

解説



Review

X 線・中性子小角散乱法による微細組織の定量評価

大沼正人*¹, 鈴木淳市*²

Quantitative Analysis of Microstructures by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering

Masato Ohnuma and Jun-ichi Suzuki

Synopsis

Small-angle scattering is one of simplest methods to evaluate the average size and volume fraction of precipitates in the metals and alloys. The accuracy of the evaluated size is higher than 5 % if the analysis is proceeded in the proper way. In comparison with powder diffraction, however, there are some differences in the way to measure and analyze the small-angle scattering although the principle of the phenomena are same in both way. The key issues for measurements and analysis of small-angle scattering are overviewed and the results for high nitrogen martensitic steel are shown as an example.

1. はじめに ～小角散乱法で何がわかる?～

X 線による粉末回折実験は金属材料研究の第 1 歩として欠かせない手法である。多くの粉末回折実験では回折角度 2θ が $10 \sim 20^\circ$ 以上の領域を測定するのに対し、小角散乱実験では名前の由来どおり、散乱角 2θ が $3 \sim 5^\circ$ 以下の領域を測定する。小角散乱測定装置の性能を現す指標の 1 つに「どの位小さな角度まで測定可能か?」がある。市販の装置では 0.1° 程度まで到達可能であり、このような散乱角度領域を測定するために小角散乱測定装置は粉末回折装置とは異なる以下のような特徴を有する。

a) プローブビーム (X 線または中性子線) の発散角を抑えるため、2 ないし 3 個のコリメータ (またはスリット) 間の距離を大きく取っている。コリメータ系の総長が X 線では 1 m 前後、中性子では 10 m 程度におよぶ装置が多い。

b) 小角領域の測定を精度良く行うため、試料から検出器までの距離をプローブビームサイズと比較して十分大きくしている。X 線では数 10 cm から数 m 程度、中性

子では数 m から 20 m 程度まで用途に合わせて選択される。

c) 小角領域では空気による散乱が無視できない。このため、コリメータ部から検出器までのプローブビームパスを真空にして測定する。(ビームパスの長さにもよるが X 線ではロータリーポンプ程度の真空度 (~ 1 Pa) で空気散乱はほぼ抑えることができる。)

d) 同じ角度領域を取り扱う反射率測定や斜入射小角散乱 (GI-SAS) 測定と異なり、通常の小角散乱測定では透過配置で測定する。

このため、小角散乱装置は粉末回折装置とは異なった装置外観となるが、小角散乱法でも測定するものは X 線または中性子強度の散乱角度依存性であり、粉末回折法と何ら違いはない。

粉末回折法では複数のピークが出現し、その位置から構成相の結晶構造を決定する。ピーク位置は結晶の周期、すなわち面間隔 d に対応しており、これを端的に示すのが Bragg の式

$$2d \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots (1)$$

である。式 (1) では同じ d に対し、波長 λ が異なれば散

2008 年 4 月 22 日受付

* 1 独立行政法人 物質・材料研究機構 量子ビームセンター中性子散乱研究グループ、博士 (工学) (Dr., Neutron Scattering Group, Quantum Beam Center National Institute for Materials Science (NIMS))

* 2 独立行政法人 日本原子力研究開発機構 J-PARC センター 物質・生命科学ディビジョン 中性子利用セクション、博士 (理学) (Dr., Materials and Life Science Facility Division J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency (JAEA))

乱角 2θ が異なるため、いろいろな波長を使う小角散乱法では不便である。そこで、実空間のスケール（ここでは d ）に一对一に対応するパラメータとして波数 q を次のように定義する。

$$q = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad \cdots \cdots \cdots (2)$$

小角散乱で測定対象となるのはおおむね $q < 5 \text{ nm}^{-1}$ の領域である。この q を用いて、式(1)は次のように書き換えられる。

$$d = 2\pi / q \quad \cdots \cdots \cdots (3)$$

従って、測定する試料に 1 nm 程度よりも大きな周期性が存在すれば、小角散乱の測定領域にも Bragg ピークが出現する。事実、高分子や生体試料などで大きな周期性を有する場合には小角領域に鋭い Bragg ピークが観測される。金属材料において鋭いピークが観測されることはほとんどないが第2相粒子が密に分布している場合、なまったピークが観測されることがあり、その場合には粒子の平均間隔（重心間距離）を式(3)より求めることができる。

さて、金属材料の場合、小角散乱法の主たる使用目的は析出物などの第2相粒子の平均サイズの決定にある。これは粉末回折法において回折ピークの広がりから Sherrer の式などを用いて粒子径（結晶粒子サイズ）を求める方法に対応する。どちらの手法でもサイズが決定できる原理は基本的に同じであり、粉末回折法ではある回折面での回折ピークの広がりからサイズを決定しているのに対し、小角散乱法では $q = 0$ に散乱されたピークの広がりからサイズを決定する。このため、小角散乱法では面間隔 d という周期性を前提としておらず、測定対象とする第2相粒子が非晶質であっても、ボイドであっても測定が可能である。さらに、小角散乱測定装置は粉末回折装置と比較してビームの平行性が極めて高く、装置起因のピーク幅の広がり（半価幅）と比較して小さいこと、面間隔 d の不完全性、すなわち格子ひずみに起因するピーク幅の広がりが少ないことといった条件からピーク幅にはサイズ以外の情報がほとんど含まれない。従って、平均サイズの決定精度が高く、サブナノメートルの精度で平均サイズを評価できる。

粉末回折法においては、ほとんどの場合、散乱強度を任意単位で測定するが小角散乱法では標準試料を使って絶対化した散乱強度（微分散乱断面積）で測定することが多い。絶対化した散乱強度で測定を行えば、測定対象とする析出物などの第2相粒子の数密度や体積分率を決定することができる。

以下の章では、これらの特徴を金属材料研究に活用するために必要な実践的な情報を計算プロファイルや高窒素マルテンサイト鋼の焼戻し過程についての研究¹⁾を例

に引きながら記述する。その他の測定例、小角散乱の原理の詳細、国際的な動向などについては文献^{2)~4)}などを参考にされたい。

2. 実験方法

～小角散乱実験に必要なこと～

本報で紹介する例は、大同特殊鋼(株)において加圧溶解法により作製した 16Cr-1.1Mo-0.2V-0.1C-0.6N (mass%) 高窒素マルテンサイト鋼である。この合金をサブゼロ処理（-76℃ -1時間）したのち、450、500、550℃の各温度で1時間の熱処理を行った。中性子小角散乱測定は日本原子力機構の小角散乱装置 SANS-J-II を用いて、X線小角散乱測定は Mo 線源に最適化した NIMS-高輝度-高透過型 labo-SAXS (Rigaku Nano-Viewer ベース、2次元検出器はブルカー Hi-Star を使用)で行った。以下に、実験における留意点を示す。

