X線および中性子線回折 (その2)

里 達雄*・高橋 恒夫*

X-ray and neutron diffraction (Part 2)

Tatsuo SATO* and Tsuneo TAKAHASHI*

1. はじめに

合金の物理化学的および機械的特性などは金属組織と密接に関連しており、特に数百Å程度以下のマイクロ組織が合金の諸特性を支配している場合がしばしばある。このようなマイクロ組織は本講座ですでに述べられた電子顕微鏡法¹⁾を用いて解析することが可能であるが、合金内の組成変動や不均一性およびそれらの分布状態などをより定量的に解析するには小角散乱法は最も有効な手法の一つである。一般に、物質内に密度の異なる微細な不均一領域が存在するとき、その不均一領域の大きさや形状などに対応して散乱角の非常に小さい角度範囲に生ずる散漫な散乱現象を小角散乱 (Small Angle Scattering; SAS) と呼んでいる。通常、不均一領域の大きさ10~1000Åに対して散乱角0~5°付近に散乱強度が観測される。不均一性は組成のゆらぎでも明瞭な界面をもつ粒子であってもよく、また、格子歪はあまり影響しない特徴があり、小角散乱強度の解析から不均一領域の大きさ、形状および空間分布などの多くの有用な情報を得ることができる。物質への入射線としては主としてX線が用いられるが、最近中性子線を利用した実験が次第に行われるようになってきた。

X線小角散乱法 (SAXS) は高分子、コロイド溶液、タンパク質などの解析に従来から広く応用され^{2),3)}、金属物理学の分野にはGuinier⁴⁾によって初めて導入された。Guinier は合金固溶体内の不均一性を研究し、今日Guinier-Preston ゾーン (G. P. ゾーン) として知られる微細集合体を検出した。その後、Gerold ら^{5),6)}および我が国では河野ら^{7),8)}の優れた研究をはじめとして多くの研究がある。今日では、X線源の安定化・高出力化、小角散乱装置の精密化ならびに散乱強度測定・処理システムの発展などにより、SAXS法は一層優れた合金組織の解析手段となっている。本講では、X線小角散乱法の原理ならびに実験上必要な事項を述べ、その後金属物理学

への応用例を紹介する。また、最後に、今後広い利用が期待される中性子小角散乱 (SANS) について簡単に述べる。

SAS に関しては、Guinier ら^{2),9)}、Gerold^{5),6)}、河野^{7),8)}、角戸^{9),10)} およびその他¹¹⁾の優れた解説があり併せて参考にするとよい。

2. X線小角散乱法の原理および方法

2.1 原理

合金内に10~1000Å程度の電子密度の異なる領域があれば、これは小角散乱の原因となる。写真1に、Al-Ag および Al-Cu 合金で観測される X線小角散乱像の例を示す。この場合は合金内に数十Åのサイズの G. P. ゾーンが生成している。ここでまず散乱強度について考えよう。今、強度 E_0 の点状ビームを入射X線とした場合、測定される散乱強度 $E(S)$ は

$$E(s) = \frac{I_e}{r^2} \cdot n \cdot A \cdot t \cdot \exp(-\mu t) \cdot E_0 \cdot I(s) \quad (1)$$

と表わされる。ここで、

$s = 2 \sin \theta / \lambda$ (s : 散乱ベクトル, 2θ : 散乱角, λ : X線波長)

I_e : トムソン因子 ($7.9 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$)

l : 試料から観測点までの距離

写真1 X線小角散乱像

(a) Al-20 wt%Ag 合金

(b) Al-4 wt%Cu 合金

* 東京工業大学工学部 (東京都) Tokyo Institute of Technology, Faculty of Engineering (Tokyo)

n : 単位体積あたりの原子数 ($a=V^{-1}$, V_a :原子容)

A : 受光スリットの断面積

t : 試料厚さ

μ : 吸収係数

$I(\mathbf{s})$: 散乱強度関数

である。散乱強度関数 $I(\mathbf{s})$ は距離 $\mathbf{r}$ の位置の電子密度を $\rho(\mathbf{r})$ とすれば一般に

$$I(\mathbf{s}) = |\int \rho(\mathbf{r}) \cdot \exp(i2\pi\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v}|^2 \quad (2)$$

で与えられる。 $\rho(\mathbf{r})$ を平均電子密度 ρ_0 とそれからのずれ $\Delta\rho(\mathbf{r})$ との重なり、すなわち $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 + \Delta\rho(\mathbf{r})$ とすれば、平均電子密度による散乱は $\mathbf{s}=0$ のごく近傍でしか起こらず、実測範囲では(2)式より

$$I(\mathbf{s}) = |\int \Delta\rho(\mathbf{r}) \cdot \exp(i2\pi\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v}|^2 \quad (3)$$

となる。(3)式が小角散乱強度を取り扱う基本式となる。通常、散乱角 2θ は $0.1 \sim 5^\circ$ の範囲で測定する。ここで、粒子内外の電子密度が $\bar{\rho}_1$ および $\bar{\rho}_2$ である一個の粒子を考え、この一個の粒子による散乱関数を $i_p(\mathbf{s})$ とすれば、

$$I(\mathbf{s}) = n_p \cdot i_p(\mathbf{s}) \quad (4)$$

であり、

$$i_p(\mathbf{s}) = V_p^2 (\bar{\rho}_1 - \bar{\rho}_2)^2 [\Psi(\mathbf{s})]^2 \quad (5)$$

