

# 中性子回折を用いたマイクロ組織評価による日本刀の製作過程の解明

## Elucidation of manufacturing process of Japanese sword by microstructural characterization using neutron diffraction

及川健一<sup>1</sup>、ハルヨ ステファヌス<sup>1</sup>、鬼柳善明<sup>2</sup>、川崎卓郎<sup>1</sup>、森戸茂一<sup>3</sup>、伊藤正和<sup>4</sup>、大庭卓也<sup>3</sup>、ファム ホアン アン<sup>3</sup>、篠原武尚<sup>1</sup>、甲斐哲也<sup>1</sup>

1 原子力機構、2 名古屋大学、3 島根大学、4 和鋼博物館

歴史的な戦闘兵器(特に刀剣)の冶金学は、古代冶金史において最も興味深い話題の一つである。これら兵器は、時代ごとの最高品質の材料と最高レベルの技術を駆使して製造されている。中でも日本刀は、その製造技術と芸術性の両面から、世界中で賞賛されている。日本刀のマイクロ組織や製造過程を科学的に解明しようとする研究について、これまで数多くの報告がなされてきた。それらは主に、機械的に切断した刀の断面の顕微鏡分析及びX線回折を用いて行われた。これら破壊検査は、過去においては可能であったが、日本刀が文化財として貴重なものと世界的に認識された今日では、非破壊検査が強く望まれている。

日本刀のマイクロ組織は主に、刃側は高い硬度のマルテンサイトであり、背面側は比較的低い硬度のフェライトであることが知られている。マイクロ組織のタイプは、同じような位置でも刀ごとに異なり、製造方法の違いによるものと考えられている。今回、30年以上前に光学顕微鏡分析およびXRDを用いて研究された4種の日本刀試料片[1]を用い、中性子回折実験を行った。顕微鏡分析から相分率分布は評価されず、またX線回折は定性的にのみ利用され、格子定数、相分率、構成相の転位密度は評価されなかった。そこで我々は、MLFのTAKUMIを用い、マッピング測定を3つの直交する方向に実施した。マッピング測定におけるゲージボリュームは、 $2 \times 2 \times 2 \text{mm}^3$ とした。

Z-Rietveldを用いた解析により、試料毎に可能な相(フェライト、マルテンサイト、セメントナイトなど)の格子定数、相分率、選択配向のマッピングを行った。当日はこれら解析結果の概略を紹介し、過去の報告と比較を行う。

[1] T. Takahashi et al., Tetsu-to-Hagane 71 (1985) 108-114.