2.1 試料厚さと透過率

小角散乱測定は通常、試料透過型の配置で行う。したがって、ビーム照射領域内部の試料厚を調整し、適切な透過率を確保する必要がある。鉄鋼材料に対する中性子の透過力は強く、SANS-J-II で使用する波長（ $\lambda = 0.6 \text{ nm}$ ）では、試料厚さ 2 mm を標準としている。これに対し、鉄鋼材料の X 線に対する吸収係数は格段に大きく、測定には試料の薄膜化が必要である。特に、通常用いられる Cu-K α 線源（ $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ）の場合は鉄元素の吸収端に近いので、透過力が極めて小さく（ $10 \mu\text{m}$ で 10% 以下）、蛍光 X 線も発生する。小角散乱測定の場合、弱いシグナルを有効に活用する必要がある。2次元の位置敏感型検出器を使用することが多い。その場合、構造上モノクロメータ（アナライザ結晶）を設置することができないため、蛍光 X 線によるバックグラウンドレベルの著しい増加が生じる。そのため、ラボ X 線源を用いた鉄合金の測定には Cu-K α 線源は使用できない。さらに、ステンレス鋼の場合、多量の Cr を含むため、Co-K α 線源（ $\lambda = 0.179 \text{ nm}$ ）も利用に適さず、Mo-K α 線（ $\lambda = 0.0709 \text{ nm}$ ）または Cr-K α 線（ $\lambda = 0.229 \text{ nm}$ ）を使用することが必要となる。放射光の場合は構成元素を考慮して適切なエネルギーを選択して測定を行う。どちらの場合も測定に使用する波長に対して最適な試料厚さをあらかじめ把握する上で、実験前に測定対象合金の線吸収係数 μ_s を計算しておくことよい。X 線の場合、文献^{5),6)}に与えられている質量吸収係数（ μ/δ ）、試料組成 C_w （重量分率）と試料密度 δ_s から線吸収係数 μ_s を次式で求めることができる。

$$\mu_s = \delta_s \sum_{\text{element}} \left(\frac{\mu}{\delta} \right) \cdot C_w \quad \cdots \cdots \cdots (4)$$

本報で報告する高窒素マルテンサイト鋼の場合、実験に用いた Mo-K α 線に対する各元素の質量吸収係数は Table 1 に示したとおりであり、 $\delta_s=7.68\text{ g/cm}^3$ であるので、本合金の線吸収係数 μ_s は 282 cm^{-1} となる。入射ビーム強度 I_0 と透過ビーム強度 I の比で与えられる透過率 I/I_0 はこの線吸収係数と試料厚さ t から次式で計算できる。

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu_s t) \dots \dots \dots (5)$$

したがって、試料厚 $30\text{ }\mu\text{m}$ の場合の Mo-K α 線透過率は 24 % と求めることができる。本実験では透過率 50 % 以上を与える $20\text{ }\mu\text{m}$ 程度まで機械研磨により薄膜化した。鉄鋼材料の場合、X 線小角散乱測定ではビーム径が 1 mm ϕ 以下と小さく、ビーム照射領域の厚さをマイクロメータなどで正確に測定するのは困難であるため、実測した透過率と線吸収係数から式(5)を使って試料厚さ t を決定した。

中性子の場合、吸収断面積 σ_a が文献^{7), 8)}に与えられているので、その値とアボガドロ数 N_A および原子量 A を用いて質量吸収係数、 (μ/δ) を次式で求めることができる。

$$(\mu/\delta) = \sigma_a N_A / A \dots \dots \dots (6)$$

各元素に対してこの値を計算した後は、式(4)を用いて線吸収係数を求める。本合金の場合、Table 1 に示した値を使い、線吸収係数 μ_s を求めると 0.223 cm^{-1} となり、 2 mm 厚の試料では透過率が 95 % となる。(Table 1 の値は波長 0.18 nm の熱中性子に対する値であり、測定に使用した 0.6 nm の波長では透過率は少し小さく、81 % であった。) 小角散乱測定では試料厚さが不足している場合、複数枚の試料を重ねて測定することも可能である。

透過型の回折実験で回折強度を最も効率的に取得できる厚さとして $\mu t=1$ となる厚さが推奨されることがある。しかし、小角散乱実験ではそれよりも薄く、透過率が 80 ~ 90 % 以上を与える厚さが望ましい。これは多重散乱の影響を低く抑えるためである。しかし、透過率の小さな

X 線小角散乱実験では現実的には 10 % 程度の透過率でも測定することがあり、多重散乱の影響について実験結果を慎重に吟味する必要がある。

2. 2 試料サイズ・形状

測定を行う試料形状は以下の条件を満たしていれば良い。

a) ビームサイズよりも大きな面積を持っていること。
例えば NIMS の labo-SAXS のビーム径は $0.6 \sim 1\text{ mm}$ ϕ であるので 2 mm ϕ 以上の試料サイズがあれば測定可能。JAEA の SANS-J-II ではビーム径が $10 \sim 15\text{ mm}$ ϕ であるので 15 mm ϕ 以上の試料サイズが必要。

b) ビームが照射領域内の試料厚さは均一なほど良い。
以上の 2 条件を満たし、試料ホルダにマウントできればどのような形状でも構わない。NIMS-labo-SAXS では最大 $15 \times 30\text{ mm}$ 程度、JAEA-SANS-J-II では非磁性試料測定では大きさに特に制約はないが通常は $20 \times 20\text{ mm}$ 程度、鉄鋼材料では後に述べるように磁場中で測定する必要があるのでマグネットの磁極間に収められるサイズ(最大で $20 \times 20\text{ mm}$) 以下とする。ビームサイズより大きな試料が必要な理由は試料エッジからの散乱を避けるためと次節に示す寄生散乱を差し引く精度を確保するためである。

2. 3 寄生散乱の除去

小角散乱測定装置ではビームパスの真空引きによる空気散乱の低減や平行性の高いビームを取り出すためのコリメータを利用し、小角領域に可能な限り余計なシグナルが届かないように設計されている。しかしながら、それを完全に除去することは困難であり、各装置の光学系に特有の散乱が小角領域に出現するのは避けられない。このような測定光学系自身による散乱は「寄生散乱」と呼ばれている。この原因となるのは真空チャンバーのビーム取り出し窓やコリメータエッジ部分からの散乱である。これらの寄生散乱に加え、測定光学系以外に起因する散乱(周囲の装置からの X 線、中性子線)、検出器の電気

Table 1. Alloy composition and absorption factor, scattering length of each element.

Element	C	Cr	Mo	V	N	Fe
mass %	0.1	16.0	1.1	0.2	0.6	Bal
at. %	0.5	16.7	0.6	0.2	2.3	Bal
mass absorption factor $\mu/\delta\text{ (cm}^2/\text{g) for Mo-K}\alpha$	0.625	31.1	18.4	27.5	0.916	38.5
absorption cross section, $\sigma_a\text{ (fm}^2\text{) for 2200 m/s neutrons}$	0.350	305	248	508	190	256
mass absorption factor, $\mu/\delta\text{ (cm}^2/\text{g)}$ for 2200 m/s neutrons	0.000175	0.0353	0.0156	0.0601	0.0817	0.0276
coherent scattering length for X-ray (fm)	16.9	67.7	118	64.9	19.7	73.3
coherent scattering length for 2200 m/s neutrons (fm)	6.6484	3.635	6.715	-0.443	9.36	9.45

的なノイズなど、外的な要因による散乱がある。小角散乱測定データの解析の前にはこれら試料以外からの散乱を必ず差し引く必要があり、この点は基本的に測定ままのデータを解析できる粉末回折法との大きな違いの一つといえる。以下に示すデータは全てこれらの処理を行ったデータである。このプロセスの詳細については参考文献²⁾を参考にされたい。

