

氏 名 丹羽 尉博

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大乙第 270 号

学位授与の日付 2021年3月 24日

学位授与の要件 学位規則第6条第2項該当

学位論文題目 不可逆反応ダイナミクス観察のための時間分解 DXAFS の開発と金属材料への応用

論文審査委員 主 査 足立 伸一

物質構造科学専攻 教授

熊井 玲児

物質構造科学専攻 教授

村上 洋一

物質構造科学専攻 教授

木村 正雄

物質構造科学専攻 教授

稲田 康宏

立命館大学 生命科学部 応用化学科 教授

朝倉 清高

北海道大学 触媒科学研究所 触媒表面研究部門  
教授

(様式3)

## 博士論文の要旨

氏 名 丹羽 尉博

論文題目 不可逆反応ダイナミクス観察のための時間分解 DXAFS の開発と  
金属材料への応用

物質の破壊や相変態などのメカニズムを解明するには、反応に伴う物質の状態変化が進行している環境でその様子を観察することが必要である。そのためには系が変化する速度より充分速い時間で測定する時間分解計測により変化の様子をリアルタイムに観察することが不可欠となる。本学位論文では不可逆な単発現象を対象とし、その反応メカニズムを明らかにするための時間分解 X 線吸収分光 (XAFS) 計測法の開発と、それを用いた金属材料の変形／破壊および熱処理における相変態について研究がなされている。繰り返し計測が不可能な単発現象を時分割計測するために、放射光施設の 1 パルスの X 線と、それと同期した外部刺激とを組み合わせた時間分解波長分散型 XAFS (DXAFS) システムが開発され、その計測法を用いて銅の衝撃圧縮による変形、銅の衝撃破壊による破壊、鋼の冷却過程における相変態について議論されている。

第 1 章では材料科学における不可逆反応と、それを時空間的なマルチスケールで観察することの重要性について述べられている。特に、金属を構造材料として利用する際に重要となる、金属の変形および破壊現象と、鋼の熱処理プロセスに関するこれまでの取り組みとその問題点が総括され、拡散を伴いナノ秒スケールで進行する不可逆反応が重要でありながら未解明な点が多いことが指摘されている。

第 2 章では不可逆な反応を研究するための時間分解 DXAFS システムの開発について述べられている。ナノ秒以下の時間分解実験のため、放射光施設から得られる 1 パルスの X 線のみで測定可能な DXAFS システムをベースに、極短時間で外部刺激を与えるパルスレーザーを組み合わせたシステムが構築された。同システムを用いた 1 パルスの X 線での測定により、X 線のパルス幅である 100 ps の時間分解計測が実現された。また同じ高強度パルスレーザーを外部刺激の駆動源とし、アブレーターの有無で試料である金属箔に変形(衝撃波)もしくは破壊をそれぞれ誘発することに成功している。鋼の熱処理では CW レーザーを温度誘起のソースとして鋼へのレーザー照射を ON/OFF することにより鋼の昇温と徐冷を可能にしている。計測対象としている現象は不可逆な単発現象であるため、実験毎に試料を交換し、数十回以上の実験を繰り返す必要がある。実験の効率化のために最大 2880 個の試料を連続で交換可能な試料交換ロボットを開発し、X 線とレーザーの集光位置への試料マウントも事前の試料位置座標の計測により自動化するなど、従来の手動での実験に較べて数倍以上の高効率化を実現している。本章で開発された実験システムに用いて、第 3～5 章の研究がなされている。

第3章では高強度パルスレーザーによる銅の衝撃圧縮による変形メカニズムについてナノ秒オーダーの時間分解 DXAFS を用いて研究された成果について述べられている。レーザー照射によって約 20 GPa の圧力が印加された結果、XAFS から得られた局所構造パラメーターやスペクトルの時間変化から銅はレーザー照射後 4 ns 後に体積で約 2% 圧縮し、その後 200 ns にかけて圧縮が緩和する結果が得られている。XAFS で得られた最近接結合距離のピークの時間変化の解析により、まず弾性変形による一軸圧縮 ( $t=0\sim 4$  ns) が発生し、引き続いて三次元的な塑性変形 ( $t=4\sim 200$  ns) が起こっていると考察している。またレーザー照射後の X 線吸収端近傍スペクトル (XANES) の形状変化を理論計算を用いて考察することにより、塑性変形では fcc 構造の  $\{111\}$  面に沿って  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  方向に最近接距離の約 2% に相当する距離だけすべりが発生し、200 ns にかけて圧力が解放されすべりはそのまま残存する塑性変形が発生していることを明らかにしている。

第4章では高強度パルスレーザーによる銅の破壊メカニズムについてナノ秒オーダーの時間分解 DXAFS、時間分解 X 線回折 (XRD)、XAFS および XRD の理論計算を用いて研究された成果が述べられている。銅へのレーザー照射後の時間分解 XAFS による局所構造パラメーターと時間分解 XRD の時間変化から銅はレーザー照射後まず一次元の弾性変形 ( $t=0\sim 20$  ns) が発生し、その後三次元的な塑性変形 ( $t=20\sim 50$  ns) を引き起こす結果を得ている。その後破壊に至るまでの時間 ( $t=50\sim 320$  ns) に XAFS 振動 (short-range order) が消失するが、同時刻で XRD ピーク (long-range order) は明瞭に残る、すなわち「局所的な短距離秩序は失われるが平均的な長距離秩序は保たれた構造」であることを明らかにしている。本章では破壊の直前に出現するこの特徴的な構造を “only-short-range-disordered state” と定義して、XAFS と XRD の理論計算によってその具体的な原子構造モデルを決定し、それが実験結果を良く再現することを証明している。そしてこの状態が金属学で言われる高密度の転位のタングル状態を初めて直接観察したと考察し、これが破壊の起源であると結論づけている。

第5章では CW レーザーによる純鉄と鋼 (Fe-C) の熱処理メカニズムについてミリ秒オーダーの時間分解 DXAFS を用いて研究された成果が述べられている。冷却によるオーステナイト ( $\gamma$ -Fe, fcc 構造) からフェライト ( $\alpha$ -Fe, bcc 構造) への相変態過程での XAFS スペクトルの変化におよぼす炭素濃度の影響が調べられている。その結果、純鉄は相変態速度が最も遅く、炭素量 1.24% の鋼が最も速いとの結果が得られている。また純鉄の  $\gamma$ -Fe から  $\alpha$ -Fe への相変態は鉄に関して一次で変態が進行し、オーステナイトとフェライトの 2 相がひとつの素過程で変態するという結果を得ている。一方で炭素を含む二種類ではいずれもオーステナイト単相からオーステナイトおよびフェライトの 2 相への相分離が起こっていることが明らかになっている。炭素含有量の違いによる相変態が始まるまでの不感時間 (incubation time) の違いはそれぞれの相変態での 2 相への分離とセメンタイト ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) 生成する核となるサイトへの炭素の拡散距離の違いによって議論されている。これらの結果と過去に報告された分子動力学 (MD) 計算の結果は大きな乖離はなく、相変態開始時の incubation time と炭素含有量と相変態の種類によって異なる結果を得ている。

第6章は本研究で行われた内容のまとめと今後の研究で取り組むべき内容が述べられている。本研究の成果により、不可逆反応ダイナミクスを観察するために必要な計測法として、ns~msのマルチスケールでの構造の時間変化を観察する計測手法が確立されたと結論づけている。確立された計測法を用いることにより、金属材料において時間的にその反応メカニズムが変わっていく様子が明瞭に観察された。変形/破壊では、一軸弾性変形から多軸塑性変形、そして“only-short-range-disordered state”という、き裂の前駆状態へと変化することが示された。鋼の熱処理では、鉄の構造相変態のダイナミクスが炭素の微量添加により大きく変化することが示された。この結果は金属の材料開発に重要な知見となるとされた。最後に、不可逆反応ダイナミクスの理解のためには、本論文で論じた時分割計測に加えて、反応が空間的にどのように広がるかの計測も必要であることが提案された。

## 博士論文審査結果

Name in Full  
氏 名 丹羽 尉博

Title  
論文題目 不可逆反応ダイナミクス観察のための時間分解 DXAFS の開発と金属材料への応用

本論文は、ナノ秒(ns)～ミリ秒(ms)の時間領域で進行する不可逆反応に伴う材料の構造変化を波長分散型 XAFS (Dispersive X-ray Absorption Fine Structures, DXAFS) 法を用いて時分割計測するための計測手法の開発と、同手法を用いた金属材料の変形・破壊および構造相転移の現象解明に関する研究をまとめたものである。

金属材料は構造材料として社会インフラを支える材料として広く用いられている。その機械的特性の高度化や、長期使用した際の寿命・安全性を担保するためには、その劣化・破壊や構造相転移のメカニズム理解が、基礎化学、応用工学の両面で非常に重要である。金属材料の機械的強度や構造相転移のメカニズムについては、変形前後の金属微細組織を光学・電子顕微鏡等の手法で観察する研究がほとんどであり、実際に変形・破壊が進行している環境での短時間での観察手法からの研究が求められていた。

丹羽尉博氏は、レーザー光照射による変形・破壊および温度変化の摂動を DXAFS 法と組み合わせることにより、変形・破壊および構造相転移に伴う不可逆反応を観察することを着想した。そして計測手法の高度化研究を行うとともに、fcc 構造を有する典型的な金属である銅の変形・破壊挙動の解明、広く構造材料として用いられる Fe-C 系の構造相転移の解明に取り組み、以下の結果と結論を得た。

(1) レーザー光と放射光パルスを同期させることにより、数 10GPa 相当の圧力印加、もしくは 1200°C 程度の高温からの急速冷却を誘起させ、DXAFS 法を用いて試料中の特定元素の局所構造の変化を ns スケールで時分割計測する手法を確立した。同手法を拡散が伴う不可逆反応の観察に適用するために不可欠となる試料を取り替えた繰り返し実験のハイスループット化のために、ロボットにより試料自動交換と試料位置自動設定のシステムを構築した。

(2) 本手法を用いて銅の変形挙動を DXAFS により観察した。レーザー光による圧力印加により、弾性変形 (~4 ns) が生じ、その後、塑性変形 (~200 ns) へと変わっていくことが確認された。塑性変形に伴う XAFS スペクトルの変化は、転位導入による構造モデルにより説明できことを示した。以上のことから、変形に伴う原子レベルの構造変化を時分割計測できることを示した。

(3) 本手法を用いて銅の破壊挙動を DXAFS および時間分解 X 線回折法により観察した。レーザー光による圧力印加により、弾性変形 (~20 ns) が塑性変形 (20~50 ns) へと移行し、破壊直前に short range order (SRO) が消失するものの long range order (LRO) は残存する現象が確認された。これは、導入された転位が高密度になり交差して動けなくなった状態に相当するものであり、その原子構造を初めて時分割観察することに成功した。

(4) 本手法を用いて Fe-C 系の構造相転移の挙動を DXAFS により観察した。炭素濃度の異なる Fe-C 合金を、高温 ( $\sim 1200$  °C) から急速冷却 ( $\sim 10^4$  °C/s) した場合の、構造相転移挙動は炭素濃度に大きく依存し、特に相転移開始までの incubation time が大きく異なることが明らかになった。これは、高温での安定相 ( $\gamma$ -Fe) が低温での安定相 ( $\alpha$ -Fe、 $\text{Fe}_3\text{C}$ ) に構造相変態する際、鉄と炭素の拡散が必要で、急速冷却条件では核生成に必要な時間 (数 10～数 100 ms) が炭素濃度に大きく依存するためという結果を得た。

以上の結果により、本研究において開発した手法による時分割計測が、金属の変形挙動の観察や構造相転移の素反応解析が可能であることを実証し、従来、反応前および反応後の試料の状態だけを観察することが中心であった当該分野において、新たな研究アプローチとなることを明らかにした。

これらの研究成果は、筆頭著者査読付き英語論文 2 報が学術誌に採択となっている (さらに、共著査読付き英語論文が 2 報採択、筆頭著者査読付き英語論文 1 報が投稿済み)。さらに、筆頭発表者での口頭発表 8 件、ポスター発表 5 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 (可逆・不可逆の考え方、Cu の破壊直前に現れる状態についての考察、Fe-C 系の構造相転移の素反応モデルの詳細、本研究のオリジナリティー、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。