

第17回SPring-8 金属材料評価研究会/
第70回SPring-8 先端利用技術ワークショップ
「小角X線散乱による金属材料の組織評価技術」

実用金属材料を中心とした小角散乱によるナノ構造解析の概論

北海道大学工学研究院 応用量子科学部門 大沼 正人

小角散乱に対する疑問 ～不満、不信感、

解析が分かりにくい

- パッと見で良いデータが出てるのかわからない
- 担当者にその場で聞いても明確な答えがない。

バックグラウンドを差し引かないとデータにならないことは我慢して下さい

- この処理についても、ユーザーも流れは押さえた方が良いでしょう。

注目すべきポイントがありますので、そこを本日、抑えて下さい。

- 詳細な解析なしでもそれなりに情報が把握できます。

そもそも信じて良いのかどうか

- あんな曲線からそこまで言えるのか？
- 毎回、解釈が変わる？

- | | |
|---------------------|------------------------|
| 1. 原理から間違いなく言えること | → 平均サイズ |
| 2. 精密な実験と試料情報が必要なこと | → 数密度、体積分率 |
| 3. モデル依存によって決まること | → サイズ分布、粒子間距離、(形状)、出現相 |

→ どこから攻めれば良いかわからない。的確な活用法がわからない

似たもの同士の組織比較には最適 → 原料・組成は(ほぼ)同じでプロセス違い
非破壊性を活かした組織の時間発展 (バルクに近い形状の場合)

完全な未知試料は不向き…… まずは特性を抑えたり、XRDやTEMなどの構造解析

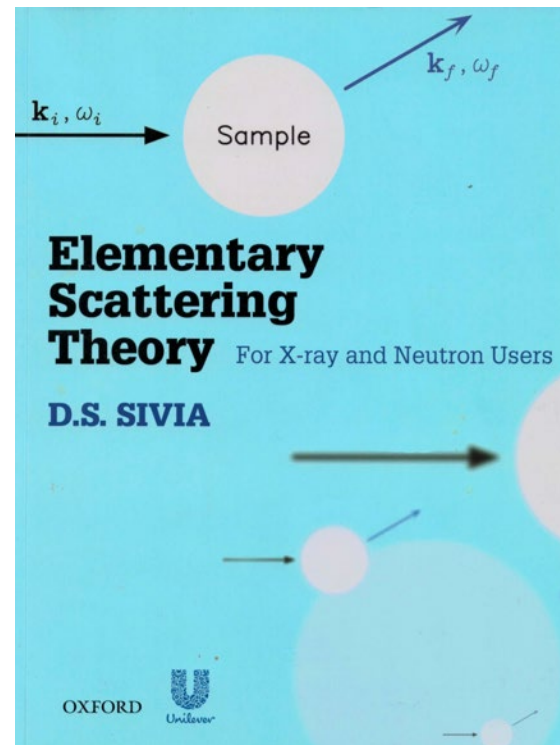
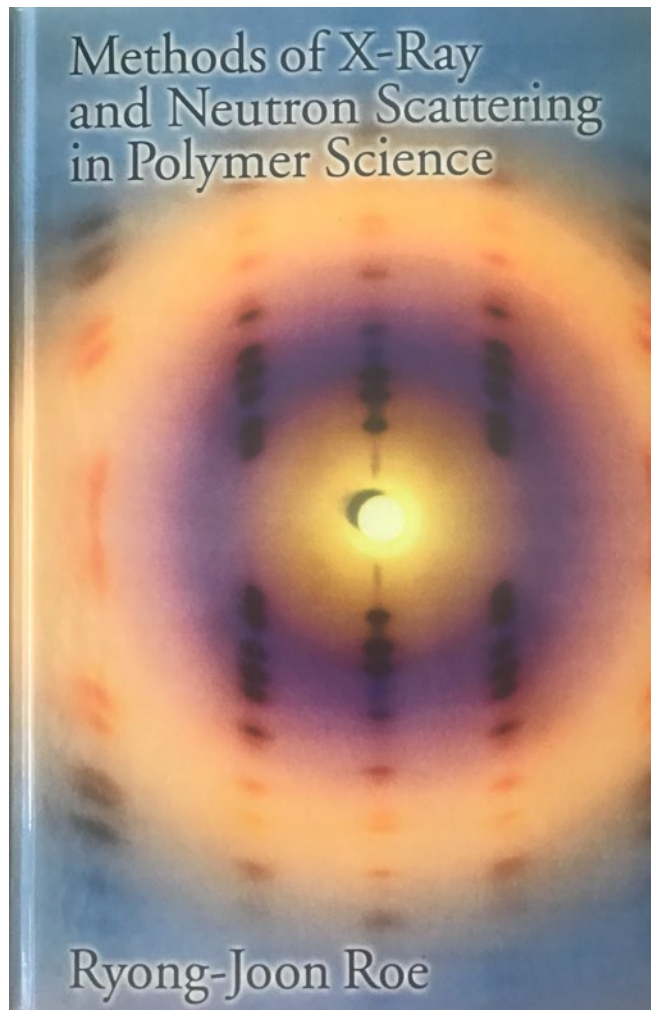
現状で入手可能な参考図書（金属材料研究者からみて）

Methods of X-ray and Neutron

Scattering in Polymer Science

Ryong-Joon Roe,

amazonでは2万円前後

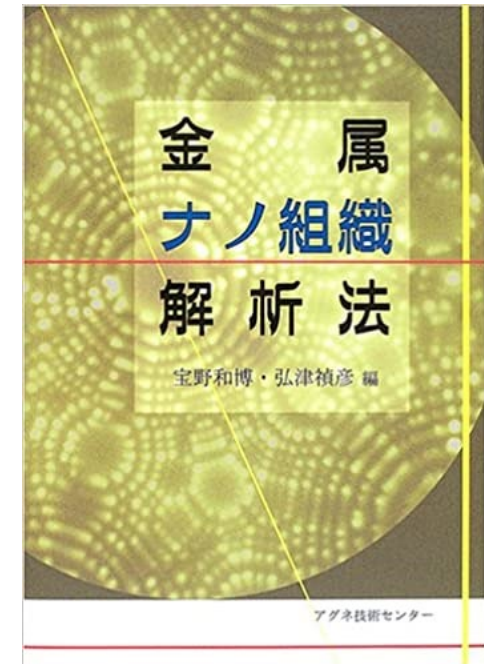


Elementary Scattering Theory

For X-ray and Neutron Users

D.S. Sivia,

→ amazonでは5千円前後



金属ナノ組織解析法

宝野和博, 弘津禎彦 (編)

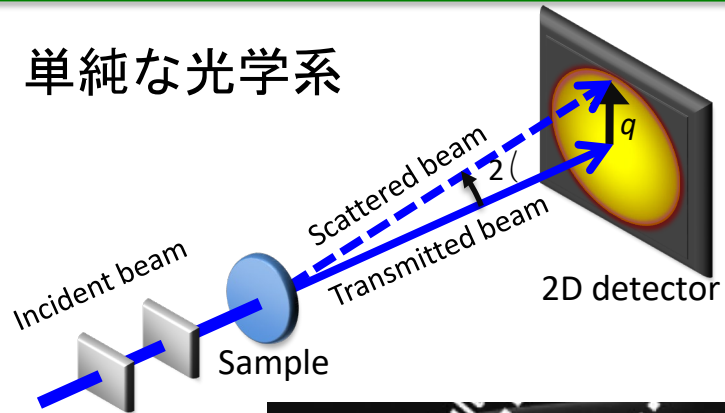
→ amazonでは5千円前後

3. 3章 X線・中性子小角散乱

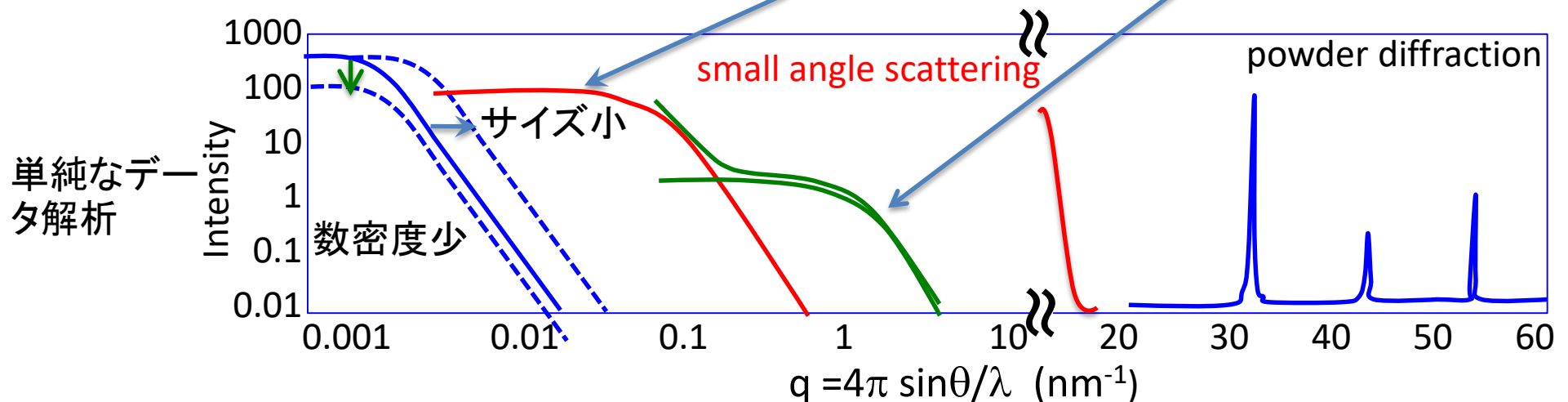
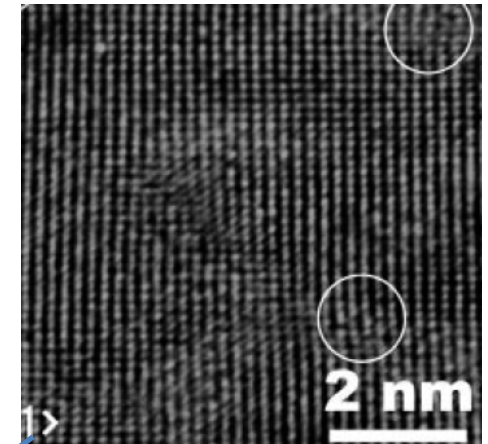
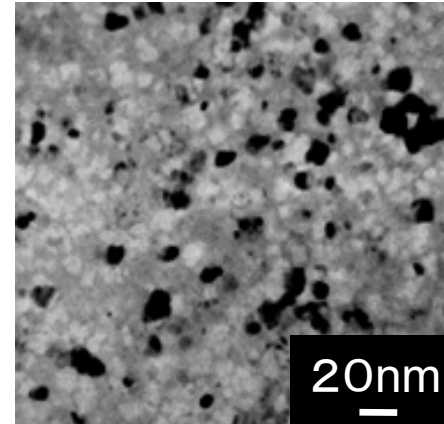
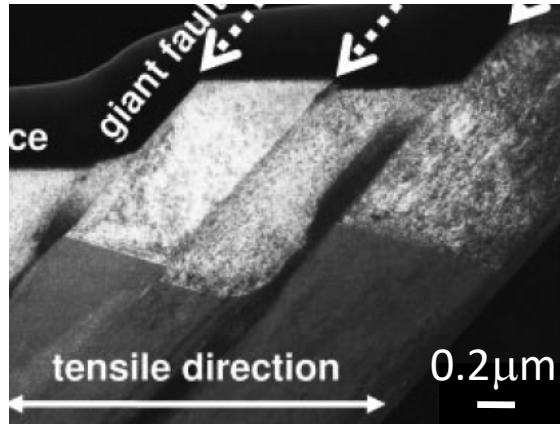
(弱点: 絶対強度の話が無い)

