



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	中性子小角散乱装置 iANS の開発と金属材料ナノ組織解析への応用
Author(s)	石田, 倫教
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13209号
Issue Date	2018-03-22
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k13209
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/80652
Type	doctoral thesis
File Information	Toshinori_ISHIDA.pdf



平成 29 年度博士論文

中性子小角散乱装置 iANS の開発と

金属材料ナノ組織解析への応用

Development of the Small-Angle Neutron Scattering
Instrument, iANS, and Characterization of
Nanostructures in Steels and Other Alloys

量子ビーム応用計測学研究室

石田 倫敦

北海道大学 大学院 工学院

量子理工学専攻

目次

1	序論	1
1.1	中性子小角散乱法の特徴と現状.....	1
1.1.1	中性子小角散乱法の概要.....	1
1.1.2	飛行時間型中性子小角散乱法について	2
1.2	小角散乱法による金属材料の組織評価.....	4
1.2.1	小角散乱法による金属材料評価の基本.....	4
1.2.2	ACV 法	8
1.2.3	金属材料の SANS 測定における注意点.....	10
1.3	本論文の構成.....	12
1.3.1	研究の概要・目的.....	12
1.3.2	各章の内容.....	12
2.	TOF-SANS 法の data reduction における諸問題と検討	15
2.1.	全体の概要と従来研究のレビュー.....	15
2.1.1.	波長依存性・幾何学補正の概要と従来知見のまとめ	16
2.1.2.	円環平均処理.....	20
2.1.3.	絶対強度化.....	22
2.2.	透過型ビームストッパーを使用した入射スペクトル・透過率補正	23
2.2.1.	入射スペクトル補正の実際と問題点.....	23
2.2.2.	透過率の補正の実際と問題点.....	24
2.2.3.	透過型ビームストッパー法による入射スペクトル・透過率測定	26
2.2.4.	透過型ビームストッパー法による透過率測定の確度.....	29
2.2.5.	透過型ビームストッパー法による入射スペクトル測定と、その絶対値化	31
2.3.	バックグラウンド補正.....	33
2.3.1.	バックグラウンド概論.....	33
2.3.2.	Blocked beam 補正の重要性.....	34
2.4.	TOF-SANS 法での誤差伝搬法について	38
2.4.1.	波長依存性補正での誤差伝搬.....	38
2.4.2.	円環平均での誤差伝搬.....	40
3.	TOF-SANS 装置 iANS の開発	43
3.1.	装置設計について.....	43
3.1.1.	小型加速器中性子源について	43
3.1.2.	基本設計について.....	46
3.1.3.	装置各部の説明.....	49

3.1.4.	遮蔽改良による S/N 改善について.....	51
3.2.	データリダクション.....	56
3.2.1.	検出器・パラメーター校正について.....	56
3.2.2.	透過型ビームストッパーの設計と透過率・入射スペクトル測定.....	58
3.2.3.	Data reduction 演算と波長依存補正の結果.....	61
3.3.	標準試料の測定結果.....	64
3.3.1.	Glassy Carbon の結果と散乱曲線の信頼性.....	64
3.3.2.	ベヘン酸銀の測定結果と、そこから算出される分解能.....	65
3.4.	金属材料の結果.....	67
3.4.1.	18M SANS との高窒素マルテンサイトステンレス鋼の測定による比較.....	67
3.4.2.	ACV 解析のトライアル.....	69
4.	iANS を利用した各種材料の評価.....	71
4.1.	高窒素マルテンサイトステンレス鋼の評価.....	71
4.1.1.	序論.....	71
4.1.2.	実験方法.....	72
4.1.3.	SAXS 測定、SANS 測定の再測定結果と解析結果.....	73
4.1.4.	高温時効材の SAXS/SANS 測定結果.....	78
4.1.5.	Discussion (析出物の相・化学組成推定について).....	80
4.1.6.	結論.....	83
4.2.	アルミ合金の小角散乱法による評価.....	84
4.2.1.	序論.....	84
4.2.2.	実験方法.....	84
4.2.3.	SAXS による解析.....	86
4.2.4.	ACV 法による解析.....	91
4.2.5.	Discussion (析出物の相・化学組成推定について).....	94
4.2.6.	結論.....	97
4.3.	各種金属材料の SANS 測定結果.....	98
4.3.1.	Ti 添加鋼①&②.....	98
4.3.2.	Ti 添加鋼③.....	100
4.3.3.	V 添加鋼.....	101
4.3.4.	Nb 添加鋼.....	103
4.3.5.	ODS 鋼.....	105
4.3.6.	析出硬化ステンレス.....	108
4.3.7.	バブル分散強化合金、BDS-Cu の評価.....	109
4.3.8.	Ni 合金.....	111
4.4.	非金属材料の SANS 測定結果.....	113

4.4.1.	CFRP の評価.....	113
4.4.2.	粘土材料の評価.....	114
4.4.3.	コンクリート材料の評価.....	116
4.5.	まとめ	117
5.	まとめ	119
5.1.	全体のまとめ.....	119
5.1.1.	TOF-SANS の data reduction について	119
5.1.2.	iANS の開発について.....	119
5.1.3.	iANS による金属材料の評価について.....	119
5.2.	今後の TOF-SANS 装置の開発の方向性.....	120
5.2.1.	概論	120
5.2.2.	iANS について	120
5.3.	今後の小角散乱法による金属材料解析について	121
References:		122
謝辞		128

A-1.	ミラー集光型 SANS 装置 mfSANS の開発研究.....	131
A-1.1.	mfSANS@JRR-3 のデータ解析	131
A-1.1.1.	データ処理についての概要.....	132
A-1.1.2.	結果	133
A-1.1.3.	まとめと今後の指針.....	136
A-1.2.	HUNS での TOF-mfSANS 実験	137
A-1.2.1.	序論	137
A-1.2.2.	実験条件.....	137
A-1.2.3.	S/N 改善策	141
A-1.2.4.	データ処理について.....	143
A-1.2.5.	測定結果.....	147
A-1.2.6.	まとめと今後の課題.....	153
A-2.	北大加速器中性子源 HUNS の絶対値のスペクトル算出.....	155
A-2.1.	概論	155
A-2.2.	各検出器の検出効率について.....	156
A-2.2.1.	モニター検出器の検出効率.....	157
A-2.2.2.	その他検出器の検出効率.....	158
A-2.3.	補正項について.....	159

A-2.3.1.	空気散乱の補正.....	159
A-2.3.2.	検出器の窓、ビームラインに存在するアルミ窓について	160
A-2.4.	算出された絶対強度.....	162
A-3.	TOF-SANS 法の強度と分解能評価、装置最適化の方法論.....	165
A-3.1.	概要	165
A-3.2.	Instrument Weighting function による装置比較.....	168
A-3.2.1.	入射スペクトルの解析的表現.....	168
A-3.2.2.	Instrument Weighting function の iANS への適用と実験値との比較検証.....	171
A-3.2.3.	Instrument Weighting function の算出と既存装置に対する計算結果	173
A-3.3.	TOF-SANS 装置のための分解能関数.....	177
Reference:		178

図目次

図 1-1 JRR-3 ガイドホール内の様子、SANS-U (左側の水色の装置) と SANS-J-II (右側の緑色の装置)	2
図 1-2 Ilavsky による Glassy Carbon 強度の Round Robin の結果。(左) monochro-SANS 装置群の測定結果、(右) TOF-SANS 装置の測定結果[17]	3
図 1-3 SANS 法、SAXS 法、TEM 法の試料サイズ比較図.....	4
図 1-4 金属試料での小角散乱測定における典型的な解析の模式図.....	7
図 1-5 中性子と X 線の散乱長の比較.....	8
図 1-6 ACV 解析の実例。(左) V 添加鋼中の析出物の時効温度毎での比較、600 °C に VC とは異なる前駆体構造の形成が示唆されている[33]。(右) 快削鋼中の粗大析出物の評価例、FeS よりも MnS であることが示唆されている[45]。	9
図 1-7 アルミ単結晶からの DBS パターン[46].....	10
図 1-8 水平方向に磁場をかけた強磁性材料(鉄鋼材料)の散乱強度の一例.....	11
図 1-9 純鉄に対する印加磁場と散乱強度の関係(磁場印加方向)[49].....	11
図 2-1 波長依存性補正前後の Glassy Carbon の測定結果.....	16
図 2-2 ISIS TS1 の TOF-SANS 装置 LOQ における波長依存性補正の結果([12]中の Fig. 4 をカラー化したもの、R. Heenan の講義資料から)	17
図 2-3 ビームストッパーの穴のパターンの変遷	28
図 2-4 ビームストッパーの穴のパターン毎の鉄鋼材料の透過率の測定結果.....	28
図 2-5 透過型ビームストッパーで得た鉄の断面積の実測と理論計算の比較.....	29
図 2-6 透過型ビームストッパーによる同時測定で得られた各種試料の最終的な透過率と理論値と SAD での測定結果[10]との比較	30
図 2-7 透過型ビームストッパーから得られたモデレーター表面の強度と、 ³ He モニター検出器の測定から算出した結果の比較。透過型ビームストッパーの結果の 0.2 eV 付近のジャンプは Cd カットオフに起因するものである。	31
図 2-8 透過型ビームストッパーによって得られた試料位置の Flux の結果	32
図 2-9 iANS のにおける BG 成分の比較、(a)Y 方向を射影した冷中性子積分強度 vs 位置チャンネルの結果。(b)同じ結果のダイレクトビーム部を除いた波長(飛行時間)依存性	35
図 2-10 北大 iANS での BG の 2 次元画像、0.1~0.2 nm 積算の(a)blocked の結果と(b)empty の結果、0.2~0.45 nm 積算の(c)blocked の結果と(d)empty の結果、0.45-1.3 nm 積算の(e)blocked の結果と(f)empty の結果.....	35
図 2-11 Blocked beam 補正の有無による比較。(a)Blocked beam 補正を入れなかった場合、透過率によって過補正されたことによる Flat な BG が high-Q 側で出現している。(b)Blocked beam 補正を入れた場合、Flat な BG の除去に成功し、全波長のデー	

タが良く一致している。	36
図 2-12 波長依存性補正の誤差伝搬の結果	39
図 2-13 最終的な誤差伝搬の結果、Glassy Carbon の測定例	41
図 3-1 HUNS と他の中性子源施設との強度比較（エネルギースペクトル）	43
図 3-2 HUNS 中性子源のメタンとメシチレンのモデレーター表面での強度比較（波長 スペクトル）	44
図 3-3 HUNS の電流値モニターと入射モニターの強度変動記録の一例	45
図 3-4 iANS の全体図と光学系レイアウト	47
図 3-5 iANS の外観（遮蔽は取り外してある）。(左)散乱槽の天板を外した状態、(右) 斜め後ろから装置全体を見た図	48
図 3-6 試料直前のコリメーター、(左) ホウ酸レジン製、(右) B ₄ C レジン製、内部に 挿入された Cd も確認できる	50
図 3-7 磁場ホルダー(0.6 T)の外観と B ₄ C コリメーターの取り付け状況	50
図 3-8 上部の遮蔽を取り除いたときの BG レベル	51
図 3-9 真空散乱槽の導入とその効果	52
図 3-10 手組み遮蔽時代の BG の変遷（ビームストッパーパターンの変更による空気 散乱の寄与の影響もあり。）	52
図 3-11 iANS 遮蔽ユニット導入時と Cd による応急措置時の BG レベル	53
図 3-12 遮蔽ユニットへの追加遮蔽の cad 図面、ハッチされた部分は遮蔽材（ホウ酸 レジンまたは B ₄ C レジン）を示しており、太線で書かれた領域が追加遮蔽にあた る。	53
図 3-13 遮蔽ユニットへの追加遮蔽の状況	54
図 3-14 真空導入前の最も BG が低い測定結果と、本研究で得られた最終的な結果	55
図 3-15 真空ユニット導入後、最初の測定と最新の測定について、同一試料による比 較	55
図 3-16 Cd スリットの測定について、(左) 校正前の検出器の結果、(右) 校正後の結 果	56
図 3-17 ビーム中心と検出器のチューブ毎のズレについて、(a, b) Glassy Carbon によ る重心計算で校正した結果、(c, d) α 鉄の {110} Bragg ピークで校正した結果	57
図 3-18 鉄鋼材料と PE 試料の透過率の測定結果とそれぞれの Fitting 結果	59
図 3-19 iANS で得られた、集合組織の影響が見られる鉄鋼材料の断面積スペクトル	59
図 3-20 Glassy Carbon の測定での、透過型ビームストッパーによる絶対強度化の実験 日毎のばらつき（ $\phi 13$ ピンホール使用時）、黒線は APS USAXS で得られた絶対強 度曲線	60
図 3-21 生データの Glassy Carbon の波長バンドごとの散乱曲線比較	62

図 3-22	Data reduction 後の Glassy Carbon の波長バンドごとの散乱曲線比較	62
図 3-23	鉄鋼材料の測定生データの $I(Q)$ と、式(3.3)の演算による波長依存補正後の比較	63
図 3-24	iANS で得られた Glassy Carbon の測定結果の比較、APS USAXS の結果は X 線と中性子の換算係数 6.467 で割った結果となっている。	64
図 3-25	ベヘン酸銀の波長ごとの測定結果。	65
図 3-26	ベヘン酸銀から得られた波長バンド毎の分解能の測定値	66
図 3-27	高窒素マルテンサイトステンレス鋼の測定結果（磁気+核散乱成分）の iANS と HANARO の結果比較	68
図 3-28	高窒素マルテンサイトステンレス鋼の測定結果（核散乱成分）の iANS と HANARO の結果比較	68
図 3-29	Ti 添加鋼と 7000 系アルミ合金の ACV 解析例。SAXS 測定と SANS 測定結果の強度比が析出物の化学組成に対応し、計算値と一致する結果が得られている。	69
図 4-1	高窒素鋼の焼き戻し温度と耐食性・硬度の関係[90]	72
図 4-2	高窒素鋼の低温焼き戻し材の SAXS 測定結果と SANS 核散乱方向測定結果	73
図 4-3	450 °C 焼き戻し材の測定結果比較	74
図 4-4	550 °C 焼き戻し材の測定結果比較	75
図 4-5	450 °C 試料のフィッティング結果	76
図 4-6	550 °C 試料のフィッティング結果	77
図 4-7	高窒素鋼の高温焼き戻し材の SAXS 測定結果	78
図 4-8	高窒素鋼の高温焼き戻し材の SANS 測定結果（核散乱）	79
図 4-9	焼き戻し温度ごとの $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ 値のまとめ	80
図 4-10	Cr 窒化物(Cr_2N と CrN)について N→C の置換と、Cr→Fe の置換での $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ の変化	81
図 4-11	Cr 炭化物 (Cr_7C_3 と Cr_3C_2) について、C→N の置換と、Cr→Fe の置換での $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ の変化	82
図 4-12	HPT 加工材の iANS と iMATERIA による SANS 測定結果の比較	86
図 4-13	7075、Cr 材、Zr 材に対する as ST 材、HPT1 回転材、HPT10 回転材の SAXS 測定結果の比較	87
図 4-14	7075 材の各条件に対するプロファイルフィッティング結果と HPT1 回転材のプロファイル内訳	88
図 4-15	Cr 材の各条件に対するプロファイルフィッティング結果と HPT1 回転材のプロファイル内訳	88
図 4-16	Zr 材の各条件に対するプロファイルフィッティング結果と as ST 材のプロファイル内訳	89

図 4-17 各試料の HPT 加工前後の主析出物の (左) 粒径変化。(右) 散乱強度 ($\Delta\rho x^2 d_N$) の変化	90
図 4-18 7075 の 90%圧延材と、Cr、Zr 材の HPT 加工後の SAXS/SANS 測定結果。実線は $\propto Q^{-4}$ を示す。	91
図 4-19 Cr 材の 1 回転材の測定結果に対するプロファイルフィッティングの詳細	92
図 4-20 (a)ナノ析出物、(b)粗大析出物、(c) Q^{-4} 係数のそれぞれの $\Delta\rho x^2/\Delta\rho_N^2$ 値の HPT 回転数による変化	95
図 4-21 η と η (Li モデル)、GP(I)の Zn を Al に置換した場合の ACV 値と $\Delta\rho x^2$ の変化、ACV 値のグラフには、それぞれの安定状態の組成値にマーカーを付けてある	95
図 4-22 Ti 添加鋼①の SANS 測定結果	99
図 4-23 Ti 添加鋼②の SAXS/SANS 測定結果	99
図 4-24 Ti 添加鋼③の SANS 測定結果	100
図 4-25 Ti 添加鋼①と③についての透過率測定結果の比較	101
図 4-26 V 添加鋼の熱処理条件ごとの SANS 測定結果	102
図 4-27 V 添加鋼の析出物のみの SAXS/SANS 測定結果、C 条件のみ他の条件に比べ SAXS/SANS 比が明らかに小さくなっていることが分かる	102
図 4-28 Nb 添加鋼②についての各熱処理条件での透過率測定の結果比較	103
図 4-29 Nb 添加鋼①の各熱処理条件 SANS 測定結果 (磁気+核散乱)	104
図 4-30 Nb 添加鋼②に対しての各熱処理条件での SANS 測定結果 (磁気+核散乱)	105
図 4-31 イットリウム析出物の存在量の違う鋼種での SANS 測定結果の比較	106
図 4-32 12Cr-ODS 窒素添加材の焼鈍温度の違いによる析出物サイズの違いの観測例	107
図 4-33 ODS 鋼の各鋼種についての透過率測定から算出した断面積の結果	107
図 4-34 SANS 測定結果の 2 次元画像	108
図 4-35 析出硬化ステンレスの SANS 測定結果	109
図 4-36 BDS-Cu の TEM 像 (a: アンダーフォーカス、b: オーバーフォーカス) [105]	110
図 4-37 BDS-Cu の SANS/SAXS 測定結果	110
図 4-38 Ni 合金①の SANS 測定結果	111
図 4-39 Ni 合金②の SANS 測定結果	112
図 4-40 CFRP の SANS 測定結果 (2 次元画像)	113
図 4-41 CFRP の SANS 測定結果	114
図 4-42 粘土粉末の SANS 測定結果	115
図 4-43 粘土粉末の低角回折部の拡大図	115
図 4-44 乾燥状態が異なるコンクリート材料の SANS 測定結果、黒線は $\propto Q^{-3}$ を示す	

.....	116
図 A 1-1 direct beam 測定の 2 次元画像と、その XY 方向の射影	133
図 A 1-2 Glassy Carbon の測定結果と標準データの比較	134
図 A 1-3 ベヘン酸銀の測定結果 (PSD 検出器のみの結果)	134
図 A 1-4 TUN10 の測定結果の 2 次元画像と散乱曲線	135
図 A 1-5 V・Ti 添加鋼 (単純冷却 (0.2°C/sec)、ステップ冷却 (0.2°C/sec)、急冷材) の測定結果 (核散乱成分のみ)	135
図 A 1-6 1 回目実験の direct beam の測定結果	138
図 A 1-7 2 回目実験の direct beam の測定結果	139
図 A 1-8 3 回目実験の direct beam の測定結果	139
図 A 1-9 各実験日での、(a)試料位置での中性子強度と、(b)入射ピンホール径で規格化 した結果の比較	140
図 A 1-10 小型真空チェンバーの設計図とその設置状況	141
図 A 1-11 ピンホール径毎のダイレクトビーム測定結果の比較 (水平方向の射影)	142
図 A 1-12 4 mm 径ピンホール時の empty 測定、blocked 測定、小型真空チェンバーをリ ークした場合、下流 U 字スリットを外した場合の比較	142
図 A 1-13 16 mm 径ピンホール時の empty の測定結果、blocked の測定結果、小型真空 チェンバーを挿入した場合の結果	143
図 A 1-14 標準試料の透過率測定の結果と、iANS の測定結果との比較	145
図 A 1-15 Ni 合金①の透過率測定の結果と、iANS の測定結果との比較	145
図 A 1-16 Ni 合金②の透過率測定の結果と、iANS の結果との比較	146
図 A 1-17 補正前後で得られた散乱プロファイルの比較、(左) 補正前、(右) 補正後	146
図 A 1-18 Glassy Carbon の各実験条件での測定結果比較	147
図 A 1-19 mfSANS でのベヘン酸銀の測定結果と iANS の結果との比較	148
図 A 1-20 粒径の異なる PS latex の測定結果比較	149
図 A 1-21 粒径 200 nm の PS latex の測定結果 (試料厚さの比較) と理論曲線の比較	149
図 A 1-22 粒径 70 nm の PS latex の異なる実験セットアップでの測定結果と理論曲線 の比較	150
図 A 1-23 粒径 48 nm の PS latex の測定結果と理論曲線の比較	150
図 A 1-24 Ni 合金①の測定結果	151
図 A 1-25 Ni 合金②の測定結果	152
図 A 1-26 HUNS において mfSANS と iANS から得られた結果を組み合わせ得られ た最終的な Ni 合金の散乱曲線	152

図 A 2-1	従来用いてきた各中性子源のモデレーター表面輝度の比較	155
図 A 2-2	Canberra モニターと LND モニターの検出効率の比較と fitting 結果	157
図 A 2-3	RPMT の検出効率測定結果とフィッティング結果	158
図 A 2-4	北大 GEM の検出効率測定結果とフィッティング結果	159
図 A 2-5	空気欠損の実測値と各種解析解（湿度 80% 仮定）	160
図 A 2-6	各モニターの透過率と解析解の比較	161
図 A 2-7	各補正パラメーターの寄与比較（推定値を含む）	162
図 A 2-8	モデレーター表面輝度について、エネルギースペクトルでの比較	163
図 A 2-9	モデレーター表面輝度について、波長スペクトルでの比較	163
図 A 3-1	全散乱装置における C-number の実例[A20]	166
図 A 3-2	Carpenter による Diffractometer Weighting Function の計算例[A21]	167
図 A 3-3	HUNS の中性子スペクトルについての実験値と解析的再現の比較	169
図 A 3-4	OPAL CG2A ガイドの、Bilby の入射スペクトルから逆算した推定値と解析的 再現の比較	170
図 A 3-5	Bilby の入射強度の実測値と解析的な再現値の比較	170
図 A 3-6	iANS の IWF(Q) 算出結果	171
図 A 3-7	iANS の IWF(Q) について、PE の実験値との比較	172
図 A 3-8	iANS によって得られた PE の I(Q) 測定結果	172
図 A 3-9	NG7 の IWF(Q) の算出結果	173
図 A 3-10	KWS-2 の IWF(Q) の算出結果	174
図 A 3-11	Bilby の IWF(Q) の算出結果	174
図 A 3-12	NG7 と Bilby の IWF(Q) の比較	175
図 A 3-13	NG7 と iANS の IWF(Q) の比較	176

表目次

表 3-1	List of important parameters of the cold source at HUNS.....	44
表 3-2	List of important parameters of the iANS instrument at HUNS.....	48
表 4-1	新しいデータの Fitting 結果.....	77
表 4-2	過去の解析結果[50].....	78
表 4-3	高温での時効に伴う ACV 値の変化.....	79
表 4-4	高窒素鋼中で想定される析出物の散乱長密度.....	81
表 4-5	測定試料の化学組成(wt.%).....	85
表 4-6	7075 の SAXS フィッティング結果.....	89
表 4-7	豊田中研材のフィッティング結果.....	90
表 4-8	ACV 解析の結果.....	92
表 4-9	想定されるナノレベル析出構造のコントラスト値計算結果.....	94
表 4-10	その他析出物のコントラスト値.....	94

1 序論

1.1 中性子小角散乱法の特徴と現状

1.1.1 中性子小角散乱法の概要

小角散乱現象は、構造内の不均質に起因した散乱現象であり、波長 0.1~1 nm 程度の量子ビームをプローブとして用いた際には、金属材料中の析出物など、数 nm から数 μ m 程度の不均質構造を解析可能な手法である。小角散乱法は、Guinier による Al-Cu 系中の GP ゾーンの解析以降[1]、その有用性が知られ、X 線を用いた X 線小角散乱(small-angle X-ray scattering: SAXS)法を中心に普及してきた。

それに対して、中性子を用いた中性子小角散乱(Small Angle Neutron Scattering: SANS)法については、1970 年代に冷中性子源を備えた原子炉としてドイツの FRJ-2 の DIDO 炉やフランスの ILL の HFR が開発されたことで、SANS 法が実用化[2-3]された。軽元素への感度が高いこと、そして H/D 同位体置換によるコントラストバリエーション法が使用可能な SANS 法は、ソフトマター分野において重要視され、高分子、タンパク質、コロイドなどのソフトマター分野でその技術は発達してきた[4-5]。

SANS 法には、大きく分けて、2 種類の方式があり、入射中性子をモノクロメーターによって単色化して使用する monochromatic(: monochro-) SANS 法と、入射中性子をパルス化し、飛行時間(time-of flight: TOF)法によって波長解析を行なう TOF-SANS 法がある。

SANS 法の最大の問題点は、装置数の少なさにあり、特にこれは日本において顕著である。小角散乱現象の観測には、よくコリメートされた直進性の高いビームを使用する必要がある、高い入射強度を要求する。SAXS 法の場合、卓上装置でも回転陰極を使用した装置では十分な強度がある上、集光ミラーの開発もすすみ、放射光源では msec レベルの時分割測定、卓上装置でも時分割の測定が可能なレベルにあるのに対し、線源強度に劣る中性子では、研究用の原子炉か大型加速器の中性子を必要とする。また、“小角”を測るために、数 mrad 程度の発散角のビームを必要とするため、線源の輝度が低く、そのサイズが大きい (~10 cm × 10 cm) 中性子の場合、それを補うために装置が大型化してしまう。一般に原子炉の monochro-SANS 装置の全長は 30 m~40 m 程度(最大の物で ILL の D11 が全長 80 m)で、その半分は直径 2 メートル程度の真空散乱槽で構成されている非常に巨大な装置となっている。図 1-1 に日本唯一の大型の研究用原子炉である JRR-3 研究炉のガイドホールの写真を示す。国内唯一の 2 台の monochro-SANS 装置の大きさが確認できる。このように線源が大型施設に限られる上に、SANS 装置は装置自体のコストも高く、その大きさから線源線源辺りの設置数にも制約がある。SANS 装置は、原子炉施設一つに対して 2~3 台しか設置出来ず、世界で合計 30 装置程度しかないのが現状である。



図 1-1 JRR-3 ガイドホール内の様子、SANS-U（左側の水色の装置）と SANS-J-II（右側の緑色の装置）

1.1.2 飛行時間型中性子小角散乱法について

飛行時間型中性子小角散乱(Time-of-flight Small-Angle Neutron Scattering: SANS)法はパルス状に発生または整形した中性子を使用し、飛行時間法を用いることで広い波長領域の小角散乱を一挙に測定し、原子炉施設等で一般的なモノクロメーターを備えた単色 SANS 装置に比べ広い Q 領域を一度に測定可能な手法である。

1970 年代にパルス炉 IBR-30 での測定例があり[6]、その後、初期の加速器パルス中性子源施設の Harwell Linac、ZING-P'でテスト実験が行われていた[7-8]。その後 1980 年代に、十分な強度を有するスポレーション中性子源の開発とともに各地で TOF-SANS 装置が実用化され、本格的な利用が行われるようになった。KENS では SAN[9]、IPNS では SAD[10]、LANSCE では LQD[11]、ISIS では LOQ[12]という装置が開発され、ロシアでも新しいパルス炉 IBR-2 が建設され、MURN[13]が開発されると、それらを利用した科学的な成果も 90 年前後から出るようになった。現在では、加速器パルス中性子源の TOF-SANS 装置としては、上記の装置群の後継機として、IBR-2 の YuMO、ISIS の LOQ、SANS2d（開発中の装置として ZOOM）、SNS の EQ-SANS、J-PARC の TAIKAN の 4 装置が存在し、本来の目的とは違うが、SANS 測定機能を有する装置が数台存在する、という状態になっている。

また、近年では、原子炉中性子源でも TOF-SANS 装置を設置する例が存在する。もともとは LLB の Cotton[14]がトライをしていたが、近年は時分割測定の要求などから、一度で広い Q を測定することを目的として、ILL では D33[15]、ANSTO では Bilby や HZB の BER-

2 では V16 などの装置が開発されつつある。これらの装置は A. Van Well の double disk chopper[16]を採用しており、 $\Delta t/t = \text{const}$ の白色化が可能である。広い Q 領域の同時測定という観点から、多くの場合高角検出器を備えており、広い Q 領域を選択的に測定が出来るようになっている。

このような TOF-SANS での最大の問題は、波長依存性の補正を組み込んだデータ処理を行う必要があることである。単色化された線源を使用する X 線小角散乱法や、monochro-SANS と違い、TOF-SANS 法で取得されたデータは検出器の位置情報に加え、飛行時間 (= 波長) の情報を持つ 3 次元のデータとなっており、このことがデータ解析を複雑化させているとともに、波長依存性補正のプロトコルもまだ確立された技術にはなっていない。SAXS 法、monochro-SANS 法では確立された技術として、多くのソフトウェアも開発されているのに対し、TOF-SANS は装置毎での開発研究にとどまっていた。その補正と絶対強度の確度に現在でも問題があることが 10 年ほど前に指摘された[17]。図 1-2 に、その際に Ilavsky が示した同一試料による原子炉施設の monochro-SANS 装置とパルス中性子源施設の TOF-SANS 装置による測定結果である。Monochro-SANS 装置群での測定結果に比べ TOF-SANS 装置の結果からは絶対強度のばらつきと散乱曲線形状の異なりが確認されており、信頼性が劣っていることが分かる。

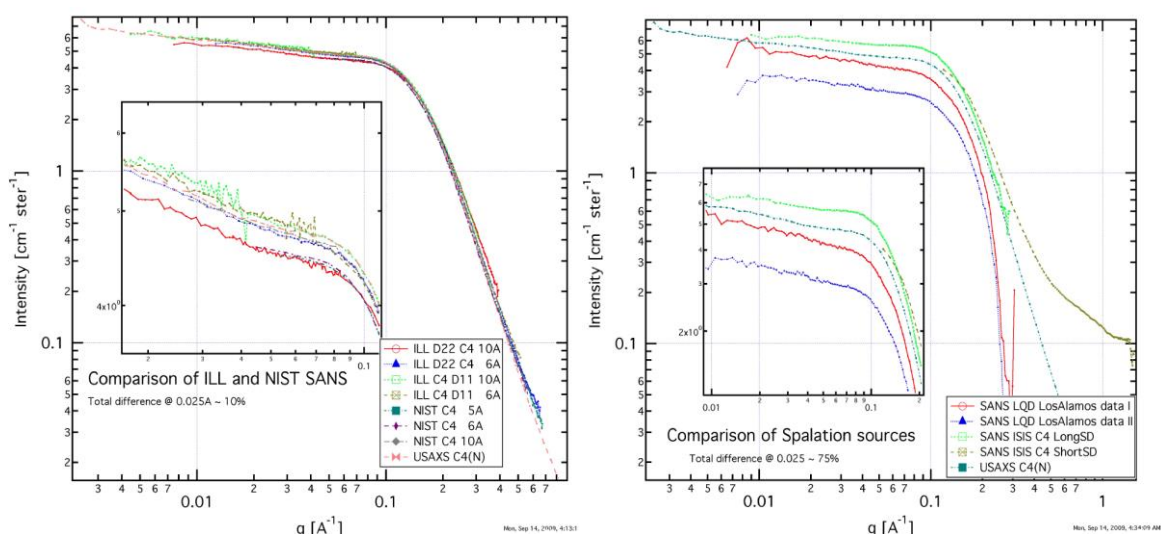


図 1-2 Ilavsky による Glassy Carbon 強度の Round Robin の結果。(左) monochro-SANS 装置群の測定結果、(右) TOF-SANS 装置の測定結果[17]

TOF-SANS のデータ処理は、最終的な $I(Q)$ スペクトルに変換し終わった後でないと、小角散乱の散乱曲線形状や、Bragg ピークを得ることが出来ず、検出器を主とした幾何学的な補正と、波長依存性補正項の是非を個別に議論することが出来ないことがデータ処理の完成度を高めることの障害となっている。そのため、如何に一つずつ正確な補正を行うかが重要になっているが、このような目的にかなった網羅的な研究はまだなされていない。この TOF-

SANS 法のデータ処理手法を確立することは、近年増えつつある原子炉設置型のチョッパー型 TOF-SANS 装置の有用性を確立する上でも重要なポイントとなる。

1.2 小角散乱法による金属材料の組織評価

1.2.1 小角散乱法による金属材料評価の基本

近年、金属材料の組織制御技術の向上によって、数 nm 程度の析出物を高密度に分散させることによって数百 MPa 程度の析出強化を実現した材料も市販されるようになり[18]、nm レベルの析出物、ボイド等の精度の高い構造解析が必要になってきた。その反面、その析出物の相・組成、数密度、サイズ分布などを簡易的に測定する手法が無いために、開発段階や、製品の検査において、析出物の形成の可否や、強化量を簡単に測定することが出来ず、金属材料においては、この数 nm という構造領域の定量評価が問題となっている。

このようなサイズ領域の解析において小角散乱法は有用である。小角散乱法は、散乱ベクトル Q ($Q = 4\pi \sin\theta/\lambda$) あたりの散乱強度を測定し、不均質構造が存在する場合には散乱強度の変化からそのサイズ、形状、数密度等を推定可能な手法である。その構造情報を、X 線では数 mm×厚さ数十 μm 、中性子では数 cm×厚さ数 mm の試料体積の平均情報として取得するため、電子顕微鏡やアトムプローブなどに対して、直接観察ではないため不均質の個々の情報を取得できない代わりに定量性や再現性の点で利点がある。また、特に中性子の SANS 測定では、中性子の高い透過力によって数 mm 厚の試料の測定が可能であるため、試料準備がほとんど必要なく、実用条件に近い試料体積での微細構造解析が可能で、構造用金属材料の評価法として優れた手法である。図 1-3 に TEM、SAXS、SANS の試料についての比較図を示した。

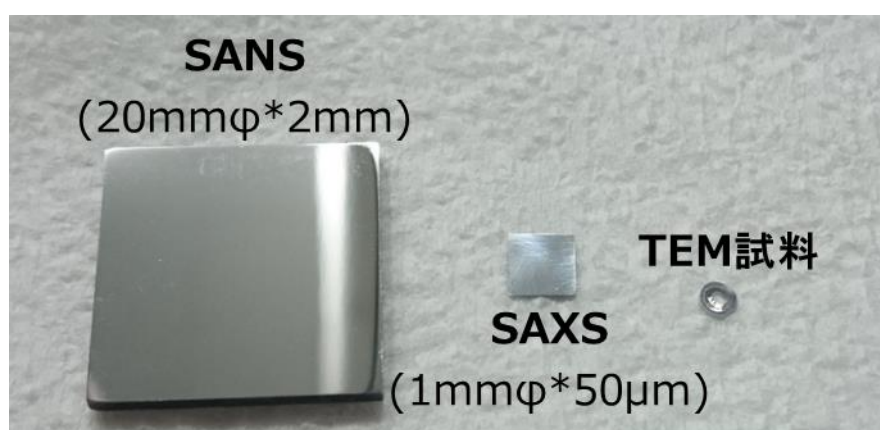


図 1-3 SANS 法、SAXS 法、TEM 法の試料サイズ比較図

小角散乱による構造解析は、測定結果に対する理論式の Fitting によって行う。金属材料の場合、基本的には、母相(matrix)と希薄(dilute)な不均質(heterogeneity)の 2 相モデル(two-phase model)となるため、その理論式は次のように与えられる。

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = \Delta\rho^2 d_N \int_0^\infty N(R) V^2(R) F^2(Q, R) dR \quad (1.1)$$

ここで、 $\Delta\rho^2$ は母相と不均質の間での散乱長密度差の二乗（または単にコントラストとも呼ぶ）、 d_N は不均質の数密度、 R は不均質の大きさ（ここでは半径 R 、形状によりこの変数は異なる）、 $N(R)$ は規格化された不均質のサイズ分布関数、 $V(R)$ は不均質の体積、 $F(Q, R)$ は形状因子となる。散乱コントラストについては、以下のように母相の散乱長密度と不均質の散乱長密度の差から計算される。

$$\Delta\rho^2 = |\rho_{\text{matrix}} - \rho_{\text{hetero}}|^2 \quad (1.2)$$

散乱長密度は次のように求めることが可能である。二つの式を示すが、一つ目は結晶構造から計算するもの、二つ目は密度から計算するものである。金属材料の場合、不均質が析出物の場合の一つ目の式を用いて計算し、ボイドなどの非結晶の不均質と母相の散乱長は 2 つめの式を用いて計算する。

$$\begin{cases} \rho = \frac{n}{V_{\text{cell}}} \sum_i C_i^a b_i \\ \rho = N_A \sum_i \frac{d_i C_i^m}{A_i} b_i \end{cases} \quad (1.3)$$

ここで、 n はユニットセル辺りの原子数、 V_{cell} はユニットセルの体積、 C^a は不均質の構成原子の atomic % である。二つ目の式での、 N_A はアボガドロ数、 d_i は構成原子の密度、 C^m は mass %、 A_i は構成原子の原子量である。共通なものとして、 b は散乱長で、 i は i 番目の構成原子を示す。散乱長密度は上の式の計算の結果として、一般に cm^{-2} の単位を用いて示し、その結果としてコントラストは cm^{-4} で与えられる。

形状因子については、Pedersen によって網羅的な論文[19]が出ており、様々な形状を再現可能であるが、金属材料の析出物・ボイドなどの不均質構造の場合、母相内での整合/非整合など界面状態に依存し、球状、ディスク形状、ロッド形状、回転楕円体形状などがよく使われる。基本的には球状粒子で多くの解析が可能であり、その形状因子は次式で示される。

$$F_{\text{sphere}}^2(Q, R) = \left(\frac{3(\sin(QR) - QR \cos(QR))}{(QR)^3} \right)^2 \quad (1.4)$$

また、Al 合金や Ti 合金、析出硬化ステンレスなど析出量が多く、希薄系（ナノ析出物で、体積分率で数%以上になる場合）でない場合には粒子間干渉効果が生じ、 $S(Q)$ の解析を組み込む必要がある。多くのモデルが存在するが、金属材料の場合は、Pedersen による local-mono disperse 近似[20]を組み込んだサイズ分布を持つ hard sphere のモデルが多く使われている[21-23]。

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = \Delta\rho^2 d_N \int_0^\infty N(R) F^2(Q, R) V^2(r) S(Q, R_{HS}(R), \eta) dR \quad (1.5)$$

ここで、 $S(Q, R_{HS}, \eta)$ は Ashcroft の Hard sphere モデル[24]で、以下のように求められる。

$$\begin{aligned} S_1(Q, R_{HS}, \eta) &= \frac{1}{1 + 24\eta G(R_{HS}Q)/(R_{HS}Q)} \\ G(A) &= \frac{\alpha}{A^2} (\sin A - A \cos A) \\ &\quad + \frac{\beta}{A^3} (2A \sin A + (2 - A^2) \cos A - 2) \\ &\quad + \frac{\gamma}{A^5} [-A^4 \cos A + 4\{(3A^2 - 6) \cos A + (A^3 - 6A) \sin A + 6\}] \\ \alpha &= (1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4 \\ \beta &= -6\eta(1 + \eta/2)^2 / (1 - \eta)^4 \\ \gamma &= \eta\alpha/2 \end{aligned} \quad (1.6)$$

local mono disperse 近似の時、hard sphere による $S(Q)$ が生じる local な領域では単一のサイズを持つこと、そして hard sphere に関わる全てのサイズに比例性が成立すると仮定する。 η はサイズによらず一定で、Analytical model との乖離を防ぐためには、0.3 以下程度の値が望ましい[25]。また、Hard sphere の粒径については、全サイズの粒子に対して、係数 k を用いて $R_{HS} = kR$ と与えられる。

実際の解析では、単独の不均質モデルだけの Fitting は出来ない。金属材料の組織は階層的な構造をもつため、見えている小角散乱シグナルよりも大きな構造から来る散乱成分と、中性子の場合は主に非干渉性散乱、X 線の場合は Laue 散乱・コンプトン散乱に起因する constant BG の除去が必要になる。図に典型的な解析結果を示した。

$$I(Q) = AQ^{-4} + \Delta\rho^2 d_N \int_0^\infty N(R) V^2(R) F^2(Q, R) dR + \text{const.BG} \quad (1.7)$$

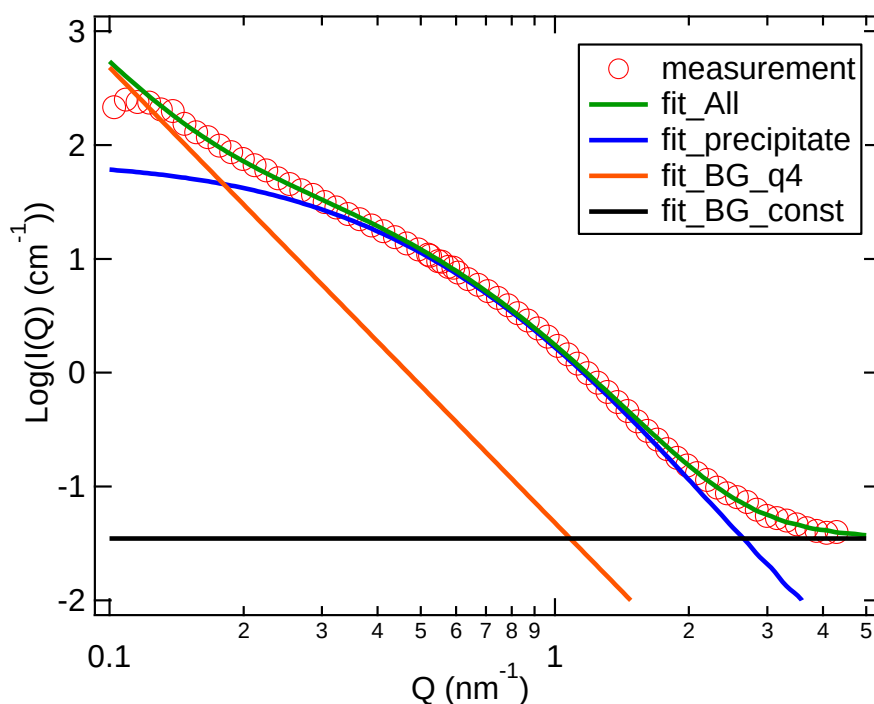


図 1-4 金属試料での小角散乱測定における典型的な解析の模式図

より大きな構造から来る散乱については、不均質構造が存在しない比較材を用意出来る場合には、その散乱プロファイルをもとに BG として利用し、不均質のみに由来する散乱曲線を得ることが可能である。

金属材料の小角散乱測定において、主な対象となるのは、析出物である。析出物の形状・サイズ・その量が解析の対象となる。式(1.1)から分かるように、形状とサイズ分布の広がり情報の二つは Q の情報として、析出物の数密度 (=量的情報) と、コントラスト (化学組成・相情報) の二つは強度 I の情報として競合する形にあり、一般に小角散乱法単独でこれらの情報を分離することは出来ない。それでも、他手法との併用や理論の補助によって、その形状や相について妥当な仮定を行った解析を行うことで多くの成果が出ている。

金属材料の小角散乱による測定例については、初期のものについては Gerold と Kosterz によるもの[26]、2000 年ごろまでのものは Fratzl による優れたレビュー[27]があるが、ここで簡単に合金種毎にいくつか紹介しておく。

鉄鋼材料では、析出物の評価が主であり、Osamura らや、Deschamps らによって Fe-Cu についての評価[28-30]や Perrard らによる NbC の析出評価[31]、安原らによる鉄鋼中 TiC の評価[32]、Oba らによる VC の評価[33]などが行われている。特殊鋼では、Alinger と Odette による ODS 鋼に対する評価[34]や、Staron によるマルエージ鋼の評価例[21]などがある。

非鉄金属では、初期から Al 合金への適用が非常に多く、近年では Deschamps による in situ SAXS 測定による評価が著名である[22, 35 など]。Ti 系には近年、Coakly らによる評価が行われている[36-37]。Ni 系については、初期から Ni 基超合金に対する解析があったものの

[27]、最近でも最新の材料である RR1000 の γ' 相に対して SANS による評価が行われている [38]。

また、SANS の非破壊性を積極的に利用した例として、照射誘起析出の評価[39]や、水素充填の評価[40]なども行われているが、SANS 測定のための制約から、まだそれほど例があるわけではない。

1.2.2 ACV 法

1.2.1 で述べたように、X 線または中性子の小角散乱法単独で、不均質の化学組成の情報と量的な情報を分離して取得することは出来ない。そのため、通常はコントラスト $\Delta\rho^2$ に何らかの仮定を組み込む必要がある。この現状に対し、中性子小角散乱と X 線小角散乱を併用することで、その化学組成についても決定可能な手法、Alloy Contrast Variation (: ACV) method が、大沼らから提案された[41]。この手法は、同一試料に対して、X 線と中性子の小角散乱を行い、二つの散乱長密度の違いに伴う、コントラスト値の変化を利用し、析出物相の化学組成を推定する手法である。図 1-4 に X 線と中性子の散乱長 b の元素依存性を示した。X 線は電子と相互作用するため、原子番号に比例した値を持つが、中性子は核種によってバラバラの値を持つため、X 線と中性子では異なるコントラストを持つ。

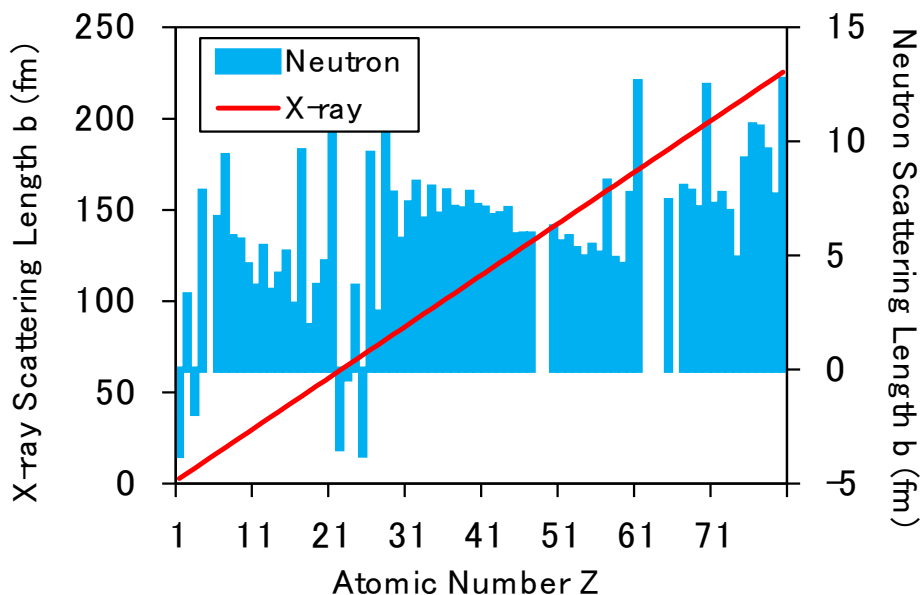


図 1-5 中性子と X 線の散乱長の比較

このようなナノレベルの析出相の化学組成を決定可能という特徴は、他手法にはない特徴である。例えば計算系の技術である CALPHAD 法や Phase field 法[42]などは、多くの材料

相変態現象を再現できつつあるが、実用材料の複雑な系への適用はまだまだ難しく、数 nm 程度の析出現象の模擬はまだ出来ない。また、このような目的で最も使われる STEM-EDS 法[43]では、数 nm レベルの場合は統計が殆ど取れないことや、母相成分の過剰検出が問題となり定性的な結果しか得られない。アトムプローブ法[44]でも、10 nm 以下の構造の場合は母相元素の過剰検出によって、析出物の化学組成の決定は難しい。これに対し ACV 法は、コントラスト比という間接的な情報を用いていることから、完全に未知な構造の決定などは難しいが、ある程度の析出物の候補の中から一致しうる析出物の相・化学組成を母相元素の影響を受けずに絞り込むことが可能である。特に、試料作成において、微小部の取り出しや薄膜化を行うことなく、不均質が埋め込まれたままの状態、その化学組成を定量化する点が利点である。これまでも ODS 鋼[41]や、鉄鋼中の VC 系析出物[33]、快削鋼中の MnS 析出物[45]、Ti 合金[37]への適用例がある。図 1-6 には、この中から VC 系析出物の例と、MnS の例を示した。

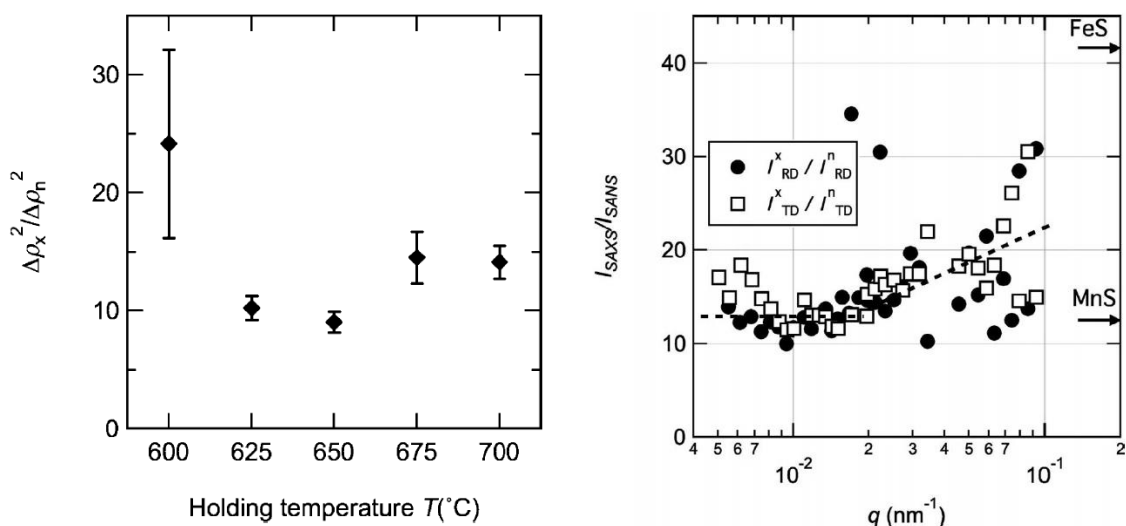


図 1-6 ACV 解析の実例。(左) V 添加鋼中の析出物の時効温度毎での比較、600 °C に VC とは異なる前駆体構造の形成が示唆されている[33]。(右) 快削鋼中の粗大析出物の評価例、FeS よりも MnS であることが示唆されている[45]。

ACV 法の課題として、SANS による測定が必要であるため、現状の SANS 装置の状況では、現在も将来的にも測定機会に限られ、測定例を増やすことが出来ない。適用例に限られる中で、確度・精度、信頼の向上が見込めないという問題点がある。また、SAXS 測定と SANS 測定の強度比を利用するため、SANS の測定の絶対強度の確度、信頼性が極めて重要である。これら二つの SANS 測定機会の制約、SANS 測定の確度向上は、ACV 法の発展も含めた本研究の主目的となる。

1.2.3 金属材料の SANS 測定における注意点

金属材料の SAXS/SANS 測定において重要な点として、double Bragg Scattering と呼ばれる多重回折現象に対する対処が必要ながあげられる[46-47]。この現象のために、金属材料を測定する際には、Bragg 回折が起こらない 0.4 nm 以上の波長帯で測定する必要がある。TOF-SANS 装置では、このことはより Q の大きな測定を行う際の支障となる。monochro-SANS 装置では、最新のものを除き、モノクロメーターとして用いている速度弁別器の回転速度の限界から、0.4 nm 以下の波長を用いることは出来ないため、この問題は生じない。しかしながら、TOF 型でも monochro 型でもこの現象を考慮に入れた上で、金属材料中の数 nm 程度の析出物を対象とした設計を施した SANS 装置は無く、多くの装置において金属材料で測定可能な最大 Q 値は 1 nm^{-1} 程度であり、10 nm を下回るような不均質の評価が出来ない。そのため、本研究での装置開発では、この現象を回避した上で金属材料のナノ析出物の評価を行えることを第一の設計指針とした。

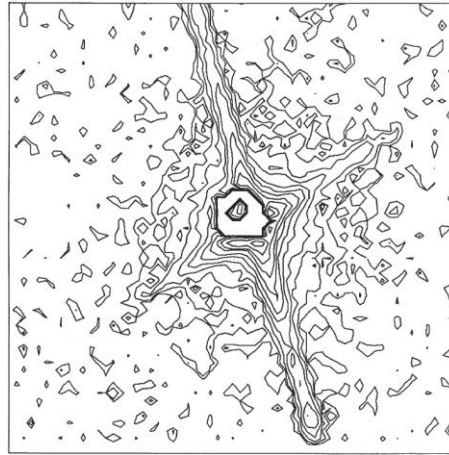


図 1-7 アルミ単結晶からの DBS パターン[46]

また、中性子の大きな特徴として磁気への感度がある。鉄鋼材料などの強磁性体の測定の場合、得られたデータは原子核の密度分布による散乱と磁区構造による散乱の両方を含み、正しい構造情報を取得できなくなってしまう。このような場合には、試料に対して特定方向に磁場をかけ、磁氣的に飽和させた状態での測定が行われる。非偏極中性子に対する、磁場で飽和させた試料からの散乱は、磁化軸からの傾きを α とすると、次のように得られる[48]。

$$I(Q) = I_{\text{nuclear}}(Q) + (\sin \alpha)^2 I_{\text{magnetic}}(Q) \quad (1.8)$$

このような磁場をかけた場合の散乱強度を図 4.24 に示す。

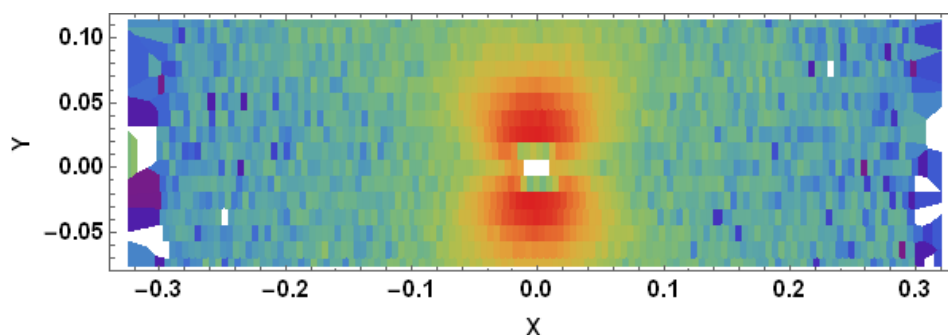


図 1-8 水平方向に磁場をかけた強磁性材料（鉄鋼材料）の散乱強度の一例

また、この印加磁場の強さについては、多くの施設では電磁石を用いて 1 T 以上の磁場をかけることが一般的であるが、図 1-6 に示すように、ひずみ量の少ない純鉄であれば 0.6 T 程度で飽和させることが可能である[49]。また、この磁気散乱を積極的に活用して解析する例もあり、Fe-Cu 系や、Fe 中の NbC などは、X 線や中性子の核散乱では殆どコントラストが付かないのに対し、磁気散乱ではコントラストが得られるため、これを利用した解析例も多くある[28-29, 31]。

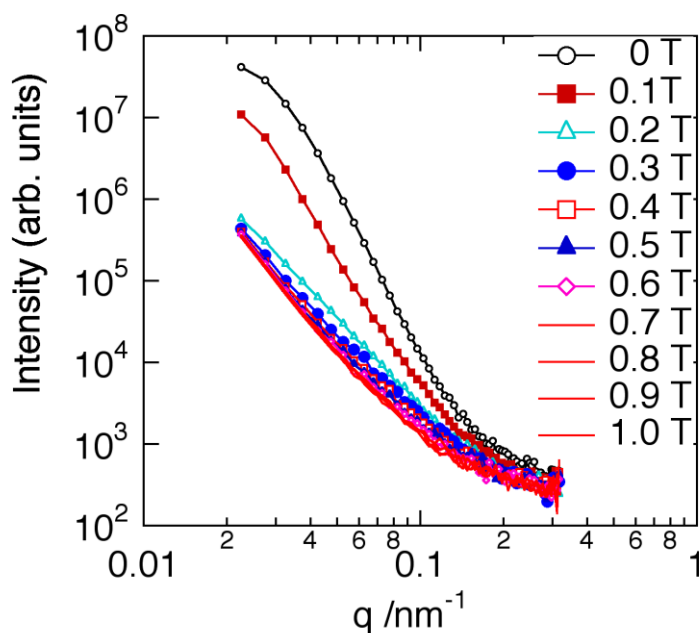


図 1-9 純鉄に対する印加磁場と散乱強度の関係（磁場印加方向） [49]

1.3 本論文の構成

1.3.1 研究の概要・目的

SANS 法は、金属材料のナノ組織解析に適した特長を持つ手法であり、ACV 法の開発により従来の手法とは異なる、非破壊的で母相原子の影響を受けないナノ組織の相・化学組成の推定が可能となった。金属材料の評価以外についても、H/D 置換によるコントラストバリエーション法が使用可能な SANS 法は有用であるが、その測定が原子炉施設や大型の加速器施設に限られる上、そもそもの装置が巨大で、設置数・設置コストの問題もあり、線源あたりの設置数が限られるという問題があった。また、SANS 法の中でも広い Q 領域を一挙に測定可能な TOF-SANS 技術に関しては、そのデータ処理技術が不完全な状態にあることが分かっていた。

この背景に対して、本研究では SANS 測定機会の改善のために、小型加速器中性子源施設での測定が可能な、目的特化による高強度化を施した TOF-SANS 装置 iANS を開発し、その実用化を目指した。先行研究の段階[50]で、iANS による小型加速器中性子源施設での SANS 測定が可能になったことが明らかになっていたが、一般的な金属材料の SANS 測定を行うためには、S/N が依然として高いこと、データ処理に未熟な点が多くあるなど、実用レベルとはいえない段階にあった。それに対して本研究の中で、装置設計・補正方法の両方の側面からのデータ処理技術の改善と、S/N の改善の二つによってその実用化を目指した。

TOF-SANS 法のデータ処理については、その完成度を改善するために、過去研究のレビューを行い、最適な手法の絞り込みを行った。この中で特に波長依存性補正について着目し、従来の手法の問題点を解決可能であり、iANS に適していた透過型ビームストッパー法を導入し、その測定値の確度について検証を行った上で補正に組み込むことで、高い確度の補正を実現することを目指した。

また、iANS の実用性については、標準試料の測定結果や、同じ試料について原子炉の monochro-SANS 装置との結果比較により検証を行った。また、コントラストや析出量、サイズの異なる様々な合金種に対して SANS 測定を行うことで実用性の実証を目指した。その中でも高窒素マルテンサイトステンレス鋼とアルミ合金について、実際に ACV 解析を適用することで、未知構造の析出物の相・化学組成の決定を目指した。

1.3.2 各章の内容

第 1 章では、SANS 法の特徴について、一般論から TOF-SANS 法の現状についてまとめるとともに、金属材料のナノ構造解析に焦点を当て、他手法と比較しながら中性子小角散乱法の金属材料への適用についての現状をまとめた。

第 2 章では、TOF-SANS 法におけるデータ処理の諸問題に対する検討をまとめた。これま

でのパルス中性子源施設（日本の KENS から J-PARC、イギリスの ISIS、アメリカの IPNS と LANSCE から SNS）に建設された TOF-SANS 装置で用いられてきた解析手法をまとめ、それに加え本研究の特徴である、透過型ビームストッパーを用いたデータ処理方法やバックグラウンド処理の特徴についてまとめた。また、これまで論文等での発表例が無かった TOF-SANS のデータ処理中での誤差伝搬の具体的方法についてまとめた。

第 3 章では、目的特化型 TOF-SANS 装置 iANS の開発について述べた。iANS は測定対象を数 nm の構造に特化することで、高強度の測定と小型化を実現した装置である。実験を行った北海道大学小型加速器中性子源 HUNS の特徴と、それに合わせた装置光学設計、特に S/N 改善に関わる遮蔽設計についてまとめた。第 2 章で新しく開発したデータ処理法を導入した標準試料の Glassy Carbon の測定・解析結果によって、そのデータ処理の確度を確認した。ベヘン酸銀の試料の測定でその測定装置の性能を評価した。また同一の試料（高窒素マルテンサイトステンレス鋼）について韓国の HANARO 原子炉の 18M-SANS と比較測定を行なった結果についてまとめた。

第 4 章では、開発した iANS と本研究で開発したデータ処理コードを活用することで、HUNS での SANS 測定に成功した各種金属材料のナノ構造解析の結果について、約 200 種の合金の測定結果の中から典型的なものについて抜粋して紹介した。この中でも高窒素マルテンサイトステンレス鋼とアルミ合金については、X 線小角散乱の測定と併用し、その析出物の化学組成についての検討を実施した。

第 5 章では、まとめと将来展望について述べた。

2. TOF-SANS 法の data reduction における諸問題と検討

2.1. 全体の概要と従来研究のレビュー

中性子の小角散乱現象は一般に試料体積で規格化された巨視的な微分散乱断面積 $d\Sigma/d\Omega$ で定義される。微分散乱断面積 $d\Sigma/d\Omega$ の単位は通常 $\text{cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$ となる値である。実験で取得される情報は検出器での測定強度のみであり、この二つの間の変換処理が必要となる。この処理のことを data reduction と呼ぶ。

Data reduction では、散乱の測定データに対して、入射中性子強度、試料の透過率、幾何学的要素の補正などを組み込んで実行される。他にも、測定装置の体系の問題として、検出器の校正や体系のパラメーターの取得が必要である。さらに、検出器の端部やビーム中心付近のデータは信頼性が低く、マスク処理によって除外する必要がある。そして、検出器は $I(x,y,t)$ の 3 次元データの形式で測定強度を観測しているので、それを 1 次元化して $I(Q)$ に変換する円環平均処理が必要になる。本研究の分野では、これらの全プロセスをまとめて data reduction と呼んでおり、本論文でもこの定義で用いる。Data reduction は、SAXS 法、monochro-SANS 法では確立した技術であり、確立されたソフトウェア群として NIST Igor[51]、nika[52] 等がある。しかしながら、第一章で触れたように TOF-SANS 法では、まだ確立した手法とはいえず、SAXS 法/monochro-SANS 法のようにスタンダードとなるソフトウェアも存在しない。

以下、本章ではこの研究において新規性がある点として、波長依存性補正式についてのこれまでの研究の網羅的レビューによる問題の抽出と正確な補正式の算出、透過型ビームストッパー法を用いた確度の高い入射スペクトル・透過率の取得方法、バックグラウンドの補正の検証と blocked beam 補正の導入、波長依存性補正を含めた誤差伝搬の定式化の 4 つについて詳細に述べる。

2.1.1. 波長依存性・幾何学補正の概要と従来知見のまとめ

小角散乱断面積は、波長依存性の無い弾性散乱現象であるため、本来は波長依存性がない現象である。そのため、補正によっていかに正確に波長依存性を除去できているかが重要となる。TOF-SANS 法では、取り扱うデータが x, y の位置情報に加え、飛行時間 t の三次元情報となっており、data reduction では 3 次元データを 1 次元化する処理を行っている。SAXS 法、monochro-SANS 法では 2 次元の測定データに対して、入射強度と透過率という係数を演算するだけの補正が、TOF-SANS 法では 3 次元の測定データに対して、いくつかのスペクトルデータを演算する必要がある上、一つ一つの飛行時間毎の 2 次元データでは強度に劣り、波長依存性を有する補正パラメーターの一つ一つを処理した上でなければ、最終的な散乱曲線の是非が議論できないという問題を有している。

図 2-1 にデータ補正の前後によるプロファイルの変化の一例を示す。色の違いは波長の違いを示しており、補正前の生データでは、波長依存性が強く出ており、ダイレクトビームの影響で Q が小さいところの測定結果がおかしくなっている。補正後のデータは波長依存性補正によって、全波長が一致し、マスク処理によって端部でも極端な変化などは見受けられない。図 2-2 に示すように、ISIS でもいくつかの波長レンジ毎で最終的な散乱曲線のオーバーラップがうまく出来ているかを確認しており、overlap plot と呼び重要視している[12, 53]。

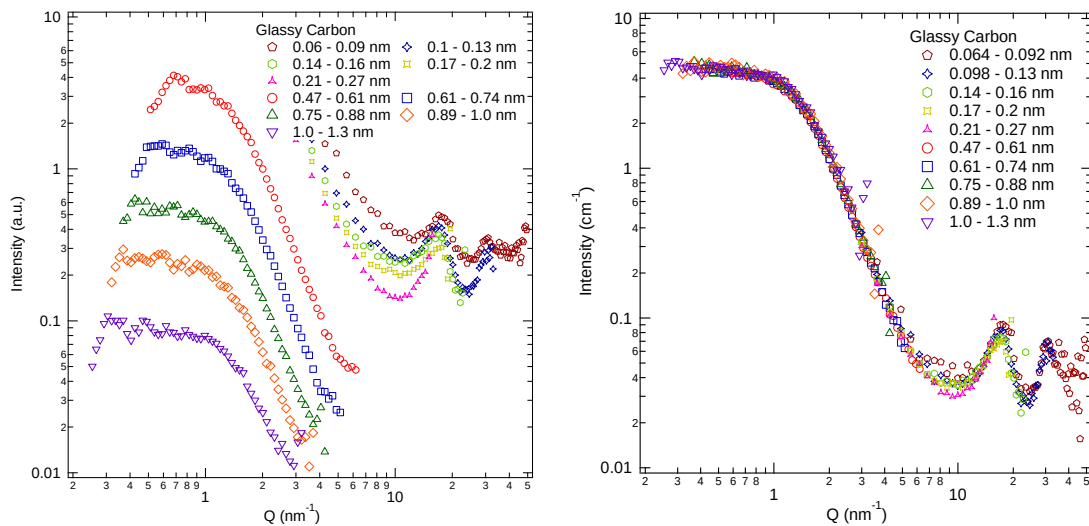


図 2-1 波長依存性補正前後の Glassy Carbon の測定結果

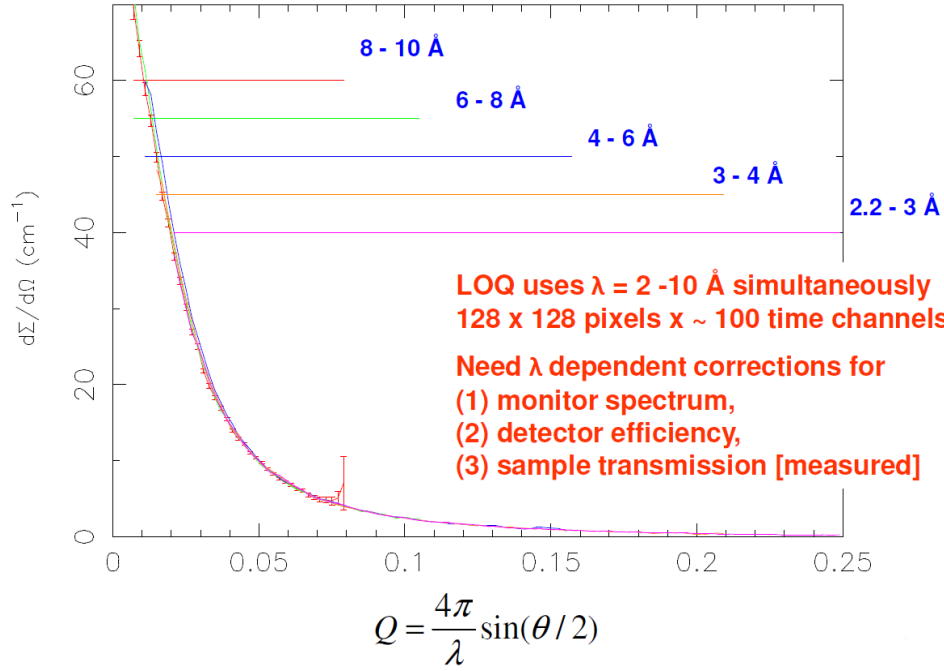


図 2-2 ISIS TS1 の TOF-SANS 装置 LOQ における波長依存性補正の結果 ([12]中の Fig. 4 をカラー化したもの、R. Heenan の講義資料から)

波長依存性と幾何学的条件のみに着目した場合、実際に観測される散乱強度 I_{sample} と、微分散乱断面積 $d\Sigma/d\Omega$ との間には、次のような関係式が成立する。

$$I_{\text{sample}}^{\text{obs}}(\lambda, \theta) = \varphi_0(\lambda) \eta(\lambda) t_{\text{sample}} \frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) d_{\text{sample}} Tr_{\text{sample}}(\lambda) \Delta\Omega(\theta) + I_{\text{BG}}(\lambda, \theta) \quad (2.1)$$

ここで、 φ_0 は入射中性子のフラックス、 η は検出器の検出効率、 t_{sample} は測定時間で、 d_{sample} は試料厚み（体積）、 Tr_{sample} は試料の透過率、 $\Delta\Omega$ は立体角、 I_{BG} は試料測定時に生じているバックグラウンドである。(2.1)式では分かりやすくするため、 x, y は θ に、 t は λ に変換してある（飛行時間 t と飛行距離 L_{total} から、ドブロイの式: $mv = mL_{\text{total}}/t = h/\lambda$ により変換できる）。測定された散乱強度から、本来の小角散乱断面積を求めるためには、この式に存在する全パラメーターを補正する必要がある。式(2.1)を書き換えると、次の式が得られる。

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = \frac{d\Sigma}{d\Omega}(\lambda, \theta) = \frac{I_{\text{sample}}^{\text{obs}}(\lambda, \theta) - I_{\text{BG}}(\lambda, \theta)}{\varphi_0(\lambda) \eta(\lambda) t_{\text{sample}} d_{\text{sample}} Tr_{\text{sample}}(\lambda) \Delta\Omega(\theta)} \quad (2.2)$$

この式の演算を行うことで測定散乱強度から、微分散乱断面積への変換が出来る。以下、各パラメーターについて簡単に説明する。

I_{BG} はバックグラウンドの測定強度である。(2.1)-(2.2)の表現は多くの論文で見られる式で

あるが、式を分かりやすくするための便宜的な表現であり、実際には BG は複数の成因があり、それらを分離して処理を行う必要がある。このことは 2.3 で詳しく述べる。

φ_0 は絶対値としての入射強度である。一般に、試料位置でのフラックス(n/cm²/s)の形で与えられる。TOF-SANS 法以外の、SAXS 法・monochro-SANS 法ではこの部分は絶対値的な処理を行わず、入射モニター検出器のカウント数を用いて測定ごとの相対的な補正のみ行い、絶対値化は標準試料によるスケーリングによって行うことが多い。TOF-SANS 法では、この φ_0 値が波長によって大きく異なるため、この補正の確度がもっとも重要になる。TOF-SANS 法では、スペクトル形状と絶対値 Flux を分けて解析することが多く、その場合には $\varphi_0(\lambda) = \varphi_{0i}(\lambda)$ というような形に変換し、スペクトル形状の $i(\lambda)$ を後述する入射スペクトル補正で補正し、 φ_0 は標準試料の測定によって補正する。

検出効率 η は、散乱の測定を行っているメイン検出器の検出効率である。この補正項は、SAXS 法、monochro-SANS 法では、入射強度 φ_0 と一纏めにされて、標準試料による絶対値化の際にまとめて補正されることが多い。TOF-SANS 法では、この η は波長の関数となる上、 φ_0 とは違う関数になるためまとめて処理することが出来ず、この補正も重要になる。この後の入射スペクトル補正の部分で詳細について言及する。

