

材料設計工学（放射光研究グループ）

教員： 奥田浩司

学生 D2 1名 M2: 1名 M1: 2名

事務補佐 1名

研究内容： 放射光を利用してナノ構造組織を見る

<対象>

放射光を利用したナノ構造の形成過程/原理の理解

- 軽量合金(アルミニウムむ、マグネシウム)、
金属ガラス/ナノ準結晶合金、半導体ナノドット
ブロック共重合体(高分子) etc.

X線を中心とした複合材料の構造分布と特性

- 複合/多層材料、超伝導複合体

<方法>

- * 放射光その場・同時計測法の開発
- * X線/中性子と物質の相互作用を利用した「材料評価のための」評価手法開発
- * 測定方法を検証するためのシミュレーション

(1) 概要

研究内容について: ナノ構造の制御と特性

- 拡散相転移現象の散乱・回折法による評価
 - Mg基合金の複合型相変態機構の解明と相安定性の評価
 - Al合金中のナノ析出物の実時間/空間解析 (In-situSAXS, In-situSWAXS法。ResonantSAXS, SpectroscopicSAXS)
 - => 速い過程(復元), 複雑な過程(規則化を伴う)、軟X線による共鳴散乱
 - ZrCu/PdNi系ガラスのナノ構造揺らぎ、
ZrCuPt系ガラスの構造揺らぎとナノ準結晶形成過程
ZrCuAl/ZrCuAlNi系ガラスの密度/構造揺らぎと
 - 擾乱をうける拡散相変態(加工下の析出過程)Al合金単結晶など
- 機能性複合材料構造の歪および機能分布の解析
 - Bi2223/Ag, DyBCO/Hastelloy超伝導複合線材の歪評価
 - ナノ粒子分散高分子薄膜の構造評価
 - 傾斜組織材料の設計と階層的組織評価法(TomographicSAXS)
- 自己形成薄膜構造のナノ構造形成過程と構造分布
 - ブロック共重合体薄膜における構造分布の解明(SX-GISAS、GISANS)
 - 無機自己形成薄膜の構造形成過程の評価・解析手法
- 散乱回折手法実現のための光学素子開発
 - 点集光Johansson結晶の形成と分光散乱型の新規評価手法の開拓

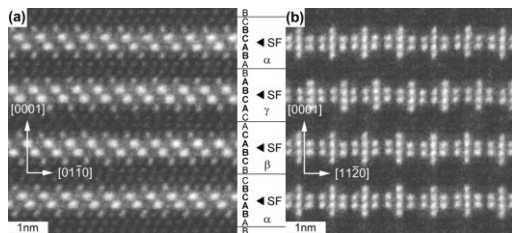
マグネシウム合金の組織形成機構

拡散相変態の機構 (1) Mg合金(シンクロLPSO)の形成機構の 解明にむけて

新しい軽合金

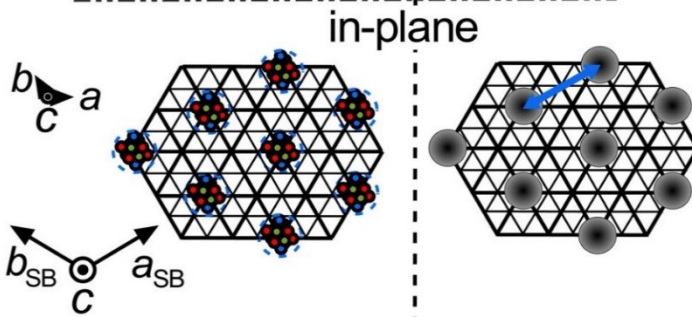
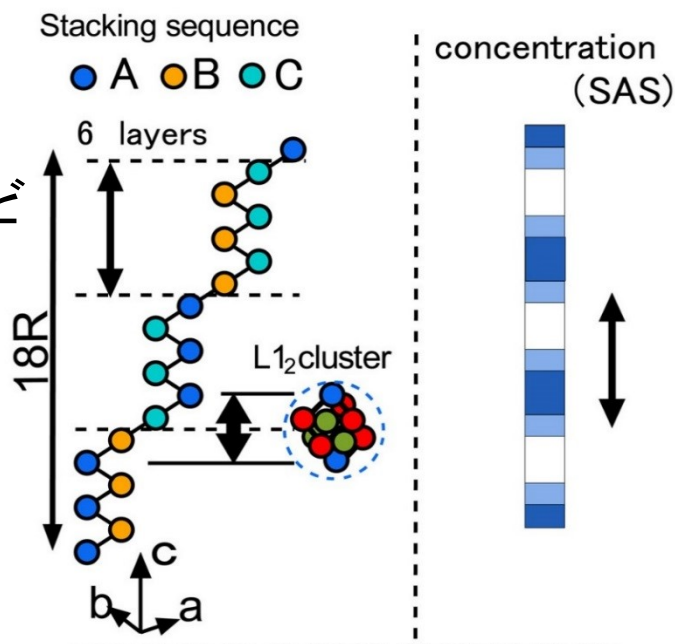
(Mg;比重1.7)

MgYZn合金など



MgAlGd STEM
by Yokobayashi
et al., AM2012

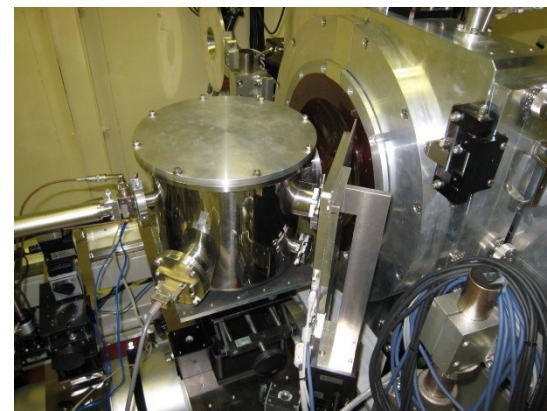
(Intermetallic-like)



「相分離=L12クラ
スター形成」

と

「構造相転移=
周期的積層欠陥」
の同時進行



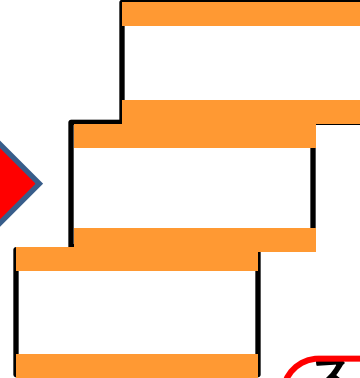
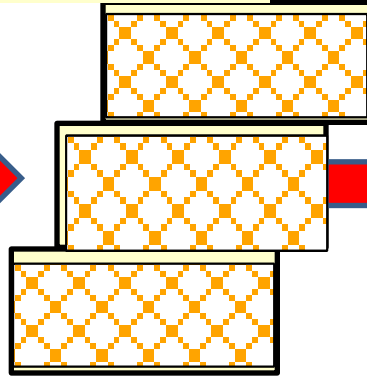
LPSOの形成過程 : どうやってできる？

