

SANS/SAXS利用による合金コントラストバリエーション解析

大沼 正人、大場 洋次郎: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

鈴木 淳市 :原子力機構 J-PARCセンター

1. 金属材料研究における小角散乱研究の役割
2. 現在の課題
3. ACV法と $N\Delta\rho^2d_n$ プロット ~ 適用例: 酸化物分散鋼
4. 今後の狙いとそのために解決すべき課題
~ 析出前駆段階、ゾーン、クラスター研究の第3幕へ

1. 金属材料研究における小角散乱研究の役割

優れた材料特性を得るために組成・プロセス（熱処理・加工）条件の最適化

デザインパラメータ

プロセス条件

熱履歴

加工履歴

組成



デザインパラメータ
による直接アウトプット

微細組織

「何が起きているか？」

TEMによる評価

+

添加元素・プロセス
の最適化・高効率化

「どのくらい？」

アウトプット

機械特性

磁気特性

小角散乱による定量化

1. 金属材料研究における小角散乱研究の役割

その材料組織の統計的代表的値として平均サイズを高精度で評価 ($\sim \pm 0.1\text{nm}$)

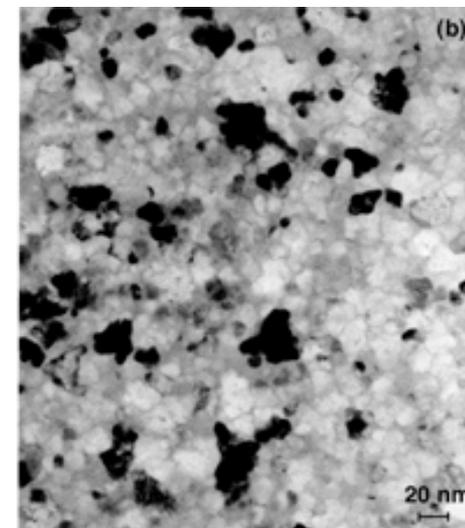
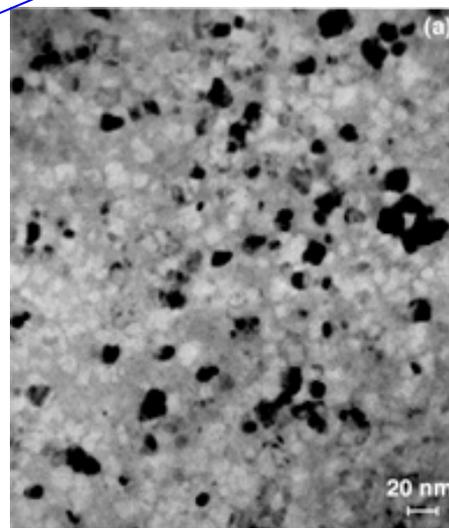
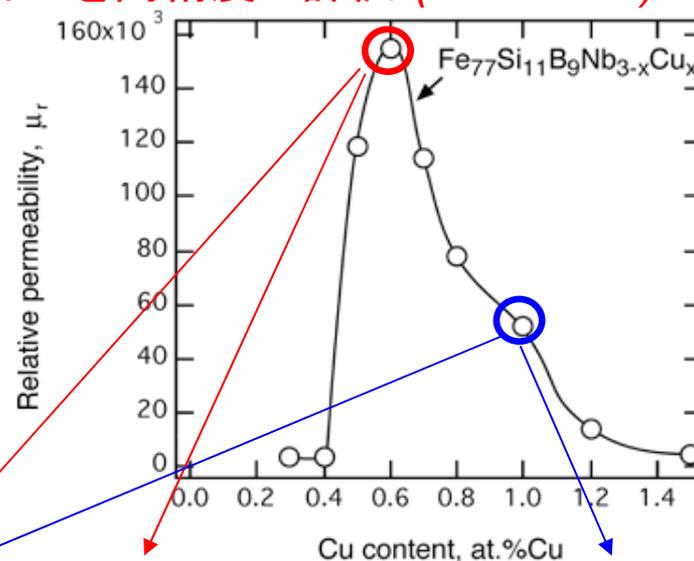
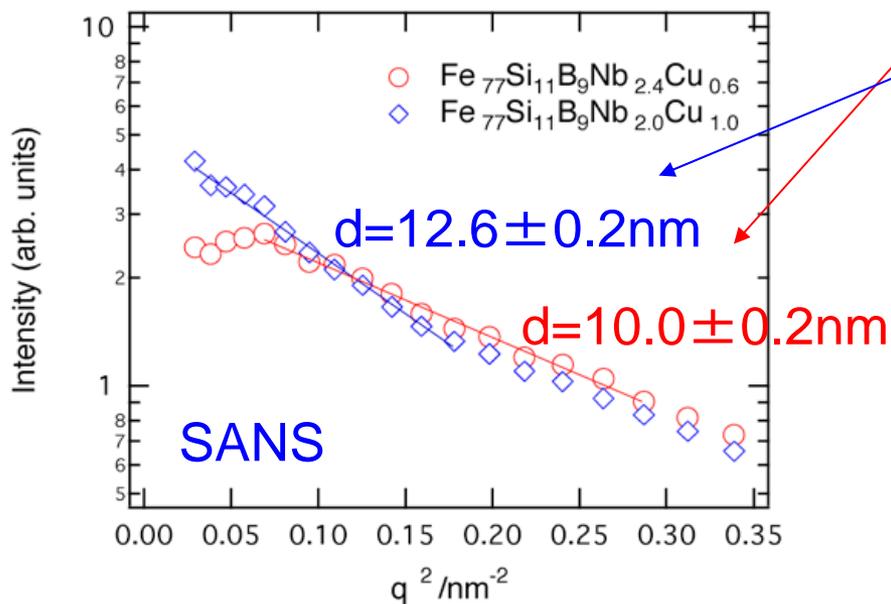
アモルファス合金を熱処理して作成する
ナノ結晶合金

μ (透磁率) - d (平均粒子サイズ)

透磁率はCu濃度に著しく敏感

Herzer's model

$$\mu \sim c \cdot d^6 \quad (c:\text{constant})$$

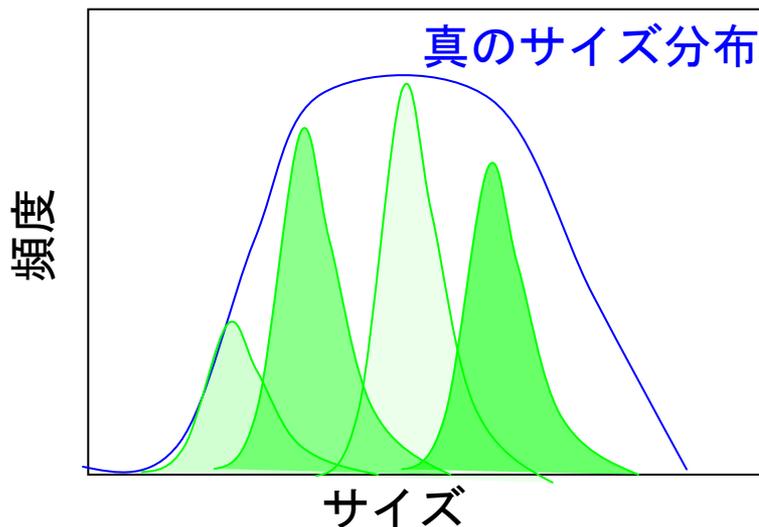


(Acta mater.48, 4783(2000))

