

SPring-8産業利用研究会（第26回）
—放射光X線による金属材料評価技術—

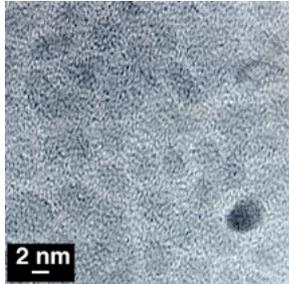
X線・中性子小角散乱で何がわかるか？

物質・材料研究機構 量子ビームセンター
大沼 正人

X線・中性子小角散乱で何がわかるか

1. ポンチ絵で見る小角の原理
2. 数式で追う小角の原理
3. 一番最初の解析法 Guinier近似による解析
4. サイズ分布がある場合の解析は？
5. 小角散乱測定で何が分かったか？
—種々の材料での利用例—
 - 5-1 微細組織の特徴抽出（磁性薄膜）
 - 5-2 析出物の定量評価
TiC強化鋼（中山製鋼との共同研究）
ODS鋼（原子力機構との共同研究）
6. 小角散乱研究でのSpring-8への期待

なぜ小角散乱？



材料特性を決定する因子

構成相

結晶構造、化学組成

微細組織

粒子(析出物など) サイズ、間隔

結晶構造

微細構造

材料特性

局所領域

HREM & ED

TEM, SEM & STM

nano-indentation
B-H by MFM

バルク領域

粉末回折 ($10^\circ < 2\theta < 150^\circ$)

SAS ($2\theta < 3^\circ$)

tensile test
VSM etc.

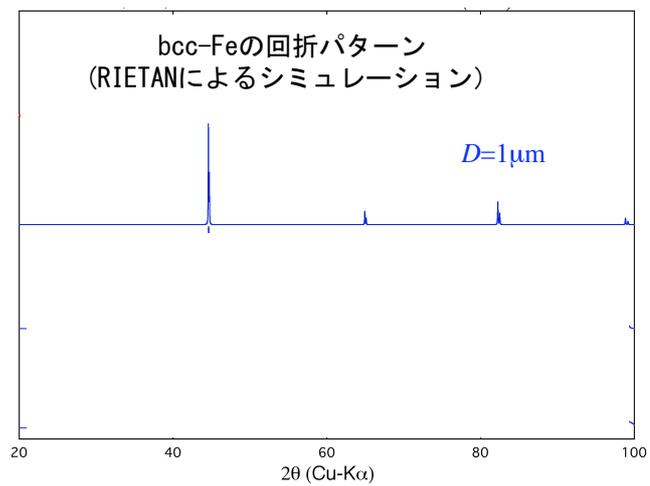
対象スケール

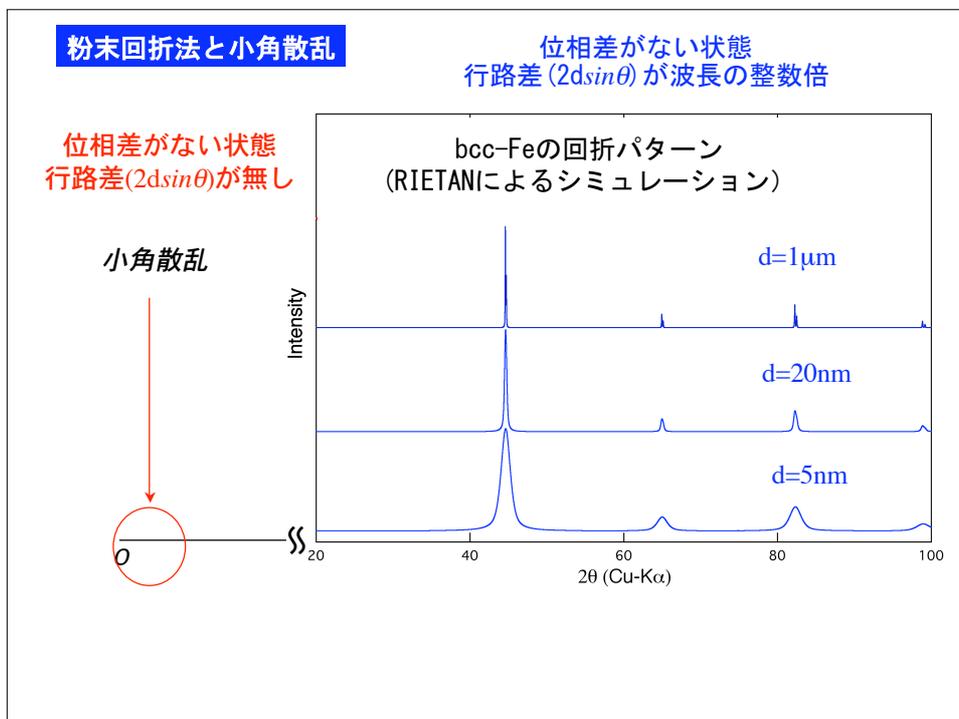
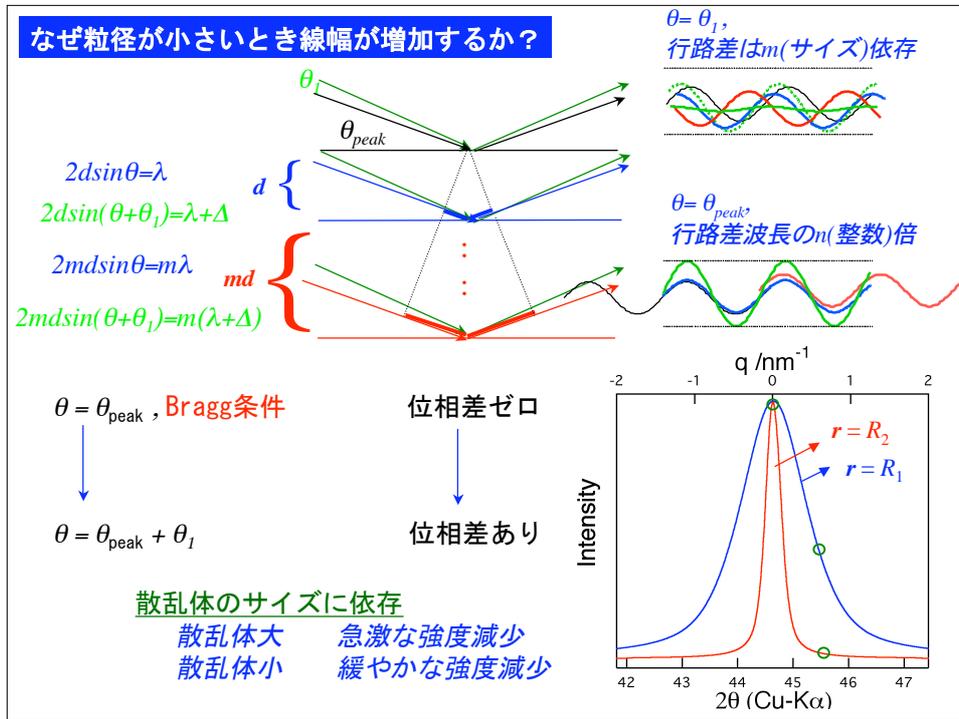
< 1.0 nm

> 1 nm

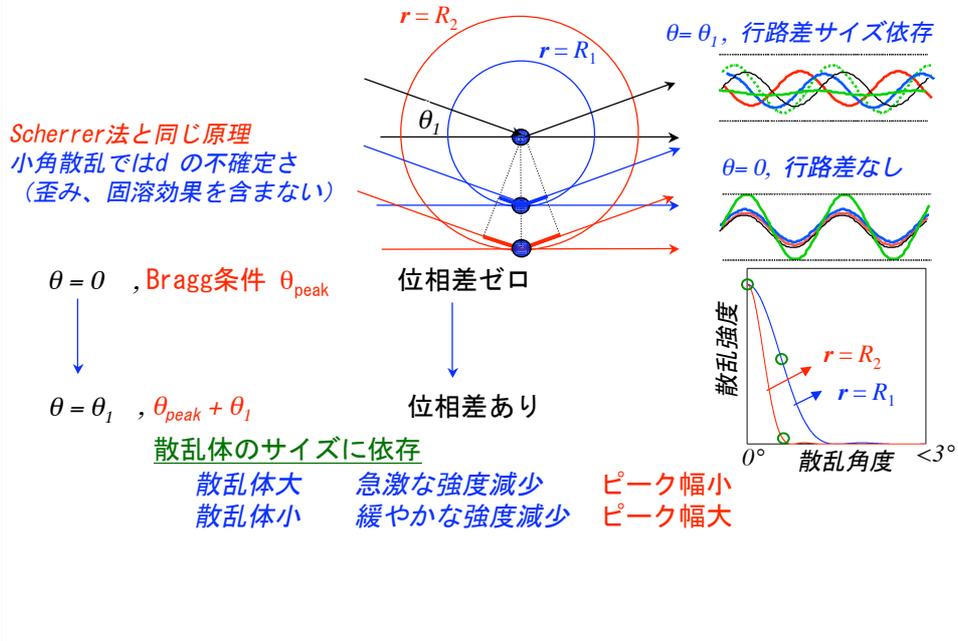
↑ ↓
材料特性と微細組織との関係

粉末回折法と小角散乱





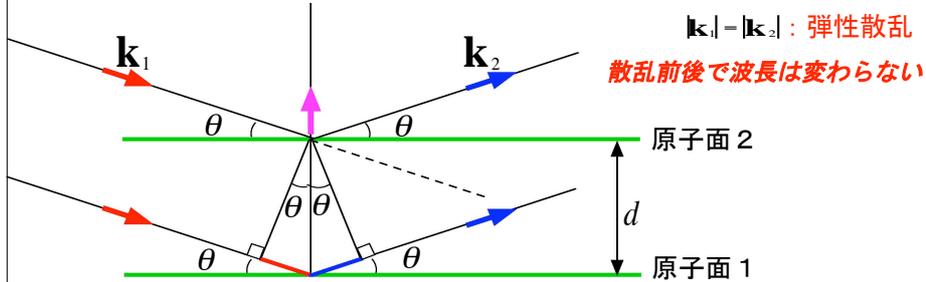
どのような原理？ 解析法？



小角散乱の原理と基本的な解析法

1. ポンチ絵で見る小角の原理
2. 数式で追う小角の原理
3. 一番最初の解析法 Guinier近似による解析
4. サイズ分布がある場合の解析は？
5. 小角散乱測定で何が分かったか？
 - 種々の材料での利用例 —
 - 5-1 微細組織の特徴抽出 (磁性薄膜)
 - 5-2 析出物の定量評価
 - TiC強化鋼 (中山製鋼との共同研究)
 - ODS鋼 (原子力機構との共同研究)
6. 小角散乱研究でのSpring-8への期待

