

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560829

研究課題名(和文)共焦点型X線回折法の開発と無機材料分析への活用

研究課題名(英文)Development of confocal X-ray diffraction method and use for inorganic material analysis

研究代表者

江場 宏美 (EBA, Hiromi)

東京都市大学・工学部・准教授

研究者番号：90354175

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：共焦点型X線回折法を開発するため装置を構築した。管球からのX線を集光素子を用いて集光し、別の集光素子を2アーム上に設置してこの焦点を第一の集光素子の焦点と一致させて共焦点をつくり、回折X線を検出器に導く配置とした。複数の結晶相から構成される試料をX-Y-Zの試料ステージ上にセットし、共焦点における結晶相からの回折X線を2スキャンにより測定した。試料をスキャンしながら回折パターンを取得することで、試料内の結晶相の3次元分布を分析し、空間分解能の評価などを進めた。共焦点型X線回折装置によって、非破壊で不均一試料の分析ができた。

研究成果の概要(英文)：Confocal three-dimensional X-ray diffraction (XRD) method was developed for crystalline phase distribution analysis in inhomogeneously multicomponent mixed samples.

A focusing optic was put as an incident channel in front of an X-ray tube. 2 arm was built on a rotation stage and a scintillation detector was put on it. The second focusing optics was set in the front of a scintillation detector. Both focal points were overlapped on the rotating center of the rotation stage. An inhomogeneous sample composed of binary materials was set on a X-Y-Z sample stage and the diffraction pattern from a crystalline phase on the confocal point was observed by 2-theta scanning. The diffraction patterns were collected while scanning the sample. The distribution of crystalline phases in the sample was checked and the spatial resolution was estimated. Using the confocal XRD equipment, inhomogeneous samples were analyzed nondestructively.

研究分野：X線材料分析

キーワード：X線回折 共焦点 マッピング 不均一物質 結晶相 3次元分布

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 一般的な粉末X線回折法や蛍光X線分析法では、均質かつ均一な試料を用意するのが前提であり、試料の広い領域にX線を照射して分析を行う。しかしながら、自然界に存在する物質や実用材料など多くの分析対象は不均一な混合物や複合体であるため、そのまま分析を行うと平均情報や重畳した情報が得られ、判別や解析が困難になったり、微量成分や内部の成分の情報が埋もれて見えなくなったりする。仮に、構成元素や結晶相の判別ができたとしても、それらの試料内での分布、試料の構造・構成はわからず、全体像は不明のままとなる。そこで、電子線(EPMA)や放射光X線などの微小径ビームをスキャンし、特性X線・蛍光X線により組成分布を調べるマッピング分析が行われている。同様にX線回折法においても、マッピングにより結晶相の分布を分析することが行われている。しかしながらいずれの手法も、X線強度の高い表面近傍の分析に限られ、内部の分析をする場合には断面を切り出すなど、必然的に破壊分析になるのが前提である。

(2) 一方、近年、ポリキャピラリレンズなどのX線集光素子の進歩により輝度の高い微小ビームを得られるようになり、共焦点型蛍光X線分析技術の開発が複数の研究者らによって進められている。これは、検出側の焦点を光源からの照射ビームの焦点に一致させることで、その限定された共焦点空間からの蛍光X線(XRF)を検出する方法である。試料をスキャンすることで、試料を破壊せずに深さ方向、すなわち試料内部の元素分布(3次元マッピング)を得ることができる。これに対し本研究では、組成だけでなく、結晶構造の試料内での分布を調べることができれば様々な物質の分析に役立つと考え、共焦点配置でのX線回折(XRD)、すなわち共焦点型XRD法の検討を開始した。これまで共焦点配置でのXRD分析に関する報告は国内外において皆無であり、この理由の一つは、XRDはXRFに比べて幾何学的制約が大きく(回折条件の制約や回折線の指向性の高さ)、装置の構成やデータの解釈が単純・容易ではないことにあると思われた。

## 2. 研究の目的

共焦点型XRD法を確立し、さらに高度化する。つづいて、実際に物質や材料の分析へ適用する。

(1) 光学系の設計・試作を行い、基本的な概念に問題がないことを確認する。さらに適切に測定が遂行できる装置を構築する。X線集光素子の設計や、試料や光源・検出器に対する配置の工夫・最適化を行いXRDマッピング(イメージ分解能=数十 $\mu\text{m}$ 程度)を実現する。