2. 現在の課題

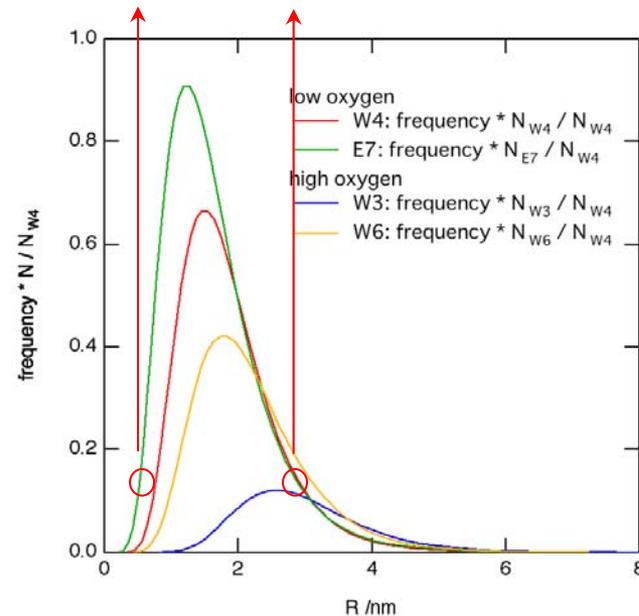
1. 仮定した $N_n(r)$ が現実のサイズ分布を記述する上で不完全であることによる見かけの粒子種の増加
2. 解析結果をどう表現していくか？ 各粒子種のフィッティング結果の信頼性をどう表現していくか？
3. どのサイズがどの相に対応するのか？
→ ACV法による組成情報の追加

手持ちの分布関数で表現できない分布
複数種存在として扱ってしまう



ひとつの解決法

体積2乗分の精度の差 複数相が存在する場合には？



RMC的アプローチ (杉山G、大友Gに期待)

2. 現在の課題

金属材料における解析法

1. まだまだGuinier plotに留まった解析
2. 基本式ベースの解析：ホームメイド、フリーソフト、施設ベース

$$I(q) = \sum_n \Delta\rho_n^2 d_{Nn} \int_0^{R_n} N_n(r_n) [V(r_n)F(q, r_n)]^2 dr_n$$

→ 我々の現在の解析（含むACV法）

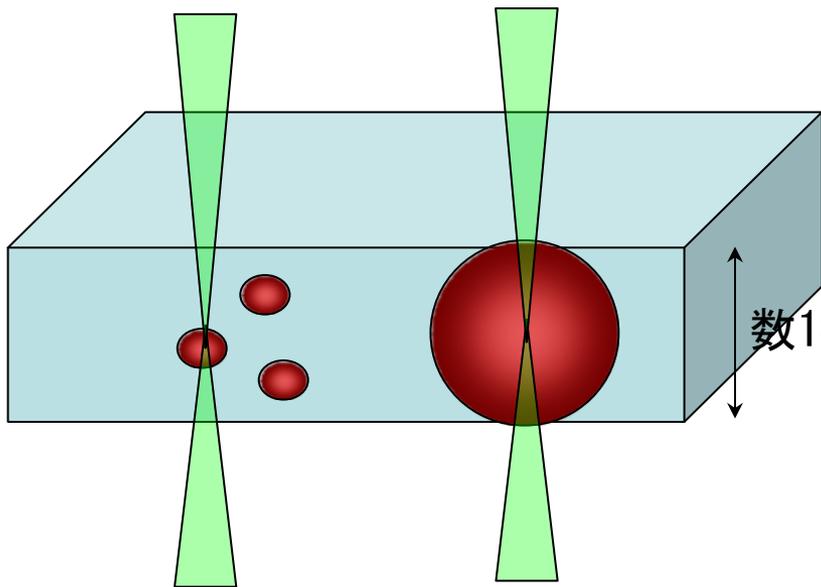
3. Glatterベースの解析（アントンパール、パナリティカル）
4. RMC解析（福永ラボ）
5. 粒子間干渉ピークが出る系：J. S. Pedersenによる local monodisperse hard sphere model

ACV法と $N\Delta\rho^2d_n$ プロット

TEM-EDX法

電子線

電子線

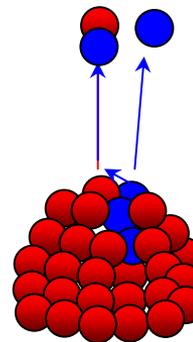


数10～数100nm

マトリクスの影響
を含んだ組成情報

正確な組成情報

アトムプローブ法



原子がチップから離脱する
際、多少ずれる
(evaporation aberration)

ナノ析出物では無視できない

過剰な母相元素検出の原因

→ サイズ依存の無い組成評価手法が必要

金属材料に使えるコントラストバリエーション小角散乱

母相と析出物とのコントラストは**サイズによるsmearing**がない！

マトリクス中に埋め込まれた**1 nm以下の析出物**に対しても**組成情報**

1. 重水-軽水混合水をマトリクスとする

複数相からなる**Ni合金**を選択エッチングして混合水を浸透させる
(ドイツGKSSのグループ)

2. X線異常小角散乱を使う

原子番号の近い**金属間化合物**などで有効

変化させれる散乱長が比較的小さい(精密な実験が要求される)

重い元素(ex.Fe) マトリクス中の**軽元素**は適用困難

(低エネルギーのX線が使用できない)

3. X線と中性子の散乱長差を利用する

重い元素マトリクス中の**軽元素**に有効(炭化物、窒化物、酸化物)

放射光と中性子の利用の場合、時間がかかる

→ **合金コントラストバリエーション (Alloy Contrast Variation)法**

SANS-J-II@JRR-3
 $0.003 < q < 1 \text{ nm}^{-1}$



中性子・ミュオン実験施設
測定効率：従来施設の100倍以上

大観@J-PARC
 $0.005 < q < 20 \text{ nm}^{-1}$
from 2011

SANS/labo-SAXSを利用したACV法による組成情報



Mo-SAXS (nano-viewer)
 $0.2 < q < 10 \text{ nm}^{-1}$

Ti基は測定不可能



Cr-SAXS (nano-star)
 $0.07 < q < 1 \text{ nm}^{-1}$

Y基は測定不可能

Glassy Carbon as an Absolute Intensity Calibration Standard for Small-Angle Scattering

