The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	フェムト秒レーザ駆動衝撃波による鉄への高密度格子欠陥導入とその表面特性に及ぼす影響
Author(s)	松田, 朋己
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52109
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

フェムト秒レーザ駆動衝撃波による
鉄への高密度格子欠陥の導入と表面硬化

松　田　朋　己

2014 年 12 月

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻

研究概要

本論文は，著者が大阪大学大学院工学研究科博士課程において行った「フェムト秒レーザ駆動衝撃波による鉄への高密度格子欠陥導入とその表面特性に及ぼす影響」に関する研究の成果を纏めたものである．

近年の部品，部材の安全性および耐久性を担保した小型軽量化の需要に伴い，より局所領域の力学特性を向上させるための手法の開発が求められている．我々はフェムト秒レーザ駆動衝撃波によって引き起こされる局所領域における高速の材料変形に着目し，高密度な格子欠陥導入および材料表面の力学特性向上の可能性について検討した．

さらに，フェムト秒レーザ駆動衝撃波の極短時間の圧縮現象は，これまで研究がなされてきた衝撃波において未解明である衝撃初期の現象を模擬するのではないかという新たな着想のもと，組織解析に基づく解決手段によりその現象の解決に取り組んだ．

以下に各章の概要を記す．

第 1 章では，衝撃圧縮において基礎となる現象およびその理論について説明するとともに，衝撃波に対する材料の応答とその結果として形成される組織に関する従来の研究を述べた．さらに，フェムト秒レーザをパルス照射した時の衝撃波形成過程および衝撃波の特異性について述べた．最終的に，これらの背景に基づいて本研究の意義と目的を述べた．

第 2 章では，鉄のフェムト秒レーザアブレーション特性を理解し，衝撃波を駆動するためのエネルギー条件を選定するために，2.5 μJ から 10.1 mJ の範囲におけるパルスエネルギーとアブレーション深さの関係について述べた．ここでは，当該エネルギー範囲において異なる三つのアブレーションステージが存在することを示し，単一パルス照射および多重パルス照射による格子欠陥導入のためのパルスエネルギー条件を決定した．

第 3 章では，フェムト秒レーザ駆動衝撃波による鉄内部への高密度な格子欠陥導入および表面硬化を試みた結果について述べた．この結果から，高エネルギーのフェムト秒レーザ照射により駆動された衝撃波によって，従来手法により駆動された衝撃波では観察されたことのない転位組織が形成されることを明らかにした．また，二次元多重パルス照射によって従来の塑性加工法では形成することが困難な高密度転位を内包するナノ結晶粒組織が形成され，それに伴い著しい硬化が達成されることを明らかにした．

第 4 章では，第 3 章において単一パルス照射および二次元多重パルス照射によって形成された高密度格子欠陥を有する組織が形成される要因を明らかにすることを目的として，単一パルス照射に対しては低エネルギー条件，二次元多重パルス照射に対しては一次元多重パルス照射後の組織について述べた．その結果として，単一パルス照射では衝撃波の圧力作用時間，多重パルス照射では衝撃負荷時の転位の堆積が特異な組織を形成する因子であることを明らかにした．

第 5 章では，X 線自由電子レーザを用いたその場 X 線回折測定法を用いて，衝撃圧縮中の鉄内部の格子変形挙動を調べた結果について述べた．フェムト秒レーザ駆動衝撃圧縮下の材料挙動を初めて観測することに成功し，その圧縮挙動は弾性的な一軸圧縮から遷移領域を介して静水圧縮状態へ推移することを実験的に明らかにした．

第 6 章では，第 3 章，第 4 章，第 5 章において得られた結果に基づき，単一パルス照射時の転位組織の形成過程および多重パルス照射時の転位組織の進展過程に関するモデルを提案し，そのモデルの妥当性を過去の知見と比較することにより述べた．

第 7 章では，第 6 章までの結果を踏まえて，エネルギーおよび照射密度をパラメータとした，フェムト秒レーザ衝撃加工による鉄表層の力学特性の向上を試みた．さらにその結果に基づいて，フェムト秒レーザ衝撃加工による力学特性向上のためのレーザ照射パラメータ選定の指針を与えた．

最後に，第 8 章において本研究で得られた成果を総括した．

目次

第 1 章　緒論　1

1-1　固体の衝撃圧縮　1

1-1-1　固体中の衝撃波　1

1-1-2　衝撃圧縮時の物質の応答　4

1-1-3　衝撃圧縮による格子欠陥の形成　5

1-1-4　従来の衝撃圧縮法　9

1-1-5　衝撃圧縮の産業応用手法　11

1-2　フェムト秒レーザ駆動衝撃波　12

1-2-1　レーザアブレーションとその素過程　12

1-2-2　フェムト秒レーザアブレーション機構　14

1-2-3　フェムト秒レーザ駆動衝撃波の特性　15

1-3　衝撃圧縮下の鉄　18

1-3-1　鉄の特性　18

1-3-2　鉄の衝撃圧縮と形成される格子欠陥　18

1-4　研究の意義と目的　20

1-5　論文構成　22

参考文献　24

第 2 章　鉄のフェムト秒レーザアブレーション特性　31

2-1　緒言　31

2-2　実験方法　31

2-3　実験結果　33

2-4　考察　37

2-5　結言　39

参考文献　40

第 3 章　フェムト秒レーザ駆動衝撃波による鉄への高密度格子欠陥の導入　42

3-1　緒言　42

3-2　実験方法　44

3-3　実験結果　46
3-3-1　単一パルス照射により形成される格子欠陥　46
3-3-2　多重パルス照射により形成される格子欠陥　51
3-4　結言　56
参考文献　57

第 4 章　単一衝撃波により形成される特異な転位構造の遷移と多重衝撃圧縮の効果　60
4-1　緒言　60
4-2　実験方法　63
4-3　実験結果　66
4-3-1　単一パルス照射時に形成される転位構造に及ぼすエネルギーの影響　66
4-3-2　転位構造に及ぼすレーザ照射方法の影響　74
4-4　考察　78
4-4-1　形成される転位構造のレーザエネルギー依存性　78
4-4-2　一次元多重パルス照射時に形成される転位組織　79
4-5　結言　81
参考文献　82

第 5 章　フェムト秒レーザ駆動衝撃圧縮時の鉄内部における格子変形挙動の計測　84
5-1　緒言　84
5-2　実験方法　86
5-3　実験結果　89
5-4　考察　98
5-4-1　フェムト秒レーザ照射による鉄のアブレーション挙動のダイナミクス　98
5-4-2　フェムト秒レーザ照射により駆動された衝撃波による鉄の圧縮挙動のダイナミクス　99
5-5　結言　101
参考文献　102

第 6 章　フェムト秒レーザ駆動衝撃波により形成される鉄中の転位組織　104

6-1　緒言　104

6-2　単一パルス照射時の転位組織形成過程　104

6-3　多重パルス照射時の転位組織進展過程　113

6-4　結言　118

参考文献　119

第 7 章　フェムト秒レーザ駆動衝撃波による鉄の力学特性向上　120

7-1　緒言　120

7-2　実験方法　121

7-3　実験結果　123

7-3-1　残留応力特性に及ぼすパルスエネルギーと照射密度の影響　123

7-3-2　硬化特性に及ぼすパルスエネルギーと照射密度の影響　128

7-4　考察　130

7-5　フェムト秒レーザ駆動衝撃加工における力学特性向上のためのレーザパラメータ選定の指針　137

7-6　結言　139

参考文献　140

第 8 章　結論　141

謝辞　145

本研究に関する発表論文　147

第１章　緒論

1-1　固体の衝撃圧縮

1-1-1　固体中の衝撃波

衝撃波とは，連続体である媒質が外部から急激な圧縮を受けた結果，媒質中に発生した擾乱がある移送速度で伝播する波面の前後において，密度，圧力，温度などの物理量が不連続に変化する場合の圧力の波のことを指す．高速な衝撃波においては，立ち上がりの鋭い応力波を与えられ，慣性力による圧縮で高い圧力が発生するため，不連続な衝撃波面の前後で質量，運動量，エネルギー保存則が成立するという考えの基，導出されたランキン・ユゴニオ状態方程式が衝撃圧縮状態の表現によい近似を与えると考えられている[1–7].

ここで Fig. 1.1 に示されるような，ピストン中に含まれる定常な密度と圧力 ρ_0, P_0 を有する流体媒質が左から右へ一次元圧縮されることを想定することによって，ランキン・ユゴニオ状態方程式を記述する．時刻 t_0 にピストンは速度 u_1 で動き始め，$t_0+\Delta t$ において $u_1\Delta t$ の距離に移動する．初期状態の媒質と圧縮された媒質間の不連続面の伝播速度を U とすると，ピストンが移動する間に $U\Delta t$ だけ移動する．このとき，単位断面積あたりの質量に関し，圧縮前後において質量保存則が成り立つ．すなわち圧縮前の質量 $\rho_0 U\Delta t$ ならびに圧縮後の質量 $\rho_1(U-u_1)\Delta t$ において，

$$\rho_0 U\Delta t = \rho_1(U-u_1)\Delta t \tag{1-1}$$

が成立する．一方，質量 $\rho_0 U\Delta t$ の運動量は $\rho_0 U\Delta t\cdot u$ と表される．この運動量は圧縮により作用した力積に相当する（運動量保存則）ため，

$$\rho_0 U\Delta t u_1 = (P_1-P_0)\Delta t \tag{1-2}$$

また，圧縮により変化した内部エネルギーと運動エネルギーの和はピストンの仕事量に等しい（力学的エネルギー保存則）ため，

$$\rho_0 U\Delta t E_0 + P_1 u_1 \Delta t = \rho_0 U\Delta t E_1 + \frac{u_1^2}{2} \tag{1-3}$$

(1-1), (1-2)式を用いて U と u_1 を消去し(1-3)式に代入すると以下の式が導かれる．

$$E_1 - E_0 = \frac{1}{2}(P_1+P_0)\left(\frac{1}{\rho_0}-\frac{1}{\rho_1}\right) \tag{1-4}$$

(1-4)式において密度を比体積に置き換えると（$\rho = 1/V$）

$$E_1 - E_0 = \frac{1}{2}(P_1+P_0)(V_0-V_1) \tag{1-5}$$

さらに，(1-1), (1-2)式から Δt を除いて以下の二つの式が得られる．

$$\rho_0 U = \rho_1(U-u_1) \tag{1-6}$$

$$P_1 - P_0 = \rho_0 U u \tag{1-7}$$

以上の(1-5)–(1-7)式は，3 保存則を表しており，総称してランキン・ユゴニオ方程式という．ここで，質量および運動量保存則の式から u_1 を消去すると

$$U^2 = V_0^2 \frac{P_1 - P_0}{V_0 - V_1} \tag{1-8}$$

が導かれる．(1-8)式で示される P, V を変数とした直線は Rayleigh 線と呼ばれ，質量と運動量の保存が成立するときの状態変化はこの直線状を移動する．

超音速で固体中を伝播する平面衝撃波により媒質が圧縮されたとき，上記の位相速度 U は衝撃波速度 U_s，ピストンの速度 u_1 は粒子速度 u_p と表される．衝撃圧縮された物質中では，この衝撃波速度 U_s と粒子速度 u_p との間には次の線形関係が成立する．

$$U_s = c_0 + s u_p \tag{1-9}$$

ここで定数 c_0 はバルク音速と呼ばれ，静的な等エントロピー過程の体積弾性率 $K(=V(dP/dV)_s)$ と $c_0 = \sqrt{K/\rho}$ という関係にある．また，定数 s は体積弾性率の圧力微分 K' を用いて $s = (K'+1)/4$ で与えられる．

衝撃圧縮の特徴の一つに，極めて短時間で物質の弾性限界をはるかに超える高い圧力を負荷することで，物質内部に超高圧状態を実現できることが挙げられる．この圧縮は非等エントロピー的な断熱圧縮であるため，圧縮時の圧力上昇に伴い物質の温度は上昇する[1–3]．Fig. 1.2 は，単純な衝撃波により実現される圧縮曲線（圧力–密度状態）と等エントロピー圧縮曲線，等温圧縮曲線の概念を示す．(1-5)式に示されたランキン・ユゴニオ方程式に基づき，衝撃圧縮による内部エネルギーの増加総量は，三角形 ABC の面積で表される．これに対して，等温圧縮曲線による内部エネルギーの増加を差し引いた ABE で囲まれる面積が温度によるエネルギーの増加に対応する．衝撃圧縮では Rayleigh 線に沿ってエネルギーが上昇するため，等エントロピー圧縮に比べて内部エネルギーの上昇は大きい．従って，原子間の収縮を議論するためには，衝撃圧縮曲線から等温圧縮曲線に引き直すことが必要となる．一方，圧力解放過程は希薄波による断熱膨張であるため，常圧に戻ったときの密度は，エネルギー増大に見合った残留温度が存在し，当初の密度より小さい値と

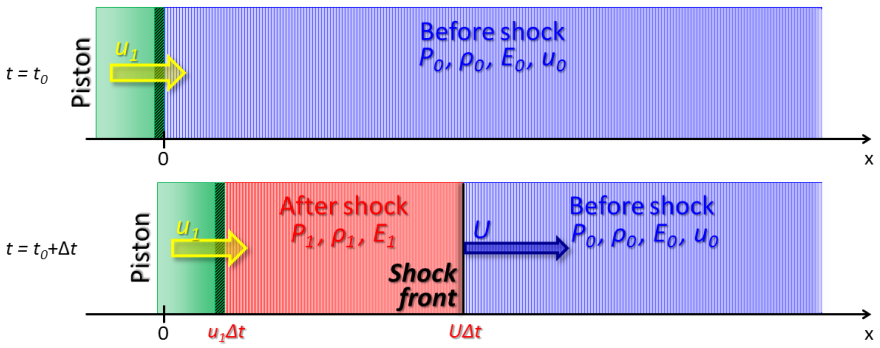


Fig. 1.1. One dimensional compression by propagating of plane shock wave[3].

なる．衝撃温度は熱力学第一法則からデバイモデルやグリュナイゼンの過程を用いて見積もることができる．第一法則は，次のように表される．

$$TdS = dE + PdV = C_v dT + T\frac{\gamma}{V}C_v dV \tag{1-10}$$

ここで，T は絶対温度，P は圧力，V は体積，E は内部エネルギー，S はエントロピー，C_v は定容比熱，γ はグリュナイゼン定数である．この関係とランキン・ユゴニオ方程式のエネルギー保存則である(1-5)式の微分形を組み合わせ，TdS を消去することにより，T に関する微分方程式が導かれる．

$$\frac{dT}{dV} = -T\frac{\gamma}{V} + \left[\frac{dP}{dV}(V_0 - V) + (P - P_0)\right]\frac{1}{2C_v} \tag{1-11}$$

衝撃圧縮後の残留温度 T_A は，圧力解放を等エントロピー過程と考えると次式で見積もることが可能である．

$$\frac{T}{T_A} = \exp\left(\int \frac{\gamma}{V} dV\right) \tag{1-12}$$

得られたユゴニオデータを 0 K の等温圧縮の場合に引き直す方法として，ミー・グリュナイゼン方程式が用いられる．

$$P_H = P_C(V) + P_T(V,T) \tag{1-13}$$

$$P_T(V,T) = \int\left(\frac{\gamma}{V}\right)dE = \left(\frac{\gamma_0}{V_0}\right)\int C_v(T)dT \tag{1-14}$$

以上のように衝撃圧縮は等温圧縮や等エントロピー圧縮とはエネルギーを物質に与える機構が異なり，不可逆な温度上昇を伴う．このため，仮定を含まずに衝撃温度を見積もることは困難であり，一般に直接的に計測決定することが望ましい．

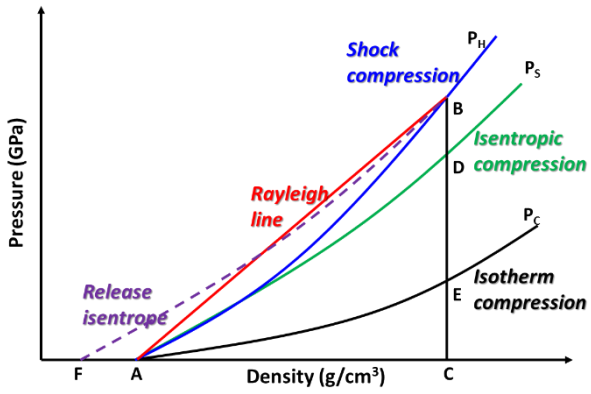


Fig. 1.2. Schematic illustration of the relation between pressure and density in each compression.

1-1-2　衝撃圧縮時の物質の応答

物質が衝撃圧縮されたとき，物質に作用する圧力は物質の状態に従って変化するため，物質の応答として理解される．以下に物質を伝播する衝撃波構造について述べる[8–10].

Fig. 1.3(a)は，理想的な衝撃波を示しており，衝撃波頭を境界として圧力は不連続的に変化する．最高到達圧力において，圧力を維持した状態である時間が経過し，徐々に圧力が解放されることで最終的にその値は 0 となる．一方，実際の衝撃波においては，物質の結晶構造や特性，あるいは作用する圧力に対応した物質の応答に応じて理想的な衝撃波とは異なる衝撃波構造が得られる．Fig. 1.3(b)は，衝撃圧縮した物質の自由表面速度を，速度干渉計 (VISAR: Velocity Interferometer System for Any Reflector) を用いた計測によって得られる,代表的な圧力–時間の関係を模式的に示す.一般に,衝撃波が物質中を伝播するとき，物質はまず弾性的に変形する．ある圧力およびひずみ速度状態のもとで弾性限界に達すると (これをユゴニオ弾性限界 (HEL: Hugoniot Elastic Limit) と呼ぶ)，Fig. 1.2 に示される圧力–体積 (密度)曲線の傾斜が変化する．これは，圧力が HEL 以上になると，圧力下における物質の流動応力が変化することに起因する．HEL を超えると，物質は塑性的に圧縮され圧力は最大値まで連続的に上昇する．なお，衝撃圧縮される物質に圧力誘起構造相転移がある場合においては，さらにもう一段階の衝撃波構造が現れる．最大圧力に到達すると，理想的な衝撃波構造と同様に，衝撃波は圧力持続過程を経て，その後圧力解放過程に推移する.圧力解放過程においても,物質はまず弾性的な応答,その後塑性的な応答を生ずる.

以上のような圧縮・解放過程において，HEL までの衝撃波を先行弾性波 (P_{EL})，それ以降の衝撃波を塑性波 (P1, P2) と呼び，衝撃波は二波あるいは三波構造となる.

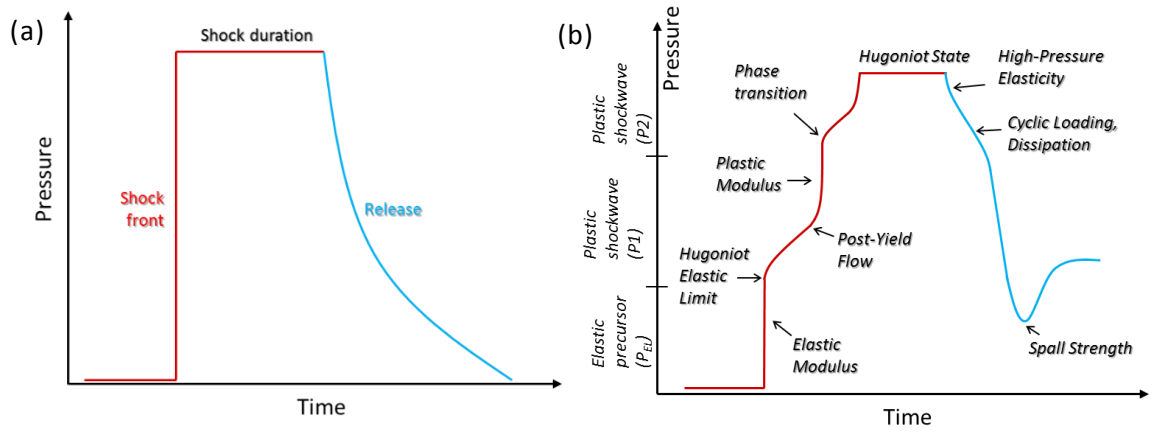


Fig. 1.3. Pressure profiles under shock loading[8,10]. (a) Idealized. (b) "generic" realistic.

1-1-3　衝撃圧縮による格子欠陥の形成

衝撃圧縮により，物質は高ひずみ速度で変形しながら高圧力状態に達する．その際の塑性変形において，内部には格子欠陥が導入される．衝撃圧縮と格子欠陥導入の関係は長年研究が行われており，特に線欠陥である転位の挙動に関する研究が熱心である．

衝撃圧縮のような高ひずみ速度変形に対する転位の応答は，1940 年にオロワンにより関係づけられており，次式で表される[11].

$$\gamma = k\rho \boldsymbol{b}\bar{l} \tag{1-15}$$

ここで γ はひずみ，k は定数，ρ は転位密度，$\boldsymbol{b}$ はバーガースベクトル，$\bar{l}$ は転位の平均運動距離である．両辺に対し時間に関して微分を行うことにより(1-15)式は次式で表される．

$$\dot{\gamma} = k\boldsymbol{b}\frac{d}{dt}(\rho\bar{l}) \tag{1-16}$$

$$\dot{\gamma} = k\boldsymbol{b}\rho\frac{d\bar{l}}{dt} + k\boldsymbol{b}\bar{l}\frac{d\rho}{dt} \tag{1-17}$$

(1-17)式において $d\bar{l}/dt$ および $d\rho/dt$ はそれぞれ転位の移動（移動速度），転位の生成を示す．つまり，ひずみ速度は右辺に示される粘性運動と飛行運動の項で表現することが可能であるといえる．低ひずみ速度変形では，転位速度は十分に遅くエネルギー的な制限を受けない[12]．このため，粘性運動が変形を支配する．一方，衝撃圧縮のような高ひずみ速度変形，特に HEL を超えるような高い圧力状態では転位の生成が変形を支配する．これらは Armstrong らの研究においても指摘されており[13–17]，転位の生成および伝播と併せて関係づけており，等エントロピー圧縮では圧縮前から存在する転位の移動が支配的となるが，衝撃圧縮では転位の生成が有効であることが述べてられている．

このような衝撃圧縮時の転位の生成に関するモデルは数多く提案されている．以下では各モデルについて述べる．

衝撃波により達成される金属組織の変化の解釈は，Smith により初めて行われ[18]，初期と圧縮された物質間の格子定数の差異を調整するために衝撃界面に転位が配列されることが必要であることが指摘されている．この Smith により提案された転位生成モデルを Fig. 1.4 に示す．Fig. 1.4(a)は転位が存在しない場合の衝撃界面を示しており，界面には偏

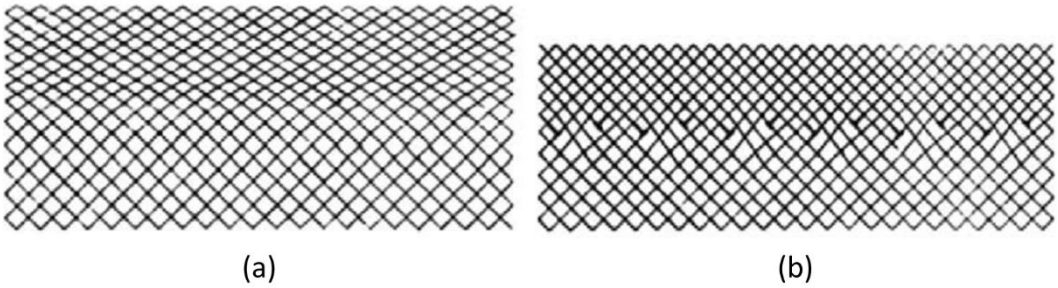


Fig. 1.4. Smith model for the generation of dislocations at shock front[18].
(a) Before dislocation generation. (b) After dislocation generation.

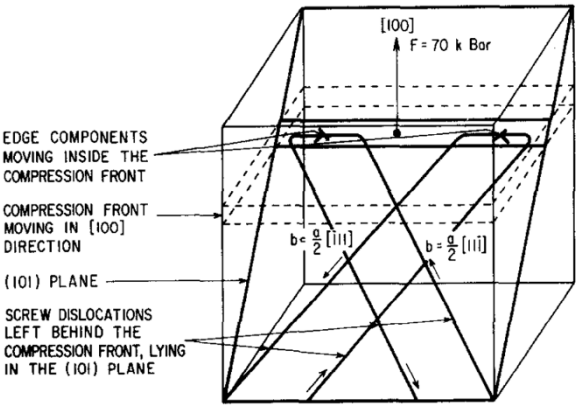


Fig. 1.5. Hornbogen model showing the formation of screw dislocation by a compression wave that moves in the [100] direction in a bcc crystal[22].

差応力が作用する．しかし，Fig. 1.4(b)に示されるように，転位が生成されることにより界面は乱れるが，偏差応力は解放され安定な構造が得られる．以上の Smith モデルでは，転位界面は衝撃波頭とともに移動する必要がある．しかしながら，一般に転位は物質の音速を超えて移動することはできない[8,19–21]．このため，音速を超えるような衝撃圧縮現象において Smith モデルだけで転位の生成を記述するには矛盾が生じる．

次に，Hornbogen による転位生成モデルについて述べる[22]．Hornbogen は 7 GPa において衝撃圧縮された鉄において観察された残留転位組織[23]が Smith モデルでは説明できないとして，モデルの修正を行った．Hornbogen モデルを Fig. 1.5 に示す．衝撃波による圧縮波がある結晶に突入するとき，転位ループが形成される．衝撃波の結晶内部伝播時においては，転位ループの刃状成分は衝撃波頭の速度とともに移動するが，らせん成分は元の状態を保つため，刃状成分が進展するにつれてらせん成分の長さが拡張される．転位ループは圧縮波が結晶へ入るように形成される．刃状成分は衝撃波等の速度とともに移動し，それらの圧縮部は波を形成する．すなわち，らせん成分はその場にとどまり，刃状成分が進展するような長さまで拡張される．そして最終的にはらせん転位により構成される残留転位組織が得られる．しかしながら，このような構造は面心立方晶(fcc: face centered cubic)構造を有する金属や，鉄と同じ体心立方晶(bcc: body centered cubic)構造を有するタンタルにおいては観察されていない．

次に，Meyers モデルについて述べる[24]．Meyers モデルは，Smith および Hornbogen の提案モデルにおける制約を考慮しており，以下の三つの特徴を有する:

(i) 転位は一軸ひずみ状態により形成される偏差応力により衝撃波頭，あるいは近傍において均一に生成する．これらの転位の発生により偏差応力緩和が達成される．

(ii) 転位は亜音速において短距離を移動する．

(iii) 新たな転位界面は衝撃波が物質内へ伝播するとともに周期的に生成される．

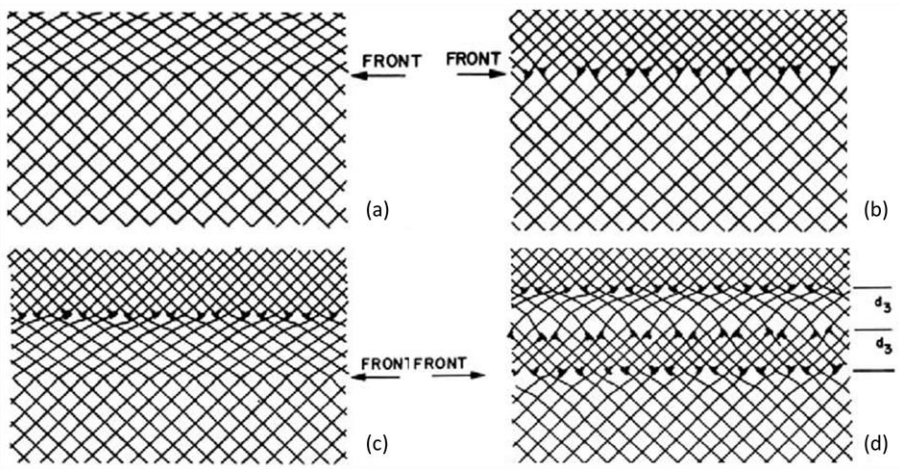


Fig. 1.6. Meyers model showing shock front evolution according to a homogeneous dislocation nucleation model: (a) before dislocation generation, (b) dislocation interface coinciding with front, (c) dislocation interface left behind as front advances, (d) new dislocation interfaces being formed[24].