小角散乱～角度ゼロの線幅解析＝ビーム照射体積内の平均サイズ

単純な光学系



測定体積
＝ビームサイズ×厚さ



小角散乱に対する疑問 ～不満、不信感、

解析が分かりにくい

- パッと見で良いデータが出てるのかわからない
- 担当者にその場で聞いても明確な答えがない。

バックグラウンドを差し引かないとデータにならないことは我慢して下さい

- この処理についても、ユーザーも流れは押さえた方が良いでしょう。

注目すべきポイントがありますので、そこを本日、抑えて下さい。

- 詳細な解析なしでもそれなりに情報が把握できます。

そもそも信じて良いのかどうか

- あんな曲線からそこまで言えるのか？
- 毎回、解釈が変わる？

- | | |
|---------------------|------------------------|
| 1. 原理から間違いなく言えること | → 平均サイズ |
| 2. 精密な実験と試料情報が必要なこと | → 数密度、体積分率 |
| 3. モデル依存によって決まること | → サイズ分布、粒子間距離、(形状)、出現相 |

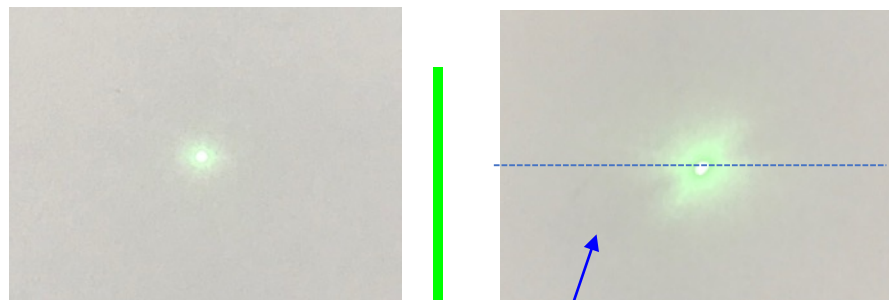
→ どこから攻めれば良いかわからない。的確な活用法がわからない

似たもの同士の組織比較には最適 → 原料・組成は(ほぼ)同じでプロセス違い
非破壊性を活かした組織の時間発展 (バルクに近い形状の場合)

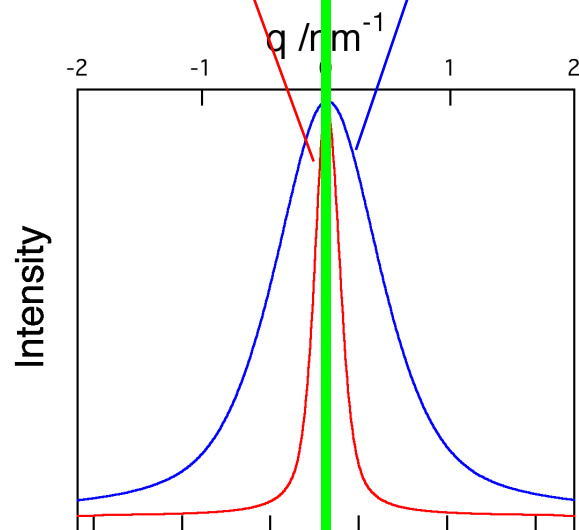
完全な未知試料は不向き…… まずは特性を抑えたり、XRDやTEMなどの構造解析

パッと見で良いデータが出てるのかわからない → 2Dから1Dへの変換、BGの差し引き

ビームが通過した体積内の混ざり方に対応して
ビームが広がる → **散乱**

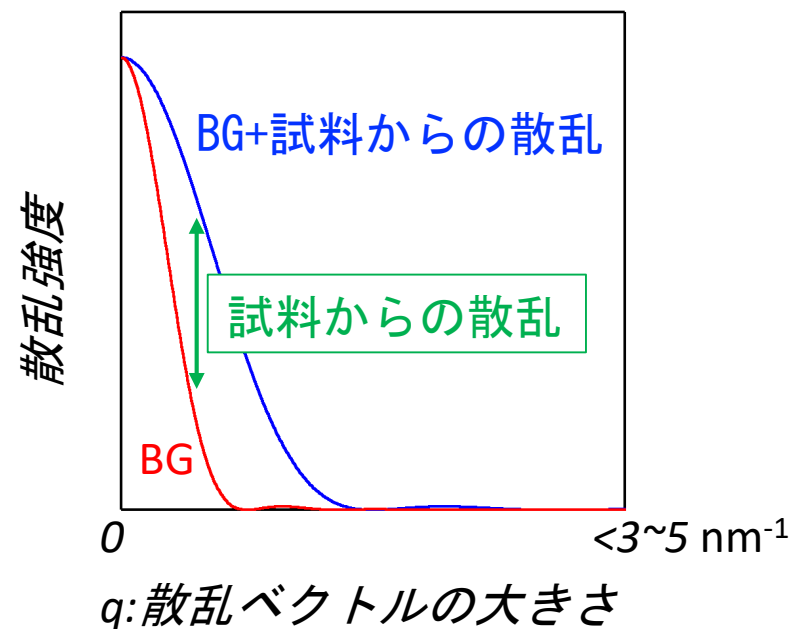


試料無し
バックグラウンド(BG)
(窓や空気)



大部分のビームは散乱されず**透過**する

$q=0$ で折り返して考えると



$$q = 4\pi \sin\theta / \lambda$$

単位: nm^{-1} または $\text{\AA}^{-1}$
 $1 \text{ nm}^{-1} = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$

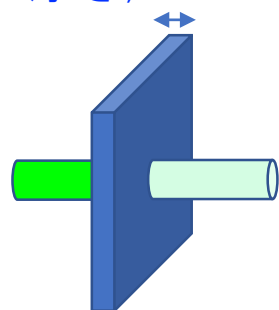
もう少し我慢して下さい。「透過率」とバックグラウンドの差し引き

講演では透過配置を想定→ 最適厚さの指針 X線:透過率20%以上, 中性子:90%前後



試料無しの透過ビームの強度, I_0

厚さ, t



試料有りの透過ビームの強度, I

$$\text{透過率 } T_r = \frac{I}{I_0} = \exp(-\mu t)$$

μ : 線吸収係数

巨視的 (マクロ) 吸収断面積

小角散乱のデータ処理 (データリダクション) において

1. バックグラウンド (寄生散乱: その光学系 (装置体系) に固有のBG) の差し引き
(試料からの散乱プロファイルを取り出すのに不可欠なプロセス) に使用

$$I_{\text{sample}} = \frac{I_{\text{sample+BG}}}{T_r} - I_{\text{BG}}$$

ここで初めてサイズが決定できます。

2. 金属材料のX線小角散乱測定 (ほとんどが試料厚 0.1mm以下) の場合、
絶対強度化に必要な試料厚さ (ユーザー情報) を決定するのに使う。
→ 小角散乱で観測したナノ構造の量を決定するのに不可欠

$$I_{\text{sample}}^{\text{abs}} = A \frac{I_{\text{sample}}}{t} \quad A: \text{装置定数} = \frac{\text{光源の強度} \cdot \text{検出効率}}{\text{ビーム照射面積}}$$

これで量 (数密度、体積分率) が決定できます。

小角散乱に対する疑問 ～不満、不信感、

解析が分かりにくい

- パッと見て良いデータが出てるのかわからない
- 担当者にその場で聞いても明確な答えがない。

バックグラウンドを差し引かないとデータにならないことは我慢して下さい

- この処理についても、ユーザーも流れは押さえた方が良いでしょう。

注目すべきポイントがありますので、そこを本日、抑えて下さい。

- 詳細な解析なしでもそれなりに情報が把握できます。

そもそも信じて良いのかどうか

- あんな曲線からそこまで言えるのか？
- 毎回、解釈が変わる？

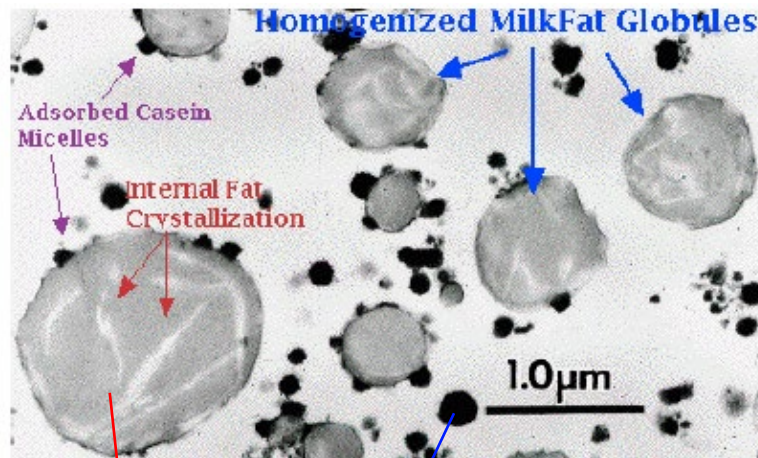
- | | |
|---------------------|------------------------|
| 1. 原理から間違いなく言えること | → 平均サイズ |
| 2. 精密な実験と試料情報が必要なこと | → 数密度、体積分率 |
| 3. モデル依存によって決まること | → サイズ分布、粒子間距離、(形状)、出現相 |

