中性子小角散乱法とその材料開発へのインパクト*

Small-Angle Neutron Scattering Technique and Its Impact on Materials Science

大沼正人** 佐藤 馨***
Masato OHNUMA and Kaoru SATO

Key words small-angle scattering, microstructure, compact neutron source, advanced steels

1. はじめに

金属材料における小角散乱法の利用研究は X 線を中心に活発に行われ、特に、透過電子顕微鏡の性能向上と普及が進んだ 1980 年代以前にはナノ構造を有する微細組織を解析する代表的な手法として、広く用いられてきた¹⁾。しかしながら、透過電子顕微鏡やアトムプロープ法等の直接観察手法が普及した現在、小角散乱法が材料の金属材料の微細組織解析に使用されることはむしろまれといえるほど少ない。本稿では金属材料への利用を前提として小角散乱法の基礎・現状・利用例さらに小型線源による中性子小角散乱測定装置普及への金属材料研究者からの期待を紹介したい。

2. 小角散乱法の原理と測定・解析法

小角散乱法は文字通り、散乱角の小さな領域の散乱強度を調べ、析出物やボイド、ナノ粒子等のヘテロ構造のサイズや量を求める手法である。対象とする角度領域に散乱角度 2θ が 5° 以下程度を扱うことが多いが厳密な定義はない。また、量子ビームの行路差により生じる量子ビームの位相のずれを計測するため、そもそも散乱角度で議論すべきではなく、行路差と波長との比がパラメータであるため、通常は $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ (λ : 測定に用いるビームの波長, 2θ : 散乱角) というパラメータを使用する。小角散乱はこの q 値が $5 \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ 以下の散乱を対象とする手法である²⁾。

図 1 に小角散乱測定で得られるプロファイルの意味を模式的に示した。周知の通り、結晶構造解析で利用する粉末回折領域では原子面の周期性の情報が得られる。構造のもつ周期 (面間隔など) が大きくなるほどにピークの出現する領域は低角度側へシフトする。酸化物や高分子材料等では材料中に存在する長周期の構造に由来するピークが小角領域にも出現する。この場合、周期性 d は Bragg の式

を q で書き換えた式 $d = 2\pi/q$ として求められる。析出物等でも体積分率が大きくなると粒子間の干渉によりピークが出現し、ピーク位置から粒子間距離が求められることもある。とはいえ、析出物等を扱う金属材料研究では小角域にピークが出現するケースは少数派であり、より利用頻度の高い解析は、析出物等のヘテロ構造のサイズ情報を得ることであろう。この方法で比較対象とすべき回折情報は回折ピークの線幅解析である。回折実験の場合、線幅にはひずみ情報 (結晶構造の周期性の乱れに起因) とサイズ情報 (結晶サイズが有限であることに起因) が含まれる。これ

図 1 小角散乱法と回折法の類似点と相違点: (a) (b) サイズの異なる粒子からの回折点の模式図, (c) 対応する回折パターン (点線: 粒径 500 nm, 実線: 同 20 nm, 破線: 同 5 nm): 000 ピークと 110 回折ピークはサイズ効果で同じように広がる。いずれも装置起因のビームの広がりやのぞいた理想的な状態を仮定している。(c) では全体積が一定となった場合の強度を計算している。(c) 内の小図形は点線部を拡大し、両対数表示したもの。小角散乱ではピーク形状を詳細に解析するために、両対数表示されることが多い。

