

2020 年度
博士論文

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

総合研究大学院大学
高エネルギー加速器科学研究所
物質構造科学専攻

丹羽 尉博

目次

第1章 序論.....	1
1.1 背景.....	1
1.1.1 材料科学における不可逆反応観察の重要性.....	1
1.1.2 材料の不可逆反応と、マルチスケール時分割計測の重要性.....	2
1.2 本研究でとりあげる金属材料の不可逆反応：変形／破壊および相変態.....	4
1.2.1 金属の変形／破壊の素過程メカニズム.....	5
1.2.2 金属の相変態による機能発現メカニズム.....	7
1.3 本研究の目的 不可逆反応ダイナミクス観察.....	9
1.4 参考文献.....	10
第2章 時間分解 DXAFS システムの開発と高度化.....	13
2.1 背景 XAFS を用いた時分割計測法.....	13
2.1.1 角度掃引型 XAFS による時分割計測.....	13
2.1.2 波長分散型 XAFS (Dispersive XAFS: DXAFS) による時分割計測.....	16
2.2 超高速時間分解 XAFS システムの開発.....	19
2.2.1 放射光 X 線パルスの時間構造を利用した高速時間分解 XAFS の開発.....	20
2.2.2 不可逆過程のためのシングルショット DXAFS システムの開発.....	22
2.2.3 圧力誘起および破壊のためのレーザー照射法の検討.....	25
2.2.4 温度誘起相変態のためのレーザー照射法の検討.....	26
2.2.5 測定のハイスループット化のための試料交換ロボット開発.....	26
2.3 本章のまとめ.....	30
2.4 本章に関する発表論文.....	30
2.5 参考文献.....	31
第3章 銅の衝撃圧縮.....	34
3.1 背景.....	34
3.2 実験.....	35
3.2.1 試料.....	35
3.2.2 時間分解 DXAFS.....	36
3.2.3 パルスレーザーによる圧力印加.....	36
3.2.4 XAFS データ解析.....	37
3.3 結果と考察.....	38
3.4 本章のまとめ.....	44
3.5 本章に関する発表論文.....	44

3.6 参考文献	45
第4章 銅の衝撃破壊	48
4.1 背景	48
4.2 実験	50
4.2.1 試料	50
4.2.2 時間分解 DXAFS	50
4.2.3 時間分解 XRD 測定およびデータ解析	51
4.2.4 パルスレーザー	51
4.2.5 XAFS データ解析	52
4.3 結果と考察	53
4.3.1 時間分解 XAFS および時間分解 XRD の結果の解釈	53
4.3.2 XAFS 振動の消失に関する考察	58
4.3.2.1 回収試料の観察による検証	58
4.3.2.2 銅のナノ粒子化が XAFS スペクトルに及ぼす影響	61
4.3.2.3 レーザー照射による試料の温度上昇 Debye-Waller 因子の増大	62
4.3.2.4 平均自由行程の短縮	64
4.3.3 破壊の起点となる特異な構造 ~ only-short-range disordered state ~	66
4.4 本章のまとめ	70
4.5 本章に関する発表予定の論文	71
4.6 参考文献	72
第5章 鋼の冷却過程における相転移	74
5.1 背景	74
5.2 実験	77
5.2.1 試料	77
5.2.2 レーザー加熱および放冷	78
5.2.3 時間分解 DXAFS	78
5.3 結果と考察	79
5.4 本章のまとめ	88
5.5 本章に関する論文	89
5.6 参考文献	90
第6章 本研究のまとめと材料への応用展開	92
6.1 不可逆過程のための時間分解 DXAFS システムの開発と高度化	92
6.2 銅の衝撃圧縮過程の解明	93
6.3 銅の衝撃破壊実験による破壊現象の解明	93

6.4 鋼の温度誘起相転移のプロセス解明	94
6.5 材料への応用.....	94
6.6 参考文献	98
論文リスト.....	99
本論文に直接関係する論文リスト	99
その他の論文リスト	100
謝辞	108

第 1 章 序論

1.1 背景

物質の化学反応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基本となる。反応メカニズム解明において最も重要な項目のひとつが、物質内で生じる反応の起点となり現象を誘起するトリガーを明らかにすることである。状態変化のトリガーとなる反応は、その化学反応や相変態の種類のみでなく、物質の構成元素や温度、圧力、雰囲気、光照射など置かれた環境によっても大きく異なり多岐に亘る。

このため反応が実際に進行する環境を再現しつつ、その反応速度に応じた時分割計測が必要となるが、実験技術の観点からその観察が困難であることが多い。特に、金属の破壊に代表されるような繰り返しが不可能な単発現象である不可逆反応は、極短時間で進行するうえに現象が始まるタイミングも予測できないことが多く、その現象が完全に理解されていない場合が多い。そこで、このような不可逆反応の代表例として、金属材料の変形と破壊、および構造相転移のトリガーを解明することを目的として放射光 X 線吸収分光を主なツールとした時間分解手法を開発、駆使し、時空間的に不均一に発生する不可逆反応について時分割計測を進めることとした。

1.1.1 材料科学における不可逆反応観察の重要性

物質の変化には可逆反応と不可逆反応がある。熱力学第二法則の観点からみると、全体の状態変化は経路によらず可逆か不可逆に分類される。系へのエネルギーの出入りを一定として全体の平衡状態が保たれながら起こる過程が可逆反応、平衡状態へ向かう過程が不可逆反応である。反応速度の観点からは、可逆反応の系は正反応と逆反応の反応速度が等しく、見かけ上の反応速度は 0 になる一方で、不可逆反応では正反応のみが起こり逆反応が起こらないため、正反応の反応速度がそのまま系全体の反応速度と見做される。本研究では材料科学的な観点から系に対するエネルギーを出入りさせて良いと考え、例えば反応後にエネルギーを付与しても始状態に戻らない系も含めて不可逆反応として取り扱う。我々の身の回りで生じる変化、反応にはこれら可逆、不可逆が複雑に入り交じっている。反応前後だけを比べると不可逆に見える変化も、特定の時間や空間で

微視的に見るとその素過程が可逆反応であることがある。例えば光合成における反応の一部である光励起反応そのものは可逆であるし、応力を受けた材料の変形や破壊の初期に特定の箇所で行われる弾性変形もやはり可逆である。このように全体のスケールに対して十分に短い時間、小さい空間で観察するとあらゆる変化は可逆と不可逆が入り交じり、時空間的に不均一かつ複雑に進行していることが分かる。この時空間的な不均一こそが物質・材料の機能や劣化といった特性を決定づける鍵となっていると推察し、この点に着目した。

こうした不可逆反応はその材料のマクロの特性や機能の支配因子であり、その理解と制御は材料工学の観点から特に重要なものが多い。例えば劣化、破壊、腐食や相転移は材料の分野で容易に思い浮かぶ重要な不可逆反応であり、これらの現象は、強度、耐久性、長期信頼性など、材料としての機能や性能に大きな影響を及ぼす¹⁻⁸。また、金属に目を向ければ、鋼の焼き入れに代表される熱加工処理により高強度、高靱性といった高付加価値の金属材料を作り出すことができるが、これは昇降温と応力印加に伴う不可逆な相転移や変形挙動を制御することによって実現されている⁹⁻¹⁹。このように物質、特に付加価値を備えた材料分野においては、その機能発現や劣化の原因となる反応(変化)である不可逆な過程を解明することが現象の根本的理解と新規材料開発に繋がる極めて重要な課題となっている。例えば金属の変形／破壊や相変態は原子や分子の拡散(移動)を伴う変化である。この変化は不可逆な単発現象であり、その過程を理解するためには一度きりの計測で解析に耐えるだけの S/N 比を有するデータを時分割に取得する必要がある。さらに不可逆であるがゆえに変化を誘発して測定を行う都度、試料を交換する必要がある、など、計測上の困難が多く、従来は変化(反応)の前後での透過電子顕微鏡(transmission electron microscope:TEM)観察が主流であった。これでは変化(反応)の最中を観察していないため、その現象のトリガーは推測に過ぎず、厳密には明らかにされていなかった。

1.1.2 材料の不可逆反応と、マルチスケール時分割計測の重要性

材料の様々な不可逆反応は、マルチスケールの時間・空間で起こる(図 1.1)。例えば、降伏応力よりも充分小さな応力を持続的に物体に印加した際に、時間の経過と共に生じる歪みの増大(クリープ: creep)という現象は空間的にはミリメートルオーダー、応力印加の時間スケールは秒から年に亘る長時間で考察されるのが一般的である^{20,21}。一方、鋼のマルテンサイト変態や形状記憶合金、高靱性構造用セラミックスなどの事象や材料において重要な無拡散変態は拡散による原子の運動を伴わない相変態であり、考慮すべ

き空間スケールは分子から金属組織に亘るナノメートルからマイクロメートル、時間スケールはサブナノ秒からピコ秒オーダーである²²⁻²⁴。このように材料で発生する諸現象をその変化の時間と空間の視点から考えると、ミリメートルの空間スケールでの現象は秒の時間スケール、ナノメートルの空間スケールでの現象はナノ～ピコ秒の時間スケールで進行するケースが多いことがわかる。つまり、実材料での機能発現のための製造プロセスや実環境での劣化や破壊といった現象では、系全体のマクロな挙動は、様々な時間・空間のスケールで進行する個々の現象が複雑に相関し、連続あるいは不連続に進行した結果として決まると言うことができる。例えば鋼の熱処理のプロセスでは、拡散変態と不拡散変態が温度条件によって同時にあるいは逐次的に進行することを制御して特性発現につなげている。従って、熱加工処理プロセスや、破壊、劣化、といった不可逆に進行する現象を理解するためには、時間軸と空間軸の両方でのマルチスケール計測が重要となる。

こうした材料の不可逆かつ時空間的に不均一に進行する反応を観察するために様々な観察法が使われてきた。高温で熱処理中の状態が凍結できる場合には、時間分解が可能なシステムを用いて迅速に計測する必要もなく、試料を急冷した後に観察する方法が昔から行われてきた（急冷凍結法）。例えば、ステンレス鋼を水冷し温度を下げ高温で

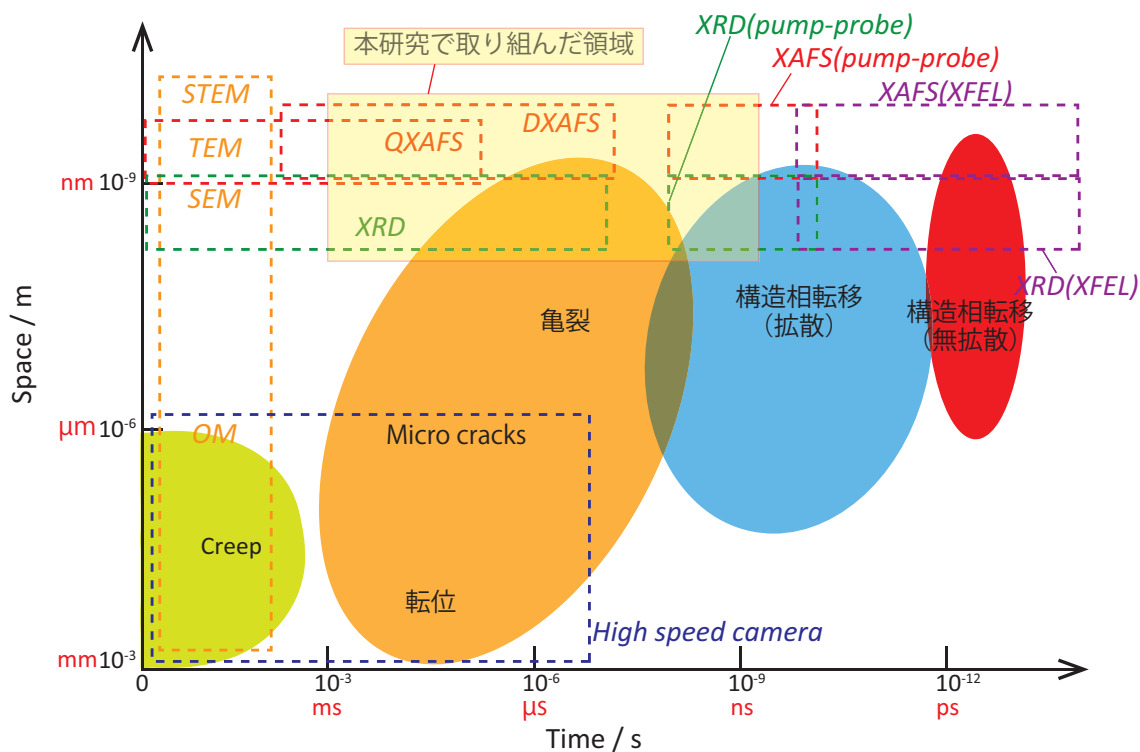


図 1.1 金属材料で起こる代表的な不可逆反応および各種測定手法の時空間スケールの概念図

の試料状態を保持したものを TEM でナノメートルからマイクロメートルの組織や結晶構造を観察したり²⁵、光学顕微鏡 (OM) を用いて数十マイクロメートルの組織を観察することで炭素鋼の熱による影響が解明されている²⁶。また、数～数十マイクロメートルの空間分解での観察でよければ、対応した空間分解能を有する高速カメラを用いて時間および空間分解計測を同時に行うことが可能であり、例えば、レーザー照射によるアルミニウム、鉄の溶解の様子をマイクロ秒およびミリメートルオーダーの時間、空間分解能での計測が実現されている²⁷。これらの観察法に対して、ナノメートル以下の空間分解能、秒以下の時間分解能で反応を観察する手法として、近年、放射光を用いた計測法が広く行われている。例えば、レーザー衝撃圧縮と XRD もしくは XAFS を組み合わせたナノ秒からサブナノ秒の時間分解計測が報告されている²⁸⁻³¹。さらにここ数年では X 線自由電子レーザー (XFEL) の世界的な普及によりフェムト秒オーダーの X 線パルスが得られるようになり、X 線を用いたフェムト秒の時分割測定が実現されている。鉄鋼分野でも XFEL 光源である SACLA (Spring-8 Angstrom Compact Free Electron Laser)³²⁻³⁴ を用いてフェムト秒 X 線回折法 (XRD) による鉄の昇温過程を研究した例がある³⁵。

1.2 本研究でとりあげる金属材料の不可逆反応：変形／破壊および相変態

本研究では材料開発において極めて重要でありながら、不可逆反応の計測という実験的困難さのために、その現象が完全に理解されていない現象をとりあげ、そのメカニズム解明に取り組んだ。具体的には、(a)金属の変形／破壊の素過程メカニズム、(b)金属の相変態による機能発現メカニズム、に関する知見を与えることを最終的な目標として研究を行った。(a) 金属の変形／破壊の素過程メカニズムでは、破壊や変形の起点とその進展のメカニズムを明らかにするべく、レーザーをトリガーとして金属の破壊現象を原子レベルで解明することに取り組んだ。(b)金属の相変態による機能発現メカニズムでは、硬度、延性、靱性など金属材料に特徴的な機能を付与する熱処理プロセスに注目し、温度で誘起される相変態（構造相転移）を対象とした。

金属の変形挙動や相変態は、印加される外力の時間プロファイルに大きく依存する。例えば、金属の変形挙動において、応力ひずみ曲線は、その変形速度によって大きく異なる^{8, 36-39}。また、熱処理に伴う相変態の代表である鋼の焼き入れ過程では、加熱した

加工物を急速に冷却させることでマルテンサイトと呼ばれる組織が形成されるが、これは徐冷した場合に生成する組織とは大きく異なり、マクロの機械的特性は冷却速度により数倍～10倍と大きく変わる^{17,18,22-24}。これらは変態や変形の駆動力である圧力や温度などの変化速度（時間プロファイル）によってその挙動が大きく異なることを意味している。

マクロな構造や物性の変化は、その変化の過程で生じる個々の現象の複雑な相関の結果引き起こされており、実際の物性や機能を決定づける鍵となるのは一連の反応の中の律速段階であることが多い。例えば、鋼の熱処理プロセスにおいては、その硬さ、柔らかさなど鋼としての機能を決定する鍵となる律速段階は、鋼に含まれる炭素と鉄の拡散である。このような拡散を伴う現象の多くはナノ秒前後で進行するため、金属材料の付加価値、機能発現の起源を解明するためにはナノ秒オーダーでその現象の時間発展を観察することが極めて重要であるにも関わらず、そのような研究が実施された例は非常に少ない。そこで、本研究では従来の方法では計測が困難であった、非常に大きな歪み速度での変形挙動、速い冷却速度での相変態挙動にターゲットを絞り、研究を進めることとした。

1.2.1 金属の変形／破壊の素過程メカニズム

物質・材料の不可逆な変化としてごく身近な現象のひとつが破壊、劣化である。金属に注目したとき、その性能劣化の代表例が応力印加による破壊現象である。図 1.2 に一般的な鋼材の引張試験で得られる応力ひずみ曲線（stress-strain curve）の概略図を示す。引張試験での応力ひずみ曲線は材料の機械的性質を調べる最も一般的な試験のひとつである。材料に加重をかけ始めると、降伏点以下の十分に小さな応力までは応力とひずみは直線関係で変化する。この領域での変形を弾性変形と呼び、弾性変形領域内では加重を取り除くと変形はなくなり元の形状に戻る（可逆）。ある程度歪みが大きくなると材料が降伏し、応力とひずみの関係は非線形となる。この領域では加重を取り去っても変形は完全に戻らなくなる（不可逆）。このような変形を塑性変形という。しかし、巨視的には弾性範囲内であっても、原子レベルの微視的な状態ではごく一部の原子が元あった場所に戻らない非弾性的な振る舞い（転位（dislocation）の発生）を起こし、その蓄積によってひずみ-応力の関係が直線からずれる降伏という現象を示す。そしてひずみが増加することにより転位密度が増加すると微小な割れ目（亀裂=クラック：crack）が発生する。さらに応力を受けることによって割れ目が次第に大きくなり切欠（ノッチ：notch）付近に応力が集中し、そこから亀裂が発生し破壊に至る（脆性破壊）。多くの金

金属材料は自動車や航空機、建材等の社会インフラ構造材料として使用されており、これらはほとんどが常に応力のかかる状態であるため応力下での破壊は社会的に重大な損害を及ぼす。したがって応力下での金属の破壊を予測もしくは防ぐためには、応力印加によって生じる亀裂がいつ、どこに発生するかを明らかにすることが極めて重要である。本研究は従来の遅いひずみ速度 (10^{-3} s^{-1}) に対して速いひずみ速度 (10^6 s^{-1}) で応力を印加し、それを平衡状態ではなく変化の最中(非定常状態)を動的に見る点に特徴がある。

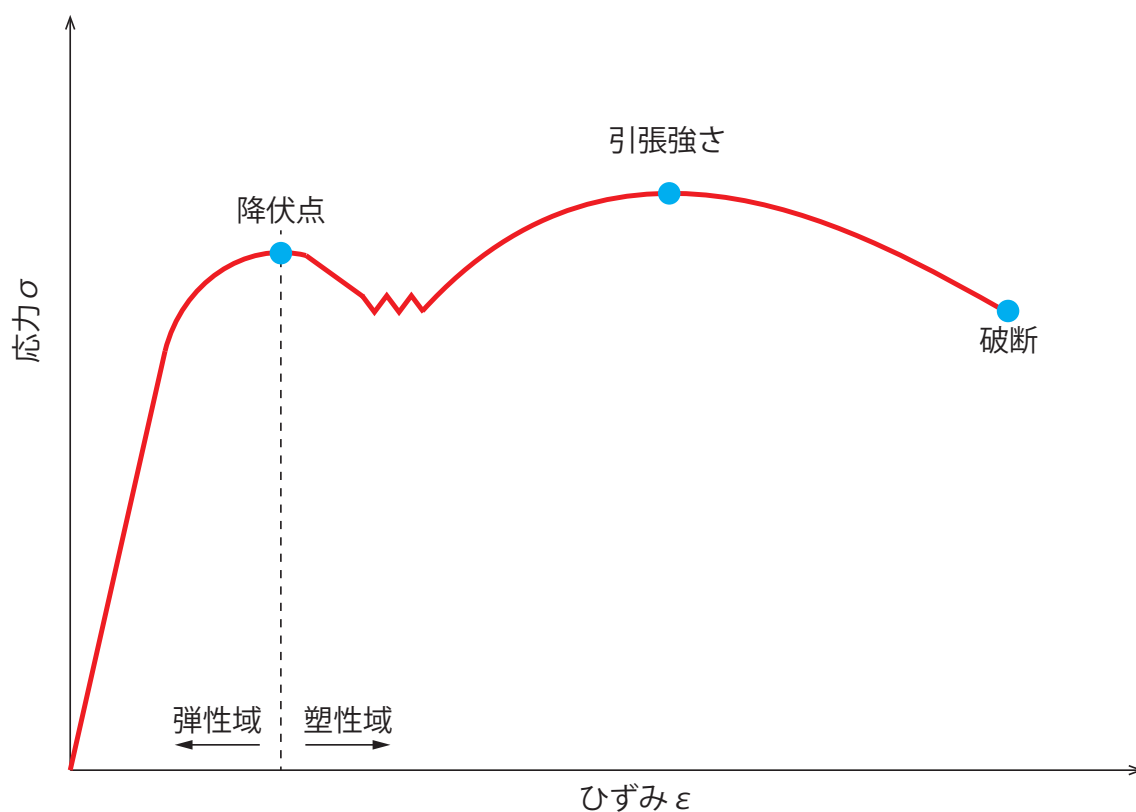


図 1.2 鋼材の引張試験で得られる応力ひずみ曲線の概念図

1.2.2 金属の相変態による機能発現メカニズム

硬度、延性、靱性など金属材料の機械的特性を向上させるためには、加工熱処理プロセス、元素添加、等、様々なアプローチが行われている。その中で、最も広く用いられる基本的な手法のひとつが、温度で誘起される相変態を活用した鋼の熱処理である。鉄鋼材料の性質を支配する最も重要なパラメータのひとつは金属組織であり、鋼では鉄に炭素やクロムなどの元素を微量添加することにより生じる安定相の変化を活用して組織制御を行う。これにより、例えば刃物に用いられる硬い鋼や、針金の様に柔らかく変形しやすい鋼を作り分ける。図 1.3 は *Metals Handbook desk edition* (American Society for Metals) より抜粋した炭素鋼の平衡状態図⁴⁰に本研究で取り扱う領域の構造と相を赤字で追記したものである。実線は Fe-Fe₃C (セメンタイト) 系、破線は Fe-黒鉛 (グラファイト) 系を示す。鋼中では黒鉛が安定相であり、セメンタイトは準安定相である。しかし実際には鋼では黒鉛化は非常に起こりにくいため、通常はセメンタイトとして存在している。鋼は鉄と炭素の合金で、温度と炭素濃度により相変態を起こし安定相の結晶構造や磁氣的性質が異なる。その変態を利用し、高温状態から冷却速度を調節して冷却すると硬さなどの機械的性質を変化させることができる。純鉄は室温では体心立方格子 (bcc) 構造の α -鉄 (フェライト) であり、温度を上げると 912°C (A_3 点) で面心立方格子 (fcc) 構造の γ -鉄 (オーステナイト) に変わる。高温時に室温と異なる固相が存在することが鋼 (Fe-C 合金) の重要な点であり、このオーステナイトが鋼の熱処理の母相になる。同じ金属でもアルミニウム合金でジュラルミンの元になる Al-Cu 合金には高温状態で Fe-C 合金のオーステナイトに相当する固相が存在しない⁴¹。このため Al 合金では固相→固相の相変態がなく鉄鋼のような熱処理が行えないことから、相変態を利用した組織制御は困難になり、析出相変態を利用せざるを得ない。

鋼 (Fe-C 系) を高温から冷却した時に生じる相変態は、その冷却速度に大きく依存する。そのため鋼を冷却した際に生じる固相→固相変態には 1.1.2 項で示した拡散変態と無拡散変態がある。これは、鋼中の鉄および炭素の拡散係数がそれぞれ Fe : $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、C : $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (いずれも 700°Cにおけるフェライト中での値) と大きく異なる^{42,43}ためである。原子の拡散は温度依存性が大きく、低温では急激に拡散が起きにくくなる。鉄 (鋼) の熱処理では、それを利用して拡散を伴う不可逆な反応を冷却速度で制御することにより材料としての強度を自在に制御する。そのプロセス条件 (温度、冷却速度等) については長年の経験・研究による蓄積があり、例えば、連続冷却変態曲線 (Continuous Cooling Transformation Curve) として体系づけられている⁴⁴⁻⁴⁶。しかし、その素過程、特に短時間での急速冷却で起こる素過程のメカニズムについては情報が極めて限られて

いるため、鉄鋼材料の材質制御には特に冷却過程での相変態特性を理解することが極めて重要になる。

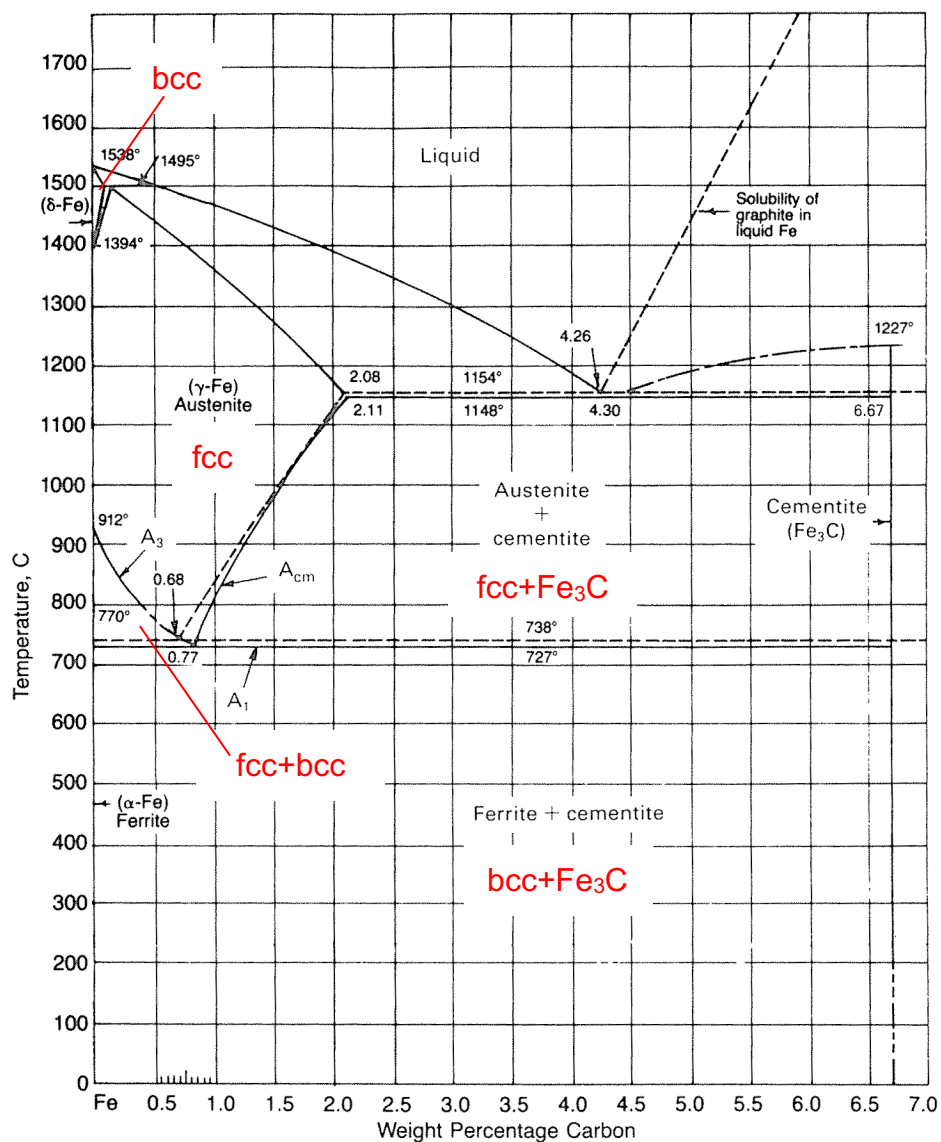


図 1.3 Metals Handbook desk edition より抜粋した Fe-C 系の平衡状態図⁴⁰。実線は Fe-Fe₃C（セメンタイト, cementite）系、破線は Fe-黒鉛（グラファイト, graphite）系を示す。鋼中では黒鉛が安定相である。

1.3 本研究の目的 不可逆反応ダイナミクス観察

本研究は、(a)金属の変形／破壊の素過程メカニズム、(b)金属の相変態による機能発現メカニズムを明らかにすることを目的とした。これらのプロセスに対する研究のアプローチとしては現在では TEM や OM で変形や変態の生じる前後での金属組織や転位の状態変化を観察したり、生成した材料の引張強さ、剪断強さに代表される強度や硬さなどマクロな機械的測定によって考察することが主体であり、その途中の挙動は推測に過ぎないケースも多い^{36,47-51}。このような観点から本研究では銅の衝撃圧縮、銅の衝撃破壊（これらは劣化／変形／破壊）、鋼の温度誘起相転移（機能発現）の研究に取り組んだ。変形や相変態が起こっている過程での原子レベルでの構造情報を動的に観察するという従来の金属材料研究では行われてこなかった新たなアプローチによって、より詳細なメカニズムを解明し、新規の付加価値を有した材料開発に繋げることを目指した。

いずれのプロセスも放射光を用いた時間分解 X 線吸収分光法を主たる分析ツールとし、原子レベルでの構造ダイナミクスの観点からアプローチを試みた。X 線吸収分光法を主としているが、時間分解 X 線回折法や TEM、理論計算も織り交ぜ相補的な考察を行った。(a)金属の変形／破壊の素過程の研究では、金属にレーザーを照射することで人為的に応力を印加し、その過程を時分割測定することで亀裂の発生、進展がどのタイミングで生じるかを観察した。(b)金属の相変態による機能発現の研究でも、同様にレーザーを用いた温度処理による構造相転移の過程をリアルタイムに計測することで相変態のメカニズム解明を試みた。

これらの反応は何度も繰り返し強調しているように不可逆であり単発現象であるが再現性がある。単発現象の時間分解測定では必要なスペクトルを一度にスナップショット的に得る手法が不可欠である。放射光施設から得られる X 線は連続光ではなく、常時パルス状にビームラインに導かれる。このため、ひとつの X 線パルスを用いて必要なエネルギー域のスペクトルを一度に計測する技術の確立が必須となる。我々は従来から開発してきた 1 パルスの X 線での測定が可能な波長分散型時間分解 X 線吸収分光法と、刺激を与えるきっかけとなるレーザーとを組み合わせた不可逆反応ダイナミクス観察のためのシステムを新規に開発した。これにより時空間的な不均一のうち、空間的には平均だが反応中の時間軸を持つ構造情報から時間的不均一の様相を明らかにする。

1.4 参考文献

1. E. Maire and P. J. Withers, *International Materials Reviews*, **59** (1), 1 (2014).
2. K. D. Ralston, N. Birbilis and C. H. J. Davies, *Scripta Materialia*, **63** (12), 1201 (2010).
3. M. Shimada, H. Kokawa, Z. J. Wang, Y. S. Sato and I. Karibe, *Acta Materialia*, **50** (9), 2331 (2002).
4. A. F. Padilha and P. R. Rios, *ISIJ International*, **42** (4), 325 (2002).
5. R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev and I. V. Alexandrov, *Progress in Materials Science*, **45** (2), 103 (2000).
6. J. O. Nilsson, *Materials Science and Technology*, **8** (8), 685 (1992).
7. S. P. Lynch, *Acta Metallurgica*, **36** (10), 2639 (1988).
8. W. C. Leslie, *Metallurgical Effects at High Strain Rates*, edited by R. W. Rohde, B. M. Butcher, J. R. Holland and C. H. Karnes (Springer US, Boston, MA, 1973), p. 571.
9. M. J. Santofimia, L. Zhao, R. Petrov, C. Kwakernaak, W. G. Sloof and J. Sietsma, *Acta Materialia*, **59** (15), 6059 (2011).
10. J. Shi, X. Sun, M. Wang, W. Hui, H. Dong and W. Cao, *Scripta Materialia*, **63** (8), 815 (2010).
11. A. J. Clarke, J. G. Speer, M. K. Miller, R. E. Hackenberg, D. V. Edmonds, D. K. Matlock, F. C. Rizzo, K. D. Clarke and E. De Moor, *Acta Materialia*, **56** (1), 16 (2008).
12. D. V. Edmonds, K. He, F. C. Rizzo, B. C. De Cooman, D. K. Matlock and J. G. Speer, *Materials Science and Engineering: A*, **438-440**, 25 (2006).
13. J. G. Speer, F. C. R. Assunção, D. K. Matlock and D. V. Edmonds, *Materials Research*, **8**, 417 (2005).
14. S. Zaeferrer, J. Ohlert and W. Bleck, *Acta Materialia*, **52** (9), 2765 (2004).
15. G. Krauss, *Materials Science and Engineering: A*, **273-275**, 40 (1999).
16. A. Bag, K. K. Ray and E. S. Dwarakadasa, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **30** (5), 1193 (1999).
17. G. R. Speich and W. C. Leslie, *Metallurgical Transactions*, **3** (5), 1043 (1972).
18. A. S. Keh and W. C. Leslie, *Materials Science Research*, edited by H. H. Stadelmaier and W. Austin (Springer US, Boston, MA, 1963), p. 208.
19. W. C. Leslie, *JOM*, **12** (2), 159 (1960).
20. A. Kimura, H. Kayano and S. Ohta, *Journal of Nuclear Materials*, **179-181**, 741 (1991).
21. N. Gao, M. W. Brown and K. J. Miller, *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, **18** (12), 1423 (1995).
22. G. B. Olson, H. K. D. H. Bhadeshia and M. Cohen, *Acta Metallurgica*, **37** (2), 381 (1989).
23. R. Kaspar, U. Lotter and C. Biegus, *Steel Research*, **65** (6), 242 (1994).
24. D.S. Leem, Y.D. Lee, J.H. Jun and C.S. Choi, *Scripta Materialia*, **45** (7), 767 (2001).

25. K. H. Lo, C. H. Shek and J. K. L. Lai, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **65** (4), 39 (2009).
26. L. Lan, C. Qiu, D. Zhao, X. Gao and L. Du, *Materials Science and Engineering: A*, **529**, 192 (2011).
27. T. de Ressaiguier, D. Loison, A. Dragon and E. Lescoute, *Metals*, **4** (4), 490 (2014).
28. K. Ichiyanagi, S. Takagi, N. Kawai, R. Fukaya, S. Nozawa, K. G. Nakamura, K.D. Liss, M. Kimura and S. Adachi, *Scientific Reports*, **9** (1), 7604 (2019).
29. R. Torchio, F. Occelli, O. Mathon, A. Sollier, E. Lescoute, L. Videau, T. Vinci, A. Benuzzi-Mounaix, J. Headspith, W. Helsby, S. Bland, D. Eakins, D. Chapman, S. Pascarelli and P. Loubeyre, *Scientific Reports*, **6**, 26402 (2016).
30. S. Pascarelli, O. Mathon, T. Mairs, I. Kantor, G. Agostini, C. Strohm, S. Pasternak, F. Perrin, G. Berruyer, P. Chappelet, C. Clavel and M. C. Dominguez, *Journal of Synchrotron Radiation*, **23** (1), 353 (2016).
31. O. Mathon, F. Occelli, E. Lescoute, A. Sollier, P. Loubeyre, W. Helsby, J. Headspith, R. Torchio, I. Kantor and S. Pascarelli, *High Pressure Research*, **36** (3), 404 (2016).
32. M. Yabashi, H. Tanaka and T. Ishikawa, *Journal of Synchrotron Radiation*, **22** (3), 477 (2015).
33. K. Tono, T. Togashi, Y. Inubushi, T. Sato, T. Katayama, K. Ogawa, H. Ohashi, H. Kimura, S. Takahashi, K. Takeshita, H. Tomizawa, S. Goto, T. Ishikawa and M. Yabashi, *New Journal of Physics*, **15** (8), 083035 (2013).
34. Z. Huang and I. Lindau, *Nature Photonics*, **6** (8), 505 (2012).
35. M. Yonemura, H. Nishibata, T. Nishiura, N. Ooura, Y. Yoshimoto, K. Fujiwara, K. Kawano, T. Terai, Y. Inubushi, I. Inoue, K. Tono and M. Yabashi, *Scientific Reports*, **9** (1), 11241 (2019).
36. M. F. Ashby, *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, **21** (170), 399 (1970).
37. D. Lee and E. W. Hart, *Metallurgical Transactions*, **2** (4), 1245 (1971).
38. Y. Estrin and H. Mecking, *Acta Metallurgica*, **32** (1), 57 (1984).
39. A. Laasraoui and J. J. Jonas, *Metallurgical Transactions A*, **22** (7), 1545 (1991).
40. H. E. Boyer and T. L. Gall, *Metals handbook; desk edition*. (American Society for Metals, United States, 1985), p.28・2, Figure 1 より抜粋.
41. J. L. Murray, *International Metals Reviews*, **30** (1), 211 (1985).
42. R. P. Smith, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **230**, 476 (1964).
43. F. S. Buffington, K. Hirano and M. Cohen, *Acta Metallurgica*, **9** (5), 434 (1961).
44. S. Denis, E. Gautier, S. Sjöström and A. Simon, *Acta Metallurgica*, **35** (7), 1621 (1987).
45. J.C. Zhao and M. R. Notis, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **15** (4), 135 (1995).

46. Y. Kashiwaya, C. E. Cicutti and A. W. Cramb, *ISIJ International*, **38** (4), 357 (1998).
47. C. A. Schuh, *Materials Today*, **9** (5), 32 (2006).
48. M. J. Alava, P. K. V. V. Nukala and S. Zapperi, *Advances in Physics*, **55** (3-4), 349 (2006).
49. Y.T. Cheng and C.M. Cheng, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **44** (4), 91 (2004).
50. U. F. Kocks and H. Mecking, *Progress in Materials Science*, **48** (3), 171 (2003).
51. J. Gil Sevillano, P. van Houtte and E. Aernoudt, *Progress in Materials Science*, **25** (2), 69 (1980).

