

X線・中性子小角散乱による超電導体及び金属の解析

Analysis of Superconductors and Metals Using Small Angle X-ray and Neutron Scattering

佐々木宏和*¹
Hirokazu Sasaki

山崎悟志*¹
Satoshi Yamazaki

大場洋次郎*²
Yojiro Oba

大沼正人*³
Masato Onuma

〈概要〉

X線・中性子小角散乱により、金属ナノ粒子、高温超電導線材中の人工ピン、銅合金の析出相の解析を行った。小角散乱を用いれば、これら微細分散したナノスケールの構造体の大きさ、形状、間隔などの平均情報を得ることができる。また、小角散乱プロファイルの解析において妥当性を担保するためには、TEMや3次元アトムプローブなどの実空間観察手法を相補的に利用することも必要である。本報告ではこれらの活用事例を紹介する。

1. はじめに

本報告では、高温超電導線材と金属材料を開発するためのX線・中性子小角散乱解析について詳述する。超電導線材の代表的な製品特性である磁場中臨界電流密度を支配する要因は超電導結晶の配向性、常伝導相の形成、磁束量子をピン止めする人工ピンなど様々である。この中で数nmのロッド状に形成される人工ピンを設計通りに作製することは、高い磁場中臨界電流密度を有する超電導線材を製造・開発する上では重要となる。

一方、銅合金をはじめとする多くの金属材料を、実用的に使用するためには、強度、電気伝導性、熱伝導性、加工性などの材料特性を高めることが必要である。これらの特性を支配する要因は様々あるが、強度については、数nm～数十nmと小さい析出相を微細分散させる事で向上させることができる。

このように、超電導線材及び金属材料の活用には、数nm～数十nmのナノオーダーの構造体を適切に微細分散させることが重要である。その上で、製品の開発段階においてはもちろんのこと、製造段階においても、これらの構造体が適切に形成されているかを解析する必要がある。代表的な解析手法として、1 Å以下の空間分解能を持つTEM(透過型電子顕微鏡法: Transmission Electron Microscopy)がある。TEMを用いれば、実際に観察して大きさや形状を理解することができる。ただし、TEMでは、人が一つ一つ解析できる構造体は現実的には多くても数百個であるため、複数の試料間において統計的に有意差を見いだせない場合がある。その場合には、微細分散した構造体の大きさ、形状などを定量的に評価できるSAXS(小角X線

散乱: Small Angle X-ray Scattering)が有効である。また、SANS(小角中性子散乱: Small Angle Neutron Scattering)を相補的に用いると、様々な情報を得ることができる^{1)~7)}。これらの手法は、どれが最も有効というわけではなく、複数の解析データを組み合わせて考察することにより、ナノオーダーの構造体の本質を捉えることが可能である。本報告では、TEMや3次元アトムプローブなどの実空間解析手法とSAXS及びSANSを相補的に用いた解析事例を紹介する。

2. X線・中性子小角散乱

2.1 X線小角散乱(SAXS)

SAXSの実験系は単純で、図1(a)に示すように試料にX線を照射し、低角度に散乱されたX線を2次元検出器で検出する。図1(b)は、析出相を含む銅からの散乱像であり、明瞭に散乱を検出できている。次に、散乱像を円環積分し、SAXSプロファイルを作成する。このSAXSプロファイルについて、図1(c)に示すように析出相を含む銅合金と、析出相のない純銅を比較すると、析出相を含む試料では明確にショルダーを確認することができる。この図において、SAXSプロファイルの縦軸は散乱強度 $I(q)$ であり、横軸は散乱ベクトルの絶対値 q である。なお、SAXSプロファイルは両対数グラフで表示している。このプロファイル $I(q)$ を解析することにより、粒子の形状、大きさ、数密度、組成の情報を得ることができる。一般に、プロファイル $I(q)$ は、式(1)で表すことができる^{2)~7)}。ここで、 $\Delta\rho$ はX線に対する散乱長密度差、 $N(r)$ は個数密度分布、 $V(r)$ は粒子の体積、 $F(q,r)$ は形状因子である。なお、散乱長密度差 $\Delta\rho$ とは、微細分散した粒子の散乱長密度と母相の散乱長密度の差である。

*¹ 研究開発本部 サステナブルテクノロジー研究所

*² 豊橋技術科学大学

*³ 北海道大学

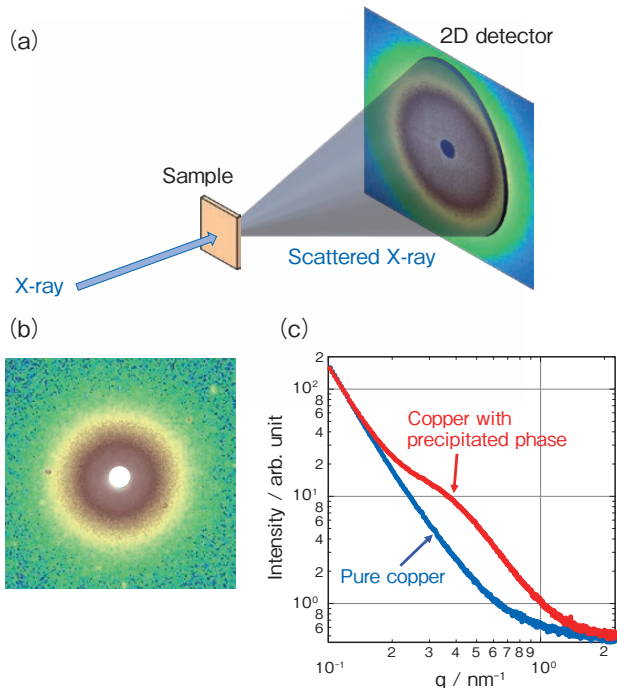


図1 小角X線散乱の概念図と得られるデータ
Schematic diagram of small-angle X-ray scattering and obtained data.

