

3. ラボ高エネルギーSAXSによるバルク試料のその場ナノ構造解析

北海道大学 大沼正人

3.1 はじめに

2000系, 6000系, 7000系アルミニウム合金における強化機構において、析出強化は最重要な研究課題であり、高分解能電子顕微鏡やアトムプローブ法などにより、原子レベルの解像度で日々、理解が進んでいる。しかし、これらの研究では組織解析のための試料調整にどうしても時間を要してしまうため、時効初期の段階を完全に掌握することは難しい。今回、倉本グループの全体目標として、加工と時効との複合利用による超高強度化という目標達成のために、加工の影響と自然時効の影響とを分離もしくは両者の相関関係を解明していく必要がある。この目的で、北大Gではナノ組織解析のために必要な試料調整時間を限りなくゼロに近づけ、時効初期段階から連続的にナノ組織変化を追跡することを最大の目的として検討した結果について、以下に報告する。

3-2. ラボラトリー高エネルギーX線小角散乱(SAXS)

3-2-1 ラボ SAXS 測定の現状と課題

X線小角散乱(SAXS)法はアルミ合金の時効析出研究ツールとして最も歴史が長いナノ組織解析手法である。GunierらによるG.P. zoneの研究⁽¹⁾をはじめとして、多くの研究がこれまで行われてきた^{(2), (3)}。日本でも長村・奥田らによる一連の研究⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾がよく知られている。SAXS法は1950~70年代まではナノサイズの情報が見られる最強の方法として利用されてきたが、その後の透過電子顕微鏡(TEM)やアトムプローブ法の急速な性能向上により、ナノ組織解析主役としての役割を終え、現在は放射光施設を活用した、時効や変形過程におけるナノ組織形成過程の非破壊その場測定に研究の中心が移行しつつある⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。大型施設を活

用した先端研究については施設側からの積極的な広報活動や最新の研究を通じ、利用者以外の方も最新の測定・解析技術に関する情報を耳にすることも多いかと思う。一方、ラボ装置を活用した研究においてもその場実験による析出過程の研究が行なわれ、大型施設と遜色ない結果も得られている⁽¹⁰⁾。しかし、大型施設を利用した研究と比較すると数が少なく、また、ラボ装置を頻繁にアップグレードすることは資金的にも困難であるため、潜在的なユーザーに最新装置性能についての情報が伝わりにくい状況である。そのような課題はあるものの、近年のラボ装置の性能向上は著しく、最新のマイクロフォーカス線源、集光ミラー、低散乱スリット、ピクセルアレー型2次元検出器の組み合わせは、一昔前の放射光 SAXS 並の性能を有している。

ラボ SAXS 装置の線源としては通常は Cu-K α 線が用いられる。特製 X 線の輝度や検出効率に加え、SAXS における小角分解能を表す最小到達 $q(=4\pi\sin\theta/\lambda, \lambda: X$ 線の波長) を考えると、「装置性能」のみの視点では今もこの選択がベストであり、メーカーとしてもこれを基本仕様として販路を確立している。しかしながら、「SAXS 利用研究の広がり」を考えたときには Cu-K α 線の利用は必ずしも最良の選択とはならない。通常の SAXS 装置は透過配置を基本とするジオメトリーを採用している。ところが、鉄鋼材料やニッケル合金などの金属材料の場合、Cu-K α 線ラボ SAXS では透過力が不十分であり、意味のあるデータを得ることはほぼ不可能である。原子番号の小さい Al 合金では 100 μ m 以下の厚さに調整すれば、測定は可能であるものの、「バルク形状」とは言い難く、測定用の試料調整に時間を要する。これに対し、Mo-K α 線を利用した SAXS 装置であれば鉄鋼材料やニッケル合金でも透過配置の SAXS 測定が行えるだけでなく、Al 合金においては透過率のみで判断すれば 1mm 厚の試料測定も可能となる。

我々は磁性材料や鉄鋼材料の評価を行うための必要性から Mo-K α 線 (X 線のエ

エネルギー、 $E=17.5$ keV)を利用した SAXS 装置を使った研究を 20 年以上継続してきた⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。運用当初はマイクロフォーカス線源や集光光学系が無く、位置敏感型検出器の効率も Cu-K α 線 ($E=8$ keV)に比べて低かったため、測定に 10 時間程度必要であった。現在使用している装置は 10 年以上前の仕様(リガク NanoViewer Mo 仕様)であるが、低散乱スリットや高エネルギー対応ピクセルアレー型 2 次元検出器の導入(奨学会資金により導入)により、同社製の最新装置の数分の 1 程度の性能を有しており、条件を整えば数分レベルでの時分割測定が可能なほど、性能が向上している。この装置をアルミニウム合金に対して使用することで、溶体化処理後、試料調整なしに測定を行うことで、自然時効の効果を、また、溶体化処理後に冷間圧延を行ったのち、直ちにナノ構造評価を行うことで、圧延が時効に及ぼす効果について検討し、超高強度アルミニウム合金開発の基礎的知見を得ることを目的とした。

3-2-2 高エネルギーラボ SAXS および周辺環境

SAXS 測定は Fig. 3-1 に示した Mo 様の多層膜 2 次元集光ミラーを備えた高エネルギーラボ SAXS 装置(リガク NanoViewer Mo 仕様)を用いた。検出器はピクセルアレー型 2 次元検出器 Pilatus(Dictris 社製)を使用した。本システムでは集光ミラー下流から検出器前まで全て真空槽内に配置してある。溶体化処理用の熱処理炉および小型圧延機を同室に配置し、溶体化直後から測定開始まで 5 分以内、溶体化→圧延→測定開始まで 15 分以内で行える環境とした。さらに、マイクロビッカース測定装置、示差熱分析(DSC)測定装置も同室に配置、硬さ測定や DSC 測定も SAXS 測定と同様、処理後すぐに開始できる環境を整えた(Fig. 3-2)。測定は $0.08\text{nm}^{-1} < q < 1\text{nm}^{-1}$ の low- q 領域を測定する場合には $\phi 0.4 - \phi 0.2$ (共に低散乱スリット)を使用し、試料-検出器間距離(以下 S-D 距離と表示)を 1.3m

