私の論文

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

中性子小角散乱法の鉄鋼微細組織解析への活用 －微細析出物のサイズ決定－

Application of Small Angle Neutron Scattering to the Study of Steel Microstructure －Size Determination of Nanometer-sized Precipitates－

佐藤　馨
Kaoru Sato
JFEスチール（株）
スチール研究所
主席研究員

1 はじめに

新企画である「私の論文」で、拙著「中性子小角散乱法による鉄鋼中ナノ析出物のサイズ評価」[1]を紹介させて頂く。企画の主旨に沿い、論文の行間を解説したい。まず、論文の主旨である析出物のサイズ決定がなぜ重要かを説明する。析出物サイズを決定するための種々の手法を比較した上で、小角散乱の有用性と中性子の特徴を紹介する。そして具体的に中性子小角散乱法でどのように析出物を解析したかについて述べる。最後に、多くの鉄鋼研究者にとってまだ馴染みの薄い線源である中性子の鉄鋼分野での活用について触れる。

我々が中性子を鉄鋼研究に活用するようになったのは、（一社）日本鉄鋼協会の産発プロジェクト展開鉄鋼研究の初年度のテーマとして「中性子利用鉄鋼評価技術の基礎検討に係わる研究」が始まったことに端を発する。プロジェクトは今回紹介する論文の著者でもある、茨城大学の友田陽教授がリーダーとして牽引された。このプロジェクトは平成18年度から開始された。日本の鉄鋼業における、この10年の中性子利用の取り組みについては、中性子産業利用協議会季報「四季」の巻頭言で述べた[2]。また、小松原が日本中性子学会の学会誌「波紋」で、鉄鋼業から見た中性子への期待について包括的に述べている[3]。

2 論文の概要

論文のタイトルにある通り、本研究のキーワードは、「中性子」、「小角散乱」、「析出物のサイズ」である。研究では、「中性子」を線源として用いて、鉄鋼材料を対象に「小角散乱プロファイル」を測定し、その解析から「析出物」のサイズを決定した。対象とした鉄鋼材料は、粒子分散強化を実現するために、Tiを炭化物形成元素として添加した鋼である。熱処理により、析出物のサイズを変化させた試料群を、透過電子顕微鏡（TEM）で観察し、予め析出物の大きさを観察した。これらの試料を中性子で測定し、小角散乱プロファイルを得た。プロファイルの解析により、析出物の平均サイズと数密度を決定した。定量的な値を得るために、TEMで観察した結果である、炭化物がディスク状形態であるという情報を活用した。また、中性子の核散乱に加えて、鉄鋼材料が強磁性体であることに起因する磁気散乱にも注目することで、情報を最大限得る工夫をしている。以上の方法により、TEMで観察する場合よりもはるかに大きな体積内で、ナノメートルサイズの炭化物の大きさを定量的に決定した。

3 鋼中析出物

鉄鋼材料は相変態する特徴を有する。高温相であるオーステナイト相中と低温で生成するフェライト相で固溶できる元素の量が異なることを生かして鋼中に析出物を形成させるこ

＊［今回の対象論文］
安原久雄，佐藤 馨，田路勇樹，大沼正人，鈴木淳市，友田 陽：「中性子小角散乱法による鉄鋼中ナノ析出物のサイズ評価」，鉄と鋼，Vol.96（2010），No.9，pp.545-549（第74回俵論文賞）

とができる。材料中で第二相粒子は転位移動の障害となるため、析出物により鋼の粒子分散強化が実現する。粒子が小さく、数密度が多いほど大きな強化量が得られる。数ナノメートル以下に複合炭化物の大きさを制御し、フェライト相中に分散させることで、高い強度と延性、さらには高加工性を実現した熱延鋼板が開発されている[4]。強化量の見積もりにおいて、析出物の大きさと量を定量的に求める必要がある。しかし、析出物がナノメートルサイズまで小さくなると、従来から行われてきた化学的な抽出分析が難しくなってくる[5]。これはサイズが小さいことによって、析出物が酸の中で溶けるあるいは、捕集フィルターの穴をすり抜けるためと考えられる。そこで定量的に析出物の大きさと数密度を決定する手法の探索が必要となった。

4 析出物サイズの評価技術

3章で述べたようにナノメートルサイズの析出物の定量分析は難しい。測定方法として、顕微鏡を用いた直接観察と散乱を活用した「間接的」手法が挙げられる。微細炭化物の観察は、光学顕微鏡では困難なため、電子顕微鏡の活用が有効である。走査電子顕微鏡（SEM）の場合、TEMよりも試料調製が簡便でTEMよりも大きな視野の観察が可能であるが、ナノメートルサイズの粒子を精度良く観察するためには空間分解能が不足している。TEMの空間分解能は十分に高いが観察視野が狭いために測定結果の代表性が常に議論になる。電解研摩したTEM試料の場合、1試料で観察できる試料体積は高々1000 μm^3 程度と見積もられる。

