

超高速時分割 X 線回折法を用いた Al/Ni 系多層材料の
発熱反応に伴う瞬間的結晶構造変化の解明
Study on Crystal Structural Change during Exothermic Reaction
of Al/Ni Multilayer Materials
using Time-resolved X-ray Diffraction Method

三宅 修吾^a, 和泉 大晟^a, 永田 将^a, 山本 梨乃^a, 魚崎 海^a, 若槻 涼太^a,
野村 拓未^b, 後藤 大輝^b, 訓谷 保広^b, 生津 資大^b, 金築 俊介^c, 小金澤 智之^d
Shugo Miyake^a, Taisei Izumi^a, Sho Nagata^a, Rino Yamamoto^a, Kai Uozaki^a, Ryouta Wakatsuki^a,
Takumi Nomura^b, Daiki Goto^b, Yasuhiro Kuntani^b, Takahiro Namazu^b,
Shunsuke Kanetsuki^c, Tomoyuki Koganezawa^d

^a神戸市立工業高等専門学校, ^b愛知工業大学,
^c(株)コベルコ科研, ^d(公財)高輝度光科学研究センター
^aKobe City College of Technology, ^bAichi Institute of Technology,
^cKobelco Research Institute Inc., ^dJASRI

圧延粉砕法により作製した Al/Ni 多層粉末材の発熱特性制御を目的として、二次元検出器を用いた超高速時分割 X 線回折法による発熱反応中の動的結晶構造変化の測定実験を試みた。BL46XU の多軸回折計に二次元検出器および放射温度計を配置し、電気スパークによる反応開始と同時に時定数 10 msec で計測を行った結果、圧延回数に伴う動的結晶構造変化と最高到達温度の関係を捉えることに成功した。

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への利用を目的として、Al/Ni 多層構造材料の自己伝播発熱反応を利用した新しい熱源とそれを利用した接合技術の開発を行っている[1-4]。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よって大きな発熱を伴う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[2]。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。本研究課題では、ミリ秒スケールでの結晶構造変化を捉えるべく BL46XU の二次元検出器を用いた超高速時分割 X 線回折測定を試み、Al/Ni 自己伝播発熱反応の動的結晶構造変化の観察を目的とした実験を行った。

実験：

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 多層粉末を作製した。放射光実験は BL46XU で行った。図 1 に回折装置の外観を示す。試料は耐熱性の $\phi 10$ mm の試料ホルダにセットし、X-Y-Z ステージ上に固定した。入射 X 線は 4 象限スリットで 0.4×0.4 mm に成形し、入射角 5° の反射法配置とした。なお

