BUNSEKI KAGAKU Vol. 55, No. 6, pp. 381–390 (2006) © 2006 The Japan Society for Analytical Chemistry

# 総合論文

# X線及び中性子小角散乱による先端金属材料の微細組織解析

大沼 正人<sup>®1</sup>, 鈴木 淳市<sup>2</sup>

X線及び中性子小角散乱により,金属-非金属ナノグラニュラ軟磁性膜,析出強化型ステンレス鋼,Al-Mg-Si 合金の微細組織評価を行った.小角散乱法ではこれら金属材料の各種特性長(粒径,粒子間隔など) をサブナノメートルスケールの精度で評価可能である.この平均スケールの定量評価結果を基に磁気的/機 械的特性の発現機構を検討した結果について報告する.

## 1 緒 言

物質の化学組成,原子構造は特性を左右する最も重要な 要素であり,単結晶物質においてはほとんど唯一の要素で ある.多結晶単相物質ではこれに粒界が加わる.多結晶複 相体ではこれらに加え,異なる相の分布状態,換言すれば 微細組織も特性決定の重要な要素となる.特に実際に使用 されている金属材料の多くは複数の相を含む複相材料であ り,微細組織が特性に及ぼす影響は極めて大きい.

本特集「原子をみる」では様々な角度から組成,構造を 原子レベルの分解能でキャラクタライズする方法が議論さ れているが,本報ではそれらの階層より一回り大きな階層 である微細組織に着目した分析方法として「小角散乱法」 を利用した結果について報告する.

現在,金属材料分野における微細組織キャラクタリゼー ションの中心は言うまでもなく電子顕微鏡法である.近年 の電子顕微鏡技術の発達は著しく、空間分解能の向上にと どまらず、局所分析技術、元素選択制の向上、3次元像の 構築等,万能に近い活躍をしている.このような中で「な ぜ今更小角散乱?」と疑問に感じられるかもしれないが, 電子顕微鏡法と相補的に用いることで金属材料の微細組織 評価において極めて有効な情報を与え得る. その理由は, 逆空間情報ゆえの「平均化された情報」にある.金属材料 においては機械特性や磁気特性等の材料特性が粒子サイズ に依存する(機械特性: Hall-Petch の関係<sup>1)</sup>,ナノ結晶軟 磁性: ランダム異方性モデル2) ことが知られている. こ の場合,機械特性や磁気特性はミリメーター以上の大きさ を有する試料で評価する場合がほとんどである. したがっ て、得られる特性は測定試料の「平均特性」であり、それ を左右する微細組織パラメーターは個々の粒子サイズでは なく「平均粒子サイズ」である. 電子顕微鏡を用いてこの

ような平均スケールの評価をサブナノメータースケールで 行うことは試料サイズや統計処理の点から極めて困難であ る.しかしながら、特性はランダム異方性のように粒径の 変化に極めて敏感である(保磁力は粒径の6乗で減衰す る<sup>2)</sup>).したがって、特性と微細組織との定量的な関係を 理解するためにはサブナノメーターの精度で平均スケール 評価を行うことが必要である.小角散乱法ではある特定の 粒子のサイズを求めることは不可能であるが、試料内の平 均粒子サイズをサブナノメータースケールで評価すること は可能である、金属材料においては 1990 年代より急速に 活発化したサブミクロンスケールへの組織微細化による高 機能・高性能材料の開発が「微細組織の平均スケールの高 精度評価|の必要性を高めており、小角散乱法の持つ上述 の特徴が大きな魅力となっている.しかしながら、現在、 金属材料研究における小角散乱法の利用は、高分子材料を はじめとする活発な分野と比較すると、非常に限られた範 囲でしか行われていない、この原因として考えられるの が、① X 線の金属に対する透過率が小さいこと、② 中性 子のマシンタイムの制約,の2つであると考えられる. 更に通常の回折法とは異なる解析法ゆえの「とっつきにく さ」が測定を実際に行う機会の少なさゆえに、解消されに くく,利用の障壁となっている.物質・材料研究機構(以 下 NIMS と略)材料研究所ではその成り立ちから(以前 の金属材料技術研究所)金属材料研究に特化させたラボラ トリーX線小角散乱(SAXS)装置の整備を進めてきた. また,日本原子力研究所(現:日本原子力研究開発機構, 以下 JAEA と略)と共同で実用金属材料への中性子小角散 乱 (SANS) 利用を進めてきた. 更に複層ミラーを含めた 近年のラボラトリー X線源フラックスの著しい向上及び 現在東海村に建設中の大強度陽子加速器計画 (I-PARC) の大強度パルス中性子源の運用開始後に期待されるマシン タイムの飛躍的な増大から、今後、金属材料分野の研究者 が小角散乱法を利用する機会が増大すると考えられる. そ

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>物質材料研究機構:305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1 <sup>2</sup>日本原子力研究開発機構:319-1195 茨城県東海村

BUNSEKI KAGAKU

Path length difference of the wave scattered by the substance at  $r_n$ 



Path length difference of the wave scattered by the substance at  $r_m$ 

**Fig. 1** Path length difference of the waves scattered by the substances located at *r* 

こで本報では小角散乱法の透過電子顕微鏡(TEM)との 相補的な利用が微細組織と特性との関係の議論にいかに有 効であるかを示すことを目的とし、ラボラトリー SAXS及 び SANSの利用例として、1) 軟磁性薄膜、2) 析出強化型 鉄鋼材料、3) 析出強化型アルミ合金の3つの例を紹介す る.