### 謝辞

日本刀試料片は元 財団法人 日本美術刀剣保存協会 たたら課長 鈴木卓夫氏よりご提供頂いた。

# 直方タングステンブロンズ型 $\text{KTaW}_2\text{O}_9$ 系材料の 酸化物イオン伝導と結晶構造

## Oxide-ion Conduction and Crystal Structure of the Tungsten Bronze-Type $\text{KTaW}_2\text{O}_9$ -Based Materials

(東京工業大学) ○若菜翔太・丹羽栄貴・藤井孝太郎・八島正知

本研究では高速スクリーニングが可能な結合原子価法によって、W を含む新規酸化物イオン伝導体の探索を行った。イオン伝導度が報告されていない 170 種類の W を含む複合酸化物について結合原子価法に基づいた酸化物イオンのエネルギー(BVE)を計算して酸化物イオン伝導体の候補材料のスクリーニングを行った。 $\text{KTaW}_2\text{O}_9$  が比較的低い酸化物イオン伝導のエネルギー障壁をもつことがわかったため、 $\text{KTa}_{1-x}\text{W}_{2+x}\text{O}_{9+x/2}$  ( $x = 0, 0.2$ )を固相反応法(1273K, 48h)で作製した。得られた試料の放射光 X 線回折データを PF の BL-4B<sub>2</sub> の多連装 X 線粉末回折計により測定し、Z-Rietveld を用いてリートベルト解析を行った。その結果、 $\text{KTaW}_2\text{O}_9$  及び  $\text{KTa}_{0.8}\text{W}_{2.2}\text{O}_{9.10}$  は直方晶系空間群  $Cmm2$  の  $\text{KNbW}_2\text{O}_9$  型構造を有していることがわかった(図 1)。 $\text{KTaW}_2\text{O}_9$  の格子体積( $V=1075.92(4) \text{ \AA}^3$ )に比べ、 $\text{KTa}_{0.8}\text{W}_{2.2}\text{O}_{9.10}$  の格子体積( $V=1069.39(3) \text{ \AA}^3$ )が小さいことから、 $\text{Ta}^{5+}(0.64 \text{ \AA})$  サイトに  $\text{W}^{6+}(0.60 \text{ \AA})$  が固溶していることが確認された。空气中で  $\text{KTaW}_2\text{O}_9$  と  $\text{KTa}_{0.8}\text{W}_{2.2}\text{O}_{9.10}$  の全電気伝導度を測定した結果、 $\text{KTa}_{0.8}\text{W}_{2.2}\text{O}_{9.10}$  は  $\text{KTaW}_2\text{O}_9$  よりも 873K において 37 倍全電気伝導度が高く、活性化エネルギーは低かった。また、 $\text{KTa}_{0.8}\text{W}_{2.2}\text{O}_{9.10}$  と  $\text{KTaW}_2\text{O}_9$  の輸率はそれぞれ 30%、11%であった。したがって、これらの酸化物はこれまで報告されていない新構造型の酸化物イオン伝導性を含む混合伝導体であることがわかった。

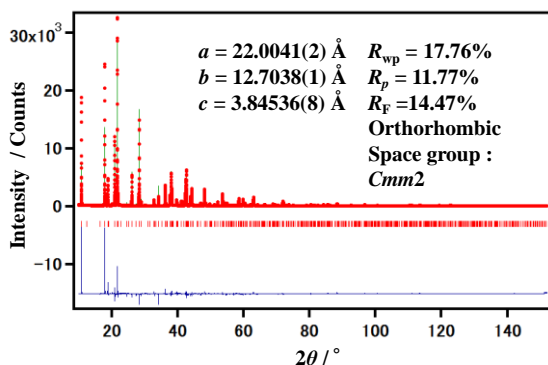


Fig. 1 Rietveld patterns of XRD data of (a)  $\text{KTaW}_2\text{O}_9$  showing the experimental (crosses), calculated (line), and difference (lower line) plots.

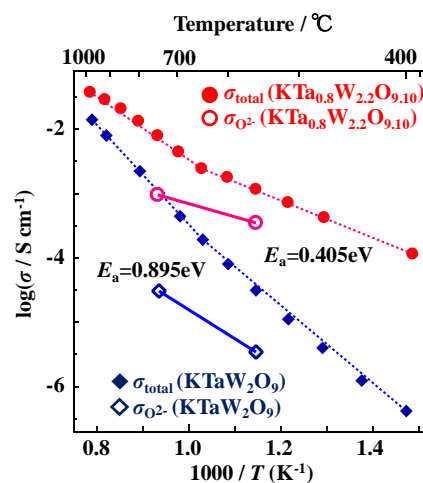


Fig. 2 Arrhenius plots of the total electrical conductivity  $\sigma_{\text{total}}$  (Closed diamonds, Closed circles) and ionic conductivity  $\sigma_{\text{ion}}$  (Open diamonds, Open circles) of  $\text{KTaW}_2\text{O}_9$  and  $\text{KTa}_{0.8}\text{W}_{2.2}\text{O}_{9.10}$ .

# 日本刀の中性子回折マッピングによる組織解析

## Microstructural characterization of a Japanese sword using neutron diffraction

ステファヌスハルヨ<sup>1</sup>、川崎卓郎<sup>1</sup>、篠原武尚<sup>1</sup>、F. Grazzi<sup>2</sup>

1 原子力機構 J-PARC センター、2 Consiglio Nazionale delle Ricerche

日本刀は、世界に誇る洗練された古代技術及び輝かしい芸術としてよく知られている。古代技術と現代工学を融合させ、日本刀の心を現代の産業材料として復元するために、日本刀の製造方法の理解が必要である。この日本刀の微細構造や製造プロセスを科学的に解明しようとする試みは、これまで多く行われてきた。過去の研究では、機械的切断後の刀の断面に対する顕微鏡分析およびX線回折を用いた手法が主流であったが、芸術的価値のある貴重な日本刀を研究対象とするためには非破壊での解析が必須である。本研究では、日本刀の微細構造を定量的に解明するため、中性子回折法を用いた非破壊での測定を行った。本研究の詳細及び結果を報告し、中性子回折の適用可能性について議論する。

