

X線と中性子のコントラストを利用した小角散乱法による酸化物分散強化鋼中のナノ酸化物析出組織の定量評価

Quantitative analysis of nanosized oxide in oxide dispersion strengthened steel using alloy contrast variation method by small-angle x-ray and neutron scattering

太場 洋次郎^a, 大沼 正人^a, Suresh Koppoju^a, 佐藤 眞直^b
Yojiro Oba^a, Masato Ohnuma^a, Suresh Koppoju^a, Masugu Sato^b

^a(独)物質・材料研究機構, ^b(財)高輝度光科学研究センター
^aNIMS, ^bJASRI

酸化物分散強化鋼(ODS鋼)におけるナノ酸化物粒子の組成と数密度を定量評価するためには、X線小角散乱(SAXS)と中性子小角散乱を併用した合金コントラスト変調法(ACV法)が有効であると考えられる。そこで本研究では、ACV法による解析手法を確立させるため、超小角X線散乱(USAXS)測定を行った。その結果、ODS鋼のUSAXSプロファイルが得られ、ラボSAXS測定の結果と合わせることでODS鋼へのACV法の適用に十分なデータを得られることが分かった。

キーワード：酸化物分散強化鋼、X線小角散乱、中性子小角散乱、合金コントラスト変調法

背景と研究目的：

現在、エネルギー問題への対策として高速増殖炉の実用化が進められている。高速増殖炉を構成する燃料被覆管は、673-973Kの高温と高エネルギーの中性子線に曝される過酷な環境で使用されるため、低い熱膨張率と高温で高いクリープ強度を持つことが要求される。酸化物分散強化(ODS)鋼は、この燃料被覆管用材料の最有力候補である。ODS鋼はナノサイズの酸化物粒子を析出物として利用することにより、これらの性質を兼ね備えることを可能とした材料であるが、その機械特性は微量のO、Ti、W等の添加元素に敏感であり、材料設計に対する有効な指針が得られていない[1]。

このようなナノ粒子の定量評価にはX線小角散乱(SAXS)が有効である。近年の報告により、中性子小角散乱(SANS)とSAXSを併用した合金コントラスト変調法(ACV法)を用いることで、鉄鋼中に析出したナノ粒子の組成と数密度の定量的な解析が可能となることを見出された[2]。この手法は、各元素によるX線の散乱長は原子番号に比例するのに対し、中性子の散乱長は比例しないことを利用しており、両者のコントラスト差を解析することによって、通常の小角散乱法から得られるナノ粒子のサイズと形状の情報に加え、ナノ粒子の組成と数密度の定量的な算出を可能とするものである(図1)。

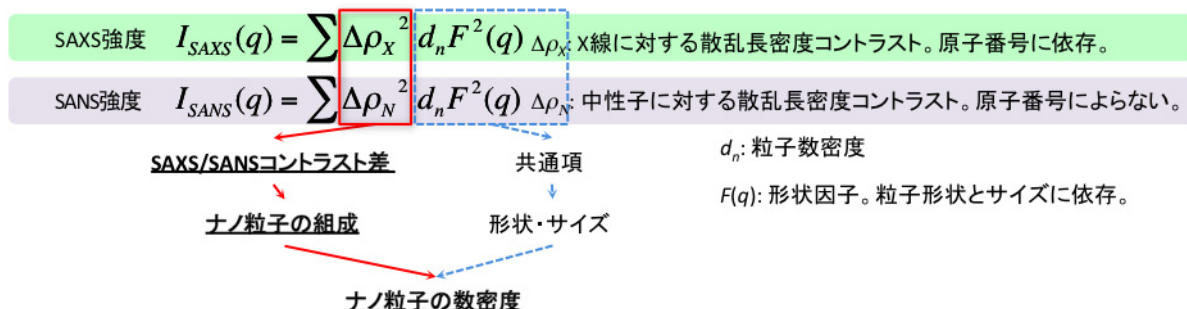


図1. ACV法の解析フロー。

ACV法を適用するためには、同一の q 領域(q :散乱ベクトルの絶対値。測定対象のサイズに反比例)においてSANSとSAXSの両方を測定する必要がある。これまでの結果より、ODS鋼は数nmの微細な析出物だけでなく数100nmの比較的大きな析出物を示唆する小角散乱プロファイルを示すことが明らかとなった。このような小角散乱プロファイルにACV法を適用するためには、数nmサイズの構造を反映する $q > \text{約 } 1 \text{ nm}^{-1}$ の高 q 領域側から数100nmサイズの構造を反映する $q = 0.005 \sim 0.1 \text{ nm}^{-1}$ の低 q 領域側までの広い q 領域でSANSとSAXSの両方のデータが必要である。しかしながら、SANSでは低 q 領域の散乱プロファイルが測定されているのに対して、従来のラボSAXS装置では低 q 領域の測定が困難であった。そこで本研究課題では、SPring-8 BL19B2に設置されたUSAXS装置を利用して、低 q 領域のUSAXS測定をODS鋼について行った。

実験：

試料は、9Cr鋼と Y_2O_3 粉末を用いたメカニカルアロイング法により作製された。USAXS測定には、母材から切り出され、厚さ約10 μm に整形された試料を用いた。USAXS測定はSPring-8 BL19B2ビームラインに設置されたUSAXS装置を利用して行われた。入射X線のエネルギーとして18keVを選択した。検出器は2次元位置敏感型検出器(PILATUS-2M)を用いた。試料-検出器間の距離は39.6mであった。散乱強度の絶対値を見積もるため、標準試料としてAdvanced Photon SourceのJan Ilavskyより提供されたグラッシーカーボンを用いた[3]。

