

SAXS/WAXD/XAFS 同時測定による銅ナノ粒子焼結過程のその場観察 *In-situ* SAXS/WAXD/XAFS analysis of copper nanoparticles during curing process

福谷 (野田) 実希, 若林 みどり, 首藤 靖幸, 和泉 篤士
Miki Noda Fukuya, Midori Wakabayashi, Yasuyuki Shudo, Atsushi Izumi

住友ベークライト株式会社
Sumitomo Bakelite Co., Ltd.

概要： プリントドエレクトロニクスで用いられる銅ナノ粒子について、焼結過程における銅の化学状態変化、凝集状態、および結晶構造変化を解明するため、SAXS/WAXD/XAFS 同時測定による大気雰囲気下での焼結過程その場観察技術について検討した。銅ナノ粒子を厚さ $0.2 \mu\text{m}$ に塗布したポリイミドフィルム基板を 3 枚重ね、セラミックヒーターにより加熱しながら、Lytle 検出器を用いた蛍光法 Quick-XAFS 測定による化学状態変化の観察、2 台の Pilatus 100K 検出器を用いた SAXS および WAXD 測定による凝集状態および結晶構造変化の観察を同時に行うことで、銅ナノ粒子焼結過程のその場観察に成功した。一方、薄膜試料の散乱体積を増やす目的でフィルム基板を重ねて測定したため、試料と大気との接触を抑制する結果となり、銅の酸化が十分に進行しなかった。試料形態の最適化が今後の課題である。

キーワード： XAFS, SAXS, WAXD, Copper-nanoparticles

背景と研究目的

近年、電子デバイス業界において、インクジェットやスクリーン印刷といった高速かつ高精度な印刷技術を利用して電子部品を製造するプリントドエレクトロニクス技術が注目を集めている。現行の電子部品の製造プロセスは一般的にはフォトリソグラフィ法によるものであるが、フォトリソグラフィ法は多数のプロセスを必要とし、さらに多量の廃液や廃棄物が排出されるという問題点があった。一方、プリントドエレクトロニクスではインクを必要な量だけ吐出するため、製造プロセスの簡略化や製造期間の短縮、低コスト化が可能であり、多岐に渡る展開が期待されている。プリントドエレクトロニクスに適用可能な材料の一つとして、金属ナノ粒子インクの利用が有望視されている。金属をナノ粒子化することで、表面積あたりの表面自由エネルギーが高くなり融点が低下するため、低温焼結が可能となる。金属ナノ粒子の中でも、銅ナノ粒子は比較的安価な金属材料であるという点で特に注目されている。一方、焼結過程における銅の酸化は導電性にも大きく影響するため、焼結処理が銅ナ

ノ粒子の形状、分散状態、および化学状態に及ぼす影響を明らかにすることが重要である [1]。今回、焼結過程における銅の化学状態変化および凝集状態変化を解析するため、小角/広角 X 線散乱法 (SAXS, WAXD) および X 線吸収微細構造 (XAFS) の同時測定による焼結過程その場観察技術について検討した。

実験

測定試料は、銅含有金属ナノ粒子インク溶液を厚さ $50 \mu\text{m}$ のポリイミドフィルム基板上にスピコート法で膜厚 $0.2 \mu\text{m}$ に製膜したものをを用いた。散乱体積を増やすためにフィルムは 3 枚重ねて測定を行った。SAXS/WAXD/XAFS 同時測定は、BL08B2 第二ハッチにおいて実施した (Fig. 1)。XAFS 測定は走査 X 線エネルギー範囲 $8658\text{--}9207 \text{ eV}$ 、検出器としてサンプル直前にはイオンチャンバーを、サンプル後には散乱角 90° の位置に Lytle 検出器 (The EXAFS Company, USA) を設置し、2 min 間隔で蛍光法による Quick-XAFS 測定を行った。SAXS および WAXD 測定は、カメラ距離約 2 m および 12 cm の位置に設

置した 2 台の Pilatus 100K 検出器を用い、X 線エネルギー 8658 eV での測定を行った。試料の加熱はセラミックヒーターを用い、大気雰囲気下で 70°C から 200°C まで昇温速度 +40°C/min で昇温後、200°C、50 min 保持過程における SAXS/WAXD/XAFS 同時測定を行った。

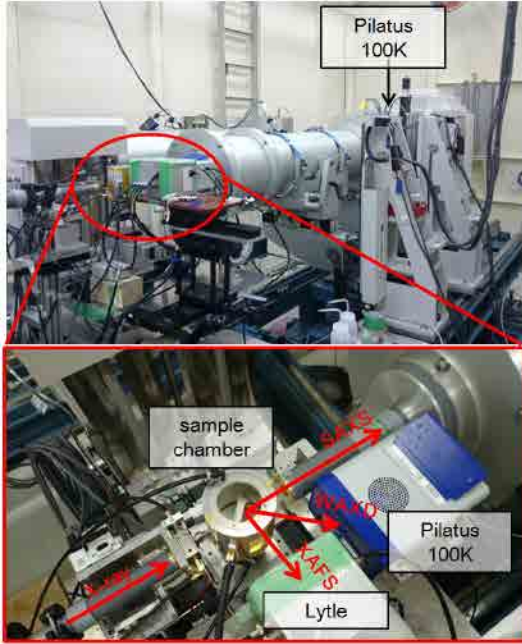


Fig. 1. Instrumental setup image for SAXS, WAXD, and XAFS analyses.

結果および考察

焼結過程の銅ナノ粒子の SAXS および Cu-K 端 XANES スペクトルを Fig. 2, 3 に示す。Fig. 3 には標準サンプル (Cu-foil, Cu₂O, CuO) の測定結果も合わせて示した。Fig. 2 より、小角側の散乱強度が焼結時間とともに上昇したことより、200°C 保持によって銅ナノ粒子が凝集し、更に凝集サイズが増大する挙動の観察に成功したものと考えられる。一方、Fig. 3 に示した試料の XANES スペクトルは焼結時間によらず一定であり、Cu-foil と同様のスペクトルを示した。このことは、大気雰囲気下における焼結過程において銅ナノ粒子は酸化されず、価数変化は生じていないことを示唆している。WAXD スペクトルからも酸化銅に由来する回折ピークは確認されなかったため、銅の酸化反応は生じていなかったと推定される。一方、これまでに検討した XAFS 測定では、大気雰囲気下

における焼結によって、銅ナノ粒子中の銅は酸化銅 (II) に変化する結果が得られている [1]。今回測定を行った薄膜試料が酸化されなかった要因として、薄膜試料の散乱体積を増やす目的でポリイミドフィルム基板を複数枚重ねて測定した際に、フィルム基板同士が密着していたことが挙げられ、試料と大気の接触が抑制され、大気中の酸素が内部まで十分に行き渡らなかったものと推定される。

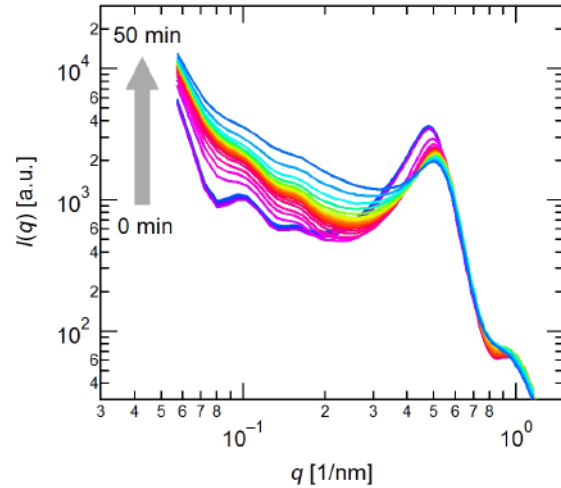


Fig. 2. Change in SAXS profiles during curing process at 200°C for 50 min in air.

