

金属材料の小角散乱法をベースとする応用評価技術

京都大学大学院工学研究科
材料工学専攻 奥田浩司

概要：

本講演では小角散乱法を基盤とする応用的な評価技術について説明し、どのような情報取得が可能かという観点から講演者の実施例を中心に応用例を紹介する。紹介する内容は放射光を利用した散乱実験であり、標準的な小角散乱測定に加えてどのような測定条件、あるいは測定手法を組み合わせるかについて、金属材料の研究の立場からどのような現象、あるいは問題解決のためには何が求められたか、という観点から説明する。内容としては測定条件の観点では In-situ 測定の利用、異常分散も含めた使用波長の選択など、同時計測については小角と高角の同時利用や分光との組み合わせ、小角散乱信号の使用による組織可視化については走査小角散乱測定や散乱トモグラフィなどについて下記のうち赤字の項目を中心に時間の許す範囲で紹介する。

1.はじめに：

小角散乱測定は Co~Mo (Ag) K α 特性 X 線利用のラボ装置などに関してはこの 20 年ほどの間に飛躍的に進歩しており、部分的には静的測定は旧世代の放射光施設の代替としての利用も可能なレベルにある。その大きな要素は光源としての集光光学系と半導体 2 次元検出器の一般商用化である。前者は多層膜ミラーが複数社から販売されており、後者は Pilatus に代表される半導体 2 次元検出器の一般化による高 SN・高速測定の実現である。集光ミラーは光源強度を数十倍以上増強し、半導体 2 次元検出器は c c d と比べてダイナミックレンジを実効的に 2 桁以上向上させたことにより、それ以前のピンホール系とガス 2 次元検出器の時代とは隔絶した性能になっており、装置の導入によってデフォルト条件で相当なデータ収集解析が可能になっている。むろんその反面として価格の急騰もあるが、計測評価装置では高性能化と同時に高額化が進んでいる状況はいずれの分野でも同様である。このように高性能化の裏返しでラボ装置を購入維持するための敷居は高くなっているが、放射光の一般利用ではそれを上回る性能・データの質と効率が簡単に利用できる。小角散乱ユーザの大部分は生物・高分子などの分野の研究者であるため、放射光施設での小角散乱講習会もこれらの有機試料を前提としたものが殆どであるが、基本的な測定手順などはほぼ共通であり、標準的な測定であれば小角散乱ビームラインの試料位置に適切なサイズの試料を置けばほぼ確実に良好な散乱データが得られる。ここでは通常の小角散乱測定法、解析法についてはふれず、応用手法としてどのようなことがわかるかを講演者が進めてきたものを中心に説明する。時間の関係で下記の中からいくつかを選んで紹介する。紹介に漏れた内容にご興味のある方は適宜参考文献をご参照あるいは質問ください。なお、ここでは

適用材料が主として非金属であるので斜入射小角散乱 (GISAXS) については割愛する。

2. 応用評価技術

2.1 角度領域の拡張

2.1.1 小角・規則反射同時測定法

Al-Li合金の析出初期の研究が端緒となったスピノーダルオーダーリングとスピノーダル分解の関係を定量的に検討するための手段として、小角散乱と同じ空間分解能をもつ規則反射強度分布の同時測定をおこなうことで、空間的な規則度の変調と濃度の変調を独立に計測できる。初期の粒子間距離と規則ドメインサイズが一致することから規則度と濃度の変調がカップリングして変化していることを示した。ただし、析出に強い歪が伴う場合にはひずみ変調の見積りが必要になる。H.Okuda et. al., *Scr. Mater.* 37 (1997) 1739. *J.Appl.Cryst.*30 (1997) 586. *Z.Metallkde*88 (1997) 612.

2.1.2 小角高角同時測定法

- アモルファスからの準結晶形成過程

Zr基の3元/4元バルク金属ガラスにおける組成/構造揺らぎと準結晶形成過程
準結晶形成による回折ピーク（準結晶秩序領域）と小角散乱（組成変動）の同時解析
H.Okuda et al., *J.Appl.Cryst.*40 (2007) s138. *J.Phys.Cond.Matt.Conf.Ser.*247 (2010) 012037.

- Mg基LPSO合金の形成過程

過飽和固溶体 (hcp) からのクラスター形成と積層欠陥導入のキネティクスを小角
(クラスターの生成成長) と hcp 回折線 (構造相転移) により同時 In-situ 測定
H.Okuda et al, *Sci.Rep.*5(2015)14186. *Acta Mater.*118(2016)95, 194 (2020) 587.