測定時間 t についても、SAXS 法、monochro-SAXS 法では、 φ_0 補正と合わせて、入射モニターカウントによって規格化されることが多く、その場合は省略される。大型の加速器パルス中性子源に設置された TOF-SANS 装置では、ビームの安定供給が難しいため、入射モニターのカウント数を基本として、加速器のパルス数を示す T0 カウント数や陽子ビームの電流値なども併用して補正に用いることがある。

試料厚さ d については、固体試料については実測値、液体・粉末試料に関してはセルの厚みから得られる。SANS 法では稀であるが、薄膜試料や試料厚さの決定が難しい場合は、透過率からの逆算で求める。

立体角補正項は、検出器の検出ピクセルごとに試料から見込む立体角が異なることで生じる補正項である。小角散乱では一般的に平板形状の検出器が使用されるため、検出器ピクセル毎に試料からの距離が異なることに起因する立体角補正と、検出ピクセルが試料の散乱に対して傾斜して存在することの立体角補正の二つが必要となる。前者については、検出器を入射ビームに対して直角に置いた体系で、 2θ の散乱角の位置に存在するピクセルまでの実際の飛行距離は $L_2/\cos 2\theta$ で得られるので、角度 2θ にあるピクセルの立体角は $\Delta\Omega(\theta) = \Delta x \Delta y (\cos 2\theta)^2 / L_2^2$ で与えられる。検出面が傾斜している補正については、実際の検出面積が散乱角に対する射影となっているためピクセル面積を $\cos 2\theta$ で掛ければ良い。以上の 2 点から各ピクセルの立体角は $\cos^3 2\theta$ にしたがって減少する。こうして求められた立体角項は以下のようなになる[54]。

$$\Delta\Omega(\theta) = \frac{\Delta x \Delta y \cos 2\theta}{(L_2 / \cos 2\theta)^2} = \frac{\Delta x \Delta y (\cos 2\theta)^3}{L_2^2} \quad (2.3)$$

以上により、立体角による検出器の補正が出来る。なお、最近では、Karge らによって、より詳細な立体角補正のモデル[55]が与えられたように、上記の $\cos^3 2\theta$ 補正は完全ではない。Karge らは検出器の傾斜も含めて一般化した式に加え、チューブ状の検出器の形状に伴う検出効率の不均一性や影の効果まで取り込んでいる[55]。本研究では Karge のモデルはまだ取り入れることが出来ていないが、本研究の限りでは十分な確度が得られている。

なお、本研究の中では取り上げていないが、検出効率項の一つとして、検出器の検出要素ごとの検出効率補正項が存在する場合がある。これに対して、Flood 測定と呼ばれる、水などの強い非干渉性散乱試料を使うことで得られる均一なパターンから不均一性を補正することがある。しかしながら、真に均一な flood パターンを得るためには、非弾性散乱・多重散乱の問題を正確に補正する必要がある上、立体角補正についても極めて正確な補正が必要になる。Flood 補正には、このように測定を含め多くの難点が存在するため、現在は組み込んでいない。IPNS の SAD では、軽水の非干渉性散乱を用いずに Pu-Be の RI 中性子源を使用してフラットなパターンを測定し、補正を行っており[10]、ISIS の LOQ も同様の方法で立体角項と共に補正していることが示唆されており[12]、現状ではこのような補正の方が確度を得られるものと考えられる。なお、SAD、LOQ のどちらの論文でも指摘されているが、この RI 中性子源の方法では、ピクセルごとの波長依存性まで含めた不均一性までは補正できない。この補正が無いことについても、北大での iANS の現状の結果ではそれほど影響は見られていないが、今後強力な RI 中性子源などが入手可能であれば補正を追加する。

以上、波長依存性・幾何学補正について簡単にまとめた。まず、幾何学補正については、monochro-SANS 装置や、SAXS 装置と共通した知見が多くあるため、その確度は十分に高いレベルにある。それに対して、波長依存性補正は、式(2.1)と(2.2)で示した演算自体は、これまでの装置での知見で得られた結果であり定式化自体はほぼ出来ているものの[10-13]、その最終結果は図 1-2 で示したような問題を有している状態にあった。本研究ではこの問題の原因として、波長依存性補正の定式自体の欠陥と、装置系とデータの検証不足に起因する各補正パラメーターの確度が劣っている点の二つであることを推測し、改善をはかった。前者の定式化の問題の一つである BG 補正について、北大の iANS での BG の成分の分析のもと、blocked beam 補正を導入することで改善を行い、この結果を 2.3 にまとめた。また、後者の各補正パラメーターの確度の問題については、透過型ビームストッパー法の導入と透過率の確度の詳細な検討により改善を実現し、2.2 でまとめた。

2.1.2. 円環平均処理

各種補正を行なった後、 $I(x,y,t)$ の3次元データを $I(Q)$ に変換する処理を円環平均 (Circular Averaging、動径平均: Radial Averaging とも) と呼ぶ。通常の monochro-SANS 法では、2次元検出器の測定結果は、円環状に同じ Q (散乱角 2θ) を持つピクセルが並ぶので、この結果を円環平均によって平均化し、最終的な $I(Q)$ の結果を得ている。TOF-SANS では、同じ Q を持つ円環について、飛行時間方向に応じて広がっていく円錐のような形状をもち、この平均化を行っている。円環平均の実際の計算では、ある幅を持った Q のビンを用意し、その Q の幅に入る要素を等価とみなして平均化を行い、代表値の Q の値として算出する。

$$\bar{n}(Q_i) = \frac{\sum_{x,y,t} n_{x,y,t}(Q) w_{x,y,t}(Q)}{\sum_{x,y,t} w_{x,y,t}(Q)} \quad (Q_{i-0.5} < Q \leq Q_{i+0.5}) \quad (2.4)$$

この式で n_i はあるピクセルでのカウント数、 w_i は重みを表す。式(5.22)での要素数はその幅の中で検出された要素数である。その中のデータすべてに対して、重み付けをして足した上で重み付けの総和で平均化する。

重み付けをどのように行うかは、まだ確立されていない。基本的には誤差の逆数を使用するか、全データに1を与えて行うかの二つの方法がある。本研究の円環平均の際には、全データに対して $\text{weight}=1$ とした。これによって、0 カウントデータに対する weight の与え方と、有意なデータ点とを全く同じ重みとした。これは、使用していた iANS のデータが低強度の小型加速器中性子源での測定であったため、0 カウントのデータが比較的多く散見されたためである。強度が十分にある大型施設などでは weight として測定データの誤差 σ の逆数などを使う場合がある。重み付けについては、測定データのエラーだけではなく、ピクセルごとの分解能などを重みパラメーターとして組み込むことで選択的に分解能を良くする可能性などもあり、今後研究すべきポイントであると考えられる。

TOF-SANS 法における Q のビンニング(binining)に関しては、LANSCE の LQD にて、詳細な検討が行われており[56, 11]、そこでは、対数のビンニング(log-binning)と線形なビンニング(linear-binning)が併用される事になった[11]。しかしながら、このビンニングの問題は装置体系としての検出器のピクセル配置と、入射スペクトルの放出時間形状・エネルギースペクトルの形状、測定したいサンプルの小角散乱スペクトルの形状と要求分解能に依存するため、単一の解を出すことが難しい。本研究で主な対象となった、金属材料系はナノ析出物から粗大析出物までの階層構造を持つのが一般的であり、広い Q 領域の情報を等価に扱う必要が多いことから、単純な対数ビンニングを採用することとした。

対数ビンの与え方としては、 Q の最小値 $Q_{\min}$ と、最大値 $Q_{\max}$ 、分割数 N_Q を与え、次式で i 番目の Q の代表値を計算出来る。

$$Q_i = Q_{\min} \times \left(\left(\frac{Q_{\max}}{Q_{\min}} \right)^{\left(\frac{1}{N_Q - 1} \right)} \right)^{i-1} \quad (2.5)$$

ピクセル毎に、 $x, y, \text{TOF}(= \lambda)$ が決まるので、対応する Q が計算出来る。式(2.5)の Q_i にそのピクセルの Q を代入して、逆算を行うことで $i(\pm 0.5)$ を算出することが可能であり、そのピクセルの測定結果が何番目のビンに入るか求められる。あとは、全ピクセルのデータを対応する Q のビン毎にデータと weight を足しこんでいき、最後にデータを重みで割ることで、円環平均化を行うことが出来る（式(2.4)の演算）。なお、線形ベニングに対しては、 Q の代表値は対数ビンと同じように、

$$Q_i = Q_{\min} + (i-1) \times \left(\frac{Q_{\max} - Q_{\min}}{N_Q - 1} \right) \quad (2.6)$$

という形で与えることが可能である。

TOF-SANS 法において、重要な点の一つが、円環平均の際の波長バンドの取り方である。単色中性子を使用した monochro-SANS 装置では、測定データは x, y の二次元データを円環平均化するのみだが、TOF-SANS 装置では、 x, y, λ の三次元データに対して、平均化する λ の幅をどのように設定するかの問題が生じる。本研究ではこの時間幅を波長バンドと呼ぶ。この波長幅の設定で考慮すべきことは 3 点ある。まずは波長バンド幅によって平均化するデータ点数が変わるので、統計が変化する。また、 Q 分解能は波長によって異なるため、バンド幅によって円環平均後の分解能が変化する。最後に、これまでの補正で取りきれない非弾性散乱による波長依存性の影響がある。3 章で述べるが、iANS では波長依存性の補正の是非をチェックすること、検出器端部のエラーデータを正確に除外することを目的として、原子炉 SANS の波長分解能 ($\Delta\lambda/\lambda = 10 \sim 30\%$) 程度の波長バンドを取って解析を行なっている。ISIS の LOQ でも、波長依存性補正のチェックと、分解能を要求する場合は、同じような分割幅での解析を行っているようである[12, 53]。このような分割処理を行うことは、実務上は煩雑さを高めているので、多くの TOF-SANS 装置では使える全波長を使って一度に処理をすることが一般的である[57, 58]。分解能が必要な場合は長波長の結果を選択的に使用するなどの可能性があるので、これは重み付けの問題とともに今後開発すべきポイントであると考えられる。

2.1.3. 絶対強度化

2.1 で簡単に紹介したように、 φ_0 は標準試料を用いて補正を行う。この補正を絶対強度化と呼ぶ。USAXS 装置や USANS 装置のように φ_0 を直接決定できればこの補正は必要ないが、一般的な SANS 装置では出来ないため、微分散乱断面積が既知の標準試料を用いて逆算する方法が取られる。測りたい試料と同じ測定系で標準試料の測定を行い、すべてのデータ補正を同じように行う。 φ_0 は、得られた標準試料の測定データ I_{standard} と絶対強度データ $d\Sigma/d\Omega_{\text{standard}}$ の比から次のように求めることが出来る。

$$\varphi_0 = \frac{\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{\text{standard}} (Q)}{I_{\text{standard}}^{\text{correct}}(Q)/d_{\text{standard}}} \quad (2.7)$$

この絶対強度化については古い文献にはなるが Wignall らの論文[59]に詳しく記述がある。ここでは TOF-SANS 法への適用という点に着目して紹介する。

軽水はよく使われるが、非弾性散乱と多重散乱の両方を起こしてしまうことが知られており、補正式も幾つか開発されている[4, 60-61]。その強度の高さから原子炉の monochro-SANS 装置では用いられることが多いものの[61]、波長依存性が現れること、また非弾性散乱の結果として他の time channel に移る現象が起きてしまうため、TOF-SANS には適さず、使われることは少ない[12]。バナジウムは選択肢となりうるが、強度が極めて低い($\sim 0.02 \text{ cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$)ことと、単結晶であっても小角散乱を生じる場合があり、測定が難しい。

近年開発された標準試料として、Glassy Carbon がある。Glassy Carbon は X 線小角散乱用に Argonne National Laboratory の Jan Ilavsky 博士によって調整されたもので、試料毎に APS USAXS による一次絶対強度化を行った測定を行っており、その試料自体と、試料の絶対強度曲線（小角散乱断面積）を合わせて提供している[62]。近年、NIST Standard として認証され、最新のサンプルでは詳細な精度の情報が与えられている[63]。Glassy Carbon の特徴として、軽水を超える高い強度を持つこと(中性子で $5 \text{ cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$ 程度)と、水素を含んでいないため非弾性散乱の影響が小さく、ポアによる干渉性散乱であるため、波長依存性の問題もないという点がある。そのため、TOF-SANS の絶対強度化に今のところ最適な試料であると考えられる。

2.2. 透過型ビームストッパーを使用した入射スペクトル・透過率補正

本研究において新しく提案する手法が、透過型ビームストッパーのカウントデータを使って、入射スペクトルと透過率の測定を行う手法である。2.1.1 で軽く触れるにとどめた入射スペクトル補正と透過率補正の実際について詳細なレビューを行うとともに、透過型ビームストッパー法との比較、その技術的特徴についてまとめる。

2.2.1. 入射スペクトル補正の実際と問題点

波長依存性補正項の中でも、最も大きな影響を及ぼす補正項が入射スペクトル補正である。TOF-SANS 装置では、パルス的に発生した中性子をそのまま用いるか、チョッパーでパルス化して使用するが、その入射スペクトルは Maxwell 分布に従ったものになる。中性子源の特性によるが、0.2~0.4 nm 付近にピーク値を持ち、 $\lambda^4 \sim \lambda^5$ の依存性を持つスペクトルを有する。そのため、例えば 0.2~2 nm の波長帯を使用した場合では波長ごとに強度が 10^4 のダイナミックレンジで変化することとなるようにその変化幅は極めて大きく、波長依存性のほぼ大部分をこの補正項が占めている。

入射スペクトルは、強度が強すぎるために、そのままメインの検出器で測定することが出来ない。このため、何らかの間接的な方法を取る必要があり、このことがデータリダクションの確度に大きな影響を与えている。間接的に入射スペクトルを測定する手法は大きく分けて二つあり、入射スペクトルを測定する専用の検出器を設置し、その測定データを補正して用いる方法と、何らかの標準試料の散乱測定結果から逆算する方法がある。

別の検出器を用いる方法では、通常、入射モニター検出器がこの目的に使われる。入射モニターとメイン検出器の間でその間に存在する窓材などによる損失と検出効率の違いを相互に補正する必要がある、その補正を、実験値を使って行う方法(IPNS の SAD[10] と SAND、ISIS の LOQ[12]、SANS2d) と解析的に行う方法(J-PARC の TAIKAN[64]、iMATERIA[57])がある。この手法の問題点はこの cross calibration に大きな難しさが存在することにある。入射モニターとメイン検出器は多くの場合、違う種類の検出器を用いているため、両方の検出効率を正確に求める必要がある。また、検出器の窓材による吸収・散乱欠損、入射モニターとメイン検出器の間に存在する窓材についても吸収・散乱欠損の補正が必要となる。解析的に求める方法では Bragg エッジ付近を正確に処理することが出来ないため、解析から除外する必要がある、使えない波長帯が発生する[57]。実験値的に求める手法では、メイン検出器が数え落としをしないような、非常に小さなピンホールを入射モニター直前に設置し、メイン検出器と入射モニターでそれぞれ入射スペクトルの測定を行い、direct beam function, $D(\lambda)$ と呼ばれる換算係数となるデータ取得する必要がある[12]。しかしながら、小さなピンホールを使用していることから分かるように、高統計の $D(\lambda)$ を取得するためには非常に長

い測定時間を必要とする。

標準試料を使って補正する方法では、非干渉性散乱が主体の試料が用いられる。SNS の EQ-SANS や IBR-2 の YuMO ではバナジウム試料を用いた補正が行われており[13, 65-66]、KENS の Wink、SAN では、軽水試料を用いた補正が行われていた[67]。まず、バナジウムの場合、非常に散乱強度が低いために、正確な非干渉性散乱強度を測定するのが難しいという点が問題になる。また、軽水の場合では、絶対強度補正と同じように Jacrot の経験式[4]など、様々な補正式を組み込むが、それでも確度という点ではバナジウムに劣る。最近では、確度に劣るため、標準試料による入射スペクトルの逆算はあまり用いられなくなっており、複数フレーム測定により入射モニターのシグナルが使えない（EQ-SANS[65-66]）などの特殊な条件・装置のコンポーネント不足にともなって採用されることが多い。

2.2.2. 透過率の補正の実際と問題点

TOF-SANS 法において、透過率は重要な補正項の一つである。入射スペクトルが $10^3 \sim 10^4$ のオーダーでの影響を及ぼすのに対して、透過率は 0~1 しか取らないため、その相対的な影響は少ない。しかしながら、透過率は試料の有無でのスペクトルの比によって計算されているため、その誤差が最終的な測定結果に与える影響が大きい。つまり、出来る限り確度を測ることも重要だが、その統計が重要視される。TOF-SANS 装置において、この点が問題となる。入射スペクトルは Maxwell 分布を持つため、ピーク強度の波長に比べ、長波長側は $10^3 \sim 10^4$ の強度しかなく、多くの場合、長波長側は必要な統計をためることが出来ない。これまでの研究では、エラーの問題が厳密に議論されていないため、この問題については本研究を除いて言及がない。

ISIS の LOQ、SANS2D を初めとした TOF-SANS 装置の多くでは、透過率の測定時は、試料の後ろに低検出効率のモニター検出器を挿入することで行っている[10-12]。J-PARC の TAIKAN と iMATERIA では、ダイレクトビーム部付近にメイン検出器を配置せずにビームストッパーを無くし、そのまま後ろに通過させ透過率測定用の低検出効率のモニター検出器に導く方法を取っている[64, 57]。この透過率モニター法の利点は、低検出効率の透過率モニターの検出効率はその検出器の中性子吸収材の $1/\lambda$ 則にほぼ一致する。そのため、スペクトルを $\lambda^4 \sim \lambda^5$ のスペクトルの変化幅をなます効果があり、長波長側の統計をある程度改善することが出来る。逆にデメリットとしては、透過モニターを出し入れするなど、追加の機構を組み込むことが必要な点がある。透過率の測定はあくまで付随的なものであるため、LOQ ではこの測定を数分程度で行っているが、その統計はあまり良いものではなく、長波長側の荒れは基本的に適当な関数による Fitting によって良くしている状態である[12]。まだ実現していないが、ISIS の LOQ、SANS2d、Larmor、zoom の 4 つの SANS 装置、SNS の EQ-SANS ではビームストッパー内に小型の検出器を取り付けて透過率の同時測定の実現を目指している[68]。現在は ISIS でテスト測定が行われている段階だが、本技術の実現によって

統計の問題は解消できると考えられる。

それに対して、殆どの SAXS 装置と monochro-SANS 装置、ILL の D33、ANSTO の Bilby などでは、アテニュエーターを入れ、ビームストッパーを外した状態で、ダイレクトビームを測定する方法を取っている。アテニュエーターは Cd や B、Gd 製のものが使われ、多くの場合、多数の小さな穴を空けた構造を取り、入射強度を 1/100 程度に落とすようなものになっている。この手法は、SAXS 法・monochro-SANS 法のように、単一の波長のみを用いる方法では全く問題が無いが、TOF-SANS 装置では、上の透過モニター法に比べ良い統計を得ることが難しい。前述した透過率モニター法では、入射スペクトルの変化幅をなます効果があることは述べたが、この方式ではそのような恩恵が得られず、相対的に長波長側の統計が悪くなってしまう。

近年新たに分かってきた問題として、試料の小角散乱の透過率への影響がある。大場らによって、TOF-SANS 装置での透過率測定において、小角散乱による欠損効果が存在すること、その定量的解析が可能なが示された[69]。透過率モニターの方式では、基本は 0 次元の検出器をある程度の立体角で配置する方法を取っているため、施設毎に透過率モニターが見込む立体角が異なっている。そのため、小角散乱効果の影響が施設毎に異なり、透過率の測定結果が異なっている可能性がある。このことは測定の不確実性に影響を与えていると考えられる。アテニュエーターを使った方式では、透過率を計算する立体角を選択することが出来るため、この現象の定量的理解、影響を調べるのに最適であると考えられる。ISIS では経験的にこの現象のことを把握していたようで、SANS2d では試料直後と、ビームストッパー位置の 2 箇所透過率モニター検出器を配置する方法によって、透過率を測定する立体角を試料によって変更している[53]。

また、透過率に関しては、散乱角が大きくなるとその散乱した、試料内のパスの長さが変わり、角度依存性が存在する。これは、試料内での散乱を一回散乱、散乱確率が試料内で一定とすると、解析的に近似解を求めることが可能であり、

$$Tr(\lambda, 2\theta) = \frac{1}{d} \int_0^d \exp\left(-\left(\mu x + \frac{w-x}{\cos 2\theta}\right)\right) dx = \frac{\cos 2\theta}{\mu d (1 - \cos 2\theta)} \left(\exp(-\mu d) - \exp\left(-\frac{\mu d}{\cos 2\theta}\right) \right) \quad (2.8)$$

と得ることが出来る。なお、この式とほぼ同等の解が、Brûlet[70]や Grillo[71]によっても得られている。本研究での透過率補正は、角度依存の透過率を得るために、透過率測定の結果を一度 μ に変換し、式(2.8)を使って再計算するプロセスを取った。Brûlet らは、この角度依存の透過率補正について、セル内とセル外からの散乱も含めたモデル化を行っているが[70]、本研究で主な対象となったのは金属材料のバルク試料であるため、セルを用いることが無く、上の式(2.8)による補正で十分な補正が得られているものと考えている。

透過率測定における重要な問題点として、その確度について検証されることが殆どなかったことがある。従来の装置群でこの点についての言及は殆ど無く、軽水試料についてのみ、

SAD での monochro-SANS 装置の測定結果との比較[10]や Wink での BNL323 の結果との比較[67]がなされているが、その他の種類の試料については検証した例がない。TOF-SANS のような低エネルギー領域(<25 meV)の中性子の透過率の測定結果は、散乱の影響を強く受けるために、非干渉性散乱主体の軽水試料のみでは、その妥当性検証として不完全であると考えられる。本研究ではこの点を重要視し、透過率の確度検証を行うことにした。

2.2.3. 透過型ビームストッパー法による入射スペクトル・透過率測定

これまで、入射スペクトルの測定と、透過率測定について、各手法とその特徴についてまとめた。これら手法に対して、本研究で主な対象となった iANS での特徴として、

- ・ 装置を実験毎に移動するため、入射モニターと iANS のメイン検出器のモデレーターの見込み角が微妙に変わり、 $D(\lambda)$ を毎回測定する必要がある。
- ・ 1 シリーズの合計測定時間が短い（基本は一回の実験で合計 80 時間/週）
- ・ 透過率モニターを組み込むような装置的余地、場所がない

このような問題があったため、新しい手法が必要であった。ここで採用した手法が、透過型ビームストッパー法である。ビームストッパーに小さな穴を空け、一部の中性子を透過させるようにする方法である。

本研究で用いたビームストッパーは 0.5 mm 厚の Cd 製で、0.2 eV 以下の中性子を殆ど吸収するが、穴の部分では全く減衰されない。この透過ビームストッパーを使うと、本来ゼロカウントになるはずのビームストッパーの影の領域にカウントがあり、そこからスペクトルデータ $I(\lambda)$ を取得することが出来る。ビームストッパー領域で測定される中性子は、元々の入射スペクトルの形状を維持して、強度のみが下がる。この点では、アテニュエーター法と得られるスペクトルは同じだが、透過型ビームストッパー法では、透過率測定を散乱測定と同時にすることで測定時間を長く取ることが出来るため、長波長の中性子の統計精度を改善することができる。

中性子の透過率 $Tr(\lambda)$ は、試料と empty の測定の $I(\lambda)$ を用いて次のように求められる。

$$Tr(\lambda) = \frac{I_{\text{sample}}(\lambda)/t_{\text{sample}}}{I_{\text{empty}}(\lambda)/t_{\text{empty}}} \quad (2.9)$$

ここで t_{sample} 、 t_{empty} はそれぞれの測定時間である。

また、入射スペクトル補正については、empty 測定の結果を利用する。これによって、入射スペクトルをメイン検出器で測定することが可能となり、検出器の検出効率補正項 η が不要になり、入射モニターとの cross calibration も不要になるため、入射モニターを実験的・解析的に補正する手法よりも高い確度での補正が可能になる。empty run の際に取得されるスペクトルは次のような形となっている。

$$I_0^{\text{BS, empty}}(\lambda) = A_2 \Delta\Omega_{\text{BSH}} \eta(\lambda) \phi_0(\lambda) t_{\text{empty}} \quad (2.10)$$

ここで A_2 はサンプルピンホールの面積、 $\Delta\Omega_{\text{BSH}}$ はサンプルピンホールから見た透過ビームストッパーの穴の立体角、 ϕ_0 はサンプル位置での Flux である。本研究の中では、入射強度の変調については、入射モニターのカウントを使用した絶対値的な補正しかしていない。入射スペクトルのスペクトル形状について測定毎に何らかの変動がある場合、入射モニターのスペクトルデータの run 毎の形状変化を計算し、それを利用して empty 測定で得られたスペクトルデータを補正すれば、入射モニター法と同じような補正が実現できると思われる。

ビームストッパーの穴の設計について簡単に述べる。パルス中性子源では、数え落とし防止の際にピーク強度で検討する必要がある。一般的な ^3He 比例計数管では、反応後の陽子とトリチウムの飛行時間と検出器 DAQ の A/D 変換、位置計算で数 μs 程度の時間がかかる。結果として時定数 $\tau=10 \mu\text{sec}$ が目安となり、ピーク強度が 10^4 cps を超えると数え落としが 10%を超え、飽和に近くなる。数え落としを 1%程度に抑えることを設計の指針としたので透過ビーム強度は、ピーク強度で 10^3 cps を超えないようにする必要がある。通常、小角散乱装置の光学設計では、試料位置では均一な強度分布で、検出器位置で本影が 0 で半影が広がる三角ビームの強度分布を持つ。そのため、検出器位置の近くに配置するビームストッパーの穴の透過強度について解析的に求めることが難しく、本研究では実験的な試行錯誤でこの条件を満たしている。

穴のパターンについては、正しい透過率・入射スペクトルを得るために、いくつかの試行錯誤があった。どのパターンであっても熱中性子付近の最大強度のピーク強度で 10^3 cps を超えない設計になっている。図 2-3 にビームストッパーパターンの変遷と図 2-4 に対応する透過率の測定結果と鉄鋼材料の透過率の理論値を示す。SAD での透過率測定の方法[10]や、Wink での経験則[67]が示唆するように、基本的に透過率測定の際には、ダイレクトビームの半影よりも少し大きい程度の領域で測定することが良いとされている。当初は、それに則り、ダイレクトビームの半影の大きさに合わせて複数の穴を作成したパターンでの測定を行っていた。最初のパターン#1（図 2-3 と 2-4）は、He 散乱槽を使用していた先行研究[50]の段階で使用し、正しい結果が得られていたが、iANS を真空散乱槽化した当初も使用したところ、散乱の強い試料では透過率の測定を失敗するようになった。He 散乱槽ではダイレクトビームが空気散乱の影響で広がっており、その影響によって結果として正しい透過率が得られていたと考え、本影に近い領域を取得するように穴の間隔を狭くしたパターン#2を作成した。このパターンでは#1 よりは比較的高い確率で透過率を正しく取得出来るようになったが、ビームストッパーを透過したビームの空気散乱由来と考えられる BG 増大が確認された（この当時は blocked beam 測定を行っていなかったため厳密な解析は出来ない）。空気散乱を抑制しつつ正しく透過率を測定するために、別のパターンへ変更を行うことにした。

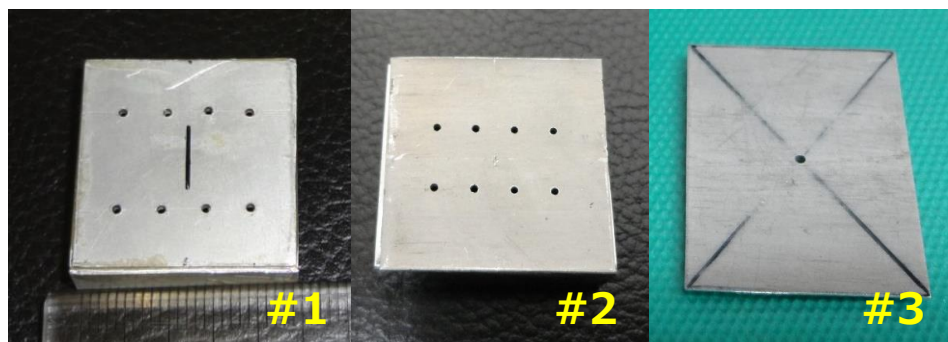


図 2-3 ビームストッパーの穴のパターンの変遷

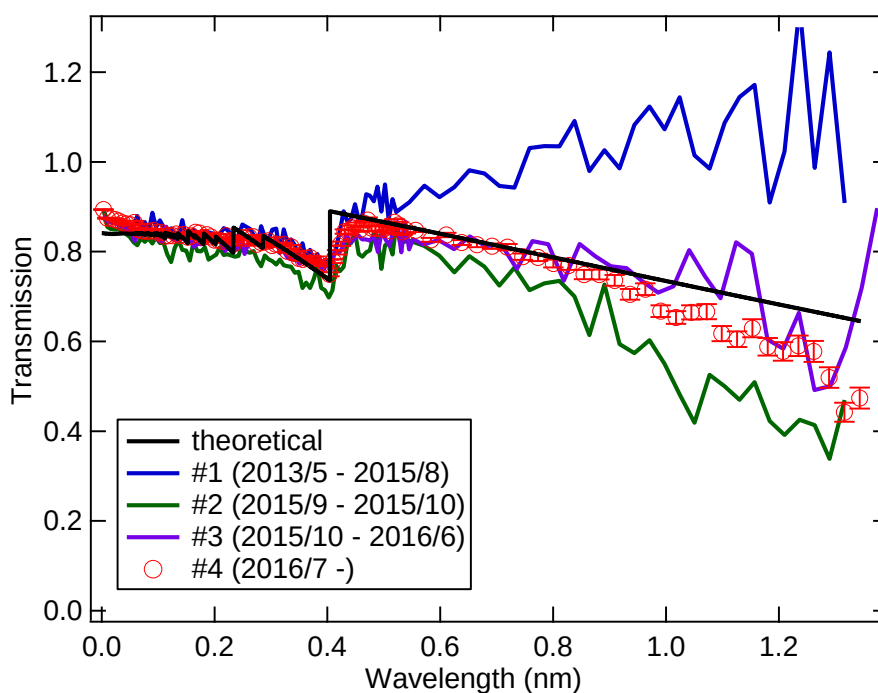


図 2-4 ビームストッパーの穴のパターン毎の鉄鋼材料の透過率の測定結果

これまでの知見より①半影部分由来の成分のみを見ると透過率測定を失敗すること、②透過成分の空気散乱の影響を抑え込む必要がある、ということが分かったため、ダイレクトビームの中心付近、本影のみが透過するように穴をビームストッパー中心にのみ配置し、空気散乱が起きてもビームストッパーの外まで広がることを抑制することを狙った設計とした。このビームストッパーの穴は当初 $1\text{ mm } \phi$ としていたが、その強度レベルを見て、 $2\text{ mm } \phi$ まで拡張を行った（図 2-4 での #4 の結果）。図 2-5 で示すように、この最終的なパターン #4 では統計も改善した上で理論値に近い、正しい透過率が得られている。なお、図 2-4 の #3 と #4 の結果では 0.8 nm 以上の波長帯でズレが生じ、#4 の結果が理論値を大きく下回ってい

る。この二つの結果は同一の化学組成の試料の結果だが、熱処理が異なる試料である。この影響は 2.2.2 で述べた小角散乱効果[69]によるものである。

2.2.4. 透過型ビームストッパー法による透過率測定の高確度

2.2.2 の概論で簡単に紹介したように、TOF-SANS 装置の透過率の測定値について、その高確度の検証が行われた例は少ない。透過率と、その基となる断面積については、ENDF など多くの断面積データがあるものの、低エネルギーの断面積では特に散乱による影響が大きく、断面積データで高確度評価を行うことが難しい。その中で、金属材料の場合は、Fermi の Bragg Edge の式[72]と、Granada の式[73]により Bragg 回折の効果と非干渉性散乱・非弾性散乱の効果を組み込んだ断面積の定式化がほぼ出来ている。そこで、本研究では主として金属材料の透過率の測定結果を用いて、透過率測定の高確度を検証した。図 2-4 でも理論値の結果を示しているが、これも上の二つの式から計算した全断面積の結果である。ピンホールパターンの#4 を用いて、小角散乱効果が見られなかった鉄鋼材料についての iANS での透過率の実測から求めた断面積の結果と全断面積の計算値の比較を図 2-5 に示す。このように理論値とよく一致した高確度の高い透過率測定に成功している。

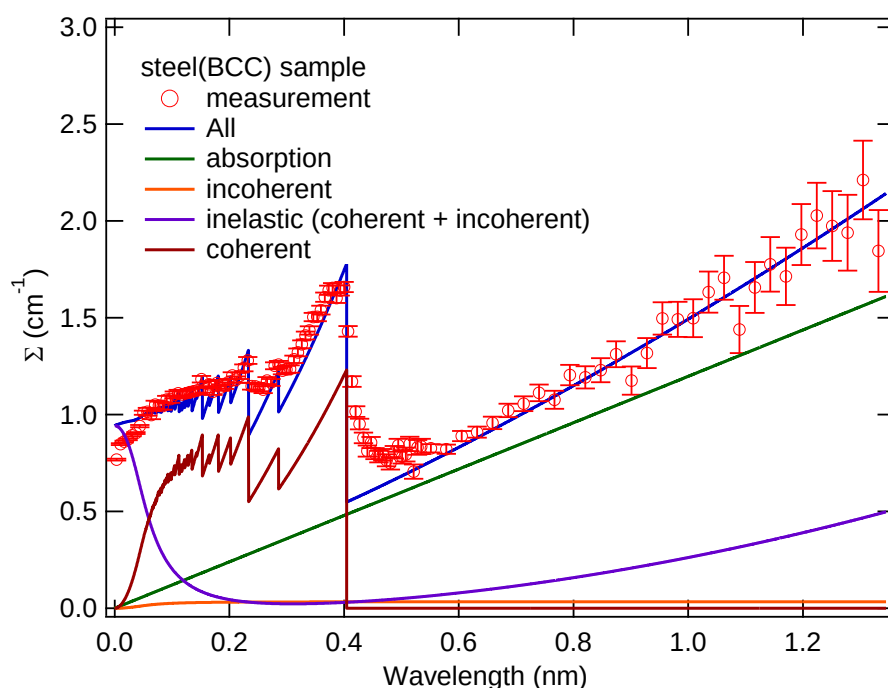


図 2-5 透過型ビームストッパーで得た鉄の断面積の実測と理論計算の比較

2.1.3 や 2.2.1 で言及したように、水素を含む試料では、その高い非干渉性散乱断面積のために、非弾性効果も含んだ非干渉性多重散乱が起きる。そのため、小角散乱（前方散乱）領

域において、非干渉性散乱断面積が波長依存性をもち、この波長依存性について、理論的な解釈はまだ得られておらず、装置毎の実験的な算出にとどまっている。このことが透過率にも影響を与えており、溶液・溶液に分散させた試料や、ソフトマターの試料などの、非結晶構造で水素を含む試料では、その透過率・断面積の理論的な定式化はまだ出来ていない。経験的に吸収の $1/\nu$ を仮定した関数 ($Tr \propto \exp(-\lambda)$) [12] または波長の三次関数などが用いられている[61]ように、基本的には長波長に三次関数で減衰するような形状をとることが知られている。透過型ビームストッパーによって得られた各種試料の透過率を図 2-6 に示す。ポリエチレンやベヘン酸銀などの非結晶の水素系材料の透過率については、図 2-6 に示した SAD[10]における測定結果や Wink[67]、D11[61]で得られている結果と近い波長依存性を持つ透過率が得られており、正確な透過率測定が出来ていると考えられる。

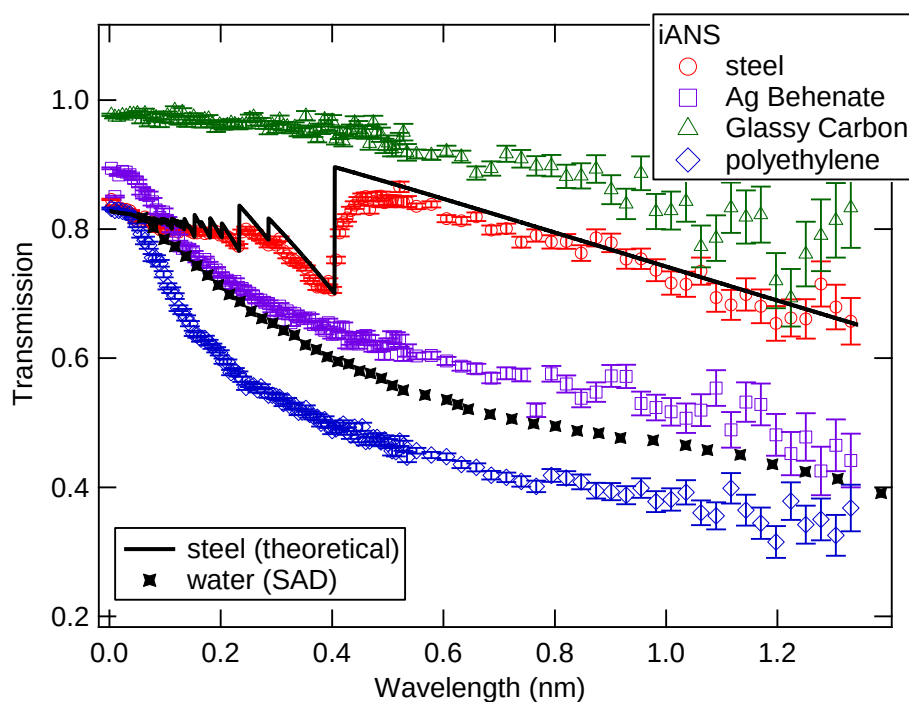


図 2-6 透過型ビームストッパーによる同時測定で得られた各種試料の最終的な透過率と理論値と SAD での測定結果[10]との比較

図 2-6 に示した Glassy Carbon の結果について、炭素は吸収がほとんどなく、透過率の殆どが散乱効果によるものである。散乱の効果としては、アモルファス構造に由来する $S(Q)$ による散乱の効果と、小角散乱の効果があるが、Bragg Edge と違い理論式の構築はできていない。Glassy Carbon の透過率の確度は絶対強度に大きな影響を与えるため、今後検証が必要なポイントだと考えられる。

2.2.5. 透過型ビームストッパー法による入射スペクトル測定と、その絶対値化

透過率に比べ、入射スペクトルについては、穴のパターンによって測定結果への影響は少なく、どのパターンでも正しい入射スペクトルの測定が出来ていた。この要因は不明であり、幾何学的な検討を行うことで証明は可能であると考えられるが、本研究では行えていない。本研究では、2.2.3 と 2.2.4 でまとめたように、空気散乱の BG を抑制出来る点と高い確度の透過率が得られたこと、そしてここでまとめる絶対値化が容易に可能である点を優先して #4 のパターンを基本とした。

ビームストッパー中心部分のみを取り出すピンホールパターンのメリットとして、幾何計算によって試料位置の Flux を算出が容易に行えることがある。iANS の光学系では、モデレーターから見たビームストッパーの穴に対する立体角は、サンプルコリメーターに制約されることがなく、ビームストッパーの透過強度から、モデレーターの表面輝度が逆算可能である（式(2.10) の逆算）。図 2-7 に empty 測定時の #4 の穴のパターンのビームストッパー透過強度から、モデレーターの表面輝度を算出した結果と、iANS を外した完全に別の条件で、 ^3He モニター検出器を用いて算出したモデレーターの表面輝度の結果を示す。

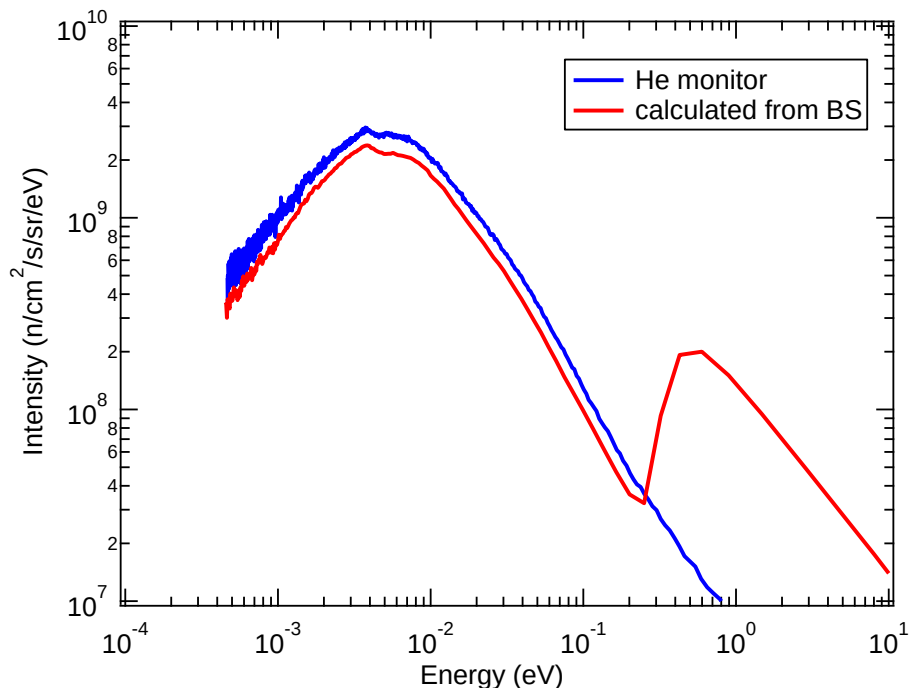


図 2-7 透過型ビームストッパーから得られたモデレーター表面の強度と、 ^3He モニター検出器の測定から算出した結果の比較。透過型ビームストッパーの結果の 0.2 eV 付近のジャンプは Cd カットオフに起因するものである。

図 2-7 から分かるように、20%程度の誤差で、He モニター検出器による計算結果とほぼ一

致する結果が得られている。このズレについては、モデレーターを見込む立体角が、モニター検出器の方が大きくなっていることや、iANS 光学系中に存在する Al による欠損や、コリメーターの理想位置からのズレに起因すると考えられる。このように、透過型ビームストッパーの透過強度からでも精度の高い絶対値化が可能であることが分かる。

モデレーターから、サンプルピンホールに対する立体角を計算すると、サンプル位置での Flux を逆算可能である。演算式は以下のように与えられる。

$$\begin{aligned}\phi_0 \eta(\lambda) i_0(\lambda) &= \frac{1}{A_2} \frac{A_1 A_2}{L_1^2} \frac{L_{\text{total}}^2}{A_1 A_3} \frac{I_0^{\text{BS, empty}}(\lambda)}{t_{\text{empty}}} \\ &= \frac{L_{\text{total}}^2}{L_1^2} \frac{1}{A_3} \frac{I_0^{\text{BS, empty}}(\lambda)}{t_{\text{empty}}}\end{aligned}\tag{2.11}$$

ここで、 A_1 はソースコリメーター (=モデレーター) の面積、 A_2 はサンプル直前のコリメーターの面積、 A_3 はビームストッパーのピンホールの面積、 L_1 はコリメーター間の距離、 L_{total} はソースコリメーターからビームストッパーまでの距離である。図 2-8 に、式(2.11)を使用して算出した試料位置の絶対値の Flux の結果を示す。

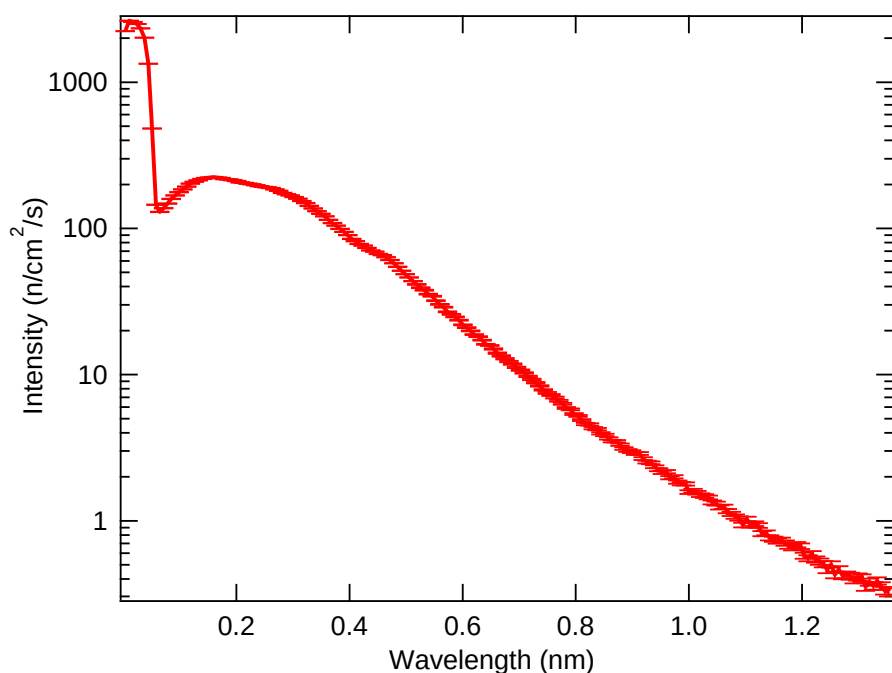


図 2-8 透過型ビームストッパーによって得られた試料位置の Flux の結果

この絶対値化した試料位置 Flux を用いた絶対値化については、3 章にて改めて議論する。

以下、透過型ビームストッパー法について簡単にまとめる。まず、入射スペクトル補正については、2 検出器間の cross calibration なく補正が出来るため、高い確度の結果が得られる。また、透過率補正については、透過率測定のために余分な機械的機構の組み込みや、その測定時間を確保する必要がなく、良い統計の結果を得ることができている。その上、本研究ではその確度についても鉄鋼材料の測定結果と理論計算との比較によって検証を行い、良い確度の結果が得られていることを確認した。その他の種類の非結晶試料に対しても、現状の結果では、十分な確度があると考えられる。また、empty 測定のビームストッパー透過強度から、モデレーターの表面輝度・サンプルピンホール位置での Flux の算出に成功しており、それによる絶対強度化も実現した。

透過型ビームストッパー法の問題点として、①透過率の散乱成分への対応が出来ないこと、また、②入射ビームの強度分布への対応が出来ないこと、などの問題点があるものの、TOF-SANS 法で大きな問題となる入射スペクトルと透過率の補正について、ストッパーに穴を空けるという簡単な処理でより高い確度・精度の補正が実現できる。

2.3. バックグラウンド補正

2.3.1. バックグラウンド概論

式(2-1)において、BG 成分は一成分のみの形で書かれているが、これは関係式をわかりやすくするための便宜的な表現であり、実際には大きく分けて 3 成分の要因が存在する。一つ目は、入射してくる direct ビームに由来する光学系などの散乱による BG であり、寄生散乱 (parasitic scattering) と呼ばれる。後の二つはダイレクトビーム由来ではない BG であり、検出器内部の電氣的ノイズの成分 (electric noise または dark current と表現されることが多い) と、環境放射線などの遮蔽体の外側から侵入してくる BG 成分である。後者二つは、加速器や光学系のモーターの運転に伴い発生する電気ノイズなども存在し、厳密に分離することが難しいため、まとめてノイズ成分と呼ばれることが多い。この 3 成分の存在比については、施設・装置によって大きく異なり、後者二つを無視した補正を行っている装置も少なくない[12, 64]。重要な点として、寄生散乱と後者二つの BG では、試料の透過率の影響の有無の違いがあり、寄生散乱は透過率の減弱を受けるが、ノイズ成分は受けない。そのため、この二つは明確に区分して処理する必要がある。

寄生散乱成分の測定を行うためには、試料の無い状態で、試料の散乱と同じような測定を行えば良い。そのためこの測定のことを direct beam run や empty run と呼ぶ。試料由来の散乱成分は、試料の測定結果を透過率で割って試料内部での欠損分の補正をしたのちに、empty run の測定結果を差し引けば得られることになる。

ノイズ成分の測定を行うには、Cd や B、Gd の吸収材をサンプルと同じようにマウント

し、ダイレクトビームを完全に遮断することによって行う。そのため、ノイズ成分の測定のことを Cd run や blocked beam run と呼ぶことが多い。ノイズ成分は、empty の測定と、試料の測定の両方に等しく寄与があるため、その両方から差し引く必要がある。

なお、中性子の発生に対して U や Pu のターゲットを使用している場合、遅発中性子の BG が問題となる[10]。これについても本研究で用いた北大中性子源では W+Pb のターゲットであり問題がないため省略した。最新の核破砕型加速器中性子源は、この遅発中性子の問題や核物質のハンドリングの難しさから W または Hg しか使われていない。今後この補正が必要になることは少ないかと考えられたため、ここに記載しておくにとどめておく。

2.3.2. Blocked beam 補正の重要性

BG 成分は 3 つあるはずだが、これまで TOF-SANS 装置においてその補正の是非が議論されたことは無く、概論のところでも述べたように、ノイズ成分の存在を無視した例も少なくない。

本研究の先行研究においては、この補正を無視していたが[50]、測定結果に問題が起きているように見えなかった。実際には、ダイレクトビームの空気散乱由来の BG が高すぎたことで、その存在が確認できていなかったただけであった。真空散乱槽の導入と、遮蔽改良による S/N 改善が進むにつれて問題が起きるようになった。図 2-9 に、北大の iANS で測定された実測データを示す。図 2-9(a)は、BG の位置依存性、(b)は波長（飛行時間）依存性を示している。(b)では、波長と強度の関係で示されているが、これはダイレクトビーム部を除いた検出器面全体での積算値の波長依存性を示している。まず、iANS の場合では電気ノイズ成分は極めて小さく、empty/blocked の BG レベルの 10^{-2} 程度の強度しかないことが分かる。0.6 nm よりも長波長側では、ほぼ blocked と empty の結果が一致しており、その BG の大部分が周囲から遮蔽を貫通して来ている中性子成分であることが分かる。また、波長（飛行時間）依存性が殆ど見られないことから、実験室内に飽和的に存在する中性子の成分があることを示唆している。

バックグラウンドについては、円環平均によって $I(Q)$ のデータに変換した後に補正を行うか、 $I(x,y,t)$ の 3 次元データのままで行うかについては、どちらが優れているかはまだ結論が出ていない。この問題には、BG の位置依存性、測定の S/N や統計、円環平均時の weight の与え方が問題となる。図 2-10 に北大の iANS で取得された BG の 2 次元画像を示す。強度は変化をわかりやすくするため Log 化してある。このように北大ではノイズ成分についても、原因は不明だが、位置依存性が存在するため(図 2-10(e))、3 次元的な処理が必須である。Empty run に関しても、成因は不明であるが、double Bragg scattering[46-47]のストリークが形成されているため(図 2-10(d))、厳密を期すために 3 次元での処理を行っている。しかしながら、溶液散乱などで BG として溶媒の $I(Q)$ データも重要視されるような場合もあるため、この点も含めてその是非については、今後も検討が必要であると考えられる。

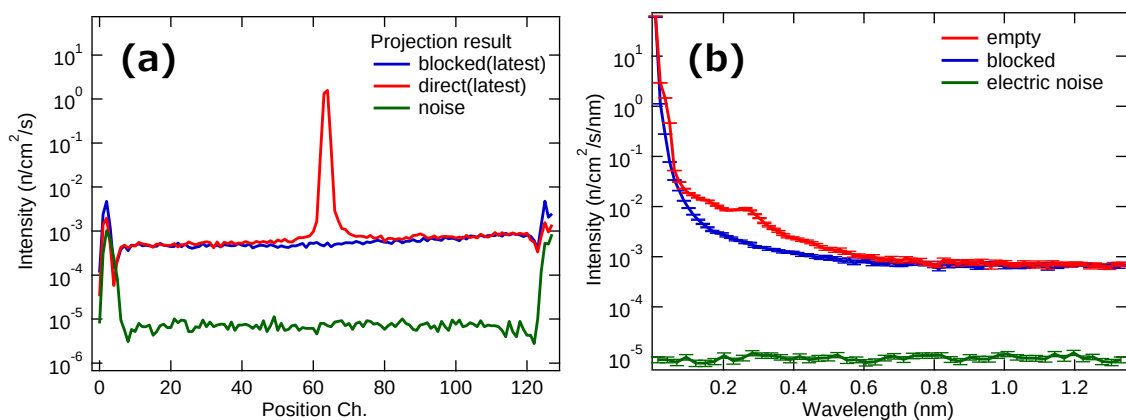


図 2-9 iANS における BG 成分の比較、(a)Y 方向を射影した冷中性子積分強度 vs 位置チャンネルの結果。(b)同じ結果のダイレクトビーム部を除いた波長（飛行時間）依存性

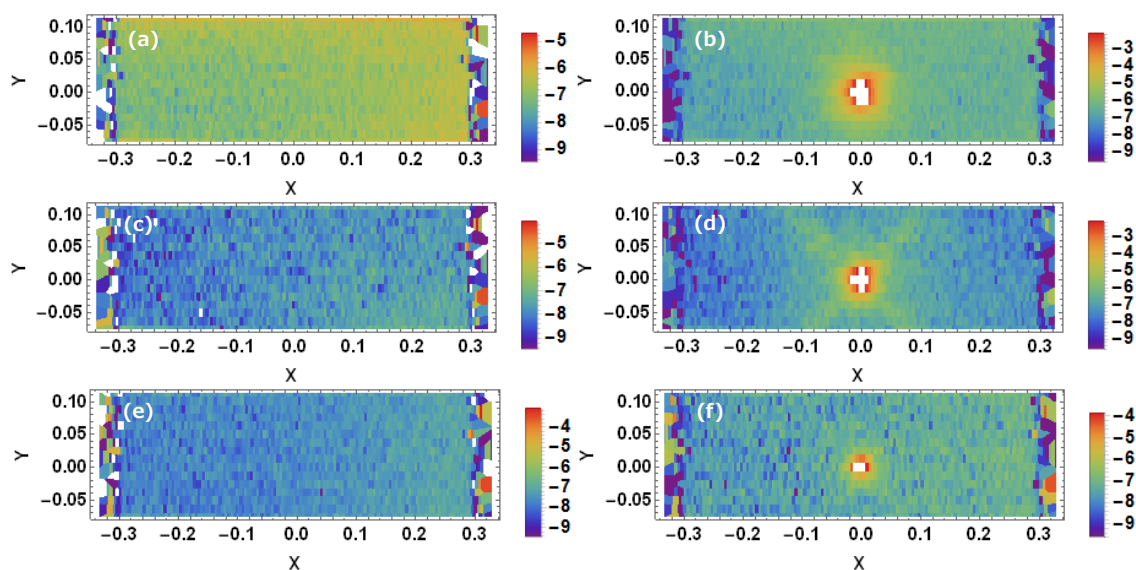


図 2-10 北大 iANS での BG の 2 次元画像、0.1~0.2 nm 積算の(a)blocked の結果と(b)empty の結果、0.2~0.45 nm 積算の(c)blocked の結果と(d)empty の結果、0.45-1.3 nm 積算の(e)blocked の結果と(f)empty の結果

以上の実験的な知見より、本研究では、3次元データの段階での blocked ビーム補正を組み込んだ。Blocked ビーム補正は波長依存性補正の前に組み込む必要があるため、次式のような形で与えられる。

$$i_{\text{sample}}^{\text{reduct}}(x, y, \lambda) = \frac{I_{\text{sample}}^{\text{obs}}(x, y, \lambda) - \frac{t_{\text{sample}}}{t_{\text{blocked}}} I_{\text{blocked}}^{\text{obs}}(x, y, \lambda)}{CF(x, y, \lambda)t_{\text{sample}}} - \frac{I_{\text{empty}}^{\text{obs}}(x, y, \lambda) - \frac{t_{\text{empty}}}{t_{\text{blocked}}} I_{\text{blocked}}^{\text{obs}}(x, y, \lambda)}{CF(x, y, \lambda)t_{\text{empty}}} \quad (2.12)$$

$CF(x, y, \lambda)$ は波長・角度依存性補正項を示す。ここで、試料と empty の測定に対して、測定時間を規格化した blocked beam を差し引くことで行っている。この blocked beam の強度についての t の係数は規格化が目的なので、ここでは測定時間になっているが、必要に応じて、加速器出力や入射モニターシグナルによる規格化が組み込まれる。本研究では、測定時間と時間辺りの入射モニターの強度の二つを組み合わせた形になっている。

図 2-11 にこの補正の有無による最終的な散乱曲線の変化の結果を示す。図 2-11(a)の blocked beam 補正を導入する前の結果では、長波長になるほど、incoherent 散乱様な BG 成分が現れている。これが BG の内のノイズ成分が、長波長側ほど低くなる透過率によって過補正された結果として現れたアーティファクトである。図 2-11(b)の blocked beam 補正を組み込んだ結果では、長波長側で残留していた BG を取り除くことが出来ており、すべての波長の散乱曲線が一致するような結果が得られている。

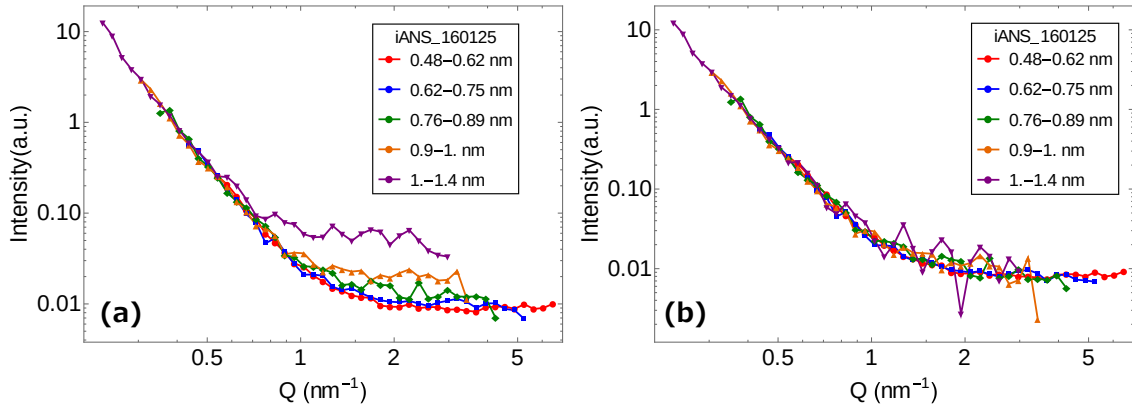


図 2-11 Blocked beam 補正の有無による比較。(a)Blocked beam 補正を入れなかった場合、透過率によって過補正されたことによる Flat な BG が high-Q 側で出現している。(b)Blocked beam 補正を入れた場合、Flat な BG の除去に成功し、全波長のデータが良く一致している。

このように本研究の中では、blocked beam 補正が有効に働くことを実証できた。本研究の結果からは、環境ノイズが高い場合、TOF-SANS 法においても blocked beam 補正は非常に重要になること、そして blocked 補正が無い場合には波長依存性の BG 成分が残留し散乱曲線に明瞭な影響をあたえることが明らかになった。また 3 章で遮蔽について詳しく述べる

が、徹底的な遮蔽を行った場合でもパルス中性子源施設では、TOF 依存性のない一定のレベルの熱外中性子が存在し、それが BG としての影響の多くを与えることが分かった。そのため、特に小型加速器中性子源施設においては、多くの場合、実験室に生体遮蔽などが存在しないため、環境ノイズ由来の BG の比率が高いと推定され、ノイズ成分の処理が重要となる可能性が高いと考えられる。

本研究で得た最終的なデータ補正式は次のような形となった。

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = \frac{1}{d_{\text{sample}}\varphi_0} \left(\frac{I_{\text{sample}}^{\text{obs}}(x, y, \lambda) - \frac{t_{\text{sample}}}{t_{\text{blocked}}} I_{\text{blocked}}^{\text{obs}}(x, y, \lambda)}{\eta(\lambda) i_0(\lambda) t_{\text{sample}} Tr_{\text{sample}}(x, y, \lambda) \Delta\Omega(x, y)} - \frac{I_{\text{empty}}^{\text{obs}}(x, y, \lambda) - \frac{t_{\text{empty}}}{t_{\text{blocked}}} I_{\text{blocked}}^{\text{obs}}(x, y, \lambda)}{\eta(\lambda) i_0(\lambda) t_{\text{empty}} \Delta\Omega(x, y)} \right) \quad (2.13)$$

本研究での特徴として、

- ・ 過去研究のレビューから、正確な補正式の構築に成功している点（正確な立体角補正、角度依存型の透過率の導入、TOF-SANS 法に適した絶対強度化試料の選定など）。
- ・ 透過型ビームストッパー法による確度の高い入射スペクトル補正、統計の良い透過率補正に成功しており、その確度についても検証が出来ている点
- ・ BG 成分の分析により、blocked beam 補正の導入の有用性を示し、導入した点。

が挙げられる。式(2.13)を実際に用いた結果については 3 章でまとめる。

2.4. TOF-SANS 法での誤差伝搬法について

2.4.1. 波長依存性補正での誤差伝搬

基本的な四則演算による誤差伝搬で計算が可能であるが、これまで波長依存性の誤差伝搬について解説した装置論文は存在していないので、ここでまとめておく。放射線計測では、ポアソン分布が成立するため、3次元の生データそれぞれに対して、平方根をとった値が σ となる。

$$\sigma^{\text{obs}}(x, y, \lambda) = \sqrt{I^{\text{obs}}(x, y, \lambda)} \quad (2.14)$$

本研究では、最終的なエラーについても 1σ を用いているが、エラーの幅をどのような量で取るかはまだ議論がない、ここではわかりやすさを優先し、ポアソン分布仮定で得られた標準偏差 σ を基準値として用いて算出した結果を示す。

まず、最初の誤差伝搬は、ノイズ BG の除去となる blocked beam 測定であり、

$$\begin{cases} \sigma_{\text{sample}}^{\text{reduced}}(x, y, \lambda) = \sqrt{\sigma_{\text{sample}}^{\text{obs}}{}^2(x, y, \lambda) + \left(\frac{t_{\text{sample}}}{t_{\text{blocked}}} \sigma_{\text{blocked}}^{\text{obs}}(x, y, \lambda) \right)^2} \\ \sigma_{\text{empty}}^{\text{reduced}}(x, y, \lambda) = \sqrt{\sigma_{\text{empty}}^{\text{obs}}{}^2(x, y, \lambda) + \left(\frac{t_{\text{empty}}}{t_{\text{blocked}}} \sigma_{\text{blocked}}^{\text{obs}}(x, y, \lambda) \right)^2} \end{cases} \quad (2.15)$$

という形で与えられる。波長依存性補正項は、入射スペクトルと、透過率測定が実験値となるため、その二つについての誤差伝搬が必要になる。入射スペクトルデータ $i_0(\lambda)$ の誤差は、測定データと同じく、平方根を取って、 σ_{i_0} として用いる。透過率に関しては試料有無のスペクトルデータの比を取っているため、誤算の計算が必要になり、その誤差 σ は、以下のよう

$$\sigma_{Tr}(\lambda) = \sqrt{\left(\frac{1}{I_{\text{direct}}^{\text{empty}}(\lambda)/t_{\text{direct}}^{\text{empty}}} \left(\sigma_{\text{direct}}^{\text{sample}}(\lambda)/t_{\text{direct}}^{\text{sample}} \right) \right)^2 + \left(\frac{I_{\text{direct}}^{\text{sample}}(\lambda)/t_{\text{direct}}^{\text{sample}}}{(I_{\text{direct}}^{\text{empty}}(\lambda)/t_{\text{direct}}^{\text{empty}})^2} \left(\sigma_{\text{direct}}^{\text{empty}}(\lambda)/t_{\text{direct}}^{\text{empty}} \right) \right)^2} \quad (2.16)$$

ここから、測定データに対する波長依存性補正式は、式(2.13)と同じように、試料の測定と empty の測定について以下のように与えられるので、

$$\begin{aligned}
i_{\text{sample}}^{\text{correct}}(x, y, \lambda) &= \frac{I_{\text{sample}}^{\text{reduced}}(x, y, \lambda)}{i_0(\lambda) t_{\text{sample}} Tr_{\text{sample}}(\lambda, \theta) \Delta\Omega(\theta)} \\
i_{\text{empty}}^{\text{correct}}(x, y, \lambda) &= \frac{I_{\text{empty}}^{\text{reduced}}(x, y, \lambda)}{i_0(\lambda) t_{\text{empty}} \Delta\Omega(\theta)}
\end{aligned}
\tag{2.17}$$

それに対応する誤差伝搬式は次のような形になる。

$$\begin{aligned}
&\sigma_{\text{sample}}^{\text{correct}}(x, y, \lambda) \\
&= \frac{\sqrt{\left(\frac{\sigma_{\text{sample}}^{\text{reduced}}(x, y, \lambda)}{i_0(\lambda) Tr_{\text{sample}}(x, y, \lambda)} \right)^2 + \left(\frac{I_{\text{sample}}^{\text{reduced}}(x, y, \lambda) \sigma_{i_0}(\lambda)}{i_0^2(\lambda) Tr_{\text{sample}}(x, y, \lambda)} \right)^2 + \left(\frac{I_{\text{sample}}^{\text{reduced}}(x, y, \lambda) \sigma_{Tr}(\lambda)}{i_0(\lambda) Tr_{\text{sample}}^2(x, y, \lambda)} \right)^2}}{t_{\text{sample}} \Delta\Omega(x, y)} \\
&\sigma_{\text{empty}}^{\text{correct}}(x, y, \lambda) = \frac{\sqrt{\left(\frac{\sigma_{\text{empty}}^{\text{obs}}(x, y, \lambda)}{i_0(\lambda)} \right)^2 + \left(\frac{I_{\text{empty}}^{\text{obs}}(x, y, \lambda) \sigma_{i_0}(\lambda)}{i_0^2(\lambda)} \right)^2}}{t_{\text{empty}} \Delta\Omega(x, y)}
\end{aligned}
\tag{2.18}$$

この段階での結果を図 2-12 に示す。この段階では非常にエラーが大きくなっている。

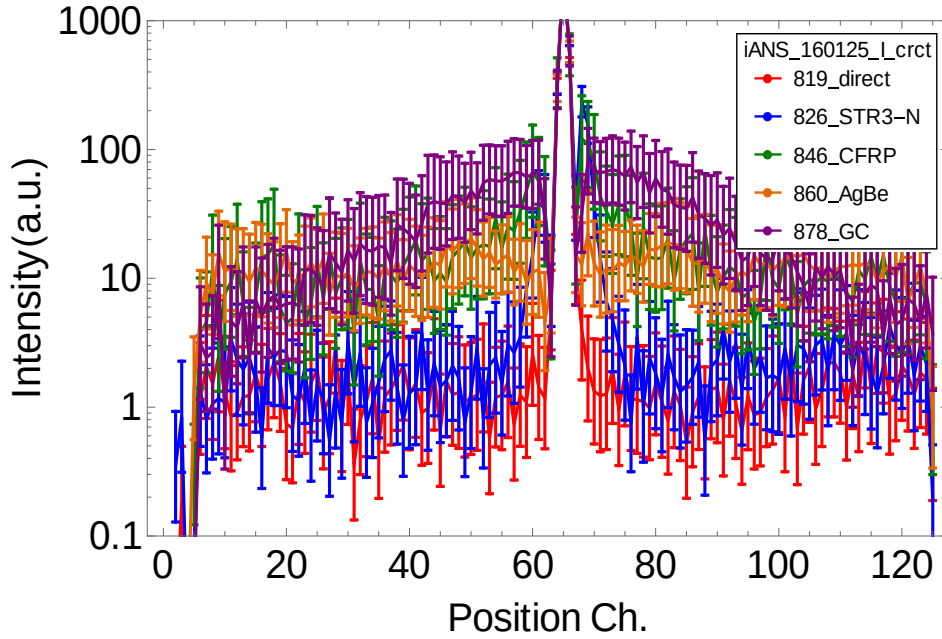


図 2-12 波長依存性補正の誤差伝搬の結果

最終的に empty データの差し引きを行い、

$$\sigma_{\text{sample}}^{\text{scat}}(x, y, \lambda) = \sqrt{\sigma_{\text{sample}}^{\text{scat}}(x, y, \lambda)^2 + \sigma_{\text{sample}}^{\text{scat}}(x, y, \lambda)^2} \quad (2.19)$$

最終的な散乱のピクセル毎のエラーを得ることが出来る。

2.4.2. 円環平均での誤差伝搬

波長依存性項と同じく、円環平均を行った場合の誤差伝搬についても確率されていない。円環平均を行う際の重み付けの問題と同じく、TOF-SANS 法では、同じ Q であっても波長が異なる、角度分解能が異なるデータを取得できてしまうため、重み付けの工夫が出来れば、このエラーを最小化するような手法も取りうると考えられるが、現状の解析では円環平均のところで述べたように、重み付けをすべて 1 とした解析しか実現していないため、誤差伝搬もそれと同じ方法を取っている。

$$I(Q_i) = \frac{\sum_{x, y, \lambda}^N I^{\text{correct}}(Q(x, y, \lambda) \in Q_i)}{N}$$

$$\sigma(Q) = \frac{\sqrt{\sum_{x, y, \lambda}^N \sigma^{\text{correct}^2}(x, y, \lambda \in Q)}}{N} \quad (2.20)$$

重み付けがない場合は、通常の積算平均の誤差伝搬になる。円環平均では、3 次元データを 1 次元化する際にかなりの数の平均化が行われる（例えば iANS では $128 \times 16 \times 130 = 266240$ 個のデータを、40～75 個のビンに平均化を行う）ので、誤差は小さくなる。図 2-13 に最終的な結果を示す。

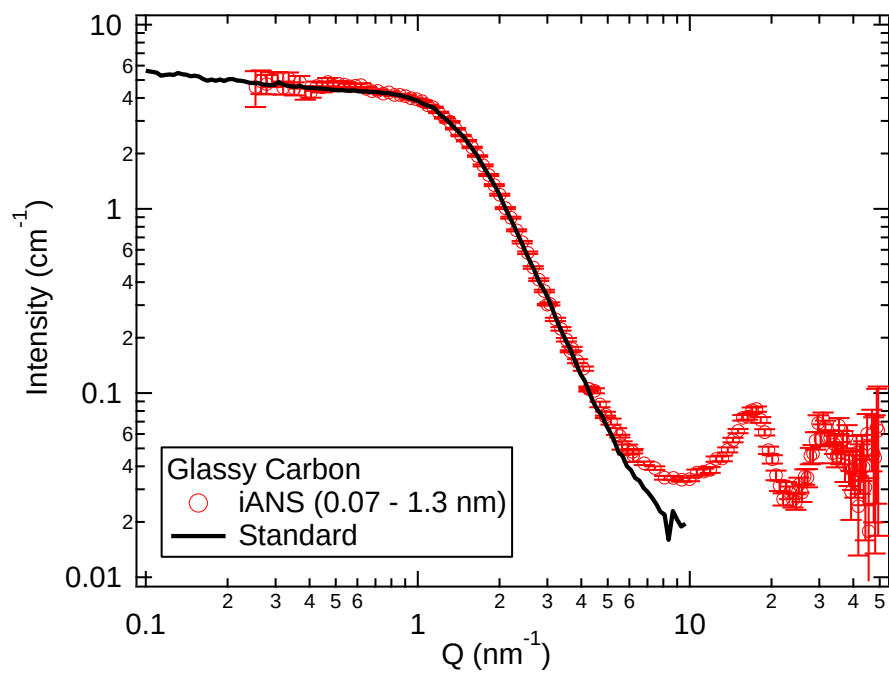


図 2-13 最終的な誤差伝搬の結果、Glassy Carbon の測定例

3. TOF-SANS 装置 iANS の開発

ここでは、iANS を実用化するにあたり、重要な点であった、その装置設計のコンセプト、S/N 改良、そしてデータリダクション法に重点を置いて説明する。また、iANS の開発・測定は、北大加速器中性子源(Hokkaido University Neutron Source: HUNS)を用いて行ったが、HUNS のビームラインは複数の装置で共有しているため、専有的に使うことが出来ず、1 週間の実験毎に撤去と再設置を行う必要がある。このことに留意した装置設計・補正技術も iANS の測定実現に重要であったため、このことについても簡単に紹介していく。

3.1. 装置設計について

3.1.1. 小型加速器中性子源について

図 3-1 に施設毎のモデレーター表面での輝度を比較した結果を示す。J-PARC のデータは公式 HP で提供されたシミュレーション結果[74]、ILL の結果は、鬼柳らのまとめた結果[75]を流用した。北大加速器中性子源 HUNS の結果は低検出効率の ^3He 検出器による実測値である。

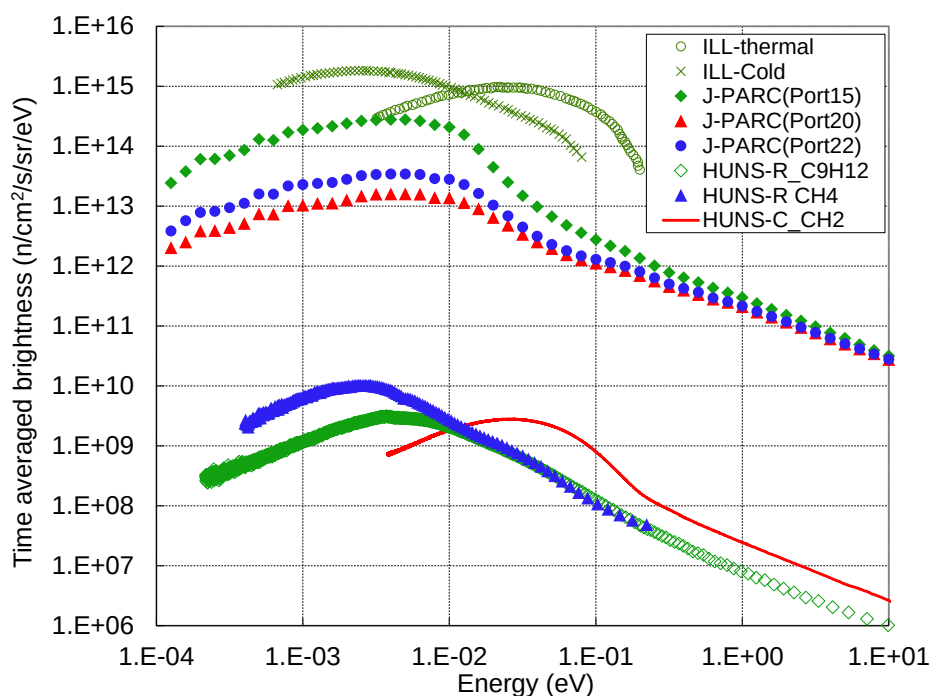


図 3-1 HUNS と他の中性子源施設との強度比較 (エネルギースペクトル)

このように HUNS の強度は J-PARC に比較すると $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 程度の強度しか無く、この強度差に対する装置設計の工夫が重要になる。HUNS については波長スペクトルを図 3-2 に、主要なパラメーターを表 3-1 に示した。

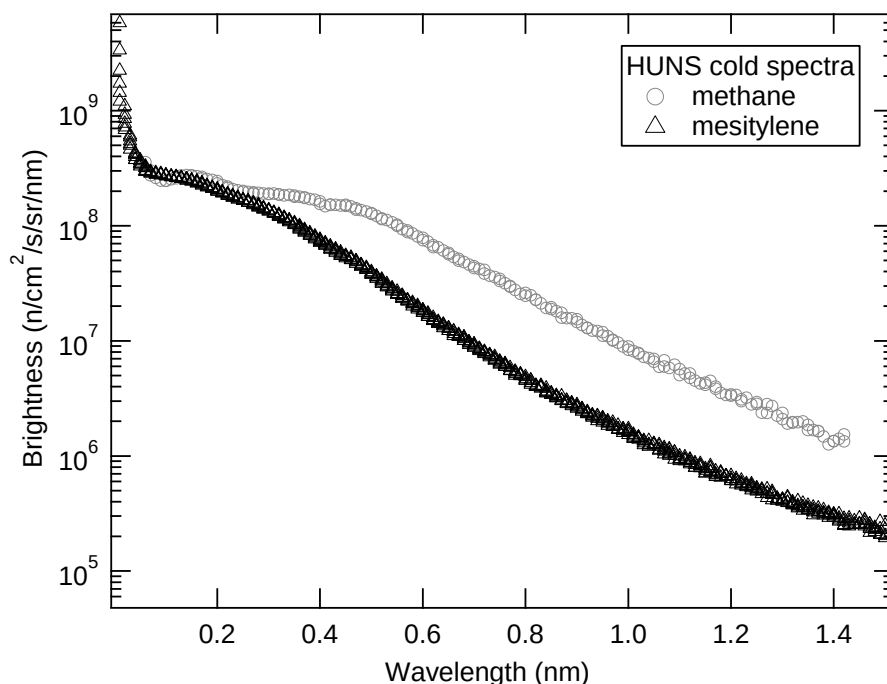


図 3-2 HUNS 中性子源のメタンとメシチレンのモデレーター表面での強度比較（波長スペクトル）

表 3-1 List of important parameters of the cold source at HUNS.

