X線小角散乱による材料組織の評価

1. はじめに

一般の方々が金属材料と言う言葉を聞いて真っ先に思い浮 かぶものは鉄鋼材料(鉄合金)とアルミ合金かと思う.構造体 として使われるだけに日常生活で頻繁に目にする機会が多い これら2つの合金はその重量密度をはじめとして多くの異 なる点がある.しかしながら、微細組織制御による強化につ いては,結晶粒微細化や析出強化など,共通する強化機構が 利用されている.したがって、組織解析手法も共通手法が使 えるはずである.小角散乱(SAS)法はその名の通り、散乱各 20が小さな領域の散乱強度を測定する手法であり、この領 域のプロファイル形状から析出物やボイドなど、ヘテロ構造 のサイズや量を決定できる.1980年代以前はアルミ合金を 中心にナノ構造を有する微細組織を解析する代表的な手法と して広く用いられてきたが、同時期に鉄鋼材料に対してこの 手法が適用された例は極めて少なかった(1).詳細は2章で 触れるが、主因は当時、「鉄鋼材料に対して使えるラボ装置 がなかった」ためと言えるだろう. さらに2000年前後にな ると、透過電子顕微鏡(TEM)やアトムプローブ(AP)法等の 直接観察手法の性能向上と普及につれ、アルミ合金の微細組 織解析においてもその役割は縮小しつつあった.一方,世界 最高の強度レベルを有する核破砕型中性子源 J-PARC の 2008年の稼働と前後して、産業界、特に鉄鋼業界で強い透 過力を活用した非破壊組織評価法としての中性子利用が注目 されてきた⁽²⁾. この中では回折手法による原子レベルの構造 解析とともにナノスケールの組織定量化手法としての中性子 小角散乱(SANS)の利用研究も進められた⁽³⁾. これとあわせ てX線小角散乱(SAXS)の鉄鋼材料への利用の有効性も再 認識されてきた⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾. 背景にはラボ SAXS 装置性能の飛躍 的な向上がある.2章においてこの経緯を物質・材料研究機 構(旧・金属材料技術研究所時代も含む)におけるラボ SAXS 装置の変遷を例に紹介し、3章において SAS 法の簡 単な原理と最近の利用例について紹介する.

2. インハウス SAXS システムの性能向上

大

沼

正

人*

図1にはSAS 光学系のうち、もっとも基本となる透過型 配置の模式図を示した.図から明らかな通り,SAS 測定の 成否に重要となる要素は試料に対するビーム透過力である. このことが、インハウス装置による SAXS 利用研究が高分 子材料,金属材料ではアルミ合金で進み,鉄鋼材料で進まな かった主因である.多くの SAXS 装置ではビーム強度と位 置敏感型検出器の検出効率からCu-Kα線を採用しているた め,金属材料に対するビーム透過力が弱く,特に鉄基合金で は共鳴吸収のためほとんど透過しない. このため, 金属材料 の主役である鉄鋼材料での利用例が極端に少なかった。もち ろん透過力については短波長を使うことで改善できるはずで ある.しかし,SAS法が本来,「大きな構造を観測する」た めの装置であるため、専用装置として短波長を使うことは概 して好まれない傾向があった.なぜならば、大きな構造を観 測するためには測定可能な運動量変化の大きさ|q|(|q|=4 $\pi \sin \theta / \lambda, \lambda$:測定に用いるビームの波長, 2 θ : 散乱角)が小 さいほど有利となる(理由については3章を参考)からであ る.最小到達角20は光学系の配置により決定され、同じ配 置で短波長を使用すると|q|が大きくなってしまう.装置性 能を表すパラメータの一つとして到達可能な|q|の最小値 q_{min}が使われるため、装置メーカーが短波長(例えば Mo-



* 北海道大学教授;工学研究院量子理工学部門(〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目) Analysis of Microstructure by Small-Angle X-ray Scattering; Masato Ohnuma (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo) Keywords: *laboratory SAXS, Mo-Ka, transmission rate, combined use, easy comparison* 2015年9月9日受理[doi:10.2320/materia.54.616] Kα)を使った装置に消極的となるのもやむを得なかった.また,SAS 測定では多くの場合,位置敏感型検出器を使用するが,それらの検出効率が高エネルギーで低いことやバック グラウンドデータを試料の測定データから差し引く必要が有るため,読み取り時間までのシグナルの減衰を伴うイメージ ングプレートは適さない点などの問題もあった.また,高分 子材料に比べると金属材料では(十分な透過率を確保した薄 膜試料では)SAS 強度が低く,それゆえ,試料部も含めて真 空槽に入れなくては良好なデータの取得が難しい.これらの 制約条件から,簡易型の SAXS 装置を使用した際に,金属 材料研究者がそのデータに失望する結果となっていた.

