

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286085

研究課題名(和文) 軽量AlMgSi合金の特性を阻害するナノクラスターの実時間可視化

研究課題名(英文) Anomalous small-angle scattering at K absorption edge of Al for visualization of nanoclusters in Al-Mg based alloys

研究代表者

奥田 浩司 (OKUDA, Hiroshi)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50214060

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：実用上重要であるにもかかわらず、原子番号が近いためにエックス線による散乱手法では定量評価ができなかったAl-Mg-X系軽合金のナノ析出物の構造評価を実現することを目的に、2次元小角散乱測定をAl、MgなどのK吸収端が存在する軟X線エネルギー領域において実現した。Al-Mg合金系の組織変化を散乱像の変化として可視化するための装置を作成し、実際に放射光施設においてAlのK吸収端での異常分散効果(共鳴散乱効果)の測定に成功した。異常分散による散乱コントラスト変化がCromer-Liebermanによる理論計算と良く対応する変化を示すことを実証した。

研究成果の概要(英文)：Anomalous small-angle X-ray scattering system for contrast change using resonant effect at K absorption edges of Aluminum and Magnesium has been designed and constructed for realizing contrast enhancement to measure small-angle scattering from low-Z aluminum alloys, i.e., Al-Mg and Al-Mg-Si. To visualize Fourier transform of the scattering patterns by strengthening nanoclusters and nanoprecipitates, establishing quantitative measurements at the tender X-ray region is a new and technically difficult requirements.

We have shown that resonant small-angle scattering at the K absorption edge of Aluminum by Alumina nanoparticles and precipitates in Al alloy systems agreed with theoretical prediction given by Cromer-Lieberman calculations.

研究分野：金属材料学、放射光材料評価学

キーワード：異常小角散乱法 軟X線 軽合金 アルミニウム合金 ナノ析出物

1. 研究開始当初の背景

本研究を開始する時点では、Al、あるいは Mg の K 吸収端、すなわち 1 ~ 2 keV 領域の光子エネルギーをもつ X 線に対して散漫散乱を測定する手法は確立されていなかった。Al - Mg, Al-Mg-Si 合金は産業上重要であるにもかかわらず、原子番号が近いために組織を X 線によって評価する事が困難であり、このような合金系の析出強化機構をなす析出物の定量評価には、AlZnMg などのほかの合金系ではよく利用される小角散乱法が利用できなかった。申請者は軟 X 線用フォトダイオードを利用した真空中の回折計を試作し、2 測定による試験測定によって当該波長領域での小角散乱測定が測定可能であることを実証したが、実試料の測定という観点からは 2 測定ではある程度散乱強度の強いものについても一試料について半日近い測定時間が必要とされ、現実的ではなかった。一方、従来使われている小角散乱用 X 線検出器は軟 X 線領域では利用不可能であり、より低エネルギーの軟 X 線で利用される直接型の CCD ではダイナミックレンジ不足という問題があり、当該エネルギー領域での有効な検出器の選定から始める必要があった。そこで近年 TenderX-ray と呼ばれることの多いエネルギー領域で、材料研究に必要な小角散乱測定を可能にする間接型の CCD システムの採用と、それに最適化された小角散乱測定システムの構築によって Al や Mg といった従来実験対象になりえなかった元素に対する小角散乱測定を実現し、これまで推定のみであった Al-Mg 合金の低温相転移機構などを解明する手段を実現することを計画するにいたった。また、本研究で実現しようとするエネルギー領域の小角散乱測定に関しては、その対象となる吸収端エネルギーが Al、Mg 以外にも Na, Si, P, S など、無機機能材料のみならず、生体関連材料など多くの機能性ナノ材料の重要な構成元素を含んでおり、本手法の実現、実証の波及効果は大きいと期待された。

