

X線小角散乱法による金属材料中の微小粒子の粒径分布測定技術

金属材料においてnmオーダーの金属間化合物、炭化物、酸化物などの微小な粒子を基地中に分散させることにより特性の優れた材料が開発されてきた。これらの粒子径やその分布状況はこれまで主として透過電子顕微鏡により評価されてきたが、局所的な評価であり、全体像を把握するのは一般に困難であった。

一方、X線小角散乱法は、高分子の構造やコロイド溶液の粒子の混合状態の研究などに古くから用いられてきた手法であるが、金属材料はX線に対する吸収が大きいことや実験技術上の制約からその応用が遅れていた。しかし、高輝度のX線が利用できるようになり、金属材料への応用も進展をみせてきた。本稿では比較的マクロな領域での微小な粒子の分布の解析が可能なX線小角散乱法の概要と金属材料中の微小粒子の粒径分布測定への応用例を紹介する。

X線小角散乱法の原理と装置

C - 1

X線小角散乱の原理

X線小角散乱(X-ray Small Angle Scattering)とは、X線が物質を透過するときに直射光のまわりの数度の回折範囲内に現れる散漫な散乱である。

小角散乱が起る条件は、ある物質中にその物質と電子密度の異なる数nm~数100nmの粒子が存在している場合であり、結晶・非晶質を問わず散乱を生じる。たとえば金属中の微小析出物、コロイド溶液、樹脂中の結晶粒子などが挙げられ、小角散乱の強度分布からその物質内の粒子や電子密度のゆらぎの構造の特徴をとらえることができる。タンパク質のような大きな結晶や、超格子膜や高分子の長周期構造による回折も小角領域に回折線をあたえるが、ここでは触れない。

小角散乱が起る原理についてその概念図を第1図に示す。電子密度の異なる粒子が分散した系にX線を照射すると、粒子内の電子からの2次波は

互いに重なりあって散乱波を形成する。第1図には球状粒子内の2点A、Bについて、光路差が波長(λ)と等しくなる方向(2θ)への散乱を示す。この 2θ よりも大きな散乱方向では、粒子内のすべての電子からの散乱は、重ね合わせると互いに打ち消すように干渉するので、この領域に散乱は観測されない。また、より小さな散乱角領域においては光路差は小さくなり、散乱波は互いに強め合うような干渉をみせる。この干渉により強め合う角度は、ブラッグの回折条件

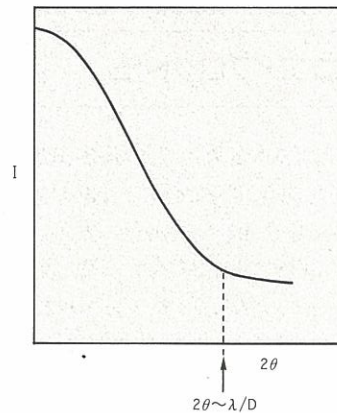
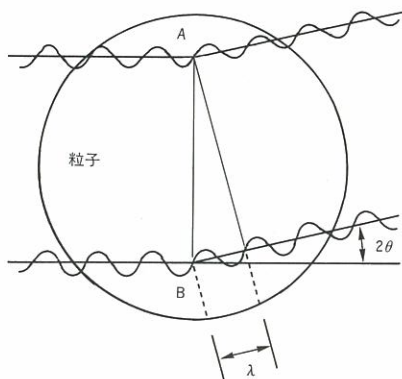
$$\lambda = 2 D \sin \theta \dots\dots\dots(1)$$

λ : 波長

D : 粒径

を満たす散乱角 2θ よりも小さな角度である。

たとえば、波長 $\lambda=0.15\text{nm}$ (CuK α に相当)のX線を用いた場合、粒子の平均の大きさが $D=10\text{nm}$ であれば、小角散乱は約 $2\theta=1^\circ$ よりも小さな角度で干渉により強め合う。



小角散乱の散乱強度と角度の関係は、第1図右の様な曲線となる。(1)式からもわかるように粒子の大きさと散乱角との間には相反の関係がある。すなわち、大きな粒子からの散乱は小さな散乱角領域に起り、小さな粒子からの散乱は、大きな散乱角領域に観測されることになる。また、第1図に示した散乱曲線を解析することにより、粒径およびその分布を知ることができる。