Frequency	50 Hz
Accelerating Voltage	34 MeV
Beam current	34 μ A (3 μ sec width)
Beam Power	1.16 kW
Moderator	coupled 40 K solid methane or mesitylene
Moderator size (Beam size at moderator surface)	12 cm $\times$ 12 cm $\times$ 5 cm (10 cm $\times$ 10 cm)
Integrated Neutron Flux at 6 m (≤ 0.5 eV)	10^4 n/cm ² /s
Cold Neutron Flux (at sample position)	10^3 n/cm ² /s

HUNS でのスペクトルはメタンとメシチレンの両方の結果が示されているが、本研究の期間の研究は全て強度に劣るメシチレンによる測定結果である（4 章の結果では、4.1.1 の

BDS-Cu の結果と、4.3 の高窒素鋼の過去の測定分がメタンに該当)。図 3-2 から分かるように、メタンとメシチレンでは冷中性子の強度に大きな差があり、波長に依存するが、メタンはメシチレンに比べ 2~5 倍程度の強度を出せる。2018 年度の HUNS の加速器アップデート以降はまたメタンに戻る予定であり、メタンによる利得が 3~5 倍程度、加速器出力による利得が 1.5 倍得られる予定である。

iANS では加速器の電流値変動と、入射モニターの中性子強度の両方を記録し、入射強度の変調を補正している。この結果の一例を図 3-3 に示す。モニターで計測された中性子強度の変調は $\pm 3\%$ 程度ある。図 3-3 から分かるように、加速器の電流値変動と入射中性子強度の変動に相関がないことが分かっており、変調の補正はモニター強度のみを使用している。2 章でも示したように、Data reduction におけるデータ同士の規格化は測定時間を使って行っているが、北大での iANS 実験では 1 週ごとに条件が大きく変わってしまうため、入射モニターの絶対値にそれほど意味が無いことが分かっている。そのため、一度の実験セットの全 run から入射モニターの平均値を算出、平均値からのズレを各 run の測定結果の補正に組み込むことで強度変調を補正している。モデレーター温度が、中性子発生に伴う発熱によって、微妙に変化しており、それに伴い、スペクトルが変化している。この補正はまだ組み込めていない。入射強度の変動補正はあくまで熱・冷中性子の積算値で絶対値的な補正しか行っていない。このことは最終的な測定結果の確度に $\pm$ 数%程度の影響を与えていると考えている。

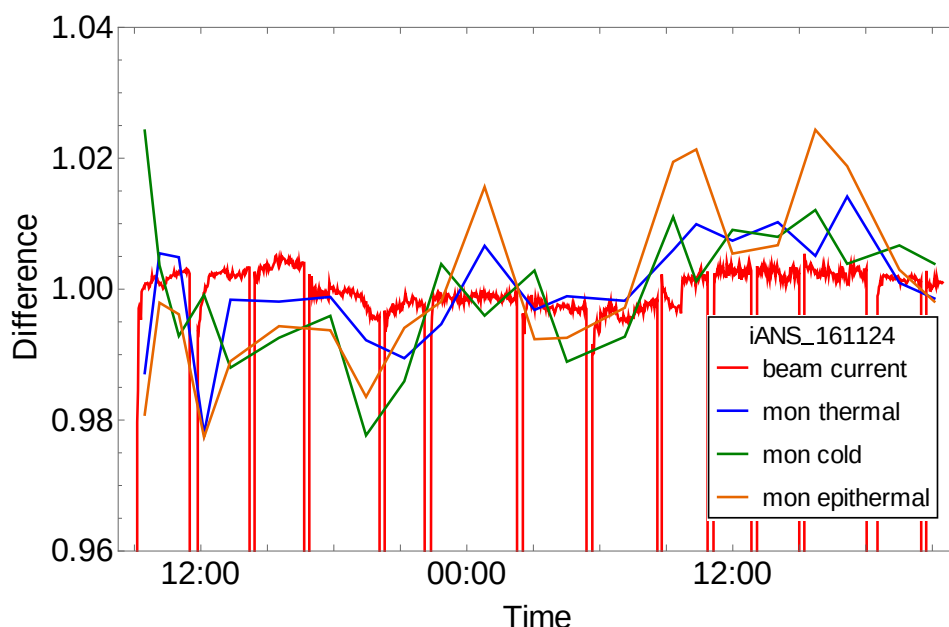


図 3-3 HUNS の電流値モニターと入射モニターの強度変動記録の一例

3.1.2. 基本設計について

iANS の設計コンセプトは、強度に劣る小型加速器中性子源施設での SANS 測定、特に金属材料のナノ析出物の解析を実現することにある。金属材料の組織評価には多くの他手法があり、数百 nm~mm の領域については、電子顕微鏡 (SEM、TEM) や光学顕微鏡など、多くの顕微法での解析で十分な情報が得られる。その半面、数 nm の領域になると、実観測の顕微法やアトムプローブ法では、測定領域が極めて制限されるため定量性の問題が生じることや、その試料準備の難しさや、時分割測定などの需要から、小角散乱法による解析も行われるようになる。1 章でまとめたような金属材料の SAXS、SANS の測定例もほとんどがこの数 nm~十数 nm の構造に対応する $Q = 0.1 \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ の領域に集中している[21-23, 28-39]。卓上型の Mo-K α 線源を用いた X 線小角散乱装置の測定領域は $0.1 \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ 程度であり金属材料の評価に適しているが、SANS 装置では、この領域に特化した装置も、金属材料の測定を主眼とした装置も無かった。iANS は金属材料のこの Q 領域の構造解析に特化した装置設計を行うこととした。

TOF-SANS 装置の設計ポイントは 3 つあり、コリメーションによる Q 分解能と、試料~検出器間距離 L_2 の値の設定、装置全長の L_{total} の値の設定である。Monochro-SANS 装置では、全長と分解能を固定した場合、 L_1 (第一コリメーター~試料距離) : $L_2 = 1:1$ 光学系が最大の強度を出せるため、最適であること分かっており[76-77]、基本的にこの光学系が取られるが、TOF-SANS 装置では、装置全長で決まる波長帯域の要素が加わるため、このような設計の最適化についての研究はまだ出来ていない。本研究でも TOF-SANS 装置の汎用的な最適な光学系の設計方法の確立には成功していない。しかし、本研究での装置開発では、幾つかの設計の制約が存在したため、以下の条件下での最適化を目指した。

- ・ 小型加速器中性子源での測定 (数桁程度の強度の利得が必要)
- ・ 金属材料の double Bragg scattering を回避した上で、卓上 SAXS 装置並の測定領域 ($Q = 0.1 \sim 10 \text{ nm}^{-1}$) 程度の実現
- ・ HUNS の冷中性子源ポート(right)はその生体遮蔽の構造上、線源~試料距離は少なくとも 4 m 必要という制約がある。検出器を置くスペースを考えた場合、5 m 以上にする必要がある。

金属試料の double Bragg scattering を避けるためには、多くの金属材料で Bragg 回折が起こらなくなる $0.4 \sim 0.5 \text{ nm}$ 以上の波長の中性子を使う必要がある。このことは装置の測定可能な最大 Q 値に制約を与える。このように短波長を利用できない場合、 1 nm^{-1} を超えるような Q 領域の測定のためには、検出器の立体角を大きくする必要があり、通常は検出器自体や散乱槽の大型化によるコスト増を招く。そのため本研究では、600 mm 有効長の PSD を使用して、DBS を回避しつつ $Q = 5 \text{ nm}^{-1}$ 程度の測定を実現するために、試料~検出器間距離 L_2 について、通常の SANS 装置よりも大幅に短縮させた 0.5 m 程度と設定した。

Q 分解能は最低限の範囲で大きくすれば、入射ビームのコリメーションを緩和できるので、強度を稼ぐことが出来る。小角散乱装置において、検出器の 1 ピクセルあたりの強度 C_D と装置の Q 分解能には次の相関がある[78]。

$$C_D \propto \sigma_Q^4 R_2^2. \quad (3.1)$$

通常の SANS 装置では測定可能な最小の Q 、 $Q_{\min}$ を 0.03 nm^{-1} 程度に設定するのに対して、iANS は測定可能な最小の Q を 0.2 nm^{-1} 程度に設定し、入射コリメーション条件を大幅に緩和させることにした。式(3.1)は基本的には 1:1 光学系から算出したもののため、過剰な見積もりとなるが、オーダーでは合うと考えられ、この設定による強度の上昇は $(0.2/0.03)^4 = 1975$ 、つまり大きく見積もって 2000 倍程度の利得がある。

この Q 分解能に基づき、飛行時間で測定可能な最長波長 ($\lambda_{\max} = 1.4 \text{ nm}$ 程度) で達成するように、入射ビームの発散角を $\pm 10 \text{ mrad}$ まで広げることとした。HUNS 施設の制約による L_1 は少なくとも 4 m 以上取ること、そして、モデレーターサイズは $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ という前提から、第一コリメーターをモデレーターとし、試料サイズを典型的な SANS 装置と同じように $10 \sim 15 \text{ mm} \phi$ と設定する非対称型の設計とした。この iANS の体系レイアウトを図 3-4、その外観を図 3-5 に示す。具体的な寸法は表 3-2 に示す。なお、Falcao らによって指摘され[79]、Glinka によってまとめられた Asymmetric geometry という考え方[77]がある。その妥当性は当時議論されたものの、完全に支持されるものにはならなかったが iANS の光学系は結果としてこの条件に近いものになっている。

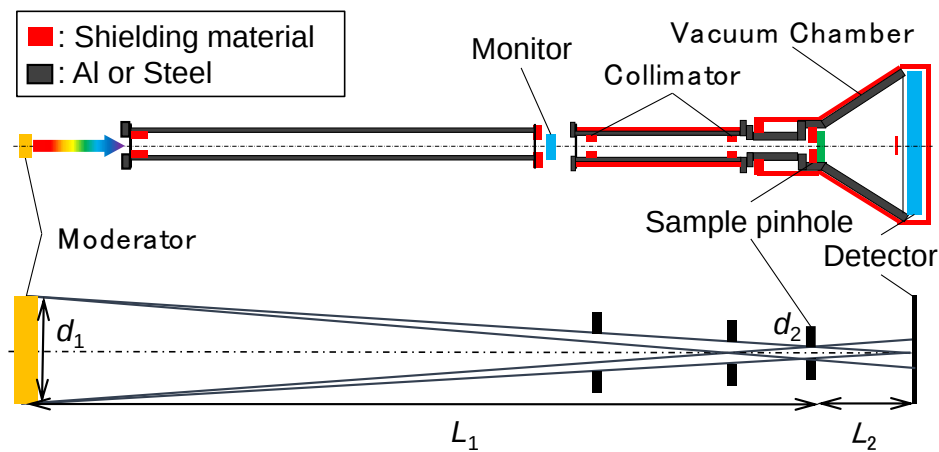


図 3-4 iANS の全体図と光学系レイアウト

表 3-2 List of important parameters of the iANS instrument at HUNS.

$Q_{\min}$	0.25 nm^{-1}
$Q_{\max}$	6.5 nm^{-1} (non crystalline: 50 nm^{-1})
Available Wavelength	$0.07 \sim 1.3 \text{ nm}$ (200 channels, $\Delta t = 100 \text{ } \mu\text{sec}$)
Detector Area	$600 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$
Detector element size	$5 \text{ mm} \times 12.7 \text{ mm}$
Detector type	0.5 inch ^3He PSD (600 mm effective length)
L_1 (source to sample length)	5500 mm
L_2 (sample to detector length)	500 mm
d_1 (1st pinhole diameter: moderator size)	100 mm
d_2 (sample size)	$\phi 10$ or $\phi 13 \text{ mm}$
Shielding and Collimator material	Cd + boric acid resin
Sample environment	Vacuum

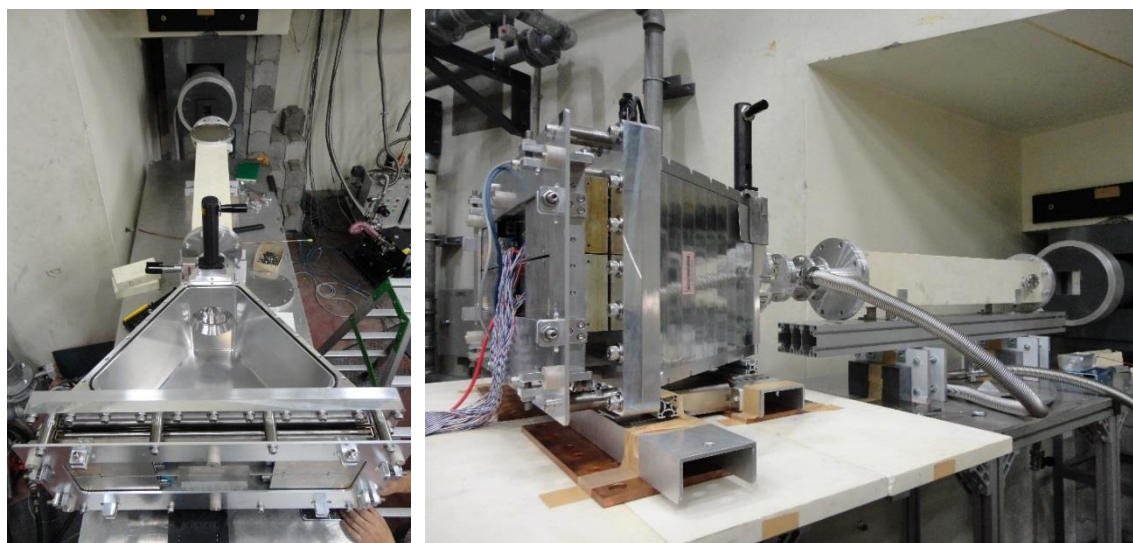


図 3-5 iANS の外観（遮蔽は取り外してある）。(左)散乱槽の天板を外した状態、(右)斜め後ろから装置全体を見た図

3.1.3. 装置各部の説明

散乱チェンバーは、真空チェンバーを使用している。中性子源から 3 m の飛行管までの 70 cm と、飛行管から iANS のコリメーター領域の間の 30 cm 程度を除き、全て真空であり、試料前後に窓はなく試料環境は真空である。検出器直前の窓は 1 mm 厚の 1000 系アルミを使用している。入射スペクトル評価と透過率測定のために、0.5 mm 厚の Cd 製の穴を開けた透過型ビームストッパーを採用している。ダイレクトビーム強度を約 1/100 に落として、散乱測定と同時に入射スペクトルを main detector で測定している。ビームストッパーはチェンバー内に存在し、ダイレクトビームの窓での散乱と、検出器までの空気層での散乱を抑止している。

検出器は 6 気圧の ^3He を封入した 0.5 inch、60 cm 有効長の一次元位置敏感型比例計数管 (^3He -PSD 検出器)を使用している。8 本が 1 セットとなったユニットを 2 台使用し、600 mm $\times$ 200 mm の 2 次元検出器として使用している。DAQ システムとしては、KEK で開発された PSD2k[80]システムを使用しており、イベントデータ DAQ システムとして neunet システム[81]についても使用可能である。PSD2k を使用した際には一次元 ^3He 検出器を 128 ピクセルに分割し、1 ピクセルが 5 mm $\times$ 12.7 mm の、時間方向は 20 msec を 200 分割した 16 $\times$ 128 $\times$ 200 の 3 次元検出器として測定を行なった。

装置の遮蔽には主にホウ酸レジンを使用して行なった。ホウ酸レジンにはホウ酸とレジンとを体積分率 7 : 3 で作製したものを使用し、少なくとも 25 mm 厚があるように配置してある。スペース的な問題がある部分には、 B_4C の粉末を接着材と 1 : 1 で成型した遮蔽材もしくは、Cd を用いている。

サンプルホルダーの上流には、ビームの本影に合わせて寄生散乱除去用の 2 つのコリメーターを設置した。これらのコリメーターの開口部の大きさは上流から直径 38 mm、18 mm である。このコリメーターは本影に合わせたため、ビームの発散には寄与していない。この配置図は図 3-4 で確認できる。コリメーターは真空飛行管内部に設置した。このピンホールに関しても、先行研究におけるサンプルピンホールで得られた知見[50]を利用し、中性子ビームの水素による反射による BG 増加が問題になるピンホール内側とピンホール下流側にカドミウムを取り付けた。コリメーターも基本はホウ酸レジン製だが、ビームに接触する部分は全て Cd が貼り付けてあり、レジンの水素に由来する散乱を防いでいる。また、試料直前のコリメーターについては、初期はコリメーターと同じくホウ酸レジンを使用していたが、2 年間の測定の後半からは遮蔽能力を高めるため、 B_4C を接着剤で整形したコリメーターを使用している (図 3-6)。

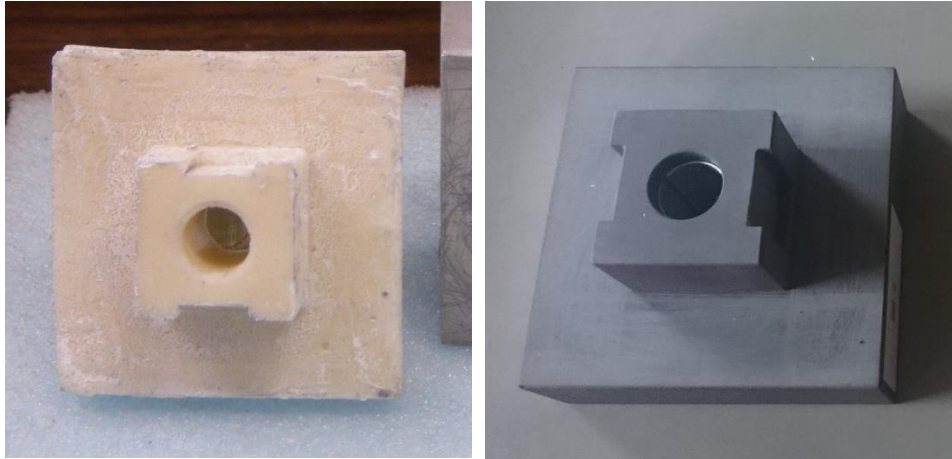


図 3-6 試料直前のコリメーター、(左) ホウ酸レジン製、(右) B_4C レジン製、内部に挿入された Cd も確認できる

サンプルホルダーは、強磁性体サンプル測定のために永久磁石性のものを使用した。設計・製作は東和製作所[82]に依頼した。これまでの知見から、純鉄サンプルであれば、0.6 T 程度の印加磁場で十分ということが分かっているため[49]、0.6 T の磁場を有する設計とした。このサンプルホルダーの外観についても図 3-7 に示した。

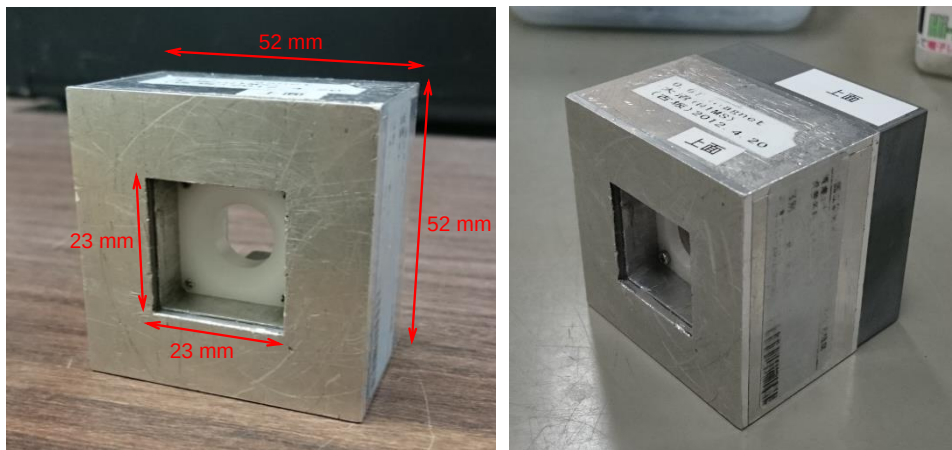


図 3-7 磁場ホルダー(0.6 T)の外観と B_4C コリメーターの取り付け状況

3.1.4. 遮蔽改良による S/N 改善について

iANS の測定を実現するにあたり、最も重要な点の一つが S/N の改善であった。これ以降、S/N 改善のために行った工夫について簡単にまとめる。以下、BG レベルを比較したグラフは、全て冷中性子 (0.45~1.3 nm) 積算で、y 方向の検出器 16 本分を射影した結果となる。中心にあるビームストッパーを透過してきたダイレクトビームのピーク高さは本来の 1/16 になっているため、実際の S/N はこれらグラフでの結果の少なくとも 16 倍となる。

iANS の主な対象となる小型加速器中性子源は、基本的に実験室に生体遮蔽を設けることがないため、実験室内の BG レベルが非常に高く、遮蔽による S/N の改善が非常に重要である。典型的な例を図 3-8 に示す。これは iANS の散乱槽の上部の遮蔽の有無による BG レベルの変化を示した結果である。上部の部分を取り除いただけで、BG レベルは 100 倍程度悪化していることが分かる。強度の強いものでも SANS シグナルの強度はダイレクトビームに比べ 10^{-3} ~ 10^{-2} 程度しか無いいため、遮蔽の最適化なくして小型加速器中性子源での SANS 測定を実現させることは出来ない。

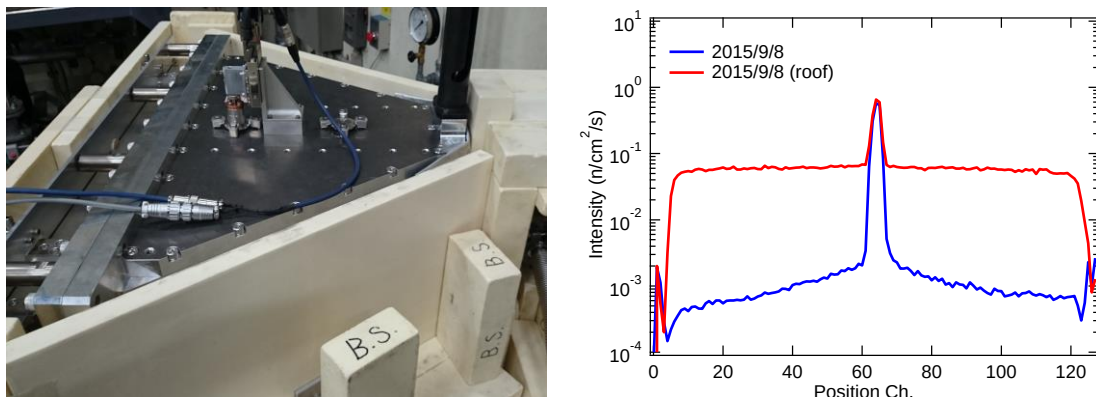


図 3-8 上部の遮蔽を取り除いたときの BG レベル

これまでの iANS の開発研究での He 散乱槽を用いたテスト実験において、He 散乱槽通過後の空気領域による空気散乱が、BG の主体であること [83]、また He 散乱槽の取扱についても、確実性を欠くことが分かり [50, 84]、本研究では最初から、真空散乱槽の採用を決定した。この真空散乱槽を導入することで空気散乱による BG を抑制出来、図 3-9 に示すように、BG レベルは従来の 1/10 程度になった。

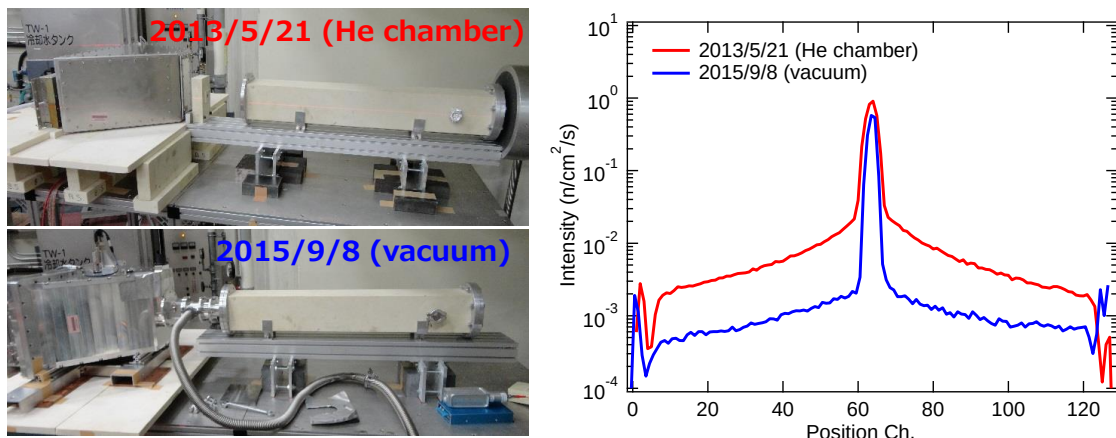


図 3-9 真空散乱槽の導入とその効果

真空散乱槽の導入後しばらくは、遮蔽を毎回手作業で組んでいたが、図 3-10 に示すように再現性が悪いことと、遮蔽構築に少なくとも 1 日は時間を要することが問題となった。そのため、実験準備の時間短縮と、再現性改善を目指して遮蔽ユニットを導入した。この遮蔽ユニットはアルミフレームを骨格とし、その空間部にホウ酸レジン充填した設計を行なったが、この遮蔽ユニットの構造接続部のアルミ材の部分が全て BG の要因となり、BG が 20 倍程度に増大してしまった。この結果を図 3-11 に示す。しばらくは、図 3-11 の写真に示すように、Cd で隙間部分に遮蔽を追加し応急措置を行なって実験を行っていた。しかし、Cd は有毒性であり、多量の使用、外部への露出が望ましくないこと、応急措置後の BG レベルは手組み遮蔽の最も良い結果（図 3-10 の 2015/9/28）に劣ることから、抜本的な遮蔽の見直しを行うことにした。

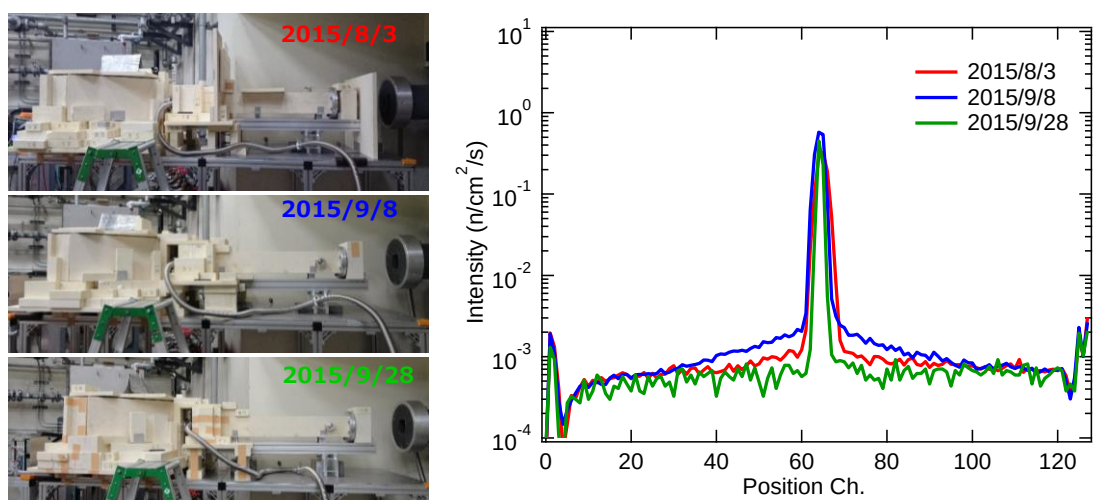


図 3-10 手組み遮蔽時代の BG の変遷（ビームストッパーパターンの変更による空気散乱の寄与の影響もあり。）

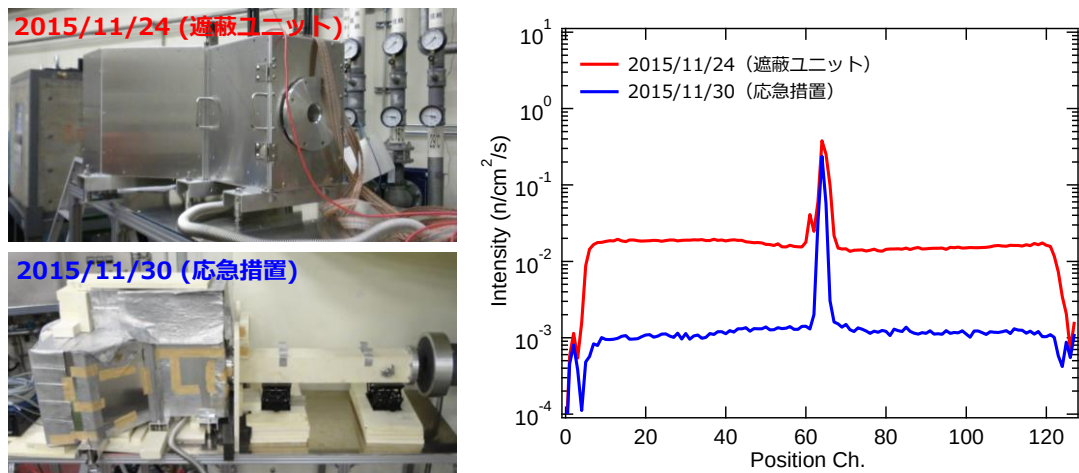


図 3-11 iANS 遮蔽ユニット導入時と Cd による応急措置時の BG レベル

追加遮蔽の検討は、CAD によって行なった。CAD 図面を図 3-12 に示す。基本的には、アルミフレームの接合部が遮蔽ユニットの穴となっていてと考えられたため、ユニットの内側から、スペースがあるところにはホウ酸レジン遮蔽材を、スペースがない部分は Cd を追加という形で追加遮蔽を行なった。追加遮蔽を行う中で、Cd とホウ酸レジンを使った場合での BG レベル変化を調べた結果、吸収断面積に劣るホウ酸レジンの BG 低下効果がより高いという結果が得られており、実験室内に存在する BG 源の中性子のエネルギーが 0.2 eV 以上の熱外中性子であることが示唆されている。そのため、取扱が容易な Cd ではなくホウ酸レジンを優先して使用している。

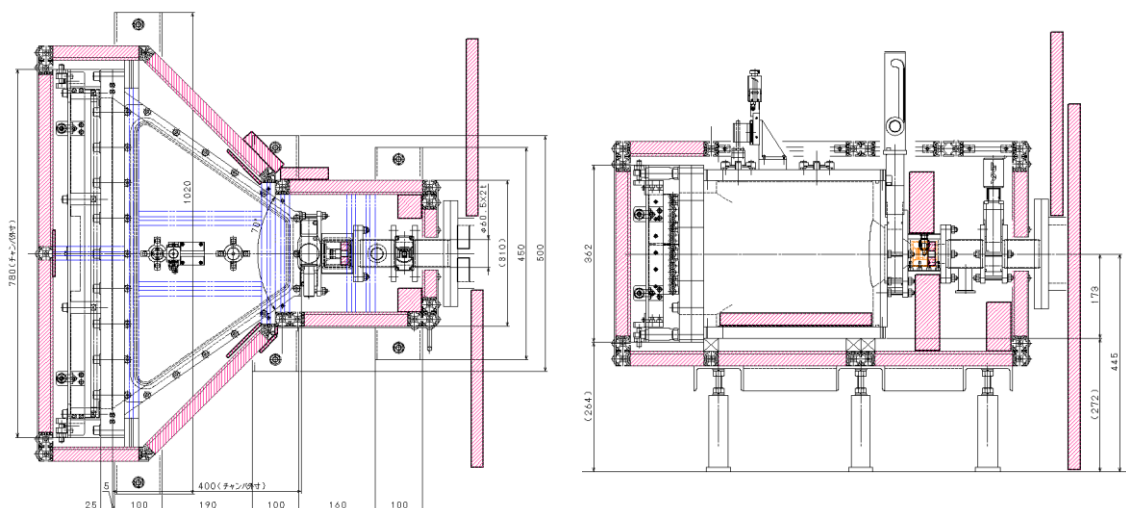


図 3-12 遮蔽ユニットへの追加遮蔽の cad 図面、ハッチされた部分は遮蔽材（ホウ酸レジンまたは B₄C レジン）を示しており、太線で書かれた領域が追加遮蔽にあたる。

最終的な追加遮蔽の状況を図 3-13 に示す。上部やサンプル周りの余裕のあるところにはホウ酸レジン配置し、スペースがない角の部分などは Cd を配置した。図 3-14 に He の時代の最も BG を下げた際の結果と、本研究で到達した最終的な結果の比較を示す。最終的には、研究開始前の He Chamber を使用していた頃に比べ、位置によるが $1/2 \sim 1/20$ 程度まで BG レベルを下げることに成功した。また、真空チェンバー使用開始時と比較しても、数分の 1 のレベルまで BG を下げることに成功し、図 3-15 に示すように、真空チェンバー使用開始後すぐの段階では測定が難しかったシグナルが小さい試料の小角散乱の測定にも成功している。

また、遮蔽ユニットの導入によって、実験準備にかかる時間は 1 日から 2 時間程度に短縮化され、再現性も確保されるようになった。

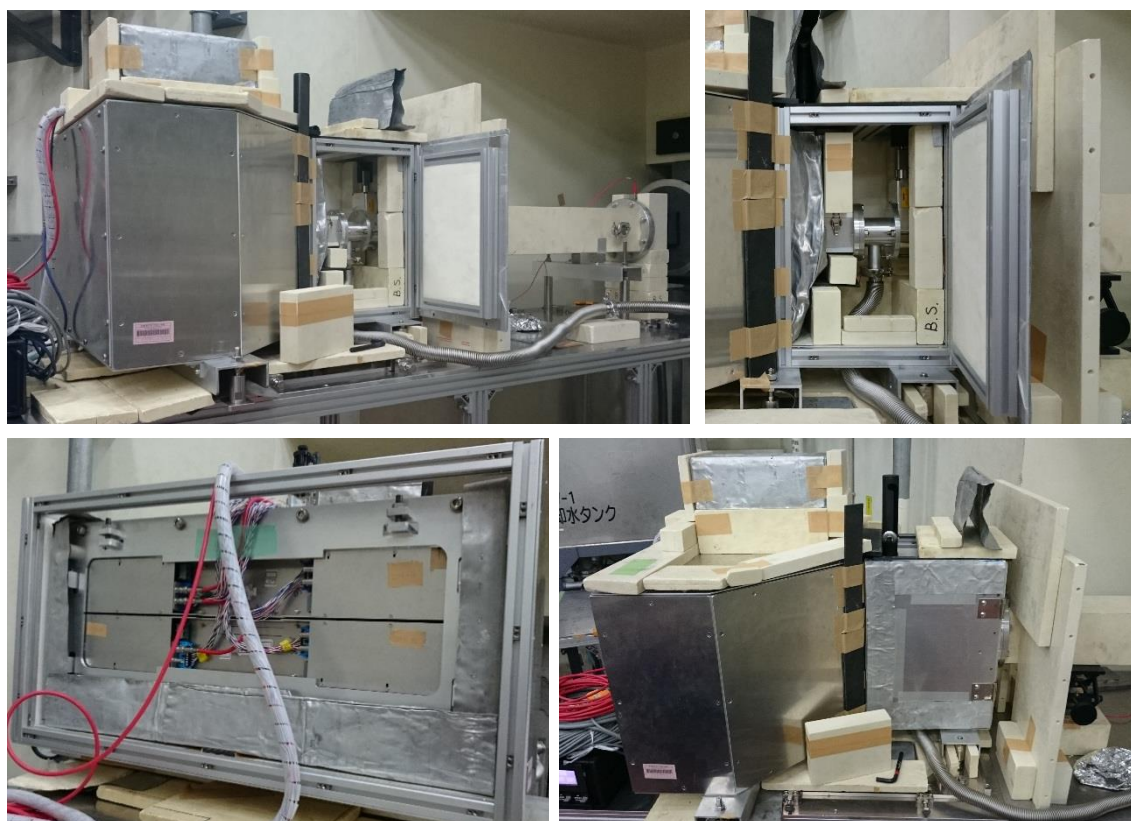


図 3-13 遮蔽ユニットへの追加遮蔽の状況

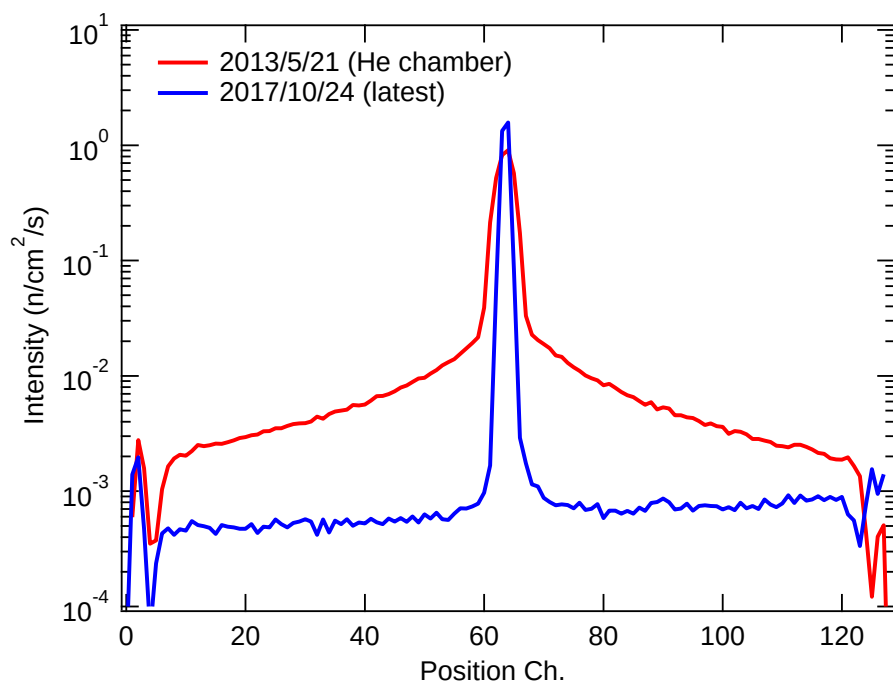


図 3-14 真空導入前の最も BG が低い測定結果と、本研究で得られた最終的な結果

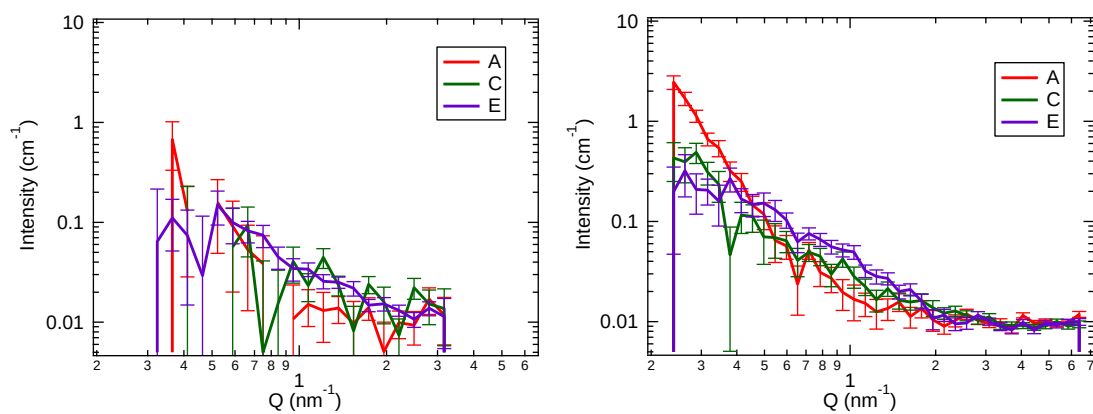


図 3-15 真空ユニット導入後、最初の測定と最新の測定について、同一試料による比較

3.2. データリダクション

2章でまとめた知見のもと、iANS のための Data reduction コードを開発した。Data reduction のコードは、Mathematica[85]で開発し、Igor[86]にポーティングを行い、両方の言語で使用可能なものになっている。ここでは、特に iANS に特有の工夫を中心にまとめる。

3.2.1. 検出器・パラメーター校正について

検出器の校正については、まず、ポジションチャンネルについては、10 cm 間隔に空けた Cd スリットの結果を用いて行っている。これにより、検出器チューブ毎のずれと、ピクセル幅を算出している。図 3-16 にこの結果を示す。ピクセル幅は、iANS に取り付けた検出器を取り付けたままの状態での Cd スリットの測定が難しいため、毎回の実験での補正が出来ず 1 年ごと程度の頻度で測定を行っている。しかしながら、実験日毎に少しずつ左右のアンプ出力にずれが出るなどして、検出器ごとのズレが現れてしまっている。検出器毎のずれは、後述するビームセンターの決定方法を用いて、毎回の実験で校正を行っている。ピクセル幅については、基本は、Cd スリット測定時のパラメーターを信頼して用いているが、有感長自体は不変なことを利用して、ポリエチレンなどの非干渉性散乱を利用して ^3He の有感長に対応するピクセル数を求めて、実験毎にピクセル幅を逆算する方法も併用している。一度の実験期間中にアンプ出力が変わり検出器毎のずれが変化しているような場合は、マスクにより除外処理を行っている。

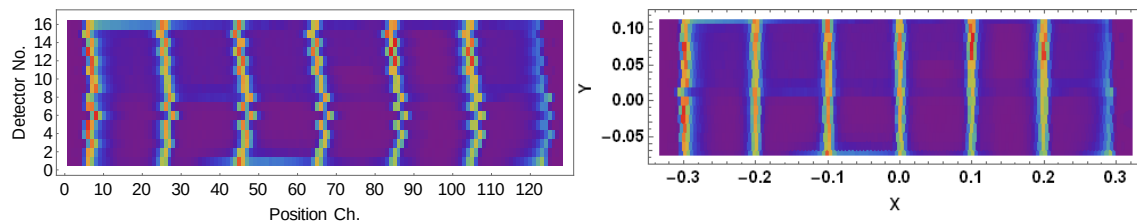


図 3-16 Cd スリットの測定について、(左) 校正前の検出器の結果、(右) 校正後の結果

また、ここでは詳細を省略するが、図 3-16 でも完全に補正が出来ていないように、ピクセル幅については、現状の PSD の設定では位置毎に完全な線形性が成立しておらず、歪みが存在している。現在の解析ではこの歪みの効果を含めた補正が出来ておらず、このことはこの後述べるビーム中心の決定についても影響を与えている。PSD のオフセットやスケールの設定値の見直しや、歪みの効果も含んだ関数型のピクセル幅を与えることでより高確度な実験が可能になると考えられる。

TOF-SANS においては、正確な波長を得るための総飛行距離 L_{total} の校正と、正確な散乱

角を得るための試料・検出器間距離（カメラ長） L_2 の校正の両方が必要で、通常の小角散乱用の標準試料を使用した場合、その $I(Q)$ の評価では、これら二つ距離の校正を分離できないことが問題になる。それに加え、iANS では実験装置のセットアップが実験毎に微妙に変わってしまうため、この校正を分離した上でいかに簡単に行えるかが重要であった。まず、総飛行距離 L_{total} の校正は、測定試料の透過率から得られる α 鉄(BCC, $a=0.286$ nm)由来の Bragg エッジを用いることで校正し、 L_2 （カメラ長）については、総飛行距離を Bragg エッジで確実に決めた後、ベヘン酸銀[87]の Bragg ピーク群($\{001\}$, $\{002\}$, $\{003\}$)と α 鉄の $\{110\}$ の両方のピーク位置を理論値に合うように調整することで校正を行った。この方法によって実験日毎の、二つのパラメーターを分離した校正を実現した。

もう一つの校正が必要なパラメーターとして、ビーム中心の位置がある。通常、SAXS 法や、monochro-SANS 法では、ビームストッパーを外したダイレクトビームの測定か、ベヘン酸銀[87]などの標準試料の測定から算出を行っている。まず、TOF-SANS 装置では、極めて強度が高い施設を除き、ベヘン酸銀の使用は難しい。中性子では、ベヘン酸銀は水素の非干渉性散乱の影響がある上、X 線ほどコントラストがつかず、良いピークが得られない。さらに TOF-SANS の場合、最終的に data reduction が終わってからであれば明瞭なピークを得られるが、単一の time Ch.の 2 次元画像では統計が足りず、統計を上げるために time Ch.を積算すると、波長ごとにピークが動いてしまいブロードな結果になり、校正に適さなくなる。また、ダイレクトビーム法については、現状の iANS の装置上の問題としてビームストッパーの可動のダイナミックレンジが足りず、行うことが出来ない。そのため iANS では、Glassy Carbon の散乱による重心計算と、 α 鉄の $\{110\}$ Bragg ピークを使用した中心計算を併用して行っている。図 3-17 にそれぞれ計算を行った 2 次元画像を示す。

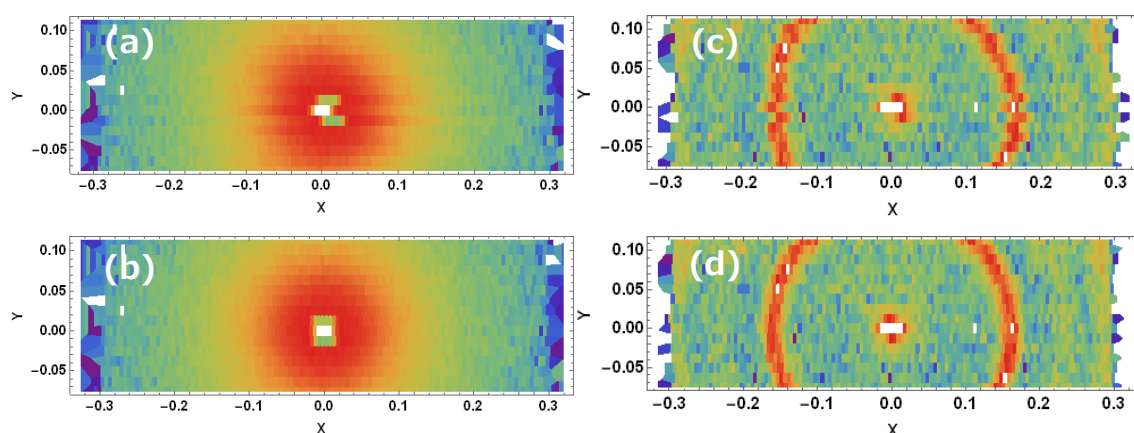


図 3-17 ビーム中心と検出器のチューブ毎のズレについて、(a, b) Glassy Carbon による重心計算で校正した結果、(c, d) α 鉄の $\{110\}$ Bragg ピークで校正した結果

Glassy Carbon は iANS の測定領域の中で最も強い散乱が得られる試料の一つであり、ピーク状ではないが、ダイレクトビーム周りに均一な散乱が得られるため、この散乱を利用して、

重心計算が可能であり、ビーム中心・検出器のズレの補正が可能である。また、 α 鉄は、ベヘン酸銀に比べ、強度の強い波長帯で非常に強いピーク強度が得られるため従来の SAXS 法や monochro-SANS 法でベヘン酸銀を使うのと同じように校正が可能である。この 2 手法では、原理的には、ピーク位置に物理的意味が存在する α 鉄の Bragg ピークのほうが確度の高いビーム中心位置の決定が出来る。しかしながら、検出器ピクセルの校正のところで述べたように、現状の iANS の検出器は位置ごとの歪みが存在している。そのため、ビーム中心付近の散乱が重要な SANS 測定の結果については、現状では Glassy Carbon の校正の方が中心付近の確度が優れていることが分かっており、現在はこちらを主として使用している。

3.2.2. 透過型ビームストッパーの設計と透過率・入射スペクトル測定

ビームストッパーの大きさは、検出器面上に投影されるビームの半影の大きさで決まる。半影の大きさは、SANS 装置で一般的な二つのコリメーターを使用した体系の場合、光学系の幾何学配置より、

$$D = 2L_2 \frac{R_1 + R_2}{L_1} + 2R_2 \quad (3.2)$$

と求めることが出来る。 $\phi 13$ コリメーター使用時の iANS では $L_1 =$ 約 5400 mm、 $L_2 = 500$ mm、 $R_1 = 50$ mm、 $R_2 = 6.5$ mm から、 $D = 23.5$ mm となる。よって 25 mm 角で完全にダイレクトビームを覆うことが出来る。iANS ではビーム中心を 7 番目の PSD 検出器の中心に入射させる光学系をとっているため、ダイレクトビームの半影の影響は中心 3 本分の検出器に及ぶ。ビームが漏れた場合は、ビームストッパー付近のピクセルの測定結果に影響が出るため、特に縦方向の 3 本の検出器に関しては完全に覆うことを狙ったロバスト性をもたせた、縦方向は 32 mm、横方向は 25 mm という設計にした。図 3-17(b)でその影が確認できる。

透過率測定に関しては透過型ビームストッパーによって散乱測定と同時測定が可能である。2.2.3 でまとめたように、empty の測定と試料の測定時のビームストッパーを透過してきたスペクトルデータ（7 番検出器の中心 3 ピクセル分から取得）の比から、透過率を得ることが出来る。図 3-17(b)と(d)でも 7 番検出器の中心付近の強度が強くなっていることが確認できる。透過型ビームストッパーの利用によって、数時間程度の測定時間で透過率測定を実施しているが、長波長側では統計が不足しており、関数による Fitting によりばらつきを潰している。2.2.2 でまとめたように、多結晶の金属材料については断面積の定式化がほぼ出来ているが、それ以外のものについては理論モデルが存在しない。現状では、金属材料の測定では、測定結果と理論式を比較した上で、小角散乱効果が強くないものに関しては測定値を信頼し、長波長部分のみ $1/\nu$ 則（透過率としては $Tr \propto \exp(-\lambda)$ 関数）による Fitting 処理を行い、散乱効果が強いものについては理論値を使用している。その他の Bragg エッジの形成がない試料については全領域に対して 3 次関数による Fitting 処理を行っている。典型的な

透過率の測定結果とその Fitting の結果を図 3-18 に示した。Bragg エッジの形成が見られる多結晶金属材料では、小角散乱測定と同時に、透過率スペクトルを利用した Bragg エッジ解析[88]が可能であり、結晶子サイズ情報と、集合組織の情報の取得が可能である。図 3-19 に集合組織の影響が見られた結果を示した。

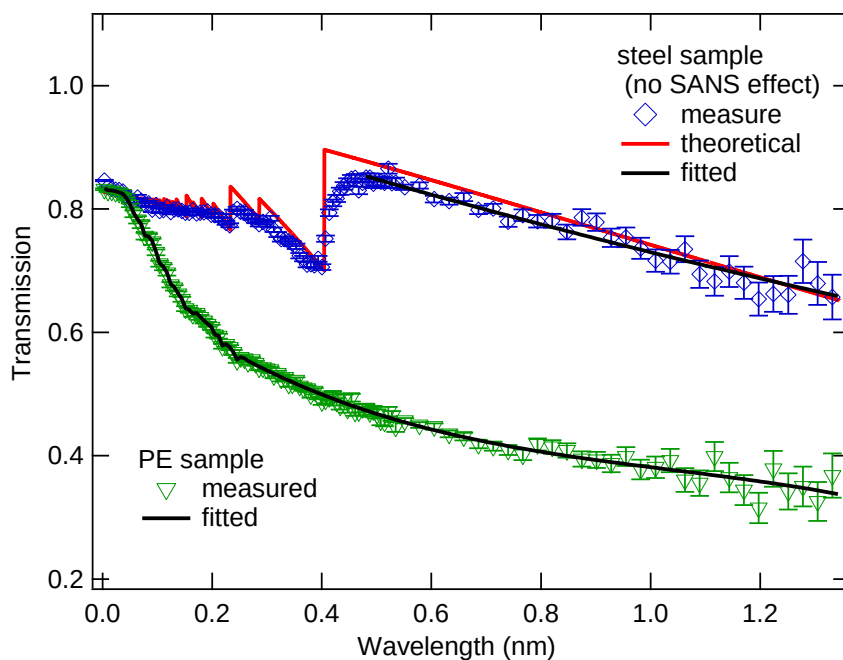


図 3-18 鉄鋼材料と PE 試料の透過率の測定結果とそれぞれの Fitting 結果

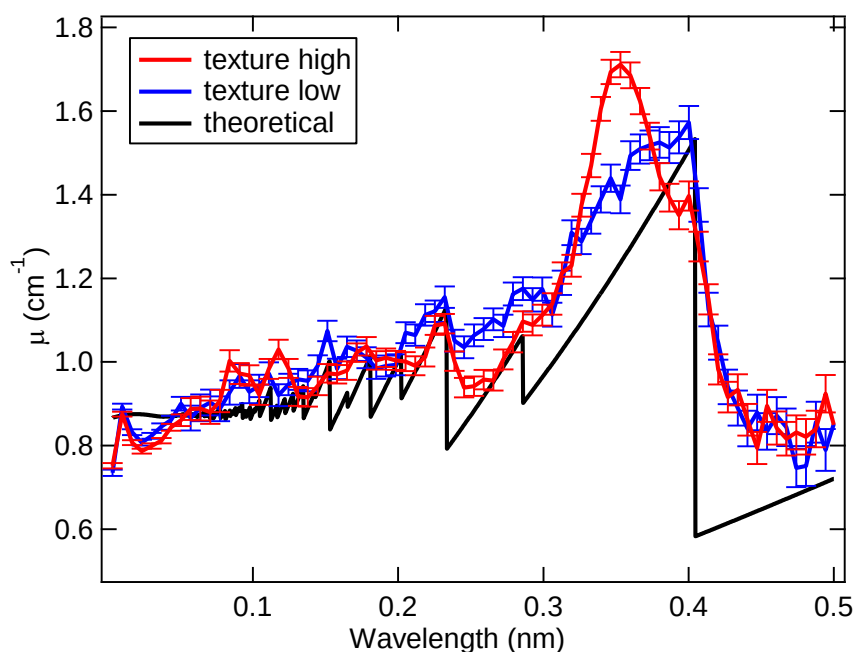


図 3-19 iANS で得られた、集合組織の影響が見られる鉄鋼材料の断面積スペクトル

2.2.5 で紹介したように、透過型ビームストッパーを使用すると、幾何計算からモデレーターの表面輝度を算出することが可能であり、そこから試料位置での Flux を求めることが可能であり、それにより小角散乱断面積の絶対値化を行うことができる。図 3-20 に Glassy Carbon の測定について、透過型ビームストッパーによる絶対強度化と、APS USAXS で取得された絶対強度の結果について、2017 年の実験日毎での測定のばらつきを示した。大きくずれているように見える 2017/1 の結果も、5%程度のずれにとどまっている。このずれについては、サンプルピンホールの位置再現性や光学系のセットアップの確度に依存しているようで、実験毎に改善しており、現状（2017/8 以降）では数%程度の誤差で絶対強度化に成功している。なお、図 3-20 は、サンプル位置で、 $\phi 13$ ピンホールを使用した時の結果であり、 $\phi 10$ もしくは $\phi 8$ のピンホールを使用した際には、ビームストッパーのモデレーターを見込む立体角に干渉するようで、一定の係数倍の補正が必要になるがオーダーレベルでは合わせることが可能である。また、この係数も光学系の計算を行えば解析的に算出可能であると考えられる。

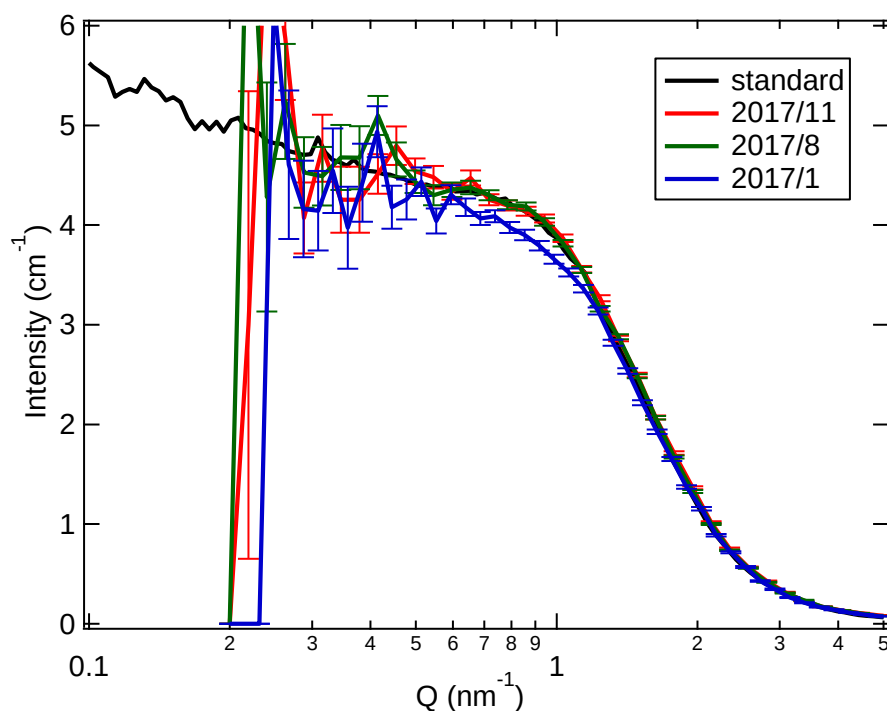


図 3-20 Glassy Carbon の測定での、透過型ビームストッパーによる絶対強度化の実験日毎のばらつき（ $\phi 13$ ピンホール使用時）、黒線は APS USAXS で得られた絶対強度曲線

3.2.3. Data reduction 演算と波長依存補正の結果

2 章での検討の結果、iANS の波長依存性補正は次式を基本として行った。

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = \frac{1}{d_{\text{sample}}\varphi_0} \left(\frac{I_{\text{sample}}^{\text{obs}}(x, y, \lambda) - \frac{t_{\text{sample}}}{t_{\text{blocked}}} I_{\text{blocked}}^{\text{obs}}(x, y, \lambda)}{\eta(\lambda)i_0(\lambda)t_{\text{sample}}Tr_{\text{sample}}(x, y, \lambda)\Delta\Omega(x, y)} - \frac{I_{\text{empty}}^{\text{obs}}(\lambda, \theta) - \frac{t_{\text{empty}}}{t_{\text{blocked}}} I_{\text{blocked}}^{\text{obs}}(x, y, \lambda)}{\eta(\lambda)i_0(\lambda)t_{\text{empty}}\Delta\Omega(x, y)} \right) \quad (3.3)$$

繰り返しになるが、ここで d は試料厚さ、 φ_0 は試料位置での入射フラックス、 I_{sample} は試料の測定生データ、 I_{empty} は empty 測定の実データ、 I_{blocked} は B₄C を試料位置に入れた測定の実データである。 t_{sample} 、 t_{blocked} 、 t_{empty} はそれぞれの測定の測定時間であり、ここでは測定時間による規格化のみ示されているが、実際にはこれに加え、入射モニター強度の平均値からのズレを利用して、測定生データの入射強度の変調を補正してある。補正項として、 $\eta(\lambda)$ は検出器の検出効率、 $i_0(\lambda)$ は規格化された試料位置での入射スペクトルの波長依存性、 Tr_{sample} は試料の角度・波長依存の透過率、 $\Delta\Omega$ は各検出器要素の立体角を示す。入射フラックスの φ_0 については、透過型ビームストッパー法によって絶対値算出を行い、 $\varphi_0\eta(\lambda)i_0(\lambda)$ の形でまとめて補正している。その後、Glassy Carbon による絶対強度化によって±10%程度の微調整を行っている。

本研究では、2.3 でも紹介した通り 3 次元データのままでバックグラウンド補正を行なったあと、円環平均化を行なっている。iANS では、線源の低強度さを鑑み、円環平均後の測定データの統計を改善させるために、波長バンドの t の幅を 20 Ch ずつ取ることにした。これは、波長レンジに換算すると、0.5 nm から 0.64 nm、0.64 nm から 0.78 nm、0.78 から 0.92 nm、0.92 nm から 1.06 nm、1.06 nm から 1.3 nm という形になる（一番長波長のところは統計を良くするために time Ch. 数を少し増やしている）。この波長バンドごとでの変換平均処理後のデータは波長バンドごとで I vs Q の形で得られる。最終的に単一の I vs Q プロファイルに変換する際には、散乱強度の波長依存性を確認しながら、検出器エッジに起因する端部の異常を取り除いてから全波長バンドの測定結果を平均化した。円環平均時の重み付けは誤差の逆数ではなくすべて 1 とした。

誤差の計算には 2.4 でまとめた誤差伝搬法を使用した。なお、透過率に関してはフィッティング処理によって低統計に伴うばらつきを潰しているが、誤差はそのまま生データのものを使用した。透過率の角度依存性については、生データの誤差を、角度依存の計算値を係数として演算したものを使用した。

図 3-21 に生データのまもの、図 3-22 に、波長依存性補正を行った後の Glassy Carbon の波長バンドごとの散乱曲線の結果を示す。Data reduction を行うことで、全ての波長の結果が一つに一致しており、式(3.3)の波長依存性補正が正しいことを示している。また、短波長領域まで使うことで Glassy Carbon の $S(Q)$ についても取得できており、その波長依存性につ

いても補正しきれており、 $Q = 0.25 \sim 50 \text{ nm}^{-1}$ の範囲の測定が可能なが分かる。

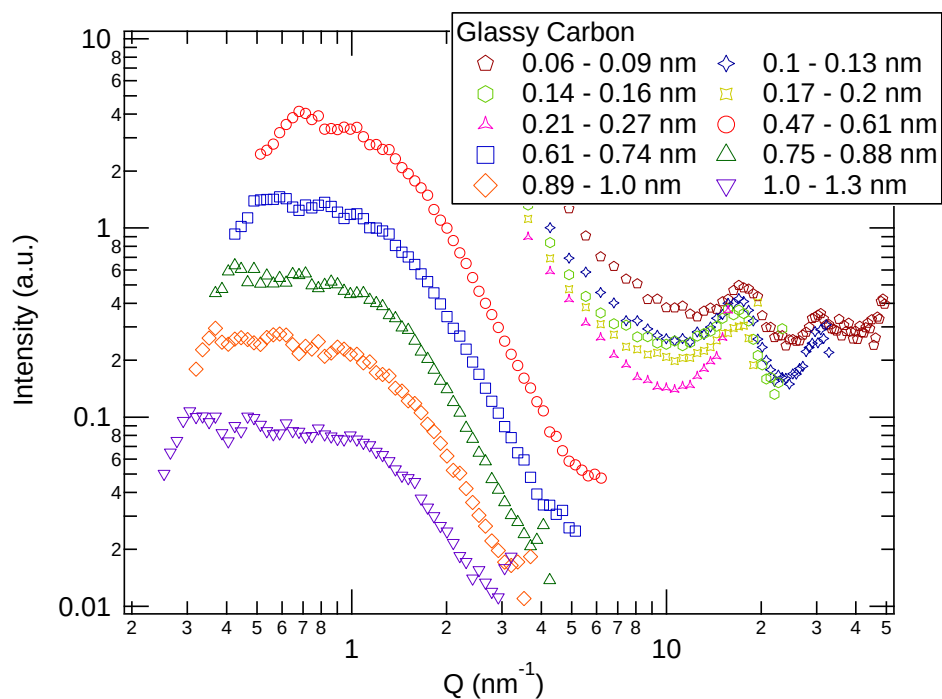


図 3-21 生データの Glassy Carbon の波長バンドごとの散乱曲線比較

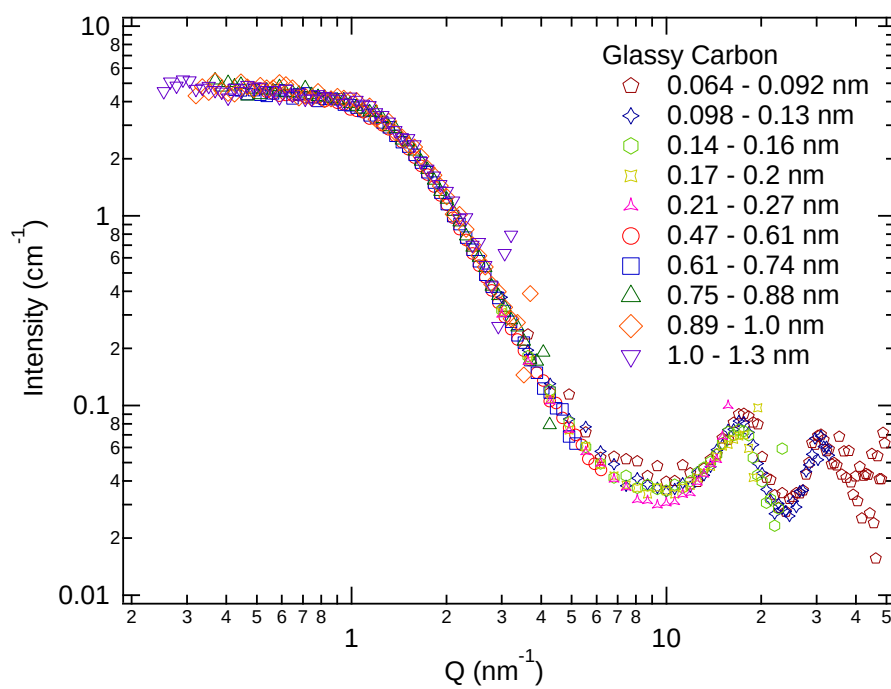


図 3-22 Data reduction 後の Glassy Carbon の波長バンドごとの散乱曲線比較

また、図 3-23 には、金属材料の波長ごとの散乱曲線の結果を示した。2.2.2 で紹介したように、金属材料の透過率は、ほぼ理論値でその確度確かめることが出来るため、金属材料の透過率測定・補正の妥当性はほぼ検証できている。その上で、金属材料の結果が、波長依存性なく綺麗に得られていることは、透過型ビームストッパーによる入射スペクトル補正がうまく行っていることを証明している。

