

(3) ドメインサイズ、空間分布、不均一性に 着目した多成分高分子材料の構造評価



冷中性子小角散乱装置 (SANS-J-II)

ドメイン、空間分布、不均一性などに着目した多成分高分子材料について、その構造などを評価する装置です。本プログラムではタイヤゴムなどの高分子材料の開発などに用いられています。

ナノ磁性粒子窒化鉄の磁気構造解析

利用者 ○今瀬肇¹、西原美一²、横山淳²、岸本幹雄³
 所属 ¹茨城県企画部、²茨城大学、³日立マクセル（株）

Fe₁₆N₂を主成分とする球状Fe-N磁性微粒子は、磁気異方性が大きい等の良好な磁気特性を示すことから、テープ状磁気記録媒体の新材料として注目され、より高密度の磁気録媒体への応用をめざした企業による開発研究が進められている。また、Fe₁₆N₂については、過去に巨大磁気モーメントが発現したとの報告があることから[1]、この材料の磁気モーメントの評価は、工学的のみならず物理的にも興味の対象である。しかし、Fe-N微粒子の表面は、酸化及び焼結防止のための非磁性ラミネート層で覆われており、この厚みを正確に決定することができない。よって、マクロな磁化測定より、Fe-N微粒子の磁気モーメントの大きさを定量的に評価することは困難とされている。このトライアルユース課題では磁性微粒子の評価や比較がどの程度可能かを示す偏極中性子粉末回折実験と中性子小角散乱実験を実施した。

1. 偏極中性子粉末回折実験

偏極中性子回折法は、物質中の磁気モーメントの大きさと向きを決定するのに非常に有効な実験手法である。この手法は、窒化鉄微粒子試料にも適用可能であるが、窒化鉄微粒子は酸化防止のためのラミネート加工が施されているため、それらのラミネートからのシグナルがバックグラウンドとして重なり、回折パターンの解析を複雑にしている。そこで単純な強磁性微粒子に対して偏極中性子回折法を適用した場合、どのくらい磁気モーメントの絶対値として信頼できる値が出てくるかを確かめるために、窒化処理を施す前の純鉄の状態の試料を日立マクセルに提供していただき、偏極中性子回折実験を行った。

実験方法

偏極中性子回折実験は、JRR-3のTAS-1を使って行った。この測定では、分解能を犠牲にして、より大きなQまで測定が可能のように、約0.1 nm (= 80.0 meV)の波長の中性子を用いた。試料には電磁石を用いて10kOeの外部磁場を加え飽和状態にし、この飽和磁化に対して、偏極中性子のスピンを平行と反平行にして入射させた場合について回折強度を測定した。

実験結果

測定結果を図1に示す。純鉄から期待される回折線の外、弱い酸化鉄からの回折線が観測されている。飽和状態の強磁性体に対する偏極中性子回折強度の磁化と中性子スピンの平行な場合と反平行な場合の比は、それぞれのQの位置での磁化、すなわち磁気形状因子を含んだ磁化の大きさを表している。それを図2に示す。図には中性子スピンの強磁性微粒子間の粒界でその方向を変える効果(depolarization)の影響を考慮した場合としない場合の両方をプロットしてある。どちらをとっても、ほぼ、純鉄に対する文献値を再現していることがわかる。回折ピークの強度のみに注目して統計を上げることにより、より信頼のおける磁気形状因子のQ依存性の測定が可能である。

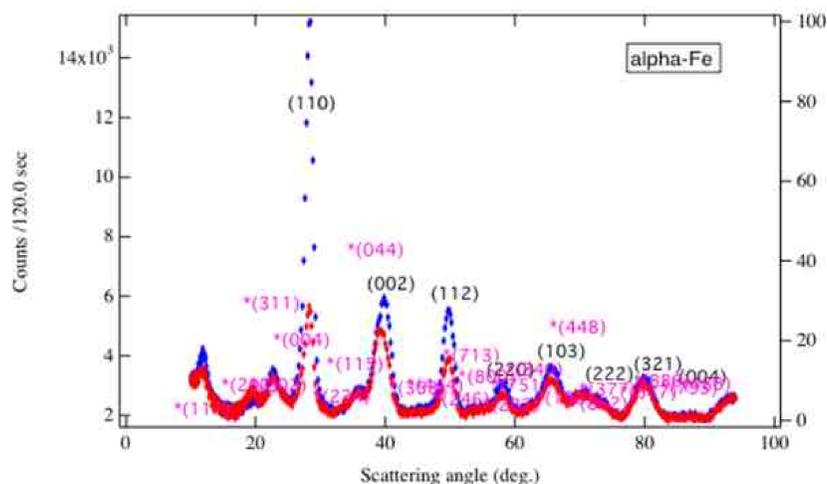


図1 窒化前の純鉄の状態での偏極中性子回折パターン（わずかな酸化鉄を含む）磁化と中性子スピンの平行（赤）、反平行（青）の強度

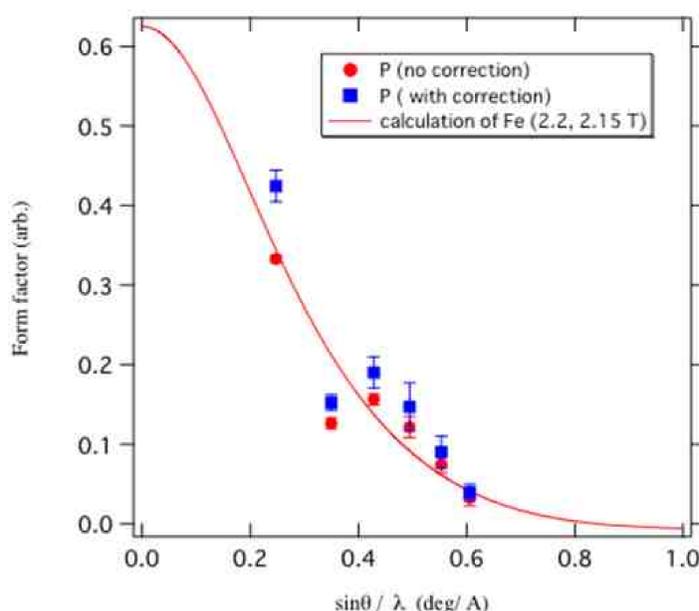


図2： 図1の解析から得られた純鉄の磁気形状因子（実線はバルクの鉄に対する文献値）

2. 小角散乱実験

中性子小角散乱法は、ナノメートルからマイクロメートルのサイズを持つ物質の構造やその集合状態を評価する上で、非常に適した手法である。また、中性子は物質中の不対電子が形成する磁場と直接相互作用して散乱されるため、中性子小角散乱強度の磁気散乱成分を抽出することによって、微粒子内部の磁化に寄与する領域の体積を評価することが可能である。そこで、我々は、Fe-N微粒子の内部磁気構造を調べることを目的として中性子小角散乱実験を行った。

実験方法

原子力機構の中性子小角散乱装置SANS-J-IIを用いて、Fe-N微粒子の中性子小角散乱実験を行った。実験では、試料に1Tの磁場を印加し、試料の磁化がほぼ飽和した状態で小角散乱測定を行った。また、磁気散乱に対して感度が高い偏極中性子ビームを用いた。その他の実験条件は、中性子波長： $\lambda = 0.65 \text{ nm}$ 、カメラ長： $L2 = 3 \text{ m}$ である。

実験結果

入射中性子の極性が正極性の場合の強度 I^+ と負極性の場合の強度 I^- の二次元分布を、それぞれ図1(a)および(b)に示す。また、 I^+ と I^- の差 $I^+ - I^-$ の二次元分布を図1(c)に示す。図1(c)より、磁気散乱に特徴的な異方的散乱パターンが明瞭に観測されたことが分かる。図2に印加磁場方向と垂直な方向の中性子小角散乱強度 I^+_{\perp} および I^-_{\perp} の q 依存性を示す。この I^+_{\perp} と I^-_{\perp} の実験結果を、コアシェル構造球状粒子モデルに基づく関数で最小自乗fittingした。fitting結果を図2に実線で示す。その結果、実験結果をfittingにより良く表すことが出来た。また、fitting結果の解析より、Fe-N微粒子の表面非磁性ラミネート層の平均厚さが1.9 nm、微粒子内部の磁化領域の平均半径が8.7 nmという値が得られた。現在、異なる作成条件の試料について、系統的な中性子小角散乱実験を継続して行っているところである。また、他の実験結果との整合性も考慮に入れながら、今回の解析モデルおよび得られた解析結果の妥当性について、評価を進行中である。

まとめ

偏極中性子粉末回折実験と中性子小角散乱実験により磁性微粒子の評価、比較が可能であることを示した。異なる作成条件の試料について、系統的な実験を継続して行う予定である。

参考文献

[1] T.K. Kim and M. Takahashi, Appl. Phys. Lett. 20 (1972) 492.

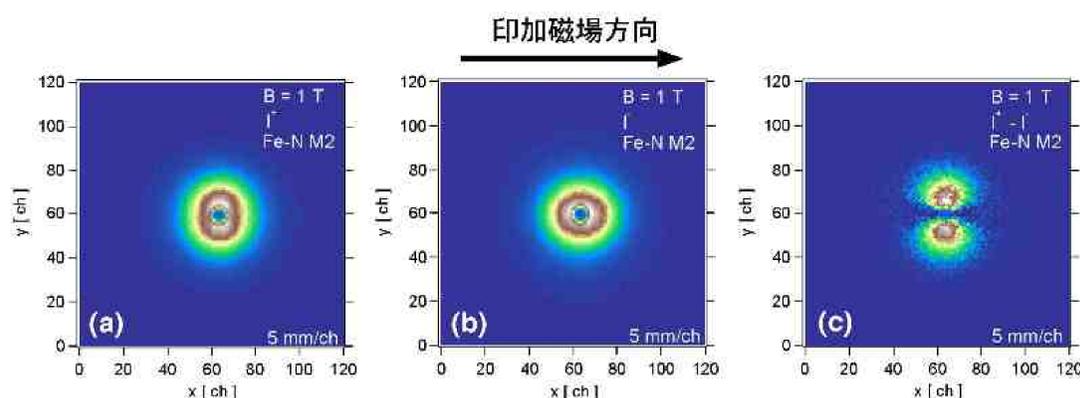


図1 中性子小角散乱強度の二次元分布。(a)および(b)には、それぞれ入射中性子の偏極が正極性および負極性の中性子強度 I^+ および I^- を示す。(c)には、中性子強度の差 $I^+ - I^-$ を示す。

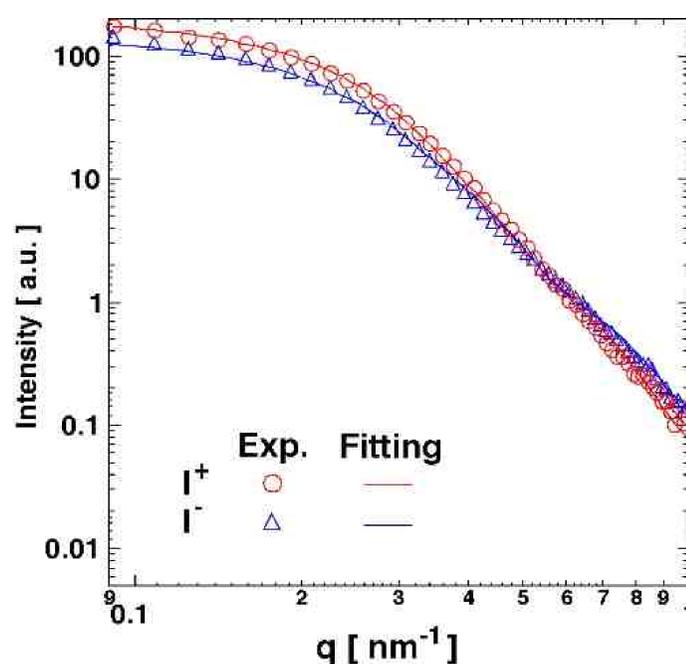


図2：図1の解析から得られた純鉄の磁気形状因子（実線はバルクの鉄に対する文献値）

ナノ磁性粒子窒化鉄の磁気構造解析

利用者 ○今瀬肇¹、西原美一²、横山淳²、岸本幹雄³

所属 ¹茨城県企画部、²茨城大学、³日立マクセル（株）

Fe₁₆N₂を主成分とする球状Fe-N磁性微粒子は、磁気異方性が大きい等の良好な磁気特性を示すことから、テープ状磁気記録媒体の新材料として注目され、より高密度の磁気録媒体への応用をめざした企業による開発研究が進められている。また、Fe₁₆N₂については、過去に巨大磁気モーメントが発現したとの報告があることから[1]、この材料の磁気モーメントの評価は、工学的のみならず物理的にも興味の対象である。しかし、Fe-N微粒子の表面は、酸化及び焼結防止のための非磁性ラミネート層で覆われており、この厚みを正確に決定することができない。よって、マクロな磁化測定より、Fe-N微粒子の磁気モーメントの大きさを定量的に評価することは困難とされている。このトライアルユース課題では磁性微粒子の評価や、作成条件の違いによる磁気モーメントの大きさや磁気微粒子のサイズの比較がどの程度可能かを示すために、偏極中性子粉末回折実験と中性子小角散乱実験を実施した。

1. 偏極中性子粉末回折実験

実験方法

試料は平均粒径の異なる2種類の球状Fe-N磁性微粒子（表1）を用意し、JRR-3のTAS-1を使って、両者の磁気モーメントの大きさを偏極中性子回折実験により比較した。まず、強度が強く、高分解能の測定が可能な中性子波長： $\lambda = 0.24 \text{ nm}$

（14.7meV）の偏極中性子を使い、磁気モーメントの大きさを現すflipping ratioを(202)ピークについて統計良く測定した。さらに、分解能は劣るがより大きなQ領域までの測定が可能となる $\lambda = 0.10 \text{ nm}$ （80meV）の偏極中性子を使い磁気形状因子の検証を行った。試料には電磁石を用いて10kOeの外部磁場を加え飽和状態にし、この飽和磁化に対して、偏極中性子のスピンを平行と反平行にして入射させた場合について回折強度、I(+)及びI(-)、を測定した。

実験結果

2種類の試料は、マクロな磁化測定では飽和磁化が (a) 17nm試料 64 emu/g及び (b) 19nm試料 80.0 emu/gのように大きく異なる。 $\lambda = 0.24 \text{ nm}$ の偏極中性子によるこれらの(202)ピーク（図1）のflipping ratioから得られた磁化の相対値を比較し、2%の精度で両試料の窒化鉄成分の磁化が同じであることが明らかになった。（表1）。

また $\lambda = 0.10 \text{ nm}$ の偏極中性子を使いより広範囲なQ領域まで測定を拡張し、磁気散乱の成分のみを含むI(+)-I(-)が従来の鉄の磁気形状因子を仮定すると良く説明できることがわかった。（図2）この磁気形状因子と鉄原子上のみの磁気モーメントを仮定して、上記のflipping ratioの絶対値から磁化の絶対値の評価を行うと、鉄原子1個あたり約2.2mBの値が得られた。この値は純鉄のそれとほぼ同等である。しかし微弱ではあるが、窒素のみが寄与する反射から鉄のモーメントと反対に向く窒素上のモーメントが示唆されており、鉄自身の巨大磁気モーメントの評価に関しては今後より精度の高い偏極中性子回折測定が必要であると思われる。

