

展望

中性子の鉄鋼研究への応用-2

中性子およびX線小角散乱によるミクロ組織定量測定 Quantitative Analysis of Microstructure by Small-Angle Neutron and X-Ray Scattering

大沼正人

Masato Ohnuma

鈴木淳市

Junichi Suzuki

独立行政法人物質・材料研究機構
量子ビームセンター 中性子散乱グループ

日本原子力研究開発機構
量子ビーム応用研究部門

1 はじめに

小角散乱法の歴史は古く、GuinierによるGP zoneの研究にまでさかのぼることができる¹⁾。その後、1955年にGuinierらがまとめた最初の小角散乱についての単行書が発刊²⁾されて以降、小角散乱法は微細組織—ナノスケールの不均質構造—を研究する方法として広く用いられてきた。中性子小角散乱法の利用も可能となった1970年代以降は合金の析出現象や高分子を中心としたソフトマターの研究³⁾、超伝導磁束格子の研究⁴⁾等に活発に利用され、現在に至っている。金属材料分野では特にAl合金でX線小角散乱を中心に析出現象の基礎研究が多数行われており⁵⁻¹¹⁾、また、Ni基単結晶超合金では中性子小角散乱を中心に高温での微細構造変化が報告されている¹²⁻¹⁴⁾。鉄基合金では磁性材料を中心に中性子小角散乱を利用した研究が多く発表されている¹⁵⁻²³⁾がその研究対象を構造材料としての鉄合金および鉄鋼材料と限定した場合、2000年前後まで研究例は必ずしも多くなかった。この主因としては、ラボのCu-K α 線を使ったX線小角散乱が利用できず、放射光、中性子源の利用が鉄鋼研究には必要であったことが挙げられる。しかし、近年の世界各地での放射光および中性子源の新施設開設や高輝度化に伴い、基礎研究に加えて「産業利用」という視点が施設側で重要になりつつあり、また、材料側からもナノスケールからサブミクロンスケールの微細構造を高度に制御した新材料開発というニーズが高まってきた。このような状況を反映して2000年前後から特にヨーロッパのグループを中心に鉄鋼材料に対して小角散乱法を利用した研究成果の発信²⁴⁻³²⁾が増えてきた。日本ではSpring-8における放射光実験や日本原子力研究開発機構における中性子散乱実験で産業界での利用促進を主眼としたトライアルユース制度³³⁾等がそれぞれ整備されつつあり、今後、鉄鋼材料分野での利用拡大が期待されている。著者らは小角散乱法が鉄鋼材料研究において重要な微細組織に

関する平均情報を与える手法であるため、粉末回折法や残留応力の評価法とともに「中性子の鉄鋼研究への応用」の柱となりうると考えている。しかしながら、多くの鉄鋼材料研究者にとって小角散乱法を実際に利用する機会がこれまで少なく、また、粉末回折手法とは異なる解析手法であるため、この手法の鉄鋼材料研究における有効性があまり認識されていないように思われる。そこで、本報ではまず小角散乱法の原理を簡単に説明し、現在までの各国の鉄鋼材料研究の現状を紹介する。次に著者らがこれまでに得た研究結果を例に鉄鋼材料研究における小角散乱法利用のポイントを紹介する。これらを通じて、小角散乱法の有効性を理解していただき、今後の研究展開の一助にさせていただくことを本報の目的とした。

2 小角散乱法の原理

小角散乱法では0°付近の散乱角領域を測定する。この領域には物質(試料)と相互作用することなく透過したX線または中性子線(以下、透過波)と試料により散乱された散乱波とが混在する。前者は試料内部の情報を全く含まないが後者には散乱を生じさせた原子の種類、個数、数密度分布の情報が含まれる。はじめに(実際に両者を区別することは不可能であるが)0°の散乱強度(透過波の強度は含まない)を考える。入射したX線または中性子線に対してどれくらいの振幅の波を生じるかは原子の種類に依存し、 i 原子の散乱長を b_i とすると位置 \mathbf{r} にある散乱体の局所的な散乱長密度(散乱振幅) $\rho(\mathbf{r})$ は単位体積(例えば単位胞) V_{cell} 内の各原子の散乱長の総和として

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\langle \sum_i n b_i \rangle(\mathbf{r})}{V_{\text{cell}}} \dots \dots \dots (1)$$

と表される(n_i は V_{cell} 内の i 原子の個数、 $\langle \rangle$ は単位体積内

の平均の意味)。したがって散乱長密度は濃度に各原子の散乱し易さの重みを付加したものであり、以下では濃度と読み替えても構わない。散乱角 0° では入射波と散乱波との行路の和は図1 (a) の様に全く同じであるから測定体積 V 中にある散乱長密度の積分として

$$F(0) = \int_V \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \dots\dots\dots (2)$$

と表される。散乱長密度が一定であれば $F(0) = \rho V$ となるから散乱振幅の総和の2乗である観測強度 $I(0)$ は $I(0) = (\rho V)^2$ となる。一方、散乱角が 0° 以外の場合には図1 (b) に示したように散乱体の位置に依存して行路差が生じる。図のように散乱体の位置ベクトル \mathbf{r} と散乱ベクトル \mathbf{q} (ただし、 $|\mathbf{q}|=1$) との内積 $\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}$ が結晶からの回折の場合の面間隔 d に相当するので、その行路差は $2(\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}) \sin \theta$ となる。したがってこの行路差により生じる位相のずれは波長 λ を使って $4\pi/\lambda (\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}) \sin \theta$ となるから散乱角 θ の時の波の重ね合わせは

$$F(\theta) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp\left(4\pi i \frac{(\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}) \sin \theta}{\lambda}\right) d\mathbf{r} \dots\dots\dots (3)$$

となる。ここで散乱ベクトル \mathbf{q} の大きさを $|\mathbf{q}|=4\pi \sin \theta/\lambda$ とすると結局、次式のように表される。

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})) d\mathbf{r} \dots\dots\dots (4)$$

この式から $\rho(\mathbf{r})$ が既知であれば、即ち散乱体の形状が既知であればその散乱体から生じる $F(\mathbf{q})$ を理論的に計算することができる。 $F(\mathbf{q})$ は形状因子と呼ばれており、球形粒子の場合、

$$F(q) = \frac{3[\sin(qR) - qR \cos(qR)]^2}{(qR)^3} \dots\dots\dots (5)$$

$$I(q) = [\rho V F(q)]^2 \dots\dots\dots (6)$$

となる。小角散乱ではこのように散乱角 θ に換わって散乱ベクトル \mathbf{q} に対して、等方的な散乱体の場合にはその大きさ q (波数) に対して散乱強度を表す。ここで散乱強度 $I(q)$ は形状因子 $F^2(q)$ に $I(0)$ の $(\rho V)^2$ を乗じてあることに注意を要する。球形粒子の場合、 qR に対して散乱プロファイルをプロットすると粒子サイズに寄らずプロファイル形状が一致する。逆の言い方をすると q に対して散乱プロファイルをプロットした場合、図2のように粒子サイズ R が大きいほどプロファイルは q の小さい側に寄った形状となり、 R が小さいほど q の大きい方まで広がった形状と成る。このことは散乱体の広がり大きい (\mathbf{r} が大きい) ほど図1に示したように行路差が大きくなり、結果として位相差の大きな波の重ね合わせとなるため、強度が早く減衰することを意味している。小角散乱法ではこのような強度減少の角度依存性 (q 依存性)、つまりプロファイル形状を詳細に解析することでサイズや形状を決定する。球形粒子の場合、散乱強度の両対数プロットで q の小さい領域に見られる平坦な領域の広がりから粒子サイズを決定することがもっとも一般的である (例、Guinier

