

小角散乱法による金属材料の解析

日本原子力研究開発機構

大場 洋次郎

1. 序論

小角散乱法は、主にソフトマターおよび生命科学分野において広く普及しているが、金属材料研究においても有効である。これは、小角散乱法の創成期において重要な役割を果たした Guinier が、アルミ合金の研究に X 線小角散乱法 (SAXS) を利用していたことから明らかである[1]。Guinier は、小角散乱法に携わる研究者の間で知らぬ人のいない著名人である一方、SAXS を用いてアルミ合金中に形成されるナノ構造 (Guinier–Preston ゾーン) を発見したという功績により、金属材料研究者にもよく知られている。

その後、金属材料研究においては SAXS の利用が活発でない時期が続いた。これは、SAXS と同様のスケールのナノ構造評価手法として、透過型電子顕微鏡 (TEM) が発達してきたことが一因であると考えられる。今日の金属材料研究においても、ナノ構造評価の主役は TEM である。しかしながら、近年、国内において金属材料研究における SAXS の利用が見直されつつある。その要因として、一つには日本鉄鋼協会の研究プロジェクト「産発プロジェクト『中性子利用鉄鋼評価技術の基礎検討に係る研究』」において小角散乱法が目覚ましい成果をもたらしたことが挙げられる。この研究プロジェクトの中で、中性子実験のサポート技術として SAXS も利用された。これ以降、鉄鋼材料を中心に、金属材料中のナノ構造評価手法として SAXS が普及してきている。

TEM と比較すると、SAXS は圧倒的に大きな試料体積を一度に測定できることから、平均サイズ等の統計的・定量的な評価に優れていることが大きな特徴である。特に、鉄鋼のような構造材料においては、力学特性評価と同等の大きな試料体積のナノ構造を測定できることが重要である。したがって、SAXS の普及により、ナノ構造と力学特性の関係についての理解が大きく前進することが期待される。

そこで本稿では、初心者が SAXS と触れ合う際の一助になることを願い、金属材料研究における SAXS の利用方法を概説する。SAXS の一般的な知識に関する説明は他の解説に譲り、本稿では金属材料に特徴的な部分について主に述べる。

2. 実験

金属材料では、試料は厚さ数 10 μm 程度の薄板状に整形して測定することが多い。バルクの試料であれば、適当な厚さに切断した後、研磨で厚さを調整する。電解研磨で処理した試料では異常な散乱が見られることがあるため、電解研磨を用いる場合は注意が必要である。粉末試料は、生命科学分野等でよく用いられる溶液セルでは光路長が長過ぎるため、メンディングテープ等に塗布したり、二つ折りにしたアルミホイルで挟んだりして測定される。また、分光測定で用いられるような、高い圧力を加えてペレット状に整形する手法も用いられるが、この場合は、元のナノ構造が変質していないことを確認する必要がある。

金属材料の X 線透過率は、SAXS でよく測定される有機材料と比較して低いことが多く、X 線透過率を測定し、その影響を補正することが重要となる。試料厚を精密に制御できれば、組成等の情報から透過率を計算することもできるが、研磨等で調整した試料では厚さのばらつきが大きいいため、実験的に透過率を測定することが望ましい。