表1：磁化の相対値の比較

粒子平均サイズ	磁化の相対値
17 nm	1
19 nm	0.999 ± 0.021

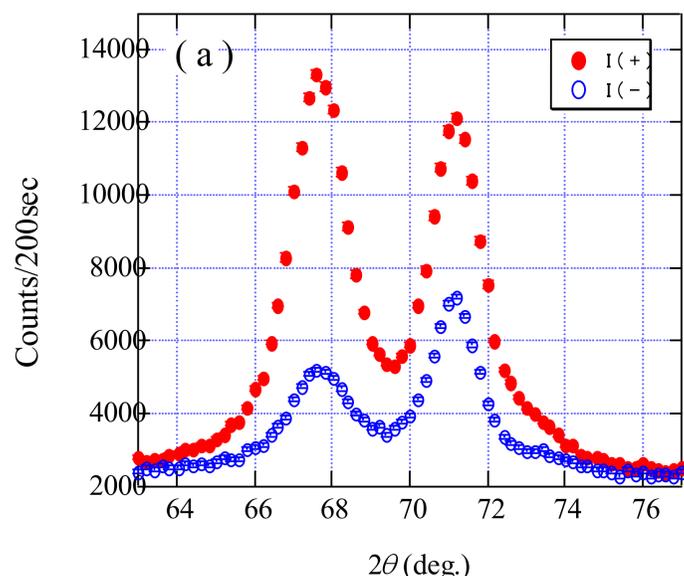


図1：2 θ =67.8度の(202)ピーク。I(+)とI(-)の強度の比がflipping ratio。

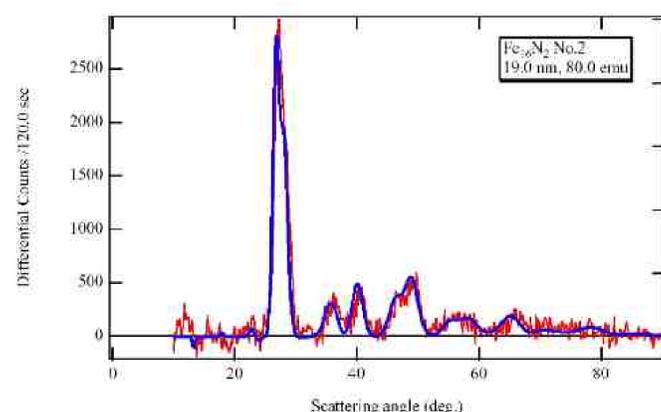


図2：I(+) - I(-)の実験値（赤線）と鉄の磁気形状因子を仮定した磁気構造干渉項の計算結果（青線）。

2. 小角散乱実験

中性子小角散乱法は、ナノメートルからマイクロメートルのサイズを持つ物質の構造やその集合状態を評価する上で、非常に適した手法である。また、中性子は物質中の不対電子が形成する磁場と直接相互作用して散乱されるため、中性子小角散乱強度の磁気散乱成分を抽出することによって、微粒子内部の磁化に寄与する領域の体積を評価することが可能である。そこで、我々は、H18上期に引き続き、作成条件の異なる数種類のFe-N微粒子試料について、系統的な小角散乱実験を行い、その内部磁気構造について解析を行った。

実験方法

原子力機構の中性子小角散乱装置SANS-J-IIを用いて、Fe-N微粒子の中性子小角散乱実験を行った。実験では、試料に原子力機構の集光型偏極中性子小角散乱装置SANS-J-IIを用いて、作成条件の異なる数種類のFe-N微粒子の中性子小角散乱実験を行った。実験では、試料に1Tの磁場を印加し、試料の磁化がほぼ飽和した状態で小角散乱測定を行った。また、磁気散乱に対して感度が高い偏極中性子ビームを用いた。その他の実験条件は、中性子波長： $\lambda = 0.65$ nm、カメラ長： $L2 = 3$ mである。

実験結果

入射中性子の極性が正極性および負極性の場合の散乱強度 I^+ および I^- を測定した。図1にそれらの散乱強度の差 $I^+ - I^-$ の二次元強度分布を示す。図1より、磁気散乱に特徴的な異方的散乱パターンが明瞭に観測されたことが分かる。図2に印加磁場方向と垂直な方向の中性子小角散乱強度 I^+_{\perp} および I^-_{\perp} の q 依存性を示す。この I^+_{\perp} と I^-_{\perp} の q 依存性を、コアシェル構造球状粒子モデルに基づく関数で最小自乗フィッティングした。その結果、微粒子の平均粒径、表面被覆層の厚さ等を定量的に評価することが出来た(表2)。また、表面処理方法の異なる試料で、表面非磁性層の厚さに違いが観られた。

まとめ

偏極中性子粉末回折実験と中性子小角散乱実験によりFe-N磁性微粒子のコア部の磁化の絶対値および内部磁気構造を定量的に評価することが出来た。

参考文献

[1] T.K. Kim and M. Takahashi, Appl. Phys. Lett. 20 (1972) 492.

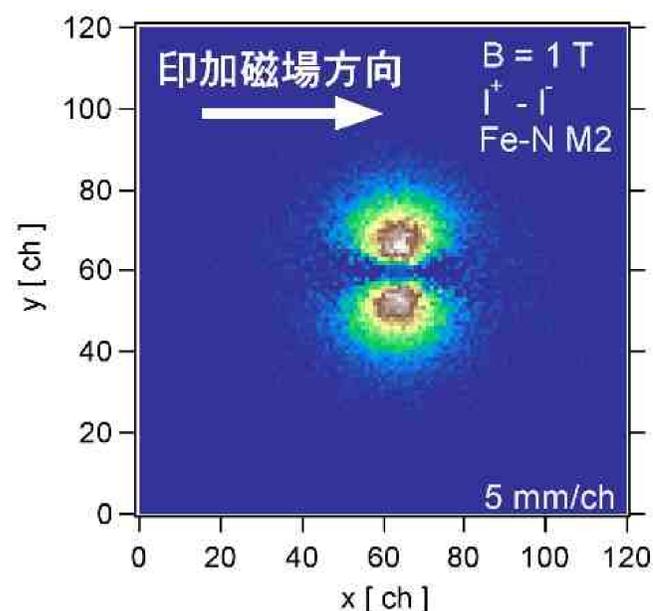


図1 中性子小角散乱強度の二次元分布。

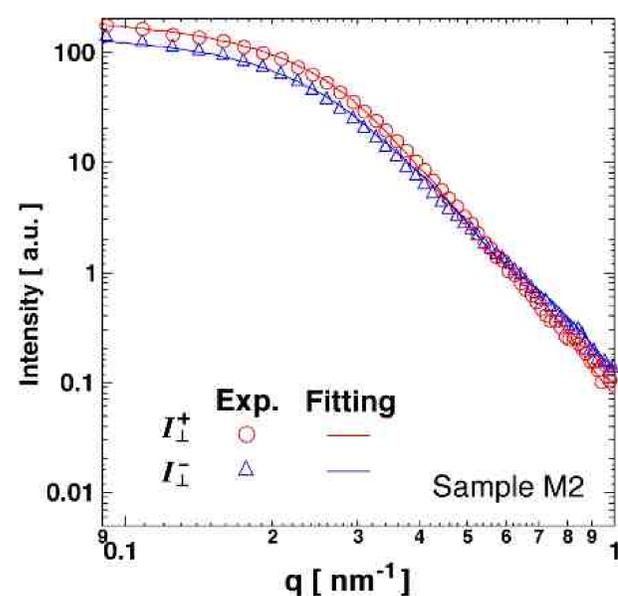


図2: 図1の解析から得られた純鉄の磁気形状因子(実線はバルクの鉄に対する文献値)

表2 フィッティングにより得られたパラメータ

試料番号	表面処理方法	平均粒径 [nm]	表面非磁性層の厚さ [nm]
M2	改良前	16.8	3.5
M3	改良前	16.0	3.6
M6	改良後	17.2	2.9

磁気記録材料の磁気構造解析

利用者 ○今瀬肇¹、西原美一²、横山淳²、岸本幹雄³、栗野博之³

所属 ¹茨城県、²茨城大学理学部、³日立マクセル（株）

-はじめに- Fe₁₆N₂を主成分とする球状Fe-N磁性微粒子は、磁気異方性が大きい等の良好な磁気特性を示すことから、テープ状磁気記録媒体の新材料として注目され、より高密度の磁気録媒体への応用をめざした企業による開発研究が進められている。また、Fe₁₆N₂については、過去に巨大磁気モーメントが発現したとの報告があることから[1]、この材料の磁気モーメントの評価は、工学的のみならず物理的にも興味の対象である。しかし、Fe-N微粒子の表面は、酸化及び焼結防止のための非磁性ラミネート層で覆われており、この厚みを正確に決定することができない。よって、マクロな磁化測定より、Fe-N微粒子の磁気モーメントの大きさを定量的に評価することは困難とされている。このトライアルユース課題では、作成条件の違いによる磁気モーメントの大きさや微粒子表面の非磁性層厚さの比較がどの程度可能かを示すために、特に今回はラミネート層を作製する際の酸化処理に注目して、偏極中性子粉末回折実験と中性子小角散乱実験を実施した。また、Fe-N微粒子がベース上に塗布された実際の製品（テープ）に対して、偏極中性子反射率測定によるテープの厚さ方向の磁化分布の測定を試みたが、この報告書では省略する。

1. 偏極中性子粉末回折実験

実験方法

最適な酸化処理をした平均粒径サイズ18nm（試料番号M8）の試料を基本に、故意に酸化度を大きくしていった試料（試料番号M9 - M12）を用意し、JRR-3のTAS-1を使って、それぞれの磁気モーメントの大きさを偏極中性子回折実験により比較した。波長： $\lambda = 0.24 \text{ nm}$ （14.7 meV）の偏極中性子を使い、(202) (220)付近の回折パターンを測定し、ピーク分離によってコア（Fe₁₆N₂）の成分とラミネート層の各成分を分離した。測定の際には試料に電磁石を用いて10 kOeの外部磁場を加え試料を飽和状態にし、この飽和磁化に対して偏極中性子のスピンを平行と反平行にして入射させた場合について回折強度、I(+)及びI(-)、を測定した。

実験結果

実験の結果求められた各成分の体積分率とラミネート層を除くFe₁₆N₂コアの粒径を表1に、求められたFe₁₆N₂コアの粒径に対して整理したFe₁₆N₂のFe原子一個あたりの平均磁気モーメントの大きさを図1に示した。表1から酸化度を大きくするのに従って、Fe₃O₄の割合が増えていくことがわかる。ラミネートの主成分はAl₂O₃であるが、ここでは、Fe₃O₄はラミネートの一部であるとして取り扱っているため、酸化が進むにつれてコアの粒径が小さくなっている。また、コアの粒径が小さくなるのに従って、平均磁気モーメントの値が下がり、岸本らによって測定された保磁力との相関を持つことがわかった。一方で、表1の結果を使って、試料の飽和磁化（ラミネート層も含む）を見積もると、すべての試料で、岸本らが磁化測定によって求めた飽和磁化の約60%大きな値となる。これは、ラミネート層の構成成分として、測定した回折パターンにピークが現れるAl₂O₃のみを考えたためである。酸化度によってAl₂O₃の体積分率は変わらないという結果が得られているが、次に説明する小角散乱の結果では、非磁性ラミネート層が増えており、この非磁性ラミネート層の増加を考慮に入れることで、岸本らが得た飽和磁化の値は再現できると考えられる。

表1：測定によって求められた成分の体積分率とコアの粒径。

試料	体積分率					Fe ₁₆ N ₂ (コア)の粒径(nm)
	Fe ₁₆ N ₂	Fe ₄ N	Fe ₃ O ₄	Fe	Al ₂ O ₃	
M9	0.53	0.06	0.16	0.02	0.23	14.6
M10	0.52	0.06	0.15	0.03	0.24	14.4
M11	0.37	0.06	0.28	0.08	0.22	13.0
M12	0.34	0.07	0.30	0.04	0.25	12.6

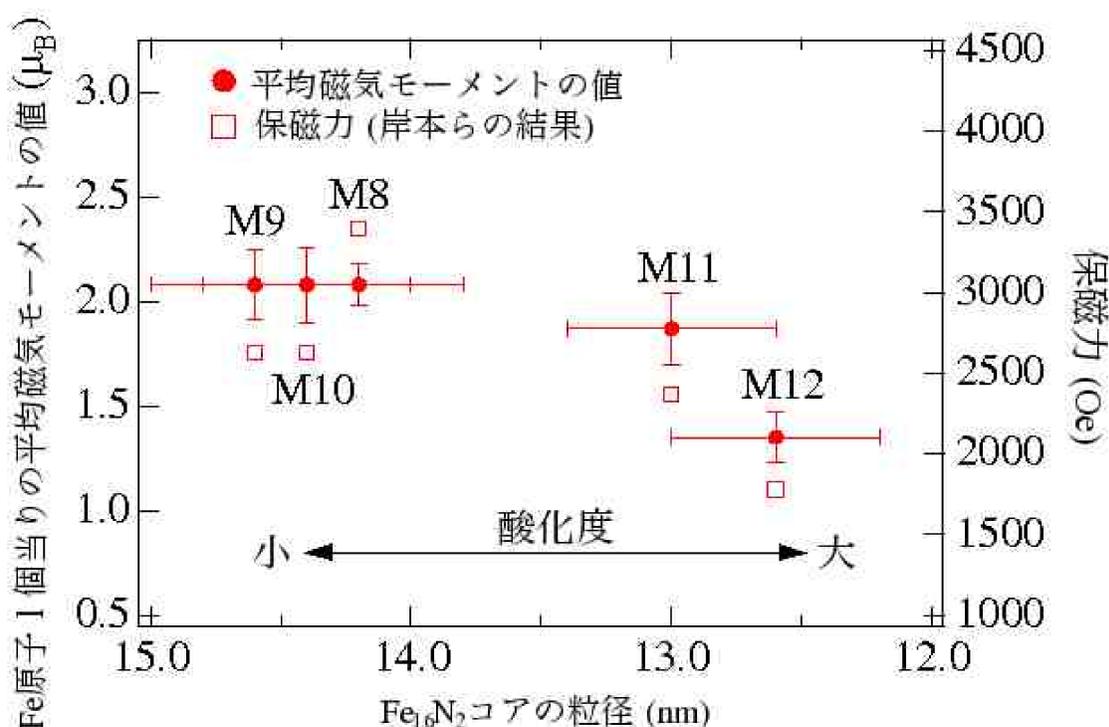


図1 酸化度による飽和磁化の大きさの変化。

2. 小角散乱実験

Fe-N微粒子の表面は、酸化および焼結防止のための非磁性ラミネート層で被覆されているが、この非磁性層厚の最適化が、磁気記録テープとしての記録性能を最大化するための重要な要素の一つである。そこで我々は、微粒子表面の酸化処理により系統的に表面酸化度を変化させて試料について、偏極中性子小角散乱実験を行い、表面酸化度と表面非磁性層厚さの関係を調べた。

実験方法

原子力機構の集光型偏極中性子小角散乱装置SANS-J-IIを用いて、系統的に表面酸化度を変化させた試料（M8～M13）について、偏極中性子小角散乱実験を行った。実験では、試料に10 kOeの磁場を印加し、試料の磁化がほぼ飽和した状態で小角散乱測定を行った。その他の実験条件は、中性子波長 $\lambda = 0.65$ nm、カメラ長 $L2 = 3$ mである。

