

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18360304
 研究課題名 (和文) コヒーレント X 線回折顕微鏡による金属材料中の 3 次元メゾ組織のその場観察
 研究課題名 (英文) In-situ observation of 3 dimensional meso-scopie structures of metallic materials by coherent x-ray diffraction microscopy
 研究代表者
 松原 英一郎 (MATSUBARA EIICHIRO)
 京都大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：90173864

研究成果の概要：コヒーレント X 線回折顕微鏡(CXDM: Coherent X-ray diffraction microscope)法を用いて、金属材料中のナノ組織観察の方法を確立することが本研究の目的である。軽量・高強度材料として実用上重要なアルミ基、マグネシウム基合金中の微細組織観察を通して、この CXDM 法の金属材料に応用する場合の問題を明らかにし、それらを解決して、CXDM 法を金属材料中の微細組織観察のための材料評価技術として確立する。CXDM 法では、試料から得られるスペックルパターンと呼ばれる鋭い回折強度分布を精密に測定し、反復位相回復法を用いて回折プロファイルから試料の透過像を得る。この際に、位相回復を正確に行うために、オーバーサンプリング条件を満足する必要がある。ただ、現状での検出器の測定領域の大きさや位置分解能による制約から、測定試料の大きさは直径 $1\mu\text{m}$ 程度に制限されている。この試料の物理的大きさに制限されないタイコグラフ法と呼ばれる手法についても実験的に調べた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	9,000,000	2,700,000	11,700,000
2007 年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2008 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：金属物性

キーワード：コヒーレント X 線回折、X 線回折イメージング、合金析出物、放射光

1. 研究開始当初の背景

位相の揃ったコヒーレントな X 線による回折プロファイルを解析して実空間での物質構造を得ることができるコヒーレント X 線回折顕微鏡(CXDM)法が、現在、第 3 世代放射光源を用いて研究されている。「この CXDM 法を用いてどのような物質の内部構造を解明できるのか」ということについて研究が行われて

おり、生体高分子などへの応用が試みられている。我々は、この CXDM 法が金属材料中のナノスケールの微細組織構造観察に極めて有効であると考えている。CXDM 法を用いて我々が観察できるのは、 μm オーダーのバルク試料内部の微細組織の全体像であり、透過電子顕微鏡(TEM)では観察が難しい構造情報である。さらに、CXDM 法は非破壊試験であり、

組織の静的観察にとどまらず、外部からの応力負荷下での組織変化や加熱による組織の経時変化などの動的観察に応用することができる。すなわち、この CXDM 法は、機械特性などの物性と金属材料中の微細組織の関わりや、組織の成長・消滅などを、ナノスケールの分解能の3次元像として可視化できる新しい強力な材料評価技術として期待される。さらに、この CXDM 法は、第3期科学技術基本計画の中の国家基幹技術の有力候補と目される X 線自由電子レーザーの材料科学への応用を考える際の基礎研究としても位置づけることができる。

2. 研究の目的

CXDM 法を用いて、金属材料中のナノ組織観察の方法を確立することが本研究の目的である。軽量・高強度材料として実用上重要なアルミ基、マグネシウム基合金中の微細組織観察を通して、この CXDM 法の金属材料に応用する場合の問題を明らかにし、それらを解決して、CXDM 法を金属材料中の微細組織観察のための材料評価技術として確立する。なお、本研究で観察対照とするのは、高強度と高延性の両方を兼ね備えた性質を実現するための熱処理（例えば、アルミ合金の2段時効処理）を施して、10~100nm オーダーの中間相が析出した組織である。試料内部に分布するこのサイズの組織を観察する方法は、TEM などの既存の材料評価技術では難しい。そのため、あえてこのサイズの組織観察を目標とし、既存の手法にはない特長ある材料評価法として CXDM 法を完成したい。