著者らが1995年に金属材料技術研究所に導入した SAS 装 置は当初、インシデントモノクロメータ、ピンホールコリメ ーション,1次元位置敏感型検出器に真空槽という組み合わ せの装置(理学電気製 PSAXS-3S)で Cu-Kα線であり、これ を用いてスパッター膜などに対して利用を開始した.ナノ結 晶シリコンなどでは有効なデータが得られたものの⁽⁷⁾,透過 率不足から金属系材料への適用範囲が狭かったため、Mo-Kα線源に変更し、磁性薄膜の研究で一定の成果を上げるこ とができた⁽⁸⁾⁽⁹⁾. 2000年にはマルチワイヤータイプの2次 元検出器(Bruker Hi-STAR)に検出器を交換し、形状異方性 の検討や検出面積の拡大によるデータクオリィティーの大幅 向上を達成した(10)(11). さらに、2004年にはそれまで使用し ていた 18 kW (理学電気製 UltraX, 60 kV-300 mA)線源から ファインフォーカスタイプ0.8 kW(理学電気製 Micro-7, 50 kV-16 mA)線源に Mo 線源用 2 次元ミラーを取り付けた光 学系に変更することで、小さなピンホールを使用したコリメ ーションでも6時間前後で十分な統計精度で測定が可能と なり、 q_{\min} がそれまでの0.2 nm⁻¹から0.1 nm⁻¹まで拡張で きた. これに伴い,鉄鋼材料組織解析にラボ装置が十分に利 用できることを析出強化型ステンレス鋼における NiAl 析出 物の定量化で実証した(4). 2007年からはグラッシーカーボ ンを2次標準として絶対強度化を行う手法(12)を導入し,析 出物の体積分率評価や3章でも紹介する SANS との比較に よる組成定量化⁽⁶⁾⁽¹³⁾など新しい利用手法の開発に至ってい る.

3. SAS 法の原理と利用法:詳細解析から組織の簡 易定量化まで

SAS 法は試料により散乱された角度ゼロを中心とするピ ークの線幅解析である.ただし,図2に模式的に示したよう に粉末回折データがq(または角度)および強度のどちらの軸 も線形でプロットされるのに対して,SASプロファイルは 両対数で表示されることが多い.このため,一見すると全く 異なっているように見えるが,(ビーム形状などの条件を整 えれば)回折ピークについてもピーク位置をq=0として考 えると SAS プロファイルと同様な形状となり,同様な解析 が可能となる⁽¹⁴⁾.SAS 法において Guinier 近似と呼ばれる 解析手法では両対数表示で平らに見える領域を使って粒径を 算出する方法であるが、この領域は強度レベルで考えれば半価幅に相当する領域と対応することを理解すると、SASプロファイル解析よる粒子径評価法と粉末回折における Scherrer法などの線幅解析との関係が理解し易い.

次に SAS 解析の基本的考えを概説する.各原子を散乱の 最小単位と考えると微細組織による散乱は原子の座標によ り、プローブビームの行路差が生じるため、散乱波には位相 差が生じる.この位相差を散乱ベクトル q を使って表現す る目的で、材料科学者に取って馴染み深い Braggの式の説 明図に q を書きこんだ(図 3).太線で示した行路差 S を面間 隔 d を使わずに記述すると、q の単位ベクトル q_i と各原子 の位置ベクトル r_n とを用いて

$$S=2|\mathbf{q}_{i}\mathbf{r}_{n}|\sin\theta \qquad (1)$$

となる. このSがなじみ深い Braggの式の行路差 $2d\sin\theta$ に対応することに注目いただきたい. このSにより生じる波の位相差Pは

$$P = 2\pi / \lambda S \tag{2}$$



図2 小角散乱プロファイル(q<10 nm⁻¹)と粉末回折 との比較.粉末回折はq(散乱角度に対応),強度 ともにlinearスケールでプロットされることが 多いのに対し,小角散乱プロファイルは多くの場 合両対数表示される.両対数でほぼ平らに見える 領域は通常のピークで半値幅に対応する.小角散 乱でもサイズ決定はこの領域がどこまで広がって いるかを解析していることに対応する.



