

放射光を用いた材料の観察と解析

戸田, 裕之
豊橋技術科学大学機械工学系

佐藤, 眞直
高輝度光科学研究センター

奥田, 浩司
京都大学工学研究科

小林, 正和
豊橋技術科学大学機械工学系

<https://hdl.handle.net/2324/1812919>

出版情報 : 軽金属. 61 (1), pp.38-48, 2011-01-01
バージョン :
権利関係 :

放射光を用いた材料の観察と解析

Observation and analysis of materials with synchrotron radiation

戸田 裕之*・佐藤 眞直**・奥田 浩司***・小林 正和*

Hiroyuki TODA*, Masugu SATO**, Hiroshi OKUDA*** and Masakazu KOBAYASHI*

1. 緒言

放射光 (Synchrotron Radiation, 以下, SR) とは, 光速近くまで加速された電子の軌道が強力な磁場で曲げられたときに発生する強力な電磁波である。SPring-8 (日本), APS (米国), ESRF (ヨーロッパ 18 か国) といった第三世代放射光施設では, ウィグラーやアンジュレータと呼ばれる挿入光源を利用し, 高輝度で単色化された波長の短い X 線を用いた研究が行われている。また, X 線の偏光特性, 干渉性, 広範囲にわたる波長の可変性など, ほかでは得られない長所がある。その応用範囲は, 材料工学のほか, 環境, 医学, (古) 生物学, 考古学, 科学捜査, 宇宙地球科学, 産業利用など, 広範囲にわたる。また, 利用できる実験手法も, XAFS (X 線吸収微細構造), 蛍光 X 線分析, 光電子分光, 回折, イメージング, 微細加工, 小角散乱などと枚挙にいとまがない。これらの手法のいくつかは実験室レベルでも実施できるが, 放射光を用いることで, より高精度, 短時間で情報量に富む計測が可能となる。また, イメージングや三次元 (3D) 結晶方位マッピングなど, 実験室レベルの計測では材料工学のツールたり得ないものの, 放射光施設では実現できる技法もある。

本報では, 世界でも最高性能を誇るわが国の放射光施設: SPring-8 のユーザやビームライン担当研究者がそれぞれの得意な研究手法を解説する。執筆は, 1・2・4 章を戸田, 3・5 章を佐藤, 6 章を奥田がそれぞれ担当した。いずれの技法でも, その基礎と応用例を組合せて紹介することで, どのような方にもその原理と可能性が, 大まかにではあるがおわかりいただけるものと期待する。

2. イメージング

2.1 X 線マイクロトモグラフィの基礎

2.1.1 X 線イメージングの基礎

SR 施設では, 二結晶分光器を用いてエネルギー分解能 $\Delta E/E \approx 10^{-4}$ (E : X 線エネルギー) 程度の単色光が利用できる。物質に単色 X 線が入射したときの透過 X 線強度は, よく知られた Lambert-Beer 則により与えられる。また, 線吸収

係数: μ は E に依存する係数で, 光電吸収が支配的な場合, 近似的に以下のように表される。

$$\mu = k\rho Z^{\alpha}\lambda^{\alpha-1} \quad (1)$$

ここで, $\alpha \approx 4$, ρ は密度, Z は原子番号, λ は波長, k は定数である。 E が 5 keV 以上の X 線では, Z の小さな物質の吸収コントラストは, 非常に小さくなる。したがって, X 線イメージングは, 原子番号の小さな軽金属には好適な手法と言える。

X 線の屈折は非常に小さいが, 硬 X 線の領域では, 屈折や位相差を表す複素屈折率の実部 $1-\delta$ が X 線の減衰を表す虚部 β より桁違いに大きい。したがって, 吸収係数差によるコントラスト (吸収コントラスト) が充分ではない場合, 屈折や位相の利用が有効となる。例えば, 粒子等のマイクロ構造サイズを D_m とすると, 試料-検出器間隔: $L \ll D_m^2/\lambda$ のときには界面検出が容易になり, $L \ll D_m^2/\lambda$ ではホログラフィ領域となる¹⁾。前者に有効な第 1 フレネルゾーンのサイズ: r_{FZ} は, 以下のように表される²⁾。

$$r_{FZ} = \sqrt{\lambda L} \quad (2)$$

図 1 は, 20 keV の X 線を用い, 吸収係数差では区別できないアルミニウム中のシリコン粒子を可視化した例である³⁾。この場合, $L=30$ mm で $r_{FZ} \approx 1.4 \mu\text{m}$ となり, X 線の屈折による輪郭強調できれいに粒子/基地界面が可視化できている。なお, このような場合には, 線吸収係数やサイズにおける定量性が損なわれることには留意する必要がある。

ところで, X 線トモグラフィ (Computed tomography, 以下, CT) では計測されるフォトン数が有限であり, 画質や撮像時間などに大きな影響を与える。フォトンノイズは, n 個のフォトン計測する場合に \sqrt{n} で表される。フォトンノイズが支配的な場合, 画像の精度は \sqrt{n} に比例する。透過像撮影に必要なフォトン数は, X 線透過方向の試料サイズ D として $\mu D = 2$ ⁴⁾ ないし 2.22 ⁵⁾ の場合に極値をとることが知られている。この条件, ないし検出器のノイズを考慮すればもう少し大きな透過率で, 最もよい SN 比が得られることになる。

*豊橋技術科学大学機械工学系 (〒 441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)。Department of Mechanical Engineering, Toyohashi University of Technology (1-1 Hibirigaoka, Tempaku, Toyohashi-shi, Aichi 441-8580). E-mail: toda@me.tut.ac.jp

** (財)高輝度光科学研究センター (兵庫県佐用郡)。Japan Synchrotron Radiation Research Institute (Sayo-gun, Hyogo)。

*** 京都大学工学研究科 (京都市)。Department of Materials Science and Engineering, Kyoto university (Sakyo-ku, Kyoto)。

受付日:平成 22 年 11 月 2 日 受理日:平成 22 年 12 月 27 日

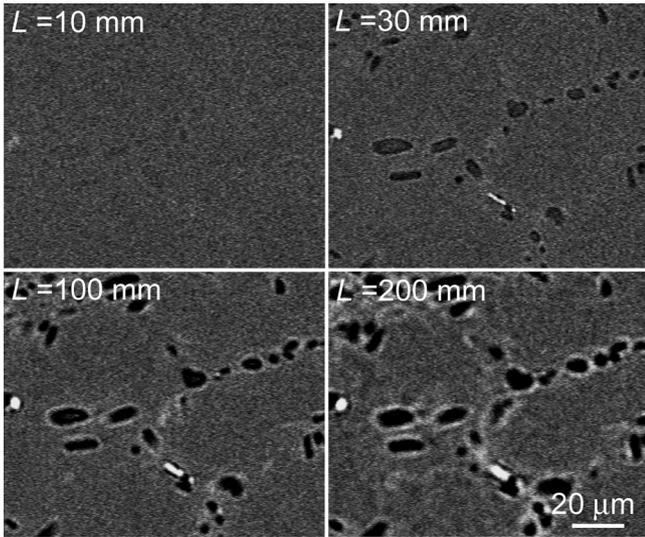


図1 屈折コントラストによる Al-7%Si 合金中の Si 粒子の可視化

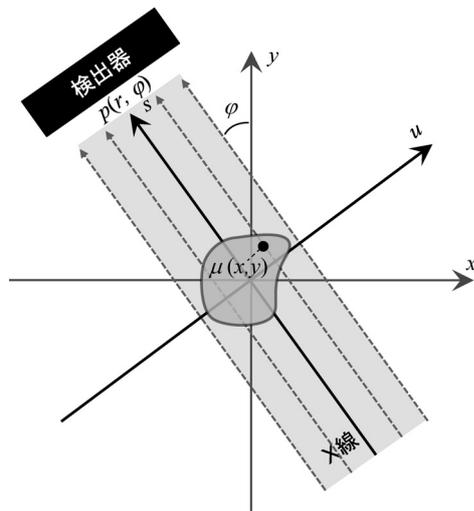


図2 物体を透過する平行性の高い X 線とその検出

一方、光量不足の場合には読出しノイズの寄与が相対的に大きくなり、フォトンフラックスないしは露光時間を増加する必要が出てくる。

2.1.2 3D 画像取得の基礎

CT は、「任意の点における情報は、その点を通る全方向を向く線分に沿う積分を用いて再構成される」との定理による。実際には、再構成に伴うボケを防ぐため、フィルタを畳むフィルタ補正逆投影法が用いられる。放射光のように角度発散が極めて小さい X 線が物体を透過するとき、図 2 に示すように、物体内部の位置 (x, y) における線吸収係数を $\mu(x, y)$ 、X 線入射方向を φ として、投影 $p(r, \varphi)$ は X 線パスに沿った線積分で与えられる³⁾。