3. 研究の方法

本研究目的の達成のために、研究代表者および研究分担者らは役割を明確にし、相互に連携し共同研究を進めた。試料の調整、および析出構造の評価などは京大工の研究代表者が担当する研究室に既存の装置を用いて、松原と市坪が行った。ただ、析出相の組織評価に有効であり、X線顕微鏡観察(XM)におけるスペクトルパターンの強度および分布などの目安になる X 線小角散乱測定に関しては、同じ機関に所属する奥田が行った。このようにして調整した試料を SPring-8 に持ち込んで、理化学研究所のビームラインにおいて、石川 X 線干渉光学研究室が管理する測定装置を用いて、研究分担者である西野・香村・高橋らと共同して測定を行った。また、得られたデータについても、高橋らと共同で解析を行い、金属材料中の微細組織に関する構造データを得た。このような研究サイクルを繰り返し、本研究の目的である X 線顕微鏡観察による金属材料微細組織観察法の確立と、応用研究として、Al 基および Mg 基合金における良好な機械特性実現のための最適微細組織に関する知見を得た。

4. 研究成果

(1) 金属試料を使った X 線回折顕微鏡測定実験

中間平衡相 σ が析出した 2000 系 Al-Cu-Mg アルミニウム合金(A2014-T6)の約 $1 \mu\text{m}$ 直径の試料にコヒーレント X 線回折顕微鏡法を適用し、合金試料内部構造のイメージングの可能性について検討した。測定は、スプリング 8 の BL29XUL で実施した。また、試料の 3 次元形状を結像するために、入射光に直交する水平軸周りで $\pm 70^\circ$ の範囲で 5° の間隔で回転し、コヒーレント X 線回折パターン

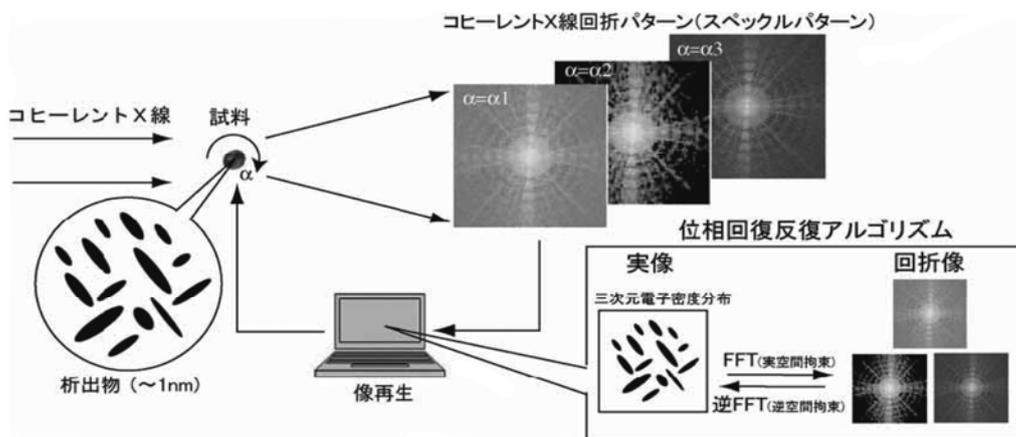


図1 SPring-8で行われているコヒーレントX線回折によるX線顕微鏡観察法。

(スペックルパターン)を合計 70 個測定した。その結果、透過像については十分な分解能で、試料内部の電子密度差及び試料厚さを反映したコントラストを得ることができた。さらに、これらすべてのプロファイル为满足するように試料内部の電子密度の3次元分布を結像させることに成功した。このような金属内部の析出物の可視化は、世界ではじめての試みである。得られた内部構造の妥当性を議論する目的で、同じ試料を電子顕微鏡で観察した。試料中の析出物が示す板状の形状はX線回折顕微鏡でも再現できたが、実際よりかなりぼやけた形状で再生された。これは、入射X線強度などの制約から現状ではX線回折顕微鏡の分解能は数10nmであり、測定された電子密度分布のコントラストが100nmのオーダーまで広がったためと考えられる。