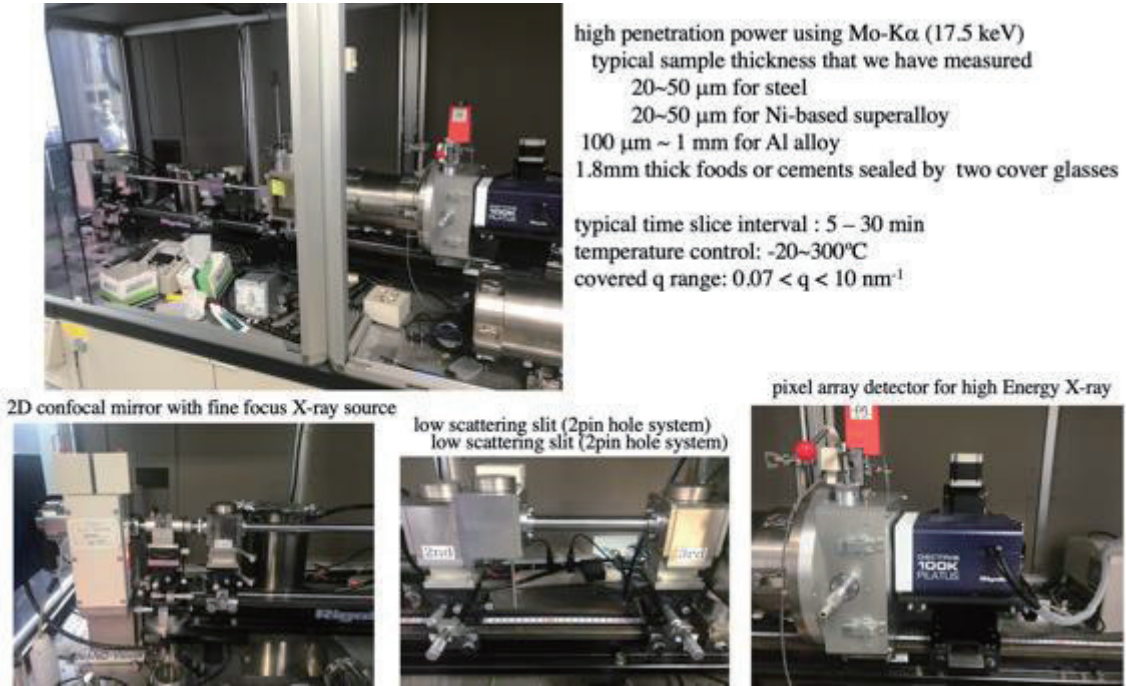


Fig. 3-1 Feature of high energy Laboratory SAXS used in this project

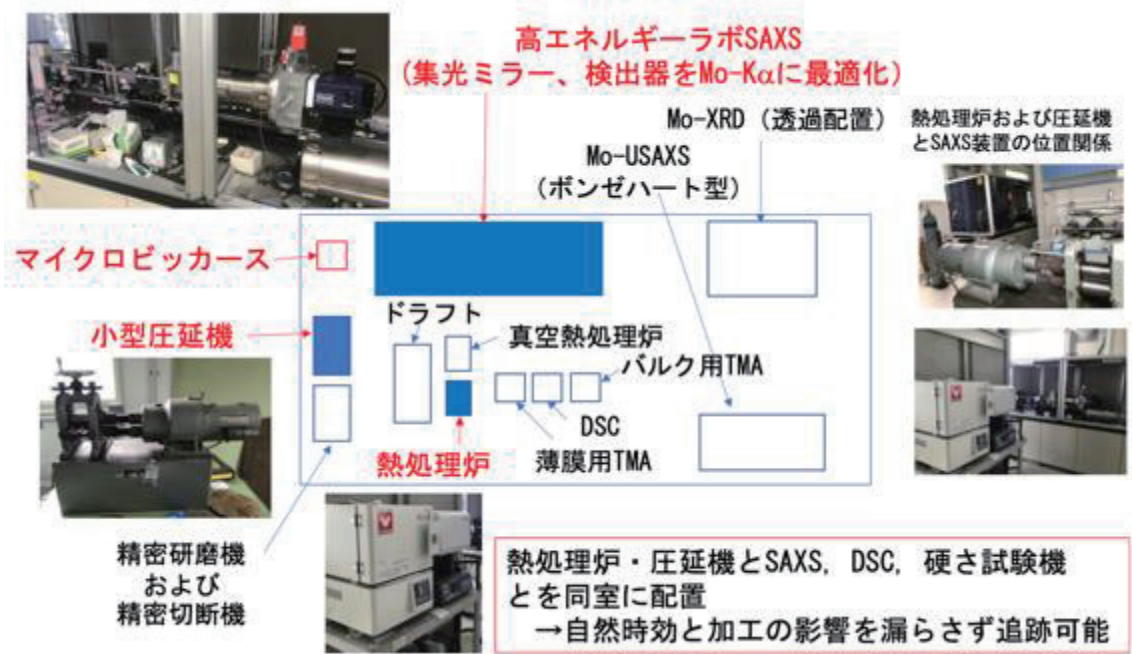


Fig. 3-2 Layout of SAXS labo. for suppressing loss time before SAXS measurements

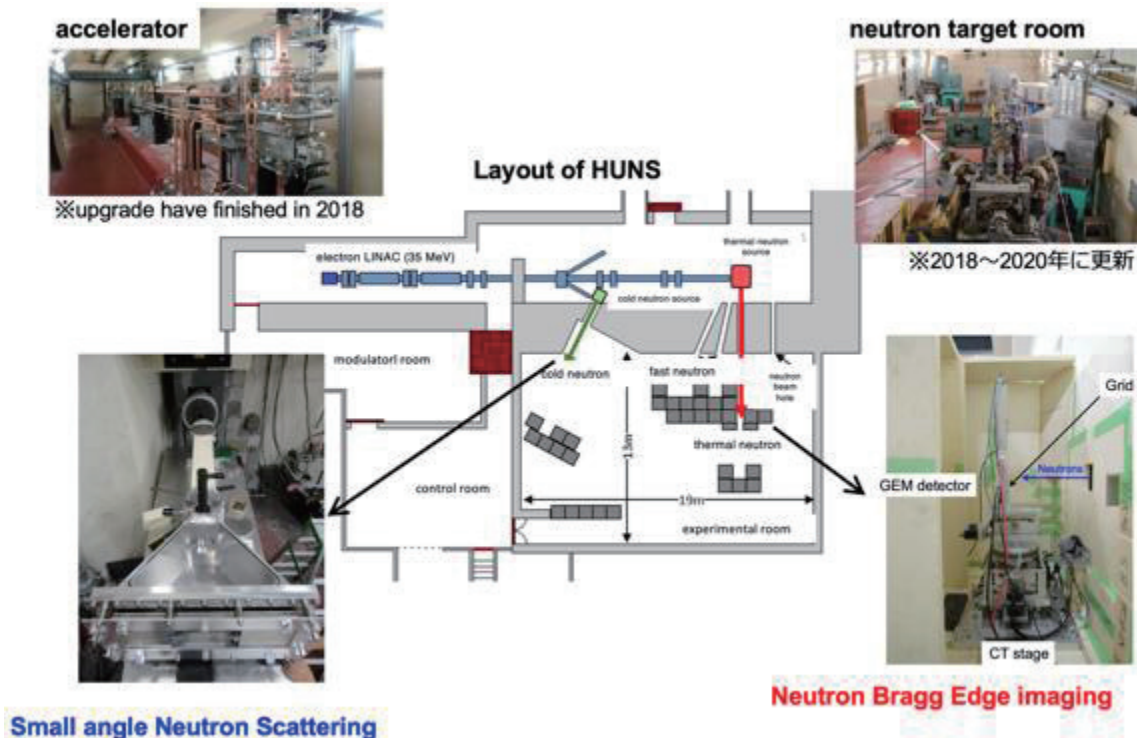


Fig. 3-3 Geometry of Hokkaido University Neutron Source (HUNS)

とし、 $0.2 < q < 7 \text{ nm}^{-1}$ の high- q 領域を測定する場合には $\phi 0.8 - \phi 0.4$ ($\phi 0.4$ のみ低散乱スリット)、S-D 距離を 0.45 m とした。自然時効から 120°C 時効までは後者のセッティングのみで SAXS 装置内で温度制御を行い、その場測定した。 190°C 時効では析出物サイズが大きくなるため、各セッティングでそれぞれその場測定を行った。測定時間は 10 分程度で解析可能なプロファイルが得られるが、時間変化の進行度と統計精度の関係から主として 30 分間隔で測定を行った。散乱強度の絶対強度化には米国アルゴンヌ国立研究所 Jan Ilavsky 博士より提供いただいた Glassy Carbon を使用している。

3-2-3 インハウス中性子小角散乱

北海道大学では小型の電子加速器を用いた飛行時間型中性子小角散乱装置 iANS を実用化している。iANS は測定可能な q 領域を直径 10 nm 以下の微細な組

組織評価に目的を特化することで、強度の弱い小型中性子源でも実用的なレベル（1時間から5時間程度の測定時間）でナノ組織評価を可能としている。ただし、アルミニウム合金は中性子散乱装置や回折装置において、真空窓や試料ホルダーに使用されるほど透過率も高く、散乱能も低い。このため、ある程度の散乱強度を得るために試料厚さを5mmから10mmほどの厚さが必要となる。この厚さを達成するために試料は単純に積層して測定を行なっている。iANSのビーム径も大きく（ ϕ 12mm：X線では0.3mmもしくは1mm）、大領域の評価となる。

3-2-4 小角散乱におけるクラスター、ゾーン、析出物の識別について

小角散乱法を端的に説明すると「角度ゼロに出現する散乱ピークのピーク幅解析」ということができる⁽¹⁴⁾。粉末回折法でなじみの深い、回折ピークの線幅解析から粒径を算出する方法と基本原理は全く同じである。ただし、Schererの式では散乱体の形状によるプロファイル形状の違いを形状指数として単純化して取り込み、線幅のみを使って解析を行うのに対し、光学系が単純で装置関数が不要な小角散乱法ではピーク形状をそのまま解析する。小角散乱においても各原子から散乱されたX線または中性子を行路差による位相のずれを取り込んで足し合わせた振幅の総和の2乗が観測される散乱強度であることは回折実験となんら変わらない。唯一異なるのがピーク位置（小角散乱では角度ゼロ、回折実験ではBragg条件を満たす散乱角）で各原子から散乱された波の位相が揃う理由である。回折実験では行路差が波長の整数倍となるため、波の位相が揃う。これはもちろん面間隔に周期性があるためであり、結晶物質のみが満たせる条件である。一方、小角散乱のピークはそもそも行路差が無い状態を出発点としており、それゆえ、結晶性の有無にかかわらず出現する。それゆえ、特定の元素が濃縮したクラスター状態でも観測可能である。しかし、回折ピークでは解析するピ

ークを選んだ時点で、どの相を解析しているかが必然的に決まるが、小角散乱は全ての相が同じピーク位置に（すなわち角度ゼロに）ピークを持つため、相選択性がない。粒子径の異なる複数種の粒子の場合には、同じ位置にピークを持つ散乱を異なる線幅を使って分離して解析していくことになる。つまり、小角散乱のみで区別できるのはサイズや形状などの異なる組織的特徴の差だけであり、サイズがほぼ同じであれば結晶構造や素性が全く異なる2相であっても区別できないことになる。

次に小角散乱ピークのピーク位置、すなわち $q=0$ における散乱強度 $I(0)$ について考えると上述の通り、各原子から散乱された散乱波の足し合わせであるから、注目する粒子内の「各原子の個数 \times 各原子により生じる散乱振幅」となる。後者を散乱長 b と呼称すると X 線に対する散乱長は原子散乱因子 f と古典的電子半径 r_e の積、 $b=f \cdot r_e$ で表される。 f は q に依存する関数であるが、 q の小さい小角散乱領域における f はほぼ定数となり、その値は原子番号 Z となる。以上をまとめると注目する粒子内にある原子の総数を N_{atoms} 、その粒子の体積を V とすると以下の式で表される。

$$I(0) = \left(V \sum_n \frac{c_n \cdot N_{atoms}}{V} b_n \right)^2 \quad (1)$$

ここで c_n および b_n はそれぞれ元素 n のモル分率および散乱長である。 Σ 以下は体積で割った形をとっているため、次式のように散乱長密度 ρ を定義する。

$$\rho = \sum_n \frac{c_n \cdot N_{atoms}}{V} b_n \quad (2)$$

同一相であれば(2)式は同じ値となるから、個数密度分布が $N(R)$ で表される複数の粒子が希薄に分布している場合、散乱強度 $I(0)$ は

$$I(0) = \rho^2 \int_0^{\infty} N(R) \cdot V^2(R) dR \quad (3)$$

と表される。散乱長密度 ρ を有する粒子が別の散乱長密度 ρ_0 を有する相に埋め込まれている場合は ρ^2 では無く、その差 $\Delta\rho = \rho - \rho_0$ の2乗となる。本節のはじめに述べた粒子サイズによるピークの広がりや形状因子 $F(q)$ で表すと観測される散乱強度 $I(q)$ は

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

となる。球、回転楕円体、円盤、円柱など基本的な形状因子 $F(q)$ については各種の文献に与えられており⁽¹⁵⁾、本研究では球および回転楕円体を使用している。また、分布関数としては $N'(R) = N(R) \cdot V(R)$ に対して対数正規分布（体積重みつき対数正規分布）を使用している。散乱長密度 ρ のイメージが掴みにくいことが小角散乱から得られる情報の分かり難さの一因かもしれない。そこで、イメージを容易にするために、X線に対する散乱長密度は重量密度との類似性を以下に指摘する。(2)式において b_n は元素 n の散乱長であり、これは原子番号 Z に比例している。一方、 b_n を原子量 W_a に置き換えると(2)式は重量密度となる。原子量 W_a も概ね Z に比例しているから、X線小角散乱の見えやすさを表すパラメータである $\Delta\rho$ はアルミニウム合金においてはクラスター、ゾーンあるいは析出物とマトリクスとの比重の差から推定できる。また、比重が同じであれば結晶構造が異なっても SAXS においては同一のものとみなすことになる。それゆえ原子配列の規則性の変化に伴う中間相から安定相への変化（例えば η' から η の変化など）は比重の変化が生じない限り区別できず、単に「同じ析出物」のサイズや個数の変化として検出される。一方、クラスタリングの場合、マトリクスの構造とほぼ同じ結晶構造であっても、原子番号の大きな元素が集まれば SAXS では明瞭に観察できる。したがって、本研究で対象とした 2000 系および 7000 系の場合、前

者は Cu 元素の空間分布、後者は Zn 元素の空間分布の変化に対して最も感度が高くなる一方で、Mg 元素の分配は結晶構造の大きな変化に伴う比重の変化が生じない限り、ほぼ感度が無い。一方、中性子を使った場合、Al, Mg, Cu, Zn の散乱長 b の大小関係は X 線のそれと大きく異なる (Fig. 3-4)。このため、時効各段階での形成相ごとに、X 線に対する $\Delta\rho_{\text{SAXS}}^2$ と中性子に対する $\Delta\rho_{\text{SANS}}^2$ が異なってくる。ビームサイズが異なるものの、平均的な微細組織が共通していれば (4) 式における積分項は中性子と X 線で共通であるため、その係数、すなわち、単純な強度比較を行うことで、形成相の移行段階を判別できる可能性がある。(この場合でも溶質元素配列の規則性についての感度はない。) 以上の様な小角散乱測定の特徴からは TEM 観察の回折コントラストでは識別しにくい、ごく初期のクラスタリングについて情報が得られる可能性が高い。一方、時効後期における中間相から最終安定相に向かう細かなステージ変化を追跡することは困難であるが、その過程におけるサイズと数密度の時間発展についての情報を得ることができる。したがって、本プロジェクトにおいては組織形成過程においては TEM と相補的な情報、力学特性と組織との関係においては TEM と力学特性とを結びつける橋渡しの役割を担うものと位置づけられる。