XRDの基礎を思い出そう～ Braggの式の導出



原子面 1 で回折されたX線と原子面 2 で回折されたX線の行路差

$$\text{回折前} : d \cdot \sin\theta + \text{回折後} : d \cdot \sin\theta = 2d \cdot \sin\theta$$

原子面 1 により回折された波 + 原子面 2 により回折された波

$$f \left\{ \cos \left(2\pi \frac{x + 2d \cdot \sin\theta}{\lambda} \right) + i \cdot \sin \left(2\pi \frac{x + 2d \cdot \sin\theta}{\lambda} \right) \right\} + f \left\{ \cos \left(2\pi \frac{x}{\lambda} \right) + i \cdot \sin \left(2\pi \frac{x}{\lambda} \right) \right\}$$

$2d \cdot \sin\theta = n\lambda$ の時、2つの波の位相が揃い、強めあう

行路差を一般的に記述しよう

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 : \text{散乱ベクトル}$$

Eでの回折波とBでの回折波の行路差は $2d \cdot \sin\theta$

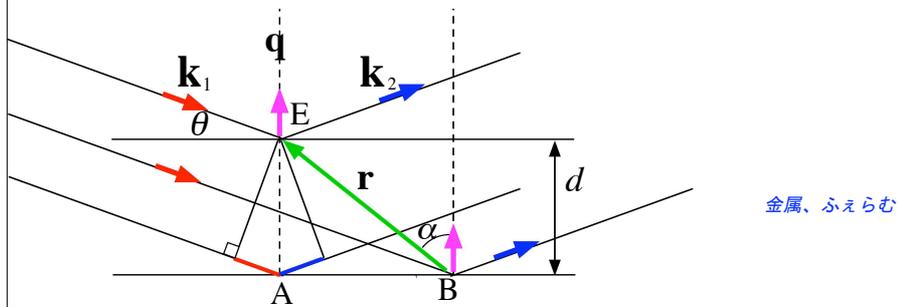
Bからr離れたEを含み散乱ベクトルqを法線とする面1とB点を含み散乱ベクトルqを法線とする面2との間隔 d はベクトルrのqへの投影ゆえ

$$d = |\mathbf{r}| \cdot \cos\alpha = \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r} \quad (\mathbf{q}_i: \mathbf{q} \text{の単位ベクトル})$$

内積

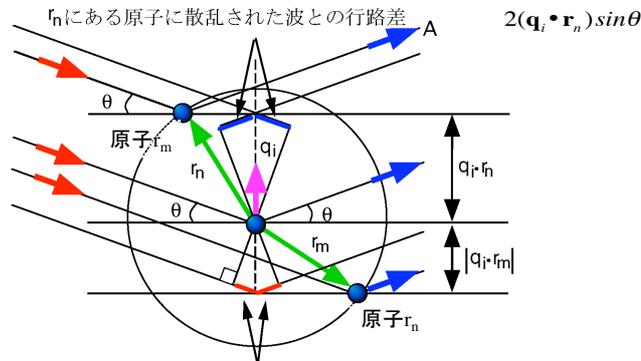
したがってBからr離れたEの回折波とBでの回折波の行路差は

$$2(\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}) \sin\theta$$



粒子内の原子による散乱の行路差を考えよう

金属、ふえらむ



r_m にある原子に散乱された波との行路差 $2|\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}_m| \sin \theta$

原子 r_n と r_m による波の重ね合わせ ← 強めあうという条件は不要

$$\rho(\mathbf{r}_n) \exp\left(-4\pi i \frac{(\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}_n) \cdot \sin \theta}{\lambda}\right) + \rho(\mathbf{r}_m) \exp\left(-4\pi i \frac{(\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}_m) \cdot \sin \theta}{\lambda}\right)$$

粒子内の全ての原子について足しあわせ

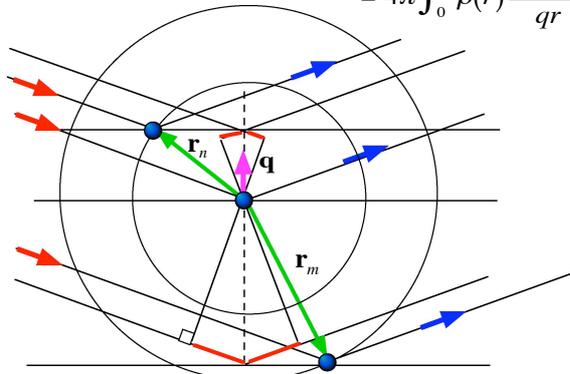
$$\sum_n \rho(r) \exp\left(-\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} i(\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}_n)\right) = \sum_n \rho(r) \exp(-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n))$$

$|\mathbf{q}| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ とおいた

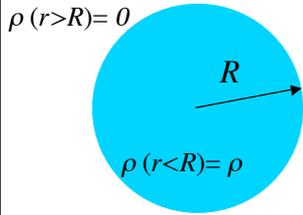
球対称の粒子の場合、極座標で表せる

金属

$$\begin{aligned} F(q) &= \sum_n \rho(\mathbf{r}_n) \exp(-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n)) \\ &= \int_V \rho(\mathbf{r}_n) \exp(-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n)) d\mathbf{r} \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \rho(r) \exp(iqr \cos \theta) r^2 \sin \theta d\varphi d\theta dr \\ &= 4\pi \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \end{aligned}$$



球内(半径R)の散乱長密度分布が一定な粒子の
形状因子を計算してみよう

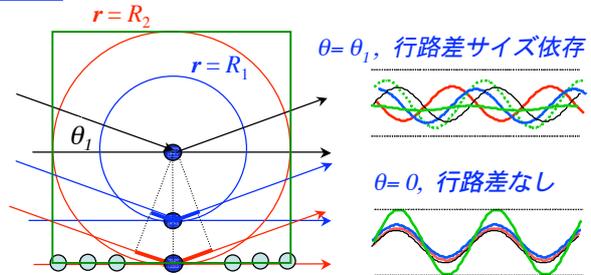


粒子内($r < R$)の電子密度 : $\rho(r) = \rho$
 粒子外($r > R$)の電子密度 : $\rho(r) = 0$

$$\begin{aligned}
 F(q) &= 4\pi \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \\
 &= \frac{4\pi\rho}{q} \int_0^R r \sin(qr) dr \\
 &= \frac{4\pi\rho}{q} \left\{ \left[-\frac{r}{q} r \cos(qr) \right]_0^R + \frac{1}{q} \int_0^R \cos(qr) dr \right\} \\
 &= \frac{4\pi\rho}{q} \left\{ -\frac{R}{q} \cos(qR) + \frac{1}{q^2} \sin(qR) \right\} \\
 &= \rho \frac{4\pi R^3}{3} \frac{3[\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3}
 \end{aligned}$$

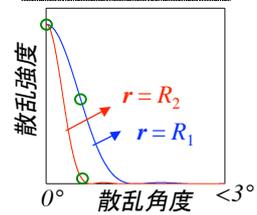
Form factor of sphere

強度減衰パターンは形状に依存



強度減衰は r 離れた点に原子がいくつあるかにも依存

理論散乱強度は形状に依存



F(q) is determined by the shape of the particle : Form factor

1) sphere with radius R

$$F_1(q) = \frac{3[\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3}$$



2) spherical shell with outer radius R_1 and inner radius R_2

$$F_2(q) = \frac{V(R_1)F_1(q, R_1) - V(R_2)F_1(q, R_2)}{V(R_1) - V(R_2)}$$



3) sphere with layered structure
#i layer's scattering length : ρ_i
#i layer's outer radius : R_i

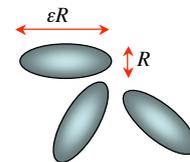
$$F_3(q) = \frac{1}{M_3} \left[\rho_1 V(R_1) F_1(q, R_1) + \sum_{i=2}^N (\rho_i - \rho_{i-1}) V(R_i) F_1(q, R_i) \right]$$

here $M_3 = \rho_1 V(R_1) + \sum_{i=2}^N V(R_i) (\rho_i - \rho_{i-1})$

4) randomly oriented ellipsoid with R, R & ϵR

$$P_4(q, R, \epsilon) = \int_0^\pi F_1^2[q, r(R, \epsilon, \alpha)] \sin \alpha d\alpha$$

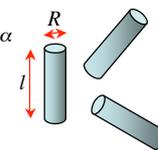
here $r(R, \epsilon, \alpha) = R \sqrt{\sin^2 \alpha + \epsilon^2 \cos^2 \alpha}$



5) randomly oriented cylindrical with radius R & length l

$$P_5(q, R, \epsilon) = \int_0^{\pi/2} \left[\frac{2B_1(qR \sin \alpha)}{qR \sin \alpha} \frac{\sin\left(\frac{qL \cos \alpha}{2}\right)}{\frac{qL \cos \alpha}{2}} \right]^2 \sin \alpha d\alpha$$

here $B_1(x)$ is the first order Bessel function



ref. J.S. Pedersen, *Advances in Colloid and Interface Science*, **70**, 171-210(1997)

all are available as Igor procedure files

ここまでのまとめ

1. 小角散乱も通常の回折同様、各点における **行路差** を考えていく事で理解できる

2. **行路差** は $2(\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}) \sin \theta$ と記述できる

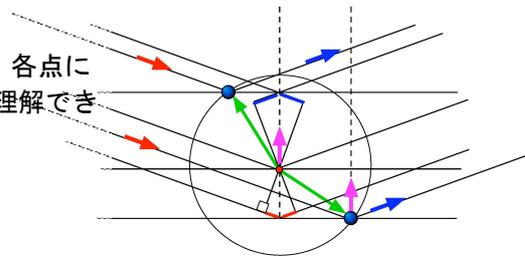
3. 散乱強度は **行路差の異なる全ての波を重ね合わせた波** の強度である

$$I(\mathbf{q}) = |F(\mathbf{q})|^2 = \left| \sum \rho(\mathbf{r}_n) \exp\left(-4\pi i \frac{(\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}_n) \cdot \sin \theta}{\lambda}\right) \right|^2 = \left| \sum_n \rho(\mathbf{r}_n) \exp(-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n)) \right|^2$$

ただし $|\mathbf{q}| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$

散乱体が球対象の場合

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



小角散乱の原理と基本的な解析法

1. ポンチ絵で見る小角の原理
2. 数式で追う小角の原理
3. 一番最初の解析法 Guinier近似による解析
4. サイズ分布がある場合の解析は？
5. 小角散乱測定で何が分かったか？
 ー種々の材料での利用例ー
 - 5-1 微細組織の特徴抽出（磁性薄膜）
 - 5-2 析出物の定量評価
 Ti添加鋼（中山製鋼との共同研究）
 ODS鋼（原子力機構との共同研究）
6. 小角散乱研究でのSpring-8への期待

