

## SANS/SAXS測定による合金ナノ組織の解析 ～組成定量化への挑戦～

大沼 正人:物質材料研究機構 量子ビームセンター  
中性子散乱グループ

### 金属材料に対する小角散乱法の魅力

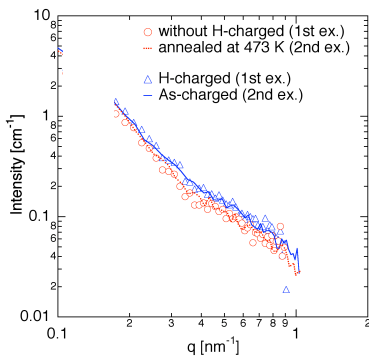
透過電子顕微鏡との対比  
(結晶構造, 形状, 分散状態, 特定粒子のサイズ決定に圧倒的威力)

1. 平均スケール・数密度・体積分率の高精度定量評価による組織と特性との定量化
2. 界面偏析(界面での急進な濃度変化)の検出, 特に水素

+ 組成・濃度の情報を付加したい!

### 中性子小角散乱測定結果

- 1 回目: 2006/8/7 (水素チャージ材と非チャージ材の比較)
- 2 回目: 2006/11/14 (水素チャージ材と同一試料の脱水素処理材\*の比較)



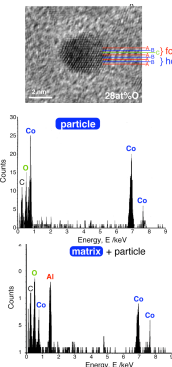
わずか0.03 at%H (6 wtppm) の水素による強度変化を

あらためて水素フルチャージを行い再観測  
↓  
1度目の水素チャージ試料と散乱強度が一致  
↓  
真空オープンで200°C-100分間加熱し脱水素処理  
↓  
1度目の水素非チャージ材と一致

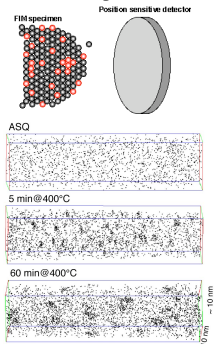
再現性あり

### マトリクスに埋め込まれた析出物の組成定量化

#### TEM-nanoEDX



#### 3D-atom probe



3nm以下くらいになるとTEMでもAPでも厳しい!

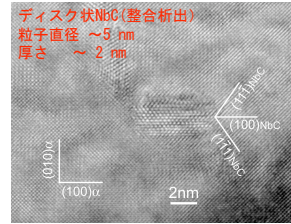
### 界面偏析(界面での急進な濃度変化)の検出, 特に水素

Scripta Mater. 58, 142-145 (2008)

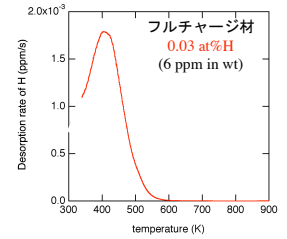
鈴木(淳) +NIMS新構造材料Cとの共研

0.2C-0.25Nb-1.9Ni in at.%  
1350°C-15min溶体化 + 600°C-3h熱処理 → semi-coherent NbC

ナノ炭化物に水素をトラップし拡散性水素を抑制  
→ 水素脆化の改善



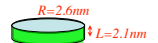
1350°C-15min溶体化 + 600°C-3h熱処理試料のNbC炭化物のHRTEM像



48時間の電解チャージを行なった試料の脱水素脱離 (TDS) 曲線

### 観測されたプロファイル変化は妥当なのか?

フルチャージ水素の70%が炭化物にトラップと仮定



$$I(q, R) = \left\{ \begin{aligned} &V_{\text{matrix}} \Delta \rho_{\text{matrix}}^2 \frac{2B(q(R + i_1 \sin \alpha)) \sin(q(L + i_2 \cos \alpha)/2)}{q(R + i_1 \sin \alpha)} \\ &+ V_{\text{particle}} (\Delta \rho_{\text{particle}} - \Delta \rho_{\text{matrix}})^2 \frac{2B(q(R + i_1 \sin \alpha)) \sin(q(L + i_2 \cos \alpha)/2)}{q(R + i_1 \sin \alpha)} \end{aligned} \right\} \sin^2 \alpha$$

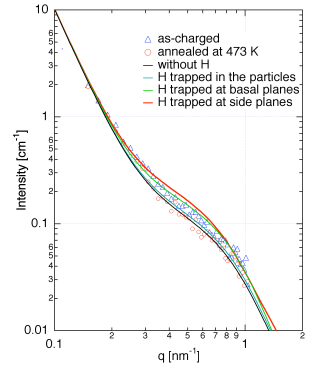
析出物: NbC (NaCl type) (水素なし)  
 $\Delta \rho = 1.90 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ ,  $V_f = 0.6\%$  (平衡値 0.44%)

