

平成 29 年 5 月 28 日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13838

研究課題名（和文）ファイバーレーザーローカルヒーティング法による超高温ナノインデンテーションへの挑戦

研究課題名（英文）Ultra-high temperature nanoindentation by means of laser local heating

研究代表者

閻 紀旺（JIWANG, YAN）

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・教授

研究者番号：40323042

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：パワー半導体や耐熱セラミックスなどの超高温環境での力学特性解明が急務となっている。一方、現在ナノスケールの力学特性解明に用いられるナノインデンテーション装置の測定温度は数百が限界である。本研究では、ナノ多結晶ダイヤモンド圧子を用いて、レーザーローカルヒーティング法による1200までの超高温ナノインデンテーションを目指して研究を行った。その結果、超硬質材料のナノインデンテーションにおいてナノ多結晶ダイヤモンド圧子が有用であること、レーザーによる圧痕周囲のみの加熱のため装置全体の熱変形が小さいことを確認した。

研究成果の概要（英文）：The investigation of ultra-high temperature mechanical property of power semiconductors and heat-resistance ceramics is an important issue. Currently, the highest temperature used for nanoindentation tests is a few hundred degree. In this study, to realize ultra-high temperature nanoindentation up to 1200 degree, local heating method using a beam of laser was used to heat the samples. It was found that the nano-crystal diamond indenter was able to be used for the nanoindentation of ultra-hard materials like diamond, and by momentary local heating, the thermal deformation of the indentation system was suppressed.

研究分野：生産工学・加工学

キーワード：ナノインデンテーション 押し込み 高温物性 レーザ加熱 ダイヤモンド 硬脆材料

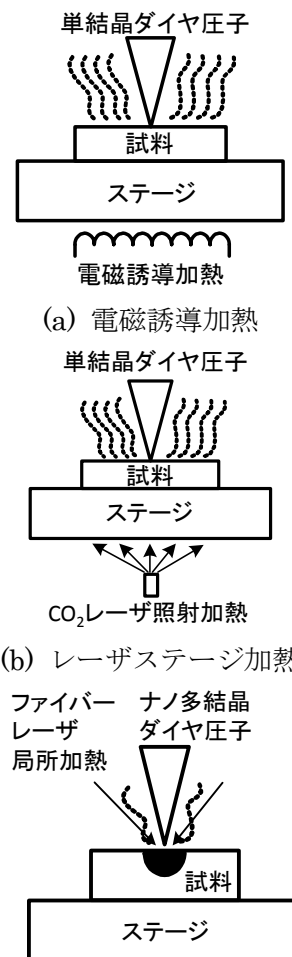
1. 研究開始当初の背景

ナノインデンテーションとは、ダイヤモンド圧子の押し込み荷重や押し込み深さを精密に測定し、深さと荷重の曲線から材料の硬さやヤング率を算出する方法である。現在のナノインデンテーション装置では押し込み深さ 1 nm 以下、荷重 1 nN 以下という極めて高い分解能で計測が可能であり、材料物性解明に欠かせないツールとなっている。ところが、これまでのナノインデンテーション装置のほとんどは室温で測定を行うものであり、いくつかの高温ナノインデンテーション装置も開発されているが、測定温度は 500°C が限界である。一方、SiC、GaN に代表されるパワー半導体や耐熱セラミックスそしてダイヤモンドなどの炭素材料の 1000°C 以上の力学特性解明が急務となっている。

これまでの高温ナノインデンテーションは電磁誘導加熱 (図 1a) を採用しており、長時間にわたり試料とステージ全体の温度を制御しているが、温度ドリフトやステージの熱変形が非常に大きく、500°C を超えると測定不能とされている。最近、CO₂ レーザによるステージ加熱 (図 1b) を導入し、加熱速度の向上 (~500° C/sec) により温度ドリフトを低減する研究が報告されている。しかし、ステージ加熱であるため、熱変形が依然として大きな課題として残されている。

