

# 鉄表面化学状態を3次元可視化！ 鉄に高感度の放射光顕微鏡

量子科学技術研究開発機構  
関西光量子科学研究所  
放射光科学研究センター  
磁性科学研究グループ  
主任研究員 藤原 孝将

2025年2月6日

# 鉄に高感度の放射光顕微鏡

表面にできている腐食は  
なんだろう？どこまで進  
行しているのだろうか？

局所加工によりどのように  
改質が起こっているのか

腐食材料 鉄鋼材料  
磁性材料 セラミクス  
鋳物材料 . . .

・鉄の化学相

・鉄の価数

・鉄の磁性状態

結晶粒 1 つに対して $\text{Fe}^{2+}$ と  
 $\text{Fe}^{3+}$ の比を評価できないか？

がわかる鉄に  
特化した顕微鏡を開発

# 本講演のアウトライン

- 鉄に高感度の放射光顕微鏡の紹介
  - 測定原理(メスバウアー分光法)
  - 鉄に高感度の放射光顕微鏡の概要
  - 測定事例1: 腐食試料の散乱計測
  - 測定事例2: 鉱物試料の透過計測
  - 測定事例3: レーザーアブレーションされた純鉄の3次元分析
  - 本技術の特徴・既存の技術との違い
- 企業利用・実用化に向けた取り組み
  - 想定される要素
  - 課題解消のための取り組み/PRポイント
  - 企業への期待

# メスバウアー分光

原子核の励起エネルギー準位を超精密に測定し、  
物質の姿を探る手法。

|    |     |      |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |    |     |    |      |    |      |    |    |      |     |    |     |      |      |    |    |    |    |    |
|----|-----|------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|-----|----|------|----|------|----|----|------|-----|----|-----|------|------|----|----|----|----|----|
| IA |     |      |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |    |     |    |      |    |      |    |    |      |     |    |     |      | VIIA |    |    |    |    |    |
| H  | IIA |      |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |    |     |    |      |    | IIIA |    |    |      | IVA | VA | VIA | VIIA | VIII | He |    |    |    |    |
| Li | Be  |      |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |    |     |    |      |    | B    | C  | N  | O    | F   |    | Ne  |      |      |    |    |    |    |    |
| Na | Mg  | IIIB |    |    |    |    |    |    |    |    |    | IVB | VB | VIB |    | VIIB |    | VIII |    | IB | IIIB | Al  | Si | P   | S    | Cl   | Ar |    |    |    |    |
| K  | Ca  | Sc   | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga  | Ge | As  | Se | Br   | Kr |      |    |    |      |     |    |     |      |      |    |    |    |    |    |
| Rb | Sr  | Y    | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In  | Sn | Sb  | Te | I    | Xe |      |    |    |      |     |    |     |      |      |    |    |    |    |    |
| Cs | Ba  | La   | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl  | Pb | Bi  | Po | At   | Rn |      |    |    |      |     |    |     |      |      |    |    |    |    |    |
| Fr | Ra  | Ac   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |    |     |    |      |    |      |    |    |      |     |    |     |      |      |    |    |    |    |    |
|    |     |      |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |    |     |    |      |    | Ce   | Pr | Nd | Pm   | Sm  | Eu | Gd  | Tb   | Dy   | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|    |     |      |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |    |     |    |      |    | Th   | Pa | U  | Np   | Pu  | Am | Cm  | Bk   | Cf   | Es | Fm | Md | No | Lw |

| Element        | Mass Percentage (%) |
|----------------|---------------------|
| O (Oxygen)     | 49.5%               |
| Si (Silicon)   | 25.8%               |
| Al (Aluminum)  | 7.6%                |
| Fe (Iron)      | 4.7%                |
| Ca (Calcium)   | -                   |
| Mg (Magnesium) | -                   |
| K (Potassium)  | -                   |
| Na (Sodium)    | -                   |
| その他 (Others)   | -                   |

工艺品/陶磁器分析 等

鉄は地球上で身近な元素の一つであり、多分野で取り上げられる金属

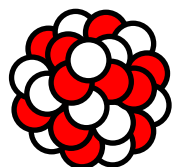


鉄のメスバウアー分光が最も有名

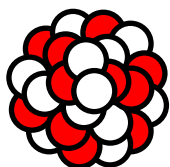
# 鉄のメスバウアー分光

## 鉄の同位体とメスバウアー分光

$^{56}\text{Fe}$ 原子核



$^{57}\text{Fe}$ 原子核



陽子数

26

26

中性子数

30

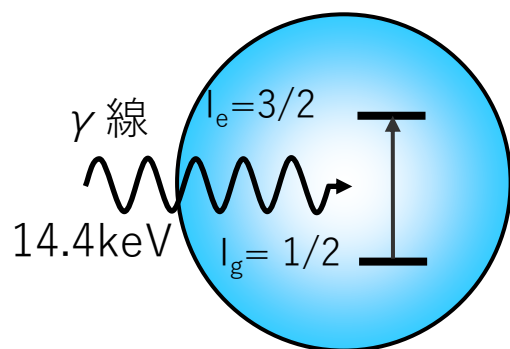
31

中性子数が異なる同位体が存在

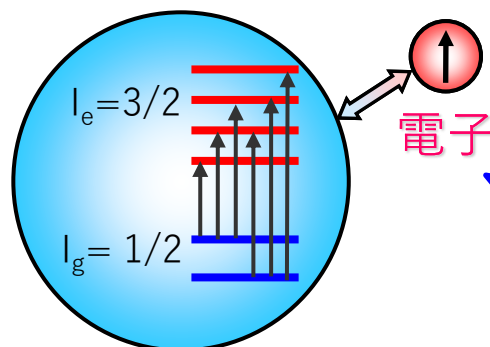
| 鉄の同位体            | 天然存在比(%) |
|------------------|----------|
| $^{54}\text{Fe}$ | 5.8      |
| $^{56}\text{Fe}$ | 91.8     |
| $^{57}\text{Fe}$ | 2.1      |
| $^{58}\text{Fe}$ | 0.3      |