*原稿受付 平成 25 年 7 月 22 日

**北海道大学工学研究院量子理工学部門 (札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

***JFE スチールスチール研究所 (千葉市中央区川崎町 1 番地)

に対し、小角散乱プロファイル幅にはサイズ情報のみが含まれる。どちらのケースも強度の極大となるピーク位置では散乱波の位相が揃う条件を満たしているが、回折ピークの場合はピーク位置において結晶を構成する原子位置 $\mathbf{r}_i$ (i 原子の位置ベクトル) の差異により生じる行路差 $2\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$ ($\mathbf{q}$: 散乱ベクトル、結晶では面間隔 d を用いて記述すると $2d \sin \theta$) が存在し、その行路差がたまたま波長の整数倍となる Bragg 条件を満たしているために、散乱波の位相差が生じず、振幅の2乗である散乱強度にピークが出現する。これに対し、小角散乱法では $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} = 0$ すなわち行路差がそもそもない条件からスタートしている。この違いが結晶の周期性の乱れ、すなわち歪みの情報を前者は含み、後者は含まないということと対応している。どちらの場合も、行路差に起因する散乱波の位相差がない条件 ($q=0$ もしくは $q=2\pi/d$) からずれていく過程で散乱体のサイズに依存したピーク強度変化が「どちらの場合も同じよう」に出現する (図1参照)。このうち、装置パラメータの評価が簡単でかつひずみ情報との区別が容易な小角領域でサイズ情報を解析するのが小角散乱法である。なお、 $q=0$ の散乱強度として観測される波は物質と相互作用せずに透過してきた波とは異なることに注意いただきたい (ただし、実際には区別できない)。このため、小角散乱で到達できる q の最小値には必ず限界がある。この観測できる q の最小値をより小さくするためには入射する量子ビームの発散角を抑え、検出器位置におけるビーム径を極小化する必要がある。この目的で、小角散乱装置の多くが量子ビーム線源から試料までの距離が通常の回折装置とくらべ長大となっている。さらに小角領域を拡大して測定するために、試料位置から検出器までの距離も大きくとる必要がある。これに伴い、X線や中性子の行路中にある空気による散乱が無視できなくなるためほとんどの小角散乱装置ではX線や中性子の飛行経路に真空パス (高真空である必要はない) を備えている。これらの結果、多くの回折装置と小角散乱装置とでは外観が大きく異なっている。図2に一例として、東海村原子力機構の研究用原子炉に設置された中性子小角散乱装置 SANS-J の外観写真を示した。本装置では小角散乱法の代表的な測定法である透過法を採用している。この方法では測定に使用するX線や中性子などの量子ビームを試料面に垂直に入射し、透過側で散乱強度を測定する。それゆえ、測定体積の評価が容易でバックグラウンドの差し引きも単純であり、材料中に含まれる析出物等のヘテロ構造の平均サイズや数密度の定量的な評価を比較的容易に行える。

ヘテロ構造が1種類の場合の小角散乱プロファイル $I(q)$ は以下の式で表される。

$$I(q) = N(\Delta\rho V)^2 F^2(q) \quad (1)$$

ここで N はヘテロ構造の数密度、 V はヘテロ構造一個あたりの体積、 $\Delta\rho$ は後述する散乱長密度差である。 $F(q)$ は形状因子と呼ばれ、プロファイル幅を決定する項である。この形状因子は理論的に求められており、球体、球殻、楕

図2 中性子小角散乱装置 SANS-J の外観図。円筒が真空パスであり全長は20 m 近くある。点線のうち、真ん中の線が入射ビーム、それ以外が散乱波を模式的に表している。左上部は試料周辺部を拡大したもの。

円体、棒状、円盤状などの代表的な形状の形状因子が与えられている²⁾³⁾。

測定するヘテロ構造のサイズに分布があれば各サイズの数密度を $N(R)$ として以下の式に書き換えられる。

$$I(q) = \Delta\rho^2 \int_0^\infty F^2(q, R) V^2(R) N(R) dR \quad (2)$$

ここで $V(R)$ および $F(q, R)$ は半径 R のヘテロ構造の体積と形状因子である。多くの解析では測定対象となるヘテロ構造の形状に適した形状因子を選択し、(2)式を用いたプロファイルフィッティングから平均粒子径を求めている。また、簡便な方法として Guinier 近似による解析も広く利用されている⁴⁾。繰り返しになるがどちらも測定したプロファイルの広がり～線幅～からサイズを決定する方法であり、Sherrer 法に代表される回折ピークの線幅解析と基本原理は同じである。(1)式において $N(\Delta\rho V)^2$ 、および(2)式における $\Delta\rho^2 N(R) V^2(R)$ はプロファイルの縦軸方向を決めるパラメータである。上述の通り、プロファイル形状より粒子サイズを決定できるため、粒子体積は既知といえる。残りの $\Delta\rho$ と $N(R)$ がプロファイルの縦軸方向を決定する。測定に用いた装置のビーム強度、ビーム径、検出効率を含めて、装置関数として決定できていれば強度軸を絶対強度 (微分散乱断面積) に置き換えられる。 $\Delta\rho$ はマトリックスの散乱長密度 ρ_m とヘテロ構造の散乱長密度 ρ の差であり、散乱長密度は原子数密度 d_N と原子分率 c_{element} を用いて以下の式で表される。