$$I(q) = \Delta\rho^2 \int_0^\infty N(r)V^2(r)F^2(q,r)dr \quad (1)$$

形状因子 F は、粒子の形によって異なる。球、コアシェル構造、楕円体、円柱、円盤は、過去の研究により定式化されている⁸⁾。最も単純な球形の粒子については、形状因子 F は式(2)で表すことができる。ここで r は球の半径である。

$$F(q,r) = \frac{3\{\sin(qr) - qr \cos(qr)\}}{(qr)^3} \quad (2)$$

すなわち、これらの式から理論的な散乱強度を求めることが可能である。例えば、体積重みつき頻度分布 $N(r) \cdot V(r)$ が図2(a)のような対数正規分布に従う球形粒子において、式(1)を用いて解析ソフトIrena⁷⁾を用いて計算した散乱曲線を図2(b)に示す。このプロファイルの特徴の1つは、シヨルダからの傾きが q^{-4} で減少していることである。シヨルダからの傾きは、粒子の形状で異なり、円柱はシヨルダから q^{-1} で減少し、円盤は q^{-2} で減少することが知られている⁸⁾。すなわち、シヨルダからの傾きを見ることによって、形状を推定するこ

とが可能である。

測定したSAXSプロファイルから粒径の分布を求める場合には、測定データからカーブフィッティングを行う。ただし、フィッティングにはいくつかの仮定が伴う。例えば、粒子は球形であると仮定し、更に体積重みつき頻度分布は式(3)で表せる対数正規分布であると仮定した上で、測定したSAXSプロファイルが最もよく当てはまるような a 、 σ 、 r_0 を定数とした対数正規分布を求める。

$$N(r) \cdot V(r) = \frac{a}{\sqrt{2\pi}\sigma r} \exp\left[-\frac{\{\ln(r) - \ln(r_0)\}^2}{2\sigma^2}\right] \quad (3)$$

したがって、SAXSからフィッティングして求めた分布は粒子径の真の分布というわけではなく、あくまでフィッティングをする上での仮定に基づいた分布であると解釈する。

なお、金属材料などのSAXS測定において図2(b)のような明瞭な散乱曲線のみが得られることは稀であり、実際の測定では種々のバックグラウンドが重畳する。図2(c)に、実際によく見られる典型的なSAXSプロファイルを示す。ここで、点線は粒子からの散乱によるプロファイルを表し、実線でバックグラウンドを含んだプロファイルを示した。主にバックグラウンドは2種類あり、1つは、low- q 側で顕著になる粗大構造物由来のバックグラウンド1である。また、 $q=2 \text{ nm}^{-1}$ 以上のhigh- q 領域で現れる非干渉性散乱由来のバックグラウンド2も現れることが多い。これらのバックグラウンドについては、微細分散した構造体を含む母相だけの試料をSAXS測定し、バックグラウンドの傾向を把握し、その影響を取り入れた上でフィッティングする必要がある。ただし、非干渉性散乱は母相のみの場合と微細構造体を含む場合では、若干変化することにも留意が必要である。

更に、金属や超電導体を測定する上で留意すべきことは、X線の透過率である。ソフトマターの分野で広く用いられている8 keVのエネルギーのX線を利用するCu線源のSAXS装置の場合、X線の透過率が低い鉄鋼などの金属材料にとっては、試料の厚さを10 μm 以下に研磨して薄くする必要があり、試料の前処理の難易度が非常に高くなる。一方、17 keVのエネルギーのX線を発生するMo線源を用いたSAXS装置であれば、20 ~ 30 μm の厚さにすれば、十分にX線が透過するため、試料の前処理が現実的な難易度になる。また、SPring-8などの放射光施設で高エネルギーのX線を用いてSAXS測定することも選択肢の一つである。

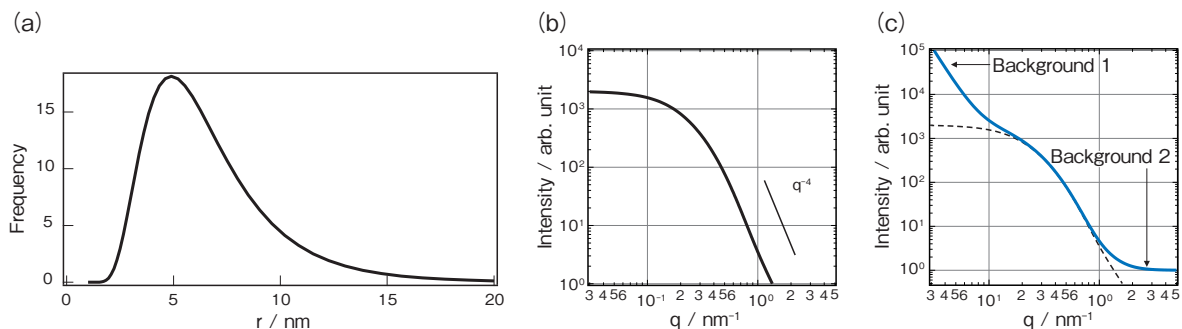


図2 計算して得られたSAXSプロファイル
Calculated SAXS profiles.

2.2 中性子小角散乱 (SANS)

基本的な原理はSAXSと同じであるが、入射ビームは中性子を用いる。SANSの特長は様々あるが、中性子は強い物質透過能力があり、厚い試料を測定できることが挙げられる。金属の場合、数mm～数cmの厚さでもそのまま測定できる。試料を研磨する必要はなく、むしろ試料をできるだけ多く重ねて、散乱強度を大きくする場合が多い。また、前処理が不要という点については、柔らかく研磨が困難な材料の場合に利点があり、この場合にはSAXSよりもSANSが適している。

SAXSとSANSの違いは、透過力や前処理の有無だけでなく、測定体積の違いも大きい。SAXS測定では、金属試料を μm オーダーで薄くする必要があるため、材料のごく一部を測定していることになる。SANSでは、数mmの厚さの試料でも測定できるため、SAXSと比べて測定体積は、十万～百万倍となる。測定体積の大きさは、実用材料の評価手法としては重要であり、材料特性と微細分散した構造体の相関をより正しく理解できる場合がある。

また、SANSを使う大きな動機は、**図3**に示すように中性子の散乱長はX線の散乱長のように原子番号に比例しないことである。すなわち、式(1)の中の散乱長密度差 $\Delta\rho$ がX線とは異なる。この中性子とX線の散乱長密度の違い、すなわちコントラスト差を利用して、析出相の組成・密度などの情報を得ることも可能である。

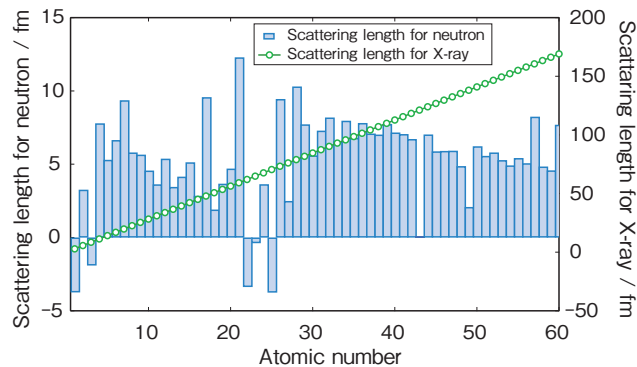


図3 X線と中性子の散乱長
Scattering length of X-ray and neutron beam.