Correlation function, $g(r)$ & intensity, $I(q)$

金属、金属ナノ組織解析法

$$F(q) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(r) \exp(iqr) dr$$

Form factor, $F(q)$ is Fourier transformation of $\rho(r)$ (electron density distribution)

Intensity, $I(q)$ is Fourier transformation of ?

$$\begin{aligned} I(q) &= |F(q)|^2 = F(q) \cdot F^*(q) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(r) \exp(iqr) dr \int_{-\infty}^{\infty} \rho^*(r') \exp(iqr') dr' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(r) \exp(iqr) \rho^*(r') \exp(iqr') dr dr' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(r) \exp(iqr) \rho(-r') \exp(iqr') dr dr' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(r) \exp(iqr) \rho(r-r') \exp(iq(r'-r)) dr dr' \quad \longrightarrow \text{use shift rule of FT} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(r) \rho(r-r') dr \exp(iqr') dr' = \int_{-\infty}^{\infty} g(r') \exp(iqr') dr' \end{aligned}$$

Intensity, $I(q)$ is Fourier transformation of $g(r)$ (: correlation function)

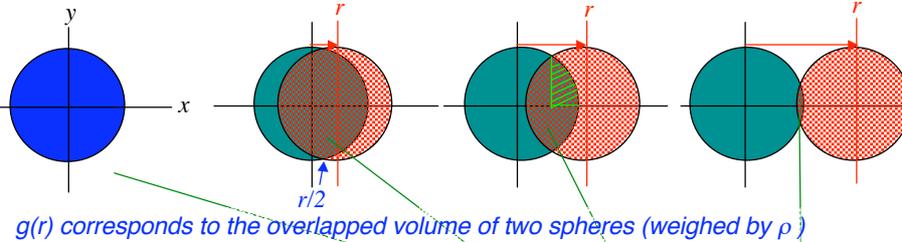
$$g(r) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(r') \rho(r'-r) dr'$$

What is correlation function, $g(r)$?

金属、金属ナノ組織解析法

$$g(r) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) d\mathbf{r}'$$

sphere with radius R and constant ρ (outside of sphere: $\rho = 0$)



For the calculation, assuming following two circles

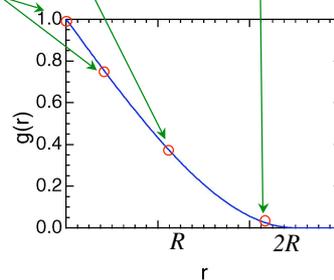
$$\begin{cases} x^2 + y^2 = R^2 \\ (x-r)^2 + y^2 = R^2 \end{cases}$$

then evaluate the volume V of revolution along x

$$V = \int_{r/2}^R 2\pi (\sqrt{R^2 - x^2})^2 dx$$

correlation function of sphere with R

$$g(r) = \rho^2 \frac{4\pi R^3}{3} \left(1 - \frac{3}{4} \frac{r}{R} + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{R} \right)^3 \right)$$



low-q領域の情報とその解析法 → Guinier Plotと慣性半径

金属

散乱強度 $I(q)$ を相関関数 $g(r)$ を使って表すと

$$\begin{aligned} I(q) &= \int g(r) \exp(i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})) d\mathbf{r} = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} g(r) \exp(iqr \cos \theta) r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr \\ &= 4\pi \int_0^\infty g(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \end{aligned}$$

$\sin(qr)$ を $qr=0$ で Maclaurin 展開すると

$$\sin(qr) = qr - \frac{(qr)^3}{3!} + \frac{(qr)^5}{5!} - \dots \quad \text{だから} \quad \frac{\sin(qr)}{qr} = 1 - \frac{(qr)^2}{6} + \frac{(qr)^4}{120} - \dots$$

$g(r)=0$ となる点を D (球の場合は直径) とすると

$$\begin{aligned} I(q) &= 4\pi \int_0^D g(r) r^2 \left(1 - \frac{(qr)^2}{6} + \frac{(qr)^4}{120} - \dots \right) dr \\ &= 4\pi \left\{ \int_0^D r^2 g(r) dr - \frac{q^2}{6} \int_0^D r^4 g(r) dr + \frac{q^4}{120} \int_0^D r^6 g(r) dr - \dots \right\} \\ &= 4\pi \int_0^D r^2 g(r) dr \left(1 - \frac{q^2}{3} \frac{\left(\int_0^D r^4 g(r) dr \right)}{\left(2 \int_0^D r^2 g(r) dr \right)} + \dots \right) \end{aligned}$$

ここで $I(0) = 4\pi \int_0^D r^2 g(r) dr$ $R_g^2 = \frac{1}{2} \frac{\int_0^D r^4 g(r) dr}{\int_0^D r^2 g(r) dr}$ とおくと

括弧内は $\exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right)$ の Maclaurin 展開の最初の2項ゆえ

$$I(q) \approx I(0) \left(1 - \frac{q^2}{3} R_g^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{q^2}{3} R_g^2 \right)^2 - \dots \right) \approx I(0) \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right)$$

Guinier Plotと慣性半径

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad R_g^2 = \frac{1}{2} \frac{\int_0^D r^4 g(r) dr}{\int_0^D r^2 g(r) dr}$$

半径Rの球の場合は

$$g(r) = \frac{4\pi\rho R^3}{3} \left(1 - \frac{3}{4} \frac{r}{R} + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{R}\right)^3\right) \quad \text{ゆえ}$$

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R^2 \quad \text{となる。}$$

半径2nmの粒子のI(q)を使ってGuinier近似の適用上の留意点や結果の意味する所を見ていこう

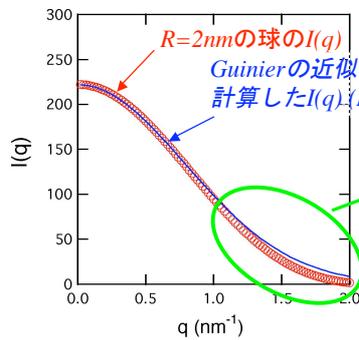
補足

$$\int_0^D r^2 g(r) dr = \int_0^D \left(r^2 - \frac{3r^3}{4R} + \frac{r^5}{16R^3}\right) dr$$

$$= \left[\frac{r^3}{3} - \frac{3r^4}{16R} + \frac{r^6}{96R^3}\right]_0^{2R} = \frac{1}{3} R^3$$

$$\int_0^D r^4 g(r) dr = \int_0^D \left(r^4 - \frac{3r^5}{4R} + \frac{r^7}{16R^3}\right) dr$$

$$= \left[\frac{r^5}{5} - \frac{r^6}{8R} + \frac{r^8}{128R^3}\right]_0^{2R} = \frac{2}{5} R^3$$



sin(qr)をqr=0でMaclaurin展開するとすることで得た式ゆえqr>1(この場合はq>0.5)では誤差が大きくなる

Guinier Plotと慣性半径

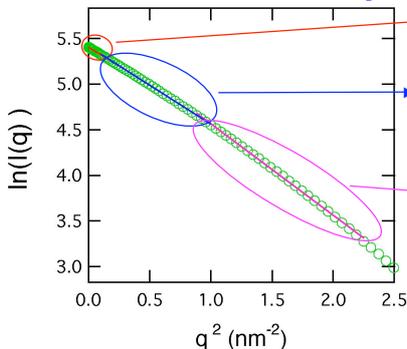
半径2nmの粒子のI(q)を使ってGuinier近似の適用上の留意点や結果の意味する所を見ていこう

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad \text{の両辺の対数を取ると}$$

$$\ln I(q) = \ln\left(I(0) \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right)\right) = \ln I(0) - \frac{q^2 R_g^2}{3} \quad \text{となるから}$$

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R^2$$

ln I(q)-q²をplotすると傾きがR_g²/3となる ← Guinier Plot



→ qR < 1 (q < 0.5) の領域
fitting結果 R_g=1.56, R=2.02 nm

→ qR < 2 (q < 1) の領域
実験的に最も頻繁に用いる範囲
fitting結果 R_g=1.59, R=2.06 nm

→ 2 < qR < 3 (1 < q < 1.5) の領域
fitting結果 R_g=1.73, R=2.23 nm

Maclaurin展開時の条件を満たさなくなるため真の値からの誤差が大きくなる

fitting後、求めたRとfitting範囲の妥当性を必ず検証する必要がある

慣性半径とは？ ～具体的なイメージを得るために $\rho(r)$ を使った表現と比較しよう

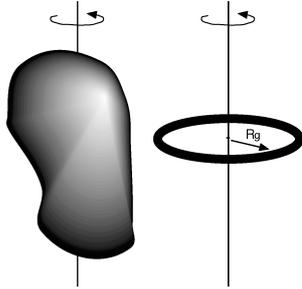
$$I(0) = \iint_V \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \left| \int_V \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2$$

$\rho(r)$ が粒子内で一定であれば $I(0)=(\rho V)^2$

$$R_g^2 = \frac{\int_V \rho(\mathbf{r}) r^2 d\mathbf{r}}{\int_V \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}$$

→ 慣性モーメント

粒子内の総散乱長 ρ 半径 R_g の円に
 ρ が分布



粒子がどれくらい広がっているかを示す
パラメータ

種々の形状の形状パラメータと慣性(回転)

半径 (Feigin & Svergun Str. Anal.by SAXS & SANS, 松岡秀樹日本結晶学会誌41,213-226)