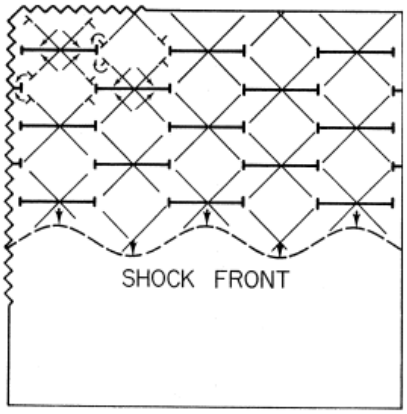


Fig. 1.7. Armstrong model showing a shock front generated nanoscale-dislocation network that produce, through intertwined slip systems and dislocation reactions, a residual state of one-dimensional strain[25].

Fig. 1.6 は Meyers モデルを示しており，材料内部を伝播する衝撃波の進展が描写される．衝撃波が材料内部へ侵入すると，高い偏差応力が作用することにより初期立方格子は斜方格子へとひずむ(Fig. 1.6(a))．応力がある閾値に到達すると，均一な転位生成が生じる(Fig. 1.6(b))．この偏差応力の増大および均一転位ループ生成による緩和過程は繰り返される(Fig. 1.6(c), (d))．このモデルにより計算された転位密度は，近年の MD 計算等において得られる値に近しく，その妥当性が示唆されている．

また，Armstrong らにより，衝撃波頭において，交差するすべり系において転位が反応することで形成されるナノスケールの転位ネットワーク形成されること，そしてそれが一次元残留ひずみ状態を形成することが提案されている(Fig. 1.7)[15,25].

以上のように，衝撃波による転位生成モデルは複数提案されており，いずれにおいても衝撃波頭近傍において生じた界面のミスマッチを埋め合わせるために転位が生成されることが本質となっている．

物質は，このような衝撃圧縮中の転位生成に加え，衝撃圧縮後に至るに際し，高い圧力の極短時間の持続（圧力持続過程）や，エントロピー増大に伴う高温状態への到達を経る．このため，衝撃後の組織は，通常の塑性変形プロセス後の組織とは異なる．

衝撃圧縮した物質に対において格子欠陥に着目した報告は，Dieter により行われた衝撃圧縮された物質に対する透過電子顕微鏡観察[26,27]に端を発しており，Leslie や Johari らや Nolder らが続いて行っている[23,28,29]．Fig. 1.8 は Leslie らによって得られた，7 GPa において衝撃圧縮した鉄の転位組織を示しており，二方向に対してらせん転位が並列している．この組織観察に基づき上述の Hornbogen モデルが提案された．一方，衝撃圧縮した fcc 金属では bcc のように並んだ構造でなく，より転位線がランダムな方向となり，例えば転位セル等の構造が得られることがわかっている．例として，10 GPa において衝撃圧縮された Cu および 30 GPa において衝撃圧縮された Ni に関する転位構造を Fig. 1.9 に示す[30,31].

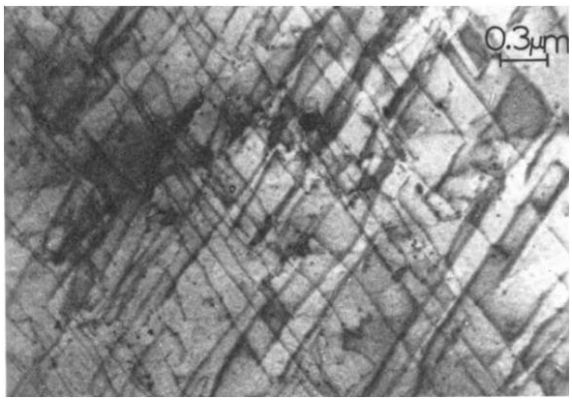


Fig. 1.8. Dislocation structure in iron subjected to 7 GPa pressure shock[23].

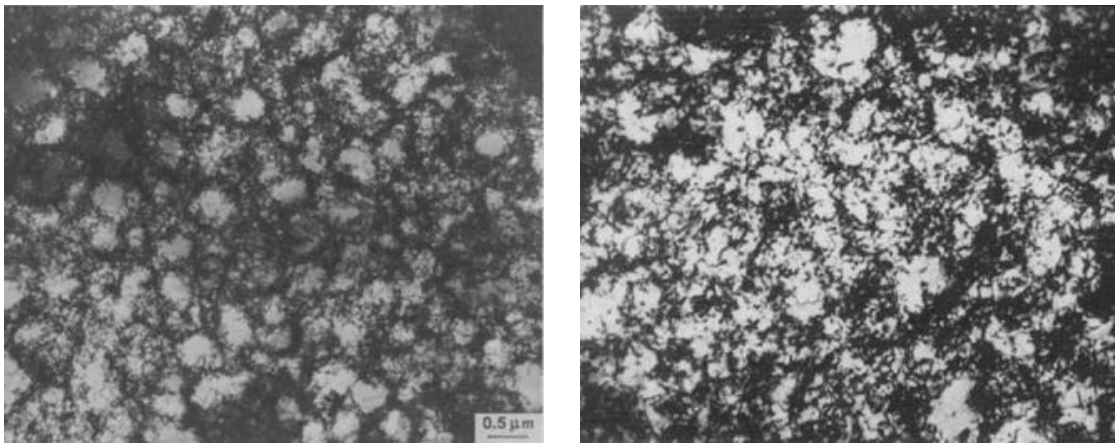


Fig. 1.9. Dislocation cells in shock-compressed (a) copper at 10 GPa and (b) nickel at 30 GPa[30,31].

1-1-4　従来の衝撃圧縮法

衝撃圧縮実験は，様々な衝撃波駆動手法に関して，長年に渡って研究されてきた[32]. 衝撃圧縮実験の開始当初は，材料に直接爆薬を接触させて衝撃波を駆動する手法が用いられていたが，次第に爆発やガス銃により駆動された飛翔体の衝突によって衝撃波を駆動する実験が行われてきた. 以上の衝撃圧縮試験では，マイクロ–サブマイクロ秒の時間スケールかつ 10^{-7} s^{-1} のひずみ速度において，数 10 GPa オーダーの圧力が負荷される. 近年では，短パルスレーザを物質に照射することで，物質内部に衝撃波を駆動する手法の研究が進められている[33–37]. このレーザ駆動衝撃波では，飛翔体衝突試験以上の圧力負荷が可能で，衝撃変形時のひずみ速度は 10^{9} s^{-1} 以上，衝撃パルスの幅はナノ秒オーダーとなる. さらに，衝撃パルス幅が短く，衝撃波減衰が急峻であるため，レーザ駆動衝撃波は飛翔体衝突と比較して，極めて冷却速度が大きいという特性を有する．またレーザを用いた衝撃圧縮実験は，物質に直接レーザを照射するする手法が主であるが，レーザ照射時に発生するプラズマを閉じ込めるため，物質表面を異なる媒質で覆いレーザを照射する手法や飛翔体を利用した手法がある[38,39].

ここで，一般的なレーザ駆動衝撃波に関して，レーザの物質への直接照射，およびプラズマを閉じ込め媒質を介したレーザ照射の二手法による衝撃波の駆動過程を以下に示す.

まず，物質にパルス幅がナノ秒オーダーの高強度レーザが直接照射されると，物質表面に高エネルギー密度プラズマが発生する．このプラズマとレーザ光との相互作用によりエネルギーの吸収が促進され，熱伝導によってプラズマ化していない固体表面に輸送される. そこで，アブレーションが起こり，物質表面からプラズマが噴出する．一方で，噴出の力学的反作用として物質内部に運動量が与えられ，衝撃波が発生する．この衝撃波が通過することで，物質は非常に高い圧力まで圧縮される.

以上のような物質と高強度レーザの相互作用は，照射強度に依存して複雑な過程を辿るが，ある時刻におけるレーザ照射界面近傍の断面は模式的に Fig. 1.10 のように表される[40]. 初期の物質界面近傍において，左側は電子温度とイオン温度が急激に上昇している. これは物質がレーザ光を吸収してプラズマ化し，物質の外に飛び出していることを意味する．一方，物質内においては，上述のように外に飛び出す反作用で衝撃波が発生し，内側に向かって進行している．以上のように，レーザ誘起衝撃圧縮法では，レーザ光の吸収とプラズマの生成，膨張，冷却の複雑な過程が衝撃圧力を背面から支え，物質を加速する.

次に，プラズマ閉じ込め媒質を介してレーザを照射した場合について述べる．プラズマ閉じ込め媒質とは，レーザに対して透明で，レーザ照射の際に噴出するプラズマを抑え込み，プラズマ膨張を遅延させるような媒質を指す．プラズマ閉じ込め媒質を用いた場合，プラズマの膨張速度が遅延させるため，照射部周辺では高密度状態が達成され，物質内部により強力な衝撃圧力が駆動されるとともに，衝撃波の持続時間が延長する.

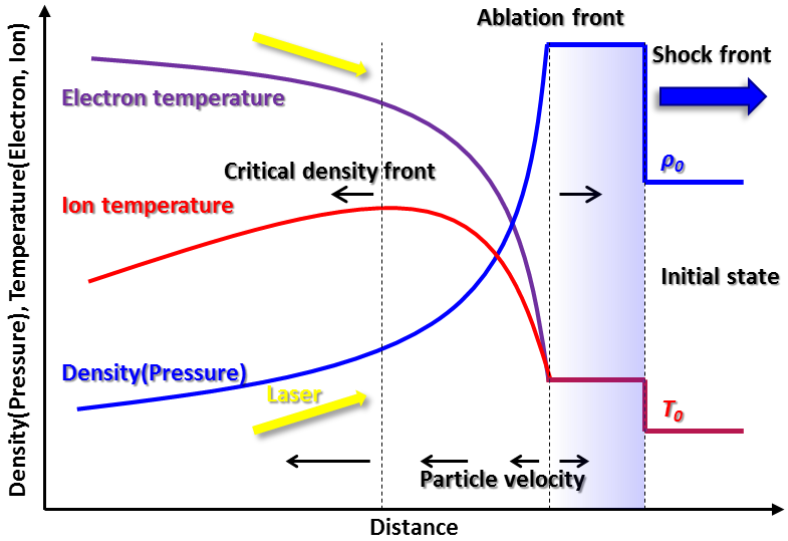


Fig. 1.10. Schematic illustration of process of the shock wave generation by irradiating laser pulse[40].

従来のレーザ駆動衝撃圧縮法において達成される圧力は，経験的に予測されている．直接照射でのレーザ誘起衝撃圧縮法において達成される圧力 P(GPa)は 10^{13}–10^{15} W/cm^2 のレーザ強度では次式が適用される[41,42].

$$P = 860 \times \left(\frac{I}{10^{14}\,\mathrm{W/cm^2}} \right)^{2/3} \left(\frac{\lambda}{1\mu m} \right)^{-2/3} \tag{1-18}$$

ここで，I はレーザの集光強度 (10^{14} W/cm^2)，λはレーザの波長 (μm)である．また，レーザ強度が 3×10^6–7×10^{13} W/cm^2，パルス幅が 1.5 ms から 500 ps，波長が 10.6 μm から 248 nm，パルスエネルギーが 100 mJ から 10 kJ のパラメータ条件では次式が適用される[43].

$$P = b\left(I'\lambda\sqrt{\tau}\right)^n \times I' \tag{1-19}$$

ここで，I'はレーザ強度 (GW/cm^2)，λはレーザの波長 (μm)，τ はレーザのパルス幅 (ns)である．b および n は材料定数であるため，(1-16)式は物質によって変化する．また，プラズマ閉じ込め媒質を介したレーザ照射では，衝撃インピーダンスを Z (g/cm^{2}s)，レーザ照射により物質が得る内部エネルギーのうち，熱エネルギーに変換される割合をαとすると，発生する圧力 P_{conf} (GPa) は次式で表される[44].

$$P_{\mathrm{conf}} = 0.01 \times \left(\frac{\alpha}{2\alpha + 3} \right)^{1/2} Z^{1/2} I^{1/2} \tag{1-20}$$

特に，水を媒質として用いた場合において，衝撃圧力 P_{water} (GPa)は次式で表される[45].

$$P_{\mathrm{water}} = 1.02 \times I^{1/2} \tag{1-21}$$

このプラズマ閉じ込め媒質を用いた衝撃圧縮法は，同レーザ強度であれば直接法に比べより高い衝撃圧力を負荷することが可能であるが，レーザ強度が透明媒質の絶縁破壊電界強度を超えると媒質が誘電破壊されることにより到達圧力が制限される[46].

以上のように，従来のレーザ駆動衝撃圧縮では，直接法または閉じ込め法問わず，初期レーザ条件と駆動される初期衝撃圧力の関係が経験的に明らかとなっている．さらに，多くの場合において上述のユゴニオ状態を仮定することができ,衝撃波伝播中の圧力,温度,密度等の物質の状態量の時間遷移を予測可能となっている．

1-1-5　衝撃圧縮の産業応用手法

金属の表面改質技術の一つとしてピーニングと呼ばれる手法がある．ピーニングとは金属をハンマーなどでたたいて打ち延ばして鍛錬する一連の技術である．そのようなピーニングには代表的なものとしてショットピーニングやウォータージェットピーニング，超音波ピーニングなどがある．それらの中で，例えばショットピーニングは，金属に対し硬い金属やセラミックのような投射材を連続で打ち込むことにより材料表層を塑性変形させ，加工硬化，組織変形，また圧縮残留応力を付与するプロセスによって，応力腐食割れの改善，疲労強度向上，抗力の増加を促す表面改質法となっている．しかしそのようなショットピーニングでは投射材の打ち込みによる金属への不純物の巻き込み，装置の大型化，処理後の材料の表面粗さ，投射材の回収が困難といった短所が存在する．そのため，投射材の打ち込みを用さない非接触加工であるレーザピーニングについて現在研究が推進されている．レーザピーニングとは物質の弾塑性転移点以上の圧力を有するレーザ駆動衝撃波によって物質を塑性変形させ，表面改質を行う技術である．現在レーザピーニングにはナノ秒パルスレーザが用いられており，物質へのレーザ照射手法として，水中の対象物に直接レーザを照射する方法[47–52]と，対象物上に犠牲層を設置し，犠牲層にレーザを照射する方法[53-57]が挙げられる．まず，前者によるレーザピーニングでは，水中に設置した材料のある領域に対し低エネルギーのレーザを複数回繰り返し重ね合わせて照射している．一方，後者のレーザピーニングでは，材料に不透明媒質および透明媒質を順に重ね，ある領域に対し高エネルギーのレーザを 1 ショット，あるいは少なく重ね合わせ照射している．ナノ秒レーザピーニングでは，材料を塑性変形させるため，プラズマ閉じ込め媒質として水などの透明媒質中に材料を設置しレーザを照射しており，表層硬化，圧縮残留応力の付与によりピーニング効果が得られる[56]．レーザピーニングは，原子炉の炉心シュラウドにおける疲労寿命向上，応力腐食割れの改善や，ガスタービン圧縮機，航空機のファンブレードにおける外的損傷に対する抗力の上昇のため適用される．

以上のようなナノ秒レーザピーニングでは，材料改質を行うために必要な圧力を負荷するため，プラズマ閉じ込め媒質を用いることが必要不可欠となる．

1-2　フェムト秒レーザ駆動衝撃波

1-2-1　レーザアブレーションとその素過程

近年，超短パルスレーザの発展により，産業，物質科学，バイオ，医療など様々な分野において研究が行われ，微細加工，薄膜形成，微粒子創成，元素分析，レーザ核融合といったレーザアブレーション技術の応用が期待されている[58]．レーザアブレーションプロセスは以下の通りである．

物質に高強度レーザを照射したとき，そのエネルギーは逆制動輻射により金属内の自由電子に吸収されることで電子の非平衡分布が生じる．この非平衡状態は電子‐電子同士が衝突することで緩和され，電子の熱平衡状態に達する．電子が熱平衡状態へ達すると，電子‐フォノン間での衝突により電子のエネルギーが格子へ移譲される電子–フォノンカップリングが生じる (Fig. 1.11) [59]．これにより，電子‐格子系間において熱平衡状態となり，表層の加熱された物質の流体力学的膨張，すなわちアブレーションが生じる．このアブレーション過程では，電子‐フォノンが熱平衡状態へ達する時間，すなわち衝突緩和時間によってレーザによる金属への熱的な影響の挙動が変化する[60]．この衝突緩和時間は物質固有の値であり，通常 10^{-11} s 程度の時間領域にある．

レーザパルスがナノ秒オーダーであるナノ秒レーザでは，上記の熱平衡状態後においてもレーザパルスの照射は継続される．そのため，レーザ照射によって発生したプルームからの輻射加熱による熱影響が無視できないものとなる[61]．このような衝突緩和時間に対して長いレーザパルスを照射するとき，物質の熱影響領域はレーザパルスの時間幅の平方根に比例することがわかっており[62]，材料加工分野では，製品への熱影響の低減のためナノ秒レーザよりも短いレーザパルスを有するピコ秒レーザの適用が増えつつある．

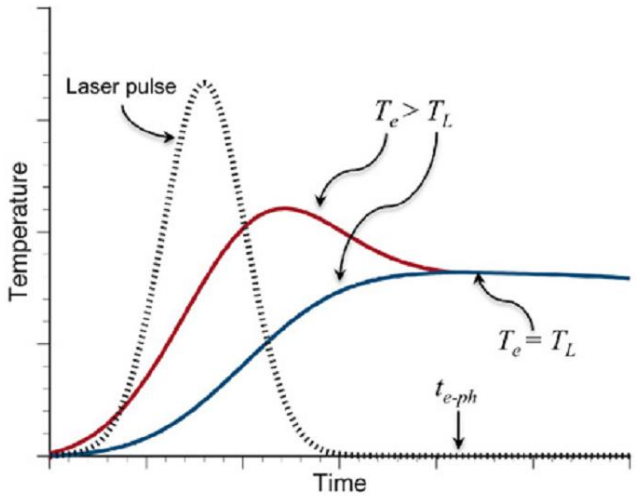


Fig. 1.11. Qualitative time dependence of electron and lattice temperature in the skin layer. The dotted line is a Gaussian shape of fs-laser pulse; T_e, T_L and $t_{\text{e-ph}}$ indicates electron temperature, lattice temperature and the energy equilibration time, respectively[59]. The axes show relative values.

一方，レーザパルスがフェムト秒オーダーであるフェムト秒レーザでは，上記の電子 - フォノン衝突による熱平衡状態に達する前にレーザパルスの照射を終えるため，物質への熱拡散が極めて小さい．ここで，フェムト秒レーザアブレーション時の熱拡散について述べる．フェムト秒レーザのように電子 - 格子の衝突緩和時間よりも短いパルス幅を有するレーザでは，電子温度が格子温度よりも十分高い 2 温度分布の非平衡状態を経て，電子温度の冷却ののち格子イオンの過熱が始まる非熱的過程となる．固体表面に短パルスレーザを照射したときの熱拡散長 x_D は電子温度の冷却速度を考慮して以下のように導かれる[62]．金属内の熱伝導は次の 1 次元 2 温度モデルによって示される．

$$C_e \frac{\partial}{\partial t} T_e = \frac{\partial}{\partial x} \kappa_0 \frac{\partial}{\partial x} T_e - \gamma (T_e - T_i) + A(x,t) \tag{1-22}$$

$$C_i \frac{\partial}{\partial t} T_i = \gamma (T_e - T_i) \tag{1-23}$$

ここで x は表面からの距離 (深さ) を示す．電子熱容量 C_e は $C_e = C_e' T_e$ と表され，C_e'は定数である．κ_0は熱伝導率であり，ゾンマーフェルトモデル $\kappa_0 \propto T_e / \nu$ に従う．ここで $\nu = \nu_{ee} + \nu_{ei}$ であり，ν_{ee} は電子–電子，ν_{ei} は電子–フォノン衝突頻度である．また，$A(x,t)$は熱源項である．$x=0$ の表面において熱は電子への初期堆積物であるとする．T が緩和時間) τ_R よりも短いならば，熱は格子による吸収なしに拡散する．ここで $\nu = \nu_{ei} \propto T_i$ と仮定する．(1-22)式の右辺第一項を導くため次の常拡散方程式の T_e^2 を用いる．

$$T_e^2 = (A_0/2) \cdot \left(C_e' T_i / \kappa_0 \pi t\right)^{1/2} \times \exp\left(-C_e' T x^2 / 4\kappa_0 \pi\right) \tag{1-24}$$

ここで $A_0 = 4E_{abs}/C_e'$ であり，E_{abs} は表面で吸収されるフルエンスである．(1-20)式で T_i は κ に対し一定であるとして扱う．T_e^2 の拡散長は $x_D = \left(2\kappa_0 t / C_e' T_i\right)^{1/2}$ で与えられる．x_D の関数としての表面電子温度は次式で表される．

$$T_e = (8/\pi)^{1/4} \left(E_{abs} / x_D C_e'\right)^{1/2} \tag{1-25}$$

(1-24)式および(1-25)式を得るにあたり，(1-22)式の右辺第二項を固定し，さらに $t < \tau_R$ とすることで T_i を無視した．これらから次式が与えられる．

$$\tau_R = C_e' T_e / \gamma \tag{1-26}$$

そこで，熱堆積深さ x_R を $t = \tau_R$ における熱拡散長 x_D として定義すると，

$$x_R = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{64}{\pi^{1/2}} \frac{\kappa_0^2}{T_i^2} \frac{E_{abs}}{\gamma^2 C_e'} \right)^{1/5} \tag{1-27}$$

ダメージ閾値を E_{th} とすると，材料表層の除去現象を誘起するために格子は融点に達する必要があるため，次の近似が成立する．

$$E_{th} \cong C_i (T_{im} - T_{i0}) x_R \tag{1-28}$$

ここで T_{io} と T_{im} はそれぞれ初期温度及び溶融温度である．T_{io} を無視し，(1-25)式の T_i が T_{im} であるとし，$E_{abs} = E_{th}$ と仮定すると，

$$x_R = \left(\frac{128}{\pi}\right)^{1/8} \left(\frac{\kappa_0^2 C_i}{T_{im}\gamma^2 C_e^{'}}\right)^{1/4} \tag{1-29}$$

が導かれる．実際に(1-29)式において純鉄の物性値をそれぞれ代入すると，パルス幅 100 fs のフェムト秒レーザを純鉄表面に照射することによって融点付近 (T_{im}=1806 K) まで加熱した時の熱拡散長を計算すると $x_R \cong 8\,\mathrm{nm}$ になる．純鉄の物性値は $\gamma = 4.86\times10^{18}$ W/Km^3，$C_e^{'} = 674\,\mathrm{J/m^3K^2}$，$C_i = 3.46\times10^6$ J/m^{3}K，$\kappa_0 = 80.2$ J/mKs とした[63,64]．以上のように，フェムト秒レーザアブレーション過程における物質への熱伝導による熱影響領域は極めて小さくいことがわかる．これは実験的にも計測されており，Harzic らは，ナノ秒レーザとフェムト秒レーザを厚さ 0.1 μm のアルミニウム箔にそれぞれ 70 μm 間隔，および 35 μm 間隔で 2 パルス照射し，パルス間の結晶粒径を測定した[65]．ナノ秒レーザを照射した試料は，レーザ照射部近傍の結晶粒径が，母材の平均粒径 0.8 μm の倍近くに成長したが，フェムト秒レーザを照射した試料の粒径にはほとんど変化がなかった．

一方，衝突緩和時間よりも長いパルス幅を有する短パルスレーザでは，パルス照射中の熱拡散が無視できず，格子温度の拡散が重要になる．この場合は，一温度モデルで記述できる．この一温度モデルは(1-22)，(1-24)式より，次式で表される．

$$C_i \frac{\partial T}{\partial t} \cong \kappa_0 \frac{\partial^2}{\partial x^2} T + A(x,t) \tag{1-30}$$

この方程式の解は，

$$x_D = \sqrt{2\kappa_0 \tau / C_i} \tag{1-31}$$

あるいは，

$$x_D = \sqrt{2D\tau} \tag{1-32}$$

となり，これがパルス幅が衝突緩和よりも長い短パルスレーザにおける熱拡散長に相当する．ここで，τ はパルス幅，D は拡散係数である．

1-2-2　フェムト秒レーザアブレーション機構

フェムト秒レーザアブレーションに関する研究は，各種金属材料に対して，アブレーションレートと呼ばれる 1 パルス当たりに物質が除去された深さ（以降，本研究においてはアブレーション深さと呼ぶ）の算出や，組織観察，アブレーション挙動の時間分解計測などの実験的手法や，現象の理解のためのシミュレーションを用いたアブレーション過程における圧力の発生と関連付けた理論的検討が行われてきた．アブレーション機構に関して，研究初期においては，Chichkov らが，種々のパルス幅を有するレーザを照射した後のアブレーション痕のミクロ観察により，固相から気相，あるいはプラズマへの直接相転移により溶融を伴わないアブレーションが生じる機構を提案した[61,66–68]．続いて Sokolowski-Tinten らは，phase explosion 機構[69,70]として言及される気相バブルを経て気体と液体粒子の混合物として形成されることを述べており[71–73]，原子間力顕微鏡[74,75]

や発光分光分析[76]の結果においても認められている．一方，理論的にはフルエンスがアブレーション閾値に近い場合では spallation や phase explosion が生じるのに対して，十分に高い領域では蒸発が支配的であることが示された[77–88]．特に，Perez らは異なる機構として，レーザフルエンスがアブレーション閾値付近では spallation や phase explosion，アブレーション開始から蒸発開始の閾値内では photomechanical fragmentation，それ以降は蒸発となり，実際にはエネルギーが投入される深さによって異なることを提案した（Fig. 1.12）[79,85]. 以上のメカニズムについて，例えば Oguri らは時間分解 XAFS により実験的に 10^{14}–10^{15} W/cm^2 のレーザ強度の範囲内（高フルエンス領域）では photomechanical fragmentation および蒸発が支配的であることを示しており[89]，その妥当性が実験的に支持されている．

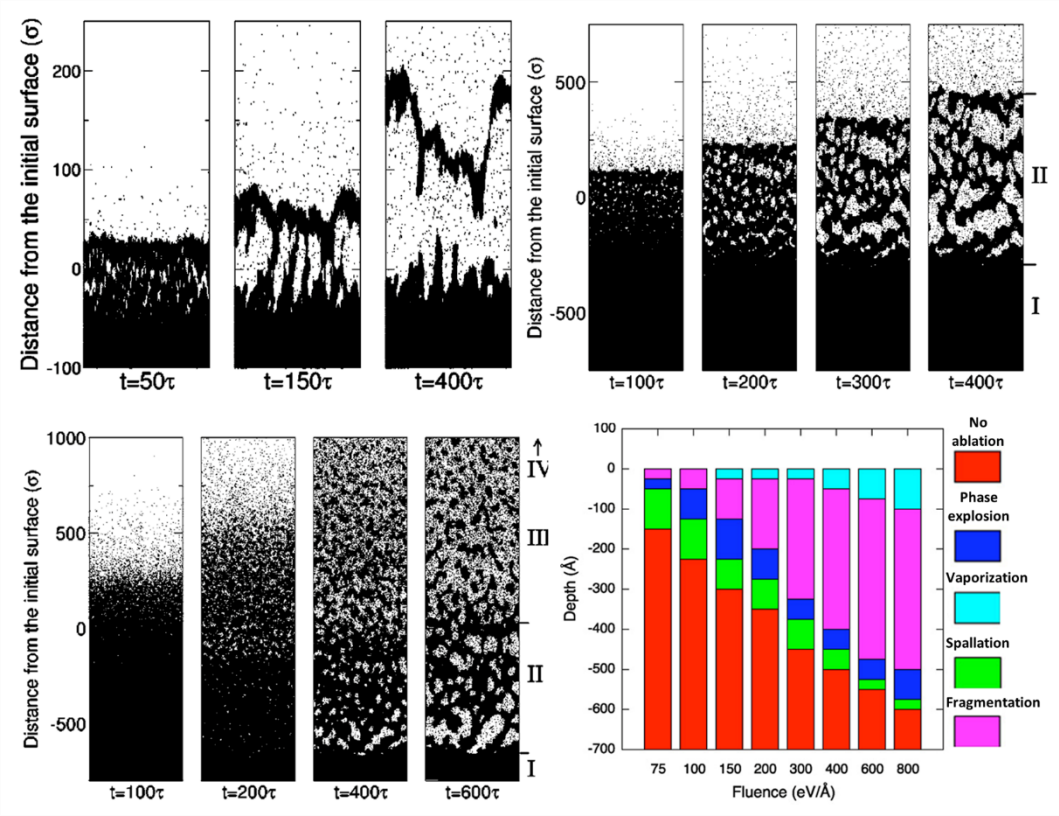


Fig. 1.12 Snap shots of simulations of femtosecond laser ablation showing different mechanisms of laser ablation as increasing fluence by (a) spallation, (b) phase explosion, and (c) fragmentation and vaporization. (d) Break-up of the ablated region in terms of the mechanisms ablation arises from for a laser pulse with 200 fs at various fluences[79,85].