アモルファス



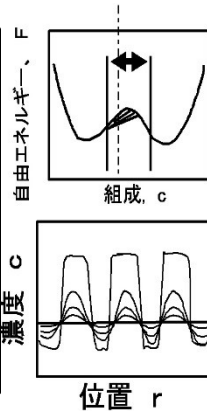
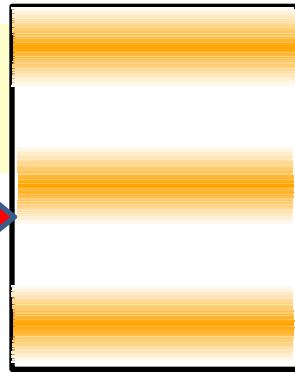
スピノーダル分解説
周期形成

積層欠陥駆動説



積層欠陥

偏析形成

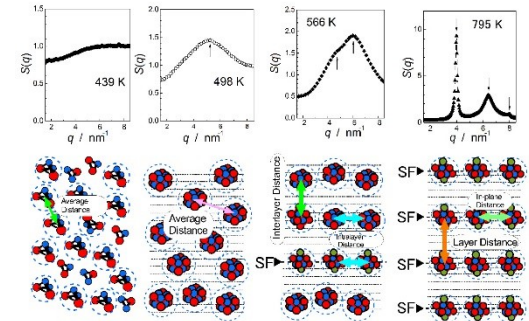
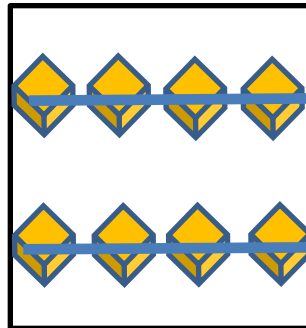
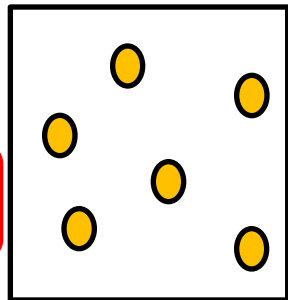


スピノーダル分解

積層欠陥

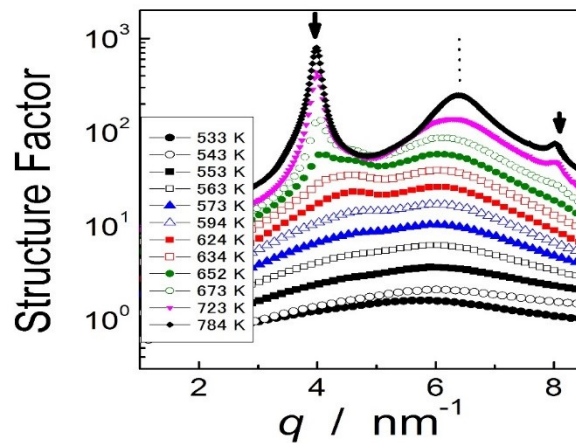
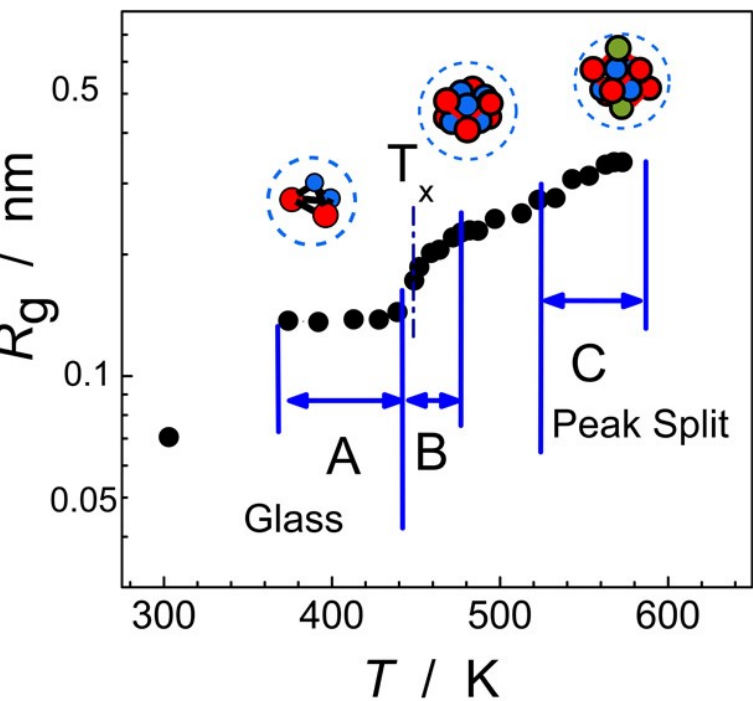
こちらが
本当！

クラスターイメージ

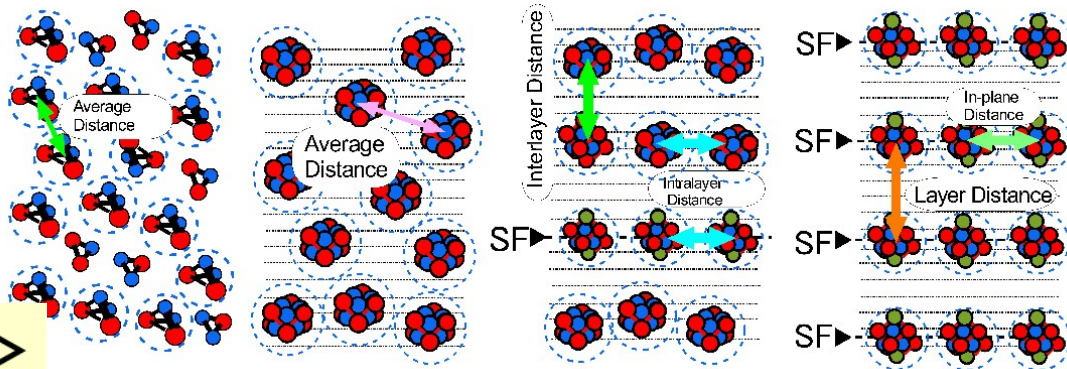
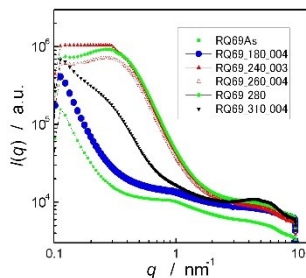
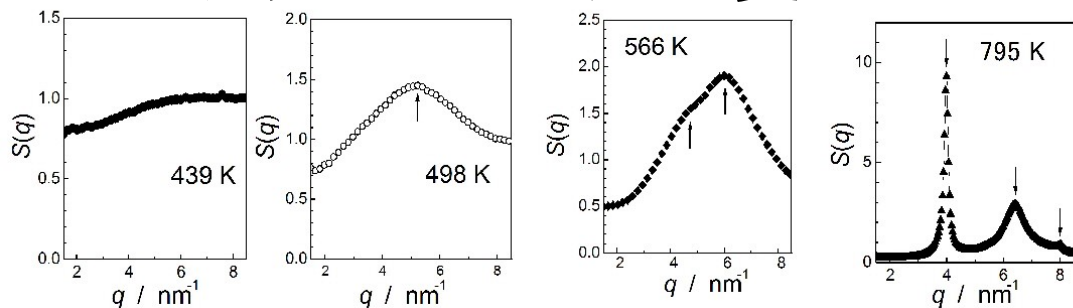


