

BL02B2 粉末結晶構造解析

1. 概要

BL02B2は微量の粉末材料を用い、外場印加による材料の構造変化を電子密度レベルで研究し、物性変化との関係を理解する粉末材料の精密構造物性研究分野に貢献してきた。2010年度からはグリーンエネルギー材料、親環境材料、宇宙材料など新機能性セラミックス材料の構造物性研究に対する社会的なニーズを満たし、既存高温装置の最高温度（650℃）以上の高温領域で精密構造研究分野を開拓するため、高温測定装置開発とともに温度分布を排除した信頼度の高い回折データ測定技術開発に力を尽くしてきた。その内容は、垂直集光ミラーの表面再加工、ミラーやモノクロメータの架台の駆動モータ再整備、サジタル水平集光ミラー導入、レーザー加熱システム構築であった。その結果、ビーム強度は1.5倍、ビームサイズは約0.4 (V) × 0.3 (H) mmから0.5 (V) × 3.0 (H) mmまでのX線ビームをユーザーに提供することが可能となった。これは、微量の粉末試料の精密構造研究、ダイヤモンドアンビルセルを用いた加圧下で構造研究、薄膜試料のアイランド領域の構造研究を可能にしただけでなく、レーザー加熱システムにも適用され、超高温領域で温度分布を排除した統計精度の高いデータ測定を可能にした。2012年度は、室温から1000℃までの温度領域で精密構造物性研究のユーザー利用研究拡大を目指し、装置の設置と操作が比較的容易で試料の熱伝達率や色など材料の特性と関係なく温度を制御することができる非接触加熱式の円筒型グラファイトヒーターを開発・導入し、精度の高いその場X線回折データ観察のための測定装置を整備した。ここでは、その詳細内容について報告する。

2. 非接触加熱式の円筒型グラファイトヒーターを用いた高温X線回折測定システム開発

目的の機能や物性を示す材料開発には、合成過程で生成される多様な相、または、相変化過程を明らかにすることは重要である。目的とする主相以外の相を制御・生成抑制しつつ、目的とする主相のみを制御して生成・成長させる材料開発研究分野がますます増えている。これらの反応過程は約1000℃の高い温度領域で行われる。2011年度に開発したレーザー加熱法は2500℃まで温度を上昇させる利点があったが、試料の色や熱特性によってレーザーパワーや照射時間を調整する必要があった。これは、限られたビームタイムでのスループットの面では課題が残されていた。室温から1000℃以上の高温領域で構造研究に対するニーズを満たし、高温領域で精密構造物性研究の利用拡大を目標とし、2012年度は、所内スタッフの協力のもと、非接触加熱式の円筒型グラファイトヒーターを設計・導入した（図1）。非接触加熱式の円筒型グラファイトヒーターは、既存のデバイシェラー回折系の改造なく狭い空間を有効活用し、透過X線回折測定法の適用と均一試料加熱を念頭に設計した。グラファイトヒーターのサイズは外径25.4 mm、長さ33 mmである。加熱中のコンタミネーションを最小限に抑えるため、グラファイトヒーターにパイロリティック・グラファイトコーティングと耐酸化処理を施した。熱シールドは回折計への熱移動を最小化するため、セラミックヒートシールド・金属ヒートシールドの二重構造で断熱し、グラファイトヒーターと同じサイズの円筒状の形状に設計した。透過X線回折データの測定のため、円筒型グラファイトヒーターには入射側と回折側にホールと