2. 4 散乱強度の絶対化

1章でも述べたが、小角散乱法では散乱強度を任意単位ではなく微分散乱断面積として絶対化することで試料中に含まれる析出物などの量を定量化することができる。このためには測定装置の装置定数（ビーム強度、検出器の検出効率）を決定することが必要となる。装置定数の決定には散乱強度が既知の試料を1次標準として測定する方法、装置定数が既知の装置を用いて測定した試料を2次標準として使用し、絶対強度化を行う方法とがある。本稿で紹介する実験結果は後者の方法で絶対強度化されている。SANS-J-IIではcavityを含むAl試料、NIMS-labo-SAXSではglassy carbonを用いている。また、各試料の測定データはビームを照射した体積で規格化する必要がある。ビーム径は全ての試料で同じであるから、厚さ t で規格化すればよい。絶対強度化の詳細については文献²⁾および³⁾を参考にされたい。

2. 5 散乱長密度の計算

散乱強度の絶対強度化による最大のメリットは測定対象とする析出物などの粒子の体積分率、数密度などを定量化できる点である。3章式(10)(11)で触れるが、析出物量の定量化にはマトリクス、析出物のそれぞれについてプローブビームに対する見え易さを表す散乱長密度 ρ を次式より求めておく必要がある。

$$\rho = \frac{N_{\text{unit}}}{V_{\text{unit}}} \sum_{\text{element}} b \cdot C_a \dots \dots \dots (7)$$

ここで N_{unit} はマトリクス相または析出物相の体積 V_{unit} 中の原子の数、 b および C_a はそれぞれ各構成元素の散乱長および組成（原子分率）である。例えば Fe_3C セメンタイト相の散乱長密度を計算する場合、 V_{unit} として単位胞($a=0.50787$, $b=0.67297$, $c=0.45144$ nm)を取ると、 N_{unit} は16個であり、Table 1に示したCおよびFeの散乱長 b (fm:フェムトメートル $=10^{-6}$ nm単位)を使うと散乱長密度 $\rho_{\text{Fe}_3\text{C}}$ は中性子に対しては $9.07 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 、X線に対しては $6.14 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ となる。名前のとおり、散乱長の重みを付与した密度であるため、密度に対して慣用的に使用される cm^3 が単位として使われ、(長さ/体積)の形となるので cm^{-2} となる。析出物の体積分率が小さければマトリクスの散乱長密度は試料の平均散乱密度 ρ_{ave} とすれば良いか

ら、試料の組成分析値 C_w (重量分率)と密度 δ_s から次式で計算できる。

$$\rho_{\text{ave}} = \delta_s \cdot N_A \sum_{\text{element}} \frac{b \cdot C_w}{A} \dots \dots \dots (8)$$

次章で解説するとおり、実際に散乱強度を決定するのは各々の散乱長密度 ρ そのものではなく、両者の散乱長密度差($\Delta \rho = \rho - \rho_{\text{ave}}$)である点が小角散乱の特徴の一つである。このため、鉄中に軽元素のクラスターが存在するような場合、中性子よりもX線で強いシグナルが出現することもある。

ちなみに、企業においては組成を明確にすることができないものの、小角散乱測定が可能かどうか検討したいというケースがあるかもしれない。その場合、まず、試料の平均散乱長密度と予想される析出物の散乱長密度を計算し、それを小角研究者に提示する(組成は伏せておく)ことで測定の可否はある程度、検討可能である。

2. 6 その他、必要な条件

SAXS 測定の場合

実験室、放射光を問わずSAXS測定では透過率を確保するためにBragg回折が生じる条件内の波長領域($\lambda < 1/(2d \sin \theta)$)で実験を行う。そのため、多重回折の影響を少なからず受ける。この影響は強加工を施した試料やマルテンサイト鋼など、大きな歪みを内包する試料で影響が顕著であり、 $q=0$ 付近から特定の方向に放射状に伸びるストリークとして観測される。ストリークは歪みが内包していることに加え、同一結晶がビームパス内に存在する可能性が高いほど、すなわち結晶粒子サイズが大きい場合ほど発生しやすい。これを抑えるためには試料調整の際に面直方向に晶帯軸が立たない条件で切り出すこと、もしくは試料位置をスキャンしてそのような条件を見つけること、できるだけ薄くすることが有効である。どうしてもストリークが避けられない場合には、2次元データ上でストリークの影響の小さい領域を解析する場合もある。歪みが大きな試料やマルテンサイト組織を有する試料に対し、1次元検出器や0次元検出器の 2θ スキャンによるSAXS測定を行う場合、この点に十分に注意し、試料を回転させ、スキャン方向の違うプロファイル測定を幾つか行うことが必要であろう。

SANS 測定の場合

中性子は前述のとおり、低エネルギーでも金属材料に対する透過率が高く、定常炉を用いた実験では $\lambda > 1/(2d)$ を用いるため、多重回折の影響は生じない。一方で、オーステナイトを除く鉄鋼材料の場合、小角領域には磁区組織を反映した強い散乱がゼロ磁場中の測定で

は出現する。この状態では微細組織を反映しない磁区構造 (Fig.1(a)) であるため、ゼロ磁場中測定の小角散乱データは微細組織の解析には利用できない。このため、磁場を印加し、試料を磁氣的に飽和させ、単一磁区組織にする必要がある (Fig.1(b))。このような状態にしてから、飽和磁化量の差を反映した磁気散乱成分と組成差を反映した核散乱成分に分離して解析する。散乱強度 $I(q)$ 、磁気散乱成分 $I_{\text{magnetic}}(q)$ 、核散乱成分 $I_{\text{nuclear}}(q)$ 、プロファイル解析する方向と磁場印可方向とのなす角を α として以下のような関係がある。

$$I(q) = I_{\text{nuclear}}(q) + \sin^2 \alpha I_{\text{magnetic}}(q) \dots\dots\dots (9)$$

したがって、印加磁場方向に平行な成分 ($\alpha = 0^\circ$) は核散乱成分のみ、垂直な成分 ($\alpha = 90^\circ$) には磁気散乱と核散乱との両方が含まれる。析出物などの微細組織の定量評価には主として核散乱成分を利用するが、観測対象によっては磁気散乱成分の利用が有効である場合も多い。例えば、鉄中への Cu のクラスタリングの研究では強磁性母相中へ非磁性相が形成するため、磁気散乱成分では観測可能であったが核散乱成分では $\Delta \rho$ の大きさが不十分で観測が困難であった⁴⁾。また、析出初期段階において析出物中の鉄濃度が徐々に変わるような場合、磁気散乱成分と核散乱成分との比の変化としてこれを観測できることが期待される。さらに界面付近の応力状態は飽和磁化に影響を与えるため、磁気散乱成分により決定した析出物サイズと核散乱成分により決定したサイズとの比較から界面の応力状態を議論できる可能性がある。これ

まで磁気散乱成分を構造材料研究に活用した例は少ないが、今後、積極的に活用すべき情報といえる。

最後に中性子特有の問題として放射化がある。ある種の元素を含む試料では中性子の照射により、試料が放射化する可能性がある。しかし、小角散乱実験に使う中性子のエネルギー領域ではほとんどの場合、この問題は生じない。個々の試料に対し、実験前後で試料からの放射線量を必ずモニターする必要があるが、著者らの経験では構造材料試料で小角散乱実験後、放射化が問題になった事例はこれまで生じておらず、通常は測定後、試料を持ち帰ることが可能である。