2. 研究の目的

本研究の目的は Al-Mg-Si, Al-Mg 合金のように原子番号が近接しており、通常の小角散乱法ではコントラストのつかない実用合金の析出強化機構、析出機構を調べるための、1.3~1.8keV 領域での異常小角散乱測定法を確立する事、その定量性についての検証をおこなった後、実際に本手法を従来必要な情報が得られなかったために推定の域を出ていない Al-Mg 合金の相変態初期の構造変化や Al-Mg - Si 合金の初期クラスター形成過程へ適応することを目的とした。そのための具体的な目的として、これまでの PhotoDiode を利用した回折計による実験や、IP を利用した TenderX-ray 領域での Ex-situ 測定の実験結果をふまえ、その場測定に結びつく検出器として CCD をベースとする検出器システムを

利用した場合の検出感度や小角散乱プロファイルの特性についての基礎的検討をすすめる、同エネルギー領域での小角散乱測定の定量化のための測定条件や測定手法についての実験的基盤を固めること、さらにアルミニウム合金試料を利用した透過小角散乱測定の異常分散効果の定量性について検証をおこなうことを通じ、低コントラストアルミニウム合金中の異常小角散乱その場測定の実現を目指すことにある。

3. 研究の方法

本研究ではわれわれが先行研究として軟 X 線用 PhotoDiode を用いた真空回折計を作成しておこなった、アルミナナノパウダーに対する小角散乱試行実験の先行結果を元に、通常の X 線波長領域での小角散乱測定において CCD 検出器を利用した場合の制限事項に留意し、軟 X 線領域での標準試料測定を試みた。システムの動作確認や小角散乱測定に必要な光学系などの調整を高エネルギー加速器研究機構・放射光研究施設 (PF) の BL11A においておこなった。

一方、Al 合金の透過小角散乱測定や Mg 吸収端での透過小角散乱測定については透過率や散乱コントラストの大きさの観点から、測定の定量性を検証する実験はビーム輝度が高く、絞られた X 線が利用できる SPring8 の挿入光源 (BL27SU) を利用した。これらのビームラインはいずれも蛍光などの分光分析を主目的として設計されているビームラインであるため、まず小角散乱測定が通常の硬 X 線の領域と同程度のデータの質で可能であるかという検証からはじめた。異常分散効果については Al を含むナノ構造を持つ試料と、長さ(角度範囲)スケールを与える角度標準試料を用意して測定、検証をおこなった。

4. 研究成果

本研究の成果として、軟 X 線 (1 ~ 2 keV 領域) での小角散乱法による組織評価方法の確立と、同一領域、とくに Al 吸収端での異常分散効果の定量的な利用の実現が挙げられる。まず、本研究で実現を目指した Al ならびに Mg、Si の K 吸収端はエネルギーとしては軟 X 線と硬 X 線の間接的なエネルギー領域とされており、従来定量的な散乱強度測定がほとんど試みられてきていなかった。これはひとつにはこのようなエネルギー領域で散乱実験などの測定に使いやすいビームライン自体が放射光にほとんど存在していなかったと言う事情にもよるところがあるが、さらに技術的な問題点として単に低エネルギーであるために真空中での測定が必須であったと言うだけではなく、散漫散乱に必要とされる高感度かつ高ダイナミックレンジでの測定方法、計測効率の観点からのエリア検出器の利用などの条件が同時に満たされてこなかったためである。特に小角散乱測定では弱く散漫な散乱強度分布を定量的