実験結果

図2に入射中性子のスピン極性が正極性及び負極性の場合の、中性子小角散乱強度の磁場垂直方向成分 I_{\perp}^+ 及び I_{\perp}^- の q 依存性を示す。 I_{\perp}^+ と I_{\perp}^- の q 依存性について入射中性子の実効的な偏極度を考慮した上で、コアシェル構造をとる球状微粒子のモデルに基づく関数でFittingを行った。また、解析に用いたFeの磁気モーメントの値は偏極中性子回折実験より決定した値を用いた。Fitting結果を図2の実線に示す。図2より、今回用いた解析モデルにより実験結果を良く再現することが分かった。また、解析結果より求めた、表面酸化度と表面非磁性層厚さの関係を図3に示す。図3より、表面酸化度の上昇とともに、表面非磁性層厚さが増加する傾向があることが分かった。

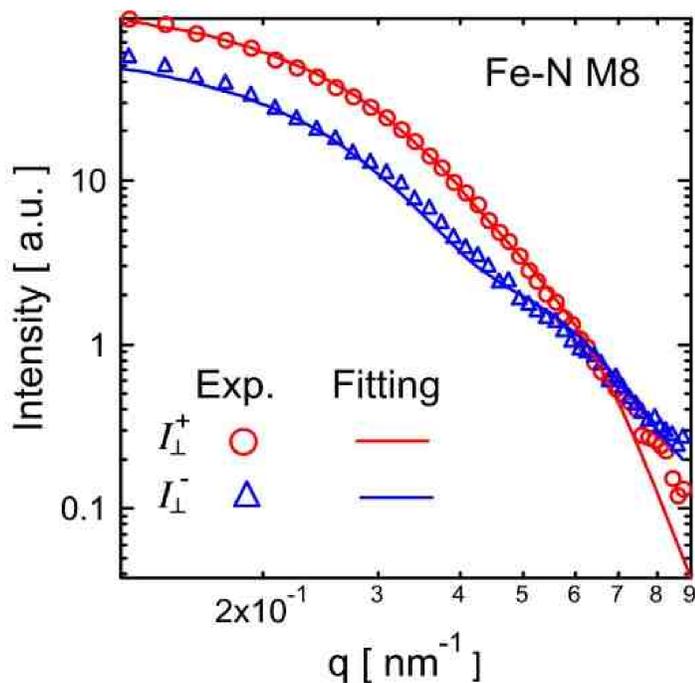


図2 印加磁場方向と垂直な方向の中性子散乱強度成分 I_{\perp}^+ と I_{\perp}^- の q 依存性。

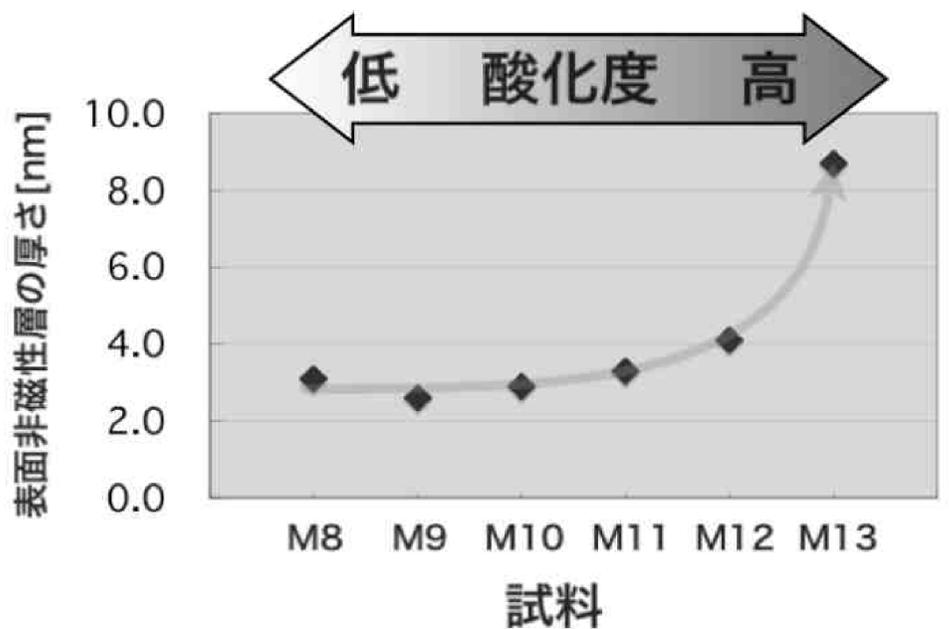


図3 偏極中性子小角散乱実験により求めた各試料の表面非磁性層の厚さ。

-まとめ-

偏極中性子粉末回折実験と中性子小角散乱実験により、球状Fe-N磁性微粒子の酸化処理による飽和磁気モーメント、非磁性層の厚みの変化を定量的に得ることができた。

参考文献 [1] T.K. Kim and M. Takahashi, Appl. Phys. Lett. 20 (1972) 492.

磁気記録材料の磁気構造解析

利用者 ○今瀬肇¹、西原美一²、横山淳²、岸本幹雄³、栗野博之³

所属 ¹茨城県、²茨城大学理学部、³日立マクセル（株）

-はじめに- Fe₁₆N₂を主成分とする球状Fe-N磁性微粒子は、磁気異方性が大きい等の良好な磁気特性を示すことから、テープ状磁気記録媒体の新材料として注目され、より高密度の磁気録媒体への応用をめざした企業による開発研究が進められている。また、Fe₁₆N₂については、過去に巨大磁気モーメントが発現したとの報告があることから[1]、この材料の磁気モーメントの評価は、工学的のみならず物理的にも興味の対象である。しかし、Fe-N微粒子の表面は、酸化及び焼結防止のための非磁性ラミネート層で覆われており、この厚みを正確に決定することができない。よって、マクロな磁化測定より、Fe-N微粒子の磁気モーメントの大きさを定量的に評価することは困難とされている。

このトライアルユース課題では磁性微粒子の評価や、作成条件の違いによる磁気モーメントの大きさや磁気微粒子のサイズの比較がどの程度可能かを示すために、偏極中性子粉末回折実験と中性子小角散乱実験を実施した。また、Fe-N微粒子がベース上に塗布された実際の製品（テープ）に対して、偏極中性子反射率測定によるテープの厚さ方向の磁化分布の測定を試みたが、時間の関係で十分な結果が得られなかったため、この報告書では省略する。

試料番号	TEMで見た平均粒径	マクロな磁化測定の結果
	19 nm	80 emu/g
M8	18 nm	85 emu/g
	17 nm	64 emu/g
M7	15 nm	65 emu/g

表1：測定した試料のTEMで見た粒径とマクロな磁化測定の結果。19 nm, 17 nmはH18年度下期に測定を行った。

1. 偏極中性子粉末回折実験

実験方法

平均粒径サイズ15nm（試料番号M7）と18nm（試料番号M8）の試料を用意し、JRR-3のTAS-1を使って、それぞれの磁気モーメントの大きさを偏極中性子回折実験により比較した。測定は強度が強く、高分解能の測定が可能な中性子波長： $\lambda = 0.24$ nm（14.7 meV）の偏極中性子を使い、磁気モーメントの大きさの指標であるflipping ratioを(202)ピークについて統計良く行った。測定の際には試料に電磁石を用いて10kOeの外部磁場を加え試料を飽和状態にし、この飽和磁化に対して偏極中性子のスピンを平行と反平行にして入射させた場合について回折強度、I(+)及びI(-)、を測定した。

実験結果

M7とM8の測定結果を図1, 図2に示す。磁気形状因子はH18年度下期で報告したように純鉄のものを使用し、flipping ratioから試料ごとの鉄原子一つ当たりの磁気モーメントを求めた。これらの結果とH18年度下期に得られた結果を合わせて図3に示す。図3よりTEMで見たFe-N微粒子の平均粒径の減少に伴い、約1.9 μ_B から約2.1 μ_B の間で磁気モーメントが増加することがわかる。この値は純鉄のそれとほぼ同等である。さらに鉄自身の巨大磁気モーメントを評価するには今後より精度の高い偏極中性子回折測定が必要であると思われる。

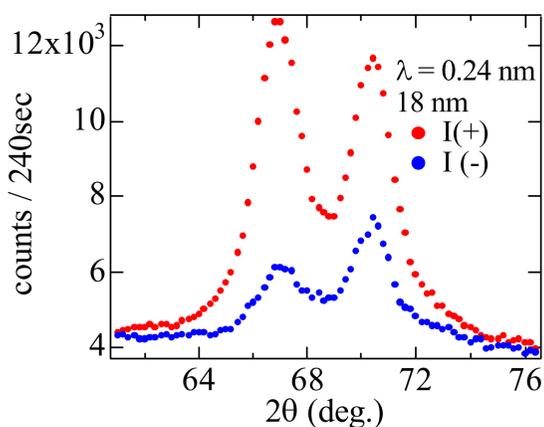


図1：平均粒径18 nmの測定結果。I(+)とI(-)の強度比が flipping ratio。

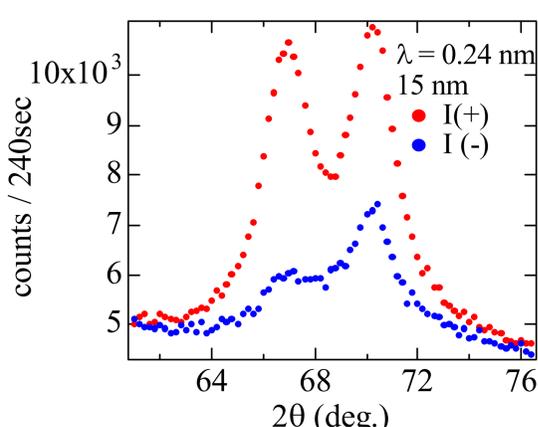


図2：平均粒径15 nmの測定結果。

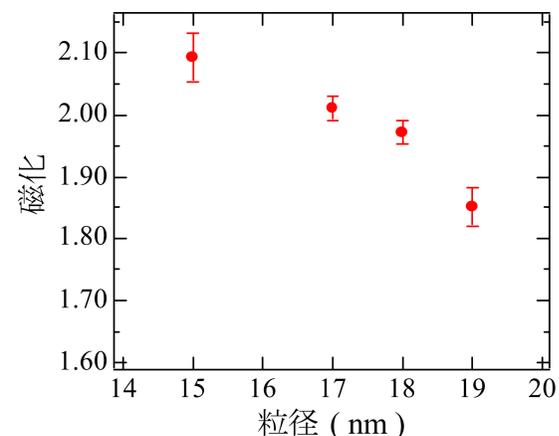


図3：鉄原子一つ当たりの磁気モーメントの粒径依存性。

2. 小角散乱実験

実験方法

原子力機構の集光型偏極中性子小角散乱装置SANS-J-IIを用いて、偏極中性子回折実験に使ったものと同じM7とM8の2種類のFe-N微粒子の偏極中性子小角散乱実験を行った。実験では、試料に1kOeの磁場を印加し、試料の磁化がほぼ飽和した状態で小角散乱測定を行った。また、試料を透過した中性子のスピン偏極度が試料の内部磁場の乱れにより減偏極する可能性があるため、試料透過中性子の偏極度解析を行った。その他の実験条件は、中性子波長 $\lambda = 0.65$ nm、カメラ長 $L_2 = 3$ mである。

実験結果

表2に偏極度解析実験の結果を示す。この結果よりM7,M8共に偏極度は98%となった。図4に中性子のスピン極性正極性及び負極性の偏極中性子小角散乱強度の磁場垂直成分 I_{\perp}^+ 及び I_{\perp}^- のq依存性を示す。 I_{\perp}^+ と I_{\perp}^- について偏極度解析実験結果を考慮した上で、コアシェル構造をとる球状微粒子のモデルに基づく関数でFittingを行った。また、解析に用いたFeの磁気モーメントの値は偏極中性子回折実験より決定した値を用いた。Fitting結果を図4の実線に示す。この結果、実験結果をFittingにより良く表すことができた。Fittingの解析結果を表2に示す。解析結果より、Fe-N微粒子の表面非磁性層厚み及び磁性領域の平均半径を定量的に評価することが出来た。

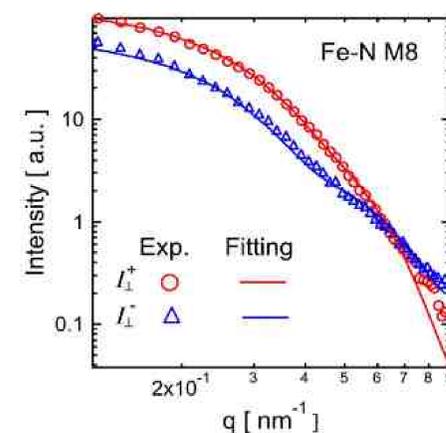


図4 印加磁場方向と垂直な方向の中性子散乱強度成分 I_{\perp}^+ と I_{\perp}^- のq依存性

表2 中性子偏極度解析の結果および小角散乱実験より決定した微粒子表面の非磁性層の厚さと磁性部分の平均半径

試料	偏極度[%]	表面非磁性層厚み[nm]	磁性部分の平均半径[nm]
M7	98.4	3.3	2.5
M8	98.1	3.3	4.4

-まとめ- 年度に引き続き、今年度は、作成条件の異なるFe-N微粒子について、系統的な偏極中性子回折実験および小角散乱実験を行った。その結果、磁化の大きさや内部磁気構造の微粒子粒径依存性に関する傾向を示唆する結果を得ることができ、中性子回折・散乱法が、磁性微粒子材料の開発の指針を立てる上で、有用な情報を与えることが確認できた。

参考文献 [1] T.K. Kim and M. Takahashi, Appl. Phys. Lett. 20 (1972) 492.