クラスターが形成・成長→配列秩序(階層的)

各クラスターの成長



クラスター配列の変化



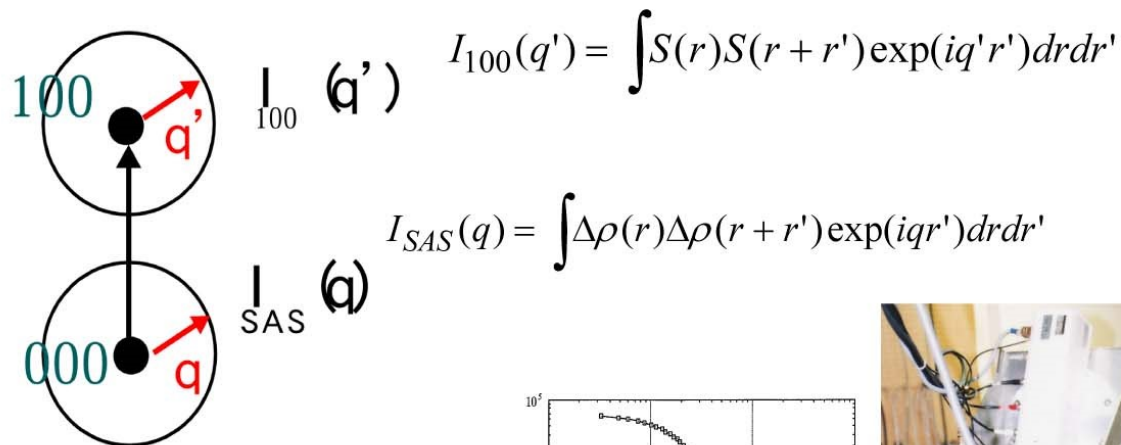
$$I(q) \sim \langle F^2(q) \rangle \langle S(q) \rangle$$

拡散相変態の機構 (Two-Order Parameter System)

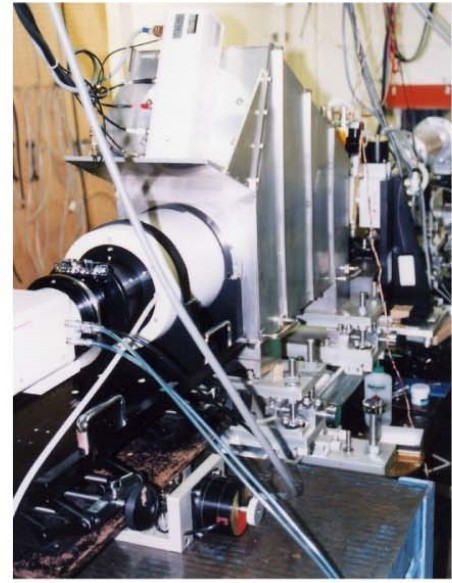
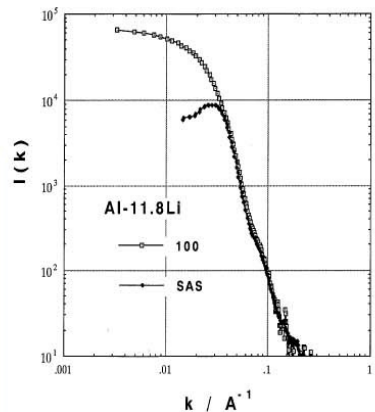
規則化を伴う相変態: L12規則合金系のコングルエントオーダーリング

[A] in-situ

実時間小中角散乱法

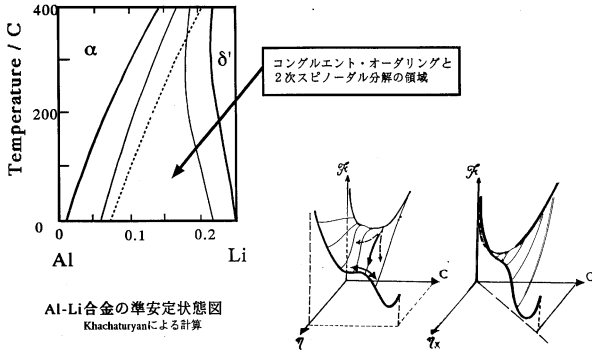


SASが濃度の空間的揺らぎを反映するのに対し、100強度は規則度の空間的揺らぎを反映する。

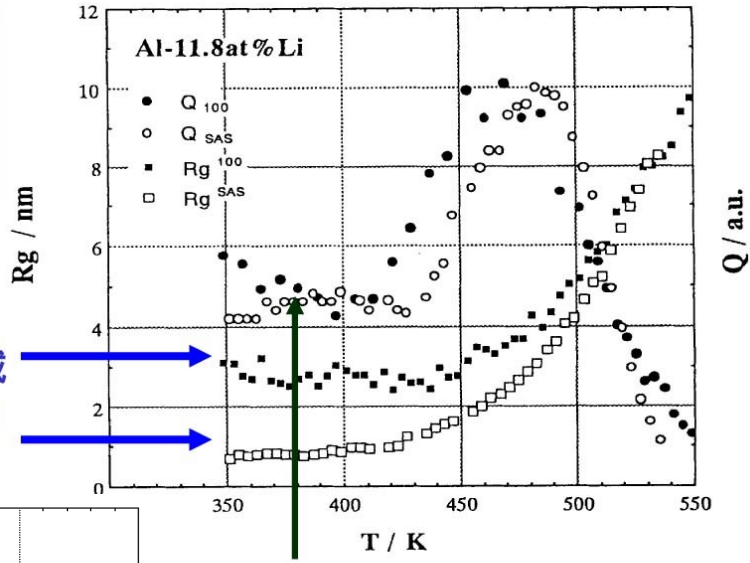


規則化を伴う相変態: L1₂規則合金系のコングルエントオーダリング

SWAXS(SAS+規則反射)で何がわかるのか



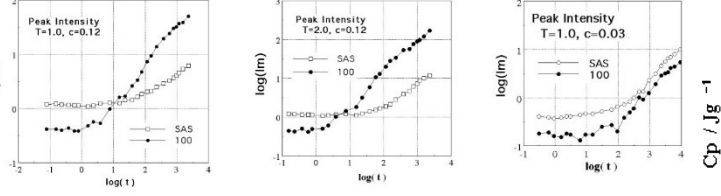
Al-Li合金の急冷材:
コングルエント規則化
とスピノーダル分解?