3. 実験結果

～小角散乱法の解析ポイント～

はじめに理想的な小角散乱プロファイルとして純鉄母相中に平均粒径 $D = 50 \text{ nm}$ で分散 $s = 0.2D$ の正規分布を有する Fe_3C が体積分率 1 % で分散している場合と同じ体積分率、分散で $D = 100 \text{ nm}$ の SAXS プロファイルを Fig.2(a) に示す。プロファイルを詳細に検討するため、Fig.2(b) に示したように通常は両対数軸に対して散乱強度を表示している。前述のとおり、粉末回折法のブロードニングでは半価幅から粒径を計算している。同じ原理でブロードニングが生じる小角散乱プロファイルも粒径が小さい場合に半価幅が大きくなっているのが分かる (Fig.2(a))。Fig.2(b) の両対数表示では半価幅に相当する q (矢印で表示) 以下で散乱強度 $I(q)$ の q 依存性が弱

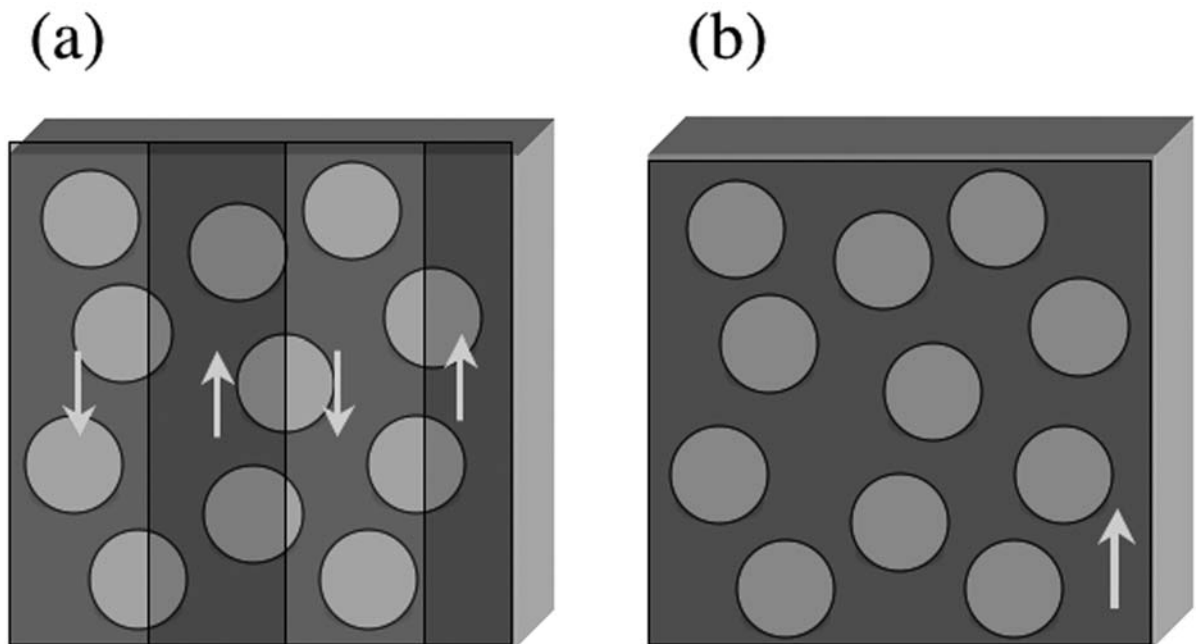


Fig.1. Schematic drawing of the relation between magnetic domain and (chemical) microstructure (a) without magnetic field (b) with a saturation magnetic field.

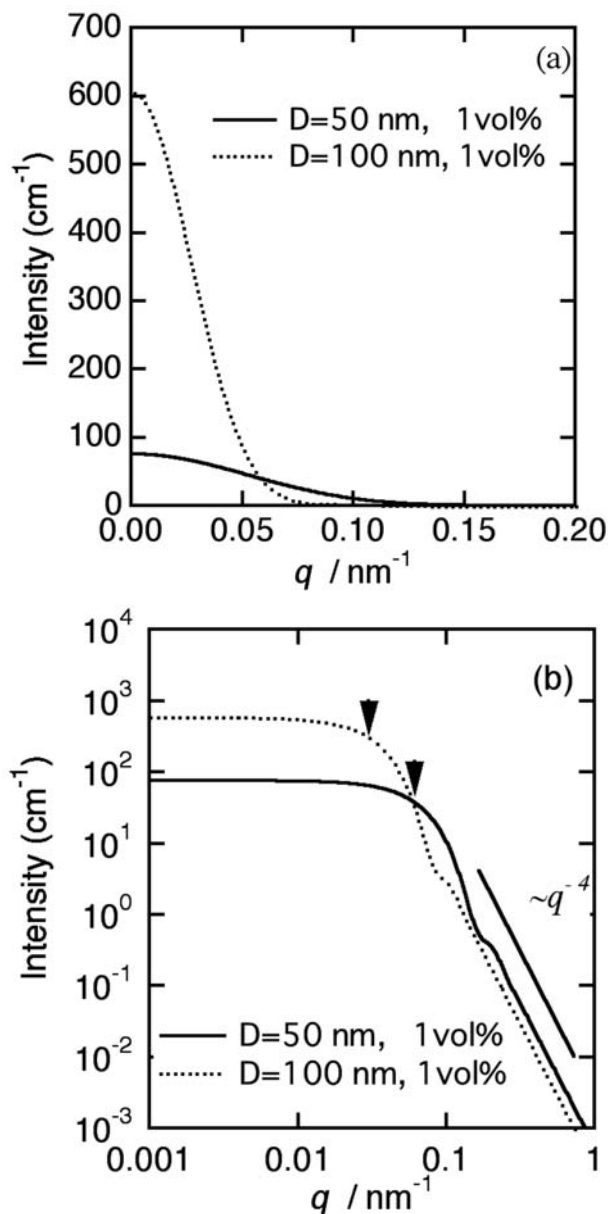


Fig.2. Calculated SANS profiles of 1 vol% Fe_3C with different sizes.

く、平坦な領域が観測される。小角散乱法のサイズ決定の基本となるのはこの平坦部が q に対してどの程度まで広がっているかを評価することであり、(a),(b) の関係を比較しても分かるように、粉末回折法で行われる半価幅からのサイズ決定と基本的には変わらない。しかし、小角散乱法では最もシンプルな方法（Guinier 近似：文献²⁾ 参照）といえども半価幅を q に対する依存性を吟味しながら解析するため、精度が高い評価を行うことができる。プロファイルの統計精度、測定 q 領域にもよるが通常は 10 nm 以下の粒子サイズでも誤差範囲は 5 % 程度かそれ以上の精度を持つ。

Fig.2 では全く同じ体積分率の Fe_3C を含む系に対して

散乱強度を計算している。しかしながら $q=0$ 付近の強度、 $I(q=0)$ は両者で大きく異なっている。 $I(q=0)$ の散乱強度 ($q=0$ に散乱されたピーク強度には試料と相互作用せずに透過した透過ビームの強度は含まない。ただし、実験的には両者を区別することは不可能であるため、 $q=0$ 近傍の散乱強度から議論する。) は粒子の数密度 n 、1 個あたりの粒子の体積 $V(D)$ 、粒子と母相との散乱長密度の差、 $\Delta\rho$ を使って次式で与えられる。

$$I(q=0) = n \cdot V(D)^2 \cdot \Delta\rho^2 \quad \text{..... (10)}$$

粒子体積 $V(D)$ 項が 2 乗であるのに対し、数密度 n は 1 乗であるため、同じ体積分率 ($=n \cdot V(D)$) であっても $q=0$ 近傍ではサイズの大きな粒子の寄与が大きくなる。このことは小角散乱法における解析対象の選択性にとって、有利に作用する。 $q=0$ 近傍の散乱、つまり小角散乱は全ての相による散乱が重ね合わされており、ピーク位置を起点とする粉末回折法のような相選択制は無い。これに対し、構造材料は種々のサイズの組織を含有する階層構造を持っている。Fig.3 には平均直径 200 nm と 5 nm の Fe_3C がそれぞれ体積分率 1 % と 0.5 % で混在した場合の小角散乱プロファイル（計算結果）を示した。前述のように $q=0$ に近づくほど大きな粒子からの寄与が顕著になり、 $q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ の領域では 200 nm の Fe_3C からの散乱のみが観測される。一方、Fig.2 に示したとおり、平坦部よりも十分に high- q 側では散乱強度の q 依存性が強くなり、ついには q^{-4} となる領域が観測される。理想的なフラクタル構造を除くこの q 依存性は散乱体のサイズに対して十分に大きな q 領域を観測すればあらゆる散乱体で観測される。Fig.3 のケースでは $q > 0.02 \text{ nm}^{-1}$ 以上で 200 nm-