と表わされる。ただし、 n_p は単位体積あたりの粒子数、 V_p は一個の粒子の体積である。 $\Psi(\mathbf{s})$ は外形関数と呼ばれ、粒子の形状に関係した関数である。たとえ、半径 R の球状粒子の場合

$$\psi(\mathbf{s}) = \frac{3(\sin 2\pi sR - 2\pi sR \cos 2\pi sR)}{(2\pi sR)^3} \quad (6)$$

となり、この他楕円体粒子などについても計算されている³⁾。

以上が小角散乱の基本原理解であり点状ビームに対するこれらの基本式を用い小角散乱強度を理論的に解析することができる。しかしながら、実験的には散乱強度をかせぐために線状ビームを用いるのが一般的であり、この場合は散乱強度の変換(スリット補正)を行う必要がある。いま、線状ビームに対する散乱関数を $j_p(\mathbf{s})$ とすれば、 $j_p(\mathbf{s})$ は次式により $i_p(\mathbf{s})$ から求められる³⁾。

$$j_p(\mathbf{s}) = \frac{1}{\tau_0} \int_0^{\tau_0} i_p(\sqrt{s^2 + \tau^2}) d\tau \quad (7)$$

ただし、 $\tau_0 = p'/2l$, p' は第1スリット(図1(a))の長さである。(7)式を用いれば散乱強度関数 $I(\mathbf{s})$ は線状ビームに対する $J(\mathbf{s})$ となる。 $I(\mathbf{s})$ および $J(\mathbf{s})$ はいずれも electrons/atom (e.u.) で測定され、多くのパラメータは $J(\mathbf{s})$ から直接求めることができる。また、X線小角散乱の場合、(5)式の電子密度差は

$$\bar{\rho}_1 - \bar{\rho}_2 = (\bar{Z}_1 - \bar{Z}_2)/V_a \quad (8)$$

で置き換えられる。ここで、 $\bar{Z}$ は平均の原子番号を示す。

ところで、粒子数 n_p が大きい場合はお互いの粒子の干渉効果を考慮する必要があり、このときの散乱強度関数 $J'(\mathbf{s})$ は

$$J'(\mathbf{s}) = J(\mathbf{s})[1 - \phi(\mathbf{s})] = n_p j_p(\mathbf{s})[1 - \phi(\mathbf{s})] \quad (9)$$

となる。 $\phi(\mathbf{s})$ は粒子間干渉関数と呼ばれ、これについては2.3.5で後述する。

2.2 方法

2.2.1 測定装置

小角散乱の測定装置で最も重要となるのはその光学系である。光学系は①角度分解能が大きく、②低角度測定まで測定でき、また、③できるだけ散乱強度が大きくなるように配置する必要がある。このため、原理的にはスリット幅を狭くし、また、スリット間およびスリットと観測点間の距離を長くして角度分解能を大きくし、また、コリメーターとしてピンホールよりもスリットを使い散乱強度が大きくなるようにする。

図1に一般的に用いられる小角散乱装置の光学系を示す。図1(a)は普通のスリット系を、また、(b)は高精度のKratky U スリット系をそれぞれ示す。

(a)入射X線

X線発生装置は封入管球型(2 kW)または回転対陰極型(12 kW)で、線源としてほとんどのアルミニウム合金で $\text{CuK}\alpha$ 線を、また Al-Cu 合金では $\text{MoK}\alpha$ 線を用い

(a) 普通のスリット系

(b) Kratky U スリット系

図1 小角散乱装置の光学系

5

るとよい。単色化はフィルターや結晶モノクロメーターにより行う。フィルターでは最適励起電圧や厚さに注意する。また、フィルター法の精度向上の方法として2種類のフィルターを用いる balanced filter 法 (または二重フィルター法) がある。結晶モノクロメーターとしては石英やパイロ黒鉛などが一般的に用いられ、平板および湾曲モノクロメーターとがあり、また、二重モノクロメーターの方法も使われる¹²⁾。

(b) 普通のスリット系の場合 (図1(a))

この場合、各光学系として次の条件を満たすように選ぶ。すなわち、

① 寄生散乱が存在しない領域 (図1(a)のa またはbの外側領域) での測定がある一定の低角度まで可能なこと、

② 観測面のX線ビームの開きや角度分解能が必要な値をもつこと、

③ 試料からの散乱強度が最大になること、である。図1(a)で第1スリットはスリット幅をX線源から見た焦点 (封入管球の実焦点の大きさは10 mm×1 mm) のみかけの幅に等しくし、かつ、スリットを焦点にできるだけ近づけるようにする。そして、第2スリットはX線ビームの開きを決めており後述の条件を満たすようにする。第3スリットは寄生散乱の範囲を狭める働きをし、X線ビームに触れないよう (狭くしすぎると第2スリットの役割りをするので注意する) すれすれに合わせる。試料は第3スリットのできるだけすぐ後ろに置くのがよい。また、計数管の場合は計数管の前に散乱スリットおよび受光スリットを置くと角度分解能が向上するのでよい。

Guinierら²⁾は第1スリットと第2スリットを通る入射X線の強度が最大となるスリット条件を求めているが、この条件ではそれほど強度が変化しないことから幾何学的に考察した Bolduanら¹³⁾の条件を目安として光学系を構成するとよい。Bolduan らの解析によれば図1(a)において破線のように $x=0$ のとき強度が最大となる。そのとき、各光学系の満たすべき条件は幾何学的関係から

$$\begin{aligned} r &= \frac{bp}{(b+2p)} & q &= \frac{(a+b)bp}{(a-b)b+2ap} \\ v &= \frac{2(l+l_0)\{(a-b)b+2ap\}p}{(a-b)b(b+2p)} \\ w &= \frac{2(l+l_0)bp}{(a-b)(b+2p)} \end{aligned} \quad (10)$$