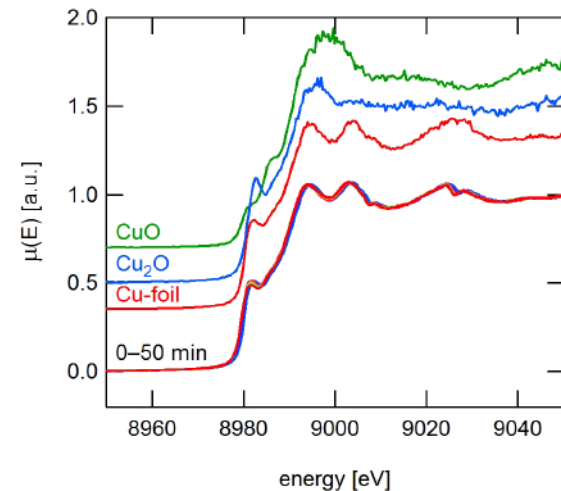


Fig. 3. Change in XANES profiles during curing process at 200°C for 50 min in air, in which XANES profiles of CuO, Cu₂O, and Cu-foil at room temperature are also represented as references.

今後の課題

本検討により、SAXS/WAXD/XAFS 同時測定による銅ナノインクの焼結過程における銅の化学状態変化および凝集状態変化のその場観察のための要素技術を確立することができた。測定の更なる高精度化のため、試料形状 (膜厚, 基板材料) の最適化, および SAXS で得られる凝集状態情報の解析手法開発が今後の課題である。

事業への貢献

今回検討した SAXS/WAXD/XAFS 同時測定による焼結過程その場観察技術は、金属ペースト材料に限らず、種々の熱硬化性樹脂における物性発現メカニズム解析に適用可能である。今回得られた評価技術の知見は当社材料開発に広く展開していく予定である。

謝辞

本測定を行うにあたり、兵庫県立大学放射光ナノテクセンターの桑本滋生博士, 漆原良昌博士, 李雷博士, その他関係者の皆様に多数ご協力いただきました。感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 福谷 (野田) 実希, 若林みどり, 首藤靖幸, 和泉篤士 他: 兵庫県ビームライン年報・成果集 **3**, 26-28 (2014).

Liイオン電池正極材断面のX線マイクロビームによる充放電挙動解析 Charging state analysis of cathode material of lithium ion battery by X-ray micro-beam imaging method

三根生 晋¹, 住田 弘祐¹, 首藤 大器², 竹田 晋吾², 横山 和司², 山田 洋史¹
Susumu Mineoi¹, Hirosuke Sumida¹, Motoki Sudo², Shingo Takeda², Kazushi Yokoyama²,
Yoji Yamada¹

¹ マツダ株式会社 技術研究所, ² 兵庫県立大学放射光ナノテクセンター

¹Mazda Motor Corporation Technical Research Center, ²Synchrotron Radiation Nanotechnology
Laboratory, University of Hyogo

概要: X線マイクロビームを用いて、繰り返し充放電試験後のリチウムイオン電池から採取した正極の合剤断面をイメージング分析し、活物質中Niの化学状態変化から合剤内部の充電状態分布を評価した。充電を開始すると、セパレータと接する正極表面側が先ず反応し、反応領域は合剤内部へ広がった。充電または放電中に生じた正極合剤の深さ方向への充電状態分布は、開回路保持中に速やかな緩和を生じていないと分かった。

キーワード: X線マイクロビーム, イメージング分析, XAFS

背景と研究目的

リチウムイオン電池 (Lithium Ion Battery: LIB) は、正極および負極中の各々異なる活物質がリチウムイオンを吸蔵・放出することで、充電と放電を繰り返すことができる二次電池として機能している。LIBは出力およびエネルギー密度の高さから携帯用機器、自動車、定置用などの蓄電池として多様な環境下で使用されており、更に各々の目的によってLIBに求められる特性も異なる。幅広いお客様 (最終製品ユーザー) のもとで必要とされる機能を長期間に亘り維持するためには、LIB性能の変化、LIB内での現象を理解しておくことが重要である [1]。LIBの主要構成材は電極、電解液、セパレータから成り、特に活物質の変質は性能低下の主要因と考えられる。本取組みは、正極中の活物質の充放電に伴う化学状態変化をX線マイクロビームで測定して、充放電挙動を解析することを目的とした。

実験

測定試料は繰り返し充放電試験を行い容量低下が認められた円筒型 18650 サイズの LIB から採取した正

極材を用いた。正極材はジメチルカーボネートでの洗浄、露点管理されたグローブボックス内での乾燥を行った。乾燥後の電極材を電極表面に対して垂直方向へ鋭利な刃物で切断し、この切断面を分析対象面とした。分析セルは切断加工を行った正極材を作用極、金属リチウム箔を対極としてグローブボックス内で組み立てを行い、実験に用いた。

実験はSPring-8兵庫県ビームラインBL24XUにて実施した。実験時のビーム条件は、ビーム強度 5×10^9 photons/sec. (at 8333 eV)、ビームサイズは鉛直方向 $1.5 \mu\text{m}$ 、水平方向 $2.9 \mu\text{m}$ であった。検出器にはLytle検出器を使用し、蛍光法 (Arガスフロー) で測定を行った。分析セルはX線マイクロビームの入射方向に対して正極材の分析対象面が垂直となる位置に設置した。イメージング分析は、試料ステージを $1 \mu\text{m}$ ステップで作動させてX線マイクロビームの照射位置を制御しながら約 $80 \mu\text{m} \times 32 \mu\text{m}$ のイメージング像を得た。このときのイメージングレートは約7分/スキャンであった。分析セルの充電と放電レートは、切り出した正極材の容量に対して、0.5 C および 0.15 C で行った。ここで1 Cは電池容量に対して1時間で放電または充電が完了する電流値であり、0.5 Cは1 Cに対して0.5倍の電流値となる。

結果および考察

イメージング分析を実施する前に、放電および充電状態で XANES 測定を行い、充電状態では Ni-K 吸収端プロファイルの 8341 eV 付近でシグナル強度が低下することを確認した。この 8341 eV のシグナルを用いてイメージング測定を行った。イメージング結果の解析では、各測定点における 8341 eV のシグナル強度を吸収端プロファイルのポストエッジにあたる 8375 eV のシグナル強度で除して規格化を行った。なお、8375 eV でのイメージング分析は、0.5 C および 0.15 C での充電測定を開始する前に行った。

Fig. 1 に 0.5 C での充放電曲線および規格化したイメージング分析の結果を示す。Fig. 1 中の数 (1~8) は分析のタイミングである。充電を開始すると、シグナル強度はセパレータ側で低下した。充電操作を継続すると、上限電圧 (4.5 V) までの充電では、セパレータ側から徐々にシグナル強度の低い領域が合剤内部へ広がっていく様子が確認された。充電停止後の開回路保持中、シグナル強度の分布には顕著な変化が見られなかった。この結果から、繰り返し充放電試験を経て容量低下している本試料では、電極合剤内部に充電状態のバラツキや分布が発生しても、速やかな緩和が生じないと分かった。開回路保持に続いて 0.5 C で放電を開始すると、充電時とは逆のシグナル強度変化が見られた。

Fig. 2 に 0.15 C で充放電を行いながらイメージングを行った結果を示す。充電を開始するとセパレータ側でシグナル強度の変化が見られたが、電極合剤深さ方向へのシグナル強度変化は 0.5 C レートに比べて緩やかであった。充電後の開回路保持では、シグナル強度分布は変化せず、電極合剤内部での緩和は生じていないことが分かった。放電を開始すると、電極合剤全体のシグナル強度が高くなり、0.5 C での放電後に開回路保持した場合と比較して、シグナル強度の分布は均一となった。