析出物: NbC(H) (炭化物に均一固溶: 4 at%H)  
 $\Delta \rho = 2.05 \times 10^{10} / \text{cm}^2$

析出物: NbC(H) (水素が界面にトラップ)  
水素膜の厚さは0.1nmと仮定

ディスク底面にトラップ (4.2個/nm<sup>2</sup>)  
 $\Delta \rho = 9.61 \times 10^{10} / \text{cm}^2$

ディスク側面にトラップ (5.2個/nm<sup>2</sup>)  
 $\rho = 9.98 \times 10^{10} / \text{cm}^2$  side



### 組成・濃度の情報を付加したい!

#### ソフトマター分野での小角の魅力

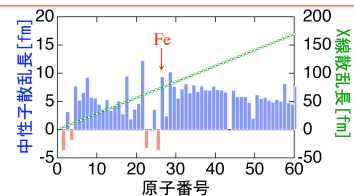
重水素置換によるSANSコントラストバリエーション  
金属ではちょっと難しい

#### X線異常散乱小角(SAXS)

金属中(特に鉄合金)中の軽元素の分布に関しては難しい

#### SANS磁気散乱と核散乱コントラスト差

析出物の磁性が明確である必要がある



### X線と中性子の散乱長差を利用したAlloy Contrast Variation法の確立

## our tools

### 2次元集光ミラー+2次元検出器の2つのlabo-SAXS

Cr-K $\alpha$ (SAXS-III), Mo-K $\alpha$ (SAXS-II)にtuneした多層膜ミラー  
(Cu-K $\alpha$ システムは数多くあるがこれらは世界唯一のはず)

Labo-SAXS-III ( $\lambda=0.23$  nm)  
 $q = 0.07 \sim 1.2$  nm $^{-1}$

鉄にも使える高輝度-高分解能小角  
100nm程度の析出物まで評価



Labo-SAXS-II ( $\lambda=0.07$  nm)  
 $q = 0.2 \sim 10$  nm $^{-1}$

鉄にも使える高輝度-高透過能小角  
液体状態から合金まで幅広く対応



試料厚さ(鉄の場合)

20  $\mu$ m以下

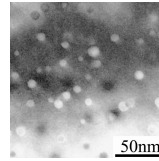
100  $\mu$ m以下

X線では長波長化による分解能の向上は限界  $\rightarrow$  中性子の利用

## 組成・濃度の情報を付加したい！ ODS鋼の例

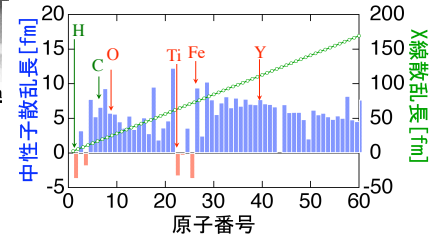
鈴木(淳) + 原子力機構大洗との共同研究

9wt%Cr-0.13C-0.35Y $_2$ O $_3$ -(0.2~0.4)Ti-(1~2.4)W-(0.08~0.15)ex.O



数nmの酸化物が分散し強度が上昇

組成のわずかな差で強度に大きな差

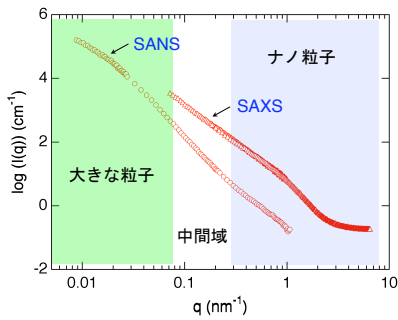


数密度の定量化とACVによる組成の検討

## ODS鋼の酸化物サイズの定量評価

08秋期金属学会にて発表

ST-1: 9Cr-0.13C-0.35Y $_2$ O $_3$ -0.21Ti-2.0W-0.08 Ex.O



大きな粒子の寄与

+  
分散幅の広い粒子の寄与

+  
ナノ粒子の寄与

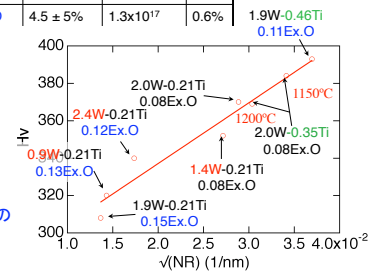
## 実験結果 - ナノ酸化物Y $_2$ Ti $_2$ O $_7$ の情報抽出結果