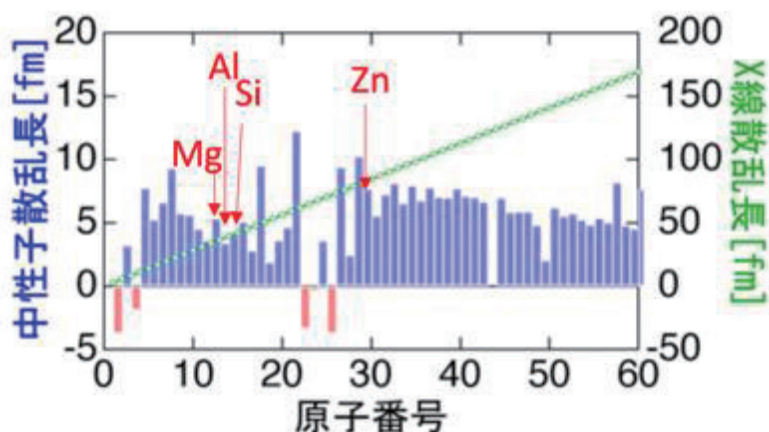


Fig. 3-4 Dependence of scattering length, b on atomic number Z for both neutron and X-ray

3-2-5 多重回折効果のナノ構造評価への影響について

SAXS 測定では多重回折によるストリークの出現やスポットの出現、さらには・多重散乱効果による散乱プロファイルのゆがみといった問題が生じる場合がある。これらの効果は試料厚さが増えるほど、起こりやすい。高エネルギーラボ SAXS を用いた場合、アルミ合金では 1mm 厚でも透過率では 20%以上を確保できるものの、多重回折・散乱効果による SAXS 領域への影響についてはあらかじめ検討しておく必要がある。例えば、Fig. 3-5 に示したように、一部の試料ではマトリクス of 多重回折によるスポット状の散乱強度分布が 2 次元散乱パターンに出現した。しかし、この程度であれば円環平均を行うと、ナノ組織に起因する散乱上に少量のスパイク状の散乱が出現する程度であり、ナノ構造解析に悪影響をおよぼすことはほぼ無かった。スポットやストリーク状として出現する多重回折は、2 次元パターンで判別できるが、多重散乱の影響評価は目視では判定できない。そこで、自然時効を 1 年以上行なった 1mm 厚の Al-Cu-Mg 合金について、同一試料から複数枚の SAXS 測定用試料を切り出し、研磨なしの 1mm 厚、機械研磨により 0.5mm, 0.3mm, 0.1mm の各試料厚まで研磨し、それぞれ SAXS 測定を行った。この結果について、Fig. 3-6 に示す。いずれのプロファイルも厚さの規格化も含めた絶対強度化を行っている。 $1 < q < 10 \text{ nm}^{-1}$ 付近の肩状の散乱が自然時効により形成したナノ構造に対応しており、ほぼ完全に重なっている。試料厚 0.1mm はアルミ合金の SAXS 測定でよく採用される厚さであり、1 mm 厚の試料がこれと大差がないことから、多重回折・散乱の影響はほぼ無いと判断でき、1mm 厚の試料でもナノ構造評価が可能であることが確認できた。以上の結果より、1mm 厚試料を溶体化直後からそのまま SAXS によるナノ組織測定を開始しても正しいナノ組織情報が得られると考えて、以下の解析を行った。さらに、1mm 厚試料を溶体化直後に圧延を行い、圧延直後から測定を行う場合と比較することで、

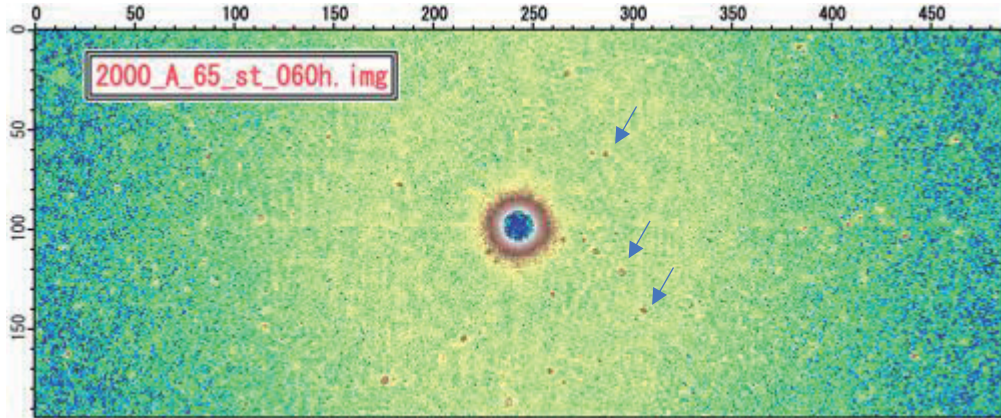


Fig. 3-5 2D SAXS pattern of 2000 Aluminum alloy with 1 mm thick. Some spots (indicated by arrows) appear due to the double diffraction

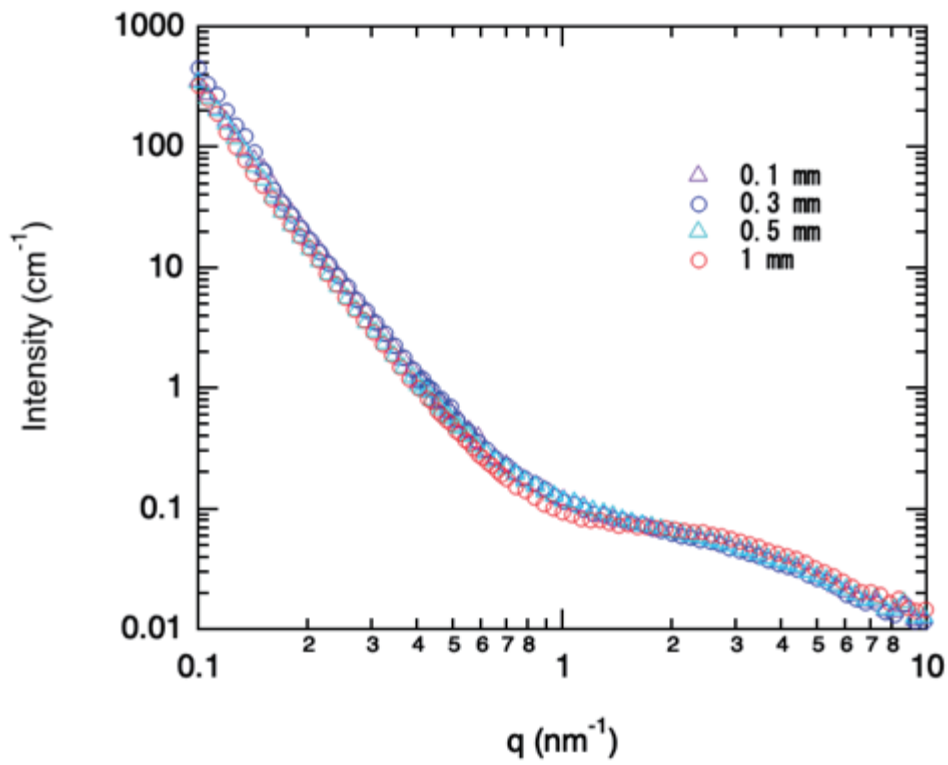


Fig. 3-6 SAXS profiles of 2000 Aluminum after long time natural aging with different thickness. Samples are prepared from the same sheet with 1mm thick and mechanically thinned to 0.5mm, 0.3mm and 0.1mm.

自然時効による微細組織変化と圧延による効果、さらには圧延と人工時効による効果を区別して検討し、時効と加工の複合利用のための基礎的な知見を得ることを目的とした。以上のような視点から 190°C前後までにおいて、典型的な時効熱処理温度とそれよりも低い温度領域で起きるナノ組織変化に着目し以下の検討を行った。

3-3. 7000 系合金のナノ組織形成過程

3-3-1. 試料

7000 系の検討試料には軽金属学会高強度部会の共通試料のうち、4.5Zn 試料 (Al-4.5Zn-2.5Cu-2.0Mg) を使用した。厚さ 1 mm の試料を 1 cm x 1 cm 程度にカットしたのち、溶体化処理を 480°C で 1 時間行い、水冷後、すぐに SAXS 測定装置に試料をマウントし、5 分以内に測定を開始した。各測定は 15 分から 1 時間ごとに測定後データを取こんでいる。測定は最大 16 時間程度の連続測定を行った。測定時の温度は室温、65°C、120°C であり、いずれも真空槽内にマウントし、測定した。加熱実験では設定温度に到達後、in-situ で測定開始している。それぞれの設定温度に到達する時間は 3 分程度である。

圧延試料は溶体化処理 (480°C で 1 時間、水冷) 直後に小型圧延機により約 0.2mm 厚まで圧延を行い、その後、そのまま SAXS 測定を開始している。溶体化処理から圧延を経て測定を開始するまでは概ね 15 分以内である。

3-3-2. SAXS/SANS 測定および本合金解析における基本的な考え方

SAXS 測定は前述の北大ラボ高エネルギー SAXS 装置を用い、high- q 測定用のセッティング (試料-検出器間距離 560 mm, 試料位置でのビーム径 0.5 mm 程度) で行った。これにより測定可能な q 領域は $0.2 < q < 6 \text{ nm}^{-1}$ であり、評価可能な

析出物やクラスターのサイズ D (直径換算) は $0.5 < D < 20 \text{ nm}$ 程度である。SANS 測定は 65°C 熱処理材の圧延無し試料のみについて、4 時間および 48 時間の熱処理を ex-situ で行った。試料サイズは $15 \times 15 \times 1 \text{ mm}$ であり、この試料を 10 枚重ねて測定している。SANS 測定のビーム径は 12 mm である。

本系における時効組織形成過程は概ね以下のように考えられている⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾：

過飽和固溶体 \rightarrow G. P. ゾーン (球状) $\rightarrow \eta'$ (板状または針状) $\rightarrow \eta$ (MgZn_2)

この知見をもとに、本研究においては球状粒子でフィッティングできる範囲においては、ゾーンの形成として、異形状粒子が出現し始めた段階では η' の形成への移行が生じていると考えて以下の解析を行なっている。また、時効初期段階ではしばしば散乱プロファイルに粒子が密に形成していることに起因する極大値が見られた。このタイプのプロファイルはサイズ分布と排除体積を伴う local monodisperse hard sphere モデル⁽¹⁵⁾ を使ってフィッティングを行なっている。異形状粒子としては取り扱いの容易な回転楕円体を第 1 ステップとして使用しているが今後、TEM 観察の結果と合わせて、より観測結果に近い形状モデルを使用予定である。

3-3-3 室温におけるナノ組織の形成過程

Fig. 3-7 に室温における自然時効時の SAXS プロファイルを示す。ナノ構造の形成に対応する $q > 1 \text{ nm}^{-1}$ 領域における散乱も当初はほとんどフラットであり、3 時間程度までは散乱強度はほぼ同じままで、4 時間程度から散乱強度が増加し、8 時間程度以上では矢印を付した明瞭な極大を示すようになる。このような変化は、SAXS の測定感度において、潜伏期を持ち、かつ、8 時間以上では密にナノ組織が分散していることに対応する。これに対し、圧延あり材では測定初期から極大を示し、圧延なしの 8 時間程度に相当するプロファイル形状が得られた。