Fig. 3 に、充電後と放電後の開回路保持でのイメージングデータを電極合剤の厚さ方向に平均化したラインプロファイルを示す。放電後のプロファイル (8) と (16) を比較すると 0.15 C は 0.5 C に比べて傾きが小さく、合剤全体で反応が生じていることを確認できた。

今後の課題

リチウムイオン電池から採取した正極合剤内部での充放電挙動を可視化して解析するために、X 線マイクロビームによるイメージング分析が非常に有効であることが確認できた。今後、更に高レート充放電条件での測定と詳細な解析を行うことで、電池性能と電極の性能低下メカニズムをより詳細に検証可能となることが期待される。

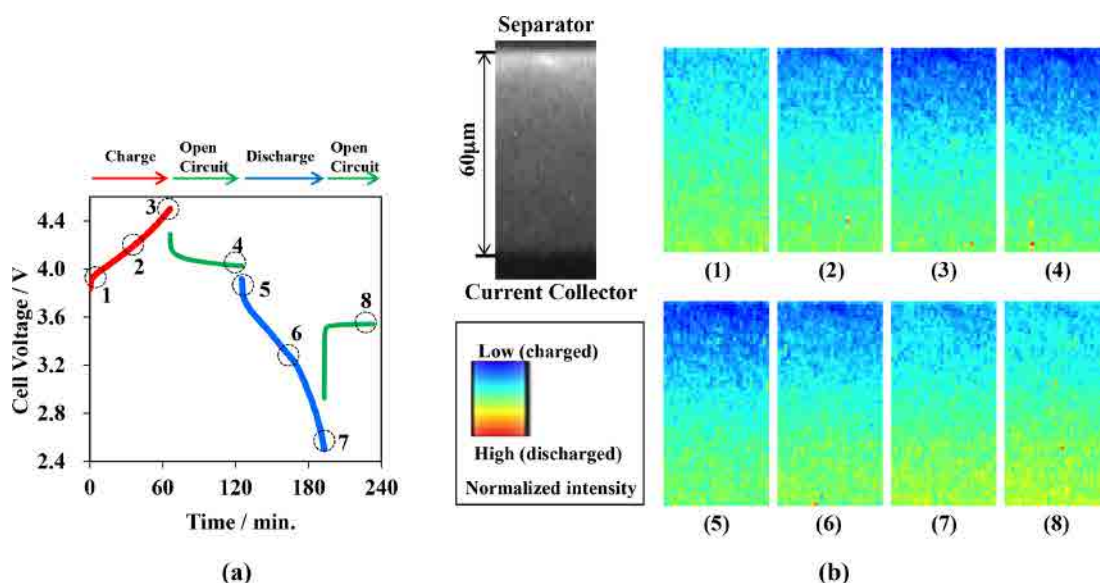


Fig. 1. Imaging results of cathode cross section at 0.5 C; (a) voltage curve and (b) normalized images.

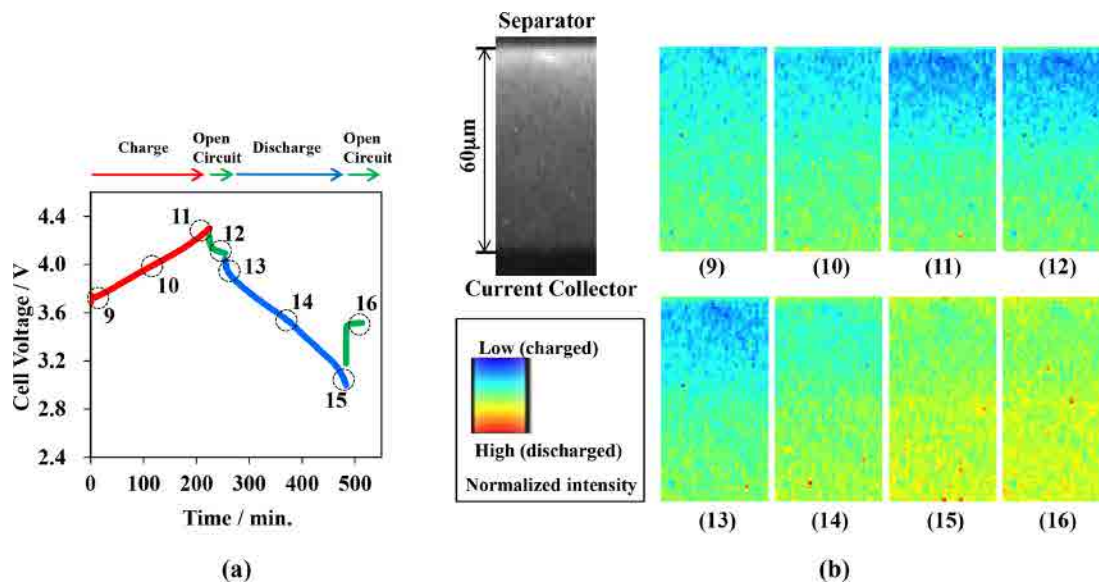


Fig. 2. Imaging results of cathode cross section at 0.15 C; (a) voltage curve and (b) normalized images.

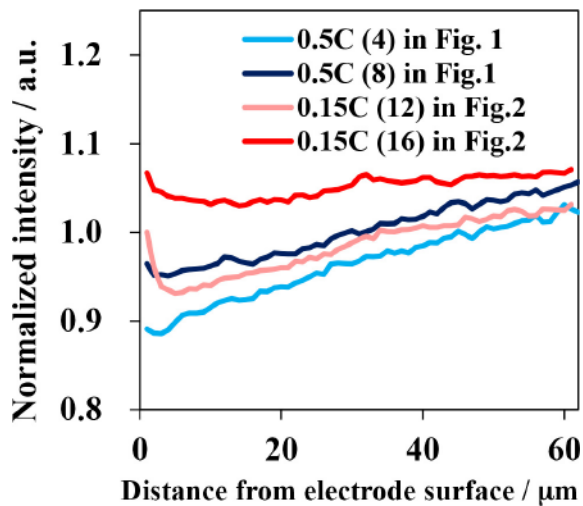


Fig. 3. Line profiles of imaging results at 0.5 C and 0.15 C.

事業への貢献

本研究から得られた技術により、リチウムイオン二次電池の電極合剤内部における状態変化を測定することができる。車載に特有な条件下での挙動を解析し、ロバストな製品開発に求められる制御因子の明確化やメカニズム解明に利用する予定である。

参考文献

[1] 住田弘祐：SPring-8 利用課題実験報告書 2014B3231.

放射光を利用したゴム階層構造追跡 (2)

Analysis of hierarchical structure of rubber using ultra small angle X-ray scattering and X-ray absorption fine structure

城出 健佑, 大江 裕彰, 菱川 靖浩, 三浦 聡一郎

Kensuke Shirode, Hiroaki Oe, Yasuhiro Hishikawa, Souichiro Miura

東洋ゴム工業株式会社

TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.