$$\rho = d_N \sum_{\text{element}} b_{\text{element}} c_{\text{element}} \quad (3)$$

ここで b_{element} は構成する各元素のX線または中性子に対する散乱長である。したがって、測定対象相が既知である場合、 $\Delta\rho$ が分かれば絶対強度化した散乱プロファイルから数密度を定量的に決定できる。

3. 実用材料研究における小角散乱法の役割

3.1 新しい小角散乱の利用法

前述のとおり、透過配置の小角散乱法が「ヘテロ構造の定量化」という他手法では得難い情報を与える。しかし現在のところ、金属材料研究では実際の利用は極めて限定的である。この主因は「透過率」の問題に起因すると考えられる。例えば、実用上、特に重要な金属材料である鉄鋼材料の研究では、同じく重要なアルミ合金と比較して、小角散乱法が用いられる頻度が極端に低い。すなわち、Cu-K α を用いたX線小角散乱測定では、厚さ1ミクロン程度まで鉄鋼材料を薄膜化する必要があり、事実上測定は不可能である。これに対してAl合金であれば数10ミクロンまでの薄膜化で測定が可能である。鉄鋼材料のラボスケール測定ではMo-K α 線を用いた小角散乱装置により測定可能⁵⁾であるが、小角散乱装置の性能を示すパラメータの一つである測定可能な最小 q が(複数の研究分野で共有する装置としては)不十分となり、研究目的を特化した装置構築を行わない限り、利用は難しい。それゆえ、金属材料研究では中性子小角散乱の利用が放射光を用いた小角散乱実験が中心となっていた。

周知の通り、中性子の物質・材料研究分野での利用は粉末回折法で特に進んでいる。この理由として著者らは粉末回折法の重要性に加えて、「X線ラボ装置により粉末回折実験が身近に普及している」ことが大きいと考えている。これに対して、金属材料における小角散乱測定はX線といえども大型施設の利用を前提としており、身近で学ぶ機会もない。そのような状況下で他の回折手法とはやや異なる解析方法を使った手法が普及しないのは当然といわざるを得ない。

この状況が今変わりつつある。X線、中性子ともに第1には大型施設性能、検出器性能の飛躍的向上により、マシンタイム自体が増加または増加が期待されることが挙げられる。第2には集光技術、検出効率の増大により、小さな出力でも十分な散乱強度が得られるようになってきたことがある。X線ではおおむね10年前から2次元集光ミラーと高効率検出器を備えた小角散乱装置がMoでも販売されるようになり、ラボスケールで十分な質のデータが得られるようになってきた⁶⁾⁷⁾。そして、本特集で概説されたとおり、同様な流れ(集光と効率化)がついに中性子にも到達しつつある。

3.2 中性子の利便性

中性子は散乱・回折実験に最もよく用いられる3つのビーム(電子・X線・中性子)の中で唯一、電荷をもたないため、原子番号すなわち電子の数とは無関係に原子核の構造を反映した散乱長 b (散乱振幅)となる。原子サイズと比較して原子核は著しく小さく、中性子の散乱確率は電子・X線と比べ、10から100分の1程度である。それゆえ、試料に対する透過率は強く、反対に相互作用は弱い。したがって、十分な散乱強度を得るためには大きな試料サ