15 時間まで連続測定を行った時点では圧延無し試料の散乱強度は圧延あり材と比べて小さく、Fig. 3-8 に示したフィッティング結果からも体積分率は圧延無しが圧延ありと比較して小さかった。Fig. 3-9 にはこのフィッティング結果から得られた平均粒子サイズ（直径、 D ）、 $MgZn_2$ の $\Delta\rho^2$ を用いて計算した全体積分率 $V_f, V_f/(4\pi/3*(D/2)^3)$ として求めた平均数密度を示した。これからも 10 時間前後までは、圧延により、粗大化も含めて、時効が促進していることが明らかである。一方で、一旦、試料を取り出して室温で 6~10 日間時効した状態で改めて測定を行ったところ、析出粒子の体積分率には圧延有無による差はほぼ無くなる。なお、この段階では圧延あり材に比べ、圧延無し材で粗大化が進んでいることも Fig. 3-9 から読み取ることができる。以上のように本合金の自然時効においては、圧延はナノ組織形成を促進するものの、最終的な組織形成への影響は小さいことがわかった。

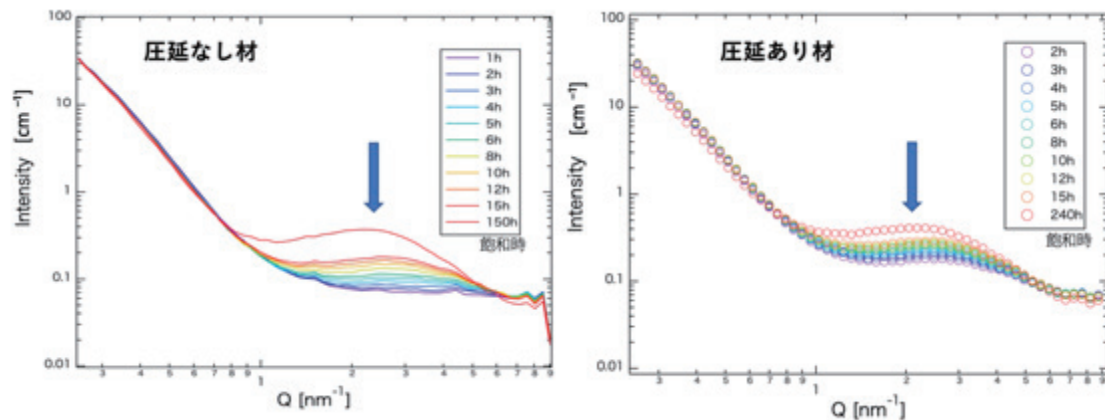


Fig. 3-7 Time evolution of SAXS profiles of Al-4.5Zn-2.5Cu-2.0Mg alloys at room temperature just after solution treatment (ST) at 480°C for 1h. left: without rolling, right : with cold roll.

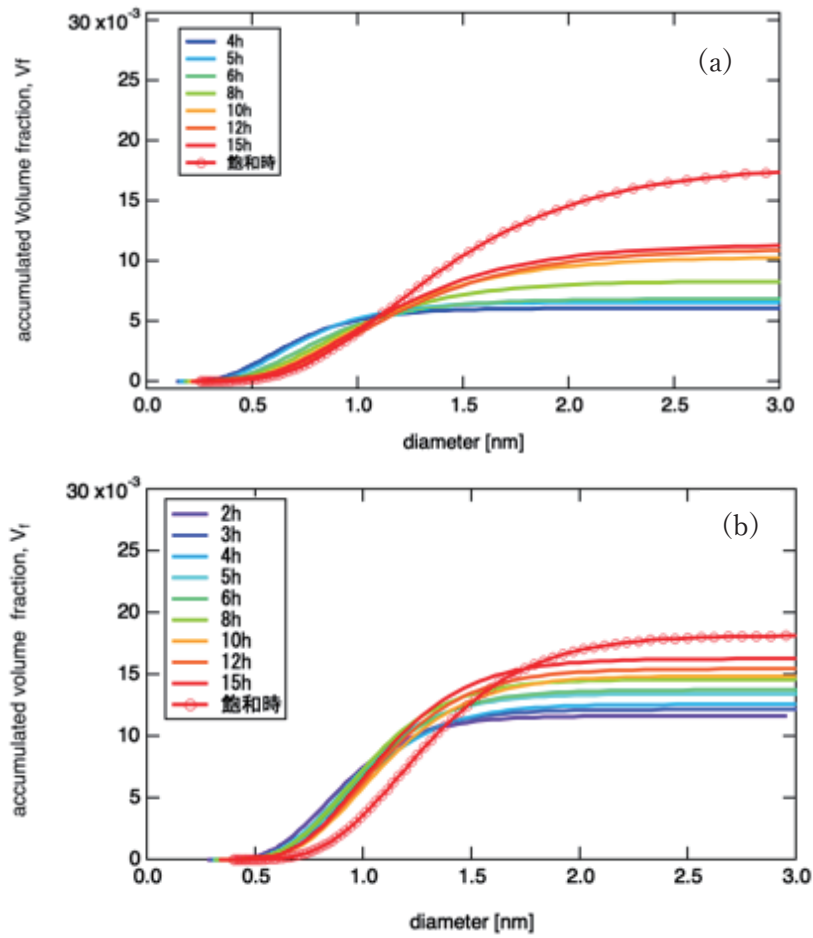


Fig. 3-8 Accumulated volume fraction obtained by fitting to observed SAXS profiles in Fig.3-7. (a) without rolling, (b) with cold roll

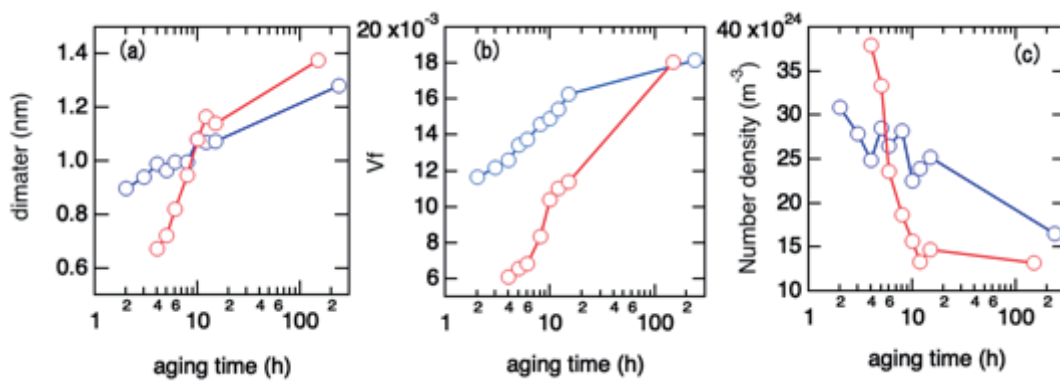


Fig.3-9 Time evolution of (a) average size, D , (b) volume fraction V_f and (c) average number density, N , of nanostructure in Al-4.5Zn-2.5Cu-2.0Mg alloys formed at room temperature just after solution treatment (ST) at 480°C for 1h. Red markers: without cold roll, Blue markers: with cold roll

3-3-4 65°Cにおけるナノ組織の形成過程

圧延の有無試料の65°Cにおける時効組織形成過程を Fig. 3-10 に示す。65°Cの時効では圧延無し材では室温に類似したプロファイル形状となるのに対し、圧延有り材では自然時効とは異なり、3時間程度から球とは異なる形状を有する粒子に起因する散乱が加わり、徐々に支配的となってくる。最大48時間の連続測定において、圧延無し材では依然として球の形状因子で矛盾なく説明できるプロファイルであるのに対し、圧延あり材では棒状もしくは円盤状など異方形状を持つ粒子を想定しなくては観測されたプロファイルを説明できない。このため、圧延材については η' 相の形成が始まっていると考えられる。特に $0.4 < q < 3 \text{ nm}^{-1}$ にかけてはランダム配向した棒状の粒子に特徴的な q^{-1} の強度減少も観測された。このため、圧延材については棒状に近い回転楕円体と球状粒子の和としてフィッティングを行った。これに対し、圧延なし材は全ての時効時間、圧延あり材についても初期においては球を用いて解析を行っている。このフィッティング結果の一例を Fig. 3-11 に示す。また、フィッティング結果から得られた粒子サイズと総体積分率の時間発展を Fig. 3-12 および Fig. 3-13 に示す。圧延材では球成分の粒子サイズはほとんど変化がなく、葉巻状の回転楕円体として解析した長軸が時効時間とともに単調に増加している。これに対して、圧延無し材では粒子サイズがステップ状に増加している。Fig. 3-13 には体積分率の時間発展を示した。ここでは球状粒子、回転楕円体ともひとまず、 η 相と同じ比重を持っている（原子数密度および MgZn_2 組成を想定する）として、体積分率を計算している。圧延あり材からその詳細を見ると球状の粒子は3時間程度まで増加した後、減少に転じている。代わって、回転楕円体粒子の V_f が3時間以上で増加し始める。形状から単純に判断すると、球状粒子がG.P.ゾーン、回転楕円体が η' 相に対応していると考えられる。両者を単純に足し合わせると□で示した

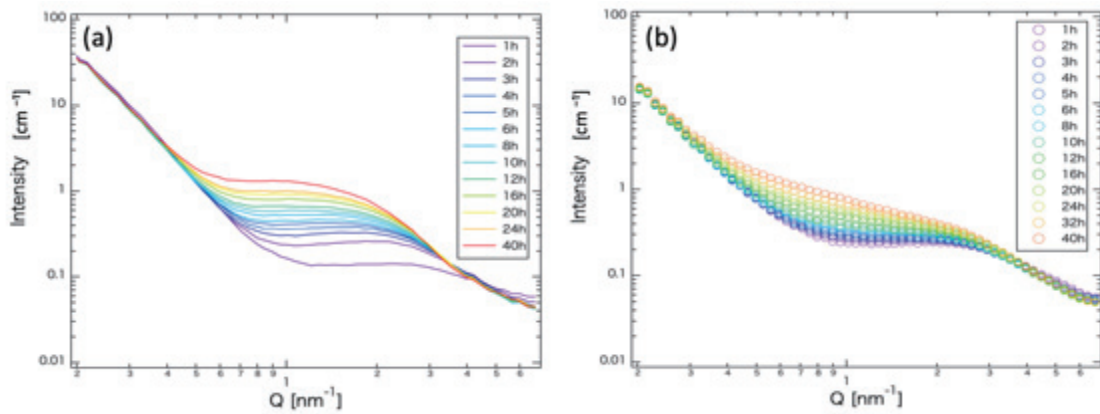


Fig.3-10 Time evolution of SAXS profiles of Al-4.5Zn-2.5Cu-2.0Mg alloys at 65°C after solution treatment (ST) at 480°C for 1h. (a) without rolling, (b) roll after ST.

