

2014B1651

BL19B2

金属多結晶試料の SAXS 測定における  
ストリーク散乱の抑制技術の検討  
Investigation of Streak Scattering in Small Angle X-ray Scattering from  
Polycrystalline Metal

佐藤 眞直  
Masugu Sato

高輝度光科学研究センター  
Japan Synchrotron Radiation Research Institute

金属多結晶材料の小角 X 線散乱を行う際に観測されるストリーク散乱の抑制方法を検討するために、ストリーク散乱の起源は多重回折が原因であるという仮説を論拠として X 線のエネルギーを低く（波長を長く）することがその抑制に有効であるという説を検証するために、ストリーク散乱の X 線エネルギー依存性を検証した。2 種類のサンプルについて検証したところ、併せて検討したストリーク散乱パターンの X 線サンプル照射位置依存性が両者とも顕著であることから、ストリーク散乱がサンプル母材の多結晶組織に影響を受けていることが示唆された。エネルギー依存性については両サンプルで傾向が違い、一つは上記の説の反対にエネルギーが高くなるほどストリーク散乱が抑制され、もう一つはエネルギーを変えても抑制される傾向は見えず、その依存性に系統的な傾向は認められなかった。また、エネルギー依存性だけでなく両サンプルの散乱パターンの特徴にも顕著な違いが見られ、このことから両サンプルのストリーク散乱発生のメカニズムは異なることが示唆された。

キーワード： 小角 X 線散乱、金属、ストリーク散乱

#### 背景と研究目的：

多結晶体である金属材料の小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行う際、しばしばストリーク散乱が観測される。これは分析の対象である析出物等の構造体とは別の要因に起因するもので、過去行われた検証の結果、母相の多結晶組織の形態に起因するものであることが示唆されている[1-16]。そのストリーク散乱パターンは多様で、Ohmura 等[1]はこのパターンを 3 種類に分類し、それぞれの要因としては (1) 個々の結晶粒からの多重回折に起因するもの (多重回折)、(2) 多重回折に加え、その回折に付随して個々の結晶粒の組織因子 (欠陥、等) によって生じる散漫散乱を伴うもの (多重回折+散漫散乱)、(3) 多結晶の結晶粒界面からの反射 (屈折) に起因するもの (界面反射)、と推定している。このストリーク散乱はデータの解析の阻害要因となるため、これを抑制するための有効な対処方法が求められている。一つの案として、上記の (1)、(2) の場合であれば、X 線のエネルギーをできるだけ低く (波長を長く) して、波数空間上のエバルト球を小さくし、多重回折の発生確率を下げると抑制できるという説があるが、実証されていない。そこで、本申請課題では、ストリーク散乱が発生する金属多結晶試料について、入射 X 線のエネルギーを変えながら SAXS 測定を行い、ストリーク散乱のプロファイルに変化が生じるかどうかを検討した。

#### 実験：

測定は BL19B2 の SAXS 装置を用いた。カメラ長は 3.07 m、X 線のエネルギーは 18 keV、24 keV、30 keV で測定を行った。検出器は大型 2 次元検出器 PILATUS2M を用いた。カメラ長の較正はベヘン酸銀の回折ピーク測定データを用いて行った。試料としては事前に実験室系の SAXS 装置でストリーク散乱が発生すると確認されている以下の 2 種類の鉄鋼薄片試料 (厚さ約 20  $\mu\text{m}$  厚程度)

サンプル 1 : 組成 Fe-9Cr-12Hf (mass%)

サンプル 2 : 組成 Fe-14.6Cr-2.6Ni-1.7Mo-0.15Ti-1Al (mass%)

を用意した。過去の検証からストリーク散乱は金属多結晶組織に起因するものであることが示唆されており、照射位置依存性が大きいと考えられる。そのため、エネルギーを変更して装置のセッティングを変えても同じ位置に照射できるように、直径 3 mm のスチール製ワッシャーに試料を貼り付け、測定時に試料に対する X 線透過強度の試料位置走査を行ってワッシャー穴の中心位置を決定し、この中心位置を照射位置の基準として特定できるようにした。

