



AichiSR

## 光ビームプラットフォーム XAFS ラウンドロビン実験(2020a)

神岡 武文<sup>1</sup>, 廣友 稔樹<sup>2</sup>, 福岡 修<sup>1</sup>, 瀬戸山 寛之<sup>3</sup>, 上原 康<sup>1</sup>

<sup>1</sup>あいちシンクロトロン光センター, <sup>2</sup>スプリングエイトサービス, <sup>3</sup>九州シンクロトロン光研究センター

キーワード：XAFS, 蛍光法, 光ビームプラットフォーム, オーストラリア赤鉄鉱, 遷移金属

### 1. 背景と研究目的

光ビームプラットフォーム事業の XAFS ラウンドロビン実験では、昨年度から現場で実際に評価される材料（実材料）を対象にした測定を進めている<sup>(1)</sup>。いわゆる標準試料が単一元素或いは単純酸化物であるのに対し、実材料中における測定対象元素は絶対量や含有形態のバラエティに富み、XAFS 測定においては測定条件の最適化が良好なデータを得るための鍵となる。今回、軟 X 線 XAFS ラウンドロビン用として各施設に配布された赤鉄鉱について、微量に含まれる遷移金属元素の K 吸収端の評価を行った。

### 2. 実験内容

測定した試料は、日本鉄鋼連盟が頒布している認証標準物質「オーストラリア赤鉄鉱 JSS806-1」である。同試料の 12 分析機関による組成分析値を Table 1 に示す。本実験では、試料粉末のみを圧縮成形したペレットと Fe の透過測定用に BN で希釈したペレットの 2 個を準備し、Ti~Zn の K 吸収端を BL5S1 において測定した。分光結晶は Si(111) で、後置ミラーへの入射角調整により高次光を除去、Fe は透過法で、他の元素は少量であることから 7 素子 SDD を用いた蛍光法で測定を行った。エネルギー較正は、鉄箔を用いて Fe K 吸収端で行った。また、ビームラインにて使用している各元素の参照試料も透過法により測定を行った。実験総時間の都合上、蛍光法測定は 1 sec/各点で、透過法測定はクイックスキャン (10 msec/各点) で行った。

Table 1 Certificate for analyses on “Australian Hematite, JSS806-1”.

Element	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca
Mass fraction (%)	0.0115 (115 ppm)	0.034 (340 ppm)	0.96	1.55	0.083 (830 ppm)	0.019 (190 ppm)	0.0091 (91 ppm)	0.0197 (197 ppm)
Element	Ti	V	Cr	Mn	Fe (total)	Ni	Cu	Zn
Mass fraction (%)	0.044 (440 ppm)	0.0018 (18 ppm)	0.0033 (33 ppm)	0.125	62.77	0.0013 (13 ppm)	0.0012 (12 ppm)	0.002 (20 ppm)

### 3. 結果および考察

Fig. 1 に、約 6.5 keV 励起による試料の蛍光 X 線スペクトルを示す。Ti K $\alpha$  (4.5 keV), Cr K $\alpha$  (5.4 keV), Mn K $\alpha$  (5.9 keV) のピークが確認されるが、V K $\alpha$  (4.9 keV) は Ti K $\beta_1$  と 20 eV しか変わらずまた含有量が少ないことから検出できていないと考えられる。

Fig.2, Fig.3, Fig.4 に、JSS806-1 試料の Ti, Cr, Mn の K 吸収端スペクトルを示す。Cr は含有量が少ないためスペクトルの S/N が他の 2 試料に比べて悪いが、大まかな XANES の比較は可能で、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と良い一致を示す。Ti と Mn は XANES 領域だけであれば各点 1 秒測定でも十分な S/N でスペクトルが得られている。Ti 酸化物 TiO<sub>2</sub> には結晶構造が異なる 3 種類 (アナターゼ, ルチル, ブルカイト) が知られているが、Fig.2 に示したように主吸収以降 (約 4980 eV ~ 5000eV) のスペクトル形状がアナターゼとルチル/ブルカイトで大きく異なり、JSS806-1 試料のそれは後者に近い。Mn は 3 価 (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) と 4 価 (MnO<sub>2</sub>) の間に吸収の最大値を示しており、混合酸化状態で存在していると考えられる。