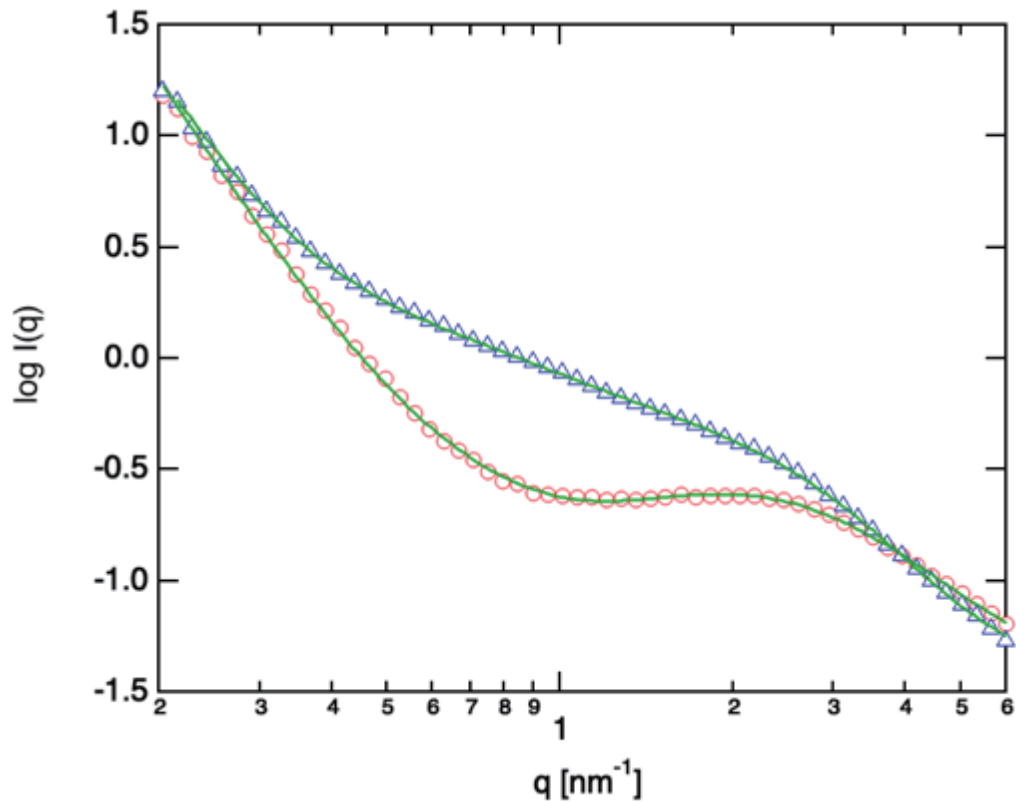


Fig.3-11 Example of the fitted results of SAXS profiles of Al-4.5Zn-2.5Cu-2.0Mg alloys aged at 65°C. red: aged for 1h and fitted by using form factor of sphere and local monodisperse hard sphere model. blue: aged for 48 h and fitted by the sum of sphere and ellipsoid of rotation.

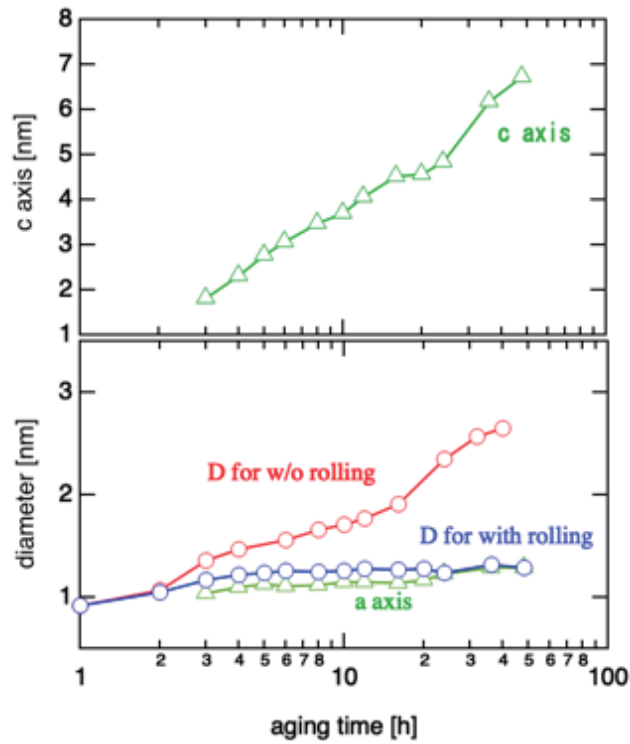


Fig.3-12 Time evolution of size of nanostructure formed in Al-4.5Zn-2.5Cu-2.0Mg alloys aged at 65°C. red: aged without rolling, blue and green: with cold roll.

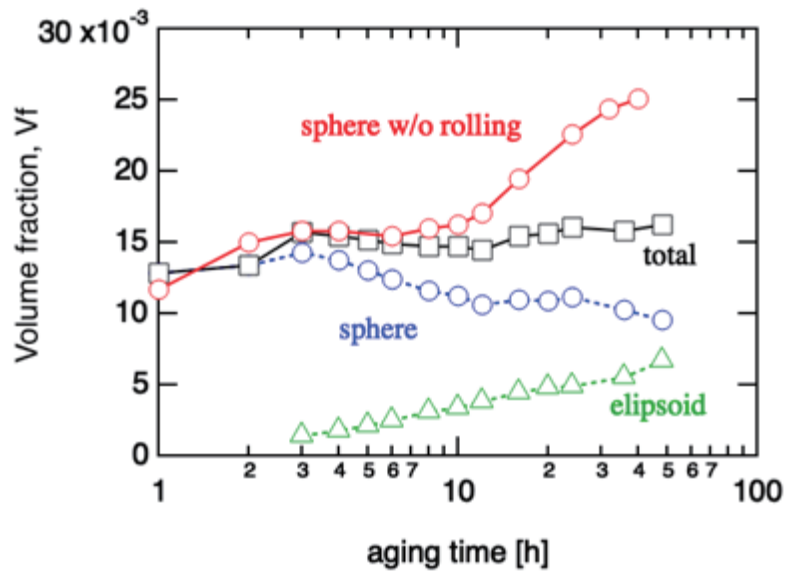


Fig.3-13 Time evolution of Volume fraction, V_f of nanostructure formed in Al-4.5Zn-2.5Cu-2.0Mg alloys aged at 65°C. red: aged without rolling, blue and green: with cold roll.

ように、3時間以降でほとんど変化しない。これに対し、圧延なし材では累積体積分率が4時間程度まで増加した後、8時間程度までいったん変化が停滞する時間帯が確認される。その後、10時間以降で再び増加する。このようなステップ状の変化が同じ相の形成に対して生じるとは考えにくいので、2段目の体積分率の増加は初期に形成した相とは異なる相の形成によるものと考えられる。前述の通り、小角散乱法の弱点が「小角散乱単独ではどの相を観測しているかが決定できない」ことである。これを補完する最も重要な手法が、TEM法であるが、ゾーンやクラスターなどの初期形成物は必ずしもTEMや電子回折による観測が容易ではなく、小角散乱法のみからも相情報を引き出すことができれば、微細組織形成の全体像を掴むのに有効である。そこで、このステップ状の体積分率変化の原因を検討するために、SAXS法に加えてSANS法を用い、X線と中性子の各相に対するコントラスト $\rho\Delta$ の違いを使って検討する。Fig. 3-14に4時間および48時間の時効熱処理を行ったSAXSおよびSAXSプロファイルを示す。両者の強度差は中性子で小さく、X線で大きいことがわかる。low-q側の q^{-4} バックグラウンド（より大きな析出物や介在物などからの散乱強度のPorod領域）および q に依存しないバックグラウンドが存在するため、直接の強度比較はできないため、フィッティングにより求めた粒子による散乱のprefactorを比較する。同じ熱処理条件ではほぼ同じサイズ分布で同じ量の相が形成していると仮定すればフィッティングにより求めたSANSおよびSAXSのprefactorの比から観測しているナノ組織のX線に対する $\rho\Delta_{\text{SAXS}}^2$ と中性子に対する $\rho\Delta_{\text{SANS}}^2$ の比の実測値が決められる。求めた値を $\rho\Delta_{\text{SAXS}}^2 / \rho\Delta_{\text{SANS}}^2$ の形で示すと4時間熱処理ではおよそ100、48時間の熱処理ではおよそ220となる。一方、 η 相と同じ原子数密度と組成 MgZn_2 を使って求めた $\rho\Delta_{\text{SAXS}}^2 / \rho\Delta_{\text{SANS}}^2$ の値は234となる。実験値は $\pm 10\%$ 程度の誤差があるため、48時間の段階では η 相とほぼ同じ

散乱長密度（比重に対応する）を有する相が形成しており、TEM 観測で η' 相の形成が観測されることと矛盾しない。一方、4 時間の段階ではこの値から大きくずれている。この相の原子数密度が η 相と同程度であると仮定し、Mg/Zn 比を変えて $\Delta\rho_{\text{SAXS}}^2 / \Delta\rho_{\text{SANS}}^2$ を計算すると Zn/Mg 比が 1 の時に $\Delta\rho_{\text{SAXS}}^2 / \Delta\rho_{\text{SANS}}^2 = 117$ となり、実測した値にほぼ一致する。アトムプローブの結果では GP ゾーンの Zn/Mg 比は 1 から 1.4 の範囲が報告されているが⁽¹⁷⁾、概ね 5nm 以上の直径まで成長した段階の評価が多く、直径 1~2nm のゾーンに対して、Zn/Mg 比を見積もれるのは本手法ならではと考えられる。また、48 時間試料の η' 相でも直径は 3nm 程度であり、この段階で Zn/Mg 比がほぼ 2 と一致する $\Delta\rho_{\text{SAXS}}^2 / \Delta\rho_{\text{SANS}}^2$ 値が得られることはアトムプローブ法により報告されている η' 相の Zn/Mg 比が 1~2.1 程度と分布している点⁽¹⁶⁾と比較して注目に値する。

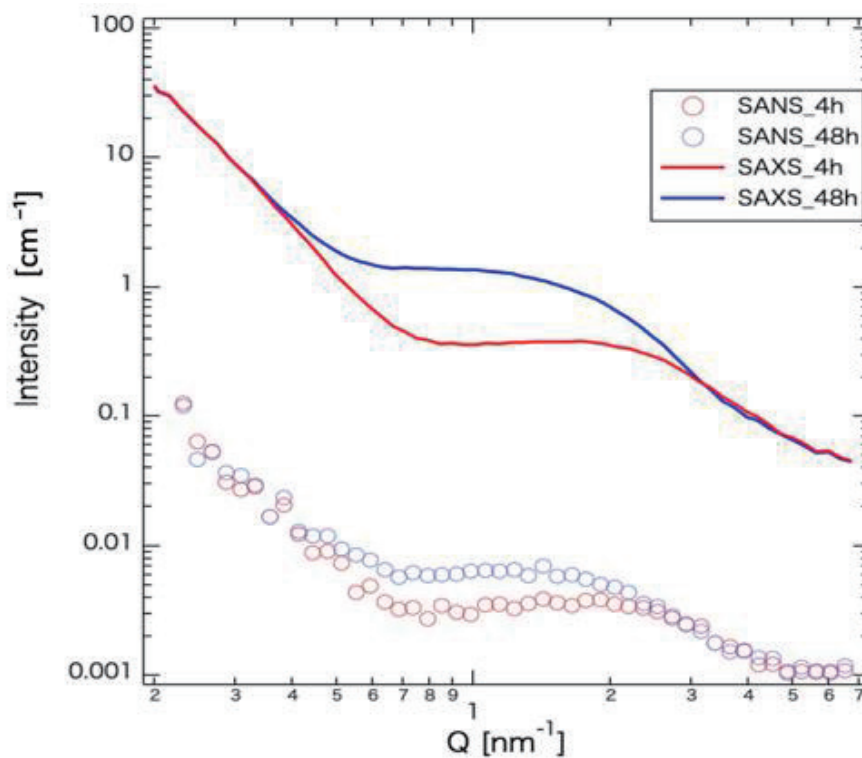


Fig.3-14 SAXS and SANS profiles of Al-4.5Zn-2.5Cu-2.0Mg alloys aged at 65°C for 4 hours (red) and 48 hours.