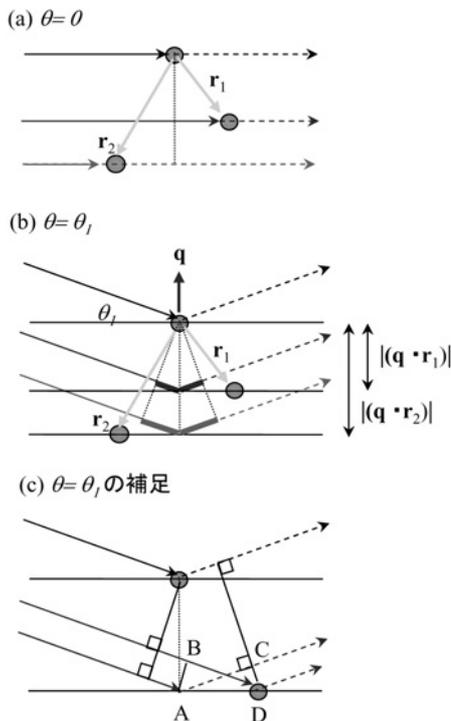


図1 小角散乱法の原理 (a) 散乱角 θ が 0° の時は入射波の行路 (実線) と散乱波 (破線) の行路の総和は散乱体の位置によらず同一である。(b) 散乱角 θ が 0° の場合には散乱体の位置により行路差が生じ、太線で示した行路差は $2|(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})| \sin \theta$ となる。太線で示した部分が行路差に対応するのは (c) に示したようにAに散乱体がある場合とDに散乱体がある場合では行路差が等しい ($\triangle ABD$ と $\triangle ACD$) は合同となる) からである。

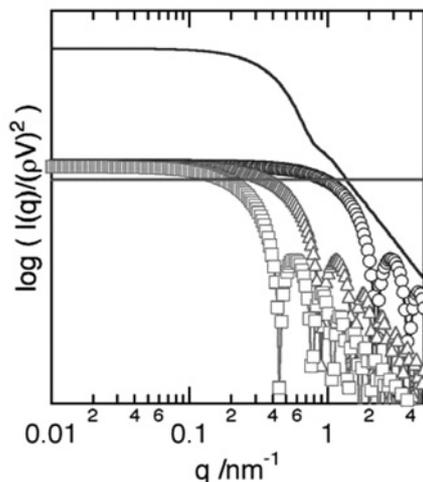


図2 種々の粒子サイズ R の球形粒子の小角散乱プロファイル (計算値)
 \circ : 2nm、 \triangle : 5nm、 \square : 10nmの単一サイズの場合。曲線はピーク値5nmのサイズ分布を持つ場合 (曲線のみ縦方向にシフトしてある)。実線は単一サイズの場合の強度の半値である。

近似^{34,35)}。この領域(以下、Guinier領域と呼称)は $0.5I(0)$ のラインからも明らかなように半価幅内の領域である。この領域に続き、強度が振動している領域が現れる。界面がシャープで粒子内の濃度が一定の場合、この振動項は q^{-4} に漸近する(Porod則^{34,35)})。また、この振動項の極大、極小が出現する q はサイズ依存性があり、振動項が観測される場合はこの場所からもサイズが決定できる。鉄鋼材料の析出物に一般的に見られるように粒子サイズに分布がある場合には各サイズの散乱強度にサイズの頻度分布 $N(R)$ を乗じて積算することで得られ、以下のように表される。

$$I(q) = \rho^2 \int_0^\infty V^2(R) F^2(q, R) N(R) dR \dots \dots \dots (7)$$

ここで $V(R)$ は半径 R の粒子体積であり、全ての粒子の散乱長密度 ρ は一定とした。図2中に示したようにサイズ分布がある場合には次第に振動項が不明瞭となり、サイズ分布が大きい場合には q^{-4} への漸近挙動のみが観測される。図3には種々の形状の散乱プロファイルを示した。 q の小さい領域に見られる平坦なGuinier領域や q の大きな領域の漸近挙動(Porod則)には変化がないもののその途中に各形状に特徴的な q 依存性が出現する。このように小角散乱プロファイルから析出粒子の形状の判定も可能ではあるが、鉄鋼材料の場合は透過電子顕微鏡による観察をまず行うべきであり、これによりどのような形状を想定して解析を進めるか、つまり、モデルの決定を行い、小角散乱法により平均粒径やサイズ分布を精密化することが真つ当なアプローチといえる。もちろん、時に電子顕微鏡と小角散乱の結果が一見矛盾するような結果を与える場合もあり、その場合にはそれぞれが何を検出しているかを考慮すると、さらに多くの情報が得られることもある^{36,37)}。

析出粒子や不均一構造の体積分率が10%程度以上の場合

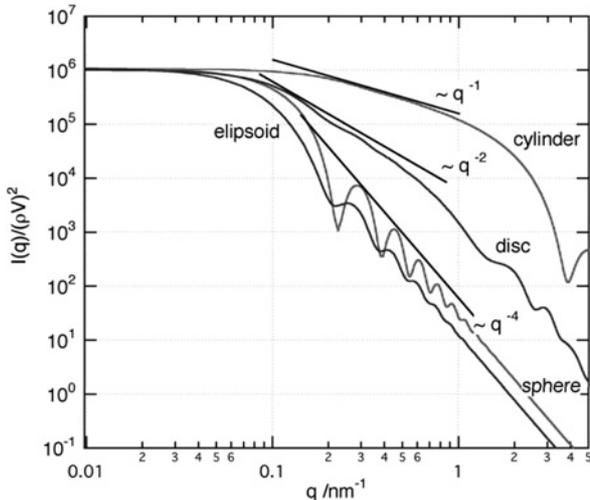


図3 種々の形状の粒子からの小角散乱プロファイル(計算値)

には粒子間の干渉効果がプロファイル形状に影響を及ぼす。図4に同一サイズの窒化鉄粒子を含み、粒子の体積分率のみ異なる磁性流体について測定した例を示す。この系の様にほぼ球状の粒子の場合、粒子間干渉効果によるピークが出現し、Guinier領域のプロファイル形状が図4に示したように歪んでしまう。しかし、このような場合でも図中に点線で示した領域より q の大きな領域では両者のプロファイル形状にほとんど差異はない。このため、多少精度は落ちるもののこの部分を利用してGuinier近似³⁸⁾や振動パターン³⁹⁾の極大、極小位置からサイズ情報を得ることができる。さらに液体物質の構造因子を近似する方法を使ってプロファイル全てをフィッティングに使用する方法がある³⁹⁾。この方法は金属の排除体積(Precipitation Free Zoneに相当)を持った析出物からの散乱プロファイルを取り扱うのに適しており、体積分率が30%程度までは全観測領域で精度の良いフィッティングが行える。フィッティングの結果を同じく図4に示してある。

