



若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

# 中性子・X線小角散乱法の普及を目指して

Toward the Spread of Small-Angle Neutron and X-ray Scattering  
for Steel Research

大場洋次郎

Yojiro Oba

京都大学  
原子炉実験所  
助教

## 1 はじめに

筆者が所属する研究室(粒子線基礎物性研究部門 粒子線物性学研究分野)は、中性子線小角散乱法(SANS)とX線小角散乱法(SAXS)を用いた様々な材料のナノ構造解析を行っている。SANSとSAXSの適用範囲は広く、ポリマーやゲル等のソフトマターの解析でこれらの手法がよく用いられている一方で、鉄鋼等の金属材料や磁性材料の微細構造解析にも有効である。当研究室では、これまでソフトマターやバイオマターを中心にSANSとSAXSを用いた研究が進められてきており、これに加えて筆者は鉄鋼材料や磁性材料等への展開を進めている。本稿ではSANSとSAXSの特徴を概説し、筆者が取り組んできた鉄鋼材料への応用例の一端を紹介する。また、小角散乱法の最近の進展に合わせた現在の新たな取り組みについても述べる。

## 2 小角散乱法

小角散乱法は鉄鋼研究においてはなじみの薄い手法であると思うので、最初にその特徴を簡単に説明する。詳細については参考文献<sup>1,2)</sup>等をご参照頂きたい。小角散乱法は構造解析に用いられる散乱法の一つであり、X線回折法でよく利用されるScherrerの式やWilliamson-Hallプロット等のような、散乱プロファイルの線幅の解析に近い。基本的なSANS・SAXS装置の構成を図1に示す。回折法と同様に試料に中性子もしくはX線を照射し、散乱角 $2\theta$ の方向に生じた散乱中性子・X線のプロファイルを測定する。大きな違いは、名前の通り散乱角が約 $10^\circ$ 以下、場合によっては $0.01^\circ$ 以下の小角領域を測定することである。これを可能にするために、極小のピンホールを線源と試料の間に複数配置し、発散角の小さなビームのみを試料に入射させる。回折法よりも小さな散乱角の測定であるため、実空間では結晶構造よりも大きな約 $0.5\text{nm}$ から数

$\mu\text{m}$ 程度までの構造がターゲットとなる。小角散乱法では線幅だけでなくプロファイルの形状(散乱ベクトル依存性)を解析し、散乱強度を絶対強度で扱うことにより、散乱体の形状やサイズ、数密度等を詳細に見積もることができる。

同様の微細組織の解析法としては、TEMやSEMをはじめとする顕微鏡が盛んに利用されている。これらの直接観察手法は微細組織の形態について明快な結果を与える優れた手法である。これと比較してSANS・SAXSは、得られた結果の解釈が難しいという欠点はあるが、測定領域が圧倒的に大きく、定量性に優れるという特徴を持つ。例えば、数 $\text{nm}$ の組織を観察する場合、1枚のTEM像で観察できる試料の体積は大まかに言って $10^{-3} - 0.1\mu\text{m}^3$ 程度であろう。これに対してSAXSでは、直径 $0.1 - 0.5\text{mm}$ 程度のビームを厚さ約 $30\mu\text{m}$ の試料に照射して測定するため、一度に約 $10^5 - 10^6\mu\text{m}^3$ の体積を測定できる。さらにSANSでは、直径 $10\text{mm}$ 程度のビームを厚さ約 $2\text{mm}$ の試料に照射するため、測定できる体積は約 $10^{11}\mu\text{m}^3$ となる<sup>3)</sup>。

## 3 SAXSとSANSを併用した鉄鋼中の微細組織の解析

鉄鋼材料にSANS・SAXSを適用することで、析出物・介

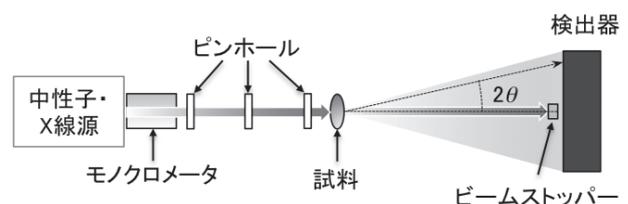


図1 SANS・SAXS装置の模式図  
線源から入射した中性子・X線はモノクロメータで単色化され、ピンホールで発散角の小さなビームのみが取り出される。ダイレクトビームは検出器前のビームストッパーで遮られ、試料による散乱ビームのみが検出される