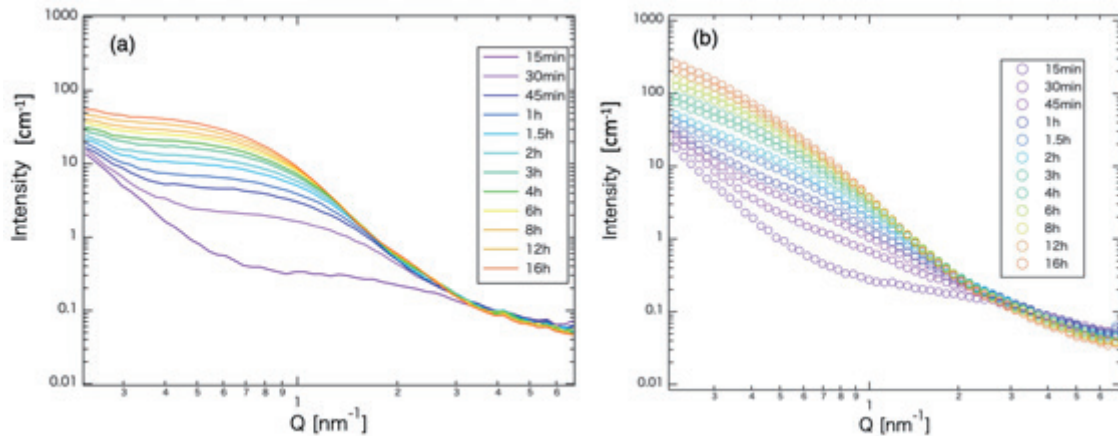


Fig.3-15 Time evolution of SAXS profiles of Al-4.5Zn-2.5Cu-2.0Mg alloys at 120°C after solution treatment (ST) at 480°C for 1h. (a) without rolling, (b) roll after ST

3-3-5 120°Cにおけるナノ組織の形成過程

Fig. 3-15 に示した通り、この温度では圧延あり・無し材ともに顕著なサイズ変化が見られる。圧延無し材では16時間後まで、ほぼ球形のまま、フィッティングが可能であるのに対し、圧延あり材ではすぐに異形状特有のなだらかな肩状の散乱となる。また、どちらの試料においても最初の15分間の測定でも室温や65°Cの熱処理に見られた極大値を持つ散乱パターン、すなわち、GPゾーン形成に特徴的な散乱は見られないため、ゾーン形成がごく初期で終了しているかゾーン形成を経ずに η' 相が形成していることを強く示唆している。圧延無し材では球のみ、圧延あり材では球および楕円体を用いてフィッティング解析を行い、得られたサイズ、体積分率の時間変化をFig3-16および3-17に示した。このように、析出量が単純に増加し、6時間程度でほぼ飽和しており、2段階の析出量変化も見られず、1種類の相の組織形成で説明可能である。圧延あり材については球形状と楕円体形状との和としてフィッティングを行い、それぞれの体積分率を求めた。楕円体の体積分率の増加に伴い、球状粒子の体積は減少する。両者の和は圧延無し材の析出量とほとんど変わらない。したがってこの温度で

はキネティクスの差はごく初期のみであり、析出量としては差がないものの、最終的な組織の粒子形状は圧延あり・無しで異なっていることがわかる。

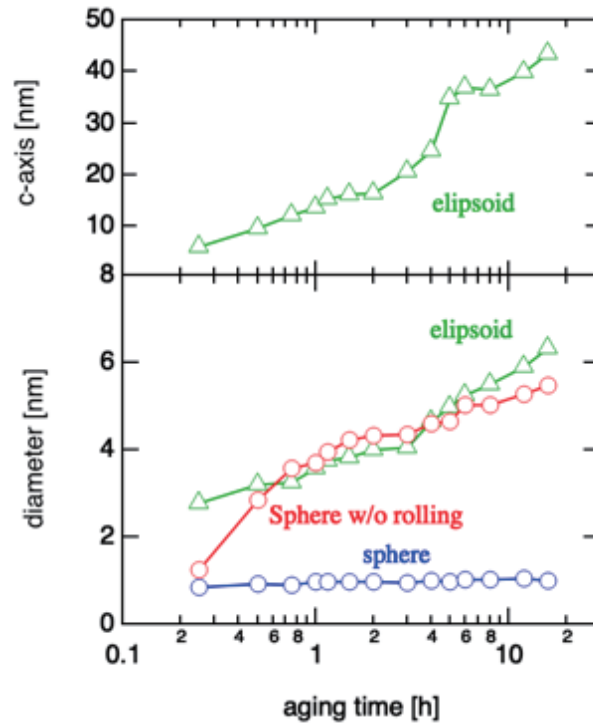


Fig.3-16 Time evolution of size of nanostructure formed in Al-4.5Zn-2.5Cu-2.0Mg alloys aged at 120°C. red: aged without rolling, blue and green: with cold roll.

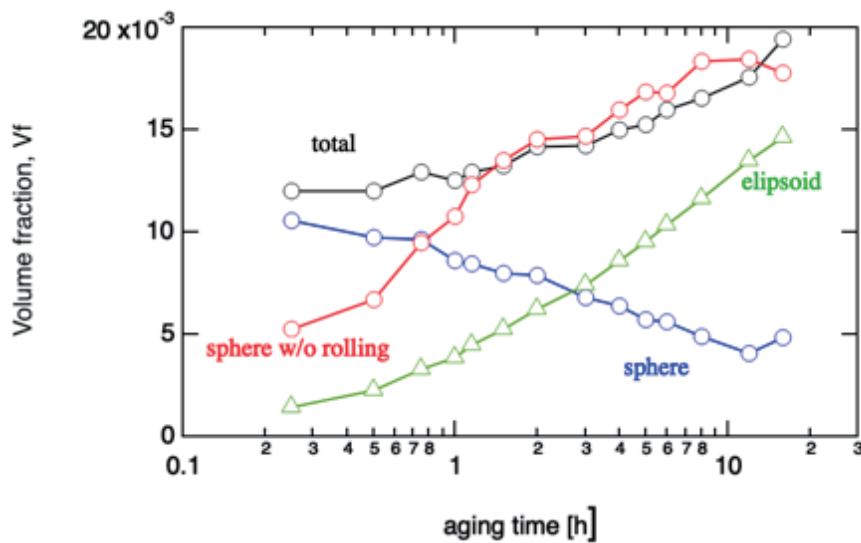


Fig.3-16 Time evolution of Vf of nanostructure formed in Al-4.5Zn-2.5Cu-2.0Mg alloys aged at 120°C. red: aged without rolling, blue and green: with cold roll.

3-3-6 考察

以上の通り、本系においては圧延の有無は最終的な析出量などにはあまり影響せず、主としてキネティクスに強く影響した。圧延材の人工時効では形成する組織に異形状の粒子に対応するなで肩の SAXS プロファイルとなった。ここでは葉巻状の回転楕円体でフィッティングを行っている。粒子の形状については TEM 観察の結果を取り込む形で精度を上げる必要があるが、求めた累積体積分率には形状の効果があまり強くは反映しないため、 MgZn_2 の $^2\rho\Delta$ を使うという仮定が正しければ形状差による体積分率への影響は小さい。室温および 120°C では長時間経過後の体積分率 V_f は圧延の有無に関わらず、ほぼ同じ値が得られたが、 65°C ではみかけの V_f は異なっていた。これは室温では圧延の有無に関わらず、ほぼ GP ゾーンのみ、 120°C ではどちらもほぼ η' のみであるのに対し、 65°C ではゾーンと η' が圧延の有無により異なる割合で存在していることに起因すると考えられる。SAXS および SANS を併用した解析結果は GP ゾーンの Zn/Mg 比が 1 程度であることを示した。今後、同様な解析を他の条件に対しても進め、ゾーンの形成過程での Zn/Mg 比の検討や η' 形成過程での変化についても検討予定である。以上の検討により、ゾーンの形成過程から η' 形成への遷移は次のようにまとめられる。

室温

圧延有・無しとも 過飽和固溶体→球状 GP ゾーン

65°C

圧延無し試料 過飽和固溶体→球状 GP ゾーン→球状 η' 相 (または η)

圧延あり試料 過飽和固溶体→球状 GP ゾーン→棒状 (葉巻状としてフィッティング) η' 相 (または η)

120°C

圧延無し試料 過飽和固溶体→球状 η' 相 (または η)

圧延あり試料 過飽和固溶体→棒状 (葉巻状としてフィッティング) η' 相 (または η)

3-4. 2000 系合金のナノ組織形成過程

3-4-1 試料

2000 系の検討試料には軽金属学会高強度部会の共通試料のうち、3.9Cu 試料 (Al-3.9Cu-1.5Mg) を使用した。溶体化処理 (480°C で 1 時間) から測定および圧延を加えた測定までの過程は 2 章と同じである。測定は室温, 65°C, 120°C に加えて 190°C での測定を行った。この系における時効過程は合金組成や解析手法により種々報告されているが、ラス状 S 相 (Al₂CuMg) の出現前までの初期過程については以下のような報告例に大別できる。

過飽和固溶体 → GPB ゾーン (棒状) → S' 相 (Al-2.6Cu-1.5Mg 合金) ⁽¹⁹⁾

過飽和固溶体 → Cu/Mg cluster → GPB ゾーン → S-I 相 (Al-1Cu-3Mg 合金) ⁽²⁰⁾

ゾーンや S 相は異方的形状で観察されている。一方、Cu/Mg クラスターの観測は困難であるため、形状は不明であるが初期かつ微小であることを考慮すると概ね球形で近似できると考えて以下の解析を行うこととした。

3-4-2 SAXS 測定

3-4-3 室温および 65°C におけるナノ組織の形成過程

Fig. 3-17 および 3-18 に室温および 65°C における SAXS プロファイル変化を示した。室温の圧延無し材では前章で説明した 7000 系合金と同様に $2 < q < 3 \text{nm}^{-1}$ 付近に極大値を持つ散乱が出現し、時間経過とともにその強度が増加する。これに対し、圧延材では初期状態で圧延無し材の 6 時間程度に相当する散乱強度およ