概要： 放射光 X 線吸収微細構造法 (XAFS) と小角 X 線散乱測定 (SAXS) によるゴム材料中の酸化亜鉛をターゲットとした評価を加熱操作中に実施した。酸化亜鉛の構造情報と結合情報を解析することで、ゴムの架橋反応とその助剤である酸化亜鉛の関連性に関する知見を得た。

キーワード： ゴム, 小角散乱, XAFS, 酸化亜鉛, 階層構造

背景と研究目的

ゴム材料は、各種ゴム製品に求められる性能を満足させるために多数の異なる添加剤を混合するがゆえ、種々の相から形成される構造を持った複雑材料である。その様々な挙動や現象は、近年の分析・解析技術の進歩にもかかわらず、材料が不均一かつ3次元の階層構造を有しているため、いまだブラックボックス的な要素が多い。一方でゴム製品の環境・安全に対するニーズは高まり、材料の高性能化・高機能化に向けた開発が急務であることから、より精密な分析・解析技術が必要不可欠である。

ゴムは架橋操作を実施することでよりゴムらしい弾性体として得ることができる。その際、架橋剤として硫黄を用いるが、硫黄単体で架橋させるとその効率は低く機械特性も乏しいものとなる。一般には架橋促進剤を併用しこれら問題を克服できるが、反応過程が複雑になり、最終的な架橋構造を制御するという点では未だに明確な手法は構築できていない。そこで本研究では架橋構造の評価を目的に、架橋形成反応と密接な関係がある酸化亜鉛をターゲットとして放射光 XAFS, SAXS 同時測定を実施した。

実験

BL08B2 において次に示す条件の下、ゴム中酸化亜鉛をターゲットとする XAFS, SAXS 同時測定を実施

した。SAXS 測定は X 線エネルギーを 9.509 keV とし、また、加熱条件下の評価であるため、サンプルを X 線透過用加熱炉にセットした後、スタート温度 60°C、一定昇温速度を与え 165°C を最終温度とする *in-situ* 測定を実施した。XAFS 測定は透過法で、 I_0 , I_1 イオンチャンバーをサンプルの前後に配置、Zn K 殻吸収端の測定時間を 20 秒とする Quick 測定とし、また、SAXS はカメラ長 6290 mm、検出器に二次元半導体検出器 PILATUS を使用し、測定時間は 5 秒とした。得られた 2 次元散乱像を 1 次元データに変換し散乱曲線を取得、本条件での q レンジは、 $0.02 \sim 0.6 (\text{nm}^{-1})$ であった。以上の測定を 60 秒間隔で、加熱開始から 80 分間測定し、架橋反応中の酸化亜鉛の挙動を追跡した。測定サンプルは、イソプレンゴム、酸化亜鉛、ステアリン酸、硫黄、加硫促進剤をバンバリー型ミキサーで混練した未加硫ゴムを用意した。

結果および考察

Fig. 1 は、未加硫ゴムを 165°C で加熱しつつ測定した Zn K-XAFS である。化学状態に敏感である XANES 領域に着目すると、加熱初期は 9672 eV にメインピークを持ち、加熱時間が経過するにつれ、9671 eV のピークは減少し、9668 eV のピークが増大する。標準試料との比較から、加硫初期は配合した酸化亜鉛

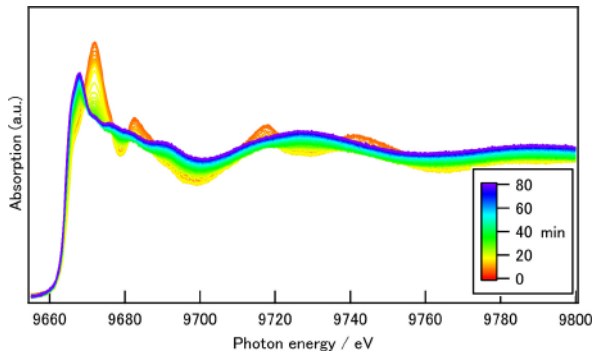


Fig. 1. Zn K-XAFS spectra of rubber in vulcanization reaction.

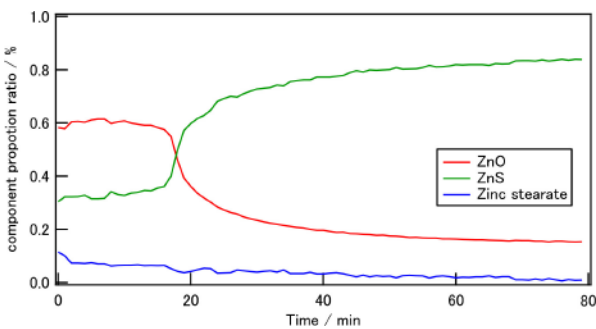


Fig. 2. Result of linear combination fitting of Zn K-edge XAFS spectra.

であり、架橋反応の進行に伴い硫化亜鉛に変化していることが分かった。

より詳細に酸化亜鉛の形態変化を解析するため、XAFS 解析用フリーソフト Athena の Linear Combination Fitting 機能を用いて、標準試料スペクトルの足し合わせから測定スペクトルの再現を行い、時系列ごとの酸化亜鉛の化学状態変化を追った。標準試料には、酸化亜鉛と硫化亜鉛に加えて、架橋反応により生成し大きな影響を及ぼすとされるステアリン酸亜鉛 [1] の 3 種類を用いることとした。

Fig. 2 は Linear Combination Fitting の結果を時系列で示したものである。測定開始時点で、一部の酸化亜鉛が反応しており、約 30% が硫化亜鉛、約 10% がステアリン酸亜鉛に変化していた。これはサンプル作製時から測定までの期間が空いたために、加硫反応がわずかだが始まっていたことに起因すると考えられる。加熱開始からしばらくは大きな化学状態変化はない。開始から 16 分ほどで状態変化が始まり酸化亜鉛は消費され硫化亜鉛が増加していく。変化が始まって 10

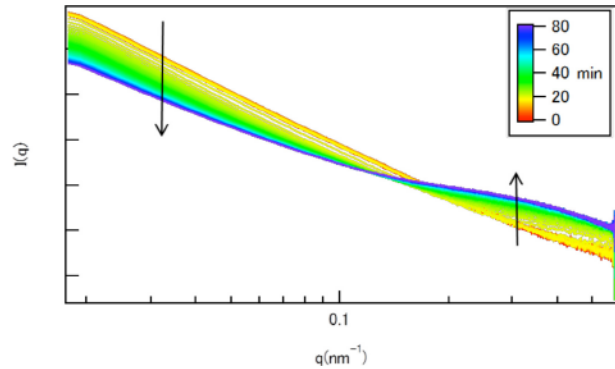


Fig. 3. SAXS profiles of rubber in vulcanization.

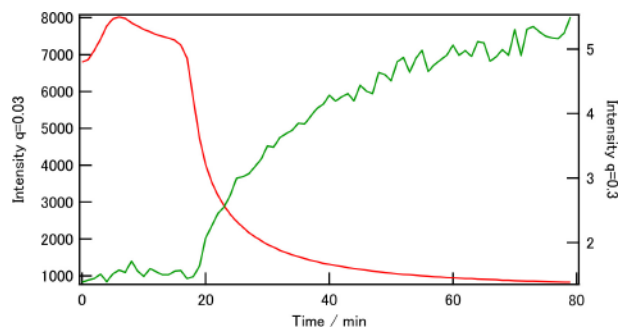


Fig. 4. Time change of $I(q)$ ($q = 0.03$ and 0.3).

分ほどで、加熱開始から終了までの変化量の約 7 割程度反応が進行し、その後測定終了の 80 分まで緩やかに反応が続く。ステアリン酸亜鉛は加熱開始時点から緩やかに減少し続けた。加熱時間 80 分で反応はほぼ平衡状態となり、酸化亜鉛が 20% ほど残り、80% は硫化亜鉛に変化、数% がステアリン酸亜鉛となった。酸化亜鉛が硫化亜鉛に変化する反応は短時間で進むことが分かった。ステアリン酸亜鉛は生成量と変化量共に小さく、今回の結果からはステアリン酸亜鉛の架橋反応への寄与について明らかにはならなかった。

次に Fig. 3 は XAFS と同時に測定した SAXS の結果である。加硫の進行と共に、小角側の強度が減少、広角側の強度が増加した。これは架橋の進行に伴って亜鉛の化学状態が変化しているだけでなく、粒子サイズも同時に変化していることを表している。

より詳細に解析するため、小角側と広角側から強度変化が大きい点を抽出し、Fig. 4 にその結果を示した。数百 nm オーダーに相当する $q = 0.03$ 付近と数十 nm オーダー相当の $q = 0.3$ 付近の 2 点において、加熱開始から 16 分までは、粒子サイズの大きな変化はない。

16分から変化が始まり、数百 nm の粒子は減少し、数十 nm の粒子が増加していく。この粒子サイズの変化速度は、XAFS から得られた酸化亜鉛が硫化亜鉛に変化する速度と一致する。また小角側は $q = 0.02 \sim 0.1$ と広い範囲で強度が変化しており、酸化亜鉛が広い粒度分布を持っていることと一致している。つまり、加硫反応によって様々なサイズを持つ酸化亜鉛が、数十 nm 程度の硫化亜鉛に変化し、拡散していることを示している。

XAFS/SAXS 同時測定によって、ゴム架橋反応中の酸化亜鉛は、数十 nm 程度の硫化亜鉛に短時間で変化することを明らかにした。

今後の課題

今回の XAFS/SAXS 同時測定によって、ゴムの架橋反応における酸化亜鉛の挙動の一端を明らかにすることができた。また今回の測定結果は、ゴム製品の架橋構造制御技術を確立する一助になると期待でき、今後詳細に解析する予定である。

事業への貢献

本研究により、長年ブラックボックスであったゴム加硫反応解明のブレークスルーを図れる新規知見が得られ、高性能タイヤ開発に向けた架橋構造制御技術発展への貢献があった。

参考文献

- [1] Y. Ikeda *et al.*, *Macromolecules* **42**(7), 2741-2748 (2009).

放射光を利用したゴム階層構造追跡 (3)

Analysis of hierarchical structure of rubber using ultra small angle X-ray scattering

大江 裕彰, 城出 健佑, 菱川 靖浩, 三浦 聡一郎

Hiroaki Oe, Kensuke Shirode, Yasuhiro Hishikawa, Souichiro Miura

東洋ゴム工業株式会社

TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.

概要： 放射光 X 線小角散乱法を用い、ゴム材料中の補強剤配置構造を評価した。これまでは主に静的条件下での測定結果から物性への影響を考察してきたが、一方でゴム製品はおおむね変形を伴う環境下で使用されるため、動的条件下での構造変化と物性の相関性も確認する必要がある。まずはゴムの最大の特長である粘弾性に注目し、その評価時の小角散乱測定を実施した結果、静的・動的間の差を確認することができた。補強剤の分散・凝集を広く階層別に構造観察することで、物性との具体的な相対評価が可能となった。

キーワード： ゴム, 小角散乱, フィラー, 凝集, 分散, 階層構造

背景と研究目的

ゴム材料は、各種ゴム製品に求められる性能を満足させるために多数の異なる添加剤を混合するがゆえ、種々の相から形成される構造を持った複雑材料である。その様々な挙動や現象は、近年の分析・解析技術の進歩にもかかわらず、材料が不均一かつ 3次元の階層構造を有しているため、いまだブラックボックス的な要素が多い。一方でゴム製品の環境・安全に対するニーズは高まり、材料の高性能化・高機能化に向けた開発が急務であることから、より精密な分析・解析技術が必要不可欠である。

そこで、放射光 X 線小角散乱法を利用することにより、ゴム材料中のナノ～ミクロスケールにわたる階層構造、特にゴム物性を大きく決定する因子の一つである補強剤（カーボンブラックやシリカ等）の分散・凝集挙動を種々の条件の下で測定・解析し、直接観察などの解析データ、および機械特性と並行して考察することで新たな知見を見出し、高性能材料開発へとつなげたい。

実験

ゴム材料中の階層構造をより広い範囲で評価するため、異なるレンジデータを採取できるよう次に示す

種々の条件の下、X 線小角散乱実験を実施した (Fig. 1)。

BL08B2 における試験条件は、X 線の波長を 0.15 nm、カメラ長を 15,800 mm、6,100 mm の 2 水準とし、ディテクターには PILATUS-100K を使用した。動的条件下での X 線照射時間は実際の粘弾性測定の時間分解に合わせるため 15 msec、対して静的条件下では 1 sec とした。取得した 2次元散乱像から幅 40° の範囲で円環平均し 1次元データに変換、散乱曲線を得た。本条件での q レンジは、 $0.005 \sim 0.3 (\text{nm}^{-1})$ であった。

サンプルは、バンバリーミキサーによってゴムと配合剤を混練し、金型モールドでプレス加工することで、厚さ 1.0 mm のゴムシートに成型、短冊状に打ち抜き使用した。

粘弾性試験は、測定機をサンプル照射部にセットし、制御は実験ハッチ外からの遠隔操作で実施した。試験条件は、周波数 1-100 Hz、静的歪 10%、動的歪 0.1-10%、測定温度 -40~60°C とした。またその際に、試験機からの変位・応力信号と検出器の受信信号を同期させサンプリングしている。

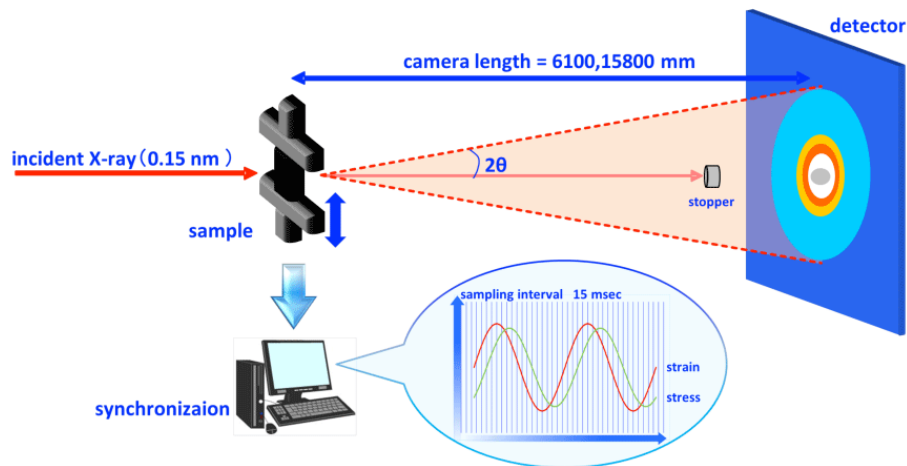


Fig. 1. SAXS test conditions.

結果および考察

一般に、ゴム中補強剤間の相互作用を見積もる方法として、動的弾性率の振幅依存性（ペイン効果）を測定する方法がある。ある範囲での振幅増加により、補強剤凝集体間の物理結合が切断され弾性率が減少する。この凝集体の崩れによる弾性率の減少幅を比較することでゴム中補強剤の分散性を議論することができる。

Fig. 2, シリカ配合ゴムにおいて分散処理の有無によるペイン効果の差を表したものである。どちらも歪の増大により補強剤凝集体の崩れに起因した弾性率の低下が認められ、分散処理を施していない sample 1 は、歪領域内の最大弾性率と最小弾性率の差が大きく、凝集体の割合が多いと言える。逆にペイン効果の小さい sample 2 は、分散状態が良好であることを示し、エネルギー損失の少ない材料となる。以上の事象は、粘弾性の歪依存測定のみならず電子顕微鏡などの直接観察からも確認されているが、歪印加前後の静的状態での議論であることを鑑みると、歪に対する変化を動的に捉えているとは言えない。そこで放射光の高輝度を活かした露光時間 15 msec の小角散乱測定を実施した。

実験の手順は以下の通りである。まず粘弾性試験機にセットした短冊状サンプルのたわみを除去した後、露光時間 1 s の測定を行い静的条件下でのデータとした。続いて 10% の初期歪を与え、周波数、動歪を任意で測定した場合のデータを動的条件下でのものとした。さらに試験後 5 分放置させ、再度静的条件下での

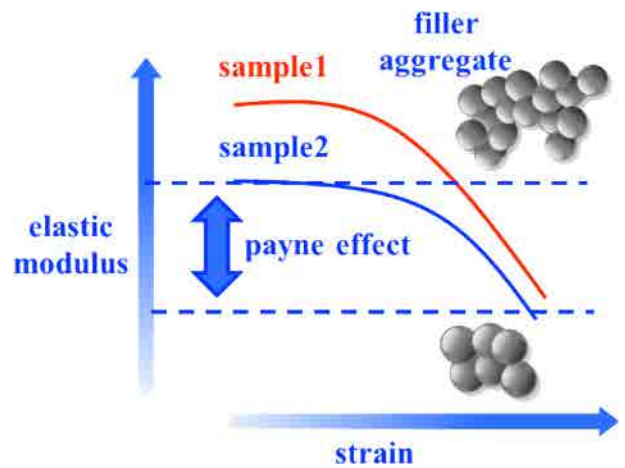


Fig. 2. Strain dependences of elastic modulus (Payne effect).