### 結果および考察：

図 1、2 に、サンプル 1、2 について測定した SAXS プロファイルの 2 次元イメージデータに認められるストリークパターンのエネルギー依存性及び照射位置依存性を示す。照射位置はワッシャーの穴の中心位置 (position ①) と、そこから水平方向に左右 0.75 mm にずらした位置 (position ②、③) の 3 点について測定した。X 線のビーム径は約 0.3 mm である。各データの散乱強度は各イメージデータの横に追記しているカラースケールバーで示す色の分布で表現 (対数表示) しており、そのスケールは各データの最大の散乱強度で規格化している。また、各データに示している白い点線の丸は波数  $q = 1 \text{ nm}^{-1}$  の位置を示している。

まず、ストリークパターンはいずれのサンプル、X 線エネルギーにおいてもその照射位置による違いが大きく、多結晶組織の影響が大きいことが示された。それぞれのストリークパターンの特徴は、サンプル 1 は中心から放射状にブロードなストリークが生じているのに対し、サンプル 2 では中心からの放射状のストリークだけでなく、中心を通らないシャープなライン状のプロファイルが示されており、両サンプルの特徴は全く異なっている。これらプロファイルの照射位置依存性については、両サンプルとも予想されていたように大きく、サンプルの多結晶組織に何らかの影響を受けていることが想定される。Ohmasa 等の検討結果[1]を参考にしてこれらのプロファイルの要因を分類すると、サンプル 1 のストリーク散乱は (1) 多重回折によるもの、サンプル 2 のストリーク散乱は (2) 多重回折 (中心からの放射状のストリーク) + 散漫散乱 (中心を通らないライン上のプロファイル) によるものと推察される。

これらのそのエネルギー依存性についてみると、当初の予想 (X 線のエネルギーが低いほど、ストリーク散乱が抑制される) に反して、サンプル 1 では X 線エネルギーが高いほどストリーク散乱が抑制されているように見える。さらに、サンプル 2 では X 線エネルギーを変えても全くストリーク散乱が抑制される傾向は見られず、ランダムにストリークパターンが変化している。この傾向について同じ  $q$  領域で比較できる様に、各散乱パターンのイメージデータを  $q$  に対する散乱プロファイルの方位角依存性に変換したデータを図 3 (サンプル 1)、4 (サンプル 2) に示す。横軸が  $q \text{ (nm}^{-1}\text{)}$ 、縦軸が方位角 ( $^\circ$ ) で、方位角の原点 ( $0^\circ$ ) は、図 1、2 のイメージデータにおいて、水平右方向である。各データの散乱強度分布を示すカラースケールバーは対応する図 1、2 のデータと共通である。このデータから同じ  $q$  領域を比較してみても、サンプル 1 では X 線エネルギーを高くするにつれて、ストリークパターンがぼやけている傾向が見て取れる。さらに、このサンプル 1 の散乱プロファイルの X 線エネルギー依存性について、 $q = 0.5 \text{ nm}^{-1}$  の散乱強度の方位角依存性を示したデータを図 5 示す。横軸が方位角、縦軸が散乱強度 (対数表示) で、このデータの散乱強度は各サンプルの透過率で補正している。高エネルギーになるにつれて、散乱強度が低下しているのは、散乱断面積の X 線エネルギー依存性だけでなく、検出器の X 線検出感度の X 線エネルギー依存性に起因していると考えられる。高エネルギーになるに従って、ストリークパターンを反映するピークプロファイルは不明瞭になるが、方位角による散乱強度の変動が残っていることからストリークパターンが完全に消失しているわけではないことが示唆される。参考までに、サンプル 2 についても同様に  $q = 0.5 \text{ nm}^{-1}$  の散乱強度の方位角依存性を示したデータを図 6 に示す。これらのデータを見ると、ストリークパターンを反映するピークの位置が X 線エネルギーによって変化することから、サンプル 1、2 に共通してストリークパターンの形状は X 線エネルギーによって変化していることがわかる。