第2章 時間分解 DXAFS システムの開発と高度化

2.1 背景 XAFS を用いた時分割計測法

X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure : XAFS)¹⁻⁴ は、元素の X 線吸収端の前後ならびに高エネルギー域に現れる X 線吸収スペクトルであり、吸収端近傍を X 線吸収端近傍構造 (X-ray absorption near edge structure : XANES)、吸収端よりも高エネルギー域を広域 X 線吸収微細構造 (extended X-ray absorption fine structure : EXAFS) と呼ぶ。XANES から主に X 線吸収原子の電子情報やその周辺の対称性が、EXAFS からは吸収元素周辺の配位数、結合距離などの局所構造が得られる。興味のある元素の吸収端エネルギー周辺の吸収スペクトルを計測するため元素選択的に情報が得られるのに加え、対象となる試料の相を選ばないため、固体、液体、気体など、試料のあらゆる状態での測定が可能である。また蛍光収量法を適切に用いれば試料中の希薄な元素にも適用できる。これらのメリットから XAFS は局所構造解析のツールとして物理、化学、生物、材料、環境、エネルギーなどあらゆる分野で広く用いられている。

元素選択的に特定の元素の電子状態や局所構造を明らかにでき、試料の状態 (固体、液体、気体) や結晶性を問わないという XAFS の特徴は、物質や材料中で注目したい特定の元素、例えば機能を発現する元素のみの情報が得られ、仮に反応中に試料がその相を変えても計測が可能であることを意味する。そのため、例えば触媒反応のその場 (in situ) 観察などには最適であり、広く研究に活用されている⁵。これまでに我々は時間分解 XAFS 法を用いて排ガス浄化触媒が駆動している高温、反応ガス雰囲気下で触媒中に数%しか存在しない活性種の局所構造変化や、X 線吸光度の時間発展からその反応を速度論的に解釈し、触媒反応メカニズムの解明に関する取組を行ってきた⁶⁻⁸。取り扱った反応は触媒の担持金属の酸化還元反応で、ミリ秒の時間分解測定によって反応メカニズムの解明に大きく寄与した。このように系に含まれる特定の元素の化学状態と局所構造のみを選択的に得ることができるのが最大の強みである。

2.1.1 角度掃引型 XAFS による時分割計測

XAFS は 2.1 節で述べたとおり対象となる試料の状態や結晶性を選ばないため、反応中に状態や結晶性が変わるような系においても局所構造解析が可能である。その場 (in situ) 観察の際、系の反応時間よりも十分に速い時間スケールで時分割に XAFS 測定を

行えば吸収元素の電子状態や局所構造が変化する様子をリアルタイムに観察できる。得られた構造パラメーターやスペクトル変化の時間に対する関数から速度定数や反応次数を導出することができ、それらを解析することにより系の反応経路を推定することも可能になる。

XAFS は試料の X 線吸光度をエネルギー（波長）に対して測定して得られるので、広範なエネルギー域の X 線を大強度で得られる放射光との親和性が高い。XAFS 測定では、放射光施設から得られる白色 X 線をシリコン単結晶などを用いた二結晶分光器で目的のエネルギーに単色化し、平行化や集光などのための X 線光学素子を経て試料に照射する。試料を透過する前後の X 線強度から得られる X 線吸光度の X 線エネルギー依存のプロットが XAFS スペクトルになる。通常の測定では所定のエネルギーステップに対応する角度だけ分光結晶を掃引した後、停止させ、信号を溜め込み、次の角度に移動する、という動作を繰り返す（角度掃引法、Step Scan）。測定するエネルギー領域、測定点数、データの溜め込み時間にもよるが、一般的な透過法での角度掃引法による XAFS 測定では 1 つの XAFS スペクトルを得るのに数分～10 分程度を要する。このため仮に通常の角度掃引法による XAFS 測定を時分割計測に用いるとその時間分解能は分のオーダーとすることができる。より速い反応に対応するためには測定的高速化が必要であり、Frahm が 1988 年に提案した手法が解のひとつになっている。それが Quick XAFS (QXAFS) である⁹。図 2.1 に角度掃引法と QXAFS の測定概念図を示す。上述のとおり角度掃引法では分光器の動作と信号の溜め込みが交互に行われ（図 2.1(a)）、そのスペクトル取得の概念はドットでスペクトルを描くのに相当する（図 2.1(c)）。一方で QXAFS は分光結晶を止めることなく連続的に高速掃引させ、同時にデータを蓄積するものであり（図 2.1(b)）、分光結晶を動作させながらチャートレコーダーにスペクトルを描画していくのと同じ原理である（図 2.1(d)）。QXAFS 測定における時間分解能は分光結晶の掃引速度と測定するエネルギー領域に依存するが数秒から数十秒である。Frahm らは分光結晶の動作にピエゾ素子を用い、検出器の信号読み出しに ADC を使用することで高速化を図った Piezo-QEXAFS¹⁰や、チャンネルカット分光器を cam driven tilt table を用いて高速掃引する手法¹¹などにより、QXAFS の時間分解能をミリ秒オーダーまで向上させている。日本でも宇留賀らや野中らにより放射光施設 SPring-8 においてガルバノスキャナーやサーボモーターを用いて小型のチャンネルカット分光器を動作させ、それぞれ 50 ms、25 ms での XAFS スペクトルの取を可能にした^{12,13}。また関澤らは SPring-8 において非冷却のチャンネルカット分光器をガルバノスキャナーで動作させることに

より $800\text{ }\mu\text{s}$ での XAFS スペクトルの取得に成功している¹⁴。

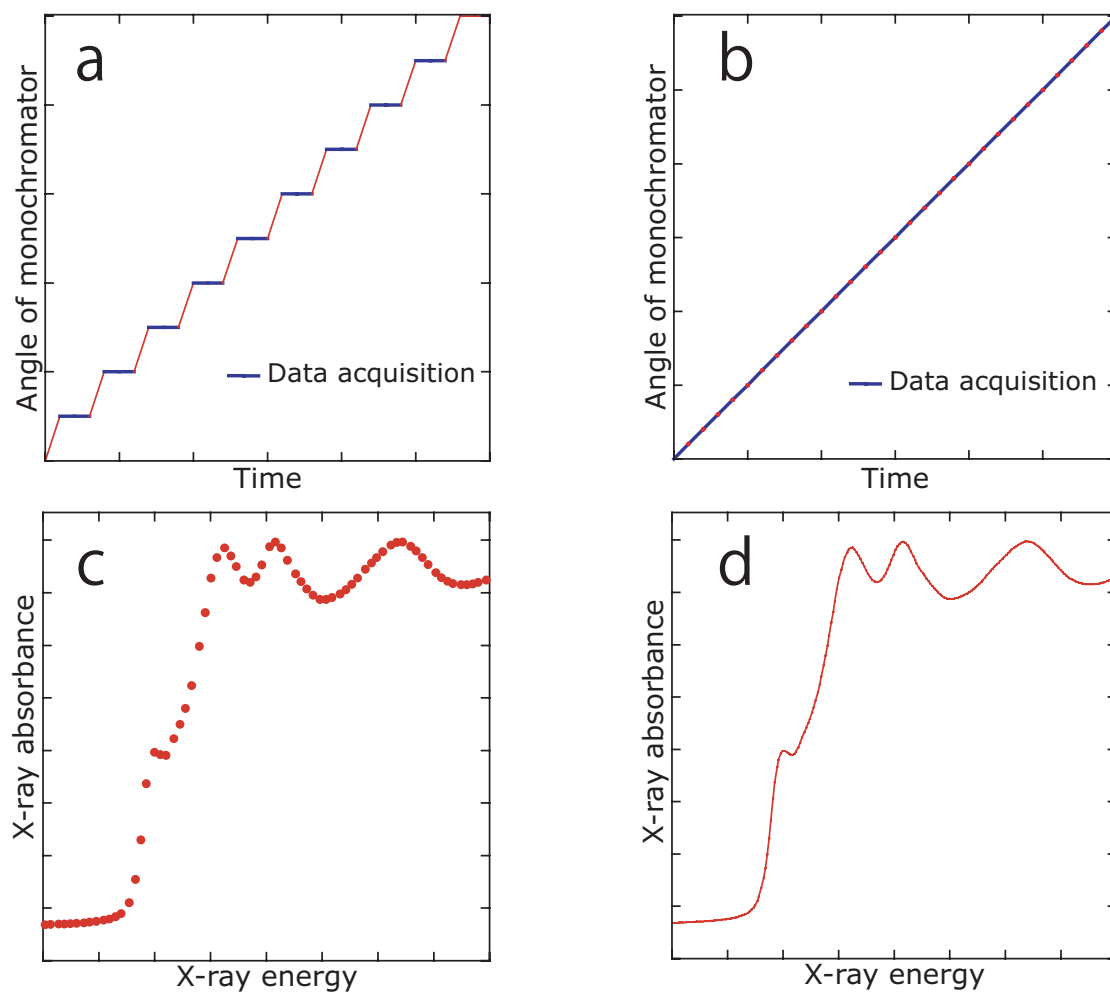


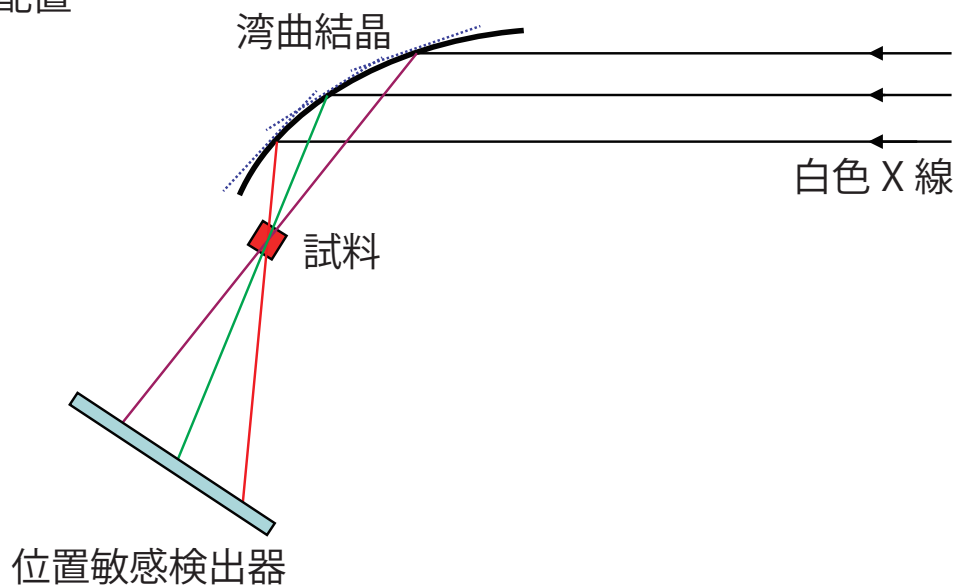
図 2.1 角度掃引法と Quick XAFS 法の測定概念図。(a)、(b)はそれぞれ角度掃引法および QXAFS 法の分光器の動作とデータ測定のタイミングを、(c)、(d)は測定されるスペクトルの概念図を示す。

QXAFS の原理は分光結晶を高速に動作させることにあるため試料周辺の環境は通常の XAFS 測定と変わりはない。したがって蛍光収量法、転換電子収量法など透過法以外の方法でも測定可能というメリットがある。一方で分光結晶を物理的に動作させているため、QXAFS で得られる XAFS スペクトルの測定開始点と終了点では異なった時刻での試料の状態を反映している。このため反応中の試料の測定では厳密にはひとつのスペクトルの最初と最後でその差は小さいとはいえ、異なる時間の状態を測定しているということに注意しなければならない。

2.1.2 波長分散型 XAFS (Dispersive XAFS: DXAFS) による時分割計測

高速な XAFS 測定が可能な QXAFS は通常の XAFS 測定の光学系を用いた手法である一方で、全く異なる湾曲結晶 (polychromator) と位置敏感検出器を用いた時間分解計測手法が波長分散型 XAFS (Dispersive XAFS : DXAFS) である。DXAFS は松下らによって報告された日本人発案の手法¹⁵であり、その歴史は QXAFS よりも古い。図 2.2 に DXAFS の概念図を示す。図中の湾曲結晶に付された破線は結晶面を示している。湾曲結晶に入射された水平方向に幅広の白色 X 線は波長分散され、焦点を結ぶ。焦点位置に設置された試料を透過し発散した X 線を位置敏感にスナップショット的に検出することで必要なエネルギー領域全体を一切の機械的動作なしに一度に測定する手法が DXAFS の特徴である。湾曲結晶には反射分光を行う Bragg 配置 (図 2.2(a)) と透過分光を行う Laue 配置 (図 2.2(b)) の 2 種類があり、使用するエネルギーに応じて使い分ける。結晶を透過する必要のない低エネルギー域では Bragg 配置が使用されるのに対し、Bragg 角が低角になる高エネルギー域ではエネルギー分解能の観点から Laue 配置が使用される。

(a) Bragg 配置



(b) Laue 配置

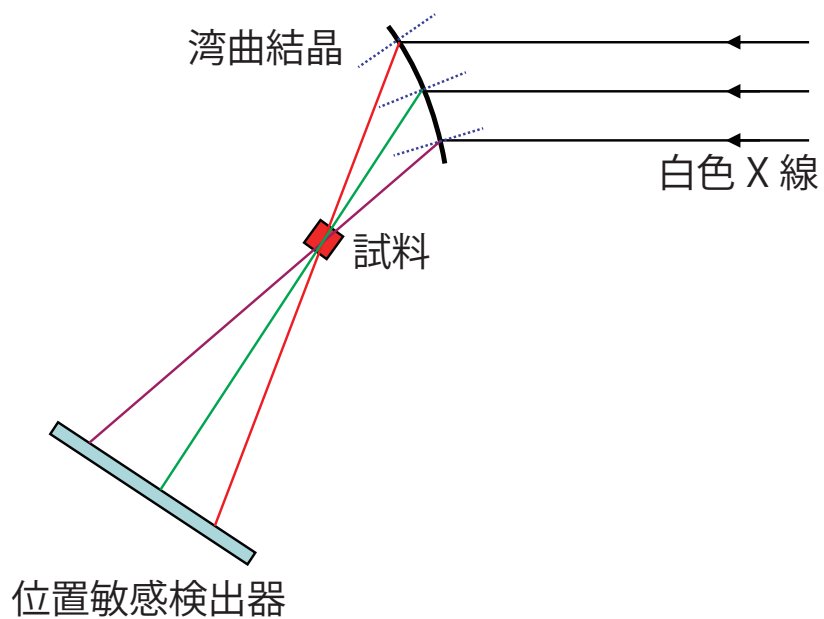


図 2.2 DXAFS の概念図。(a)Bragg 配置と(b)Laue 配置。図中湾曲結晶部分の破線は結晶面の方向を表している。

本研究で活用した、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所の放射光施設である Photon Factory Advanced Ring (PF-AR) のビームライン NW2A¹⁶ に整備された標準的な DXAFS システムを例に DXAFS の詳細を説明する。NW2A は挿入光源に真空封止型のテーパードアンジュレーターを用い、水平方向に幅広で強力な白色 X 線が得られるビームラインであり、DXAFS システムに最適なビームラインである。NW2A における DXAFS システム¹⁷ の概略図を図 2.3 に示す。標準的な位置敏感検出器として 25 μm 幅のシリコン素子が 1024 個並んだフォトダイオードアレイ (Photodiode array : PDA) を検出器として使用した。PDA には蛍光体付きのファイバーオプティックプレートが光学グリースでカップルされ、X 線を可視光に変換して高感度に検出する。蛍光体は測定するエネルギー域や必要な空間分解能、時間分解能に応じて材質、厚みを使い分ける。変換した可視光の隣接素子への滲み出しによりスペクトルのエネルギー分解能が劣化する欠点があるため、蛍光体を使用せず直接 X 線を入射することでエネルギー分解能の高い測定をすることも可能であるが、X 線を可視光に変換しないため検出効率が下がり、その分時間分解能が悪くなる。PDA で検出されたシグナルは各素子を切り替えながらひとつの ADC (14 bit, 525 kHz) で読み出される。1024 素子の PDA を用いた場合、最短の時間分解能は 2 ms である。

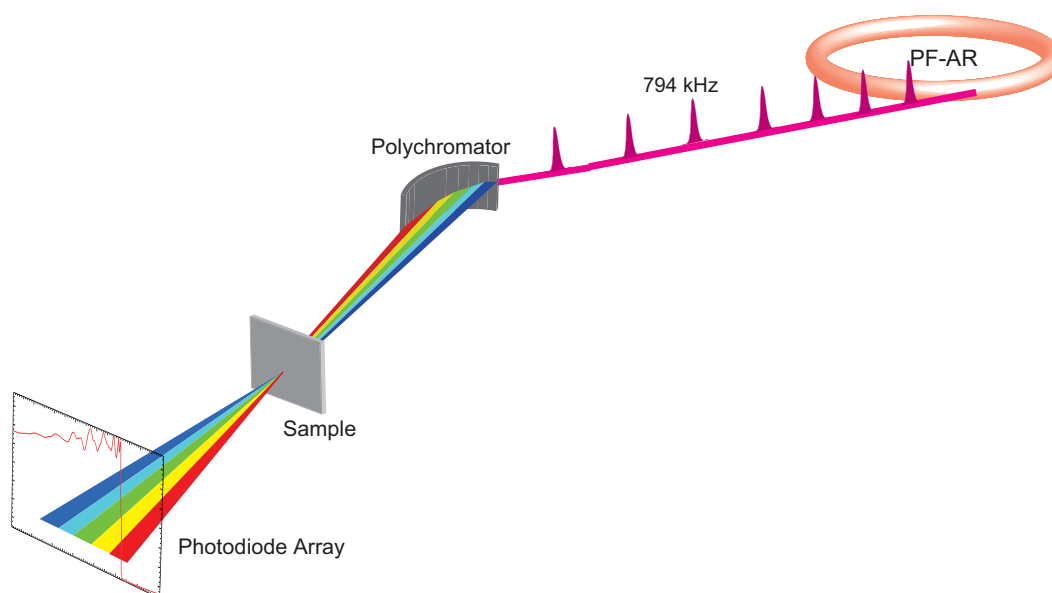


図 2.3 NW2A の DXAFS システムの概念図

2.2 超高速時間分解 XAFS システムの開発

放射光施設では「バンチ」と呼ばれる電子の塊が放射光リング内を光速で周回しているため、得られる X 線はパルス状である。一定時間 X 線パルスを蓄積（積分）して時分割計測する場合には、計測法全体の時間分解能は検出器の性能と透過 X 線の強度によって決まる。例えば、PDA を用いた DXAFS 計測では、時間分解能はミリ秒から秒オーダーとなり、比較的反応速度が遅い自動車排ガス浄化触媒の酸化還元挙動の研究^{6-8, 17-22}や、二次電池の充放電過程に関する研究に適用可能である。しかし、PDA の性能の限界によりマイクロ秒よりも速い反応には適用することができない。

そこで、放射光施設から得られる 1 パルスの X 線のみを用いることにより、より高速な時間分解測定が可能な XAFS や XRD システムが確立されている^{23, 24}。これは試料に刺激を与えるソース、X 線バンチの周回のタイミングおよび検出器を同期することで反応開始後所定の時間のスペクトルを 1 パルスの X 線で得る方法である。この方法で得られるスペクトルの時間分解能は X 線のパルス幅であり、PF-AR のそれは約 100 ps（半値全幅）である。この手法は分光器を掃引する通常の XAFS 測定法でも適応可能であるため蛍光収量法なども用いることができ、比較的希薄な試料に対しても適用することができるが、その反面、あるエネルギーで分光器を固定して所定の遅延時間で時間分解測定を行い、それを測定するエネルギーの点数分だけ繰り返す必要があるためスペクトル取得のため数時間から半日程度の時間を要する。このためパルスレーザーなど試料に対する摂動を高精度で与えられる系に適しており、励起パルスレーザーと同じ周波数になるように放射光のパルス X 線を間引くことによって Pump-Probe 実験が行われている。

第 1 章で述べたように、本研究では、(a)金属の変形／破壊の素過程メカニズム、(b)金属の相変態による機能発現メカニズムを調べることを目標としており、これらの現象はナノ秒スケールで進行する反応と考えられているのに加え、不可逆な単発現象であるため上述の通常の XAFS を用いた Pump-Probe 実験には不向きである。既に 2.1.2 項で述べたとおり DXAFS はスナップショット的に一度に XAFS スペクトルが得られる手法であるため、1 パルスの X 線のみで XAFS を測定するという手法を DXAFS に適用することができれば、繰り返し不可能な単発現象であっても一度の計測で XAFS スペクトルを得ることができると考えた。

2.2.1 放射光 X 線パルスの時間構造を利用した高速時間分解 XAFS の開発

我々は放射光 X 線パルスの時間構造を利用した DXAFS 装置の開発のため、NW2A に Daresbury Laboratory で開発された一次元検出器 (XSTRIP)²⁵⁻²⁷を導入した。XSTRIP は Daresbury Laboratory と Photon Factory との共同研究によって PF-AR リングに最適化されており、PF-AR の 1 パルスの X 線にゲートをかけることができる。DXAFS の検出器に XSTRIP を用いることにより 1 パルスの X 線による XAFS スペクトルの取得が可能となり、pump-probe 実験を DXAFS で行うことができるようになった。XSTRIP はシリコンマイクロストリップ検出器であり、センサーチップにはシリコンダイオードを使用している。15 μm 幅の素子が 25 μm 間隔で 1024 個並んでおり、蛍光体は使用せず直接 X 線を入射する。読み出しには 32 個の ADC (14 bit、5 MHz) を使用し、最小露光時間は 0.5 μs 、最短の繰り返し測定間隔は 23 μs である。PF-AR の電子バンチは 1.26 μs (794 kHz) ごとに周回しているため、XSTRIP により 1 パルスのみを切り出すことが可能になった。図 2.4 に XSTRIP を用いて X 線パルス数を様々に変化して得られたニッケル箔の XAFS スペクトル(a)および抽出した EXAFS 振動(b)を示す。図 2.4(a)の XAFS スペクトルは吸収端ジャンプ量で規格化されているが、スムージング処理などは施していない生データである。1 パルスの方の X 線で得られたスペクトルと EXAFS 振動は S/N 比は悪いものの、ニッケルの XAFS スペクトルに特徴的なスペクトル構造をよく再現した。測定に用いた X 線パルス数を増やすに従いスペクトルの S/N 比は改善した。9 パルス分の X 線を積算した EXAFS 振動は通常の Step Scan で得られたスペクトルと比較してもその質には何ら遜色なく充分解析に耐えることが明らかになった。仮にこの XSTRIP を用いたシステムを光触媒に代表されるような繰り返し可能な系である光励起反応などに適用した場合、十〜数十回の積算、つまり時間にして数秒の計測で測定は終了することになり、通常の Step Scan を用いた従来の手法より大幅な測定時間の短縮が期待できる。これは、XAFS 測定の時間分解能が X 線のパルス幅 = 約 100 ps に達したことを意味しており、本研究で必要となるナノ秒の時間分解能を達成できたことになる。

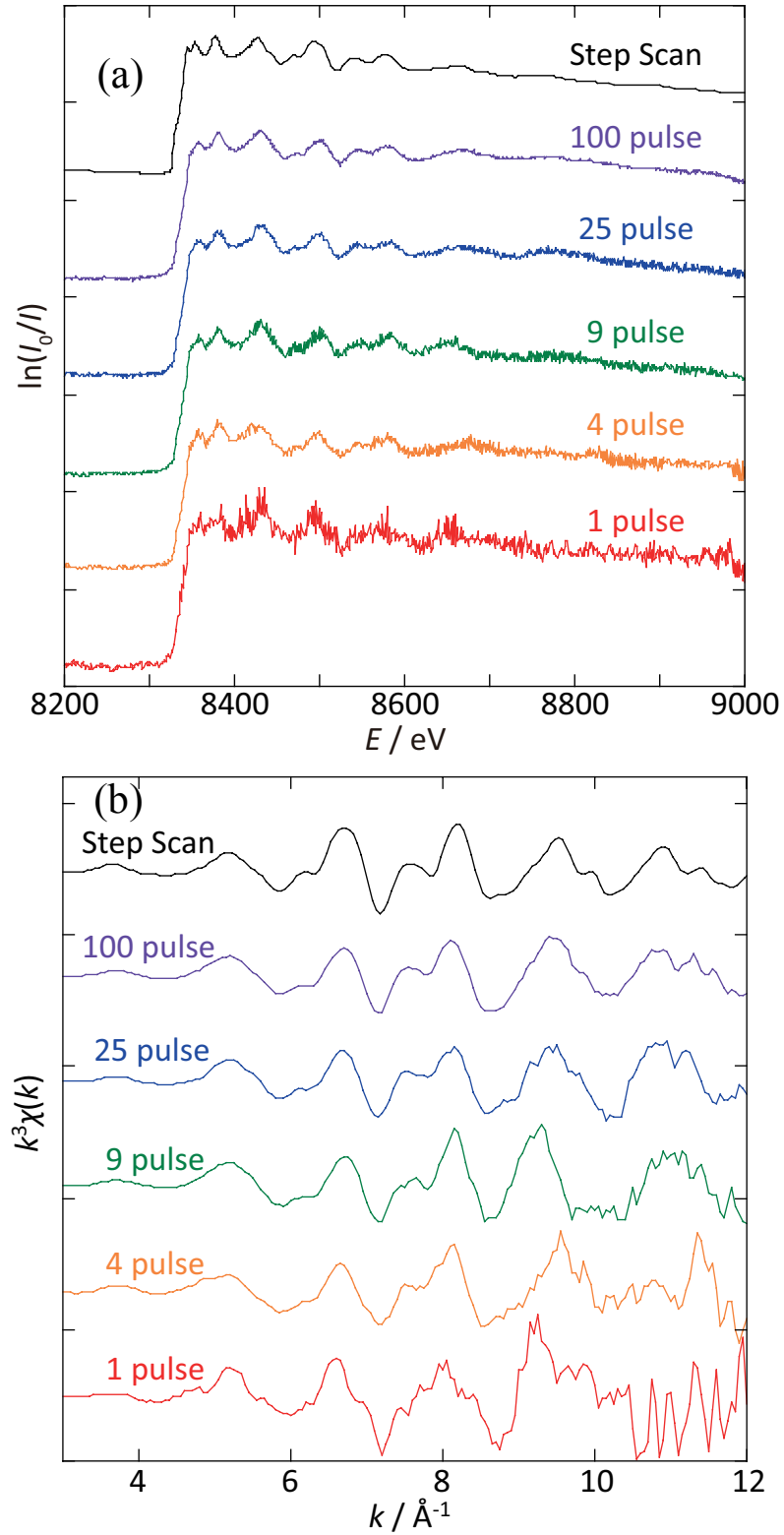


図 2.4 XSTRIP を用いて様々な X 線パルス数で得られた (a)ニッケル箔の XAFS スペクトルおよび(b)EXAFS 振動。参考として Step Scan で得られたスペクトルも併記した。

2.2.2 不可逆過程のためのシングルショット DXAFS システムの開発

超高速時間分解 DXAFS システムは放射光 1 パルスの X 線で XAFS スペクトルが取得可能であり、XAFS スペクトルを約 100 ps の時間分解能で測定することを可能にした。そこで本研究では不可逆過程として 1.2 節で述べた金属の破壊、相転移を対象とし、ナノ秒からサブナノ秒で進行する不可逆反応プロセスを動的な解釈から明らかにするため、レーザー光を応力や破壊という外場（刺激、トリガー）に用いた一度の刺激と一発の X 線パルスによる時分割計測システム——シングルショットの DXAFS システムの開発を行った。

高強度パルスレーザーを組み合わせたシングルショット DXAFS システムの概略を図 2.5 に示す。湾曲結晶で波長分散された X 線も実際にはパルス状だが、図中では波長分散のイメージを示すため便宜上連続光の様子で描写した。本研究で開発したシングルショット DXAFS システムの主な構成要素は検出器 (XSTRIP)、レーザー、レーザーシャッター、遅延パルス発生器である。レーザーは試料の破壊や昇温を発生させるトリガーであり、これらの機器と X 線パルスの周回周期とを同期させる。金属の衝撃破壊もしくは衝撃圧縮の系では試料の破壊／圧縮を引き起こすレーザーに高強度の Q スイッチ Nd:YAG パルスレーザー (Powerlite8000, Continuum) を用いた。二倍波、三倍波結晶を備えているため、Nd:YAG の基本波である 1064 nm 以外に、534 nm、355 nm の波長も使

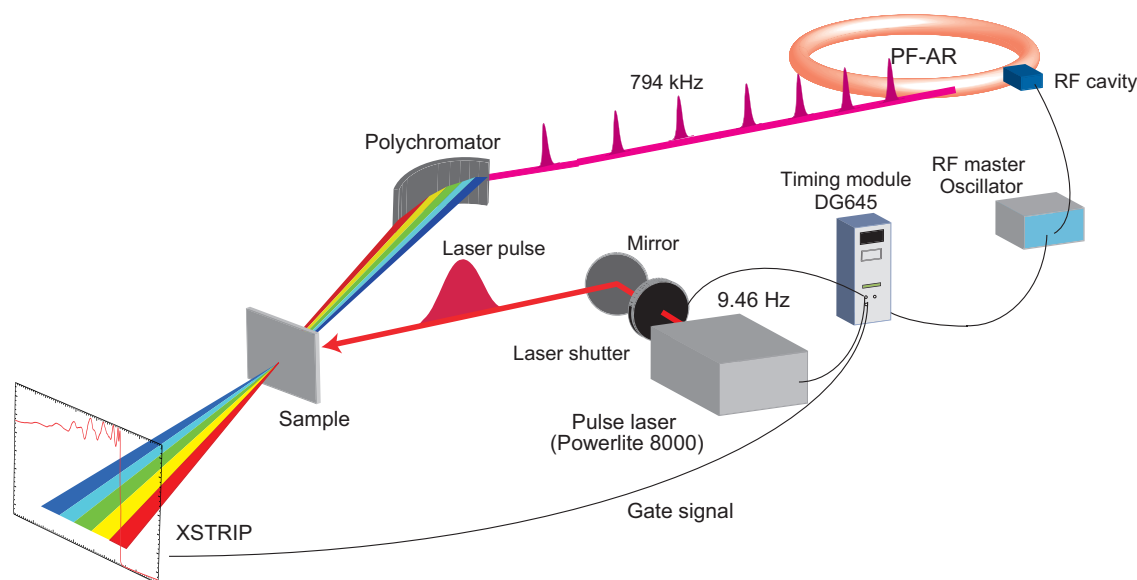


図 2.5 不可逆過程観察のためのレーザーと DXAFS とを組み合わせた計測システムの概略図。PF-AR のバンチ周回信号、遅延パルス発生器、レーザー、レーザーシャッター、検出器が同期している。

用できる。図 2.6 に(a) DXAFS 計測系における X 線パルス、基準信号、レーザーパルス、検出のタイミングと(b)遅延時間 0 ns での X 線およびレーザーパルスのタイミングの概念図を示す。Nd:YAG レーザーのパルス幅（半値全幅）は約 10 ns である。パルスレーザーの繰り返し周波数は 10 Hz であるため、PF-AR のバンチ周回信号 (794 kHz) を 9.46 Hz に分周したものを全ての機器の基準信号とした。分周した基準信号をデジタル遅延パルス発生器 (DG645, Stanford Research Systems) を経てパルスレーザー、レーザーシャッター、XSTRIP それぞれの駆動のトリガーとして入力することで、これら全てが PF-AR の X 線パルスと同期したシステムを構築した。パルスレーザーは基準信号をフラッシュランプのトリガーとして 9.46 Hz で常に発振する。このためレーザーの下流にレーザーシャッターを設け、測定開始の信号を受けた時のみレーザーを 1 パルス切り出すように工夫した。これによりレーザー照射から所定の時間が経過した時刻での XAFS スペクトルが測定可能になった。X 線パルスとレーザーパルス間の遅延時間は DG645 で設定した。試料に対し最大強度の半分の強度のレーザーが入ったタイミングを遅延時間 0 ns と定義した (図 2.6(b))。

DXAFS は測定原理上、透過法による計測しかできないため、レーザー光の吸収によって励起された化学種の状態を研究するような系においては S/N 比の高い透過スペクトルを得るために最適な試料厚さとポンプ光であるレーザーの侵入深さのミスマッチが起こりやすいという問題点もあることに注意しなければならない。しかしながら、本研究で対象としたレーザーによる衝撃破壊、衝撃圧縮や温度誘起の相変態では、レーザー照射エリアの試料は 100%破壊、圧縮、昇温され、試料の状態が変化するため、レーザーの侵入深さをほぼ考慮する必要がなく、本システムと極めて親和性の高い系であると言える。

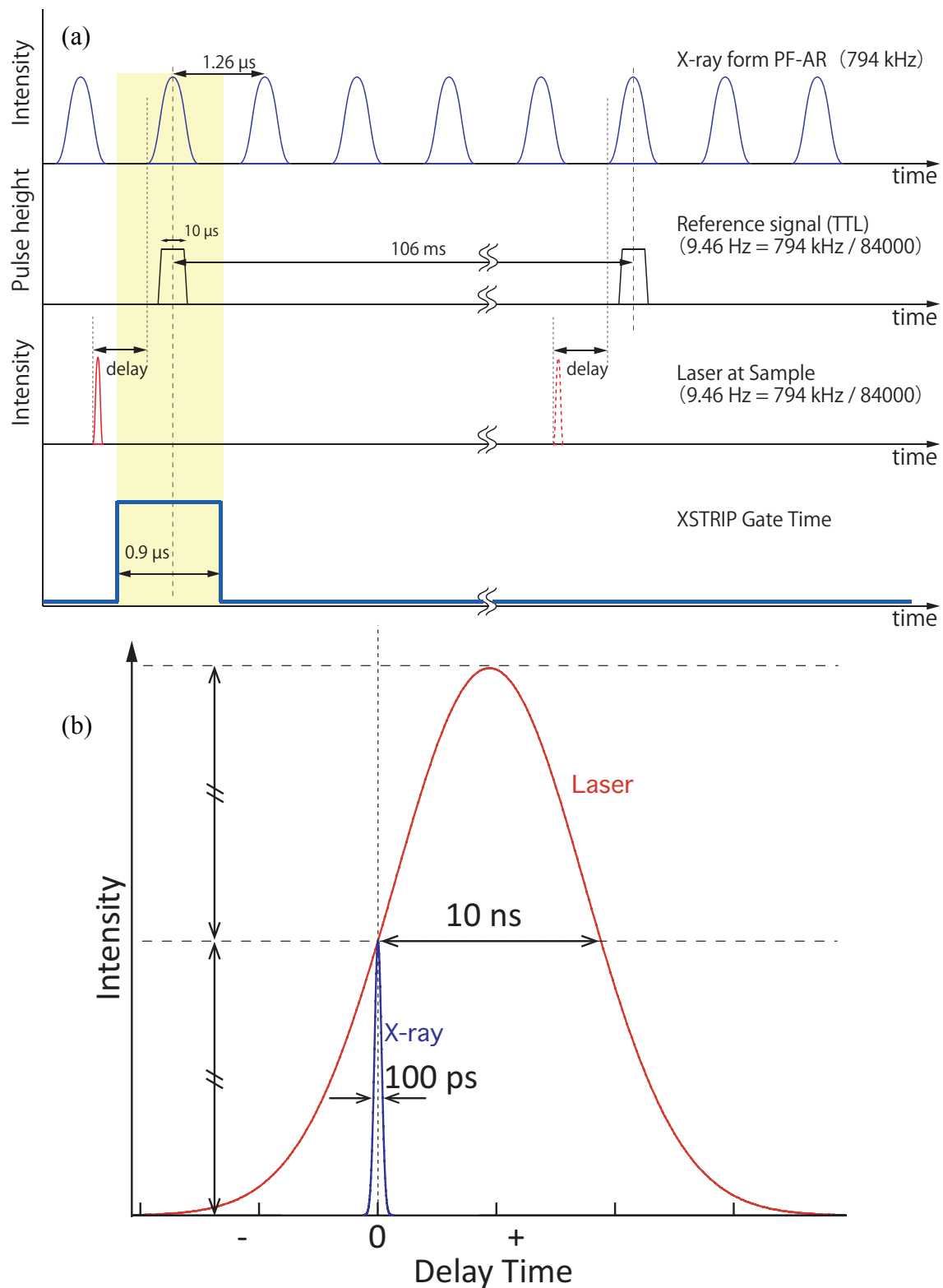


図 2.6 (a)DXAFS 計測系における X 線パルス、基準信号、レーザーパルス、検出のタイミングと(b)遅延時間 0 ns での X 線およびレーザーパルスのタイミングの概念図。

2.2.3 圧力誘起および破壊のためのレーザー照射法の検討

金属に衝撃圧縮および衝撃破壊を引き起こす際の時分割計測（第 3 章および第 4 章）のために、レーザーを用いて圧力を誘起する実験と試料を破壊する実験では波長 1064 nm の高強度の Nd:YAG パルスレーザー（Powerlite8000, Continuum）を使用した。レーザーは試料面に垂直の軸（X 線光軸）に対して約 15°の角度から照射した。図 2.7 にレーザー衝撃圧縮(a)およびレーザー衝撃破壊(b)における試料配置図を示す。衝撃圧縮の系では圧力誘起のため試料にアブレーターとして厚さ 25 μm のアルミニウム箔を重ね、アルミニウム箔側からレーザーを照射した。これによりアルミニウム箔がアブレーションを起こすと同時にその反作用で試料が押され衝撃波によって圧縮されることを確認した。アブレーターの密度が高く、縦波の音速が速いほど試料には高い圧力が印加され

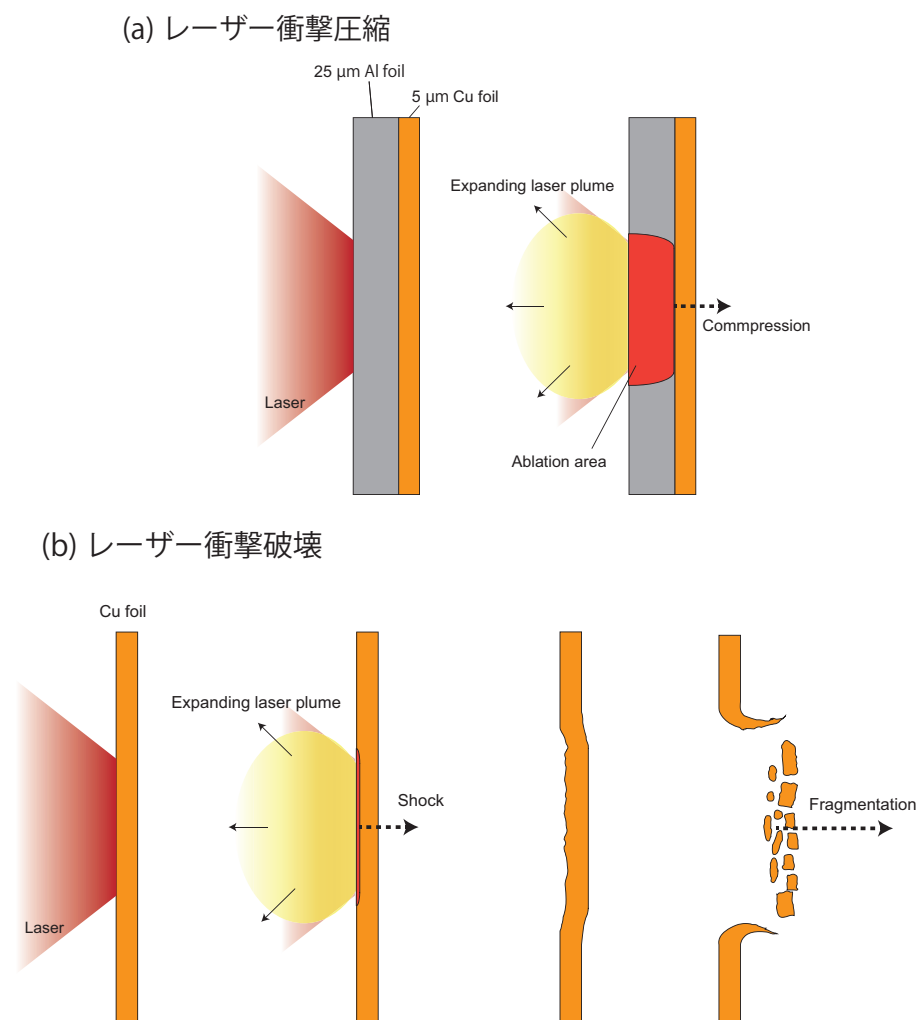


図 2.7 高強度レーザーによる(a)衝撃圧縮と(b)衝撃破壊の試料配置。
衝撃圧縮(a)ではアブレーターとしてアルミニウムフォイルを用いる。

る²⁸⁻³⁰。一柳らの実験では多結晶アルミニウムにアブレーターとして厚さ 25 μm の PET 樹脂を使用し本研究と同じレーザーを 0.8 J/pulse で照射した際、約 8 ns 後に 8.4 GPa の圧力が発生した³¹。

金属にさらに大きな衝撃を加えて破壊を生じさせた場合の時分割計測（第 4 章）の場合は Al 箔などのアブレーターは用いず、直接レーザーを照射することにより破壊させた。試料はレーザー照射によってアブレーションを引き起こしており、これによって固定試料が破壊され微粒子化した。

2.2.4 温度誘起相変態のためのレーザー照射法の検討

金属の温度誘起相転移の実験（第 5 章）には、赤外線領域の波長の CW レーザー（continuous wave laser）を用いた。構造相転移の、比較的遅いミリ秒からマイクロ秒の時間スケールでの計測では、レーザー照射中もしくはレーザー照射を停止した直後の昇温もしくは降温中に X 線パルスとの同期はせず検出器の繰り返しで連続測定した。同様の系においてナノ秒からサブナノ秒の時間スケールで測定する場合は X 線シャッターの代わりにポッケルスセルを用い、検出器と共にバンチ周回信号と同期させ、パルスレーザーを用いた測定と同様に計測する。レーザーシャッターではその開閉にミリ秒の時間を要するため CW レーザーの切り出しエッジがミリ秒になり、照射もしくは照射終了直後の変化をナノ秒で追跡するのには不向きである。一方でポッケルスセルを用いると切り出される CW レーザーの立ち上がりおよび立ち下がり時間が 10 ns 未満であるためナノ秒オーダーの計測に不可欠である。

レーザーを用いた衝撃破壊や相転移では、レーザー照射によって発生する試料のアブレーションや温度上昇を利用するため、試料へのレーザーの侵入が不要であり、アブレーションや必要な温度上昇が発生するだけの強度のレーザーさえ照射すれば 2.2.2 項で述べたミスマッチを考慮する必要がないことも DXAFS に適している点である。