FAN ZHANG, JAN ILAVSKY, GABRIELLE G. LONG, JOHN P.G. QUINTANA, ANDREW J. ALLEN, and PETE R. JEMIAN

Argonne National Labo
標準試料で07年より絶対強度化

小角散乱で組成情報はどのように現れるか？

$$I(q) = \Delta\rho^2 d_N \int_0^R N(r) [V(r)F(q,r)]^2 dr$$

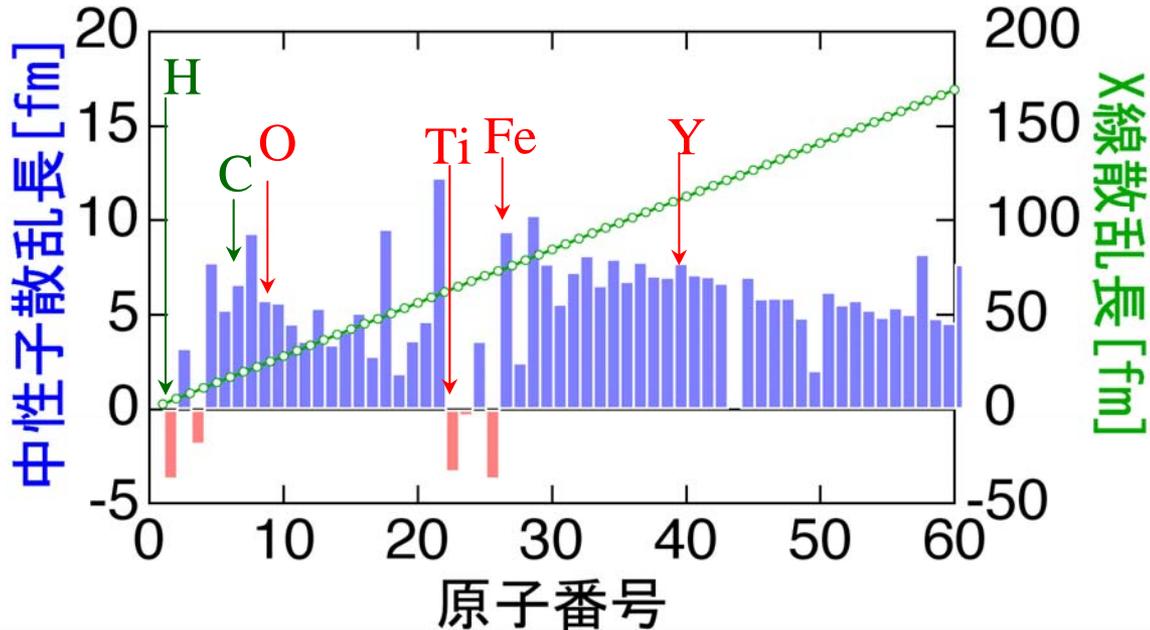
微細組織に依存（手法によらず）

散乱強度 = $(\Delta\rho)^2$ x 析出物粒子数 x (析出物体積 x 析出物形状因子)²

散乱長密度の差が強度を決定 $\Delta\rho = \rho - \rho_{\text{matrix}}$

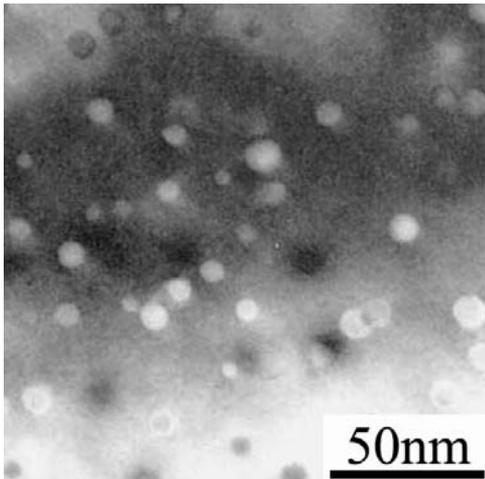
$$\rho = \sum_i \frac{n C_i^a b_i}{V_{\text{cell}}}$$