鉄鋼材料研究の場合、測定対象である析出物やボイドはいずれも鉄合金のマトリクス中に埋め込まれた状態にある。マトリクスが均質であればマトリクスからの散乱は粒子サイズの非常に大きな散乱体からの散乱に相当し、 $q=0$ 付近で急進に減衰し、観測範囲にはほとんど影響しない。着目する析出物からの散乱は完全に均質なマトリクスに析出物の散乱長密度 ρ とマトリクスの平均散乱長密度 ρ_0 の差分 $\Delta\rho = \rho - \rho_0$ に相当する粒子を置いた状態の散乱と等価である。したがってマトリクス中の析出物の場合には(2)から(7)式の ρ を $\Delta\rho$ に置き換えて考えることになる。このことは「析出物の見え易さ」は析出物の散乱長が大きいことではなく、マトリクスとの散乱長の差が大きいことに対応することに注意が必要

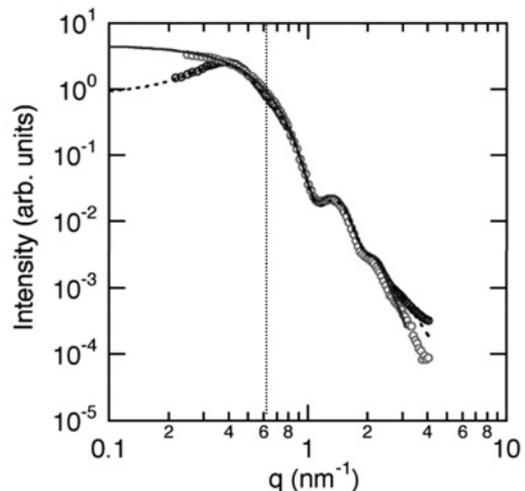


図4 窒化鉄磁性流体のX線小角散乱プロファイル
白抜き丸印は粒子の体積分率が低く、半透明丸印は体積分率が高い。どちらも同一サイズの窒化鉄微粒子を含んでいる。曲線は文献³⁹⁾のモデルを使ってフィッティングを行った結果である。

要である。

以上のような原理、解析手法を踏まえて、鉄鋼研究に小角散乱法を実際に使用した例や今後の可能性について以下に概観する。より詳細な解説は既版の単行書^{2, 34, 40, 41})や各種解説記事^{35, 42-46})、論文³⁹)等を参考にされたい。

3 構造材料分野における研究状況

小角散乱法を金属材料分野で利用した研究例は多く、全てを網羅することは不可能であるが、ここでは鉄鋼材料の小角散乱研究を始めるにあたって参考となる構造材料分野の研究を紹介する。Kostorzらは種々の2元合金における析出現象^{5, 6})やタービンブレード等に用いられるNi基単結晶合金の異方的な組織の発達過程¹²)をはじめとする多くの基礎的研究を行っている。Ni基単結晶合金の研究は同グループによるIn-situ中性子小角散乱測定¹³)やFratzlらによるX線小角散乱¹⁴)の測定例があり、実用材料への有効性と異方的な形状発展を定量的に示す格好の例といえる。FratzlおよびKostorzにはともに析出現象の小角散乱に関する優れた解説がある⁴⁷⁻⁴⁹)。国内では長村、奥田らのグループによるAl合金の研究を中心に析出現象の基礎的な研究が多数あり⁷⁻¹¹)、この中にはブラック回折ピークとの同時観測による解析^{9, 10})、クリープ変形中の微細組織変化¹¹)や散乱体のコントラストを変化させることが可能な異常X線小角散乱とスキニング小角を組み合わせた研究⁵⁰)等、高度かつ先駆的な研究も含まれる。これらはいずれも強い輝度を持つ放射光を使った研究であるが、J-PARC稼働後は大幅な高輝度化が期待され、変形中、あるいは加熱中の微細組織変化のIn-situ実験⁵¹)、高輝度ビームを絞ることで溶接部周囲での微細組織分布のスキニング小角、飛行時間型の小角の極めて広い q 範囲測定という特徴を生かしブラック回折ピークとの同時観測などが中性子小角散乱法でも可能になることが期待される。X線と比較してはるかに高い中性子の鉄に対する透過能はこれらの特殊実験の適用範囲を鉄鋼材料にまで広げうる。

次に対象を鉄合金および鉄鋼材料に限定して小角散乱法による研究を概観してみると日本では1980年代前半から運用が始まったKEKの飛行時間型小角散乱装置を利用したFe-Cr合金の相分離の研究⁵²)およびそれ以前に3軸分光器を使用したFe-Cr合金の相分離の研究⁵³)が合金への中性子小角散乱法を利用した最初の例である。その後も長村らのFe-Cu2元系⁵⁴)およびNiやMnを加えた3元系のCuの析出過程⁵⁵)、Fe-Cr合金の相分離の研究がある⁵⁶)。また、長村による中性子小角散乱の1984年時点までの概説記事がある⁵⁷)。これらの研究の多くが析出、相分離のキネティクスを中心とした基礎研究であるのに対し、ヨーロッパでは最近、実用鋼も含

めた鉄鋼材料研究が増えてきた。前述と同様、鉄中のCuの析出現象を始め²⁴)、Fe-Cr-Mo鋼のスピンノーダル分解²⁵)、0.5%窒素添加オーステナイト鋼と0.5%炭素添加オーステナイト鋼の比較例²⁶)、Fe-Cr-Ni-Mo-Al-Ti鋼中の金属間化合物の評価例²⁷)が報告されている。特に文献²⁷)ではアトムプローブ法との併用により鋼中に内包する各種の析出物の分離評価を行っており、鉄鋼材料の複雑な組織に対するアプローチの1つとして重要である。その他にも同手法との併用例はマルエージング鋼²⁸)、Fe-C-Mn合金²⁹)、陽電子消滅法との併用で圧力容器鋼の中性子照射による微細組織変化³⁰)、PH13-MO鋼中の炭化物評価³¹)、オーステナイト中の転位上に析出したNbCの研究例がある³²)。国内では著者らのCr-Mo-Al-Ni鋼中のNiAl析出物についてのX線小角散乱の研究^{58, 59})があるが中性子小角散乱を利用した鉄鋼材料研究は池田らの研究、原子炉用A533B鋼の照射後の微細組織変化に関するFukuyaらの研究が報告されている程度に留まっている^{60, 61})。