半径 R の球 $R_g^2 = \frac{3}{5} R^2$

内径 R_1 , 外径 R_2 の球殻 $R_g^2 = \frac{3}{5} \frac{R_1^5 - R_2^5}{R_1^3 - R_2^3}$

半軸長 a, b, c の回転楕円体

$$R_g^2 = \frac{a^2 + b^2 + c^2}{5}$$

半径 R 長さ L の円柱 $R_g^2 = \frac{R^2}{2} + \frac{L^2}{12}$

半径 R の薄い円盤 $R_g^2 = \frac{R^2}{2}$

各辺が $2a, 2b, 2c$ の直方体

$$R_g^2 = \frac{a^2 + b^2 + c^2}{3}$$

各辺が A, B, C のプリズム

$$R_g^2 = \frac{A^2 + B^2 + C^2}{12}$$

半軸長 a, b , 高さ h の楕円柱

$$R_g^2 = \frac{a^2 + b^2}{4} + \frac{h^2}{12}$$

内径 R_1 , 外径 R_2 , 高さ h のパイプ

$$R_g^2 = \frac{R_1^2 + R_2^2}{2} + \frac{h^2}{12}$$

近似散乱曲線 - Guinier近似 ～ Scherrer法と類似した扱い

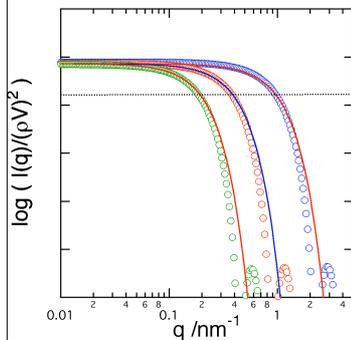
$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right)$$

$$I(q) = 0.5 I(0) \quad \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) = 0.5$$

$$q R_g = \sqrt{-3 \ln 0.5}$$

線幅の解析では q はピーク位置からのずれ Δq に対応

半価幅程度まではプロファイルをよく再現



$$q = \Delta q = \frac{4\pi}{\lambda} (\sin \theta_B - \sin \theta) = \frac{4\pi}{\lambda} \left(2 \cos \frac{\theta_B + \theta}{2} \sin \frac{\theta_B - \theta}{2} \right)$$

$$= \frac{4\pi}{\lambda} \left(\frac{\theta_B - \theta}{2} \right) 2 \cos \theta_B = \frac{4\pi}{\lambda} B \cos \theta_B$$

$$R_g = \sqrt{-3 \ln 0.5} \frac{\lambda}{4\pi B \cos \theta_B}$$

$$R = \sqrt{\frac{3}{5}} R_g = \sqrt{-3 \ln 0.5} \frac{\lambda}{4\pi B \cos \theta_B} = 0.44 \frac{\lambda}{B \cos \theta_B}$$

$$D \approx 0.9 \frac{\lambda}{B \cos \theta_B}$$

小角散乱の原理と基本的な解析法

1. ポンチ絵で見る小角の原理
2. 数式で追う小角の原理
3. 一番最初の解析法 Guinier近似による解析
4. サイズ分布がある場合の解析は？
5. 小角散乱測定で何が分かったか？
— 種々の材料での利用例 —
 - 5-1 微細組織の特徴抽出（磁性薄膜）
 - 5-2 析出物の定量評価
Ti添加鋼（中山製鋼との共同研究）
ODS鋼（原子力機構との共同研究）
6. 小角散乱研究でのSpring-8への期待

形状因子が既知の場合

→ プロファイルフィッティング

粒子内の散乱長密度一定（散乱長コントラスト $\Delta\rho$ ）、
数密度分布が $N(R)$ の球状粒子の場合

$$I(q) = \rho^2 \int_0^\infty F^2(q) N(R) dR$$
$$= \rho^2 \int_0^\infty \left(V_R \frac{3[\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3} \right)^2 N(R) dR$$

粒子形状、数密度分布がある程度予想され、統計の良いプロファイル
が得られる場合には系ではプロファイルフィッティングがベスト

とりあえず大雑把な粒径を見積もりたい

→ Guinier plotを適用するとどうなるか？

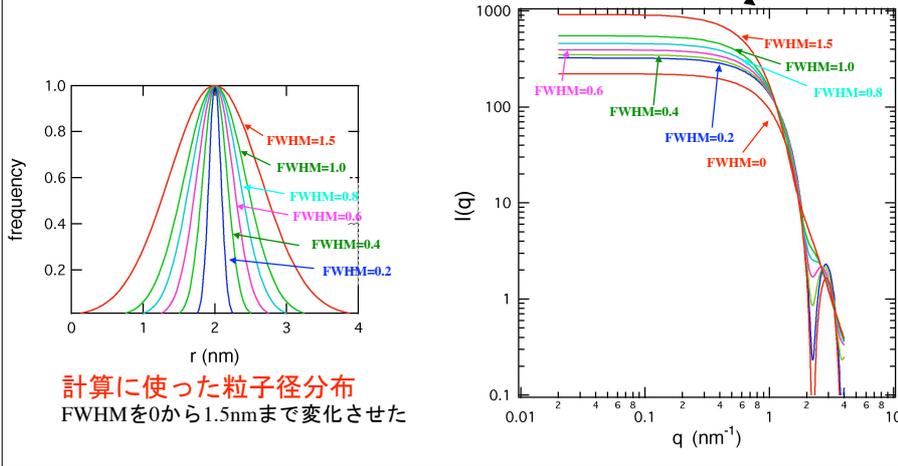
サイズ分布がある場合

粒子半径がピーク位置2nmの正規分布である粒子を仮定

$$I(q) = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} N(r) \left(\rho \frac{4\pi r^3}{3} \right)^2 \left(\frac{3[\sin(qr) - qr \cos(qr)]}{(qr)^3} \right)^2 dr$$

サイズ分布関数もしくはサイズ分布曲線さえあればPCで計算可能

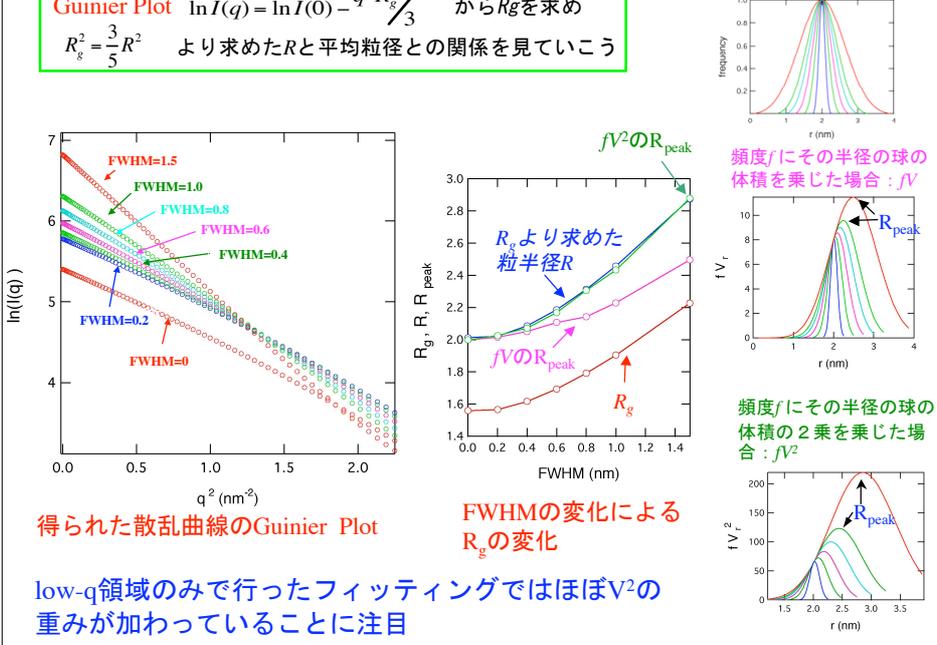
球の形状因子を使い計算した散乱曲線



Guinier Plotと慣性半径 サイズ分布がある場合

Guinier Plot $\ln I(q) = \ln I(0) - \frac{q^2 R_g^2}{3}$ から R_g を求め
 $R_g^2 = \frac{3}{5} R^2$ より求めた R と平均粒径との関係を見ていこう

ピーク位置2nm,
FWHM=0~1.5nmの正規分布

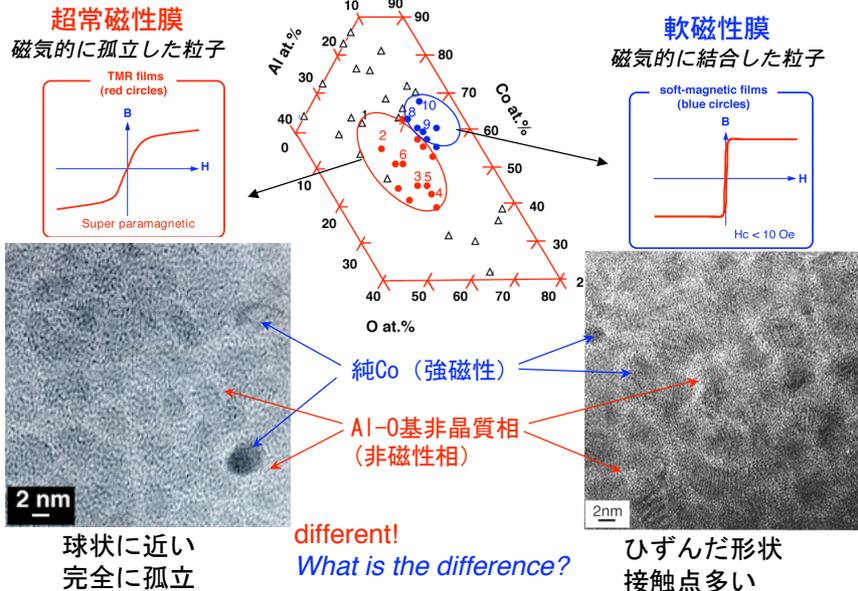


小角散乱の原理と基本的な解析法

1. ポンチ絵で見る小角の原理
2. 数式で追う小角の原理
3. 一番最初の解析法 Guinier近似による解析
4. サイズ分布がある場合の解析は？
5. 小角散乱測定で何が分かったか？
 一種々の材料での利用例—
 - 5-1 微細組織の特徴抽出（磁性薄膜）
 - 5-2 析出物の定量評価
 Ti添加鋼（中山製鋼との共同研究）
 ODS鋼（原子力機構との共同研究）
6. 小角散乱研究でのSpring-8への期待

ラボSAXSによるCo-Al-Oナノグラニューラ磁性膜の研究

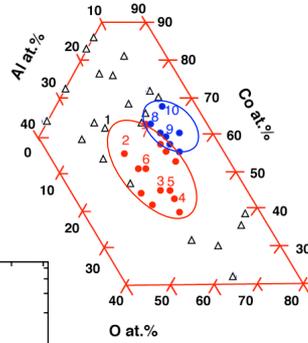
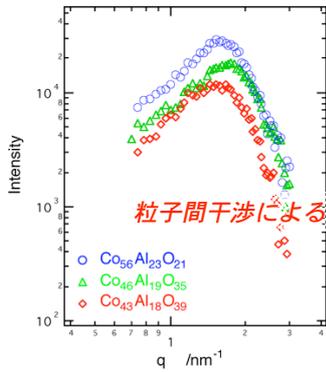
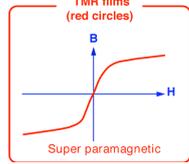
酸素雰囲気中スパタリングで作成



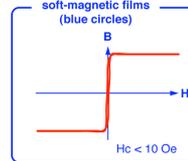
電気磁気材料研究所 大沼繁弘、藤森啓安、NIMS宝野らとの共同研究

軟磁性膜では磁性粒子間でどのように磁気結合が生じているか？

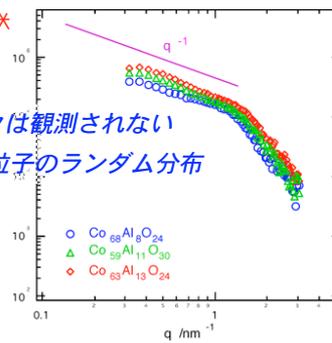
超常磁性膜
磁氣的に孤立した粒子



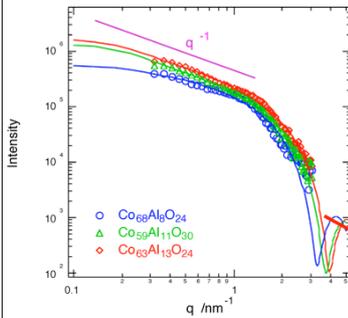
軟磁性膜
磁氣的に結合した粒子



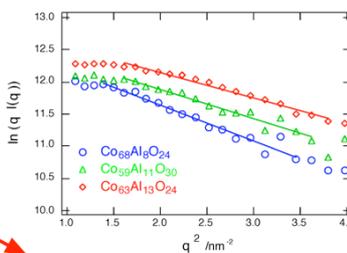
ピークは観測されない
柱状粒子のランダム分布



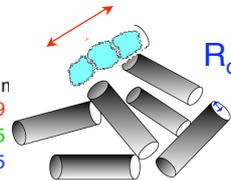
軟磁性膜では磁性粒子間でどのように磁気結合が生じているか？



柱状粒子のランダム分布



$l_c > 10 \text{ nm}$



Composition	ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)	μ' (at 500MHz)	Bs (kG)	Hc (Oe)	Rc (nm)	Rcg(nm)
$\text{Co}_{63}\text{Al}_{13}\text{O}_{24}$	1165	120	10.5	6.2	0.98	0.89
$\text{Co}_{59}\text{Al}_{11}\text{O}_{30}$	583	120	10.7	5.8	1.04	0.95
$\text{Co}_{68}\text{Al}_8\text{O}_{24}$	193	130	11.6	6.1	1.17	1.05

$2R_c$ by SAXS (濃度コントラスト) = D by TEM (回折コントラスト)
 l_c by SAXS (濃度コントラスト) \gg D by TEM (回折コントラスト)

→ 凝集構造 (構造内で磁氣的に結合)

結晶磁気異方性の平均化

→ 軟磁気特性

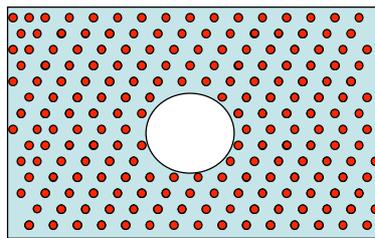
M. Ohnuma et al., J.Appl. Phys., 82, 817(2000)

小角散乱の原理と基本的な解析法

1. ポンチ絵で見る小角の原理
2. 数式で追う小角の原理
3. 一番最初の解析法 Guinier近似による解析
4. サイズ分布がある場合の解析は？
5. 小角散乱測定で何が分かったか？
 ー種々の材料での利用例ー
 - 5-1 微細組織の特徴抽出 (磁性薄膜)
 - 5-2 析出物の定量評価
 Ti添加鋼 (中山製鋼との共同研究)
 ODS鋼 (原子力機構との共同研究)
6. 小角散乱研究でのSpring-8への期待

析出物はどう扱う？

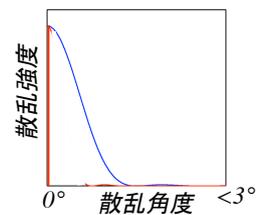
赤原子 (散乱振幅 ρ) で構成される均一な母相中に存在するボイド



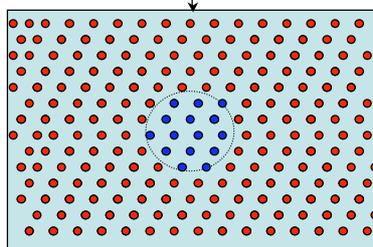
母相の散乱 大きい(mmサイズ) ので散乱各増加に伴い急速に減衰

ボイド内の散乱波

ボイド外の散乱波

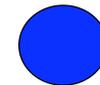


振幅が反対 ($-\rho$) の原子の析出物のように見える



ボイド内の散乱波

ボイド外の散乱波



赤原子 (散乱振幅 ρ) で構成される均一な母相中に振幅が反対 ($-\rho$) の原子が重なっていると同等

散乱強度は $\Delta\rho^2 V^2 N$ に比例する

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

$$= \rho^2 \int_0^\infty \left(V_R \frac{3[\sin(qR) - qR\cos(qR)]}{(qR)^3} \right)^2 N(R) dR$$

↓

$$\Delta\rho^2 = (\rho_{hetero} - \bar{\rho})^2$$

見えやすさは散乱長密度の差が重要

見えやすい原子で構成される領域と見えにくい原子で構成される領域とに分かれると差（コントラスト）が大きい

- X線小角散乱は金属中の炭化物、窒化物、酸化物は見えやすい
- 中性子小角散乱は金属中の金属化合物に有利
- $\Delta\rho$ が既知であれば散乱強度から数密度 $N(R)$ が決定可能！
絶対強度化が必要

N個の原子で構成される相の散乱長密度の計算

金属, 電気製鋼

$$\rho = \frac{\sum n_i b_i}{V_{cell}}$$

b_i : i原子の散乱長
 n_i : 単位胞内のi原子の数
 V_{cell} : 単位胞の体積

Element	C	Cr	Mo	V	N	Fe
mass %	0.1	16.0	1.1	0.2	0.6	Bal
at. %	0.5	16.7	0.6	0.2	2.3	Bal
mass absorption factor μ/ρ (cm ² /g) for Mo-K α	0.625	31.1	18.4	27.5	0.916	38.5
absorption cross section, σ_a (fm ²) for 2200 m/s neutrons	0.350	305	248	508	190	256
mass absorption factor, μ/ρ (cm ² /g) for 2200 m/s neutrons	0.000175	0.0353	0.0156	0.0601	0.0817	0.0276
coherent scattering length for X-ray (fm)	16.9	67.7	118	64.9	19.7	73.3
coherent scattering length for 2200 m/s neutrons (fm)	6.6484	3.635	6.715	-0.443	9.36	9.45

析出物の定量評価（平均サイズ、数密度、体積分率）

優れた機械特性を得るためにTi添加鋼の組成・熱処理条件の最適化

デザインパラメータ

プロセス条件

加熱温度
巻取温度
巻取後熱処理
合金組成

デザインパラメータ
による直接アウトプット

微細組織

「何が起きているか？」
TEMによる評価

+

添加元素・プロセス
の最適化・高効率化

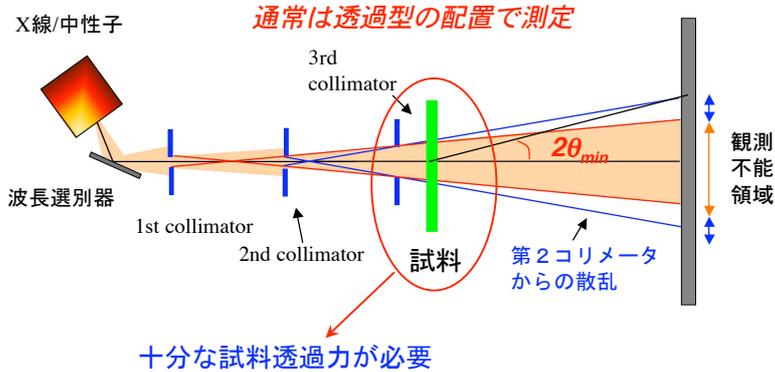
「どのくらい？」

小角散乱による定量化

アウトプット

機械特性

典型的な小角散乱測定装置



→ 金属材料の場合

X線小角散乱(SAXS) : 短波長 (高エネルギー) を使用する必要性

小角分解能 (どのくらい大きな構造を決定できるか) が劣る

中性子小角散乱 (SANS) : 長波長 (冷中性子) でも十分な透過力

小角分解能 (どのくらい大きな構造を決定できるか) が優れている

SAXS-Mo(NIMS)

評価可能q-range ($q=4\pi\sin\theta/\lambda$)
0.02 ~ 10 nm⁻¹



SANS-J(JAEA)

評価可能q-range ($q=4\pi\sin\theta/\lambda$)
0.003 ~ 1.5 nm⁻¹

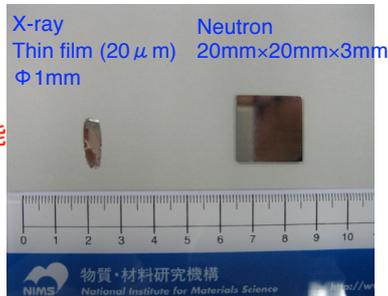


X線では高い透過力

鉄鋼材料にも利用可能

とはいえ

20 μm程度の薄膜



高い透過力

鉄鋼材料の最適厚さ

2 mm程度

構造材料評価に最適

Ti添加鋼のナノ組織と機械特性 ～X線小角散乱によるナノサイズTiCの定量評価～

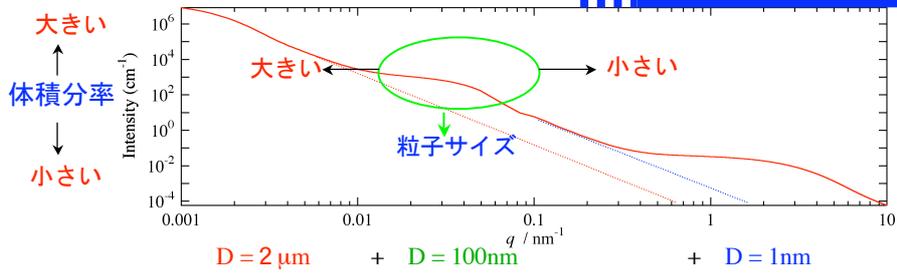
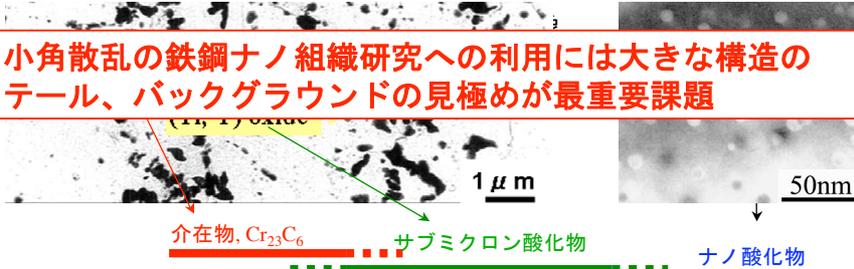
物材機構 大沼 正人, 足立 吉隆, 諸岡 聡, 津崎 兼彰
中山製鋼 吉田 冬樹, 竹士 伊知郎

鉄鋼協会での発表から

小角散乱法 → 散乱角ゼロの線幅の詳細解析

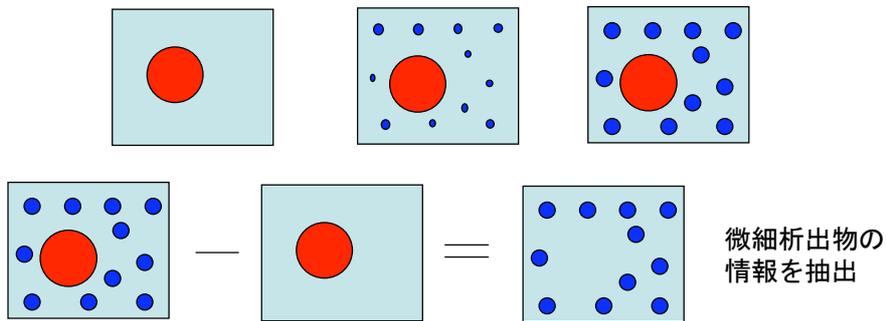
両対数表示で平らな領域（半価幅に相当） → サイズに依存

小角散乱の鉄鋼ナノ組織研究への利用には大きな構造のテール、バックグラウンドの見極めが最重要課題



小角散乱の鉄鋼ナノ組織研究への利用には大きな構造のテール、バックグラウンドの見極めが最重要課題

方法その1：基準材からの変化を見る
熱処理による析出現象に有効



微細析出物の情報を抽出

扱いも単純で精度も期待できる

試料

Fe-0.05C-1.5Mn-0.1, 0.2 and 0.3Ti (mass%)

プロセス中にTiC相が形成 → 機械特性向上

code	mass%Ti	reheating temp.(°C)	coiling temp.(°C)	post-coiling treatment	production process
steel-0	0.2	1200	350		labo.
steel-1	0.2	1200	500		labo.
steel-2	0.2	1200	600		labo.
steel-3	0.2	1200	350	600°C-10min	labo.
steel-4	0.2	1200	350	600°C-180min	labo.
steel-5	0.1	1250	600		c.p.
steel-6	0.2	1250	600		c.p.
steel-7	0.3	1250	600		c.p.
steel-8	0.2	1100	600		c.p.

1. 組成の最適化

2. re-heating 温度の最適化

3. coiling温度の最適化

4. post-coiling 処理の影響

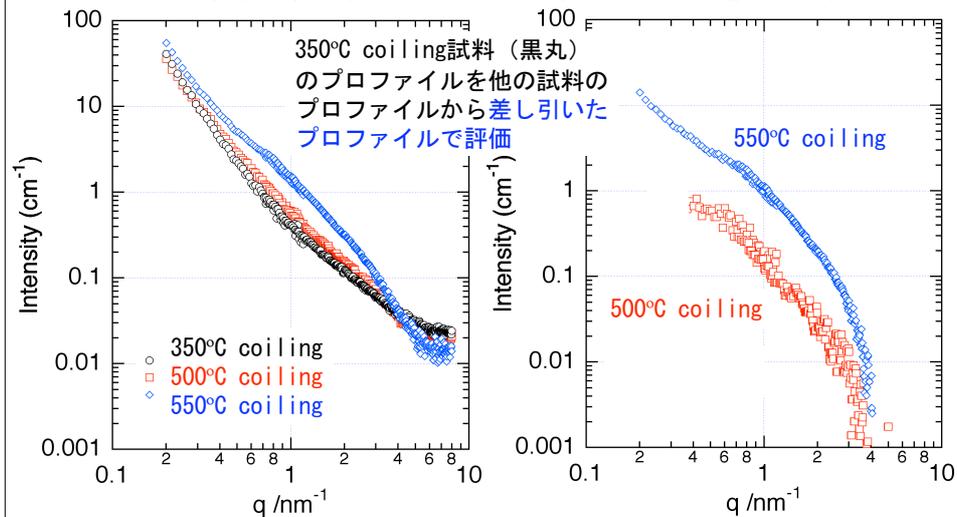
プロセス中にTiC相が形成 → 機械特性向上

着目するナノTiC析出物以外による散乱も出現する

ナノTiCをほとんど含まない350°C coiling試料を基準とし、差を評価

→ いずれの試料にも350°C-coiling試料と

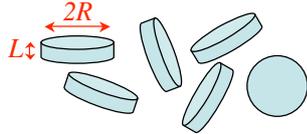
同じ微細組織（特に20nm以上の組織～粗大粒）を含むと仮定



実験結果：TiC相の数密度とTi組成の関係

code	mass%Ti	reheating temp.(°C)	coiling temp.(°C)	production process
steel-5	0.1	1250	600	c.p.
steel-6	0.2	1250	600	c.p.
steel-7	0.3	1250	600	c.p.

ランダム配向した円盤粒子の形状因子を使用して解析



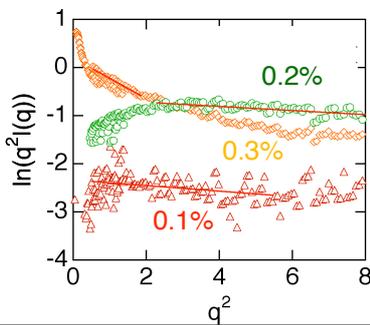
$$I(q, R, L) = \int_0^{\pi/2} V(R)_{TiC} \Delta\rho_{TiC} \cdot \frac{2B_1(qR\sin\alpha)}{qR\sin\alpha} \frac{\sin qL\cos\alpha/2}{(qL\cos\alpha)/2} \sin\alpha d\alpha$$

$$I(q) = \int_R N(R)I(q, R, L)dR$$

円盤直径2Rと厚さLとを一気に解くのは困難

厚さについては $q^2 \cdot \ln(q^2 I(q))$ plot (通称thickness plot) で求める

$$L^2 = 12G \quad (G: \text{thickness plot の傾き})$$



- 0.1Ti : $L = 0.8 \pm 0.2 \text{ nm}$
- 0.2Ti : $L = 0.7 \pm 0.1 \text{ nm}$
- 0.3Ti : $L = 6.2 \pm 0.1 \text{ nm}$
- $2.3 \pm 0.1 \text{ nm}$

TiC相の数密度とTi組成の関係

ランダム配向した円盤粒子の形状因子で解析

thickness plotで決定したL値

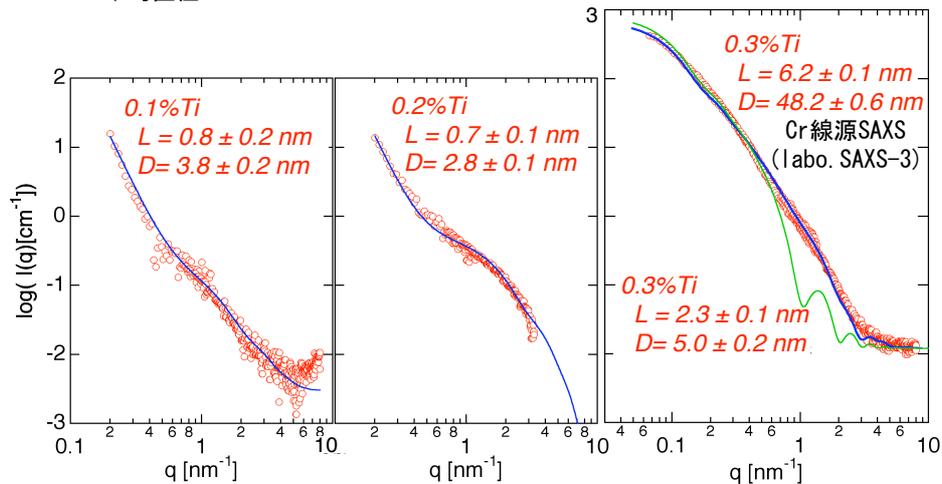
$$I(q, R, L) = \int_0^{\pi/2} V(R)_{TiC} \Delta\rho_{TiC} \cdot \frac{2B_1(qR\sin\alpha)}{qR\sin\alpha} \frac{\sin qL\cos\alpha/2}{(qL\cos\alpha)/2} \sin\alpha d\alpha$$

＋
プロフィールフィッティング

$$I(q) = \int_R N(R)I(q, R, L)dR$$

↓
平均直径

円盤半径は正規分布と仮定 ($\sigma=0.1R$)



0.1%Ti
 $L = 0.8 \pm 0.2 \text{ nm}$
 $D = 3.8 \pm 0.2 \text{ nm}$

0.2%Ti
 $L = 0.7 \pm 0.1 \text{ nm}$
 $D = 2.8 \pm 0.1 \text{ nm}$

0.3%Ti
 $L = 6.2 \pm 0.1 \text{ nm}$
 $D = 48.2 \pm 0.6 \text{ nm}$
Cr線源SAXS (labo. SAXS-3)
0.3%Ti
 $L = 2.3 \pm 0.1 \text{ nm}$
 $D = 5.0 \pm 0.2 \text{ nm}$

実験結果 - 1 : 組成の最適化 → 数密度の算出

$$I(q, R, L) = \int_0^{\pi/2} \left[V(R)_{TiC} \Delta\rho_{TiC} \cdot \frac{2B_1(qR\sin\alpha) \sin qL \cos\alpha/2}{qR\sin\alpha (qL\cos\alpha)/2} \right]^2 \sin\alpha d\alpha$$

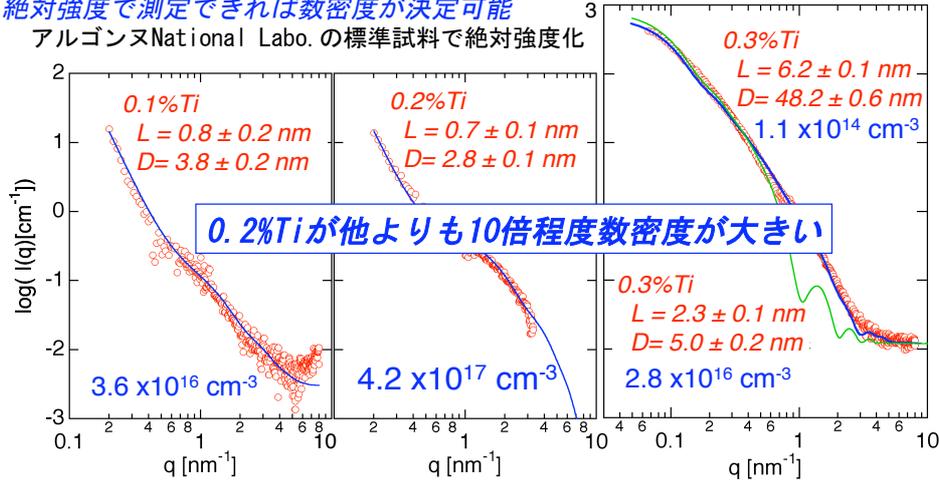
$$I(q) = (V(R)_{TiC} \Delta\rho_{TiC})^2 \int_R^{\infty} I(q, R, L) dR$$

$V(R)_{TiC}$: 半径R, 厚さLの粒子体積
 $\Delta\rho_{TiC}$: TiCと母相の散乱長密度差
 → 原子番号, 濃度差で決定
 $\Delta\rho_{TiC} = 2.33 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$

既知!