供試材は「伯耆國住道祖尾七郎左衛門尉」という慶長時代(約400年前)の刀であった。中性子回折の実験マッピング測定は J-PARC の匠にて実施し、刀を立てて  $2 \times 2 \times H10 \text{ mm}^3$  ゲージ体積で棟から刃に亘って行なった。測定箇所は切先から 40、190、340 及び 490 mm の位置であった。得られた回折パターンをリートベルト法によって構成相の結晶構造、格子定数、体積率等を、CMWP (Convolutional Multiple Whole Profile fitting)法を用いて転位密度、結晶子サイズ等を求めた。

刀の棟側での BCC 組織が刃側では BCT となり、 $c/a$  比が 1.01 程度であった。棟側ではセメントナイト、刃側では残留オーステナイトが検出された。CMWP 解析から得られた転位密度は棟側では小さく刃側では大きくなり、結晶子サイズは棟側では大きく刃側では小さくなった。

# 導電助剤が電極反応に及ぼす効果の XAFS イメージング解析 XAFS Imaging Study for Effect of Conductive Additive on Electrode Reaction

亀山高志、片山真祥、稲田康宏  
立命館大学大学院生命科学研究科

【緒言】リチウムイオン電池の性能を向上する上で、電極反応の空間的な分布を理解することの意義は大きい。この反応分布特性を解析するためには二次元 XAFS イメージングの利用が有効である。本研究では、不均一な電極反応分布を示すことが報告されたリン酸鉄リチウム正極について[1]、導電助剤の質量比が反応分布特性に及ぼす効果を明らかにすることを目的とした。

【実験】正極活物質（リン酸鉄リチウム）、導電助剤、結着剤が質量比で  $(90 - x):x:10$  ( $x = 10, 11, 12, 14$ ) となるように混合した合剤正極と金属リチウム負極を使用し、二次元 XAFS イメージング測定用の電池を作製した。それらの電池の定電流充電過程について、鉄の K 吸収端における二次元 XAFS イメージング測定を、高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリーの BL-7C において行った。

【結果】導電助剤の質量比が 10 wt% である正極と 14 wt% である正極について、理論容量の 10% まで充電した状態における化学状態の二次元マップを図 1 に示した。マップの色は充電の進行度合いを表しており、赤い領域ほど充電が進行している。導電助剤の質量比によって反応の起点における充電の進行度合いや起点の大きさが異なることが明らかとなった。この差異は、合剤内における導電経路の状態が異なることによって生じると考えられ、導電助剤の質量比を上げることで反応分布の不均一さが緩和されることが明らかとなった。

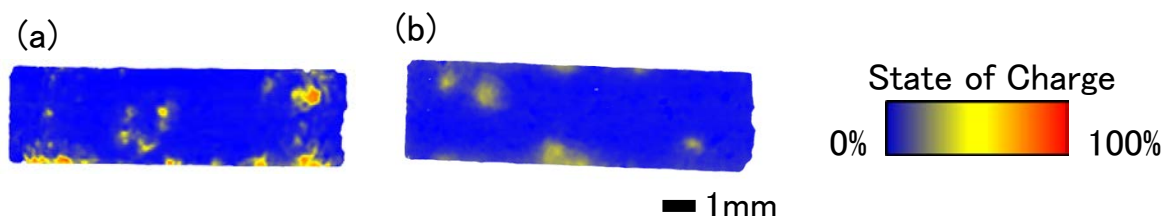


図 1 リン酸鉄リチウム正極の化学状態マップ。(a)のマップは導電助剤を 10 wt%含む正極、(b)のマップは導電助剤を 14 wt%含む正極に対応する。

[1] M. Katayama, K. Sumiwaka, R. Miyahara, H. Yamashige, H. Arai, Y. Uchimoto, T. Ohta, Y. Inada, and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **269**, 994 (2014).