垂直磁化膜および磁性ナノ結晶の磁気ドメイン解析

利用者 ○今瀬 肇¹、西原 美一²、岸本 幹雄³

所属 ¹茨城県企画部、²茨城大学、³日立マクセル（株）

1. 概要および目的

Fe₁₆N₂を主成分とする球状Fe-N微粒子は、優れた磁気記録特性を有することから、高密度磁気記録テープの新材料として企業による研究開発が進められている。このFe-N微粒子の表面は、酸化および焼結防止のために、非磁性ラミネート層でコーティングされている。この表面非磁性層の厚さの最適化は、磁気テープの記録特性を最大化する上で、重要な課題である。そこで、我々は、これまでに平均粒径20nm以下の球状Fe-N微粒子の表面非磁性層の厚さを定量的に評価することを目的として、0.1 < q [nm⁻¹] < 1の範囲で、偏極中性子小角散乱実験を行ってきた^[1]。得られた結果をコアシェル構造モデルで解析した結果、q > 1 nm⁻¹の領域に、微粒子の表面構造を反映した特徴的な散乱プロファイルが現れることが示唆された（図1）。このq範囲のデータを取得・解析することにより、より精度良く、表面非磁性層の構造に関する情報が得られると考えられる。そこで、今回、表面処理方法の異なる2種類のFe-N微粒子について、0.15 < q [nm⁻¹] ≤ 2の範囲のデータを取得することを目指して、偏極中性子小角散乱実験を行った。

2. 実験条件

測定条件を以下に示す。

- ・試料：M2およびM6
- ・中性子波長：4.34 Å
- ・カメラ長L2：2.406 m

3. 実験および解析結果

測定結果の一例を図2に示す。全試料について、図1に示したfitting結果より示唆される散乱強度の変化がHigh-q領域で観測された（図2）。

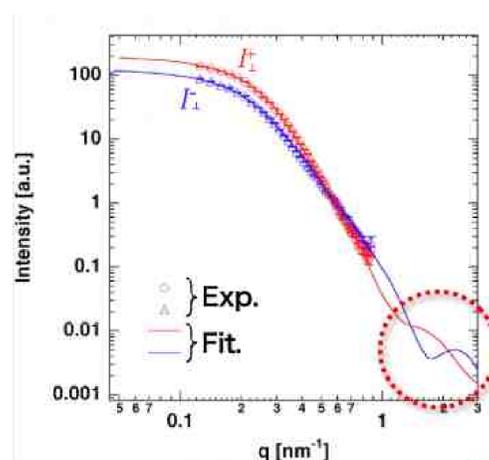
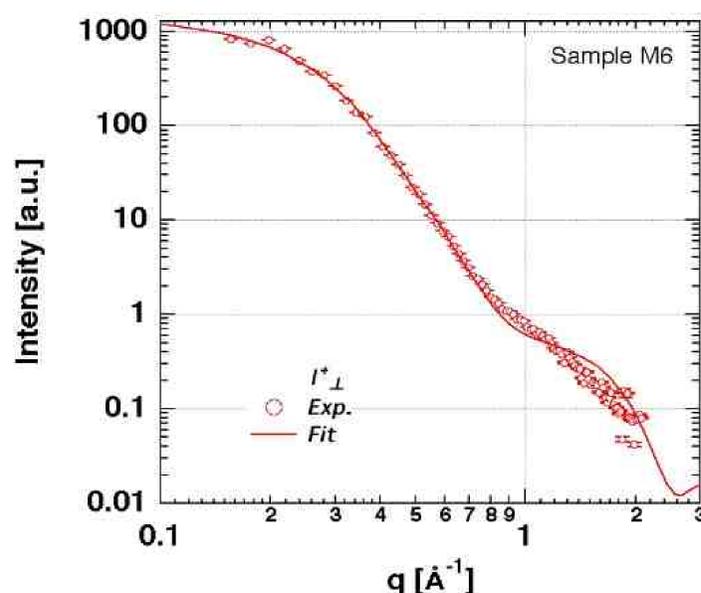
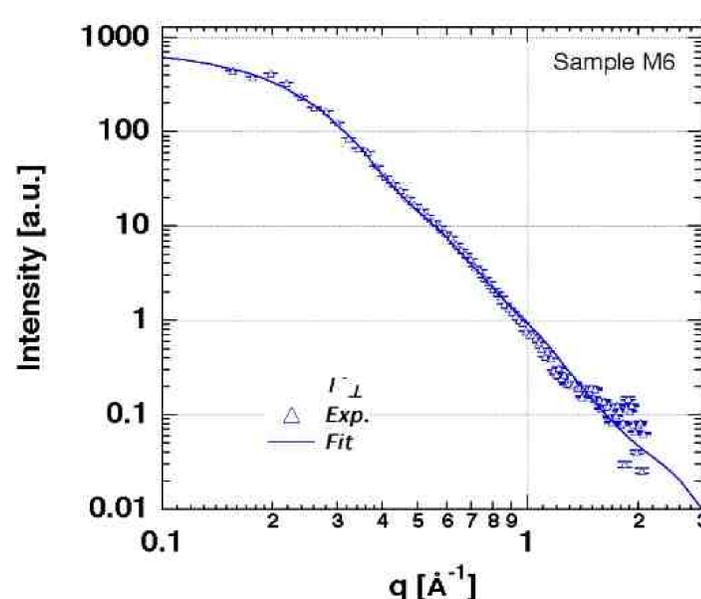


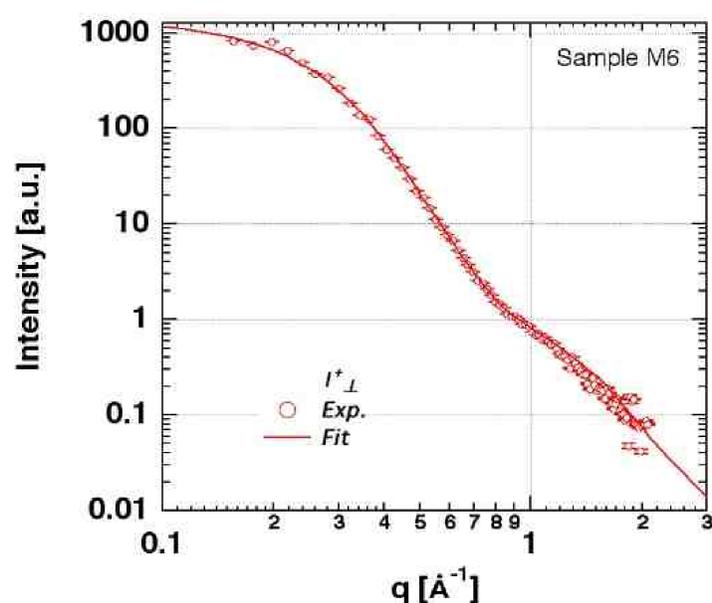
図1 I vs. q



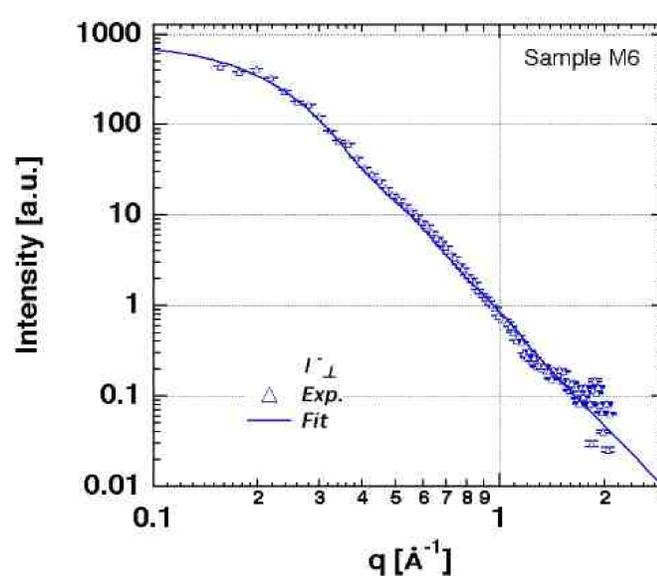
(a) Up spin, Old Model



(b) Down spin, Old Model



(c) Up spin, New Model



(d) Down spin, New Model

図2 M6データのFitting結果。(a)(b) ; old model、(c)(d) ; New model

3. 1 解析モデルについて

これまで、Fe-N微粒子の小角散乱データは、以下のコアシェル構造モデル（以降、Old modelと呼ぶ）を用いて、解析を行ってきた。

i) Old Model

- ・粒径分布 $f(r)$ が正規分布に従う。
- ・表面非磁性層は、粒径 r に依存せず、一定の厚さ Δr_s を持つ。
- ・コア部分、シェル部分の核散乱長密度は、理論値を仮定した。
- ・Fe原子の磁気モーメントは、bccバルクFeの磁気モーメントの値を仮定した。

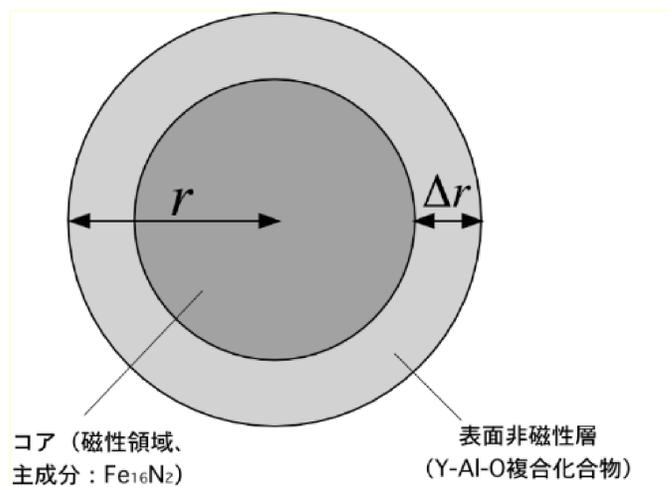


図3 Fe-N微粒子のコアシェル構造モデルの概念図

そこで、このOldモデルを用いて今回のデータを解析した結果を図2(a),(b)に示す。解析の結果より、high-q側の振る舞いをあまり良く再現できない傾向があることが分かった。そこで、解析モデルの再検討し、新しい解析モデルを考えた。この新しいモデル（以降、New modelと呼ぶ）では、試料の作成方法も考慮し、コアの磁性領域の体積と表面非磁性層部分の体積の比が一定になるようにした。

（New modelでは、表面非磁性層の厚さが粒径に依存する。）New modelを用いた解析結果を図2(c),(d)に示す。図より、Old modelよりNew modelの方が、全体的に実験結果を良く再現することが分かった。また、比較のため、それぞれのモデルを用いて得られた表面非磁性層の厚さを表1にまとめて示す。

表1 偏極SANSの実験結果より求めた表面非磁性層の厚さ Δr_s

Sample	Old Model	New Model
M2	3.4nm	3.6nm
M6	2.8nm	3.1nm

※補足：表1のOld modelの解析結果は、過去に測定した $0.1 < q \text{ [nm}^{-1}] < 1$ の範囲のデータについて、Old modelを用いて解析した結果である。表1のNew modelの解析結果は、今回測定した $0.15 < q \text{ [nm}^{-1}] \leq 2$ の範囲のデータについて、New modelを用いて解析した結果である。

4. まとめ

今回、Fe-N微粒子について、 $0.15 < q \text{ [nm}^{-1}] \leq 2$ の範囲で、統計精度の良いデータを取得することが出来た。得られた結果について、磁性コアの体積と表面非磁性層の体積の比が一定となるモデルを考え解析した結果、実験データを良く再現できることがわかった。今後、作製条件の異なる試料について同様の解析を行い、解析モデルの妥当性について評価する。また、垂直磁気記録型ハードディスク膜の小角散乱実験を行い、完全消磁状態での磁気相関長の評価を試みる計画である。

参考文献

[1] 菊地、他：日本中性子科学会 第7回年会

垂直磁化膜および磁性ナノ結晶の磁気ドメイン解析

利用者 ○今瀬 肇¹、岸本 幹雄²、栗野 博之²、西原 美一³、

所属 ¹茨城県企画部、²日立マクセル（株）、³茨城大学

1. 概要および目的

現在、コンピュータの主記憶媒体として、垂直磁気記録型ハードディスクが主流となっているが、さらにその磁気記録密度の高密度化を目指した開発研究が進められている。しかし、その開発研究を進める上で、磁性層の磁気クラスターサイズを定量的に評価できていないため、磁気クラスターサイズと媒体ノイズの相関関係が明らかになっていないという問題がある。この磁気クラスターサイズに関する定量的な情報は、今後の高密度垂直磁気記録型ハードディスクの開発研究において、重要な知見になると考えられる。そこで本研究では、中性子小角散乱法を用いて、製膜後の垂直磁気記録型ハードディスク内部の磁気相関長の評価を試みた。垂直磁気記録媒体の磁性層の厚さは非常に薄く、十数ナノメートル程度である。よって、通常の中性子散乱の解析能力では、その磁気シグナルが微弱なため捉えることが不可能である。そこで、本研究では、中性子透過性能の良い単結晶シリコンウェハー上に、垂直磁気記録膜を製膜し、全磁性層の厚さが1ミクロン以上になるまで、試料を積層して、中性子小角散乱実験を行った。以下、実験方法と結果について記す。

2. 実験条件

今回、以下の2種類の試料について、中性子小角散乱実験を行った。

- ・ 試料1：Si sub./SiN(5nm)/Pt(5nm)/Ru(25nm)/Co₇₄Pt₁₆Cr10-SiO₂(6mol%)(16nm)/SiN(10nm)
- ・ 試料2：Si sub./SiN(5nm)/Tb₂₁Fe₆₈Co₁₁(2400nm)/SiN(10nm)

実験には、日本原子力機構の中性子小角散乱装置SANS-J-IIを用いた。試料1は128枚、試料2は16枚積層して、試料膜面に垂直に非偏極中性子ビームを照射した。用いた中性子の波長は、6.5Åで、試料-検出器間距離 L_2 は、3mと10mの2条件で実験を行った。今回、まず製膜後の試料を磁性体等に近づけないように配慮し、ゼロ磁場中で、中性子小角散乱実験を行った。次に、試料膜面に対して、平行に0.8Tの磁場を印可し、核散乱と磁気散乱成分を分離した。

3. 実験および解析結果

試料1の中性子小角散乱強度を図1に示す。図1は、印加磁場方向と平行な散乱角領域の動径平均値である。まず、Si基板のみの場合と比較して試料がある場合、その散乱強度に有意な違いが観られた。また、印加磁場が0Tと0.8Tの場合についても違いが観られた。試料1は、0.8Tの磁場で磁化は飽和するため、0.8Tの磁場印加時に観られた $q=0.012\text{Å}^{-1}$ のピークは(図1(b))、核散乱に依るものであり、グレイン間距離を反映するものと考えられる。その q のピークの値 q_{peak} よりグレイン間距離を求めると、 $d=2\pi/q_{\text{peak}}\sim 510\text{Å}$ となった(図1(b))。次に、印加磁場0Tのデータから0.8Tのデータを差し引いて、磁気散乱成分のみを抽出し、長距離のスピ揺らぎを表すOrnstein-Zernike型散乱関数：

$$I(q) = I(0)/(1 + \xi^2 q^2)$$

を用いて解析を行った。ここで、 ξ は磁気相関長を表す。解析の結果、磁気相関長はとなった(図2)。解析より得られた磁気相関長はグレイン間距離の約3倍であることから、最近接グレイン間距離の約3倍の距離に測定結果の一例を図2に示す。全試料について、図1に示したfitting結果より示唆される散乱強度の変化がHigh- q 領域で観測された(図2)。渡って、磁気相関があることが示唆された。一方、試料2については、基板のみの場合と試料ありの場合で、散乱強度に有意な差が観られなかった(図3)。この結果より、試料2については、今回測定した q 範囲に対応する空間スケール(約10~200nm)において、散乱長密度の揺らぎがない、すなわち、核および磁気構造的に、均一な状態であると考えられる。

4. まとめ

垂直磁気記録型ハードディスクの中性子小角散乱実験を行った。その結果、試料1のCoPtCo系試料については、核および磁気散乱を観測することができた。解析の結果より、CoPtCo系試料内部の磁気相関は、約1500Åであることが示唆された。一方、試料2のTbFeCo系試料については、今回、核及び磁気散乱とも、観測することが出来なかった。これは、試料2が、今回測定した q 範囲において、核および磁気構造的に均一であるとためであると考えられる。

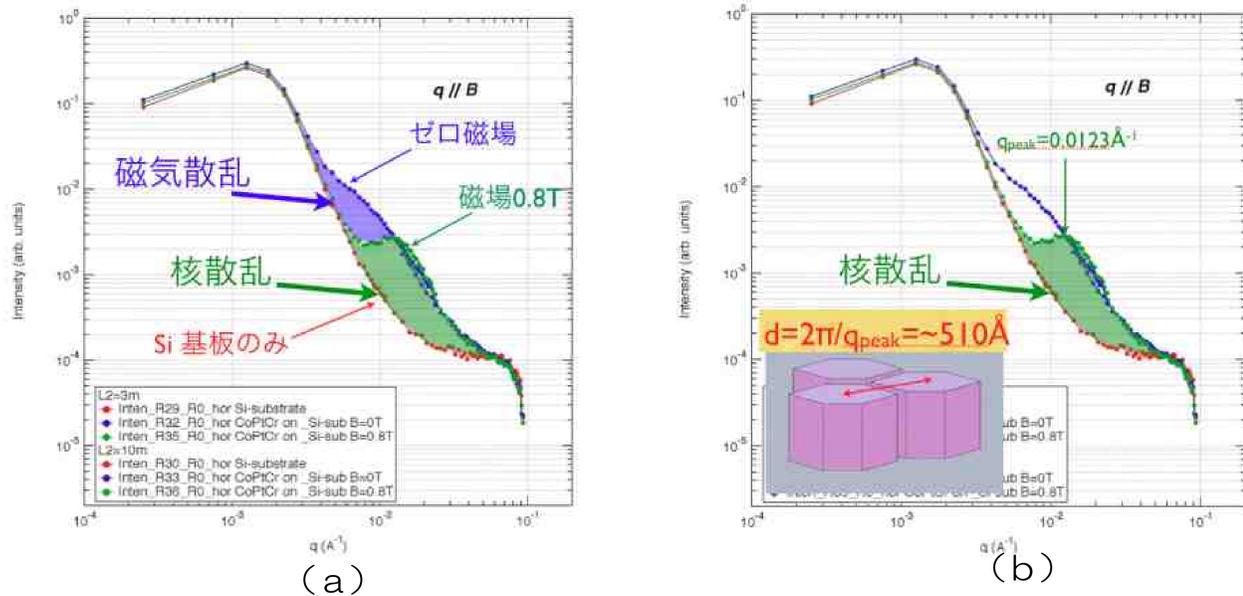


図1 Intensity vs. q . 試料1.

