

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18944

研究課題名（和文）ナノ構造分布をもつ構造体の3次元特性の非破壊評価をめざすテンソルトモグラフィの実現

研究課題名（英文）A trial approach for tomographic microstructure examination towards evaluation of tensor quantity

研究代表者

奥田 浩司（OKUDA, HIROSHI）

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：50214060

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：金属基複合系材料に対する散乱トモグラフィーを定量評価手法として提示するとともに、異方性を含む試料に拡張し、その測定効率化に関する検討をおこなった。第一段階としての定量性確立に関しては均一な時効硬化性材料の析出組織評価法として確立している小角散乱絶対評価と同レベルでの定量性をもった散乱トモグラフィー像を多層試料や組成傾斜界面に対して得た（現在投稿準備中）。異方性をもち試料（テンソル化）については実験については効率の基準となる直接法での試験はおこなえたものの、手法の大幅な変更による実験については後半時期がCOVID19による放射光施設での実験キャンセルや延期にともない、計算上の検討にとどまった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の前半部分では、接合や傾斜組成といったマクロな不均一構造を持つ構造材料の内部のナノ構造分布を非破壊で評価することができる散乱トモグラフィー法の定量化を金属材料に対して実現するという点で、これまでの材料試験評価法で抜け落ちていたスケールである、ナノスケール構造のマクロ領域にわたる分布状況の評価を実現するという意義を持ち、後半部分でその実用材への拡張に不可欠な展開の考え方を検討した。

研究成果の概要（英文）：Small-Angle X-ray Scattering tomography has been applied to multilayered precipitation hardened sample or pillar sample with concentration gradient, to assess quantitative information of the distribution of precipitation nanostructures, and extended to weakly anisotropic samples. As the first step, quantitative SAXS tomography of target light-metal composite sample with isotropic nanoprecipitates have been examined to realize SAXS tomography with absolute units. Then, brute-force measurements for the weakly anisotropic samples have been tried to examine if such natural extension of isotropic SAXS tomography works out in principle. We concluded that with precise control of stages, it is in principle technically possible to perform SAXS absolute measurements for such materials, but with huge amount of measurement time. For

研究分野：放射光材料組織評価

キーワード：放射光小角散乱法 トモグラフィー 析出強化材料 軽金属複合材料 拡散相変態

1. 研究開始当初の背景

(1) 金属系複合材料における散乱トモグラフィーの現状と背景

本研究提案を行う時点での散乱トモグラフィーの状況は、散乱能が高く吸収の小さな高分子及び生体試料についての実験的な検証が進んでいるという段階であった。一方結晶性材料である金属材料および無機系複合材料に対しては通常のスカラートモグラフィーによるコントラストの強調、高分解能化に焦点をあてた研究が精力的に進められていた。我々は軽金属系の材料において機械的強度を担う主要な強化要素であるナノ析出物の分布が複合材料化や接合によってマクロな領域で不均一な分布形態をとることがそのような金属系複合材や接合材の力学特性に大きな影響を与えることから、非破壊で内部の析出強化による強度分布を推定するための手法開発を行うことが必要であると考えに至った。提案時点での現状としては上述のように、吸収が小さい試料については散乱強度の補正に実験的な困難がほとんどないこと、生体材料の例では散乱トモグラフィーのうち、必要な計測量としては決まった分子サイズ・格子定数に対応するピークの向きがとらえられれば解析可能な対象が試みられていた。

(2) 金属材料の可視化に関する背景

金属材料における可視化に関しては戸田らはじめ複数の研究者によって通常のトモグラフィーの高分解能化（検出器の高分解能化、FZP をはじめとする光学系利用、位相コントラストなどの利用によるエッジ検出技術など）により、領域分割技術としての高性能化が著しく進展を見せていた。一方、ナノ組織の定量評価という特徴を持つ散乱に関しては散乱評価手法が可視化研究と連携した研究が行われるには至っていなかった。