図3 上側の原子面にある原子により散乱された波と下 側の原子により散乱された波では線分 ab と線分 bc の分だけ行路が長くなっている.この行路差 をSとするとSの大きさは原子の位置ベクトル \mathbf{r}_n と散乱ベクトルの単位ベクトル \mathbf{q}_i を用いて $S=2|\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}_n|\sin\theta$ と記述できる. であるから,式(2)を用いて書き換えると以下の式が得られる.

$$P = 4\pi \sin \theta / \lambda |\mathbf{q}_{\mathbf{i}} \mathbf{r}_{\mathbf{n}}| \tag{3}$$

ここで, 散乱ベクトル q の大きさ | q | を前節の形に定義すれ ば

$$P = |\mathbf{qr}_{n}| \tag{4}$$

となる.したがって位相差Pを考慮して,各原子からの散 乱波の重ね合わせFをとる次式のようになる.

$$F = \sum_{n=0}^{n} b_n \exp(\mathbf{i} |\mathbf{qr}_n|) \tag{5}$$

ここで、 b_n は原子nの散乱長であり、中性子ではqに依存しない定数となるが、X線の場合は原子形状因子fに古典電子半径 r_0 を乗じて求められ、q依存性を持つ.しかし、 $|q| < 5 \text{ nm}^{-1}$ 程度の領域を扱う小角散乱領域ではfの変化は小さく、中性子と同様、定数として扱える.(これを実空間で説明すると、小角散乱で測定対象とする析出物やその他の微細組織が原子サイズより十分に大きいことに対応している.)それぞれの散乱長を図4に示した.

観測される散乱強度 I は重ね合わせた散乱波 F を使って

$$I = |F|^2 \tag{6}$$

と表される.

観測対象とするナノ組織においては考慮すべき位置ベクト ル \mathbf{r}_{n} の最大値も原子サイズや単位胞よりも2桁以上大きな 値となる.したがって各原子の和を取る代わりに、単位体積 V_{unit} 内に含まれるi種の原子の原子個数 d_{i} に散乱長 b_{i} をか けた散乱長密度 ρ を導入して積分で記述しよう.散乱長密 度は

$$\rho = \sum_{i} \frac{d_i b_i}{V_{\text{unit}}} \tag{7}$$

と定義されるので、位置ベクトル \mathbf{r}_n における原子種や複数 原子の混合割合(組成)、さらに、結晶構造の差異や空孔クラ スターやボイドにより ρ は異なる値となるので、 ρ を \mathbf{r} の関 数 $\rho(\mathbf{r})$ として記述すると式(4)は積分で書き換えることが でき、





図4 中性子の散乱長とq=0において計算したX線の 散乱長の原子番号依存性.X線は原子番号に比 例する.

と表される.組織が等方的であると仮定できる場合には上式 を極座標系で書き換え,以下のような簡便な式を得ることが できる.

$$F = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) \, \frac{\sin(qr)}{qr} \, r^2 d\mathbf{r} \tag{9}$$

この式を使うと組織解析の基本となる形状,例えば半径 Rで球状の散乱体(内部の散乱長密度 ρ は一定,体積 V_R)の形状因子を(積分区間を0からRとすることで)以下のように容易に求めることができる.

$$F = \rho V_R \frac{3[\sin(qR) - qR\cos(qR)]}{(qR)^3} \tag{10}$$

複数の粒子を含み、かつサイズ分布を持つ場合の散乱強度 *I*(*q*)は次式で表される.

$$I(q) = \rho^2 V^2(R) \int_0^\infty N(R) F^2(qR) dR$$
 (11)

ここまで,材料科学者にとっては一見すると面倒な式である(読み飛ばしてもかまわない)が,やっていることは原子1 個1個により散乱される波の重ね合わせを考えているだけ であり,その際に原子の存在位置の広がりにより生じる行路 差分の位相差を考えているだけである.粒子が異方的な形状 (板状や棒状)であれば各形状の形状因子 *F*(*q*)が与えられて いる⁽¹⁵⁾ので,それらを式(11)に代入することで球状粒子と 同様に取り扱える.