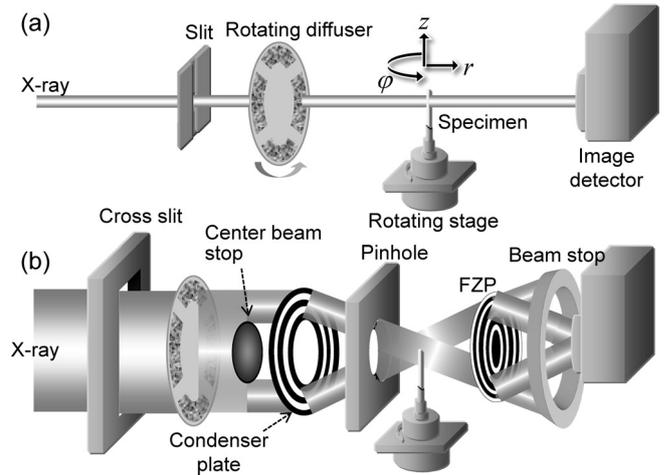


図3 (a) 投影型 CT および (b) 結像型 CT の代表的セットアップ例

$$\begin{aligned}
 p(r, \varphi) &= \int_{-\infty}^{\infty} \mu(x, y) ds \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \mu(u \cos \varphi - s \sin \varphi, u \sin \varphi + s \cos \varphi) ds
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

ここで、 (u, s) は局所直交座標系である。逆投影では、式 (4) のようにフィルタを畳込み、次に式 (5) の積分を実行する。

$$q(r, \varphi) = \int_{-\infty}^{\infty} h(r-t) \left\{ \frac{1}{2} p(t, \varphi) \right\} dt
 \tag{4}$$

$$\mu(x, y) = \frac{1}{2\pi} \int_{-0}^{2\pi} q_{\varphi}(x, y) d\varphi
 \tag{5}$$

フィルタとしては、ナイキスト周波数以上を不連続にカットオフする Ramp フィルタのほか、Shepp-Logan, Hann 等が用いられる³⁾。観察対象とするマイクロ構造の周波数特性に合せた窓関数の選択が必要となる。

X 線 CT で得られる画像の分解能は、平面画像検出器の水平・垂直方向の画素数と視野幅で規定されるサンプリング周波数： $1/\Delta r$ (Δr ：画素サイズ) の半分 (ナイキスト周波数)、および試料回転時の回転ステップで規定される視野端における円周方向のナイキスト周波数で規定される³⁾。ただし、実際にはシンチレータや回転ステージ、可視光光学系など様々な因子がこれに重畳し、実効的な分解能が決定される。

2.1 節に関する詳細に関しては、より詳しい教科書、解説論文が利用できる^{3),6)}。

2.2 結像型ナノトモグラフィの基礎

2.1 節で紹介した投影型 CT (図 3 (a)) では、平行性の高い X 線をそのまま利用する。この場合、基本的に可視光変換後のレイリーの回折限界 ($0.61\lambda/NA$, NA は開口数) が撮像系の空間分解能を物理的に規定し、最高でおよそ $1\mu\text{m}$ 程度となる。一方、2 枚の集光ミラーで構成する Kirkpatrick-Baez 光学系やフレネルゾーンプレート (FZP) を用いる結像光学

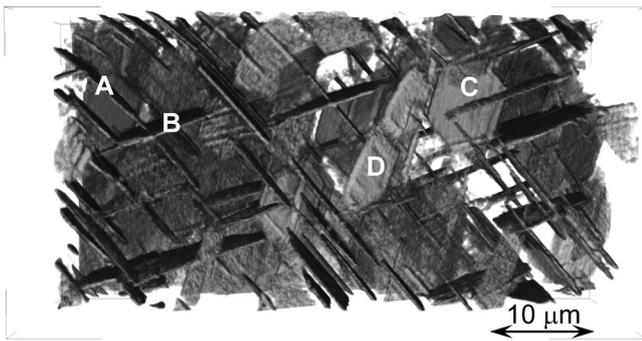


図4 結像型CTを用いて撮像したAl-Ag合金の γ -Ag₂Al析出物

系(図3(b))により, サブミクロンレベルの分解能が達成できる⁶⁾. FZPは円盤状の回折格子で, m 次光に対する分解能 d_{FZP} は, 最外輪帯幅 Δr_N により次式で表される。

$$d_{FZP} = 1.22 \Delta r_N / m \quad (6)$$

後で示す例では, $\Delta r_N = 100 \text{ nm}$ のFZPを用いており, 一次光に対し $d_{FZP} = 122 \text{ nm}$ となる。また, 試料サイズを規定する焦点深度 $\Delta f (= d_{FZP} / NA)$ は, $280 \mu\text{m}$ 程度となる。結像光学系に関しては他書が詳しいので参照されたい⁶⁾。

2.3 応用例

図4は結像型CTを用いてアルミニウム中の析出物をイメージングしたものである⁷⁾。 γ -Ag₂Al析出物(厚み200~700 nm)が(0001) _{γ} //(111) _{α -Al}の方位関係をもって観察される。この場合の画素サイズは88 nmである。このように, 結像素子の高性能化により, TEM-CTとの分解能ギャップは埋まりつつある。また, 図5に示すように⁸⁾, 撮像系の空間分解能をはるかに下回る結晶粒界のような構造も, 適切な処理により容易に可視化できる。

4D(3D+時間軸)観察では, き裂進展挙動^{9)~13)}や熱処理中の組織変化^{14),15)}, 塑性加工中の微視欠陥の消滅と再発生^{16),17)}など, 様々な現象がその場観察されてきた。図6はその一例である¹⁷⁾。ひずみ計測用に0.001%Pbを添加したAC4CHアルミニウム合金鋳物にショットピーニングを施したときに, 表面から数百 μm の深さまでのポアが消滅することが示され, これが相当ひずみに支配されることが示されている。一方, 近年では高時間分解能化も進展し, 数十s/scanの高速連続3D撮像も実現されている。これを利用したき裂進展の連続観察は¹⁸⁾, 中断のない真の4Dイメージングの典型的な例と言える。このような場合, 材料内部の分散粒子やポアなどの特徴点の物理的な変位を負荷や高温暴露などの外乱下で追跡することにより, き裂進展駆動力^{10),12),13),18)}やひずみ^{16),17)}, 変位などの様々な力学量が4Dマッピングされている。例えばアルミニウムの場合, 典型的な撮像領域の体積である 0.2 mm^3 あたり, 数千~数万点にも及ぶマイクロ組織特徴点が観察される。これらすべてを高精度に追跡するための手法開発も精力的に行われている^{16),19)}。これは, 現在, 不透明な材料内部でき裂進展駆動力やひずみなどを計測する唯一の実験的手法と言える。

また, Feより原子番号の大きな元素の吸収端の直上・直下

で得た画像を画素差分することで, 元素濃度の3D/4Dマッピングも試みられている。特に実用材料で顕著なマイクロ組織の空間的不均一性とその影響評価にとって, ロバストな手法と言える^{15),16)}。

応用例は多岐にわたり説明し尽くせないが, 他報を挙げておくので参照されたい^{6),21),22)}。

3. X線回折

X線回折は物質の原子レベルの構造を調べる手法として古くからよく知られた手法であり, X線の応用技術としてX線イメージングとともになじみが深い。その材料分析への応用としては, 材料中の物質の相同定から多結晶組織の配向, 応力解析, さらにその原子配列構造の精密解析から未知物質の構造解析に至るまで多岐にわたる。その原理の解説についてはほかに良書が豊富にある^{23)~25)}ので省略する。ここではX線回折技術の特徴を整理すると, 以下のような点があげられる。

- ①材料中に存在する物質の相比率, 格子定数などの構造情報を平均値として数値化することが可能。
- ②非破壊分析が可能。
- ③空気中での分析が可能。

材料開発において, ①は開発材の特性を定量的に評価するうえで重要なメリットであり, ②, ③は製造プロセス等で観測される現象をその場で評価する上で不可欠な特徴である。

X線回折において放射光を応用する最大のメリットは, その輝度の高さを利用して高速な測定が可能となる点である。これにより, 現象の定量的なその場観察で高い時間分解能の時分割測定が可能である。

その事例として, BL19B2において谷山等によって実施された熔融亜鉛めっきの合金化反応の観察例を紹介する²⁶⁾。これは, 熔融亜鉛めっき鋼板の製造過程において, 鉄鋼板に熔融したZnを塗布した後の加熱処理で, めっき中に生じるZnとFeの合金化反応をその場観察したものである。図7に, 実験のレイアウトを示す。測定試料として, あらかじめ $10 \mu\text{m}$ 厚のZnを塗布した鉄鋼板試料を回折計の試料ステージ上の赤外線加熱炉にセットし, 製造過程を模擬した加熱処理を施しながらX線を照射した。回折X線は, 回折計の検出器アームに設置された時分割測定用1次元X線カメラで記録する。このカメラは, X線用イメージングプレート(IP)を応用して作成したもので, 図7に示すように縦長のスリットの後ろにIPを設置し, これを水平方向に移動させながら露光することで1次元的回折パターンの時間変化を記録する。用いたX線のエネルギーは, 28 keV である。