(3) 以上を踏まえた研究背景

以上より我々は吸収が強い金属材料に対する散乱トモグラフィーを実現するとともに、その異方性の評価を実現するために必要な測定法、解析法の観点からの新たなアプローチの開発が必要とされていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は3次元ナノ構造分布をもつ金属系ナノ強化材料の機能を非破壊で評価する有力な方法であると期待される異方性小角散乱強度に対するトモグラフィー法を実現するために必要な手法である強い吸収を持つ材料での散乱吸収のトモグラフィー定量取得に必要な実験条件を確定し、異方性へ発展させるうえで壁となる、測定データ量(測定時間)と解析における計算コストの爆発的増加という問題を解決するための解決策を探索することにある。従来のスカラートモグラフィー法は各点(ボクセル)に帰属する物理量として吸収計数などのスカラール量を決定する手法である。一方、ボクセル内部のナノ構造情報を明らかにするためにはボクセル帰属量として構造のフーリエ変換成分、例えば小角散乱強度を決定する方法が必要になり、等方的であれば散乱強度曲線(1次元：ベクトル)、異方的ならば3次元強度分布(テンソル)量を測定・評価しなければならない。散乱トモグラフィーでは試料後方で2次元に広がる散乱強度を計測する必要があるため、吸収トモグラフィーと異なり、ペンシルビームを用いた計測が必要となる。厳密な測定では単色平行な微小 X 線が必要とされるが、実験的に可能な方法での条件の緩和による高効率化を検討する。

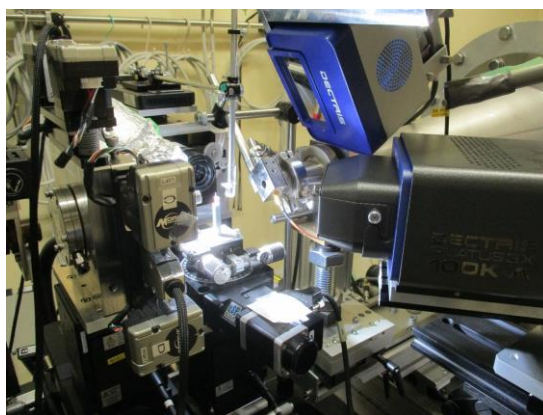
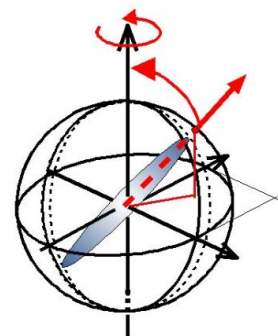


図1 回折運動散乱トモグラフィー装置

3. 研究の方法

(1) 標準散乱トモグラフィーデータの測定と検証

析出強化複合材の散乱トモグラフィーでは上述のように単一ピーク位置を確認するのではなく、散乱強度プロファイルとして散漫な散乱を最低 2 桁以上のダイナミックレンジで取得して分解する計測が、有機試料と比べて強い吸収を生じる試料に対して必要とされる。そのため、良好な透過率（吸収像形成に必須）と同時に十分な散乱強度（散乱断面積）を確保するという相反する要請のバランスをとった測定条件を設定する必要があり、この条件を満たしたうえでの異方性評価を実現しなければならない。そのため、まず等方的、あるいは弱い異方的組織を持つ析出試料での一次元組織評価と 2 次元のベクトルトモグラフィー計測および解析をおこなった。良好な吸収像とともに明確な散乱像が得られる条件を検討した。

この測定の概要を図1に示す。散乱異方性の評価の検討のため、大傾斜ステージを組み込み、

(2) 測定時における多波長利用測定法の検討

上記のトモグラフィー測定は単色平行マイクロビームによる走査を行うことで実現されるが、強い異方性を持つ組織を計測点を間引いてストリークなどの計測漏れを防ぐ方法としてビームを必要の見込み角を持つ収束系とするか、ビームの平行性は維持したまま波長分布をもたせるかが選択肢となる。本研究では後者の検討を行った。

(3) 測定点の間引き

測定点の間引きの方法として、波長分布によるエバルト球の幅を角度間隔間引きとして用いる方法と、試料の集合組織に基づく測定方位の限定の2つの方向がある。後者については散乱トモグラフと回折の同時測定を行った。

4. 研究成果

(1) 金属材料における散乱トモグラフィーの基準データ取得と評価

Al合金の多層試料を用い、試料組織分布の概要を評価するために等方的及び異方的な析出物を形成する組み合わせとして Al/A1 Zn/Al 系および AlMg/AlZn/AlMg 系 3層試料を用いた。多層試料の組織分布の評価として、まず散乱トモグラフィー測定に使用する条件のマイクロビームによる1次元走査測定をおこなった。図2、3は得られた1次元走査に基づく組織分布評価の結果を示している。ほぼ等方的な析出部が形成されている図2の場合には散乱プロファイルから得られる構造パラメータは試料の強度分布をよく説明し、定量組織解析が実現していることが示された。図3は相互拡散領域に関し、一部の組成領域について異方的な析出物が形成されているものであるが、この場合には組成領域を分割した解析が必要になるものの、同様に定量組織解析が可能であることが示された。これらの散乱測定に用いたビーム及び計測システムを前提に、図1に示す散乱トモグラフィー測定を行った。

