

BL14B1 原研・材料科学

1. はじめに

BL14B1は偏向電磁石を光源とし、X線回折実験およびX線吸収実験により、高温高压下における物質の構造、表面界面の結晶構造、ランダム系物質の構造などの研究を行うことを目的として建設された。

ビームラインは光学ハッチと2つの実験ハッチで構成されている。光学ハッチ内にはSPring-8の標準仕様である可変傾斜型二結晶分光器を設置し、5~110keVの広いエネルギー範囲の単色光を利用することができる。分光器の上下流にはRhコートされた全反射ミラーを配置し、高調波除去、コリメーションおよび垂直方向の集光を可能にしている。また第2分光結晶のバンド機構により水平方向に集光を行い、1桁以上のX線強度の増大を実現している。特にガラスなどの実験に有効である。

実験ハッチ1には白色光または単色光を導入することができる。ハッチ内には高温高压の極限環境下での物質構造を研究するために、超高压発生装置が設置されている。実験ハッチ2には単色光を導入し、表面界面、ランダム系など様々なカテゴリーの物質の構造物性を研究するための多軸回折計が設置されている。

2. 高压ステーションにおける利用研究

2-1 装置開発

主力実験装置であるキュービックアンビル型高温高压発生装置(SMAP2)は順調に稼動し、先端サイズの異なった超硬アンビル(3, 6, 8, 10mm)によって、13GPa、2000 程度までの圧力温度領域での実験が行われている。白色光によるエネルギー分散型X線回折やラジオグラフィ観察、単色光によるXAFS測定によって、高温高压下における各種物質の構造変化をその場観察によって明らかにする研究が推進されている^[1]。下流側ハッチとの切り替えにともなって、装置の移動および光軸調整が毎回必要であるが、その手順の効率化がはかられ、1シフト程度の調整時間で測定が開始できるようになった。

また発生圧力の大幅な向上を目的として、立方体圧力媒体中に焼結ダイヤモンド製の対向アンビルを埋め込み、6-2型のデバイスを形成した新しい高压装置の開発に着手した。アンビルテーパ角度、先端径、圧力媒体のサイズ、材質などを種々変えて、これらの最適化を行った結果、先端0.7mmのアンビルを用いて、87GPaの圧力発生を達成した。回収アンビルには破壊や変形はなく、より高い圧力の発生の可能性を示唆している。

2-2 ランダム系物質の高温高压下での構造変化

液体やガラスなどのランダム系物質の高温高压下における構造を明らかにする研究を精力的に行っている。単純液体での1次相転移が世界で初めて直接観測された液体リンの研究を継続し、X線CCDカメラを用いたラジオグラフィ法による転移の直接観察が試みられた。また、以前行われた融点の圧力変化の圧力決定に関し再検討が行われ、より信頼性の高い融解曲線が報告された^[2]。さらに、石英ガラスに関しては、その中距離構造がある特定の圧力領域で温度を上げることにより顕著に起こること、最近報告されているような1次の相転移と考えられる急激な構造変化が起こるとは考えにくいことなどを示す新しい実験データが得られている^[3]。

2-3 黒鉛 - ダイヤモンド変換のカイネティクス

ダイヤモンド生成プロセスを放射光でその場観察し、その変換カイネティクスを明らかにする研究が進展している。ダイヤモンドの高压合成においては、各種金属、水、炭酸塩などを触媒として、黒鉛を高温高压下でダイヤモンドに変換させるのが一般的であるが、水ならびにFe-Al合金を触媒として、黒鉛がダイヤモンドに変換する様子を時分割のX線回折によってリアルタイムで捉えることに成功した。この実験データからダイヤモンドの核形成ならびに結晶成長についての反応速度論的解析を行った^[4,5]。これにより、カイネティクス研究における基本データである温度、時間、変換の関係(T-T-Tプロット)を得ることができた(図1)。低温ではダイヤモンド結晶成長は界面律速