(2) 物質・材料分析へ適用する。物質や材料に含まれる様々な結晶相の3次元的な分布や、結晶相内での部分的な格子定数の変化

等について、共焦点XRD法により非破壊に分析し、共焦点型X線分析法の有用性を確かめる。

## 3. 研究の方法

(1) 共焦点型XRD法を実用的分析技術とすべく、基礎的な検討を行い、さらに高度化を進める。具体的には、光源、検出器と集光素子との幾何関係を最適化することで、角度分解能をある程度維持しつつ、X線強度を増強させ微小領域からのXRDを得られるようにする。また、物質透過能の高いX線光源の利用を進める。

### ①光学系のセットアップと高分解能化

ブラッグ-ブレンターノ型粉末X線回折装置(Cu K $\alpha$ )を改造し、光源側と検出側のそれぞれにX線の集光素子(ポリキャピラリ=キャピラリの束)を設置し、共焦点配置でのXRD測定を実施する。ここでポリキャピラリの集光サイズは100 $\mu\text{m}$ 程度となるよう設計する。ポリキャピラリの試料や検出器に対する配置・距離の検討や、スリット系との組み合わせにより、回折線の角度分解能低下を抑えつつ分析領域の空間分解能(マッピングする場合はイメージ分解能)を向上させていく。また共焦点形状やサイズは2つの集光素子を組み合わせる角度(回折角)によって変わり、その形状と試料方位との関係にも注意する必要がある。回折角 $2\theta$ が小さいときには、共焦点サイズは扁平になり方向によって分解能が変わるため、何通りか方位を変えながら測定することも有効である。組み上げた装置および測定法の評価は適当な模擬試料を用意して実施し、装置や測定の改良を進める。

### ②X線透過能の向上

X線光源を波長の短いMo管球に変え、X線吸収係数の大きい物質や、試料内部の深い位置についても、X線の減衰を抑えて十分な信号強度を得られるようにする。さらにブラッグ-ブレンターノ型装置から独立させ、より自由度の高い構造の共焦点型XRD装置を構築する。具体的には、回転ステージ上に $2\theta$ アームを設け、この上にポリキャピラリ集光素子とシンチレーションカウンター検出器を設置し、回転中心に共焦点が一致するよう入射光以下の光学系を調整し、共焦点XRD専用装置を構築する。そして模擬試料として、複数の結晶相から構成される試料をX-Y-Zの試料ステージ上にセットし、共焦点における結晶相からの回折X線を $2\theta$ スキャンにより測定し、この操作を試料をスキャンしながら繰り返すことで、試料内の結晶相分布の3次元マップ像を得るにより装置の評価を行う。

## 4. 研究成果

(1)ブラッグ-ブレンターノ型の粉末X線回折装置(Cu K $\alpha$ 、40kV-30mA)のX線管球の実効焦点を線焦点(0.1 $\times$ 10mm<sup>2</sup>)から点焦点(1 $\times$ 1mm<sup>2</sup>)に変更し、X線が効率的に集光

素子へ導かれるようにし、入射側発散スリット、ソーラスリットをはずして、ポリキャピラリを設置した。集光ビーム径を評価すると  $80\mu\text{m}$  であった。つづいて、検出器側にはコリメーターを設置して共焦点配置とした。試料をセットし、 $2\theta$  スキャンにより回折パターンを取得できることを確認した。角度分解能はかなり低下するものの、試料の結晶相に対応する  $2\theta$  角度に回折線が現れることを確認した。さらに試料を Z スキャンしながら回折パターンの測定を繰り返し、Z 方向の強度プロファイルを取得した。共焦点サイズの大きさと試料の X 線吸収による減衰により、プロファイルは変形したが、厚さに対応する結果を得ることが確認された。次に積層構造をもつ模擬試料をセットし Z スキャンを行うと、積層物質に対応する回折パターンが順次現れ、基本的に、試料の構成を再現する測定データが得られ、共焦点 XRD 法が実現可能であることを確かめることができた。

実験室系の X 線源を使って微小領域を十分な X 線強度で分析するためには、ビームを小さく集光する必要があるが、必然的にビームの角度発散が大きくなるため回折プロファイルの広がりが大きくなる。つまり、角度情報が重要な X 線回折には致命的とも思われる角度分解能の大幅な低下が起こる。対象とする物質によっては物質や相の回折パターンからの識別が難しくなったり、格子定数の変化がわかりにくくなったりする。このような場合には従来型の粉末 XRD 法を併用し、先に含有成分を同定しておけばよい。含まれる物質や結晶相をすべて確認したうえで、共焦点 XRD 法により各結晶相からの XRD パターンに分離して、それらの 3 次元的位置・分布を決定すればよいことが確認された。