→ どこから攻めれば良いかわからない。的確な活用法がわからない

似たもの同士の組織比較には最適 → 原料・組成は(ほぼ)同じでプロセス違い
非破壊性を活かした組織の時間発展 (バルクに近い形状の場合)

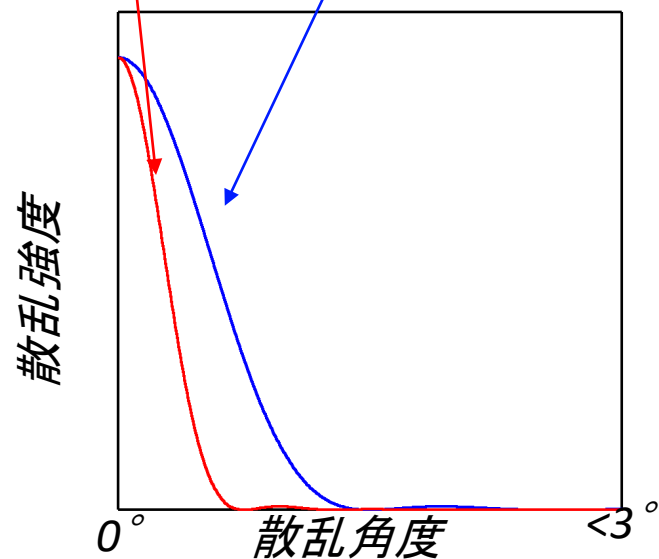
完全な未知試料は不向き・・・ まずは特性を抑えたり、XRDやTEMなどの構造解析

小角散乱の概観：小さい q ($< \text{約} 5 \text{ nm}^{-1} = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$)の散乱

