

X線小角散乱による材料組織の評価

大 沼 正 人*

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り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 2θ 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ポイドなど、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」ためとも言えるだろう。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SAXS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

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、SAXS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-K α 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、SAXS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 $|q|$ ($|q| = 4\pi \sin \theta / \lambda$, λ : 測定に用いるビームの波長, 2θ : 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 2θ 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ふ。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-

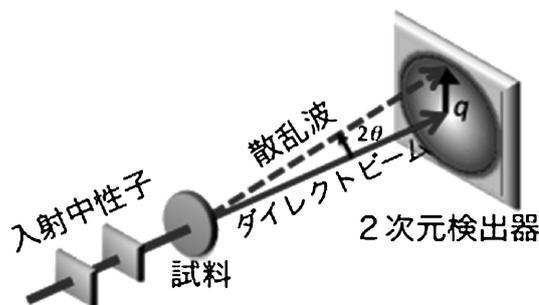


図1 透過型小角散乱装置の基本配置。

* 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-K α , transmission rate, combined use, easy comparison
2015年9月9日受理[doi:10.2320/materia.54.616]

$K\alpha$)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- $K\alpha$ 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- $K\alpha$ 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ティ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値幅に相当する領域と対応することを理解すると、SASプロファイル解析に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やすい。

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 \mathbf{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 \mathbf{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、 \mathbf{q} の単位ベクトル \mathbf{q}_i と各原子の位置ベクトル \mathbf{r}_n とを用いて

$$S = 2|\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}_n| \sin \theta \quad (1)$$

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

$$P = 2\pi/\lambda S \quad (2)$$

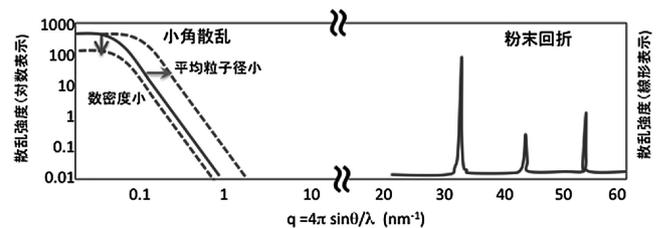


図2 小角散乱プロファイル($q < 10 \text{ nm}^{-1}$)と粉末回折との比較。粉末回折は q (散乱角度に対応)、強度ともにlinearスケールでプロットされることが多いのに対し、小角散乱プロファイルは多くの場合両対数表示される。両対数でほぼ平らに見える領域は通常のピークで半値幅に対応する。小角散乱でもサイズ決定はこの領域がどこまで広がっているかを解析していることに対応する。

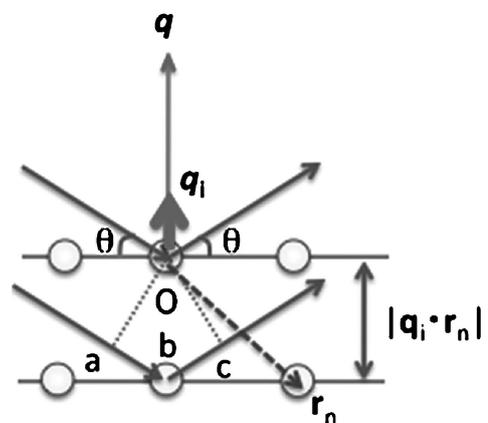


図3 上側の原子面にある原子により散乱された波と下側の原子により散乱された波では線分abと線分bcの分だけ行路差が長くなっている。この行路差を S とすると S の大きさは原子の位置ベクトル \mathbf{r}_n と散乱ベクトルの単位ベクトル \mathbf{q}_i を用いて $S = 2|\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}_n| \sin \theta$ と記述できる。

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。

$$P=4\pi \sin \theta/\lambda |\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n| \quad (3)$$

ここで、散乱ベクトル \mathbf{q} の大きさ $|\mathbf{q}|$ を前節の形に定義すれば

$$P=|\mathbf{q}\mathbf{r}_n| \quad (4)$$

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。

$$F=\sum_{n=0}^n b_n \exp(i|\mathbf{q}\mathbf{r}_n|) \quad (5)$$

ここで、 b_n は原子 n の散乱長であり、中性子では \mathbf{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、 \mathbf{q} 依存性を持つ。しかし、 $|\mathbf{q}| < 5 \text{ nm}^{-1}$ 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

$$I=|F|^2 \quad (6)$$

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

$$\rho=\sum_i \frac{d_i b_i}{V_{\text{unit}}} \quad (7)$$

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ポイドにより 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、

$$F\approx\int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(i|\mathbf{q}\mathbf{r}|) d\mathbf{r} \quad (8)$$