図5(a)は酸化物分散強化鋼(ODS鋼)の小角散乱プロファ イルを式(11)を用いてフィテッィングを行った結果であ る.ここでは中心値と分布幅の異なる2種類のサイズ分布 (対数正規分布)を使ってフィッティングを行った.フィッテ ィング結果は図5(b)のように得られ、Δρ(マトリクスの散 乱長 $\rho_{\rm m}$ と酸化物粒子の散乱長 $\rho_{\rm ox}$ の差:マトリクス中の析 出物では8から式(11)中のρの代わりにこのΔρを使って解 析する.)の値が既知(析出物の相および組成が明確)であれば 数密度に変換できる. さらに, 同一試料について中性子小角 散乱測定を行えば、解析を一歩進めて、析出物組成を議論す ることも可能である.この解析にはX線と中性子の散乱長 の相違による散乱強度の差を利用する.図4に示した中性 子散乱長の原子番号依存性がランダムであるため、ナノ組織 を形成する元素の組成比によって,式(7)で示したρが大 きく変化するからである.同一試料を SANS と SAXS で観 測すれば、両組織には違いが無いため、ナノ組織に起因する 散乱のq依存性,すなわち形状因子は変化しない.このこ とを利用すると絶対強度測定を行った SANS と SAXS にお いて,対応するq領域の散乱強度が何倍になっているかを 調べることでナノ構造を構成する元素の分配状況を知ること ができる.強度比による組成情報の決定精度はX線および 中性子のΔρ²の値によって決まり、ナノ組織のサイズには 依存しない.図5に示したODS鋼の例で見ると直径3nm 前後の酸化物からの散乱が q > 0.3 nm⁻¹の領域に観測され る. この領域の強度比 $I_{\text{SAXS}}/I_{\text{SANS}}$ が $\Delta \rho_{\text{SAXS}}^2 / \Delta \rho_{\text{SANS}}^2$ に相当 し、8種類の鋼種について測定したところ、その値が40± 10%であった.そこで合金組成から出現し得る酸化物や炭



 図5 (a) ODS 鋼の小角散乱プロファイル(△: SAXS 測定値および○: SANS 測定値,曲線はフィッ ティング結果)(b)粒子体積および Δρ² で重み付 けした数密度分布. ↓部分はどちらも SANS お よび SAXS の Δρ² 比に対応し,40±10%になる.

化物,合計6種類の相に対して散乱長を式(7)より計算した ところ, $\Delta \rho_{SAXS}^2 / \Delta \rho_{SANS}^2$ 値が40となるのは $Y_2 Ti_2 O_7$ のみで あり,それ以外の相は20%以上異なる値を示した⁽⁶⁾.本系 では電子回折パターンの測定結果から酸化物は $Y_2 Ti_2 O_7$ の 結晶構造と同定をされており⁽¹⁶⁾, I_{SAXS} / I_{SANS} の結果から決 定した相が正しいことがわかる.一方,この酸化物にFe元 素がどの程度固溶し得るかには議論があった.現在,金属ナ ノ構造の組成分布を決定する最強のツールであるアトムプロ ーブ法でもヘテロ構造が直径1~3 nm以下になると, evaporation aberrationの影響で多数の主構成元素が多数検 出されることが知られている.実際,この系ではAP法で酸



図 6 組成が等しくプロセス条件の異なる合金の SAXS プロファイル.

化物部分より40 at%以上の Fe が検出されている⁽¹⁷⁾ことか らも分かる通り、マトリクス中に埋め込まれたヘテロ構造の 主構成元素の分布状態を正確に知る方法は無かったと言え る.これに対し、本手法を用いればヘテロ構造のサイズに関 わらず、主構成元素の組成分配を議論でき、 $Y_2Ti_2O_7$ の例で は8鋼種について得られた強度比のばらつき幅である10% を誤差範囲として考えると $Y_2Ti_2O_7$ 中の Fe は最大でも5 at%以下であることがわかる.