4 小角散乱実験を利用して どのような情報が得られるか？

さて、前述までのように合金の析出現象をはじめとして極めて多くの小角散乱法を利用した研究があるにもかかわらず、鉄鋼材料では研究例が比較的少ない理由はどこにあるだろうか。上述のように、ラボX線小角の利用が困難であったり、中性子小角のマシントイムが不十分であったことに加えて、微細組織の研究に小角散乱法が鉄鋼材料研究者にとって必要と感じられなかったことは否定できない。分解能の向上に留まらず、局所化学組成の分析能力、元素選択性や3次元像の構築など透過電子顕微鏡技術の適用範囲の拡大は著しい。また、鉄鋼材料研究にはアトムプローブ法も利用可能であり、微細組織の解析手法に事欠かない。これらの手法と比較して小角散乱法を使うメリットはどこにあるだろうか？端的に言えば「異なる試料間の平均微細組織の高精度の比較」に最大の特徴がある。この特徴のため小角散乱法を使った研究の多くが「析出現象のキネティクス」に重点を置いた研究であった。析出現象には必ず析出物のサイズ分布を伴い、キネティクスを扱う上で平均サイズ変化や析出量の変化、相似性を保持した成長とそれからのずれ等を議論するためには十分に広い領域で統計良く微細組織評価を行わなくてはならない。この目的には小角散乱法が他手法と比較して大きなアドバンテージを持っている。では、この特徴を実用鉄鋼材料研究にどのように利用可能であろうか。キネティクスに関していえば、J-PARC稼働後はその高輝度性を生かしてin-situ研究が可能になる。これにより、実用材料の各プロセス

で微細組織がどのように形成されるかという知見が得られることが期待される。他方、各種の手法を相補的に用いて各析出物のサイズ、析出量を決定する文献²⁷⁾のような利用も可能である。ただし、この場合にはある試料を徹底的に調べ尽くすという使い方となり、小角散乱法は「広い領域の評価」という特徴を有する手法として貢献することになる。これらのアプローチに加え、著者が鉄鋼材料の小角散乱研究で重要になってくると考えているのは種々の直接観察手法では有意な差異が認められないにも関わらず、特性には少なからぬ違いがあるような試料における小角散乱の利用である。その例として13Cr-8Ni-1.2Mo-Al (2.3, 2.7, 3.1 at%Al) ステンレス鋼の研究結果を図5および6に示す⁵⁹⁾。図5は550°Cで5時間の熱処理を行った13Cr-8Ni-1.2Mo-Al (2.3, 2.7, 3.1 at%Al) ステンレス鋼のNiAlの規則回折点で結像した暗視野像である。いずれの試料においてもB2型(CsCl型)のNiAl相が10 nm以下の微細なスケールでマトリクスに整合析出している。NiAl析出物の析出過程および強度との関係は2.3 at%Al合金においてTEM、アトムプローブ、SAXSを相補的に用いて検討されており、このNiAl析出物が機械特性の向上に寄与していることが判明している⁵⁸⁾。この例ではAl量を変化させたことによる強度と微細組織との関係を検討した。図5 (a) - (c) に見られるようにAl添加量に関わらず、NiAl析出物の形状、分散状況に直接観察か

ら指摘できるような顕著な差異は見られない。にもかかわらず、引張強度は添加Al量の増加に伴って、1400、1500、1580 MPaと大きくなる。添加Al量の増大はNiAl析出物の体積分率の増大を引き起こすことは当然予想されるが、この体積分率の増大がNiAl析出物のサイズ変化によるのか、数密度の増加によるものなのかは予想不能である。そこで前述のように、異なる試料間の比較を得意とする小角散乱法を用いた例を以下に示す。本測定には鉄系の材料に対して最適化したラボX線小角散乱を用いている。図6は図5の各合金に対応する小角散乱プロファイルである。これを前述の排除体積を持った析出物に適した解析モデル³⁹⁾を用い、フィッティングを行った結果を図6に実線で示している。また、(a) - (c) の右上にフィッティングによりピーク値を最適化したサイズ分布関数を示す(分布幅はいずれの試料においても同一値に固定した)。図のようにAl含有量に関わらずいずれの試料においても分布関数のピーク値は $R=2.8$ nmで一定値を取る。一方、図中に矢印で示したように 0.4 nm^{-1} 付近にはいずれの試料においても粒子間干渉による弱いピークが観測される。このピークはAl量の増加とともに明瞭になる。粒子間干渉ピークのこのような変化は粒子の体積分率の増加によるもので、フィッティング結果として得られる排除体積部分を含めた体積分率 η は2.3, 2.7, 3.1 at%Al合金でそれぞれ0.05, 0.08, 0.12と増加する。また、このモデルでは排

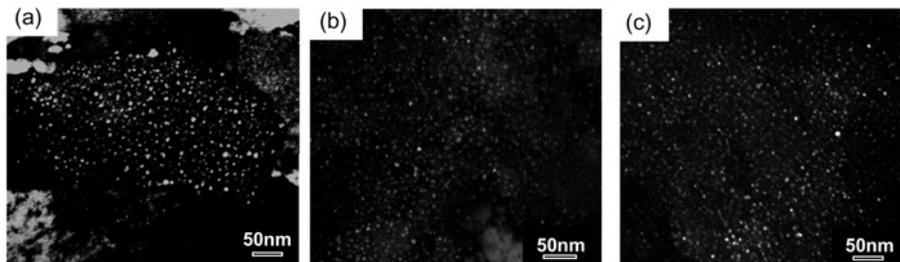


図5 550°Cで5時間の熱処理を行った13Cr-8Ni-1.2Mo-Al (2.3, 2.7, 3.1 at%Al) ステンレス鋼のNiAlの規則回折点で結像した暗視野像 (a) 2.3at%, (b) 2.7at%, (c) 3.1at%

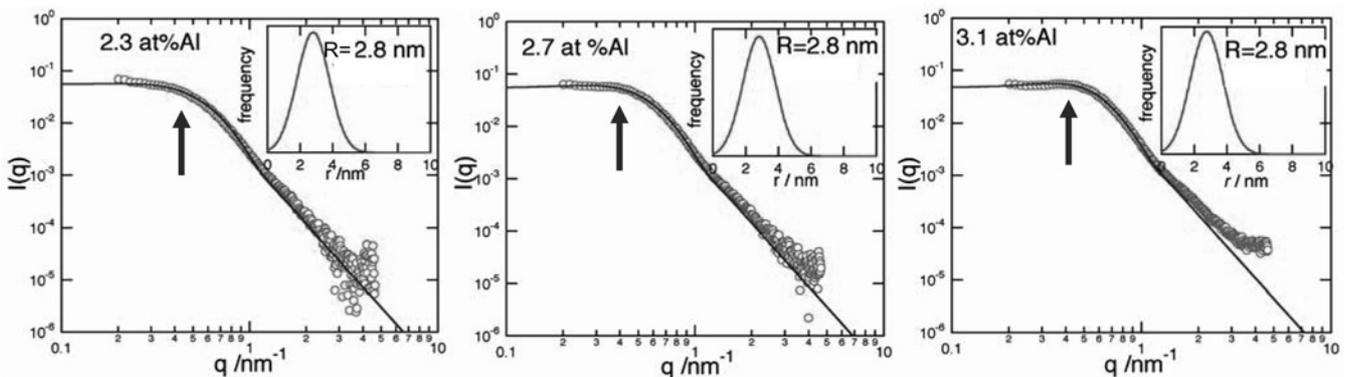


図6 550°Cで5時間の熱処理を行った13Cr-8Ni-1.2Mo-Al (2.3, 2.7, 3.1 at%Al) ステンレス鋼のX線小角散乱プロファイル (a) 2.3at%, (b) 2.7at%, (c) 3.1at%

