

二次元検出器を用いた超高速時分割 X 線回折法による  
Al-Ni 系金属間化合物形成過程の動的結晶構造解析  
Dynamic Crystallographic Analysis of Formation of  
Al-Ni Intermetallic Compounds by Time-resolved X-ray Diffraction  
with Two-dimensional Detector

三宅 修吾<sup>a</sup>, 永田 将<sup>a</sup>, 山本 梨乃<sup>a</sup>, 後藤 大輝<sup>b</sup>, 訓谷 保広<sup>b</sup>, 前川 夏菜<sup>b</sup>,  
生津 資大<sup>b</sup>, 金築 俊介<sup>c</sup>, 小金澤 智之<sup>d</sup>  
Shugo Miyake<sup>a</sup>, Sho Nagata<sup>a</sup>, Rino Yamamoto<sup>a</sup>, Daiki Goto<sup>b</sup>, Yasuhiro Kuntani<sup>b</sup>, Kana Maekawa<sup>b</sup>,  
Takahiro Namazu<sup>b</sup>, Shunsuke Kanetsuki<sup>c</sup>, Tomoyuki Koganezawa<sup>d</sup>

<sup>a</sup>神戸市立工業高等専門学校, <sup>b</sup>愛知工業大学,  
<sup>c</sup>(株)コベルコ科研, <sup>d</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Kobe City College of Technology, <sup>b</sup>Aichi Institute of Technology,  
<sup>c</sup>Kobelco Research Institute Inc., <sup>d</sup>JASRI

圧延粉砕法で作製した Al/Ni 多層粉末材における発熱反応中の瞬間的な相変化挙動を解明する事を目的として, BL46XU に設置されている二次元検出器 PILATUS300K の最高速時分割 X 線回折実験を試みた. 電気スパークによる発熱反応中の Al/Ni 多層粉末材のデバイシェラー環を 2 msec/frame の最高速条件で観測した結果, 前回 10 msec/frame で観測できなかった連続的な Ni-Al 金属間化合物の構造変化を捉える事に成功した.

キーワード: 時間分解構造解析, X 線回折法, 発熱反応, Al/Ni 多層材料

#### 背景と研究目的:

近年の電子機器産業において製造工程の省エネルギー化は重要な課題である. 我々はリフロープロセスに代表される接合技術や, 多様な材料に適用可能な局所熱源への利用を目的として, Al/Ni 多層材の自己伝播発熱反応を利用した機能性発熱材料の開発を行っている[1-6]. Al-Ni 系金属間化合物は化合物形成前後のエンタルピー差に伴う大きな発熱反応を示すことが知られているが, 当研究グループはこれまでの研究で, スパッタリング法による Al/Ni ナノ多層構造薄膜や, 圧延粉砕法による Al/Ni 多層粉末材の作製および発熱反応の発現に成功した[1], [5]. 発熱量は金属間化合物種に依存することから, 熱源利用の実現には発熱メカニズムを精緻に把握することが不可欠であるが, 従来のラボ型 X 線回折装置では瞬間的な発熱反応中の動的結晶構造変化を捉えることは極めて困難であった. 我々は課題番号 2017B1812 にて BL46XU に設置されている二次元検出器 PILATUS300K を用いて, 圧延粉砕法で作製した Al/Ni 多層粉末材の動的結晶構造変化の計測を試みた結果, 10 msec/frame の高時分割 X 線回折像を得ることに成功し, 圧延条件に伴う化合物形成過程の相違を定性的に把握することができた. しかしながら 10 msec より短時間での変化を計測する必要性に加え, 試料配置方法の改良が必要であることが課題となった. 本実験では計測時間の短縮と試料配置方法を改善することで, 可能な限り連続的な相変化過程を捉える事を目的として, 二次元検出器 PILATUS300K の最高速設定である 2 msec/frame でのデバイシェラー環の観測実験を試みた.