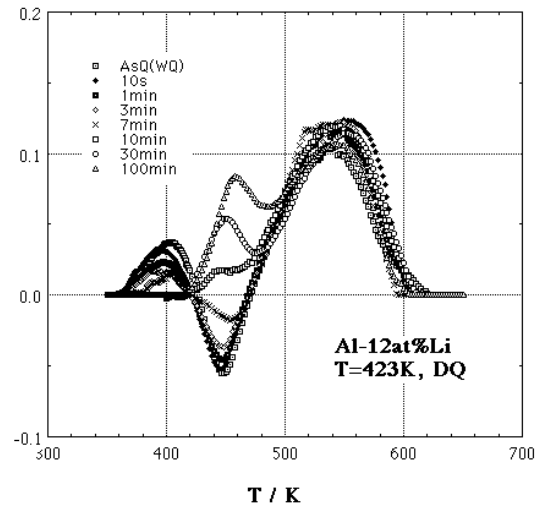
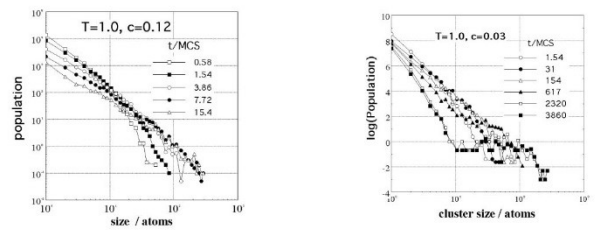
規則構造の作る領域
サイズと濃度変調の
領域サイズが違う。

MonteCarlo 計算の結果

小角散乱と100強度の変化の関係



100規則構造クラスターの変化(実空間)

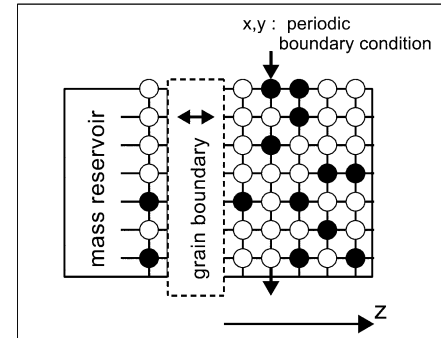


低温(~150° C)での
エンタルピー変化は
不規則化によるもの

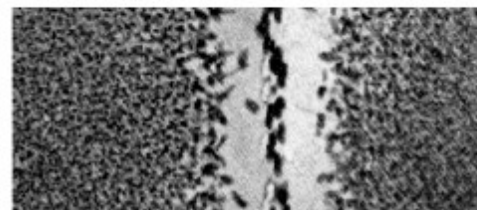
拡散相変態の機構

粒界無析出帯(PFZ)の形成過程(計算) : GC-MCシミュレーション

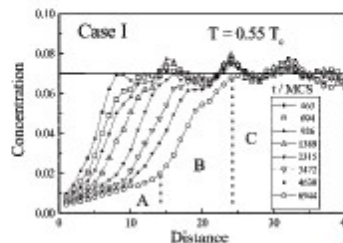
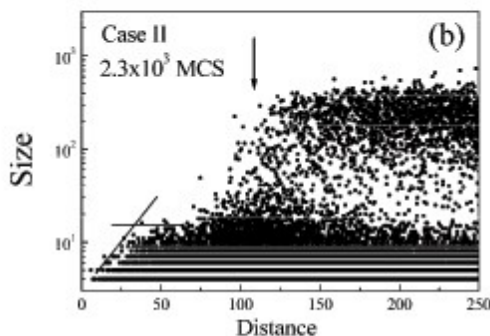
アルミニウム基合金のナノ構造形成過程に対する 計算機/in-situSAXS解析



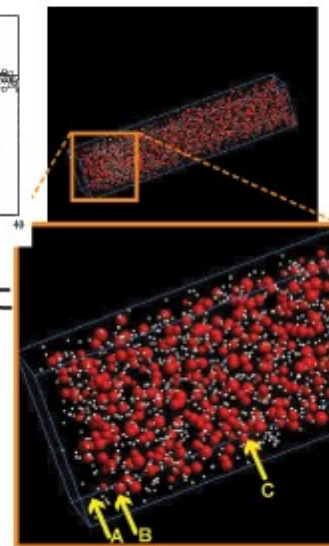
析出強化型アルミニウム合金の
強化機構と強度劣化の組織学的
要因の解明 → Simulation & SAXS



from Embury & Nicholson



従来型の粒界析出によるPFZ形成過程



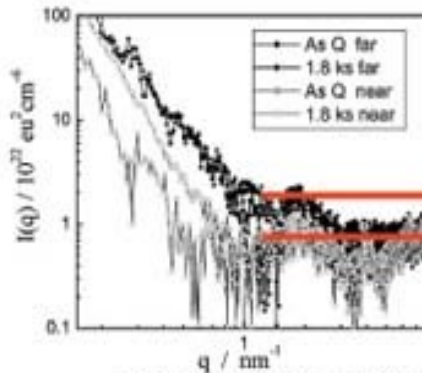
粒界からの距離の関数として析出駆動力の枯渇を原因とするPFZ形成機構によるサイズ分布の発展。駆動力分布により、相分解過程で自発的にPFZ境界(矢印)が現れる。(Okuda et al. Mater. Trans.2004, 金属学会誌2004)