# 変形中の高強度ラースマルテンサイト鋼の転位挙動

## Dislocation behavior in high strength lath martensite steel during deformation

ステファヌスハルヨ<sup>1</sup>、川崎卓郎<sup>1</sup>、相澤一也<sup>1</sup>、友田陽<sup>2</sup>

1 原子力機構 J-PARC センター、2 物材機構

ラースマルテンサイト鋼は高強度の構造材料の一つとして知られている。急冷時のマルテンサイト変態によって導入された高い転位密度や微細組織がラースマルテンサイト鋼の高強度を引き起こしていることが知られているが詳細な変形機構は知られていない。引張試験で得られた応力ひずみ曲線から弾性限が低く、最初の塑性変形では加工硬化が大きいことがわかるが、その加工硬化をもたらす変形機構が知られていない。

本研究ではラースマルテンサイト鋼の変形機構を明らかにするために引張変形中のその場中性子回折実験を J-PARC 匠を用いて行った。変形中に得られた中性子回折パターンから格子応力、転位密度、転位配置等を評価した。電子顕微鏡による組織観察では確認されていない残留オーステナイトが約 3.7% 存在し硬質相を振る舞ったことはわかった。また、塑性変形した状態のマルテンサイト回折ピークから、転位すべりが好ましい軟質ポケットと不利なハードポケットの 2 種類のラースポケットの存在を確認し、2 つのポケット間に応力および転位密度・配置の分布が生じることを明らかにした。ハードポケットはマルテンサイトの強度増加に重要な役割を果たすが、強度増加の原因は転位密度の増加のみでなく転位配列の変化も関係することがわかった。

# Ag 形ゼオライト A 型の XAFS 解析と PL サイト遷移

## XAFS analysis and PL site transition of Ag-type zeolite-A

○米谷陸杜、山内一真、宮永崇史、鈴木裕史

弘前大理工

ゼオライトは 405nm 又は 365nm の光で励起することによって微弱なフォトルミネッセンス(PL)が観測されるが、銀をカチオンとしたゼオライト(Ag 形ゼオライト)を加熱後冷却することによりその強度は数十～数百倍に増強され、この PL 強度は雰囲気と加熱条件に影響される事が確認されているが、詳しい発光のメカニズムは未だに解明されていない[1]。Ag 形ゼオライトを加熱した際に構造内に Ag クラスタが形成されるが、Ag 形ゼオライトに関して Ag-K 端 XAFS 測定を行った結果、加熱後冷却処理することで増大した PL が観測される状態では Ag クラスタの崩壊が示唆された[2]。また、冷却開始直後の PL 強度の時間変化を測定したところ、冷却後約 10 分程度で、PL ピークが約 580nm から 660nm へ遷移することが確認された。そこで今回は、Ag 形ゼオライト A 型と Na 形ゼオライト A 型を 1:9 の割合で希釈したものを、400°Cにて 6 時間加熱し、その後冷却開始 2 分後から 1 分ごとに、ライトル検出器を用いて Ag-K 端の蛍光 QXAFS を測定した。図 1(a)はそのとき測定した X 線吸収スペクトルから得られた EXAFS  $k^2\chi(k)$  スペクトルである。2.5~4.3 Å<sup>-1</sup> 付近で、冷却開始約 6 分後から徐々にスペクトルが変化し、冷却開始約 9 分後にはある一定の形に収まる。これは、加熱によりゼオライト内に形成された Ag クラスタが崩壊していく過程を表していると考えられる。また、図 1(b)は、 $k^2\chi(k)$  スペクトルの 2.1~9.3 Å<sup>-1</sup> の範囲でフーリエ変換したスペクトルである。2 つ目のピークが Ag 原子を表しており、冷却後に Ag 原子が移動し、クラスタが崩壊する過程が確認できた。PL との相関や原子間距離等の変化は現在調査中である。

