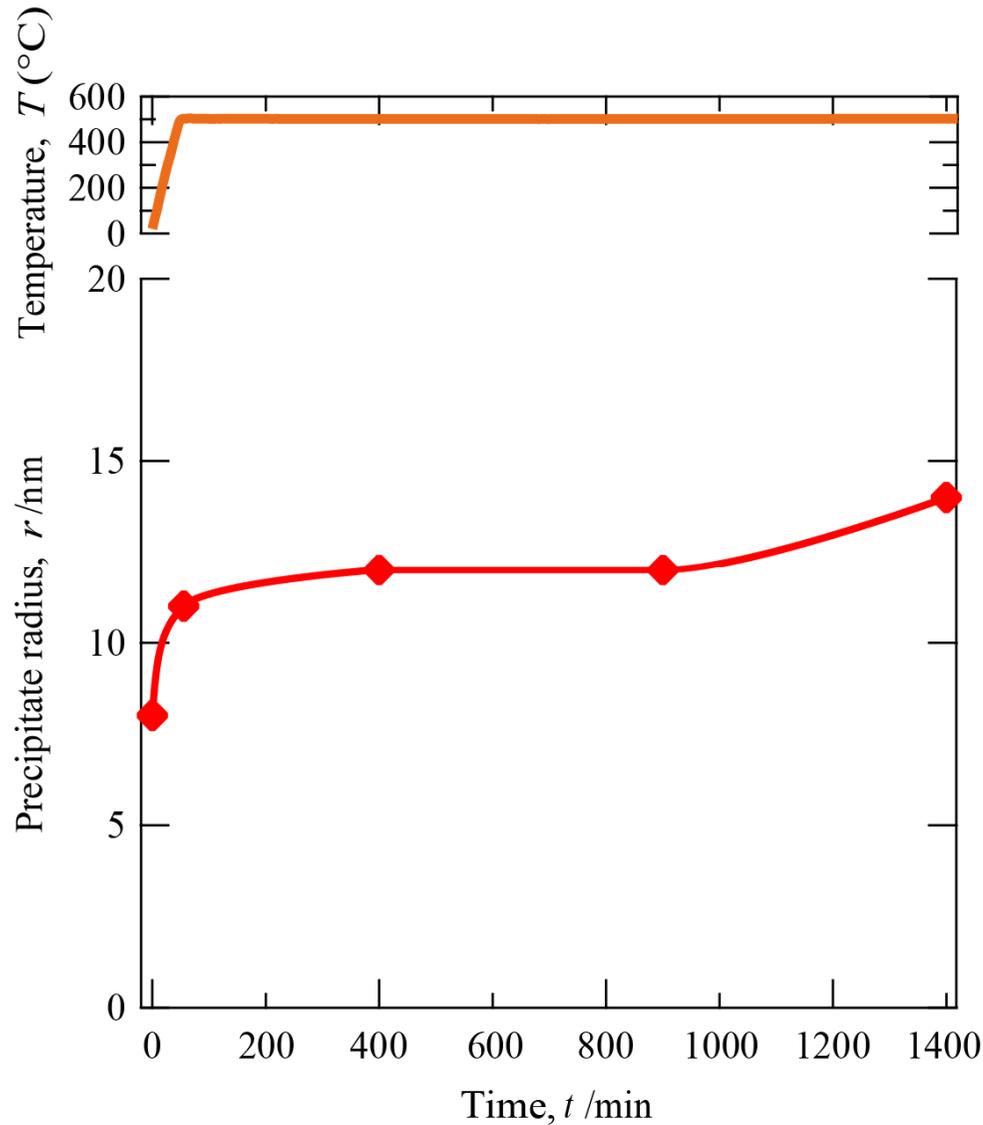
$$V_r(r) = \frac{4}{3} \pi r^3$$



[1] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids, **19**(1961) 35.

[2] C. Wagner, Z. Elektrochem, **65**(1961) 581.

# 析出粒子サイズと臨界結晶粒径



- 析出粒子サイズは焼鈍によって増大する.
- 成長速度はオストワルド成長よりも遅い.

Zenerピニング(Zenerの式)

臨界結晶粒径  $D_c$

$$D_c = \frac{4d}{3f}$$

$t = 0$  min      析出粒子直径:  $d = 16$  nm  
 体積分率:  $f = 0.02$   
 $D_c = 1.1$   $\mu\text{m}$

$t = 1400$  min      析出粒子直径:  $d = 28$  nm  
 体積分率:  $f = 0.02$   
 $D_c = 1.9$   $\mu\text{m}$

## まとめ

- 超微細粒組織を持つCu-Co-Fe合金の焼鈍中その場X線回折および小角散乱同時測定を行い，組織の動的变化を調査した.
  - a. XRDプロファイルから結晶子サイズと転位密度の動的变化を評価した.
    - 焼鈍開始と共に転位密度は減少し，結晶子サイズは増大した．その後等温焼鈍域では結晶子サイズの増大は抑制されるが，転位密度は減少を続けた．
  - b. SAXSプロファイルから析出粒子サイズを評価した.
    - 焼鈍開始と共に析出粒子サイズは増大するが，等温焼鈍中はほとんど成長しない．bcc Co-Fe粒子は転位や粒界のピン止め点として機能していると考えられる．

# 謝辞

本研究は平成27年度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支援を受けて行われたものである。特記して感謝の意を示す。

本講演の内容は，東京工業大学 材料工学専攻 藤居研究室での研究成果です。藤居俊之教授，宇尾直也君，田中悠哉君に感謝致します。

本研究内の実験結果はSPring-8 BL19B2およびBL46XUにて実施された実験課題(課題番号: 2013A1262, 2013A1821, 2013B1829, 2014B1880, 2014B1889, 2015B1877)の成果の一部である。放射光実験を支援頂いた小金澤智之様，佐藤眞直様に感謝致します。