Zr基金属ガラス中のナノ不均一構造の定量評価

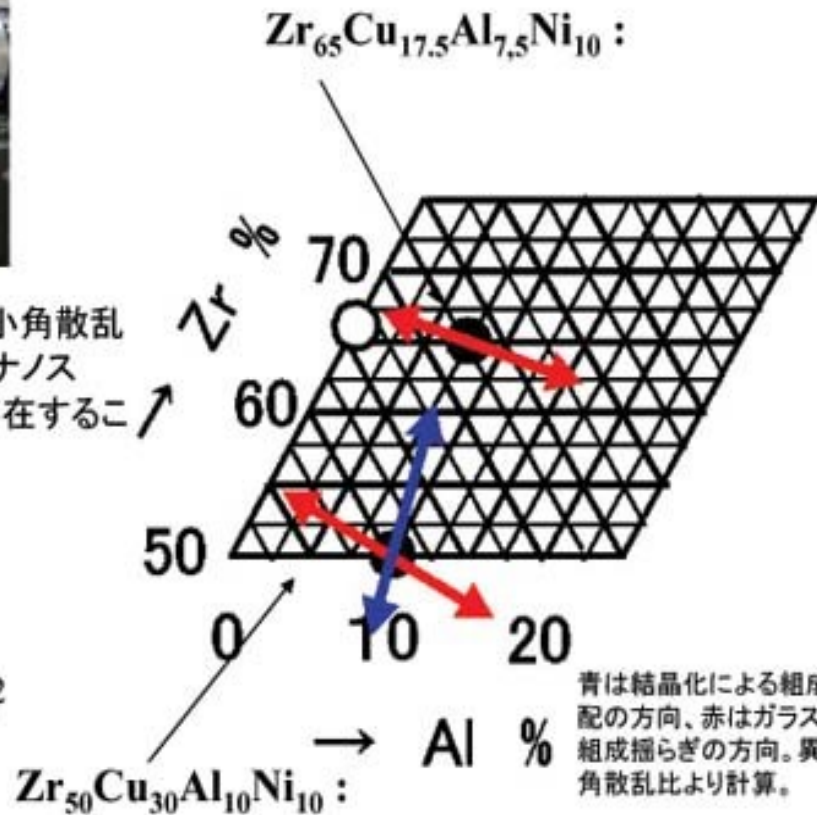
東北大学、兵庫県立大との共同研究



SPring8のBL40B2での真空異常小角散乱 (Zr K吸収端)により、ガラス中にナノスケールのわずかな組成揺らぎが存在することが明らかになってきました。



okuda et al. J.Appl.Cryst. 2007



青は結晶化による組成分配の方向、赤はガラス中の組成揺らぎの方向。異常小角散乱比より計算。

科研費特定領域(金属ガラスの材料科学)2003-2007助成

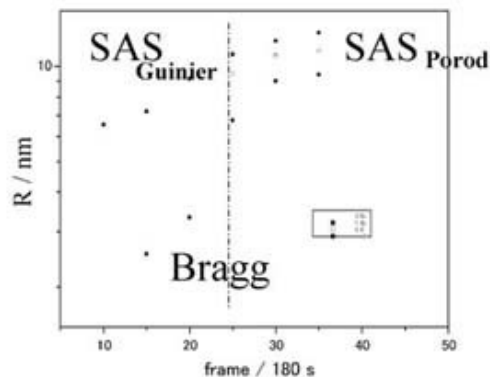
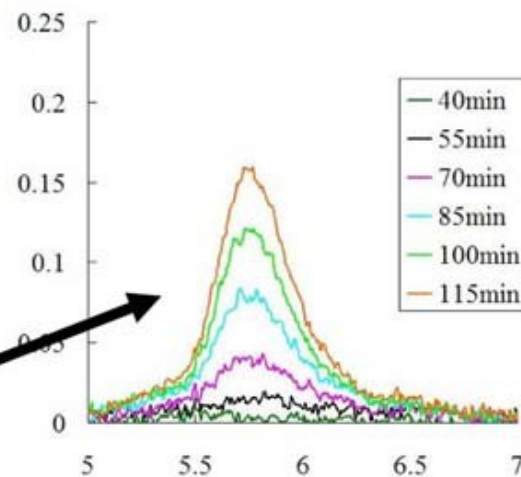
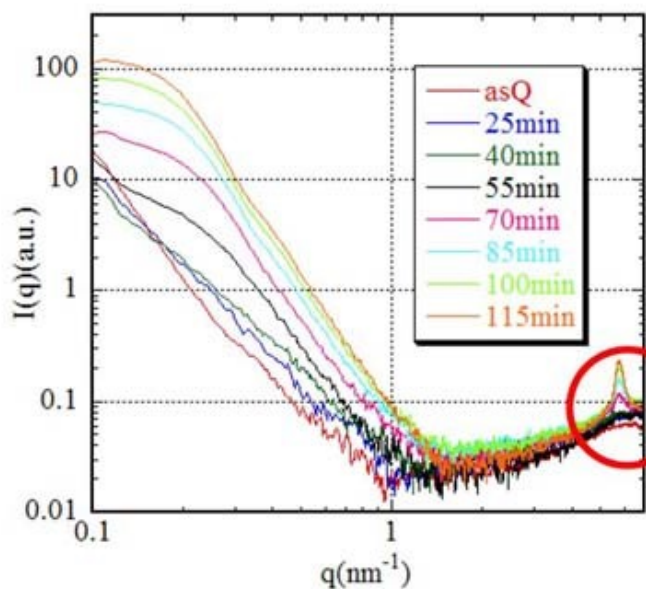
拡散相変態の機構 (2)

ZrCu₂₅Pt₅ガラスリボンからの ナノ準結晶形成過程

Result : SWAXS profile (1)

610 K annealing : SAXS and a Bragg peak
with time.

- Interparticle interference does not appear
- Intensity continues to increase,

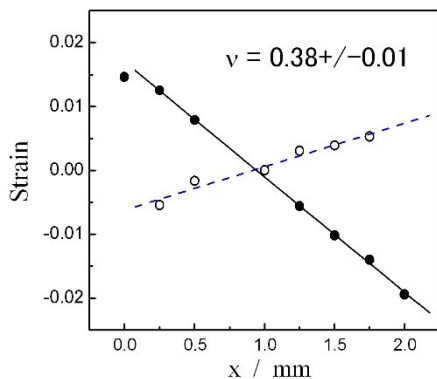
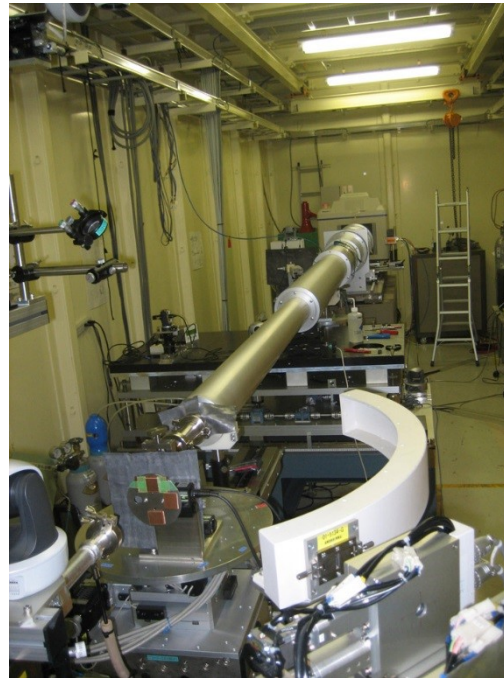
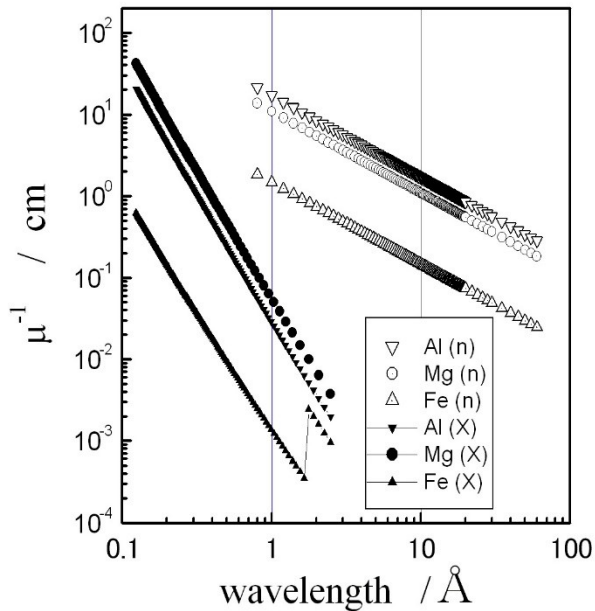


