

材料開発や品質向上を効率的に進めるためには、製造プロセスや実際の使用条件における現象を正確に把握し、メカニズムを理解することが重要である。しかしながら、鉄鋼材料における高温・制御雰囲気・変形・微量成分、電気化学における溶液中反応、電池材料や触媒における反応の経時変化観察など、顧客ニーズの拡大に伴って物理的な評価手法の適用が困難な領域は増加する一方である。既存の評価手法の限界を突破して顧客ニーズに応え得るツールとして、量子ビームを利用する分析・解析手法が挙げられる。

本稿では実験室型装置では捉えられない現象・メカニズムの把握を目指してこれまでに当社が取り組んできた量子ビーム利用事例を紹介し、評価ツールとしての今後の展開について述べる。



技術本部 エレクトロニクス事業部
物理解析センター 表面・物性解析室

稲葉 雅之

E-1 量子ビームの概要

量子ビームとは「光子や中性子などの量子を細くて強いビームに整えたもの」であり、「究極に小さい原子や分子といったナノサイズの世界をぶれずにのぞくために使う」と説明されている*1)。大型の加速器から導かれる強力な量子ビームを用いることで、実験室型装置を凌駕する検出感度や分解能が達成でき、従来では検知できなかった物質の組成・構造・状態などについての知見を得ることが可能となる。たとえば結晶構造解析などで一般的に用いられるX線において、第三世代の大型放射光施設であるSPring-8では実験室型装置の1億倍の輝度を得られる*2)ことから、和歌山毒物カレー事件の毒物鑑定(1998年)や小惑星探査機「はやぶさ」が持ち帰った小惑星「イトカワ」の微粒子分析(2011年～)などで用いられた。量子ビームが利用できる国内の主な施設を第1表に示す。

量子ビーム施設はいずれも大型で、光源を共有して特徴あるビームラインを複数備える形態が一般的である。個々のビームラインが異なる組織の所有となっている場合も多く、実施されている取り組みや創出される成果は多種多様である。そのすべてを網羅することは困難であるが、たとえば産業界の複数社が参画しSPring-8専用ビームラインの運営・管理を行っている産業用専用ビームライン建設利用共同体(サンビーム共同体)の成果集を見てみると、「その場」「in-situ」「雰囲気下」「充放電過程」といったキーワードが多くみられ*3)、実験室型装置では得られない「その場」での「あるがまま」の測定データを取得しようという傾向は年々強まっているものと考えられる。本稿でも当社が顧客ニーズにできるだけ応えるべく「その場」測定に取り組んできた過程を軸として量子ビーム利用事例を紹介したい。

第1表 国内の主な量子ビーム施設

量子ビームの種類	施設名	所在地	関連機関
X線自由電子レーザー	SACLA	兵庫県佐用郡	独立行政法人理化学研究所(RIKEN)
放射光	Photon Factory (PF)	茨城県つくば市	大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構(KEK)
	UV-SOR	愛知県岡崎市	大学共同利用機関法人自然科学研究機構分子科学研究所
	あいちSR	愛知県瀬戸市	公益財団法人科学技術交流財団
	立命館大学SRセンター	滋賀県草津市	立命館大学
	SPring-8	兵庫県佐用郡	独立行政法人理化学研究所(RIKEN)
	NewSUBARU	兵庫県赤穂郡	兵庫県立大学
中性子	HiSOR	広島県東広島市	広島大学
	SAGA Light Source	佐賀県鳥栖市	公益財団法人佐賀県地域産業支援センター
	J-PARC	茨城県那珂郡東海村	独立行政法人日本原子力研究開発機構(JAEA)
イオンビーム	JRR-3	茨城県那珂郡東海村	独立行政法人日本原子力研究開発機構(JAEA)
	TIARA	群馬県高崎市	独立行政法人日本原子力研究開発機構(JAEA)
	若狭湾エネルギー研究センター	福井県敦賀市	福井県、公益財団法人若狭湾エネルギー研究センター

E-2 XAFS (X-ray Absorption Fine Structure : X線吸収微細構造)