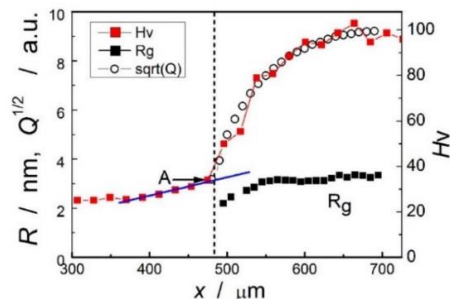


図2 等方性析出物の1d走査SAXS

図4はほぼ等方的な析出組織をもつ Al/AlZn/Al の多層試料を熱処理により人工的な相互拡散領域をもつ組成傾斜材とした試料に対して傾斜量 $\chi = 0$ での吸収トモグラフィー (スカラートモグラフィー) と、小角散乱のトモグラフィーより得られる積分強度 (Q) の分布状態を示している。吸収トモグラフィーのマップは柱状試料の内部の吸収係数ぶんぶが純 Al 領域と Al-Zn 領域の3層構造に明確に分かれていること、その界面に相互拡散領域が存在することがわかる。一方散乱トモグラフィーの結果では、析出物の存在する領域での小角散乱積分強度が値を持つ領域 (析出領域) が1次元走査における固溶限に対応する位置より高組成側の中央部にのみ存在し、散乱トモグラフィーが明確に小角散乱を与える析出物の定量分布状態を示している。したがって本条件で吸収、散乱ともトモグラフィー評価が $20 \mu\text{m}$ 分解能で実現できたと結論された。ここで X 線のエネルギーは金属材料の吸収トモグラフィーで通常用いられるものよりかなり低いものを利用している。これは吸収信号の S/N を優先すると散乱断面積に対して十分な統計を得られないためである。この条件での測定では $20 \mu\text{m}$ 分解能での 0.5 mm 角試料の評価で SPrig8 のアンジュレータビームラインを利用して一断面およそ3時間程度の計測が必要であった。この計測条件では吸収係

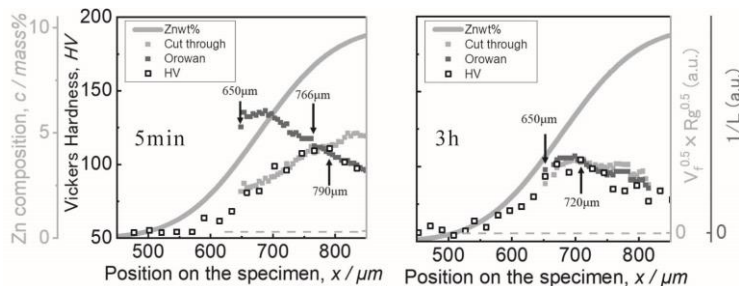


図3 異方性粒子を含む3層板の1d走査SAXS

図4はほぼ等方的な析出組織をもつ Al/AlZn/Al の多層試料を熱処理により人工的な相互拡散領域をもつ組成傾斜材とした試料に対して傾斜量 $\chi = 0$ での吸収トモグラフィー (スカラートモグラフィー) と、小角散乱のトモグラフィーより得られる積分強度

(Q) の分布状態を示している。吸収トモグラフィーのマップは柱状試料の内部の吸収係数ぶんぶが純 Al 領域と Al-Zn 領域の3層構造に明確に分かれていること、その界面に相互拡散領域が存在することがわかる。一方散乱トモグラフィーの結果では、析出物の存在する領域での小角散乱積分強度が値を持つ領域 (析出領域) が1次元走査における固溶限に対応する位置より高組成側の中央部にのみ存在し、散乱トモグラフィーが明確に小角散乱を与える析出物の定量分布状態を示している。したがって本条件で吸収、散乱ともトモグラフィー評価が $20 \mu\text{m}$ 分解能で実現できたと結論された。ここで X 線のエネルギーは金属材料の吸収トモグラフィーで通常用いられるものよりかなり低いものを利用している。

これは吸収信号の S/N を優先すると散乱断面積に対して十分な統計を得られないためである。この条件での測定では $20 \mu\text{m}$ 分解能での 0.5 mm 角試料の評価で SPrig8 のアンジュレータビームラインを利用して一断面およそ3時間程度の計測が必要であった。この計測条件では吸収係