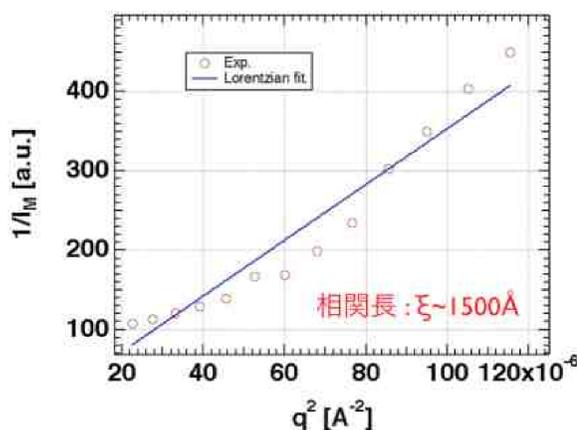


図2 $1/I_M$ vs. q^2 , 試料1.

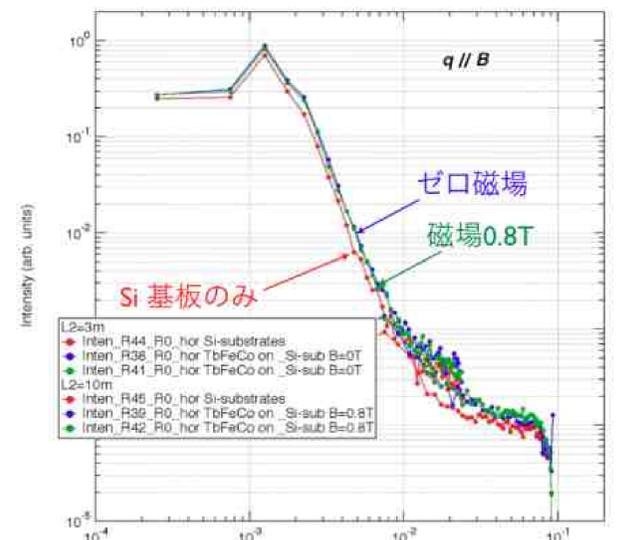


図3 Intensity vs. q . 試料1.

垂直磁化膜および磁性ナノ結晶の磁気ドメイン解析

利用者 ○今瀬 肇¹、高山 定次²、栗野博之³、西原美一⁴

所属 ¹茨城県企画部、²核融合研究所、³日立マクセル（株）、⁴茨城大学

1. はじめに（背景、目的）

マイクロ波（波長0.1 mm – 1 m, 周波数0.3 GHz – 300 GHz）による物質加熱というものは、無機ではセラミック焼成、粉末冶金、そして近年ではナノ・マイクロスケールの機能性材料の生成に、有機においても各種高分子系の分解・合成に応用されてきている。その歴史は、1960年代に、誘電体であるセラミックスのマイクロ波加熱から始まった。1999年には、ペンシルバニア大学のRoy教授らによって、マイクロ波による粉末金属の焼結がNatureに報告された。それ以降、電磁波と導電性粒子の作用について、多くの研究成果が発表されている。その一つに磁鉄鉱（四酸化鉄）をマイクロ波の磁界で加熱すると非晶質化することがペンシルバニア大学のグループの報告がある。ドイツのカールスルーエ研究所において高山らは、通常の連続した金属では表皮効果のため、数ミクロンを超える深さにまで電磁波が浸透することは出来ないが、粉末金属・金属酸化物ではマイクロ波が内部に浸透可能な事を、世界で初めて実証した。実証実験は、銅粉または鉄粉を冷間プレスした試験体に1mmの穴を穿け、熱電対を試験体の中心に挿入し、試験体の中心温度と表面温度を測定した。その結果、マイクロ波を照射すると、圧粉体の内部温度が表面より速く上昇した。成形密度が50%以下の銅の場合、焼結が始まるまでは、僅か4mmの間隔で内部温度が表面温度よりも約100°C高くなった。焼結が始まると表面温度の方が高くなるので、試料表面からの放射冷却の影響ではなく、電磁波エネルギーが高熱伝導性材料である銅の熱伝導を凌いで局所加熱されたと考えられる。磁性体である鉄系試料の場合、導電体である銅の結果を上回る成形密度75%でも、マイクロ波が試料内部に透過した。これら一連の実験は、電界は電子を加速するが、磁界は渦電流を発生させるか、電子のスピンに直接作用している可能性を示していると考えている。本研究では、これらの作用を解明することと、電磁波による非平衡反応場で創成された磁性ナノ結晶のミクロな磁気構造解析を行うことを目的とし、磁鉄鉱をマイクロ波の最大電界と最大磁界で加熱し、そのマイクロ波印可下での磁気特性をTAS-1を用いて観察した。

2. 実験方法

シングルモード共振器をJRR-3（日本原子力開発機構）のTAS-1（三軸型中性子分光器）に設置し、結晶構造及び磁気特性のその場測定を行った。今回用いた粉末は高純度化学社製の磁鉄鉱粉末（粒径2 – 5 μm, 純度99.9%）を使用した。温度測定は、サンプル端面から放射温度計を用いて行った。放射温度計はジャパンセンサー社製のFTZ6（R220-50L22, 電子冷却InGaAs, 観測温度範囲：220 °C – 1700 °C, 検出波長：1.95 – 2.5 mmスポット径：としてグルコース（和光純薬製）を用いた。10φのバナジウム管に試料を詰め、室温で測定を行った。波長：2.357Å、アナライザーによって弾性散乱回折、また偏極中性子を用いて弾性散乱回折を行った。動作距離500 mmにおいて3 mm）である。測定は、マイクロ波磁場加熱下で一定温度に保持し、直流外部磁場のon-offを交互に行いながら、そのときの中性子強度を検出器の角度を変えながら測定した。図1に用いたシングルモード共振器を示す。シングルモード共振器内部はターボポンプで10⁻⁴ Torrの真空に保持した。図2に外部磁場マグネットを示す。1テスラーの磁場で測定を行った。



Fig.1 The picture of single mode cavity



Fig.2 The picture of TAS-1

3. 実験結果（図表を含めて）

図3(a)に400°Cにおけるマグネタイトの(1 1 1)面の中性子回折の測定結果を示す。外部磁場のon-offで中性子強度に大きな違いが見られた。一方、キュウリー温度付近である600°Cでは、外部磁場のon-offによる中性子強度の優位な差は見られなかった。その結果を図3(b)に示す。また加熱前後でマグネタイトに変化は見られなかった。

4. まとめ

今回、シングルモード共振器を用いた中性子回折のその場計測に成功した。ナノ構造作製の新しい手段を開発することを目指し、さらに磁場と電場の比較などの詳細な実験を行う手がかりを得ることができた。

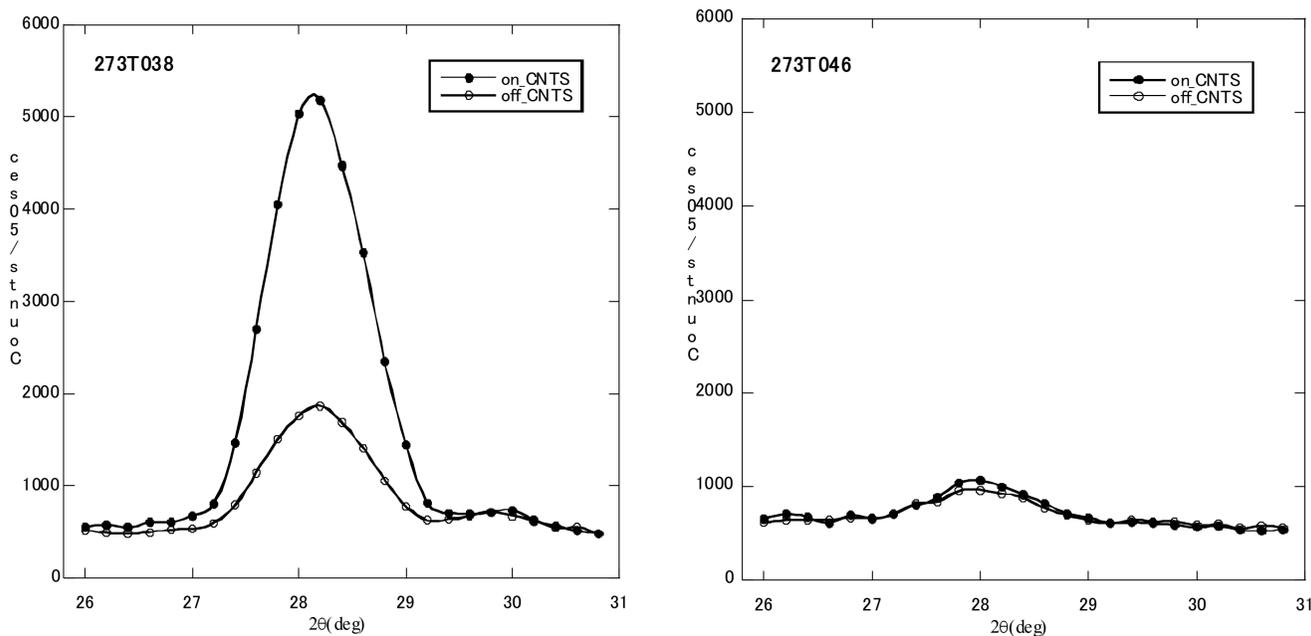


Fig.3 The polarized neutron scattering profile at (a) 400°C and (b) 600°C

工業材料の介在物、キャビティ及び 第2相粒子定量測定法の開発

利用者 ○今瀬肇¹、大沼正人²、韋富高²、津崎兼彰²、友田陽³

所属 ¹茨城県企画部、²(独)物質・材料研究機構、³茨城大学

1. はじめに

鉄鋼材料をはじめとする構造材料は2種類以上の異なる相を含む複相材料であることが多く、その複相組織がどのような平均スケールと量で分布しているかは材料特性を決定する重要なパラメータである。電子顕微鏡をはじめとする種々の直接観察法による微細組織のキャラクタリゼーションでは構造体を構成するような大きな領域の平均スケールを高精度で得ることは困難である。これに対して、金属材料に対して大きな透過力を有し、数nm~数mmのスケール領域を逆空間情報として与える中性子小角散乱法は大領域の平均スケール評価に最適な手法のひとつである。本研究課題では、現在、金属材料研究において必要とされているミクロンスケールの介在物、ナノスケールの析出物および析出物界面への軽元素の偏析などの評価を研究課題とした。

これらのうち今回のトライアルユースで行なった研究は鉄鋼材料中のナノ析出物による水素トラップサイトの検討である。鉄鋼中にわずかに存在する水素は応力集中部、表面あるいは結晶粒界に偏析し、脆性破壊の原因となる。この水素脆性は、特に高強度鉄鋼材料において大きな問題となっており、その抑制対策としてナノスケールで分散した炭化物に水素をトラップさせ、脆性破壊の起点となる場所へ移動可能な水素量を低減する研究が物材機構で行なわれてきた[1]。各種の検討結果から水素のトラップサイトとしてナノ炭化物の界面への偏析が有力視されつつある。しかしながら水素の直接観察はいずれの手法においても困難であるため、界面偏析がプロファイル形状の変化として観測される中性子小角散乱法により水素トラップサイトの検討を試みた。

2. 実験方法

試料は97.56wt%Fe-0.05wt%C-0.39wt%Nb-2.0wt%Ni合金を1350°Cで15時間の溶体化処理を行なった試料を600°Cおよび700°Cでそれぞれ3時間の熱処理を行ない、ナノスケールのNbC相を分散析出させたものである。これに電解チャージ法により水素をそれぞれ9wtppm、4wtppm程度までチャージした合金とチャージしていない合金の4種類を測定した。中性子散乱測定は日本原子力研究機構SANS-Jを用い、カメラ長3m、室温、1T磁場中で測定した。水素チャージ試料は水素の脱離を抑えるために測定前後は液体窒素中に保管した。測定中にはある程度の脱離が進行すると考えられる。測定後に残留水素量を分析した結果はそれぞれ6wtppm、2wtppmであった。

3. 実験結果

実験結果を図1(a)に示す。試料は強磁性であるため、磁区構造を反映した磁気散乱が出現する。これは微細構造と必ずしも一致しないため、微細構造を直接反映した核散乱と磁気散乱を分離する必要がある。このため測定は飽和磁場(～0.2T)以上の磁場(1T)を印加して測定した。この結果、印加磁場に平行な方向には核散乱のみの寄与が出現し、垂直な方向では核散乱に加え、磁気散乱の寄与が最大となる。このため、図中では平行方向をnuclear(核散乱の意味)、垂直方向をnuclear+magnetic(核散乱+磁気散乱の意味)として表示した。図1(a)に示した通り、観測q範囲全領域で水素チャージ量が多い600°C熱処理合金はチャージしていない試料に較べて大きな強度を示した。

図1(b)に600°C熱処理材の水素チャージ材と非チャージ材の散乱強度の差のプロファイルを示す。このように散乱強度の差にはq依存性が見られ、水素(H)による非干渉性散乱起源では説明できない。両方向での差がほとんどないことから核散乱起源であることも推測される。これらのことから、水素偏析によるプロファイル変化を捉えている可能性が高い。チャージ量が少ない700°C試料では差が不明瞭であるものの、水素チャージ材においてhigh-q側で強度が高い傾向が見られた。

今回の実験では水素チャージ材と非チャージ材をそれぞれ別の試料で測定した。今後は同一試料で水素チャージ状態での測定と脱利後の測定を行ない、この観測結果の検証を行なう予定である。