に測定する必要と、異方性を持つ材料あるいは散乱パターンの評価の必要性から、近年では2次元検出器を使うことが必須と言ってよい状況になってきている。本研究では従来硬い(通常の)X線を使った散漫散乱測定に利用されてきている検出システムを、本研究で目的とする波長領域に適するように調整することで十分所期の成果が得られると考えた。CCDをベースとした2次元検出器を利用し、小角散乱光学系としてはPhotoDiodeを検出器として使用して当該エネルギー量域用に設計した小角散乱回折計および軟X線用GISAS測定チャンバーの設計を準用することによってシステムを構成することとした。該当エネルギー領域用の検出器が標準品として存在するわけではないため、初年度はCCDベースの特注仕様のもを導入することにしてきた。当初計画していたCCDの生産中止などの予想外のアクシデントにより設計変更となり、研究計画が予定より遅れたため、初年度は本課題の開始以前に試作していたPD検出器を利用した標準試料評価をおこないながら、最終的に年度内に検出器の予備試験用構成で納入されたCCDによりOFF-LINEでのシステム検証がおこなわれた。また、TenderX-rays領域での定量小角散乱測定の確立の為に重要な標準試料、検出率校正などのデータを比較するため、TenderX-ray領域の中で比較的広い領域(1.5~2.5keV)でのIPによる測定試験と、種々の標準試料候補材の測定実験をおこなった。その一部はNormalization of grazing-incidence small-angle scattering of phospholipid alloy systemsとしてJ.J.A.P.に投稿した。2年度以降、放射光施設の予算削減による運転時間減少などにより、当初予定より実験がさらに遅延したものの、2年度中に第一目標である標準試料、すなわちベヘン酸銀およびアルミナナノパウダーについて、硬X線による小角散乱専用ビームラインで得られるデータと定性的により対応を示すデータが得られることを示すことができた。得られたデータは散乱ベクトルの範囲として $0.1 \text{ nm}^{-1} < q < 5 \text{ nm}^{-1}$ の散乱ベクトル範囲をカバーし、測定方法に工夫は要るものの、ダイナミックレンジとしても3桁程度の散乱プロファイルを取得できることを示すことができた。これらの結果は8~12keV程度の通常のX線を利用した小角散乱測定でもCCD検出器による測定をおこなう場合には十分Acceptableな測定結果であると考えられた。したがって当初計算どおり本研究で作成した計測システムにより、AlのK吸収端近傍のエネルギーで定量小角散乱測定に必要な3桁程度のダイナミックレンジをもつ小角散乱プロファイルが得られることを実証できた。また、測定可能な散乱ベクトルの範囲としてはサブナノクラスターの大きさを評価するために必要な散乱ベクトル領域、 $q \sim 5 \text{ nm}^{-1}$ 程度までの高角側までの範囲で散乱ベクトルのリニア

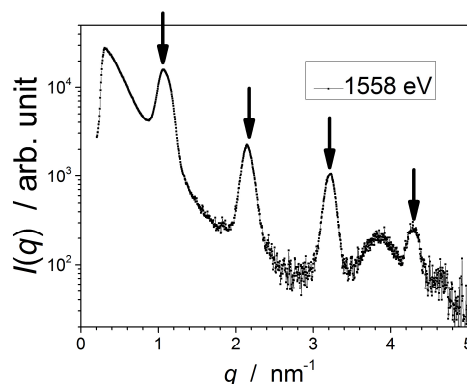


図1: AlのK吸収端直下(1558eV)でのベヘン酸銀の小角散乱パターン。1次から4次までのベヘン酸銀の回折ピークと重畳して支持膜のKaptonの散乱ピークも明確に確認できる。

リティーが十分保たれていること、散乱強度が明瞭なPorod則を示すことが確認され、本課題の最終目標であるAl系の相変態初期の微細(サブナノ)析出物評価に十分な性能を持つことが示された。PFでおこなった2年目の測定結果の検証により、標準試料として利用したアルミナやベヘン酸銀については妥当な(数分~10分程度)時間での測定が可能であることがわかったが、吸収効果をうける通常の透過小角散乱試料の場合や、非常にコントラストの小さい系については測定効率を考えると、より高輝度のビームラインでの検証が必要であるとの結論になった。そのため、最終年には透過測定モードでのより弱いコントラストに対する検証はSPring8の軟X線アンジュレータビームラインを利用することとした。微細析出物を含むアルミニウム合金試料からの小角散乱測定として、最終年度にはAlの吸収端エネルギーでの透過測定