# 2 小角散乱の原理と解析法

小角散乱は散乱体である原子がある空間内に広がりをもって存在していることにより生じる.そのため,入射時及び散乱時の X 線又は中性子線の行路長が散乱体の場所に依存して異なってくる.散乱ベクトルの単位ベクトルを *q*<sub>i</sub>,散乱体の位置ベクトルを *r*とすると,このとき生じる行路差は両者のスカラー積 *q*<sub>i</sub> · *r*を使うと Fig. 1のような関係から 2(*q*<sub>i</sub> · *r*)sinθ となる.したがって,行路差によって生じる各散乱体からの位相差を考慮した散乱波の重ね合わせ*F*(*q*)を積分で記述すると

$$F(\mathbf{q}) = \int_{V} \rho(\mathbf{r}) \exp\left(4\pi i \frac{(\mathbf{q}_{i} \cdot \mathbf{r})\sin\theta}{\lambda}\right) d\mathbf{r}$$
$$= \int \rho(\mathbf{r}) \exp\{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})\} d\mathbf{r} \qquad (1)$$

となる. ここで  $|q| = q = 4\pi \sin\theta/\lambda$  ( $\lambda$  は X 線又は中性子 の波長, 2 $\theta$ : 散乱角) とおいた.  $\rho(r)$  は r にある散乱体 の散乱長密度である (X 線の場合は電子密度に相当). こ の式はある  $\sin\theta$  に対して  $q_i \cdot r$  が大きい, つまり, 散乱体 が大きいほど位相差が大きいことを示している. 位相差が 大きい波を足し合わせるほどに F(q) はゼロに近づく. し たがって, F(q) の 2 乗である観測散乱強度 I(q) は散乱体 が大きいほど,  $\sin\theta$  に対して急激に小さくなる. 小角散 乱法ではこれを利用してqに対しての強度変化を解析す ることで散乱体のサイズ,形状を決定する.代表的な形状 の散乱体に対するF(q)は上式から比較的容易に導出する ことが可能であるため,それぞれの形状に対する理論散乱 強度I(q)が決定できる.その詳細についてはここでは触 れないが,本報の解析に使用した球の散乱強度 $I_{sphere}(q)$ と長手方向がランダムに分布した柱状粒子の散乱強度  $I_{cyinder}(q)$ を以下に示す.

$$I_{\text{sphere}}(q) = \left|F_{\text{sphere}}(q)\right|^{2} = \left[\Delta\rho V \frac{3\left\{\sin\left(qR\right) - qR\cos\left(qR\right)\right\}^{2}}{\left(qR\right)^{3}}\right]^{2}$$

$$(2)$$

$$I_{\text{cylinder}}(q,R,\varepsilon) = \Delta\rho^{2} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \left\{\frac{2B_{1}\left(qR\sin\alpha\right)}{qR\sin\alpha} \frac{\sin\left(\frac{qL\cos\alpha}{2}\right)}{\frac{qL\cos\alpha}{2}}\right\}^{2} \sin\alpha d\alpha$$

$$(3)$$

ここで式(2)中の V は粒子の体積, Δρ は散乱体の散 乱長密度と試料全体の平均散乱長密度との差である. 粒子 密度が希薄な場合はこれらの式で表される個々の散乱体か らの散乱強度に散乱体の個数を乗じたものとなる. したが って,サイズ分布のある系では散乱強度は以下のように記 述される.

$$I(q) = \Delta \rho^2 \int_0^\infty F^2(q) N(R) dR \tag{4}$$

ここで *N*(*R*) は半径 *R* の粒子数である.したがって, 各種のサイズ分布関数を用いてサイズ分布のある系の散乱 強度 *I*(*q*) を容易に求めることができる.

粒子密度がある程度大きな系では散乱体同士の干渉効果 が現れる.詳細は省略するが,球状粒子の場合,粒子間の 干渉効果を表す構造因子を *S*(*q*) とすると,散乱強度を以 下のように記述できる.

$$I(q) = \Delta \rho^2 S(q) F^2(q) \tag{5}$$

これに粒子のサイズ分布を含めると、本来は S(q) の取 り扱いが複雑になるが、金属材料の析出物を取り扱うこと が可能な近似法として、取り扱いの容易な local mono-disperse hard sphere model<sup>3)</sup>をここでは使用した.このモデ ルでは式(5) にサイズ分布を乗じた形となっており、実 際にはあるサイズの散乱体の周りには同サイズの散乱体が 存在している(局所的には単一サイズである)というモデ ルであり、式(6) で表される. 総合論文

$$I(q) = \Delta \rho^2 \int_0^{\infty} F^2(q, R) S(q, R_{\rm HS}, \eta) N(R) dR \qquad (6)$$

なお,ここではいずれも概略の説明にとどめたため,詳 細については著者らをはじめとする各種の解説を参考にさ れたい<sup>4)~7)</sup>.

小角散乱法では1つの強度プロファイルの解析により 情報を得るという性格上, local-monodisperse hard sphere model で取り扱うような試料や複数種の粒子(析出物) を含む試料等の解析には幾つかの制約がある.この点をカ バーするためには以下の3点が重要である.

- 1) TEM 観察等の直接観察から使える情報はすべて使用 する.
- 2) 異なる 2 つの試料のプロファイルの差から測定ター ゲットを抽出する.
- 3) 可能な限り広い q 範囲を測定する.