文献：F.G. Wei & K. Tsuzaki Metal.& Mater. Trans., 37A(2006), 331-353

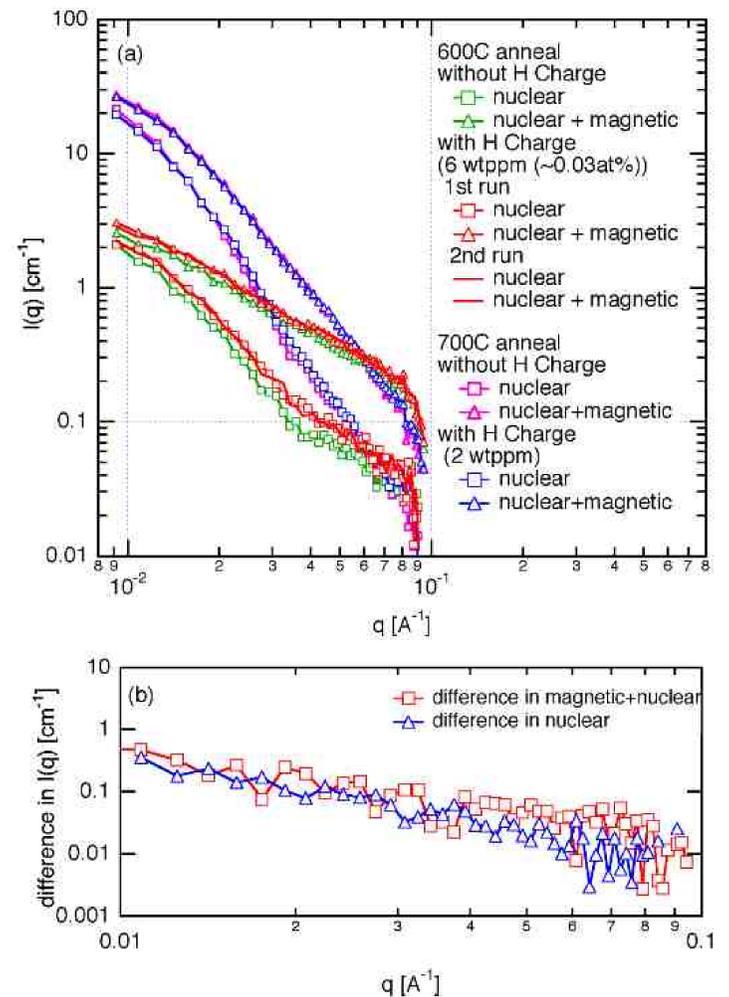


図1 (a)600および700°Cで熱処理したNbCを含む合金の中性子小角散乱プロファイル (b)600°C熱処理を行なった水素チャージ材と非チャージ材の差のプロファイル

皮膚角層細胞間脂質がつくる ラメラ構造中の水層の解析

利用者 ○華房正芳¹、國沢直美¹、太田昇²、高橋浩³、小幡誉子⁴、八田一郎⁵
所属 ¹(株)資生堂、²JASRI、³群馬大学、⁴星薬科大学、⁵福井工業大学

【目的】

角層細胞間脂質は、皮膚バリア機能に重要であり、薬剤の透過や水分保持の制御を行っている。哺乳動物の角層細胞間脂質のラメラ周期には13 nm（長周期ラメラ構造）と6 nm（短周期ラメラ構造）の2つがあり、短周期ラメラ構造は水分量の増加とともに周期が長くなることが報告されており、疎水性および親水性物質の角層内透過経路に関連していると考えられる。しかし、ヒトの角層においては、我々がこれまでに行ってきたX線回折では、種々の解析を行うための十分な回折が得られていない。そこで、中性子散乱で重水を用いてコントラストを強調し、生体の恒常性維持に欠かせない“水”とラメラ構造の関係の解明、具体的には、ラメラ構造での水分子の分布、存在位置を明らかにすることにより、皮膚バリアー機能の分子メカニズムを探ることを目的とする。

【実験方法】

角層への水の適用：所定の重水比割合（重水／軽水の割合＝1.0、0.8、0.6、0.4）に調整した水に既知質量の乾燥ヒト角層を浸漬し、2時間、37℃で静置してから20%水分量に調整した。また、所定の重水比割合に調整した大過剰の水を測定8時間前に加えて、水と角層が十分に存在する状況にし、中性子散乱測定を実施した。

中性子散乱測定：日本原子力研究開発機構SANS-Jにおいて中性子小角散乱測定を行った。測定条件はカメラ長2.5 m、波長0.45 nm、カメラアングル4℃で、およそ $q = 2 \text{ nm}^{-1}$ の広角までを計測した（ $q = (4\pi/\lambda) \sin(2\theta/2)$ 、 λ ：波長、 2θ ：散乱角）。試料温度は室温、露出時間2 hr/1 sample。試料量約30 mgを角層細胞の方向がランダムになるように細かい切片にし、1 mm厚のシリコン板をスペーサーにして石英ガラスで挟み込んだ。

【結果と考察】

Fig.1に重水比割合を変えた水に8時間浸漬した角層の中性子散乱曲線を示す。重水比率の変化とともに、 $q = 0.5 \text{ nm}^{-1}$ の強度が変化した。すなわち13 nmの長周期ラメラ構造に水が含まれていることが示唆されるデータとなった。水分量20%の試料も散乱曲線の強度は低いがほぼ同じ結果であった（図省略）。この結果は、これまでのX線回折実験や中性子散乱実験の文献との結果とも異なる。

今回は、広角領域までの計測を試みてカメラアングルを変更したため、ビーム中心が検出器の中心から大幅に移動し、簡単な円環積分ができず、再解析をしている。また、結論を出すためには、1試料のみでなく、再測定や、実験条件を変えた再実験が必要であると思われる。しかし、本実験において、ヒト角層で中性子散乱実験を行い、非常に貴重な測定結果が得られた。

中性子散乱実験の実施にはJAEA小泉智主任研究員、増井友美研究員に多大なるご協力を頂きました。

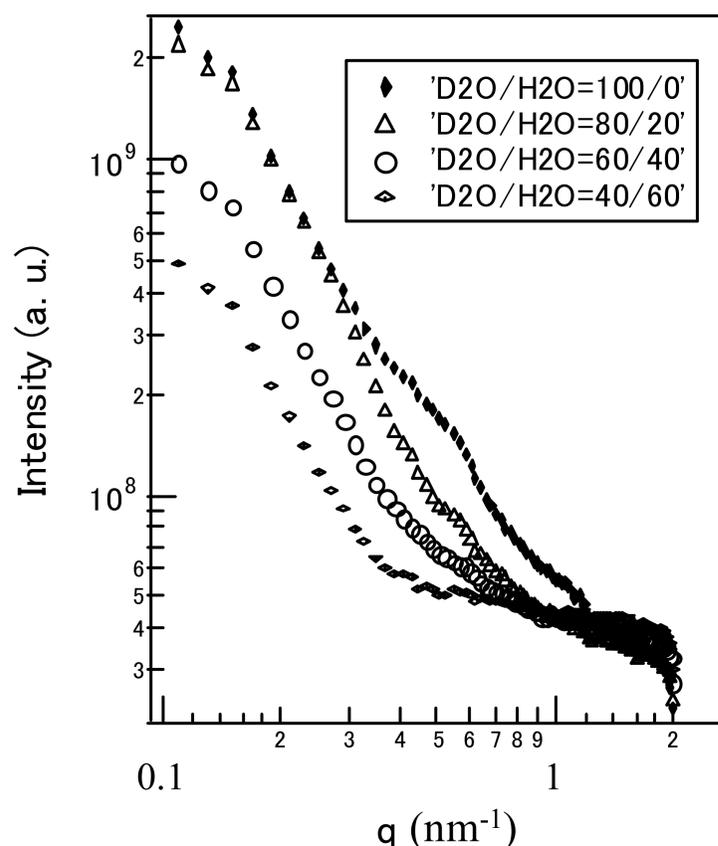


Fig.1 The diffraction curves of human stratum corneum at various D₂O/H₂O ratios. (Water exposure time was 8hr.)

メソポーラスシリカ水熱合成反応のin-situ

中性子散乱による反応機構解明

利用者 ○越村伸夫、野間敬、伊藤英之助、渡辺智大

所属 キヤノン株式会社

1. はじめに

界面活性剤の自己組織化によるメソポーラスシリカ膜は、その高い透過性やマクロスケールでの周期構造により、将来の電気、光学的分子デバイスとして期待されている。最近になって、Miyataらは、3次元ヘキサゴナル構造（空間群：P63/mmc）を持つメソポーラス構造を持つ薄膜の合成に成功し、その形成モデルとして2次元ヘキサゴナル構造が比較的早い段階で3次元ヘキサゴナル構造へ転移すると考えた。昨年度、SANS-J-IIにて、水熱合成による溶液中でのメソポーラス薄膜形成過程を、中性子小角散乱を用いてその場観察を行なった。その結果、水熱反応スタート後、メソ構造に起因する散乱ピークが発達していく様子が観察できたが、溶液からの影響も大きく残っていることがわかった。以上の結果を考慮し、本研究では、反应用石英ガラスセルの設計見直しをし、基板枚数も増やすことにより、溶液からの散乱を低減させ基板上に形成されたメソポーラス構造体をより精密に測定を行なうことを目的とした。

2. 実験方法

実験は原研JRR-3のSANS-J-IIで行なった。波長は0.65nmを用いて、サンプル検出器間距離2.35mでqレンジ $0.14\text{nm}^{-1} \sim 1.16\text{nm}^{-1}$ の範囲で測定を行なった。ポリイミド塗布ラビング処理した200mm厚のシリカガラス基板を従来の5枚から8枚に増やし、未処理のガラス基板をスペーサーと導入してセル中の空間体積を小さくした。ビーム径8mmであることを考慮し、十分な散乱強度が得られるように、反应用石英セルサイズを10mmx10mmx45mmに拡大し、このセルにガラス基板を立てて設置した。前駆体溶液は、界面活性剤Brij56 0.012、Brij58 0.006、テトラエトキシラン 1.0、重水 396、塩酸 12.2のモル比で混合したものをを用いた。測定温度は、60°Cとした。

3. 実験結果

60°Cで水熱合成反応をスタートしたところ、開始後8分間は変化があまり見られず、low-q側の溶液散乱（図1）によるブロードバンドが出現した。その後、9分後から20分後にかけては、図2に示すように、low-q側にあった散乱強度が激減し、 $q=1.05\text{nm}^{-1}$ （周期6.0nm）に鋭いピークが現われはじめた。その後も測定を続けたが、図3に示すように、 $q=1.05\text{nm}^{-1}$ （周期6.0nm）のピークはさらに鋭く安定したピークとなり、変化はほとんど見られなくなった。反応終了後、シリカガラス基板をセルから取り出し測定したが、前回の実験時には確認できた基板上のメソ構造体に起因する2次元散乱パターンは確認できなかった。別のシリカガラス基板のスタックを用いて測定も行なったが、結果は同じであった。

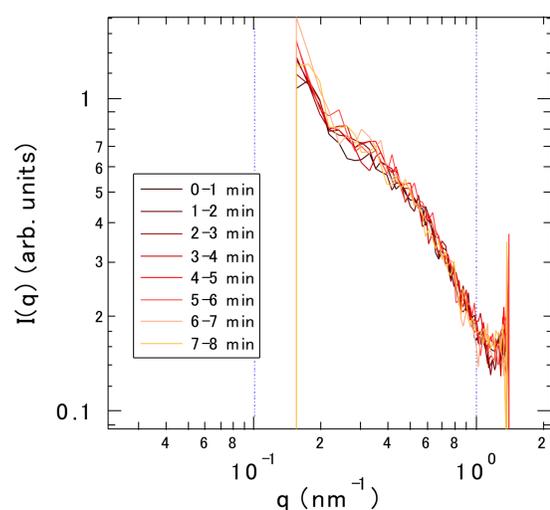


図1 反応開始から8分後までのqプロファイル変化

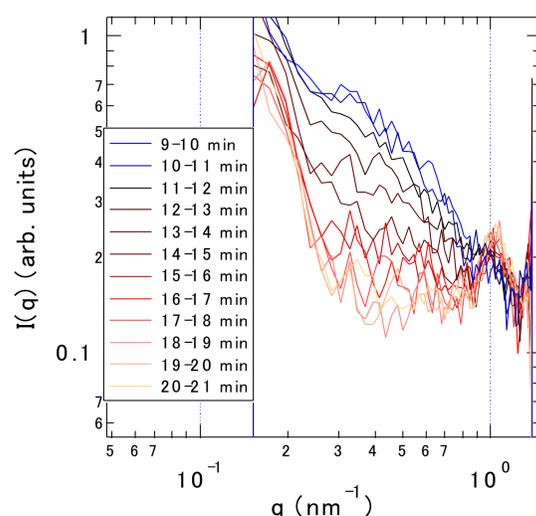


図2 反応開始後9分～21分までのqプロファイル

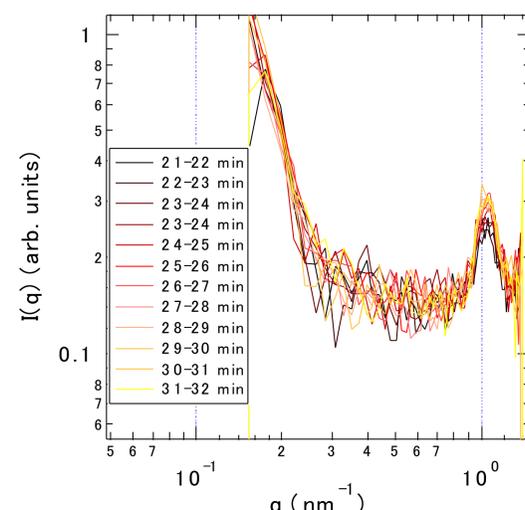


図3 反応開始から8分後までのqプロファイル変化

4. まとめ

本実験では、基板上に形成されたメソ構造体の散乱を得ることはできなかったが、溶液中に浮遊するポーラスシリカの形成過程を時分割で測定する事に成功した。今後は、基板のラビング処理を再度行ない、本実験で得られたポーラスシリカの散乱プロファイルを参照データとし、基板上に形成されるメソポーラス構造と溶液中に浮遊するポーラスシリカを区別する方法を検討する必要がある。

【参考文献】 Miyata et al., Nature Materials, 3, 651 (2004)

SANSによるペプチド両親媒性分子ミセル構造解析

利用者 ○坂本直紀、島田（月森） 智子
 所属 旭化成株式会社

1. はじめに

界面活性剤が自己組織化により形成する紐状ミセルは、そのnmレベルの構造や物理物性（粘度等）により種々の応用が期待され、非常に興味深い。

我々は界面活性剤として親水基がペプチドであるペプチド両親媒性分子（ポリペプチドとアルキル鎖のブロックコポリマー）を用いて研究を行っている。今までの研究により、このペプチド両親媒性分子がある条件で経時的にそのペプチド部分の二次構造を α -ヘリックスから β -シートへと転移させると同時に、そのミセル構造を球状から紐状へと転移させることが示唆された（図1）。

ミセル構造については凍結TEMやAFMを用いて解析を行っていたが経時的な情報が得られない、*in situ*での正確なミセルの直径が求められない等の課題があった。そこで今回、小角中性子散乱（SANS）を用いて*in situ*測定し、ミセル構造転移のメカニズムを明らかにすることを試みた。

