分光便利帳

X線異常小角散乱法による合金中の ナノ析出物解析

東北大学金属材料研究所 佐藤成男

合金材料の開発において、析出物形成による材料特性の高機能化が積極的に行われている。近年はナノオーダーで析出物を制御することが多く、それに応じた析出物のキャラクタリゼーション技術の向上が要求されている。特に析出サイズは特性と密接な相関を持つ場合が多く、正確な評価が必要となる。一方、析出サイズは基礎的な評価事項であるにもかかわらず、精度良く評価することは容易ではない。例えば、析出物の評価は電子顕微鏡観察により行われることが多いが、その観察に要する倍率に応じて視野範囲は局所領域に制限される。このため、試料全体を代表する正しい数値とは言い難い。

上記の課題を克服する分析法の候補として広い観測領域が得られるX線小角散乱法があげられる。小角散乱プロファイルの形状を規定するパラメーターは散乱体のサイズ、形状および界面状態である。従って、小角散乱プロファイルを解析することで、これらのパラメーターに関する情報を得ることができる。この特徴をいかし、Al合金をはじめいくつかの合金系について、時効析出物の解析を行った研究が多数報告されている。ただし、金属試料についてX線小角散乱法を行う場合、試料表面のラフネス、または結晶欠陥など母相の不均質成分に起因した散乱が高いバックグラウンドとして同時に観測され^{1,2)}、精度を追求した解析には支障が生じる。さらに、析出物と母相金属の原子番号が近い場合、母相に対する析出物の散乱コントラストは小さくなる。その結果、析出物からの散乱を十分な強度で得ることが困難になる。

さて、X線小角散乱において観測される散乱強度は、母相と析出物それぞれが持つ“単位体積内にある原子の原子散乱因子の総和”の差（以降、散乱コントラストと記す）に依存する。この散乱コントラストが大きいほど、高い散乱強度が得られる。ここで、原子散乱因子 f に着目すると、 f は次式にて表される。

$$f = f_0 + f' + if''$$

f_0 ：原子番号^{注)}

f', f'' ：異常分散項の実部と虚部

注) f_0 は実際には回折角の関数で表されるが、理解を容易にするため、回折角 $=0^\circ$ におけるモデルケースで考える。

異常分散項は通常小さい値であるため、原子散乱因子は原

図1 異常分散項のエネルギー依存性とCu合金内の析出物の散乱コントラストイメージ。

子番号に近い値となる。ただし、X線のエネルギーが元素の吸収端近傍に近づくと、X線と原子中の電子との共鳴現象により異常分散項は特異なエネルギー依存性を示す。図1に吸収端近傍における異常分散項のエネルギー依存性の模式図を示す。異常分散項の実部(f')は吸収端近傍にて急峻に変化し、大きな負の値を持つ。したがって、吸収端近傍のX線では原子散乱因子が小さな値を持つことになり、その結果として母相と析出物のX線に対する散乱コントラストを変えることが可能となる。この異常分散項の変化を利用したX線小角散乱法がX線異常小角散乱 (Anomalous Small Angle X-ray Scattering: ASAXS) 法である。

本稿では、過飽和固溶体であるCu基合金に析出するNi化合物の成長過程のキャラクタリゼーション³⁾を例にとり、ASAXS法を解説する。図1の吸収端がNiのそれと仮定する。X線のエネルギーが吸収端から遠く離れた E_A において f' の絶対値は小さい。したがって、CuとNiの原子散乱因子の差は、ほぼ原子番号の差程度の小さい値となる。このため、Ni化合物とCu母相の散乱コントラストは小さくなる。一方、吸収端近傍の E_B では、 f' は大きな負の値を持つため、Niの原子散乱因子の実部($f_0 + f'$)は小さくなる。つまり、Niはあたかも低い原子番号を持つ元素の挙動をとる。その結果、CuとNiの原子散乱因子の差は拡がり、Ni化合物とCu母相の散乱コントラストは大きくなる。 E_A, E_B のエネルギーにてX線小角散乱測定を行えば、Ni化合物に対し、感度の異なる散乱プロ

図2 ASAXS測定光学系の模式図。

ファイルが得られる。得られた散乱プロファイルの差がNi化合物の散乱成分に帰属できるため、バックグラウンド散乱から析出物の散乱を抽出することができる。

測定はSPring-8のBL15XUにて実施した。ASAXS測定装置の模式図を図2に示す。Si(111)-2結晶モノクロメーターを用いてX線を単色化し、試料に照射する。X線はNi-K吸収端(8.333 keV)近傍の2つのエネルギー：8.033, 8.313 keVを選択した。8.033 keVは図1の E_A に相当し、8.313 keVは E_B に相当する。8.313 keVにおいてNiの原子散乱因子の実部は約22、つまりTiの原子番号まで下がる。この原子散乱因子の変化により、Ni化合物はCu母相に対し高い散乱コントラストを持つことができる。試料からの散乱X線はシンチレーションカウンターを走査し計測した。なお、空気散乱を除去するため、試料周りは真空とした。