図8に, IPに2次元(2D)イメージとして記録された回折パターンの時間変化データと試料の温度履歴を示す。2Dイメージの縦軸が回折角, 横軸が時間に相当する。試料温度が上昇して亜鉛が溶解するとともに亜鉛の回折ピークが消失し, その代り, $\delta 1$ 相と呼ばれるFe-Zn合金の回折ピークが生じる様子が明確に観測されている。ここで注意すべきなのは, すべての過程において基板の鉄からの回折ピークが確認されていることである。このことは, 透過性の高い高エネルギーX線を用いることで, 合金化の初期反応が起きているめっき

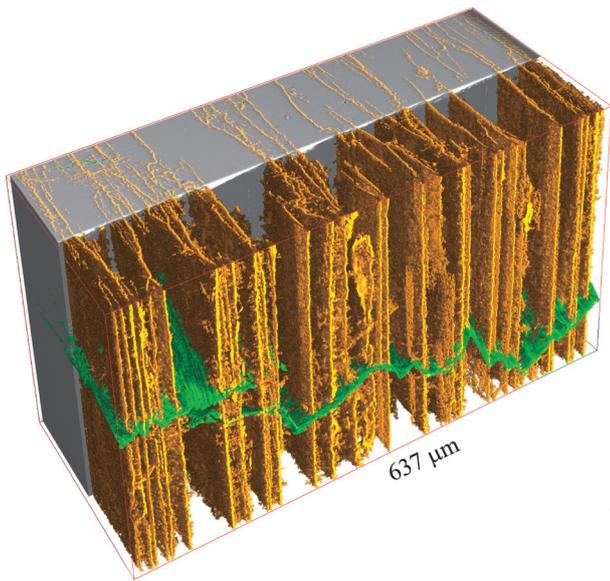


図5 2024 アルミニウム合金の結晶粒界（黄色）と疲労き裂（緑）の相互作用

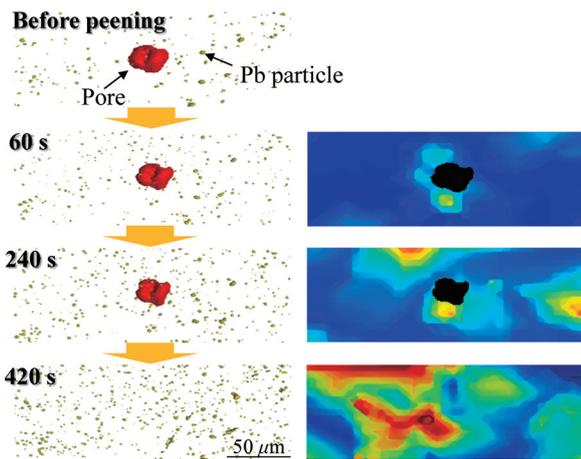


図6 ショットピーニング時のポアの消滅と4D ひずみ分布

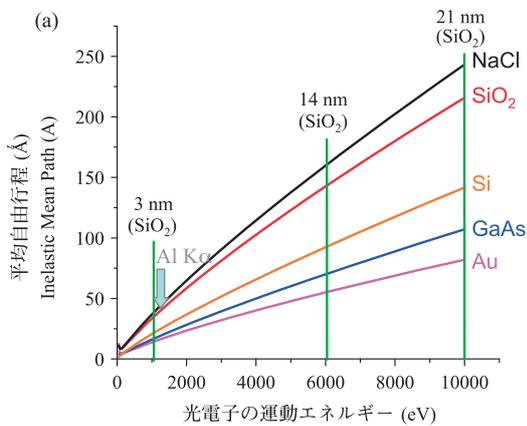


図14 (a) 代表的な物質における光電子の平均自由行程の運動エネルギー依存³⁵⁾, (b) 代表的な元素の部分イオン化断面積の励起 X 線エネルギー依存性^{35),37)}

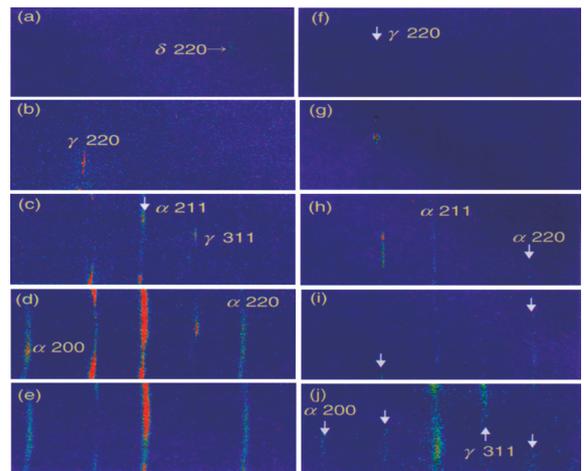


図11 溶接金属の急冷凝固過程における X 線回折パターンの時間変化²⁷⁾。(a)~(e)は Fe-0.02%C 試料のデータ ((a) 1500°C, (b) 1450°C, (c) 600°C, (d) 500°C, (e) 400°C)。(f)~(j)は Fe-0.88%C 試料のデータ ((f) 1500°C, (g) 1300°C, (h) 700°C, (i) 600°C, (j) 400°C)。

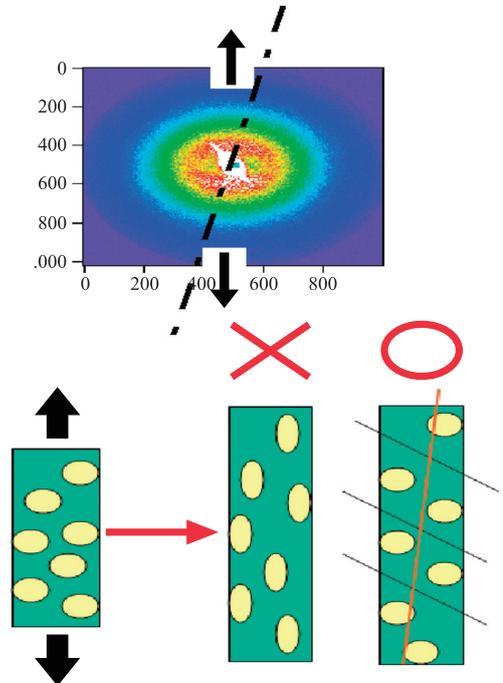
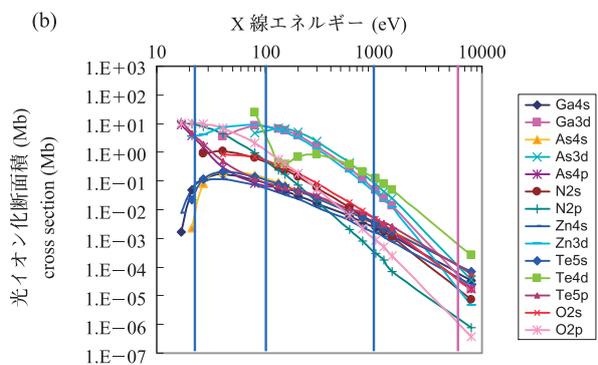