なお、SANSは中性子を使うため、測定できる施設は限られる。日本で代表的な施設は、J-PARC, JRR3であり、それぞれSANSのビームラインを複数有している。その他に京都大学の研究用原子炉KURや、北海道大学、理化学研究所などには小型中性子源があり、SANSを活用可能である。

2.3 TEMとSAXSの相補利用

微細分散したナノスケールの構造体の解析法の選択肢は多いが、まずは、広く普及し、実空間での解析手法でもあるTEMを用いることが一般的である。一方、SAXSで得られる結果は平均情報であるが、平均情報が材料特性を支配する因子となる場合には、ナノサイズの構造体の解析手法としても有効である。

次に、SAXSとTEMについて、測定体積の違いを簡単に比較する。**図4**(a)のように、SAXSの場合、X線のビーム径を $100\ \mu\text{m}$ 、試料厚さを $20\ \mu\text{m}$ とすると、測定体積は $157,000\ \mu\text{m}^3$ になる。

一方、TEMは**図4**(b)に示すように、観察視野の一辺を $0.1\ \mu\text{m}$ 、TEM試料厚さを $0.02\ \mu\text{m}$ とすると測定体積は $0.0002\ \mu\text{m}^3$ となることから、SAXSの測定体積はTEMより9桁程度大きく、平均的な情報が得られる。したがって、SAXSは材料特性との相関を得やすい場合もある。ただし、SAXSで得られるのは**図1**(c)で示すようなプロファイルだけであり、SAXSのみのデータでは解析が困難な場合が多い。一般的には、SAXSプロファイルを解析する上で、TEMなどの実空間観察で形状などの情報を把握が必要であることから、SAXSとTEMを相補的に用いて解析することは重要である。

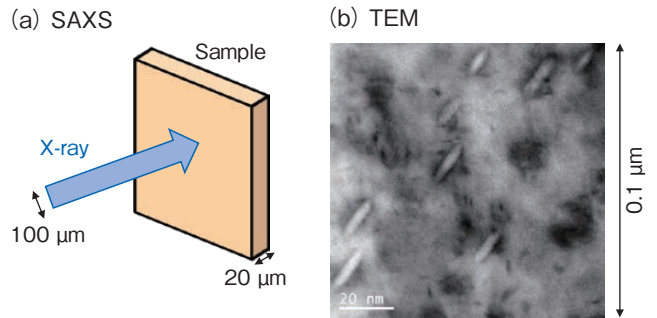


図4 SAXSとTEMの測定体積
Measurement volumes of SAXS and TEM.

材料によっては、TEMのみで議論できる場合も多い。例えば、微細分散した構造体の大きさや形状が比較的均一であり、**図5**(a)のように、どの視野をTEM観察しても粒径に大きな差がない場合には、TEM像から大きさを計測し、粒径分布を作れば十分に材料特性と相関を得ることができる。

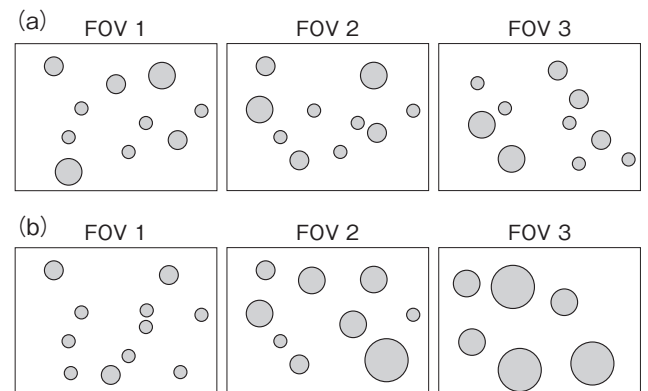


図5 TEMで観察される粒子の概念図
Schematic of particles observed by TEM.

一方、**図5**(b)のように観察視野によって、構造体の大きさが異なる場合には、TEM像だけで正確な粒径分布を得ることは難しい。**図5**(b)の視野1では小さい粒径の粒子が観察され、視野2では中程度の粒径の粒子が観察され、視野3では比較的大きな粒子が観察された場合を考える。この3つの視野で観察された粒子径で粒径分布を求め平均粒径を算出したとしても、真実であるかの判断は難しい。百視野観察したとしても、その程度の数では、たまたま粒径の大きい粒子が存在する視野が多

かった場合と、粒径の小さい粒子が存在する視野が多かった場合では、平均粒径の結果が異なる。このように観察した視野によって粒径が大きく異なる場合には、測定体積が数桁大きいSAXSが有効となる。

粒径分布の差が小さくても、その差が材料特性に大きな影響を及ぼす場合には、やはりSAXSが有効である。TEMでは、現実的に計測できる粒子は数百個であり、数桁多い粒子数を計測しないと試料間の差を捉えられない場合がある。例えば、球形粒子において、図6(a)に示すような3つの体積重みつき頻度分布を考えた場合、SAXSのシミュレーションを行うと図6(b)のようにショルダーの位置が異なっており、それぞれの違いを検出することができる。TEMの場合にこの差を捉えるには、計測する粒子を限りなく多くする必要があるが、現実的には難しい場合が多い。

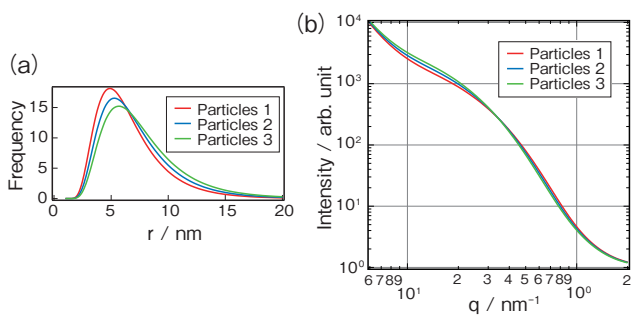


図6 複数の粒径分布から計算したSAXSプロファイル
SAXS profiles from various distributions of radii.