在物等の形状やサイズ、数密度、配向性等の定量的な評価が可能となる。これまで、微細組織の解析は電子顕微鏡の発達と共に進歩し、様々な新現象が発見されてきた。次の段階では、微細組織と力学特性の関係を定量的な値を用いて精密化し、より高度な材料開発へと発展させることが期待される。日本鉄鋼協会の平成18年度産発プロジェクト「中性子利用鉄鋼評価技術の基礎検討に係る研究」やC型研究会「新世代中性子源を利用した鉄鋼元素機能研究会」を通して、SANSとSAXSについても様々な検討がなされ、鉄鋼材料への適用とノウハウの蓄積が行われてきた。

これらの活動の中から、SANSとSAXSの併用が鉄鋼材料の解析に有効であることが分かってきた。SANSとSAXSから得られる微細組織の情報は基本的に同じものであるが、両者には各元素の中性子とX線に対する散乱能の違いが反映される。SANSプロファイルとSAXSプロファイルの比 $I_{SAXS}/I_{SANS}$ を取ることで散乱能の情報 $\Delta\rho_x^2/\Delta\rho_n^2$ を抽出することができ、この値が微細組織の組成によって一意に決まることから、微細組織の組成を解析することができる<sup>4,5)</sup>。析出物が小さくなるに連れて従来の手法では析出物の組成解析は困難になっていたが、この $I_{SAXS}/I_{SANS}$ を利用した解析は1nmよりも小さなサイズに対しても基本的に適用可能であるという強みを持っている。

これまで筆者は、平成21年度から上記のC型研究会に参加し、SANSとSAXSを併用して鉄鋼中の析出物や介在物の解析を行ってきた。V添加中炭素鋼の解析では、析出過程における保持温度の上昇に伴って析出物が粗大化し、数密度が減少することを定量的に見積れることを示した<sup>6)</sup>。また、高温では析出物は円盤状で、組成はNaCl型VCであるのに対し、低温では球状に近くなり、組成は炭素の欠損したVC<sub>0.9</sub>となることを明らかにした。さらに低温においては、析出物の組成は炭素の欠損したVC<sub>x</sub>系では説明できず、FeがVを約3割置換している可能性を見出した(図2)<sup>7)</sup>。同様に、V-TiおよびV-Nb複合添加鋼についても小角散乱法を適用した解析を行った<sup>8)</sup>。この他に、硫黄快削鋼中の介在物についてもSANSとSAXSを適用し、介在物の形状、サイズ、数密度、組成に加えて、異方性と配向性等も定量的に解析できることを示した<sup>9)</sup>。近年は鉄鋼さびにもSANSとSAXSの適用を進めている。人工合成Fe-Ti混合非晶質さび粒子において、Tiの添加量に依存した水の吸着状態の変化を明らかにした<sup>10)</sup>。

#### 4 鉄鋼研究における小角散乱法の展開

以上のようにSANS・SAXSは微細組織の解析に有効な手法であるが、実験装置・施設は回折法や電子顕微鏡に比べ

て限られている。特にSANS測定可能な場所は極めて少なく、現在稼働中の国内の共用SANS装置は、大型加速器中性子源J-PARCに設置されたTAIKANと京都大学研究用原子炉KURに設置されたKUR-SANSのみである(図3)。

KUR-SANSは、強度が弱いことからこれまであまり注目されていなかったが、貴重なSANS装置の一つである<sup>11)</sup>。SANSの利用拡大には、このような装置も見逃さず効果的に活用し、SANS利用の機会を増加させる必要がある。2011年度にKUR-SANSにおいて鉄鋼材料の測定の可能性の検討が行われ、数時間から一晩程度の長時間測定することで良好な結果が得られ、充分実用的なレベルであることが分かった。筆者もこの検討に加わり、2012年度からKUR-SANSの装置管理グループに着任し、鉄鋼材料の測定に合わせたKUR-SANSの改修計画をスタートした。2012年度は、鉄鋼の測定に必須となる磁場印加装置や、結晶材料で問題となる多重回折を

