

### 3-4. 金属のクリープ変形挙動の解明に向けた原子スケール解析

#### 3-4-1. 金属/酸化物界面近傍における原子空孔挙動評価

##### (1) はじめに

近年、発電用ガスタービン・ボイラ・ジェットエンジンといった高温機器の熱効率向上に向け、機器の作動温度の更なる高温化が求められている。こうした高温環境下で使用される金属構造材料には、十分な高温強度特性が求められるだけでなく、十分な耐環境性、特に耐酸化性が強く求められる。一般的に酸化プロセスは、原子拡散をベースとして整理されているが、酸化は金属/酸化物界面で生じる原子レベルの拡散現象の結果であるといえ(1)、現状では、界面における原子スケールメカニズムは未だ十分に明らかになっていない。

本研究では、高温金属材料として広く用いられるニッケル (Ni) の酸化対象とし、Ni の酸化プロセスの解明に向けて、Ni/NiO 界面での原子の挙動を解析することを目的とする。しかしながら、Ni/NiO 界面では電荷の変化が考えられるため、従来の電荷固定分子動力学法では、界面での拡散挙動の妥当性に疑問が残る。そこで本研究では Ni/NiO 電荷移動型ポテンシャルを用いて Ni/NiO 界面のエネルギー・構造特性を原子スケールで明らかにするとともに、界面近傍での空孔挙動を検討した。

##### (2) 解析方法

###### (2-1) 解析モデル

本研究では、Pieraggi らの実験で最も多く観察された界面である、 $(001)\langle 100 \rangle_{\text{Ni}} \parallel (001)\langle 100 \rangle_{\text{NiO}}$  界面を解析対象とした(2)。本界面には、NiO と Ni の格子定数の違いから、界面上に周期的にミスフィット転位が導入される。図 3-4-1 に解析モデルを示す。セルサイズは  $71.9 \times 31.8 \times 31.8 \text{ \AA}$  であり、x 方向に真空部分を作成した後、全方向に周期境界条件を課した。総原子数は 3288 個である。

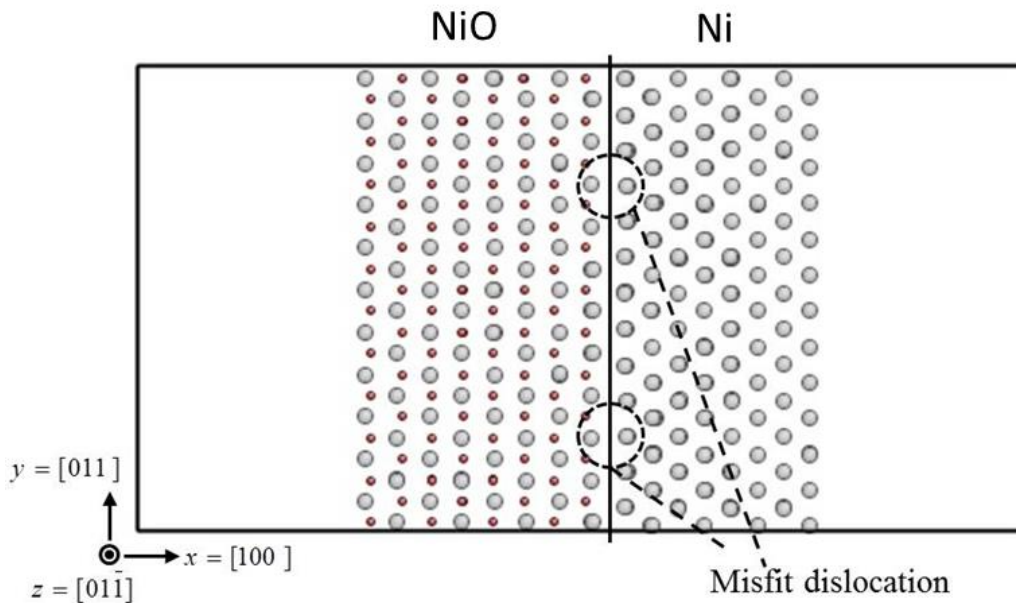


図 3-4-1 Ni/NiO 界面モデルの断面図

金属 Ni と酸化物 NiO の界面近傍での電荷は、バルクと異なると考えられる。そこで原子間相互作用に

は、電荷の移動を考慮できる Charge transfer ionic potential (CTIP) を用いた。CTIP ポテンシャルから得られる代表的な物性値（格子定数，凝集エネルギー，界面エネルギー）を表 3-4-1 に示す。どの物性値も，バルク Ni とバルク NiO それぞれの実験値を比較的良好に再現していることといえる。

表 3-4-1 CTIP ポテンシャルによる物性値.

		Ni	NiO
Structure		fcc	B1
Lattice constants [Å]	Cal.	3.52	4.172
	Exp.	3.52	4.168
Cohesive energy [eV]	Cal.	-4.45	- 4.759
	Exp.	-4.45	- 4.762
Interface energy [J/m <sup>2</sup> ] Ni(001)/NiO(001)	Cal.	1.7	
	Exp.	~1.0	

## (2-2) Ni/NiO 界面構造

CTIP ポテンシャルを用いて構造緩和した Ni/NiO 界面構造を図 3-4-2(a)に示す。また，配位数表示をした界面 Ni 層の原子構造図を図 3-4-2(b)に示す。界面内大部分において配位数は 10 となり，ミスフィット転位が交差する点周辺において配位数は 9 と最も結合数が少ない箇所となる。また，バルクと同じ環境である配位数 12 の Ni 原子は，ミスフィット転位から離れたわずかな領域のみで観察された。図 3-4-2(c)に，界面 Ni 層における各原子のポテンシャルエネルギー  $E_{\text{pot}}$  の面内分布を示す。界面上のどの原子も，バルク中での Ni 原子の凝集エネルギー (-4.45 eV) より高い値をとる。また，低配位数となるミスフィット転位近傍，特にミスフィット転位の交点に存在する原子は，界面上の他原子に比べ，ポテンシャルエネルギーが高いこともわかる。

## (3) 解析結果

### (3-1) 界面での Ni 空孔の安定性評価

界面近傍での Ni 空孔の挙動を明らかにするに当たり，まず界面での空孔安定性を解析した。そこで，界面 Ni 層内の Ni 原子一個を取り除き構造緩和した後，空孔導入前後での系全体のエネルギー変化  $\Delta E = E_{\text{vac}} - E_{\text{int}}$  を求めた。結果を図 3-4-3 に示す。図 3-4-3 (a)は界面内での  $\Delta E$  の二次元分布図を，図 3-4-3(b)は  $\Delta E$  の一次元分布図を示す。一次元分布については，図 3-4-3(a)内に示すように，ミスフィット転位同士の交差部を通るライン(A)と，交差部を通らないライン(B)の結果を示した。図より，ミスフィット転位の交点上のサイトで最もエネルギー変化量  $\Delta E$  が小さくなるのがわかる (4.5 eV)。一方，ミスフィット転位から離れたサイトで，最もエネルギー変化量  $\Delta E$  が大きくなる (5.6 eV)。  $\Delta E$  が小さいことは空孔を形成するために必要なエネルギー  $E^{\ddagger}$  が小さいことを意味する。つまり，界面内の位置によって空孔安定性は異なり，界面上のミスフィット転位の近傍において空孔は存在しやすいといえる。

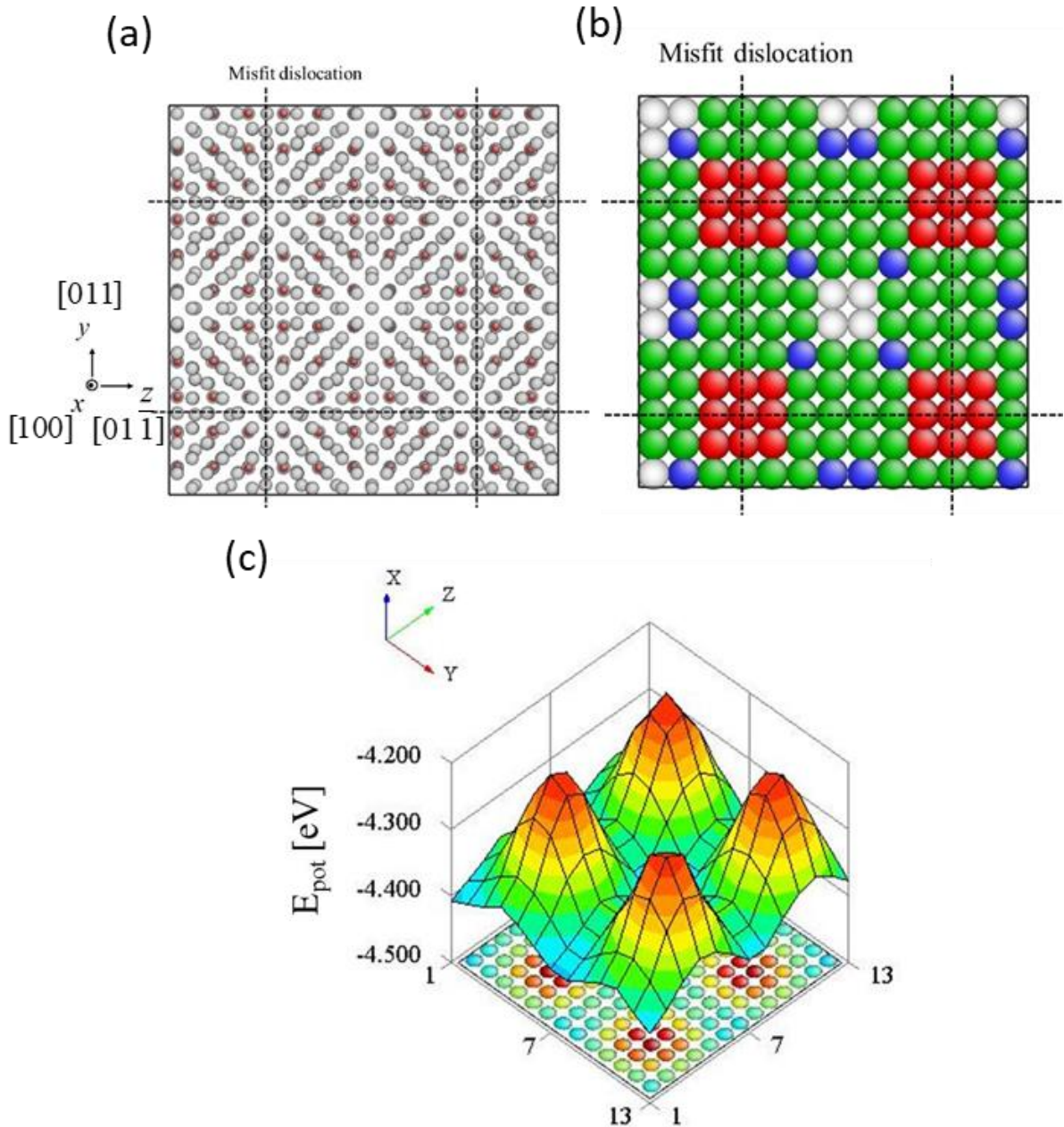


図 3-4-2 (a) 界面の原子構造図 (b) 配位数で色分けした界面 Ni 層の原子構造図 (c) 界面 Ni 層のポテンシャルエネルギーマップ。

空孔形成エネルギー  $E^f$  は、平衡空孔濃度を見積もる上で重要な物性値である。ただし、空孔の吸収源となるような界面での空孔形成エネルギーは、空孔同士の相互作用の効果を加味した形で評価する必要がある。Demkowicz らは Cu/Nb で構成される金属同士の非整合界面に対し、上記の効果を考慮した形で、界面での有効空孔形成エネルギー  $E_{eff}$  を  $E_{eff} = dE_{int}/d\rho$  として求めている(3)。ここで、 $E_{int}$  は界面エネルギー、 $\rho$  は界面原子密度である。

本研究では、Ni/NiO 界面での有効空孔生成エネルギー  $E_{eff}$  を、上記の定義に基づき見積もった。この時、 $E_{int}$  と  $\rho$  は、界面上の空孔数  $n$  を 0 から 9 個まで 1 個ずつ増加させるたびに算出した。ただし、なるべく

エネルギー的に安定な界面を作成するため、界面 Ni 層上のランダム位置に空孔を挿入し、 $T=300\text{ K}$  で  $10.8\text{ ps}$  間の分子動力学計算をした。その後、 $0\text{ K}$  で緩和した構造を用いて  $E_{\text{int}}$  を算出した。

図 3-4-4 に界面上の空孔密度変化に伴う界面エネルギーの変化を示す。グラフの傾きから、界面の有効空孔生成エネルギー  $E_{\text{eff}}$  はおよそ  $0.52\text{ eV/atom}$  と算出できる。得られた値は、Ni バルク中の空孔生成エネルギー ( $1.68\text{ eV/atom}$ ) と比べ、約 70% 小さい。つまり、本界面の空孔の吸収能力は高く、界面の空孔濃度はバルク中と比べ非常に高いものと考えられる。

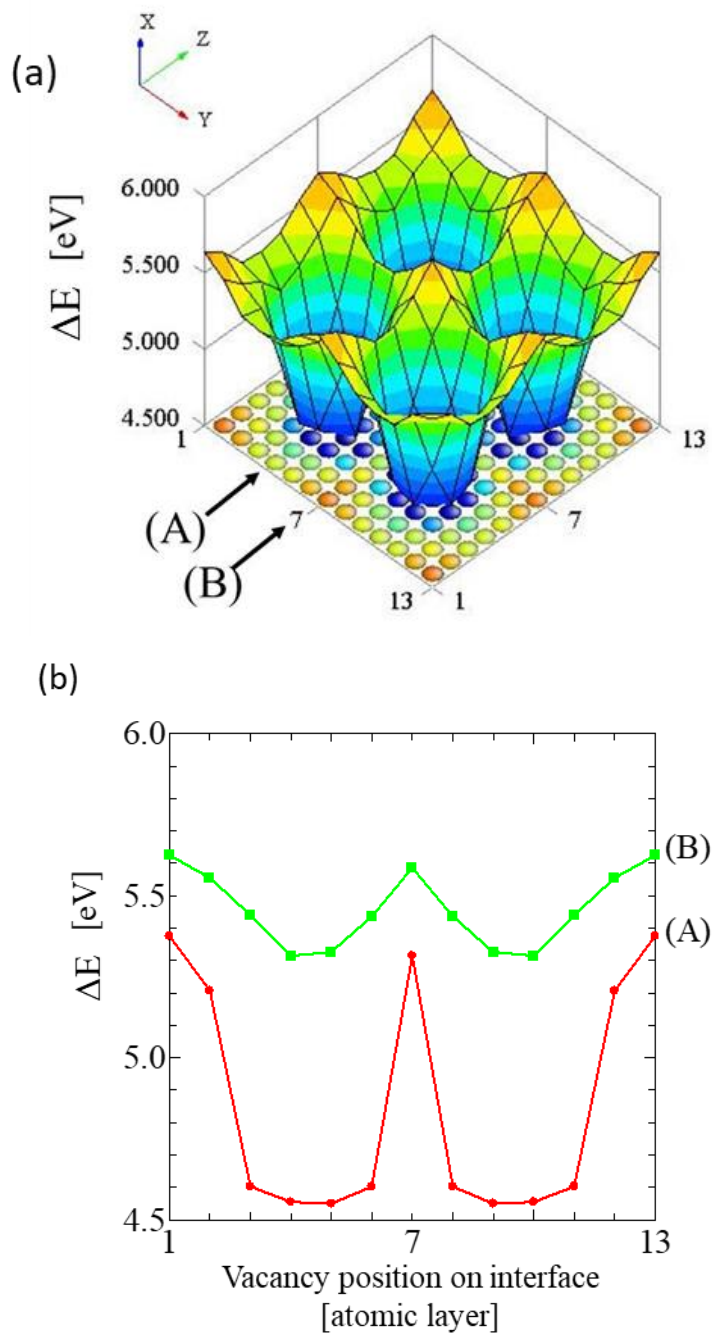


図 3-4-3 (a)界面内での  $\Delta E$  の二次元分布図 (b)  $\Delta E$  の一次元分布図.

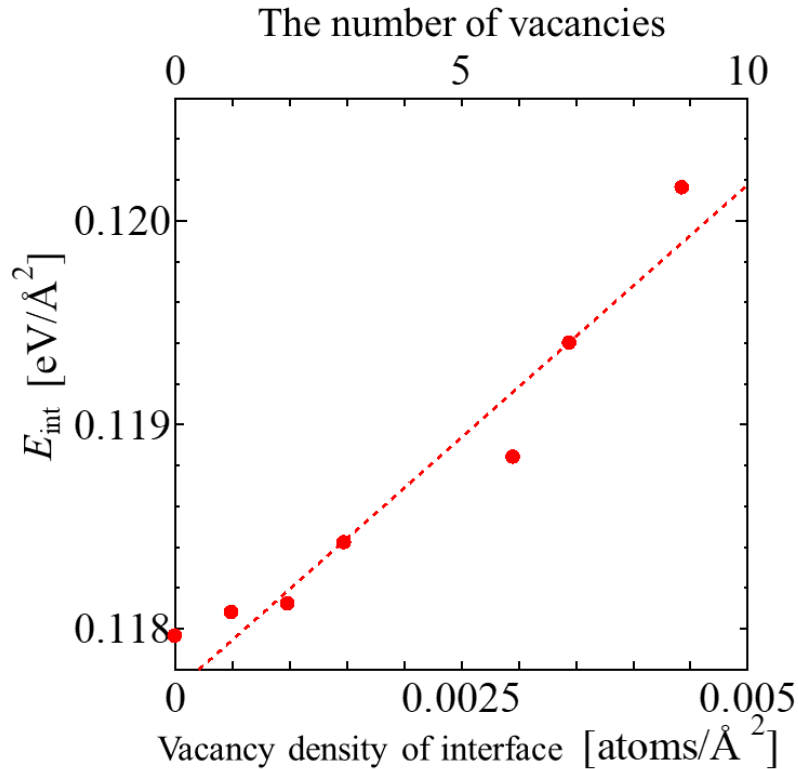


図 3-4-4 界面上の空孔密度変化に伴う界面エネルギーの変化

### (3-2) 界面での Ni 空孔移動の最小エネルギー経路評価

空孔移動のエネルギー障壁に関する知見は、界面近傍での空孔のキネティクスを理解する上で重要となる。そこで、界面内方向・界面垂直方向のそれぞれについて、Ni 空孔移動の最小エネルギー経路を解析した。ここで解析には Nudged Elastic Band 法 (NEB 法) を用いた。

#### (3-2-1) 界面平行方向

前節における結果から、ミスフィット転位の交点において Ni 空孔は最も安定となる。そこでミスフィット転位上に沿った直線に対し、空孔移動の最小エネルギー経路を求めた。図 3-4-5 に NEB 解析結果を示す。本結果から、ミスフィット転位近傍での空孔移動のエネルギー障壁は 0.1 eV 以下と非常に小さい値となることがわかる。一方、ミスフィット転位同士の間には、やや大きな 0.8 eV 程度のエネルギー障壁があることもわかる。ただし、バルクでの Ni 空孔移動のエネルギー障壁 (1.3 eV) に比べると小さい。また、界面の空孔濃度はバルクより高いこともふまえれば、Ni の界面拡散はバルク拡散に比べ非常に活発であるといえる。

#### (3-2-2) 界面垂直方向

つづいて、ミスフィット転位の交点を通り、界面に垂直な直線に対しても、Ni 空孔移動の最小エネルギー経路を解析した。結果を図 3-4-6 に示す。界面最近接の Ni 層から、界面 NiO 層へ Ni 空孔が移動する際のエネルギー障壁は 0.8 eV、界面から 2 層目の Ni 層へと移動する際のエネルギー障壁は 1.6 eV となった。特に後者の障壁は、平行方向の障壁に比べ高く、Ni 層への空孔移動、逆に言えば Ni バルクから界面側への原子移動は生じにくいといえる。

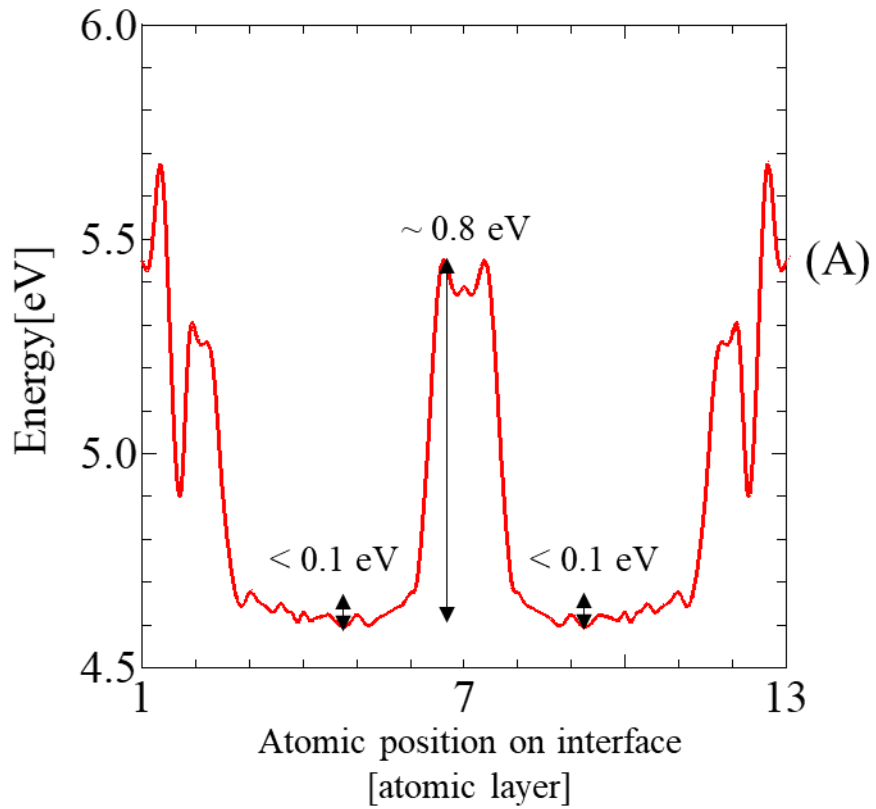


図 3-4-5 界面平行方向の最小エネルギー経路

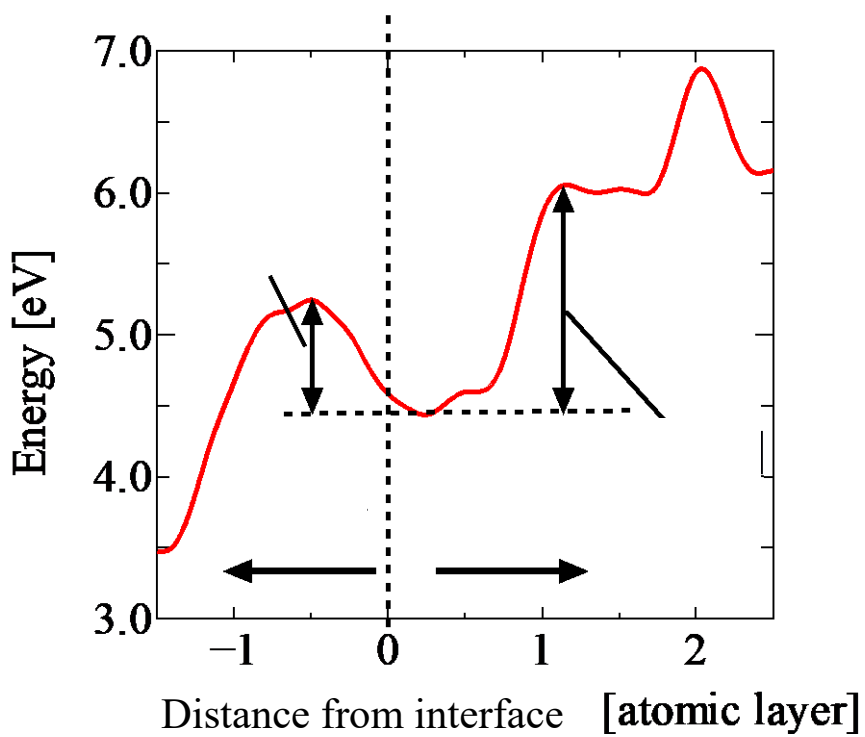


図 3-4-6 界面垂直方向の最小エネルギー経路

#### (4) おわりに

ミスフィット転位が周期的に存在する Ni(001)/NiO(001)界面での Ni 空孔の挙動を原子スケールを用いて解析した。結果、Ni バルク中に比べ界面上では、空孔生成エネルギーが約 70%低く、空孔濃度が高いことがわかった。また、Coherent 界面には見られない、ミスフィット転位の影響により生じている特徴として、界面平行方向への拡散が垂直方向に比べて生じやすいため、界面上で Ni 空孔は界面平行方向へと拡散し、ミスフィット転位近傍で安定な構造へと再配置するということが明らかとなった。

#### (5) 参考文献

- (1) A. Atkinson, "Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature.", *Reviews of Modern Physics*, Vol. 57, No. 2, pp.437-469 (1985).
- (2) B. Pieraggi and R. A. Rapp, "Stress generation and vacancy annihilation during scale growth limited by cation-vacancy diffusion", *Acta Metallurgica*, Vol. 36, No. 5, pp.1281-1289 (1988).
- (3) M. J. Demkowicz, R. G. Hoagland and J. P. Hirth, "Interface Structure and Radiation Damage Resistance in Cu-Nb multilayer Nanocomposites", *Physical Review Letters*, Vol. 100, No. 13, pp.136102 (2008).

### 3-4-2. 金属粒界／三重点近傍における原子空孔挙動評価

#### (1)はじめに

延性金属材料の破壊は、外力負荷によるボイドの形成、それらの連結と微小き裂の発生・進展に起因する。また高温環境下で一定負荷を受けるとクリープキャビティの形成やクリープき裂が発生する。しかしながら微小スケールにおける高温下の破壊形態は粒界すべりと空孔凝集が複雑に関連しており(4)、さらに空孔凝集過程は可視化が非常に困難であることから、現在まで実験レベルでは十分解明されていない。本研究では、分子動力学 (MD) 法を用いて、原子レベルでの結晶構造を模擬し、その空孔凝集過程を数値シミュレーションから把握する。また、材料内のクリープボイドは、主に高温・低応力下にある粒界上に発生・成長するが、MD 法による粒界に関する研究では、原子挙動の単純さから規則度の高い粒界が多く取り上げられる。ところが実際に生ずるクリープ破壊要因は、ランダム粒界の影響が大きいとの報告もあり(5)、これらランダム粒界についても調べる必要がある。

そこで本研究では、高温環境下 (500K) の純アルミニウム (Al) 結晶粒界に生ずるボイド形成メカニズムの解明を試みた。特に本報では、ランダム粒界から構成された三重点を含む Al 結晶粒を、Al の原子間ポテンシャルを用いて再現し、高温条件下での空孔凝集シミュレーションを行った。ここでは最初に、粒界三重点近傍の活性化エネルギーおよび空孔形成エネルギーを算出し、引張ひずみがある場合の解析結果と比較した。次いで純 Al のみならず、不純物の存在が Al 粒界内の空孔凝集に与える影響を求めた。

#### (2)分子動力学法と計算条件

MD 法では、ニュートンの運動方程式から各原子の微小時間における位置や速度を計算し、各原子の挙動と対象格子全体の変形を追う。各原子間の相互作用は原子間ポテンシャルによるものであり、本研究では Al 原子の挙動を良く再現できる EAM 型の Al 原子間ポテンシャルを採用した(6)。

MD 計算には LAMMPS を(7)、また出力の可視化には Ovito (ソフトウェア) を用いた(8)。

LAMMPS では初期構造がランダムな純 Al の粒界三重点を含む結晶を模擬した (図 3-4-7)。本論文では以下、これを試料と称する。図中の緑色の原子は、Ovito により fcc 構造と認識された原子である。試料全体のポテンシャルエネルギーを和らげるため、最初に試料を 1 K で計算し、その後 500 K まで昇温して 600 ps 間保持した。昇温中、試料内の粒界構造が崩れるのを防ぐため、試料境界の上下/左右の端部から 15 Å の範囲にある原子を固定した。この操作により、周期境界条件に拘わらず、粒界内の原子の動きを捕捉できる。また、体積一定の温度制御を行うと、周囲の各原子から熱膨張を受け、試料の計算セル境界は三軸ともに 1.5 GPa 程度の圧縮応力を生じる。空孔拡散は引張条件下で生じやすいので、上記圧縮応力を防ぐために縦 (y) 軸方向に任意の引張ひずみを与えたところ、その方向のみ引張応力がかかった。

#### (3)三重点近傍への空孔導入

前節で作成した試料には空孔がなく、クリープボイドのきっかけとなる空孔クラスタは存在しない。実材料を模擬するため、試料を 500 K の温度で十分アニールした後、予め任意の Al 原子を消去して、空孔を設置した。ただしこの温度条件では空孔は結晶粒内の Al 原子と置換しない。空孔が粒界上を移動する可能性を探る。そのため、図 3-4-7 中、赤色で表した粒界三重点近傍の 6 つの原子を順次 1 つずつ消去した (100 ps 間アニール)。この手順で粒界構造の急激な変化をある程度防ぎ、粒界上に空孔を導入した。



100 ps 間アニールすると、試料は空孔が短時間 (5 ps~20 ps) でポテンシャルエネルギー (PE) の高い方向へ移動し、図 3-4-7 中の赤点線で示す位置 (z 軸に 2, 3 個奥行方向) に凝集した。さらに、y 軸方向に 5 %の引張りひずみ ( $\epsilon_y = 0.05$ ) を付加すると、粒界上で新たに構造変化が起こり、そこに空孔クラスタが形成された。

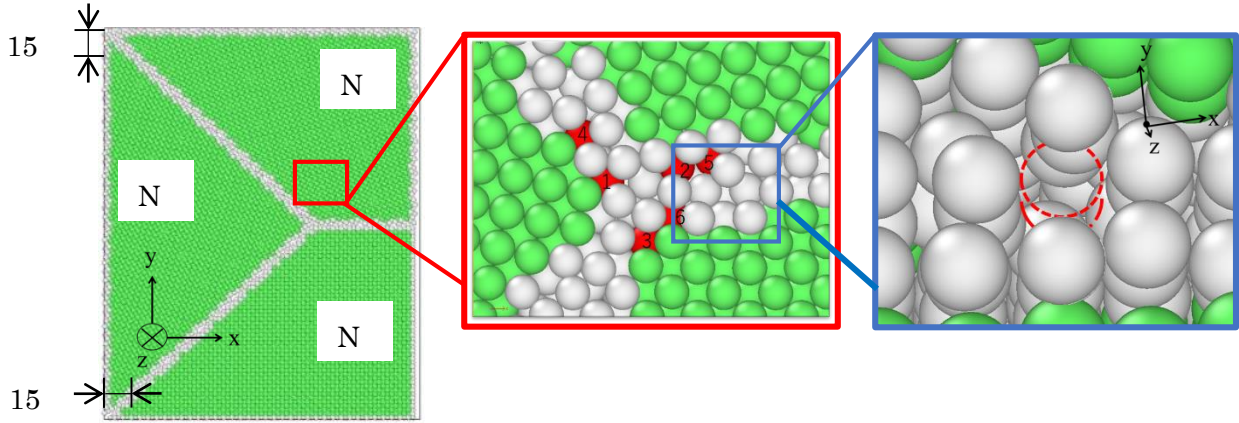


図 3-4-7 空孔を導入した粒界三重点モデルと構造緩和後の原子構造図

#### (4) 引張りひずみが空孔移動に与える影響

##### (4-1) 空孔形成エネルギー

空孔導入の MD 計算結果とは別に、粒界三重点近傍の空孔がその後も安定して存在するかを定量的に表す必要がある。MD 法では、空孔形成エネルギー  $E_V$  は原子を消去するエネルギーと同義であり、次式で表される(9)。なお、 $E_V$  の大小は空孔存在の安定性を意味する。

$$E_V = E_{GB} + E_{all} - \frac{1}{N_i} E_{bulk} \quad (3-4-1)$$

ここで、 $E_{GB}$  は試料内の任意の原子を 1 つ消去したときのポテンシャルエネルギー (PE) ,  $E_{all}$  は試料内の全ての PE,  $E_{bulk}$  は 1 つの結晶粒内 (図 3-4-7 では N1~N3 の結晶粒の内の 1 つ) に存在する原子の PE の総和,  $N_i$  は対象とする 1 つの結晶粒内に含まれる原子数である。本研究では  $E_V$  を計算する原子は、粒界三重点部から半径 30 Å 内に存在する原子とした。また、ひずみゼロの場合 ( $\epsilon_y=0$ ) に加え、試料の y 軸方向に引張りひずみを 3 % ( $\epsilon_y=0.03$ ) 与えたときの空孔形成エネルギーも求めた。

$\epsilon_y=0$  の空孔形成エネルギー分布を図 3-4-8(a) に、 $\epsilon_y=0.03$  のそれを図 3-4-8 (b) に示す。空孔クラスタが形成される位置は、主に空孔形成エネルギー値の低い部分である。(a) 図の  $\epsilon_y=0$  では粒界上の空孔形成エネルギーは大小様々であるものの、粒界三重点に隣接する原子は 0 eV 以下の深青色で表され、空孔が存在しやすいことが分かる。また (b) 図の  $\epsilon_y = 0.03$  では、結晶粒内の空孔形成エネルギーが全般的に高いものの (暖色系)、結晶粒界では深青色~水色で表される位置が多く、空孔が粒界上に集まる可能性が高まる。

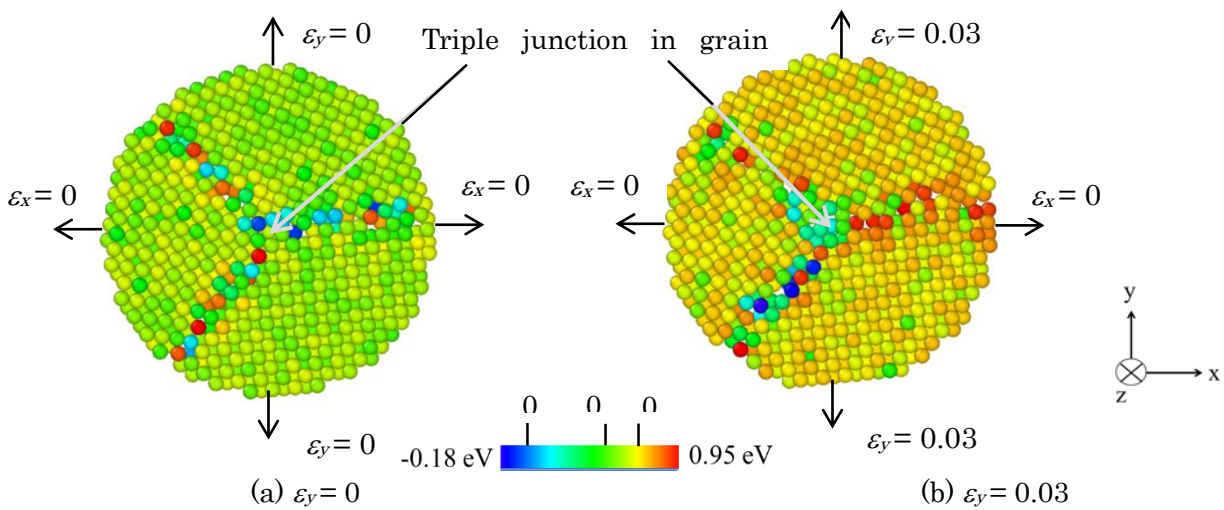


図 3-4-8 空孔形成エネルギーマップ

#### (4-2) 三重点近傍の活性化エネルギー

空孔形成エネルギー $E_V$ の大小は、空孔の安定性を表現できるが、空孔と原子の置換現象を表せない。このため本研究では Nudged Elastic Band (NEB) 法を用いて、1つの空孔が原子と置換し、結晶粒内および粒界三重点に近づくときの活性化エネルギー (MD 法における空孔の移動エネルギー) を算出した。計算対象とする 14 個の原子を図 3-4-9 中の赤色で示す。ここで 8 番目の原子位置が粒界三重点の中心であり、 $y=0$  とした。計算ではまず、1 番の位置に空孔を設けた後、2 番、3 番・・・8 番まで順次移動させた。これとは別に 14 番に空孔を設け、上記と同様に 8 番まで移動させた。このように 13 箇所の位置で、空孔が隣接する原子と置換する際の空孔移動に要する活性化エネルギーを求めた。解析時の引張ひずみは  $\varepsilon_y = 0$  と 0.05 とした。ここでは引張ひずみの影響を明らかにするため、 $\varepsilon_y = 0.03$  より大きい  $\varepsilon_y = 0.05$  を与えた。

図 3-4-10 は各空孔位置から隣接する原子の位置へ移動させたときの活性化エネルギーを表す。図中、 $\varepsilon_y = 0.05$  (○) では、結晶粒内 (-15 Å ~ -7 Å, 6 Å ~ 15 Å) の活性化エネルギーは 0.5 eV 程度であり、-4 Å ~ 4 Å の粒界三重点近傍でのそれ (#7, #9) は 0.2 eV 以下となった。一方、 $\varepsilon_y = 0$  (●) での活性化エネルギーは空孔を設置した位置に依存した。すなわち 13 箇所のうち、#6 (粒界上) と #13 (結晶粒内) の 2 箇所で 0.3 eV 以下の活性化エネルギーを示したが、両者間には存在位置による依存性はない。また、 $\varepsilon_y = 0$  (●) の他の活性化エネルギーと比べて、非常に小さくなった。これは、この 2 箇所の空孔が周囲から粒界三重点 (#8) 方向に大きな力を受けており、空孔移動が容易に生じる位置に存在したためと考えられる。

#### (5) 不純物が空孔移動に与える影響

##### (5-1) 不純物原子の選定と MD シミュレーション

一般的にクリープポイド形成は不純物の存在によっても生じる。このため試料内に不純物を導入した新たなモデルを想定し、空孔の移動シミュレーションを行った。

原子間ポテンシャルの種類や純 Al に多く含まれる不純物を踏まえ(10)、本研究で導入する不純物は Fe とした。Al と Fe の相互作用を計算できる原子間ポテンシャルを用いて(11)500 K まで試料を昇温しアニ

ールした。Fe 原子は、Al 結晶内に置換原子として存在できるため、原子任意の Al 原子を Fe 原子で置換して、不純物 (Fe) を配置した。シミュレーションの結果、結晶粒内に Fe 原子を導入しても、その Fe 原子に隣接させた空孔は、周りの Al 原子と置換しなかった。このため結晶粒界上に新たに Fe 原子を配置し、その最近接位置に空孔を導入した。その結果、200 ps 間アニールすると、空孔は Fe 原子周りに安定的に存在せず、結晶粒界上の Al 原子と置換を繰り返しながら初期位置から大きく移動し、粒界上で安定した。以上の結果、結晶粒内や結晶粒界上に Fe 原子を導入しても、その Fe 原子周りに空孔凝集を促す効果はないことが分かった。

(5-2) Fe 原子周りの空孔移動活性化エネルギー

Fe 原子が周りに空孔を留めないことを定量的に示すため、Fe 原子近傍の空孔移動に関する活性化エネルギーを求め、純 Al での計算結果と比較・検討した：活性化エネルギー変化の小さい結晶粒内に、図 3-4-11 中の黒丸線で示した空孔と、青色で示した Fe 原子 6 個のクラスタを配置した。空孔を Fe クラスタへ 1 格子分近づける際、 $x=0 \sim x=1$  間の 8 箇所、それぞれの PE と  $x=0$  での PE との差を求めた。その結果が図 3-4-11 中の青色 (-○-) であり、赤色 (-●-) はすべて純 Al で計算した結果である。これより Fe クラスタがある場合、PE は  $x=0$  よりも  $x=1$  で 0.14 eV 大きく、移動後は移動前よりも若干不安定な状態となる。Fe 原子がクラスタとして存在する場合、グラフの極大値 (活性化エネルギー) は 0.95 eV となり、Al 原子のみの場合の 0.75 eV よりも大きくなった。これより、純 Al による空孔は Fe 原子周辺に凝集せず、Fe 原子は Al の空孔拡散を妨げる程度に留まった。

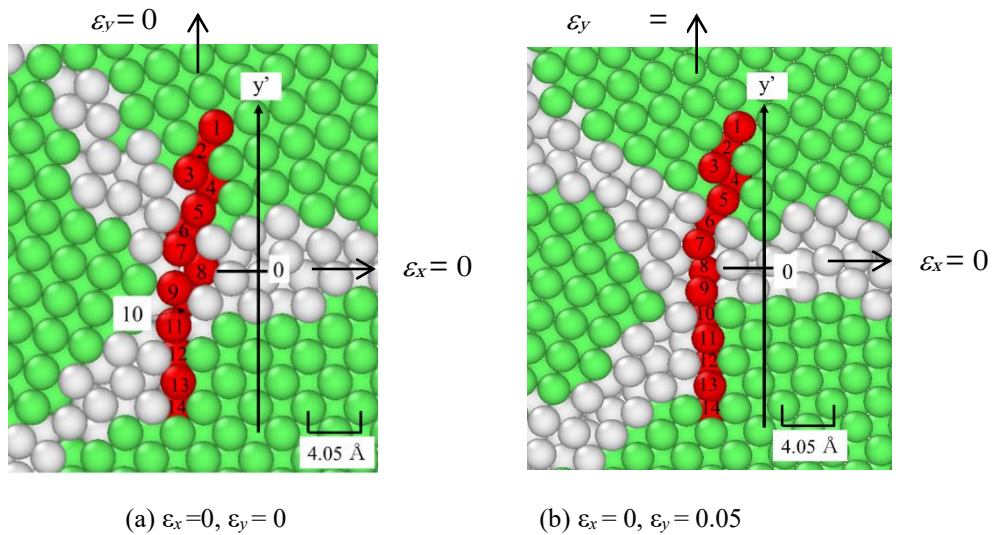


図 3-4-9 NEB 解析に用いた経路

(6) まとめ

分子動力学 (MD) 法を用いて、ランダム粒界と、粒界三重点を含む Al 結晶試料を模擬し、高温環境下における空孔移動過程をシミュレートした。その結果、以下のことが分かった。

- (1) 純 Al 中の空孔は粒界上に集積し空孔クラスタを形成する。また、引張りずみを与えると粒界構造

は変化し、新たな空孔クラスターが粒界上で生成された。

- (2) 空孔形成エネルギーは粒界三重点近傍で特に低くなった。引張ひずみを与えると、結晶粒内より粒界上での空孔形成エネルギーは小さくなるため、空孔は粒界上でより安定的に存在する。
- (3) 空孔移動の活性化エネルギーは粒界三重点近傍で小さくなる。引張ひずみを与えると、試料全体の活性化エネルギーはさらに小さくなり、粒界上での空孔移動は比較的簡単に行なわれる。
- (4) 純 Al 中に、Fe 原子と空孔を配置した結果、Fe 原子方向への空孔移動の活性化エネルギーは大きくなり、Fe 原子周りに空孔は凝集しなかった。

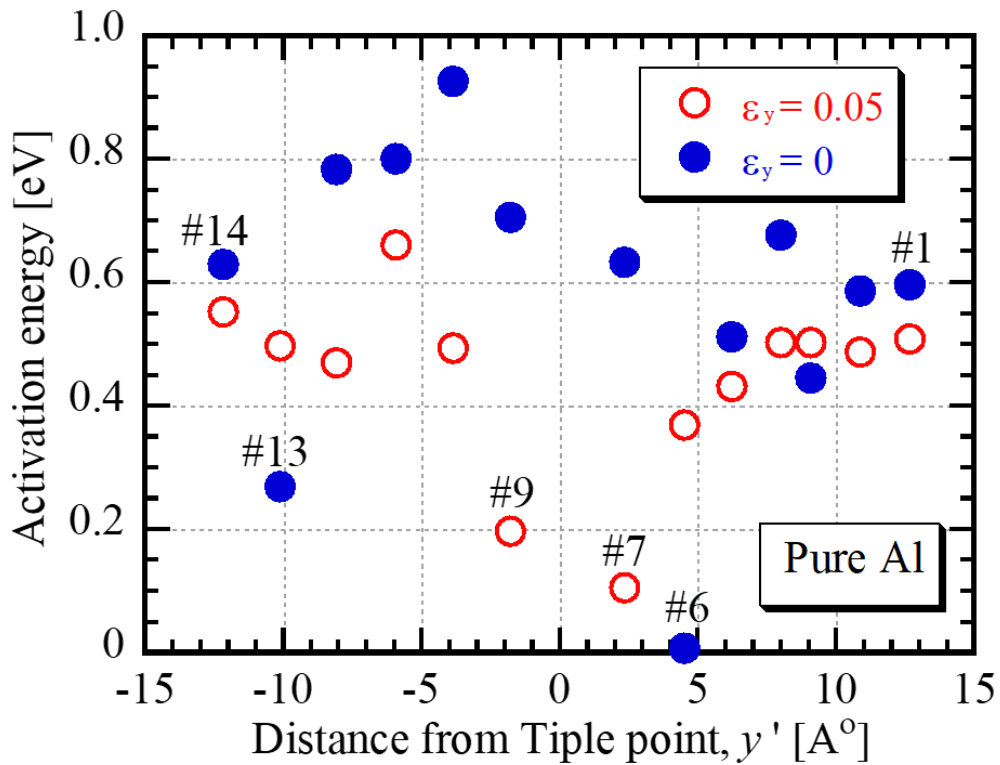
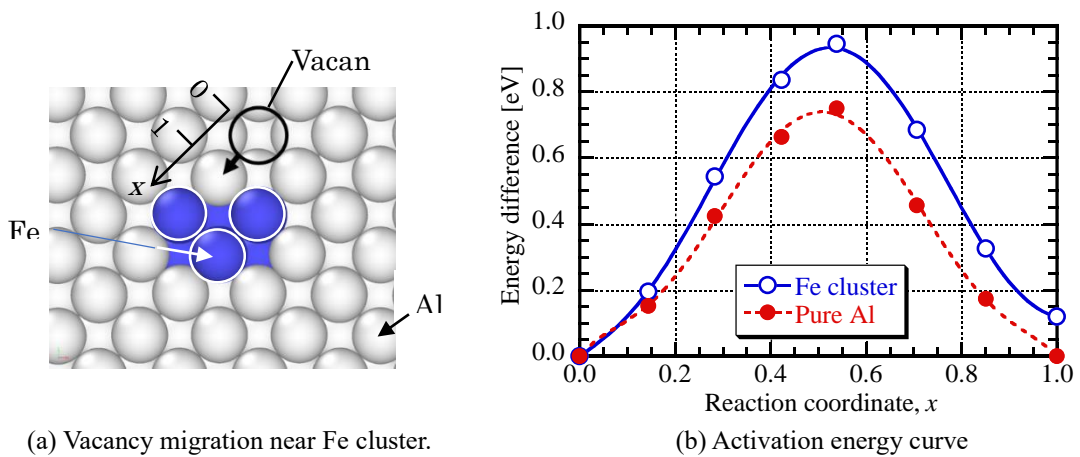


図 3-4-10 活性化エネルギーの結果



(a) Vacancy migration near Fe cluster.

(b) Activation energy curve

図 3-4-11 鉄原子周りの Al の活性化エネルギー

(7) 参考文献

- (4) 日本材料学会, 改訂 材料強度学 (2015), pp.148-149.
- (5) 粉川博之, "SUS304 ステンレス鋼溶接熱影響部の粒界炭化物析出と粒界構造", 溶接学会論文集第9巻第2号 (1991), pp.264-265.
- (6) Y. Mishin, D. Farkas, M. J. Mehl, and D. A. "Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations", Physical Reviews, Vol.59, issue 5 (1999), pp.3393-3406.
- (7) LAMMPS Molecular Dynamics Simulator, [<https://lammps.sandia.gov>], 18/01/2019.
- (8) Ovito - Open Visualization Tool- , [<https://ovito.org/>], 18/01/2019.
- (9) A.Suzuki, Y.Mishin, "Atomistic Modeling of Point Defects and Diffusion in Copper Grain Boundaries", INTERFACE SCIENCE, Vol.11 (2003), pp.131-148.
- (10) 池谷健二, 小谷啓子, 松田福久, "Al-Mg-Si 系 6063 合金の拡散接合界面における酸化物の挙動", 溶接学会論文集 第14巻 第1号 (1996), pp.122-128.
- (11) M.I. Mendeleev, D.J.Srolovitz, "Effect of Fe segregation on the migration of a non-symmetric  $\Sigma 5$  tilt grain boundary in Al", Material Research Society, Vol.20 (2005), pp.208-218.

### 3-4-3. 長時間分子動力学法による粒界拡散係数／転位発生頻度解析

#### (1)はじめに

合金材料の高温下での変形プロセスでは、点欠陥空孔の挙動や線欠陥転位の挙動と密接に関連することが知られている。本年度は、まず点欠陥の基礎的な挙動解明を目的とし、結晶粒界での空孔拡散プロセスの加速化分子動力学解析を実施し、粒界拡散の拡散係数パラメータの導出を試みた。さらに、線欠陥の基礎的な挙動解明を目的として、金属結晶表面からの転位生成プロセスの原子スケールシミュレーションを実施し、熱活性化過程である転位生成挙動を記述するのに不可欠な活性化自由エネルギーを導出するとともに、活性化自由エネルギーの温度・応力依存性を評価した。

#### (2)解析手法

##### (2-1)粒界拡散解析手法

分子動力学計算は、活性化現象をミクロスケールで追跡できる有用な手段である。しかしながら、与えられた温度・応力条件における活性化自由エネルギーを導くには、十分な時間スケールのもと、統計的に有意な空孔ジャンプサンプリングが不可欠となる。そこで本研究では加速化分子動力学法: hyper dynamics (HMD) 法を用いてジャンプ頻度の算出を行った(12)。HMD 法では、元のポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  上のローカルミニマム  $A$  周りに正の boost ポテンシャル  $\Delta V(\mathbf{r})$  を加える。 $\Delta V$  が  $A$  を囲む全ての dividing surface においてゼロを満たす時、 $V_b = V + \Delta V$  上で実行される MD 計算の時間増分は  $\Delta t_{\text{Phys}} = \Delta t_{\text{MD}} e^{\beta \Delta V}$  となり、通常 MD に対して時間スケールの加速化が達成できる。本計算では、幾何学変数をベースとした  $\Delta V$  構築法を用い、幾何学変数には原子間結合距離を採用した。bcc 鉄を対象とし(13)、様々な結晶方位を有する対称傾角粒界の原子構造モデルを作成した。粒界部に原子空孔を 5 個挿入し、bond-boost 法による加速化分子動力学法を適用した。解析温度は、融点の約半分となる 850 K とした。また、原子空孔の近接原子に関わる最近接結合に対してのみ boost ポテンシャルを加えた。

##### (2-1)転位発生頻度解析手法

本研究では、銅ナノワイヤ構造の角部からの転位生成プロセスについて反応経路解析を行い、反応経路解析時の各ノード点で有限温度熱力学積分解析を行うことで、転位生成の活性化自由エネルギープロファイルを獲得した。得られたプロファイルをもとに、活性化パラメータ(活性化自由エネルギー・エントロピー・エンタルピー)を求め、ワイヤーに付与した応力やワイヤサンプルサイズに対する依存性を評価した。ここでは、実験的に転位生成が作動する環境として、 $T=300$  K 近くで活性自由エネルギーが 0.45~0.90 eV となる作用応力下について計算を実施した。銅原子の原子間ポテンシャルには Mishin ポテンシャルを用いた(14)。

#### (3)解析結果

##### (3-1) bcc 鉄の<110>対称傾角粒界での空孔拡散評価

図 3-4-12 (左) に粒界方位差と拡散係数の関係を示す。方位差がより大きな粒界では、粒界面内での原子配置の乱れた箇所割合が多く、原子空孔が拡散しやすい環境であることが明らかとなった。また、原子配置の乱れと相関のある粒界エネルギーを別途算出し、粒界エネルギーと粒界拡散との関係を導出し

た(図 3-4-12 右). 粒界エネルギーと粒界拡散はばらつきを含むものの, 両者には相関があり, 粒界エネルギーが大きな界面では拡散も大きくなる傾向があることが分かった.

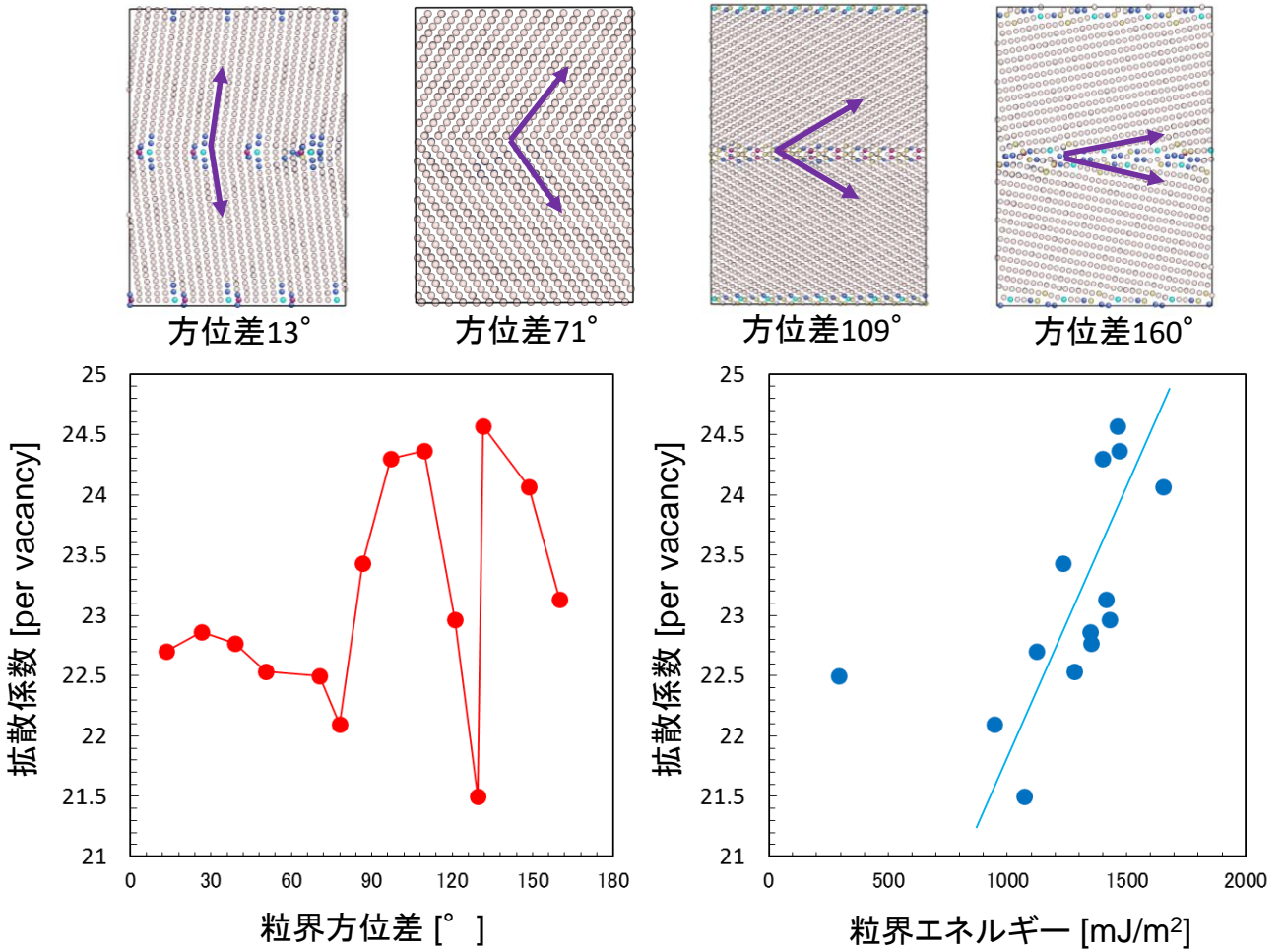


図 3-4-12 (左) 粒界方位差と拡散係数との関係, (右) 粒界エネルギーと拡散係数との関係

### (3-2) 銅ナノワイヤにおける表面転位生成の活性化パラメータ評価

結果を図 3-4-13 に示す. 表面からの転位生成過程に対して  $\Delta S$  と  $\Delta H$  の間に比例関係が成り立っており, 経験則であった MN rule は妥当と考えられる(15).  $T_{MN}$  を求めたところ, Cu に対して,  $T_{MN}=920$  K となり, 各材料の融点比 0.5 程度となった. 活性化エントロピーのオーダーは, 実験環境領域で  $10\sim 14 k_B$  (Cu) となり, 空孔ジャンプ  $1.5\sim 3.5 k_B$  に比べ桁大きい. 転位生成過程において, 活性化エネルギーの温度依存性の考慮は極めて重要であることがわかった. 図 3-4-14 に活性化エンタルピーのワイヤサイズ依存性を示す. ナノサイズ材料では, 作用応力に加え表面応力の効果が強くなる. その両応力成分の結果として, 活性化エンタルピーに強いサイズ依存性が生じたものと考えられる. また, これらの依存性がナノワイヤ形状によっても大きく異なることがわかった. これらは表面応力の符号が形状によって異なるためと考えられる.

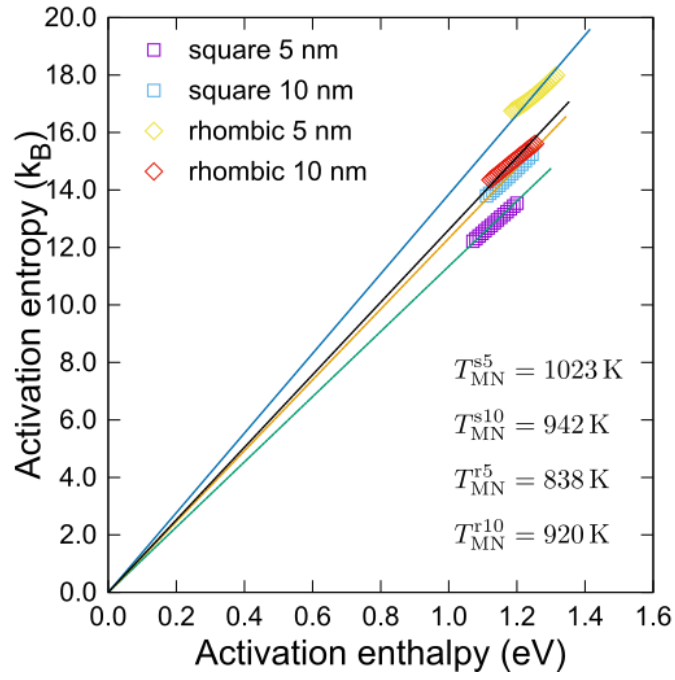


図 3-4-13 転位生成の活性化エントロピーとエンタルピーの関係

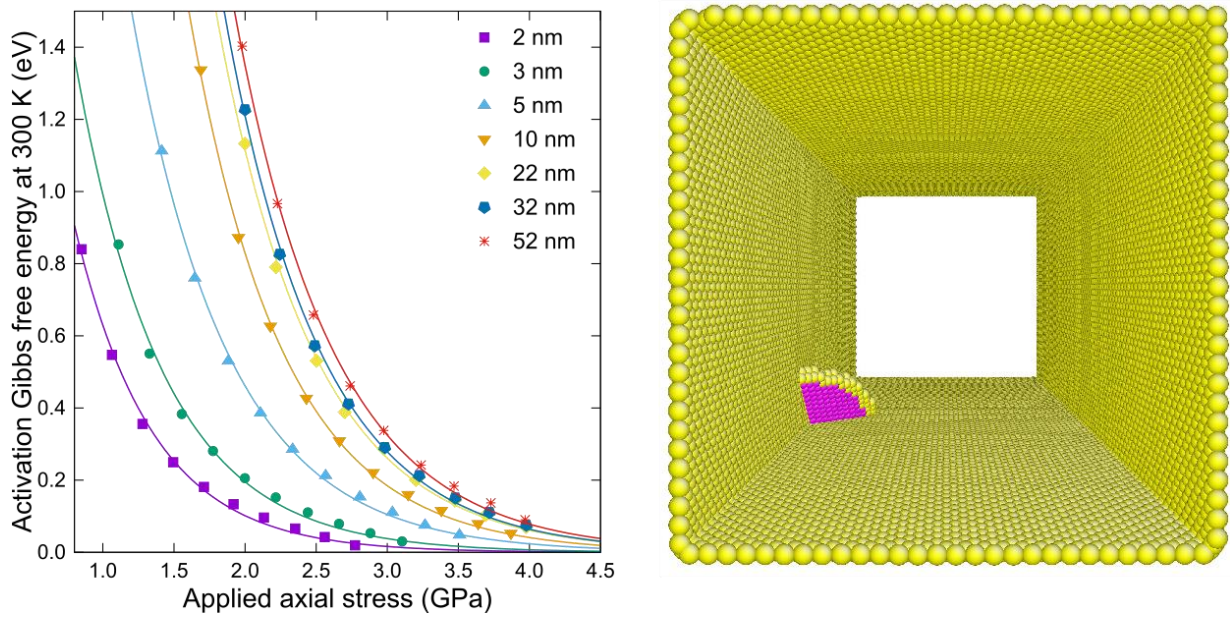


図 3-4-14 転位生成の活性化エンタルピーの作用応力とサイズ依存性



#### (4) おわりに

加速化分子動力学法を用いて、クリープ温度域における結晶粒界近傍での空孔拡散挙動を評価可能にする手法を提案した。また、実験のひずみ速度に相当する環境での転位生成の活性化自由エネルギーを評価可能にする手法を提案した。また、これらの解析を通して、拡散・転位生成に関する活性化エントロピーとエンタルピーの間に線形則が成り立つことを明らかにした。

#### (5) 参考文献

- (12) S. Hara and J. Li, Phys. Rev. B 82, 184114 (2010).
- (13) P.A.T. Olsson, Comp. Mater. Sci. 47, 135-145 (2009).
- (14) Y. Mishin, et al., Phys. Rev. B, 63, 224106 (2001)
- (15) A. Yelon, et. al, Rep. Prog. Phys., 69, 1145 (2006)

### 3-4-4. 長時間型分子動力学法によるボイド成長解析

#### (1)はじめに

火力発電・航空用タービンといったエネルギー機器の高効率化を実現するためには作動温度の更なる上昇が必要であり、金属構造材料には、一層過酷な条件下におけるクリープ損傷耐性が求められる。こうした中、高温運転時に発生するクリープボイドは、材料の損傷機構と密接な関係があることが知られ、その挙動解明が大きな課題となっている。

クリープボイドは成長が進むと、ボイド同士の合体を経て、き裂の形成、機器破損へとつながる。そのため、ボイド成長メカニズムを明らかにすることを目的とし、塑性変形の影響、応力多軸度の影響、粒界特性との関係など、連続体解析や実験観測による様々な検討がなされている。しかしながら、ミクロなボイドの成長は、空孔拡散に伴う物質輸送、応力勾配、欠陥との相互作用等が関与する原子スケールの複雑な現象であり、その場観察実験も難しく、その基礎的機構は未だ十分に明らかでない。一方、分子動力学シミュレーションは、ミクロな欠陥を陽に取り扱える優れた計算技術であり、これまでも多くのボイド成長シミュレーションが実施されてきた。しかしながら、解析可能な時間スケールに大きな制約があるため、空孔の拡散時間スケールで生じるボイド成長現象の十分な解明には至っていない。そこで本研究では、原子スケールで固体内の物質輸送問題を取り扱える DMD 法を(16-19)、fcc 金属中のボイド成長プロセスへと適用し、その成長メカニズムの解明に向けた基礎的検討を行った。

#### (2)解析手法

##### (2-1)Diffusive Molecular Dynamics 法 (DMD 法)

DMD 法は、LaSar らが提案した Variational Gaussian 法 (VG 法) による自由エネルギーの記述を基礎としている(20,21)。今、原子数  $N$ 、体積  $V$ 、温度  $T$  の固体系のヘルムホルツ自由エネルギー  $F_{\text{real}}$  を求めることを考える。この  $F_{\text{real}}$  を分子動力学法で直接的に計算することは大変である。そこで VG 法では、個々の原子をアインシュタインモデルで近似し、各原子が独立した調和振動子として振る舞う系（この系を参照系と呼ぶ）の自由エネルギー  $F_{\text{VG}}$  を表現することを考える。

ここで、有限温度での一原子の挙動に視点を落としてみれば、調和振動近似をした固体の場合、各原子は平均位置  $\mathbf{X}_i$  を中心に、狭い範囲で熱振動をつづけている。今、熱振動をしている原子の位置  $\mathbf{x}_i$  を長時間にわたって記録したとすると、原子はあたかも電子雲のごとく広がりをもって分布しているとみなすことができる。さらに原子の動きの時間平均をとれば、位置  $\mathbf{x}_i$  での原子の存在確率密度  $p_i$  は、次式のようになり、平均位置  $\mathbf{X}_i$  に対し空間的に対称性のあるガウス分布に従うと仮定できる。

$$p_i(\mathbf{X}_i, \alpha_i) = \left(\frac{\alpha_i}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-\alpha_i(\mathbf{x}_i - \mathbf{X}_i)^2) \quad (3-4-2)$$

ここで、 $\alpha_i$  はガウス関数の幅を表すパラメータであり、物理的には熱ゆらぎの度合いを表現し、原子質量  $m_i$ 、調和振動子の振動数  $\omega_i$ 、ボルツマン定数  $k_B$  を用いて  $\alpha_i = m_i \omega_i^2 / 2k_B T$  で示される。つづいて LaSar らは、単元系金属を対象に、調和振動子近似した原子同士の相互作用を考えた。単元系金属の原子間ポテンシャルとして最もポピュラーなものは EAM ポテンシャル (Embedded Atom Method) であり、 $N$  個の原子からなる系の全内部エネルギー  $\Phi_{\text{EAM}}$  は以下の式で表現される。

$$\Phi_{\text{EAM}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(x_{ij}) + \sum_{i=1}^N F_i^{\text{emb}}(\bar{\rho}_i) \quad (3-4-3)$$

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \rho_{ij}(x_{ij})$$

ここで、 $\phi_{ij}$ 、 $\rho_{ij}$ はそれぞれ二体間ポテンシャルと電子密度関数であり、ともに原子  $i$  と  $j$  の距離  $x_{ij}$  の関数である。また、 $F^{\text{emb}}$  は埋め込み関数を示す。VG 法において、原子  $i$  は平均位置周りで空間的に分布していると考えられる。よって、原子  $i$  と  $j$  の間の距離で記述される相互作用も、原子の存在確率分布を考慮した形で再構築する必要がある。LaSar らは、存在確率分布を反映した有効二体間ポテンシャル  $w_{ij}$  と有効電子密度関数  $\psi_{ij}$  を、 $\phi_{ij}$ 、 $\rho_{ij}$  それぞれにガウス関数を掛け合わせ、空間平均化した形で以下のように定義した。

$$w_{ij}(X_{ij}, \alpha_i, \alpha_j) = \left(\frac{\alpha_i}{\pi}\right)^{3/2} \left(\frac{\alpha_j}{\pi}\right)^{3/2} \int e^{-\alpha_i(\mathbf{x}_i - \mathbf{X}_i)^2} \times \int e^{-\alpha_j(\mathbf{x}_j - \mathbf{X}_j)^2} \phi_{ij}(x_{ij}) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \quad (3-4-4)$$

$$\psi_{ij}(X_{ij}, \alpha_i, \alpha_j) = \left(\frac{\alpha_i}{\pi}\right)^{3/2} \left(\frac{\alpha_j}{\pi}\right)^{3/2} \int e^{-\alpha_i(\mathbf{x}_i - \mathbf{X}_i)^2} \times \int e^{-\alpha_j(\mathbf{x}_j - \mathbf{X}_j)^2} \rho_{ij}(x_{ij}) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \quad (3-4-5)$$

ここで、 $X_{ij}$  は原子  $i$  と  $j$  の平均位置の距離である。ただし、一般的に EAM ポテンシャルにおける  $\phi_{ij}$ 、 $\rho_{ij}$  の曲線データは、解析的な関数形ではなく、離散的な数値テーブル形式として提供され、スプライン補完を用いることで、任意の  $x_{ij}$  での  $\phi_{ij}$ 、 $\rho_{ij}$  の値（あるいはその微分値）を求める。そこで Li らは、式 3-4-4、3-4-5 を数値的に積分する技法を提案している。実際には、平均化したガウス分布幅  $\alpha_{ij} = (\alpha_i^{-1} + \alpha_j^{-1})^{-1}$  を用いて、以下の変換をまず行った後、数値積分用に座標変換をしている。

$$w_{ij}(X_{ij}, \alpha_i, \alpha_j) \rightarrow w_{ij}(X_{ij}, \alpha_{ij}) \quad (3-4-6)$$

$$\psi_{ij}(X_{ij}, \alpha_i, \alpha_j) \rightarrow \psi_{ij}(X_{ij}, \alpha_{ij})$$

最終的な積分形式を用いれば、 $x$  を変数として提供されている  $\phi_{ij}$ 、 $\rho_{ij}$  の一次元グリッドデータから、 $X$  と  $\alpha$  を変数とした  $w_{ij}$  と  $\psi_{ij}$  の二次元グリッドデータを簡単に構築できる。実際のシミュレーションでは、バイリニア補間を用いて、任意の  $X_{ij}$ 、 $\alpha_{ij}$  での  $w_{ij}$ 、 $\psi_{ij}$  の値（あるいはその微分値）が求められる。

以上の VG モデルの仮定に従えば、各原子が独立した調和振動子として振る舞う NVT 一定（カノニカルアンサンブル）の参照系の自由エネルギー  $F_{\text{VG}}$  は、 $X_{ij}$  と  $\alpha_{ij}$  を用いて、以下の式のように記述できる。

$$\begin{aligned}
F_{\text{VG}} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} w_{ij}(X_{ij}, \alpha_{ij}) + \sum_{i=1}^N F_i^{\text{emb}}(\bar{\psi}_i) \\
&+ \frac{3}{2} k_B T \sum_{i=1}^N \left\{ \ln \left( \frac{\alpha_i \Lambda^2}{\pi} \right) - 1 \right\} \\
\bar{\psi}_i &= \sum_{j \neq i} \psi_{ij}(X_{ij}, \alpha_{ij})
\end{aligned} \tag{3-4-7}$$

ここで、 $F_{\text{VG}}$  の第 1 項と第 2 項は原子間相互作用項、第 3 項は振動のエントロピーに関する項であり、 $\Lambda = \hbar \sqrt{2\pi/m_i k_B T}$  はドブロイ波長を示す。

一方、真の、つまり振動子が独立ではなく相互作用を考慮する系のヘルムホルツ自由エネルギー  $F_{\text{real}}$  は、Gibbs-Bogoliubov inequality の法則に基づけば、

$$F_{\text{real}} \leq F_{\text{VG}} \tag{3-4-8}$$

なる関係を満たす。よって、参照系に対し、式 3-4-8 の右边を  $\mathbf{X}_i$  と  $\alpha_i$  について最小化すれば、真の自由エネルギー  $F_{\text{real}}$  の上限値を得ることが可能となる。すなわち、通常分子動力学法では、 $\mathbf{x}_i$  と  $\mathbf{p}_i$  (運動量) の計  $6N$  の自由度のもと、ニュートンの運動方程式を解き各原子の位置を更新するが、VG 法では、 $\mathbf{X}_i$  と  $\alpha_i$  の計  $4N$  の自由度のもと、原子の熱ゆらぎを陽に取り扱わずに、有限温度での系の安定配置と熱力学的量を求めることとなる。

## (2-2) VG 法から DMD 法への拡張

VG 法では、例えば空孔を導入した系の有限温度特性を導出できるものの、空孔拡散による物質移動を解くことはできない。そこで、Li らは VG モデルを原子スケールでのキネティクスを扱える DMD モデルへと拡張した。

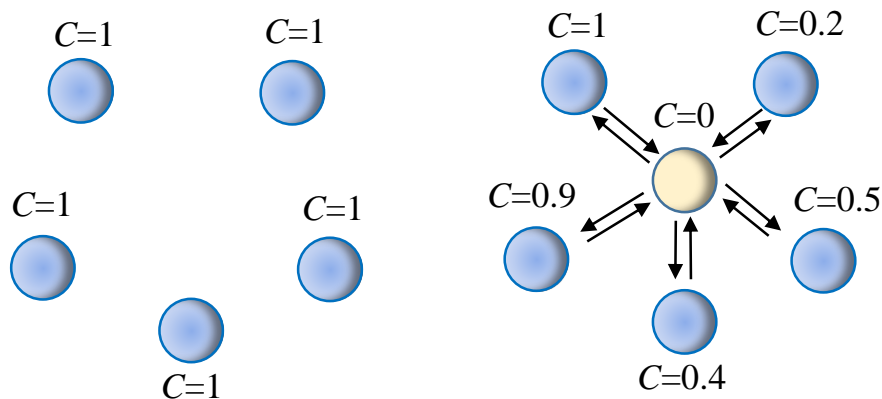


図 3-4-15. (左) VG モデルによる原子の記述, (右) DMD モデルによる原子の記述

DMD 法でも VG 法同様、各原子はガウス分布の広がりをもつ調和振動子を仮定する。ただし、原子の表現の仕方が異なる。図 3-4-15 にその概念図を示す。DMD 法では、原子を占有することのできる原子サイトを用意し、各サイトに占有率 (濃度)  $c_i$  で原子を配分すると考える。例えば  $c_i=1$  のサイトは原子で完全に満たされ

ており、 $c_i=0$  のサイトは原子が完全に空となる。さらに、 $c_i$  は 0 から 1 の間の値をとる連続変数とする。つまり、各原子サイトに対し、式(1)を空間的に積分すれば  $c_i$  であり、原子の占有率が 0.5 といった状態も許容する。この時、原子サイト  $i$  での空孔濃度  $c_i^V$  は  $c_i^V=1-c_i$  と定義される。つまり、図 1 のような状態を考えると、VG 法の場合、全原子数、全原子サイト数ともに 5 となるが（通常分子動力学法と同じ）、DMD 法の場合、全原子数は 3、全原子サイト数は 6 となる。また、全空孔数は 3 であるから、この系全体の空孔濃度は 0.5 となる。

通常分子動力学法では、全原子に自由度が割り当てられるが、DMD 法では、全原子サイトに自由度が割り当てられる。つまり、各サイトはそれぞれ  $\mathbf{X}_i$  と  $\alpha_i$  の自由度をもって動くことができる。また、たとえ  $c_i=0$  のサイト（完全な空孔）でも質量 0 のサイトとして全自由度の中にも含まれることにも注意したい。

DMD 法において原子の拡散は、分子動力学のように原子がジャンプする描像ではなく、原子サイト間同士での占有率（濃度）の再分配として表現される。従って、濃度のやり取りを行うサイトが存在しなければ原子の拡散は発生しない。このことは表面拡散を扱う場合に注意を要する。表面上の原子がホッピングする過程を再現するためには、あらかじめ  $c_i=0$  の空サイトを表面上に並べておく必要がある。

上述の原子占有率を新たに導入することによって、総原子数が変化する系の熱力学的記述が可能となる。そこで  $L_i$  は、このようなグランドカノニカルアンサンブルに従う参照系の自由エネルギー  $F_{\text{DMD}}$  を、 $F_{\text{VG}}$  の各項に原子占有率を反映させた形で、以下のように導出している。

$$\begin{aligned}
 F_{\text{DMD}} = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N c_i c_j w_{ij}(\mathbf{X}_{ij}, \alpha_{ij}) \\
 & + \sum_{i=1}^N c_i F_i^{\text{emb}}(\bar{\psi}_i) \\
 & + \frac{3}{2} k_B T \sum_{i=1}^N c_i \left\{ \ln \left( \frac{\alpha_i \Lambda^2}{\pi} \right) - 1 \right\} \\
 & + k_B T \sum_{i=1}^N (c_i \ln c_i + c_i^V \ln c_i^V)
 \end{aligned} \tag{3-4-9}$$

ただし、 $F_{\text{DMD}}$  の第 4 項は混合のエントロピー項である。また、ここでの  $N$  は総原子サイト数である。VG 法同様、Gibbs-Bogoliubov inequality の法則により、

$$F_{\text{real}} \leq F_{\text{DMD}} \tag{3-4-10}$$

が成立し、 $F_{\text{real}}$  は、 $c_i$  固定のもと、式(9)の右辺を  $\mathbf{X}_i$  と  $\alpha_i$  について最小化すれば求められる。すなわち、VG 法では、 $\mathbf{X}_i$  と  $\alpha_i$  の計  $4N$  の自由度を考慮したが、DMD 法では、濃度の自由度が新たに追加され、 $\mathbf{X}_i$ 、 $\alpha_i$ 、 $c_i$  の計  $5N$  の自由度を取り扱うこととなる。また VG 法の自由エネルギーがカノニカルアンサンブルのみを扱う定式化に対し、DMD 法ではグランドカノニカルアンサンブルに対して定式化がされており、総原子数  $N$  が変化する系を扱えることも両者の大きな違いとなる。

つづいて、各原子サイトで定義された濃度  $c_i$  を時間発展させることを考える。つまり、材料内部の物質の移

動を解く。ここで、物質の移動は、隣接原子サイト間での空孔と原子の交換によって進むと考える。今、上記の  $F_{\text{DMD}}$  を各原子サイトでの濃度  $c_i$  で微分すれば、原子サイト  $i$  の化学ポテンシャルが定義できる。

$$\mu_i = \frac{\partial F_{\text{DMD}}}{\partial c_i} \quad (3-4-11)$$

よって、サイト間の拡散の駆動力を、サイト間の化学ポテンシャルの勾配として求めることができる。それらを踏まえると、原子サイト  $i$  での濃度の時間発展速度式は以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} \frac{dc_i}{dt} &= \sum_j (c_j c_i^V \Gamma_{j \rightarrow i} - c_i c_j^V \Gamma_{i \rightarrow j}) \\ \Gamma_{j \rightarrow i} &= v \exp(-\beta(\Delta Q + f_{ij}/2)) \\ \Gamma_{i \rightarrow j} &= v \exp(-\beta(\Delta Q - f_{ij}/2)) \\ f_{ij} &= f_i - f_j \\ f_i &= \mu_i - k_B T \ln(c_i/c_i^V) \end{aligned} \quad (3-4-12)$$

ここで、総和は隣接サイトに対して考慮される。 $\Gamma_{i \rightarrow j}$  はサイト  $i$  から  $j$  への原子ジャンプ頻度、 $f_{ij}$  は隣接サイト間の原子形成エネルギー差であり、濃度  $c_i$  と  $c_j$  が更新されるごとに、化学ポテンシャル値を用いて更新される。また、 $\Delta Q$  と  $v$  はそれぞれ空孔移動の活性化エネルギーと頻度因子であり、DMD 法では外部入力パラメータとなる。

以上が、DMD 法の基本アルゴリズムとなる。実際の DMD 解析では、各ステップにおいてまず、原子サイト濃度  $c_i$  を固定した後、式(8)の  $F_{\text{DMD}}$  が最小となる平均位置  $\mathbf{X}_i$  と熱ゆらぎ幅  $\alpha_i$  を求める。つづいて、最適化された  $\mathbf{X}_i$  と  $\alpha_i$  を固定した後、原子サイト濃度  $c_i$  を式(11) の時間発展速度式に従い更新する。以上の操作を繰り返すことで、自動的に系の自由エネルギーが減少する方向に、 $\mathbf{X}_i$ ,  $\alpha_i$ ,  $c_i$  の計  $5N$  の自由度が時間発展する。言い換えると、DMD 法では、自由エネルギーのバリアを超えるような方向に系は進まない。

DMD の時間スケールは、拡散の時間スケールで進展する。前述したように自由度の更新は 2 ステップにわたり実行されるが、前者の  $\mathbf{X}_i$  と  $\alpha_i$  の最適化の時間スケールが、熱平衡プロセス相当であるのに対し、後者の濃度場の発展は、拡散の時間スケールであり、通常、後者の時間スケールの方が十分に長い。

### (2-3) 合金系 DMD 法への拡張

これまで単元系を想定し話を進めてきたが、合金系へと DMD 法を拡張することも可能である。考慮する原子種を A, B とすれば、原子種ごとに各サイトの原子占有率  $c_i^A, c_i^B$  を定義すればよい。空孔を考えない合金系の場合は、基本的にはこれまでの定式化において、空孔 V を溶質原子 B に置き換えるだけである。

## (3) 解析例

### (3-1) 有限温度での材料基礎特性解析

熱振動の粗子化近似モデルの妥当性を検証した結果を示す。図 3-4-16 は、二元系  $\text{Ni}_3\text{Al}$  合金の格子定

数と弾性定数 ( $C_{11}, C_{12}, C_{44}$ ) の温度依存性である。本解析では、合金系の原子間ポテンシャルに対し、存在確率分布を反映した有効二体間ポテンシャルと有効電子密度関数を構築した後、 $\mathbf{X}_i, \alpha_i$  の最適化を行っている。得られた格子定数は、分子動力学法で直接求めた値ともよく一致している。また、弾性的特性が高温になるに従い軟化する傾向も再現できていることがわかる。熱振動を調和近似した (DMD or VG) モデルでも、金属材料の有限温度特性を精度よく再現できるものと考えられる。

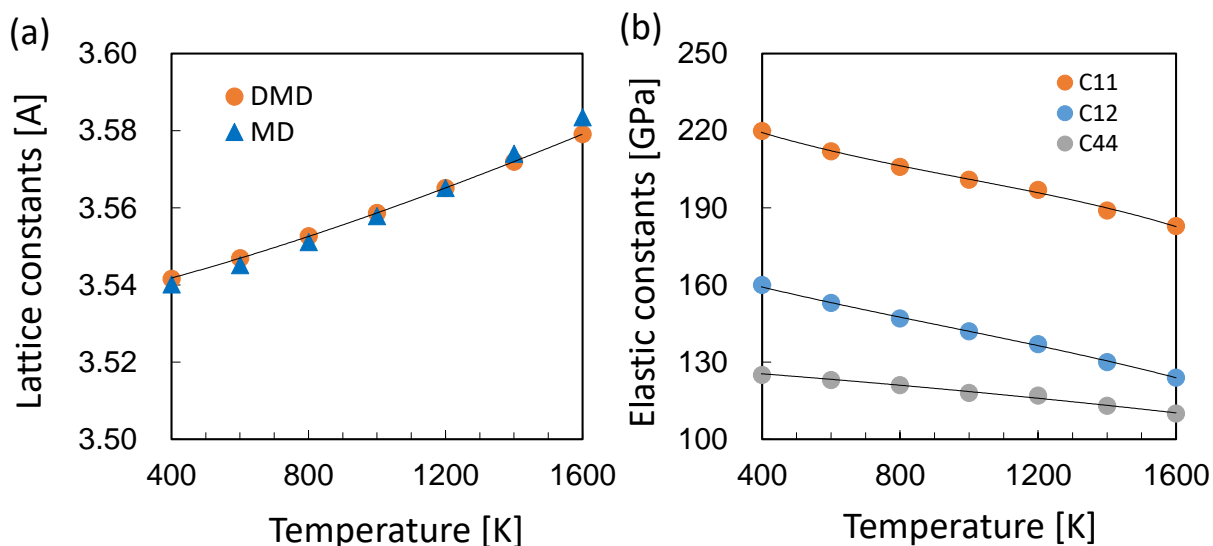


図 3-4-16. (a) Ni<sub>3</sub>Al の格子定数の温度依存性, (b) 弾性定数の温度依存性

### (3-2) 結晶粒界への空孔析出解析

金属において、結晶粒界は原子空孔の消滅の場であり、粒界での空孔濃度を予測することは、粒界特性を把握する上で非常に重要である。本節では DMD 法による空孔濃度分布解析の一例を示す。本解析では、 $\mu VT$  一定のアンサンブルを適用し、系に接した外浴 (バルク) との原子 (あるいは空孔) の出し入れを行うようにしている。実際には、粒界から十分に離れた 10 Å 程度の幅をもつ領域内の原子は、外浴に接しているものとし、原子濃度  $C_b$  が一定 ( $\mu$  一定) となるよう制御すればよい。その状況で、系の平衡状態にたどり着くまで  $\mathbf{X}_i, \alpha_i, c_i$  の最適化を行う。

図 3-4-17 は、 $T=900$  K,  $C_b=10^{-6}$  での Cu<110>対称傾角粒界における平衡時の空孔濃度分布である。粒界近傍数層の領域では、空孔濃度分布がバルク領域に比べ高くなっていることが見てとれる。空孔濃度は、粒界での原子位置に依存し、本粒界の場合、最も空孔濃度が高いサイトでは、バルク値の 80 倍程度にも達している。第一原理計算や分子動力学法を用いて、粒界での空孔安定性を論じる試みは多い。ただし、非常に多くの空孔配置についての計算が必要となる。また、有限温度での濃度の議論は難しい。一方、化学ポテンシャル平衡に到達した時の空孔濃度分布を自動的に求められる点は、DMD 法の大きなメリットといえる。

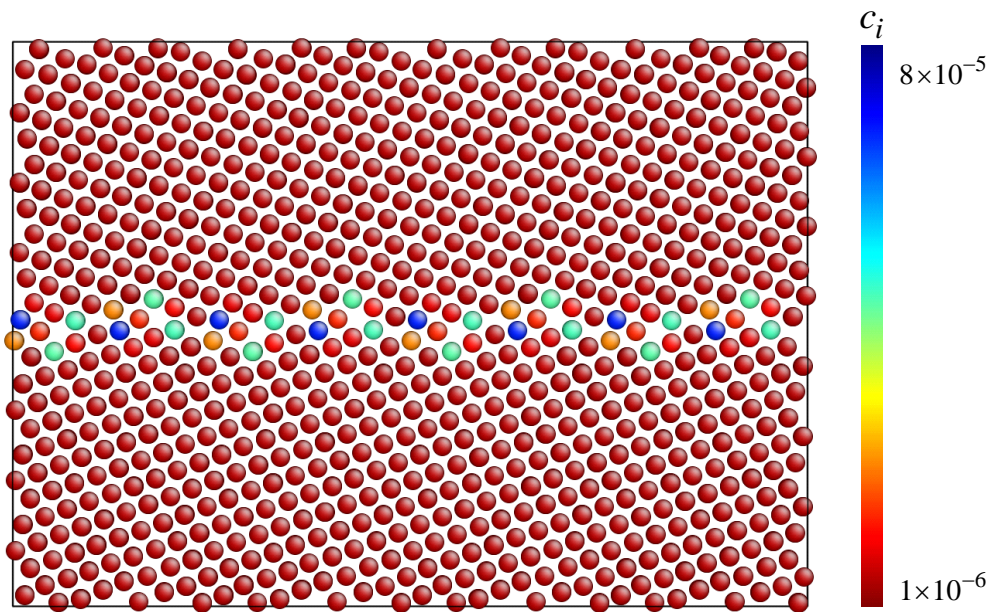


図 3-4-17. Cu 対称傾角粒界の平衡時の空孔濃度分布

### (3-3) ボイド成長解析

図 3-4-18 にセルサイズ内の総原子数の時間変化を示す。また、図 3-4-19 に  $C_b = 10^{-3}$  の条件でのボイド成長の様子を示す。図中、サイト濃度が 0.5 以下のもの空孔と判別した。

$C_b = 10^{-5}$  の条件において、初期ボイド ( $n \sim 13$ ) は収縮し最終的には消滅した。  $C_b = 10^{-4}$  の条件においては、初期ボイドの収縮は見られなかったものの、図 3-4-18 に示すように、解析範囲内において総原子数変化はほとんど見られず (-20 原子程度)、十分なボイド成長は観測されなかった。一方、  $C_b = 10^{-3}$  の条件では、活発なボイド成長によって系内の原子数が単調減少し、  $t = 500$  までの間に -2000 原子相当の物質輸送が達成されていることが見てとれる。一般に、ボイドが成長するためには、ボイド近傍の原子の化学ポテンシャルが外浴に比べ高い状況となる必要がある。本解析環境では、外浴の空孔濃度が  $C_b \geq 10^{-4}$  において、ボイド成長の条件が満たされたといえる。ただし、成長の駆動力となる化学ポテンシャル勾配は、初期ボイドサイズや負荷応力にも依存し、例えば、  $C_b = 10^{-5}$  の条件でも、より大きなサイズの初期ボイド、あるいはより大きな引張り応力環境下においては、ボイドの成長が可能であると考えられる。

$C_b = 10^{-3}$  の条件での成長過程を見ると (図 3-4-19)、ボイドサイズが小さい成長初期(a)-(b)においては、比較的球状に近い形を保ち成長した。その後、  $t = 50$  以降においては、結晶面がボイド表面として出現し、ボイドは正八面体形状を呈しながら成長した。これは高温下では原子拡散が活発なため、最も表面エネルギーの低い結晶面が現れたためと考えられる。この過程におけるボイドの成長様式は、  $\{111\}$  面上における二次元的なレイヤー・バイ・レイヤー成長であることもわかる。ただし、  $\{111\}$  面上での成長出発点は、図中の点線で示された  $\{111\}$  結晶面の交差点であり、その成長方向は、図中(d)の実線で示された  $z$  方向 (あるいは  $-z$  方向) となった。これは、  $z$  方向に対する単軸引張りによって、成長出発点においてわずかな応力集中が生じ、成長出発点が局所的に空孔の集まりやすい場になったためと考えられる。

上記のように、応力負荷方向の影響を反映し、ボイド表面部において空孔の拡散方向の異方性は生じ



たものの、ボイドの全体形状に大きな異方性は見られなかった。これは、ボイドの極表面近傍を除き、ほぼ応力場が均質であること、また周囲の外浴もすべて均一な空孔濃度場を仮定していること、さらに粒界といった高速拡散経路が存在しておらず、空孔拡散速度も系内で均一であることが要因と考えられる。よって、実験で観測されているような異方形状のボイドは、化学ポテンシャル勾配や拡散速度がより複雑で不均質な状況下で成長した結果であるものと推測される。

本解析では、従来古典分子動力学法で提示されているようなボイド表面からの転位生成機構は観測されなかった。一つの要因として、仮定した空孔濃度が  $10^{-3}$  と高く、拡散現象が支配的であり、ボイド表面近傍の応力が拡散により緩和されやすい環境であったことが考えられる。一方、DMD 法では、系の進展方向が自由エネルギーの単調減少方向に制限されるため、転位生成のような熱活性化プロセスを適切に追跡できなかった点も考えられる。今後、転位生成の役割については、DMD 法だけでなく、加速化分子動力学法(22-24)や反応経路解析を併用し、より詳細な検討を行う必要があるといえる。

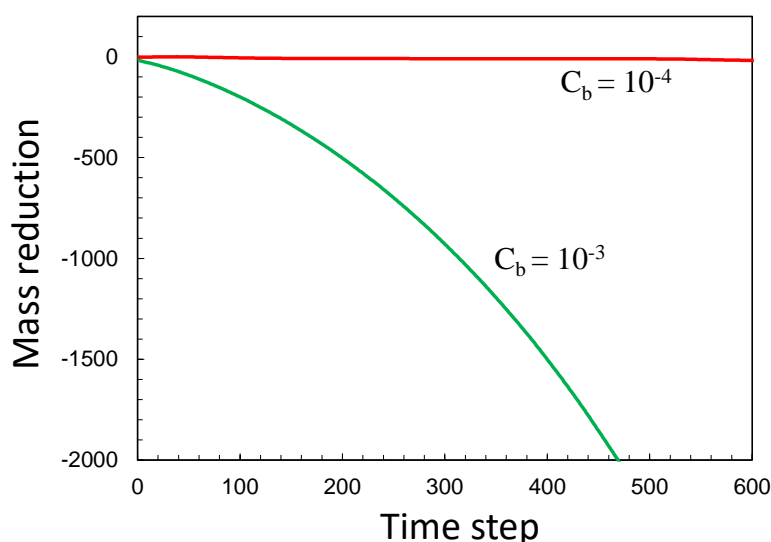


図 3-4-18 総原子数の時間変化

#### (4) おわりに

本研究では、DMD 法を用いて Cu 中のボイド成長解析を実施した。高温での原子拡散によるボイド成長が、{111}面上における二次元的なレイヤー・バイ・レイヤー成長で進行することを明らかにした。

#### (5) 参考文献

- (16) J. Li, S. Sarkar, W. T. Cox, T. J. Lenosky, E. Bitzek and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 84, 054103 (2011).
- (17) S. Sarkar, J. Li, W. T. Cox, E. Bitzek, T. J. Lenosky and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 86, 014115 (2012).
- (18) E. Dontsova, J. Rottler and C. W. Sinclair, *Phys. Rev. B*, 90, 174102 (2014).
- (19) E. Dontsova, J. Rottler and C. W. Sinclair, *Phys. Rev. B*, 91, 224103 (2015).
- (20) R. LeSar, R. Najafabadi and D. J. Srolovitz, *Phys. Rev. Lett.*, 63, 624-627 (1989).
- (21) R. LeSar and R. Najafabadi and D. J. Srolovitz, *J. Chem. Phys.*, 94, 5090 (1991).
- (22) A. F. Voter, *Phys. Rev. Lett.*, 78, 3908 (1997).
- (23) R. A. Miron, and K. A. Fichthorn, *J. Chem. Phys.*, 119, 6210-6216 (2003).
- (24) S. Hara and J. Li, *Phys. Rev. B*, 82, 184114 (2010).

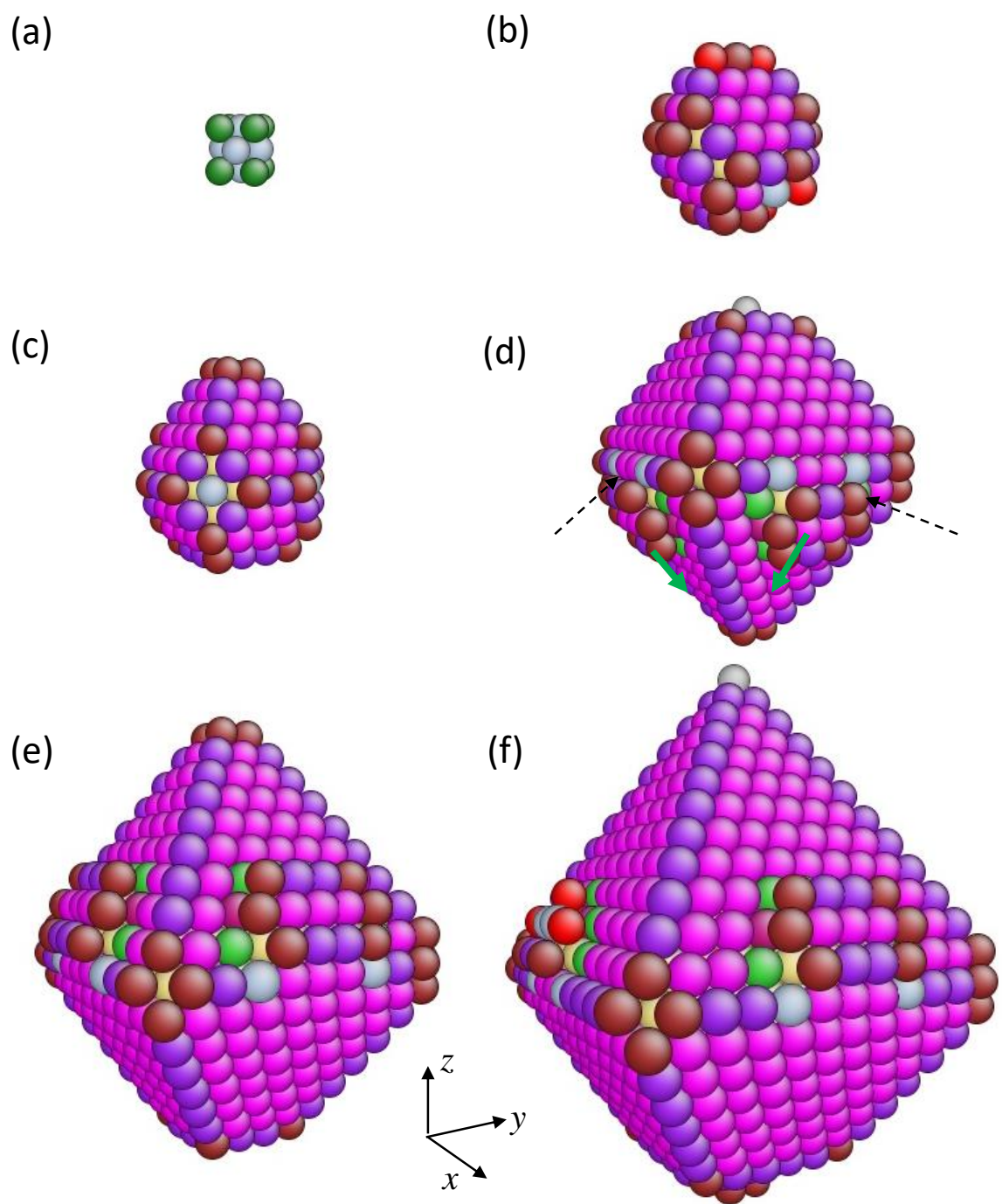


図 3-4-19 fcc Cu のボイド成長の様子(a)  $t = 0$ , (b) 50, (c) 100, (d) 250, (e) 300 and (f) 350.

### 3-4-5. 転位がボイド成長に与える影響

#### (1)はじめに

発電用高温構造材料の破損要因の一つとして、高温クリープ破壊が工学的課題となっている。一般的に、クリープ強度は粒界三重点近傍に発生するボイドの成長速度と関係があることが知られている。しかしながらボイド成長は、ミクロな欠陥の動き（空孔拡散・粒界すべり・転位上昇）といった様々な原子スケールのプロセスと密接に関係するため、その成長メカニズムを実験的に明らかにする事は難しい。そこで本研究では、分子動力学(molecular dynamics: MD)を用いて、初期ボイドを含む純アルミニウム (Al) の引張変形解析を行い、粒界上におけるボイドの成長過程を明らかにする事を目的とする。

#### (2)解析手法

解析モデルは、二次元的な Al のナノ多結晶モデルとした。モデルサイズ  $20 \times 20 \times 9.9$  nm のモデル内に、z 方向方位が [1-12] の 4 つの Al 結晶粒を配置した。原子間ポテンシャルには Mishin ポテンシャルを用いた(25)。総原子数は 23950 個である。多結晶内に初期転位を発生させるため、y 方向に 0.2 の引張りひずみを与えた後、系のひずみを完全に除いた。続いて、粒界三重点近傍に半径 0.6 nm の初期ボイドを置いた。比較のため、初期状態に転位を含まないモデルも作成した。両モデルに対し、設定温度 500 K、一定の x, y 方向引張り応力 0.5~1.0 GPa を与え、100 nsec 間ボイドの成長の様子を観測した。ボイドを設置した解析モデル図 3-4-20 に示す。図に示すように、ボイドのみを導入したモデル、初期転位を含むボイドモデルを作成した。

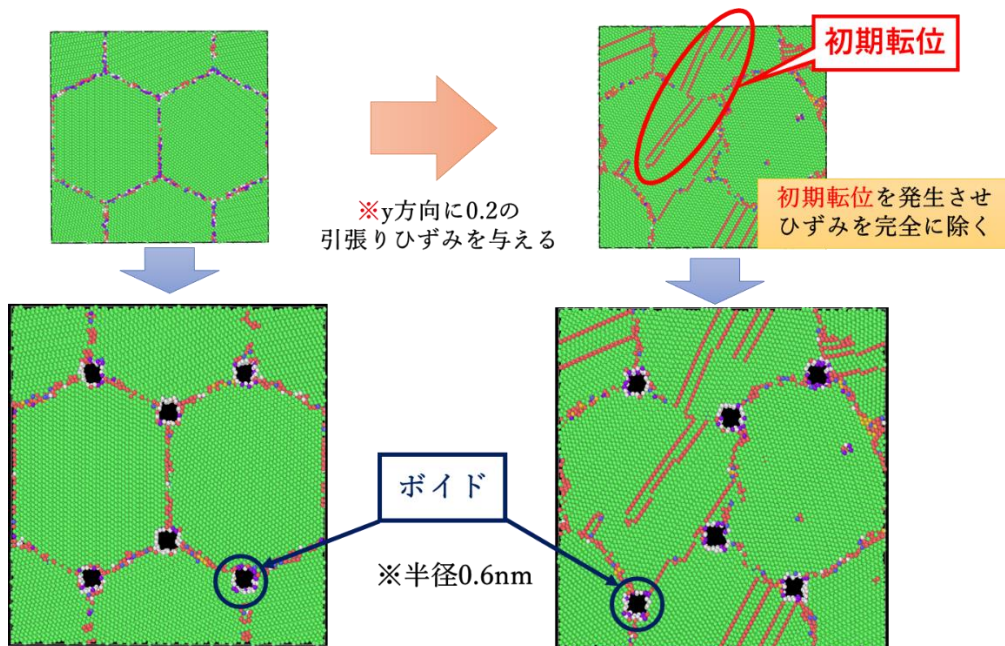


図 3-4-20 解析モデルの作成方法

#### (3)解析結果

##### (3-1) 初期転位がボイド成長速度に及ぼす影響

図 3-4-21, 3-4-22, 3-4-23, 3-4-24 に 0.5, 1.0 GPa での 100 nsec 間の解析スナップショットを示す。図中、

結晶部と粒界部で色分けした。初期転位を含まないボイドモデルでは、100 nsec に至るまで、顕著なボイド成長は観測されなかった。一方、初期転位を含むボイドモデルでは、およそ 10 nsec までの間に、粒界で停止していた初期転位が消滅し、同時にその近傍のボイドの成長や収縮が見られた。ただし、転位の挙動が落ち着いてからは、100 nsec の間まで目立ったボイドの成長は見られなかった。図 3-4-24 に両モデルから得られたボイド成長速度の応力依存性を示す。図 3-4-24 からわかるように、転位を含まないモデルに比べ転位を含むモデルはボイドが成長しやすいこと、またその速度が応力に比例して増加する事がわかる。これらの結果から、初期転位と粒界とが相互作用した結果、ボイドが成長したと考えられる。

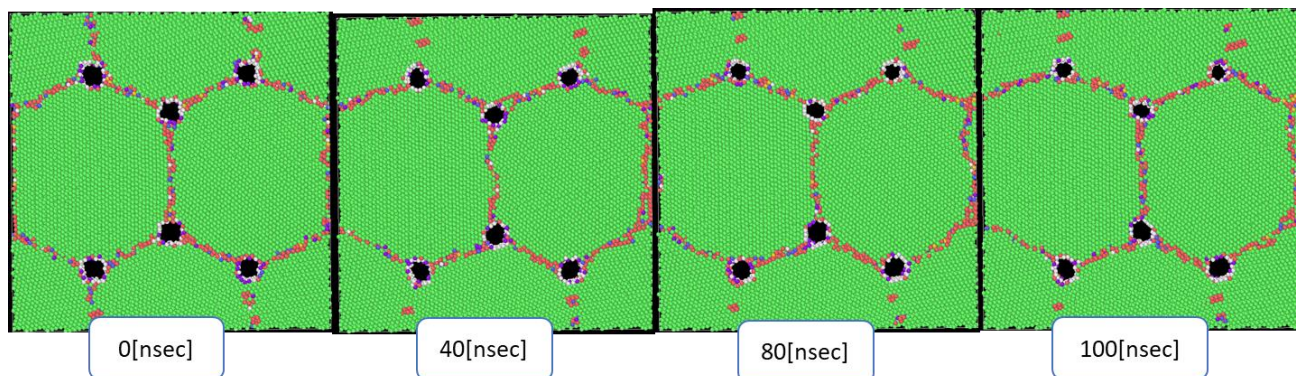


図 3-4-21 0.5 GPa での 100 nsec 間の解析スナップショット（初期転位を含まないボイドモデル）

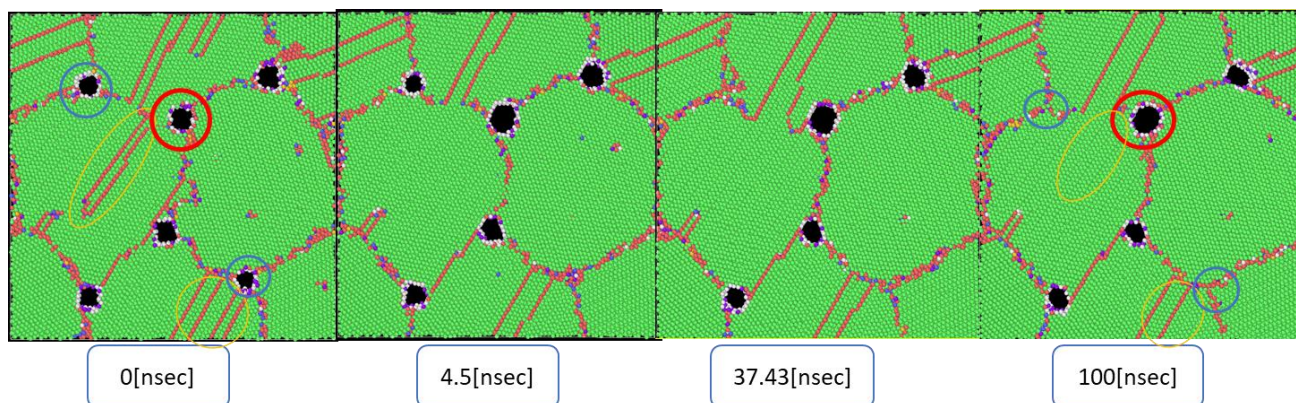


図 3-4-22 0.5 GPa での 100 nsec 間の解析スナップショット（初期転位を含まないボイドモデル）

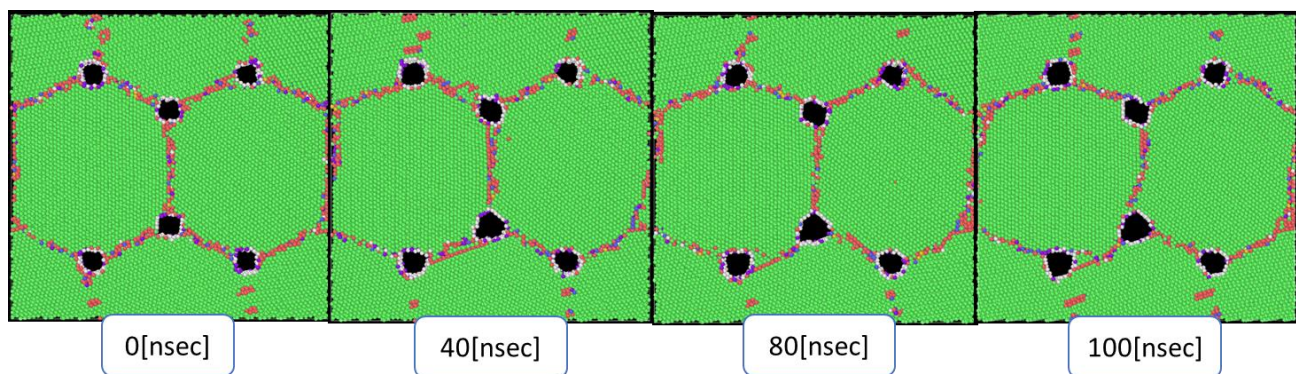


図 3-4-23 1.0 GPa での 100 nsec 間の解析スナップショット（初期転位を含まないボイドモデル）

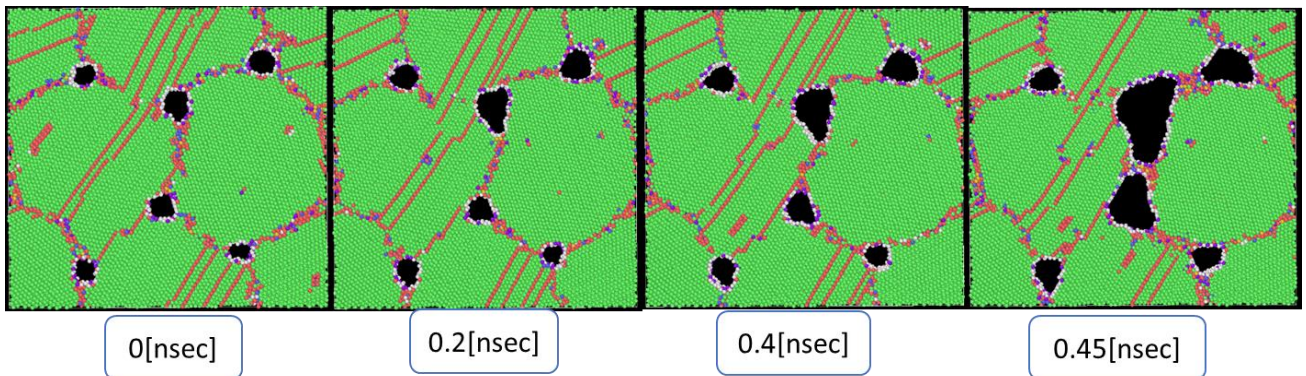


図 3-4-23 1.0 GPa での 100 nsec 間の解析スナップショット（初期転位を含まないボイドモデル）

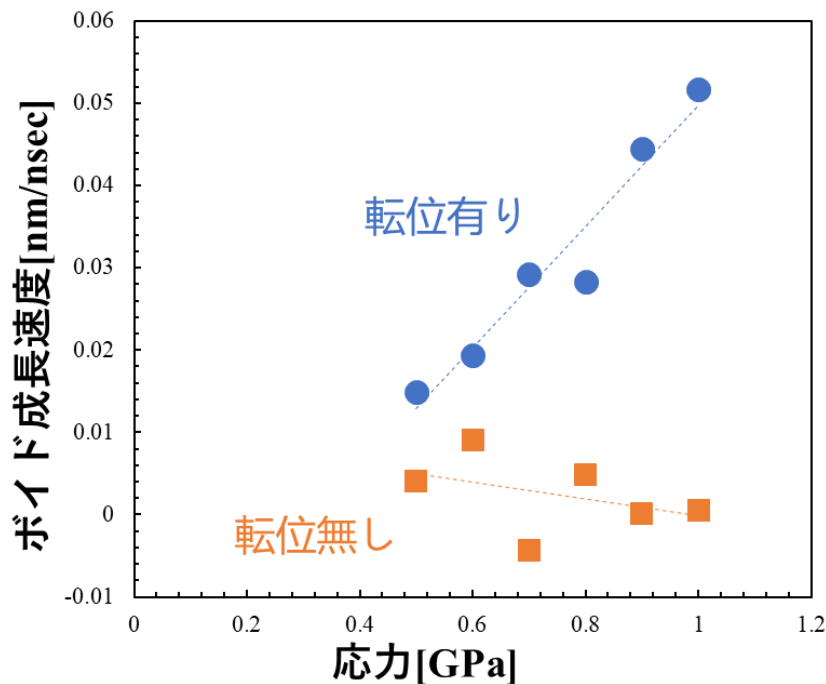


図 3-4-24 ボイド成長速度と応力の関係

### (3-2) 空孔形成エネルギー評価

空孔の生成しやすさを調べるため、転位周辺の空孔形成エネルギーを求めた。空孔形成エネルギーは、粒内：0.76～0.79 eV，粒界部：0.62～0.74 eV，転位近傍：0.27～0.57 eV となった。このことから、転位近傍は粒内や粒界部に比べてそのエネルギー値が低いことが分かった。よって、初期転位の周辺は応力が高く、空孔が発生しやすい環境にあるといえる。

### (3-3) 空孔移動エネルギー評価

空孔の移動しやすさを調べるため、Nudged Elastic Band 法を用いて粒内から粒界に向かう経路と粒界上（転位近傍）の経路での移動エネルギーを求めた。図 3-4-25 に移動エネルギーの結果を示す。粒内から粒界に向かう経路では、空孔移動エネルギーが 0.64 eV，粒界上の経路では、0.1～0.5 eV と粒内より明ら

かに低かった。よって、初期転位周辺の応力の緩和によって空孔が粒界に発生し、発生した空孔は、活性化エネルギーの低い粒界に沿って移動した結果、近傍のボイドの成長・収縮を引き起こしたものと考えられる。一方、初期転位のないモデルでは、上記のような空孔の発生や移動が発生せず、ボイド成長が観測されなかったと考えられる。

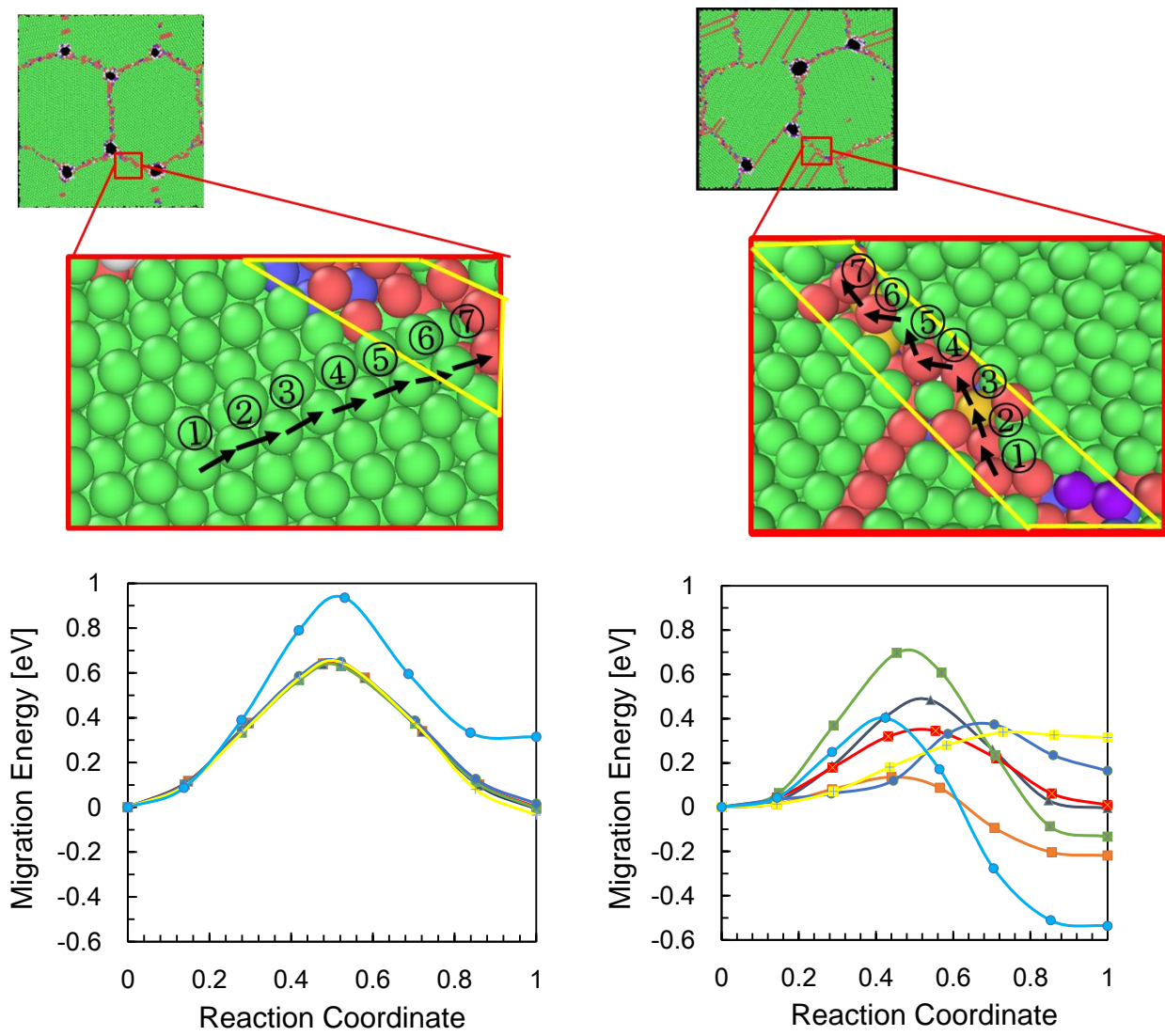


図 3-4-25 空孔移動の反応経路解析結果 (左) 粒内から粒界に至る拡散経路 (右) 粒界上での拡散経路

(4) おわりに

本研究では、分子動力学シミュレーションを用いて、純アルミニウム (Al) を対象に、初期ボイドを含む純アルミニウム (Al) の引張変形解析を行った。本解析から得られた知見を以下に示す。

1. 高応力ケース (1GPa 以上の場合) には、初期転位を含むボイドモデルと転位を含まないボイドモデルは、どちらもボイドに成長が確認できたが、両モデルを比較すると、初期転位が存在することでよりボイドの成長速度は著しく大きくなる。

2. 低応力ケース（1GPa 以下の場合）には，初期転位を含まないボイドモデルは，ボイド形状に殆ど変化がなかったのに対し，転位を含むボイドモデルは，ボイド形状に変化が確認され，ボイドの形状変化とともに結晶内にある粒界や転位の移動が確認できた．結晶内にあらかじめ存在する転位が粒界と相互作用した結果，点欠陥（空孔）の動きが活発になったボイドの成長を促進している可能性が明らかとなった．
3. 空孔形成エネルギーの解析評価より，粒内よりも粒界部は形成エネルギーが低いことから，空孔は粒界部の特に転位近傍周辺に形成される．
4. NEB 法による解析評価より，粒内の活性化エネルギーよりも粒界部の方が明らかに低いことから．空孔は粒界部で比較的凝集しやすい．

#### (5) 参考文献

(25) Y. Mishin, D. Farkas, M. J. Mehl, and D. A. Phys. Rev. B, Vol.59, (1999), pp.3393-3406.

### 3-5. 電子顕微鏡その場観察のための計測要素技術の開発

#### 3-5-1. 高温引張試験に適した電子光学系の構築

##### (1)はじめに

一般的なクリープ試験は高温環境で試験片に一定荷重を与え続けて、その歪みや応力を計測する。ひずみの進行度合いから相対的に寿命を評価できるが、試験片の損傷量を絶対的に評価することはできない。電子顕微鏡法は試験片の損傷量を絶対的に評価する方法の一つで、クリープ損傷の要因となる結晶粒界の微小なボイドや欠陥、またそれらがつながった亀裂を直接観察することができる。近年では、原子の拡散からクリープ損傷を明らかにする試みもなされているが、原子に比べてサイズの大きな結晶粒界の欠陥とその欠陥による亀裂の進展とクリープ損傷との因果関係を明らかにする取り組みがなされている。クリープ損傷における関心の対象の結晶粒界の大きさは、およそ粒径数  $\mu\text{m}$  から数  $100\mu\text{m}$  程度であるため、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : 以下, SEM) が用いられている。クリープ損傷の SEM 観察はクリープ試験機での試験後に、切り出した試料小片を SEM で観察する手法が一般的であるが、クリープ損傷の進展を観察するためには、顕微鏡観察下でクリープ現象を行う必要がある。クリープ試験その場観察ができる電子顕微鏡法の必要性は知られていたが、高温環境における電子光学系の悪影響から、電子顕微鏡でのクリープ試験その場観察の実施例は限られていた。

緒方らはクリープ損傷試験機を SEM 内に導入しクリープ損傷の SEM 観察像を報告している(1)。図 3-5-1 に SEM 内高温疲労試験装置とその SEM 像を引用する(1)。大型のクリープ試験機で疲労試験を行い試料に疲労を与え、その試験片からミニチュア試験片を切り出し、SEM 内試験装置に取り付けている。SEM 資料室内にモリブデンヒータ、高温疲労試験機を備える。図 3-5-1(c)は、 $650^\circ\text{C}$ での疲労試験中のステンレス鋼 (SUS 304)の SEM 像である。結晶粒界にクリープ損傷を確認できる。また、 $650^\circ\text{C}$ 以上の高温試料の観察は、試料から発する熱電子により困難であることも報告されている。

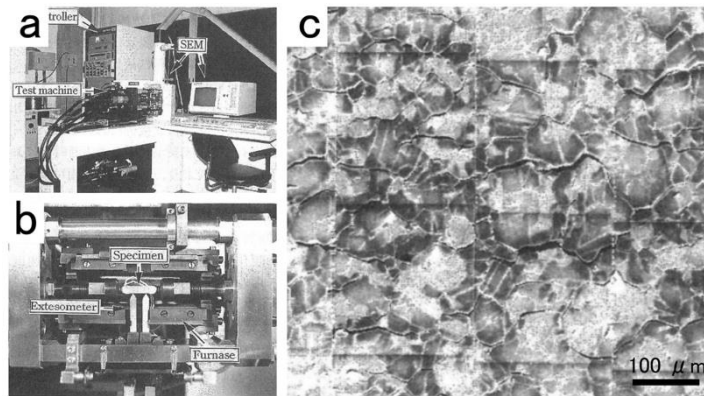


図 3-5-1 SEM 内高温疲労試験装置および観察結果(1)

高温試料からの熱電子をトラップする機構については、過去に報告されている(2)。高温で観察する際に発生する熱電子を  $0\sim 60\text{ V}$ (可変)のバイアスを印加できる金属製の受け皿で除去する。図 3-5-2 に熱電子トラップ機構の概略を引用する。熱電子トラップを用い、 $1306\text{ K}$ の試料の像を撮像した。このように熱電子トラップを使った高温試料の観察例はあるが、クリープ損傷試験のその場観察に応用することは難しかった。水冷システムを備えているものの、長時間の高温下での観察により、電子光学系(特に2次電



子検出器) が損傷する恐れがあり、長時間高温下の試験が必要なクリープ損傷試験を行うことが難しい。また、電子レンズ直下に複雑なトラップ機構をつけるため、ワーキングディスタンスを短くできず、顕微鏡の分解能が犠牲となる。さらに、冷却機構やトラップ機構の搭載により電子顕微鏡が大型化する問題もある。

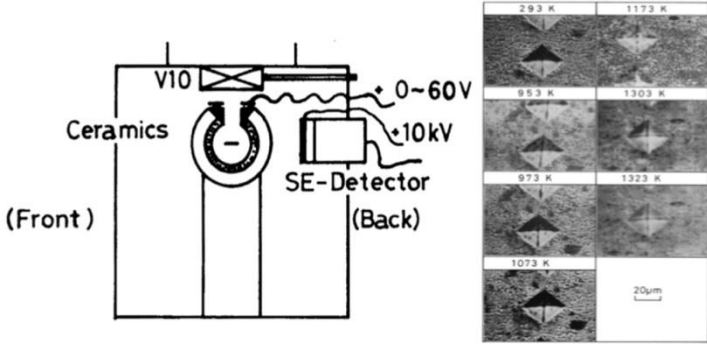


図 3-5-2 熱電子トラップの概略及びその場観察結果(2)

SEM によるクリープ損傷のその場観察は、クリープ損傷の進展と微細構造関係を明らかにする上で欠かすことができない技術であるが、以上に述べたとおり、SEM の高温試料観察能力の制約が問題点となっている。特に、次世代の火力発電所に用いられるニッケル基合金は、使用温度は 650 °C を越えるため、現状の SEM その場観察技術では対応できない。そこで、高温引張試験のその場観察に対応できる電子光学系の基盤を形成するため、簡易高温引張試験を搭載した卓上電子顕微鏡の開発を実施した。

(2) 高温引張試験に適した電子検出器の開発

(2-1) 可換性反射電子検出器の開発

クリープ試験では試料を高温に加熱するため、試料より熱電子が放出される。熱電子放出は、加熱された固体内の自由電子が熱エネルギーを得ることで、固体と真空のポテンシャル障壁を超えて外部に放出される現象である。ポテンシャル障壁の高さは固体材質ごとに異なる仕事関数  $\phi$  で決まり、放出される熱電子のエネルギーは仕事関数の値となる。金属の仕事関数はおおよそ 5 eV 程度となる。しかし、SEM は電子を検出器から取得し画像化する装置であるため、放出された熱電子はすなわちノイズとなる。そのため、600 °C 以上の SEM 観察は困難になる。そのため先行研究では 650 °C までの観察が限界となっていた。そこで、先行研究では熱電子を静電フィルタによってセンサーに入らないようにする工夫がなされていた。静電フィルタは電極板の電位差によって電子の軌道を変更している。熱電子の運動エネルギーは数 eV 程度と低く、比較的小さい電極板の電位差で十分に偏向可能である。

一般的な電子顕微鏡では、2次電子を検出して画像を取得する。2次電子は、電子線が固体（観察試料表面）に入射した後に、試料から放出される電子を指す。固体に一次電子が侵入し非弾性散乱する過程で生じるため、放出される2次電子のエネルギーは、入射する電子線のエネルギーに強く依存せず分布し、おおよそ 50 eV 以下のエネルギーとなる。このことは、静電フィルタによる熱電子の静電偏向によって、検出信号の2次電子も偏向することを意味する。そのため、従来の熱電子トラップは、効果を高めようとするほど、検出信号も弱まる。

反射電子は、固体に一次電子が入射した際に固体原子との相互作用により弾性散乱を起こした電子である。反射電子のエネルギーは、入射電子のエネルギーと同程度になる。即ち、加速電圧に依存するため、一般的な SEM の場合、加速電圧は 1 kV ~ 20 kV 程度となるので、熱電子とのエネルギー差は二次電子に比べて大きく、原理的には熱電子トラップでの偏向の効果を受けず、直線的な軌道となる。つまり、反射電子検出器を利用することで、より効き目の強い熱電子トラップを搭載できると考えられる。反射電子検出器はシンチレータを用いるものと、半導体を用いるものに大別される。図 3-5-3 にシンチレータ型と半導体型の反射電子検出器の構成を示す。シンチレータ型検出器は、二次電子検出器と同様にシンチレータと光電子増倍管からなる検出器で、できるだけ対物レンズの近くに配置できるように、薄型ライトガイドの先端部にシンチレータが装着されている。シンチレータ型反射電子検出器は、反射電子の入射に伴って発生した蛍光をライトガイドによって光電子増倍管に導き再び電子に変換した後に増幅して信号電流を得ている。応答速度が速いため、速いスキャンスピードで像観察が可能なこと、幅広い加速電圧で使用できることなどの特徴があるが、高温試料からの放射熱が検出器のシンチレータに損傷を与えるため、長時間の試料加熱は難しい。

半導体型検出器は中央に穴の開いたアニュラー型検出器が一般的で、対物レンズ直下に設置される。半導体の検出素子 2~4 個が円環状に配置し、各検出器の信号の加減算を行うことも可能である。しかし、一般的に半導体型検出器に耐熱性はなく、また高価であるため、本研究では市販の PIN フォトダイオード（浜松ホトニクス）より可換性のある反射電子検出センサを作製した。使用した PIN フォトダイオードの外観と受光感度特性を図 3-5-4 に示す。PIN フォトダイオードはアクリルでモールドされているため、電子線を遮断しないよう受光面のアクリルを削り受光面を露出させた。これまで、SEM の検出器は電子光学系で極めて重要な部品であり、交換することは考えられてこなかった。しかし、クリープその場試験を行う上で、放射熱による検出器の損傷は避けられない。今回、一般的に入手できる市販の PIN フォトダイオードをセンサーとして利用することで、反射電子検出器を消耗部品として設計した。

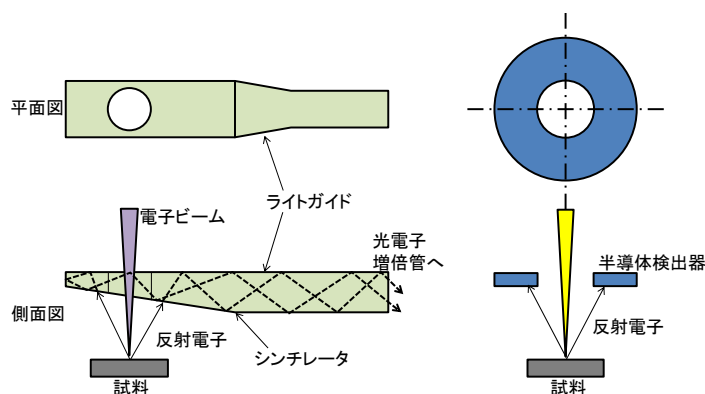


図 3-5-3 シンチレータ型と半導体型の反射電子検出器の構成

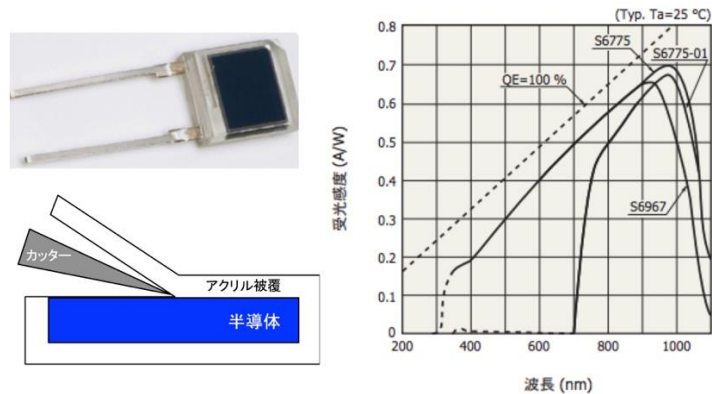


図 3-5-4 PIN フォトダイオードの外観と受光感度特性

### (2-2) 可換性反射電子検出器のための信号処理システムの開発

反射電子で取得した信号から SEM 像を描画するシステムを開発した。ワンチップマイコン (Microchip Technology Inc.) を用いて処理を行う。図 3-5-5 に信号処理システムの構成を示す。ワンチップマイコンからは電子ビームを走査するためのスイープ波形を出力する。次に試料から反射した電子線を対物レンズ直下に配した反射電子検出器で検出する。ハンサ射電子検出器から得られた検出信号を電流電圧アンプで増幅し、ワンチップマイコンに取り込んで A/D 変換を行う。その後走査信号と検出信号を合成することで画像を取得する。

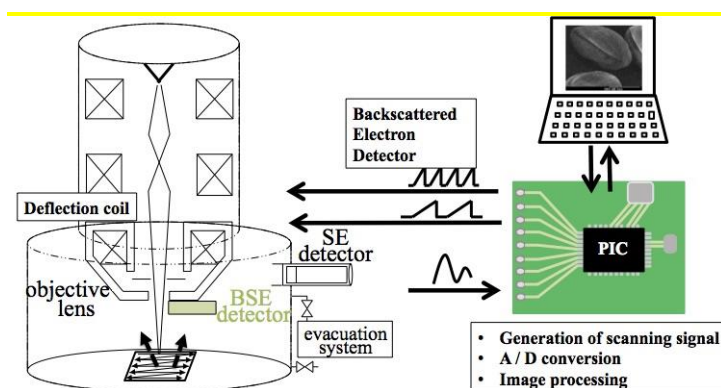


図 3-5-5 信号処理システムの構成

### (3) 小型 SEM 用クリープ試験機構の開発

(3-1) 引張試験機構：高温引張試験のその場観察に対応できる電子光学系の評価を行うため、図 3-5-6 に示すような簡易的な引張機構を開発した。小型 SEM 試料室の限られた空間にクリープ試験に必要な引張試験のための機構とするため、荷重印加用のサーボモータ等の装置を省き、荷重にはバネの復元力を用いていることで長時間の SEM 観察で問題となる視野が変わる現象（以下、ドリフト）を抑制すると同時に、機構全体の小型化した。またバネの復元力によって発生する荷重はバネの変位量ごとに変動するため、試料直径を 0.2 mm にすることで、破断に至るまでの変位量を小さくし、クリープ変位進行ごとの荷重変化量を小さく抑えている。図 3-5-6 の緑色の二点鎖線で示す箇所にはワイヤ形状の試験片を設置する。また、ワイヤ試料の取り付け箇所には電極を接続し、電流を印加することでワイヤ自体から発生する

ジュール熱を利用して加熱を行う。詳細は後述する。図 3-5-6 (a) の図の矢印で示す部品は圧縮バネを配置し、所定の長さまで縮めてから緑の二点鎖線で示した箇所にワイヤ試料を設置することで、引張荷重を加え続ける機構になっている。ワイヤ試料の固定をワイヤーのまき付けとボルトでの締め付けで行う。バネの復元力を試料の長手方向のみに向けるため、3-5-6 (b) の矢印で示す部品に丁字形のスライドガイドを設置した。

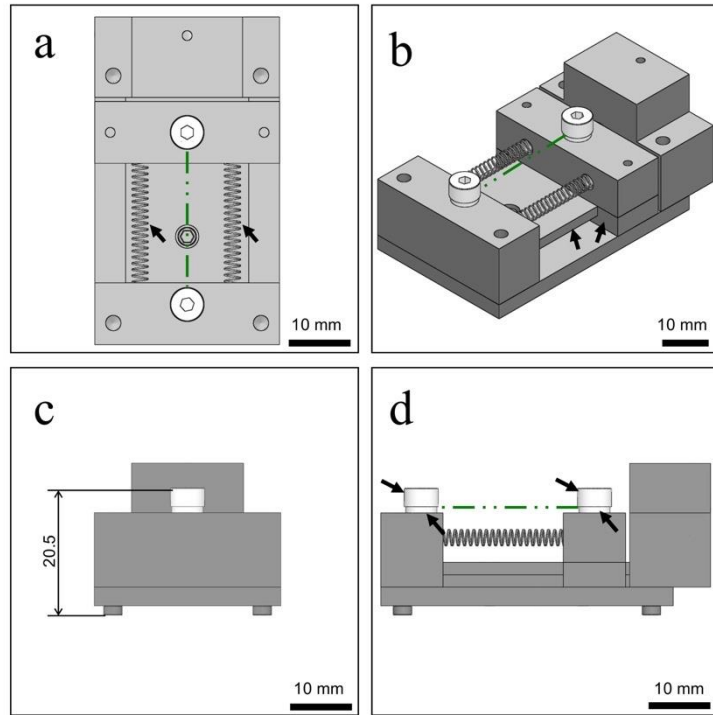


図 3-5-6 引張機構の概略図

### (3-2) 加熱機構

電子光学系の検証を行うため、図 3-5-7 に示す簡易的な加熱機構を作製した。加熱用のヒータを省き、試料に線材を用いて熱を印加する対象を小さく抑え、なおかつ、試料自体に電流を流してジュール効果で加熱することにより総熱量を小さく抑えている。ヒータ熱の発生源を小さくできるので、SEM 内部に放射されるエネルギーを小さくし、SEM の光学系への熱影響を最小限に抑えることができる。ワイヤ試料の固定をワイヤーのまき付けとボルトでの締め付けで行う。図 3-5-6 (d) の矢印に示すように、緑の二点鎖線で示した箇所に設置されるワイヤ試料と機構を電氣的に絶縁するため、セラミックワッシャーとセラミックボルトで締結する。図 3-5-7 に示すように、ワッシャーとボルトの間に電極コネクタを挟み電流・電圧を印加する。

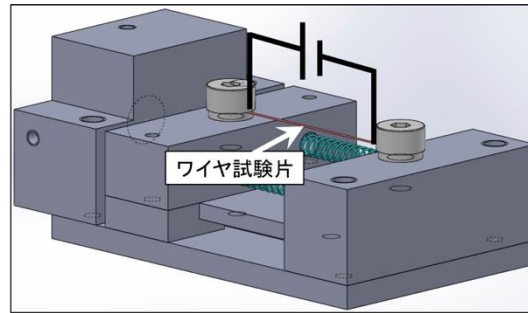


図 3-5-7 加熱機構の概略図

ワイヤ試験片の温度計測は、試料自体の抵抗値を計測することで行った。ジュール熱によるワイヤの温度上昇とともに金属の抵抗率が上昇するため、加熱前の試験片単体の抵抗値と加熱中の試験片単体の抵抗値を計測することで、金属における温度と抵抗値の関係式から加熱最中の試験片単体の温度を計測した。抵抗値の測定は、加熱するために印加している電流値と試験片端部の電圧を計測することでオームの法則より測定する。試料単体の抵抗値計測には四端子測定法を用いた。試験片加熱用の電流は直流定電圧・定電流電源(KENWOOD, PD35-20)を使って定電圧制御で印加し、試験片と電源の間に電流計を設置して電流を計測し、電圧値は試験片の両端部にデジタルマルチメータ(YEW MODEL, 2501A)をつないで計測することで四端子計測の回路を形成した。図 3-5-8 ニッケルとタングステンワイヤ試料の温度対電流のプロットを示す。横軸が加熱用に印加した電流値、縦軸が抵抗値の変化と温度の関係式から計算した温度である。一般にタングステンに比べてニッケルの方が抵抗率は高いことが知られており、使用した試料の寸法は同一であることから、ニッケルの方が低い電流値でタングステンよりも高い温度に達している。2.5 A のニッケルプロットに注目すると、ニッケルの温度が 400 °C で傾きが変化しており、温度係数が変わっている。400 °C 以上はより高い温度になっていることを示唆している。

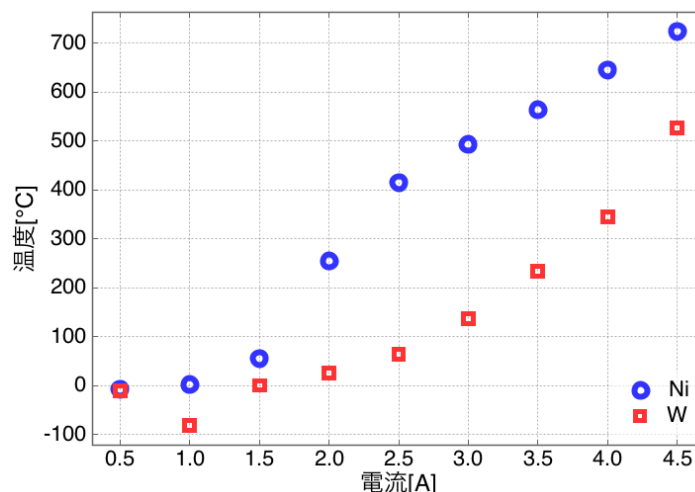


図 3-5-8 電流と温度の関係

### (3-3) 小型 SEM 用加熱・引張試験装置の評価

試作した高温引張試験機構により、SEM 内でクリープ現象が起こるか検証をした。表 3-5-1 に実験条

件を示す。試料に直径 0.2 mm のニッケルワイヤを用い、ニッケルの降伏応力 58 MPa を基準に、クリープ損傷を誘発する引張応力 25 MPa を印加し、ニッケルを融点 1455 °C を基準に 4 割程度の約 600 °C にジュール熱で加熱した。この時のニッケルワイヤの表面を 24 時間ごとに加熱を中断し、常温で二次電子信号を使った SEM 観察を行い、クリープ亀裂発生の有無を確認した。引張応力 25 MPa はニッケルの降伏応力 58 MPa の半分以下の応力である。加熱と再加熱を繰り返すのでクリープ現象による機械的損傷以外に熱履歴の蓄積に伴う損傷も考えられる。そこで、降伏応力に対して十分に小さい 12 MPa の引張応力を負荷し、他の条件は共通にして実験を行う。つまり、熱履歴による損傷に比べてクリープ現象による機械的損傷の方が支配的な現象としてあらわれているかの検証を行う。

表 3-5-1 SEM 内高温引張装置評価の実験条件

項目	条件
試料	Ni wire, φ 0.2 mm, 25mm
加熱温度	約 600 °C
引張応力	12 MPa, 25 MPa
観察時間	96 時間 (24 時間 間隔で観察)
使用検出器	2 次電子検出器

図 3-5-9 に時間経過ごとのニッケルワイヤ表面 SEM 像を示す。図 3-5-9 (a) はクリープ損傷を与える前の、ニッケルワイヤの表面である。表面には製造過程で生じたと見られる線状の加工痕がある。図 3-5-9 (b) は加熱および引張応力負荷を印加してから 24 時間が経過したニッケルワイヤの表面である。白の矢印で示す箇所に結晶粒界に沿って亀裂が発生している。図 3-5-9 (c) は加熱および引張応力負荷を印加してから 72 時間経過したニッケルワイヤの表面である。白の矢印で示す箇所に亀裂の進展が見られ、結晶粒界に沿って伸展していることがわかる。図 3-5-9 (d) は加熱および引張応力負荷を印加してから 96 時間経過したニッケルワイヤの表面である。白の矢印で示す箇所にさらなる亀裂の進展が見られ、結晶粒界に沿って伸展していることがわかる。また、48 時間および 72 時間経過した時点の亀裂と比較して、亀裂の開口量が増加しており、結晶粒界で剥離が進行していることがわかる。0 時間から 24 時間にかけて表面に亀裂が発生し、48, 72, 96 時間と時間の経過ごとに結晶粒界に沿って亀裂が伸展していることがわかる。クリープ損傷の進行においては結晶粒界上でボイドが発生し、時間の経過とともに増加連結することで亀裂に伸展し、損傷に至ることが知られており、同一の経過をたどっている事から、製作した加熱・引張機構でクリープ現象が生じ、変形が進行したためニッケルワイヤ表面に亀裂が発生したと考えられる。

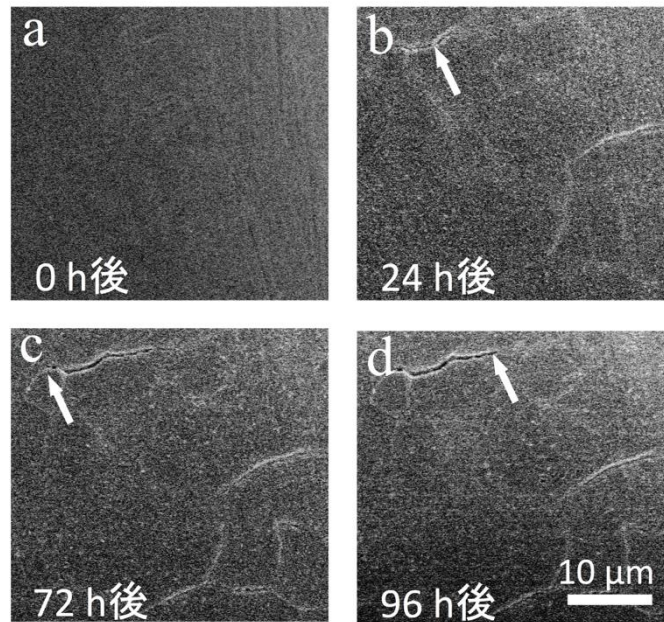


図 3-5-9 時間経過ごとの Ni ワイヤ表面 SEM 像

引張試験機で生じる損傷がクリープ損傷によって生じたものか，熱サイクルを繰り返す中で熱ひずみが蓄積し，生じたものか検証した．クリープ損傷を誘発する引張応力 25 MPa と，クリープ損傷を誘発しない応力 12 MPa の条件で，24 時間に一度 600 °C と室温の熱サイクルを与えて試験を行った．図 3-5-10 に各条件のニッケルワイヤ表面 SEM 像を示す．図 3-5-10 (a) - (c) が引張応力 25 MPa のとき，図 3-5-10 (d) - (f) が引張応力 12 MPa のときである．また，図 3-5-10 (a), (d) が初期状態，図 3-5-10 (b), (e) が加熱および引張応力を印加してから 48 時間経過したとき，図 3-5-10 (c), (f) が加熱および引張応力を印加してから 96 時間経過したときのニッケルワイヤ表面の SEM 像である．図 3-5-10 (b) の矢印に示すように，25 MPa の条件では 48 時間経過時点でニッケルワイヤ表面に，結晶粒界に沿った亀裂の発生が認められる．図 3-5-10 (c) の矢印に示すように，96 時間経過後には亀裂がさらに伸展していることがわかる．25 MPa に比べ，12 MPa では図 3-5-10 (e) に示すように 48 時間経過後もニッケルワイヤ表面には変化が見られず，さらに図 3-5-10 (f) に示すように 96 時間経過後も同様に，ニッケルワイヤ表面に変化が認められない．これは，本実験の熱サイクル回数においては，結晶粒界に沿った亀裂の発生と伸展に対して熱履歴の影響は小さく，クリープ変形に伴う機械的損傷が支配的であることを確認できた．

図 3-5-10 の二点鎖線の長方形で囲った箇所に，それぞれで共通する表面形状の位置を示す．図 3-5-10 (a) で見られる縞形状が図 3-5-10 (b), (c) でも同様に見られ，同一の視野を観察可能であることがわかる．また，図 3-5-10 (a) で見られる縞形状の位置に比べ，図 3-5-10 (b) の縞形状の位置は図の上側に移動し，図 3-5-10 (c) では再び図 3-5-10 (a) に近い位置に戻っている．これに対し，図 3-5-10 (d) - (f) では，図 3-5-10 (d) で見られる線形状が図 3-5-10 (e), (f) でも同様に見られ，同一の視野を観察可能であることがわかるとともに，図 3-5-10 (d) で見られる線形状の位置の位置に比べて図 3-5-10 (e) でも概ね同一の位置に見られ，図 3-5-10 (f) でも概ね同一の位置に見られることがわかる．図 3-5-10 にそれぞれに見られる特徴的な形状の位置の動きから，図 3-5-10 (a) - (c) ではクリープ損傷に伴うニッケルワイヤ試料全体の伸びによって二点鎖線で囲ったような単一の視点で見たときに微小にドリフトし，図 3-5-10 (d) - (f) ではクリープ損

傷が発生していないため、二点鎖線で囲ったような単一の視点で見た時もドリフトが認められないことがわかった。以上から、長時間に渡って荷重を加え続けても、試料は異動せず同一視野内あることから、ドリフトの抑制できていることを確認できた。

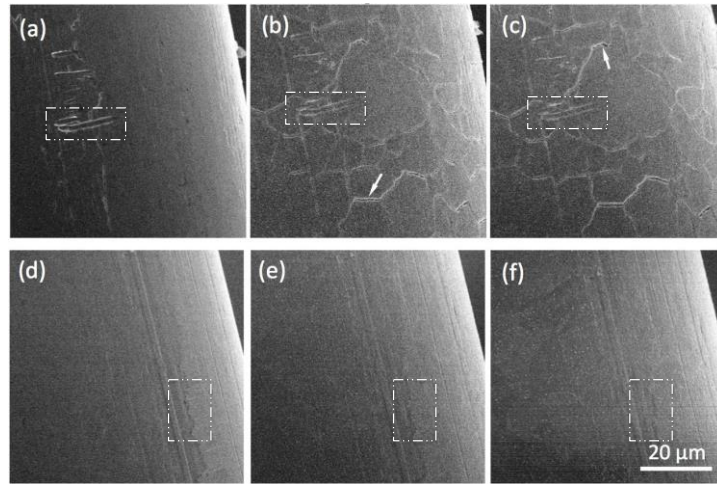


図 3-5-10 各条件の Ni ワイヤ表面 SEM 像

#### (3-4) 亀裂面積の計測法

SEM 像からクリープ損傷の進行度合いを推察するため、クリープ変形過程の SEM 像から経過時間ごとの亀裂面積を測定し、クリープ損傷の進行度合いの評価が可能か検証を行った。試料にはニッケルワイヤを用い、加熱温度 600 °C、引張応力 25 MPa の条件でクリープ損傷を与えた。24 時間ごとに加熱を中断し、SEM 観察を行った。図 3-5-11 に画像処理の例と時間あたりの亀裂面積の変化を示す。図 3-5-11(a) に示すような形で SEM 像の一部を取り出し、図 3-5-11(b) に示すように一定の閾値で二値化することで亀裂部と亀裂以外の結晶粒表面の情報で分離したのち、SEM 像のスケールバーを基準に 1 ピクセル当たりの面積を定義することで、亀裂部のピクセル数から面積を測定した。図 3-5-11(c) に時間あたりの亀裂面積の変化を示す。図 3-5-11(c) より、時間の経過と共に亀裂面積が増加していることがわかる。0 h から 100 時間にかけて 24 時間ごとに  $1 \mu\text{m}^2$  程度ずつ増加しており、100 時間から 200 時間にかけて 24 時間ごとに  $10 \mu\text{m}^2$  程度ずつ増加している。0 時間から 100 時間の間では一定の速度で亀裂面積が増加していることがわかり、0 時間から 100 時間の方に比べて、100 時間以降の時間あたりの亀裂面積の増加量の方が大きくなり、亀裂面積の増加速度が加速していることがわかる。クリープ破断試験の時間-ひずみグラフでは、変形速度が徐々に遅くなる領域を遷移クリープまたは第一次クリープと呼び、ほぼ一定速度で変形が進む領域を定常クリープまたは第二次クリープと呼ぶ。その後、変形速度が急に大きくなり、破断に至るが、この領域を加速クリープまたは第三次クリープと呼ぶ。100 時間を境に傾きが変化し、面積の増加速度が加速している特徴クリープ破断試験における第三次クリープに転じる現象をリンクしていることから、亀裂面積の測定によるクリープ損傷度合いのある程度評価できることがわかる。



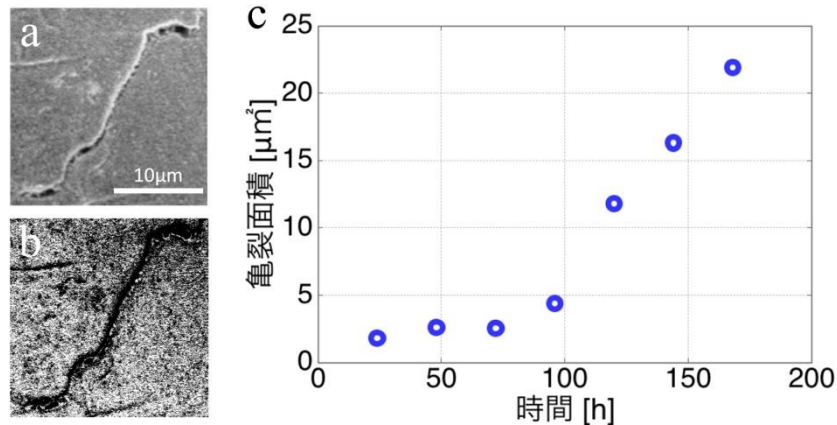


図 3-5-11 画像処理の例と時間あたりの亀裂面積の変化

#### (4) おわりに

- ・高温引張試験のその場観察に対応できる電子光学系開発した。
- ・可換性反射電子検出器と、可換性反射電子検出器のための信号処理システムを製作した。
- ・荷重印加用のサーボモータ等の装置を省きバネの復元力を用いた簡易引張試験機構を製作した。
- ・ワイヤー試験片の通電加熱を利用した、省スペースな加熱機構を開発した。4端子測定法を用いて抵抗変化から温度を計測した。
- ・開発した可換性反射電子検出器、および、小型 SEM 用加熱・引張試験装置を電子顕微鏡に組み込み、その動作を評価した。クリープ損傷の観察できること、また取得した SEM 像より亀裂面積の評価が行えることを明らかにした。

### 3-5-2. SEM 用熱電子除去フィルタの設計および評価

#### (1) はじめに

高温試料からの熱電子を除去する機構は試みられてきたが、検出信号の 2 次電子とのエネルギー差は小さく、熱電子除去機構の効果を高めることは難しかった。また、2 次電子検出器は複数の部品から構成される比較的大きな部品であるため、熱電子トラップ機構も大型になり、小型 SEM に搭載することは難しい。そこで、小型の半導体型の反射電子検出器と組み合わせた熱電子除去機構を開発した。

熱電子のエネルギーは数 eV 程度と低いことから、本研究では静電偏向の方式を用いた。熱電子を静電偏向によってセンサーに入らないような軌道になるよう、静電フィルタは電極板の電位差を与える。一方、反射電子のエネルギーは、加速電圧に依存する。一般的な SEM の場合、加速電圧は 1 kV - 30 kV (本研究では 17 kV) であるため、静電偏向の影響を受けにくい。熱電子を吸収可能な電子線フィルタを、有限要素法を用いて設計作製した。製作した二種類のフィルタについて述べる。

#### (2) 静電フィルタの原理

電子線を偏向する手法は、静電偏向と磁気偏向の 2 つに大別できる。静電偏向では、電子は電界方向に力を受け、力の大きさは電界の大きさに比例する。静電偏向は磁気偏向に比べて、直線性の面で優れており、任意の軌道に選択的に偏向させるのに適している。磁気偏向では、磁界中で電子が運動することによ

って、ローレンツ力を受け、その力は電子の運動速度と磁界の大きさの積で決まる。磁気偏向は静電偏向に比べて、偏向角度を大きくすることができ、高い加速電圧の電子線を偏向させるのに適している。本研究では、熱電子を対象にしており、熱電子の運動エネルギーは数 eV 程度と低く、比較的小さいエネルギーで十分に偏向可能であり、偏向角度の選択が容易なことから、静電偏向の方式を用いた。図 3-5-12 に静電偏向の概略を示す。電極形状を平行平板とし、電極間の電界  $E$  が一様であると仮定する場合、静電偏向による電子軌道の変化する傾き  $\theta$  は、偏向電圧  $V_d$ 、電極間隔  $d$ 、電極長  $l$  で表すことができる。

$$\theta = \tan^{-1} \{ (V_d / V_a) (l / 2d) \}$$

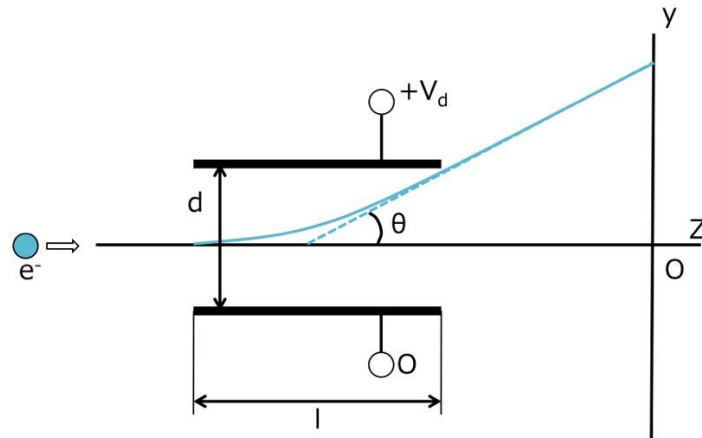


図 3-5-12 静電偏向の模式図

### (3) 平板形状静電フィルタ

#### (3-1) 平板形状静電フィルタの設計

図 3-5-13 (a) に平板形状電極の概略図を示す、ワイヤ試料の左右近傍に二つの平板電極を配し、それぞれに電位を印加することで片側の電極方向に向けて電場が形成される。電子はこの電場から力を受け、軌道が変化するため偏向が起こる。図 3-5-13 (b) に電子軌道のシミュレーションの典型例を示す。50 eV のエネルギーを持つ熱電子は陽極方向に軌道を取り、17 keV の反射電子は偏向の影響を受けず、検出器に向かう軌道となる。熱電子の軌道を光軸上から逸らし、反射電子軌道と分離できることがわかる。

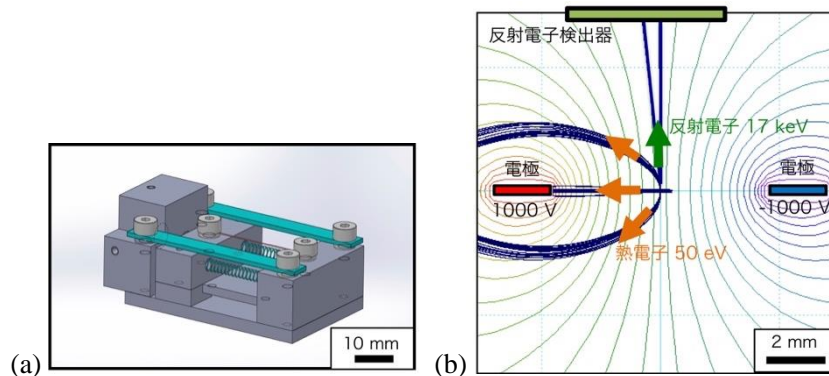


図 3-5-13 平板形状静電フィルタの概略図と電子軌道の典型例

### (3-2) 平板形状静電フィルタの有限要素解析

熱電子の軌道を光軸上から逸らし、反射電子軌道と分離するため平板電極をワイヤ試料左右に配置した。この電極位置による効果を調べるため、ワイヤの高さを基準として、i)ワイヤより下側に配置した場合、ii)ワイヤと同じ高さに配置した場合、iii)ワイヤより上側に配置した場合、それぞれにおける、熱電子の軌道を有限要素法による電場解析から解析した。また電圧の印加条件を、i)片側電極のみに電圧を印加する場合、ii)それぞれの電極間で極性を逆にし、正の電圧と負の電圧で電圧印加をした場合、それぞれについて解析した。

図 3-5-14 に電極を試料の下段に配置した場合の電子線軌道解析結果を示す。左右電極の各電位差で、一方の電極を接地条件にした場合と、陽極と同じ絶対値の負の電位に印加した場合の結果を示す。熱電子軌道は試料中心から放射状に配置し、反射電子軌道は試料中心から光軸上方向に配置した。片側の電極を接地条件にした場合、すべての電圧条件において熱電子が放射状に散乱する。一方、電極に負の電圧を印加すると、熱電子の軌道が効果的に偏向することがわかる。電圧が上昇するにつれて電極の近傍に収束していくが、電圧が上昇するにつれて反射電子の軌道も影響を受けることがわかる。偏向電極の電位差が 1 kV のとき、電極に近い下側から発生する熱電子を陽極で吸収できることがわかる。

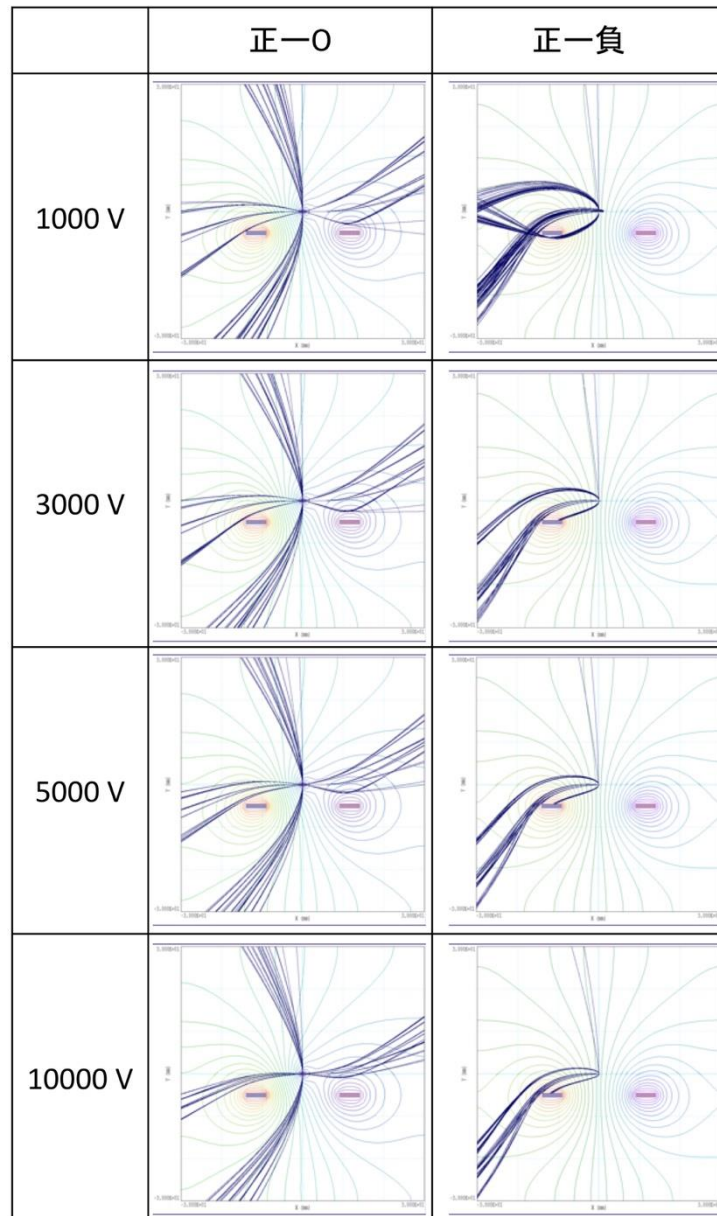


図 3-5-14 下段配置の電子軌道解析結果

図 3-5-15 に電極を試料の中段に配置した場合の電子線軌道解析結果を示す．左右電極の各電位差で，一方の電極を接地条件にした場合と，陽極と同じ絶対値の負の電位に印加した場合の結果を示す．熱電子軌道は試料中心から放射状に配置し，反射電子軌道は試料中心から光軸上方向に配置した．片側の電極を接地条件にした場合，すべての電圧条件において熱電子が放射状に散乱する．一方，電極に負の電圧を印加すると，熱電子の軌道が効果的に偏向することがわかる．電圧が上昇するにつれて電極の近傍に収束していくが，電圧が上昇するにつれて反射電子の軌道も影響を受けることがわかる．偏向電極の電位差が 1 kV のとき，発生する熱電子を陽極で吸収できることができず，電位差 5 kV 以上で，熱電子の軌道が陽極で吸収可能であることがわかる．

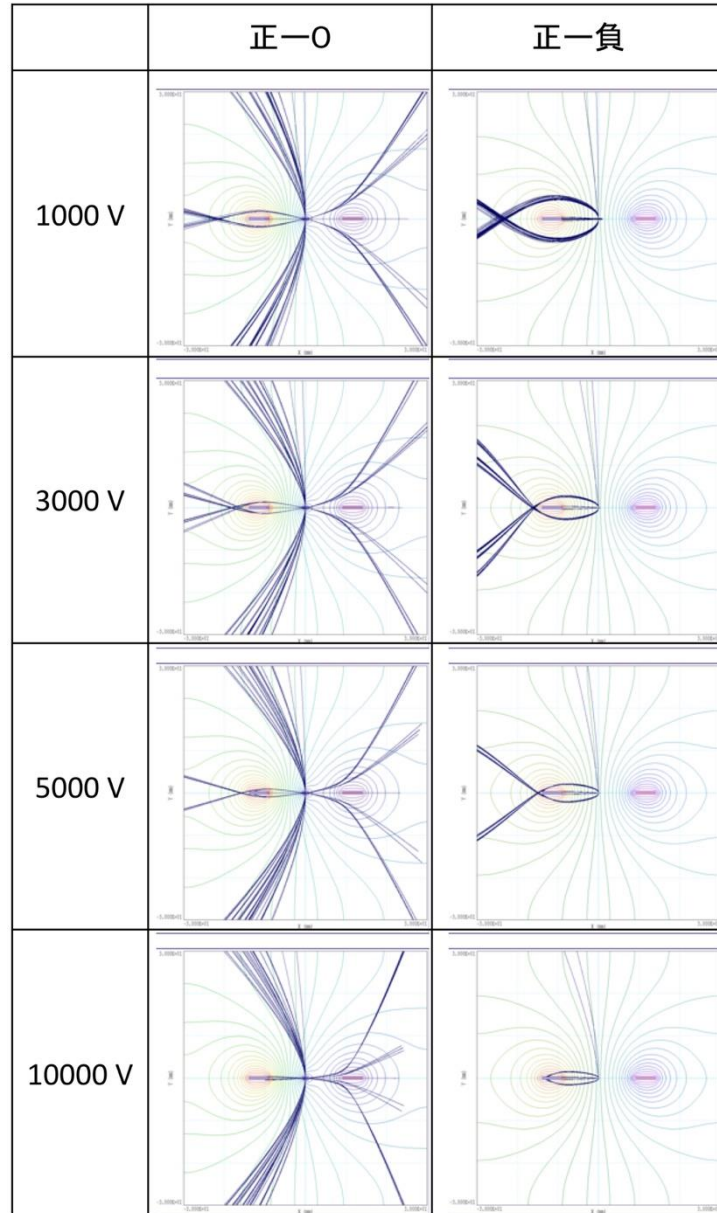


図 3-5-15 中段配置の電子軌道解析結果

図 3-5-16 に電極を試料の上段に配置した場合の電子線軌道解析結果を示す。左右電極の各電位差で、一方の電極を接地条件にした場合と、陽極と同じ絶対値の負の電位に印加した場合の結果を示す。熱電子軌道は試料中心から放射状に配置し、反射電子軌道は試料中心から光軸上方向に配置した。片側の電極を接地条件にした場合、すべての電圧条件において熱電子が放射状に散乱する。一方、電極に負の電圧を印加すると、熱電子の軌道が効果的に偏向することがわかる。電圧が上昇するにつれて電極の近傍に収束していくが、電圧が上昇するにつれて反射電子の軌道も影響を受けることがわかる。偏向電極の電位差が 1 kV のとき、電極に近い上側から発生する熱電子を陽極で吸収できることがわかる。

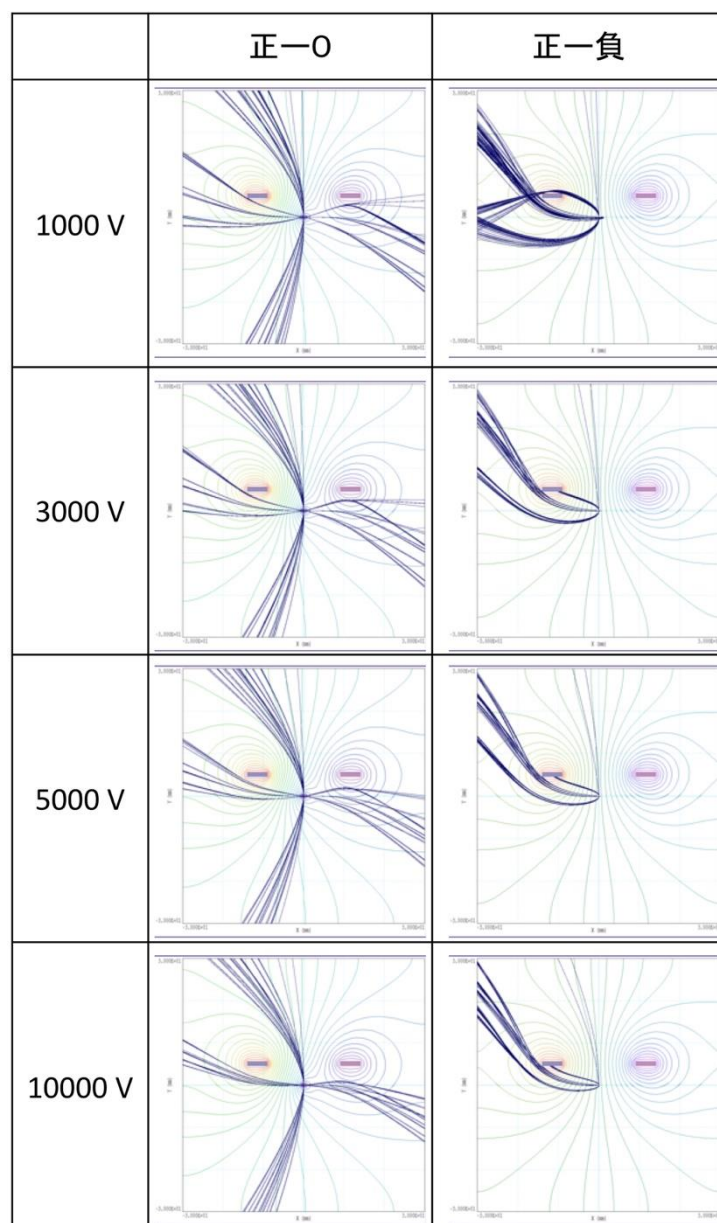


図 3-5-16 上段配置の電子軌道解析結果

以上より、2つの偏向電極の電位差が同時である場合、片側の電極を接地するよりも、負の電位にするほうが効果的であること。電極板と試料の位置関係により熱電子の軌道が変化し、電極に近い部分からの熱電子を陽極で吸収できることがわかる。しかし、陽極で吸収できる熱電子は一部であり、大部分は試料室内に散乱する。電極間の電位差の大きさを変えてもこの傾向は変わらず、電位差を10 kVと大きくした場合、電極と試料が同じ高さであると全ての熱電子を吸収可能であるが、加速電圧と道程の10 kVの電位差を偏向電極に印可することは、電源ノイズの観点から望ましくない。そこで、偏向電極と試料が近い場合、低い電圧でも熱電子を吸収できることに注目して、以下で説明する2分割円筒形状の静電フィルタを考案した。

#### (4) 二分割円筒形状静電フィルタの開発

#### (4-1) 二分割円筒形状電子線フィルタの設計

平板形状静電フィルタの設計結果から、偏向電極と試料が近い場合、低い電圧でも熱電子を吸収できることがわかった。ワイヤ試料の近傍に偏向電極を配置することで、大部分の熱電子を吸収できるよう、2分割円筒形状の静電フィルタを考案した。図 3-5-17(a) に2分割円筒形状電極の概略図を示す。円筒を二分割し、間に絶縁層を挟んだ電極をワイヤ試料の周囲を覆うように配置した。ワイヤ試料の左右近傍に配置された電極それぞれに電位を印加することで片側の電極方向に向けて電場が形成される。電子はこの電場から力を受け、軌道が変化するため偏向が起こる。図 3-5-17(b) に電子軌道のシミュレーションの典型例を示す。50 eV のエネルギーを持つ熱電子は陽極方向に軌道を取り、陽極に全て吸収される。平板静電フィルタに比べ、低い電位差で熱電子を分離することができるため、17 keV の反射電子は偏向の影響を受けず、検出器に向かう軌道となる。また、ワイヤ試料の輻射熱を電極内に留める効果も期待できる。二分割円筒形状電極の電子軌道解析および製作を行った。

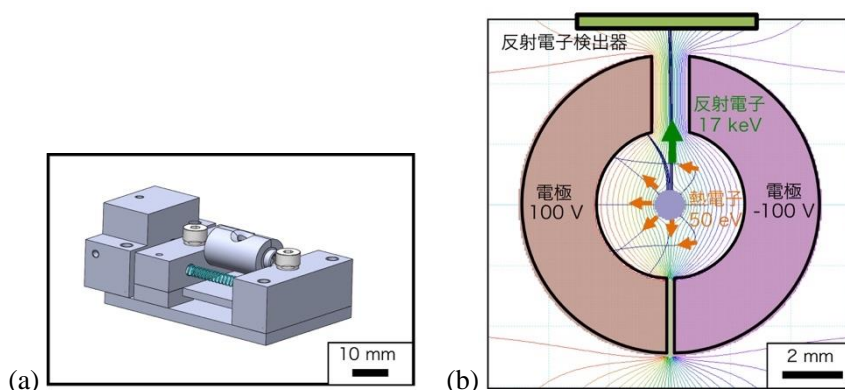


図 3-5-17 二分割円筒形状静電フィルタの概略図と電子軌道の典型例

図 3-5-18 に製作した二分割円筒形状電子線フィルタの概略図を示す。円筒形状の回転中心にワイヤ試料を通して、観察対象とする高温試料を覆うように電極を配置する。図 3-5-18 (a)は二分割円筒形状電子線フィルタの平面図である。矢印に示す箇所には孔を設けており、孔に入射電子及び反射電子を通過させることで円筒形状の回転中心軸に通したワイヤ試料の SEM 観察を行う。図 3-5-18 (b) は二分割円筒形状電子線フィルタの投影図である。矢印に示す部品は円筒形を二分割した形状の電極である。図 3-5-18 (c) は二分割円筒形状電子線フィルタの正面図である。黒の一点鎖線で示す線が円筒の中心線であり、左の電極部品が中心線を超えている。これは、電極で中心部のワッシャーを固定する目的で設けており、穴部分はセラミクスワッシャーをしまりばめで固定している。また、矢印で示す部品は中心部に穴を空けたボルトである。ボルトの穴にワイヤ試料を通して設置することで円筒形の中心に試料を配置する。図 3-5-18 (d)は二分割円筒形状電子線フィルタの断面図である。矢印で示す部品はセラミクスワッシャーであり、二分割円筒形状の電極とワイヤ試料を電氣的に絶縁する目的で設置している。また、電極間の絶縁は耐熱絶縁膜を挟んで行う。絶縁膜の絶縁抵抗は  $1 \times 10^6 \text{ M}\Omega$  であり、耐電圧は 7.5 kV である。

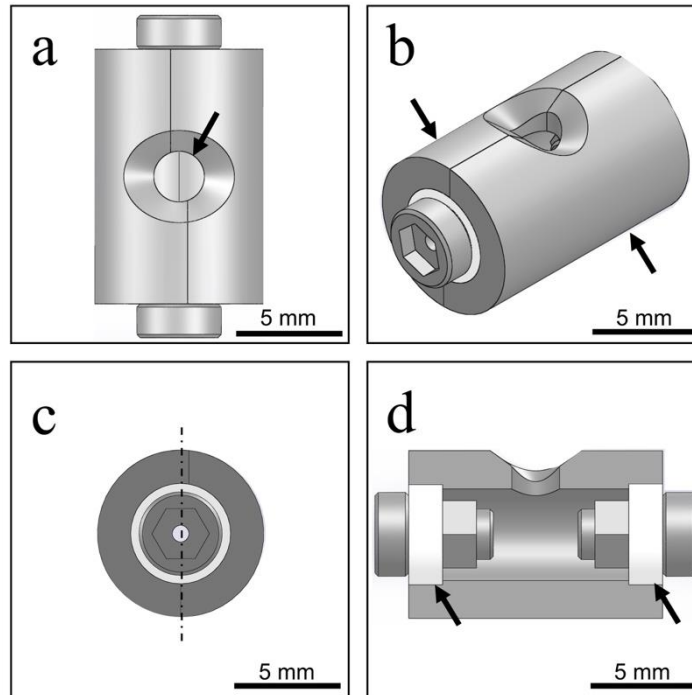


図 3-5-18 二分割円筒形状電子線フィルタの概略図

#### (4-2) 二分割円筒形状電子線フィルタの有限要素解析

平板形状より低い電圧印加で熱電子の軌道を光軸上から逸らし、反射電子軌道と分離するために、円筒形を二分割し、間に絶縁層を挟んだ電極をワイヤの周囲を覆うように配置した場合における電界と熱電子軌道の関係について有限要素法を用いて解析を行った。陽極に+100 V、陰極に-100 V を印可した条件で解析を行った。ニッケルから放出される熱電子を想定した 5 eV の電子軌道と、反射電子を想定した 17 keV の電子軌道を、試料中心に設置した。熱電子軌道のエネルギーはニッケルの仕事関数が測定面によって 5.04~5.40 eV 程度であることから、5 eV とした。また、反射電子軌道のエネルギーは、実験で使用する SEM の加速電圧を考慮し、17 keV に設定した。

図 3-5-19 に電子軌道解析の結果を示す。図の中心にワイヤを模した円柱を配置し、試料表面から放射状に熱電子の軌道を出し、試料上部から上方向に反射電子の軌道を出している。反射電子の軌道を放出できるようにワイヤの直上には孔を設けた。偏向電極に電圧を印加することで円筒の内径部に電場が形成される。特に、ワイヤの近傍に集中的に電場が形成され、円筒の内径部の電場はワイヤの直上に設けた孔において狭小化し、強い電場が形成されていることがわかる。この電場の中で熱電子の軌道は、いずれの方向に対しても、陽極方向に逸れて電極に到達していることがわかる。反射電子の軌道は電場の影響を受けずに、軌道を変えず、ワイヤの直上に設けた孔を通過して電極外に放出される軌道となることがわかる。電極の直上には反射電子検出器が設置されているため、孔を通過した反射電子は反射電子検出器まで到達可能であることがわかる。

二分割円筒形状の電極をワイヤの周囲に配置し、一方の電極に+100 V の電圧印加し、もう一方の電極に-100 V の電圧を印加することで、熱電子軌道の吸収が可能であり、平板形状の電極に比べて低い電圧で使用可能であることがわかる。印加電圧を低く抑えることが可能であれば、電圧印加による像のノイズを小さく抑える効果が期待できる。同時に、ワイヤ周囲を覆う形で電極を配置しているため、ワイヤ周



囲が開放されている平板電極形状に比べ、対物レンズなどの光学系機器に対する輻射熱等の熱影響を抑える効果も期待できる。

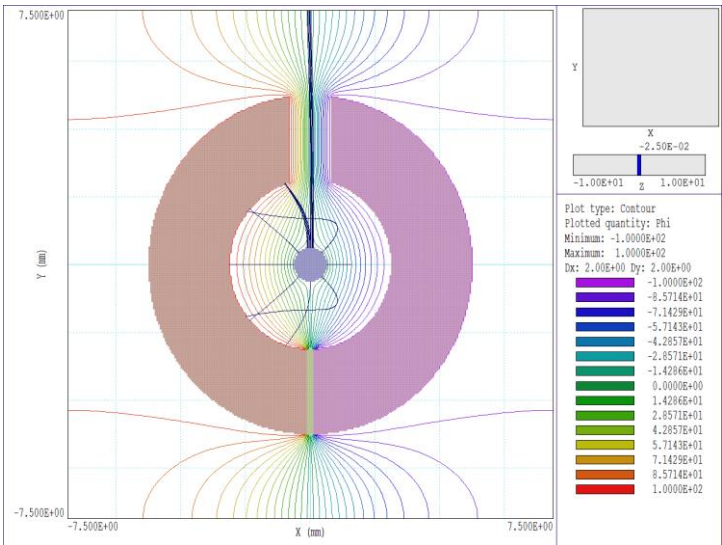


図 3-5-19 2分割円筒型形状電子フィルタの電子軌道解析の結果

(5) おわりに

- ・平板形状電子線フィルタの有限要素解析を行い、熱電子軌道の影響を調べた。偏向電極と試料の位置により熱電子の除去能力が変わることを明らかにした。
- ・二分割円筒形状電子線フィルタの有限要素解析を行い、熱電子軌道の影響を調べた、平板形状フィルタよりも少ない電圧で熱電子を除去できることを明らかにした。
- ・二分割円筒形状電子線フィルタを作製した。

3-5-3. 熱電子除去フィルタを用いた高温試料の観察

(1) はじめに

SEMによるクリープ損傷のその場観察は、クリープ損傷の進展と微細構造関係を明らかにする上で欠かすことができない技術であるが、以上に述べたとおり、SEMの高温試料観察能力の制約が問題点となっている。特に、次世代の火力発電所に用いられるニッケル基合金は、使用温度は650℃を越えるため、現状のSEMその場観察技術では対応できない。これまでの研究で、反射電子検出器と組み合わせた2分割円筒形状の熱電子除去フィルタと可換性反射電子検出器、および簡易高温引張試験を開発した。ここでは、これらの要素技術を総合して電子顕微鏡を構築し、熱電子除去フィルタを用いた高温試料の観察を行う。これまでに開発した要素技術の評価、および、簡易的なクリープ損傷試験のその場観察を実施する。

(2) 試験装置

本研究では、卓上サイズの走査型電子顕微鏡(テクネックス工房, Tiny-SEM510 改)に開発した要素技術を導入した。卓上SEMの電子源は、熱電子放出フィラメントであり、対物レンズは永久磁石型電子レン

ズと二次電子検出器から構成される。加速電圧は 17 kV，ワーキングディスタンス 10 mm， $2 \times 10^{-2}$  Pa 以下の真空環境で実験を行った。

図 3-5-20 に 電子光学要素部品および、クリープ試験機要素の配置概略図を示す。可換式反射電子検出器を対物レンズ直下に配置する。検出器の信号は 2 段のアンプを介して SEM 鏡筒外の信号処理用ワンチップマイコンに接続する。ワンチップマイコンから出力される偏向コイルの走査信号と統合し、パーソナルコンピュータ上で SEM 像を合成する。ワンチップマイコンの I/O 処理能力の制約から、2 次電子検出器と反射電子検出器を同時に利用することはできない。対物レンズ直下に引張・加熱機構を備えた試料ステージが配置される。引張機構はバネの復元力を用いるため信号の入出力はない。ワイヤ試料は、通電加熱するための電源と、抵抗値を 4 端子計測するため電流源と電圧計に接続されている。ワイヤ試料の近傍に熱電子除去のための 2 分割円筒形状静電フィルタを設置した。フィルタには電位を与えるための電源が接続されている。

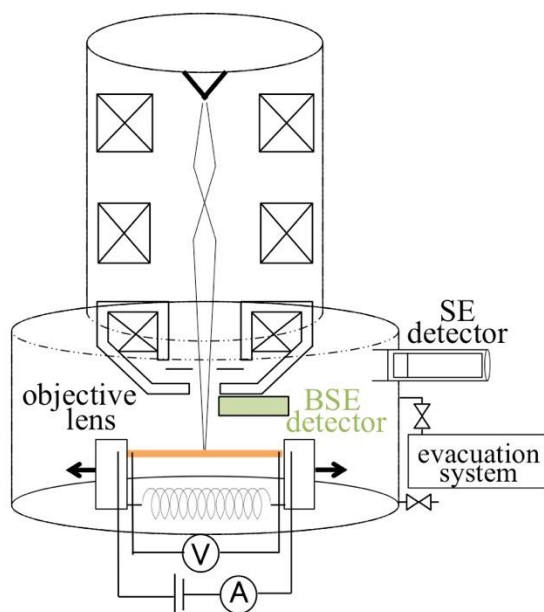


図 3-5-20 高温引張その場観察用 SEM の概略図

### (3) 二分割円筒形状電子線フィルタを用いた高温試料の観察

二分割円筒形状電子線フィルタの効果を検証するため、 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の温度に加熱した試料の SEM 観察を行った。試料には加熱と引張応力の負荷を与え、クリープ損傷が生じたニッケルワイヤを用いた。Tiny-SEM の加速電圧が 17 kV としているが、利用した電子顕微鏡では加速電圧を調整することで焦点を合わせるため、実際に SEM 観察を行う際の加速電圧は多少前後する。表 2 に実験条件を示す。反射電子信号を使って SEM 観察を行い、電子線フィルタの効果を評価する。

表 3-5-2 電子線フィルタ評価の実験条件

項目	条件
試料	Ni wire, $\phi 0.2\text{ mm}$ , 25mm
加熱温度	約 $600 \sim 780\text{ }^{\circ}\text{C}$

図 3-5-21 にニッケルワイヤの反射電子像（以下、BSE 像）を示す。図 3-5-21 (a) は加熱温度 650 °C で観察を行ったニッケルワイヤの BSE 像である。650 °C ではニッケルワイヤの表面に亀裂が明瞭に確認できる。先行研究同様にクリープ損傷に伴い発生する亀裂を観察可能であることがわかる。熱電子は 600 °C 程度で発生することが知られている。図 3-5-21 (c) に平行平板型電子フィルタを用いて撮像したニッケルワイヤ表面の反射電子像を示す。反射電子像のコントラスト低下は、平行平板電極に電位差は 1 kV を与えたものの、熱電子を除去できなかったことを示唆している。一方、二分割円筒形状電子線フィルタを用いることで 650 °C では熱電子の影響なく明瞭に観察できていることから、熱電子の軌道は二分割円筒形状電子線フィルタによって吸収されていることがわかる。

図 3-5-21 (b) はニッケルワイヤの抵抗値変化から推定した温度で 780 °C となるときニッケルワイヤの BSE 像である。ニッケルワイヤの表面に 650 °C の BSE 像と同様のクリープ変形に伴う亀裂が確認できる。650 °C からの温度上昇に伴いノイズの増加が見られ、解像度が低下していることがわかる。熱電子の放出量は温度の上昇に伴って増加するが、熱電子のエネルギーがもつ運動エネルギーは仕事関数に依存するため温度によらず一定であることが知られている。そのため、熱電子フィルタの効果は変わらず、熱電子はフィルタの陽極で吸収される。780 °C で発生するノイズは熱電子以外の原因と考えられる。物質の温度が上昇することで黒体放射現象が発生する。黒体放射では 500 ~ 1000 °C にかけて可視光域の光が発生する。反射電子検出器として使用しているフォトダイオードは可視光域の波長に対して良好な受光感度特性を持つことから、780 °C で発生するノイズは黒体放射に伴う発光を原因としたものと考えられる。以上のことから、二分割円筒形状電子線フィルタを用いることで 650 °C 以上の高温試料を観察可能であることがわかった。

反射電子検出器は、固体原子との相互作用により放出されるため、固体原子の材質、化学的組成、すなわち材料の原子番号に依存して放出率が変化する。今回原子番号の大きな材質は放出率が高く、原子番号の小さな材質は放出率が低くなる(3)。今回、Ni ワイヤーに比べ、インコネルなどの合金試料であれば、より大きなコントラストを得られると考えられる。

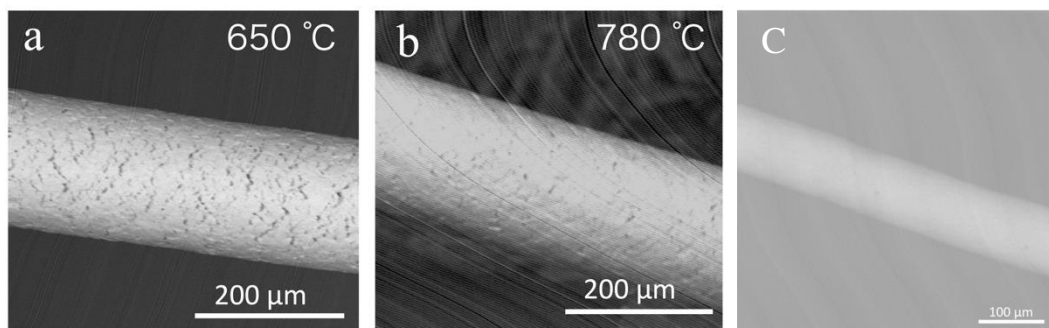


図 3-5-21 ニッケルワイヤの BSE 像 (a) 二分割円筒形状フィルタ @ 650 °C, (b) 二分割円筒形状フィルタ @ 780 °C, (c) 平行平板形状フィルタ @ 600 °C

#### (4) ニッケルワイヤのクリープ試験その場観察

ここまでで、製作した小型の加熱・引張機構を用いることで SEM 試料室内においてワイヤ試料にクリープ損傷を与えることが可能であること、可換性反射電子検出器と二分割円筒形状熱電子除去フィルタを用いることで、および高温に加熱した状態の試料を観察可能であることを確認した。これらを用い、クリープ損傷進行過程を SEM その場観察可能であるか確認する。試料としてニッケルワイヤを用いて、クリープ損傷過程の SEM その場観察実験を行った。加熱条件は四端子測定法によりワイヤ試料の抵抗値を計測し、抵抗率の熱係数を用いてワイヤの温度を計測し、約 700 °C に加熱した状態を保った。荷重条件は、ばね定数 0.48 N/mm のバネを約 2 mm 縮めることで直径 0.2 mm のニッケルワイヤに 30 MPa の引張応力を印加した。電子線フィルタの条件は二分割円筒形状の電極をもちいて、分割されている円筒形状電極の片側に 100 V、もう一方に -100 V の電圧を印加した。以上の条件でニッケルワイヤのクリープ損傷進行過程を SEM その場観察した。

表 3-5-3 SEM 内高温引張装置評価の実験条件

項目	条件
試料	Ni wire, $\phi$ 0.2 mm, 25 mm
加熱温度	約 700 °C
引張応力	25 MPa
観察時間	89 h
使用検出器	反射電子検出器

図 3-5-22 にニッケルワイヤクリープ損傷過程のその場観察結果を示す。図 3-5-22 (a), (c), (e) は 30 MPa 引張応力と約 700 °C の加熱を負荷してからそれぞれ、9 時間, 46 時間, 89 時間経過したニッケルワイヤ表面の反射電子像である。図 3-5-22 (b), (d), (f) はそれぞれ、図 3-5-22 (a), (c), (e) 中の破線で囲んだ箇所を拡大した図である。図 3-5-22 (a), (b) から負荷印加から 9 時間経過後もニッケルワイヤの表面に変化はかくにんできない。図 3-5-22 (c), (d) より負荷印加から 46 時間経過後のニッケルワイヤ表面には初期亀裂と思われる微小な亀裂の発生が確認できる。図 3-5-22 (e), (f) より負荷印加から 89 時間経過後のニッケルワイヤ表面には、図 3-5-22 (c), (d) で確認された初期亀裂が進展し、開口長が増加した亀裂が認められる。以上のことから、製作した加熱・引張機構および二分割円筒形電子線フィルタを用いることで 700 °C のクリープ損傷進行過程を SEM その場観察可能であることを確認した。

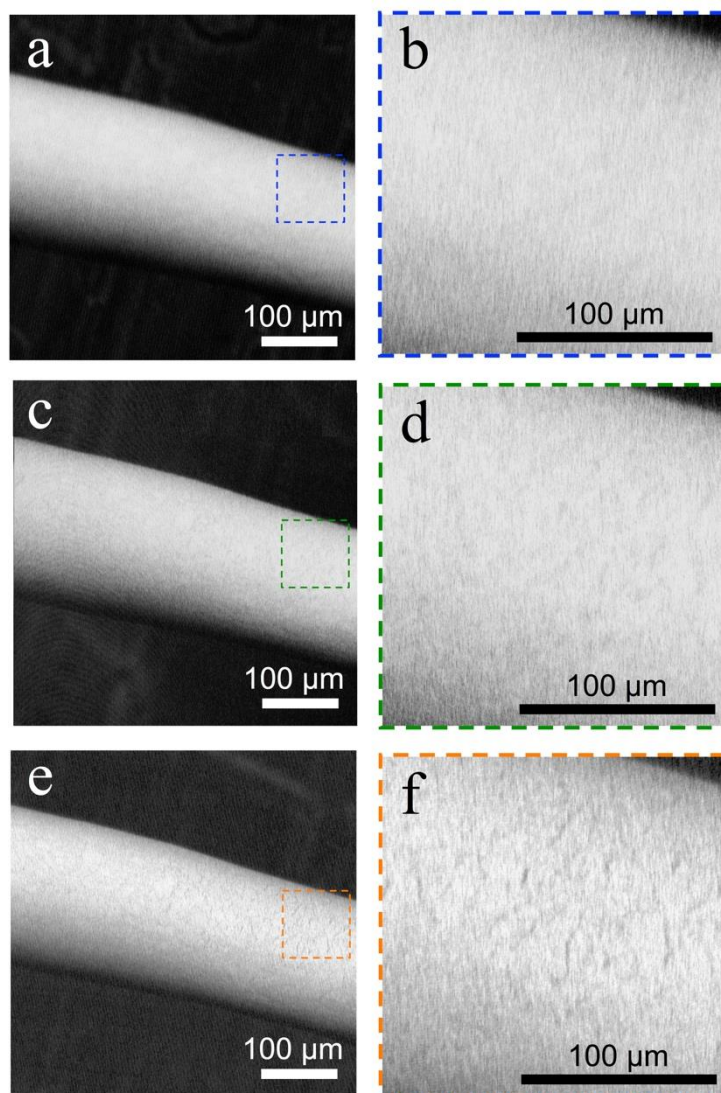


図 3-5-22 ニッケルワイヤクリープ損傷過程のその場観察結果，  
 (a) 9 時間経過，(b) (a)中の破線部の拡大，(c) 46 時間経過，(d) (c)中の破線部の拡大，  
 (e) 89 時間経過，(f) (e)中の破線部の拡大

#### (5) おわりに

- ・ 換可性反射電子検出器を用い，780℃の高温試料を観察し SEM 像を得た。
- ・ 二分割円筒形状の静電フィルタを電子顕微鏡に導入し，熱電子除去効果を確認した。
- ・ ニッケルワイヤ試料を 700℃に加熱しながら応力を与え，電子顕微鏡その場観察を行いクリープ損傷の成長過程を SEM 像で観察した。

### 3-5-4. TEM in-situ 計測のための試料加工法

#### (1) はじめに

クリープ損傷の要因となる結晶粒界の微小なボイドや欠陥の発生を，拡散などの原子粒構造の挙動から明らかにする試みも始まっている。こうした取り組みは計算科学分野が中心となり，多くの有益な知見が報告されている。一方，原子粒構造の電子顕微鏡法観察は透過型電子顕微鏡(TEM)が用いた方法がよ

く知られている。TEM は観察可能な試料は厚さ 100 nm 程度試料に限られるなどの欠点はあるが、透過電子のエネルギー損失を分光し、材料を同定する電子エネルギー損失分光法 (Electron energy-loss spectroscopy : EELS) や、電子線の干渉をいかして材料の内側と外側の電磁場の分布を解析する電子線ホログラフィーを始めとした分析を行うことができる。材料の温度変化に伴う組織変化や磁性材料の磁化過程、構造材料の破壊挙動などを、その場 (in-situ) 観察できれば、クリープ損傷の機構解明に寄与できると期待されている。また、TEM は検出器と試料の距離が離れており、透過電子の検出信号に熱電子の影響がほとんど現れない特徴がある。SEM では原理的に対応できない高温試料のクリープ損傷その場観察を TEM で行うことは原理的に可能である。

1000 °C 程度の高温環境下における金属ナノ粒子の原子粒構造変化を調べるための TEM その場観察法はすでに報告されている(4)。セラミックヒーターやタングステンフィラメントを使った比較的簡単な加熱機構の追加で実現できる。SEM のように検出器の改造は不要である。さらに、ガス雰囲気制御して実材料が使用される環境を TEM 鏡筒内につくり、高温観察する取り組みもなされている(5)。図 3-5-23 にガス雰囲気中加熱試料の TEM その場観察の概要を引用する。図 3-5-23(a) はシステム概略で、試料近傍にガスノズルを配置して試料およびその周囲だけをガスで充満させる。ガスは排気システムによって逐次排気され、試料周囲をオリフィス付きの金属板で覆うことで試料周辺の雰囲気圧力を数 Pa 程度に保つこともできる。図 3-5-23 (b), (c) は空気雰囲気中で 700 °C に加熱したグラファイト薄片上の白金ナノ粒子の TEM その場観察像である。ガス雰囲気中において高温試料を TEM による高分解能なその場観察が可能であることを示している。

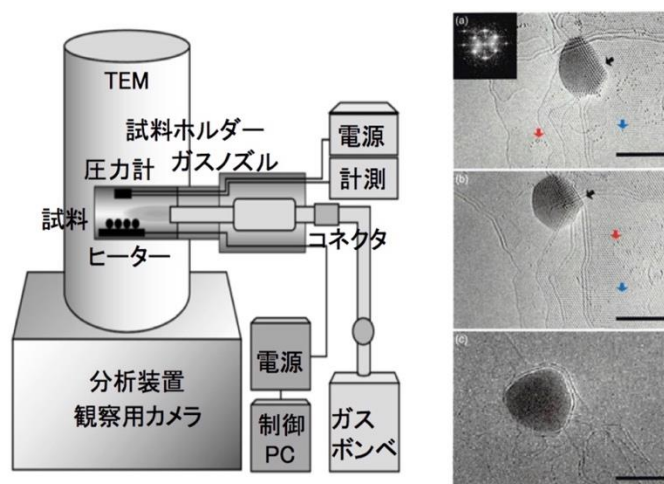


図 3-5-23 ガス雰囲気中加熱試料の TEM その場観察例(5)

TEM における引張その場観察も、ナノメートルサイズ材料の塑性変形過程を観察する目的で取り組みがなされている(6)。サブミクロンサイズ以下の試験片の作製や正確な荷重印加の難しさから、MEMS 技術を応用し、シリコンチップの上にナノメートルスケールの試験片および試験機構を一体で作ることが提案されている。図 3-5-24 に MEMS 技術で Au ナノロッドを作製し基板の Si をパンタグラフ形状に加工した試料の概略図を引用する。パンタグラフ形状を有限要素法で解析し、試験片に印加される荷重を算出している。この MEMS 構造は試験片や引張機構を備えながら、かつ、電子線の透過する中央部だけ電子線透過するほど薄くなければならない。シリコン基板上に支持されたシリコン酸化膜 (以下、SiO<sub>2</sub>) の

ダイアフラム上に素子を組み込んだ構造となっている。

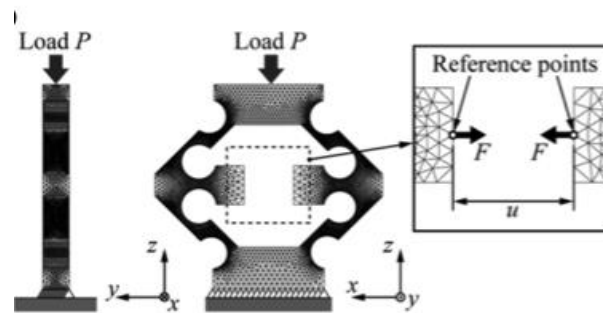


図 3-5-24 パンタグラフ形状を利用した引張試験(6)

以上のように、TEMは、高温試料観察に適しており、MEMSプロセスを利用することで微細試料の作製や正確な荷重印加も実現できるため、クリープその場観に応用することができる。しかし、電子ビームが透過するような、引張機構を備えたMEMS試験片の作製が極めて困難であることから、この試験法は一般的に普及していない。このようなチップはシリコン基板上に支持されたシリコン酸化膜(以下、 $\text{SiO}_2$ )のダイアフラム上に素子を組み込んだ構造となっている。シリコンチップの上( $\text{SiO}_2$ 層上)に試験片や引張機構のMEMSを形成した後、電子線が透過するように、シリコンチップの裏側からシリコンチップを削る必要がある。ダイアフラム構造の窓部分に、MEMS構造がちょうど位置するように表面と裏面の位置合わせを行いながら、図3-5-25(a)に示すようなウェットプロセスを施す。難易度が高く、素子の歩留まりが低いことが問題である。そこで、本研究は、TEMその場観察のための基板技術として、電子線透過能のあるダイアフラム構造を備えたシリコンチップの簡便な作製プロセスの開発する。ダイアフラム構造作製の為には、多くのリソグラフィ工程を要するが、直接局所エッチング加工技術を確立できれば図3-5-24(b)に示すようにMEMSデバイスの開発コスト・期間を圧縮できる。本研究では吸引プラズマエッチング法を用いてシリコン基板をマスクレスで高速局所加工する技術を用いて $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板を裏面からエッチング加工することにより、 $\text{SiO}_2$ のダイアフラム構造を簡便に作製する技術の開発を実施する。

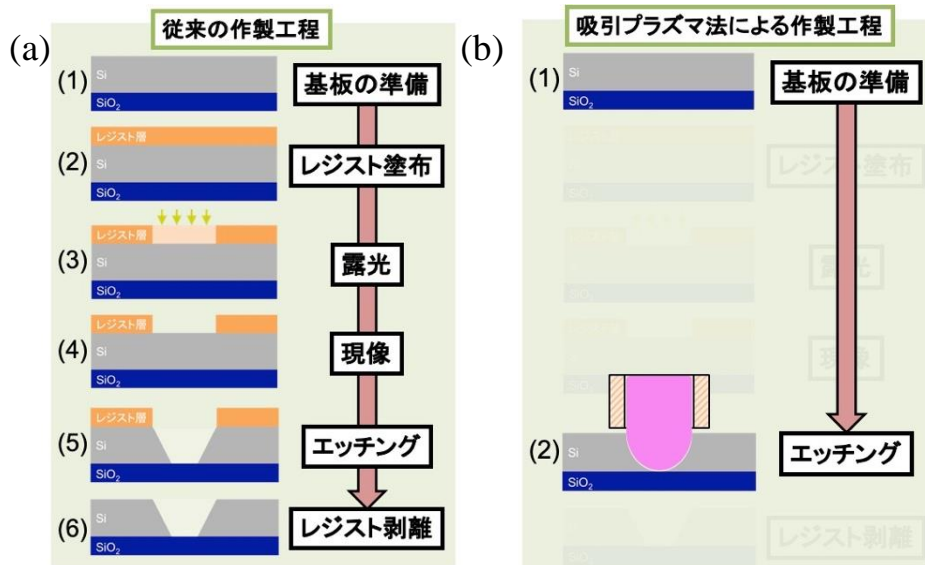


図 3-5-25 MEMS ダイアフラム構造作成プロセスの概略図

(a) 一般的なウェットプロセス, (b)本研究で開発するドライプロセス

## (2) カメラを用いた吸引プラズマ精密加工法

図 3-5-26 に吸引プラズマ装置の概略図を示す. マスフローコントローラを通して流量調節 (10~16 sccm) したエッチングガス (CF<sub>4</sub> あるいは Ar を混合希釈) は, 真空チャンバーに導入された後, 先端を内径 1 mm に絞ったアルミナ製の吸引管を通して排気される. 吸引管の周りに配置した円筒状の電極に高周波 (13.56 MHz, 投入電力 30~40 W) を印加してガスを吸引管内でプラズマ化すると, プラズマの一部はガス流に逆らって吸引管先端部にも分布する. 試料を吸引管先端から 0.1 mm 程度に近接させ設置することにより, プラズマは吸引管先端と試料との間に先端内径程度の範囲で局在化し, 局所エッチングが可能となる. 試料は, 280 nm 厚の酸化膜を持つ 380 μm 厚の Si 基板を 3×3 mm に切り出したものを用い, Si 側からエッチングした. ガス流量, RF 出力, CF<sub>4</sub> と Ar の割合などの条件を変えることにより, 厚い Si 基板部では高速でエッチング加工し, 薄い表面酸化膜付近では低速エッチングにより加工した. エッチングの終点は, 吸引管と対向する方向から試料の酸化膜面を CMOS カメラでモニターし, プラズマ発光の透過光が一定の強度で透過する時点として検出した.



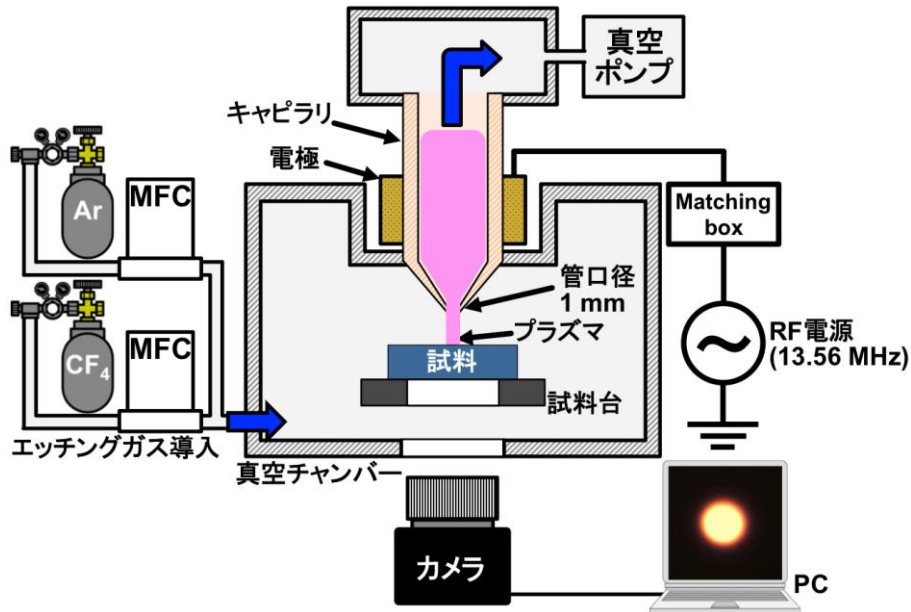


図 3-5-26 吸引プラズマ装置の概略図

図 3-5-27 (a)にエッチング加工後の試料の全体像写真を示す。エッチングされた Si 表面はきれいな鏡面であることが観察できる。図 3-5-27 (b)に加工痕断面の SEM 像を示す。加工痕は碗状の形状であることが観察でき、等方的にエッチングされていることがわかる。碗状の Si 加工痕の底部中央部に SiO<sub>2</sub> 層が露出してきた時、基板表面での開口径は約 1.2 mm となった。図 3-5-27(c)に、加工面と反対側の面から加工痕中央部を観察した SEM 像を示す。直径 50 μm の暗い円が見えるが、これは薄くて電子線を透過しやすい SiO<sub>2</sub> ダイアフラム部と考えられる。エッチング加工にかかった時間は約 20 分であった。

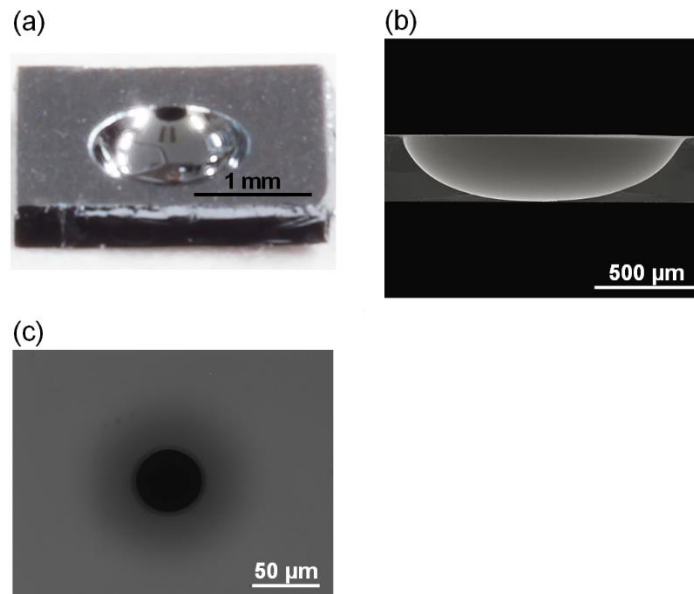


図 3-5-27 SiO<sub>2</sub> ダイアフラム構造の写真 (a) ダイアフラム構造が形成された Si/SiO<sub>2</sub> 基板, (b) ダイアフラム構造の断面の SEM 像, (c) 加工面と反対側の面から加工痕中央部の SEM 像

### (3) ダイアフラム構造の評価

作製したダイアフラム構造の形状を詳細に評価するため、光学顕微鏡（白色光源を 488 nm の干渉フィルターにより狭帯域化した）、レーザー顕微鏡（408 nm, 685 nm）、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。また、ラマン顕微鏡（励起波長 488 nm）、および SEM に付属するエネルギー分散型 X 線(EDX)分析器を用いてダイアフラム付近の組成分析を行った。

図 3-5-28 に試料加工痕の底部中央を観察したレーザー顕微鏡写真を示す。図 3-5-28 (a), (b), (c)は光源としてそれぞれ、408 nm, 488 nm, 685 nm の落射光を用いた反射像である。いずれも直径 50  $\mu\text{m}$  の円を境として、その内部（以下領域 1）は相対的に暗く、外部（領域 2）は明るく見える。領域 1, 2 ともに観察される同心円状の縞は、落射光の波長によってその径が変化する。これらの縞は、 $\text{SiO}_2$  ダイアフラム表面での反射光と裏面での反射光との間の干渉がおこり、ダイアフラムの中心部から周辺部にかけて凹レンズ状に変化しているために生じる干渉縞と考えられる。表面での反射光と裏面での反射光とでは位相が半波長ずれるため、 $d = (m+1/2) \lambda / 2n$  の条件で強め合い、 $d = m \lambda / 2n$  ( $m=0,1,2,\dots$ )で弱め合いが起こり、それぞれ明環および暗環として観察される。ここで、 $d$ はダイアフラムの厚さ、 $\lambda$ は光の波長、 $n$ はその波長での  $\text{SiO}_2$  の屈折率である。Table 1 に上式から予想される各波長における明暗環部の厚さを示す。 $\text{SiO}_2$  ダイアフラム縁の厚さは 280nm であるので、408nm の光では  $m=1$  の明環 ( $d=208\text{nm}$ ) の外側に  $m=2$  の暗環 ( $d=278\text{nm}$ ) が観察されるのに対し、488nm では  $m=1$  の明環 ( $d=250\text{nm}$ ) の外側には  $m=2$  の暗環 ( $d=334\text{nm}$ ) は見られない。さらに、685nm では  $m=1$  の暗環( $d=241\text{nm}$ )までしか見られない。408nm で  $m=1$  の暗環( $d=139\text{nm}$ )がはっきり認識できることから、ダイアフラム中央最薄部の厚さは少なくとも 139nm 以下と考えられる。以上より、領域 1 には凹レンズ形状の  $\text{SiO}_2$  ダイアフラムが存在しているといえる。

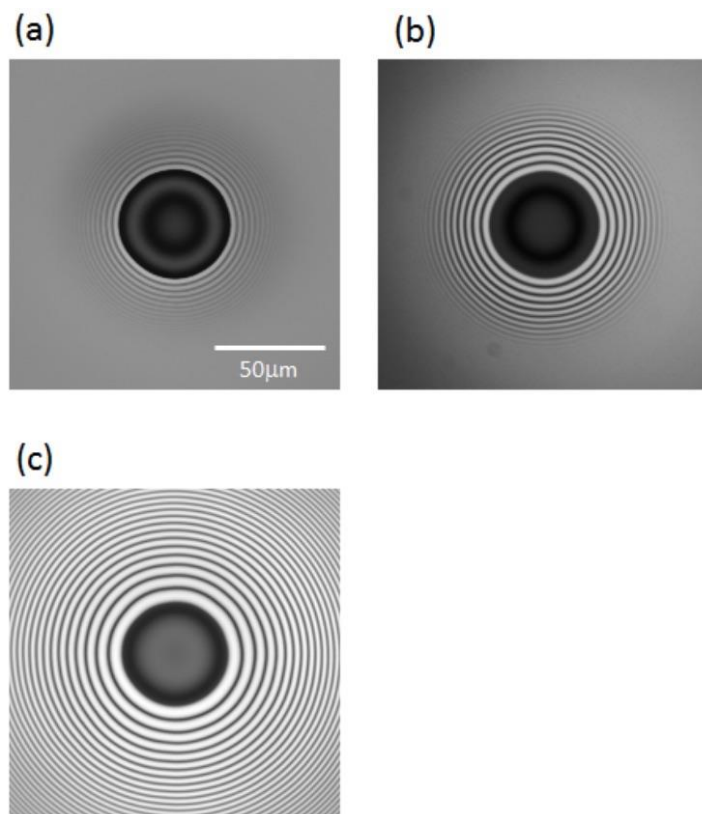


図 3-5-28 光源の違いによる加工痕の底部中央の顕微鏡像

表 3-5-4 加工痕の底部中央の顕微鏡像に現れる干渉縞と SiO<sub>2</sub> ダイアフラムの膜厚

波長 (nm)		408	488	685
屈折率 (SiO <sub>2</sub> )		1.469	1.463	1.455
ダイアフラムの膜厚 $d$ (nm)				
Bright fringe	$m=0$	69	83	120
	$m=1$	208	250	(361)
	$m=2$	(347)	(417)	(601)
Dark fringe	$m=1$	139	167	241
	$m=2$	278	(334)	(481)
	$m=3$	(417)	(500)	(722)

図 3-5-29 に加工面と反対側からラマン顕微鏡により測定した 520 cm<sup>-1</sup> 付近のラマンスペクトルの、位置による形状変化の様子を示す。ダイアフラム中央付近から外側に向け 2 μm おきに測定した結果を、信号の零点をずらして示してある。ダイアフラムの縁から約 10 μm 以上離れたところ (c~d) ではバルク Si と同じく 520 cm<sup>-1</sup> のピークが一定強度で観測される。ダイアフラムとの境 (b) に近くなるにつれ、徐々に強度が弱くなるとともにピーク位置が低波数側にシフトする。強度の減少は Si 部分の厚さが減少していることを示しており、Si が全て除去された b~a ではその強度はゼロとなる。一方、Si の 520 cm<sup>-1</sup> のラマンピークは圧縮応力を受けると高波数側に、引っ張り応力を受けると低波数側にシフトすることが知られている(7)。エッチングにより薄くなった Si 部分は酸化膜の応力によって引っ張り応力を生じ、ピーク位置が低波数側にシフトしたと考えられる。

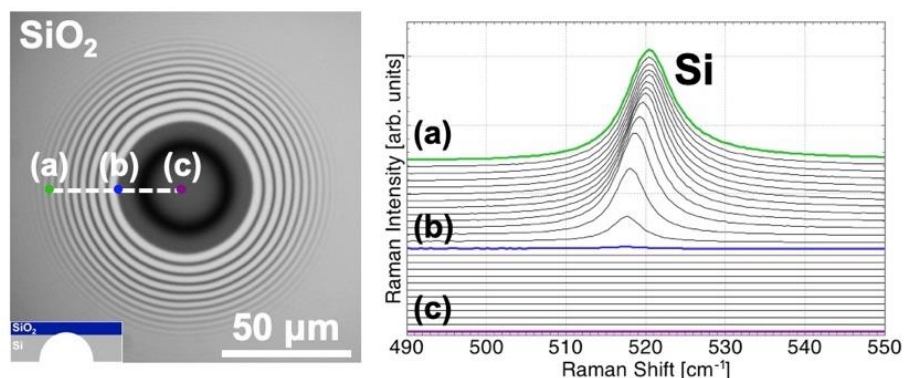


図 3-5-29 SiO<sub>2</sub> ダイアフラム構造の測定位置 (a)-(d)区間の顕微ラマン測定による 520 cm<sup>-1</sup> 付近のラマンスペクトル。中心から(a) 1 μm, (b) 25 μm, (c) 37 μm

図 3-5-30 にダイアフラム中央を通る線に沿って加工面反対側から測定した EDX スペクトルの Si K (1.74 keV), O K(0.53 keV) X 線の信号強度の変化を示す。Si の信号は中央部分(a)から徐々に大きくなり、中央から約 100 μm (c,c')より外側でほぼ一定となる。同様に、O の信号も中央から外側に徐々に大きくなり、中央から約 25 μm (b,b')外側でほぼ一定値を示す。a から b,b'に向けて Si および O の信号がともに徐々に大きくなりながらもその比率が一定であることは、a~b, a~b'では SiO<sub>2</sub> のみが存在し、その厚みが

徐々に大きくなっていることを表している。b および b' より外側では SiO<sub>2</sub> の厚みは一定(280 nm)となるため、O の信号強度はほぼ一定となる。以上より、ラマンスペクトルおよび EDX スペクトルの結果から、領域 1 にはバルク Si が存在しない一方、Si および O の強度が一定の物質が残存していることから、Si 基板が全て除去され、SiO<sub>2</sub> のダイアフラム構造が作製されていることが確認された。

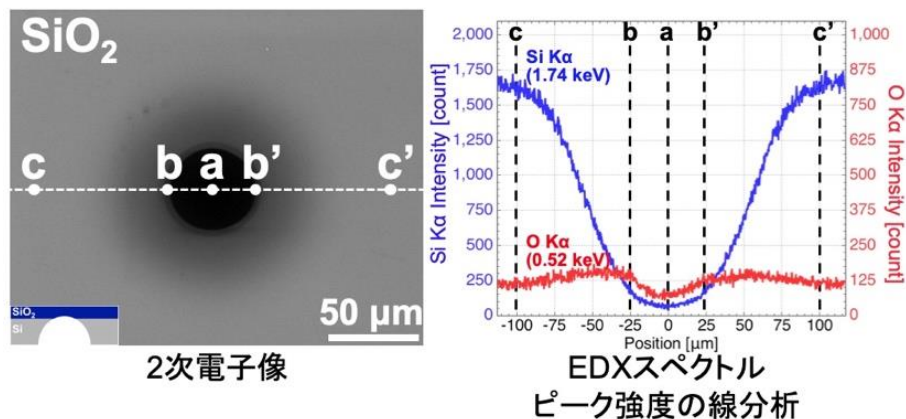


図 3-5-30 SiO<sub>2</sub> ダイアフラム構造のエネルギー分散型 X 線分析における O Kα (0.53 keV) および Si Kα (1.74 keV) 付近の EDX スペクトル強度の線分析

シリコン酸化膜のダイアフラム部の電子線透過能を確認するために、シリコン酸化膜のダイアフラム構造を金属電極パターンが成膜されている基板の上にシリコン酸化膜面を下にして置き、ダイアフラムを通して電極パターンが確認できるか電子顕微鏡で観察した。図 3-5-31 に示すように、ダイアフラムを通して電極を観察しても電子線を透過して金属電極を観察することができた。本手法により、電子線透過能を備えた、ダイアフラム構造を形成できることを確認した。

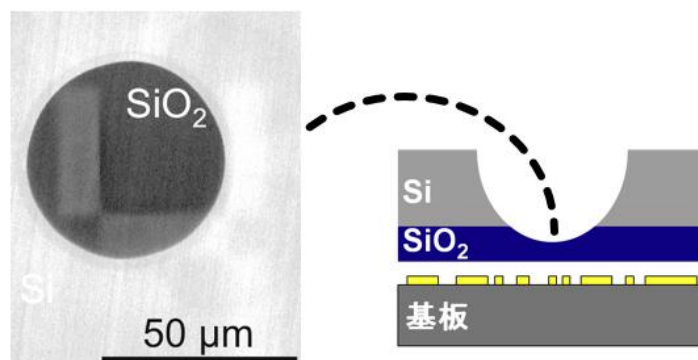


図 3-5-31 電子線透過膜と下地の金属パターンの SEM 像

#### (4) おわりに

- ・ 吸引プラズマ法を用いて、表面に酸化膜が成膜された Si 基板を裏面から局所エッチング加工することにより、Si 基板に支持された SiO<sub>2</sub> ダイアフラム構造を製作する技術を開発した。
- ・ 画像計測による膜厚計測とガス分圧制御により、エッチングの精度を 100 nm 程度まで精密化することができた。エッチング部の断面は碗形状になり、最薄部は 100 nm 程度のシリコン酸化膜が薄膜とし

て残存している。薄膜直下の構造(Au)を電子顕微鏡で観察することができること、すなわち、作製したダイヤフラム構造の電子線透過性を確認した。

- SiO<sub>2</sub>(280 nm)/Si 380 μm 厚を試料として用いた場合、直径約 50 μm の SiO<sub>2</sub> ダイアフラムを約 20 分の加工時間で作製することができた。
- 本プロセスは、リソグラフィ工程を省略できる簡便な方法であり、電子線透過能を備えた TEM その場観察用 MEMS チップ作製膜の高速な製作に応用できると期待できる。

#### (5) 参考文献

- (1) 緒方隆志, SEM 内高温疲労試験による微視的損傷評価, 溶接学会誌, Vol. 67, pp. 151-154 (1998).
- (2) 鳥坂泰憲, 原口修一, 高温におけるその場観察のための直視型高温変形挙動観察装置の試作, 鉄と鋼, Vol. 77, pp. 715-722 (1991).
- (3) Darlington, E. H., Backscattering of 10-100 keV electrons from thick targets, Journal of Physics D: Applied Physics vol. 8, pp. 85-93 (1975).
- (4) Narushima, T., Hyono, A., Nishida, N., Yonezawa, T., In-Situ Heating TEM Observation of Microscopic Structural Changes of Size-Controlled Metallic Copper/Gelatin Composite, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 12, pp. 7764-7776 (2012).
- (5) Hashimoto, A., Takeguchi, M., In situ observation of Pt nanoparticles on graphene layers under high temperature using aberration-corrected transmission electron microscopy, Journal of Electron Microscopy, vol. 61, pp. 409-413 (2012).
- (6) 澄川貴志, Yabin Yan, 中野拓哉, 北村隆行, ナノロッドの引張試験手法の開発, 材料, Vol. 62, pp. 695-701 (2013).
- (7) 河東田隆, 西田謙, 牧田寛, 平木昭夫, 加納剛太, 多結晶シリコンの高品質化と低温形成 : 高性能ディスプレイの実現を目指して, 高知工科大学紀要, Vol. 1, pp. 79-83 (2004).