

BL33XU 豊田ビームライン

1. はじめに

BL33XU（豊田ビームライン）は、（株）豊田中央研究所が管理・運営するビームラインである。2009年4月にコミッショニングを行い、2009B期より利用を開始した。これまでの6年の間に、当初の計画にあった高速X線吸収微細構造（XAFS）測定技術と3次元X線回折（3DXRD）顕微鏡技術に加えて、X線小角散乱（SAXS）測定および多軸ゴニオメータによるX線回折（XRD）測定も実現してきた。本報告では、豊田ビームラインの現状と主な研究成果を示す。

2. ビームラインの概要

2-1 全体構成

豊田ビームラインは中尺ビームラインで、リング棟内には光学ハッチのみがあり、主な設備はリング棟外の豊田ビームライン実験棟内に設置してある。図1に光学系の概略構成を示す。本ビームラインは、2種類の分光器を有しており、それぞれがほぼ独立した2つの光学系として利用できる。第1光学系（Optics 1）は光学ハッチ内の横振りミラー（M1, M2）、実験ハッチ1内のコンパクト分光器（C-Mono）と高次光カット用の縦振りミラー（M3, M4）からなり、主に高速XAFS測定に用いている。ミラーの湾曲機構を用いることで、試料位置でのビームサイズを0.2～数mmまで可変にすることが可能である。第2光学系（Optics 2）は、基本的には、光学ハッチ内の2結晶分光器（DCM）だけの構成で、高次光カットが必要な場合は縦振りミラー（M4, M5）を用いる。さらに実験ハッチ3にK-Bミラー（KBM）が設置してあり、最

大エネルギー50 keVで約1 μmのマイクロビームを利用することができる。XAFS以外のほとんどの測定には、後者の光学系を用いている。

2-2 測定手法

現状の豊田ビームラインで利用できる測定手法は、実験ハッチ2でXAFSとSAXS、実験ハッチ3でXRDと走査型3DXRDである。以下に簡単に特徴を示す。

(1) XAFS

専用に開発したコンパクト分光器による高速測定を特徴としている。コンパクト分光器はSi(111)およびSi(220)のチャンネルカット結晶を、それぞれサーボモーターに直結して最速50 Hzで結晶を回転振動させることで、10 msecでのスペクトル測定を可能としている^[1]。コンパクト分光器で測定できるエネルギー範囲は4.5～45 keVである。計測系には高速な24bit A-D変換器（National Instruments製PXI-5922）を用いることで高いS/N比での測定を実現している。

各種の*in situ*測定技術も開発しており、XAFS・XRDの同時測定も実現している。特に力を入れている排気浄化触媒の*operando*解析では、実際の排ガス浄化触媒の特性を解析する上で重要となるガス流れ方向の変化を解析するための時空間分解測定を実現した^[2]。

(2) SAXS

カメラ長は数十cmの広角から4.5 mまでの小角測定が可能となっている。検出器にはDECTRIS製PILATUS 300Kを用いている。SAXSでも各種の*in situ*測定技術を開発しており、最近では樹脂の射出成形時の構造形成過程

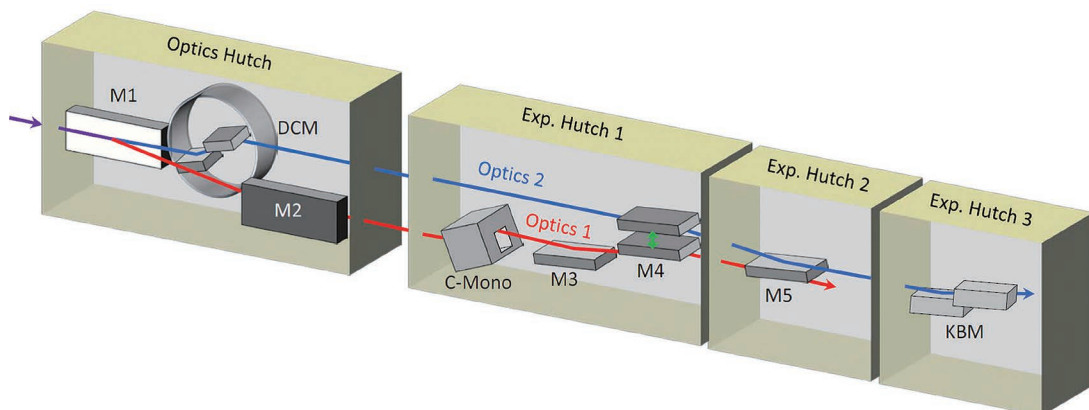


図1 豊田ビームラインの光学系の構成

のその場観察を実施している^[3]。

(3) XRD

水平 2θ 軸を有するX線回折用の多軸ゴニオメーター(Huber製)を設置している。検出器としてPILATUS等の二次元検出器を用いた回折測定を可能とするため、新規に回転型スパイラルスリットを開発し、試料中の任意のピンポイント領域からの回折ピークの測定を可能としている。スリット形状を検討したことで、測定領域や回折角を変化させた際にも測定領域が一定になるようになっている^[4]。