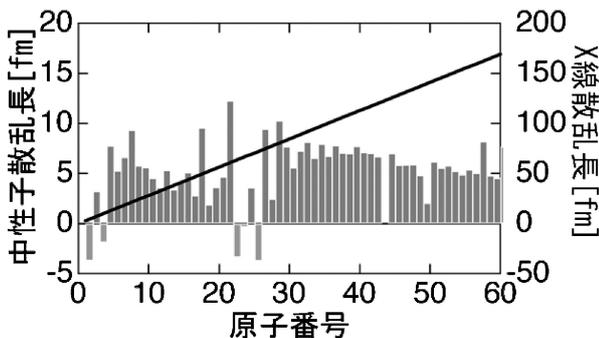


図4 中性子の散乱長と $q=0$ において計算したX線の散乱長の原子番号依存性。X線は原子番号に比例する。

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。

$$F=4\pi \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (9)$$

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。

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

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。

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

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)を用いてフィッテ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、 $\Delta\rho$ (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 $\Delta\rho$ 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、解析を一步進めて、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場合、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 $\Delta\rho^2$ 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 $q > 0.3 \text{ nm}^{-1}$ 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 $40 \pm 10\%$ であった。そこで合金組成から出現し得る酸化物や炭

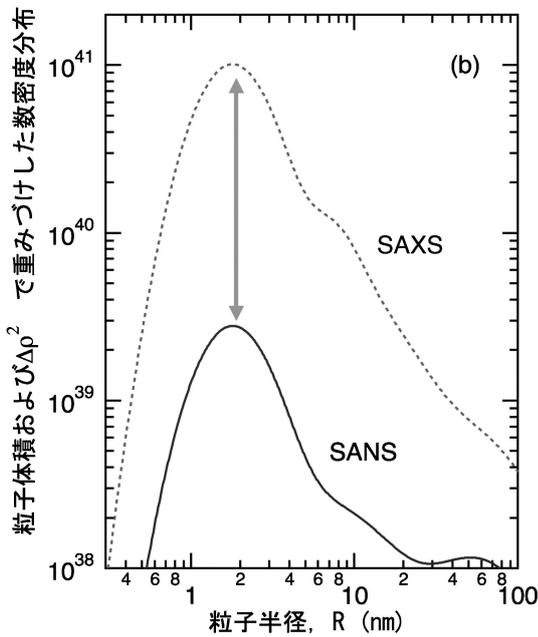
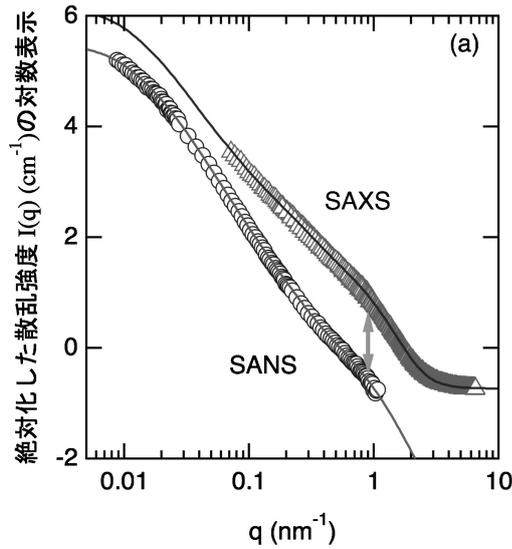


図5 (a) ODS 鋼の小角散乱プロファイル (Δ : SAXS 測定値および \circ : SANS 測定値, 曲線はフィッティング結果) (b) 粒子体積および $\Delta\rho^2$ で重み付けした数密度分布. \updownarrow 部分はどちらも SANS および SAXS の $\Delta\rho^2$ 比に対応し, $40 \pm 10\%$ になる.

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, $\Delta\rho_{\text{SAXS}}^2/\Delta\rho_{\text{SANS}}^2$ 値が 40 となるのは $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 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から酸化物は $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の結晶構造と同定をされており⁽¹⁶⁾, $I_{\text{SAXS}}/I_{\text{SANS}}$ 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

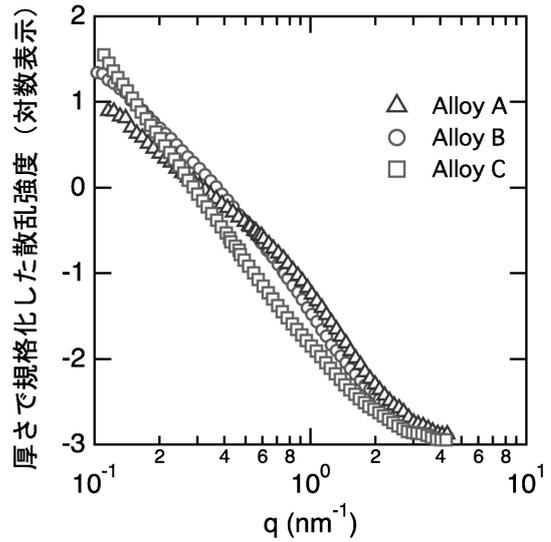


図6 組成が等しくプロセス条件の異なる合金の SAXS プロファイル.

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, $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 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 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 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 Alloy A のプロファイルが一番 high- q 側(左側)に現れ, 線幅の広がり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できる. 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- $K\alpha$ 線利用ラボ SAXS 装置が最も得意とする q 領域 ($0.1 < q$