SAXS 測定を実施した。その際のデータを Fig. 3 に示す。評価サンプルはシリカ配合ゴムで、sample 2 はシリカ分散処理、sample 1 は未処理の場合の散乱曲線である。静的条件下での評価により sample 1 よりも sample 2 の方が、ショルダーピークが広角側に現れ、この構造情報を Unified function [1, 2] を利用し階層毎に評価した結果、sample 1 のシリカ凝集体サイズは大きく、質量フラクタルが小さいことからシリカ分散性が sample 2 に比べて劣ることが示唆される。また動的条件の場合、sample 1 のショルダーピークが広角側にシフトし sample 2 と同等のプロファイルに変化している。ピークシフト、質量フラクタルの変化率が大きいことから、歪という外部刺激によりシリ

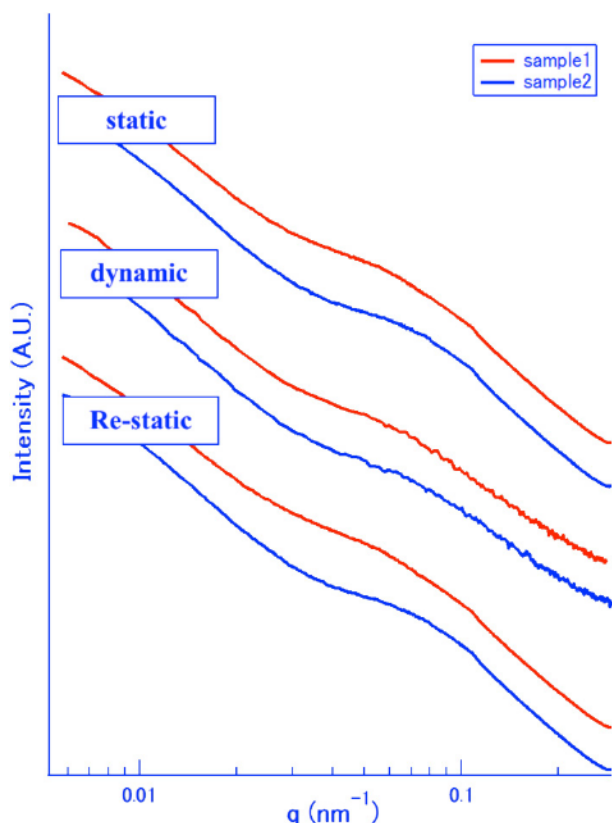


Fig. 3. SAXS profiles of Silica compounds in static and dynamic conditions.

カ凝集体が崩れており、前述のペイン効果が大きいといった物性現象とも良好な相関を示している。さらに試験後の静的条件下での結果をみると、sample 1 のピークシフトが回復していることから、歪により崩れたシリカが緩和により再凝集したと考えられる。一方で sample 2 は、静的・動的間での変化量（ピークシフト等）が少なく、これはあらかじめ施されたシリカ分散処理により、動歪下でも影響を受けにくい細かな一次凝集体が初期段階で形成されているものと推察される。今後は、この動的・静的間のピークシフト量を物性と相関づけることで、新たな知見を見出したい。

今回、繰り返し動歪下での評価にあたり、測定中周期ごとのデータを抽出し解析を試みたが、その間で明確な差は得られなかった。このことから前述の動的歪下での結果は、時間的な平均構造を示していると推察され、ペイン効果で言われる凝集体の崩れをタイムリーで観察できているとは言い難い。ダイナミクスに密接にかかわる周波数、温度等の因子を変更してもこの間の差が見られないことから、評価対象の時間スケールが今回の条件とマッチしていないものと思われる。しかしながら材料のダイナミクスが、製品物性と直結していることから、その真の姿を解き明かすことは今後の材料開発においてブレークスルーとなるはずである。

今後の課題

材料構造評価に対して強力なツールである放射光 X 線小角散乱を駆使して、物性と構造の相関を考察し、各製品に対する最適構造をスケール毎に提案、展開できるようなデータベースを構築したい。

事業への貢献

本研究で得られた成果は、実際のゴム製品が利用される環境下にあわせて補強剤の動的構造情報を取得したものであり、物性と相関考察することでより高性能な製品を作り出す新たな知見として、製品開発に対する貢献が認められた。

参考文献

- [1] G. Beaucage, *J. Appl. Cryst.* **28**, 717-728 (1995).
- [2] T. Koga *et al.*, *Macromolecules* **41**, 453-464 (2008).

Cr 異常分散小角散乱法を用いた Cu-Cr 合金中析出物の評価 Anomalous small angle X-ray scattering study of Cu-Cr alloy

北原 周¹, 常石 英雅¹, 宍戸 久郎²
Amane Kitahara¹, Hidemasa Tsuneishi¹, Hisao Shishido²

¹ 株式会社コベルコ科研, ² 株式会社神戸製鋼所
¹KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC., ²SKOBE STEEL, LTD.

概要: Cu-Cr 合金中に微量に存在する析出物のサイズと量を定量評価するため, Cr の異常分散小角散乱 (A-SAXS) 法の測定を試みた. A-SAXS 法により, 転位などのノイズ成分と析出物の信号を分離することが可能になり, 析出物の分散状態と材料強度の関係を考察することが可能になった.

キーワード: 異常分散, 小角散乱, 析出強化

背景と研究目的

電気・電子部品の集積化が進み, コネクタやリードフレームなどに用いられる銅合金は小型化かつ高強度化が求められている [1]. そのため, 冷間圧延による転位強化と, その後の熱処理による析出強化によって, 高強度化された銅合金が用いられている. 転位と析出の2つの因子を分けて解析することが, 銅合金の材料強化機構を理解するうえでは重要である.

数 nm サイズの析出物を分析評価する際, 高強度化したこれらの銅合金は転位密度が高いため, 透過電子顕微鏡 (TEM) では定量的な評価が困難である. 本研究では小角散乱 (SAXS) 法を用いて, 銅合金中の析出物の解析を目的とする. 析出物の存在しない時効前と析出物が存在する時効後の SAXS 強度の差分により, 微量の析出物が評価できる場合がある. しかしながら, 転位密度の高い合金の SAXS では析出物の信号以外にも転位や粒界などに由来する信号も検出されるため, 転位の形態が変化する時効前後の SAXS 強度の差分を解析することが困難である. したがって, ある時効条件において, 析出物の信号のみを増大させることができる異常分散 (A-)SAXS 法の利用を検討した [2].

実験

供試料は Cu-0.26 mass % Cr 合金を均質化処理し熱間圧延後, 冷間圧延の工程を経た板厚 0.3 mm の冷

延板を用いた. 析出強化の影響を見るため, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C の各温度で 2 時間の時効処理を行った.