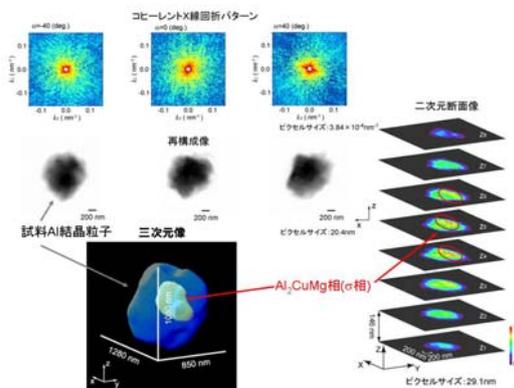


図2 X線回折顕微鏡で観察されたアルミ合金中の介在物の3次元像。

(2) 試料形状による制約の解決に向けた試み

X線回折顕微鏡測定では、試料から得られるスペックルパターンと呼ばれる鋭い回折強度分布を精密に測定し、反復位相回復法を用いて回折プロファイルから試料の透過像を得る。この際に、位相回復を正確に行うために、オーバーサンプリング条件と呼ばれる式(1)で与えられるスペックルパターンの角度の拡がりの半分以下の角度分解能で測定する必要がある。

$$(\text{スペックルパターン角度拡がり}) = \lambda / a \quad (1)$$

測定の精度は、試料から検出器までの距離と検出器の CCD のピクセルサイズによって決まる。試料から検出器までの距離は1mのオーダーであり、ピクセルサイズが30μmであることから、検出分解能は30μradである。この検出分解能でスペックルパターンを、オーバーサンプリング条件を満足するように測定するためには、スペックルパターンの拡

がり、検出分解能の2倍以上である必要がある。すなわち、測定に用いるX線の波長が0.1nm近傍であることを考慮すると、測定対象となる試料サイズは1μm以下である必要がある。したがって、現在我々が測定に用いる試料は直径1μm程度の粒子形状の試料を測定に用いる。ただ、このような試料の制約は、X線回折顕微鏡を多くの人々に利用できるようにする上で、障害となる。そのため、この試料形状に制限されることなく、測定ができる方法を考案することが必要である。

そこで、粒状試料以外の試料も用いて測定を行い、その妥当性について検討を行った。図3に示すような幅が1μmの線状試料を用いて測定を行い、図4に示すスペックルパターンから線状試料の投影像の結像試験を行った。その結果、得られた像の解像度を改善するためには、測定方法や結像方法にさらなる改良が必要であるが、幅が1μm程度の線状試料であれば、X線回折顕微鏡を用いて像を再生できる可能性があることが明らかになった。ただ、線状試料の長手方向のオーバーサンプリング条件は満足されていないにもかかわらず、試料形状の再生ができたように見えることについては、その妥当性をさらに検証する必要があることが明らかになった。