試料には高純度金属を原料として作製したCu-3.1 at% Ni-1.4 at% Si合金を利用した。この合金はアーク溶解後、1173 Kにて溶体化処理を行い、引き続き50%の冷間圧延を加えた。さらに720 Kにて時効処理を行うと、 10^4 sの時効時間にてナノ析出物形成による高い導電・強度特性が発現する⁴⁾。本研究においては0 s(時効前)、 10^3 s(時効途中段階)、 10^4 s(最適時効段階)の各時効段階におけるナノ析出物の成長過程の追跡を試みた。

図3にASAXS測定結果を示す。横軸は散乱角(2θ)をX線エネルギー(E)で規格化した散乱ベクトル $q(=4\pi E \sin(2\theta/2)/hc)$ 、 h : プランク定数、 c : 光速)にて表している。時効時間0 sにおいて、log-logプロットで示した散乱プロファイルは直線的な減少のみが確認される。これは散乱曲線がPorod領域にあることを示唆し、粗大な散乱体からのシグナルに帰属される。また、8.313および8.033 keVのそれぞれのX線で測定された散乱曲線はほぼ重なることから、Niに関する散乱体からの小角散乱は検出されていないことがわかる。つまり、0 sにおける散乱はCu母相の不均質成分に起因した散乱であり、バックグラウンドとみなすことができる。時効時間 10^3 sにおける散乱プロファイルには、バックグラウンド散乱も確認されるが、あわせて 1 nm^{-1} 付近にコブ状の盛り上がり(hump)が出現している。この特徴的な形状は、Ni化合

図3 時効時間0, 10^3 , 10^4 sにおけるCu合金のASAXS測定結果。

物に関する感度が高い8.313 keVの散乱プロファイルに、より顕著に現れている。したがって、このhumpはNi化合物からの散乱と考えることができる。一方、 10^4 sの時効では 10^3 sの時効において確認された明瞭なhumpが消失している。ただし、2つのエネルギーで測定された散乱曲線の形状には差異が認められ、8.033 keVの散乱曲線を基準にすれば8.313 keVの散乱曲線にはブロードなhumpを見ることができる。ブロードな形状は析出物の粗大化に伴う広いサイズ分布形成を示唆している。

散乱プロファイルからIndirect Fourier transform法⁵⁾により析出サイズの2体距離分布関数⁶⁾を求めた。8.033, 8.313 keVのX線で求められた2体距離分布関数の形状の差分から、時効時間 10^3 sでは、析出物が半径1.7 nmの均一サイズにて母相内に分散していることが確認された。時効時間 10^4 sでは、析出物の成長に伴い、半径の分布中心が約3 nmとなり、加えて粗大化を示唆するサイズ分布の拡がりも確認された。この結果は、時効時間 10^4 sにおいて析出物の成長モードが均一成長から不均一成長に変化したことを示唆している。

合金内のナノ析出物評価において、ASAXS法を適用するメリットは、バックグラウンド散乱から析出物の正味の散乱を抽出できる点にある。この利点により、解析から得

られる数値情報の精度向上はもとより、従来、評価が困難であったサイズ分布に関する知見も得ることが可能となる。さらに複雑な組成を持つ実用材料を念頭に入れると、着目したい元素を選別できることも本手法の大きな特徴である。また、本手法は合金材料以外にも、例えば触媒中の貴金属ナノ粒子の評価にも適用可能であり、ナノ粒子を取り扱う多様な材料へ研究領域が広がるものと考えられる。今後、材料にあわせた測定/解析技術の高度化も含め、ASAXS法を用いた研究の展開が期待できる。

参 考 文 献

- 1) M. Roth: J. Appl. Cryst. 10, 172 (1977).
- 2) P. Fratzl, Y. Yoshida, and G. Vogl: Phys. Rev. B 46, 11323 (1992).
- 3) S. Sato, Y. Takahashi, T. Sanada, K. Shinoda, K. Wagatsuma, and S. Suzuki: Proc. Denver X-ray Conference, *submitted*.
- 4) S. Suzuki, K. Hirabayashi, H. Shibata, K. Mimura, M. Isshiki, and Y. Waseda: Scripta Mater. 48, 431 (2003).
- 5) J. B. Popera and O. Glatter: J. Appl. Cryst. 30, 431 (1997).
- 6) O. Glatter and O. Kratky: Small Angle Scattering (Academic press, London, 1982).