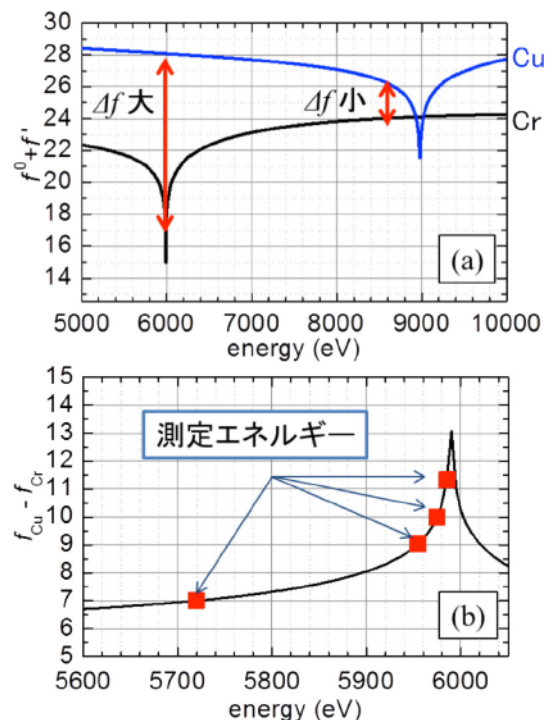


Fig. 1. (a) Energy dependence of the real part of atomic scattering factors for Cu and Cr. (b) The energy dependence of $f'_{Cu} - f'_{Cr}$ and the energies selected in the A-SAXS measurements.

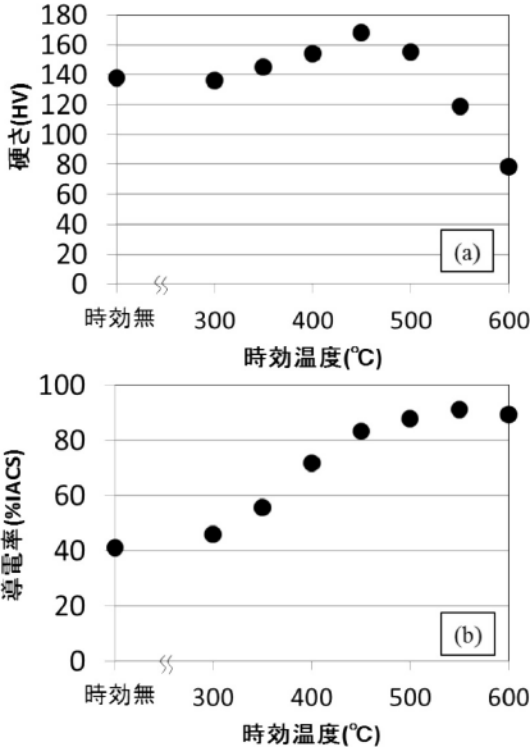


Fig. 2. Effect of aging temperature on (a) the hardness and (b) the electrical conductivity.

実験は兵庫県 BL08B2 の SAXS 用設備を利用した。銅合金中に微量に存在する Cr 系析出物の感度を向上させるとともに、Cr 系析出物に由来する散乱強度を変化させるため、Cr の異常分散付近のエネルギーを採用した。単原子の Cu と Cr の異常分散を Fig. 1 に示す。Fig. 1 (b) 中に示す 4 点のエネルギー、5720 eV, 5955 eV, 5975 eV, 5985 eV で SAXS 測定した。Cu と Cr の原子散乱因子の差 Δf は、この 4 点の順に大きくなる。各エネルギーにおける測定強度を規格化するために、異常分散の影響が少ない Al-8 mass % Li 合金を溶体化後急冷し、150 °C で 16 時間時効して得られる析出物の散乱強度を用いた。

照射 X 線のサイズは約 0.2 mm × 0.4 mm, カメラ長は約 500 mm とし、試料厚さ 20 μm の Cu-Cr 合金を用いた。検出器は Dectris 社製の 2 次元検出器 PILATUS 100K を用いた。広い q 範囲 ($q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$ から 4.0 nm^{-1}) を測定するため、検出器の撮影位置を変えて取得した 3 枚の画像を合成して 1 つの測定結果とした。1 つの測定結果を得るには、合計 15 分間の露光時間を要した。

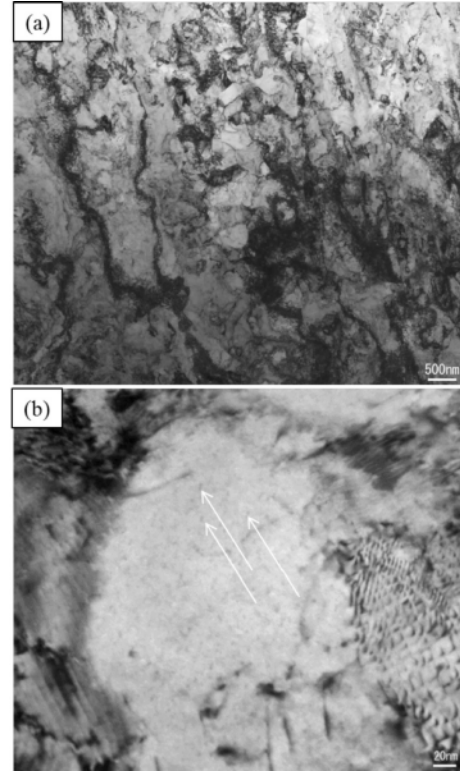


Fig. 3. TEM bright-field image of aged at 450°C. (a) Magnification of 10,000 \times , (b) 200,000 \times .

結果および考察

時効温度に対する硬さと導電率の関係を Fig. 2 に示す。硬さと導電率の増加から、時効温度 350°C 以上で析出が開始すると予想される [3]。

時効温度 450°C の TEM 像を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a) の TEM 像より、高転位密度を反映した組織が観測されている。入射方位を調整して撮影した高倍率の像 Fig. 3(b) 中の矢印で示す位置などには、10 nm 以下の析出物が観察されていると考えられる。しかしながら、転位由来のコントラストとの判別が困難で、析出物の定量評価はできない。

析出サイズが大きく、析出量も多いと予想される時効温度 500°C の測定結果を Fig. 4 に示す。測定エネルギーを変えて $\Delta f(E)$ が増加するに従い、析出物に由来する散乱強度も増加した。次に各時効温度における、強度 $I(q, E)$ の強度差が最も大きいエネルギー 5720 eV と 5985 eV の測定結果の差分を Fig. 5 に示す。Fig. 5 の差分強度は Cr 含有の析出物だけの散乱強度とみなせる。異常分散の影響が少ない転位などの不要な信号は、差分強度にはほとんど含まれないと考

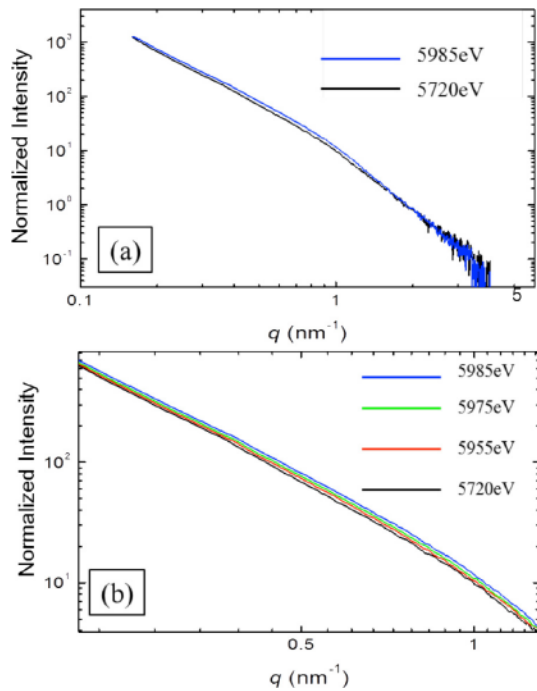


Fig. 4. Energy dependence of the SAXS intensities of aged at 500°C measured at energies near Cr-K edge. (a) Q range from 0.1 nm⁻¹ to 5.0 nm⁻¹, (b) Q range from 0.2 nm⁻¹ to 1.3 nm⁻¹.