以上の結果では、X 線のエネルギーをできるだけ低く (波長を長く) して、多重回折の発生確率を下げることにより、多重回折に起因するストリークパターンを抑制できるという説について肯定的な情報は得られていない。今回の実験条件では母材の結晶構造の回折条件が満たされなくなるほど X 線エネルギーを低く (波長を長く) することはできなくても、散乱パターンの X 線エネルギー依存性から何らかの傾向を確認できないか期待して実験を実施したが、この点を検証するには上記の条件を満たすほど波長を長くしても金属サンプルの透過能を確保できる中性子線を併用して系統的に調べる必要があると考えられる。

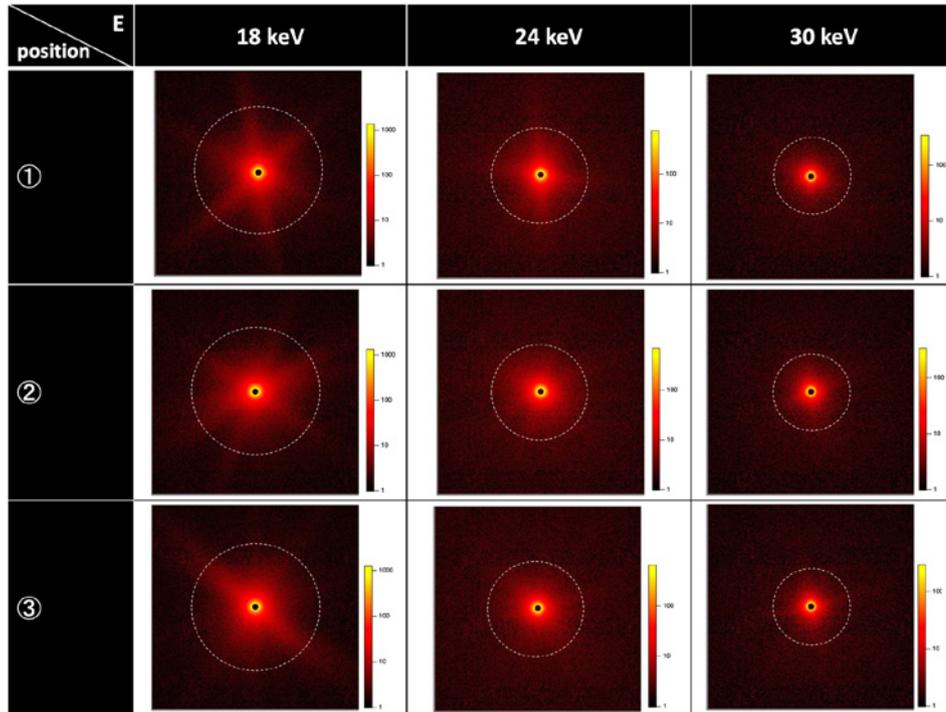


図1. サンプル1 (組成 Fe-9Cr-12Hf(mass%)) の SAXS プロファイルのストリークパターンの X 線照射位置および X 線エネルギー依存性。表の横の列が X 線照射位置 (位置基準のワッシャー穴の中心(position①)およびその水平方向に±0.75 mm ずらした位置(position②、③)) の比較。縦の列が X 線エネルギーの比較。