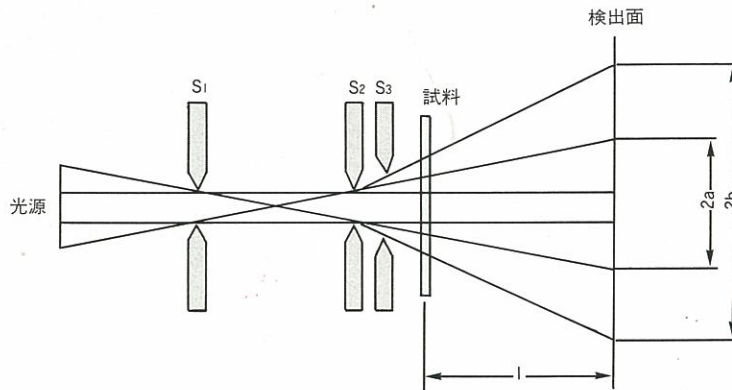
X線小角散乱装置

X線小角散乱装置は、X線発生器、光学系、試料槽、検出器およびデータ処理系からなっている。X線源としては、通常特性X線もしくは単色化されたX線を用いる。小角散乱における散乱強度は通常のX線回折の散乱強度と比較すると非常に弱いため、回転対陰極型のX線発生器を用いたり、放射光のような輝度の高いX線を用いる必要がある。

光学系に関しては、入射線近傍の小角領域の散乱を測定するため、線束をできるだけ細くする必要があり、またできるだけ強度の損失の少ない光学系が望ましい。

そのためにラインスリット型、クラッキー型、ピンホール型などのいろいろの光学系が目的に応じて採用されているが、当社で導入している装置の光学系は、ラインスリット型である。

第2図にその構成を示すが、光源からのX線を第1スリット(S₁)および第2スリット(S₂)で細束化し、これらのスリットからの散乱を第3スリット(S₃)で制限し、試料に照射する構造となっている。試料からの散乱X線は、検出面にそってゴニオメーターを走査しながらシンチレーションカウンタで検出する。なお、空気散乱を除去するために試料と検出器の間に真空パスが挿入されている。角度分解能は(a + b)/lで表されるが、当社の装置では0.1°以下の分解能を有している。



第2図 小角散乱のスリット光学系の一例

C - 2

粒径分布の解析法

ギニエ・プロット法

粒径が均一な場合の小角散乱の強度分布は、Guinierの式にしたがう。すなわち、小角散乱の散乱強度 I は、

$$I = I_e M n^2 \exp(-s^2 R^2 / 3) \quad \dots\dots(2)$$

- I_e : 1 個の電子による散乱強度
- M : 粒子の個数
- n : 1 粒子中の電子の個数

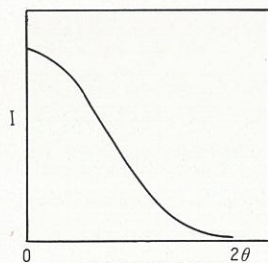
- s : 散乱ベクトル
(= 4πθ/λ, θ : 散乱角)
- R : 粒子の半径

となる。ここで、粒子の大きさを求めるために、両辺の対数をとると

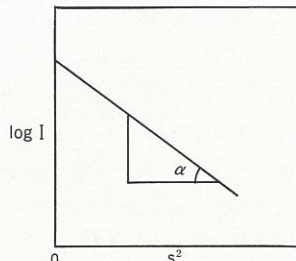
$$\begin{aligned} \log I &= \log(I_e M n^2) - (s^2 R^2 / 3) \log e \\ &= \log K_0 - (R^2 / 3) s^2 \log e \quad \dots\dots(3) \end{aligned}$$