絶対強度で測定できれば数密度が決定可能

アルゴンヌNational Labo. の標準試料で絶対強度化



Ti添加鋼の微細組織評価結果 まとめ

得られた微細組織パラメータから

機械特性とのより定量的相関の検討が可能!

9Cr-ODS鋼のナノ/ミクロスケール組織と高温強度との 定量的相関評価

- X線および中性子小角散乱法によるナノ/ミクロスケール
組織定量評価

物材機構量子ビームセンター 大沼 正人

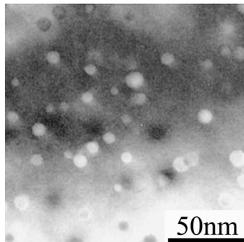
原子力機構J-PARCセンター 鈴木 淳市,

原子力機構次世代原子力システム研究開発部門

大塚 智史, 皆藤 威二, 金思雄, 井上 賢紀, 浅山 泰

samples

9wt%Cr-0.13C-0.35Y₂O₃-(0.2~0.4)Ti-(1~2.4)W-(0.08~0.15)ex.O

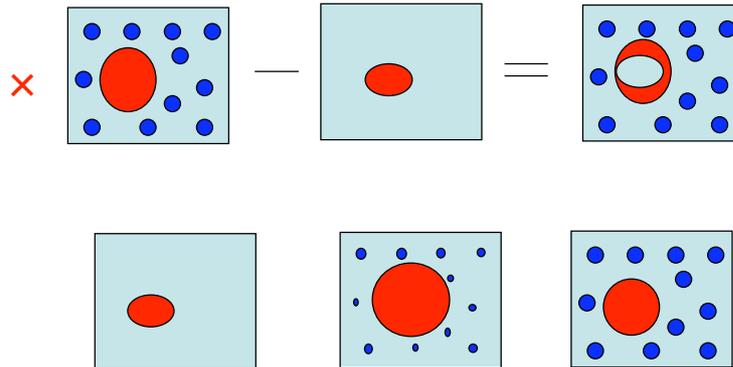


code	
ST-1	2.0W-0.21Ti,0.08Ex.O
Hi-O	1.9W-0.21Ti,0.15Ex.O
M-Ti	2.0W-0.35Ti,0.08Ex.O
M-Ti(H)	extrude@1200°C
Hi-Ti	1.9W-0.46Ti,0.11Ex.O
L-W	0.9W-0.21Ti,0.13Ex.O
M-W	1.4W-0.21Ti,0.08Ex.O
Hi-W	2.4W-0.21Ti,0.12Ex.O

ナノサイズで分散する酸化物のサイズ、量进行评估

小角散乱の鉄鋼ナノ組織研究への利用には大きな構造のテール、バックグラウンドの見極めが最重要課題

方法その2：大きな構造もパラメータを変化させると変わる



全ての試料で全てのスケール領域を解析

小角散乱法 → 散乱角ゼロの線幅の詳細解析

ODS鋼内に存在する種々のサイズの粒子を分離するためには広い q 領域の測定が必要

$$q = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad (2\theta : \text{散乱角})$$

中性子小角散乱(SANS) : SANS-J-II (JRR-3@JAEA)

使用波長 : 0.6 nm

測定波数 q (nm^{-1}) 領域 : $0.009 < q < 1.05$

測定可能粒子径 (nm) : $600 > D > 6$

X線小角散乱(SAXS) : NIMS-labo.SAXS-II (Mo-SAXS), SAXS-III (Cr-SAXS)

使用波長 : 0.22nm (Cr-SAXS), 0.07nm (Mo-SAXS)

測定波数 q (nm^{-1}) 領域 : $0.07 < q < 1.3$ (Cr-SAXS),
 $0.2 < q < 6.5$ (Mo-SAXS)

測定可能粒子径 (nm) : $90 > D > 0.5$

+ TEM観察による知見

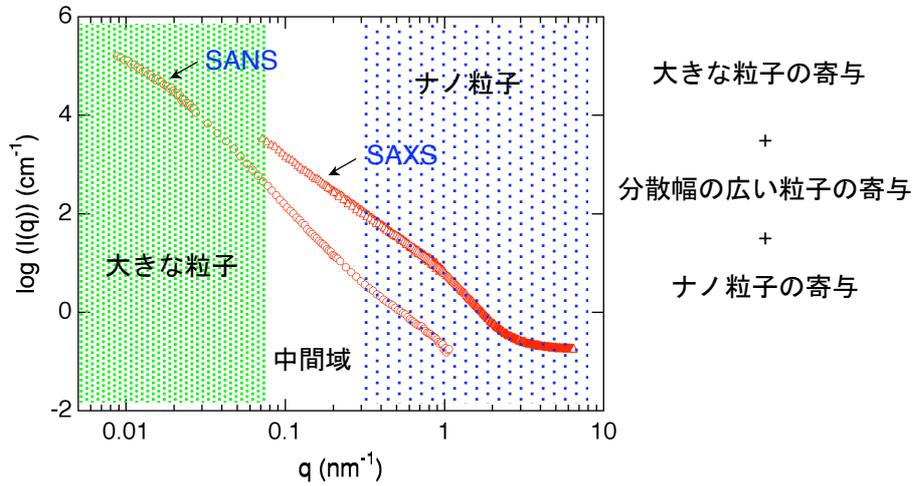
ナノ酸化物はいずれのサイズにおいてもほぼ球状

対数正規分布で整理可能

一番大きな析出物は $M_{23}C_6$

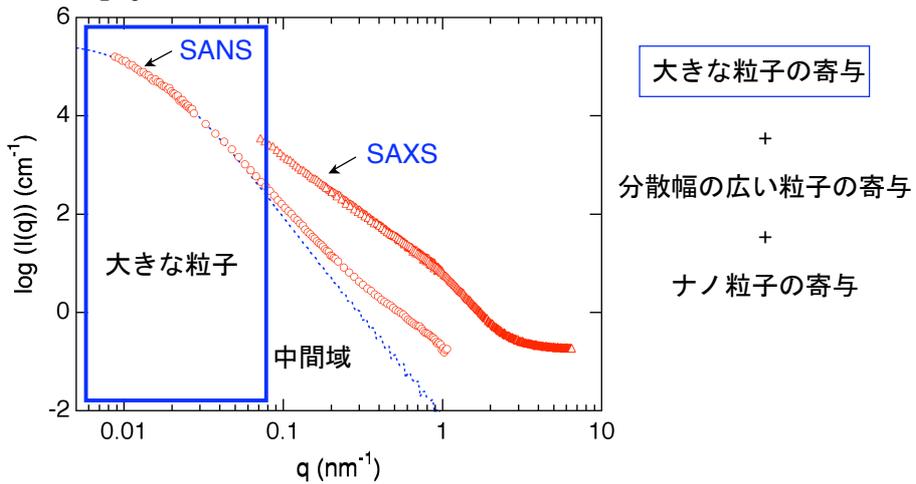
実験結果

ST-1: 9Cr-0.13C-0.35Y₂O₃-0.21Ti-2.0W-0.08 Ex.O



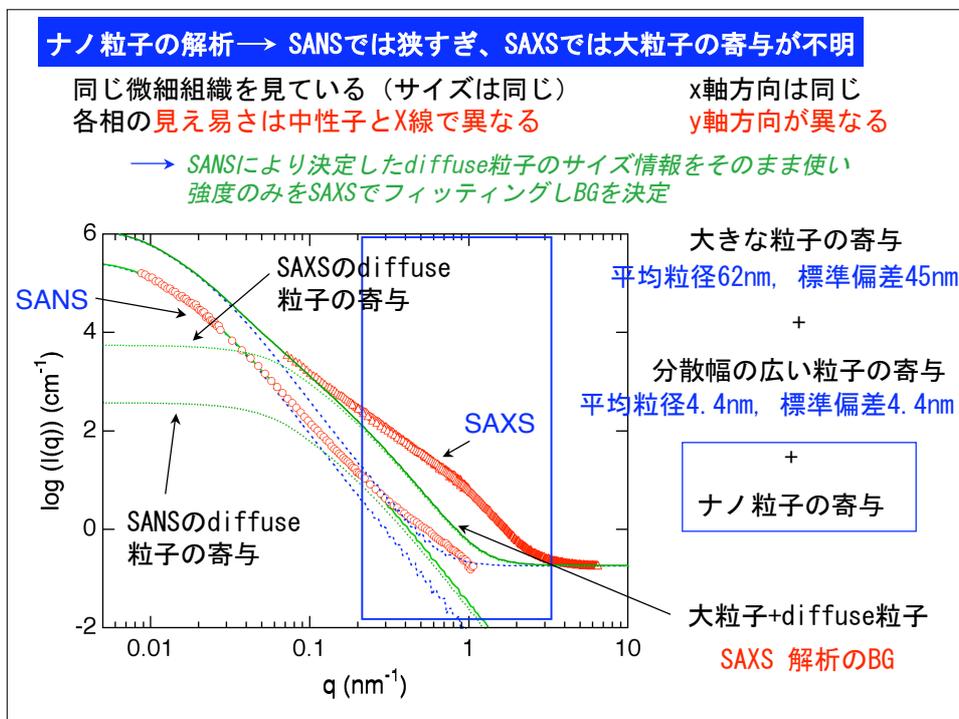
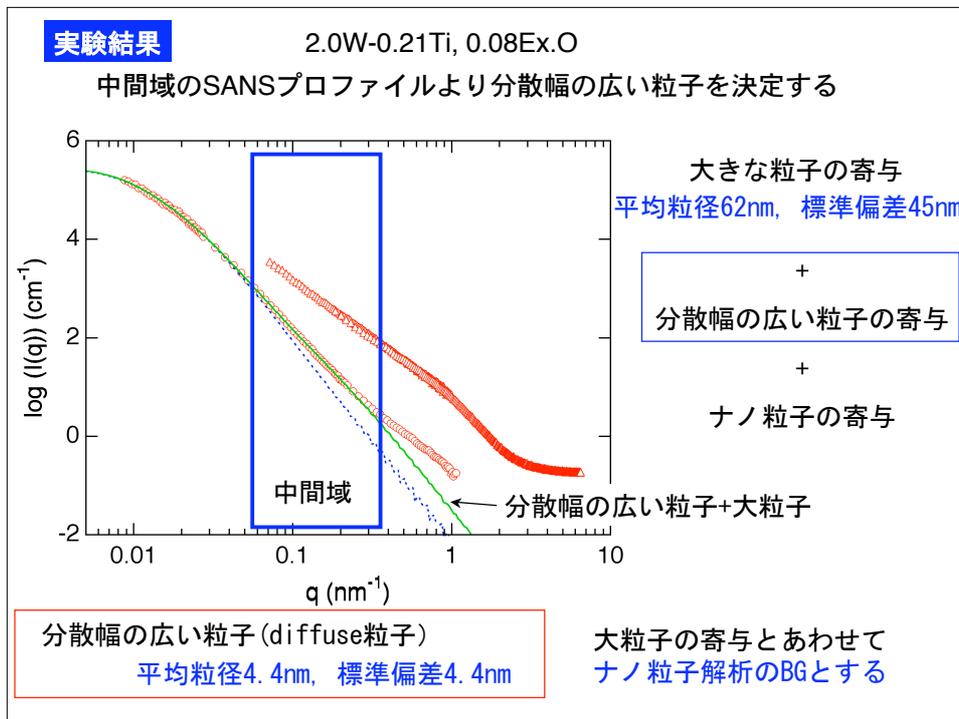
実験結果