2. 研究の目的

そこで本研究では、集光したレーザによるローカルヒーティング法 (図 1c) を用いて 1200°C までの超高温ナノインデンテーションを試みる。圧痕周囲のみを局所的に加熱するためステージの熱変形が全く生じず、また押し込みの瞬間だけ加熱するため温度ドリフトの影響も無視できると考えられる。一方、従来のナノインデンテーションでは単結晶ダイヤモンド製圧子が使用されているが、800°C 以上になると酸化や黒鉛化が顕著になり圧子自体が損耗してしまう。本研究では、新たな試みとして、1200°C においても優れた強度を有する新材料ナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) を圧子として採用し超高温ナノインデンテーションを可能にすることを目的とする。NPD は超高温高压条件下でグラファイトを数 nm~数十 nm のダイヤモンド結晶粒に直接変換し、その結晶粒同士をバインダーなしで焼結させた多結晶体である。NPD のヌープ硬さは 120~145 GPa 程度であり、圧子として一般的な Ia 型天然ダイヤモンドのヌープ硬さ 70~100 GPa と比べて硬度が高い。また、800° C に及ぶ高温においても 120 GPa 程度のヌープ硬さを維持できるため、NPD をナノインデンテーションの圧子として用いることで、超硬質材料に対する高温押し込み測定を行える可能性がある。しかし、粒径と同じナノメートルスケールの圧子先端での強度など、ナノインデンテーションの圧子としての基本特性は不明である。



(c) レーザローカルヒーティング

図 1 高温ナノインデンテーションにおける加熱方式の比較

3. 研究の方法

(1) ナノ多結晶ダイヤモンド圧子を用いたナノインデンテーション実験

本研究では、高温ナノインデンテーションの予備段階として、まず NPD 圧子のナノインデンテーションにおける基本特性を調査押した。住友電工 (株) が最近開発した、優れた高温強度を有するナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) を圧子として採用した。ナノインデンテーション実験には (株) エリオニクス製の超微小押し込み硬さ試験機 ENT-1100a を使用した。この装置では、最大荷重は 98 μ N ~ 980 mN の範囲で設定でき、変位は分解能 0.3 nm で測定できる。NPD 圧子の比較対象として、天然単結晶ダイヤモンド (SCD) 製のバーコピッチ圧子を用いた。試料として、高温高压法で合成された Ib 型 SCD 試料の (1 0 0) 面を用いた。測定は最大荷重 3.0, 5.0, 7.0, 10.0 mN で、それぞれ 10 点ずつ行った。押し込み終了後、荷重-変位曲線と硬さ値、さらに圧痕形態について考察した。さらに、5.0 ~ 20.0 mN で計 120 回押し込み、その前後での圧子先端形状の変化を評価した。評価方法として、走査型電子顕微鏡により圧子先端を観察し、さらに圧子先端から 20 nm における幅の変化を走査型プローブ顕微鏡で測定し

た. この幅は圧子が劣化すると広がることから, 幅の広がり方が甚だしいほど圧子はより劣化したことを意味する.

(2) レーザ集光光学系の開発

ファイバ出力型レーザダイオードパルスを用いて, レーザ伝送光ファイバによりミラーを介してレーザを押し込み領域に集光しダイヤモンド圧子の先端付近を加熱するという独自のレーザ光学系を開発した. また, レーザの On/Off と出力をリアルタイムで制御できるようにレーザ制御系の開発を行った. さらにレーザ集光光学系と NPD 製圧子を微小押し込み試験機へ搭載し, 超高温ナノインデンテーション試験システムを構築した.

(3) 温度実測および高温実験

高分解能サーモグラフィおよび熱電対を用いて異なるレーザ出力での試料表面温度を実測し, 押し込み進行中の温度が一定となるようにレーザ出力のリアルタイム制御を行った. また, 材料の熱伝導率やレーザに対する熱吸収率からレーザ出力と材料内部の温度分布の関係を求め, 超高温領域 (1200°C まで) が得られるための最適なレーザ加熱サイクルを決定した. そして室温から 1200°C まで 100°C ごとにナノインデンテーションを行い, 変位-荷重曲線から硬さとヤング率を計測した. また, 顕微レーザーラマン分光光度計と透過電子顕微鏡を用いて圧痕周辺の材料相変態や転位などの構造変化を確認した.

4. 研究成果

(1) NPD 圧子のインデンテーション特性

図 2, 3 に NPD 圧子および SCD 圧子を, SCD 試料に最大荷重 3.0 mN で押し込むことで得られた荷重-変位曲線の例を示す. いずれの最大荷重においても, NPD 圧子では図 2 に示す 3 種の特徴的な曲線が得られた一方, SCD 圧子においては図 3 のような形状の曲線しか得られなかった. 一般に塑性変形は転位生成を, pop-in は転位の急激な伝播を伴う. このことから, 圧子によって転位生成量に違いが生じたことが考えられる. そして, 転位生成量の違いに関しては圧子の種類が影響したと考えられる.