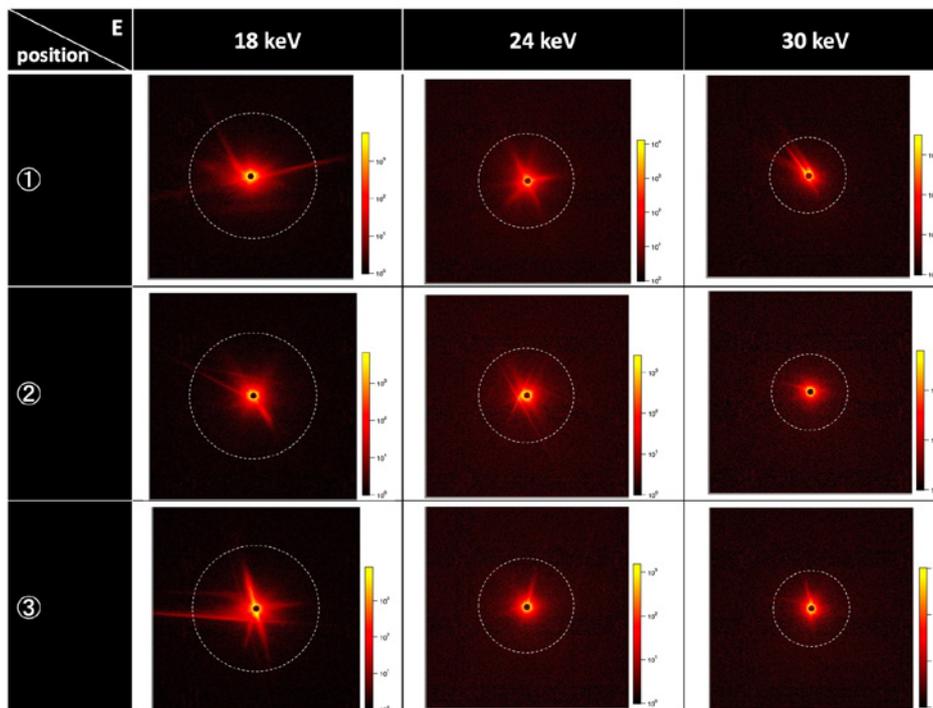


図2. サンプル2 (組成 Fe-14.6Cr-2.6Ni-1.7Mo-0.15Ti-1Al(mass%)) の SAXS プロファイルのストリークパターンの X 線照射位置および X 線エネルギー依存性。表の横の列が X 線照射位置 (位置基準のワッシャー穴の中心(position①)およびその水平方向に±0.75 mm ずらした位置(position②、③)) の比較。縦の列が X 線エネルギーの比較。