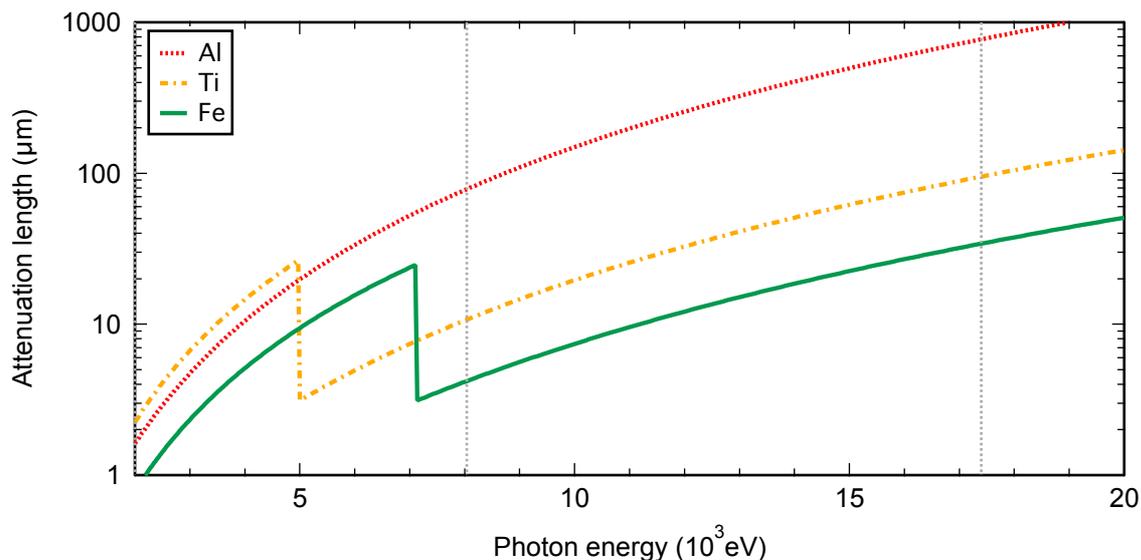


図 1 アルミ、チタン、鉄の X 線侵入長の計算値[2]。垂直な点線は Cu 線源 (8 keV) と Mo 線源 (17 keV) のエネルギーを表す。

金属材料の低い透過率を克服するためには、高エネルギー X 線の利用が有効である。高エネルギー X 線を用いると、小角分解能は悪くなるが、試料片の調整や取り扱いは圧倒的に容易になる。図 1 に主要な金属における侵入長の計算値を示す[2]。鉄では、通常用いられる Cu 線源 (8 keV) のエネルギーにおける侵入長は 約 $4 \mu\text{m}$ であるが、Mo 線源 (17 keV) のエネルギーでは約 $34 \mu\text{m}$ となる。また、X 線回折 (XRD) 測定でよく知られているように、Cu 線源のエネルギーは Fe K 吸収端に近く、Fe K 吸収端より高エネルギー側となるため、鉄の測定に Cu 線源を用いると強い蛍光 X 線が生じ、散乱プロファイルのバックグラウンドを増大させるという問題がある。実験室系 SAXS 装置においては、北海道大学の 大沼正人教授の研究により、金属材料における Mo 線源の利用方法が確立している[3]。

