

九州工業大学・機器分析センターの 取り組みについて

大坪文隆
機器分析センター次長・准教授

2019年9月19日 三木会 講演会



【卒業論文】
【修士論文】

溶接冶金
急冷凝固

ステンレス鋼溶接継手の低温鋭敏化
高炭素鉄合金の急冷凝固



住友金属工業株式会社 製鋼所 自動車建機部品部 型鍛造品技術室（当時）
（現：日本製鉄株式会社 交通産機品事業部 製鋼所・・・？）



九州工業大学 機器分析センター



2013.9.3

韓国 昌原大学校 共同実験実習館
研究学術交流の締結

2014.4.24

除幕式「国立 昌原大学校 共同実験実習戸畑館」





機器分析センターの歴史および組織

1993年設立

歴代センター長(兼任)

初代 南 教授
第2代 成田 教授
第3代 坂田 教授
第4代 柘植 教授
第5代 恵良 教授
第6代 横野 教授
第7代 石丸 教授
第8代 中戸 教授

センター次長(専任)

初代 下崎 教授
第2代 大坪 准教授

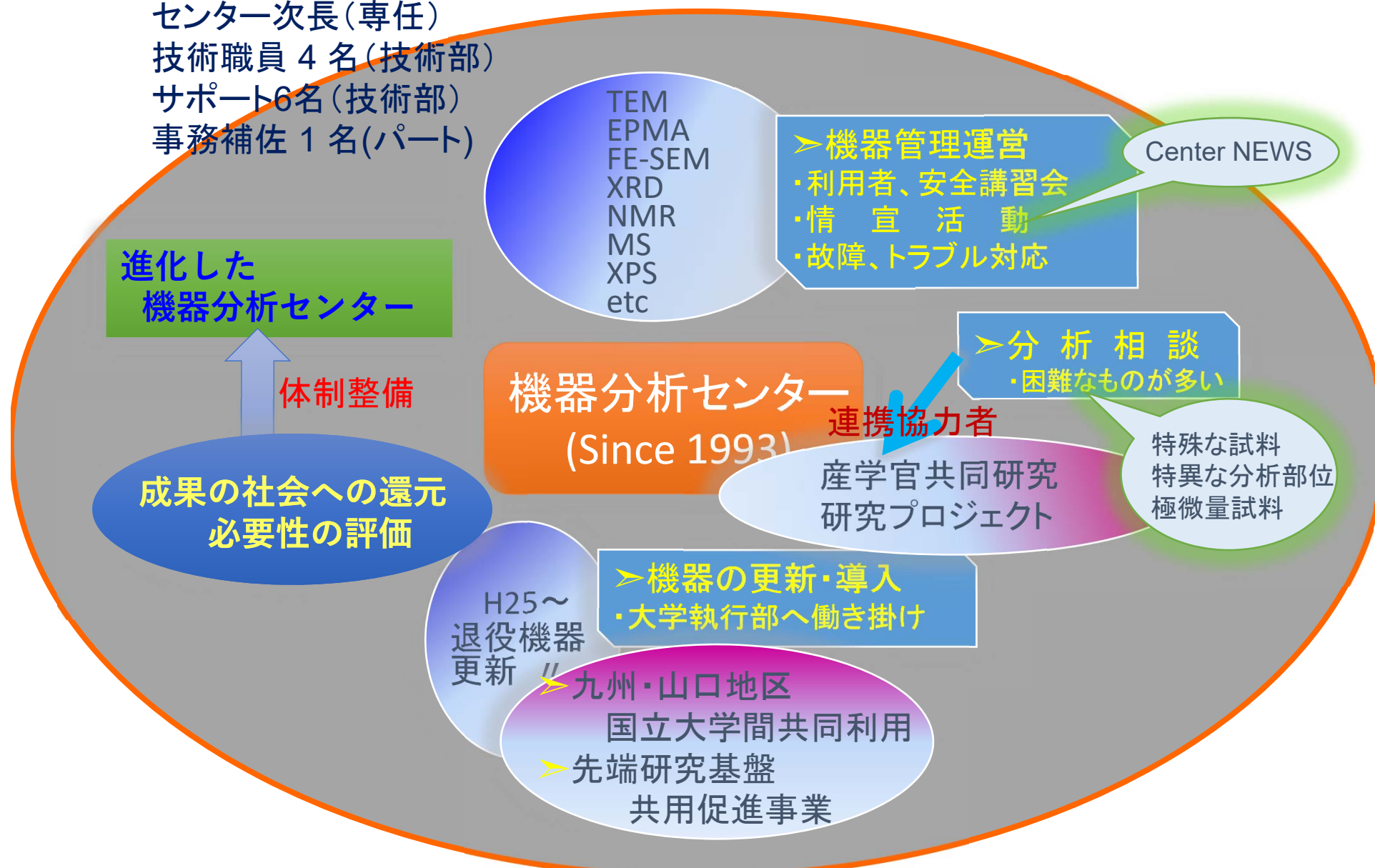
分野および機器

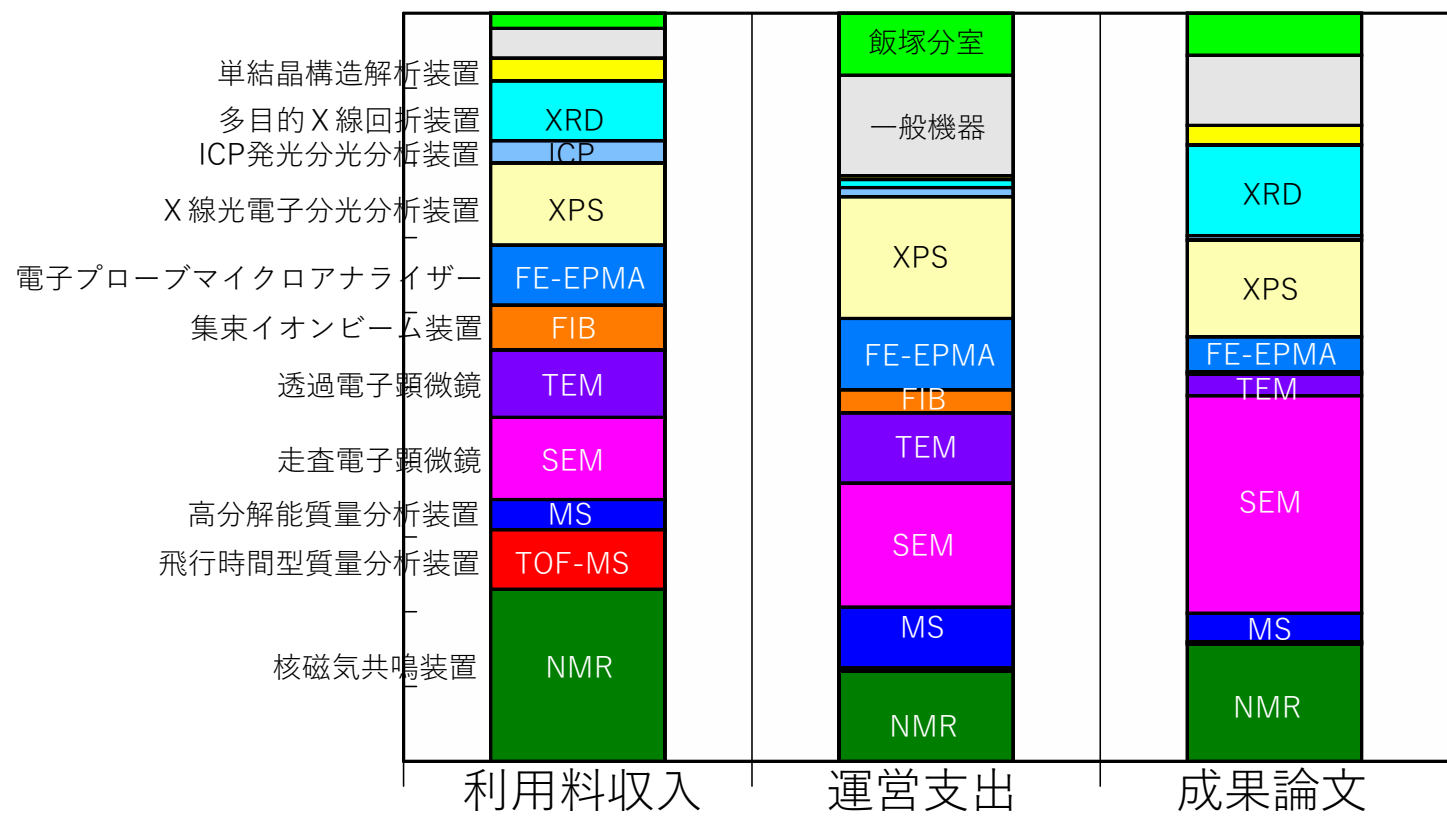
- ・構造解析
MS, TOF-MS, NMR, TEM, XRD, etc
- ・原子/分子構造解析
ESR, MPMS (SQUID), etc
- ・生体機能解析
FL, CLM, CDS, etc
- ・表面および界面解析
XPS, FE-SEM, EBSD, etc
- ・元素分析
XRF, ICP, EPMA, etc
- ・試料作成およびデータ処理
LN₂, etc

FL : 蛍光分光分析装置
ESR : 電子スピン共鳴装置
MPMS : 汎用基礎物性測定装置

機器分析センターのスタッフおよび活動

スタッフ: センター長(兼任)
センター次長(専任)
技術職員 4 名(技術部)
サポート6名(技術部)
事務補佐 1 名(パート)





更新および導入による最近の基幹機器



NMR 500MHz (ブルカー)



XRD (リガク)