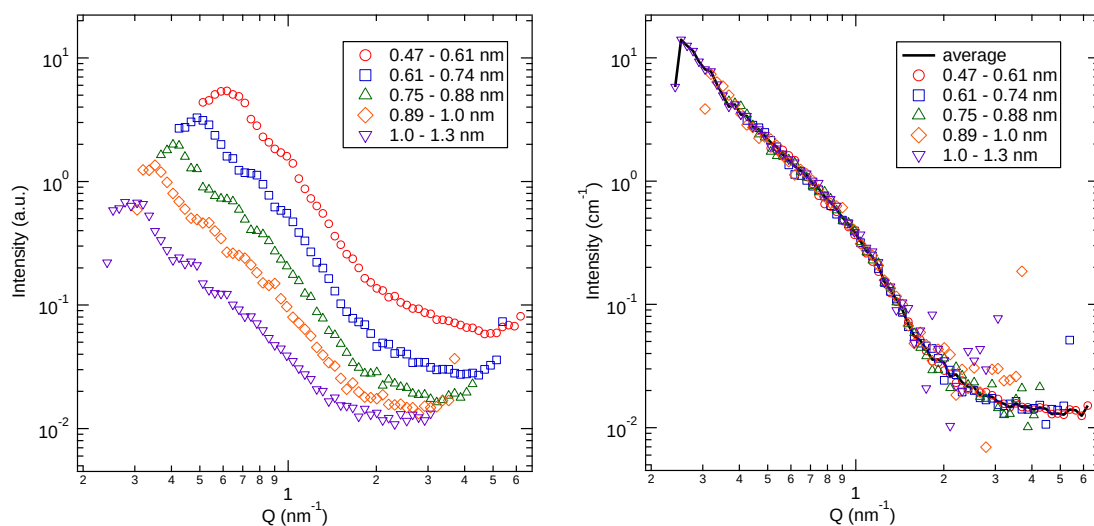


図 3-23 鉄鋼材料の測定生データの $I(Q)$ と、式(3.3)の演算による波長依存補正後の比較

3.3. 標準試料の測定結果

標準試料の測定結果として、Glassy Carbon とベヘン酸銀の結果を示す。Glassy Carbon は 2.1.1 で紹介したように、絶対強度化のための標準試料である[62]。ベヘン酸銀は Q (角度) の校正と Q 分解能の算出に使用される標準試料[87, 89]であり、5.838 nm の面間隔を持つため小角領域で Bragg ピークを形成する。化学組成は $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOAg}$ である。Glassy Carbon は Dr. Ilavsky から提供された試料厚 1 mm のもの (シリアルは K17) を使用した。ベヘン酸銀は、5000 系アルミ製 (窓は 0.5 m 厚) の 3 mm 厚のセルに封入し、測定を行った。それぞれ測定時間は 3 時間程度であり、BG 測定は empty と blocked beam とともに 7~8 時間である。

3.3.1. Glassy Carbon の結果と散乱曲線の信頼性

Glassy Carbon の測定は、絶対強度化と最終的なプロファイルの確度の確認のために用いた。図 3-24 に Glassy Carbon の iANS を使用した測定結果の全ての data reduction を実施した最終的な結果と、Dr. Ilavsky より提供された Advanced Photon Source の USAXS 装置で測定された結果の比較を示す。

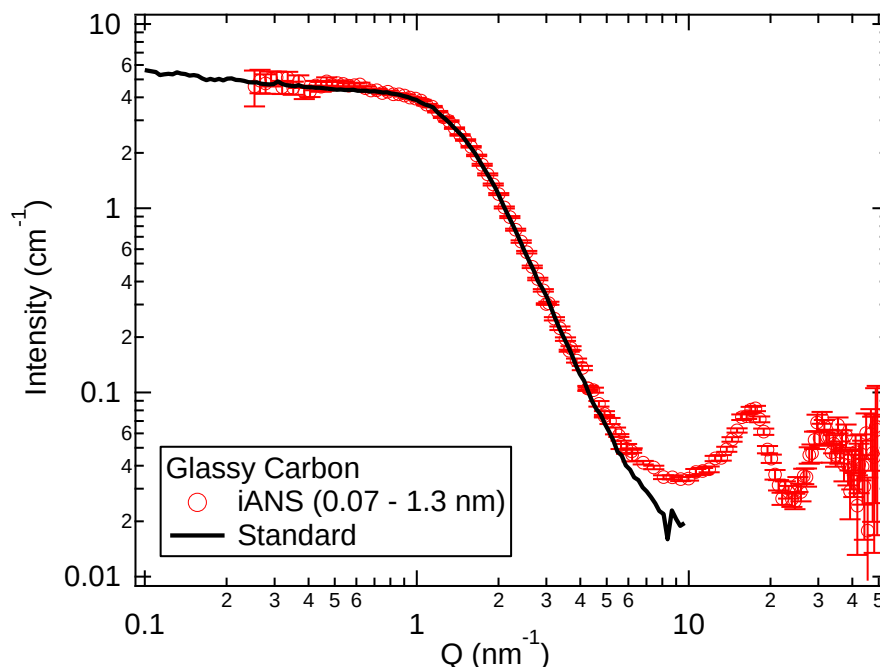


図 3-24 iANS で得られた Glassy Carbon の測定結果の比較、APS USAXS の結果は X 線と中性子の換算係数 6.467 で割った結果となっている。

このように全 Q 領域で一致が見られ、iANS での測定結果と本研究で開発された data reduction 法の確度の高さを示している。iANS の測定結果の High- Q 側では Glassy Carbon のガラス構造に起因する $S(Q)$ が観測できており、TOF 法の活用によって非常に広い Q 領域を同時測定出来ていることが分かる。求められたエラーバーも測定のばらつきとほぼ対応しており、リーズナブルな結果が得られていることが分かる。

3.3.2. ベヘン酸銀の測定結果と、そこから算出される分解能

ベヘン酸銀は、iANS の試料~検出器間距離 L_2 の校正と、 Q 分解能評価に使用した。本研究では Blanton らの標準試料のベヘン酸銀[89]を使用した。このベヘン酸銀の面間隔は 5.838 nm である。ベヘン酸銀自体の特性や応用については Huang の論文に詳しい記載がある[87]。

図 3-25 にベヘン酸銀の幾つかの波長バンドでの測定結果を示す。どの波長帯でもずれがなく正しい位置で Bragg ピークが観測できており、 $\{003\}$ ピークまで明瞭に観測できている。長波長ほど、シャープなピークが得られており、波長によって角度分解能が異なることを観測できている。

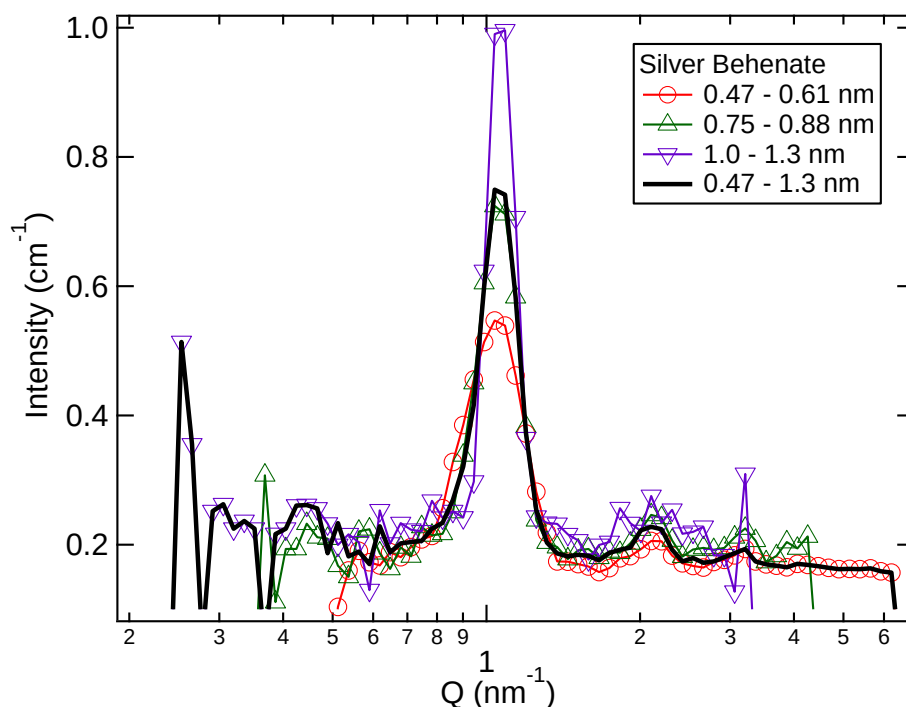


図 3-25 ベヘン酸銀の波長ごとの測定結果。

TOF-SANS 装置の Q 分解能は、通常の monochro-SANS 装置の分解能関数[2, 77-78]と比べ、波長分解能の部分が複雑化する。パルス中性子源を用いた TOF-SANS 装置の波長分解

能項は、モデレーターの放出時間分布と tof channel の bin 幅によって決定され、非対称関数による解析が必要となる。このことは図 3-25 の結果でも、 Q が小さい（波長が長い）側にテールを引く形状になっていることから分かる。本来は線源のパルス幅関数について非対称関数による評価を行った上で、フィッティングや理論計算を行う必要があるが、図 3-25 から分かるように、波長分解能の非対称性関数の影響は、角度分解能の Gauss 関数の寄与に比べ小さい。そのため、ここでは分解能関数を Gaussian とした簡易的な評価結果を紹介する。

図 3-26 に分解能の算出結果を示す。iANS でデータ処理を行う標準的な波長バンド毎に、観測できたピークを利用して算出した。ここで分解能は $\Delta Q/Q$ の形で示したが、 ΔQ は半値幅で $\Delta Q = 2.35 \sigma$ である。図 3-26 の結果から、概ね計算の理論値に近い数値であることが確認できた。過大評価となっているが、これはピクセル幅の歪みの問題や、 L_2 や L_{total} の校正にまだずれが残っているために測定結果にぼけが発生し、分解能を悪くしていることが原因だと考えられる。なお、ベヘン酸銀の粉末の粒径に伴うピークブロードニングについては、Huang の論文[87]にあるように殆ど無視出来るので、本研究でも考慮に入れていない。

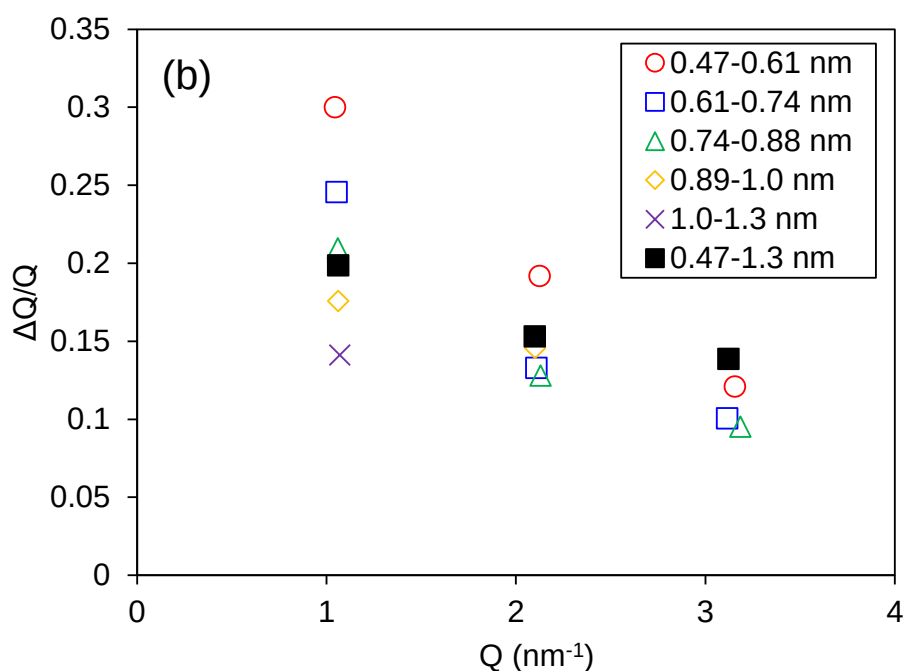


図 3-26 ベヘン酸銀から得られた波長バンド毎の分解能の測定値

3.4. 金属材料の結果

金属材料のトライアルとして、高窒素マルテンサイトステンレス鋼[90]と、Ti 添加鋼、7000 系アルミニウムの測定を行った。高窒素マルテンサイトステンレス鋼は、同一の試料を他の monochro-SANS 装置を使用して測定を行い、プロファイルの確度と、絶対強度の確度の確認のために比較を行った。Ti 添加鋼と 7000 系アルミ合金については、ACV 解析のトライアルとして測定を行った。資料厚さは鉄鋼材料については 2 mm 厚、アルミ合金は 3.8 mm で測定を行った。

3.4.1. 18M SANS との高窒素マルテンサイトステンレス鋼の測定による比較

高窒素マルテンサイトステンレス鋼は、鉄鋼材料の中では比較的強い散乱が得られるため[91]、iANS の測定プロファイルと絶対強度補正の確度の確認に使用した。熱処理の異なる 3 種類の試料（サブゼロ処理材、450 °C 焼戻し材、550 °C 焼戻し材）について測定を行った。試料の詳細については 4.1 でも詳細に述べる。

確度検証には、原子炉に設置された monochro-SANS 装置を使用して、同一試料を測定することで得られた結果との比較を行うことにした。比較対象として、韓国の HANARO 原子炉の 18M SANS 装置を使用した。18M SANS 装置での測定では、入射波長 0.482 nm、 $L_2 = 3$ m と入射波長 0.957 nm、 $L_2 = 9$ m の二つの条件で測定を行った。印加磁場は 1.0 T である。Data reduction は NIST の igor システム[51]を 18M SANS に合わせて改良したものを用いた。図 3-27 に 18M SANS 装置と iANS で測定した結果（磁気+核散乱）の比較を示す。これらの測定結果は各施設で個別に絶対強度化を行っており、iANS で行っている絶対強度化が正しいことを示している。

また、図 3-28 には核散乱のみの測定結果の比較を示したが、磁気+核散乱に比べ、low- Q 側に若干のズレが生じている。このズレについては、先行研究[50]の段階で確認できていた事象であり、元々は S/N の悪さに起因するものだと考えていた。しかし、図 3-28 の結果は、S/N 改善策が一段落した後のものであり、その結果として、先行研究に比べ、550 °C の結果の一致度の改善と、 $Q = 1 \text{ nm}^{-1}$ 以上の領域で、サブゼロ材と 450 °C 材の結果の一致度の改善、BG レベルの一致が見られる。それに対して $Q = 1 \text{ nm}^{-1}$ 以下の領域でのズレについては改善していない。このズレの原因については、先行研究の中でも、本研究の中でも、焼戻し材からサブゼロ材の結果を差し引いて得られる析出物のみのプロファイルに問題が見られないことから、母相構造の磁気散乱成分によるものではないかと考えられるが、不明である。検証のために本試料に対して磁場強度を変えた測定を行う必要があると考えられる。

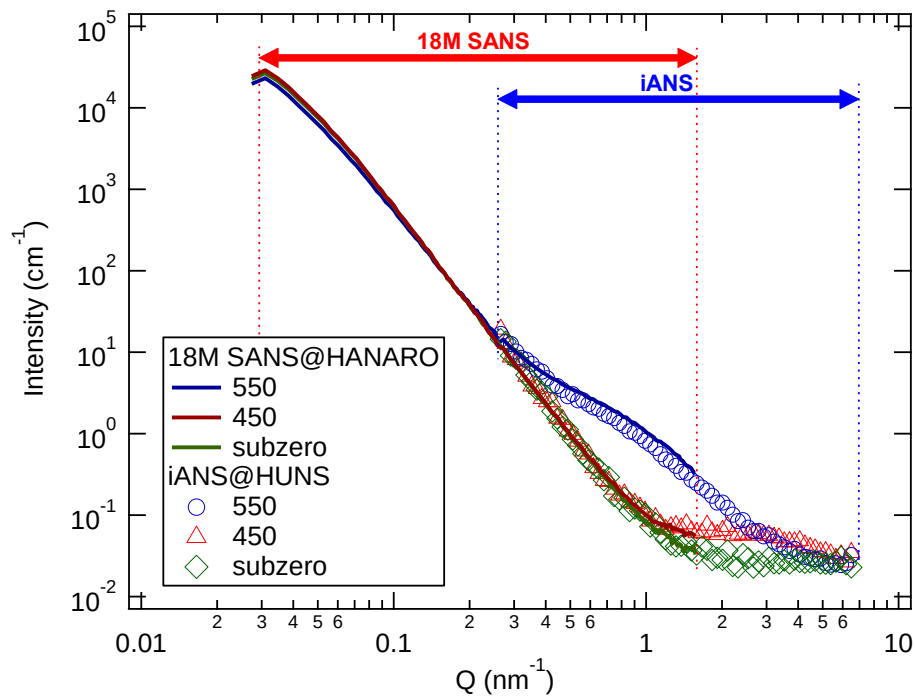


図 3-27 高窒素マルテンサイトステンレス鋼の測定結果（磁気+核散乱成分）の iANS と HANARO の結果比較

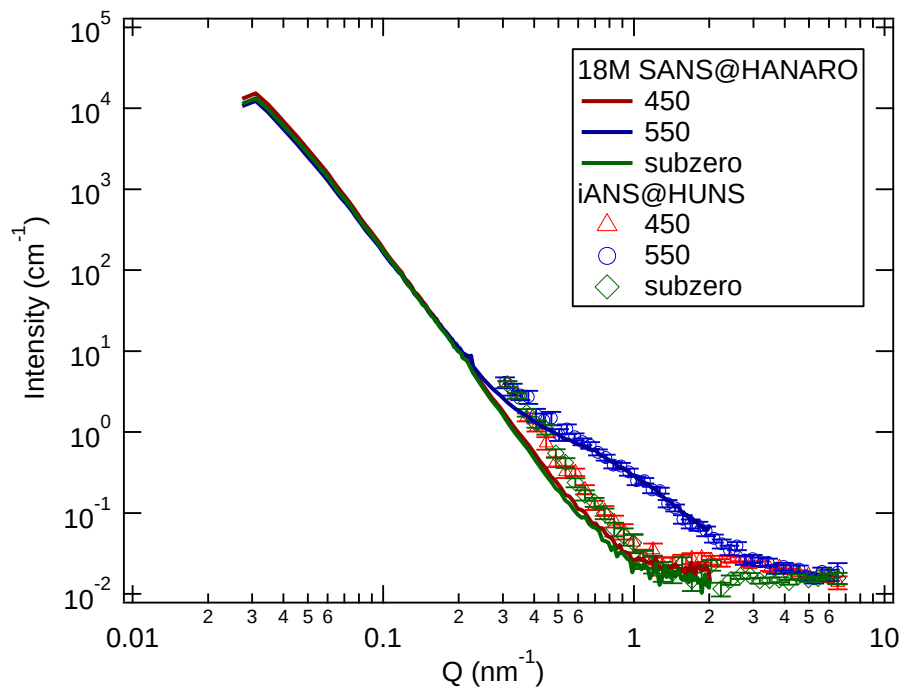


図 3-28 高窒素マルテンサイトステンレス鋼の測定結果（核散乱成分）の iANS と HANARO の結果比較

3.4.2. ACV 解析のトライアル

ACV 解析のトライアルとして、Ti 添加鋼と 7000 系アルミ合金の結果を示す。Ti 添加鋼では TiC、7000 系 Al 合金では MgZn_2 が予想され、それぞれの理論値の SAXS/SANS のコントラスト比は 13.48 と 228 という大きく違う値を持つ。

SAXS の測定結果は北大の卓上型 Mo- α 線源の SAXS 装置 (Rigaku nano-viewer ベース) を使用した。検出器は pilatus100k を使用し、Data reduction は nika[52] を使用して行った。ベヘン酸銀[89]によりカメラ長とビーム中心の校正を行い、Glassy Carbon[62]を用いて絶対強度化を行っている。

図 3-29 にその結果を示す。SAXS/SANS のコントラスト比が大きく異なる鉄鋼中の TiC とアルミ合金中の MgZn_2 の違いを明瞭に観測できており、また、 $I(Q)$ の強度比較の結果からは、Ti 添加鋼については 14 程度、アルミ合金については 225 程度の SAXS/SANS 比があることが確認され、理論値とほぼ一致している。iANS の絶対強度・測定のダイナミックレンジに問題が無いこと・ACV 解析が可能であることが示された。

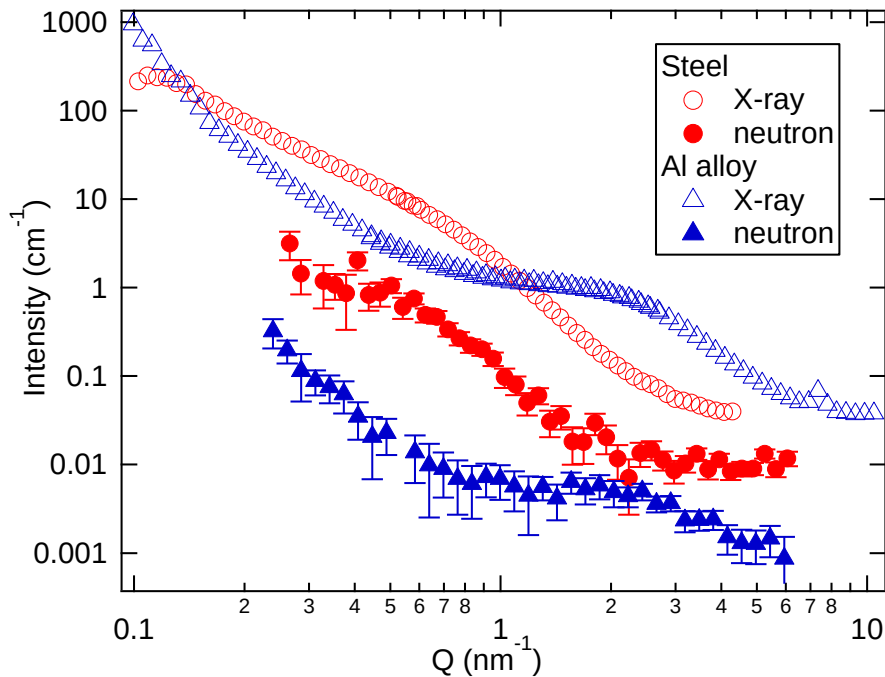


図 3-29 Ti 添加鋼と 7000 系アルミ合金の ACV 解析例。SAXS 測定と SANS 測定結果の強度比が析出物の化学組成に対応し、計算値と一致する結果が得られている。

4. iANS を利用した各種材料の評価

ここでは、iANS の実用性を検証するために、様々な材料について SANS 測定を行なった結果についてまとめる。iANS では、本研究期間の中で、2 年間で約 200 種の試料の測定を行っており、その中の結果を抜粋してまとめた。

1.2 でまとめたように、小角散乱の構造解析において、何らかの仮定なしに量的情報である数密度と化学組成情報のコントラストを分離することは出来ないが、ACV 法を用いれば、未知構造であってもコントラストの絞り込みが可能になる。ここでは、開発した iANS と卓上 SAXS 装置を用いて、小型加速器中性子源での SANS 測定による ACV 解析が可能かどうかについて、高窒素マルテンサイトステンレスと、HPT 加工を施した 7000 系アルミ合金に対して、SAXS/SANS の併用による析出物の相・化学組成推定を行うことでその検証を行った。

また、iANS の実用性の検証のために、様々な合金種の幾つかの異なるコントラストを持つ析出物の SANS 測定を行った。鉄鋼材料中の析出物として、コントラストが異なる Ti、V、Nb を添加した鉄鋼材料の評価、Cr を添加したステンレス系の試料では、金属間化合物やイットリウム酸化物の評価を行った。鉄鋼材料以外では、Ni 系や Cu 系の金属材料についても測定を行った。また、非金属材料についても、CFRP や粘土粉末、コンクリートについての測定を行った。

4.1. 高窒素マルテンサイトステンレス鋼の評価

4.1.1. 序論

高窒素マルテンサイトステンレス鋼は、大同特殊鋼によって開発された加圧高周波誘導炉によって、大気圧下での溶解限界である 0.15 mass% を超える 0.6 mass% 程度の窒素導入に成功した Cr 系マルテンサイトステンレスである[92]。その中でも、化学組成 16.1Cr-1.1Mo-0.6N-0.2V-0.1C の高窒素鋼は、焼入れ+サブゼロ処理後の焼戻し熱処理によって高い性能を発揮する。図 4-1(a)にこの鋼種における焼き戻し温度と硬度の関係、図 4-1(b)に焼き戻し温度と耐食性の関係を示す[90]。図 4-1 において 0 °C はサブゼロ処理後材を示す。図 4-1(a)では、焼き戻しに伴う二次硬化が明瞭に観察される。また、図 4-1(b)では、焼き戻し温度が 500 °C を超えると、大幅に耐食性が劣化することが示されている。450 °C の焼き戻しによって、高窒素マルテンサイトステンレス鋼は 60 HRC という非常に高い硬度と SUS304 に匹敵する耐食性の二つを両立する。しかしながら、この 450 °C における焼き戻し処理に伴う二次硬化の原因となる組織は判明していない[90]。

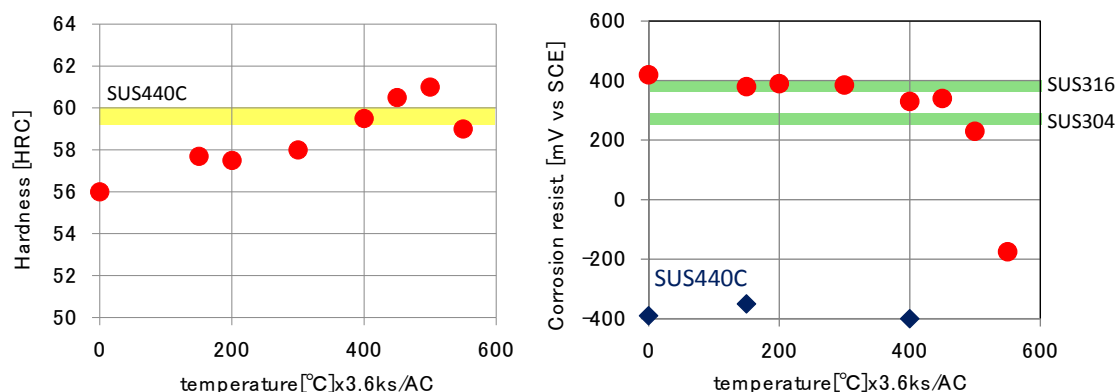


図 4-1 高窒素鋼の焼き戻し温度と耐食性・硬度の関係[90]

この未知の組織に対して、小角散乱法を用いた構造解析が行われた。[91, 93]。その結果、X 線小角散乱(Small Angle X-ray Scattering: SAXS)の測定結果から、450 °C 焼き戻し試料には 1 nm 程度の析出物が存在していることが明らかになった。この研究では、SANS による測定も実施していたが、装置の測定可能領域が足らず、この析出物を確認することはできなかった[91, 93]。その後、iANS の開発初期の研究として、高窒素鋼の構造解析を行い、450 °C 焼き戻し材の析出物の SANS 測定の結果を得ることに成功し、ACV 解析を含めた検討を行った[50]。この時の解析結果は、iANS 開発初期の解析であったため、2～3 章で説明したような確度の高い data reduction が行えていないことや、空気散乱による BG が非常に高いこと、核散乱方向の測定結果の歪みなどが観測されており、確度に劣っていた。そのため、今回改めて新しい SAXS の測定結果と iANS による SANS の測定を行った。

また、450 °C と 550 °C の焼き戻し材の ACV 解析の結果から、ナノ析出物の化学組成が熱力学的安定相の Cr_2N では無いことが示唆されていたため[50]、550 °C よりも高温の焼き戻しを行った試料を用意し、これらの ACV 解析を行った。また、焼入れ時の析出物の存在の有無を検証する目的から、サブゼロ処理を入れない、焼入れまま材の SANS/SAXS 測定も実施した。

4.1.2. 実験方法

試料は、濱野らの論文[90]、Ojima らの論文[91]で評価したものと同じで、その化学組成は 16.0Cr-1.1Mo-0.6N-0.2V-0.1C (wt.%)である。1100 °C で 0.5 h 保持後、油冷による焼入れ処理、-76 °C で 1h のサブゼロ処理を行なった後、各温度で焼き戻しを 1 h 行なった。本研究では、析出物が存在しないと考えられるサブゼロ処理材と焼入れ処理まま材の二つを比較材として、析出物評価のために、450 °C と 550 °C に加え、新たに 600 °C、650 °C、700 °C、750 °C の焼き戻しを行った試料を用意した。SANS 試料には 2 mm 厚、SAXS 試料は 30 μm 程度まで研磨による薄膜化を行った試料を使用した。

SAXS 測定は、北海道大学の Rigaku Nano-viewer ベースの Mo- $k\alpha$ 線源卓上 SAXS 装置を使用した。コンフォーカルミラーによる 2 次元集光を用いており、検出器は Pilatus100k を使用。カメラ長を 500 mm 程度と 1500 mm 程度の二つの距離での測定を行うことで、 $Q=0.1 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ の範囲の測定結果を得た。SAXS のデータリダクションは nika[52]を使用して行った。カメラ長の校正用標準試料として、ベヘン酸銀[89]、絶対強度化の標準試料として、Glassy Carbon[62]を使用した。試料の測定時間はすべて 12 時間であった。

SANS 測定には北海道大学の iANS 装置を使用した。比較で示す過去の結果を除き、今回の測定は全て真空散乱槽導入後(2015/6 以降)の結果である。高温焼戻し材 (600 °C~750 °C 材) の測定を行った段階では、3 章での S/N 改善策の途上であったため、若干統計に劣る。低温焼戻し材(450 °C、550 °C)の再測定は、BG 改善策がほぼ完了してからの測定になる。磁気散乱の分離のために、0.6 T の磁場印加を行っている。絶対強度化には Glassy Carbon[62]を使用した。試料の測定時間は低温焼戻し材、焼入れまま材、サブゼロ材は 6~8 時間で、高温焼戻し材は基本 3 時間で、750 °C 材のみトラブルで 1 時間の結果となっており、統計が悪い。

4.1.3. SAXS 測定、SANS 測定の再測定結果と解析結果

図 4-2 に高窒素鋼の SAXS 測定結果と SANS の核散乱測定結果を示す。SAXS の測定結果は、long の結果と short の結果を結合したものになっている。グラフから分かる通り、焼入れまま(as quench)材に何らかの散乱が現れている。それに対し、SANS 測定の核散乱成分の結果には、何の散乱も現れておらず、これは磁気散乱方向も同じであった。この結果から、焼入れまま材の段階で存在する残留オーステナイト相に、数 nm 程度の不均質が形成されていることが分かり、その相は X 線ではコントラストを持つものの、中性子ではコントラストが無い系であることが分かったが、本研究の中ではこれ以上の考察はできなかった。

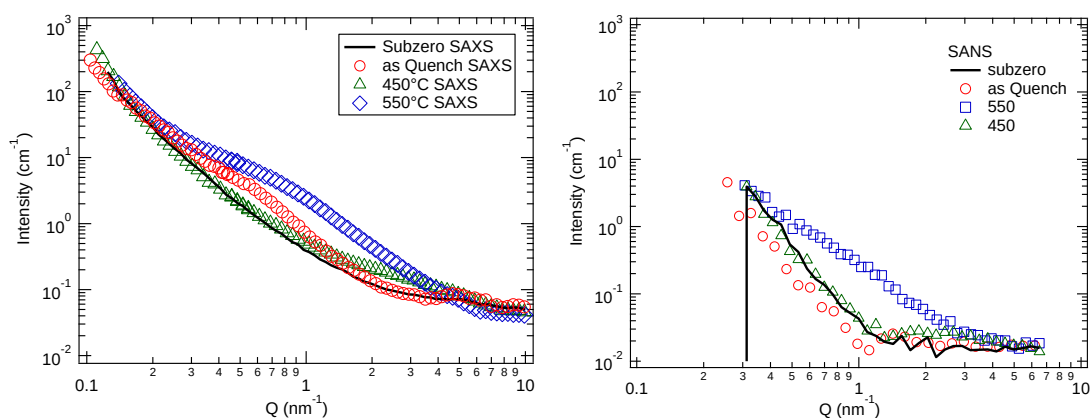


図 4-2 高窒素鋼の低温焼戻し材の SAXS 測定結果と SANS 核散乱方向測定結果

図 4-2 の結果を用いて、焼戻し材から、サブゼロ処理材の結果を差し引き、析出物のみの散乱プロファイルを取得し、過去の測定結果と比較した。図 4-3 に 450 °C 焼戻し材の結果を、図 4-4 に 550°C 焼戻し材の結果を示した。Ojima は先行研究[91]での測定結果、2013/11 の結果は、もう一つの先行研究[50]での解析結果であり、それ以外のものは今回の新しい結果になる。どちらの温度の結果でも、SANS 測定の結果は比較的再現性がある。High-Q 側の Porod 領域の挙動が若干変化しているが、これは S/N 改善と Data reduction の改良の影響で BG 差し引きの仕方が正しくなったためだと考えられる。それに対して、SAXS 測定の結果は再現性があまり良くない。特に Ojima らのときの測定結果と、今回の新しい結果では系統的なズレが生じている。これは、検出器の種類が違ふこと、data reduction 法も違ふことに起因すると考えられる。それ以降の SAXS 測定のばらつきの原因は二つ考えられ、一つは long と short 測定を連結する際に、数%のスケーリングを必要とする。基本は Glassy Carbon の絶対強度の確度が高いと考えられる long に合わせるが、この処理によって、long 測定時や short 測定時のばらつきが両方乗ることで大きなズレを産んでいる可能性があること。そして、SAXS については現状の nika を用いた data reduction では、sample の測定と測定時間の異なる BG(empty, dark current)のデータセットに対して入射強度(I_0)補正を入れることが出来ない欠点があり、厳密な線源強度の変動の補正が出来ていない、このことが測定結果のばらつきに影響を与えていると考えている。

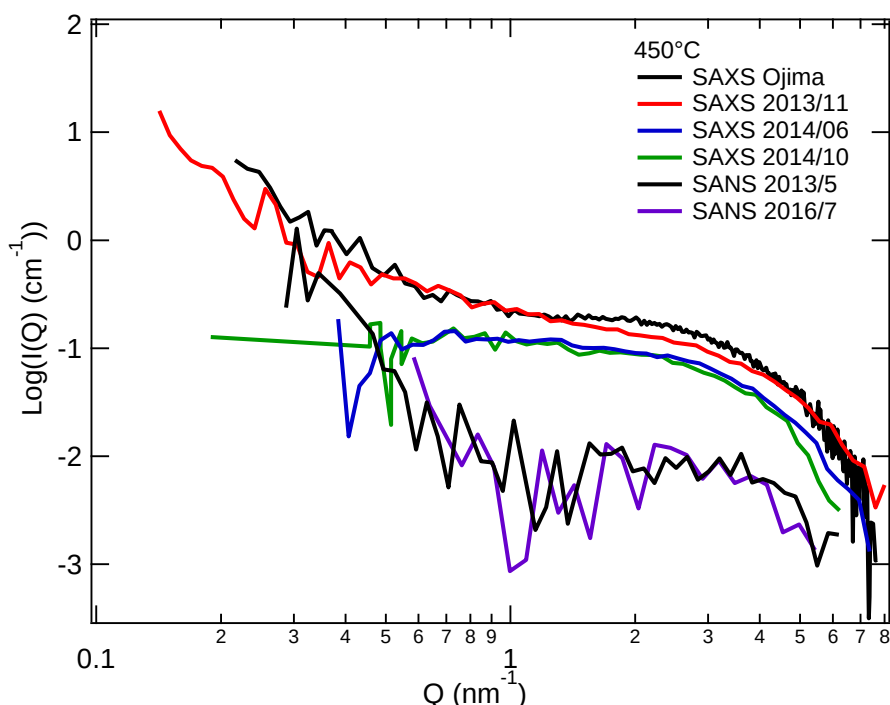


図 4-3 450 °C 焼戻し材の測定結果比較

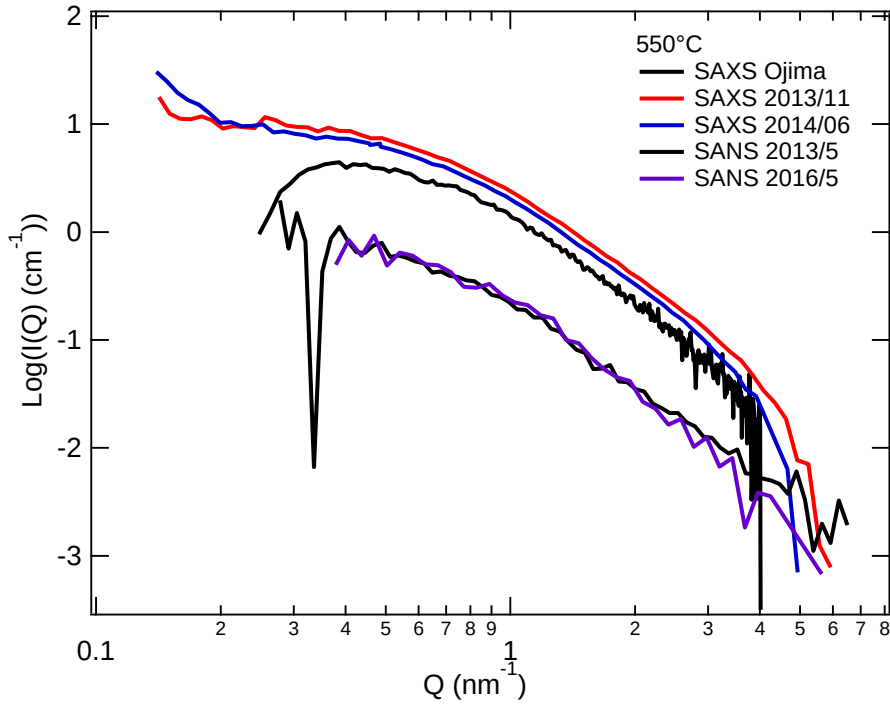


図 4-4 550 °C 焼戻し材の測定結果比較

構造解析は、比較的測定結果の再現性が取れている新しい結果を用いて行った。小角散乱の測定結果の構造解析には、基本式ベースの構造解析を行った。プロファイルフィッティングには Igor Pro を使用した最小二乗法で、解析コードは大沼正人教授が開発したものを使用した。プロファイルフィッティングに用いた式は以下のようになっている。

$$I(Q) = \Delta\rho^2 d_N \int_0^\infty N(R) V^2(R) F^2(Q, R) dR \quad (4.1)$$

ここで、 $\Delta\rho$ はコントラスト、 d_N は数密度であり、フィッティング時はまとめて 1 つのスケールリングファクターとして処理している。 $V(R)$ は析出物一つあたりの体積で、 $F(Q, R)$ は形状因子(Form Factor)であり、先行研究[91]と同じく、450 °C 焼き戻し試料には球状粒子を、550 °C 焼き戻し試料には回転楕円体形状を仮定した。回転楕円体の形状因子は球の形状因子(式(1.4))と、長軸値 R とアスペクト比 ε を用いて次のように与えられる。

$$F_{\text{ellips}}(Q) = \int_0^{\pi/2} F_{\text{sphere}} \left[Q, R \left(\sin^2 \alpha + \varepsilon^2 \cos^2 \alpha \right)^{1/2} \right] \sin \alpha d\alpha \quad (4.2)$$

$N(R)$ は規格化された対数正規分布を仮定し、サイズ分布関数には分散幅 σ を 0.1 で固定した対数正規分布を用いた。

$$N(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left(-\frac{(\ln(R) - \ln(R_{\text{peak}}))^2}{2\sigma^2} \right) \quad (4.3)$$

図 4-5 に 450 °C 焼き戻し材の析出物の測定結果と図 4-6 に 550 °C 焼き戻し材の析出物の測定結果とフィッティング結果を示す。構造パラメーターの取得には SAXS 測定を使用し、SANS 測定の結果は $d_N \Delta \rho^2$ のみを変化させて行った。フィッティング結果を表 4-1 にまとめる。また比較のために、先行研究[50]の結果について表 4-2 にまとめた。450 °C の SANS 測定の結果については統計のばらつきが大きかったため、Fitting 領域を変えることで、最小と最大の二つについて算出した。化学組成の検討として、X 線と中性子の核散乱と、核散乱+磁気散乱の $\Delta \rho^2 d_N$ と、ここから計算した X 線/中性子の散乱長密度差コントラストを示した。また、この表 4-1 で示した A-ratio とは磁気+核散乱と核散乱の比率を示す値で、次のように表される。

$$A = \frac{(d\Sigma/d\Omega)_{\perp}}{(d\Sigma/d\Omega)_{\parallel}} = \frac{(d\Sigma/d\Omega)_{\text{magnetic}}}{(d\Sigma/d\Omega)_{\text{nuclear}}} + 1 \quad (4.4)$$

この A-ratio は磁性非磁性相のコントラストを示す指標であり、本研究では析出物の磁性について参考のため計算を行った。

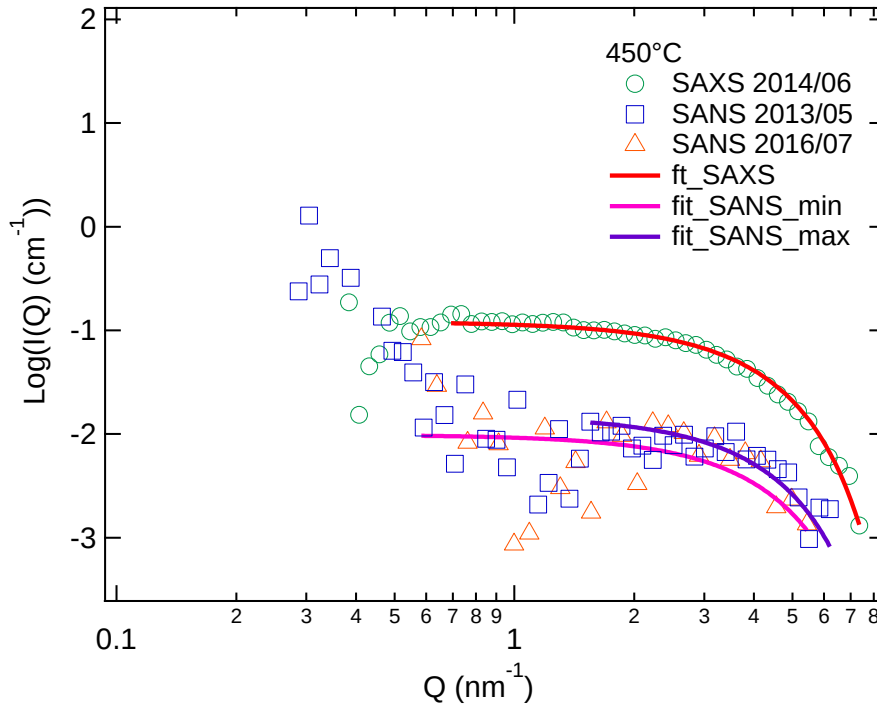


図 4-5 450 °C 試料のフィッティング結果

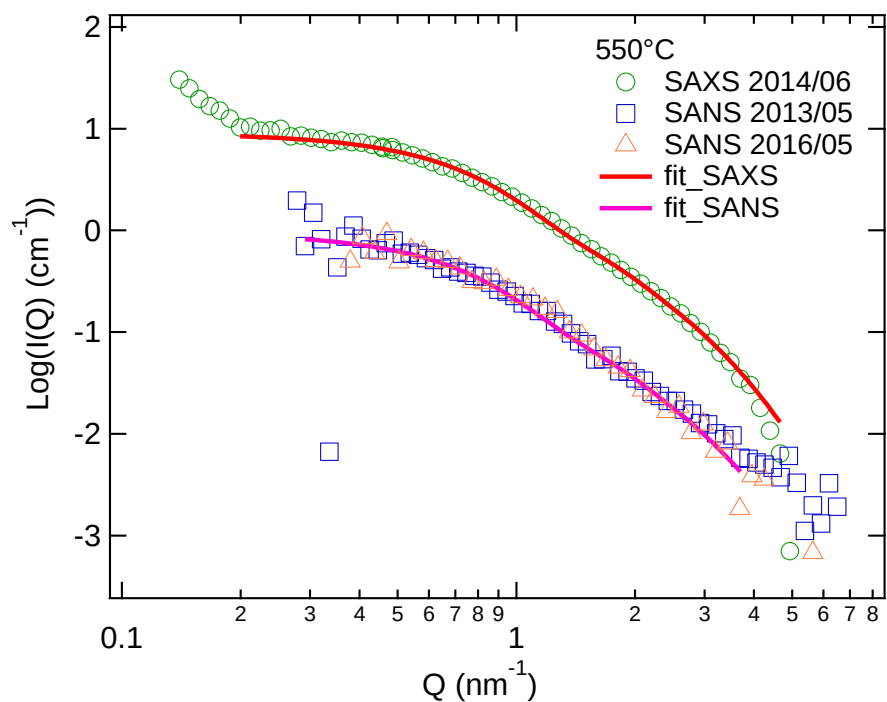


図 4-6 550°C試料のフィッティング結果

表 4-1 新しいデータの Fitting 結果

Tempering Temp.	450 °C	450 °C	550 °C
Form	sphere	sphere	ellipsoid
Average Size (radius) (nm)	0.53	0.53	3.28
aspect ratio			0.18
C (minor axis) (nm)			0.59
σ (nm)	0.10	0.10	0.10
$\Delta\rho^2 d_N$ (SAXS) (cm ⁻⁷)	2.76×10^{41}	2.76×10^{41}	1.08×10^{40}
$\Delta\rho^2 d_N$ (SANS nuclear) (cm ⁻⁷)	2.25×10^{40}	3.45×10^{40}	1.14×10^{39}
$\Delta\rho^2 d_N$ (SANS mag+nuc) (cm ⁻⁷)	1.00×10^{41}	1.00×10^{41}	3.63×10^{39}
$\Delta\rho_X^2 / \Delta\rho_N^2$	12.28	8.00	9.53
A-ratio	4.47	2.91	3.19

表 4-2 過去の解析結果[50]

Tempering Temp.	450 °C	550 °C
Form	Sphere	Ellipsoid
Average Size (radius)	0.43 nm	2.70 nm
aspect ratio	1.00	0.17
C (minor axis)		0.47 nm
σ	0.20	0.23
$\Delta\rho^2 d_N$ (SAXS)	$8.97 \times 10^{41} \text{ cm}^{-7}$	$2.18 \times 10^{40} \text{ cm}^{-7}$
$\Delta\rho^2 d_N$ (SANS nuclear)	$5.28 \times 10^{40} \text{ cm}^{-7}$	$1.91 \times 10^{39} \text{ cm}^{-7}$
$\Delta\rho^2 d_N$ (SANS mag+nuc)	$1.72 \times 10^{41} \text{ cm}^{-7}$	$5.86 \times 10^{39} \text{ cm}^{-7}$
$\Delta\rho_X^2 / \Delta\rho_N^2$	17.00	11.40
A-ratio	3.27	3.06

4.1.4. 高温時効材の SAXS/SANS 測定結果

図 4-7 に高温焼戻しを行なった試料の SAXS 測定結果、図 4-8 に SANS 測定結果を示す。SAXS 測定結果は、散乱が low-Q にスライドするような形で得られており、550 °C よりも高温では、オストワルド成長に移行していることを示唆している。

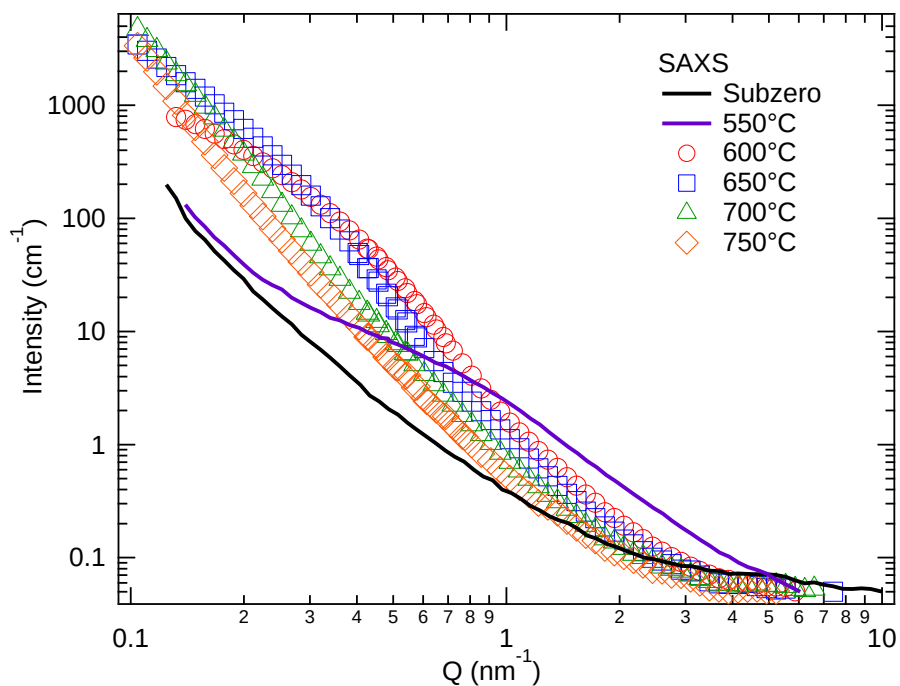


図 4-7 高窒素鋼の高温焼戻し材の SAXS 測定結果

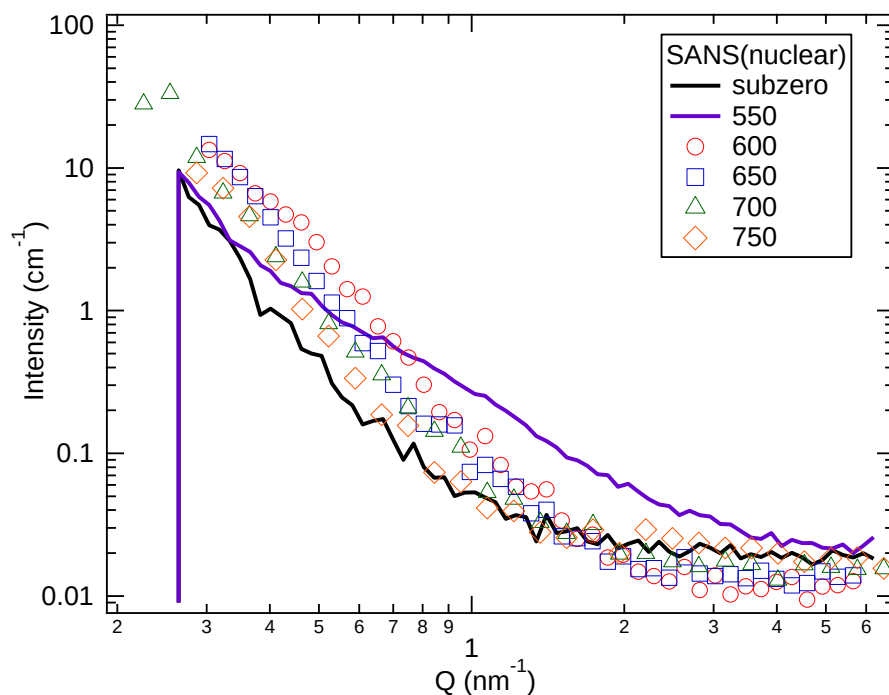


図 4-8 高窒素鋼の高温焼戻し材の SANS 測定結果（核散乱）

図 4-7 から分かるように、600℃でも SAXS の測定領域よりも大きくなっており、プロファイルフィットによる解析はできない。ここでは、析出物の化学組成の推定が重要であるため、Porod 領域の係数を利用した ACV 解析を行なった。Porod 領域は

$$I(Q) = \Delta\rho^2 2\pi S_v Q^{-4} \quad (4.5)$$

という式が成立する[94]。ここで S_v は比表面積であり、単位体積あたりの界面量を示す値であり、構造で決まる値である。そのため SAXS/SANS 強度比は通常と同じく $\Delta\rho$ の違いのみに依存する。ここから SAXS/SANS 比 ($\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$) を求めた結果を表 4-3 に示した。

表 4-3 高温での時効に伴う ACV 値の変化

	600℃	650℃	700℃	750℃
$\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$	11.24	13.07	10.37	6.66
A-ratio	3.48	2.83	3.40	1.78

4.1.5. Discussion（析出物の相・化学組成推定について）

測定結果から得られた焼戻し温度毎の $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ の結果（表 4-1、表 4-3）を図 4-9 にまとめた。このうち、450 °C と 550 °C については、過去の結果（表 4-2）も plot してある。450 °C については、これまでの結果で見てきたようにかなりのばらつきが起きてしまっている。550 °C の結果に関しては、これまでのばらつきを加味にいても、ほぼ 10 程度の値を持つと考えて良いと考えられる。550 °C 以上の高温焼戻しに関して言えば、750 °C の結果は、SANS 測定がトラブルにより 1 時間のみとなったため、確度に劣ると考えられる。全体のばらつきを加味すると、550 °C 以上では、どの温度帯でも 10 前後の値を取りうると考えられる。

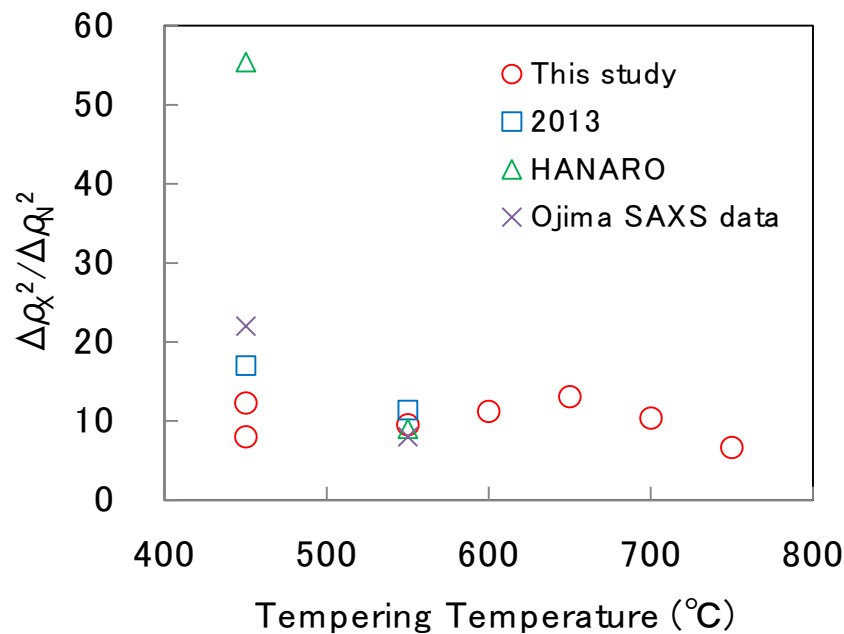


図 4-9 焼戻し温度ごとの $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ 値のまとめ

表 4-4 で、想定される析出物について、中性子と X 線の $\Delta\rho^2$ の値と、 $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ についてまとめた結果を示す。550 °C 以上の焼戻し温度ではどの温度でも、 $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ 値は 10 前後の値を取ることがわかったので、表 4-4 で示したように計算値が大きく外れている Fe_3C 、 CrN 、 Fe_2Mo 、 Cr_{23}C_6 については候補から除外できる。残る候補としては、安定相ではない Fe_4N を除くと、各種の Cr 炭窒化物(Cr_2N 、 Cr_7C_3 、 Cr_3C_2)になる。置換元素として考えるのは、Cr の Fe 置換と、C の N 置換である。

表 4-4 高窒素鋼中で想定される析出物の散乱長密度

	ρ_X (cm ⁻²)	ρ_N (cm ⁻²)	$\Delta\rho_X^2$ (cm ⁻⁴)	$\Delta\rho_N^2$ (cm ⁻⁴)	$\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$
matrix	6.12×10^{11}	7.22×10^{10}			
Cr ₂ N	5.37×10^{11}	5.76×10^{10}	5.61×10^{21}	2.11×10^{20}	26.54
Cr ₇ C ₃	5.45×10^{11}	4.71×10^{10}	4.51×10^{21}	6.28×10^{20}	7.18
Cr ₃ C ₂	5.43×10^{11}	5.55×10^{10}	4.72×10^{21}	2.79×10^{20}	16.92
Cr ₂₃ C ₆	7.39×10^{11}	3.41×10^{10}	2.89×10^{23}	1.45×10^{21}	199.53
Fe ₃ C	6.14×10^{11}	9.07×10^{10}	5.4×10^{18}	3.44×10^{20}	0.02
Fe ₂ Mo	7.03×10^{11}	6.79×10^{10}	8.34×10^{21}	1.79×10^{19}	465.12
CrN	4.93×10^{11}	7.33×10^{10}	1.42×10^{22}	1.16×10^{18}	12231.44
Fe ₄ N	9.20×10^{11}	1.39×10^{11}	9.5×10^{22}	4.41×10^{21}	21.53

Cr の中性子の散乱長は Fe よりも小さいため、基本的に Cr 炭窒化物の散乱長は母相よりも小さくなっている。中性子の散乱長は、Cr に対して Fe、C に対して N の方が大きいのにに対して、X 線の散乱長は殆ど変化が無い。そのため、これらの置換が起きると、析出物の中性子の散乱長が大きくなり、母相とのコントラストは小さくなるため、 $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ は大きくなる。このことを確認するため、Cr 窒化物(Cr₂N と CrN)について、N→C の置換と、Cr→Fe の置換のそれぞれについて、その置換率と $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ の変化を調べた結果を図 4-10 に示す。Cr₂N については N が全量 C に置換したとしても、その $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ 値は 12.5 までしか下がらず、550 °C 以上の $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ 値を説明することは難しい。また、CrN については、C 置換での数値は非常に大きいままで、N を C で全て置換しても $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ 値は 89 とグラフに現れない。その反面、Cr→Fe 置換については母相構成比に近い 75%程度まで置換すれば、 $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ 値を説明可能になる。

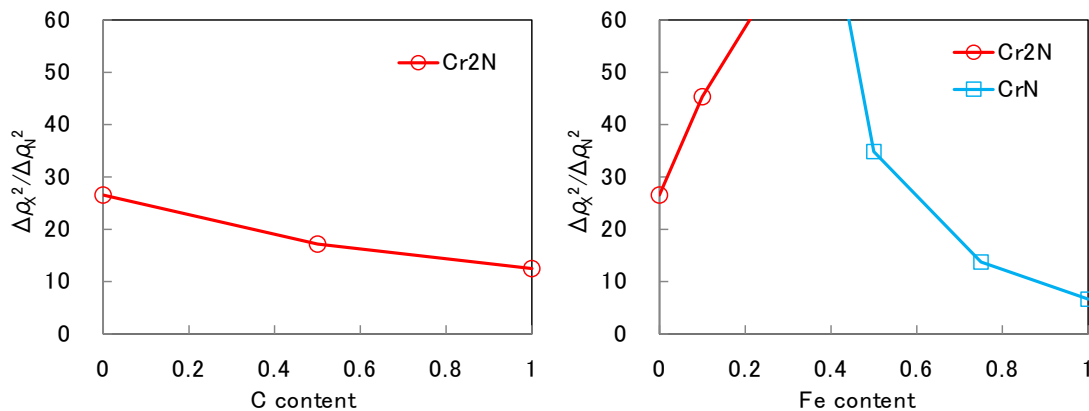


図 4-10 Cr 窒化物(Cr₂N と CrN)について N→C の置換と、Cr→Fe の置換での $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ の変化

次に、Cr 炭化物について、C→N の置換と、Cr→Fe の置換のそれぞれについて、その置換率と $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ の変化を調べた結果を図 4-11 に示す。

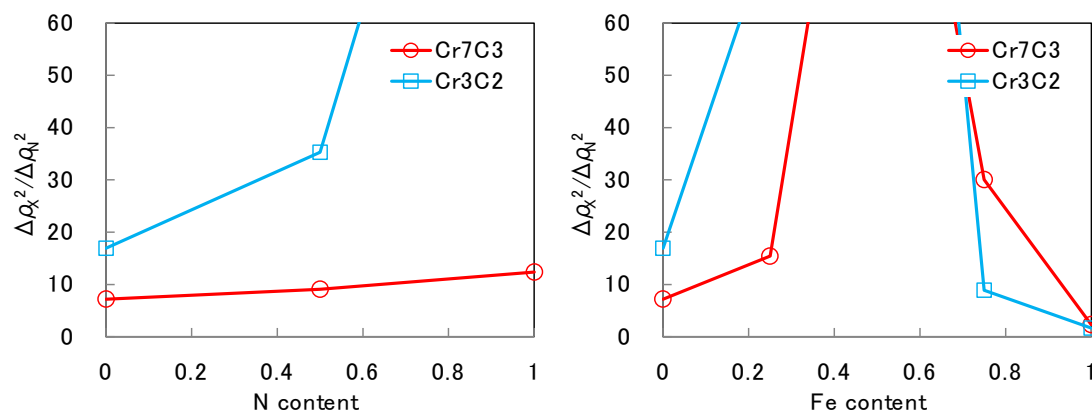


図 4-11 Cr 炭化物(Cr₇C₃ と Cr₃C₂)について、C→N の置換と、Cr→Fe の置換での $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ の変化

Cr₃C₂ についてはどの置換でも変化幅を大きく、実験値を再現できるような $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ 値を持つことは無かった。それに対して、Cr₇C₃ については、C が全量 N に置換したとしても、 $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ 値は 12.36 にとどまり、Cr→Fe の置換についても、25%までの置換であれば、実験値を再現し得ることが分かった。このことから、550 °C 以上の析出物は、仮に Cr が 75% 程度 Fe に置換しているとすれば CrN と Cr₃C₂ でも説明可能であるが、Cr₇C₃ がもっとも説明しやすい相であると考えられる。

本系での、計算状態図での安定相は Cr₂₃C₆ であるが、12Cr ステンレスに対して固相窒素吸収処理(0.1C-0.3N)を行った材料でも同じような結果が得られており、500 °C と 700 °C の時効では Cr₇C₃ が確認され、Cr₂₃C₆ は確認されておらず[95]、本研究の結果とも一致している。なお、本研究での SAXS による構造解析の結果について、550 °C で Cr₇C₃ を仮定した場合、その析出物の体積分率は 1%とかなり多量の析出量が推定されるため、この妥当性についても他手法での検証が必要である。開発段階の研究において、本研究の試験材に比べ炭素を 1/10 にした試験材においては 550 度以上の焼戻しにおいて粒界に Cr₂N と考えられる析出が形成されていることが分かっており、耐食性低下の要因であると考えていた[92]。本研究で用いた 0.6N-0.1C の試料においても同様の現象が起きていると考えていたが、今回の測定結果では Cr₂N を支持する結果が得られていない。このことは、0.1 wt.%程度の炭素であっても窒素と炭素量のバランスによってこの系の析出物の相が異なり、硬度・耐食性劣化機構に違いが生じていることを示唆している。まずはより確度の高い再測定を行うことが重要だが、この中間点にあたる 500 度についても測定を実施し、変化を詳細に追う必要があると考えられる。

450 °C の析出物については、そもそものバラつきが大きいため、正確な議論は難しい。計算状態図での安定相である Cr_2N に加え、安定相ではない Fe_4N と Cr_3C_2 についても候補になりうる。絞り込みのためにも、より精度の高い SANS 測定が必要であるのと同時に、TEM 観察での回折パターンや EDS も併用し、構造推定を行う必要があると考えられる。

なお、ベース材の高炭素マルテンサイトステンレス鋼では Fe_3C の析出が予想される。 Fe_3C については表 4-4 から分かるように、そもそものコントラストが非常に小さく、C が全量 N に置換したとしても SAXS では観測することが難しく、SANS では僅かだがコントラストが得られる程度である。そのため、この相は SAXS でも SANS 法でも測定出来ない相であり、小角散乱法による議論は出来ない。しかしながら、今回の測定範囲の中では、SAXS と SANS の測定結果は基本的に十分なコントラストがあり、よく一致していることから、 Fe_3C が存在する可能性は低いと考えられる。

また、窒素添加鋼の従来知見で多く見られるのが CrN の存在だが、SAXS/SANS 強度比が 12000 程度と非常に大きくなるはずであり、焼戻し材においてその存在は確認できない。しかしながら、図 4-2 で示した焼入れまま材の SAXS/SANS の測定結果について、SAXS でのみ散乱が起これ、SANS では全く観測されていないことを説明可能であり、CrN は焼入れまま材の段階で生じている析出物の候補の一つであると考えられる。

4.1.6. 結論

低温焼戻し材について、アップデートした iANS で再測定を行い、比較的再現性が取れていることが確認できた。また、S/N 改善と data reduction の改善により high- Q 側の測定結果については改善が見られた。その反面、SAXS 測定でばらつきが出ていることが分かった。

550 °C 以上の焼戻し温度ではオストワルド成長に近い形での変化が確認された。ACV の解析から、高温焼戻しになっても、ナノ析出物の化学組成はそれほど変わっていないことが推定される。SAXS/SANS の結果のみから考えると 550 °C 以上の焼戻し処理でオストワルド成長している析出物の組成は Cr_7C_3 の Fe、N 置換が起きているもので説明出来るが、他手法でもこの妥当性を検討する必要がある。

また、本研究では触れなかったが、Low- Q 側の、焼入れ時に残留した数百 nm 程度の粗大 Cr_2N [90, 91] の焼戻しに伴う変化についても追いかける必要がある。焼戻し温度毎に USAXS や USANS 測定を行い ACV 解析も行うか、SEM による解析などが必要であると考えられる。

より信頼性の高く、確度の高い析出物組成の絞り込みを行うためにも、より高い確度・精度の測定が必要になると考えられる。iANS については数倍の利得が得られるメタンモデレーター使用が望ましい。また、SAXS に関しては絶対強度の信頼性を上げるために、バックグラウンドの I_0 /測定時間補正を何らかの方法で行う必要がある。

4.2. アルミ合金の小角散乱法による評価

4.2.1. 序論

7075 合金に HPT 加工を施すと、均一な数 nm の析出物が得られ、1GPa 程度の引張り強さが発現することが知られている[96-97]。豊田中央研究所(以下、豊田中研)でも独自の手法で 7075 合金の HPT 加工を実施したところ、先行研究の 2 例の結果の中間程度の特徴をもつ試料の作製に成功した[98]。豊田中研では、さらに、鉄含有金属化合物の生成による延性の低下の抑制と、結晶粒の微細化を狙って、Fe を除去した上で、Zr と Cr の量を濃化させた試料を作製し、HPT 加工を施した結果の検討を行った[99]。このなかでも特に Zr 材は、10 回転の HPT 加工後に他の 7075 と Cr 材が大幅に延性を失ったにも関わらず、最大で引張強さ 929 MPa、伸び 6.4%を示した。

小角散乱法は Al 合金中のナノ析出物の評価に適した手法である。7000 系アルミ合金に対する適用例としては、Deschamps らの成果が顕著であり、ASAXS 法や APT 法を併用しながら、種々の組成・熱処理条件での η 相の組成推定、析出形態の評価を行っており[35]、堀田らが作製した 7075 合金の HPT 試験片に対する適用もある[22]。Deschamps らの HPT 材の評価では、In situ SAXS で 7075 の HPT 材の時効挙動について評価を行っており、HPT 加工後にはナノ析出物が bimodal な分布になることを示している。Al-Zn-Mg 系合金では、時効処理の中で、GP(I, II) $\rightarrow \eta' \rightarrow \eta$ という析出物モデルが立てられているが、SAXS 法による評価では、GP ゾーンや η/η' と想定される析出物の散乱長密度が決めにくいことが難点であり、このことはかなり古くの研究[100]から指摘されている。粒子間相互作用のピークが明瞭に出る場合は、確度に劣るが体積分率からの逆算が可能だが、明瞭なピークが出ない場合ではこの方法は使えず、Deschamps らの HPT 材の評価でも、サイズにしきい値を仮定し、小さい方を GP ゾーン、大きい方を η/η' と仮定して、Zn 量を仮定して $\Delta\rho^2$ を決め、体積分率などの算出を行うような手法を取っている[22]。本研究では、ここを中性子と X 線の比較による ACV 法で解決することを目指した。ACV(Alloy Contrast Variation)法は、STEM-EDS 法や APT 法に並ぶナノ析出物の化学組成を推定可能な手法である。

本研究では、7075 合金と豊田中研の試作材 (Cr 材と Zr 材) に HPT 加工を行なった試料について、析出強化量、強化機構の理解のために、小角散乱法による析出物の形態、量、その相についての評価を行なった。HPT 加工に伴う各試料の析出物のサイズ変化について SAXS による定量的解析を行い、さらに豊田中研の試験材に対しては、SANS 法の測定も実施し、ACV 法による析出相の推定と、それに基づく、体積分率・数密度の評価を目指した。

4.2.2. 実験方法

試料は市販の 7075 合金と、それから Zr と Cr に変化させた試料である。試料の化学組成

を表 4-5 に示す。試料作成の詳細については試料の論文にまとめられているが[98, 99]、683 K で 1h の溶体化処理を行なった後、その温度のまま熱間圧延を行い、7075 材の SANS 試料については 90%の圧延を行い、その他試料については 80%圧延を行なった。その後、厚さ 1 mm、 $\phi 10$ mm のディスク状に切り出し、アルゴン雰囲気下で 753 K の溶体化処理を 5 h 行なった。溶体化処理まま材 (as ST 材) についてはこの状態のものを用いている。HPT 加工材については、2 GPa 压力下で、1 rpm の条件で HPT 加工を行った。

表 4-5 測定試料の化学組成(wt.%)

	Zn	Mg	Cu	Cr	Zr	Al
7075	5.6	2.5	1.6	0.23	0.0	bal.
Cr 材	8.2	2.0	2.0	0.23	0.0	bal.
Zr 材	8.2	2.0	2.0	0.0	0.15	bal.