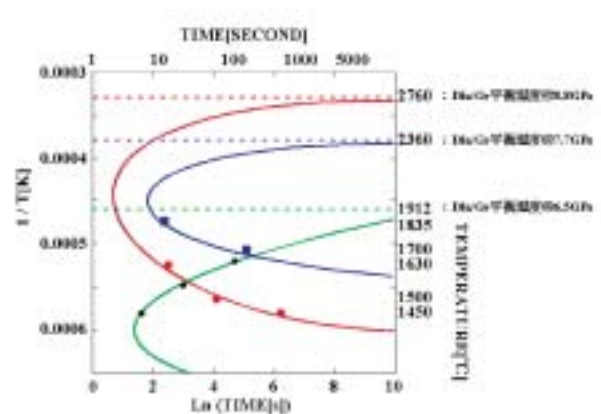


図1 高温高压下における黒鉛 - ダイヤモンド変換の「温度 - 時間 - 変換関係」(T-T-Tプロット)。

であるが、反応温度が高くなりT-T-Tプロットのnoseに近づくにつれて拡散律速になること、さらに温度が上がり、平衡温度に近づくと、再び界面律速になること、などが明らかにされた。

2-4 鉄鋼材料の腐食過程の研究

X線回折法を用いて鋼材表面の腐食過程をin situ観察している。X線用窓を持つ実験セルを製作し、その中に腐食性水溶液を蓄えられる水槽を設けた。外部からこの水槽への水溶液の導入・排出および実験セル内への乾燥空気の流入・停止を行うことで実験セル内部の水蒸気飽和・乾燥状態を制御できるようにした。これによって実験セル内の鋼材表面に腐食性水溶液液膜の生成・消滅を繰り返し、実際の大気腐食環境を模擬できる。白色光を用いたエネルギー分散型回折法とこの実験セルを組み合わせ、水溶液中のイオン種の相違(NaCl、Na₂SO₄、Cr₂(SO₄)₃など)が腐食過程や腐食生成物にもたらす影響をin situで時分割的に観察した。Crを含んだ低合金鋼である耐候性鋼は耐大気腐食性が高く、無塗装使用可能な構造材料であるが、その大気腐食さび層はCrが濃化したゲーサイト(-FeOOH)を主成分とし、さび層自体が防食の役割を持つと共にその生成にCrが深く関わっていると考えられている。この実験では特にCr₂(SO₄)₃水溶液で腐食した時に、他の水溶液に比べて早い段階でゲーサイトが生成していることが確認された。これは外部由来のCrイオンによっても保護性さび層が早期に形成されることを示し、一部で実用化しているCr添加防錆処理剤の有効性を証明したと言える。

また海浜環境での耐候性が改善されたNi添加の新型耐候性鋼についてNi元素の役割を明確にするための実験を行った。新型耐候性鋼の海浜環境下でのさびの粉末X線回折パターンをリートベルト解析したところ、ゲーサイト、アカガナイト(-FeOOH)、レピドクロサイト(-FeOOH)、マグネタイトで構成されていることが分かった。従来型耐候性鋼に比べて質量分率でマグネタイトが多くなっているのに対して、塩分飛来環境下でのみ生成するアカガナイトが少なくなっていることが分かった。X線異常散乱測定をNi K吸収端の低エネルギー側を用いて行ったところ、Niは主にマグネタイトに含まれており、他の鉄酸化物にはほとんど含まれないことが分かった。マグネタイトはNiが入ることにより構造がより安定化すると報告があり、この実験から新型耐候性鋼の耐候性の由来はニッケルを含むマグネタイトがさび層内部で形成するためであると考えられる。

