

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 29 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360296

研究課題名(和文) ラボ量子ビーム複合利用小角散乱による鉄鋼材料の析出初期過程の研究

研究課題名(英文) Early stage of precipitation in steels studied by In-house small-angle X-ray and neutron scattering

研究代表者

大沼 正人 (Ohnuma, Masato)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90354208

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：鉄鋼材料の析出初期段階に着目し、ナノサイズ析出物やその前駆体について、サイズや数密度だけでなく組成までを定量化することを目的とし、X線および中性子小角散乱(SAXSおよびSANS)の複合利用法を適用した。その結果、高窒素マルテンサイト鋼では焼き戻し初期段階で直径1nm程度でかつ後期とは組成の異なる相が形成することを明らかとした。さらにSAXSおよびSANS法を今後も材料研究に展開していくことを目指し、小型の中性子源を利用したSANS装置を作製し、その性能が大型施設のSANS装置に劣らない精度であることを証明した。

研究成果の概要(英文)：Using both Small-angle X-ray (SAXS) and Neutron scattering (SANS), we confirm the formation of new phase with the diameter of 1nm and the change of their composition with increasing annealing temperatures in high nitrogen martensitic stainless steels. For this study, we have developed new compact SANS installed to the compact pulse neutron source in Hokkaido University. For evaluating the quality of the SANS profiles measured by in-house SANS, we comparing them to those measured by standard SANS which is installed in research reactor HANARO in Korea. The profiles measured by both SANS are perfectly same including absolute intensity level, indicating that the data obtained by in-house SANS are quantitatively correct. Above results of the formation of new phase is analyzed by the data obtained using in-house SANS. The in-house SANS can be powerful tools in the field of materials science.

研究分野：材料科学

キーワード：小角散乱法 小型中性子源 ラボ装置 ナノ析出物

1. 研究開始当初の背景

金属材料においては熱処理プロセスの制御により、非平衡に固溶した溶質元素を析出物としてマトリクス金属中に分散析出させることで材料の強化が可能である。このような析出現象を利用した材料強化は析出強化ステンレス鋼やアルミ合金であるジュラルミンなどで既に半世紀以上にわたり利用されている。後者では Guinier-Preston (GP) ゾーンとして知られる極めて微細な析出相の前駆体が形成することが知られているが鉄鋼材料ではそれに相当するようなクラスターの報告例は少ない。この理由として、金属ナノ組織観察の中心手法である透過電子顕微鏡 (TEM) では微小クラスターの回折コントラストが弱いことが理由に挙げられる。そのような条件下ではアルミ合金の場合には原子番号 Z の小さなマトリクス (アルミ) に Z の大きな元素から成るクラスターが形成 (銅や亜鉛など) するため、吸収係数のコントラストで観測可能であるのに対し、鉄鋼材料ではマトリクス構成元素 (鉄) の Z が析出物 (しばしば軽元素を含む) より大きいいため、吸収係数の差によるコントラストが弱く、観測が難しい。このため、原理的には鉄鋼材料でも起こりうるナノクラスター形成の観測が困難でその知見が不足していた。

2. 研究の目的

上述のような背景の下、本研究では、濃度差のみに敏感な小角散乱法を活用して、鉄鋼材料中の炭素や窒素の化合物として形成するナノクラスターの定量化を組成も含めて行うことを目標とした。小角散乱法によるナノ析出物のサイズや数密度の定量化は広く行われているが、本研究では我々の独自開発技術である X 線小角散乱 (SAXS) 法と中性子小角散乱法 (SANS) 法を併用した手法で平衡組成からのずれを検討する。特に本研究で最大の目標とする点は、SAXS および SANS の両方をラボスケール装置で行う環境を整備することである。これにより、様々な組成についてタイムリーかつフレキシブルに対応でき、小角散乱法を材料開発研究の身近なツールとすることを最大の目標とした。

3. 研究の方法

① SAXS および SANS の複合利用によるナノ組織の組成定量化 (物材機構、京大および北大)
SAXS および SANS 測定をともに絶対強度化した装置を利用して行い、強度比を比較する。小角散乱強度は次式で表される。