XAFSスペクトルは原子の内殻電子がX線を吸収し、離散的・連続的な終状態に遷移する過程で生じる。スペクトルを解析することで酸化数などの化学状態や隣接原子までの距離・配位数といった局所構造を得ることができる。元素選択性があること、試料環境の影響を受けにくいこと、mmオーダーの平均情報が得られること、アモルファス構

造であっても吸収原子周辺の構造情報が得られることなどの特徴があり、ナノ触媒や表面電気化学をはじめとした非常に広範囲での活用がなされてきた。一方で入射X線エネルギーを連続的に掃引させる必要があり、吸収強度を精度よく得るためにはX線強度も必要であることから、光源には放射光の利用が事実上標準となっている。

参考文献

- *1) 文部科学省ウェブサイト:
http://www.mext.go.jp/a_menu/shinkou/ryoushi/index.htm
独立行政法人日本原子力研究開発機構ウェブサイト:
<http://qubs.jaea.go.jp/about/>
- *2) SPring-8ウェブサイト:
http://www.spring8.or.jp/ja/about_us/whats_sr/sp8_features/
- *3) サンビーム年報・成果集、vol.3(2013)

参考文献

- *4) 若林琢己:実用表面分析セミナー2013
- *5) 高尾直樹, 他:第26回日本放射光学学会年会・放射光科学合同シンポジウム,14p.108
- *6) 片山真祥, 他:Photon Factory Activity Report 2012 #30 (2013) B
- *7) Masahiro Seo et al.: J. Electroanal. Chem., Vol.671, pp.7-15
- *8) 稲葉雅之:第10回 SPring-8 産業利用報告会 (2013)

第1図 三元系リチウムイオン電池正極材のXAFS 測定結果

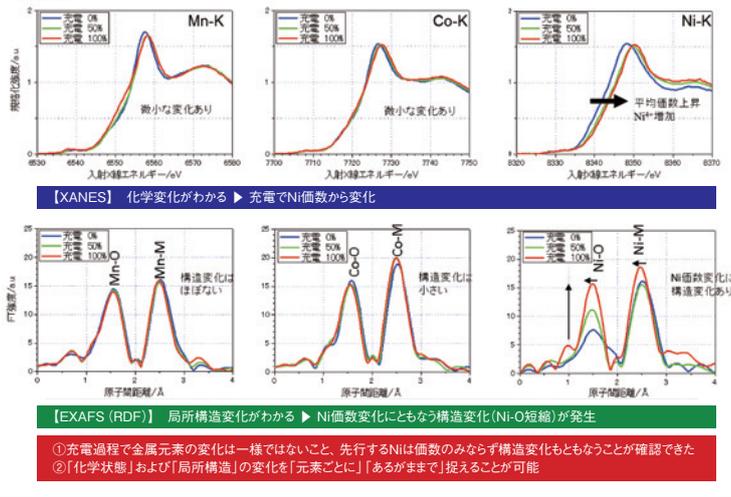


写真1 三元系リチウムイオン電池正極材の XAFS 測定の様子



三元系リチウムイオン電池材料の評価にXAFSを用いた事例を第1図に示す。吸収端位置の高エネルギー側シフトからNi価数変化が、動径分布関数の変化からNi原子周辺の構造変化が確認された*4)。この事例では事前に充電深度を変えた試料を測定したが、Alラミパックに封じたまま測定が可能であり(写真1)、充放電試験を行いながらの時分割データ取得も可能である。さらに検出器にX線カメラを用いることで情報領域を100 μ

m程度まで絞り込んだ微小部測定や面内分布確認も可能となっている*5)*6)。

他にも軽水炉配管で用いられるNi合金における応力腐食割れメカニズム調査を目的として、電気化学実験が可能な溶液セルを用いてNi表面に単原子層吸着したPbを「その場」観察した事例*7)や、高pH領域におけるさび生成過程を直接観察した事例*8)もあり、触媒・電池・腐食といった実際の反応下における状態・局所構造評価が材料特性評価の上で重要となる分野での活用を目指して、顧客ニーズに合致した「その場」環境の構築から取り組んでいきたいと考えている。