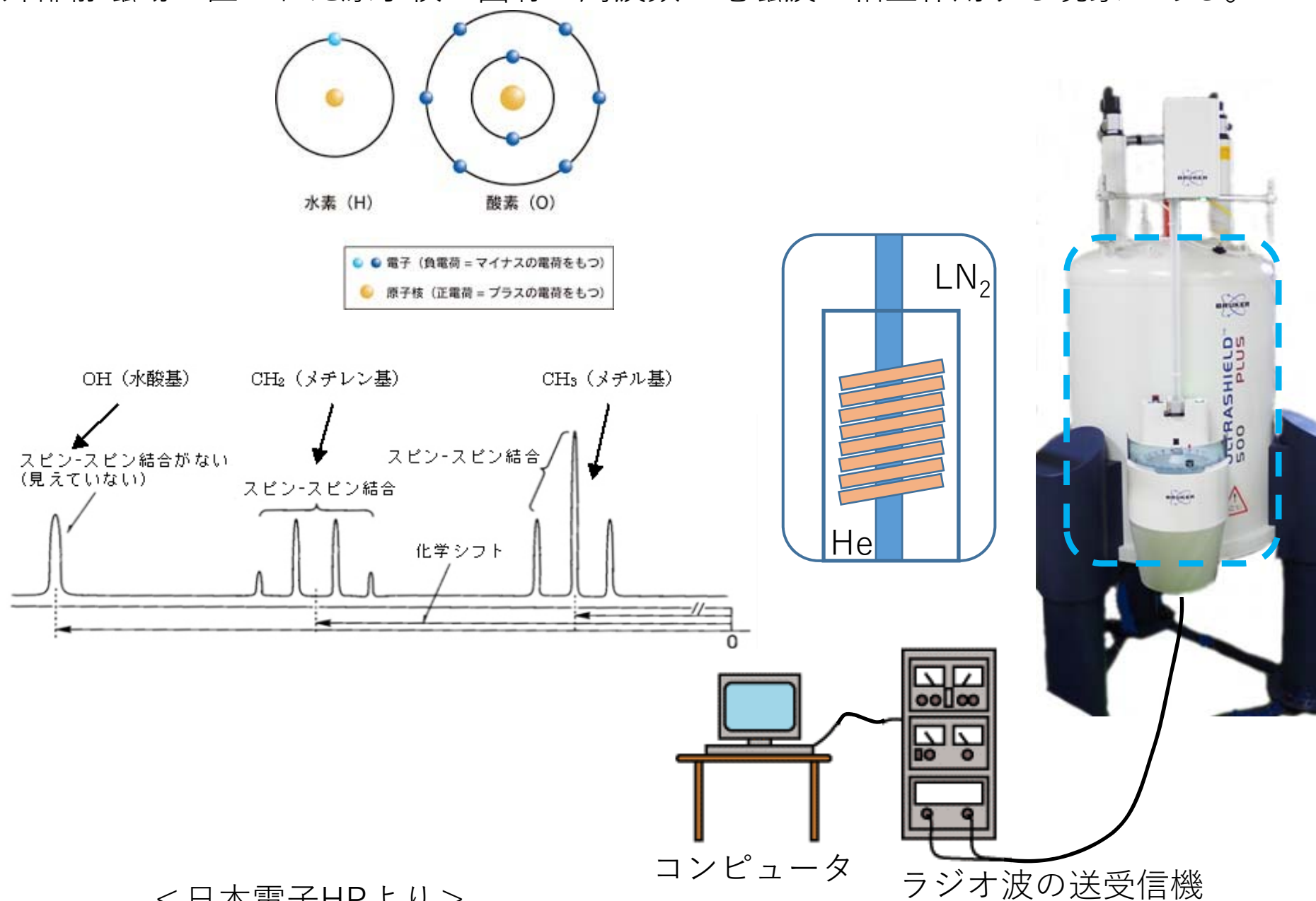


FE-EPMA (日本電子)



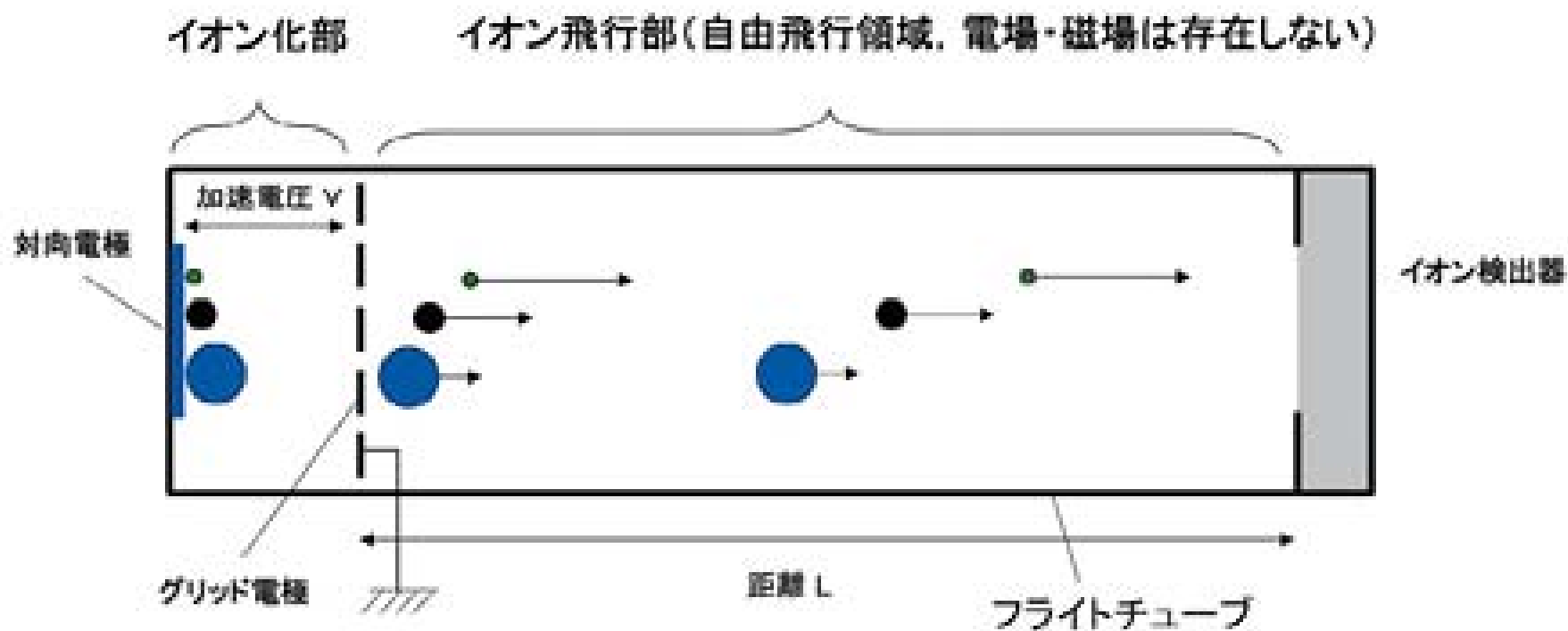
TOF-MS (日本電子)

核磁気共鳴（かくじききょうめい、英: nuclear magnetic resonance、**NMR**）は外部静磁場に置かれた原子核が固有の周波数の電磁波と相互作用する現象である。

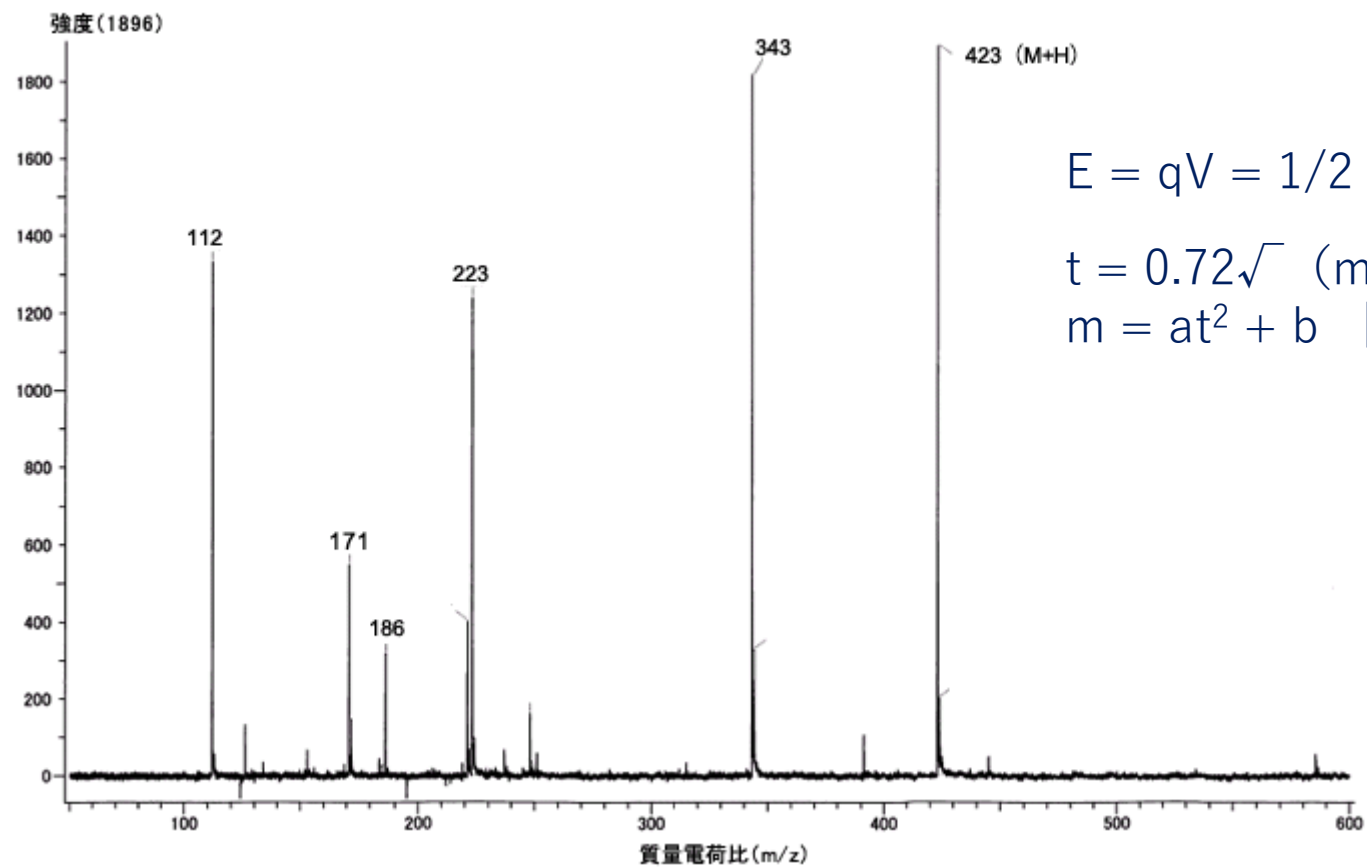


飛行時間型質量分析計（ひこうじかんがたしつりょうぶんせきけい、英: Time-of-Flight Mass Spectrometer、略称：TOFまたは**TOF-MS**、TOFMAS）は、粒子の質量分析計の一種で、加速させた荷電粒子（イオンまたは電子）の飛行時間を計測することにより対象の質量を測定する分析計。