図17 Al-Ag 単結晶を加熱しながら矢印の方向に引張変形した場合の小角散乱強度と対応する組織変化の模式図。



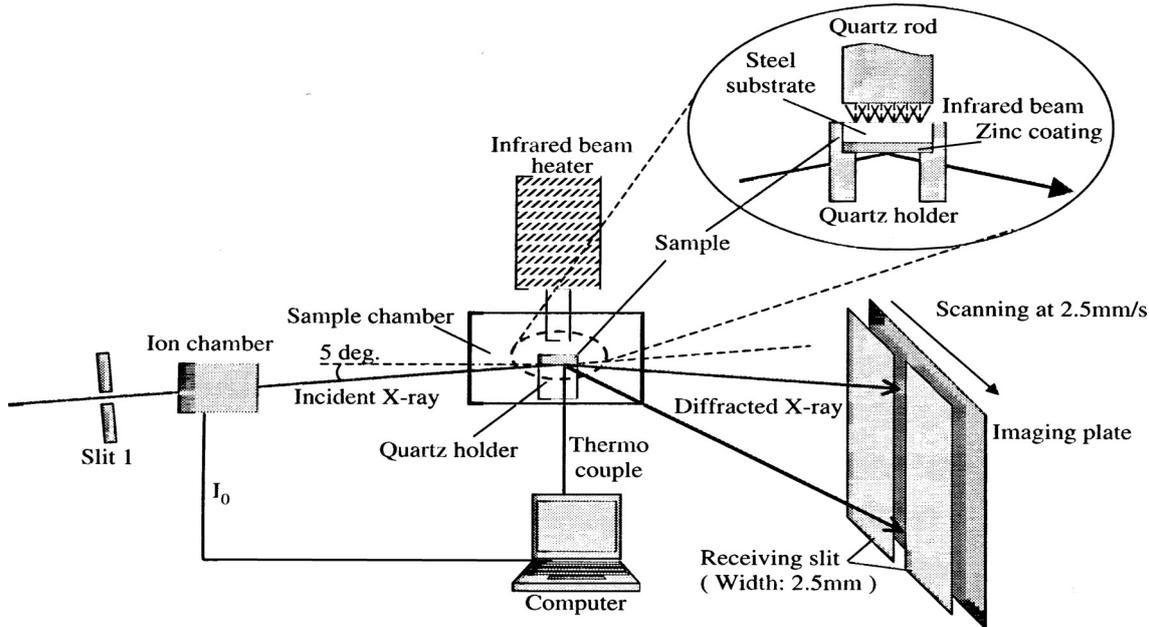


図7 溶融亜鉛めっき合金化反応の時分割その場 X 線回折測定実験のレイアウト²⁶⁾

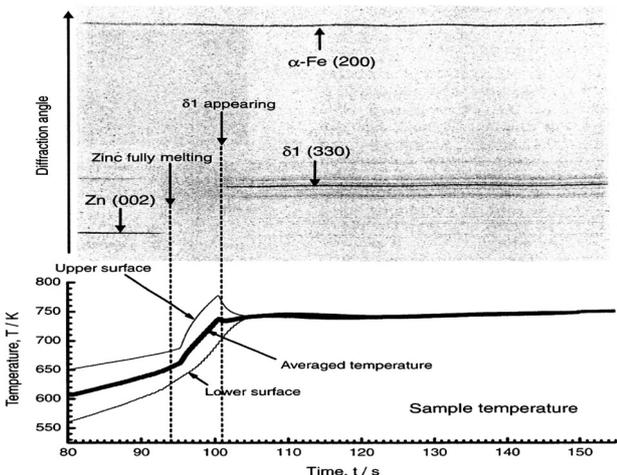


図8 イメージングプレートに記録された 0.13mass% Al 添加亜鉛めっき試料の X 線回折パターンの時間変化データ (上) と試料の温度変化データ (下)²⁶⁾

界面の非破壊観察に成功していることを意味する。このような高エネルギー X 線を利用できることも SPring-8 のメリットである。この 2D イメージから各時間の X 線回折パターンを切出し、その時間変化を示したグラフを図 9 に示す。1 秒程度の時間分解能で回折パターンの時間変化の観測に成功している。この 2 つのグラフでは、めっき組成の合金化過程による違いを比較している。

図 9 の (a) は純亜鉛、(b) は亜鉛にアルミニウムを 0.13 mass% 添加した試料のデータで、前者では $\delta 1$ 相が生成する前に初相の ζ 相が生成した後消失しているのに対し、後者は初相が生成しないという違いが明瞭に確認できる。また、図 9 (b) のデータを見ると、亜鉛が溶融してから 7 秒間ほど合金相が観測されない待機時間がある。これは、めっき界面に鉄の拡散を阻害して合金化反応を阻害する界面層があることを示唆している。このような事象も、秒オーダでの時分割測定が可能になったことで明らかになった。さらに彼らは、 $\delta 1$

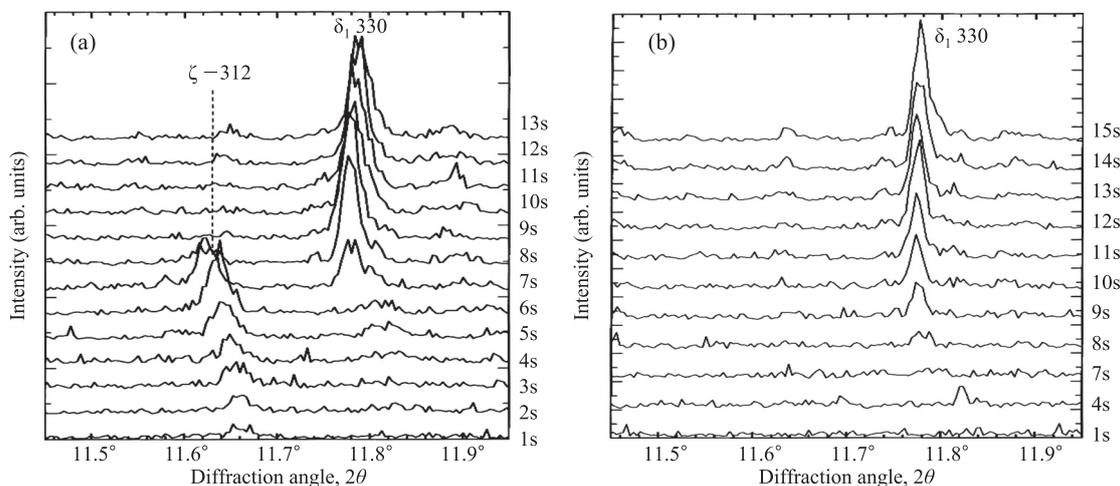


図9 (a) 純亜鉛めっき試料と (b) 0.13mass% Al 添加亜鉛めっき試料の X 線回折パターンの時間変化データ²⁶⁾

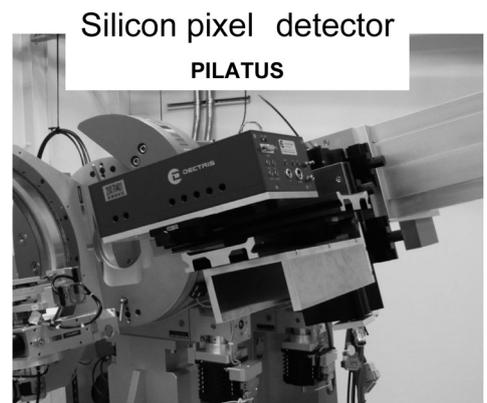
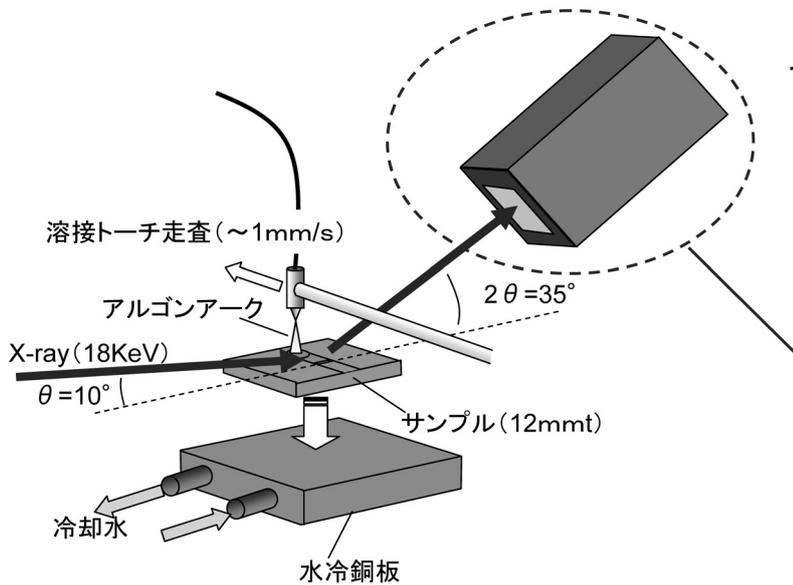


図 10 溶接金属の急凝固過程の時分割その場 X 線回折測定実験のレイアウト²⁷⁾ 右上は実際の装置の写真。右下は 2次元ピクセル検出器 PILATUS の外観写真

相の回折ピークの強度の時間変化からめっき界面から成長する $\delta 1$ 相の層の厚みの時間変化について解析している。両試料とも時間の二乗根に比例していることから、 $\delta 1$ 相の成長は主に Fe-Zn の拡散に支配されていることを示唆する結果を得ている。

以上のように、放射光を用いた X 線回折測定を行うことで、秒オーダーで生じる高速な現象も定量的に評価が可能となる。これは、放射光という光源の功績だけでなく、X 線検出器の進歩に負うところも大きい。現在高性能な X 線 2D 検出器の開発は目覚ましく、さらに高速な現象の X 線回折データを 2D でとらえることができるようになってきている。

その事例として、米村等が実施した、わずか数秒で完了する溶接金属の急凝固過程の時分割その場 X 線回折測定の事例を紹介する²⁷⁾。これは、アンジュレータ光源をもつ BL46XU において実施されたものである。この実験は、図 10 のレイアウトで示すように、回折計上に設置した溶接ロボットで溶接過程を再現し、鋼材試料の急凝固過程における X 線回折パターンの時間変化を 2D 検出器でとらえている。使用した 2D 検出器は、高輝度光科学研究センターと Paul Scherrer Institut が共同開発した PILATUS²⁸⁾⁻³¹⁾ で、第 3 世代放射光施設の特徴である高輝度なアンジュレータ光源と組み合わせることで、10 ミリ秒程度の時間分解能で時分割 XRD 測定が可能である。