イズが必要となる。このことは時に中性子散乱実験の弱点とされるが、大きなサイズの試料が比較的容易に入手できる実用材料においては「大領域の統計平均情報を一度に取得できる」ことにつながり、材料特性と結晶構造や微細組織との関係を解明する上で大きな利点となる。また、バルク形状のまま測定できるため、短時間測定が行えれば材料製造時の環境を模擬した測定環境中での逐時変化を追跡する測定が可能である⁸⁾。本特集で取り上げる小型中性子源では短時間の逐時測定は困難であるが、非破壊性と装置占有性からいったん測定した後に再度、熱処理や応力を加えたり、使用環境雰囲気中に暴露した後に、再び、全く同じ測定条件で「同一試料を長期間にわたり測定する定点観測」が可能になる。これは、使用中の材料の構造や組織の経時変化を知る上で極めて有力な情報をもたらすと期待される。

3.3 最新の実用材料研究をとりまく環境～ナノまで作り込んだ鉄鋼材料～

鉄鋼材料は加工熱処理技術により高度な微細組織制御が可能である。普通鋼は高温ではオーステナイト相(面心立方格子)であるが、温度が下がるとフェライト相(体心立方格子)に変態する。鋼の中の炭素の固溶度はオーステナイトで大きく、フェライトで小さい。鋼の冷却速度などの熱処理と加工の制御で、マルテンサイト、ベイナイト、パーライト、フェライトといった組織、さらにはこれらが複合した複相組織を設計できる。これにより、外形・寸法だけでなく目的の強度や延性を有する鋼を製造できる。また、マイクロアロイと呼ばれる微量元素を添加し、これらの元素の炭化物を鋼中に微細に分散させることでも高張力鋼(ハイテン)を造ることができる。例えば、オーステナイト相中では固溶しているTi、Nb、VなどのマイクロアロイとCはフェライト相への変態中もしくは変態後に数nm程度の極めて微細な炭化物を形成する。析出制御技術の確立により、引っ張り強度が780MPa級の熱延鋼板が開発され、自動車の足回り部材として活用されている⁹⁾。この材料では、炭化物として(Ti, Mo)Cの複合炭化物を活用しており、この析出物が転位移動を妨げる粒子分散強化機構により鋼を300MPa程度も強化している。このハイテンは、母相がフェライトであるため、強度のみでなく、20%程度の優れた伸びと加工性(より具体的には伸びフランジ性)を兼備している。(Ti, Mo)C複合炭化物については、透過電子顕微鏡や放射光を用いたX線吸収微細構造法を用いた精緻な解析が行われている¹⁰⁾¹¹⁾。粒子分散強化量の定量的な決定には、析出物の大きさや析出物間の平均距離の決定が必須である。電子顕微鏡よりも代表性の高い平均情報を得る試みとして、中性子を用いた非破壊的なサイズ決定が考えられる。この例を次節で紹介する。

3.4 鉄鋼材料研究への中性子小角散乱の利用

上述の通り、ナノメートルレベルの組織制御がなされた鉄鋼材料はすでに安定的に工程生産されており、さらなる性能向上の上で、ナノスケールといえども統計代表性と精

図3 Tiを単独添加したモデル合金の (a) 中性子小角散乱プロファイル (核散乱成分) と (b) TiC として解析した場合の数密度変化、および (c) 円盤形状として求めた平均サイズ、(c) にはあわせて TEM により評価したサイズ (ただし、球形を仮定して処理) を示した¹²⁾。(鉄鋼協会許諾の上の転載)

度の高い組織情報が必要になっている。このため、われわれは日本鉄鋼協会の支援のもと、上述した 780 MPa 級の熱延鋼板のモデル系として、Ti 単独添加系の鋼の系統的な熱処理により、TiC の大きさを制御した材料を中性子小角散乱法で測定・解析を行った¹²⁾。15 mm×15 mm×2 mm の試料サイズに対し、10 mm 直径のビーム径を使用し、450 mm³ の体積中の平均的な炭化物の径と厚みを決定した。図3に測定プロファイルと測定結果を示す。高温での熱処理ではディスク形状特有の散乱プロファイル形状となっており、これは電子顕微鏡の測定結果とも一致する。また、熱処理温度の違いもプロファイル形状の差とし