E-3 HAXPES (HARd X-ray Photo-Electron Spectroscopy : 硬X線光電子分光法)

参考文献

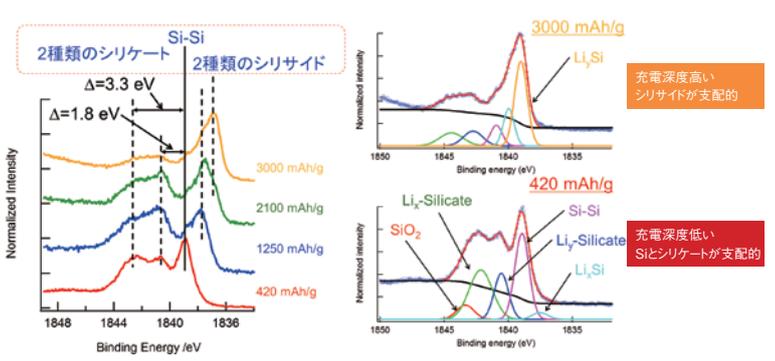
- *9) 高橋真, 他:第61回応用物理学会春季学術講演会 (2014春)18p-PG1-2

HAXPESは実験室型装置で実施可能なXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy; X線光電子分光法)の高エネルギー版であり、X線照射により放出される光電子の運動エネルギーを計測して結合エネルギーを導出することで、含有元素の種類と化学状態を評価することが可能である。実験室型装置ではX線源にAlやMgを用いることから入射X線のエネルギーは低く(<1.5keV)、放出される光電子も数nm程度の極表面近傍からのものに限定される。放射光による単色性の良い高エネルギーX線(8keV~)を利用することで10nm以上の深部(バルク)から

の光電子を、スパッタリングを用いず高分解能で計測でき、さらに状態評価が容易な内殻ピークの利用が可能となる。

リチウムイオン電池の負極材としての利用が期待されるSi系材料評価にHAXPESを適用した事例を第2図に示す。実験室型装置では利用できないSi1s内殻ピークを解析することでSi系負極中に形成されるLi-Si化合物の化学状態を捉え、充電深度による変化を確認することに成功した*9)。なお試料は大気非暴露環境下で導入されており、大気非暴露XPSデータと比較することで、試料の表面とバルクの双方を考

第2図 三元系リチウムイオン電池Si系負極材のHAXPES測定結果



慮した化合物形成過程を考察することも可能となった。この事例に示されたように、HAXPESについては実験室型装置によるXPSと組み合わせ、鋼材表面・電池材料・ナノ触媒などの深さ方向における状態分析が評価上重要となる分野での活用を進めていきたい。

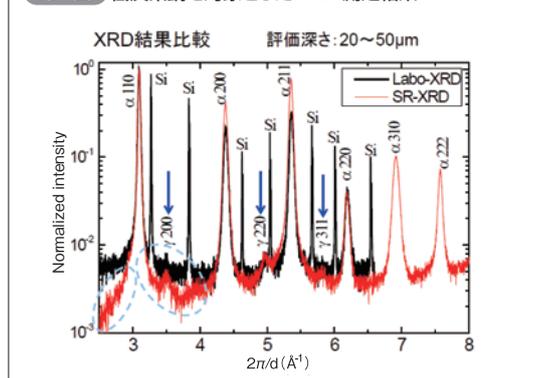
E-4 XRD (X-Ray Diffraction : X線回折)

XRDは結晶格子での回折現象によって生じる回折X線の向きと強度を解析することで、結晶質成分の同定や格子定数導出などの構造解析を行うことができる。非常に歴史が長く理論およびデータベースが整備されており、実験室型装置でも信頼性の高い結果が得られることから、材料評価において広く一般に利用されている手法である。このような手法においても、量子ビームは威力を発揮することができる。入射波長の選択が可能で高輝度X線と散角を大きく確保できる大型回折計を組み合わせることで、実験室型装置を超えた精密かつ高感度の測定が実現できる。