図 11 のデータは試料からの X 線回折パターンの一部を捉えたもので、画像データ左側が低回折角側に相当する。ここでは、炭素組成の違う鋼材の凝固過程の比較を行っており、

(a)~(e) が Fe-0.02%C, (f)~(j) が Fe-0.88%C のデータである (各画像データの温度は図 11 の注釈を参照)。このように、わずか数秒で終了する溶接凝固過程の鋼材組成の違いを明瞭にとらえることに成功している。冷却に伴う相変化だけでなく 2D パターンとして観測できているおかげで、高温でのスポット的な回折パターンが冷却されるにつれてリング上に広がっていく様子から、デンドライト成長している凝固組織が固相変態によって微細化していく様子がとらえられている。

4. 3D/4D 結晶方位解析

3D X 線回折顕微鏡は、デンマークの Risø の研究グループが精力的に開発している 3D 結晶方位マッピング手法である³²⁾。代表的なセットアップは、図 12 に示すようなものとなる。まず、長短 2 水準の試料-検出器距離で回折像を撮像する。このうち、長距離検出器では回折リングの判別が容易であり、個々の回折点の回折面を求めることができる³³⁾。ここでは、回折面の法線ベクトル方向と面間隔を逆格子で求め、すべての逆格子ベクトルの中からアルミニウムの逆格子にマッチングする組合せを選び出す。これにより異なる面の方向が決まれば、面法線ベクトルの差から結晶方位が決定できる³³⁾。最後に、このようにして結晶方位を特定した長距離検出器上の回折像に対応した回折像を近距離検出器の画像から探し出すことで、特定の結晶粒から生じた回折点の組が特定でき、回折線の起点である結晶粒位置が推定できる³³⁾。

一方、CT をベースに結晶方位マッピングを得る試みもな

4

されている。2章で紹介した結晶粒界可視化技術およびミクロ組織特徴点追跡技術を組合せることで、材料内部の結晶粒変形挙動の4D追跡技術が実現されている。図13に示すように、まず変形破壊などの4Dイメージを取得し、最後にガリウムなどで結晶粒界を修飾して可視化する。次に、結晶粒界像をもとに、全粒子を粒界粒子と粒内粒子に分類する。その後、粒界粒子を面で結んでクローズドな結晶粒形状を再構成するとともに、粒界粒子を追跡して結晶粒の4D変形挙動を可視化する。また、粒内粒子を追跡することで各結晶粒内のひずみ分布を計測できる。3D X線回折顕微鏡は、変形下の材料では回折斑点のボケが生じて原理的に解析が困難になる。一方、我々の研究室では、図13の手法にペンシルビームを用いたXRDを組合せることで、材料の結晶学的変形挙動を4D計測できる手法を開発している。

5. 光電子分光

X線光電子分光測定 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) は、X線を励起源として試料から発生した光電子のエネルギースペクトルを分析し、試料の化学組成およびその化学状態を分析する手法である。基本的な化学状態分析ツールとして実験室装置が普及しており、ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) という略称でなじみのある方も多いと思われる。詳細は他書³⁴⁾に譲るが、この手法の特徴としては特に表面敏感な点があげられる。これは、試料からの光電子の脱出深度が約数nm程度と非常に浅い点に起因する。この脱出深度の尺度となる光電子の平均自由行程は、図14(a)のようにその運動エネルギーに依存する³⁵⁾。光電子の運動エネルギーは励起光源から与えられるエネルギーと電子の束縛エネルギーとの差になるので、励起光源のエネルギーに依存することになる。実験室装置の光源としては、一般的にAl K α 線 (1.4keV) やMg K α 線 (1.3keV) といった管球X線光源による軟X線が利用される。Al K α 線の場合、例えばSiO $_2$ 中のSi 2p内殻励起光電子 (束縛エネルギー = 99eV) の運動エネルギーは1387eVで、図14(a)に示すようにその平均自由行程は約3nm程度となり、表面敏感な分析が可能となる。

しかしながら、この表面敏感な特徴は、バルクとしての化学状態を分析するには試料の表面状態 (汚染、酸化層、等) の影響を受けやすいというデメリットともなり得る。また、表面皮膜界面近傍の化学状態といった深さ分布情報が分析対象の場合、イオンスパッタリングのような分析対象の化学状態に影響を与える可能性の高い破壊的な手段を併用する必要が生じる。近年このような問題を解決するため、放射光源を用いて硬X線光電子分光 (Hard X-ray Photoemission Spectro-