で与えられる。これをもとに光学系を考える。いま、たとえば第1スリット幅を $p=0.3$ mm, また、 $a=2b$ とする。ところで、2.3.1で述べる粒子サイズ (ギニエ半径)

が R_g の粒子に対してその誤差を5%以内とするためには $sR_g \leq 1.2/\pi$ を満たす散乱ベクトルでの強度測定が必要である。これより、散乱ベクトル s が寄生散乱 a の外側となる条件は

$$a \leq \frac{2.4l\lambda}{\pi R_g} \quad (11)$$

で与えられる。(11)式は寄生散乱 a のときに測定しようとする最大の R_g を、または、 R_g を測定するときに許される最大の a を与える条件である。いま、 $l_0=20$ mm, $l=200$ mm, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ (CuK α 線) を例にとり、 a または R_g の関数として r, q, v および w を計算すると図2のようになる。図2から、測定しようとする最大サイズを決めれば各スリット条件の目安が読みとれる。たとえば、最大サイズを100~150 $\text{\AA}$ とすれば、 $r=0.2 \sim 0.5$, $q=0.45 \sim 0.35$ mm, $v=140 \sim 250$ mm および $w=70 \sim 100$ mm が得られる。さらに大きいサイズを測定したいときは p を小さく、 l を大きくして条件を求めればよい。計数管の場合、散乱スリットに0.2~0.3 mm, 受光スリットに0.05~0.1 mm 幅を用い角度分解能を向上させる。また、スリットの長さを制限するときは第1および第2スリット長さをそれぞれ p', r' とすれば

$$p' = \frac{v}{2l} a' \quad r' = \frac{v}{2(l+v)} a' \quad (12)$$

を目安として決めればよい。ただし、 a' は観測面での長さを表わす。

(c) Kratky U スリット系の場合 (図1(b))

この場合は図1(b)に示すようにビームストッパーの反対側の領域では寄生散乱が非常に少なく、鋭い線状ビームが得られる特徴がある。測定はこの領域より外側で行う。これにより角度分解能が一段と向上する。一般に用

図2 普通のスリット系の場合の最適スリット条件
横軸は a または R_g (カッコ内) を、縦軸はスリット間距離およびスリット幅を表わす。

いられるスリット条件を表1に示す。

2.2.2 測定方法

観測面での散乱強度の測定方法には大別して写真法と計数管法とがある。

(a)写真法

フィルムをカセットに入れ観測点位置にセットする。透過ビームをさえぎるためにビームストッパーをとりつける。ビームストッパーの大きさは透過ビームを十分さえぎり、かつ、散乱ビームをさえぎらないように選ぶ必要がある。図1(a)においてビームストッパーの幅は a よりやや大きめにするのがよい。散乱強度はフィルムの黒化度をマイクロフォトメーターなどで測定して求める。写真法の場合、一回の実験で逆空間の広い範囲にわたる散乱強度の分布を得ることができる利点がある。しかしながら、定量的解析を行うには強度と黒化度の比例関係に限度があること、また、X線ビームの波長により黒化度が異なることなどを考慮する必要がある。

(b)計数管法

感度ならびに精度を向上させ、散乱強度を定量的に精密化するには計数管法が有効である。検出器にはGM管、比例計数管、シンチレーションカウンタなどがあり、波高分析器を組合わせればバックグラウンドのレベルが下がり精度が向上する。また、最近、一次元あるいは二次元の位置敏感型比例計数管(PSPC)が用いられるようになり、計測時間を大幅に短縮することができる。計測は散乱強度の大小にもよるが、一般には一定時間たとえば100~1,000秒間中のカウント数を求めるfix time法(定時計測法)が用いられる。散乱強度は普通任意単位として測定するが、必要によって絶対強度測定を行う。絶対強度は散乱強度がすでに知られている標準試料(たとえば、ルポレン¹⁴⁾など)との比較から求める方法がよい。

(c)バックグラウンドおよび強度補正

バックグラウンドには自然計数ならびに散乱X線によるものがあり、散乱X線としては結晶からの非弾性散乱、空気散乱、また連続X線による弾性散乱などが含まれ

る。このうち、自然計数は測定のはじめと終わりに計測して評価することができる。また、空気散乱はX線通路部を真空(10^{-2} Torr程度)にすることにより防げる。一方、連続X線はbalanced filter法、印加電圧の調整(電圧を低くすると $\lambda/2$ 波長などが現われない)などにより防げるが、さらに、結晶モノクロメーターや波高分析器の利用により著しく減少させることができる。また、実際の散乱強度の解析に際しては十分に焼鈍した同一試料または純アルミニウムを用いて計測し、試料厚さならびに吸収補正を行ってこれをバックグラウンドの値とするとよい。

3.2.3 試料

試料は板状の多結晶または必要に応じて単結晶を用いる。試料厚さとしては散乱に寄与する粒子の体積比および散乱X線の吸収を考慮して決めるが、普通は入射と透過X線の強度比が $1/e \approx 1/3$ となる厚さが最適でありアルミニウム合金の場合0.1~0.3 mmの厚さが適当である。測定中、試料は必要に応じて低温カメラに保持するか液体窒素を吹きつけて冷却することもでき、また、加熱することもある。

2.3 散乱強度の解析

2.1で述べた基本式は厳密な散乱強度を与えるが、実際の解析においては散乱関数 $j_p(s)$ に対する有用な近似式が知られている。その一つはGuinier近似であり、もう一つはPorod近似(または漸近近似)である⁵⁾。Guinier近似は低角度側($sR \ll 1$)で成立し、次式で与えられる。

$$j_p(s) = \frac{\sqrt{3\pi}}{4\pi R_g \tau_0} \cdot \exp\left[-\frac{4\pi^2 R_g^2}{3} s^2\right] \quad (13)$$

