

氏 名 原野 貴幸

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 2231 号

学位授与の日付 2021年3月 24日

学位授与の要件 高エネルギー加速器科学 物質構造科学
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Nano-scale heterogeneity of carbon chemical structures in
structural materials studied by scanning transmission X-ray
microscopy

論文審査委員 主 査 雨宮 健太
物質構造科学専攻 教授
熊井 玲児
物質構造科学専攻 教授
小野 寛太
物質構造科学専攻 准教授
武市 泰男
物質構造科学専攻 助教
木村 正雄
物質構造科学専攻 教授
高橋 嘉夫
東京大学 大学院理学系研究科
地球惑星科学専攻 教授

(様式3)

博士論文の要旨

氏 名 原野 貴幸

論文題目 Nano-scale heterogeneity of carbon chemical structures in structural materials studied by scanning transmission X-ray microscopy

Carbon plays an important role not only in functional materials but also in structural materials. The mechanical properties (among electronic, mechanical, and optical properties) of carbon matrices and carbon-containing materials are determined by their multiscale structures, i.e., the atomic arrangement of carbon atoms (crystal, layer, and domain structures), the chemical structures (the types of chemical bonds, molecular orbital orientation, and electronic states), and the structural heterogeneity (spatial distribution and regularity/irregularity). On the other hand, only a small amount of carbon (typically a low percentage) in steel contributes significantly to its mechanical properties as an additive element in multiscale microstructures. The chemical structure of iron as well as the additive elements is one of the essential factors that determine the mechanical properties of steel. Despite its importance, there have been fewer reports in terms of this factor compared with other factors: (1) the types of crystal phases, size, and spatial distributions of the grains and crystal orientations; (2) the size and spatial distributions of defects, such as the atomic vacancies, dislocations, and voids; (3) the morphology of the additive elements (the interstitial solid solution, substitution solid solution, and compounds) and their spatial distributions (segregation and uniform dispersion); and (4) the chemical structure of iron and the additive elements.

Although many studies have investigated the relationship between the crystal structures/microstructures and the mechanical properties in structural materials, only a few studies have investigated the relationship between the heterogeneity of chemical structures and mechanical properties in structural materials. In this study, to identify the essential role of carbon in its chemical structure, the author has studied the following two types of materials: (A) carbon fibers (CFs) and carbon-fiber-reinforced plastics (CFRPs), which are typical structural composites in which carbon is the main component, and (B) steel as structural materials in which carbon is employed as an additive element to control the mechanical properties. Although investigations on the chemical structures of carbon and its spatial distribution have been essential for improving their mechanical properties, they have rarely been studied. One reason is experimental difficulties in revealing the chemical structures in materials with nano- to micro-scales through conventional analytical methods. Therefore, by employing a relatively newly developed spectro-microscopy technique, scanning transmission X-ray microscopy (STXM), the author has attempted to establish analytical methods to quantify the heterogeneity of the chemical structure of structural materials at the nanometer scale.

It is known that the heterogeneity of the chemical structure can determine the mechanical

properties of structural materials. Structural materials exhibit a multiscale hierarchy. The mechanical properties of structural materials can be understood by examining not only single crystals or single phases but also hierarchical microstructures and their heterogeneity. The author focused on the relationship between the types and heterogeneity of the chemical structures and the mechanical properties, and aimed to establish analytical methods to identify their relationships. Furthermore, the author also considered that this study's findings could have industrial benefits, such as guidelines for selecting raw materials, new processes, and insights for developing high-quality materials.

The chemical structures of carbon in carbon composite materials (polyacrylonitrile (PAN) and pitch-based CFs and CFRP) and Fe–C alloy studied by STXM with linear polarized X-rays and azimuthal sample rotation were investigated. It was shown that STXM is one of the most powerful analytical approaches for characterizing the heterogeneity in the chemical structure of carbon on the nanometer scale. Studies on the relationship between the spatial distribution of the chemical structure in the microstructure and the macroscopic mechanical properties have revealed essential factors for controlling macroscopic mechanical properties: (a) the distribution of the π -orbital orientation or the π -orbital-oriented domains in CFs and CFRP, and (b) the chemical states of carbon as a solid solution in iron and/or as a secondary phase (Fe_3C).

These findings, obtained through STXM with a high spatial resolution, have shown that the analytical results from the microstructures and chemical structures can be different and that, in such a case, the chemical structures will be essential in understanding their mechanical properties. Thus, the approaches developed in this study provide new insights and methodologies to understand the macroscopic mechanical properties of structural materials in terms of chemical structures.

博士論文審査結果

Name in Full
氏 名 原野 貴幸

Title
論文題目 Nano-scale heterogeneity of carbon chemical structures in structural materials studied by scanning transmission X-ray microscopy

本論文は、走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) を用いて構造材料 (炭素繊維、鋼) 中に存在する炭素の化学構造の不均一性を可視化・定量化する技術の確立と、それが構造材料の機械特性 (強度、弾性) に及ぼす影響についての研究をまとめたものである。

炭素繊維や鋼を構成する結晶粒 (ドメイン) のサイズ・大きさ・配向の分布は、機械的特性を決める重要な因子のひとつであり、光学および電子顕微鏡を使った研究が多くなされてきた。しかし、炭素繊維や鋼の組織構造が微細化、機能設計が高度化する中で、従来手法の限界を克服し、高い空間分解能かつ機能に直結する化学状態を区別した観察手法からの研究が求められていた。

原野貴幸氏は、高エネルギー加速器科学研究科・物質構造科学専攻に所属し、3年にわたって推進してきた STXM による構造材料中炭素の化学構造の不均一性に関する研究に基づいて博士論文の執筆を行い、博士論文審査に関する発表を行った。原野氏は、炭素繊維内の炭素の π 軌道の配向性を STXM で測定するために試料を定量的に回転して測定することを着想し、炭素繊維中の炭素の化学状態のマッピングに成功した。また、従来、電子顕微鏡等による微細組織の観察がほとんどである鉄鋼材料中の炭素の化学状態に着目し、その化学状態の計測に初めて取り組んだ。これらの取り組みにより以下の結果と結論を得た。

(1) 原料の違い (PAN 系、ピッチ系) により、炭素繊維中の π 軌道が揃ったドメインの分布が大きく異なり、PAN 系では 50 nm 以下の微細な面内ランダムドメイン、ピッチ系では面内配向したドメイン (>100 nm) である。

(2) 炭素繊維内のドメイン構造のズレ角度を閾値設定による計算により可視化する解析手法を提案し、炭素繊維内部の π 軌道分布の二次元分布のマッピングに成功した。これによる応力集中箇所の因子解明を行った。

(3) フォトンファクトリーの BL-19A の cSTXM に装着可能な回転機構付き試料ホルダーを開発・製作し、その機能を確認した (回転分解能 $\sim 2 \times 10^{-3}$ deg.、光軸ズレ < 5-7 μ m)。

(4) 炭素繊維強化プラスチックの樹脂/繊維境界部の炭素の化学状態について調べ、その境界部が樹脂および繊維とは異なる化学状態であることを示唆した。

(5) Fe-C 合金中の鉄炭化物(Fe_3C)の炭素の化学状態が、微細組織（粒状、層状ラメラ）により異なることを初めて見だし、炭素の化学状態が特性の制御因子となる可能性について考察した。

本研究の結果は、STXM を用いた化学状態の不均一性の評価が、構造材料（炭素繊維、鋼）の機械的特性やそれを実現するための製造プロセスの改善のために重要な知見を得るのに非常に重要なアプローチであることを明らかにしたものであり、STXM を用いた材料研究および構造材料（炭素繊維、鋼）の機械的特性の高度化研究、の両方に関して、今後の展開に貴重な基礎的知見を得ることができたと認められる。

これらの研究成果は、筆頭著者査読付き英語論文 3 報が学術誌に採択となっている（さらに 2 報が投稿準備中）。さらに国際会議において筆頭発表者での発表 3 件、国内学会での発表 4 件がなされている。

博士論文本審査では、博士論文予備審査において指摘された事項（炭素の π 軌道分布と機械的特性の関係、本研究のオリジナリティー、STXM 試料の作製方法、等）に関して適切に対応したことが確認された。

以上のことから、本審査委員会では博士論文審査は合格であると判断した。