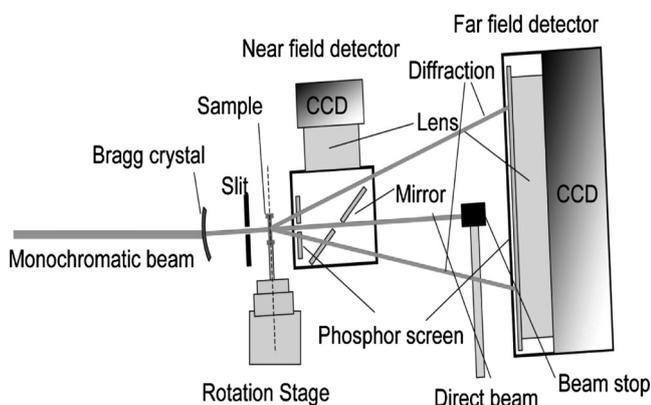


図12 ESRFにおける3D-XRD顕微鏡のセットアップ

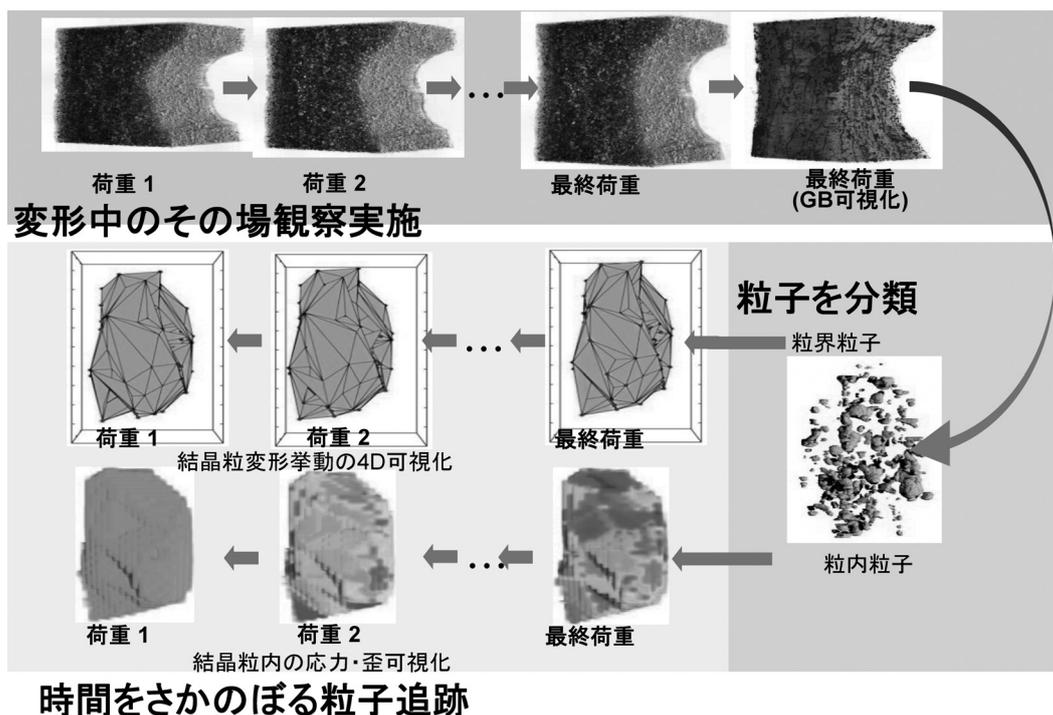


図13 結晶粒界トラッキング法のプロセス

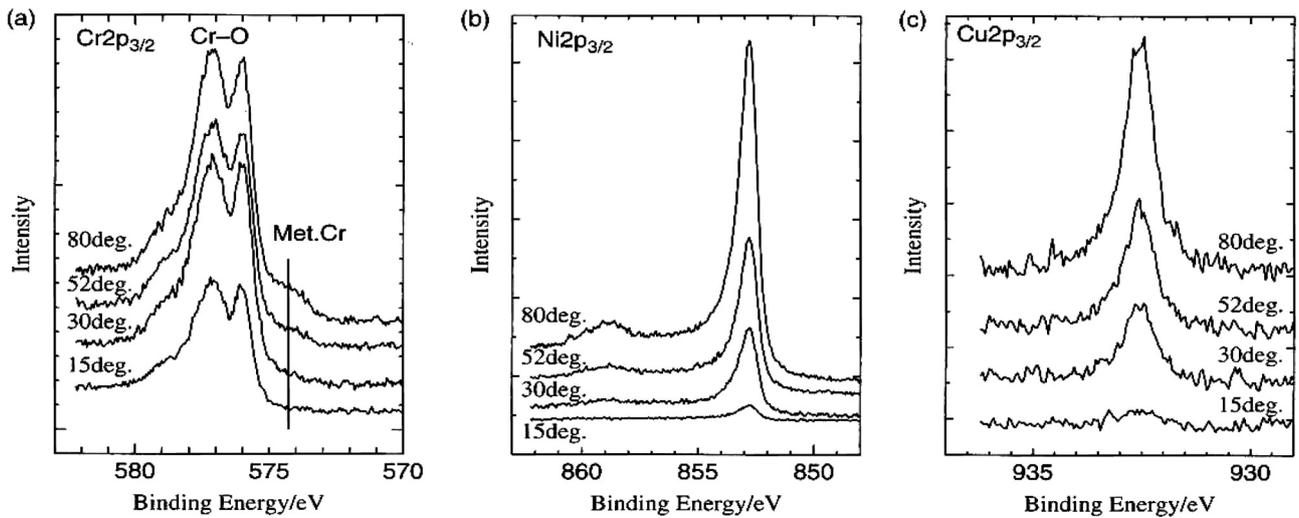


図 15 Ni-Cu-Cr 合金の硬 X 線光電子分光測定により得られた (a) Cr 2p_{3/2}, (b) Ni 2p_{3/2}, (c) Cu 2p_{3/2} の内殻励起スペクトルの検出角度依存性³⁸⁾

scopy: HAX-PES) 測定技術が開発された^{35),36)}。これはその名の通り、高エネルギーの硬 X 線を励起光源として使用する XPS 測定技術である。例えば SPring-8 の HAX-PES 測定装置でよく利用される 6~10 keV の硬 X 線を利用して上記の SiO₂ 中の Si 2p のスペクトルを測定する場合、その平均自由行程は 10~20 nm 程度にまで達する。しかしながらその一方で、光電子の発生効率に相当する光イオン化断面積は図 14 (b) に示すように励起 X 線のエネルギーとともに急激に減少する^{35),37)}。これは、XPS 測定における信号検出感度の劣化を意味する。この問題を解決するために高輝度 X 線光源を必要とする点が、HAX-PES において放射光が必須となる理由である。

金属表面分析への応用例として、土井等が BL47XU および BL39XU で実施した、耐熱合金の表面酸化皮膜界面の化学状態分析の事例を紹介する³⁸⁾。これは Ni-Cu-Cr 合金の表面に生成した約 10 nm 厚の Cr 酸化皮膜の母材界面について、Cu 偏析の有無を HAX-PES 測定を用いて分析したものである。図 15 に Cr 2p_{3/2}, Ni 2p_{3/2}, Cu 2p_{3/2} 内殻励起スペクトルについて、試料表面に対する検出角度依存性を示す。使用した X 線のエネルギーは、約 8 keV である。各スペクトルをみると、図 15 (a) では Cr 酸化物に起因するメインピークの右裾の束縛エネルギー (約 574 eV) の位置に金属状態の Cr のピークが、また図 15 (b), (c) では明瞭に金属状態の Ni, および Cu のピークが観測されている。これはすなわち、約 10 nm 厚の Cr 酸化皮膜の下の母材からの信号をとらえることに成功していることを意味する。彼らは、これらのスペクトルの検出角度依存性から非破壊で各組成の深さ分布を分析し、界面に Cu が偏析していることを確認している。このように、HAX-PES は試料表面の状態に影響されことなく材料のバルクの真の化学状態を知ることができ、また表面皮膜界面状態を非破壊で分析できる新しい表面分析技術として注目されている。

6. 小角/極小角散乱

材料組織の中でも、1 nm から 1 μm の領域は析出物や介在物など、材料強化に寄与するもの、材料破壊の起点あるいはその核になるようなもの、両者の不均一構造が現れる大きさである。小角散乱法は散乱体の大きさが 1 nm 程度の微細クラスターからサブミクロン程度の粗大析出物について、X 線あるいは中性子の透過深さ程度の厚さ、ビームサイズ程度の面積で決まる領域の平均構造を定量的に評価できる。透過深さの目安として、X 線は軽金属で 0.1~1 mm 程度、中性子はそれより 1~2 桁大きく、ビームサイズは放射光では通常直径 0.1~0.3 mm 程度、中性子で数 mm~数 cm 程度である。放射光の場合、標準的にはおよそ 10⁻² mm³ 程度の体積の平均構造を評価することになるが、これは析出物等と比べると十分にマクロな領域である一方、加工や接合などのプロセスによって生じる組織のマクロな空間的不均一性と比べると十分に小さい。また、マイクロビーム X 線小角散乱法によればビームサイズはさらに数 μm 程度まで容易に絞ることができることから、X 線を走査することによりナノ構造の光学顕微鏡スケールでの分布の変化をマッピングすることもできる。検出器として CCD などの 2D 検出器を利用するため、実時間その場測定が可能である。このように小角散乱法は、マクロ領域の平均ナノ~マイクロ構造を実時間でその場測定できることが特徴である。

6.1 小角散乱法の原理^{39)~42)}

小角散乱の原理を図 16 に示す。小角散乱では、式 (7) に示すように電子密度の空間分布のフーリエ変換の 2 乗が散乱強度となる。

$$I(q) = \int \Delta\rho(r)\Delta\rho(r'+r)dr \exp(iqr')dr' \quad (7)$$

4

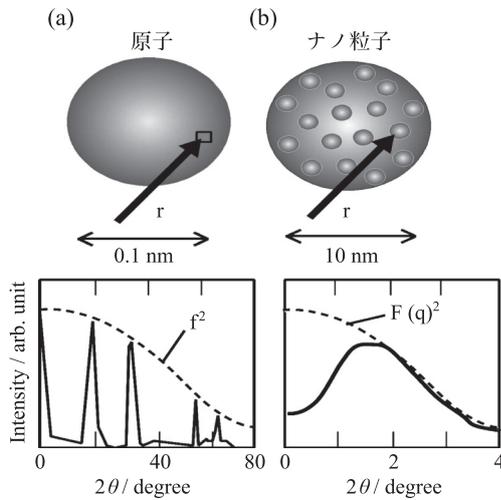


図 16 孤立原子による散乱とナノ粒子による小角散乱の関係

$$\begin{aligned}
 &= \sum_i \int_{\text{particle}} \Delta\rho(r) \Delta\rho(r'+r) dr \exp(iqr') dr \\
 &= \sum_i F_i^2(q) \quad (7')
 \end{aligned}$$

電子密度の空間分布は組織としては組成の異なる析出物などであり、(7) 式を各粒子 i の散乱の和に書きなおすと (7') のようになる。この場合には析出物の形をフーリエ変換したものが形状因子、 $F(q)$ である。これは、原子 1 個の散乱強度とブラッグ回折の関係から類推することができる。図 16 (a) の原子 1 個の散乱強度は原子散乱因子を f として f^2 の角度依存性を持ち、原子が規則的に並ぶことによって回折ピークが f^2 とラウエ関数の積として現れる。同様に (b) のように原子の集合体としての粒子 1 個の散乱強度、 $F^2(q)$ が空間分布することで (b) 下の実線のような小角散乱パターンが観測される。ひずみによって回折ピークの形状や位置が変化するブラッグピークと比較した場合、小角散乱強度ではひずみの影響が体積変化による電子濃度コントラストのわずかな変化程度にしか現れない。つまり、小角散乱はひずみには鈍感な評価手法であり、強い内部ひずみを伴う析出強化合金などでは逆に析出による組成分布だけを分離した定量情報を与えるという観点から有効である。小角散乱法では散乱角がおおよそ数度以下の領域の散漫散乱を測定するため、エバルト球の原点近傍を平面と近似し、入射 X 線に対して試料を固定したまま 2D 検出器で散乱強度分布を一度に測定する。小角領域であっても鋭い回折現象の場合、例えばリソグラフなどにより人工的に作られた周期ナノ構造（回折格子やナノディスクなど）や高分子のマイクロ相分離構造など、小角回折の測定では θ - 2θ 法での測定が必要となる場合がある。