(2) 共焦点 XRD 法の専用装置を作製するため、X 線光源として空冷式 Mo 管球 (50 W) と、共焦点を構成するための X 線集光素子として焦点サイズ  $100\mu\text{m}$  のポリキャピラリ 2 式を用意し、各部品の位置調整用並進ステージ、回転ステージの一式をブレッドボード上に配置して、光学系を構築した。入射 X 線のビーム径はステンレス製ワイヤー ( $\phi=0.05\text{mm}$ ) のスキャンにより FeK  $\alpha$  蛍光 X 線の強度プロファイルから求め、 $140\mu\text{m}$  と見積もられた。入射 X 線の微小な焦点に検出器側の焦点を一致させるための調整機構や、さらに  $2\theta$  回転機構を共焦点上に一致させるための調整機構も装備した。回折 X 線は蛍光 X 線と異なり指向性が高く、また共焦点を維持したまま角度スキャンしなければならないことから、光学系の構築と調整に試行錯誤と工夫を要したが、共焦点配置での XRD 測定が可能となった。一例として、図 1 のように厚さ  $0.2\text{mm}$  のアルミニウムシートの上に厚さ  $0.267\text{mm}$  の燃料電池用 Carbon paper® を載せた模擬試料について共焦点 XRD 測定を行った結果を記す。試料は Z 軸 ( $2\theta$  回転軸) と平行にそのシート面をセットし、

入射角  $\omega=8^\circ$  に固定して、入射 X 線光軸 (Y 軸) と垂直な X 軸方向に試料スキャンを行いながら、回折角  $2\theta=5\sim 40^\circ$  の範囲の測定を行った。

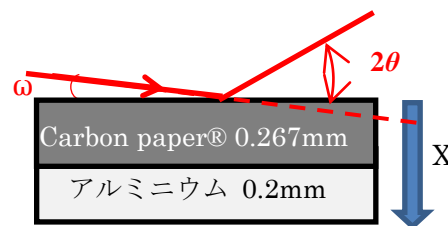


図 1 模擬試料

図 2 に X スキャンしながら測定した  $x=0$ 、 $0.12$ 、 $0.28\text{mm}$  の各点における XRD パターンを示す。ここで  $x=0$  は試料表面よりもやや離れた位置であり、ここより深さ方向にスキャンするにつれグラファイトからの回折線とアルミニウムからの回折線がそれぞれ確認され、各層を区別して検出できている。アルミニウムについては、より低角の 111、200 回折線がほとんど検出されず、220 回折線が強く表れていることから、(110)面がアルミニウムシートと概平行に配向していることがわかる。次に図 3 にはグラファイト 002 回折線の積分強度の X スキャンによる変化を表した。プロファイルは非対称で中央付近に極小も存在する。この Carbon paper® は炭素繊維から構成されており、断面を観察すると炭素繊維の間にとりどころ隙間が存在する。すなわち、共焦点 XRD 法により炭素繊維が疎になっている部分の存在を検出できたと考えられる。プロファイルは非対称ではあるが、吸収補正後のプロファイルをもとに半値幅を求めると、 $0.23\text{mm}$  であった。この値は公称値より小さいが、隙間の影響が出ていると考えられ、おおよそ実際の厚さを求めることができた。

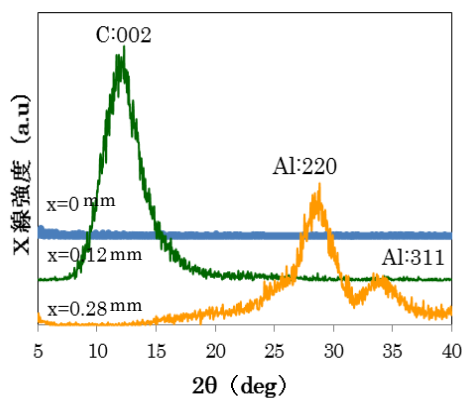


図 2 X スキャンによる XRD パターン

(3) 上記試料のほか、多層の積層構造をもつ試料や、異物を内包した試料の共焦点型 3 次元 XRD 実験を行い、いずれも試料の構造を

再現する結晶相分布マップの測定が可能であることを確認した。空間分解能は基本的に共焦点サイズにより規定され、共焦点サイズはポリキャピラリによる焦点サイズ（上述の140  $\mu\text{m}$ ）により決まるが、これよりも小さい大きさの構造について大きさの見積もりが可能であった。すなわちより細かい空間分解能が達成されていた。これは、入射側ポリキャピラリと検出側ポリキャピラリの焦点が、完全には一致していない状態の調整度で測定が行われ、このために小さい共焦点が形成されていたものと考えられた。