となり、log I - s²図をかけばその直線の勾配から粒子の半径 R が求められる¹⁾(第3図)。

1) A.Guinier:Ann. Phys., Vol.12(1939),p.161

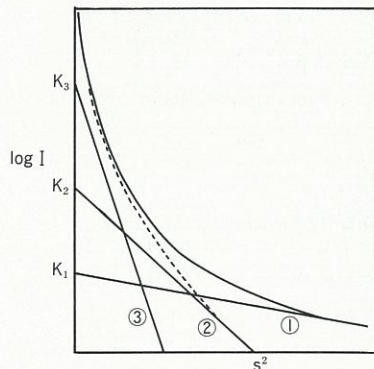


(a) 散乱強度曲線



(b) log I - s²図

第3図 ギニエ・プロット法による粒径分布解析



第4図 Fankuchen法による粒径分布解析

Fankuchenの方法

金属材料中の粒子の場合、粒径の均一な系はほとんどなく、通常ある分布をもっている。このような場合の $\log I-s^2$ 図は曲線となり、解析には Fankuchenの方法²⁾が用いられる。散乱角が最も大きい散乱X線は、最も小さな粒子によるものと考えられるので、第4図のように $\log I-s^2$ 図の高角度側より接線(直線①)を引き、縦軸との交点 K_1 と勾配を求める。次に、最初の強度から接線の強度を差し引いたものを改めてプロットする(図中の点線)。以下同様に接線(直線②, ③...)を引き、接線の勾配と切片 K_n を順次求める。この操作により得られた接線の勾配より式(3)を用いて各粒子の平均半径 R_n が求められる。また、各粒径の粒子の重量比 $W(R_n)$ は

$$W(R_n) = k \frac{K_n}{R_n^3} \dots\dots\dots(4)$$

k: 定数

となり、これから粒径分布の相対値が求められる。粒子の形状(球、楕円体、直方体など)と粒子半径の関係は文献³⁾に示されている。ギニエ・プロット法および Fankuchenの方法以外に、Porodの解析法⁴⁾や Hosemannの解析法⁵⁾がある。

2) I.Fankuchen, et al.: Ind. Eng. Chem., Vol. 37(1945), p.158

3) A.Guinier, et al.: Small Angle X-ray Scattering, (1955), John Wiley & Sons Inc.

4) G.Porod, et al.: J.Polymer Sci., Vol.16, (1955), p.163

5) 仁田 勇: 「X線結晶学(下)」, (1961)丸善 p.618

応用例

一般に、金属材料の場合には有機物や水溶液と比較してX線の吸収が大きいため、X線が十分に透過できる厚さにする必要がある。測定に最も適した厚さは、金属材料の種類とX線の波長の組合わせによって異なるが、一般的には、数 μm ~数100 μm 程度である。

したがって、試料をこの程度の厚さの薄片にする必要がある。ペーパー研磨やバフ研磨のような機械研磨だけでは困難な場合には、電解研磨を併用する。ここでは銅合金中の微小析出物の粒径分布を解析した例を紹介する。

写真1に透過電子顕微鏡(TEM)による銅合金中の微小析出物の観察例を示す。数10nmの比較的大きな粒子と数nm程度の微小な析出物が観察される。この微小な析出物の数密度はかなり大きくかつびずみ場をとまなっていると考えられるので、TEM観察によりこれらの粒子の大きさとその分布状況を知るのは困難であると考えられる。また、局所領域での情報であるために、全体的な分布状況の知見を得るのは困難である。

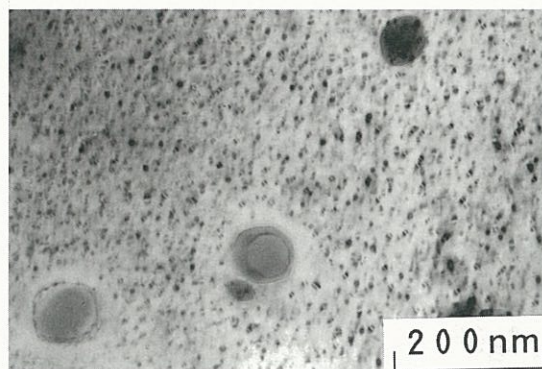


写真1 銅合金の透過電子顕微鏡写真

この合金に対してX線小角散乱法により析出物の粒径分布の測定を試みた。試料は、切断、機械研磨の後に、電解研磨によりX線が透過する厚さに調製した。X線は $\text{MoK}\alpha$ (波長 $\lambda = 0.07093\text{nm}$) を用いた。