1-2-3　フェムト秒レーザ駆動衝撃波の特性

材料に高強度レーザを照射したときアブレーションが生じる．このアブレーション時，材料表層には高温高密度のプラズマが生成され，そのプラズマが急激な膨張を誘起することで，反跳力として衝撃波が駆動され材料内部へと伝播する．一般に，このレーザ駆動衝撃波は照射されるレーザのレーザ強度と相関関係を有し，レーザ強度が大きくなると衝撃

圧力もまた増加する．ここでパルスエネルギーを E (J)，パルス幅を τ (s)，レーザ照射面積を S (cm^2) とするとレーザ強度 I (W/cm^2) は次のように表される

$$I = E/\tau S \tag{1-33}$$

フェムト秒レーザは極短パルスのレーザであるため，同エネルギーのナノ秒レーザと比べて極めて高いレーザ強度が得られる．従って，高いレーザ駆動衝撃圧力を物質に負荷することが可能である．このような，フェムト秒レーザを用いた衝撃波の駆動は，1990 年代後半からアブレーション現象と関連付けて提案され[90], Evans らによって初めてフェムト秒レーザにより駆動された衝撃波の圧力計測がなされており，極めて高い衝撃圧力が負荷されることが示されている[91]．Fig. 1.13 はその実験ジオメトリおよびポンププローブ実験結果を表している．実験は，真空中雰囲気下において SiO_2 および Al を重ねたターゲットに対しアルミニウム側から 10^{14} W/cm^2 程度のレーザ強度を有するポンプ用のフェムト秒レーザを照射し，SiO_2 側からプローブ用のフェムト秒レーザを照射することにより，SiO_2–Al 界面の位相シフトを計測することにより衝撃圧力を算出している．この手法は周波数領域干渉法 (FDI: Frequency-domain interferometry) と呼ばれ，その結果 SiO_2–Al 界面において 100–300 GPa 程度の衝撃圧力が負荷されたことが示された[91]. 以降のフェムト秒レーザ駆動衝撃波に関する研究は，衝撃波計測が主体的に行われている[92–107]. Moore らのグループは衝撃波駆動およびその計測に関して先駆的であるといえ[92–96]，FDI を用いた自由表面の挙動計測によりフェムト秒レーザ駆動衝撃圧縮現象が調べられた．それらの計測により，特定条件下の圧力や圧力上昇時間が報告されている．特に，圧力上昇時間は 6.25 ps 以下であり，衝撃波頭が数十格子定数相当の薄い幅を有することを指摘している．

また，フェムト秒レーザ駆動衝撃波により達成される圧力に関する研究として，高ひず

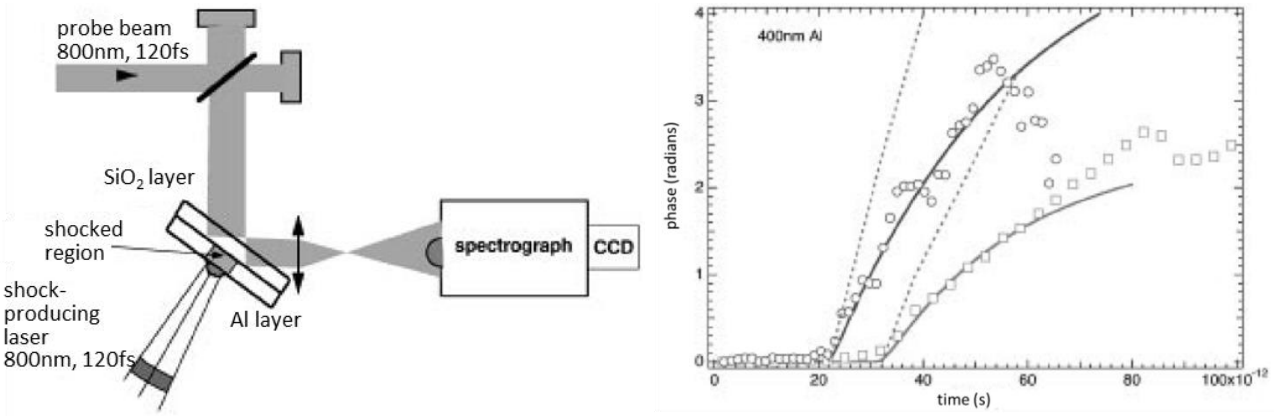


Fig. 1.13 Results of Frequency-domain interferometry measurement to measure the pressure at the shocked interface of femtosecond laser irradiated materials[91]. (a) Schematic view of the experimental arrangement. (b) Measured phase shift at the center of the focal spot as a function of time after the pump laser for a 400 nm Al layer.

み速度変形下における材料強度を調べるため，衝撃波に対する材料の挙動の一つとしてスポール現象に着目した研究や[97–103], 弾塑性挙動に関する研究が行われている[104–106]. Cuq-Lelanddais らは，真空中においてアルミニウムに対し，6×10^{14} W/cm^2 のレーザ強度を有するフェムト秒レーザを照射したときの衝撃圧力プロファイルを計算しており[100], 100 GPa を超える衝撃圧力および 50 ps 程度の衝撃幅を有する衝撃波が駆動されることを指摘している（Fig. 1.14）. また，Demaske らは，1.57 J/cm^2 のフルエンスでフェムト秒レーザを照射したニッケルに対する MD 計算を行っており[106]，90 GPa ピーク圧力，数 10 ps の弾塑性波が伝播とともに減衰する様子を示した（Fig. 1.15）.

以上のように，フェムト秒レーザ駆動衝撃波は低エネルギーにおいて，極めて高い圧力を材料に作用させるだけでなく，非常に速い圧力上昇，極めて狭い衝撃波頭，短い衝撃幅という特性を有していることが衝撃ダイナミクス計測およびシミュレーションにより示されている．しかしながら，実際に材料に及ぼす影響として材料組織に関する検討は少なく[108–111]，例えば Sano らはフェムト秒レーザ駆動衝撃波を多重に負荷した鉄において，従来衝撃波では残存することのない鉄の高圧構造を常圧下に残存させており[108]，同様の高圧相[109,110]や高密度格子欠陥[111]の残存に関する研究が同グループによってなされている.

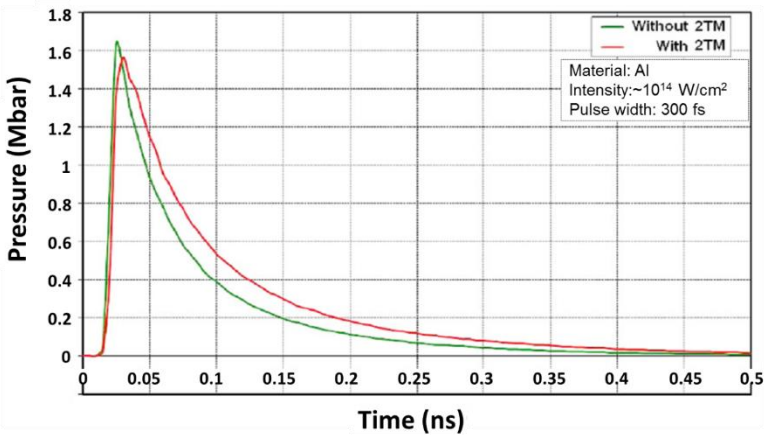


Fig. 1.14. Pressure profiles applied on the front surface of femtosecond laser irradiated aluminum (intensity: 0.6 PWcm^{-2}; Gaussian shape of 300 fs FWHM)[100].

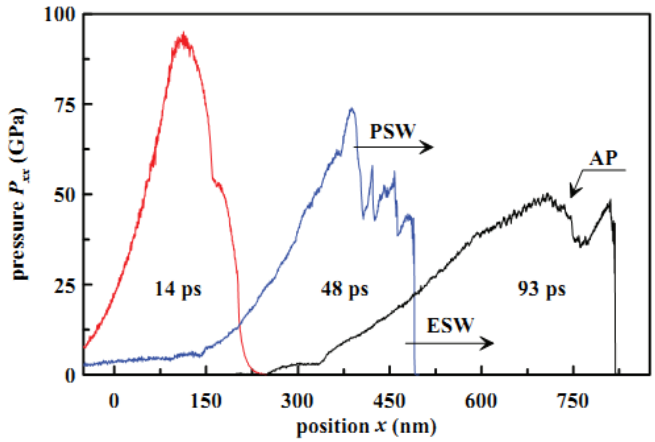


Fig. 1.15. Development of the femtosecond laser-driven shock wave from MD simulation at an absorbed laser fluence of 1.57 J/cm^2[106]

1-3　衝撃圧縮下の鉄

1-3-1　鉄の特性

鉄は，航空輸送，建築，エレクトロニクスといった重厚長大から軽薄短小の産業に至るまで幅広く利用されている金属の一つである．

物質の圧力あるいは温度を変化させたとき，結晶構造が変化し，この圧力および温度を軸にした状態図が各物質において固有に存在する．標準状態における鉄の結晶構造は体心立方格子（bcc: body-centered cubic lattice）構造であり，α-Fe と呼ばれる．鉄は，α-Fe のほか，面心立方格子（fcc: face-centered cubic lattice）構造の γ-Fe，bcc 構造であり非磁性体の δ-Fe，さらに六方最密重点（hcp: hexagonal close-packed）構造の ε-Fe が存在する．

鉄における圧力–温度状態図を Fig. 1.16 に示す[112–116]．状態図における α–γ–ε の三重点に Bundy の測定点[113]，γ–ε–*Liquid* の三重点に Anderson，Isaak の測定点を用いて作成している[116]．状態図における α-Fe から ε-Fe への結晶構造変化は高圧相転移，α-Fe から γ-Fe への結晶構造変化は高温相転移と呼ばれ，それぞれ圧力，温度によって誘起される．

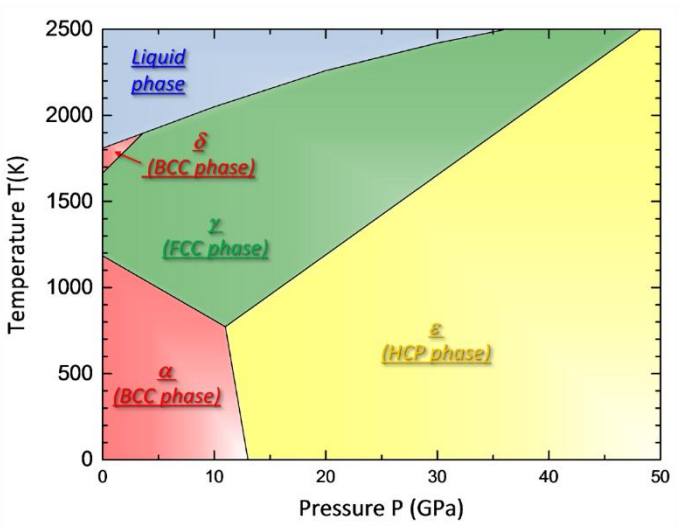


Fig. 1.16. P-T phase diagram of iron[112–116].

1-3-2　鉄の衝撃圧縮と形成される格子欠陥

鉄の衝撃圧縮に関して，その衝撃波構造はこれまで多くの研究者によって計測がなされてきた[117–123]．Fig. 1.17 は，Jensen らによって鉄の相転移圧力以上の圧力が負荷された鉄において，三波構造が計測された結果を示す[123]．図において P1 波により鉄の塑性変形が開始しており，P2 波によって相転移が開始する．また，Fig. 1.3(b)において示されたように，圧力解放過程においても相転移や引張の弾塑性挙動により数段階の構造が現れている．

一方，Fig. 1.18 は，衝撃波の特性を踏まえ，衝撃下での圧力と体積の関係を表す鉄のユゴニオ（圧力–体積比関係）を示す[124]．図において，12.8 GPa から不連続的な曲線とな

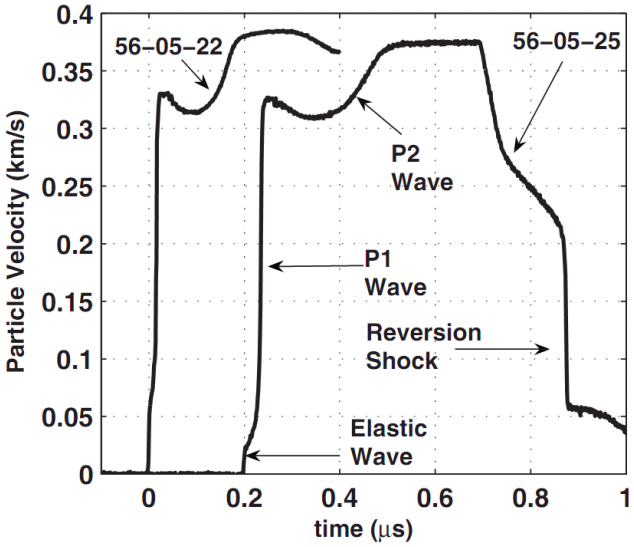


Fig. 1.17. Shock wave profiles obtained from the transmission experiments for single crystal iron (shot 56-05-22) shocked along the [100] direction and polycrystalline iron (shot 56-05-25)[123].

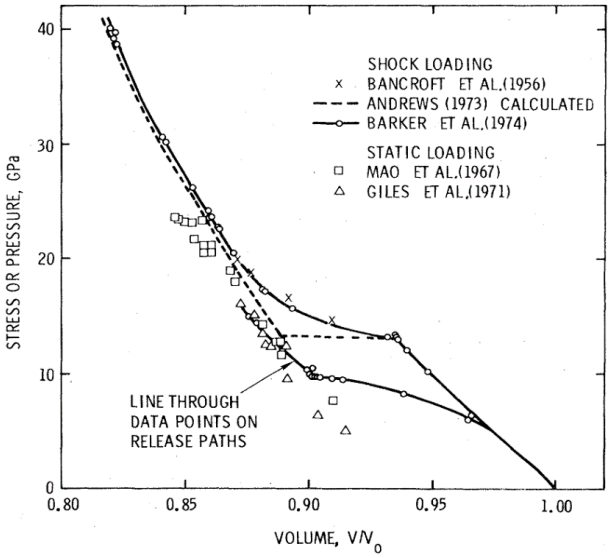


Fig. 1.18. Relation between pressure and relative volume for iron determined by shock and static loading investigations[124].

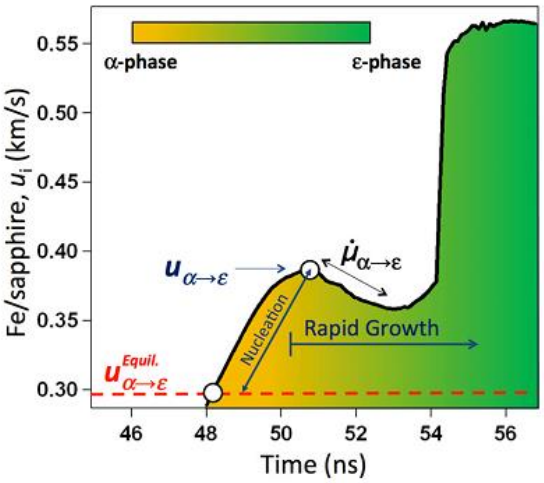


Fig. 1.19. Interpretation of Fe/sapphire interface velocity profiles from the Janus experiment based on a phenomenological picture of ε-phase nucleation and growth[127].

ることがわかる．これは，その圧力において衝撃波構造が変化しており，鉄の構造相転移が生じていることを意味する．圧力解放過程においては，相転移は完全に反転しており，相転移現象が可逆反応であることを示唆する．鉄の圧力解放過程における，逆の相転移は 9.86 GPa において完了し，結果ユゴニオ上のプロットはヒステリシスとなる[125].

さらに近年では，衝撃圧縮時のひずみ速度と，弾塑性挙動あるいは相転移挙動に関する研究がなされており，高ひずみ速度下においては弾塑性転移および相転移圧力が上昇することが指摘されている．さらに Fig. 1.19 に示されるように，これらの転移挙動には衝撃波圧縮中の時間が重要な要素であることが同時に示されている[126,127]．このような衝撃負荷した物質のユゴニオに関する研究とともに，衝撃負荷による鉄の高圧相転移，物性変化に関する研究が実験およびシミュレーションにおいて多くなされている[128–135].

次に，衝撃圧縮された鉄の組織および形成される格子欠陥について述べる．衝撃圧縮された鉄においては，一般に形成される格子欠陥は付与する圧力によって変化すると考えらえられる．すなわち，Fig. 1.8 に示されたように，負荷する衝撃波の圧力が相転移圧力以下では転位を主体とした構造が形成される[23,136]．一方，相転移圧力で衝撃圧縮された鉄においては，Murr らや他の報告が多くなされており[137–145]，転位とともに双晶が形成され始め，その形成割合が圧力増加とともに増大することが報告されている．これは双晶は高ひずみ速度変形下において生じる傾向にあるという材料学的な知見[146]に一致する結果である．

1-4　研究の意義と目的

近年，航空宇宙，情報通信，医療などの各種産業分野においては，部品・部材の安全性および耐久性を担保した小型軽量化の需要が高まっている．その材料の力学特性を向上させるための因子の一つに格子欠陥が挙げられる．

格子欠陥を用いた金属材料の力学特性を向上させる代表的な手法として，(i) 転位強化（加工硬化），(ii) 結晶粒微細化による強化，(iii) 析出強化，(iv) 固溶強化が挙げられる[146]．近年では，(ii)の方法において結晶粒径をナノレベルに至るまで小さくすることにより材料強化を図る，ナノ結晶化法が最も重要な強化方法の一つとなっている[147,148]．ナノ結晶化は巨大ひずみを与える塑性加工によって達成され，それらの巨大ひずみ加工により導入される高密度転位がナノ結晶化の支配因子となる[148]．

従来の巨大ひずみ加工により形成されるナノ結晶組織は，粒内に存在する転位の密度が低くなるという特徴を有する．また，巨大ひずみ加工では微小部材や材料表層などの微小領域に限定して加工を行うことや加工の制御が困難であるという課題がある．

一方，レーザ駆動衝撃波は上述の通り高ひずみ速度での塑性変形を誘起するため，材料に高密度転位が形成される．また，衝撃波は伝播に伴って圧力が減衰する特徴を有しており，衝撃波伝播後の材料内部では，深さに沿って転位密度が急峻に低下する．従って，衝撃波の多重負荷により，材料表層部に結晶粒微細化組織を形成できる可能性がある．しかし，従来のナノ秒レーザ駆動衝撃波を用いて数 10 GPa 以上の圧力を負荷する場合，圧力負荷対象物が破壊されてしまうため，その適用が困難である．

これに対して，フェムト秒レーザ駆動衝撃波は低エネルギーにおいて数 10 GPa 以上の衝撃波を駆動できるため，衝撃圧縮時の材料の破壊が抑制される．また，レーザおよび誘起する衝撃現象が短いため，熱による組織の回復が抑制される．このため多重衝撃負荷過程において，材料表層に高密度な格子欠陥を導入し，局所領域の機能化を図ることが可能であると予測される．また，従来の衝撃加工法では対象材料を特定の媒質に晒すことが不可欠であるが，フェムト秒レーザ駆動衝撃波では，媒質に制限されない衝撃加工を行うこと

ができ，加工対象物や加工環境を選ばない．以上のことから，プラズマ閉じ込め媒質を用いないレーザ衝撃法（表面機能化法）の応用が進められ，MEMS 等のナノテクノロジー分野や，宇宙空間を対象とする産業分野において，革新的な材料機能化技術になると期待できる．

このフェムト秒レーザ駆動衝撃波に関する研究は，1990 年代後半から進められ，近年では極短時間における極限状態の物質の応答を明らかにするため，盛んに行われている．しかしながら，それらの研究の大部分は，物質のマクロな応答に関する研究であり，物質内部のミクロな応答は明らかになっていない．

材料組織学に基づく材料解析は，衝撃圧縮後の組織に基づいて衝撃圧縮時の物質の振舞いを辿ることが可能とする．このため，衝撃圧縮後の材料解析と衝撃中のその場計測を関連付けて行い,材料組織学および結晶学的観点に基づいて衝撃圧縮現象を解明することは,極限状態の物質の振舞いを解明するために有効である．

さらに，フェムト秒レーザ駆動衝撃波に対する物質の応答を理解することは，従来プロセスによって駆動された衝撃波に対するミクロな物質の応答や組織の形成過程を解明するために効果的である．従来の衝撃圧縮に関する研究では，衝撃圧縮された物質の状態量の推移などは経験的，理論的に解釈されるものの，最終的な材料組織に至る過程は未だ予測段階であり十分な理解は得られていない．なぜなら，衝撃圧縮における初期過程，すなわち衝撃波頭近傍における材料応答の理解が乏しいためである．これまで研究が進められてきた衝撃波では，衝撃波頭近傍の圧力上昇時間に比べて全体の衝撃圧縮時間が長いため，衝撃初期に形成された組織の痕跡は最終的に残存し難い．

これに対して，フェムト秒レーザ駆動衝撃波は，従来衝撃波の衝撃波頭近傍に対応する衝撃圧縮時間を有する．このため，衝撃圧縮初期に形成される組織を残存させることが可能であり，材料学的観点に基づいて，これまで計算機上でしか検討が成しえなかった衝撃波初期の転位組織とその形成過程を明らかにすることができる．これはフェムト秒レーザ駆動衝撃圧縮のみならず，従来プロセスによる衝撃圧縮，さらには衝撃を伴わない高ひずみ速度変形といった現象における応力負荷時の物質の振舞いに対して，新たな理論やモデルを考える上での基礎モデルとなる．

試料として鉄を選定した理由は，鉄は代表的な bcc 構造の金属の一つであり，古くから低ひずみ速度変形だけでなく衝撃圧縮などの高ひずみ速度変形時の物質の挙動に関して研究が行われているため，従来プロセスによる衝撃波との比較検討を行うことでフェムト秒レーザ駆動衝撃圧縮現象を理解することが可能であると考えられるためである．また，鉄およびその合金は，様々な産業において幅広く用いられており，フェムト秒レーザ駆動衝撃波を用いた衝撃加工法の産業への応用を目指す上で，鉄に対する基礎的な知見を得ることは今後の発展性が高いと考えられるためである．

そこで，本研究では，フェムト秒レーザ駆動衝撃波を用いた鉄表層への高密度な格子欠陥の導入を調べる．また，高密度格子欠陥を導入することにより表面特性向上として表層の硬化を試みる．さらに，フェムト秒レーザ駆動衝撃波によって鉄内部に形成される微細組織を明らかにし，その微細組織が形成されるプロセスモデルの提案を行う．そして最終的に，フェムト秒レーザ駆動衝撃波の衝撃加工への応用のため，材料表面の力学特性向上のためのレーザパラメータ条件選定の指針を与える．

1-5　論文構成

本論文の構成を Fig. 1.20 に示す．本論文は 8 章により構成される．本章である第 1 章では，衝撃圧縮において基礎となる現象およびその理論について説明するとともに，衝撃波に対する材料の応答とその結果として形成される組織に関する従来の研究結果を述べた．さらに，フェムト秒レーザをパルス照射した時の衝撃波形成過程および衝撃波の特異性について述べた．最終的に，これらの背景に基づいて本研究の意義と目的を述べた．第 2 章では，鉄のフェムト秒レーザアブレーション特性を理解するために，パルスエネルギーとアブレーション深さの関係を導いた．第 3 章では，フェムト秒レーザ駆動衝撃波による鉄内部への高密度な格子欠陥導入の可能性について，エネルギーおよび照射方法を変化させるアプローチにより検討した．第 4 章では，エネルギーおよび照射方法の変化が転位構造に及ぼす影響について，形成される衝撃波と鉄組織との相互作用を考慮することにより検討した．第 5 章では，その場 X 線回折計測法を用いて，衝撃圧縮中の鉄内部の格子変形挙動を調べ，衝撃圧縮状態の時間変化について検討した．第 6 章では，第 3，4，5 章において得られた結果に基づき，単一パルス照射時の転位組織の形成過程および多重パルス照射時の転位組織の進展過程に関するモデルを提案し，その妥当性について過去の研究結果と比較することにより検討した．第 7 章では，第 6 章までにおいて導いたフェムト秒レーザ駆動衝撃圧縮による高密度格子欠陥導入の知見に基づいて，エネルギーおよび照射密度をパラメータとして,フェムト秒レーザ衝撃加工による材料表面の力学特性の向上を試みた．さらに，フェムト秒レーザ衝撃加工による力学特性向上のためのレーザ照射パラメータ選定の指針を与えた．最後に，第 8 章において本研究で得られた成果を総括した．

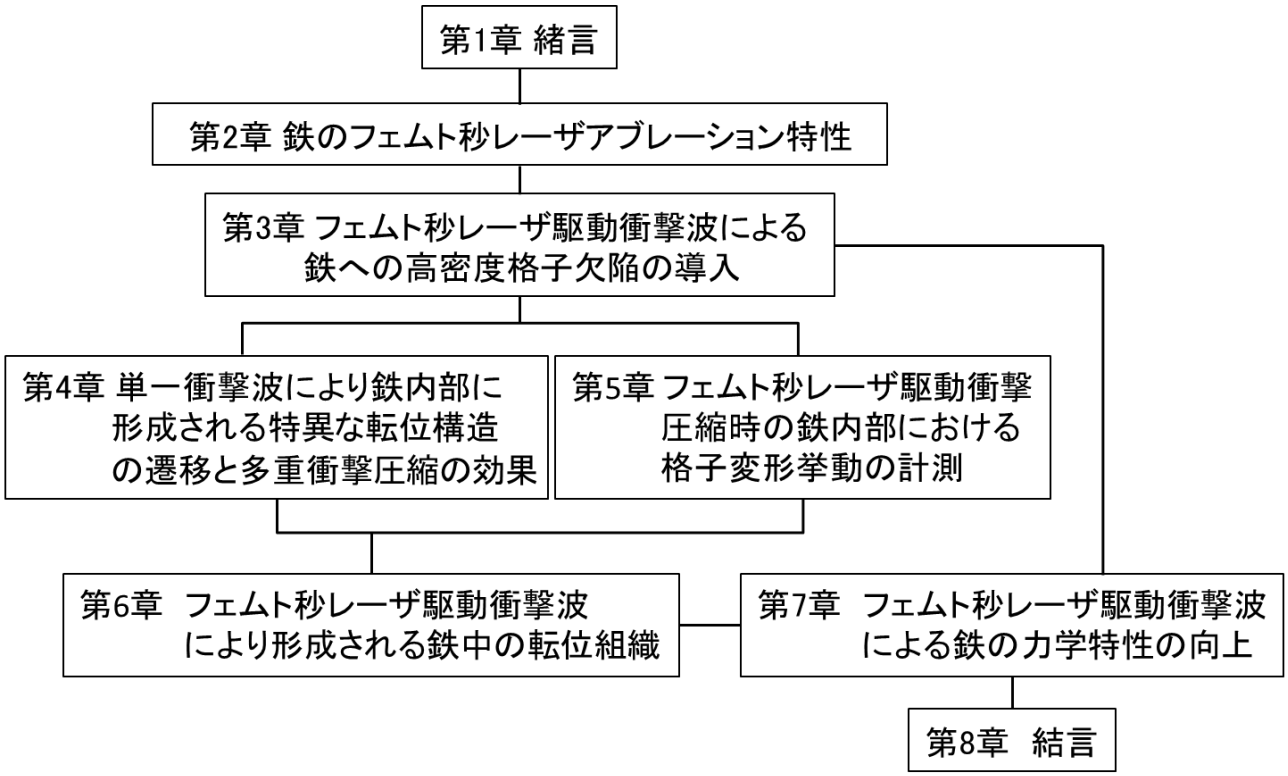


Fig. 1.20. Flow chart of this study.