例えば後述の析出強化型ステンレス鋼の場合, すべての パラメーターをフィッティングにより決定することは本研 究の測定 q 範囲では困難である.このため、TEM 観察か ら得られる知見"サイズ分布幅に大きな変化はない"を利 用して半価幅を固定し、残りのパラメーターを使ってフィ ッティングを行っている.また,2種類以上の異なる析出 物を含み、かつ平均粒径が近い場合、これらを分離するこ とも通常は困難である.このような場合でも、一方の析出 物のみを含む試料を作製することが可能であればそのプロ ファイルとの差をとることで残りの析出物の情報を得るこ とができる.これは金属材料の析出物の研究にはしばしば 有効であり、後述の Al 合金の例では溶体化処理材との差 を取り解析している.3については高波数側に現れる強度 の振動パターンの形状がサイズ分布に敏感であり、かつ粒 子間干渉効果の影響が小さいため、この領域を十分な S/Nで測定できればピークを有する試料においても小角 散乱によるサイズ分布の決定が高精度で可能になる.

以上のような解析手法を用いて次節に述べる3種類の 試料の微細組織解析を行った.

# 3 実験方法

## 3·1 Co-Al-O グラニュラ薄膜

試料は財団法人電気磁気材料研究所において反応性スパ ッタリング法によりコーニングガラス基板上に作製したも のを測定した.ガラス基板の厚さは0.5 mm,試料の厚さ は1~2 μm 程度である.この試料をピンホールコリメー ター,3スリットX線小角散乱装置(理学電気製)及び マルチワイヤー式2次元検出器(ブルカー製)を使用し て透過位置で測定した.Cu-Kα線はCoに共鳴吸収される. したがって,Cu-Kα線を使ってCo元素を含む試料の SAXS測定を行おうとすると

1)透過率が著しく低い

2) 蛍光 X 線が発生し、2 次元検出器ではアナライザー 結晶等を使えないため、バックグラウンドが極めて 高くなる.

以上の理由で Co を主成分とする磁性材料には実際上, Cu-Kα線が使用できない. これは鉄についても同じであ り、磁性材料研究にとって致命的な弱点である。また、金 属材料の中でも最重要と言える鉄に対して使用できない点 は金属材料分野での小角散乱法が普及しにくい大きな原因 と考えられる、以上の弱点を克服し、かつ幅広い金属材料 に対して利用可能な透過能を有するラボラトリー SAXS 測 定装置として、著者らは Mo-Kα 線を利用した小角散乱装 置を整備した. Mo-Ka 線 ( $\lambda = 0.07093$  nm)の利用は, 到達可能な q の最小値が, Cu-Ka 線 ( $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$ ) を利用した場合に比べて2倍程度になってしまう.これ は小角散乱測定装置にとって弱点であるが、現在、ファイ ンフォーカス線源と Mo-Kα 線に最適化した多層膜 2 次元 ミラーを組み合わせることで、十分な強度レベルで 0.2 nm<sup>-1</sup>まで到達可能である.これにより評価が可能な最大 スケールは粒子径で 30 nm 弱であり,いわゆるナノ結晶 材料の評価には十分なレベルにある.また,検出器の検出 効率が Cu-Kα 線と比較すると劣るものの, ごく簡単なバ イアス調整程度で Mo-Kα 線に対してそのまま使用するこ とができる.以上のような測定装置を用いて,ナノグラニ ユラ膜を測定する場合、3時間程度で解析可能な統計レベ ルでデータが得られる.

Co-Al-O グラニュラ膜のような薄膜試料の場合,基板上 に試料を付着させたまま小角散乱測定を行い,別に測定し た基板のみの散乱プロファイルを差し引くことで試料膜の プロファイルを抽出する.このため,基本的に非破壊の測 定となる. Co-Al-O グラニュラ膜のような非平衡材料につ いての測定では,この点も大きな特徴と言える.

TEM 観察用試料はガラス基板を機械研磨した後,ガラス基板側からイオン研磨した.その後,両面からイオン研 磨して観察用試料とした.

#### 3・2 析出強化型ステンレス鋼

三菱重工によって作製された Al 組成の異なる 13Cr-8Ni-1.2Mo-Al(2.3, 2.7, 3.1 at%Al) 合金を 550°C で 5 時間の 熱処理を行い, NiAl 析出物を分散させた試料を上述のラ ボラトリー SAXS を用いて測定した. SAXS 測定用試料は 薄板状に切り出した試料をエメリー紙 4000 番程度まで両 面研磨し, 50 ミクロン程度の厚さにして測定を行った. この程度の試料厚で Mo-K $\alpha$ 線の透過率は 30~50% であ る. 測定時間は 6 時間程度で解析可能なプロファイルが 得られる. 3 nm<sup>-1</sup>以上の高 q 領域には蛍光 X 線等に起因 すると考えられる q に依存しない散乱が出現した. この 成分はバックグラウンドとしてこの領域より決定した定数 BUNSEKI KAGAKU



**Fig. 2** Compositions of Co-Al-O granular films  $\triangle$ : Metallic film with coarcivity larger than 10 Oe or nonmagnetic films;  $\bigcirc$ : Super paramagnetic films;  $\bigcirc$ : Soft-magnetic films

を差し引いた.準備した試料には試料間で厚さの違いがあ る.このため試料厚さ補正を行い,同じ試料厚さからの散 乱強度として表示しているが絶対強度化は行っていない. 測定結果は式(6)に基づき,市販の解析ソフト Igor 内に 組み込んだ関数を用いて評価した.ここでは測定 q 領域 の制約及び各試料の TEM 観察で見られるサイズ分布幅の 差異が小さかったことから,粒子サイズ分布はいずれの試 料においても半価幅は 1 nm の正規分布としてフィティン グを行った.