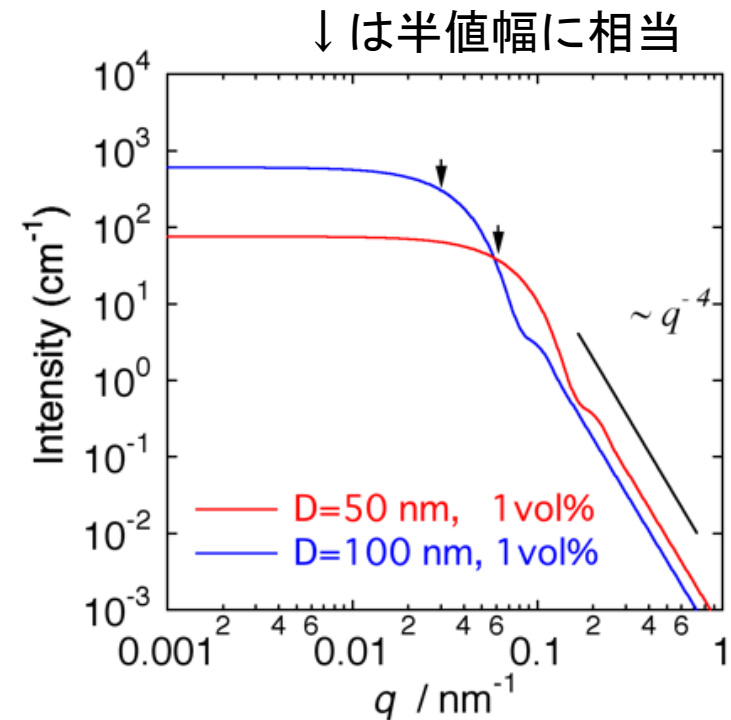


大きいものは狭いピーク

小さいものは広いピーク



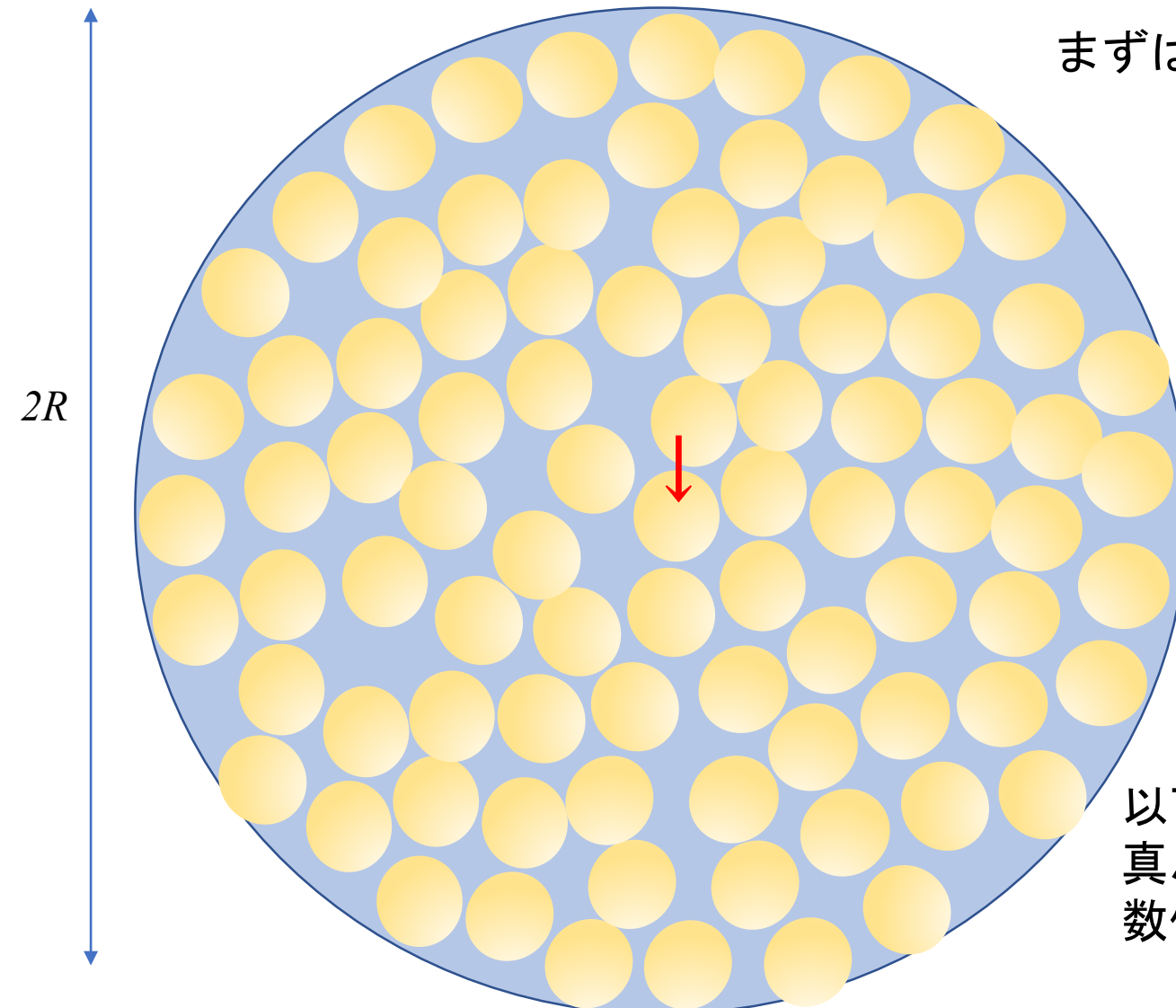
これを細かく見るためにlog-log plotします。



注目すべきポイントがありますので、そこを本日、抑えて下さい。
→ 詳細な解析なしでもそれなりに情報が把握できます。

↓の位置は概ね $qR=3$ くらいの位置になります。

ここからは「小角散乱から粒子の大きさが決定できる」ことを確認します。



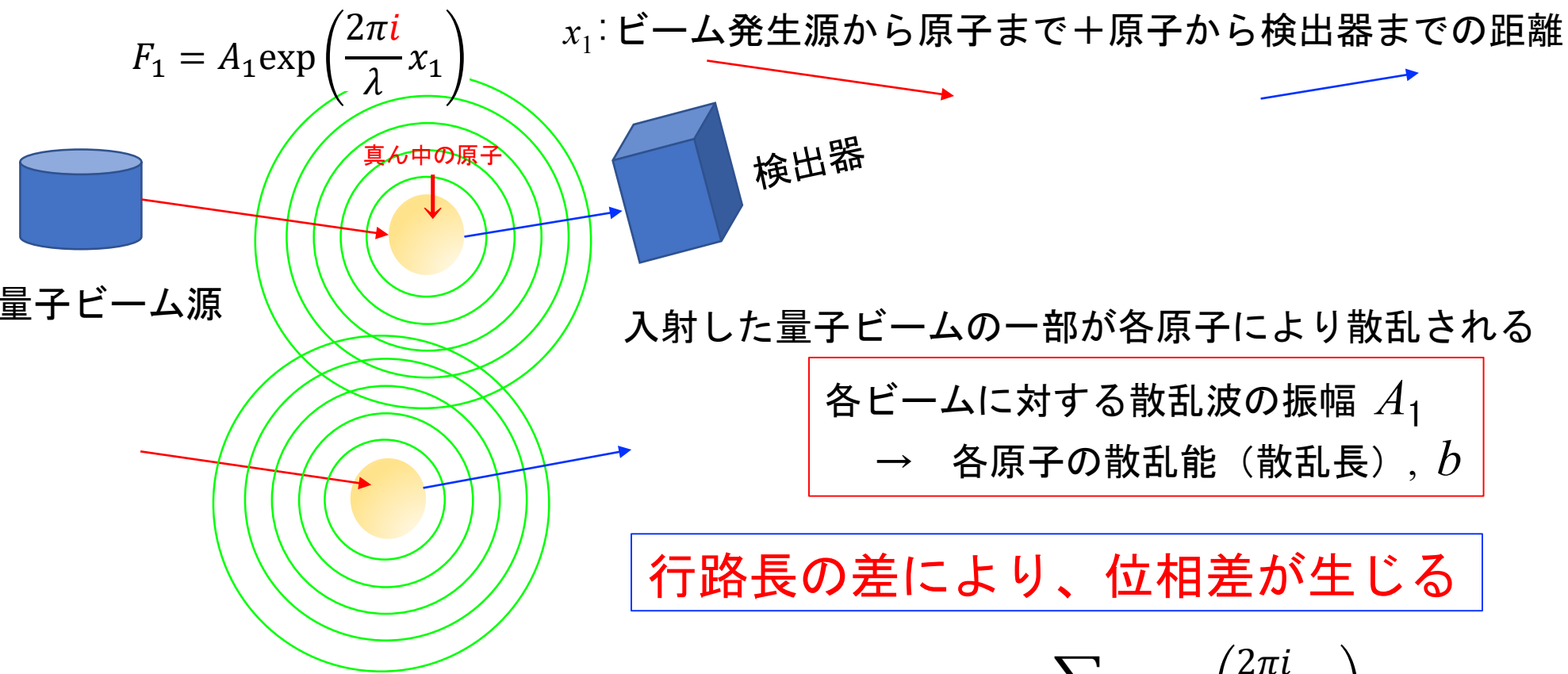
まずは半径 R の粒子を考えます

この粒子の中には N_{particle} 個の原子が詰まっています。

以下ではこれらの原子のうち真ん中の原子（↓）と他の原子を数個を取り出して考えます。

ビームの違いや試料の違いに関係なく 共通の要素 → 散乱の基礎

私の担当分では古典的な波をイメージしてお話をします。



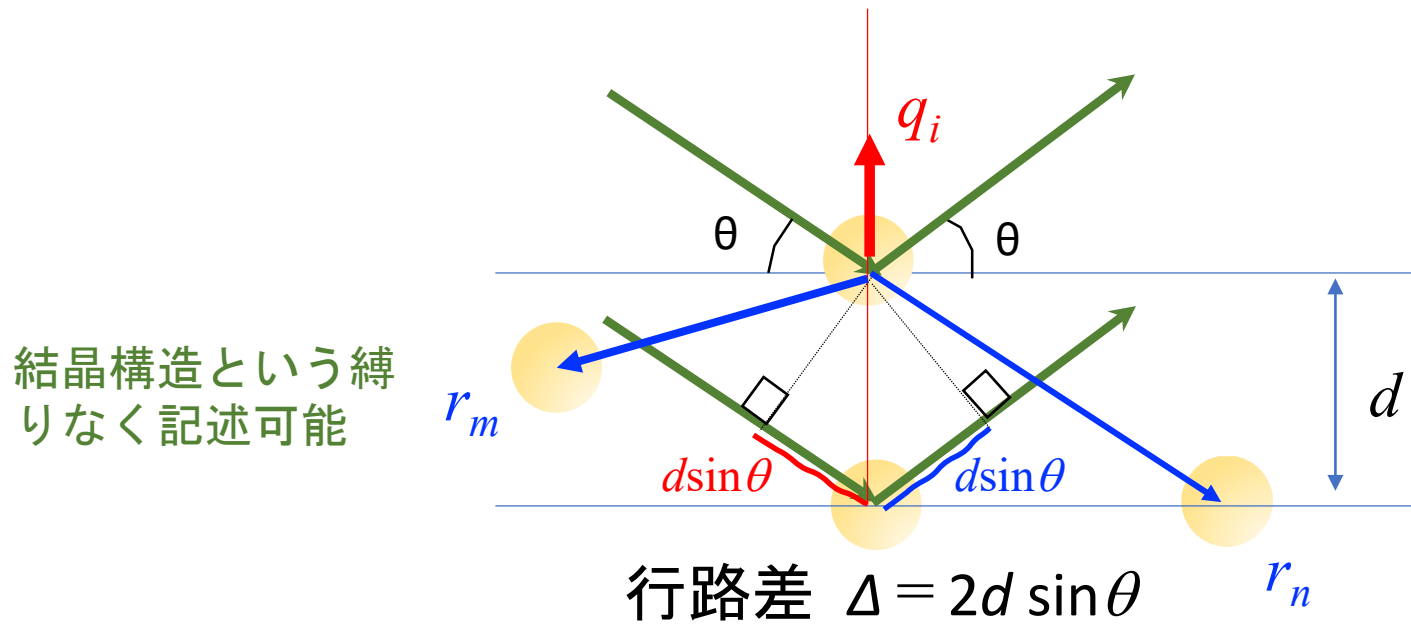
$$F_{particle} = \sum b_n \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda} x_n\right)$$

ここで、我々が観測可能な“強度 I ” は $|F_{total}|$ の 2 乗

→ 全行路長にかかわらず、**行路差 Δ のみ**を考えて足し合わせれば良い

$$F_{particle} = \sum b_n \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda} \Delta_n\right)$$

行路差 Δ_n の記述 → Braggの式を思い出してください。



d を使わずに書くとどうなるか？

→ 散乱ベクトル q (面に垂直) の単位ベクトル q_i と真ん中の原子を起点とする位置ベクトル r_n を使うと

$d \rightarrow |\vec{q}_i \cdot \vec{r}_n|$ なので

$$\Delta_n = 2|\vec{q}_i \cdot \vec{r}_n| \sin \theta$$

$$F_{particle} = \sum_{particle} b_n \exp \left(\frac{2\pi i}{\lambda} 2(\vec{q}_i \cdot \vec{r}_n) \sin \theta \right)$$

小角散乱の教科書的起点に到達

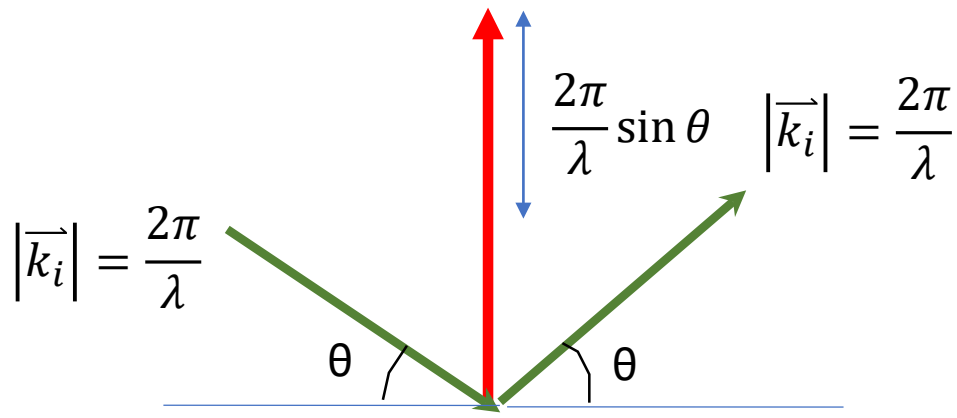
$$F_{particle} = \sum_{particle} b_n \exp \left(\frac{2\pi i}{\lambda} 2(\vec{q_i} \cdot \vec{r_n}) \sin \theta \right)$$

ここで散乱ベクトルの大きさを

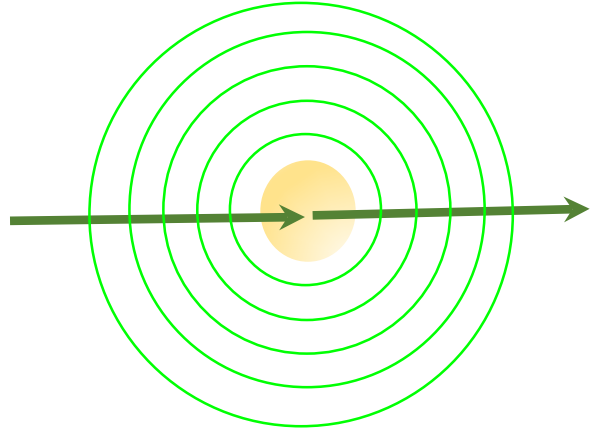
$$|\vec{q}| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad \text{とすれば}$$

$$F_{particle} = \sum_{particle} b_n \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r_n})$$

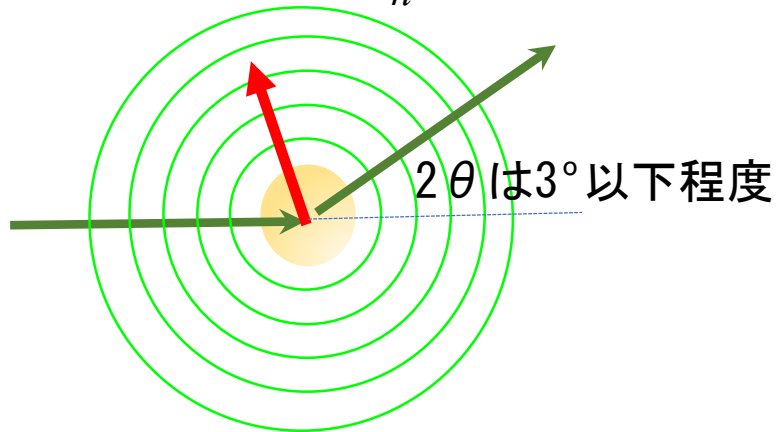
教科書的には波数ベクトルを使って q が説明されている



$q=0$ での波の散乱波の足し合わせ
→ 行路差なし

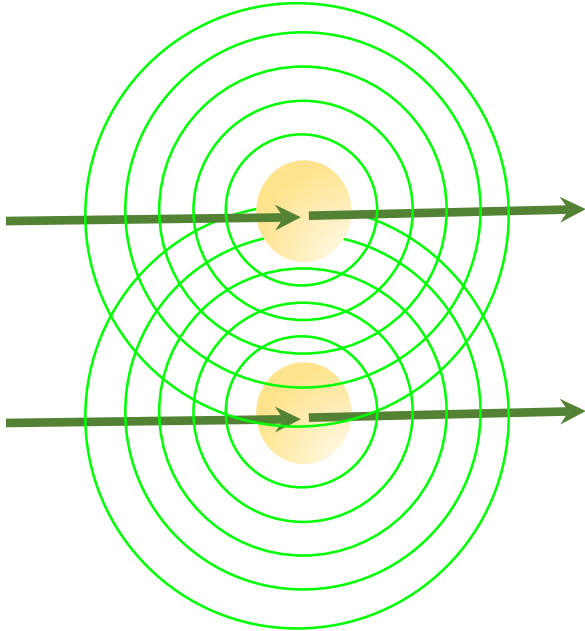


q は小さいが有限の値
→ r_n が大きければ行路差あり

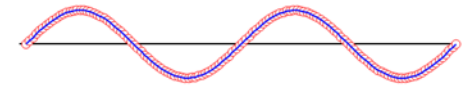
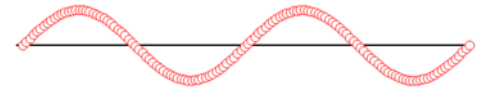


r_n (サイズ) とピーク幅

$$F_{particle} = \sum_{particle} b_n \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_n)$$