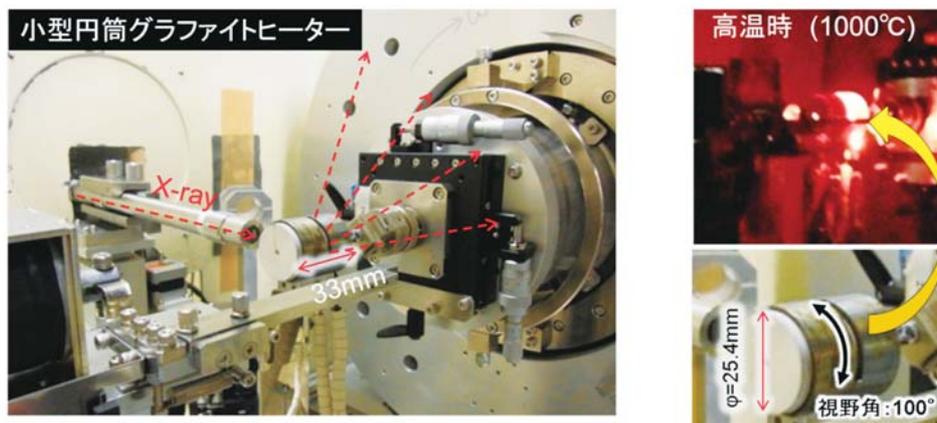


図1 円筒型グラファイトヒーター

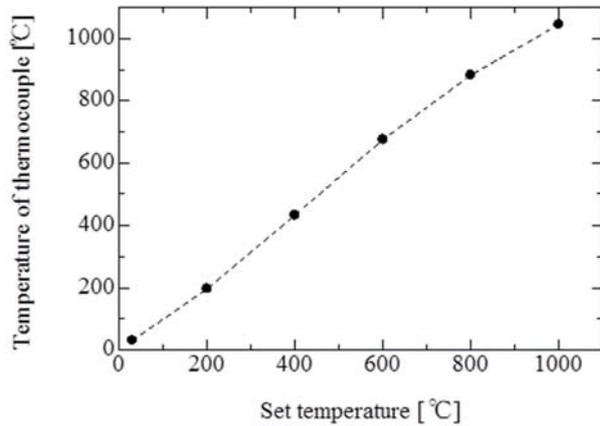


図2 円筒型グラファイトヒーターの設定温度と試料位置での温度

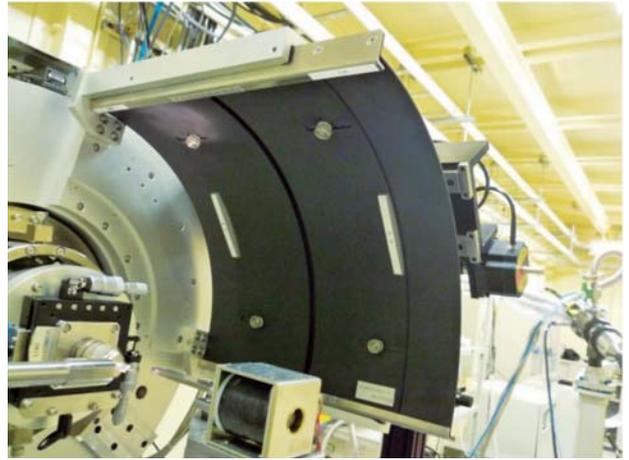


図3 可変 Imaging plate スリット

スリットを設けた。入射側の窓サイズは $\phi 3$ mm とし、回折側は 2θ の測定範囲 $-5^\circ \sim 100^\circ$ をカバーする 3 mm 幅のスリットとした。図2には円筒型グラファイトヒーターの設定温度と試料位置の温度を示した。非接触加熱式の円筒型グラファイトヒーターの開発に加え、可変 Imaging plate スリットを開発した。既存のスリットは回折計と一体化され、スリットサイズも固定されていたため、ゴニオステージを退避させると検出器の位置も同時に移動し、ダイレクトビームを中心とした回折データの測定が不可能であった。この問題を解決するため、スリットの位置および幅が可変できる可変 Imaging plate スリットを開発した(図3)。可変 Imaging plate スリットは ± 25 mm の位置可変に加え、最大 50 mm までスリット幅が調整できる。可変 Imaging plate スリットは円筒型グラファイトヒーターを用いた高温実験だけではなく、ガス吸着や電場実験など外場制御実験など、ゴニオステージの位置移動が必要な実験に提供し、高い評価を得た。非接触加熱式の円筒型グラファイトヒーターを用いた高温 X 線回折測定システムは、温度分布を排除した信頼性の高いデータ測定のため、2011 年度に開発したサジタル水平集光ミラーシステムと同期させて提供している。現在は、昇温と室温までの冷却の繰り返し利用に対しヒーターの耐久性を高めるため、ヒーターのシールド方法の改善およびガスフロータイプの小型チャンバー導入などを検討している。

3. まとめ

2012 年度は高温温度領域で精密構造物性研究の利用分野の拡大を目指し、非接触加熱式の円筒型グラファイトヒーターを開発し、高温実験環境を整備した。円筒型グラファイトヒーターシステムは、試料の色や熱伝導率など試料の物性と関係なく試料全体を均一に加熱し、信頼度の高いその場 X 線回折観察を可能にした。

なお、サジタル水平集光ミラーシステムと同期により、

温度分布を排除した回折データ測定や微量粉末試料においても高温制御下で統計精度の高いデータ測定を可能にした。今回開発した非接触加熱式の円筒型グラファイトヒーターの利用拡大により、より幅広い研究領域へ高温精密構造研究の成果拡大が期待される。

利用研究促進部門

構造物性 I グループ 動的構造チーム

金 廷恩