

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

鈴木茂^a, 松原英一郎^b, 田中哲^b, 市坪哲^b, 渋谷直人^a, 小松卓哉^a, 奥井真人^c, 八木信弘^c,
福島整^c, 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 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、それらのナノ粒子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、固体からのナノ粒子出現の機構は未だに明らかになっておらず、それら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では、Be を含まない新しい環境調和型の Cu 合金の開発が必要になっており、そこでは時効による合金状態の変化の評価が求められている。また、高周波領域で高い透磁率をもつ新しい磁性材料として、Fe-Nb-B 系などの金属ガラス¹⁾が注目されており、そこでもメルトスピンした非平衡合金を時効したときの軟磁気特性向上の機構解明が必要となっている。これらの課題においては非平衡固体からのナノレベルの相分離過程の評価が不可欠となっており、それを明らかにするために、高輝度放射光を用いた小角散乱法が有望であると考えられる。

当グループでは、これまで BL15XU において小角散乱法によるナノレベル析出の予備的な構造評価を試みてきた。その結果、精密な小角散乱測定においては試料以外の X 線散乱をできる

だけ低減しなければならないことを明らかにしてきた。そこで、本研究では BL15XU の粉末回折計に組み込めるチャンバーを新たに設計し、それらを用いてメルトスピンした非晶質 Fe-Nb-B 系合金中のナノサイズのクラスター形成について検討した。特にここでは、時効に伴う Nb の存在状態の変化に注目するために、Nb の K 吸収端近傍で放射光の入射エネルギーを変えることにより、X 線異常小角散乱実験を試みた。測定試料は、熱分析で得られる構造変化に関する情報を対比させて処理を施した。

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)において行った。放射光の入射エネルギーとしては、Nb の K 吸収端 (18.986keV)より 20eV および 100eV 低いエネルギーを選んだ。これにより、小角散乱プロファイルにおいて Nb 周囲の環境に関する情報を得た。小角散乱測定は、図 1 に示す高精度の粉末回折計を用いて行った。測定において試料以外の散乱 X 線の強度を低減するために、可能な限り X 線の経路を真空に排気し、検出器周辺は鉛板を

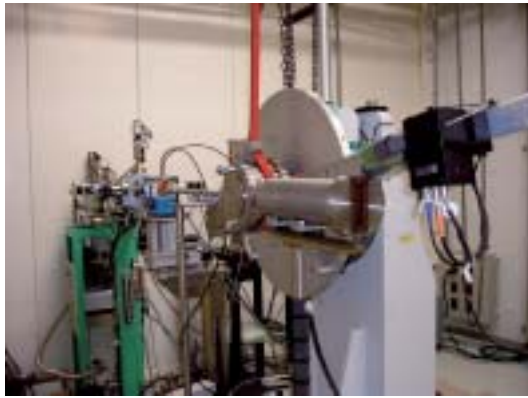


図1 BL15XUでの小角散乱測定のために試料周りに真空パスを組み込んだ粉末回折計。

用いて遮蔽した。図1には、BL15XUの粉末回折計に組み込んだ小角散乱用の真空パス（入射 X線強度モニタ用のイオンチャンバーと 2θ 回転する検出器の間に、試料をセットできる一体型のチャンバー）、および検出器（YAP）直前の真空パスを置き、それらを排気することにより試料の小角散乱に関する信号を精密に検出できるようにした。

結果および考察

試料はメルトスピンにより急冷凝固させた厚さ約 $30\mu\text{m}$ の $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ 合金である。この合金は、800K 付近での時効により、軟磁性特性が向上することが知られている。それらの構造変化に関する情報を得るために、メルトスピン後に示差熱分析 (DSC 測定) を行った結果を図2に示す。この結果から、800K 付近で合金の発熱反応が起こっており、その付近での構造変化が示唆された。そこで本研究では、小角散乱用の試料として、メルトスピンしたままの試料、およびその後 843K で時効した試料を作製した。

小角散乱測定以外に、試料において散乱に寄与する原子数を見積もるために、ダイレクトトビームを用いた各試料の線吸収係数も測定した。それらによる吸収補正などを、実測した小角散

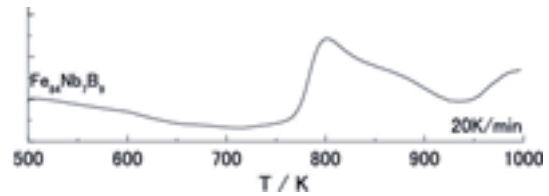


図2 急冷凝固した $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ 合金の DSC 曲線 (縦軸な相対的な熱量変化)

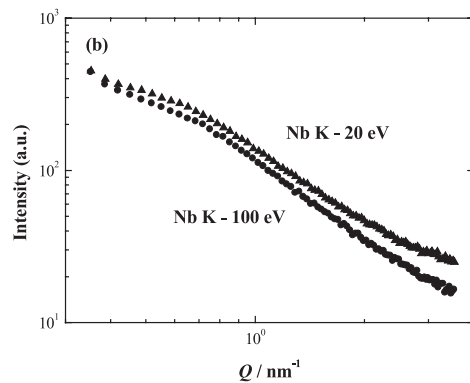
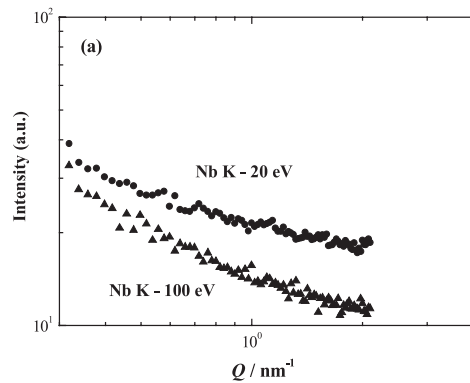


図3 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ 合金を(a)メルトスピン急冷凝固させた試料、およびそれらを(b)843K で時効した試料で得られた小角散乱強度プロファイル。

乱強度プロファイルに施した。図3(a)と(b)は、それぞれメルトスピンしたままの合金、およびその後時効した合金からの補正後の小角散乱強度プロファイルである。横軸は X 線の波数を示している。メルトスピンしたままの試料の結果から、試料以外からの散乱バックグラウンドが低く抑えられていることがわかった。僅かな小角散乱によるプロファイルは急冷状態でも合金内

部に何らかの揺らぎがある可能性を示している。一方、時効により $Q = 1 \text{ nm}^{-1}$ 付近での強度が増加しており、これは時効で試料中にナノメートルレベルの密度変化が形成していることを示唆している。また、入射エネルギーにより散乱プロファイルに違いが見られることから、Nb がこのナノレベル構造変化に何らかの形で関係していることが示された。

今回の実験では BL15XU における小角散乱測定用に真空パスのチャンバーを設計し、それにより Nb 吸収端での異常小角散乱に関する結果を得ることができた。残念ながら、放射光ビームのトラブルにより測定が中断が余儀なくされた。しかし、今回の測定により、ナノレベル析出の実態を明らかにするための方法として BL15XU での異常小角散乱法をほぼ確立することができた。これらの方法を他の成分元素の吸収端での測定にも適用することにより、複雑な構造をもつ非平衡固体の相転移の挙動が明らかになり、磁性などの向上の原因究明を行うことができるものと考えられる。

今後の課題

今回の実験では Nb 吸収端近傍での測定のみとなったが、Fe 吸収端近傍などでのエネルギーでの測定により、多面的なナノ構造解析が可能になるものと考えられる。

参考文献

- 1) A.Makino et al. : Nanostructured Mater. **12**(1999), 825.