

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

鈴木茂^a、渋谷直人^a、鈴木真也^a、櫻井雅樹^b、松原英一郎^b、奥井真人^d、八木信弘^d、福島整^d

⁺S.SUZUKI, ⁺N.SHIBUTANI, ⁺S.SUZUKI, ⁺⁺M.SAKURAI,

⁺⁺E.MATSUBARA, ⁺⁺⁺M.OKUI, ⁺⁺⁺N. YAGI, ⁺⁺⁺S.FUKUSHIMA,

^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

高強度で高導電率の Cu-Ni-Si 合金におけるナノスケールの微細析出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。X 線小角散乱のプロファイルから、プロセッシングに伴うこの合金の特性変化に対応したナノメータオーダーの構造変化に関する知見が得られた。

Anomalous small angle X-ray scattering (SAXS) was used for charactering the nano-scale precipitates formed in Cu-Ni-Si alloys, which show the high strength and conductivity. The small angle X-ray scattering provide nano-scale structural information on changes in the size and composition of the precipitate by processing.

背景

最近のナノテクノロジー材料の分野において、高強度で高導電率の銅合金の開発が求められており、それらの複雑な微細組織をもつ合金における添加元素のナノレベルの情報が求められている。たとえば、析出型銅合金では、溶体化や冷間圧延後に時効処理した合金では、強度が著しく上昇し、導電率（純銅の導電率に対する割合）も高くなるため、それらの合金中での添加元素状態の解明が必要になっている。このような合金元素の状態を明らかにするには、合金元素周囲の構造情報を

得ることが重要であり、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、当グループが最近高純度素材をベースに作製してきた高強度で高導電率の Cu-Ni-Si 系合金中のナノサイズの Ni 等の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、主な添加元素である Ni 周囲の構造に着目するために、放射光の入射エネルギーを Ni の K 吸収端近傍のエネルギーにして測定した。そ

の他ナノレベルサイズの粒子の鉄系酸化物微粒子についても測定を行ったが、ここでは、系統的なデータが得られた Cu-Ni-Si 系合金についての結果を報告する。

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、Ni の K 吸収端より 20eV, 50eV 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 Ni 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。今回は、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入れた。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した。

試料は高純度素材 (6N の高純度 Cu 等) 電子ビームにより作製した Cu-3%Ni-0.7%Si 合金であり、この合金は溶体化後時効すると、**Fig.1** に示すような時効曲線を示す。この図において冷間圧延により初期の電気抵抗率は上昇するが、時効により電気抵抗率が低下しそれとともに強度が高くなることがわかっている。これらの結果を参考にして本実験では、溶体化処理した試料(ST)、溶体化後 720K で時効した試料 (AG)、および 溶体化後に約 50%の圧延した後に同様の時効処理を施した

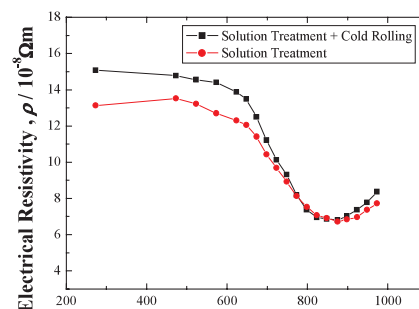


Fig.1 Changes in electrical resistivity of solution treated Cu-Ni-Si and subsequently cold rolled Cu-Ni-Si by isochronal aging.

試料 (CR+AG) を作製した。この試料のビッカース硬さは約 300 であり、時効と加工により最も高い強度を示す成分とプロセス条件の試料である。測定用の試料の厚さは約 $50\mu\text{m}$ 以下にした。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できるようにそれらの透過率も測定した。

結果および考察

Fig.2 は、上記の ST, AG および CR+AG の処理を施した Cu-Ni-Si 合金の小角散乱法による強度プロファイルの例である。測定は Ni の K 吸収端より 200eV 低いエネルギー X 線により行った。ST のプロファイルの小角側では散乱強度が増大しており、 $1\sim 2\text{nm}^{-1}$ 付近における散乱強度が上昇している。このような散

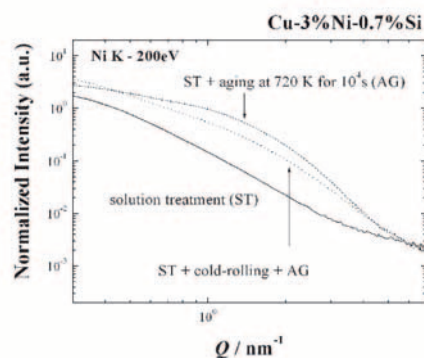


Fig.2 Small angle X-ray scattering intensity profiles for (a) solution treated, (b) solution treated and aged, and (c) solution treated, cold-rolled and aged Cu-3%Ni-0.7%Si alloys. They were

乱プロファイルなどから、粒子サイズや成分ゆらぎに関する情報を得た。

Fig.3 は、例として ST 処理の試料を 720K で 10^3 s と 10^4 s で時効した試料における粒子の距離分布関数を示している。時効に伴い約 1nm の位置にピークが現れており、微細な析出物が形成していることを示唆している。時効時間が長くなるとこのピークの位置が右側へシフトしており、この結果は粒子の粗大化を示唆しているものと考えられる。

一方、ST 処理の試料において、約 5nm の領域にこぶが見られ、これは均一と思われる母相においても何らかの濃度揺らぎが生じていると思われる。このこぶの大きさは析出が始まると長距離側にシフトしており、これは母相の溶質元素の濃度が減少しているためと考えられる。また、析出物形成によるピークの上昇は、これらの母相の溶質元素の濃度低下と対応している。

さらに、放射光の入射エネルギーが Ni の K 吸収端に近づくにつれて、小角散乱プロファイルの散乱強度に変化が見られた。これらは析出物を構成する元素として Ni が含まれていることを示唆しており、この合金中における析出物の組成は Ni_2Si に近いという従来の結果に対応していると考えられる。

以上のナノメータオーダーの粒子に関する情報は Cu-Ni-Si 合金の時効による高強度と高導電性の発現と密接に関係している。このため、時効処理や異種元素の添加の影響を明らかにする上で、X 線小角散乱法は有用な方法であると考えられる。

今後の課題

今回の測定では Ni 吸収端近傍での小角散乱測定のみを行ったが、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。

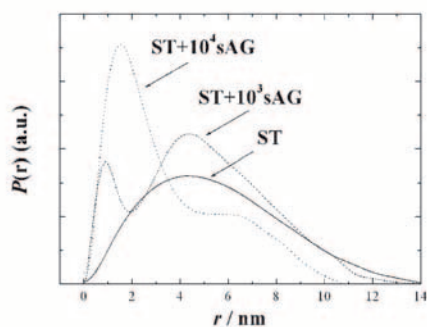


Fig.3 Distance distribution functions estimated from the SAXS profiles of Cu-Ni-Si alloys.