#### 実験:

試料は課題番号 2017B1812 で測定したのと同じ Al/Ni 多層粉末材を用意した. Al:Ni 原子比が 1:1 になるように枚数と厚さ調整した Al 箔と Ni 箔を用意し, 圧延粉砕法により異なる圧延条件(圧延回数 20~40 回)で Al/Ni 多層圧延材を作製した. さらに得られた粉末を JIS 規格ふるいを用いて 75~250 μm に分級し, Al/Ni 多層粉末材として測定に供した. X 線回折実験は BL46XU で行った. 図 1 に回折装置写真と実験系の概要を示す. 試料は X-Y-Z ステージ上のガラス板上に, テンプレートを用いて幅 3 mm×長さ 10 mm×厚さ 1 mm 程度の短冊状に配置した. 電気スパークを

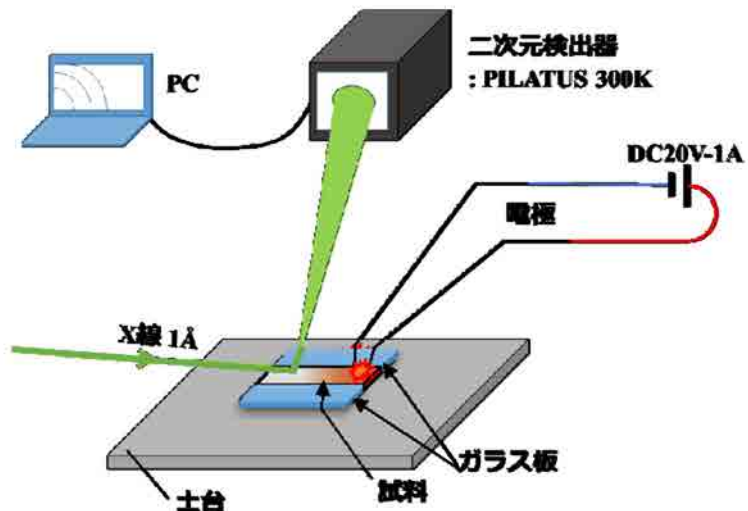
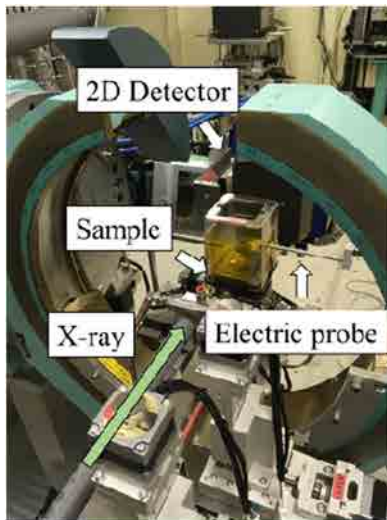


図 1. 高時分割 X 線回折実験系の概要

短冊の片端から与える事により、短冊の長軸方向に反応が伝播する。図 1 の通り X 線は試料の短辺と平行に入射する事から、反応先端領域を限定的に計測することが可能である。入射 X 線は 4 象限スリットで H0.4 mm×W0.4 mm に成形し、入射角 5° の反射法配置とした。当初の計画では透過法も行う予定であったが、用意していた内径 4 mm のガラス管に粉末試料を充填して予備実験を行った結果、ほぼ透過しなかったことから、今回は反射法のみとした。入射 X 線波長は 1 Å (12.389 keV) とした。カメラ長は前回実験と同様の 78 mm に調整した ( $2\theta$ =約 5~100°)。発熱反応誘起のために、20 V-1 A の直流安定化電源に接続したプローブ電極を Z ステージで遠隔制御し、試料に接触させる実験系を用いた。二次元検出器 (PILATUS 300K) は反応開始前から 2 msec/frame でデータ取得を開始し、計 30 秒間の計測を行うように設定した。すなわち 1.2 MB の画像が計 15000 枚となることから、測定後、不要なデータを削除した後解析 PC へのデータ保存を行った。その後、二次元検出器で得られたデバイシェラー環を周方向に積分して強度-回折角データに変換後、同定解析を行った。

