

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：84502

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15035

研究課題名（和文）放射光X線回折によるバルク材料の高精度結晶相解析手法の確立

研究課題名（英文）Establishment of crystal phase analysis method for bulk materials by synchrotron radiation X-ray diffraction

研究代表者

小林 慎太郎（Kobayashi, Shintaro）

公益財団法人高輝度光科学研究センター・回折・散乱推進室・テニユアトラック研究員

研究者番号：10771892

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、X線回折測定で通常用いられている粉末や単結晶だけでなく、バルク材料を用いて、高精度な結晶相解析を行う手法の確立を目的としている。具体的には、(1)バルク材料の利点を活かした測定手法の開発、(2)回折データの信頼度の低下の要因となる粗大結晶粒の寄与を軽減した解析手法の確立を目標とする。その結果、(1)バルク材料を固定するための治具を開発・改良し、石英キャピラリとバルク試料の高温接触反応を抑制した回折データの取得と、(2)X線照射位置や試料の回転方向の自由度を活かし、多数の2次元回折データを取得・統計処理を行うことで、粗大粒の影響を軽減した信頼度の高い回折データの取得に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではバルク材料を用いた放射光XRDによる、高精度な結晶相解析を行う手法の開発を行った。材料生成プロセスの理解や、実応用材料の機能特性の理解のためには、バルク材料を用いた結晶相の高精度な評価が必要であり、高精度な解析が可能になれば機能性材料の高効率な開発に資する情報を与える。他にも、粉末化すると特性が変化する結晶相の高精度な結晶構造解析が可能となる。本研究では、1軸回転と試料の並進移動を組み合わせた2次元XRDデータの取得を中心として推進したが、ガンドルフィカメラ法のような、多軸回転とデータ処理を組み合わせることで、高精度なバルク材料の結晶相解析が可能となることが期待される。

研究成果の概要（英文）：The objective of this research is the establishment of a method for high-precision analysis of crystalline phases using bulk materials. The goals are (1) the development of a measurement method that takes advantage of using bulk materials, (2) the establishment of an analysis method that reduces the contribution of coarse crystal grains in bulk materials to improve the analysis reliability. The results are as follows. (1) Development and improvement of fixing jigs of the bulk material, which enables sample heating and diffraction measurements without direct contact between the quartz capillary and the samples at the measurement position, (2) Acquisition of a large amount of 2D diffraction data, and statistical processing of the target data. As a result, the effect of coarse grains was successfully mitigated by performing statistical processing on the target data.

研究分野：無機材料

キーワード：構造解析 無機材料 放射光X線

1. 研究開始当初の背景

永久磁石や構造材などの高機能材料の特性を理解するためには、原子レベルのミクロな情報から材料組織レベルのマクロな情報の両者を調べるのが重要となる。そのような材料をマルチスケールで調べる上で、放射光 X 線は、学術・産業界で幅広く活用されてきた。近年では、材料表面をナノビームにより解析する顕微分光、透過力の高い硬 X 線やデータ科学を組み合わせることによる三次元的な可視化技術などの技術発展が著しい。

これらの最先端の材料解析技術と比較し、X 線回折測定は確立された技術と考えられ、近年はその測定の速さや外場の印加が容易であることから、化学反応や外場応答などのその場観測に注目が集まっている。さらに、実験室系において X 線回折測定に携わってきた研究者が多く、短時間で良質な回折データが得られることから、放射光実験の中で、最も携わりやすい実験の一つとなっている。一方で、応用材料の解析の視点から考えると、測定試料(単結晶・粉末)と現実のバルク材料とのギャップが大きいことが課題として挙げられる。例えば、粉末化により不安定化する結晶相、応力に起因した結晶相変態などを調べる上では、バルク材料を用いた結晶相の解析が必要となる。つまり、現実材料の材料生成プロセスや物性を調査するためには、バルク材料を用いた構造解析が必要不可欠であった。

2. 研究の目的

本研究では、X 線回折測定で通常用いられている粉末や単結晶試料だけでなく、バルク材料を用いて、高精度な結晶相解析を行う手法の確立を目指す。具体的には、(1)バルク材料の特徴を活かした X 線回折測定手法の開発、(2)材料内の粗大結晶粒の寄与を軽減した解析手法の確立を目標とする。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために、以下の 2 つの方法で研究を遂行した(図 1)。

