

蛍光 X 線ホログラフィーによる鉄合金中微量銅周辺の局所構造解析

林 好一^a, 林 徹太郎^a, 高橋 幸生^a, 鈴木 茂^b, 松原 英一郎^a

^a 東北大学金属材料研究所, ^b 東北大学多元物質科学研究所

背景

鉄鋼材料のリサイクルが進むにつれて、鉄鋼中に残存する銅の量が増加する傾向があり、それにより鉄鋼の延性が低下するなど、材質劣化が起こることが知られている。このため、鉄鋼材料の分野においては銅の存在状態の解明や制御が求められている。一方、優れた軟磁性を示す数%のケイ素を含む鉄鋼材料のプロセスにおいては、銅などの添加を加えることにより組織を最適化する処理が取られている。これらの材料は直径 10mm 程度の結晶粒からできており、50Hz 程度の周波数領域でエネルギー損失が小さく、磁束密度が大きいなどの良好な軟磁性を示す。また、鉄鋼中に 1%程度の銅を添加すると時効硬化により強度が上昇するため、新しい鉄鋼材料開発のための銅添加も試みられている。

このように、鉄鋼材料の様々な分野において鉄中の銅の存在状態に関する研究への関心が高まっている。本研究ではこれらの背景を元に、鉄鋼中の銅の存在状態を明らかにするために、僅かな銅を添加した粗大な結晶粒をもつ Fe-3mass%Si 合金について蛍光 X 線ホログラフィーの測定を行った。この合金においては添加した僅かな銅は結晶粒成長などの組織形成において重要な役割を果たしていると考えられるが、添加した銅は微量であるため、銅は基本的に鉄

母相の体心立方格子中に置換型で固溶しているものと考えられる。

蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)は、蛍光 X 線を発する特定元素周りの 3 次元構造を直接決定できる手法である。XFH 法は半導体中のドーパント^りの局所構造評価に適用され有望視されており、ナノテクノロジー材料の開発の進展に多いに貢献できると考えられている。本研究では、銅を 0.073%添加した鉄合金を試料として用い、XFH による銅周辺の原子レベル局所構造解析を行った。

実験

試料は鉄合金を圧延した板状のものであり、中に径 8mm ほどの結晶粒がいくつか存在する。最も、単結晶性の良い結晶粒をラウエ写真により評価し、ホログラムの測定を行った。入射 X 線のエネルギー範囲は 18.0 - 21.0 keV であり、これを 0.25keV steps で変化させた。このエネルギー領域の X 線で試料を励起すると、銅の蛍光 X 線の他にはるかに高強度の鉄の蛍光 X 線が放出される。このため、CuK α 線のみをトロイダル型グラファイト分光結晶により分光・集光した。集光された X 線をエネルギー分散型の Si PIN photo diode 検出器で確認したところ、鉄の蛍光 X 線は全く観測されなかった。XFH 測定時には、

高速 X 線検出器である APD を用い、CuK α 線を約 200 万(カウント/秒)で検出した。試料の方位を変えながら蛍光 X 線の強度を測定することによりホログラムをした。角度の走査範囲は、 $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ 、 $0^\circ \leq \theta_1 \leq 80^\circ$ であり、 θ_2 は 45° に固定した。

結果および考察

図2に 18.0keVで測定したホログラムパターンを示す。図より分かるよう、測定されたホログラムは、X 線定在波線が明瞭に観測でき、微量元素のものであるにもかかわらず、かなり精度が高いことが分かる。従って、測定した結晶粒

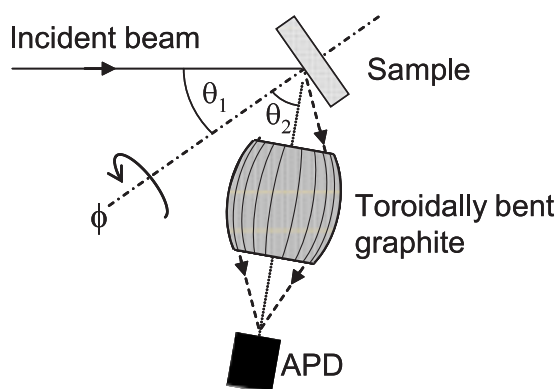


図1 トロイダル型分光結晶を用いた微量元素用蛍光 X 線ホログラム測定システム。



図2 鉄合金中の銅の蛍光 X 線ホログラムパターン。

の単結晶性がかなり良いことが分かる。X 線定在波線を基に対象操作を行い、完全球面にまでホログラムを拡張した。この操作を全てのホログラムデータに適用し、最後に Barton の多波長原子像再生アルゴリズムを用いて、銅の周りの 3 次元原子像を再生した²⁾。図3に(110)面の原子像を示す。図中の丸印は、bcc 構造を持つ Fe の原子配列であるが、これが原子像と良い一致を示すために、含まれる多くの銅が鉄と置換している可能性が高いと考えられる。

結論および今後の予定

トロイダル型グラファイト分光結晶を蛍光 X 線ホログラフィー装置に組み込み、鉄合金に含まれる僅か 0.073%の Cu のホログラムを高速に測定させることが可能となった。測定された 13 のホログラムパターンから再生された原子像は、bcc 構造を持つ Fe の原子配列と一致しており、Fe と置換している可能性が強く示唆された。今後、観測された原子の位置を定量的に評価することで、銅原子周りの局所構造の詳細を議論する。

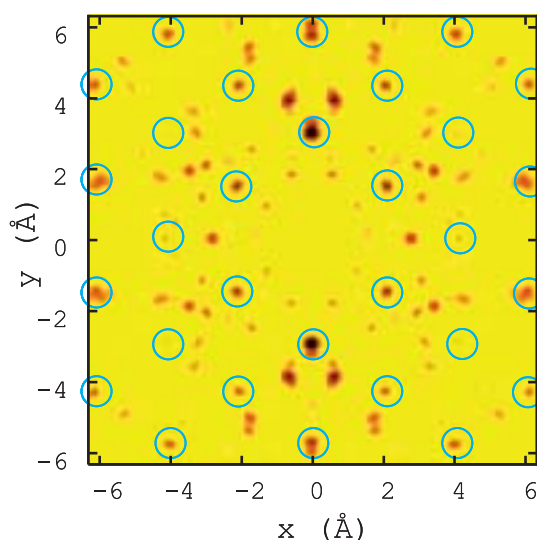


図3 銅元素周りの原子像。(110)面

参考文献

- 1) K. Hayashi, M. Matsui, Y. Awakura, T. Kaneyoshi, H. Tanida and M. Ishii, Phys. Rev. B **63** (2000), 410201-1.
- 2) J. J. Barton, Phys. Rev. Lett. **67** (1991), 3106.

研究成果

- [1] 林 好一 他, 金属学会 2004 年春季大会