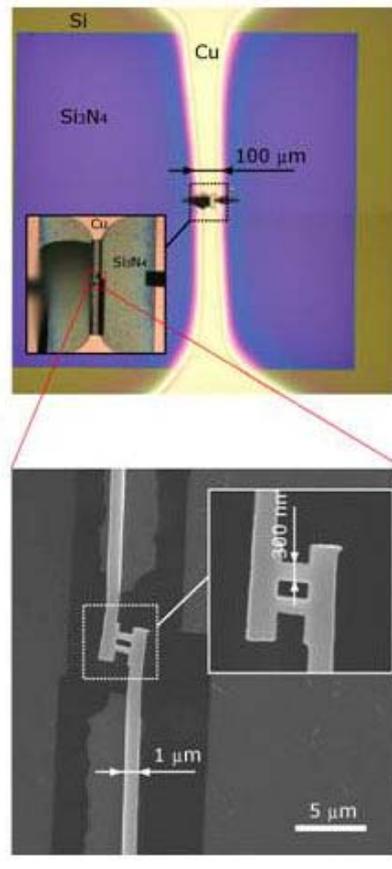
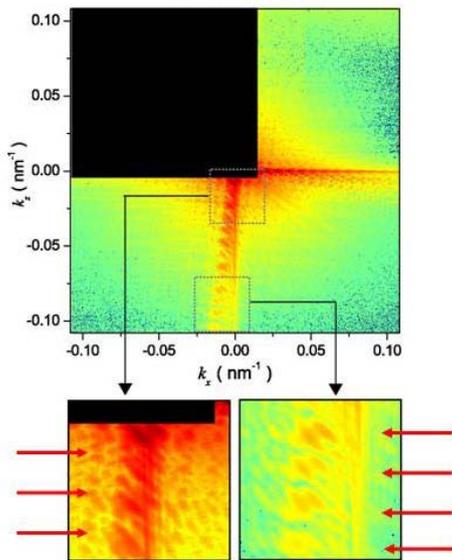
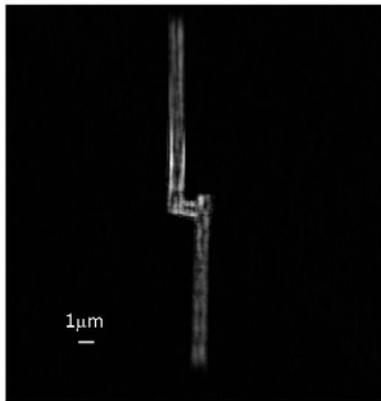


図3 線状試料からのスペックルパターンの結像試験のために作製した試料。



(a)



(b)

図4 (a) 図3の線状試料から得られたスペックルパターンと、(b) そのスペックルパターンから得られた試料の透過像。

(3) タイコグラフ法による像再生の実験

測定には、 $10\mu\text{m}\phi$ のピンホールで得られるコヒーレントビームを利用する。これまで測定対象となってきた試料はすべて、この入射ビームに完浴状態で測定行ってきた。しかし、先にも述べたように、測定試料の幅を広げるためにはビームサイズ以上の試料の測定の可能性を検討する必要がある。そのための測定方法として我々が現在検討しているのがタイコグラフ法 (J.M.Rodenburg et al., PRL, 98, 034801 (2007)) である (図5)。この方法を用いることにより、試料がビームサイズ以上の場合についても位相回復が可能になり、試料サイズの制約を取り除くことができると考えている。このタイコグラフ法による位相回復の可能性についても検証した。その結果、試料からの散乱強度が弱い場合に

は、像の再生が困難であることも明らかになった。

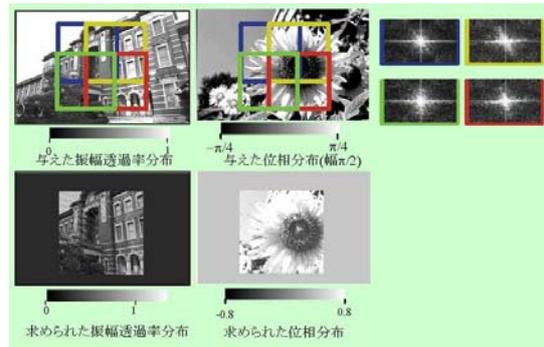


図5 テストパターンを使って行われたタイコグラフ法による位相回復実験。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計5件)