(1) 高温 X 線回折測定用の試料固定治具の開発

透過力の高い硬エネルギーの X 線($E \sim 35 \text{ keV}$)を用いた回折測定により、バルク材料の X 線回折測定を可能とし、さらに高温下での試料分解などの影響の小さい測定データの取得が可能となる。また、通常の粉末 X 線回折測定においては、測定試料と試料固定用に用いる石英キャピラリとの高温下での接触反応により、試料の酸化等が容易に起きることがしばしば問題となるが、本研究では、図 2 に示す様々なバルク材料を固定するための治具を開発し、高温下での X 線回折測定を試行した。

(2) 材料内の粗大結晶粒の寄与を軽減した解析手法の検討

実環境で用いられる材料に近い、バルク材料を用いた放射光 X 線回折測定の手法の確立のためには、バルク材料内に不均一に存在する粗大結晶粒に起因した、回折強度の不均一性の影響を軽減した解析が必要となる。そこで、本研究では測定システムの改良や回折データの統計処理を行うことにより、粗大粒の寄与を軽減した構造解析を可能とする。具体的には、図 2 (a)に示すようなロッド状のバルク試料または、キャピラリ内の試料などの、入射 X 線に垂直な試料長手方向の X 線照射位置や、試料の回転方向を変えた多数の二次元 XRD データの取得を行い、多数の二次元 XRD データに対して統計的手法を適用することで、粗大粒の寄与を除いた XRD 解析手法を検討した。

(1)、(2)ともに、SPring-8 の放射光粉末 X 線回折ビームライン BL02B2 を中心として実験を行った。

背景: 実用材料の X 線回折測定の重要性

粉末試料	バルク材料
× 粉末の情報	○ 実用材料
× 外場による配向	○ 外場による配向無
× 分解が容易	○ 分解しづらい
○ 均一	× 不均一

バルク材料を用いた高精度解析手法の確立

- (1) バルク材料の特徴を活かした高温 X 線回折測定手法の開発
- (2) 測定条件の異なる大量二次元データの取得による粗大粒影響を軽減した高精度解析

図 1. バルク材料の利点を活かした、高精度 X 線回折手法確立のための方策。

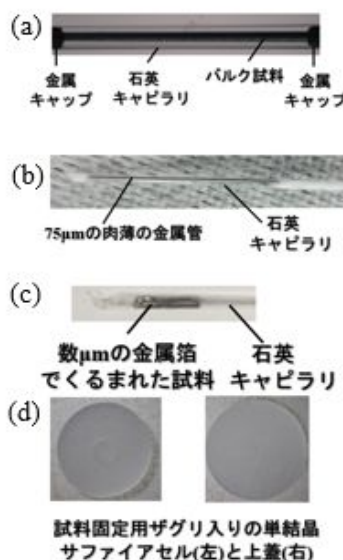


図 2. 本研究課題で開発・試行した高温 X 線回折測定用の試料固定治具。

4. 研究成果

(1) 高温 X 線回折用の試料固定用治具の開発

図 2 に示す高温 X 線回折用の種々の測定治具を製作し、高温下での試料の分解の影響を軽減した X 線回折測定が可能であることを実証した。

図 2 (a)では、断面積 $0.2\text{-}0.35 \times 0.2\text{-}0.35\text{mm}^2$ のロッド状試料の両端を、金属キャップ(外径 $0.6\text{mm}\Phi$ -内径 $0.3\text{mm}\Phi$ または外径 $0.8\text{mm}\Phi$ -内径 $0.5\text{mm}\Phi$ 、SUS、Ta、Mo、W 製)を用いて固定することで、ロッド状試料を石英キャピラリと接触させない状態での高温測定を可能とした。図 3 に示す通り、本治具を用いた磁石材料の X 線回折測定を行った結果、高温加熱後の室温において、希土類金属相が酸化・分解されずに、明瞭に観測された。本手法をネオジム磁石に適用することで、 1100°C までの昇温・降温時における微量副相の結晶相の体積分率の可逆的な温度依存や急冷時の体積分率の変化など、熱力学的に有用な情報を高精度で得ることが可能となった。