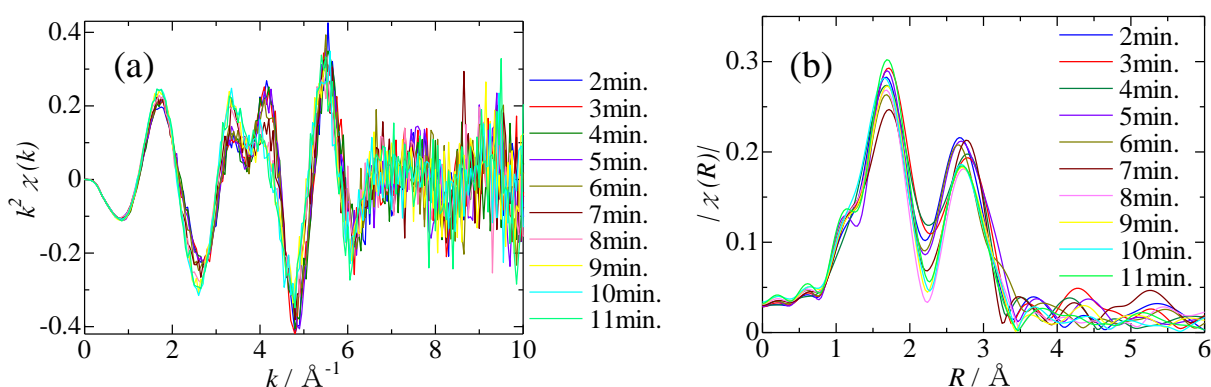


図 1 ゼオライト A 型の Ag-K 端における EXAFS  $k^2\chi(k)$  スペクトル(a)及びフーリエ変換スペクトル(b)

### 参考文献

- [1] H. Hoshino et al. J. Phys. Soc. Jpn., **77**, 064712-7 (2008).
- [2] A. Nakamura et al. J. Phys. Conf. Ser, **502**, 012033 (2014).

**V-Ti-Cr 系合金水素化物の  
水素吸蔵放出サイクルに伴う局所構造変化  
Local Structural Change of V-Ti-Cr Alloy Hydrides  
during Hydrogen Absorption/Desorption Cycles**

池田一貴<sup>1</sup>、大友季哉<sup>1</sup>、大下英敏<sup>1</sup>、伊藤晋一<sup>1</sup>、横尾哲也<sup>1</sup>、羽合孝文<sup>1</sup>、  
Kim Hyunjeong<sup>2</sup>、榊浩司<sup>2</sup>、中村優美子<sup>2</sup>、町田晃彦<sup>3</sup>

1 KEK 物構研、2 産総研、3 量研

バナジウムは室温で水素を吸蔵して低水素圧力下の1水素化物と常圧近傍の2水素化物との間で可逆的に水素を吸蔵放出するため、水素貯蔵材料として期待されている。高V濃度のBCC合金は水素吸蔵放出反応の耐久性が高いがコストが高すぎ、低V濃度合金の水素圧力組成等温線はヒステリシスが大きく耐久性が低い。本研究では、V-Ti-Cr合金について重水素化物の中性子全散乱測定をMLF-BL21にて実施して金属と水素との2体相関を調べるとともに、軽水素化物の非弾性散乱測定をMLF-BL12にて実施することにより水素の振動モードを評価して劣化機構の解明を目指した。V-Ti-Cr合金の2重水素化物については金属-水素相関が金属種によらずほぼ同じ距離を示し、水素吸蔵放出サイクルを経ると相関距離に対するブロードニングが顕著になった。一方、1重水素化物では金属-水素相関距離が金属種に依存した。また、非弾性散乱の結果から、水素振動モードが吸蔵放出サイクルによって変化することを確認できた。

