

異常小角散乱法による非平衡固体からのナノ粒子形成過程の評価 Anomalous SAXS Analysis of Nano-scale Particles in Non-equilibrium Solids

櫻井雅樹^b、松原英一郎^b、鈴木真也^a、深井寛之^a、岡本吉則^b

奥井真人^d、八木信弘^d、福島整^d、鈴木茂^a

⁺⁺M.SAKURAI, ⁺⁺E.MATSUBARA, ⁺S.SUZUKI, ⁺H.FUKAI, ⁺⁺Y. OKAMOTO,

⁺⁺⁺M.OKUI, ⁺⁺⁺N. YAGI, ⁺⁺⁺S.FUKUSHIMA, ⁺S.SUZUKI

^a 東北大学多元物質科学研究所, ^b 東北大学金属材料研究所,

^d 物質・材料研究機構、物質研究所、 はりまオフィス

Tohoku University ⁺IMRAM, ⁺⁺IMR, ⁺⁺⁺National Institute for Materials Science

概要: 高強度の Al-Fe 合金におけるナノスケールの微細粒子に関する情報を得るために、BL15XU において異常 X 線小角散乱測定を行った。この合金の高強度に関係する粒子のサイズや組成などに関する知見が得られた。

Abstract: Anomalous small angle X-ray scattering (SAXS) was used for charactering the nano-scale particles formed in high-strength Al-Fe alloys. The results provide important information of the size and composition of the particles for the high strength.

背景

非平衡固体中からのナノ粒子の出現により固体の特性が大きく変化することがあり、新しい物質創製のために、それらのナノ粒子の評価や活用が求められている。しかし、ナノ粒子の実体および出現機構は十分明らかになっておらず、それらの評価が不可欠となっている。たとえば、最近のナノテクノロジーや環境材料の分野においては、高強度で軽量の Al 合金の開発が注目されており、複雑な微細組織をもつ合金中の添加元素のナノレベル評価が求められている。たとえば、急冷凝固や真空蒸着により作製した Al-Fe 合金は 1000MPa 近くの高い非常に引張強

度をもっているため、それらの合金中での Fe の状態の解明が望まれている。このような Fe の状態を明らかにするには、元素周囲の構造情報を得ることが必要であり、それには高輝度放射光を用いた異常 X 線小角散乱法による構造解析が有望と考えられる。

本研究では、最近開発されてきた高強度の Al-Fe 系合金（電子ビーム蒸着により作製）中のナノサイズの Fe クラスター状態を明らかにするために、BL15XU の高輝度放射光を用いて X 線異常小角散乱の実験を試みた。実験においては、添加した Fe 周囲の構造に着目するために、Fe の K 吸収端近傍で放射光の入射エネルギー

ギーを変えて測定した。その他のナノレベルの析出粒子をもつ Cu 系合金や微粒子についても予備的測定を行ったが、ここでは、系統的にデータが得られた Al-Fe 合金系についての結果について報告する。

実験

小角散乱測定は、BL15XU、いわゆる WEBRAM (Wide Energy range Beam-line for Research in Advanced Materials)において行った。放射光の入射エネルギーは、Fe の K 吸収端 (7.114keV)より 20eV, 50eV, 100eV および 200eV 低いエネルギーの放射光を入射することにより、小角散乱プロファイルにおいて Fe に関する情報を得た。測定は粉末回折計で行い、散乱 X 線の強度を低減するために、入射強度モニタ用のイオンチャンバーの直後から、試料をセットした 2θ 回転のゴニオメータの周辺を真空に排気した。また、検出器 (YAP) 直前のパスも真空に引き、検出器周辺は鉛板を用いて遮蔽した。図 1 は、BL15XU の粉末回折計に、真空パスを組み込んだ写真である。今回はさらに、入射ビームの広がりを抑えるために、チャンバー内の試料直前の入射ビーム側にスリットをセットした。これにより、試料の小角散乱による信号をできるだけ忠実に検出できるように、チャンバー等に改良を加えた。

試料は電子ビームにより作製した Al-1at%Fe、Al-2.5at%Fe 合金であり、電子ビーム蒸着時の基板の温度は、373K および 523K とした。試料の厚さは約 $100\mu\text{m}$ であり、EXAFS 測定で予備的測定を行ったものである。測定においては、ダイレクトビームの試料による吸収も測定し、試料間で散乱強度を比較するためにそれらの補正を加えた