て明瞭に観測でき、比較的小さなサイズ差でも定量的に変化を検出できることがわかる。

3.5 小型中性子源により広がる応用範囲

ここまで述べてきた通り、小角散乱法は解析手法に独特の複雑さがあり、その解釈には専門的な知識と経験が要求されると思われるが、前節で例示した通り、散乱プロファイルの差異はだれにでも明瞭に判定できるほどの差異である。このことは中性子小角散乱測定を手近にかつ簡便に測定できるような環境が整えば基準材からの逸脱を容易に判定できることを示唆している。この特徴は本特集で概説される小型中性子源が広く普及した際に、材料研究へのインパクトが最も強いだろうと著者らが想定する特徴である。この特徴を活用できれば、材料研究におけるナノ構造解析の簡便化につながる。

現在の直接観察法では透過電子顕微鏡やアトムプローブ法では電子が通る厚さへの薄膜化や先端から原子を飛ばすために必要な針状試料への加工という経験・手間・時間・コストがかかるプロセスが含まれる。現在は FIB の普及による試料調整の確実性の向上により、これらの負担は軽減されつつあるが、依然として時間とコストにおけるボトルネックになっている。また、データの取得すなわち観察中にも研究者や専従の技術者が長時間装置に付きっきりで操作を行う必要がある。これに対し、中性子小角散乱法では実用材料等の場合には、試料を適当なサイズ (例えば 20 mm×20 mm×2 mm) に切断するだけでよい。厚さが不足する場合は単純に重ねるだけで測定できる。観測対象がナノ構造であれば特段の表面研磨も不要である。これを測定装置に挿入し、適当な測定時間後にデータと試料を回収するだけでよい。現在、北海道大学の小型中性子源専用小角散乱装置では 6 時間程度、将来的には 1 時間程度で測定可能であると考えられる。得られたデータの詳細解析には経験を積んだ研究者でも 1 日程度は有するが、標準材と比較して微細組織がどの程度異なっているかは容易に判定可能である。したがって、これまでの統計的代表性に富む組織情報の入手手法としての利用に加えて、材料組織解析のもっとも早い段階において小角散乱を利用し、TEM や AP 解析に進むべき試料の判定、スクリーニングにも利用できるであろう。

小型中性子源へのもう一つのわれわれの期待はラボスケールの X 線との複合利用にある。(3)式で記述される散乱長 b は X 線では原子番号に比例して変化するのに対し、中性子の散乱長は原子番号に依存しない¹³⁾。このため、特定の原子種の組み合わせを選択する～すなわちある相の濃度と原子密度を決めると～散乱長が全く異なった値となる。散乱強度はこの散乱長の 2 乗に比例した値となるため、これを利用することで X 線と中性子の強度比から組成情報を得ることができる¹⁴⁾¹⁵⁾。注目すべきはこの組成比の情報精度はヘテロ構造のサイズに依存しない点である。材料の合金元素など、少量の元素の存在状態については最新の透過電子顕微鏡に付随する各種の分析手法やアトムブ

ローブ法で詳細な情報が得られるようになってきた。しかし、いずれの方法においてもマトリクス中に埋め込まれたヘテロ構造の情報にはマトリクスを構成する主要元素の影響がどうしても含まれてしまう⁷⁾¹⁶⁾。これはヘテロ構造の直径が1~2 nm 以下になると特に顕著である。一方で、数ナノメートルのヘテロ構造の本質を理解する上では主構成元素の分布状態の情報是不可欠となる。X線小角散乱と中性子小角散乱法の強度比較では特定の場合（散乱長の関係でどちらかの手法で散乱コントラストがほぼゼロになる場合）を除き、マトリクスの主構成元素がヘテロ構造中にどの程度含まれるかをサイズに関わらず精度よく議論できる。このことは核生成直前直後の組織形成過程の基礎的研究にとどまらない。いくつかの合金では直接観察ではヘテロ構造形成が不明瞭であるのに対し、小角散乱法では明瞭な組織変化を観測できる段階ですでに、機械特性の顕著な差が確認される例が鉄鋼材料でも見つかりつつあり、組織制御による特性向上の新たな方向性として期待できる⁶⁾¹⁴⁾。

4. お わ り に

以上、述べてきた通り、金属材料、特に鉄鋼材料ではすでに、ナノメートルレベルの組織制御がなされた製品が何万ものスケールで安定的に工程生産されている。各種金属材料の可能性をさらに追求していく上で、電子顕微鏡と中性子や放射光を利用した解析技術の連携による強化と活用がますます重要になってきている。残念ながらこれまでは中性子の利用はあくまでも「特別な研究」に限られてきた。しかしながら、その非破壊性・（本稿ではあまり触れなかったが）軽元素に対する感度・統計的代表性といった特徴は電子・X線にはない特徴であり、かつ実用材料研究に適した特徴といえる。この中性子を日常的に使える環境が真に実現されるならば、材料研究に対するインパクトは極めて大きく、理化学研究所、北大、京大、名古屋大を中心として進んでいる小型中性子源の開発への期待は極めて大きい。

参 考 文 献

- 1) G. Kostorz: J. Appl. Cryst, **24** (1991) 444.
- 2) 大沼正人: 金属ナノ組織解析法 (宝野, 弘津編), アグネ技術セ

- ンター, (2006) 297-341.
- 3) J.S. Pedersen: Advances in Colloid and Interface Science, **70** (1997) 171.
- 4) M. Ohnuma, K. Hono, S. Linderroth, J.S. Pedersen, Y. Yoshizawa and H. Onodera: Acta Mater., **48** (2000) 4783.
- 5) D.H. Ping, M. Ohnuma, Y. Hirakawa, Y. Kadoya and K. Hono: Mater. Sci. & Eng. A, **397** (2005) 285.
- 6) M. Ojima, M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ueta, S. Narita, T. Shimizu and Y. Tomota: Scripta Mater., **59**, 313 (2008).
- 7) M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, T. Kaito, S.-W. Kim, M. Inoue and H. Kitazawa: Acta Materialia, **57** (2009) 5571-5581.
- 8) M. Koo, P. Xu, Y. Tomota and H. Suzuki: Scripta Mater., **61** (2009) 797-800.
- 9) Y. Funakawa, T. Shiozaki, K. Tomita, T. Yamamoto and E. Maeda: ISIJ International, **44** (2004) 1945.
- 10) 佐藤馨, 仲道治郎, 山田克美: 顕微鏡, **40** (2005) 183.
- 11) M. Nagoshi, T. Kawano, K. Sato, M. Funakawa, T. Shiozaki and K. Kobayashi: Physica Scripta, **T115** (2005) 480.
- 12) 安原久雄, 佐藤馨, 田路勇樹, 大沼正人, 鈴木淳市, 友田陽: 鉄と鋼, **96** (2010) 545.
- 13) 田中功, 大沼正人, 乾晴行, 幾原雄一: ぶんせき, **5**, 292 (2013).
- 14) Y. Oba, S. Koppoju, M. Ohnuma, T. Murakami, H. Hatano, K. Sasakawa, A. Kitahara and J. Suzuki: ISIJ International, **51**, 1852 (2011).
- 15) Y. Oba, S. Koppoju, M. Ohnuma, Y. Kinjo, S. Morooka, Y. Tomota, J. Suzuki, D. Yamaguchi, S. Koizumi, M. Sato and T. Shiraga: ISIJ International, **52**, 457 (2012).
- 16) G.R. Odette and D.T. Hoelzer: JOM, **62**, 84 (2010).

大沼正人

1994年室蘭工業大学大学院博士後期課程物質工学専攻修了。博士(工学)。1994年科学技術庁金属材料技術研究所(2001年に独立行政法人に組織移行)。2013年より現職。研究分野は電子・X線・中性子散乱・回折法を利用した金属材料組織の解析、相変態、構造材料(特に鉄鋼材料)、機能性材料(特に軟磁性材料)。著書は大沼正人, X線・中性子小角散乱, 「金属ナノ組織解析法」, 宝野・弘津編, アグネ技術センター, (2006) など。

佐藤 馨

1981年東北大学理学部物理学科博士課程前期修了。1989年英ケンブリッジ大学 Ph.D. 研究分野は鉄鋼微細組織解析・設計。先端電子顕微鏡。著書は極低加速電圧走査電子顕微鏡法: 応用物理, **73** (2004) 1328.