E7(ST-1): 0.13C-8.9Cr-2.0W-0.21Ti-0.28Y-0.21O-0.012N
Y₂O₃ 0.36, Ex.O 0.08



大きい粒子側からそれぞれの粒子の寄与を決定

SANSプロファイルから大粒子の寄与を決定(平均粒径62nm, 標準偏差45nm)



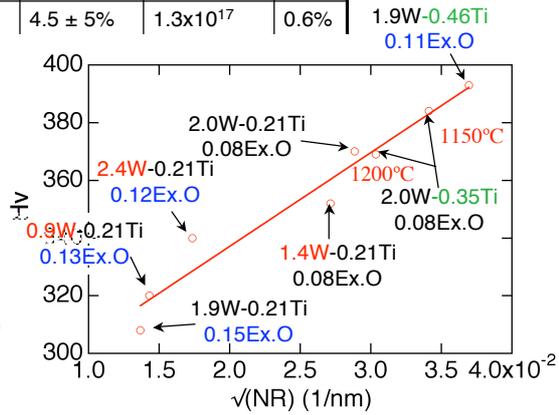
実験結果 - ナノ酸化物 $Y_2Ti_2O_7$ の情報抽出結果

code		D_{ave} (nm)	N (cm^{-3})	V_f
Hi-Ti	1.9W-0.46Ti,0.11Ex.O	$2.4 \pm 5\%$	1.1×10^{18}	0.8%
M-Ti	2.0W-0.35Ti,0.08Ex.O	$2.4 \pm 5\%$	9.6×10^{17}	0.7%
M-Ti(H)	extrude@1200°C	$2.5 \pm 5\%$	7.3×10^{17}	0.6%
ST-1	2.0W-0.21Ti,0.08Ex.O	$2.6 \pm 5\%$	6.5×10^{17}	0.6%
M-W	1.4W-0.21Ti,0.08Ex.O	$2.5 \pm 5\%$	5.8×10^{17}	0.5%
Hi-W	2.4W-0.21Ti,0.12Ex.O	$4.5 \pm 5\%$	1.3×10^{17}	0.6%
L-W	0.9W-0.21Ti,0.13Ex.C			
Hi-O	1.9W-0.21Ti,0.15Ex.C			

$$\sigma = const. \frac{\sqrt{f}}{R}$$

$$= const. \sqrt{(NR)}$$

機械特性と組織との関係の
定量化へ

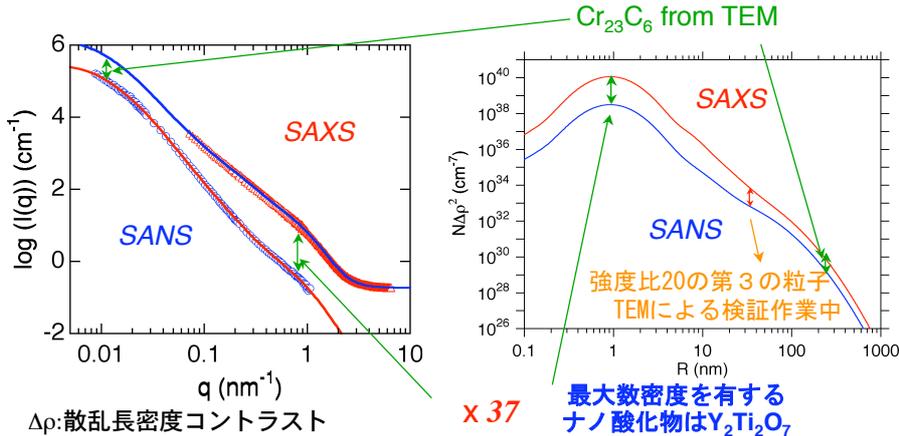


SANS & SAXS併用のメリット → 強度比は相によって異なる → 相の特定

散乱強度比 → 散乱長コントラストの比 → 相ごとに異なる！

$$I(q) = \Delta\rho^2 \int_0^R N(R)V(R)^2 F(q,R)^2 dr$$

$N(R)$: 粒子(半径 R)の数密度
 $V(R)$: 粒子体積 $F(q,R)$: 形状因子



$\Delta\rho$: 散乱長密度コントラスト

	$Cr_{23}C_6$	TiC	$Y_2Ti_2O_7$	Y_2TiO_5	Y_2O_3	Cr_2O_3
$\Delta\rho_{SAXS}^2 / \Delta\rho_{SANS}^2$	4.6	16	40	48	60	69

小角散乱の原理と基本的な解析法

1. ポンチ絵で見る小角の原理
2. 数式で追う小角の原理
3. 一番最初の解析法 Guinier近似による解析
4. サイズ分布がある場合の解析は？
5. 小角散乱測定で何が分かったか？
—種々の材料での利用例—
 - 5-1 微細組織の特徴抽出（磁性薄膜）
 - 5-2 析出物の定量評価
Ti添加鋼（中山製鋼との共同研究）
ODS鋼（原子力機構との共同研究）
6. 小角散乱研究でのSpring-8への期待

小角散乱研究においてSpring-8に期待する事

小角散乱の産業利用の入り口

ラボX線小角や中性子小角散乱では難しい事

異常散乱を利用したコントラスト変調法

（主としてAl合金、鉄中の軽元素は難しい／中性子とX線の併用）

特殊環境下での時分割

（試料セルが必要 J-PARCがより適しているかも？）

スキヤニング小角

（マイクロメータースケールの局所領域の小角散乱）

局所領域の析出物サイズの場所依存性

ODS鋼のマルテンサイト相とデルタフェライト相の酸化物層の差異

各試料に適した波長で測定できる環境整備をお願いします！

試料前後に**窓が無い真空雰囲気下**の測定

（カメラ長が長く、波長がMo-K α よりもエネルギーが小さい場合）

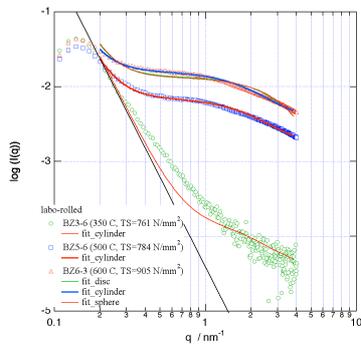
2次元検出器の使用（もしくは2方向以上の測定）

特に内部歪みが大きく、粒径が大きい場合、

多重回折によるストリークが生じやすいため

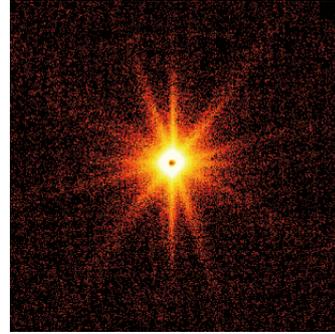
小角散乱測定における注意点

カメラ長 1mでは強い空気散乱



試料直前直後に窓の無い真空チャンバーを持つ光学系

歪みの大きい試料ではストリーク



ブラックカットオフ以上の波長の使用 ($\sin\theta = \lambda/2d$ ゆえに $\lambda/2d > 1$ であればこの問題は生じない)

試料厚を薄く

2次元でモニターする

小角散乱は取っ付きにくいかもしれませんが、想像よりも簡単です。

金属材料に使っていく上では
diffuseな散乱から情報を引き出すため、

1. 使える情報は皆使う (特にTEMの情報は重要)
2. 「自分のデータからどこまでいえるか？」を把握すること
3. 「何を仮定したか？」を把握すること

が重要

しっかり活用すれば他手法では得難い

微細組織の定量的な情報に！

小角散乱の和文参考資料のご紹介

<出版物>

「金属ナノ組織解析法」：宝野, 弘津編, アグネ技術センター (2006), 定価5000円
「X線・中性子小角散乱法」, p297~341

<解説・論文>

大沼正人、鈴木淳市「中性子およびX線小角散乱によるマイクロ組織定量測定」,
ふえらむ, 11, 15(2006)

大沼正人、鈴木淳市「中性子およびX線小角散乱による先端金属材料の微細組織解
析」, 分析化学, 55, 381(2006)

大沼, 宝野, 小野寺, 最近の研究「X線小角散乱によるCo-Al-Oグラニュー膜の微細組
織の定量的評価」, 日本金属学会会報, 38(1999), 982-988

大沼, 宝野「ナノグラニュー磁性薄膜材料の微細構造解析と物性発現メカニズム」,
応用磁気学会誌, 26(2002), 915-924

大沼正人 「最先端X線回折技術：小角散乱法（1）」、金属、73（2003）,1233-1240

大沼正人 「最先端X線回折技術：小角散乱法（2）」、金属、74（2004）,79-86

[解説・論文のコピーまたは別刷りご希望の方はohnuma.masato@nims.go.jp](mailto:ohnuma.masato@nims.go.jp)にご連絡ください