### 3·3 Al-Mg-Si 合金

試料は市販の AA6061 合金(Al-0.59 wt% Si-0.99 wt% Cu-0.16 wt% Fe-0.112 wt% Cr-0.002 wt% Zn-0.13 wt% Mn-0.012 wt%Ti)である.この試料を通常はT6と呼ばれる熱処理 により Mg<sub>2</sub>Si 相の前駆体である β" を時効析出し, 強度を 向上させる.β"の析出状態は過飽和量,β"析出前に形成 される GP ゾーンの析出状態に依存, つまり熱履歴に強く 依存する. このため、より機械的特性の優れた析出状態を 得る目的で熱処理方法を工夫する研究が行われている. 最 近になってオーストラリアのグループにより「中断熱処理」 という新しい熱処理方法が開発された<sup>8)</sup>. これは T6 処理 における 177℃ の時効過程を 20 分間程度でいったん中断 し,65℃ で2週間保持した後,再び170℃ 前後の温度で 熱処理を行う方法で T6I6 と呼ばれている.これにより、 引っ張り強度、破壊靭性がともに向上するというユニーク な熱処理方法である. そこで機械特性の向上機構を明らか にする目的で β" 析出物の析出状態を小角散乱法で検討す ることを試みた.この試料の場合,主構成元素である Al,

Mg, Siの原子番号が隣接しているため、β" 析出物とマト リックスとの X 線に対する散乱長コントラストが極めて 小さく,通常の SAXS では検出が難しい.X線によるアプ ローチを行う場合には放射光施設を利用し、吸収端近傍で の原子構造因子の変化を利用した異常小角散乱を利用する 必要がある<sup>9)</sup>.一方,破壊靭性には試験片内に破壊の起点 となるような不均一がわずかでも存在すれば、それが特性 を左右する.したがって、微細組織の評価も破壊靭性の評 価に使う試料サイズと同等な試料片に対して行うことが望 ましい. 以上の2つの理由から本研究ではこの合金に対 し SANS 測定を行った.中性子の場合, Al, Mg, Si の散 乱長はそれぞれ, 0.35, 0.52, 0.42×10<sup>-12</sup> cm と最大 50% の差があり、検出可能なレベルの散乱長コントラス トが得られる.更に中性子の金属に対する透過能が X線 と比べてけた違いに大きいため、機械特性の測定に使用す る試料と同程度の試料サイズで小角散乱測定が可能であ る.本研究で測定した試料の厚さは8mm,中性子照射面 積は 10 mm ø であり、材料強度試験片と同程度の領域の 評価が可能であり、一般的には難しい破壊靭性と微細組織 との関係にも知見が得られることが期待できる.

本研究では、中断熱処理後の時効温度を中断熱処理前の 温度と同じ177℃で保持した試料と150℃で保持した試 料のβ"析出物の析出状態を通常のT6時効熱処理と比較 して検討し、微細組織と材料強度との関係を検討した.熱 処理の詳細を以下に示す.

- T6 熱処理:溶体化処理(560℃-2時間)→ 177℃ で 時効熱処理.
- T6 I6/177 熱処理:溶体化処理(560℃-2時間)→ 177℃で20分間保持→→65℃で14日間保持→ 177℃で時効熱処理.
- T6 I6/150 熱処理:溶体化処理(560℃-2時間)→ 177℃で20分間保持→→65℃で14日間保持→→ 150℃で時効熱処理.

以下本文中では T6, T6I6/177, T6I6/150 と呼称する. 以上の熱処理材のほかに溶体化処理直後の試料の測定も行った.溶体化処理材は室温時効の影響を排除するために液体窒素中に保持したが,測定時には室温に暴露した.測定時間は低 q 側の測定と高 q 側の測定とを合わせて 6 時間である.

#### 4 結 果

# 4・1 Co-Al-O グラニュラ薄膜

電磁研大沼らは Fig. 2 に示した 3 元系組成図に示した 種々の組成を有する Co-Al-O グラニュラ膜を作製し,それ ぞれの磁気特性を調べた<sup>10</sup>. この結果,黒丸で示した試料 総合論文



Fig. 3 HREM images of Co-Al-O granular films (a) super paramagnetic film  $(Co_{52}Al_{20}O_{28})$  (b) soft magnetic film  $(Co_{63}Al_{13}O_{24})$ 



**Fig. 4** SAXS profiles of Co-Al-O granular films (a) superparamagnetic films (solid lines: fitted curves by local mono-disperse hard sphere model) (b) soft-magnetic films (solid lines: fitted curves by randomly orientated cylindrical particles)