$n C_i^a$ → 組成
 b_i → プローブビーム依存性
 V_{cell} → 構造（原子密度のみが寄与。）



ODS鋼の酸化物サイズの定量評価（原子力機構大洗との共研）

9wt%Cr-0.13C-0.35Y₂O₃-(0.2~0.4)Ti-(1~2.4)W-(0.08~0.15)ex.O



高速増殖炉の燃料被覆管として開発

nanoサイズの酸化物分散により低スウェリング、
高クリープ強度

nano酸化物はY₂Ti₂O₇と同型の結晶構造
組成は？（APでは多量の鉄, 低酸素量等諸データ）

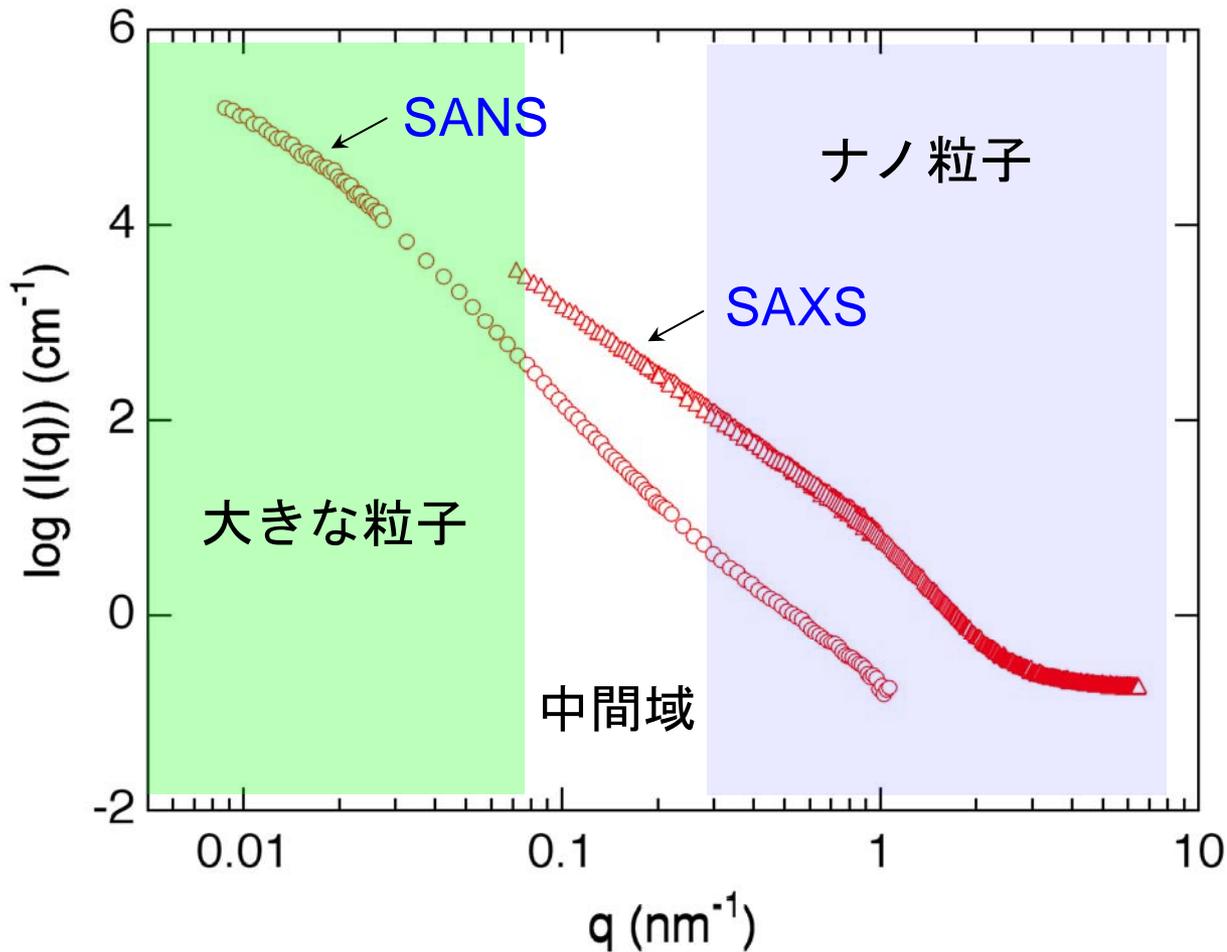
その他に炭化物も存在



目標： ナノ酸化物の数密度評価
SANS/SAXSによるコントラストバリエーション

ODS鋼の酸化物サイズの定量評価

ST-1: 9Cr- 0.13C- 0.35Y₂O₃ -0.21Ti -2.0W-0.08 Ex.O

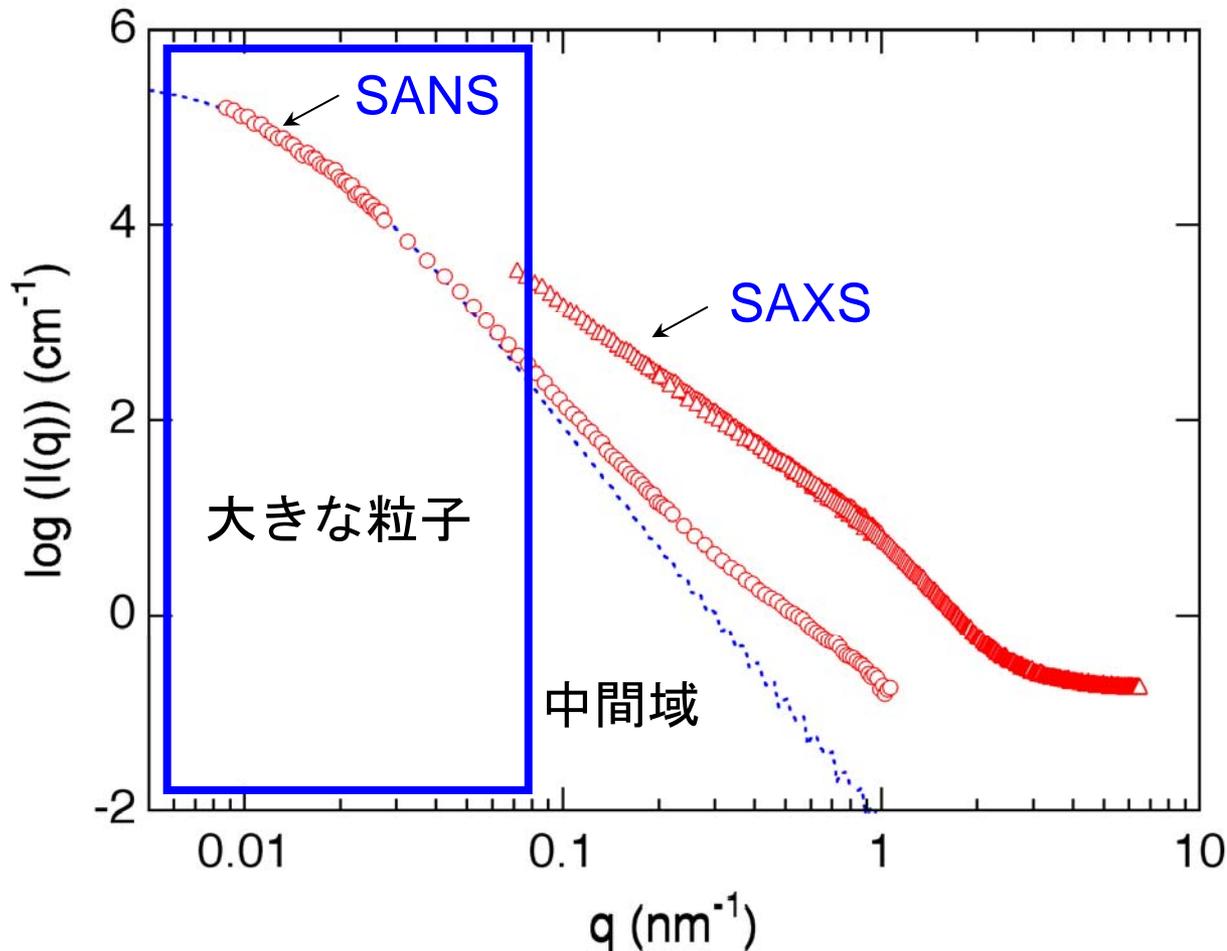


大きな粒子の寄与
+
分散幅の広い粒子の寄与
+
ナノ粒子の寄与

強度比にq依存性 —— サイズの異なる複数種の析出物

ODS鋼の酸化物サイズの定量評価

ST-1: 9Cr- 0.13C- 0.35Y₂O₃ -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

+

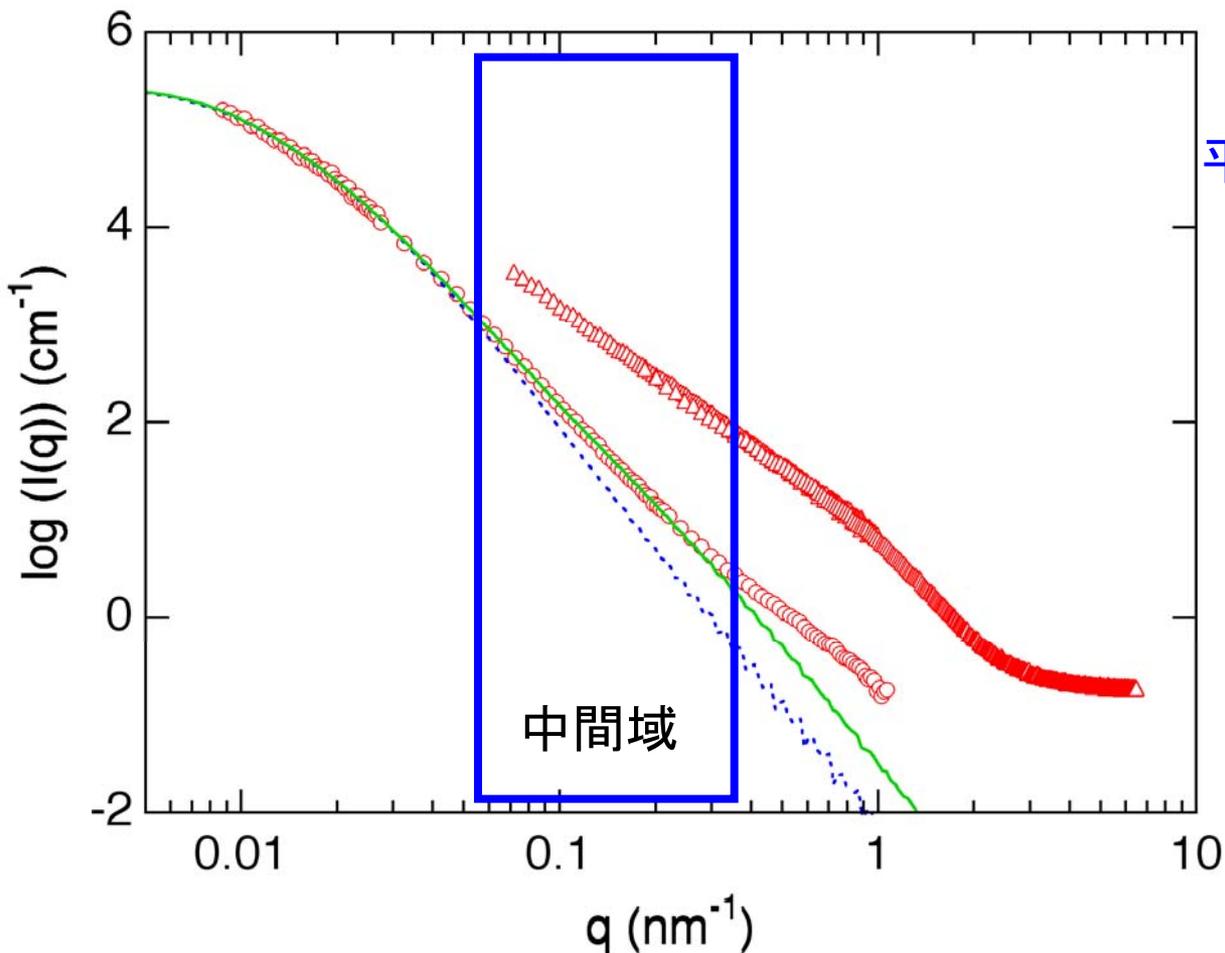
ナノ粒子の寄与

大きい粒子側からそれぞれの粒子の寄与を決定

SANSプロファイルから大粒子の寄与を決定 (平均粒径62nm, 標準偏差45nm)