Fig.5 に、透過法による Fe の K 吸収端スペクトルを示す。ビームラインで使用している参照試料 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) とほぼ完全に一致しており、名称通りに試料中の Fe はヘマタイトとして存在していることが確認できた。

Fig.6 に、約 10.7 keV (Zn K-XAFS の測定終了エネルギー) 励起による試料の蛍光 X 線スペクトルを示す。SDD 検出器前に Al 箔 (10 枚=約 0.3mm 厚) フィルタを置くことで Fe の強い蛍光 X 線の減衰を図ったが、効果は薄く、Zn の蛍光 X 線はピークとして確認し辛い。Zn とほぼ同量含有されている Ni や Cu の蛍光 X 線ピークは不検出レベルである。Fig.7 と Fig.8 に、JSS806-1 試料の Zn と Ni の K 吸収端スペクトルをそれぞれ示す。Fig.7 では、ZnO のスペクトルに近い強度増加が認められ、測定時間を増せば S/N が改善された吸収スペクトルが得られるであろうが、Fig.8 の強度変化は吸収係数のエネルギー依存性を反映しているとは言えず、測定時間を長くしても XANES の取得は不可能と考える。

以上、オーストラリア赤鉄鉱に含まれる微量成分の内、主構成元素である Fe より軽い遷移金属元素の XAFS スペクトルは比較的容易に測定できるが、Fe より重い元素については Fe の強い蛍光 X 線のために検出器を試料に近付けられず、十分な信号強度を得ることができなかった。現行よりも高計数率な検出器アンプの導入を計画しており、そのシステム導入後に今回の試料における Ni, Cu, Zn の測定可能性を再検討予定である。

#### 4. 参考文献

- (1) 須田, 他, AichiSR 2019 年度公共等利用成果報告書 (実験番号: 201902040, 201902041, 201906035, 201906036) .

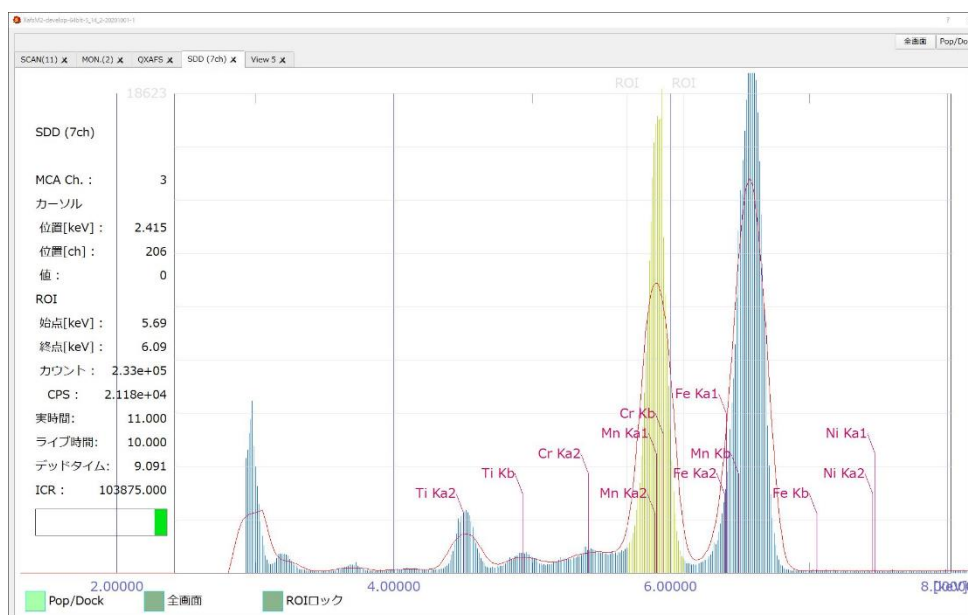


Fig.1 XRF spectrum of JSS806-1 excited at 6.5 keV.

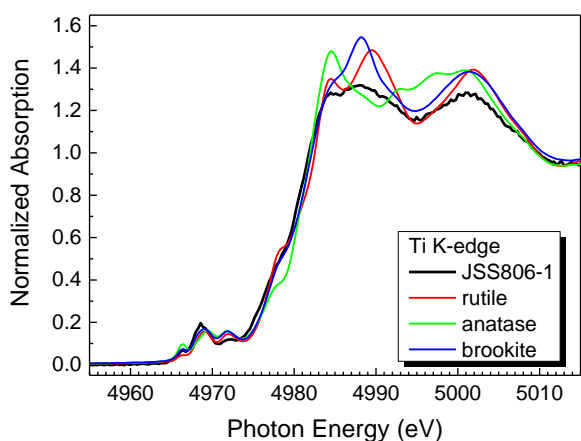


Fig.2 Ti K-XANES of JSS806-1 and references.

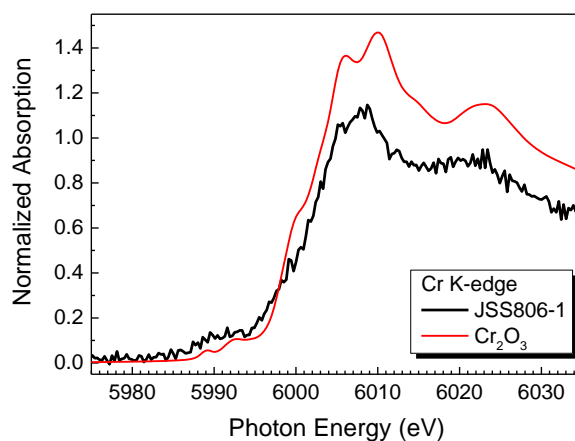


Fig.3 Cr K-XANES of JSS806-1 and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

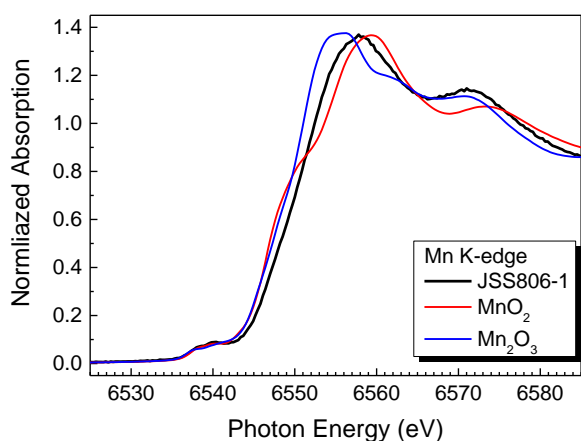


Fig.4 Mn K-XANES of JSS806-1 and references.

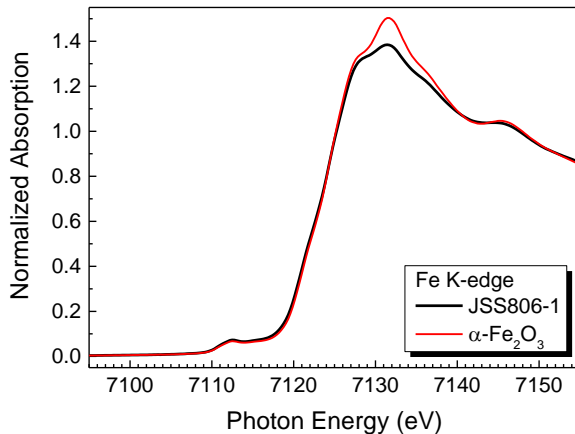


Fig.5 Fe K-XANES of JSS806-1 and α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

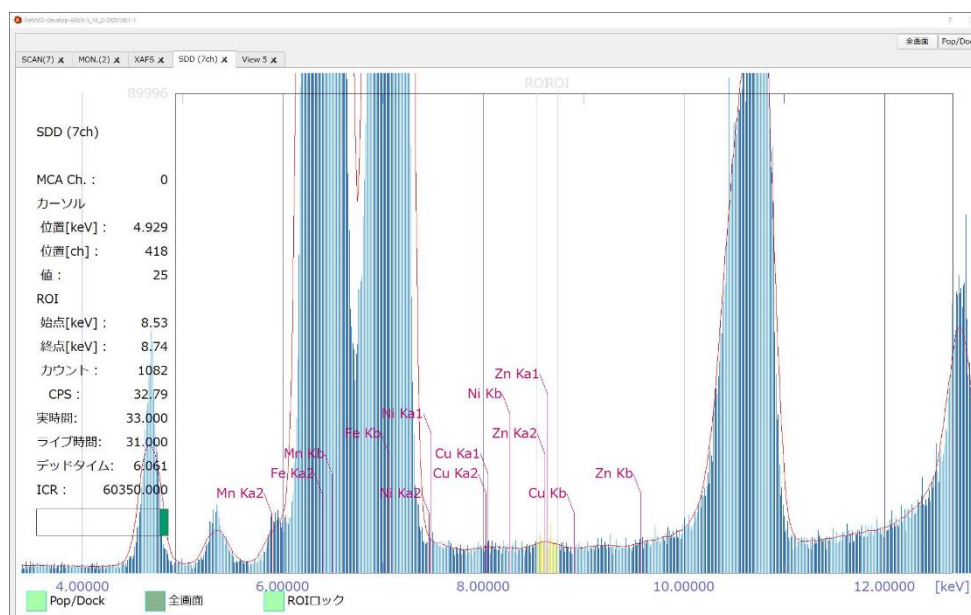


Fig.6 XRF spectrum of JSS806-1 excited at 10.7 keV.

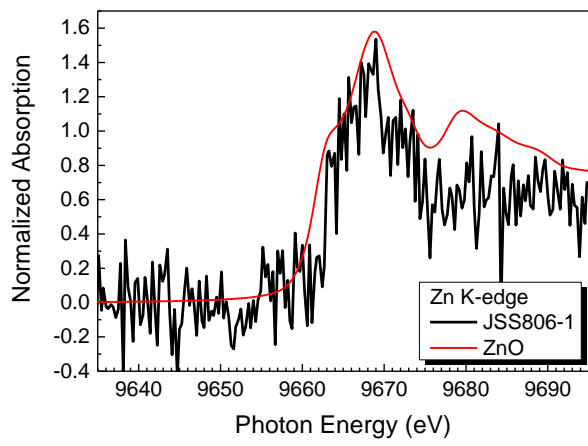


Fig.7 Zn K-XANES of JSS806-1 and ZnO.

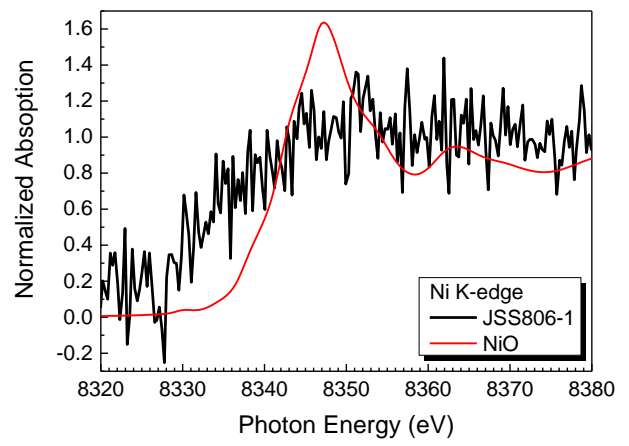


Fig.8 Ni K-XANES of JSS806-1 and NiO.