

2022年度あいちSR・デンソー合同シンポジウム



2022年6月13日（月）13:30～17:05

会場：あいち産業科学技術総合センター 講習会室

主催：（公財）科学技術交流財団・愛知県・名古屋大学シンクロtron光研究センター
共催：株式会社デンソー
協賛：（公財）佐賀県産業振興機構九州シンクロtron光研究センター

<プログラム>

13:00~13:05 開会挨拶

13:05~13:20 あいちSRの現状 あいちシンクロトロン光センター 岡島敏浩

13:20~14:50 (1) デンソーにおける放射光の産業利用
株式会社デンソー マテリアル研究部 小野泰輔

(2) 機能材料開発のための放射光利用
株式会社デンソー マテリアル研究部 小野泰輔

(3) 耐水素鋼開発のための放射光利用
株式会社デンソー 材料技術部 清水皇

(4) 製品設計／品質保証のための放射光利用
株式会社デンソー 生産技術研究開発部 白桃拓哉

14:50~15:10 休憩

15:10~16:40 (1) AichiSR硬X線XAFSビームラインでの2D/3DXAFS測定環境の構築
名古屋大学 田淵雅夫

(2) 高分子構造解析における放射光利用 —小角散乱を中心に—
名古屋工業大学 山本勝宏

(3) 木材細胞壁の力学挙動測定におけるシンクロトロン光の活用
森林総合研究所 小島瑛里奈

16:40~17:00 シンポジウムのまとめ (次の10年に向けて)

17:00~17:05 閉会挨拶

あいちシンクロtron光センターの現状

○岡島敏浩¹

1 あいちシンクロtron光センター

toshihiro.okajima@aichisr.jp

キーワード : Aichi-SR, Synchrotron Radiation, Beamline, Industrial use

あいちシンクロtron光センター（あいちSR）は2013年3月に、BL5S1（硬X線XAFS、蛍光X線分析）、BL5S2（X線回折）、BL6N1（軟X線XAFS、光電子分光）の3本のビームラインで共用を開始し、2023年3月で開所以来丸10年を迎える。この間、シンクロtron光を種々の実験に利用するためのビームラインが順調に建設され、2022年6月現在で、あいちSRを管理・運営する科学技術交流財団（財団）が8本、名古屋大学（大学）と愛知県（県）が各1本、そして、(株)デンソーにより企業専用ビームラインが2本、合計12本のビームラインが稼働している。財団、大学、県が運用するビームラインは共用ビームラインとして企業や大学の技術者・研究者の利用が可能である。図1は、あいちSRの光源加速器と稼働中のビームラインの配置図である。

2021年度における専用ビームラインを含めた全ビームラインの利用実績は、年度後半に企業専用ビームラインが1本増えたこともあり8,637時間となった。これは、これまで最多だった2019年度をわずかに上回り、開所以来最高の利用時間数となった。財団が利用者から徴収する利用料の収入は、過去2番目の195.0百万円になった。利用時間に占める利用者の構成は、全体の59.2%（大企業47.2%、中小企業4.5%、産学共同7.5%）が企業による利用で過半を占めた。2020年度と比較して、多少の増減があるものの大きな変動はなかった。利用時間に占める地域別利用者では、愛知県の利用は全体の過半を占めるが、2020年度より4.0ポイント減少した。また、愛知県を含めた中部地域の利用を見ても、前年度より4.6ポイント減少した。一方、近畿及び関東においては、わずかな増加がみられた。ビームラインのトライアル利用や成果公開無償利用事業を活用し、また、各種講習会を通じて新規利用者の獲得に向けた継続的な活動を行っている。

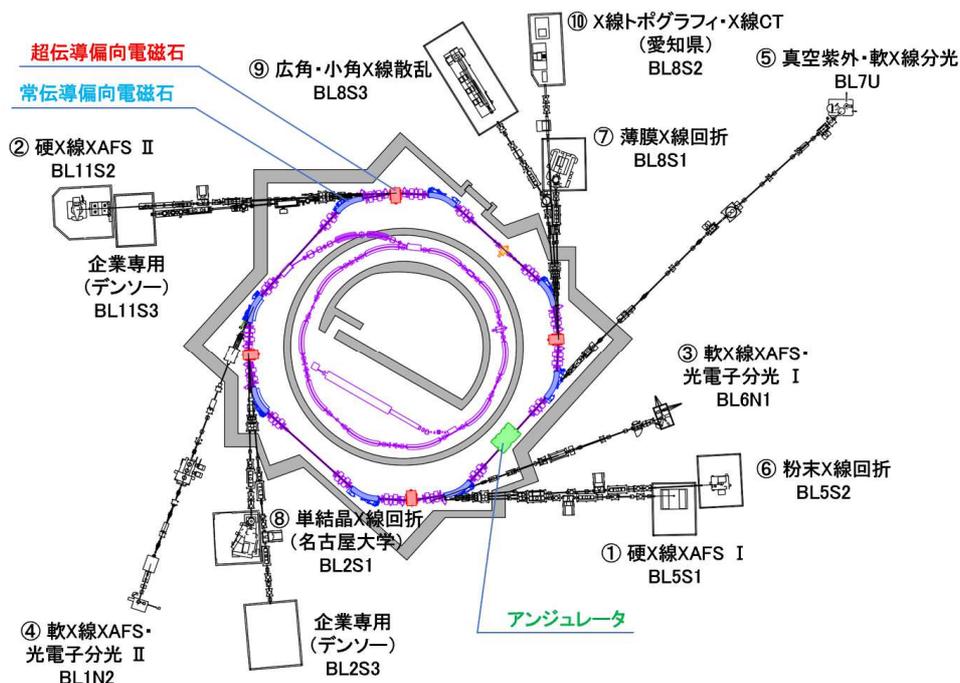


図1 あいちSRの光源加速器と稼働中のビームラインの配置（2022年6月現在）。

あいちシンクロトロン光センター の現状

(公財)科学技術交流財団
あいちシンクロトロン光センター

岡島 敏浩

内容

- 施設の概要
 - ・光源
 - ・ビームライン
- 利用統計資料
- 利用制度の紹介

稼働中の放射光施設（国内）

8 Open SR Facilities



2022/6/13

あいちSR・デンソー合同シンポジウム

3

あいちSR 光源（加速器）の構成

電子蓄積リング

周長 72.0 m
最高電子エネルギー 1.2 GeV

ブースターシンクロtron

周長 48.0 m
最高電子エネルギー 1.2 GeV

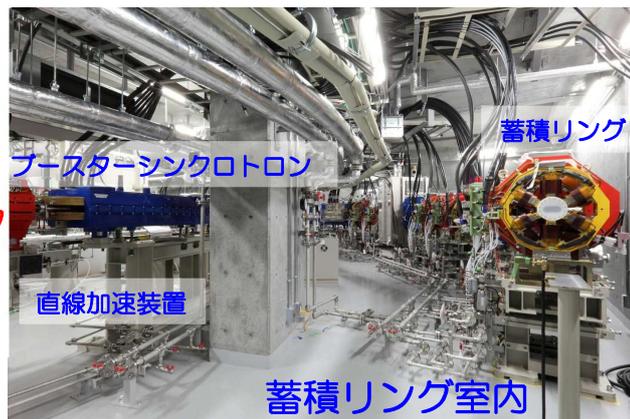
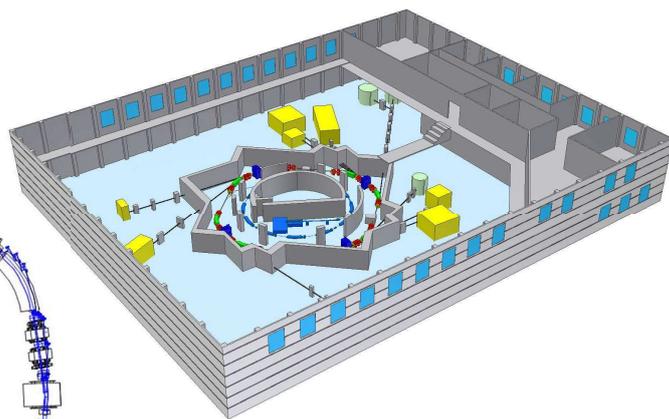
直線加速器

全長 約7 m
電子エネルギー 50 MeV

アンジュレータ

常伝導偏向電磁石

超伝導偏向電磁石

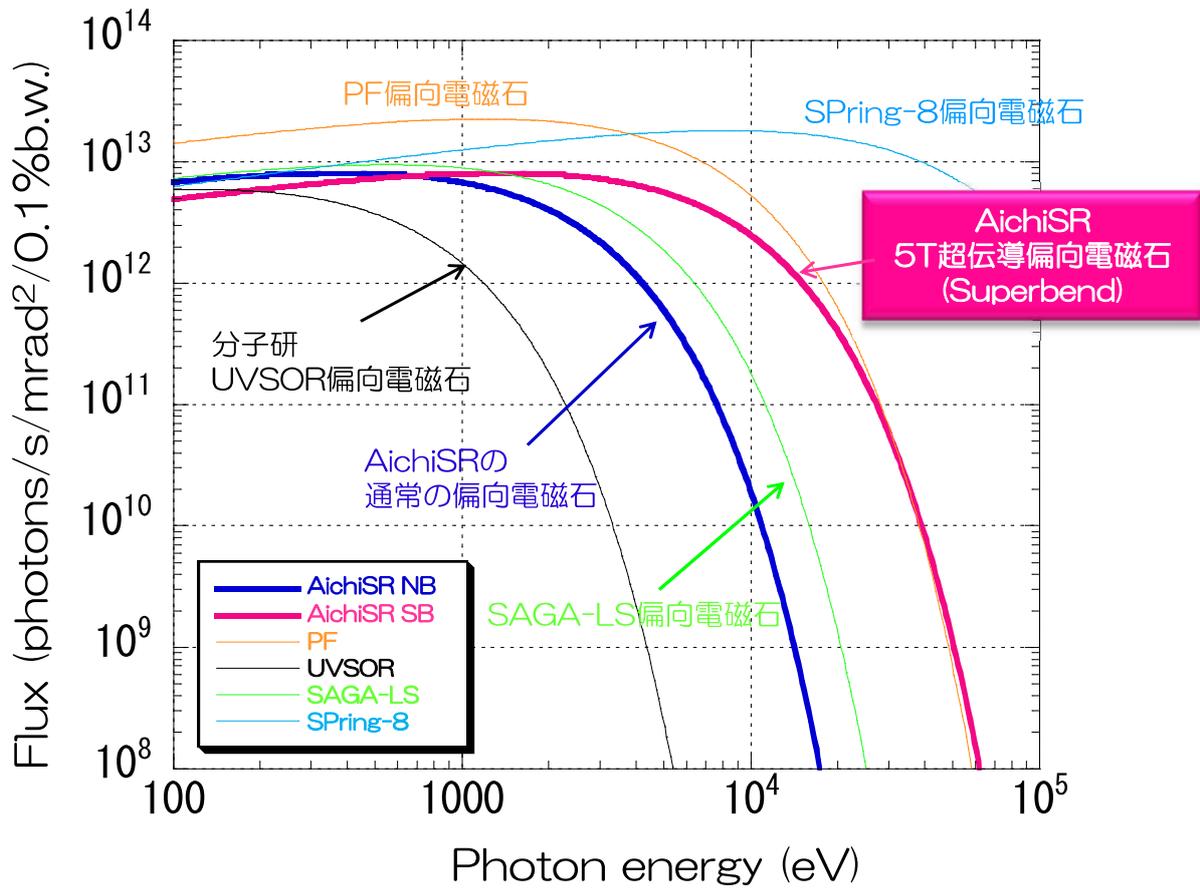


2022/6/13

あいちSR・デンソー合同シンポジウム

4

スペクトルの比較

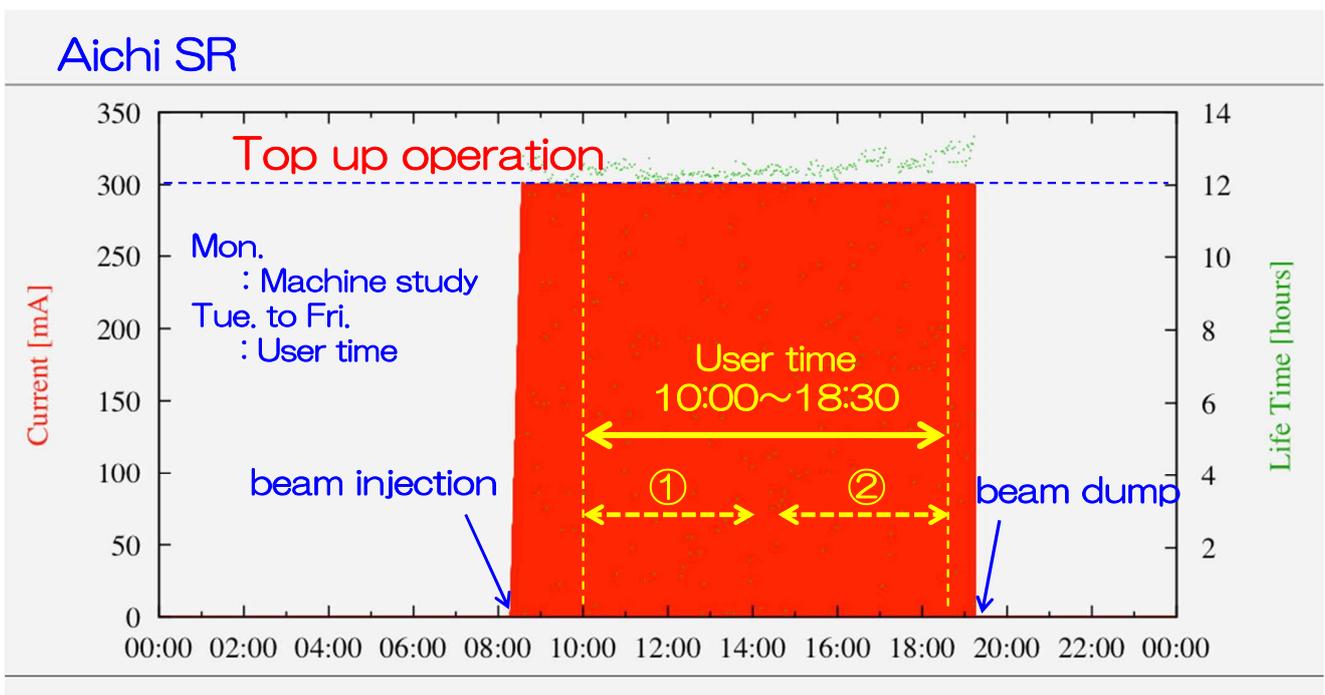


2022/6/13

あいちSR・デンソー合同シンポジウム

5

電子蓄積リングの運転 (Aichi SR)

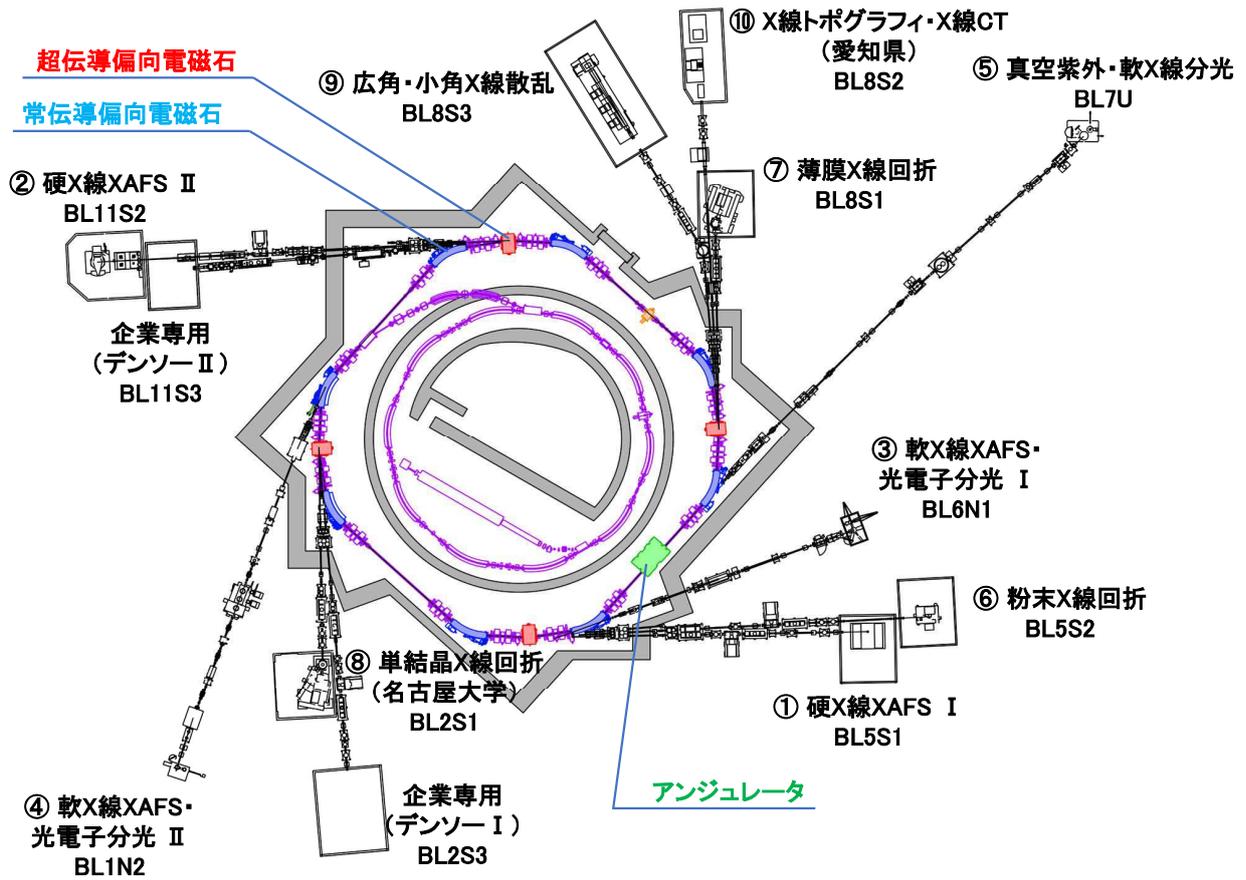


2022/6/13

あいちSR・デンソー合同シンポジウム

6

あいちSRとビームライン



2022/6/13

あいちSR・デンソー合同シンポジウム

7

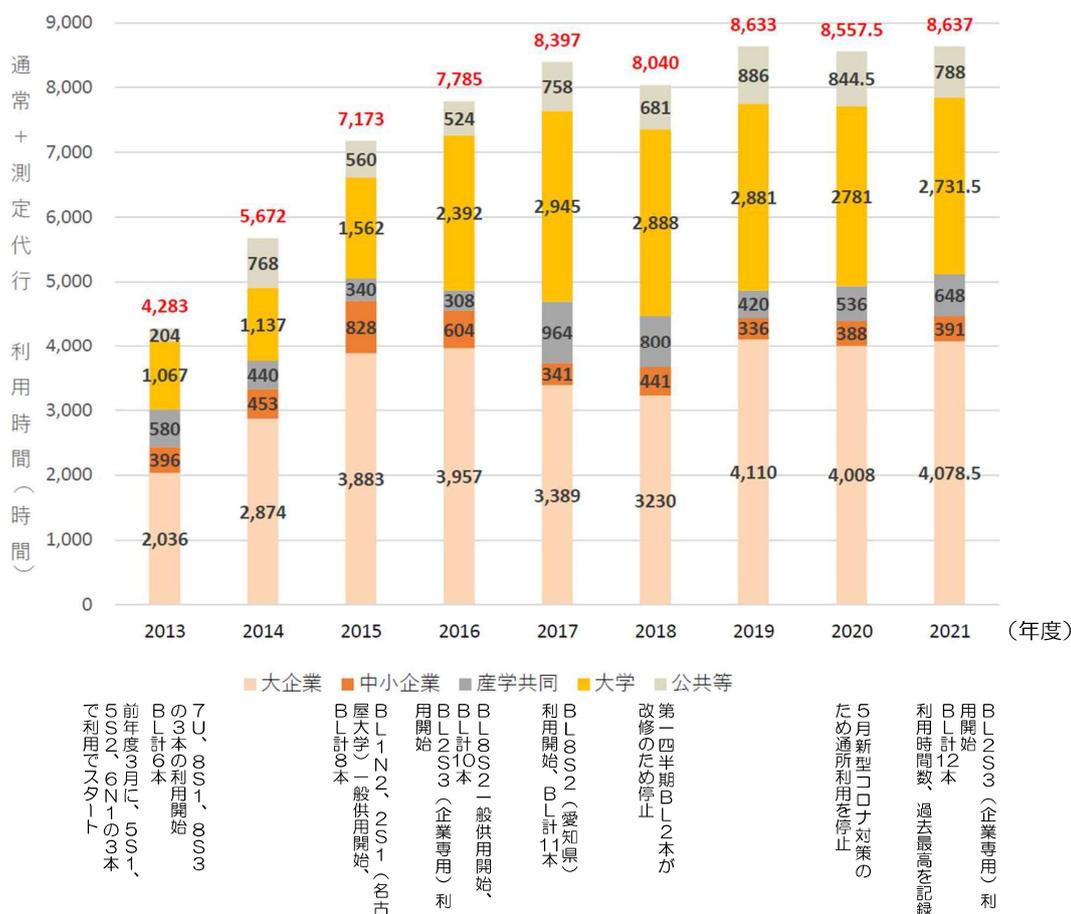
利用統計資料

2022/6/13

あいちSR・デンソー合同シンポジウム

8

年度別利用時間数の推移（測定代行含む）

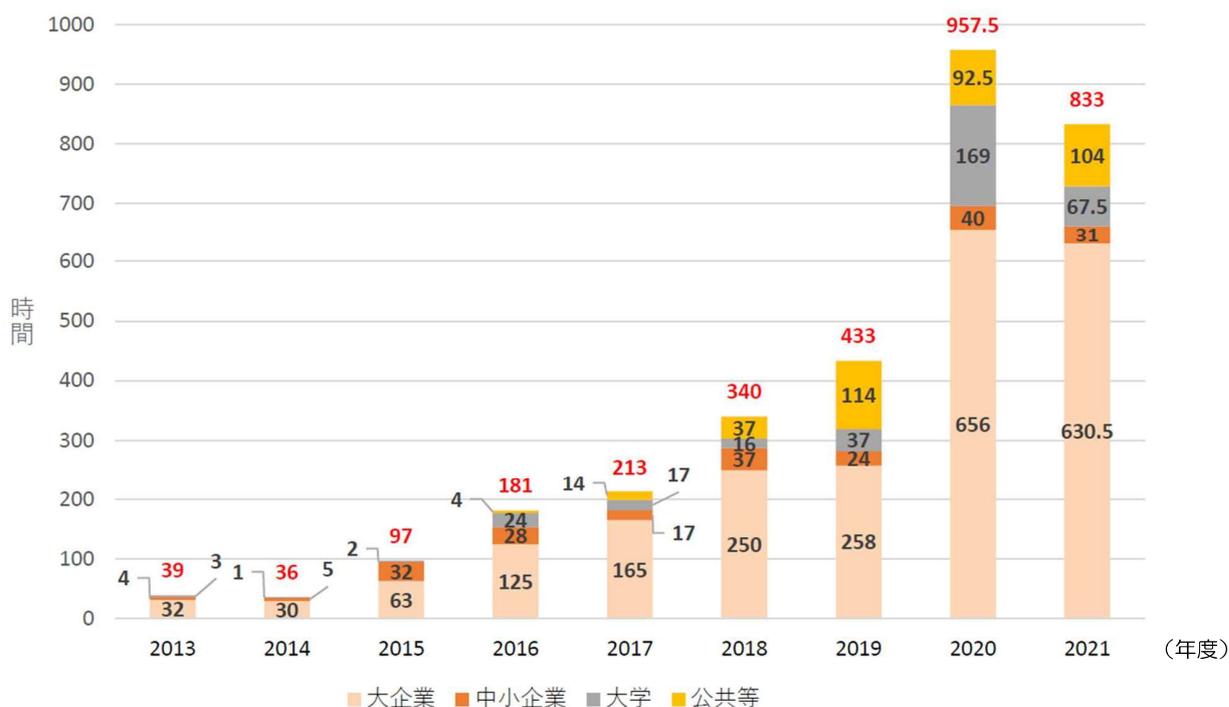


2022/6/13

あいちSR・デンソー合同シンポジウム

9

年度別測定代行時間数の推移



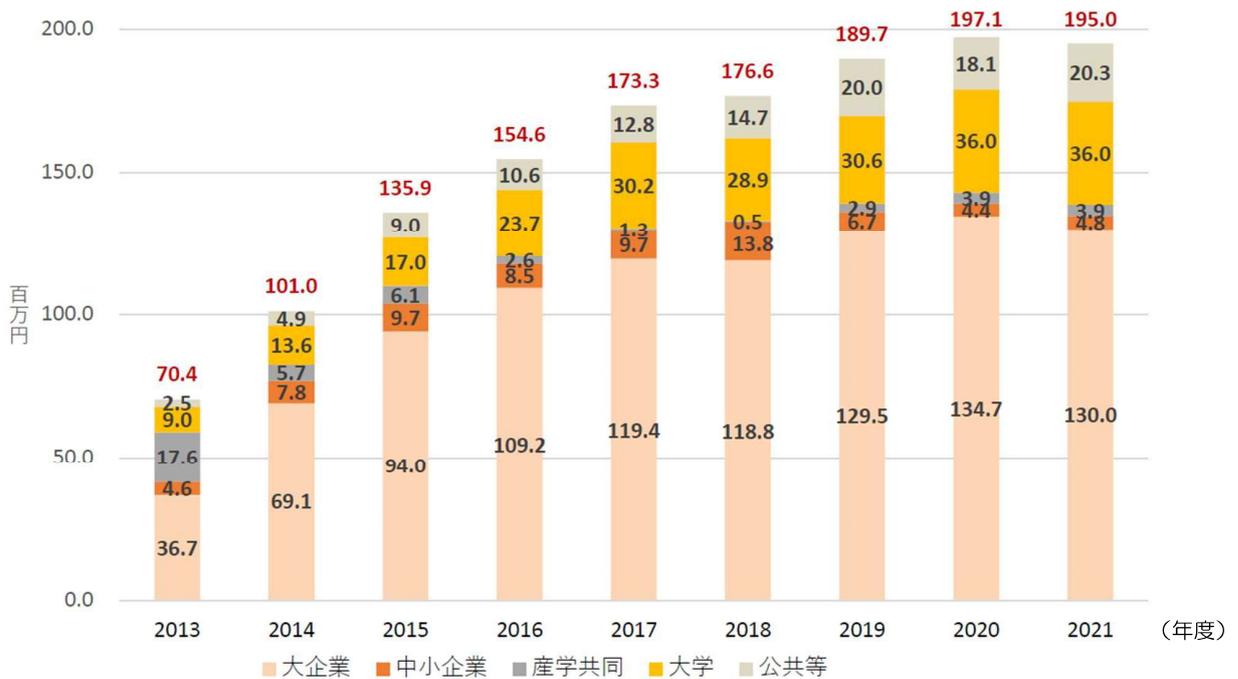
新型コロナウイルス感染症の影響があった2020年度より利用が増加した。

2022/6/13

あいちSR・デンソー合同シンポジウム

10

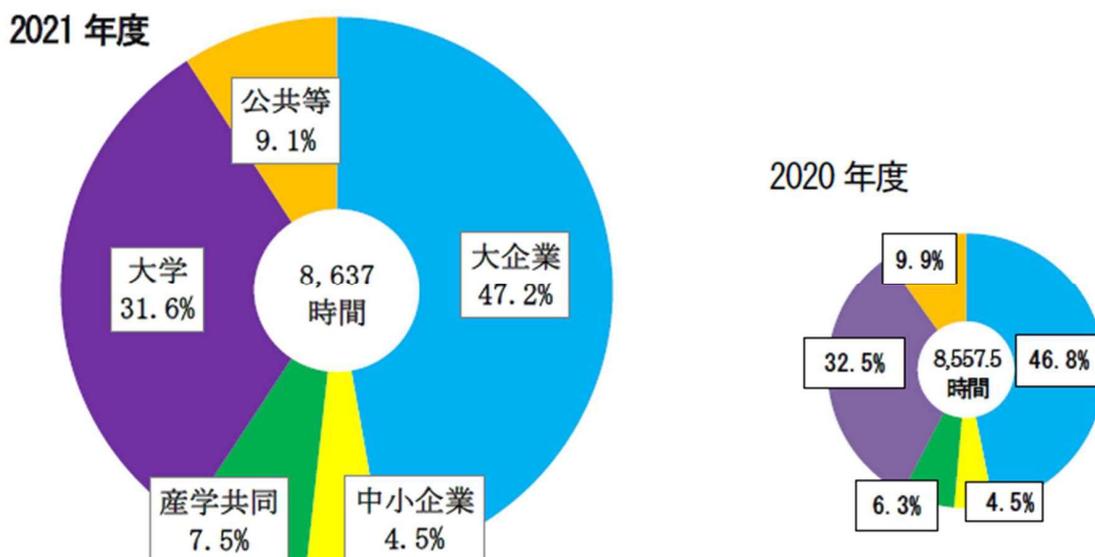
年度別利用料収入の推移



2021年度は、光源冷却水系の水漏れやビームラインの新設による運転停止により例年より利用日数が減ったが、利用料収入は、前年とほぼ同水準を確保。

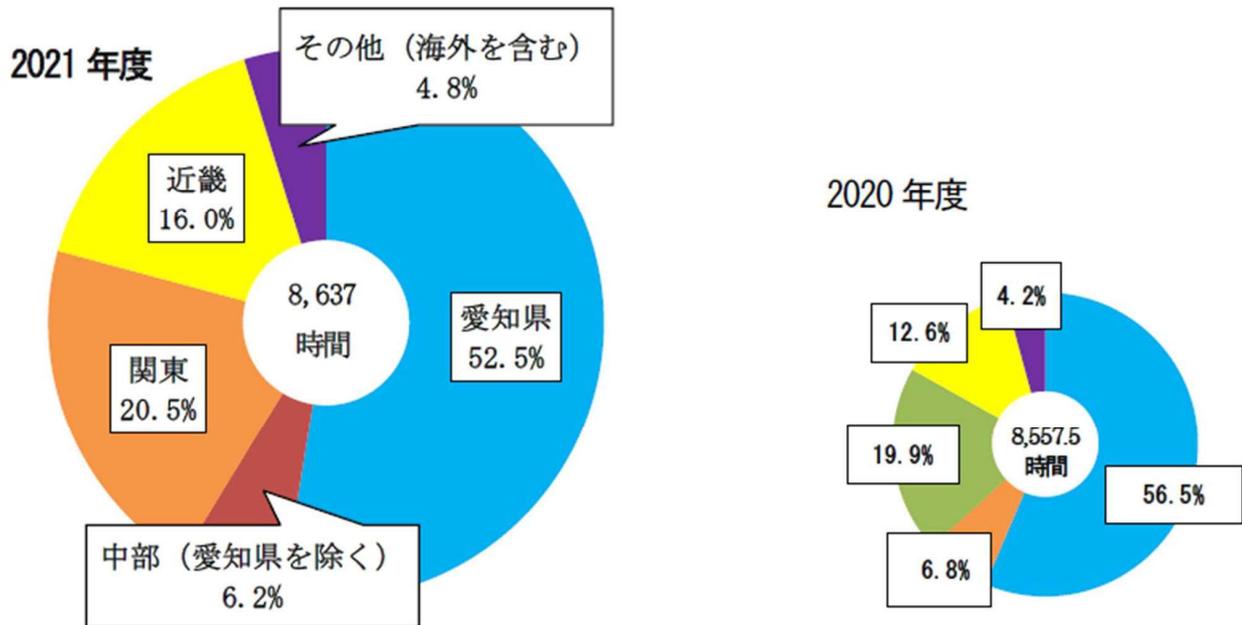
※測定代行一般利用62,800円/1h（税込）（通所一般利用167,600円/4h（税込み））

利用時間に占める利用者の構成



2021年度の産業利用は、全体の59.2%（大企業47.2%、中小企業4.5%、産学共同7.5%）で、半数以上を占めており、それぞれの区分の割合は、多少の増減はあるものの、2020年度と大きな変動はない。

利用時間に占める地域別利用者の構成



2021年度も、「愛知県」の利用は全体の半数以上を占めたが、2020年度より4.0ポイント減少し、「愛知県を含めた中部地域」も、2020年度より4.6ポイント減少した。一方、「近畿」は3.4ポイント増、「関東」は0.6ポイント増と、2020年度よりも割合を伸ばしており、様々な地域からの利用が見られるようになってきた。

利用制度と定期利用の申し込み



2021年度						
	第1期	第2期	第3期	第4期	第5期	第6期
利用時期	5月	6月, 7月	8月, 9月	10月, 11月	12月, 1月	2月, 3月
定期利用 申込期間	4月1~5日 <small>(随時募集)</small>	5月6~10日 <small>(随時募集)</small>	7月1~5日 <small>(随時募集)</small>	9月1~3日 <small>(随時募集)</small>	11月1~4日 <small>(随時募集)</small>	1月6~7日 <small>(随時募集)</small>
長期申込	4月1~5日のみ			9月1~3日のみ		

*：定期利用募集分についてはその月の20日までに利用承認書を発送
随時募集は随時承認書を発送

利用区分と利用料金

定期利用

1年を6期に分けて、原則2か月おきに募集を行う。空きがあれば随時募集を行う。

長期利用

1年を前期、後期の2期に分けて、4月と9月に募集を行う。

測定代行

お預かりした試料をセンターのスタッフが代行して測定するサービス。

成果公開無償利用事業

当センターを無償で利用する代わりに成果公開を条件とする利用課題を募り、その具体的な成果事例を広く紹介し、シンクロトロン光施設の新たな利用の拡大に繋げることを目的とする。利用課題の採択に当たっては、中小・中堅企業の課題を優先的に採択する。

利用区分	内容
一般利用	一般企業の利用を対象としており、利用者の所属機関、氏名、実験名、成果等、利用に係る一切の情報を非公開とすることが可能。
中小企業利用	中小企業の利用を対象としており、一般利用と同様に、利用に係る一切の情報を非公開とすることが可能。
公共等利用	大学、公設試験研究所等の利用を対象としており、成果公開を前提とし、成果報告書の提出が必要。なお、大学、公設試験研究所等の方の利用であっても、成果報告書を提出しない場合は、「一般利用」の扱いとなる。
トライアル利用	一般企業や中小企業の初回利用を対象としており、同一企業の初回2シフトまでの利用につき、低額の利用料で利用可能。「一般利用」等と同様に利用に係る一切の情報を非公開とすることが可能。

利用区分	対象	BL1本 1シフト(4時間)の利用料(税込)
一般利用	一般企業等	167,600円
		トライアル利用料 83,800円
中小企業利用	中小企業	83,800円
		トライアル利用料 41,900円
公共等利用*	大学・公設試等	83,800円

2022/6/13

あいちSR・デンソー合同シンポジウム

15

Webによる利用申込み (2022年度第1期～)

新規登録URL : <https://apps.aichisr.jp/>

Web申込みの説明書 :

https://www.aichisr.jp/content/files/user_guid/20220322_web.pdf

2022/6/13

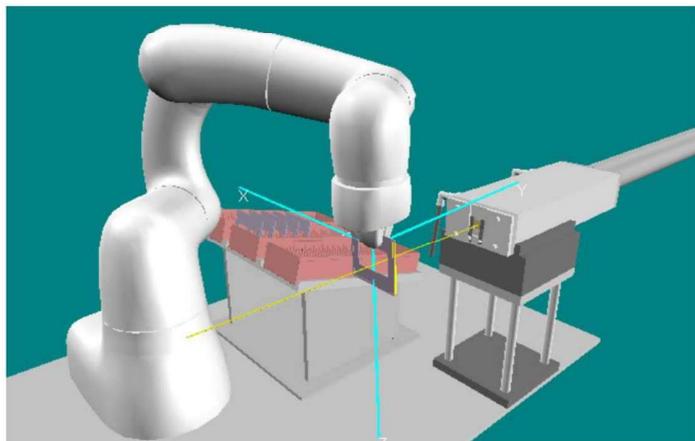
あいちSR・デンソー合同シンポジウム

16

あいちSR・デンソー合同シンポジウムに当社ロボットを出展します!!

～COBOTTAによるマウンター交換・レーザー照射デモンストレーション～

<イメージ図>



▼訴求ポイント

当法人協働ロボット「COBOTTA」を活用することで、マウンターの交換作業とレーザー照射時の治具の代わりとして自動化に貢献できます

▼メリット

- ・治具レス化が可能になり、検証機がシンプルな構造になる
- ・直行軸機構よりも柔軟性が高いためレーザー照射時の角度調整が容易になる
- ・人が介在せずにマウンター交換が可能
⇒人手作業：2分/回→COBOTTA：10秒以下/回

▼お知らせ

当日は、COBOTTAの実演だけでなく、ディスプレイで事例紹介やシミュレーションの動画も放映しておりますので是非、会場にお越し戴いた際には、お立ち寄り戴けると幸いです

▼お問い合わせ先

株式会社デンソーウェーブ セールス・マーケティング統括本部
営業2部 中部営業2室 達城 卓

[TEL:0566-75-7926](tel:0566-75-7926)

Mail:suguru.tatsushiro.j7y@denso-wave.com

※不明な点ございましたらお気軽にご連絡ください

DENSO
DENSO WAVE

©2022 DENSO WAVE INCORPORATED.