本研究はKEK中性子共同利用実験S型課題(2014S06)、文科省光・量子融合連携研究開発プログラムのもとに進められた。



# 新構造型の酸化物イオン伝導体 $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ の発見

## Discovery of a New Crystal Structure type Oxide-ion Conductor $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$

安井 雄太, 松井 将洋, 藤井 孝太郎, 丹羽 栄貴, 八島 正知  
東京工業大学 理学院化学系

酸化物イオン伝導体は固体酸化物形燃料電池等への応用が期待されている。酸化物イオン伝導は特定の結晶構造にのみ発現するため、新しい構造型の酸化物イオン伝導体を発見することは重要な課題である。本研究では、データベース ICSD に登録されている 122 種の構造型を有する Ga を含む複合酸化物を対象に結合原子価法で探索を行ない、新しい構造型に属する酸化物イオン伝導体  $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$  を発見した。その結晶構造を理解するために、中性子回折実験を行なった。  $\text{CaCO}_3$  と  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を出発物質とし、固相反応法 (1200 °C, 10 h) により  $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$  を合成した。直流四端子法による電気伝導度測定の結果、全電気伝導度は 992 °C で  $3.1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 、活性化エネルギーは 1.41(8) eV であった。全電気伝導度の酸素分圧依存性と拡散反射スペクトル測定から、支配的なキャリアが酸化物イオンであることが示唆された。J-PARC の iMATERIA で中性子粉末回折測定を行い、リートベルト法による構造精密化 (Z-Rietveld) を行なった。  $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$  は純度 98.1 wt% で得られており、空間群と格子定数は過去の報告<sup>[1]</sup>と一致した。結合原子価法により結晶内での酸化物イオンのエネルギーを計算したところ、酸化物イオンは Ga-O 層内の格子間サイトを経由し、2 次元的に拡散することが示唆された ( $a$ ,  $b$  軸方向に対するエネルギー障壁: 0.54 eV,  $c$  軸方向: 0.98 eV)。

[1]. A. Schulze and H. Müller-Busehbaum, *Monats. Chem.*, **112**, 149-156 (1981).

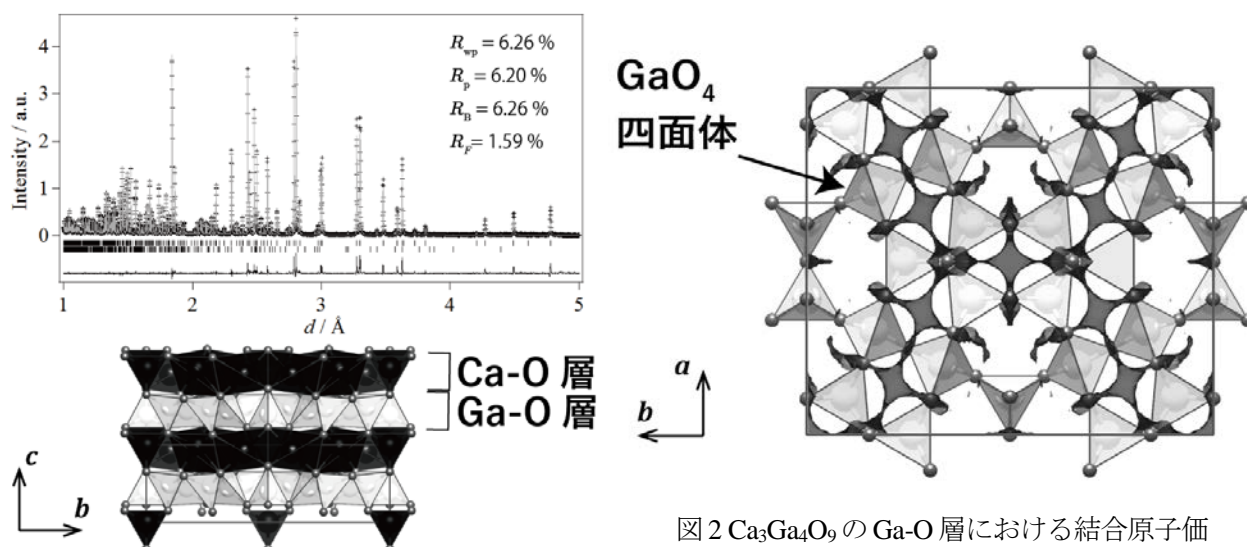


図 1 25 °C における  $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$  のリートベルト解析図形と精密化した結晶構造。

図 2  $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$  の Ga-O 層における結合原子価法に基づく酸化物イオンのエネルギーが 0.54 eV の等値面。