間接的な方法としては、光散乱[6]やレーザー回折[7]などを活用する方法がある。粒子径が数nm程度で、粒径もそろった金コロイドなどは、動的光散乱法[6]で精度よく決定できる。しかし、鉄鋼材料中の析出物のサイズを決める場合には、母相から析出物を抽出する必要があるため、先に述べた抽出分析と同様の問題が生ずる。また散乱強度が粒子径の6乗に比例するため、1 μm程度以上の介在物による散乱が小さい粒子の情報を隠ぺいする問題が起こる。したがって、光の散乱による方法での鋼中微細析出物のサイズ決定は困難である。次節では、今回用いた小角散乱法の特徴を述べる。

5 小角散乱法

5.1 小角散乱法概要

小角散乱法は古くから高分子材料や金属材料の微細組織解析に用いられてきた。例えば、析出初期の超微細析出物やスピノーダル分解の研究に活用されている[8,9]。小角散乱法が材料開発に与えるインパクトについては、大沼らの最近の解説[10]を参考にして頂きたい。

ここで、小角とはいったいどの程度の角度であるのかを説明する。Fig.1に鉄鋼材料から得た電子回折図形を示す。図中110の回折斑点は鉄鋼の110格子面からの回折、すなわち約0.2nmの結晶周期性によって現れている。小角散乱で測定する散乱は、図中矢印の位置近傍である。この図で、矢印の位置は3nmの情報に対応している。線源としてX線を用いるSAXS（small angle X-ray scattering）でも、中性子を用いるSANS（small angle neutron scattering）でも注目しているのは1nm-10nm程度の構造を反映した情報である。小角散乱の研究者は横軸を散乱ベクトルq（nm^{-1}）の大きさ、縦軸を散乱強度としてデータをプロットする。

$$q = 4\pi \sin\theta / \lambda \quad \cdots\cdots (1)$$

この式でλは測定に用いる線源の波長、θは散乱の半角である。得られた散乱プロファイルは、材料中のヘテロ構造を反映した情報を有している。

5.2 中性子小角散乱

5.1で述べた小角散乱は波動性を有するX線、電子、中性子のいずれを用いても測定できる。X線は1895年、電子は1897年に発見されたのに対して中性子の発見[11]は1932年と最も遅かった。物質との相互作用は電子、X線、中性子の順に強い。この相互作用の強さと裏腹に物質の透過能は中性子が最も高い。従って、TEMでは試料をきわめて薄く作製する必要がある。X線小角散乱で鉄鋼材料を測定する場合には試料を数10 μmの厚さに準備する。それに対して中性子小角散乱では、数mmの厚さの試料を測定できる。本論文の実験条件では、中性子を10mm$^{\phi}$の面積に照射し、厚さ2mmの試料を測定した。この場合の測定体積は、TEMの薄膜試料の観察体積の10^8（1億倍）程度と見積もられる。このようにナノメートルスケールの構造を大きな体積の平均値として測定できることがSANSの強みである。

SANSの測定には複雑なレンズ、光学系が不要である。バルク試料に中性子を照射して小角に散乱された中性子の強度を測定するだけである（Fig.2）。TEMのように観察者の技術に依存しがちな手法に比べれば測定そのものは極めて簡単である。最大の課題は中性子源が必要なことである。電子顕微