1

2022/6/13

あいちSR・デンソー合同シンポジウム

17

ご清聴、ありがとうございました。

2022/6/13

あいちSR・デンソー合同シンポジウム

18

デンソーにおける放射光の産業利用

小野泰輔, 清水皇, 白桃拓哉
株式会社デンソー
taisuke.ono.j2g@jp.denso.com

キーワード：産業利用, 環境技術, 放射光分析, 材料開発

自動車は多種多様な機能を有する部材から構成されており、近年では脱炭素社会に向けた電動化部材の重要性が向上している。新たな機能材料の開発を加速し、それらの性能と信頼性を両立するためには、材料の基礎物性や実用環境における振る舞いを詳細に知ることが重要である。その術として、材料の微小領域や微量成分に対して高速高精度に評価可能な分析手法は必須である。弊社では、強力な分析プローブである高輝度な放射光 X 線を活用し、材料に起こる変化を多角的かつリアルタイムに評価している。本講演では弊社にて取り扱う材料を題材に、放射光 X 線分析の応用事例を紹介する。

機能材料開発のための放射光利用

小野泰輔¹
1 所属 株式会社デンソー
taisuke.ono.j2g@jp.denso.com

キーワード：化学状態, 可視化技術, 機能材料, 材料挙動観察

先端技術研究所では、将来の電動化モビリティ社会構築に向けて、システムを革新する新材料の研究開発を進めている。それらの基盤として、材料の結晶構造や化学状態、マクロな内部構造などを多角的に評価する技術構築が必要となる。そのため、デンソー専用ビームライン（BL2S3）では3つの分析手法を用いて多角的評価を行っている（図1）。さらに実材料を詳細に評価するため、化学状態の空間分布を評価する手法（XAFS イメージング）も開発している。本講演では、この化学状態の可視化技術について紹介する。



<特徴>

- ・エネルギー: 4.5~20keV
- ・光源: 硬 X 線
- ・XAFS/XRD/X 線 CT 測定

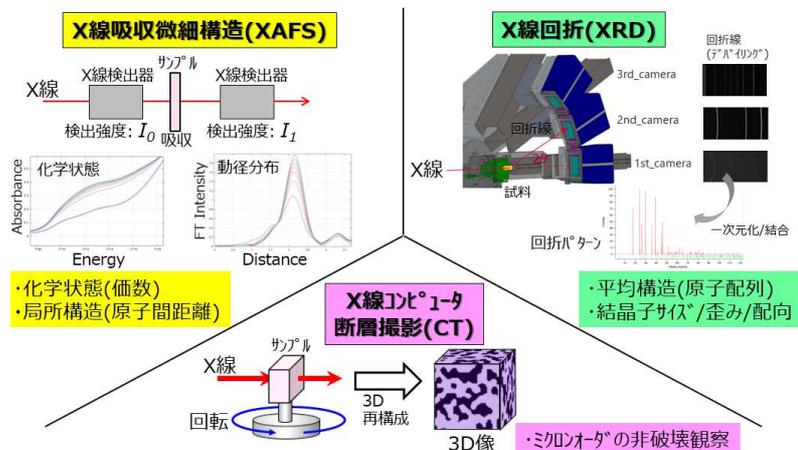


図1 デンソー専用ビームラインの概要図

デンソーにおける 放射光の産業利用

2022年6月13日
小野 泰輔

マテリアル研究部
マテリアル基盤研究室
分析革新課



会社概要

メタネーション推進官民協議会(2021/9/15)資料より抜粋



設立
1949



自動車部品グローバル
No.2



連結売上収益
4.9兆円



デンソーグループ
200社



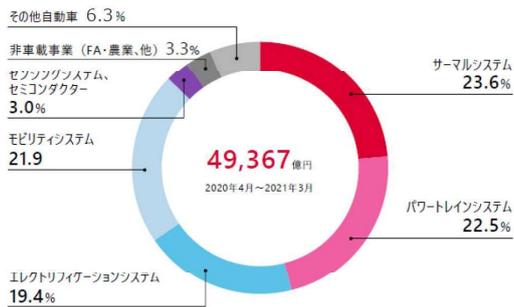
全従業員数
168,000人



グローバル拠点
35の国と地域

世界第2位のグローバルな自動車部品メーカ

事業分野 (2021/3/31時点)



1 サーマルシステム
環境に配慮し、最小限のエネルギーで安全で快適な空間を提供する



2 パワートレインシステム
クルマ本来の走るよこびと環境性能の両立、その背反する課題へのソリューションを提供する



3 エレクトリフィケーションシステム
豊かな環境と走るよこびをかなえ、すべてのモビリティの電動化を支える



4 モビリティシステム
人とクルマと社会の調和 (HARMONY) により、「Quality of Mobility」を実現する



5 電子システム
電動化、自動運転の普及推進のため、エレクトロニクス技術で業界を牽引



6 非車載事業 <FA>
培った技術にこだわり、モノづくり産業の生産性向上と社会生活の質向上に貢献



「環境」と「安心」を軸とした多様なモビリティ製品を提供

環境技術への取り組み

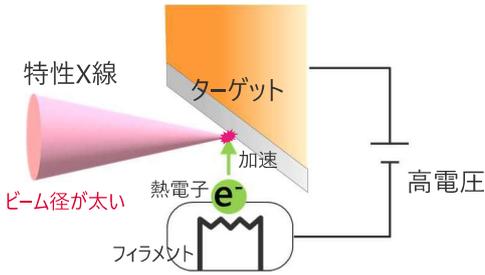


次世代の製品や材料の開発には「正しく見る眼」が必須

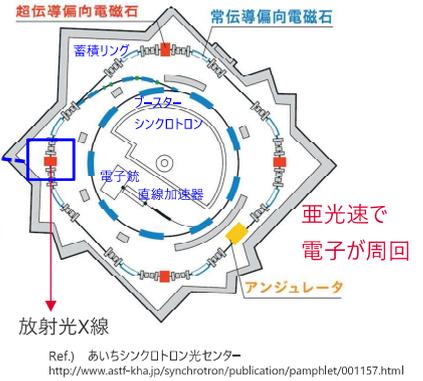
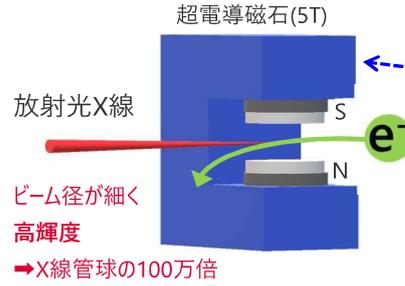
放射光分析の重要性

X線の発生原理

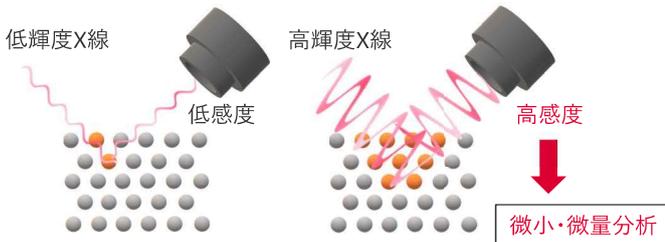
X線管球(実験室系)



シンクロトロン



高輝度X線の恩恵



リアルタイム観察

微量成分や短時間の計測でも、高精度な評価が可能

あいちSRの活用体制

Ref.) あいちシンクロトロン光センター



近くて強力なSR施設を、全社で最大限に活用

DENSO

Crafting the Core

機能材料開発のための 放射光利用

2022年6月13日

小野 泰輔

マテリアル研究部
マテリアル基盤研究室
分析革新課



基礎研究所（現 先端技術研究所）の誕生



【使命】 革新技術の創出による先進的なクルマ社会への貢献
【モットー】 夢を育てる飽くなき挑戦

マテリアル研究領域紹介

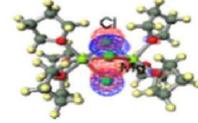
マテリアルズ
インフォマティクス



高度機器分析



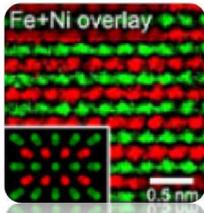
材料シミュレーション



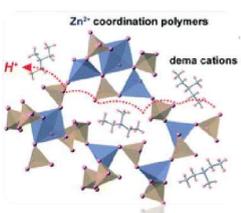
コンビナトリアル手法



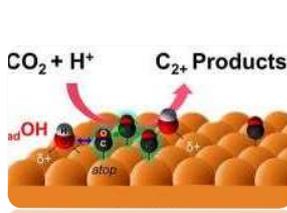
デジタルツインでマテリアル研究を革新



革新モータ材料



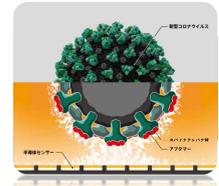
燃料電池用
電解質



人工光合成



バイオ燃料

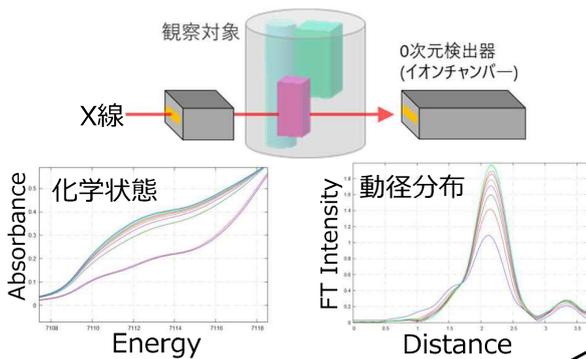


バイオセンサ

デンソー専用ビームライン(BL2S3)

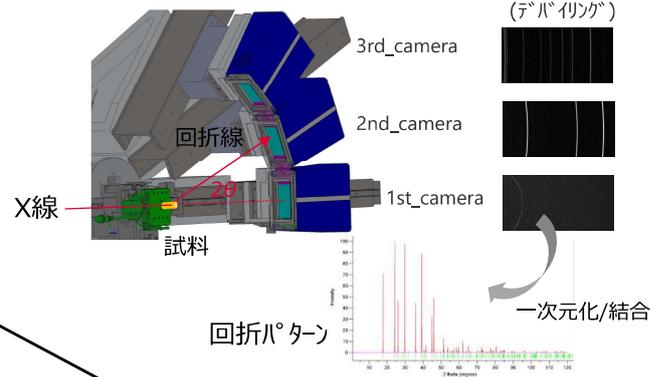
2015年3月着工
2016年10月より運用開始

X線吸収微細構造(XAFS)



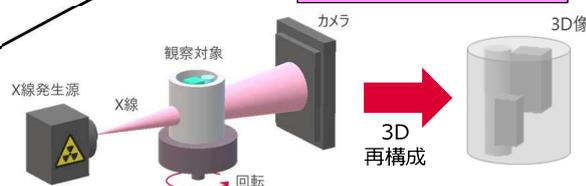
- ・化学状態(価数)
- ・局所構造(原子間距離)

X線回折(XRD)



- ・平均構造(原子配列)
- ・結晶子サイズ/歪み/配向

X線コンピュータ断層撮影(CT)

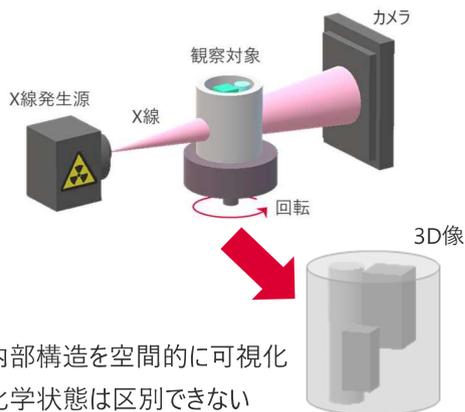


- ・ミクロンオーダーの非破壊観察

3つの分析手法 (硬X線XAFS、粉末XRD、X線CT)が可能

化学状態の空間可視化(CT-XAFS)

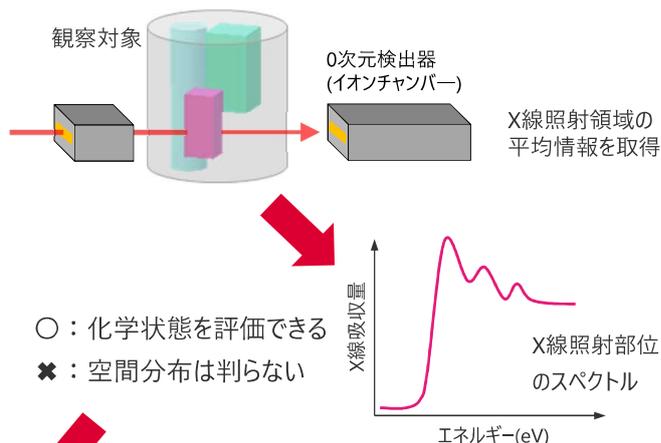
【X線CTの特徴】



- ：内部構造を空間的に可視化
- ✕：化学状態は区別できない

空間可視化

【XAFSの特徴】



- ：化学状態を評価できる
- ✕：空間分布は判らない

化学状態評価

CT-XAFS像

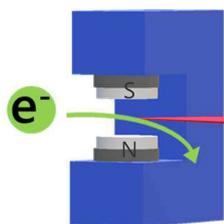
一般的に材料/製品は不均一なものが大多数

材料/製品の化学状態分布を評価するためXAFSイメージング技術を構築

CT-XAFSの基盤技術

技術開発ご協力：
名古屋大学 田淵先生
松山先生

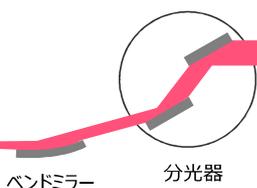
【光源(シンクロトロン)】



放射光X線の特長

- ・高輝度
⇒ 高速計測
- ・広エネルギー帯域
⇒ 多元素に対応

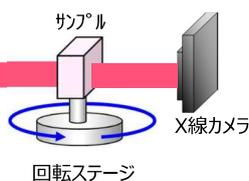
【ビームライン】



ビームラインの役割

- ・バンドミラー
⇒ X線を平行化
- ・分光器
⇒ X線を単色化/
エネルギー掃引

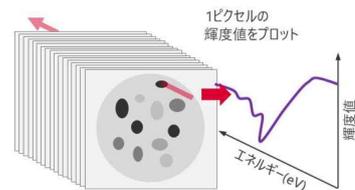
【計測装置】



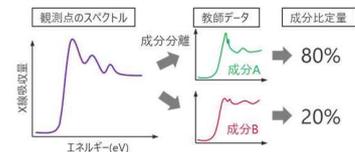
計測装置の役割

- ・回転ステージ
⇒ 3次元撮像
- ・X線カメラ
⇒ 吸収コントラスト撮像

【データ解析】



成分分離と帰属



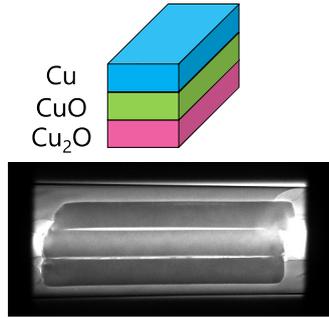
画像データの解析

- ・輝度値をエネルギー軸にプロット
⇒ スペクトルに変換
- ・各点のスペクトルを回帰
⇒ 成分の濃度でマッピング

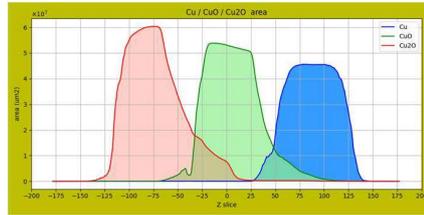
高輝度な放射光X線とハード/ソフト技術を活用し、化学状態を可視化

技術開発事例(成分分布の定量化)

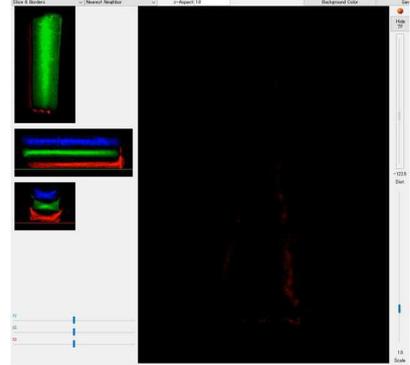
Sample1



【成分の存在位置】

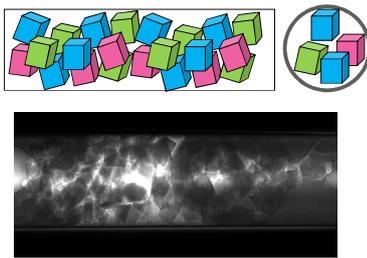


【内部の成分分布】

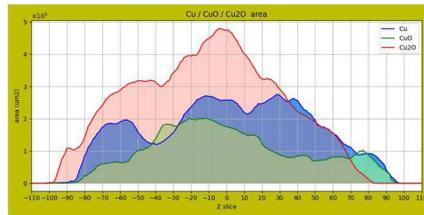


Sample2

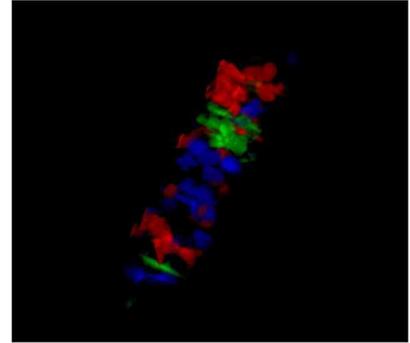
φ3mmガラス管に顆粒を充填



【成分の存在位置】



【内部の成分分布】



不均一な材料の内部成分分布を定量化することが可能

技術開発事例(金属腐食のその場観察)

【目的】

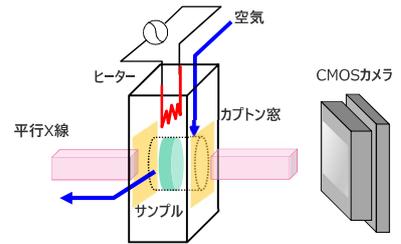
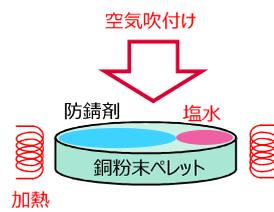
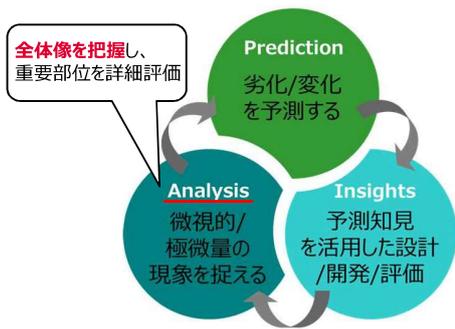
材料/製品の反応過程における変化を俯瞰的に捉えること

【題材】

金属材料の塩水腐食

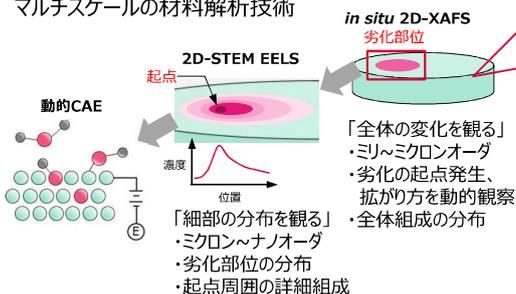
【装置】

温度/雰囲気制御下で動的イメージング可能

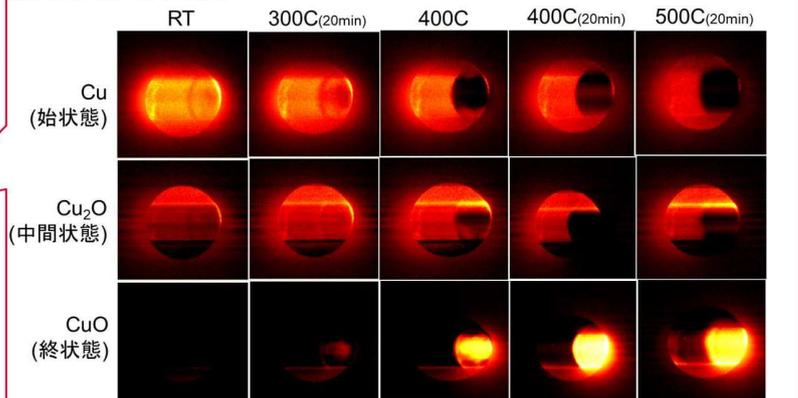


【目指す技術】

マルチスケールの材料解析技術



【in situ 2D-XAFS像】



模擬環境下における材料挙動を動的に観察可能

技術開発事例(合金の判別)

様々な状況で金属片が発生

剥離 → 混入

素性不明な金属片の発生元を特定

合金の組成

	組成比(wt%)							
	Fe	Ni	Cr	Mn	Cu	Co	Mo	
SUS301	72	8	18	2	0	0	0	
SUS304	67.5	10.5	20	2	0	0	0	
SUS316L	63	14	18	2	0	0	3	
SUS430	81	0	18	1	0	0	0	
SUS631	73.25	7.25	18	1	0	0	0	
ハステロイ C-276	10	57	16	0	0	0	17	
42インバー	58	42	0	0	0	0	0	
45パーマロイ	55	45	0	0	0	0	0	
78パーマロイ	22	78	0	0	0	0	0	
FeCr2種	78	0	21	1	0	0	0	
コバル	53.7	29	0	0.3	0	17	0	
ミューメタル	16	77	2	0	5	0	0	

合金のXAFSスペクトル

面心立方構造 (FCC) / 体心立方構造 (BCC)

fcc/bccの違いは判るが合金の種類の判別は難

実測データ

2D-XAFS像 (Fe-K)

2D-XAFS(Cr-K~Cu-K)

SUS301 SUS304 SUS316L SUS430 SUS631 hastelloy
42invar 45permalloy 78permalloy FeCr Kovar μ-Metal

解析結果

cosθ > 0.99 Kovar

cosθ > 0.95 42invar 45permalloy Kovar

コサイン類似度をTH値にして、組成が似た合金を選択表示

教師データ

SUS301 SUS304 SUS316L SUS430 SUS631 Cr Hastelloy Ni
Cr Mn Ni Cr Mn Ni Cr Mn Ni Cr Mn Ni Cr Mn Ni
42invar 45permalloy 78permalloy FeCr JIS2 Kovar μ-Metal Ni Cu

コバル位置でのスペクトル形状

教師データ: $R = (R_{Cr}, R_{Mn}, R_{Fe}, R_{Co}, R_{Ni}, R_{Cu})$

実測データ: $M = (M_{Cr}, M_{Mn}, M_{Fe}, M_{Co}, M_{Ni}, M_{Cu})$

→ 各元素の吸光度(Δμt)を特徴として捉える

コサイン類似度で判定: $\cos\theta = \frac{R \cdot M}{|R||M|}$

合金の種類をXAFSスペクトルで判定/表示

さいごに

先端技術研究所における放射光分析事例や技術開発事例を紹介させて頂きました。

今後も、クリーンで快適なモビリティ製品をお届けするための材料開発基盤となる「放射光分析」を有効活用して行きたいと存じます。

ご清聴頂き、有難うございました。

謝辞

本発表内容にご協力頂きました皆様に、この場をお借りして御礼申し上げます。

- ・デンソー専用BLの建設計画時より、あいちシンクロトロン光センターの歴代の所長様をはじめ、スタッフの皆様にご多大なご協力を賜りました。
- ・イメージングXAFS測定装置の設計から測定/解析まで、名古屋大学の田淵先生、松山先生より多大なるご支援/ご指導を賜りました。
- ・本発表を作成するにあたり、社内連携部署/分析革新課の皆様より多大なご協力を賜りました。

耐水素鋼開発のための放射光利用

○清水 皇, 龍 祥平

株式会社デンソー

sumera.shimizu.j8d@jp.denso.com

キーワード：鉄鋼材，水素脆化，X線吸収微細構造 (XAFS)，四重極質量分析 (QMS)，その場計測

近年、水素自動車や水素インフラ構造材料としてステンレス鋼 (SUS) が再注目されている。SUS は添加元素の改変や熱処理による高強度化が容易であり、水素脆性の制御が可能なためである。本研究では、X線吸収微細構造 (XAFS) 法及び四重極質量分析法 (QMS) 同時測定により、水素流通環境における SUS304 の化学状態・結晶構造変化及び水素吸蔵挙動を観測した。これにより鉄鋼材の新たな水素脆化モデルを考案した。

実験

SUS304 箔 ($10 \times 10 \text{ mm}^2$, $t = 5 \text{ }\mu\text{m}$) を、透過法用石英 in-situ セル (10ϕ , gap = 1 mm) にセットし、下記に示すガスフロー条件及び温調プログラムに従い、Fe 及び Ni-K 端 XAFS 時間分解測定を実施した。

結果

図 1 に一連のガスフロー環境下で測定された QMS イオン電流の経時変化を示す。823 K 到達後 ($\approx 400 \text{ s}$)、20 ccm H_2 の流通を開始すると、 $m/z = 18$ が急激に上昇する。これは、昇温過程では SUS304 表面の酸化が進行するが、水素導入により表面が還元され、水が発生する事を意味している。次に水素流通下における $m/z = 2$ の経時変化に着目すると、 $2 \times 10^4 \text{ s}$ ($\sim 5 \text{ h}$) 経過後も平衡圧に達していない。水素流通中の $m/z = 2$ 経時変化は、図 1 に示す様に double exponential 関数で回帰される。これは、圧力平衡への到達過程が二種類の一次反応で進行しており、SUS304 に対する水素吸蔵モードが二種類 ([遅い一次反応] $k_1 = 7.49 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, [速い一次反応] $k_2 = 7.07 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) 存在する事を示唆している。

図 2 に一連のガスフロー環境下で測定された Ni 原子周り動径分布 (Ni-K 端 FT-EXAFS) の経時変化を示す (水素流通前後における吸収強度の減少と増加は Debye-Waller 因子の影響)。ここで、Ni を中心とする各配位圏ピークの距離と強度が、水素流通下において不定周期揺動する事が分かる。これは、Ni 原子周りの水素吸蔵状態が常に安定せず、SUS304 (fcc 構造) の Ni サイトにおいて水素過剰吸蔵と水素脱離が繰返される事を意味する。我々はこの過渡現象を『水素ポンピング』と命名し、一次的に Ni サイトに水素が過剰吸蔵された後、同サイトで安定水素配位構造が形成され、数分オーダーで次々に Ni サイトが水素で重点されながら水素拡散が進展すると考察している。

当日は、Ni サイトにおける水素拡散が図 1 で議論した遅い反応に一致する事を解説する。また、分子動力学を用いた SUS304 中の水素拡散シミュレーション結果と併せて、水素ポンピングが鉄鋼材に及ぼす新たな水素脆化モデルを提示する。

謝辞

本研究に関わる測定は、あいちシンクロトロン光センター協力の下 2016 年に実施しました。

また、2019 年 SPring-8 産業利用報告会において優秀発表賞を受賞いたしました。

関係者各位にはこの場を借りてお礼申し上げます。

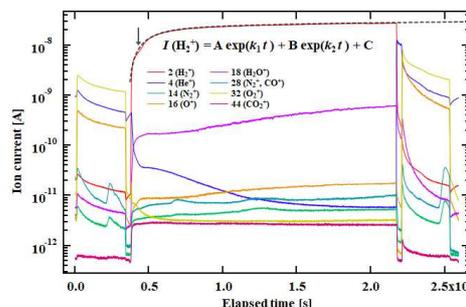


図 1. (対数スケール) ガスフロー環境下における排気側 QMS のイオン電流経時変化。

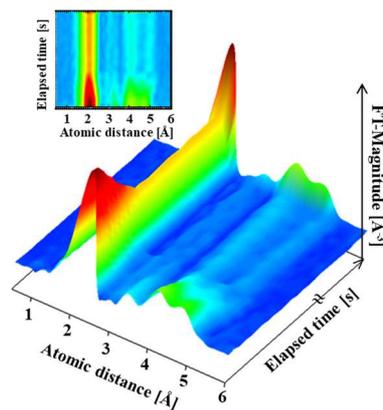


図 2. 水素流過程における SUS304 の Ni-K 端 k_2 weighted FT-EXAFS スペクトル。

耐水素鋼開発のための 放射光利用

2022年6月13日

○清水 皇, 龍 祥平

株式会社デンソー 材料技術部



水素環境下での鉄鋼材料開発の方向性

2050年カーボンニュートラル実現



市場規模

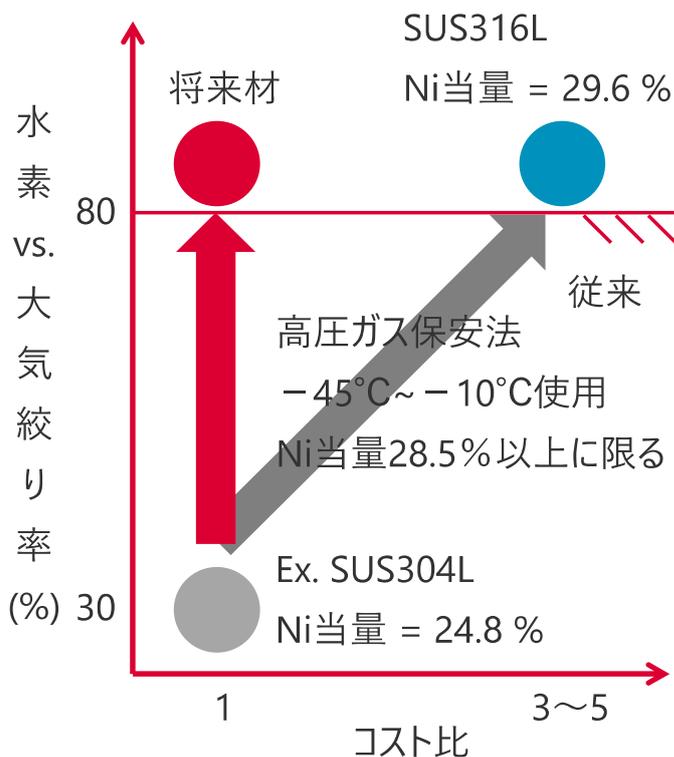
6,000億円

180% UP

337億円

2025年

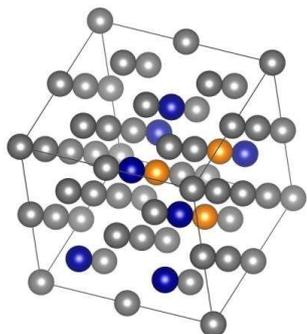
2040年



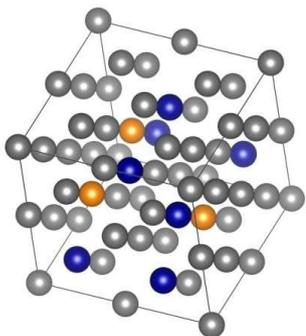
『Ni当量』に次ぐ新たな材料開発指針が必要

Ni当量同一

Ni局在分布
構造



Ni均等分布
構造



従来指針

Ni当量 (オーステナイト相安定化指標)
 $= 12.6C + 0.35Si + 1.05Mn + Ni$
 $+ 0.65Cr + 0.98Mo$
(各合金元素は含有mass%)
(分析手法: XRF、EPMA、ICP-MS...)