は超常磁性を示し、白丸で示した試料は軟磁気特性を示す ことが明らかにされた.両特性を示す試料は共に Co 粒子 が非晶質 AI 酸化物相に埋め込まれた微細組織を有し、電 気抵抗値も通常の金属膜よりも大きな値(200 μΩcm 以上) を示す. Fig. 3 に超常磁性膜及び軟磁性膜の高分解能電子 顕微鏡(HREM)像を示す.超常磁性を示す(a)では暗 く結像したほぼ球状の Co 粒子が明るく結像した非晶質 Al 酸化物相に取り囲まれている. HREM 像の詳細な解析か ら Co 粒子は積層欠陥が存在しており、fcc 構造と hcp 構 造が共存していること、断面 TEM 観察からスパッタ膜で しばしば観察される柱状成長は起きておらず、面内と同様 に断面方向にもグラニュラ構造が形成されていること、ナ ノビームエネルギー分散 X 線分光により、Co 粒子には Al はほとんど含まれないことといった重要な情報がこれらの 直接観察手法から明らかとなった11).ところが、同様な特 徴は(b) に示した軟磁気特性を示す膜にも見られ, 粒子

の形状がいびつになっていること以外に(a)及び(b) の差異を抽出することは電子顕微鏡による直接観察だけで は難しい. これに対し, 両者の SAXS プロファイルには Fig. 4 に示したように大きな違いが出現した. 超常磁性を 示す試料はいずれも明瞭なピークを有する SAXS プロファ イルを示す {Fig. 4 (a)} のに対し, 軟磁性膜のプロファ イルにはピークが出現せず,小角領域に q<sup>-1</sup>の依存性を 示す強度が出現した {Fig. 4 (b)}. Fig. 4 (a) に出現し たピークは Co 粒子の粒子間干渉に起因するピークであ り、このピーク位置から Co 粒子の粒子間距離(重心間距 離)を見積もることができる.また,球状粒子を仮定し式 (2) 及び(6) を用いて Co 粒子の粒子径を求められ, TEM 観察よりも高精度で平均粒子径,平均粒子間距離を 決定できる.これらの結果から超常磁性膜に観測されるト ンネル型の磁気抵抗(TMR)の出現量と微細組織スケー ルとの間に相関があることが明らかとなった<sup>11)12)</sup>.これに

386



Fig. 5 Dark field images taken from NiAl phase in the 13Cr-8Ni-1.2Mo-Al alloys annealed at 550 °C for 5 hours

(a) 2.3 at% Al (tensile strength: 1400 MPa), (b) 2.7 at% Al (tensile strength: 1500 MPa), (c) 3.1 at% Al (tensile strength: 1580 MPa)

対し、軟磁性膜の SAXS プロファイルに見られる特徴は長 軸方向がランダムな柱状粒子の散乱プロファイルとよく一 致する. Fig. 4 (b) には柱状粒子モデルでフィッティン グした結果を実線で示した.この結果から柱状粒子の断面 直径を求めることが可能であり、この値(2~3 nm)は TEM 観察の結果と一致する. これに対して長軸の長さに 相当する特性長は観測している q 領域の最小値からは決 定できないほどの大きさ(20 nm 以上)である. 一見する と矛盾するように見える2つの結果は軟磁性膜に見られ る微細組織上の重要な特徴を表している. すなわち, 回折 コントラストにより観察を行っている TEM では個々の結 晶粒を独立して観察しているのに対し, SAXS では濃度差 に相当する電子密度コントラストを観察する. したがっ て、両者の結果の差異は結晶方位の異なる複数の Co 粒子 が柱状の凝集構造を形成していることを意味している.こ の凝集構造内では Co 粒子間に交換結合が生じ、ランダム 異方性による結晶磁気異方性の平均化が起こるため軟磁気 特性が発現すると結論できる. このように, TEM 観察と SAXS 測定を併用することで、特性発現機構を理解する上 で重要な平均的な微細構造の特徴を抽出することが可能で あり, 微結晶材料の特性と構造との関係の理解に小角散乱 法が有効であることが分かる.

#### 4・2 析出強化型ステンレス鋼

結晶粒の微細化による材料特性の向上は構造材料におい ても有効である.特に微細析出物の分散による材料の強化 は古くから利用されている手法であり,この場合,分散析 出物のサイズ,数密度が特性を左右する重要なパラメータ ーとなる.これらの評価にはTEMによる直接観察が用い られるのが一般的であるが,分散させる相がナノメーター スケールになってくると精度の良い評価が難しくなる.そ のような場合には,小角散乱法による平均スケール評価が 有効である.Fig.5には550℃で5時間の熱処理を行った 13Cr-8Ni-1.2Mo-Al(2.3, 2.7, 3.1 at%Al)ステンレス鋼の TEM 像を示す. これらはいずれも NiAl の規則回折点で結 像した暗視野像である.撮影したいずれの試料においても B2 型(CsCl 型)の NiAl 相が 10 nm 以下の微細なスケー ルでマトリックスに整合析出している. NiAl 析出物の析 出過程及び強度との関係は 2.3 at% Al 合金において TEM, アトムプローブ, SAXSを用いて詳細に検討されており, この NiAl 析出物が機械特性の向上に寄与していることが 明らかにされている<sup>13)</sup>. ここでは AI 量を変化させたこと による強度の変化原因と微細組織との関係を検討すること を目的とした. Fig. 5 (a)  $\sim$  (c) に見られるように, Al 添加量にかかわらず, NiAl 析出物の形状, 分散状況に顕 著な差異は見られない. しかしながら, 引っ張り強度は添 加 Al 量の増加に伴って 1400, 1500, 1580 MPa と大きく なっている. 添加 AI 量の増大は NiAI 析出物の体積分率の 増大を引き起こすことは当然予想されるが、この体積分率 の増大が NiAl 析出物のサイズ変化により達成されるのか, 数密度の増加によるものなのかは予想不能である. Fig. 6 には対応する小角散乱プロファイルを示した. Fig. 5 に見 られたように、NiAl 析出物はほぼ球状であり、比較的大 きなサイズ分布を有している.理想的な系,及び測定条件 では小角散乱測定によりサイズ分布の決定も可能である が、ここでは観測 q 領域の制約と粒子間干渉ピークの存 在により、サイズ分布幅までフィッティングパラメーター とすることは困難である.このため、いずれの試料におい ても正規分布を仮定し、半価幅1nm(粒子半径に対して) で固定して、平均粒径及び体積分率に関連した2つのパ ラメーターを可変とした.式(6) における S(q) は液体 金属の構造因子を再現するように作られた Aschroft らの モデルを使用して以下のように表現される<sup>14)</sup>.