2-5 外部研究機関との共同研究

JASRI20%共同利用枠や原研の協力研究プログラムを利用して、原研外部研究機関との共同研究も多く行われ、充実した成果が上がっている。前年度に引き続き、京都大学

化学研究所との研究では、CaFeO₃、Sr_{1-x}La_xCuO₂などをはじめとする種々の酸化物の構造相転移、融解、融剤との反応などを高圧下で直接観察し、この情報を試料合成実験にフィードバックすることで、高圧相の効率的な単結晶育成につなげている^[6,7]。また、大阪大学理学部との共同実験では、高温高圧EXAFSによるAgIの超イオン伝導相での有効ポテンシャルカーブによる決定や、液体AgIの急激な構造変化の発見などがなされた。神戸大学工学部との研究では、アモルファスGeSe₂の高圧処理による永久高密度化に伴い結合長が伸びるという異常な現象の機構を調べるため、その場EXAFS測定が行われた^[8]。さらに、お茶の水大学理学部らのグループと共同で、ヨウ化スズの高温高圧での相図の作成が行われているほか、岡山大学理学部との共同実験による、FeSのHigh SpinからLow Spin状態への変化に伴うと考えられる構造異常に関する回折実験^[9]や、北海道大学理学部との実験による液体硫化炭素構造変化の研究など、多くの成果を得ている。

国際協力も盛んであり、ロシア科学アカデミー高圧物理学研究所と共同で、酸化物のガラスおよび液体での高温高圧下における構造変化についての研究を行ったほか、バルク金属ガラスの結晶化の圧力依存性についての系統的な研究が、中国科学院物理学研究所と間で始まった。後者の一部は、本年度から始まったナノテク支援プログラムの一貫として行われている。

3. 多軸回折計を用いた利用研究

3-1 装置の概要

構造物性研究における多様な実験配置に対応するために、型の多軸回折計が設置されている。ヘリウムガス循環型の冷凍機(10Kまで冷却可能)または窒素ガス吹き付け型の冷凍機が利用可能である。また1000Kまで昇温可能な電気炉も備えられている。検出系としてはシンチレーションカウンター(NaI)の他、アナライザー結晶やSSD等も選択可能である。第三世代の放射光源は高輝度であるため、回折計には軸の交差精度が要求される。この回折計では、それらの機器を取り付けても全ての軸の交差精度が約60 μmに抑えられている。また角度送りの精度と速度を両立するためにDCサーボモーターを採用している。

3-2 FeRAM素材BiTの準安定構造

チタン酸ビスマス(Bi₄Ti₃O₁₂、略称BiT)は次世代FeRAM素材として有望視されている強誘電体である。結晶構造は蛍石構造のBi₂O₂層の間に擬ペロブスカイト層が3枚挟み込まれた層状構造をとっている。このBiTは超急冷法によってアモルファス化することができる。アモルファスは、熔融した液体構造が凍結した過冷却状態であるので、結晶のような長距離構造はない。アモルファスBiTをアニールすると過冷却状態から再び安定な結晶状態へと変化する

る。このアモルファス状態からの再結晶過程では、いったん層状の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ とは異なる準安定相が存在する。アモルファスでも完全な結晶でもないこのような中間構造は、新奇な物性を示すことが多く、近年研究が盛んに行われている分野である。この中間相の結晶構造を強力な高エネルギーX線回折で明らかにすることができた。

中間相では、BiTの擬ペロブスカイト層の部分だけが、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ というパイロクロア構造として析出する。これは、ペロブスカイト構造とパイロクロア構造が非常によく似た結晶構造であるために起こる変化である。そして $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中のペロブスカイト層がパイロクロア構造に変化した結果、過剰となった Bi_2O_2 層が積層欠陥を引き起こし、通常では合成されることのない Bi_2TiO_6 構造を形成していることがわかった。 Bi_2TiO_6 は Bi_2O_2 層の間に挟まれている擬ペロブスカイト層が1枚だけになった構造をしており、過剰なビスマスが存在したときにだけ、生成する。BiTのようなビスマス系のFeRAM素材は合成の際にビスマスを過剰にするため、強誘電体としての特性を劣化させる副産物の生成が問題視されてきた。この実験結果によって、積層欠陥による副産物の生成機構が明らかとなった^[10]。

