

第1回 豊田ビームライン研究発表会 プロシーディングス

(第7回 SPring-8 産業利用報告会)



期間: 2010年11月4日(木)～5日(金)
場所: 東京ステーションコンファレンス
主催: (株)豊田中央研究所
(独)理化学研究所
(財)高輝度光化学研究センター(JASRI)
SPring-8 利用者懇談会
兵庫県
サンビーム
共催: SPring-8 利用推進協議会

目次

ご挨拶	2
口頭およびポスター発表		
T01 豊田ビームラインの概要	堂前 和彦 3
T02 豊田ビームラインにおける時分割 XAFS 測定系の現状	野中 敬正 7
T03 豊田ビームラインを用いた自動車触媒の Operando XAFS 解析	長井 康貴 11
T04 燃料電池用電極触媒の Operando XAFS 解析	畑中 達也、西村 友作、廣嶋 一崇、野中 敬正、長井 康貴、堂前 和彦 15
T05 3DXRD 顕微鏡法による自動車用金属薄板材料の塑性変形 —その場観察手法の開発—	林 雄二郎、広瀬 美治 20

追記：

本プロシーディングは、2013年3月8日にSPring-8成果審査委員会により、公開技術報告書の認定を受けました。

ご挨拶

2011年3月
株式会社豊田中央研究所
分析研究部 副部長 妹尾与志木

このたび、株式会社豊田中央研究所が SPring-8 内に専用ビームラインとして設置させていただきました BL33XU 豊田ビームラインの年間成果報告集を発売する運びとなりました。これにあたり一言ご挨拶を述べさせていただきます。

わたしたち豊田中央研究所は 1999 年より産業用専用ビームライン建設利用共同体(通称サンビーム)の一員として放射光の利用を開始いたしました。幸いにも社内外の多くの方々のご支援をいただいで放射光を用いた分析・解析業務は伸び続け、2006 年ごろから当社専用のビームラインの検討を始めるに至りました。財団法人高輝度光科学研究センターや独立行政法人理化学研究所の多くの先生方のご指導のもとにこれを実現させたのが BL33XU 豊田ビームラインです。2009 年 4 月にはじめての光を観測し、同年 11 月より本格的な利用を開始しております。

ビームラインには、産業界で多用される XAFS 法の時間分解能をある意味で最高レベルにまで上げた Superquick-XAFS 法の装置を有しております。これを実現できたのもひとえにご指導の先生方のおかげであり、今後この性能を最大限に活かして自動車産業の分析・解析に貢献させていくことがわたしたちの最大の使命と考えています。また近年盛んに取りざたされておりますように、放射光を用いて得られた成果の積極的な公開も放射光を用いるわたしたちにとっての大きな義務になっていきます。

このような背景のもとに、わたしたちは、年一回「豊田ビームライン研究発表会」を実施し、その発表内容を成果報告集として発売することにいたしました。2010 年度は 11 月 4 日、5 日に開催されました「第 2 回 SPring-8 合同シンポジウム」における「第 7 回 SPring-8 産業報告会」のなかのひとつとして「第 1 回豊田ビームライン研究発表会」を持たせていただきました。本報告書はその内容を書面にまとめたものです。

報告書の中にもありますように、わたしたちは Superquick-XAFS 法をはじめとする多くの放射光利用解析法を産業に適用する試みを続けるとともに、3DXRD のような新たな放射光利用方法の模索も続けております。この報告をご一読いただき、いろいろな面からご意見をいただき討論をさせていただければ大変幸いです。

わたしたちは今後とも SPring-8 の 1 ユーザーとしてできる限りの努力を続けていく所存です。変わらぬご指導、ご鞭撻をいただきますようお願い申し上げます。

以上

豊田ビームラインの概要

(株)豊田中央研究所 堂前 和彦

(株)豊田中央研究所は(独)理化学研究所と(財)高輝度光科学研究センターの協力を得て、SPring-8に専用ビームライン(以下、豊田ビームライン)を建設した。2009年4月にコミッショニングを行い、2009B期よりXAFSを主とする測定を開始している。豊田ビームラインはSPring-8では初めてとなる単独企業による専用ビームラインであり、また、技術的にもテーパングジュレータやコンパクト分光器等のSPring-8で初となる技術を導入している。

1. 経緯

豊田中央研究所は産業用専用ビームライン建設利用共同体(現 サンビーム)に参画することにより1999年から放射光を利用してきた。その中でも特にX線吸収分光法(XAFS)による排ガス浄化触媒や二次電池のin situ測定は、それまでは未知であった動作中の活性物質の化学状態や局所構造を明らかにできたことから、放射光の有用性が強く認識された。その結果、年々、その利用が拡大し、2005年には年間利用時間が約2000時間に達した(トヨタ自動車との共同利用を含む)。その過程で共用ビームラインの利用による限界もいくつか感じるようになった。具体的には、多くのマシンタイムを確保するために複数の放射光施設を利用していたが、利用時期を任意に設定できないため利用時期の調整が難しくなってきたこと、in situ測定等のための持ち込み機材が複雑化してきたため、設置、片付けの手間や操作の煩雑さに加えて再現性の確保が困難となってきたこと等である。それらの問題を克服するには、実用材料の解析に適したビームラインが必要であると考えた。それまでの経験とトヨタグループの材料研究ニーズから、専用ビームラインに必要な機能は以下の2点であると考えた。ひとつは実時間in situ XAFS測定で、もうひとつは3次元X線顕微鏡である。将来的な機能としてXMCD測定機能も想定した。専用ビームライン建設の計画開始から実施までの経緯を表1に示す。

2. 構成

豊田ビームラインの構成上の特徴は、アンジュレータ光源を有しており、リング棟内に光学ハッチを設置し、後で述べる理由により専用の実験棟をリング棟の外に建設しそこに実験ハッチを設置している(図1)。実時間in situ XAFSに不可欠となる強力で必要なエネルギー幅を有するX線を得るためSPring-8では初となるテーパングジュレータを導入し、高速にスペクトル取得をするためのコンパクト分光器を新たに開発した。

光学系の構成は、光源から試料までの距離が長いこともあり、また、コンパクト分光器の操作性も考慮してリング棟内の光学ハッチと実験棟内のハッチに分割して設置した(図2)。光学ハッチには一組の横振りミラーとガンマストッパーを設置している。横振りミラーの入射角は1.5mrad固定で約46keV以上の高エネルギーX線をカットしている。第2ミラーは湾曲機構を有しており、試料位置で横方向に1mm以下に集光できる他(図3)、プレフォーカスさせることにより18mm以上に広げることできる。また、将来計画として、標準分光器や偏光を制御する位相子を設置するスペースも用意してある。実験棟内の第1実験ハッチは実質的に第2光学ハッチとして利用しており、コンパクト分光器と一組の縦振りミラーを設置している。縦振りミラーは最大入射角は8 mradで湾曲機能を有しており、高次光カットと約0.2mmの縦集光を実現している。これらのミラーはいずれも水冷タイプでPt/Rhコートされている。コンパクト分

光器は結晶面切り替えができないため、Si(111)面とSi(220)面の分光器をタンデムに並べていずれかを使用することにより、4.5～45 keV までのエネルギー領域をカバーしている。

XAFSを初めとする測定は実験棟内の第2実験ハッチを利用する。このハッチには in situ 測定を実施するための高速ガス反応解析システムを常設しており、将来の拡張用に自動車のエンジンを持ち込んだ実験を可能とするためのエンジンベンチを設置するスペースも用意してある。3次元 X 線顕微鏡(3DXRD)は材料内部の変化を非破壊的に測定することのできる技術で、その手法はいくつか提案されているが、マイクロビームを用いた手法が有望視されている。マイクロビームを用いる場合、集光系から試料までの作動距離を長くする必要があり、上記のように、多量の高圧ポンペを設置するため、および、光源から試料までの距離を長くするためにリング棟外に実験棟を建設した。光源から試料位置までは約 120 m ある。

ビームライン制御および XAFS 等の測定用ソフトウェアは LabVIEW を用いて、すべて内製している。すべてのステッピングモータは SPring-8 の MADOCA システムを通して制御しているが、コンパクト分光器のサーボモータだけは DeviceNet を用いて直接制御をしている。XAFS 測定の詳細は別報告にあるが、3つの測定モードとそれらを複合して測定するマクロ制御プログラムから成っており、トリガ測定をはじめとして複雑なプログラム測定の自動化を可能としている。

3. 現状

前述のように2009B期よりXAFS測定主体の運用を開始している。当初は比較的低速な測定しかできなかったが、2010年初頭よりA-D変換計測を用いた高速なXAFS測定が可能になり、最速で10 msec毎のXAFSスペクトルの取得を実現している。このような高速測定をするため、テーパングジュレータの入側と出側で最大2mmのテーパを付けてXAFS測定に必要なバンド幅のX線を発生させ、アンジュレータのギャップ変更を不要としている。コンパクト分光器はJASRIの協力の下で独自に開発したもので、液体窒素冷却したSiチャンネルカット結晶をサーボモータで直接駆動することにより、最高約50Hzで結晶を回転振動させることができる。上記のXAFSシステムを我々はSuperquick XAFSと称しており、前述の高速ガス反応解析システムと組み合わせて、排ガス浄化触媒や燃料電池触媒をはじめとした多くの材料のXAFS解析を実施している(図4)。

XAFS以外の計測手法として、2次元X線検出器を用いた簡易な散乱・回折測定も検討しており、さらに、新たな測定手法として金属やセラミックス材料の個々の結晶粒の方位を非破壊で知ることのできる技術である3DXRD手法の技術開発に取り組んでいる。

表1 豊田ビームライン建設経緯

2006年	7月	専用ビームライン建設に関して検討開始
	12月	SPring-8にて「豊田ビームラインワークショップ」開催
2007年	3月	専用ビームライン設置計画趣意書の承認
	11月	専用ビームライン専用施設設置計画の承認
2008年	4月	専用実験棟建設開始
	8月	光学ハッチ建設
	10月	専用実験棟(豊田ビームライン実験棟)完成
	12月	実験ハッチ建設
2009年	1月	アンジュレータ設置
	4月	コミッショニング実施
	7月	最初の XAFS スペクトル取得
	11月	ユーザー利用開始

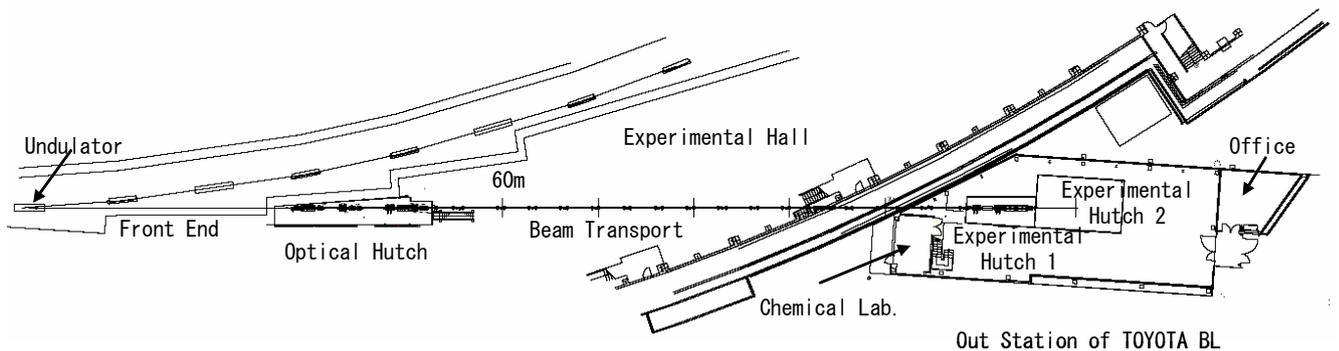


図1 豊田ビームラインの全体構成

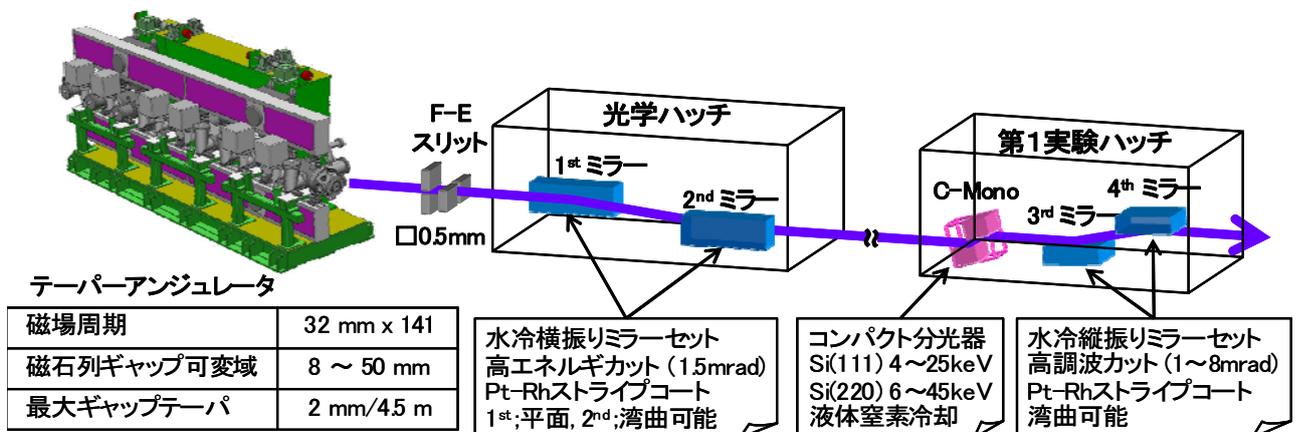


図2 豊田ビームラインの光学系の構成

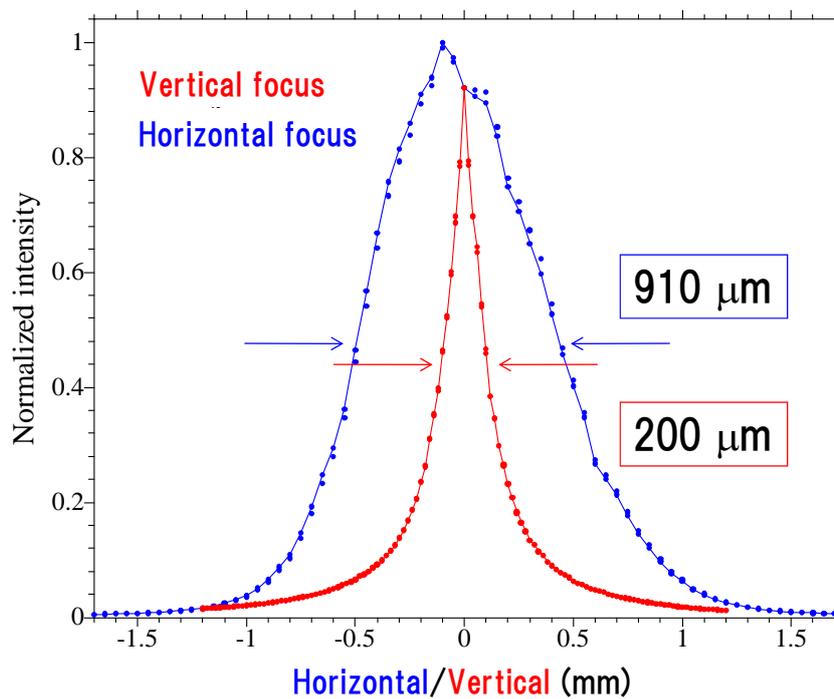


図3 試料位置でのビーム形状
第2,3,4ミラーの湾曲あり

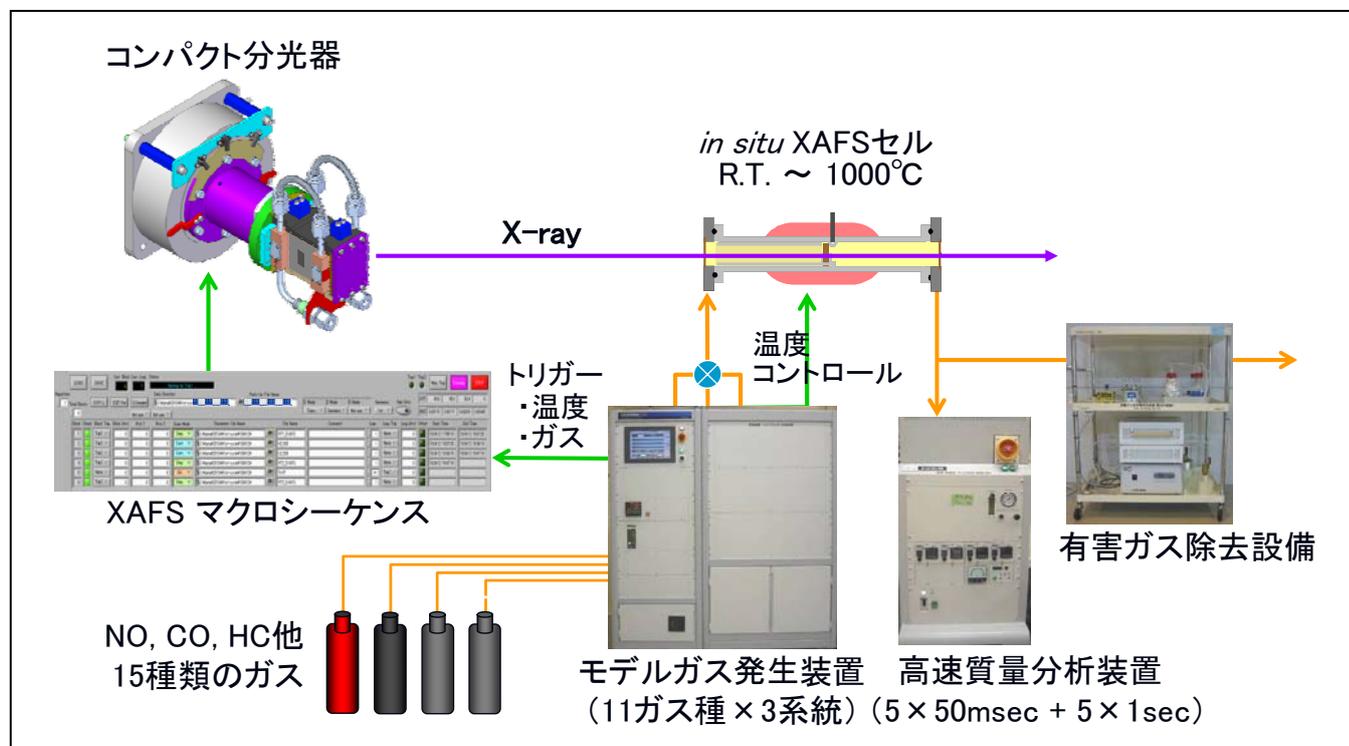


図4 豊田ビームラインの Operando 測定システムの構成

豊田ビームラインにおける時分割 XAFS 測定系の現状

(株)豊田中央研究所 野中 敬正

豊田ビームラインに、テーパングジュレータ光源と、サーボモータ駆動のコンパクト分光器を組み合わせた時分割 XAFS 測定系を導入した。デモ測定の結果、Cu K 吸収端の XANES スペクトルが最速 50 Hz で、EXAFS スペクトルが最速 20 Hz で取得可能であることがわかった。

1. はじめに

豊田ビームラインでは、二次電池、燃料電池、排ガス浄化触媒などの自動車関連材料の実時間化学反応解析を主な目的として、時分割 XAFS 測定系の導入を進めてきた。本測定系の最大の特徴は、エネルギーバンド幅が可変なテーパングジュレータ光源と、新たに開発されたコンパクト分光器を組み合わせることにより、最大周波数 50 Hz での高速 XAFS 測定が可能であることである。また、スキヤンのエネルギー範囲、開始エネルギー、周波数などのパラメータを瞬時に変更できることや、3 種類の時間分解能が異なるスキヤンモード(step by step、continuous、super quick)を選択利用することができることも、本測定系の特徴である。本測定系の各機器の詳細とデモ測定結果を以下に記す。

2. 光源

光源には、SPring-8 では初めて導入された真空封止型のテーパングジュレータを用いている。本アンジュレータでは、磁石列の入り口と出口における gap 値に差をつける(テーパをつける)ことにより、エネルギーバンド幅を拡げることが可能である。図 1 に gap 値 14 mm における 1 次光の ID スペクトルを示す。Cu K 吸収端の場合は、2.0 mm/4.5 m のテーパをつけることで EXAFS 測定に必要なエネルギー幅が得られることがわかる。一方、0.5 mm/4.5 m のテーパは XANES スペクトルの測定に適している。

3. コンパクト分光器

分光器は、高速角度スキヤンに重きを置いた設計がなされており、標準の 2 結晶分光器に比べて軽量かつ小型である。本分光器用に新たに設計された Si チャンネルカット結晶の模式図を図 2 に示す。

外形寸法は 70×70×70 mm であり、2つの反射面の間のギャップは約 3 mm である。2 回反射の X 線経路は結晶の内部に作りこまれており、結晶は液体窒素冷却された2つの銅製冷却ブロックによって側面から挟むことにより固定される。分光器の構成図を図 3 に示す。チャンネルカット結晶、銅製冷却ブロック、液体窒素流路、熱電対などからなる結晶ホルダ一部は、高速 AC サーボモータ(日機電装、D250-100-F)によって回転される。モータは真空チェンバの外部に固定されており、その回転運動は磁性流体を用いた磁気シール(理学メカトロニクス)を介して結晶ホルダ一部に伝達される。本モータは、動作パラメータ(周波数、振動数、振動開始角度、振動パターン(サイン波、三角波など))を瞬時に設定・変更することが可能であり、自由度の高い XAFS 測定の実現に寄与している。また、角度分解能 10^{-4} 度の高速なエンコーダを内蔵しており、XAFS 測定に必要な角度データを直接取得することができる。本ビームラインの第1実験ハッチには、Si(111)面用と Si(220)面用の 2 台のコンパクト分光器がタンデムに配置されている(図 4)。Si(111)により 4.0~28.2 keV、Si(220)により 6.6~46.0 keV のエネルギー範囲の X 線が利用できる。各分光器は鉛直方向と水平方向に駆動可能であり、利用しない分光器を鉛直方向に下げて X 線をスルーさせることによって結晶面を切り替えている。XAFS 測定中は、利用する結晶の中

心を X 線が通るように分光器の高さが調整され、スキャン中はその高さを保っている。

4. XAFS スキャンモードおよびデータ収集系

本測定系では時間分解能が異なる 3 つの XAFS スキャンモードが利用可能である。各スキャンモードの特徴を表 1 に示す。最も高速にデータを取得できるモード (super quick scan mode) の際には、モータの回転速度はサイン波に近いパターンで駆動される。一方、中間的な時間分解能を有するモード (continuous scan mode) では、結晶は一定の速度で回転される。これらのモードで測定する際には、アンジュレータにテーパがつけられ、gap 値はスキャン中変更しない。最も遅い step scan mode では、各測定点において結晶の角度が変更されるとともに、X 線の強度が最大になるように gap 値が最適化される。検出器のデータ収集系としては、高速測定用の ADC モードと低速測定用のカウンタモードの 2 通りが利用可能である。ADC モードで透過 XAFS を測定する場合、イオンチェンバの信号は電流増幅器 (Keithley, 428) によって電圧信号に変換された後、最大 100 kS/sec でサンプリング可能な 16 bit ADC ボード (横河電機、WE7521) によってデジタルデータに変換される。エンコーダの角度信号は、検出器信号の取得と同じタイミングでカウンタボード (横河電機、WE7521) によって収集される。これらのデータは、スキャン中、各モジュールのメモリ内に保存され、測定後に制御 PC に転送される。カウンタモードの場合は、電流増幅器の信号は V/F コンバータ (ツジ電子、N2VF-01) によってデジタルパルスに変換された後、カウンタボード (アークス、Axcpci3901) によって収集される。

XAFS 測定用ソフトウェアは、LabView を使用して、全て新規に開発されたものである。測定パラメータは、周期律表インターフェースから吸収元素、吸収端、測定モード (EXAFS または XANES) を選択することにより簡便に設定することができる (図 5)。また、測定トリガ、スキャンモード、測定時間、ループ回数などを自由に組み合わせて設定できるマクロプログラムの利用により、触媒評価装置、電池セルなどと同期させた複雑なシーケンス測定が可能である。

5. デモ測定結果

本測定系の性能を評価するためにデモ測定を実施した。Cu フォイルの XANES および EXAFS スペクトルを super quick scan モードで測定した。分光結晶は Si(111) を用いた。高次光は分光器の下流に配置されている 2 枚の縦振りミラーによって除去された。様々なスキャン速度により取得した Cu K 吸収端 XANES スペクトル (角度スキャン範囲: 0.2°) を図 6 に示す。周波数 50 Hz のスキャン (10 ms/spectrum に相当) においても、金属 Cu を特徴づけるスペクトル形状が保たれていることがわかる。また、高強度のアンジュレータ光源を利用しているため、いずれのスキャン速度においても十分な統計精度を有するデータが得られている。これらの結果は、本測定系によって最速 50 Hz までの XAFS 測定が実用的に利用可能であることを示すものである。しかしながら、step scan によって得られたスペクトルと比べると、スキャン速度の上昇に伴って、吸収端エネルギーがシフトしていくこと、およびスペクトル形状が歪んでいくことがわかった。これらの現象は、検出器 (イオンチェンバ) の応答の遅延によるものであると考えられる。今後、応答性能を高めたイオンチェンバを導入し、この問題を解決したいと考えている。図 7 に Cu K 吸収端の EXAFS スペクトル (角度スキャン範囲: 2.0°) を示す。この測定のように角度スキャン範囲が比較的広いケースにおいても、周波数 20 Hz まで良好なスペクトルが得られることが実証された。

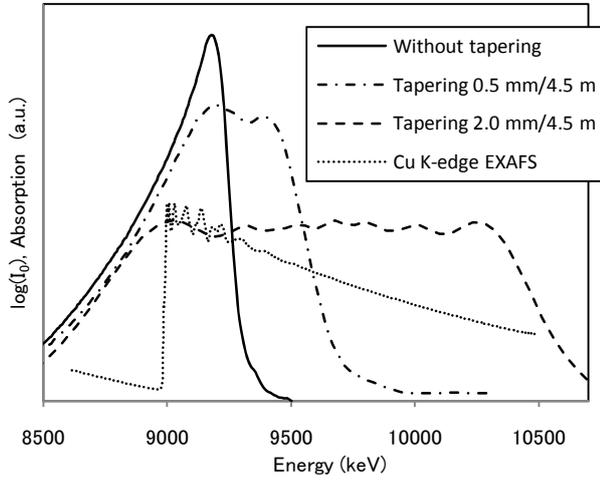


図1. テーパービームの ID スペクトル(1 次光、gap = 14 mm)。

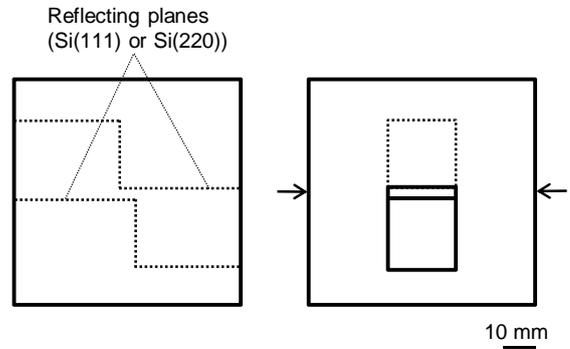


図2. Siチャンネルカット結晶の模式図(左:側面図、右:下流から見た図)。矢印は銅製冷却ブロックに接する面を示している。

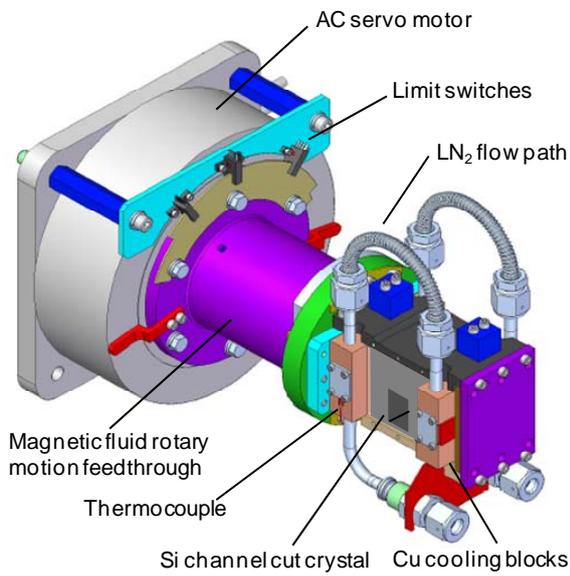


図3. サーボモータ駆動コンパクト分光器の構成図

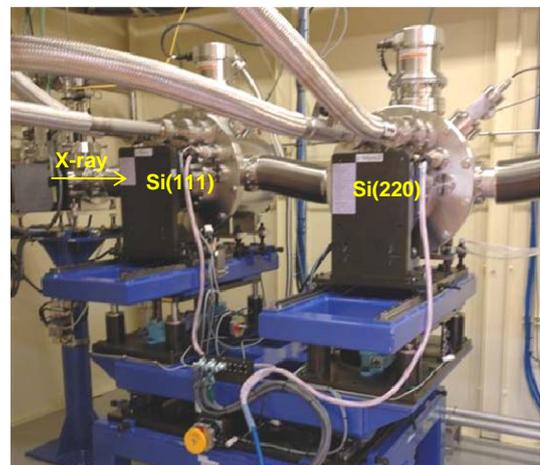


図4. コンパクト分光器 2 式のレイアウト

表 1. 各 XAFS スキャンモードの特徴

モード	Super quick scan	Continuous scan	Step scan
時間分解能	< 1 秒	1 秒~1 分	>1分
モータ駆動パターン	サイン波	一定速度	Step by step
Undulator gap	テーパあり	テーパあり	最適化
データ収集	ADC	カウンタ /ADC	カウンタ

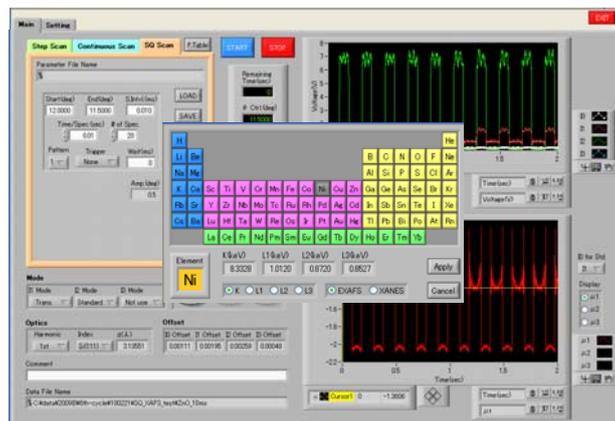


図 5. XAFS 測定ソフトウェアの GUI 画面

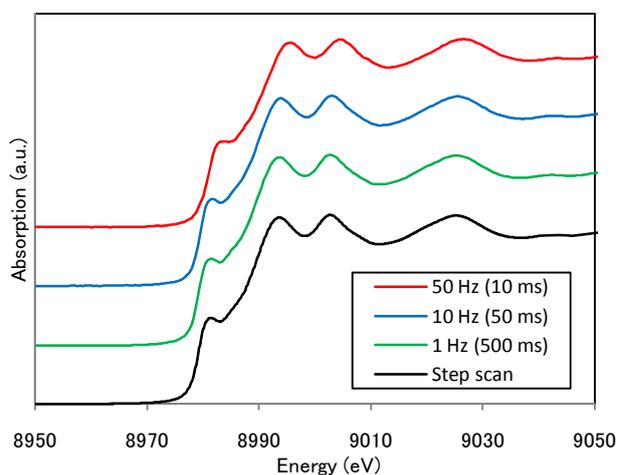


図 6. 様々なスキャン速度における Cu フォイルの K 吸収端 XANES スペクトル (Si(111)結晶使用、角度スキャン範囲: 0.2°)。

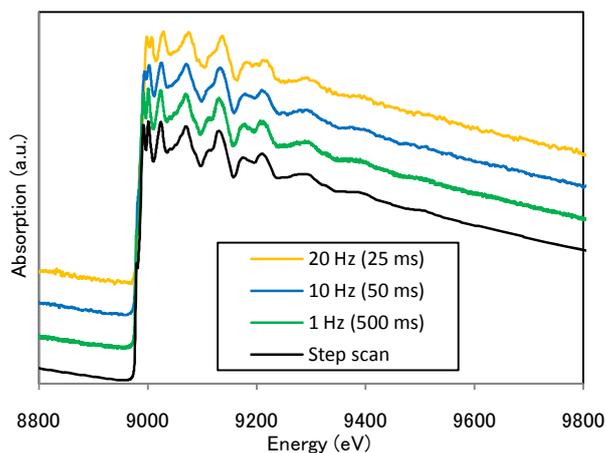


図 7. 様々なスキャン速度における Cu フォイルの K 吸収端 EXAFS スペクトル (Si(111)結晶使用、角度スキャン範囲: 2.0°)。

豊田ビームラインを用いた自動車触媒の Operando XAFS 解析

(株)豊田中央研究所 長井 康貴

自動車排気浄化触媒は、エンジンから排出される有害成分を浄化する触媒である。また、エンジンからのガス雰囲気や排気温度は運転状況によって大きく変化しており、触媒が実際に作用する状態 (Operando) において、触媒表面上の動的な構造を捉えることは、触媒設計の点で重要な知見を与える。BL33XU では、自動車の排ガス環境を模擬した各種ガス雰囲気下でのその場観察が常時可能であるという特長を有しており、2009B から 2010A 期にかけて、これら Operando XAFS 測定を可能にする高速ガス反応解析システムを立ち上げた。このシステムは独立した3系統のガス供給系、高速ガス切替器を有したガス供給システム、および5種類のガス種を 50 msec 間隔で分析することを可能とするガス分析系 (質量分析器) から構成されている。また、ガス反応解析システムの制御をプログラムにより制御し、XAFS 測定とのリンクを確立させることによって測定の自動化も行った。本稿では、ガス反応解析システムの概要と、それを用いた触媒の代表的な解析例について報告する。

1. 緒言

自動車用三元触媒は、エンジンから排出される一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)、炭化水素(HC)の三成分に代表される有害物質を浄化する触媒である。三元触媒システムが 1997 年に日本および米国で実用化されて以来、急速に普及し、現在では殆どのガソリン車に搭載され大気環境保護に重要な役割を果たしてきた [1]。しかしながら、現在においても地球規模での環境保全の意識の高まりを契機として、世界各国で厳しい自動車排ガス規制の導入も継続的に検討されており、よりクリーンな排ガスを実現するための高性能な新しい排ガス浄化触媒の創製と実用化は極めて重要である。三元触媒の概要を図1に示す。通常、触媒コンバーターは、エンジンルームのエンジン直下の排気管、もしくは床下のマフラー手前に配置される。触媒コンバーターは、直径 1 mm 程度の穴(1 平方インチ当たり 300-600 チャンネル)の開いたハニカム状のセラミックス製の基材であり、基材の壁に触媒成分がコートされている。ガソリン車用の主流となっている三元触媒成分は、Pt、Rh などの貴金属、これら貴金属粒子を高分散させるためのアルミナなどの担体、および貴金属の触媒反応をアシストする触媒(助触媒)としてセリア系酸化物から成る。特に、貴金属は触媒反応の活性点であり、貴金属粒子の表面において化学反応を促進し、有害成分を効率的に浄化するため、これら貴金属の触媒活性発現機構は自動車用触媒における重要な研究課題の一つとなっている。また、ガソリンエンジンからの排出ガスは、アイドリング、加速および減速などの運転条件に応じて、排ガスの量、組成・濃度および温度が頻繁に変化する。そのため、触媒が実際に作用する反応条件下(Operando)において、触媒表面上での動的な構造を捉えることは触媒設計上において重要な知見を与える。自動車触媒における貴金属は、担体上に数ナノメートル程度の粒子として高分散担持されているが、このようなナノサイズ粒子の構造解析が可能な手法は少なく、さらに高温かつガス雰囲気下での活性サイトの構造解析としては XAFS が最も有効な手段であり、より多くの情報を提供してくれると考えられる。放射光 XAFS による触媒の状態解析と触媒の活性評価とを同一触媒で同時評価することにより、詳細な反応機構の議論が可能となるが、この手法は Operando XAFS と呼ばれ、近年の高速 XAFS 測定技術の進歩と相まって、触媒の分野で盛んに行われるようになってきた [例えば 2-4]。

2. BL33XU の Operando XAFS システムの概要

豊田ビームラインでは、自動車の排ガス環境を模擬した各種ガス雰囲気下でのその場観察が常時可能であるという特長を有している。図2は、常設するガス設備を用いた排気浄化触媒の実験レイアウトを示している。本設備は、NO や CO などのガスを供給する屋外ボンベ庫、独立した3系統の混合ガスを調製し高速ガス・スイッチャーによりガスシステムを迅速に切替えるガス供給システム、および 5 種類のガス種を 50 msec 間隔で分析することを可能とするガス分析系(質量分析器)から構成されている。反応用 Operando セルは、透過XAFS用に設計された石英製のもので、過渡的なガス雰囲気変動の実験に対応させるため、デッドボリュームを極力小さくした。なお、図 2 記載のセルの最高温度は 800°C である。ペレット状にディスク成型された触媒サンプルがセル内部に配置され、上記高速ガス反応解析システムを用いて、触媒が実際に作用するガス雰囲気・温度を制御し、触媒通過後のガス分析と、触媒サンプルの XAFS 測定とを同時に実施する。また、ガス反応解析システムの制御をプログラムにより制御し、XAFS 測定とのリンクを確立させることによって測定の自動化も可能となっている。これらの解析から図 3 に示されるように、XAFS 測定から触媒の化学状態および分子構造を明らかにすると共に、ガス分析から触媒の活性評価を行うことによって、触媒表面上での作用状態を明らかにすることが可能となる。

3. Pt 触媒の Operando XAFS 解析の例

豊田ビームラインにおける Operando XAFS 解析の一例を図 4 に示す。通常の含浸法で調製した Pt(1wt%)/Al₂O₃ 触媒を用いて、500°Cにて酸化前処理を行った後、排ガスを模擬した CO+NO+C₃H₆+H₂O/He バランスのガスを触媒に流通させながら、触媒温度を 50°Cから 500°Cまで 10°C/min の速度で昇温させた。昇温過程において Pt L₃-edge XANES を 15sec 毎に測定し、かつ触媒通過後のガス成分を質量分析計にて連続的に測定した。図 4 a)は、Pt L₃-edge XANES の変化を示している。吸収端における立ち上がりのピークは white-line と呼ばれ、Pt 原子の 5d 軌道の占有率を反映するため、white-line のピークの高さから Pt の平均酸化数を見積もることができ[5]、酸化数が大きくなると white-line は大きくなる。今回の実験において、Pt 触媒の white-line ピークの高さ、および触媒通過後のガス成分の濃度変化を温度に対しプロットしたのが図 4 b)である。C₃H₆、NO および CO の出ガス濃度は 50°C~145°C付近 (Region I)まで一定であることから、この温度域では触媒による浄化反応は開始していないことが分かる。145°C以上 (Region II)の温度域において、NO および CO などの反応ガス濃度が低下することから触媒反応が開始する。一方、Pt の white-line ピークは Region I の温度域において既に低下し始めていた。これらの結果から、図 5 に示されるような作用状態を推定した。まず、50°Cの初期状態では、酸化前処理された Pt/Al₂O₃触媒の Pt 粒子は PtO₂の酸化状態にあり、粒子表面は酸素で覆われている。そこから昇温を開始し、145°Cまでの Region I の温度域では、触媒反応は開始していないが、CO や C₃H₆ の還元性成分が Pt 粒子表面上に吸着し、Pt の還元が始まる。145°C以上の Region II において、Pt 粒子表面が触媒反応に活性な金属状態となり触媒反応が開始し、CO、NO および C₃H₆ が触媒により CO₂、H₂O、N₂ に浄化されると考えられた。

4. おわりに

豊田ビームラインでの Operando XAFS による解析は、始まったばかりではあるが、少しずつ新しい知見も見出せるようになった。今後は、豊田ビームラインに潜在する能力を十分に発揮し、より高度な触媒の設計と実用化に貢献できるよう努力して行く。

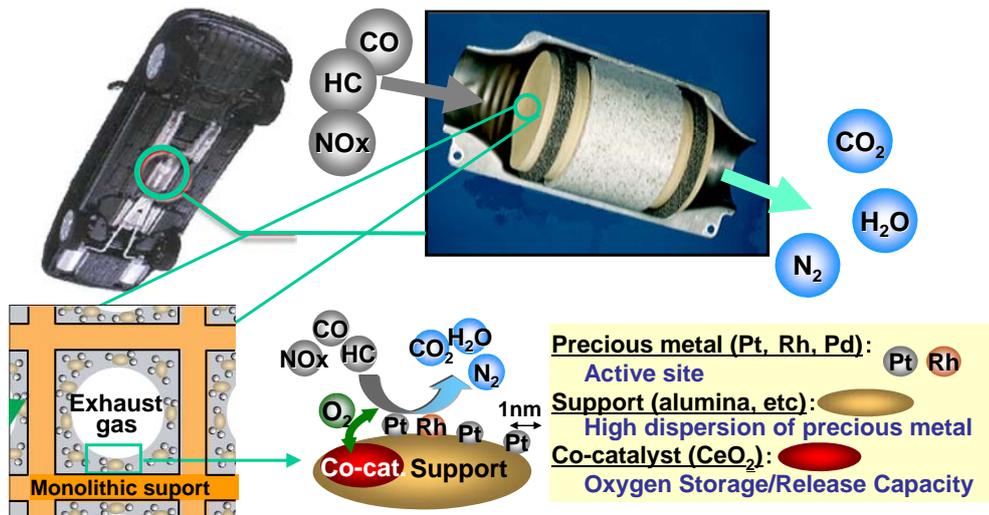


図1 ガソリン自動車用三元触媒

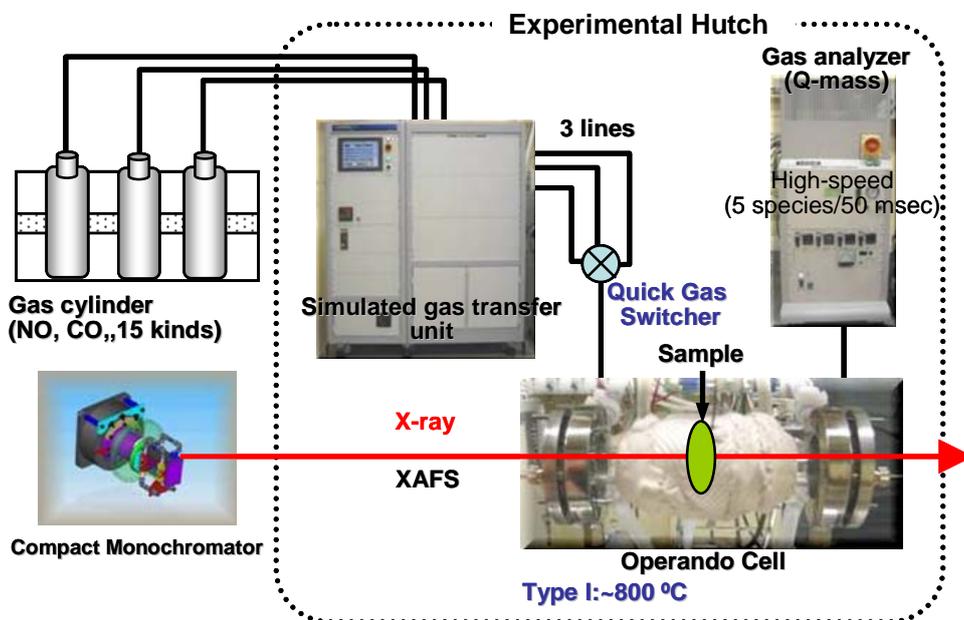


図2 BL33XU の Operando XAFS システムの概要

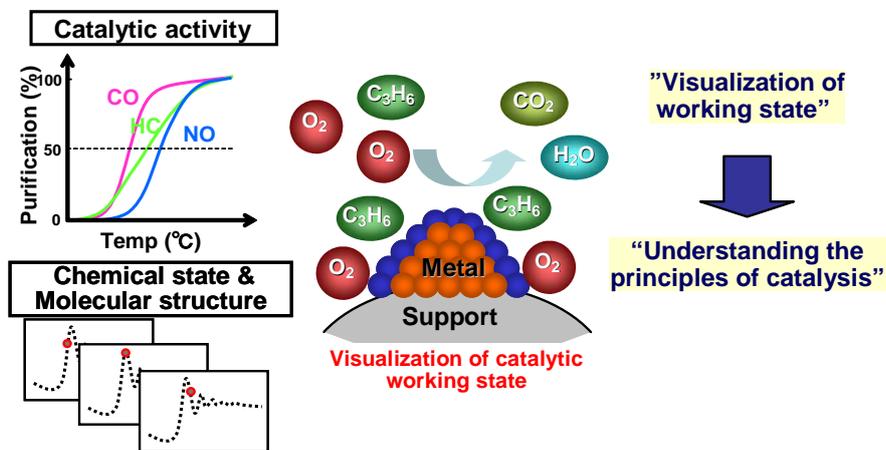


図3 触媒表面上での作用状態の可視化イメージ

- ▶Catalyst; Pt(1wt%)/Al₂O₃ 35mg, 10mm Ø
- ▶Gas; CO(0.65%)+NO(0.15%)+C₃H₆(0.3%C)+H₂O(3%)/He, 100ml/min
Analysis of outlet gas by Q-mass
- ▶Temp.; 50 °C → 500 °C, 10 °C/min
- ▶XANES; Pt L₃-edge, 1 spectrum/15sec

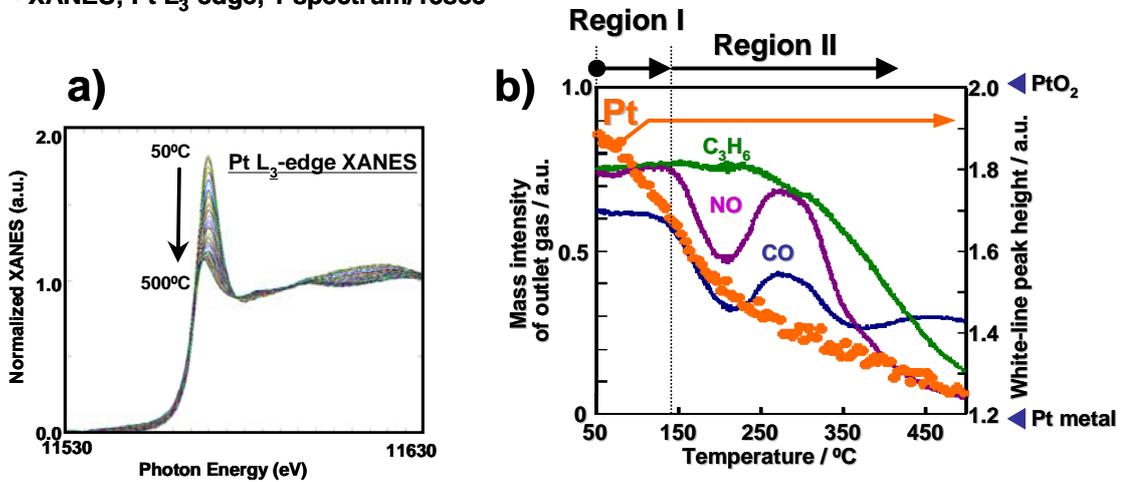


図4 Operando XAFS 解析による結果の例

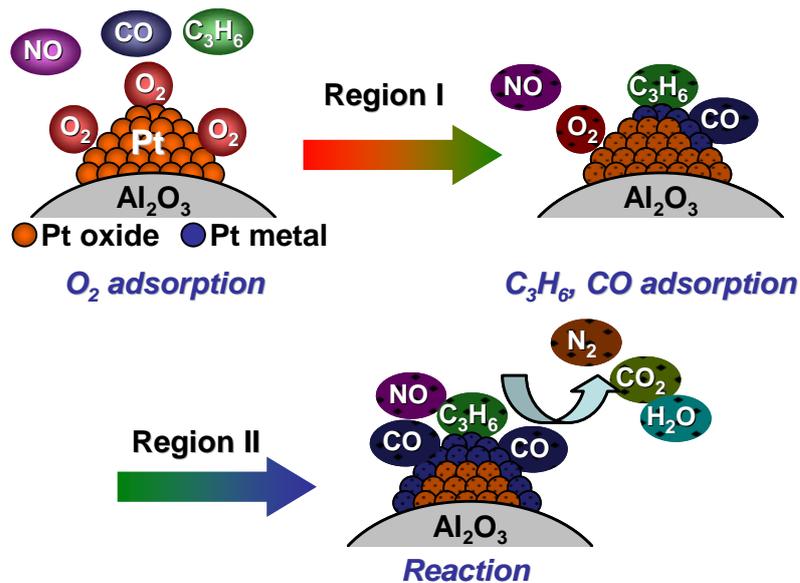


図5 Pt/Al₂O₃触媒における作用状態の説明図

文献

- [1] S. Matsumoto, Catal. Today 90, (2004) 183.
- [2] M.A. Newton, A.J. Dent, S.G. Fiddy, B. Jyoti, J. Evans, Catal. Today 126 (2007) 64.
- [3] D. Ferri, M. S. Kumar, R. Wirz, A. Eyssler, O. Korsak, P. Hug, A. Weidenkaff, M. A. Newton, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 5634.
- [4] T. Tanabe, Y. Nagai, K. Dohmae, N. Takagi, N. Takahashi, H. Shinjoh, Top. Catal. 52 (2009) 1433.
- [5] H. Yoshida, S. Nonoyama, Y. Yazawa, T. Hattori, Physica Scripta T115 (2005) 813.

燃料電池用電極触媒の operando XAFS 解析

(株) 豊田中央研究所 畑中達也、廣嶋一崇、西村友作、野中敬正、長井康貴、堂前和彦

Operando XAFS analysis, in which quick XAFS measurements are carried out for a material under its working environment, was applied for platinum electrocatalysts in a working polymer electrolyte fuel cell with controlling the potential and gas environment. The chemical state of the platinum nano-particle electrocatalysts at a certain potential was found more metallic when the potential was changed from a lower potential rather than from a higher potential. This difference in the chemical states elucidates the difference in the catalytic activities for oxygen reduction reaction.

1. はじめに

燃料電池の酸素還元電極触媒として用いられている Pt 微粒子が、電気化学環境下でどのような状態となっているかを知ることは実用的・学問的の両面で重要であり、そのための手法として in-situ XAFS 解析がある。溶液環境下で電位を制御した状態の in-situ XAFS 解析はこれまでに数多くの研究例があり、Pt 微粒子が低電位で還元され、高電位で酸化される挙動が明らかになっている[1-4]。他方で、実電極の解析例は多くない[5-7]。これは、実電極に通常使用される少ない Pt 量(0.4~1mg/cm²)で解析に足る精度のデータを取得することが難しいといった技術的なハードルに加え、実電極評価に使用する単セルを作動させるには、限られたマシンタイム中に、ボンベ、ガス加湿器、流量調節器、温度調節器、ポテンショスタットなどの機材を搬入・設置し、またそれらを撤去するといった運用面でのハードルの高さが原因である。

BL-33XUには、実時間・実作動状態での短時間XAFS測定が可能となるように、広いエネルギー帯で高い輝度が得られるテーパングレタ光源と高速エネルギーキャンを可能とするコンパクト分光器とが導入されており、既述の実電極解析を高精度かつ高時間分解能で実現できると考えられる。また、常設のガス供給設備を備えているため、運用面でも、従来よりもはるかに実験がやりやすくなっている。

これらのBL-33XUの特長を生かし、従来のin-situ XAFS解析をさらに発展させた形として、温度・電位・ガス雰囲気およびその履歴を含めすべての環境を制御した実作動下での電極触媒の状態を時分割で計測するoperando XAFS測定システムの構築を行った。本報では、本システムの概要と、これを利用して行ったサイクリックボルタンメトリ(CV)測定に同期させたXAFS測定の結果を紹介する。この実験の狙いは、CV測定で観測される酸化還元電流とXAFS測定で観測されるPtの酸化還元シグナルとが合致した結果を与えるか否かを確認することにある。一般に、水素電極基準で0.4V以上の電位範囲において観測される酸化還元電流は、Pt表面の酸化還元由来と考えられている。その素反応に関しては、 $\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PtOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ およびそれに引き続く、 $\text{PtOH} \rightarrow \text{PtO} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ 、さらに $\text{PtO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PtO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ と進行すると考えられている[4,8]。このようなPt酸化物の生成は、電極触媒の活性な表面を失活させ、酸素還元反応を抑制する要因と考えられている[9]。他方で、電極触媒の耐久性と関連が深いPt溶解反応に対しては、不動態被膜として働き、溶解を抑制すると考えられている[10]。このようにPt酸化物の形成は、活性、耐久性ともに重要な現象であるものの、通常のCV測定だけでは反応電気量しか分からず、これらの素反応を区別することができない。CV測定と実時間で同期させ

た operando-XAFS 測定によって得られる Pt の酸化状態から、新しい知見が得られるのではないかと考え、実験を行うこととした。

2. 実験

XAFS 測定用ハッチ内に常設のガス供給装置に加え、ガス加湿器、温度調節器、ポテンシオスタット、燃料電池単セルを設置し、ハッチ外に設置した任意関数発生装置からのトリガ信号で電気化学測定と時分割 XAFS 測定とが同期して行えるようにした。MEA(膜電極接合体)の構成は、空気極 30wt%Pt/C (1mg/cm²)、燃料極 30wt%Pd/C(0.3mg/cm²)、電解質膜 NRE212(デュポン製: 膜厚 50μm)、電極面積 1cm²とした。燃料電池単セルの条件は、セル温度 60°C、加湿器温度 55°C、水素極 H₂ 流量 70cc/min、燃料極 N₂ 流量 300cc/min とした。このときの開回路電圧は 0.13V であった。CV 測定では、0.05-1.2V の電位範囲を速度 20mV/s で掃引した。XAFS 測定では、透過法により PtL₃ 吸収端の XANES スペクトルを 11.4-11.7keV の範囲で Super-quick モードにより 125 秒間(200 スペクトル)連続で測定した。

CV 測定データから、0.4V の二重層電流をバックグラウンドとして差し引いて電流を積分し、酸化電気量および還元電気量を求めた。XAFS 測定データは、同じく 0.4V の規格化後のピーク高さを基準とし、その強度変化分(Δμ)を Pt の酸化状態の指標として解析した。

3. 結果と考察

図 1 に、CV 測定結果と、それぞれの電位における XANES スペクトルの全データとを示す。測定開始からの経過時間で両者の結果を紐付けすることにより、Pt の酸化還元挙動が解析可能となった。

図 1 に示した結果の中から代表的な電位における XANES スペクトルを抽出し、図 2 に拡大して示す。電位依存性を順に説明すると、0.19V の水素吸着電位から 0.46V の清浄表面電位を経て 0.81V の酸化物形成電位に至るまでの XANES スペクトルの変化は小さい。その後、1.19V にかけてピーク高さが顕著に増大し、再度 0.81V に達した状態では、1.19V の状態よりもピーク高さは減少するものの、先の 0.81V の状態よりも明らかにピーク高さが高いことがわかる。このように、同じ 0.81V という電位にあっても、そのときの電極内の Pt 微粒子は異なるピーク高さを示す状態になっていることがわかる。このピーク高さは Pt が酸化すると増大することが知られているので、高電位から掃引した時の Pt 微粒子の方が、低電位から掃引した時に比べて、より酸化した状態になっていることがわかる。これは、図 2 の右に示した CV 曲線から求められる酸化還元電気量の大小関係とも合致した結果であり、定性的に、電気化学的測定結果と XAFS 測定結果とが合致した結果を与えることが確認されたことになる。

この結果をより定量的に比較検討するため、酸化還元電気量(破線)および Δμ(実線)の電位依存性を解析した結果をまとめ、図 3 に示した。まず正方向掃引時に着目すると、酸化電気量は 0.7V から増加を始めるが、Δμが増加し始めるのは、0.9V からであり、Δμに明らかな電位的な遅れが観察される。負方向掃引時は逆に、Δμが減少し始めた後に電気量が減少する(還元される)ように見える。これは、Pt 微粒子の XAFS 検出可能な化学的な変化が電荷移動からずれて起こっていることを示しており興味深い。

このような現象の微視的描像は現時点で明らかでないが、先に述べた Pt 酸化物の段階的な形成に関連づけて解釈することが可能ではないかと考えている。例えば、PtOH は XAFS で検出できず、PtO まで酸化されて初めて検出できると考えると、0.7-0.9V においては、電気化学的な PtOH の形成が先行しても、XANES スペクトルに変化はほとんどなく、0.9V 以上でさらに酸化が進んで PtO が形成され始めると XANES スペクトルに変化が生じると正方向掃引時の両者の変化を説明できる。他方で、負方向掃

引時の挙動を説明するには、外部への電荷移動(=Pt の価数変化)を伴わないで Pt の酸化状態が変化せねばならず、いまのところ適切な反応モデルを提案するに至っていない。より詳細な解析が必要と考えている。

我々が開発した FC 用電極触媒の Operando XAFS 解析は、これまでに明らかにされてこなかった、実作動状態を含む様々な Pt の表面状態を明らかにできる可能性がある。それらの知見は今後の電極触媒開発に役立つものと期待している。

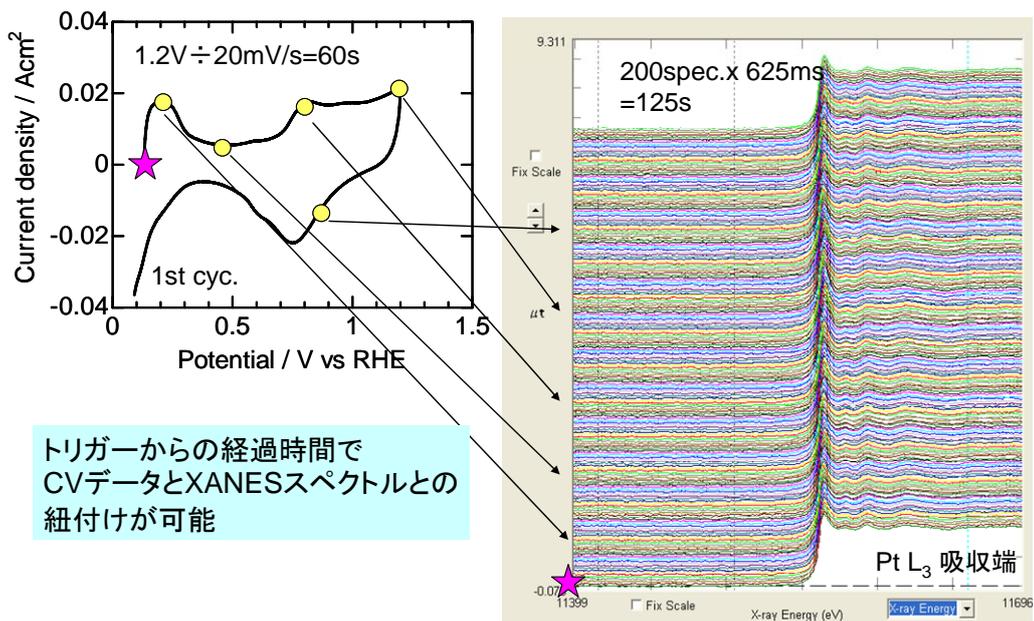


図1 Supre-quick モードによる CV 測定と同期した operando XAFS 測定結果(Pt L₃ 吸収端)

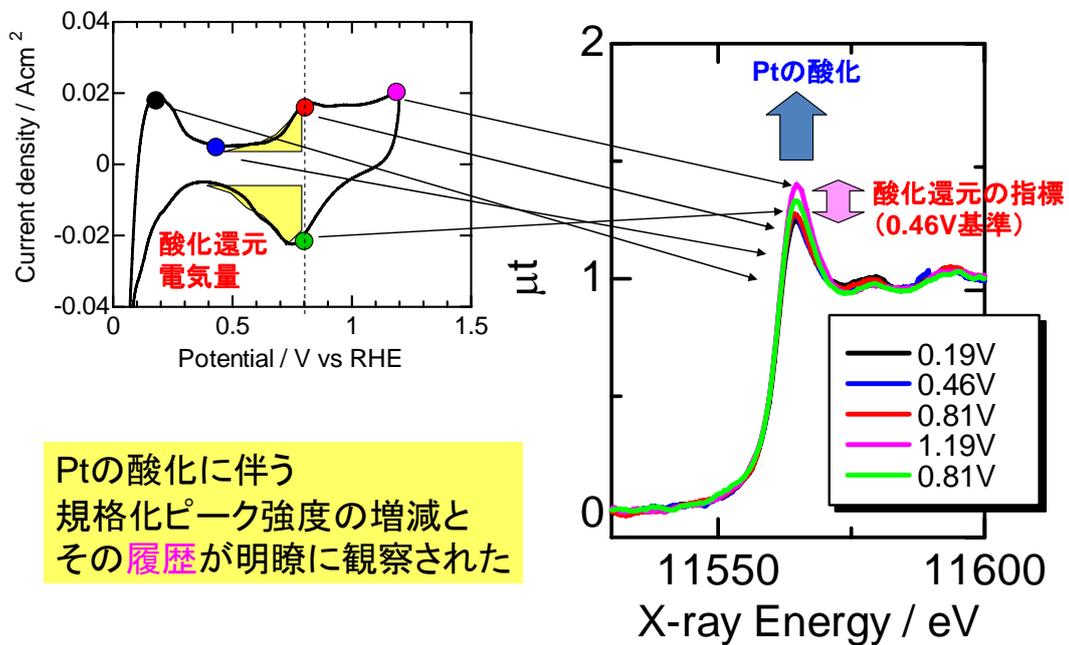


図2 各電位における operando XAFS 測定結果の比較

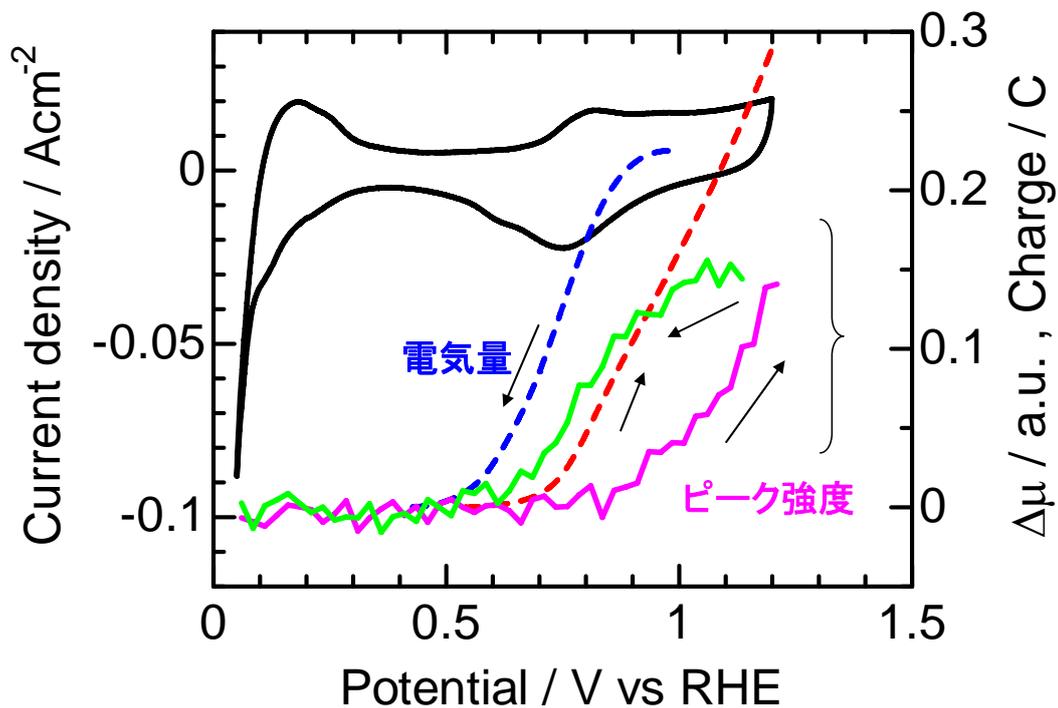


図3 酸化還元電気量および $\Delta\mu$ の電位依存性

参考文献

- [1] A. Russell et. al. : Chem. Rev. 2004, 104, 4613–4635.
- [2] S. Mukerjee et. al. : J. Electrochem. Soc. 1995, 142, 1409–1422.
- [3] H. Yoshitake et. al. : J. Electroanal. Chem. 1993, 361, 229–237.
- [4] H. Imai et. al. : J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6293–6300.
- [5] P. G. Allen et al. : J. Electroanal. Chem. 1995, 384, 99–103.
- [6] R. Viswanathan et. al. : J. Phys. Chem. B 2002, 106, 3458–3465.
- [7] M. Tada et. al. : Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 4310–4315.
- [8] M. Teliska et. al. : J. Electrochem. Soc. 2005, 152, A2159–A2169.
- [9] N. Markovic et. al. : Surf. Sci. Rep. 2002, 45, 121–229.
- [10] R. Darling et. al. J. Electrochem. Soc. 2003, 150, A1523–A1527.

3DXRD 顕微鏡法による自動車用金属薄板材料の塑性変形その場観察手法の開発

(株)豊田中央研究所 林雄二郎、広瀬美治

自動車用金属薄板材の新しい変形特性解析手法の確立を目指して、豊田ビームラインでは塑性変形させた金属材料の 3 次元 X 線回折顕微鏡(3DXRD)その場観察技術の開発を行っている。最初のステップとして引張試験させた粗大粒化フェライト鋼の 3DXRD その場観察実験を行った結果、2.5%歪の塑性変形に対して試料内部62個の結晶粒の方位変化を追跡することが可能であった。これにより3DXRDが多結晶金属材料の塑性変形挙動解析に有用であることが確かめられた。

1. 背景と目的

自動車ボディ用金属薄板材料の開発は成形性を軸に展開されてきた歴史を見ても分かるように、プレス成形性はボディ用薄板材にとって最も重要な特性のひとつである。大量生産においては1回のプレスで深絞り等の成形を施すことが望まれるため、成形性の低さは設計自由度の制限や採用できない原因となるためである。金属材料の塑性変形はすべり(及び双晶)変形が支配的で結晶によってすべり(双晶)面とすべり(双晶)方向が決まっているため単結晶の塑性変形は単純化できるが、異なる方位を持った結晶粒が隣り合った多結晶体内における束縛条件を考えるとその塑性変形モデルは途端に複雑になり実験的に解明しなければならない。外力が加わった結晶にすべり(もしくは双晶)変形が起こるとマクロな結晶方位が変化するため、走査型電子顕微鏡(SEM)の空間分解能で多結晶材料表面の結晶方位分布を観察することができる電子線後方散乱回折(EBSD)は非常に有用な手法で近年塑性変形特性解析に多用されている[1]。しかし、多結晶体内における3次元的な粒界の境界条件は表面とは全く異なるため、本来は材料内部においてこのような方位分布観察を行いたいが、EBSD では電子線回折を利用しているため表面の観察に限られる。

近年、第3世代放射光の発展によって X 線回折で多結晶体を単結晶の集合体のように取り扱うことが可能となってきた。中でも多結晶金属材料内部の結晶方位分布を非破壊で観察することを可能にした 3次元 X 線回折顕微鏡(Three-Dimensional X-Ray Diffraction microscopy, 3DXRD)法[2]は特に注目すべき手法である。3DXRD は高エネルギー単色 X 線を用いたいわゆる回転結晶法の一つで、試料回転軸に平行な方向に 1 次元集光させた X 線を試料に入射し試料透過位置に配置した X 線2次元検出器により回折画像を記録する。回折画像には複数の結晶粒からの回折斑点が一度に記録され、計算によって各結晶粒の方位と粒界分布を再構成する。空間分解能は $5\mu\text{m}$ 程度で高エネルギー X 線を利用するため鉄鋼材料の観察も可能である。今のところ多結晶純 Al 試料において塑性変形に伴う各結晶粒の方位変化観察が達成されている[3-4]。

そこで本研究では、鋼板や Al 合金板といった自動車用金属薄板材の新しい塑性変形特性解析手法の確立を目指して SPring-8 BL33XU 豊田ビームラインにおいて塑性変形その場観察可能な 3DXRD を構築することを目標としている。最初のステップとして、結晶粒径を数十 μm に粗大粒化させたフェライト鋼試料を用いて引張試験 3DXRD その場観察実験を行い、新しい多結晶金属材料塑性変形挙動解析法としての有用性と課題を明らかにする。

2. 実験と結果

アンジュレータからの放射光 X 線を順に 2 枚組の水平偏向 Pt ミラー、Si220 チャンネルカット分光器、2

枚組の垂直偏向 Pt ミラーを通して単色 X 線ビームを実験ハッチへ導入する。X 線のエネルギーは試料の吸収係数及びミラー反射率を考慮して 40keV とした。垂直偏向ミラーの湾曲機構を利用して垂直方向に集光し、実験ハッチにおいて垂直開口 $20\ \mu\text{m}$ × 水平開口 $1000\ \mu\text{m}$ のスリットを通して試料に入射する。試料からの回折 X 線は Fig.1(a)のように試料の下流に配置した CMOS フラットパネル検出器 (C9312SK-06, Hamamatsu)により記録し、試料を透過した入射ビームはビームストップで吸収する。検出器の画素サイズは $50 \times 50\ \mu\text{m}$ で、受光面サイズは幅 123.6 × 高さ 109.2mm である。試料から検出器までの距離 L は 124.3mm とし $2d > 1.51\ \text{\AA}$ の反射を受け入れる配置とした。検出器の仰角やビーム位置は標準試料として Si 結晶の回折画像から補正した (L も標準試料からの測定値である)。

試料には $\phi 0.3\text{mm}$ 低炭素鋼線材を真空炉で $1250^\circ\text{C} \cdot 5$ 時間保温し粒径を数十 μm に粗大化させたフェライト鋼を用意した。Fig.1(b)のように試料の長手方向中心部に約 0.8mm 間隔で $\phi 10\ \mu\text{m}$ Au 細線 2 本をエポキシ系の接着剤で固着させ、Au 細線からの蛍光 X 線をモニタすることにより Au 細線の位置を割り出しその中心を観察部とした。観察部を中心に 20mm の間隔をあけて $\phi 0.3\text{mm}$ の半割り治具で試料を挟み込んでいる。引張試験機は Fig.1(c)に概観を示すように 2 本の鋼の丸棒で支えられたリニアアクチュエータによりロードセル及びユニバーサルジョイントを通してチャックを引張上げるような構造になっている。試料の歪はチャック間距離をリニアゲージで測ることにより計測した。試料断面中心が回転中心軸 ω に一致するように偏芯 $20\ \mu\text{m}$ 以下のボールベアリング回転ステージに引張試験機を搭載した。 $0.4^\circ / 0.5\text{sec}$ 毎に回折画像を連続的に記録しながら ω を 340° まで回転することで 3DXRD 測定を行った。

解析には ESRF の Dr. J.P. Wright らによって開発されている ImageD11[5]を用いた。1 枚の回折画像には Fig.2(a)に例を示すように複数の粒からの回折斑点が含まれる。各回折画像から検出器上での回折斑点のピーク位置 (D_x, D_y, ω) を計算し、これを Fig.2(b)のように逆空間座標 (q_x, q_y, q_z) に変数変換する。Fig.2(b)で左上と右下に回折斑点がないのは引張試験機の 2 本の支柱によって入射ビーム及び回折が遮蔽される ω 領域があるためである。負荷前の 3DXRD データの場合、回折ピーク数はノイズを含めて約 13,690 個あった。このデータから晶系を既知として試行錯誤法により粒数・重心座標・方位・格子定数をフィッティングする。これにより各粒内の平均の方位と格子定数が得られる (解析方法の詳細は文献[2, 5]を参照されたい)。1 つの粒につき 40 個以上の回折ピークが割り当てられた粒を採用した場合、再構成された粒数は 72 個、1 つの粒に割り当てられた最大の回折ピーク数は約 270 個、割り当てられた回折ピーク数の合計は約 12,590 であった。得られた粒のうち後述するように塑性変形後まで粒の同定が可能であった粒の重心座標及び方位を Fig.3(a)に示す。この測定系の場合、観察部断面における全ての粒が再構成されるわけではなく、また検出器の分解能が粒径に対して十分ではないため、Fig.3(a)からどの粒が隣り合っているかまでは分からない。試料から 10mm 程度に高分解能 2 次元検出器を配置すれば粒界分布も得られるが[2]、本実験のような引張試験機と高分解能検出器を両立した配置は困難であることと、試料変形による回折プロファイルのブロードニングによって分解能が低下するという問題がある。この点に関しては今後の課題である。

次に Fig.3(b)に示す応力・歪曲線上の A から B まで $10^{-4}/\text{sec}$ 以下の歪速度で引張変形させ B で変位を保持した。Fig.3(b)中 A が負荷前に相当するが、A で応力が 0 でないのは試料下側のチャックの自重による引張応力のためである。変位保持により起こる応力緩和が飽和するのを確認した後 Au 細線マーカーにより観察部の位置合わせを行い、同様に 3DXRD 測定を行った。Fig.3(b)で 3DXRD 測定を行った応力・歪を示すプロットが曲線から低応力側に見られるのは変位保持による応力緩和のためである。A 及び B で再構成された各粒の重心座標を (x_{A_i}, y_{A_i}) 及び (x_{B_i}, y_{B_i}) 、逆極点図座標を (ξ_{A_i}, η_{A_i}) 及び (ξ_{B_i}, η_{B_i})

η_{Bn})とし、 $x_{Bn} = x_{An} \pm \Delta x$ 、 $y_{Bn} = y_{An} \pm \Delta x$ 、 $\xi_{Bn} = \xi_{An} \pm \Delta \xi$ 、 $\eta_{Bn} = \eta_{An} \pm \Delta \xi$ の関係を唯一満たした粒の組み合わせは同一の粒であると仮定すると 69 個の粒が同定された。ここで A-B の比較では $\Delta x=10 \mu\text{m}$ 、 $\Delta \xi=0.01$ とした。

続けて B から C まで引張変形させ C で変位保持・3DXRD 測定し B-C を比較した。これを F まで繰り返し行った結果、A から F まで通して同定できた粒数は 62 個であった。ここで E-F の比較では $\Delta x=16 \mu\text{m}$ 、 $\Delta \xi=0.02$ とした。その 62 個の粒に関して A から F までにおける方位変化を Fig.3(c)に示す。A で同じような方位をもった粒でも変形により方位の変化量や変化方向が異なるといった複雑な変化を示していることが分かる。これは同じような方位をもった粒でも隣り合った粒の方位が異なる多結晶体に特有な変形挙動が捉えられていることを示唆しており、3DXRD の多結晶塑性変形解析への有用性が実証できたと言える。多結晶塑性変形挙動をさらに深く理解するにはやはりピックアップした粒の方位変化だけではなく周辺の粒の方位を特定するために粒界分布も明らかにすることが必要である。

方位の他に格子定数も 3DXRD 解析から得られる。中でも軸角の変化はすべり(もしくは双晶)変形に重要なせん断応力の指標として有用である。例えば、各粒につき 3 つの軸角のうち Fig.3(b)A から F の引張変形で経験した最大の軸角変化量を逆極点図にプロットしたものを Fig.3(d)に示す。Fig.3(d)より例えば最大の軸角変化量を示した番号 1 の粒は方位変化が他に比べてあまり見られないことからすべり(もしくは双晶)変形ではなくせん断歪により変形エネルギーを粒内に蓄積していることが示唆される。

Fig.3(b)E や F では回折斑点がブロードニングしており粒内不均一変形が生じていることは明らかであるが、上述した 3DXRD 解析では回折プロファイルのピーク位置を計算するため、得られる方位と格子定数は粒内の平均値となる。粒内不均一変形の粒依存性は多結晶体の塑性変形挙動を理解するのに非常に重要であって、その指標が既に 3DXRD データに回折プロファイルのブロードニングという形で内在しているためこれをいかに指標化するか今後の課題である。

3. まとめ

引張試験させた粗大粒化フェライト鋼の 3DXRD その場観察実験を行った結果、2.5%歪の塑性変形に対して試料内部62個の結晶粒の方位変化を追跡することが可能であった。これにより3DXRDが多結晶金属材料の塑性変形挙動解析に有用であることが実証された。今後はまず粒界分布の観察が可能となるように実験手法及び装置を開発し、さらに実用材料が可能な高分解能測定系へと発展させる必要がある。また、既に回折プロファイルのブロードニングとしてデータに内在している粒内不均一変形の粒依存性を指標化する解析手法を開発する必要がある。

謝辞

豊田ビームラインにおける開発に先立って実施した ESRF ID11 の 3DXRD 実験においてご指導・ご協力を頂いた Dr. J. P. Wright と Dr. G. B. M. Vaughan に深く感謝申し上げます。本実験は SPring-8 課題番号 2010A7002, 2010A7002 において実施した。また本研究は科学研究費補助金 課題番号 22760571 の助成を受けて実施した。

参考文献

- [1] 例えば S.C. Mao et al., Mater. Sci. Eng. A 498, 278–282 (2008).
- [2] H.F. Poulsen, "Three-Dimensional X-Ray Diffraction Microscopy" Springer (2004).
- [3] H.F. Poulsen et al., Acta Mater. 51, 3821–3830, (2003).

[4] H.O. Sorensen et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 246, 232–237 (2006).

[5] <http://sourceforge.net/apps/trac/fable/wiki/imaged11>

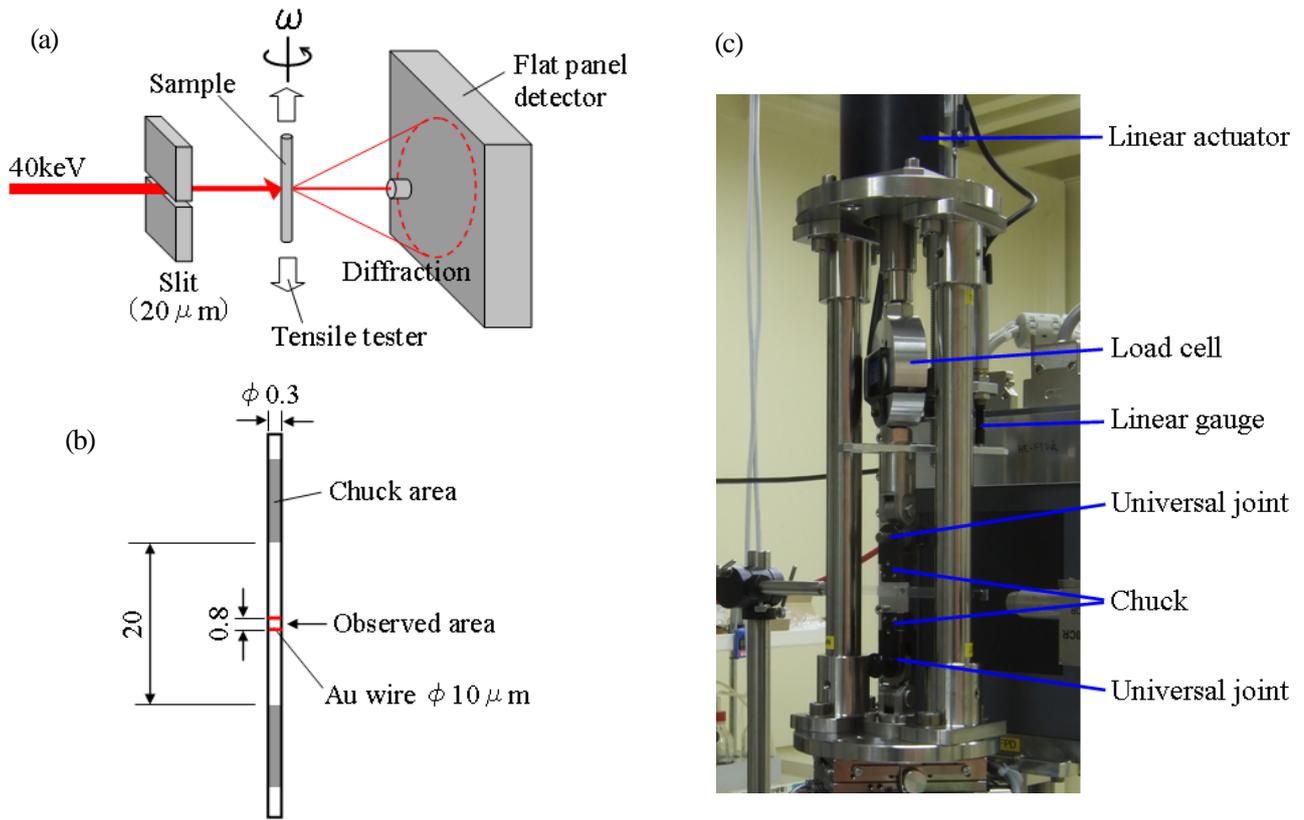


Fig.1. 実験 (a) 及び 試料 (b) のセットアップ概要と引張試験機の概観 (c).

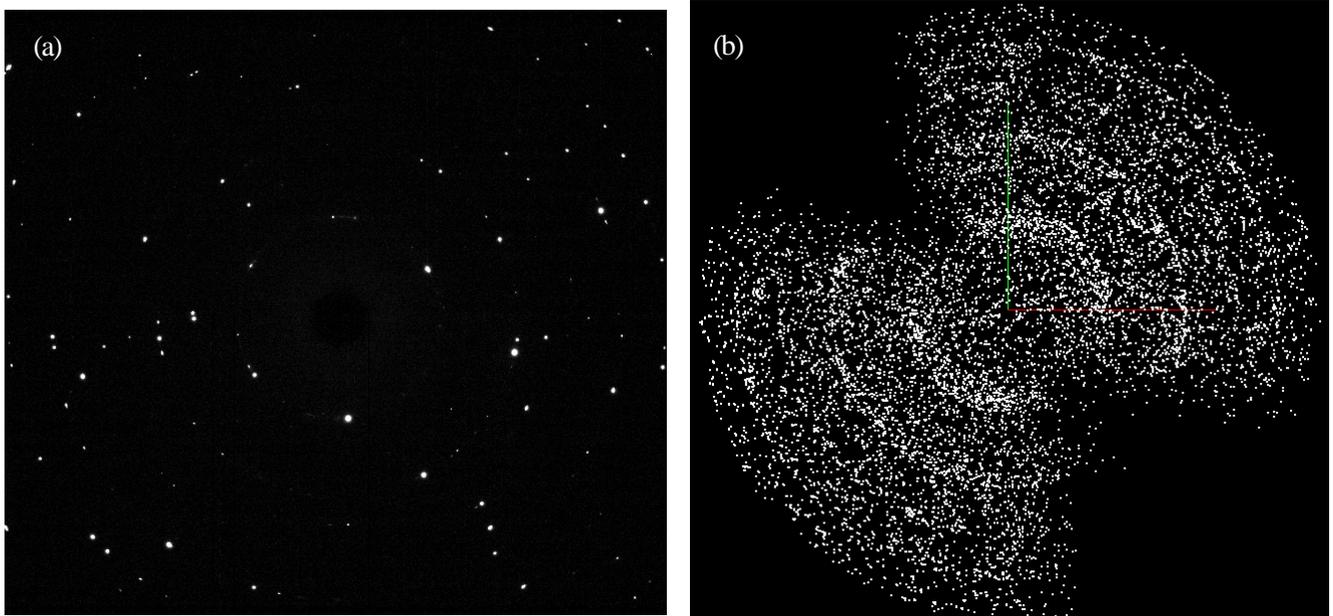


Fig.2. 回折画像の例 (a) と回折ピーク位置の逆空間表示 (b) (紙面垂直が回転軸 ω に平行な方向).

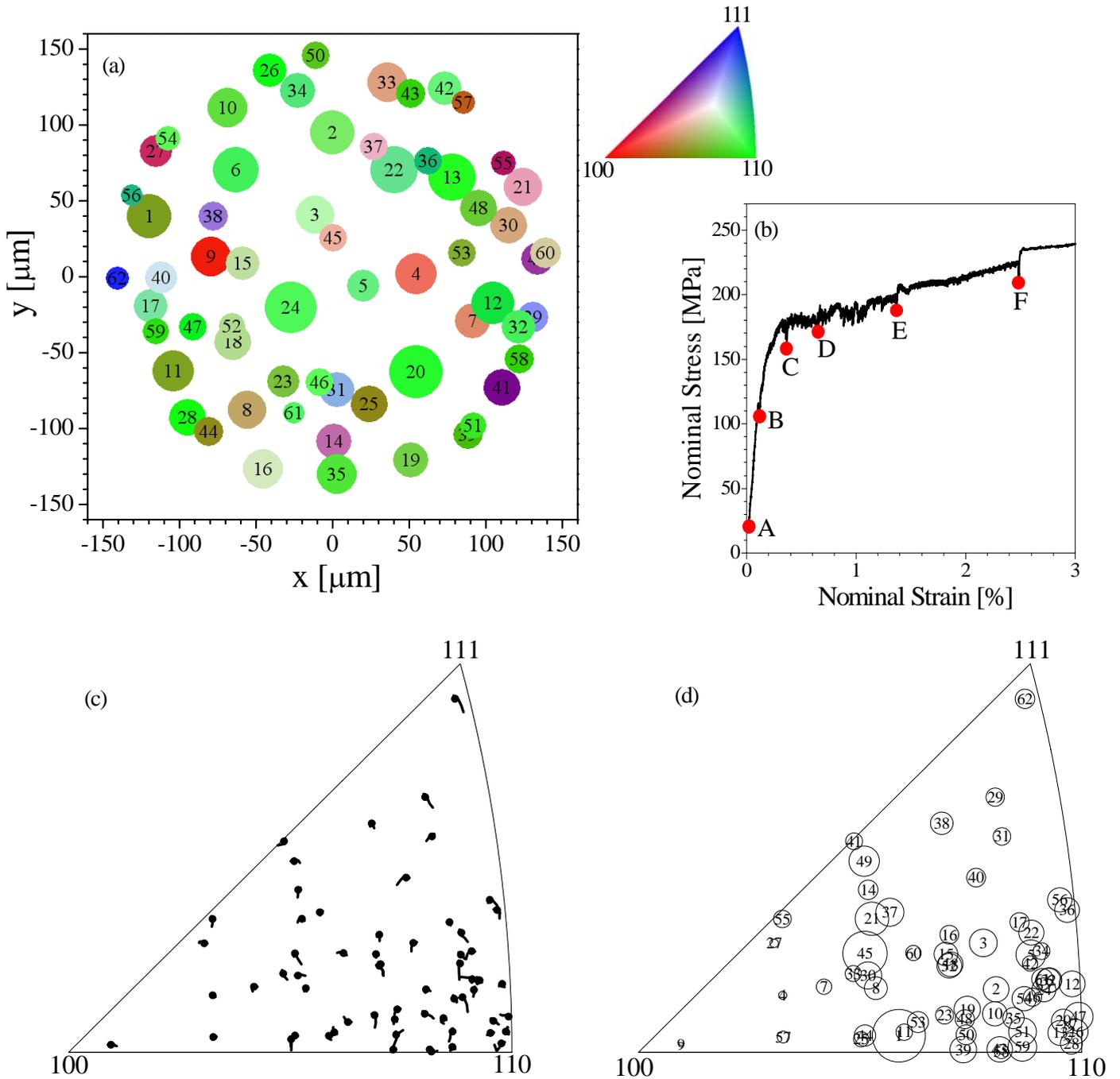


Fig.3. 引張試験した粗大粒化フェライト鋼の3DXRDその場観察。(a) 引張荷重負荷前(b)中Aに相当)の3DXRDデータから再構成された結晶粒の重心座標分布とその方位。円の中心が粒の重心座標を示す。方位は各粒の結晶座標系に対する引張方位を色で示している。円の大きさは粒径比のおおよその目安である。(b) 応力・歪曲線。A~Fで示した応力・歪で3DXRD測定を実施した。(c) 各粒における引張方位の逆極点図。Aにおける引張方位をプロットで、AからFに変形させたときの引張方位の変化を曲線で示す。(d) 軸角変化量の粒依存性(逆極点図表示)。各粒につき3つの軸角 α , β , γ の変化量のうちAからFの引張変形で経験した最大の変化量を円の直径に比例させて表示している。全粒を通して測定された軸角変化量の最大値は 0.17° であった。円の中心はAにおける引張方位を示す。番号は(a)における番号と同じ粒であることを示す。