2. 実験方法

試料：ペプチド両親媒性分子はペプチドの固相合成法を応用してペプチドのN末端にアルキル鎖を結合し、合成後HPLCにより精製した。

試料調整：上記ペプチド両親媒性分子を水系バッファーに溶解した。

測定：本系は様々な方法で転移を起こすことができるが、今回は温度ジャンプ（T-jump）により転移を誘起し、その構造変化をSANSにより追跡した。室温において試料溶液を厚み10mmの石英製セルにセットし、これを中性子ビーム軸上に設置された44.8°Cのヒータブロックに移すことでT-jumpを行った。T-jump後は時分割測定により散乱変化を追跡した。カメラ長は2.5m。得られた散乱プロフィールには空セル散乱補正、絶対強度補正を施した。なお、測定は日本原子力研究開発機構SANS-Jにおいて実施した。

3. 実験結果

図2に室温から44.8°CにT-jumpした後の散乱プロフィールの変化を示す。横軸は散乱ベクトル q の絶対値。時間と共に小角領域における散乱プロフィールが増加し、構造が変化している様子が捉えられている。T-jump後の散乱プロフィールから求めた小角領域の積分散乱光強度（ $0.15 < q < 0.3 \text{ nm}^{-1}$ ）、およびギニエプロットにより求めた慣性半径 R_g の時間変化を図3に示す。これによると、構造変化はT-jump後40000秒以上経過しても継続している。円偏光二色性（CD）測定によると50°Cにおける α -ヘリックスから β -シートへの転移は6000秒以内に終了していることから、図3はペプチドの二次構造転移終了後もミセル構造が変化し続けることを示唆している。このことはnmスケールのペプチド構造変化がhour~dayオーダーの時間スケールの構造変化と協同していることを示しており大変興味深い。

4. まとめ

SANSを用いることで、ペプチド両親媒性分子のミセル構造変化を*in situ*で捉えることに成功した。その結果、この変化はペプチド部分が α -ヘリックスから β -シートへ転移するのに要する時間よりもはるかに長い時間継続することが判明した。今後、この長時間変化がこういった構造変化によるものを明らかにすると共に、コントラストマッチを利用したミセル構造の詳細解析を行う予定である。

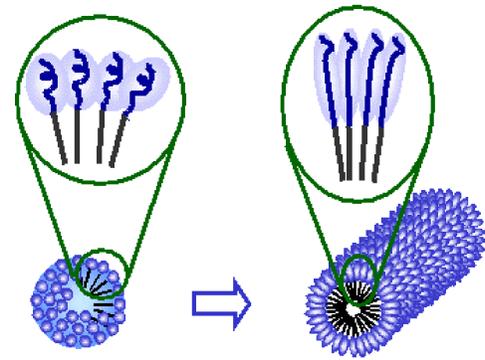


図1 ペプチド両親媒性分子の推定される構造変化（模式図）。ペプチドの二次構造転移（ α -ヘリックスから β -シート）とミセル構造の変化が協同的に起こる。

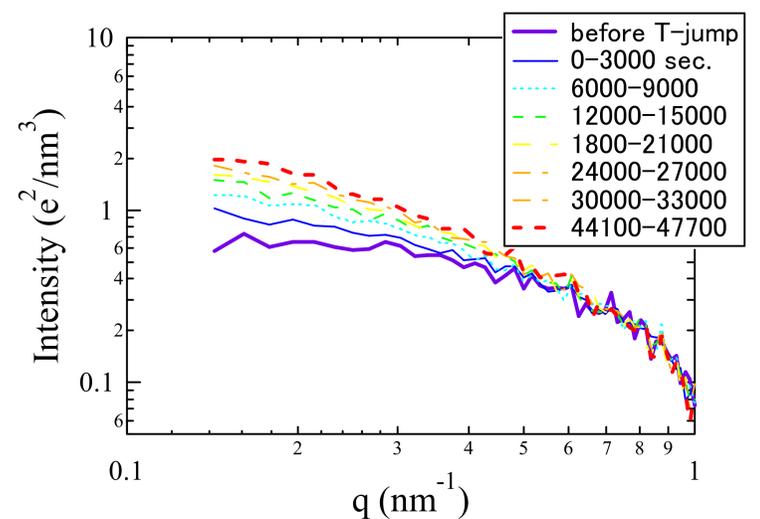


図2 室温から44.8°CにT-jumpした後のSANSプロフィールの変化

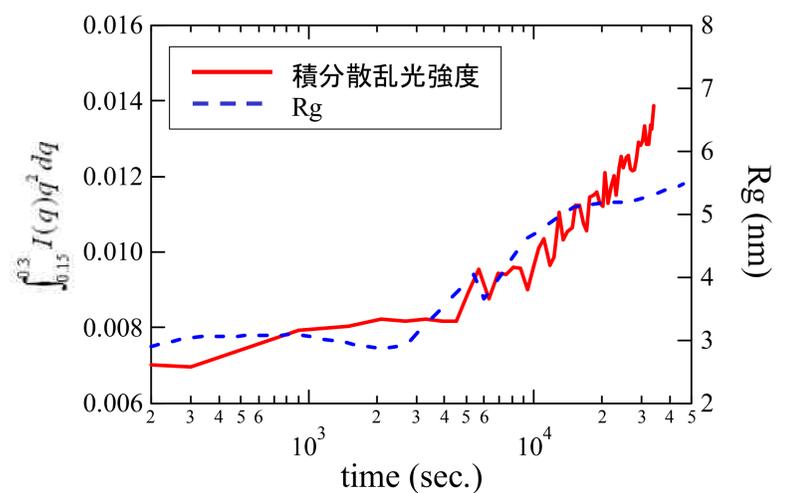


図3 T-jump後のSANSプロフィール求めたから小角領域（ $0.15 < q < 0.3 \text{ nm}^{-1}$ ）の積分散乱光強度、およびギニエプロットにより求めた慣性半径 R_g の時間変化

SANSによるペプチド両親媒性分子ミセル構造解析

利用者 ○坂本直紀、島田（月森）智子
 所属 旭化成（株）

1. はじめに

界面活性剤が自己組織化により形成する紐状構造は、そのnmレベルの構造や物理物性（粘度等）により種々の応用が期待され、非常に興味深い。我々は界面活性剤として親水基がペプチドであるペプチド両親媒性分子（ポリペプチドとアルキル鎖のブロックコポリマー）を用いて研究を行っている。これまでの研究により、このペプチド両親媒性分子がある条件で経時的にそのペプチド部分の二次構造を α -ヘリックスから β -シートへと転移することが判明した。そしてその際、より高次のナノ構造が球状から紐状になることが凍結TEMやAFMにより確認された。こうした結果から、ペプチドの α - β 転移により、図1のようなミセル構造変化が生じていると推定しているが、実際に紐状構造がcore-shell型のミセル構造を形成しているかどうかについては確認されていない。これまでの実験により、球状、あるいは紐状構造を小角中性子散乱（SANS）により観測可能であることは確認できたため、今回、溶媒の重水/軽水比を変えた溶媒系を用いて、コントラストバリエーション測定を行うことで、紐状構造の内部構造を明らかにすることを目指した。

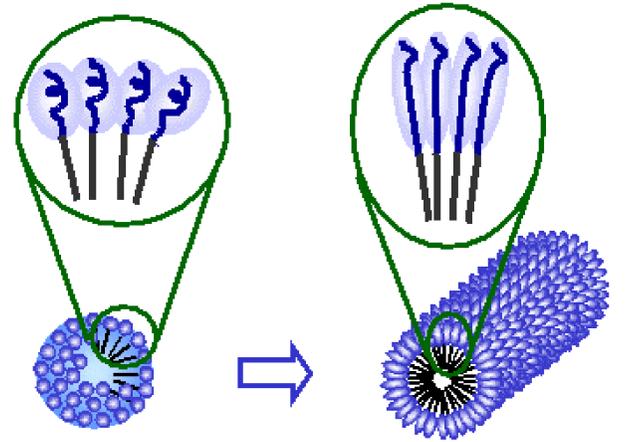


図1 ペプチド両親媒性分子の推定される構造変化（模式図）。ペプチドの二次構造転移（ α -ヘリックス \rightarrow β -シート）に伴い、ミセル構造の転移（球状 \rightarrow 紐状）が起これると考えられる。

2. 実験方法

試料：ペプチド両親媒性分子はペプチドの固相合成法を応用してペプチドのN末端にアルキル鎖を結合し、合成後HPLCにより精製した。
 試料調整：上記ペプチド両親媒性分子を水系バッファーに溶解した（固形分：1%）。この際、水には重水を使用した。
 測定：室温において試料溶液を厚み5mmの石英製セルにセットし、これ50°Cのヒータブロックで加熱することにより転移を誘起し、紐状構造を形成させた。構造転移後、温度：25°C、カメラ長：2.5m&6m、測定時間：3600秒の条件でSANS測定を行った。さらに、この溶液試料に対し、順次軽水を加えることで溶媒の重水/軽水比を変え、それぞれ同様の測定を実施した（但し、カメラ長は2.5mのみ）。得られた散乱プロフィールには空セル散乱補正、溶媒の非干渉性散乱補正を施した。なお、測定は日本原子力研究開発機構SANS-Jにおいて実施した。

3. 実験結果

図2に、T-jump前後における散乱プロフィールを示す。T-jumpにより構造が変化していることが分かる。これまでの検討より、球状から紐状構造への転移に対応すると考えられる。

T-jump後の溶液（溶媒：重水）に軽水を加えて測定を行った結果を図3示す。軽水添加量が増えると共に、固形分低下以上に散乱強度が低下していることが分かる。これらプロフィールに対し、core-shell型のシリンダー状構造の理論散乱式によりフィッティングを行った結果を合わせて図3に示している。図3を見ると、 $q > 0.2 \sim 0.4 \text{ nm}^{-1}$ のプロフィール形状、及び各プロフィールの散乱強度を比較的良好に再現できていることが分かる。ここには示していないが、core-shell構造ではなく、構造体内部が均一構造であると仮定してフィッティングを行うと、特に各プロフィールの散乱強度変化を全く再現することができなかった。このことから、転移後の紐状構造は図1に示したようにcore-shell型のミセル構造を形成していることが示唆される。なお、小角側で実測とフィッティングが背異しているのは、紐状ミセルの凝集が生じているためと考えられる。また、本解析では軽水による希釈により、紐状構造は変化せず、その数密度のみが希釈率に比例して低下すると仮定した。

4. まとめ

コントラストバリエーション法を用いたSANS測定により、転移後の紐状構造は図1に示したようにcore-shell型のミセル構造を形成していることが示唆された。今後、フィッティングの最適化を行い、正確な構造パラメータを求める予定である。

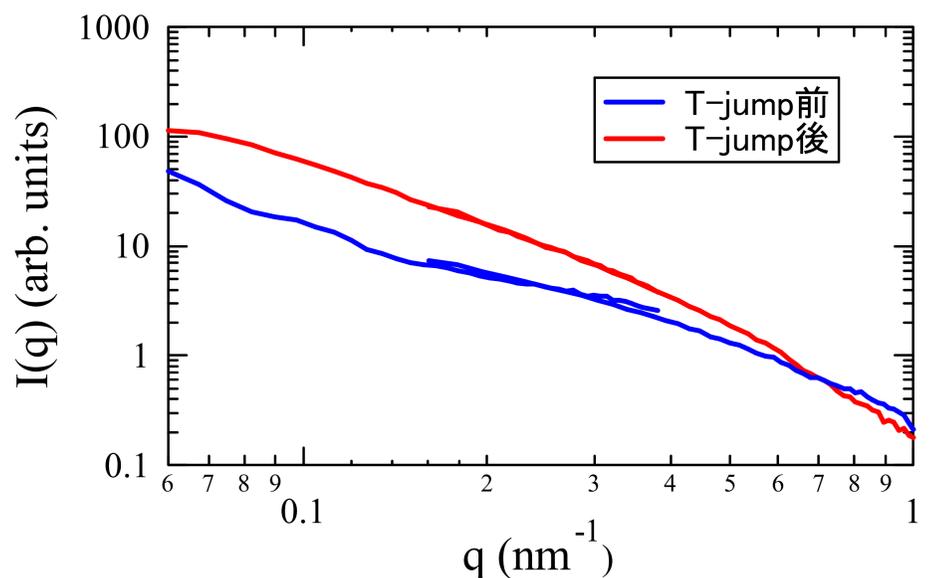


図2 T-jump前後における散乱プロフィール

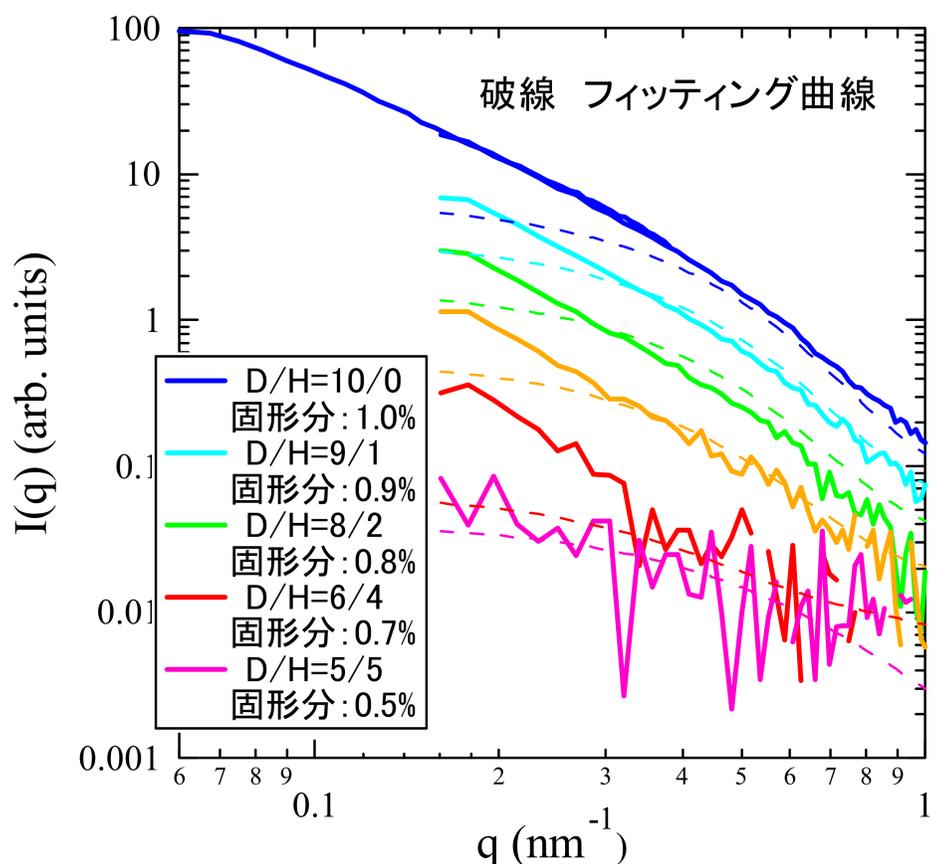


図3 紐状構造を形成している重水溶液（固形分：1%）を軽水で希釈した際のプロフィール変化図2 T-jump前後における散乱プロフィール

参考文献：

Shimada, T., Hotta, A. and Tirrell, M. (2006) *Polymeric Materials: Science & Engineering*, **94**, 90..