$^{57}\text{Fe}$ は自然界に  
約2%存在している。

メスバウアー分光は  
 $^{57}\text{Fe}$ のみ感度を持つ



$^{57}\text{Fe}$  孤立核

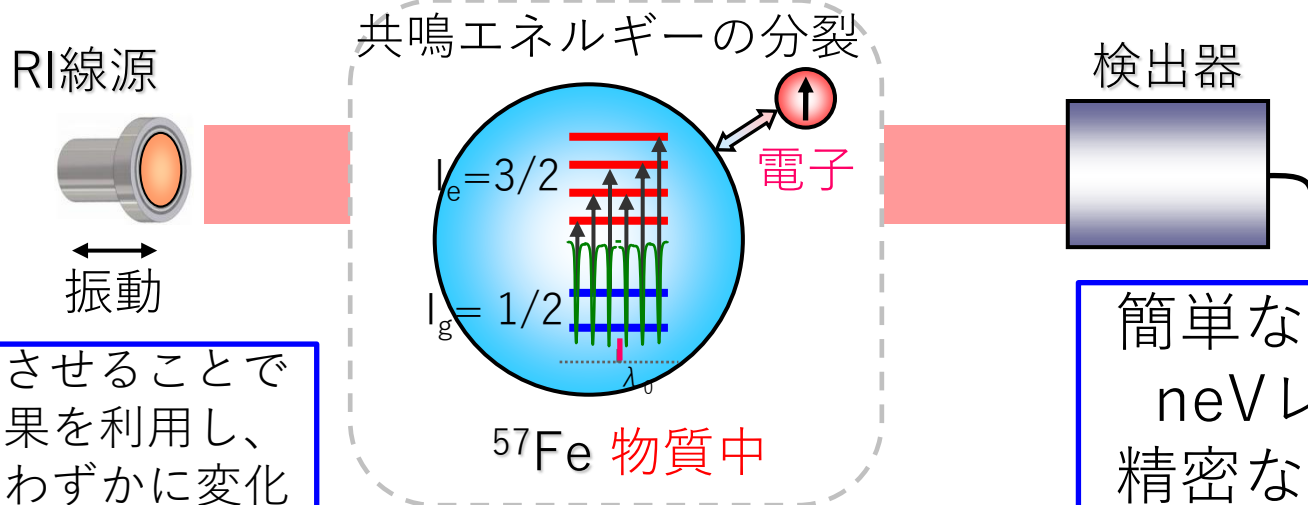


$^{57}\text{Fe}$  物質中

近傍電子との相互作用  
(超微細相互作用)により  
原子核のエネルギー準位  
は原子価数、磁気状態な  
どで変化

# 測定原理:メスバウアー分光

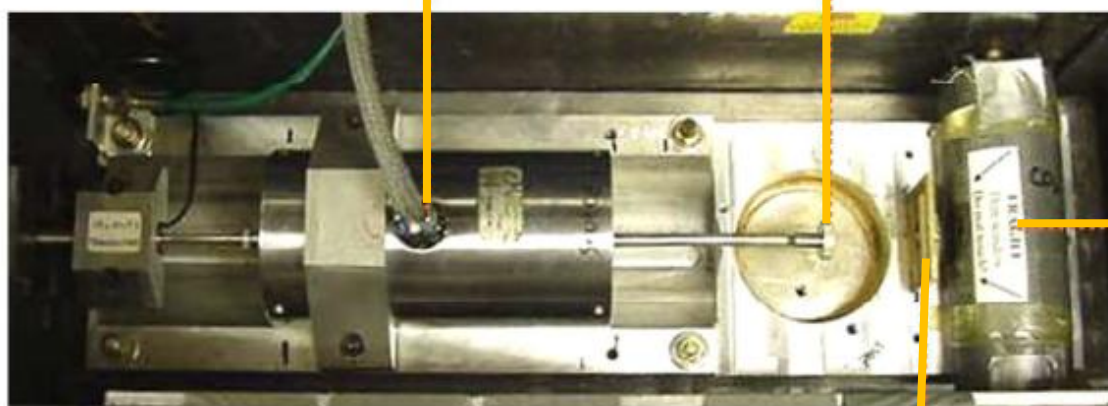
## RI線源によるメスバウアー分光



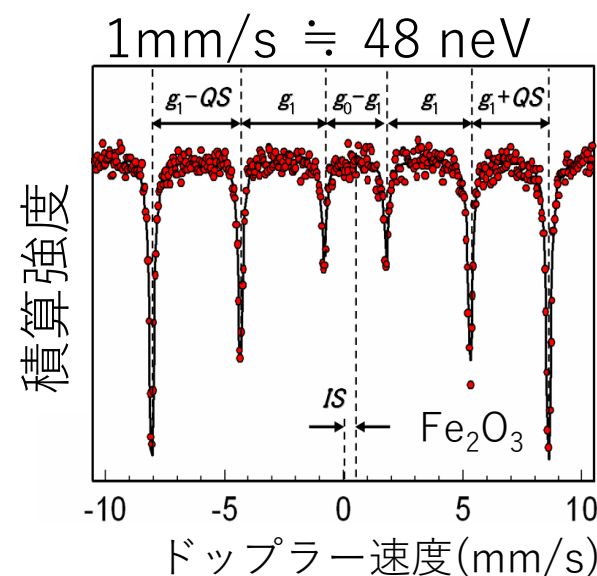
RI線源を振動させることでドップラー効果を利用し、エネルギーをわずかに変化させる

簡単なセットアップで  
neVレベルの極めて  
精密な分光計測が可能

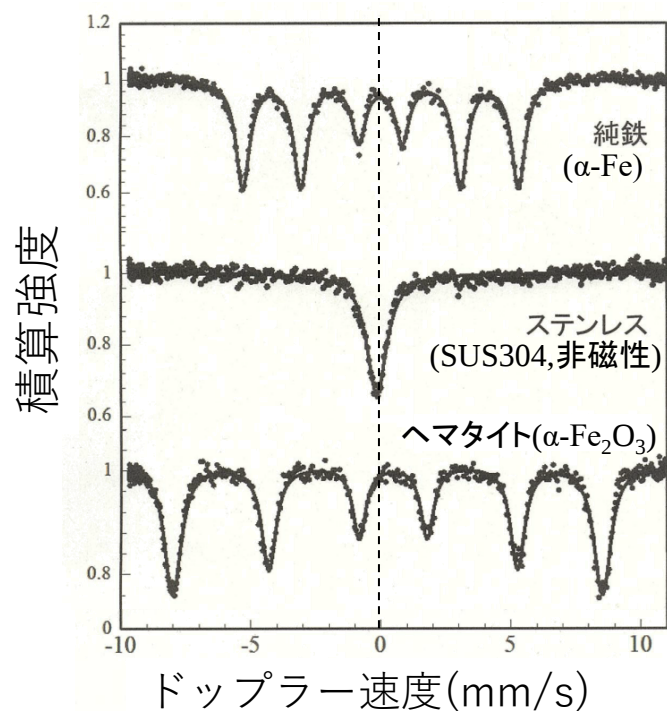
トランスデューサー  
(振動発生機)



試料



# メスバウアー分光で何がわかる？



市販、フリーソフト等  
によるフィッティング

化学状態の変化

① アイソマーシフト ( $IS$ )

→ 原子価数

結晶の格子歪の変化

② 四極子分裂値 ( $QS$ )

→ 電場勾配/配位状態

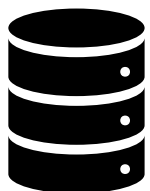
磁気状態の変化

③ 内部磁場 ( $H_{int}$ )