2.2.5 測定のハイスループット化のための試料交換ロボット開発

2.2.2 項で述べたように、シングルショットの DXAFS では、一度の測定で不可逆な過程を観察可能であるが、S/N 比が悪く解析に堪えない場合は数回の積算を行う必要がある。しかし、金属の衝撃圧縮や破壊は不可逆反応であるため、同じ試料を用いて繰り返し実験はできない。特に、破壊実験ではレーザー照射によって試料が壊され X 線照射位置から消失する。金属の構造相転移も不可逆反応であり反応終了後の試料は反応前と状態が異なり再使用できないため、いずれの系でも試料は一度のレーザー照射毎に試料

を交換する必要がある。このため、図 2.8 に示す直径 190 mm、厚さ 5 mm の円盤型のサンプルチェンジャーを製作した。図 2.8(a)の右側からレーザーが、左側から X 線が照射される配置である。製作したサンプルチェンジャーは最大 96 枚の試料を設置することが可能である。ただし実際には入射 X 線強度測定のために試料のない空気の測定をするスペースを作る必要があることから一列おきに試料をマウントしており、最大の試料数は 48 枚である。実験では試料にレーザーを照射し DXAFS を測定するごとに円盤を回転させ次の試料を X 線光軸位置に移動し測定することを繰り返した。試料観察用のカメラで撮影したレーザー照射前後の試料の画像を図 2.8(b)に示す。図中の黄丸印はレーザー照射エリアでありその直径は 300 μm である。レーザー照射後には試料はレーザー照射エリアよりも広範に亘り破壊され吹き飛ぶことが分かった。円盤の回転ステージへの取り付け精度や円盤そのものの平滑さの影響により、円盤を回転させるたびにカメラの焦点位置（ピント）がずれた。カメラの焦点位置は試料上のレーザーと X 線が同時に照射される位置に合わせた。レーザーは X 線の焦点位置上で最小のサイズになるように数十マイクロメートルの精度で調整し、X 線とレーザー両方の焦点位置が重なる位置に試料を設置した。しかし X 線とレーザーは同軸ではなく、異なった軸上からそれぞれ試料に照射されるため、カメラの焦点位置がずれることはレーザーと X 線が照射

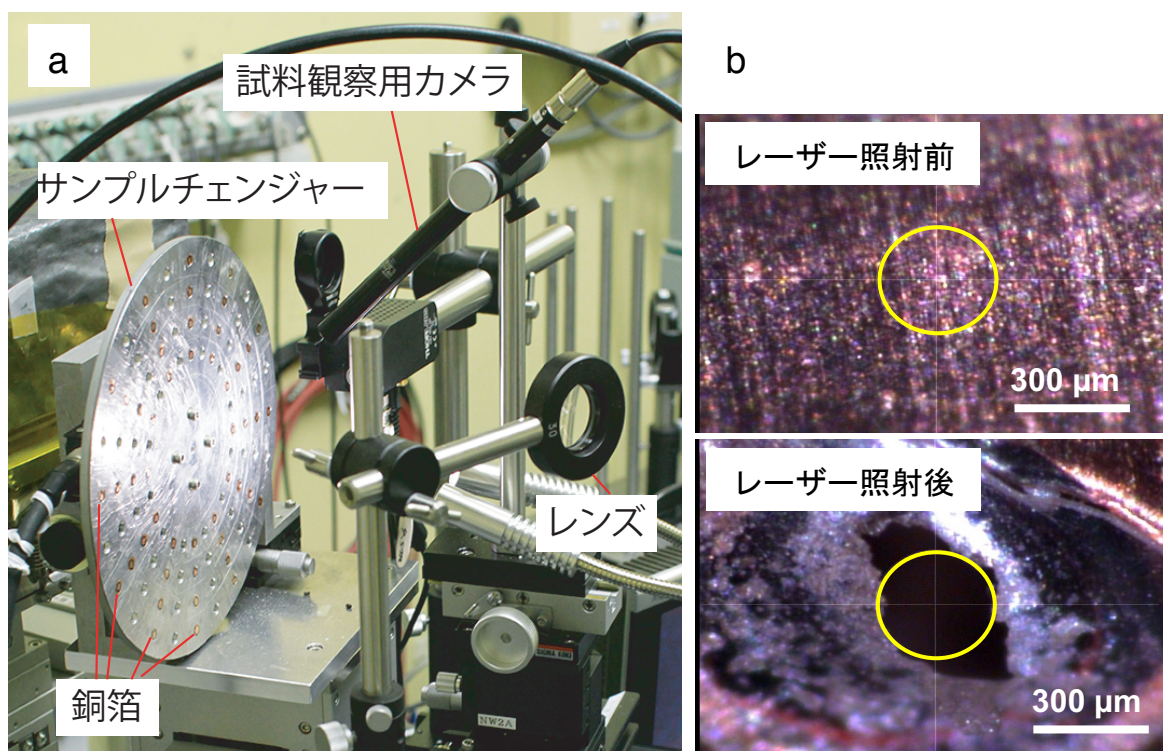


図 2.8 (a)円盤型サンプルチェンジャーと(b)レーザー照射前後の試料の様子

される位置に試料がないことを意味し、レーザーが照射されない領域のスペクトルを測定することに繋がる。このためサンプルチェンジャーを回転もしくは並進させるたびに画像を確認し、手動で試料の位置を調整することでカメラの焦点位置を合わせた。実際の測定は次のようなプロセスで実施する。

- ①検出器のオフセットデータ（ダーク）を測定する
- ②サンプルチェンジャーの試料のない場所で入射 X 線強度（空気）を測定する
- ③サンプルチェンジャーを回転し、試料位置に移動する
- ④試料位置をカメラの焦点位置に合うように調整する
- ⑤レーザーを照射し DXAFS を測定する
- ⑥サンプルチェンジャーの試料のない場所に移動する

上記①~⑥を繰り返し実験をするが④に最も時間を要し、一連の測定から次の試料の測定まで平均で約 13 分を要した。

こうした手動式の問題（時間がかかる、試料のピント合わせの必要性）を解決し、測定のハイスループット化を図るために、自動試料交換が可能な試料交換ロボットを KEK 機械工学センターと共同開発し導入した³²。図 2.9 に試料交換ロボットの概要を示す。試料ホルダーは 2 枚のアルミプレートで構成され、その間に挟むことで金属箔が設置される。接着剤などは使用しない。これは、鋼の昇温過程において可燃物の使用を避けるためである。斜めからのレーザー照射を想定し図 2.9(a)で示すように直径 2 mm のテーパー穴が 96 個設けられており、ひとつの試料ホルダーに 96 個の試料の設置が可能である。その試料ホルダーが 30 セット設置できるカセットを要しており（図 2.9(b)）、システム全体で 2880 個の試料を連続で交換することができる。試料交換ロボットは箱形のチャンバーになっており、チャンバー内にブレッドボードを設置することでレーザー光学系を展開することができる（図 2.9(c)）。試料ホルダー表面は数マイクロメートル以下の精度で鏡面加工されており、X 線に対して垂直に設置されれば焦点位置はずれない。しかし実際には完全に垂直の位置に試料ホルダーを設置するのは困難である。このため、予め試料ホルダーの四隅のカメラの焦点位置が合う座標を入力すると自動で全試料位置の焦点位置に相当する座標を計算し、次の試料に移動する際には自動で焦点の合う座標に設置される。これにより試料の交換が約 5 分となり、測定効率が 2 倍以上に向上した。

CW レーザーによる温度誘起の相転移の実験に用いる際には、昇温時に大気中の酸素により金属が酸化することを防ぐため、測定時には試料部を含めて密閉した状態でヘリ

ウムを置換、流通して実験した。試料層内の酸素濃度は酸素濃度計により 0.01%以下であることを確認した。これにより試料は酸化することなく、相変態を確認することができた。ロボット導入前は 96 個の試料がマウント可能な円盤型の同様の試料ホルダーを自作し、それを回転型ステージと並進ステージを組み合わせたステージに設置し、試料交換の度に回転軸、並進軸の二軸を調整して測定した。一方で試料交換ロボットでは付属するソフトウェアにより一度のクリックで自動で次の試料に移動するため、操作ミスがなく、測定時間を半分以下に短縮することに成功した。

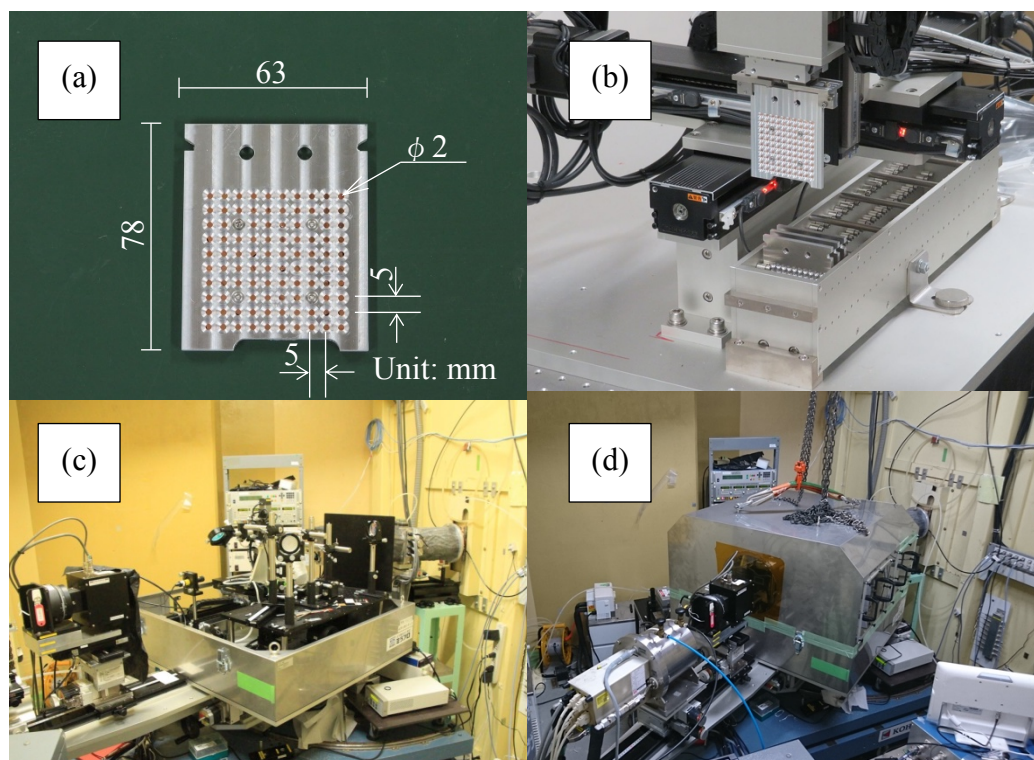


図 2.9 DXAFS 用試料交換ロボット。(a)試料ホルダー、(b)試料ホルダーと試料ホルダーカセット、(c)レーザー光学系を組み込んだロボットシステムの全容、(d)蓋をした際の様子。

2.3 本章のまとめ

放射光 1 パルスの X 線で XAFS スペクトルが取得可能な超高速時間分解 DXAFS システムに注目し、本研究では金属の破壊、相転移といった不可逆過程の観察のためレーザー光を刺激とするシングルショット DXAFS システムの開発を行った。高強度パルスレーザーと CW レーザーを適切に使い分けることで、金属のレーザー衝撃（破壊、圧縮）および温度誘起相転移（相変態）といった不可逆な過程の構造ダイナミクスに関する研究が可能になった。PF-AR は常時シングルバンチで運転する世界で唯一の放射光施設であり、常に大電荷の X 線パルスが得られるため X 線パルスの時間構造を利用する高速時間分解実験に最適である。本章で示したような繰り返しが不可能な単発現象の時間分解計測システムの開発は、PF-AR とスナップショット的に XAFS スペクトルを一度に計測できる DXAFS の特徴の両方を活かす極めて重要な取り組みである。また一度しか使用できない試料のため、最大で 2880 個を連続で交換可能な試料交換ロボットの開発も行うことで測定効率化、ビームタイムの有効活用にも寄与した。次章以降には本章で示した DXAFS システムを活用して実施した銅の衝撃圧縮（第 3 章）、衝撃破壊（第 4 章）および鋼の相変態（第 5 章）の研究結果を紹介する。

2.4 本章に関する発表論文

1. Y. Inada, A. Suzuki, Y. Niwa and M. Nomura, Time-resolved Dispersive XAFS Instrument at NW2A Beamline of PF-AR, AIP Conference Proceedings **879**, 1230 (2007).
2. M. Hiraki, Y. Niwa, K. Takahashi, M. Yamanaka and M. Kimura, Sample exchange robot under an oxygen-free atmosphere for DXAFS experiments, AIP Conference Proceedings **2054** (1), 060073 (2019).

2.5 参考文献

1. E. A. Stern, D. E. Sayers and F. W. Lytle, *Physical Review B*, **11** (12), 4836 (1975).
2. F. W. Lytle, D. E. Sayers and E. A. Stern, *Physical Review B*, **11** (12), 4825 (1975).
3. E. A. Stern, *Physical Review B*, **10** (8), 3027 (1974).
4. D. E. Sayers, E. A. Stern and F. W. Lytle, *Physical Review Letters*, **27** (18), 1204 (1971).
5. Y. Iwasawa, *XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces*, edited by Y. Iwasawa, K. Asakura and M. Tada (Springer International Publishing, Cham, 2017), p. 1.
6. M. Kimura, Y. Niwa, K. Uemura, T. Nagai, Y. Inada and M. Nomura, *Materials Transactions, JIM*, **54**, 246 (2013).
7. M. Katayama, Y. Niwa, K. Doi, S. Yamashita and Y. Inada, *Journal of Physics: Conference Series*, **430** (1), 012053 (2013).
8. M. Kimura, K. Uemura, T. Nagai, Y. Niwa, Y. Inada and M. Nomura, *Journal of Physics: Conference Series*, **190**, 012163 (2009).
9. R. Frahm, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **270** (2–3), 578 (1988).
10. M. Richwin, R. Zaeper, D. Lutzenkirchen-Hecht and R. Frahm, *Journal of Synchrotron Radiation*, **8** (2), 354 (2001).
11. R. Frahm, M. Richwin and D. Lützenkirchen-Hecht, *Physica Scripta*, **2005** (T115), 974 (2005).
12. T. Nonaka, K. Dohmae, T. Araki, Y. Hayashi, Y. Hirose, T. Uruga, H. Yamazaki, T. Mochizuki, H. Tanida and S. Goto, *Review of Scientific Instruments*, **83** (8), 083112 (2012).
13. T. Uruga, H. Tanida, K. Inoue, H. Yamazaki and T. Irie, *AIP Conference Proceedings*, **882** (1), 914 (2007).
14. O. Sekizawa, T. Uruga, M. Tada, K. Nitta, K. Kato, H. Tanida, K. Takeshita, S. Takahashi, M. Sano, H. Aoyagi, A. Watanabe, N. Nariyama, H. Ohashi, H. Yumoto, T. Koyama, Y. Senba, T. Takeuchi, Y. Furukawa, T. Ohata, T. Matsushita, Y. Ishizawa, T. Kudo, H. Kimura, H. Yamazaki, T. Tanaka, T. Bizen, T. Seike, S. Goto, H. Ohno, M. Takata, H. Kitamura, T. Ishikawa, T. Yokoyama and Y. Iwasawa, *Journal of Physics: Conference Series*, **430** (1), 012020 (2013).
15. T. Matsushita and R. P. Phizackerley, *Japanese Journal of Applied Physics*, **20** (11), 2223 (1981).
16. T. Mori, M. Nomura, M. Sato, H. Adachi, Y. Uchida, A. Toyoshima, S. Yamamoto, K. Tsuchiya, T. Shioya and H. Kawata, *AIP Conference Proceedings*, **705**, 255 (2004).
17. Y. Inada, A. Suzuki, Y. Niwa and M. Nomura, *AIP Conference Proceedings*, **879**, 1230 (2007).

18. T. Yamamoto, A. Suzuki, Y. Nagai, T. Tanabe, F. Dong, Y. Inada, M. Nomura, M. Tada and Y. Iwasawa, *Angewandte Chemie International Edition*, **46** (48), 9253 (2007).
19. K. Dohmae, Y. Nagai, T. Tanabe, A. Suzuki, Y. Inada and M. Nomura, *Surface and Interface Analysis*, **40** (13), 1751 (2008).
20. Y. Uemura, Y. Inada, Y. Niwa, M. Kimura, K. K. Bando, A. Yagishita, Y. Iwasawa and M. Nomura, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14** (7), 2152 (2012).
21. Y. Yamamoto, A. Suzuki, N. Tsutsumi, M. Katagiri, S. Yamashita, Y. Niwa, M. Katayama and Y. Inada, *Journal of Solid State Chemistry*, **258** (Supplement C), 264 (2018).
22. S. Yamashita, Y. Yamamoto, H. Kawabata, Y. Niwa, M. Katayama and Y. Inada, *Catalysis Today*, **303**, 33 (2018).
23. S. Nozawa, S. Adachi, J. I. Takahashi, R. Tazaki, L. Guérin, M. Daimon, A. Tomita, T. Sato, M. Chollet, E. Collet, H. Cailleau, S. Yamamoto, K. Tsuchiya, T. Shioya, H. Sasaki, T. Mori, K. Ichiyanagi, H. Sawa, H. Kawata and S. Y. Koshihara, *Journal of Synchrotron Radiation*, **14** (4), 313 (2007).
24. K. Ichiyanagi, T. Sato, S. Nozawa, K. H. Kim, J. H. Lee, J. Choi, A. Tomita, H. Ichikawa, S. Adachi, H. Ihee and S. Koshihara, *Journal of Synchrotron Radiation*, **16** (3), 391 (2009).
25. J. Headspith, J. Groves, P. N. Luke, M. Kogimtzis, G. Salvini, S. L. Thomas, R. C. Farrow, J. Evans, T. Rayment, J. S. Lee, W. D. Goward, M. Amman, O. Mathon and S. Diaz-Moreno, *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, **4**, 2421 (2007).
26. G. Salvini, J. Headspith, S. L. Thomas, G. Derbyshire, A. Dent, T. Rayment, J. Evans, R. Farrow, S. Diaz-Moreno and C. Ponchut, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **551** (1), 27 (2005).
27. J. Headspith, G. Salvini, S. L. Thomas, G. Derbyshire, A. Dent, T. Rayment, J. Evans, R. Farrow, C. Anderson, J. Cliche and B. R. Dobson, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **512** (1-2), 239 (2003).
28. D. Devaux, R. Fabbro, L. Toller and E. Bartnicki, *Journal of Applied Physics*, **74** (4), 2268 (1993).
29. L. Berthe, R. Fabbro, P. Peyre, L. Toller and E. Bartnicki, *Journal of Applied Physics*, **82** (6), 2826 (1997).
30. J. Hu, K. Ichiyanagi, H. Takahashi, H. Koguchi, T. Akasaka, N. Kawai, S. Nozawa, T. Sato, Y. C. Sasaki, S. Adachi and K. G. Nakamura, *Journal of Applied Physics*, **111** (5), 053526 (2012).
31. K. Ichiyanagi, S. Takagi, N. Kawai, R. Fukaya, S. Nozawa, K. G. Nakamura, K.D. Liss, M. Kimura and S. Adachi, *Scientific Reports*, **9** (1), 7604 (2019).

32. M. Hiraki, Y. Niwa, K. Takahashi, M. Yamanaka and M. Kimura, AIP Conference Proceedings, **2054** (1), 060073 (2019).

第3章 銅の衝撃圧縮

3.1 背景

材料の特性は温度、圧力、雰囲気など、周辺の環境に依存する。超臨界流体はその良い例のひとつである。超臨界流体は常温常圧では存在せず、臨界点以上の温度および圧力下で出現する。このように圧力や温度を制御することで新しい特性を持つ材料を得ることができる。XAFS は試料の相を問わず元素の局所構造や電子状態が得られる手法であるため、アモルファスなど結晶のように長周期の構造を持たない材料にも適用できる。このため定常状態とは異なる相が現れる可能性のある高温や高圧下のような極限状態での *in situ* 測定には XAFS は最も適した分析ツールである。

XAFS を用いた銅や鉄などの金属の高圧に関する研究はダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いて 1970～1980 年代に数多く報告されている¹⁻⁴。銅や鉄は金属の相転移を理解するための研究や、XAFS を用いた高圧実験での圧力標準試料として用いられてきた^{2,4}。石松らはマルテンサイト変態のメカニズム解明に新たな知見を与えるため準静水圧条件下における純鉄の α - ϵ 相転移の様子を XAFS および X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) を用いて研究している⁵。

近年では極限条件下での時間分解実験では DAC に代わり高出力レーザーが圧力源として使用されることも多い。高出力パルスレーザーのメリットはそのパルス幅が短いことである。XRD、ラマン分光法、X 線発光分光法 (XES) など様々な手法と高出力レーザーを組み合わせた時間分解実験が動的圧縮、相転移、プラズマ、衝撃誘起のイオン化、衝撃誘起の格子変形など様々な研究に用いられている⁶⁻¹⁴。また高出力レーザーを用いた時間分解 XAFS による高圧研究も報告されており、OMEGA レーザー (Laboratory for Laser Energetics, University of Rochester)¹⁵ を使用し、レーザー衝撃誘起による鉄の bcc \rightarrow hcp 相転移と、560 GPa において圧縮された鉄に関する研究がそれぞれ XAFS を用いて行われている¹⁶⁻¹⁸。最近では X 線自由電子レーザー (XFEL) を用いた超高速の研究も進められており、Linac Coherent Light Source (LCLS) でレーザー衝撃圧縮時の鉄の状態を観察した報告もある¹⁹。動的研究に適した XAFS 計測法のひとつである DXAFS はレーザーショックを用いた極短時間の極限状態を観察するには最適なツールのひとつであり、DXAFS と高強度レーザーを用いて鉄の warm dense matter (固体密度状態で温度が数千 $^{\circ}$ C前後における固体-プラズマ中間領域状態) を研究した例がある²⁰。

金属は構造材料として広く用いられており、その機械的特性は加工熱処理や添加元素

によって容易に制御することができる²¹⁻²⁴。加えて変形、降伏、疲労などの金属の機械的挙動は様々な実験と理論的アプローチによって研究がなされており、転位の移動が重要な現象であることが分かっている²⁵⁻²⁷。しかしながら転位の動きがどのように弾性もしくは塑性変形をもたらすか明らかにした動的な実験はほとんど報告がなく、このことは金属に対する外部応力が衝撃という形で印加されるようなケースでは極めて重要になる。多結晶金属の場合、転位の蓄積による塑性変形がマイクロクラックを引き起こし、マイクロクラックがマイクロクラックを横断し破砕や致命的な破壊を引き起こすと考えられている^{25, 27}。この結果引き起こされる塑性変形や微細化により、XRD による原子レベルでの構造変化の観察が困難になる場合がある。そこで我々は局所構造解析が可能であり、試料の微細化や相転移などの影響を受けない XAFS、特にナノ秒からサブナノ秒の時間分解 DXAFS を用い銅のレーザー衝撃圧縮下での局所構造変化から衝撃圧縮による銅の変形メカニズムを明らかにすることを目的として研究した。

銅に直接高強度のレーザーパルスを照射するとその高いパワー密度によって銅は極短時間で破壊に至る（第 5 章）ため、変形の挙動を捉えるために 2.2.3 項および 3.2 節で述べるようにアルミニウム箔をアブレーターとし、圧力という形で銅に応力を加える。この方法でも最終的に銅は破壊に至る（3.2.1 項）が、そこに至るまでの変形の挙動を観察した。

3.2 実験

本章での実験は第 2 章の 2.2.2、2.2.3 項で述べた方法を用いて実施した。詳細を以下に示す。

3.2.1 試料

金属の衝撃圧縮の試料には厚さ 5 μm の多結晶の銅箔（株式会社ニラコ）を用いた。第 2 章の図 2.6(a)に示すように圧力誘起のために厚さ 25 μm のアルミニウム箔をアブレーターとして使用した。エポキシ樹脂で貼り合わせた銅箔とアルミニウム箔を PET フィルムに貼り付け、PET フィルムごと図 2.7 (a)の円盤型サンプルチェンジャーに貼り付けた。レーザーはアルミニウム箔側から照射した。試料はレーザー照射ごとに最終的には破壊され消失するため、レーザー照射と DXAFS 測定の 1 ショットごとにサンプルチェンジャーを回転させ試料を交換した。

3.2.2 時間分解 DXAFS

時間分解 DXAFS 測定は PF-AR NW2A で行った。DXAFS の湾曲結晶には曲率半径 2.0 m の Si(111)結晶を Bragg 配置で用いた。試料位置での X 線集光サイズは 150 μm (H)×225 μm (V) (FWHM)とした。高調波の抑制のためビームラインの高調波除去ミラー (Rh コート、ダブルミラー) を X 線に対して視斜角 5 mrad で挿入した。X 線検出器にはシリコンマイクロストリップ検出器 (XSTRIP) ²⁸⁻³⁰ を用い、PF-AR からの 1 バンチの X 線を検出するように露光時間を 0.9 μs とし、1 パルスの X 線のみを検出することで XAFS スペクトルを測定した (2.2.2 項を参照)。

3.2.3 パルスレーザーによる圧力印加

試料に圧力を印加するためのレーザーには波長 1064 nm の Nd:YAG パルスレーザー (Powerlite8000, Continuum) を使用した。試料位置でのレーザーサイズは X 線集光サイズよりも大きい直径約 300 μm 、レーザーのパルスエネルギーは 1.3 J とした。レーザーのパルス幅は約 10 ns であった。本研究で使用したパルスレーザーの繰り返し周波数は 10 Hz であるため、PF-AR のバンチ周回信号 (794 kHz) を 9.46 Hz に分周した基準信号を作り、遅延パルス発生器で生成し所定の遅延時間を持ったトリガーをレーザー、XSTRIP、レーザーシャッターそれぞれに輸入した (図 2.5 を参照)。レーザーは基準信号を受け 9.46 Hz で常時発振するため、同じく基準信号と同期したレーザーシャッターをレーザーの下流に設置し、XSTRIP の駆動開始のトリガーに合わせてレーザーを 1 パルスだけ切り出すよう調整した。

上記のレーザーを厚さ 25 μm のアルミニウム箔に照射することで試料に加えられる圧力(P) は Fabbro-Devaux による以下の式 (3-1) ³¹ を用いて見積もられる。

$$P = 0.1\sqrt{\alpha/(2\alpha + 3)}\sqrt{Z}\sqrt{I_0} \quad (3-1)$$

ここで P は圧力 (kbar)、 Z は衝撃インピーダンス (shock impedance, $\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)、 I_0 は単位面積当たりのレーザーピーク出力 (GW cm^{-2})、 α は補正係数である。 α および Z は Fabbro-Devaux らによって報告された値 ³¹ を、 I_0 は本研究でのレーザー照射条件であるパルスエネルギー (1.3 J)、パルス幅 (10 ns)、照射面積 (直径 300 μm) から算出された値をそれぞれ用い試料に印加された圧力を計算し、約 20 GPa と見積もられた。

3.2.4 XAFS データ解析

DXAFS 測定によって得られた各遅延時間における 1 パルスの X 線による XAFS スペクトルでは解析に耐えられないため約 50 回分平均したスペクトルをデータ解析に用いた。XAFS 解析には Demeter パッケージ³²を用いた。約 50 回分のスペクトルを平均しても周期的な検出器のバックグラウンドノイズが除去できなかったため、EXAFS 解析にはスムージング処理を施したスペクトルを使用した。スムージング処理は Demeter パッケージの Athena ソフトウェア³²を用いた。

XAFS スペクトルの吸収端よりも低エネルギー領域の吸光度に対し、定数項を含んだ Victreen 関数でカーブフィッティングすることにより、吸収元素に由来しない成分の吸光度を計算した。EXAFS 振動のベースラインを推定には cubic spline 法を用いた。これら吸収端前後の吸収成分を実測したスペクトルから差し引き、ベースラインの吸収で規格化することにより EXAFS 関数 $\chi(k)$ を抽出した。抽出した EXAFS 振動に k^3 の重み付けをした後、フーリエ変換することにより動径構造関数を得た。式(3-2)に示した EXAFS 理論式に対してカーブフィッティングを行うことで構造パラメーターを決定した。

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i F_i(k_i)}{k_i R_i^2} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2 - \frac{2R_i}{\lambda_i(k_i)}} \sin[2k_i R_i + \varphi_i(k_i)] \quad (3-2)$$

ここで k_i は光電子の波数、 S_0^2 は減衰因子、 N_i は配位数、 R_i は結合距離、 σ_i は Debye-Waller 因子、 F_i は後方散乱強度、 φ_i は位相シフト、 λ_i は光電子の平均自由行程である。また添え字の i は i 番目の配位圏であることを示す。実験からは求めることができない後方散乱強度 F_i 、位相シフト φ_i 、平均自由行程 λ_i は FEFF8 コード³³⁻³⁵を用い、銅の結晶構造から理論計算で算出した。銅の最近接の Cu-Cu 相互作用の配位数を 12 に固定し、FEFF8 で計算した F_i 、 φ_i 、 λ_i を用い、レーザー照射前の銅の動径構造関数に対し式(3-1)を用いてフィッティングすることで S_0^2 を決定した。決定した S_0^2 およびエネルギー補正項 ΔE_0 用い、レーザー照射後の銅の動径構造関数に対しフィッティングすることで R_i 、 σ_i を決定した。フィッティングの過程で配位数 N_i は 12 に固定した。

3.3 結果と考察

図 3.1 に DXAFS で得られたレーザー照射前（黒線、Laser OFF）、レーザー照射から 4 ns（青線）および 200 ns 後（赤線）の銅箔の XANES スペクトルを示す。スペクトルの比較のため通常の角度掃引法で得られた定常状態の銅箔のスペクトルを黒破線（Step Scan）で示した。全てのスペクトルは吸収端ジャンプ量で規格化した。DXAFS で得られたレーザー照射前後のスペクトルは 3.2.4 項で述べた通り約 50 回分を平均しスムージングしたものである。レーザー照射前の銅のスペクトル（図 3.1 黒線）は角度掃引法で得られたスペクトル（黒破線）と良く一致しており、本研究で開発したシングルショット DXAFS システムが正しいスペクトルを与える手法であることを示している。レーザー照射後のいずれのスペクトルも吸収端エネルギーにシフトはなく、スペクトル構造も fcc 構造であるレーザー照射前および角度掃引法でのそれとよく類似していることから、少なくともレーザー照射から 200 ns 以内では銅の電子状態は変わらず 0 価のままであり、構造は fcc を保っていることが明らかになった。

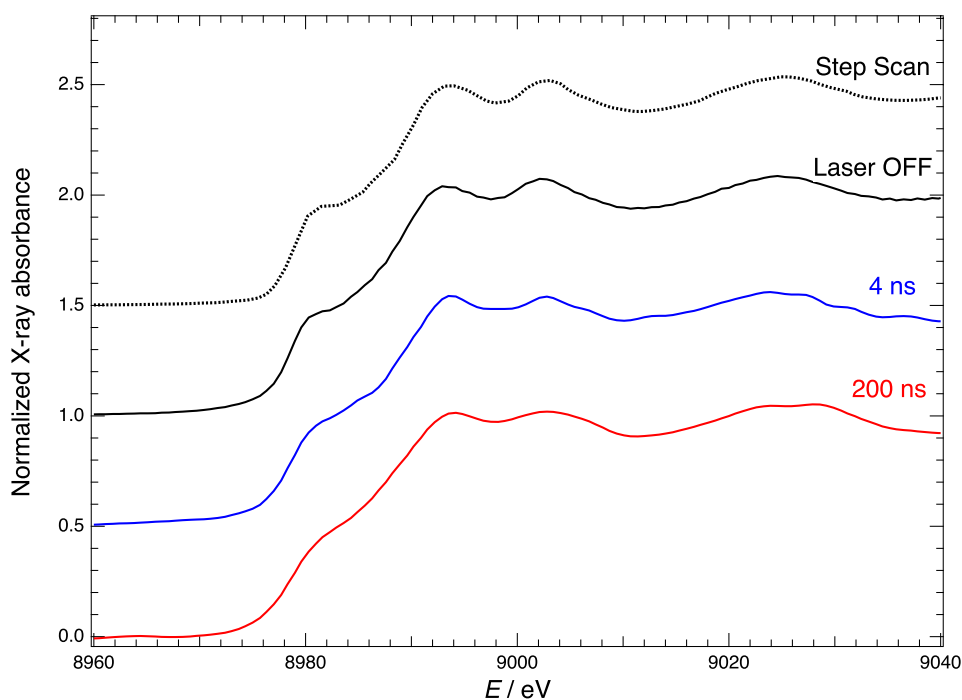


図 3.1 レーザー照射前後の銅の XANES スペクトル。黒線、青線、赤線はそれぞれレーザー照射前（Laser OFF）、レーザー照射後 4 ns 後、200 ns 後を示す。黒破線は角度掃引法で測定した銅の XANES スペクトルである。

図 3.2 に k^3 の重み付けをしたレーザー照射前後の EXAFS 振動を示す。実線は実験値、破線は最近接の Cu-Cu 相互作用のみを考慮してフィッティングした EXAFS 振動である。レーザー照射後 4 ns、200 ns の EXAFS 振動は波数 k の大きい領域でレーザー照射前のそれに較べて S/N 比が多少悪いが、これはレーザー照射によって銅箔が様々な大きさの微粒子や破片になって X 線光路上に吹き飛んだものを含んでいることによる不均一の影響であると考えられる。しかし銅の EXAFS 振動に特徴的なスペクトル構造は再現していることからフーリエ変換による解析を試みた。

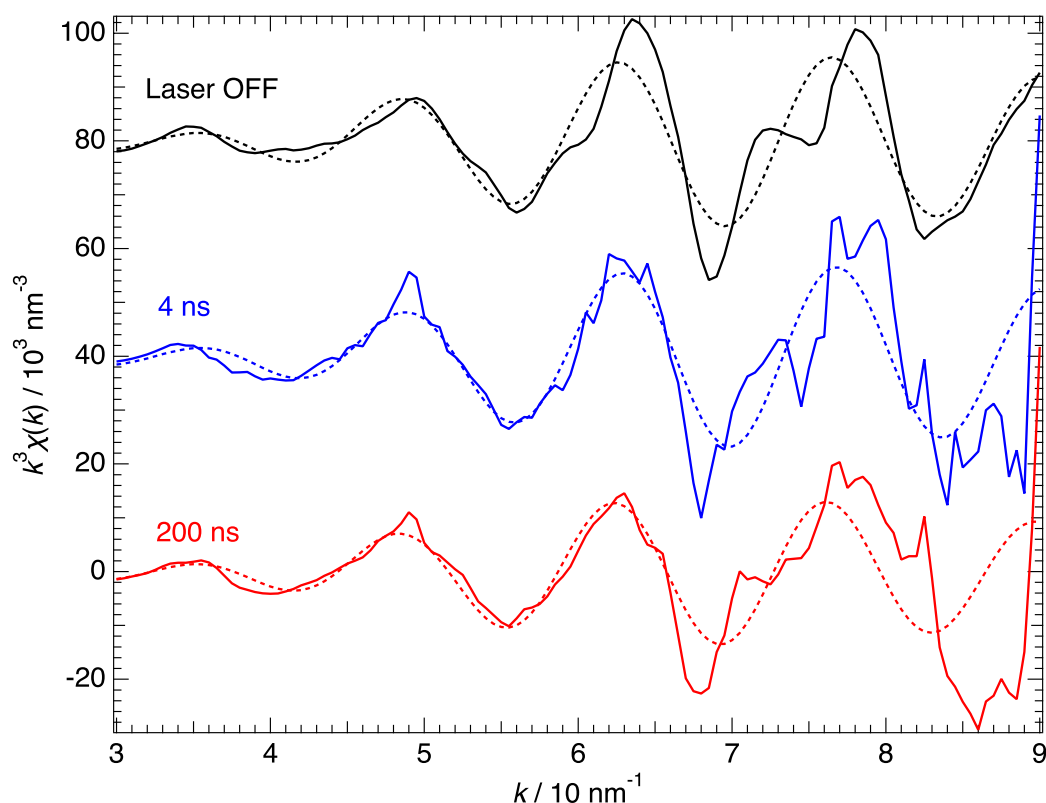


図 3.2 レーザー照射前後の銅の EXAFS 振動。黒線、青線、赤線はそれぞれレーザー照射前 (Laser OFF)、レーザー照射後 4 ns 後、200 ns 後を示す。各時間での破線は最近接 Cu-Cu を考慮しフィッティングした計算曲線を示す。

図 3.3 に図 3.2 で得られた EXAFS 振動を $k = 30 \sim 80 \text{ nm}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換して得られた動径構造関数を示す。実線が実験値、破線が Cu-Cu 最近接相互作用を考慮してフィッティングした計算値である。

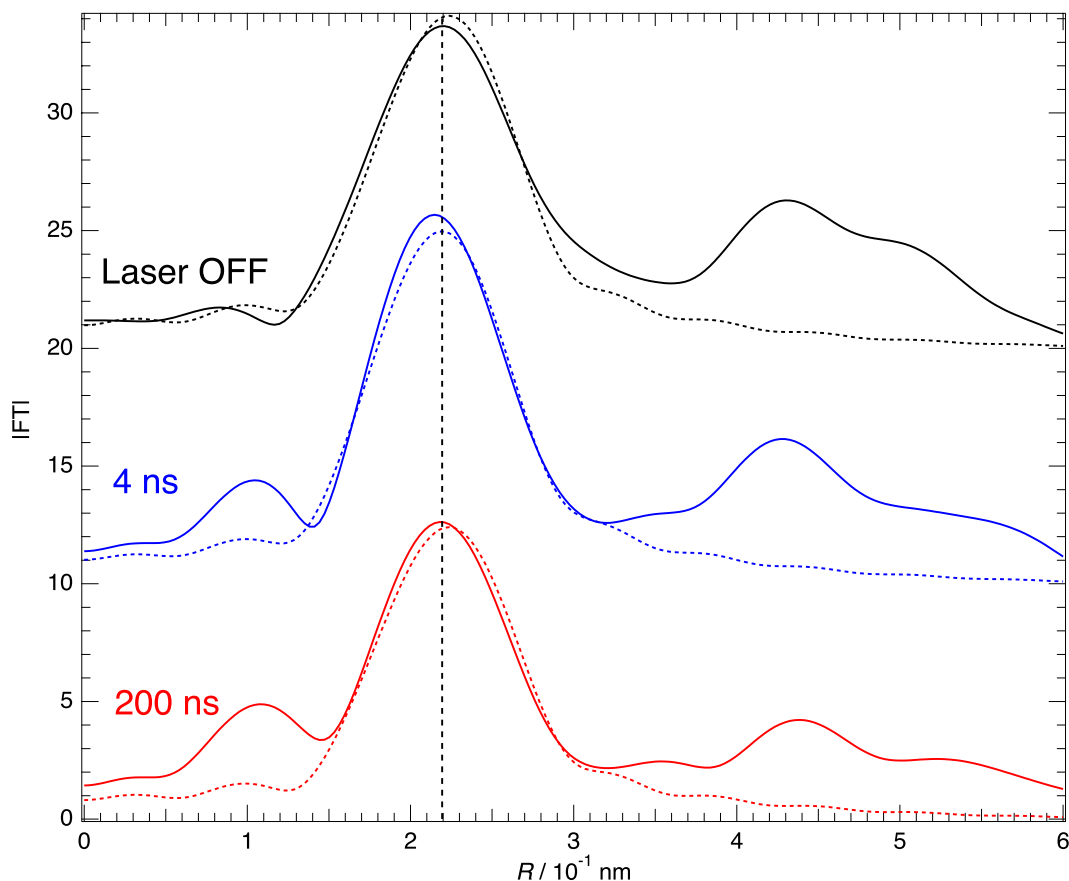


図 3.3 レーザー照射前後の銅の動径構造関数。黒線、青線、赤線はそれぞれレーザー照射前 (Laser OFF)、レーザー照射後 4 ns 後、200 ns 後を示す。各時間での破線は最近接 Cu-Cu を考慮しフィッティングした計算曲線を示す。