ODS鋼の酸化物サイズの定量評価

中間域のSANSプロファイルより分散幅の広い粒子を決定する



大きな粒子の寄与
平均粒径62nm, 標準偏差45nm

+

分散幅の広い粒子の寄与

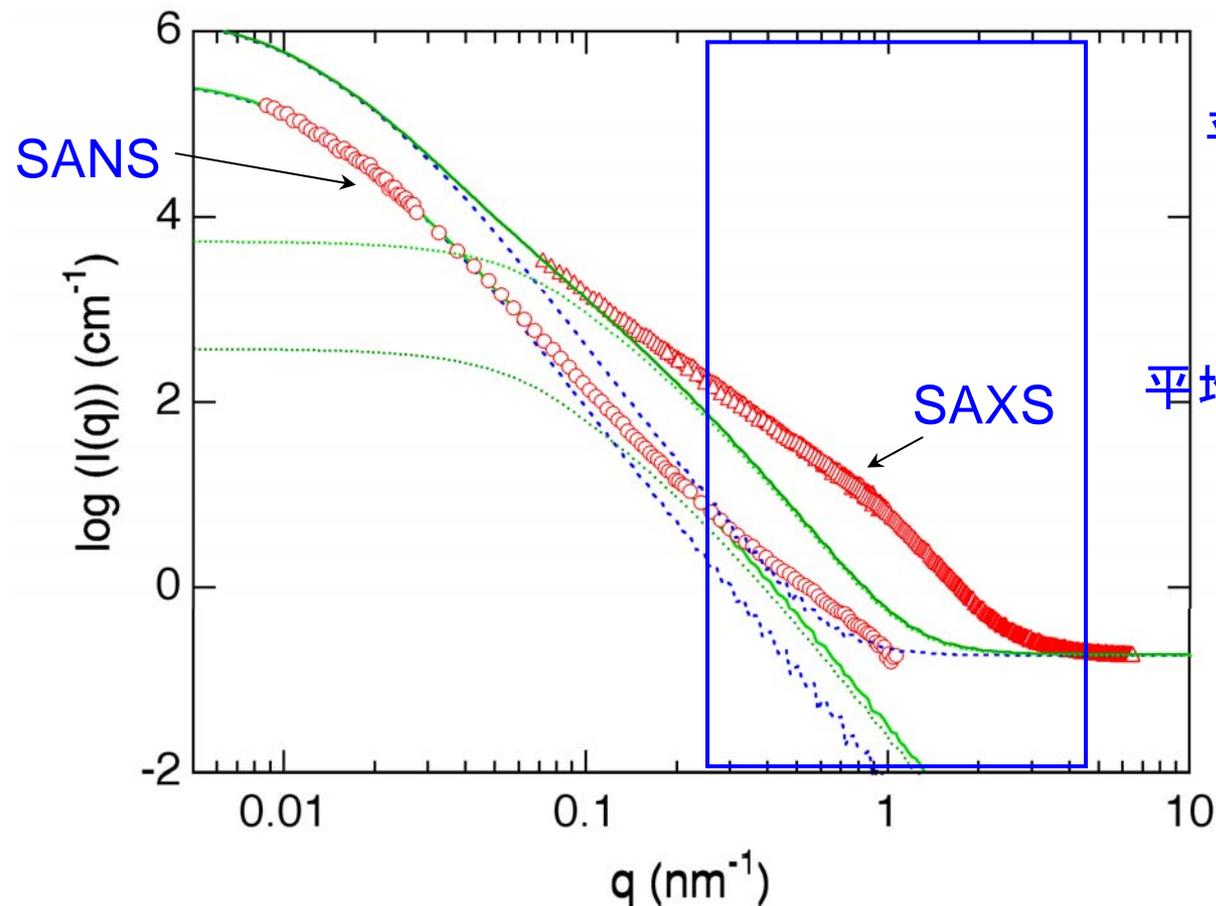
+

ナノ粒子の寄与

分散幅の広い粒子 (diffuse粒子)

