



先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業 フォトンファクトリーの産業利用促進 利用報告書

課題番号： 2014I003

研究責任者： 板橋大輔 新日鐵住金株式会社 技術開発本部先端技術研究所

利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-10C

利用期間： 2014年4月～2015年3月

小角 X 線散乱法による金属含有ナノ粒子水溶液の評価

Evaluation of metallic nanoparticles dispersed in solution by small-angle X-ray scattering

板橋大輔¹、村尾玲子¹、高木秀彰²

Daisuke Itabashi¹, Reiko Murao¹, Hideaki Takagi²

¹新日鐵住金株式会社、²高エネルギー加速器研究機構

¹Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, ²KEK

アブストラクト：

放射光 SAXS (Small-Angle X-ray Scattering) 法により、水溶液中に分散させた金ナノ粒子および鉄鋼材料中から抽出したナノ析出物の構造解析を行なった。金ナノ粒子は球状の散乱関数を用いてフィッティングを行ったところ非常に良い一致を示し、そのサイズ分布が狭いことが分かった。SAXS の結果は透過型電子顕微鏡(TEM)から求めた球の半径及びサイズ分布とほぼ一致することが分かった。鉄鋼材料中から抽出したナノ析出物は円板状の粒子がフラクタル的な凝集構造を形成していると仮定した散乱曲線と比較したところ、概ね一致することが分かった。この結果も TEM 観察により得られた粒子の形態及び大きさ、サイズ分布と良好に一致した結果が得られた。以上のことより、SAXS からバルクの平均情報を取得できる有用性を確認できた。

We investigated the structures of gold nanoparticles dispersed in a solution and precipitates electrically extracted from steel samples by Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) measurements with synchrotron X-radiation. The experimental SAXS profile of gold nanoparticles was in good agreement with that of calculated curve which was derived from a spherical form factor. The averaged radius and the size distribution of spheres obtained from the fitting were almost coincident with those obtained from transmission electron microscopy (TEM) observations. As compared with the calculated SAXS profile derived from a fractal structure composed of disk like particles, the experimental SAXS profile of the precipitates was also good agreement with theoretical one, and the results of SAXS had nearly same result of TEM. We confirmed that the size distribution determined from SAXS is almost conformable to TEM observation. Thus, SAXS method is useful to know overall average information of nanoparticles.

キーワード： SAXS、金属ナノ粒子、析出物、構造解析

1. はじめに：

鉄鋼材料の機械的強度を様々な用途のニーズに対応した形で制御することが求められている。現在、工業的手法として、様々な加工熱処理により鋼の微細組織とマトリックスの鋼中に共存する微細析出物を制御する手法が主に用いられている[1]。年々高度化するこれらの制御方法の中で、微細析出物の種類は多様化し、そのサイズも数～数 10nm と微細化し、かつ量も減る方向にある。このような微細析出物のキャラクターレーション手法としては電子顕微鏡や AP(Atom Probe)法[2]等の局所的な観察が一般的であるが、観察視野が数 100nm オーダーであり、

試料全体としての微細析出物を定量的に評価するのは困難といった課題がある。

この問題を解決するために、電気化学的手法等によりマトリックスの鉄だけを溶解し、残存した微細析出物を電子顕微鏡等で観察する方法も行われているが、試料調製の過程で微細析出物が凝集することが多く、その形態や量の観察が困難になる。特に、微細析出物の粒子径が小さくなるにつれ、こうした問題が顕在化する事が近年、多くなっている。

そこで本研究では、電気化学的手法等により抽出した微細析出物の形態や量を、SAXS 法により定量的に測定することを目的とした。

鉄鋼試料から抽出した微細析出物、および標準試料である金ナノコロイド粒子について測定を行い、その形態や量を決定し、TEM 観察結果との比較を行ない、両者の差がどの程度かを明らかにし、SAXS 法の有用性についての基礎的な知見を得ることを目標とした。

2. 実験 :

1) 試料及び小角散乱測定

試料には①金ナノコロイド粒子溶液 (50mg/L) および②鋼材から抽出したNb炭化物を用いた。小角散乱測定用の平板セルにこれらの溶液を各々導入し、KEK, PF BL-10Cのビームラインにおいて、入射X線エネルギーを12.4keVとし、二次元検出器PILATUS3 2Mをカメラ長1mの距離にセットして測定を行なった。なお測定は1画像あたり10秒間露光後、0.1秒間隔をあけて次の測定を開始するサイクルを20回行ない、これらの測定データを積算した。得られた二次元データはPILATUSのモジュールのつなぎ目にマスクをかけた後、円環平均により一次元化した。カメラ長のキャリブレーションにはベヘン酸銀 (周期 = 5.84 nm) を用いた。散乱ベクトルの大きさ q は以下のように定義し用いた。