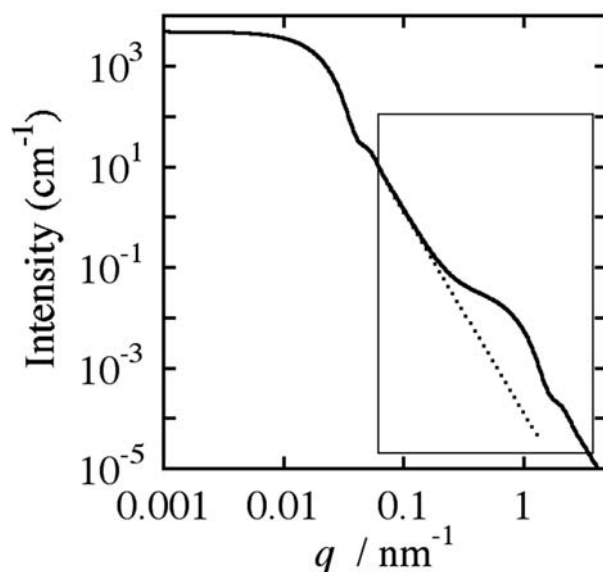


Fig.3. Calculated SANS profiles of the system including precipitates with different size.

Fe_3C からの散乱強度の減衰率が強くなり、200 nm 粒子からの寄与は $q > 0.1 \text{ nm}^{-1}$ では点線で示したレベルとなる。このため 5 nm の Fe_3C からの強度レベルの寄与が勝り、5 nm 粒子からの平坦部が観測可能となる。このように観測対象とする析出物スケールに対応する q 領域を選択すれば着目する析出物のみの情報を分離することが可能である。指数 -4 となる q 依存性を示す領域の散乱強度 $I_{\text{high-}q}(q)$ は近似的に以下のように記述できる。

$$I_{\text{high-}q}(q) = \frac{2\pi \cdot n \cdot S \cdot \Delta\rho^2}{q^4} \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで S は粒子一個あたりの界面積である。十分に大きな q 領域（以下 high- q 領域と記述）を観測した場合、同じ体積分率であればより大きな界面積を与える小粒子からの寄与が大きくなることがこの式からも示唆される。大粒子と小粒子の混在する系でサイズ差による分離が可能な条件としては下記の 2 点を目安とすると良い。

(1) Guinier 領域の適用範囲（両対数表示の平坦部）が倍程度の high- q 側まで広がっている（つまり、粒子サイズ比が 2 以上）こと。

(2) 次式で現される high- q 側の強度寄与率の比が大きいこと。

$$\frac{I_{\text{small}}(q)}{I_{\text{large}}(q)} = \frac{V_{\text{small}} D_{\text{large}}}{V_{\text{large}} D_{\text{small}}} \left(\frac{\Delta\rho_{\text{small}}}{\Delta\rho_{\text{large}}} \right)^2 = \frac{N_{\text{small}}}{N_{\text{large}}} \left(\frac{D_{\text{small}}}{D_{\text{large}}} \right)^2 \left(\frac{\Delta\rho_{\text{small}}}{\Delta\rho_{\text{large}}} \right)^2 \quad \dots\dots\dots (12)$$

ここで、下付き文字 small, large がそれぞれ小粒子と大粒子を意味し、 $I(q)$ が各粒子からの散乱強度の寄与、 V , N , D , $\Delta\rho$ がそれぞれの体積分率、数密度、粒子径、母相と析出物の散乱長密度差である。この比が 10 以上であると比較的容易、かつ良い精度で大粒子と小粒子を分離できる可能性が高い。大粒子と小粒子が同じ濃度であれば $\Delta\rho$ の比は 1 となる。したがって、粒径比が 2 の場合は小粒子の体積分率が粒子の 5 倍程度（小粒子の数密度が大粒子の 40 倍）、粒径比が 10 の場合は体積分率が粒子と同程度（数密度で 1000 倍）あれば分離できることになり、サイズ差が大きいほど小さな体積分率の小粒子も検出可能となる。

Fig.3 では幅広い q 領域に渡りプロファイルを計算しているが実測可能であるのはこのうち特定の領域である。例えば、図中に四角で示した領域を観測範囲と仮定すると、有効な情報を取り出せるのはナノサイズの析出物に対しのみである。200 nm- Fe_3C からの散乱は平坦部が観測範囲の外にあり、 q^4 領域が観測されるのみである。式 (8) から $\Delta\rho$ が既知であればこの領域から粒子と母相の界面積を求められるが、サイズがわからなければ数密度が

決定できないので体積分率も求められない。したがって、このケースでは 200 nm- Fe_3C からの散乱から有効な微細組織情報を得ることは困難であり、単に q^4 の依存性を持ったバックグラウンドとして取り扱うことになる。

次に高窒素マルテンサイト鋼の焼戻し過程を例に解析の実例を紹介する。Fig.4 に中性子小角散乱 (SANS) の測定結果（核散乱成分）を示す。本研究ではサブゼロ状態で粒径 200 nm 程度の未固溶の炭窒化物が存在しており、この未固溶炭窒化物からの散乱が平坦部から high- q 側の q^4 領域まで、全域に渡り観測されている。したがって、ここから未固溶炭窒化物の平均サイズを決定でき、析出物の濃度および結晶構造が既知であればその絶対量が決定できる。この $q < 0.03 \text{ nm}^{-1}$ 領域の散乱強度は 500 °C 以下の熱処理ではほとんど変化していない。つまり、未固溶炭窒化物のサイズ、体積分率は変化が無いことが分かる（式 (10)(11) 参照）。この情報は次に述べるナノサイズの組織変化の解析を行う意味で極めて重要である。

Fig.4 の $q > 0.5 \text{ nm}^{-1}$ の領域に着目すると 500 °C 以上で散乱強度が強くなることが観測される。未固溶炭窒化物からの散乱の平坦部よりも 2 桁近く大きな q 領域の散乱であり、実空間スケールではその逆数として 2 桁近い小さなサイズに対応し、数 nm スケールで微細組織に変化が生じていることを示している。しかしながら、この部分を詳細に解析するにはより high- q 側の観測が必要である。定常炉を利用した中性子小角散乱測定装置では冷中性子（長波長の中性子）を使う装置が多い。式 (2) より明らかなように、長波長を利用すると特定の装置構成で到達可能な low- q 側の限界値は小さくなり、大きな析出