平均粒径4.4nm, 標準偏差4.4nm

ナノ粒子の解析 → SANSでは狭すぎ、SAXSでは大粒子の寄与が不明



大きな粒子の寄与
平均粒径62nm, 標準偏差45nm

+

分散幅の広い粒子の寄与
平均粒径4.4nm, 標準偏差4.4nm

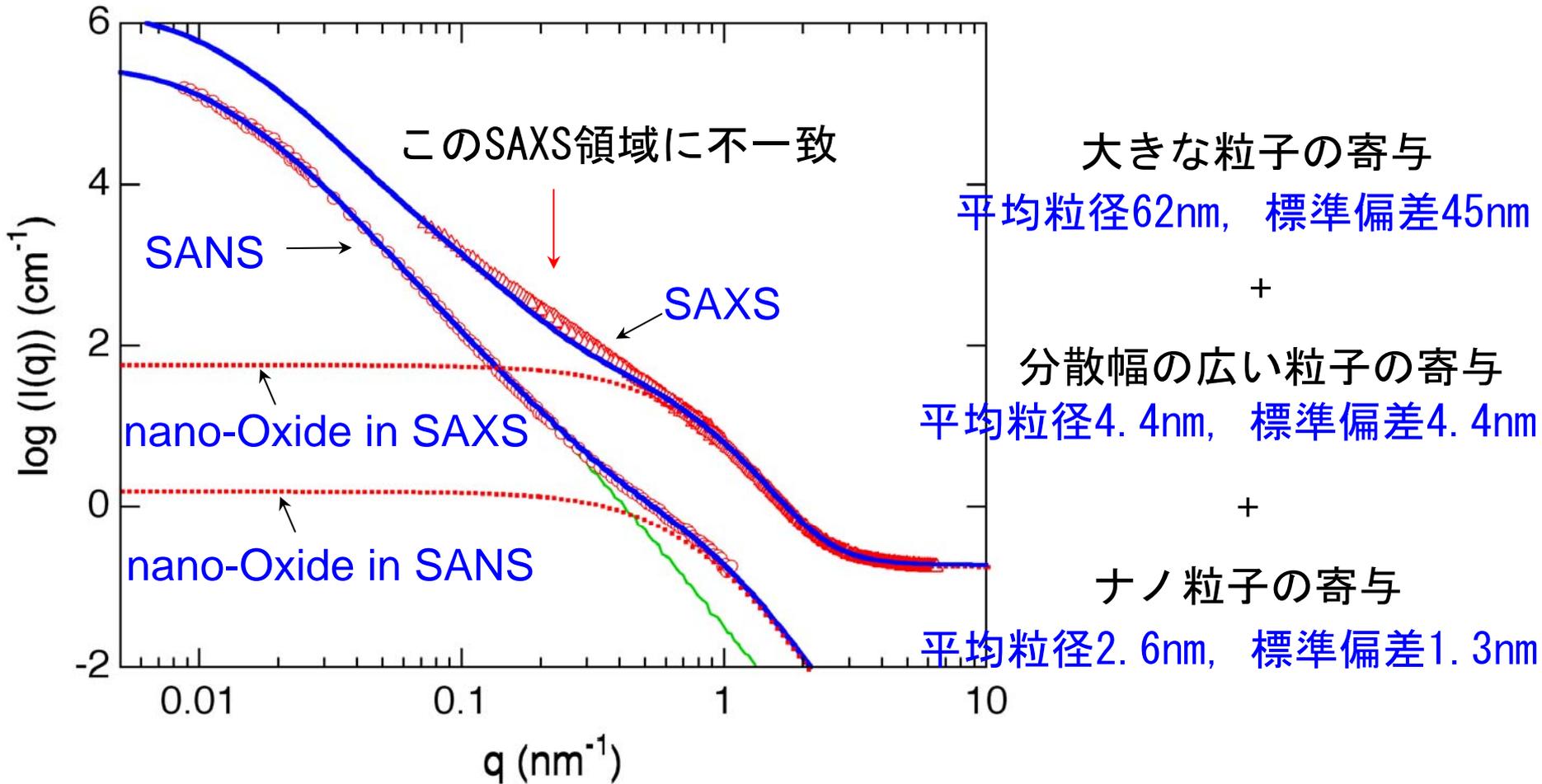
+

ナノ粒子の寄与

ナノ粒子に対するBG = 大粒子 + diffuse粒子

SANSは直接BGを決定 SAXSはSANSデータを用い決定

→ ナノ粒子: SAXSで平均値、分散を決定しSANSでは強度のみの決定



3つに便宜上、分けて解析 → 3相存在しているかは検証必要

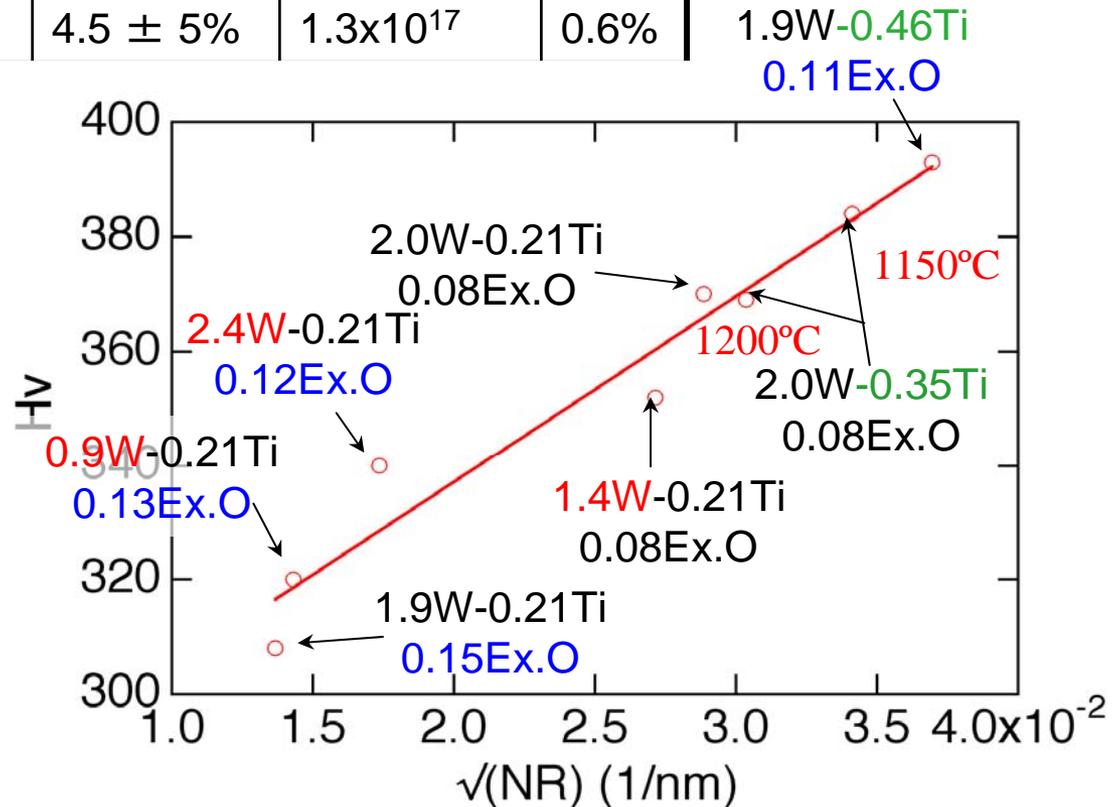
実験結果 - ナノ酸化物 $Y_2Ti_2O_7$ の情報抽出結果

code		$D_{ave}(nm)$	$N(cm^{-3})$	V_f
Hi-Ti	1.9W-0.46Ti,0.11Ex.O	$2.4 \pm 5\%$	1.1×10^{18}	0.8%
M-Ti	2.0W-0.35Ti,0.08Ex.O	$2.4 \pm 5\%$	9.6×10^{17}	0.7%
M-Ti(H)	extrude@1200°C	$2.5 \pm 5\%$	7.3×10^{17}	0.6%
ST-1	2.0W-0.21Ti,0.08Ex.O	$2.6 \pm 5\%$	6.5×10^{17}	0.6%
M-W	1.4W-0.21Ti,0.08Ex.O	$2.5 \pm 5\%$	5.8×10^{17}	0.5%
Hi-W	2.4W-0.21Ti,0.12Ex.O	$4.5 \pm 5\%$	1.3×10^{17}	0.6%
L-W	0.9W-0.21Ti,0.13Ex.C			
Hi-O	1.9W-0.21Ti,0.15Ex.C			

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

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

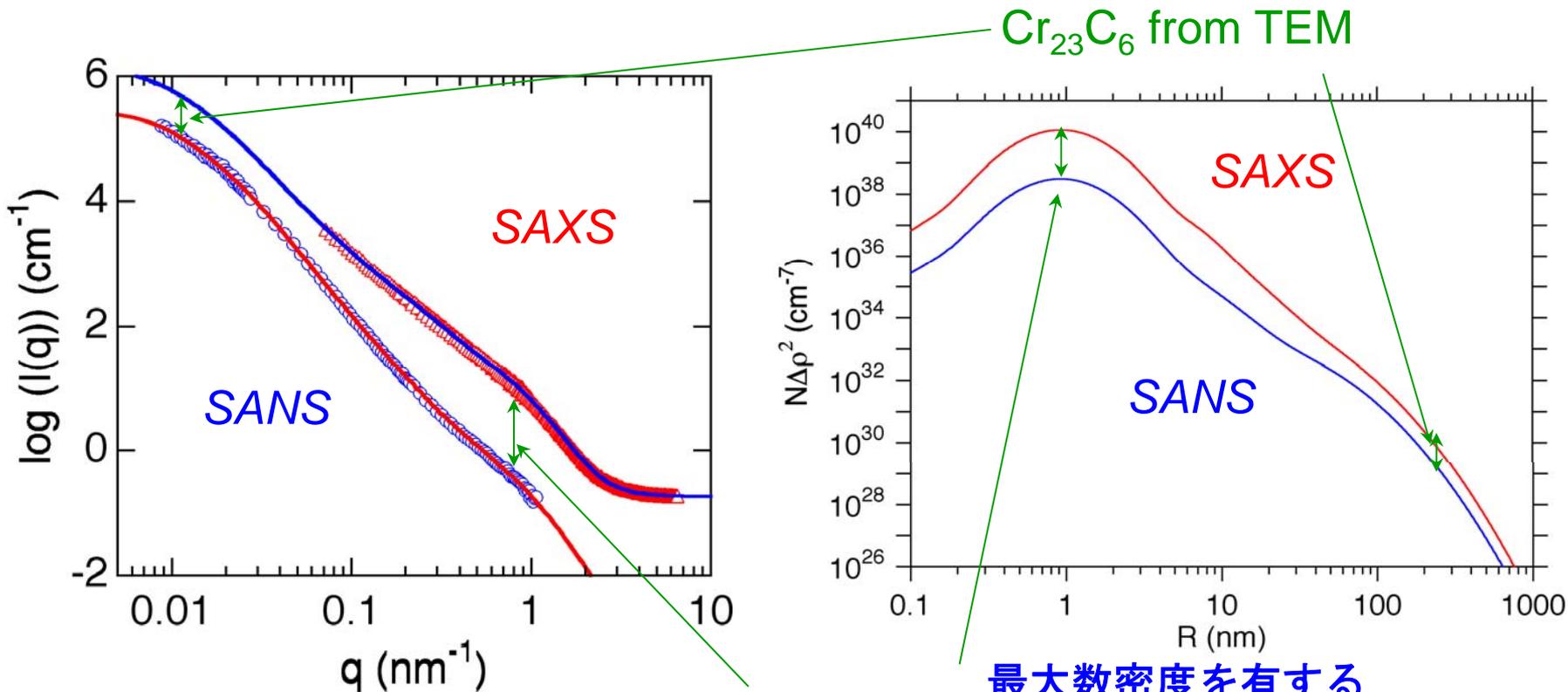
機械特性と組織との関係の
定量化へ



SANS & SAXS併用による合金コントラストバリエーション(ACV法)