びプロファイル形状が観測されるものの、その後の変化が小さく、24時間経過後にはむしろ圧延無し材の散乱強度が強く、この領域で観測可能なナノサイズの粒子にのみ着目すれば、圧延無し材が圧延有よりも多くのナノ構造を含んでいることを示している。一方で、low-q側の強度が圧延あり材で強くなっており、実空間スケールで30nm以上のスケール領域で圧延により新たな組織形成が生じている可能性がある。この点は今後low-q側で同様な測定を行い、確認予定である。Fig. 3-18で示した65°Cの時効ではより顕著にこの傾向が確認できる。すなわち圧延無し材では時効1時間後に明瞭な極大を示すのに対し、圧延あり試料では極大を持たない肩状の散乱となり、圧延無し試料で1時間の時効により形成した組織による散乱強度は圧延ありで60時間の熱処理を行った試料よりも強くなっている。どちらの場合でも65°Cの時効では最初の1時間程度でほぼ変化が終了し、20時間以上と1時間の時効とで大差がないことがわかる。Fig. 3-19にはフィッティング解析の一例を示した。室温および65°Cで観測されたすべてのプロファイルはいずれも球状の粒子で解析可能である。室温および65°C時効における累積体積分率をFig. 3-20に示した。室温時効では24時間では圧延の有無により圧延材の析出量が圧延無し材よりも（小さな差ではあるが）少なく、65°Cではこの傾向が顕著となり、析出量は圧延あり材でおおよそ半分となる。平均サイズについてはいずれも1nmかそれ以下であり、本系の場合、該当する時効組織で最も可能性が高いのはCu/Mgクラスターである。Fig. 3-20については7000系の場合とは異なり、代表となる $\rho\Delta^2$ を計算する相を決定しておらず、ここでの体積分率は $\rho\Delta^2$ を一定、すなわちここに示した時効の各段階における組成差は小さいと仮定して相対量の違いのみを議論している。圧延の有無による差が組成の差に寄与している可能性もあり、今後、SANSの併用などにより議論を進める予定である。

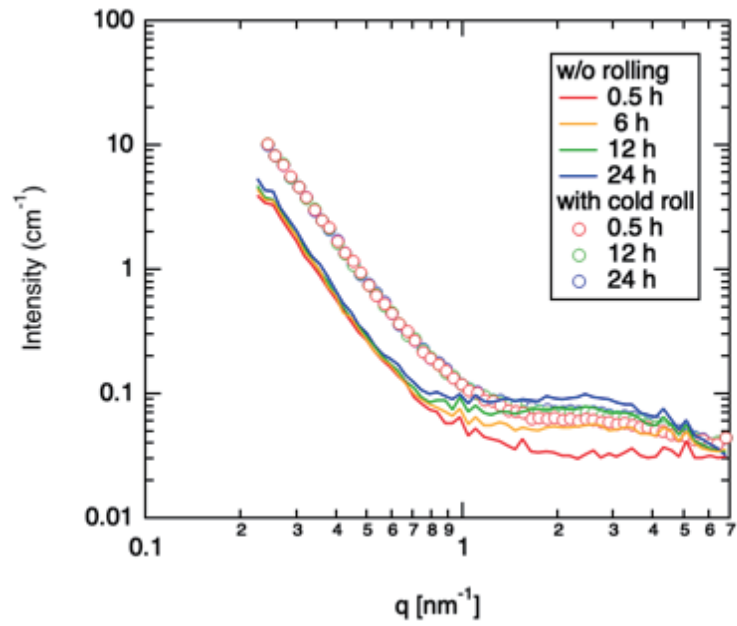


Fig.3-17 Time evolution of SAXS profiles of Al-3.9Cu-1.0Mg alloys aged at room temperature after solution treatment (ST) at 480°C for 1h. solid curves: without rolling, markers: cold roll after ST

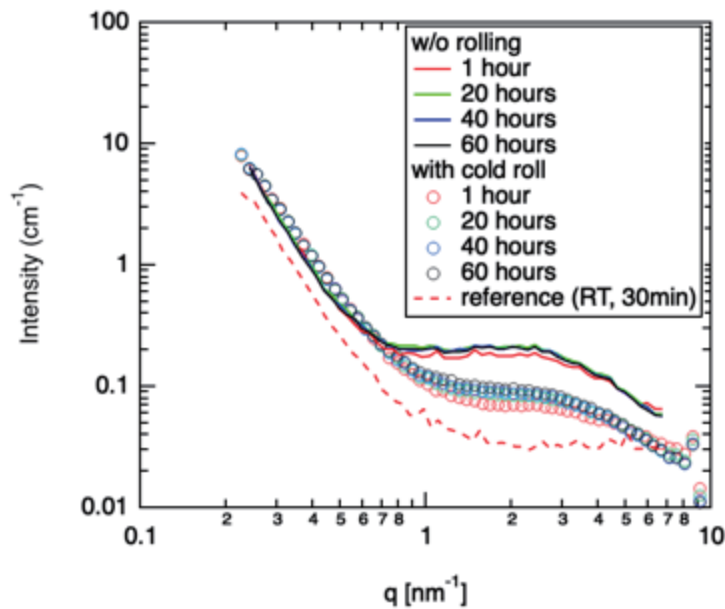


Fig.3-18 Time evolution of SAXS profiles of Al-3.9Cu-1.0Mg alloys aged at 65°C after solution treatment (ST) at 480°C for 1h. solid curves: without rolling, markers: cold roll after ST

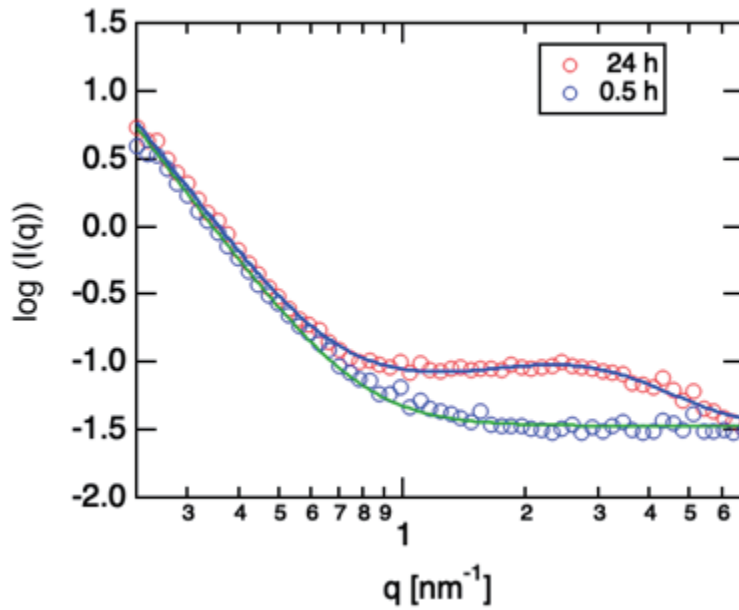


Fig.3-19 Example of the fitted results of SAXS profiles of Al-3.9Cu-1.0Mg alloys aged at 65°C. blue markers: aged for 0.5 h, red markers: aged for 24 h (fitted by using form factor of sphere and local monodisperse hard sphere model).

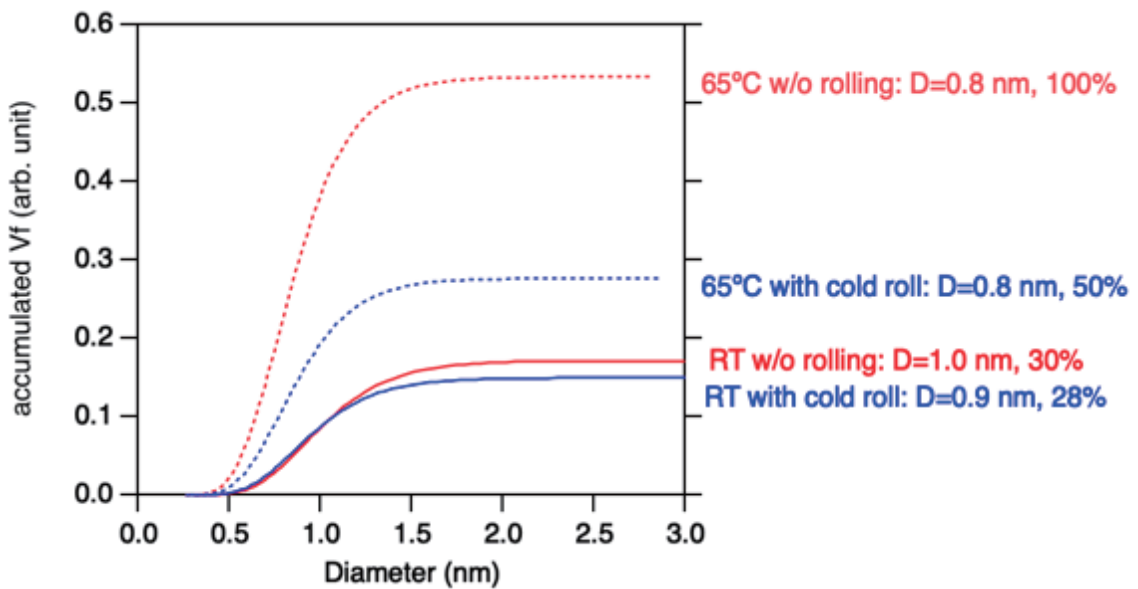


Fig. 3-20 Accumulated volume fraction obtained by fitting to observed SAXS profiles in Fig.3-18. Vf ratio is shown in relative values and compare to the value for 65°C w/o rolling in the legend

3-4-4 120°Cおよび190°Cにおけるナノ組織の形成過程

Fig. 3-21 に示した通り、120°Cの時効では形成した粒子の形状差に起因するプロファイル形状の差が生じる。圧延無し材では球状粒子でフィッティング可能であるのに対し、圧延材では時効初期を除き、異形状粒子からの散乱に特有の「なで肩」状の散乱となる。プロファイルの特徴から棒状の粒子、すなわち GPB ゾーンに対応する粒子の形成と考えられる。Fig. 3-22 には典型例として24時間時効後の SAXS プロファイルのフィッティング結果を示した。圧延材では c/a が10以上の棒状の回転楕円体を想定すると測定データとよく一致する。

Fig. 3-23 には190°Cでの時効による SAXS プロファイル変化を示した。圧延無し材では室温から120°Cまでに見られた球状粒子の散乱が3時間程度は残存するものの、その後プロファイル形状は異形状特有のなで肩へと変化する。12時間以上では観測 q 領域でカバーできる粒子サイズ30 nmを超えて成長している。これに対し、圧延あり材では30分の熱処理ですでに low- q 側の強度増加に伴い、high- q 領域の強度減少が生じており、溶体化直後の強度を下回っている。2時間時効以降はこの傾向はさらに顕著であり、圧延材ではクラスターは形成してもすぐに分解しているかクラスタリングを起こさずに直接、GPB ゾーンの形成が生じていると考えられる。ここで示した high- q 側の測定のみではサイズを決定できる q 領域が不足しているため、今後、low- q 側測定用のセッティングでもその場観測を行う予定である。