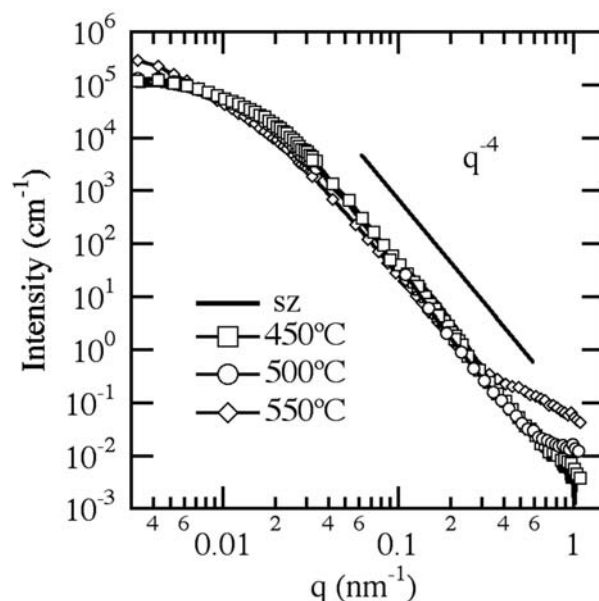


Fig.4. SANS profiles of the high-N martensite with different tempering conditions. "sz": subzero sample.

物の観測には有利となるが、high- q 側の測定には必ずしも適していない。広い q 範囲（特にhigh- q 側）を測定するには、多数の波長の中性子を同時に利用するパルス中性子源に設置された小角散乱装置の方が有利である。国内では高エネルギー加速器機構（KEK）においてパルス中性子源が2006年まで利用できたが、既に運転を終了している。現在、その後継として世界的にも最高レベルの輝度を誇るJ-PARCの建設が進んでおり、2008年12月から中性子散乱測定装置の一部が供用開始される^{10)~15)}。J-PARCにおける小角散乱測定ではhigh- q 側の測定も高いS/N比で可能となる。

さて、現状ではこの領域の情報を得るためには短波長のMo-K α 線（ $\lambda = 0.07093$ nm）を利用している。2.1節で述べたとおり、SANS測定が非破壊で行えるに対し、SAXS測定では20 μ m程度までの薄膜化を必要とするため、完全な非破壊検査法とはいえない。しかし、サブミクロンスケールまでの薄膜化が必要な電子顕微鏡試料や先端が数nm程度のアトムプローブ試料と比べると依然としてバルクに近い状態であり、X線の照射領域に相当する1 mm $\phi \times 20$ μ mの領域の平均情報を得ることができる点で有利である。Fig.5にサブゼロ試料、種々の温度で焼戻した試料のSAXSプロファイルを示す。サブゼロ試料ではSANSプロファイルに見られたと同様、未固溶炭窒化物からの散乱による q 依存性の大きな強度減衰が見られ、そのまま蛍光X線などによる q 依存性の無いバックグラウンドにつながっている。これに対し、焼戻し試料ではサブゼロ試料と比較して明瞭な変化が $q > 1$ nm $^{-1}$ の領域に観測される。特に、SANS測定では観測領域の制約

から変化が見られなかった450℃の焼戻しでもSAXS強度に顕著な差が見られ、微細構造にnmスケールの明瞭な変化が生じていることが明らかとなった。この温度での焼戻しでは硬さが向上するのにも関わらず、耐食性が劣化しないことが濱野らにより報告されている¹⁶⁾。高窒素マルテンサイトステンレス鋼の焼戻し過程における硬さ変化と微細組織変化は他にも幾つかの報告例^{17), 18)}があるが、いずれも450～500℃付近に硬さのピークを示している。これらの報告例では過時効試料で窒化物の形成が報告されているものの、硬さピーク付近では明瞭な組織変化は報告されていなかった。この理由の一つとして、透過電子顕微鏡(TEM)などの直接観察手法ではゼロ（何も無い）状態から生じた変化は極めて明瞭かつ感度良く分離できるものの、既に何か存在している状態（この例では未固溶炭窒化物の存在）に加えて微細組織の変化が生じる場合には小さな変化を見つけ難い点が挙げられる。一方、小角散乱法ではプロファイルの比較として異なる熱処理条件の試料間の比較が容易である。特に、本試料のように既存組織が注目する熱処理条件の変化範囲で安定であるため、新たに生じた組織変化分に対応する強度変化を極めて明確に観測可能である。本合金の場合、ナノスケール変化の解析にとってはバックグラウンドとなるサブゼロ試料の散乱プロファイルを各焼戻し試料から差し引いてやることで、焼戻しにより生じた微細組織変化を簡単に抽出することができ、その結果をFig.6に示した。Fig.6では平坦な領域よりhigh- q 側の散乱プロファイルの q 依存性は析出物などの散乱体の形状を反映し、特徴的な q 依存性を示している。大きさと形状が既知の

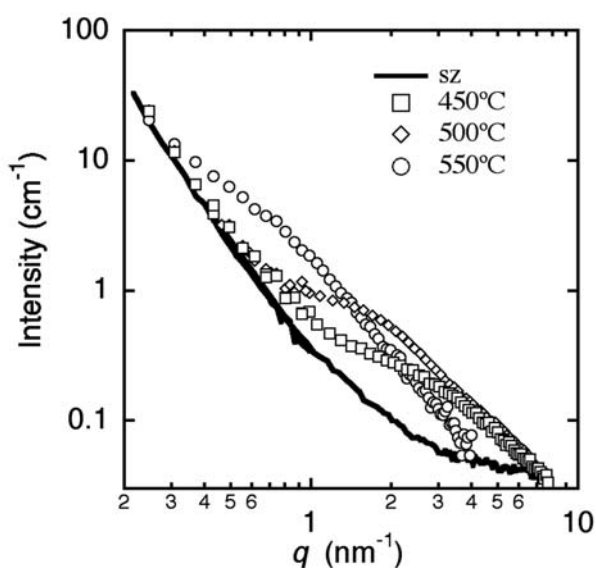


Fig.5. SAXS profiles of the high-N martensite with different tempering conditions "sz": subzero sample.

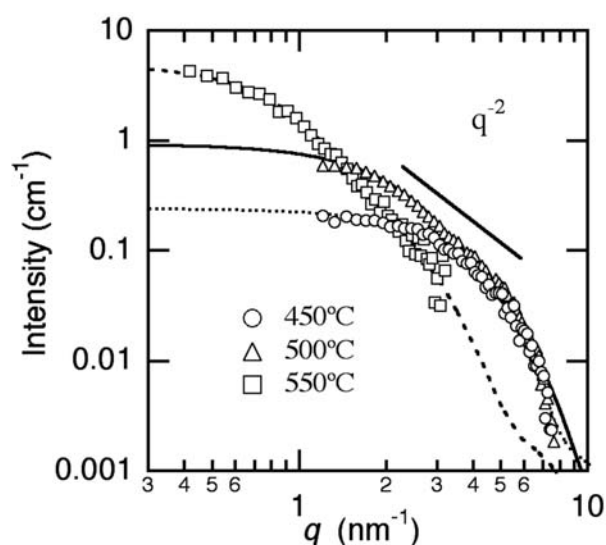


Fig.6. SAXS profiles of the high-N martensite with different tempering conditions subtracted by the profile of subzero sample.