| code    |                      | D <sub>avg</sub> (nm) | N(cm <sup>-3</sup> ) | V <sub>i</sub> |
|---------|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------|
| Hi-Ti   | 1.9W-0.46Ti,0.11Ex.O | 2.4 $\pm$ 5%          | 1.1x10 <sup>18</sup> | 0.8%           |
| M-Ti    | 2.0W-0.35Ti,0.08Ex.O | 2.4 $\pm$ 5%          | 9.6x10 <sup>17</sup> | 0.7%           |
| M-Ti(H) | extrude@1200°C       | 2.5 $\pm$ 5%          | 7.3x10 <sup>17</sup> | 0.6%           |
| ST-1    | 2.0W-0.21Ti,0.08Ex.O | 2.6 $\pm$ 5%          | 6.5x10 <sup>17</sup> | 0.6%           |
| M-W     | 1.4W-0.21Ti,0.08Ex.O | 2.5 $\pm$ 5%          | 5.8x10 <sup>17</sup> | 0.5%           |
| Hi-W    | 2.4W-0.21Ti,0.12Ex.O | 4.5 $\pm$ 5%          | 1.3x10 <sup>17</sup> | 0.6%           |
| L-W     | 0.9W-0.21Ti,0.13Ex.O |                       |                      |                |
| Hi-O    | 1.9W-0.21Ti,0.15Ex.O |                       |                      |                |

$$\sigma = \text{const.} \frac{\sqrt{f}}{R}$$

$$= \text{const.} \sqrt{(NR)}$$

機械特性と組織との関係の  
定量化へ



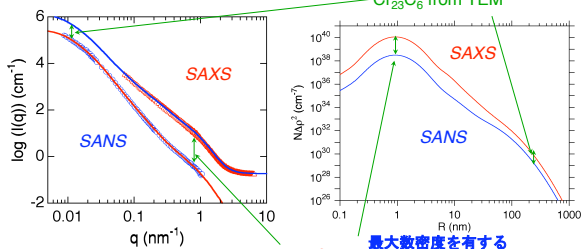
## SANS & SAXS併用による合金コントラストバリエーション

散乱強度比  $\rightarrow$  散乱長コントラストの比  $\rightarrow$  相ごとに異なる!

$$I(q) = \Delta\rho^2 \int_0^R N(R)V(R)^2 F(q,R)^2 dR$$

N(R): 粒子(半径R)の数密度  
V(R): 粒子体積  
F(q,R): 形状因子

Cr $_{23}$ C $_6$  from TEM



$\Delta\rho$ : 散乱長密度コントラスト

|                                                           | Cr $_{23}$ C $_6$ | TiC | Y $_2$ Ti $_2$ O $_7$ | Y $_2$ TiO $_5$ | Y $_2$ O $_3$ | Cr $_2$ O $_3$ |
|-----------------------------------------------------------|-------------------|-----|-----------------------|-----------------|---------------|----------------|
| $\Delta\rho_{\text{SAXS}}^2 / \Delta\rho_{\text{SANS}}^2$ | 4.6               | 16  | 40                    | 48              | 60            | 69             |

## SANS & SAXS併用による合金コントラストバリエーション

$\Delta\rho^2$ 比の10%のばらつきを誤差範囲として

Y $_2$ Ti $_2$ O $_7$ 中にどれだけFeが入り得るか?

仮定: Y $_2$ Ti $_2$ O $_7$ の格子定数がFe原子の置換により不変

FeがYを置換,

•  $x < 0.2$  for (Y $_{1-x}$ Fe $_x$ ) $_2$ Ti $_2$ O $_7$

FeがTiを置換,

•  $x < 0.15$  for Y $_2$ (Ti $_{1-x}$ Fe $_x$ ) $_2$ O $_7$

FeがOを置換,

•  $x < 0.1$  for Y $_2$ Ti $_2$ (O $_{1-x}$ Fe $_x$ ) $_7$

Feがどのサイトにも置換,

•  $x < 0.3$  for (Y $_2$ Ti $_2$ O $_7$ ) $_{1-x}$ Fe $_x$

マトリクスに埋まったままの析出物の組成情報定量化へ道筋

Acta Mater. "New Method for the Quantitative Analysis of Scale and Composition of Nano-size oxide in 9Cr-ODS steel", in print

## 小角散乱を利用した金属微細組織研究

電子顕微鏡と比較して

平均スケール（粒径、粒子間隔）の高精度評価  
体積分率、数密度の評価

複数の試料間の比較

特性と組織との関係解明:特にナノスケール析出物

特性が異なるが組織の差異は小さい

→ SANS/SAXSによる平均スケール評価

重い鉄原子中の炭化物、酸化物、窒化物

→ ACVによる組成情報(サイズ依存性なし)

SANS-J, SANS-U, mf-SANS, KUR-SANS, J-PARCのますますの

SANSマシントイム充実とhigh-q側のcareもよろしくお願ひします.

固い材料もよろしく!