Fig. 6 SAXS profiles and fitted size distribution of the 13Cr-8Ni-1.2Mo-Al alloys annealed at 550°C for 5 hours (a) 2.3 at% Al ( $R_{av} = 2.8 \text{ nm}$ ,  $\eta = 0.05$ , n = 1.5), (b) 2.7 at% Al ( $R_{av} = 2.8 \text{ nm}$ ,  $\eta = 0.08$ , n = 1.4), (c) 3.1 at% Al ( $R_{av} = 2.8 \text{ nm}$ ,  $\eta = 0.12$ , n = 1.2)

$$S(q) = \frac{1}{1 + 24\eta G(2R_{\rm HS}q)/(2R_{\rm HS}q)}$$

$$G(A) = \alpha (\sin A - A \cos A)/A^{2} + \beta \{2A \sin A + (2 - A^{2}) \cos A - 2\}/A^{3} + \gamma [-A^{4} \cos A + 4\{(3A^{2} - 6) \cos A + (A^{3} - 6A) \sin A + 6\}]/A^{5},$$

$$\alpha = (1 + 2\eta)^{2}/(1 - \eta)^{4},$$

$$\beta = -6\eta (1 + \eta/2)^{2}/(1 - \eta)^{4},$$

$$\gamma = \eta \alpha/2.$$
(7)

ここで  $R_{HS} = nR$  で n は実数であり、半径 R の粒子の周 囲に析出物の存在しない領域(precipitation free zone: PFZ) を伴っていることに対応する. $\eta$ は $R_{HS}$ の体積分率 に相当するフィッティングパラメーターである.式(2), (6),(7)を使って行ったフィッティング結果を Fig. 6 に実線で示した. また, (a) ~ (c) の右上にフィッティ ングによりピーク値を最適化したサイズ分布関数を示す. 図のように AI 含有量にかかわらずいずれの試料において も分布関数のピーク値は R=2.8 nm で一定値をとる.一 方,図中に矢印で示したように 0.4 nm<sup>-1</sup> 付近にはいずれ の試料においても粒子間干渉による弱いピークが観測され る.このピークは AI 量の増加とともに明瞭になる. 粒子 間干渉ピークのこのような変化は、通常、粒子の体積分率 の増加によりもたらされる.式(6),(7)に使用したモ デルにおいて、体積分率に相当するパラメーターでありフ イッティング結果として得られるηは2.3, 2.7, 3.1 at% Al 合金でそれぞれ 0.05, 0.08, 0.12 と増加する. また, 最小粒子間隔を表すパラメーターである n の値はそれぞ れ1.5, 1.4, 1.2と決定できる. この2つのパラメーター から実際の粒子の体積分率変化に変換すると AI 量の少な い順に 0.02, 0.03, 0.07 となり、体積分率の増加が半定量 的に確認できる {体積分率の絶対値そのものは S(q) のモ デルの精度にもよるため、大きな意味を持たない. 重要で あるのは相対的な変化である ... 以上の結果と平均粒子サ

イズが一定であることから AI 量の増加が NiAI 析出物の体 積分率の増加を数密度の増加によってもたらされているこ とが明らかである. AI の添加量の差がわずかであるため, 各合金の他の材料学的なパラメーターは一定であると考え られる. したがって, 観測された引っ張り強度の増加は NiAI 析出物の数密度の増加に起因すると結論できる.

なお、本合金のように平均粒径と比較してサイズ分布幅 が大きい試料において単一サイズを仮定した解析アプロー チを行う場合は注意が必要である.式(2)には V<sup>2</sup>項が 含まれており、得られる散乱強度は粒子体積の自乗の重み が乗じられている.したがって、単一粒子の形状因子を使 ったフィッティングやギニエ近似<sup>4)~7)</sup>を利用した粒子サイ ズ決定を行う場合は、各粒径の粒子数 N(R)に V<sup>2</sup>を乗じ たときのピーク位置が平均粒径 R として得られてしまう. このケースの場合、およそ 4 nm がそれに相当し、単一サ イズを仮定した解析アプローチではこの値が平均粒径とし て得られるので注意が必要である.