散乱強度 = $\Delta\rho^2 \times (\text{粒子数}) \times (\text{個々の粒子の体積}) \times (\text{個々の粒子の形状因子 (散乱角度依存)})$ (1) 式

ここで、 $\Delta\rho$ は析出物とマトリクスとの散乱長密度差である。散乱長密度 ρ は原子数密度 N_{atom} 、原子分率で表された組成 c 、および散乱長を b とすると $\rho = \sum N_{\text{atom}} c b$ (ここで \sum は構成元素全てに対する和を示す) と記述できる。各原子の散乱長 b は X 線が原子番号 Z に比例するのに対し、中性子は Z には依存しない。それゆえ、 $\Delta\rho$ の原子番号依存性も中性子と X 線で全く異なる。したがって、 $\Delta\rho^2$ の比で決定される SAXS と SANS の強度比は各相の組成によりほぼ独自の値を取る。それゆえ析出物が単一の相であれば (1) 式において (粒子数) 以下の各項は組織形状のみに依存し、SAXS でも SANS でも同じになる。このため、両者の散乱強度を単純に比較することで析出物やその前駆体が平衡組成で析出するか、あるいは熱処理条件などを変化させた場合に、サイズとともに組成がどのように変化するか等の情報を得ることができる。この手法では組成の決定精度が $\Delta\rho^2$ のみに依存し、結晶構造の差によらず、マトリクスと整合性の高いクラスターでも非整合な析出物でも見えやすさに差はない。この特徴を使うことで析出物形成の初期段階から平衡相形成の最終段階まで同じ感度でサイズ変化、数密度を観測可能である。この手法を用いることで組成を含めた析出物の定量化を行う。

② ラボ装置を使った SAXS および SANS 測定 (北大)

本研究の対象である鉄鋼材料へ SAXS 法を適用した例は極めて少ない。これは X 線とくにラボ小角装置として広く普及している Cu-K α 線源では鉄鋼材料への透過力が全く不足しているためである。我々は早くから Mo-K α 線を線源とするラボ SAXS 装置を整備しており、この装置のカバーする q 領域 (ここで q は $q = 4\pi \sin\theta / \lambda$: λ はプローブビームの波長と定義) が 1nm 前後から 10nm 程度の直径を有する不均質領域の定量性に優れていることを主として磁性材料分野で示してきた。この特徴を鉄鋼材料にも活用し、さらにアルゴン国立研から提供を受けた Glassy Carbon 標準試料を使用することで絶対強度での鉄鋼材料 SAXS 測定をラボレベルで精度良く行える。加えて、中性子については北海道大学の線形電子加速器を使用したパルス中性子源に北大オリジナル技術である「目的特化型 SANS」装置を設置することで、ラボ SAXS 測定領域とほぼ同程度の q 領域をカバーする小角散乱測定が行える可能性を見いだしていた。そこで、本研究において、測定装置および解析ソフトの整備を行い、このラボ装置を用いて SANS 測定を行うこととした。

③ TEM によるナノクラスターの結晶構造の同定 (物材機構)

SANS または SAXS により、析出物もしくはクラスターが観測された場合、この相の結晶構造を同定する必要がある。本研究で主検討対象とした高窒素ステンレス鋼はマルテンサイト組織であり、かつ強磁性であるため、観察は容易ではない。このため、強磁性材料の透過型電子顕微鏡観察に十分な経験を有する NIMS 平研究員を中心に観察を進めた。

4. 研究成果

① SAXS および SANS の複合利用によるナノ組織の組成定量化

高窒素マルテンサイト鋼における SAXS および SANS の絶対強度比較をサブゼロ材、450°C および 550°C で焼き戻した試料について実施した。以前に実施した TEM 観察では 450°C では析出物が観測できないものの、SAXS 測定では直径約 1 nm の析出物を捉えていた。今回、あらたに北大パルス中性子ラボ SANS 装置を用いた測定により、中性子においてもサブゼロ処理からのプロファイル形状変化が観測できた。そこで、各熱処理後のプロファイルからサブゼロ処理材の差のプロファイルとして示したものが図 1 である。450°C および 550°C のどちらにおいても、SAXS と SANS のプロファイル形状はほぼ同じであり、この領域の散乱に寄与するナノクラスターが 1 種類の相であることが分かる。一方でその散乱強度比は 450°C では約 20 であるのに対し、550°C では 10 以下と熱処理により変化していることが分かった。これは即ち、析出物はサイズ変化に伴って組成も変化していることを示している。③で述べる電子回折の結果を踏ま