6.2 析出物の評価

小角散乱法が最も得意とするのは析出物などのナノ多粒子系の評価であり、GP ゾーンの時代⁴³⁾ から利用されている。式 (7) に示されるように、析出物形状が既知であれば形状因子、 $F(q)$ も決まるため、散乱強度が種々のサイズをもつ析出物の和であるとして

$$I(q) = \int P(R) F^2(qR) \tilde{S}(qR) dR \quad (8)$$

と表すことによって平均サイズや分布密度を算出する。ここで $F(qR)$ は半径が R の析出物の形状因子 $F(q)$ であり、サイズ分布を考慮すると (7') 式 of 各粒子からの強度の和はサイズ分布密度関数 $p(R)$ に関する積分になる。ここで、 $F(qR)$ は粒子間干渉を表す構造因子である。分布関数決定の方法としては、サイズ分布に対数正規分布などの経験的な関数形を仮定してパラメータフィットを行う方法⁴⁴⁾ と、(8) 式から $F(qR)$ の関数形を既知としてサイズ分布密度関数を直接的に算出する方法^{41), 44)} がある。形状とサイズ分布密度の絶対値がわかれば析出構造について必要な評価はできる。しかし、実際には形状が不定形の場合や測定可能な q の範囲が限定されるなど、モデル上、あるいは測定上の制限でこのような厳密な取扱いが困難な場合がしばしばある。その場合、組織を特徴付けるパラメータとして、慣性半径 R_g (ギニエ近似) ならびに積分強度 Q などのパラメータが、散乱体の形状などを特定しない組織パラメータとして使われる。

$$I(q) = I_0 \exp(-R_g^2 q^2 / 3) \quad (9)$$

$$Q = \int I(q) q^2 dq = 2\pi^2 \Delta\rho^2 V_f (1 - V_f) \quad (10)$$

ここで V_f は析出物体積率である。ただし、針状、板状など極端に異方性のある形状の場合には球平均近似が特徴的なサイズとして適切でないため、別の近似が用いられる⁴⁰⁾⁻⁴²⁾。また、体積率がある程度 (1 割程度以上) ある場合、本来ギニエ近似を適用すべき低角側の強度が粒子間の干渉効果のために強度低下を起し、粒子間距離に対応する角度に強度ピークを作ってしまう。その場合、ギニエ近似による解析結果が妥当であるかをモデル計算などによって検証する必要がある。具体的には (8) 式における粒子間干渉を示す構造因子、 $S(qR)$ の効果を加えたモデル計算を行うが⁴⁴⁾、最近では非線形最小自乗フィッティングのプログラムが公開され⁴⁷⁾、PC の計算性能の向上ともあいまってよく利用される。ただし、ギニエ近似は 3D 形状の析出物ではモデルに依存せず正しいのに対し、粒子間干渉については空間配置に対する仮定 (モデル) に依存することに注意が必要である。

6.3 実時間その場小角散乱法

2D 検出器によって同時に 2D 散乱プロファイル全体が一度に測定できることから、時間分解能をもつ 2D 検出器を利用し、熱処理中、あるいは加工中といったプロセスの過程における組織の変化を実時間で測定することが可能である。時間分解能は、検出器の最大計数率と X 線強度の 2 つの要因より制限される。現在標準的に利用されるイメージインテンシファイア CCD (II-CCD) や半導体ピクセル検出器の場合、1 秒 30 フレーム程度の計測も可能であり、通常の金属材料の加工や熱処理で必要とされる時間分解能は十分満たしている。熱処理中の析出量やサイズなどの変化を調べる研究は、放射光が日本で利用公開された当初から試みられている。比較的定番といってよいのが金属組織評価への応用例であろう^{48), 49)}。

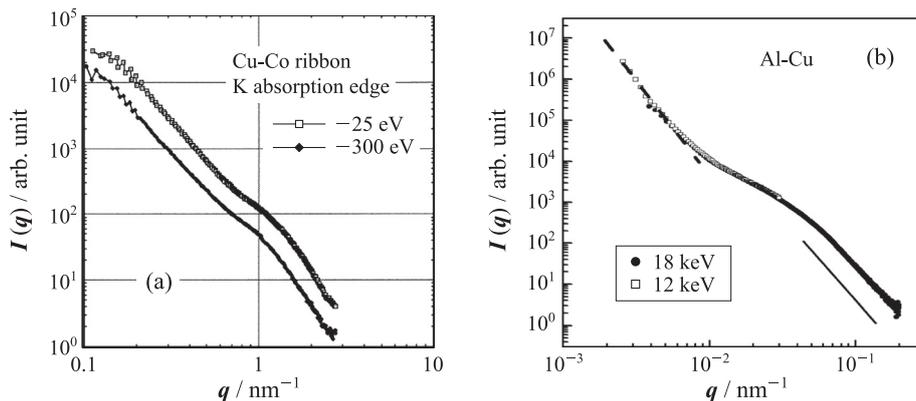


図 18 Cu 中の数 nm の Co クラスターの小角散乱 (a) と Al-Cu 合金中のサブミクロンの Cu 析出物 (b) の小角散乱強度の比較。角度スケールが違っていても強度プロファイルの特長と解析方法は同じである

加工中の組織変化の例として、Al-Ag 合金単結晶を時効温度で熱処理しながら引張変形した場合のその場測定結果を図 17 に示す。微小な GP ゾーンは切断機構による塑性変形によって微細化する一方、時効温度での変形では析出が進行する。これは、拡散が起こる高温で応力荷のかかった析出強化組織がどのような変化を示すかを理解する上で有意義である。

図の散乱パターンは引張試験中のスナップショットであるが、試料は矢印（上下）方向に引張変形を受けている。中心付近のピークが上下に唇型に分離して見える部分が粒子間干渉効果であり、ピーク距離は一点鎖線方向に短く、それに垂直方向に長い。これはゾーン同士の粒子間距離が一点鎖線方向に伸び、垂直方向には短いことを示している。一方、その外側に見られる同心円の強度分布は、GP ゾーンの形状は等方的であることを示している。これは下の模式図に示すように、単結晶の高温引張で起こる組織変化は変形方向への組織の平均的な変化ではないことを示している。切断機構によるゾーンの破壊は拡散によって比較的容易に回復するため、GP ゾーンの形状は球形を保つ一方、すべり方向にせん断が進むことによって生じるゾーンの空間配置の異方性については回復への駆動力がほとんどないため、変形に伴って GP ゾーンの空間配置の異方性は発達し続けるという組織変化を反映している⁵⁰⁾。

6.4 異常小角散乱法

X 線による原子の散乱は基本的には原子番号に比例する散乱因子をもつが、吸収端の近傍の波長に対しては異常分散効果によって原子散乱因子が大きく変化する。小角散乱のコントラストの原因には析出物、介在物、粒界や転位など組織が複雑になるほど多くのものが含まれ、偶然同じ角度領域に散乱強度が重なった場合には切分けが困難である。その場合、ある元素の吸収端での異常分散効果によってその元素の散乱因子のみを変化させることにより、その元素がかかわる小角散乱成分とそれ以外を分離することが可能である⁴²⁾。例えば析出物と粒界のコントラストの分離や析出物の周りの偏析の解析などに有効である⁵¹⁾。異常分散が利用できる元素は透過能の関係で通常 Cr より原子番号の大きな元素であるが、近年軟 X 線領域でも Si の異常分散効果を利用した小角散乱測

定が可能であることが実証されており⁵²⁾、今後の技術開発によって軽金属の異常小角散乱測定が可能になることが期待される。

6.5 極小角散乱法・小角高角同時測定法

小角散乱法はナノスケール程度の特徴的長さ、 D をもつ散乱体を評価するために $q \sim 2\pi/D$ 程度の小角領域の散乱強度を測定する手法である。したがって、 D がさらに大きな構造は原理的には q が小さいより小角度の領域を、 D が格子定数程度に小さければ、対応してより大きな q を測定すればよい。試料と検出器の距離や X 線の発散など、光学系にさらに工夫を加え、より小さな角度領域を測定する手法を極小角散乱法 (Ultra Small-Angle X-ray Scattering, USAXS) と呼ぶ。具体的には通常の SAXS 法が $10^{-1} \text{ nm}^{-1} < q < 10 \text{ nm}^{-1}$ 程度を対象とするのに対し、USAXS 法では $q \sim 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ 程度、粒子径では数 μm 程度までの評価が可能になる。測定の効率から USAXS でも同様に通常 2D 検出器により実時間その場測定が可能となる。SAXS と USAXS では必要とされる角度分解能の桁が違うが、2D 検出器や光学系の位置分解能は大きく変わらないため、通常 USAXS は SAXS より 1 桁程度長いカメラ長（試料と検出器間の距離、10~50 m 程度）を設定できるビームラインで測定される⁵³⁾。例として、Al-Cu 合金を高温熱処理し、粗大析出物が生成している組織からの USAXS プロファイルを小角散乱による Al-Ag 合金の GP ゾーンと比較したものを図 18 に示す。図より、標準的な USAXS は通常の SAXS と比較して、カメラ長以外はほとんどそのまま測定・解析することが可能であることがわかる。したがって、同じ試料に対して比較的短距離 (1~2 m) と長距離 (10~50 m) に同時に検出器を置くことによって、数 nm から数 μm までの広いサイズ領域にわたる構造を同時に測定することも可能である。SAXS とブラッグ (高角回折) についても、SAXS 測定時に試料から数十 cm の位置に同時に 2D 検出器を設置し、格子定数程度の情報から 100~200 nm 程度までのサイズ領域を同時にリアルタイムで測定する小角・高角同時測定 (SWAXS) 法がある。金属系の材料では結晶相の同定やその形状解析と同時に小角散乱強度を測る、あるいはひずみと析出ナノ構造の同時測定などで利用されている⁵⁴⁾。