小角散乱と高角
(Bragg)でサイズ
が違って見える

⇒ 遷移領域がある

金属ガラスからナノ準結晶が
直接形成する場合の動力学

不均一なBMGに密度変調はあるのか？



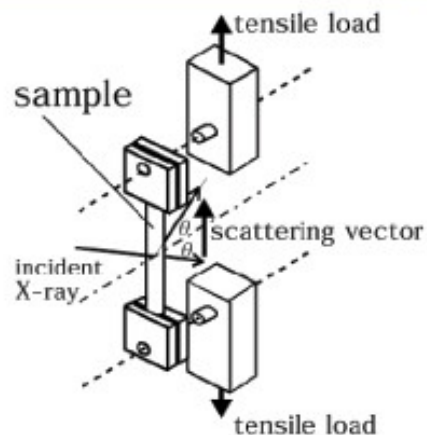
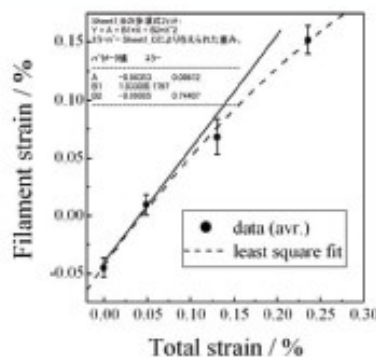
高エネルギーX線(113keV)で曲げ梁試料の内側と外側の差強度を見る⇒ 原理的には密度コントラスト∝硬さコントラストなので、密度コントラストによる散乱強度が差分として現れるはず。

複合材の歪と機能特性(1)

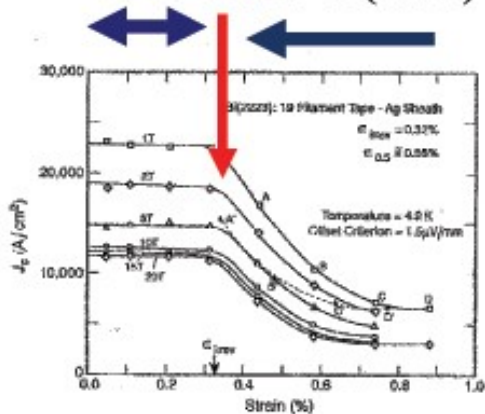
放射光In-situX線回折法による超伝導複合線材の外部負荷環境での歪その場解析



銀シースBi2223超伝導多芯複合線材。



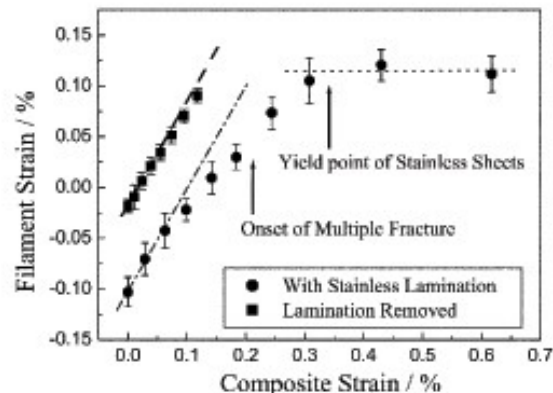
Ekin et al.,
Appl.Phys.
Letters 61(1992)



脆い超伝導セラミクスを機能層とする複合線材の性能と信頼性

→ 複合線材中のセラミクスの受ける歪をIn-situで評価する必要がある。

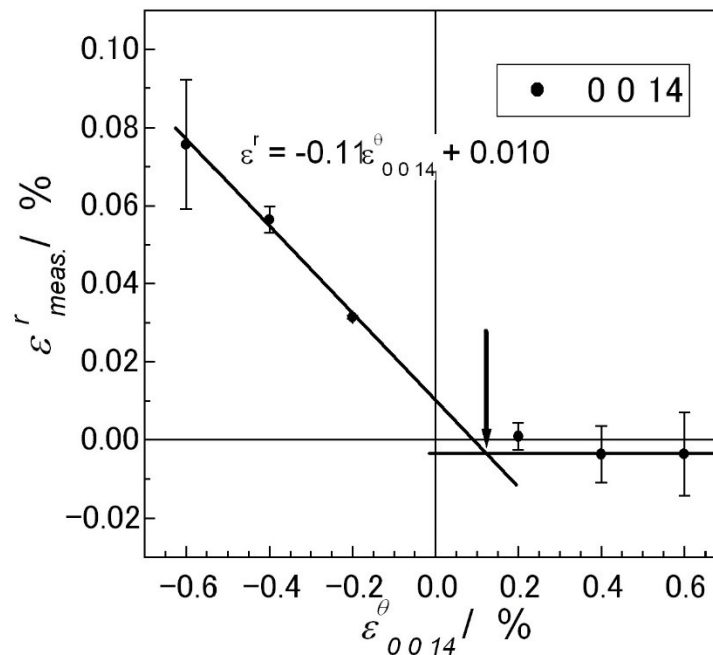
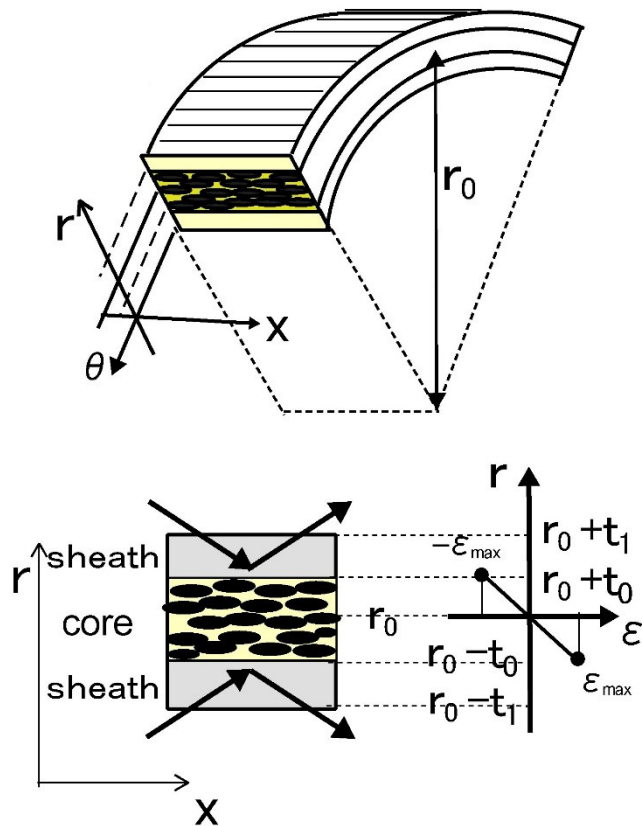
→ 硬X線によるIn-situ測定