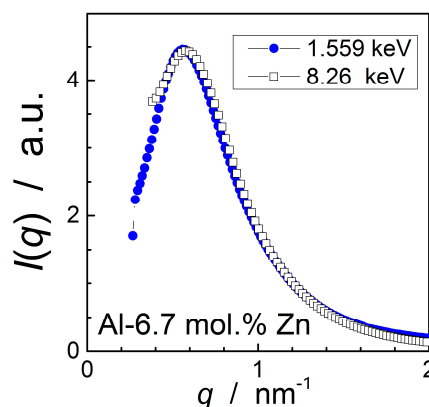


図2 アルミニウムK吸収端直下とCuK特性X線程度の硬いX線での小角散乱プロファイル(同一試料を測定)の測定結果。両者は良い一致を示す。

が可能な薄膜試料を作成し、Al の K 吸収端より低エネルギー側約 80 eV の範囲での異常分散効果による散乱強度の変化を測定した。通常の X 線 (CuK 程度) でも散乱コントラストを持つ AlZn 合金で Al の吸収端と硬 X 線での測定結果を比較すると、散乱プロファイルは図 2 に示すように重なる。すなわち、軟 X 線での測定においても AlZn 合金の GP ゾーンの形状、サイズを反映した同一の散乱関数が観察されたことがわかる。その結果、Guinier 半径など散乱強度曲線から得られるサイズパラメータについても両者は一致した。軟 X 線領域での強度変化についてみると、Al-Zn 合金の場合、アルミの吸収端で析出物と母相のコントラストは増加するため、散乱強度は吸収単一で極大となる。一方、Al-Mg のように Al と Al より原子番号の小さい組み合わせの場合 (アルミナナノパウダーのように真空との組み合わせを含め)、Al の吸収端での異常分散効果によって吸収端位置でコントラストが最小、あるいは元素の組み合わせによっては再反転により小さな極大となることが期待される。実際の小角散乱強度の測定結果からは、アルミナパウダーの小角散乱について吸収端位置での散乱強度極小が確認できた。異常分散効果の定量性を評価するため、アルミナナノパウダーおよび Al-Zn 合金について散乱強度の変化からアルミニウムの原子散乱因子の変化を計算した。具体的にはある基準とするエネルギー E_0 での強度に対する散乱強度 $I(E, q)$ の比、 $R = I(E, q) / I(E_0, q)$ を使って散乱コントラストの比が R に比例するとおくことにより、アルミニウムの原子散乱因子を計算することができる。実験的に得られた散乱強度から計算したアルミニウムの原子散乱因子の変化を Cromer-Lieberman による計算値と比較するため、計算値についてはアルゴン国立研究所の Ilavsky らによる公開データを利用し、実験に用いたビームラインのエネルギー分布の効果をコンボリュートして補正した計算値を用いた。具体的にはアルミナナノパウダーに対しては

$$f_{Al}^E = \sqrt{\frac{I(q)^E}{I(q)^{1.516}} (f_{Al}^{2.516} + 1.5 f_{O}^{2.516}) - 1.5 f_{O}^E (CL)}$$

で与えられる。ここで CL と表示されているのが基準エネルギー $E_0 = 1.516 \text{ keV}$ および比較エネルギー値 E における f の Cromer-Lieberman の計算による値である。同様に Al-Zn 合金に対する小角散乱強度からもアルミニウムの原子散乱因子、 f_{Al} の変化を計算した。これらを比較したところ、小角散乱強度比から得られたアルミニウムの原子散乱因子の変化は Cromer-Lieberman の計算結果と良い対応を示し、実験的に得られた f' の変化値は 4 電子/原子に上ることが明らかと

なった。この結果から、例えば Al-Mg 合金のように原子番号差が 1 しかない合金系であっても実質的には原子番号が 4 ~ 5 はなれた原子のようなコントラストをつける測定が実現される可能性が示されたことになる。これらの最終年度の実験結果については現在投稿中である。本システムを利用して具体的に硬い X 線での測定は困難であり、さらに Al の吸収端を用いた測定では原子番号の大きな Al 側の f が低下することから原理的に測定がほとんど不可能な合金系である、Al-Mg 合金系のコントラスト強調測定のため、Mg の吸収端を用いた異常小角散乱測定の実現については現在呼び検討が終わり、本測定に向けて研究が進行中である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