- ① Coherent x-ray diffraction measurements of Cu thin lines, Takahashi, Y; Furukawa, H; Kubo, H; Yamauchi, K; Nishino, Y; Ishikawa, T; Matsubara, E, SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS, 40 (6-7), 1046-1049, 2008, 査読有
- ② Element-specific hard x-ray diffraction microscopy Takahashi, Y; Kubo, H; Furukawa, H; Yamauchi, K; Matsubara, E; Ishikawa, T; Nishino, Y, PHYSICAL REVIEW B, 78 (9), Art. No.092105, 2008, 査読有
- ③ Mesoscopic structure analysis of metallic materials by coherent x-ray diffraction microscopy, Y.Takahashi, Y. Nishino, T. Ishikawa, E. Matsubara, SPring-8 Research Frontier, 2007, 査読有
- ④ Approach for three-dimensional observation of mesoscopic precipitates in alloys by coherent x-ray diffraction microscopy, Y.Takahashi, Y. Nishino, T. Ishikawa, E. Matsubara APPLIED PHYSICS LETTERS, Art.No.184105, 2007, 査読有
- ⑤ 松原英一郎, 市坪 哲, 高橋幸生, 放射光およびX線回折法によるアルミニウム構造解析の例, 軽金属, 56(11), 635-638 (2006), 査読有.

〔学会発表〕(計9件)

- ① X線レーザーを用いた材料科学現象の可視化について, ○松原英一郎, 西野吉則, 香村芳樹, 高橋幸生, 第3回X線自由電子レーザーシンポジウム人類未踏・X線レーザーの威力と未来, 東京, 2008年1月16日
- ② コヒーレント散乱による材料科学現象可視化のための基盤技術開発, ○松原英一郎,

学振第 176 委員会第 10 回研究会, 東京, 2008 年 3 月 3 日

③ Imaging of eutectic structures in a SnZn cast alloy by coherent x-ray diffraction microscopy, ○Y.Takahashi, Y. Nishino, T. Ishikawa, E. Matsubara, Buried' Interface Science with X-rays and Neutrons 2007, 仙台, 2007 年 7 月 22-24 日

④ A New Technique for three dimensional internal structure analysis of metallic materials: Coherent X-ray diffraction microscopy, ○Y.Takahashi, Y. Nishino, T. Ishikawa, E. Matsubara, 2007 Denver X-ray Conference, デンバー (アメリカ), 2007 年 7 月 30-8 月 3 日

⑤ コヒーレント X 線回折顕微鏡による金属材料の三次元メゾ組織解析, ○高橋幸生・西野吉則・石川哲也・松原英一郎 第 20 回日本放射光学学会年会, 2007 年 1 月 14 日

⑥ X 線自由電子レーザー光を用いた材料科学現象の可視化, ○松原英一郎・西野吉則, X 線自由電子レーザー利用推進研究課題」シンポジウム, 東京, 2006 年 12 月 5 日

⑦ X 線自由電子レーザー光を用いた材料科学現象の可視化, ○西野吉則・松原英一郎, XFEL シンポジウム, 東京, 2006 年 11 月 7 日

⑧ コーレント X 線回折顕微鏡による金属材料の三次元メゾ組織観察, ○高橋幸生・西野吉則・石川哲也・松原英一郎, 日本金属学会・2006 年秋期大会, 新潟, 2006 年 9 月 17 日

⑨ コーレント X 線回折顕微鏡による Sn-Zn 共晶合金の内部構造, ○高橋幸生・西野吉則・石川哲也・松原英一郎, 日本金属学会・2006 年秋期大会, 新潟, 2006 年 9 月 17 日

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松原 英一郎(MATSUBARA EIICHIRO)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 90173864

(2) 研究分担者

高橋 幸生(TAKAHASHI YUKIO)

大阪大学・大学院工学研究科・特任講師

研究者番号: 00415217

西野 吉則 (NISHINO YOSHINORI)

理化学研究所・X線自由電子レーザー計画推

進本部利用グループ・主任研究員

研究者番号: 40392063

奥田 浩司(OKUDA HIROSHI)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 50214060

香村 芳樹(KOMURA YOSHIKI)

理化学研究所・X線自由電子レーザー計画推

進本部利用グループ・専任研究員

研究者番号: 30270599

市坪 哲(ICHITUBO TETSU)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 40324826