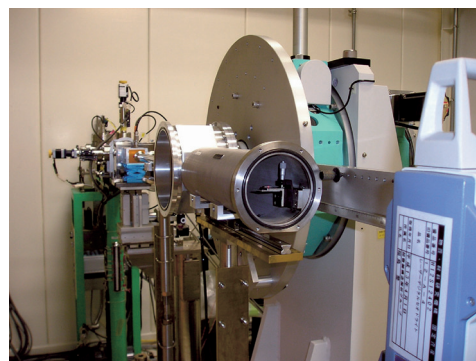


図 1 BL15XU の回折計に組み込んだ異常小角散乱用真空チャンバー。

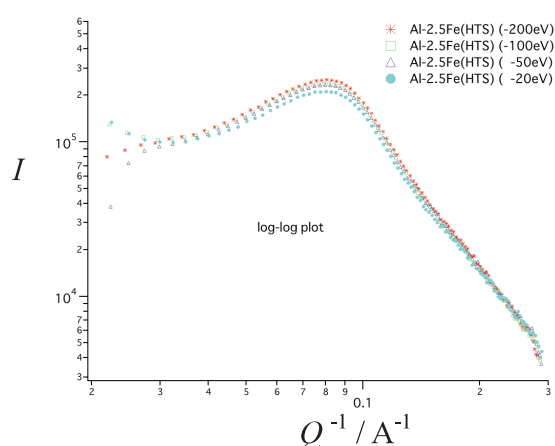


図 2 Al-2.5at%Fe 合金の異常小角散乱法による強度プロファイル。

結果および考察

以下に示す結果は、基板温度が 523K で電子ビーム蒸着させた Al-2.5at%Fe 合金についてのものである。この試料のビッカース硬さは約 300 であり、この Al 合金系の中で、最も高い強度を示す成分とプロセス条件の試料である。この試料の結晶粒径は約 45nm であった。EXAFS の結果によると、この合金中の Fe は Al_2Fe や Al_3Fe の金属間化合物中の Fe 配位に類似しており、Fe-Al の原子間距離は約 2.46Å と推定できた。

図 2 は、上記の Al-2.5at%Fe 合金の異常小角散乱法による強度プロファイルである。Fe の K

吸収端より 20eV, 50eV, 100eV および 200eV 低いエネルギーの X 線による結果を示している。

これらの測定結果の Guinier プロットを行うと、その傾きから Guinier 半径が求めることができる。この評価によると、Guinier 半径は約 20Å であったが、蒸着における基板温度が低い試料では、Guinier 半径が小さくなる傾向があった。一方、プロファイルのピーク位置から、相関距離が見積もられる。この試料における相関距離は約 75Å であり、基板温度が低くなるとやはり相関距離が短くなる傾向が認められた。

また、図 2 において放射光の入射エネルギーが Fe の K 吸収端に近づくにつれて、プロファイルの散乱強度が系統的に小さくなっている。このような傾向は、基板温度を変えた試料などでも観察された。これらの結果には、鉄の電子密度の揺らぎが関係していることを示唆している。

以上の結果などから、高強度を示す Al-2.5at%Fe 合金における添加元素 Fe の効果に関する情報をまとめると次のようになる。523K の基板温度で Al-2.5at%合金を電子ビーム蒸着すると、数十 nm の結晶粒が形成するが、その中にはさらにナノメートルオーダーの微細構造が現れる。すなわち、約 8nm の粒子間隔で Al_3Fe や Al_2Fe の組成に近い約 2nm の大きさの Fe 過剰粒子が析出する。これらの粒子と母相の界面には歪があり、この材料の高強度を発現しているものと考えられる。さらに、基板温度が低くなったり、Fe 添加量が少なくなったりすると、析出物の強度への影響は小さくなるものと思われる。このように、異常小角散乱法は、顕著な特性発現機構などを明らかにするための有用な方法であることが示唆された。

今後の課題

今回の測定では Fe 吸収端近傍での小角散乱測定のみを行ったが、今後は他の元素の吸収端近傍での波長を用いた測定などにより多面的なナノ構造解析が可能になると考えられる。さらに、試料に対応した調整方法を工夫したり、真空チャンバーを改善したりすることにより、精度の良い結果が得られるものと考えられる。これらの改善により、ベースメタル分野などにおけるナノレベル制御に関する重要な知見を得られるので、それらを新しい物質・材料創製につなげていくことが期待される。