3-3 表面X線散乱法による電気化学的に誘起した表面構造相転移過程

多くの電析反応において、表面第1層目の電析は、第2、3層目以降とは異なっている。それは熱力学的に予想される電析電位より正側で起り、アンダーポテンシャル電析(UPD)と呼ばれている。その上いくつかのUPD過程では電析量(被覆率)に応じ、特異な原子配列を形成して表面構造相転移を起こすことが分かっている。これまで表面構造変化の時間依存性については、既存の実験方法の制限から明らかにすることは困難であった。そこで本研究では、新たに時間分解X線回折システムを構築し、Au(111)上に電析したBi UPD層の構造相転移過程をリアルタイムで追跡することを試みた。図2に $(p \times 3)$ から (2×2) への相転移における、 (2×2) 構造由来の回折強度と、その時に流れた電流の時間変化を示す。電流と回折強度の時間変化は必ずしも一致する訳ではないことが明らかになった。このことは電気化学的に誘起した相転移については、これまでの電気化学測定の結果に加えて、表面構造解析の結果を考慮して検討する必要があることを示唆している。

3-4 自動車触媒の自己再生機構の解明

貴金属複合ペロブスカイト型酸化物($\text{LaFe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$)は自動車の排気ガス浄化触媒として注目されている。今日のガソリンエンジンはコンピューター制御により理想的空燃比を維持しようとするために、自然に3%程度の酸化還元雰囲気変動を起こしている。そのような環境下で触媒作用をもたらす貴金属の高分散性を保つメ

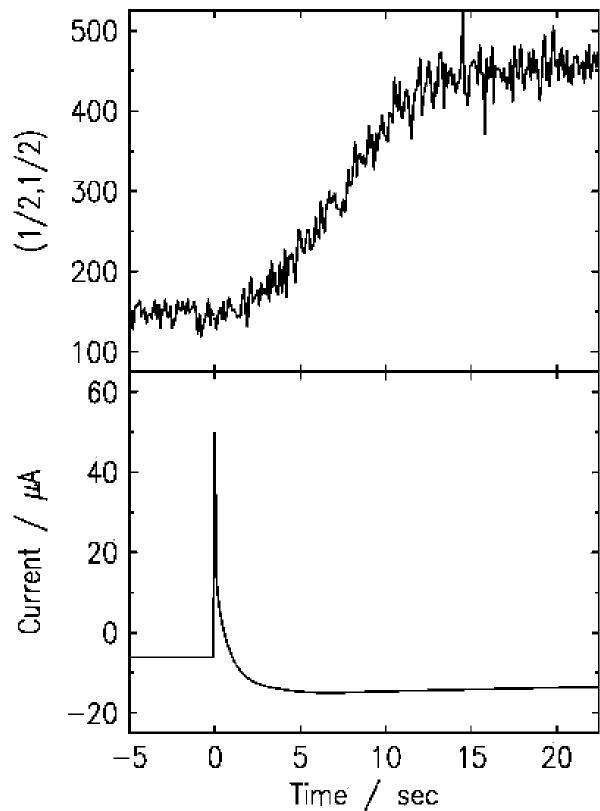


図2 ($p \times 3$)構造から (2×2) 構造への相転移過程における (2×2) 構造由来のX線回折強度(上)と電流(下)の時間変化。 $t=0$ 秒で電極電位を $(p \times 3)$ 構造が安定に存在する領域から (2×2) 構造が安定に存在する領域にジャンプさせた。

