

# BL33XU

## 豊田

### 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。

設立当初の目的は、当時の共用ビームラインでは実施できなかった、オペランド解析を目的とした高速X線吸収微細構造（XAFS）測定技術と金属内部の非破壊結晶構成解析を実現するための3次元X線回折（3DXRD）法を実現することであり、そのための技術開発を進めてきた。現在では、これらの測定手法に加えて、X線小角散乱（SAXS）測定、多軸ゴニオメータによるX線回折（XRD）測定およびX線CT/ラミノグラフィ観察法を導入し、現状では、「マルチプローブでのオペランド解析技術」と「マルチスケールの非破壊3次元構造解析技術」の技術群が構築できている（図1）。本報告では、豊田ビームラインの現状と2017年度の技術的進展を示す。

### 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2に光学系の概略構成を示す。本ビームラインは、2種類の分光器を設置しており、それぞれをほぼ独立した2つの光学系として利用している。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

測定手法は目的に応じて、マルチプローブでのオペランド解析を目的とした手法と非破壊構造解析を目的とした手法に分けられる。オペランド解析手法には、XAFSによる状態・局所構造解析、SAXSによるメソ構造解析、XRDによる結晶構造解析、ラジオグラフィによる形態・構造変化および蛍光X線分析による組成測定がある。非破壊構造解析手法としては、スケールの小さい方から、結像光学型CT、投影型CT/ラミノグラフィ、走査型3DXRDそしてスパイラルスリットを用いた局所XRD測定手法がある。

##### (1)高速XAFS測定システム

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<sup>[1]</sup>。コンパクト分光器で測定できるエネルギー範囲は約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、リチウム二次電池の充放電に伴う正・負極の状態解析を同時に行うためのXAFS・XRDの同時測定も実現している<sup>[2]</sup>。



図1 豊田ビームラインの測定手法

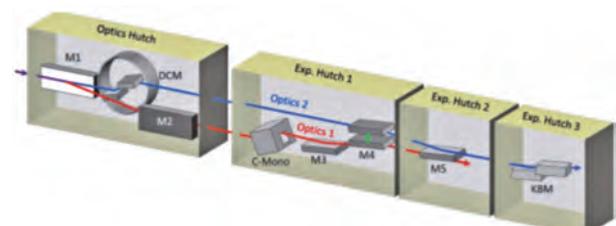


図2 豊田ビームラインの光学系の構成

## (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 300 K 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のその場観察を実施している<sup>[3]</sup>。

## (3)XRD

水平  $2\theta$  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 2 次元検出器を用いた回折測定を可能とするため、新規に自転・公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ことに加え<sup>[4]</sup>、スリットと PILATUS 検出器を水平方向に回転させて測定することにより、広い角度範囲の回折スペクトルの取得を可能とした<sup>[5]</sup>。

## (4)走査型 3DXRD

多結晶金属の結晶構成を非破壊で解析する 3DXRD 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を完了し、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<sup>[6]</sup>。この手法の特徴は、マイクロビームによる各点での回折情報から 3 次元再構成することで、結晶粒の平均情報だけでなく粒子内の空間分布が得られることである。これにより、塑性変形時の結晶の回転に加えて、粒内のひずみの分布を得ることも可能である。

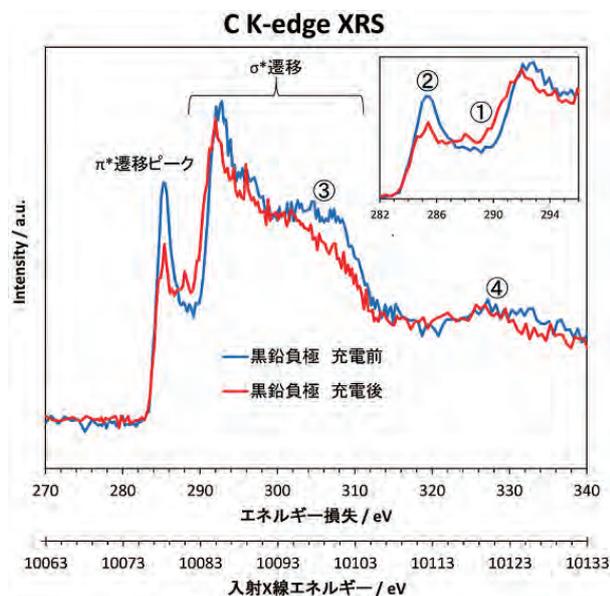


図3 充電前後の黒鉛負極の C K 吸収端 XRS スペクトル

## (5)トモグラフィ (CT)・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  $1\ \mu\text{m}$  以下の分解能が得られており、近年ラミノグラフィでも約  $1\ \mu\text{m}$  の分解能での構造観察が可能となってきた。さらに、後述するように 2017 年度には結像型光学系を用いた CT (ナノ CT) を導入し、約  $100\ \text{nm}$  の空間分解能での CT 観察を実現している。

## 3. 2017 年度の技術進展

## (1)X 線ラマン散乱分光 (XRS) による軽元素のその場状態解析技術

豊田ビームラインは、その場/オペランドでの状態解析技術の特徴としているが、硬 X 線ビームラインであるために吸収分光法では Ti より重い元素の分析しかできなかった。軽元素の状態分析を可能とするため、2016 年度より X 線ラマン散乱分光法を検討し、2017 年度に導入をはかった。X 線ラマン散乱法は X 線非弾性散乱測定のひとつであり、軽元素の内殻吸収端による非弾性散乱 X 線を測定することで、硬 X 線を用いて軟 X 線 XAFS と同等のスペクトルを得ることができる手法である。本手法を用いてリチウムイオン電池の黒鉛負極の放電に伴う状態変化の測定可能性を調べた。