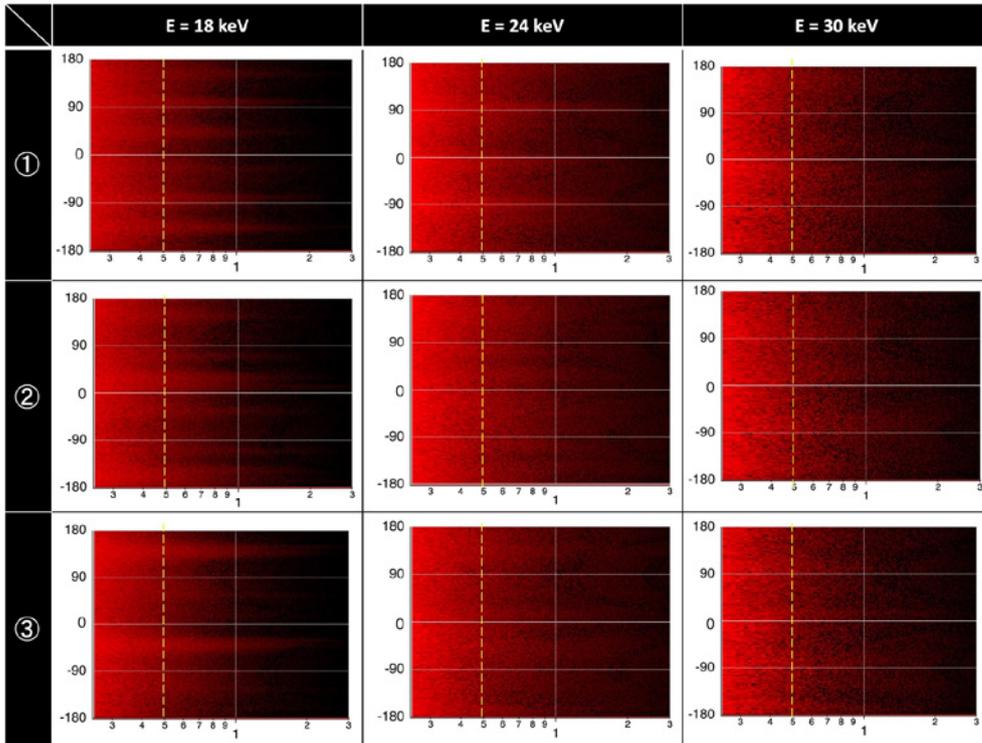


図3. サンプル1 (組成 Fe-9Cr-12Hf (mass%)) の SAXS プロファイルの方位角依存性の X 線照射位置および X 線エネルギー依存性。表の横の列が X 線照射位置 (位置基準のワッシャー穴の中心(position①)およびその水平方向に±0.75 mm ずらした位置(position②、③)) の比較。縦の列が X 線エネルギーの比較。各データの横軸が  $q$  ( $\text{nm}^{-1}$ )、縦軸が方位角 ( $^{\circ}$ )。

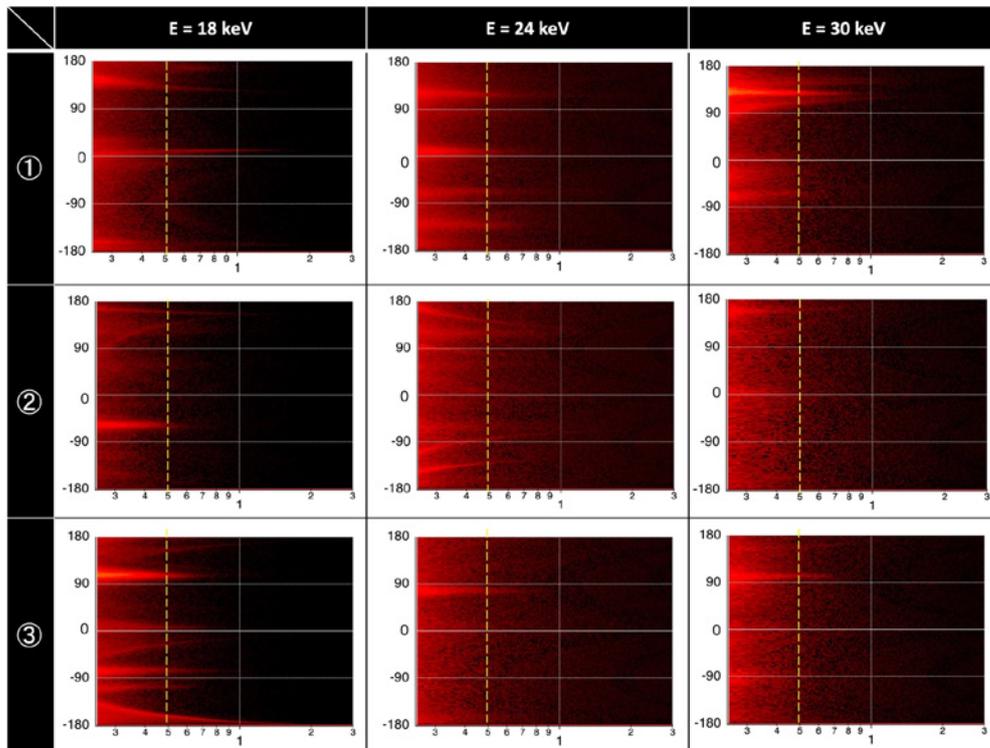


図4. サンプル2 (組成 Fe-14.6Cr-2.6Ni-1.7Mo-0.15Ti-1Al (mass%)) の SAXS プロファイルの方位角依存性の X 線照射位置および X 線エネルギー依存性。表の横の列が X 線照射位置 (位置基準のワッシャー穴の中心(position①)およびその水平方向に±0.75 mm ずらした位置(position②、③)) の比較。縦の列が X 線エネルギーの比較。各データの横軸が  $q$  ( $\text{nm}^{-1}$ )、縦軸が方位角 ( $^{\circ}$ )。