カニズムを明らかにするために、酸化、還元、再酸化処理を行った試料を準備し、X線異常散乱およびXAFS実験を行った。酸化処理された試料ではPdの原子価は+3であり、イオンとしてペロブスカイト構造における酸素八面体の中心(Bサイト)を占有している。また還元処理された試料では金属状態として数ナノメートルサイズの微粒子として析出していることが示された。しかもその変化は雰囲気変動に対して可逆に起っており、結果として貴金属の粒成長が抑制されていることが分かった^[11-18]。この自己再生機能を応用すれば、大量の貴金属資源の節約をしながら、劣化が極めて少ない触媒を実現することが可能である。

3-5 外部研究機関との共同研究

原研外部との共同研究は盛んに行われており、着実に成果が上がっている。上述の鉄鋼材料の腐食に関する研究は、それぞれ姫路工業大学、東北大学との共同研究である。表面X線回折による電析過程の研究は、引き続き北海道大学と共同で行われており、Au電極上のAg超薄膜や、Au表面の酸化膜形成過程について知見が得られている。自動車触媒の研究はダイハツ工業(株)との共同研究であり、この研

究を元にして実際に実用化がなされ、2002年10月にインテリジェント触媒搭載の自動車の販売が世界に先駆けて開始された。

海外との研究協力としては、APSの研究者とDAFSの実験手法の開発を共同で行っている。

(西畑 保雄、内海 渉)

日本原子力研究所 関西研究所
構造物性研究グループ

西畑 保雄

極限環境物性研究グループ

内海 渉

参考文献

- [1] W. Utsumi, K. Funakoshi, Y. Katayama, M. Yamakata, T. Okada and O. Shimomura : J. Phys. : Condens. Matter **14** (2002) 10497.
- [2] Y. Katayama and K. Tsuji : J. Phys. : Condens. Matter (in press) .
- [3] Y. Katayama and Y. Inamura : J. Phys. : Condens. Matter **15** (2003) S343.
- [4] T. Okada, W. Utsumi, H. Kaneko, M. Yamakata and O. Shimomura : Phys. Chem. Minerals **29** (2002) 439.
- [5] V. Turkevich, T. Okada, W. Utsumi, and A. Garan : Diamond and Related Materials **11** (2002) 1769.
- [6] M. Azuma, T. Saito, S. Ishiwata, H. Yoshida, M. Takano, Y. Kohsaka, H. Takagi and W. Utsumi : J. Phys. : Condens. Matter **14** (2002) 11321.
- [7] 東正樹、斎藤高志、新高盛司、石渡晋太郎、神田浩周、山田幾也、高野幹夫、内海渉 : 固体物理 **38** (2003) 14.
- [8] K. Miyauchi, J. Qiu, M. Shojiya, Y. Kawamoto, N. Kitamura, K. Fukumi, Y. Katayama and Y. Nishihata : Solid State Commun. **124** (2002) 189.
- [9] S. Urakawa, M. Hasegawa, J. Yamakawa, K. Funakoshi and W. Utsumi : High Pressure Research **22** (2002) 491.
- [10] Y. Yoneda et al. : Appl. Phys. Lett. (in press) .
- [11] Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto and N. Hamada : Nature **418** (2002) 164.
- [12] H. Tanaka, M. Uenishi, I. Tan, M. Kimura, J. Mizuki and Y. Nishihata : SAE Paper 2001-01-1301 (2001) .
- [13] I. Tan, H. Tanaka, M. Uenishi, N. Kajita, M. Taniguchi, Y. Nishihata and J. Mizuki : SAE Paper 2003-01-0812 (2003) .
- [14] 田中裕久、西畑保雄 : 工業材料 **50** (2002) 35.
- [15] 西畑保雄、田中裕久 : SPring-8利用者情報 **7** (2002) 359.
- [16] 田中裕久、西畑保雄 : 触媒技術の動向と展望2003 (2003) 87.
- [17] 西畑保雄、田中裕久 : SPring-8 News No. **7** (2003) 2.
- [18] 西畑保雄、田中裕久 : 応用物理 **72** (2003) 582.