3-4-5 考察

本系については時間発展の詳細解析が現在進行中であるが、SAXS プロファイルに極大を示す Cu/Mg クラスタと考えられるナノ構造が室温でも圧延無し材でも比較的短時間で進行し、6時間程度で飽和する。7000系では10時間以上増加

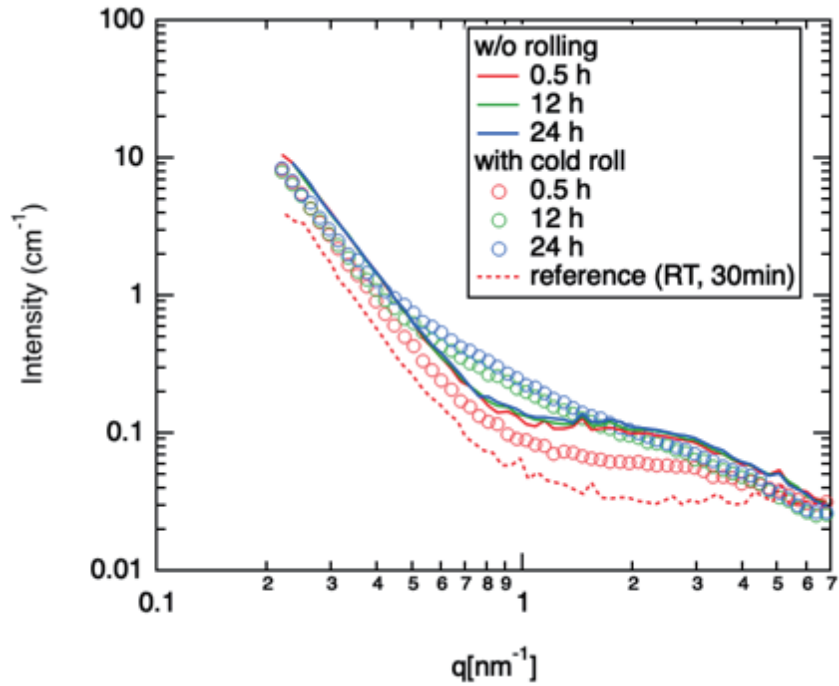


Fig.3-21 Time evolution of SAXS profiles of Al-3.9Cu-1.0Mg alloys aged at 120°C after solution treatment (ST) at 480°C for 1h. solid curves: without rolling, markers: cold roll after ST

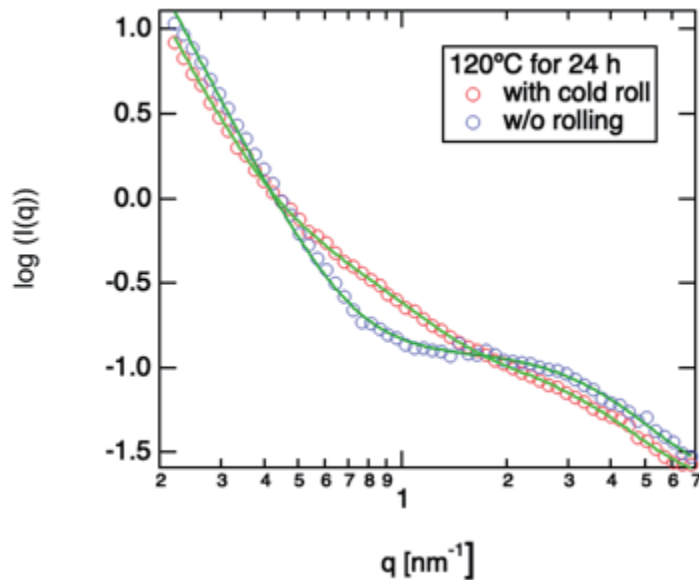


Fig.3-22 Example of the fitted results of SAXS profiles of Al-3.9Cu-1.0Mg alloys aged at 120°C for 24 h. blue markers: w/o rolling fitted by sphere with 1nm in diameter, red markers: with cold roll fitted by ellipsoid of rotation with a-axis=4nm and c/a > 10.

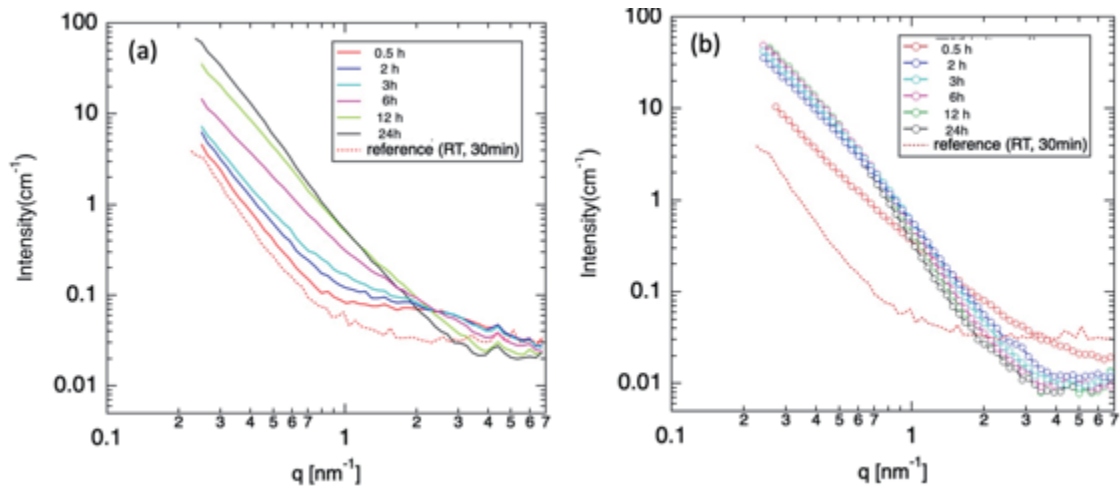


Fig.3-23 Time evolution of SAXS profiles of Al-3.9Cu-1.0Mg alloys aged at 190°C after solution treatment (ST) at 480°C for 1h. (a) without rolling, (b) with cold roll after ST.

を続けるのと比較すると特徴的である。より大きな 7000 系の組織形成過程との違いは、圧延効果である。圧延を行うと極初期にはナノクラスター組織の形成促進効果が認められるものの、すぐに飽和に達し、圧延無しと比べて形成量が少なくなる。この傾向は 65°C の時効で特に顕著であり、圧延無し材と比較して 1/2 程度となる。東工大グループの熱分析の測定結果では圧延を行うとクラスター形成に伴う発熱ピークが出現しなくなることが報告されているが、本データはその原因として、圧延により、クラスター形成量そのものが減少している可能性を強く示唆している。クラスター形成量が減少する原因としては、圧延により GPB ゾーンの形成に有利な核生成サイトが供給されることにより、Cu/Mg クラスターリングに必要な Cu および Mg の固容量が減少することが推定される。今後、Cu 量の異なる共通試料についての測定と東工大グループ、茨城大グループとの連携をさらに進め、検証予定である。

3-5. 終わりに

本研究ではこれまで Al 合金研究にはあまり利用されてこなかった高エネルギーのラボ SAXS 装置を用い、1mm 厚のバルク状のアルミ合金のナノ構造を非破壊で溶体化直後から in-situ で長時間の連続測定を行った。これにより、時効初期の組織形成過程について、平均サイズや総量の時間発展の情報を得ることができた。原子配列の規則性についての情報は小角散乱からは全く得られないため、 η' 相と η 相や各種の S 相の形成後については組織形成過程の理解という点では特に貢献できる要素は少ない。しかし、今回得られたデータを今後、東工大グループとの連携でゾーンやクラスタリングとその後の相形成との関連づけや茨城大学グループとの連携による組織形成量と力学特性との関連づけを進めていくことで、加工が時効に及ぼす影響を理解し、組織制御に相乗的に利用する最適解を得ることができると期待される。

ここで示した長時間にわたるその場実験環境は、 -10°C 程度の低温から 300°C までカバーできる。このような環境を活用すれば製造から保管、そして製品加工までの一連の熱履歴を再現し、それぞれの段階でナノ組織がどのように変化しているかの追跡も可能である。このようなラボ装置ならではの特徴を活用し、今後、産業界へ役立つ情報を提供していきたいと考えている。

参考文献

- (1) A.Gunier, Nature, 142(1938), 569
- (2) V. Gerold, J.E. Epperson, G. Kostorz. J.Appl.Cryst., 10(1977), 28-31
- (3) V. Gerold, G. Kostorz. J.Appl.Cryst., 11 (1978), 376-404
- (4) 長村光造, 村上陽太郎, 日本金属学会誌, 43(1979), 537-545
- (5) 奥田浩司, 長村光造, 日本金属学会誌, 49(1985), 825-831
- (6) K. Osamura, H. Okuda, Y. Amemiya, H. Hashizume, Metal. Trans., 19A(1988), 1973-1080
- (7) H. Okuda, S. Ochiai, K. Ito, Y. Hashizume, Scripta Mater., 46(2002), 795-799

- (8) A. Dechamps, T.J. Bestow, F. de Gauser, A.J. Hill, C.R. Hutchinson, *Acta Mater* 59(2011), 2918-2927
- (9) A. Dechamps, G. Fribourg, Y. Brechet, J.L. Chemin, C.R. Hutchinson, *Acta Mater* 60(2012), 1905-1916
- (10) S. Hirosawa, T. Hamaoka, Z. Hirota, S. Lee, K. Matsuda, D. Terada, *Metal. & Mater. Trans.*, 44A(2013), 3921-3933
- (11) M. Ohnuma, K. Hono, E. Abe, S. Mitarai, H. Fujimori, *J. Appl. Phys.*, 82(1997), 5646-5652
- (12) M. Ojima, M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ueta, S. Narita, T. Shimizu and Y. Tomota, *Scripta Mater*, 59(2008), 313-316
- (13) T. Ishida, M. Ohnuma, B.S. Seong, M. Furusaka, *ISIJ International*, 57(2017), 1831-1837
- (14) 大沼正人, *まてりあ*, 54(2015), 616-620
- (15) J.S. Pedersen, *J. Appl. Crystallogr.*, 27(1994), 595
- (16) 鈴木寿, 菅野幹宏, 伊藤吾朗, 斎藤洋, *軽金属*, 32(1982), 143-149
- (17) S.K. Maloney, K. Hono, I.J. Polmear, S.P. Ringer, *Scripta Materialia*, 41(1999), 1031-1038
- (18) 小椋智, 里達雄, *軽金属*, 62(2012), 32-43
- (19) L. Reich, S.P. Ringer, K. Hono, 79(1999), 639-648
- (20) X. Chen, C.D. Marioara, S.J. Andersen, J. Friis, A. Lervik, R. Holmestad, E. Kobayashi, *Materials and Design*, 199(2021), #109425

謝辞

本研究には一般社団法人軽金属学会の研究部会「高強度アルミニウム合金研究部会」(倉本繁部会長)で進めている研究協力の中で準備した共通試料,いわゆる「部会試料」を使用しています。試料をご提供いただいた各社の方々、および多くの情報をご教示いただいた皆様に心から感謝いたします。