表 3.1 レーザー照射前後の Cu-Cu 最近接相互作用の構造パラメーター

Delay time / ns	S_0^2	N	$R / 10^{-1} \text{ nm}$	$\sigma^2 / 10^{-2} \text{ nm}^2$	$\Delta E_0 / \text{eV}$	R-factor
Laser OFF	1.1 ± 0.1	12*	2.56 ± 0.02	0.011 ± 0.003	6 ± 2	0.015
4	1.1*	12*	2.54 ± 0.01	0.010 ± 0.001	6*	0.024
200	1.1*	12*	2.57 ± 0.01	0.012 ± 0.001	6*	0.016

*はフィッティングの過程で数値を固定した。

図 3.3 の動径構造関数で $R = 0.22 \text{ nm}$ および 0.43 nm のピークはそれぞれ Cu-Cu の最近接および第三近接の相互作用によるものである。 $R = 0.22 \text{ nm}$ の最近接相互作用に関して破線の計算値は実線の実験値を良く再現した。フィッティングの結果得られたレーザー照射前後での構造パラメーターを表 3.1 にまとめた。XANES スペクトル (図 3.1) の形状がレーザー照射前後でほぼ同様だったことから銅の局所構造は fcc と仮定し、フィッティング計算の過程で Cu-Cu の配位数はレーザー照射前の銅の最近接配位数である 12 に固定した。レーザー照射後 4 ns の Cu-Cu 結合距離は 0.254 nm であり、レーザー照射前の 0.256 nm よりも短くなった。レーザー照射後 200 ns は 0.257 nm と結合距離はほぼ元の距離に戻った。レーザー照射による衝撃圧縮で仮に等方的に試料が圧縮されたとすると、レーザー照射後 4 ns に至る 0.002 nm の結合距離の短縮は、体積にして約 2% の圧縮に相当する。すなわち本実験条件下で銅はレーザー衝撃圧縮により 4 ns で約 2% 体積が圧縮され、その後 200 ns にかけて回復したことが明らかになった。本来であれば 0.43 nm のピークについてもフィッティングし定量的な議論をすることが望ましいが、XAFS スペクトルの S/N 比が十分でなかったためフーリエ変換に使用できる波数ベクトル k の範囲が狭く ($k = 30 \sim 80 \text{ nm}^{-1}$)、最小二乗フィッティングの際の変数の自由度が十分に得られなかったことから、第三近接以降の相互作用を考慮したフィッティングが実施できなかった。

シングルショットの時間分解ラウエ回折によって CdS 単結晶のレーザー衝撃圧縮による格子変形に関する研究が一柳らによって報告されている⁷。その研究ではレーザー衝撃により CdS に 3.92 GPa の圧力が印加され、一軸圧縮を仮定したうえで XRD ピークのシフトからレーザー照射から 15 ns 後に 4.4% 体積が圧縮したと結論づけた。この実験と本研究でのレーザー照射条件がほぼ同様であることから、本研究においても一軸圧縮を起こしているという仮定は妥当であると考えられる。銅および CdS のヤング率はそれぞれ 130 GPa ^{36,37}、 68 GPa ³⁸ と報告されており、銅のそれは CdS の約 2 倍である。ヤング率は結晶の原子間距離の変化に対する抵抗と考えることができるため、銅は CdS よりも 2 倍程度圧縮されにくいと言える。一方で本実験での銅および報告された CdS に印加された圧力はそれぞれ約 20 GPa および約 4 GPa であり本実験では CdS の 5 倍の圧力を印加した。ヤング率と印加圧力の相関を考慮すると銅の 4 ns における 2% の体積圧縮は少ないと考えることができる。しかしながら一柳らの研究では圧縮に関連する XRD ピークのシフトが始まるのはレーザー照射後 6 ns 以降であり、本研究における 4 ns は圧力印加による変形の初期であると考えられる。また本研究では 3.2.3

項の式(3-1)から圧力を見積もったが、一柳らは得られた一軸圧縮による体積変化を、音速測定によって報告されている CdS 単結晶の衝撃圧縮の圧力-比体積の相図

(Hugoniot 曲線) 上にプロットし、弾性域からの外挿することによって圧力を見積っており、本研究での圧力の推定方法と異なる。これらのことを考慮すれば、それぞれ観測された 2%と 4.4%の圧縮には大きな乖離はないと考えられ、開発したレーザー+シングルショット DXAFS システムはレーザーによる衝撃圧縮の過程を正しく捉えたと言える。

銅の降伏応力は変形速度に依存するが、ひずみ速度 10^{-4} s^{-1} において 70-100 MPa 程度と報告されている^{39,40}。そのため、レーザーショックにより 4 ns で弾性変形が生じ、引き続いて 200 ns で塑性変形が生じたと考えられる。そこで、塑性変形による XAFS スペクトルについて考察する。金属結晶のすべりは最密面に沿って最密方向に生じる。fcc 構造の場合、すべり面（最密面）は{111}、すべり方向（最密方向）は $[1\bar{1}0]$ である。図 3.4(a)に FEFF8 で計算した fcc 構造の銅（黒線）および fcc 構造の銅の格子を (111)面に沿って $[1\bar{1}0]$ 方向に最近接距離の 2%に相当する距離だけすべらせた際の XANES スペクトル（赤線）を、(b)に実験で得られたレーザー照射前後の XANES スペクトル図 3.1 のエネルギー軸を拡大したものをそれぞれ示す。図 3.4(a)の挿入図は Y 軸

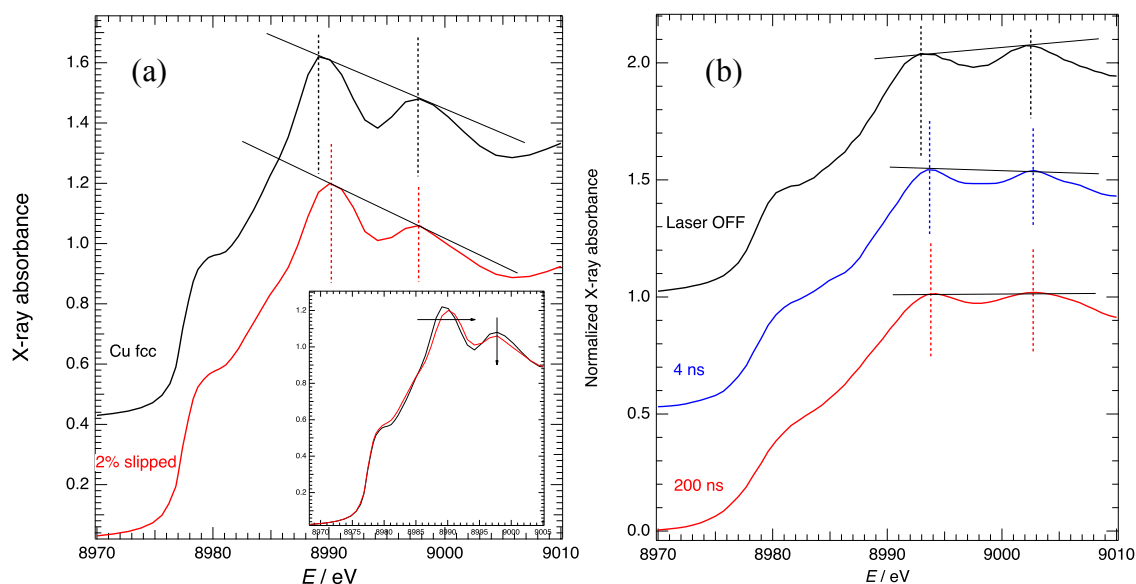


図 3.4 (a)FEFF で計算した fcc 構造の銅（黒線）と、fcc 構造の銅の格子を (111)面に沿って $[1\bar{1}0]$ 方向に最近接距離の 2%滑らせた際の XANES スペクトル（赤線）。(a)中の挿入図はそれらの図の Y 軸方向のオフセットを 0 にして描画したものである。(b)はスペクトルの比較のために示した実験で得られたレーザー照射前後の XANES スペクトル。

方向にオフセットせず描画した図である。fcc 構造の (111) 面に沿って $[1\bar{1}0]$ 方向に 2%すべらせた XANES スペクトル (図 3.4(a)赤線、2% slipped) は通常の fcc 構造のそれよりも 8989 eV 付近のホワイトラインピーク位置が高エネルギー側にシフトしたのに対し、8998 eV 付近のピークはシフトしなかった。またそのピーク強度は 8989 eV 付近のホワイトラインピークはほぼ変化がなかったが、8998 eV 付近のピークは強度が低下した。実験で得られたレーザー照射後 4 ns および 200 ns 後のスペクトル (図 3.4(b)青線、赤線) は、レーザー照射前 (図 3.4(b)黒線、Laser OFF) と比べ 8993 eV 付近のホワイトラインピーク位置が高エネルギー側にシフトしたが 9003 eV 付近のピークはほとんどシフトせず、そのピーク強度はホワイトラインピーク強度と比較して相対的に低下した。これは FEFF で計算した 2%のすべりを考慮した XANES スペクトルの変化と良く対応している。これらのことからレーザー照射後 4 ns における銅では最近接距離の約 2%に相当する距離だけ $\{111\}$ 面に沿って $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向にすべりが発生し、その後 200 ns にかけてもすべりは維持した状態 (塑性変形) になっていると考えられる。

これらの結果から開発したシングルショット DXAFS システムは、銅がレーザー照射による衝撃圧縮に伴い、レーザー照射から 4 ns で平均 2%体積が圧縮される弾性変形が発生するとともに、さらに応力が印加されると $\{111\}$ 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た。つまり、レーザー照射から 200 ns の短時間においても、基本的には一般的な (遅い) ひずみ速度での単純な弾性変形で活性化する転位モードが活発に運動していることを示唆している。しかし、こうした転位の活動が短時間で、空間的にも局所で集中して進行すると、歪みの回復する時間が無いために、従来の一般的な (遅い) ひずみ速度での変形と違った現象が生じる可能性がある。別の表現をすると、き裂先端付近の変形挙動は、材料全体の平均的な挙動と異なることが予想される。これについては第 4 章で更に大きなひずみを印加した際の破壊のメカニズム解明で詳細に考察する。

3.4 本章のまとめ

開発した時間分解 DXAFS システムを用いレーザー照射によって引き起こされた高圧下における銅の原子レベルでの動的な構造変化をナノ秒スケールの時間分解能で明らかにした。銅は衝撃圧縮により 4 ns で平均 2% の体積の圧縮が観察され、その後 200 ns にかけて圧力が解放されるとともに、4 ns で fcc 構造の最密面に沿って最近接距離の 2% 程度に相当する距離だけ最密方向にすべりが発生していることが分かった。この 200 ns までの間に、一軸圧縮が従来の非常に遅いひずみ速度を伴う機械的変形とは大きく異なる、より複雑な局所構造の形成をもたらしたことが示唆される。これは静的圧縮では得られない情報であり、転位、拡散、変形、相変態など、原子の運動が重要な役割を果たす現象を明らかにするうえで極めて重要な観点である。金属の破壊や変形で重要な転位の動きに関する情報は、短距離秩序 (SRO) と長距離秩序 (LRO) の両方を考慮することによって得られると考えられるため、このような取り組みに対して時間分解 XAFS と時間分解 XRD を組み合わせた動的研究は今後の研究に最も適したアプローチのひとつになると考え研究を行った。第 4 章ではその取り組みについて述べる。

3.5 本章に関する発表論文

1. Y. Niwa, T. Sato, K. Ichiyanagi, K. Takahashi and M. Kimura, Time-resolved observation of structural change of copper induced by laser shock using synchrotron radiation with dispersive XAFS, High Pressure Research, **36**(3), 471 (2016).

3.6 参考文献

1. J. Freund, R. Ingalls and E. D. Crozier, *Physical Review B*, **39** (17), 12537 (1989).
2. R. Ingalls, E. D. Crozier and A. J. Seary, *Physica B: Physics of Condensed Matter & C: Atomic, Molecular and Plasma Physics, Optics*, **139-140**, 505 (1985).
3. R. Ingalls, E. D. Crozier, J. E. Whitmore, A. J. Seary and J. M. Tranquada, *Journal of Applied Physics*, **51** (6), 3158 (1980).
4. R. Ingalls, G. A. Garcia and E. A. Stern, *Physical Review Letters*, **40** (5), 334 (1978).
5. N. Ishimatsu, Y. Sata, H. Maruyama, T. Watanuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, T. Irifune and H. Sumiya, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **90** (1), 014422 (2014).
6. D. H. Kalantar, J. F. Belak, G. W. Collins, J. D. Colvin, H. M. Davies, J. H. Eggert, T. C. Germann, J. Hawreliak, B. L. Holian, K. Kadau, P. S. Lomdahl, H. E. Lorenzana, M. A. Meyers, K. Rosolankova, M. S. Schneider, J. Sheppard, J. S. Stölken and J. S. Wark, *Physical Review Letters*, **95** (7), 075502 (2005).
7. K. Ichiyanagi, S. Adachi, S. Nozawa, Y. Hironaka, K. G. Nakamura, T. Sato, A. Tomita and S. Koshihara, *Applied Physics Letters*, **91** (23), 231918 (2007).
8. X. Mao, S. b. Wen and R. E. Russo, *Applied Surface Science*, **253** (15), 6316 (2007).
9. S. D. McGrane, C. A. Bolme, V. H. Whitley and D. S. Moore, *AIP Conference Proceedings*, **1278**, 392 (2010).
10. J. Hu, K. Ichiyanagi, H. Takahashi, H. Koguchi, T. Akasaka, N. Kawai, S. Nozawa, T. Sato, Y. C. Sasaki, S. Adachi and K. G. Nakamura, *Journal of Applied Physics*, **111** (5), 053526 (2012).
11. N. A. Inogamov, V. A. Khokhlov, Y. V. Petrov, S. I. Anisimov, V. V. Zhakhovsky, B. J. Demaske, I. I. Oleynik, C. T. White, S. I. Ashitkov, K. V. Khishchenko, M. B. Agranat and V. E. Fortov, *AIP Conference Proceedings*, **1426**, 909 (2012).
12. K. Kurosawa, T. Kadono, S. Sugita, K. Shigemori, Y. Hironaka, T. Sano, T. Sakaiya, N. Ozaki, A. Shiroshta, S. Ohno, Y. Cho, T. Hamura, S. Fujioka, S. Tachibana, T. Vinci, R. Kodama and T. Matsui, *AIP Conference Proceedings*, **1426** (1), 855 (2012).
13. V. V. Zhakhovsky, M. M. Budzevich, N. A. Inogamov, C. T. White and I. I. Oleynik, *AIP Conference Proceedings*, **1426**, 1227 (2012).
14. N. Smijesh, K. H. Rao and R. Philip, *Physics of Plasmas*, **22** (3), 033509 (2015).
15. T. R. Boehly, R. S. Craxton, T. H. Hinton, J. H. Kelly, T. J. Kessler, S. A. Kumpan, S. A. Letzring, R. L. McCrory, S. F. B. Morse, W. Seka, S. Skupsky, J. M. Soures and C. P. Verdon, *Review of Scientific Instruments*, **66** (1), 508 (1995).
16. B. Yaakobi, T. R. Boehly, D. D. Meyerhofer, T. J. B. Collins, B. A. Remington, P. G. Allen,

- S. M. Pollaine, H. E. Lorenzana and J. H. Eggert, *Physical Review Letters*, **95** (7), 075501 (2005).
17. Y. Ping, F. Coppari, D. G. Hicks, B. Yaakobi, D. E. Fratanduono, S. Hamel, J. H. Eggert, J. R. Rygg, R. F. Smith, D. C. Swift, D. G. Braun, T. R. Boehly and G. W. Collins, *Physical Review Letters*, **111** (6), 065501 (2013).
 18. Y. Ping, D. G. Hicks, B. Yaakobi, F. Coppari, J. Eggert and G. W. Collins, *Review of Scientific Instruments*, **84** (12), 123105 (2013).
 19. M. Harmand, A. Ravasio, S. Mazevet, J. Bouchet, A. Denoeud, F. Dorchies, Y. Feng, C. Fourment, E. Galtier, J. Gaudin, F. Guyot, R. Kodama, M. Koenig, H. J. Lee, K. Miyanishi, G. Morard, R. Musella, B. Nagler, M. Nakatsutsumi, N. Ozaki, V. Recoules, S. Toleikis, T. Vinci, U. Zastra, D. Zhu and A. Benuzzi-Mounaix, *Physical Review B*, **92** (2), 024108 (2015).
 20. R. Torchio, F. Occelli, O. Mathon, A. Sollier, E. Lescoute, L. Videau, T. Vinci, A. Benuzzi-Mounaix, J. Headspith, W. Helsby, S. Bland, D. Eakins, D. Chapman, S. Pascarelli and P. Loubeyre, *Scientific Reports*, **6**, 26402 (2016).
 21. G. Zapf, G. Hoffmann and K. Dalal, *Powder Metallurgy*, **18** (35), 214 (1975).
 22. Y. Sakuma, O. Matsumura and H. Takechi, *Metallurgical Transactions A*, **22** (2), 489 (1991).
 23. W. Püttgen, B. Hallstedt, W. Bleck, J. F. Löffler and P. J. Uggowitzer, *Acta Materialia*, **55** (19), 6553 (2007).
 24. Z. Wu, C. M. Parish and H. Bei, *Journal of Alloys and Compounds*, **647**, 815 (2015).
 25. M. J. Alava, P. K. V. V. Nukala and S. Zapperi, *Advances in Physics*, **55** (3-4), 349 (2006).
 26. U. F. Kocks and H. Mecking, *Progress in Materials Science*, **48** (3), 171 (2003).
 27. G. Krauss, *Materials Science and Engineering: A*, **273-275**, 40 (1999).
 28. J. Headspith, J. Groves, P. N. Luke, M. Kogimtzis, G. Salvini, S. L. Thomas, R. C. Farrow, J. Evans, T. Rayment, J. S. Lee, W. D. Goward, M. Amman, O. Mathon and S. Diaz-Moreno, *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, **4**, 2421 (2007).
 29. J. Headspith, G. Salvini, S. L. Thomas, G. Derbyshire, A. Dent, T. Rayment, J. Evans, R. Farrow, C. Anderson, J. Cliche and B. R. Dobson, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **512** (1-2), 239 (2003).
 30. G. Salvini, J. Headspith, S. L. Thomas, G. Derbyshire, A. Dent, T. Rayment, J. Evans, R. Farrow, S. Diaz-Moreno and C. Ponchut, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **551** (1), 27 (2005).
 31. D. Devaux, R. Fabbro, L. Tollier and E. Bartnicki, *Journal of Applied Physics*, **74** (4), 2268 (1993).

32. B. Ravel and M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation*, **12** (4), 537 (2005).
33. A. L. Ankudinov, C. E. Bouldin, J. J. Rehr, J. Sims and H. Hung, *Physical Review B*, **65** (10), 104107 (2002).
34. A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr and S. D. Conradson, *Physical Review B*, **58** (12), 7565 (1998).
35. A. L. Ankudinov, A. I. Nesvizhskii and J. J. Rehr, *Physical Review B*, **67** (11), 115120 (2003).
36. H. M. Ledbetter and E. R. Naimon, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **3** (4), 897 (1974).
37. H. M. Ledbetter, *physica status solidi (a)*, **66** (2), 477 (1981).
38. E. Deligoz, K. Colakoglu and Y. Ciftci, *Physica B: Condensed Matter*, **373**, 124 (2006).
39. H. E. Boyer and T. L. Gall, *Metals handbook; desk edition*. (American Society for Metals, United States, 1985).
40. R. Sandstroem, J. Hallgren and G. Burman, *SKB Report*, ISSN 1402-3091 (2009).

第4章 銅の衝撃破壊

4.1 背景

金属は橋、建物、自動車、飛行機、ロケットなどインフラ材料として広く用いられている。このため、それらの破壊のプロセスを理解することは、機械的特性の制御や構造材料の安全マージンを設計するのに極めて重要である。 $0.1\sim 1.0\text{ s}^{-1}$ のような遅いひずみ速度でひずみを増加させて機械的加重をかけると、一般的な金属は転位の形成とその移動により、弾性変形から塑性変形へ静的に変化することが広く知られている¹。図4.1に連続降伏する場合の金属材料の応力-ひずみ曲線を示す。応力とひずみの間に直線関

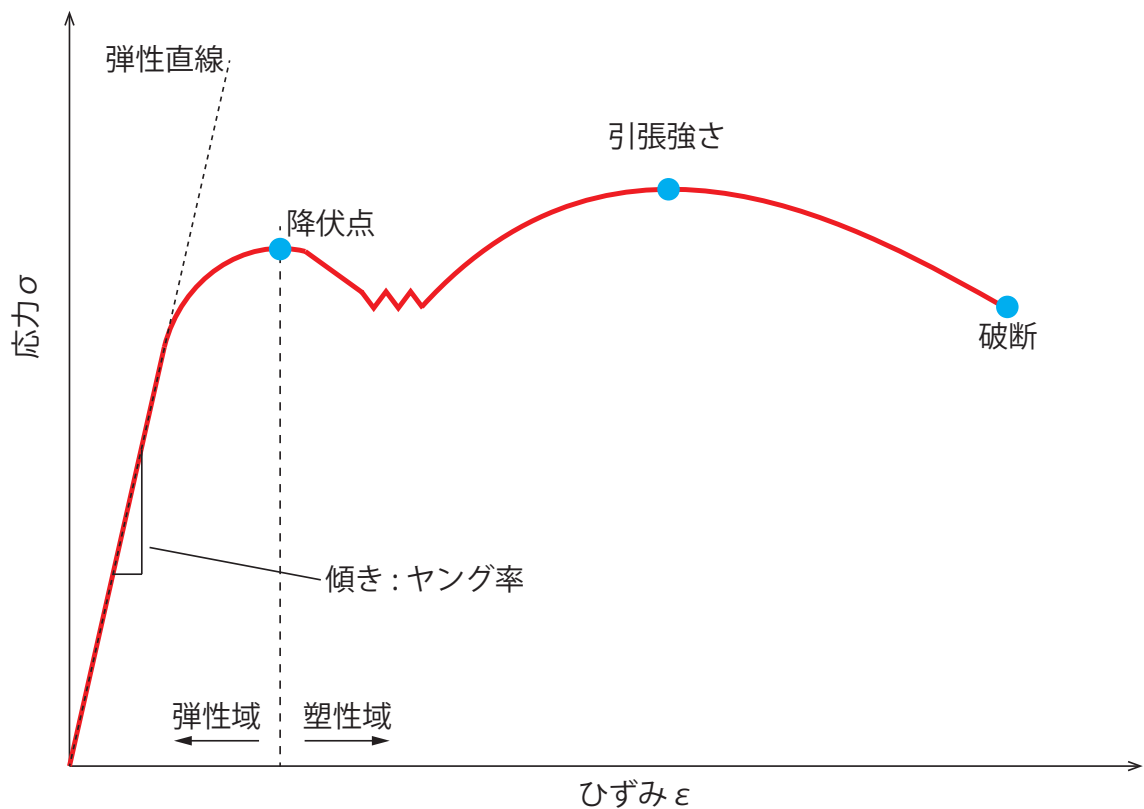


図4.1 鋼材の引張試験で得られる応力ひずみ曲線の概念図

係のある領域は弾性変形のみを起こし、変形は除荷すると元の形状に戻る。直線の傾きをヤング率（Young's modulus）という。その後、弾塑性変形の領域を経て塑性変形は降伏点以降で生じる。弾塑性変形の領域では除荷すると弾性変形分が戻るが、永久変形（塑性変形）が残る。塑性変形が開始することを降伏（yielding）という。

しかし、塑性変形が進んだ高密度の転位が存在する条件下では、転位観察に最も有用

なツールである透過型電子顕微鏡（TEM）は、各転位の応力場が重なり転位の情報を得ることができない。さらに塑性変形が進んで破壊に至る瞬間については、 10^6 s^{-1} を超える高いひずみ速度に相当する動的变化でありミリ秒以内に構造変化が進行すると予想され^{2,3}、そのメカニズムについては明らかになっていない。

レーザー衝撃を受けた金属の動的研究は XRD によって研究されている。例えば、レーザー衝撃圧縮により約 73 GPa、ひずみ速度が 10^9 s^{-1} における銅の変形を Linac Coherent Light Source（LCLS）を用いたフェムト秒の XRD 計測によって行われており、18 GPa の剪断応力に達した後、数十ピコ秒以内に一次元の弾性から三次元の塑性緩和状態に格子が変化することを捕えている⁴。レーザープラズマ X 線を用いた衝撃圧縮下におけるシリコン単結晶のラウエ回折パターンの計測では、シリコンの<001> 方向に沿って Hugoniot 弾性以下で一軸圧縮されることを確認した報告もある⁵。PF-AR NW14A ではレーザー衝撃下での多結晶アルミニウムの結晶微粒の微細化をラウエ X 線回折により動的観察が行われ、Williamson-Hall 法を用いたデータ解析により衝撃後の多結晶アルミニウムの不均一な格子ひずみと結晶粒径から、衝撃下での転位密度について報告している⁶。ナノ秒の時間分解ラウエ X 線回折を用いた他の例では、マグネシウムの単結晶の衝撃圧縮に関する研究がある。マグネシウム単結晶は衝撃圧縮により c 軸に沿って圧縮され、その後の応力解放中に双晶の生成が確認され、圧縮中には転位のすべりが直接観察されている⁷。これらの結果は高いひずみ速度での変形が高密度の核形成と転位の移動を引き起こすことを示しており、XRD で検出可能な長距離秩序（LRO）（> 10 nm）と同様に短距離秩序（SRO）（< 1 nm）における原子の乱れを引き起こす可能性があることを示唆している。

近年、金属の局所構造すなわち SRO を観察するのに最も強力で簡便な手法である時間分解 XAFS を用い、レーザーショックを受けた金属の SRO における原子の破壊観察が報告されている^{8,9}。これらの研究では銅がレーザーショック後 200 ns までに圧縮され⁹、鉄は 500 GPa および 17000 K を超える Warm-dense matter の状態であることをそれぞれ示した⁸。高いひずみ速度（ $10^8 \sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ）での転位の核形成と移動によって引き起こされる変形メカニズムの解明には理論的アプローチである分子動力学（Molecular Dynamics: MD）シミュレーションも用いられている^{10,11}。しかし非常に多数の原子について多数のステップの計算を実施しなければならないため、シミュレーションでの空間スケールは 1 μm 、時間スケールは 1 ns 程度に制限されている。

したがって、破壊の動的過程は実験的にも理論的にもまだ十分に研究されていないと

言える。この動的過程のメカニズムを理解することは、破壊がいつ、どのように開始し、進行するかという基本的な問いに答え、材料の安全マージンの設計に必要な要素である。本章では、破壊の瞬間の原子レベルでの構造変化を観察することにより、破壊の起点（トリガーサイト）に関する基礎的な知見を明らかにするため、銅のレーザー衝撃破壊を DXAFS を用いて時分割に観察した実験について述べる。

4.2 実験

本章での実験は第 2 章の 2.2.2、2.2.3 項で述べた方法を用いて実施した。詳細を以下に示す。

4.2.1 試料

金属の衝撃破壊の試料には厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ の多結晶の銅箔（株式会社ニラコ）を用いた。本実験では破壊現象そのものを観察するためアブレーターは用いず、第 2 章図 2.6(b)に示すように試料に直接レーザーを照射した。銅箔はレーザー照射ごとに破壊され消失するため、図 2.7(a)に示すサンプルチェンジャーに試料をマウントし、レーザー照射が終了するごとにサンプルチェンジャーを回転させ次の試料と交換した。一周分の試料の測定（レーザー照射）が終了したらホルダーを並進させ内側の周の試料について同様に試料交換し測定に供した。入射 X 線強度 I_0 の測定は試料のない空気を測定することで得られるため、試料ホルダーには一列ごとに空列を設け、回転されるごとに I_0 と試料の透過 X 線強度 I の測定を交互に実施した。

4.2.2 時間分解 DXAFS

DXAFS の測定は PF-AR NW2A で行った。湾曲結晶には曲率半径 2 m の Si(111)結晶を Bragg 配置で用いた。試料位置での X 線集光サイズは $150\text{ }\mu\text{m(H)} \times 225\text{ }\mu\text{m(V)}$ (FWHM) とした。高調波の抑制のためビームラインの高調波除去ミラー（Rh コート、ダブルミラー）を X 線に対して視斜角 5 mrad で挿入した。X 線検出器にはシリコンマイクロストリップ検出器（XSTRIP）¹²⁻¹⁴ を使い、PF-AR からの 1 バンチの X 線を検出するように露光時間を $0.9\text{ }\mu\text{s}$ とし、1 パルスの X 線のみを検出することで XAFS スペクトルを測定した。

4.2.3 時間分解 XRD 測定およびデータ解析

時間分解 XRD 測定は PF-AR NW14A^{15, 16}で行った。ラウエ配置 X 線回折測定には白色 X 線を X 線多層膜素子 (W/B₄C) で反射させ、ガウス型のエネルギー広がりを持つ 15.5 keV、エネルギー幅 $\Delta E/E = 1.54\%$ の疑似単色 X 線パルスを試料位置で 450 $\mu\text{mH} \times 250 \mu\text{mV}$ のサイズに集光して使用した。

遅延時間ごとの X 線回折パターン (Debye-Scherrer リング) は直径 165 mm の X 線二次元検出器 (MarCCD165, Rayonix Inc, USA) を用い、カメラ長 84.434 mm で $2\theta = 20 \sim 27^\circ$ の範囲の回折パターンを取得した。得られた回折パターンのピーク位置から格子定数を、ピーク幅から Scherrer の式¹⁷を用いてドメインサイズを決定した。

DXAFS と XRD で同一の試料について測定を行うため、銅箔の厚さは XAFS 測定用に最適である 5 μm とした。これは XRD に最適な厚さの 1/10 であったため回折ピークの S/B 比はかなり低くなったが、Gaussian フィットにより格子定数と半値幅の定量的な解析を行うことができた。因みに、XRD に最適である厚さ 50 μm で XAFS を測定すると銅の吸収端直後の X 線吸収係数が約 13 となる。これは銅を透過した X 線強度が入射 X 線強度より 6 桁低くなる全く測定に堪えない条件であり、XRD に適した試料条件での XAFS 測定は不可能であることを示している。

4.2.4 パルスレーザー

試料に圧力を印加するためのレーザーには波長 1064 nm の Nd:YAG パルスレーザー (Powerlite8000, Continuum) を使用した。試料位置でのサイズは X 線集光サイズより大きい直径約 300 μm とした。レーザーのパルスエネルギーは DXAFS で 1.3 J、XRD で 0.88 J とした。レーザーのパルス幅は約 10 ns であった。

DXAFS 計測系の同期

DXAFS 計測系の同期については 2.2.2 項で詳しく述べた。Powerlite8000 の繰り返し周波数は 10 Hz であるため、PF-AR のバンチ周回信号 (794 kHz) を 9.46 Hz に分周した基準信号を作り、遅延パルス発生器を介して所定の遅延時間を持ったトリガーとしてレーザー、XSTRIP、レーザーシャッターそれぞれに入力した。レーザーは基準信号を受け 9.46 Hz で常時発振するため、同じく基準信号と同期したレーザーシャッターを下流に設置し、XSTRIP の駆動開始のトリガーに合わせてレーザーを 1 パルスだけ切り出すよう調整した。(2.2.2 項、図 2.6 (b)参照)

XRD 計測系の同期

図 4.2 に XRD 測定における X 線、X 線チョッパー、レーザーのタイミングの相関図

を示す。PF-AR から得られる 794 kHz の X 線パルスを X 線チョッパーにより 946 Hz ま
で分周した。衝撃駆動レーザーと X 線の同期は RF 加速空洞の高周波信号をマスターク
ロックとしてその高周波信号を分周し、X 線チョッパーの周波数と同じ位相の 946 Hz
を分周した 9.46 Hz ($946 \text{ Hz} / 100$) の信号を Nd:YAG レーザーの駆動のトリガーとす
ることで行った。X 線パルスとレーザーパルスの遅延時間は DXAFS と同様にパルス遅延
発生器 (DG645) により制御し 2.2.2 項 (図 2.6 (b)) に示した方法で定義した。X 線と
同期したレーザーパルスは高速ソレノイドシャッターにより 1 パルスのみ切り出した。
レーザーショットごとにフォトダイオードで X 線パルスとの遅延時間をモニターした。

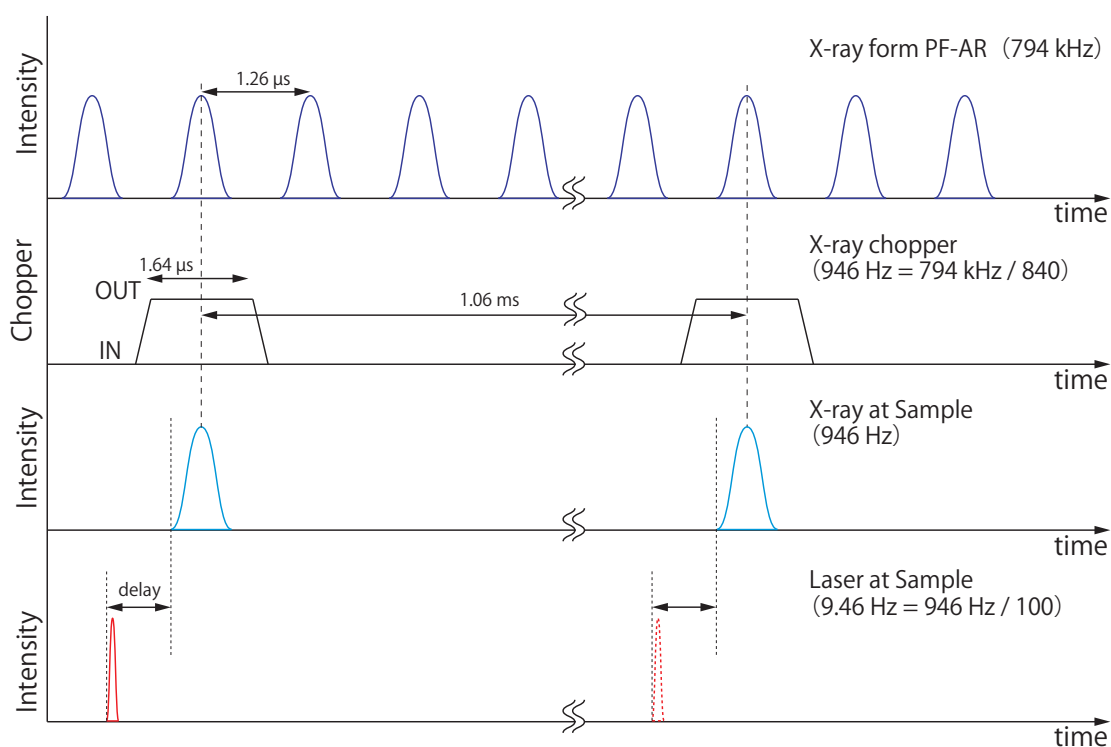


図 4.2 XRD 測定での X 線、X 線チョッパー、レーザーのタイミングの相関図

4.2.5 XAFS データ解析

DXAFS 測定によって得られた各遅延時間における 1 パルスの X 線による XAFS スペ
クトルでは解析に耐えられないため約 50 回分平均したスペクトルをデータ解析に用い
た。スムージング処理は施さなかった。XAFS 解析には Demeter パッケージ¹⁸を用い、
3.2.4 項と同様に行った。

4.3 結果と考察

4.3.1 時間分解 XAFS および時間分解 XRD の結果の解釈

図 4.3 にレーザー照射後の各遅延時間における吸収端ジャンプ量で規格化した銅の XAFS スペクトル(a)、EXAFS 振動(b)、EXAFS 振動および EXAFS 振動を $k=0.315 \sim 0.9 \text{ nm}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換して得られた動径構造関数(c)を示す。破線は通常の方法で得られたスペクトル、実線が DXAFS で得られた時間分解スペクトルである。動径構造関数(c)中の点線は Cu-Cu の最近接相互作用を考慮しカーブフィッティングした際の計算値を示す。シングルショットの DXAFS で得られたレーザー照射前の XAFS スペ

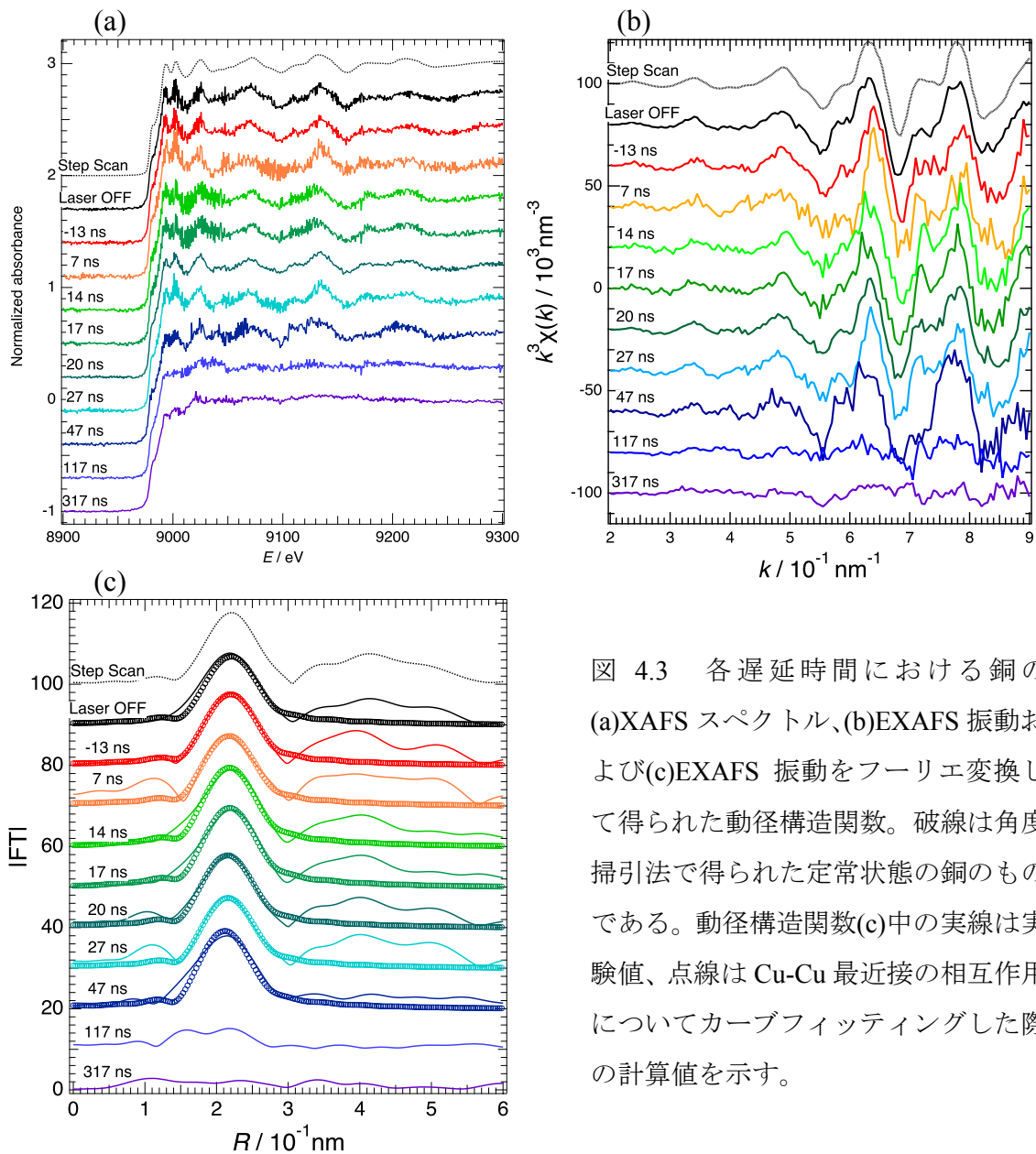


図 4.3 各遅延時間における銅の (a)XAFS スペクトル、(b)EXAFS 振動および(c)EXAFS 振動をフーリエ変換して得られた動径構造関数。破線は角度掃引法で得られた定常状態の銅のものである。動径構造関数(c)中の実線は実験値、点線は Cu-Cu 最近接の相互作用についてカーブフィッティングした際の計算値を示す。

クトル、EXAFS 振動は S/N 比が多少悪いものの銅の XAFS スペクトルに特徴的なスペクトル構造を良く再現しており、正しい計測が行われていることが分かる。同様に動径構造関数も $R = 0.6 \text{ nm}$ 付近のピークまで角度掃引法で得られた関数とよく一致している。XAFS スペクトル、EXAFS 振動、動径構造関数のいずれも、レーザー照射から 27 ns まではスペクトル形状にはほぼ変化がなく、その局所構造 (SRO) は、理想的な fcc 構造を維持したままであることを示している。しかし 47 ns では EXAFS 振動に若干の変化が現れ、動径構造関数の最近接 Cu-Cu に由来する 0.22 nm のピークが維持されたまま第三近接以降の 0.3 nm 以上のピーク強度が著しく低下した。さらに、レーザー照射後 117、317 ns では XAFS スペクトルの振動がほぼ消失した。この際、銅の規格化前の吸収端ジャンプ量は、レーザー照射前後で変化がなかった。図 4.4 にレーザー照射後の各遅延時間での EXAFS を解析し、カーブフィッティングによって得られた最近接 Cu-Cu の配位数(a)、結合距離(b)、Debye-Waller 因子(c)をまとめた。図中のエラーバーは最小二乗フィッティングでの誤差を示す。レーザー照射後 117 ns、317 ns では EXAFS 振動が消失し有意な動径構造関数のピークが現れず、カーブフィッティングは実施できなかったため構造パラメーターは得られなかった。

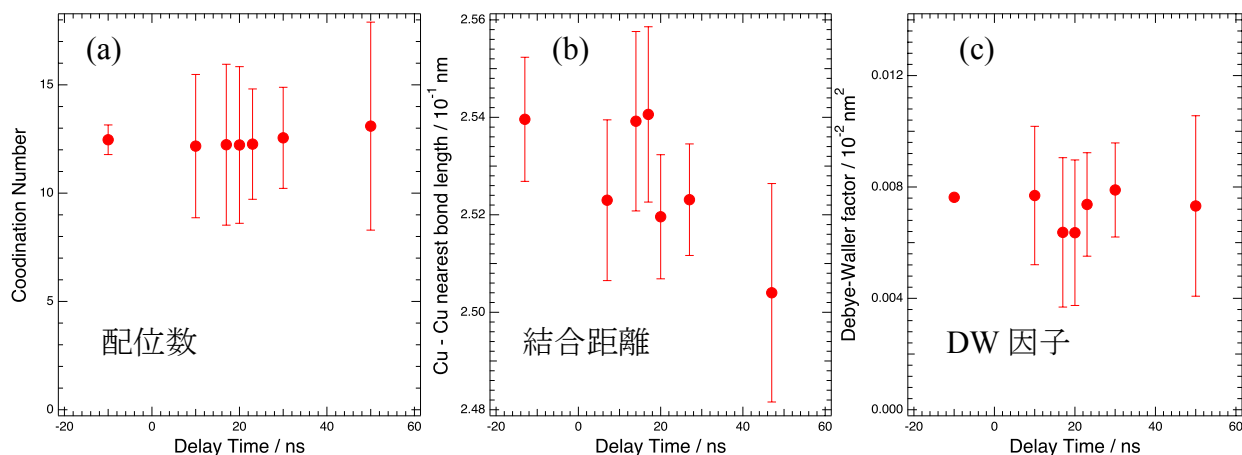


図 4.4 EXAFS 解析によって得られたレーザー照射後各遅延時間における Cu-Cu 最近接相互作用の構造パラメーター ((a)配位数、(b)結合距離、(c)Debye-Waller 因子)。エラーバーは最小二乗計算の誤差を示す。

レーザー照射をしていない銅を標準試料として最近接配位数を 12 に固定してカーブフィッティングを行った結果、 $S_0^2 = 0.75$ と決定された。決定された $S_0^2 = 0.75$ を用いて各遅延時間での構造パラメーターを求めた結果、銅の配位数と Debye-Waller 因子は遅延

時間によらず約 12 および約 $0.0076 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$ であった (図 4.3(a), (c))。一方で最近接距離はレーザー照射後 7 ns で 0.254 nm から 0.252 nm と 0.002 nm (約 0.7%) 短くなり、その後 14~17 ns で 0.254 nm と回復した後に 20~47 ns では再び減少に転じ、ほぼ線形変化するという傾向を示した。これはレーザー照射により 7 ns で格子が圧縮され、その後 14 ns にかけて圧縮が解放され元の結合距離に戻った後に 20 ns から破壊のきっかけとなる変化が始まったと推測される。

時間分解 XRD で得られた銅の XRD パターンを図 4.5 に示す。

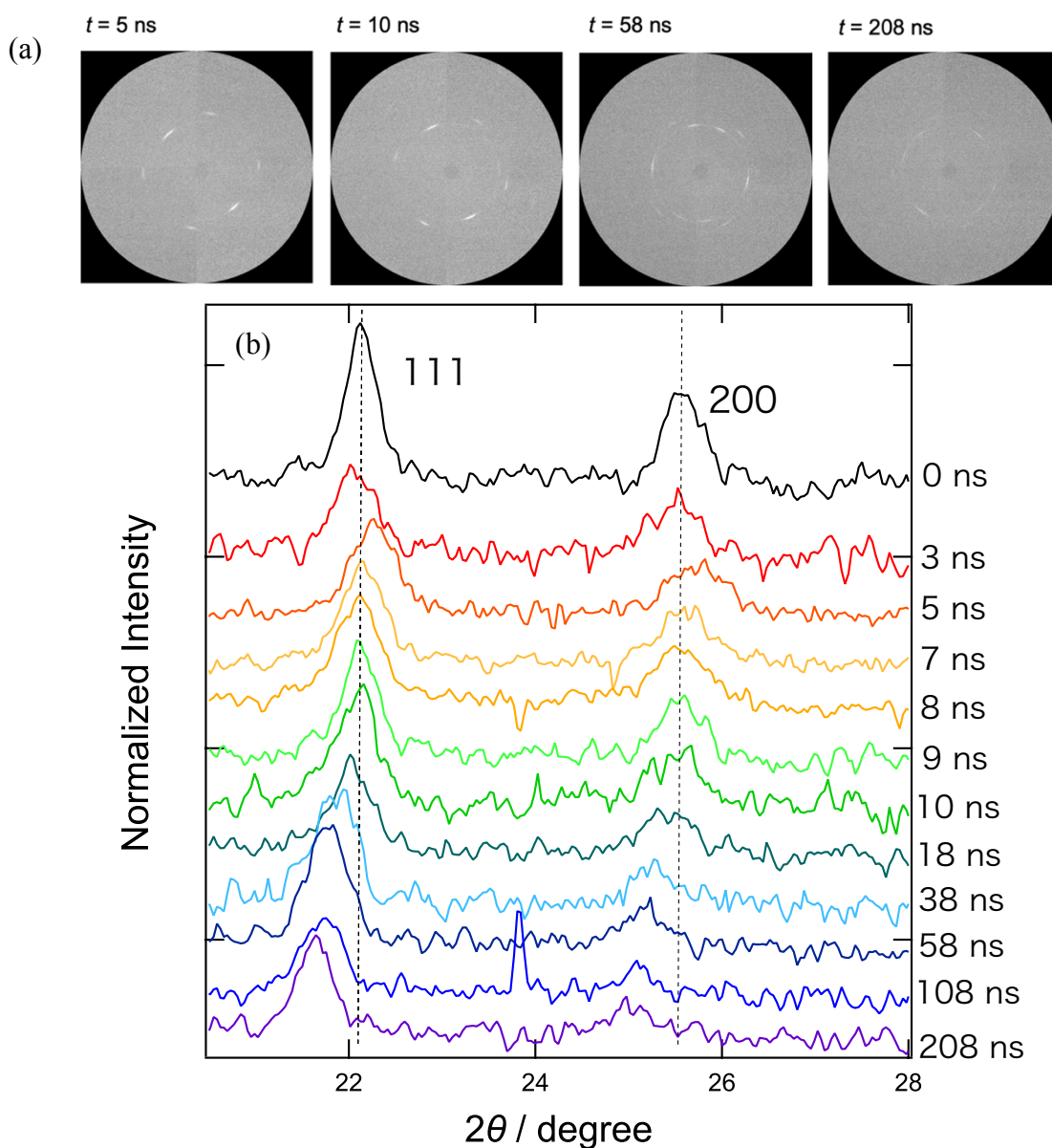


図 4.5 時間分解 XRD による各遅延時間における銅の XRD パターン。

試料の多結晶銅箔は箔の製造過程における圧延プロセスにより優先方位（集合組織）の形成が見られるが、二次元検出器によって Debye-Scherrer リングパターン全体が計測可能であった（図 4.5(a)）。得られたリングパターンを 0~360°の方位角で積分することにより回折パターン(b)が得られた。XRD パターン（図 4.5(b)）において $2\theta = 22.1^\circ$ および 25.5° のピークはそれぞれ fcc 構造を持つ銅の 111 および 200 からの回折である。レーザー照射から 5 ns 後に $2\theta = 22.1^\circ$ および 25.5° いずれのピークも高角度側にシフトし、7 ns で元に戻り、その後 10 ns まではピーク位置は変わらない。その後 18 ns 以降でいずれのピークも低角度側にシフトしているが、これはレーザー照射によって試料が X 線光軸上に検出器に向かって吹き飛ぶことによってカメラ長が短くなったことが要因である。ピーク位置から格子定数を求め体積を算出すると、5 ns では体積で約 1.1% 圧縮され、その後 7 ns で緩和し、10 ns まではそのまま状態を維持したと考えられる。

図 4.6 に DXAFS および XRD 解析で得られた Cu-Cu 結合距離および格子の体積から算出したひずみ量(a)と XRD パターンの 111 に由来する 22.1° のピークの半値全幅(FWHM)の変化の様子(b)を示す。図 4.5(a)の 117 ns および 317 ns の XAFS 振動の消失により構造パラメーターが得られなかったため、実験を行った時間のみを赤の破線で示した。両図で青色の領域は弾性域、桃色の領域は塑性域であることを示している。DXAFS と XRD からそれぞれ得られたひずみの変化はいずれもレーザー照射から DXAFS では 7 ns、XRD では 5 ns でそれぞれ約 0.7% および約 1.1% 圧縮され、その後 DXAFS では 17 ns、XRD では 20 ns にかけて緩和し元の状態に戻った。これらはほぼ同様の変化であり、局所的にも長距離的にも圧縮からの緩和が確認できることから約 20 ns までは弾性領域であり、初期には弾性圧縮が起きていたと考えられる。同様の結果は過去にも報告されており^{4,6}、実験手法が妥当であることを示唆している。一方で 20 ns 以降では DXAFS から得られた結果では 47 ns で再びひずみは -1.4% と減少した。対照的に XRD から得られたひずみは 20 ns 以降 200 ns にかけて 0% を維持した。また図 4.6(b)の XRD パターンの半値幅は全ての時間においてほぼ一定であり、明瞭なピークが存在していることを示したことから、局所（SRO）では破壊が生じ XAFS スペクトルに変化が現れているが、銅全体の非晶質化や結晶子サイズには大きな変化がなかったことを示している。

このような DXAFS および XRD の結果は、銅の変形の後期 (>117 ns) で、原子の LRO が維持されている間に、局所的には原子が著しく無秩序な状態を経て反応が進行していることを示している。このような「短距離のみ無秩序で長距離秩序を保った状態 (only-short-range-disordered state)」はこれまで報告がなく、単純な非晶質やナノ粒子状態とは

本質に異なる状態と考えられる。

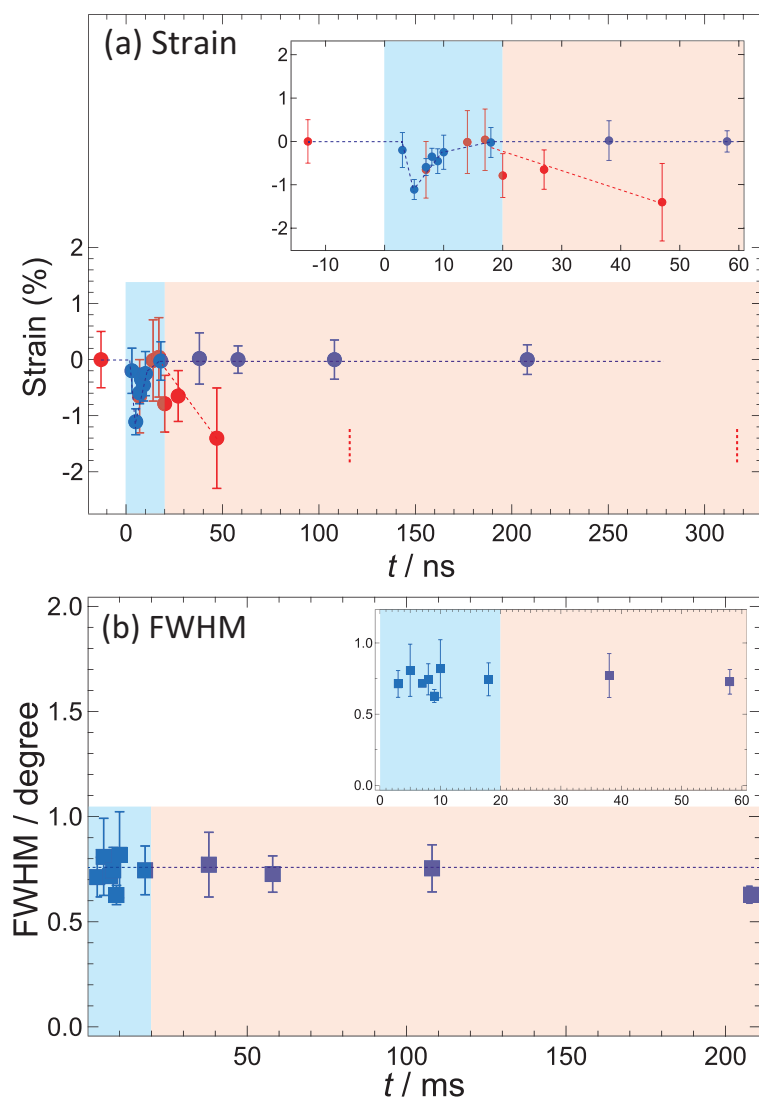


図 4.6 (a)レーザー照射後の銅の変形の様子および(b)XRD パターンの 111 のピークの半値全幅（四角）。(a)の赤丸および青丸は DXAFS 解析で得られた最近接 Cu-Cu 結合距離および XRD 解析によって得られた体積から算出したそれぞれのひずみ量を示す。

4.3.2 XAFS 振動の消失に関する考察

4.3.1 項で XAFS からは 117 ns 以降で XAFS 振動が消失する=SRO が失われる結果が得られた一方で、同じ時間帯で XRD ではピークが明瞭に現れており LRO は存在しているという、一見、矛盾する結果が得られた。以降では XRD ピークが存在しながらも XAFS 振動が失われる状態、すなわち「短距離のみ無秩序で長距離秩序を保った状態 (only-short-range-disordered state)」について明らかにするため、まずは XAFS 振動が失われる原子構造、状態について考察した。XAFS 振動の消失に関しては、気化 (4.3.2.1)、微粒子化 (4.3.2.2)、温度上昇 (4.3.2.3) および光電子の平均自由行程の短縮 (4.3.2.4) の仮説を立て、気化についてはレーザー衝撃後に回収した試料の XAFS 実験で、それ以外については XAFS の理論計算により検証した。XAFS の理論計算は FEFF8.4¹⁹⁻²¹ により Hedin-Lundqvist ポテンシャル^{22,23} を使用して行った。全多重散乱は 0.8 nm まで考慮し、 $k = 0.8 \text{ nm}^{-1}$ のエネルギーまで計算した。それぞれの検証に応じて構造モデルおよび対応する FEFF のオプションを考慮し計算を行った。

4.3.2.1 回収試料の観察による検証

DXAFS では 117 ns、317 ns で XAFS 振動が消失した。XAFS において振動構造が現れない試料の状態はいくつか考えられる。ひとつは吸収元素が孤立すなわち気化である。気体の XAFS スペクトルは XAFS で検知できる結合距離以上で原子が激しく運動しているため振動構造のない平滑なものとなる。レーザー照射による試料の気化を確認するためレーザー照射によって破壊され、吹き飛んだ試料を回収したものを XAFS

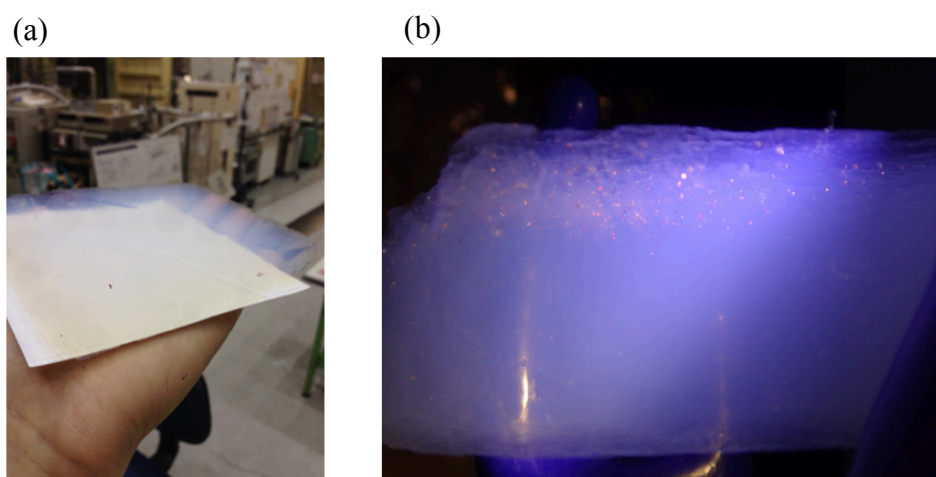


図 4.7 (a)シリカエアロゲルおよび(b)レーザー照射によって破壊された銅を回収したシリカエアロゲル。

測定した。レーザー衝撃による飛翔試料の回収にはシリカエアロゲル²⁴を用いた。シリカエアロゲルは超低密度で疎水性の物質であり、宇宙航空研究開発機構（JAXA）やアメリカ航空宇宙局（National Aeronautics and Space Administration, NASA）による地球低軌道上の宇宙塵やスペースデブリの非破壊補修材料として複数のミッションで実績があり、高速飛翔する物質を非破壊で回収するのに適した材料である²⁴⁻²⁷。DXAFS測定と同じレーザー照射条件にて同一ロットの銅箔にレーザーを照射し、試料の下流位置で飛翔した銅を回収した。図 4.7 にエアロゲル(a)と銅を回収したエアロゲル(b)を示す。回収された銅微粒子をエアロゲルごと XAFS 測定した。XAFS 測定は Aichi SR の BL-5S1 において透過法で実施した。図 4.7(b)の上側からレーザー照射によって破壊した銅が飛来し、エアロゲルによって回収された。得られた XAFS スペクトル、EXAFS 振動、動径構造関数を図 4.8 に、EXAFS 解析によって得られた構造パラメーターを表 4.1 にそれぞれ示す。

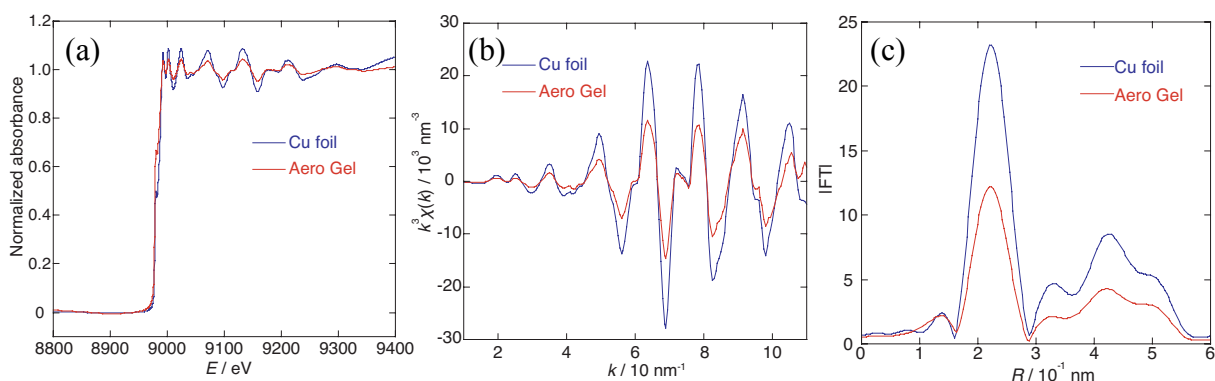


図 4.8 (a)シリカエアロゲルで回収した銅の XAFS スペクトル(b)、EXAFS 振動、(c)動径構造関数。青線が通常の銅、赤線が回収した銅である。

表 4.1 エアロゲルで回収した銅の Cu-Cu 最近接相互作用の構造パラメーター

	S_0^2	N	$R / 10^{-1} \text{ nm}$	$\sigma^2 / 10^{-2} \text{ nm}^2$
Cu foil	1.01±0.05	12*	2.54±0.01	0.009±0.001
Collected Cu	1.01*	5.3±0.6	2.54±0.01	0.008±0.001

*はフィッティングの過程で数値を固定した。

図 4.8 はエアロゲルの最も下の位置で捕獲された銅である。XAFS スペクトル(a)、EXAFS 振動(b)とも銅箔（青線）よりも回収試料の方が振幅が小さくなっており、動径構造関数のピークも低い。また回収試料の配位数はバルクの銅の配位数 12 から約 5 ま

で減少したが結合距離は変わらず、固体として存在していることが確認された。図 4.9(1)に回収した銅の透過電子顕微鏡像 (TEM)、(2)に電子線回折パターン、(3)に蛍光

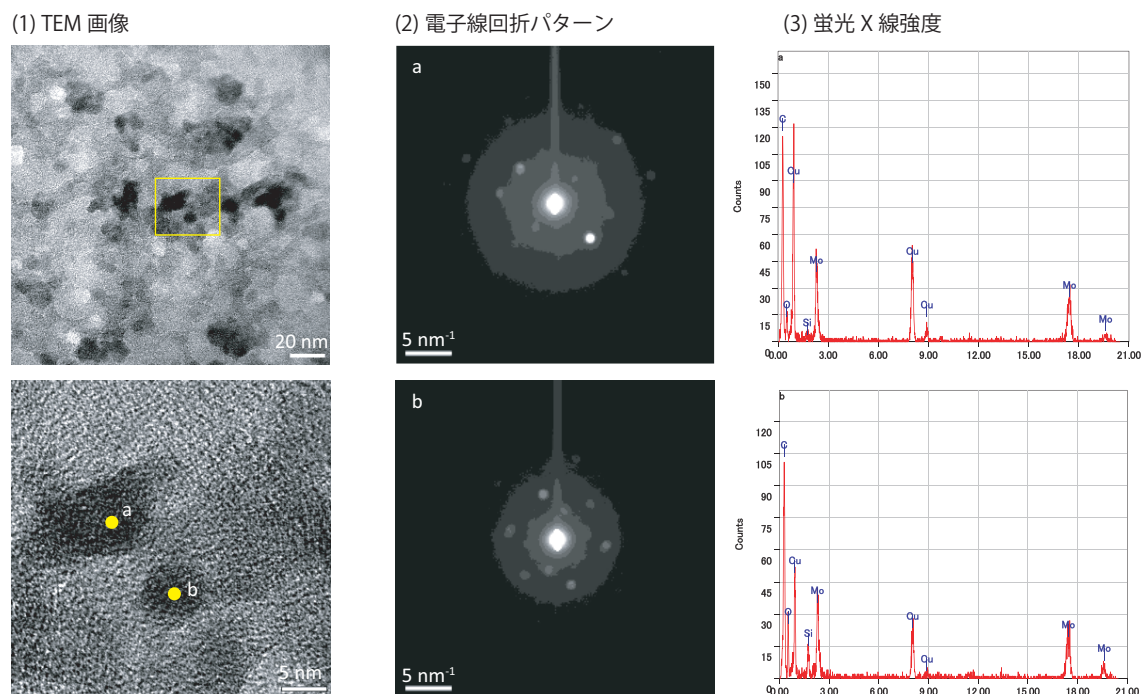


図 4.9 (1)シリカエアロゲルで回収した銅の透過電子顕微鏡画像、(2)画像(1)の地点 a、b における電子線回折パターンおよび(3)蛍光 X 線強度。

X 線強度をそれぞれ示す。TEM 画像(1)の上段の黄色い四角で囲まれた領域を拡大した画像が下段であり、両画像とも黒い点が銅の粒子である。得られた画像から回収された銅は直径約 5 nm のナノ粒子であることが分かった。図 4.9(1)の a および b 地点での電子線回折パターン(2)から、銅は軸長 $a = b = c = 3.615 \text{ \AA}$ の fcc 構造であることが分かった。蛍光 X 線スペクトル(3)では Cu に由来するピークが得られており、銅のナノ粒子であることを裏付けた。Mo に由来するピークは TEM 測定に使用した Mo メッシュおよびコンタミによるものと考えられる。

回収した銅の XAFS と TEM による検証から、レーザー照射によって破壊された銅は fcc 構造を持った約 5 nm のナノ粒子であることが明らかになった。一般的に金属が熔融し再度固化すると凝集し大きな粒子になるため、回収試料からは熔融や気化の形跡は見られなかったと結論される。このことから銅のナノ結晶化は短距離の無秩序な状態のみにより引き起こされ、結果として破壊を引き起こしている可能性があることが

明らかになった。これは XRD で明瞭なピークが現れ、LRO が常に存在していたことと一致する。

4.3.2.2 銅のナノ粒子化が XAFS スペクトルに及ぼす影響

銅はレーザー照射によって気化しておらず、fcc 構造の結晶状態を保ったままナノ粒子化したことが明らかになった。そこで FEFF8.4 を用い、銅を微粒子化した際の XAFS スペクトルを計算し、振動構造が消失するかどうか検証した。微粒子化のモデルには fcc の銅の構造を元に、FEFF 計算で考慮する配位圏 (shell) の数を 1~9 に変化させた構造を用いた。

図 4.10 に FEFF で計算した様々な配位圏での XAFS スペクトル(a)および DXAFS によって得られたレーザー照射後各時間における XAFS スペクトル(b) (再掲)を示す。図 4.10(a)において FEFF 計算で考慮する配位圏を 9 から減らすと徐々に XANES 領域のスペクトル構造が鈍り、9000 eV 付近のホワイトラインピークとその高エネルギー側の第二ピークは第三配位圏までを考慮したスペクトル (3rd shell) ではひとつのピークになった。しかしながら 9060 eV や 9140 eV の非常にゆったりとした振動は第一配位圏 (単位格子) のみのスペクトルにおいても第九配位圏までを考慮したスペクトルと同程度残っており、レーザー照射後 117 および 317 ns の実験結果のようにレーザー照射以前および直後のスペクトルと比べて著しく振動構造が失われることはなかった。このことから XAFS 振動が消失するのは銅が微粒子化することが原因ではないことが明らかになった。

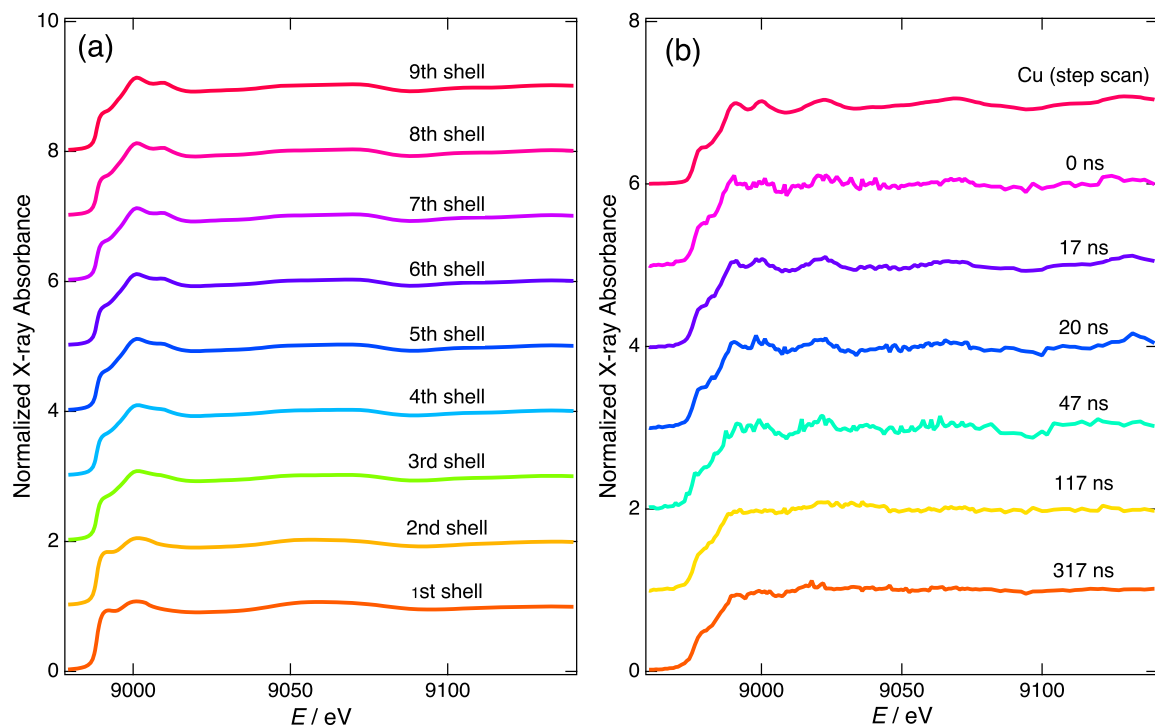


図 4.10 (a)FEFF で計算した様々な shell 数での銅の XAFS スペクトルと(b)DXAFS で得られたレーザー照射後各時間での XAFS スペクトル。

4.3.2.3 レーザー照射による試料の温度上昇 Debye-Waller 因子の増大

XAFS では Debye-Waller 因子が増加すると振動構造が鈍る。XAFS 振動が消失する要因をすべて調和ポテンシャルのみで考慮し、試料の実温度だけが変化するものと仮定し、試料の温度上昇、すなわち Debye-Waller 因子の影響について考察した。XAFS では試料の温度が上昇すると熱振動の影響が大きくなり Debye-Waller 因子が増大することで XAFS 振動が減衰する。そこで FEFF を用い、試料の温度を上昇させた時の銅の XAFS スペクトルの変化を計算した。また、本実験条件下で試料の温度がいくらになるか ANSYS を用いてシミュレーションを行った。ANSYS による温度シミュレーションでは $5\text{ }\mu\text{m}\times 5\text{ }\mu\text{m}\times 50\text{ }\mu\text{m}$ 厚の銅に、本実験でのレーザー照射とほぼ同じ条件になるよ

うにエネルギー密度 $1.84 \times 10^{11} \text{ J cm}^{-2}$ を与えた。図 4.11(a)に FEFF8 で計算した様々な温度での銅の XAFS スペクトル、(b)に DXAFS によって得られたレーザー照射後各時間における XAFS スペクトル（再掲）、(c)に ANSYS によって計算したエネルギー付与の 1 ms 後の銅の温度分布を示す。図 4.11(a)では銅の温度の上昇に伴い XAFS スペクトルの振動構造が鈍った。2000 K では XANES のスペクトル構造はまだ多少は保っているものの、EXAFS 領域の振動構造はほぼ失われており、4000 K 以上では XANES、EXAFS とともにほとんどスペクトル構造が現れない。これは DXAFS で得られた EXAFS 振動の消失と整合する。しかし銅の融点および沸点はそれぞれ 1358 K、2835 K であり、XANES および XAFS 振動ともほぼ完全に消失する 4000 K では気体に、XANES のスペクトル構造はまだ残っているものの EXAFS 振動はかなり消失した 2000 K でも

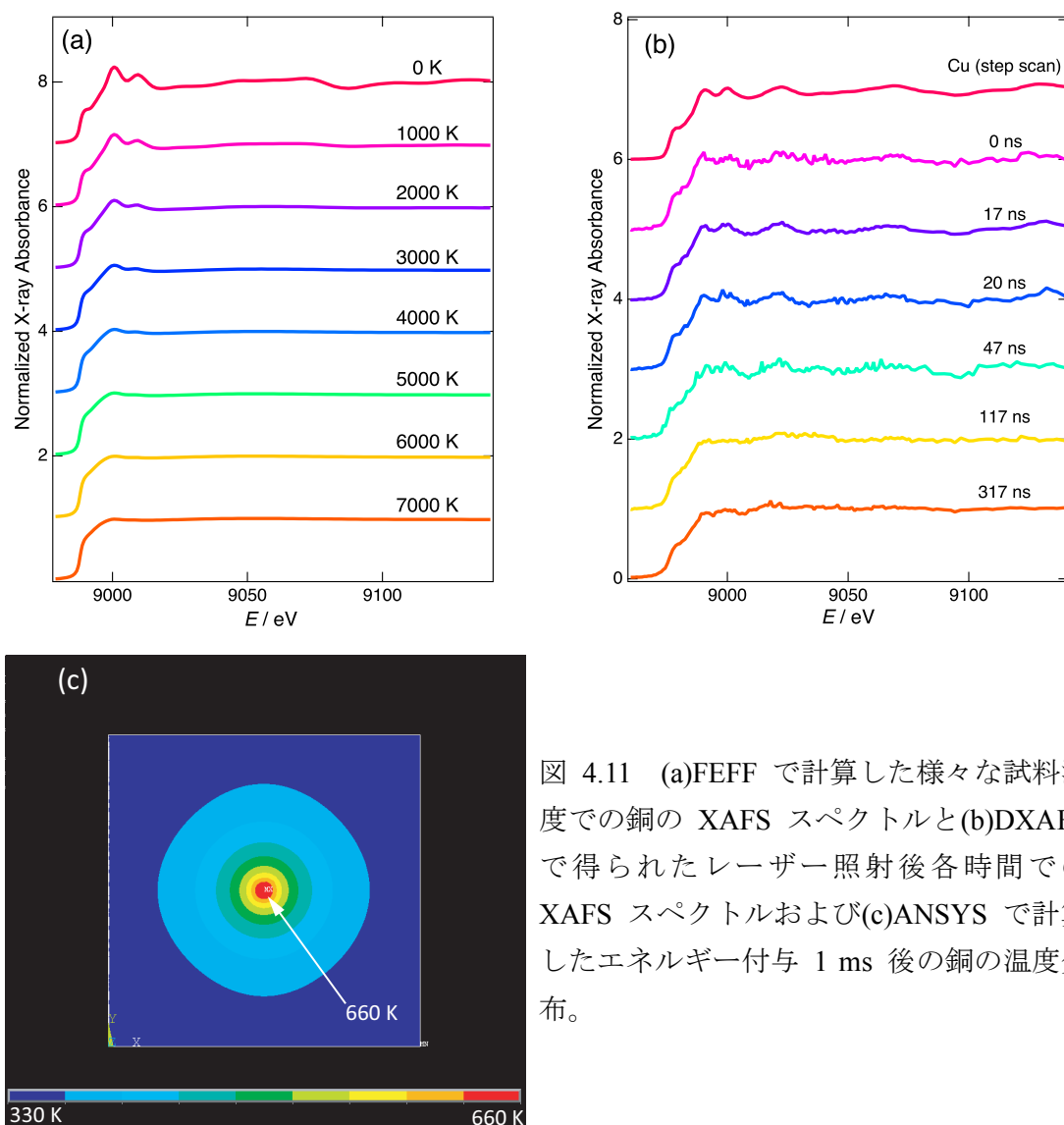


図 4.11 (a)FEFF で計算した様々な試料温度での銅の XAFS スペクトルと(b)DXAFS で得られたレーザー照射後各時間での XAFS スペクトルおよび(c)ANSYS で計算したエネルギー付与 1 ms 後の銅の温度分布。

液体の条件であり、結晶として存在していることを示した XRD および回収試料の XAFS 測定結果と整合しない。また ANSYS による温度シミュレーションによれば、エネルギー付与後（レーザー照射後に相当）1 ms の最も試料温度の高い領域でも試料温度は 640 K であり（図 4.11(c)）、本実験条件下では XAFS 振動が消失するような温度には到達しないことが明らかになった。このことから、レーザー照射によって試料の温度が上昇することで XAFS スペクトルの振動が消失するという仮説は否定された。

4.3.2.4 平均自由行程の短縮

XAFS における平均自由行程とは、X 線吸収によって生じた光電子が散乱によってエネルギーをロスせずに進める距離である。計算上、平均自由行程は光学ポテンシャルの虚部に対応する。光学ポテンシャルは系に入射する電子と系の相互作用を記述するもので、一般に非エルミートであり、エネルギー依存性を持つ。光電子の散乱ポテンシャル V は次式(4-1)で表される。

$$V = V_{\text{coulomb}} + \Sigma_0 \quad (4-1)$$

V_{coulomb} はクーロンポテンシャル、 Σ_0 は光学ポテンシャルである。 Σ_0 は式(4-2)に分けて書くことができる²⁸。

$$\Sigma_0 = \Sigma_0^v + V_{\text{ex}} + V_{\text{pol}} \quad (4-2)$$

Σ_0^v は原子価電子の分極項、 V_{ex} は交換ポテンシャル、 V_{pol} はコア電子の分極をそれぞれ表す。光電子の伝搬は式（4-3）の Green 関数で記述される。

$$g_0 = \frac{1}{\varepsilon - T_e - i\text{Im}\Sigma_0 + i\eta} \quad (4-3)$$

ここで ε は光電子の運動エネルギー、 T_e は光電子の運動量演算子、 $i\eta$ は収束因子である。平均自由行程は式（4-3）の分母の $i\text{Im}\Sigma_0$ に現れる。そこでこの値を通常値から 1-7 eV の範囲で 2 eV ずつ増加させて計算を行った結果を図 4.12 に示す。

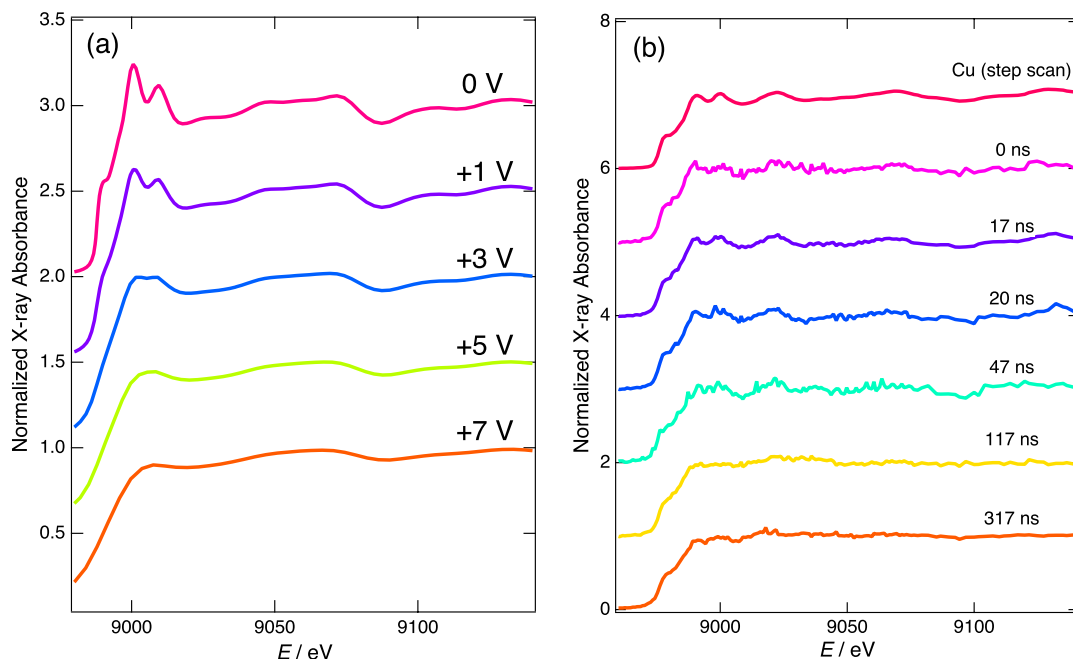


図 4.12 (a)散乱ポテンシャルの虚部の値を変化させた際の XAFS スペクトルの変化および(b)DXAFS で得られたレーザー照射後各時間での XAFS スペクトル

虚部のポテンシャルの変化量が大きくなるにしたがい XAFS スペクトルの振動が減少し、+5 eV 以上の変化量では XANES の細かい振動構造はほぼ消失し、EXAFS 領域の振動も鈍ることが明らかになった。これは DXAFS で得られたスペクトル構造の消失と整合する。式 (4-3) の Σ_0 を増加させることは平均自由行程が短くなることに相当する。しかし、+5 eV の増加が実空間においてどの程度の平均自由行程の距離に対応するのか、また XAFS 振動が消失した構造状態とポテンシャルの変化量すなわち平均自由行程の短縮量の関係について説明できる情報が不足しており、現時点ではポテンシャルの変化量と結晶構造を直接関係づけるのは困難である*。

* 本章の実験ではレーザー照射によって試料が激しく光ること、またレーザーの照射条件（パワー密度）から銅表面の一部はレーザー照射によってプラズマ化している可能性がある。ただし 2.2.3 項に示したとおり、レーザーは X 線光軸に対して約 15° の角度から照射されているため、プラズマブルームだけでなく、衝撃により飛び散った銅の微細片の大部分を測定していると考えられる。

4.3.3 破壊の起点となる特異な構造 ~ only-short-range disordered state ~

ここまでの考察によりレーザー照射された銅は破壊される過程において fcc 構造を維持した状態で存在し、最終的には数 nm のナノ粒子になることが明らかになった。その過程においてレーザー照射から 117 ns および 317 ns で、XAFS では局所構造の乱れ（変化）が確認されたが、XRD では明確な長距離秩序が保たれているという一見すると矛盾するような結果が得られた。これはすなわち、局所的にのみ無秩序な構造状態が存在し、長距離には秩序的な構造を保った状態（only-short-range disordered state）であることを意味している。そこで原子構造が局所的かつ不均一に乱れている不均一構造モデルを構築し、そのモデルでの XAFS および XRD を FEFF8 およびオリジナルのソフトウェアでそれぞれ計算した。fcc 構造で配列する銅原子すべてを最近接結合距離（0.255 nm）に対して 1~10% 三次元的にランダムに変位させ、そのモデル構造の XAFS および XRD を計算した。この操作を 50 回繰り返してそれぞれのスペクトルを積算した。考慮した原子数は 177 個であり、これは第九配位圏まで含むクラスターに相当する。XRD パターンの計算では格子定数および反射面はそれぞれ 3.615 Å、(111) とし、X 線波長は時間分解 XRD 測定と同条件の 15.5 keV を用いた。計算した銅の XAFS スペクトルと XRD を図 4.13 に示す。図 4.13(a) は Step Scan および DXAFS で測定した各遅延時間における XAFS スペクトルと、0~10% の三次元的な変位を考慮したモデル構造の FEFF による計算スペクトルである。(b)、(c) はそれぞれ実験で得られた各遅延時間における XRD パターンおよび 0~10% の三次元的な変位を考慮したモデル構造を元に計算した XRD パターンである。計算で得られた XRD ピークとの比較のため、実験で得られた XRD パターンのピーク位置はレーザー照射のない通常の銅のピーク位置にオフセットさせ、ピーク強度を規格化した。ランダムに変位した XAFS スペクトルでは変位量の増加と共にスペクトルの振動構造が消失し、実験データを再現した。同様にランダムな変位を考慮し計算で得られた XRD の規格化ピークは変位の量を変化させてもほとんど変化がなく、実験で得られた XRD の結果と良く一致した。

図 4.14 に銅のレーザー照射から破壊、微粒子化に至る過程の概念図と、only-short-range disordered state の原子構造を示す。図 4.14(b)、(c) の上段と下段はそれぞれ [111] および $[-211]$ 方向から見た原子構造である。いずれも上段の図は紙面に垂直な連続する三層の銅原子のみ表示してあり、手前から濃青、青、薄青色で示した。(b) は 10% 変位した only-short-range disordered state での fcc 構造を示し、(c) は理想的な fcc 構造を表している。実験と計算で得られた XAFS スペクトルを比較すると、レーザー照射後 317 ns

のスペクトルは 10%変位したそれとよく一致していることから、317 ns では図 4.14(b)に示すような約 10%の局所的な変位のみが生じた状態であると考えられる。

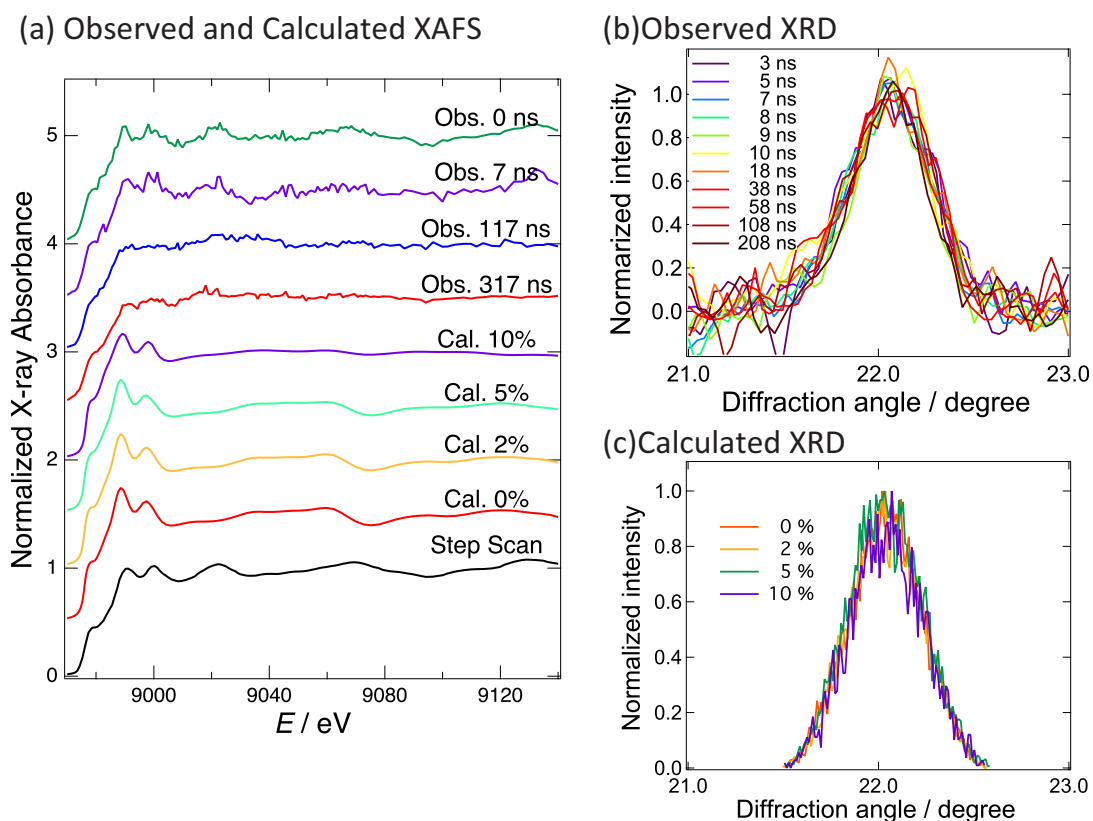


図 4.13 計算された銅の XAFS および XRD と実験結果の比較。(a) DXAFS、計算および Step Scan で得られた XAFS スペクトル。DXAFS では各遅延時間での、計算では 0~10%原子構造をランダムに変位させた時の XAFS スペクトルを示す。(b)実験で得られた各遅延時間における XRD パターン。(c)0~10%原子構造をランダムに変位させた時の XRD パターン。

これらの結果から銅は 117 ns 以降では局所的に不均一に無秩序な状態だが、LRO を保った状態 (only-short-range disordered state と定義) であると言える。

塑性変形中、局所的に不均一で無秩序な状態は{111}や{100}面など、積層欠陥エネルギーの低い面で発生し、速いひずみ速度 (10^6 s^{-1}) を伴う変形によって生じる双晶の形成や高密度転位のすべりによって加速される^{2,3}。その後、高密度の転位が形成され絡

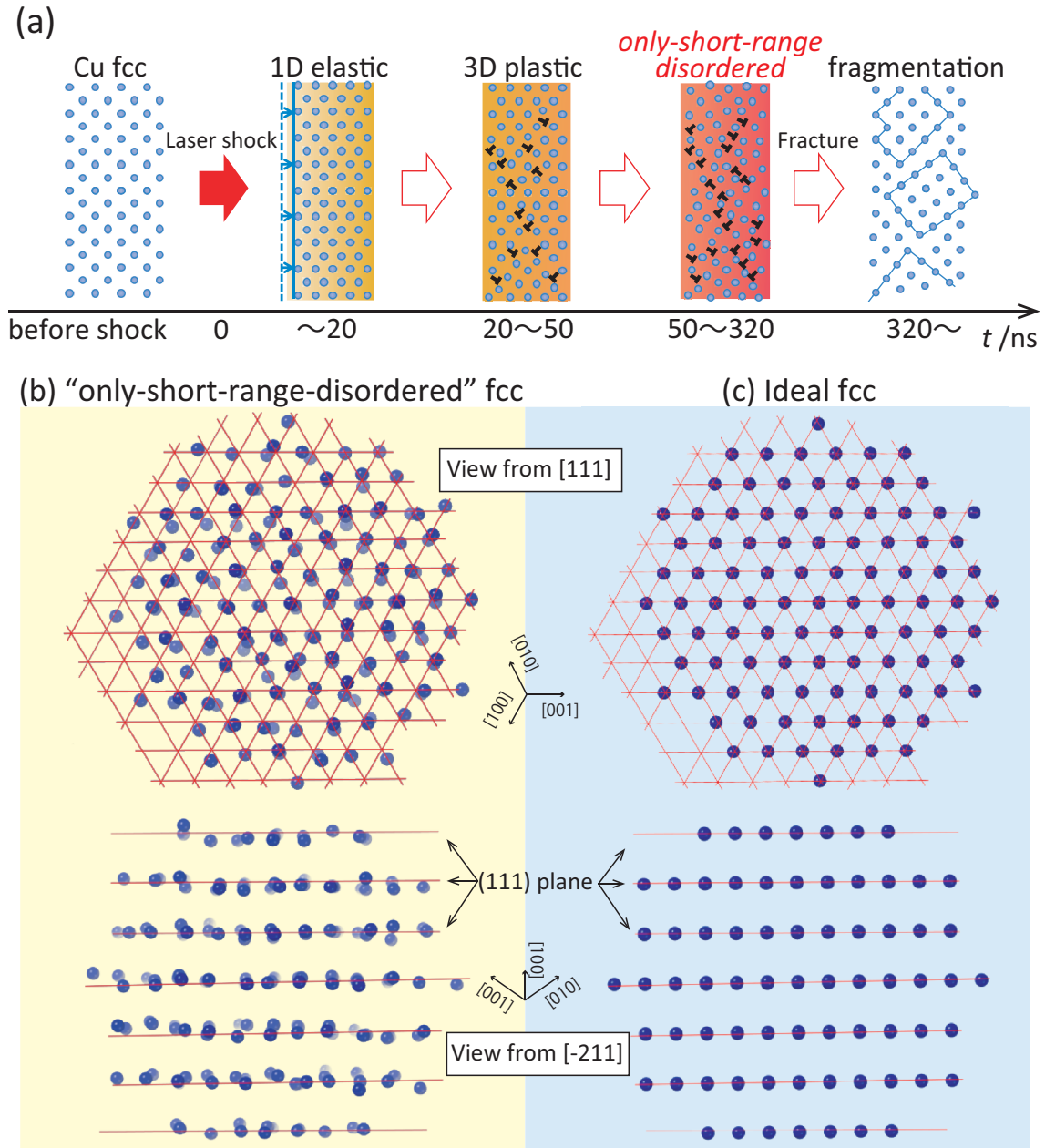


図 4.14 (a)破壊中の銅の構造変化。レーザー照射から破壊、微粒子化に至るまでの概念図とそれぞれ[111]および[-211]方向から見た only-short-range disordered state の原子構造(b)および理想的な fcc 構造(c)。

み合い (tangling)、非常に不均一なひずみ場が生じる。これが破壊の瞬間の直前に生じる only-short-range disordered state の要因と考えられる。本研究で明らかになったこの状態は高密度の転位が形成され、原子が fcc 構造での元の位置から変位するという MD シミュレーションの結果と一致する^{10,11}。さらに、微小なアルミニウムのクラスター (<10 nm) の理論計算で報告されているように²⁹、平均自由行程が減少するような局所的な原子構造の変化によって only-short-range disordered state における銅原子の電子状態は大きく変わり、EXAFS 振動の振幅を減少させる可能性がある。この状態は単に各原子がランダムに変位しているのではなく、fcc 構造の重心位置を保って動いているところに大きな特徴がある。静的な無秩序 (static disorder) の重なりであれば fcc 構造の重心位置を保つことはなく、真にランダムな構造になる。このような特徴的な状態をとるのは、金属結合の特質だと考えられる。金属の塑性変形では転位の高密度化による原子構造変化がランダムに進行するのではなく、方位依存性を有する。これは金属が金属結合による積層構造を有しており、積層欠陥を作るエネルギーが大きく最密面を保つ力が働いているためである。具体的には、fcc 構造の場合では、{111}や{100}面など積層欠陥エネルギーの低い面で局所的かつ不均一に無秩序な状態が形成される。一方で例えば分子性結晶では原子は van der Waals 力による等方的な力で結合しており、金属のような積層構造がなく積層欠陥エネルギーがないため only-short-range disordered state のような状態は生じ得ないと考えられる。これは、分子性結晶やイオン性結晶とは異なる金属結晶特有の特徴とすることができる。高濃度の転位のもつれ (tangling) は応力場の不均一や析出物の生成などによる不均一なサイトで進行することが多いため only-sort-range disordered state は不均一に発生すると予想されるが、本研究ではレーザー照射によりそれを高頻度で実現していると考えており、試料全体で見れば不均一に発生する only-short-range disordered state は均一に広がっていると考えられる。

以上のことを踏まえると、銅のレーザーによる破壊は次のようなプロセスで進行していると結論できる（図 4.14(a)）。

- | | |
|-----------|--|
| 0~20 ns | fcc 構造の銅が~20 ns で一軸圧縮により一次的に弾性変形 |
| 20~50 ns | 三次元の塑性変形（転位形成）が起こり、{111}や{100}面など積層欠陥エネルギーの低い面で局所的かつ不均一に無秩序な状態を形成 |
| 50~320 ns | 転位密度が高くなりそれらのもつれ（tangling）によって only-short-range disordered state が発生 |
| 320 ns～ | 微粒子化、ナノ粒子化 |

本研究で得られた結果は、材料の安全マージンの設計や金属の寿命を予測するために必要な破壊のトリガーサイトに関する基本的な情報を与えるものである。不均一かつ局所的に生じる only-short-range disordered state は転位が動くのを容易に妨げ、結果として局所的な機械強度の増加をもたらす。不均一な欠陥によって誘起された構造はナノ結晶-ナノ双晶金属の機械的特性を変化させるという報告もある³⁰。したがって亀裂の先端周辺など微小な領域での only-short-range disordered state は破壊の起点になる可能性がある。逆に言えば、この only-short-range disordered state の形成を制御できれば、トリガーサイトの数を抑制することが可能になる。このためのアプローチは、固溶体や析出の生成で転位の動きの減少することによる不均一かつ局所的な転位の蓄積を防ぐこと、もしくは Hall-Petch 効果³¹として知られる粒子サイズを減少させることである。他の方法では局所的かつ不均一に生成する短距離無秩序を妨げ、転位の動きに対して均一なピンサイトとして機能する同じ fcc 構造を有する固溶体元素を添加することである。

4.4 本章のまとめ

本章では銅のレーザー照射による衝撃破壊の過程を時間分解 DXAFS および時間分解 XRD で観察することにより、銅の破壊プロセスを解明した。XAFS および XRD の結果から銅の破壊の過程で局所構造（SRO）のみ無秩序で長距離秩序は保つ（LRO）新たな状態である only-short-range disordered state を見出した。このような状態を直接観察し報告した例はない。またレーザー衝撃によって破壊された銅を回収し XAFS と TEM によ

って分析した結果、銅は破壊の最終状態で約 5 nm のナノ粒子になっていることが明らかになった。これらのことから銅のレーザーによる破壊は、一軸圧縮による一次元弾性変形から三次元での塑性変形が起こり、高い転位密度での転位のもつれ (tangling) による only-short-range disordered state を経てナノ粒子化、微粒子化していることが分かった。only-short-range disordered state は金属学でこれまで言われていた高密度での転位のタングル状態を初めて直接観察したのではないかと期待される。また only-short-range disordered state すなわち高密度転位タングル状態が破壊のトリガーサイトとなっていると結論づけた。この知見により、only-short-range disordered state の形成を制御するアプローチによって、長寿命、高耐性の金属材料の開発が可能になると期待される。

4.5 本章に関する発表予定の論文

1. Y. Niwa, K. Takahashi, T. Sato, K. Ichiyangi, H. Abe and M. Kimura, Nanoscopic origin of metal fracture: heterogeneous short-range disorder coupled with long-range order, submitted in 2020.

4.6 参考文献

1. 谷野満, 鈴木茂, 鉄鋼材料の科学: 鉄に凝縮されたテクノロジー, (内田老鶴圃, 2001).
2. M. A. Meyers, F. Gregori, B. K. Kad, M. S. Schneider, D. H. Kalantar, B. A. Remington, G. Ravichandran, T. Boehly and J. S. Wark, *Acta Materialia*, **51** (5), 1211 (2003).
3. B. Y. Cao, D. H. Lassila, M. S. Schneider, B. K. Kad, C. X. Huang, Y. B. Xu, D. H. Kalantar, B. A. Remington and M. A. Meyers, *Materials Science and Engineering: A*, **409** (1), 270 (2005).
4. D. Milathianaki, S. Boutet, G. J. Williams, A. Higginbotham, D. Ratner, A. E. Gleason, M. Messerschmidt, M. M. Seibert, D. C. Swift, P. Hering, J. Robinson, W. E. White and J. S. Wark, *Science*, **342** (6155), 220 (2013).
5. M. Suggit, G. Kimminau, J. Hawreliak, B. Remington, N. Park and J. Wark, *Review of Scientific Instruments*, **81** (8), 083902 (2010).
6. K. Ichiyanagi, S. Takagi, N. Kawai, R. Fukaya, S. Nozawa, K. G. Nakamura, K.D. Liss, M. Kimura and S. Adachi, *Scientific Reports*, **9** (1), 7604 (2019).
7. S. J. Turneaure, P. Renganathan, J. M. Winey and Y. M. Gupta, *Physical Review Letters*, **120** (26), 265503 (2018).
8. R. Torchio, F. Occelli, O. Mathon, A. Sollier, E. Lescoute, L. Videau, T. Vinci, A. Benuzzi-Mounaix, J. Headspith, W. Helsby, S. Bland, D. Eakins, D. Chapman, S. Pascarelli and P. Loubeyre, *Scientific Reports*, **6**, 26402 (2016).
9. Y. Niwa, T. Sato, K. Ichiyanagi, K. Takahashi and M. Kimura, *High Pressure Research*, **36** (3), 471 (2016).
10. E. M. Bringa, K. Rosolankova, R. E. Rudd, B. A. Remington, J. S. Wark, M. Duchaineau, D. H. Kalantar, J. Hawreliak and J. Belak, *Nat Mater*, **5** (10), 805 (2006).
11. V. Dupont and T. C. Germann, *Physical Review B*, **86** (13), 134111 (2012).
12. J. Headspith, J. Groves, P. N. Luke, M. Kogimtzis, G. Salvini, S. L. Thomas, R. C. Farrow, J. Evans, T. Rayment, J. S. Lee, W. D. Goward, M. Amman, O. Mathon and S. Diaz-Moreno, *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, **4**, 2421 (2007).
13. J. Headspith, G. Salvini, S. L. Thomas, G. Derbyshire, A. Dent, T. Rayment, J. Evans, R. Farrow, C. Anderson, J. Cliche and B. R. Dobson, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **512** (1-2), 239 (2003).
14. G. Salvini, J. Headspith, S. L. Thomas, G. Derbyshire, A. Dent, T. Rayment, J. Evans, R. Farrow, S. Diaz-Moreno and C. Ponchut, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **551**

- (1), 27 (2005).
15. S. Nozawa, S. Adachi, J. I. Takahashi, R. Tazaki, L. Guérin, M. Daimon, A. Tomita, T. Sato, M. Chollet, E. Collet, H. Cailleau, S. Yamamoto, K. Tsuchiya, T. Shioya, H. Sasaki, T. Mori, K. Ichiyanagi, H. Sawa, H. Kawata and S. Koshihara, *Journal of Synchrotron Radiation*, **14** (4), 313 (2007).
 16. K. Ichiyanagi, T. Sato, S. Nozawa, K. H. Kim, J. H. Lee, J. Choi, A. Tomita, H. Ichikawa, S. Adachi, H. Ihee and S. Koshihara, *Journal of Synchrotron Radiation*, **16** (3), 391 (2009).
 17. A. L. Patterson, *Physical Review*, **56** (10), 978 (1939).
 18. B. Ravel and M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation*, **12** (4), 537 (2005).
 19. A. L. Ankudinov, C. E. Bouldin, J. J. Rehr, J. Sims and H. Hung, *Physical Review B*, **65** (10), 104107 (2002).
 20. A. L. Ankudinov, A. I. Nesvizhskii and J. J. Rehr, *Physical Review B*, **67** (11), 115120 (2003).
 21. A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr and S. D. Conradson, *Physical Review B*, **58** (12), 7565 (1998).
 22. L. Hedin and B. I. Lundqvist, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **4** (14), 2064 (1971).
 23. P. A. Lee and G. Beni, *Physical Review B*, **15** (6), 2862 (1977).
 24. M. Tabata, I. Adachi, T. Fukushima, H. Kawai, H. Kishimoto, A. Kuratani, H. Nakayama, S. Nishida, T. Noguchi, K. Okudaira, Y. Tajima, H. Yano, H. Yokogawa and H. Yoshida, 2005 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record, **2**, 816 (2005).
 25. Y. Kitazawa, A. Fujiwara, T. Kadono, K. Imagawa, Y. Okada and K. Uematsu, *Journal of Geophysical Research: Planets*, **104** (E9), 22035 (1999).
 26. A. Yamagishi, H. Yano, K. Okudaira, K. Kobayashi, S. Yokobori, M. Tabata, H. Kawai, M. Yamashita, H. Hashimoto, H. Naraoka and H. Mita, *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan*, **7** (ists26), Tk_49 (2009).
 27. M. Tabata, E. Imai, H. Yano, H. Hashimoto, H. Kawai, Y. Kawaguchi, K. Kobayashi, H. Mita, K. Okudaira, S. Sasaki, H. Yabuta, S. Yokobori and A. Yamagishi, *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan*, **12** (ists29), Pk_29 (2014).
 28. T. Fujikawa, K. Hatada and L. Hedin, *Physical Review B*, **62** (9), 5387 (2000).
 29. J. Zhao and P. A. Montano, *Physical Review B*, **40** (5), 3401 (1989).
 30. X. Ke, J. Ye, Z. Pan, J. Geng, M. F. Besser, D. Qu, A. Caro, J. Marian, R. T. Ott, Y. M. Wang and F. Sansoz, *Nature Materials*, **18** (11), 1207 (2019).
 31. J. R. Weertman, *Materials Science and Engineering: A*, **166** (1), 161 (1993).

第5章 鋼の冷却過程における相転移

5.1 背景

鋼は鉄と微量の炭素の二元系を基本に、さらに Ni、Mo、W 等の遷移元素や、Si、N 等の非金属元素を数 ppm～数 wt%程度添加した合金系である¹。Metals Handbook desk edition (American Society for Metals) より抜粋し、本研究で取り扱う領域の構造と相（赤字）、および炭素含有率（緑字）を追記した Fe-C 系の平衡状態図を図 5.1 に示す²。1.2.2 項でも述べたが、オーステナイト (γ -Fe) は熱処理の出発組織となる重要な相であるが、

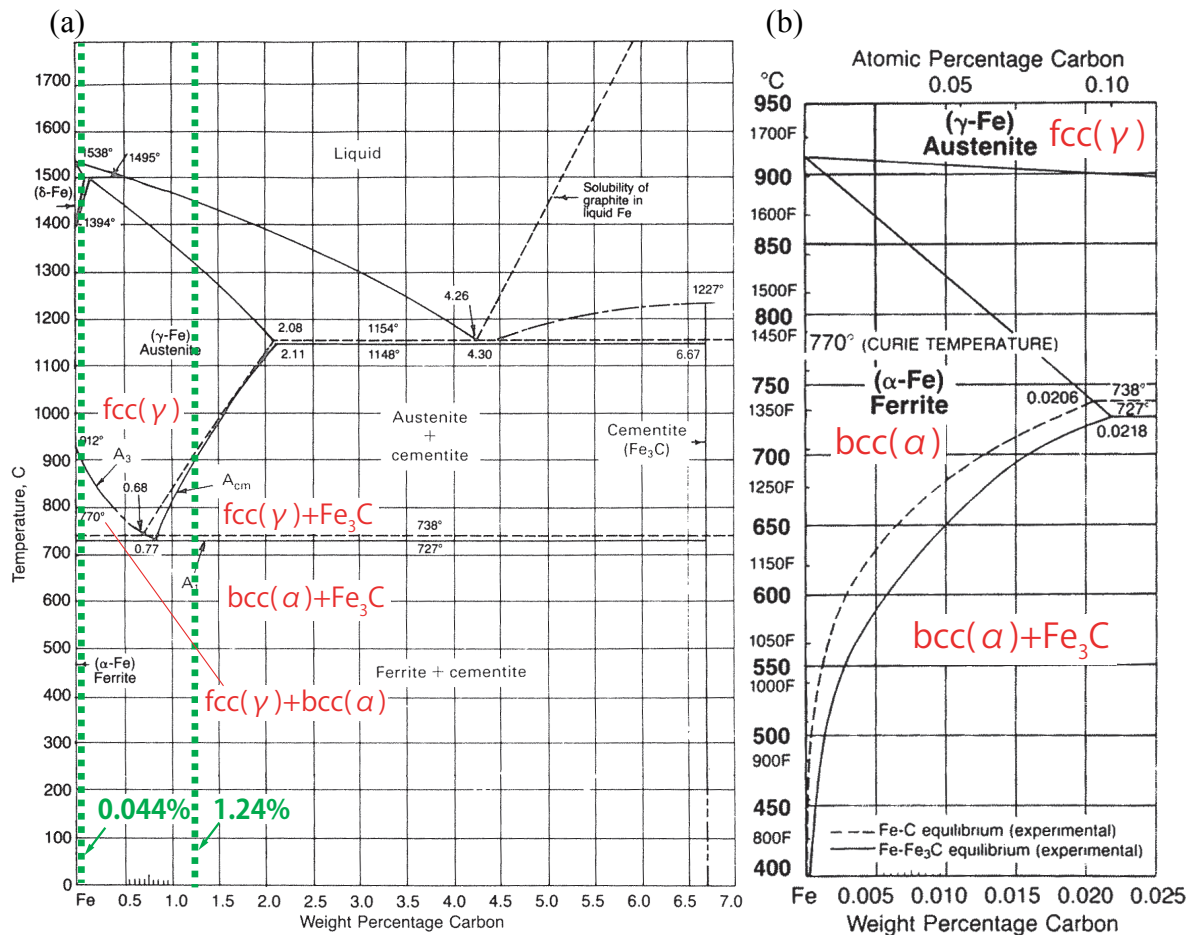


図 5.1 Fe-C 系の平衡状態図²に実験で用いた試料の化学組成をプロットした図。(a)炭素濃度 7wt%の範囲の状態図および(b)炭素濃度 0.025wt%までを拡大した状態図。図中の赤字はそれぞれの領域での鋼中における鉄の構造および組成を示す。実線は Fe-Fe₃C (セメントイト, cementite) 系、破線は Fe-黒鉛 (グラファイト, graphite) 系を示す。鋼中では黒鉛が安定相であり、セメントイトは準安定相である。

これには炭素が多く固溶し、最大 2.11wt% (1148°C) まで固溶する (図 5.1(a))。一方、フェライト (α -Fe) は炭素をごくわずかししか固溶せず、最大固溶量は 727°C で 0.02wt% である (図 5.1(b))。この部分を拡大したのが図 5.1(b) で、温度の低下とともに固溶量は急激に減少し、室温では 1 ppm 以下になる。つまり、フェライトは室温ではほぼ純鉄とみなしてよく、添加された炭素は鉄との化合物であり、鋼を構成する重要な相であるセメンタイト (Fe_3C) を形成する。図 5.1(a) の炭素濃度 0.77wt% の組成の鋼をオーステナイト域から徐冷すると、727°C で共析変態 ($\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$) が起こる。共析変態の起こる温度を A_1 点という。共析変態のことをパーライト変態といい、この変態により生成する組織をパーライト (pearlite) と呼ぶ。状態図は存在する相を示すが、パーライトは共析変態により生成した組織なので状態図にパーライトはない。パーライトはフェライトとセメンタイトの 2 相からなる組織である。共析組成 (炭素濃度 0.77wt%) の鋼を共析鋼、それ以下の炭素量の鋼を亜共析鋼という。亜共析鋼がオーステナイト単相になるのは炭素濃度 0~0.77wt% で温度が 912~727°C の曲線以上の温度であり、この曲線を A_3 線と呼ぶ。 A_3 点以下でオーステナイトからフェライトが生成する。 A_3 点は純鉄では 911°C であるが、炭素量が増加すると低下していき、共析組成で A_1 点の温度に達する。Fe-C 合金を特徴付け、鋼の熱処理を複雑にしているのは (1) 炭素の固溶度がオーステナイトとフェライトで大きく異なる、(2) 共析変態 (パーライト変態) が存在する、(3) 炭素は侵入型原子であり、その拡散が鉄に比べて急速かつ低温で起こる点である。

熱処理と熱機械処理は鋼の物理冶金学の原理に基づいて微細組織を変化させ、鋼の機械的特性を目的に応じて制御するのに広く用いられている。その中で最も重要なアプローチのひとつが熱処理の冷却過程におけるオーステナイトからフェライト、フェライトからフェライト+オーステナイトといった相変態の制御である。これらの相変態は鉄および炭素原子の固体中の拡散を伴うため、それぞれの拡散速度の違いと冷却速度の関係から、マルテンサイトの形成や連続変態処理で通常観察されるように、冷却速度を制御することにより最終的なミクロ組織は大きく異なる。このように相変態中の原子構造の時間変化はそのメカニズムの基礎的な理解と工業プロセスへの応用の両方の観点から極めて重要である。そのため長年の研究が行われ、連続冷却変態図 (continuous cooling transformation diagram : CCT diagram) (図 5.2) 等の考えとしてまとめられている。図 5.2 の CCT で P_s および P_f は連続冷却変態線で、パーラーライト変態の開始及び終了線であり、 M_s はマルテンサイト変態開始線である。一点鎖線 A_{c1} は A_1 変態温度、破線①~⑤は定速冷却曲線である。冷却曲線は一定速度での冷却であるが、CCT 図の横軸は対数目盛

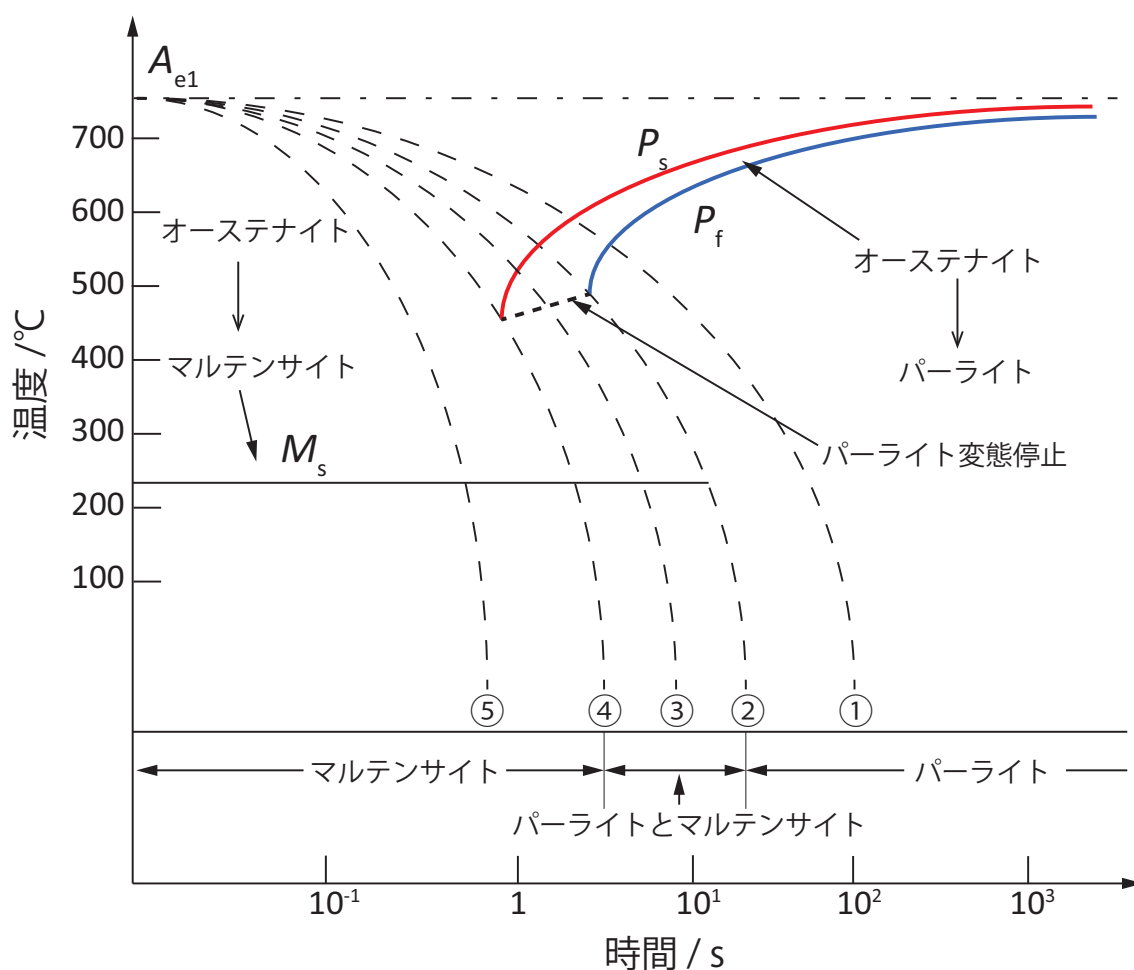


図 5.2 共析炭素鋼の連続冷却変態図の概念図

のため上に凸の曲線になっている。冷却速度④が上部臨界冷却速度、②が下部臨界冷却速度である。下部臨界冷却速度より遅く冷却すると①のように P_s 線でパーライト変態が開始、 P_f 線で完了し、全面がパーライト組織になる。一方、上部臨界冷却速度より速く冷却すると、⑤のようにオーステナイトは大きく過冷され、 M_s 点に達してマルテンサイト変態を開始し、室温でほぼ全面がマルテンサイトになる。CCT 図は熱膨張測定、熱分析、組織観察などの手段を用いて、オーステナイト状態から種々の冷却速度で等速冷却を行った際の変態開始点（時間、温度）、50wt%変態進行点、変態終了点などを決定し、それらをつなぎ合わせて作られており、状態図ではなく、微細組織（microstructure）による分類がなされている。しかしこうした系統的な研究は、冷却速度が比較的遅く（数～数百℃/s）、試料を水や油で急冷することにより高温や相変態途中の過程を凍結（quench）して室温に取り出せる範囲に限られていた。そのため、昇降温の速度が速い領域での観察は限られていた。

近年、放射光を用いた時分割計測が鉄鋼の相変態に対しても行われてきている³⁻¹⁰。

XRD は空気中やガス雰囲気条件下での実験が可能のため鋼の相変態の時分割計測に広く用いられており、加熱または冷却中の状態を観察するのに有用である。例えば炭素マンガ鋼の相変態の速度論は、放射光を用いて 100 ms の時間分解能で XRD 測定をすることにより研究されており¹¹、相変態中の転位密度の変化は X 線自由電子レーザー (XFEL) を用いたピコ秒の時間分解能での XRD で調査されている¹²。

XRD は金属の原子構造の長距離の秩序構造 (long-range order : LRO) (相関距離 > 10 nm) を明らかにする最も強力な手法のひとつであり、上述のとおり鋼の相変態を明らかにする様々な研究で多く用いられている。一方で鋼中に炭素、クロム、モリブデンなどの添加元素が存在する場合、それらと鉄とが強く相互作用する結果、原子は相変態中に短距離 (相関距離 < 1 nm) にも秩序的な構造 (short-range order : SRO) を形成する。このような短距離秩序化に関する研究は例えば鉄-クロム合金系においてメスバウアー分光法¹³や比抵抗回復¹⁴を用いた例が報告されているが、鋼の相変態中の SRO での原子レベルでの構造変化を動的に捉えた研究例はない。DXAFS は時分割で特定の元素の局所構造を観察することができる計測手法であり、鋼中の鉄の SRO の動的観察には最も適した手法である。本章ではこれまで報告例のなかった鋼 (炭素鋼) の相変態中における SRO 構造変化を DXAFS を用いて観察した結果について報告する。

5.2 実験

5.2.1 試料

試料にはいずれも厚さ 5 μm の多結晶である純鉄 (Goodfellow Cambridge Ltd., UK) と炭素含有量の異なる 2 種類の鋼 (リカザイ株式会社) を用いた。試料の化学組成を表 5.1 に示す。

表 5.1 試料の化学組成 (wt%)

	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni
S-Fe	Bal.	0	0.0008	0.0005	-	-	-	-
S-FeC1	Bal.	0.044	0.01	0.36	0.0016	0.0013	-	-
S-FeC2	Bal.	1.24	0.29	0.3	0.015	0.003	0.01	0.01

5.2.2 レーザー加熱および放冷

試料の加熱は 2.2.4 項に示した方法で行った。試料を加熱するためにはレーザー以外にも赤外炉、ヒーター加熱などがある。赤外炉は赤外線による放射熱で加熱するが、エネルギー密度が低く、加熱が遅い。一方でレーザー加熱は高いエネルギー密度をピンポイントに照射することができるため迅速な加熱が可能なおうえに 1000~3000℃程度の高温領域も可能である。加えて試料に対してレーザーを導く光学系さえ構築すればよく、昇温のための専用セルも不要であり、特別な試料周辺の環境を整備する必要がなく簡便という点でも有効な加熱手段と言える。ただし高強度のパルスレーザーはナノ秒～フェムト秒といった極めて短時間のパルスの中に高いエネルギーが蓄積されているためエネルギー密度が高過ぎ、試料の温度が上昇する以前に破壊が生じる。このため加熱用途にパルスレーザーは不向きである。レーザーを用いた加熱には、試料によるレーザー光の吸収の高い波長を選ぶことが重要であり、一般的に波長 1000 nm 付近がよく用いられる。また、エネルギー密度を上げ過ぎないように CW レーザーを用いる。本章での鋼の昇温には波長 976 nm の CW レーザー (HLU70F400_976, LIMO GmbH, Germany) を用いた。X 線に対し約 15° の角度で、出力 6 W、直径 2 mm のレーザーを照射し試料を加熱した。レーザー照射を約 5 秒間保持した後、レーザーシャッターを閉じることでレーザー照射を遮断し自然放冷した。

5.2.3 時間分解 DXAFS

純鉄、鋼中の鉄の K 吸収端の時間分解 DXAFS 測定は PF-AR NW2A ビームラインで行った^{15,16} (2.2.4 項)。高調波の抑制のためビームラインの高調波除去ミラー (Rh コート、ダブルミラー) を X 線に対して視斜角 7 mrad で挿入した。DXAFS の湾曲結晶には曲率半径 2.0 m の Si(111)を用いた。波長分散された X 線は試料位置でレーザースポットサイズよりも十分に小さい 150 μm (H) \times 225 μm (V) (FWHM)に集光され、試料を透過し発散した透過 X 線強度は XSTRIP¹⁷⁻¹⁹を用いて計測された。鋼の熱処理に関する実験では第 3、4 章の変形、破壊の系とは異なり、その反応スケールは 100 ~ 200 ms と考えられる。このため測定に必要な時間分解能もミリ秒からサブミリ秒で十分なため、第 3、4 章で用いたようなナノ秒～サブナノ秒の時間分解能による計測は必要ない。このため XSTRIP と X 線パルスとを同期することなく、X 線を連続光として検出器で積分することにより測定した。試料は全て 3 mm 角に成型し、直径 2 mm の穴が 25 個開いた一対のアルミニウム製の試料ホルダーに直接挟むことで固定した。この際、樹脂フィルムやエポキシ接着剤は燃焼の恐れがあるため使用しなかった。試料はレーザー照射により

100 ms 未満で bcc 構造から fcc 構造への相変態温度（おおよそ 900°C（図 5.1(a)参照））以上まで昇温される。その際、大気中に暴露されていると昇温により空気中の酸素と反応し表面が酸化するおそれがある。このため、試料を試料ホルダーごと厚さ 25 μm のカプトン膜で覆い、窒素ガスを流通しながら測定した。試料周辺の残留酸素量を酸素濃度計でモニターし 0.01wt%以下であることを確認してから実験を行った。X 線の露光時間は 200 μs とし、レーザー照射を止め放冷中の試料の XAFS スペクトルの変化を 1 ms ごとに連続測定した。試料上のレーザー照射位置は試料上でレーザーと X 線が重なる位置に焦点を合わせた 2.2.4 項図 2.8(a)に示すカメラで常にモニターした。試料を交換するごとに試料位置がカメラの焦点位置、すなわち X 線とレーザーとの照射位置からずれるため、毎回 X 線進行方向（カメラ焦点の深さ方向）を調整してから測定を開始した。

5.3 結果と考察

図 5.3(a)に純鉄（試料 S-Fe）の冷却前後の DXAFS で測定した XANES スペクトルを、(b)に Step Scan で室温で測定した鉄箔および銅箔の XANES スペクトルをそれぞれ示す。図 5.1 から分かるように鉄の fcc 構造 ($\gamma\text{-Fe}$) は高温でのみ安定で存在する。そこで図 5.3(b)では鉄箔および銅箔の吸収端エネルギーがおおよそ重なるように銅箔のエネルギーを -1870 eV オフセットして表記した。室温での鉄および銅はそれぞれ bcc および fcc 構造であることから、これらのスペクトルは元素は違うが bcc および fcc 構造に特徴的なスペクトル形状であると言える。高温状態で冷却前の純鉄の XANES スペクトルの形状（図 5.3(a)赤線）は、高温による Debye-Waller 因子の増大の影響でスペクトル構造が鈍っているが、fcc 構造を持つ銅箔のそれと良く似ている。このことからレーザーによって昇温された純鉄は相変態を起こし fcc 構造を持つオーステナイト ($\gamma\text{-Fe}$) となり、冷却によって bcc 構造を持つフェライト ($\alpha\text{-Fe}$) に相変態したと考えられる。他の炭素鋼（S-FeC1 および S-FeC2）の XANES スペクトルにおいても同様の傾向を示したことから、全ての試料で冷却前の高温状態の鉄は fcc 構造であることが確認できた。

各試料の XAFS スペクトルを図 5.4 に、EXAFS 振動および動径構造関数を図 5.5 にそれぞれ示す。図 5.4(a)の矢印は等吸収点を示す。図中のカラースケールは冷却開始からの経過時間（ms）を示している。S-FeC2 の XAFS スペクトルには 0.1 eV 未満の短周期のノイズが見られるが、これは検出器のオフセットレベルが時間と共に増大し入射 X 線

強度で割り切れず X 線吸光度に残ったことによるものと考えられる。純鉄 (S-Fe) において得られた結果は面心立方格子 (fcc) (オーステナイト (γ -Fe)) から体心立方格子 (bcc) (フェライト (α -Fe)) への原子構造の変化を示している。S-Fe の XAFS スペクトルでは図 5.4(a)の矢印で示すエネルギーで明瞭な等吸収点が観測された。これは S-Fe の冷却過程における相変態では γ -Fe および α -Fe の二つの相のみが存在することを示している。一方で炭素濃度 0.044wt% (S-FeC1) および 1.24wt% (S-FeC2) の鋼の XAFS スペクトル (図 5.4(b), (c))、EXAFS 振動 (図 5.5(b), (c))、動径構造関数 (図 5.5(e), (f)) のいずれも S-Fe と同様に fcc から bcc への変化を示したが、明瞭な等吸収点が確認できなかったことから、炭素を含む鋼の相変態では単純な γ -Fe から α -Fe への相変態ではなく、他の相転移も伴う反応であることが明らかになった。

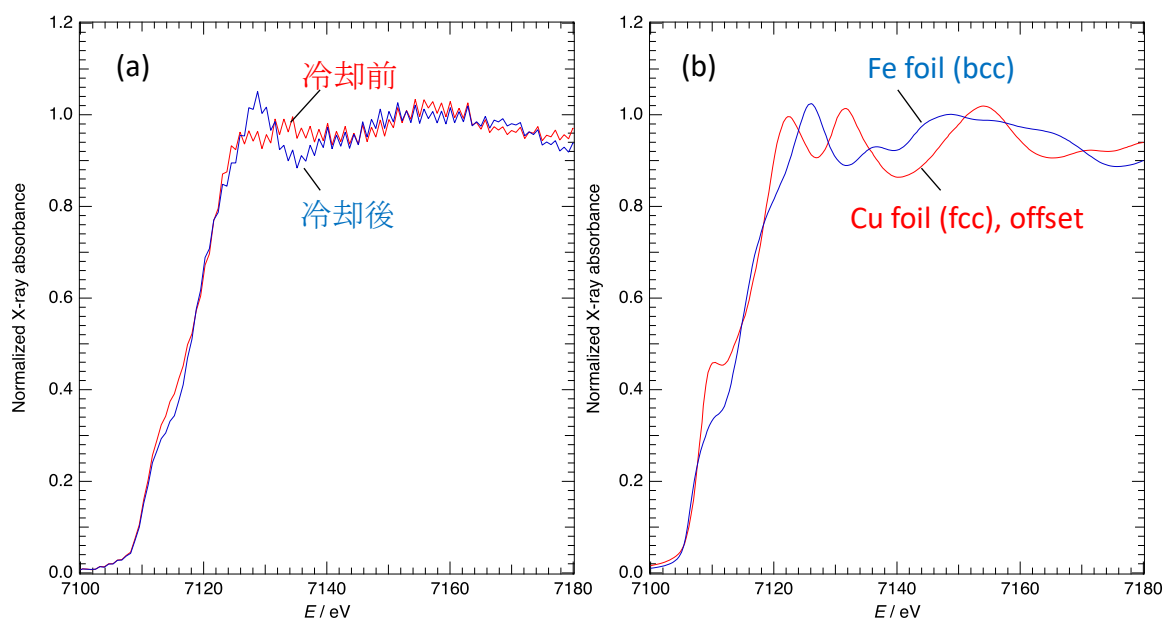


図 5.3 (a)純鉄 (S-Fe) の冷却前後の XANES スペクトルおよび(b)室温での鉄箔、銅箔の XANES スペクトル。鉄箔と銅箔の吸収端エネルギーが重なるように銅箔のエネルギーをオフセットして表記した。

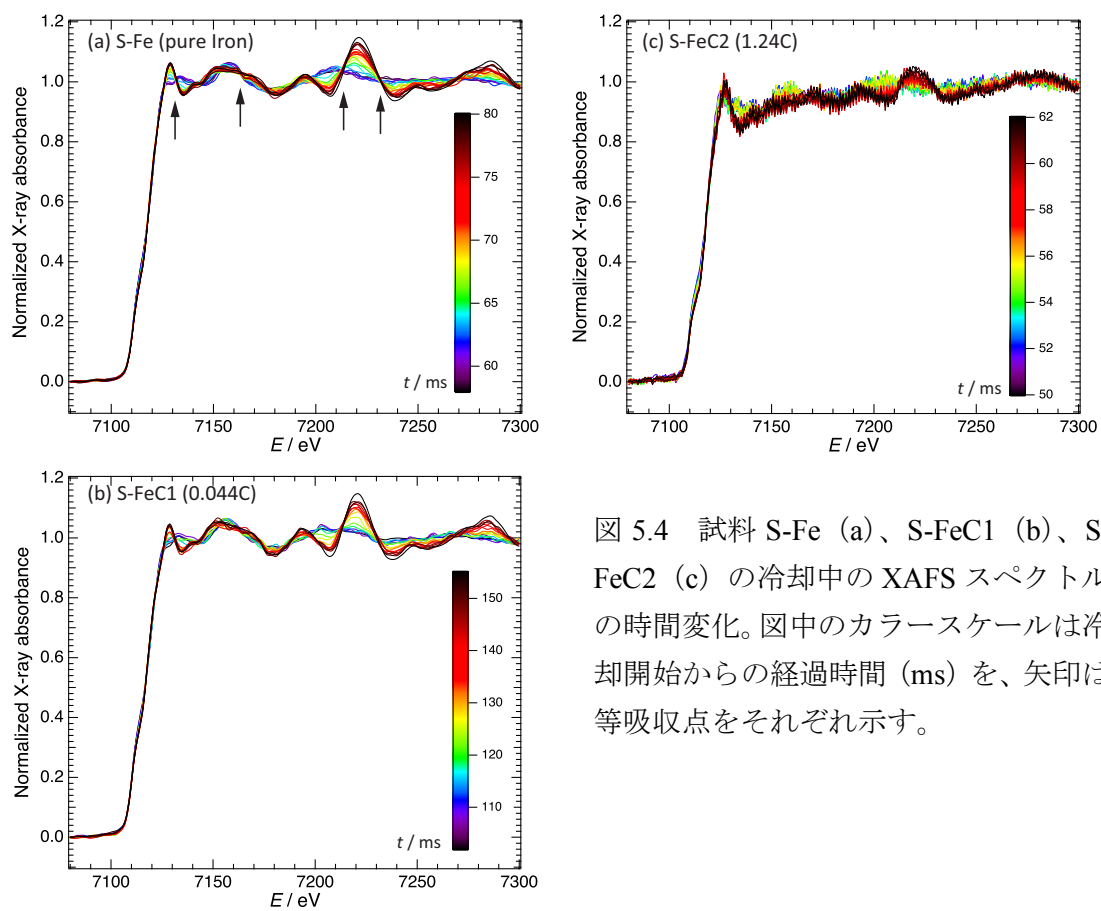


図 5.4 試料 S-Fe (a)、S-FeC1 (b)、S-FeC2 (c) の冷却中の XAFS スペクトルの時間変化。図中のカラースケールは冷却開始からの経過時間 (ms) を、矢印は等吸収点をそれぞれ示す。

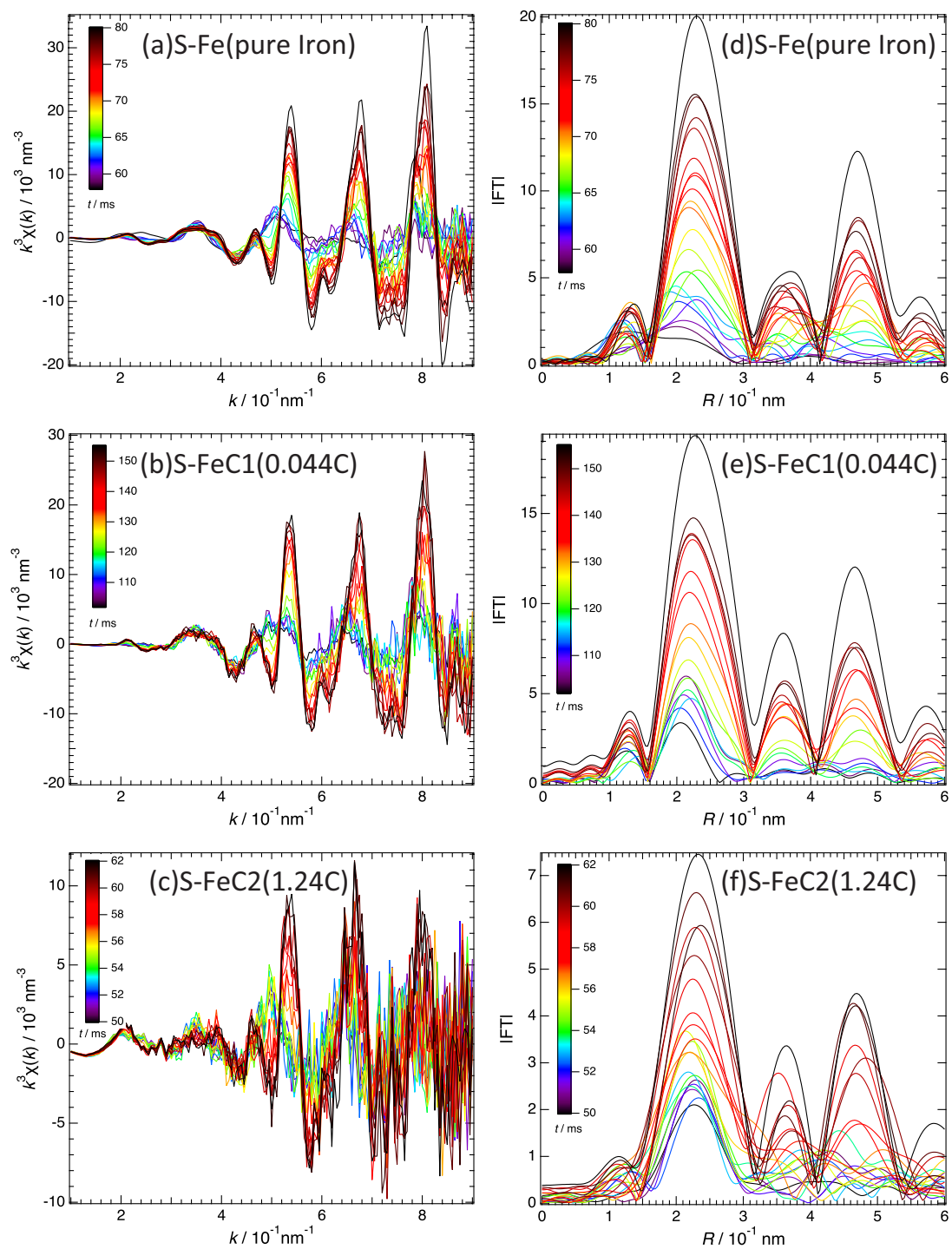


図 5.5 (a)S-Fe、(b)S-FeC1、(c)S-FeC2 の EXAFS 振動およびそれらをフーリエ変換して得られたそれぞれの動径構造関数(d)～(f)。図中のカラースケールは冷却開始からの経過時間 (ms) を示す。

図 5.6(a)に吸収端ジャンプ量を 1 に規格化したスペクトルの 7129 eV での吸光度（ホワイトライン強度）の時間変化を示す。図中で示された各相はそれぞれの吸光度の時間プロファイルと図 5.7 で示す fcc および bcc の相分率の結果と状態図（図 5.1）から推定した。時間 $t = 0$ ms でレーザーシャッターを閉じ、自然冷却を開始した。図 5.6(a)におけるそれぞれの色つきハイライトは相変態中に共存する相が異なる領域を示している。図 5.6(b)に示した Fe(C)は炭素を固溶した鉄の状態を示す。鉄の相変態は温度、共存相によって各相の炭素濃度が変わり、同じ相でも異なる反応段階では固溶する炭素の濃度も異なるため、このような表記とした。すなわち Fe(C)と表記しても同一試料での異なる段階や、異なる試料間での炭素の固溶量は異なる。S-Fe の相変態中に現れる相状態（緑色、 $t = 25$ -60 ms、Stage II）は γ -Fe と α -Fe の共存領域に対応する。S-FeC1 の相変態中に現れる橙色で示した領域の相状態（ $t = 100$ -106 ms、Stage II）は炭素を固溶した γ -Fe(C)と α -Fe(C)、桃色で示した領域（ $t = 106$ -113 ms、Stage III）は Stage II とは炭素固溶量と存在比率が異なる γ -Fe(C)および α -Fe(C)、青色で示した領域（ $t = 113$ -126 ms、Stage IV）は Stage III とは異なる炭素固溶量の α -Fe(C)と Fe₃C の共存領域である。S-FeC2 の相変態中に現れる橙色で示した領域の相状態（ $t = 15$ -25 ms、Stage II）は Stage I とは異なる炭素固溶量の γ -Fe(C)と Fe₃C、桃色で示した領域（ $t = 25$ -34 ms、Stage III）は Stage II と炭素固溶量と存在比率の異なる γ -Fe(C)、Fe₃C および α -Fe(C)、青色で示した領域（ $t = 34$ -50 ms、Stage IV）は Stage III と炭素固溶量と存在比率の異なる α -Fe(C)および Fe₃C がそれぞれ共存している。このように相変態中に現れる相状態が炭素濃度により大きく異なることが明らかになった。さらに相変態が開始するまでの時間も試料により大きく異なった。S-Fe ではホワイトライン強度の変化が約 20 ms から始まっている。この時間は γ -fcc から α -bcc への相変態温度（ T_{A3} ）に冷却するのに要する時間と、相変態を開始するための不感時間（incubation time）の両方が要因と考えられる。炭素を含む S-FeC1 および S-FeC2 においてはそれぞれ約 100 ms、約 15 ms を経てからホワイトライン強度が変化し始める。これは相変態温度（ T_{A3} ）に冷却するのに要する時間および不感時間に加え、鋼中に含まれる炭素が格子間位置に拡散し Fe₃C が析出する特定の位置（核生成場所）に集合（拡散）するための時間と考えられる。S-FeC1 と S-FeC2 とでホワイトライン強度が変化するまでに要する時間が大きく異なる現象に関する要因については後述する。

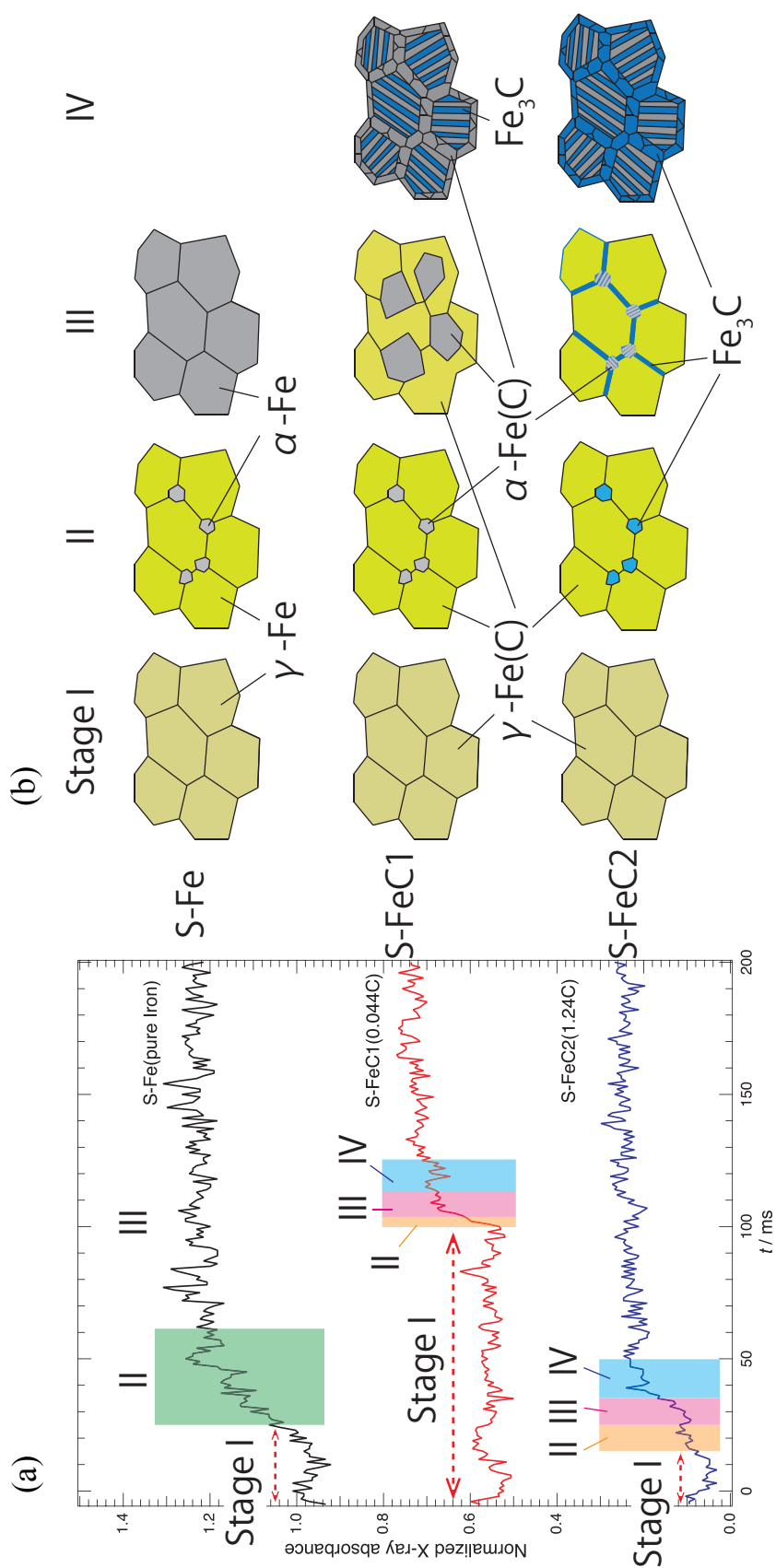


図 5.6 (a)試料 S-Fe (上段)、S-FeC1 (中段)、S-FeC2 (下段) の冷却中における XAFS スペクトルの 7129 eV での X 線吸収度の時間変化および、(b) 各試料の各段階における鉄相の共存状態を表す概念図。

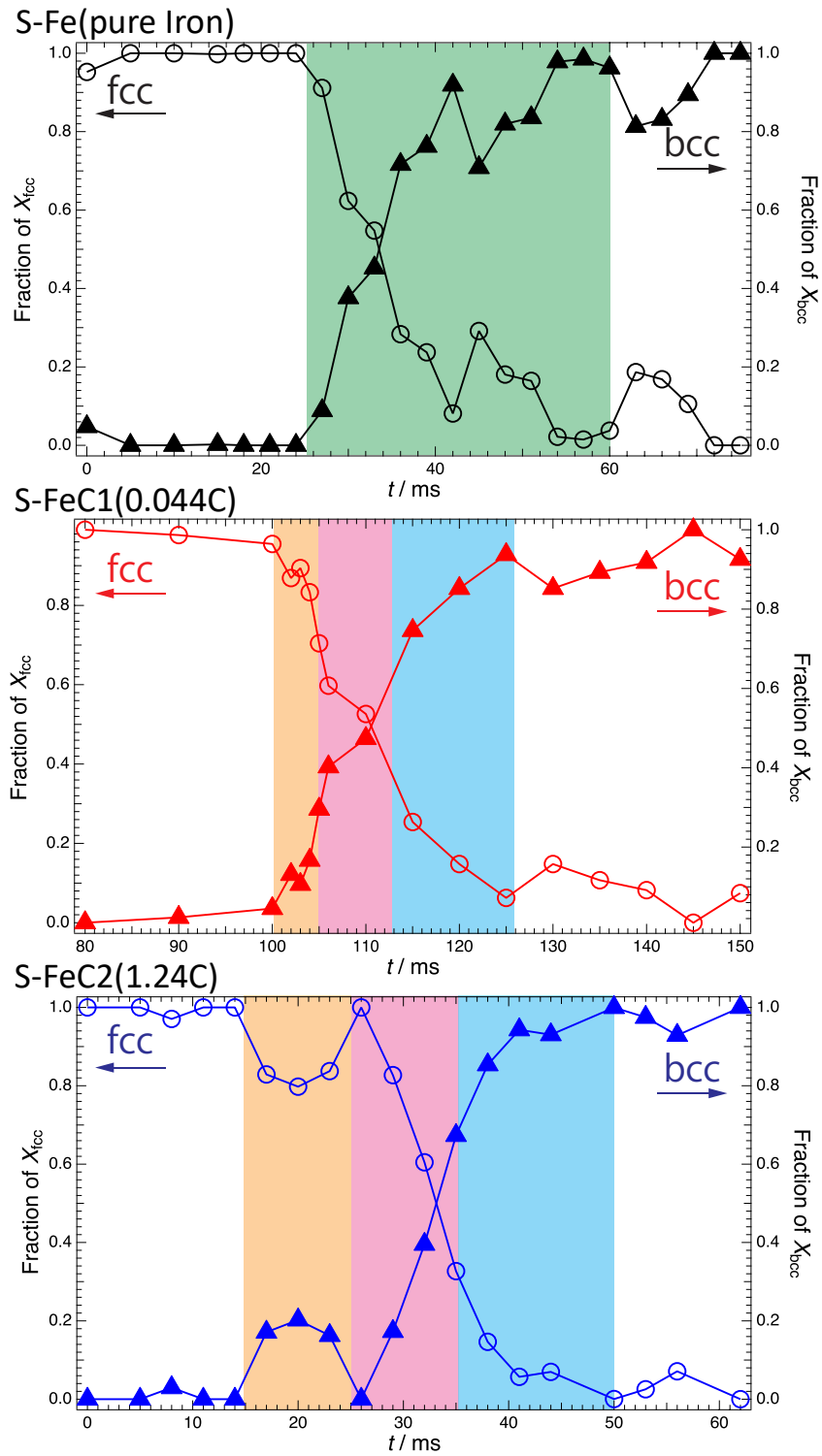


図 5.7 XANES スペクトルの線形結合によって決定した試料 S-Fe (上段)、S-FeC1 (中段)、S-FeC2 (下段) の冷却中の各時間における fcc および bcc 相の割合。丸実線が fcc 相、三角実線が bcc 相を表している。図 5.6 と同様に色つきのハイライトで相の共存状態を示す。

5.1 節の図 5.1 に示した Fe-C 平衡状態図²に基づき、各試料が平衡状態から冷却されたとき、冷却過程には以下の相変態が起こっていると考えられる。

XAFS の結果 (図 5.4~5.7) から S-Fe は冷却により γ -Fe のみ相から α -Fe 相が出現しそれらが共存した状態 (S-Fe, Stage II) を経て γ -Fe 相が消失し α -Fe のみの相 (S-Fe, Stage III) になる変態であると考えられる。冷却開始から相変態が始まるまでに 20 ms の時間があるが (図 5.6(a)上段、Stage I)、これは相変態温度に達するまでの冷却時間と、相変態を開始するための incubation time の和に相当すると考えられる。それに引き続いて fcc から bcc に相変態するのに約 35 ms を要している (図 5.6(a)上段、Stage II)。分子動力学 (MD) 計算では 5 nm サイズの γ -Fe が α -Fe に相変態するのに約 20 ps を要したと報告されている²²。本実験での X 線照射エリアを粗く一次元の 300 μ m と考えると、MD の結果から見積もられる相変態に要する時間は約 1.2 ms であり、35 ms よりもかなり短い。実験試料は多結晶であり、様々な欠陥が含まれているのに対し、MD 計算では欠陥のない単結晶をモデルとしている。これらを考慮すると本実験で得られた 35 ms の相変態時間は必ずしも理論計算と大きな乖離があるとは言えない。S-Fe では冷却開始 ($t=0$ ms) から約 60 ms で γ -Fe 領域 ($T=1185$ - 1667 K) から α -Fe 領域 ($T=1000$ - 1185 K) に変化したことから、冷却速度は最大 10^3 s⁻¹ 程度であると推定できる。

炭素鋼 S-FeC1 では、 γ -Fe(C)のみの相 (S-FeC1, Stage I) から α -Fe(C)相が出現しそれらが共存した状態 (S-FeC1, Stage II) への変態が始まるまでに冷却開始から約 100 ms の incubation time が観察されたが、これは S-Fe (約 20 ms)、S-FeC2 (約 15 ms) よりもはるかに長い。変態や析出は新しい相の核生成とそれらの成長という 2 つの過程で進行する (nucleation and growth models²³)。 (S-FeC1, Stage IV)および(S-FeC2, Stage II)の過程で現れる金属間化合物である Fe₃C の析出のためには始めに鉄の格子間に固溶している炭素が Fe₃C が生成する核 (サイト) となる場所へ移動 (拡散) する必要がある。S-FeC1 は炭素濃度が 0.044wt%であり、S-FeC2 の 1.24wt%と比べて低い。これは S-FeC1 では 13 個の格子の中に 1 個、S-FeC2 では 4 個の格子の中に 1 個それぞれ炭素が存在する割合である。このことから炭素濃度の低い S-FeC1 では S-FeC2 に比べ、より長い距離を炭素が移動 (拡散) する必要がある、これが長い incubation time の原因であると考えられる。S-FeC1 の相分率 (図 5.7 中段) で桃色にハイライトされた領域 (106-113 ms) では相分率の曲線に変化が現れている。この変化は 106 ms までに生成した γ -Fe(C)と α -Fe(C)が、それぞれ同じ相だが固溶した炭素濃度 (組成) と相の存在

比が異なる状態に変化し (S-FeC1, Stage III)、113 ms でさらに組成が変化した α -Fe(C) と Fe₃C の二相状態 (S-FeC1, Stage IV) に相変態していくことを示している。

炭素鋼 S-FeC2 では γ -Fe(C) のみの相 (S-FeC2, Stage I) から Fe₃C 相が出現しそれらが共存した状態 (S-FeC2, Stage II) への変態が始まるまでに冷却開始から約 15 ms の incubation time が観察された。これは S-Fe のそれ (約 20 ms) とほぼ同じである。これは S-FeC1 と同様に相変態が γ -Fe(C) のみの単相から γ -Fe(C) と Fe₃C の二相への相分離を伴うが、 γ -Fe(C) と Fe₃C の相関の化学ポテンシャルの差が大きいため短い incubation time で相変態が開始できると考えられる。Fe₃C の XAFS スペクトルの形状は α -Fe(C) のそれと非常に類似しているため²⁴、S-FeC2 の線形フィッティング (図 5.7 下段) において試料は γ -Fe(C) と α -Fe(C) のみで構成されていると仮定して解析した。このため S-FeC2 の相分率における $t = 15\text{--}35$ ms で不規則な挙動を示した。この時間帯が相変態 (S-FeC2, Stage II) と仮定すると、約 25 ms で γ -Fe(C) と Fe₃C の二相状態からそれぞれ炭素濃度の異なる γ -Fe(C)、Fe₃C と α -Fe(C) の三相への相変態 (S-FeC2, Stage III) と、約 34 ms でさらなる冷却により固溶した炭素濃度がより低い Fe₃C と α -Fe(C) への相転移 (S-FeC2, Stage IV) が生じると推測できる。これらを考慮すると $t = 15\text{--}35$ ms での挙動は説明できる。

これらの結果は Fe-C 状態図²やその他の既に報告されている MD 計算や XAFS スペクトル^{22, 24} から解釈することができ、相変態開始時の incubation time と反応速度が試料と相変態の種類によって大きく異なることが示唆された。

本章で研究した純鉄および鋼の冷却過程における相変態は、炭素濃度の違いにより変態速度に差はあったものの、反応全体の時間スケールは 100~200 ms であった。これは時間分解実験として必ずしも速い反応ではないが実験室系 X 線源を使った従来の計測法では観測が行われておらず、相変態メカニズム解明のために開発した DXAFS システムで初めて変態挙動が解明された。

炭素鋼の熱処理は様々な温度域におけるマトリックスである鉄の相 (オーステナイト、フェライトなど) に加え、各温度での炭素の固溶限界 (solubility limit) の違いによる炭素の析出とその拡散によってできる新たな相や鉄に炭素が固溶した化学種の生成などが複雑に相関している。そのために、炭素鋼の加工熱処理プロセスに伴う反応メカニズムを明らかにするためには平衡状態図 (図 5.1) だけでなく、炭素鋼の冷却過程における過渡的な状態の理解が重要である。そのために局所構造を見るという本研究で確立した計測アプローチにより、短時間に進行する相変態挙動について新たな知

見、すなわち相変態ダイナミクスの支配因子に関する情報が得られた。純鉄 (S-Fe) の冷却過程では XAFS スペクトル変化は等吸収点を示した。これによりナノスケールでも中間的な状態を経ず fcc→bcc と直接相変態することが確認できた。一方で炭素を含んだ試料ではいずれも等吸収点が動き、何らかの中間体が存在することを示唆した。これは状態図から Fe_3C と考えられたが、鋼中に存在する Fe_3C が XAFS スペクトルに現れるには微量であるうえに、 Fe_3C と純鉄の XAFS スペクトルが比較的類似している²⁴ため直接的に Fe_3C を XAFS で検知することはできなかった。しかし図 5.6(a)および図 5.7 に示す純鉄とは異なる不連続、不規則な変化から Fe_3C の生成過程を半定量的に考察することができた。この解析により、特に多くの炭素を含む S-Fe2

(1.24wt%) では Fe_3C が始めに生成することから Fe_3C 存在下で変態する必要がある、このため S-Fe1 (0.044wt%) よりも遅い変態速度であることが分かった。このことは図 5.6(a)および 5.7 における相変態を示すハイライト部分が S-FeC2 の長いことから明らかである。一般に急冷試料で生成する Fe_3C のサイズは数十 nm 以下のケースも多く、その生成途中ではさらに小さな結晶性の悪い状態が存在し得る。このような状態は過渡的な情報かつ XAFS 測定を行ったが故に測定できたものであり、時間分解測定であっても結晶性が必要な XRD 計測では得られない。

また本研究はマトリックスである鉄に注目して時分割測定を行ったが、鋼には鉄以外にもクロム等の種々の添加元素が多く含まれている。XAFS であればそのような鋼に含まれる特定の添加元素についても局所構造変化を得られるところが強みである。近年では二元素を同時に DXAFS 測定できる技術が開発されており²⁵、その技術を適応すれば鋼の熱処理過程でのマトリックス (鉄) と添加元素 (例えばクロムなど) の構造変化や速度則を同時に議論することができ、さらなる理解に繋がると期待される。

このように XAFS を用いて SRO の時間発展から相変態の様相を明らかにしようとした試みはこれまでになく、本研究による DXAFS を用いた時間分解計測手法は炭素鋼の相変態を動的に観察するための強力な手段であると結論づけることができる。

5.4 本章のまとめ

本章では純鉄と炭素濃度の異なる 2 種類の炭素鋼の冷却過程での相変態プロセスを時間分解 DXAFS を用いて観察することにより、試料中の鉄の SRO の動的な変化から鉄

及び鋼の相変態の様子を明らかにした。試料に含まれる炭素鋼濃度により、相変態が始まるまでの incubation time に大きな違いがあることを見出し、それが相変態で生成される相の種類に依存することで矛盾なく説明することができた。また本章での実験で得られた相変態の時間スケールは、MD 計算によって得られた相変態のそれと大きな乖離がないことが分かった。このことは鋼の温度誘起の相転移研究に我々が開発した DXAFS システムがうまく適合していることの証左であると言えることができる。一方でさらなる詳細な研究のためにはいくつか改善すべき点があり、現在、次のような取組を開始している。

(1) 本研究では自然放冷中の相変態を初めて DXAFS に適応した系であったため、比較的短時間の露光時間を設定した。しかしながら実際には自然放冷での相変態は 1 ms 程度の時間分解能で充分であり、次の実験では適切な露光時間を設定することでスペクトルの S/N 比を改善できると期待される。

(2) 本研究では試料の温度を計測できていない。このため冷却中での TTT 図 (恒温変態曲線: time-temperature-transformation diagram) や CCT 図 (連続冷却変態曲線: continuous cooling transformation diagram) ²⁶ を得ることができず、詳細な相変態に関する解析ができていない。既に我々は試料からの黒体放射を測定することでマイクロ秒オーダーの放射温度計の開発に着手しており、XAFS 測定中における試料の温度変化をリアルタイムに記録できる環境を整え始めている。

(3) 本研究では試料の冷却はレーザー照射を停止することによる自然放冷であり、冷却速度を制御することができていない。これを解決するため液体窒素吹付装置を導入し、試料を迅速に冷却できる環境を構築する。上記 (2) および (3) を組み合わせることにより鋼の相変態の SRO スケールでの原子構造の変化と対応する冷却速度の影響を明らかにすることが可能になる。

このようなさらなる実験環境の整備により、鋼の相変態を SRO スケールで動的に観察し冷却速度と変態、析出などの現象を明らかにしていく。

5.5 本章に関する論文

1. Y. Niwa, K. Takahashi, K. Ichiyanagi and M. Kimura, Time-resolved observation of phase transformation in Fe-C system during cooling via X-ray absorption Spectroscopy, Materials Transactions, **62**(2), 155-160 (2021).

5.6 参考文献

1. W. C. Leslie, Metallurgical and Materials Transactions B, **3** (1), 5 (1972).
2. H. E. Boyer and T. L. Gall, Metals handbook; desk edition. (American Society for Metals, United States, 1985), p.28・2, Figure 1, p.28・3, Figure 3 より抜粋.
3. S. S. Babu, E. D. Specht, S. A. David, E. Karapetrova, P. Zschack, M. Peet and H. Bhadeshia, Metallurgical and Materials Transactions A, **36** (12), 3281 (2005).
4. J. Elmer, T. Palmer, S. Babu, W. Zhang and T. DebRoy, Welding Journal, **83** (9), 244 (2004).
5. J. W. Elmer, T. A. Palmer and E. D. Specht, Metallurgical and Materials Transactions A, **38** (3), 464 (2007).
6. D. Häusermann and P. Barnes, Phase Transitions, **39** (1-4), 99 (1992).
7. H. Terasaki, Y. Komizo, M. Yonemura and T. Osuki, Metallurgical and materials transactions A, **37** (4), 1261 (2006).
8. H. Yasuda, T. Kawarasaki, Y. Tomiyori, Y. Kato and K. Morishita, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, **529**, 012023 (2019).
9. M. Yonemura, T. Osuki, H. Terasaki, Y. Komizo, M. Sato, H. Toyokawa and A. Nozaki, Journal of Applied Physics, **107** (1), 013523 (2010).
10. 西村友宏, 森下浩平, 吉矢真人, 柳楽知也, 安田秀幸, 鉄と鋼, **105** (2), 290 (2019).
11. J. Wong, T. Ressler and J. W. Elmer, Journal of Synchrotron Radiation, **10** (2), 154 (2003).
12. M. Yonemura, H. Nishibata, T. Nishiura, N. Ooura, Y. Yoshimoto, K. Fujiwara, K. Kawano, T. Terai, Y. Inubushi, I. Inoue, K. Tono and M. Yabashi, Scientific Reports, **9** (1), 11241 (2019).
13. N. P. Filippova, V. A. Shabashov and A. Nikolaev, Physics of Metals and Metallography, **90**, 145 (2000).
14. A. L. Nikolaev, V. L. Arbuzov and A. E. Davletshin, Journal of Physics: Condensed Matter, **9** (21), 4385 (1997).
15. T. Mori, M. Nomura, M. Sato, H. Adachi, Y. Uchida, A. Toyoshima, S. Yamamoto, K. Tsuchiya, T. Shioya and H. Kawata, AIP Conference Proceedings, **705**, 255 (2004).
16. Y. Inada, A. Suzuki, Y. Niwa and M. Nomura, AIP Conference Proceedings, **879**, 1230 (2007).
17. G. Salvini, J. Headspith, S. L. Thomas, G. Derbyshire, A. Dent, T. Rayment, J. Evans, R. Farrow, S. Diaz-Moreno and C. Ponchut, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, **551** (1), 27 (2005).
18. J. Headspith, G. Salvini, S. L. Thomas, G. Derbyshire, A. Dent, T. Rayment, J. Evans, R. Farrow, C. Anderson, J. Cliche and B. R. Dobson, Nuclear Instruments and Methods in

Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, **512** (1-2), 239 (2003).

19. G. Iles, A. Dent, G. Derbyshire, R. Farrow, G. Hall, G. Noyes, M. Raymond, G. Salvini, P. Seller, M. Smith and S. Thomas, *Journal of Synchrotron Radiation*, **7** (4), 221 (2000).
20. B. Ravel and M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation*, **12** (4), 537 (2005).
21. M. Newville, B. Ravel, D. Haskel, J. J. Rehr, E. A. Stern and Y. Yacoby, *Physica B: Condensed Matter*, **208–209**, 154 (1995).
22. S. Tateyama, Y. Shibuta and T. Suzuki, *Scripta Materialia*, **59** (9), 971 (2008).
23. S. E. Offerman, N. H. van Dijk, J. Sietsma, S. Grigull, E. M. Lauridsen, L. Margulies, H. F. Poulsen, M. T. Rekveldt and S. van der Zwaag, *Science*, **298** (5595), 1003 (2002).
24. L. Avakyan, A. Manukyan, A. Bogdan, H. Gyulasaryan, J. Coutinho, E. Paramonova, G. Sukharina, V. Srabionyan, E. Sharoyan and L. Bugaev, *Journal of Nanoparticle Research*, **22** (1), 30 (2020).
25. M. Katayama, H. Yamagishi, Y. Yamamoto and Y. Inada, *Analytical Sciences*, **36** (1), 47 (2020).
26. 牧正志, 鉄鋼の組織制御 その原理と方法, (内田老鶴圃, 2015).

第 6 章 本研究のまとめと材料への応用展開

本研究は材料開発において極めて重要でありながら、不可逆反応計測という実験的な困難さのためにその現象が完全に理解されていない(a)金属の変形／破壊の素過程メカニズム、(b)金属の相変態による機能発現メカニズム、に関する知見を与えることを目的として研究に取り組んだ。目的達成のため金属元素の局所構造解析に適した XAFS による計測法に着目し、レーザーの刺激によって不可逆過程を発生させ、それをナノ秒～サブナノ秒の時間分解能で計測する DXAFS システムを開発した。これを用いて銅の衝撃圧縮、銅の衝撃破壊、鋼の温度誘起相転移の動的解析を行った。金属の変形／破壊では、衝撃を加えてから数 ns で弾性変形が最大化し、最密面ですべりの活性化が始まる。その後 200 ns にかけて一軸の弾性変形から多軸変形へと変化し、段階的に塑性変形、転位発生、転位の高密度化、転位のもつれが起こり、300 ns 以上で破壊することがそれぞれ明らかになった。また相変態では、炭素鋼に含まれる炭素量に依存して相変態が始まるまでの incubation time が異なり、炭素鋼では相変態が数ミリ秒から数十ミリ秒ごとに多段階かつ逐次的に起こっていることが明らかになった。本章では、本研究の結果の概略を記し、今後の材料研究への応用展開についてまとめる。

6.1 不可逆過程のための時間分解 DXAFS システムの開発と高度化

ナノ秒もしくはそれより短時間で生じる原子レベルの構造変化（反応）を非破壊かつ時分割で追うためには、放射光のパルス性を用いた計測手法が最も適している。放射光パルスを利用した角度掃引法の pump-probe XAFS 測定ではエネルギー一点ごとに信号を蓄積する必要があるため繰り返し可能な系にしか適用できないが、DXAFS はポリクロメーターと位置敏感検出器を使用することにより波長分散した透過 X 線の 1 パルスを一切の機械的動作なしにシングルショットで計測できる。そのため、繰り返しが不可能な単発現象である不可逆な反応系でも、X 線のパルス幅程度（PF-AR では 100 ps）の時間分解能での計測が可能である。つまり、拡散など物質の移動を伴うナノ秒～サブナノ秒の反応過程を明らかにするためは、放射光パルスを利用した時分割測定が最適であり、分光計測としては DXAFS システムが現状唯一の手法と言っても過言ではない。そこで、放射光と同期したレーザーとを組み合わせた DXAFS システムを構築した。開発したシステムにより、PF-AR の X 線と同期したレーザーによって試料に刺激を与え、その刺激から任意の遅延時間を経た試料の XAFS スペクトルの取得が可能となった。

また測定の高スループット化を目指し、シングルショット DXAFS システムに対応した試料交換ロボットを高エネルギー加速器研究機構機械工学センターと共同開発し導入した。これにより従来の試料交換環境に比べ測定効率が倍以上に向上した。

6.2 銅の衝撃圧縮過程の解明

高強度レーザーによって銅に衝撃波を与え、極短時間で圧縮する過程を DXAFS によって捉えた。レーザー照射後の銅の XANES の変化および XAFS スペクトルを解析することにより得られた構造パラメーターから、衝撃波の導入によって銅の価数等の電子状態や fcc 構造そのものは全ての時間で変わることはなかったが、最近接の Cu-Cu 結合距離がレーザー照射後 4 ns および 200 ns でそれぞれ変化することが分かった。このことからレーザー照射の 4 ns 後に平均で約 2% の体積の圧縮があり、その後 200 ns にかけて緩和されたことが明らかになった。また FEFF による XANES の理論計算から、4 ns 以降では平均構造に変化はないが、{111} 面に沿って $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向にすべりが発生していることが分かった。このことにより、金属の変形においてナノ秒オーダーの極短時間で転位の活動がそのトリガーサイトになることが分かった。最初に活動する転位は最密面ですべる一般的な変形モードに近い条件であることを明らかにした。

6.3 銅の衝撃破壊実験による破壊現象の解明

高強度レーザーを直接銅箔に照射することで強制的に銅を破壊させ、その過程をナノ秒オーダーで時分割 XAFS 測定した。レーザー照射から 117 ns 以降の破壊直前には XAFS 振動は消失するが X 線回折パターンは存在するという極めて珍しい現象が現れた。FEFF などによる各種計算手法や、レーザー照射時に回収した試料の XAFS 測定などから、この状態は高い転位密度で局所的には不均一だが、長距離秩序は保つ”only-short-range disordered state”という特異な状態であることが判明した。これは破壊の起点（トリガーサイト）と考えられ、それが破壊（fragmentation）につながり微粒子化することを見出した。このような解析により、銅の破壊過程は 0~20 ns で fcc 構造の銅が一軸圧縮により一次元に弾性変形し、20~50 ns では三次元の塑性変形が起こり、積層欠陥エネルギーの低い面で局所的かつ不均一に無秩序な状態を経て、50~320 ns で転位密度が高くなり転位のもつれ（tangling）によって”only-short-range disordered state”が発生、その後微粒子化することが明らかになった。以上のことから破壊のトリガーサイトは

50-320 ns で生じる転位のもつれ状態であることが判明した。破壊初期の高い転位密度の状態は電子顕微鏡等の従来法での観察が困難であり、本研究によってはじめてその原子構造を始めた明らかにすることができたと考えている。こうした転位のもつれ状態を制御することにより、高耐久、高強度といった金属材料の機械特性を向上させ、高付加価値の材料開発に繋がると期待される。

6.4 鋼の温度誘起相転移のプロセス解明

純鉄と炭素濃度の異なる 2 種類の炭素鋼の冷却過程での相変態プロセスを時間分解 DXAFS を用いて観察することにより、試料中の鉄の SRO の動的な変化から鉄および鋼の相変態の様子を明らかにした。試料に含まれる炭素鋼濃度により、相変態が始まるまでの incubation time に大きな違いがあることを見出した。徐冷時の fcc から bcc への相変態では純鉄が最も遅く、炭素濃度の異なる鋼では、炭素の含有量が多いほど速いことが明らかになった。ただし純鉄の変化は始状態と終状態で説明ができるひとつの素過程のみで進行することが明らかになった。また炭素鋼では純鉄と異なり S-FeC1 (0.044wt%) では相変態が γ -Fe(C) 単相から γ -Fe(C) と α -Fe(C) の 2 相への相分離と同時に起こっており、S-FeC2 (1.24wt%) では γ -Fe(C) のみの単相から γ -Fe(C) と Fe_3C の二相への相分離を伴うことが明らかになった。またより多くの炭素を含む S-Fe2 (1.24wt%) では Fe_3C が始めに生成した。このため Fe_3C 存在下で変態する必要があることから、S-FeC1 (0.044wt%) よりも遅い変態速度であることが分かった。鉄に含まれる炭素の有無とその濃度に依存し、相変態や析出の順序および時間スケールが大きく異なることから、相変態のトリガーサイトは鉄中に存在する炭素の拡散であることが分かった。このような知見は、炭素のみでなく他の微量添加元素により生じる安定相の変化を活用した組織制御につながり、新たな特性を出現させる金属材料の開発に極めて重要である。

6.5 材料への応用

最後に、本研究で目的とした(a)金属の変形／破壊の素過程メカニズムおよび(b)金属の相変態による機能発現メカニズムの解明の取り組みが、金属材料学にどのように応用・展開可能かについて述べる。

言うまでもなく、金属材料の機械的特性（強度、延性、成形性、加工性、靱性、破壊）は組織で決まる。従って金属材料に、その用途に応じた特性を付与するためには組織を

いかに制御するかが鍵となる。この観点から、これまでの金属材料に関する研究は組織制御の基礎となる状態図、相変態、結晶学などに基づいた金属組織学と、弾性論や転位論に基づいて材料の変形機構、破壊機構を理解する金属強度学に基づいたアプローチが主流であり、どちらも平衡状態もしくは準平衡状態をベースとした静的なアプローチであった。これはすなわち TEM や OM による変態や変形前後での組織や転位の状態観察や、XRD を用いた LRO での結晶性の観察といった取り組みである。即ち、反応前後の観察結果を比較して反応メカニズムを考察する研究アプローチが主体で、変形／破壊や変態が生じる最中に短い時間分解能で動的に原子レベルでその変化の様子を捉えるアプローチは実験的困難さもあるためほとんど無かった。

例えば金属の熱処理の金属学的なアプローチとして既に研究がなされている TEM、OM を用いた急冷による動的観察^{1,2}（冷却により反応を止めているので厳密には動的ではない）や時間分解 XRD では、新たな組織形成や転位の発生、移動に関して、それらの起点（起源）を明らかにすることは困難である。また TEM による転位状態の観察でも、転位は歪み場を拡大しているに過ぎず、個々の原子を見ているわけではないため、転位の動きのみでは組織を形成する本質的な因子を明らかにするには情報が不足していた。本研究で取り組んだ(a)金属の変形／破壊の素過程メカニズムおよび(b)金属の相変態による機能発現メカニズムの解明は、こうした従来の課題を解決するためのアプローチを提供できたと考えている。

本研究は、ナノ秒時間分解 DXAFS 測定によって、金属組織形成や転位の発生およびそれらの時間発展といった不可逆反応進行中の金属の構造変化を原子レベル（SRO）で直接観察することにより、これらの時間的起源と発展のプロセスを明らかにした。これらの結果は原子レベルでの局所構造解析が可能で、かつナノ～サブナノ秒の時間分解実験ができる DXAFS システムを用いて金属の変形／破壊と相変態が進行している最中における SRO の時間変化をサブミリ～ナノ秒で観察しなければ得られない結果である。このように拡散を伴うような不可逆な現象、特に金属材料の不可逆反応を明らかにするためには、その反応の時間的な起源と発展を知るために組織形成や転位の動きに関わる原子の動き＝構造変化を直接観察する、すなわち SRO の時間変化をシングルショット的な計測によりナノ秒オーダーの時間分解能で観察することが極めて重要であることを明らかにした。

本研究は時空間的にマルチスケールな材料研究に関する取り組みのうち、時間軸に焦点を当てた研究であり、鍵となる素反応での構造変化を時分割計測した。その結果、転

位の動きや構造相転移という原子の拡散が反応の鍵となる現象であることが明らかになった。一方で多くの系において、変化（反応）のきっかけとなる素反応は電子的な反応、相互作用であり、それはおそらくサブピコ秒、フェムト秒もしくはそれ以下の変化であると予想される。このため、例えば XFEL を用いて、フェムト秒の時間スケールで破壊や相変態の素反応を捉えることは重要な取り組みと言えるであろう。しかしながら、材料の特性を決定づける鍵となる「拡散を伴う過程」を明らかにすることは、金属材料の機能向上や劣化の防止を能動的に制御する上でより重要かつ本質的な情報となる。その意味で決して超高速ではないがナノ秒からサブナノ秒で進行する物質移動を伴う現象を時間の関数で解釈することは極めて重要である。

上述のとおり本研究では、「いつ・どこで」という問いに対しての「いつ」という観点から研究に取り組んだが、「どこで」という場所の情報が欠落した空間的には平均的な情報である。第1章で述べたように、機能発現や破壊の起点となる「場所」の情報も重要であり、今後は本研究にいわゆるイメージングの手法を組み合わせた研究へと展開していきたい。最大の目標は時間分解イメージング手法を用いた時空間の同時 XAFS 計測である。近年、Katayama らによって開発された放射光施設と二次元検出器を用いた投影型のイメージング XAFS 法では、非集光の大きな X 線を用いることにより通常の XAFS 計測技術を用いて視野約 5 mm(H)×4 mm (V)で空間分解能約 10 μm の XAFS スペクトルが試料をスキャンすることなく数分～数十分で得ることができる³。PF-AR NW2A でもこのシステムを導入しており、角度掃引型のイメージング XAFS 測定が可能である。近い目標としては、XAFS 計測中に二結晶分光器を止めることなく連続掃引することによる Quick イメージング XAFS 手法を開発したい。これが実現すれば秒オーダーの時間情報と約 10 μm 空間情報を持った XAFS スペクトルの取得が可能となり、例えば鉄鋼材料の冷却過程などにおける大きな析出がいつ、どこで生成し、どのように成長するかを時空間から明らかにすることが可能になる。ミリ秒以下の速い時間かつナノメートルオーダーの小さな空間分解能で二次元もしくは三次元の XAFS を得るには多くの技術的な課題があり、早期の実現は困難であるが、実現に向けて常にアイデアを思考していきたい。イメージング手法では数十ナノメートルの空間分解能で三次元画像が得られる X 線顕微鏡が近年世界中に整いつつあり、我々のグループでも最小で 50 nm の三次元再構成画像が得られる放射光 X 線顕微鏡⁴を NW2A に整備した⁵⁻⁷。この装置は放射光を X 線の供給源とすることから X 線エネルギーに依存した三次元画像が取得可能である。つまり 50 nm の空間分解能で三次元の化学状態を明らかにできる。また

PF の BL-15A では $20\ \mu\text{mH} \times 20\ \mu\text{mV}$ の X 線を用いた走査型の二次元 XAFS マッピングの測定も可能であり⁵、マイクロメートルから数十ナノメートルまでのマルチスケールでの空間計測が可能な環境が整えられている。金属材料の機能発現や破壊の系を対象とし、このようなイメージング手法を用いて状態変化の始点と過渡的な情報は得られないが、終状態もしくは始状態の空間情報を得ることにより、「どこで」を明らかにできると期待される。このように空間分解の手法と、本研究で行った時間分解の手法で得られた結果を相補的に使用することにより、材料の機能発現や破壊が「いつ」「どこで」発生し、どのように進行するかを解明することが可能となる。本研究の取り組みがその一部分を担えれば幸いである。

6.6 参考文献

1. L. Lan, C. Qiu, D. Zhao, X. Gao and L. Du, Materials Science and Engineering A, **529**, 192-200 (2011).
2. K. H. Lo, C. H. Shek and J. K. L. Lai, Materials Science and Engineering R, **65** (4), 39-104 (2009).
3. M. Katayama, K. Sumiwaka, K. Hayashi, K. Ozutsumi, T. Ohta and Y. Inada, Journal of Synchrotron Radiation **19** (5), 717-721 (2012).
4. Q. Yuan, K. Zhang, Y. Hong, W. Huang, K. Gao, Z. Wang, P. Zhu, J. Gelb, A. Tkachuk, B. Hornberger, M. Feser, W. Yun and Z. Wu, Journal of Synchrotron Radiation, **19** (6), 1021-1028 (2012).
5. Y. Niwa, Y. Takeichi, T. Watanabe and M. Kimura, AIP Conference Proceedings **2054** (1), 050003 (2019).
6. Y. Takeichi, T. Watanabe, Y. Niwa, S. Kitaoka and M. Kimura, Microscopy and Microanalysis **24** (S2), 484-485 (2018).
7. M. Kimura, Y. Takeichi, T. Watanabe, Y. Niwa and K. i. Kimijima, The Chemical Record **19** (7), 1462-1468 (2019).

論文リスト

本論文に直接関係する論文リスト

第2章

1. Y. Inada, A. Suzuki, Y. Niwa and M. Nomura, Time-resolved Dispersive XAFS Instrument at NW2A Beamline of PF-AR, AIP Conference Proceedings **879**, 1230-1233 (2007).
2. M. Hiraki, Y. Niwa, K. Takahashi, M. Yamanaka and M. Kimura, Sample exchange robot under an oxygen-free atmosphere for DXAFS experiments, AIP Conference Proceedings **2054** (1), 060073 (2019).

第3章

3. Y. Niwa, T. Sato, K. Ichiyanagi, K. Takahashi and M. Kimura, Time-resolved observation of structural change of copper induced by laser shock using synchrotron radiation with dispersive XAFS, High Pressure Research, **36**(3), 471-478 (2016).

第5章

4. Y. Niwa, K. Takahashi, K. Ichiyanagi and M. Kimura, Time-resolved observation of phase transformation in Fe-C system during cooling via X-ray absorption Spectroscopy, Materials Transactions, **62**(2), 155-160 (2021).

その他の論文リスト

1. M. Zhang, T. Fujimori, K. Shiota, A. Buekens, K. Mukai, Y. Niwa, X. Li and M. Takaoka, Thermochemical formation of dioxins promoted by chromium chloride: In situ Cr^{+} and Cl^{-} XAFS analysis, *J. Hazard. Mater.*, **388**, 122064 (2020).
2. T. Watanabe, Y. Takeichi, Y. Niwa, M. Hojo and M. Kimura, Nanoscale in situ observations of crack initiation and propagation in carbon fiber/epoxy composites using synchrotron radiation X-ray computed tomography, *Compos. Sci. Technol.*, **197**, 108244 (2020).
3. A. Koide, Y. Uemura, D. Kido, Y. Wakisaka, S. Takakusagi, B. Ohtani, Y. Niwa, S. Nozawa, K. Ichiyanagi, R. Fukaya, S. Adachi, T. Katayama, T. Togashi, S. Owada, M. Yabashi, Y. Yamamoto, M. Katayama, K. Hatada, T. Yokoyama and K. Asakura, Photoinduced anisotropic distortion as the electron trapping site of tungsten trioxide by ultrafast W L1-edge X-ray absorption spectroscopy with full potential multiple scattering calculations, *PCCP*, **22** (5), 2615 (2020).
4. K. Kishida, M. Kitano, M. Sasase, P. V. Sushko, H. Abe, Y. Niwa, K. Ogasawara, T. Yokoyama and H. Hosono, Air-Stable Calcium Cyanamide-Supported Ruthenium Catalyst for Ammonia Synthesis and Decomposition, *ACS Applied Energy Materials*, **3** (7), 6573 (2020).
5. K. Kimijima, T. Watanabe, Y. Takeichi, Y. Niwa and M. Kimura, Development of in situ cell for simultaneous XAFS/XRD measurements at high temperatures, *Radiat. Phys. Chem.*, **175**, 108153 (2020).
6. A. S. M. Ismail, Y. Uemura, S. H. Park, S. Kwon, M. Kim, H. Elnaggar, F. Frati, Y. Niwa, H. Wadati, Y. Hirata, Y. Zhang, K. Yamagami, S. Yamamoto, I. Matsuda, U. Halisdemir, G. Koster, B. M. Weckhuysen and F. M. F. de Groot, Direct observation of the electronic states of photoexcited hematite with ultrafast 2p3d X-ray absorption spectroscopy and resonant inelastic X-ray scattering, *PCCP*, **22** (5), 2685 (2020).
7. K. Fujiwara, M. Kitamura, D. Shiga, Y. Niwa, K. Horiba, T. Nojima, H. Ohta, H. Kumigashira and A. Tsukazaki, Insulator-to-Metal Transition of Cr_2O_3 Thin Films via Isovalent Ru^{3+} Substitution, *Chem. Mater.*, **32** (12), 5272 (2020).
8. T. N. Ye, Y. Lu, Z. Xiao, J. Li, T. Nakao, H. Abe, Y. Niwa, M. Kitano, T. Tada and H. Hosono, Palladium-bearing intermetallic electride as an efficient and stable catalyst for

- Suzuki cross-coupling reactions, *Nature Communications*, **10** (1), 5653 (2019).
9. Y. Niwa, Y. Takeichi, T. Watanabe and M. Kimura, Development of spectromicroscopes for multiscale observation of heterogeneity in materials at photon factory, IMSS, KEK, AIP Conference Proceedings, **2054** (1), 050003 (2019).
 10. M. Kitano, J. Kujirai, K. Ogasawara, S. Matsuishi, T. Tada, H. Abe, Y. Niwa and H. Hosono, Low-Temperature Synthesis of Perovskite Oxynitride-Hydrides as Ammonia Synthesis Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **141** (51), 20344 (2019).
 11. M. Kimura, Y. Takeichi, T. Watanabe, Y. Niwa and K. Kimijima, Finding Degradation Trigger Sites of Structural Materials for Airplanes Using X-Ray Microscopy, *The Chemical Record*, **19** (7), 1462 (2019).
 12. Y. Inoue, M. Kitano, M. Tokunari, T. Taniguchi, K. Ooya, H. Abe, Y. Niwa, M. Sasase, M. Hara and H. Hosono, Direct Activation of Cobalt Catalyst by $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Electride for Ammonia Synthesis, *ACS Catalysis*, **9** (3), 1670 (2019).
 13. M. Hiraki, Y. Niwa, K. Takahashi, M. Yamanaka and M. Kimura, Sample exchange robot under an oxygen-free atmosphere for DXAFS experiments, AIP Conference Proceedings, **2054** (1), 060073 (2019).
 14. H. Abe, Y. Niwa, Y. Takeichi and M. Kimura, In situ TREXS Observation of Surface Reduction Reaction of NiO Film with ~ 2 nm Surface Sensitivity, *The Chemical Record*, **19** (7), 1457 (2019).
 15. H. Abe, Y. Niwa and M. Kimura, Development of multi-modal surface research equipment by combining TREXS with IRRAS, AIP Conference Proceedings, **2054** (1), 040016 (2019).
 16. S. Yamashita, Y. Yamamoto, H. Kawabata, Y. Niwa, M. Katayama and Y. Inada, Dynamic chemical state conversion of nickel species supported on silica under CO–NO reaction conditions, *Catal. Today*, **303**, 33 (2018).
 17. Y. Yamamoto, A. Suzuki, N. Tsutsumi, M. Katagiri, S. Yamashita, Y. Niwa, M. Katayama and Y. Inada, In situ X-ray absorption fine structure analysis of redox reactions of nickel species with variable particle sizes supported on silica, *J. Solid State Chem.*, **258** (Supplement C), 264 (2018).
 18. T. Watanabe, Y. Takeichi, Y. Niwa and M. Kimura, In situ XRM Observation of Cracking in CFRP during Nanomechanical Testing, *Microsc. Microanal.*, **24** (S2), 432 (2018).

19. T. Watanabe, Y. Takeichi, Y. Niwa and M. Kimura, Nano mechanical testing for in situ X-CT observation of CFRP, 33rd Technical Conference of the American Society for Composites 2018, **3**, 1738 (2018).
20. Y. Tsuji, K. Ogasawara, M. Kitano, K. Kishida, H. Abe, Y. Niwa, T. Yokoyama, M. Hara and H. Hosono, Control of nitrogen activation ability by Co-Mo bimetallic nanoparticle catalysts prepared via sodium naphthalenide-reduction, *J. Catal.*, **364**, 31 (2018).
21. Y. Takeichi, T. Watanabe, Y. Niwa, S. Kitaoka and M. Kimura, 3D Spectromicroscopic Observation of Yb-Silicate Ceramics Using XAFS-CT, *Microsc. Microanal.*, **24** (S2), 484 (2018).
22. T. Ogawa, Y. Kobayashi, H. Mizoguchi, M. Kitano, H. Abe, T. Tada, Y. Toda, Y. Niwa and H. Hosono, High Electron Density on Ru in Intermetallic YRu₂ : The Application to Catalyst for Ammonia Synthesis, *The Journal of Physical Chemistry C*, **122**, 10468 (2018).
23. K. Kishida, M. Kitano, Y. Inoue, M. Sasase, T. Nakao, T. Tada, H. Abe, Y. Niwa, T. Yokoyama, M. Hara and H. Hosono, Large Oblate hemispheroidal Ruthenium Particles Supported on Calcium Amide as Efficient Catalysts for Ammonia Decomposition, *Chemistry - A European Journal*, **24**, 7976 (2018).
24. M. Kimura, Y. Takeichi, Y. Niwa and T. Watanabe, In situ X-CT observation of crack initiation and propagation in CFRP with X-ray microscopy, 33rd Technical Conference of the American Society for Composites 2018, **3**, 1744 (2018).
25. Y. Gong, J. Wu, M. Kitano, J. Wang, T.N. Ye, J. Li, Y. Kobayashi, K. Kishida, H. Abe, Y. Niwa, H. Yang, T. Tada and H. Hosono, Ternary intermetallic LaCoSi as a catalyst for N₂ activation, *Nature Catalysis*, **1**, 178 (2018).
26. D. Wakabayashi, N. Funamori, T. Kikegawa, K. Watanabe, S. Kohara, H. Nitani, Y. Niwa, Y. Takeichi, H. Abe and M. Kimura, Nature of the transformation in liquid iodine at 4 GPa, *Physical Review B*, **96** (2), 024105 (2017).
27. Y. Uemura, D. Kido, A. Koide, Y. Wakisaka, Y. Niwa, S. Nozawa, K. Ichiiyanagi, R. Fukaya, S. Adachi, T. Katayama, T. Togashi, S. Owada, M. Yabashi, K. Hatada, A. Iwase, A. Kudo, S. Takakusagi, T. Yokoyama and K. Asakura, Capturing local structure modulations of photoexcited BiVO₄ by ultrafast transient XAFS, *Chem. Commun.*, **53** (53), 7314 (2017).
28. H. Ohtsu, T. D. Bennett, T. Kojima, D. A. Keen, Y. Niwa and M. Kawano, Amorphous-

- amorphous transition in a porous coordination polymer, *Chem. Commun.*, **53** (52), 7060 (2017).
29. K. Kimijima, Y. Niwa and M. Kimura, In Situ XAFS Observation of Chemical Species Near Solid/Liquid Interface in a Model Reaction of Pitting Process, *ECS Transactions*, **77** (11), 831 (2017).
 30. N. Higashi, S. Asaoka, K. Furukawa, K. Haga, K. Harada, T. Higo, T. Honda, H. Honma, N. Iida, H. Iwase, K. Kakihara, T. Kamitani, M. Kikuchi, Y. Kishimoto, Y. Kobayashi, K. Kodama, K. Kudo, T. Kume, K. Mikawa, T. Mimashi, F. Miyahara, H. Miyauchi, S. Nagahashi, H. Nakamura, N. Nakamura, T. Natsui, K. Nigorikawa, Y. Niwa, T. Nogami, T. Obina, Y. Ogawa, M. Ono, T. Ozaki, H. Sagehashi, T. Sanami, M. Sato, M. Satoh, T. Suwada, M. Tadano, T. Tahara, R. Takai, H. Takaki, S. Takasaki, M. Tanaka, Y. Tanimoto, M. Tawada, N. Toge, T. Uchiyama, A. Ueda, Y. Yamada, M. Yamamoto and M. Yoshida, Construction and commissioning of direct beam transport line for PF-AR, *Journal of Physics: Conference Series*, **874**, 012024 (2017).
 31. H. Abe, Y. Niwa, M. Kitano, Y. Inoue, T. Yokoyama, M. Hara and H. Hosono, Oxidation Number Estimation of Ca in Ca-N Compounds from Ca K-edge XANES Spectra, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90** (8), 963 (2017).
 32. H. Abe, Y. Niwa, M. Kitano, Y. Inoue, M. Sasase, T. Nakao, T. Tada, T. Yokoyama, M. Hara and H. Hosono, Anchoring Bond Between Ru and N Atoms of Ru/Ca₂ NH Catalyst: Crucial for the High Ammonia Synthesis Activity, *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 20900 (2017).
 33. T. Wada, N. Murata, H. Uehara, T. Suzuki, H. Nitani, Y. Niwa, M. Uo and K. Asakura, Degradation mechanism of a high-performance real micro gas sensor, as determined by spatially resolved XAFS, *PCCP*, **18** (10), 7374 (2016).
 34. Y. Uemura, D. Kido, Y. Wakisaka, H. Uehara, T. Ohba, Y. Niwa, S. Nozawa, T. Sato, K. Ichianagi, R. Fukaya, S. Adachi, T. Katayama, T. Togashi, S. Owada, K. Ogawa, M. Yabashi, K. Hatada, S. Takakusagi, T. Yokoyama, B. Ohtani and K. Asakura, Dynamics of Photoelectrons and Structural Changes of Tungsten Trioxide Observed by Femtosecond Transient XAFS, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55** (4), 1364 (2016).
 35. Y. Niwa, T. Sato, K. Ichianagi, K. Takahashi and M. Kimura, Time-resolved observation of structural change of copper induced by laser shock using synchrotron radiation with

- dispersive XAFS, High Pressure Research, **36** (3), 471 (2016).
36. M. Kimura, R. Murao, N. Ohta, K. Noami, Y. Uemura, Y. Niwa, K. Kimijima, Y. Takeichi and H. Nitani, In situ observation of reduction kinetics and 2D mapping of chemical state for heterogeneous reduction in iron-ore sinters, Journal of Physics: Conference Series, **712** (1), 012077 (2016).
 37. Y. Inoue, M. Kitano, K. Kishida, H. Abe, Y. Niwa, M. Sasase, Y. Fujita, H. Ishikawa, T. Yokoyama, M. Hara and H. Hosono, Efficient and Stable Ammonia Synthesis by Self-Organized Flat Ru Nanoparticles on Calcium Amide, ACS Catalysis, **6** (11), 7577 (2016).
 38. N. Igarashi, H. Nitani, Y. Takeichi, Y. Niwa, H. Abe, M. Kimura, T. Mori, Y. Nagatani, T. Kosuge, A. Kamijo, A. Koyama, H. Ohta and N. Shimizu, Newly designed double surface bimorph mirror for BL-15A of the photon factory, AIP Conference Proceedings, **1741** (1), 040021 (2016).
 39. H. Abe, Y. Niwa, M. Kimura, Y. Murakami, T. Yokoyama and H. Hosono, Gritty Surface Sample Holder Invented To Obtain Correct X-ray Absorption Fine Structure Spectra for Concentrated Materials by Fluorescence Yield, Anal. Chem., **88** (7), 3455 (2016).
 40. H. Abe, Y. Niwa, M. Kitano, Y. Inoue, Y. Murakami, T. Yokoyama, M. Hara and H. Hosono, High Oxidation Tolerance of Ru Nanoparticles on $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Electride, The Journal of Physical Chemistry C, **120** (16), 8711 (2016).
 41. H. Abe, T. Nakayama, Y. Niwa, H. Nitani, H. Kondoh and M. Nomura, Observation of surface reduction process of NiO to Ni by surface sensitive total reflection x-ray spectroscopy using Kramers-Kronig relations, The Japanese Journal of Applied Physics, **55**, 062401 (2016).
 42. T. Wada, N. Murata, T. Suzuki, H. Uehara, H. Nitani, Y. Niwa, M. Uo and K. Asakura, Improvement of a Real Gas-Sensor for the Origin of Methane Selectivity Degradation by μ -XAFS Investigation, Nano-Micro Lett., **7** (3), 255 (2015).
 43. M. J. Sharif, M. Kitano, Y. Inoue, Y. Niwa, H. Abe, T. Yokoyama, M. Hara and H. Hosono, Electron donation enhanced CO oxidation over Ru-loaded $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ electride catalyst, Journal of Physical Chemistry C, **119** (21), 11725 (2015).
 44. N. Murata, M. Kobayashi, Y. Okada, T. Suzuki, H. Nitani, Y. Niwa, H. Abe, T. Wada, S. Mukai, H. Uehara, H. Ariga, S. Takakusagi and K. Asakura, A high-temperature in situ cell with a large solid angle for fluorescence X-ray absorption fine structure measurement, Rev.

- Sci. Instrum., **86** (3), 034102 (2015).
45. Y. Uemura, H. Uehara, Y. Niwa, S. Nozawa, T. Sato, S. Adachi, B. Ohtani, S. Takakusagi and K. Asakura, In situ picosecond XAFS study of an excited state of tungsten oxide, Chem. Lett., **43** (7), 977 (2014).
 46. H. Uehara, Y. Uemura, T. Ogawa, K. Kono, R. Ueno, Y. Niwa, H. Nitani, H. Abe, S. Takakusagi, M. Nomura, Y. Iwasawa and K. Asakura, In situ back-side illumination fluorescence XAFS (BI-FXAFS) studies on platinum nanoparticles deposited on a HOPG surface as a model fuel cell: A new approach to the Pt-HOPG electrode/electrolyte interface, PCCP, **16** (27), 13748 (2014).
 47. Y. Ohkubo, T. Nakagawa, S. Seino, J. Kugai, T. A. Yamamoto, H. Nitani and Y. Niwa, X-ray-induced reduction of Au ions in an aqueous solution in the presence of support materials and in situ time-resolved XANES measurements, Journal of Synchrotron Radiation, **21** (5), 1148 (2014).
 48. H. Abe, Y. Niwa, H. Nitani and M. Nomura, Development of surface sensitive DXAFS measurement method by applying Kramers-Kronig relations to total reflection spectra, Journal of Physics: Conference Series, **502** (1), 012035 (2014).
 49. M. Kimura, Y. Niwa, K. Uemura, T. Nagai, Y. Inada and M. Nomura, In Situ and Simultaneous Observation of Palladium Redox and Oxygen Storage/Release in Pd/Sr-Fe-O Perovskite Catalysts Using Dispersive XAFS, Mater. Trans., JIM, **54**, 246 (2013).
 50. M. Katayama, Y. Niwa, K. Doi, S. Yamashita and Y. Inada, Kinetic study of reduction reaction for supported PdO species by means of dispersive XAFS method, Journal of Physics: Conference Series, **430** (1), 012053 (2013).
 51. N. Igarashi, N. Shimizu, A. Koyama, T. Mori, H. Ohta, Y. Niwa, H. Nitani, H. Abe, M. Nomura, T. Shioya, K. Tsuchiya and K. Ito, New high-brilliance beamline BL-15A of the Photon Factory, Journal of Physics: Conference Series, **425** (7), 072016 (2013).
 52. Y. Uemura, Y. Inada, Y. Niwa, M. Kimura, K. K. Bando, A. Yagishita, Y. Iwasawa and M. Nomura, Formation and oxidation mechanisms of Pd-Zn nanoparticles on a ZnO supported Pd catalyst studied by in situ time-resolved QXAFS and DXAFS, PCCP, **14** (7), 2152 (2012).
 53. J. Long Her, Y. H. Matsuda, M. Nakano, Y. Niwa and Y. Inada, Magnetic field-induced spin-crossover transition in $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{taa})]$ studied by x-ray absorption spectroscopy, J. Appl.

- Phys., **111** (5), 053921 (2012).
54. T. Yao, Z. Sun, Y. Li, Z. Pan, H. Wei, Y. Xie, M. Nomura, Y. Niwa, W. Yan, Z. Wu, Y. Jiang, Q. Liu and S. Wei, Insights into initial kinetic nucleation of gold nanocrystals, J. Am. Chem. Soc., **132** (22), 7696 (2010).
 55. T. Matsushita, E. Arakawa, T. Harada, T. Hatano, Y. Higashi, Y. F. Yano, Y. Niwa, Y. Inada, S. Nagano and T. Seki, Time-resolved X-ray reflectometry in the multiwavelength dispersive geometry, AIP Conference Proceedings, **1234**, 927 (2010).
 56. T. Kashiwabara, Y. Takahashi, T. Uruga, H. Tanida, Y. Terada, Y. Niwa and M. Nomura, Speciation of Tungsten in Natural Ferromanganese Oxides Using Wavelength Dispersive XAFS, Chem. Lett., **39**, 870 (2010).
 57. S. E. Bellú, L. Sala, J. González, S. García, M. Frascaroli, P. Blanes, J. García, J. S. Peregrin, A. Atria, J. Ferrón, M. Harada, C. Cong and Y. Niwa, Thermodynamic and dynamic of chromium biosorption by pectic and lognocellulocic biowastes, Journal of Water Resource and Protection, **2**, 888 (2010).
 58. Z. W. Ouyang, Y. H. Matsuda, H. Nojiri, Y. Inada, Y. Niwa and T. Arima, Insulator-Metal Phase Transition of $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ Studied by X-ray Absorption Spectroscopy in Pulsed Magnetic Fields, Journal of Physics : Condensed Matter, **21**, 016006 (2009).
 59. T. Matsushita, E. Arakawa, Y. Niwa, Y. Inada, T. Hatano, T. Harada, Y. Higashi, K. Hirano, K. Sakurai, M. Ishii and M. Nomura, A Simultaneous Multiwavelength Dispersive X-ray Reflectometer for Time-Resolved Reflectometry, The European Physical Journal Special Topics, **167**, 113 (2009).
 60. M. Kimura, K. Uemura, T. Nagai, Y. Niwa, Y. Inada and M. Nomura, In situ observation of RedOx reactions of Pd/Sr-Fe-O catalysts for automotive emission, Journal of Physics: Conference Series, **190**, 012163 (2009).
 61. T. Matsushita, Y. Niwa, Y. Inada and M. Nomura, High-Speed X-ray Reflectometry in Multiwavelength-Dispersive Mode, Appl. Phys. Lett., **92**, 024103 (2008).
 62. T. Matsushita, Y. Inada, Y. Niwa, M. Ishii, K. Sakurai and M. Nomura, Curved Crystal X-ray Optics for a New Type of High Speed, Mutiwavelength Dispersive X-ray Reflectometer, Journal of Physics: Conference Series, **83**, 012021 (2007).
 63. Y. Inada, A. Suzuki, Y. Niwa and M. Nomura, Time-Resolved Dispersive XAFS Instrument at NW2A Beamline of PF-AR, AIP Conference Proceedings, **879**, 1230 (2007).

64. H. Ohtaki, Y. Niwa, K. Ozutsumi, M. Probst, B. Mroz, F. R. Perez, J. Alvarez and Silvia Bolado, Anomaly of the Basicity of Water in Mixed Solvents, *J. Mol. Liq.*, **129**, 49 (2006).
65. Y. Inada, Y. Niwa, K. Iwata, S. Funahashi, H. Ohtaki and M. Nomura, Solvation structure of metal ions in nitrogen-donating solvents, *J. Mol. Liq.*, **129**, 18 (2006).

謝辞

本研究を進めるにあたり、XAFS、DXAFS の測定技術、装置開発および様々な in situ XAFS 実験や解析など研究全般に関する御指導、御助言と、本博士論文の審査をして頂いた立命館大学の稲田康宏教授に深く感謝致します。実験に必要な電子回路、ソフトウェアを製作して頂いた高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の仁谷浩明助教に感謝致します。レーザーを使った実験技術に関して多くの御助言を頂き、実験にもご参加頂いた European XFEL の佐藤篤志博士に深く感謝致します。XAFS および XRD の理論計算全般についてご協力頂き、実験にもご参加頂いた高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の高橋慧博士（現所属:計量計画研究所）に深く感謝致します。レーザーを使った高圧発生技術や高圧力科学に関する御助言と NW14A での時間分解 XRD 測定にご協力頂いた高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の一柳光平博士に深く感謝致します。試料交換ロボットと関連のソフトウェア開発およびその後の改良にご協力頂いた、高エネルギー加速器研究機構共通基盤研究施設機械工学センターの平木雅彦教授に深く感謝致します。時間分解計測技術に関する貴重な御助言と、本博士論文の主査をお引き受け頂いた高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の足立伸一教授に感謝致します。時間分解計測技術に関する貴重な御助言を頂いた高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の野澤俊介准教授に感謝致します。本博士論文の審査をして頂いた北海道大学触媒科学研究所の朝倉清高教授、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の熊井玲二教授、村上洋一教授に感謝致します。研究全般に関して日頃より御助言を頂いた高エネルギー加速器研究機構の野村昌治名誉教授、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の阿部仁准教授、君島堅一特別准教授、武市泰男助教に感謝致します。あいちシンクロトロン光センターでの XAFS 測定でサポート頂いた名古屋大学シンクロトロン光研究センターの田淵雅夫教授、朝倉博行特任助教（現所属：京都大学 特定講師）に感謝致します。

本研究で実施した放射光実験はフォトンファクトリーの優先課題 2013PF-22、一般共同利用実験課題 2014G067、2015S2-002、2015S2-006、2016S2-001、2019S2-002、あいちシンクロトロン光センターの 201405092 で行われました。

本研究の一部は SIP 国プロ（戦略的イノベーション創造プログラム:Cross-ministerial Strategic Innovation Promotion Program）「革新的構造材料（KEK 代表：木村正雄教授）」、科研費基盤研究(A)19H00834「X 線顕微鏡と応用数学の融合による航空機用複合材料の

トリガーサイト特定（研究代表者：木村正雄教授）」の援助のもとで進められました。

試料交換ロボットの開発は高エネルギー加速器研究機構共通基盤研究施設機械工学センターのエンジニアリング支援制度を利用して行われました。

最後に新日本製鉄株式会社（現 日本製鉄株式会社）時代には共同研究者として、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所では実質的な担当教授として研究全般にわたって多大なご指導、御助言、サポートを頂きました高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の木村正雄教授に心より感謝致します。