→ 磁性状態

スペクトルから  
材料科学に重要な  
3つの情報が得られる

メスバウアーのデータベース  
や過去の文献等と照合



データベース

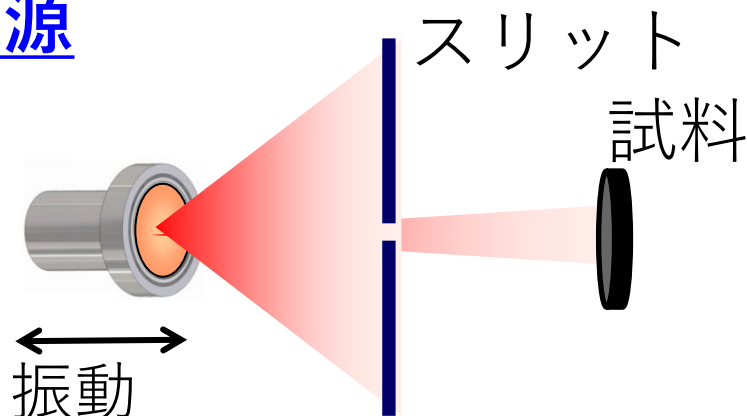


文献

化学相の同定や  
化学相の定量分析  
が可能！！

# 放射光顕微メスバウアー分光装置

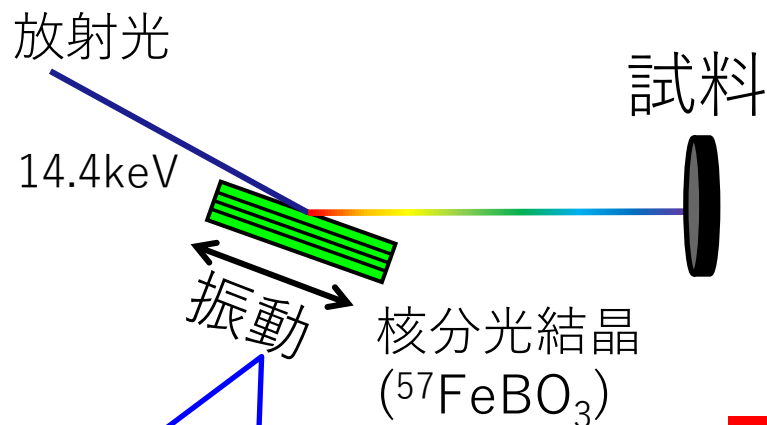
## RI線源



線源が指向性を持たない  
→電球の光のような $\gamma$ 線源

顕微分析手法への適用が困難！

## 放射光メスバウアー光源



強い指向性を持つ  
→レーザーのような $\gamma$ 線源

集光が容易で  
顕微分光に適した光源

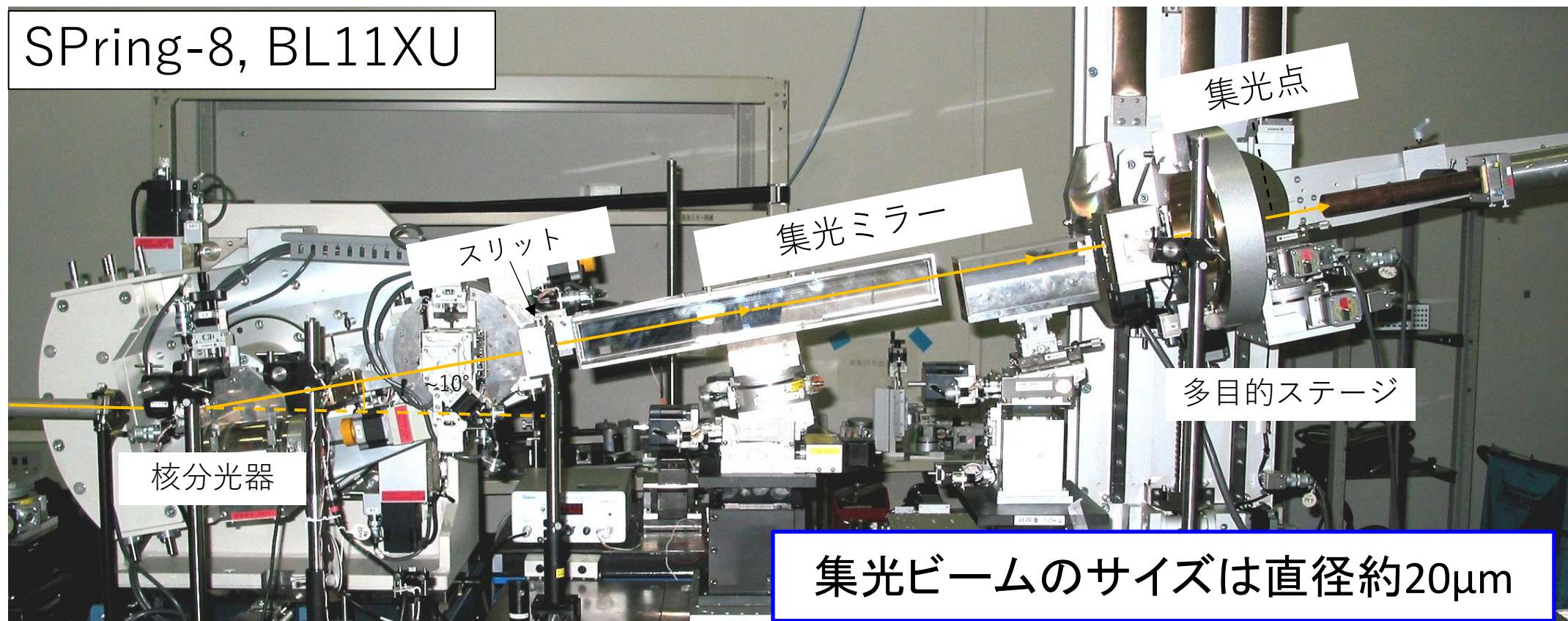
市販のRI線源(100mCi)よりも  
10万倍以上超高輝度！

RI線源を振動させる代わりに  
核分光結晶を振動させる。

SPring-8, QST専用BL(BL11XU)で確立されている  
国内で唯一無二の技術

# 鉄に高感度な放射光顕微鏡

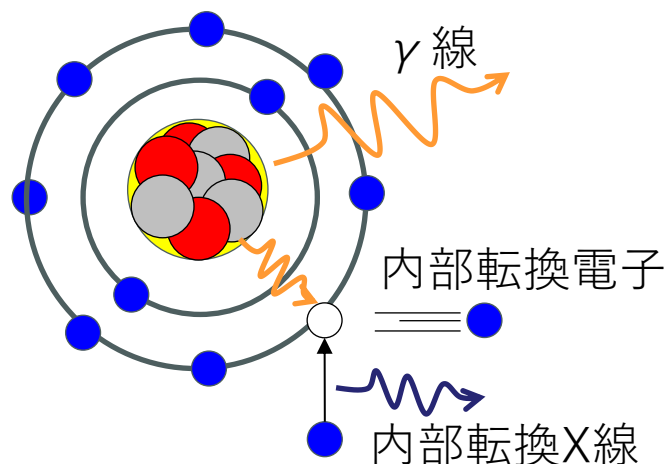
SPring-8, BL11XU



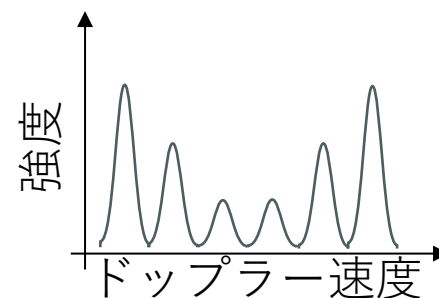
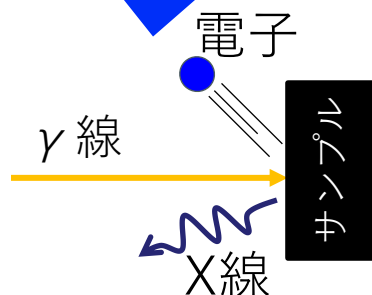
顕微メスバウアー分光計測が容易にできる  
鉄に高感度の放射光顕微鏡を開発した。