結果および考察：

試料とバックグラウンドの一次元化されたUSAXSプロファイルを図2に示す。 $0.005 < q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ の領域で、試料による散乱が明瞭に観測された。図3にバックグラウンドを差し引いたプロファイルを示す。USAXSプロファイルは、 $0.02 \sim 0.1 \text{ nm}^{-1}$ では q^{-4} に比例し、これより低 q 側では傾斜が緩やかになった。これは、析出物に由来するGuinier領域と考えられる。Guinierの法則による解析の結果、粒子のサイズは約360nmと見積もられた。SANS測定においても、同様に一致する q 領域にGuinier領域が観測されている。

図2に示したUSAXSプロファイルは、グラッシーカーボンの測定結果により絶対値化された値である。同様に絶対値で表されたラボSAXSのプロファイルを図2に示す。両者の重なる q 領域($0.07 < q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$)では、プロファイルの形状は互いに整合する結果であった。しかしながら、絶対値には不一致が見られた。この原因として、USAXS領域におけるグラッシーカーボンの散乱がバックグラウンドと同等程度に小さかったため、絶対強度化の精度が悪い可能性が挙げられる。

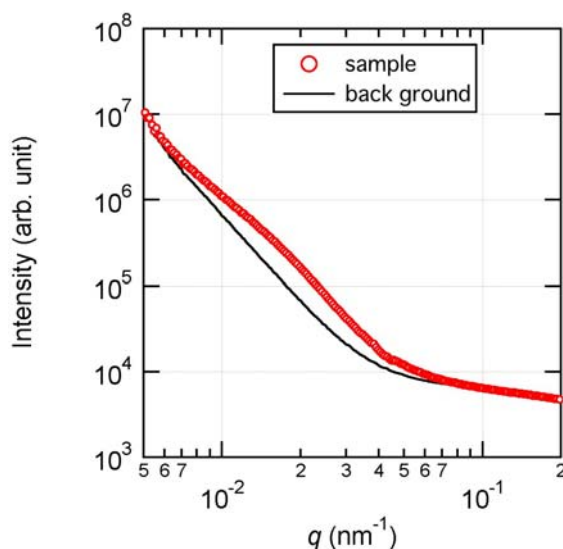


図2. 試料とバックグラウンドのUSAXSプロファイル。

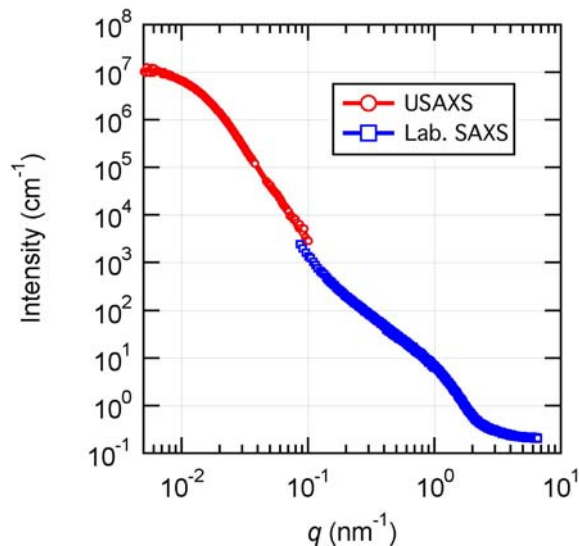


図3. バックグラウンドを除去した USAXS プロファイルとラボ SAXS のプロファイル.

今後の課題：

散乱の強い試料については、ラボ SAXS の結果と合わせて $0.005 < q < 10 \text{ nm}^{-1}$ の広い q 領域において SAXS プロファイルを得られることが分かった。SANS 測定で得られている q 領域は $0.005 < q < 1 \text{ nm}^{-1}$ であり、この領域にはナノ酸化物粒子の散乱に加え、サブナノメートルサイズの析出物による散乱等が含まれている。今後、これらの結果を合わせ、ACV 法による解析を進める。

一方、散乱強度の弱い試料については、USAXS プロファイルの高 q 領域 ($0.07 < q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$) における統計精度が悪く、ラボ SAXS プロファイルとの比較が困難であった。この点を改善するためには、まず試料の厚さを最適値にすることが考えられる。今回の測定に用いた試料厚さでは、透過率は約 70%であったため、試料厚さを増やすことにより測定精度が改善する可能性がある。また、USAXS 測定系のバックグラウンドの低減も有効である。さらに、BL19B2 での通常の SAXS 装置を併用し、USAXS とラボ SAXS の中間 q 領域の測定を行うことにより、USAXS とラボ SAXS 結果の比較検討が容易になるものと考えられる。

参考文献：

- [1] S. Ohtsuka, S. Ukai, M. Fujiwara, T. Kaito, and T. Narita, *J. Nucl. Mater.* **329-333** (2004) 372-376.
- [2] M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S.-W. Kim, T. Kaito, M. Inoue, and H. Kitazawa, *Acta Materialia* **57** (2009) 5571-5581.
- [3] F. Zhang, J. Ilavsky, G. G. Long, J. P. G. Quintana, A. J. Allen, and P. R. Jemian, *Metall. Mater. Trans. A* (in press).