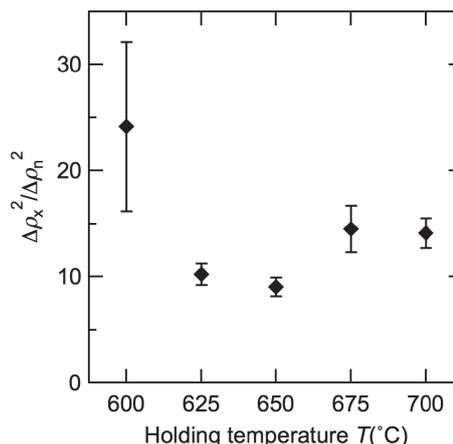


図2 V添加中炭素鋼のSAXS・SANSプロファイルの比 $I_{SAXS}/I_{SANS}$ から得られた散乱能の情報 $\Delta\rho_x^2/\Delta\rho_n^2$ と保持温度の関係<sup>6)</sup>。比は、最低温で高い値を示した後に中間温度で最低値、さらに高温では中間の値を取り、全体で3段階の変化を示している。これは、析出物の組成が3段階に変化していることを示す結果である

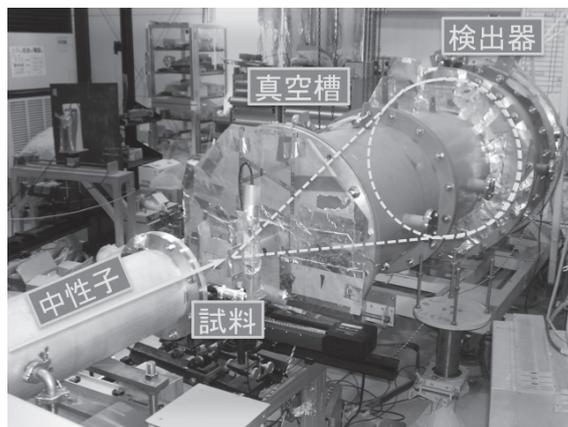


図3 KURに設置されたSANS装置KUR-SANS

抑える長波長用モノクロメータ等の導入を行うことができ、いよいよ本格的な鉄鋼材料測定環境が整った。また、既にKUR-SANSを利用した鉄鋼研究も始まっており、鉄鋼さびの測定等が実施された<sup>10)</sup>。

KUR-SANSの取り組みは、中・小型中性子源の活用という意味合いでも重要である。中・小型中性子源でも材料研究が可能ということが示されれば、新たなSANS装置の導入が容易となり、SANS利用機会を増加させることができる。現在、北海道大学と理化学研究所においてそれぞれ小型加速器中性子源を用いたSANS測定装置の計画と開発が進められており、これらの装置を有効活用するためにはKUR-SANSでの知見が役に立つと考えられる。

一方、世界でも最先端のSANS装置であるTAIKANでは、これまで以上の高精度な測定が可能になるばかりでなく、従来になかった新しい研究が創出されることが期待される。これまでも、広い散乱角領域の同時測定が可能になることから、加熱中や引張中のその場測定や、中性子回折とSANSの同時測定等が検討され、一部は既に実行に移されている。筆者も、TAIKANを利用したSANSの新たな実験技術開発の取り組みを開始した<sup>12)</sup>。これは、中性子イメージング法で最近発展の著しいBragg edge解析の手法をSANSに応用することで、これまでのSANSでは得られなかった結晶粒の情報を解析可能にするものである。Bragg edge解析はJ-PARCのようなパルス中性子源でこそ実現する手法であり、この手法を取り入れることで、通常のSANSでは使用に制限のあった短波長の中性子を効果的に解析に役立て、パルス中性子源の特性を最大限に活用することを目指す。