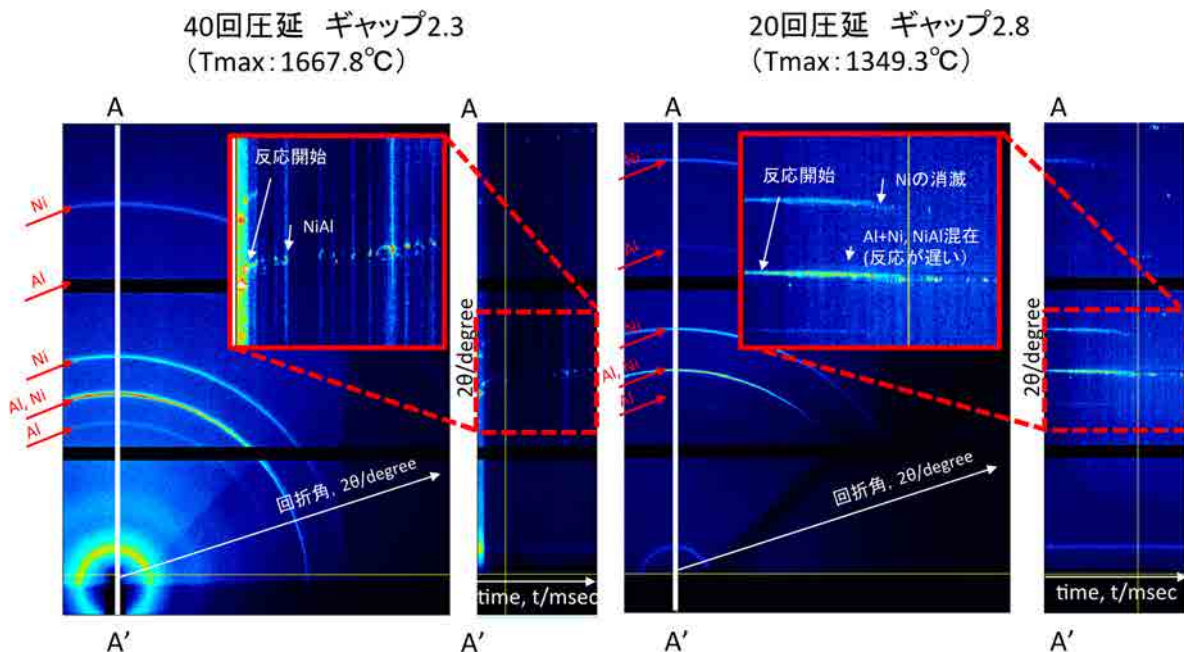


図 2. 二次元検出器により観測した反応前のデバイシェラー環と A-A'断面の経時変化 (挿入図)