小角散乱プロファイルは理論的に計算可能であり、代表的な形状（球、円盤状、円柱状、直方体など）については簡単に小角散乱プロファイル理論式（形状因子）が導出可能で種々の文献にも与えられている²⁾。実際の系においては複雑な形状の析出物をこれら単純な形状に対する形状因子を用いて近似し、サイズ分布も取り込んで計算することで必要な微細組織情報を得るという流れで我々は金属材料の微細組織解析を行っている。本系の場合、450℃試料では球の形状因子を使ってフィッティング可能であるのに対し、500℃、550℃焼戻し試料では球形ではフィッティングが困難である。500℃焼戻し材のプロファイルには平坦部より high- q 側において円盤状の散乱体に特有の q 依存性である指数-2 の依存性が観測できる。550℃では明瞭な q^2 領域は出現しないが平坦部から q^4 至る中間域において、指数-2 に近い値で q 依存性が連続的に変化している傾向が見られる。このような傾向を示す形状は回転楕円体である可能性が高い。そこで、球、円盤、楕円体に対する形状因子を用い、フィッティングを行った例を点線、実線、破線で Fig.6 に、得られた組成不均一領域の平均サイズを Table 2 にそれぞれ示した。サイズ分布については正規分布を仮定し、分散幅を 0.1 nm（球および楕円体）、0.2 nm（円盤の底面のみ、厚さは単分散）として固定し、フィッティングを行った。観測プロファイルの q 範囲を広く取れた場合や形状が既知である場合、また、振動項が観測できた場合にはサイズ分布をフィッティングから求めることもできる。しかし、このようなケースは鉄鋼材料ではまれであり、通常は TEM 観察の情報を取り入れた値とするか、フィッティング時に問題を生じやすい振動項（単一サイズの粒子で

出現する）を抑制する程度の分布幅で固定し、解析を行う場合が多い。TEM 観察が現在まで成功していない本系の場合には後者に相当する。円盤形状は MX 型（NaCl 型）のナノサイズの整合析出物でしばしば観測される形状であり、本系でも出現可能性がある CrN などの窒化物である可能性が高い。500℃焼戻し材では孔食電位が低下し、本合金の特徴の一つである耐食性が失われていることから Cr 元素が窒化物によって消費されていると考えられ、CrN に近い組成の MX 型窒化物の形成が推測される。また、550℃では TEM 観察の結果、比較的大きな Cr₂N の粒界への析出が確認されている。これと比較すると SAXS プロファイルで観測された粒子サイズは小さく、高数密度であるため、粒内にも同種の窒化物が形成している可能性が高い。一方、500℃以上の焼戻し温度で形成した組成不均一（前述のとおり、窒化物と推測）サイズと比較すると 450℃の焼戻し材で形成した組成不均一領域は小さく、直径が 1 nm 程度の球近似が可能である。式(10)に示したとおり、散乱長差が決定できればこの 1 nm の散乱体の数密度を決定することができる。しかし、そのためには形成した散乱体の結晶構造と濃度を決定する必要があるが、電子回折や X 線回折による相の同定、アトムプローブ (AP) などによる組成情報が必要となるが、現在までのところ、TEM、AP ともこの相の形成を捉えることに成功していない。そこで、この「直径 1 nm 程度の組成不均一領域」を一連の窒化物形成の前駆段階であると考え、可能性のある幾つかの Fe 窒化物や Cr 窒化物の散乱長密度を計算し、数密度を見積った。計算に用いた散乱長密度は Table 3 に示してある。これらのうちマトリクスと最も大きな散乱長密度差を与え、数密度が最小

Table 2. Average size of heterogeneity formed by tempering.

焼戻し温度 (℃)	450	500	550
形状	球状	円盤状	回転楕円体
平均サイズ (nm)	1.0 (直径)	1.7 (直径) 0.6 (厚さ)	6.0 (主軸) 1.4 (短軸)

Table 3. Scattering length density for possible nitride formed in the studied alloy.

nitride	Fe ₄ N	CrN	Cr ₂ N	matrix
格子定数 (nm)	a=0.379 NaCl 型	a=0.414 NaCl 型	a=0.475, c=0.443, 六方晶	from composition
単位胞内の原子数	5	8	9	
散乱長密度 (cm ⁻²) 中性子 ($\lambda=0.18$ nm) X 線 (Mo-K α)	8.66 $\times 10^{10}$ 5.75 $\times 10^{11}$	7.33 $\times 10^{10}$ 4.93 $\times 10^{11}$	5.74 $\times 10^{10}$ 5.38 $\times 10^{11}$	8.02 $\times 10^{10}$ 6.14 $\times 10^{11}$
450℃の SAXS 強度に必要な 体積分率	0.2	0.025	0.06	

となるCrNで計算した結果でも 0.045 nm^{-3} (粒子間隔が 3 nm 程度に相当) という高密度で存在していることが予想される。Cr₂Nの場合はコントラストが小さくなるので観測された散乱強度を説明するためには数密度が大きくなり、 0.11 nm^{-3} となる。また、熱処理温度による数密度の変化を概観する目的で散乱長密度差が熱処理温度によらず一定であると仮定すると 550°C 焼戻し材の数密度は 450°C 焼戻し材の約 $1/100$ となる。両者の体積分率変化はほとんどない。この点からも 450°C 焼戻し試料で形成した「直径 1 nm 程度の組成不均一領域」がいかに高数密度であるかが明らかである。

以上、実験事実と解釈とを明確にするために 450°C の小角測定において得られた結果を整理しておく。

- (1) 450°C において nm スケールの高密度の散乱長密度不均一領域が形成 (一切の仮定、推測は含まれない)
- (2) 形成した不均一領域のサイズは 1 nm である (球形、サイズ分布幅 0.1 nm 程度と仮定)
- (3) 形成した相は窒素の濃化領域と考えられる (これまでの実験結果、熱処理温度から起こりうる変化から導ける解釈)
- (4) 窒素濃化領域の数密度は 0.045 nm^{-3} 程度かそれ以上 (形成可能な相のうち、最も小さな数密度を与えるCrNから推定)
- (5) 過時効試料 (550°C 焼戻し材) と比較して数密度はおよそ 100 倍 (窒素濃化領域の散乱長密度 (濃度) 変化が小さい場合を仮定、不均一領域と母相との濃度差が高温で大きい場合にはこの差はさらに大きくなる。)

これまで我々は小角散乱の適用をTEM観察で析出物を特定後、その平均サイズ、体積分率を定量化する目的で進めてきた。本研究はそれとは異なり、TEMでは観察が難しい条件 (鉄鋼材料中の 1 nm 前後の整合析出、あるいは軽元素のクラスタリング) の組織変化に小角散乱法が適用できた例である。しかし、小角散乱の定量性を真に発揮するためには形成された相の散乱長密度の特定が必要であり、このための最短の道はTEM観察による対応する相の同定であることを改めて指摘しておく。とはいえ、今後、析出の極初期段階の実用材料への利用やそのプロセスの研究推進に小角散乱法単独である程度知見を得ることが必要となってくることも予想される。その可能性を示すデータとして 500°C 熱処理材のSANS (核散乱成分) とSAXSプロファイルをFig.7に示した。同一試料を測定しているのであるから式(10)中の数密度 n と体積 $V(D)$ は変わらず、絶対強度化した強度単位で両者の強度差を決めているのは観測している相のプロベームに対する散乱長密度差、 $\Delta\rho$ である。そこでFig.6で示し