複合材の歪と機能特性(2)

曲げ変形(コイル形成)による超伝導層の歪分布の実測

超伝導セラミックスは引張歪にはきわめて脆弱、圧縮歪にはある程度強い。実際の多重破断過程ではどのような変化を起こすか？



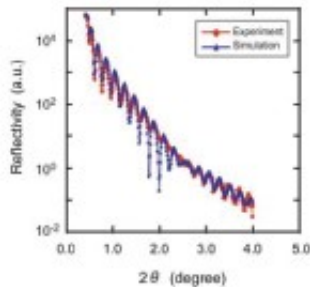
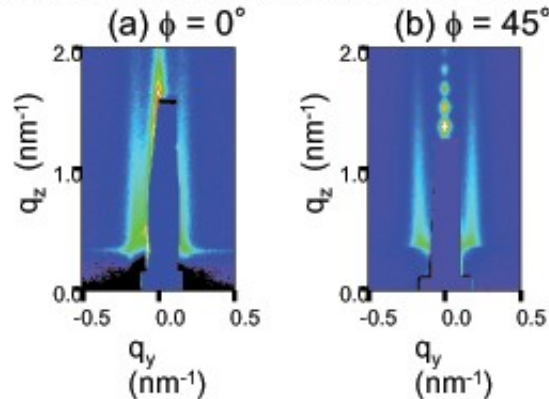
曲げ変形下では引張側の多重破断が極めて容易に進行することがBi2223層の歪直接測定により証明された。

薄膜中の3次元構造の評価 :

機能膜、機能コーティングの基礎構造の検討と評価手法開発

半導体ナドットのGISAXSによる解析

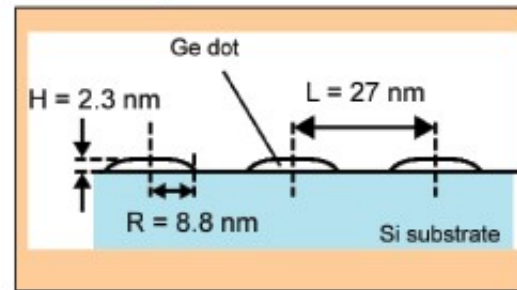
ナドット上にキャップ層が被覆された構造を定量評価する手法として Grazing-Incidence Small-Angle Scattering (GI-SAXS) による評価手法の開発を進めています。



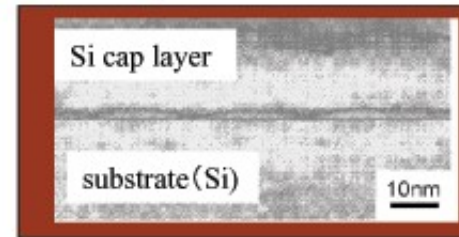
反射率解析(左)と組み合わせることにより、動力学的効果の補正などの定量化が可能になります。非破壊で埋もれたドット構造評価をすることで、熱処理によるPL変化などのナドット物性の安定性に関する構造要因解析などが可能になります。

Geナドット(共同研究東北大)、InAsナドット(同、名古屋大)に対する解析を進めています。

GISAX解析



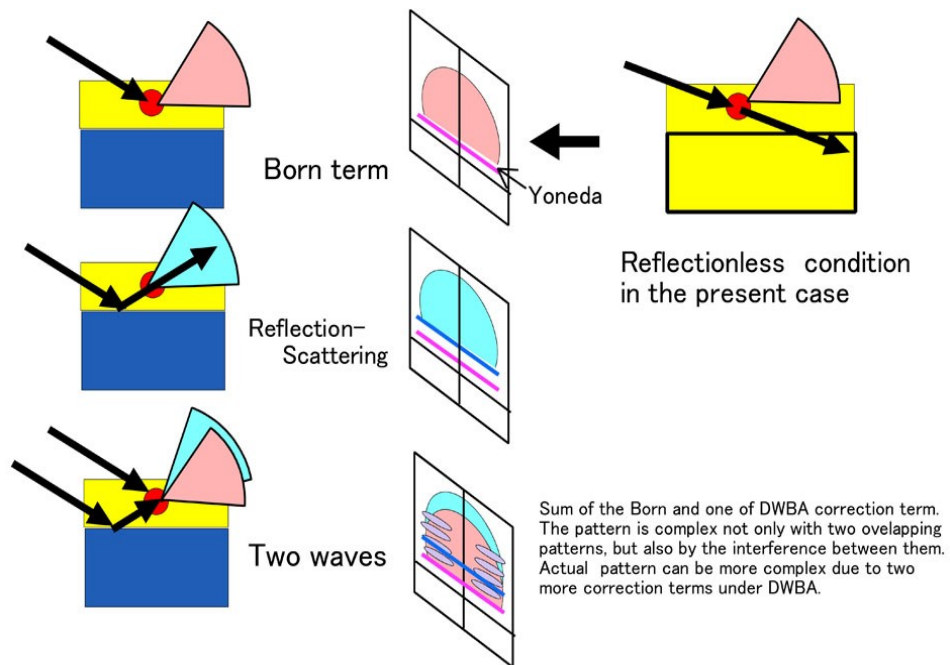
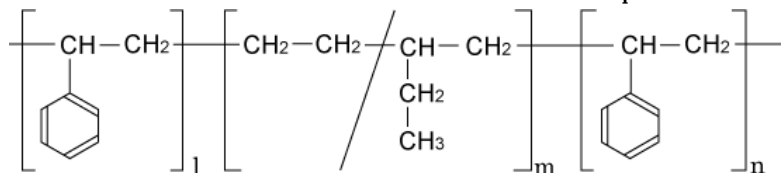
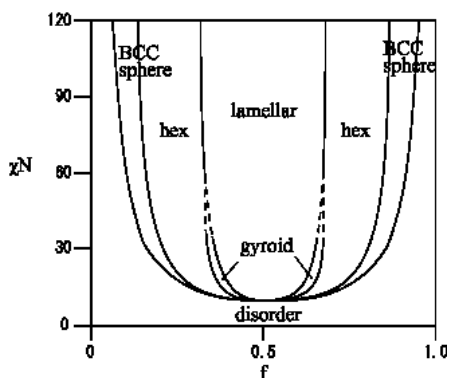
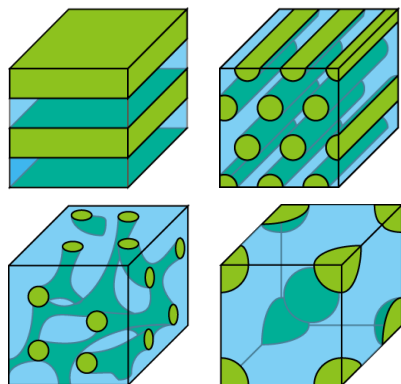
X-TEM image