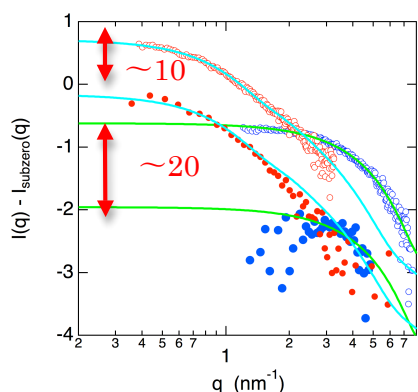


図 1 サブゼロ試料の小角散乱プロファイルを基準とした熱処理材の差のプロファイル：(青：450°C 熱処理材，●：SANS，○：SAXS，赤：550°C 熱処理材，●：SANS，○：SAXS)。緑および水色はそれぞれの熱処理材差のプロファイルに対するフィッティング曲線。縦軸対数のため、矢印で示した幅が強度比となる。

え、六方晶 ($a=4.00\text{\AA}$, $c=2.38\text{\AA}$, $\gamma=120^\circ$, 単位胞内の原子数 3 個) として、これらの強度比を満たす組成を概算したところ、450°C では窒素が 10at% 程度まで濃化することで、550°C ではこれに加えて Cr が 60at% 程度まで濃化することで説明できることが明らかとなった。この結果は 500°C 以上の焼き戻しに伴う耐酸化特性の劣化現象を説明可能であり、SAXS/SANS 複合利用の有効性を示しており、目的を達成している。

② ラボ装置を使った SAXS および SANS 測定 (北大)

初年度に北大ラボ SANS 装置性能が実用レベルであることが確認できたため、量子ビーム複合利用環境の整備としてラボ SAXS 装置のうち 1 台を NIMS より北海道大学に移設した。これにより、SAXS および SANS 実験が一つのキャンパスで実行できる世界的に希有な環境を構築した。また、ラボ SANS の解析ソフト (飛行時間型中性子散乱用データリダクションおよび補正) の整備、および本研究で整備した散乱槽の設置などによるバックグラウンドの低減により、十分なレベルの SANS プロファイルが北大装置で得られていると判断できたため、これを証明する目的で韓国原子力研究所 Seong 博士の協力のもと、研究用原子炉 HANARO (出力 30MW) に設置された 18m-SANS 装置を使用して、同一試料の測定を行った。この結果を図 2 に示す。このように、世界標準装置である 18m-SANS と北大ラボ SANS がともにカバーする q 領域ではいずれの試料においてもプロファイル形状が完全に一致した。鉄鋼材料は磁場中で測定し、核散乱成分に相当する磁場に平行な成分のみを SANS/SAXS 複合解析に使用するため、

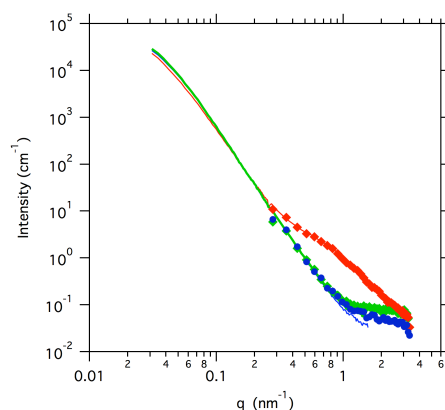


図 2 高窒素マルテンサイトステンレス鋼の SANS プロファイル (核散乱成分)。青：サブゼロ処理材、緑：450°C 熱処理材、赤 550°C 熱処理材。曲線は HANARO 18m-SANS にて測定。マーカーは北大ラボ SANS にて測定

18m-SANS でも1時間半程度の測定時間が必要である。北大装置は飛行時間型ゆえの中性子利用効率の高さや目的にあわせた分解能に最適化されていることなどから、出力がわずか1kWにも関わらず、現状で3~6時間程度の測定時間で十分な統計精度のデータが得られた。さらに、特筆すべきは18m-SANSの測定データと北大SANSの測定データをそれぞれ独立に絶対強度化しているにも関わらず、強度も一致している点である。この結果は、強度の定量性も含めて北大ラボSANS装置がナノ析出物の定量化に必要な性能に到達したことを証明しており、当初の目的を達成している。

③TEMによるナノクラスターの結晶構造の同定

SAXSおよびSANSの結果より、450°C焼き戻し材で直径約1nmの微細な析出物もしくはクラスターが高密度で形成していることが明らかとなったため、この相を同定すべく、TEMによる観察を詳細に行った。特に、マルテンサイト内の構造に着目した結果、bcc結晶からの回折点の内側にextra spotが観測された。これはしばしば双晶による多重回折で説明される回折点ではあるが、様々な入射角度からの回折測定を総合すると、六方構造を有し、 β Ti合金(bcc構造)などでしばしば観測される ω 相の結晶構造と同じである。さらにこの回折点を使用して暗視野像を撮影すると直径1~2nm程度の極めて微細、高密度の領域が観測された。以上の結果を踏まえ、①の解析に必要な基本情報である結晶構造を ω 相として解析した。しかしながら、その量は大きく変化するものの、熱処理条件の差異に関わらず、いずれの試料でもこの構造が観測されるなど、小角散乱のデータと一部符合しない点もあり、今後より詳細な検討が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

1. M.Lewandowska, K. Wawer, P.Kozikowski, M.Ohnuma, K.J.Kurzydowski, "Precipitation in a Nanograined 7475 Aluminium Alloy-Processing, Properties and Nanoanalysis", *Advanced Engineering Materials*, 査読有, 16, 482-485(2015)

2. J.Coakley, V.A.Vorontsov, K.C.Littlell, R.K.Heenan, M.Ohnuma, N.G.Jones, D.Dye, "Nanoprecipitation in a beta-titanium alloys", *J.All and Compounds*, 査読有, 623, 146-156(2015)

3. D.H.Ping (平徳海), "Review on omega phase in body centered cubic metals and alloys", *Acta Metall.Sin.*, 査読有, 27, p1-11(2014)

4. 大沼正人, 佐藤馨, 「中性子小角散乱法とその材料開発へのインパクト」, *精密工学会誌*, 査読有, 79, 826-830(2013)

5. Y.Oba, S.Koppoju, M.Ohnuma, Y.Kinjo, S.Morooka, Y.Tomota, J.Suzuki, D.Yamaguchi, S.Koizumi, M.Sato, T.Shiraga, "Quantitative Analysis of inclusions in low carbons steel using small-angle X-ray and neutron scattering", *ISIJ International*, 査読有, 52, 457-463,(2012)

6. 大沼正人, 「小角散乱法によるナノサイズ不均質の評価」, *表面科学*, 査読有, 33, 278-283(2012)

[学会発表] (計18件)

1. M.Ohnuma, T.Ishida, M.Furusaka, D.H.Ping, B.S.Seong, "Characterization of Nano-Size heterogeneities in High Nitrogen Stainless Steel by TEM, In-House SAXS & SANS", *MRS 2014 Fall meeting*, 2014年11月30日~12月5日, ボストン(合衆国)

2. M.Ohnuma, M.Furusaka, T.Ishida, B.S.Seong, "Concept and Performance of i-ANS combined with Small-Scale Neutron Facility" (招待講演), *韓国材料学会(KIM) 2014 講演大会*, 2014年10月23日~10月24日, ハイワンリゾート(韓国)

3. 石田倫教, 大野博久, 佐藤博隆, 大沼正人, 古坂道弘, 「小型加速器パルス中性子源用小角散乱装置におけるデータ補正法」, *中性子科学会 2015 年年会*, 2014年12月11日~12日, 札幌かでの27(札幌)

4. 石田倫教, 大沼正人, 佐藤博隆, 古坂道弘, 平徳海, 阿部太一, 「小角散乱および透過電子顕微鏡による高窒素マルテンサイトステンレス鋼の微細構造解析」, *日本鉄鋼協会 2015 年春期講演大会*, 2013年3月18日~20日, 東京大学(東京)

5. 平徳海, 大沼正人, 「 ω 鉄、鉄の同素体」, *日本鉄鋼協会 2015 年春期講演大会*, 2013年3月18日~20日, 東京大学(東京)

6. 大沼正人, 石田倫教, 古坂道弘, 平徳海, 「高窒素マルテンサイト鋼における ω 相析出の可能性」, *日本鉄鋼協会 2015 年春期講演大会*, 2013年3月18日~20日, 東京大学(東京)

7. Y.Oba, M.Hino, T.Oda, M.Ohnuma, N.Sato, M.Sugiyama, "Upgrade of Small-Angle Neutron Scattering Instrument KUR-SANS for Metallic Materials", The International Union of Materials Research Society, International Conference in Asia 2013, 2013年12月16日～20日, バンガロール (インド)

8. 大沼正人, 古坂道弘, 石田倫教, 大野博久, 植田茂樹, B.S.Seong, 「X線および中性子インハウス小角散乱法による高窒素マルテンサイトステンレス鋼の微細組織評価」, 日本鉄鋼協会 2014 春期講演大会, 2014年3月21日～23日, 東京工業大学 (東京)

9. 大場洋次郎, 杉山正明, 「京都大学原子炉における中性子小角散乱による鉄鋼材料評価への挑戦」, 日本鉄鋼協会 2014 春期講演大会, 2014年3月21日～23日, 東京工業大学 (東京)

10. M.Furusaka, "Small and Intermediate-Angle Scattering Instruments for Materials Science" (招待講演), 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing (PRICM-8), 2013年8月4日～9日, ハワイ (合衆国)

11. Y.Oba, M.Ohnuma, S.Ohnuma, K.Ohishi, S.Takata, J.Suzuki, MSugiyama, "Characterization of nanostructures in Co-Insulator Nanogranular Films Using Small-Angle Neutron and X-ray Scattering", 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing (PRICM-8), 2013年8月4日～9日, ハワイ (合衆国)

12. M.Ohnuma, "Nano-size Cluster in Steel" (基調講演), 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing (PRICM-8), 2013年8月4日～9日, ハワイ (合衆国)

13. M.Ohnuma, "Impact of In-House Small-Angle Neutron Scattering to the Materials Science", UCANS(Union for Compact Accelerator drive Neutron Sources)-IV, 2013年9月25日, 北海道大学 (札幌)

14. M.Ohnuma, M.Furusaka, H.Sato, T.Ishida, H.Ono, "Combined Use of In-House Small-Angle Neutron and X-Ray Scattering for Characterizing Composition of Nano Size Precipitate"(招待講演), MRS 2013 Fall meeting, 2013年12月3日, ボストン (合衆国)

15. M.Ohnuma, "Characterization of clusters with diameter less than 2nm" (招待講演), International symposium on "Recent advance in

analytical techniques for steelmaking industry", 2012年11月29日, 科学未来館 (東京)

16. M.Ohnuma, S.Koppoju, Y.Oba, S.Kuramoto, T.Furuta, M.Furusaka, M.Eldrup, "Nanosize heterogeneities in Gum Metal" (招待講演), TMS2012, 2013.3.5, サンアントニオ (合衆国)

17. M.Ohnuma, Y.Oba, P.Kozikowski, S.Koppoju, "Study on the Early Stage of Precipitation in Steels by Combined use of SANS and SAXS" (招待講演), アメリカ結晶協会年会, 2012.7.31, ボストン (合衆国)

18. 大沼正人, 大場洋次郎, 津崎兼彰, 片岡光太, 佐藤真直, 「サイズ分布幅が広い析出物に対する小角散乱評価結果と直接観察結果との比較」, 日本鉄鋼協会 春期講演大会, 2013年3月25日, 東京電機大学 (東京)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

特に無し。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大沼 正人 (OHNUMA, Masato)
北海道大学・工学研究院・教授
研究者番号: 90354208

(2) 研究分担者

古坂 道弘 (FURUSAKA, Michihiro)
北海道大学・工学研究院・教授
研究者番号: 60156966

大場 洋次郎 (OHBA, Yojiro)

京都大学・原子炉実験所・助教
研究者番号: 60566793

平 徳海 (Ping, DeHai)

物質材料研究機構・先進構造材料ユニット・
主幹研究員

研究者番号: 60566793

(3) 連携研究者

なし