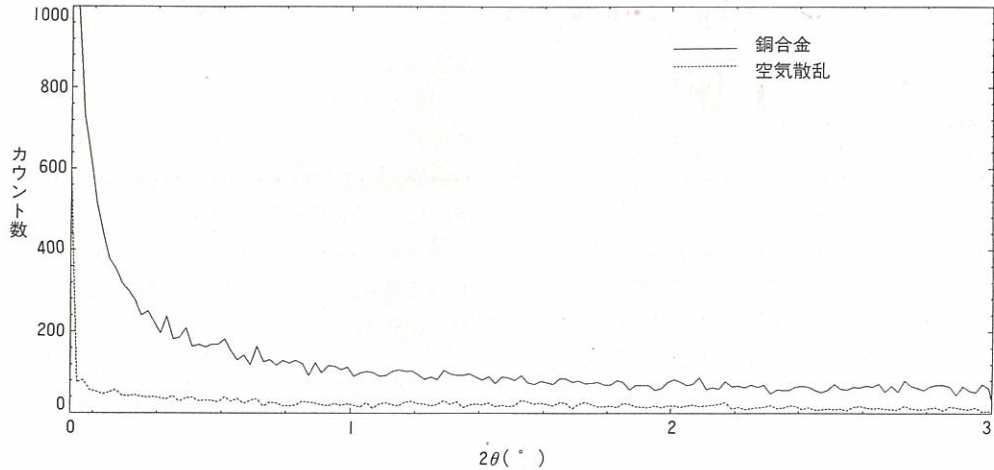
第5図に小角散乱の測定結果のプロファイルを示す。バックグラウンド(主に、光学系の寄生散乱、

空気散乱、検出器ノイズが原因)を測定した結果も、同図内に表示した。

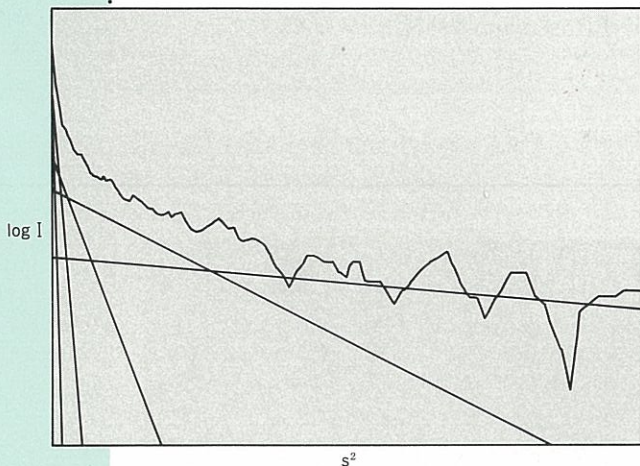
この散乱プロファイルよりバックグラウンドを差し引いた後、ギニエ・プロットした結果を第6図に示す。log I-s²図は曲線となり、粒径の異なる粒子が存在していることがわかる。そこでこれをFankuchenの方法により解析を行った。第6図に

その結果をあわせて示す。

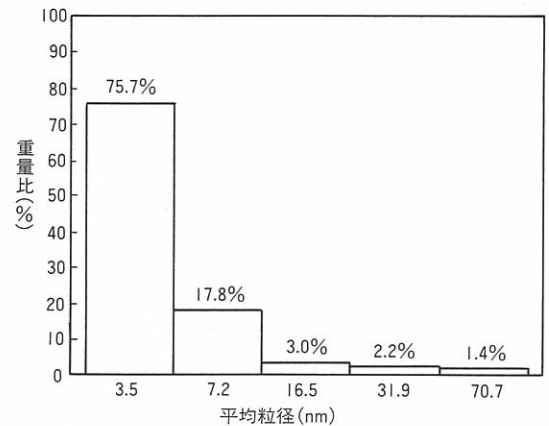
これより、粒径とその分布を計算した結果を第7図に示す。平均粒径3.5nmの粒子が約76%、7.2nmの粒子が18%であり、これらの微小な析出物が大半を占めていることがわかる。このように、金属中の微細な析出物について、その大きさと相対的な分布が得られることがわかる。



第5図 銅合金のX線小角散乱プロファイル



第6図 銅合金のX線小角散乱の解析例



第7図 銅合金中の微小析出物の粒径分布

X線小角散乱法についてその原理、金属材料への応用例を紹介した。今後、放射光のように高輝度なX線が手軽に利用できるようになれば、さらに応用範囲は広がるものと期待される。金属材料や各種材料の微小構造評価などにおいて皆様のお役に立てることができれば幸いである。

[神戸事業所 物理解析室 建石 剛]