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (1)$$

ここで、 λ は波長、 θ は散乱角を示す。

2) TEM観察

SAXS測定に用いる各試料を事前にFE-TEM (Tecnai F20, FEI Inc.製)を用いて、観察を実施した。観察試料は粒子を含有した分散溶液をカーボングリッド上に滴下し、減圧下で乾燥させて調製した。観察条件は加速電圧80kV、測定倍率43000倍に設定して行なった。粒子径の計測にはGatan社製の画像解析ソフトDigital Micrographを用いた。

3. 結果および考察 :

3.1 金ナノコロイド粒子の評価結果

金ナノコロイド粒子の小角散乱プロファイルを図1に示す。図中の矢印はナノ粒子の形態に由来する散乱ピークであり、3つの明瞭な散乱ピークが観測されたことから、比較的粒子径が均一であると考えられる。また、図2に示したTEM観察結果から金ナノコロイド粒子の形状を球状と仮定し、理論散乱曲線によるフィッティングを行なった。球状の粒子による形状因子 $P(q)$ は、

$$P(q) = \left(3C \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2$$

で与えられる。ここで C は定数、 R は球の半径

を意味する。球の分布にはガウス分布を適用した。その結果、両者が良好に一致することが分かった。

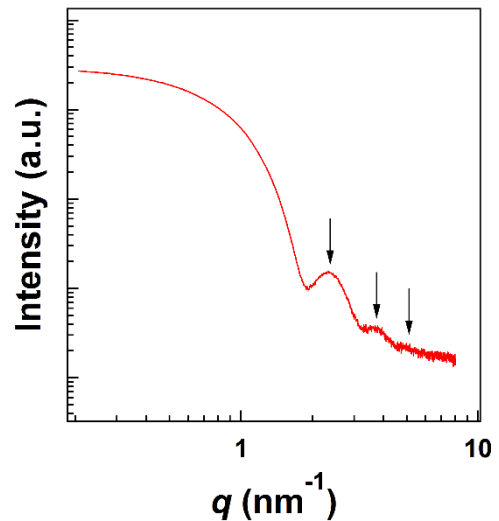


図1. 金ナノ粒子の小角散乱プロファイル。矢印は球の形状因子の極大値の位置を示す。

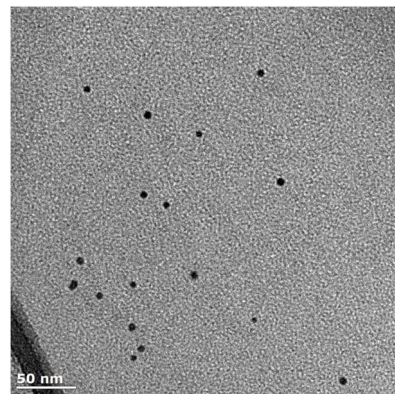


図2. 金ナノコロイド粒子のTEM明視野像

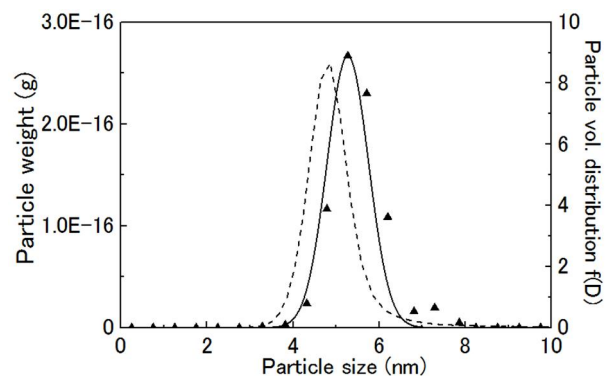


図3. 金ナノコロイドの粒子径分布 (実線・▲/左軸:TEM、破線/右軸:SAXS)

このフィッティング結果から算出したサイズ分布とTEM観察により得られたサイズ分布を図3に示す。なお、TEM観察では500個の粒子を測定して得られたサイズ分布をGaussian分布

と近似してフィッティングを行なった。

その結果、各々のモード値が TEM: 5.27nm (σ : 0.48nm), SAXS: 4.81nm (σ : 0.45nm)となり、その差異は標準偏差 σ と同等であることが判明した。また、 σ の値が同等であることから、サイズ分布の幅も良好に一致していることが明らかとなった。これらの結果から溶液中に分散した状態であっても、TEM 観察と同一のサイズ分布情報を SAXS により取得できることが分かった。

3.2 鉄鋼試料中微細析出物の評価結果

ラボで作製した鉄鋼材料から電気化学的手法により抽出した Nb 炭化物の小角散乱プロファイルおよび理論散乱曲線によるフィッティング結果を図 4 に示す。理論曲線は以下のように求めた。散乱強度 $I(q)$ は、

$$I(q) = P(q)S(q) \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 $P(q)$ は形状因子、 $S(q)$ は構造因子を意味する。 $S(q)$ はフラクタル次元 D を持つ自己相似性フラクタル構造の相関関数から直接求めた[3]。このとき $S(q)$ は、

$$S(q) = q + \left(\frac{\zeta}{Re} \right)^D \Gamma(D+1) \times \frac{\sin[(D-1) \tan^{-1}(q\zeta)]}{(D-1)[q + (q\zeta)^2]^{D-1/2} q\zeta} \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 ζ はフラクタル構造の cutoff length、 $\Gamma(x)$ はガンマ関数である。 Re は凝集構造を球とみなした場合の等価半径 ($= (3/4)r^2l)^{1/3}$)である。 $P(q)$ は円板からの散乱関数、 $P(q, r, l)$

$$= \left[\pi r^2 l \frac{2 \sin(ql \cos \beta) J_1(qr \sin \beta)}{ql \cos \beta / 2 \quad qr \sin \beta} \right]^2 \quad (4)$$