H.Okuda, T.Yamamoto, K.Takeshita, M.Hirai, K.Senoo, H.Ogawa and Y.Kitajima, Normalization of grazing-incidence small-angle scattering of phospholipid alloy systems. Japan. J. Appl. Phys. 53(2014)05FH02-1-5

[学会発表] (計 15 件)

奥田浩司、白井涼、山本崇善、西澤勇希、穴戸久郎、北原周、北島義典、Al の K 吸収端を利用した異常小角散乱測定の検討、日本金属学会秋季大会 2013.9.17-2013.9.19 金沢大学
西澤勇希、奥田浩司、白井涼、北島義典 6000 系 Al の析出過程解明のための AIK 吸収端を用いた透過軟 X 線小角散乱法の開発、軽金属学会関西支部若手院生研究発表会、2013.12.18 姫路(兵庫県立大)
西澤勇樹、奥田浩司、白井涼、北島義典、6000 系アルミニウム合金の析出過程評価のための Al-K 吸収端を用いた透過軟 X 線小角散乱法の開発 放射光学会年会(広島) 2014 年 1 月 11 日~2014 年 1 月 13 日
H.Okuda, T.Yamamoto, Y.Nishizawa and Y.Kitajima Anomalous small-angle scattering with soft X-rays at Al and Si K absorption edges. TMS2014(SanDiego) 2014 年 2 月 17 日~2014 年 2 月 20 日
西澤勇樹、奥田浩司、白井涼、北島義典 1.5-2keV 領域での透過軟 X 線小角散乱法の検討日本金属学会春季大会(東京) 2014 年 3 月 21 日~2014 年 3 月 23 日
西澤勇樹、奥田浩司、里達雄、三原麻美 Al-Mg-Cu-Ag 合金析出過程の放射光小角散乱法による検討 日本金属学会秋季大会(名古屋大学) 2014 年 9 月 23 日~2014 年 9 月 26 日
H.Okuda, T.Yamamoto, K.Takeshita, M.Hirai, S.Sakurai, Y.Kitajima, N.Igarashi, N.Shimizu, H.Ogawa

GISAXS measurements near the absorption edge of P. ALS workshop (Berkeley, CA, USA) 招待講演 2014年10月7日~2014年10月10日

H.Okuda, Y.Nishizawa, Y.Kitajima, T.Sato, M.Mihara Early stage of Precipitation in Al-Mg-Si and related alloys examined by small-angle scattering TMS2015(Orland, FL, USA) 2015年3月15日~2015年3月20日

奥田浩司 GISAXSの軟X線領域への展開 九州大学伊都キャンパス 光量子融合連携研究講演会(招待講演) 2015年3月10日

H.Okuda, T.Yamamoto, Y.Kitajima, S.Sakurai, H.Ogawa, N.Shimizu, N.Igarashi Microstructure evolution of thin films examined by GISAXS, American Crystallographic Association, Annual Meeting (Philadelphia, PA, USA) 2015年7月26日~2015年7月29日

H.Okuda, T.Yamamoto, M.Hirai, Y.Kitajima, N.Shimizu and N.Igarashi Extensions of GISAXS measurements in tender X-rays region, GISAS2015(Nice, France) 2015年9月8日~2015年9月11日

奥田浩司 北島義典 Al-K 吸収端での異常小角散乱の試み 放射光学会年会(柏) 2016年1月9日~2016年1月11日

浴畑嶺、西澤勇樹、奥田浩司、北島義典 軟X線2次元小角散乱法の開発とAl合金への応用 物性工学談話会(京都大学) 2016年1月27日

奥田浩司 1keVから100keVまで 小角散乱の金属材料への応用 PF 研究会(筑波) 2016年3月30日~2016年3月31日

H.Okuda, H.Ogawa, S.Sakurai, Y.Kitajima a. Use of tender X-rays for depth-dependent structure analysis for self-organized thin films and related materials, GISAS2016, DESY, Hamburg Nov. 16-18 2016. (Plenary Lecture)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://mcmd.mtl.kyoto-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥田浩司 (OKUDA, Hiroshi)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 50214060

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし