

非平衡固体からのナノ粒子の出現機構

鈴木 茂^a, 平林 一隆^a, 松原英一郎^b, 田中 哲^b, 石川 和宏^b, 石川 智之^b,
松原誠二郎^c, 奥井 真人^d, 二澤 宏司^d, 八木 信弘^d, 福島 整^d, 早稲田嘉夫^a

^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,

^c 京都大学大学院工学研究科, ^d 物質・材料研究機構, 物質研究所, はりまオフィス

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、それらナノ粒子の出現を利用した新しい物質の創製が求められている。しかし、そのナノ粒子の実体および出現機構は明らかになっておらず、その解明が急務となっている。たとえば、最近のナノテクノロジーの金属分野プロジェクトにおいては、毒性のBeを含むCu-Be合金に代わる新合金の創製が必要となっている。また、Fe-Nb-Be系などの新しい金属ガラスにおいては、特性変化解明のために新しい相分離機構の解明が課題となっている。

たとえば、Cu系の新合金創製の候補材としては、Cu-Ti系の合金が挙げられる。Cu-Ti合金は、強度が高く、時効熱処理により導電性が高くなる。この特性向上には合金中のナノ粒子出現が密接に関係しており、それらの機構を明らかにすることが求められている。本研究では、特別に作製した高純度のCu-Ti合金に熱処理を加えた試料について小角散乱法による、ナノ粒子出現の解析を行った。実験室で電気抵抗測定などにより明らかにした処理条件を参考にして試料を作製し、それらの試料についてSPring-8による小角散乱実験を行った。また、Fe-Nb-B系のナノ組織化軟磁性材料についても、その中のナノサイズのFeクラスターの出現機構を明らかにするための予備的な実験を行った。

さらに、最近では溶液中のナノレベルの分子構造に関する課題が多くなっており、ここではEtMgBrTHF溶液、および水溶液から形成したFeOOHなども測定も試みた。これにより、溶液や溶液からの生成物の構造を調べる上での

実験上の問題などについて検討することにした。

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) を用いて行った。放射光の入射エネルギーは、15kVであり。高精度のモノクロメータを備えた粉末回折計で行った。測定においては散乱X線の強度の影響を最小限にするために、スリットや鉛板を用いて検出器周辺を遮蔽した。

溶液試料や粉末試料の広角X線回折も行い、それらの実験上の課題についても検討した。ビームラインはBL15XUであり、やはり入射エネルギーは15kVである。

試料は高純度Cu-Ti合金を急冷後、720Kで時効処理したものである。また、Fe-Nb-Bなどの試料については予備的測定を行った。さらに、測定した粉末試料は α -FeOOHであり、溶液はEtMgBrTHF溶液であった。これらの試料は、主に内径0.3mmのキャピラリーに挿入し、放射光に直角方向に取り付けて、回折強度を測定した。

結果および考察

1) 小角散乱実験 図1は、いくつかの熱処理を加えたCu-3.4mass% Ti合金の小角散乱法による強度プロファイルである。これらの試料は、1173Kから273Kに焼入れたままのもの、およびその後720Kで1000sあるいは2000sで時効処理を行ったものである。試料厚さは約40 μ mであった。720Kでの時効に伴い、小角側での散乱強度が増加しており、微細な析出が進んでいることが示唆された。

これらの測定結果のGuinierプロット

($\ln I(Q) - Q^2$) を行うと、その傾きからGuinier半径が求められることができる。急冷状態の試料でのその半径は60~80nmであったが、これは急冷状態でも既に内部に組成揺らぎがある可能性を示唆している。すなわち、高濃度のCu-Ti合金では相分離において変調構造を形成する可能性があり、これらの結果は固溶体と思われる合金内でも何らかの構造変化を示唆しているものと考えられる。さらに、720Kにおける1000sと2000sでの時効により、Guinier半径は80~100nmと粗大化していった。これらの変化は、時効によって内部に形成する析出物が粗大化していることを示している。また、これらの結果は、析出により母相中の溶質原子の濃度が低下していることを示しており、これまで得られている時効による導電率や熱伝導性の向上(図2)¹⁾に関する結果と対応していた。このように、本実験で行った小角散乱法は、特性変化の機構、合金中の微細な変化などを明らかにする上で非常に有力な方法であることが示唆された。