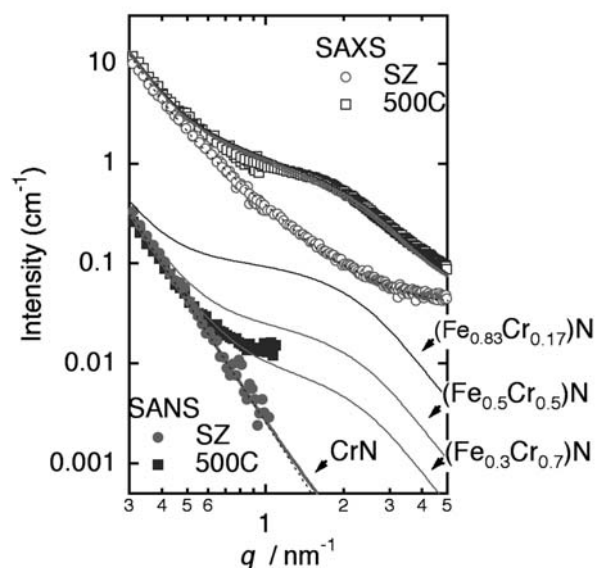


Fig.7. Comparison of absolute intensity between SAXS and SANS profiles for the alloy tempered at 500°C (markers). Simulated profiles (solid, dotted and broken lines) are calculated as MX type nitride with different Fe/Cr ratio. The lattice constant is fixed at 0.414 nm independent of Fe/Cr ratio. Scattering length densities, ρ_X (for X-ray) and ρ_N (for neutron) for each composition are following; $(\text{Fe}_{0.83}\text{Cr}_{0.17})\text{N}$: $\rho_X = 5.19 \times 10^{11}$, $\rho_N = 1.00 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$; $(\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})\text{N}$: $\rho_X = 5.09 \times 10^{10}$, $\rho_N = 8.96 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$; $(\text{Fe}_{0.3}\text{Cr}_{0.7})\text{N}$: $\rho_X = 5.02 \times 10^{10}$, $\rho_N = 8.31 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

たフィッティング結果から得られた粒子サイズを使用し、種々のFe/Cr比を有するMX型の窒化物についてSAXS強度から見積った体積分率を用いてSANSプロファイルを計算した。各元素の散乱長はX線では原子番号順に大きくなるのに対し、中性子では特にそのような順序はなく、Table 1に示したようにCrはNの散乱長よりも小さいといったユニークな特徴がある。このため、鉄原子が完全に掃き出されたCrN相 (体積分率 0.037) ではSANS強度が小さくなり、サブゼロ試料とほとんど変わらない散乱強度となる。一方、平均組成のFe/Cr比と同じMX型窒化物を想定すると、X線に対する母相との散乱長密度差が小さくなり、測定SAXSプロファイルを説明するには大きな体積分率 (≈ 0.07) を必要とする。このため、同じ体積分率を使って計算したSANSプロファイルでは観測強度を大幅に上回ってしまう。したがって、これらの考察結果は窒化物領域でCrの濃縮が既に始まっていることを示唆している。ここではFe/Cr比が変化しても、MX窒化物の格子定数は変化しない ($a=0.413 \text{ nm}$) という不完全なモデルであるが、この範囲内では $(\text{Fe}_{0.3}\text{Cr}_{0.7})\text{N}$ がSANS, SAXS強度のどちらも説明可能 (体積分率 0.04) でCr濃度が鉄濃度の倍程度まで濃縮していると解釈できる。析出初期段階においては溶質分配が明瞭に行われず、多成分からなる相が形成することも多く、形成相の組成をこのような手法で特定することは困難であるが、種々

の熱処理条件間で比較が可能となれば、析出物の組成がどのように変化しているかを SAXS と SANS の強度比から議論できる。現時点では観測 q 領域の制約からそのような検討は不可能であるが、J-PARC の稼働後は SAXS, SANS を同じ q 領域で測定し、ナノ析出物のサイズと組成変化の関係を議論できるケースが増加し、ナノ組織解析における重要な利用法の一つとなると期待される。

5. おわりに

以上、本稿では小角散乱法の測定と解析について、実践的な解説を試みた。一方で、高窒素マルテンサイト鋼自体のユニークさにはふれることができなかった。この点は既報の論文^{1), 16)}を参考にされたい。また、小角散乱の原理についても簡単に触れるに留めた。これについても既報の解説や論文を参考にされたい。中性子小角散乱は非破壊状態での評価が可能であり、J-PARC による高輝度中性子源を利用すれば金属材料においても高温での時分割測定が可能になるケースも増えてくることが期待される。J-PARC では小角領域の簡易測定が可能な装置が 2008 年末より使用可能になり、また、小角専用の測定装置が約 2 年後には稼働し、金属材料研究にも使用できるマシンタイムが飛躍的に増加する。これらに加え、放射光の産業利用ビームラインによる小角散乱測定や Mo-K α 線源の実験室装置を利用した小角散乱装置など、金属材料に利用できる小角散乱装置が充実しつつある。「微細組織を制御して特性を向上させる」という金属材料ならではの材料開発研究において、「微細組織の平均情報」を「定量的に」「比較しやすく」得られる小角散乱法は企業においても利用価値の高い測定法であると考えられる。産業界からの積極的な利用を期待し、本稿がその一助となれば幸いである。

謝辞

本稿で紹介した高窒素マルテンサイト鋼の研究は茨城大学 小島真由美氏、友田陽教授、大同特殊鋼(株)植田茂紀氏、成田修二氏、清水哲也氏との共同研究の成果であり、ここに謝意を表します。また、本研究の一部は鉄鋼協会産発プロジェクト「中性子利用鉄鋼評価技術の基礎検討に関わる研究」として進められており、ここに謝意を表します。

(文 献)

- 1) M.Ojima, M. Ohnuma, J. Suzuki, S.Ueta, S.Narita, T.Shimizu and Y. Tomota : Scripta Mater. (2008), in print (doi:10.1016).
- 2) 宝野和博, 弘津禎彦 編: 金属ナノ組織解析法, アグネ技術センター, 2006, 297 (「X線・中性子小角散乱(担当: 大沼正人)」).
- 3) 大沼正人, 鈴木淳市: 分析化学, 55 (2006), 381.
- 4) 大沼正人, 鈴木淳市: ふえらむ, 11 (2006), 631.
- 5) A.J.C Wilson (editor) : International Tables for Crystallography Vol.C, Academic Publisher, 1992, 193.
- 6) 早稻田嘉夫, 松原英一郎: X線構造解析, 内田老鶴圃, 1998, 276.
- 7) A.J.C Wilson (editor) : International Tables for Crystallography Vol.C, Academic Publisher, 1992, 445.
- 8) NIST ホームページ <http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>
- 9) 長尾道弘, 柴山充弘: 日本中性子科学会誌, 12 (2002), 34.
- 10) 遠藤康夫: 日本中性子科学会誌, 18 (2008), 2.
- 11) 永宮正治: 日本中性子科学会誌, 18 (2008), 7.
- 12) 山崎義成: 日本中性子科学会誌, 18 (2008), 13.
- 13) 二川正敏, 神永雅紀, 前川藤夫, 坂元真一: 日本中性子科学会誌, 18 (2008), 22.
- 14) 池田祐二郎: 日本中性子科学会誌, 18 (2008), 27.
- 15) 金谷利治: 日本中性子科学会誌, 18 (2008), 32.
- 16) 濱野修次, 清水哲也, 野田俊治: 電気製鋼, 77 (2006), 107.
- 17) H. Berns, S. N. Bugajchuck, V. A. Duz, R. Ehrhardt, V.G.Gavriljuk, Y.N.Petrov and A.Yakubzov : Steel Research, 65(1994), 444.
- 18) F.Vanderscheave, R.Taillard and J. Foct : Steel Research, 64(1993), 221.