0.2wt%炭素添加マルテンサイトの結晶構造解析と微量炭化物の検出を目的として、放射光を利用して行ったXRD測定結果を第3図に示す。実験室型装置(Co-K α 線源(6.9keV)利用)と比較して、20keVの放射光を利用することで解析可能な回折ピークが増すこと、残留 γ などの微量成分が検出可能となることからわかる。このデータを解析することにより、低炭素鋼における固溶炭素量の見積もりが可能となった^{*10}。

近年XRDにおいては放射光・実験室型装置を問わず検出器を多次元化することで高感度化・時分割対応を進める動きがあり^{*11}、その場測定用セルを用いた実験の取り組みも進められている^{*12}。当社においても電池分野における充放電試験中の経時変化観察への対応を進めており、高信頼性という基本的な特徴を生かしながらXRDのさらなる活用を図っていききたい。

第3図 低炭素鋼を対象としたXRD 測定結果



参考文献

- *10) 北原周、他：日本鉄鋼協会第165回春季講演大会、CAMP-ISIJ Vol.27 (2014),405
- *11) M. Yonemura et al.: Mater. Trans. 47, 9, 2292-2298
- *12) リガクウェブサイト：http://www.rigaku.co.jp/app/doc/env69_cell.html

E-5 SANS (Small Angle Neutron Scattering : 中性子小角散乱法)

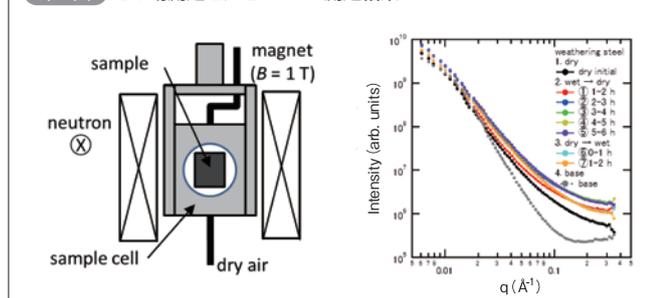
E-4ではXRDについて述べたが、回折・散乱現象は他の量子でも生じる。中性子はX線に比べて原子散乱能が原子番号によらず軽元素における感度が高いこと、透過能が非常に高く非破壊でのバルク評価が可能であることなどの特徴がある。粒子の量やサイズを評価可能な小角散乱法と組み合わせたSANSは、バルク中析出物の量・サイズ分布といった金属材料における微細構造評価に適している。

表面さび層を緻密化し大気耐食性を向上させた耐候性鋼がライフサイクルコストを低減できる構造物材料として注目されている。耐食性にはさび粒子の寸法・形状、ポイドや欠陥とともに大気下での乾湿繰り返し作用が大きく関係していると考えられ、その効果を直接捉えるべく実施したSANSの結果を第4図に示す。その場測定セルを用いて試料の状態を乾燥→濡れ→乾燥と連続的に変化させた場合のプロファイルに変化が認められ、耐候

性鋼上への数nmサイズのさび粒子生成と成長、成分変化が示唆された^{*13}。

他に中性子を利用した電池材料の評価^{*4})にも取り組んでおり、実験室型装置や放射光でもデータを得難いLiやHが鍵を握る電池・腐食分野や高い透過能を必要とする実用鋼材内部応力の非破壊評価などで活用を図っていききたい。

第4図 その場測定セルとSANS 測定結果



参考文献

- *13) 若林琢己、他：日本鉄鋼協会第165回春季講演大会、CAMP-ISIJ, Vol.27 (2014),516

量子ビームを利用した最近の取り組みについて紹介した。量子ビームは実験室型装置では得られない知見が取得可能となる非常に強力なツールであるが、一方で限定的な測定機会・高額となりがちな費用・実験室型装置とは異なる利用ノウハウなどの障壁もある。また実験室型装置でも大気非暴露や斜め切削などの変質を抑制した試料ハンドリング、実験室型装置にフィットし

た測定セルや二次元検出器の導入により、「その場」的な測定データ取得が可能となりつつある。当社としては量子ビーム・実験室型装置の双方の特徴を最大限に生かし、顧客ニーズに最適な分析結果を得るべく、今後も受注案件での活用と必要な技術開発を推進していきたいと考えている。