## 5 おわりに

筆者が鉄鋼材料に関わりを持ち出したのは大学院修了後であるため、まだ鉄鋼研究者としては素人同然であり、学生時代のように勉強の日々である。したがって、本稿は卓越した鉄鋼研究者である読者の皆様には物足りない内容であったかも知れない。しかし、小角散乱法を用いることで、駆け出しの研究者でさえ鉄鋼研究に新たな知見をもたらすことができるということにご注目頂きたい。今後、鉄鋼材料のプロ

フェッショナルが小角散乱法に本格的に取り組めば、さらに素晴らしい未来が拓かれることが期待される。鉄鋼研究に携わる人々が気兼ねなく小角散乱法を利用する日が来るように精進いたします。今後ともご指導・ご鞭撻の程よろしくお願ひいたします。

## 参考文献

- 1) L.A.Feigin and D.I.Svergun : Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering, Plenum Press, New York, (1987)
- 2) 大沼正人 : 非破壊検査, 60 (2011) , 86.
- 3) S.Ohtsuka, T.Kaito, S.Kim, M.Inoue, T.Asayama, M.Ohnuma and J.Suzuki : Mater. Trans., 50 (2009) , 1778.
- 4) V.Gerold, J.E.Epperson and G.Kostorz : J. Appl. Cryst., 10 (1977) , 28.
- 5) M.Ohnuma, J.Suzuki, S.Ohtsuka, S.-W.Kim, T.Kaito, M.Inoue and H.Kitazawa : Acta Mater., 57 (2009) , 5571.
- 6) Y.Oba, S.Koppoju, M.Ohnuma, T.Murakami, H.Hatano, K.Sasakawa, A.Kitahara and J.Suzuki : ISIJ Int., 51 (2011) , 1852.
- 7) Y.Oba, M.Ohnuma, T.Murakami, H.Hatano and J.Suzuki : 20th Academic Symposium of MRS-Japan 2010 Abstracts, 日本MRS編, (2010) , 42.
- 8) Y.Oba, M.Ohnuma, E.Kakiuchi, T.Murakami, H.Hatano, J.Suzuki : CAMP-ISIJ, 24 (2011) , 552.
- 9) Y.Oba, S.Koppoju, M.Ohnuma, Y.Kinjo, S.Morooka, Y.Tomota, J.Suzuki, D.Yamaguchi, S.Koizumi, M.Sato and T.Shiraga : ISIJ Int., 52 (2012) , 457.
- 10) 大場洋次郎, 佐藤信浩, 杉山正明, 中山武典, 若林琢巳, 石川達雄 : CAMP-ISIJ, 25 (2012) , 1275.
- 11) M.Sugiyama and Y.Maeda : Jpn. J. Appl. Phys., 33 (1994) , 6396.
- 12) 日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成 第22回受給研究テーマ

(2013年2月19日受付)

## 先輩研究者・技術者からのエール

JFEスチール スチール研究所 主席研究員

佐藤 馨

## 【SAXS・SANS】

大場洋次郎先生の躍動「中性子・X線小角散乱法の普及を目指して」を拝読して、技術の系譜や位置付けがよく見渡せていることに感心しました。小角散乱の特徴、X線と中性子の違い、さらにJ-PARCとKUR(京大)、HUNS(北大)、ビームが出始めた理研の小型中性子源の役割を見事に整理されています。大場先生とは、友田陽茨城大教授をリーダーとする日本鉄鋼協会の産発プロジェクト展開研究の第一号である「中性子利用鉄鋼評価技術の基礎検討」で出会いました。ベテラン研究者が多い中で貴重な若手研究者の一人でした。大場先生の印象は、遠慮深く自己主張しないタイプにみえました。しかし、研究会での発表を聴くと、鉄鋼会社の研究者の発表をよく理解し、ご自身が新たに取組む鉄鋼分野の本質課題を的確に捉えていることがわかりました。これは、研究者にとって重要な素養であると思います。