SAXS 試験片は、7075 合金と豊田中研の試験材 2 種の 3 合金種に対して、as ST と、HPT1 回転、10 回転の試験片を用意して測定を行った。試料は 100 μm 以下まで薄膜化を行った。SANS には、豊田中研の試験材で HPT1 回転と 10 回転の試験片を用意し測定を行なった。SANS 測定は、HPT 加工を行った試験片 (厚さ約 1 mm) をそのまま測定に供した。また、実験日程の問題で 7075 合金の HPT 加工材の SANS 測定が実施出来ていないが、その代替として、HPT 加工の前に行う 90%圧延を実施した 7075 合金について SAXS/SANS 測定を行い、SAXS/SANS 比を A7075 と豊田中研材で比較用に測定した。

SAXS 測定は、北海道大学の Rigaku Nano-viewer ベースの Mo- α 線源卓上 SAXS 装置を使用した。コンフォーカルミラーによる 2 次元集光を用いており、検出器は Pilatus100k を使用。カメラ長を 500 mm 程度と 1500 mm 程度の二つの距離での測定を行うことで、 $Q=0.1 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ の範囲の測定結果を得た。SAXS のデータリダクションは nika[52]を使用して行った。カメラ長の校正用標準試料としてベヘン酸銀[88]を、絶対強度化の標準試料として Glassy Carbon[62]を使用した。

SANS 測定は、J-PARC MLF BL20 iMATERIA の小角散乱機能と、北大の iANS を用いて行なった。iMATERIA は測定当時、コミッショニング中であり、測定の確度の証明と絶対強度化を北大 iANS での測定データとの比較によって行っている。iMATERIA では 2 mm 厚で、30min の測定、iANS は重ねて 6 mm 厚として各試料 10 h の測定を行なった。iANS での絶対強度化は Glassy Carbon [62]を使用して行なった。図 4-12 に iANS と iMATERIA の測定結果の比較を示した。iMATERIA の測定結果は全体に constant BG が高かったため、全試料に対して 0.015 差し引いてから 4000 倍したものである。この処理の結果、図 4-10 のように iANS と iMATERIA の結果はよく一致しており、iMATERIA の SANS 測定結果は信頼できると考えられる。 $Q = 1 \text{ nm}^{-1}$ 付近の結果が若干異なるが、iMATERIA は HPT 加工後すぐの測定だが、iANS はそこから数ヶ月程度時間が経っており、常温時効が進んでいる可能性があり、

その影響とも考えられる。

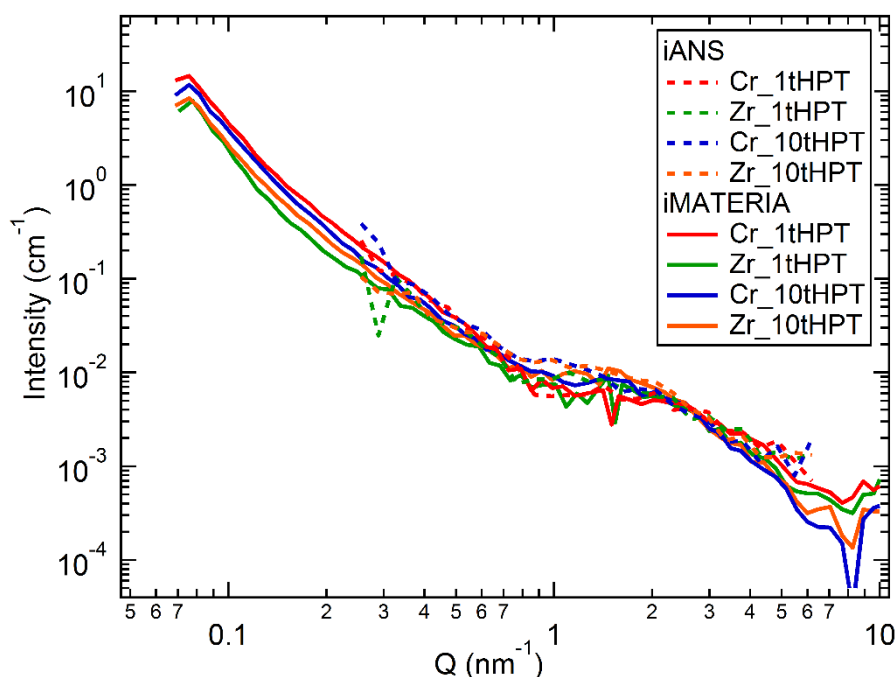


図 4-12 HPT 加工材の iANS と iMATERIA による SANS 測定結果の比較

4.2.3. SAXS による解析

図 4-13 に SAXS の測定結果を示した。ST→HPT1 回転のところの変化について、豊田中研の試験材と 7075 合金で大きく SAXS プロファイルの挙動が異なることが確認できる。HPT 材は、基本的に二つの粒子サイズが存在する bimodal な挙動となっており、これは Deschamps らの結果[22]と一致している。

7075 材の場合、粗大析出物と、ナノレベルの析出物の存在が確認、このこと自体は通常の A7075 材の T6 処理材でも確認出来ている[22]。7075 材では、as ST のナノ析出から、HPT 加工後では、散乱強度の低下が見える。

豊田中研材の場合、7075 材と異なり、as ST の状態では 7075 のような 1 nm 程度の析出物はほとんど形成されておらず、2~3 nm 程度の析出物が主体である。HPT 加工 1 回転で、7075 と同じように 1 nm 程度のナノ析出物が形成される。数密度・サイズ・相の違いによるものと考えられるが、豊田中研材の散乱強度は常に 7075 よりも高い値を示している。また、豊田中研材のみで見られる特徴として、as ST 材において $Q = 4 \text{ nm}^{-1}$ 付近からもう一つの相と考えられる散乱が存在する。この組織は 1 nm 以下程度の極めて微細な構造であり、GP ゾーンなどが候補として考えられる。

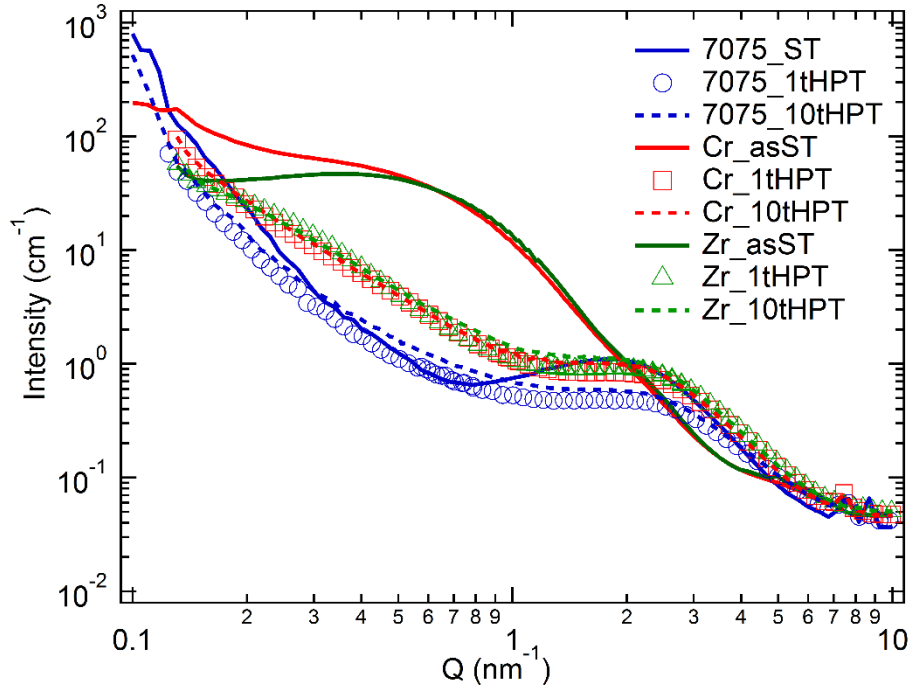


図 4-13 7075、Cr 材、Zr 材に対する asST 材、HPT1 回転材、HPT10 回転材の SAXS 測定結果の比較

より詳細な解析を行うために、プロファイルフィッティングによる構造解析を行った。フィッティングモデルは 2 相モデルで、形状因子は球状粒子を使用し、サイズ分布関数に log-normal を仮定した。どの試料でも、粒子間相互作用による $S(Q)$ のピーク形成が見られるため、Pedersen の local monodisperse 近似の hard sphere モデルによる解析を行った。また、多くの試料で数倍程度の大きさの粗大析出の存在が示唆されるため、こちらにも球状粒子を仮定し、bimodal な分布を仮定したフィッティングを実施した。本研究では、粒子間干渉が見られたのは基本的に 1 成分のみだったので、第一粒子には $S(Q)$ を用いて、もう一つの第二粒子は希薄系で解析を行なった。フィッティングの式は以下ようになった。

$$\begin{aligned}
 I(Q) = & A Q^{-4} + \text{const. BG} \\
 & + \Delta \rho_1^2 d_{N,1} \int_0^\infty N_1(R) F_1^2(Q, R) V_1^2(r) S(Q, R_{\text{HS}}(R), \eta) dR \\
 & + \Delta \rho_2^2 d_{N,2} \int_0^\infty N_2(R) V_2^2(R) F_2^2(Q, R) dR
 \end{aligned}
 \tag{4.6}$$

図 4-14～図 4-16 にそれぞれの試料、7075 材、Cr 材、Zr 材のそれぞれの条件でのフィッティングの結果を示し、またそれぞれ 1 つずつを抜粋して、そのフィッティングの内訳を示した。Cr 材と Zr 材の as ST 材については $Q = 4 \text{ nm}^{-1}$ 付近からの極めて微細な組織については無視した解析を行っている。

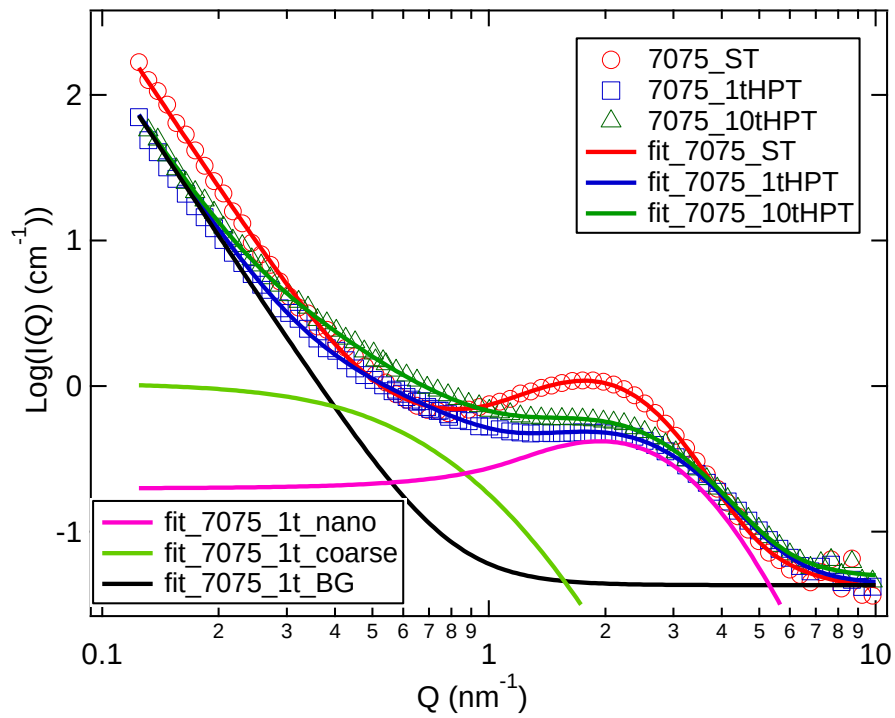


図 4-14 7075 材の各条件に対するプロファイルフィッティング結果と HPT1 回転材のプロファイル内訳

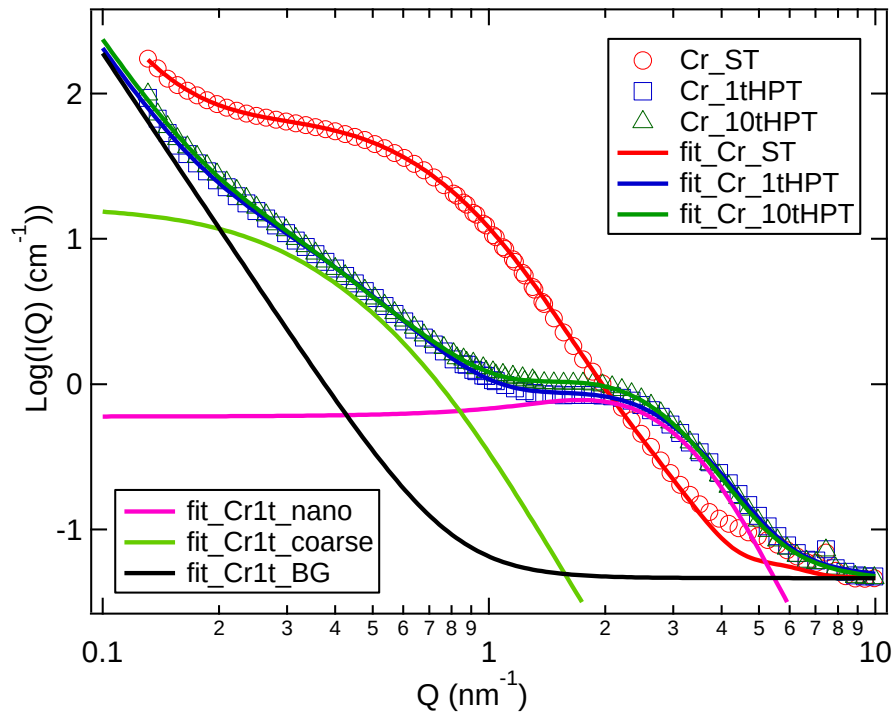


図 4-15 Cr 材の各条件に対するプロファイルフィッティング結果と HPT1 回転材のプロファイル内訳

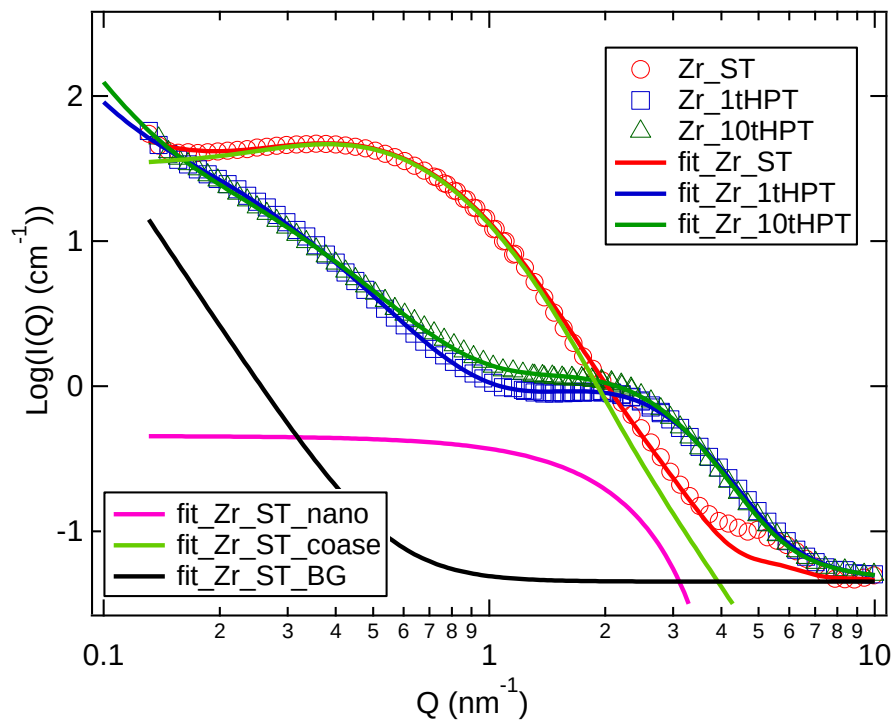


図 4-16 Zr 材の各条件に対するプロファイルフィッティング結果と as ST 材のプロファイル内訳

また、表 4-6 に 7075 材の SAXS によるプロファイルフィットの結果得られたパラメーターの一覧を、表 4-7 に豊田中研材の結果をまとめた。

表 4-6 7075 の SAXS フィッティング結果

	7075_ST	7075_1t	7075_10t
$\Delta\rho_X^2 d_N (\text{cm}^{-7})$	4.46×10^{41}	1.07×10^{42}	8.56×10^{41}
$r \text{ (nm)}$	0.74	0.46	0.54
σ	0.31	0.35	0.33
η_{hs}	0.35	0.26	0.24
$R_{\text{hs}} \text{ ratio}$	1.07	1.23	1.00
$r_2 \text{ (nm)}$	0.00	0.98	0.85
σ_2	0.00	0.45	0.58
$\Delta\rho_X^2 d_N \text{ for } r_2 (\text{cm}^{-7})$	0.00	1.92×10^{39}	1.55×10^{39}

表 4-7 豊田中研材のフィッティング結果

	Cr_ST	1tCr	10tCr	Zr_ST	1tZr	10tZr
$\Delta\rho_X^2 d_N (\text{cm}^{-7})$	3.98×10^{40}	1.03×10^{42}	7.97×10^{41}	5.07×10^{40}	1.19×10^{42}	1.07×10^{42}
$r \text{ (nm)}$	1.49	0.58	0.65	1.41	0.58	0.59
σ	0.40	0.32	0.34	0.39	0.32	0.32
η_{hs}	0.09	0.23	0.33	0.15	0.28	0.21
$R_{\text{hs}} \text{ ratio}$	1.00	1.00	1.00	1.41	1.00	1.00
$r_2 \text{ (nm)}$	0.98	1.74	0.61	1.00	1.45	1.43
σ_2	0.00	0.47	0.70	0.00	0.58	0.55
$\Delta\rho_X^2 d_N \text{ for } r_2 (\text{cm}^{-7})$	2.72×10^{40}	7.13×10^{38}	7.37×10^{39}	2.63×10^{40}	8.63×10^{38}	1.05×10^{39}

図 4-13～図 4-16 から分かるように、7075 と豊田材 2 種とでは HPT 加工前後の析出物プロファイルが大きく異なり、7075 は as ST の段階で直径 1.5 nm 程度のナノ析出物のみが存在しているが、HPT 加工の結果、1 nm 程度の析出物と、もう少し大きな 2～3 nm の析出物が形成されているのに対し、豊田中研材では as ST の段階では 2～3 nm 程度の析出物が主体で、HPT 加工の結果、1 nm 程度の析出物と 3～4 nm 程度の析出物からなる組織が形成されるようなかたちになっている。また、HPT の回転数につれて、1 nm 程度のナノ析出物は、7075 > Cr 材 > Zr 材の順でわずかではあるが粗大化を起こしている。図 4-17 にこの変化を散乱強度が強い方の主析出物のみでまとめたものを示す。ここでの粒径は表 4-6～表 4-7 の r と σ から求めた、サイズ分布の分散を加味にいた平均粒径 $r_{\text{mean}} = r \times \exp(0.5\sigma^2)$ である。

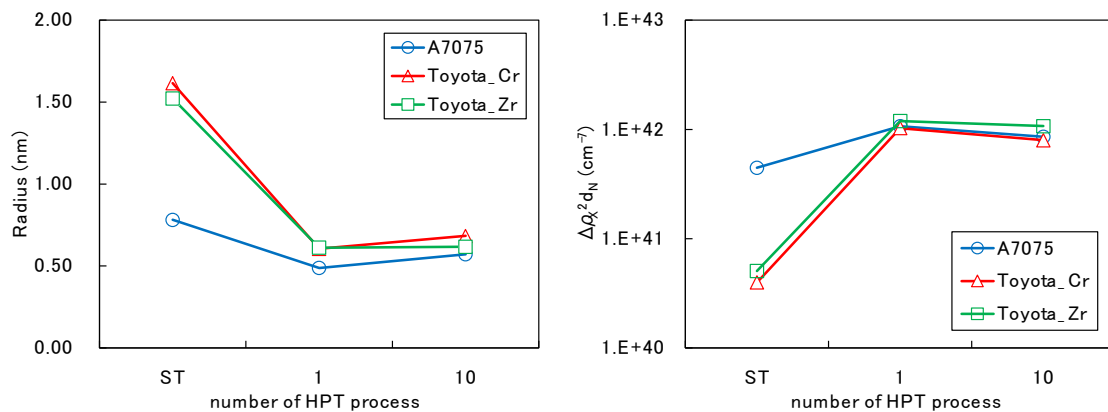


図 4-17 各試料の HPT 加工前後の主析出物の（左）粒径変化。（右）散乱強度 ($\Delta\rho_X^2 d_N$) の変化

Deschamps らの研究結果[22]でも得られているが、7075 系の HPT 加工を施した場合では、

HPT を施すことで、元のナノ析出物よりも大きな析出物が形成され、ナノ析出物の体積分率自体は減少していることが分かっている。それに対して、本研究で用いた豊田中研の試験材の Cr 材でも Zr 材でも、as ST では、3 nm 程度の析出物が主体であったものが、HPT 加工によって 1 nm の析出物が主体で、そして元の組織よりも大きな 3~4 nm 程度の析出物を持つような組織に変化している。Al 系の HPT 加工では、温度は 10 度程度しか上がらないので[101]、HPT 加工中に熱的にではなく、加工に伴う原子移動により動的に析出を起こしている可能性が推測されている[98]。豊田中研材で見られた析出物の挙動については、HPT 加工によって、物理的に元の析出物がせん断されて形成されているか、ST 時に出ていた粗大組織の消滅→再析出という過程を経ているかについては、析出物の相・化学組成を正確に知る必要があるため、本研究の中では結論が出せなかった。

4.2.4. ACV 法による解析

析出物の相・化学組成推定には、Alloy Contrast Variation 法を使用した。ACV 法の詳細については、既報論文を参照[41]。これまで Al 合金に対する適用例は無い。

ACV 解析は、中性子実験のマシントimeとの兼ね合いで、豊田材の HPT 加工材と、7075 の ST 後 90% 圧延を行なった試料に対してのみ行なった。そのため、as ST 材の検討は出来ていない。図 4-18 にその SAXS/SANS 測定結果を示す。

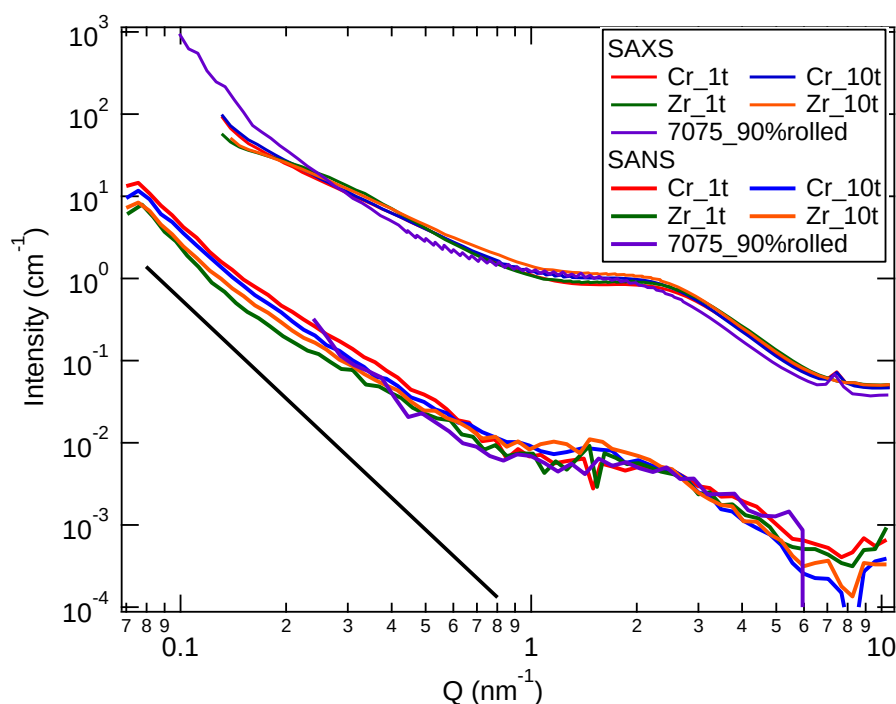


図 4-18 7075 の 90% 圧延材と、Cr、Zr 材の HPT 加工後の SAXS/SANS 測定結果。実線は $\propto Q^{-4}$ を示す。

ACV 法の解析には、まず統計に優れる SAXS 測定の結果を用いて、プロファイルフィッティングを実施し、SAXS のパラメーターを取得し、その後、 $\Delta\rho^2$ に関わるパラメーターとして、ナノ析出物のスケールファクター、粗大粒子のスケールファクター、より大きな構造に由来する Q^4 のスケールファクターと、constant BG のみを可変にして SANS に対してプロファイルフィッティングを実施することで、 $\Delta\rho^2$ に関する情報を取得した。図 4-19 に Cr 材の 1 回転材についての SAXS の測定結果と SANS の測定結果の比較を示す。また、図 4-19 には評価した 3 要素のフィッティング状況についても示した。表 4-8 にこのプロファイルフィッティングの結果のまとめを示す。

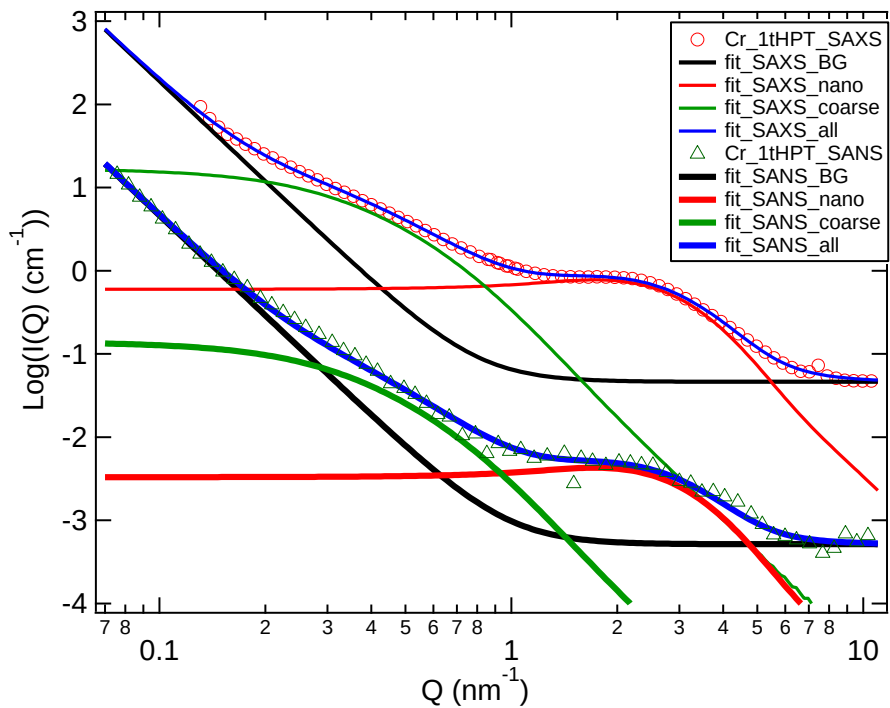


図 4-19 Cr 材の 1 回転材の測定結果に対するプロファイルフィッティングの詳細

表 4-8 ACV 解析の結果

	1t_Cr	10t_Cr	1t_Zr	10t_Zr	7075_90%
$\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$	181.33	154.24	177.69	164.29	201.22
Q^4 ratio	40.94	58.33	26.70	39.70	53.16
$\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ for r_2	121.01	138.23	234.49	186.29	×

表 4-8 から分かるように、ナノ析出物に対しての $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ 値は試料ごとのばらつきと HPT 回転数に対応して減少があるものの、150~200 程度の値を取っている。7075 の 90% 圧延材の SANS の結果については、粗大析出物の存在をなくさなければ Fitting が不能であった、これは測定タイミングの違いによる室温時効の影響が考えられる。SANS の結果は、粗大析出物を含めた fitting が不可能であったのに対して、SAXS の測定結果は、粗大析出物の影響を含むため、ナノ析出物の 201 というコントラスト比は若干過小評価となっている。SAXS と SANS の両方で粗大析出物の存在を無視して Fitting を行くと、そのコントラスト比 280 程度まで上昇するので、7075 の実際のコントラスト比は 200~280 の間の値を取りうると考えられる。このことから 7075 の 90% 圧延材と豊田中研材の HPT 加工材では異なる相・化学組成の析出物が形成されていることが示唆されている。

2~3 nm の粗大析出物については 7075 については解析不能、Cr 材は 120~140 程度、Zr 材は 180~230 程度と違いがあることが確認された。また数 10 nm 以上の粗大粒子に起因する Q^4 係数についても、7075 と Cr 材では、 50 ± 10 程度、Zr 材は 30 ± 10 と違いが見られた。

ACV 法を適用する際のリファレンスとしての散乱コントラストの計算には、相の結晶構造と化学組成を入力として計算する方法を取った。7000 系アルミのナノレベルの析出物についてはいくつかのモデルが提案されているが、ここでは構造・組成の情報が得られた Berg による GP(I) のモデル[102]、Auld[103]と Li[104]の η' のモデル、そして安定相の $\eta(\text{MgZn}_2)$ の 4 種類に対して解析を行った。この計算結果を表 4-9 に示した。また、他の粗大析出物などで予想される相の計算結果を表 4-10 に示した。

想定したナノ析出物の中では、まず Auld の η' モデルに関しては、大きく値がずれているため、候補から除外される。また、Zr 材では、 Al_3Zr の存在が予想されていた[99]が、 Al_3Zr は ACV が極めて大きくなるが、今回の SAXS/SANS による測定領域の中ではそのような相は見えず。存在量が少ないのかもしれない。ナノ析出物の候補の絞り込みについては、残る GP ゾーンと η 、 η' について置換元素の寄与も含めて Discussion にて考察する。

今回の測定領域よりも low- Q の領域の数十 nm 以上の粗大な構造由来の Q^4 ファクターについては、7075 材で 53、Cr 材で 50 ± 10 、Zr 材で 30 ± 10 というような値であった。これに相当しうるのは表中では E 相 ($\text{Al}_{18}\text{Mg}_2\text{Cr}_3$) と鉄化合物 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ があり、これら析出物は予想していたもの[98-99]と一致している。しかしながら、他の析出物よりも E 相のコントラストは極めて小さく観測が難しいはずであること、Zr 材にはこのどちらも本来は存在しないことなど疑問点が多くあり、明確な結論を得ることはできなかった。

表 4-9 想定されるナノレベル析出構造のコントラスト値計算結果

		GPI(Berg)	$\eta(\text{MgZn}_2)$	$\eta'(\text{Auld})$	$\eta'(\text{Li})$
Toyota	$\Delta\rho_X^2$	8.99×10^{21}	3.41×10^{22}	3.51×10^{22}	7.29×10^{21}
	$\Delta\rho_N^2$	7.65×10^{19}	1.55×10^{20}	1.29×10^{20}	4.14×10^{19}
	$\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$	117.44	220.17	272.11	175.95
A7075	$\Delta\rho_X^2$	8.92×10^{21}	3.4×10^{22}	3.49×10^{22}	7.23×10^{21}
	$\Delta\rho_N^2$	7.2×10^{19}	1.49×10^{20}	1.23×10^{20}	3.81×10^{19}
	$\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$	123.87	228.87	284.06	189.62

表 4-10 その他析出物のコントラスト値

		$\text{Al}_3\text{Zr}(\text{L}_{12})$	$\text{Al}_{18}\text{Cr}_2\text{Mg}_3$	$\text{Mg}_{32}(\text{Zn},\text{Al})_{49}$	$\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$
Toyota	$\Delta\rho_X^2$	1.16×10^{22}	3.62×10^{19}	6.81×10^{21}	5.74×10^{21}	1.05×10^{22}
	$\Delta\rho_N^2$	2.63×10^{19}	1.13×10^{18}	5.79×10^{19}	4.87×10^{19}	1.35×10^{20}
	$\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$	440.13	32.05	117.67	117.84	78.19
A7075	$\Delta\rho_X^2$	1.15×10^{22}	3.19×10^{19}	6.75×10^{21}	5.68×10^{21}	1.05×10^{22}
	$\Delta\rho_N^2$	2.37×10^{19}	6.4×10^{17}	5.4×10^{19}	4.51×10^{19}	1.29×10^{20}
	$\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$	485.69	49.90	125.13	126.02	81.27

4.2.5. Discussion (析出物の相・化学組成推定について)

SAXS/SANS 比の測定結果と、安定相の状態での予想される析出物の SAXS/SANS 比の計算値の比較の結果、豊田中研材のナノ析出物の $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ 値 150~180 を説明でき得るのは、GP(I)または、Li モデルの η' ($\text{Mg}_2\text{Zn}_{5-x}\text{Al}_{2+x}$)、 η に絞り込まれた。また、7075 合金の 90%圧延材のナノ析出物の $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ 値は 200~280 程度の値を持つので、Li モデルの η' ($\text{Mg}_2\text{Zn}_3\text{Al}_4$) か、 η に絞り込むことが可能である。

本研究では、豊田中研材に注目して解析を行うため、以降は豊田中研材の検討について詳細にまとめるが、7075 についても簡単にまとめておく。 η を仮定した場合、 $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ の実験値 201 を再現しうるのは、Zn を Al に置換した $\text{Mg}(\text{Zn}_{1.63}\text{Al}_{0.37})$ となった。ここからナノ析出物の体積分率を算出すると、3.4%という結果となった。また、表 4-9 でも示したように、安定相 MgZn_2 だとすると $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ は 229 という値になるが、これを仮定して体積分率を算出すると、1.9%という結果となった。Li モデルの η' でも同じように推定は可能であるが、表 4-9 から分かるように η' のコントラストは η よりも小さく、実験値である $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2 = 201$

を再現する化学組成の条件で比較すると、そのコントラストは半分程度となる。そのため η' を仮定すると、その体積分率は η の 2 倍となり、4~6% となることが分かる。まとめると、7075 材の 90% 圧延材では η を仮定すると 2~3% 程度、 η' と仮定すると 4~6% 程度の体積分率を持つことが分かった。

図 4-20 に、豊田中研材の SAXS/SANS 測定から求められた $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ 値の結果を示す。3~4 nm 程度の粗大析出物についてのみ、Cr 材と Zr 材で大きく差が生じているものの、他のナノ析出物と、 Q^4 係数については概ね同じような変化を示している。

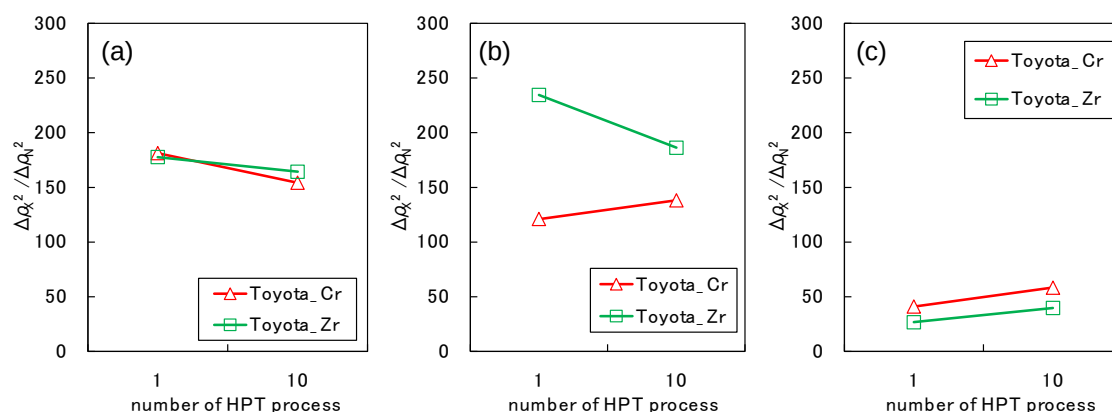


図 4-20 (a)ナノ析出物、(b)粗大析出物、(c) Q^4 係数のそれぞれの $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ 値の HPT 回転数による変化

図 4-21 に豊田中研材中で η と η' について、Zn のアルミ置換を行った結果の、Zn/Mg 比の変化と対応した $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ の計算値の変化、 $\Delta\rho_X^2$ の結果を示す。 $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ の変化のグラフには、それぞれの置換を仮定しない組成値の位置にマーカーをいれてあり、GP(I)は Zn/Mg = 1、 η' は Zn/Mg = 1.5、 η は Zn/Mg = 2 になっている。

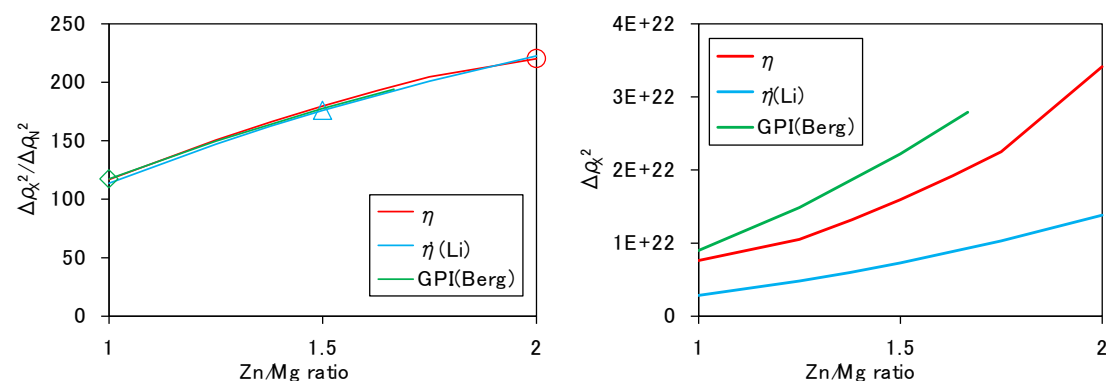


図 4-21 η と η' (Li モデル)、GP(I)の Zn を Al に置換した場合の ACV 値と $\Delta\rho_X^2$ の変化、ACV 値のグラフには、それぞれの安定状態の組成値にマーカーを付けてある

まず、Zn/Mg の変化に伴う $\Delta\rho_{X^2}/\Delta\rho_{N^2}$ の値を見ると、 η' と η 、GP(I)の結果はほぼ一致しており、Zn/Mg 比の変化に対する $\Delta\rho_{X^2}/\Delta\rho_{N^2}$ 値という点ではこの三つを区別することが出来ず、同じような Zn/Mg 比(=1.5)で、今回の実験値である 150~180 を再現できることが分かった。つまり、本研究から得られた $\Delta\rho_{X^2}/\Delta\rho_{N^2}$ の実験値のみから GP(I)か η か η' かを区別することは出来ない。その反面、図 4-17(b)に示したように、 $\Delta\rho_{X^2}$ 自体については三つで大きく異なる値を持つ、これは、それぞれの構造モデルの密度の違いによるものである。

Zn/Mg=1.5 では、 η と η' では、2 倍程度数密度・体積分率が異なることが分かる。これは η' のコントラストが η に比べ 2 倍程度小さいために起こる現象であるが、 η' を仮定するとその体積分率は 10%を超えてしまう。本系の 7000 系アルミ合金のナノオーダーの析出物の体積分率が 10%を超える可能性は低く、豊田中研材で形成されているナノ析出物は Li モデルの η' のような構造を取っている可能性は低い。

GP(I)と η を比べると、Zn/Mg=1.5 におけるコントラストは、GP(I)で $2.22 \times 10^{22} \text{ cm}^{-4}$ 、 η で $1.59 \times 10^{22} \text{ cm}^{-4}$ という値となった。ここから、HPT1 回転材と 10 回転でのばらつきも加味に入れてナノ析出物の体積分率を計算すると、 η 仮定では Cr 材で 5.9~8.1%、Zr 材では 6.6~8.6%に、GP(I)仮定では、Cr 材で 4.3%~5.7%、Zr 材では 4.7%~6.2%の範囲の値を取ることが分かった。

HPT 回転数による変化は、データの確度が $\pm 10\%$ であるため、有意かどうかの判断は出来ない。しかしながら、Cr 材と Zr 材でともにコントラスト比が低下する方向への変化であるため Al の混入が進み、Zn/Mg 比が低下する変化である可能性が高い。このことは、HPT の回転数が進む毎に析出物の組成としては準安定相に向かうような形になっている可能性を示している。先に述べた倉本らが想定した、加工に伴う原子移動による析出のモデルでは、加工の進展に伴い平衡相に近づくことを予想していたが[98]、本研究の結果はそれを支持していない。

また、2~3 nm の粗大析出成分については、そのコントラストは Cr 材では 130 前後、Zr 材では 200 前後と大きく異なる値を持っており、その組成が異なる可能性がある。その反面、SANS 測定ではある程度の時間があり、室温時効挙動の違いに伴い、Cr はナノ粒子の粗大化が発生しているのに対し、Zr ではその粗大化が起きていない結果として、SANS 強度が異なっている可能性があり、このことも今後検討する必要がある。

4.2.6. 結論

7075Al と豊田中研材の as ST、HPT1 回転、HPT10 回転での析出挙動の SAXS 測定による比較、豊田中研材については、HPT 材について、X 線と中性子線での測定結果を利用して、析出物の相・化学組成について検討を行った。

SAXS による評価を行い、7075 については従来知見[22]と近い、自然時効の状態では 1.5 nm 程度の析出物、HPT 加工後は、1 nm 程度の析出物+2~3 nm 程度の析出物という組織変化を起こしていることが分かった。それに対して、豊田中研の試験材では、Cr 材と Zr 材の両方で HPT 中に 2~3 nm の析出物→1 nm 程度の析出物+3~4 nm 程度の析出物という組織変化が生じていることが分かった。HPT 加工中に熱発生は殆どないので、このナノ析出物は、物理的に切断されナノレベルになっているか、動的な再析出を起こしているかの 2 通りの可能性があるが本研究の中では結論が出なかった。

A7075 材の圧延材、豊田 Cr 材と豊田 Zr 材については、SANS 測定を行い、ACV 法を利用した化学組成の推定を行った。A7075 の圧延材と豊田材 2 種では違う相の析出物が形成されている可能性が高いことが分かった。7075 で生じている 1 nm 程度の析出物は、 η または η' の可能性が高く、その体積分率は η ならば 2~3%、 η' ならば 4~6% 程度になることが分かった。豊田中研材では、Cr 添加材でも、Zr 添加材でもそのナノ析出物の $\Delta\rho_X^2/\Delta\rho_N^2$ 値は殆ど変わらず、GP(I)、 η' 、 η のどれでも Zn/Mg 比 1.5 程度になるような Zn と Al の置換で説明ができることが分かった。この中でも η' については、非常に大きな体積分率(10%以上)を与えるため、豊田中研材で形成されているナノ析出物は Al→Zn 置換が進んだ GP(I) または Zn→Al 置換が進んだ η の可能性が高い。

また、本研究の中では、室温時効の挙動にほとんど注意を払うことが出来ておらず、結果の解釈に大きな不確定性を与えている。より詳細な検討を行うためにも豊田中研材の室温時効自体の評価についても SAXS 測定を基本に行う必要がある。

今後の指針としては、今回の検証の中では、適切なモデルが立てられなかった、GP(II)や、Vacancy Rich Cluster についても検証を行う必要がある。また、本研究の中で SANS 測定ができなかった、as ST 材や、7075 の HPT 材についても SANS 測定による ACV 解析を行う必要がある。この際、室温時効を抑制するためにも、少ない試料枚数かつ早い測定で、確度の良い SANS 測定を行う必要がある。iANS については、メタン化・アップデート行った HUNS を使用する必要がある。

4.3. 各種金属材料の SANS 測定結果

以下、iANS での各種金属材料の SANS 測定結果の一部を示す。対象が鉄鋼材料の場合、特に断りがなければ SANS 測定結果は核散乱の結果を示している。磁場は 3 章の通り 0.6 T で、磁化軸に対して $\pm 15^\circ$ の領域を使っている。また、磁気+核散乱の結果を示している場合は磁化軸に対して $90^\circ \pm 15^\circ$ の領域を使って算出している。その他の金属材料、非金属材料の測定結果は、検出器全面を円環平均した結果となっている。

使用した波長レンジは 0.47 nm ~ 1.3 nm であり、どの金属材料でも double Bragg Scattering を回避している。試料厚さは通常、2 mm 厚としているが、Al 合金の場合などは最大で 6 mm 程度など、試料の元素によって変えている。

一部の試料については、中性子の波長依存の透過率の結果についても示してある。これら透過率の結果は、参考として iANS の測定の確度・再現性の指標として示した。金属材料の透過率からは Bragg エッジが取得可能であり、そこからの母相構造についての情報が得られる。そのため、一部試料については、Bragg エッジの結果から推定される集合組織の違いについても言及してある。

4.3.1. Ti 添加鋼①&②

Ti 添加鋼は、TiC の析出が存在する材料である。ここでは、一部化学組成を変えた試料 2 種に対して、熱処理条件の変化に伴う析出物のサイズ・数密度変化の評価を目指した。Ti はマイナスの散乱長をもつため、TiC は鉄中の炭化物系析出物のなかでも、中性子のコントラストが高い試料である。

測定時間は各試料 4~5 時間程度である。図 4-22 に Ti 添加鋼①の SANS 測定の結果を、図 4-23 には組成を少し変えた Ti 添加鋼②の SANS 測定の結果を示す。この試料は iANS を真空チャンバーに変更して間もない時期の測定なので、BG が高く S/N が悪い条件であり、統計が少し荒れているが、どちらの鋼種に対しても熱処理条件の変化に伴う析出物のサイズ・量の変化を捉えることが出来ている。

Ti 添加鋼②に対しては、対応する SAXS プロファイルの結果も示した。よく一致する結果が得られており、iANS による SANS 測定の確度の高さを示している。Fe 中の TiC の SAXS/SANS コントラスト比は 13.48 であり、図 4-23 でもこの値と一致する結果が得られている。また、この系では各熱処理条件での SAXS/SANS の強度比の変化がそれほど生じていないため、熱処理に伴う析出物の化学組成の変化が起きていないことが示唆された。

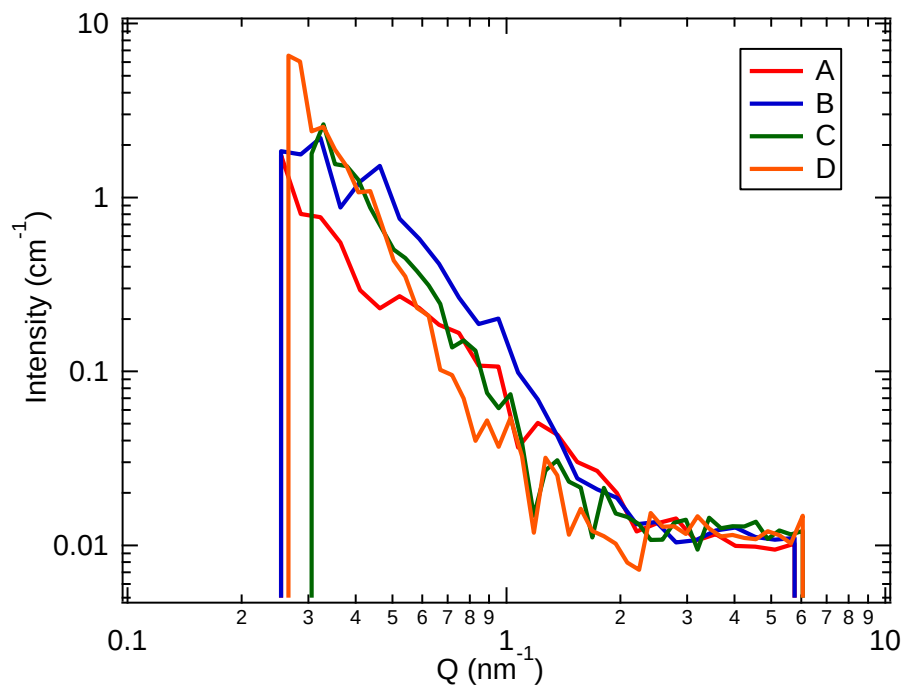


図 4-22 Ti 添加鋼①の SANS 測定結果

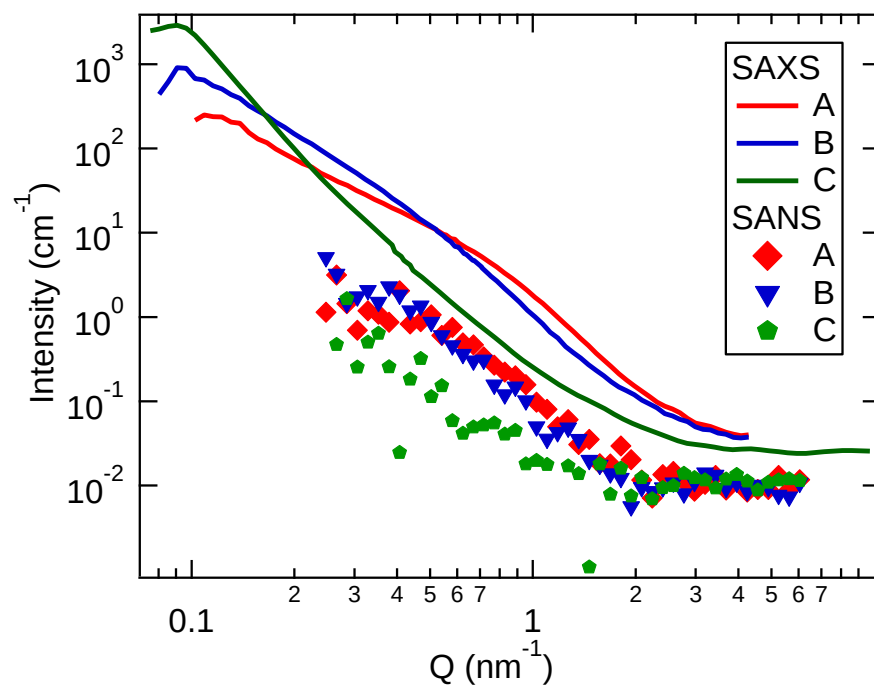


図 4-23 Ti 添加鋼②の SAXS/SANS 測定結果

4.3.2. Ti 添加鋼③

Ti 添加鋼①と②で Ti 添加鋼の評価を行うことが可能ことがわかったので、組成、熱処理の両方を変えた試料についても SANS 測定を行った。

A と D は 12 時間と 6 時間、B と C は 3 時間の測定である。図 4-24 に結果を示す。Ti 添加鋼①と②の測定時に比べ、S/N 改善後の測定のため、①と②に比べ散乱強度が数分の一程度しかない本系の試料でも良い統計での測定が実現できている。このように、SANS 測定結果が試料毎に大きく異なっていることが分かり、その析出物のサイズ・量と化学組成の変化を捉えることが出来ている。

また、iANS で同時測定した透過率の測定結果について、図 4-25 に示した。ここでは、Ti 添加鋼①と③の結果を示した。これら 2 鋼種では析出物挙動だけでなく、集合組織にも違いがあることがこの結果から示唆されており、①のほうがより集合組織が発達していることが示唆されている。また、Ti 添加鋼の①と②で似通った結果が得られた。

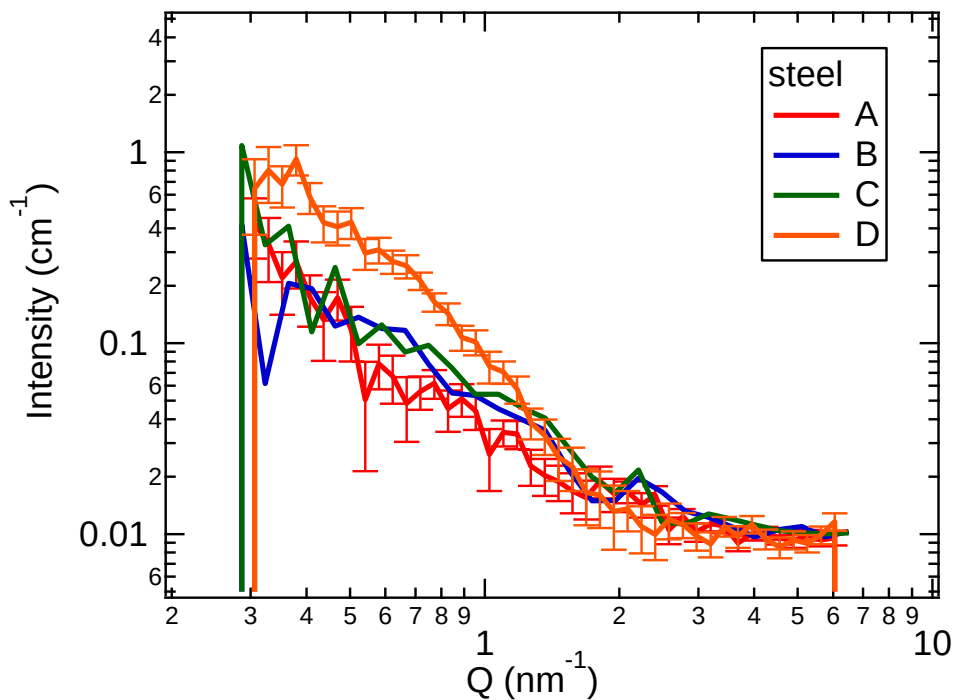


図 4-24 Ti 添加鋼③の SANS 測定結果

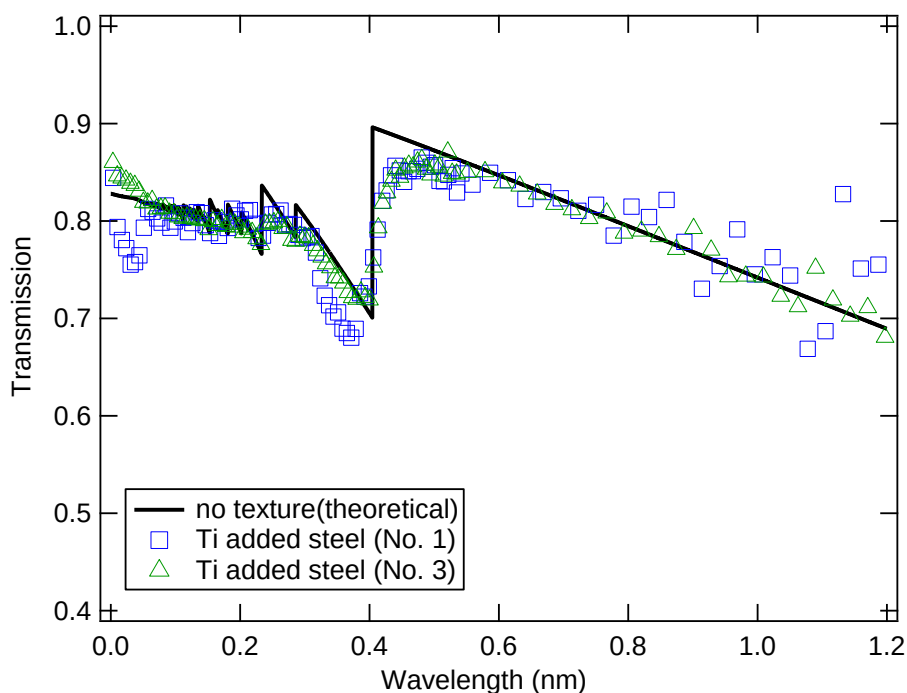


図 4-25 Ti 添加鋼①と③についての透過率測定結果の比較

4.3.3. V 添加鋼

Ti 添加鋼と同様に、V の添加により鋼中にバナジウム炭化物の析出が予想される鋼種についても評価を行った。V 添加を行った際には VC や V_4C_3 の形成が予想されるが、Ti 添加時の TiC に比べ、その鉄中の SANS コントラストは半分程度となるため、TiC よりも若干測定が難しく、統計が悪くなる。

試料サイズが 12 mm ϕ であり、ビームサイズは 10 mm ϕ での測定で、各試料 6～8 時間の測定結果である。

測定は同一組成の鋼種について、熱処理条件が異なる試料を用意し、測定を行った。図 4-26 に iANS による SANS の測定結果（核散乱成分）を示す。熱処理条件が異なると、SANS のプロファイルに違いが現れており、A、B 条件に比べ、C 以降では徐々に散乱強度が高くなっている変化が確認できる。これは、熱処理条件に伴うバナジウム炭化物のサイズ、量が増えていることに対応している。図 4-27 に図 4-26 の結果を用いて、SAXS では A 条件の結果を BG として他の条件から差し引き、SANS については B 条件の結果を BG として他の条件から差し引いた結果得られた、析出物由来と考えられる SAXS/SANS プロファイルの結果を示す。SAXS/SANS 比が D、E、F 条件の 14.5 程度という結果に比べ、C 条件の試料では 5 前後と大きく異なっており、その化学組成が異なっていることを示唆している。

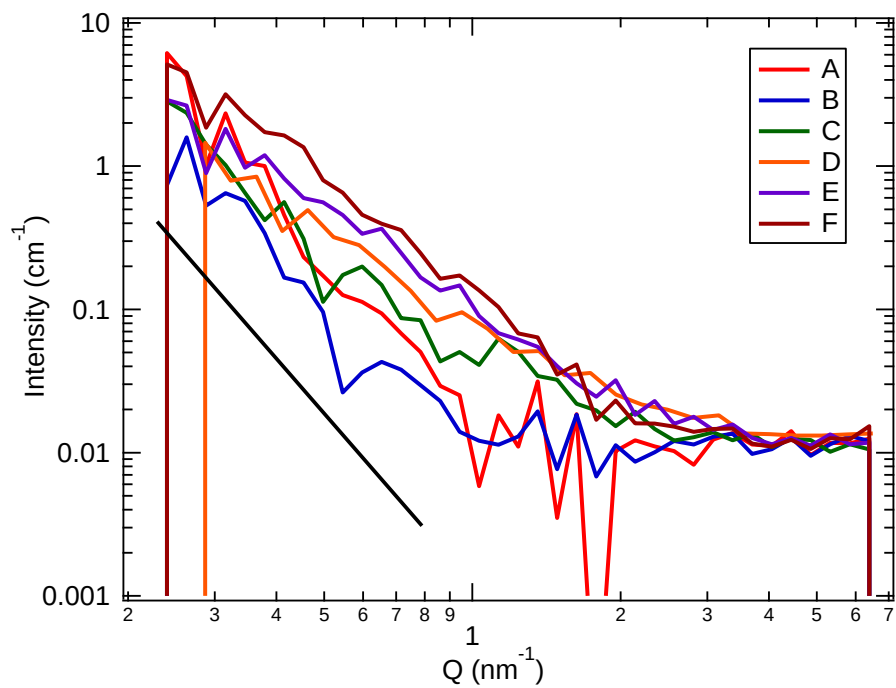


図 4-26 V 添加鋼の熱処理条件ごとの SANS 測定結果

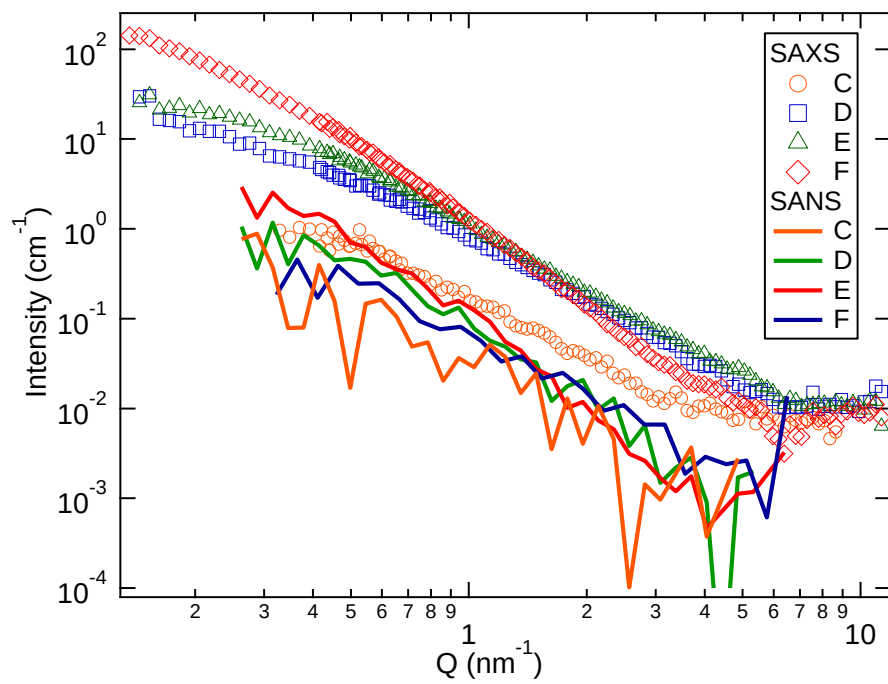


図 4-27 V 添加鋼の析出物のみの SAXS/SANS 測定結果、C 条件のみ他の条件に比べ SAXS/SANS 比が明らかに小さくなっていることが分かる

4.3.4. Nb 添加鋼

これまで紹介した Ti、V 添加鋼に比べると、Nb 添加鋼の測定は、SAXS 法、SANS 法のどちらでも解析が難しい。SAXS の場合、鉄鋼材料中の NbC 析出物は、電子密度がほぼ同じになるためコントラストがほとんど無くなり、測定が出来ない。また、SANS でもそのコントラストは、TiC や VC に比べ 1 桁程度小さく、測定が難しい。そのため、通常は SANS の磁気散乱を使い、非磁性/強磁性のコントラストによる測定を行う[31]が、それでもコントラストはそれほど高くなく測定が難しい Fe 中の TiC のコントラストが $4.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-4}$ なのに対し、 α 鉄中の非磁性/強磁性コントラストは $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-4}$ 程度となっており、そのコントラストは高くない。そのため、研究開始直後には iANS の S/N が悪く、NbC 析出物由来の SANS シグナルの測定がうまく行かなかったが、S/N 改良後の実験によって iANS での SANS 測定に成功した (3 章の S/N で紹介した例)。

化学組成の異なる 2 鋼種に対して、熱処理条件の異なる 5 試料の測定を行い、その組成違いに伴う析出物のサイズ・量の変化を捉えることを目的として測定を行った。磁気散乱を重視した測定を行うため、PSD 検出器の長軸方向と磁場印加方向を直交させた条件で測定を行った。測定時間は各試料 6~7 時間であった。この測定は本研究の中でも最新の結果であり、散乱測定・透過率測定について高い再現性が得られている。Nb 添加鋼②の透過率測定の結果を図 4-28 に示した。各熱処理条件の結果はよく一致しており、再現性の高い測定が出来ていることが分かる。

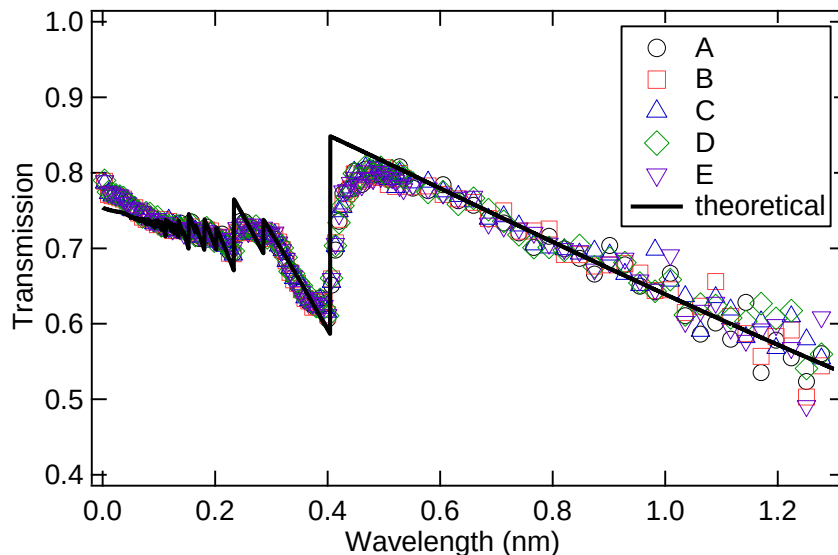


図 4-28 Nb 添加鋼②についての各熱処理条件での透過率測定の結果比較

図 4-29 に Nb 添加鋼①の、図 4-30 に Nb 添加鋼②の磁気+核散乱の測定結果を示した。極めて小さな違いであるが、Nb 添加鋼①と②では、図中の B の条件における析出状態が異なっており、①では C と殆ど同じ、②では A と B の中間の状態にあることが分かり、添加元素の違いに伴う析出挙動の違いを観測できている。この結果は化学分析の結果とも一致している。

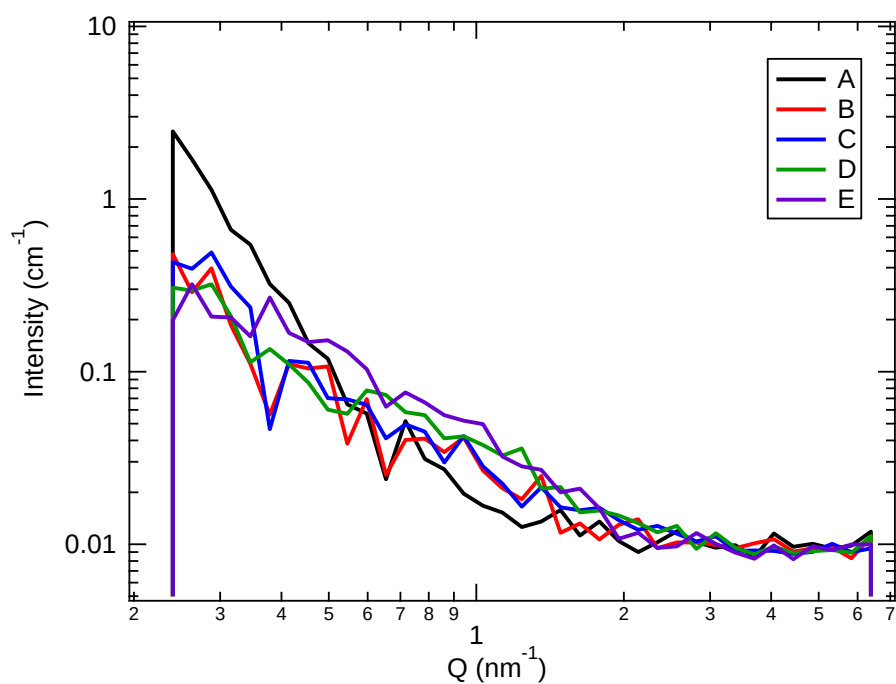


図 4-29 Nb 添加鋼①の各熱処理条件 SANS 測定結果（磁気+核散乱）

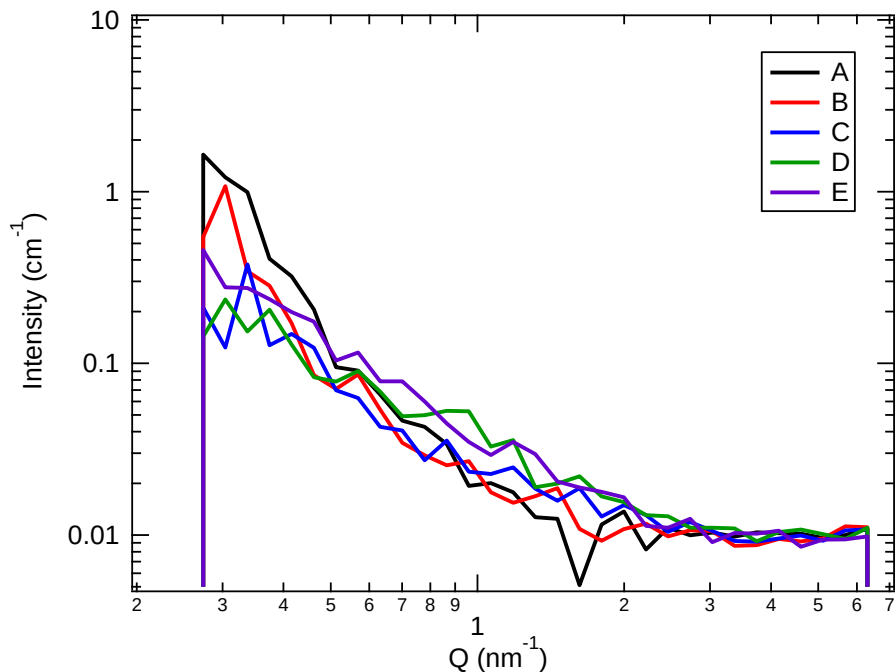


図 4-30 Nb 添加鋼②に対しての各熱処理条件での SANS 測定結果（磁気+核散乱）

4.3.5. ODS 鋼

酸化物分散強化(Oxide Dispersion Strengthening: ODS)鋼は、高速増殖炉や、次世代軽水炉、核融合炉など、高照射場・高温下で強度を維持することを目的に作成された材料である。一般的な Cr 系ステンレスに、酸化イットリウム Y_2O_3 の粉末や、添加元素として W と Ti などに加え、メカニカルアロイングを用いて、物理的に酸化イットリウム(基本は $Y_2Ti_2O_7$)を数 nm まで微細化させた上で分散させることで、分散強化を図っている。メカニカルアロイングによる分散のために、イットリウム酸化物は非整合状態で存在する上に、数 nm と極めて微細であることから、世界的に小角散乱法による評価が実施されている[34, 41]。

図 4-31 は Y_2O_3 の添加量ややその他元素を少しずつ変えることで、 Y_2O_3 の析出量を変化させたものの SANS 測定結果である。それぞれ測定時間は 8 時間から 12 時間であり、統計はこれまでの試料に比べ良くなっている。この中では $18P > 17P > 15P$ という析出量の変化が予想されており、常温での強度は 18P がもっとも優れていた。SANS 測定の結果からは、変化量は小さいものの 18P の散乱強度が他よりも高く、より Q が大きい方にシフトしていることが確認出来ており、ここから 18P については析出物の量が多く、より微細化しているような傾向が見える。17P と 15P については、SANS 測定結果では有意な差が見られなかった。ODS 鋼では、メカニカルアロイングの過程でイットリウム酸化物内に他の元素が入り込むため、プロセス・組成によって析出物の化学組成が異なり、SANS 法単独での決定が

難しい。本系については、SAXS 法と併用した ACV 解析を行うことで、イットリウム酸化物の正確な化学組成を決めた上での数密度・体積分率の評価を目指し、研究を進めている段階である。

また、図 4-32 は ODS 鋼に窒素を添加したタイプの試料の SANS 測定結果である。各試料 7 時間の測定を行った。これら B3、C3、D3 はそれぞれ焼鈍温度を 1200 °C、1250 °C、1300 °C と変えた試料である。図 4-32 からは、B3、C3、D3 の順に Q が小さい方へのシフトが起き、そのサイズが大きくなっていることが分かり、焼鈍温度の高さと、イットリウム酸化物の粗大化が対応していることを確認できている。

図 4-33 には、ODS 鋼の各鋼種についての透過率測定から算出した断面積の結果を示した。すべての試料で集合組織の影響が見られる中、特に窒素添加タイプの B3、C3、D3 では強い集合組織の影響が見られた。図 4-33 には、15P、18P と D3 の結果を示したが、D3 には強い集合組織の影響（板面に{111}が発達していると考えられる）が存在することが分かる。

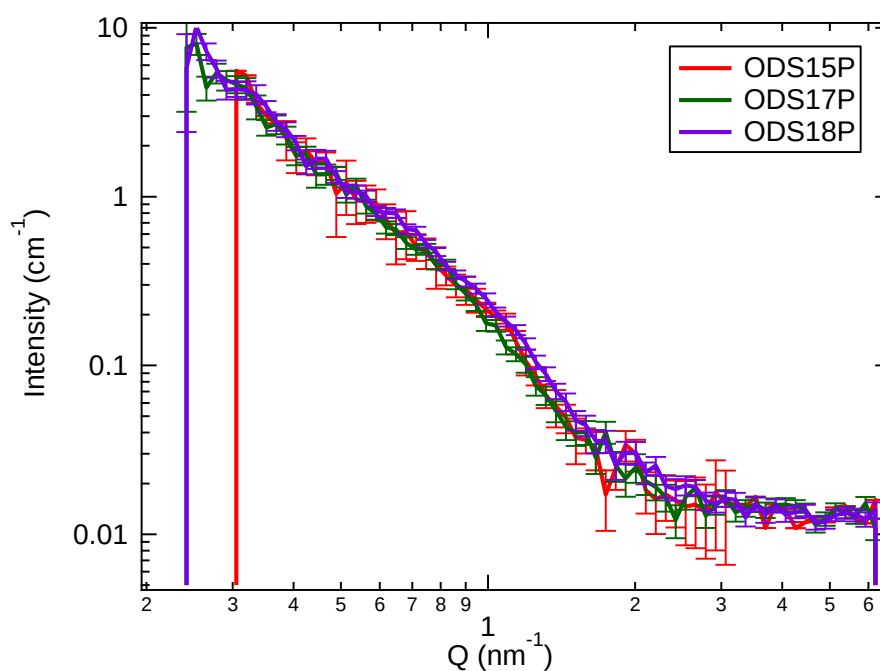


図 4-31 イットリウム析出物の存在量の違う鋼種での SANS 測定結果の比較

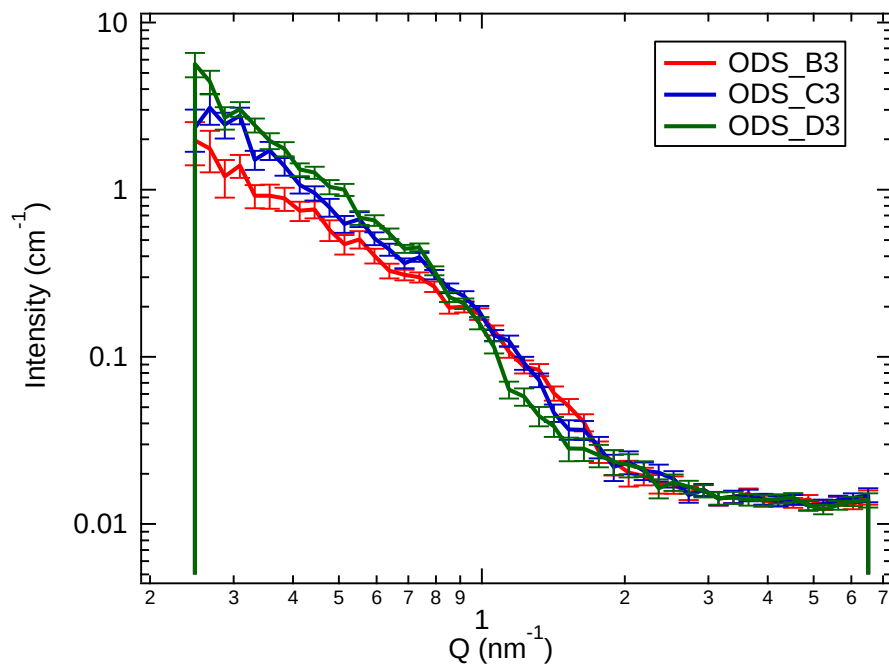


図 4-32 12Cr-ODS 窒素添加材の焼鈍温度の違いによる析出物サイズの違いの観測例

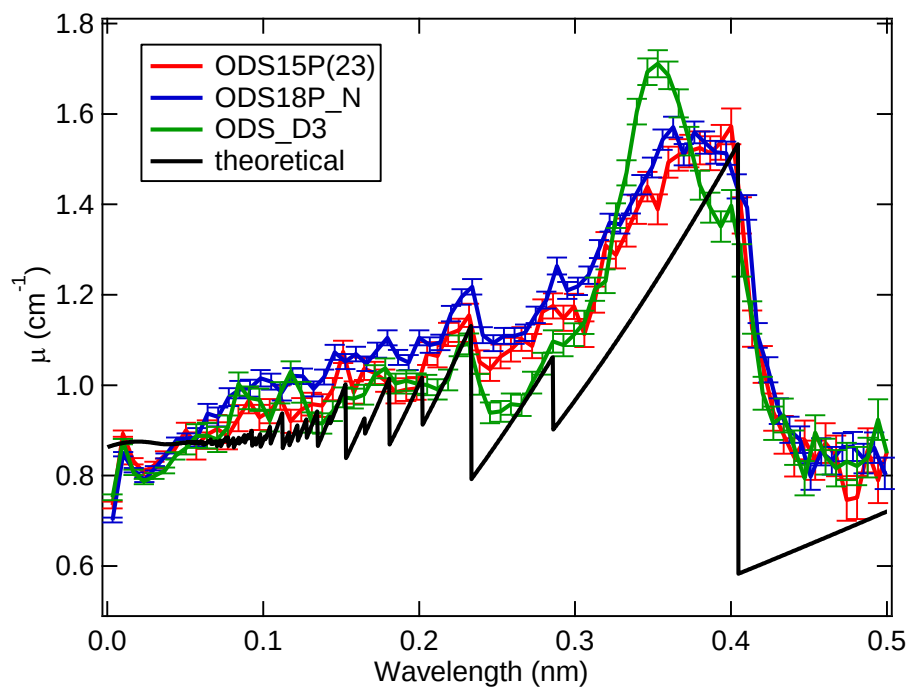


図 4-33 ODS 鋼の各鋼種についての透過率測定から算出した断面積の結果

4.3.6. 析出硬化ステンレス

析出硬化ステンレスの測定も行った。析出硬化ステンレスは NiAl や Ni_3Ti などの金属間化合物を分散させることで析出強化を図ったステンレス材である。この系では、合金に二種の金属間化合物の組み合わせで添加を行っており、測定を行った 4 つで、二つの存在比が連続的に変化している。その定量評価が可能かの検討を行った。

各試料測定時間は 3 時間程度であったが、iANS の改良がほぼ終了した段階での測定であるため、良い統計での測定が出来ている。この鋼種では強力な核散乱と磁気散乱が観測されたため、その結果が分かる二次元画像を図 4-34 に、最終的な散乱曲線の結果を図 4-35 に示した。図 4-35 では核散乱の結果と、磁気+核散乱の測定結果から核散乱成分を差し引いた、純粋な磁気散乱の結果を示している。

図 4-35 から分かるように、磁気散乱強度が殆ど変化していないのに対し、核散乱強度が大きく変化している。このことは磁性・非磁性コントラストによる磁気散乱成分が変化していないことが、析出物全体としてのサイズ・量はそれほど変化していないことを示しており、核散乱成分の変化は、その中の析出物の種類が異なり、コントラストが変化していることに対応している。

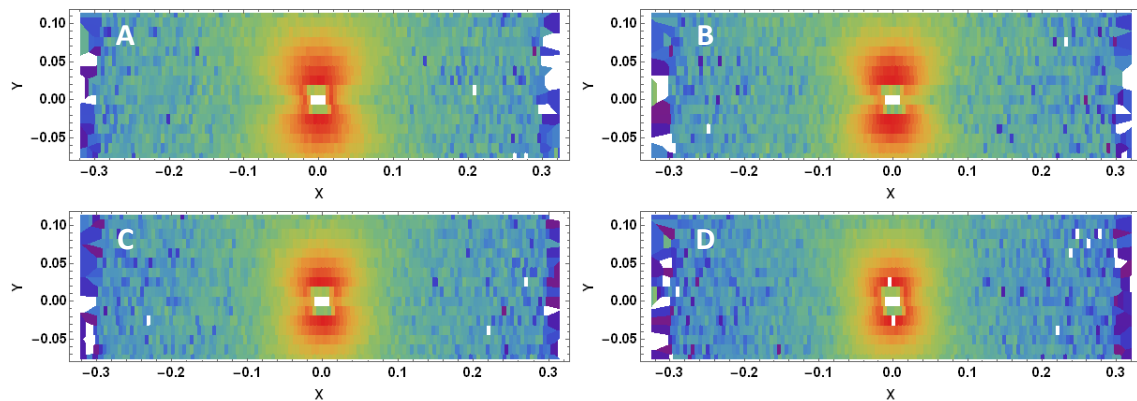


図 4-34 SANS 測定結果の 2 次元画像

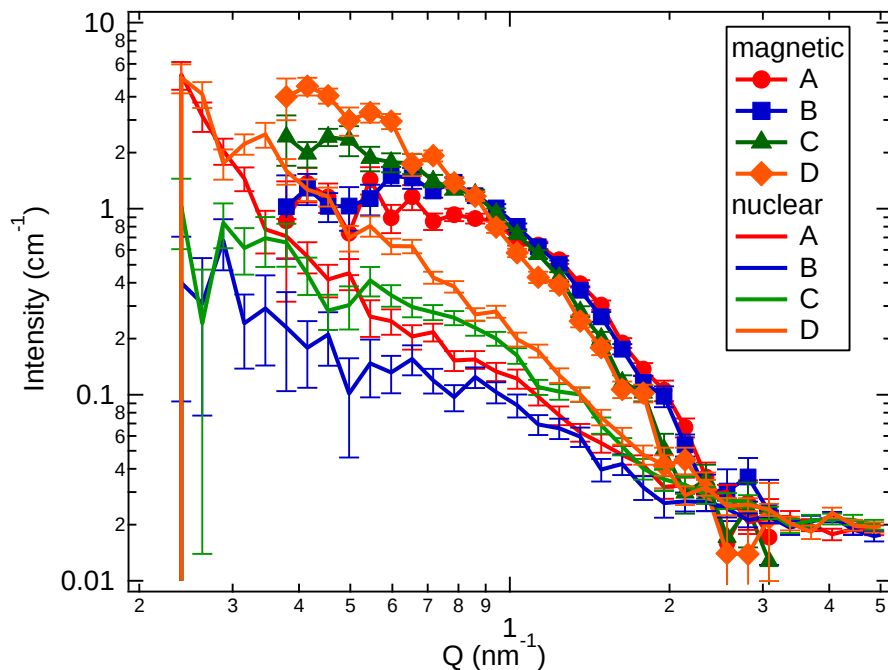


図 4-35 析出硬化ステンレスの SANS 測定結果

4.3.7. バブル分散強化合金、BDS-Cu の評価

バブル分散強化合金、ここでは銅を使ったものは、銅母相中にポリメチルメタクリレート (PMMA) の粒をメカニカルミリングによって高密度に分散、ガス化させ、数 nm 程度のナノバブルを均一分散させることで強化を測った合金である。図 4-36 にその TEM 写真を示す。バブルは非整合状態に存在しているため、図 4-36 でも分かるように、このナノバブルは、TEM ではオーバー/アンダーフォーカス条件でしかコントラストがつかなかったため解析が難しく、定量評価を行うために小角散乱法による評価を行った。本研究の成果は既に SAXS 法によって解析した結果[105]が出ているが、ここではこの研究に先立って行われた iANS による SANS の結果を紹介する。

iANS を使用した SANS 測定は、試料は 13 mm ϕ 、厚さ 2 mm で、比較材の Pure-Cu 材と BDS-Cu 材をそれぞれ、3 時間と 6 時間の測定時間の条件で行った。結果を図 4-37 に示す。また、SAXS の測定結果についても示してある。試料内に別の相(CuO と推定している)の存在があるため、SAXS 結果単独での解析は難しかったが、iANS での SANS 測定によって、ナノバブルに由来する散乱を明瞭に得ることが出来たため、SAXS で low-Q 側に出ている散乱強度差を BG と仮定することで、SAXS による定量解析が出来た[105]。

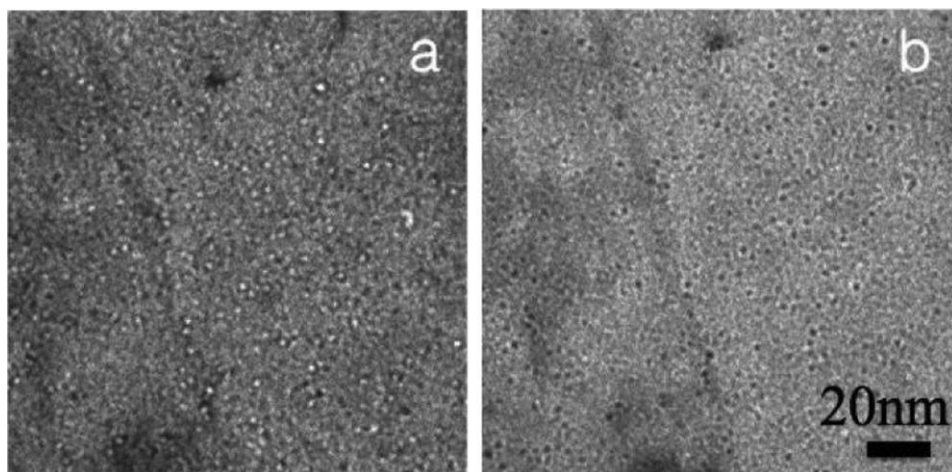


図 4-36 BDS-Cu の TEM 像 (a: アンダーフォーカス、b: オーバーフォーカス) [105]

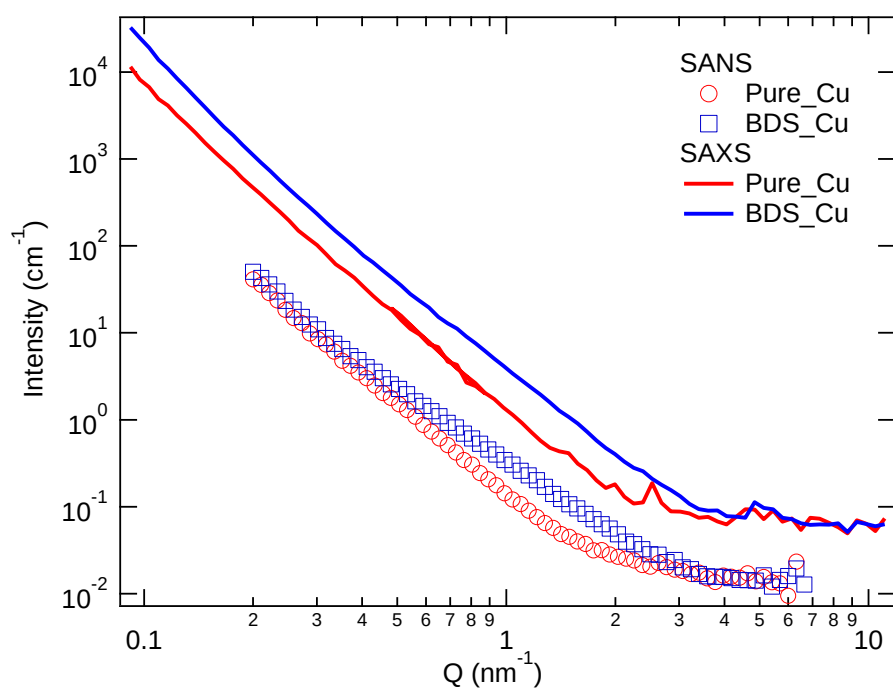


図 4-37 BDS-Cu の SANS/SAXS 測定結果

4.3.8. Ni 合金

Ni 合金中の析出物の定量評価を目指して解析を行った。組成が異なる 2 種の試料に対して、熱処理条件を変えた試料をいくつか用意し、その組成違いに異なる析出挙動の違い、熱処理条件による析出物のサイズ・量的な違いの定量評価を目指して測定を行った。

この合金では磁気散乱の影響が無いため、円環平均処理を行った結果である。ビームサイズは 10 mm ϕ での測定で、各試料測定時間は Ni 合金①は 5 時間、Ni 合金②は 7~8 時間である。図 4-38 に Ni 合金①の各熱処理条件での SANS 測定結果、同じく図 4-39 に Ni 合金②の各熱処理条件での SANS 測定結果を示した。

図 4-38 と図 4-39 を比べて分かるように、2 種の合金でのそれぞれの熱処理条件での散乱曲線の形状はほぼ完全に一致しており、化学組成を変えても基本的な析出物の挙動が変わらないことが分かった。また、B と C の時効条件は同じだが、B 材の方が $Q=0.5\sim 1\text{ nm}^{-1}$ 辺りで強度が高くなっていることが分かる。この 2 種では、それより前の熱処理条件が異なっており、それにより多少ではあるがサイズ分布に違いが生じ、B 材のほうがより小さい析出物を含んでいることが分かる。また、B と E は全く異なる熱処理条件だが、SANS 測定から見える析出物は殆ど同じような状態にあることを示唆している。

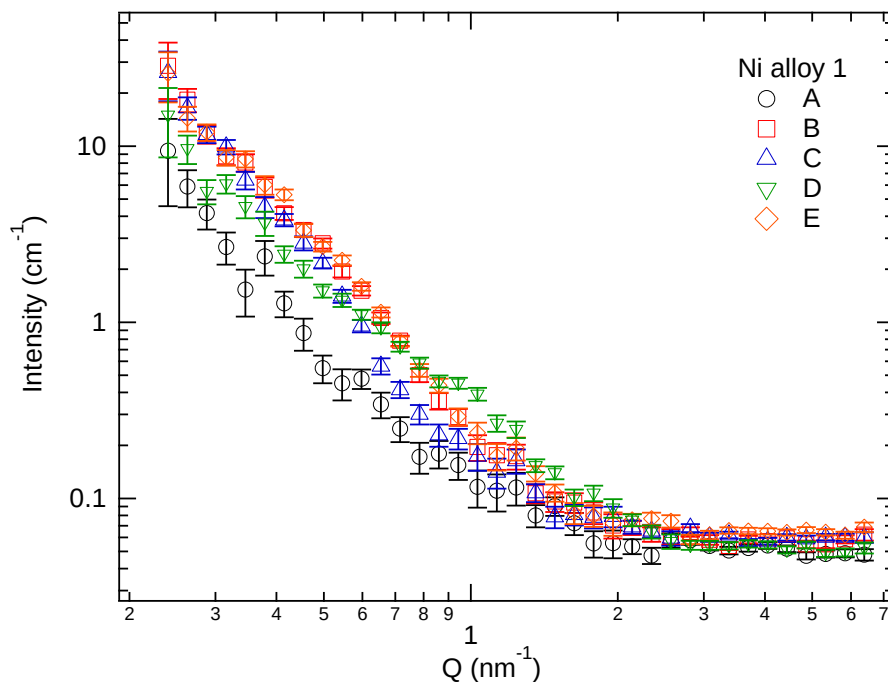


図 4-38 Ni 合金①の SANS 測定結果

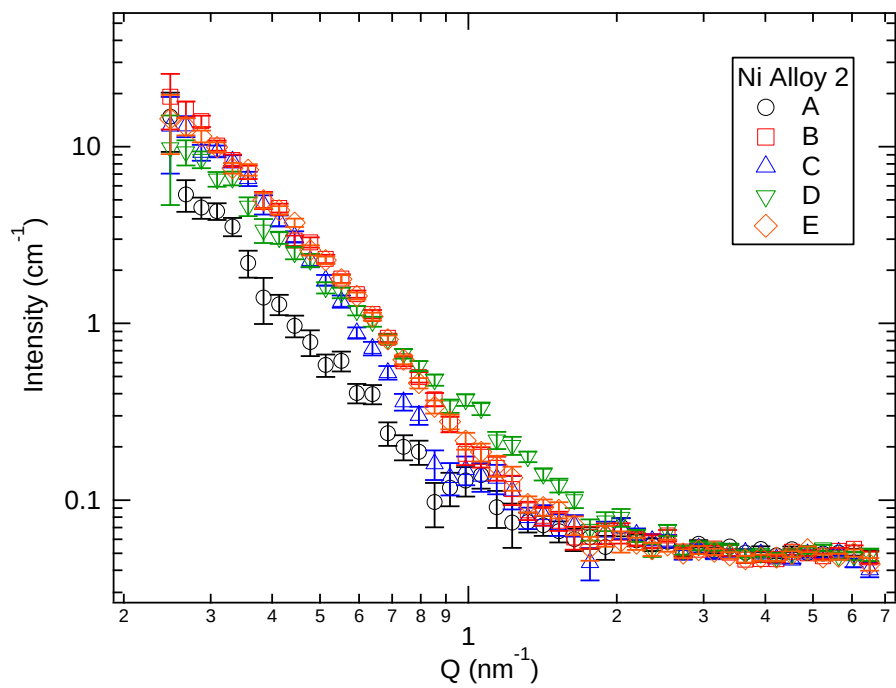


図 4-39 Ni 合金②の SANS 測定結果

4.4. 非金属材料の SANS 測定結果

iANS の金属材料以外への適用性を確認するため、いくつか非金属材料についても測定を行った。これまで測定を行った試料では、double Bragg Scattering の影響が見られておらず、波長レンジは 0.07~1.3 nm となっている。

4.4.1. CFRP の評価

この CFRP は SAXS 装置の窓材として使用しているものである。十字方向に繊維が編み込まれた CFRP である。iANS の金属材料以外の応用可能性を検証する一環として、CFRP 材の SANS 測定結果がどのようなものになるかを確認するために測定を行った。

測定時間は 1 時間であり、繊維方向は検出器の短軸と長軸に合わせて設置して測定を行った。まず、2 次元画像の結果を図 4-40 に示す。繊維方向に対応したストリーク状の構造が見られ、炭素繊維に由来すると考えられる散乱が得られている。

また、図 4-41 に円環平均したもの、ストリーク領域を取り出したもの、ストリーク部のみを除いた結果を示した。ストリーク部の散乱は炭素繊維由来であると考えられるため、このように何らかのナノ構造が存在し、それを反映した SANS 測定結果を得ることが出来た。

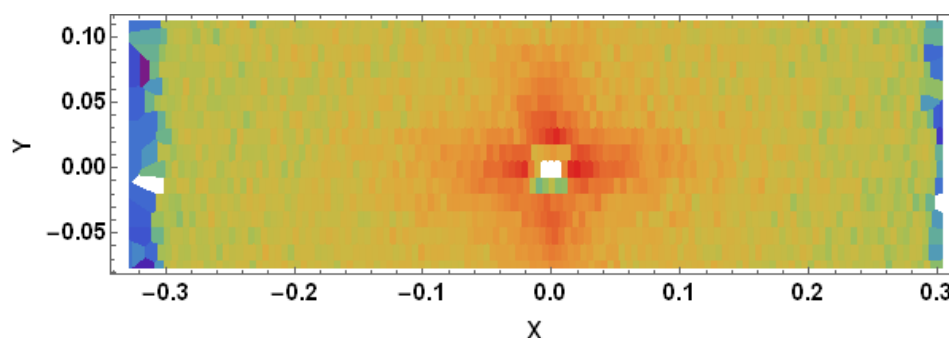


図 4-40 CFRP の SANS 測定結果 (2 次元画像)

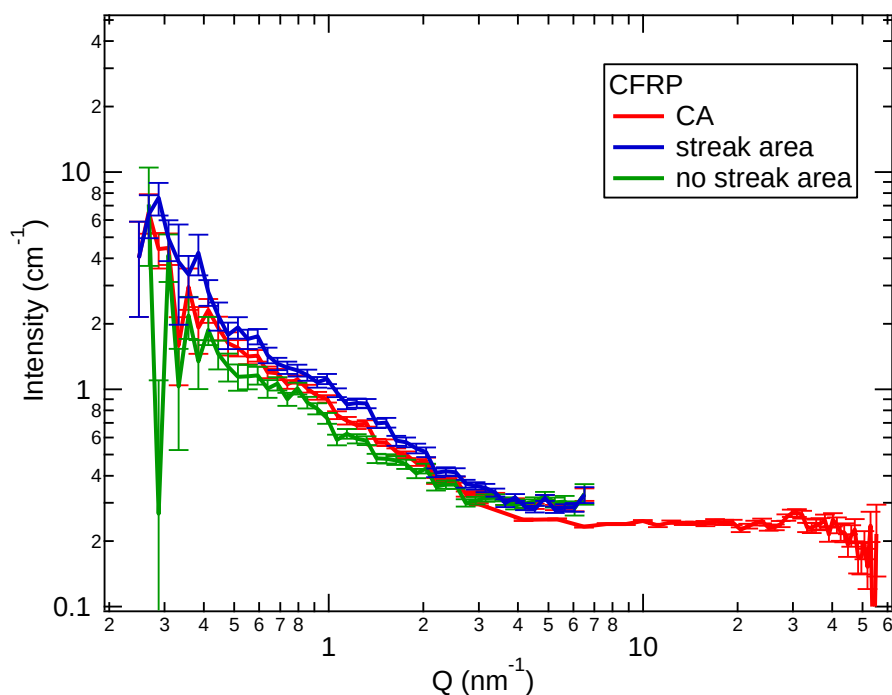


図 4-41 CFRP の SANS 測定結果

4.4.2. 粘土材料の評価

4.4.3 にコンクリート材の評価結果を載せたが、その測定に先立って iANS でこのようなセメント・コンクリートの測定が可能かの検討のために、粘土材料の粉末状態での測定を行った。Ca モンモリロナイトと Na モンモリロナイト、カオリナイトの粉末の測定を実施した。試料は 1000 系アルミで作成した容器に封入して測定を行った。窓厚は 0.5 mm であり、このセル由来の BG は empty と殆ど変わらないことを確認してある。各試料測定時間は 2 時間程度である。

図 4-42 に iANS で測定された結果の全体を、図 4-43 は、低角に確認された回折ピークについて拡大した結果を示した。小角散乱挙動としては、Porod 領域の Q^{-4} 依存性が見えているだけだが、高角側に何らかの周期構造に由来する Bragg Peak が確認できている。

iANS の特長として、検出器は 20 cm × 60 cm とコンパクトなものであっても、短い L_2 とパルスの広い波長領域を活用することで、このような広い Q 領域の同時測定が可能であり、その有用性を示す一例である。

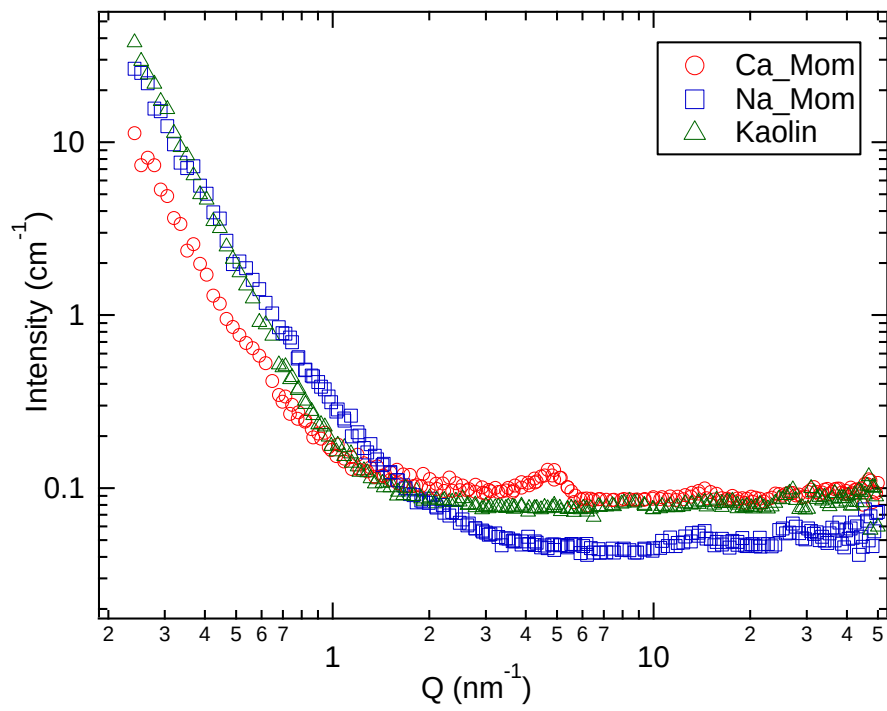


図 4-42 粘土粉末の SANS 測定結果

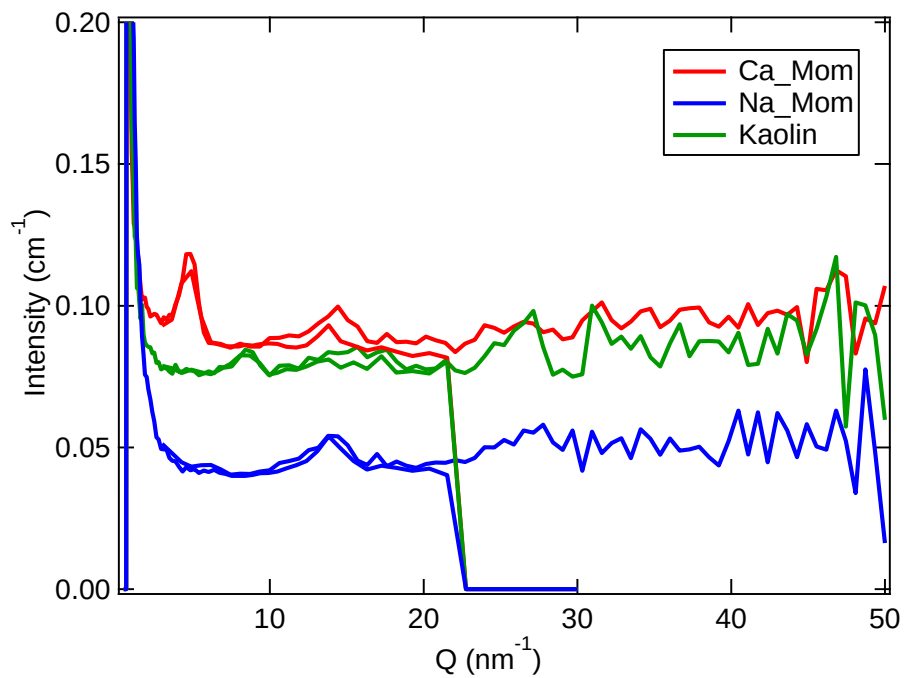


図 4-43 粘土粉末の低角回折部の拡大図

4.4.3. コンクリート材料の評価

コンクリート材料は、SANS 法での評価例もいくつかあり[106]、中性子の高い透過力、水素・重水素への感度から、今後の SANS 測定の適用拡大が期待される材料の一つである。今回は、iANS の適用可能性を検討するため、乾燥状態の異なるコンクリート試料 2 種に対して、SANS シグナルの違いが生じるかの検討を行った。

測定時間は各試料 1 時間である。コンクリートは通常の方法で作成したもので、重水置換は行っていない。図 4-44 に SANS 測定結果を示す。今回のコンクリートは重水置換を行わなかったため、水素由来の incoherent 成分が強く存在していた。そのため図 4-44 の結果は、Shibayama 法[107]による簡易的な非干渉性散乱の除去を行ったものである。Shibayama の方法では元々波長依存性の考慮をおこなっていないが、今回のコンクリート材料に対しては、冷中性子領域(0.4~1.3 nm)の結果しか正しく除去できなかったため、その波長帯を使った結果のみを示している。

図 4-44 から分かるように、乾燥状態によって SANS 測定の結果に違いが観測出来ている。dry 状態では、 $I \propto Q^{-3}$ の依存性があるが、wet 状態では $Q=0.5 \text{ nm}^{-1}$ 付近から散乱曲線に変化が生じており、何らかの不均質構造の存在が示唆されている。

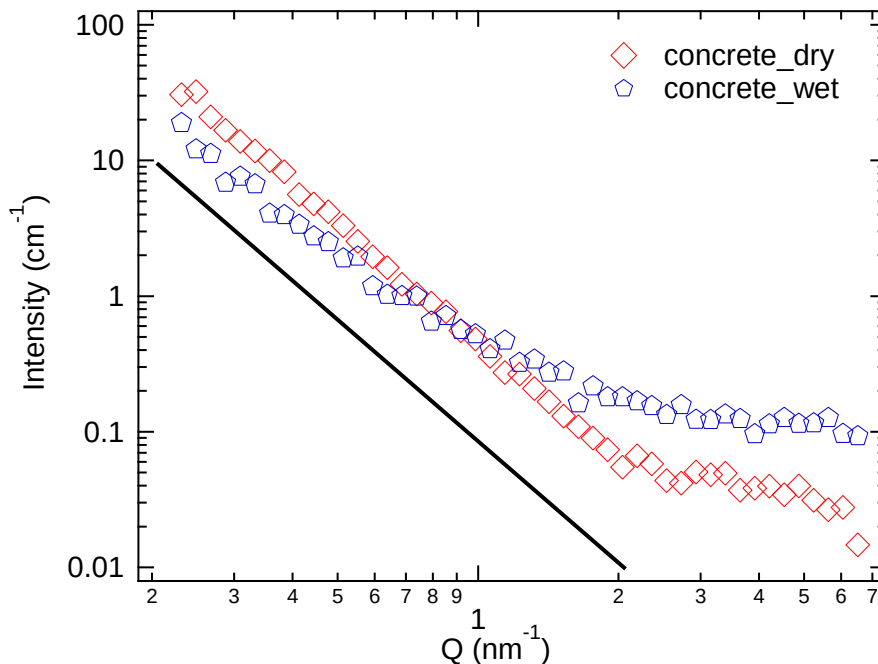


図 4-44 乾燥状態が異なるコンクリート材料の SANS 測定結果、黒線は $\propto Q^{-3}$ を示す

4.5. まとめ

ここでは、開発した iANS の実用性について、高窒素マルテンサイトステンレス鋼と 7000 系アルミニウムの HPT 加工材に対する ACV 解析と、様々な試料種に対する網羅的測定によって検証を試みた。

高窒素マルテンサイトステンレス鋼の測定結果では、iANS による測定結果について、先行研究での測定例とも比較し、よい再現性が得られていること、また本研究の data reduction 研究と S/N 改良によって、測定結果が改善していることを確認できた。また、550 °C 以上の焼戻し温度での析出物については、その相が $M_7(C, N)_3$ である可能性が高く、安定相である Cr_2N や $Cr_{23}C_6$ の形成が起きていないことが推測された。

7000 系アルミニウムの HPT 加工材については、iANS 単体では測定 Q 領域が足りなかったが、J-PARC iMATERIA の測定結果を iANS の結果で検証の上、絶対強度化し、解析を行うことが出来た。特に豊田中研が開発した試験材については、その析出物挙動が 7075 合金とは大きくことなること、そしてその析出物相・組成も異なる可能性が高いことが分かった。

両 ACV 解析を行う中で、どちらについても現状での iANS による SANS 測定の確度では、析出物候補からの絞り込みは可能であるものの、置換元素の考慮を行うには不十分な精度であり、より高統計の測定が必要であることが分かった。

様々な試料種に対する測定結果では、鉄鋼材料では、コントラストが大きく異なる Ti 添加鋼、V 添加鋼、Nb 添加鋼について測定し、その全てで熱処理条件ごとでの析出物の挙動変化を捉えることが出来た。また、Ni 合金や Cu 合金の試料でも SANS 測定に成功し、種類を問わない金属材料の測定が可能であることを実証した。さらに、非金属材料についてもいくつか測定を行い、その有用性を確認した。

5. まとめ

5.1. 全体のまとめ

5.1.1. TOF-SANS の data reduction について

まず、TOF-SANS の Data reduction については、これまでの研究で行われてきた補正内容を網羅的にまとめ、その是非を検討した。その中で、データ処理の演算式の修正と、補正パラメーターの確度向上を主とした改善を図った。補正パラメーターの確度向上には、透過型ビームストッパー法による入射スペクトル・透過率の補正方法を導入し、特にその測定値の確度について詳細な検討を行うことで、高い確度の補正を実現した。データ処理の演算式については網羅的なレビューによって正しい手順の抽出をした上で、BG 成分の定量的な分析を行い、blocked beam 補正を導入することで補正式の改良を行った。

また、これまで論文等で導出例が無かった、TOF-SANS 装置での誤差伝搬について具体的な計算方法を求めた。

5.1.2. iANS の開発について

小型加速器中性子源施設での SANS 測定の実用化を目指し、目的を特化させることで高強度化を図った TOF-SANS 装置 iANS を開発した。iANS の実用化にあたり、その設計コンセプト、確度の高い data reduction 手法と、S/N 改善が重要なポイントとなった。

設計コンセプトとしては、金属材料の数 nm の析出物解析に特化した設計を施すことで、大きな強度の利得を実現し、小型加速器中性子源施設での SANS 測定を可能にした。また、Data reduction では 2 章でまとめた知見のもと、特に透過型ビームストッパー法による確度の高い入射スペクトル補正と透過率補正を実現し、高い確度の結果を得ることが出来た。S/N 改善については実験的な試行錯誤を中心に遮蔽改良を行い、また BG 補正についても正確に行ったことで、比較的強度の低い試料でも SANS 測定が行えるようになった。

iANS での測定データは、Glassy Carbon やベヘン酸銀などの標準試料の測定結果から、高い確度での測定・data reduction が行えていることが分かった。また、monochro-SANS 装置として韓国の HANARO 原子炉との比較実験を行い、その絶対強度についても良い確度が得られていること、金属材料の測定結果も正しく得られていることが分かった。

5.1.3. iANS による金属材料の評価について

開発した iANS を使用し、様々な金属材料・非金属材料中の異なる強度レベル・状態にあ

る析出物・不均質構造の SANS プロファイルの違いを観測出来ており、その測定能力が実用レベルにあることを証明した。また、その中でも高窒素マルテンサイトステンレス鋼と Al 合金に関しては、ACV 法を用いた未知構造の析出物の化学組成推定も行い、それぞれについて候補の絞り込みに成功した。

5.2. 今後の TOF-SANS 装置の開発の方向性

5.2.1. 概論

原子炉施設は世界的にも縮小傾向にある中で、中・小型加速器中性子源施設が注目されている。このような施設が増える中で TOF-SANS 装置はこれからも増加する可能性が高く、本研究の Data reduction に関わる知見はこの発展に貢献することが期待できる。また、その中でも小型加速器中性子源施設での SANS 測定については、iANS 開発での経験が非常に重要なものになると考えられる。

また、本研究によって、測定対象を数 nm 程度の構造に特化することで高強度化を図った iANS 方式でも多くの金属材料の評価に使用することが可能であること、そして未知構造の ACV 解析にも成功したことで、その有用性が証明された。iANS 方式の利点の一つは、その小ささにあり、5 m 程度、もしくはより小さくすることも可能であると考えられる。そのため、今後測定例を増やして信頼性を上げて行く中で、大型施設での多段設置などの可能性がある。

また、本研究の中でも少しずつ言及したが、TOF-SANS 装置のデータ処理、装置工学における技術的課題はまだ多く残っており、データリダクションの中での分解能関数の除去など取り組むべき課題はまだ多くあると考えられる。

5.2.2. iANS について

4 章での高窒素鋼での測定結果から示唆されたように、磁場強度について再検討がいるかもしれない。今後 1 T 程度での測定を行う必要がある。

また、本研究での実験の殆どで、HUNS のモデレーターはメシチレンを使用していた。このことは取扱が用意なメシチレンでも十分な測定が可能であることを示しているが、4 章での高窒素鋼やアルミ合金の ACV 解析での精度の限界から考えると、強度に優れるメタン化が重要であると考えられる。

また、データリダクションについても、致命的ではないが未解決の問題は多くあり、今後測定例の蓄積の中で徐々に解決を図る必要がある。

5.3. 今後の小角散乱法による金属材料解析について

金属材料の小角散乱では、通常の解析でも ACV 法を使ったとしても絶対強度の確度・精度が極めて重要であり、これは他のソフトマター材料とは異なる要求であり、この点の強化が重要となる。本研究での TOF-SANS 法の data reduction の知見は、今後より高い確度の測定結果を得ることに貢献できると考えられる。

ACV 法自体の研究課題として、散乱長密度差の計算時の仮定の仕方について、もう少し研究を進める必要がある。置換元素の存在がある際には、組成変化に伴う格子定数の変化について正確な組み込みをする必要があり、Vegard 則などを利用したより正確な計算コードが必要であると分かった。

また、ACV 法は序論で述べたように、多手法では不可能な、母相内に埋め込まれたままの状態での析出物の化学組成が推定可能な手法であるが、それ故にこのような条件での析出物の状態についての研究まだ進んでいない。特にナノレベルの組織では、母相原子の混入や、その界面状態がどのようになっているかを知るためにも、ACV 解析の測定例を増やす必要がある。

今後測定機会さえ十分に確保できれば、数 nm の析出物を簡易的かつ、解析次第では埋め込まれたままの状態での化学組成推定が可能な SANS 法と ACV 法は、非常に重要な解析手法となる。iANS の開発と本研究で得たデータリダクションの知見がこの発展に貢献することを期待できる。

References:

1 章

- [1] A. Guinier: *Nature*, **142** (1938), 569.
- [2] W. Schmatz, T. Springer, J. Schelten and K. Ibel: *J. Appl. Cryst.* **7** (1974), 96.
- [3] K. Ibel: *J. Appl. Cryst.* **9** (1976), 296.
- [4] B. Jacrot: *Rep. Prog. Phys.*, **39** (1976), 911.
- [5] D. I. Svergun and M. H. J. Koch: *Rep. Prog. Phys.*, **66** (2003), 1735.
- [6] L. Cser: “Neutron Scattering for the Analysis of Biological Structures”, Brookhaven Symposia in Biology, No. 27, edited by B. P. Schoenborn, pp. VII: 3-23. Brookhaven National Laboratory, Upton, NY. (1976).
- [7] D. F. R. Mildner and C. G. Windsor: *Nucl. Instr. and Meth.*, **166** (1979), 125.
- [8] C. S. Borso, J. M. Carpenter, F. S. Williamson, G. L. Holmblad, M. H. Mueller, J. Faber, Jr., J. E. Epperson and S. S. Danyluk: *J. Appl. Cryst.*, **15** (1982), 443.
- [9] Y. Ishikawa, M. Furusaka, N. Niimura, M. Arai and K. Hasegawa: *J. Appl. Cryst.*, **19** (1986), 229.
- [10] P. Thiagarajan, J. E. Epperson, R. K. Crawford, J. M. Carpenter, T. E. Klippert and D. G. Wozniak: *J. Appl. Cryst.*, **30** (1997), 280.
- [11] P. A. Seeger and R. E. Hjelm, Jr: *J. Appl. Cryst.*, **24** (1991), 467.
- [12] R. Heenan, J. Penfold and S. M. King: *J. Appl. Cryst.*, **30** (1997), 1140.
- [13] Y. M. Ostanevich, *Make. Chem. Macr. Symp.*, **15** (1987), 91.
- [14] J. P. Cotton and J. Teixeira: *Physica B*, **136** (1986), 103.
- [15] C. D. Dewhurst, I. Grillo, D. Honecker, M. Bonnaud, M. Jacques, C. Amrouni, A. Perillo-Marcone, G. Manzin and R. Cubitt: *J. Appl. Cryst.*, **49** (2016), 1.
- [16] A. A van Well: *Physica B*, **180 & 181** (1992), 959.
- [17] J. Ilavsky: “SAXS & USAXS in Materials Science”, Lecture materials of Winter School of Synchrotron Radiation, <http://www.spektroskopja.sk/wssr2011/presentations/ilavsky.pdf>, (2011). (accessed, 2017/12/11)
- [18] Y. Funakawa, T. Shiozaki, K. Tomita, T. Yamamoto and E. Maeda: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 1945.
- [19] J. S. Pedersen: *Adv. Colloid and Interface Sci.*, **70** (1997), 171.

- [20] J. S. Pedersen: *J. Appl. Cryst.*, **27** (1994), 595.
- [21] P. Staron, B. Jamnig, H. Leitner, R. Ebner and H. Clemens: *J. Appl. Cryst.* **36** (2003), 415.
- [22] A. Deschamps, F. De Geuser, Z. Horita, S. Lee nad G. Renou: *Acta Mater.*, **66** (2014), 105.
- [23] S. A. Briggs, P. D. Edmondson, K. C. Littrell, Y. Yamamoto, R. H. Howard, C. R. Daily, K. A. Terrani, K. Sridharan and K. G. Field: *Acta Mater.*, **129** (2017), 217.
- [24] N. W. Ashcroft and J. Lekner: *Phys. Rev.*, **83** (1966), 145.
- [25] 大沼正人: 金属ナノ組織解析法, 宝野 和博, 弘津 禎彦 編, アグネ技術センター, 東京, (2006), 319.
- [26] V. Gerold and G. Kostorz: *J. Appl. Cryst.* **11** (1978), 376.
- [27] P. Fratzl: *J. Appl. Cryst.* **36** (2003), 397.
- [28] K. Osamura, H. Okuda, M. Takashima, K. Asano and M. Furusaka: *Mater. Trans. JIM*, **34** (1993), 305.
- [29] K. Osamura, H. Okuda, K. Asano, M. Furusaka, K. Kishida, F. Kurosawa and R. Uemori: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 346.
- [30] A. Deschamps, M. Militzer and W. J. Poole: *ISIJ Int.*, **43** (2001), 1826.
- [31] F. Perrard, A. Deschamps, F. Bley, P. Donnadieu and P. Maugis: *J. Appl. Cryst.* **39** (2006), 473.
- [32] H. Yasuhara, K. Sato, Y. Toji, M. Ohnuma, J. Suzuki and Y. Tomota: *Tetsu-to-Hagané*, **96** (2010), 545. (in Japanese)
- [33] Y. Oba, S. Koppoju, M. Ohnuma, T. Murakami, H. Hatano, K. Sasakawa, A. Kitahara and J. Suzuki: *ISIJ Int.*, **51** (2011), 1852.
- [34] M. J. Alinger, G. R. Odette and D. T. Hoelzer: *Acta. Mater.*, **57** (2009), 392.
- [35] T. Marlaud, A. Deschamps, F. Bley, W. Lefebvre and B. Baroux: *Acta. Mater.*, **58** (2010), 248.
- [36] J. Coakley, V.A. Vorontsov, K.C. Littrell, R. Heenan, N.G. Jones, M. Ohnuma and D. Dye: *J. Alloy Compd.*, **623** (2015), 146.
- [37] J. Coakley, B. S. Seong, D. Dye and M. Ohnuma: *Philos. Mag. Lett.*, **97** (2017), 83.
- [38] D. M. Collins, R. K. Heenan and H. J. Stone: *Metall. Mater. Trans. A*, **42** (2011), 49.
- [39] M.H. Mathon, Y. de Carlan, G. Geoffroy, X. Averty, A. Alamo and C.H. de Novion: *J. Nucl. Mater.*, **312** (2003), 236.
- [40] M. Ohnuma, J. Suzuki, F-G. Wei and K. Tsuzaki: *Scr. Mater.*, **58** (2008), 142.

- [41] M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S. -W. Kim, T. Kaito, M. Inoue and H. Kitazawa: *Acta Mater.*, **57** (2009), 5571.
- [42] ex. L. Q. Chen: *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **32** (2002), 113.
- [43] ex. D. B. Williams and C. B. Carter: *Transmission Electron Microscopy*, 2nd ed., Springer, New York, (2009), 1.
- [44] ex. T. F. Kelly and M. K. Miller: *Rev. Sci. Instrum.*, **78** (2007), 031101.
- [45] Y. Oba, S. Koppoju, M. Ohnuma, Y. Kinjo, S. Morooka, Y. Tomota, J. Suzuki, D. Yamaguchi, S. Koizumi, M. Sato and T. Shiraga: *ISIJ Int.*, **52** (2012), 457.
- [46] C. E. Buckley, H. K. Birnbaum, J. S. Lin, S. Spooner, D. Bellmann, P. Staron, T. J. Udovic and E. Hollar: *J. Appl. Cryst.*, **34** (2001), 119.
- [47] J. G. Barker and D. F. R. Mildner: *J. Appl. Cryst.*, **48** (2015), 1055.
- [48] G. E. Bacon: *Neutron Diffraction*, 3rd ed., Clarendon Press, Oxford, (1975), 206.
- [49] M. Ohnuma: *JSNDI*, **60** (2011), 86. (in Japanese)
- [50] 石田倫教: 小型加速器中性子源に最適化された小角散乱装置 iANS の開発と高窒素マルテンサイトステンレス鋼の構造解析, 修士論文, 札幌, (2015).

2 章

- [51] S. R. Kline: *J. Appl. Cryst.*, **39** (2006), 895.
- [52] Y. Ilavsky: *J. Appl. Cryst.*, **45** (2012), 324-328.
- [53] R. Heenan: canSAS handout “TOF SANS data reduction”, canSAS VIII, Tokai, Japan, (2015), http://www.cansas.org/wgwiki/images/2/2e/canSAS_RKH_handout.pdf (accessed 2018-01-21).
- [54] 長尾道弘, 柴山充弘: ”散乱強度から散乱断面積へ”, *波紋*, **12(No. 1)** (2002), 34.
- [55] L. Karge, R. Gilles and S. Busch: *J. Appl. Cryst.*, **50** (2017), 1382.
- [56] R. P. Hjelm, Jr: *J. Appl. Cryst.*, **21** (1988), 618.
- [57] 能田洋平: private communication.
- [58] Anna Sokolova: private communication.
- [59] G. D. Wignall and F. S. Bates: *J. Appl. Cryst.*, **20** (1987), 28.
- [60] B. Jacrot and G. Zaccai: *Biopolymers*, **20** (1981), 2413.
- [61] P. Lindner: *J. Appl. Cryst.*, **33** (2000), 807.

- [62] F. Zhang, Y. Ilavsky, G. G. Long, J. P. G. Quintana, A. J. Allen and P. R. Jemian: *Metall. Mater. Trans. A*, **41A** (2010), 1151.
- [63] A. J. Allen, F. Zhang, R. J. Kline, W. F. Guthrie and J. Ilavsky: *J. Appl. Cryst.*, **50** (2017), 462.
- [64] S. Takata, J. Suzuki, T. Shinohara, T. Oku, T. Tominaga, K. Ohishi, H. Iwase, T. Nakatani, Y. Inamura, T. Ito, K. Suzuya, K. Aizawa, M. Arai, T. Otomo and M. Sugiyama: *JPS Conf. Proc.*, **8** (2015), 036020.
- [65] J. K. Zhao, C. Y. Gao and D. Liu: *J. Appl. Cryst.*, **43** (2010), 1068.
- [66] J. K. Zhao: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **600** (2009), 111.
- [67] 鈴谷賢太郎: パルス冷中性子小/中角回折装置によるアモルファス Si-C 繊維の中距離構造に関する研究, 博士論文, 仙台, (1992).
- [68] D. E. Pooley, S. E. Rogers, R. K. Heenan, N. J. Rhodes, E. M. Schooneveld, A. E. Terry, K. I. Fradley: IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference Record ((NSS/MIC), IEEE, Piscataway, (2012), 139.
- [69] Y. Oba, S. Morooka, K. Ohishi, J. Suzuki, S. Takata, N. Sato, R. Inoue, T. Tsuchiyama, E. P. Gilbert and M. Sugiyama: *J. Appl. Cryst.*, **50** (2017), 334.
- [70] A. Brûlet, D. Lairez, A. Lapp and J-P. Cotton: *J. Appl. Cryst.*, **40** (2007), 165.
- [71] I. Grillo: Soft Matter Characterization, ed. by R. Borsali and R. Pecora, Springer, New York, (2008), 723.
- [72] E. Fermi, W. J. Sturm and R. G. Sachs: *Phys. Rev.*, **71** (1947), 589.
- [73] J. R. Granada: *Z. Naturforsch.*, **39a** (1984), 1160.

3 章

- [74] J-PARC MLF: <http://j-parc.jp/researcher/MatLife/en/instrumentation/ns3.html> (accessed 2018-01-21).
- [75] 鬼柳善明: "スポレーション中性子源の特性", *波紋*, **11(No. 3)** (2001), 16.
- [76] P. R. May: *J. Appl. Cryst.* **27** (1994), 298.
- [77] C. J. Glinka, J. G. Barker, B. Hammouda, S. Krueger, J. J. Moyer, and W. J. Orts: *J. Appl. Cryst.* **31** (1998), 430.
- [78] D. F. R. Mildner and J. M. Carpenter: *J. Appl. Cryst.*, **17** (1984), 249.

- [79] A. N. Falcão, J. S. Pedersen, and K. Mortensen: *J. Appl. Cryst.*, **27** (1994), 330.
- [80] S. Satoh, T. Ino, M. Furusaka, Y. Kiyanagi, N. Sakamoto and K. Sakai: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **529** (2004), 421.
- [81] S. Satoh, S. Muto, N. Kaneko, T. Uchida, M. Tanaka, Y. Yasu, K. Nakayoshi, E. Inoue, H. Sendai, T. Nakatani and T. Otomo: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **600** (2009), 103.
- [82] TOWA Co., Ltd.: <http://www.towa-inc.co.jp/> (accessed 2017-04-06).
- [83] 大野博久, 小型加速器に最適化された中性子小角・広角散乱装置の開発およびモンテカルロシミュレーションを利用した評価, 修士論文, 札幌 (2014).
- [84] 森木洋人, 中性子小中角散乱装置 iANS の性能向上とメシチレン冷中性子源評価, 卒業論文, 札幌 (2015).
- [85] Wolfram Research, Inc.: <http://www.wolfram.com/mathematica/> (accessed 2017-04-06).
- [86] WaveMetrics, Inc.: <https://www.wavemetrics.com/> (accessed 2017-04-06).
- [87] T. C. Huang, H. Toraya, T. N. Blanton and Y. Wu: *J. Appl. Cryst.* **26** (1993), 180.
- [88] H. Sato, T. Kamiyama and Y. Kiyanagi: *Mater. Trans.*, **52** (2011), 1294.
- [89] T. N. Blanton, T. C. Huang, H. Toraya, C. R. Hubbard, S. B. Robie, D. Louër, H. E. Göbel, G. Will, R. Gilles and T. Raftery: *Powder Diffraction*, **10** (1995), 91.
- [90] S. Hamano, T. Shimizu and T. Noda: *Denkiseiko*, **77** (2006), 107. (in Japanese)
- [91] M. Ojima, M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ueta, S. Narita, T. Shimizu and Y. Tomota: *Scr. Mater.*, **59** (2008), 313.

4 章

- [92] T. Shimizu, T. Koga and T. Noda: *Denkiseiko*, **73** (2002), 87. (in Japanese)
- [93] M. Ohnuma and J. Suzuki: *Denkiseiko*, **79** (2008), 217. (in Japanese)
- [94] G. Porod: *Kolloid Z.*, **124** (1951), 83.
- [95] H. K. L. Ngo, K. Nakashima, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *Tetsu-to-Hagane*, **98** (2012), 25. (in Japanese)
- [96] P.V. Liddicoat, X.-Z. Liao, Y. Zhao, Y. Zhu, M.Y. Murashkin, E.J. Lavernia, R.Z. Valiev and S.P. Ringer: *Nat. Commun.* **1** (2010) 1.
- [97] Z. Horita: *J. Japan Inst. Light Metals*, **60** (2010) 134. (in Japanese)

- [98] S. Kuramoto, K. Horibuchi, I. Aoi and K. Oh-ishi: *J. Japan Inst. Light Metals*, **64** (2014) 241.
(in Japanese)
- [99] H. Kawabata, I. Aoi, K. Oh-ishi, T. Nakagaki, Y. Shimizu and S. Kuramoto: *Mater. Trans.*, **57** (2016), 1735.
- [100] V. Gerold, J. E. Epperson and G. Kostorz: *J. Appl. Cryst.* **10** (1977), 28.
- [101] K. Edalati, R. Miresmaeili, Z. Horita, H. Kanayama and R. Pippan: *Mater. Sci. Eng. A*, **528** (2011), 7301–7305.
- [102] L. K. Berg, J. Gjønnes, V. Hansen, X. Z. Li, M. K-. Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers and L. R. Wallenberg: *Acta Mater.*, **49** (2001), 3443.
- [103] J. H. Auld and S. McK. Cousland: *J. Australian Inst. Met.*, **19** (1974), 194.
- [104] X. Z. Li, V. Hansen, J. Gjønnes and L. R. Wallenberg: *Acta Mater.*, **47** (1999), 2651.
- [105] S. Shi, N. Oono, S. Ukai, T. Ishida and M. Ohnuma: *Mater. Sci. Eng. A*, **658** (2016), 296.
- [106] A. J. Allen, J. J. Thomas and H. M. Jennings: *Nature materials*, **6** (2007), 311.
- [107] M. Shibayama, T. Matsunaga and M. Nagao: *J. Appl. Cryst.* **42** (2009), 621.

謝辞

古坂道弘教授には本論文の主査として、また学部生から合計 6 年間に渡りご指導を頂きました。古坂先生と話す中で、私の中でも”原理原則から考えること”が強く習慣付いたことを最近になって実感するとともに、少しだけ楽観的にものを見ることが出来るようになった気がします。事ある毎に、研究の方向を見失ったり自信を無くしたりした私を、継続的に応援して頂きありがとうございました。

大沼正人教授には、もう一人の指導教官として、副査の先生としてご指導を頂きました。修士 1 年次到大沼先生が転任されてきてから、全ての研究を大沼先生とともに進め、多くの叱咤激励、アドバイス、ご助力を頂きました。特に大沼先生には、学会発表や論文執筆を通じて、研究における論理構成や目指すべき方向性など繰り返し教えて頂き、”研究”そのものを学ばせて頂いたと思います。これからもよろしくお願いいたします。

加美山隆准教授、柴山環樹教授には副査として、論文の構成や発表についてのアドバイスを頂きました。特に加美山先生には、LINAC での実験時に多くのサポートを頂きました。中性子源の交換作業や iANS のクレーン作業、冷凍機と冷中性子源の修理作業など、多くの時間を割いて頂きました。ありがとうございました。

北海道大学大学院工学研究院エネルギー環境システム部門の渡邊直子准教授、同じく環境フィールド工学部門の杉山隆文教授、JFE スチール株式会社の田中孝明さま、新日鉄住金株式会社の谷山明さま、寺本真也さま、大同特殊鋼株式会社の植田茂紀さま、高林宏之さま、神谷尚秀さま、株式会社豊田中央研究所の倉本繁さま（現 茨城大学教授）、青井一郎さま、株式会社本田技術研究所の長濱大輔さま、奥野元貴さま、日本原子力研究開発機構の丹野敬嗣さまには試料提供と研究に関わるディスカッションを頂きました。

茨城大学の小泉智教授、能田洋平講師、吉田幸彦助教には iMATERIA での実験でサポートを頂くとともに、多くのディスカッションと情報を頂きました。

ハイブリッジの和島さま、パスカルの吉田さま、高田機械製作所の高田さまには実験装置の設計・製作の殆どをやって頂くとともに、装置だけでなく LINAC の付随設備の導入や検討にも多くの時間を割いて頂き、沢山のアドバイスを頂きました。ありがとうございました。

技術専門職員/学術研究員の佐藤孝一さまには実験時の本研究で行った北大 LINAC での実験の全てにおいて加速器の運転のサポートを行って頂きました。私の実験は LINAC を酷使するにも関わらず、佐藤さんのおかげでいつも万全の状態での運転を実現して頂きました。また、長時間の実験のなか、いつも明るく声を掛けていただいたことは多くの励みになりました。

北海道大学大学院工学研究院量子理工学部門、量子ビーム応用計測学研究室の佐藤博隆助教には、研究室に関わるサポートと、冷凍機の交換作業など、LINAC 実験でのサポートを頂きました。また、同じく秘書の後藤雅子さまには、研究室での生活全体と、出張時の旅費などのサポートを頂きました。

同じく量子ビームシステム工学研究室の平賀富士夫助教には、LINAC 実験のサポートとして Ar 管理システムや冷中性子源の交換作業などを助けて頂きました。同じく秘書の吉田義子さまには RA、研究支援員の関係や、本研究における物品発注において全幅のサポートを頂きました。

量子ビーム応用計測学の学生/卒業生の大野博久さま、森木洋人くん、山田諄太くん、栗田冨希くんには、iANS の実験と集光 SANS の実験で多くのサポートを頂きました。また、量子ビームシステム工学の学生/卒業生の、橋本龍一くん、西村純くん、田本洋高くん、吉岡拓矢くん、井村政仁くん、増田優起くんには、本研究での iANS 実験に多くのサポートを頂いた上、各測定試料についての多くのディスカッションと SAXS 測定の多くを実施して頂きました。ありがとうございました。

日本原子力研究開発機構の大場洋次郎さまには、テーマが近いこともあり多くのディスカッションや叱咤激励を頂きました。私が精神的に参っているときにも助言を多く頂き、とても助かりました。ありがとうございました。

JFE スチール株式会社 スチール研究所物性・分析研究部の佐藤馨さま（現 JFE テクノリサーチ）、仲道治郎さまのお二人には研究を始めた修士 1 年の頃から継続的に目をかけて頂き、研究への叱咤激励を頂きました。ありがとうございました。これからもよろしくお願いいたします。

理化学研究所の山形豊博士、京都大学原子炉研究所の日野正裕准教授、卒業生の武田晋博士（現 理化学研究所）には、集光型 SANS 実験において多くのご援助を頂くとともに、私の研究について多くの激励とアドバイスを頂きました。特に武田さんには北大の在学中だけでなく卒業後にも生活から研究のことまで多くのアドバイスや応援を頂きました。今後ともよろしくお願いいたします。

Dr. Anna Sokolova には、ANSTO への留学中にお世話をいただき、Bilby のシステムや TOF-SANS について多くのディスカッションをさせて頂きました。ありがとうございました。

木野幸一准教授（現 産業総合研究所）、京都大学化学研究所の岩下芳久准教授には、磁気レンズを使用した拡大イメージング法の実験にお誘いいただき、中性子・加速器について多くを学ばせて頂きました。今後ともよろしくお願いいたします。

最後に、家族、特に両親の継続的な応援に感謝し、本論文の謝辞とさせていただきたいと思います。

Appendix

A-1. ミラー集光型 SANS 装置 mfSANS の開発研究

中性子小角散乱装置における集光光学系は、検出器面で焦点を持たせる (focus on detector) ような光学系が一般的であり、それには sollar/converging コリメーター[A1]、物質レンズ[A2-A3]、磁気レンズ[A4-A5]、そしてミラー[A6]が用いられてきた。

この中でも、ミラー方式は、曲げる力がレンズに比べて優れるために、コンパクトな光学系を組めること、色収差のない集光が可能であることが利点になる。Monochro-SANS 装置ではレンズ方式による集光が主流だが、曲げ力はミラーのほうが優れるため、装置のコンパクト化が可能であることが利点となり、TOF ではコンパクト化をすることで、装置全長を短縮化し、TOF を長く取れることや、パルスの繰り返し数を上げることが可能な利得も存在する[12]。

本研究の中では、Alefeld が高分解能化を主眼とした設計を施した[A6]のに対して、小型で従来 SANS と同じ Q 領域を測定可能となることを期待し、小型集光(mini-focusing)型 SANS 装置 mfSANS の開発を行っている。我々はミラー集光 SANS の特長として、コンパクト化に加えて、ピンホール系の変更のみで分解能を変えることが可能であり、通常の小角散乱装置で最大のコスト要因となる分解能・測定 Q 領域の変更における検出器の可動機構を必要としないという利点や、同じサイズの検出器を用いた場合でも、装置の小型化によって検出器の立体角を大きくすることができるため、一度に測定可能な Q のダイナミックレンジを拡大することが出来る点についても注目している。

ここでは、JRR-3 における monochro 型の mfSANS の測定と HUNS における TOF-mfSANS の測定の、両方の技術の実験的検証、特にデータ処理を中心にまとめる。

A-1.1. mfSANS@JRR-3 のデータ解析

mfSANS@JRR-3 は、JRR-3 の C1-3 ポートに設置してテスト測定を行っているコンパクト化による多段設置の可能性を狙った小型集光型 SANS 装置である[A7-A10]。この mfSANS 方式は、短軸半径 20 mm、長軸半径 1250 mm の回転楕円体の一部を切り取ったようなミラーによる集光を行うもので、焦点距離 2.5 m、ミラーは全長 90 cm で、短軸は 360°のうち 60°の領域をミラーによって反射している。ミラーは硼珪酸ガラス基板製で Ni(C)+Ti による $2.5Q_c$ のスーパーミラー成膜が施してある。モノクロメーターとして Si(111)反射を用いて、135° 方向にビームを蹴り出し、波長 $\lambda = 0.58$ nm を使用している[A11]。PSD と RPMT[A12] の 2 検出器を使用しており、単色の monochro-SANS 装置であっても、比較的広い Q 領域を

測定可能であり、iANS よりも前に、金属材料の数 nm の構造解析を目指した装置設計を施した実証機であった。ガラス製ミラーのために、ミラーアライメントが不十分な状態であったが[A10]、PSD ユニットの測定結果を使った結果から、Co-Pd-Si-O ナノグラニューラーの測定などの成果が得られている[A13]。

A-1.1.1.1. データ処理についての概要

ここでは、2-3 章で開発した data reduction の知見とコードを流用し、RPMT と PSD の 2 検出器にわたる正確な結果の算出と、影の効果を除去した上で正確な処理をめざした解析を行なった。データ処理での特徴として、mfSANS@JRR-3 は本論文で主にまとめた TOF-SANS と異なり、単色の monochro-SANS 装置であるため、解析はそれほど難しくない。データの読み込みさえ出来れば、従来の data reduction ツール[51-52]でもデータ処理は可能であるが、2 検出器を使用したデータ処理に工夫が必要となる。ここでは、本研究で開発したデータ処理コードでの解析例について紹介する。

実際の装置の幾何学については、先行研究において詳しく述べているが[A9-A10]、簡単に紹介する。mfSANS@JRR-3 では、ビームストッパーを使用しておらず、ダイレクトビームはそのまま検出器に入射している。入射ピンホール径は $\phi 8\text{ mm}$ とした。ダイレクトビーム近傍の小角領域には RPMT を設置し、その周囲に PSD を設置した形になっている。入射中性子と透過率については、それぞれスペクトルでは無く一つの数値となるため、RPMT のダイレクトビーム近傍($\pm 2.5\sigma$ 分)の強度の積分値を使用し、empty の結果から入射中性子強度を、empty と試料測定時の比から透過率を算出した。Blocked beam の測定は実施していなかったため、補正は行っていない。

2 つの異なる検出器間の校正については、後述する TOF の場合には難点が多く存在するのに対して、monochro 型の場合、検出効率はスペクトルではなく、単一の数値となるため、容易である。まず、透過率の補正については、PSD のデータ処理時にも RPMT で得られた結果を用いて行った。入射中性子強度補正については、Glassy Carbon による絶対強度化をそれぞれの検出器に対して行うことで、検出効率と入射強度の補正を行った。

また、RPMT には、前方に PSD が存在することによる影があり、PSD についても一部の検出器が故障していたが、この部分についてはマスク処理によって除外している。

図 A1-1 に direct beam (empty)の測定結果を示した。ミラーのミスアライメントと粗さに起因すると考えられる強い散漫散乱が観測されている。また、2 次元画像に見られる十字状のストリークは、RPMT でカウントレートが飽和している際に見られる現象であり、数え落としが起きていることが示唆されている。

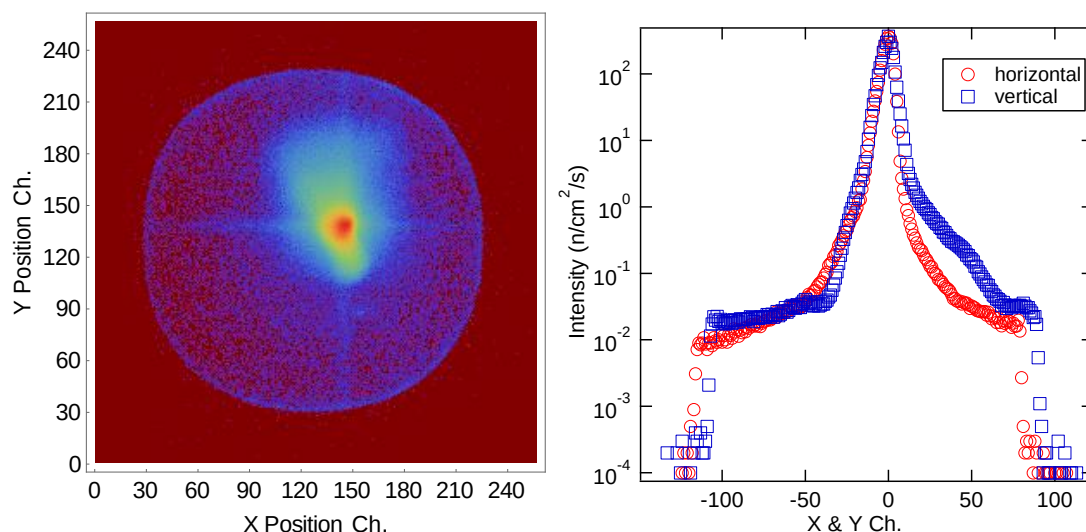


図 A1-1 direct beam 測定 of 2 次元画像と、その XY 方向の射影

A-1.1.2. 結果

以下、mfSANS@JRR-3 で得られた結果の一部を紹介する。図 A1-2 に、Glassy Carbon[62] の測定結果を示す。全領域で APS USAXS で得られた標準データとよく一致していることが分かる。ここで、 $Q = 0.5 \text{ nm}^{-1}$ 前後の領域で、それよりも大きい Q の結果は PSD によるもの、小さいものは RPMT によるもので、連続的に一致した結果が得られている。このように、Glassy Carbon の絶対強度化をそれぞれの検出器で行うことにより、検出効率の補正がうまく出来ていることが分かる。

図 A1-3 には、ベヘン酸銀[87]の測定結果を示した。この結果は PSD のもののみを示している。3 次のピークまで明瞭に観測出来ているとともに、5 次ピークまで見えていることが示唆されている。図 A1-3 で得られた結果は monochro-SANS 装置としては、非常に高分解能な測定が実現出来ている。これは、Bending Si モノクロメーターによって比較的高い波長分解能と高強度な測定を両立出来ていることと、コンパクト化の結果として、PSD 検出器の立体角が非常に大きくなっており、優れた角度分解能が得られていることに起因している。

図 A1-4 には、SANS-U で使用している Q 校正用の標準試料である配向した二元ブロック共重合体試料 TUN10 の測定結果を示した。3 次ピークまで明瞭に観測出来ていることに加え、4 次ピークについても 2 次元画像では確認できている。

図 A1-5 には、鉄鋼材料の試料の測定結果を示した。この 3 種の試料は、冷却条件を通常のゆっくりとした冷却、ステップ冷却、急冷の 3 つに変えたものである。図 A1-5 で分かるように、冷却速度の違いに伴う析出物サイズ・量の違いを観測できている。鉄鋼材料の測定時には、永久磁石による磁場印加(0.6 T)を行っており、図 A1-5 は核散乱成分のみ示している。また、ここでも RPMT の結果と PSD の結果を並べて plot しているが、連続的な散乱曲

線が得られており、Glassy Carbon による検出器毎の絶対強度化による、検出効率の校正がうまくいっていることを示している。

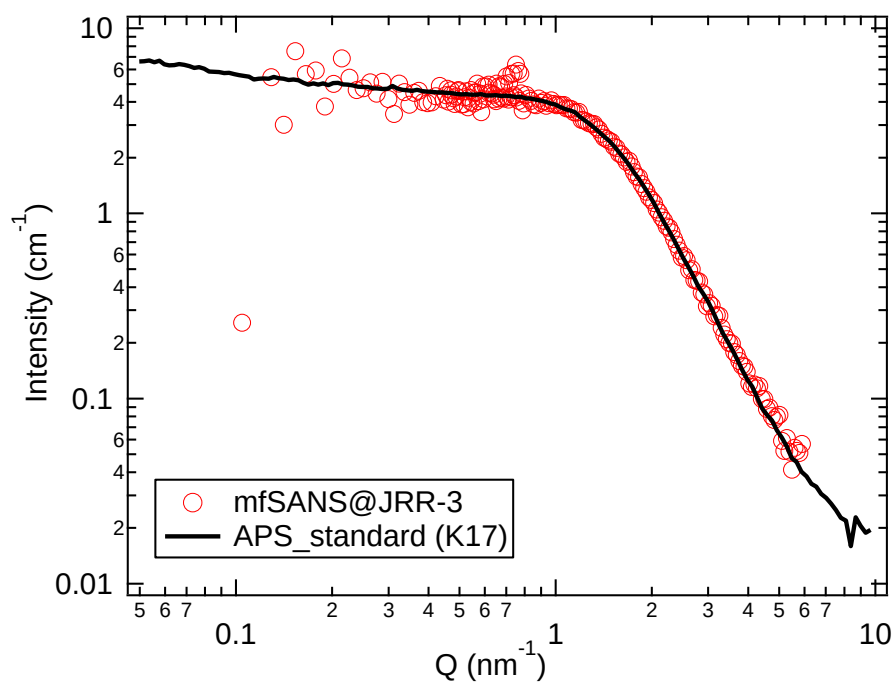


図 A1-2 Glassy Carbon の測定結果と標準データの比較

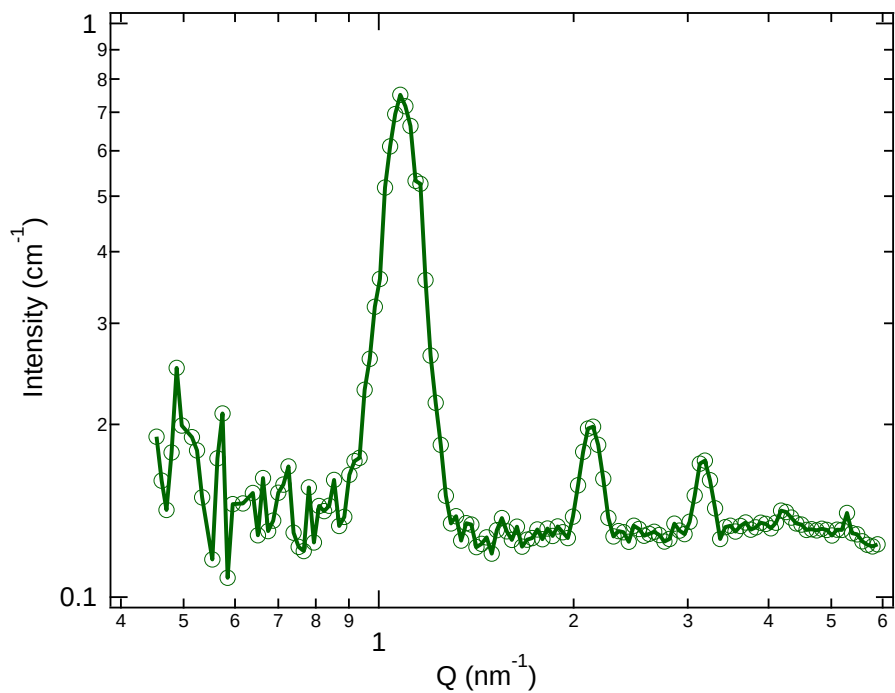


図 A1-3 ベンゼン酸銀の測定結果（PSD 検出器のみの結果）

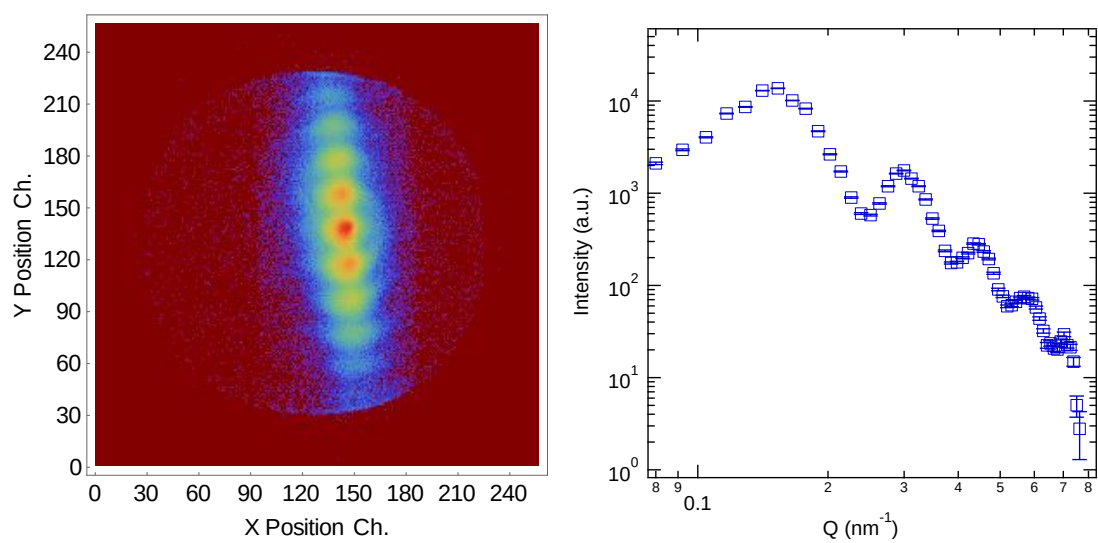


図 A1-4 TUN10 の測定結果の 2 次元画像と散乱曲線

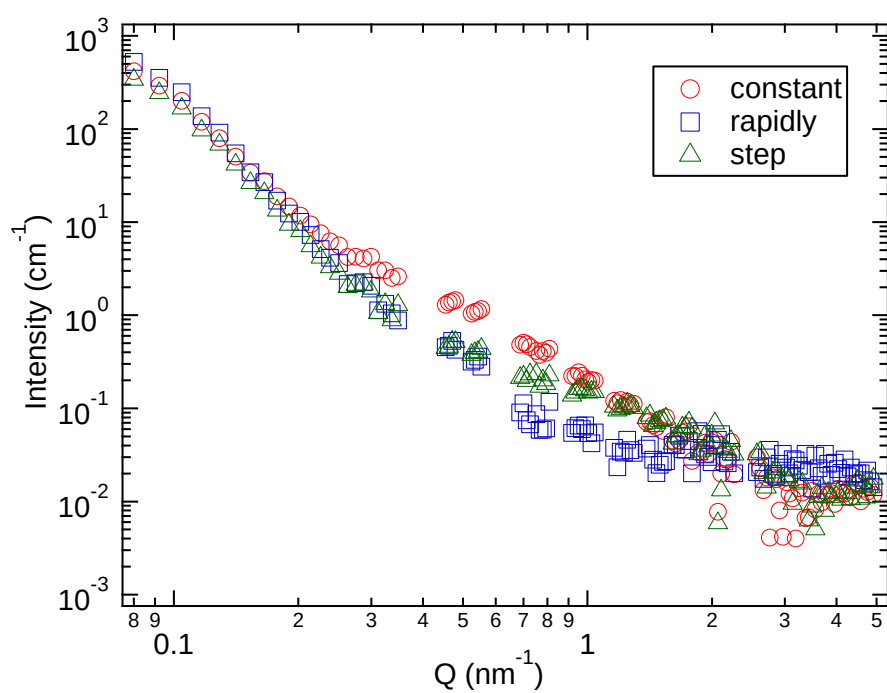


図 A1-5 V・Ti 添加鋼（単純冷却（ $0.2\text{ }^{\circ}\text{C/sec}$ ）、ステップ冷却（ $0.2\text{ }^{\circ}\text{C/sec}$ ）、急冷材）の測定結果（核散乱成分のみ）

A-1.1.3. まとめと今後の指針

以上、mfSANS@JRR-3 の結果をまとめた。全長 3 m 程度の装置でありながら、一度に $Q = 0.08 \text{ nm}^{-1} \sim 7 \text{ nm}^{-1}$ という広い Q 領域の測定が可能であった。ガラス製ミラーについて、ミラー自体の状態もアライメントも不十分な状態でありながら、標準試料では十分な確度の結果が得られているとともに、いくつかの鉄鋼材料の熱処理条件に依存した析出挙動の違いを観測できている。

JRR-3 の再稼働後には、ミラーを金属基板ミラーに交換し、ミラーアライメントの問題の解決、散漫散乱の低減化を実現し、より実用的な装置の実現が期待できる。

A-1.2. HUNS での TOF-mfSANS 実験

A-1.2.1. 序論

ミラー集光型 SANS の実用化は、色収差がないという特性から、特にパルス中性子源施設での TOF-SANS への導入が期待されている。ここでは、小型加速器中性子源施設での low- Q 測定の実現と大型加速器中性子源での多段設置を目的とした、TOF-mfSANS の開発研究の一部についてまとめる。この開発研究は北海道大学小型加速器中性子源施設(HUNS)と、J-PARC MLF BL06 において行っているが、ここでは HUNS の結果についてのみまとめる。

TOF-mfSANS の実験では光学素子開発の一環としても、金属基板のミラーを使用した研究を行っている[A14]。金属基板ミラーの導入によって、mfSANS@JRR-3 で最も時間を要していたミラーアライメントの調整が改善することを期待している。ここでは金属基板ミラーの特性については言及しないが、その散漫散乱強度のレベルについても簡単にまとめた。

本研究室は、フルイベントデータでの解析についても研究を行っているが[A15-16]、ここでは本研究の知見を活かした、従来型のヒストグラムデータベースのデータ処理の結果についてまとめる。

A-1.2.2. 実験条件

基本の実験体系としては、基本は mfSANS@JRR-3 と同じ光学系である、焦点距離 2.5 m のミラー集光とした。JRR-3 では 3 ユニットによって 90 cm 長のミラーを構成していたが、mfSANS@HUNS では中心の 1 ユニットのみの 30 cm 長である。また、より短波長の中性子を用いるため Ni(C)+Ti の $3Q_c$ のスーパーミラー成膜を行ったものを使用している。

メインの検出器は RPMT[A12]であり、シンチレータは ZnS(Ag)+⁶LiF の 0.25 mm 厚である。PMT は 5 inch タイプを使用し、有感範囲は 75 mm ϕ である。neunet を使用したイベントレコーディング方式でデータは取得しているが、ここではヒストグラム変換を行い、(x, y, t)=128 $\times$ 128 $\times$ 100 の 3 次元データとして解析を行なった。一つのボクセルサイズは 0.92 mm $\times$ 0.92 mm $\times$ 0.2 msec となる。RPMT は外縁部で歪みがあることが知られているが、ここではその補正は出来ていない。そのため中心付近のピクセルから求めたピクセル幅 $\Delta x = \Delta y = 0.92$ mm を使用し、外縁部の結果はマスクで除去した。

また、2 回目の実験以降は高角検出器として ³He-PSD を 2 台使用し、解析を行った。この PSD は 3 章でまとめた iANS のものと基本的に同じで、一つのボクセルサイズが 12.7 mm $\times$ 5 mm $\times$ 0.2 msec で、16 $\times$ 128 $\times$ 200 の 3 次元検出ピクセルを持つ。PSD は mfSANS@JRR-3 のように RPMT に重ねて設置はせず、RPMT ユニットの上下に設置した。Monochro-SANS では単一の波長の結果しか得られないため、連続な $I(Q)$ を得るために、連続的に検出器を設置する必要があるが、TOF では最終的な $I(Q)$ が波長バンド幅分の広がりを持つため、この

ような配置でもオーバーラップした散乱曲線を得ることが可能である。

第1回実験では、6.2 mm ϕ と 2 mm ϕ の二つの径の第一ピンホールを用いた測定を行い、 $L_2 = 0.7$ m の測定と、6.2 mm のみ $L_2 = 0.445$ m の測定を行った。試料としては、4章でも紹介した Ni 合金試料①の B 条件のものと、Glassy Carbon、チョコレートを用意し測定を行った。この実験の詳細な情報は栗田の卒業論文[A17]にまとめられている。

第2回実験では第一ピンホールを $\phi 4$ mm、 L_2 を 1.0 m に固定し、PSD と入射モニター、下流 U 字スリットを追加して実験を行った。この実験では、第1回実験から得られた知見をもとに、より low- Q に特化した体系とした。また、第1回目実験の問題点として、高い BG があったため、下流側に U 字スリットを追加し、RPMT 直前に真空チェンバーを入れ、より良い S/N の実現を目指した。試料として、前回に引き続き Ni 合金について、同組成で熱処理の異なる2種のもの、Glassy Carbon と、ポリスチレンラテックス(PolyStyrene Latex: PS latex)の単分散球の標準試料(JSR 製、粒径 70 nm と 202 nm の二つ)を 96%まで重水置換したもの（理論軽水分率は 3.7%）を測定した。

第3回実験では、より high- Q に特化した実験として、第一ピンホールを 16 mm ϕ 径とし、 $L_2 = 0.7$ m, 0.3 m の条件で測定を行なった。この実験では、従来の U 字スリットに代わる、ピンホール径の変更に柔軟に対応可能なスリットの実証も行なった。この実験の詳細な情報は山田の修士論文[A16]にまとめられている。試料としては、Glassy Carbon と Ag Behenate、PS latex の粒径 48 nm と 70 nm のもの、乳脂肪の異なる牛乳2種の測定を行なった。

各実験での direct beam の測定結果と、垂直方向と水平方向に射影した profile の結果を図 A1-6～1-8 に示す。この2次元画像と射影 profile は time Ch. の 30～100 Ch. 積算値で、波長で大体 0.35 nm～1.2 nm の積算値に対応する。2次元画像は対数表示としてあり、BG が強調されている。図 A1-6 から分かるように、1回目実験では direct beam 成分の遮蔽に失敗しているとともに、強い散漫散乱が出てしまっており、S/N が良くなかった。

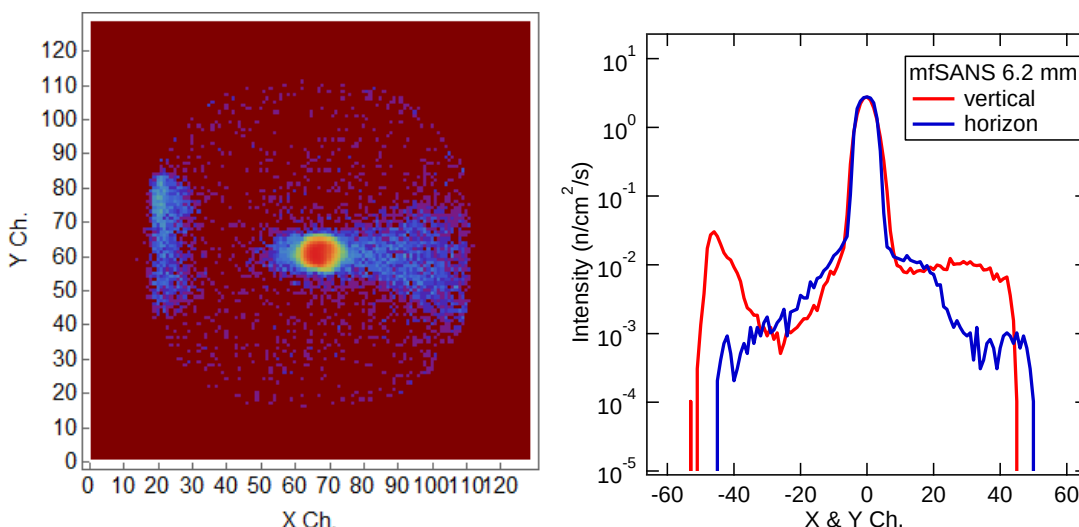


図 A1-6 1回目実験の direct beam の測定結果

1 回目実験の結果を受けて、2 回目実験と 3 回目実験ではスリット位置の調整と遮蔽の強化に努めたため、direct beam 部分の遮蔽が出来ており、S/N を改善出来ている。また、散漫散乱と空気散乱成分の詳細と抑制については、次の A-1.2.3 でまとめる。

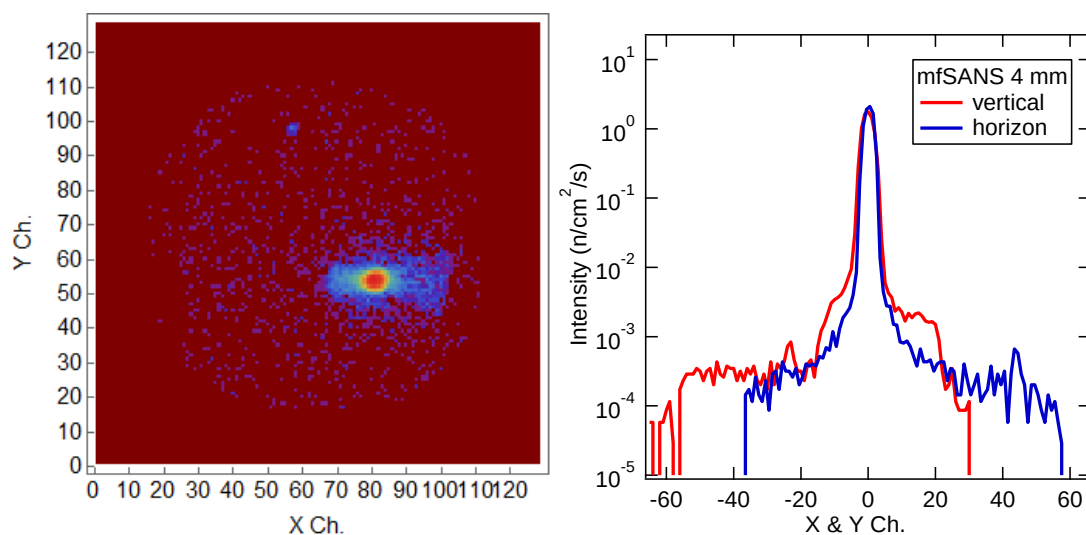


図 A 1-7 2 回目実験の direct beam の測定結果

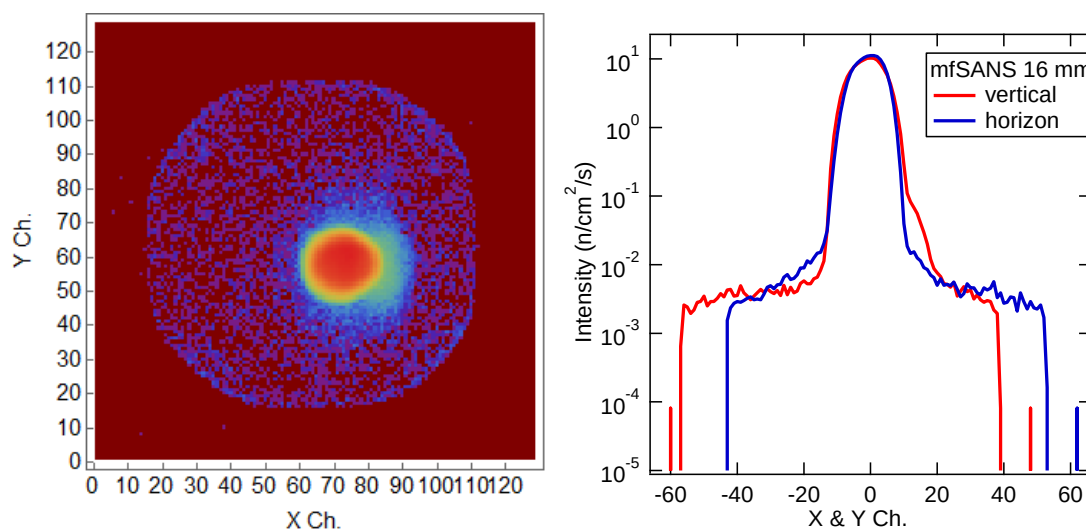


図 A 1-8 3 回目実験の direct beam の測定結果

図 A1-6～A1-8 の 3 つともに、図 A1-1 に比較すると散漫散乱の強度は小さく出来ている事がわかる。TOF-mfSANS 実験では、ミラーを 1 枚しか使っていないためにそのアライメントの問題が議論できないが、金属基板ミラーの表面粗さ、スロープエラーがガラス製ミラーを上回っている可能性を示唆している。

また、図 A1-9 にはこれまでの実験で得られた入射スペクトルの強度を比較した結果と、第一ピンホール径で規格化した入射フラックスの結果を示した。ミラーを外した反射させていない結果も示しているが、ピンホール径で規格化した後はよく一致したプロファイル形状が得られている。また、ピンホール径による Flux の変化はなく、入射発散角の問題で臨界角付近の挙動のみが異なることが分かった。

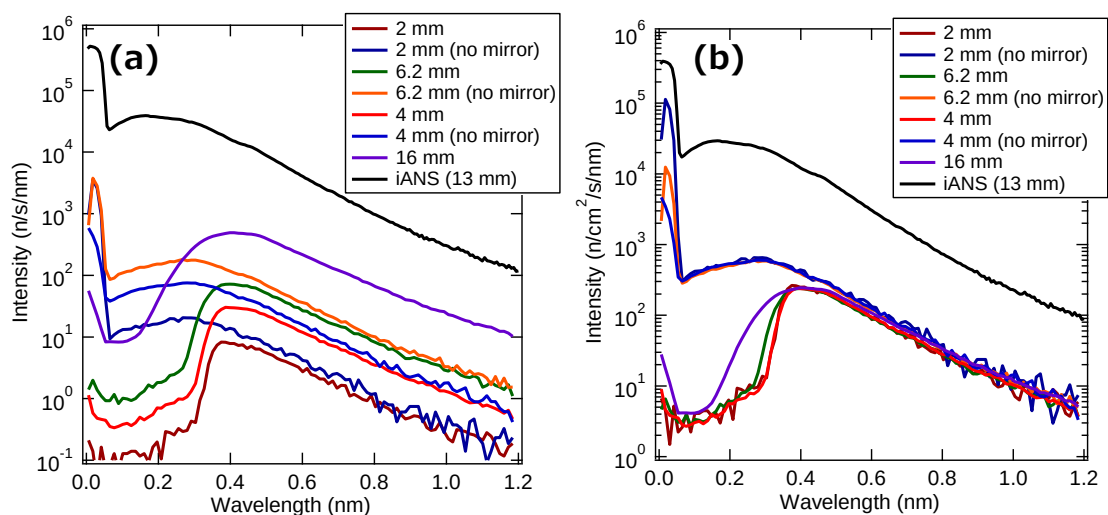


図 A 1-9 各実験日での、(a)試料位置での中性子強度と、(b)入射ピンホール径で規格化した結果の比較

A-1.2.3. S/N 改善策

現状の北大での mfSANS 実験では、He 散乱槽や真空散乱槽を用いていないために、第一の BG 要因はダイレクトビームの空気散乱になる。また、ミラーを用いていることに起因する散漫散乱も BG の要因となる。ここでは各実験の条件で得られた BG について比較を行い、BG の分析を行うとともに、S/N 改善策として行った改良についてまとめる。ここでの比較は、ミラーの全反射が得られる time Ch. 30~100、波長にすると 0.35~1.2 nm を積算したものの射影の結果を用いて行っている。

空気散乱については、これまでの知見[83]から、小角散乱領域の BG の主要因は検出器直前の空気層であることが分かっているため、この部分のみを真空化する小型真空チェンバーを作製し、2 回目実験以降の測定でテストを行った。図 A1-10 にこの真空チェンバーの設計図と設置状況を示す。このように RPMT 直前の 100 mm のみを真空化するように形になっている。

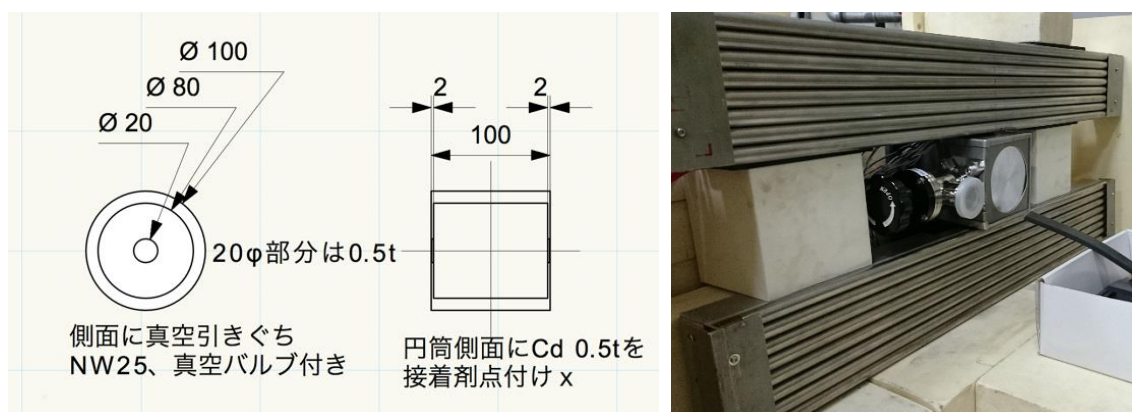


図 A1-10 小型真空チェンバーの設計図とその設置状況

散漫散乱の除去については、2 回目実験では、ミラーの下流側に B_4C と Cd を組み合わせた U 字スリットを設置して除去を測った。また 3 回目実験では U 字スリットによるビーム成型ではなく、新概念のスリットシステムを導入した。この詳細については山田の修士論文にまとめてある[A16]。

図 A1-11 に、各実験で得られたピンホール径毎の direct beam の測定結果の比較と、4 mm ϕ 実験時の blocked 測定の BG の比較を示した。ピンホール径が増えるにつれて、BG のレベルが上っており、その BG の大部分が空気散乱に起因することが示唆されている。また、図 A1-6~A1-8 との比較から、ダイレクトビームの周囲 10~20 Ch. についてはミラーの散漫散乱による BG が主体的であることが分かった。

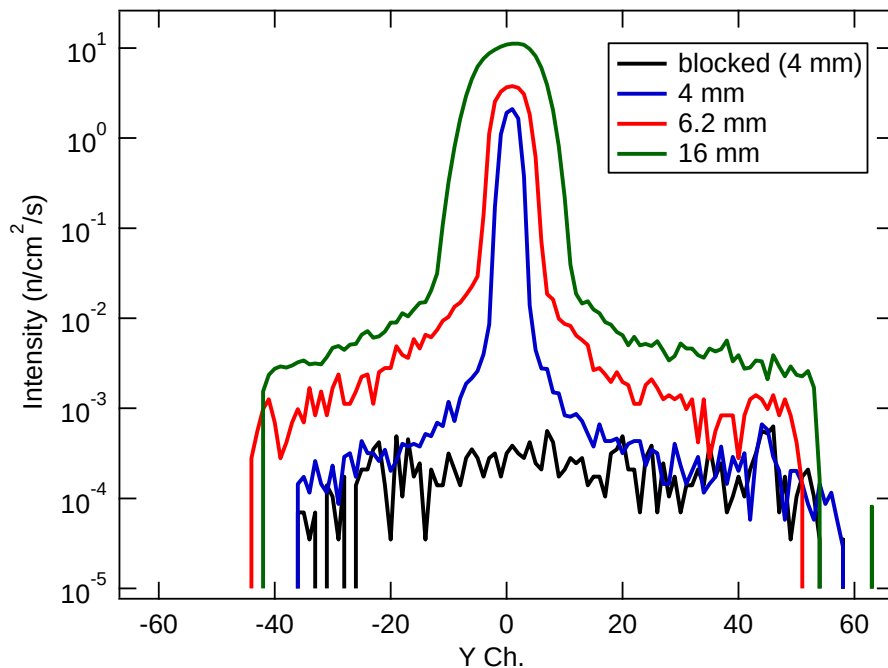


図 A1-11 ピンホール径毎のダイレクトビーム測定結果の比較（水平方向の射影）

図 A1-12 に 2 回目実験で行った、下流 U 字スリットの有無による効果と、真空チェンバーの効果について比較した結果を示した。まず、真空チェンバーについては、vacuum と air の結果が殆ど変わらないので、その寄与が殆ど無いことが分かった。それに対して、下流 U 字スリットを取り除いた場合には有意な BG の増大が確認されている。ここから、4 mm ϕ の条件では BG の主成分は散漫散乱であり、空気散乱の影響が殆ど無いことが確認できた。

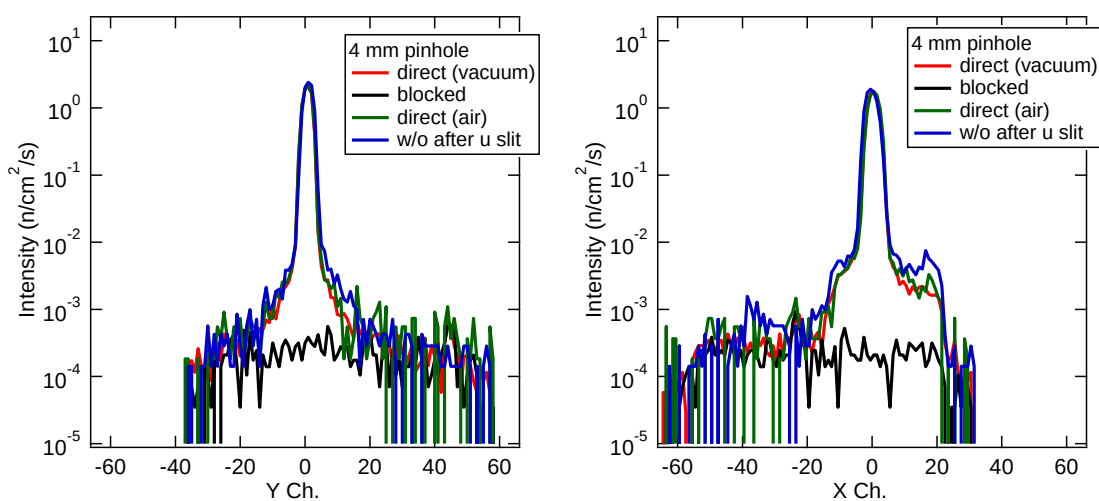


図 A1-12 4 mm 径ピンホール時の empty 測定、blocked 測定、小型真空チェンバーをリークした場合、下流 U 字スリットを外した場合の比較

図 A1-13 には 3 回目実験で行った、真空チェンバーの効果の検証結果を示した。図 A1-13 で air と vacuum で有意な違いが確認できるように、高角側の BG が空気散乱由来であること、そして小型真空チェンバーでの除去が出来ることが確認出来た。それに対して、ダイレクトビーム近傍で残留している BG は散漫散乱ゆらいであることが推定された。このことから 4 mm ϕ でも、16 mm ϕ でもその BG の主体はミラー由来の散漫散乱でありその低減が重要であるという知見が得られた。

また、図 A1-13 と A1-14 では blocked beam の測定結果についても示しているが、この BG レベルは RPMT の検出効率を加味しても 3.1.4 で示した iANS の BG レベルとほぼ同程度であり、遮蔽については十分なレベルに到達していると考えられる。

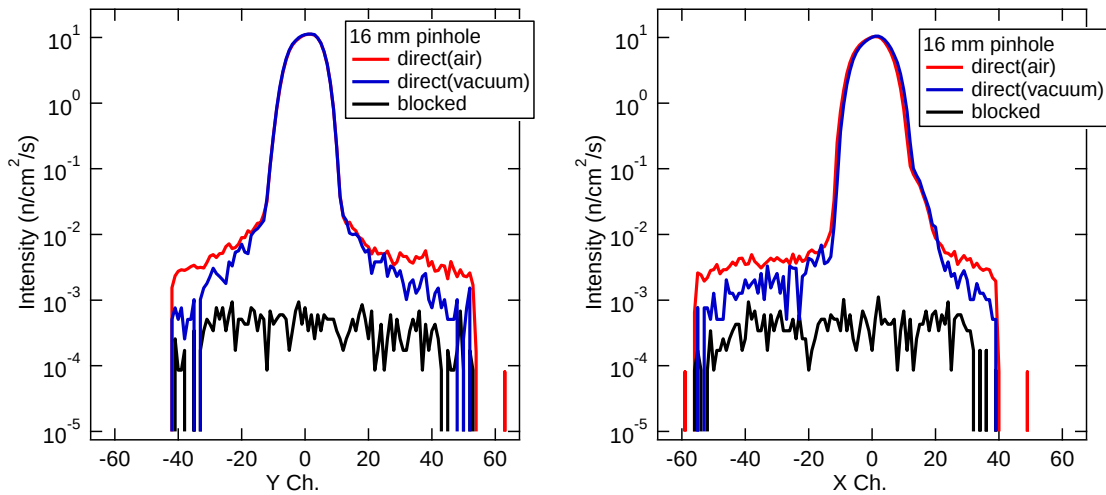


図 A 1-13 16 mm 径ピンホール時の empty の測定結果、blocked の測定結果、小型真空チェンバーを挿入した場合の結果

A-1.2.4. データ処理について

基本の解析は iANS のために開発したコードを流用し、RPMT 用に改良を行なったものを使用した。基本的な演算式は以下の形で与えられる。

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = \frac{1}{d_{\text{sample}}\phi_0} \left(\frac{I_{\text{sample}}^{\text{obs}}(x, y, \lambda) - \frac{t_{\text{sample}}}{t_{\text{blocked}}} I_{\text{blocked}}^{\text{obs}}(x, y, \lambda)}{\eta(\lambda) i_0(\lambda) t_{\text{sample}} Tr_{\text{sample}}(\lambda) \Delta\Omega(x, y)} - \frac{I_{\text{empty}}^{\text{obs}}(\lambda, \theta) - \frac{t_{\text{empty}}}{t_{\text{blocked}}} I_{\text{blocked}}^{\text{obs}}(x, y, \lambda)}{\eta(\lambda) i_0(\lambda) t_{\text{empty}} \Delta\Omega(x, y)} \right) \quad (\text{A1.1})$$

ここで d は試料厚さ、 ϕ_0 は試料位置での入射フラックス、 I_{sample} は試料の測定生データ、 I_{empty} は empty 測定の生データ、 I_{blocked} は B4C を試料位置に入れた測定の生データである。 t_{sample} 、

t_{blocked} 、 t_{empty} はそれぞれの測定の測定時間である。補正項として、 $\eta(\lambda)$ は検出器の検出効率、 $i_0(\lambda)$ は規格化された試料位置での入射スペクトルの波長依存性、 Tr_{sample} は試料の角度・波長依存の透過率、 $\Delta\Omega$ は各検出器要素の立体角を示す。

本研究で、重要な点として、入射スペクトル補正と、透過率については、RPMT の直接測定を使って行なった。そのため、入射フラックスの φ_0 については、RPMT のダイレクトビームの測定データから $\varphi_0\eta(\lambda)i_0(\lambda)$ の形でまとめて補正している。その後、Glassy Carbon による絶対強度化によって $\pm 10\%$ 程度の微調整を行っている。PSD の測定データについては、有意な結果が少なかったため、ここでは割愛し、RPMT から得られた結果のみ示す。

まず各種の校正について述べる。ビームセンターとビーム形状の算出には、direct beam の領域について、水平と垂直それぞれの射影プロファイルに対して、Gaussian による fitting を行い、XY それぞれについて、ビームセンターの正確な位置と、その線幅(σ)を算出した。総飛行距離については、2 回目実験時のみ鉄の {110} Bragg Edge を使った校正を行っており、 $L_{\text{total}} = 6.65 \text{ m}$ が得られた。他の実験日ではこの校正が出来ていないが、入射スペクトルや透過率スペクトルの結果比較から見てもこの数値から大きくずれていることはないと考えられる。試料～検出器間距離 L_2 の校正については、ベヘン酸銀の {001} ピークが見えた 3 回目実験以外では校正が出来ておらず、他の実験日では、設計値を信用し解析を行っている。

入射スペクトルと、透過率の算出には、direct beam の領域 2.5σ 分の領域で積算した TOF データを使用して行った。こうして得られた入射スペクトルは図 A1-9(a)で示したものと同一である。透過率の測定結果の妥当性については、iANS との比較によって検証を行った。図 A1-13 に標準試料である Glassy Carbon と Ag Behenate の透過率の結果の比較、図 A1-15 ～A1-16 に各 Ni 合金についての透過率の結果比較を示した。どの試料でも iANS と一致した結果が得られており、若干のずれがあるものの、data reduction には十分な確度の結果が得られている。また、ピンホール径、 L_2 の条件がそれぞれ異なっても正しく測定が出来ており、どの実験条件でも正しい透過率を算出出来ていることが分かる。また、ここでは示していないが、ポリスチレンラテックスの透過率は 2 mm 厚でどの波長帯でも 80% 程度の高い透過率が得られており、重水置換が成功していることを示唆している結果が得られている。

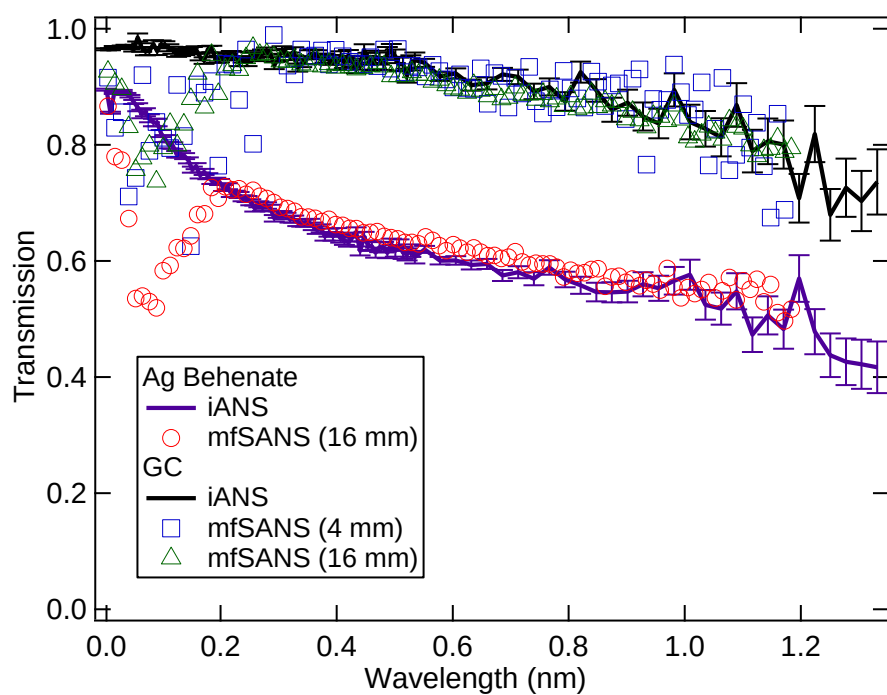


図 A 1-14 標準試料の透過率測定の結果と、iANS の測定結果との比較

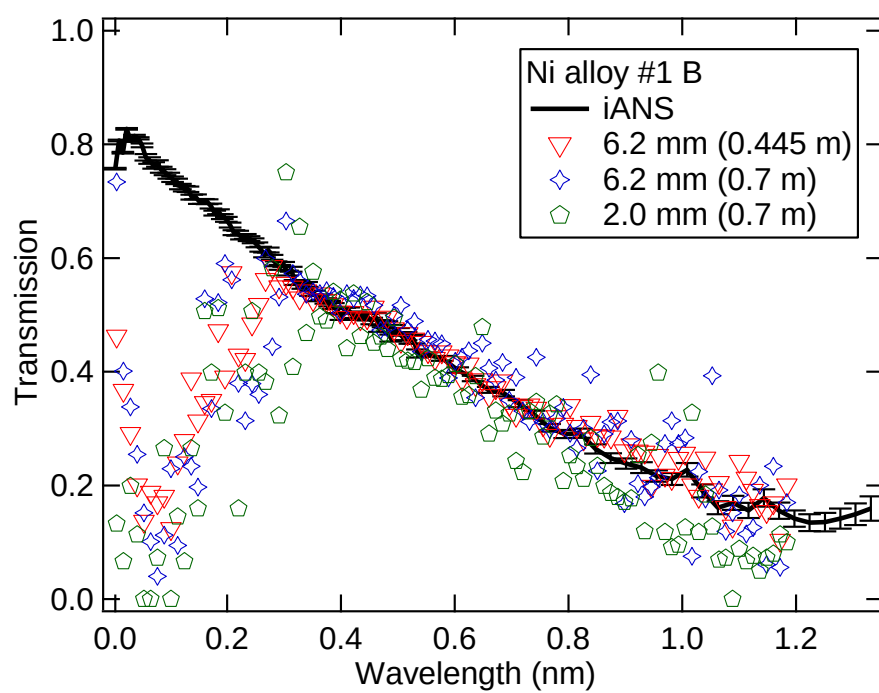


図 A 1-15 Ni 合金①の透過率測定の結果と、iANS の測定結果との比較

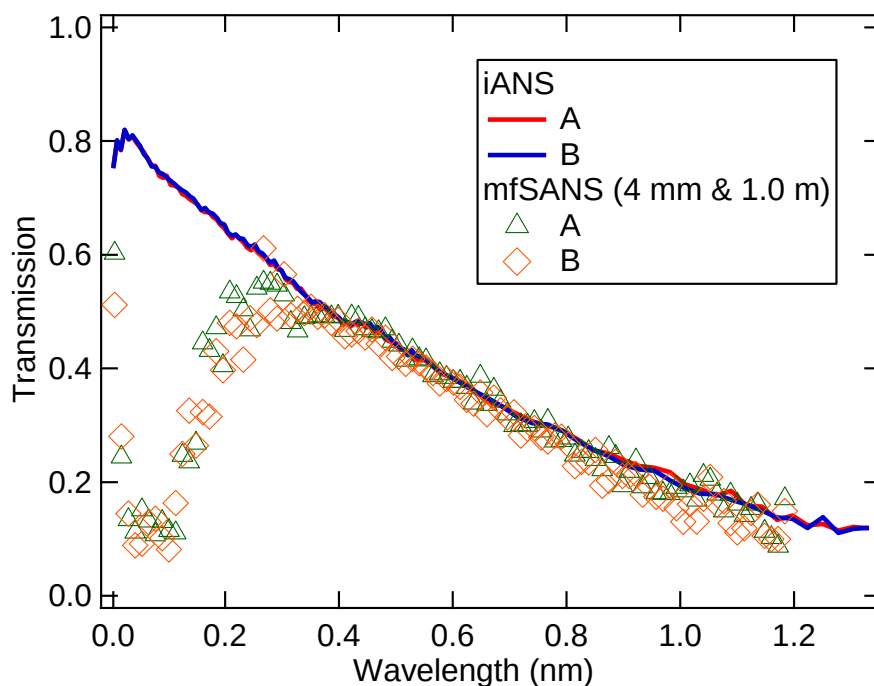


図 A1-16 Ni 合金②の透過率測定の結果と、iANS の結果との比較

図 A1-17 に、これら補正パラメーターと式 A1.1 を使用して、PS latex 試料の測定結果について波長・幾何依存性補正を行った前後の結果の比較を示す。補正後は全波長の結果が収束して一つのプロファイルになっており、補正がうまくいっていることを示している。

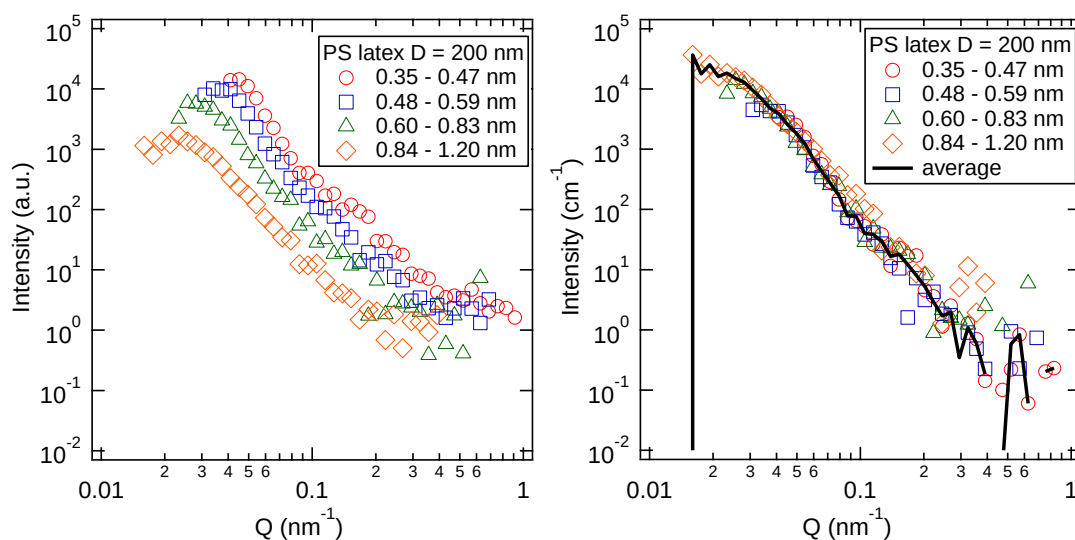


図 A1-17 補正前後で得られた散乱プロファイルの比較、(左) 補正前、(右) 補正後

A-1.2.5. 測定結果

北海道大学での TOF-mfSANS 実験によって得られた結果について、試料毎にまとめた。mfSANS の結果は、以下全て絶対強度の形で示した。これは、RPMT で測定された direct ビーム強度で絶対強度化を行なった後、Glassy Carbon による絶対強度化を施した結果である。そのため、iANS や理論値との比較の際もスケーリングなどは行っていない。

図 A1-18 に Glassy Carbon の測定例を示す。各実験条件で得られた結果が、実線で示した APS USAXS で取得された標準データと良く一致していることが分かる。

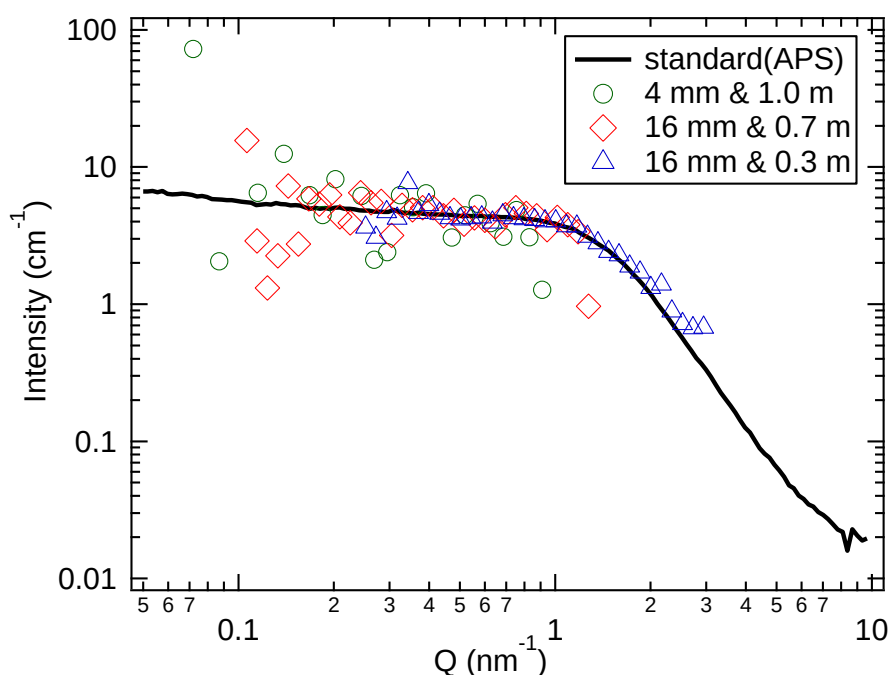


図 A1-18 Glassy Carbon の各実験条件での測定結果比較

次に、ベヘン酸銀の測定結果を図 A1-19 に示す。比較として iANS でのベヘン酸銀の測定結果についても示した。ベヘン酸銀の測定は ϕ 16 mm の実験条件でしか測定を行っていない。 L_2 を変えた2条件のどちらでも{001}の第一ピークが観測できており、正しい Q での測定が出来ていることが分かる。

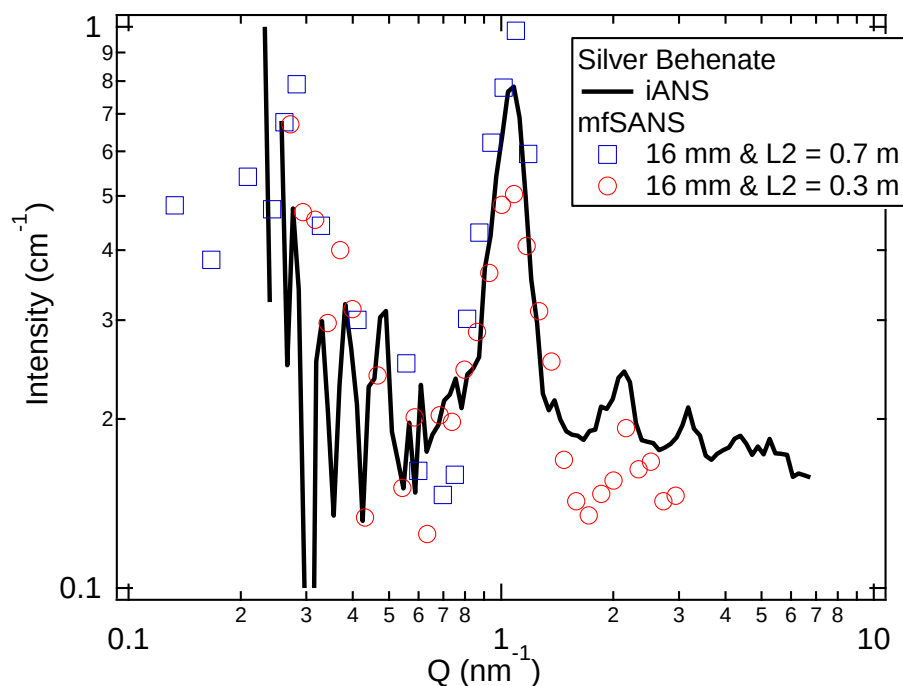


図 A1-19 mfSANS でのベヘン酸銀の測定結果と iANS の結果との比較

ポリスチレンラテックスの結果については、まず図 A1-20 に 70 nm と 200 nm の測定結果の比較を示す。このように粒径の違いを明瞭に観測できている。

図 A1-21～A1-23 には、それぞれの粒径の PS latex について、mfSANS での各条件での測定結果と PS latex と重水でのコントラスト ($\Delta\rho^2 = 2.4368 \times 10^{21} \text{ cm}^{-4}$) と JSR から与えられたデータシートによる数密度 (n/cm^3)、粒径 (nm)、粒径分散 (CV 値) から算出された理論曲線の結果の比較を示した。ここでは、まだ詳細な分解能関数の算出に成功していないため、散乱曲線の可否についての議論が難しいが、それぞれの絶対強度についてはオーダーレベルで一致しており、基本的には正しく絶対強度化が出来ているものと考えられる。

図 A1-21 では試料厚さの異なる PS latex の測定結果を示している。2 mm 厚の結果と 5 mm 厚の結果がよく一致していることから、この試料の測定においては多重散乱の影響が無いことが分かる。

図 A1-22 では、実験日・実験条件の異なる測定の結果を示しているが、どちらも理論値との良い一致と、散乱曲線のオーバーラップが得られており、mfSANS 方式における分解能変更の方法に問題がないこと、本研究のデータ処理が対応できていることが分かる。

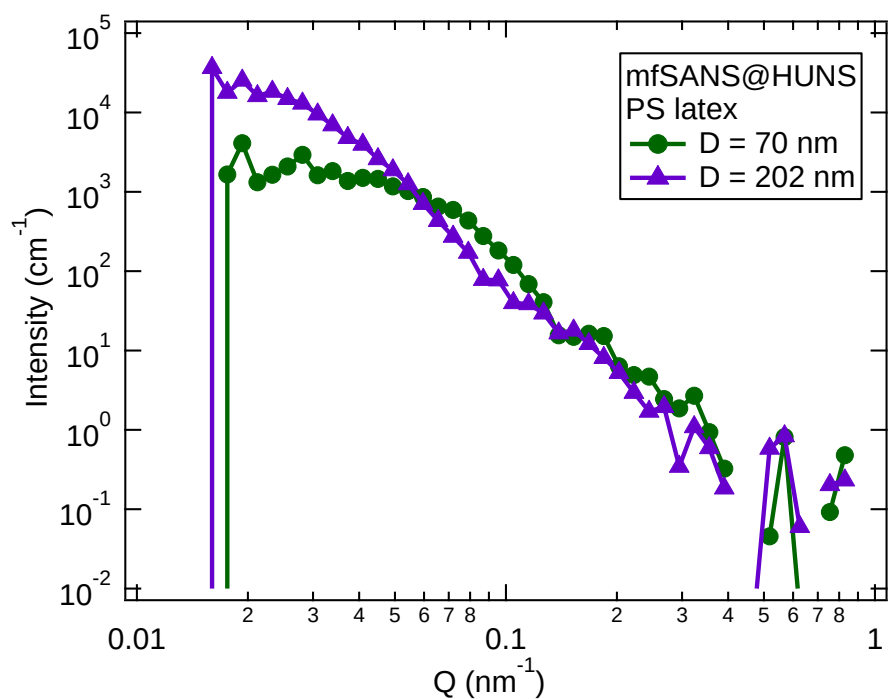


図 A 1-20 粒径の異なる PS latex の測定結果比較

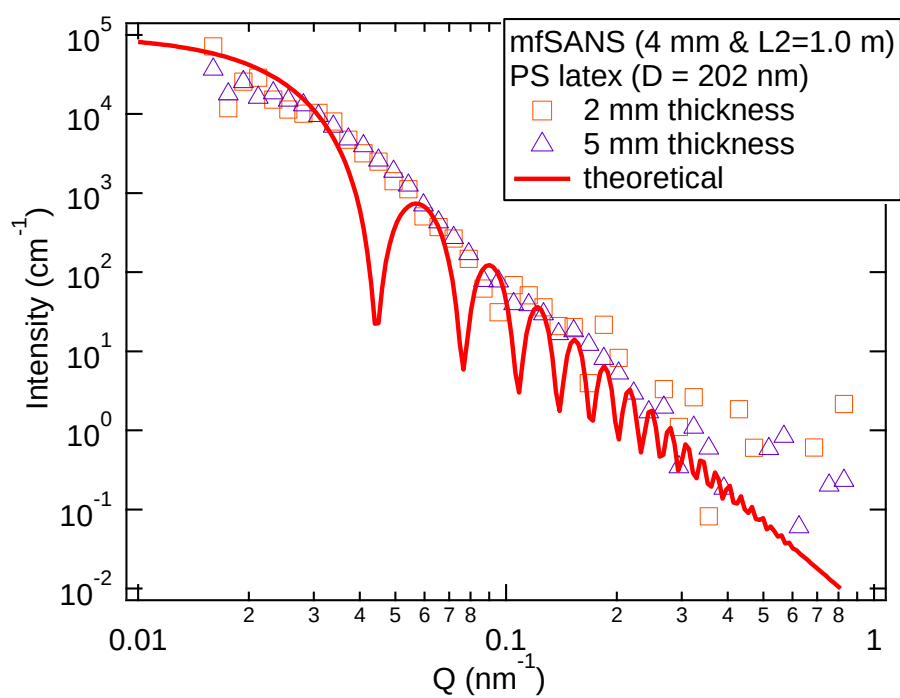


図 A 1-21 粒径 200 nm の PS latex の測定結果（試料厚さの比較）と理論曲線の比較

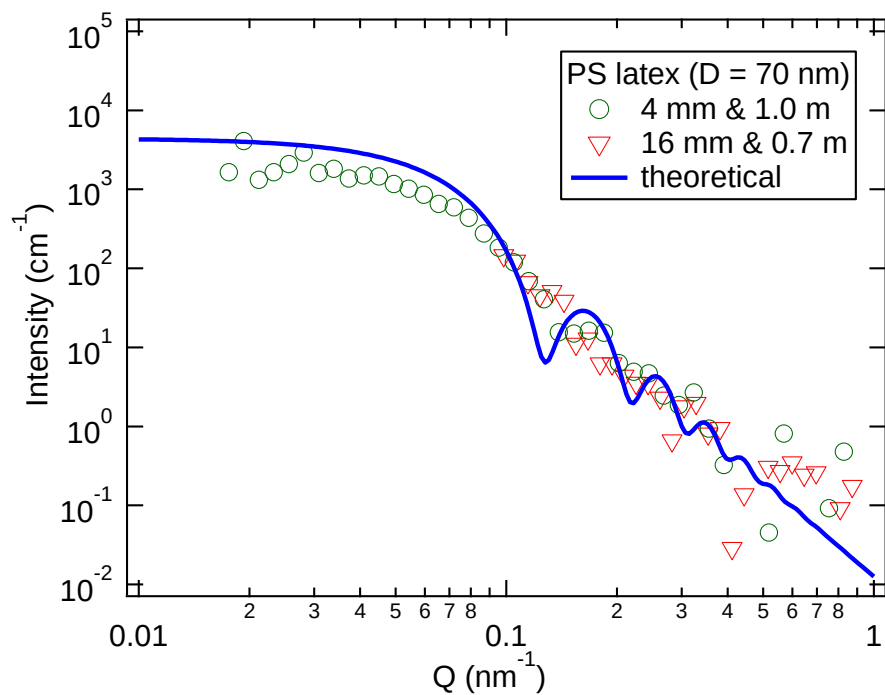


図 A 1-22 粒径 70 nm の PS latex の異なる実験セットアップでの測定結果と理論曲線の比較

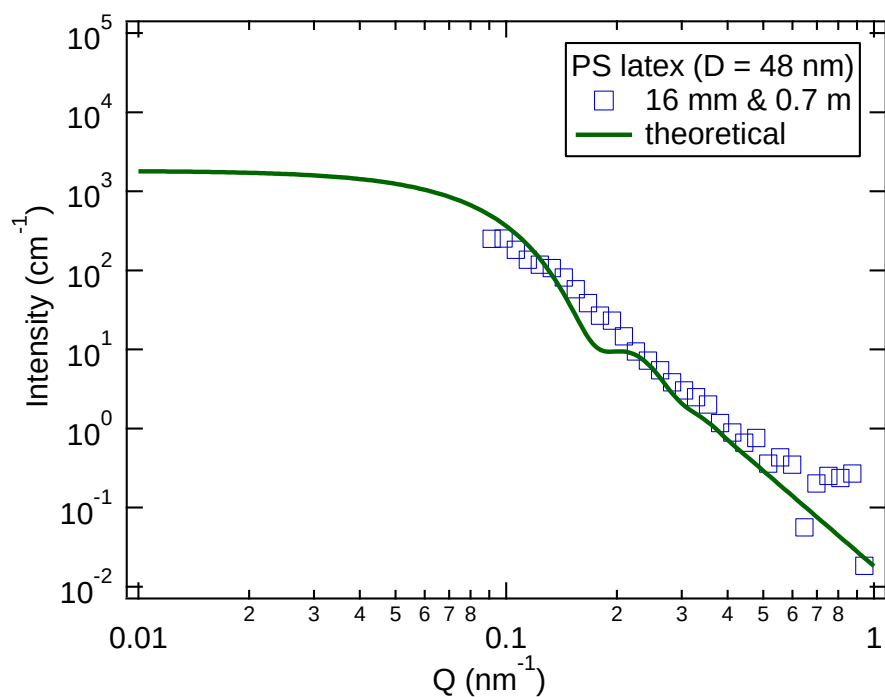


図 A 1-23 粒径 48 nm の PS latex の測定結果と理論曲線の比較

図 A1-24 には、Ni 合金①について、mfSANS の実験条件を変えながら測定した結果と iANS での測定結果の比較を示した。mfSANS の各条件の測定結果がスケーリングなどは行っていないが、よく一致し、単一の散乱曲線を形つくっていることが分かる。また、その絶対強度の確度についても、iANS の測定結果と一致しており、信頼性があることが分かる。

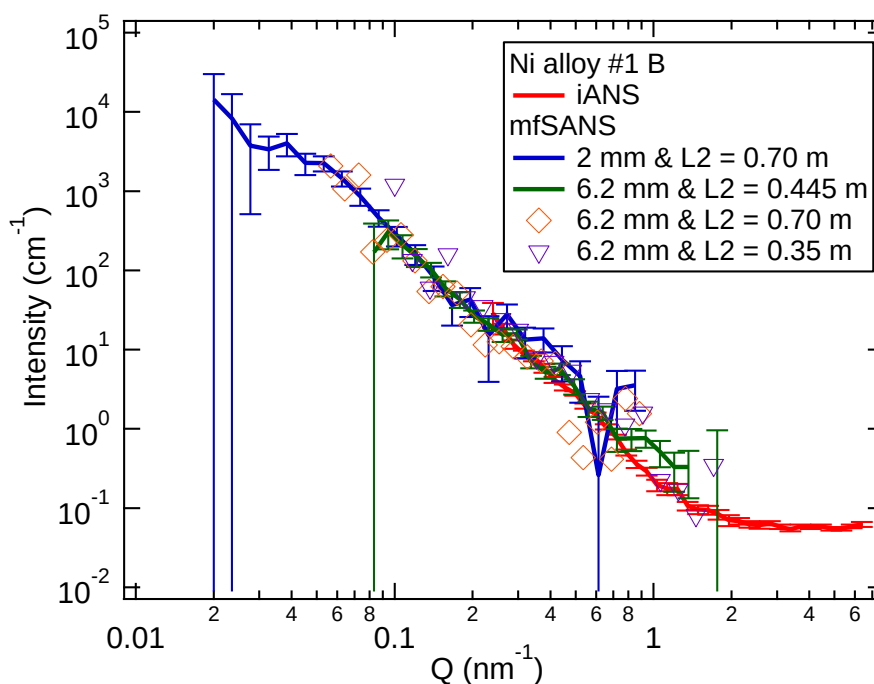


図 A1-24 Ni 合金①の測定結果

図 A1-25 には、Ni 合金②の測定結果について示した。ここでは 4 mm ϕ の同条件で熱処理の条件が異なる試料 A と B について、その違いを観測できるかを検証した。mfSANS の結果からは A と B での強度差が確認出来ており、またその傾向は iANS で取得された結果とよく一致している。

図 A1-26 には図 A1-24～A1-25 で得られた結果について、iANS の測定結果と結合し、得られた散乱曲線の結果を示した。3 種類の試料に対して $Q = 0.02 \text{ nm}^{-1}$ から 6.5 nm^{-1} まで連続的に散乱曲線を取得できている。

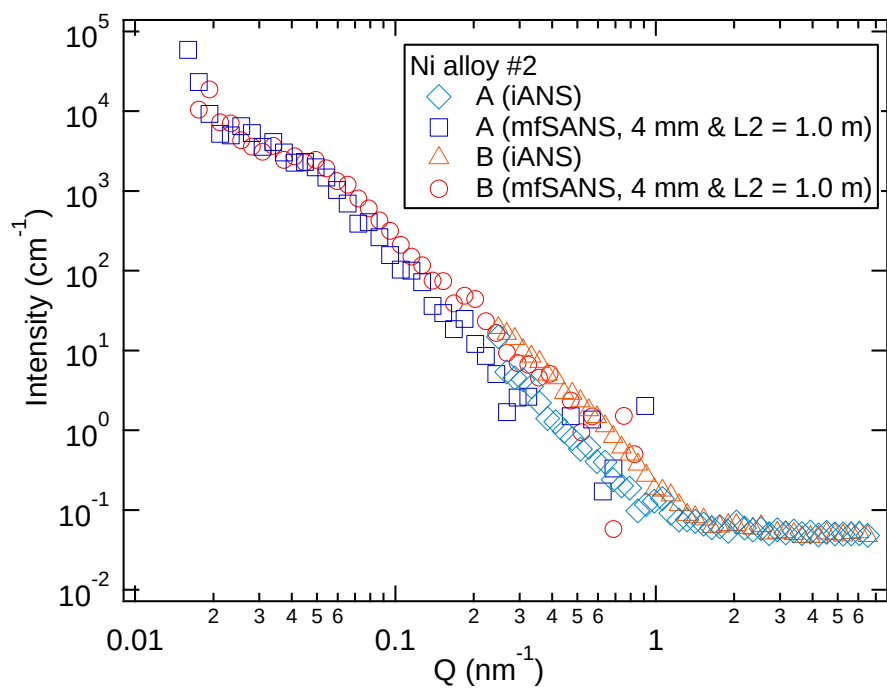


図 A 1-25 Ni 合金②の測定結果

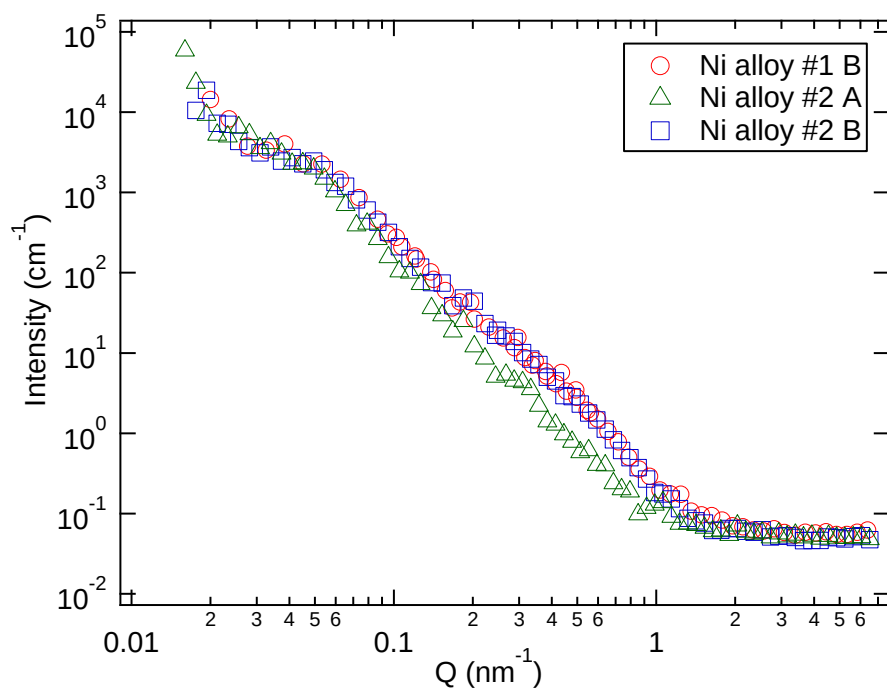


図 A 1-26 HUNS において mfSANS と iANS から得られた結果を組み合わせ得られた最終的な Ni 合金の散乱曲線

A-1.2.6. まとめと今後の課題

本研究で用いたミラーは、焦点距離が 2.5 m であるため、試料検出器間距離は最大でも 1.0 m 程度という条件になるが、強度の強い試料であれば 4 mm ϕ ピンホール使用時では、 $L_2 = 1.0$ m で $Q_{\min} = 0.02 \text{ nm}^{-1}$ 、また、2 mm ϕ ピンホール使用時ならば、 $L_2 = 0.7$ m で $Q_{\min} = 0.02 \text{ nm}^{-1}$ という性能を発揮させることが出来た。集光光学系を用いることで、小型加速器中性子源の場合でも、強度の強い試料ならば一般的な原子炉 monochro-SANS 装置と同じような Q 領域の測定が可能であることが実証された。

BG 要因となる散漫散乱と空気散乱に対する対応として、それぞれ下流 U 字スリットの導入と小型真空チェンバーの組み込みを行い、その効果を確認できた。

試料の測定結果については、標準試料として、Glassy Carbon とベヘン酸銀、重水化ポリスチレンラテックスの測定と、実際の試料として Ni 合金の測定を行い、それぞれの散乱曲線を得ることが出来ている。Ni 材の測定結果については、2 試料間での差異や、iANS での測定結果との一致など良い結果が得られたが、その確度についての検討が必要である。ポリスチレンラテックス試料については、重水置換も成功していたが、現状の解析では、球状粒子からの散乱ディップについてははっきりと検出することができていない。データ処理の問題と、分解能によるブロードニング、凝集などの要因について検討する必要がある。

今後の課題としては、まず、BG の主成分が散漫散乱であったため、ミラー自体の精度を更に高める必要が有ることが分かった。

High- Q 測定を狙って PSD を導入したものの、測定強度が低すぎて有意な測定結果はほぼ得られなかったため、BG をさげるための何らかの工夫が必要であると考えられる。

データ処理については、まず、RPMT の歪み補正が出来ていないため、この組み込みをする必要がある。また、neunet のイベントデータについては、現状の LLD の計算方式に問題があることが判明しており、算出している PHA に物理的意味がなく、この結果としてヒストグラムに変換した際にアーティファクトが発生することが分かっており、修正が必要である。

A-2. 北大加速器中性子源 HUNS の絶対値のスペクトル算出

A-2.1. 概論

HUNS の絶対値の強度はこれまで長らく論文での発表等で示されてこなかったため、HUNS の絶対強度($\text{n}/\text{cm}^2/\text{sr}/\text{s}/\text{eV}$ or nm)の算出を行なった。図 A2-1 には、J-PARC の開発研究時に、鬼柳、大井らによってまとめられた中性子線源ごとの強度比較のグラフを示した[75]。ここでは、このグラフに HUNS の結果を追加することを目指した。

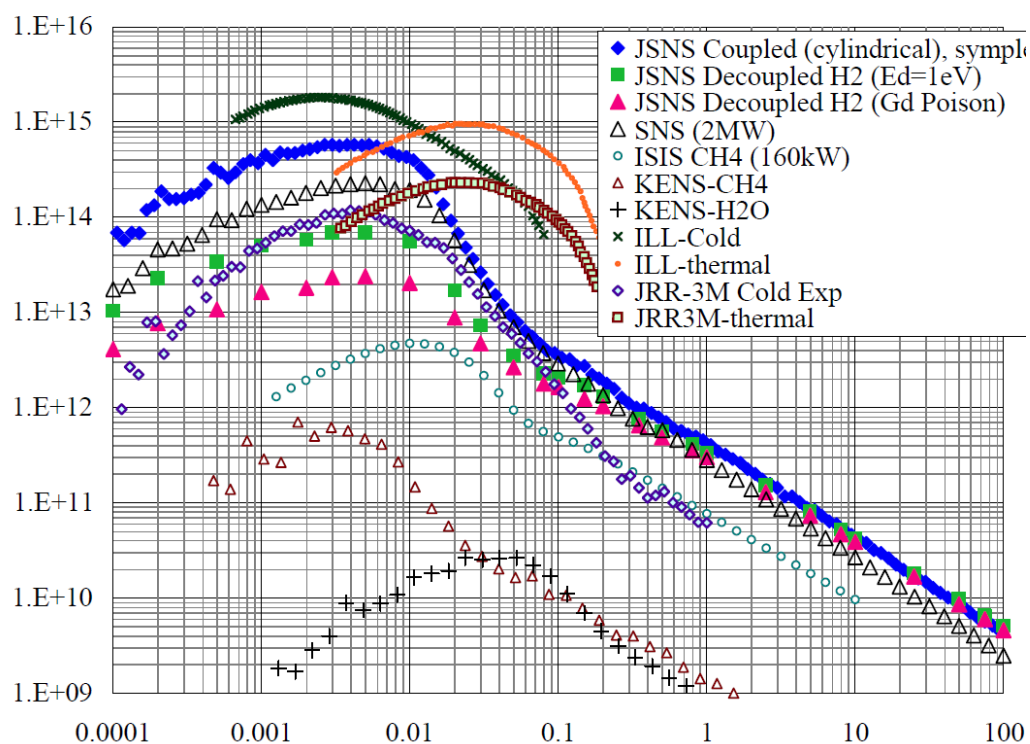


図 A2-1 従来用いていた各中性子源のモデレーター表面輝度の比較

モデレーター表面での絶対強度のスペクトルを算出するためには、TOF によるスペクトルの測定データに対して、ヤコビアンの変換と立体角の補正、検出効率の補正が必要であり、それに加えて、モデレーター容器やビームライン中の窓材の欠損、空気による欠損、検出器の窓・容器による欠損の補正が必要になる。この演算式は次のように与えられる。

$$\begin{aligned}
\Phi(E) &= \frac{1}{A_M} \frac{1}{\Delta\Omega} \frac{1}{\eta(E)} \frac{1}{C(E)} I(t) \left| \frac{\partial t}{\partial E} \right| \\
&= \frac{1}{A_M} \frac{L^2}{A_S} \frac{1}{\eta(E)} \frac{1}{C_{\text{Air}}(E)} \frac{1}{C_{\text{Alwindow}}(E)} I(t) \frac{1}{mL^2} t^3
\end{aligned}
\tag{A2.1}$$

検出器としては、熱外中性子から冷中性子まで広いエネルギー領域のスペクトルを取得する必要があったため、数え落としの危険性が少ない低検出効率のモニター検出器を使用した。また、DAQとしてはKEKのTA17システムを使用し、飛行時間20 msecを4000 Ch.で分割した結果を取得した。