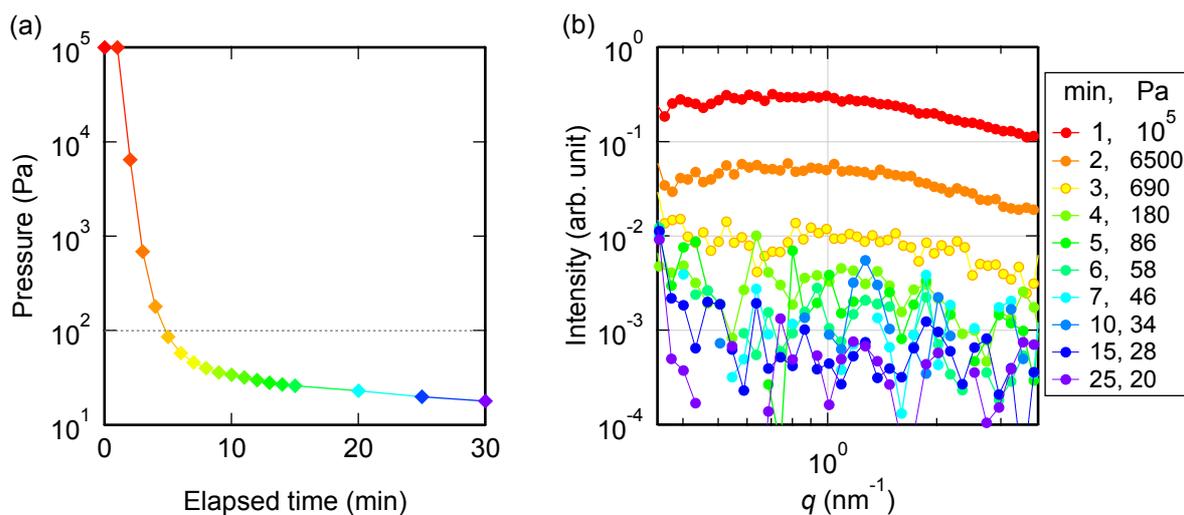


図 2 (a) 排気開始時からの真空度の経時変化。100 Pa の点線は、SAXS 測定に必要な真空度の目安。(b) 対応するバックグラウンドの散乱プロファイル。京大複合研の Mo 線源 SAXS 装置を使用して測定。

金属材料は一般に真空排気によって損傷することが少ないため、試料を真空中に設置できる。これにより、一般的な SAXS 測定と比較すると、試料周辺の空気と真空窓による散乱を削減できる。実験室系 SAXS 装置では、ロータリーポンプ程度の低真空 (<100 Pa 程度) で十分な効果が得られるため、試料交換時の真空リークと再排気に要する手間は軽微で済む (図 2)。また、試料真空チャンバー内に試料交換機を持つ機種もあり、これを利用すると、試料交換時の手間をさらに小さくすることができる。

Cu 線源と比べると Mo 線源は普及していないが、京都大学複合原子力科学研究所(京大複合研)では、共同利用のための Mo 線源 SAXS 装置(リガク NANO-Viewer)が稼働しており、外部の研究者も課題申請によって利用可能である[4,5]。その他に、北海道大学[3]と物質・材料研究機構[6]にも Mo 線源 SAXS 装置がある。いずれの装置でも試料部は真空となっている。試料を大気中に保持したい時は、密閉試料セルを用いるか、一般的な SAXS 装置と同様に試料の上流・下流側に真空窓を設置し、試料部を大気環境にする。

放射光 SAXS 装置においても、高エネルギー放射光の利用が有効である。一方、低エネルギー放射光の利用、もしくは厚い試料の測定等で透過率が低くとも、放射光の高い強度により統計精度を得るといった測定方法も可能である。この方法では、測定効率は悪化するが、透過率が低くなりがちなその場測定や、薄くすることが難しい試料等へも SAXS の応用の幅を広げることができる。しかしながら、多重散乱や暗電流の影響等を慎重に検討する必要がある。

放射光 SAXS 装置では、汎用性を維持するため、試料周辺を真空にしないことが多い。このため、バックグラウンドが高くなる傾向にあり、特に、散乱強度の低くなる高角領域の測定では、実験室系 SAXS 装置の方が有利になることもある。一方、放射光 SAXS 装置は、小さなビームサイズや、実験室系 SAXS 装置よりも試料-検出器間距離を長くできること等により、低 q 領域の測定に優れている。一例として、SPring-8 の産業利用ビームライン BL19B2 や共用ビームライン BL20XU は、数 10 m 以上の試料-検出器間距離を備え、超小角領域の測定を可能としている[7,8]。

また、入射 X 線のエネルギーの選択肢が広いことも放射光の特徴である。これにより、異常 SAXS (ASAXS) 測定が可能となる。金属材料は多種多様な元素を含むことが多く、元素選択的にナノ構造を解析できる ASAXS の活躍の場は広い[9-11]。従来の ASAXS 測定は、光学系の調整に多大な労力を費やすものであったが、近年は、Photon Factory の BL-10C や SPring-8 の BL19B2 等で見られるように、施設側の手厚い装置整備によって ASAXS を利用しやすい環境が実現している[8,12]。また、SPring-8 の JAEA 専用ビームライン BL22XU においても、原子力材料等の ASAXS 測定を主眼とした放射光 SAXS 装置が構築され、運用が開始されたところである[13]。

3. データ解析

金属材料の中でも近年 SAXS の利用が進みつつある鉄鋼を例として、データ解析の概要を説明する。鉄鋼は、鉄に炭素等の様々な元素を微量に添加した合金であり、この添加元素と加工・熱処理を駆使して、様々なマイクロ組織を母相中に形成させて利用される。このマイクロ組織が強度や伸び等の力学特性に大きく関わるため、マイクロ組織を精密に評価することが鉄鋼研究において重要となる。マイクロ組織の中でも析出物や介在物は、炭化物や酸化物等のナノ粒子であり、母相との間に明瞭な散乱コントラストを持つことが多いため、SAXS を用いた評価が適している。

図 3 にステンレス鋼の散乱パターンを示す。鉄鋼の散乱パターンには、図中に破線で示すように、しばしばストリークが観測される。ストリークは、試料によっては有益な情報を含む

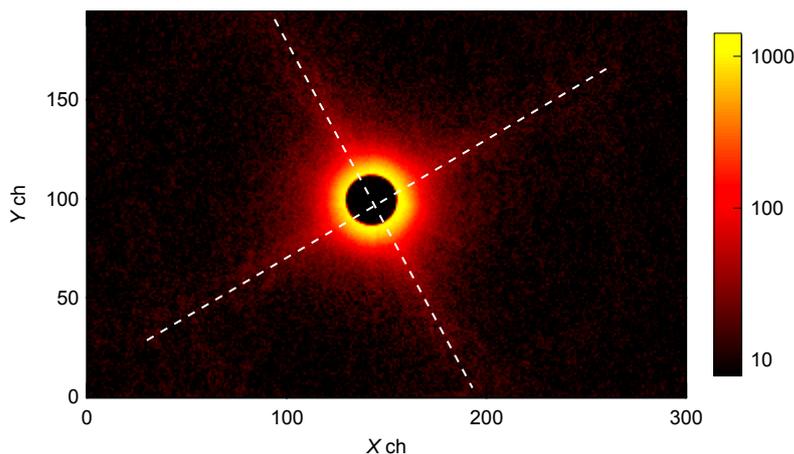


図3 ステンレス鋼の散乱パターン。2本の破線はストリークを示す。

ものであるが、鉄鋼では大抵の場合、多重回折等の、目的とする小角散乱とは別の起源によるものである。したがって、ストリークをマスクしてデータ処理を行う。ストリーク処理の詳細については、試料作製条件や顕微鏡観察の結果等のデータも参考にするものの、経験に基づいて行う部分が多い。一方、ストリークの解析から転位等のマイクロ組織に関する情報が得られる可能性があるため、今後、研究が進むことが期待される。

一般に鉄鋼のマイクロ組織は、階層的・複合的な構造となっており、SAXSプロファイルには、目的とする析出物・介在物以外の構造による散乱も観測される。図4にV添加中炭素鋼の I - q プロファイルを示す。矢印で示す付近、 $q > 0.6 \text{ nm}^{-1}$ の領域にはショルダーが観測されているが、これは試料中に析出した炭化バナジウム(VC)ナノ粒子による散乱である。VCナノ粒子の散乱のGuinier領域は、 $q < 0.6 \text{ nm}^{-1}$ の低 q 領域では破線で示すような散乱に埋もれている。この低 q 領域の散乱は、セメント粒子や試料中に存在する様々な欠陥等の、粗大な構造によるものと考えられる。したがって、VCナノ粒子の散乱を解析するためには、低 q 領域の散乱の影響を除去しなければならない。