#### 4·3 Al-Mg-Si 合金

前述の析出強化型ステンレス鋼と同様に析出強化型の材 料である Al-Mg-Si 合金(AA6061 合金)に改良型の時効過 程, T6I6 熱処理を施した試料の時効過程における硬度変 化を通常の時効過程 T6 を施した試料の硬度変化とともに Fig. 7 に示す. このように改良型の熱処理 T6I6 では 177℃, 150℃ いずれの場合にも時効過程のピーク硬度が T6 熱処理よりも向上している. これまでの電子顕微鏡観 察の結果により, ピーク硬度を示す時効段階での機械特性 向上の主因は  $\beta$ "相の析出にあり,改良型熱処理 T6I6 では 柱状形状を有する  $\beta$ " 相が微細化することが電子顕微鏡観 察の結果から明らかとなっている<sup>15)</sup>. Fig. 8 に 3 つの熱処 理におけるピーク時効条件である 15 時間の時効を行った 試料について引っ張り強度と破壊靭性(この場合は damage tolerance)をプロットした. このように改良型熱処理



**Fig. 7** Vickers hardness change in AA6061 alloys (Al-0.59 wt% Si-0.99 wt% Cu-0.16 wt% Fe-0.112 wt% Cr-0.002 wt% Zn-0.13 wt% Mn-0.012 wt% Ti) as a function of annealing time



**Fig. 8** Ultimate tensile stress (black) and fracture toughness (damage tolerance: grey) of AA6061 alloys at the peak aged condition (final aging temperature for 15 hours)

のもう1つのユニークな点は硬度上昇,引っ張り強度上 昇にもかかわらず,破壊靭性も向上する点である.実験方 法で述べたとおり、この点も含めて検討するためには機械 特性の試験と同程度の試料について、粗大析出物の析出状 態も含めて検討する必要がある. Fig. 9 に中性子小角散乱 プロファイルを示した. Fig. 9に示すように, 0.1 nm<sup>-1</sup> 以下に粗大析出物に起因する q<sup>-4</sup> 成分が出現する.この 成分は熱処理条件にかかわらず一定であり、機械特性に見 られた熱処理条件の影響に粗大析出物は寄与していないこ とが分かる.一方, 0.2 nm<sup>-1</sup> 以上の領域には β"相の析出 に起因した散乱が出現する. そこで各熱処理状態の散乱プ ロファイルから溶体化処理直後の試料の散乱プロファイル を差し引くことで粗大粒子からの散乱の寄与を取り除き, β" 相の寄与のみを抽出した. β" 相と共存する GP ゾーン からの寄与はこの q 領域には出現しないことを以前に確 認している<sup>16)</sup>. このようにして抽出した β" 相からの散乱



Fig. 9 SANS profiles of as solution treated (as-ST) and peak aged AA6061 alloys

プロファイルを Fig. 10 に示す. T6 及び T6I6/177℃ 熱処 理試料では球状粒子でのフィッティングは困難であり, ラ ンダム配向した柱状粒子による散乱プロファイルによるフ ィティングが良い結果を与える. これは電子顕微鏡観察の 結果と完全に一致する<sup>15)</sup>. T6 処理材と T6I6-177℃ を比較 した場合, 円柱の断面粒径の差はないが長さが T6I6-177℃ では短くなっている (Table 1). 更に T6I6-150℃ 熱処理試料では柱状粒子によるフィッティング結果は球状 粒子によるフィッティングよりもフィッティング結果は球状 粒子によるフィッティングよりもフィッティングを行って も, 断面半径と柱状粒子の長さの違いがわずかとなり, こ の熱処理条件では粒子形状が等方的になっていると結論で きる. 総合論文



Fig. 10  $~\beta^{\prime\prime}$  contribution in SANS profiles of peak aged AA6061 alloys

The profiles obtained by subtracting the solution treated profile from peak aged profiles

Table 1 Shape and characteristic length of  $\beta$ " in peak aged AA6061 alloys estimated by profile fitting

Aging condition	Fitting results	
T6	$R = 1.6 \pm 0.1 \text{ nm}$	$L = 7.5 \pm 0.6$
T6I6/177	$R = 1.6 \pm 0.1 \text{ nm}$	$L = 6.0 \pm 0.3$
T6I6/150	$R = 1.9 \pm 0.4 \text{ nm}$	FWHM = $0.1 \pm 0.8$

R and L represents cross sectional radius and length of cylindrical particles in T6 and T6I6/177, respectively. R in T6I6/150 represents radius of spherical particles. FWHM is also obtained by fitting in T6I6/150.

このように中断熱処理が微細組織の分散状況に及ぼす影響は,TEM 観察により既に指摘されている微細化が粒子 形状の等方化として進行していることが SANS による粒子 形状の定量評価によって明らかになった.このことを破壊 強度と直接関連づけるためにはモデル計算等を行う必要が あるが,等方的な粒子形状が応力集中効果を低減すること を介して優れた衝撃特性が得られることが推測できる.

#### 5 結 言

本報では、小角散乱法の利用例として、磁性材料から1 例、構造材料から2例を、またプローブビームとしては ラボラトリーX線から2例と中性子から1例を示した. ナノスケールの微細組織を有する金属材料において小角散 乱法により可能となる平均スケールの定量評価のレベル、 有効性をこれらにより示した.これらの例を通して理解し ていただきたい点は TEM 等の直接評価法と小角散乱法の 相補的な利用が金属材料の特性発現機構を解明する上でい かに有効であるかという点である.また、ここに挙げたい ずれの場合においても著者らが力点を置いている点は複数 の材料間の比較である.電子顕微鏡と比較すると1つの 材料のみから得られる情報は小角散乱法では多くない.基本的にはその微細組織に特有のスケール(特性長:粒径, 粒子間隔など)のみである.しかし,それを特性の異なる 複数の材料間で比較することで特性と微細構造との定量的 な関係が浮かび上がってくる.金属材料において微細組織 制御による各種特性の向上を図るためにはこの関係の解明 が不可欠である.