荷電粒子は、既知の電界強度の電場によって加速されることで、電荷に比例した運動エネルギーを得る。加速された荷電粒子が一定距離を飛行する時間を測定することで、質量電荷比を測定することができる。



$$E = qV = \frac{1}{2} mv^2$$



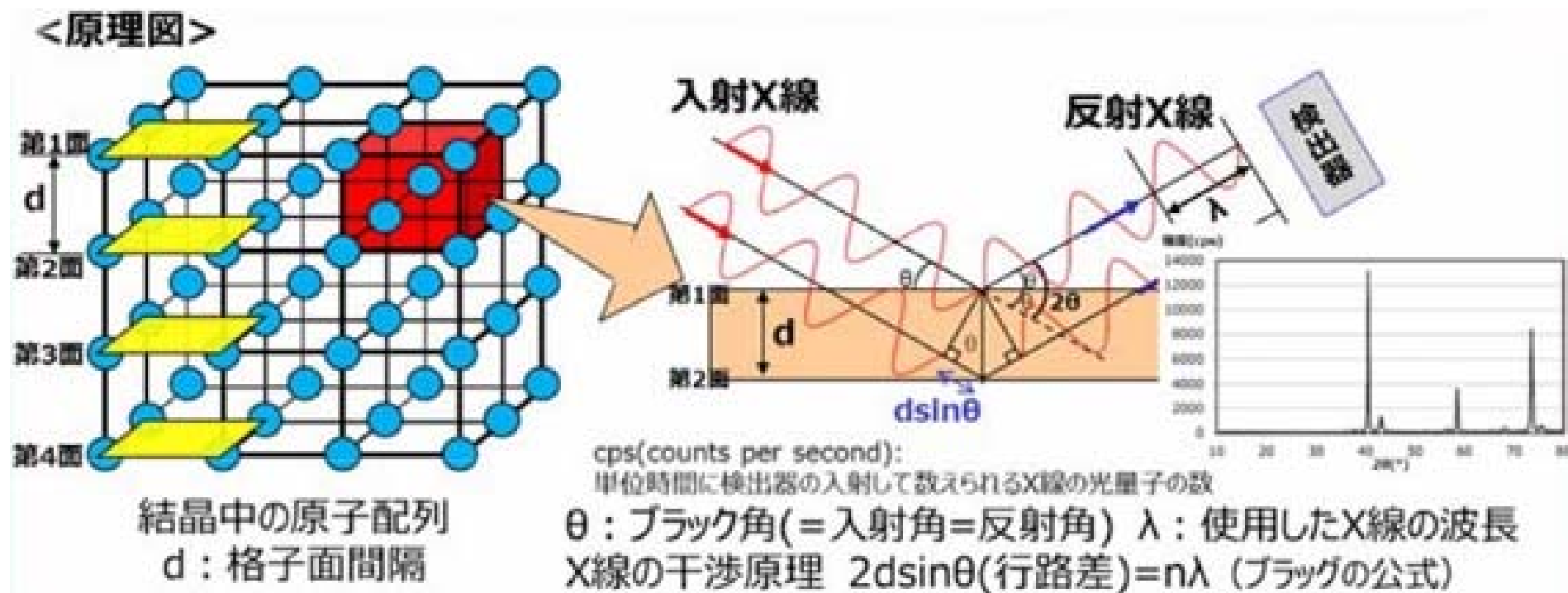
$$E = qV = \frac{1}{2} mv^2$$

$$t = 0.72\sqrt{m/z + 1/V}$$

$$m = at^2 + b \quad [a, b : \text{定数}]$$

X線回折（エックスせんかいせつ、X - ray diffraction、**XRD**）は、X線が結晶格子で回折を示す現象である。

逆にこの現象を利用して物質の結晶構造を調べることが可能である。このようにX線の回折の結果を解析して結晶内部で原子がどのように配列しているかを決定する手法をX線結晶構造解析あるいはX線回折法という。



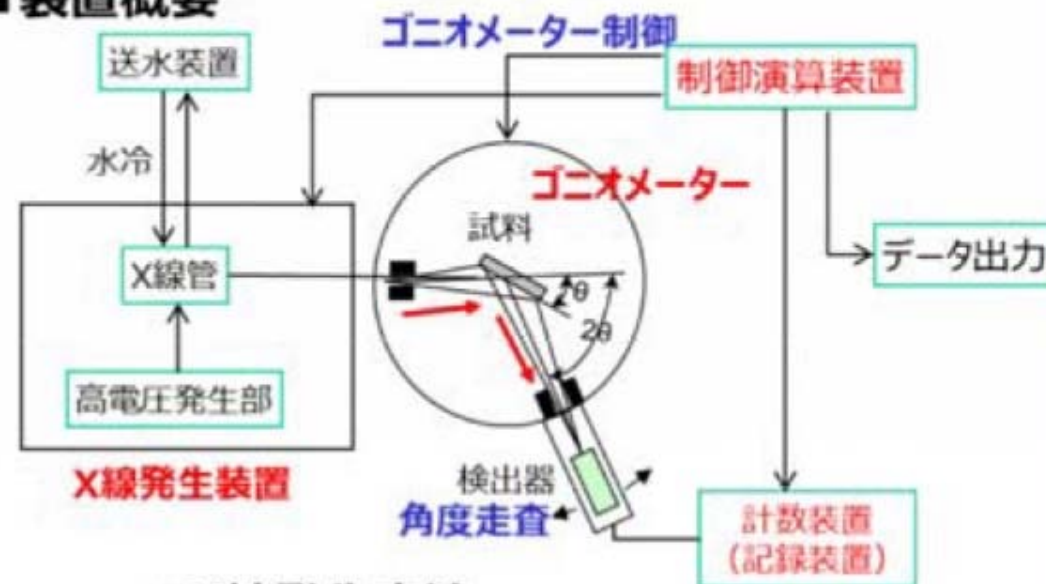
<イビデンエンジHPより>

XRD (X-Ray Diffraction : X線回折) の構成は、
X線を発生させる**X線発生装置**、角度を測る**ゴニオメーター**、X線強度を測定する**計数装置**、
これらを制御し、計数値の演算を行う**制御演算装置**の4つの部位からなっている。

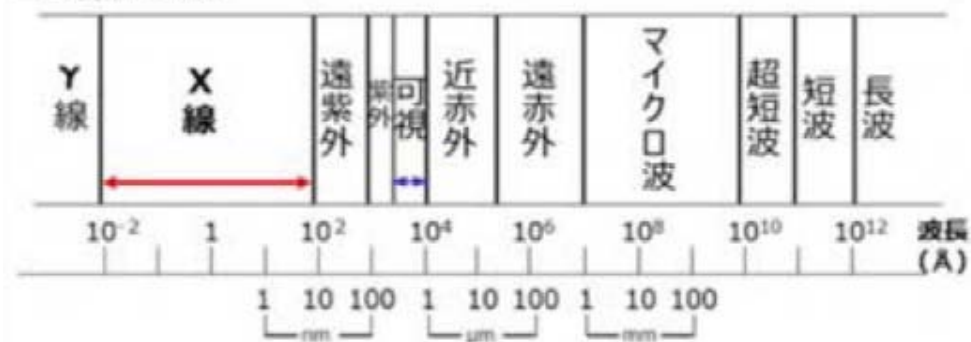
■ 装置外観



■ 装置概要

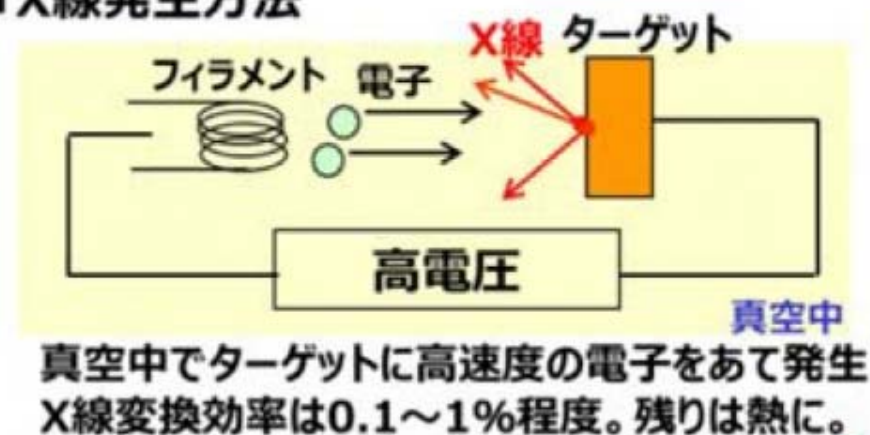


■ X線とは



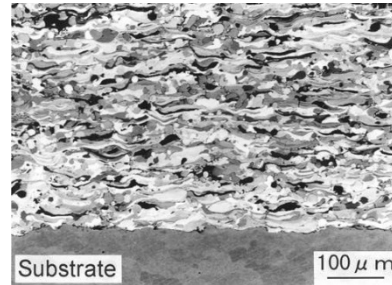
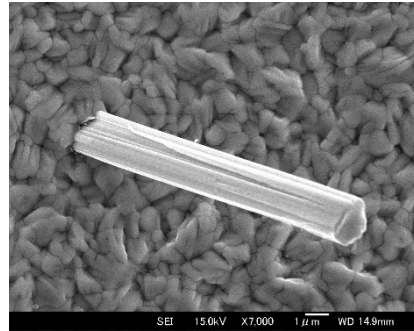
X線は可視光より短い電磁波

■ X線発生方法



<イビデンエンジHPより>

材料の機器分析



走査型電子顕微鏡

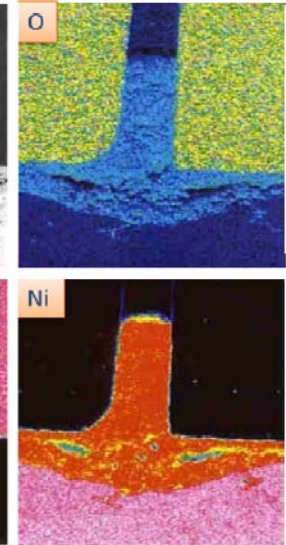
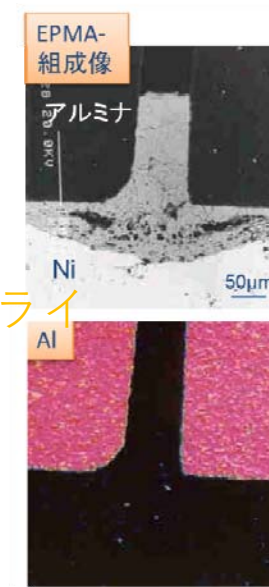
反射電子

二次電子

電子

電子線
マイクロアナライ
ザ特性X線

試料



1. 走査電子顕微鏡とは一表面観察に広く用いられているー

走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)：表面観察の道具として普及
試料調整と操作が平易

⇒ 光学顕微鏡同様、多くの研究機関や製造現場で使われている。

・ X 線分析装置：元素分析

✓ 走査電子顕微鏡の特徴

深い焦点深度で形状や組成を反映した像が得られる。

SEMの原理は、細く絞った電子プローブを偏向して試料上を走査し、各点から発生する二次電子や反射電子を取り込み、そのコントラストを偏向と同期して表示する。

二次電子の放出量や、反射電子の強度は試料表面の凹凸や組成差によって変化する。
表面の形状や組成分布を反映した像が得られる。

Nodular Cast Iron

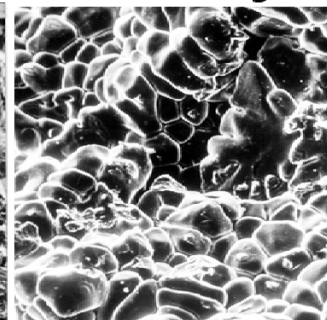
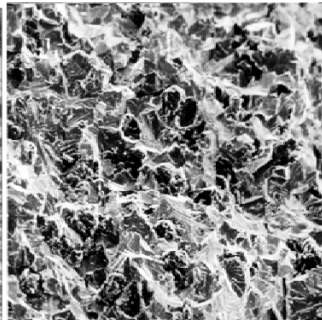
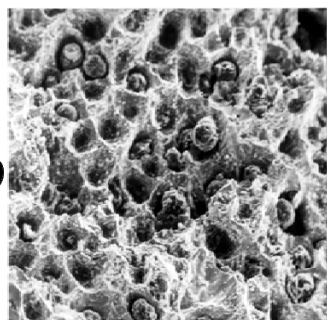
Aluminum

Ductile Fracture

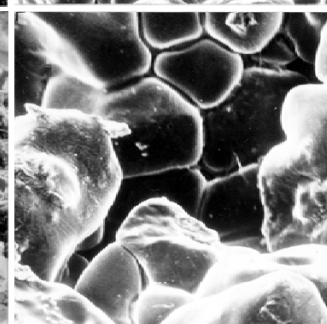
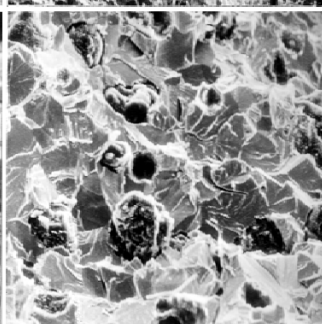
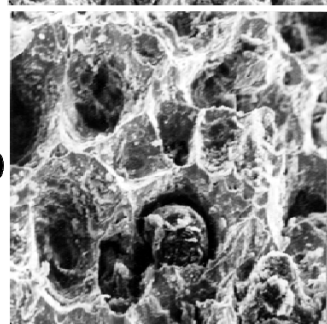
Brittle Fracture

Hot Tearing

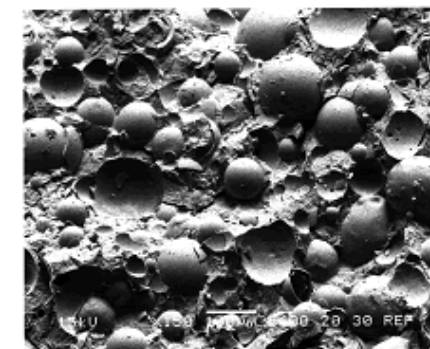
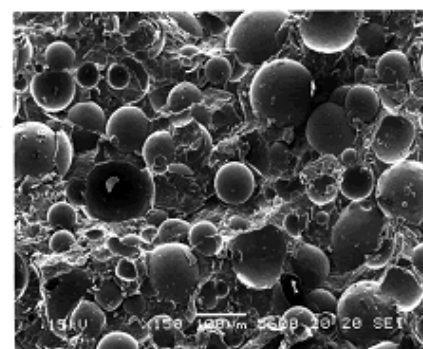
× 100



× 300



検出器による表面像の違い

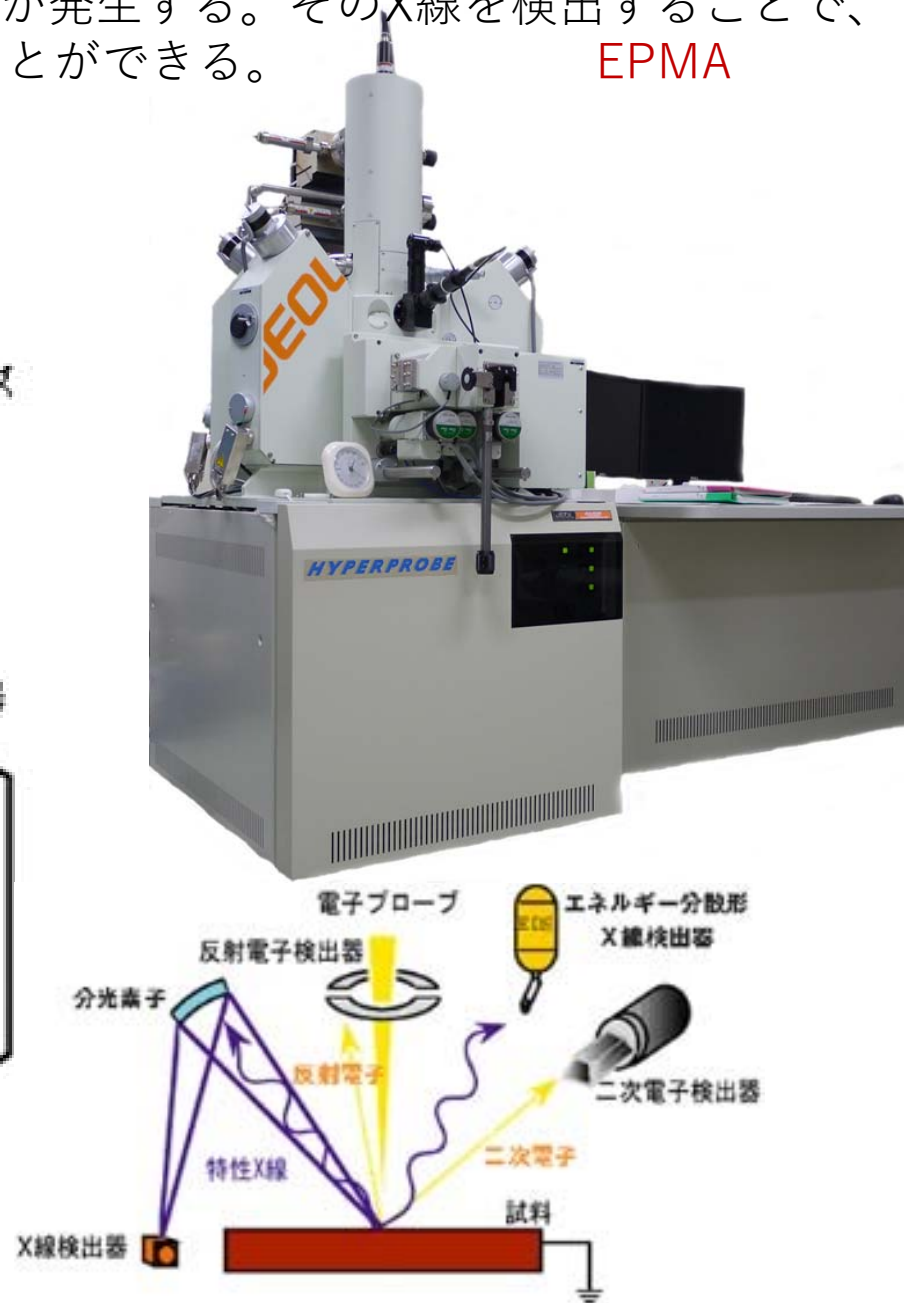
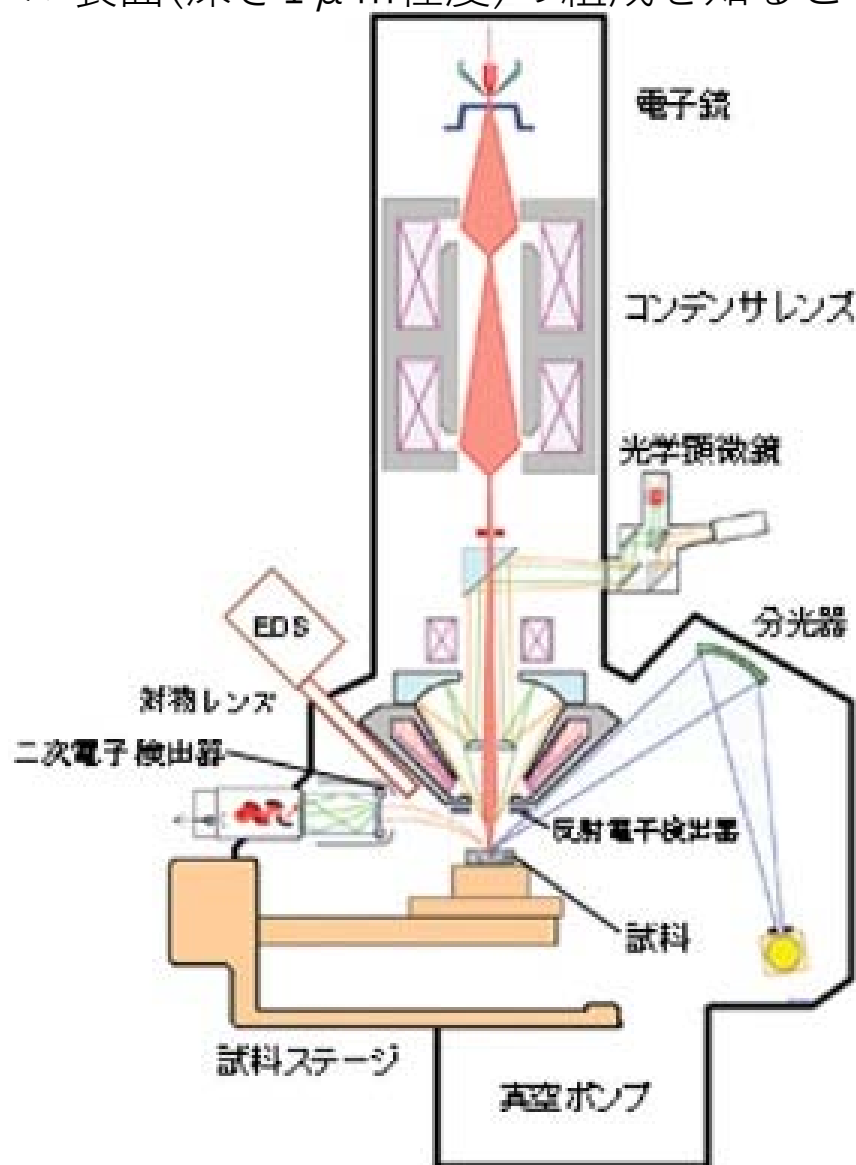


二次電子像

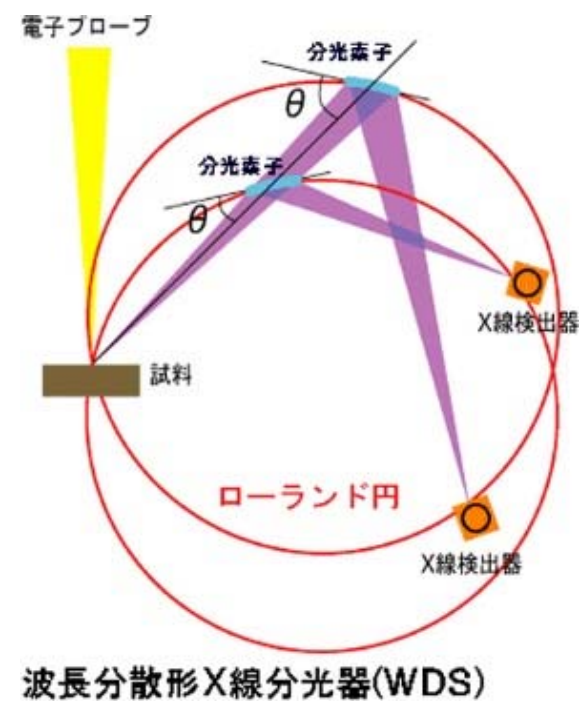
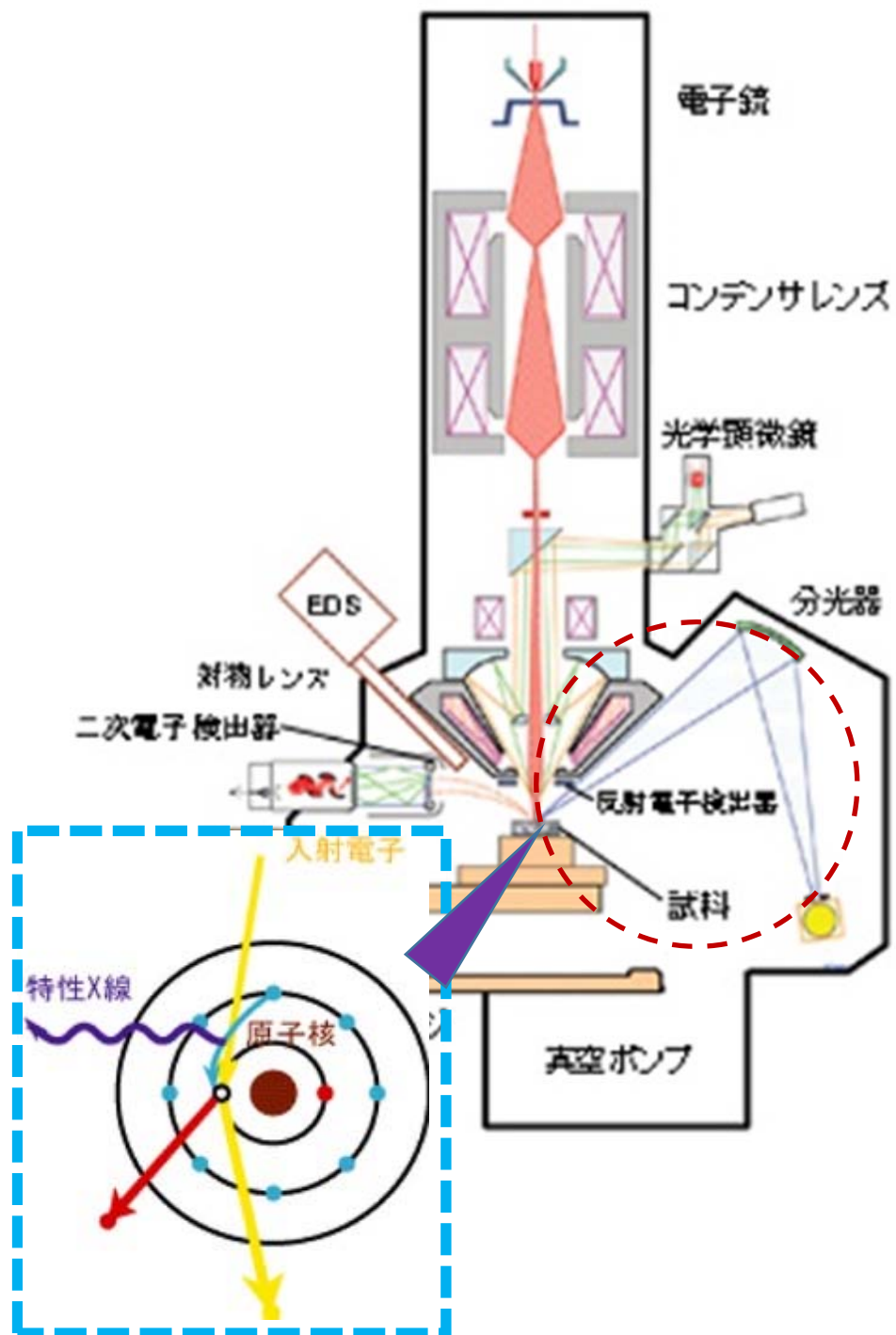
反射電子像

電子ビームをサンプルに照射すると、照射された電子とサンプルを構成する原子の相互作用により、元素に固有のX線(特性X線)が発生する。そのX線を検出することで、サンプル表面(深さ $1\mu\text{m}$ 程度)の組成を知ることができる。

EPMA



< 日本電子HPより >



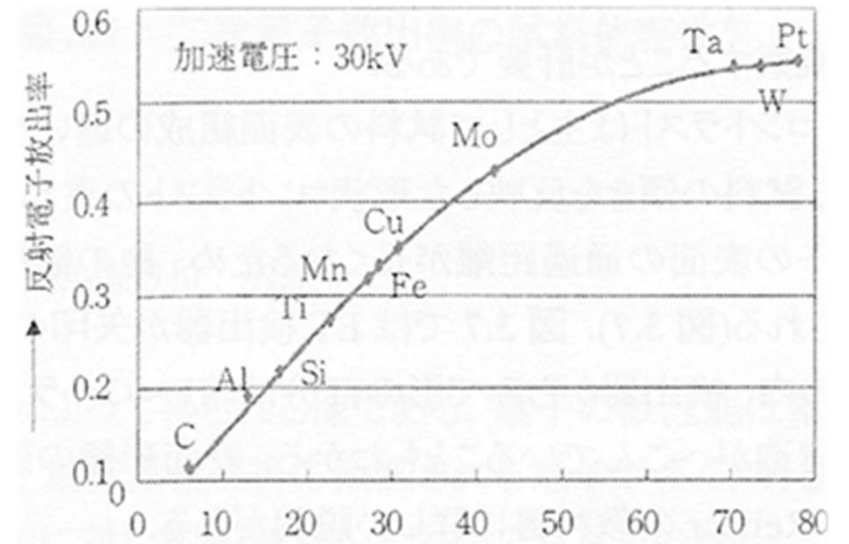
< 日本電子HPより >

ニッケル自溶性合金溶射皮膜の組織

Ni-Cr-B-C-Si

耐食・耐摩耗コーティング

適用例: 連続鑄造用銅鑄型表面



EPMA-
組成像

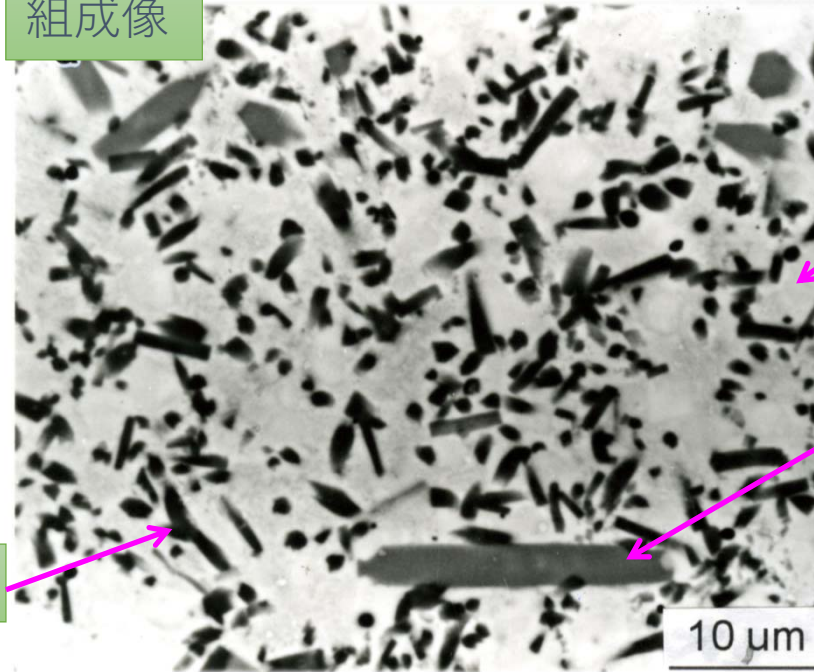
平均原子番号大→明るい

反射電子収率の原子番号依存性★

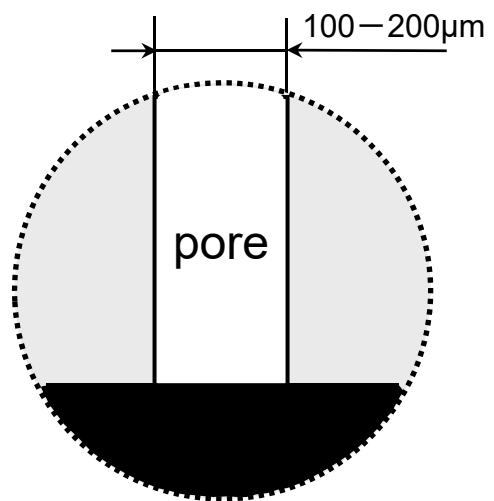
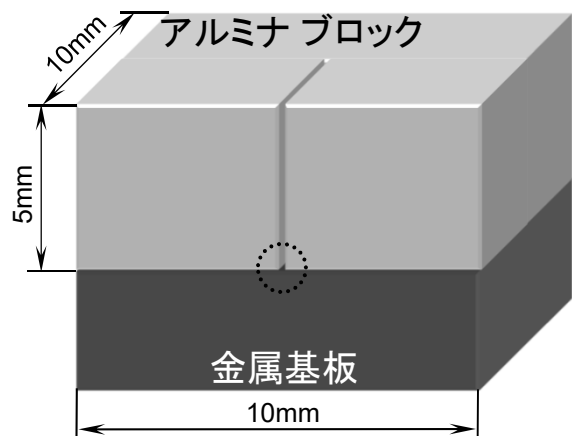
母相

棒状結晶-暗い灰色
炭化物

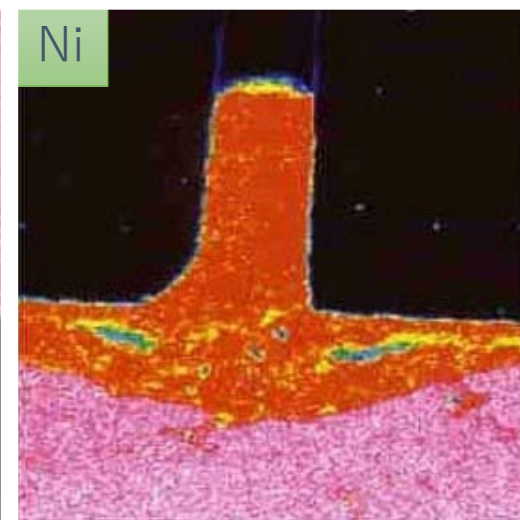
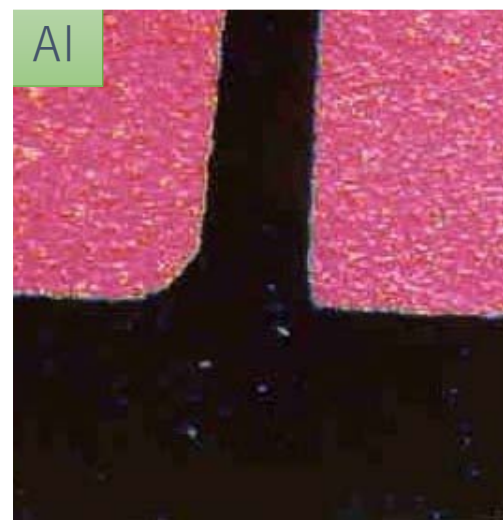
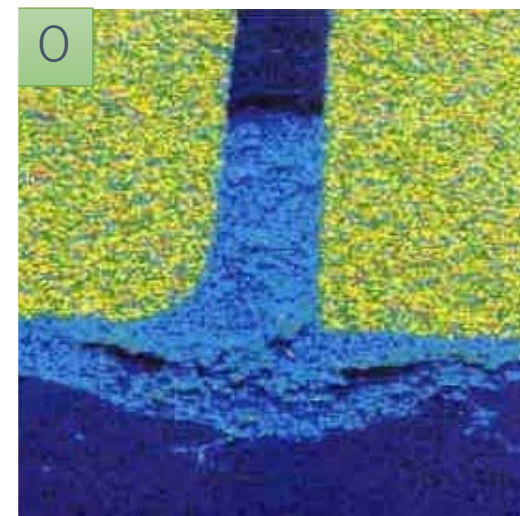
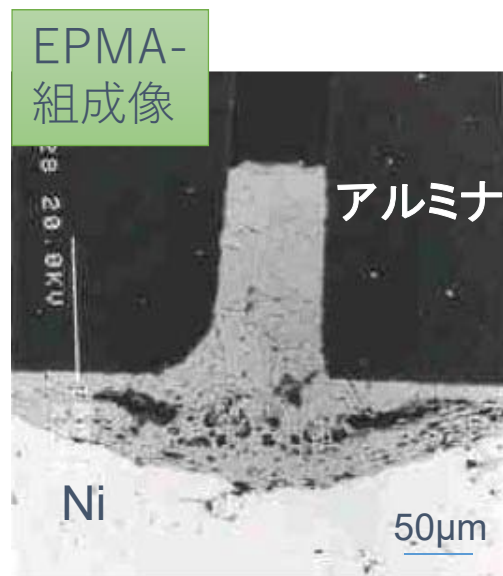
棒状結晶-黒色
ほう化物



ニッケル自溶性合金溶射皮膜の組織

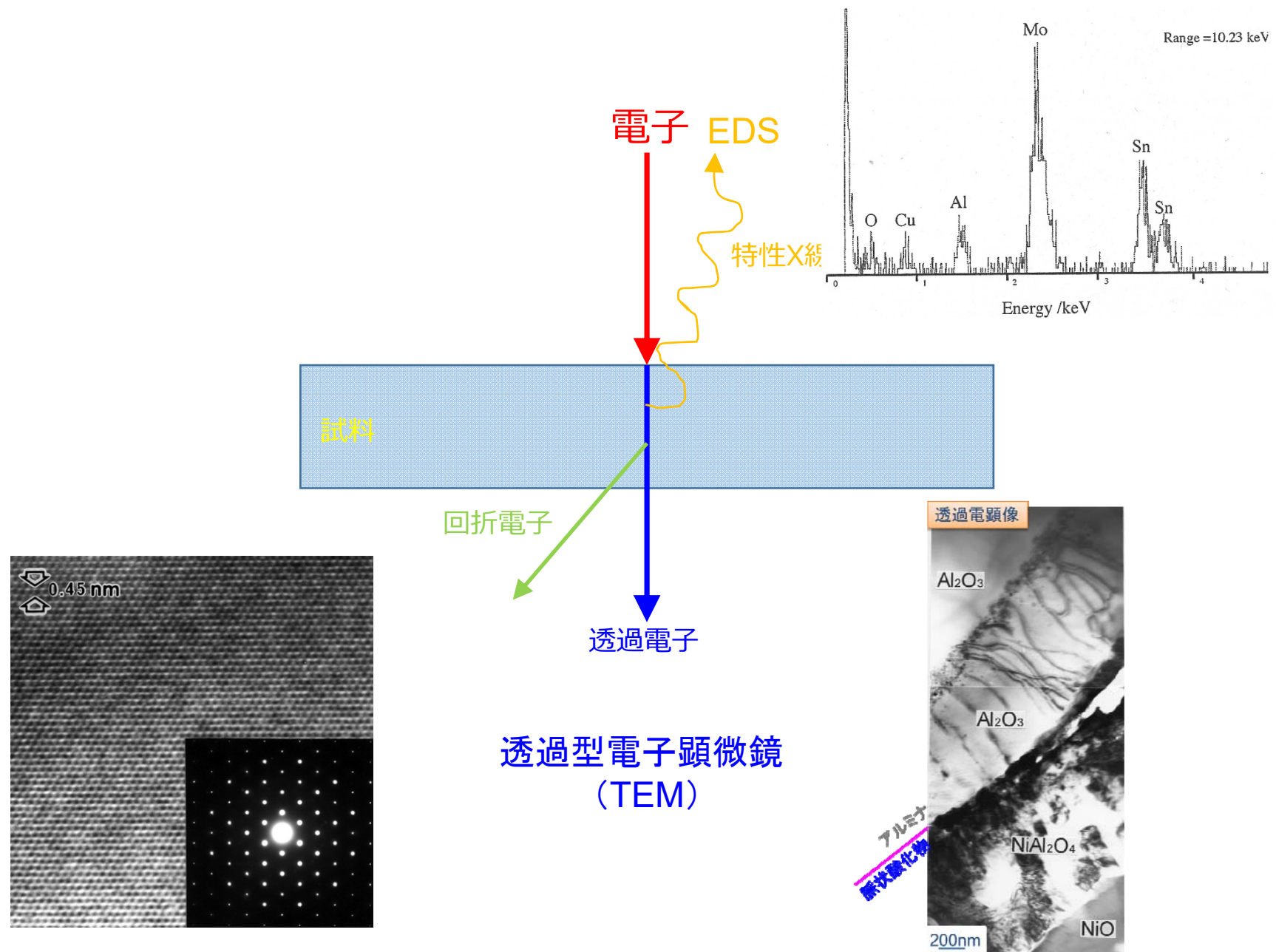


人工空隙



大気中1273Kで100h加熱した人工空隙のEPMA像

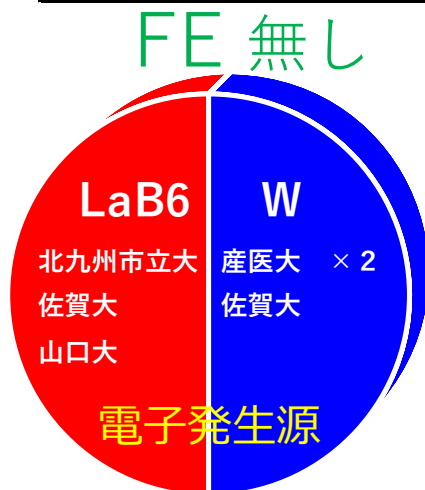
材料の機器分析



透過型電子顕微鏡（TEM）とは、観察対象に電子線をあて、透過してきた電子線の強弱から観察対象内の電子透過率の空間分布を観察するタイプの電子顕微鏡のこと。また、電子の波動性を利用し、試料内での電子の回折（電子回折）の結果生じる干渉像から観察対象物の構造を観察する場合もある。物理学、化学、工学、生物学、医学などで幅広く用いられている。

近隣大学の共用TEMの状況

	機関	メーカー・型番	使用年数	Gun	加速電圧	サンプル
市内	北九州市立大学	日本電子 JEM-3010	18	LaB6	300kV	有機物、無機物
	産業医科大学	日本電子 JEM-1400Plus	4	W	120kV	生物材料が主体
		日本電子 JEM-1200EX	26	W	120kV	生物材料主体
近隣県	山口大学	Philips CM-120	23	LaB6	120kV	生物・低温顕微鏡
	佐賀大学	日本電子 JEM-2100	8～9	LaB6	200kV	無機系のみ
		日本電子 JEM-1400	8～9	W	120kV	生物系
	大分大学	ない				



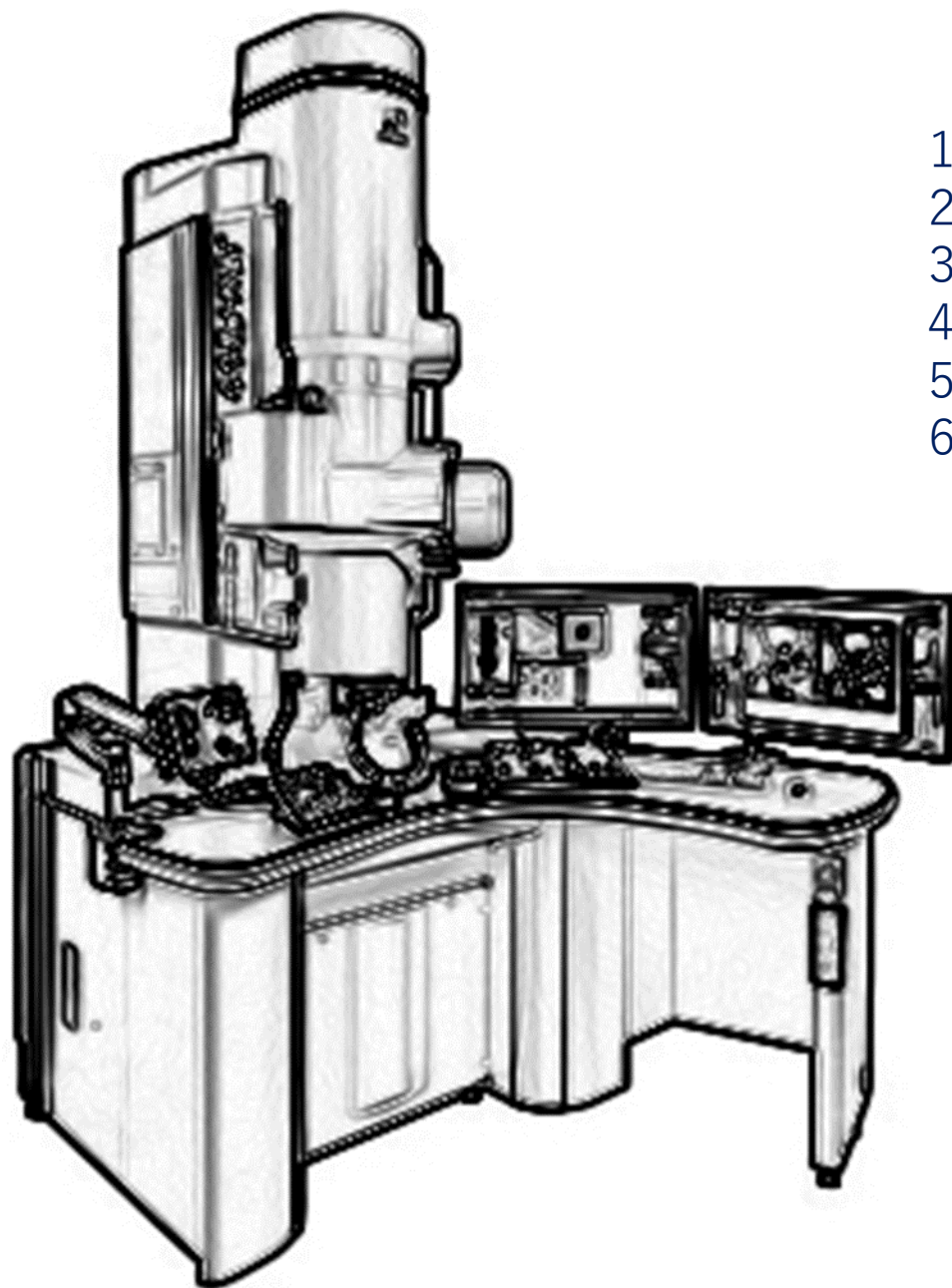
① 電界放出型電子銃（FE）の優位性

- ・ 山口、福岡、佐賀、大分県の大学にはFE-TEMは無い
- ・ 使用時間の**短縮**（ハイスループット）
- ・ **高分解能**のSTEM（LaB6の5倍）



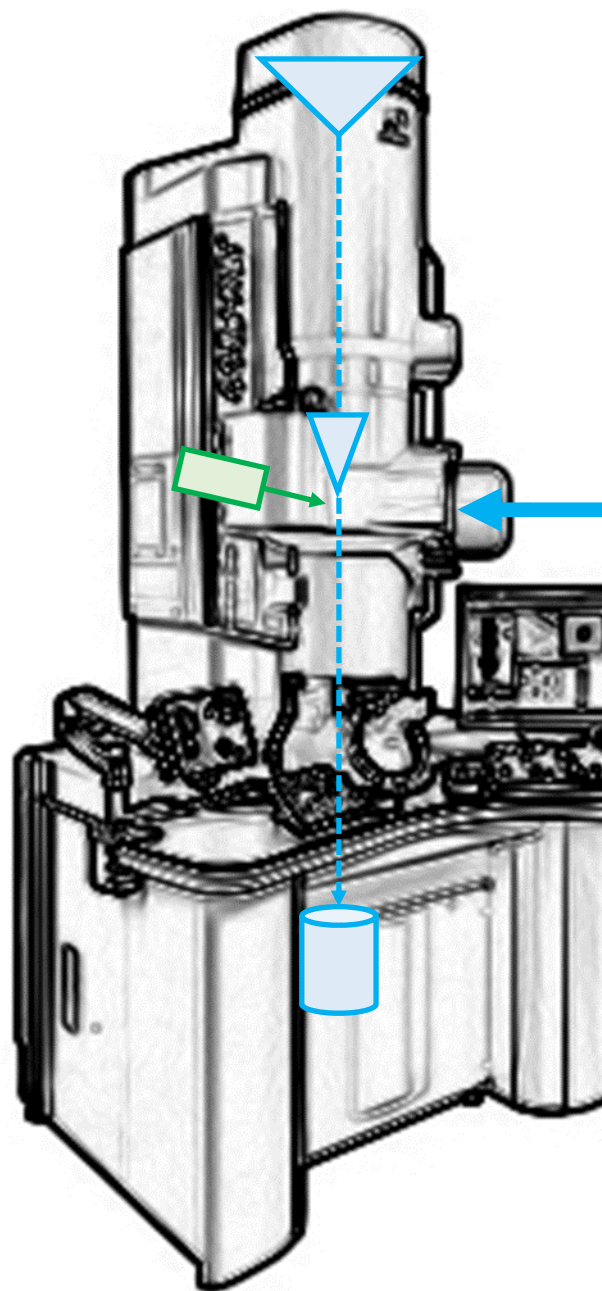
触媒等のナノ粒子、コアシェル構造の観察に適用可能。

新たな利用用途の拡大



1. 多目的電子顕微鏡
2. STEM機能
3. CCDカメラシステム
4. 試料 2 軸傾斜ホルダー
5. エネルギー分散形X線分析システム
6. ベリリウム試料 2 軸傾斜ホルダー

2020年3月31日 導入



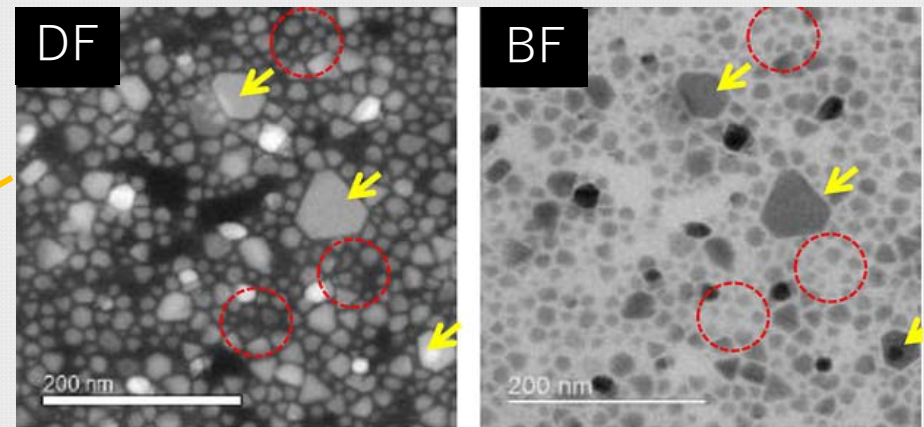
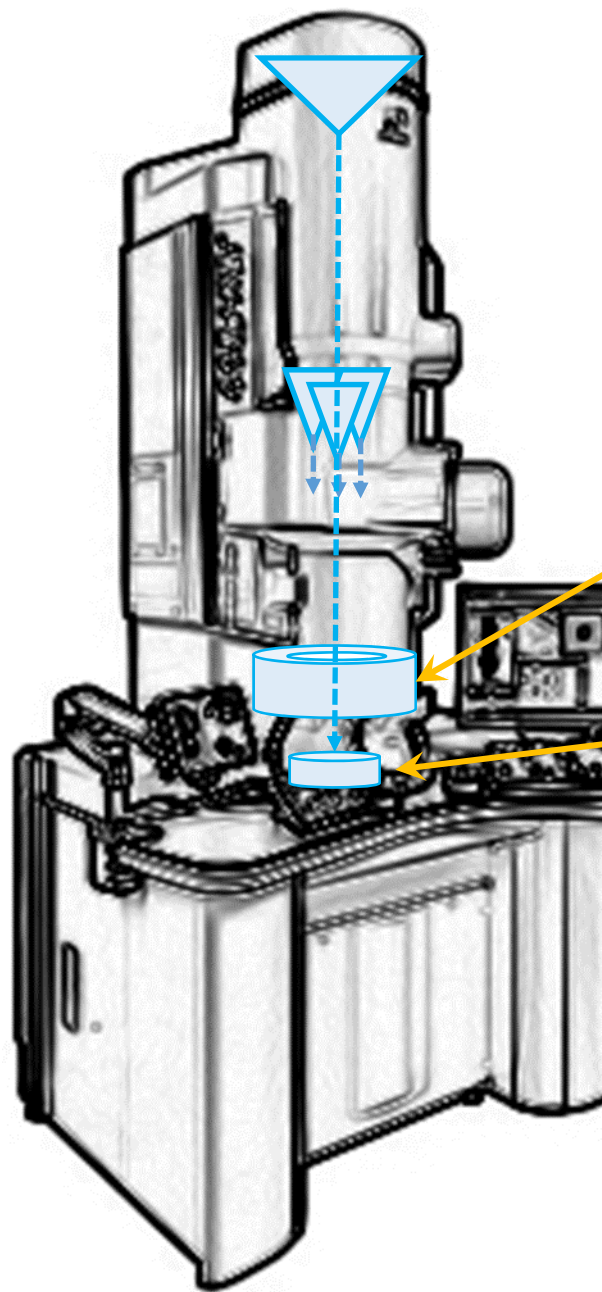
✓ 電子銃：電界放出形電子銃。

- ✓ 加速電圧 80kV及び200KVで可変設定が可能。
- ✓ TEM分解能 200kVのとき0.23nm。
- ✓ TEM倍率 最高×2,000,000以上。
- ✓ 試料交換 試料交換に際しホルダー挿入/排出はオートローディング・マニュアルローディング。オートエアロック方式、自動2段予備排気方式。

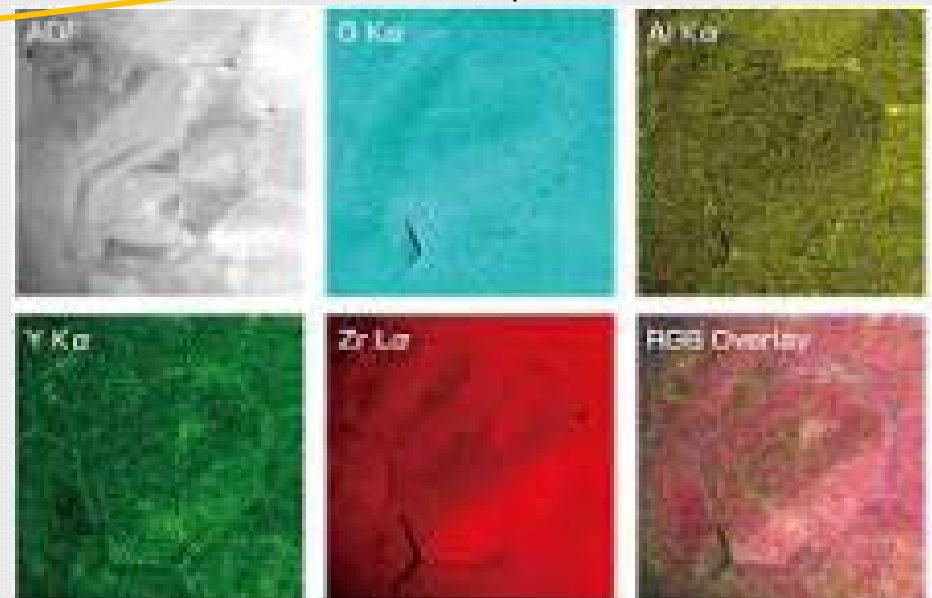
【オプション】

- ✓ EDS（エネルギー分散形X線分析装置）
- ✓ 方式 シリコンドリフト方式で、液体窒素レス。
- ✓ 有効面積 100mm²以上。
- ✓ 分解能 Feにて133eV以下。
- ✓ 分析内容 定性、定量分析、線分析、カラーマッピングが可能。
- ✓ 検出元素 BからUまでを検出可能。
- ✓ ウィンドウ ウィンドウレスタイプ。
- ✓ ボトムマウントCMOSカメラ 2048×2048画素以上。

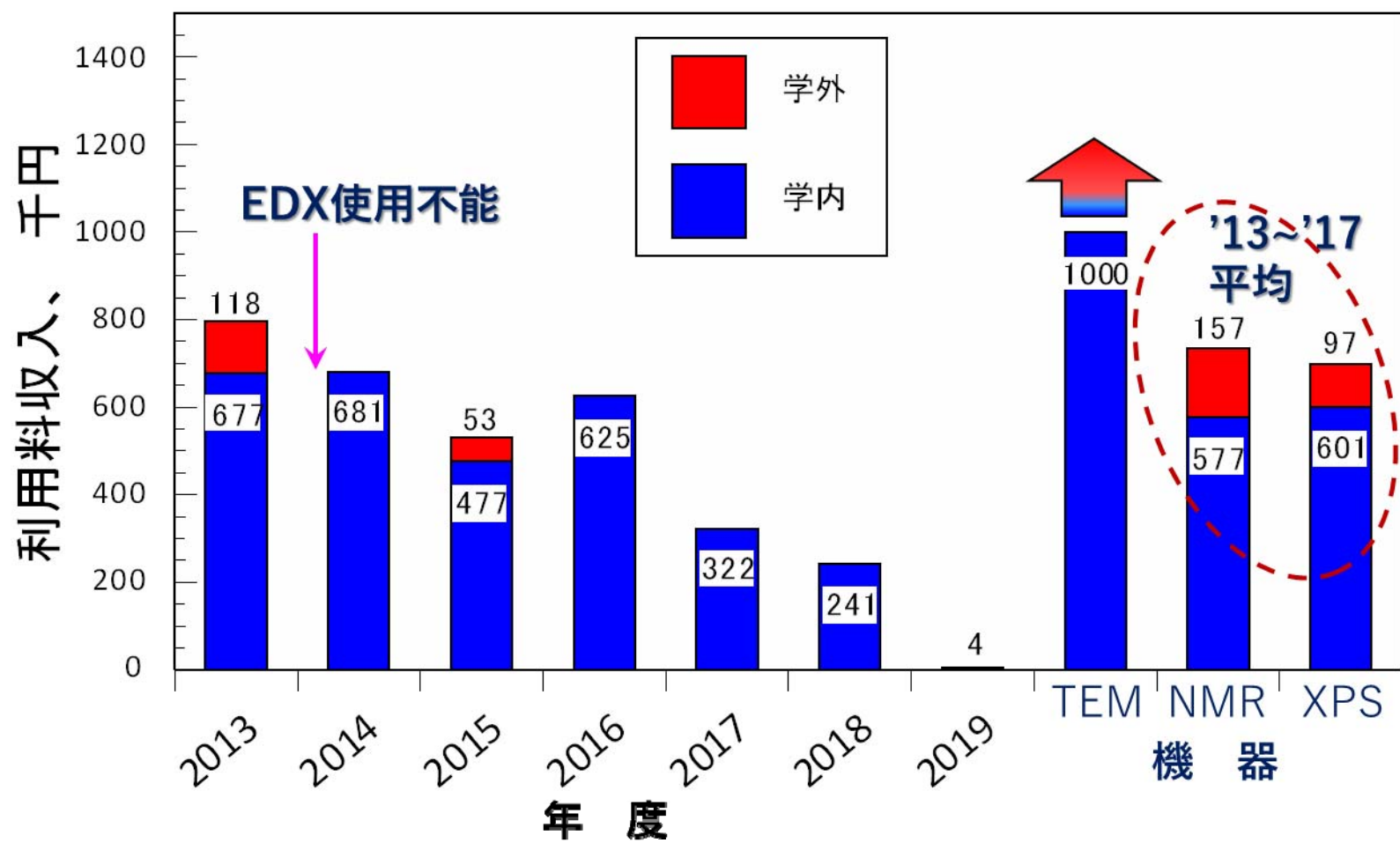
- ✓ STEM分解能 200kVのとき0.19nm。
- ✓ STEM倍率 最高×150,000,000以上。
- ✓ STEM検出器 BF及びDF検出器を装備。



< Nanotech Japan HP より >



< 日本電子 HP より >



機器分析センター 主幹機器

透過電子顕微鏡 (TEM)



- 使用目的：結晶解析、ミクロ組織観察、高分解能観察など
- 規格：300kV、分解能0.18nm
- 付属：ガタニメーjingカメラ
- 試料：金属、セラミックス、薄膜、ナノ粉末
- 据付：1991年
- 場所：1階 微細構造解析室
- 型：H-9000NAR(日立)

電界放出形電子線マイクロアナライザー (FE-EPMA)



- 使用目的：ミクロ組織観察、元素分析
- 規格：30kV、分解能3nm
- 分光範囲：0.087~9.3nm
- 付属：WDS、データプロセッサ
- 試料：金属、セラミックス
- 据付：2010年
- 場所：2階 X線構造解析室
- 型：JXA-8530F (日本電子)

光電子分光分析装置 (XPS)



- 使用目的：構成元素、電子状態を分析
- 規格：最小分析径15 μ m、イメージ空間分解能3 μ m
- 付属：データプロセッサ
- 試料：金属、生体材料、ポリマー
- 据付：2009年
- 場所：2階 表面分析室
- 型：Axis-Nova(島津/KRATOS)

電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM)



- 使用目的：ミクロ組織観察、高分解能観察
- 規格：30kV、分解能1.2nm
- 付属：EBSD
- 試料：金属、セラミックス、
- 据付：2004年
- 場所：1階 X線元素分析室
- 型：JSM-7000F (日本電子)

全自動多目的X線回折装置 (XRD)



- 使用目的：結晶構造解析、薄膜材料測定、小角散乱測定、粉末解析など
- 規格：9kW、ターゲット：Cu
- 付属：高温測定、微小領域測定
- 試料：金属、セラミックス、薄膜、粉末
- 据付：2014年
- 場所：2階 X線構造解析室
- 型：SmartLab (リガク)

核磁気共鳴装置 (NMR)



- 使用目的：有機化合物の構造解析
- 規格：500MHz
- 付属：オートサンプラー
- 試料：有機化合物
- 据付：2014年
- 場所：1階 有機構造解析室
- 型：AVANCE III HD (ブルカー)

三次元走査電子顕微鏡 (3D-SEM)



- 使用目的：ミクロ組織観察、元素分析
- 規格：30kV、分解能3.5nm
- 付属：EDS、表面粗さ
- 試料：金属、セラミックス、粉末
- 据付：2004年
- 場所：1階 X線元素分析室
- 型：ERA-8800 (エリオニクス)

蛍光X線分析装置 (XRF)



- 使用目的：元素分析、マッピング (B~U)
- 規格：4kW、ターゲット：Rh
- 付属：粉末加圧成形
- 試料：金属、セラミックス
- 据付：1999年
- 場所：2階 X線構造解析室
- 型：XRF1700WS (島津)

高分解能二重収束質量分析装置 (MS)



- 使用目的：有機化合物の分子量測定
- 規格：分解能 $\geq$ 60000
- 付属：GC
- 試料：有機化合物
- 据付：1997年
- 場所：1階 有機構造解析室
- 型：MS-SX102A (日本電子)

共同利用機器のご案内

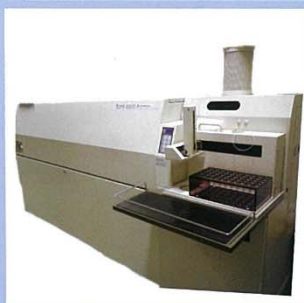
九工大の分析機器を研究開発にお役立て下さい

飛行時間型質量分析計 (TOF-MS)



- 使用目的: 有機化合物の分子量測定
- 規格: S/N $\geq$ 10, R $\geq$ 6000, M+ $\leq$ 3ppm
- 付属: LC
- 試料: 有機化合物
- 据付: 2014年
- 場所: 1階 有機構造解析室
- 型: JMS-T100LP (日本電子)

ICP発光分光分析装置



- 使用目的: 溶媒中の元素の濃度分析
- 規格: 分光範囲160~850nm
- 付属: 超音波ネブライザー
- 試料: 液体
- 据付: 1999年
- 場所: 2階 元素分析室
- 型: ICPS-8000 (島津)

液体窒素供給装置



- 使用目的: 液体窒素の供給
- 据付: 1997年
- 場所: 1階 液化チン供給室

機器分析センター利用手順(学外用)

<http://kitcia.kyutech.ac.jp>

利用する機器を決めます

試料の準備

●センターに分析を依頼する場合
ホームページ上の分析等依頼書(様式1)をダウンロードして太枠の必要事項を記入の上、センター事務室に提出して下さい。

●ご自分で分析される場合
分析等依頼書(様式1)と機器利用申請書(様式2)両方に太枠の必要事項をご記入の上、機器分析センター事務室にご提出下さい。郵送でも構いません。

このホームページに掲載されている料金表(学外料金)に従って料金を算出します。ご確認ください。

他大学関係の方、公的研究機関の方は、学内料金が適用される場合もあります。
年間を通して頻繁に分析を希望される場合、分析相談室にご相談下さい。

センター事務を通して、本学会計課より、銀行振り込みの案内が届きますので、所定の口座に期日までに振り込んで下さい。

営利目的などで当機器分析センターの名前を勝手に利用することはできません。センター長の許可が必要です。

利用者

管理者

相談窓口

b-soudan@kitcia.kyutech.ac.jp

国立大学法人

九州工業大学

機器分析センター

〒804-8550

福岡県北九州市戸畑区仙水町1-1

〈相談窓口〉

b-soudan@kitcia.kyutech.ac.jp