以上はフィッティングを行って詳細な情報を得た例である がこれとは反対に詳細な解析無しに SAS 法を簡便な解析ツ ールとして利用することも可能である.実用材料の微細組織 は様々な階層組織や不均質性を有し、複雑である. これと比 べると SAS 法で得られるプロファイルは極めて単純な形を している. それゆえ, 試料間の比較を単純化して行うことが できる.図6に示した3つのプロファイルではAlloyAの プロファイルが一番 high-q 側(左側)に現れ、線幅の広がり が大きいことがわかる. Scherrer 法との関連からも明確な 通り、このデータからすぐに Alloy Aに3 試料の中で最も 細かい粒子が存在していることを「詳細な解析抜きに判定」 できる.測定を行ったラボ SAXS 装置では粒子サイズ Dが 0.5~30 nm 程度に対応する範囲で、微細析出物サイズの比 較が簡単にかつ確実に行える.これを活用すれば,「微細組 織制御が正しく行われているか」を複雑なデータ処理を行わ ずに、判定可能であり、不良品検査や実機生産環境下での微 細構造のばらつきなどの検討にも SAS 法が活用できる可能 性を示している.

4. ま と め

以上紹介した通り,ナノ組織を有する材料において Mo-Kα線利用ラボ SAXS 装置が最も得意とする q 領域(0.1<q <10 nm⁻¹)に材料特性を支配する多くの情報が含まれてい ることが分かってきた.このq領域には透過電子顕微鏡やア トムプローブ法でもときに評価が難しい直径1~2 nm 程度 のヘテロ構造も含まれる.ナノテクが注目されて以降,金属 材料に留まらずこの領域の情報の重要性が増しており,当研 究室においてもラボ装置を活用することで,さまざまな研究 分野の研究者が SAS 法を初めて利用し,粘土⁽¹⁸⁾から燃料電 池材料⁽¹⁹⁾,2次電池材料⁽²⁰⁾など幅広い分野で有益な情報が 得られている.

しかしながら、ラボ装置の今後の展開については若干の危 惧を持っている.なぜなら、輝度に関しては桁違いに強力な 放射光施設の充実が進む一方で、ラボ装置購入に適した財源 が大学などで不足しているからである.例えば SPring-8 で は金属材料にも適したビームライン(BL19B2)が整備されて おり⁽²¹⁾, ラボ装置で3時間程度必要な測定も数分程度で測 定できる.ひとたび解析が軌道にのった一連の試料であれば 1回のビームタイムで大量測定やその場測定などが可能であ り、大型施設実験が短期的実験コストでは(少なくとも研究) 者自身にとっては)優位なのではないだろうか.ただし,長 期的コストで考えるとラボ装置も決して高いものではない. メンテナンスをしっかり行えばラボX線装置は20年以上の 利用も可能であり、コンピューターなどと比べると経年によ る陳腐化の度合いははるかに低い.この長期にわたって価値 を償還できる点を評価した研究資金が何とか構築できないも のだろうか.「最先端」ばかりに目がいき「汎用機・裾野を 広げる」という視点を訴えにくい競争的資金についても今 後,変えていく必要があろう.

新しい知見を得ていくためには「考える時間」が必要であ り、「アイデアをすぐに試す」ことができ、その結果をもう 一度考えてまた試すというループを途切れること無く進めた い. そのためにはラボ装置は依然として最強のツールである.

本研究は、科研費基盤 A-21246103、同 B-24360296、鉄 鋼協会 I 型研究会、京都大学元素戦略構造材料拠点および経 産省革新鋼板プロジェクトの支援を頂いて推進したもので す.また、本稿で紹介した研究は物質材料研究機構 宝野和 博フェロー、小野寺秀博博士、平徳海博士、間宮広明博士、 北澤英明博士、大場洋二郎博士(現・京都大学原子炉実験所)、 Suresh Koppju博士(現・インド ARCI)、Pawel Kozikowski 博士(現・北海道大学)との共同研究の結果です。また、ラボ 装置の性能を最大限に発揮する上でリガクおよびブルカーの サービス部門の方達には大いにお世話になりました。特にリ ガクつくばサービステーション坂本茂様とサービス事業部 伊藤裕二様には厚く御礼を申し上げます.