## 超高温-XAFS/XRD 同時測定セルの開発

### Development of in situ XAFS/XRD measurement cell at high temperature

君島堅一, 武市泰男, 渡邊稔樹, 丹羽尉博, 木村正雄

KEK-IMSS-PF

超高温で誘起される材料の構造・および化学状態の変化を、in situ 測定するための技術開発を進めている。超高温環境において、試料の同一視野を、回折で得られる長周期構造と XAFS で得られる短周期構造・化学状態を同時に測定することで不均一に発生する反応の起点を評価することを目指している。今回、分光/回折測定用の実証炉を製作し、超高温環境下で同視野の XAFS/XRD 測定を行った結果を報告する。昇温の方法として試料の熱伝導率などの特性を受けにくい集光形赤外線炉(ゴールドイメージ炉)をベースに、航空機用エンジンのガスタービンの将来的な動作温度を想定して、常用 1500 °Cでの測定を目標に開発した。分光測定は試料からの蛍光を X 線光軸に対して 90° の方向から蛍光検出器(Lytle/SDD)で取得、角度分解測定は反射配置で  $2\theta = -3\sim 45^\circ$  で取得可能な光学系とした。開発した炉の光学的構造・加熱構造および試料ホルダの構造について特許出願を行なった(特願 2017-219102)。測定は、セリマイクロビームを利用して(PF BL-15A1)で、Yb  $L_3$  吸収端(8900 eV)の XAFS および回折(8046 eV)測定を行なった。加熱は Air の連続流通下で行なった。図 1(上)に、室温から 1500°Cまで昇温させて測定した XAFS 振動を、図 1(下)に XRD パターンを示す。高温域では、振動周期は変わらず振動強度のみが減少していることから、デバイワラー因子の増加による振動強度の減少と考えられる現象が観察された。今後、ガスフロー下で超高温加熱測定が可能であることを利用して、超高温で進行する酸化物中での酸素拡散にともなう構造変化について測定を検討している。

本研究の一部は内閣府の総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「革新的構造材料」(ユニット D66)(管理人:JST)の支援により実施した。

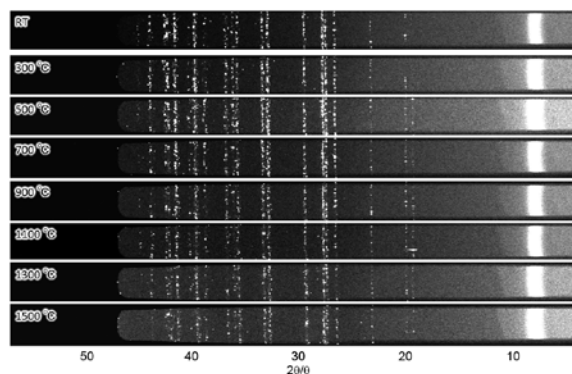
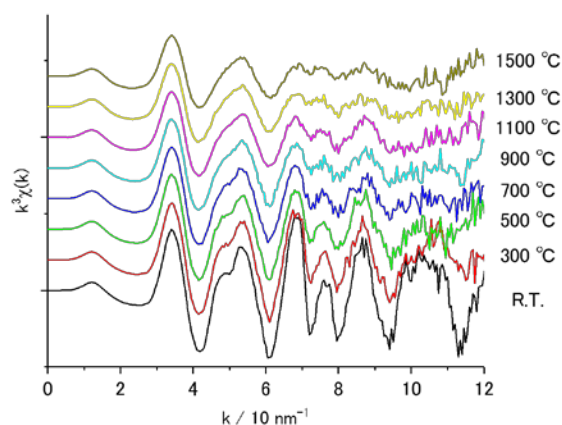


図 1 室温~1500 °Cで測定した Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の(上) Yb  $L_3$  端の XAFS 振動、(下) XRD パターン ( $\lambda=0.154$  nm)。

## 有機太陽電池薄膜の作製溶媒が電子状態へ 与える影響

### Influence of solvent on electronic state in P3HT:PCBM blend thin films

久保田正人<sup>1</sup>, 桜井岳暁<sup>2,3</sup>, 宮寺哲彦<sup>3,4</sup>, 中尾裕則<sup>5</sup>,  
杉田武<sup>4</sup>, 吉田郵司<sup>4</sup>

1 原子力機構, 2 筑波大, 3 さきがけ, 4 産総研, 5 高工研

有機太陽電池のバルクヘテロ層では、自己組織的なドメイン構造を形成していて、太陽電池特性と深い相関を持つ可能性がある。また、ドメインの大きさや配向状態に加えて、局所的な電子状態に関する物性情報も重要である。軟 X 線共鳴散乱測定では、軽元素の吸収端エネルギーを用いるので、有機薄膜材料の電子状態を捉える上で有用な測定手段である。