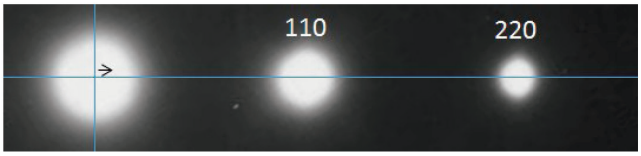

Fig.1 Schematic figure showing “small” angle scattering area

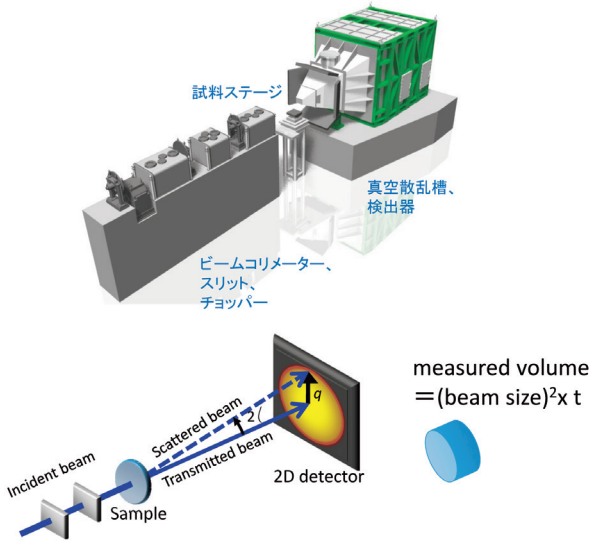

Fig.2　Experimental setup of a typical small angle neutron scattering（SANS）.（Two figures were provided by Dr Junnichi Suzuki of JAEA and Professor Masako Onuma of Hakkaido University）

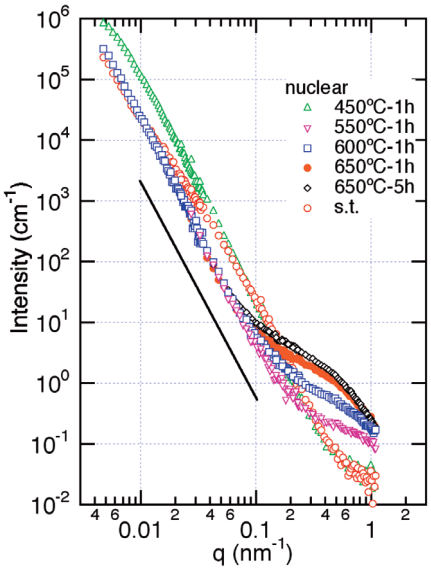

Fig.3　Small angle neutron scattering profiles of the samples treated at different temperatures and time. Nuclear scattering. The straight line is the eye guide of q^{-4} dependence.（Reproduced from reference 1 with permission）

鏡やX線利用分析装置のように、中性子利用実験装置は広く普及していない。中性子を用いた実験は限られた研究施設でのみ可能である。本研究を実施した、日本原子力機構の3号炉は東日本大震災以降停止したままである。また、大型施設であるJ-PARCの利用には課題申請などの手続きが必須である。実験室で手軽に測定できるSAXSに比べると実験への敷居がまだ高い。この状況を改善するための、中・小型中性子源活用の取り組みを7章で簡単に紹介する。

6　中性子小角散乱のデータ解析 ―何を読み解いたか―

Fig.3に測定したSANSプロファイルを再掲した。Fig.3の散乱プロファイルで、q値が0.1nm^{-1}より大きい領域で、熱処理の違いによる散乱強度の差が顕著である。この領域では、q^{-4}に比例するプロファイルから正の変奇がみられ、その大きさは熱処理温度の上昇と共に大きくなっている。このq領域での散乱強度は数ナノnm程度の大きさのTiC炭化物の析出により現れたと考えられる。

5.2節で述べた通り、試料調製も含めSANS測定は簡単である。一方で得られた結果の解析は単純ではない。本解説ではデータ解析法の詳細は述べないが、小角散乱の基本とデータの解析の流れは文献を参照して頂きたい[12,13]。実際には、小角散乱の理論に基づき作成された基本ソフトがパソコン上で使えるようになっている。

析出物の大きさを決定するために、833-933Kで熱処理した材料に対し、横軸をq^2、縦軸をln（I（q））でプロットした（Fig.4）。これはGuinier プロット（脚注1）と呼ばれ、図に示した直線の傾きは慣性半径をR_gとした場合に$R_g^2/3$となる。Guinier近似では、

$$I(q) = I(0)\exp\left[-\frac{q^2R_g^2}{3}\right] \quad \cdots\cdots (2)$$

の関係が成り立つ。さらに、慣性半径R_gと実際の析出物の半径Rには以下の関係が成り立つ。

$$R_g^2 = \frac{5}{3}R^2 \quad \text{（球形粒子の場合）} \cdots\cdots (3)$$

$$R_g^2 = \frac{R_{disc}^2}{2} + \frac{t^2}{12}$$

（ディスク状粒子の場合）
（R_{disc}はディスク半径、tはディスクの厚さ）…… (4)

ナノ組織解析に使う$q = 0.3nm^{-1}$の領域はPorod域（脚注2）に入っているため、100 nmより大きい介在物や析出物の影響を受けずにナノメートルサイズの析出物の解析ができる。これは、4章で述べた光の動的散乱を用いた場合のサイ

脚注
1）Guinier近似　散乱ベクトルqが小さい領域（qR_g<3 程度、R_gは粒子の慣性半径）で成り立つ近似。ln（I（q））をq^2に対してプロットした直線の傾きからR_gを決定できる。
2）Porod則　散乱ベクトルqが大きい領域（qR_g >>3）で成り立つ近似。散乱強度はq^{-4}に比例する。界面の急峻性を議論できる。