A-2.2. 各検出器の検出効率について

検出効率の算出方法は、吸収断面積 $\propto$ 検出効率と仮定し、 $1/v$ 則が成立するとして波長依存の検出効率の算出を行った。

$$\eta(\lambda) = 1 - \exp\left(-\frac{\Sigma_{\text{abs}}}{0.17982} \lambda\right)
\tag{A2.2}$$

校正はガス圧が既知の1 inchの ^3He 比例計数管検出器を完全に同一条件（3 mm 開口ピンホールを使用）で測定することで行った。この ^3He 検出器（シリアル00番）は、中性子の透過率測定の実測によってそのガス圧が7.7 atmであることが分かっている。ロイターストークスのカタログデータから0.5 mm厚SUS304の窓を仮定し補正を行なったデータを使用した。

一般的な ^3He 検出器の検出効率と、今回用いた ^3He 検出器の検出効率は、そのガス圧から次のように求められる。

$$\begin{aligned}
\eta(\lambda) &= 1 - \exp\left(-\frac{\sigma_{\text{abs}}}{\lambda_{\text{th}}} \lambda \frac{N_A \rho}{M} d\right) \\
&= 1 - \exp\left(-\frac{5333(\text{barn})}{0.17982(\text{nm})} \lambda(\text{nm}) \times \frac{0.602(\text{n/mol}/10^{-24}) \times 7.7(\text{atm})}{24800(\text{cm}^3/\text{mol})} \times 2.54(\text{cm})\right)
\end{aligned}
\tag{A2.3}$$

なお、ここでは標準状態の理想気体体積を1 molあたり24800 cm³とするSATPを使用した。検出器の窓材による欠損については、散乱した成分については、そのままカウントされる可能性も考慮に入れ、過補正とならないよう無視した。厳密には非干渉性散乱と、Bragg回折項について、その角度依存性を含めて散乱欠損分を算出する必要があると考えられる。

A-2.2.1. モニター検出器の検出効率

北大には LND 製（ビームシステム所有）と Canberra 製（応用計測所有）の透過型入射モニターが 2 台ある。どちらの検出器もガス部の厚さは 4 cm であり、窓の厚さは 0.15 cm である。検出効率については、7.7 気圧 ^3He 検出器と、入射モニターの結果について、その開口部面積比を考慮に入れた上で、7.7 気圧 ^3He 検出器の検出効率を補正した上で算出した。これは、検出効率が大きく違うために完全に同じ条件にするとモニター検出器で殆どカウントができなかったためである。

この算出された検出効率の結果と Fitting の結果を図 A2-2 に示した。算出された ^3He のガス圧は、Canberra は 4×10^{-4} atm, LND は 3×10^{-3} atm であった。Canberra モニターについては、熱中性子に対して約 0.02%、LND モニターは 0.1%と、約 5 倍検出効率が異なることが分かった。モニター自体の透過率はほとんど変わらないため、北大では基本的に LND のモニターを使用した方が統計的に良いといえる。

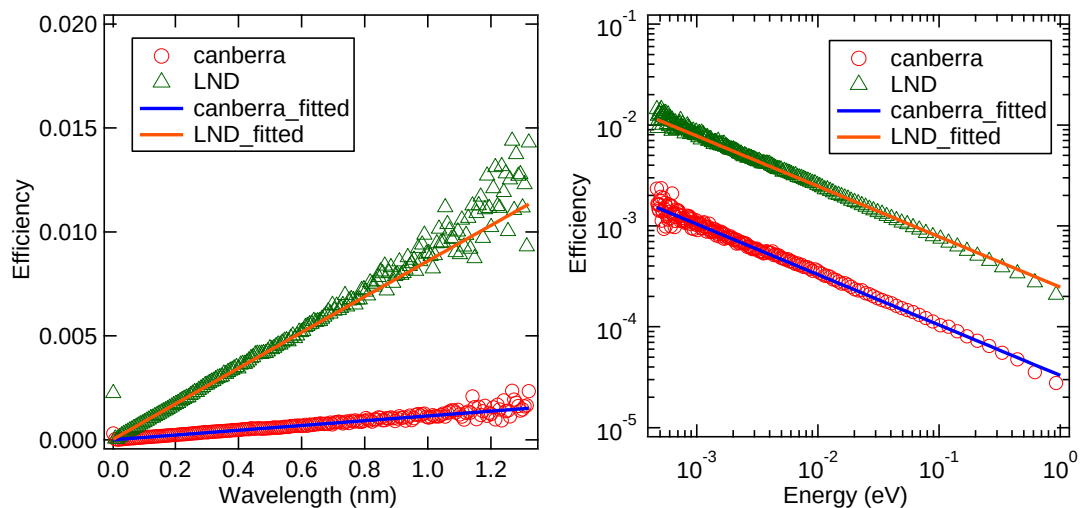


図 A 2-2 Canberra モニターと LND モニターの検出効率の比較と fitting 結果

A-2.2.2. その他検出器の検出効率

実際の絶対値算出には使用していないが、北大所有の他の検出器についても簡単に検出効率の算出を行ったので、ここでまとめておく。

図 A2-3 に RPMT 検出器の検出効率（絶対値）と、その exp 関数によるフィッティング結果を示す。RPMT では、検出効率が熱中性子で約 10%程度という結果が得られた。フィッティングによって求めた吸収断面積は $0.66961 \times 0.17982 = 0.12041 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ と得られた。

北大所有の GEM 検出器についても検出効率を算出した。図 A2-4 に GEM の検出効率（絶対値）と、その exp 関数によるフィッティング結果を示す。GEM では、検出効率が熱中性子で約 4%程度という結果が得られたが、図 A2-4 から分かるように、長波長側で別の減衰の傾向が見られており、GEM 検出器の検出効率は $1/\nu$ 則に従っていない。この原因については不明である。現状の fitting 関数は $1/\nu$ 則に従ったものしか無いため、長波長側に問題があるものの、フィッティングによって求めた吸収断面積は $0.19959 \times 0.17982 = 0.03589 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ と得られた。なお、北大で所有する最新の GEM(N-Demann GEM)は、北大 GEM のボロン厚さが $3.4 \mu\text{m}$ なのに対して、 $2.0 \mu\text{m}$ 厚さであり、ボロンはコンバーターのみで、多孔プレートには含まれていない。そのためその効率は若干低くなっていると推定される。

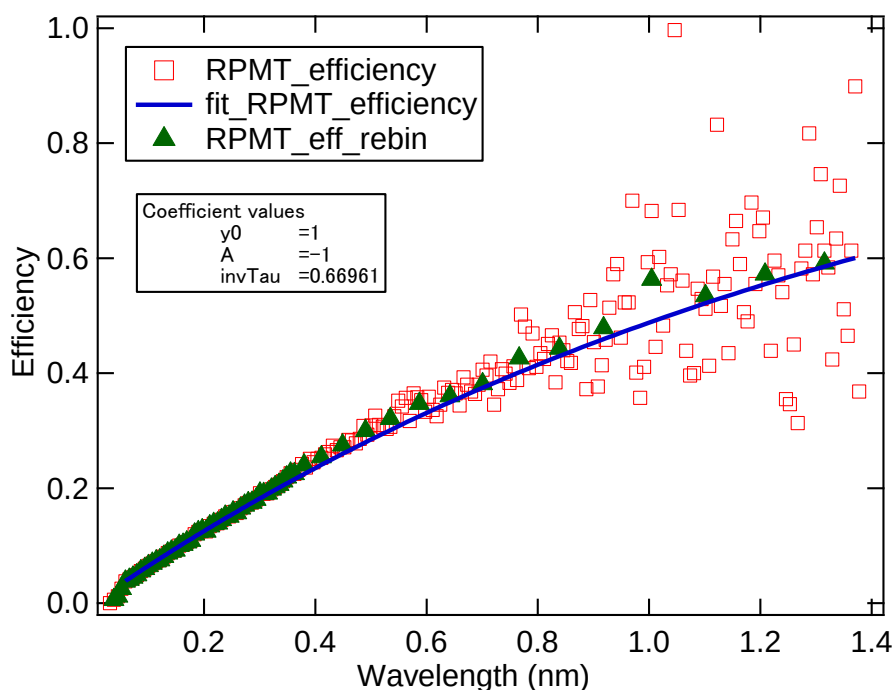


図 A2-3 RPMT の検出効率測定結果とフィッティング結果

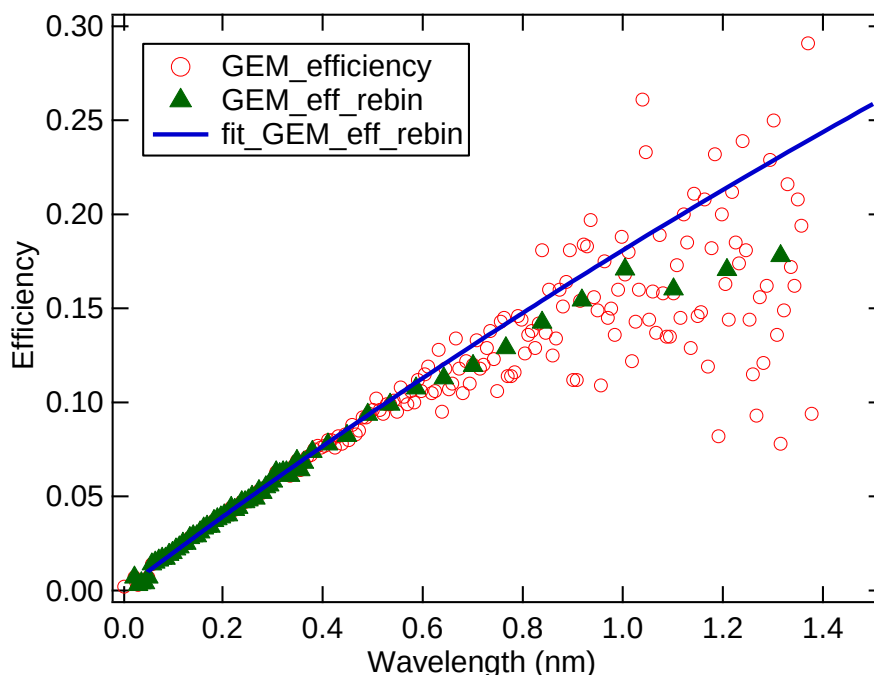


図 A2-4 北大 GEM の検出効率測定結果とフィッティング結果

A-2.3. 補正項について

A-2.3.1. 空気散乱の補正

空気散乱補正では、NIST の Scattering Length Density から吸収のみ補正、吸収断面積+波長依存の無い（干渉性+非干渉性）散乱断面積項での補正、ENDF の全断面積を用いた方法の 3 種について検討した。空気の組成は窒素 80%、酸素 20%の近似を行なったが、これはアルゴンと二酸化炭素を組み込むと結果的に実験値と離れてしまったためである。また、湿度についても計算に組み込んだ。この場合では湿度 80%を仮定している。これら 3 手法についての実験値との比較を図 A2-5 に示す。この結果、ENDF の全断面積を使用した結果が、湿度の寄与についても有意な差を与え、実験値と最も良い一致を示すことが分かった。しかしながら、依然として長波長側ではずれが見られる。この原因は不明であるが、この影響のために、right の 6 m 地点で測定した場合と、4 m 地点で測定した結果には長波長側でズレが確認されている。そのため、本研究では空気散乱による影響を抑制する目的で、低エネルギー側の測定結果については 4 m 地点のものを信頼して使用している。

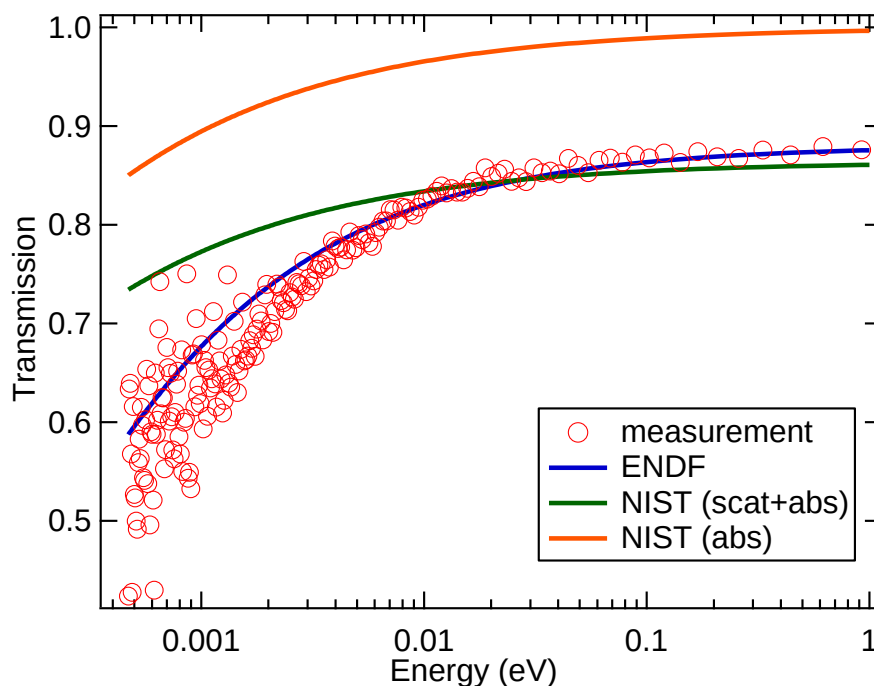


図 A2-5 空気欠損の実測値と各種解析解（湿度 80% 假定）

A-2.3.2. 検出器の窓、ビームラインに存在するアルミ窓について

入射モニターの透過率の実測値について図 A2-6 に示す。このように明瞭なブラッグエッジが観測される。モニターの窓については、材質は A5 系アルミニウム合金（Al-97 wt%, Mg-3 wt%）で、厚さは 1.5~2 mm×2 であることが分かっている。 ^3He ガスによる吸収については、熱中性子に対する検出効率が 0.1% 以下であり、2 nm に対しても 1% 程度であることが分かっており、アルミ製の窓材に比べるとその影響が小さく、Al 窓による減弱が主体になると考えられる。図 A2-6 には、実測値に対して計算値との比較を示したが、Bragg Edge の構造に若干のずれが見られるなど、集合組織の影響も考えられる。

A2.2 でも述べたように、検出器窓での欠損については、散乱後の検出も考えられることから現状では厳密な補正が出来ない。本研究では過補正を懸念し、検出器窓の透過率については吸収項のみの補正とした。

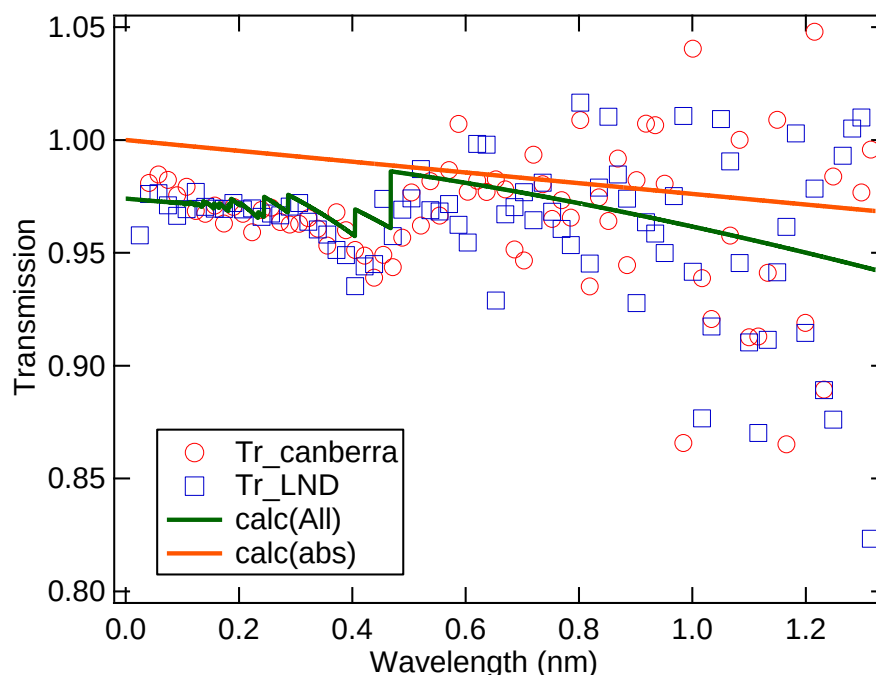


図 A2-6 各モニターの透過率と解析解の比較

ビームライン上には、モデレーター関連と真空飛行管の窓材としてアルミニウム（1000 番系または 5000 系？）が使用されている。モデレーターコンポーネントについては、図面から、モデレーター容器が 5 mm 厚、サーマルシールドが 2 mm 厚、真空容器が 6 mm 厚となっており、計 13 mm となっている。また、真空飛行管は 3 m 飛行管の窓として 1 mm または 2 mm 厚と推定されるアルミが使用されているため、right ビームライン上には合計で 15 mm から 20 mm 程度のアルミニウムが存在している。厳密なスペクトルを算出するためには、このアルミニウムに起因する、吸収・散乱欠損の補正が必要になる。現在、この補正については組み込んでいない。これは、これらビームライン途中の窓材について厳密な補正を行おうとすると、各コンポーネントの存在する距離により飛行時間が異なるために、Bragg Edge のブロードニング挙動が異なるという非常に複雑な補正を必要とするためである。検出器窓での欠損の問題とともに、この挙動についても将来的に厳密な補正が必要な場合があれば、モンテカルロシミュレーションに Bragg Edge の挙動を正確に組み込んで算出するなどの方法が必要になると考えられる。

ここでは、このビームライン中の Al 窓の寄与量がどの程度になるかの検討結果を図 A2-7 に示した。ここでは 7.7 気圧の ^3He 検出器を比較に使用した。図 A2-7 が示すように、ビームライン中のアルミは、空気散乱の次に寄与が大きい。

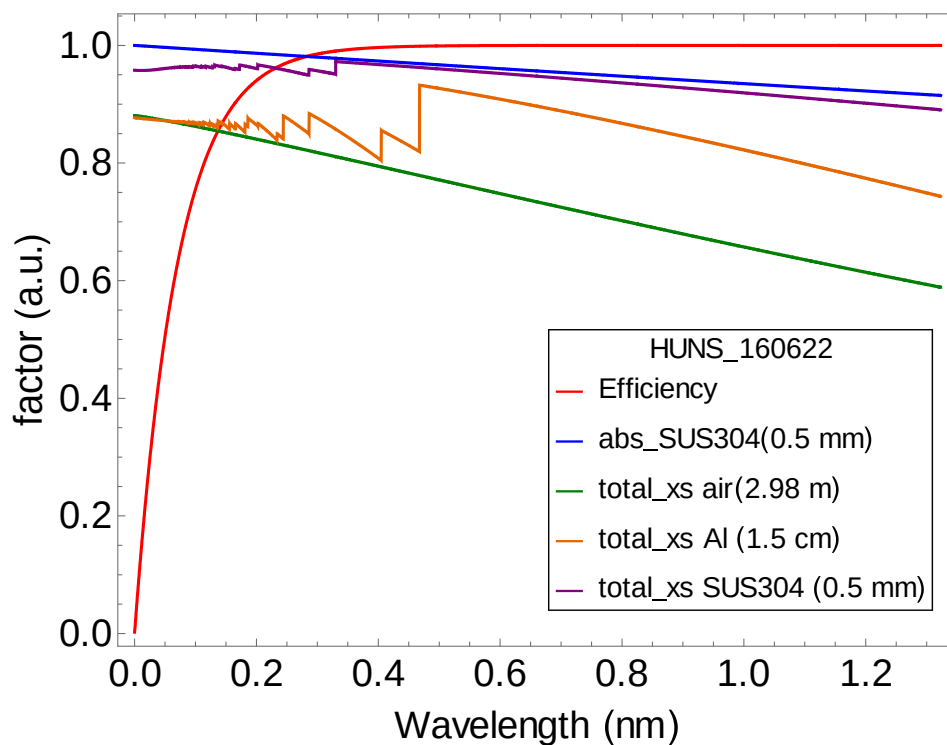


図 A2-7 各補正パラメーターの寄与比較（推定値を含む）

A-2.4. 算出された絶対強度

本研究で最終的に求められた HUNS のエネルギースペクトルと他施設の結果との比較を図 A2-8 に、波長スペクトルについては図 A2-9 に示した。なお、J-PARC の強度については、公式 HP で提供されている最新のシミュレーションの結果[74]に更新してある。

図 A2-8 から分かることとして、3 kW スポレーション中性子源である KENS の結果と算出された HUNS の各モデレーターのスペクトルの形状は、基本的に一致しており、各種エネルギー依存の補正がうまく出来ていることが分かる。また、その絶対値については 10^2 の差があるが、これは HUNS の光核反応にくらべスポレーション反応の中性子生成効率が 50 ～100 倍程度高いとする知見と一致しており、絶対値についてもおよそその確度が出ていると考えられる。

また、この算出から得られた結果として、HUNS の right ポート（メシチレン使用時）の 6 m 位置での熱～冷中性子(< 0.025 eV)積算の flux は 10^4 n/cm²/s であることが分かった。

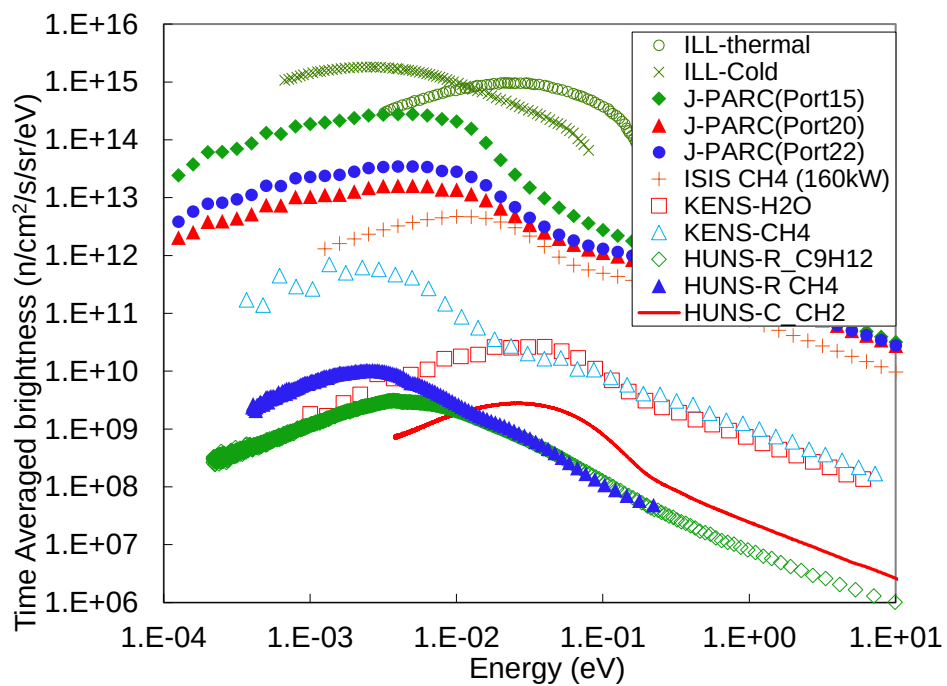


図 A2-8 モデレーター表面輝度について、エネルギースペクトルでの比較

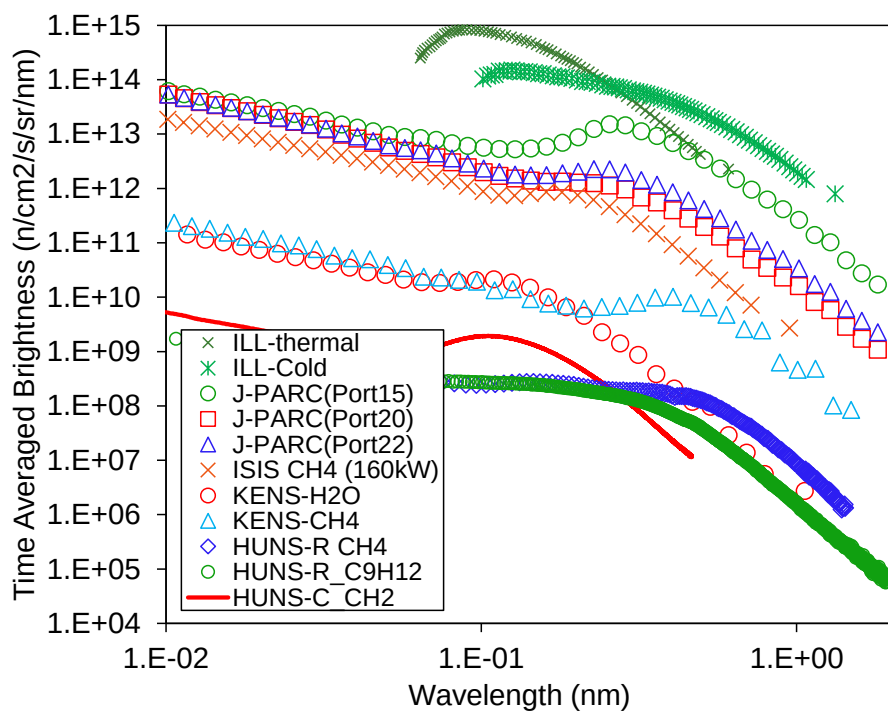


図 A2-9 モデレーター表面輝度について、波長スペクトルでの比較

A-3. TOF-SANS 法の強度と分解能評価、装置最適化の方法論

A-3.1. 概要

TOF-SANS 装置の装置設計については、まだ不完全な部分が多い。monochro-SANS 装置では、 $L_1 = L_2$ の optimal geometry がほぼ自動的に採用されている[76-77]のに対して、TOF-SANS ではこのような設計の指針がまだ存在しておらず、また、集光型 TOF-SANS 装置の設計については研究例すらない。

さらに、そもそもの装置同士の性能比較という点でも問題が存在している。monochro-SANS 装置では、殆どの装置で、optimal geometry と基本的に近いスペックの検出器が採用されている。その結果として設計が殆ど同じになるため、試料位置の中性子 Flux のみで装置毎の比較が可能である。しかし、TOF-SANS 装置では、Flux の定義が大きく異なることや、施設ごと、モデレーターの種類毎にそのスペクトルが大きく異なる上、検出器の配置についてもばらつきがあるために、単純な比較が出来ないという問題がある。

このような複雑な装置性能の比較方法の一つとして、利得指数(Figure of Merit: FOM)による比較がある。SANS 装置の FOM としては、Olah が提案した次の式が知られている[A18]。

$$FOM = \frac{I(Q)}{\sigma^2(Q)} \ln \left(\frac{Q_{\max}}{Q_{\min}} \right) \quad (\text{A3.1})$$

この Olah の式については、ESS での装置検討で用いた際に改良案が与えられているように[A19]、十分な実験的・シミュレーション的な検証が行われているわけではない。ここでは、FOM の演算に至る基礎情報として、装置ごとの中性子強度、分解能の二つについて従来知見の問題点を洗い出し、iANS を中心に計算を行なった結果をまとめる。

FOM における強度項 (式 A3.1 の $I(Q)$ に対応) については、全散乱装置では、C-number と呼ばれるバナジウムの散乱強度を基に算出される装置性能の指標が知られている (図 A3-1) [A20]。C-number をそのまま SANS 装置に適用することは、バナジウムの散乱強度が小さすぎるために難しいために、SANS 装置では C-number のように実験的に装置の強度を定量化する手法がないという問題がある。

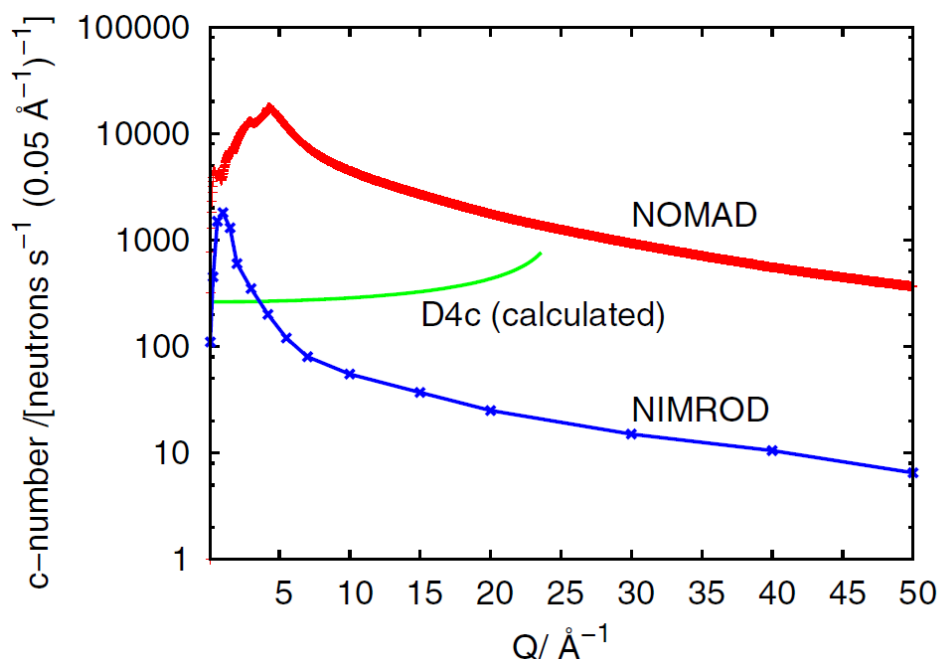


図 A3-1 全散乱装置における C-number の実例[A20]

この C-number に近い指標として、Carpenter によって与えられた Instrument (Diffractometer) Weighting Function (IWF) (日本語に直すなら装置荷重係数) が存在する[A21]。IWF は、SANS 装置の Q あたりの中性子強度を算出した結果であり、もともと ZING-P や IPNS での SANS 装置の検討のために開発されたものである。図 A3-2 にこの IWF と分解能 σ の Carpenter らによる算出結果を示した。この IWF については、直接的に Carpenter らの論文を引用し、同じ式を用いた計算を行っているわけではないが、類似の装置強度の算出方法が、Furusaka らの検討[A22]や Olah による検討[A18]、ISIS SANS2D での性能検討[A23]、ESS での SANS 装置の検討[A24]で用いられている。この IWF を用いると、monochro-SANS 装置と TOF-SANS 装置を等しく比較することが可能であり、SANS 装置の装置性能の指標となりうるものである。しかしながらこれらの使用例では、そもそもの数式の定義・IWF の解釈にばらつきが見られることや、その殆どが絶対値での算出をきちんと行っておらず、論文内での比較では成立しているものの、普遍的な装置性能の指標として用いることが出来る状態になっていない。

また、FOM の分解能項 (式 A3.1 の $\sigma(Q)$ に対応) にあたる分解能についても、monochro-SANS 装置では算出例が多くあるものの[ex. 2, 78]、TOF-SANS 装置のための分解能関数について明確に示した論文は出ておらず、TOF-SANS 装置の分解能は限定的な議論にとどまっている。

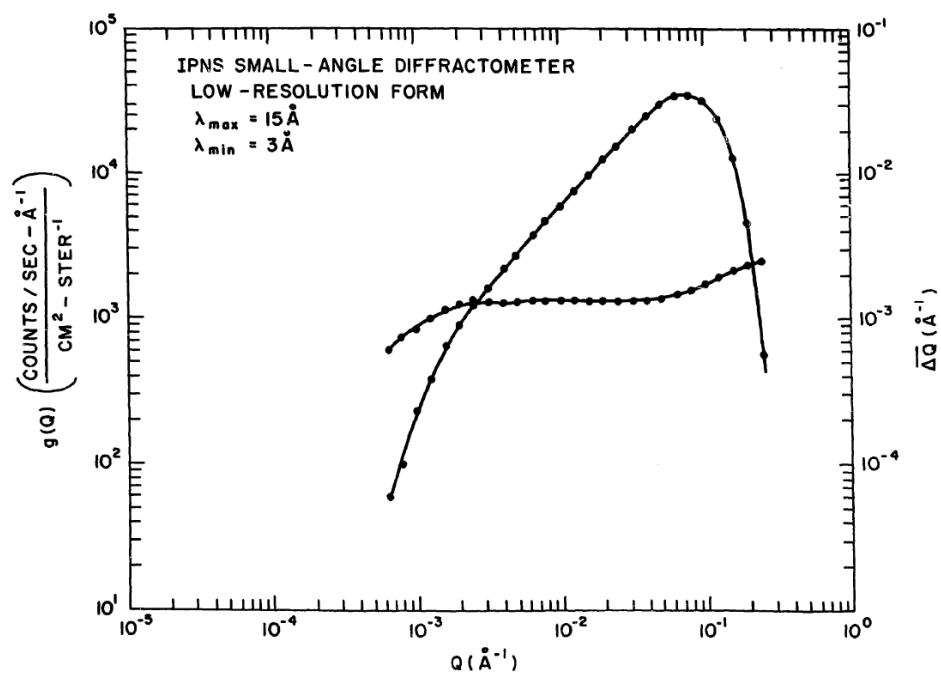


図 A3-2 Carpenter による Diffractometer Weighting Function の計算例[A21]

ここでは、Carpenter によって与えられた instrument weighting function (図 A3-2) を改良し、絶対値化した上で、線源性能から TOF-SANS 装置の装置性能を算出出来る手法の確立を目指した。

また、分解能についても、これまで、その波長分解能項について正確にまとめた例がなかったため、その定式を示した。

A-3.2. Instrument Weighting function による装置比較

Carpenter の IWF の問題点として、演算が若干迂遠であること、また絶対値の単位に単位立体角あたりというファクターが入ってしまっているという疑問点が存在した。そこで本研究では、C-number の与える情報と整合させた IWF を算出させる方法を構築した。

本研究で再解釈を行った Instrument Weighting Function は次式で与えられる。

$$IWF(Q_i) = \left[\sum_{x,y,\lambda \in Q_i} d_{\text{sample}} \frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q_i) \eta(\lambda) \varphi_{\text{in}}(\lambda) Tr_{\text{sample}}(\lambda) \Delta\Omega(x,y) \right] / \Delta Q_i \quad (\text{A3.2})$$

ここで、 d は試料厚さ(cm)、 $d\Sigma/d\Omega$ は巨視的微分散乱断面積($\text{cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$)、 η は検出効率、 φ は試料位置での入射中性子強度(n/s)、 Tr は試料の透過率、 $\Delta\Omega$ は各検出器ピクセルの立体角(sr^{-1})である。この IWF では、C-number がバナジウムを使用するのに対して、理想的な水等価試料（透過率 $Tr = 1$ ）を仮定し、 $d\Sigma/d\Omega = 1 \text{ cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$ という試料の測定結果と同じ値が得られる形になっている。この式の演算の結果は、C-number と同じ次元の単位である n/s/nm^{-1} で得られる。

A-3.2.1. 入射スペクトルの解析的表現

式(A3.2)の $IWF(Q)$ の算出には、基本的には実験値の入射強度の情報があれば計算が行えるが、ここでは、より一般性を強化する目的で、入射スペクトルを解析的に表現する方法についても検討を行った。

モデレーターの表面輝度、またはガイド管の出口輝度スペクトルから、試料位置のスペクトル φ_{in} は次のように与えられる。

$$\varphi_{\text{in}}(\lambda) = A_1 \varphi_0(\lambda) \Delta\Omega_{\text{in}} C(\lambda) \frac{dt}{d\lambda} \quad (\text{A3.3})$$

ここで、 A_1 はソースコリメーターの面積(cm^2)、 φ_0 はソース位置での表面輝度($\text{n/cm}^2/\text{s/sr/nm}$)、 $\Delta\Omega$ はソースコリメーターから試料コリメーターへの立体角(sr)、 C は空気散乱、光学コンポーネントなどの透過率、 $dt/d\lambda$ はヤコビアン変換である。また、元になるモデレーターでの中性子スペクトルは次のように与えられる[A25]。

$$\varphi_0(\lambda) = \frac{\varphi_E}{\lambda^{1+2a}} \left(1 + \left(\frac{C_1 \lambda^2}{\lambda_T^2} \right)^{C_2} \right)^{-1} + \sum_i^{T,C,\dots} \varphi_i \frac{\lambda_i^4}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{\lambda_i^2}{\lambda^2} \right) \quad (\text{A3.4})$$

ここで、 φ はそれぞれのパートの表面輝度値、 λ_T または λ_i はそれぞれの温度の特性波長、 a

は減速材からのリークファクター、 C_1, C_2 は物理的意味の無いフィッティングファクターである。この式は $1/E$ 領域と Maxwell 分布とそれらをつなぐ Joining function で構成されている。Joining function にはいくつかの候補が存在するが、ここではその違いによる影響が小さいと考え、シンプルなもの[A25]を選んで使用している。また Maxwellian パートについては、結合型モデレーターや原子炉での冷中性子源のような複合的な減速材の場合は、熱と冷と複数の Maxwellian の重ね合わせによって再現を行う。

図 A3-3 に HUNS の冷中性子源での再現結果、図 A3-4 には、OPAL CG2A ガイドでの中性子スペクトル（推定値）での再現結果を示した。

図 A3-5 には、求められた CG2A の解析的プロファイルを用いて、各光学素子の透過率などを加見に入れて再現した Bilby の試料位置 Flux の実験値との比較を示した。このように試料位置のスペクトルを解析的に再現することが可能であり、様々な条件での入射スペクトルを再現可能であることが分かった。

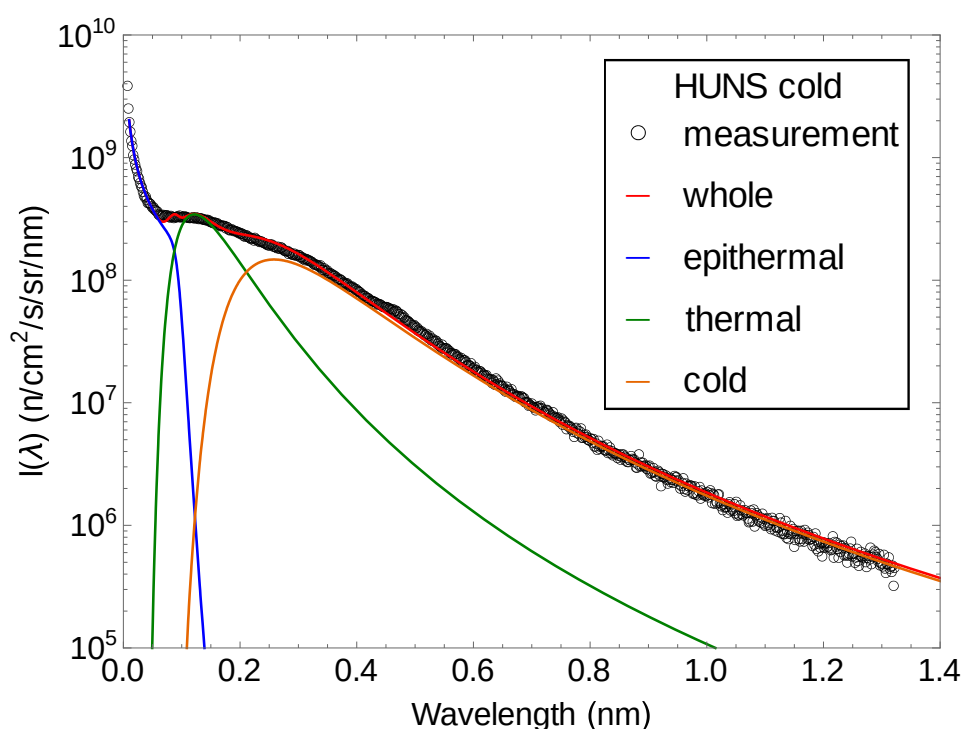


図 A3-3 HUNS の中性子スペクトルについての実験値と解析的再現の比較

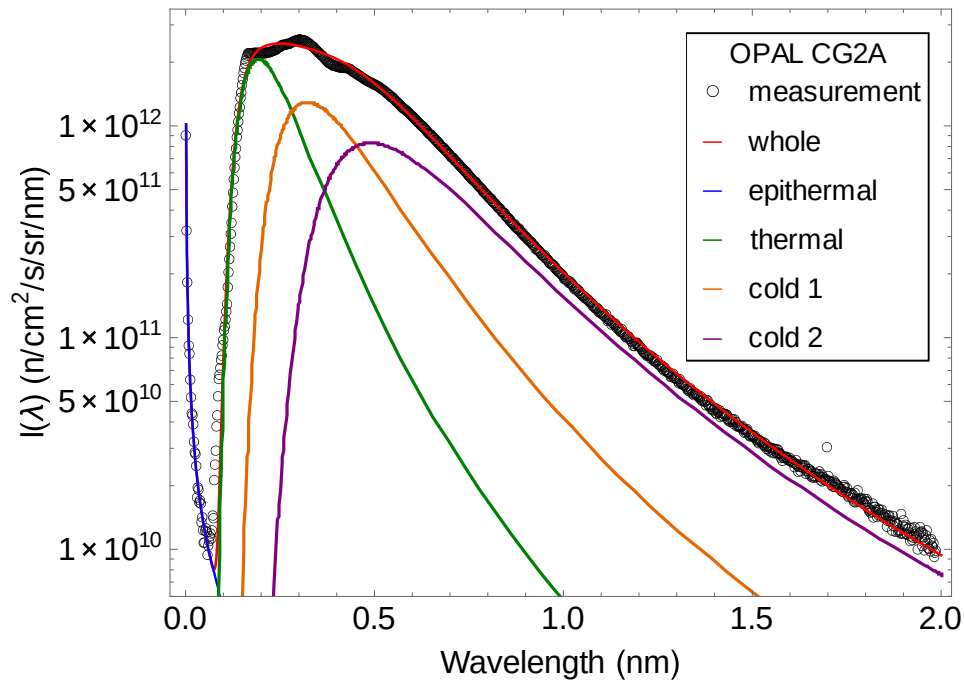


図 A 3-4 OPAL CG2A ガイドの、Bilby の入射スペクトルから逆算した推定値と解析的再現の比較

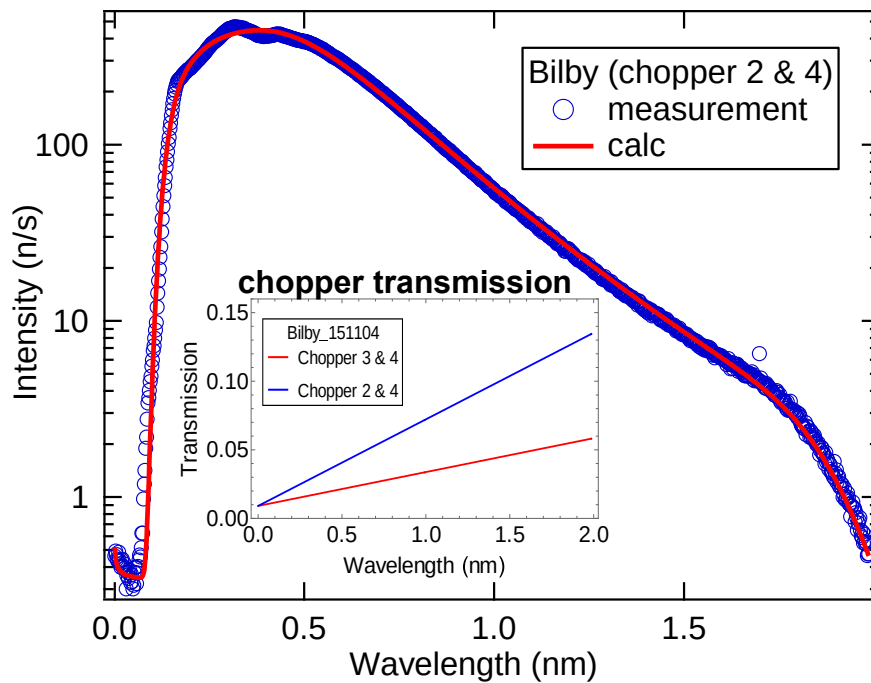


図 A 3-5 Bilby の入射強度の実測値と解析的な再現値の比較

A-3.2.2. Instrument Weighting function の iANS への適用と実験値との比較検証

式(A3.2)で示した、 $IWF(Q)$ について、まず iANS への適用を行った。図 A3-6 にその結果を示す。4 章で解説したように、iANS は基本の対象が金属材料であるため、DBS 回避のために基本は 0.45 nm～1.3 nm の波長を用いた解析を行っている。このことを加味して、全波長を用いた場合と、金属材料の測定時の結果の二通りを示した。

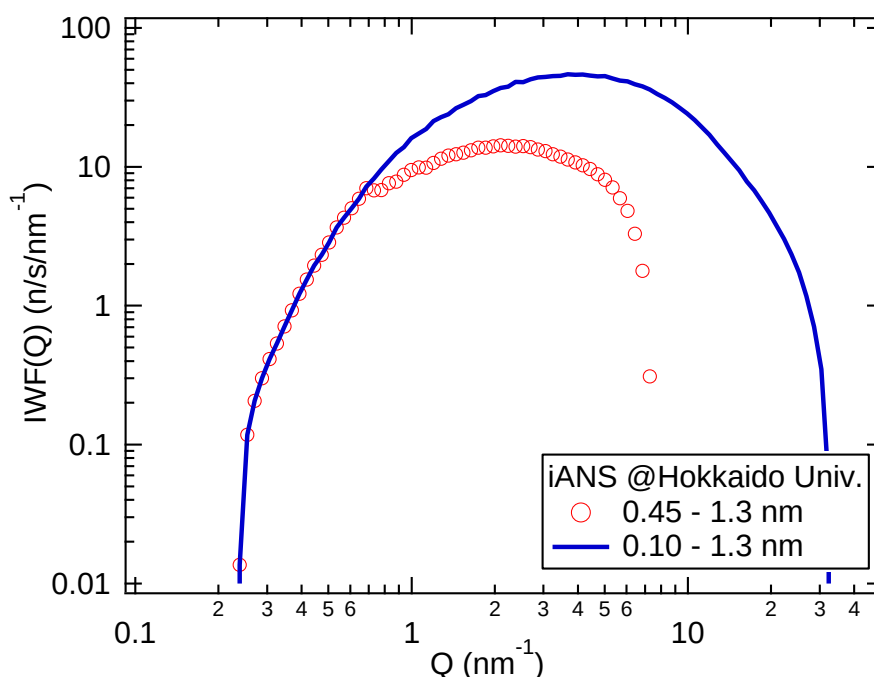


図 A3-6 iANS の $IWF(Q)$ 算出結果

次に、図 A3-6 の算出結果の妥当性を検討するため、実際の iANS でのポリエチレン試料の測定結果を用いて、通常の data reduction 演算から、平均化の処理を除いて行った実験値としての $IWF(Q)$ の結果との比較を行った。この結果を図 A3-7 に、このポリエチレンの $I(Q)$ の測定結果についても図 3-8 に示した。

図 A3-7 からは、計算で算出したものと、実験値がよく一致していることが分かる。また、わずかではあるが、 Q が小さいところで計算が過小評価に、 Q が大きいところでは計算が過大評価になっているが、これは IWF の算出には理想的な $1 \text{ cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$ の断面積を持つ試料を仮定しているが、実際のポリエチレンの断面積には、図 3-8 で示すような波長依存性があり、短波長側では断面積が小さくなり、長波長側では断面積が大きくなっていることに対応していると考えられる。

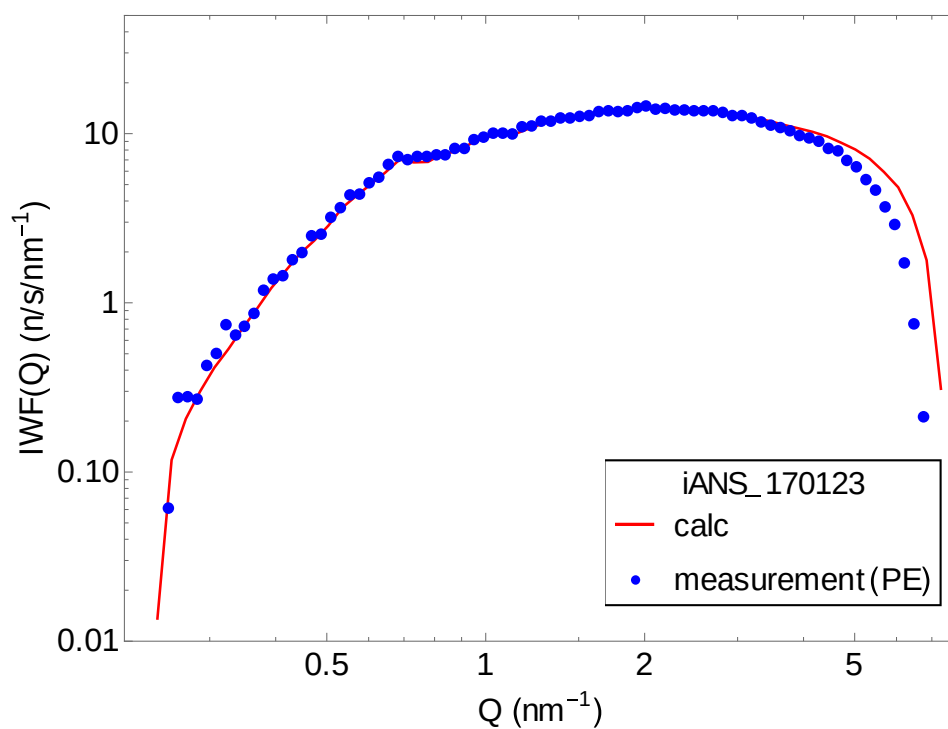


図 A3-7 iANS の $IWF(Q)$ について、PE の実験値との比較

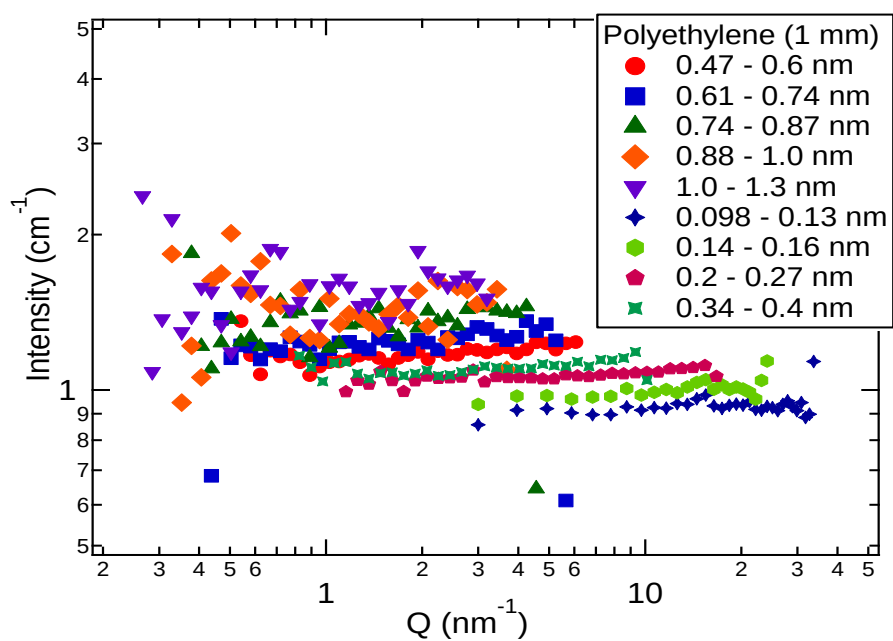


図 A3-8 iANS によって得られた PE の $I(Q)$ 測定結果

A-3.2.3. Instrument Weighting function の算出と既存装置に対する計算結果

iANSでの検討によって、本研究で開発した演算式を用いて求めた $IWF(Q)$ が、正しくSANS装置の Q あたりの強度を出力できることが分かったので、既存装置に対しての適用を試みた。ここでは、試料位置での中性子強度、またはガイド管出口強度と、検出器やセットアップについての詳細な情報を得ることが可能であった、NISTのNG7 SANS装置[77, A26]と、FRM2のKWS-2 SANS装置[A27, A28]の二つのmonochro-SANS装置と、chopper型TOF-SANS装置であるANSTOのBilbyの3つを対象とした。

KWS2についてはモデレーターの表面強度についても入手出来たので[A29]、A3.2.1で示したスペクトル再現の手法の妥当性についても検討した。スペクトルを再現した上で、Velocity Selectorの透過率を仮定し算出したFluxは装置論文で与えられた値[A27]と一致したものが得られている。

図A3-9にNG7の算出結果、図A3-10にKWS2の算出結果、図3-11にBilbyの算出結果を示した。これら図を比較すると、まずmonochro-SANS装置とTOF-SANS装置では $IWF(Q)$ の形状が大きく異なることが分かる。monochro-SANS装置では Q あたりの測定強度を決めているのは、検出器の立体角のみであるため、その形状に一致した形しか取らない。そのため、NG7とKWS2の結果はよく似ている。また、その反面、その強度についてはKWS2が1桁程度NG7を上回っていることが分かる。これはNISTNCNRの中性子強度とILL/FRM2の比較としてよく言われる値に一致している[A30]。

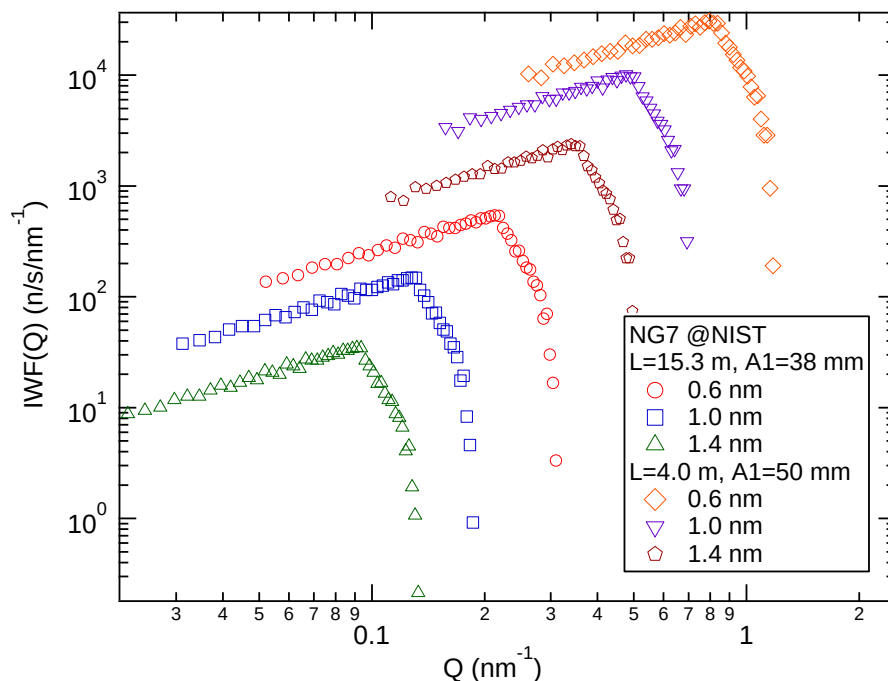


図 A3-9 NG7 の $IWF(Q)$ の算出結果

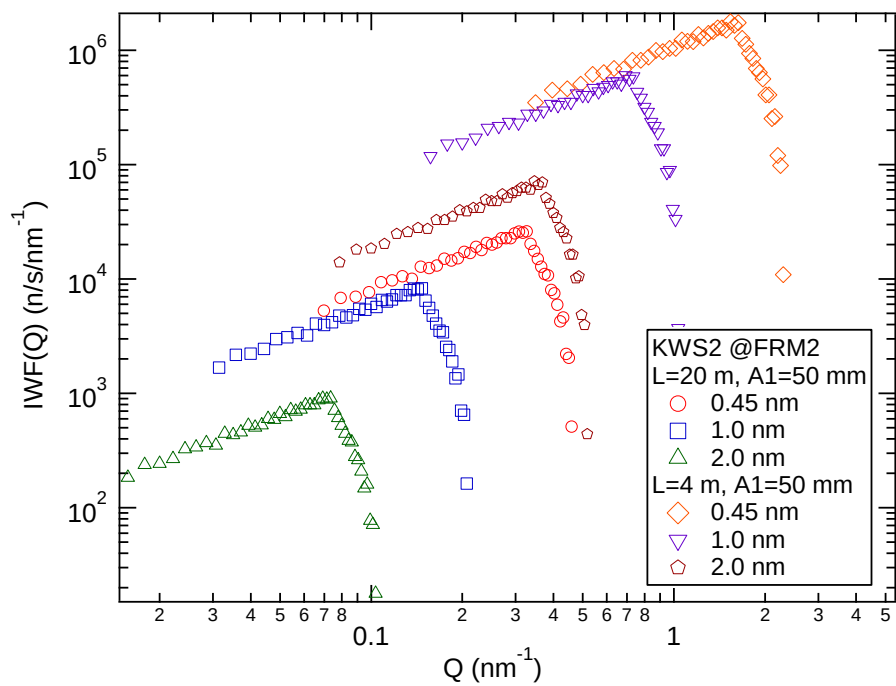


図 A 3-10 KWS-2 の $IWF(Q)$ の算出結果

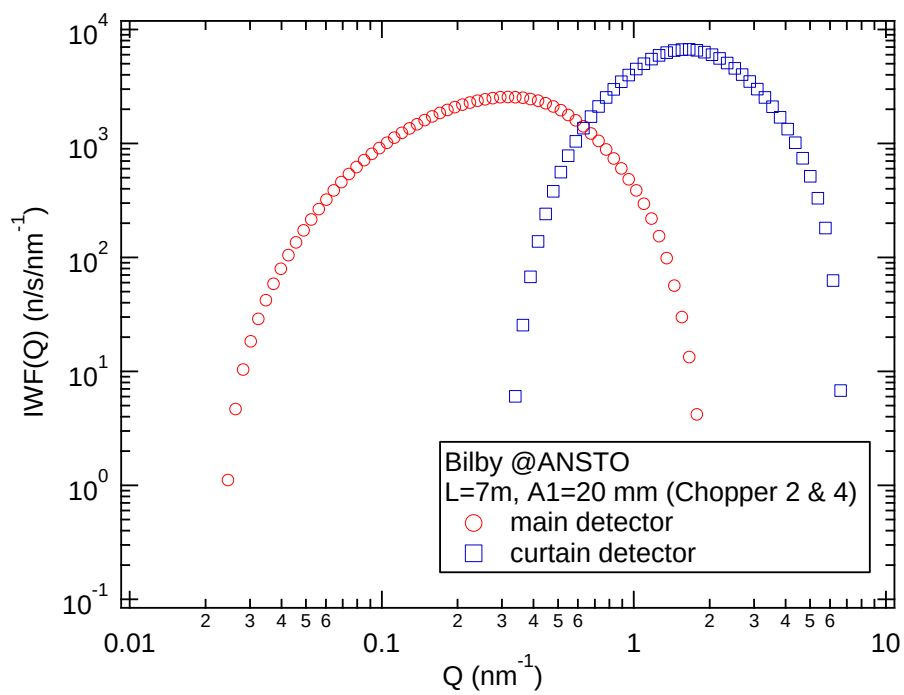


図 A 3-11 Bilby の $IWF(Q)$ の算出結果

また、得られた $IWF(Q)$ を用いて、SANS 装置の特性を比較した結果を図 A3-12～A3-13 に示した。図 A3-12 には NG7 と Bilby の比較、図 A3-13 には NG7 と iANS の比較を示している。

Bilby と NG7 の比較からは、TOF-SANS の特性としての広いダイナミックレンジがよく分かる。また、double disc chopper の透過率は 10% しか無いが、それによって TOF 化したとしても SANS 装置の強度としては NG7 を上回るレベルが得られていることが分かる。

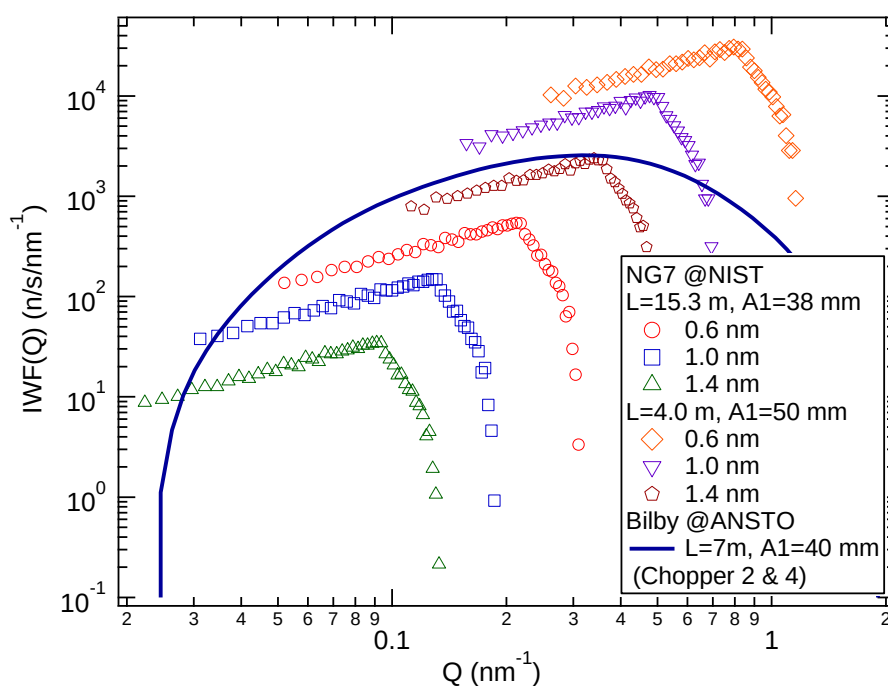


図 A3-12 NG7 と Bilby の $IWF(Q)$ の比較

iANS と NG7 の比較からは、iANS が high- Q に目的特化することによって、NG7 の高分解能モードとほぼ同じ測定強度を獲得していることが分かる。このことは目的特化の結果として、図 A2-8 などで示すような 10^5 の強度差を克服できていることを示している。

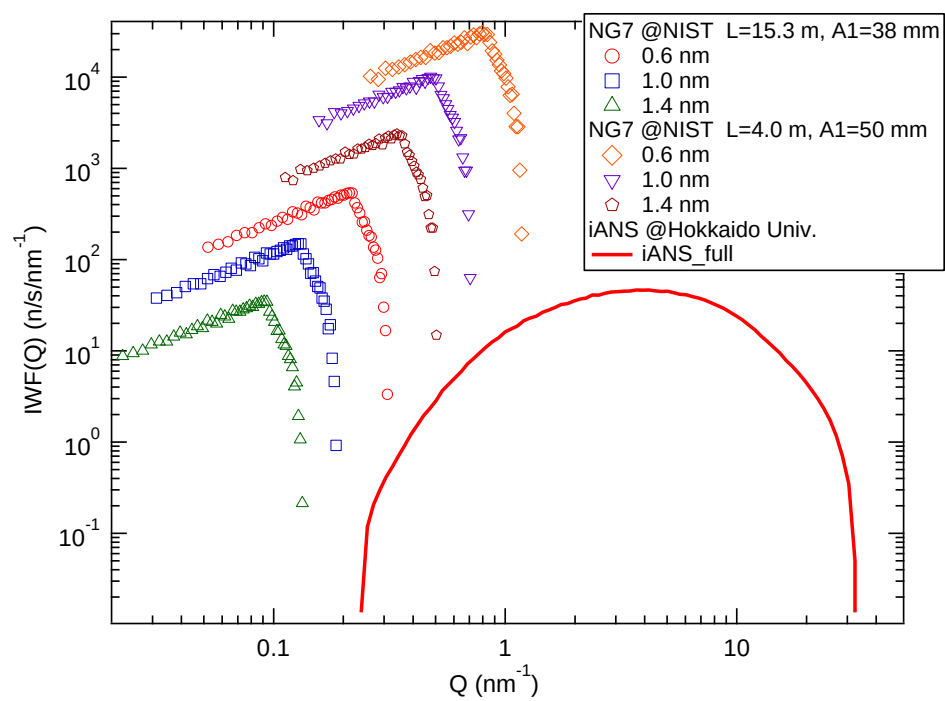


図 A3-13 NG7 と iANS の $IWF(Q)$ の比較

A-3.3. TOF-SANS 装置のための分解能関数

SANS 装置の分解能関数としては、一般に Mildner-Carpenter 式[78]が用いられるが、この式の中で波長分解能項は、 $\Delta\lambda/\lambda$ とのみ記述があるだけで、TOF-SANS へそのまま用いることが出来ない。

TOF-SANS 装置のための分解能関数では、波長分解能項を正しく組み込む必要がある。パルス中性子源における波長分解能は 3 つの要素によって決定される。総飛行距離と放出時間、そして時間ビン幅である。まずパルス中性子の波長は飛行時間法によって $\lambda = (h/m) \times (t/L_{\text{total}})$ で決定されるため、飛行時間幅がそのまま波長分解能に相当し、この飛行時間幅は、モデレーターでの放出時間幅と time analyzer の時間幅に依存する。この二つを組み込んで改良した Mildner-Carpenter 式は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} (\sigma_Q)^2 &= Q^2 \cdot \cot^2 \theta \cdot \sigma_\theta^2 + Q^2 \left(\frac{\sigma_\lambda}{\lambda} \right)^2 \\ &= k^2 \left[\frac{1}{4} \frac{R_1^2}{L_1^2} + \frac{1}{4} R_2^2 \left(\frac{1}{L_1^2} + \frac{1}{L_2^2} \right) + \frac{1}{12} \frac{(\Delta R)^2}{L_2^2} \right] + k^2 \frac{R^2}{L_2^2} \frac{1}{t^2} \left(\sigma_{\text{mod}}^2 + \frac{1}{12} \Delta t_{\text{Ch}}^2 \right) \end{aligned} \quad (\text{A3.5})$$

ここで σ_{mod} がモデレーターでの放出時間(emission time)、 Δt がタイムチャンネルの時間幅、 t が飛行時間に対応する。

放出時間の取り扱いの難点は、その分布が非対称で特徴的な分布を持つことにある。その形状は一般的な関数で取り扱うことが出来ず、専用の関数が幾つか開発されている。このような関数で得られた放出時間の広がり、式 A3.5 の σ をどのように関係付けるかという問題が生じる。一例としては、放出時間分布の非対称性については無視し、その FWHM 値から Gauss 分布を仮定し $\Delta t = 2.35\sigma_t$ として算出してしまう方法や、放出時間分布の二次モーメントとして算出した σ_t を使用するなどの可能性があるが、その妥当性について今後実験値での詳細な検証を行う必要があると考えられる。

Reference:

- [A1] A. C. Nunes: *Nucl. Instrum. Methods*, **119** (1974), 291.
- [A2] M. R. Eskildsen, P. L. Gammel, E. D. Isaacs, C. Detlefs, K. Mortensen and D. J. Bishop: *Nature*, **391** (1998), 563.
- [A3] S.-M. Choi, J. G. Barker, C. J. Glinka, Y. T. Cheng and P. L. Gammel: *J. Appl. Cryst.*, **33** (2000), 793.
- [A4] T. Oku, J. Suzuki, H. Sasao, T. Adachi, T. Shinohara, K. Ikeda, T. Morishima, K. Sakai, Y. Kiyonagi, M. Furusaka and H.M. Shimizu: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **529** (2004), 116.
- [A5] M. Yamada, Y. Iwashita, T. Kanaya, N. L. Yamada, H. M. Shimizu, K. Mishima, M. Hino, M. Kitaguchi, K. Hirota, P. Geltenbort, B. Guerard, G. Manzin, K. Andersen, J. Lal, J. M. Carpenter, M. Bleuel and S. J. Kennedy: *Physica B*, **406** (2011), 2453.
- [A6] B. Alefeld, D. Schwahn and T. Springer: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **274** (1989), 210.
- [A7] 鎌田久仁彦: 回転楕円体ミラーを用いた中性子小角散乱装置の開発研究, 修士論文, 札幌, (2007).
- [A8] 佐々木陽介: 小型集束型中性子小角散乱装置(mf-SANS)の性能評価, 修士論文, 札幌, (2009).
- [A9] 奥澤康裕: 小型集束型中性子小角散乱装置の性能評価と牛大腿骨のメゾスコピック構造解析, 修士論文, 札幌, (2010).
- [A10] 宮田環: 小型中性子小角・広角散乱装置の開発および鉄鋼材料のナノ構造解析, 修士論文, 札幌, (2012).
- [A11] 石川直樹: 湾曲化シリコン単結晶と中性子スーパーミラーを用いた高強度中性子モノクロメータの開発, 修士論文, 札幌, (2010).
- [A12] K. Hirota, T. Shinohara, K. Ikeda, K. Mishima, T. Adachi, T. Morishima, S. Satoh, T. Oku, S. Yamada, H. Sasao, J. Suzuki and H. M. Shimizu: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7** (2005), 1836.
- [A13] Y. Oba, M. Ohnuma, S. Ohnuma, M. Furusaka, S. Koppoju and S. Takeda: *J. Magn. Mag. Mater.*, **34** (2013), 45.

- [A14] 武田晋: 金属基板を使用した高性能大型中性子集束スーパーミラーの開発, 博士論文, 札幌, (2016), <https://eprints.lib.hokudai.ac.jp/dspace/handle/2115/63324> (accessed 2018-02-16).
- [A15] 森木洋人: イベントレコーディングデータを用いた SANS 解析手法の開発, 修士論文, 札幌, (2017)
- [A16] 山田諄太: 回転楕円体ミラーを用いた小型集束型中性子小角散乱装置の性能評価, 修士論文, 札幌, (2018).
- [A17] 栗田冴稀: 金属基板集束ミラーを用いた中性子小角散乱装置開発のための評価実験, 卒業論文, 札幌, (2017).
- [A18] G. A. Olah and R. P. Hjelm: *J. Neutron Research*, **6** (1997), 79.
- [A19] S. Jaksch, D. Martin-Rodriguez, A. Ostermann, J. Jestin, S. Duarte Pinto, W. G. Bouwman, J. Uher, R. Engels and H. Frielinghaus: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **762** (2014), 22.
- [A20] J. Neuefeind, M. Feygenson, J. Carruth, R. Hoffmann and K. K. Chipley: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **287** (2012), 68.
- [A21] J. M. Carpenter and J. Faber Jr: *J. Appl. Cryst.*, **11** (1978), 464.
- [A22] M. Furusaka, N. Watanabe, K. Suzuya, I. Fujikawa and S. Satoh: *ICANS XI proceedings*, (1990), 677.
- [A23] R. K. Heennan: SANS instruments, Performance of a Suite of Generic Instruments on European Spallation Source, ESS Instrument Group Reports, ESS 115-01-T, (2001).
- [A24] S. Kynde, K. H. Klenø, G. Nagy, K. Mortensen, K. Lefmann, J. Kohlbrecher and L. Arleth: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **764** (2014), 133.
- [A25] 池田進: *RADIOISOTOPES*, 45 (1996), 808.
- [A26] NIST NG7: <https://ncnr.nist.gov/equipment/msnew/ncnr/ng7-30m-small-angle-scattering-instrument.html> (accessed 2018-02-16).
- [A27] A Radulescu, V Pipich, H Frielinghaus and M-S Appavou: *J. Phys.: Conf. Ser.*, **351** (2012), 012026.
- [A28] KWS2: <http://iffwww.iff.kfa-juelich.de/~pipich/dokuwiki/doku.php/kws2> (accessed 2018-02-16).

- [A29] MLZ FRM II neutron source: <http://www.mlz-garching.de/englisch/neutron-research/neutron-source.html> (accessed 2018-02-16).
- [A30] ex. Y. S. Han: HANARO SANS Instruments, http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/neutron/ISW_1stAOCNS/SANSfiles/11_HANARO%20SANS-AOCNS-ISW-YSHAN.pptx.pdf (accessed 2018-02-16).