図 2 (b)、(c)では、高温で揮発性の高い試料に対して、高温下 X 線回折測定を可能とするために、金属管または金属箔でバルク材料を覆った状態での X 線回折測定手法を試行した。これらの測定法においては、測定に用いる金属に起因した回折ピークの影響を小さくするために、肉薄な 3d 遷移金属製の金属管(Ti 製(厚み $75\ \mu\text{m}$ 、内径 $0.3\ \text{mm}$)、Cu 製(厚み $30\ \mu\text{m}$ 、内径 $0.3\ \text{mm}$)、Ni 製(厚み $50\ \mu\text{m}$ 、内径 $0.3\ \text{mm}$)や、厚み $3\text{-}5\ \mu\text{m}$ の金属箔(Mo、Pt 等)を使用した。これらの金属製容器を使用した揮発試料の高温回折測定により、揮発試料の相分解の影響を軽減して、高温下 X 線回折測定が可能であることが確認された(図 4)。

加えて、図 2 (d)で示す、単結晶サファイア製の試料固定具を開発し、石英と反応性の高い試料や、石英の軟化する 1100°C 以上の高温下での使用可能な治具を開発した。この治具を使用した測定の場合には、金属管を用いた測定で問題となる回折線の重畳を回避することが可能となる。つまり、単結晶サファイアのセルに起因した回折スポットを 1 次元化処理から除くマスク処理を行うことで、回折角度範囲の欠落なく解析が可能となる。また、後に示す(2)の統計処理法を用いることで、単結晶スポットに起因した回折反転を統計的手法により取り除くことも可能である。このような単結晶のセルは、格子欠陥や粒界を含む多結晶材料と比べて、試料との反応性が低いことが期待されるため、より広範囲の材料に適用可能なセルであることが期待される。

このように、本研究では、現実材料合成においてもしばしば用いられる金属製やアルミナ容器を用いたバルク材料の回折測定を可能とし、幅広いバルク材料の高温その場観測実験に適用可能な体制が整った。

(2) 材料内の粗大結晶粒の寄与を軽減させる統計的処理法の検討

試料に対する X 線照射位置や、試料の回転方向を変えた多数の二次元 XRD データの取得を可能とするために、放射光粉末 X 線回折ビームライン BL02B2 において、測定システムの改良を行った。その結果、汎用的に利用されている BL02B2 の試料ステージに測定試料を取り付けるだけで、半自動で、試料の回転方向($0.5\text{-}1^\circ$ 刻み、合計 180° 程度)、試料の長手方向(1mm 刻み、合計 9mm 程度)を自動で変化させ、回折測定を行うことが可能となった。このような条件で取得した合計 1000 枚程度の 2 次元 XRD 回折データに対して統計的手法を適用することで、粗大粒の寄与を除いた解析が可能か否かを検討した(図 5 (a))。測定対象として、粗大粒を含むバルク材料と、標準試料として粗大単結晶ダイヤモンド粒($10\text{-}20\ \mu\text{m}$)から構成される粉末キャピラリに対して統計的手法を適用した。どちらについても、多数の 2 次元 XRD データを組み合わせることで、Rietveld 解析の妥当性の指標となる信頼度因子の向上が確認された。一方で、単結晶ダイヤモンド粒から構成された粉末材料については、その効果は小さかった(図 5(b))。この結果は、本研究で試行した統計的手法は、粗大結晶粒の分布に偏りがある場合に特に有効であることを示唆している。

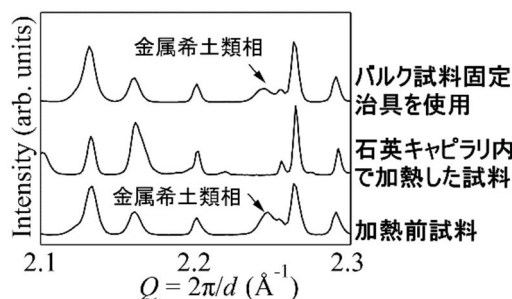


図 3. 図 2 (a)で示す治具を用いて高温加熱処理を行った後のバルク試料の室温の XRD パターン。金属希土類相に起因した回折ピークが、通常の石英キャピラリを使用した加熱法では消失したのに対し、治具を用いた測定では加熱前と同様に確認されている。