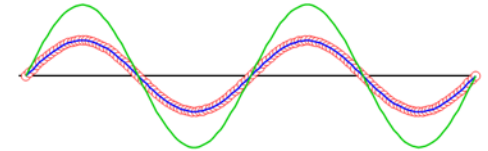


$q=0$ での波の散乱波の足し合わせ
→ 行路差なし → 全て同じ位相



想定した粒子が単一の元素で構成されていれば

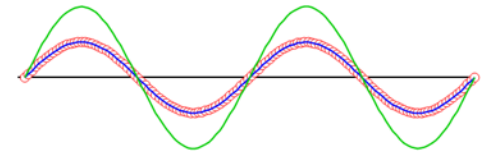
$$F_{particle} = N_{particle} b$$



単位体積あたりの原子数密度 ($N_{particle}/V_{particle}$) と
 b との積である散乱長密度 ρ を使って書き換えると

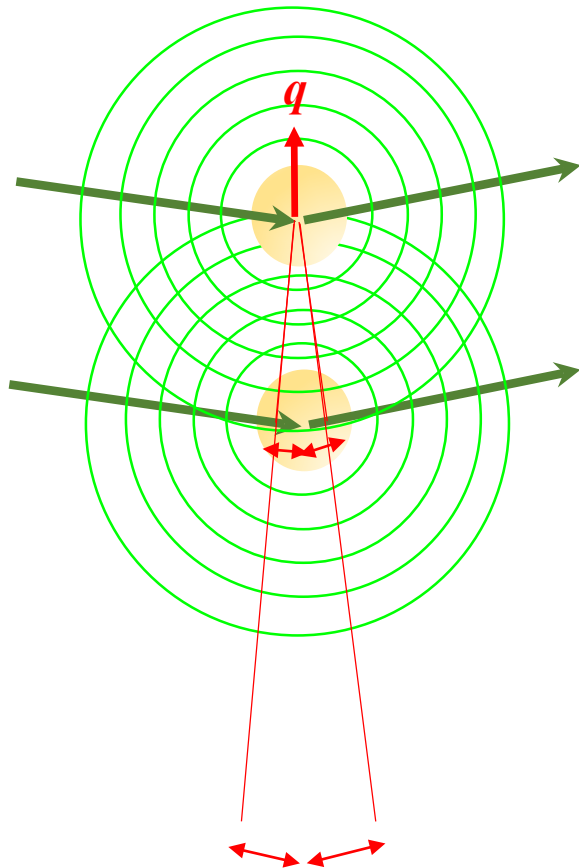
$$F_{particle} = \rho V_{particle}$$

r (広がり→サイズ) が大きいところ
の粒子とも同じ位相



r_n (サイズ) とピーク幅

$$F_{particle} = \sum_{particle} b_n \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_n)$$



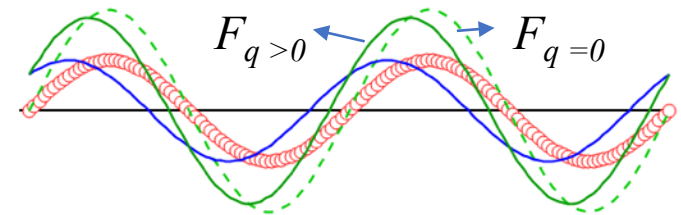
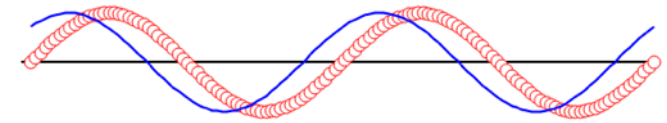
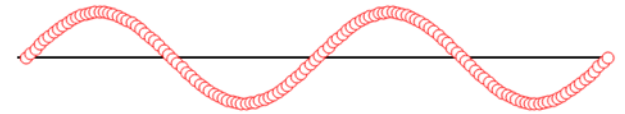
$q > 0$ での波の散乱波の足し合わせ

→ 行路差あり

→ 真ん中の原子による散乱と2つ目の原子による散乱は位相がずれる

→ 波がつぶれる

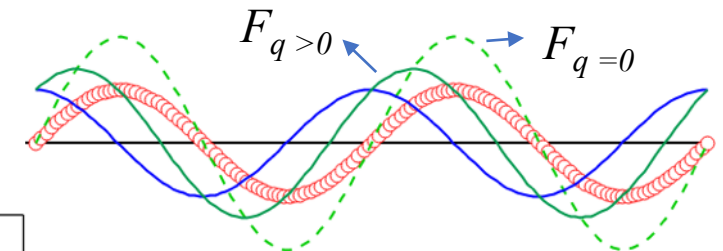
$$F_{q>0} < F_{q=0}$$



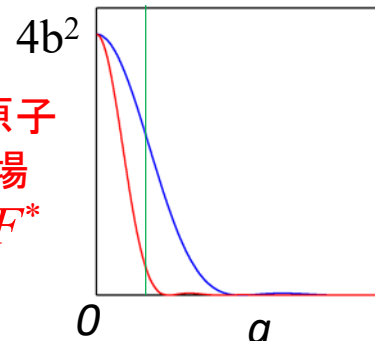
同じ q でも r (広がり→サイズ) が大きい原子からの散乱は行路差が大きい

→ 位相差も大きい

$$F_{q>0} \ll F_{q=0}$$



大きい r 位置の原子と足し合わせた場合の強度： $I = FF^*$



小さい r 位置の原子と足し合わせた場合の強度： $I = FF^*$

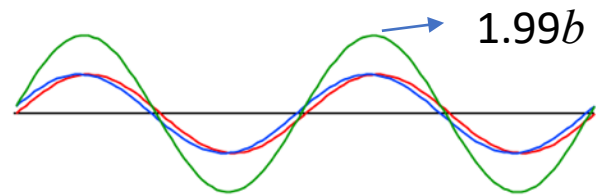
同じ q でも小さい方が強度高い
→ ピーク幅が広い

右回りの基本→ モデル計算の基礎となる形状因子の算出

$$F_{particle} = \sum_{particle} b_n \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_n)$$

小角散乱では $\vec{q}$ が小さい領域のみを観測
位相差に対応する $\vec{q} \cdot \vec{r}_n$
→ $\vec{r}_n$ が小さすぎるとほとんど位相差が無い

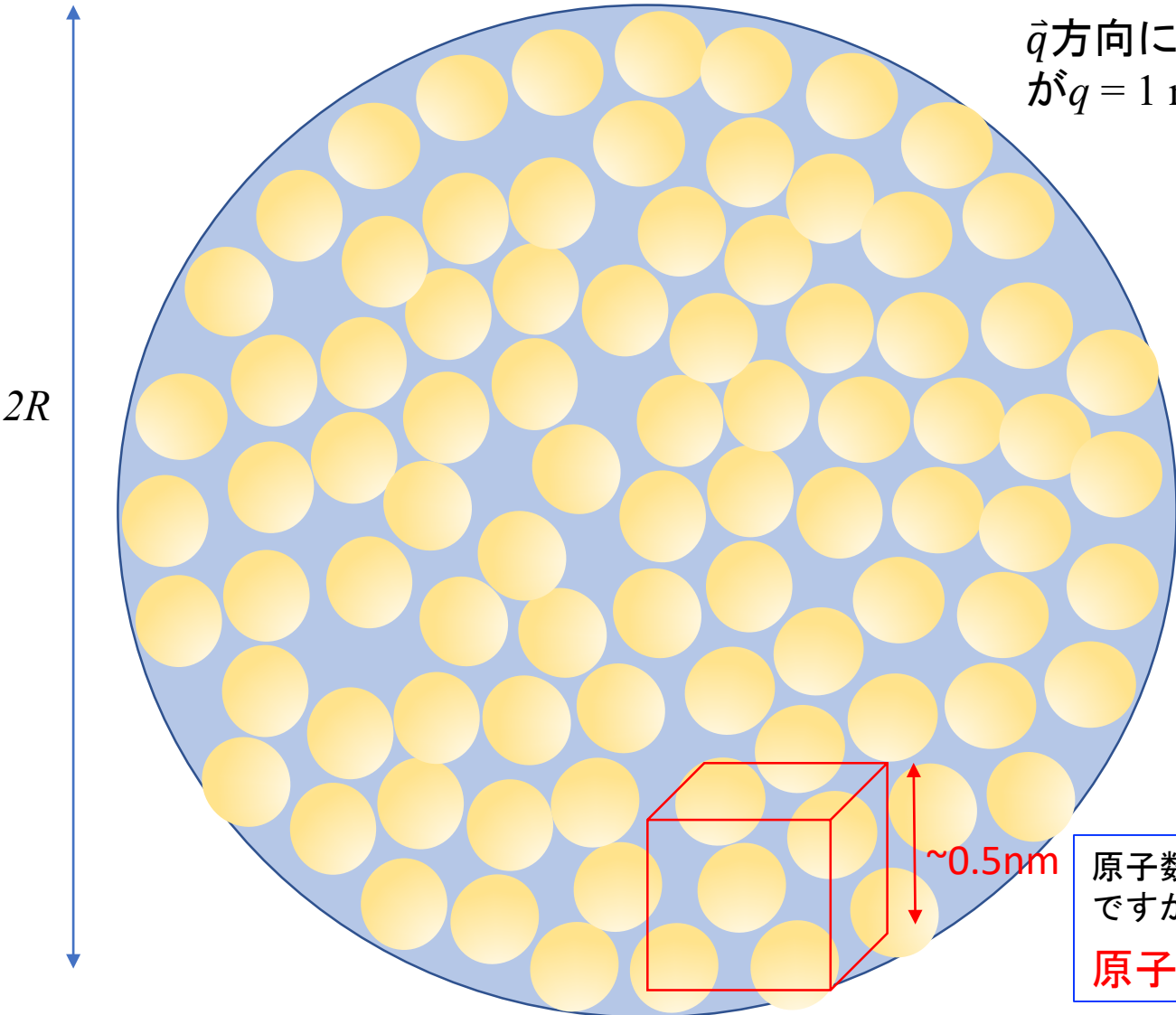
$\vec{q}$ 方向に2 Å離れた距離にある2原子
が $q = 1 \text{ nm}^{-1}$ でどの程度の位相差になるか？