ここで R_g は慣性半径であり、軸の長さが R 、 R および vR の回転楕円体の場合

$$R_g^2 = \left[\frac{2+v^2}{5}\right] \cdot R^2 \quad (14)$$

の関係がある(球の場合 $v=1$)。

一方、Porod近似は粒子が明瞭な界面をもつときに高角度側($sR \gg 1$)において成立し、粒子の表面積を S_p とすると

$$j_p(s) = \frac{S_p}{32\pi^2 \cdot V_p^2 \cdot s^3 \cdot \tau_0} \quad (15)$$

と表現される。両方の近似表現をまとめて図3に示す。

Guinier近似は低角度側で、また、Porod近似は高角度側でそれぞれ実測の散乱曲線と一致している。これらの近似表現式を用いた解析から以下に述べる重要な知見が得られる。

2.3.1 粒子サイズ

まず、粒子サイズの求め方について述べる。いま、(9)

表1 Kratky U スリット系のスリット条件

スリット間距離 (mm)		スリット幅 (mm)		
入射スリット	試料一観測点	入射スリット	散乱スリット	光受光スリット
170	200~300	0.04	0.3 0.1	0.1 0.05
		0.02	0.1	0.05 0.02
		0.01	0.1	0.02

5

図3 球状粒子に対する散乱曲線 (実線) と Guinier 近似 (点線) および Porod 近似 (鎖線)⁵⁾

式において $\phi(s)$ が無視できるとすれば, $J(s)$ の散乱角に対する依存性は $j_p(s)$ のみとなり, (9) および (13) 式より

$$\ln J(s) = \ln K - \frac{4\pi^2 R_g^2}{3} s^2 \quad (16)$$

となる。 K は定数。そこで, $\ln J(s)$ と s^2 をプロットする (ギニエプロット) と直線となり, その勾配より R_g が計算できる。 R_g がわかれば (14) 式から半径 R が求まる。このようにして求めたものをギニエ半径 R_G と称する。

一方, Porod 近似に基づきポロッド半径 R^* が次式で求まる。

$$R^* = \frac{3}{8\pi(1-C)} \cdot \frac{\int_0^\infty s J(s) ds}{s_0^3 \cdot J(s_0)} \quad (17)$$

ここで, C は粒子の体積率であり 2.3.2 で述べる積分強度または溶解度ギャップより知られる。 s_0 は Porod 近似が成立する高角度側の散乱ベクトルである。粒子がすべて同一の大きさであれば本質的に $R_G = R^*$ となるが, 実際はサイズに分布があり, この効果のため常に $R_G > R^*$ となる。また, R_G は粒子のサイズ分布が鋭い場合には平均サイズに近くなるが, サイズ分布が広い場合には平均値より大きくなり注意を要する*。 R^* は平均サイズに近い場合が多い。なお, 3. で後述する相関関数 $r(r)$ を用い, $r(r)$ の原点付近の勾配からポロッド半径 R^* を求めることもできる¹⁴⁾。

2.3.2 粒子の体積率および粒子内外の溶質濃度

積分強度 Q_0 から粒子の体積率 C がわかる。ここに積

* 粒子のサイズ分布が対数正規分布に従うときは $s \cdot J(s)$ の値が極大となるような散乱角 s_m を中心としてギニエプロットするとよいことが知られている¹⁵⁾。

図4 溶解度ギャップ

m_A : 合金の平均濃度 m_1, m_2 : 粒子内外の濃度

分強度 Q_0 は

$$Q_0 = \iiint J(s) dv_s = 4\pi\tau_0 \int_0^\infty s J(s) ds \quad (18)$$

で定義される量であり, また,

$$Q_0 = C(1-C)(\bar{\rho}_1 - \bar{\rho}_2)^2 \cdot V_0 \quad (19)$$

とおける。さらに, 図4に示すように合金の平均濃度を m_A 粒子内外の濃度をそれぞれ m_1 および m_2 とすれば C は

$$C = \frac{m_A - m_2}{m_1 - m_2} \quad (20)$$

で表わされ, (19) および (20) 式より

$$Q_0 = (m_1 - m_A)(m_A - m_2) \cdot \frac{(Z_A - Z_B)^2}{V_a} \quad (21)$$

となる*。 Z_A, Z_B は溶質および溶媒原子の原子番号を示す。(21) 式からわかるように Q_0 より溶解度ギャップが決定できる。積分強度 Q_0 は (18) 式を計算するのであるが, 散乱ベクトル s の大きいところでは散乱強度が非常に弱く相対誤差が大きい。そこで, 実際は Porod 近似を利用してうまく計算できる。すなわち, Porod 近似が成立する散乱ベクトルを s_0 とすると, $s > s_0$ での $J(s)$ は (14) 式より $s^3 J(s) = s_0^3 J(s_0)$ であるから

* ただし, 平均原子容が組成 m により変わる場合 $dV_a/dm = V_0 k$ とすると (V_0 は $m=0$ のときの原子容)

$$Q_0 = (m_1 - m_A)(m_A - m_2) \cdot \frac{(Z_A - Z_B)^2}{V_a}$$

$$\left[1 - k \left(m_1 + m_2 + 2 \frac{Z_B}{Z_A - Z_B} \right) \right]$$

となる。

$$\begin{aligned} \int_0^\infty sJ(s)ds &= \int_0^{s_0} sJ(s)ds + \int_{s_0}^\infty s_0^3 \frac{J(s_0)}{s^2} ds \\ &= \int_0^{s_0} sJ(s)ds + s_0^2 J(s_0) \end{aligned} \quad (22)$$