(4) 走査型3DXRD

多結晶金属の結晶構成を非破壊で解析する3次元XRD手法はいくつか提案・開発が成されているが、我々が必要とする実用的な材料の解析には原理的に困難な点があるため、オリジナル技術として走査型3DXRD手法を開発してきた。2013年度までに原理検証実験は終了しており、2015年度に高エネルギーマイクロビームを用いた高分解能での走査型3DXRD解析を実現した^[5]。

(5) トモグラフィ、ラミノグラフィ

非破壊での材料内部の高分解能構造解析ニーズの高まりに対応するため、X線コンピュータトモグラフィ(CT)およびラミノグラフィ観察技術を導入した。CTでは $1\mu\text{m}$ 以下の、ラミノグラフィでは $2\mu\text{m}$ 以下の分解能での構造観察が可能である^[6]。

3. 主な研究成果

(1) 自動車排気用触媒のOperando XAFS解析^[2]

排気浄化触媒では極めて高い浄化効率の達成が必要であり、そのためには、触媒全体のマクロ的な解析が不可欠である。従来のX線吸収微細構造(XAFS)解析では、触媒粉末をペレット状に成形し、ガス流れ方向と平行にX線を透過させて触媒全体を平均的に評価してきた。今回、ガス流れ方向での触媒状態変化を調べるため、触媒粉末を石英管に入れ、ガス流れ方向と垂直にX線を透過させることで、ガス流れ位置による触媒状態の違いを調べた。図2に実験方法の概略を、以下に代表的な解析結