以上のように、微細分散した構造体を解析するに際し、対象となる材料によってTEMのみの解析で十分な場合もあるし、構造体の形状が既知であればSAXSのみの結果で考察できる場合もある。また、両方利用して解析した方が望ましい場合もあり、各々の対象と解析目的に応じて選択する必要がある。

3. 測定結果

3.1 金属ナノ粒子

ナノスケールの金属粒子を複数の製造条件で作製し、粒径解析をするためSAXS測定を行った。測定は、放射光施設である、あいちシンクロトロンビームラインのひとつ、BL8S3で行った。実験に用いたX線のエネルギーは8.2 keVである。検出器と試料の距離であるカメラ長は1 mと6 mで測定し、それぞれの測定結果を繋げて、1つの小角散乱プロファイルを作成した。異なる製造条件で作製した2試料のSAXSプロファイルを図7(a)に示す。矢印に示すように、いずれの試料も金属粒子からのショルダーを確認できた。なお、この試料は大きな構造体も含むため、 $q = 0.1 \text{ nm}^{-1}$ 以下のlow- q 領域に q^{-4} の傾きである粗大構造由来のバックグラウンドも現れている。また、 $q = 2 \text{ nm}^{-1}$ 以上のhigh- q 領域に現れるバックグラウンドは非干渉性散乱由来のバックグラウンドと大気の影響である。これらのSAXSプロファイル結果から、条件Aで作製した粒子のショルダーは条件Bで作製した粒子のショルダーよりもグラフの左側、すなわちlow- q 側に位置していることが読み取れる。

散乱ベクトルの絶対値 q は実空間距離の逆数に対応するので、より小さい q でショルダーが現れることは、より大きい構造体からの散乱であることを意味している。すなわち、この二つのSAXSプロファイルから、条件Aで作製した金属粒子は条件Bで作製した金属粒子よりも大きい粒子であることが理解できる。このようにSAXSプロファイルだけでも粒子の平均情報を読み取ることができ、製造条件の最適化や品質管理に用いることができる。

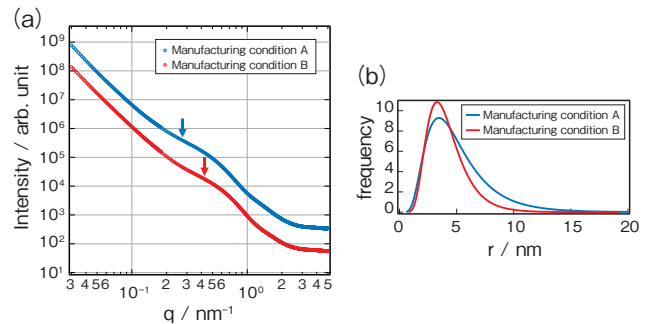


図7 金属ナノ粒子のSAXSプロファイルと粒径分布
SAXS profiles of metal nanoparticles and their radius distribution.

次に、金属粒子が球形であり、体積重みつき頻度分布が対数正規分布に従うことを仮定して、これらのSAXSプロファイルからカーブフィッティングを行った。その結果を図7(b)に示す。分布のピーク位置は2試料間で大きな違いはないが、条件Aの分布は径が大きい領域にテールがあり、条件Bの粒子よりも大きい粒子が多数存在していることが分かる。すなわち、この条件Aの粒子の方が粒径にばらつきが大きい。ここで、対数正規分布における r_0 は、条件Aで作製した金属粒子は4.5 nmであり、条件Bの金属粒子は3.9 nmであり、条件Aの方が大きい粒子が形成されている。このようにSAXSプロファイルから粒径を解析し、その結果を製造条件にフィードバックし、粒径の最適化を図ることができる。

3.2 超電導線材⁹⁾

高い臨界電流密度の線材を開発するためには、磁束量子の制御が必要であり、磁束量子を適切な常伝導相にピンニングさせる必要がある。ここで、超電導線材を開発する上での課題は、特性値とピン止め点などの超電導薄膜構造の因果関係の理解が不十分な場合に生ずる。ピン止め点については、双晶、酸素欠損などの様々な複合要因があり制御が難しい。そこで、超電導線材の薄膜の垂直方向に、意図的に数nm径のロッド状の常電導部分を形成し、ピン止め点を人工的に形成する^{10)~13)}。人工ピンの直径、密度などは、臨界電流密度を決める主要因である。この人工ピンを設計通りに導入することができれば、高磁場中でも超電導状態を保つことができ、高い磁場中臨界電流密度の線材を実現できる。

これらの背景から、人工ピンが設計通りに作製されているか否かの材料解析を行うことが、高品質の超電導線材には重要となる。人工ピンの解析については、TEM観察が一般的であるが、観察領域が数 μm 範囲と小さく、線材全体に対する人工ピンのサイズ分布の定量評価には不十分な場合がある。このよ

うな要請から、SAXSでナノロッド人工ピンを解析した。使用した試料は、Zrを添加してBaZrO₃人工ピンを形成させたGdYBCO系超電導線材である。超電導層の組成は概ね(Gd,Y)₁Ba₂Cu₃O₇であり、超電導層の厚さは2 μmである。厚さ約50 μmの Hastelloy上に配向制御した中間層が積層され、その上に人工ピンを含む超電導層を成膜した。図8(a)に人工ピンを超電導薄膜の垂直方向から観察したTEM像を示す。直径数nmの人工ピンが形成されていることがわかる。その一部を拡大して観察したHAADF (高角度散乱暗視野: High Angle Annular Dark Field)-STEM (走査透過電子顕微鏡: Scanning Transmission Electron Microscopy) 像を図8(b)に示す。人工ピンとGdYBCOは一部接合し、安定的に形成されていることが分かる。また、超電導薄膜の断面方向から人工ピンを観察したTEM像を図8(c)に示す。薄膜の成長方向にロッド状に人工ピンが形成されている。

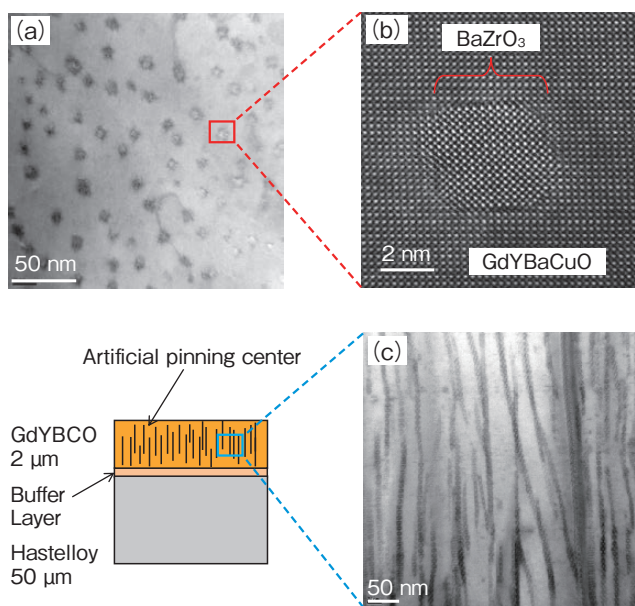


図8 超電導線材の人工ピンのTEM像
TEM images of artificial pins in superconducting wire.

超電導薄膜の人工ピンSAXS解析の先行研究として、Auの人工ピンで行われた研究例がある¹⁴⁾。BaZrO₃人工ピンでは、母相の(Gd,Y)₁Ba₂Cu₃O₇と人工ピンのBaZrO₃の電子密度差が小さいためコントラストが弱い。また、超電導線材は人工ピン以外にもナノスケールの構造体を有しており、これらの散乱が得られる可能性もある。更に、基板の Hastelloyからの散乱がバックグラウンドとなり人工ピンの散乱に影響を与える。そこで、Zr吸収端を用いたASAXS (異常小角X線散乱: Anomalous Small-Angle X-ray Scattering) による人工ピン評価を実施した。ASAXSは入射エネルギーがZrの吸収端に近づくと原子散乱因子が変化するため、Zrを含むBaZrO₃人工ピンからの散乱を選択的に捉えることができる。

実験はSPring-8のビームラインBL19B2で行った。超電導薄膜の成長方向にX線が透過するように試料を配置させてSAXS測定を行い、面内のナノ構造を調べた。入射エネルギーは、Zr吸収端から-3 eV, -8 eV, -13 eV, -113 eV離れたエネルギーでASAXS測定を行った。予備実験として、ZrO₂粉末のXANES測

定を行い、Zr-K吸収端は17.998 keVであるとしてエネルギー校正を行った¹⁵⁾。カメラ長は3040 mmとし、 q =約0.06 ~ 3.5 nm⁻¹の領域を測定した。グラッシーカーボン標準試料として各エネルギーで散乱強度の校正を行なった¹⁶⁾。

図9(a)にZrを25%添加した(Gd,Y)₁Ba₂Cu₃O₇薄膜の異常小角X線散乱結果を示す。 q =0.2-1.0 nm⁻¹付近にショルダーが観測され、超電導層中に数10 nm程度のナノ構造が形成していることを確認した。吸収端から十分に離れた-113 eVのプロファイルと比較して、-3 eV, -8 eV, -13 eVのプロファイルは、 q =0.3 nm⁻¹付近のピーク強度が増大している。このことから、これらのピークはZrを含むBaZrO₃の人工ピン由来の散乱であると考えられる。

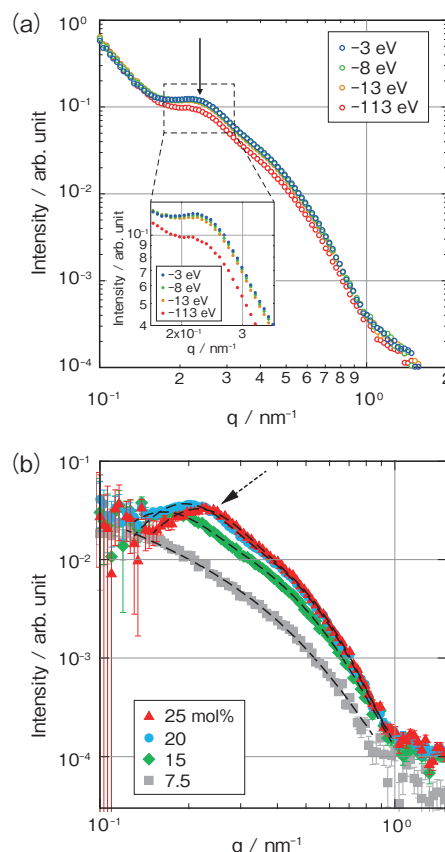


図9 超電導人工ピンのASAXSプロファイル
ASAXS profiles of artificial pins in superconductor.

図9(b)には、Zr添加量7.5%、15%、20%、25%の試料について、-3 eVのプロファイルから-113 eVのプロファイルを差し引いた結果を示す。BaZrO₃の散乱プロファイルには、図中矢印で示すように q =0.25 nm⁻¹付近にピーク状の特徴が見られた。これは、粒子間干渉効果によるものと考えられ、人工ピンが超電導層中に密に存在することを示唆している。このピークに対して、Gauss関数と線形関数によるバックグラウンドから成るものと近似してカーブフィッティングを行い、ピーク位置 q_{peak} を見積もった¹⁷⁾。得られた結果から人工ピン間距離 $L=2\pi/q_{peak}$ を算出したところ、Zr添加量25%の試料では $L=27$ nmとなった。人工ピン間距離は、臨界電流密度などの特性と密接に関連する値であり、ASAXS測定を用いてこれを定量化し得ることがわかった。Zr添加量15%、20%、25%の試料

について解析を行った結果を図10(a)に示す。また図10(a)中に、ピン間距離から算出した人工ピンの密度も示した。Zr濃度が高くなるに従い、ピン間距離が小さくなり、人工ピンの密度が高くなっていることが解析できた。なお、7.5%の試料は、人工ピンの密度が低く干渉効果が弱いため、干渉ピークが現れず算出できなかった。

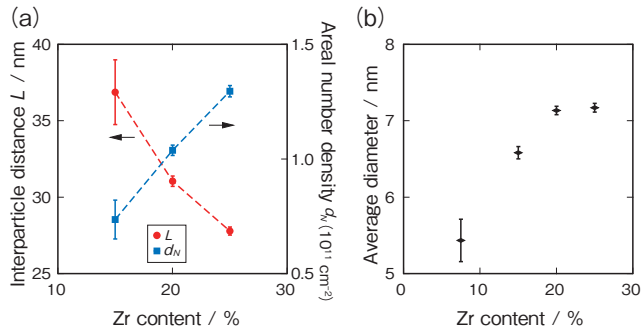


図10 ASAXS測定から解析した人工ピンの平均構造情報
Average structural information analyzed from ASAXS measurement.