えられる。時効無（圧延まま）の条件は異常分散の強度変化はなく、Fig. 5 の値はゼロに近かった。すなわち、Cr 系析出物は存在しないと考えられる。Fig. 5 の時効温度 350°C の結果はノイズが多いものの正の値が示されており、Cr 系析出物の存在が示唆される。400°C 以上の時効条件では析出由来の散乱が明確に得られている。

Cr 系析出物は球形状と仮定して、Fig. 5 の差分強度のカーブフィットより得たサイズ分布を Fig. 6。また、Fig. 7 にカーブフィットより得られた平均サイズと Fig. 5 より得られた積分強度 [5] を示す。時効温度 350°C の結果は、強度が小さくノイズが大きいため定量解析は困難であった。時効温度 400°C から 500°C にかけては、析出物の平均粒径と積分強度が単調増加する結果が得られた。X 線回折を用いて、Williamson-Hall 法にて評価した転位密度 [4] は、時効無の条件から時効温度 500°C まで約 $3 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ あり、誤差の範囲でほとんど一定であった。したがって、硬さや導電率の変化は、析出物の分散状態の変化の寄与が大きいと考えられる。

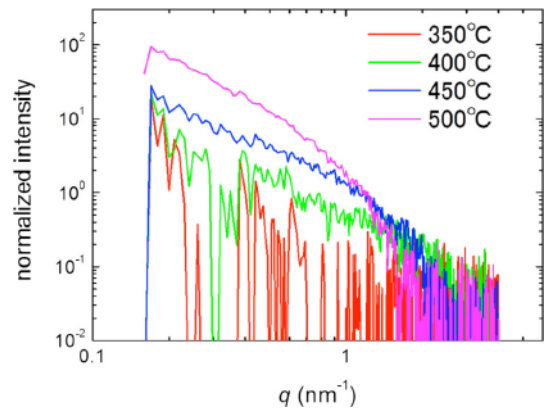


Fig. 5. The SAXS intensity differences from $I(q, 5720 \text{ eV})$ and $I(q, 5985 \text{ eV})$.

析出量が微量であれば、積分強度は体積分率に比例する量である [5]。時効無の条件は、異常分散の強度変化が無いため、積分強度はゼロである。時効温度 400°C から 500°C にかけて積分強度は増加する。したがって、母材に固溶している Cr は時効温度 400°C 以上では、析出して体積分率が増えることが示唆された。時効温度 400°C から 500°C の領域において、積分強度の増加は導電率の増加とよい相関があった。そのため、A-SAXS では定量解析が困難であった時効温度 350°C においても、析出物がわずかに存在すると推定される。一方、硬さは 450°C を頂点に 500°C では減少するが、析出サイズは単調に増加している。この硬さと析出サイズの関係より、450°C 時効から 500°C 時効にかけて、転位と析出物の相互作用が変わると推定される。すなわち、転位と析出物の相互作用は、析

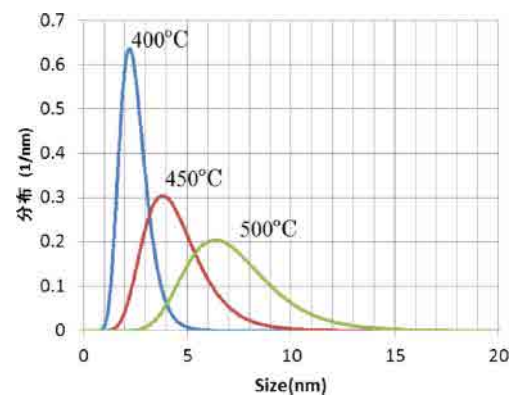


Fig. 6. Precipitate size distributions deduced from the A-SAXS profile.

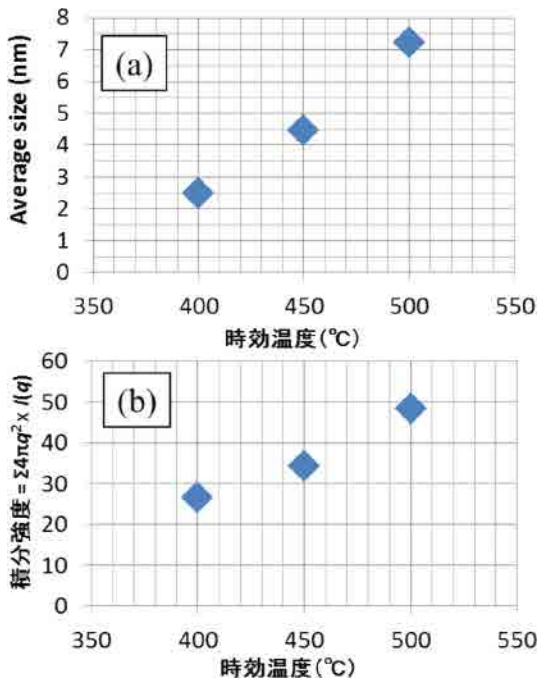


Fig. 7. (a) Average size of precipitate, (b) integrated intensity of A-SAXS profile.

出サイズ約 4.5 nm 付近にて cutting から Orowan 機構へ変化すると考えられる [6].

本実験課題により、TEM 観察や通常の SAXS 法では困難であった供試材における析出物の定量解析を、Cr の A-SAXS 法により実現することができた。A-SAXS 法より得られた析出サイズと析出量から、材料強化機構を考察できるようになった。

今後の課題

SAXS において軟 X 線領域を利用できるようになれば、軽元素からなる析出物も選択的に評価できるようになるため、A-SAXS の利用価値は高まる。一方で、真空を使った実験設備や 2 次元検出器の感度不足など難易度が飛躍的に上がることが予測される。施設側と材料開発側の双方と連携しながら、測定対象を拡大し、SAXS 法を活用していきたい。

事業への貢献

X 線回折法や X 線吸収分光法に代表される放射光を利用した分析は当社にとってなくてはならない評価手法になりつつある。しかしながら、材料開発側のニーズを満たすには、実績のある放射光の分析のみでは不十分で、未経験のハードウェアや測定条件にも挑戦する必要も出てくる。今課題で用いた手法は、兵庫県立大学放射光ナノテクセンターの皆様の協力をもとに開発した測定手法である。元素選択性を持たせた小角散乱の定量からは期待通り、他の分析では得難い高い精度が得られたと思っている。ここで習得した小角散乱技術を応用して、材料開発のニーズに今後も応えていきたい。

謝辞

今回の実験に当たり、専用の治具などの実験機器準備やソフトウェア整備をいただいた、桑本滋生様はじめ兵庫県立大学放射光ナノテクセンターの皆様にお世話になりました。この場を借りてお礼申し上げます。

参考文献

- [1] K. Nomura, *KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS* **54**, No.1, 2 (2004).
- [2] 奥田浩司, 大高幹雄, 落合庄治郎: *放射光* **19**, No.6, 419 (2006).
- [3] 三原邦照, 竹内孝夫, 鈴木洋夫: *日本金属学会誌* **64**, No.3, 238 (1998).
- [4] G.K. Williamson, R.E. Smallmann, *Philos. Mag.* **1**, 34 (1956).
- [5] V. Gerold, *J. Appl. Cryst.* **11**, 376 (1978).
- [6] 日本金属学会: 講座・現代の金属学 材料編 第 5 巻 非鉄材料, 丸善株式会社 (1987) .