金属材料研究における小角散乱測定の利用は、現在盛ん であるとは言えない. この理由として金属材料に使用可能 な小角散乱装置に制約があったことは前述のとおりであ る.この点を改善すべく,NIMSと JAEA では金属材料に 最適化したラボラトリー SAXS と中性子小角散乱装置 SANS-Jを効率的に利用した実用金属材料の研究を進めて いる.更に JAEA と高エネルギー加速器研究機構(KEK) が共同で東海村に建設中の J-PARC の大強度パルス中性子 源が 2009 年から稼働を予定しており、これにより中性子 利用の機会が飛躍的に増加するとともに測定可能な q 領 域が飛躍的に拡大し、より高精度のスケール評価が可能に なる.NIMS, JAEA 共にこのような環境を最大限に利用 すべく、組織改編が行われ、NIMS では量子ビームプロジ エクトが 2006 年度より稼働する.本プロジェクトでは中 性子ビームの実用材料への利用を積極的に進めていく予定 であり、小角散乱法による評価はその柱の1つである. また、JAEA-NIMS 間ではより密接な研究協力関係の構築 が計画されている.以上のように、X線、中性子双方にお いて、小角散乱法の積極的な利用を実用金属材料分野でも 図るべく環境整備が進行中であり、関係各所からのご支援 をお願いするとともに共同研究のご提案を歓迎したい.

ここに紹介した研究結果はいずれも共同研究の結果である.共同研究者である())電気磁気材料研究所大沼繁弘博士,藤森啓安 東北大名誉教授,増本 建東北大名誉教授(以上,Co-Al-Oナノ グラニュラ薄膜についての研究),三菱重工平川祐一博士,角屋 好邦博士,物質・材料研究機構平 徳海博士,Jun Cheol Oh 博 士(現 The Korean Intellectual Property Office)(以上,析出強化 型ステンレス鋼についての研究),New South Wales 大学 Joka Buha 博士(Al-Mg-Si についての研究)に謝意を表します.また, すべての研究を通しての共同研究者である物質材料研究機構宝野 和博博士に謝意を表します.

#### 文 献

- E. O. Hall: Proc. Phys Soc. London, 643, 747 (1951);
   N. J. Petch: J. Iron Steel Inst. London, 173, 25 (1953).
- 2) G. Herzer: IEEE Trans. Magn., 25, 3327 (1989).
- 3) J. S. Pedersen: J. Appl. Cryst., 27, 595 (1994).
- 4) 大沼正人:金属, 73, 1233 (2003); 74, 79 (2004); "金属ナノ組織解析法", 宝野和博, 弘津禎彦編, (2006), (アグネ技術センター).
- 5) 鈴木淳市:日本応用磁気学会誌,19,840 (1995);日 本結晶学会誌,46,381 (2004).
- 6) 松岡秀樹:日本結晶学会誌,41,213 (1999).
- 7) L. A. Feigin, D. I. Svergun: "Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering", (1987),

(Plenum Press).

- 8) R. N. Lumley, I. J. Polmer, A. J. Morton: International Patent Application PCT/AU00/01601 (2000).
- 9) 奥田浩司:日本結晶学会誌,41,327 (1999).
- 10) S. Ohnuma, H. Fujimori, S. Mitani, T. Masumoto: J. Appl. Phys., **79**, 5130 (1996).
- 11) M. Ohnuma, K. Hono, E. Abe, H. Onodera, S. Mitani, H. Fujimori: J. Appl. Phys., 82, 5646 (1997).
- 12) M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, S. Mitani, H. Fujimori, J. S. Pedersen: J. Appl. Phys., 87, 817 (2000).
- 13) D. H. Ping, M. Ohnuma, Y. Hirakawa, Y. Kadoya, K. Hono: *Mater. Sci. & Eng.*, A394, 285 (2005).
- 14) N. W. Ashcroft, J. Lekner: Phys. Rev., 83, 145 (1966).
- 15) J. Buha, R. N. Lumley, P. R. Munroe, A. G. Crosky: Proceedings of 9th International Conference on Aluminium Alloys, Edited by J. F. Nie, A. J. Morton, B. C. Muddle, p. 1167 (2004).
- 16) M. Ohnuma, T. Honma, J. Suzuki, K. Hono: Progress report on neutron scattering, JAERI Review 2005-013, p. 94 (2005).

# Study on Microstructures of Advanced Metallic Materials by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering

Masato OHNUMA<sup>1</sup> and Jun-ichi SUZUKI<sup>2</sup>

<sup>1</sup> National Institute for Materials Science, 1 - 2 - 1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305 - 0047 <sup>2</sup> Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki 319 - 1195

(Received 16 December 2005, Accepted 24 February 2006)

The microstructures of metal-nonmetal nano-granular soft magnetic films, precipitation hardened stainless steel and Al-Mg-Si alloys, have been studied by small-angle X-ray/neutron scattering (SAXS/SANS). Quantitative evaluation of average scale of their microstructures in nanometer scale has been accomplished by SAXS and SANS. Using this information, the contribution of the microstructures to the magnetic and mechanical properties are discussed in this paper.

*Keywords* : average size; nanogranular films; nano precipitates; soft magnetic; precipitation hardening.