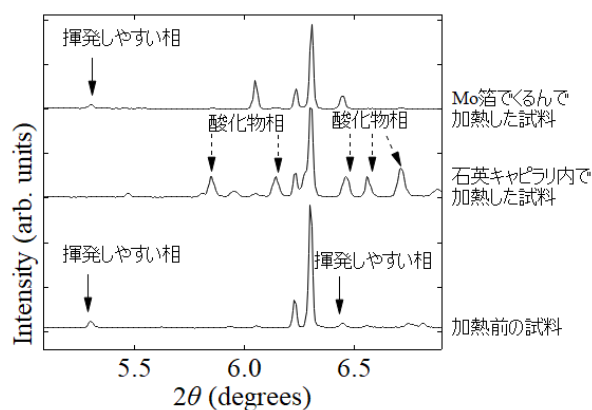


図 4. 図 2 (c)で示す Mo 金属箔でバルク材料をくるみバルク材料の高温熱処理後の XRD パターン。揮発しやすい結晶相の分解に伴う酸化物相の生成が金属箔を用いた手法では軽減されていることが分かる。

さらに統計的手法を、開口角の限られたダイヤモンドアンビルセル中の試料の2次元XRDデータに適用した。ダイヤモンドアンビルセルについては、開口角が限られているため、揺動角を 4° とし、合計 20° 分の回折データを取得した。また、2次元回折データの対称性を利用し、統計処理を4象限のデータを用いて行った。本手法を用いることにより、図6に示す通り、マスク処理を行うことなく、単結晶ダイヤモンドの回折斑点の寄与を取り除くことが可能となる。また、試料の配向や粗大粒に起因した回折斑点の影響が軽減され、均一性の高いデバイリングが得られていることが分かる。このように、統計的处理を組み合わせることで、粗大粒の寄与を軽減して解析が可能となることが示された。(1)の高温測定用のアタッチメントも組み合わせることで、バルク材料の高温下の生成過程などの高精度解析が今後可能となることが期待される。

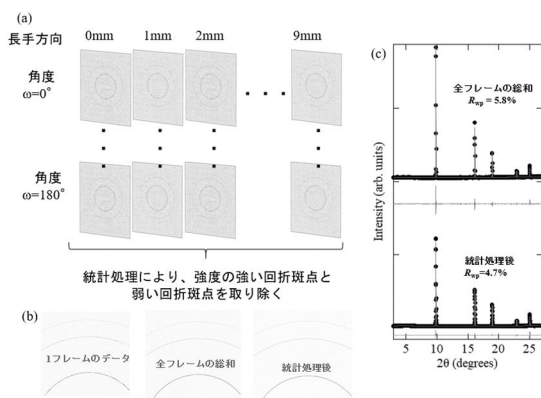


図5. (a)粗大結晶粒の寄与を軽減させるための、2次元XRDデータの統計処理のスキーム。(b)単結晶ダイヤモンド(結晶粒径 $10\text{-}20\mu\text{m}$)を充填したキャピラリー試料に対して(a)を適用した2次元回折データの一部の拡大図。(c)Rietveld解析の結果。



図6. (a,b)単結晶ダイヤモンドアンビルセル中の粉末試料を測定したXRDパターンに対して、(a)と同様のスキームを適用した結果。セルに起因した単結晶スポットや不均一なデバイリングが均一化されていることが分かる。

< 引用文献 >

Bilderback *et al.*, *Science* **263**, 201-203 (1994)、Hirose *et al.*, *Commun. Chem.* **2**, 1 (2019)等
 Kobayashi *et al.*, *J. Alloys Compd.* **892**, 162188 (2022)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kobayashi Shintaro, Abe Taichi, Martin-Cid Andr?s, Kawaguchi Shogo, Suzuki Motohiro, Hirose Satoshi, Nakamura Tetsuya	4. 巻 892
2. 論文標題 Diagram of constituent crystalline phases in a Nd ₂ Fe ₂ B ₂ Cu sintered magnet by in-situ high-temperature synchrotron X-ray diffraction and its thermodynamic interpretation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 162188 ~ 162188
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jallcom.2021.162188	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 S. Kobayashi, A. Martin-Cid, T. Abe, S. Hirose, M Suzuki, and T. Nakamura
2. 発表標題 Determination of constituent phase changes in Nd-Fe-B-Cu sintered magnets on heating and cooling processes by in-situ synchrotron X-ray diffraction
3. 学会等名 第44回日本磁気学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林慎太郎, 河口彰吾, 杉本邦久
2. 発表標題 小型高温加熱ステージを用いた透過型高温XRD計測システムの開発
3. 学会等名 第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------