人工ピンの直径の算出には、配向ロッドモデルを仮定して、カーブフィッティングを行った。ロッドは図8(c)のTEM像から薄膜の成長方向に対して僅かに傾いているので、SAXSのフィッティングにおいても、ロッドの傾きを考慮した。また、ピークが現れていることから粒子間干渉効果の影響も取り入れた。フィッティング結果を図9(b)に示す。この結果から得られた人工ピンの平均直径を図10(b)に示す。この試料系では、Zr濃度が高いほど径が大きくなる傾向であるが、20%で飽和する結果となった。以上のようにASAXSを用いて人工ピン間隔、密度、大きさの平均情報を解析することができた。このような解析を適宜行うことにより、高品質の超電導線材を開発・製造することが可能となる。

3.3 銅合金¹⁸⁾

銅製品に要求される特性として強度、電気伝導性、熱伝導性、加工性などがある。このような要求特性を満たす銅合金の1つにCu-Ni-Si合金があり、熱処理により銅母相中にNi-Si系化合物が微細分散する事で強度が向上する事が知られている。このCu-Ni-Si合金はコルソン合金と呼ばれ、高強度及び高導電性を両立する。現在では、様々な添加剤を付加し特性を向上させた多様なCu-Ni-Si合金が開発され、スマートフォンなどの電子機器に多く使用され、現在の生活に欠かせない金属材料となっている。

解析した試料はNiが2.5 mass%、Siが0.6 mass%含有しているCu-Ni-Si合金を用いた。Cu-Ni-Si合金は、溶解・铸造した後、熱処理、圧延、焼鈍工程を経て、溶体化熱処理を行った。その後、時効析出熱処理を行った。SAXS、SANS測定は、溶体化材に加え、時効温度が425℃、450℃、500℃、550℃のCu-Ni-Si合金試料で行った。時効時間は2時間である。

550℃で時効析出熱処理したCu-Ni-Si合金中に析出したNi-Si析出相の明視野TEM像を図11(a)に示す。TEM像では約10 nmの大きさの析出相が多数観察される。なお、析出相の周囲の銅母相には歪みによるコントラストが観察されている。次に

析出相の1つを拡大して撮影したHAADF-STEM像を図11(b)に示す。詳細は割愛するが、この像を2次元高速フーリエ変換で解析すると、析出相は $\delta\text{Ni}_2\text{Si}$ であった^{19), 20)}。なお、TEMによるNi-Si析出相の先行研究は多くあり、多くの研究例で $\delta\text{Ni}_2\text{Si}$ であることが示されている^{21)~26)}。

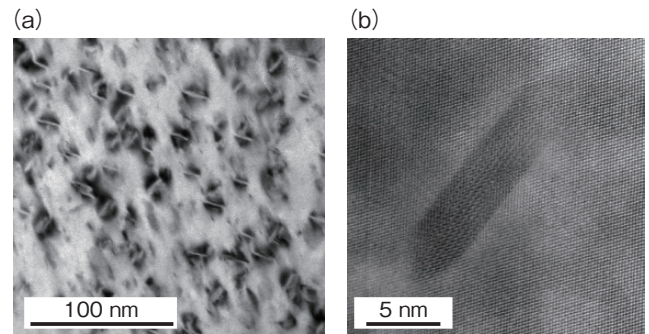


図11 Cu-Ni-Si合金の析出相のTEM像
TEM images of precipitate from Cu-Ni-Si alloy.

析出相の構造を詳細に解析するため、3次元アトムプローブで解析した。3次元アトムプローブ法では、材料を蒸発させ、蒸発した原子を2次元検出器で検出し、データを再構成することにより、ナノメートルオーダーの3次元構造を可視化できる²⁷⁾。装置はLEAP5000XSを用い、測定温度は30 Kである。また、蒸発をアシストする光源としては、波長が355 nmである紫外光パルスレーザーを用いた²⁸⁾。図12に550℃で熱処理した試料の解析結果を示す。図12(a)には、Siの7 atomic%の等濃度面を図示した。析出相は球形ではなく、円盤に近い楕円体の形状であった。図中の矢印で示す方向で作成した析出相の濃度プロファイルを図12(b)示す。中心部ではNiとSiが2:1であることから、析出相は Ni_2Si であることが示唆される。また、析出相と銅母相の界面で、Ni、Si、Cuが相互に拡散していることを確認できる。拡散している領域を詳細に見ると、2つの特徴がある。1つは矢印1で示したSiの組成が一定で、Ni組成が銅母相側に向けて減少している領域である。この領域は、 $\delta(\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y)_2\text{Si}$ だと考えられる²⁹⁾。もう1つは矢印2で示す銅母相にNiとSiが10%以下で拡散している領域である。図13にこれらTEMや3次元アトムプローブから推定される析出相のモデル図を示した。このように実空間解析で析出相の構造や大きさのある程度把握した上で、小角散乱の解析をすることが、確からしい結論を導くために重要である。

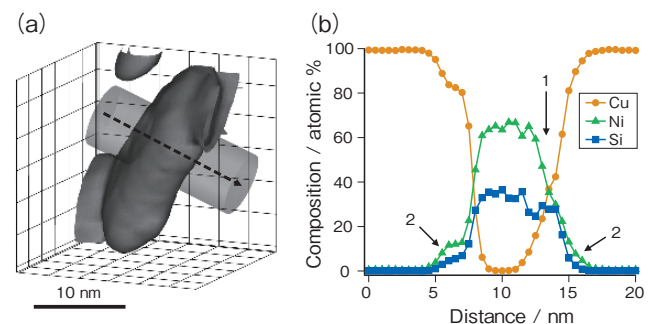


図12 析出相の3次元アトムプローブ結果
Three-dimensional atom probe result of precipitate.

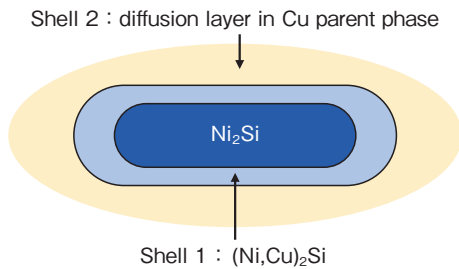


図13 析出相のコアシェルモデル図
Core-shell model diagram of precipitate.