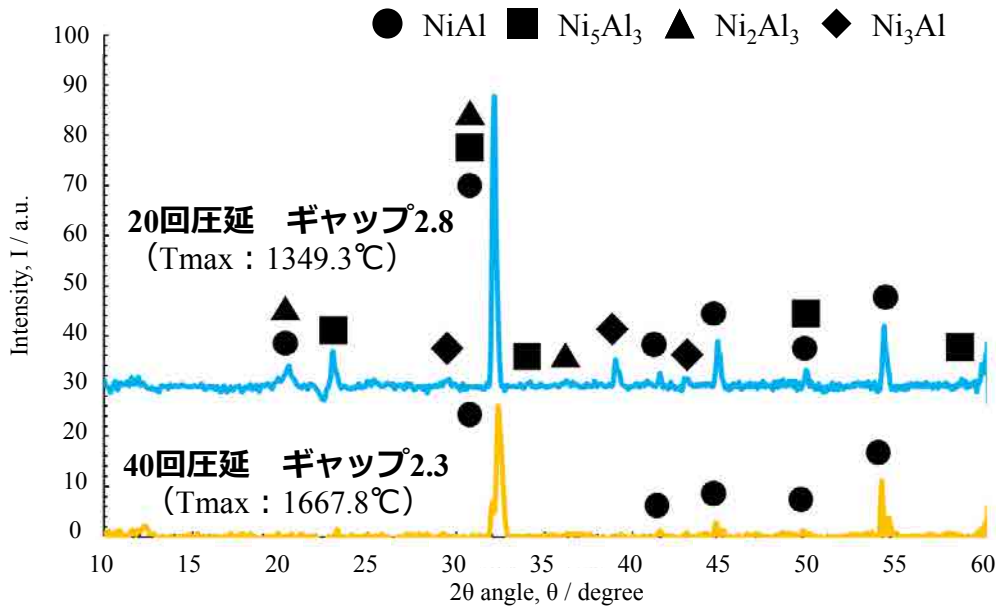


図 3. Sonneveld-Visser 法によるバックグラウンド処理後の X 線回折プロファイル (発熱反応後)

#### 結果および考察：

図 2 に 20 回および 40 回圧延で作製した Al/Ni 多層粉末の高時分割 X 線回折実験結果を示す。反応前後の大まかなデバイシェラー環の変化については前回の実験結果と大きな相違はなく、実験の再現性が確認された。40 回圧延材は反応開始直後に Ni と Al の回折線が消滅し、約 60 msec 後には NiAl 単相を示した。しかし NiAl のデバイシェラー環は反応前の様な連続性は認められずスポット的であった事に加え、回折線の高角度側へのシフトが認められた事から、自己発熱に伴う核生成後の結晶粒成長と、放熱に伴う熱収縮が生じていたと考えられる。一方 20 回圧延材は、反応開始後から 200 msec 後付近にかけて Ni 相の回折線強度が減少し消滅する傾向が明瞭に確認出来た。同時に NiAl 相と思われる回折線強度は徐々に増加している様子がデバイシェラー環の経時変化から伺える。また、図 2 では確認し難いがその他の化合物相と思われる複数の微小なデバイシェラー環も確認された。そこで微小な回折線の存在を確認するために、得られた X 線回折プロファイルを Sonneveld-Visser 法を用いてバックグラウンド処理を行った。図 3 に反応後の試料についてバックグラウンド処理を施した X 線回折プロファイルを示す。20 回圧延材では、デバイシェラー環で判別し難かった微小回折線が  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ 、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  に対応している。一方 40 回圧延材は NiAl 単相であり、それ以外のピークを特定することができなかった。また、反応実験中の試料の様子についても、40 回圧延材は瞬間的に閃光を放ちながら発熱していたが、20 回圧延材では目視確認できるほどの反応の遅延が認められており、前回の 10 msec 計測では明確にならなかった圧延回数に依存した反応特性と化合物形成の時間的遅延に整合性が認められた結果であると考えられる。

これまで実施してきた二次元検出器で得られたデバイシェラー環の観測による動的結晶構造変化の考察は未だ定性的である。更に定量的に解析するためには、反応後の金属間化合物の精密な結晶構造解析データを元にデバイシェラー環を再検証する必要がある。これについては 2018B2 期に BL19B2 で精密結晶構造解析を実施する予定である。

#### 参考文献：

- [1] T. Namazu, et al., *Proc. 19th IEEE Micro Electro Mechanical Systems*, 286 (2006).
- [2] T. Namazu, et al., *Sens. Mater.* **28**, 2, 141(2016).
- [3] S. Miyake et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 06FP15 (2015).
- [4] S. Miyake, et al., *J. Eng. Mater. Technol.* **138**, 011006 (2016).
- [5] N. Kametani, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 06GN07 (2017).
- [6] T. Izumi, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 06HJ10 (2018).