散乱強度比 → 散乱長コントラストの比 → 相ごとに異なる！

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



x 37

$\Delta\rho$: 散乱長密度コントラスト

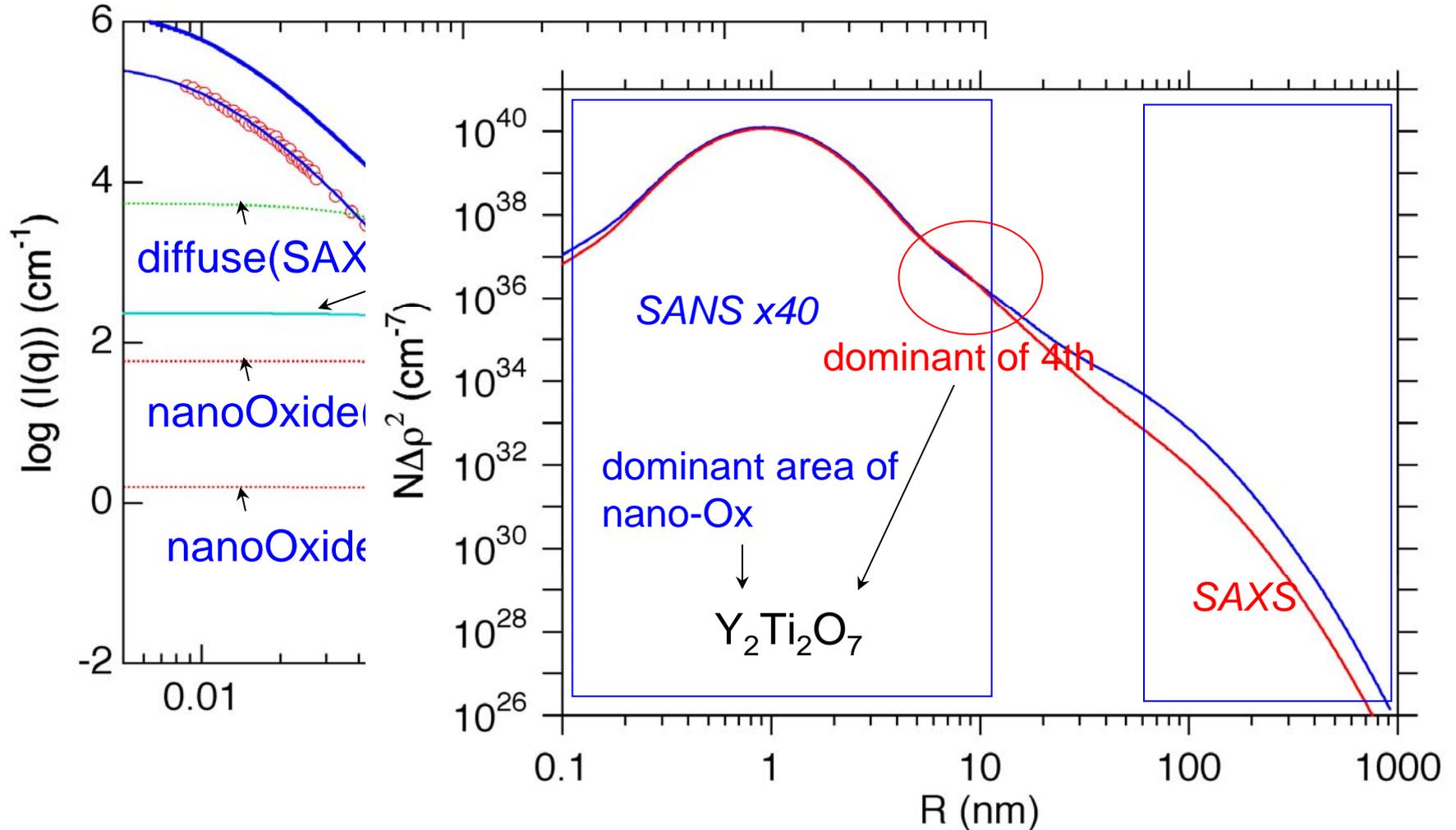
	Cr ₂₃ C ₆	TiC	Y ₂ Ti ₂ O ₇	Y ₂ TiO ₅	Y ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
$\Delta\rho_{\text{SAXS}}^2 / \Delta\rho_{\text{SANS}}^2$	4.6	16	40	48	60	69