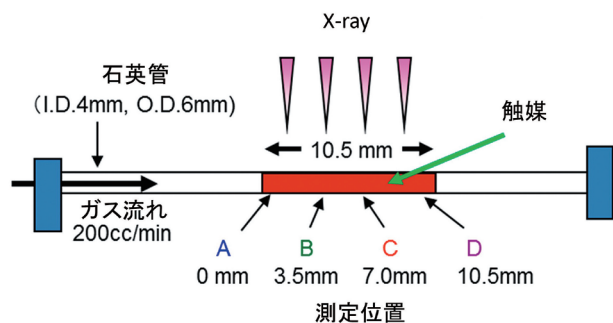


図2 ガス流れ方向解析測定イメージ
ガス流れ方向に試料を移動させて4箇所XAFS測定を実施

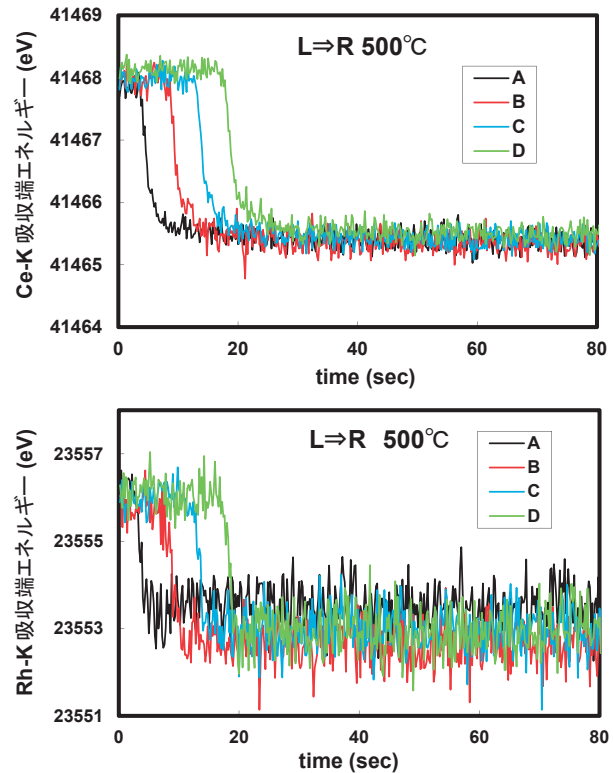


図3 500°Cでの酸化→還元雰囲気ガス変化に対するCe-K(上)およびRh-K(下)吸収端のエネルギーの時間変化

果を示す。

触媒試料にアルミナ粉末にRh(0.75wt%)を担持したものに $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ を添加した触媒を用いた。XAFS測定はガス入側から、A; 0 mm, B; 3.5 mm, C; 7.0 mm, D; 10.5 mmの4箇所、Ce-KとRh-K吸収端を測定した。500°Cで酸化雰囲気ガスから還元雰囲気ガスに切り替わった後のCeおよびRhの還元挙動を調べた。図3はCe-KおよびRh-K吸収端エネルギーの時間変化である。図3縦軸のエネルギーの低下は $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ および $\text{Rh}^{3+} \rightarrow \text{Rh}^0$ への還元に対応しており、触媒の上流から下流に向かって還元が進むこと、CeとRhの還元はほぼ同時に起こっていることが判明した。

(2) マイクロビーム走査型3次元X線回折顕微鏡(3DXRD)法の開発^[5]

従来の3DXRD法は多結晶金属試料内部の結晶方位やひずみを非破壊で3次元マッピングできる手法であるが、実用的な金属材料を観察するには観察領域中の結晶粒数の制限が問題であった。我々はこの問題に対して、マイクロビームを用い、試料を走査して測定をする走査型3DXRD法を提案・開発してきた。2014年度に50 keVで約 $1\mu\text{m}$ のマイクロビームを実現し、2015年度にこれを用いた金属材料の観察を実施した。観察試料は1 mm角に切り出した冷間圧延鋼板で、平均粒径は約 $20\mu\text{m}$ で

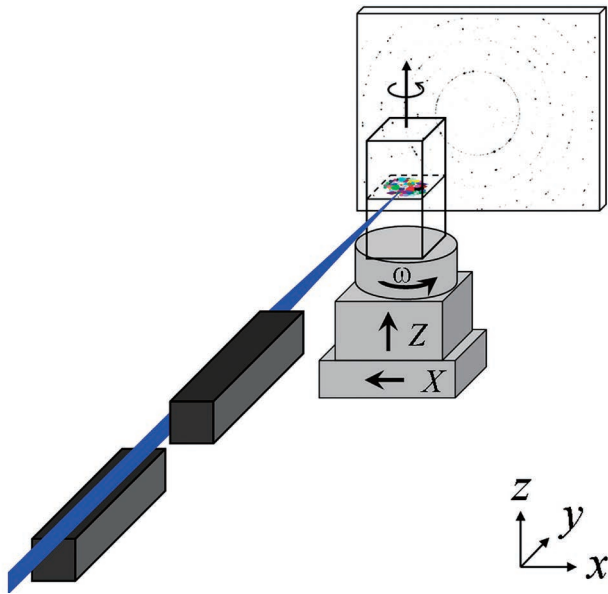


図4 走査型3DXRD実験のセットアップ

あった。図4にボクセルサイズ $2\ \mu\text{m}^3$ で3次元再構成した結果を示す。

参考文献

- [1] T. Nonaka et al.: *Rev. Sci. Instrum.* **83**, (2012) 083112.
- [2] 田辺稔貴, 高木秀樹 他: SPring-8利用課題実験報告書 2015B7001.
- [3] 原田雅史 他: SPring-8利用課題実験報告書 2015A7003, 2015B7003. 7012.
- [4] 木村英彦 他: SPring-8利用課題実験報告書 2015B7012.
- [5] 林雄二郎, 妹尾与志木: SPring-8利用課題実験報告書 2015A7002, 2015B7002.
- [6] 木村英彦 他: SPring-8利用課題実験報告書 2015A7012.

(株)豊田中央研究所 分析部
堂前 和彦

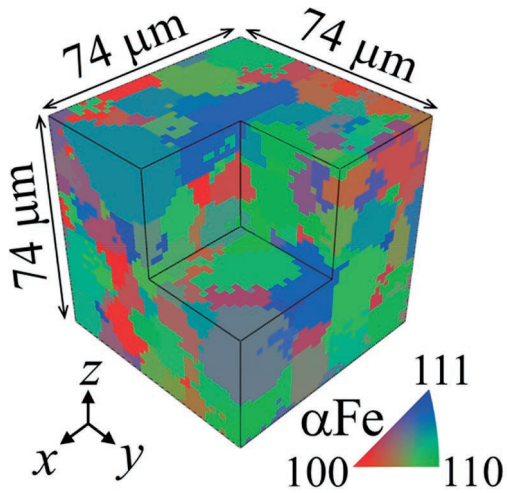


図5 冷間圧延鋼板の3次元結晶方位マップ