NPD 圧子は SCD 試料より硬度が高いため, 図 4(a) のように押し込み時の圧子先端や稜線の変形を抑え, 試料への局所的負荷が大きくなった. その結果, 試料内部の転位生成量が多くなったため塑性変形や pop-in が観察されたと考えられる. また, SCD 試料の結晶欠陥や素素不純物の少ない, 局所的に高硬度な箇所では純弾性変形が起きたと推測される. 一方, SCD 圧子の硬度は NPD 圧子より低いため, 図 4(b) のように圧子先端や稜線が変形や破損により鈍化し, 局所的負荷が小さくなったため pop-in は発生せず, さらに圧子自身の変形が変位として記録され, 塑性変形を含んだ図 3 のような曲線のみが得られたと考えられる.

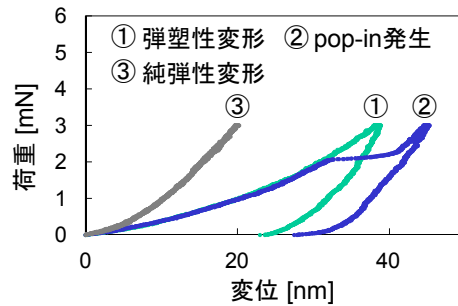


図 2 NPD 圧子使用時の荷重-変位曲線

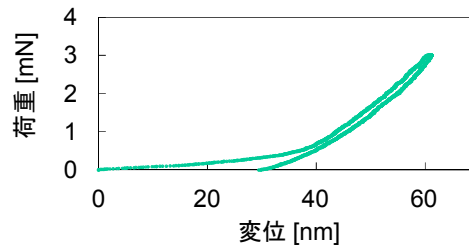


図 3 SCD 圧子使用時の荷重-変位曲線

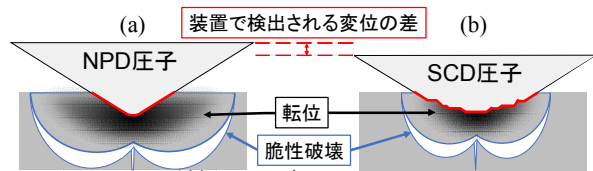


図 4 圧子種類による押し込み時の挙動の違い

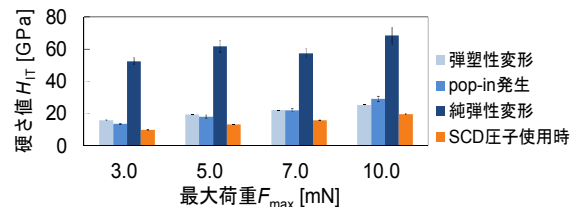


図 5 各荷重, 荷重-変位曲線における硬さ値

また, SCD 試料の硬さ値 HIT に関しても図 5 のように圧子によって違いが生じた. NPD 圧子での押し込み時の硬さ値は SCD 圧子より大きくなり, 最も差の少ない 7.0 mN での測定でも, NPD 圧子の硬さ値は SCD 圧子の 227% の値となった. これは, NPD 圧子の純弾性変形での硬さ値が大きいこと, そして SCD 圧子は NPD 圧子に比べて変形が大きく, その分だけ図 4 のように装置で検出される変位が増加したことが原因と考えられる.

さらに, SCD 試料上の圧痕を SEM で観察したところ, NPD 圧子では図 6 のような圧痕が, SCD 圧子では図 7 のような圧痕が観察された. なお, 図 6, 7 の黒い領域は試料が脆性破壊した領域である. これら圧痕の黒い領域の面積を imageJ (ver1.45) を用いて測定した結果, NPD 圧子の圧痕面積は, SCD 圧子の 149% の大きさとなった. この原因として, NPD 圧子は高硬度特性により先端と稜線の鈍化が少なく, 試料に対する局所的負荷が大きくなり, 脆性破壊域が大きくなったと考えられる.