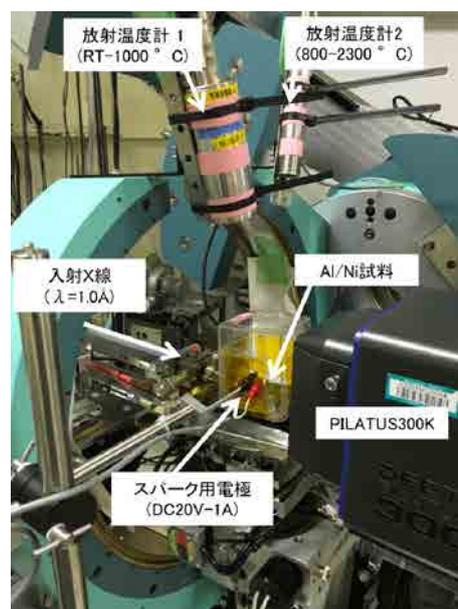


図1 時分割X線回折実験

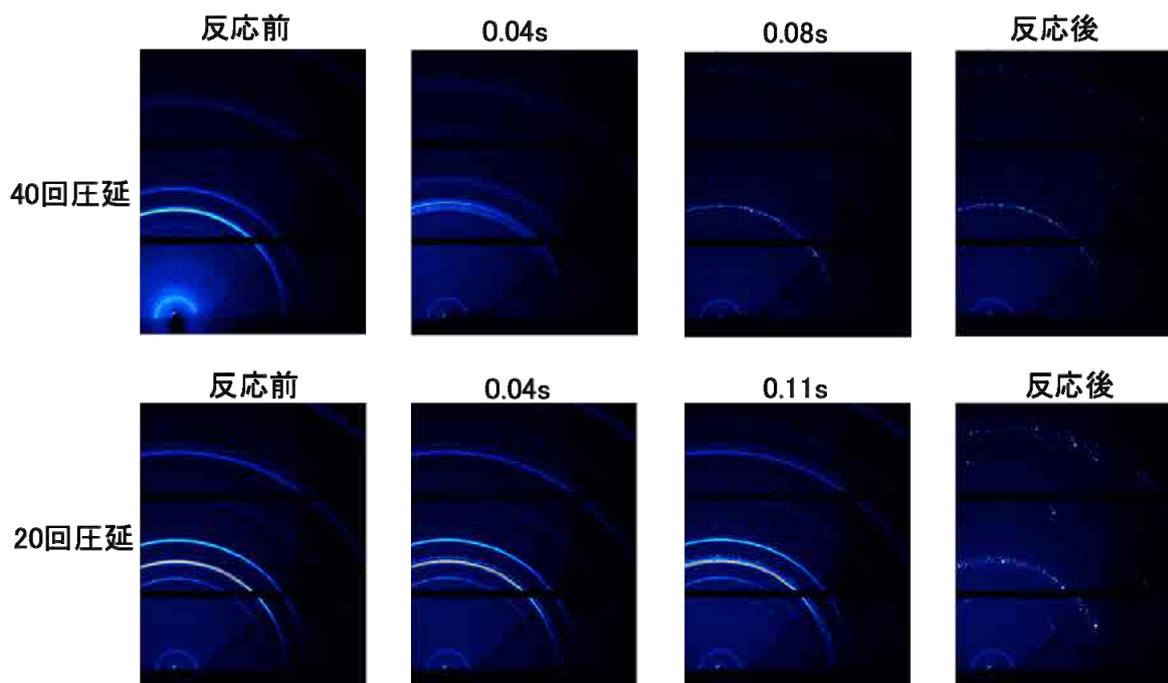


図2 二次元検出器で捉えたAl/Ni多層粉末の構造変化
(二次元検出器:PILATUS300K, サンプリング10 msec)

入射 X 線波長は 1 \AA とした。カメラ長はできるだけ高次回折面まで取得できるように確認の上、 78 mm に調整した ($2\theta = \text{約 } 5 \sim 100^\circ$)。発熱反応誘起のために、 $20 \text{ V} - 1 \text{ A}$ 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構築した。実験中の Al/Ni 多層粉末試料の温度は、室温 $\sim 1000^\circ\text{C}$ 用と $800 \sim 2300^\circ\text{C}$ 用の 2 種類を用意し、試料表面中央部に焦点が合うように配置した。放射温度計から信号はデータロガーを用いて 10 msec でサンプリングした。二次元検出器 (PILATUS 300K) は反応開始前から 10 msec でデータ取得を開始し、 30 秒間 の計測を行うように設定した。今回の実験では、二次元検出器で確認される Al/Ni の初期構造が変化する時刻と、放射温度計の温度上昇時刻を一致させることで、放射温度計と二次元検出器の時刻同期を行った。その後、二次元検出器で得られたデバイリングを周方向に積分して強度一回折角データに変換後、同定解析を行った。

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 多層粉末の二次元検出器データを示す。デバイリングの強度は異なるが、圧延回数に依存せず出現した角度はほぼ同じであることから、反応前の初期構造は Al, Ni の 2 相であることが確認できる。反応後 40 msec では 40 回圧延材に大きな結晶構造の変化が確認されたが、20 回圧延材では反応前から大きな結晶構造変化は認められなかった。さらに 40 回圧延材は 80 msec 後で構造変化はほぼ終了していたが、20 回圧延材では若干の強度変化が認められる程度であった。両試料とも反応後のデバイリングはスポット的な強度分布が認められた。このことから形成された金属間化合物の結晶粒の粗大化が示唆されていると思われる。