除体積の大きさを粒子サイズの実数倍として表しており、その値がそれぞれ1.5, 1.4, 1.2と減少しており、粒子間隔が小さくなっていることを示している。この2つのパラメータから実際の粒子の体積分率変化に変換するとA1量の少ない順に0.02、0.03、0.07となり、体積分率の増加が半定量的に確認できる。(体積分率の絶対値そのものは構造因子モデルの精度にもよるため、大きな意味を持たない。重要であるのは相対的な変化である。) 以上の結果と平均粒子サイズが一定であることからA1量の増加によりNiAl析出物の体積分率の増加が数密度の増加としてもたらされていることが明らかである。A1の添加量の差がわずかであるため、各合金の他の材料学的なパラメータは一定であると考えられ、観測された引張強度の増加の主因はNiAl析出物の数密度の増加にあると結論できる。このように、小角散乱法の高い平均スケール決定精度と異なる試料間の比較により直接観察法では識別できない違いを見いだすことができ、材料特性と微細組織とのより詳細な関係を解明可能である。

鉄鋼材料では着目している析出物に加え、それ以外の析出物が混在していることが多い。そのような場合に小角散乱法はどの程度対応できるかを次に議論する。0次のピークを解析する小角散乱法の場合、図1に示した通り行路差0の状態を起点とするため結晶構造の情報(面間隔d)を含まない。(これに対し、回折ピークの広がり解析し、サイズに関する情報を得る場合の起点は「位相差0の状態は行路差 $2d\sin\theta$ が λ の整数倍」という条件、つまり、Braggの式を満たす場合であるから、結晶構造に関する情報を含んでいる。) したがって、小角散乱法で析出物の種類を区別する方法はサイズ(形状)と濃度だけである。それぞれがプロファイル形状にどのような変化を引き起こすかについては(6)式、(7)式を改めて見ていただきたい。既に述べてきた通り、サイズについての情報はプロファイルの広がり方、即ち図2の横軸 q 方向にその差が現れる。いずれの形状因子についても粒子のサイズに関する情報は(5)式に見られるように qR など q との積の形で含まれており、それ以外のパラメータが含まれない。これに対し、マトリクスと析出物の濃度差は散乱長密度の差 $\Delta\rho$ にほぼ対応する。したがって析出物の濃度差は縦軸方向の差として情報が現れる。ところが縦軸方向を決定しているパラメータは(6)、(7)式に見られるように粒子の体積、粒子の個数も同様であり、これらの積として縦軸 $I(q)$ 中での位置を決定する。したがって、複数種の析出物の濃度がそれぞれ明らかであればそれぞれの析出物に対する n を決定できる可能性があるが、複数種の析出物の濃度が不明であれば n を決定することは困難である。同じように非平衡析出物のように濃度がサイズごとに変化しているような場合、両者に何らかの相関をあらかじめ予想できない限り、解析は困難で

ある。以上のような状況では「鉄鋼材料研究にはやはり使えない」という感想を持たれるかもしれない。しかし、これらの弱点はむしろ試料の調整により克服可能である点も多い。図7には小角散乱法実験により有効なデータを抽出可能な系について模式的に示した。図7(a)および(b)は析出過程のキネティクス研究に使われている系、(c)は上述のNiAl析出物と引張強度との関係についての例に挙げた系である。(d)は複数種の析出物が混在している例である。このような系について(d)の右端の試料のみの測定から情報を抽出する場合にはTEM, AP, SEMなど各手法を総動員した総合的なアプローチが必要である。一方、複数種の析出物が存在していても、特定温度の熱処理等により着目する析出物のみを増やしたり、成長させたりすることも、鉄鋼材料研究では可能な場合がある。特に着目する析出物が存在せず、その他の析出物が存在している状態((d)-左端)を作成することが可能であればこの析出物の濃度が不明であってもこの試料を基準とし、そこからの変化を調べることで着目する析出物の情報が引き出せる。この一例として図8に6000系A1合金の小角散乱プロファイルを示した⁵⁹⁾。この例では同一組成でT6熱処理およびその改良型の熱処理を行った3試料における比較を行っている。これらの3試料はいずれも強度上昇に寄与する β'' 相と強度には寄与しないサブミクロンスケールの析出物が混在している。ここでは溶体化処理により β'' 相、GP zone等のナノスケール析出物のみを溶解し、サブミクロンスケールの析出物のみ状態を作ることができるため、溶体化処理材からの差分を取り出すことでナノスケール析出物の情報を抽出することができる。この結果、 β'' 相の微細化が柱状から球状へと形状の等方化を伴いながら生じていることが定量的に明らかとなり、このことが強度上昇と破壊靱性の双方が向上する原因であることが示唆された⁵⁹⁾。鉄鋼材

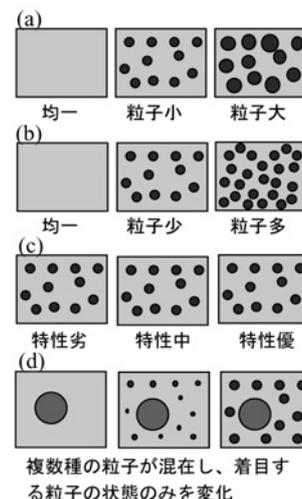


図7 小角散乱実験により有効なデータを抽出可能な系の概念図

料においても適当な熱処理により、特定の析出物のみを溶解させることができればそれを標準材として図7 (d) のケースのように着目する析出物の情報を抽出する方法は有効であると考えられる。ただし、(6) (7) 式より明らかな様に小角散乱の場合、体積の2乗が散乱に寄与するため、粒子サイズが大きい析出物のシグナルは大きい。図9にサイズの異なる2種類の粒子が体積比4 (大粒子) : 1 (小粒子) で存在した場合の例を示した。このように両者の粒子サイズの差が小さな場合 (粒子半径45 nmと10 nmの析出物が混在) には強いシグナルからの小さな変化を見ることになるため、精度が落ちる。両者のサイズ差が大きい場合 (粒子半径45 nmと2.5 nmの析出物が混在) には大粒子からのシグナルの減衰が急進で

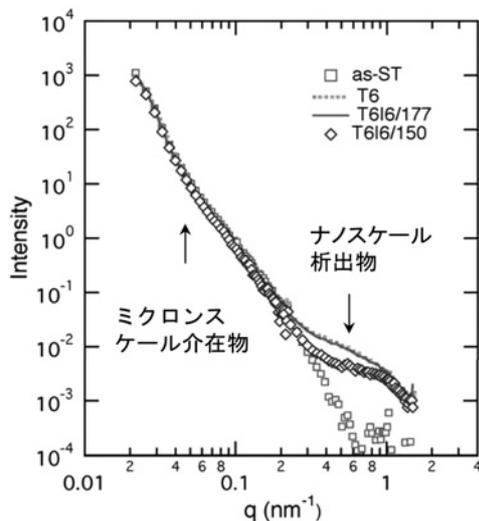


図8 溶態化処理、T6熱処理および改良型T6熱処理を行った6000系Al合金の小角散乱プロファイル

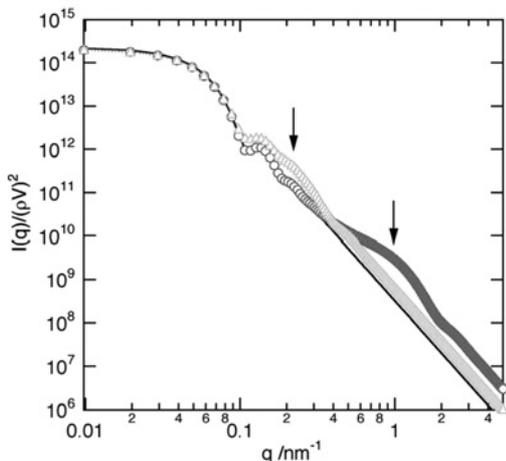


図9 濃度が同じでサイズの異なる2種類の粒子が体積比4 (大粒子) 対1 (小粒子) で存在した場合の小角散乱プロファイル (計算値)。実線は半径45nmの球状粒子からのプロファイルでこれに10nm (△) または2.5nm (○) の粒子が存在しているプロファイル。矢印で示した部分に小粒子からの散乱の寄与が現れている。このように同じ体積比でも粒子サイズの差が大きい場合は小粒子からの散乱が容易に識別できる。

あるため、比較的精度よく分離できる。どの程度の粒子サイズの差が分離可能かについては小粒子からの散乱強度を $I_S(q)$ 大粒子の散乱強度を $I_L(q)$ とすると両者の散乱強度比 $I_S(q) / I_L(q)$ が高q側で1~10程度以上であることを目安とすると良い。この強度比は形状因子 $F(q)$ (球形粒子の場合は(5)式) と(6)式を使って計算可能であるが簡便には以下の式で見積ることができる。

$$\frac{I_S(q)}{I_L(q)} = \frac{V_S R_L}{V_L R_S} \left(\frac{\Delta \rho_S}{\Delta \rho_L} \right)^2 \dots\dots\dots (8)$$

ここで $V_S, R_S, \Delta \rho_S$ はそれぞれ小粒子の総体積、粒子半径、マトリクスとの散乱長コントラスト、 $V_L, R_L, \Delta \rho_L$ は大粒子のそれらである。大粒子、小粒子の濃度が同じであれば右辺括弧内は1となるから体積比とサイズ比から分離の可否を概算することが可能である。なお、前述の図8に示したケースで変化のなかった低q側のプロファイルは大きな粒子、介在物からの散乱に対応している。JRR-3に設置されている中性子小角散乱装置では波長0.6 nmと長い波長を利用しているため、到達可能な最小qの値が 0.01 nm^{-1} であり、これは実空間スケールで300 nm程度の粒径まで評価可能であることを意味している。さらに現在は中性子の集光デバイスがインストールされており、これを利用すると 0.002 nm^{-1} 程度まで到達可能で実空間で数 μm の析出物や介在物を評価可能である⁶²⁻⁶⁴。中性子小角散乱ではビームサイズが1~2 cm、鉄鋼材料の場合、厚さ2 mm程度の試料で評価を行うため、数 μm の析出物や介在物に対しても十分な統計となる領域の評価を行うことができる。このため、たとえば衝撃特性におよぼす介在物の影響等、通常、定量的な評価が難しい課題に利用可能であり、現在、この特徴を生かした研究を茨城大学、物材機構、原子力機構の3機関の共同で試験的に進めている。

中性子小角散乱法でフェライト系の材料を研究する場合に重要となるのが磁気散乱の存在である。中性子は小さな磁石として性質を持つため、濃度の差を反映した核散乱 ($I_n(q)$) に加えて局所磁化の分布を反映した磁気散乱 ($I_m(q)$) が中性子小角散乱には現れる。観測される強度は非偏極中性子に対しては

$$I(q) = I_n(q) + \langle \sin^2 \alpha \rangle I_m(q) \dots\dots\dots (9)$$

と表されるから、両者を分離するためには散乱角と磁化方向との角度 α を知る必要がある ($\langle \rangle$ は全てのモーメントに対する平均の意味)^{43,44}。このため、フェライト系の材料の微細構造解析を行うためには、磁場中で測定し、試料の磁化を飽和させ、磁化方向と垂直な方向と平行な方向を別々に観測することで磁気散乱と核散乱とを分離することが望ましい。この点は構造材料としての鉄鋼材料研究には煩雑さを増す面

があるが大きな利点として作用する側面もある。上述のように $I(q)$ が体積の2乗に比例するため、数nm前後の散乱体からの小角散乱を検出するためにはマトリクスと散乱体とのコントラストがある程度大きい必要がある。ところが例えばクラスタリングの初期段階では濃度の差が小さいケースが少なからず存在する。このような場合に磁気散乱を利用すると例えば数10%のCuを含んだ鉄は常磁性であり、強磁性のフェライト母相と比較して大きなコントラストが得られることが予想される。実際にFe-Si-B-Nb-Cuアモルファス合金中の非晶質Cu濃化クラスターに対して中性子小角散乱を適用した例^{22, 23)}では核散乱コントラストは不十分で核散乱成分にはクラスタリングを示すシグナルが観測できなかったが磁気散乱成分には図10に示したようにCu濃化クラスターによる散乱が明瞭に観測された。この合金ではクラスタリングが結晶化より低温で生じ、最終的にfccCuとなってFe-Si相の不均一核生成サイトとして働き、結晶化後の組織を微細化する。図10はクラスタリングが生じてからFe-Si相が結晶化するまでの間にCu濃化クラスターが粗大化する証拠を捉えた結果である。この研究から過剰なCuの添加によりクラスタリングのキネティクスが促進され、Fe-Si相の結晶化が生じる時点の不均一核生成サイトの数密度の減少につながり、結晶粒微細化に弊害を及ぼすことが明らかとなった。反対にCu合金中に形成するbcc-Feの様子を磁気散乱で測定している例も報告されている。

最後に、中性子小角散乱を利用した今後の研究展開として考えられる in-situ 実験の最近の例として、高窒素鋼の引張応力下での小角散乱プロファイルの変化を図11に示す⁶⁰⁾。この例では析出物や介在物のないオーステナイト鋼にも関わらず強い散乱が 0.1nm^{-1} 以下に現れている。この散乱強度が引張応力負荷により変化しており、転位組織との関係が示唆される。転位からの散乱についてはいくつかの論文⁶⁵⁻⁶⁸⁾があるがそのコントラストが弱いこと、極小 q までの測定が必要であること、転位組織が複雑であり、モデル化が困難であること等から十分な理解が共有されるまでには至っていない。J-PARCにおける小角散乱装置の高輝度化、Bragg ピークとの同時観察、中性子集光技術による小角分解能の向上がこの分野での研究促進に大きく貢献することが期待できる。同時にこの例の様にモデル化が複雑である現象についてはモデル合金や単結晶の研究等、対象を単純化した系におけるデータの蓄積も重要であることを加えておく。

5 今後の発展にむけて

上述の様に、小角散乱法は微細組織の平均スケールの高精度評価や異なる試料間の比較に極めて有効な手法であり、鉄

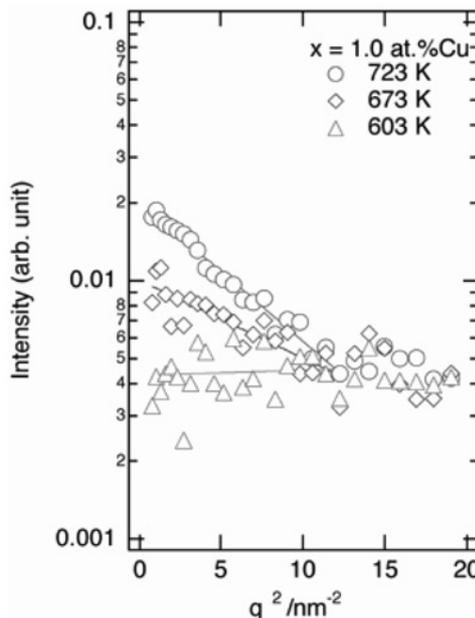


図10 Fe-Si-B-Nb-Cuアモルファス合金中の非晶質Cu-enriched クラスタからの中性子小角散乱の磁気散乱成分のプロファイル

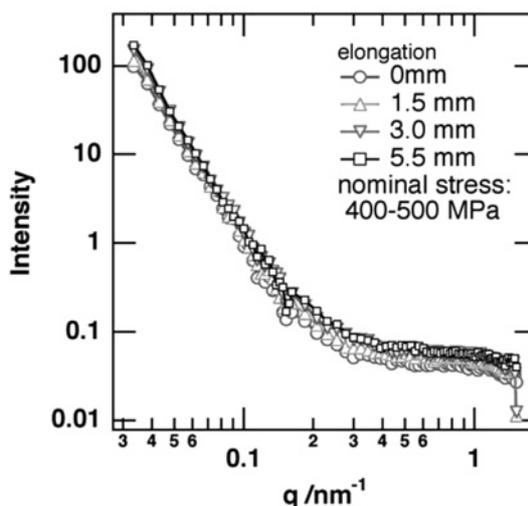


図11 オーステナイト系ステンレス鋼の引張応力下(塑性変形領域)での小角散乱プロファイル

鋼材料研究において組織と特性との関係を理解する上で比類のない情報を与える。しかしながら、特に国内鉄鋼業界においてはマシンタイムの問題や解析手法の特殊性等からあまり普及した手法とは言い難い。このような状況を克服すべく、物材機構では鉄鋼材料に適した高輝度—高透過能型のラボX線小角を整備している。原子力機構においては産業分野の利用を促進する目的で各種制度が整備、拡充されている。さらに今年度から鉄鋼協会のご支援をいただき、茨城大学友田教授を中心に産発プロジェクト「中性子利用鉄鋼評価技術の基礎検討に係る研究」がスタートし、小角散乱法も粉末回折、残留応力測定等と並ぶ利用の柱として鉄鋼研究への利用促進を図っており、各種研究会や勉強会の開催や共同研究を開始

している。さらに、中性子のトライアルユース制度の利用や、物材機構ラボ小角の利用等、各種のチャンネルで実際に小角散乱測定を行う方法があるので会員の皆様からの積極的な提案を歓迎したい。このような動きや本報を通じて鉄鋼研究を中心とした構造材料分野の小角散乱ユーザーグループが形成され、J-PARC稼働時に活発なグループとして活動できる一助となれば幸いである。

参考文献

- 1) A. Guinier : Nature, 142 (1938), 569.
- 2) A. Guinier and A Fournet : Small-Angle Scattering of X-rays, Wiley, (1955)
- 3) 例 えば S. Koizumi : J. Polym. Sci. B, 42 (2004), 3148.
- 4) 例 えば S. Miyata, K. Osamura and J. Suzuki : J. Phys. Soc. Jpn., 70 (2001), 2098.
- 5) S.P. Sigal, H. Herman and G. Kostorz : J. Appl. Cryst, 11 (1978), 572.
- 6) M. Kompatscher, BB. Deme, G. Kostorz, Ch. Sommen and E.F. Wassermann : J. Acta. Mater, 50(2002), 1581.
- 7) H. Okuda, K. Osamura, Y. Amemiya and H. Hashizume : J. Jpn. Inst. Metals, 52 (1988), 375.
- 8) H. Okuda, M. Tanaka, K. Osamura and Y. Amemiya : Acta Metal. Mater., 41 (1993), 1733.
- 9) H. Okuda, I. Tanaka, K. Osamura, M Osawa, K. Ito and Y. Ammiya : J. Appl. Cryst., 30 (1997), 586.
- 10) 奥田浩司 : 日本結晶学会誌, 41 (1999), 327.
- 11) H. Okuda, S. Ochiai, K. Ito and Y Amemiya : Scripta Mater., 46 (2002), 795.
- 12) A.D. Sequeira, G. Kostorz and J.S. Pedersen : J. Appl. Cryst, 30 (1997), 575.
- 13) M Kompatscher, B. Schonfeld, H. Heinrich and G. Kostorz : J. Appl. Cryst. 33 (2000), 488.
- 14) O. Paris, M Fährmann, E. Fährmann, T.M. Pollock and P. Fratzl : Acta Mater., 45 (1997), 1085.
- 15) J. Kohlbrecher, A. Wiedenmann and H Wollenberger : Physica B, 213 (1995), 579.
- 16) J. Kohlbrecher, A. Wiedenmann and H Wollenberger : Mater. Sci. Forum 225 (1996), 627.
- 17) J. Löffler, H.B. Braun, W. Wagner, G. Kostorz, and A. Wiedenmann : Phys. Rev. B, 71 (2005), 134410.
- 18) C. Vecchini, O. Moze, K. Suzuki, P.K. Pranzas, J. Weissmuller and A. Michels : Appl. Phys. let., 87 (2005), 202509.
- 19) V.V. Bliznuk, V.G. Gavriljuk, G.P. Kopitsa, S.V. Grigoriev and V.V. Runov : Acta Mater., 52 (2004), 4791.
- 20) J. Suzuki, Y. Endoh, M. Arai, M. Furusaka and H. Yoshizawa : J. Phys. Soc. Jpn, 59 (1990), 718.
- 21) M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Funahashi, T. Ishigaki, H. Kuwano and Y. Hamaguchi : Mater. Trans, JIM., 36 (1995), 918.
- 22) M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, J.S. Pedersen and S. Linderoth : NanoSt. Mater., 12 (1999), 693.
- 23) M. Ohnuma, K. Hono, S. Linderoth, J.S. Pedersen, Y. Yoshizawa and H. Onodera : Acta mater., 48 (2000), 4783.
- 24) S.C. Glade, B.D. Wirth, G.R. Odette, P. Asoka-Kumar, P.A. Strene and R.H. Howell : Philo. Mag., 85 (2005), 629.
- 25) A. Isalgue, M. Anglada, J. Rodriguez-Caravajal and A. de Geyer : J. Mater.. Sci., 25 (1990), 4977.
- 26) V.M. Nadutov, L.A. Bulavin and V.M. Garamus : Mater.Sci. & Eng. A, 264 (1999), 286.
- 27) M. Bischof, S. Erlach, P Staron, H. Leitner, C. Scheu and H. Clemens : Z. Metallkd., 96 (2005), 1074.
- 28) H. Leitner, H. Clemens, S. Höring, N. Wanderka, J. Banhart, P. Staron and B. Jammig : Z. Metallkd., 95 (2004), 644.
- 29) M.K. Miller, B.D. Wirth and G.R. Odette : Mater. Sci.& Eng. A, 353 (2003), 133.
- 30) S.C. Glade, B.D. Wirth, G.R. Odette and P. Asoka-Kumar : J. Nucl. Mater., 351 (2006), 197.
- 31) J. Mittra, G.K. Dey, D. Sen, A.K. Patra, S. Mazumder and P.K. De : Scripta Mater, 51 (2004), 349.
- 32) Y.J. Wang and H.S. Zurob : Appl. Phys. A, 74 (2002) suppl., S1213.
- 33) 放射光トライアルユースについては財団法人高輝度光科学センターホームページ : http://www.spring8.or.jp/ja/users/new_user/Industrial を参照にされたい
中性子トライアルユース制度については : 財団法人放射線利用振興協会 : <http://www.rada.or.jp/index.html> を参照にされたい
- 34) L.A. Feigin and D.I. Svergun : Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering, Plenum Press, (1987), 92.

- 35) 松岡秀樹：日本結晶学会誌, 41, (1999), 213.
- 36) M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, J. S. Pedersen, S. Mitani and H. Fujimori : Mater. Sci.Forum, 307, 171 (1999)
- 37) 大沼正人, 宝野和博：日本応用磁気学会誌, 26, 915 (2002)
- 38) 奥田浩司, 長村光造：日本金属学会誌, 10, 825 (1985)
- 39) J. S. Pedersen : J. Appl. Cryst., 27, (1994), 595.
- 40) O. Glatter and O. Kratky : Small Angle Scattering of X-rays, Academic Press, (1982)
- 41) 大沼正人：金属ナノ組織解析法, 宝野和博, 弘津禎彦編, アグネ技術センター, (2006), 297.
- 42) 奥田浩司：日本結晶学会誌, 41 (1999), 327.
- 43) 鈴木淳市：日本応用磁気学会誌, 19 (1995), 840.
- 44) 鈴木淳市：日本結晶学会誌, 46 (2004), 381.
- 45) 大沼正人：金属, 73 (2003), 1233, 金属, 74 (2005), 79.
- 46) J.S. Pedersen : Advances in Colloid and Interface Science, 70, (1997), 171.
- 47) G. Kostorz : J. Appl. Cryst., 24 (1991), 444.
- 48) G. Kostorz : Modern Aspects of Small-angle scattering, ed. by H. Brumverger, Kluwer Academic Publisher, (1995), ISBN 0-7923-3251-2, 255.
- 49) P Fratzl : J. Appl. Cryst., 36 (2003), 397.
- 50) H. Okuda, I. Murase, R. Kurosaki, E. Nakagawa, S. Ochiai, Y. Yokoyama, J. Saida and A. Inoue : Intermetallics, 14 (2006), 1038.
- 51) D. Mukherji, P. Strunz, D. Del Genovese, R. Gilles, J. Rösler and A. Wiedenmann : Metall. & Mater. Trans., 34A (2003), 2781.
- 52) M. Furusaka, Y. Ishikawa, S. Yamaguchi and Y. Fujino : Physica B & C, 120 (1983), 383.
- 53) S. Katano and M. Iizumi : J. Phys. Soc. Jpn, 51 (1981), 347.
- 54) K. Osamura, H. Okuda, M. Tkashima, K. Asano and M. Furusaka : Mater. Trans., JIM, 34 (1993), 305.
- 55) K. Osamura, H. Okuda, K. Asano, M. Furusaka, K. Kishida, Fu. Kurosawa and R. Uemori : ISIJ Int., 34 (1994), 346.
- 56) T. Ujihara and K. Osamura : Acta Matr., 48 (2000), 1629.
- 57) 長村光造：日本金属学会会報, 23 (1984), 153.
- 58) D.H. Ping, M. Ohnuma, Y. Hirakawa, Y. Kadoya and K. Hono, Mater.Sci. & Eng. A, 397 (2005), 285.
- 59) 大沼正人, 鈴木淳市：分析化学, 55 (2006), 381.
- 60) 池田圭太, 友田陽, 鈴木淳市, 盛合敦, 神山崇：鉄と鋼, 91 (2005), 34.
- 61) K. Fukuya, K. Ohno, H. Nakata, S. Dumbill and J.M. Hyde : J. Nucl. Mater., 312 (2003), 163.
- 62) J. Suzuki, T. Oku, T. Adachi, H.M. Shimizu, T. Hirumachi, T. Tsuchihashi and I Watanabe : J. Appl. Cryst. (2003), 36, 795.
- 63) J. Suzuki, T. Oku, T. Adachi, H.M. Shimizu, Y. Kiyonagi, T. Kamiyama, F. Hiraga, H. Iwasa, K. Sato and M. Furusaka : Nucl. Inst. & Meth. Phys. Res., A 529 (2003), 120.
- 64) T. Oku, J. Suzuki, H. Sasao, T. Adachi, T. Shinohara, K. Ikeda, T. Morishima, K. Sakai, Y. Kiyonagi, M. Furusaka and H.M. Shimizu : Nucl. Inst. & Meth. Phys. Res., A 529 (2003), 116.
- 65) H.H. Atkinson and P.B. Hirsh : Philos. Mag., 3 (1958), 213.
- 66) G. Göltz, H. Kronmüller, A. Seeger, H. Scheuer and W. Schmatz : Philos. Mag. A, 54 (1986), 213.
- 67) R. Thomson, L.E. Levine and G.G. Long : Acta Cryst.A, 55 (1999), 433.
- 68) G.G. Long and L.E. Levine : Acta Cryst. A, 61 (2005), 557.

(2006年8月7日受付)