## 【鉄鋼への挑戦】

鉄鋼材料では、析出の初期や、水素の振舞いなど未解明の現象が多くあります。これらの理解が未だ見出されていない鉄鋼材料の可能性を引き出す力になります。大場先生は小角散乱法が電子顕微鏡よりも広い領域の解析に適し、材料特性との関係を定量的に議論できる強みを複数の実例で示されました。SAXSとSANSのプロファイルの比をとる手法は秀逸

で今後の発展が期待されます。

## 【逆空間? 実空間?】

近年の材料微細構造解析手法を俯瞰すると、顕微法が優勢であり、散乱・回折法は目立たない状況です。小角散乱のデータは逆空間のプロファイルであるために非専門家にはわかりにくい面があります。逆空間の情報をより直感的な「実空間」の情報として見せる工夫が必要であると考えます。大場先生が強く意識されているように解析手法の「普及」のための啓蒙・教育、そして使い勝手のよい解析ソフトの開発が必須です。鉄鋼研究者が実空間と逆空間の解析結果を相補的に最大活用していく上で、小角散乱の高い専門性と鉄鋼研究者と同じ言語で会話できる能力を兼備している大場先生は頼りになる存在です。

## 【異分野融合】

産発研究から連綿と続く、中性子利用鉄鋼研究・小角散乱のネットワークには、これまで鉄鋼とは無縁であった、多くの分野の研究者が参加しており、科学と工学が融合した場になっています。今後、手法の発展に加え、応用が材料分野からプロセスや計測分野に広がっていくことが望まれます。そのような夢のある展開を牽引してくれる大場先生のますますのご活躍に期待しています。

(財)総合科学研究機構 東海事業センター 利用研究促進部 部長

鈴木 淳市

大場先生の「躍動」の記事「中性子・X線の小角散乱法の普及を目指して」を読み、大強度陽子加速器施設J-PARCで中性子の利用促進と中性子小角・広角散乱装置“大観(TAIKAN)”の運営を担う筆者がコメントさせていただきます。

大場先生の記事にあるように、日本鉄鋼協会の産発プロジェクト展開鉄鋼研究「中性子利用鉄鋼評価技術の基礎検討に係る研究(平成18～20年度)」やC型研究会「新世代中性子源を利用した鉄鋼元素機能研究会(平成21～24年度)」を通して、中性子の高い透過力や軽元素識別力が鉄鋼材料の評価に有効であることが明らかになってきました。大場先生は、このような中性子の特徴に加え、鉄鋼材料による中性子とX線の散乱のされ方の違いを利用して、鉄鋼材料中の析出物や介在物の形状、サイズ、数密度、配向等の定量解析を大いに展開し、活躍されています。

鉄鋼材料は、多くの場合に強磁性を示します。中性子は高い磁気解析力も持つので、この磁性の担い手の磁気モーメントでも散乱されます(磁気散乱)。鉄の磁性は興味深い研究テーマですが、その磁性に興味が無い場合には、この磁気散乱は鉄鋼材料の得たい構造情報を隠す余分な散乱となりま

す。この余分な散乱を取り除くには、1テスラ程度の磁場を加えて鉄鋼材料の磁化を飽和させる方法や偏極中性子を利用する方法等があります。一般には前者の方法が利用されますが、析出物や介在物等の散乱体が異方的な形状を持ち、配向しているような場合には、後者の方法が有効です。大場先生は、大学院の博士課程において、パラジウムナノ粒子で発現する強磁性の研究をされていますが、その研究でこれらの中性子小角散乱(SANS)法の利用を偏極中性子を用いて始めています。SANS法を鉄鋼材料の評価に応用する技術基盤をこの時に構築されたのではないかと思います。パラジウムナノ粒子の研究では、X線磁気円二色性(XMCD)法とX線回折法をSANS法と併用することで、ナノ粒子内部に発現した強磁性構造の解析に成功されていますが、異なる手法を巧く組み合わせ、構造解析の定量性を高める取り組みは、その後の活動でも展開されています。このような研究背景を持つ大場先生だから、色々な中性子源の利用展開の方向性が見え、Bragg edge解析法をSANS法に応用する着想を得られるのだと思います。大場先生が、鉄鋼材料研究の素晴らしい未来を切り拓かれることを期待します。