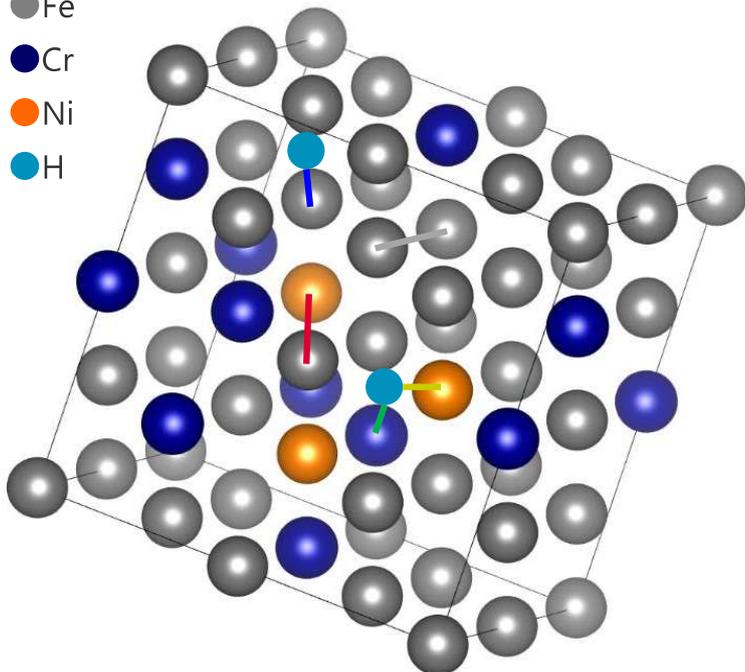
着眼要因

- Ni局所構造 (原子間距離, 配位数)
- (• Ni化学状態 (価数))

水素フロー環境でNi原子間距離や配位数を知りたい

原子間距離と配位数のシミュレーション予測と実験検証

● Fe
● Cr
● Ni
● H



— Ni-H
— Cr-H
— Fe-H
— Fe-Fe
— Fe-Ni

本研究推進ステップ

1. シミュレーション

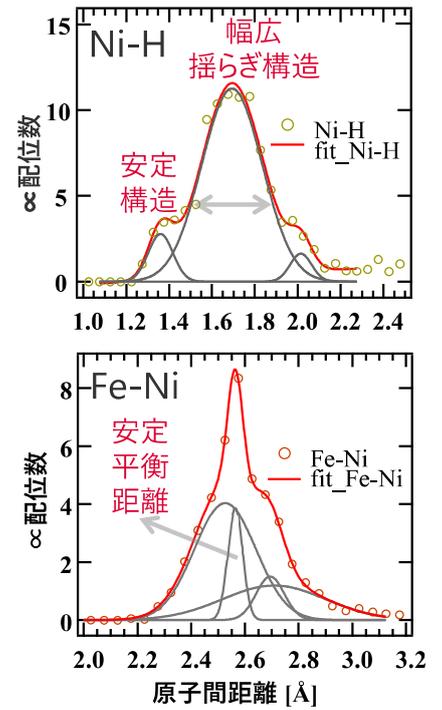
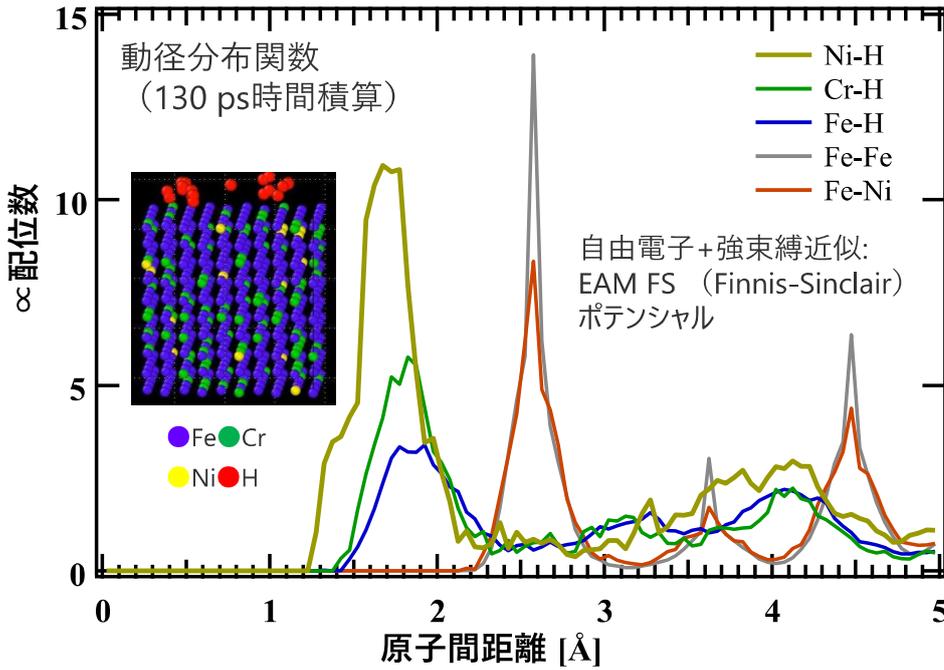
2. 実環境装置開発

3. その場計測実施

4. 現象解明

1. 分子動力学水素拡散シミュレーション

SIM条件：温度 = 550 °C、圧力 = 1 atm

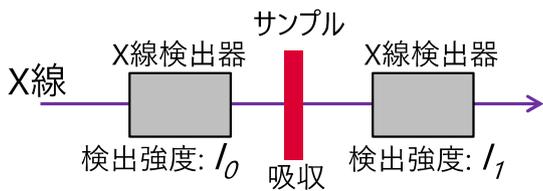


NiとHの結合誘起で、Fe-Ni距離分布が多様化

実験ではNi-H距離は見えない。Fe-Ni距離から水素拡散現象解析。

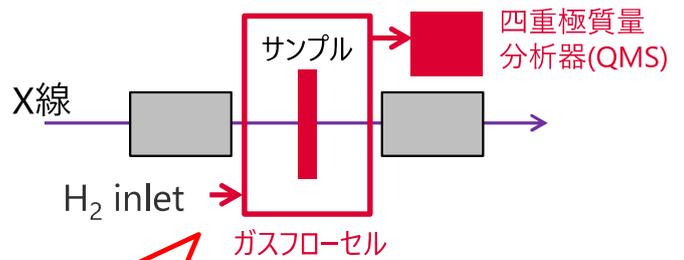
2. 実環境評価装置開発／水素フロー-XAFS

X線吸収分光(XAFS)



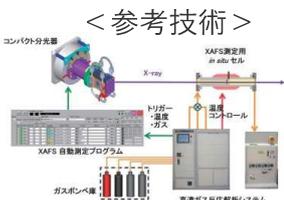
- ・化学状態 (価数/XANES)
- ・局所構造 (原子間距離/EXAFS)

水素フロー-XAFSコンセプト

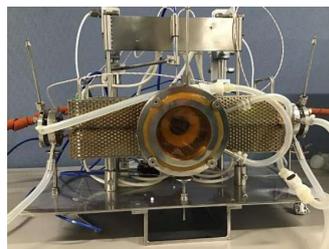


気密性確保

ガスリーク無しリング



豊田BL



550°C = 823 K
20 ccm H₂ for 5 h

温度制御

水素フロー特化

- ・ヒータ出力
- ・断熱材厚

< 参考技術 >

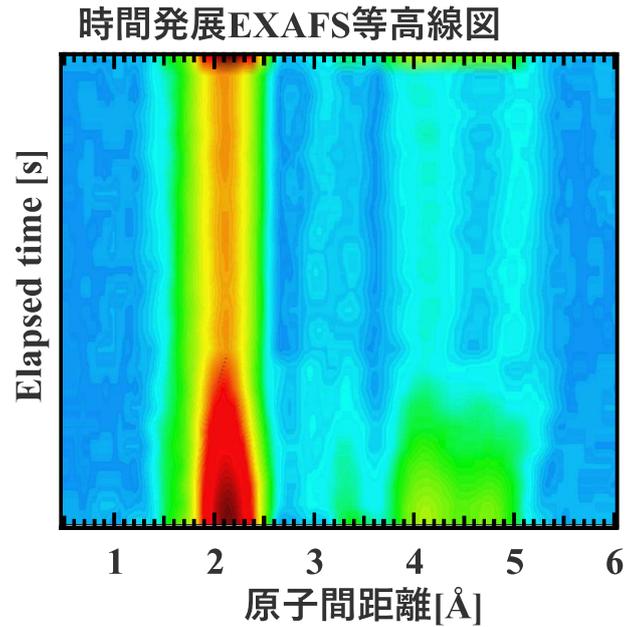
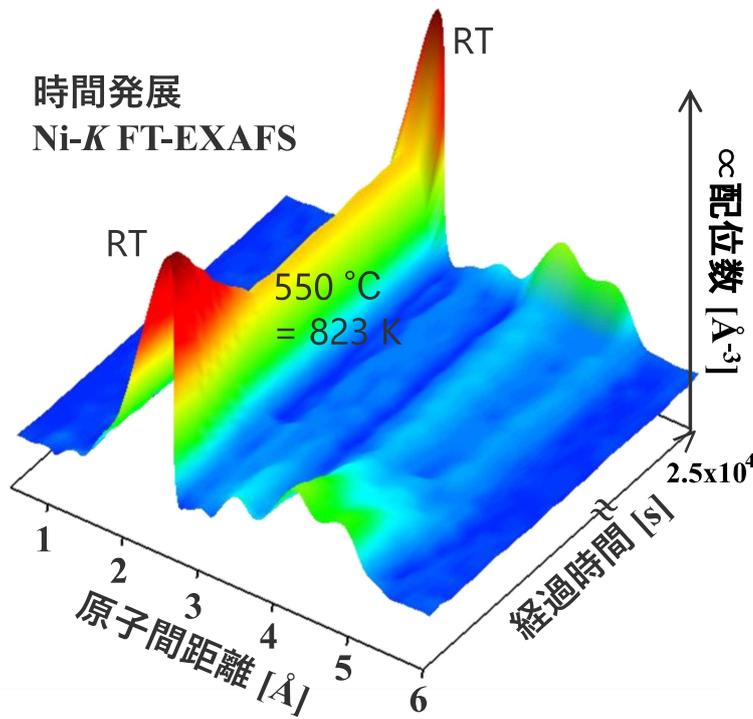


幕張理化硝子

水素フロー-XAFSを新規開発し、水素量・化学状態・構造の正確計測を実現

3. Ni EXAFS水素フロー下測定 ~3D可視化解析~

CONFIDENTIAL
関係者外秘



550 °Cで安定した時間発展EXAFS測定に成功

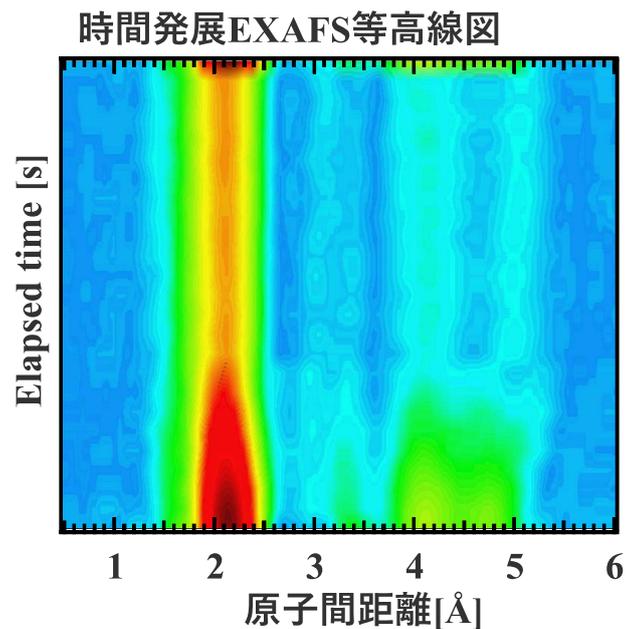
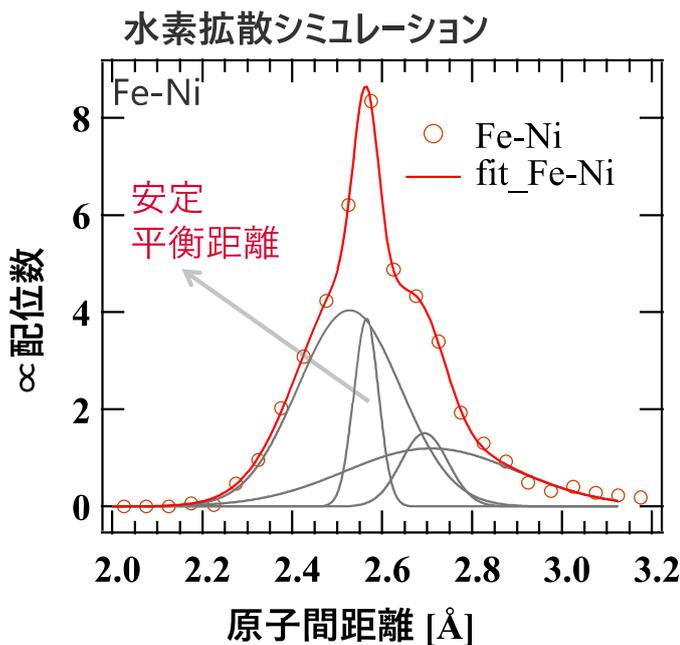
DENSO
Crafting the Core

© DENSO CORPORATION All Rights Reserved.

7 / 12

3. Ni EXAFS水素フロー下測定 ~3D可視化解析~

CONFIDENTIAL
関係者外秘



シミュレーションと類似するFe-Ni距離分布揺らぎを観測

DENSO
Crafting the Core

© DENSO CORPORATION All Rights Reserved.

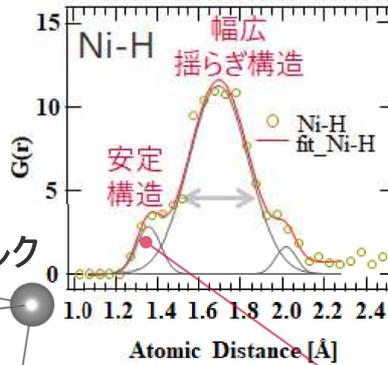
8 / 12

4. 現象説明：Niサイト間水素ポンピング

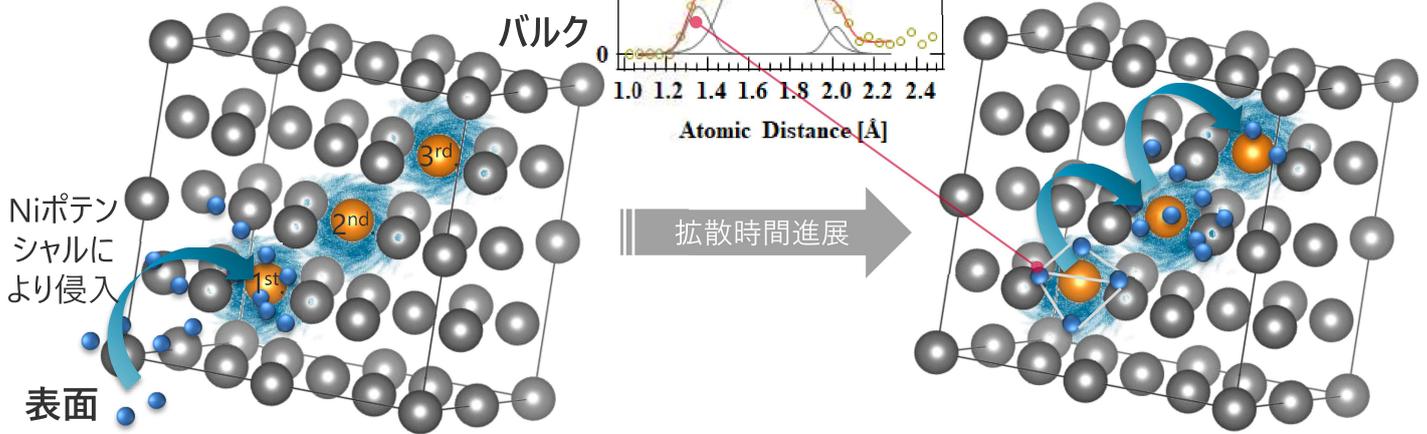
● Feサイト

● Niサイト

 Ni引力 (吸引) ポテンシャル



参考
分子動力学SIM結果
拡散係数 $\sim 10^{-3}$ mm²/s
遅い拡散



H過渡吸蔵@1st.Ni ⇒ 1st.Ni安定水素配位構造 ⇒ H過渡吸蔵@2nd.Ni ⇒ ...

Ni吸引パスを介した水素拡散（水素ポンピング）が生じていると推定

DENSO
Crafting the Core

© DENSO CORPORATION All Rights Reserved.

9 / 12

まとめ

- ① Niの水素吸引ポテンシャルが SUS304における水素拡散に寄与
- ② Niサイトに吸引されるパスを介した水素拡散 (=水素ポンピング) を制御する事により 新たな高強度SUSを開発できる可能性

本研究に関わる測定は、あいちシンクロトロン光センター協力の下2016年に実施しました。また、2019年SPring-8産業利用報告会において優秀発表賞を受賞いたしました。関係者各位にはこの場を借りてお礼申し上げます。

DENSO
Crafting the Core

© DENSO CORPORATION All Rights Reserved.

10 / 12

DENSO

Crafting the Core

製品設計/品質保証のための放射光利用

○白桃 拓哉¹

¹ 株式会社デンソー

takuya.shiramomo.j2a@jp.denso.com

キーワード：製品設計、品質保証、放射光イメージング、放射光 CT

自動車部品は、温度、振動、衝撃など、多種多様なストレスを受ける過酷な車載環境下において、長期的かつ信頼性の高い品質保証が求められる。製品の設計段階において、高いレベルで品質保証を実現するためには、製品の出来栄えはもちろん、製品が車載環境下で受ける実負荷の状態や、製品の壊れ方や寿命に至るまで、設計者が正確に把握しておく必要がある(図 1 参照)。また、近年においては、社会的な環境意識の高まりから、従来以上の小型軽量化、高機能化が求められており、自動車部品を構成する材料やその構造においても、ミクロレベルで数々の工夫が施されている。そのため、製品設計においても、これまで以上に細部のミクロな領域を含めて、製品の「出来栄え」、「負荷状態」、「壊れ方」を把握することが必要不可欠となっており、その評価手段として放射光イメージングが有効に活用できる。

放射光イメージングは、放射光 X 線をプローブとしたイメージング手法であり、放射光の高輝度・高指向性という特徴を活かして、高い空間分解能、時間分解能で材料内部のイメージングが可能である。なかでも特に放射光 CT は、材料内部のミクロな構造や現象を 3 次元的に、非破壊で、視覚的に捉えられることから、製品設計における評価手段として非常に強力なツールである。

本講演では、製品設計における評価課題を題材に、放射光イメージングの特徴を踏まえながら、製品における「出来栄え」、「負荷状態」、「壊れ方」の評価に対する放射光 CT の活用事例を紹介する。

モノづくりのフロー



図 1 製品設計の役割と課題

製品設計・品質保証のための放射光利用

2022年6月13日

白桃 拓哉

株式会社デンソー
生産技術研究開発部



Agenda

1. はじめに 製品設計における放射光活用
2. 活用事例①「出来栄え」の可視化
3. 活用事例②「負荷状態」の可視化
4. 活用事例③「壊れ方」の可視化
5. おわりに

1

はじめに

製品設計における放射光活用

製品設計の役割と課題

モノづくりのフロー

材料/工法開発

製品設計

生産準備/量産

市場



出来栄え

負荷状態

壊れ方

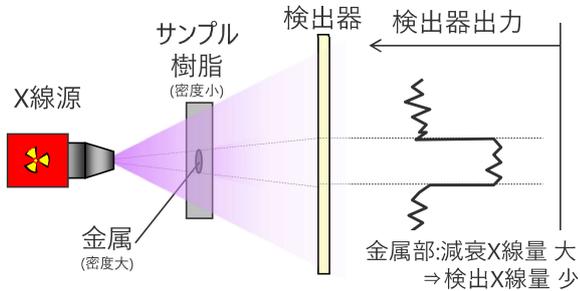
小型軽量化・高機能化
マイクロ領域の把握/評価

製品設計における放射光イメージングの活用事例を紹介

放射光イメージング

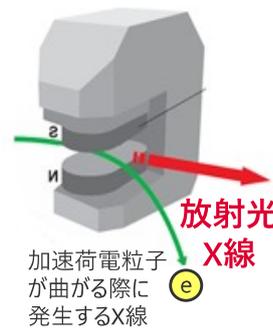
X線イメージングの基本原則

密度に応じてX線の吸収量が異なることを利用



放射光イメージング

※あいちシンクロトロン光センターHPより



極めて明るい	細く絞られ広がらない (指向性が高い)
シンクロトロン光 太陽光の100万倍	シンクロトロン光 細く絞られている
太陽光 	懐中電灯の光 (例) 広がっている
迅速分析 微量元素分析	ナノ加工 マッピング

高い時間分解能と空間分解能

内部を3次元的に非破壊で評価できる

マイクロな内部構造/現象の把握に最適

放射光X線をプローブとした高分解能イメージング

2

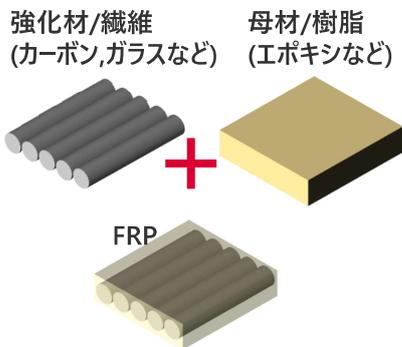
活用事例①

出来栄えの可視化(樹脂内部の繊維配向評価)

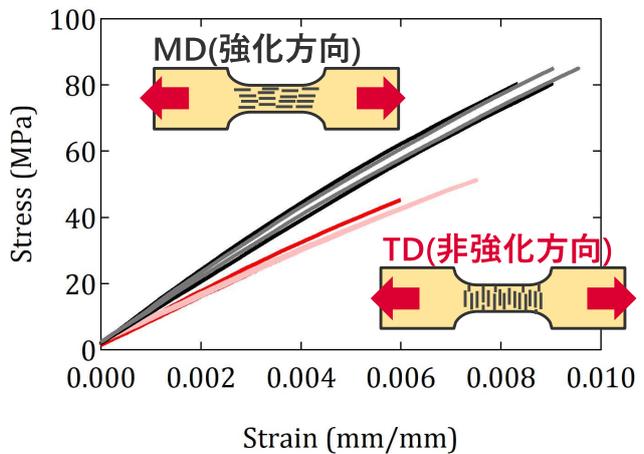
活用事例① 出来栄えの可視化 GFRPの可視化結果

繊維強化樹脂

FRP(Fiber Reinforced Plastics)



配向による力学特性の違い(例)

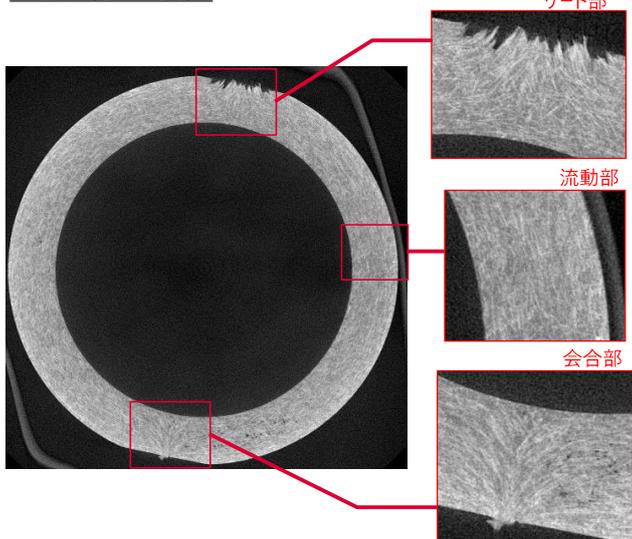


軽くて強い/構造材料として活用

繊維配向により力学特性が変化、出来栄えの評価が重要

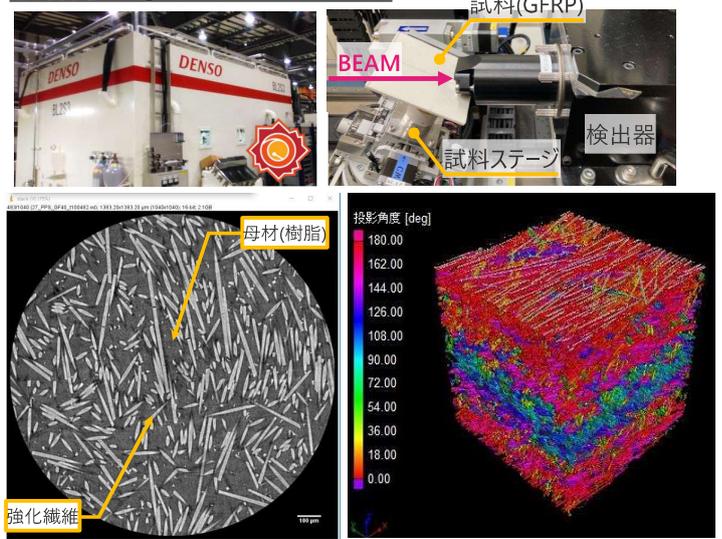
活用事例① 出来栄えの可視化 GFRPの可視化結果

市販X線CT装置



定性的な配向は把握可能/定量評価は困難

放射光CT@あいちSRデンソーBL



繊維1本ずつを鮮明に可視化/定量化も可能

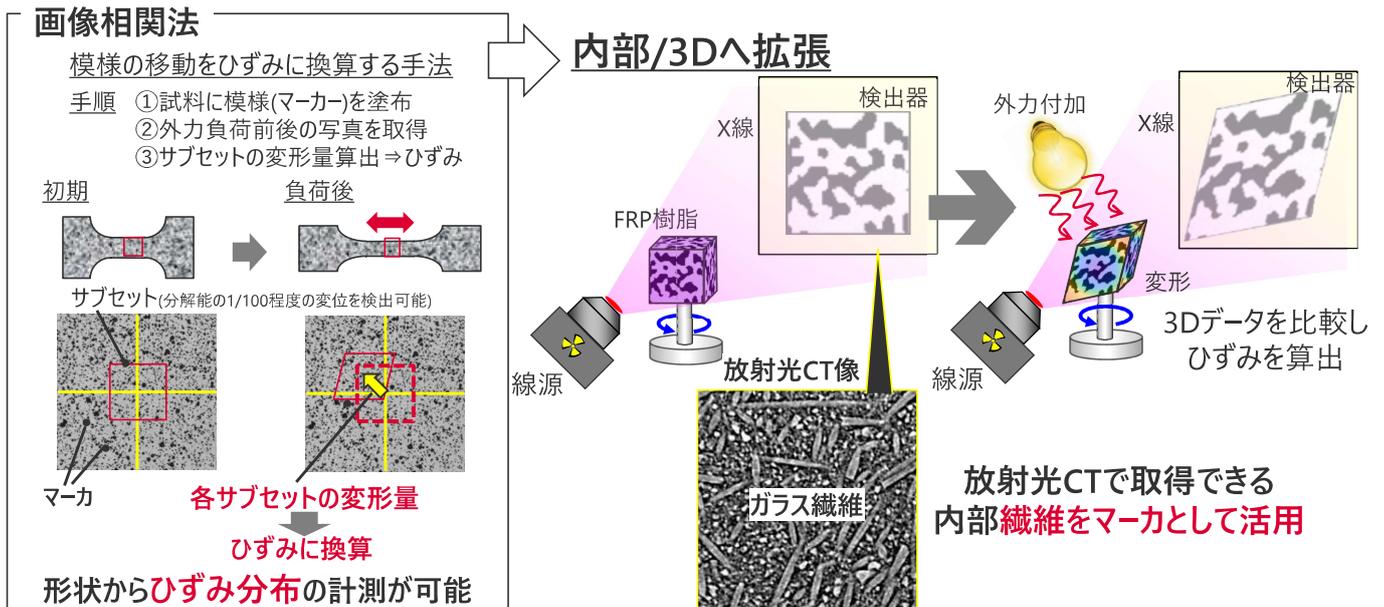
放射光CTでμmオーダの繊維を鮮明に可視化/定量化可能

3

活用事例②

負荷状態の可視化(樹脂内部のひずみ評価)

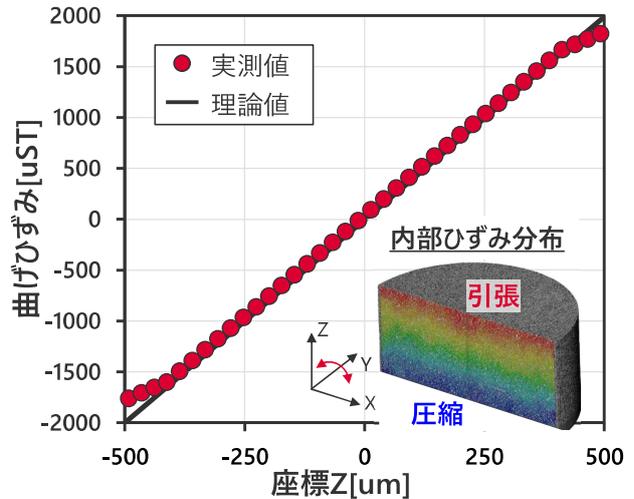
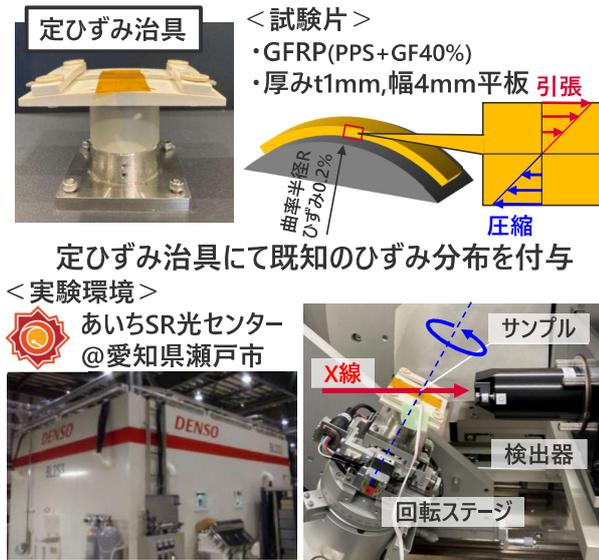
活用事例② 負荷状態の可視化 内部ひずみの可視化結果



画像相関法との組み合わせで内部ひずみを計測可能

活用事例② 負荷状態の可視化 内部ひずみの可視化結果

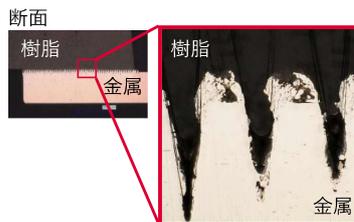
■ 曲げ試験による原理検証



理論通りの曲げひずみ分布を取得

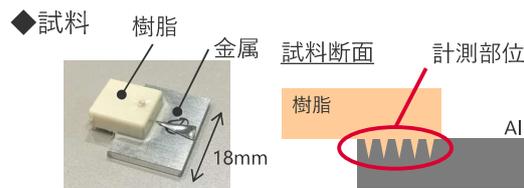
活用事例② 負荷状態の可視化 内部ひずみの可視化結果

■ 樹脂-金属接合部

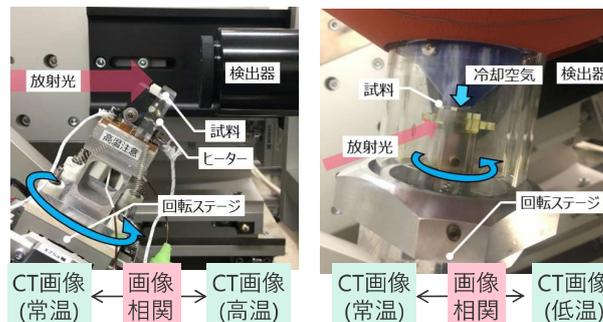


低コスト/小型化にポテンシャル

実際の環境中における
内部ひずみ分布可視化



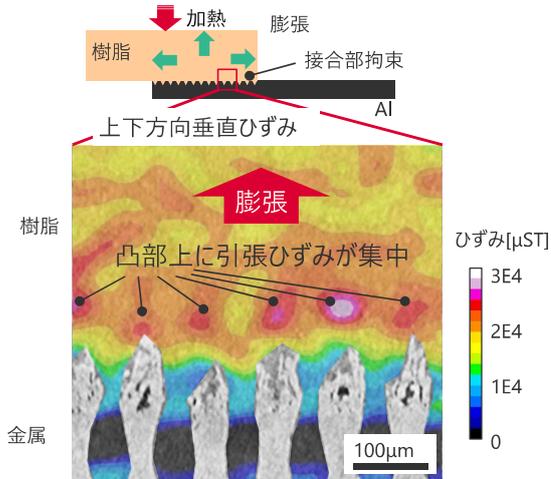
- ◆ 測定概要
- ・高温時ひずみ計測
- ・低温時ひずみ計測



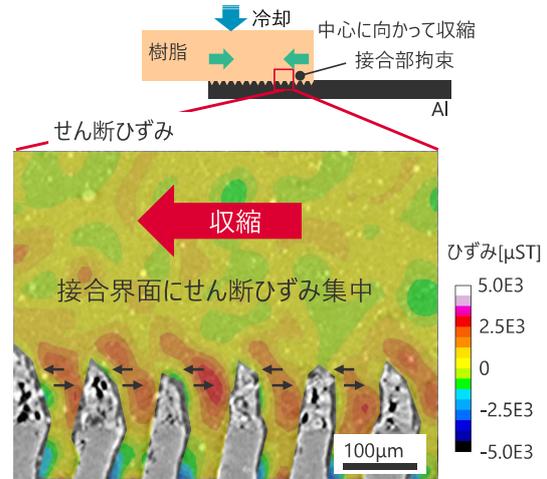
実使用(冷熱)環境下における内部ひずみを実測

活用事例② 負荷状態の可視化 内部ひずみの可視化結果

◆高温時ひずみ



◆低温時ひずみ



実使用(冷熱)環境下における内部ひずみを実測

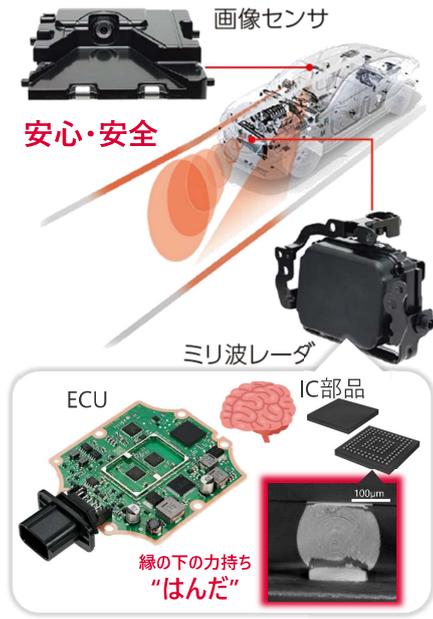
4

活用事例③

壊れ方の可視化(はんだクラックの進展評価)

活用事例③壊れ方の可視化

クラックの進展挙動可視化



<現状の品質保証>

はんだ寿命 > クルマ耐用年数
壊れ方の把握@冷熱耐久試験



■ 現状の評価方法(断面研磨)

高コスト | 長し/T | 過剰設計 | 2D/破壊

違うサンプル

≠

N数と余裕度で品質担保

■ 放射光CTの持つ可能性

低コスト | 短し/T | 最適設計 | 3D/非破壊

同じサンプル

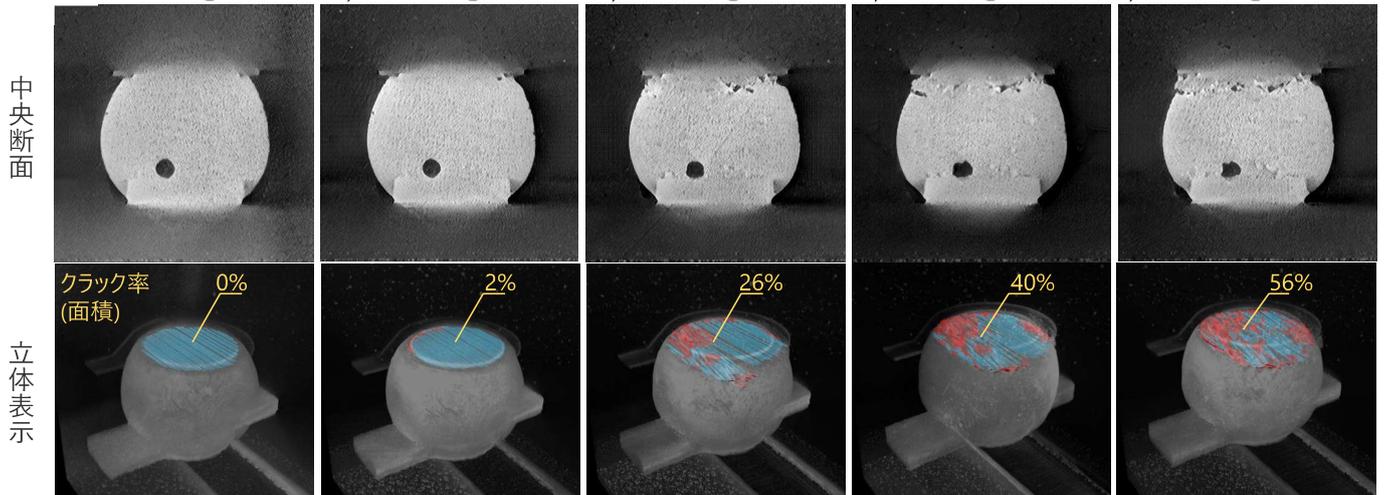
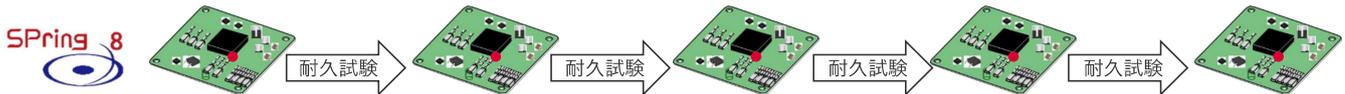
=

真の寿命を高精度に予測

"はんだ"の破壊挙動把握に放射光CTの非破壊性を活用

活用事例③壊れ方の可視化

クラックの進展挙動可視化



あいちSRでも同等の評価実現に向け準備中

放射光CTによりクラック進展の追跡評価を実現

まとめと今後の展開

デンソー製品における設計課題を題材に放射光の活用事例を3つ紹介

- ・樹脂内部における繊維配向の評価事例
 - ・樹脂内部におけるひずみ分布の評価事例
 - ・電子実装部品における“はんだ”寿命の評価事例
- } 内部、マイクロ、3次元
出来栄え/負荷状態の可視化
- 内部、マイクロ、3次元、**非破壊**
壊れ方の可視化

< 今後の取組み >

- ・専用BLを活用し、紹介した評価技術の製品適用・実用化を加速
- ・あいちSR殿と連携した更なる可視化レベルの向上(高分解能化,コントラスト向上etc.)

AichiSR 硬 X 線 XAFS ビームラインでの 2D/3D XAFS 測定環境の構築

田渕雅夫¹、加藤弘泰²、須田耕平¹、渡辺義夫³

¹名古屋大学シンクロtron光研究センター、²スプリングエイトサービス(株)、

³あいちシンクロtron光センター

m.tabuchi@nusr.nagoya-u.ac.jp

キーワード : XAFS, 2D-XAFS, CT-XAFS, 2次元3次元状態分析

XAFS 測定は、X 線のエネルギー領域での光の吸収測定で、そのスペクトルを解析することで対象物質に含まれる特定の元素の化学的な状態(価数や電子軌道の形)や、特定元素周りの局所的な構造(隣接原子の数や距離、種類)を知ることができるのはよく知られている。この様な特徴から、XAFS 測定は触媒や電池等をはじめとする材料開発に広く利用され、その他、生物学、農学、環境学、物質/物性物理学等広い分野で活用されている。この様な XAFS 測定を高度化として測定環境をコントロールした測定(温度、雰囲気ガス、光、電気等)、測定の高速度による対象の時間変化の追跡等が行われる。これらは対象物質の X 線吸収係数の測定を X 線エネルギー以外の軸方向にも拡張して行う試みと捉えることができる。2次元(2D)、3次元(3D)の空間方向の吸収係数の違いを捉えようとする 2D/3D XAFS 測定も同種の試みの一つで、総じて測定の高次元化と呼ばれることもある。

2D/3D XAFS を効率的に実行するには、例えば X 線カメラの様な 2D 検出器や、検出器の検出面積に応じた広がった光等が必要で、XAFS 測定系としてのビームラインそのものの整備/開発が必要になるため、他の高度化に比べるとやや敷居が高くまだそれほど普及しているとは言えない。しかし、対象物質中の化学状態の分布や、原子レベルでの構造の違いを 2D/3D で確認し、視覚化することの有用性は明白で、そこには潜在的に高い需要がある。そこであいち SR でもこれを実現するため、硬 X 線 XAFS ビームラインの一つ BL11S2 に 2次元検出器を導入すると同時に、ビームラインの光学系の改造を行い広がった光を利用可能とし、2D/3D XAFS 測定系を構築した。

多くの XAFS 測定系と同様に BL11S2 は従来、ビームラインの光を効率的に利用するため試料位置に光を集める集光光学系を採用していた。今回の改造では分光器下流の集光ミラーを平面ミラーと置き換え可能にすることで、試料位置で広がった光を実現した。その際、分光器上流の平行化ミラーはそのままにすることで高いエネルギー分解能を維持し、試料面内でのエネルギー分布を低減した。これが試料位置での光の縦方向のサイズを決め(平面ミラーを逆ベンドすることで多少広げることではできるが)、検出器によって規定される横方向のサイズと合わせて約 3mm(V) x 13mm(H) が観察可能な視野サイズになっている。準備した 2D 検出器のピクセルサイズは 6.5 μm x 6.5 μm である。これに第三の空間軸を追加するために試料を回転機構を整備することで CT-XAFS すなわち 3D-XAFS を実行可能とした。

計測にかかる時間は、2D-XAFS では検出器がカメラに変わったこと以外変化が無いいため、通常の Step 測定/Quick 測定をそのまま同じ時間で実行可能で、Quick 測定では数十秒の時間での測定も可能である(図 1)。3D-XAFS では、Step 測定の各点で試料を 180 度回転する時間が必要になる。この時間は同時に、1 回の撮像時間に対する、引いては検出器各点に記録される光子数に対する制限となるため測定結果のクオリティと直結する。現在のところ 10~20 μm の分解能で対象の化学状態分布を議論できる質の XANES スペクトルが得るには 1~2 時間の時間がかかる。この点に関しては今後、データサイエンスの発展や計測技術の更なる発展を期待したい。

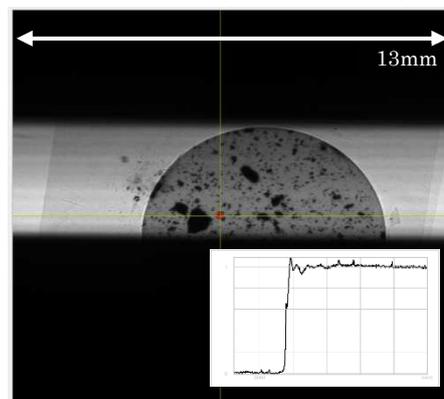


図 1. ムラのある酸化銅ペレットの 2D 像とある 1 点の XAFS スペクトル(Quick)

AichiSR 硬X線XAFSビームラインでの 2D/3D XAFS測定環境の構築

¹名古屋大学 シンクロトロン光研究センター
田渕雅夫¹

²スプリングエイトサービス(株)、³あいちシンクロトロン光センター
加藤弘泰²、須田耕平¹、渡辺義夫³

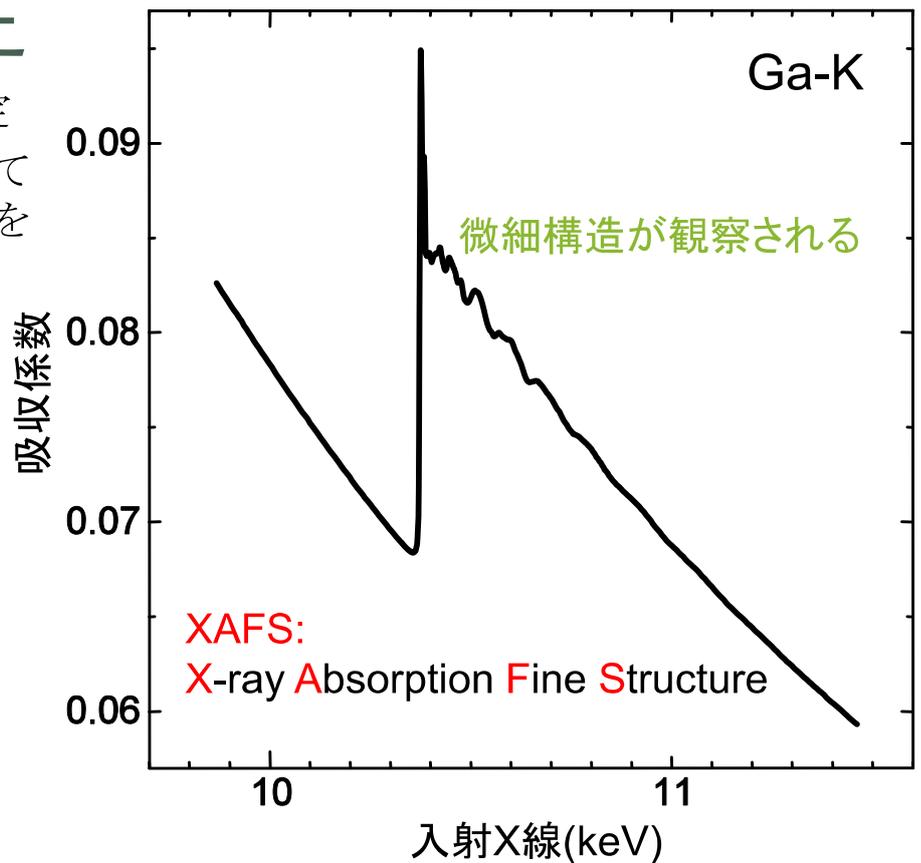
あいちSR・デンソー合同シンポジウム
2022.6.13 13:00~17:00 (15:10~15:40)

あいち産業科学技術総合センター 講習会室
(web 併用ハイブリッド開催)

- あいちSRとあいちSRの分光(XAFS)ビームライン
- 2D/3D-XAFS測定を可能にすることの意義
- 2D/3D-XAFSを可能にするための
硬X線XAFSビームラインBL11S2の整備
- 2D-XAFSの状況、3D-XAFSの状況
- 制御ソフトウェア、データ処理ソフトウェアの整備

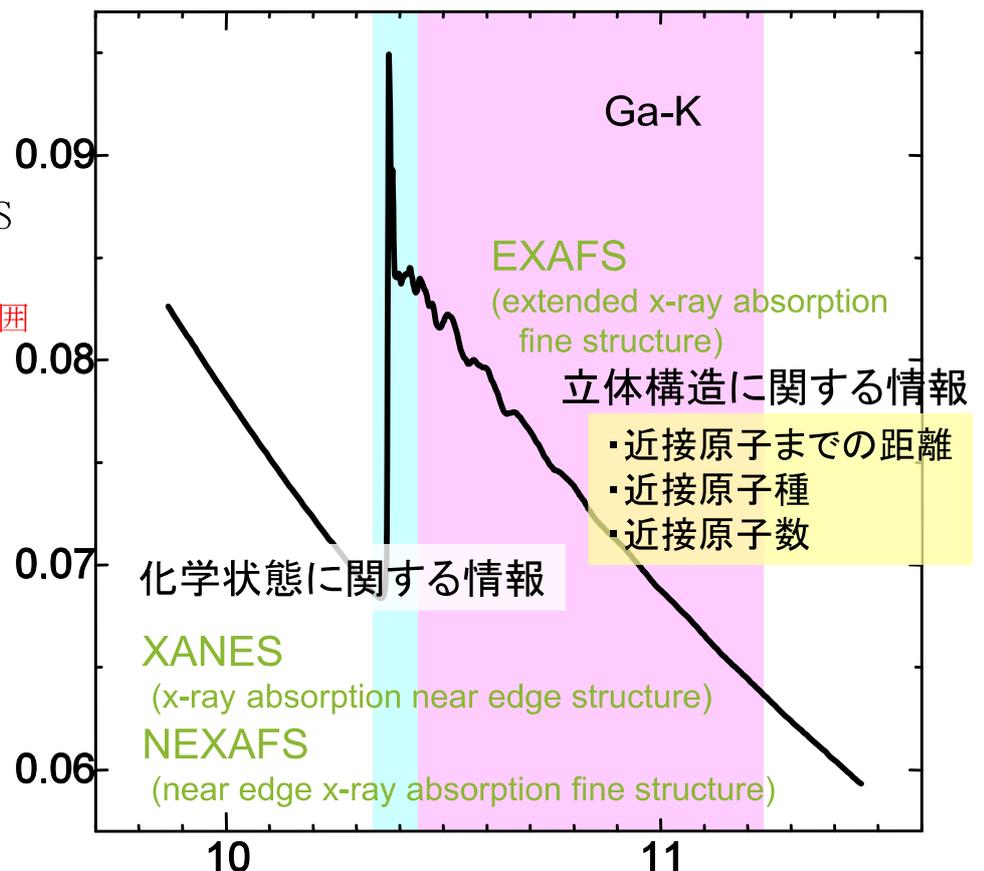
XAFS測定

- X線領域の吸収分光測定
- 物質中の元素を選択して化学状態や、局所構造を議論できる

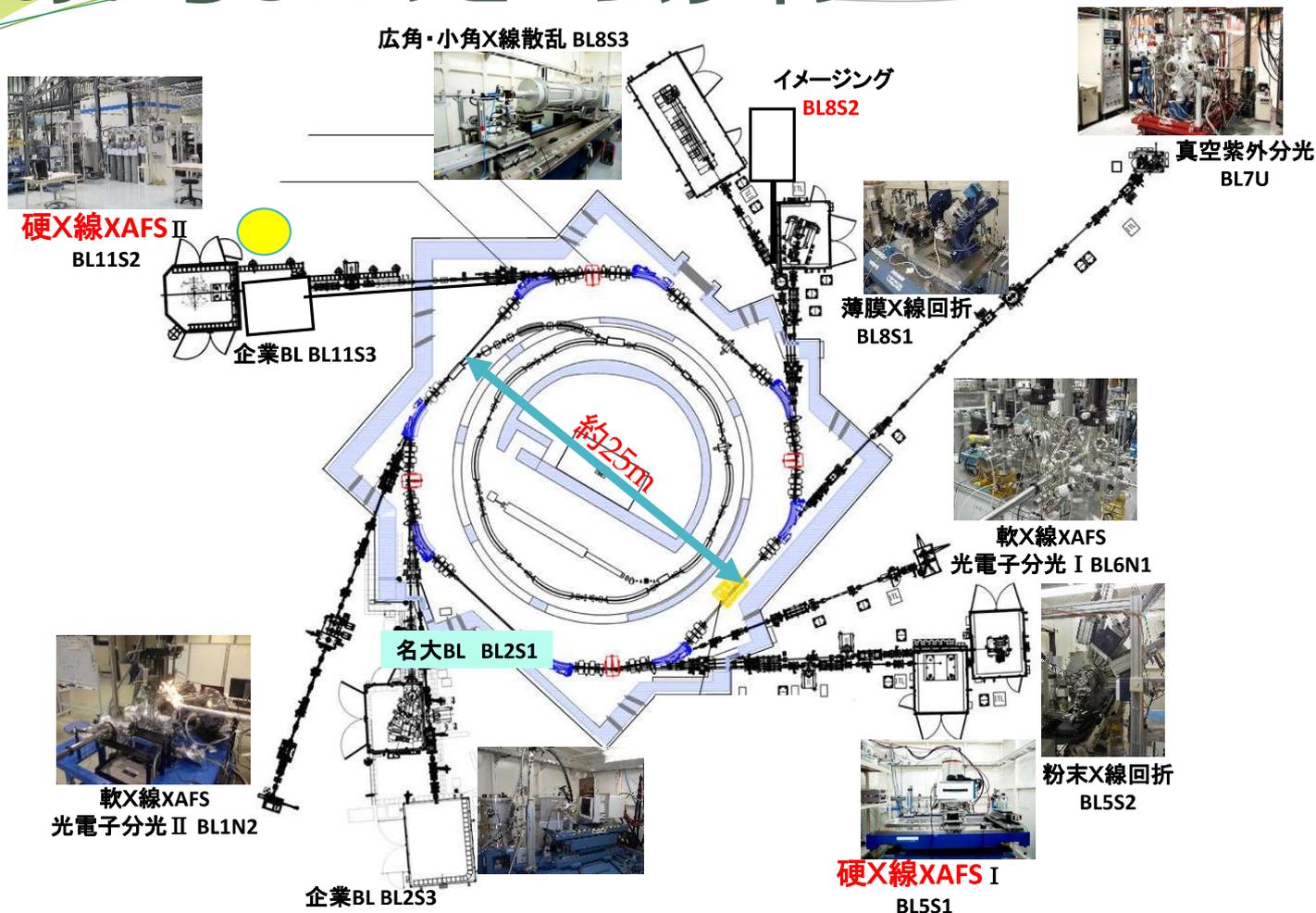


EXAFSとXANES

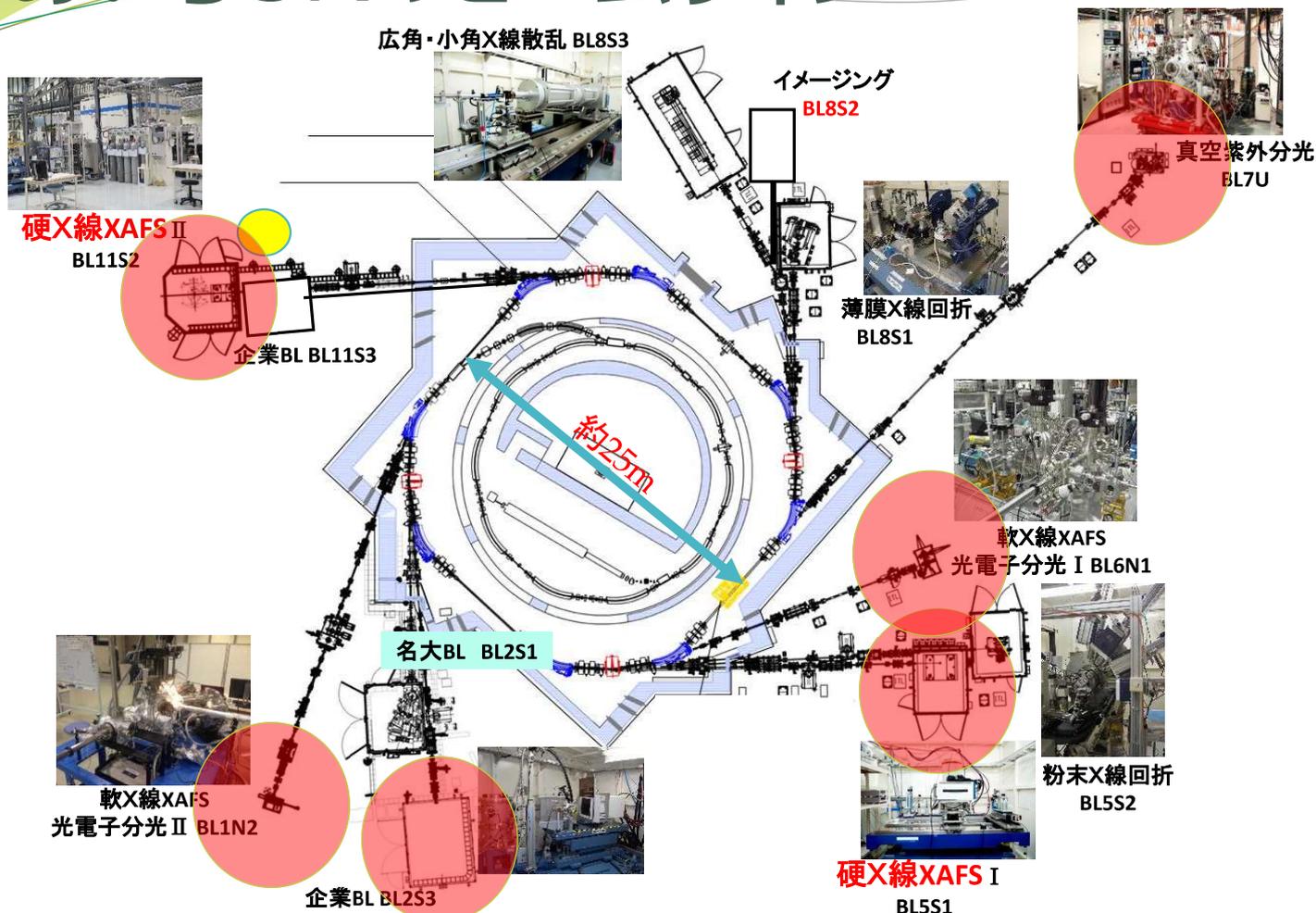
- 吸収端近傍 : XANES
化学状態
価数、電子軌道、状態密度
- 広域スペクトル : EXAFS
局所的な構造
吸収原子を中心に数Åの範囲



あいちSRのビームライン



あいちSRのビームライン



あいち SR 分光ビームライン一覧 (6本/12本)

BL11S2	硬 X 線 XAFS	↑ 主にエネルギー(対象元素)が違う ↓
BL5S1	硬 X 線 XAFS	
BL6N1	軟 X 線 XAFS, XPS	
BL1N2	軟 X 線 XAFS, XPS	
BL7U	真空紫外分光	
BL2S3	占有ビームライン(硬X線XAFS可)	

さらなる特徴付?

高度化 : さらなる特徴付け

高速化 : 機械的な高速化(分光器の移動速度) => ミリ秒
 白色光の利用 => 0秒
 ポンププローブ => ナノ秒~ピコ秒

イメージング :

顕微 × 集光 × 透過 × 撮像光学系
 大面積 × 二次元光 × 蛍光 × スキャン

高次元化 :

マルチプローブ (回折、赤外...)
 試料環境

高度化：さらなる特徴付け

高速化：機械的な高速化(分光器の移動速度) => ミリ秒
白色光の利用 => 0秒
ポンププローブ => ナノ秒～ピコ秒

イメージング：

顕微 × 集光 × 透過 × 撮像光学系
大面積 × 二次元光 × 蛍光 × スキャン

高次元化：

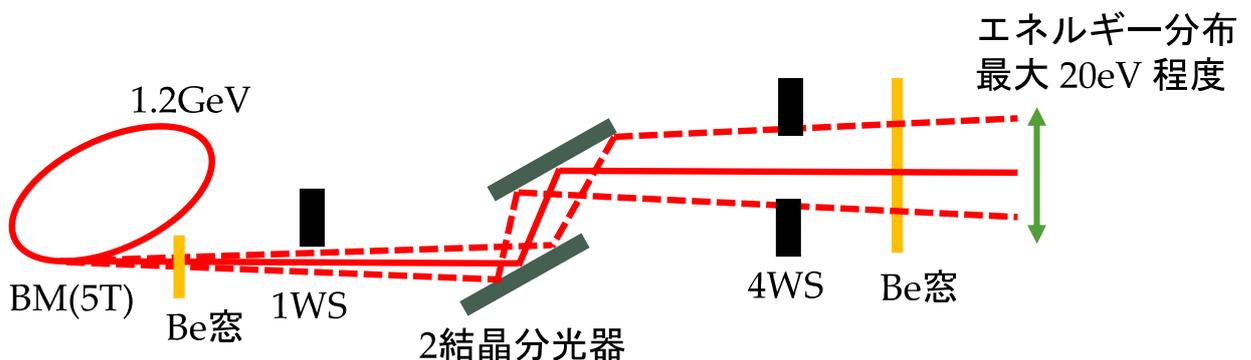
マルチプローブ (回折、赤外...)
試料環境

2D/3D XAFS測定

- 特徴
 - 試料内の状態分布を調べることができる
例：薄膜材料(電極...),
微粒子(構造材料、鉱物、生体...)
 - 試料スキャンと比較すると極めて高速
 - 現状、透過測定に限られる
 - 3Dの場合は方向を変えても透過しないといけなないので
試料に対する制約はさらに強い
- 長短あるが、魅力のある測定技術
- 報告は複数見られるが、まだ一般的にはそれほど普及していない / 各施設で整備されつつある

あいちSRでの2D/3D XAFS

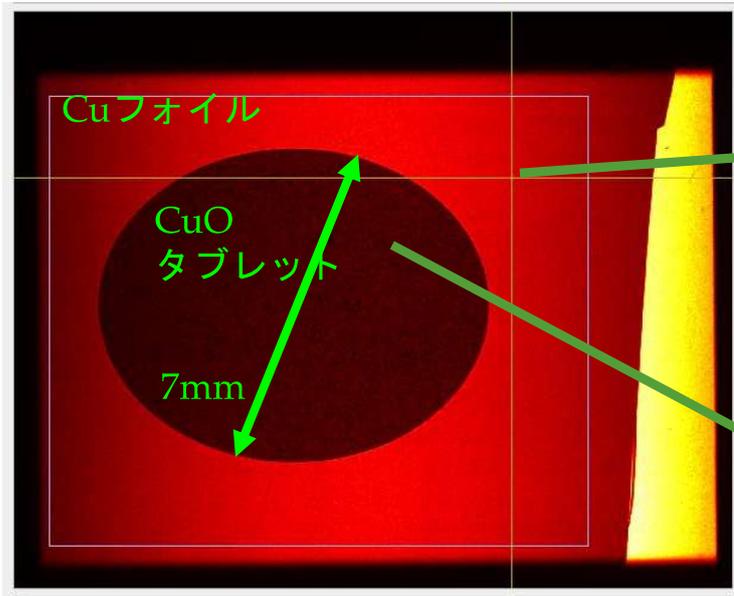
あいちSRでの2D/3D XAFS イメージングビームラインBL8S2での実施



- ・ 2017年6月～
- ・ ほぼ分光器だけのセットアップが可能。
(分光器も抜いて白色光の利用も可能)
- ・ 7～24keV
- ・ 試料位置 40mm x 8mm
- ・ ハッチ内のセットアップで白色/単色トポ、CT、LIGA等が可

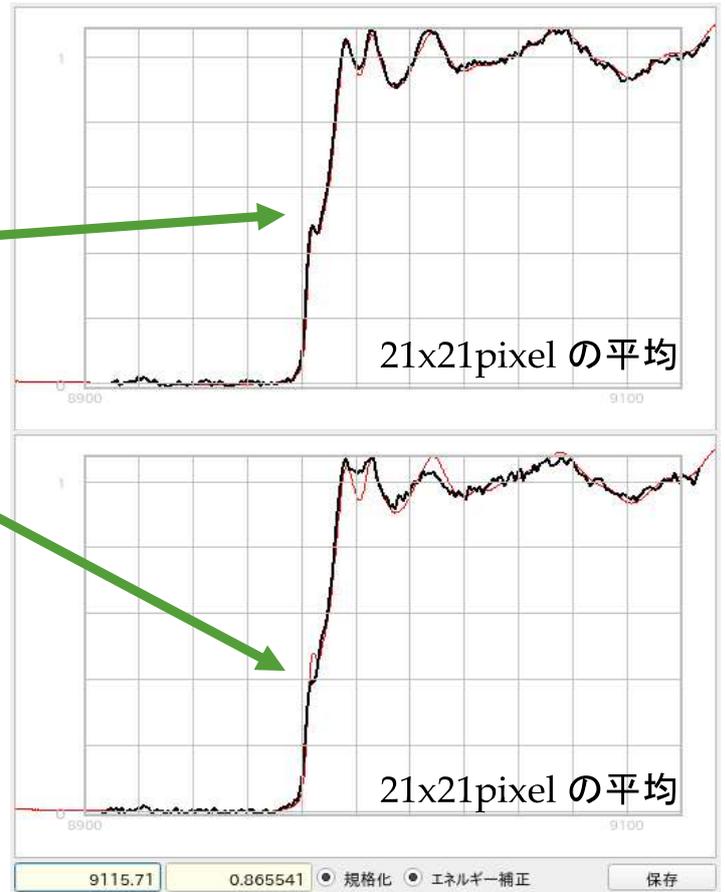
8S2での2次元XAFS

CuOタブレット/Cuフォイルの二次元透過像
at 9100eV

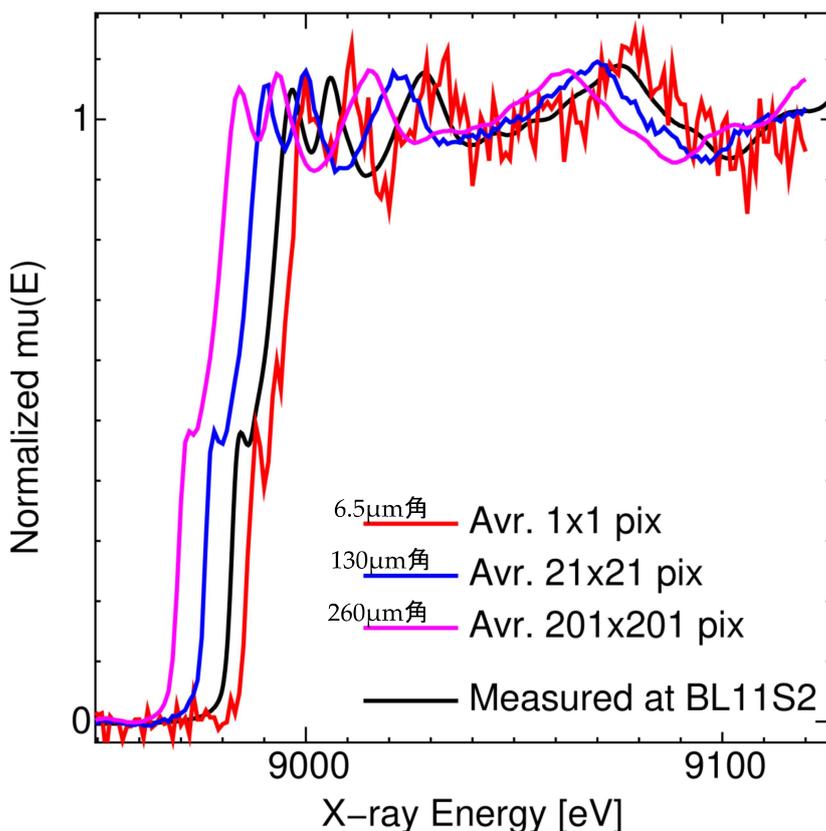


- 1pixel 6.5x6.5 μ m
- 視野 13mm角

エネルギーを 1eV ずつ変えながら
100msec で撮像 合計200枚, 約10分



ピクセル数 vs スペクトルの質



光のサイズ 40mm x 8mm
ピクセルサイズ 6.5 μ m角
➡ 1ピクセルに来る光は
総フラックスの 1.3×10^{-7} 程度

露光時間 100msec
➡ 1ピクセルあたり
1000photon 程度

21 x 21 ピクセルだと 4×10^5 程度
201x201 ピクセルだと 4×10^7 程度

21x21 程度なら
エネルギー分解能は十分

あいちSRでの2D/3D XAFS

XAFS専用ビームラインでの実現

硬X線XAFSビームライン (BL5S1, BL11S2) の内、BL11S2で2D/3D XAFS測定が実施できるようビームラインを整備



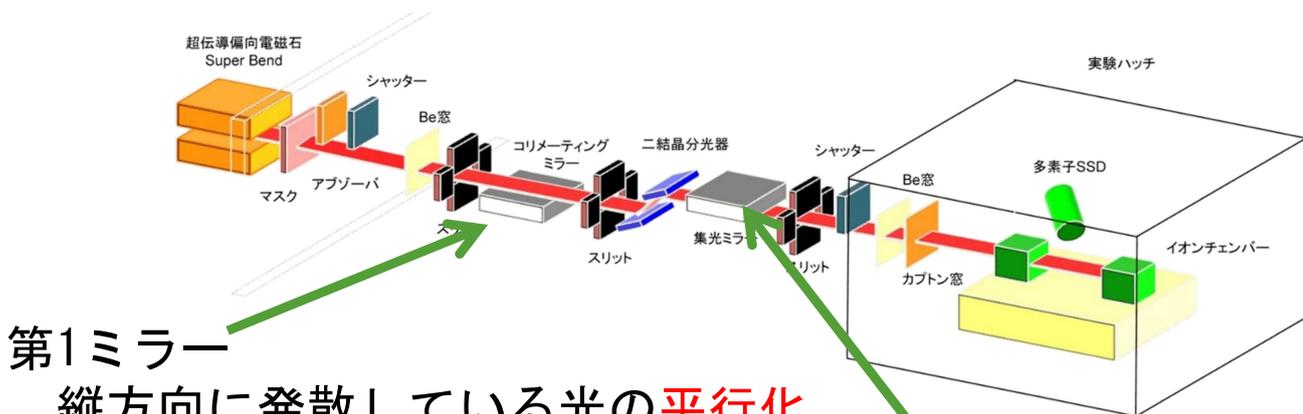
2D検出器 視野13mm x 13mm, 6.5 μ mピクセル

目標

- ・ 普段のXAFS測定システムでシームレスに測定可能
- ・ 最低限のデータ Viewer や解析プログラムを提供

ビームラインの構成要素

ミラー



第1ミラー

縦方向に発散している光の**平行化**
分光器に入射する光を平行に
= エネルギー分解能の向上

高エネルギーのX線のカット

分光器が通す**高次の光をカット**

第2ミラー

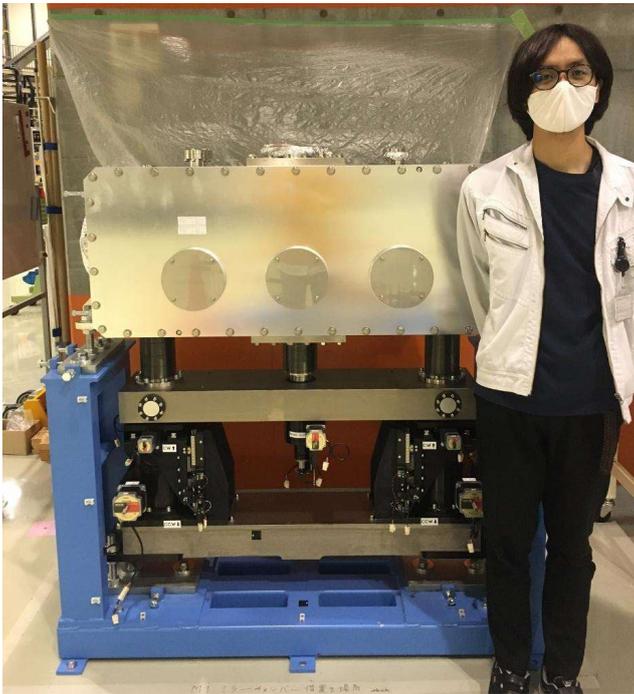
試料位置への集光

**平行な光をそのまま
試料位置へ !!**

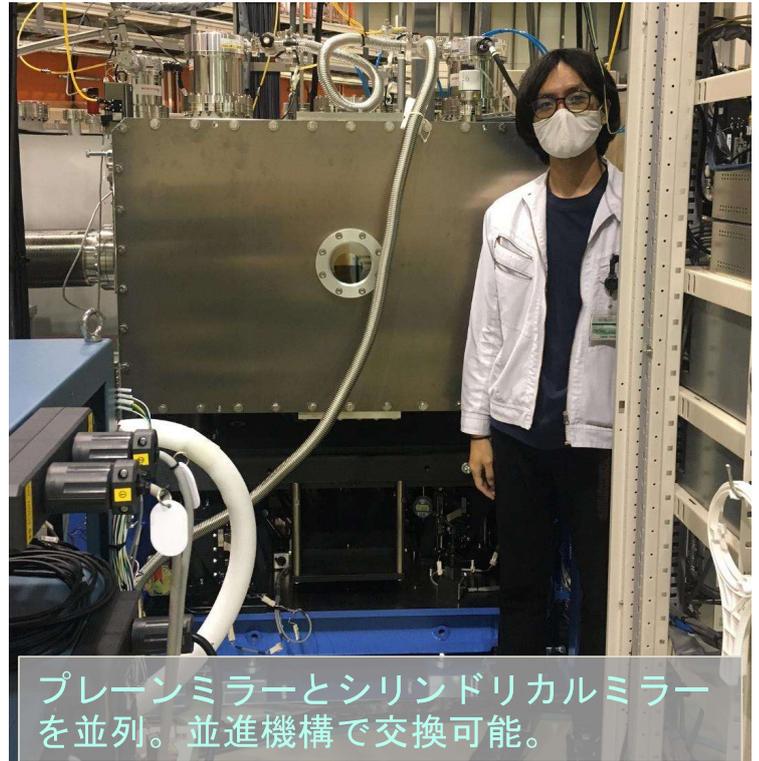
ミラー交換機構を導入

分光器下流ミラーチャンバ

交換前



交換後



プレーンミラーとシリンドリカルミラーを並列。並進機構で交換可能。

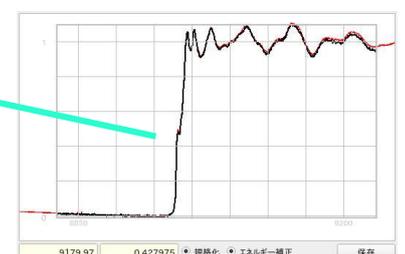
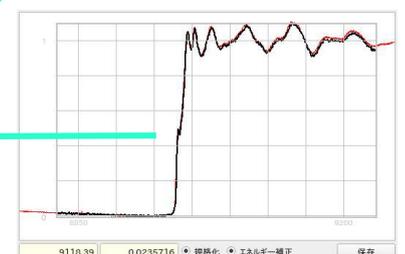
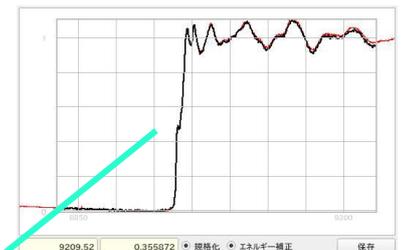
2D像の範囲とエネルギー分布

- ・ Cuフォイル透過像/XAFS
- ・ 上下は上流の平行化ミラーによる制限 (左右はハッチ内のスリット)
- ・ 画像内のエネルギー分布 0.1eV 以下 (この実験のエネルギー分解能の範囲では 0)

約3.5mm

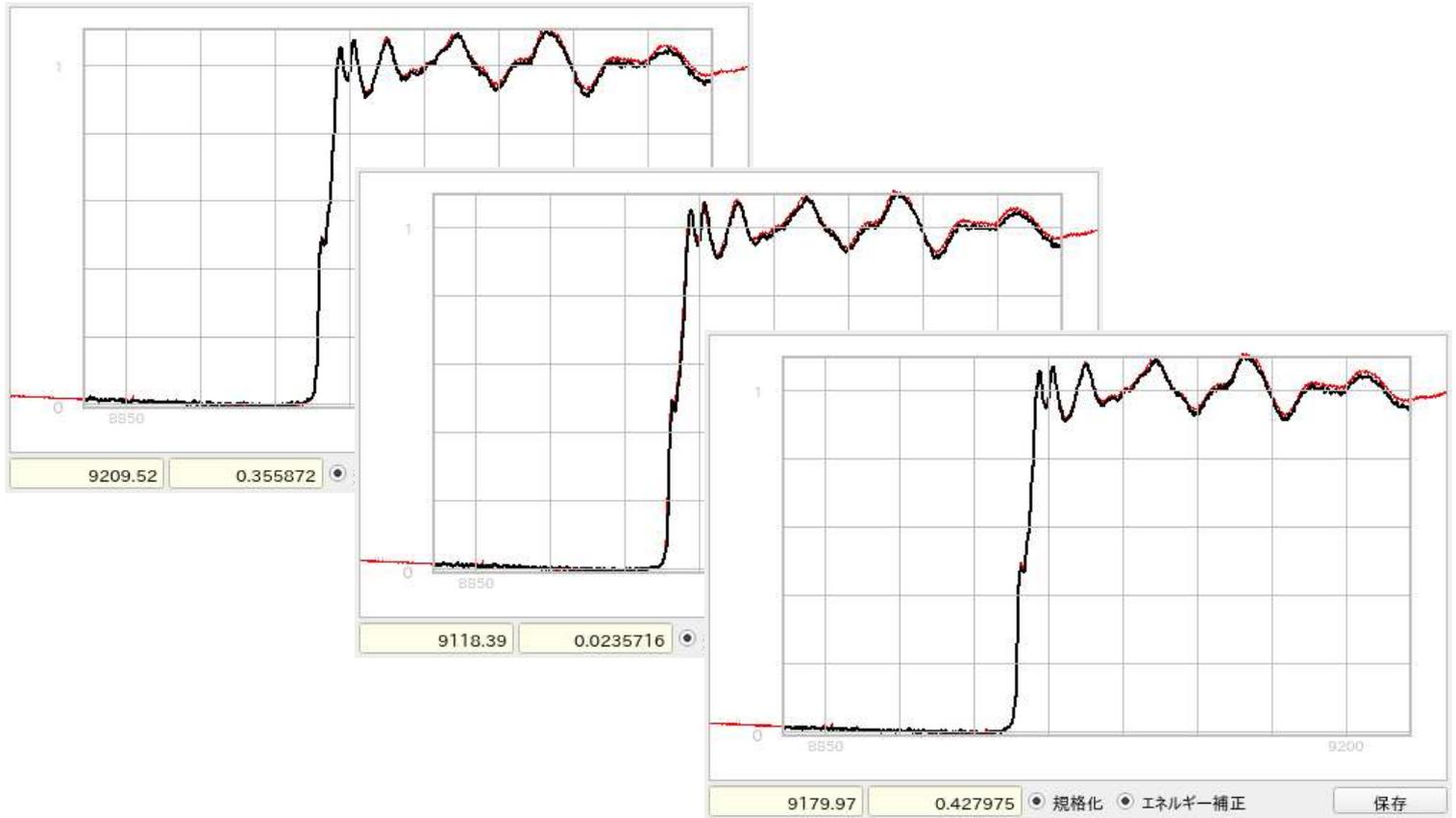
13mm
x 13mm

縦幅は多少(2~5mm程度)変更可
「光量が欲しい」「視野が欲しい」に対応できる。

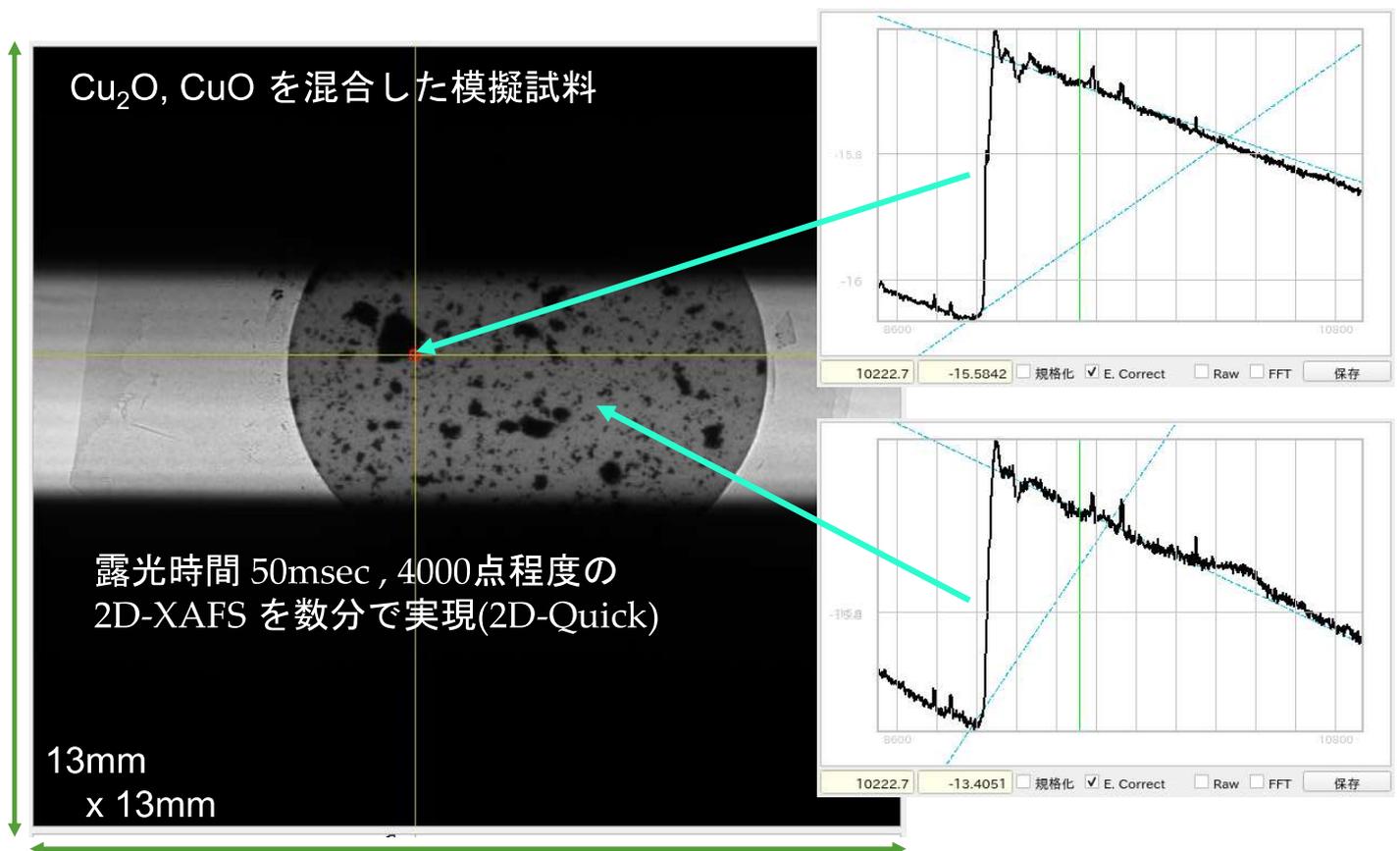


10x10pixel 平均
(65x65 μ m)

エネルギー分布(拡大)

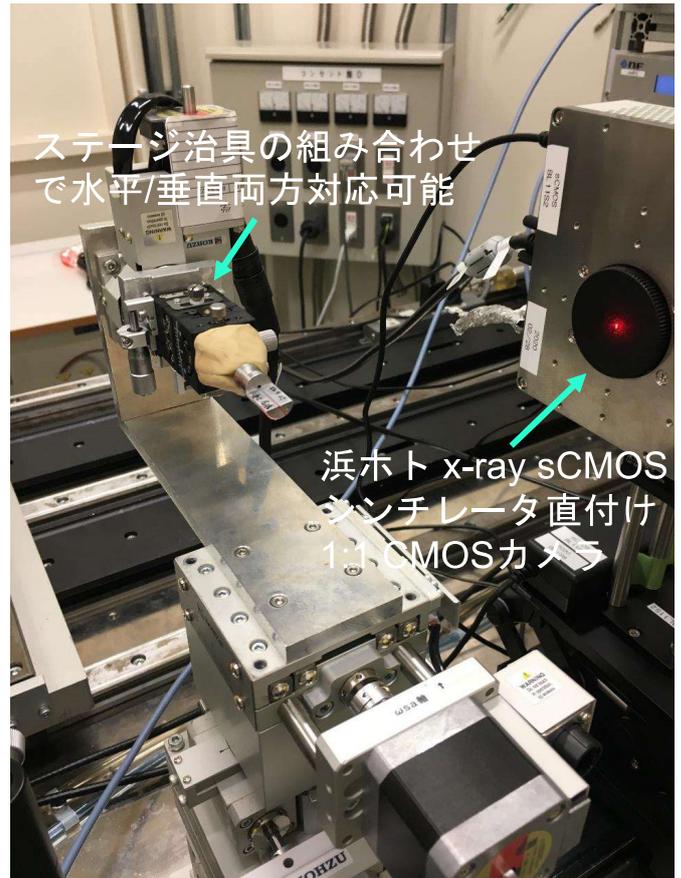
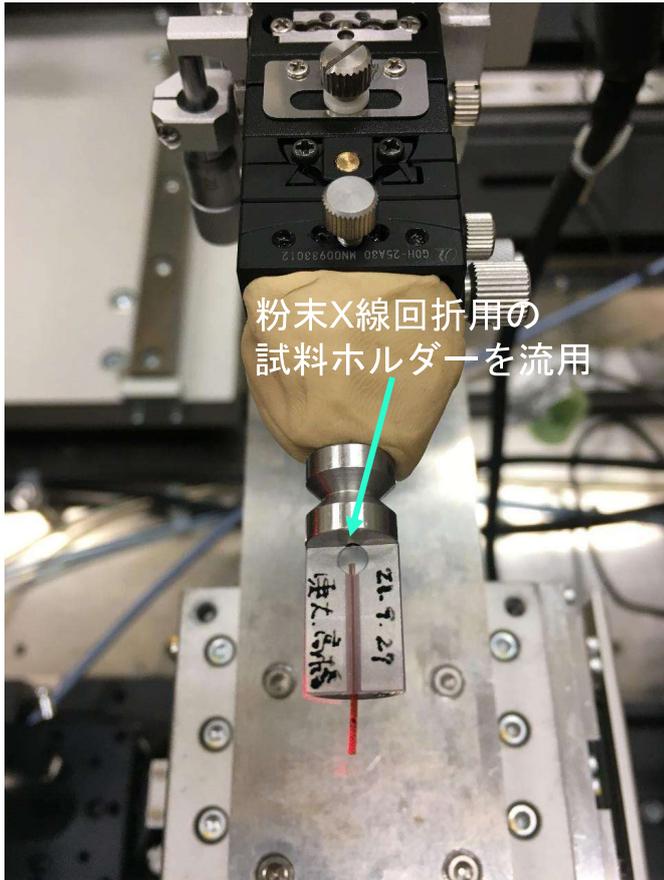


2D-XAFS

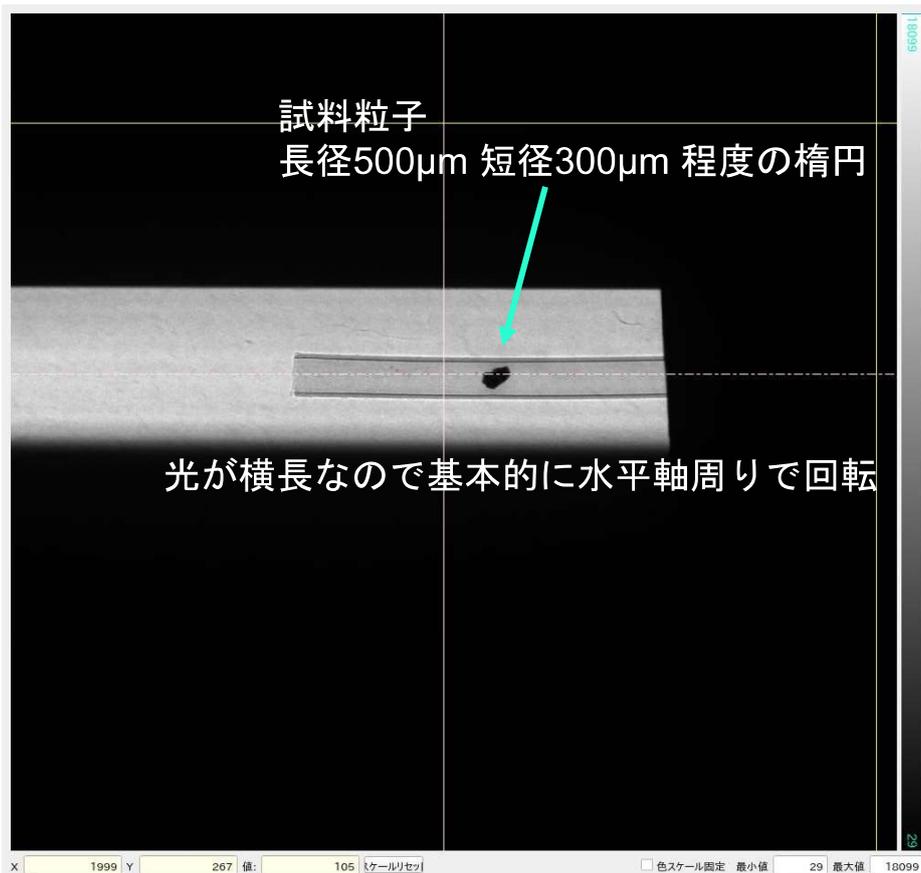


CT-XAFSへの拡張

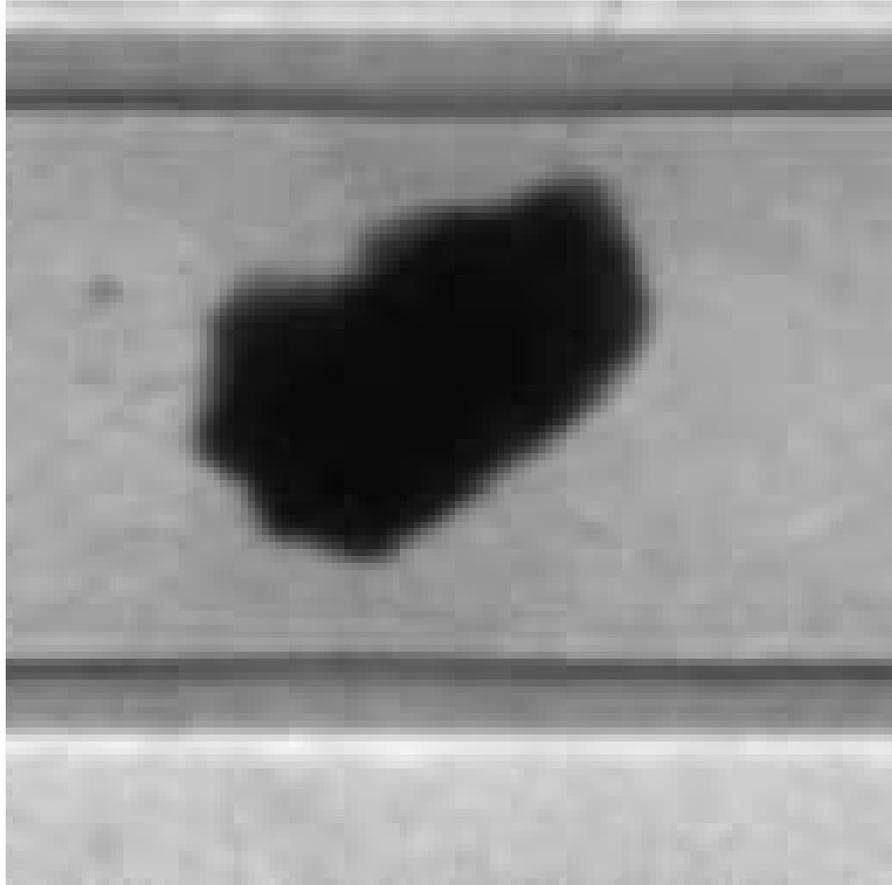
アグアス ザルカス隕石
(東京大学 高橋嘉夫先生)



CT-XAFSへの拡張



CT-XAFSへの拡張

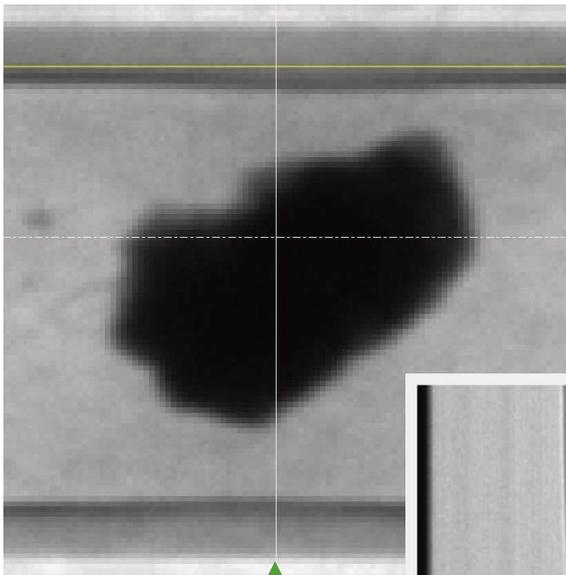


CT-XAFSへの拡張

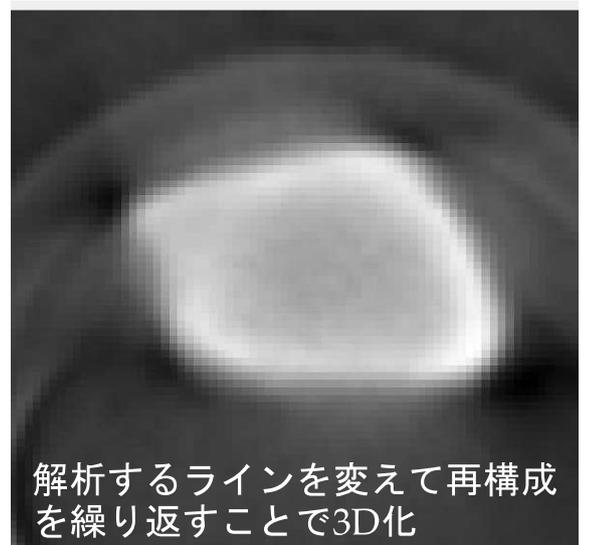
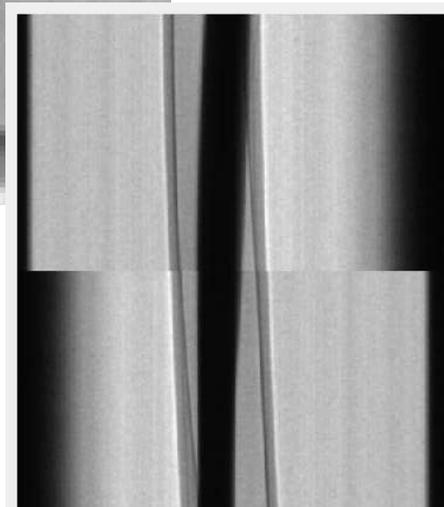
元画像 0.5度刻み
0~180度 360枚セット

シノグラム/回転中心確認
(1ラインだけを取り出し
360枚分のラインを
縦に並べたもの)

CT再構成で得られた
断面像(この1枚だと2D)



ここでは、
このラインに対応する
断面を解析



解析するラインを変えて再構成
を繰り返すことで3D化

3D-XAFS(XANES)解析

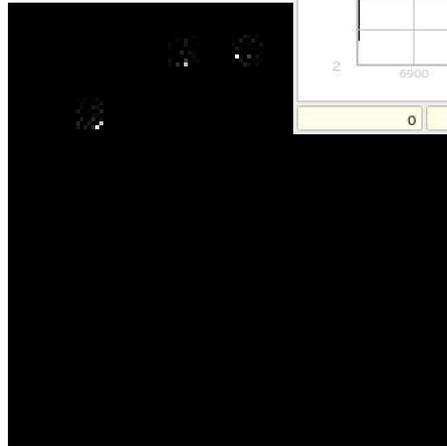
元素分布、価数分布...

3D-CT像を作る操作を
エネルギーを変えて繰り返す(ここでは約200点)

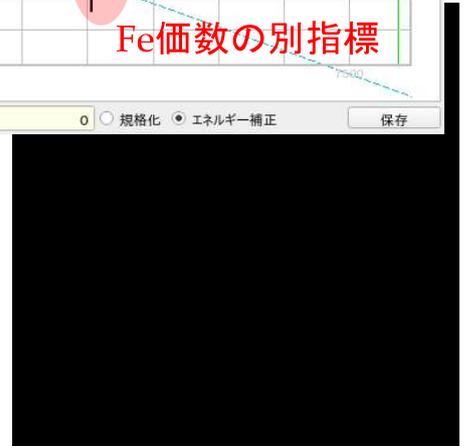
→ 3Dの各点のXAFSスペクトルが得られる



Fe 総量($\Delta\mu t$) 分布

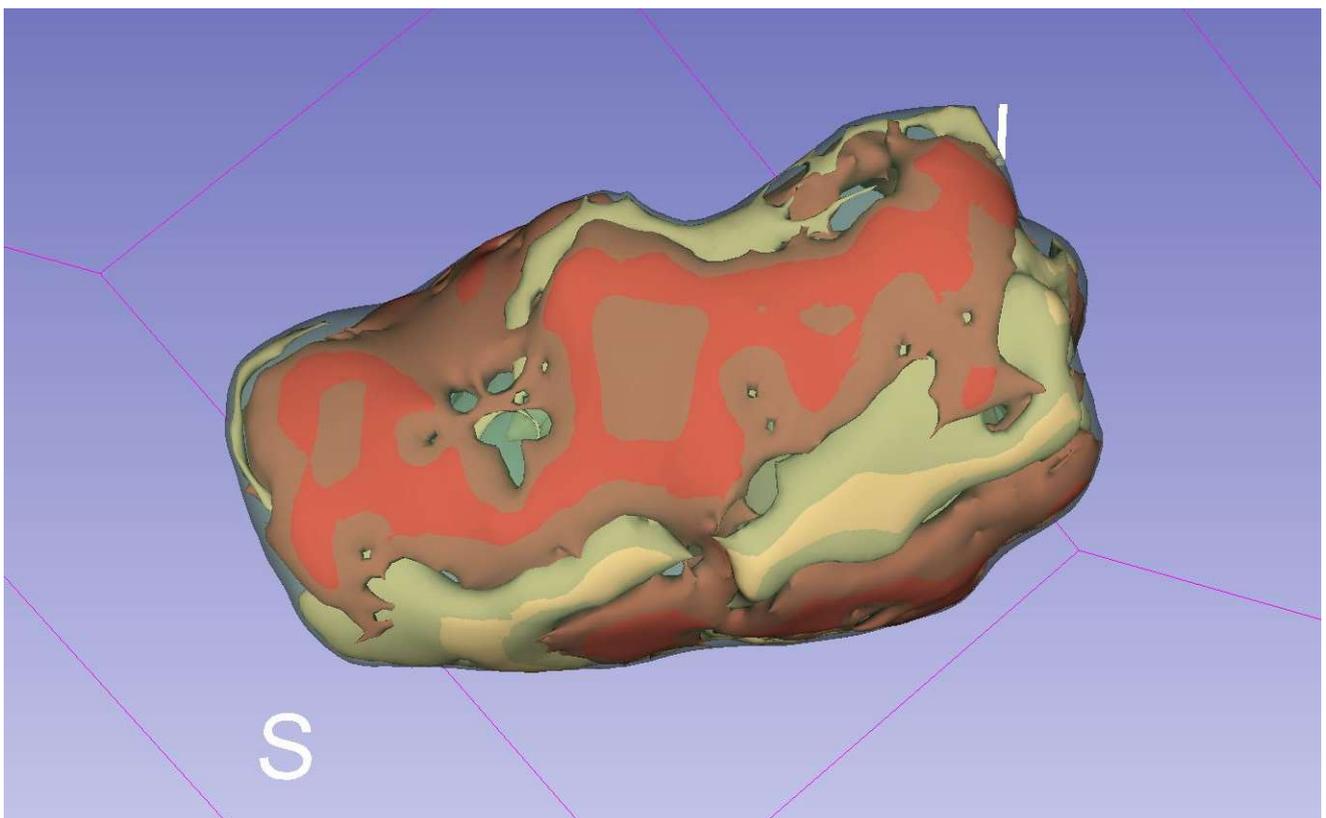


Fe II価分布
(pre-edgeピーク強度)



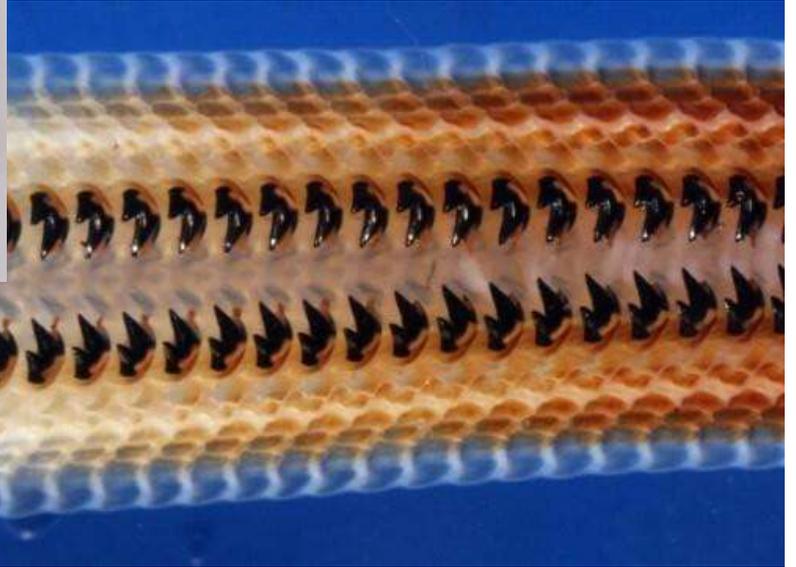
Fe III価分布
(吸収端立ち上がり位置)

3D-XAFS(XANES)解析結果



CT-XAFS もう一例

ヒザラガイの歯



<https://www.zukan-bouz.com/syu/%E3%83%92%E3%82%B6%E3%83%A9%E3%82%AC%E3%82%A4>
<https://karapaia.com/archives/52302959.html>

CT-XAFS もう一例

ヒザラガイの歯
(千葉大学 沼子千弥先生)

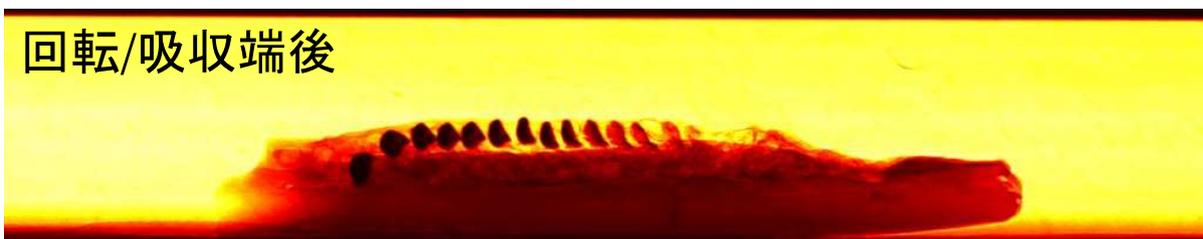
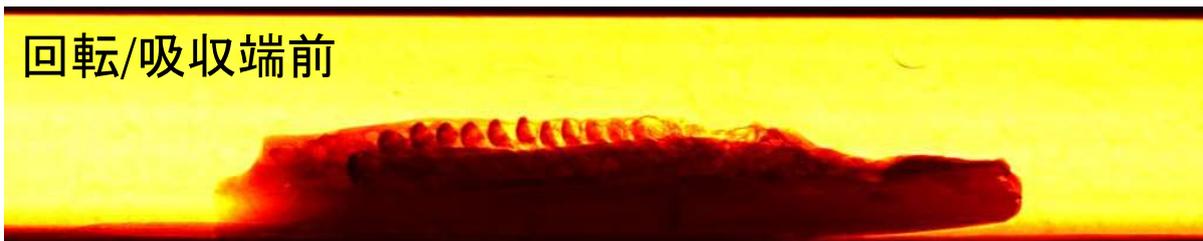
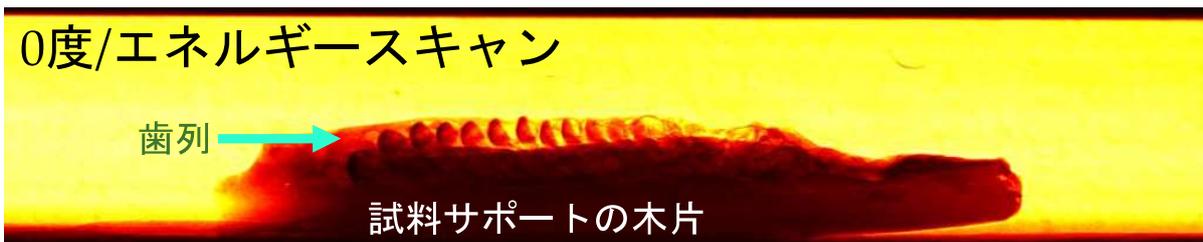
0度/エネルギースキャン

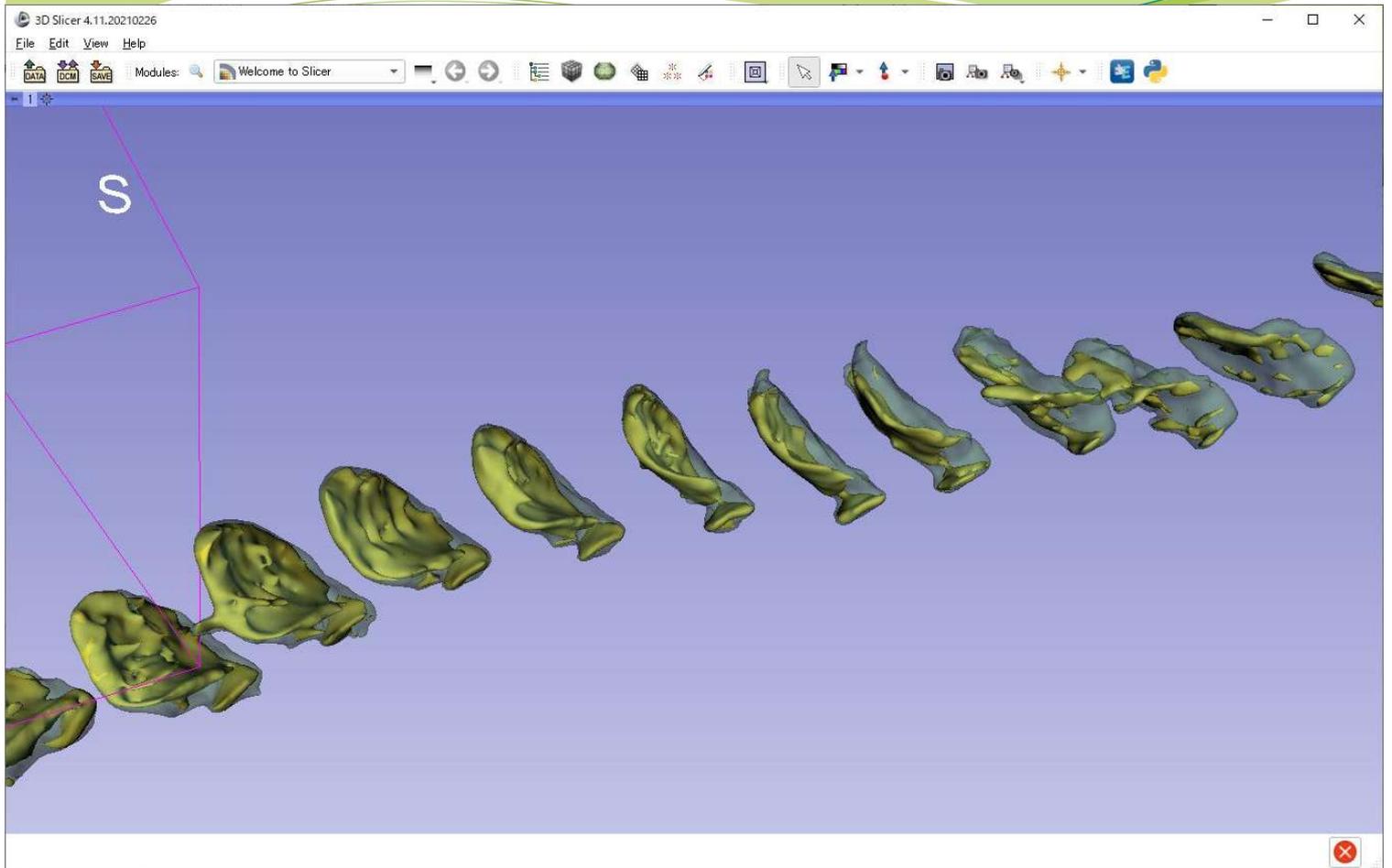
歯列

試料サポートの木片

回転/吸収端前

回転/吸収端後





現状把握できている課題

- よりシームレスな(通常のXAFSと同じ感覚での)測定
- CT-XAFS は試料位置の安定性も課題
- 2D/3D 測定の目的は「あるがまま」の試料を見ること
XAFS測定に「最適」な試料ではない
 - 試料ムラに根差したスペクトルの歪み
 - 過大な吸収(部分的に光がとおらない)
スペクトルの歪、解析の誤り
 - マクロには試料ムラがある試料を
ムラがない微小な試料の集合として測定できる可能性
- やはり蛍光2次元も...

高分子構造解析における放射光利用 — 小角散乱を中心に —

山本勝宏

名古屋工業大学大学院工学研究科

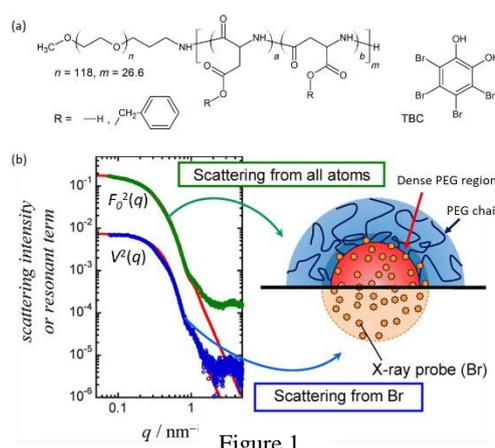
yamamoto.katsuhiko@nitech.ac.jp

キーワード：小角散乱，高分子，軟 X 線

高分子材料中の構造は、結晶性高分子の結晶格子レベルに見られる秩序構造（数 Å）からブロック共重合体（BCP）に見られるマイクロ相分離構造の数 nm ~ 100nm 程度の大きさをもつ結晶格子（周期構造）などにいたるまで幅広い階層構造を有する。これらの構造解析において、小角 X 線散乱（SAXS）法や小角中性子散乱（SANS）法がしばしば用いられているが、これらの散乱法で観測する範囲がちょうど数 nm ~ 数 100nm になるためである。近年では大型放射光施設や大強度陽子加速器施設の利用がポピュラーになってきており、従来の波長固定での測定から、波長可変 SAXS や飛行時間型 SANS による特徴的な構造解析が行われている。また基板上的薄膜（膜厚が数 10 ~ 数 100nm）内部の構造解析としても斜入射小角散乱法を用いた研究がなされてきた。本講演では、放射光 SAXS 法を利用した最新の測定手法の研究を紹介する。

異常小角 X 線散乱 (anomalous small-angle X-ray scattering : ASAXS)

ソフトマテリアル分野において、ASAXS を適用した例はいくつか報告されているが、上述のアイオノマー系以外に、臭素元素の吸収端を利用した一例を紹介する。ドラッグデリバリーシステム（DDS）に応用される高分子ミセル系で、ミセル内の薬剤分子の空間分布に関して ASAXS 法を用いて明らかにしている。薬剤分子のモデルとして疎水性化合物テトラブロモカテコール（TBC）を用い、ブロック共重合体（ポリエチレングリコール-*b*-部分ベンジルエステル化ポリアスパラギン酸 PEG-*b*-P[Asp(Bzl)]) (Fig.1a) ミセル中内包させ、ASAXS プローブとした。臭素の吸収端は 13.386keV ($f' = -7.374$) であり、そこから -15, -40, -50, -100eV 離れたエネルギーで SAXS 測定を行い、共鳴項 $V^2(q)$ を求めた (Fig.1b)。



一方、12.40keV ($f' \approx 0$) での測定を行い、それぞれの散乱プロファイルに適切なモデルを仮定して Fitting を行うことで、 $V^2(q)$ から臭素化合物のみの分布領域を定量化が可能である。この結果から疎水性薬物（モデル）が疎水性のコアに分散し、かつ過剰な薬物が疎水性コアと親水性 PEG 鎖の界面領域に存在することを突き止めることが可能となる。その界面領域（shell）の PEG 鎖は極めて濃厚な領域を形成していることも明らかにしており、通常の動的散乱や顕微鏡観察ではこのような薬物の分布状態をすることは難しく、ASAXS 手法の有益性を示した例である。

Tender X-ray SAXS

X 線エネルギーにして 1 ~ 4keV 領域は hard-X-ray でも soft X-ray でもなく最近では tender という言葉で呼ばれている。硬 X 線と比較すると透過能が低いこと、軽元素（ケイ素、硫黄、塩素、リンなど）での異常分散効果が利用できる。通常の透過 X 線散乱に用いられる 1mm 程度の厚みの使用では X 線は全く透過しない。しかし薄膜を反射配置で測定する場合には薄膜の厚みと X 線の侵入深さがほど良いため GISAXS（斜入射 SAXS）測定には適している。一方、空気による吸収も激しいため試料を真空中に置く必要があることのみならず、Be 窓なども使えず、検出器も真空対応なものが必要であるなどの制限がつく。さらに 2keV 程度の X 線は通常の波長 1Å に比べ 5 倍も長いので、エバルト球の曲率が気になることがあるなどの注意を要する。

一つの Tender X-ray の利点は、侵入深さを制御した GISAXS が可能であることである。Fig.2a に X 線の侵入深さ Λ (X 線の強度が $1/e$ になる位置) の計算結果 (PS-b-P2VP) の入射角依存性を示す。Tender X-ray 領域では複素屈折率の値が大きくなるため、吸収の増大と同時に全反射臨界角 $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$ が大きくなる。全反射臨界角はほぼ X 線の波長に依存するので、波長 1\AA の場合にくらべ 5 倍大きくなる。高分子薄膜の構造が表面近傍から膜厚み方向にどのように変化しているかに関して、入射角を精度よく制御する (or X 線エネルギー変化させる) ことで X 線の侵入深度を制御できる。ブロック共重合体薄膜のマイクロ相分離構について表面近傍から膜厚み方向に向かって深さ依存性 (Fig.2b) があることや側鎖液晶性ブロック共重合体のメソゲン基の配向性が薄膜表面と基板界面で異なることを明らかにできる。

Resonant Soft X-ray Scattering (RSoXS)

X 線のエネルギーが 1keV 以下の軟 X 線 (Soft X-ray) による分析手法は、高分子材料や化学構造の特異な情報を与える非破壊的手法の一つである。Soft X-ray は高分子を形成する最も基本元素である炭素、窒素および酸素の $1s$ 軌道の電子遷移に関わるエネルギー範囲に及ぶ。軟 X 線分光はこれらの元素の存在を選択的に検出するだけでなく、様々な結合環境、機能性原子団、それらの配向性の検出にも敏感である。また化学構造分析に加えて、エネルギー依存散乱実験により数 nm ~数 100nm のスケールで空間情報が得られる。

ここでは、Poly(1,4-isoprene)-b-polystyrene-b-poly(2-vinyl pyridine) トリブロック共重合体のバルク状態のモルフォロジーに関する Soft X-ray を用いた小角散乱の例である。通常の SAXS (Hard X-ray, $\lambda \sim 1\text{\AA}$) では、Fig.3(a) に示す通り、六方充填シリンダー状マイクロ相分離構造 (HEX) の形成を示す散乱パターンが観測される。しかし、この散乱パターンからは、PI と P2VP の PS マトリックス中での空間配置は不明である。

Fig.2(b) のパネル a とブロック共重合体構成成分それぞれに対して X 線の複素屈折率の実部 (δ) と虚部 (β) が示されるが、複素屈折率は材料の散乱能に比例するので、ちょうど炭素 $1s$ の吸収端をまたぐように、いくつかの X 線エネルギーを選べば、それぞれの構成要素からの独立した散乱が観測できる。Fig.3(b) のパネル b に示すように、異なるエネルギー (250, 280, 284 eV) で観測した SAXS プロファイルはそれぞれが全く異なったものである。これらは完全に別の格子からの散乱である。ドメイン間のコントラストは $\Delta\delta^2 + \Delta\beta^2$ で与えられ、コントラストに対応した構造を考えることで、各シリンダードメインの配置が確定する。RSoXS が 3 成分からなるナノ構造解析に非常に有益な手法であることを示すものである。

最後に 従来は波長固定の実験が主であったが、近年は加速器研究施設の充実により幅広いエネルギー (波長) の X 線や中性子の利用が可能となった。つまり通常は二色の色分け (グレースケール) で観測 (考察) してきたものを、エネルギーチューニングで色分け (コントラスト変調) し、見たい分子だけを抽出して見ることができる。これは多成分系材料における詳細な構造解析を可能とする。

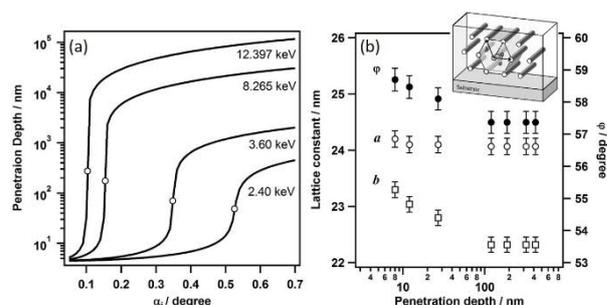


Figure 2

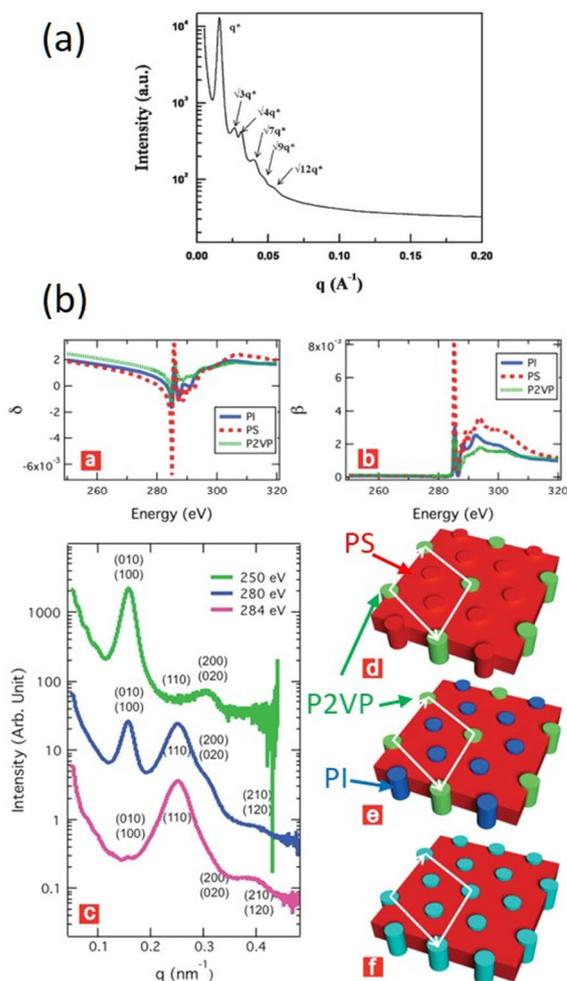


Figure 3

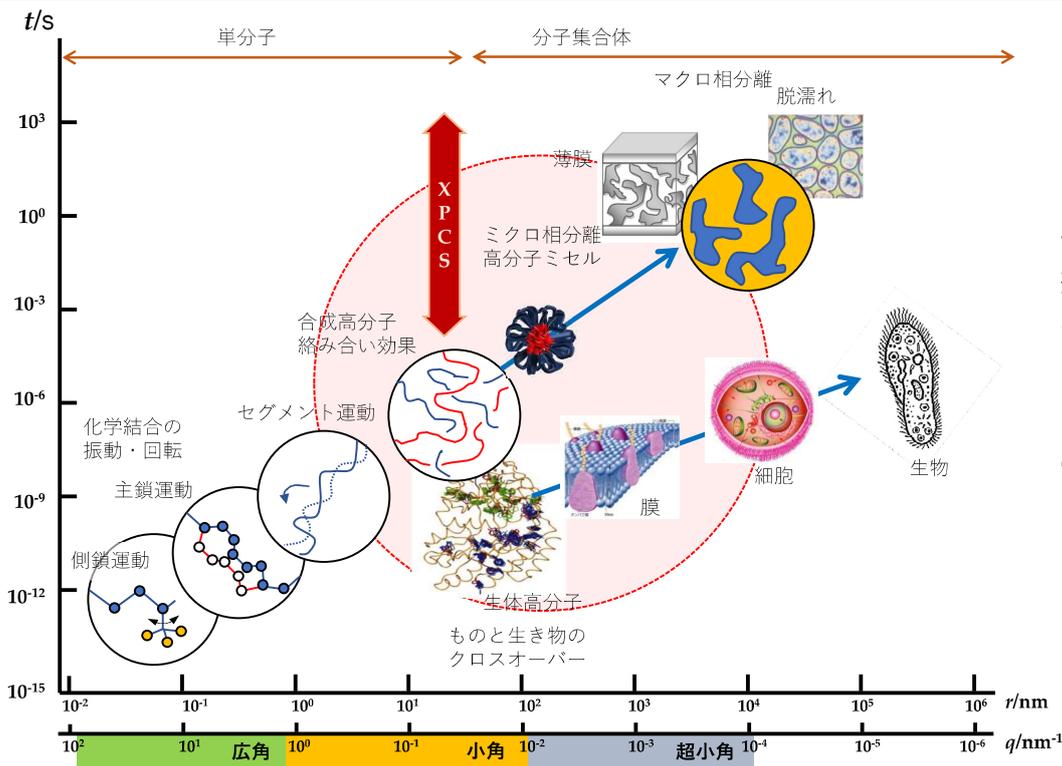
高分子構造解析における放射光利用 —小角散乱を中心に—

名古屋工業大学 大学院工学研究科
生命・応用化学専攻
山本勝宏

yamamoto.katsuhiko@nitech.ac.jp

1

小角X線散乱と高分子材料



2

Contents

1. 異常小角X線散乱 Anomalous SAXS = ASAXS

特定元素の吸収端近傍のX線エネルギーを利用

1.1 ASAXS micelle

1.2 GI-ASAXS thin film

2. Tender X-ray GISAXS & Reflectivity = TeXS, TeXR

2.1 Thin Film

3. 共鳴軟X線小角散乱 Resonant Soft X-ray SAXS = RSoXS

3

ASAXS

$$f(E) = f_0 + f'(E) + if''(E)$$

f_0 : 定数 (非共鳴項) = 電子数

$f'(E)$: 原子散乱因子の異常分散項の実部

$f''(E)$: 原子散乱因子の異常分散項の虚部

散乱振幅 $F(q, E)$

$$F(q, E) = F_0(q) + [f'_{Br}(q, E) + if''_{Br}(q, E)]V(q)$$

散乱振幅 $I(q, E)$

$$I(q, E) = F(q, E)F^*(q, E)$$

$$I(q, E) = \underbrace{F_0^2(q)}_{\text{Non-resonant}} + \underbrace{2f'_{Br}(q, E)F_0(q)V(q)}_{\text{Cross-term}} + \underbrace{[f'_{Br}{}^2(q, E) + f''_{Br}{}^2(q, E)]V^2(q)}_{\text{Resonant term related to Br distribution}}$$

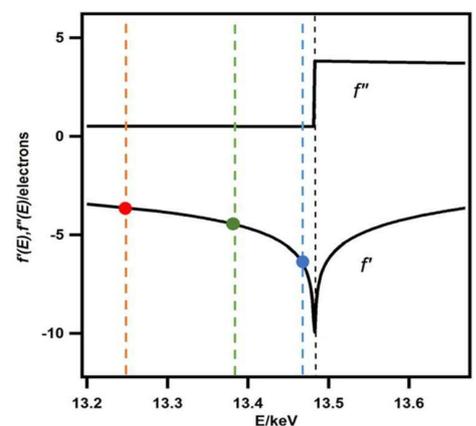
Non-resonant

Cross-term

Resonant term related to Br distribution

X線によるコントラスト変調法となる

臭素のK-吸収端近傍の $f'(E)$ $f''(E)$



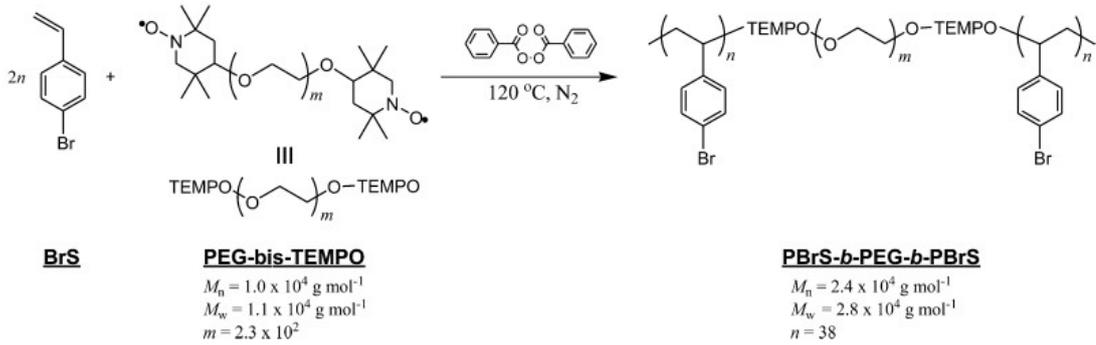
4

1.1 ミセル系

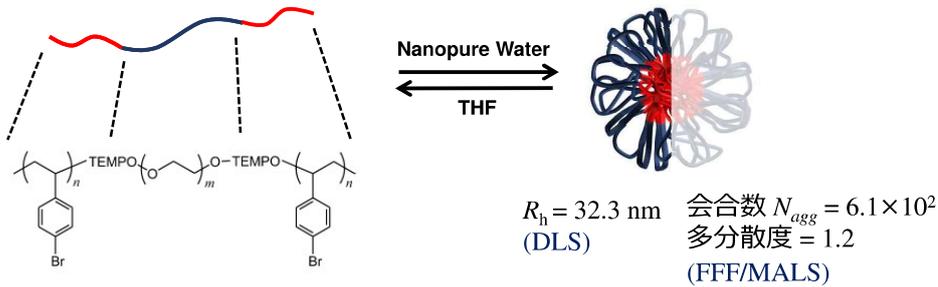
臭素の吸収端近傍での小角X線異常散乱を利用したポリ(4-ブロモスチレン)-*block*-ポリエチレングリコールミセルの構造解析

I. Akiba *Macromolecules* 45, 6150-6157(2012)

ブロック共重合体の合成



ミセル溶液の調製



5

Measurement

SPring-8 BL-40B2

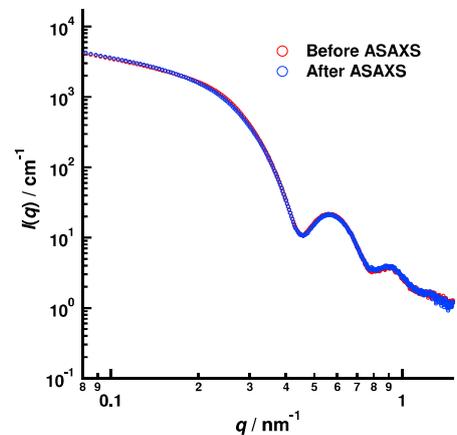
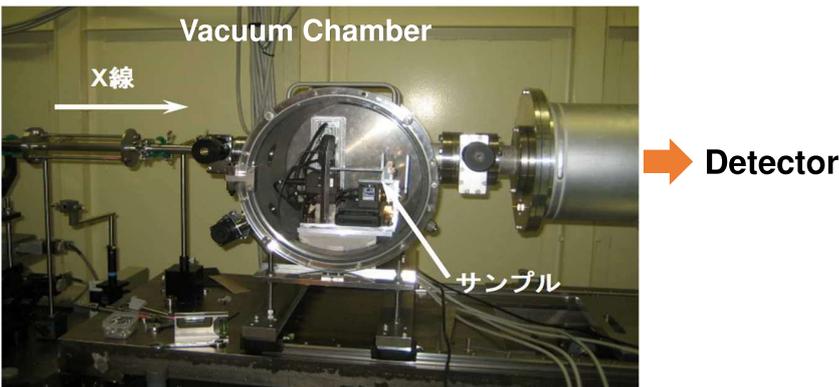
波長(エネルギー) = 1 Å (12.398 keV), 0.933 Å (13.283 keV),
 0.922 Å (13.453 keV), 0.920 Å (13.273 keV)

カメラ長 = 1.8 m

検出器: 30 cm x 30 cm Imaging Plate (Rigaku R-AXIS VII)

露光時間: 60 秒 x 5 回

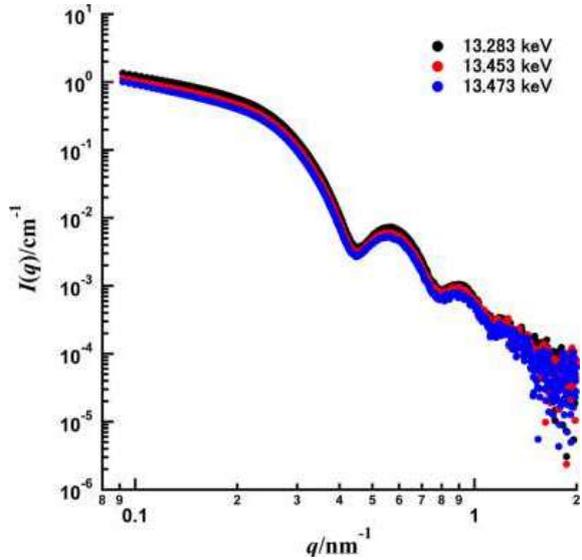
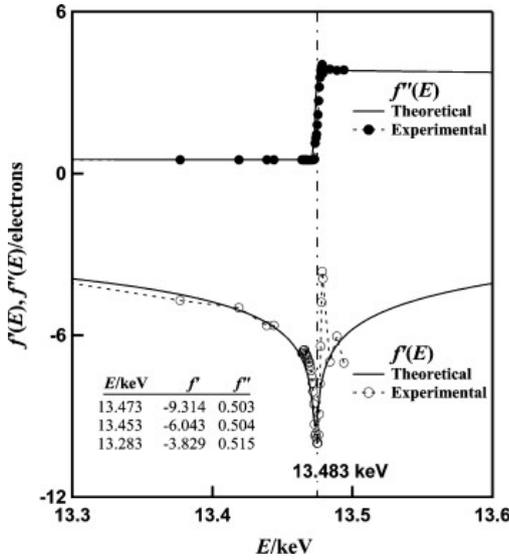
絶対強度補正: 超純水の $I(0)$ により補正



ビームダメージのチェック
 ASAXS測定前後でのSAXSプロファイル(1 Å)の比較

6

Energy Dependent SAXS



7

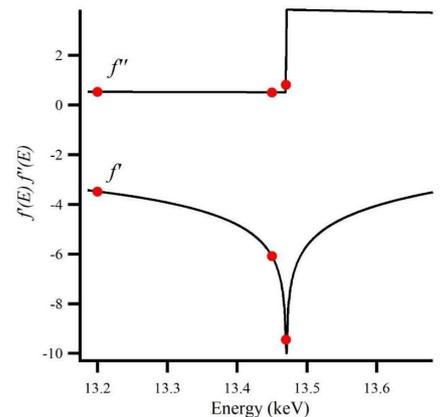
Extraction of Resonant Term

共鳴項のみを引き出すためには、異なるエネルギー (E_1, E_2, E_3) で測定

$$V^2(q) = \frac{1}{K} \left\{ \frac{\Delta I(q, E_1, E_2)}{f'_{Br}(q, E_1) - f'_{Br}(q, E_2)} - \frac{\Delta I(q, E_1, E_3)}{f'_{Br}(q, E_1) - f'_{Br}(q, E_3)} \right\}$$

$$\Delta I(q, E_i, E_j) = I(q, E_i) - I(q, E_j)$$

$$K = f'_{Br}(q, E_2) - f'_{Br}(q, E_3) + \frac{f''^2_{Br}(q, E_1) - f''^2_{Br}(q, E_2)}{f'_{Br}(q, E_1) - f'_{Br}(q, E_2)} - \frac{f''^2_{Br}(q, E_1) - f''^2_{Br}(q, E_3)}{f'_{Br}(q, E_1) - f'_{Br}(q, E_3)}$$



E/keV	f'(E)	f''(E)
13.2	-3.48	0.52
13.45	-6.08	0.50
13.47	-9.43	0.81

Br absorption edge
13.471 keV (XAFS)

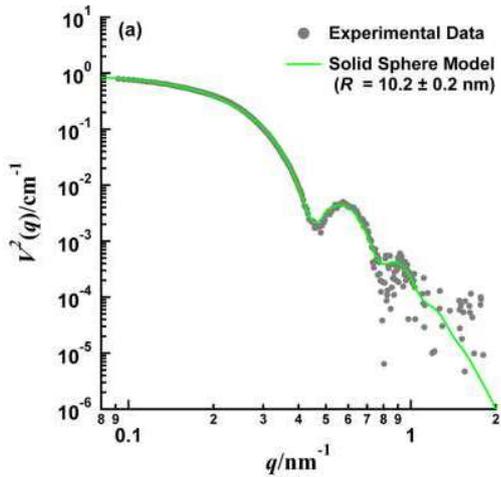
$$\begin{pmatrix} I(q_i, E_1) \\ \vdots \\ I(q_i, E_m) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2f'(E_1) & f'^2(E_1) + f''^2(E_1) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & 2f'(E_m) & f'^2(E_m) + f''^2(E_m) \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} F_0^2(q_i) \\ F_0(q_i)V(q_i) \\ V^2(q_i) \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} F_0^2(q_i) \\ F_0(q_i)V(q_i) \\ V^2(q_i) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2f'(E_1) & f'^2(E_1) + f''^2(E_1) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & 2f'(E_m) & f'^2(E_m) + f''^2(E_m) \end{pmatrix}^{-1} \times \begin{pmatrix} I(q_i, E_1) \\ \vdots \\ I(q_i, E_m) \end{pmatrix}$$

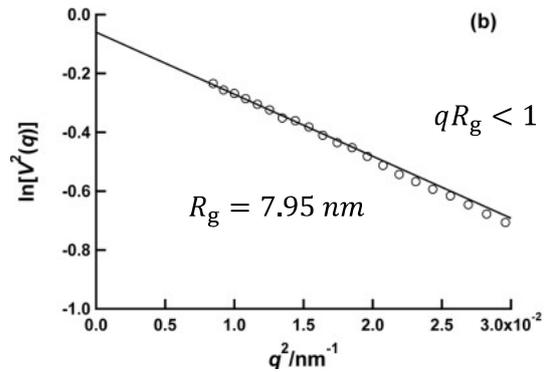
特異値分解によって解く

8

Resonant term $V^2(q)$



Guinier Plot



$$P(q) = \left[\frac{3 \sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \exp(-q^2 \sigma^2)$$

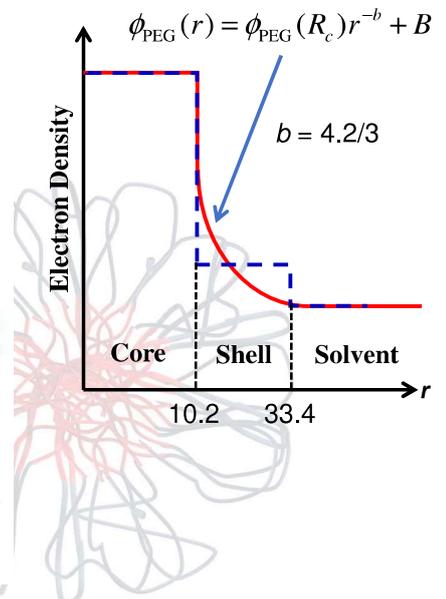
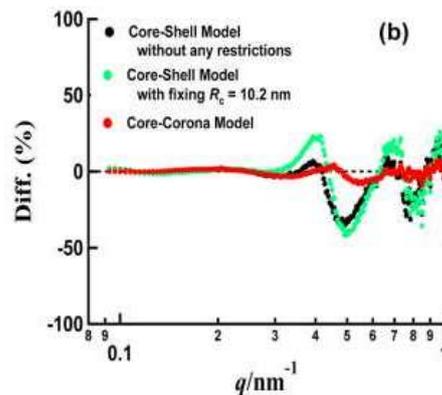
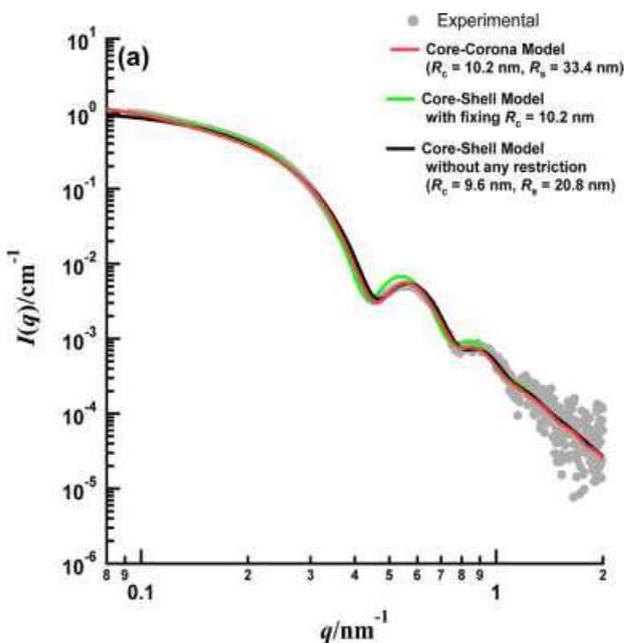
$$W(R) = \frac{1}{\Gamma(z+1)} \left(\frac{z+1}{R_0} \right)^{z+1} \exp[-(z+1)R/R_0]$$

R_0	s	z	R_0'	R_g
10.2	0.61	114	10.2 ₆	7.95

$$R_0' = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g$$

9

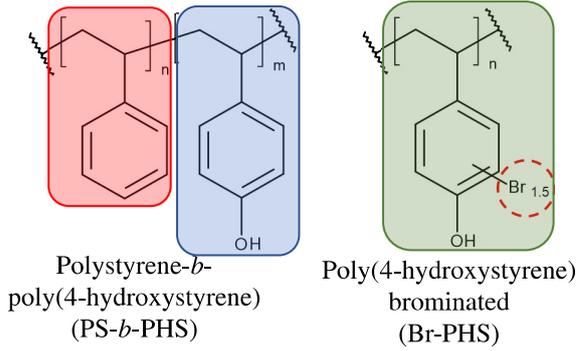
Fitting Analysis of SAXS from Whole Micelle



10

2.2 GI-ASAXS

K.Yamamoto *Macromolecules* 54, 488-498(2021)



Polymer	M_n	PDI	f_{PS}
PS- <i>b</i> -PHS	4.76×10^4	1.06	0.84
Br-PHS	2.8×10^3	2.07	-----

Blend ratio

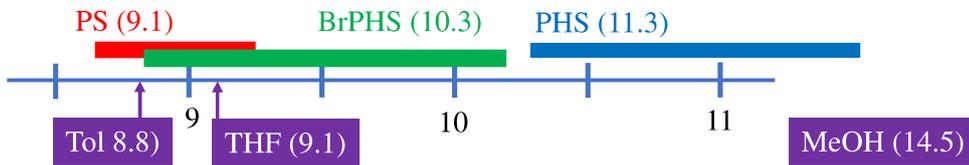
PS:PHS:Br-PHS=75:12.2:12.8

Solubility Parameters δ (cal/cm³)^{1/2} 文献値

PS 8.3-9.3 PHS 10.44 – 12 BrPHS 8.81 – 9.2

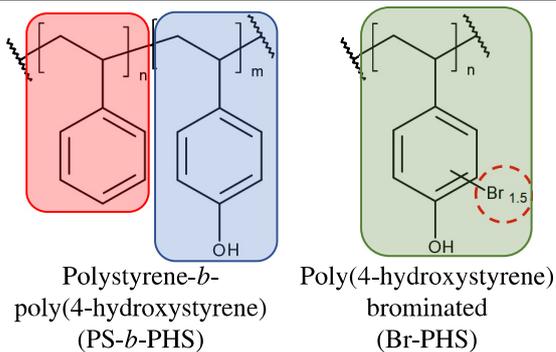
Tol 8.8 THF 9.1 Methanol 14.5

Experimentally obtained using THF, Hexane, and Water



11

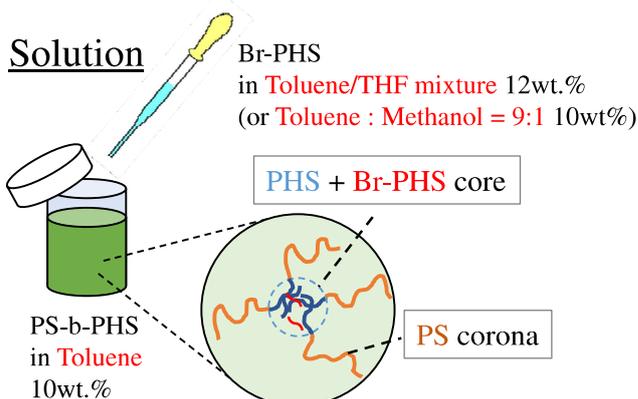
Sample Preparation



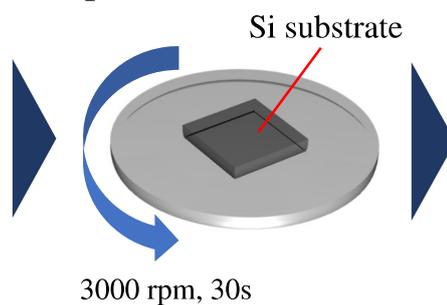
Polymer	M_n	PDI	f_{PS}
PS- <i>b</i> -PHS	4.76×10^4	1.06	0.84
Br-PHS	2.8×10^3	2.07	-----

Blend rate

PS:PHS:Br-PHS=75:12.2:12.8



Spin cast

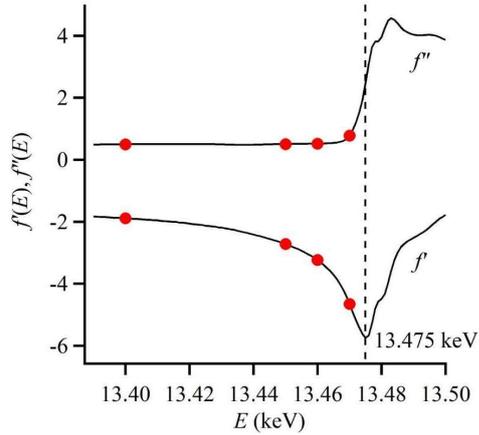
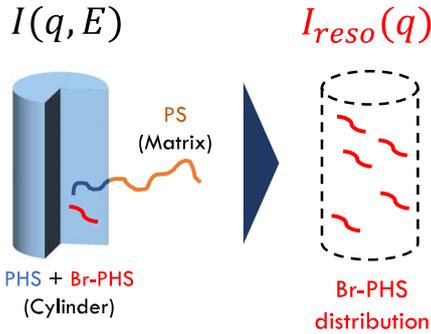


THF Anneal 6h

12

Br-PHS distribution In the Thin Film

ASAXS & AGISAXS measurement



$$P(q, E) = \underbrace{F_0^2(q)}_{\text{Non-resonant}} + \underbrace{2f'_{Br}(q, E)F_0(q)V(q)}_{\text{Cross-term}} + \underbrace{[f'_{Br}{}^2(q, E) + f''_{Br}{}^2(q, E)]V^2(q)}_{\text{Resonant term related to Br distribution}}$$

$$I_{reso}(q) = NS(q)V^2(q) = \frac{1}{K} \left\{ \frac{\Delta I(q, E_1, E_2)}{f'_{Br}(q, E_1) - f'_{Br}(q, E_2)} - \frac{\Delta I(q, E_1, E_3)}{f'_{Br}(q, E_1) - f'_{Br}(q, E_3)} \right\}$$

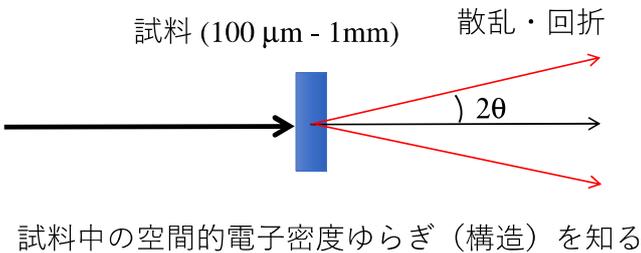
$$\Delta I(q, E_i, E_j) = I(q, E_i) - I(q, E_j)$$

$$K = f'_{Br}(q, E_2) - f'_{Br}(q, E_3) + \frac{f''_{Br}(q, E_1) - f''_{Br}(q, E_2)}{f'_{Br}(q, E_1) - f'_{Br}(q, E_2)} - \frac{f''_{Br}(q, E_1) - f''_{Br}(q, E_3)}{f'_{Br}(q, E_1) - f'_{Br}(q, E_3)}$$

13

Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering

Small Angle X-ray Scattering



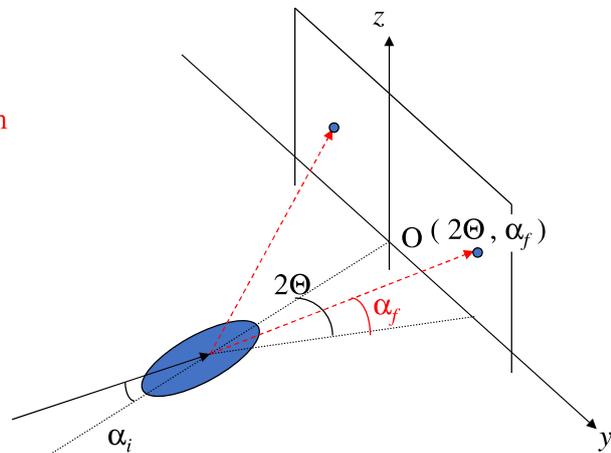
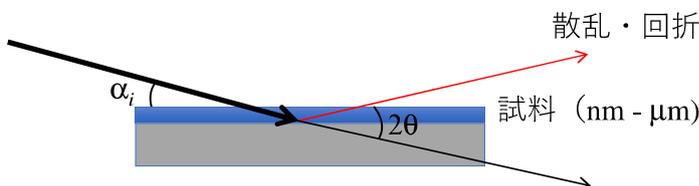
散乱ベクトル
 $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$

大きさ
 $D = 2\pi/q$

小角 1° 以下
数10nm-100nm

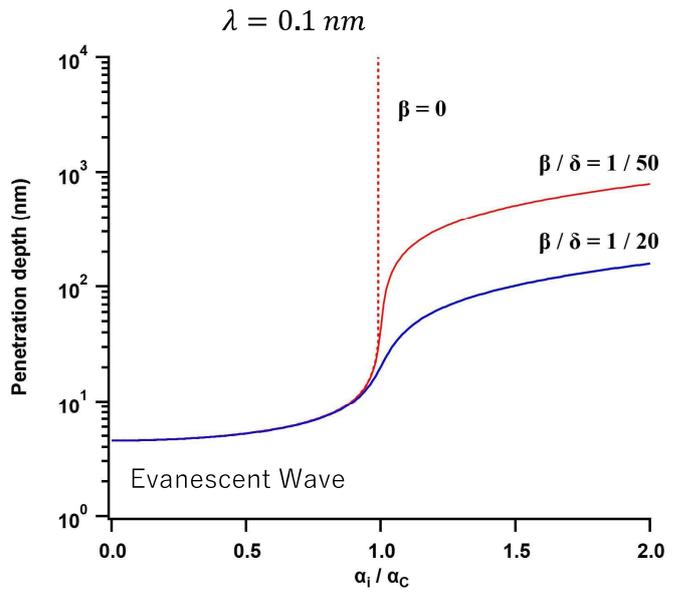
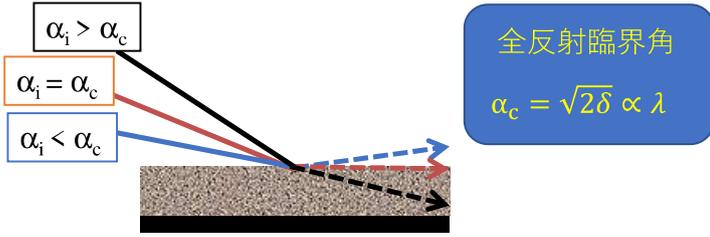
GISAXS

薄膜試料表面すれすれ (Grazing) にX線を入射 (Incidence)



14

Evanescent Wave and Penetration Depth



$$\Lambda = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{2}{\sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_i^2 - \alpha_c^2)}}$$

λ : 波長 β : 複素屈折率の虚部
 α_i : 入射角 α_c : 全反射臨界角

X線に対する物質の複素屈折率 $\tilde{n} = 1 - \delta + i\beta$

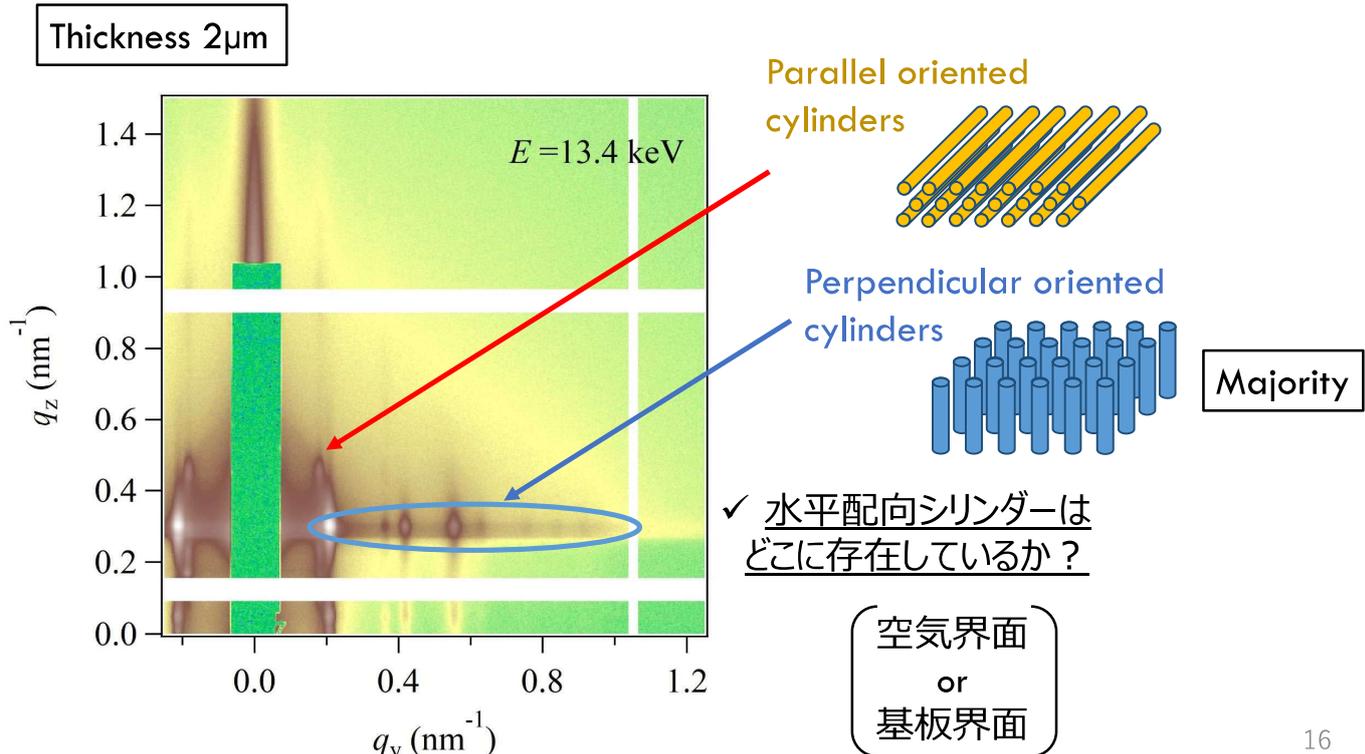
$$\delta = (r_e \lambda^2 N_A / 2\pi) \rho_M \sum_Z w_Z (f_{0Z} + f'_Z(E)) / \sum_Z w_Z A_Z$$

$$\beta = (r_e \lambda^2 N_A / 2\pi) \rho_M \sum_Z w_Z f''_Z(E) / \sum_Z w_Z A_Z$$

r_e is the classical electron radius ($2.82 \times 10^{-5} \text{ \AA}$), N_A is Avogadro's number, ρ_M is the mass density, w_Z is the fraction of element Z, A_Z is the relative atomic mass, f_{0Z} is the nonresonant term of the atomic scattering factor corresponding to the atomic number, and $f'_Z(E)$ and $f''_Z(E)$ are the real and imaginary parts of the anomalous dispersion for the incident X-ray energy E , respectively. For example, here we used 4.1468×10^{-5} for δ and 7.0239×10^{-7} for β of PS at 2.40 keV.

Surface Sensitive Bulk Sensitive

GISAXS Image



X-ray Penetration Depth

X線侵入深度(Λ) ...X線強度が1/eに減衰する深さ

$$\Lambda = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{2}{\sqrt{(\alpha_i^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_i^2 - 2\delta)}}$$

$$\delta = (r_e \lambda^2 N_A / 2\pi) \rho_M \sum_Z w_Z (f_{0Z} + f'_z(E)) / \sum_Z w_Z A_Z$$

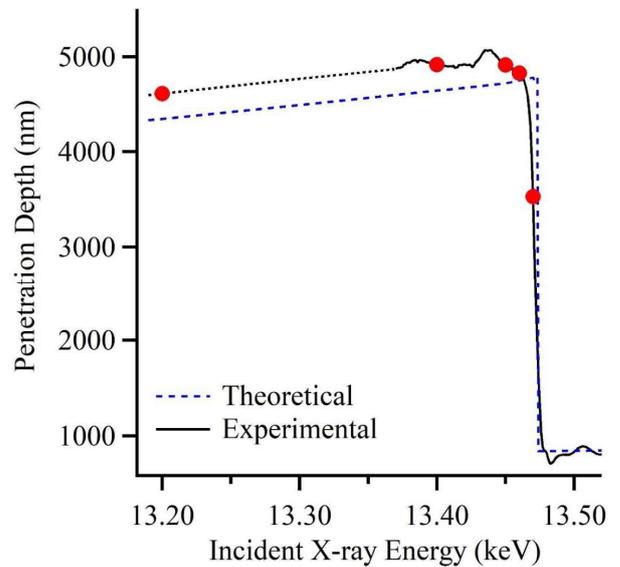
$$\beta = (r_e \lambda^2 N_A / 2\pi) \rho_M \sum_Z w_Z f''_z(E) / \sum_Z w_Z A_Z$$

complex refractive index $n = 1 - \delta - i\beta$

BrのK吸収端で吸収項(β)が増加

x線侵入深度が吸収端近傍で急激な変化

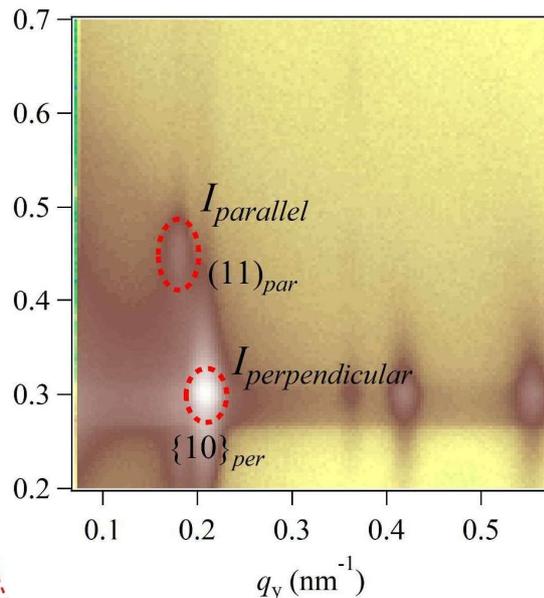
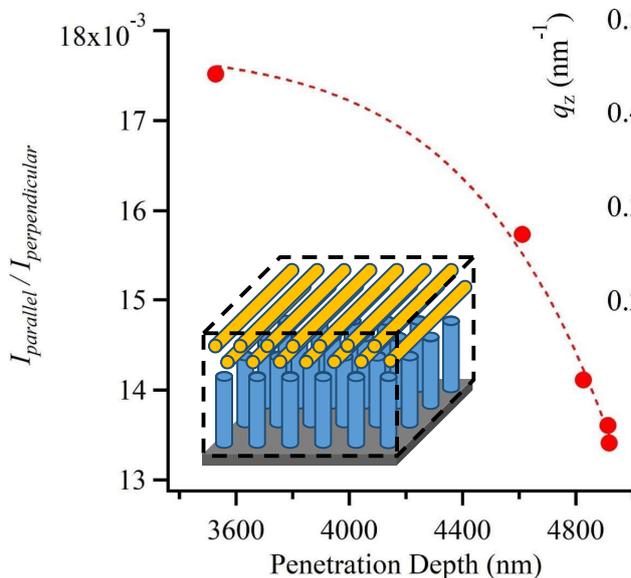
→膜内部と表面近傍の構造の
散乱寄与が変化



17

Depth-dependent Structure

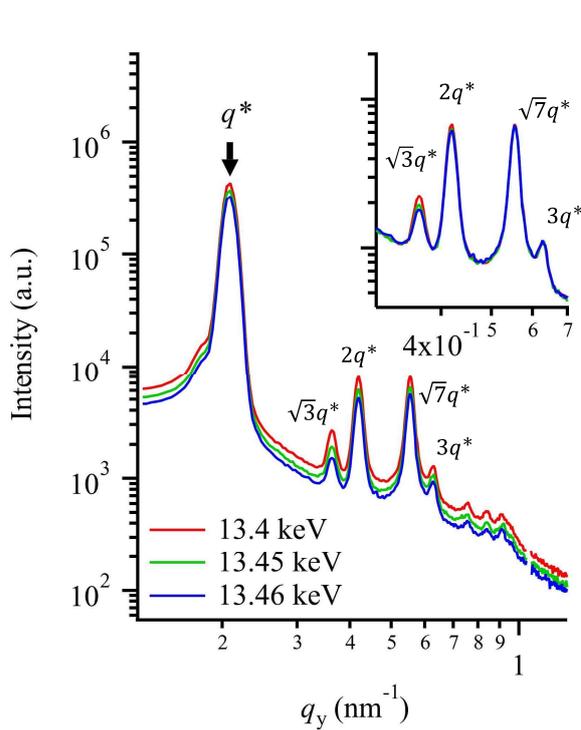
散乱強度比(水平配向/垂直配向)
VS
侵入深度(Λ)



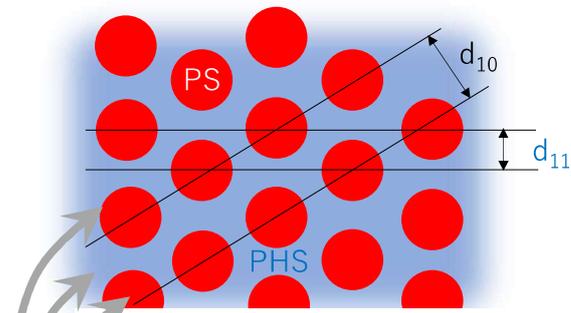
侵入深度が浅いとき
水平配向の散乱強度が相対的に強く観測
→表面近傍でシリンダーが水平配向

18

1D SAXS Profile / Morphology



ピーク位置比 1:√3:2:√7:3



六方充填シリンダー構造 Top View

Br-PHSはどこに存在するのか？

Where Br-PHS?

- PS domain
- PHS domain
- PS/PHS interface

19

Analytical Model

Core-Shell Cylinder Model

$$I(q) = \langle |F_{cylinder}^2(q)| \rangle + \langle |F_{cylinder}(q)| \rangle^2 (S(q) - 1) + Aq^{-4}$$

Structure Factor $S(q)$ (Paracrystal Distortion)

$$S(q) = \prod_k Z_k(q) \quad Z_k(q) = \frac{|F_k|^2}{1 - 2|F_k|\cos(\mathbf{a}_k \cdot \mathbf{q}) + |F_k|^2}$$

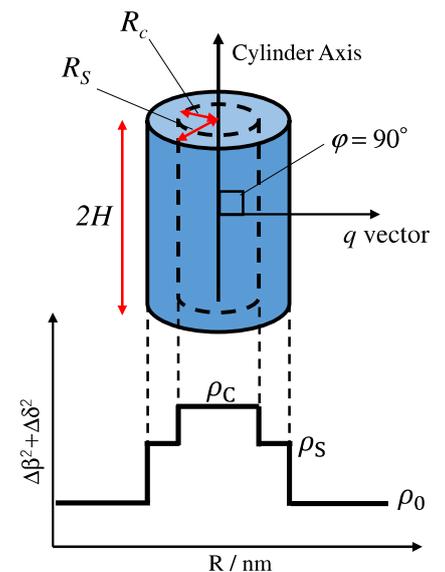
$$|F_k(q)| = \prod_j \exp\left[-\frac{1}{2}g_{kj}^2(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_j)^2\right]$$

$$g_{kj}^2 = \Delta^2 a_{kj} / a_j^2$$

Form Factor $P(q)$

$$F_{cylinder}^2(q) = \int_0^{\pi/2} \{ [\Delta\delta_c V_c \Phi(q, R_c, H, \sigma_{core}) + \Delta\delta_s V_s \Phi(q, R_s, H, \sigma_{shell})]^2 + [\Delta\beta_c V_c \Phi(q, R_s, H, \sigma_{core}) + \Delta\beta_s V_s \Phi(q, R_s, H, \sigma_{shell})]^2 \} \sin\phi d\phi$$

$$\Phi(q, R, H, \sigma) = \frac{\sin(qH\cos\phi)}{qH\cos\phi} \frac{2J_1(qR\sin\phi)}{qR\sin\phi} \exp\left(-\frac{q^2\sigma^2}{2}\sin^2\phi\right)$$

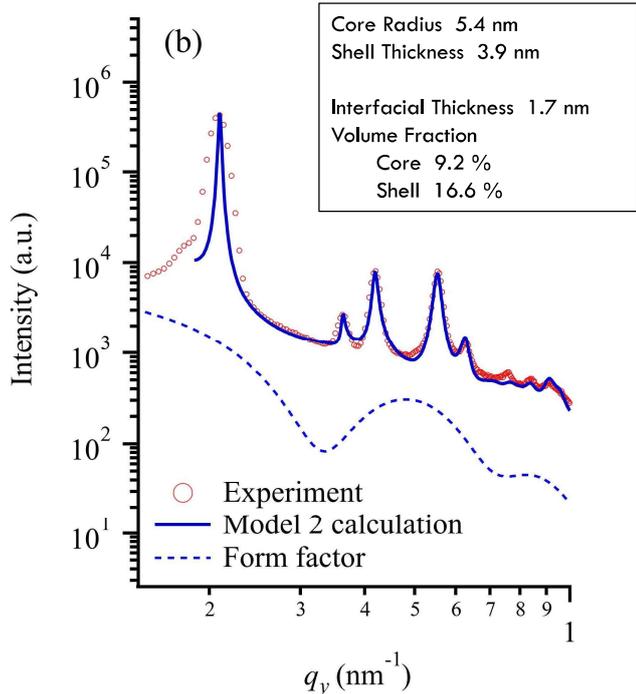


$$D(R_c) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_R} \exp\left\{-\frac{(x - \overline{R_c})^2}{2\sigma_R^2}\right\}$$

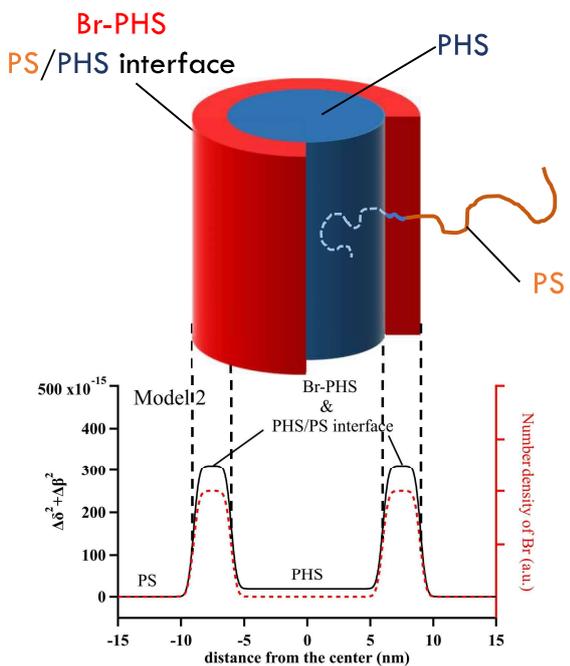
20

Fitting Analysis : Model 2

Core-Shell Cylinder ($\Delta_{\text{Core}} < \Delta_{\text{Shell}}$)

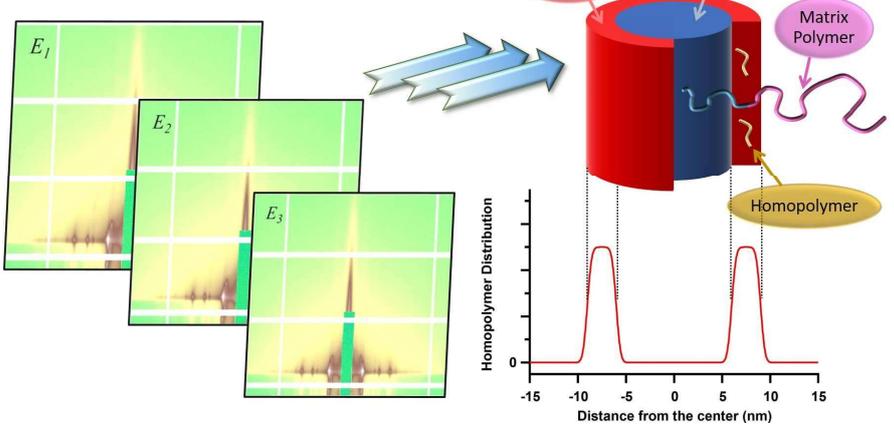


Br-PHSがPHS/PS界面に偏析

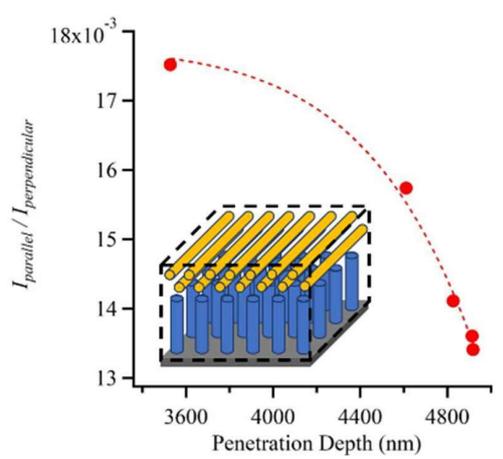


Conclusion

Energy-dependent GISAXS



K.Yamamoto *Macromolecules* 54, 488-498(2021)



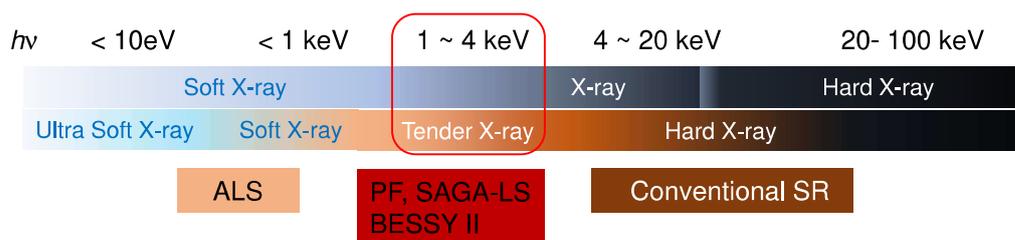
1. 多成分系 (3成分)

Br吸収端のASAXS (Energy dependence) により
 Brを有する高分子 (第3成分) の分布状態を解明
 Core-shell model
 Normal SAXSではCore-shell structureを決定不可能

2. 膜厚方向の構造不均一性

Br吸収端近傍でx線の侵入深度を制御
 数μmオーダーの分析深さ

2.2 Tender X-ray, SAXS for soft materials



Adsorption K-Edge of Elements , Element-sensitive Meas. is possible for

Si $\sim 1840\text{ eV}$

P $\sim 2140\text{ eV}$

S $\sim 2470\text{ eV}$ Nafion, Polythiophene, vulcanized rubber, etc.

Cl $\sim 2820\text{ eV}$, K $\sim 3068\text{ eV}$, Ca $\sim 4.038\text{ eV}$

@BL15A2 PF: $2.1 \sim 5\text{ keV}$ is available

Recent Publications : Tender GISAXS

J. Appl. Cryst. 44, 380, 2011; *Macromolecules* 47, 5719 2014 (PF BL11) H.Okuda et al.

Macromolecules 48, 8190, 2015; *Langmuir* 32, 3737, 2016; *Polym. J.* 48, 299, 2016 (PF BL15A2)

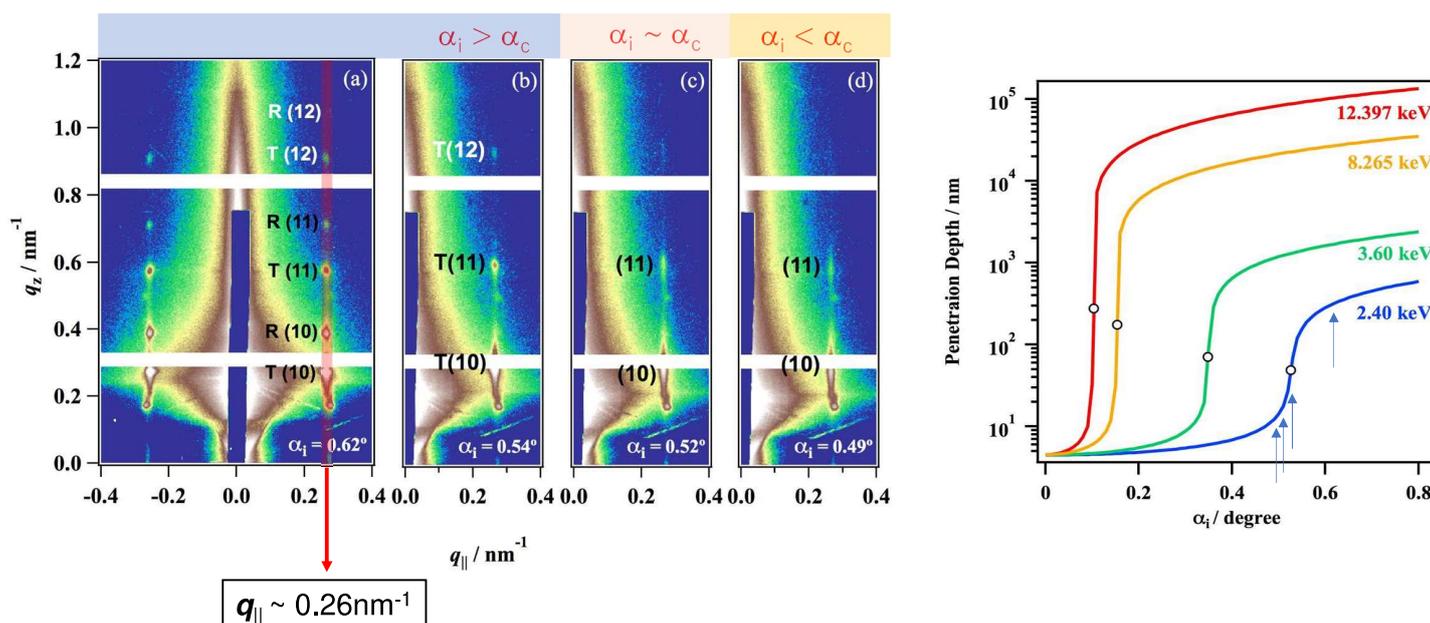
K.Yamamoto et al.

Langmuir 34, 8516, 2018 (SAGA-LS) A. Takahara et al.

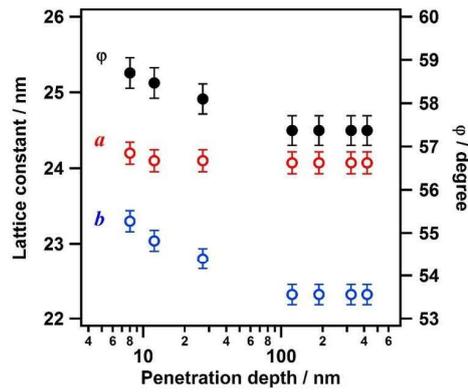
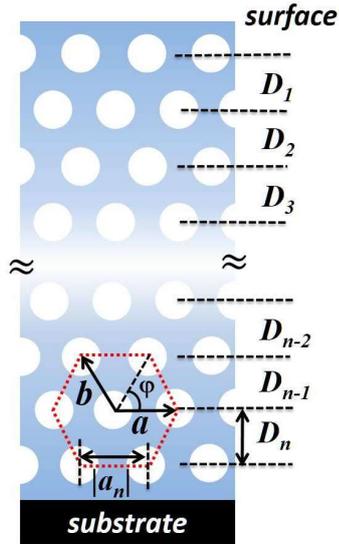
J. Phys. Chem. Lett. 9, 3081, 2018; M. Coric, P. M.-Buschbaum, E. M. Herzig et al. (BESSY II)

23

2.2a Depth-sensitive Analysis



Depth Dependence of Lattice Deformation



$$D_1 > D_2 > D_3 > \dots > D_c = \dots = D_n$$

$$|a_0| = |a_1| = \dots = |a_{n+1}|$$

$$|b_n| < |a_n|$$

a : constant whole film

b , ϕ_{cyl} : decreases to the inner side

Distortion relaxes near the surface

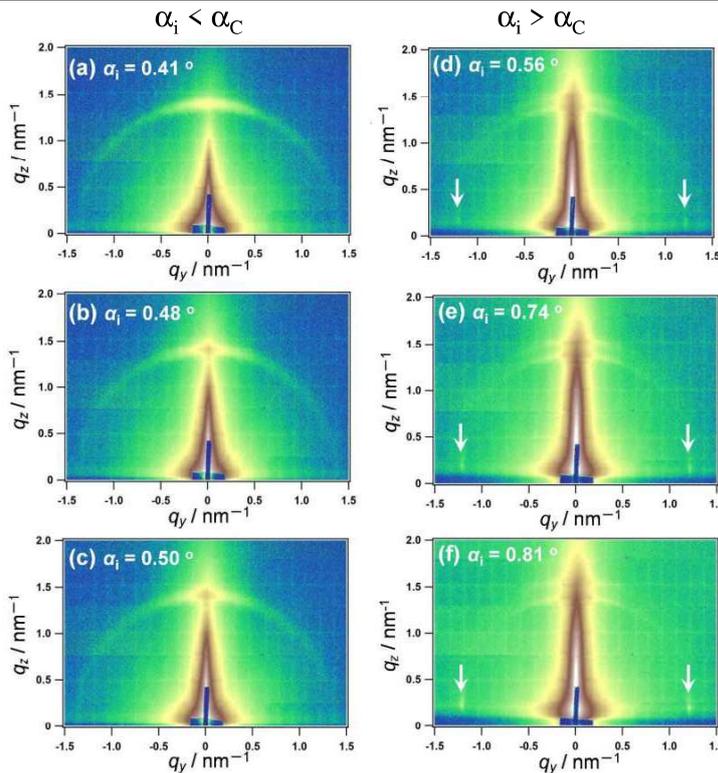
I.Saito, T. Miyazaki, K.Yamamoto, *Macromolecules* **2015**, 48, 8190 – 8196

25

Tender X-ray / Side-Chain Liquid Crystal Polymer

Tender X-ray 0.516 nm

Homeotropic

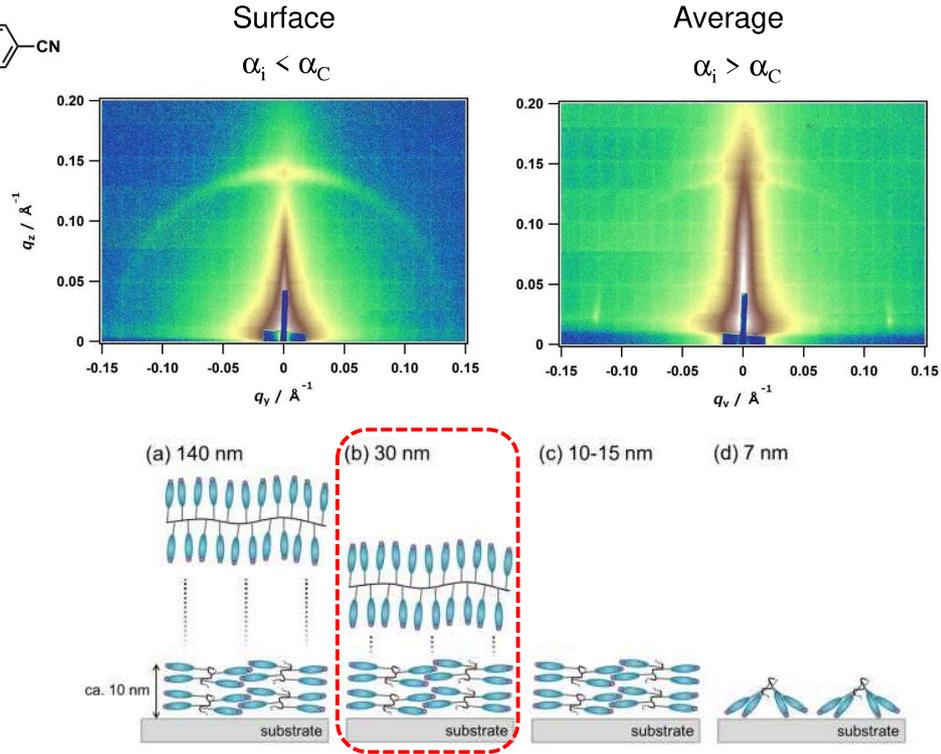
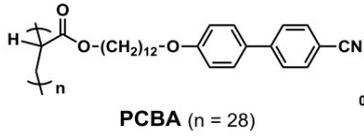


Homeotropic

Planer

26

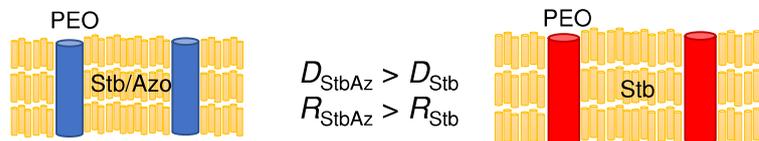
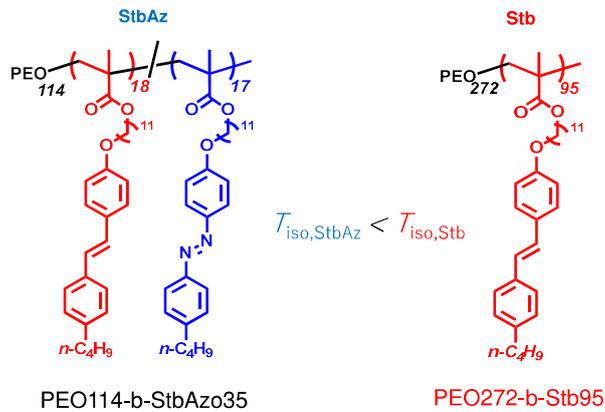
Tender X-ray / Side-Chain Liquid Crystal Polymer



27

2.2c Liquid Crystalline Block Copolymers -- Blend of two different types of BCPs --

Two types of BCP (Polyethylene oxide-b-poly(methacrylate) with side chain LC) with similar backbone structure

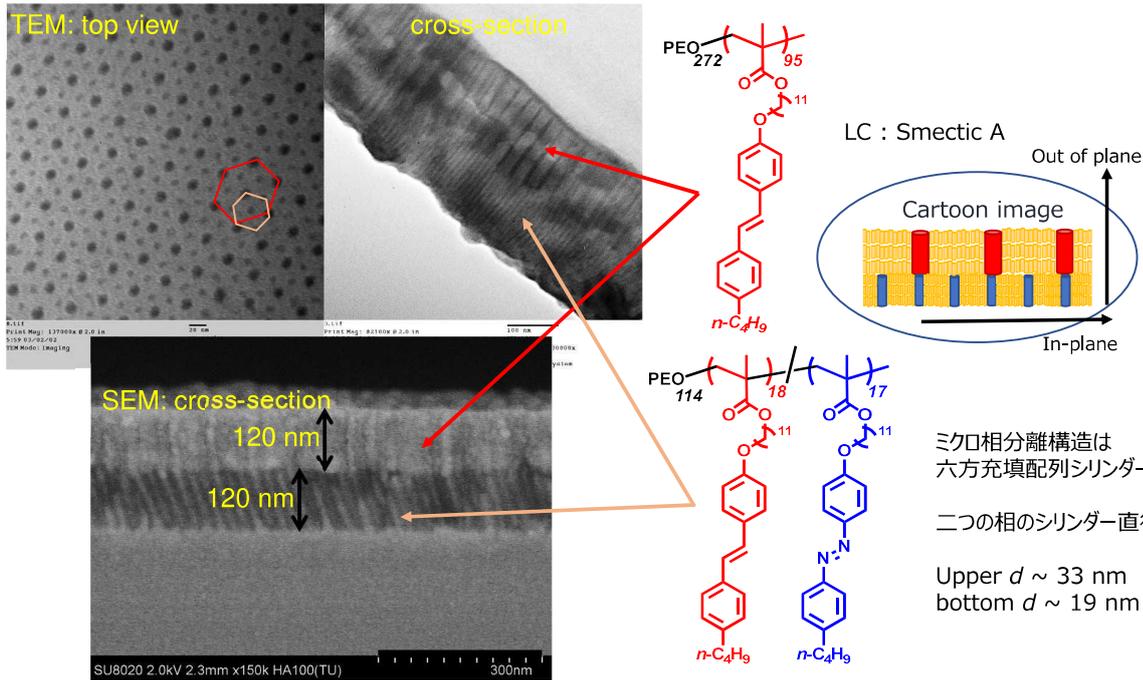


個々のBCPは単独で六方充填シリンダー構造を形成し、基板に垂直に配向する。
両BCPは異なる面間隔を持つ。

28

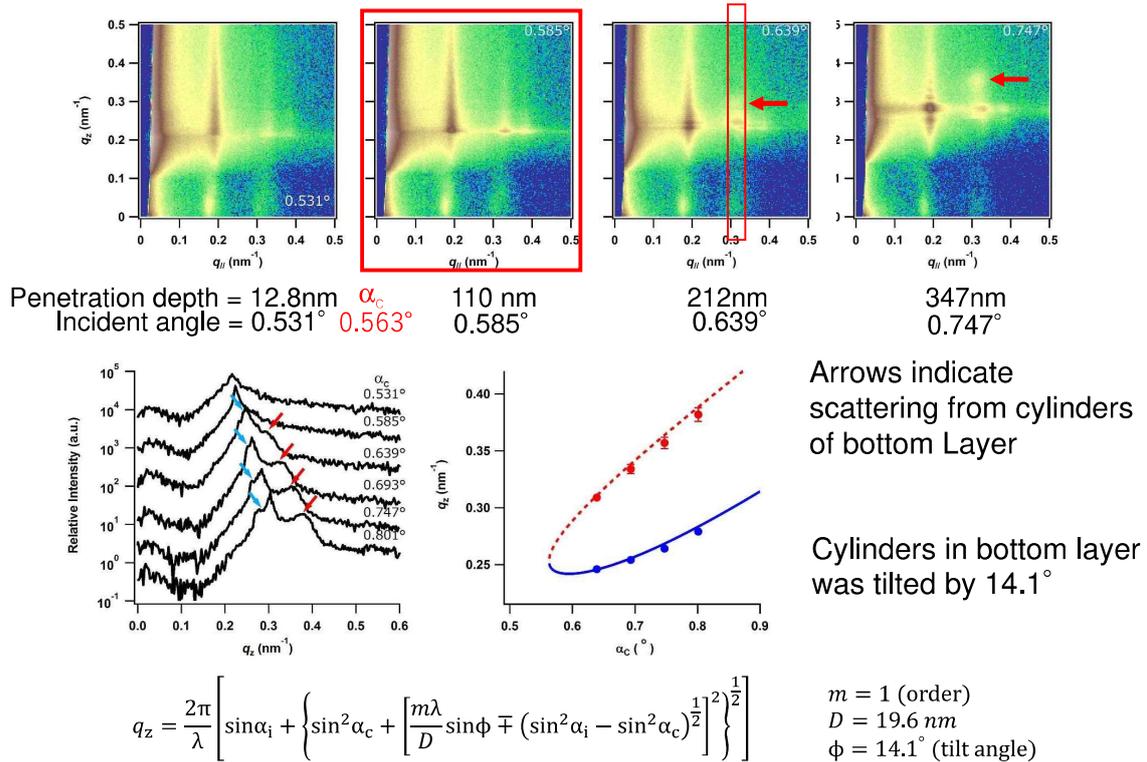
Self-assembly of Binary Side-Chain Liquid Crystalline BCPs (Double Layered HEX)

立命館大学 彌田先生 Dr.日比



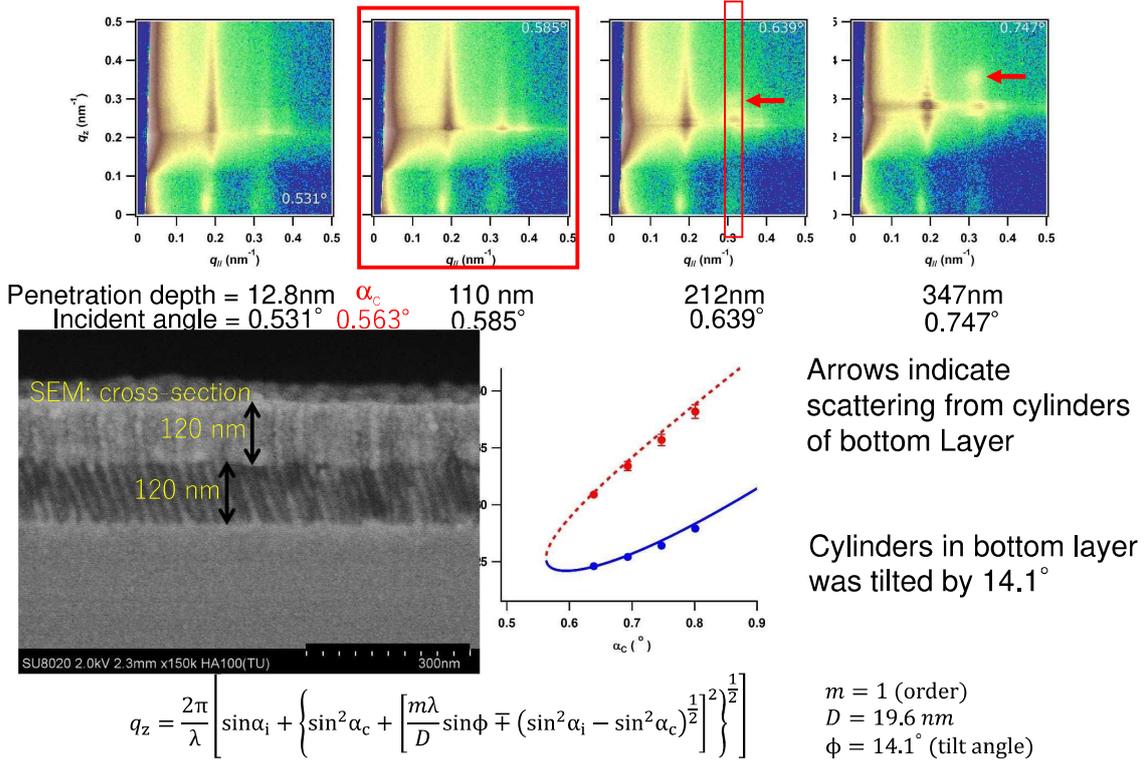
29

Tender GISAXS (2.4keV)



30

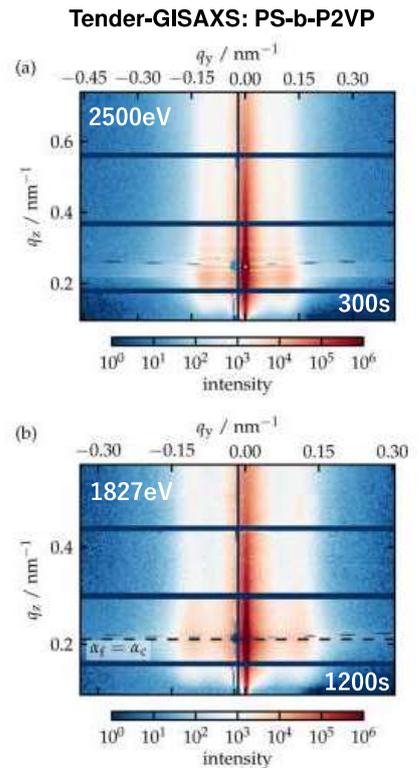
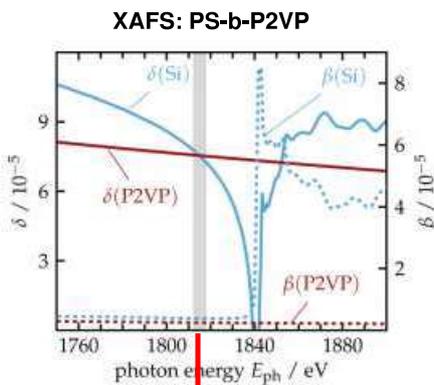
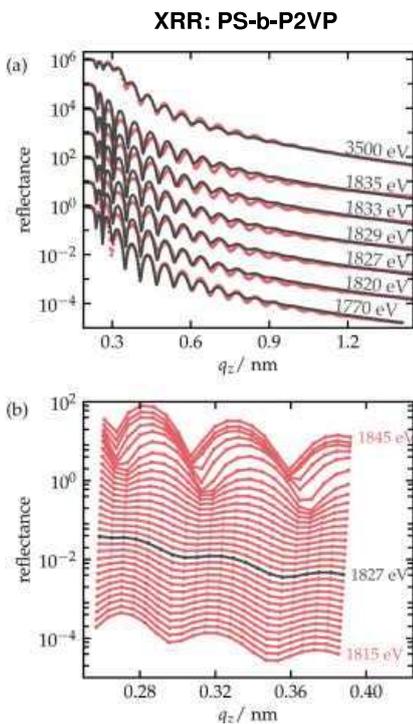
Tender GISAXS (2.4keV)



31

Contrast Matching (Polymer – Substrate Si)

Wernecke, Okuda, Ogawa *et al. Macromolecules* (2014), **47**, 5719-5727

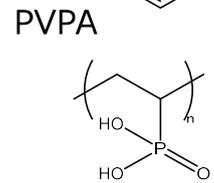
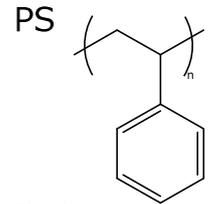
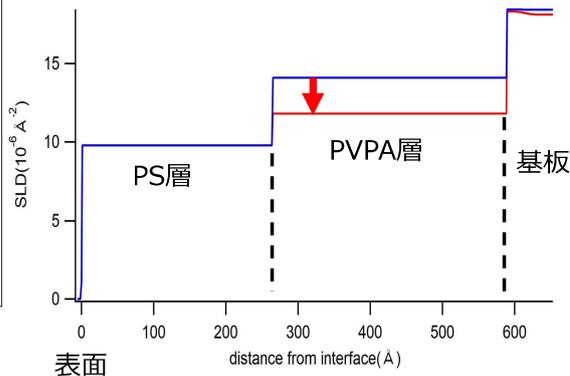
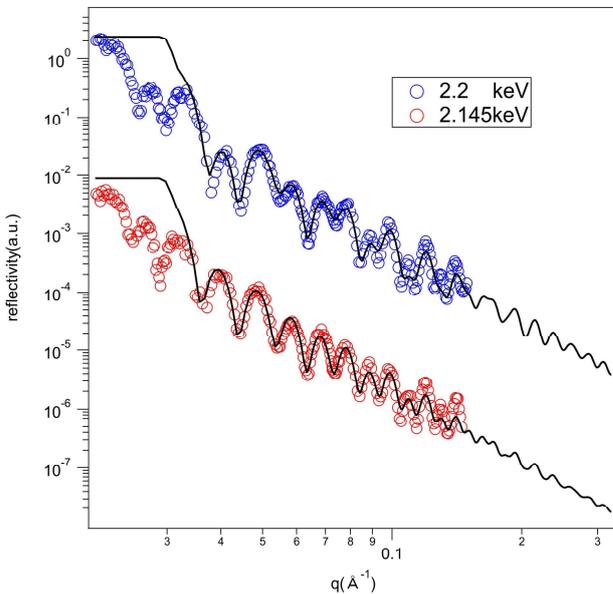


32

Tender X-ray Reflectivity near K-edge of P

PS, PVPA2層膜のSLDの値

sample	PVPAのSLD (実験値)	PVPAのSLD (理論値)
2.2keV	14.113	13.827
2.145keV (吸収端)	11.858	11.856



共鳴軟X線小角散乱 Resonant Soft X-ray SAXS (RSoXS)

多成分系のポリマーアロイの構造解析

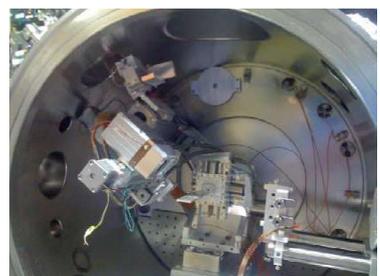
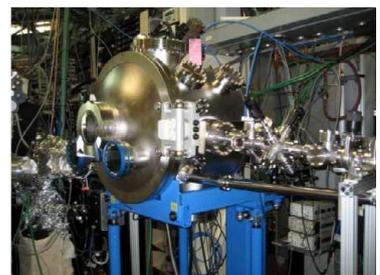
通常の小角散乱では3成分系は解析が困難であることが多い

散乱コントラストを変化させて測定が不可能
中性子散乱は対応する重水素化試料の合成が必要

軟X線領域 (1keV未満) では、軽元素のK吸収端が存在する

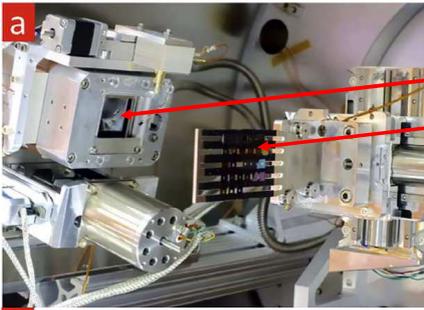
これによりコントラスト変調散乱実験が可能となる

試料によるX線の吸収が大きい (薄膜試料とする必要あり)
試料は高真空下に置く必要がある

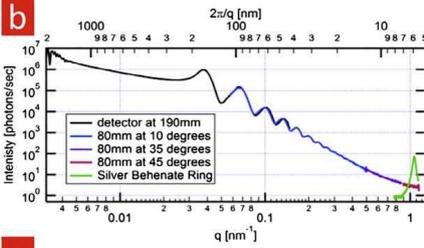


BL11.0.1.2 Advanced Light Source (ALS)
C. Wang et al. SPRS 4
IOP Conf. Series. Materials Sci. and Engineering
14 (2010) 012016

共鳴軟X線小角散乱 Resonant Soft X-ray SAXS (RSoXS)



CCDカメラ
Sample Plate



1D Scattering Profile
From PS particles (diameter = 300 nm)
dispersed in Latex

検出器の位置を移動させることで広い q レンジをカバーしている
(Length scale で 5nm ~ 2 μ m)



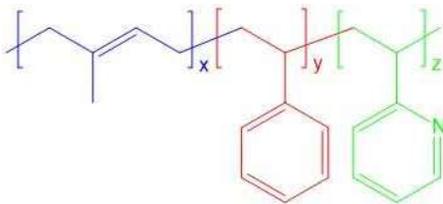
Sample holder Plate

High-through put, *In-situ* experiment,
Electrical biasing に対応

BL11.0.1.2 Advanced Light Source (ALS)
C. Wang et al.
European Polymer Journal 81 (2016) 555-568

Triblock Copolymer

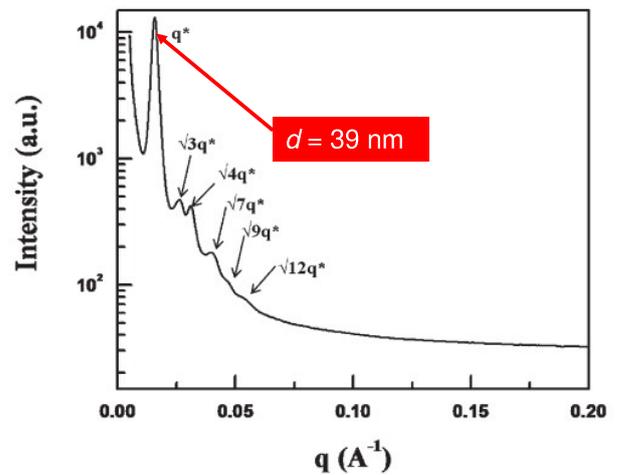
Polyisoprene-*b*-polystyrene-*b*-poly(2-vinylpyridine)



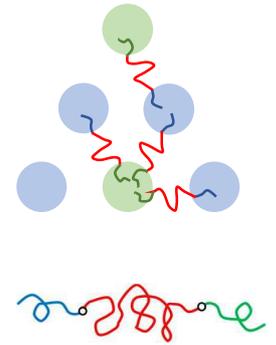
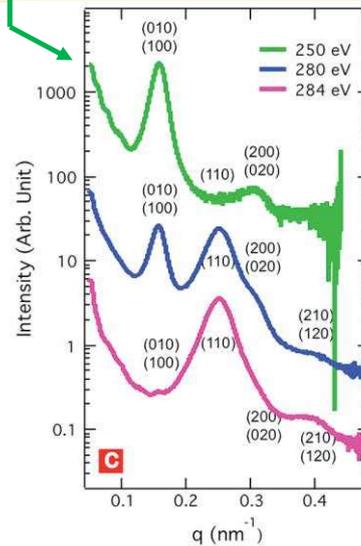
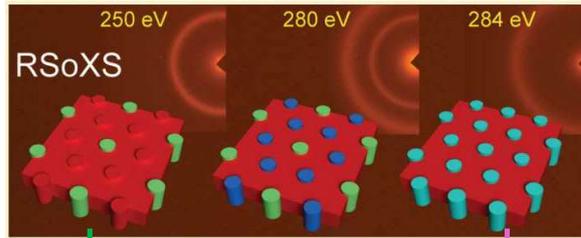
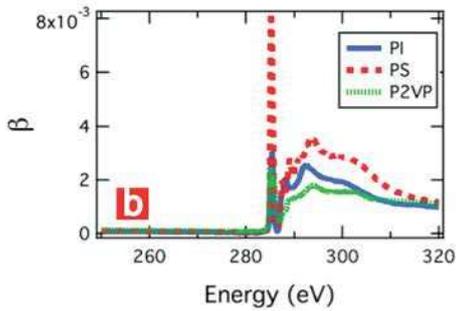
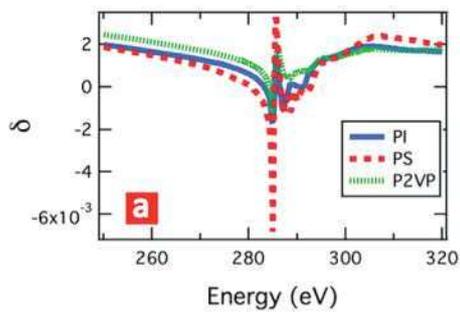
Mn = 9,000 Mn = 60,000 Mn = 11,000
f = 0.130 f = 0.744 f = 0.126



Normal SAXS



Hexagonally Packed Cylinders



37

さいごに

1. 異常小角X線散乱 Anomalous SAXS = ASAXS

特定元素の吸収端近傍のX線エネルギーを利用

2. TenderX線小角散乱 Tender X-ray SAXS = TeXS & TeXR

2. 共鳴軟X線小角散乱 Resonant Soft X-ray SAXS = RSoXS

◆ X線の吸収端を利用したコントラスト変調法としての多成分系高分子構造解析として、ASAXS利用

◆ 薄膜系において、深さ方向に対する構造不均一性の解析

◆ Tender X線、軟X線領域の利用

38

原子散乱因子 f''

実験的に正確な原子散乱因子を得るためには、吸収端近傍のエネルギーを持つ強度 $I_0(E)$ のX線を、厚さ x の箔状試料に入射し、透過X線の強度 $I(E)$ を測定する。試料の線級数係数 μ_L を求めることができる。

$$I(E) = I_0(E) \exp(-\mu_L x)$$

X線領域の電磁波に対して、物質の屈折率 n は1に近いので、複素屈折率 \tilde{n} は次のように表される。

$$\tilde{n} = 1 - \delta - i\beta$$

β は消衰係数であり、線級数係数 μ_L (cm^{-1}) と次の関係にある。

$$\beta = \frac{\lambda \mu_L}{4\pi}$$

また β は $\beta = (r_e \lambda^2 N_A / 2\pi) \rho_M f_Z'' / A_Z$ で与えられるので、 $f_Z'' = \frac{A_Z}{2r_e \lambda N_A \rho_M} \mu_L$ となる

この関係より μ_L を用いて f_Z'' を求めることができる。

実際の測定では、係数を決めるために、吸収端から少し離れたエネルギーでの文献値や計算値を利用して、測定値を規格化する場合が多い。

原子散乱因子 f'

一方、 f_Z' を求めるには、Kramer-Kronig (K-K) の関係式を用いることが多い

$$f_Z'(E) = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{E' f_Z''(E')}{E'^2 - E^2} dE'$$

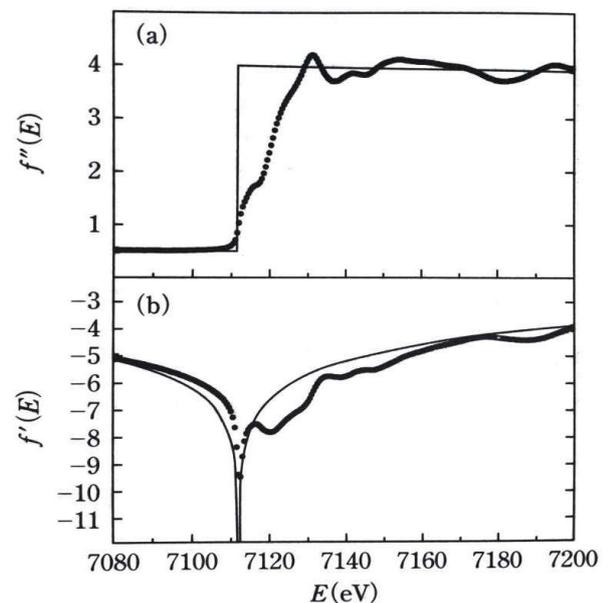
$$f_Z''(E) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{E' f_Z'(E')}{E'^2 - E^2} dE'$$

δ と β の間にも成り立つ

右図にはFe薄の吸収端付近の吸収率測定からバックグラウンドを差し引いて、吸収項 $f_Z''(E)$ の段差状の変化にしたもの（測定値の段差の大きさを規格化）。 $f_Z'(E)$ はK-K変換により求めた。

図
 (a) Fe薄のX線吸収量の測定値を孤立原子に対する f_Z'' の理論計算値に規格化し $f_Z''(E)$ をもとめたもの
 (b) K-K変換により求めた実際の試料の $f_Z'(E)$

実線は孤立原子の計算値。点は測定から得られた原子散乱因子の分散項であり、周囲原子の影響が現れている。



木材細胞壁の力学挙動測定におけるシンクロトロン光の活用

小島瑛里奈¹

¹ 国立研究開発法人 森林研究・整備機構 森林総合研究所 構造利用研究領域
erinak@ffpri.affrc.go.jp

キーワード：木材，細胞壁，セルロースマイクロフィブリル，S2層，S1層とS3層

近年、木材はその環境優位性の高さから非住宅や中高層建築への利用も促進され、その構法の技術開発が盛んである。新しい木質材料の開発や異素材との混構造も増加しており、木材の構造利用は新しい局面を迎えている。こうした背景の中、木材の力学性能発現機構を解明することは構造材料の基礎的な知見として重要である。木材は非常に複雑な階層構造を有している。すなわち、木材は一年の間で成長速度の異なる細胞（早材と晩材）から成る年輪構造があり、これらの細胞は、表層に薄く形成された1次壁（P層）と、肥大生長によって形成した2次壁から成る。さらに2次壁は外層からS1層、S2層、S3層の3層で成り立っている。また、それぞれの層はセルロース、ヘミセルロース、リグニンの3つの主成分から成る。このようなマイクロからマクロに至る構造の組み合わせにより、木材の力学性能は発現している。木材の力学的メカニズムを解明するためには、それぞれの組織構造を横断し、木材の巨視的な挙動と微視的な挙動の両者を結びつけ理解していく必要がある。

上述した3つの主成分のうち、セルロースの分子鎖が束となったセルロースマイクロフィブリル（セルロース鎖）は、木材細胞壁中で唯一の結晶骨格を持つ。特に細胞壁2次壁の中で最も壁厚が大きいS2層では、セルロース鎖は材軸方向とほぼ平行に配向している。このため、S2層は木材の力学特性に大きく関与していると考えられており、S2層のセルロース鎖のマイクロフィブリル傾角（MFA）や結晶化度および結晶格子間隔などが、古くよりX線回折により測定されてきた^[1]。さらに、段階的な負荷による格子間隔の変化（格子ひずみ）を測定し、S2層のセルロース鎖の力学挙動を明らかにしたものも多い^[2]。これらの研究は、細胞壁中のセルロース鎖の力学挙動を明らかにすることが第一義となっているため、厚さ～2 mmの木材の年輪構造を含まず、早材と晩材が分離された薄膜のような試験片で行われてきたことが多い。木材の力学挙動を読み解いていくためには、複数の年輪構造を有した状態での内部の力学挙動や、細胞壁のS1層やS3層内の力学挙動を捉え、これらが木材の挙動にどのように関与しているかを探ることも重要である。

このような課題に対して、強力な光源を持つシンクロトロン光によるX線回折は大きな可能性を持つ。すなわち、複数年輪を有した試験体（いままで試験片より大きい）や、細胞壁が薄く、セルロース鎖の含有量の少ないS1層やS3層を対象とした測定がシンクロトロン光では可能となる。本発表では、あいちシンクロトロン光センターの薄膜X線回折装置（BL8S1）を用いて、複数年輪を有する試験体を対象に、2種類の回折方法（透過法と反射法）を用いることで、細胞壁中のS2層およびS1層とS3層内セルロース鎖の力学挙動の測定した研究を中心に紹介する。

[1]例えば I. D. Cave: *Forest Prod. J.*, 3, 40-48 (1966)、[2]例えば鈴木正治：木材学会誌，14，268-275 (1968)

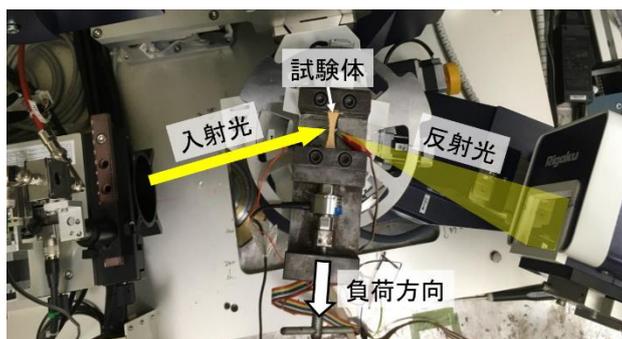
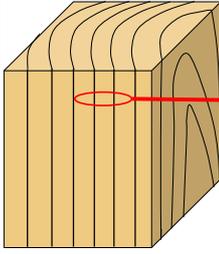


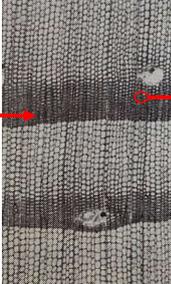
図1 木材試験体を対象とした透過法X線回折の様子（BL8S1）

木材の階層構造 2

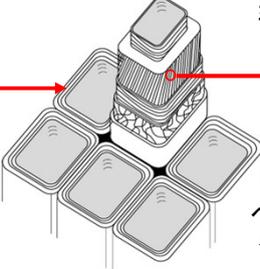
木材



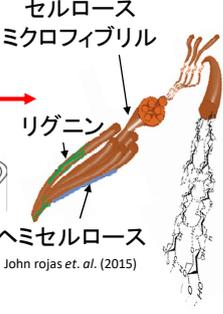
年輪構造



仮道管
細胞壁



化学成分



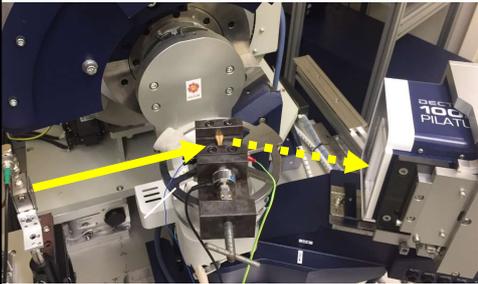
セルロース
マイクロフィブリル
リグニン
ヘミセルロース
John rojas et. al. (2015)

1. 年輪構造を含んだ試験体 → X線が通る距離が長い
2. 応力緩和の影響 → 照射時間の短縮
3. S1・S3層のセルロースの挙動 → セルロースの量が少ない

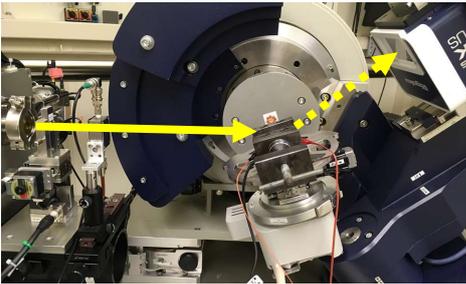
→強度の高いシンクロトン光の利用

木材細胞壁中セルロース鎖のXRD測定

透過法



反射法



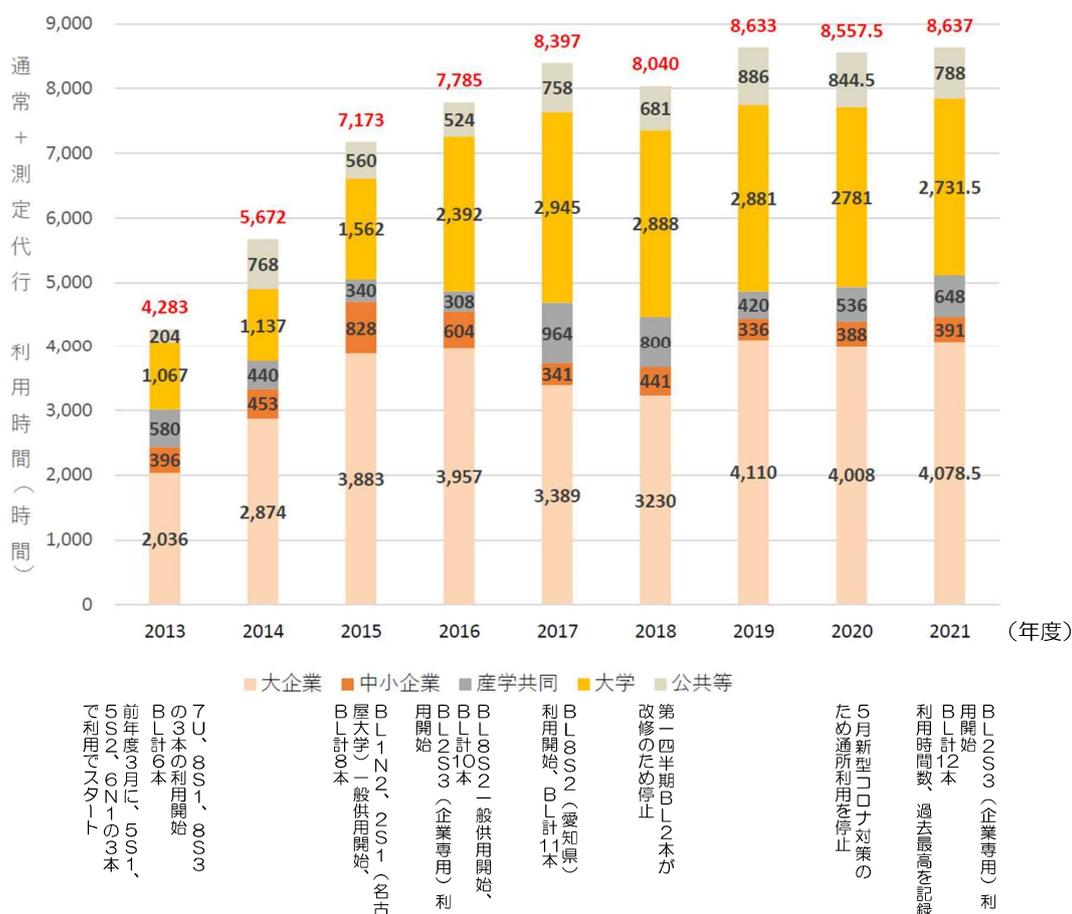
- ビームライン名 : BL8S1
- 波長 : 9.16 KeV (1.35 Å)
- ビームサイズ : 0.5 x 2.0 mm
- Braggの角度 : 26.5~35° (セルロース (004) 面)
- 測定時間 : 330秒

あいちSR・デンソー合同シンポジウムの まとめ（次の10年に向けて）

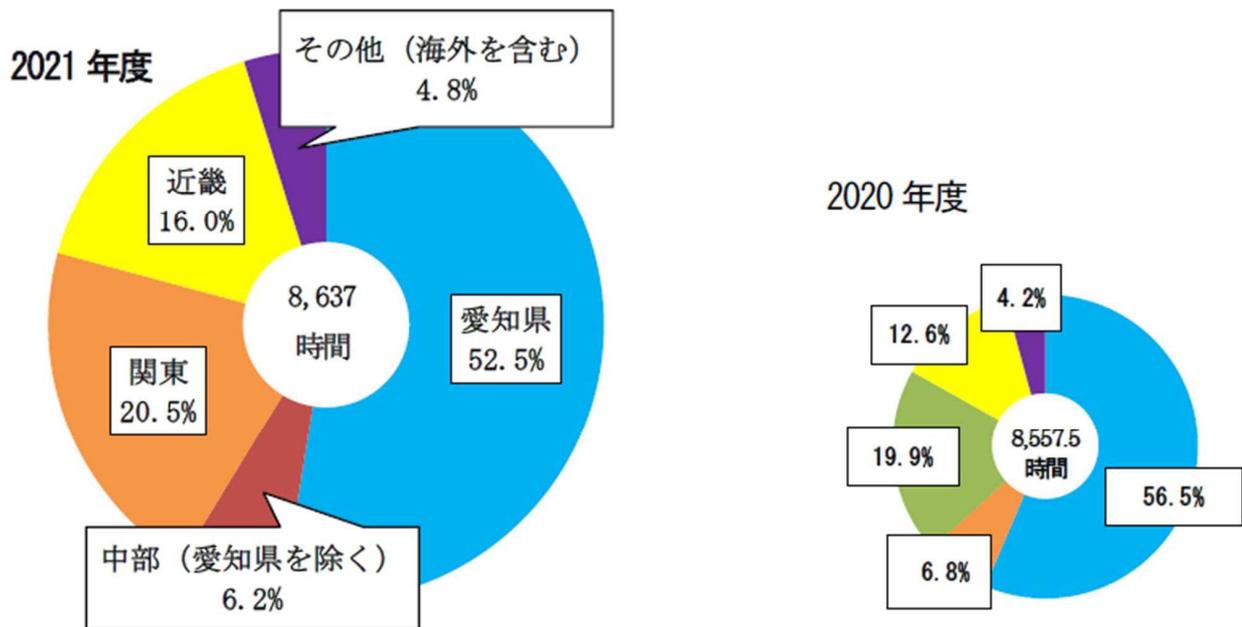
(公財)科学技術交流財団
あいちシンクロトン光センター

岡島 敏浩

年度別利用時間数の推移（測定代行含む）



利用時間に占める地域別利用者の構成



2021年度も、「愛知県」の利用は全体の半数以上を占めたが、2020年度より4.0ポイント減少し、「愛知県を含めた中部地域」も、2020年度より4.6ポイント減少した。一方、「近畿」は3.4ポイント増、「関東」は0.6ポイント増と、2020年度よりも割合を伸ばしており、様々な地域からの利用が見られるようになってきた。

2022/6/13

あいちSR・デンソー合同シンポジウム

3

本日の講演題目

- (1) デンソーにおける放射光の産業利用
株式会社デンソー マテリアル研究部 小野泰輔
 - (2) 機能材料開発のための放射光利用
株式会社デンソー マテリアル研究部 小野泰輔
 - (3) 耐水素鋼開発のための放射光利用
株式会社デンソー 材料技術部 清水皇
 - (4) 製品設計／品質保証のための放射光利用
株式会社デンソー 生産技術研究開発部 白桃拓哉
-
- (1) AichiSR硬X線XAFSビームラインでの2D/3DXAFS測定環境の構築
名古屋大学 田渕雅夫
 - (2) 高分子構造解析における放射光利用 ー小角散乱を中心にー
名古屋工業大学 山本勝宏
 - (3) 木材細胞壁の力学挙動測定におけるシンクロトロン光の活用
森林総合研究所 小島瑛里奈

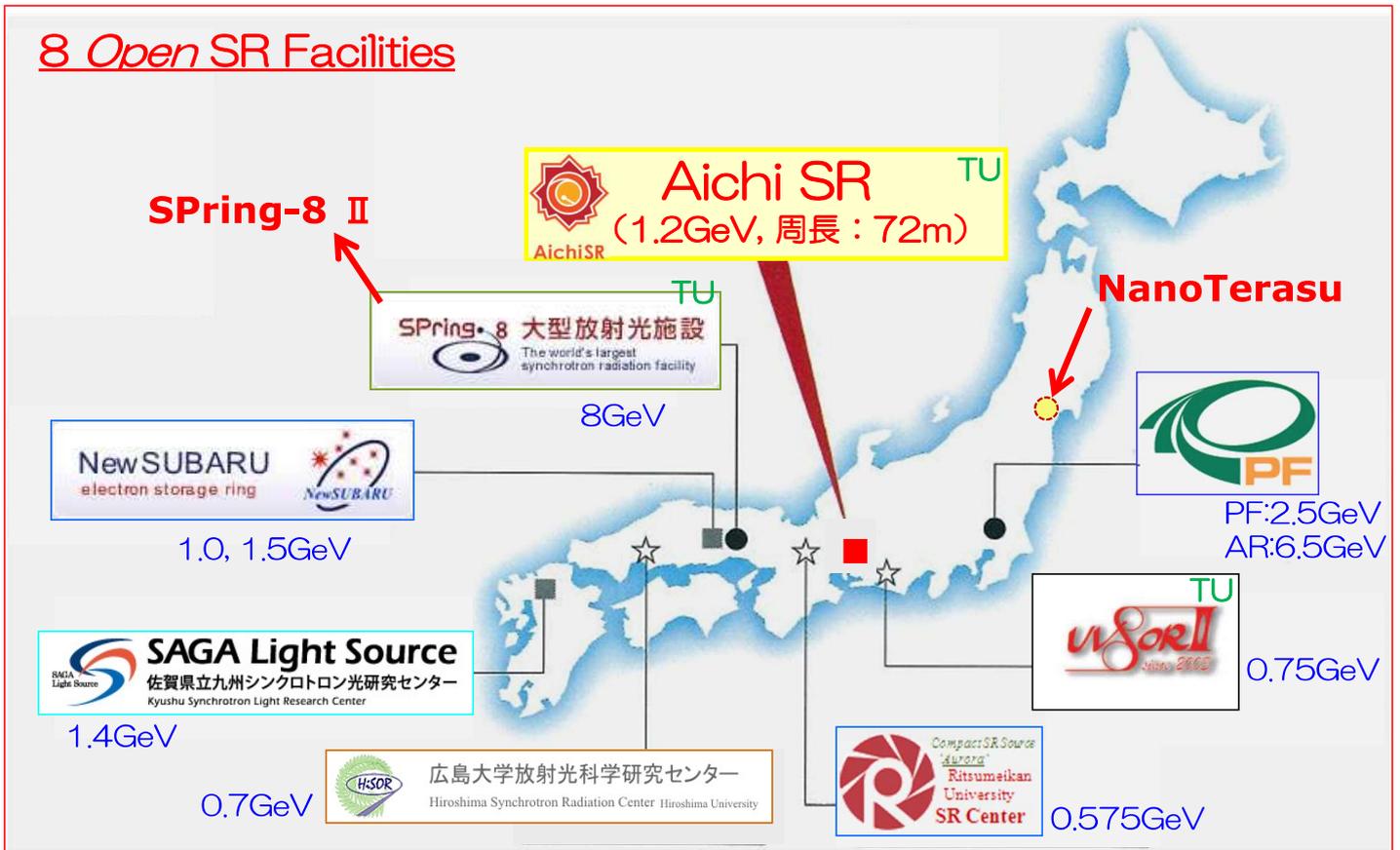
2022/6/13

あいちSR・デンソー合同シンポジウム

4

国内放射光施設の変化

8 Open SR Facilities



2022/6/13

あいちSR・デンソー合同シンポジウム

5

あいちSRの 今後の10年に向けての課題

- 設備の老朽化
 - 故障の頻発、交換部品の製造終了、...
- 技術・装置の陳腐化
 - Lab装置の進歩、...
- デジタルトランスフォーメーション（DX）への対応
 - 縄張り意識、職人技、...
- 人材不足・高齢化、非定着化
 - 長期にわたる人材育成の欠如、組織の低迷、...

今後の愛知県

・ あいちビジョン2030（2021年11月策定）

- ・ 2040年頃の社会経済の展望から
 - ・ 2030年度に向けた目標
 - ・ 重要政策の方向性
 - ・ ……
- 1 危機に強い安全・安心な地域づくり ……
 - 2 次代を創る人づくり ……
 - 3 すべての人が生涯にわたって活躍できる社会づくり ……
 - 4 安心と支え合いの社会づくり ……
 - 5 豊かな時間を生み出す働き方が可能な社会づくり ……
 - 6 イノベーションを巻き起こす力強い産業づくり ……
 - 7 世界とつながるグローバルネットワークづくり ……
 - 8 スーパー・メガリージョンのセンターを担う大都市圏づくり…
 - 9 選ばれる魅力的な地域づくり ……
 - 10 持続可能な地域づくり ……

・ あいち科学技術・知的財産アクションプラン2025

- ・ 社会ニーズに対応したイノベーションを世界に先駆けて創出していくため、産学行政連携の推進や研究開発環境の向上、知的財産の活用支援などの施策を実施する。

- 【柱1】 イノベーションを創出する発展的な産学行政連携の体制拡充
- 【柱2】 イノベーションを支える先駆的な研究開発環境の整備強化
- 【柱3】 イノベーションに資する積極的な知財経営の支援促進
- 【基盤】 イノベーションの持続的創出を担う次世代人材の育成推進

2022/6/13

あいちSR・デンソー合同シンポジウム

7

② あいちシンクロトロン光センターの利用促進

項目	目標	現状
あいちシンクロトロン光センターの利用件数	8,500件 (2021～2025年度計)	6,720件 (2016～2019年度計)

○ 地域の研究開発の高度化に資する産業利用の促進

施設設備の着実な保守や安定的な更新等を行うとともに、測定代行の推進など利便性の向上、専用ビームライン設置企業の誘致などを推進することにより、産業利用の更なる増加を促進する。

○ ビッグデータ等の活用による施設の高度化

新規

DX

高度計測分析に係る機器や人材を有する名古屋大学やあいち産業科学技術総合センター等との、計測分析や施設運営面での更なる連携強化を図り、AI やビッグデータ等を活用した計測分析機能の強化等により、施設の高度化を推進する。

○ 中小企業等が利用しやすい施設運営の推進

中小企業等が利用しやすいよう、技術者等による技術指導、解析支援等を実施するとともに、産業利用コーディネータによる企業への訪問活動や利用相談などの利用支援を継続して実施し、利用者のニーズに対応した制度整備や施設運営を推進する。

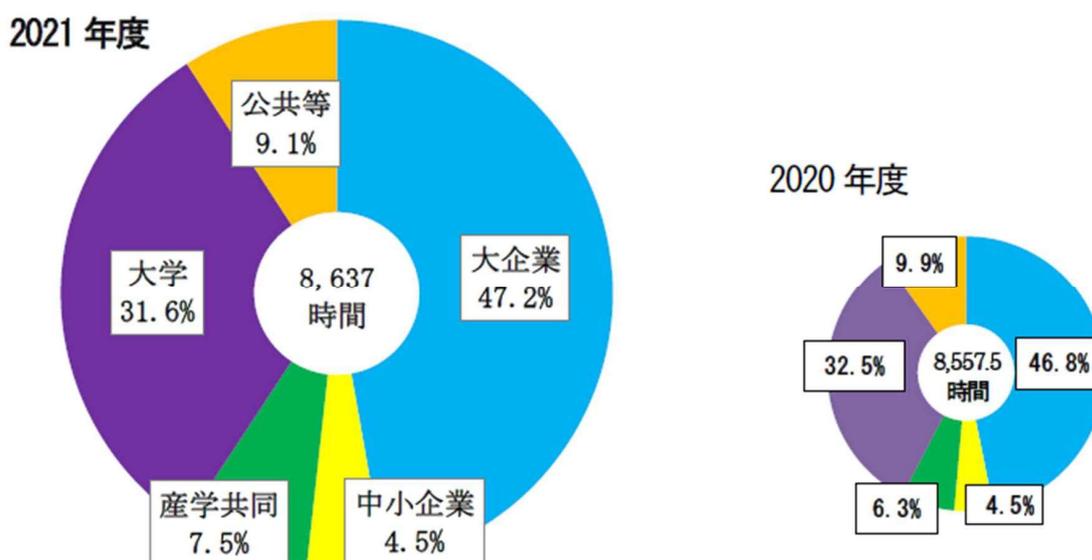
2022/6/13

あいちSR・デンソー合同シンポジウム

8

- 引き続き、あいちシンクロトロン光センターをよろしくお願いいたします。
- 2023年春に、10周年記念シンポジウム（仮称）を開催する予定です。

利用時間に占める利用者の構成



2021年度の産業利用は、全体の59.2%（大企業47.2%、中小企業4.5%、産学共同7.5%）で、半数以上を占めており、それぞれの区分の割合は、多少の増減はあるものの、2020年度と大きな変動はない。

著作権法に基づき、本資料のいかなる形式の複製、
転記も当センターの事前の許可が必要です。