本研究では、変換効率が異なる有機太陽電池試料の物性を捉えるために、poly(3-hexylthiophene) (P3HT) と [6, 6]-Phenyl-C 61 -Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) の混合膜の成膜時に、溶媒の種類(クロロホルム、ジクロロベンゼン)を変え、スピコート法によりガラス基板上に有機太陽電池薄膜試料を作成した。放射光施設ビームライン BL11B において、硫黄 S K 吸収端近傍での軟 X 線共鳴散乱実験を実施した。

両サンプルでは、非共鳴エネルギー位置と共鳴エネルギー位置のスペクトル強度差が大きく異なり、局所的な硫黄サイト周辺の電子状態が異なっていることが示唆された。

UV-VIS スペクトルとも比較しながら、作製溶媒が電子状態へ与える影響について、議論を行う。

# Fe/Cr 多層膜の EXAFS 解析

## EXAFS analysis of Fe/Cr multilayer films

○池田優里亜、宮永崇史  
弘前大理工

Fe/Cr 多層膜の特徴的な性質として巨大磁気抵抗効果(GMR)が挙げられ、記録媒体や MRAM などに用いられている。その点で金属多層膜の高保磁力化が求められているが、保磁力の詳細なメカニズムは未だに解明されていない。そこで、Fe-K 端、Cr-K 端について EXAFS 解析を行い、第一近接原子間距離、Debye-Waller 因子を求め、保磁力の膜厚と基板による依存を調べた。図1は膜厚と保磁力の関係を示している。膜厚が薄くなるほど保磁力が大きくなり、また基板によって変化の様子に違いが見られた。次に、図2はそれぞれ膜厚と第一近接原子間距離(左)、Debye-Waller 因子(右)との関係を示している。わずかな変化であるが、膜厚が薄くなるほど、原子間距離と Debye-Waller 因子が小さくなっている。しかし、どちらも基板を変えた場合での大きな変化は見

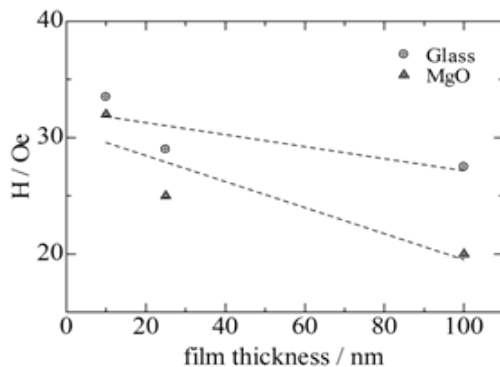


図1 膜厚と保磁力の関係

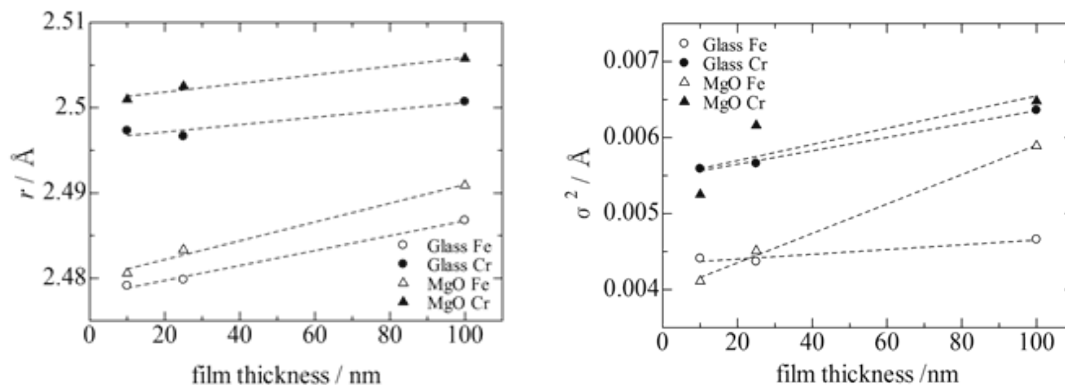


図2 膜厚と第一原子間距離(左)、膜厚と Debye-Waller 因子(右)の関係

られなかった。膜厚の影響のみを考慮してこれらの結果をまとめると、膜厚が薄く、かつ原子間距離が短いために Debye-Waller 因子が小さくなることで、磁気モーメントの相関が大きくなり、単磁区構造となった結果、保磁力が大きくなったと考える。