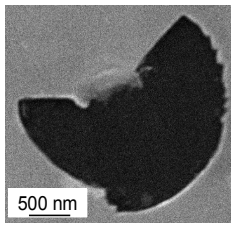


図6 NPD 圧子の圧痕

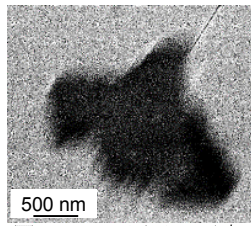


図7 SCD 圧子の圧痕

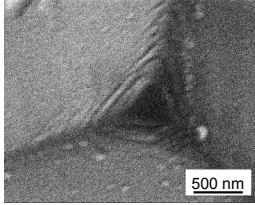


図8 押し込み後の SCD 圧子先端

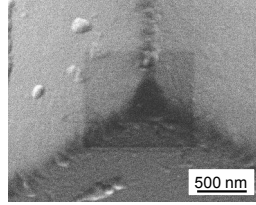


図9 押し込み後の NPD 圧子先端

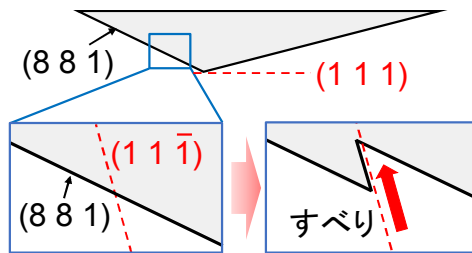


図10 SCD 圧子のすべり変形

SCD 試料への 120 回の押し込み後に圧子先端を SEM で観察したところ、SCD 圧子では図 8 のように、先端を取り囲むような縞模様が観察された。この模様は図 9 の NPD 圧子には表れなかった。今回使用した SCD 圧子の面は $(8\ 8\ 1)$ 面に位置し、中心軸は $(1\ 1\ 1)$ 面に垂直であることから、この模様は図 10 のように $(1\ 1\ -1)$ 面に沿ってすべり変形を起こした痕跡であると考えられる。以上の結果から、NPD 圧子はナノインデンテーションにおいて優れた特性を発揮することが確認された。

(2) レーザ集光光学系の開発

ファイバ出力型レーザダイオードバーモジュール L11364-30-8084A (浜松ホトニクス (株) 製) を用いて、レーザ伝送光ファイバによりミラーを介してレーザを押し込み領域に集光し、ダイヤモンド圧子の先端付近を加熱するという独自のレーザ光学系を開発した。また、レーザの On/Off と出力をリアルタイムで制御できるようにレーザ制御系の開発を行い、NPD 製圧子とともに押し込み試験機へ搭載し、超高温ナノインデンテーション試験プロトタイプを構築した。

(3) 超高温ナノインデンテーション実験

高分解能サーモグラフィおよび熱電対を用いて異なるレーザ出力での試料表面温度を実測し、押し込み進行中の温度が一定となるようにレーザ出力のリアルタイム制御を行った。また、材料の熱伝導率やレーザに対する熱吸収率からレーザ出力と材料内部の温度分布の関係を求め、超高温領域 (1200°C まで) が得られるための最適なレーザ加熱サ

イクルを決定した。最後に、単結晶ダイヤモンドおよび SiC を対象に室温から 1200°C までのナノインデンテーションを行い、変位-荷重曲線から硬さとヤング率を計測し、本研究で開発した超高温ナノインデンテーションシステムの有効性と問題点を検討した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- (1) M. Matsumoto, H. Huang, H. Harada, K. Kakimoto, J. Yan: On the phase transformation of single-crystal 4H-SiC during nanoindentation, Journal of Physics D: Applied Physics (印刷中). 査読有
DOI: [10.1088/1361-6463/aa7489](https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa7489)
- (2) M. Matsumoto, H. Harada, K. Kakimoto, J. Yan: Study on Mechanical Properties of Single-Crystal Silicon Carbide by Nanoindentation, Advanced Materials Research, 1136 (2016) 549-554. 査読有
DOI: [10.4028/www.scientific.net/AMR.1136.549](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1136.549)

[学会発表] (計 3 件)

- (1) 閻 紀旺: ナノ多結晶ダイヤモンド圧子による超硬質材料のナノインデンテーション, 砥粒加工学会 CBN&ダイヤモンド先進加工研究専門委員会第 14 回研究講演会, 2017/01/25, 金沢工業大学虎ノ門キャンパス (東京都港区)。
- (2) K. Kosai, H. Huang, J. Yan: Comparative analysis of phase transformation behaviors in single-crystal Ge under single and two cyclic nanoindentation tests, The 10th Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength (APCFS2016), 2016/09/20, 富山国際会議場 (富山県富山市)。
- (3) 香西孝司, 閻 紀旺: ナノ多結晶ダイヤモンド圧子による超硬質材料のナノインデンテーションの試み, 精密工学会第 23 回学生会員卒業研究発表講演会, 2016/03/15, 東京理科大学野田キャンパス (千葉県野田市)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

閻 紀旺 (YAN JIWANG)
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号: 40323042

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし