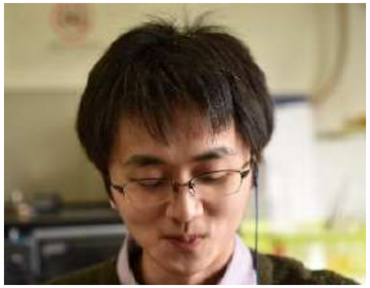
2023/02/24

X線吸収分光を活用した材料科学
-元素選択的計測による構造形成メカニズムの解明-

International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart Tohoku University

東北大学　国際放射光イノベーション・スマート研究センター
階層的計測スマートラボ
二宮 翔



・2016年3月　北九州高専専攻科 物質科学工学専攻 卒業

第一原理計算によるSr_2FeNbO_6に関する固体電子構造解析に関する研究

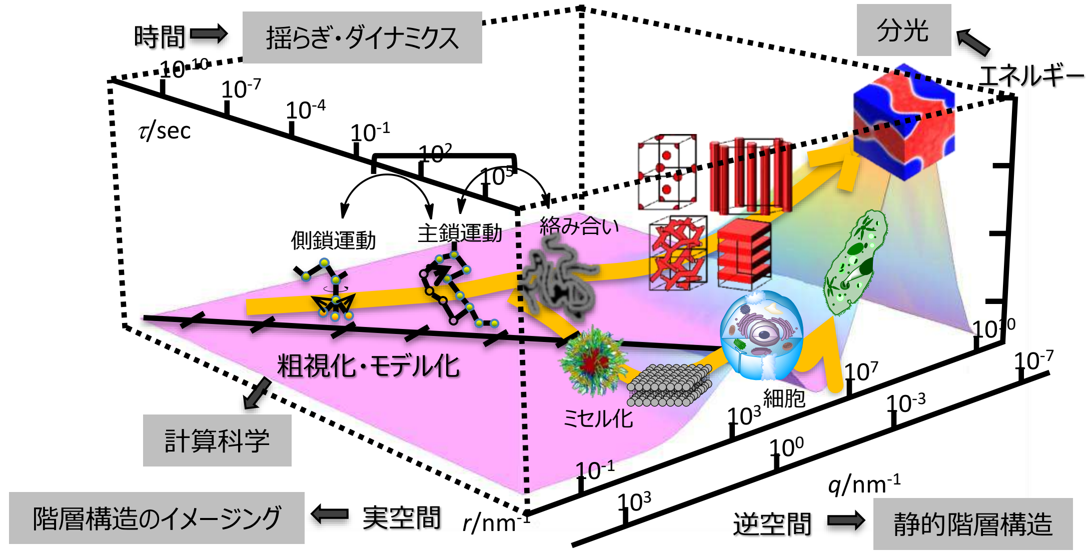
・2016年4月　九大総理工 物質理工学専攻 修士課程 入学
・2018年3月　九大総理工 物質理工学専攻 修士課程 修了
・2021年3月　九大総理工 物質理工学専攻 博士課程 入学
・2021年3月　九大総理工 物質理工学専攻 博士課程 修了

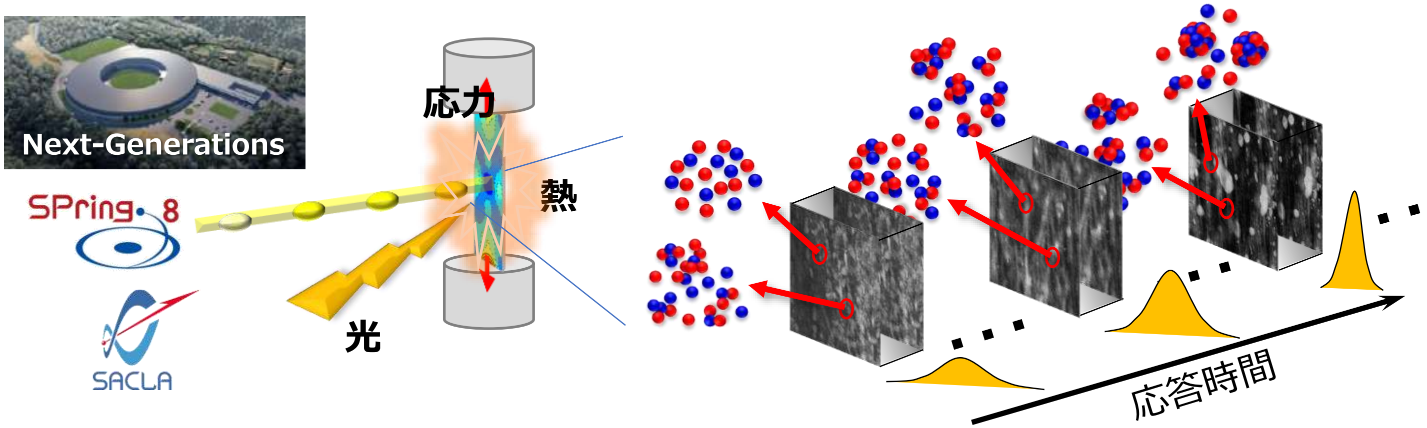
放射光X線分光法とスペクトルシミュレーションによる
金属中ナノクラスタの構造と形成機構に関する研究

・2021年4月 東北大学 国際放射光イノベーション・スマート研究センター 学術研究員
・2021年5月 東北大学 国際放射光イノベーション・スマート研究センター 助教
現在に至る

西堀研究室の取り組み：放射光を活用した材料科学

キーワード：ハイブリッドナノ材料、機能性材料、放射光、階層構造、ダイナミクス、メカニズム





熱、光、応力など外場下における原子の化学状態をマルチスケールで可視化し

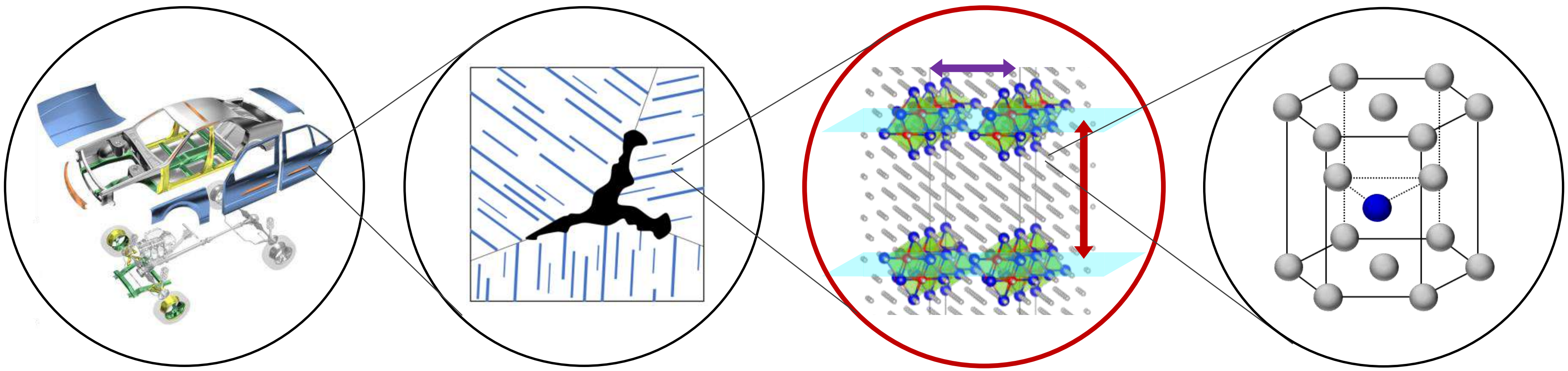
材料の合成・機能（特性）発現機構を明らかにする

TOHOKU UNIVERSITY

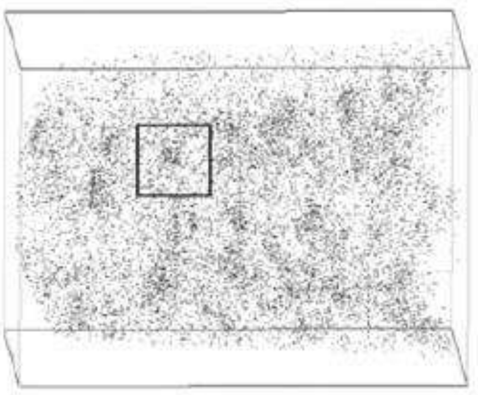
金属クラスタの形成メカニズムにX線吸収分光で挑む

SRIS International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart Tohoku University

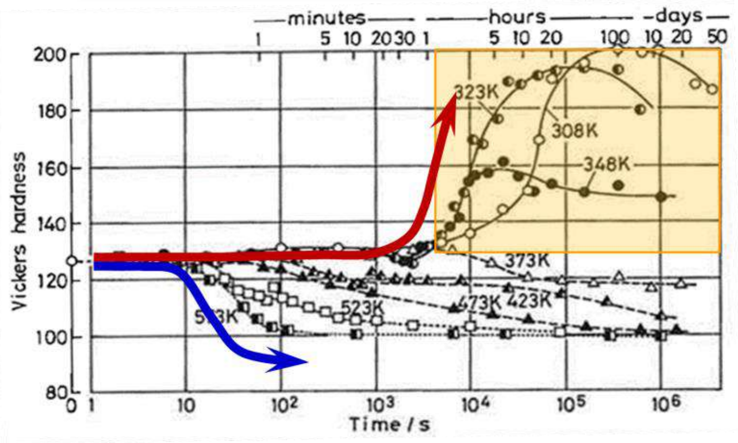
金属材料　組織　析出物・クラスタ　結晶構造・原子



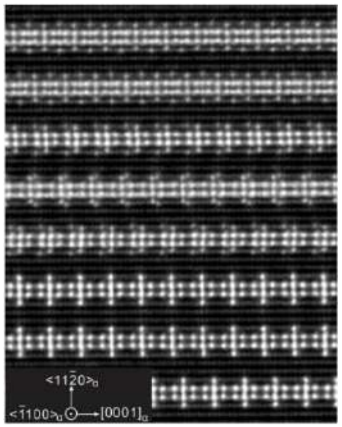
鉄鋼材料中の炭素クラスタ



クラスタによる硬化



マグネシウム合金中のクラスタ

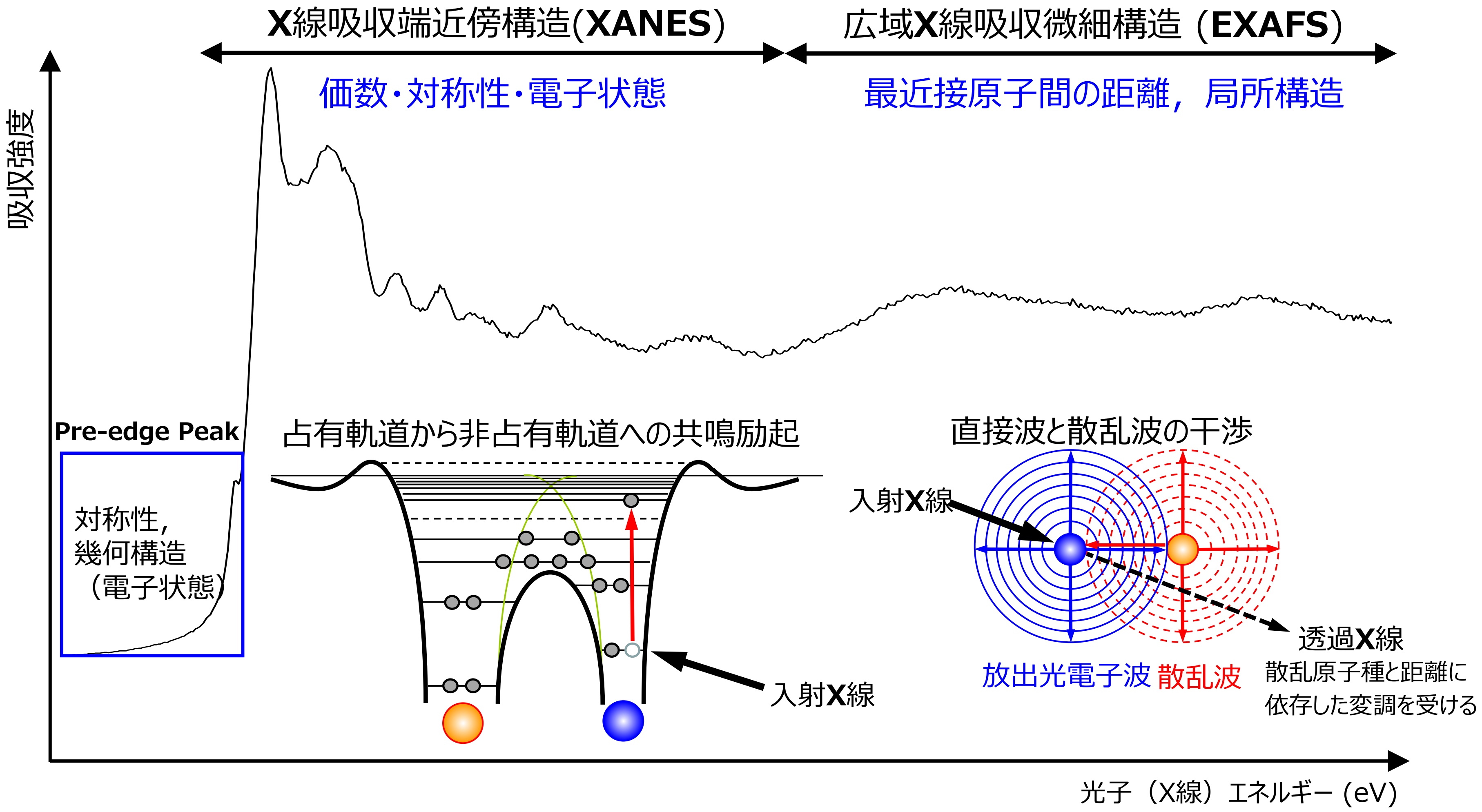


溶質原子の局所的濃化現象（クラスタリング）により、優れた機械特性を発現

X線吸収分光法（XAS: X-ray Absorption Spectroscopy）

X線吸収分光法（XAS: X-ray Absorption Spectroscopy）
→ X線吸収による内核電子励起に基づく分光

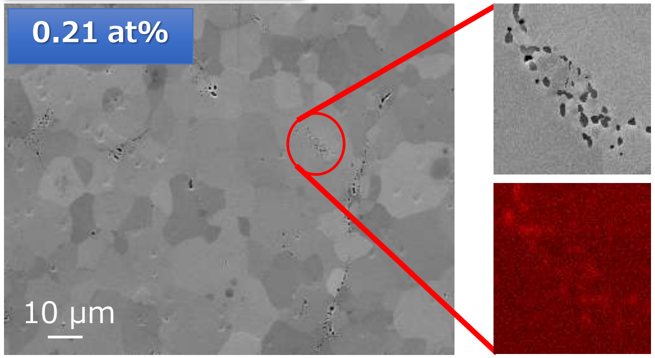
XAFS: X-ray Absorption Fine Structure（X線吸収微細構造）



資料提供：為則博士(SPring-8@BL27Su)

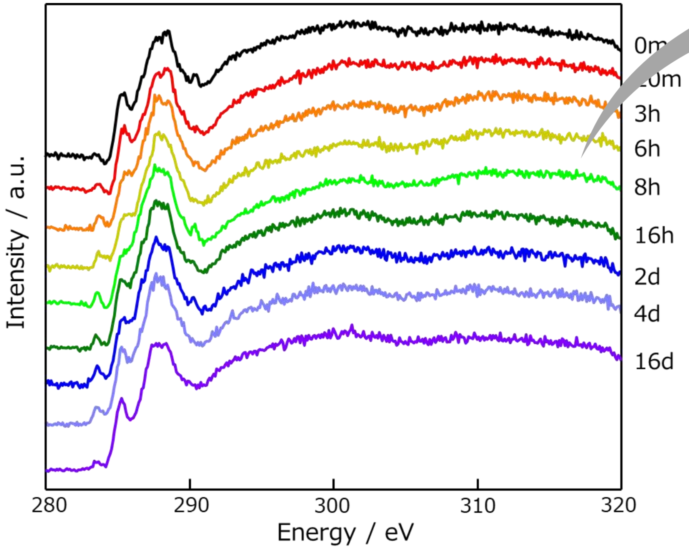
鉄鋼中に極微量に存在する炭素のダイナミクス

試料表面の状態

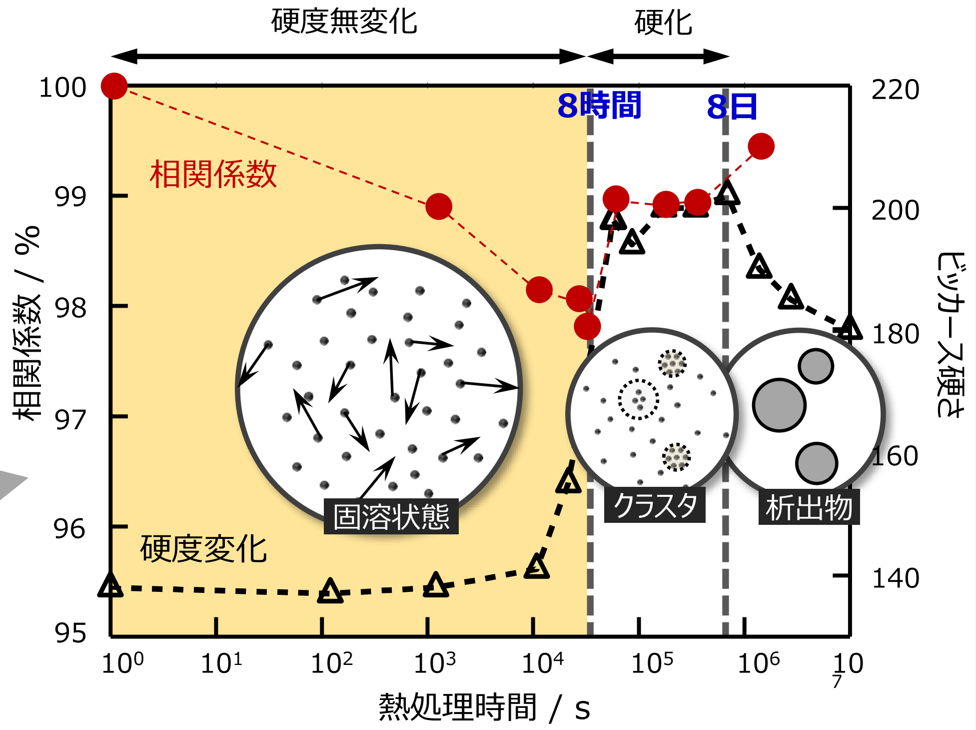


➢析出物や表面汚染炭素が存在

C-K吸収端XAFSスペクトル



スペクトル変化と硬さの熱処理時間依存性



➢スペクトルの変化だけを抽出
➢固溶炭素の拡散と関連（拡散・濃化過程）

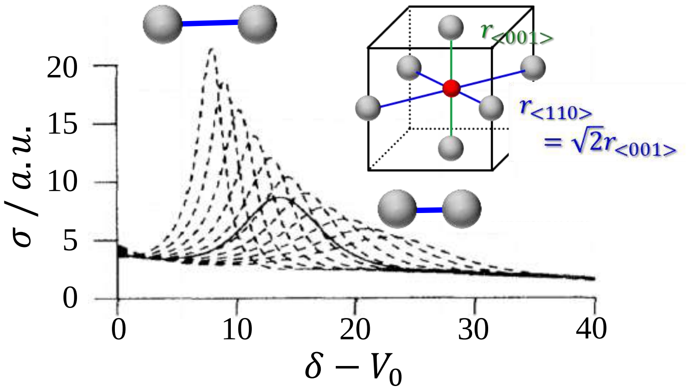
XAS計測により動的挙動の観測に成功

硬度はなぜ上がるのか？

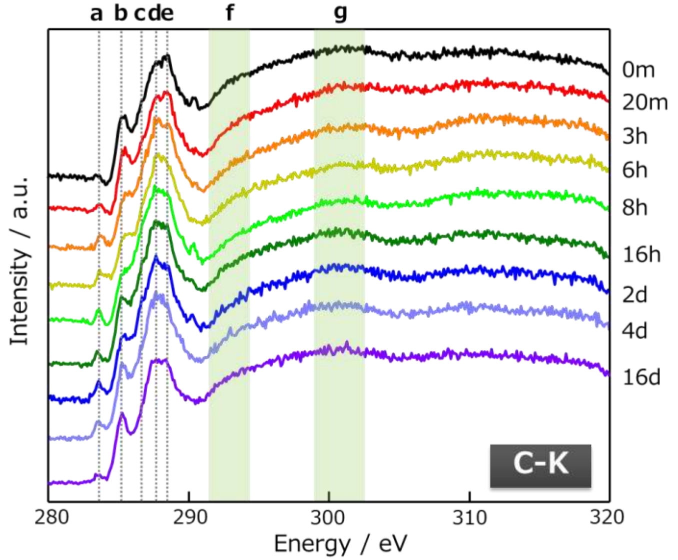
K. Ninomiya, M. Nishibori *et al.*, *ISIJ int.*, **60** (2020) 114-119.
K. Ninomiya, M. Nishibori *et al.*, *Tetsu-to-Hagané*, **104** (2018) 628-633.

ミクロな構造とマクロな物性の相関

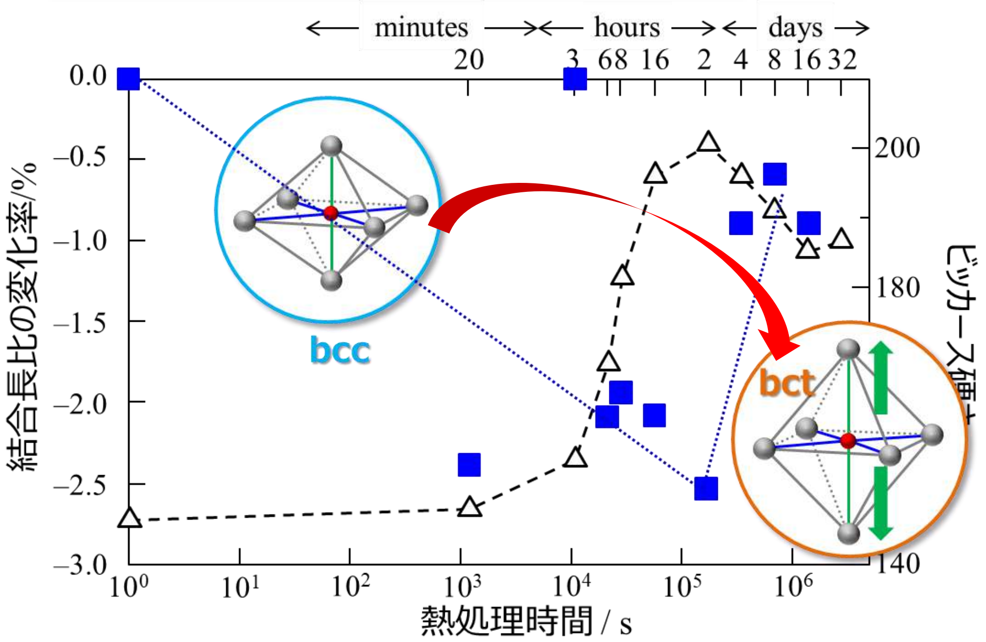
固溶炭素の局所構造は解析可能か？



➢C-Fe結合は2つのピークに分裂



スペクトル変化と硬さの熱処理時間依存性



➢炭素クラスタ形成時にC-Fe結合が伸長

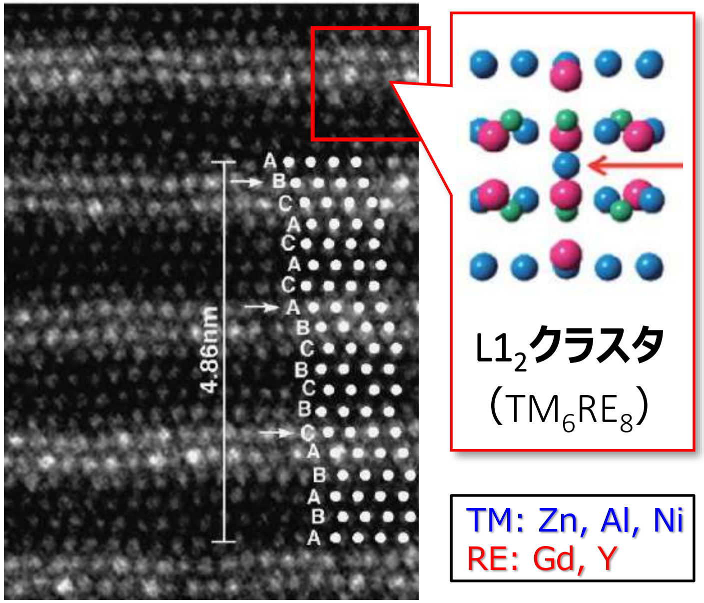
固溶炭素近傍のミクロな構造変化がマクロな機械特性に影響を及ぼす

2022年3月 日本鉄鋼協会 研究奨励賞受賞

<u>**K. Ninomiya**</u>, M. Nishibori *et al.*, *Materialia*, **14** (2020) 100876.

$Mg_{97}Zn_1Gd_2$合金：長周期積層（LPSO）相の熱処理温度依存性

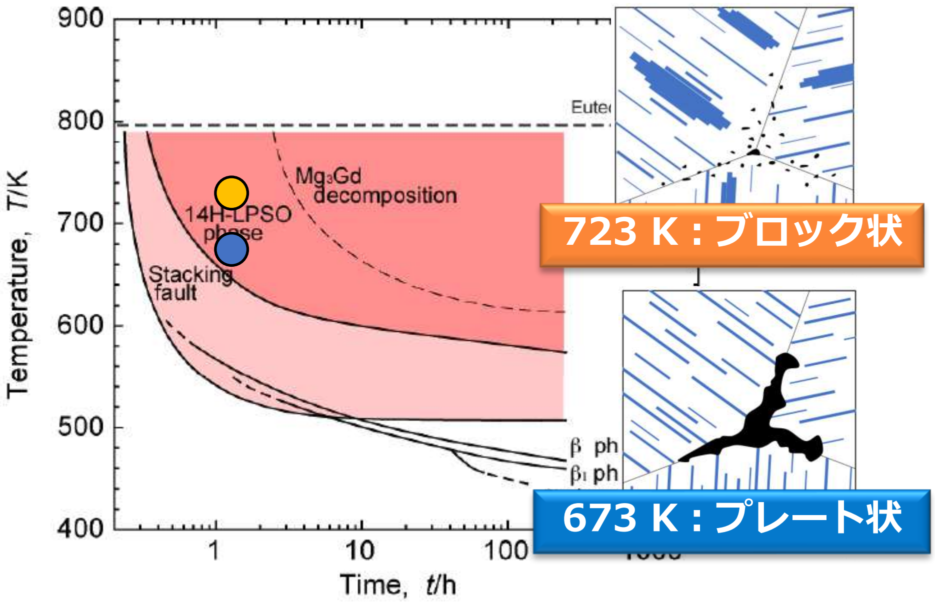
LPSO型Mg合金のTEM像



特定の組成・構造をもったクラスタが規則配列

E. Abe, *Materia Japan*, **54**, 2(2015), 50

TTT線図(恒温変態曲線)



熱処理温度によって組織形態が異なる

M. Yamasaki, *et al.*, *Acta. Mater.*, **55** (2007), 6798

疑問

1）組織形態を決定する要因は何か？

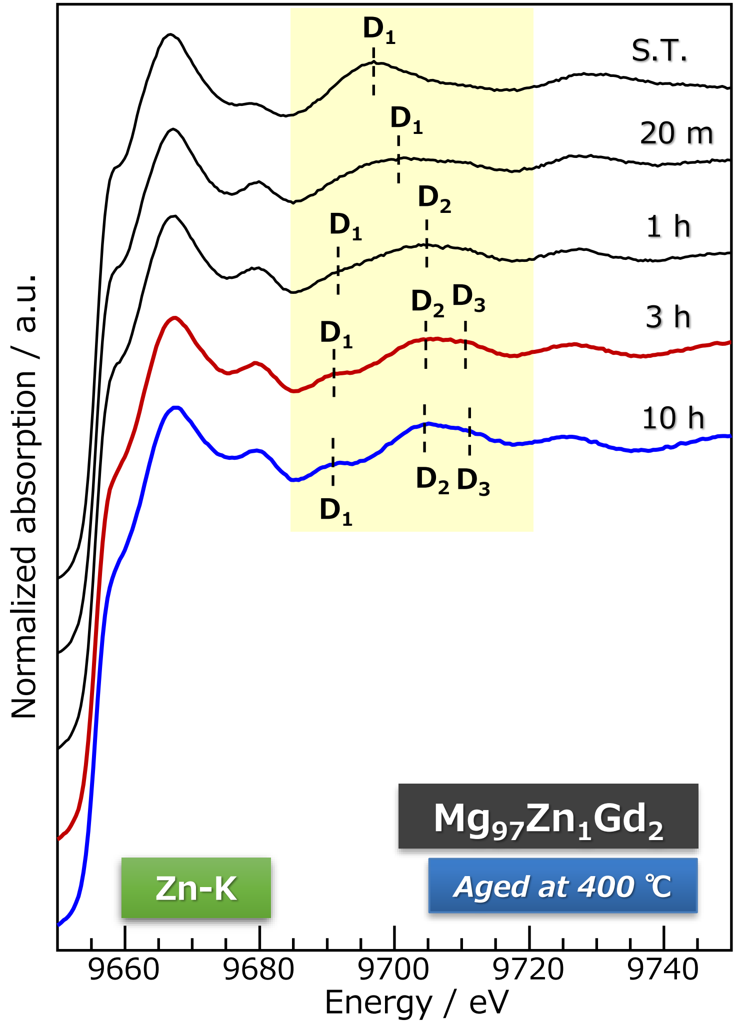
2）なぜ希土類元素が必要か？

放射光計測によってどこまで組織形成機構の本質に迫れるか

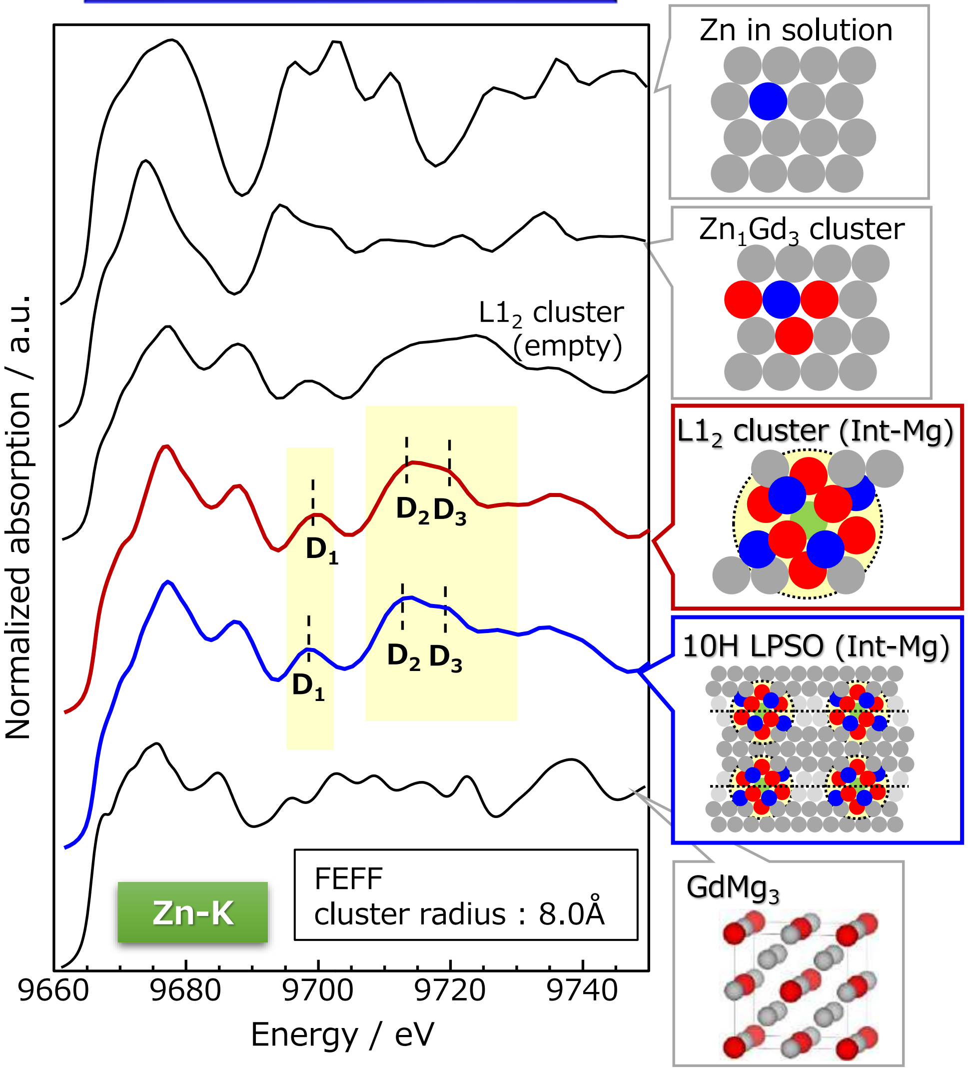
熱処理にともなうZn局所構造の変化

計測したXANESスペクトルをシミュレーションで精度良く再現

Measured XANES spectra



Simulated XANES spectra



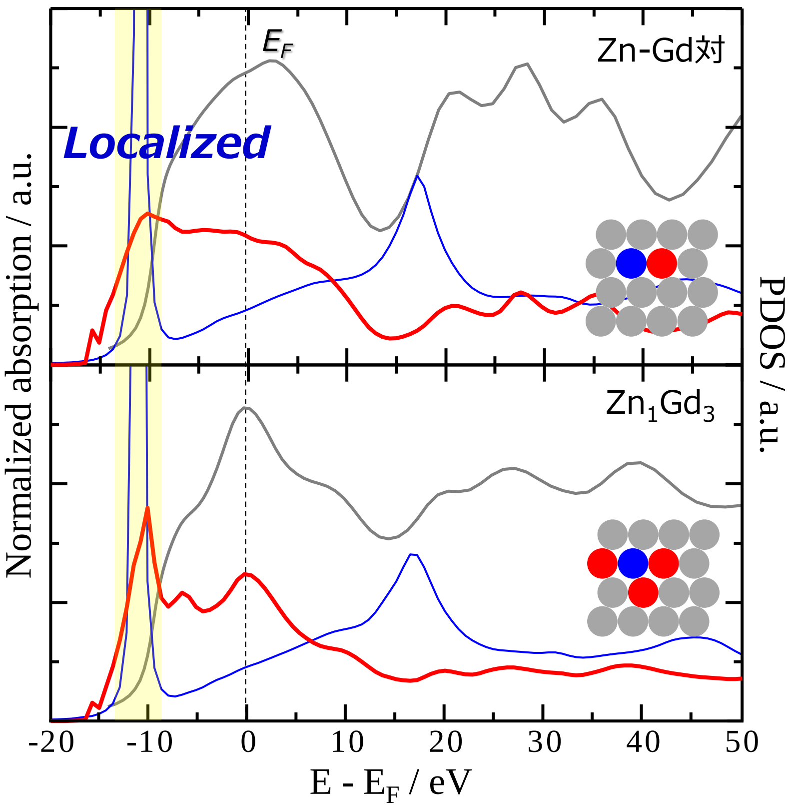
二宮翔, 西堀麻衣子, セラミックス, **55** (2020) 567-570

希土類と遷移金属がクラスタを形成する理由

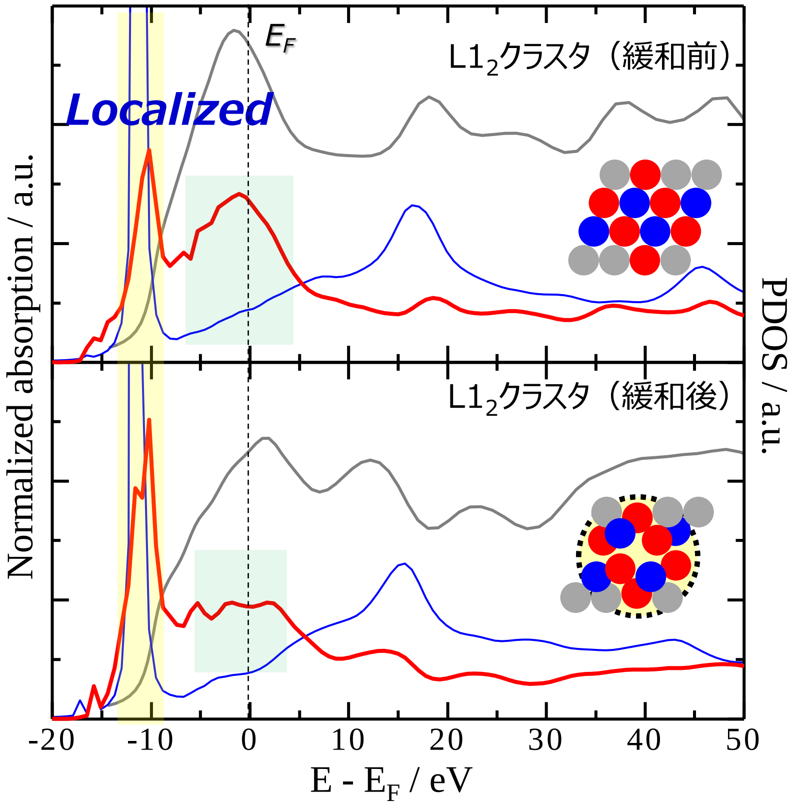
Zn-Gd濃化とクラスタ構造緩和に電子の局在化が大きな役割を果たす

XANES　Zn(p)　Gd(f)

Zn近傍のGd数



$L1_2$クラスタの構造緩和

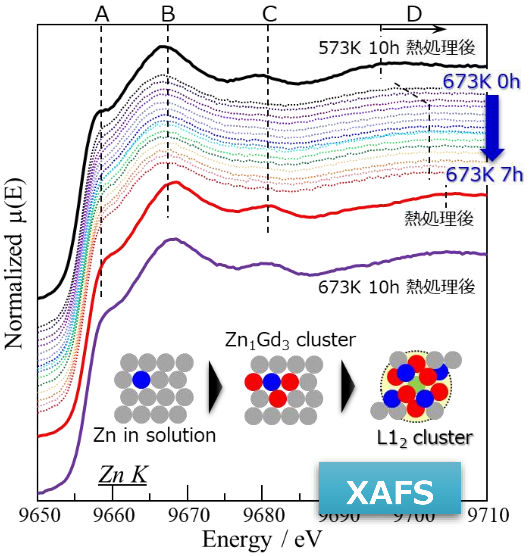


K. Ninomiya, M. Nishibori, *et al.*, J. Alloys Compd., 928 (2022) 167101.

金属材料の階層構造

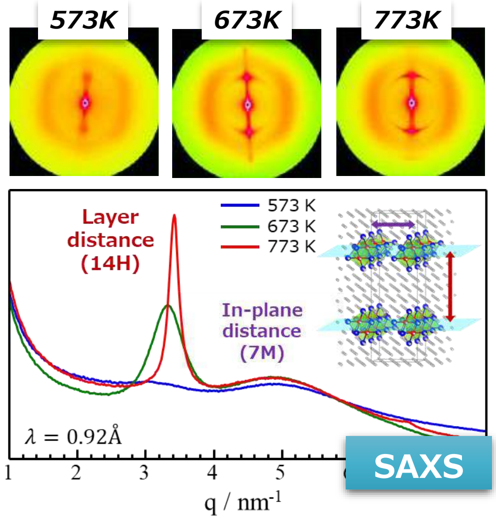
構造や組織の形成過程をマルチスケールでその場追跡

局所構造・電子状態：分光



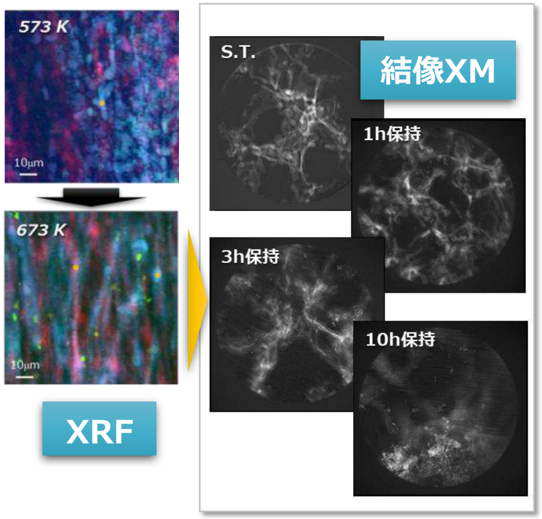
溶質クラスタの形成過程とその構造
原子間相互作用

バルク構造・配列：散乱・回折



溶質クラスタの配列
（LPSO構造形成）

階層構造・組織：イメージング



高温での組織変化

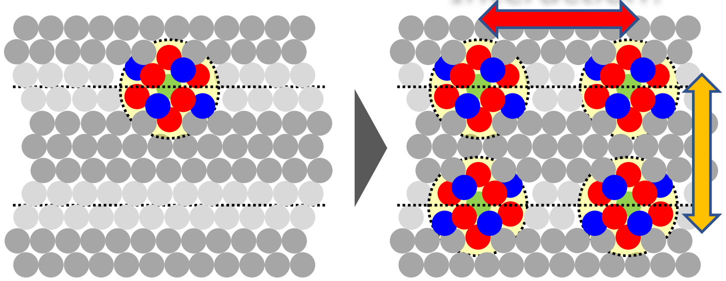
空間スケール

時間スケール

K. Ninomiya, M. Nishibori, *et al.*, J. Alloys Compd., 928 (2022) 167101.

共鳴X線弾性・非弾性散乱によるクラスタ間相互作用の観察

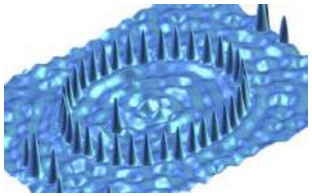
クラスタの規則配列は何に支配されるか？



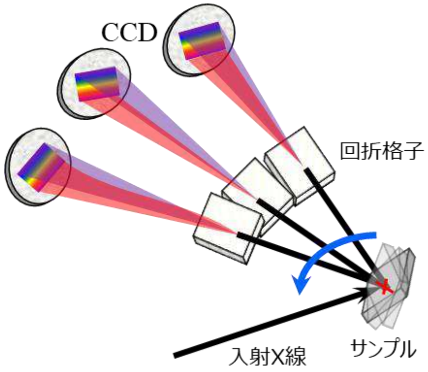
クラスタ同士の相互作用はどうなっているのか？

どうすれば相互作用を観測できるか

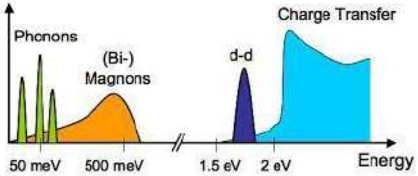
クラスタが作る電子密度波



共鳴X線非弾性散乱（RIXS）実験



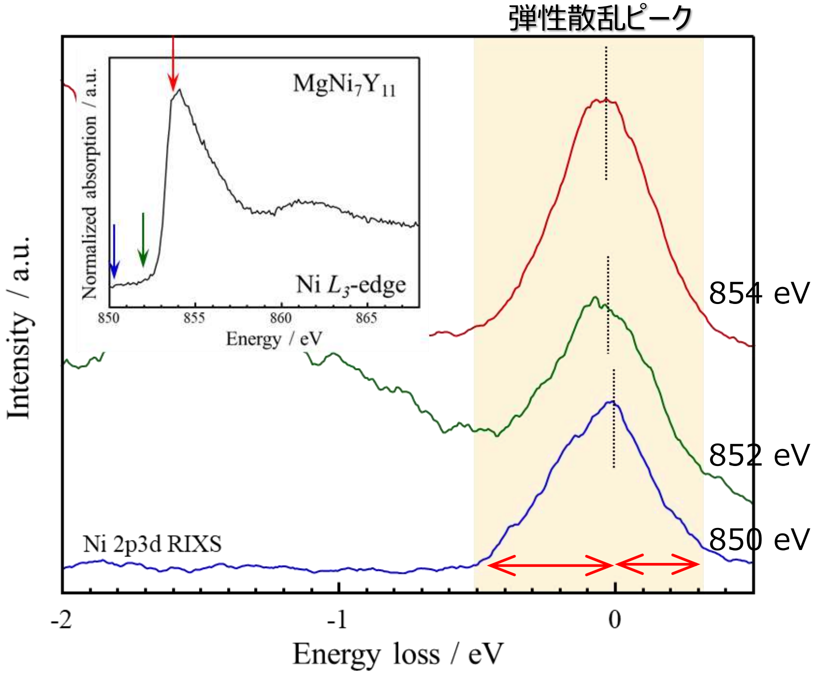
RIXSでわかること



X線と電子密度波の干渉を観測

トライアル実験

共鳴X線非弾性散乱@東大物性研

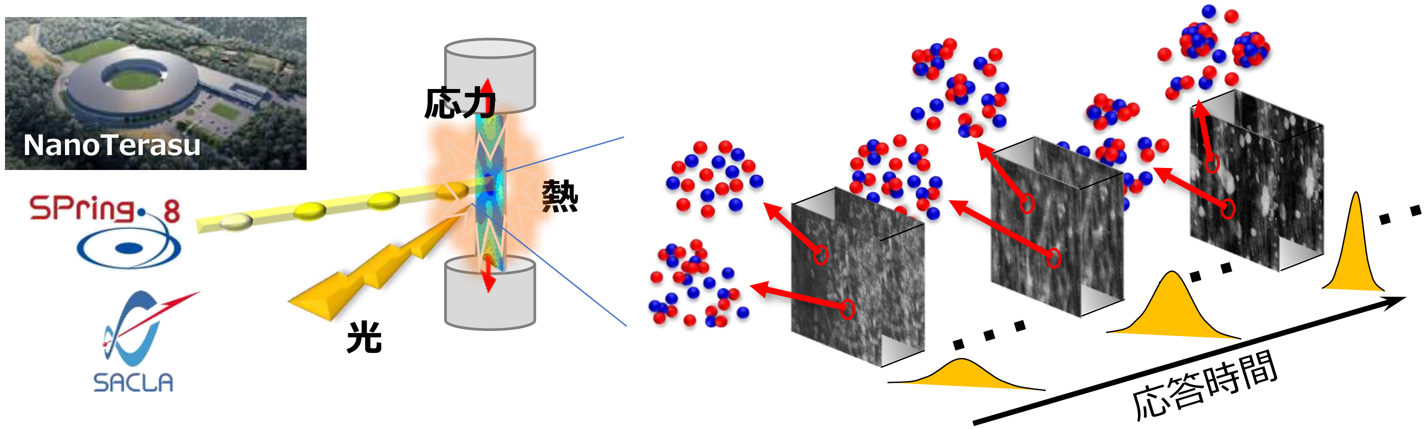


➢何らかの相互作用は捉えている
➢現在の技術ではエネルギー・時間分解能が足りない

Nanoterasuでようやく実現！

NanoTerasuで材料科学における分光の新たな可能性を拓くために東北大学SRISへ

さいごに：ナノテクノロジーと放射光



Richard P. Feynman

There's Plenty of Room at the Bottom (1959).

What would the properties of materials be if we could really arrange the atoms the way we want them?

I can hardly doubt that when we have some control of the arrangement of things on a small scale we will get an enormously greater range of possible properties that substances can have, and of different things that we can do.

ボトムアップ化学から創成された様々な材料機能の発現メカニズムを時空間階層システムとしてNanoTerasuで可視化する

謝辞

東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター　西堀 麻衣子 教授　（敬称略）

東北大学大学院環境科学研究科 板本航輝、王桀倫、梁哲源、工藤康大、程田将士
東北大学工学部化学・バイオ学科 佐藤和樹、辻潤人

東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター　村松 淳司 センター長、蟹江 澄志 教授
東北大学多元物質科学研究所 松原 正樹 講師、大須賀 遼太 助教

【放射光計測】

SPring-8/JASRI　為則 雄祐, 鶴田 一樹, 加藤 和男, 新田 清文, 関澤 央輝, 山添 康介
あいちSR　岡島 敏浩, 神谷 和孝
SAGA-LS　瀬戸山 寛之

【鉄鋼材料】

日本製鉄 潮田 浩作、澤田 英明、高橋 淳、木下 恵介
九州大学 金子 賢治教授、前田 拓哉、河原 康仁
金沢大学 下川 智嗣教授

【LPSO型マグネシウム合金】

熊本大学　山崎 倫昭教授
九州大学　中島 英治教授、光原 昌寿准教授, 山崎 重人准教授
東京大学　阿部 英治教授、江草 大佑助教