を用いた。ここで、 r は円板の半径、 l は厚み、 J_1 はベッセル関数、 β はディスク面の法線方向と散乱ベクトルの大きさ q とのなす角を意味する。フィッティングは形状パラメータを $l=3\text{nm}$ 、 $r=20\text{nm}$ の円板状と設定し、 $D=1.6$ 、 $\zeta=400\text{nm}$ として計算を行なった結果を図 4 に示す。図 4 から実験で得られた SAXS プロファイルと理論計算したプロファイルは概ね一致した。一方、TEM 観察結果からは、厚み 3nm 程度の板状の粒子であり、この円板状粒子がフラクタル的に凝集していることを確認した (図 5)。従って、SAXS と TEM の結果はほぼ一致し、このように TEM と SAXS を併用することによって、鋼材中の微細析出物の全体としてのキャラクタリゼーションが可能になると考えられる。

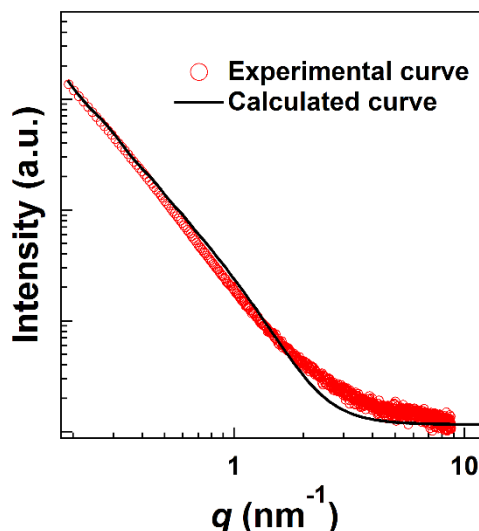


図 4. Nb 炭化物の SAXS プロファイル及び理論曲線

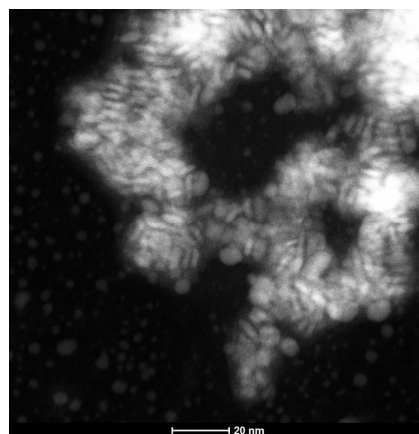


図 5. 抽出した Nb 炭化物の TEM 観察結果

4. まとめ:

SAXS 法と TEM 観察の比較を粒子径が均一な金ナノコロイド粒子を用いて行なった結果、サイズ分布のモード値、分布の幅が良好に一致し、溶液中に分散した状態のナノ粒子のサイズ情報を SAXS 法により TEM 観察と同一に取得できることが判明した。

そして、鉄鋼材料中から抽出したナノ析出物に関しても、TEM 観察により粒子の情報 (形状やサイズ範囲) を取得した上で、小角散乱プロファイルをフィッティングすることによって、試料全体の析出物のサイズ分布情報を取得することができた。

今後はこうした知見を活用し、鉄鋼材料製造プロセスの変化に対応した微細析出物の定量的なキャラクタリゼーション技術の開発が進展していくことが期待できる。

今後の課題

鉄鋼材料中から抽出した析出物を測定する実

験においては、試料の溶液濃度が非常に重要なファクターであり、散乱強度が観測できる程度の濃度でかつ凝集させないように試料調製の方法を工夫する必要がある。放射光の SAXS 実験がこれまで以上に高感度化することができれば、試料調製の簡便化、効率化が図れるため、今以上に利用価値の高い分析方法になりうると期待している。

謝辞

本研究は、文部科学省の先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業の補助をいただき、実施致しました。

また、高エネルギー加速器研究機構の木村正雄教授、清水伸隆准教授をはじめ、PF のスタッフの方々の支援のもと実験を実施致しました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] T. Maki: *Ferrum: Bulletin of the Iron and Steel Institute of Japan*, **3** (1998), 781.
- [2] E.V.Pereloma, I.B.Timokhina, K.F.Russell and M.K.Miller: *Scripta Materialia*, **54** (2006) 471.
- [3] W.Chiang, E.Fratini, P.Baglioni, D.Liu and S. Chen : *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 5055.

成果発表状況 :

なし