ほとんど同じ位置に見える
→ 隣接原子を粒々として
扱う必要はない

↓
密度として扱う

1辺が0.5～1 nm位の立方体内の
原子数密度をイメージして下さい。



原子数密度 x 原子量 = 重量密度
ですがここで使う密度は
原子数密度 x 散乱長 b = 散乱長密度

右回りの基本→ モデル計算の基礎となる形状因子の算出

$$F_{particle} = \sum_{particle} b_n \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_n)$$

原子数密度 $\times$ 散乱長 b = 散乱長密度 ρ

$$F_{particle} = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r}$$

球対照なので曲座標変換

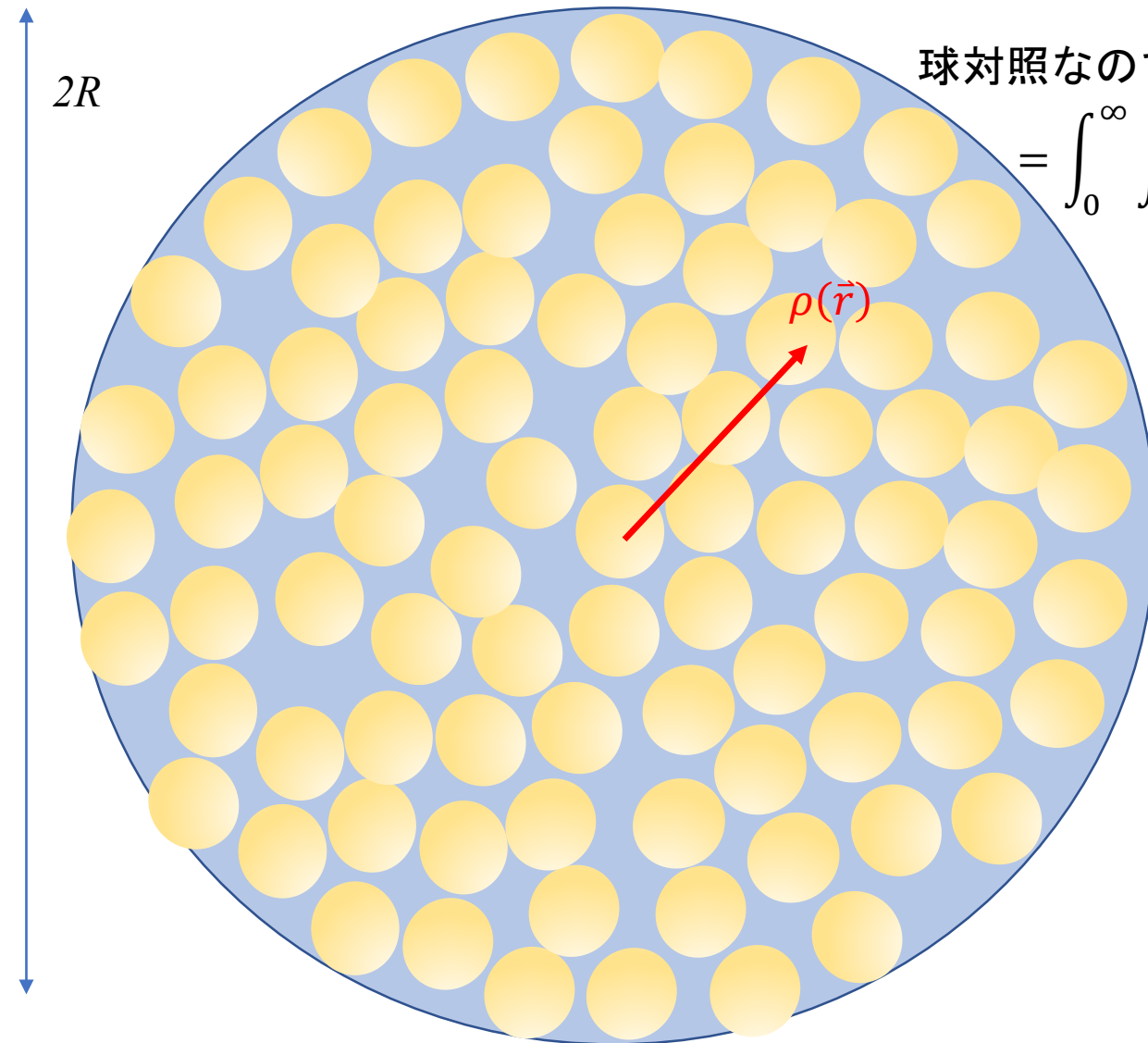
$$= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \rho(r) \exp(iqr \cos\theta) r^2 \sin\theta d\varphi d\theta dr$$

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

球の中は散乱長密度は一定とすると

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

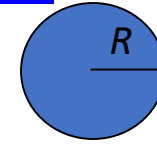
球の形状因子



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

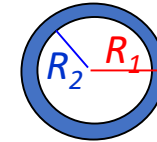
1) sphere with radius R

$$f_1(q) = \frac{3 \left[\sin(qR) - qR \cos(qR) \right]}{(qR)^3}$$



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

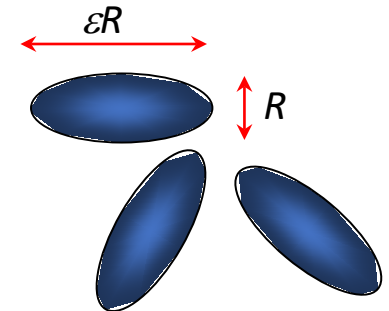
$$f_3(q) = \frac{1}{M_3} \left[\rho_1 V(R_1) f_1(q, R_1) + \sum_{i=2}^N (\rho_i - \rho_{i-1}) V(R_i) f_1(q, R_i) \right]$$

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

4) randomly oriented ellipsoid
 with R , R & εR

$$P_4(q, R, \varepsilon) = \int_0^{\pi/2} f_1^2 \left[q, r(R, \varepsilon, \alpha) \right] \sin \alpha \, d\alpha$$

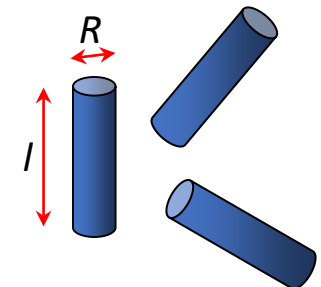
$$\text{here } r(R, \varepsilon, \alpha) = R \sqrt{\sin^2 \alpha + \varepsilon^2 \cos^2 \alpha}$$



5) randomly oriented cylinder
 with radius R & length l

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

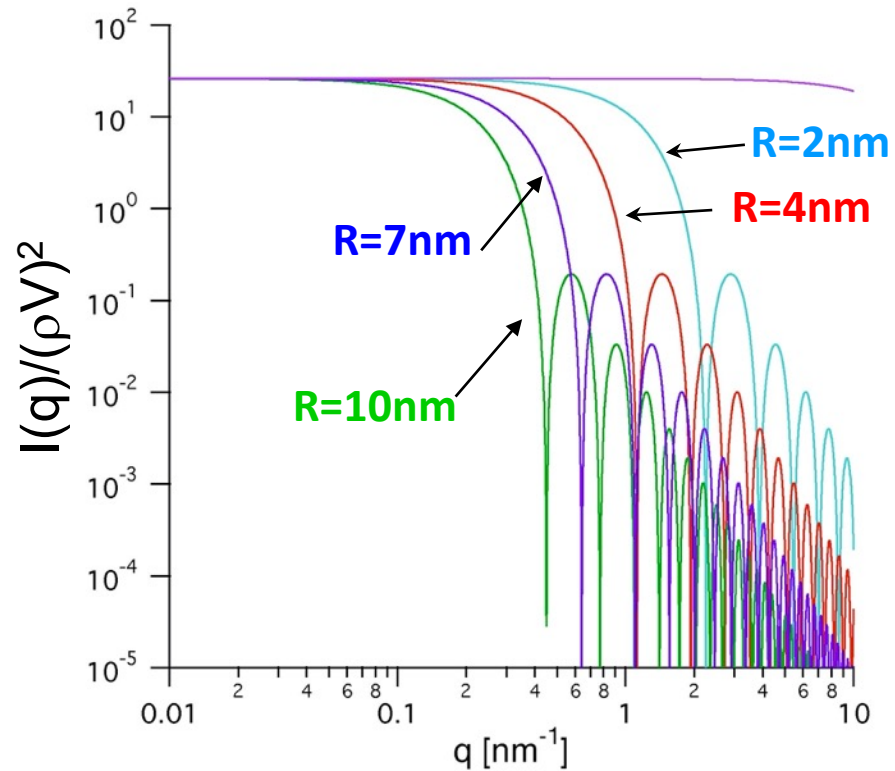
here $B_1(x)$ is the first order Bessel function



