

## 第4回「温度」 4-4 放射光/X線を用いた材料の高温その場 (*in situ*) 観察～高温 2～

木村正雄<sup>1,2</sup> <sup>1</sup>高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所  
<sup>2</sup>総合研究大学院大学 高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻  
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1  
E-mail: masao.kimura@kek.jp

### 1. はじめに

私が修士の学生として、水素雰囲気中の高温でX線回折を測定するための装置を自作するのに1年近く格闘していた頃(1980年代頃)はinternetは無く、論文も印刷媒体で読んでいました。色々と論文を調べてもExperimentsには‘Specimens were heated in hydrogen gas up to 1473 K.’とだけしか書かれておらず、「どんな風に加熱したのか詳細に知りたい!」と思うことが度々ありました。それ以来、なぜか、X線(回折, 分光)を用いた高温その場 (*in situ* もしくは *operando*) 観察が必要となる研究テーマに遭遇することが多く、今も、高温でのその場 (*in situ*) 観察に苦勞し、楽しんでます。

前述の‘Specimens were heated in hydrogen gas up to 1473 K.’の裏側を論文に詳細に書かないのは、個人や研究室のノウハウだったり、ちょっと書きづらかったり、色々理由があるとは思いますが。本稿では初めて実験される学生さんを読み手に想定して、少しでもその役にたてればと考え筆を進めることにします。

### 2. 高温での観察の意義・必要性

本稿では、X線もしくは放射光を用いて試料を高温でその場観察する場合に活用できる加熱方法(実験手法)に限定して話を進めます。

そもそもなぜ手間暇かけて高温で観察する必要があるのでしょうか? 高温での状態が何らかの方法で簡単に凍結可能であれば、凍結処理した試料を室温で測定した方が、より簡単に高い精度で測定ができるのは言うまでもありません。ですから高温での状態を知りたいと思った時、まず高温での状態を凍結する方法を考えてみて下さい。(最近では高温での観察装置が普及したこともあり、そんなに必要性が無いのに測定するようなケースもままあるので、敢えて

強調します。)鉄(鉄鋼)をはじめとして多くの金属は、高温からの冷却中に様々な相変態を経て複雑な‘組織(microstructure)’を形成します。初期の金属学では、冷却した試料の光学および電子顕微鏡観察から高温での状態を推測することで大きく発展しました。つまり高温のある温度の状態だけを凍結できず、その冷却過程全体の変化(履歴)を反映した試料しか得られない場合でも、工夫次第で相当のことがわかるということです。

そうした高温状態の凍結がどうしても無理、もしくは履歴が複雑で高温状態が推定できない、といった場合に初めて、高温その場観察を行うこととなります。高温その場観察の手法を選択するには、まず、(a)試料の加熱方法、(b)構造情報を得るための計測手法、の両面から観察方法を検討することとなります。

放射光/X線を用いた観察ではなく、純粋に高温で材料物性の評価を行う実験方法に関しては、市販の装置も多くあり、いくつかの実験に関する書籍<sup>1,2)</sup>もあるので詳細は割愛します。基本は試料を熱的な環境が安定した恒温槽にいれ、外乱を最小限にするようにして、重量・電気伝導度・熱伝導率といった物性を測定します。それに対して放射光/X線での測定を行うためには、放射光/X線を出し入れする‘窓’が必要となり、試料を均一に高温に保つための大きな障害となります。そのため、測定上の要求と試料環境の要求の両者の妥協点を見いだして、実験をするしかありません。つまり、(a)試料の加熱方法、(b)構造情報を得るための計測手法、の両者の組み合わせと妥協で、最適な手法を決めることとなります。まずこの二点について以下に述べます。

### 3. 試料の加熱方法と温度測定

X線もしくは放射光を用いて試料を高温で観察する場合の実験手法に使える主な加熱方法をTable 1に示します(ここでは、炭素アーク、プラズマ、等、放射光/X線の

Table 1 放射光/X線を用いた高温その場観察に使用される代表的な加熱法。

| 名称<br>(俗称を含む)               | 概要                             | 発熱原理    | メリット  | デメリット   | 試料<br>形状 | 均熱帯     | 最高温度<br>(約)            | 費用 (¥が<br>多い程高額) | 温度測定・<br>制御の容易性 |
|-----------------------------|--------------------------------|---------|---|---|----------|---------|------------------------|------------------|-----------------|
| 間接加熱型<br>(マッフル炉)            | 試料全体を断熱材で覆い、ヒーターで加熱            | ジュール熱   | <ul style="list-style-type: none"> <li>比較的安価</li> <li>試料内の温度の均一性が高い</li> </ul>                                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>X線窓を配置しにくい</li> </ul>                  | —        | 大 (~cm) | 500~1500°C<br>(発熱体による) | ¥¥               | ◎               |
| 直接加熱型<br>(板状ヒーター)           | 試料の一面からヒーターで加熱                 | ジュール熱   | <ul style="list-style-type: none"> <li>安価, 装置がシンプル</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>試料とヒーターが反応する懸念あり</li> </ul>            | 平らな底面    | 中 (~mm) | 1000°C                 | ¥                | ◎               |
| 直接加熱型<br>(ワイヤー状ヒーター)        | 試料の前側面からヒーターで加熱                | ジュール熱   | <ul style="list-style-type: none"> <li>安価, 装置がシンプル</li> <li>板状ヒーターの補助としても使用</li> </ul>                            | <ul style="list-style-type: none"> <li>最高温度が低い (数100°C程度)</li> </ul>          | —        | 中 (~mm) | 数100°C                 | ¥                | ◎               |
| 直接通電<br>(ジュール加熱)            | 試料に直接通電しジュール熱で加熱               | ジュール熱   | <ul style="list-style-type: none"> <li>装置がシンプル</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>試料が導電体でその形状が薄板に限る (金属試料)</li> </ul>    | 薄板       | 中 (~mm) | 1000~1200°C            | ¥¥               | ◎               |
| 高周波誘導加熱                     | 高周波電流を流したコイル内に試料を配置して誘導電流により加熱 | ジュール熱   | <ul style="list-style-type: none"> <li>高速加熱可能</li> <li>加熱効率が高い (試料のみ加熱)</li> <li>レビテーション法と併用するとつば汚染フリー</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>装置が高価</li> <li>導電体 (金属等) のみ</li> </ul> | —        | 大 (~cm) | 1000~1500°C            | ¥¥¥              | ○               |
| 赤外炉<br>(イメージ炉)              | 赤外線ランプからの光を集光して加熱              | 吸収による発熱 | <ul style="list-style-type: none"> <li>高速加熱可能</li> <li>加熱効率が高い (試料のみ加熱)</li> </ul>                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>装置が高価</li> <li>雰囲気ガスは間接加熱</li> </ul>   | —        | 中 (~mm) | 1000~1500°C            | ¥¥¥              | ○               |
| 電子線加熱<br>(electron bombing) | 電子銃からの熱電子の衝突により加熱              | 電子線衝突   | <ul style="list-style-type: none"> <li>真空装置との相性が良い</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>ガス雰囲気での加熱は不可</li> </ul>                | —        | 中 (~mm) | 1000°C                 | ¥¥¥              | ○               |
| レーザー加熱                      | レーザーを照射して加熱                    | レーザー励起  | <ul style="list-style-type: none"> <li>高速加熱可能</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>装置が高価</li> <li>精密な温度制御が困難</li> </ul>   | —        | 小 (<mm) | 1000~1500°C            | ¥¥¥¥             | ×               |

観察に適用するのが困難な加熱方法は除いています)。Table 1では俗称を含む名称, 特徴, 試料サイズや最高温度の目安を示しています。もちろん工夫次第でこの範囲以上のことも実施可能なので, 厳密なものではなくあくまでも初学者のための目安として書いてみました。(この表のここがおかしい, と思うようになったら, 専門家に近づいた証拠ですので Table 1は不要でしょう。) 敢えて差をつけるように書いてみましたが, それでも, これらの条件だけでは, 最適な方法は決めることができません。あくまでも, 測定手法との組み合わせが重要になります。

最適な加熱法を選択するには, (a) 加熱条件 (最高温度, 昇降温の速度, 温度安定性, 雰囲気ガス), (b) 試料条件 (試料サイズ, 均熱体サイズ, 試料の反応性), (c) 測定条件 (測定手法, 測定時間), を掛け合わせて考慮することになります。すべての要求を満たす加熱方法が無いときには, どれかの条件で妥協することになります。その際, 高温での基本的現象である‘伝熱’と‘輻射’の視点を考慮

することが重要です。例えば, 金属試料をヒーターで加熱する場合, 真空中では試料とヒーターが接触していること (固体接触による伝熱) が必要で, 少しでも隙間があるとヒーター温度を目的温度より余計に高くする必要があります。しかし, 熱伝導度の高いガス (水素やヘリウム) が数 Torr 以上の条件での加熱であれば, 雰囲気ガスの伝熱のお陰で少々隙間も問題無くなります。その反面, ヒーターで発生する熱量が雰囲気ガスやチャンバーの昇温に奪われ, それに対する対策 (大電流とかチャンバー全体の断熱) が必要になります。X線の透過能が大ということヘリウムガス中での加熱を選択しがちですが, ヘリウムの熱伝導は高く, 試料を高温にすることはとても大変になります (5.2, 5.3節参照)。

それならば, できるだけホルダー等の接触が無い状態で試料だけを加熱してやる方法 (例えば, 赤外炉) が良いのでは, ということになりますが, 高温に保たれる領域 (均熱帯) とその外側の低温領域が接しているため, 均熱帯および試料位置の安定制御が大変になります。特に, 雰囲気

ガスをフローさせて測定する場合には、導入ガスを試料と同じ温度まで事前加熱しないと、導入ガスによって試料（表面）が想定温度より低くなってしまいます（5.3節、触媒の例参照）。昇降温の速度が大きな場合（例えば数10 K/min以上）には、試料の熱容量（サイズ）と加熱方法の組み合わせが特に重要になります（5.3節、焼結反応の例参照）。

#### 4. 計測手法の選択

観察したい情報は決まっているでしょうから、計測手法の選択、というより、選択した計測手法により決まる加熱セルの制約、と言った方が良くもかもしれません。XAFS（透過法）や反射率測定では、入射 X 線とほぼ直線方向に mm サイズの小さな窓があれば観察できます。XAFS（蛍光法）や蛍光分析では、任意の方向に cm サイズの窓を配置できれば観察できます（5.4節）。

一方、X 線回折法において、単一エネルギーの X 線を用いて検出器をスキャンする角度分散型光学系では、そのスキャンする範囲の広い窓が必要となります（Fig. 1 上）。その課題を回避するため、エネルギー分解能の高い検出器をある回折角度に固定し、ある範囲のエネルギーが混在する白色 X 線を用いて測定するエネルギー分散型の光学系（Fig. 1 下）を用いると、比較的小さな窓で測定が可能になります。全角度範囲を同時に測定するため時分割測定に向いていますが、検出器のエネルギー分解能の制限のため、逆格子ベクトルの分解能が、角度分散より悪いという課題があるのが現状です。

#### 5. 高温その場 (*in situ*) 観察の具体的な実験例

3, 4 節で述べたのはあくまでも原則論です。実際の実験ではどうすれば良いかは、具体的な著者の実験例で紹介したいと思います。ここでは、なぜその手法を選んだの

か、結果として良かった点、悪かった点を、論文に書けなかったことを含めて紹介したいと思います。なお、個々の観察の材料科学的な背景や結果は本稿の趣旨から外れるため割愛します。興味ある方は原著論文を参照下さい。

##### 5.1 真空中での平衡観察：金属表面，真空中，400°C

金属間化合物  $\text{Cu}_3\text{Au}$  は、室温で  $L1_2$  構造、 $T_c = 663 \text{ K}$  で  $A1(\text{fcc})$  構造に構造相転移します。典型的な order-disorder 相転位をおこす系としてバルクの研究は1960年代に盛んに行われていました。order-disorder 相転位に表面がどのように影響を与えるかという素朴な疑問に答えるため、表面回折法 (Evanescent diffraction)<sup>3)</sup>を用いて、表面数原子層の結晶構造を高温でその場観察することに取り組みました<sup>4,5)</sup>。一般的に、冷却中に金属の ordering は変化することが多いので、order-disorder 相転位の研究には高温その場観察が必要となります。

その場観察する温度は  $T_c = 663 \text{ K}$  付近、真空中での観察なので、加熱方法としては比較的容易です。この実験では試料 ( $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$  単結晶,  $12^\circ \times 4^\circ \text{ mm}^3$ ) を銅製のサンプルホルダーに固定し、背面からタングステンのワイヤーを巻いたヒーターで加熱しました (Fig. 2(a))。試料の温度は、サンプルホルダーに穴を開け、サンプル直下まで熱電対を挿入して測定しました。

表面回折法では、清浄表面をチャンバー内で調整することが必要となるため、表面を Ar スパッタリング等で処理することが通常行われます。つまり荷電粒子を加速する装置が併設されていることが多いので、このような場合の高温その場観察では、電子線照射による加熱も良く行われます (Fig. 2(b))。

この例では、X 線を全反射角度近傍で試料に入射し、同じく全反射角度近傍で回折してくる X 線強度を測定します。そのため、X 線の出入りのためには、試料表面内方向に細長い形状の窓が必要となり (Fig. 2(a) 中の灰色点線)、真空チャンバーに銀ろう溶接されたベリリウム板を窓として使用しました。表面回折法の測定を行うには、所

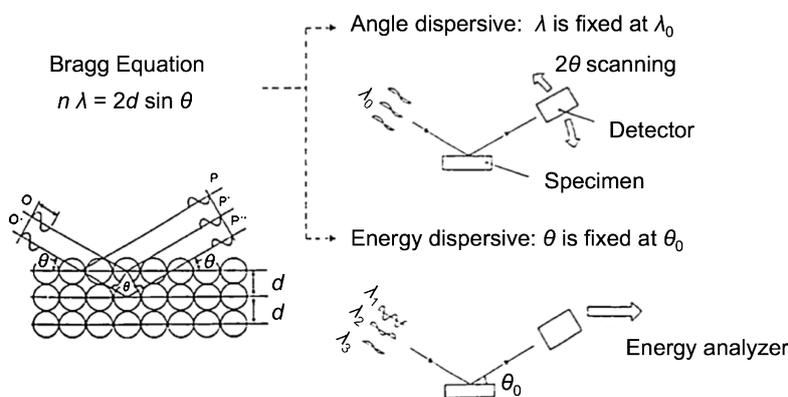


Fig. 1 2種類の X 線回折測定法：角度分散型（上），エネルギー分散型（下）

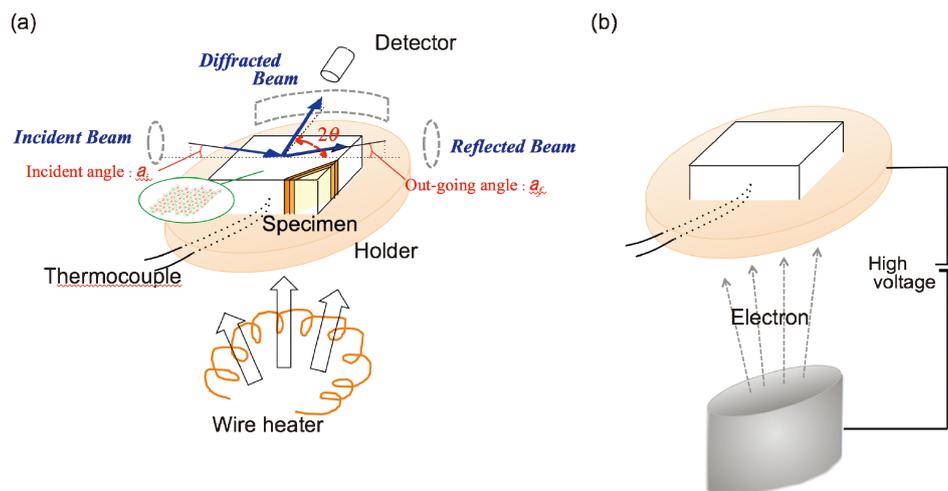


Fig. 2 (Color online) 真空中の加熱装置の例 (a)ヒーター線加熱<sup>4,5)</sup>, (b)電子線衝突加熱

謂四軸回折計 (ゴニオメーター) 全体を X 線入射方向に対して (入射角度分だけ) 回転させる大きなゴニオメーターがもう 1 つ余計に必要となります。こうした特殊なゴニオメーターに、上記 X 線窓、さらには、表面清浄化のためのスパッタリング装置、表面状態を観察する低速電子線回折 (LEED)、等を組み合わせた大型かつ複雑な装置 (所謂、表面回折計) が用いられることとなります<sup>6)</sup>。

一方、表面回折法は金属以外の様々な材料への評価に広がり、真空ではなく、大気やガス雰囲気中で酸化物等の高温その場観察も行われています。最近では、セラミックヒーターで加熱、試料全体を樹脂のドームで覆う形の加熱セルがメーカーから市販されており、900°C 程度までの温度でなら X 線回折 (バルク、表面) の測定を行うことが、比較的容易に行えるようになっていきます。

こうした表面現象の研究の際には、表面の温度の測定が問題となります。表面回折法では、表層の数原子層の試料表面内方向の結晶構造が測定されます。試料を保持しているホルダー内部に挿入した熱電対と、試料表面にスポット溶接した熱電対の温度差は、事前にダミー試料で測定して補正しました。しかし、スポット溶接した熱電対は、試料表面から一定の深さ (少なくとも数 10  $\mu\text{m}$ ) の領域の温度の平均です。今回は金属なのでそんなに大きな熱勾配があるとは考えられませんが、それでも真空もしくはガス雰囲気に晒された試料表面の数原子層の温度の測定は大きな課題です。

## 5.2 ガス中での平衡観察：バルク金属、ガス or 真空中、1000~1500°C

本節ではバルク試料を高温に加熱した一定の条件下に保ち、その平衡状態を測定する研究例を紹介します。温度やガス雰囲気を定めることは無いので、一定の雰囲気下で安定した高温を達成できるかどうかポイントになります。

最初は、金属ハフニウムを高温・水素中に保持して水素

を吸蔵した際に、ハフニウム金属の結晶格子がどのように変化するかを調べた実験例<sup>7)</sup>を紹介します。高温で水素を吸蔵した状態で室温に冷却すると水素化物が生成して試料が脆性破壊するため、高温でのその場観察が必須となります。

最初は 5.1 節のようにベリリウム窓をもったチャンバーを用いれば良いと考えましたが、ベリリウムをステンレス (容器) に銀ろう溶接するのは独自の技術が必要であり、研究に取り組んだ当時 (私が修士の学生、1985 年) には、世界で 2 社しかできませんでした。そのため、ベリリウム窓付フランジといった定型部品を使って大型のチャンバーを製作するしかありませんでした。しかし、水素の吸収量の定量精度を上げるにはできる限りチャンバーの dead volume を小さくする必要があり、小型のチャンバーをなんとか自作しました (Fig. 3)<sup>7)</sup>。工夫したポイントは、チャンバーをできるだけ小型化するために、窓は ICF フランジでは無く自作の方法でシールすることにしました。具体的には、円筒形のアルミナ製チャンバー (外径 10 cm) に、ステンレス製の窓枠を用いて、アルミホイル (窓) と金ワイヤーをできるだけ均一にチャンバー外壁に押しつけてシールするという方法です (Fig. 3(a))。ICF のそのようにネジを締めつけると銅のガスケットが上手につぶれてシールするという仕組みではなく、自分のネジの締め付け方だけで圧力を印加して締め付ける方式ですので、何度も試行してやっと気密性の高いチャンバー窓を取り付けることができるようになりました。ちなみに、市販されている工業用アルミホイルには全くピンホールが無く、超高真空～大気圧の窓として用いることが可能であることを知った際には、日本の工業技術レベルの高さに驚きました。

加熱は、セラミックヒーターを用いました。これは、金属ヒーターをセラミックで覆ったものであり、高温になっても試料と反応することのない優れたものです。このヒーター上に試料を固定し、X 線を照射できるような試

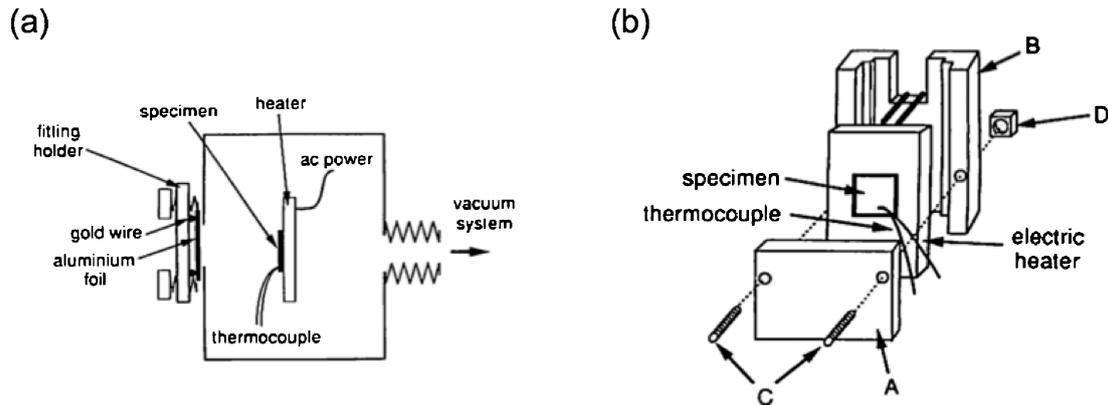


Fig. 3 水素雰囲気中の加熱装置<sup>7)</sup>: (a) 加熱チャンバーの概要, (b) 試料周囲の詳細

料ホルダーをアルミナ系のセラミックスを加工して作製しました。ヒーターからの抜熱を避けるため、できるだけヒーターとホルダーの接触面積が小さくなるように形状を工夫しました (Fig. 3(b))。

真空中では目的とする  $T=1000\text{ K}$  以上に容易に加熱可能でしたが、数 Torr 以上の水素を導入すると直ぐにその熱伝導のために、チャンバー全体が加熱され、ヒーターの能力上限になってしまう問題に直面しました。本来ならば、事前に熱計算等をして見積もれば良かったのですが、急遽、窓枠周りに水冷の機能をつけてなんとかしのぎました。

水素ガスと金属ヒーターが直接接触れないため、ヒーターの劣化はほとんどありませんでした。しかし、何回も実験を重ねると、ヒーターに電流を流すリード線の根元が脆くなって、時として破損することが分かりました。メーカーに尋ねると銀ろう溶接をしているだけで、上限ギリギリの大電流で長時間使用すると、電流と応力によるマイグレーションの現象も手伝って溶接部の寿命が大幅に低下するとこのことでした。高温実験では、単に温度が上昇するヒーター部分だけでなく、総合的な知識と装置設計が必要になるという当たり前のことを思い知らされました。

次は、金属間化合物 (Ti-Al 系, Nb-Al 系) を高真空に保持して  $1000\sim 1500^\circ\text{C}$  の温度域での平衡状態を調べようという実験です<sup>8-10)</sup>。通産省 (当時) の国プロに参加し、装置製作にそれなりの予算を獲得できたので、ベリリウム窓をもった本格的な高温チャンバーを作製しました (Fig. 4)。

試料を加熱する円筒チャンバーには、 $180^\circ$  程度ぐりとカバーするベリリウム窓を配置しました。その直上に、バタフライバルブを介してターボ分子ポンプ (TMP) を設置して (超) 高真空にするという、ある意味、力わざ的な設計になっています (Fig. 4(a))。回転陽極式の X 線源を用いたので、X 線の入射角度を変えるためには試料を回転する必要があります。そこで、加熱チャンバーと

TMP 全体をゴニオメーターで回転させるという大胆な設計です。

X 線回折の測定は、角度分散型光学系とエネルギー分散型の両方の光学系 (Fig. 1) での測定が可能で、目的に応じて使い分けました。酸化反応を観察する等、構造の経時変化を高温その場観察する場合には半導体検出器 (SSD: solid state detector) を用いたエネルギー分散型で測定しました。計測時間が短く ( $\sim$ 分)、広い波数 (角度分散型の回折角度に相当) の情報が同時に測定可能です。結晶構造の解析精度をあげるためには、角度分散型で測定しました。SSD をスキャンさせる (Fig. 4(b))、もしくは位置敏感型の一次元検出器 (PSPC: Position Sensitive Proportional Counter) を用いて測定する (Fig. 4(c)) ことにより、十分な角度分解能 ( $2\theta < 0.01^\circ$ ) で測定が可能になりました<sup>8)</sup>。

試料の加熱は、タングステン板 ( $0.1\sim 0.2\text{ mm}$  程度) を加工した板状ヒーターに通電し、ジュール熱により加熱しました (Fig. 5)。加熱に伴うヒーター自身の熱膨張によりヒーターが反ったり曲がったりするのを防ぐため、ヒーターを挟みこんで固定してかつ通電する電極のひとつは長手方向にスライドして歪みを緩和するようになっています。これにより  $1500^\circ\text{C}$  までの温度域 (がんばれば  $2000^\circ\text{C}$  近くまで可能) で、X 線の試料への照射位置が大きくずれることなく測定が可能になりました。

ヒーターの中央部に試料を設置するのですが、試料の背面から加熱するため、X 線の照射される表面の温度が低下することが懸念されます。そこで、試料上面にワイヤー状の前面ヒーターを配置することで、表面温度の低下の低減と試料内の温度均一性の向上を行いました。ワイヤー径は  $1\text{ mm}$  程度であり X 線の照射を遮ったり、散乱 X 線による影響が最小限になっています。これにより試料内の温度の均一性も数  $^\circ\text{C}$  内に抑えることができました。ただし、それでも、ヒーター温度と試料上面の温度差はあるので、(a) 事前に同条件で加熱する実験をして補正する、もしくは、(b) 試料表面に直接熱電対を取り付け実験する、等

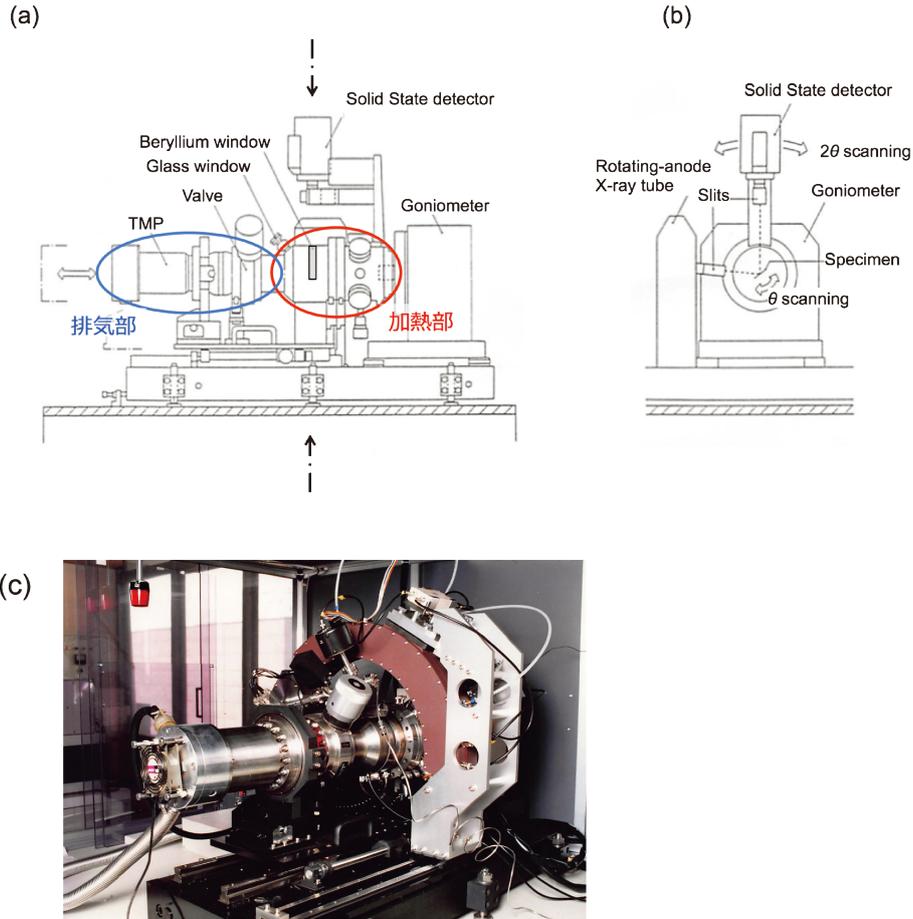


Fig. 4 (Color online) 超高温の *in situ* 観察用 X 線回折計<sup>8-10)</sup> : (a)側面図, (b)4-a にて矢印で示された方向の断面図, (c)PSPC 検出器 (茶色部分) を搭載した計測システムの写真

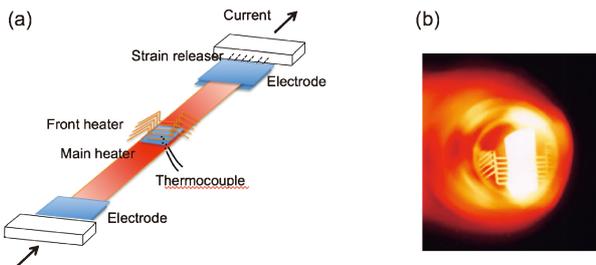


Fig. 5 (Color online) ジュール加熱を利用した加熱装置 : (a) 試料周囲の詳細, (b) 加熱中の写真

の方法を組み合わせることで実験を行うことが重要になります。  
 金属系の材料を1000℃超の高温で加熱する際にはさらに、留意すべき点があります。(特に真空中で) 高温に加熱する場合で、構成元素によって平衡蒸気圧が大きく異なるようなケースでは、表面の組成が、バルク試料と異なることがあります (例えば TiAl では Al の濃度が低下)。また、加熱に伴い、試料の再結晶や粒成長などの現象で、結晶粒径が大きくなる場合があります。その場合には、Debye-Scherrer ring が不連続になることもありますの

で、測定や解析に留意が必要になります。(この解決法のひとつが二次元検出器を用いることです。5.3節、焼結反応の例参照)

もうひとつ留意すべき点としてヒーターと試料の反応があります。このような板状ヒーターでの加熱では、高い加熱温度を得るためには試料とヒーターが接触していることが必要となります。そうすると (特に金属系) 試料とヒーターとの反応が深刻になります。少しでも反応を抑制するために、金属酸化物の粉をヒーターと試料の間にわずかに塗布するなどの裏技 (DTA 等の熱分析では良く行われる) もあります。また、測定する表面まで影響を与えない時間内で測定するから気にしない、と考えるのもあります。

1000℃以下の温度域では、こうした、試料の反応 (組成変化、粒成長、ヒーターとの反応) 等の問題が発生することは少ないので、板状ヒーターを用いたジュール加熱法は比較的簡単な装置で加熱できる方法です。その意味で、まず高温での加熱実験を試してみようと言う場合に適しており、様々な光学系や材料への展開が可能で (例えば、亜鉛メッキの合金化反応観察<sup>11)</sup>)。

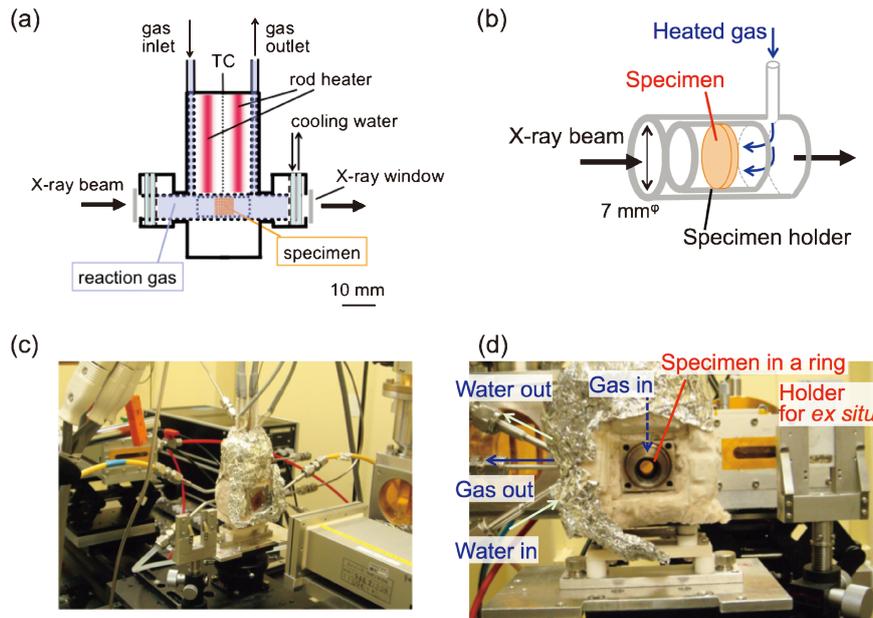


Fig. 6 (Color online) 高温の *in situ* XAFS 用チャンパー<sup>12,15,16</sup> : (a)チャンパーの概要, (b)試料周囲の詳細, (c)チャンパーの実物写真, (d)試料周囲の写真 (X線窓を外した状態)

### 5.3 ガス中でダイナミック観察：酸化物（融体～固体）、大気中、分単位、1500°C

5.2節では、一定の雰囲気下で安定した高温を実現して平衡状態を観察する例を紹介しました。本節では、温度やガス雰囲気を変えて、構造の時系列変化を高温その場観察した例を紹介します。

最初は、Sr-Fe-O 系酸化物に Pd を担持した触媒 (Pd/Sr-Fe-O) を  $T=673\text{ K}$  に保ち、ガス雰囲気を還元⇄酸化と切り替えた際にどのような構造変化が生じるかをその場観察した研究例です<sup>12</sup>。材料中の特定の元素 (Pd) の構造を調べるために、今回は D-XAFS 法<sup>13,14</sup> を用いました (Fig. 6)。そのための高温 XAFS チャンパーを作製しました<sup>15</sup>。もちろんこの高温 XAFS セルは、通常の XAFS 法 (透過法)<sup>16</sup> の測定に広く用いることができます。

透過法での XAFS 測定なので、入射および透過 X 線のための窓は、カプトン製の数 mm $\phi$  程度の大きさです。ヒーターは耐熱性金属 (インコロイ<sup>®</sup>) 製のロッド内に、発熱ヒーターと高密度の絶縁封入材 (MgO) を詰め込んだロッドカートリッジヒーターを用いました。このヒーターを試料上部に配置して、熱伝導で試料を加熱するとともに、導入するガスを余熱します (Fig. 6(a))。チャンパー全体は架台から熱的に浮いた状態、即ち、できるだけ細いネジで架台に設置し、チャンパーと架台の間に熱輻射の遮蔽のためのアルミ板を何枚か間隔を開けて配置しています。

試料は、専用の錠剤成形器を用いて、試料ホルダー (ステンレス製の管) 内に、触媒と BN の混合粉が所定の厚さ (1 mm 程度) のペレット状で自立するようにして準備しました (Fig. 6(b))。この試料 (ホルダー) を高温 XAFS

チャンパー内に設置し、ガスを流して実験を行いました。こうした実験では、実験条件で試料と BN が反応しないこと、ペレット内のガス分圧差が測定結果に影響を与えないこと、に留意する必要があります。反応後の試料を電子顕微鏡で観察するなどして影響がないことを事前に確認したうえで実験しました。その結果、ガス雰囲気を還元⇄酸化と切り替えることにより、Pd の価数や、Sr-Fe-O 系酸化物の酸素欠陥が変化することがサブ秒の時間分解能で観察することができました。

高温 XAFS 測定を行うには、試料の均一性や厚さを制御してより綺麗な XAFS スペクトルを得ることに重点をおいた方式 (Fig. 6) と、試料の反応条件に重点を置いた方式 (Stanford Synchrotron Radiation Lightsource: SSRL 等ではこちらが多い) (Fig. 7) があります。後者では、ガラスキャピラリー内に試料を分散配置 (例えば酸化物ファイバーにまぶして、ガスで移動しないように同じく酸化物ファイバーで栓をする) したものを、箱形の断熱材の中でヒーターで加熱して実験します。試料の均一性や厚さは制御できない (できたところまかせ) のでスペクトルの質は良くありませんが、ガラスを用いるため余計な反応を回避できます。XAFS 測定と同時に、反応ガスの分析を行う場合 (operando 計測) 等には、こちらの方式が用いられることが多いようです。

次に、X線回折法による高温その場ダイナミクス観察の例として、Fe-Ca-O 系酸化物の焼結反応の観察<sup>17</sup>を紹介합니다。Fe-Ca-O 系酸化物の高温融体を冷却していくと様々な相変態を経て固体酸化物が形成されます。その酸

化物の構成相や微細組織は、冷却速度によって大きく異なり、それがマクロ物性に影響を与えます。最終的に得られる試料から高温での状態をある程度推測できますが、実プロセスに資する熱処理条件を具体的に提案するためには、より詳細かつ定量的な観察が必要になります。そこで、実プロセスを模擬した冷却速度で酸化物融体を冷却しながらその構造変化をX線回折で測定するための高温チャンパーを作製しました<sup>17,18)</sup>。今回は、酸化物融体が試料ですので、(a) 試料をできるだけ水平に近い状態に保てること、(b) 試料を1500°Cまで加熱可能であること、(c) 二次元検出器を用いた測定が可能であること、の条件を満たすように考慮しました。二次元検出器を用いたのは、検出器の

スキャン無しに高速で測定するとともに、Debye-Scherrer ring が不連続になった場合でも測定ができるようにと考えたからです。融体からの固相の析出では、析出粒子が配向したり、析出相の結晶粒が大きかったりすることが多く、Debye-Scherrer ring が不連続になっても構造評価が可能であることが求められます<sup>18)</sup>。

5.2節では、金属間化合物を金属ヒーターで加熱してX線回折測定を実施した例を紹介しました。今回は一定量の試料が高温で融体となるために、金属ヒーターからこぼれ落ちる可能性が大了。そこで、今回は、試料全体を円筒形のヒーターの中に入れて、まるごと加熱する方式を用いました (Fig. 8)。金属ヒーターの場合と同様に、試料を背面と前面からPtのワイヤーヒーターで加熱する方式です (Fig. 8(b))。試料の温度の均一性を担保するため、試料とヒーターは多孔質のアルミナの断熱カバーで覆っています。ただしX線の入射線と回折線部分はくり抜いています。

X線回折の測定精度をあげるため、角度分散型の光学系を用い、二次元検出器を試料の周りにスキャンさせます。そのため円筒チャンパーには、180°程度ぐるとカバーするベリリウム窓を配置しました。ベリリウム窓とチャンパーは銀ろうの代わりに接着剤で固定し、温度があがらないようチャンパーの窓部付近を冷却しています。さらに、ヒーターからの輻射によりベリリウム窓の温度が上昇しないように、多孔質のアルミナの断熱カバーをくり抜き、その部分をニッケル箔で覆っています (Cu線源を用いる場合にはK $\beta$ フィルターの兼用にもなります)。

この高温チャンパーでは、試料ホルダーの材質を酸化物

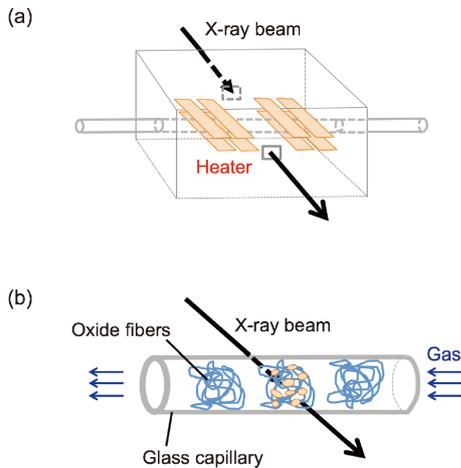


Fig. 7 (Color online) 別タイプの高温 *in situ* XAFS 用チャンパー: (a) チャンパーの概要, (b) 試料周囲の詳細

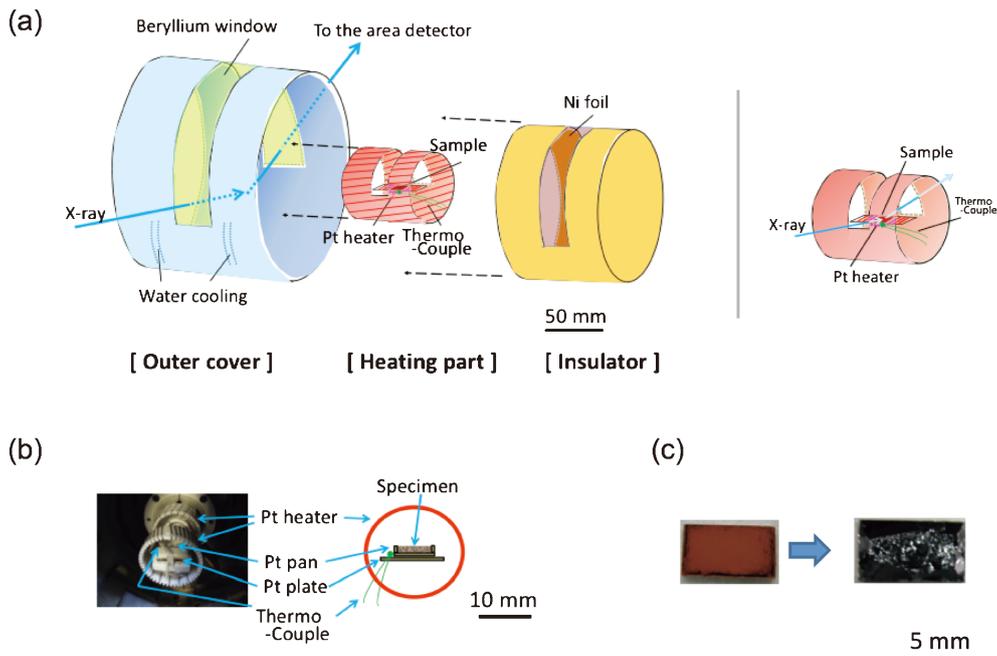


Fig. 8 (Color online) 高温ガス雰囲気中の *in situ* 観察用 X 線回折計<sup>17)</sup>: (a) 加熱チャンパーの概要, (b) 試料周囲の写真, (c) 試料 (Fe-Ca-O 粉末) の加熱前 (左) と後 (右)

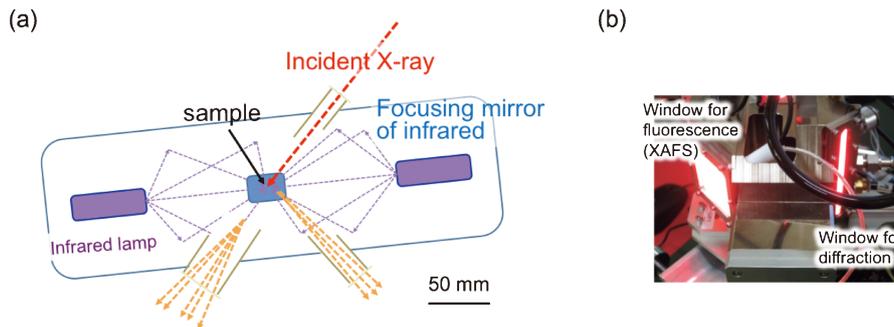


Fig. 9 (Color online) 高温の XAFS/XRD による *in situ* 観察用チャンバー<sup>19-21)</sup>: (a) 加熱チャンバーの概要, (b) 加熱中の写真

や金属の中で色々と検討しました。最終的には、Fe-Ca-O 系酸化物の融体との反応が最も少なく、加工が容易な Pt 製のボート型試料ホルダーを用いることにしました。さらに高温で融体になった際に表面張力で試料が試料ホルダーの片隅に偏ってしまわないような工夫をしています。Fig. 8(c) は実験前後の試料の様子ですが、試料が昇温時に溶解し、降温時に凝固・析出しても、試料の位置は変わらなかったことがわかります。(X 線回折図形の強度も昇降温の途中で大きく変わることはありませんでした。)

最後に、もっと高速での昇降温を行いながら、X 線回折と XAFS 法を同時に加熱するための反応セルも開発しています。高速での昇降温を行うために、加熱方法として、赤外炉 (イメージ炉) を用いています。今までの経験からできるだけ小型に作るのが、使い勝手が良いことがわかっているので、性能が上昇した赤外炉を用いて、手軽に BL に取り外しできるレベル (重量約 8 kg) のセルができました (Fig. 9)<sup>19-21)</sup>。

赤外炉 (イメージ炉) を用いているので、常用として数分で 1500°C 程度まで加熱が可能です。また試料のみが加熱されるので、短時間で冷却可能です。そこで、昇降温 - 例えば室温 ⇄ 1500°C - の熱サイクルを繰り返し、その間の構造変化を XAFS と X 線回折の両方で観察することができます。

雰囲気ガスは、(熱電対の寿命を考えなければ) 比較的自由に選択できますが、試料のみが高温になり雰囲気ガスの温度は低いことに留意する必要があります。また、X 線回折用の窓は大きさが限られているので、角度分散型の測定ではその測定角度の範囲は制約があります。未知の構造決定では無く、既知の構造の変化を観察するという目的のための設計で、耐熱セラミックコーティングの評価に活用しています<sup>22,23)</sup>。

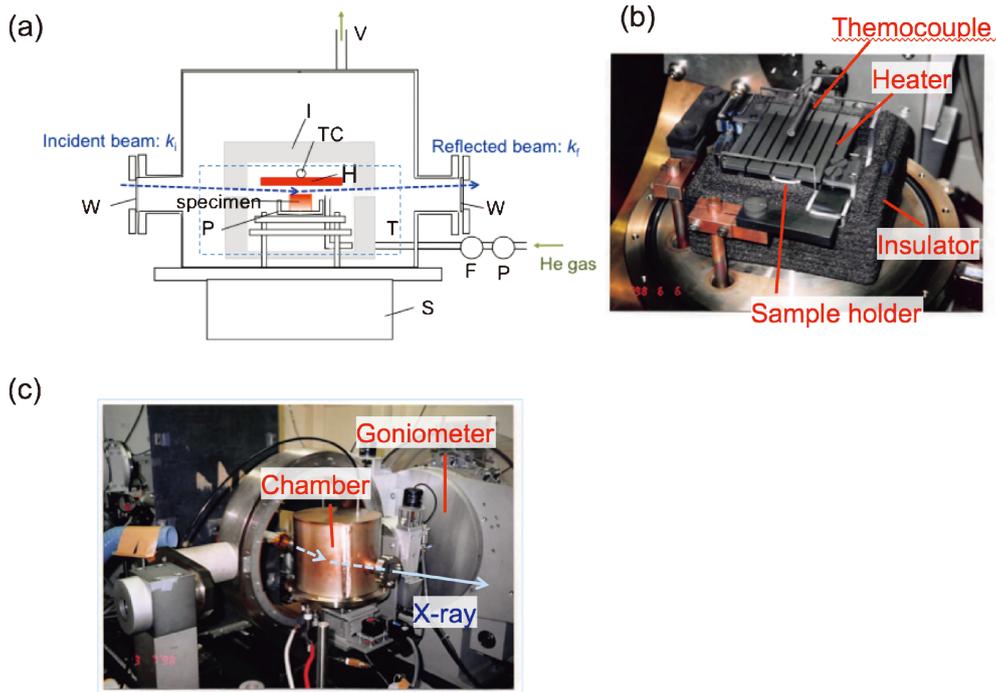
#### 5.4 その他の加熱方法: ガス中での反射率測定, レーザー加熱

最後に測定法がやや変わり種の高温その場観察を紹介します。こんなこともできるのだと思って読んで下さい。

X 線回折や XAFS 法とは別の測定例として、高温での反射率測定の例を紹介します。真空中で数 100°C で加熱しての測定は、5.1 節と同様の方法で行われていますが、ガス雰囲気中で 1500°C までの高温で加熱しての測定はあまり報告がありません。シリコン (Si) は  $T_m = 1683$  K で溶解して、固体よりも密度が 10% 大きな融液になります。固体表面でもバルクの  $T_m$  と同じ温度で溶解するのかどうかを調べるために、X 線反射率を用いた測定に取り組みました<sup>24-26)</sup>。工業的なシリコンの単結晶成長法に関連する情報が得られることを期待して、シリコン単結晶の引き上げの工業的プロセスと同様にヘリウムガス雰囲気での加熱を行うことにしました。真空中での加熱では、真空による蒸発等の影響によりシリコン表面の状態が変化する可能性があることもヘリウムガス雰囲気を選択した理由の一つです。

反射率の測定では臨界角度近傍 (1 deg. 以下) で X 線を試料に入射させるため、面積の大きな試料が必要になります。そこで、 $20 \times 20 \times 15$  mm<sup>3</sup> のシリコン試料の加熱が可能であるように、間接加熱タイプの炉で加熱するチャンバーを製作しました (Fig. 10)。実験しながら加熱ヒーター形状を最適化する必要があったため、加工が容易なカーボン製のヒーターを用いて試料直上から加熱するようにしました (Fig. 10(b))。試料が溶解する可能性があるため、カーボンとの反応性が低い BN 製の皿を試料ホルダーとして用いています。1500°C まで加熱するために、試料とヒーター全体を多孔質のカーボン製の断熱カバーで覆っています。しかしヘリウムの熱伝導率は高く、(写真 (c) のチャンバー外壁が変色していることからわかるように) 実験中はチャンバーの外壁が相当熱くなり、ゴニオメーターに悪影響を与えないかヒヤヒヤしながら実験しました (Fig. 10(c))。試料温度は試料ホルダー下部に取り付けた熱電対で計測しました。今回は、断熱カバーでヒーターと試料全体が覆われており、かつ測定する表面側から加熱しているため、5.1 節で議論した表面温度の問題は比較的回避できたと考えています。

今回は、反射率だけの測定のため、X 線窓は比較的小



**Fig. 10** (Color online) 高温ガス雰囲気中の X 線反射率測定による *in situ* 観察用チャンバー<sup>24-26)</sup>: (a) 加熱チャンバーの概要, (b) 試料周囲の写真, (c) ゴニオメーターに加熱システムをマウントした様子。図(a)の略語説明, H: 炭化ケイ素コートしたカーボンヒーター, TC: 熱電対, W: カーボンプレート (X線窓), P: 窒化ホウ素プレート, T: ガス導入用アルミナチューブ, V: ポンプライン, F: フローメータ, P: 圧力計, S: 高さ調整ステージ

さくて良いです。そこで、X線の透過窓もカーボン板を用いました。ベリリウムに較べて安価で容易に加工できるので、今回のようにヘリウム（不活性ガス）雰囲気中では便利に使うことができます。

さらに今回は、プロセスを意識してヘリウムガス雰囲気を用いましたが、材料系によっては、ポンプを含めた超高真空の装置で達成する酸素ポテンシャルと、不活性ガスの置換とフローで達成できる酸素ポテンシャルは、現実的には同等となるケースも多いです。このような場合には、酸素ポテンシャルを下げた状態で高温その場観察を行う実験方法として、真空の代わりに不活性ガス雰囲気フローを使うというのも実験装置を簡略にするひとつの方法です。

全く別の加熱方法として、レーザー照射による加熱があります。パルスレーザーの照射を放射光のバンチと同期させて、D-XAFSやX線回折を測定することにより、レーザー照射による材料の構造変化を観察する研究<sup>27)</sup>を進めています。現在、そのシステムを発展させて、CWレーザーを使って試料の温度を急加熱、冷却、することにより、そこでの構造変化をD-XAFSで観察する研究に取り組んでいます。XAFS測定を行うために試料は金属箔（厚さ数 $\mu\text{m}$ ）を用いており熱容量は小さいのでCWレーザー出力10-20 Wで1300 $^{\circ}\text{C}$ 程度まで数10 msecでの急加熱が可能です。放射光と同期させてCWレーザーを照射

することにより、急加熱および冷却中の構造変化を観察可能です。

CWレーザーでの加熱での課題は、高速での試料の測温方法です。現在、発光分光により計測するシステムの開発に取り組んでおり、比較的簡単なシステムで一定範囲の誤差であればミリ秒以下の時間分解能で温度変化を観察可能です。

## 6. おわりに

本稿では、X線もしくは放射光を用いて試料を高温でその場 (*in situ*) 観察する場合の実験手法に限定して、実際の加熱方法や加熱チャンバーについて紹介しました。繰り返し述べたように、測定したい現象や材料系毎に最適な加熱方法は異なるので、それぞれの研究室で日々開発され使い込まれた装置を用いて実験することが多く、自ら加熱チャンバーを設計・製作する場合は少ないかもしれませんが。さらに、最近では、加熱チャンバーを市販するメーカーもあり、洗練された実験装置が容易に入手・利用できるようになってきました。ただ、こうした既存の装置を使う上でも、その加熱実験での留意点を押さえておくことが重要なのは言うまでもありません。そのために、本稿で紹介したような、手作りで泥臭い装置製作の例や失敗談が少しでもお役に立てれば幸いです。

## 謝辞

ここで紹介した内容は、引用した原著論文の共著者をはじめとした多くの共同研究者と一緒に進めたものです。一緒に試行錯誤しながら高温での観察技術の研究開発に付き合ったださった皆様に改めて感謝申し上げます。特に、京都大学・端野朝康名誉教授の研究室、新日本製鐵(株) (現、日本製鐵(株))の先端技術研究所、現所属の関係者の皆様からは多大な支援・協力を頂きました。また、多大な技術的サポートを頂いた方々、特に、5.2節 (Fig. 4) の高温チャンバーの設計を一緒に行ったりガク・阿久津修氏(故人)、5.3節 (Fig. 9) の高温チャンバーの設計・製作の支援を頂いた米倉製作所・浅原大司氏、5.4節 (Fig. 10) の高温チャンバーの設計・製作から実験までお手伝い頂いた坂内典典氏、に深く感謝致します。

## 参考文献

- 1) 栗野満, 川久保達之, 中川康昭, 沢田正三, 吉田育之, 平井忠正, 犬塚英夫, 近藤正之, 岡田利弘: 温度と熱 (共立出版, 1970).
- 2) 栗野満: 高温・熱技術 (東京大学出版会, 1977).
- 3) H. Dosch, *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces*, Vol. 126 (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1992).
- 4) M. Kimura, J. B. Cohen, S. Chandavarkar and K. Liang: *Physica B* **221**, 101 (1996).
- 5) M. Kimura, J. B. Cohen and K. Liang: *J. Mater. Res.* **12**, 75 (1997).
- 6) I. Robinson: *Elsevier Science Publishers BV* **3**, 221 (1991).
- 7) M. Kimura, S. Naito, M. Mabuchi and T. Hashino: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 2221 (1992).
- 8) 木村正雄: 理学電機ジャーナル **23**, 45 (1992).
- 9) K. Hashimoto, M. Kimura and Y. Mizuhara: *Intermetallics* **6**, 667 (1998).
- 10) M. Kimura and K. Hashimoto: *J. Phase Equilibria* **20**, 224 (1999).
- 11) M. Kimura, M. Imafuku, M. Kurosaki and S. Fujii: *J. Synchrotron Rad.* **5**, 983 (1998).
- 12) M. Kimura, Y. Niwa, K. Uemura, T. Nagai, Y. Inada and M. Nomura: *Materials Transactions* **54**, 246 (2013).
- 13) T. Matsushita and R. P. Phizackerley: *Jpn. J. App. Phys.* **20**, 2223 (1981).
- 14) Y. Inada, A. Suzuki, Y. Niwa and M. Nomura: *AIP Conference Proceedings* **879**, 1230 (2007).
- 15) M. Kimura, K. Uemura, T. Nagai, Y. Niwa, Y. Inada and M. Nomura: *Journal of Physics: Conference Series* **190**, 012163 (2009).
- 16) M. Kimura, Y. Uemura, T. Takayama, R. Murao, K. Asakura and M. Nomura: *Journal of Physics: Conference Series* **430**, 012074 (2013).
- 17) M. Kimura and R. Murao: *ISIJ International* **53**, 2047 (2013).
- 18) 木村正雄, 高山透: 特許5381925 (2013).
- 19) 君島堅一, 木村正雄, 浅原大司, 大西康弘: 特開2019-90672 (2019).
- 20) K. Kimijima, T. Watanabe, Y. Takeichi, Y. Niwa and M. Kimura: *Radiation Physics and Chemistry*, 108153 (2019). doi: 10.1016/j.radphyschem.2019.02.012
- 21) M. Kimura, Y. Takeichi, T. Watanabe, Y. Niwa and K. Kimijima: *The Chemical Record* **19**, 1462 (2019).
- 22) M. Kimura: *Synchrotron Radiation News* **30**, 23 (2017).
- 23) <http://sip-sm4i.kek.jp/>
- 24) 木村正雄, 碓敦: 特開2000-266698 (2000).
- 25) M. Kimura and A. Ikari: *J. Appl. Phys.* **89**, 2138 (2001).
- 26) 木村正雄, 碓敦: X線分析の最前線 **37**, 97 (2002).
- 27) Y. Niwa, T. Sato, K. Ichiyangi, K. Takahashi and M. Kimura: *High Pressure Research* **36**, 471 (2016).