図 3 に強度一回折角データの解析結果を示す。40 回圧延材は 40 msec 後から NiAl が形成され、Al および Ni 相が消滅しているが、20 回圧延材では 40 msec 後に NiAl が現れた後、 Ni_2Al_3 が形成されている。また、放射温度計で計測した反応時の最高到達温度は 40 回圧延材で 1700°C 以上であったが、20 回圧延材では 1650°C 程度であった。すなわち圧延回数が不十分な場合、Al と Ni 原子がすべて反応できる領域において均一に混在しておらず、Al, Ni 原子の濃度分布が生じており、反応の進展に伴い、Al および Ni 原子の濃度分布に応じた組成の金属間化合物を形成している事を示唆していると思われる。

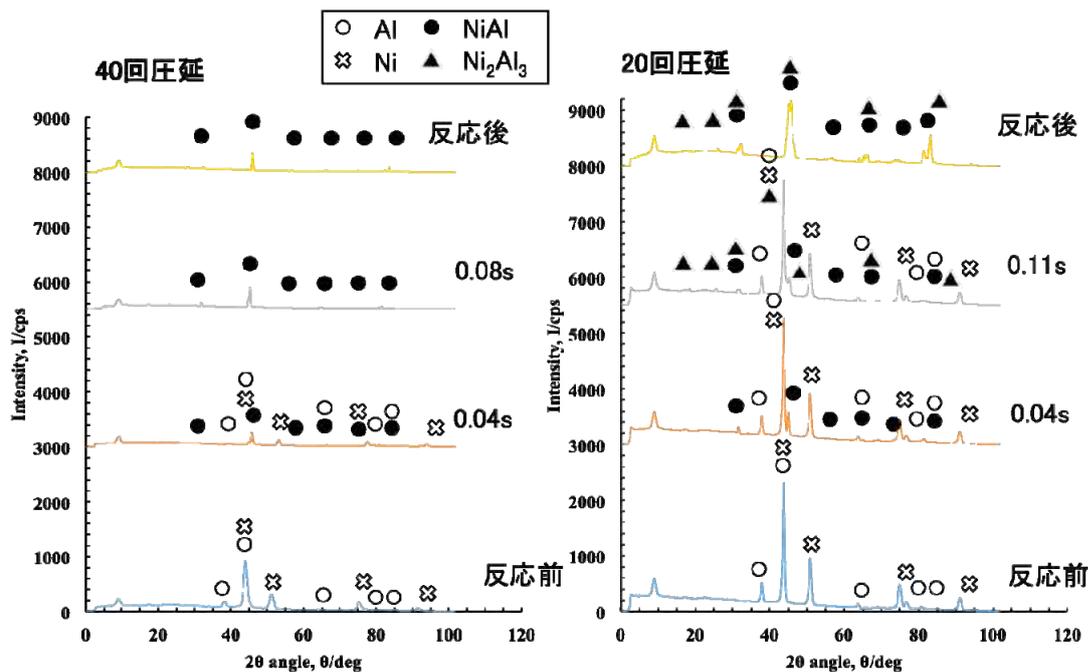


図3 Al/Ni多層粉末の結晶構造変化
(二次元検出器データを周方向に積分)

今後の課題：

本実験では時定数 10 msec での測定を行ったが、10 msec の間に結晶構造の大きな変化が起こっていた事から、更に高速時分割測定が必要であることが明らかになった。今後は更なる高時分割（目標 2 msec：既設検出器の最短設定可能時間）での計測の可能性探索と、二次元検出器データと放射温度計の完全同期が可能な計測実験系を構築し、msec オーダーでの動的結晶構造変化を高精度に捉える必要がある。

参考文献：

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