鋼中微細析出物・介在物の粒径分布精密測定

利用者 谷山 明、宮島 慎、○西 隆之
 所属 住友金属工業株式会社

1. はじめに

鉄鋼材料中の微細析出物・介在物は鋼の組織制御に有効であり、その粒径や量によりその効果に違いが出るため、その粒径分布と鋼の強度・靱性との相関を把握することが重要である。通常、析出物・介在物の粒径分布測定には、SEM・TEMを用いた直接観察や、電解抽出法により抽出された残渣を観察する方法が用いられているが、これらの方法では局所領域もしくは少量の残渣による評価であるという問題があり、よりバルク状態に近い試料を用いて評価できる手法が求められている。そこで、厚さ2~3mmの鉄鋼材料を十分に透過できる中性子小角散乱法を用いた微細析出物・介在物の粒径分布測定を行い、サブミクロンからナノスケールの粒子径の評価を試みた。

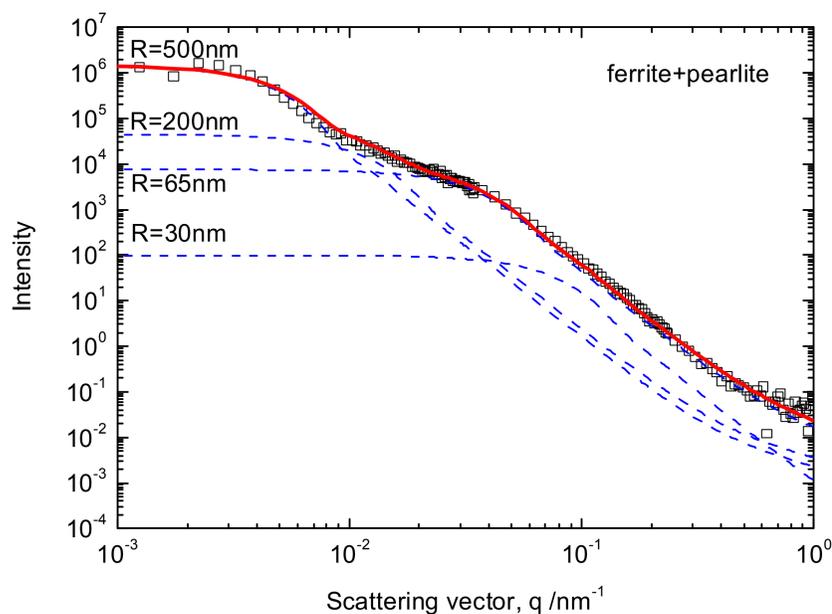
2. 実験方法

試料には1ミクロン以下の析出物・介在物を含む0.15mass%C鋼を用いた。試料の形状は25mm×25mm×2mmの板状とした。試料の前処理として、1100℃で4hr加熱した後に徐冷、もしくは1100℃で4hr加熱した後に水中急冷して、それぞれ、フェライト・パーライト組織（FP組織）とマルテンサイト組織（M組織）としたものを準備した。

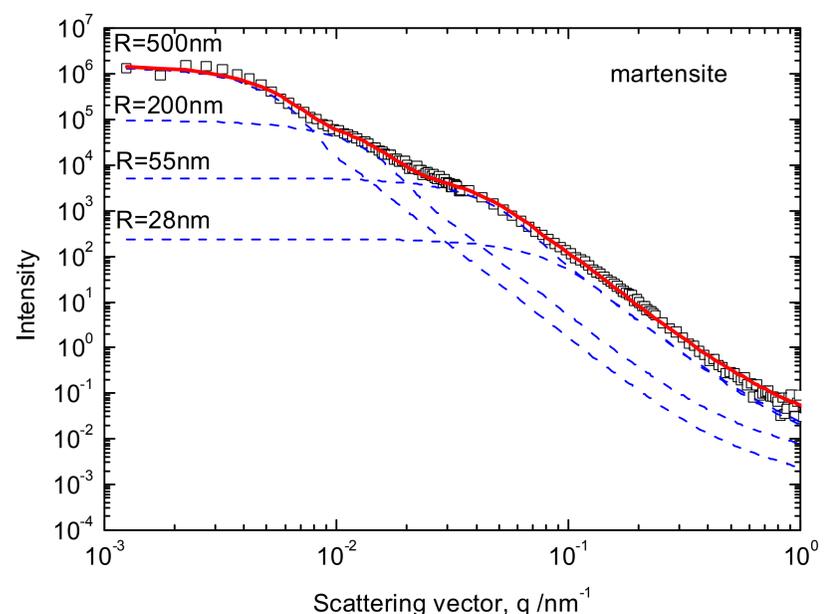
なお、測定に用いた試料は強磁性体であるため、微細構造を反映した核散乱のほかに磁区構造を反映した磁気散乱が出現する。そこで、小角散乱プロファイル測定時には電磁石を用いて0.8Tの磁場を印加して、印加磁場方向には核散乱のみの寄与が、印加方向に垂直な方向には核散乱と磁気散乱の双方の寄与が最大となるようにし、核散乱と磁気散乱を区別して解析できるようにした。

3. 実験結果

図1にFP組織の場合とM組織それぞれについて測定した小角散乱プロファイル（核散乱）を示す。散乱プロファイルには明瞭な振動構造はみられず、また散乱ベクトル (q) = 0.01nm⁻¹付近で屈曲するという特徴を示した。散乱強度はhigh- q 側で q の-4乗に比例した形で減少した。プロファイルに見られるこのような特徴は、試料中には異なる平均粒径を有する複数種類の球状粒子が存在することを示唆している。また、鋼組織の違いによるプロファイル形状の差はほとんど見られなかった。平均粒径の異なる4つの粒子を仮定することで散乱プロファイルは良くフィッティングされ、FP組織の場合は、R=500nm, 200nm, 65nm, 30nm, M組織の場合はR=500nm, 200nm, 55nm, 28nmの平均粒径を有する介在物・析出物粒子が鋼中に存在すると考えられた。



フェライト・パーライト組織



マルテンサイト組織

図1 中性子小角散乱プロファイルの測定結果（核散乱）

次に、磁場印加方向に垂直な方向の小角散乱プロファイルから印加方向に平行な方向のプロファイルを差し引き、磁気散乱の寄与のみを抽出したプロファイルを図2に示す。これらのプロファイルは、試料中には核散乱プロファイルでは確認できなかった数十nmサイズの非磁性体が存在しており、そのサイズはFP組織よりもM組織の方が小さいことを示唆している。今後、磁気散乱プロファイルに寄与している非磁性体について、電子顕微鏡を用いた内部組織観察により明らかにする予定である。

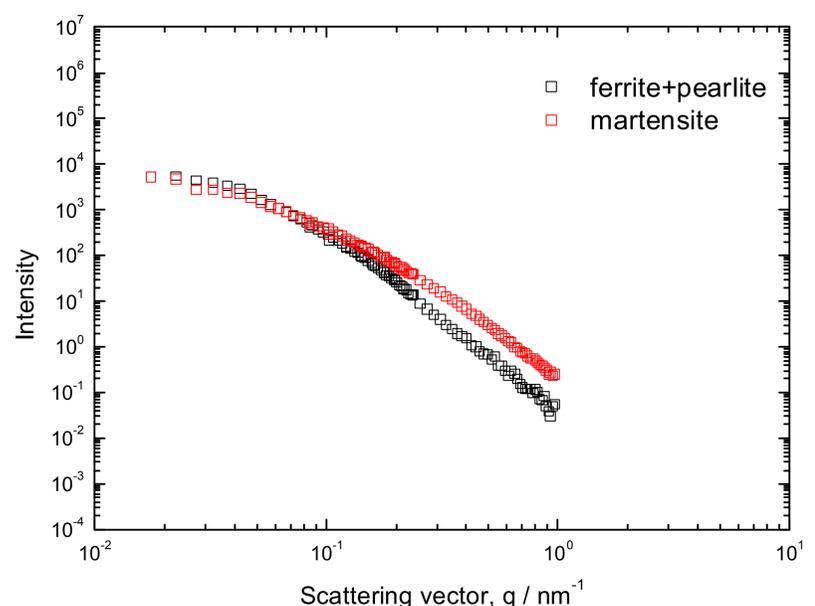


図2 中性子小角散乱プロファイルの比較（磁気散乱）

中性子小角散乱による耐候性鋼の 実さびの定量化

利用者 ○白神哲夫¹、中山武典²、佐藤馨³、安原久雄³、杉山昌章⁴、谷山明⁵、
野田俊治⁶、大沼正人⁷

所属 JFE条鋼¹、神戸製鋼所²、JFEスチール³、新日本製鐵⁴、住友金属工業⁵、
大同特殊鋼⁶、物質・材料研究機構⁷

1. はじめに（背景、目的等）

現在、橋梁等に幅広く使用されている耐候性鋼はCu,Ni,Cr等を微量添加した低合金鋼であり、大気中で緻密な保護性さび層が表面に形成されることから、さびをもってさびの発生を抑え、塗装を行わず裸のまま長期の利用を可能とする。しかしながら、飛来塩分や水分などの影響で良好な保護性さびが形成されないことがあるため、定期的な点検監視を行い、異常なさびが形成した場合は、塗装処理等の補修が必要である。さらに、1991年のスパイクタイヤの使用規制に伴い、凍結防止剤（塩化カルシウム等）の使用量が増加し、耐候性鋼にはより厳しい使用環境となってきている。現在、さび状態の評価には熟練した技術者の目視による判定が行われているが、このような熟練技術者は不足傾向にあり、熟練者でも判定に個人差がある。このため、何らかの測定手法による簡便な判定基準の策定が望まれている。一方、保護性さびの形成機構を解明するためには、さびの状態を定量化することが重要である。一つの特徴として、環境条件の違いに伴い、さび粒子の形状・寸法、あるいはさび層中のポイド等の欠陥など、さびの形成状態に差があることが指摘されており、この定量化には中性子小角散乱が有効と期待される。そこで、本研究では、「耐候性鋼のさび層の検査手法として中性子小角散乱法の利用」と「保護性さびの形成機構の材料科学的検討」の2点の可能性について評価を行うことを目指す。

表1. 測定試料

2. 実験方法

JRR-3の集光型偏極中性子小角散乱装置(SANS-J-II)を用いて、さび試料の中性子小角散乱測定を行った。測定に用いた中性子の波長は0.65nm、波長分解能は12.88%である。試料-検出器間の距離は2.5m及び10mとし、600mm径の³He二次元検出器を用いたHigh-q領域の測定(P-SANS)及び5inch径の高分解能検出器を用いたLow-q領域の測定(F-SANS)を行った。試料には、試料からの磁気散乱と核散乱を分離するために1Teslaの磁場を電磁石により印加した。測定した試料は、表1に示す6種類である。測定時間は1試料当たり1.5時間であった。

試料記号	試料形態	採取場所等
(3)-1	さび(層状)、バルク	H橋・実橋
(3)-2含水	さび(層状)、バルク	HH橋・実橋
(4)-1	さび(層状)、バルク	SY橋・実橋
(4)-2含水	さび(層状)、バルク	SY橋・実橋
(5)	さび(緻密)、粉末	SY橋・実橋
(6)	さび(より緻密)、粉末	人口β-FeOOH・さび

3. 実験結果

図1に中性子小角散乱の測定結果を示す。左図はバルク状層状さび試料の中性子小角散乱プロファイルを示す。各試料の厚みは採取したままの状態を維持するためにそれぞれ異なる。そのため、各試料のプロファイル間の強度の違いを厳密に議論することはできなかった。しかし、Low-qのGuinier領域での振る舞いから、さび層の（相対的に見ればポイドの）構造的特徴が1.1（さび(4)-1）～2.4（さび(3)-1）μmの範囲に現れることが分かった。含水と散乱強度の変化の関係はさび(3)とさび(4)で傾向が異なるが、含水の影響を定量的に比較するためには、試料の厚みや形状を等しくした測定が必要である。また、さび(4)-1の試料では、他の試料と比べて $q=10^{-2} \text{Å}^{-1}$ 付近に散乱強度の増大があり、緻密なさび層が生成されていることが示唆される。一方、右図は粉末状人工さび試料の中性子小角散乱プロファイルを示す。粉末試料の厚みは同形状の石英セルの利用により1mmとなっている。さび(5)とさび(6)の試料の緻密なさび層の存在が $q=3 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2} \text{Å}^{-1}$ での散乱プロファイルの顕著な変化から確認でき、そのサイズが60nm（さび(5)）から23nm（さび(6)）とさび(6)の試料でより緻密になること、緻密な構造の数密度がさび(6)の試料で約25倍になることが分かった。

4. まとめ

今回の測定により、中性子小角散乱法が耐候性鋼のさび層や保護性さびの形成機構の評価法として有効そうであるという感触を得た。多くの試料について測定を行うことで、定量的な評価基準をまとめたいと考える。

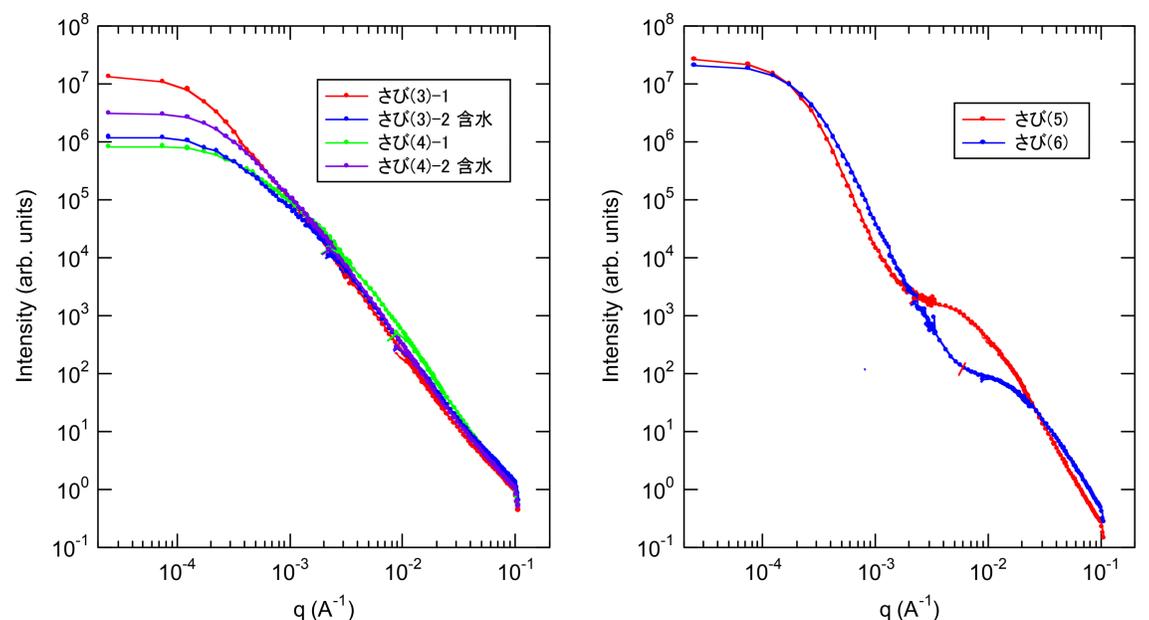


図1. (左) バルク状層状さび試料の中性子小角散乱プロファイル、(右) 粉末状人工さび試料の中性子小角散乱プロファイル