中間域の不一致について：ナノ酸化物が2.5nm程度の試料で観測

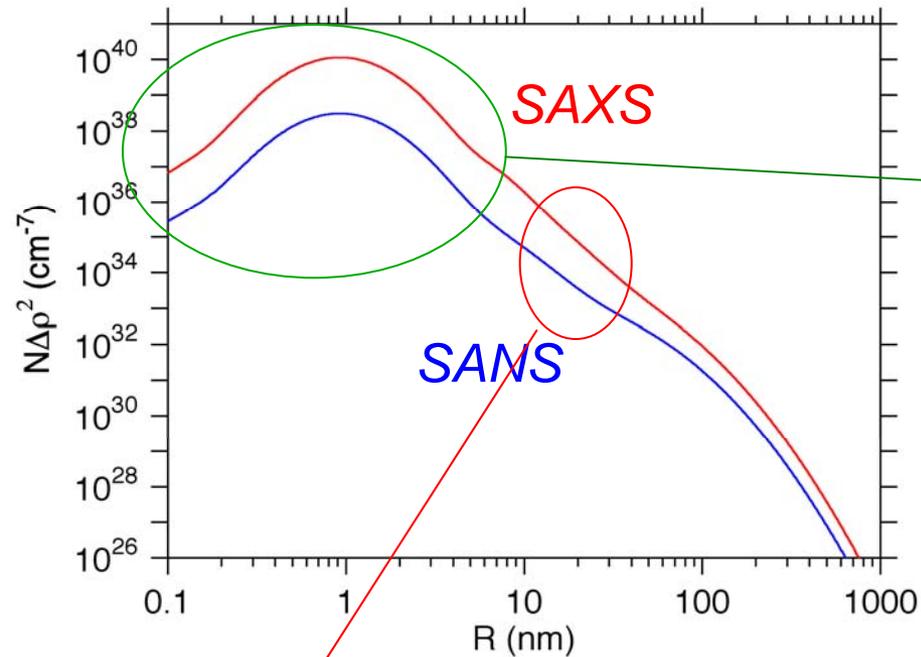
→ 粒径10nm前後、偏差5nm前後の粒子の存在を示唆？

SANSでは観測されない

→ 妥当性, $N\Delta\rho^2$ プロットで判定



SANS & SAXS併用によるACV法の精度



現在までに8鋼種を実施

この領域の $\Delta\rho^2$ 比は $40 \pm 10\%$
鋼種依存性では無く、誤差とする

その場合、どの程度の鉄が入り得るか？

Y位置を置換とした場合

$x < 0.2$ for $(Y_{1-x}Fe_x)_2Ti_2O_7$; $\sim 4at\%$

Ti位置を置換とした場合

$x < 0.15$ for $Y_2(Ti_{1-x}Fe_x)_2O_7$; $\sim 3at\%$

O位置を置換とした場合

$x < 0.1$ for $Y_2Ti_2(O_{1-x}Fe_x)_7$; $\sim 6at\%$

全サイトをランダム置換とした場合

$x < 0.3$ for $(Y_2Ti_2O_7)_{1-x}Fe_x$; $\sim 30 at\%$

Cr₂₃C₆とY₂Ti₂O₇との中間で
精度は不良だが
20±5程度の別の相の寄与？

↓
APで検出される多量の鉄は母相の効果

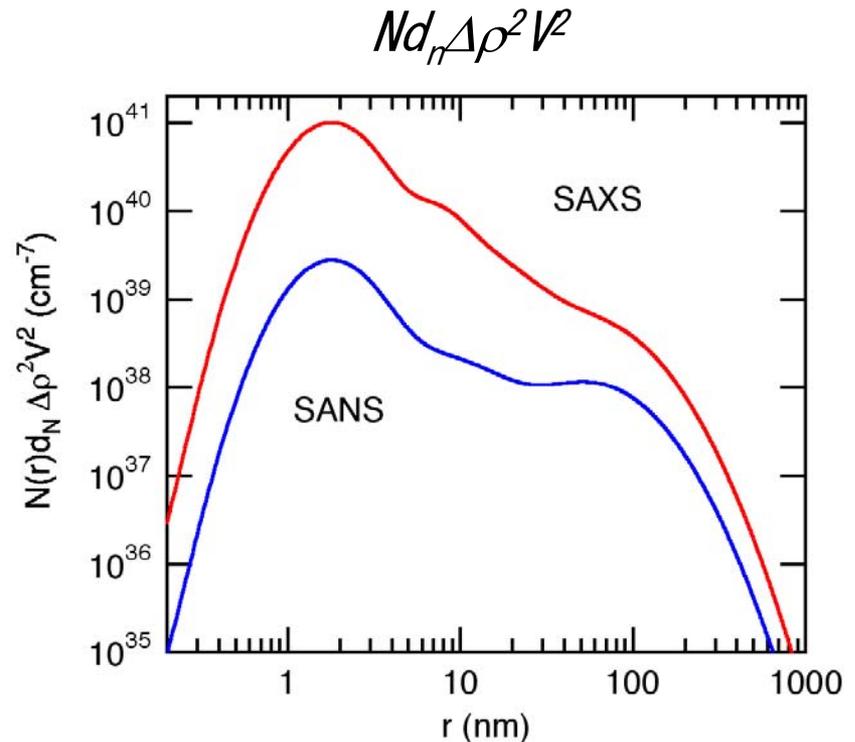
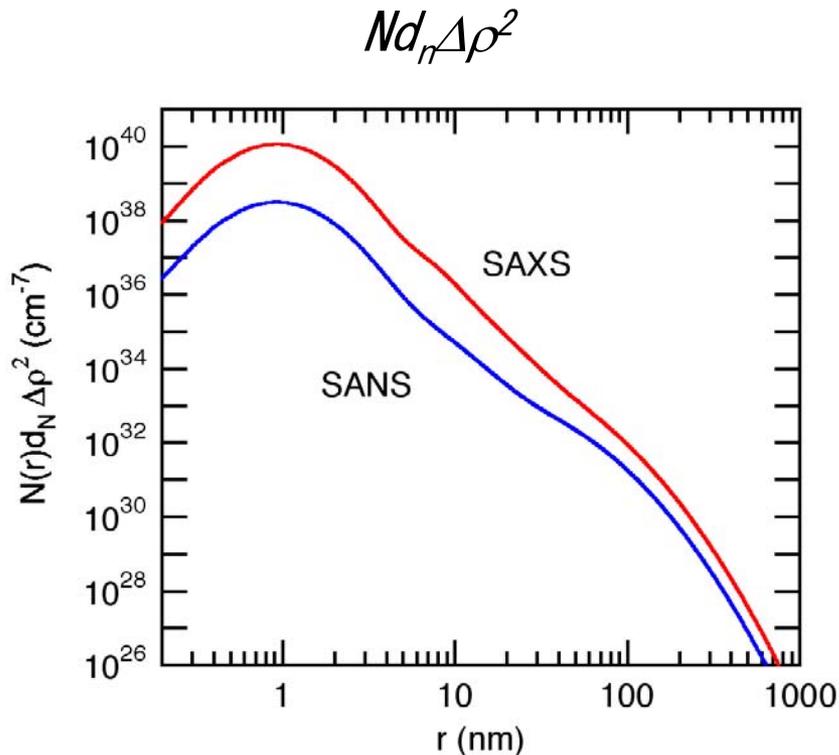
$N\Delta\rho^2V^2$ プロットによるコミュニケーション

どこまで簡便なデータ解析にするか？

大沼個人の意見：仮に材料にはあまり関わらず，解析を完全に委託された場合，コミュニケーションに使うのは $Nd_r\Delta\rho^2V^2$ プロットまでに留めたい

→ サイズの頻度分布（おそらくは求められる情報）そのものは渡すべきでない

→ そこから先はその材料を知っている研究者の領域



今後の狙いとそのために解決すべきこと

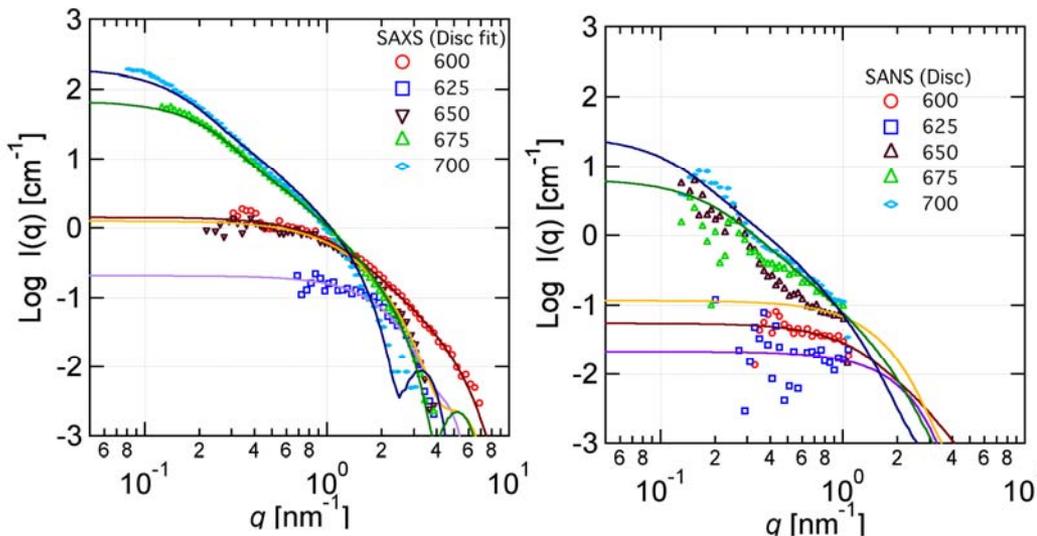
1. より多くのナノ析出物に適用

特にその形成過程中的組成変化の検証

SANS-J, SANS-U, mf-SANS, KUR, i-MATERIA, 大観
→ high-q ($q > 1 \text{ nm}^{-1}$) マシンタイムの充実へ期待

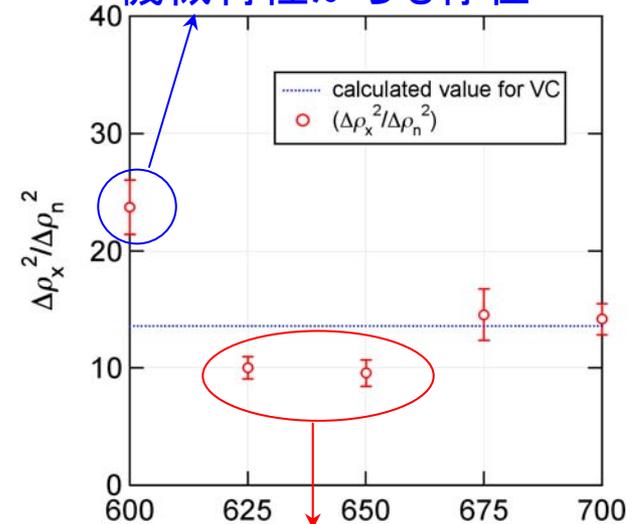
→ 鉄鋼材料でもアルミ合金と類似したゾーンの形成？
ゾーンやクラスターの利用

V添加鋼の測定結果 (NIMS大場, 明日)



ナノ析出物研究の第3幕？
(X線 → 電顕 → 中性子？)

TEMでは見えない析出物？
機械特性からも存在

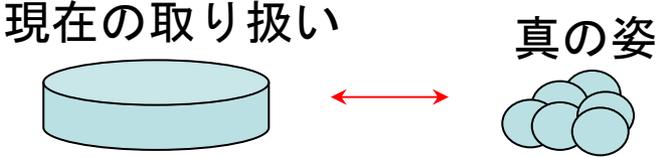


析出初期過程で平衡
組成からのずれ

今後の狙いとそのために解決すべきこと

high-q測定によるゾーンやクラスター研究

1. どこまで連続体として扱えるか？



大観、NOVA解析法！

2. 各データ点の重み付けをどうするか？

まだまだマニュアルフィッティングの要素あり

とあるユニークな特性を示す合金のSAXSプロファイル