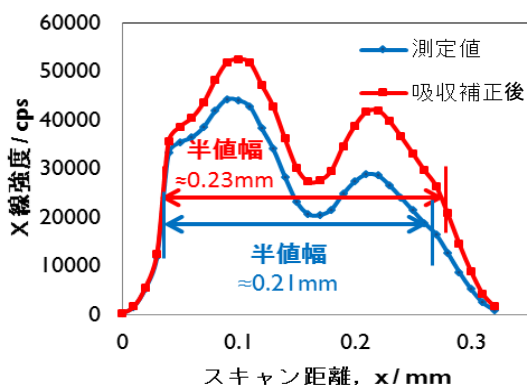


図 3 X スキャンによるグラファイト 002 回折線強度プロファイル

以上のとおり、共焦点型 XRD 装置によって 3 次元な結晶相の分布を観察し、不均一試料の内部の構成を非破壊で確認できること、空間分解能は共焦点サイズに対応して達成できることが確認された。本装置を高度化・高分解能化することで、さらに複雑で微細な構成の様々な実材料について、非破壊での構造評価が可能になると期待できる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Ippei NISHINOHARA, Naoki KASE, Hirokazu MARUOKA, Shoji HIRAI and Hiromi EBA, Powder X-ray Diffraction Analysis of Lime-Phase Solid Solution in Converter Slag, ISIJ International, 査読有, Vol. 55, No. 3, 2015, pp. 616–622, DOI: <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.55.616>
- ② 江場 宏美, 国村 伸祐, 篠田 弘造, 永谷 広久, 中野 和彦, 保倉 明子, 松林 信行, 森 良弘, 山本 孝, 2012 年 X 線分析関連文献総合報告, X 線分析の進歩, 査読有, vol.44, 2013 年, pp.41-72

[学会発表] (計 12 件)

- ① 江場 宏美, X 線分析とエネルギー・マテリアルのリサイクル, 第 74 回分析化学

討論会, 2014 年 5 月 23 日, 山梨大学 (山梨県・甲府市)

- ② 淡路 さつき, 菅谷 尚吾, 江場 宏美, 共焦点型 X 線回折装置の改良と結晶相の 3 次元分布の分析, 第 50 回 X 線分析討論会, 2014 年 10 月 30 日, 東北大学 (宮城県・仙台市)
- ③ Hiromi EBA, Satsuki AWAJI and Kenji SAKURAI, Multiple X-ray imaging with and without scanning, The 12th Biennial Conference on High-Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (XTOP 2014), 16 September 2014, ヴィラール=ド=ラン (フランス)
- ④ 淡路 さつき, 江場 宏美, 共焦点型 X 線回折装置の開発と結晶相の 3 次元分布の分析, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日, 名古屋大学 (愛知県・名古屋市)
- ⑤ 淡路 さつき, 江場 宏美, 共焦点型 X 線回折装置の開発と結晶相分布の分析, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013, 2013 年 10 月 22 日, タワーホール船堀 (東京都・江戸川区)
- ⑥ Satsuki AWAJI and Hiromi EBA, Three-dimensional analysis of crystalline phases by confocal XRD, The 15th International Conference on Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods (TXRF2013), and the 49th Annual Conference on X-Ray Chemical Analysis, 24 September 2013, 大阪市立大学 (大阪府・大阪市)
- ⑦ Hiromi EBA and Kouichi ICHIMURA, Confocal 3D XRD Imaging, IUMRS-ICEM2012, 25 Sept. 2012, Pacifico Yokohama (Japan)
- ⑧ Hiromi EBA and Kouichi ICHIMURA, Confocal XRD Observation of Crystalline Phases Distributed in Heterogeneous Sample, 11th International Conference on X-ray Microscopy (XRM2012), 8 Aug 2012, Shanghai (China)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

江場 宏美 (EBA, Hiromi)  
 東京都市大学・工学部・准教授  
 研究者番号: 90354175