# 内部転換X線/電子を用いた 分析手法

励起後の原子核から出てくるもの



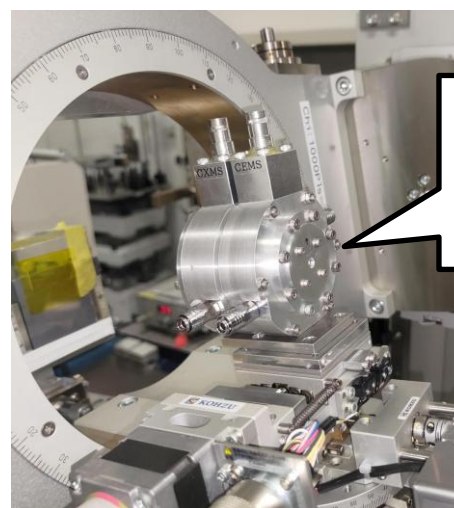
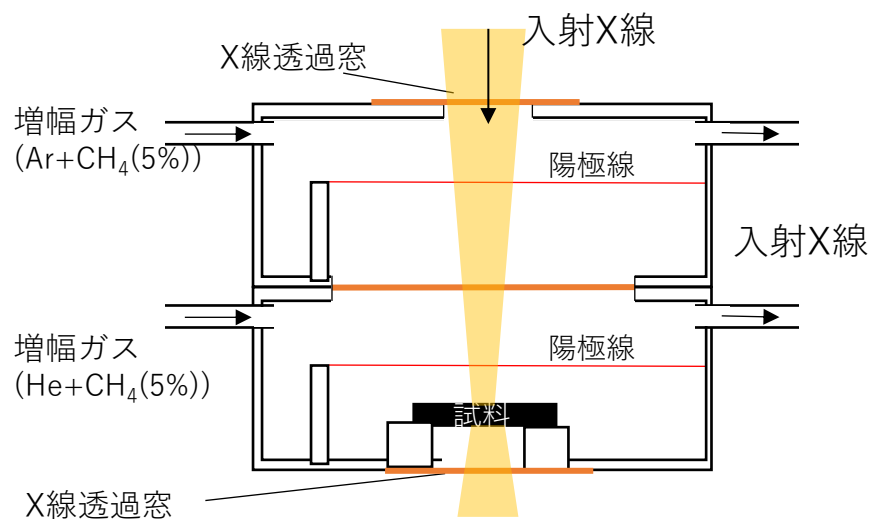
サンプルから放出される電子やX線を検出



表面付近に着目した発光スペクトルを測定可能

透過計測では測定できない  
分厚いサンプルや基板上の薄膜  
サンプルに有効

本顕微鏡に搭載した内部転換電子/内部転換X線ハイブリット検出器

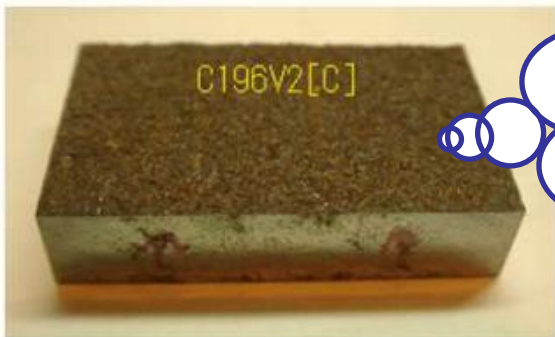


多目的ステージに  
搭載可能

散乱・透過計測を  
同時に測定可能

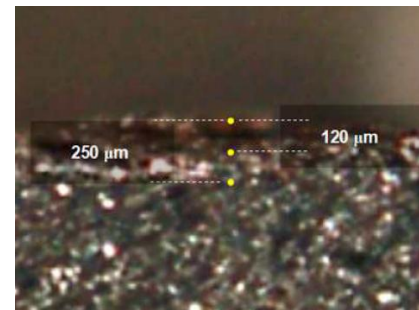
# 測定事例1:腐食試料の計測

17年間大気腐食した鉄鋼材  
(高架橋の試験片)



- ・ 表面にどのようなサビが出ているのか
- ・ そのサビはどこまで進行しているのか

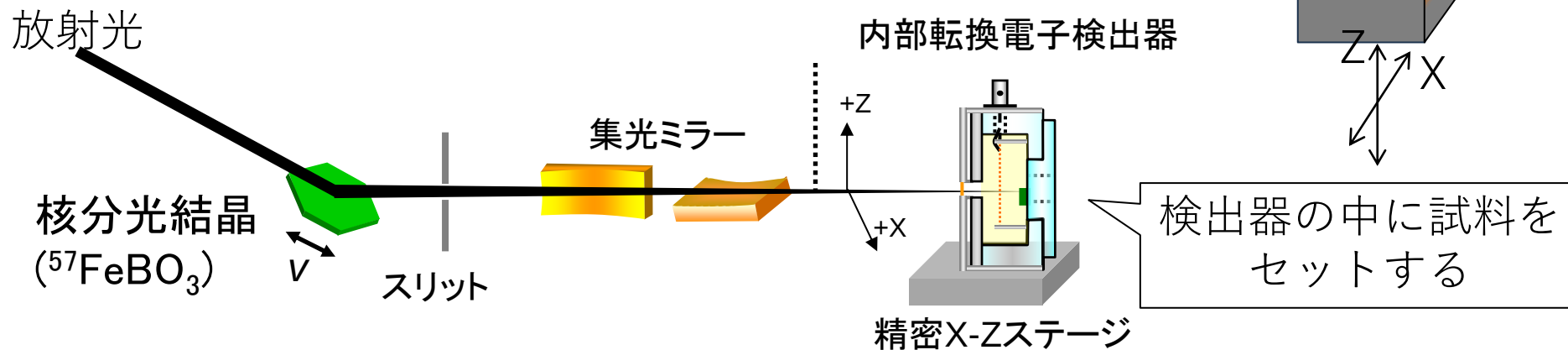
側面の顕微鏡写真



- ・ 試料側面に  $\gamma$  線を照射し散乱電子を測定

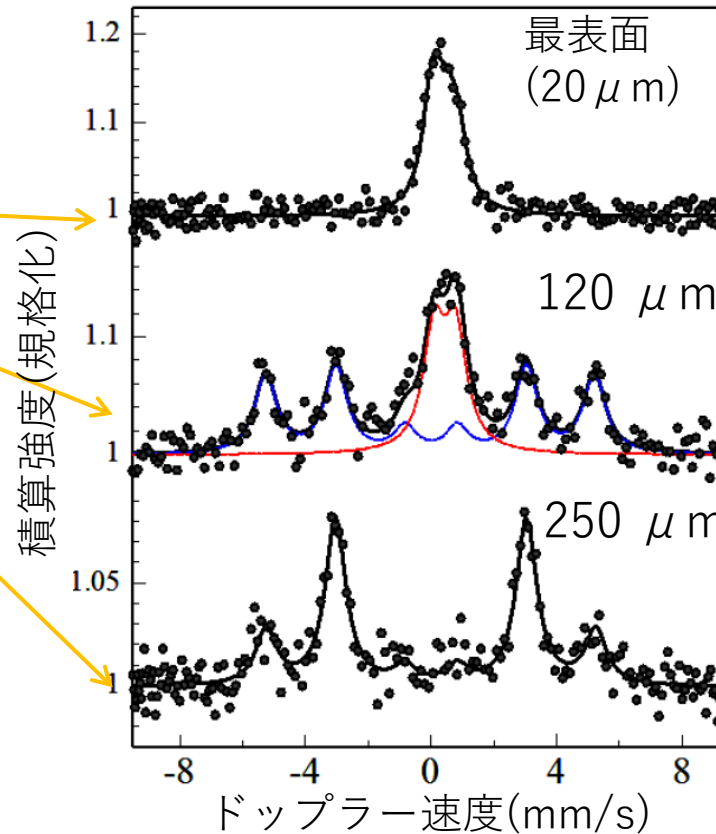
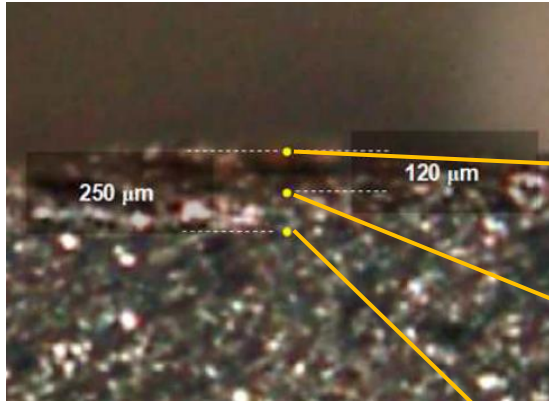
腐食の進行による  
実用鋼材の表面の化学状態  
をピンポイントで分析。