SAXS測定は、Rigaku NANO-Viewerを用いた。Mo-K α 線源を用いており、入射X線のエネルギーは17.47 keVであり、カメラ長は0.5 mである。更にSPRing-8の兵庫県ビームラインBL08B2にて、USAXS(超小角X線散乱法: Ultra Small Angle X-ray Scattering)測定を行った。入射X線のエネルギーは18 keVであり、カメラ長は16 mで測定した。試料は研磨により約20 μm の厚さとした。実験室系SAXSプロファイルは、グラッシーカーボンを用いて強度の絶対値化を行った¹⁶⁾。その小角散乱プロファイルの強度に合わせて、USAXSプロファイルを整えて、1つの小角散乱プロファイルを作成した。SANS測定はJRR3に設置されたSANS-Jを利用して行った³⁰⁾。SANS測定用の試料は厚さ約2.1 mmとした。SAXSとSANSの測定結果を図14 (a), (b)に示す。図には溶体化処理のみの試料、時効温度425, 450, 500, 550 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理した試料の小角散乱プロファイルを示した。溶体化処理のみのコルソン合金と比較すると、425 $^{\circ}\text{C}$ 時効析出熱処理品は、 $q=0.4\sim 2\text{ nm}^{-1}$ の領域でナノ粒子の生成を示すショルダーが出現している。時効熱処理温度が高くなるに従い、散乱を示すショルダーはlow- q 側に移動していることが確認できる。これらの結果から、Ni-Si析出相が徐々に粗大化していることが推測される。

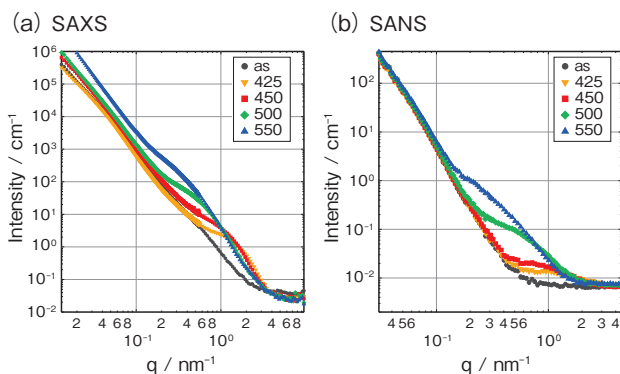


図14 Cu-Ni-Si合金のSAXS及びSANSプロファイル
SAXS and SANS profiles of Cu-Ni-Si alloy.

析出相のTEMや3次元アトムプローブの結果をふまえて、SAXS及びSANS結果の解析を行った。図15に、550 $^{\circ}\text{C}$ 時効試料のSANSとSAXS測定結果を示す。550 $^{\circ}\text{C}$ 時効試料の析出相は円盤体に近い楕円体であると推測されたので、楕円体だと仮定してSAXS及びSANSプロファイルのフィッティングを行った。ここで、楕円体の軸比は0.3と仮定した。また、フィッティングにおいて、概ね $q=2\text{ nm}^{-1}$ 以上のhigh- q 領域で現れる非干渉性散乱由来のバックグラウンドを一定値とし、low- q 側で顕著になる粗大構造物由来のバックグラウンドを q^{-4} として取り入れている。

図15 550 $^{\circ}\text{C}$ 時効試料のSAXS及びSANSプロファイル
SAXS and SANS profiles of 550 $^{\circ}\text{C}$ aging samples.

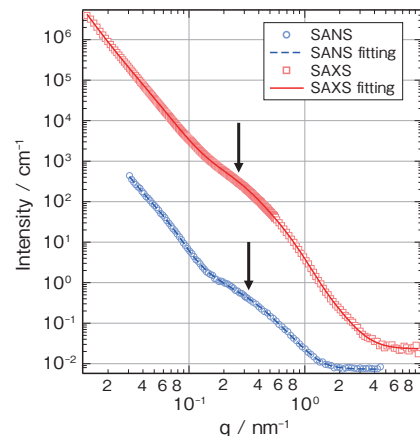


図15 550 $^{\circ}\text{C}$ 時効試料のSAXS及びSANSプロファイル
SAXS and SANS profiles of 550 $^{\circ}\text{C}$ aging samples.

フィッティング結果を図15中の実線及び点線にて示す。ここで、図中矢印で示した $q=0.3\text{ nm}^{-1}$ 付近のショルダーが析出相に対応する。

SAXSプロファイルでフィッティングした結果、楕円体の平均長軸半径は8.9 nmであった。一方、SANSプロファイルでフィッティングした楕円体の平均長軸半径は6.6 nmであった。SAXSとSANSで異なる理由として、Cuが析出相に拡散した $\delta(\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y)_2\text{Si}$ の拡散層の散乱コントラストの違いが挙げられる。図3で示したX線と中性子の散乱長に基づき、 $\delta(\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y)_2\text{Si}$ の拡散層の散乱コントラストを計算した結果を図16に示す。この結果から、銅母相における $\delta(\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y)_2\text{Si}$ 拡散層は、散乱コントラストがX線に対しては大きく、中性子に対しては小さい。したがって、SAXSでは析出相は大きく計測され、SANSでは小さく計測されたと考えられる。このようにSAXSとSANSを相補的に活用することにより、拡散層を考慮した析出相の大きさの平均について定量的な解析をすることができる。実際の製品開発の現場では、このような解析結果から強度や導電性などの材料特性との相関を踏まえ、製品開発が行われることになる。

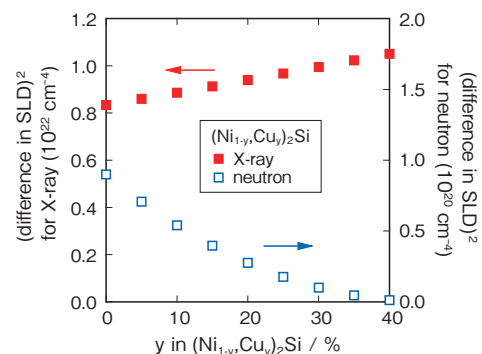


図16 銅中の $\delta(\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y)_2\text{Si}$ の拡散層のX線及び中性子コントラスト
X-ray and neutron contrast of $\delta(\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y)_2\text{Si}$ diffusion layer in copper.

4. おわりに

本報告では、X線・中性子小角散乱が金属ナノ粒子、高温超電導線材中の人工ピン、銅合金の析出相のように、微細分散するナノスケールの構造体の解析に有効であることを示した。また、TEMや3次元アトムプローブなどの実空間観察手法を相補的に利用することで、妥当な小角散乱プロファイルの解析が可能となる。材料解析技術は、本稿で紹介した以外にも非常に多くの手法が存在するが、適切に複数の手法を組み合わせた結果に基づいて、議論することが重要である。今後も様々な新製品開発や、種々の既存製品の信頼性確保に活用していく予定である。

謝辞

銅合金の実験室系SAXS測定は京都大学複合原子力科学研究所の共同利用により行われた。超電導のSPring-8のASAXS測定は、BL19B2にて実施した(課題番号2016B1790)。銅合金のSPring-8のSAXS測定は、兵庫県ビームラインBL08B2にて実施した(課題番号2019A3337)。SANS測定は、原子力研究開発機構JRR3のSANS-Jにて実施した(課題番号2021A-A43)。HAADF-STEM観察は、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォームに参画する東京大学微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施された。銅合金の3次元アトムプローブ測定は、物質・材料研究機構の埋橋淳氏、鈴木恭子氏、大久保忠勝氏のご協力の元を実施された。

参考文献

- 1) 大場洋次郎: ふえらむ, 18 (2013), 257.
- 2) 大沼正人: まてりあ, 54 (2015), 616.
- 3) 大沼正人: 表面科学, 33 (2012), 278.
- 4) M. Ohnuma, J. Suzuki, S. Ohtsuka, S. W. Kim, T. Kaito, M. Inoue and H. Kitazawa: *Acta Mater.*, 57 (2009), 5571.
- 5) Y. Oba, S. Koppoju, M. Ohnuma, T. Murakami, H. Hatano, K. Sasakawa and A. Kitahara, J. Suzuki: *ISIJ Int.*, 51 (2011), 1852.
- 6) 田中孝明, 田路勇樹, Pawel Kozikowski, 大沼正人, 永野美穂: 鉄と鋼, 105, 10 (2019), 25.
- 7) J. Ilavsky and P. Jemian, : *J. Appl. Cryst.*, 42 (2009), 347.
- 8) J. S. Pedersen: *Adv. Colloid. Interfac.*, 70 (1997), 171.
- 9) Y. Oba, H. Sasaki, S. Yamazaki, R. Nakasaki, and M. Ohnuma, *Supercond. Sci. Technol.*, 32 (2019), 05501.
- 10) J. L. MacManus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, B. Maiorov, M. E. Hawley, M. P. Maley and D. E. Peterson, *Nat. Mater.*, 3 (2004), 439.
- 11) Y. Yamada, K. Takahashi, H. Kobayashi, M. Konishi, T. Watanabe, A. Ibi, T. Muroga, S. Miyata, T. Kato, T. Hirayama and Y. Shiohara, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005), 132502.
- 12) S. Kang, A. Goyal, J. Li, A. A. Gapud, P. M. Martin, L. Heatherly, J. R. Thompson, D. K. Christen, F. A. List, M. Paranthaman and D. F. Lee: *Science*, 311 (2006), 1911.
- 13) V. Selvamanickam, Y. Chen, T. Shi, Y. Liu, N. D. Khatri, J. Liu, Y. Yao, X. Xiong, C. Lei, S. Soloveichik, E. Galstyan and G. Majkic: *Supercond. Sci. Technol.*, 26 (2013), 035006.
- 14) T. Horide, K. Matsumoto, H. Adachi, D. Takahara, K. Osamura, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida and S. Horii: *Physica C*, 445 (2006), 652.
- 15) P. Li, I-W. Chen and J. E. Penner-Hahn: *Phys. Rev. B*, 48 (1993), 10063.
- 16) F. hang, J. Ilavsky, G. G. Long, J. P.G. Quintana, A. J. Allen and P. R. Jemian: *Metall. Mater. Trans.*, 41A (2010), 1151.
- 17) S. Förster, A. Timmann, M. Konrad, C. Schellbach and A. Meyer: *J. Phys Chem. B*, 109 (2005), 1347.
- 18) 佐々木宏和, 秋谷俊太, 三原邦照, 大場洋次郎, 大沼正人, 埋橋淳, 大久保忠勝: 銅と銅合金, 62, 1 (2023), 85.
- 19) 佐々木宏和, 秋谷俊太, 大場洋次郎, 大沼正人, A. D. Giddings, 大久保忠勝: 銅と銅合金, 60, 1 (2021), 309.
- 20) H. Sasaki, S. Akiya, Y. Oba, M. Onuma, A.D. Giddings and T. Ohkubo: *Mater. Trans.*, 63 (2022), 1384.
- 21) S. A. Lockyer and F. W. Noble: *J. Mater. Sci.*, 29 (1994), 218.
- 22) 藤原英道, 里達雄, 神尾彰彦: 日本金属学会誌, 62 (1998), 301.
- 23) 荒木章好, 小林郁夫, 里達雄, 廣瀬清慈, 江口立彦: 銅と銅合金, 52 (2013), 14.
- 24) Q. Lei, Z. Li, C. Dai, J. Wang, X. Chen, J. M. Xie, W. W. Yang and D.L. Chen: *Mater. Sci. Eng.*, A572 (2013), 65.
- 25) Y. Jia, M. Wang, C. Chen, Q. Dong, S. Wang and Z. Li: *J. Alloys Compd.*, 557 (2013), 147.
- 26) A. Araki, W. J. Poole, E. Kobayashi and T. Sato: *Mater. Trans.*, 55 (2014), 501.
- 27) 大久保忠勝, Y. Chen, 小塚雅也, 宝野和博: まてりあ, 50 (2011), 397.
- 28) J. Uzuhashi, T. Ohkubo and K. Hono: *Ultramicroscopy*, 247 (2023), 113704.
- 29) J. Yi, Y. Jia, Y. Zhao, Z. Xiao, K. He, Q. Wang, M. Wang and Z. Li: *Acta Materialia*, 166 (2019), 261.
- 30) T. Kumada, R. Motokawa, Y. Oba, H. Nakagawa, Y. Sekine, C. Michael, Y. Ueda, T. Sugita, A. Birumachi, M. Sasaki, K. Hiroi, and H. Iwase, *J. Apple. Crystal.*, 56 (2023) 1776.