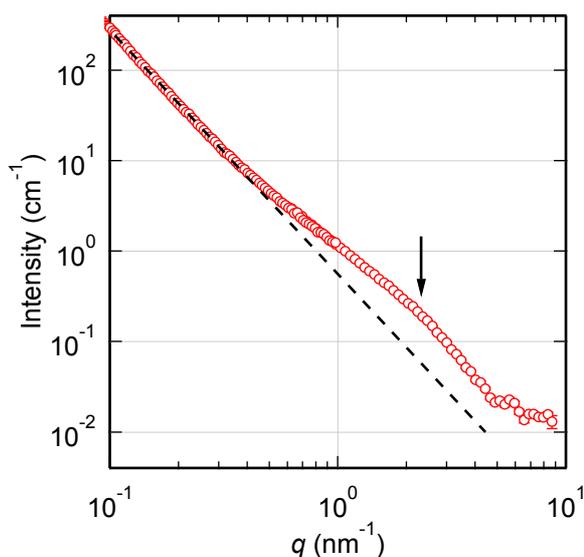


図4 V添加中炭素鋼の I - q プロファイル。矢印と破線は、それぞれ母相中に析出したVCナノ粒子の散乱と、粗大なナノ構造による散乱を示す。

鉄鋼中の析出物・介在物は広いサイズ分布と形状分布を持つことが、解析上の特徴となる。したがって、SAXS によるタンパク質の構造解析で見られるような、単分散を前提とした精密な解析手法はあまり利用されない。鉄鋼では、力学特性と比較するため、サイズ分布や平均値等の統計パラメータを精度良く得ることが求められる。Guinier プロットも利用されるが、慣性半径 R_g は、精密な値というよりは、平均サイズの目安として用いることが多い。より詳細な解析には、サイズ分布を考慮した形状因子を用いてカーブフィッティング等を行う。

4. まとめ

本稿では、金属材料研究における SAXS の利用方法について概要を説明した。特に、SAXS 一般の話ではなく、金属材料に特徴的な事項を取り上げた。ただし、各事項を並べる程度にとどめたため、実際の測定に際しては、より詳細な情報が必要になると考えられる。その際は、より進んだ解説書等にステップアップして頂くか、お近くの金属系 SAXS 研究者にご相談して頂くことをお勧めする。

謝辞

本稿は、京都大学の井上倫太郎先生、佐藤信浩先生、杉山正明先生のご協力により作成されたものであり、深く感謝いたします。本稿のデータの一部は、京都大学複合原子力科学研究所共同利用研究により得られた。また、本研究の一部は、JSPS 科研費 19K05102 の助成を受けて実施された。

参考文献

- [1] A. Guinier and G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-rays* (Wiley, New York, 1955).
- [2] B.L. Henke, E.M. Gullikson, and J.C. Davis, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 54 (1993) 181.
- [3] 大沼 正人, *まてりあ* 54 (2015) 616.
- [4] 大場 洋次郎、佐藤 信浩、井上 倫太郎、杉山 正明、第 51 回学術講演会報文集 (2016) 20.
- [5] Y. Oba, N. Sato, R. Inoue, and M. Sugiyama, *KURRI Progress Report 2017* (2018) 18.
- [6] H. Mamiya, J. Rabajczyk, N. Watanabe, A. Kowalska, H. Kitazawa, *J. Alloys Compd.* 681 (2016) 367.
- [7] N. Yagi and K. Inoue, *J. Appl. Cryst.* 36 (2003) 783.
- [8] K. Osaka, T. Matsumoto, Y. Taniguchi, D. Inoue, M. Sato, and N. Sano, *AIP Conf. Proc.* 1741 (2016) 1741.
- [9] 奥田 浩司、大高 幹雄、落合 庄治郎、*放射光* 19 (2006) 419.
- [10] H. Okuda, R. Sakohata, S. Lin, Y. Kitajima, and Y. Tamenori, *Appl. Phys. Expr.* 12 (2019) 075503.
- [11] Y. Oba, H. Sasaki, S. Yamazaki, R. Nakasaki, and M. Ohnuma, *Supercond. Sci. Technol.* 32 (2019) 055011.
- [12] N. Shimizu, T. Mori, Y. Nagatani, H. Ohta, S. Saijo, H. Takagi, M. Takahashi, K. Yatabe, T. Kosuge, and N. Igarashi, *AIP Conf. Proc.* 2054 (2019) 060041.
- [13] T. Kumada, Y. Oba, R. Motokawa, S. Morooka, A. Tominaga, H. Tanida, T. Shobu, A. Konno, K. Ohwada, N. Ohno, and S. Ukai, (submitted).