## 測定セットアップ



# 測定事例1:腐食試料の計測

試験片側面の拡大図



- ☑最表面(表面から20  $\mu\text{m}$ )では  
非磁性のCr置換のゲーサイト  
( $\alpha\text{-FeOOH}$ )が支配的
- ☑表面から 120  $\mu\text{m}$ では  
非磁性のCr置換のゲーサイトと  
 $\alpha\text{-Fe}$ が共存
- ☑表面から 250  $\mu\text{m}$ では  
 $\alpha\text{-Fe}$ が支配的

表面

内部

大気暴露させた試料の表面から  
20 $\mu\text{m}$ , 120 $\mu\text{m}$ , 250 $\mu\text{m}$  下部  
にビームを照射

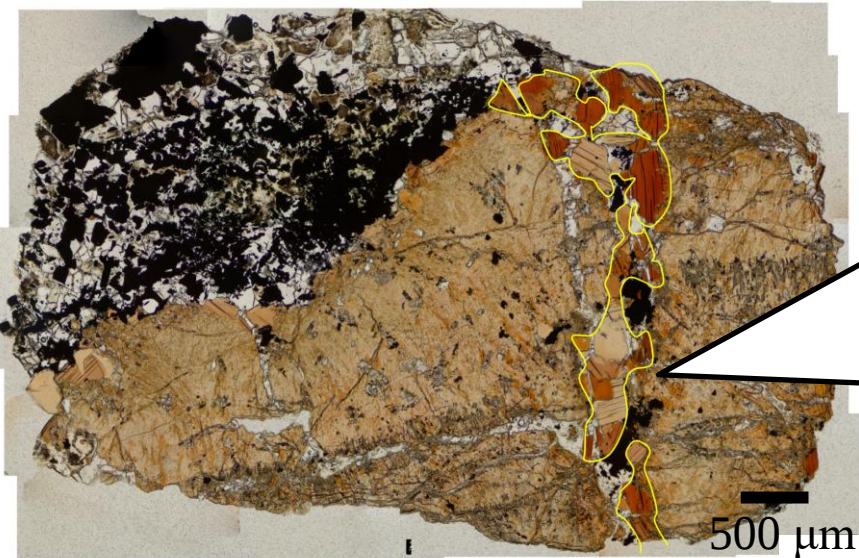
ビーム径は直径約20  $\mu\text{m}$ 、  
1点あたり2時間積算

表面から120  $\mu\text{m}$ 以下の領域でCr置換のゲーサイト( $\alpha\text{-FeOOH}$ )が存在  
→粒径がナノ領域まで微細化したことで、超常磁性的に非磁性化

サビは120  $\mu\text{m}$ 程度まで進行

## 測定事例2: 鉱物試料の透過計測

Tetraferriphlogopiteを産するカーボナタイト試料  
(厚さ 約50  $\mu\text{m}$ )



国立科学博物館にて収蔵

- Tetraferriphlogopiteにおいて $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比を測定したい。  
→ 隕石であるCMコンドライトと比較することで、隕石中で無水鉱物と水との反応があったかどうかを判別する。
- 返却のため非破壊で測定したい。
- 黄色で囲まれているのが測定したい鉱物 (Tetraferriphlogopite)  
→ 測定したい箇所をだけを取り出すこともできない。
- ガラス基板(1mm)上に固定 + コート剤でカバーされている

本顕微鏡を使い、粒子1つを狙って  
 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比を測定

ガラス基板ごと測定

放射光

核分光結晶  
( $^{57}\text{FeBO}_3$ )

V

スリット

集光ミラー

+Z

透過サンプル

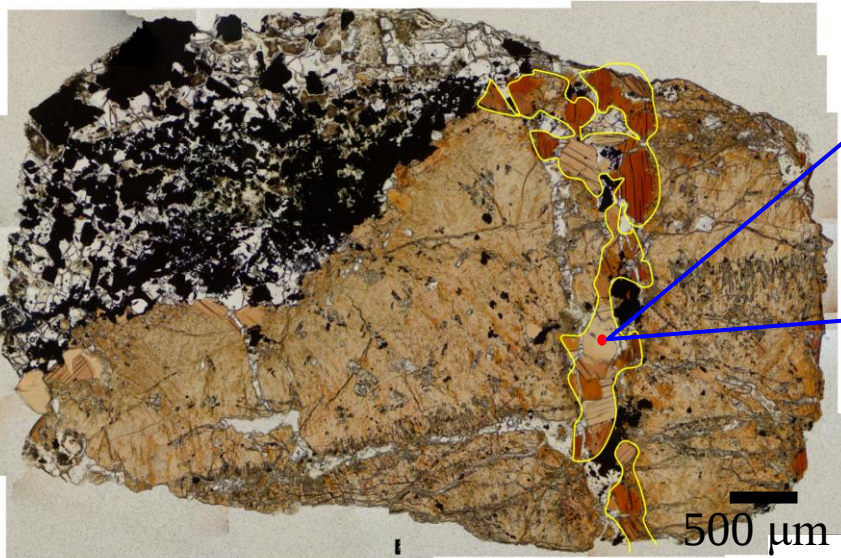
透過X線検出器

+X

X-Zステージ

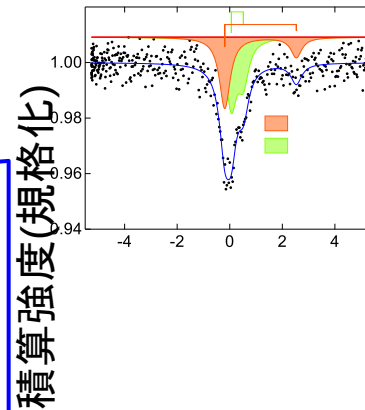
## 測定事例2: 鉍物試料の透過計測

Tetraferriphlogopiteを産するカーボナタイト試料  
(厚さ 約50  $\mu\text{m}$ )



国立科学博物館にて収蔵

赤い点の領域(直径30  $\mu\text{m}$ )の  
メスバウアースペクトル



積算強度(規格化)

ドップラー速度 (mm/s)