文 献

- (1) V. Gerold and G. Kostorz: J. Appl. Cryst., 11(1978), 376-404.
- (2) 大沼正人:ふぇらむ, **20**(2015) 62-65.
- (3)安原久雄,佐藤 馨,田路勇樹,大沼正人,鈴木淳市,友田陽:鉄と鋼,96(2010),545-549.
- (4) D. H. Ping, M. Ohnuma, Y. Hirakawa, Y. Kadoya and K. Hono: Mater Sci. Eng., A394(2005), 285–295.
- (5) M. Ojima, M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ueta, S. Narita, T. Shimizu and Y. Tomota: Scr. Mater, 59 (2008), 313–316.
- (6) M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S–W. Kim, T. Kaito, M. Inoue and H. Kitazawa: Acta Mater., 57(2009), 5571–5581.
- (7) T. Matsumoto, J. Suzuki, M. Ohnuma, Y. Kanemitsu and Y. Masumoto: Phys. Rev. B, 63 (2001), art#195322.
- (8) M. Ohnuma, E. Abe, K. Hono, H. Onodera, M. Mitani and H. Fujimori: J. Appl. Phys., 82(1997), 5646–5642.
- (9) M. Ohnuma, K. hono, H. Onodera, S. Ohnuma, H. Fujimori and J. S. Pedersen: J. Appl. Phys., 87 (2000), 817–823.
- (10) M. Ohnuma, K. Hono, Y. Yanai, H. Fukunaga and Y. Yoshizawa: Appl. Phys. Lett., 83(2003), 2859–2861.
- (11) A. Kundig, M. Ohnuma, D. H. Ping, T. Ohkubo and K. Hono: Acta Mater., **52**(2004) 2441–2448.
- (12) F. Zhang, J. Ilavsky, G. Long, J. Auintana, A. Allen and P. Jemian: Metall. Mater. Trans. A, **41A** (2010), 1151–1159.
- (13) Y. Oba, S. Koppoju, M. Ohnuma, T. Murakami, H. Hatano, K. Sasaawa, A. Kitahara and J. Suzuki: ISIJ International, 51 (2011), 1852–1858.
- (14) H. Okuda, I. Tanaka, K. Osamura, M. Osawam, K. Ito and T. Amemiya: J. Appl. Cryst., **30**(1997), 586–591.
- (15) 例えば J. S. Pederssen: Adv. Colloid. Interface Sci., 70(1997), 171-210.
- (16) S. Yamashita, S. Ohtsuka, N. Akasaka, S. Ukai and S. Ohnuki: Philos. Mag. Lett., 84(2004), 525.
- (17) G. R. Odetta and D. T. Hoelzer: JOM, **62**(2010), 84–92.
- (18) C. S. Pasucua, M. Ohnuma, Y. Matsushita, K. Tamura, H. Yamada, J. Cuadros and J-H. Ye: Appl. Clay Science, 48 (2010) 55-59.
- (19) H. Iwase, S. Sawada, T. Yamaki, S. Koizumi, M. Ohnuma and Y. Maekawa: Macromolcules, 45(2012), 9121–9127.
- (20) N. Yoshida, Y. Yamada, S. Nishimura, Y. Oba, M. Ohnuma and A. Yamada: J. Phys. Chem. C, 117 (2013), 12003–12009.
- (21) https://support.spring8.or.jp/bl19b2.html



★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1994年3月 室蘭工業大学大学院博士後期課程修了
1994年4月 科学技術庁金属材料技術研究所 研究員
2001年4月に物質・材料研究機構に組織改組,主幹研究員,主席研究員として2013年3月まで勤務,同年4月より現職

専門分野:量子ビームを使った散乱・回折法,金属組 織,ナノ結晶材料など

◎博士課程在籍時より小角散乱法による金属ナノ組織の解析に従事.量子ビーム間の複合利用による材料構造解析技術を中心に活動.