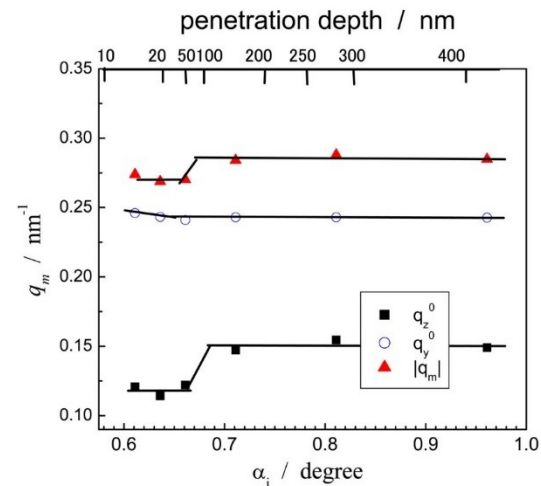
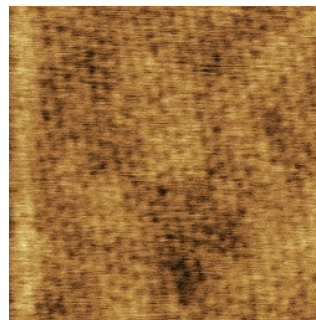
GISAXSの2次元強度分布解析から構築した構造モデルは断面TEMと良い対応を示します。

ブロック共重合体(ブロックコポリマー)の薄膜が作る自己形成構造

- 2種類以上のポリマーブロック鎖を化学結合したもの。
- 適当な温度条件で相分離するが、分子鎖長以上に離れられないので、それぞれ特徴的なドメインを形成する。(ミクロ相分離)



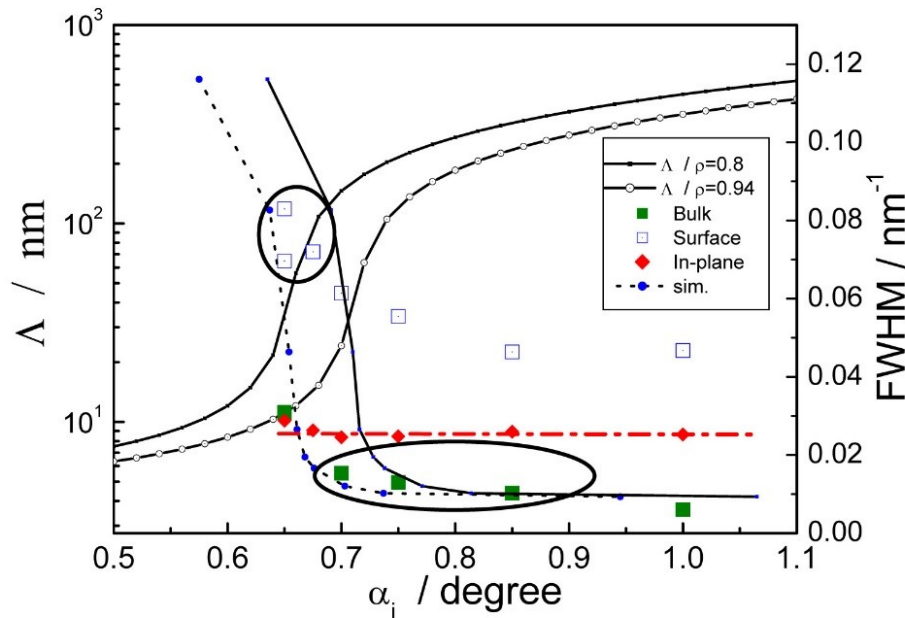
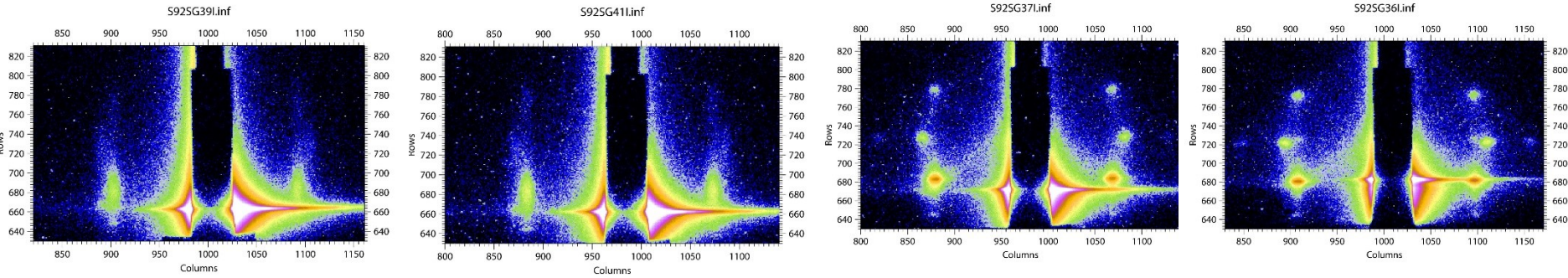
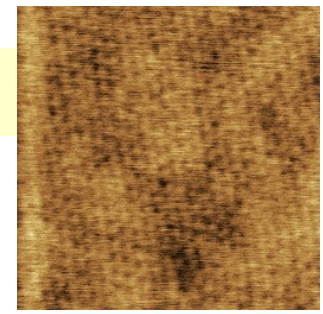
Sum of the Born and one of DWBA correction term. The pattern is complex not only with two overlapping patterns, but also by the interference between them. Actual pattern can be more complex due to two more correction terms under DWBA.



Depth-resolved GISAS@Si-K

Penetration depth controlled by incident angle

-> Surface relaxation of thin self-organized films?



(1) Shape of the spot elongated in z when the angle of incidence is smaller.

(2) close to the critical angle :

two component → surf. + GISAS

<Depth resolution <-> Surface effect >