となり、第二項で散乱ベクトル無限大まで計算ができる。第一項は分割して $\Delta s \sum_0^{s_0} sJ(s)$ として計算すればよい。 s_0 をいろいろ変えて Q_0 を計算し、このうちで最小の Q_0 (すなわち $dQ_0/ds_0=0$ のときの Q_0) を求めればより正確な積分強度が得られる。

2.3.3 粒子数

粒子サイズおよび粒子の体積率がわかれば単位体積中の粒子数 N_z (すなわち粒子密度) を計算することができる。いま、粒子が半径 R の球状だとすれば

$$N_z = \frac{C}{4/3 \cdot \pi R^3}$$

で与えられる。 R としては R_0 または R^* を使い、また、サイズ分布を考慮する必要があるときは $\langle R^3 \rangle$ を用いるとよい。

2.3.4 板状粒子

Al-Cu 合金の G.P. ゾーンなどは板状の形状をしており、形状の異方性が大きい。この場合の散乱強度関数も基本的には(5)式が用いられ、外形関数 $\Psi(s)$ が計算されている³⁾。異方性が大きく特定の結晶方位をもつ形状では単結晶を用いた解析が必要であり、ここでは Gerold ら¹⁰⁾ が Al-Cu 合金の G.P. ゾーンに適用した取り扱いについて述べる。

(1)式に対応して、散乱強度 $E(g)$ (線状ビームの場合) は

$$E(g) = \frac{I_e}{f^2} \cdot n \cdot A \cdot t \cdot \mu \cdot J(g) \cdot P \quad (24)$$

で与えられる*。 P は偏光因子であり、また、散乱強度関数 $J(g)$ は

$$J(g) = C_1 X \cdot N \cdot \exp\left(-\frac{\pi^2}{3} \cdot N^2 \cdot g^2\right) \quad (25)$$

と表わされる。ここで、

C_1 : 実験定数

X : 粒子中に含まれる Cu 原子の全 Cu 原子に対する割合

N : 格子定数を単位とした粒子サイズ

である。(25)式より $\ln J(g)$ を g^2 に対してプロットすると

* Gerold らの取り扱いでは逆格子の110まわりの散乱強度を測定することから散乱ベクトル s の代わりに逆格子座標 g を用いている。

図5 Al-Cu 合金の G.P. ゾーンに対する逆格子空間での散乱強度の模式図。000の位置については h, k, l 方向の、その他の位置については l 方向のみの reldrod を示してある。

図6 000の位置付近の k 軸方向の散乱強度
曲線①は k 軸方向の、曲線②は h 軸および l 軸方向の reldrod の強度。

その勾配から N が求まる。また、積分強度 Q_0 は

$$Q_0 = \int J(g) dg = C_2 X \quad (26)$$

で与えられ、これより X が計算できる。ただし、 C_2 は実験定数である。また、 N および X を用いゾーン組成を100% Cu と仮定すればゾーン数を求めることもできる。

ところで、実際の測定に際しては注意が必要である。Al-Cu 合金の G.P. ゾーンは等価な {100} 面上に3方向に生成するため、散乱強度は写真1(b)および図5の模式図のように現われる。従って、散乱強度には3方向に伸

5

びた relrod が互いに重なり、たとえば000の位置では図6に示すようになる。図6で曲線①は k 軸方向の、曲線②は k 軸および l 軸方向の relrodによるものであり、低角度側には主にゾーン半径の、高角度側には主にゾーン厚さの情報が含まれることになる。図式を用いて散乱強度を解析し直径を求める場合、 k 軸に平行な relrod をそれに垂直な h 軸に沿って切断し、 h 軸方向の強度変化を調べる必要がある。しかしながら、図5に示すように relrod は互いに垂直に3軸方向に存在するためエヴァルト球によって relrod の1つだけを垂直に切ることはできない。そこで河野ら⁷⁾は、試料を h 軸に対して 10° 傾けることにより散乱強度を測定している。また、Baurら¹⁶⁾および廣内ら¹⁸⁾は110逆格子点には Bragg 反射が存在しないことを利用し、110近傍の l 軸に伸びる relrod の散乱強度を測定し定量的解析を行っている。また、Osamuraら¹⁹⁾は最近、入射X線が k 軸に垂直であるようにし、図6のような等価に存在する散乱強度を考慮した解析を行っている。このように、板状粒子については測定方法および解析にやや複雑な点があり研究も多くはないが、解析は十分可能である。

2.3.5 粒子形状および空間分布

ここで、粒子に種々の形状がある場合および粒子の空間分布による散乱強度関数の変化について述べる。

多結晶試料を用いた場合、粒子形状に扁平状、棒状あるいは板状などの異方性があると散乱強度プロファイルに対しては粒子のサイズ分布が広い場合と同様の効果を持ち、プロファイルの裾野の強度が変化する。従って、多結晶試料を用いる限り裾野の強度増加がサイズ分布によるのか形状異方性によるものかを十分に区別することは一般には難しい。いま、形状異方性のみを考慮した場合、形状パラメータとして w_l を用いた解析⁵⁾が可能であるが、Kawanoら²⁰⁾は形状を比較的簡便に表わすものとして形状因子 V_s を導入している。これは、散乱角 $\varepsilon_R \equiv 175/6R_G$ (ただし、 ε_R は常に Guinier 近似内にあること)を定義し、これを用いて $V_s \equiv J(\varepsilon_R)/J(2\varepsilon_R)$ として定義されるパラメータであり、このパラメータを用いて Al-Zn および Al-Zn-Mg 合金の G.P. ゾーンの形状変化を解析している。形状の異方性が大きい場合は単結晶を用いることによりその形状を知ることができる。