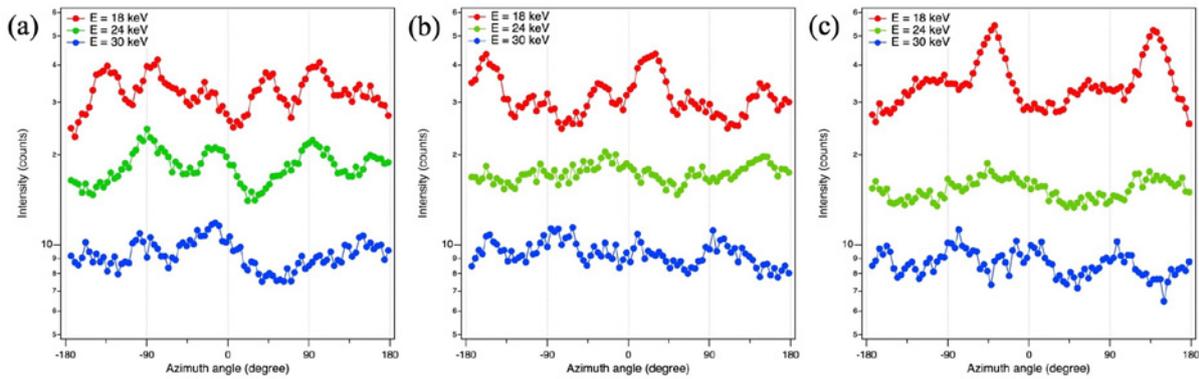


図5. サンプル1 (組成 Fe-9Cr-12Hf (mass%)) の  $q = 0.5 \text{ nm}^{-1}$  の散乱強度 (透過率補正済み) の方位角依存性の X 線照射位置および X 線エネルギー依存性。(a) は位置基準のワッシャー穴の中心(position①)で測定したデータ、(b)、(c)は position①から水平方向に  $\pm 0.75 \text{ mm}$  ずらした位置(position②、③)で測定したデータ。