7. おわりに

放射光は、様々な基礎科学や工学、産業技術の分野で重要な役割を果たしてきた。特に、SPring-8は世界最高輝度のX線が得られる最高性能の放射光施設であり、我が国の科学技術的な優位性を維持するためにも、今後ますます、賢明で精力的な活用が望まれる。実際、個別の技法を見ても、SPring-8等の日本の施設が世界を牽引するものも多く、引続き国際的にも重要な研究成果が期待される。

さて、それぞれの技法は本報の限られたスペースではとても書き尽くせないので、参考となる教科書や解説論文を多く列挙した。参考文献として示した多彩な応用例と合わせて参考にしていただきたい。読者のご興味の範囲でイメージーションを逞しくし、その活用方法を連想いただければと思う。特に、産業利用は数的にも質的にも今後、大きく飛躍させる必要があると感じている。なぜなら、放射光を積極的に活用する企業もあればそれをためらう向きもあり、二極化していると感じるからである。放射光は決して専門家の牙城ではなく、分析計測に長けた日本の技術者には、誰も活用できる素養がある。世界がうらやむ研究施設が日本にある強みがあるのづくり大国日本の明日に最大限活かされることを願ってやまない。

参 考 文 献

- P. Cloetens, E. Bolle, W. Ludwig, J. Baruchel and M. Schlenke: *Europhysics News*, **32** (2001), 46–50.
- A. Ishisaka, H. Ohara and C. Honda: *Optical Review*, **7** (2000), 566–572
- 戸田裕之, 小林正和, 鈴木芳生, 竹内晃久, 上杉健太郎: *顕微鏡*, **44** (2009), 199–205.
- B. P. Flannery, H. W. Deckman, W. G. Roberge and K. L. D'amico: *Science*, **237** (1987), 1439–1444.
- W. Graeff and K. Engelke: *Handbook of Synchrotron Radiation*, **4** (1999), 361–405.
- Y. Suzuki, H. Toda and C. Schroer: *Adv. Tomographic Method Mater. Res. Eng.*, (2008), 181–210.
- H. Toda, K. Uesugi, A. Takeuchi, K. Minami, M. Kobayashi, and T. Kobayashi: *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006), 143112.
- K. H. Khor, H. Toda, J.-Y. Buffière, W. Ludwig, H. S. Ubhi, P. J. Gregson and I. Sinclair: *J. Phys.*, **16** (2004), 3511–3515.
- L. Qian, H. Toda, K. Uesugi, T. Kobayashi, T. Ohgaki and M. Kobayashi: *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005), 241907.
- H. Toda, S. Yamamoto, M. Kobayashi, K. Uesugi and H. Zhang: *Acta Mater.*, **56** (2008), 6027–6039.
- L. Qian, H. Toda, K. Uesugi, M. Kobayashi and T. Kobayashi: *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008), 115505.
- H. Zhang, H. Toda, P. C. Qu, Y. Sakaguchi, M. Kobayashi, K. Uesugi and Y. Suzuki: *Acta Mater.*, **57** (2009), 3287–3300.
- H. Toda, I. Sinclair, J.-Y. Buffière, E. Maire, K. H. Khor, P. Gregson and T. Kobayashi: *Acta Mater.*, **52** (2004), 1305–1317.
- H. Toda, T. Hidaka, M. Kobayashi, K. Uesugi, A. Takeuchi and K. Horikawa: *Acta Mater.*, **57** (2009), 2277–2290.
- H. Toda, T. Nishimura, K. Uesugi, Y. Suzuki and M. Kobayashi: *Acta Mater.*, **58** (2010), 2014–2025.
- H. Toda, K. Minami, K. Koyama, K. Ichitani, M. Kobayashi, K. Uesugi and Y. Suzuki: *Acta Mater.*, **57** (2009), 4391–4403.
- H. Toda, T. Yamaguchi, M. Nakazawa, Y. Aoki, K. Uesugi, Y. Suzuki and M. Kobayashi: *Mater. Trans.* **51** (2010), 1288–1295.
- H. Toda, E. Maire, S. Yamauchi, H. Tsuruta, T. Hiramatsu and M. Kobayashi: *Acta Mater.*, **59** (2011), in press (doi: 10.1016/j.actamat.2010.11.065).
- M. Kobayashi, H. Toda, Y. Kawai, T. Ohgaki, K. Uesugi, D. S. Wilkinson, T. Kobayashi, Y. Aoki and M. Nakazawa: *Acta Mater.*, **56** (2008), 2167–2181.
- H. Toda, K. Shimizu, K. Uesugi, Y. Suzuki and M. Kobayashi: *Mater. Trans.*, **51** (2010), 2045–2048.
- 戸田裕之, 小林正和, 鈴木芳生, 竹内晃久, 上杉健太郎, 非破壊検査, **58** (2009), 433–438.
- 戸田裕之, 小林正和: *まてりあ*, **47** (2008), 191–195.
- 桜井敏雄: *X線結晶解析*, 裳華房, (1967)
- B. D. Cullity: *X線回折要論* (松村源太郎訳), アグネ承風社, (1980)
- 早稲田嘉夫, 松原英一郎: *X線構造解析*, 内田老鶴圃, (1998)
- A. Taniyama, M. Arai, T. Takayama and M. Sato: *Mater. Trans.* **45** (2004), 2326–2331.
- M. Yonemura, T. Osuki, H. Terasaki, Y. Komizo, M. Sato and H. Toyokawa: *Mater. Trans.* **47** (2006), 2292–2298.
- P. Kraft, A. Bergamaschi, Ch. Broennimann, R. Dinapoli, E. F. Eikenberry, B. Henrich, I. Johnson, A. Mozzanica, C. M. Schlepütz, P. R. Willmott and B. Schmitt: *J. Synchrotron Rad.* **16** (2009), 368–375.
- H. Toyokawa, Ch. Broennimann, E. F. Eikenberry, B. Henrich, M. Kawase, M. Kobas, P. Kraft, M. Sato, B. Schmitt, M. Suzuki, H. Tanida and T. Uruga: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A*, **623** (2010), 204–206.
- 豊川秀訓, 兵藤一行: *日本放射光学会誌*, **22** (2009), 256–263.
- 豊川秀訓: *金属*, **80** (2010), 39–44.
- H. F. Poulsen, *Three-dimensional X-ray Diffraction Microscopy*, Springer, Berlin, 2004.
- <http://sourceforge.net/apps/trac/fable/wiki/WikiStart>
- 日本表面化学会: *X線光電子分光法*, 丸善, (1998)
- 小林啓介: *日本物理学会誌*, **60** (2005), 624–631.
- 池永英司: *機能材料*, **28** (2008), 78–85.
- J. J. Yeh and I. Lindau: *At. Data Nucl. Data Tables* **32** (1985), 1.
- T. Doi, K. Kitamura, Y. Nishiyama, N. Otsuka, T. Kudo, M. Sato, E. Ikenaga, S. Ueda and K. Kobayashi: *Surf. Interface Anal.* **40** (2008), 1374–1381.
- A. Guinier and D. Fournet: *Small-Angle Scattering of X-rays*, John Wiley & Sons, N.Y. (1955).
- O. Porod and O. Glatter: *Small-Angle X-ray Scattering*, Academic Press (1982).
- I. Feign and D. Svergun: *Structure analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering*, Plenum (1987).
- A. Naudon: *Anomalous Small-angle X-ray Scattering*, *Frontier of Small-angle Scattering*, ed. by H. Brumberger, Kluwer, (1990), 203.
- A. Guinier: *Nature* **142** (1938), 569.
- S. P. Harkness, R. W. Gould and J. J. Hren: *Philos. Mag.* **19** (1969), 115.
- J. Brunner-Popela and O. Glatter: *Appl. Crystallogr.* **30** (1997), 431.
- S. Pedersen: *Phys. Rev.* **B47** (1993), 657.
- J. Ilavsky *et al.*: <http://usaxs.xor.aps.anl.gov/staff/ilavsky/irena.html>
- H. Okuda *et al.*: *Acta Metall.*, **36** (1988), 899.
- T. Sato *et al.*: *Acta Metall.*, **36** (1988), 1335.
- H. Okuda, S. chiai, K. Ito and Y. Amemiya: *Scr. Mater.*, **46** (2002), 795.
- 奥田浩司, 大高幹雄, 落合庄治郎: *放射光*, **19** (2006), 419.
- H. Okuda, M. Kato, S. Ochiai and Y. Kitajima: *Appl. Phys. Express*, **2** (2009), 126501.
- 奥田浩司, 落合庄治郎: *軽金属*, **60** (2010), 36.
- H. Okuda: *J. Phys. Conf. Ser.*, **247** (2010), 012037.