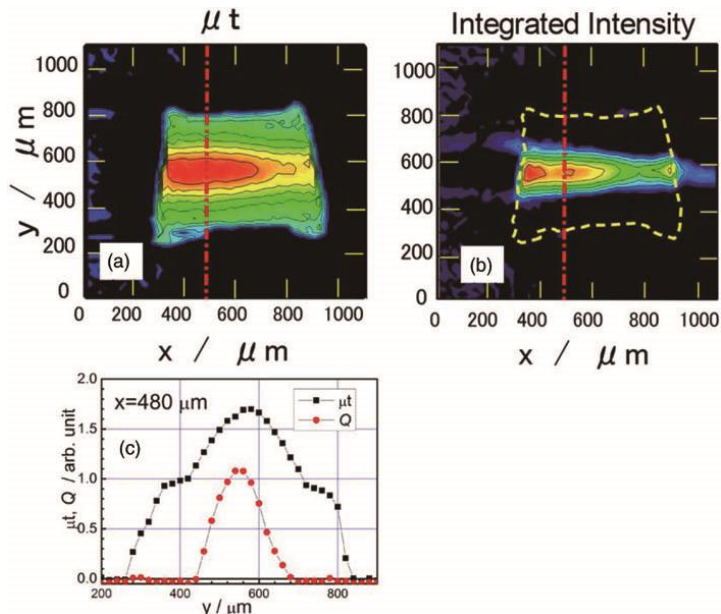


図4 Al/AlZn/Al 3層板の吸収および SAXS(Q)トモグラフィー像

これは吸収信号の S/N を優先すると散乱断面積に対して十分な統計を得られないためである。この条件での測定では $20 \mu\text{m}$ 分解能での 0.5 mm 角試料の評価で SPrig8 のアンジュレータビームラインを利用して一断面およそ3時間程度の計測が必要であった。この計測条件では吸収係

数に関するトモグラフィーの結果の解析は内部の組成分布を再構成する程度の定量性を保持したうえで積分強度分布は一次元走査測定で示された定量性が得られることがわかった。一方さらに吸収係数からの高効率化を図るためにさらに3 keV 程度高エネルギー側のX線を利用すると予想通り散乱強度の著しい低下により、トモグラフィー計算に十分な統計精度をもつ散乱強度取得のための計数時間が増加し、適切な条件ではないことが明らかとなった。以上より、目的の第一項目である吸収の強い金属材料での吸収・散乱トモグラフィーの評価条件と解析結果の定量化に成功したと結論される。なお、定量化の最終段階である散乱強度絶対測定トモグラフィーが現在仕上げの段階にあり、一部投稿中である。

(2) 波長分散利用による測定法の検討

結晶方位分布の3次元計測では白色X線を利用して結晶方位に対して広い範囲の逆格子点を同時に計測するが、散乱強度の解析では単色X線によって得られる形状因子の評価が必要であるため、白色を利用できない。一方一定の波長分布をもつX線源を利用すると小角散乱に関しては形状因子の波長による重ね合わせの結果、ピークのなまりが起こるが、形状、サイズを示すPorod則については限られた波長範囲であれば成立する。一方、薄い平板状析出物のように鋭い異方性を示すものについては波長の連続化によりストリーク位置の検証は可能である一方、逆格子空間での直線(ストリーク)上の散乱成分は各位置によって回折条件を満たす波長が異なるため、入射波長ごとの強度プロファイルが規格化に必須になる点が解析上の困難な点であると考えられる。波長分布を持つ入射X線の実現方法としては2結晶モノクロメータと比較した場合、ヘリカルアンジュレータによる入射光の直接利用では図5に示すように波長分布はある程度の幅を持っているものの、鋭いピークの周辺にすそ野を持つ波長分布であるため、異方性を持つ散乱の評価には使いづらい。一方、このような分布は散漫散乱(小角散乱)の定量解析には差支えない程度の分布の狭さであることも知られている。全反射ミラーによる高エネルギー成分のカットと薄膜反射による低エネルギー成分のカットによる方法では計算上は2倍波を含まない程度までのやや広い領域の切り出しは可能であるものの、熱負荷や安定性を考えると今回の課題実施期間内では実装実験に耐える設計までは至らなかった。