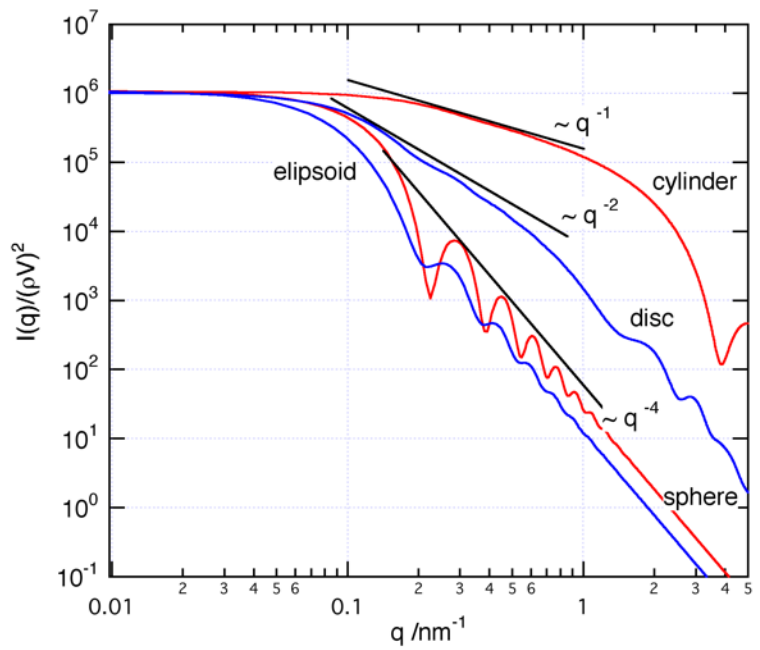
モデル計算の基礎となる形状因子の算出 → ここまでは理論的に導ける

今はPCの性能が良いので種々のサイズや形状の粒子からの散乱を簡単に計算できます。

種々のサイズの球からの散乱プロファイル



種々の形状の散乱プロファイル



散乱体が遠くまで広がっている（サイズが大きい）ほどピーク幅は狭くなる
→ 広がり具合（サイズ）とピーク幅の関係は明確

重心位置からどれくらい遠くに原子が何個あるかによる ← 形状に依存する
→ 形状によりプロファイルが異なる

小角散乱に対する疑問 ～不満、不信感、

解析が分かりにくい

- パッと見て良いデータが出てるのかわからない
- 担当者にその場で聞いても明確な答えがない。

バックグラウンドを差し引かないとデータにならないことは我慢して下さい

- この処理についても、ユーザーも流れは押さえた方が良いでしょう。

注目すべきポイントがありますので、そこを本日、抑えて下さい。

- 詳細な解析なしでもそれなりに情報が把握できます。

そもそも信じて良いのかどうか

- あんな曲線からそこまで言えるのか？
- 毎回、解釈が変わる？

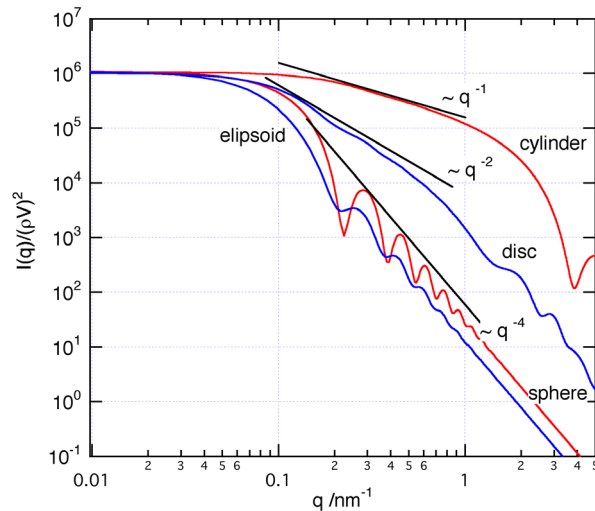
- | | |
|---------------------|------------------------|
| 1. 原理から間違いなく言えること | → 平均サイズ |
| 2. 精密な実験と試料情報が必要なこと | → 数密度、体積分率 |
| 3. モデル依存によって決まること | → サイズ分布、粒子間距離、(形状)、出現相 |

- どこから攻めれば良いかわからない。的確な活用法がわからない

似たもの同士の組織比較には最適 → 原料・組成は(ほぼ)同じでプロセス違い
非破壊性を活かした組織の時間発展 (バルクに近い形状の場合)

完全な未知試料は不向き・・・ まずは特性を抑えたり、XRDやTEMなどの構造解析

小角散乱への不信感のもと → どこからモデルが入り込んでいるのかが分かりにくい？



$$F(q) = \rho \frac{4\pi r^3}{3} \left[\frac{3[\sin(qR) - (qR)\cos(qR)]}{(qR)^3} \right]$$

$$I(q) = |F(q)|^2 = \rho^2 V^2 \left[\frac{3[\sin(qR) - (qR)\cos(qR)]}{(qR)^3} \right]^2$$

ここまでは一つの粒子についての $I(q)$ を考えている

N 個の粒子なら

$$I(q) = N|F(q)|^2 = N\rho^2 V^2 \left[\frac{3[\sin(qR) - (qR)\cos(qR)]}{qR^3} \right]^2$$

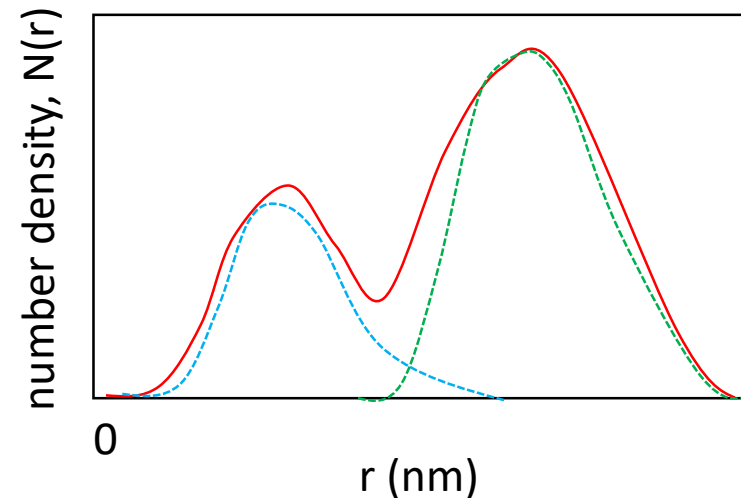
$qR \rightarrow 0$ とき[]内は1、 $qR \rightarrow \infty$ のとき[]内は q^{-4} に漸近

したがって、サイズ分布 $N(r)$ を正確に記述できれば粒子全体からの散乱強度 $I(q)$ は

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

しかし普通は正規分布や対数正規分布を仮定してフィッティングを行なっている

→ ここからモデルが入り込んでいる



プロフィールは実際の形（板状）を反映するが球でもあってしまう。

Ti添加低炭素鋼における板状析出物の SAXSおよびTEMによる定量評価

田中 孝明^{1)*}・田路 勇樹¹⁾・Pawel Kozikowski²⁾・大沼 正人²⁾・永野 美穂²⁾

Quantitative Analysis of Precipitates in Ti Added Low Carbon Steel by SAXS and TEM

Takaaki TANAKA, Yuki TOJI, Pawel KOZIKOWSKI, Masato OHNUMA and Miho NAGANO

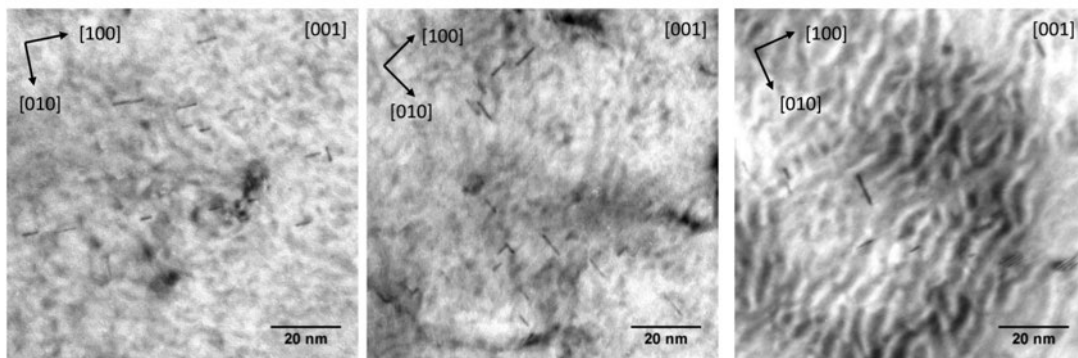
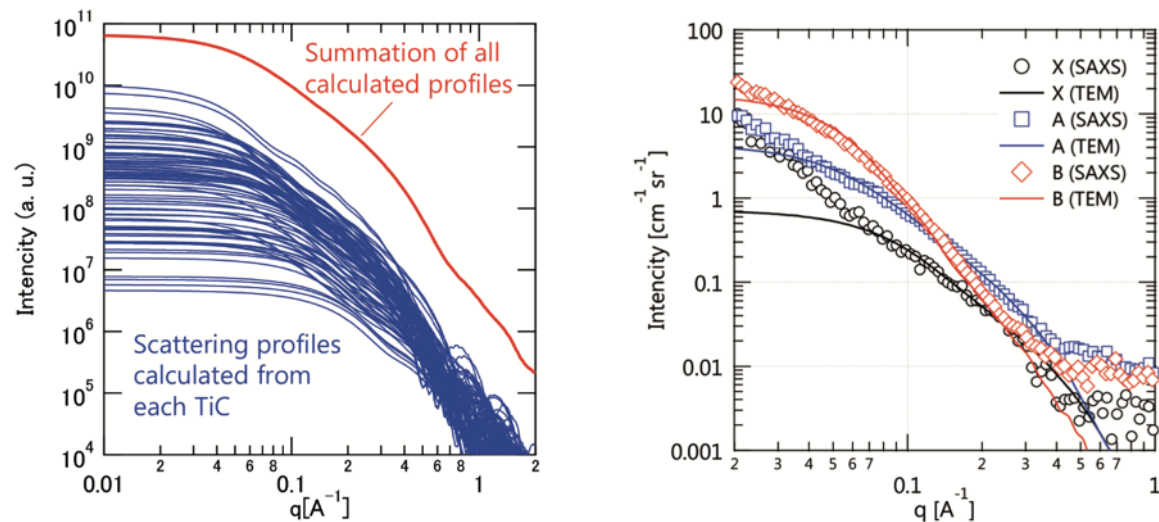


Fig. 1. TEM bright field images of TiC in a) steel X, b) steel B and c) steel D. Each micrographs are taken from [001] direction of matrix.



実測した100個のdisc状粒子からの各散乱プロフィールを計算し、和を取るとSAXSプロフィールとよく一致

プロフィールは実際の形（板状）を反映するが球でもあってしまう。

Ti添加低炭素鋼における板状析出物の SAXSおよびTEMによる定量評価

田中 孝明^{1)*}・田路 勇樹¹⁾・Pawel Kozikowski²⁾・大沼 正人²⁾・永野 美穂²⁾

Quantitative Analysis of Precipitates in Ti Added Low Carbon Steel by SAXS and TEM

Takaaki TANAKA, Yuki TOJI, Pawel KOZIKOWSKI, Masato OHNUMA and Miho NAGANO

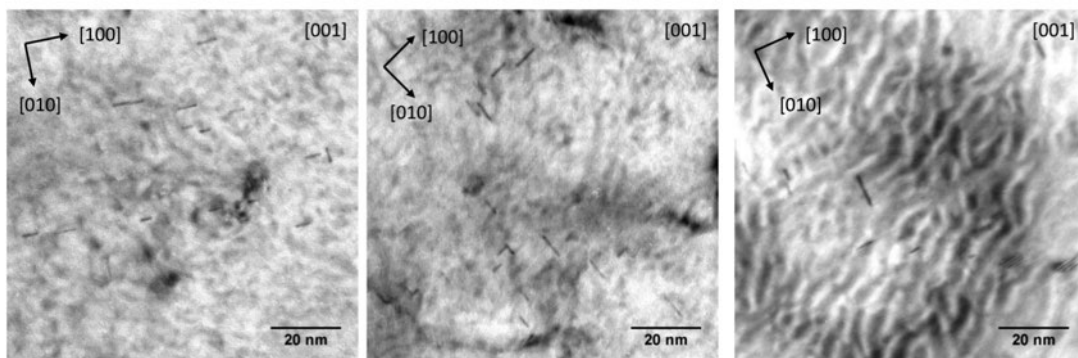
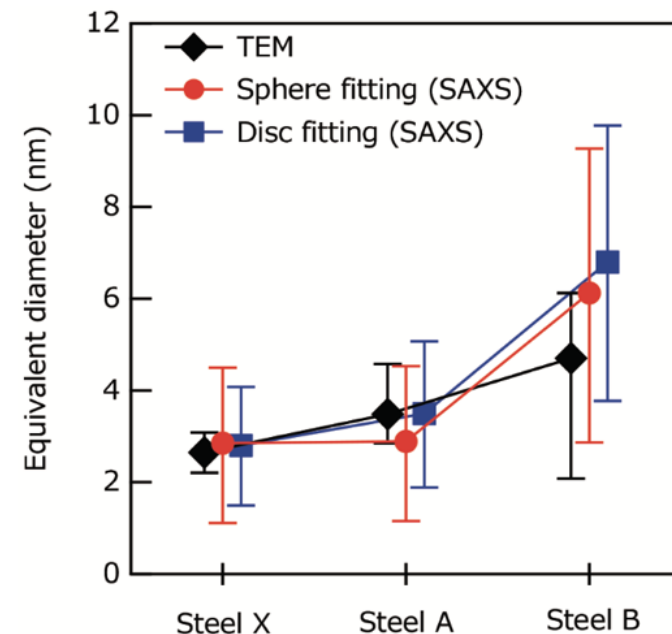
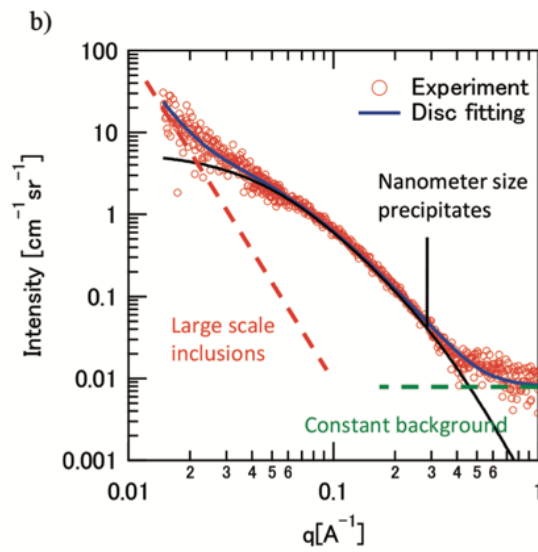
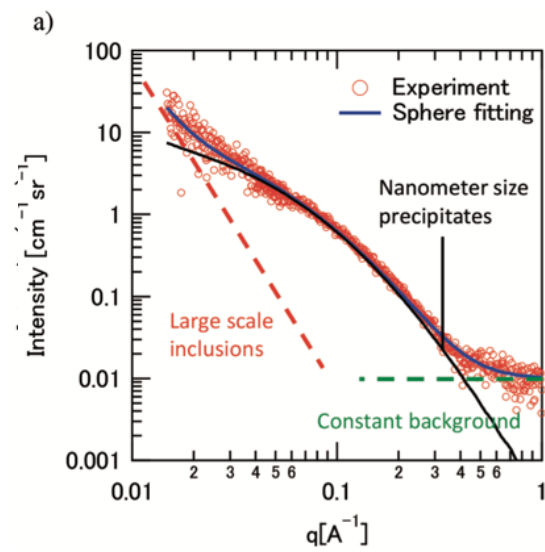


Fig. 1. TEM bright field images of TiC in a) steel X, b) steel B and c) steel D. Each micrographs are taken from [001] direction of



平均サイズ(球換算)では
ほぼ同じ値になる
→ 目的によっては球でも十分



実測した100個のdisc状粒子からの各散乱
プロフィールを計算し、和を取るとSAXS
プロフィールとよく一致

小角散乱に対する疑問 ～不満、不信感、

解析が分かりにくい

- パッと見て良いデータが出てるのかわからない
- 担当者にその場で聞いても明確な答えがない。

バックグラウンドを差し引かないとデータにならないことは我慢して下さい

- この処理についても、ユーザーも流れは押さえた方が良いでしょう。

注目すべきポイントがありますので、そこを本日、抑えて下さい。

- 詳細な解析なしでもそれなりに情報が把握できます。

このような特徴を押さえた上でどのように利用するか？

そもそも信じて良いのかわからない

- あんな曲線からそこまで言えるのか？
- 毎回、解釈が変わる？

- | | |
|---------------------|------------------------|
| 1. 原理から間違いなく言えること | → 平均サイズ |
| 2. 精密な実験と試料情報が必要なこと | → 数密度、体積分率 |
| 3. モデル依存によって決まること | → サイズ分布、粒子間距離、(形状)、出現相 |

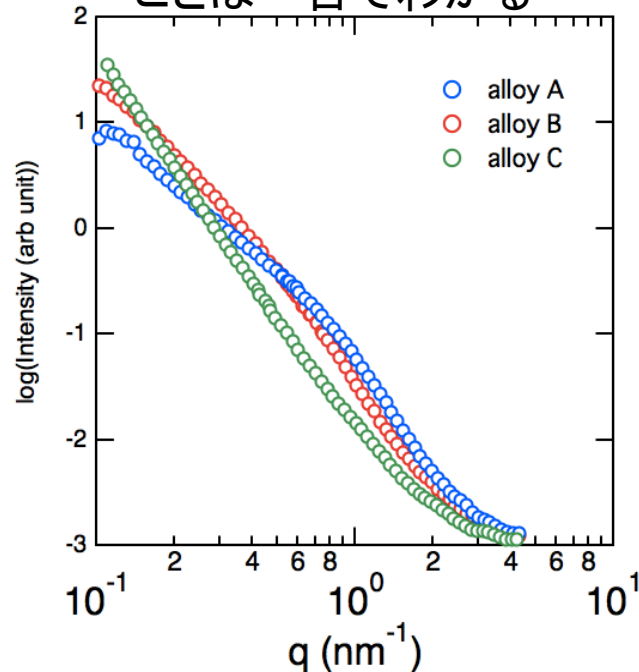
→ どこから攻めれば良いかわからない。的確な活用法がわからない

似たもの同士の組織比較には最適 → 原料・組成は(ほぼ)同じでプロセス違い
非破壊性を活かした組織の時間発展 (バルクに近い形状の場合)

完全な未知試料は不向き…… まずは特性を抑えたり、XRDやTEMなどの構造解析

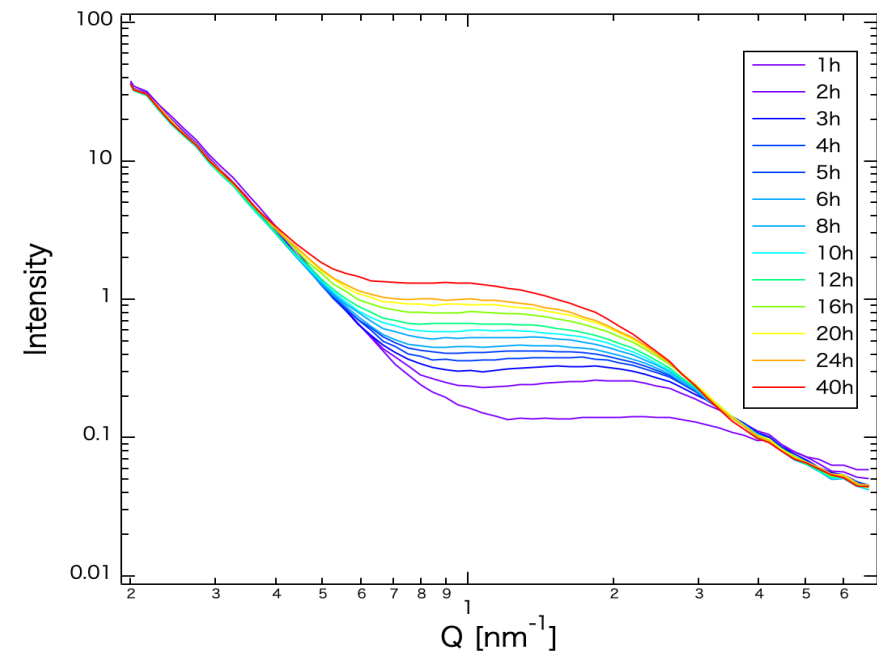
似たものの同士の組織比較には最適

とある鉄鋼材料,
組成は同じでプロセスが異なる
分布関数やその他の組織はほぼ同じ
青が一番小さい析出物を含む
ことは一目でわかる



非破壊性を活かした組織の時間発展

1mm厚のAl合金のSAXSプロファイル
65°Cの時効によるナノ組織形成
直前や直後で分布関数は徐々にしか
変化しない。その他の組織は同じ



SAXSは複数間の定量的な比較に最高の実力を発揮します。
実用材料への適用時には多数の試料間の比較を行えるような
実験計画を立てられることをお勧めします。