次に、粒子が密に分布する場合粒子間の干渉により散乱強度が変化する。これは(9)式の粒子間干渉関数 $\phi(s)$ で記述される。 $\phi(s)$ は粒子の体積率および分布状態により異なるが、 $s=0$ で最大で s が増加すると減少する関数である。従って、図7に示すように低角度において散乱強度を小さくする影響を与え、粒子が規則的に分布す

図7 散乱強度曲線に及ぼす粒子間干渉関数の影響⁵⁾

図8 Al-6.8 at% Zn 合金を 20°C で時効したときの散乱強度の変化^{21), 22)}

る場合には散乱強度にピークが現われる。しかしながら、このような粒子間干渉の影響は極めて小さい角度範囲に現われるため、精密な測定によってはじめて観測できる。なお、粒子の空間分布に関しては3.で後述するように長村ら¹⁴⁾は別の観点から解析を行っている。

3. X線小角散乱法の応用

SAXSの一般的な応用については Guinier ら²⁾、角

(a) Al-6.8at%Zn合金でのギニエ半径の変化

(b) Al-6.8, 9.4, 11.8 at%Zn合金での積分強度の変化

図9 Al-Zn合金を20°Cで時効したときのギニエ半径および積分強度の変化^{21), 22)}

戸³⁾の解説などを参照していただくものとして、ここでは金属物理学特にアルミニウム合金の時効析出現象の解析に応用した例について述べる。

GeroldらはAl-Zn, Al-Cu, Al-AgおよびAl-Zn-Mg合金をはじめ多くの合金系の時効現象についてSAXS法を用い研究している。図8はAl-6.8 at% Zn合金を20°Cで時効したときの散乱強度の変化を示す^{21), 22)}。時効に伴い高角度側の強度は減少し、低角度側の強度は著しく増大していることがわかる。これらの散乱強度を解析して得られるゾーンのギニエ半径および積分強度を図9に示す。時効時間とともにギニエ半径は増大し、一方、積分強度は時効のごく初期に急増し飽和して一定となっている。また、溶体化処理温度が異なっても時効温度が同一（この場合20°C）であれば、積分強度は完全に一致することがわかる。このことは母相とG.P.ゾーンとが準平衡状態にあることを意味し、2.3.2で述べた(2)式を用いて母相およびG.P.ゾーンの濃度を決定することができる。GeroldはAl-Zn系について20°Cでは $m_1=0.78\%$, $m_2=0.018$ と決定している。Baurら²³⁾は同様の測定をAl-Ag合金についても詳細に行い、図10に示すような準安定溶解ギャップを決定している。この溶解度ギャップにおいてゾーン組成が170°Cを境に急激に変化してい

図10 Al-Ag合金のG.P.ゾーンの準安定溶解度ギャップ²³⁾

るが、これは170°C以上ではゾーンが不規則構造であるのに対し、それ以下では規則構造となるためであることを明らかにしている。このように、積分強度の解析からG.P.ゾーンの溶解度ギャップを決定することができる。この溶解度ギャップはG.P.ゾーンの生成機構を知る上で有用な情報を提供し、合金の時効現象の解明に重要である。

小角散乱強度の解析から粒子のサイズ分布に関する知見を得ることも可能である。Shullら²⁴⁾は粒子にマックスウェル分布およびガウス分布を仮定し解析を行っているが、析出粒子についてHarknessら²⁵⁾が行った対数正規分布が最もよく実測の散乱強度を表わすことが知られている。これは、ギニエ半径およびポロッド半径を用いて、次式

$$\ln \mu = \ln R_G - 1.71 \ln \frac{R_G}{R^*} \quad (27)$$

$$\ln^2 \sigma = \frac{1}{3.5} \ln \frac{R_G}{R^*} \quad (28)$$

により相乗平均 μ および標準偏差 σ を求め、対数正規分布を計算するものである。河野ら²⁶⁾はこの方法をAl-Ag合金に適用し図11に示すようなG.P.ゾーンのサイズ分布を求めている。図11はAl-1.00 at% Ag合金を135°Cで時効したもので、時効に伴うサイズ分布の変化がよくわかり、100分以降では山の高さが低くなりかつ分布は広がる傾向にある。これらのサイズ分布は電顕観察結果とも一致すると述べている。サイズ分布を知ることは粒子

* Gerold が後に修正した値

5

図11 Al-1.00 at% Ag 合金を 135°C で時効したときの G.P. ゾーンのサイズ分布の変化²⁶⁾

の成長過程を知る上で非常に重要である。

著者ら²⁷⁾は焼入れ温度による G.P. ゾーンのサイズ変化を SAXS 法により検討した。その例を Al-Zn 合金について図12に示す。図12にはゾーンサイズ、ゾーン数および積分強度を示すが、焼入れ温度により積分強度 Q_0 従ってゾーンの体積率は変化しないもののサイズおよび数は顕著に変化することがわかる。この現象は焼入れ時の凍結過剰空孔量と関係している。

G.P. ゾーンの生成機構は核生成・成長機構およびスピノーダル分解機構に大別できる。前者ではゾーンは時効初期から明確な界面を持って成長するのにに対し、後者では初期にははっきりした界面をもたず時効とともに界面がはっきりしてくる。従って、ゾーンの生成・成長機構を考える上からもゾーンの界面の鋭さを知ることは大切である。このような粒子界面の濃度勾配についても SAXS 法で解析できる。2.3で述べたように粒子に明瞭な界面があれば、15式の Porod の近似が成立し、そうでないときは成立しない。従って、Porod 近似が成立するかどうか、すなわち、 $s^3J(s)$ が s の十分大きい値に対して一定となるかどうかで界面を判断することができる。Murakami ら²⁸⁾ は図13に示すように Al-6.8 at% Zn 合金を 40°C および 140°C で時効した場合について検討した。図13でわかるように、40°C 時効では時効初期には $s^3J(s)$ は単調に増加し 6 分以降では大きい s に対して $s^3J(s)$ は一定となり Porod 近似が成立する。一方、140°C 時効で

図12 Al-10, 15% Zn 合金を 250~450°C より焼入れ後 60°C で時効したときの (a) ゾーン数、(b) ギニエ半径および (c) 積分強度と焼入れ温度の関係²⁷⁾

図13 Al-6.8 at% Zn 合金を 40°C 時効 (a)~(g) および 140°C 時効 (h) したときの $s^3J(s)$ の変化²⁸⁾

は 30 秒ですでに Porod 近似が成立している。このことより、40°C では 6 分以前では明瞭な界面は存在せず濃度ゆらぎのみが生成していることがわかり、この組成の合金がスピノーダル分解することを示唆している。実際、

図14 Al-Zn 合金を 373K で時効したときの相関関数¹⁴⁾

Murakami らは散乱強度の時効時間依存性からスピノード分解における振幅拡大係数 $R(\beta)$ と波数 β の関係を求め、これより各温度における臨界波数 β_c および $R(\beta)$ を極大とする β_m を求めてスピノード分解温度を決定している。また、山口ら²⁹⁾ も SAXS 法によりスピノード分解を研究している。特定の波数の成長挙動が問題となるスピノード分解の研究には SAXS 法は極めて有力な手段であるといえる。

粒子の空間分布が散乱強度に与える影響については 2.3.5 で述べた。G. P. ゾーンは高密度に生成するためその空間分布がどのようになっているかは興味ある問題である。長村ら¹⁴⁾ は最近これについて直接検討している。彼らは次式で定義される相関関数 $\gamma(r)$

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^\infty s I(s) \sin(sr) ds \quad (29)$$

を用い、Al-Zn 合金における G. P. ゾーンの構造ならびに空間分布について解析した。その結果、十分時効した後では G. P. ゾーンは二相モデル構造となっており、また、ゾーンの空間分布については図14に示すように相関関数の極大が100~200Åの間に出現することから全くでたらめな分布ではなく、ある程度規則性をもつという興味ある結果を報告している。この規則的分布がゾーンの生成機構とどのように関係しているかは明らかでないが、相関関数を用いた SAXS の解析から極めて有用な知見が得られることを示している。

以上、SAXS法を用いた応用研究についていくつか紹介したが、この他にも Al-Zn-Mg三元合金の溶解度ギャップを決定した研究³⁰⁾、Al-Zn、Al-Ag および Al-Cu 合金の G. P. ゾーン1個あたりの伝導電子に対する散乱能すなわち電気抵抗への寄与をサイズ、形状および内部構造をもとに解析した研究^{19), 31), 32)}、さらに Al-Zn-Mg 系合金の溶接熱影響部の時効挙動を実用的立場から解明

した研究³³⁾ など多くの研究が SAXS 法を用いて行われている。

4. 中性子小角散乱法の原理と応用

中性子線はX線の波長が通常0.7~1.5Åであるのに対し、1~10Å、場合によってはそれ以上と長い波長が利用できる点に特徴がある。回折現象は本質的にX線の場合と同様であるが、中性子回折においては特に次の利点がある。

①物質による吸収が非常に小さいことから、より厚い大きな試料を用いた測定ができる（バルク状試料、鋳造の偏析などに利用できる）。

②原子の核散乱振幅（X線の原子散乱因子に対応）がX線の場合と異なり原子番号に対して不規則に変化するため、原子番号が隣接していても十分な散乱強度が得られる（特に Al-Mg 合金などに有効、原子番号 Al: 13, Mg: 12）。従って三元合金などについてはX線と中性子線とは異なる散乱コントラストを示す（両者を組み合わせると三元合金の溶解度ギャップの研究に利用できる）。

③波長が長い小角散乱においてはより小さい散乱ベクトルまで強度測定ができる（大きい粒子サイズ、粒子間干渉の解析に有効）。

④二重回折効果が避けられる。

この他にもいくつかの利点をもっており³⁴⁾、また、最近では十分安定した強度の中性子線が得られるようになり、金属の構造解析にも次第に利用されるようになってきた。中性子小角散乱強度の表現式は 2.1 で述べたX線の場合と同様であり、また、強度解析も 2.3 で述べたことと全く同じである。ただし、中性子線の場合は散乱強度として散乱断面積 $d\sigma/d\Omega$ が用いられ、これはX線の場合の J とはトムソン因子により結びつけられる。

(3)式に対応して

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{s}) = \left| \int \Delta\rho(\mathbf{r}) \cdot \exp(i2\pi\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v} \right| \quad (30)$$

となり Guinier 近似および Porod 近似もそのまま成立する。ただし、中性子線の場合は(8)式の代わりに

$$\bar{\rho}_1 - \bar{\rho}_2 = (\bar{b}_1 - \bar{b}_2)/V_a \quad (31)$$

を用いる必要がある。ただし、 $\bar{b}_1$ 、 $\bar{b}_2$ は平均の核散乱振幅である。

図15に日本原子力研究所 JRR-2 に設置されている中性子小角散乱装置の例を示す。この装置では中性子ビームは図の左方からまずベリリウムフィルターに入り、続いてパイロ黒鉛の多重モノクロメータにより4.0~4.2Åの波長の中性子とし、二つのスリットを通り試料に入射する。散乱強度の測定は二次元位置検出型³⁵⁾ He カウンタ

5

図15 JRR-2 に設置されている中性子小角散乱装置

図16 Al-11.5%Mg 合金の中性子小角散乱曲線³⁵⁾

- (a) 曲線 a: 40°C, 3 カ月 + R.T., 9 カ月
 " b: a + 100°C, 1 min
 " c: a + 100°C, 5 min
 " d: a + 100°C, 15 min
 (b) 曲線 a: R.T., 1 年
 " b: a + 100°C, 15 min

一で行うようになっていいる。著者らはこの装置を用い、実験を継続中である。アルミニウム合金の時効析出について中性子小角散乱を用いた研究がいくつかあるが、ここではそのうち Roth ら^{35), 36)}が Al-Mg 合金について行った結果を紹介する。Al-Mg 合金は原子番号が隣接して X 線では強度測定が困難である。図16に散乱強度曲線を示す。時効および復元に伴う散乱強度の変化が明瞭に捉えられており、また、低角度側では粒子間干渉に起因する強度の低下も認められ、中性子小角散乱の有用性がわかる。Roth らはさらに Al-Mg 合金の準安定溶解度ギャップも決定している。

5. おわりに

小角散乱法の原理・方法および応用について概説した。小角散乱法は微細な組織構造の定量的解析手法として非常に優れており、特にアルミニウム合金の時効析出現象において多くの有用な知見を提供してきた。また、実験装置なども優れたものが市販され、比較的容易に測定ができるようになっていいる。今後は、より強力な線源ならびに高性能の検出器の開発が進む一方、組織構造変化の動的研究などが行われ質的にも発展するであろう。また、中性子小角散乱法の応用研究も増え、これまでにない新しい知見が得られるものと期待される。

参 考 文 献

- 菅野：軽金属, **33** (1983), 165
- A. Guinier, G. Fournet: *Small Angle Scattering of X-Rays*, J. Wiley and Sons, New York, (1955).
- 仁田監修：X線結晶学 (下), 丸善 (1961), 517.
- A. Guinier: *Nature*, **142** (1938), 569.
- V. Gerold: *Small Angle X-Ray Scattering*, ed. H. Brumberger, Gordon and Breach, New York, (1967), 277.
- V. Gerold, G. Kostorz: *J. Appl. Cryst.*, **11** (1978), 376.

- 7) 河野：X線材料強度学・基礎編・実験法編，日本材料科学会編，養賢堂（1973），417.
- 8) 河野：日本金属学会会報，**6**（1967），519.
- 9) A. Guinier: *Theorie et Technique de la Radiocristallographie*, Dunod, Paris, (1960), 邦訳 X線結晶学の理論と実際，高良，細谷，土井，新関訳，理学電機図書出版社
- 10) 角戸：実験化学講座，丸善，**4**（1956），269.
- 11) 長村：軽金属，**30**（1980），278.
- 12) 植木：日本結晶学会誌，**21**（1979），52.
- 13) O. E. A. Bolduan, R. S. Bear: *J. Appl. Phys.*, **20**（1949），983.
- 14) 長村，村上：日本金属学会誌，**43**（1979），537.
- 15) 長村，村上：日本金属学会講演概要，（1975，4月），59.
- 16) R. Baur, V. Gerold: *Z. Metallk.*, **57**（1966）181.
- 17) 河野，広内，吉田，村上：日本金属学会誌，**35**（1971），1001.
- 18) 廣内，劉，村上：日本金属学会誌，**37**（1973），1120.
- 19) K. Osamura N. Otsuka and Y. Murakami: *Phil. Mag.*, B, **45**（1982），583.
- 20) O. Kawano, Y. Murakami, T. Nakazawa and K. S. Liu: *Trans. JIM*, **11**（1970），12.
- 21) V. Gerold: *phys. stat. solidi.*, **1**（1961），37.
- 22) V. Gerold, W. Schwizer: *Z. Metallk.*, **52**（1961），76.
- 23) R. Baur, V. Gerold: *Acta Met.*, **10**（1962），637.
- 24) C. G. Shull, L. C. Roess: *J. Appl. Phys.*, **18**（1947），295.
- 25) S. D. Harkness, R. W. Gould and J. J. Hren: *Phil. Mag.*, **19**（1969），115.
- 26) 河野，劉，村上：日本金会学会誌，**35**（1971），1182.
- 27) 里，小島，高橋：日本金属学会誌，**42**（1978），702.
- 28) M. Murakami, O. Kawano, Y. Murakami and M. Morinaga: *Acta Met.*, **17**（1969），1517.
- 29) 山口，西川：日本金属学会誌，**45**（1981），675.
- 30) K. H. Dünkeloh, G. Kralik and V. Gerold: *Z. Metallk.*, **65**（1974），291.
- 31) 平岡，長村，村上：日本金属学会誌，**38**（1974），669.
- 32) 平岡，長村，村上：日本金属学会誌，**40**（1976），1223.
- 33) 菊池，水野：軽金属，**24**（1974），9.
- 34) 好村，武田：日本結晶学会誌，**17**（1965），255.
- 35) M. Roth, J. M. Raynal: *J. Appl. Cryst.*, **7**（1974），219.
- 36) J. M. Raynal, M. Roth: *J. Appl. Cryst.*, **8**（1975），535.