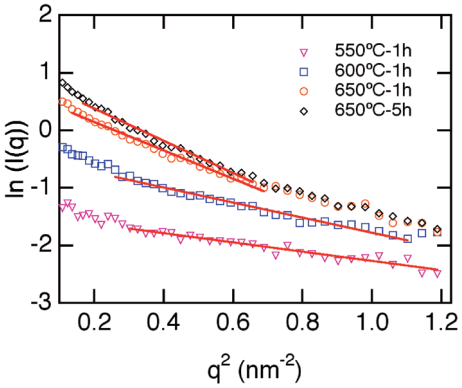

Fig.4 q^2–ln（I（q））plot（Guinier plot）of nuclear scattering of the samples treated at 550, 600, and 650°C（markers）. The radius of gyration R_g are proportional to the absolute value of the gradients of the fitted lines.（Reproduced from reference 1 with permission）

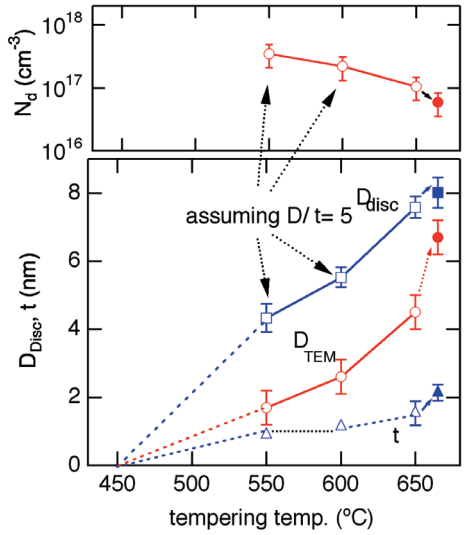

Fig.5 Relationship between treated conditions and particle size, D（diameter of disc）and t（thickness）. The number density N_d is also plotted as a function of heat treatment temperature. Open markers： treated for 1h. Full markers： treated for 5h. The markers for 650°C-5h are shifted to higher temperature for easier look.（Reproduced from reference 1 with permission）

ズ決定の問題を回避できる利点と言える。

我々の解析では、TEMの観察結果に基づき炭化物が円盤状の形態であるモデルを用いて、平均粒径と平均厚みを決定した。得られた析出物サイズの値はTEMの直接観察の結果とよく整合した。(Fig.5)。

鉄鋼材料が強磁性であることから、試料に磁場を印加した条件で測定した磁気散乱のプロファイルも検討に用いた。核散乱プロファイルと磁気散乱プロファイルの比較により、析出物の組成が熱処理により変化しないことを結論付けた。

析出物のサイズが決定できれば、析出物の数密度N_dは析出物と母相の散乱長密度差$\Delta\rho$を用いて算出できる。母相であるフェライト相と、NaCl型炭化物であるTiCの散乱長密度は、それぞれの相の組成と格子定数から以下のように決定できる。

$$\rho = d_N \sum_{element} b_{element} c_{element} \quad (5)$$

ここで、d_Nは原子数密度、$b_{element}$は散乱長、$c_{element}$は原子分率である。

次に、

$$I(0) = N_d (\Delta\rho V)^2 \quad (6)$$

の関係式より析出物の数密度N_dを決定する。I(0)はGuinier プロットの強度軸切片に相当する散乱強度である。また、Vは析出物1個あたりの体積で、決定した析出物径と厚さから算出できる。この関係式を用いて決定した数密度N_dをFig.5上段に示した。析出物が大きくなるにつれ数密度が低下する結果が読み取れる。ただし、今回の解析では炭化物がサイズ分布を持つことを考慮していない。高q領域を含むSANSの測定により、サイズ分布を考慮した解析が実現すると期待される。

散乱長密度差（散乱長密度コントラスト）は、ビームとしてX線を用いるか中性子を用いるかで異なる。実験を行う前に、観察対象である析出物がどちらの線源で見やすいかを考えておくとよい。中性子とX線の散乱長の違いを活用したAlloy Contrast Variation法[14]が提案されている。同じ試料を対象として、SAXSとSANSの両方の結果を比較することで、析出物の組成推定が可能である。

Fig.3で、q値が0.1nm^{-1}より小さい領域をみると水焼き入れした材料と723Kで熱処理した材料のみ、他の散乱プロファイルと異なる。ここでみえている散乱強度は、焼き入れした場合と焼き入れ後の焼き戻しが十分でない場合にナノレベルの何らかの構造が出現したことを示唆している。Pingらが報告しているω相形成[15]の可能性があり、現在研究が進みつつある。

7 中性子活用の今後と課題

今回紹介した論文のように企業の分析研究者と材料研究者が小角散乱の専門家と連携して研究することが先端的な解析手法を活用する上で大事である。実用鉄鋼材料は、μm以上の介在物からnmレベルの微細析出物までを含む場合が多い。今後は、広いq領域の測定に基づき、これらのサイズ分布を決定していく必要がある。

Fig.3のプロファイルを見て頂くと小角散乱のプロファイルをみても具体的な構造のイメージがわかないという方も多いであろう。近年は、収差補正分析電子顕微鏡や3次元ア

トームプローブのように原子レベルの観察・分析が普及してきた[16]。直接観察は大いにその恩恵に浴すべきであるが、回折や散乱法も忘れてはならない。横軸が波数k（＝1/λ）やqであるデータは直観的ではないが、多くの物理情報を含んでいる。小角散乱プロファイルの解析は、回折におけるピークの線幅解析に対応している。すなわち、線幅が広いことは、散乱体であるヘテロ構造が小さいことを意味する。複数試料からの小角散乱プロファイルを比較するだけで、基準構造を持つ材料からの変化やヘテロ構造の大きさの序列を判断できることは、この手法の大きな利点である。

SANSの普及には、専門家のみならず多くの材料研究者が気軽に手法を活用できる環境作りが求められる。小型も含めた中性子源へのアクセスが容易になること、非専門家でも扱える解析ソフトが開発され普及することに期待したい。現在、日本鉄鋼協会の「小型中性子源による鉄鋼組織解析法」研究会で手軽に小角散乱のプロファイルを解析できるソフトの準備を進めている。また、小型中性子源が小回りの利く実験に適していることが、埋もれた界面である塗膜下の水の観察例で報告されている[17]。小型中性子源を用いて事前検討することにより、J-PARC（Japan Proton Accelerator Research Complex）など大型施設の特徴を生かした時分割実験等を効果的に遂行できることも期待できる。

今回は小角散乱法の応用を紹介したが、中性子回折を活用した残留応力の測定、残留オーステナイトの定量、集合組織解析など鉄鋼材料の組織解析に関しては友田の西山記念講座テキストを参考にして頂きたい[18]。中性子が得意とする水素の解析への期待も大きい。これらの微細組織解析力の向上により、鉄のさらなる可能性を見つけていけると信じる。

謝辞

小角散乱法に関する記述についてご指導頂いた北海道大学工学研究院の大沼正人教授に感謝致します。

参考文献

1）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.
2）佐藤馨：四季（中性子産業利用協議会季報）, 16（2012）, 1.
3）小松原道郎：波紋（日本中性子科学会誌）, 19（2009）, 246.
4）Y.Funakawa, T.Shiozaki, K.Tomita, T.Yamamoto and E.Maeda：ISIJ Int., 44（2004）, 1945-1951.
5）城代哲史, 石田 智治, 猪瀬匡生, 藤本京子： 鉄と鋼, 99（2013）, 362.
6）鎌田俊雄：ぶんせき, (1987) 6, 364.
7）岩井俊昭, 相津佳永, 朝倉利光：レーザー研究 27, (1999), 642.
8）G.Kostorz：J.Appl.Cryst, 24（1991）, 444.
9）長村光造, 村上陽太郎：日本金属学会誌, 43 (1979) 6, 537.
10）大沼正人, 佐藤馨：精密工学会誌, 79（2013）, 826.
11）J.Chadwick：Proc.Roy.Soc.A, 136（1932）, 692.
12）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.
13）J.S.Pedersen ： Advances in Colloid and Interface Science, 70（1997）, 171.
14）Y.Oba, S.Koppoju, M.Ohnuma, T, Murakami, H.Hatano, K.Sasakawa, A.Kitahara and J.Suzuki ： ISIJ Int., 51（2011）, 1852.
15）D.H.Ping and W.T.Geng： Materials Chemistry and Physics, 139（2013）, 830.
16）佐藤馨：第219・220回西山記念技術講座「材料設計を先導する物理解析技術・計算科学－活用事例と今後への期待－」, (2014), 1.
17）山田雅子, 大竹淑恵, 竹谷篤, 須長秀行, 山形豊, 若林琢巳, 河野研二, 中山武典：鉄と鋼, 100, (2014), 429.
18）友田陽：第219・220回西山記念技術講座「材料設計を先導する物理解析技術・計算科学－活用事例と今後への期待－」, (2014), 87.

（2016年2月22日受付）