2) 広角X線回折 BL-15XUでは直線性に優れた放射光を用いることで、高精度の構造解析を行うことができる。ここでは、ナノサイズの粒子からなる構造解析の可能性を調べるために、キャピラリーに挿入した微細粉末の α -FeOOHの広角X線回折を行った。図3はその測定結果の例を示している。 α -FeOOHはFeO₆の八面体ユニットからなる構造をしており、さらに水溶液から作製されるため、ナノメートルオーダーの粒子サイズである。このため、回折ピークがブロードになっており、周期が大きなプロファイルが見られた。これらのデータは、優れた直線性をもつ放射光で得られたため、 α -FeOOHにおけるFeO₆のつながりやその欠陥を解析する上で重要な情報が得られることを示唆している。

また、これらの測定においては0.3mmのキャピラリーを容器として用いたが、それ以上の内径(0.5mm)のキャピラリーを用いた測定では、プロファイルの質がよくなかった。これは、直線性の

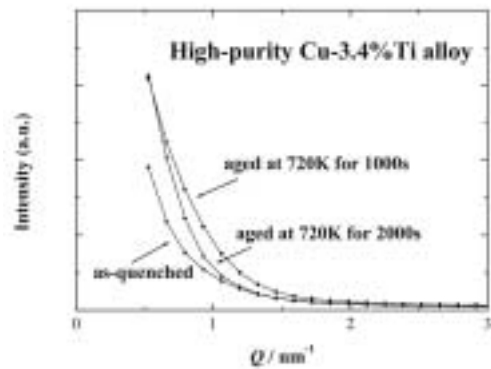


図1 高純度Cu-Ti合金を急冷後、720Kで時効したときに得られる小角散乱の強度プロファイル。

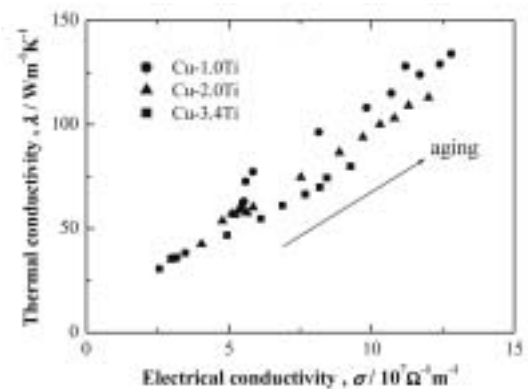


図2 高純度Cu-Ti合金を急冷後、720Kで時効したときに電気伝導率と熱伝導率の変化。

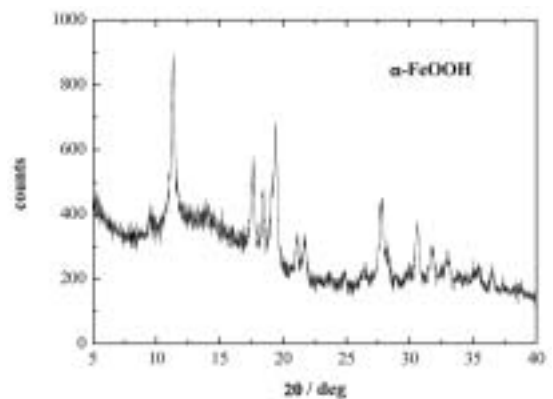


図3 溶液から作製した鉄オキシ水酸化物 α -FeOOHの広角X線回折プロファイル。

良い放射光を用いた実験では、試料による吸収の影響が大きくなるためと考えられる。

その他、内径0.3mmのキャピラリーに挿入した溶液の回折測定も試みた。しかし、測定中にキャピラリーが破損する現象が見られた。これは、

放射光の照射によりキャピラリー中の溶液が気化し、キャピラリー中の圧力が高くなったためと考えられる。したがって、蒸気圧の高い溶液の測定には、冷却などが必要であることが判明した。

今後の課題

今回の実験では短波長での測定のみを行ったが、これらの結果をベースに条件を最適化することで、系統的なデータが得られるものと考えられる。特に、異なる波長での測定結果（異常散乱）などを利用した高度な構造解析などが期待される。

参考文献

- 1) S.Suzuki, K.Hirabayashi, H.Shibata, K.Mimura, M.Isshiki and Y.Waseda: Scripta Mater. 48(2003), 431.