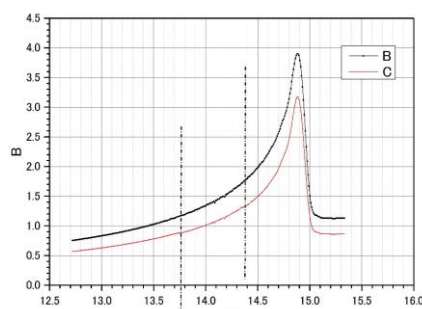


図5 ヘリカルアンジュレータの波長分布例(Spring8 青山氏提供)

(3) 異方性の実験的検証実験

析出物異方性が結晶方位によって決まった方向に現れるため、回折線のトモグラフィーとの同時測定の検討を目的として、結高角回折検出器を設置し、小角散乱強度との同時測定を試みた。図6はトモグラフィー測定と同期した高角回折の ϕ - 2θ 図である。図では準単色光による回折線の変化を小角散乱の ϕ - q とともに示している。一回の ϕ スキャン内で同じ $2\theta_{max}$ を持つ組が1個程度しか現れなかった。これは今回試験に使用した3層材試料では熱処理時の粒成長が十分抑制できていなかったため、厚さ方向では結晶粒がほぼ1個程度の状況となっており、異方性解析という観点では1次元走査測定時に得られた2次元散乱パターンに基づいて典型的な方位のみにかい χ を限定して計測すればよいという結果になり、回折を併用することによる測定数低減のメリットはなかったものの、現在作成中の結晶粒成長抑制試料では複数結晶方位の混在する場合の結晶方位分布を検討することにより、 χ の方位の絞り込みに有効であると期待される。

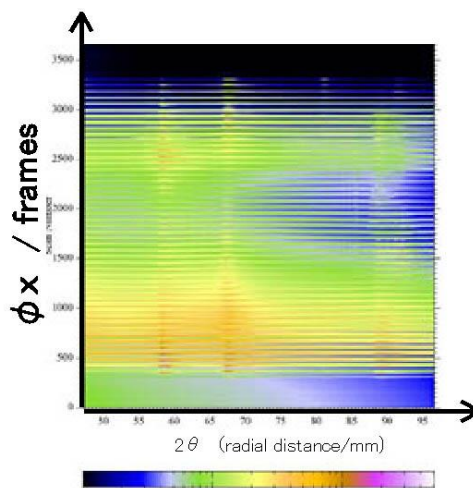


図6 WAX 検出器の回折信号。Frame 番号は回転(ϕ) x水平移動(x)ごとの2次元データの憧憬平均で表示

以上、金属系複合ナノ材料中の異方性析出構造の散乱トモグラフィー解析を実現するための第一ステップとしての定量吸収・散乱トモグラフィーを実現し、ナノ析出物の析出量分布を可視化することに成功した。次のステップとして複数の結晶方位の粒が重畳する場合に全方位に対する傾斜測定を行う、計測回数の爆発を回折線の散乱トモグラフィーとの同時測定によって方位条件の絞り込みを行うことの妥当性を実験から確認した。強い異方性を持つ散乱の場合のストリークの数え落としを避けるための方法としてバンド状波長分布の可能性を検討したが、実際の実験検証にまでは至らなかった。全体として当初予定より放射光などの光源利用機会が限定的であったため、異方性トモグラフィーの効率測定法について原理的な検討は進んだものの、典型的な実試料による検証にまでは至らず、現在進行中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 H.Okuda,S.Lin,Y.Nishikawa	4. 巻 12
2. 論文標題 Small-angle scattering tomography of precipitation-hardened multilayer Al-Al-Zn-Al model alloys	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 105503
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1882-0796/ab43	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 林杉 奥田浩司 松本克史 佐藤和史
2. 発表標題 Al/Al-Zn相結晶積層材量の組成傾斜領域における組織解析
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S.Lin H.Okuda,Y.Nishikawa
2. 発表標題 Nanostructure distribution analysis in multilayered aluminium alloys by combined use of scalar tomography and scanning small-angle scattering
3. 学会等名 MRM2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林杉 奥田浩司 松本克史 佐藤和史
2. 発表標題 アルミニウム複合潜在中のナノ組織分布のトモグラフィによる解析法の検討
3. 学会等名 軽金属学会関西支部
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S.Lin H.Okuda, K.Matsumoto, K.Sato
2. 発表標題 Microstructure analysis of graded interface layers in a model multilayer Al/AlZn/Al by scanning microbeam small-angle X-ray scattering measurements
3. 学会等名 TMS2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 奥田浩司 林杉 西川幸宏
2. 発表標題 マイクロビーム走査/再構成法によるアルミニウム合金のナノ組織分布の評価
3. 学会等名 放射光学会年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------