2.2 波長領域の拡張

- 通常波長領域での異常小角散乱 (ASAXS)

Fe吸収端でのFeCu合金析出物のNiなどの界面偏析の解析やCu-Co合金
(析出型GMR材料の評価) での化学/磁気コントラスト変化 (中性子との比較)
N.Kataoka et al, *JMMM*140-144 (1995) 338. H.Okuda et al.,

- Zr基アモルファス合金からの準結晶形成初期組織の組成揺らぎと密度揺らぎの関係 H.Okuda et al., *J.Appl.Cryst.* 41(2008) 675.

- 高エネルギーX線小角散乱測定

高エネルギーX線は中性子と同程度の透過能を示すため、バルク金属の平均構造の研究には有用である一方、散漫散乱測定の観点では多重回折現象や擬コッセル線によるストリーク出現などの困難が存在する。金属ガラスのわずかなナノ構造揺らぎの検出にバルク金属ガラスの梁材 (4mm厚) を113keVのX線を利用したひずみ変調コントラスト変化測定により調べ、吸収端による異常小角散乱と比較した。(高い透過能が必須の試料への対応)

H.Okuda et al., Mater.Trans.56 (2015) 774.

- 軟X線 (TenderX-rays) 領域の異常小角散乱

Al-Mg 合金のGPゾーン解析におけるMg吸収端でのコントラスト増強と2次元小角散乱の実現。Al吸収端での異常分散効果の検証、Si吸収端でのブロック共重合体膜/Si基板界面での屈折率マッチングなどが実現している。軽金属合金では、このエネルギー帯でも透過測定が可能な程度の試料厚の制御ができる。

H.Okuda et al., J.Appl.Cryst.45(201)119, 49(2016)1803. APEX.12(2019)075503.

2.3 マクロな不均一性を持つ材料のナノ組織分布評価

- 一次元走査小角散乱マッピング

溶接接合部や多層合金板材のマクロ領域での組成/構造傾斜とナノ組織分布の変化を1次元のビーム走査により評価できる。(時間さえあれば2次元も)

Al合金では10 μ m分解能で2mm厚の試料の厚さ方向の各位置での析出物量、サイズ、サイズ分布の評価などが実現している。

H.Okuda et al, J.Appl. Cryst., S.Lin et al.,Mater. Trans.61 (2020) 300.

- SAXS トモグラフィー

積層板のような面内方向均一性が保証されない棒状試料などの内部ナノ組織分布は散乱トモグラフィーによってボクセルごとの小角散乱強度の計算により解析。

H.Okuda et al., APEX 12(2019)105503. S.Lin et al,Mater.Trans.2021. [doi:10.2320/matertrans.MT-L2021012]

2.4 他の測定との組み合わせ

- STM(SPM)/SAXS (+GISAXS)

H.Okuda et.al, J.Appl. Cryst., H.Okuda et al., (submitted),

J.Wernike Macromolecules,2014

- EXAFS/SAXS ナノ構造(析出物)内部の原子配列の検証などを目的としてSAXSとEXAFSの併用による解析をMgYZn系の組織評価に適用している。

H.Okuda et al., submitted.

2.5 外場負荷環境での組織変化

- 塑性変形下の析出過程

H.Okuda et al., Scripta Mater. 46 (2002) 795. Al-Ag単結晶材を時効温度で引張変形しながら析出組織をIn-situ観察→GPゾーンの切断-自己修復過程とゾーン配列の異方化の同時進行を観測。切断機構による変形中の析出組織のその場観察。

- DSC/SAXS同時測定

DSCセルにX線を透過させてDSC信号と小角散乱強度を同時測定する手法は高分子分野ではよく用いられ、多くの小角ビームラインに装備されている。金属の場合には比熱変化量とX線吸収の関係で再現性のとれるものについては別測定の場合が多い。

3. まとめ

通常の小角散乱測定に加え、複数検出器の利用や同時測定、共鳴現象などの利用といった拡張を、金属組織の何が知りたいのか、という問題意識から適切におこなうことによって多くの知見を得ることができる。また、ここに述べた問題以外にも他の研究者による種々の応用事例が報告されている。材料研究ではまず現象として何が知りたいのか、という金属組織学からの問題設定が良く練られているかどうかが適切な解決方法を決める最重要因子であると考えられる。本講演がその一助になれば幸いである。