図3に充放電前後の黒鉛負極の C K 吸収端の XRS スペクトルを示す。縦方向の入射ビームサイズを  $0.024\ \text{mm}$  に絞ることで (横方向は  $3.0\ \text{mm}$ )、試料が大気に触れないようにしている透明バリヤフィルムの影響を排除している。充電に伴って以下の4つの特徴的なスペクトル変化が認められた。①  $291\ \text{eV}$  付近の  $\sigma^*$  遷移の立ち上がり位置が低エネルギー側へシフト、②  $285\ \text{eV}$  付近の  $\pi^*$  遷移ピークのピーク強度が低下、③  $300\sim 310\ \text{eV}$  付近のスペクトル強度が低下、④  $320\sim 340\ \text{eV}$  付近のブロードなスペクトル構造が低エネルギー側へシフト。今回の結果は、黒鉛負極のその場観察が可能であることを示してい

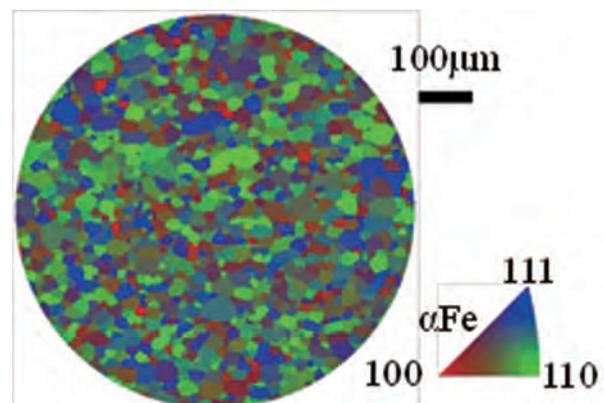


図4 冷間圧延鋼板内部の大視野非破壊結晶方位マップ

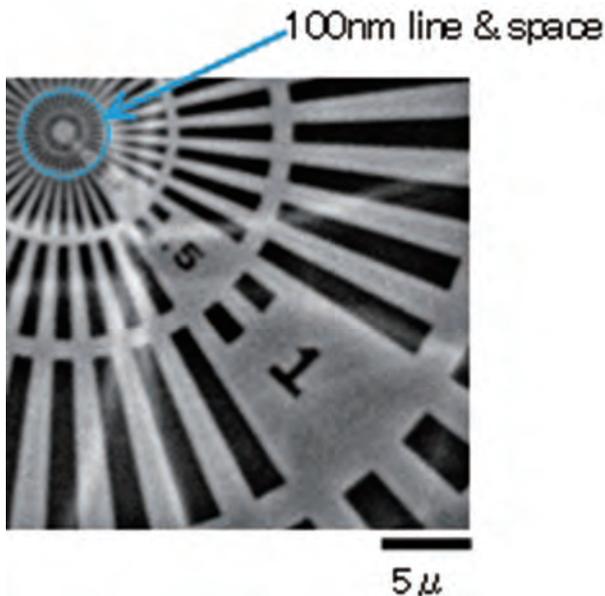


図5 結像光学系によるテストチャート観察像  
一番内側が100 nmのライン&スペース

- [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 2014A7012, 2015B7012.
- [5] 木村英彦 他: SPring-8利用課題実験報告書 2015B7012.
- [6] 林雄二郎 他: SPring-8利用課題実験報告書 2017A7002, 2017B7002.
- [7] 野中敬正 他: SPring-8 利用課題実験報告書 2017B7008.
- [8] Y. Hayashi et al., *Mater. Sci. Forum* 905, 157 (2017).
- [9] 山口聡 他: SPring-8利用課題実験報告書 2017B7032.

(株)豊田中央研究所 分析部

堂前 和彦

る。

(2)走査型3DXRD法による大視野非破壊結晶方向マッピング<sup>[8]</sup>

本手法の特徴は、前述のように測定できる結晶粒数が多いことにある。図4に大視野結晶方位マッピングの例を示す。試料は冷間圧延鋼板(板厚1 mm)を幅1 mmで角棒状に切り出したものを用いた。測定時間は9.3時間で、約40万枚の回折画像から結晶方位マップの再構成を実施している。φ680 μmの視野中に約1000個の結晶粒が観察できる。これは従来の3DXRD法では実現困難な測定で、実用材料の測定に対しての走査型3DXRDの優位性を示している。

(3)ナノCTシステムの構築<sup>[9]</sup>

これまでにサブミクロンレベルのCT観察技術は実現してきたが、さらなる高分解能観察を可能とするため、結像光学系を用いたCT(ナノCT)設備を導入した。基本的な光学系はSPring-8 BL47XUのシステムを踏襲しており、カメラ長を9.5 mとすることで、8 keVで約95倍の拡大率を得ている。図5にテストチャートの観察結果を示す。100 nmのライン&スペースが確認できている。現状で利用できるX線エネルギーは8~12 keVで、10~20分程度でCT測定ができる。

本ナノCT技術導入により、ナノメートルからミリメートルのマルチスケールでの非破壊内部構造観察技術群を構築できたと考えている。

#### 参考文献

- [1] T. Nonaka et al, *Rev. Sci. Instrum.* 83, (2012) 083112.