1点あたり約4時間の積算

ガラス基板の厚みを  
小さくすることで  
測定時間を短縮可能

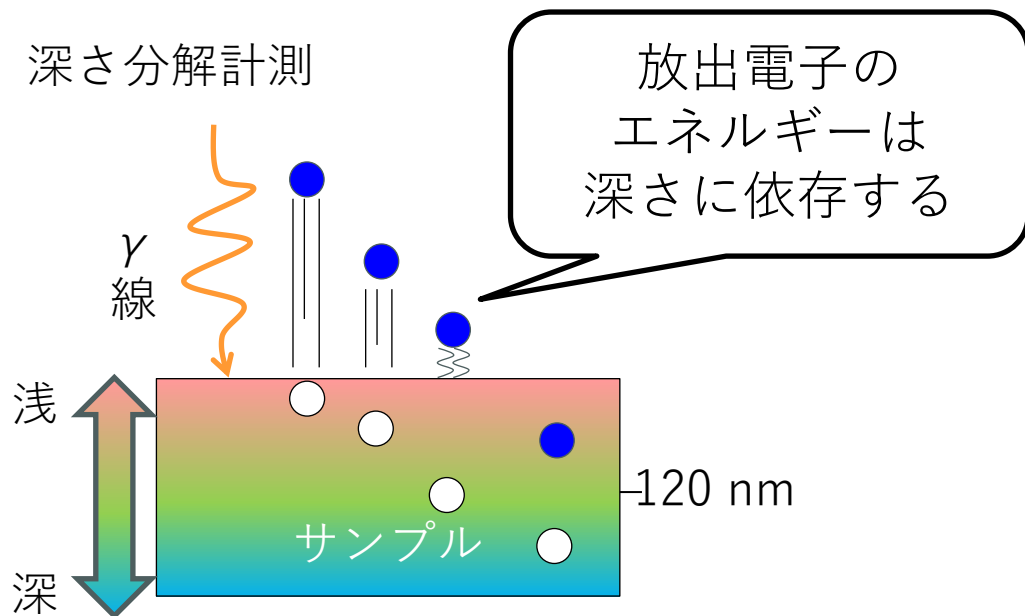
フィッティングにより  
全体のFeに対するFe<sup>2+</sup>  
の割合は33%と評価。

他の測定点でも同様の  
結果となった。  
→CMコンドライト試料  
と比較し、水との反応  
があったかどうか判別  
する。

粒子1つにおいてFe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>比の測定が可能

# 内部転換電子を用いた 深さ分解計測

深さ分解計測



電子のエネルギーごとに測定  
することで深さ分解計測が可能

- ・ 鉄に高感度な放射光顕微鏡による  
2次元走査計測

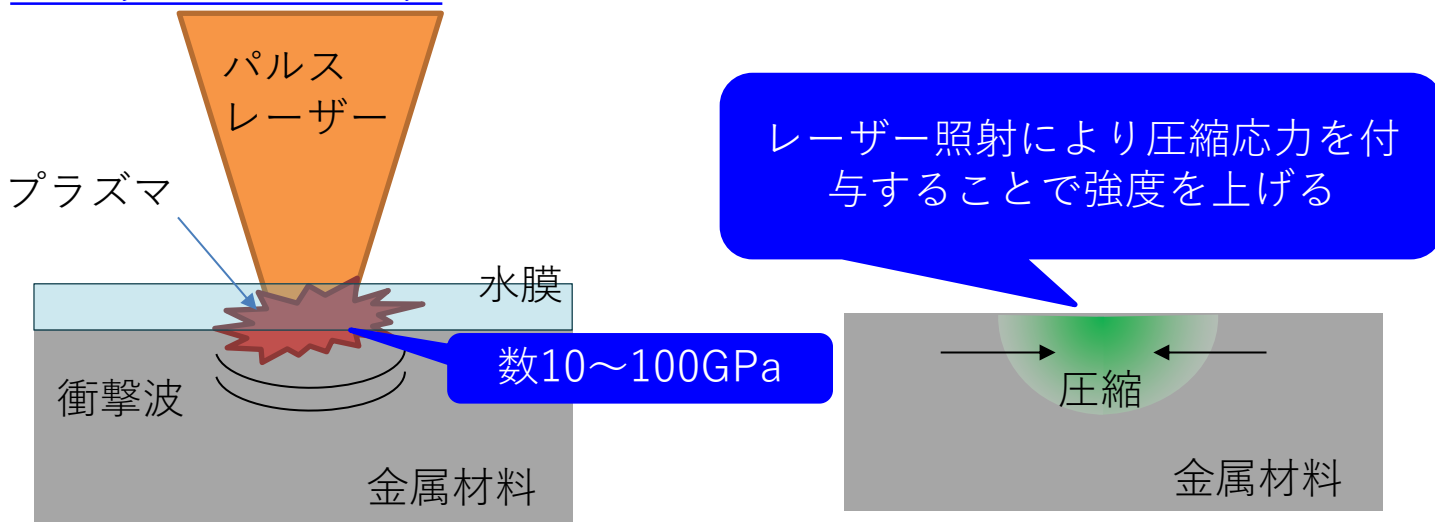
×

- ・ 内部転換電子による深さ分解計測

これらを組み合わせて測定することで  
表面付近の3次元可視化ができる！

# 測定事例3:レーザーアブレーション された純鉄の3次元分析

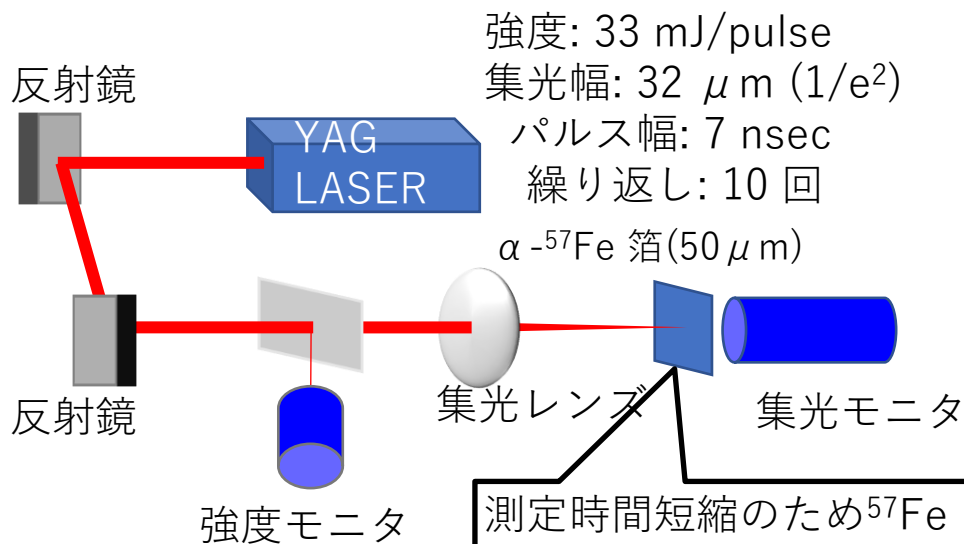
## レーザーピーニング



通常の熱加工では実現できない金属疲労の改善、応力・腐食による割れを防止

原子炉やジェットエンジンなどの構造物に使われている技術

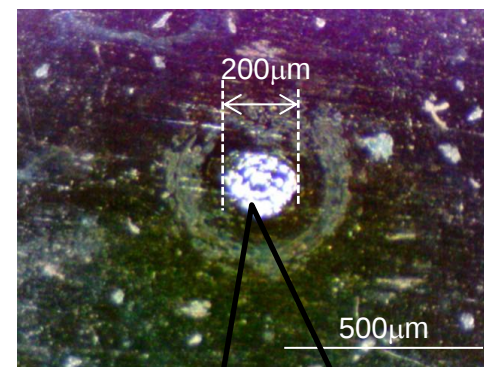
レーザーピーニングにより改質された箇所で改質相の同定およびその分布を分析し、レーザーピーニングの適正な条件を調べる



今回は大気中でレーザー処理した試料を使用

測定時間短縮のため $^{57}\text{Fe}$ が富化された原料を使用

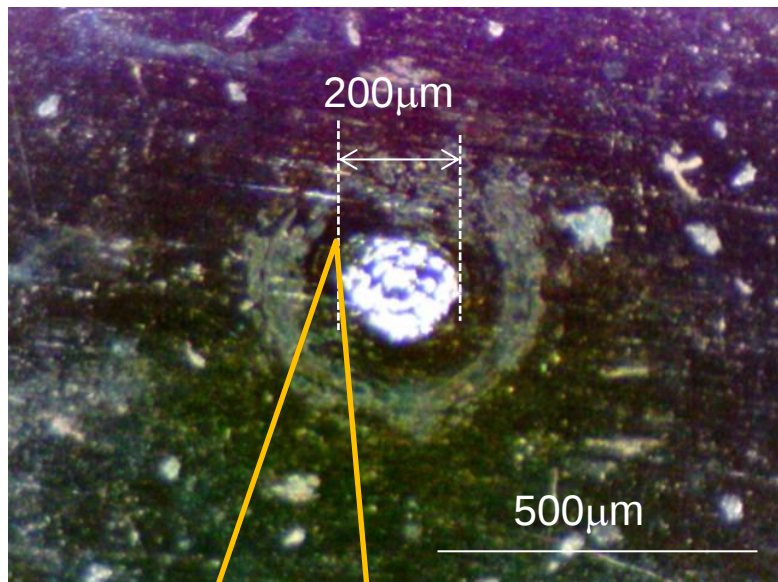
レーザー処理後 $^{57}\text{Fe}$  箔



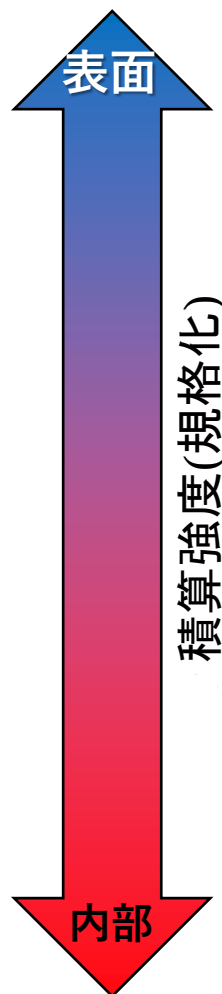
直径約200  $\mu\text{m}$ の照射痕を確認した

# 測定事例3:レーザーアブレーション された純鉄の3次元分析

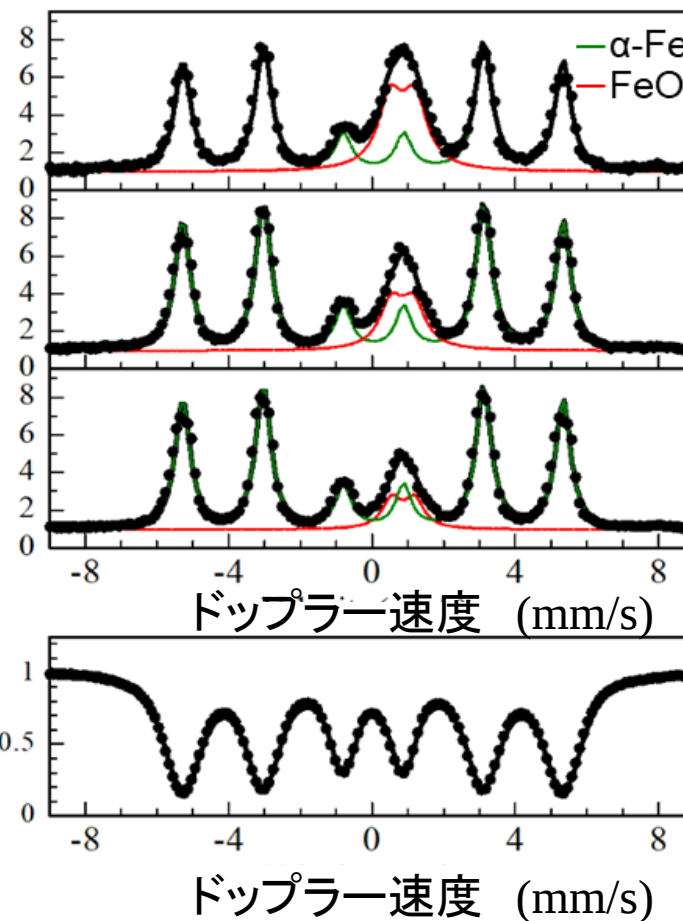
レーザー処理後 $^{57}\text{Fe}$  箔



改質が大きかったのは照射  
位置より少しズレた位置



内部転換電子のスペクトル  
( $X = -100 \mu\text{m}$ ,  $Z = 100 \mu\text{m}$ )



高エネルギー電子  
(11 keV以上)  
深さ 30 nm 相当

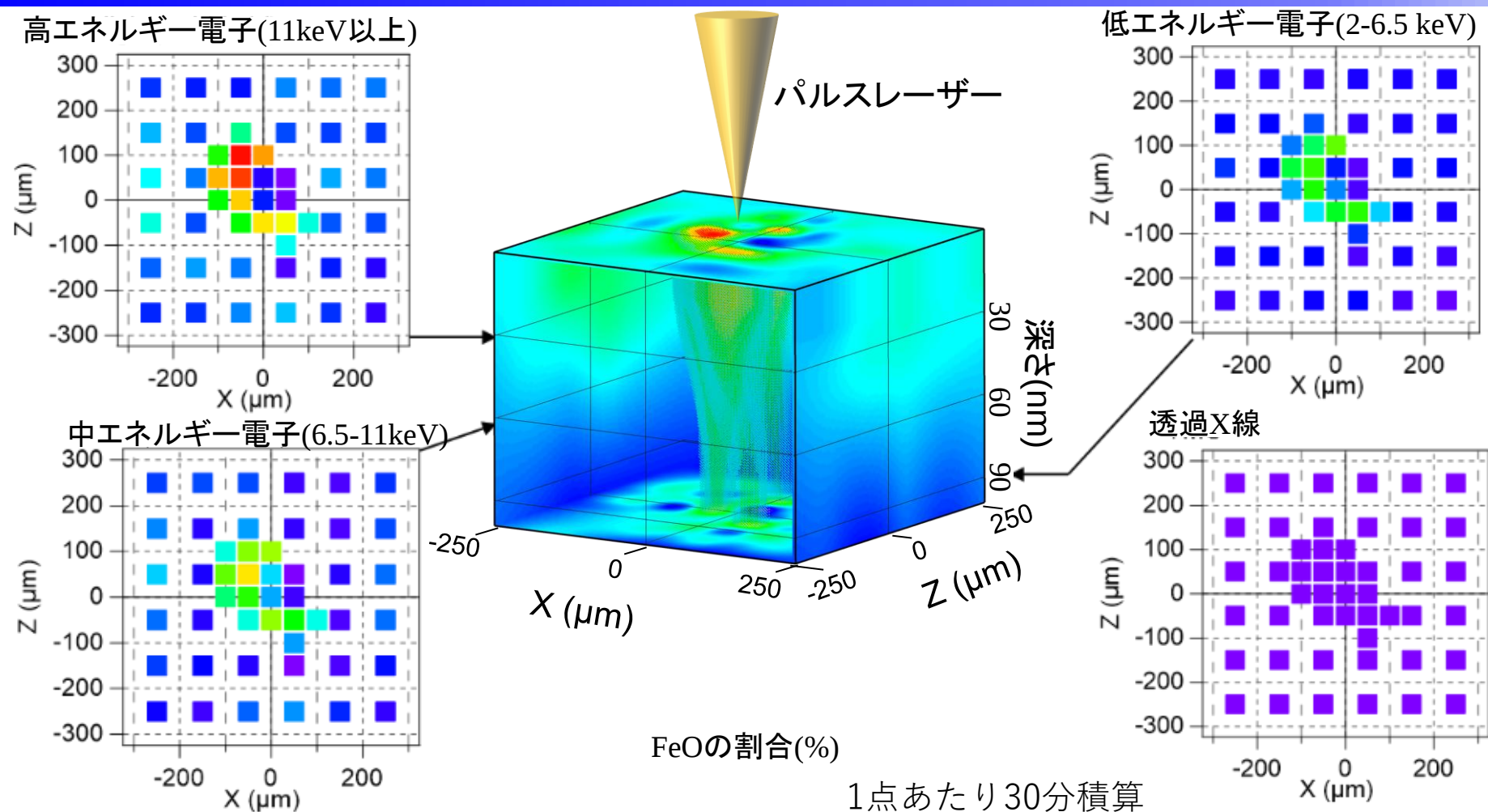
中エネルギー電子  
(6.5-11 keV)  
深さ 60 nm 相当

低エネルギー電子  
(2 - 6.5 keV)  
深さ 90 nm 相当

透過X線

レーザー照射によりFeOに改質  
→改質相(FeO)の分布を調べるために  
2次元走査計測を行った。

# 測定事例3: レーザーアブレーション された純鉄の3次元分析



改質相であるFeO相の分布を3次元空間上に可視化することに成功

FeOは表面に広く分布していた。

→これは大気中の処理のため高温高压のプラズマが表面に広がったためであると考えられる。

# 本技術の特徴

- ☑  $\gamma$ 線を透過しないバルクの試料に対しても非破壊で  $20\ \mu\text{m}$ の分解能で鉄化合物の同定および定量分析が可能。
- ☑ 直径  $20\ \mu\text{m}$ の粒子 1 つに対して非破壊で  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比の分析が可能。
- ☑ 非破壊で面内  $20\ \mu\text{m}$ 、深さ  $30\ \text{nm}$ の分解能で鉄化合物の同定および定量分析が可能である。  
また鉄化合物の分布の3次元の可視化が可能。

# 従来技術との比較

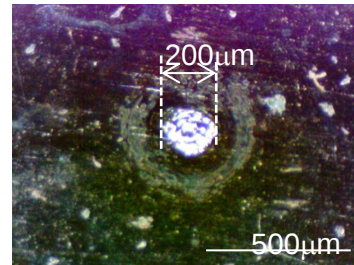
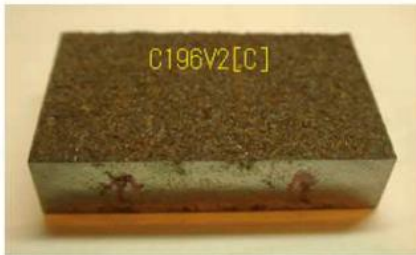
|         | SEM-EDX   | TEM-EELS          | XAFS | メスバウアー分光<br>(RI線源) | 本技術                       |
|---------|-----------|-------------------|------|--------------------|---------------------------|
| 非破壊計測   | ○         | ×<br>薄片に処理する必要がある | ○    | ○                  | ○                         |
| 対応元素    | ○         | ○                 | ○    | △<br>いくつかの核種のみ     | △<br>現状はFeのみ<br>(他核種は要相談) |
| 価数評価    | ×         | ○                 | ○    | ○                  | ○                         |
| 定量分析    | ○<br>元素のみ | ○                 | △    | ○                  | ○                         |
| 化学相同定   | ×         | ×                 | △    | ○                  | ○                         |
| 微小領域の計測 | ◎         | ◎                 | ○    | ×                  | ○                         |
| 深さ分解計測  | ×         | ×                 | △    | ○                  | ○                         |

直径20  $\mu$ mで化学相を定量分析できる→唯一無二の技術

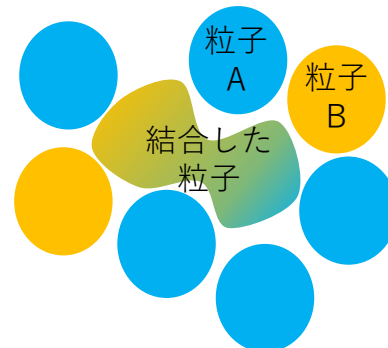
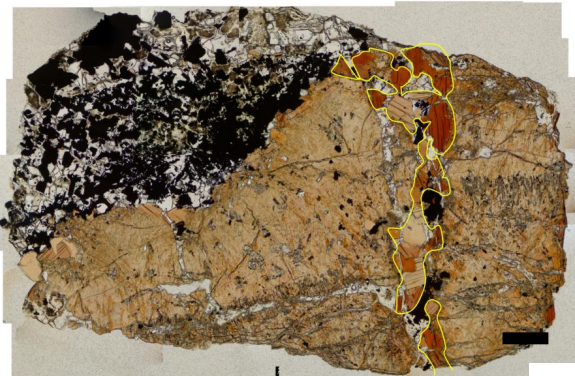
# 想定される用途

- ☑ 局所的な化学分析  
→ 腐食材料、溶接材料

鋼材の微小部分分析が必要な構造材  
研究に利用できると考えている



- ☑ 1つの粒子に着目した化学分析・磁性分析  
→ セラミクス、冶金材料、鉱物材料



特徴的な粒をピックアップして見  
ることができ、材料の機能発現の  
理解が深まると考えている

# 企業への貢献、PRポイント

- 本装置は供用装置として登録されており、共同研究または技術補助によりすでに利用可能な状態にある。
- 測定支援制度が充実しており、他の供用装置との横断的な利用も可能。

※QSTは文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ(ARIM)事業に参画しています。

# 企業への期待

- 分野にかかわらず、もしご興味があれば、まずはお気軽に相談していただけると幸いです。利用相談は随時受け付けております。
- 「もしこうだったら、うちでも使えるのになあ」、「なんとかこれが測れるようにできないか」など率直なご意見をいただけたらと思います。

# まとめ

- 非破壊手法で、鉄系材料を表面での定量的な化学分析が可能な鉄に高感度な放射光顕微鏡を開発した。
- 従来手法で困難だった表面付近の化学相の3次元分布の可視化ができる手法を開発した。
- 利用相談等は随時受け付けておりますのでお気軽にご連絡ください。

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 顕微計測方法及び顕微計測装置
- 出願番号 : 特願2023-147113
- 出願人 : 量子科学技術研究開発機構
- 発明者 : 藤原孝将、三井隆也、長谷川登

# お問い合わせ先

量子科学技術研究開発機構  
イノベーション戦略部 知的財産活用課

T E L 043-206-3027  
e-mail [chizai@qst.go.jp](mailto:chizai@qst.go.jp)