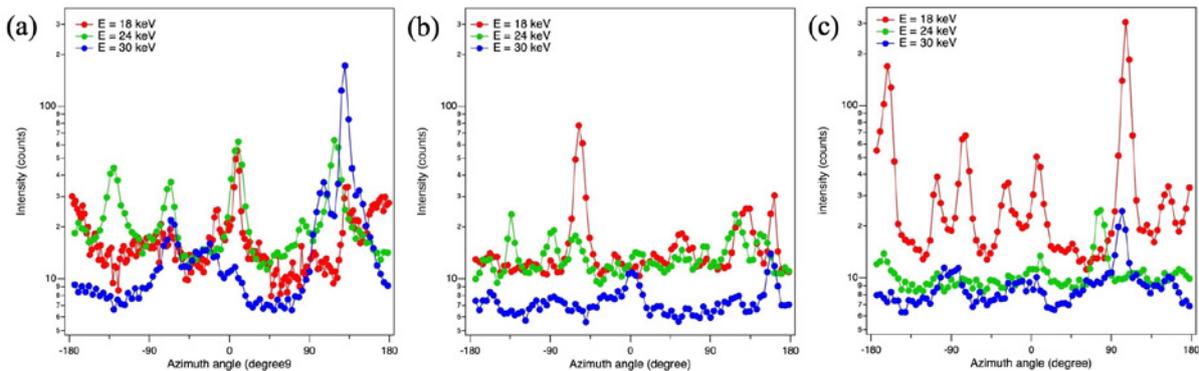


図6. サンプル2 (組成 Fe-14.6Cr-2.6Ni-1.7Mo-0.15Ti-1Al (mass%)) の  $q = 0.5 \text{ nm}^{-1}$  の散乱強度 (透過率補正済み) の方位角依存性の X 線照射位置および X 線エネルギー依存性。(a) は位置基準のワッシャー穴の中心(position①)で測定したデータ、(b)、(c)は position①から水平方向に  $\pm 0.75 \text{ mm}$  ずらした位置(position②、③)で測定したデータ。

**まとめおよび今後の課題：**

今回2種類の金属サンプルについて測定した SAXS プロファイルのストリークパターンの X 線照射位置および X 線エネルギー依存性を比較してみた結果、以下の点が示唆された。

- ・両サンプルともストリークパターンの X 線照射位置依存性が大きいことから、ストリークパターンは測定サンプル母材の多結晶組織の影響を受けていることが示唆された。
- ・両サンプルのストリークパターンの違い (サンプル1：中心に対して対称な放射状かつブロード、サンプル2：中心に対して非対称かつシャープなライン状) およびその X 線エネルギー依存性の違い (サンプル1：X 線エネルギーが高くなるほどストリークパターンが抑制される、サンプル2：X 線エネルギーの変化でストリークパターンが抑制される傾向は見られない) から、両サンプルのストリークパターンの発生のメカニズムは異なることが示唆される。ストリークパターンの形状 (ストリークの発生方位、等) は両者とも X 線エネルギーによって変化する。

今後このメカニズムの詳細な検討を進めるには、SEM 観察等によるサンプルの多結晶組織の形態観察を併用して系統的に進める必要があると考えられる。

**謝辞：**

今回の技術検討で用いたテスト測定用のサンプルは北海道大学 大沼正人教授よりご提供いただいた。ご協力に謝意を表す。

## 参考文献：

- [1] Y. Ohmasa and A. Chiba, *Z. Phys. Chem.*, **235**(1-2), 37 (2021).
- [2] H. H. Atkinson, *J. Appl. Phys.*, **30**, 637 (1959).
- [3] W. H. Robinson and R. Smoluchowski, *J. Appl. Phys.*, **30**, 617 (1959).
- [4] M. B. Webb and W. W. Beeman, *Acta Metall.*, **7**, 203 (1959).
- [5] A. Guinier and E. J. Guyon, *J. Appl. Phys.*, **30**, 622 (1959).
- [6] W. T. Ogier, R. L. Wild, and J. C. Nickel, *J. Appl. Phys.*, **30**, 408 (1959).
- [7] B. E. Warren, *Acta Cryst.*, **12**, 837 (1959).
- [8] E. Taglauer, *Phys. Stat. Sol.*, **29**, 259 (1968).
- [9] F. De Geuser *et al.*, *Acta Mater.*, **101**, 1 (2015).
- [10] E. G. Dere *et al.*, *J. Appl. Crystallogr.*, **46**, 181 (2013).
- [11] M. A. Singh *et al.*, *Philos. Mag.*, **97**, 2496 (2017).
- [12] A. A. Shiryayev and P. Boesecke, *J. Phys. Conf. Series*, **351**, 012018 (2012).
- [13] C. E. Buckley, *J. Alloys Compd.*, **415**, L1 (2006).
- [14] G. G. Long and L. E. Levine, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **61**, 557 (2005).
- [15] A. Chaudhuri *et al.*, *Philos. Mag.*, **93**, 4392 (2013).
- [16] A. Deschamps and F. De Geuser, *Metall. Mater. Trans. A*, **44**, 77 (2013).

---

(Received: April 11, 2022; Accepted: August 22, 2023; Published: October 31, 2023)