参考文献

[1] R. Kinslow, *High-Velocity Impact Phenomena* (Academic Press, New York, 1970).

[2] Y. B. Zel'dovich and Y. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena* (Dover, New-York, 2002).

[3] 林卓夫，田中吉之助，“衝撃工学”，日刊工業新聞社，(1988) 第 8 章.

[4] 小林敬道，関根利守，高圧力の科学と技術 **11**, 282 (2001).

[5] 吉田正典，プラズマ核融合学会誌 **80**, 427 (2004).

[6] 片山雅英，レーザ加工学会誌 **17**, 44 (2010).

[7] 佐野孝好，重森啓介，日本惑星科学会誌 **15**, 101 (2006).

[8] M. A. Meyers, *Dynamic Behavior of Materials* (WILEY-INTERSCIENCE, 1994).

[9] *Shock Waves and High-Strain-Rate Phenomena in Metals*, ed. M. A. Meyers and L. E. Murr (Plenum, New-York, 1981).

[10] J. R. Asay, Int. J. Empact Engng. **20**, 27 (1997).

[11] E. Orowan, Proc. Phys. Soc. **52**, 8 (1940).

[12] 木村宏，“改訂材料強度の考え方”，アグネ技術センター，(2010) 第 7 章.

[13] F. J. Zerilli, R. W. Armstrong, J. Appl. Phys. **61**, 1816 (1987).

[14] R. W. Armstrong and W. L. Elban, *Dislocations in Solids*, ed. F.R.N. Nabarro and J.P. Hirth (Elsevier B.V., Amsterdam, 2004) Vol. 12, Chap. 69, p. 403.

[15] R. W. Armstrong, W. Arnold, F. J. Zerilli, Metall. Mater. Trans. A **38**, 2605 (2007).

[16] R. W. Armstrong, W. Arnold, F. J. Zerilli, J. Appl. Phys. **105**, 023511 (2009).

[17] G. Malygin, S. Ogarkov, and A. Andriyash, Phys. Sol. Stat. **55**, 780 (2013).

[18] C. S. Smith, Trans. Met. Soc. AIME **212**, 574 (1958).

[19] P. Gumbsch and H. Gao, Science **283**, 965 (1999).

[20] Q. Li and S.-Q. Shi, Appl. Phys. Lett. **80**, 3069 (2002).

[21] Z. Jin, H. Gao, and P. Gumbsch, Phys. Rev. B **77**, 094303 (2008).

[22] E. Hornbogen, Acta Metall. **10**, 978 (1962).

[23] W. C. Leslie, J. T. Michalak, F. W. Aul, *Iron and Dilute Solid Solutions* (Wiley, New York, 1963), p. 119.

[24] M. A. Meyers, Scr. Metall. **12**, 21 (1978).

[25] F. A. Bandak, R. W. Armstrong, and A. S. Douglas, Phys. Rev. B **46**, 3228 (1992).

[26] G. E. Dieter, *Strengthening Mechanisms in Solids*, ASM, Metals Park, OH, 1962, p. 279.

[27] G. E. Dieter, in: P.G. Shewmon, V.F. Zackay (Eds.), *Response of Metals to High-Velocity Deformation* (Interscience, New York, 1961), p. 409.

[28] R. L. Nolder and G. Thomas, Acta Metall. **11**, 994 (1963).

[29] O. Johari and G. Thomas, Acta Metall. **12**, 1153 (1964).

[30] G. T. Gray III, P. S. Follansbee, and C. E. Frantz, Mater. Sci. Eng. A **111**, 9 (1989).

[31] E. Moin and L. E. Murr, Mater. Sci. Eng. **37**, 49 (1979).

[32] M. A. Meyers, H. Jarmakani, E. M. Bringa, and B. A. Remington, *Dislocations in Solids*, ed. J. P. Hirth and L. Kubin (North-Holland, Amsterdam, 2009) Vol. 15, Chap. 89, p. 91.

[33] G. A. Askar'yan and E. M. Moroz, JETP Lett. **16**, 1638 (1963).

[34] R. M. White, J. Appl. Phys. **34**, 2123 (1963).

[35] C. E. Bell and J. A. Landt, Appl. Phys. Lett. **10**, 46 (1967).

[36] E. Panarella and P. Savic, Can. J. Phys. **46** 183 (1968).

[37] C. H. Skeen and C. M. York, Appl. Phys. Lett. **12**, 369 (1968).

[38] N. C. Anderholm, Appl. Phys. Lett. **16**, 113 (1970).

[39] J. A. Fox, Appl. Phys. Lett. **24**, 461 (1974).

[40] 近藤建一，中村一隆，弘中陽一郎，高圧力の科学と技術, **11**, 274 (2001).

[41] J. Lindl, Phys. Plasma **2**, 3933 (1995).

[42] A. Bennuzzi, T. Lower, M. Koenig, B. Faral, D. Batani, D. Beretta, C. Danson, and D. Pepler, Phys. Rev. E **54**, 2162 (1996).

[43] C. R. Phipps, T. P. Turner, R. F. Harrison, G. W. York, W. Z. Osborne, G. K. Anderson, X. F. Corlis, L. C. Haynes, H. S. Steele, K. C. Spicochi, and T. R. King, J. Appl. Phys. **64**, 1083 (1988).

[44] R. Fabbro, J. Fournier, P. Ballard, D. Devaux, and J. Virmont, J. Appl. Phys. **68**, 775 (1990).

[45] P. Peyre, R. Fabbro, P. Merrien, and H. P. Lieurade, Mater. Sci. Eng. A**210**, 102 (1996).

[46] P. Peyre, L. Berthe, R. Fabbro, and A. Sollier, J. Phys. D: Appl. Phys. **33**, 498 (2000).

[47] Y. Sano, N. Mukai, K. Okazaki and M. Obata, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **121**, 432 (1997).

[49] Y. Sano, M. Obata, T. Kubo, N. Mukai, m. Yoda, K. Masaki, and Y. Ochi, Mater. Sci. Eng. A**417**, 334 (2006).

[50] K. Masaki, Y. Ochi, T. Matsumura, and Y. Sano, Mater. Sci. Eng. A**468–470**, 171 (2007).

[51] E. Maawad, H.-G. Brokmeier, L. Wagner, Y. Sano, and Ch. Genzel, Surf. Coat. Technol. **205**, 3644 (2011).

[52] I. Altenberger, R. K. Nalla, Y. Sano, L. Wagner, and R. O. Ritchie, Int. J. Fatigue. **44**, 292 (2012).

[53] Y. Sano, K. Masaki, T. Gushi and T. Sano, Mater. Design **36**, 809 (2012).

[54] B. P. Fairand, B. A. Wilcox, W. J. Gallagher, and D. N. Williams, J. Appl. Phys. **43**, 3893 (1972).

[55] R. D. Tenaglia and D. F. Lahrman, Nat. Photon. **3**, 267 (2009).

[56] P. Peyre and R. Fabbro, Opt. Quant. Electron. **27**, 1213 (1995).

[57] C. S. Montross, T. Wei, L. Ye, G. Clark, Y.-W. Mai, Int. J. Fatigue **24**, 1021 (2002).

[58] 電気学会，レーザアブレーションとその産業応用調査専門委員会，“レーザアブレーションとその応用”，コロナ社，第 2 章(1999).

[59] E. G. Gamaly, Phys. Rep. **508**, 91 (2011).

[60] S. D. Brorson, A. Kazeroonian, J. S. Moodera, D. W. Face, T. K. Cheng, E. P. Ippen, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, Phys. Rev. Lett. **64**, 2172 (1990).

[61] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, and A. Tünnermann, Appl. Phys. A **63**, 109 (1996).

[62] P. B. Corkum, F. Brunel, and N. K. Sherman, Phys. Rev. Lett. **61**, 2886 (1988).

[63] L. V. Zhigilei, Z. Lin, D. S. Ivanov, E. Leveugle, W. H. Duff, D. Thomas, C. Sevilla, and S. J. Guy, *Atomic/Molecular-Level Simulations of Laser-Materials Interactions*, Chapter 3, Laser-Surface Interactions for New Materials Production: Tailoring Structure and Properties, Springer Series in Materials Science 130, 43-79, Edited by A. Miotello and P. M. Ossi (Springer Verlag: New York, 2010).

[64] Z. Lin and L. Zhigilei, Phys. Rev. B **77**, 075133 (2008).

[65] R. Le Harzic, N. Huot, E. Audouard, C. Jonin, and P. Laporte, Appl. Phys. Lett. **80**, 3886 (2002).

[66] C. Momma, S. Nolte, B. N. Chichkov, F. von Alvensleben, A. Tünnermann, H. Welling, and B. Wellegehausen, Opt. Commun. **129**, 134 (1996).

[67] S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tünnermann, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, and H. Welling, J. Opt. Soc. Am. B **14**, 2716 (1997).

[68] C. Momma, B. N. Chichkov, S. Nolte, F. von Alvensleben, and A. Tünnermann, Appl. Surf. Sci. **109-110**,15 (1997).

[69] A. Miotello and R. Kelly, Appl. Phys. Lett. **67**, 3535 (1995).

[70] R. Kelly and A. Miotello, Phys. Rev. E **60**, 2616 (1999).

[71] D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, and J. Bialkowski, Appl. Surf. Sci. **109-110**, 1 (1997).

[72] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, A. Cavalleri, D. von der Linde, A. Oparin, J. Meyer-ter-Vehn, and S. I. Anisimov, Phys. Rev. Lett. **81**, 224 (1998).

[73] D. Von der Linde and K. Sokolowski-Tinten, Appl. Surf. Sci. **154-155**,1 (2000).

[74] L. N. Dinh, S. E. Hayes, A. E. Wynne, M. A. Wall, C. K. Saw, B. C. Stuart, M. Balooch, A. K. Paravastu, and J. A. Reimer, J. Mater. Sci. **37**, 3953 (2002).

[75] S. Eliezer, N. Eliaz, E. Grossman, D. Fisher, I. Gouzman, Z. Henis, S. Pecker, Y. Horovitz,

M. Fraenkel, S. Maman, and Y. Lereah, Phys. Rev. B **69**, 144119 (2004).

[76] Amoruso, R. Bruzzese, M. Vitiello, N. N. Nedialkov, and P. A. Atanasov, J. Appl. Phys. **98**, 044907 (2005).

[77] F. Vidal, T. W. Johnston, S. Laville, O. Barthélemy, M. Chaker, B. Le Drogoff, J. Margot, and M. Sabsabi, Phys. Rev. Lettt. **86**, 2573 (2001).

[78] D. Perez and L. J. Lewis, Phys. Rev. Lett. **89**, 255504 (2002).

[79] D. Perez and L. J. Lewis, Phys. Rev. B **67**, 184102 (2003).

[80] P. Lorazo, L. J. Lewis, and M. Meunier, Phys. Rev. Lett. **91**, 225502 (2003).

[81] D. Perez and L. J. Lewis, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **79**, 987 (2004).

[82] C. Cheng and X. Xu, Phys. Rev. B **72,** 165415 (2005).

[83] P. Lorazo, L. J. Lewis, and M. Meunier, Phys. Rev. B **73**,134108 (2006).

[84] N. Zhang, X. Zhu, J. Yang, X.Wang, and M. Wang, Phys Rev. Lett. **99**, 167602 (2007).

[85] L. J. Lewis, and D. Perez, Appl. Surf. Sci. **255**, 5101 (2009).

[86] M. E. Povarnitsyn, K. V. Khishchenko, P. R. Levashov, Appl. Surf. Sci. **255**, 5120 (2009).

[87] J. Chen, C. Liu, S. Shang, D. Liu, W. Perrie, G. Dearden, and K. Watkins, Opt. Laser Technol. **46**, 88 (2013).

[88] C. Wu, and L. V. Zhigilei, Appl. Phys. A **114**, 11 (2014).

[89] K. Oguri, Y. Okano, T. Nishikawa, and H. Nakano, Phys. Rev. B **79**, 144106 (2009).

[90] C. Momma, B. N. Chichkov, S. Nolte, F. Alvensleben, A. Tünnermann, H. Welling, and B. Wellegehausen, Opt. Commun. **129**, 134 (1996).

[91] R. Evans, A. D. Badger, F. Fallies, M. Mahdieh, and T. A. Hall, Phys. Rev. Lett. **77**, 3359 (1996).

[92] K. T. Gahagan, D. S. Moore, David J. Funk, R. L. Rabie, S. J. Buelow, and J. W. Nicholson, Phys. Rev. Lett. **85**, 3205 (2000).

[93] D. J. Funk, D. S. Moore, K. T. Gahagan, S. J. Buelow, J. H. Reho, G. L. Fisher, and R. L. Rabie, Phys. Rev. B **64**, 115114 (2001).

[94] S. D. McGrane, D. S. Moore, D. J. Funk, and R. L. Rabie, Appl. Phys. Lett. **80**, 3919 (2002).

[95] K. T. Gahagan, D. S. Moore, D. J. Funk, J. H. Reho, and R. L. Rabie, J. Appl. Phys. **92**, 3679 (2002).

[96] C. A. Bolme, S. D. McGrane, D. S. Moore, D. J. Funk, J. Appl. Phys. **102**, 033513 (2007).

[97] H. Tamura, T. Kohama, K. Kondo, and M. Yoshida, J. Appl. Phys. **89**, 3520 (2001).

[98] F. Vidal, T. W. Johnston, J.-C. Kieffer, and F. Martin, Phys. Rev. B **70**, 184125 (2004).

[99] S. I. Anisimov, N. A. Inogamov, Y. V. Petrov, V. A. Khokhlov, V. V. Zhakhovsky, K. Nishihara, M. B. Agranat, S. I. Ashitkov, and P. S. Komarov, Appl. Phys. A **92**, 797 (2008).

[100] J. P. Cuq-Lelandais, M. Boustie, L. Berthe, T. de Rességuier, P. Combis, J. P. Colombier, M. Nivard, and A. Claverie, J. Phys. D **42**, 065402 (2009).

[101] S. I. Ashitkov, M. B. Agranat, G. I. Kanel, P. S. Komarov, and V. E. Fortov, JETP Lett. **92**, 516 (2010).

[102] S. I. Ashitkov, P. S. Komarov, A. V. Ovchinnikov, E. V. Struleva, and M. B. Agranat, Quant. Electron. **43**, 242 (2013).

[103] S. I. Ashitkov, P. S. Komarov, M. B. Agranat, G. I. Kanel, and V. E. Fortov, JETP Lett. **98**, 384 (2013).

[104] V. V. Zhakhovsky, B. J. Demaske, N. A. Inogamov, V. A. Khokhlov, S. I. Ashitkov, M. B. Agranat, and I. I. Oleynik, AIP Conf. Proc. **1464**, 102 (2012).

[105] N. Inogamov, V. Khokhlov, Y. Petrov, S. 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 Conf. Proc. **1426**, 909 (2012).

[106] B. J. Demaske, V. V. Zhakhovsky, N. A. Inogamov, and I. I. Oleynik, Phys. Rev. B **87**, 054109 (2013).

[107] A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, S. V. Makarov, L. V. Seleznev, and D. V. Sinitsyn, JETP Lett. **94**, 34 (2011).

[108] T. Sano, H. Mori, E. Ohmura, and I. Miyamoto, Appl. Phys. Lett. **83**, 3498 (2003).

[109] T. Sano, H. Mori, O. Sakata, E. Ohmura, I. Miyamoto, A. Hirose, and K. F. Kobayashi, Appl. Surf. Sci. **247**, 571 (2005).

[110] M. Tsujino, T. Sano, N. Ozaki, O. Sakata, K. Arakawa, M. Okoshi, N. Inoue, H. Mori, R. Kodama, K. Kobayashi, and A. Hirose, Journal of Japan Laser Processing Society, **19**, 54 (2012). (in Japanese)

[111] M. Tsujino, T. Sano, T. Ogura, M. Okoshi, N. Inoue, N. Ozaki, R. Kodama, K. F. Kobayashi, and A. Hirose, Appl. Phys. Express **5**, 022703 (2012).

[112] H. M. Strong, J. Geophy. Res. **64**, 653 (1959).

[113] F. P. Bundy, J. Appl. Phys. **36**, 616 (1965).

[114] H. M. Strong, R. E. Tuft, and R. E. Hanneman, Metall. Trans. **4**, 2657 (1973)

[115] R. Boehler, Geophys. Res. Lett. **13**, 1153 (1986)

[116] O. L. Anderson and D. G. Isaak, Am. Min. **85**, 376 (2000).

[117] J. N. Johnson and W. Band, J. Appl. Phys. **38**, 1578 (1967).

[118] M. A. Meyers, Mater. Sci. Eng. **30**, 99 (1977).

[119] G. I. Kanel and V. V. Shcherban', Combustion, Explosion, and Shock Waves **16**, 439 (1980).

[120] L. C. Chhabildas and J. R. Asay, J. Appl. Phys. **50**, 2749 (1979).

[121] J. W. Swegle and D. E. Grady, J. Appl. Phys. **58**, 692 (1985).

[122] J. C. Boettger and D. C. Wallace, Phys. Rev. B **55**, 2840 (1997).

[123] B. J. Jensen, G. T. Gray III, and R. S. Hixson, J. Appl. Phys. **105**, 103502 (2009).

[124] G. E. Duvall and R. A. Graham, Rev. Mod. Phys. **49**, 523 (1977).

[125] L. M. Barker and R. E. Hollenbach, J. Appl. Phys. **45**, 4872 (1974).

[126] R. F. Smith, J. H. Eggert, R. E. Rudd, D. C. Swift, C. A. Bolme, and G. W. Collins, J. Appl. Phys. **110**, 123515 (2011).

[127] R. F. Smith, J. H. Eggert, D. C. Swift, J. Wang, T. S. Duffy, D. G. Braun, R. E. Rudd, D. B. Reisman, J.-P. Davis, M. D. Knudson, and G. W. Collins, J. Appl. Phys. **114**, 223507 (2013).

[128] F. M. Wang and R. Ingalls, Phys. Rev. B **57**, 5647 (1998).

[129] K. Kadau, T. C. Germann, P. S. Lomdahl, and B. L. Holian, Phys. Rev. B **72**, 064120 (2005).

[130] J. Hawreliak, J. D. Colvin, J. H. Eggert, D. H. Kalantar, H. E. Lorenzana, and J. S. Stölken, Phys. Rev. B **74**, 184107 (2006).

[131] K. Kadau, T. C. Germann, P. S. Lomdahl, R. C. Albers, J. S. Wark, A. Higginbotham, and B. L. Holian, Phys. Rev. Lett. **98**, 135701 (2007).

[132] T. Rességuier and M. Hallouin, Phys. Rev. B **77**, 174107 (2008).

[133] G. Morard, T. Rességuier, T. Vinci, A. Benuzzi-Mounaix, E. Lescoute, E. Brambrink, M. Koenig, H. Wei, A. Diziere, F. Occelli, G. Fiquet, and F. Guyot, Phys. Rev. B **82**, 174102 (2010).

[134] N. Gunkelmann, E. M. Bringa, K. Kang, G. J. Ackland, C. J. Ruestes, and H. Urbassek, Phys. Rev. B **86**, 144111 (2012).

[135] N. Gunkelmann, E. M. Bringa, D. R. Tramontina, C. J. Ruestes, M. J. Suggit, A. Higginbotham, J. S. Wark, and H. M. Urbassek, Phys. Rev. B **89**, 140102 (2014).

[136] S. Mahajan, Phys. Stat. Sol. **33**, 291 (1969).

[137] F. B. Foley and S. P. Howell, Trans AIME **68**, 891 (1923).

[138] L. E. Murr, E. A. Trillo, A. A. Bujanda, and N. E. Martinez, Acta Mater. **50**, 121 (2002).

[139] L. E. Murr, A. A. Bujanda, E. A. Trillo, and N. E. Martinez, J. Mater. Sci. Lett. **21**, 559 (2002).

[141] S. Pappu, L. E. Murr, Mater. Sci. Eng. A **284**, 148 (2000).

[142] L. M. Dougherty, G. T. Gray, III, E. K. Cerreta, R. J. McCabe, R. D. Field, and J. F. Bingert, Scr. Mater. **60**, 772 (2009).

[143] S. J. Wang, M. L. Sui, Y. T. Chen, Q. H. Lu, E. Ma, X. Y. Pei, Q. Z. Li ,and H. B. Hu, Sci. Rep. **3**, 1086 (2013).

[144] F. A. Khalid, D. V. Edmonds, and B. D. Goldthorpe, J. Mater. Eng. Perform. **5**, 23 (1996).

[145] D. Rittela, G. Ravichandranb, and A. Venkertc, Mater. Sci. Eng. A **432**, 191 (2006).

[146] A. S. Argon, *Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity* (Oxford University Press, Oxford, 2008), p. 283.

[147] R. Valiev, Nat. Mater. **3**, 511 (2004).

[148] Y. Ito, and Z. Horita, Mater. Sci. Eng. A **503**, 32 (2009).

第２章　鉄のフェムト秒レーザアブレーション特性

2-1　緒言

フェムト秒レーザは,材料に及ぼす熱影響が極めて小さいため,穴あけ[1–5]や切断[6–9],表面テクスチャリング[10]，マイクロマシニング[11–14]，接合[15–18]など，アブレーション現象を利用した材料の微細加工に用いられる．第 1 章において述べたように，フェムト秒レーザアブレーションは，レーザのエネルギー（レーザフルエンス）によってその現象が大きく変化し，低フルエンス領域ではさざ波構造が形成されるのに対して[19–25]，フルエンスの増加に従い物質の爆発的な除去が生じるようになる．このように，レーザフルエンスが大きくなると，アブレーションの反跳力が大きくなるため，より強力な衝撃波が駆動され，熱影響領域下部に転位などの格子欠陥を有する衝撃影響領域が形成される[26–28].転位はその存在形態によって，き裂の発生源や材料の強化要因のどちらにもなるため，力学特性を支配する.このため,フルエンスとアブレーション特性の関係を理解することは,衝撃波を用いた材料改質において非常に重要である.

そこで，本章ではターゲット材料である鉄に対して，エネルギーとアブレーション深さの関係を調べることにより，そのフェムト秒レーザアブレーション特性を明らかにする．これにより，フェムト秒レーザ駆動衝撃圧縮実験およびフェムト秒レーザ駆動衝撃加工における条件選定の基準を導く.

2-2　実験方法

供試材として，厚さ 1 mm の鉄（純度 : 99.99%）を用いた．粒径 40 nm のコロイド状 SiO_2 懸濁液を用いて鏡面研磨した試料表面に対して，波長 800 nm，パルス幅 130 fs のフェムト秒レーザパルスを空気中，室温下において，焦点距離 70 mm の平凸レンズを用いて集光照射した．本実験におけるレーザパルスの照射条件およびその模式図を Table 2.1 および Fig. 2.1 にそれぞれ示す.

フェムト秒レーザ照射におけるアブレーション特性は，通常フルエンスの関数として評価される．しかし，本実験では正確な集光サイズの決定が困難である．そこで，各エネルギーにおける集光サイズは変化せず一定と考え，エネルギーを関数としたアブレーション特性を調べた．また，各エネルギー条件において，レーザを 1 パルス照射した後に，走査電子顕微鏡法（SEM: Scanning Electron Microscopy）による表面観察を行うことにより，照射痕径を求めた.

アブレーション深さは，共焦点レーザ顕微鏡を用いて求めた．各エネルギー条件において，レーザ照射を 10 箇所において行い，各箇所について 1 パルス当たりに除去される深さをレーザ顕微鏡により求めた．これら 10 点の値に対して，最大値と最小値を除いた 8 点の値を平均した値をアブレーション深さと定義した．実際には，エネルギーの大きさに依存して 1 パルス当たりの除去深さが変化すると考えられる．このため，エネルギーによってレーザパルスを繰り返し照射する回数を変動，すなわちエネルギーの増加に伴い照射パルス数を減少させ，その 1 パルス当たりの平均値を求めた．

Table 2.1. Conditions of laser shots for ablation depth measurement.

#	Pulse energy (μJ)	Crater size (μm)	Number of pulses
A	2.5	18	250
B	5	24	
C	10	26	
D	25	30	33
E	50	30	
F	75	35	
G	100	40	
H	120	40	
I	200	47	8
J	300	51	
K	500	64	
M	1.6×10^3	70	1
N	5.9×10^3	85	
O	10.1×10^3	100	

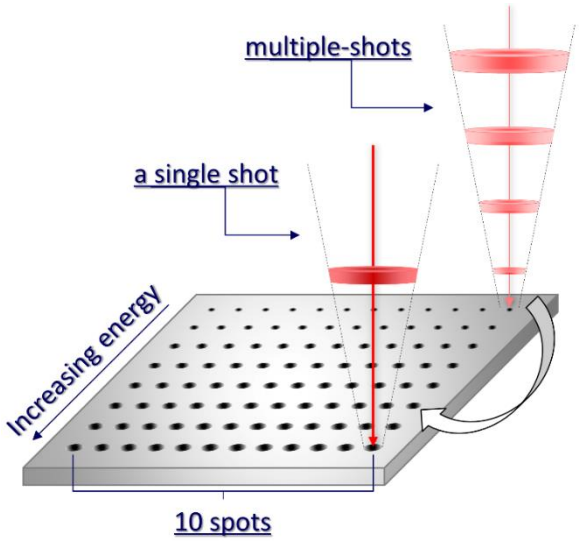


Fig. 2.1. Schematic illustration of femtosecond laser irradiation for the measurement of ablation depth. Ten spots of femtosecond laser irradiation were formed on the surface at each pulse energy condition, where laser pulses were repeatedly shot depending on the energy.

2-3　実験結果

Fig. 2.2 は, 各パルスエネルギー条件においてフェムト秒レーザを単一パルス照射した鉄表面に対する SEM 観察像を示す. Fig. 2.2(a)–(c)に示される, エネルギーが小さい領域では, 照射痕が 20 μm 程度であり，照射痕中心には液滴の痕跡とともに縞状の微細な構造が形成されることがわかった．これは低フルエンスのフェムト秒レーザ照射において一般的に形成されるさざ波構造と呼ばれる構造である.

Fig. 2.2(d)–(g)に示されるエネルギー領域では，パルスエネルギーの増加に伴って，低エネルギー条件の照射痕中心において認められた液滴の痕跡は観察されなくなった．さらに照射痕周囲において隆起部が認められ，照射痕中心は未影響部よりも深く，またその表面はなめらかであることが認められる.

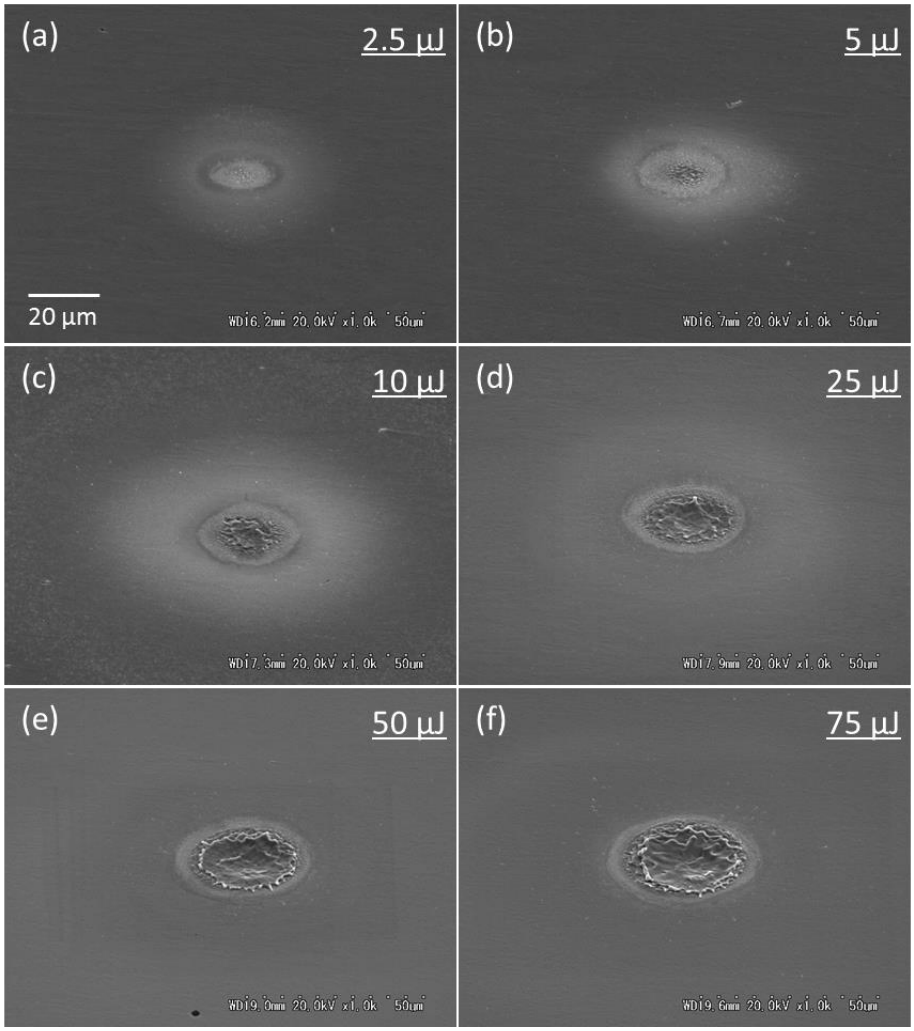


Fig. 2.2. SEM images of the surface in iron after a single shot of femtosecond laser pulse at pulse energies.

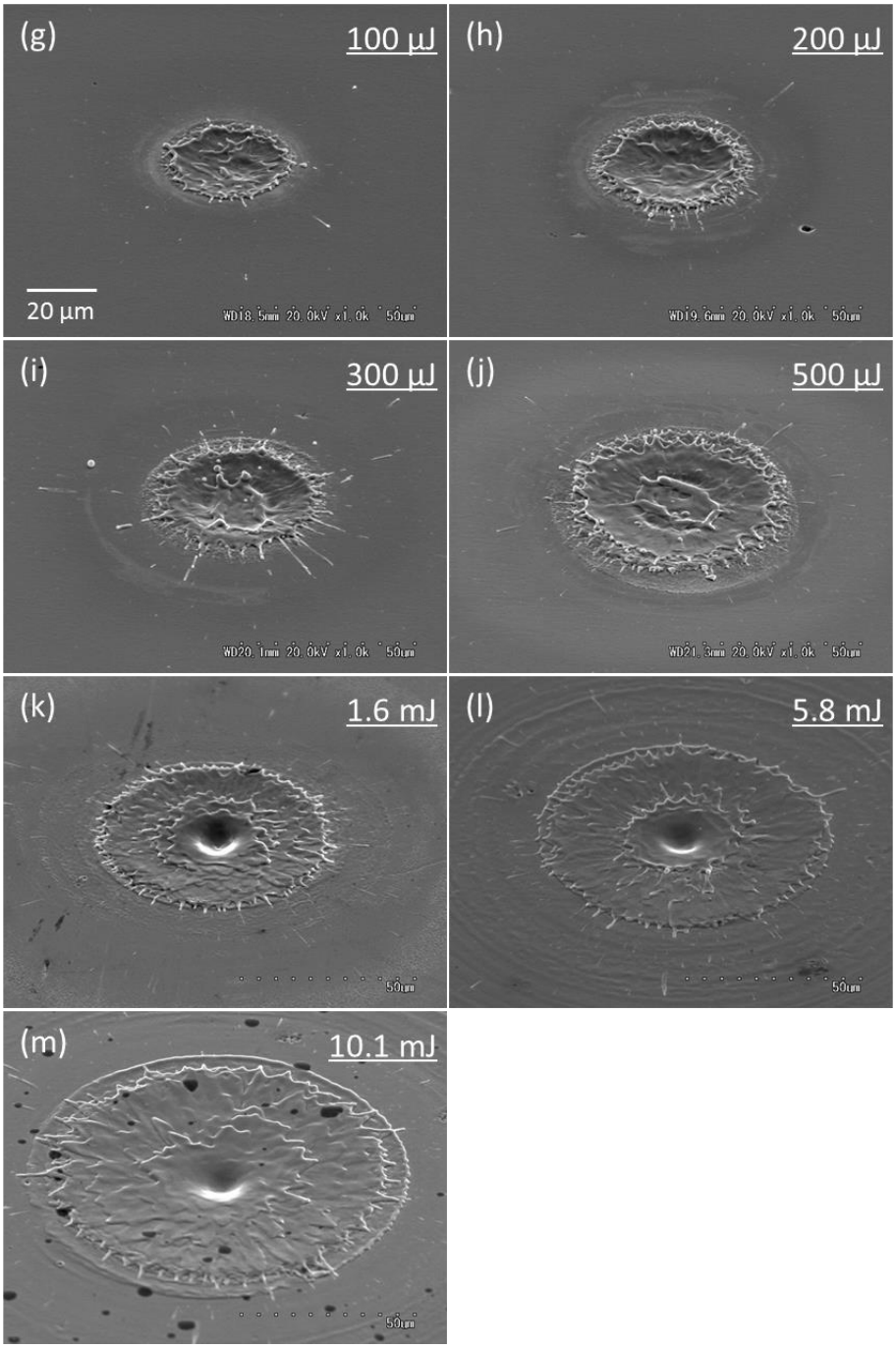


Fig. 2.2. Continued.

Fig. 2.2(h)–(j)に示されるエネルギー領域では，低エネルギー領域と比べて照射痕周囲への飛沫が顕著に認められるとともに，照射痕内においても中心部から周囲へ飛散している様子を呈した．

そして Fig. 2.2(k)–(m)に示されるエネルギー領域では，周囲への飛散がより顕著に認められるとともに，照射痕中心においてより深いクレーターが形成された．

Fig. 2.3 は，アブレーション深さ測定を行うため，同一点に対して複数回レーザ照射を行った後の表面 SEM 観察結果に関して，その代表的なエネルギー増加に伴う照射痕の変化を示す．図において，5 μJ では 250 ショット，25，75 μJ では 33 ショット，200，500 μJ では 8 ショットのパルス積算を行っている．

Fig. 2.3(a)において，単一パルス照射を行った場合と同様に，照射痕全体にわたりさざ波構造が形成されており，照射痕の周囲には微細な飛散物が存在した．また，Fig. 2.3(b)においても，照射痕周囲に溶融金属の隆起領域が形成されるが，照射痕中心においてさざ波構造が存在した．次に Fig. 2.3(c)では，照射痕中心においてさざ波構造は消失し，液相を経たと考えられる滑らかな構造へと形態が変化しており，Fig. 2.3(c)の拡大像において，照射痕中心にき裂が存在した．また，この条件において，2.5 μJ では微細であった飛散物がより粗大な楕円状の形態へ推移したことが認められた．さらに Fig. 2.3(d)，(e)では，照射痕中心部において金属がはじけている様子を呈しており，中央において深いクレーターが形成された．また，照射痕周囲に存在する飛散物のサイズも大きくなった．

Fig. 2.4 は，レーザ顕微鏡による深さ測定により求めたアブレーション深さのパルスエネルギー依存性を示す．図において，アブレーション深さはレーザフルエンスの増加に伴い大きくなることがわかった．特に，SEM 像において認められたエネルギー増加に伴う照射痕形態の変化に相関して，実際のアブレーションによる除去深さも急激に増加しており，それらの境界は一致した．すなわち，アブレーションステージは，測定範囲内においては 3 領域で変化しており，各領域においてエネルギーに対するアブレーション深さ変化の傾きが異なることがわかった．また，2 つ目の領域の挙動は 1 mJ まで認められた．ここで，各領域に対して，エネルギーE を変数とするアブレーション深さ h の関数を求めた結果を次に示す．

$$
\begin{aligned}
h &= 0.0911 \times \ln(E) - 0.0848 && (E \le 98) \\
h &= 0.604 \times \ln(E) - 2.44 && (98 < E \le E_{\mathrm{th}}) \\
h &= 0.445 \times \ln(E) + 0.657 && (E > E_{\mathrm{th}})
\end{aligned}
\tag{2-1}
$$

ここで，E_{th} とはパルスエネルギー1.0–1.6 mJ 内に存在する閾値である．

(2-1)式に示されるように，パルスエネルギー98 μJ を閾値として第一のアブレーションステージの変化が生じた．また 1.0-1.6 mJ の間において第二のステージの変化が生じることがわかったが，その明確な閾値は本実験内では明らかとならなかった．この第二のステージ変化後の第三ステージにおいては，著しいアブレーション深さの増加が認められた．

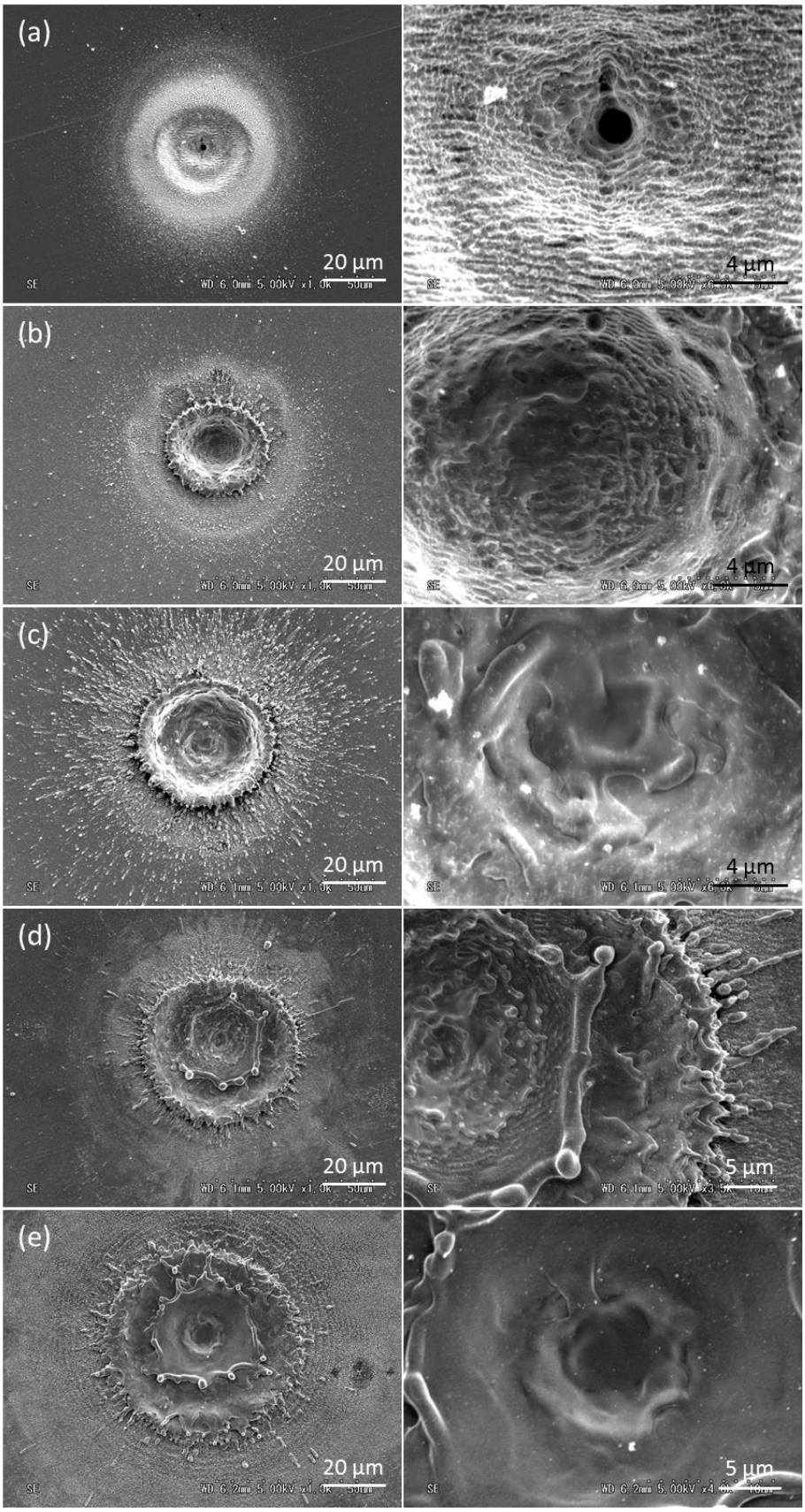


Fig. 2.3. SEM images of the surface in iron after multiple shots of femtosecond laser pulse, showing the typical transition of ablation morphology at the different pulse energies of (a) 2.5, (b) 25, (c) 75, (d) 200 and (e) 500 µJ.

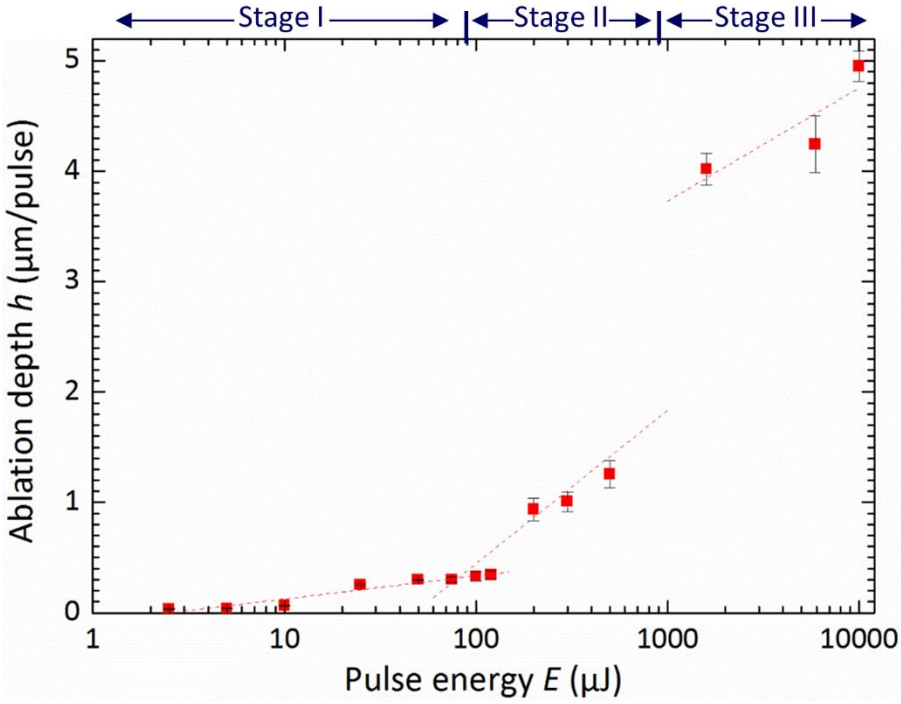


Fig. 2.4. Distribution of ablation depth as a function of pulse energy. The gradients of the change in ablation depth change three times with increasing the energy.

2-4　考察

本実験により，SEM による表面観察およびアブレーション深さ変化の結果に基づき，2.5 μJ–10.1 mJ のパルスエネルギーの範囲においては，アブレーションステージは三ステージに区別されることがわかった．第一のアブレーションステージ（$E \leq 98$ μJ）では，平均的なアブレーション深さの増加率は低く，第二のアブレーションステージ（$98 < E \leq E_{th}$）になるとアブレーション深さの増加率が高くなる．そして第三のアブレーションステージ（$E > E_{th}$）になると，アブレーション深さの増加率はやや低下するが，値は大きい．

鉄のフェムト秒レーザアブレーション深さ測定は，Shaheen らにより電解鉄をターゲット材料として用いて行われている[29]．0.5–70 J/cm^2 のレーザフルエンスの範囲においては，7.1 J/cm^2 を境界としてアブレーションステージが変化し，低フルエンス側では低いアブレーション深さ増加率，高フルエンス側では高いアブレーション深さ増加率になることを指摘している．これは，本実験結果において得られたアブレーションステージの第二領域までの傾向に類似した．

フェムト秒レーザアブレーションにおけるアブレーション深さのレーザフルエンス依存性は他の材料においても研究がなされており[7,8,22,24,25,30]，特に，第一ステージから第二ステージへのステージ変化は，レーザ光の侵入長支配から電子熱拡散長(L)支配への遷移に起因することが報告されている[31]．第一ステージでは，アブレーション深さ h は光の侵入長 α^{-1} を用いて，次の対数則で表わされる．

$$h = \alpha^{-1} \ln(F / F_{\mathrm{th}}) \tag{2-2}$$

ここで，F および F_{th} はレーザフルエンスおよびフルエンス閾値である．また第二ステージでは電子熱拡散長 L を用いて次式で表わされる．

$$h = L \ln(F / F_{\mathrm{th}}) \tag{2-3}$$

一方，フルエンスとアブレーション深さの関係について，本実験において得られた第三ステージような急激なアブレーション深さ上昇や，それに対する現象の変化に関する報告は存在しない．この第三ステージへの遷移は，(i) レーザ - 物質間相互作用に関するアブレーション機構が変化する場合と，(ii) 機構そのものは変化しない場合の二通りに基づき生じたと考えられ，前者の場合においては，新たな理論体系が必要となる．そこで，ここでは後者について検討する．

Colombier らは，パルス幅 150 fs のフェムト秒レーザ照射において，種々の金属に溶融凝固層が形成されることを計算により指摘している[35]．Fig. 2.5 は，Al および Cu に関する，液相厚さと入射レーザフルエンスの関係を示しており，レーザフルエンスの増加に伴って形成される液相厚さが増加する．溶融凝固層は次の過程を経て形成される．まず，レーザ照射時に液相が形成される．次に，膨張プラズマが外部から液相を抑えることによって溶融フロントは内部に進行する．そして，冷却過程において液相の凝固は外側から開始し，内部の液相は外部へ排出されなくなる．

Fig. 2.5 においてフルエンスとともに液相厚さが増加しているが，実際には Fig. 1.10 に示されるように，フルエンスの増加に伴い中心部の fragmentation あるいは蒸発の割合が大きくなる．また，本実験で用いたフェムト秒レーザの空間的なエネルギー分布は Gaussian 分布である．このため，高フルエンス時のアブレーション現象は中心部において顕著に現れると予想される．従って中心部において，外部へ噴出する領域の下部に存在する液相には大きな圧力が作用し，その液相は周囲の低フルエンス領域へ排出されると考えられる．

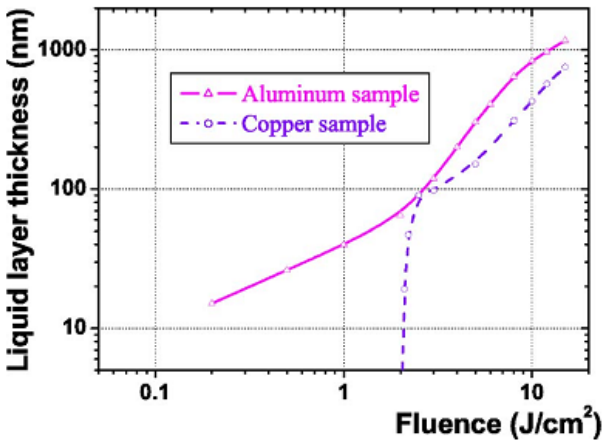


Fig. 2.5. Relation between the thickness of the liquid layer remaining on the metal substrate at the crater bottom and the incident laser fluence in 150 fs laser pulse[35].

以上に基づき，第二ステージから第三ステージへのアブレーションステージの遷移に関して，レーザ - 物質間相互作用に関するアブレーション機構の変化が生じない場合，第三ステージにおける急激なアブレーション深さの増加は，アブレーション過程において，試料表層に形成される溶融層が，その上部から噴出する物質の反跳力として生じた衝撃波により周囲に押し出されることに起因すると考えられる．

いずれの場合においても，アブレーションの反跳力として衝撃波が駆動されるため，急激なアブレーション深さの増加を示した第三ステージでは，第二ステージまでと比べて，強力な衝撃波をより効果的に駆動することができると考えられる．

2-5　結言

本章では,鉄のフェムト秒レーザアブレーションにおける,パルスエネルギーとアブレーション深さの関係に関する研究を行い，以下の結果を得た．

1. 2.5 μJ から 10.1 mJ のパルスエネルギーの範囲内では，アブレーションステージは三つに区別されることがわかった．
2. 第一ステージと第二ステージの境界は 98 μJ であり，第二ステージと第三ステージの境界は 1.0-1.6 mJ に存在することがわかった．
3. 第一ステージは，レーザ照射によりさざ波構造あるいは液相を経たと考えられる表面構造が形成された．また，エネルギー増加に対するアブレーション深さの増加率は小さい結果となった．
4. 第二ステージでは，レーザ照射による材料の周囲への飛散が大きくなることが観察され，第一ステージと比べ，アブレーション深さの増加率が大きくなった．
5. 第一ステージから第二ステージへのアブレーション深さの変化傾向は，先行研究において示されるレーザ光の侵入長支配から電子熱拡散長支配への遷移に対応することがわかった．
6. 第三ステージでは，レーザ照射により照射痕中心にクレーターが形成された．また，アブレーション深さの増加率は第二ステージと同等であったが，その値は急激に増加した．
7. 第三ステージでは，第二ステージまでと比べ大きなアブレーション深さが得られるため，より効果的に衝撃波を駆動することが可能であることが示唆された．

参考文献

[1] P. P. Pronko, S. K. Dutta, J. Squier, J. V. Rudd, D. Du, and G. Mourou, Opt. Commun. **114**, 106 (1995).

[2] X. Zhu, D. M. Villeneuve, A. Yu. Naumov, S. Nikumb, and P. B. Corkum, Appl. Surf. Sci. **152**, 138 (1999).

[3] G. Kamlage, T. Bauer, A. Ostendorf, and B. N. Chichkov, Appl. Phys. A **77**, 307 (2003).

[4] A. Weck, T. H. R. Crawford, D. S. Wilkinson, H. K. Haugen, and J. S. Preston, Appl. Phys. A **90**, 537 (2008).

[5] K.-H. Leitz, B. Redlingshöfer, Y. Reg, A. Otto, and M. Schmidt, Phys. Procedia **12**, 230 (2011).

[6] K. Venkatakrishnan, B. Tan, and B. K. A. Ngoi, Opt. Laser Technol. **34**, 199 (2002).

[7] N. Bärsch, K. Körber, A. Ostendorf, and K. H. Tönshoff, Appl. Phys. A **77**, 237 (2003).

[8] A. Borowiec and H. K. Haugen, Appl. Phys. A **79**, 521 (2004).

[9] C. Li, S. Nikumb, and F. Wong, Opt. Lasers Eng. **44**, 1078 (2006).

[10] B. Tan, K. Venkatakrishnan, K. G. Tok, Appl. Surf. Sci. **207**, 365 (2003).

[11] P. Simon and J. Ihlemann, Appl. Phys. A **63**, 505 (1996).

[12] X. Liu, D. Du, and G. Mourou, IEEE J. Quant. Electron. **33**, 1706 (1997).

[13] H. Varel. D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, M. Wähmer, and E. E. B. Campbell, Appl. Phys. A **65**, 367 (1997).

[14] R. R. Gattass, and E. Mazur, Nat. Photon. **2**, 219 (2008).

[15] T. Tamaki, W. Watanabe, and K. Itoh, Opt. Exp. **14**, 10460 (2006).

[16] Y. Ozeki, T. Inoue, T. Tamaki, H. Yamaguchi, S. Onda, W. Watanabe, T. Sano, S. Nishiuchi, A. Hirose, and K. Itoh, Appl. Phys. Exp. **1**, 082601 (2008).

[17] S. Richter, S. Döring, A. Tünnermann, and S. Nolte, Appl. Phys. A **103**, 257 (2011).

[18] T. Sano, S. Iwasaki, Y. Ozeki, K. Itoh, and A. Hirose, Mater. Trans. **54**, 926 (2013).

[19] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, and M. Lenzner, Appl. Phys. A **74**, 19 (2002).

[20] A. Borowiec and H. K. Haugen, Appl. Phys. Lett. **82**, 4462 (2003).

[21] F. Costache, M. Henyk, and J. Reif, Appl. Surf. Sci. **208–209**, 486 (2003).

[22] P. T. Mannion, J. Magee, E. Coyne, G. M. O'Connor, and T. J. Glynn, Appl. Surf. Sci. **233**, 275 (2004).

[23] A. Y. Vorobyev, V. S. Makin, and C. Guo, J. Appl. Phys. **101**, 034903 (2007).

[24] S. Sakabe, M. Hashida, S. Tokita, S. Namba, and K. Okamuro, Phys. Rev. B **79**, 033409 (2009).

[25] K. Okamuro, M. Hashida, Y. Miyasaka, Y. Ikuta, S. Tokita, and S. Sakabe, Phys. Rev. B **82**, 165417 (2010).

[26] Q. Feng, Y. N. Picard, H. Liu, S. M. Yalisove, G. Mourou, and T. M. Pollock, Script. Mat. **53**, 511 (2005).

[27] R. Evans, A. D. Badger, F. Falliès, M. Mahdieh, T. A. Hall, P. Audebert, J.-P. Geindre, J.-C. Gauthier, A. Mysyrowicz, G. Grillon, and A. Antonetti, Phys. Rev. Lett. **77**, 3359 (1996).

[28] K. T. Gahagan, D. S. Moore, D. J. Funk, R. L. Rabie, and S. J. Buelow, Phys. Rev. Lett. **85**, 3205 (2000).

[29] M. E. Shaheen, J. E. Gagnon, and B. J. Fryer, J. Appl. Phys. **114**, 083110 (2013).

[30] M. Hashida, A. F. Semerok, O. Gobert, G. Petite, Y. Izawa, and J. F-. Wagner, Appl. Surf. Sci. **197–198**, 862 (2002).

[31] R. Le Harzic, D. Breitling, M. Weikert, S. Sommer, C. Fhl, F. Dausinger, S. Valette, C. Donnet, and E. Audouard, Appl. Phys. A **80**, 1589 (2005).

[32] N. G. Semaltianos, W. Perrie, P. French, M. Sharp, G. Dearden, S. Logothetidis, and K. G. Watkins, Appl. Phys. A **94**, 999 (2009).

[33] A. Spiro, M. Lowe, and G. Pasmanik, Appl. Phys. A **107**, 801 (2012).

[34] S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tünnermann, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, and H. Welling, J. Opt. Soc. Am. B **14**, 2716 (1997).

[35] J. P. Colombier, P. Combis, R. Stoian, and E. Audouard, Phys. Rev. B **75**, 104105 (2007).

第３章　フェムト秒レーザ駆動衝撃波による鉄への高密度格子欠陥の導入

3-1　緒言

レーザ照射により駆動される衝撃波は，エネルギーの値に従ってその特性を大きく変化させる．特に，アブレーション深さ増加率が大きな領域は，衝撃圧縮現象を利用したアブレーション加工に効果的であると考えられるため，フェムト秒レーザ照射により形成される組織を理解することは重要である．

これまでのフェムト秒レーザを照射した材料に形成される組織に関する研究の多くは，金属材料，半導体材料あるいは透明材料をターゲットとした衝撃波により誘起される高圧相転移や結晶の状態変化[1–11]に関する研究，また金属材料，半導体材料をターゲットとした試料表面近傍の組織観察に基づくアブレーションプロセスの検討に関する研究である[12–19].

一方，フェムト秒レーザ駆動衝撃波の伝播により形成される組織に関する研究は少なく[20–23]，高強度フェムト秒レーザ照射によりシリコン内部に 4.7×10^{14} /m^2 の高密度な転位や積層欠陥が形成されるという報告や[21]，アブレーターを用いて金属に衝撃圧縮することにより転位が導入されるという報告[23]に留まっている．このように，フェムト秒レーザ駆動衝撃波によって形成される材料内部の格子欠陥は，その形態や組織内分布など多くの点において明らかでない．

フェムト秒レーザの応用においては，溝加工や面加工など，単一パルス照射とともに多重パルス照射過程により形成される組織の明確化がより重要となる．特に，面加工，すなわち二次元多重パルス照射は，ナノ秒レーザピーニングなどのレーザ駆動衝撃波を利用した材料表面改質技術に適用されている．このため，フェムト秒レーザ駆動衝撃波を用いた材料加工を行うに際して，加工により形成される組織を明らかにする必要がある．

代表的な材料の強化方法として，(i) 転位強化（加工硬化），(ii) 結晶粒微細化による強化，(iii) 析出強化，(iv) 固溶強化の 4 手法が挙げられ[24]，後の二項目は他元素の影響に大きく依存し，前の二項目は材料内部に導入される格子欠陥に起因する．近年では，(ii)の方法において結晶粒径をナノレベルに至るまで小さくすることにより材料強化を図る，ナノ結晶化法が最も重要な強化方法の一つとなっている[25–29]．ナノ結晶化は巨大ひずみを与える塑性加工，例えば Accumulative roll bonding (ARB)[26], Equal-channel angular pressing (ECAP)[27], High pressure torsion (HPT)[28,29], および前述のショットピーニング[30]などによって達成され，それらの巨大ひずみ加工により導入される高密度転位がナノ

結晶化の支配因子となる．そのようなナノ結晶粒は，一般に以下の機構に従ってひずみ増加に伴い形成される[28].

(1) 転位集積の発生

(2) 亜結晶粒界の形成

(3) 方位差を増大させるために，亜結晶粒界において転位の消滅

(4) 粒界における転位の発生と吸収のバランス化

このように従来の巨大ひずみ加工により形成されるナノ結晶粒組織は，粒内に存在する転位の密度が低くなるという特徴を有する．また，巨大ひずみ加工において ARB, ECAP, HPT 等は，材料全体の加工を行うことにより達成されるため，微小部材や材料表層などの微小領域に限定して加工を行うことは困難である．さらにショットピーニング等は試料表面にショットを打ち付けるため，部分的な加工が可能ではあるが，加工の制御が困難であるとともに施工が煩雑である．

一方，衝撃圧縮は上述の通り高ひずみ速度での塑性変形を誘起するため[31–35]，オロワンの式に表されるように転位の生成がより効果的になることが予測され[36]，材料内部には高密度転位が形成される．特に，衝撃波は，その伝播に伴って圧力減衰が生じるという特徴を有するため，衝撃波伝播後の材料内部では，深さに沿って転位密度が急峻に低下する[32,33]．このため，材料に多重の衝撃圧縮過程を経験させることにより，材料表層部に特異な組織が発現する可能性がある．しかしながら，従来衝撃法（例えば高強度ナノ秒レーザや衝撃銃等）を用いて数 10 GPa 以上の圧力を負荷する場合，圧力負荷対象物は破壊あるいは消失するため，検証が困難である．また，ナノ秒レーザピーニングのように 10 GPa 以下の圧力を多重に負荷する場合においては，一般的に転位の導入や双晶形成が主だった組織の変化であることがわかっている[37–41].

これに対して，レーザおよび衝撃波のパルス幅の短さに由来して，熱等の材料への副次的影響が小さく[42–45]，低エネルギーにおいても数 10 GPa 以上の圧力を負荷することが可能なフェムト秒レーザ駆動衝撃波は[42–46]，多重衝撃負荷により形成される組織の検討を行うことが可能であると考えられる．そして多重衝撃負荷過程において，繰り返し高圧力を負荷する一方で，熱影響が小さいことにより格子欠陥の消失が低減されるため，材料表層に高密度な格子欠陥を導入し表面機能化を図ることが可能であること考えられる．

そこで本章では，フェムト秒レーザアブレーションにより誘起される衝撃波を積極的に利用して，フェムト秒レーザの単一パルスおよび二次元多重パルス照射による，鉄内部への格子欠陥導入を試みる．

3-2　実験方法

供試材として，厚さ 1 mm の鉄（純度：99.99%）を用いた．レーザ照射によって導入される格子欠陥を評価するためには，試料の初期ひずみを除去する必要がある．そこで，真空雰囲気下（10^{-3} Pa），1123 K において 1 h の焼鈍処理を施し，初期ひずみを除去し結晶粒を粗大化させた．熱処理後の結晶粒径を電子線後方散乱回折法（EBSD: Electron Backscatter diffraction）を用いて測定した．EBSD 測定において取得した逆極点図（IPF: Inverse Pole Figure）およびマップ上の面積割合で求めた粒径分布を Fig. 3.1(a)，(b)にそれぞれに示す．以上の結果，焼鈍処理後の鉄の結晶粒径は平均 140 μm であると求められた．

鏡面研磨後の試料表面に対して，フェムト秒レーザパルスを空気中，室温下において，焦点距離 70 mm の平凸レンズを用いて集光照射した．本実験におけるレーザパルスの照射条件およびその模式図を Table 3.1 および Fig. 3.2 にそれぞれ示す．まず，レーザのフルエンスの増加に伴う微細組織の変化を調べるため，Fig. 2.4 に示したアブレーション深さ分布において 0.70，10.1 mJ のパルスエネルギーを選定し，Fig. 3.2(a)に示すようにレーザの単一パルス照射を行った（条件 A，B）．次に，レーザの照射密度の増加に伴う微細組織の変化を調べるため，0.2 mJ のエネルギーにおいて，Fig. 3.2(b)に示すようにレーザパルスの一方向照射を垂直方向に繰り返し，二次元的な加工を行う多重パルス照射を行った（条件 C）．レーザの照射間隔は 8 μm/pulse である．

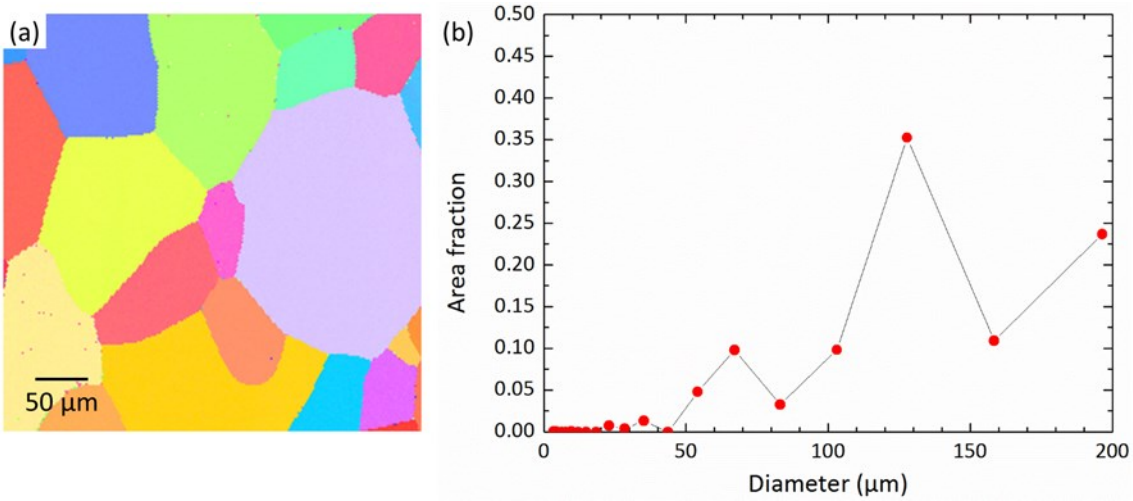


Fig. 3.1. Grain size measurement to the annealed specimen by EBSD analysis. (a) IPF map showing the crystal orientation. (b) Distribution of area fraction as a function of diameter.

Table 3.1. Conditions of femtosecond laser irradiation.

#	Pulse energy (mJ)	Wavelength (nm)	Pulse width (fs)	Spot diameter (μm)	Laser fluence (J/cm^2)	Pulse interval (μm)
A	0.7			70	1.0	N/A
B	10.1	800	130	100	1.1	N/A
C	0.2			50	1.9	8

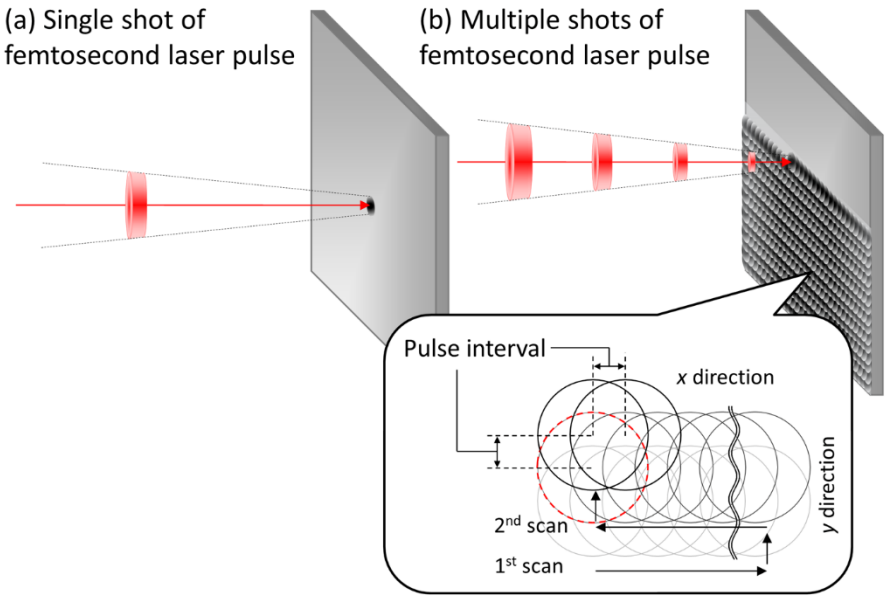


Fig. 3.2. Schematic illustration of femtosecond laser irradiation. (a) Single shot of femtosecond laser pulse. (b) Multiple shots of femtosecond laser pulse is performed along the *x* direction, and repeated in the perpendicular *y* direction.

Fig. 3.3 は，レーザ照射後の試料に対する解析方法を示す．

得られた試料断面に対して，透過電子顕微鏡法（TEM: Transmission Electron Microscopy）を用いて微細組織観察を行った(Fig. 3.3(a), (b))．TEM 試料の作製には，集束イオンビーム（FB-2000, Hitachi High-Tech. Co.）（Ga^+, 30 kV）を用いた．単一パルス照射を行った試料では，形成されたクレーターの中央部から，多重パルス照射を行った試料では，*y* 方向に平行に試料を切り出し，薄片化を行った．試料表層の FIB によるイオン損傷を抑制するために，加工前に金およびタングステンを試料表層に成膜した．以上の過程により，レーザ照射方向に対して平行な断面を 100 nm の厚さに薄片化したのち，加速電圧 200 kV において TEM 観察を行った．

さらに，多重パルス照射を行った試料の断面に対して，ナノインデンテーション法による超微小押し込み硬さ試験（ENT-1100a; ELIONIX）を行った(Fig. 3.3(b), (c))．硬さ試験用

の試料は，クロスセクションポリッシャ（SM-09010，JEOL Co.）を用いて，断面に対してアルゴンイオンによるスパッタエッチングを行った後，測定面を上部として支持台にドータイトを用いて接着させたのち硬さ試験試験を行った．試験において，最大印加荷重は 200 μN，試験時間は負荷，保持，除荷過程のそれぞれにおいて 10 s，1 s，10 s である．

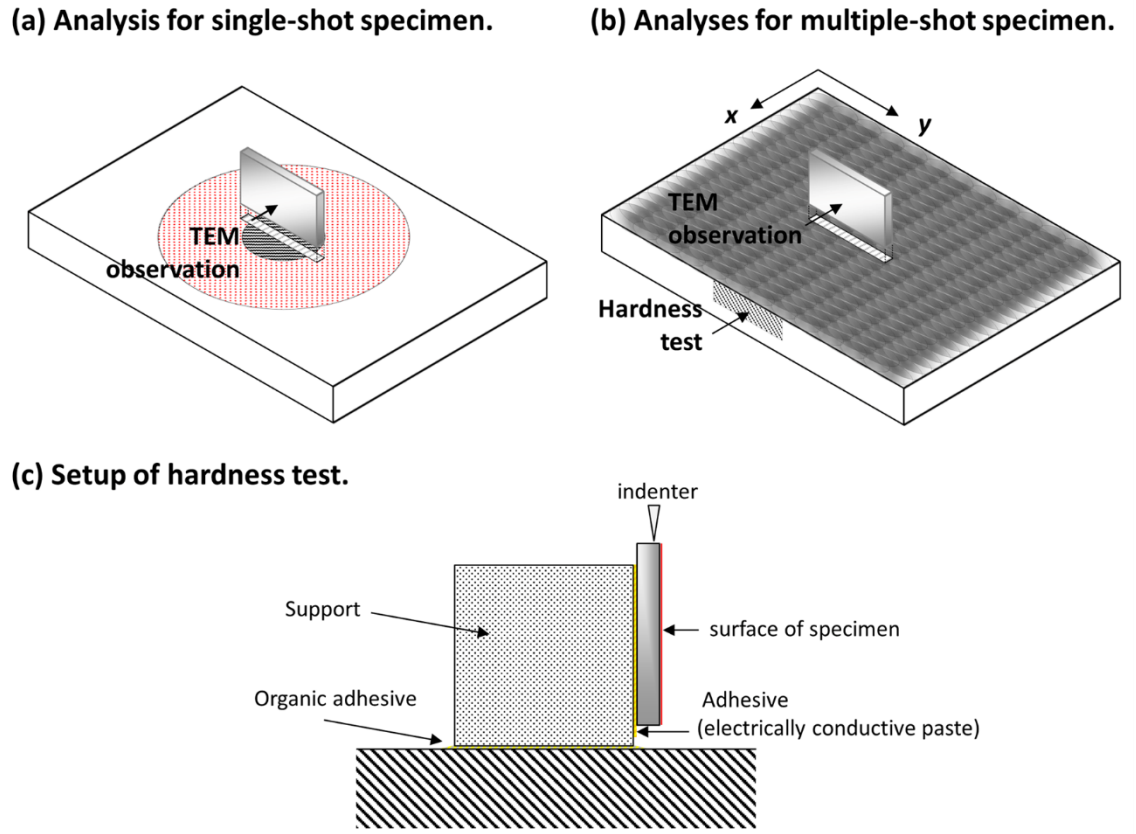


Fig. 3.3. Schematic illustration of experimental procedure for each condition: (a) single -shot iron, and (b) multiple-shot iron. (c) Setup of the hardness test.

3-3　実験結果

3-3-1　単一パルス照射により形成される格子欠陥

Fig. 3.4 に，0.7 mJ および 10.1 mJ においてフェムト秒レーザを単一パルス照射した鉄の断面に対して，明視野において TEM 観察を行った結果を示す．Fig. 3.4(a)に示されるように，低エネルギーにおいてレーザ照射した試料では，表面から約 1.5 μm までの領域において矩形状の多結晶粒が層状に存在しており，さらに下部の領域において結晶粒は単結晶状態を保って存在した．表層の多結晶化領域においては，像の両端で結晶粒が球状を呈するとともに，表面の SEM 観察像において認められた隆起形状を示した．従って，当該領域はフェムト秒レーザの照射により形成された溶融再凝固層であると考えられる．一方，下部の領域では多結晶化は認められず，転位が多く存在したため，衝撃波の影響のみを受けた領域であると考えられる．次に，Fig. 3.4(b)に示される高エネルギーにおいてレーザ照射

した試料では，表面から約 2 μm を境界として，上部と下部で微細組織の形態が異なった．上部では結晶粒はほとんど単結晶状態であるのに対して，下部ではバンド状のコントラストを示す領域が一様に存在した．以上のように，フェムト秒レーザ照射におけるエネルギーの変化に伴って試料の深さ方向の微細組織の形態が大きく異なることがわかった．以下において，それぞれの条件における詳細な TEM 観察結果を示す．

低エネルギーにおいてフェムト秒レーザを単一パルス照射した鉄において，その深さ方向に沿って詳細な TEM 観察を行った結果を Fig. 3.5 に示す．Fig. 3.5(a)は試料表面から 2 μm までの領域に対する観察像であり，Fig. 3.4(a)において示した溶融再凝固層に対応する．

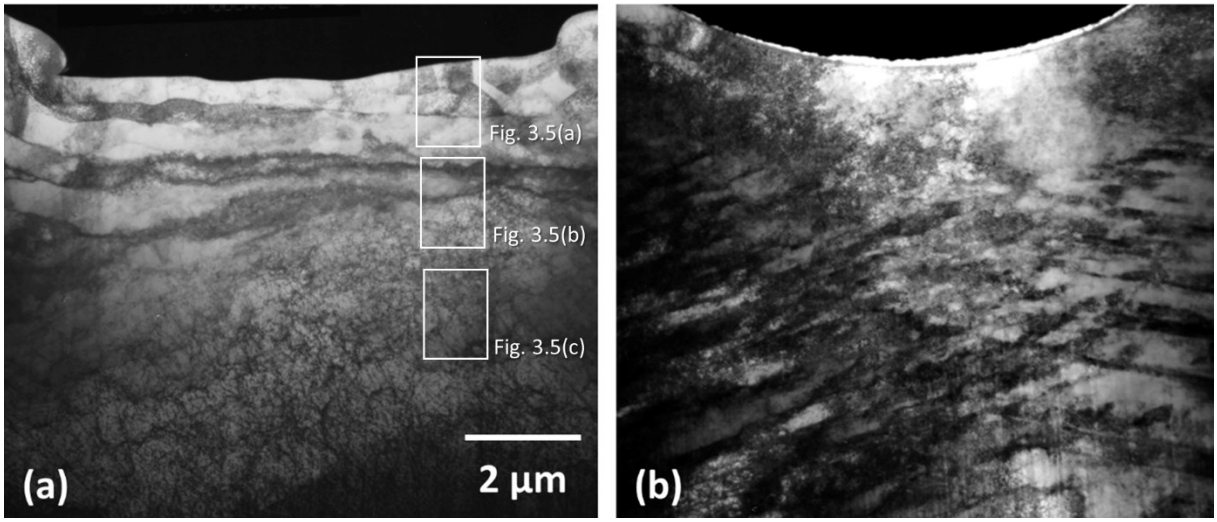


Fig. 3.4. General views of TEM observation of iron after femtosecond laser irradiation at two different pulse energy of (a) 0.7 mJ, and (b) 10.1 mJ. The morphology of microstructure changed along the depth in either specimen.

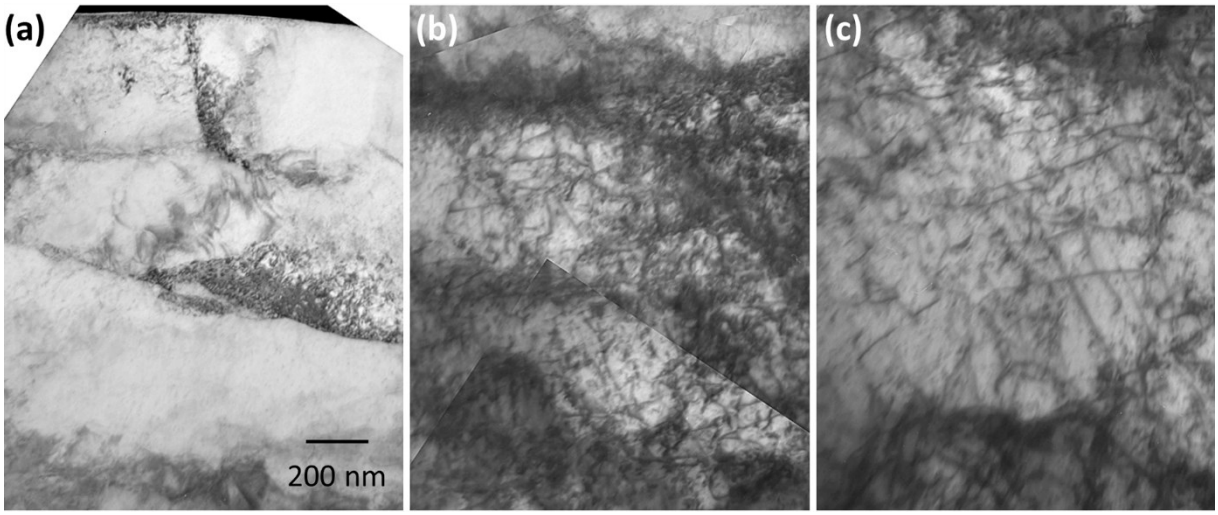


Fig. 3.5. Bright field TEM images of iron after a shot of femtosecond laser pulse at 0.7 mJ showing the change of microstructure at (a) 2 μm, (b) 3.5 μm, and (c) 5 μm from the surface.

図において，当該領域では結晶粒界が多く存在するものの，粒内において転位はあまり存在しないことがわかった．一方，Fig. 3.5(b)，(c)はそれぞれ試料表面から 3.5 μm，5 μm の領域に対する観察像である．多結晶化領域の直下では局所的に転位同士のタングルが存在しているものの，転位が集積することによって形成される転位構造などは認められず，転位は領域内において均質に存在した(Fig. 3.5(b))．さらに，より深い領域においてはタングルの数が減少しており，転位密度が低下することがわかった(Fig. 3.5(c))．

以上，低エネルギーにおいてフェムト秒レーザを単一パルス照射した鉄においては，試料表面付近では低密度転位を有する溶融再凝固層が存在しており，その溶融再凝固層下部の領域では，上方では高密度な転位が存在するが，深さの増加に伴って転位密度が減少するという結果が得られた．

次に，高エネルギーにおいてフェムト秒レーザを単一パルス照射した鉄において，その深さ方向に沿って詳細な TEM 観察を行った結果を Fig. 3.6–3.8 に示す．Fig. 3.6(a)，(b)は中心が試料表面からそれぞれ 500 nm，1 μm に相当する領域の像であり，後者は 1.5 μm までの領域を示す．試料表面から 500 nm 以内の領域においては，存在する転位数および互いに交差する転位は少ない．また，図中の白色矢印および白色破線で指摘するように，一部の領域に転位が集積し，粒界のような構造を呈することがわかった．これに対して，Fig. 3.6(b)に示される領域では，表層側に比べて多数の転位が存在することがわかった．これらの結果から，Fig. 3.6(a)の上部に対応する領域はレーザ照射に起因する溶融凝固層を含む熱影響領域であり，Fig. 3.6(b)に示す領域から衝撃波の影響のみが作用した領域であると考えられる．ここで，Fig. 3.6(b)において約 700 nm 離れた二領域 Region A および Region B の拡大像を Fig. 3.6(c)，(d)にそれぞれ示す．Region A では，それぞれの転位が，TEM 像上での重なりがほとんどなく，離れて存在するのに対して Region B では，図中の黄色矢印で指摘するように転位同士が局所的にタングルしている様子が認められた．これら二つの領域における転位構造の違いは，(i) Region A に存在する転位は Region B に存在する転位構造ほどには進展していないことを示しており，(ii) 700 nm の距離において転位構造の進展に寄与する衝撃パラメータが抜本的に変化したことを示唆する（以下では，進展していない転位構造のことを非進展転位構造と述べる）．さらに，このような Region A において観察された非進展転位構造は，従来扱われてきたナノ秒以上の幅を有する衝撃波を負荷した試料では確認されていない．

Fig. 3.7 は中心が試料表面から 2.5 μm に相当する領域の全体像と拡大像である．表面から 1 μm の領域とは大きく異なり，転位同士の交差点が多数存在しており，それらは均質なネットワーク構造を呈していることがわかった．

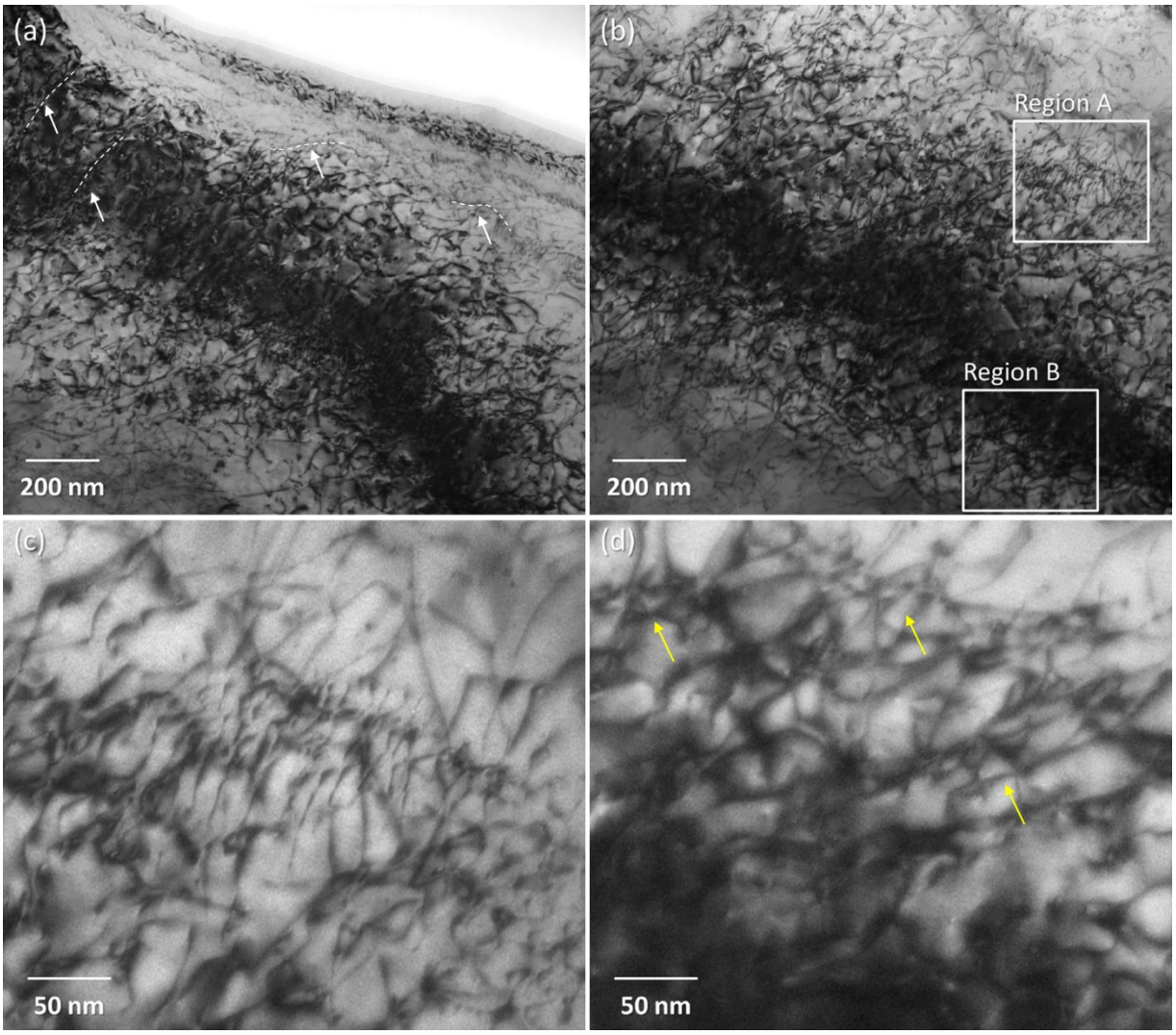


Fig. 3.6. Bright field TEM images near the surface after a shot of femtosecond laser pulse . General images within (a) 500 nm and (b) 1.5 μm from the surface. (c) Enlarged view corresponding to region A, which shows few overlapping dislocations. (d) Enlarged view corresponding to region B, which shows a local dislocation tangle.

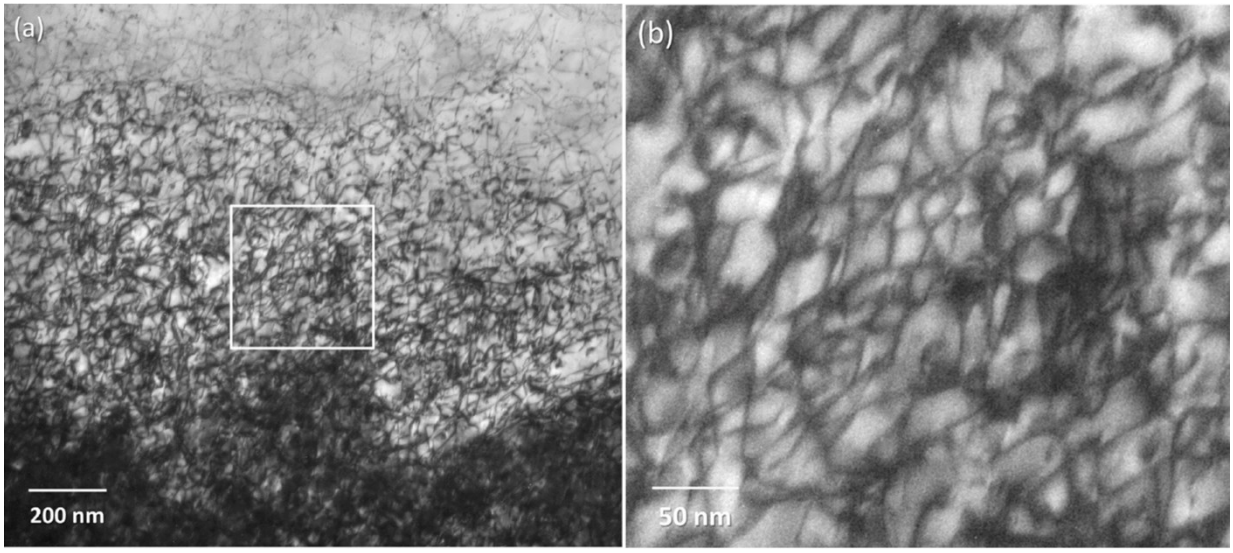


Fig. 3.7. TEM images observed 2.5 μm from the surface after a shot of femtosecond laser pulse. (a) General image. (b) Enlarged view showing a uniform dislocation network structure.

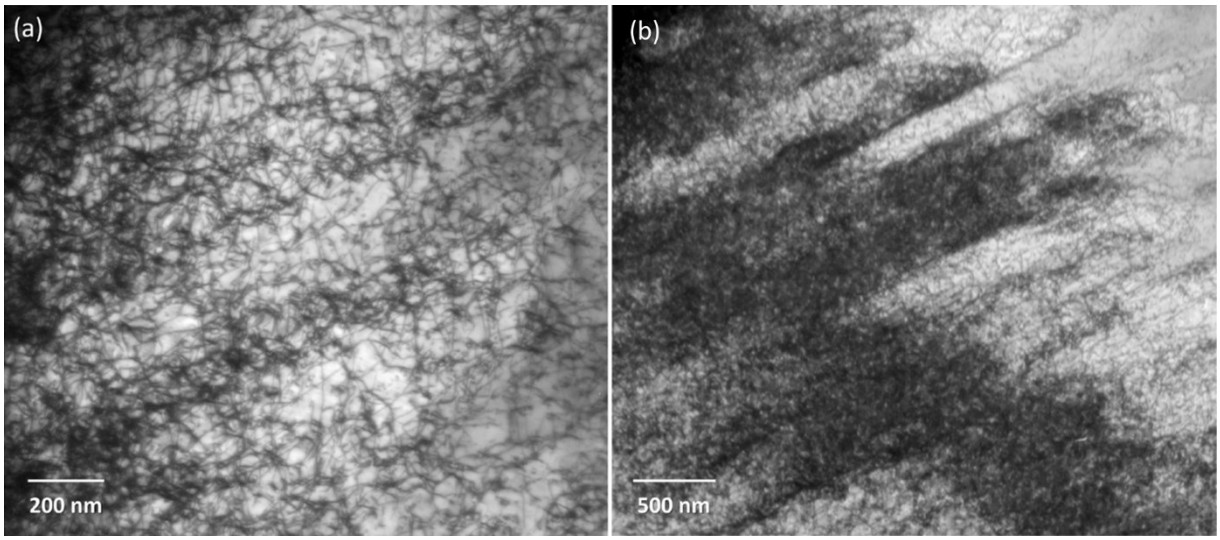


Fig. 3.8. TEM images observed 4 μm below the surface after a shot of femtosecond laser pulse. (a) Image showing a dislocation pile-up. (b) Zoom-out image showing the periodic microband structure consisting of the dislocation pile-ups.

Fig. 3.8(a)は中心が試料表面から 4 μm に相当する領域の像を示す．この領域では，以上の転位ネットワーク構造に加え，一方向への転位の集積が認められた．また，そのような一方向性を有する転位の集積は周期性を有しており，当該領域は高密度領域と低密度領域の二領域に分けられる．ズームアウトした観察像である Fig. 3.8(b)に示されるように，これらの集積した転位構造は周期的なバンド構造を呈していることがわかった．このバンド構造は，Fig. 3.4(b)において認められたバンド状の領域に対応する．

以上，高エネルギーにおいてフェムト秒レーザを単一パルス照射した鉄では，深さ方向に沿って特異な転位構造の遷移が認められた. すなわち, (i) 非進展転位構造, (ii) 転位ネットワーク構造，(iii) バンド構造である．一般に，衝撃負荷を含めた塑性変形において，バンド構造は転位ネットワークよりもさらに転位構造が進展した組織である[24]．従って，本実験において得られた結果は，高エネルギーのフェムト秒レーザにより駆動された衝撃波においては，表層から深さ方向に対して転位構造の進展度が決定的に変化することを示唆する．

また，従来プロセスによって衝撃圧縮された金属における転位組織は，表層にバンド構造のような転位進展構造が形成され，深さ方向に沿ってその進展度が低下するというものである．このため，高エネルギーのフェムト秒レーザ駆動衝撃波により形成された転位組織は従来プロセスのものと全く異なり，その極短の衝撃幅に由来することが示唆される[33].

3-3-2　多重パルス照射により形成される格子欠陥

Fig. 3.9 は, パルスエネルギー0.2 mJ, 照射間隔 8 μm/pulse の条件においてフェムト秒レーザを多重パルス照射した鉄の断面に対して行った組織全体の TEM 観察像である．図中に白色破線で示す領域を境として，その上下で組織の形態が異なっており，上部組織の密度は低い．またインセットに示すように，白色破線上部および試料下部から電子線回折像を取得した結果, 上部の回折像はアモルファス状のリングを呈した. このため上部の組織は, 鉄単相ではなく，レーザ照射時に形成された酸化物あるいはデブリ層であり，境界は鉄単相として残存する試料の表面に対応すると考えられる．従って，以下ではこの境界を試料表面と呼ぶ．全体像において，試料表面から 2 μm の深さでコントラストの様相が変化しており（Fig. 3.9 中の黄色破線内側の領域），局所的に明瞭にコントラストの異なる黒色部が存在することがわかった（Fig. 3.9 中の黄色矢印）.

表面から 1 μm 以内の領域に対する明視野観察像を Fig. 3.10(a)に, 同領域に対して 700 nm 径の制限視野において取得した電子線回折（SAED: Selected Area Electron Diffraction）像を Fig. 3.10(b)に, さらに SAED 像中に示したスポットに合わせた暗視野観察像を Fig. 3.10(c)–(e)にそれぞれ示す．明視野像において，黒色の領域あるいは明確な境界が短い間隔で多数存在することがわかった．また，SAED 像はリング状を呈しており，制限視野領域内において多結晶粒が存在することが示される．この結果は暗視野像においても同様に確認された．各スポットから取得した暗視野像において，数 10 nm から 1 μm 程度の範囲で粒径の異なる多数の結晶粒が存在した．また，白色で表される結晶粒内において輝度が局所的に異なる領域が多数存在することが確認された.

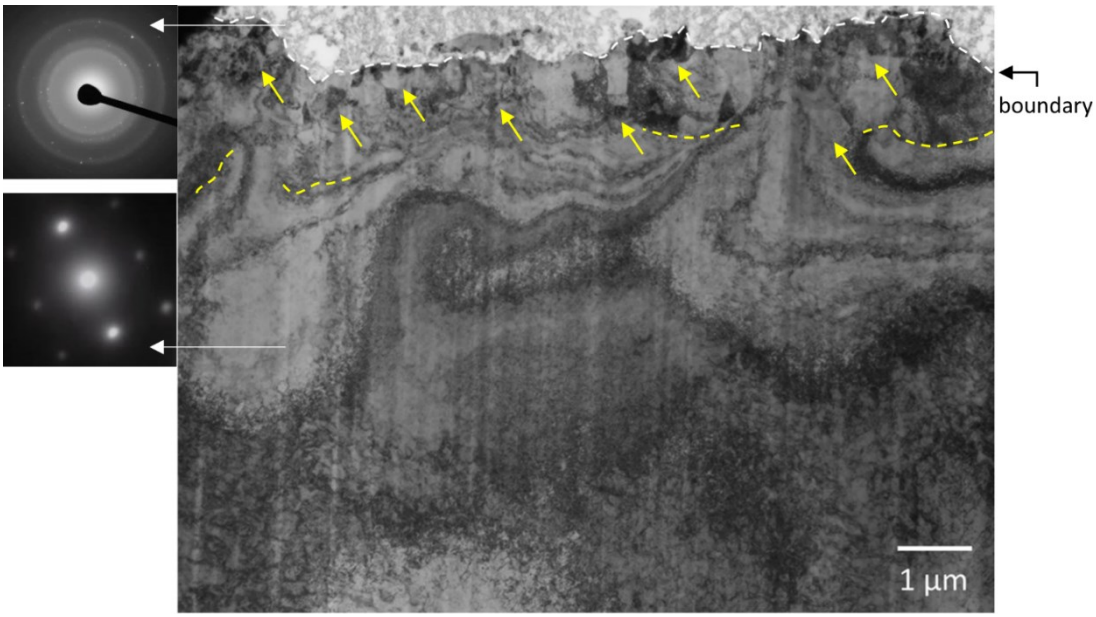


Fig. 3.9. General views of TEM observation of iron after multiple shots of femtosecond laser pulses at pulse energy of 0.2 mJ, and pulse interval of 8 μm/pulse. The insets show the diffraction patterns from upper region and lower region.

Fig. 3.10(f)は，Fig. 3.10(e)に示された輝度が変化した領域の拡大像を示す．輝度が異なる領域は線状であり，それらの周囲においてコントラストが歪んだ状態となっている．このため，線状を呈したものは転位であると考えられる．

ナノ結晶化した粒内に転位が存在することは, Fig. 3.10 の結果において明らかとなった．しかしながら，そのようなナノ結晶粒群においては，各結晶が異なる方位を有しているため，組織の全様を把握した上で転位の密度を定量的に評価するのは困難である．従って，本検討においては，微細化した結晶粒の中において粒径が 1 μm 程度の粗大な粒に着目し

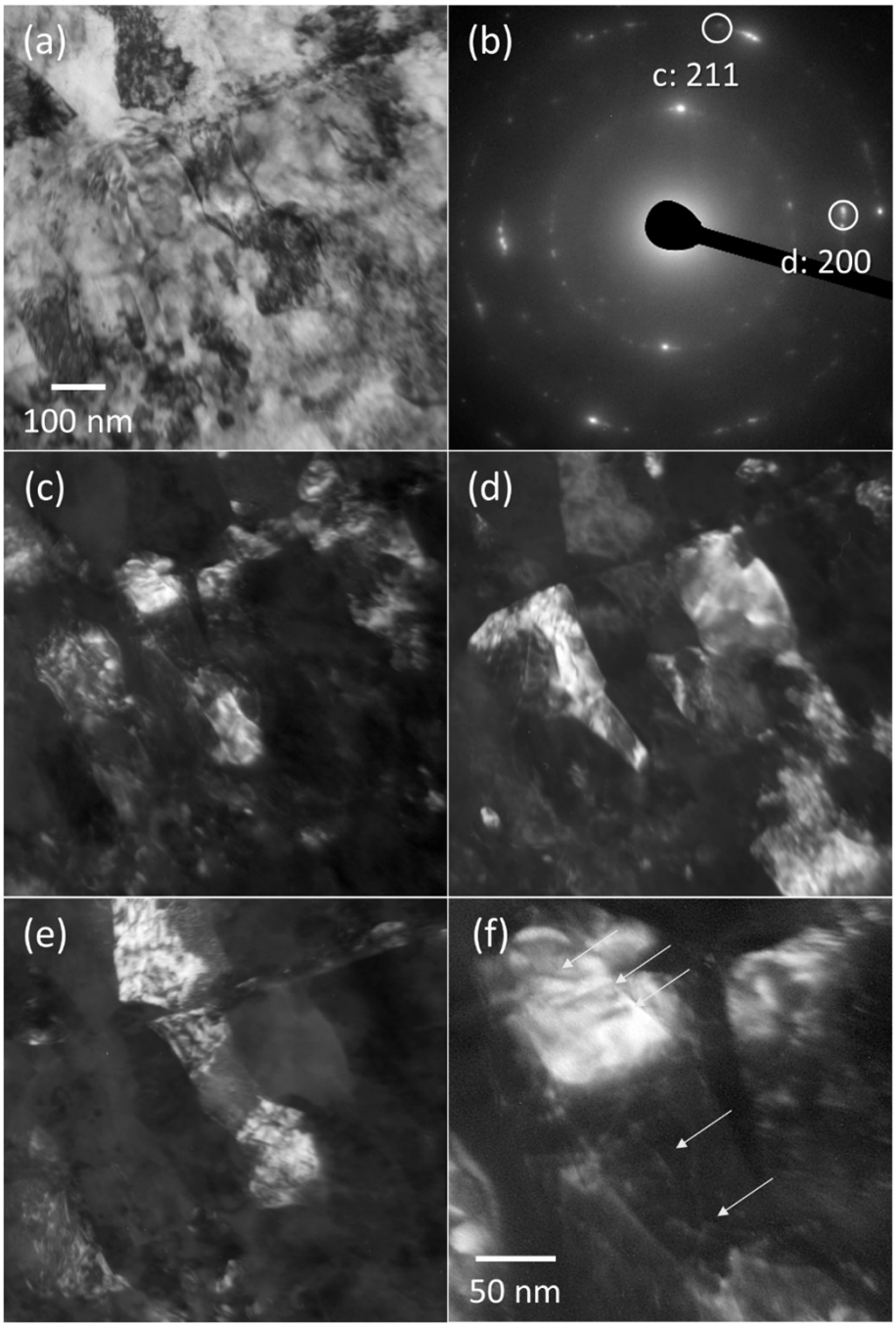


Fig. 3.10. TEM images near the surface of iron after multiple shots of femtosecond laser pulses. (a) Bright filed image. (b) Selected area electron diffraction pattern. (c)–(e) Dark field images. (f) Enlarged view of (c).

て，その深さ方向の転位の分布形態を評価した．異なる深さにおいて取得した明視野 TEM 観察像を Fig. 3.11 に示す．Fig. 3.11(a)は，中心が試料表面から 300 nm に相当する微細化した領域の像であり，上部に試料表面を含んでいる．微細化領域では，Fig. 3.10(f)において認められたように,その微細化した結晶粒内部に高密度な転位が存在することがわかった．微細化した領域は，試料表面から最大で 2 μm であった．

Fig. 3.11(b)は，中心が試料表面から 1 μm に相当し，微細化した結晶粒に隣接する単結晶状態を保つ領域の像である．像に示した破線より上部の領域に微細化した結晶粒が存在する．観察像において，この領域では転位同士の交差に起因して生じる多くの転位タングルとともに，円形の転位，すなわち転位ループが多数存在することがわかった．微細化した領域と比較すると，当該領域における転位の分布は，より転位同士が交差した形態であった．

一方，さらに深い領域である試料表面から 3 μm に相当する領域の像を Fig. 3.11(c)に示す．この領域においては，転位タングルの数が少なくなり，表層に比べ転位密度が急峻に低下していた．そして，さらに深い領域では，転位同士の交差がほとんど認められず，それぞれの転位が単独で存在した．

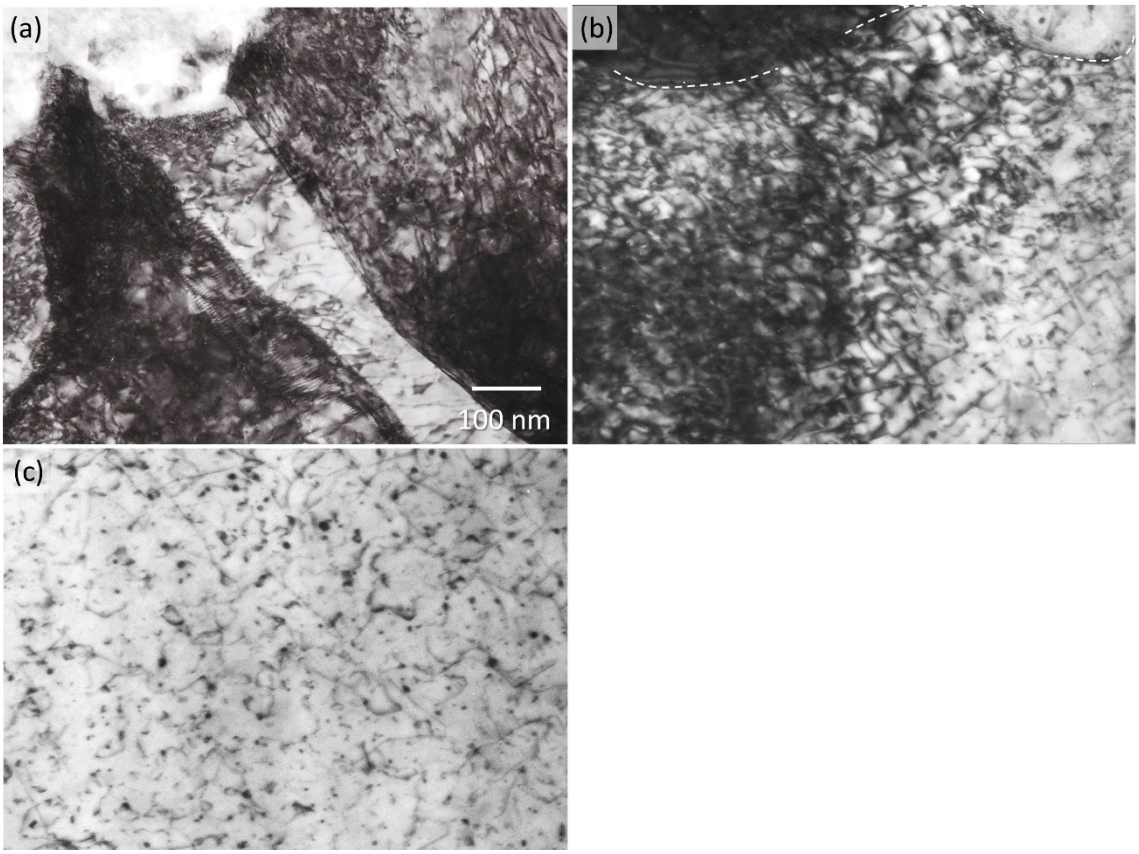


Fig. 3.11. Bright field TEM images show the existence of dislocations as a function of depth. (a) Coarse grains in a nanocrystallized region within 2 μm of the surface. (b) An unrefined grain neighboring nanocrystallized ones within 2 μm of the surface. (c) Low density of dislocations in a deeper region.

Fig. 3.12 は，ナノインデンテーションによる超微小押し込み硬さ試験後の表層部断面に対する SEM 観察像 (Fig. 3.12(a))，および表層付近と母材部における典型的な荷重–変位曲線 (Fig. 3.12(b))である．断面 SEM 像において，下方の圧痕径と比べて上方の圧痕径が小さくなっていることが確認された．一方，荷重–変位曲線では，表層の測定点における変位は母材の変位に対して大幅に小さくなった．さらに，母材では圧子の押し込みの際に急激に押し込み深さが増加するポップイン現象が多数認められた(Fig. 3.12(b)中の矢印)．これは，試料が弾性変形から塑性変形に移行することを意味する．これに対して，表層では同現象は明瞭に現れなかった．これらの結果は，表層では塑性流動の開始応力が増加しており，材料の硬度が上昇していることを示す．

Fig. 3.13 は，硬さ試験において取得した，深さに関する硬度分布である．母材硬度は試料表面から 100 μm の領域の 20 点に対して行った値の平均値であり，1.7 GPa であった．試料硬度は表層に向かって増加しており，測定点内においては 0.92 μm の深さにおいて母材硬さの 2.6 倍に相当する 4.3 GPa の最大値を得た．また，硬度分布において，2.5 μm を境界として分布の傾斜が急激に変化した．すなわち，2.5 μm よりも深い領域では，硬度は緩慢に増加するのに対して，当該深さよりも浅い領域では硬度は急峻に増加する結果となった．この硬度分布の傾斜が変化した深さは，TEM 観察において認められたナノ結晶化領域に対応するため，以上の結果は，組織の変化と硬度分布が密接に関係することを示唆する．

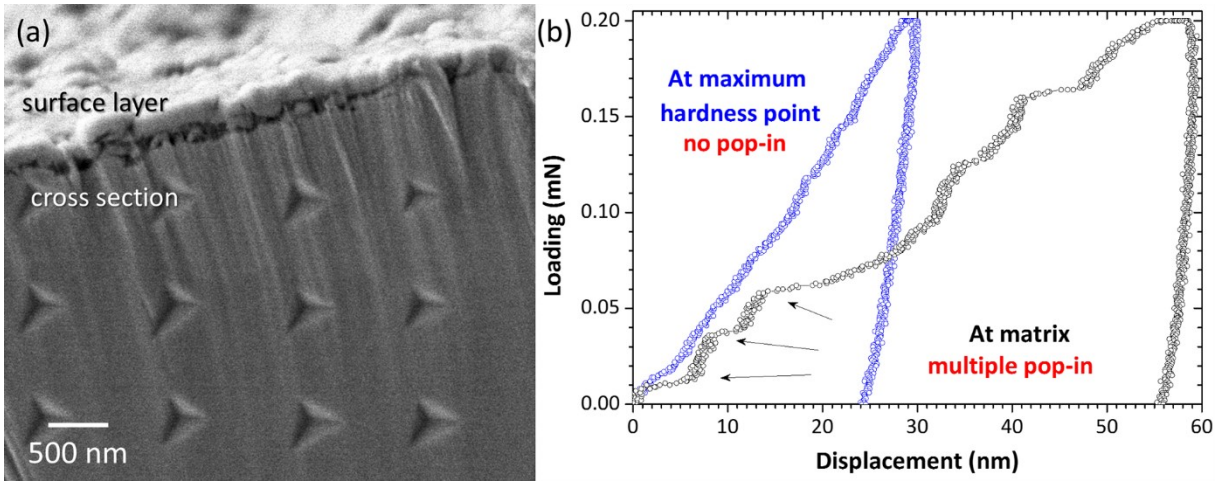


Fig. 3.12. (a) SEM image of cross section of iron after hardness test using nanoindentation. (b) Two typical load-displacement curves corresponding to maximum hardness (blue circles) and matrix hardness (black circles).

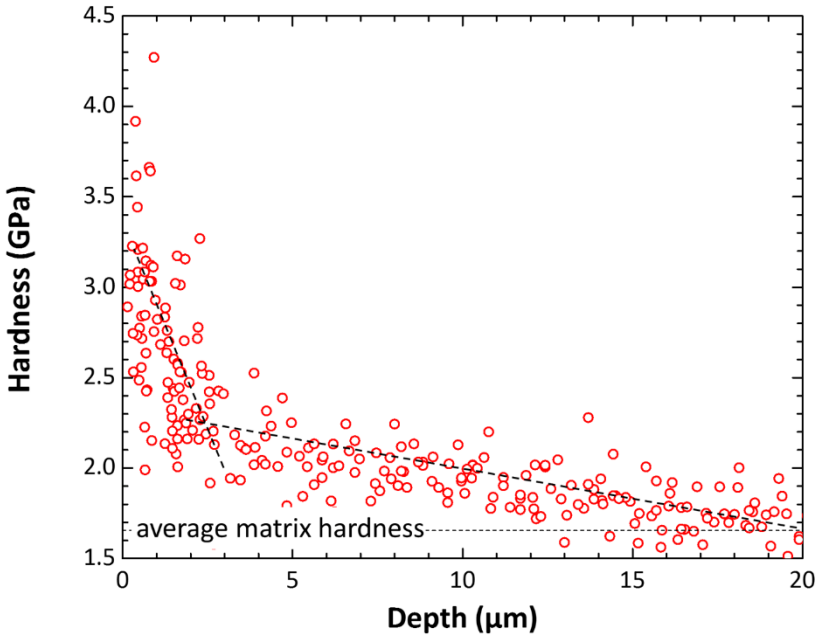


Fig. 3.13. Hardness distribution of iron as a function of depth.

以上の組織の変化と硬さ分布を関連付けるため，転位密度分布との比較を行った．転位密度の評価には次式に示す Ham の式を用いた[47].

$$\rho = \frac{2N}{Lt} \tag{3-1}$$

ここで ρ は転位密度, N は転位線と TEM 写真上に描いたグリッド線との交点数, L はグリッド線の全長, t は試料厚さである. また, 転位密度を硬さに換算するため, 次の Bailey-Hirsch の関係を用いた[48].

$$\sigma_y = \alpha \mu b \sqrt{\rho} \tag{3-2}$$

ここで σ_y は変形材料の降伏強度，α は転位構造に関連する定数，μ は剛性率，b はバーガースベクトルの大きさである．さらに，降伏強度と硬さの関係は次の通りである[49].

$$H_y = 3\sigma_y \tag{3-3}$$

以上に基づき，多重パルス照射した鉄の転位密度分布を Fig. 3.14(a)に，その換算により導出した硬度分布を Fig. 3.13 上にプロットした結果を Fig. 3.14(b)にそれぞれ示す．なお，値の算出に当たり，t を 100 nm，α を 0.5，μ を 77.5 GPa，b を 0.248 nm とした．Fig. 3.14(a)に，Fig. 3.11 に示した各領域の転位密度を示す．深部の転位密度は表層に向かって一様に増加しており，少し大きな値であるが硬度分布と同様の傾向が得られた．一方，ナノ結晶化領域に対応した領域では，転位密度のさらなる上昇が認められ，最大で 2.2×10^{15} /m^2 という極めて高い値が得られた．しかしながら，転位密度値から換算した硬化値は最大で 1 GPa であり，最大硬化値を担保する結果とはならない．また，硬度試験において得られた最大硬度は 4.3 GPa であったため，この値を担保するために必要な転位密度は 8.4×10^{15} /m^2 と計算される．

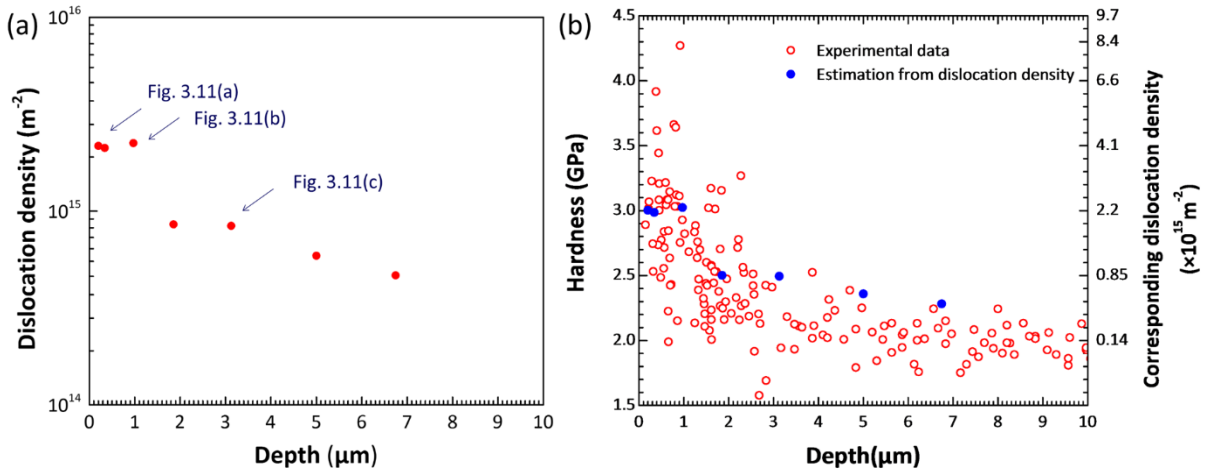


Fig. 3.14. (a) Distribution of dislocation density with the depth. (b) Distribution of hardness calculated from dislocation density adapted to Fig. 3.13.

従って，フェムト秒レーザの二次元的多重パルス照射により得られた鉄の表層硬化は，転位強化だけでは十分に説明ができない．このため，TEM 観察において認められたように，微細化粒内に存在する転位の作用に加え，ナノ結晶粒の形成が硬度上昇に影響を及ぼしていると考えられる．すなわち，ナノスケールに至る結晶粒微細化および高密度転位の相乗効果により鉄の表層硬化が達成されたと考えられる．

以上のような高密度転位を内包するナノ結晶粒は，ナノ秒レーザピーニングなどの衝撃加工や先述のナノ結晶化手法である超強ひずみ加工では形成されない．このため本手法は，材料硬度向上だけでなく圧縮残留応力の付与，さらに強ひずみ加工と同様に，材料の限定的な領域の強度向上などといった，結晶粒微細化と転位強化の特性を付与する衝撃加工法に成り得るのではないかと考えられる．

3-4　結言

本章では，フェムト秒レーザ駆動衝撃波による鉄への高密度格子欠陥の導入を試み，以下の結果を得た．

1. パルスエネルギー10.1 mJ におけるレーザの単一パルス照射により，従来衝撃圧縮では認められない転位構造遷移が確認され，表層近傍では転位同士の相互作用がほとんどない高密度な転位構造が存在した．
2. フェムト秒レーザの二次元多重パルス照射により，鉄の表層において，粒内に高密度転位を有するナノ結晶が形成され，当該領域では，硬度が著しく上昇した．また，ナノ結晶化領域下部では，非常に高密度な転位タングルが存在した．
3. フェムト秒レーザの二次元多重パルス照射により誘起されたナノ結晶化および高密度転位の導入の相乗効果により著しい表層硬化が達成されることがわかった．

参考文献

[1] T. Sano, H. Mori, E. Ohmura, and I. Miyamoto, Appl. Phys. Lett. **83**, 3498 (2003).

[2] T. Sano, H. Mori, O. Sakata, E. Ohmura, I. Miyamoto, A. Hirose, and K. F. Kobayashi, Appl. Surf. Sci. **247**, 571 (2005).

[3] E. G. Gamaly, S. Juodkazis, K. Nishimura, H. Misawa, and B. Luther-Davies, Phys. Rev. B **73**, 214101 (2006).

[4] M. Tsujino, T. Sano, N. Ozaki, O. Sakata, M. Okoshi, N. Inoue, R. Kodama, and A. Hirose, Adv. Mater. Process **26–28**, 1291 (2007).

[5] V. Mizeikis, S. Kimura, N. V. Surovtsev, V. Jarutis, A. Saito, H. Misawa, and S. Juodkazis, Appl. Surf. Sci. **255**, 9745 (2009).

[6] M. Schade, O. Varlamova, J. Reif, H. Blumtritt, W. Erfurth, and H. S. Leipner, Anal Bioanal. Chem. **396**, 1905 (2010).

[7] M. Tsujino, T. Sano, O. Sakata, N. Ozaki, S. Kimura, S. Takeda, M. Okoshi, N. Inoue, R. Kodama, K. F. Kobayashi, and A. Hirose, J. Appl. Phys. **110**, 126103 (2011).

[8] M. J. Smith, Y.-T. Lin, M.-J. Sher, M. T. Winkler, E. Mazur, and S. Gradecak, J. Appl. Phys. **110**, 053524 (2011).

[9] S. Juodkazis, S. Kohara, Y. Ohishi, N. Hirao, A. Vailionis, V. Mizeikis, A. Saito, and A. Rode, J. Nanosci. Nanotechnol. 11, 2931 (2011).

[10] 辻野雅之，佐野智一，尾崎典雅，坂田修身，荒河一渡，大越昌幸，井上成美，森博太郎，兒玉了祐，小林紘二郎，廣瀬明夫，レーザ加工学会誌, **19**, 54 (2012).

[11] R. Vilar, S. P. Sharma, A. Almeida, L. T. Cangueiro, and V. Oliveira, Appl. Surf. Sci. **288**, 313 (2014).

[12] S. Smeer-Beg, W. Perrie, S. Rathbone, J. Wright, W. Weaver, and H. Champoux, Appl. Surf. Sci. **127**, 875 (1998).

[13] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, and M. Lenzner, Appl. Phys. A **74**, 19 (2002).

[14] M. Couillard, A. Borowiec, H. K. Haugen, J. S. Preston, E. M. Griswold, and G. A. Botton, J. Appl. Phys. **101**, 033519 (2007).

[15] S. Ma, J. P. McDonald, B. Tryon, S. M. Yalisove, and T. M. Pollock, Metall. Mater. Trans. A **38**, 2349 (2007).

[16] T. Okada, H. Kawahara, Y. Ishida, R. Kumai, T. Tomita, S. Matsuo, S. Hashimoto, M. Kawamoto, Y. Makita, and M. Yamaguchi, Appl. Phys. A **92**, 665 (2008).

[17] S. Panchatsharam, B. Tan, and K. Venkatakrishnan, J. Appl. Phys. **105**, 093103 (2009).

[18] S. I. Ashitkov, P. S. Komarov, A. V. Ovchinnikov, E. V. Struleva, V. V. Zhakhovskii, N. A. Inogamov, and M. B. Agranat, Quant. Electron. **44**, 535 (2014).

[19] R. Le Harzic, M. Menzel, S. Henning, A. Heilmann, F. Stracke, and H. Zimmermann, Appl. Surf. Sci. **305**, 670 (2014).

[20] Q. Feng, Y. N. Picard, H. Liu, S. M. Yalisove, G. Mourou, and T. M. Pollock, Scr. Mater. **53**, 511 (2005).

[21] A. Kumar and T. M. Pollock, J. Appl. Phys. **110**, 083114 (2011).

[22] M. Tsujino, T. Sano, T. Ogura, M. Okoshi, N. Inoue, N. Ozaki, R. Kodama, K. F. Kobayashi, and A. Hirose, Appl. Phys. Express **5**, 022703 (2012).

[23] Y. X. Ye, Y. Y. Feng, Z. C. Lian, and Y. Q. Hua, Appl. Surf. Sci. **309**, 240 (2014).

[24] A. S. Argon, *Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity* (Oxford University Press, Oxford, 2008), p. 283.

[25] R. Valiev, Nat. Mater. **3**, 511 (2004).

[26] Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, and T. Sakai, Acta Mater. **47**, 579 (1999).

[27] V. M. Segal, Mater. Sci. Eng. A **197**, 157 (1995).

[28] P. W. Bridgeman, *Studies in Large Plastic Flow and Fracture*, McGraw-Hill, New York, (1952).

[29] Y. Ito, and Z. Horita, Mater. Sci. Eng. A**503**, 32 (2009).

[30] N. R. Tao, M. L. Sui, J. Lu, and K. Lua, Nanostruct. Mater. **11**, 433 (1999).

[31] J. W. Swegle, and D. E. Grady, J. Appl. Phys. **58**, 692 (1985).

[32] M. A. Meyers, F. Gregori, B. K. Kad, M. S. Schneider, D. H. Kalantar, B. A. Remington, G. Ravichandran, T. Boehly, J. S. Wark, Acta Mater. **51**, 1211 (2003).

[33] C. H. Lu, B. A. Remington, B. R. Maddox, B. Kad, H. S. Park, S. T. Prisbrey, M. A. Meyers, Acta Mater. **60**, 6601(2012).

[34] A. Higginbotham, M. J. Suggit, E. M. Bringa, P. Erhart, J. A. Hawreliak, G. Mogni, N. Park, B. A. Remington, and J. S. Wark, Phys. Rev. B **88**, 104105 (2013).

[35] S. J. Wang, M. L. Sui, Y. T. Chen, Q. H. Lu, E. Ma, X. Y. Pei, Q. Z. Li, and H. B. Hu, Sci. Rep. **3**, 1086 (2013).

[36] E. Orowan, Proc. Phys. Soc. London **52**, 8 (1940).

[37] I. Altenberger, E. A. Stach, G. Liu, R. K. Nalla, and R. O. Ritchie, Scr. Mater. **48**, 1593 (2003).

[38] R. K. Nalla, I. Altenberger, U. Noster, G. Y. Liu, B. Scholtes, and R. O. Ritchie, Mater. Sci. Eng. A**355**, 216 (2003).

[39] I. Nikitin, I. Altenberger, Mater. Sci. Eng. A**465**, 176 (2007).

[40] K. Y. Luo, J. Z. Lu, Y. K. Zhang, J. Z. Zhou, L. F. Zhang, F. Z. Dai, L. Zhang, J. W. Zhong, and C. Y. Cui, Mater. Sci. Eng. A**528**, 4783 (2011).

[41] Y. Liao, S. Suslov, C. Ye, and G. J. Cheng, Acta Mater. **60**, 4997 (2012).

[42] K. T. Gahagan, D. S. Moore, David J. Funk, R. L. Rabie, and S. J. Buelow, Phys. Rev. Lett. **85**, 3205 (2000).

[43] S. D. McGrane,D. S. Moore, D. J. Funk, and R. L. Rabie, Appl. Phys. Lett. **80**, 3919 (2002).

[44] B. J. Demaske, V. V. Zhakhovsky, N. A. Inogamov, and I. I. Oleynik, Phys. Rev. B **87**, 054109 (2013).

[45] J. P. Cuq-Lelandais, M. Boustie, L. Berthe, T. de Rességuier, P. Combis, J. P. Colombier, M. Nivard, and A. Claverie, J. Phys. D **42**, 065402 (2009).

[46] R. Evans, A. D. Badger, F. Fallies, M. Mahdieh and T. A. Hall, Phys. Rev. Lett. **77**, 3359 (1996).

[47] R. K. Ham, Philos. Mag. **6**, 1183 (1961).

[48] J. E. Bailey and P. B. Hirsch, Philos. Mag. **5**, 485 (1960).

[49] A. Belyakov, Y. Sakai, T. Hara, Y. Kimura, and K. Tsuzaki, Metall. Mater. Trans. A **32**, 1769 (2001).

第４章　単一衝撃波により形成される特異な転位構造の遷移と多重衝撃圧縮の効果

4-1　緒言

第 3 章において，異なる二つのエネルギー条件でレーザを単一パルス照射した鉄内部において，形成される微細組織あるいは転位構造が大きく変化すること，また二次元多重パルス照射により通常の衝撃圧縮では形成されない表層ナノ結晶化が達成されることを示した．本章では，単一パルス照射に関して，二つのエネルギー条件間における詳細な転位構造の推移過程，および，一次元多重パルス照射後の組織観察に基づく多重パルス照射に伴う組織の進展過程を明らかにする．

本研究で用いる鉄が含まれる bcc 金属の変形に関して，低温条件や高ひずみ速度変形により，すべり変形から双晶変形へと変形機構が遷移することは一般的に知られている[1,2]．形成される双晶形状の特徴として，通常 fcc 金属では 0.2 μm 程度の薄い双晶が密に形成されるが，bcc 金属では数 μm の厚い双晶が少数形成される．このため，fcc 金属では変形双晶の形成による応力効果は小さく，bcc 金属では大きい．さらに，bcc において双晶が形成される場合，2 つの双晶が交差した場所において応力集中が生じ破壊に至ることが知られている[1]．

このような bcc 金属におけるすべり変形から双晶変形への遷移は，衝撃変形においても同様に報告されており[3–5]，例えば Meyers らは，Fig. 4.1 に示すように Zerilli–Armstrong 関係に基づき，ある温度においてすべり変形あるいは双晶変形が生じる応力，およびある結晶粒径におけるすべり–双晶遷移に関するひずみ速度と温度の関係について纏めている[4]．ある温度では変形のひずみ速度が増加するのに伴いすべり変形に必要な応力は大きく増加するのに対して，双晶変形に必要な応力の増分は小さい．このため，高ひずみ速度変形は双晶変形を容易に誘起することが理解される．この高ひずみ速度変形における双晶変形は，MD シミュレーションを用いた理論的検討においても同様に確認されている[6,7]．

しかしながら，これまでの衝撃波により誘起された高ひずみ速度変形において，すべり変形あるいは双晶変形がどのような時間スケールにおいて生じているのかに関する組織学的なアプローチを行った研究は少なく，その詳細は明らかになっていない．例えば，Rességuier らは異なる二つの衝撃幅において衝撃圧縮した鉄中に形成される双晶に関して，衝撃幅が短い条件では双晶の存在割合が減少しており[8]，その要因は高い圧力状態が維持されず，広範囲の双晶形成に至らないためであると報告している．すなわち，衝撃波構造を考慮すると，極短時間の衝撃波頭ではそのような双晶変形には至らず，その後の持続的な圧力作用により形成されると予測される．

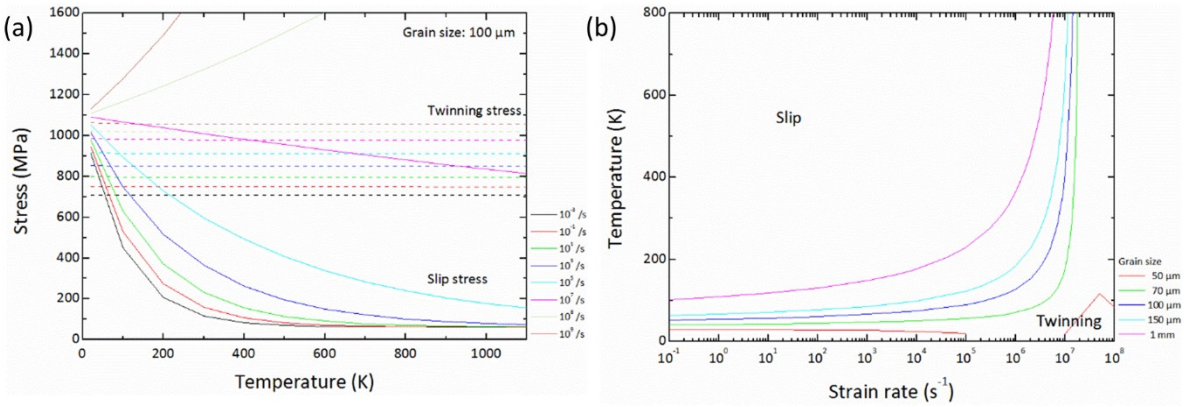


Fig. 4.1. (a) Calculated slip and twinning stresses for iron with grain size of 100 μm as a function of strain rate. (b) Calculated slip-twinning transition for iron of different grain

また，転位導入と双晶変形に関するシミュレーションが近年なされているが[7,8]，実際の組織に対応付けた検討はなされていないのが現状である．

以上のような変形機構に関する議論を含め，従来の研究では，衝撃波による材料変形において，いかなる瞬間にいかなる格子欠陥が導入されるかは明らかになっていない．特に，従来の回収試料に関する研究，すなわち衝撃後解析では転位構造や双晶の観察は数々なされていものの，それらの研究において用いる衝撃波は，いずれもナノ秒あるいはマイクロ秒の時間幅を有する．このため，衝撃波により形成される種々の格子欠陥がいずれの瞬間において形成されるかを理解することは困難である．また，衝撃波頭およびその背後の衝撃圧縮により形成される，衝撃初期の格子欠陥構造を組織解析に基づき決定することはできない．これはすなわち，理論計算によって論じられてきた衝撃波の特異な性質により生成される格子欠陥構造は実際には明らかになっていないということを意味する．

第 3 章で触れたように，フェムト秒レーザ駆動衝撃波は数 10–100 ps の衝撃幅を有するため，従来プロセスの衝撃波における全圧縮過程から衝撃波頭およびその背後の数 10 ps に対応する，衝撃圧縮の初期過程を切り取った衝撃波に等価であると言える（Fig. 4.2）．ここで，第 2 章において求めた，レーザのパルスエネルギーとアブレーション深さの関係に着目すれば，エネルギー増加に伴い物質の除去量が増加していることがわかる．除去量の増大は，物質の排出速度が変化するため，反跳力として駆動される衝撃波の衝撃幅や圧力に影響を及ぼすと考えられる．

従って，異なるエネルギーにおいてレーザ照射した試料の組織解析を行うことにより，従来プロセスによる衝撃圧縮において，衝撃圧縮の初期から時間経過した時点において形成される組織を再現できるのではないかと考えられる（Fig. 4.2）．従って，本検討はフェムト秒レーザ駆動衝撃波による超高速過程の現象に留まらず，一般的な衝撃波による初期過程の現象を解明するための取組でもあるといえる．

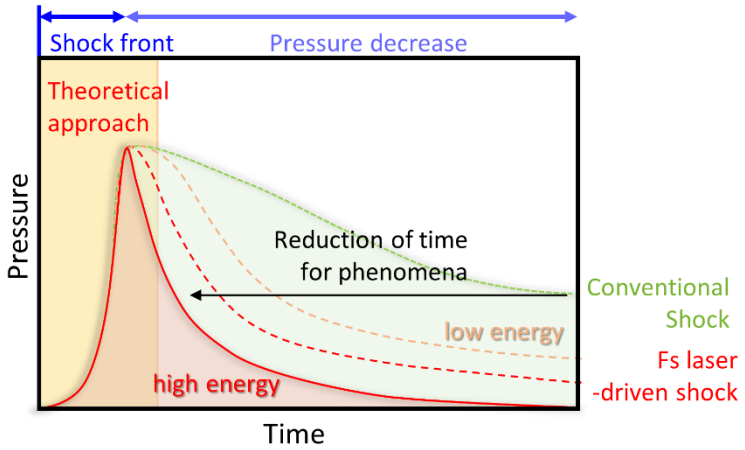


Fig. 4.2. Concept of femtosecond laser-driven shock compression for the elucidation of the phenomena at early stage of shock compression.

さらに，フェムト秒レーザ駆動衝撃波に関する過去の研究の多くは，電子 - 格子間のエネルギー移譲による等積加熱によって駆動される衝撃波など[9–11]，アブレーション時に外部へ排出される領域を対象としており，それらはアブレーション閾値近傍におけるアブレーションプロセスの解明のため行われている．排出される領域よりも下部の材料挙動に関する研究は数少なく[12–14]，圧力や温度といった状態量は明らかとなっていない．フェムト秒レーザ駆動衝撃圧縮のような非定常，非平衡状態の過程では，従来衝撃波において適用されてきたユゴニオの仮定に基づく状態量の決定も困難である．

衝撃波通過後に形成される金属組織は，圧力や温度といった衝撃波の状態量の履歴に影響される．また，それらの状態量の履歴は投入するレーザの熱量に依存する．従って，投入する熱量と形成される組織の関係が明らかになれば，衝撃波の状態量およびその履歴を決定することが可能になる．しかしながら，これまでに衝撃圧縮後の組織解析に基づき投入熱量が材料に及ぼす影響を解明するアプローチが行われたことはない．

一方，フェムト秒レーザの多重パルス照射に関して，第 3 章においてナノ結晶化組織が得られた二次元的多重パルス照射では，一次元的な多重パルス照射を繰り返し行っている．従って，単一パルス照射後の組織から二次元多重パルス照射後の組織至る過程を理解するためには，一次元多重パルス照射後の組織を明らかにする必要がある．しかしながら，これまでフェムト秒レーザの一次元多重パルス照射によって形成される微細組織に関する研究はない．

そこで，本章では衝撃後の鉄に対する組織解析に基づき，単一パルスならびに一次元多重パルス照射における組織の形成過程を明らかにする．

4-2　実験方法

供試材として，厚さ 1 mm の鉄（純度：99.99%）を用いた．レーザ照射によって導入される格子欠陥を評価するためには，試料の初期ひずみを除去する必要がある．そこで，真空雰囲気下（10^{-3} Pa），1123 K において 1 h の焼鈍処理を施し，初期ひずみを除去し結晶粒を粗大化した．

鏡面研磨後の試料表面に対して，フェムト秒レーザパルスを空気中，室温下において，焦点距離 70 mm の平凸レンズを用いて集光照射した．本実験におけるレーザパルスの照射条件およびその模式図を Table 4.1 および Fig. 4.3 にそれぞれ示す．レーザの照射においては，第 3 章と同様の単一パルス照射 (Fig. 3.1(a))，および Fig. 4.3 に示すようにレーザパルスの一方向照射を行い，一次元的な加工を行う多重パルス照射を行った．単一パルス照射では，パルスエネルギーを 1.6 mJ，5.8 mJ とした．これにより得られるレーザフルエンスは，それぞれ 42，102 J/cm^2 である．一次元多重パルス照射では，パルスエネルギーは単一パルスと同様の 0.7 mJ とし，レーザパルスの照射間隔を 1.75 μm/pulse とした．

両照射方法により得られた試料に対する解析方法の模式図を Fig. 4.4 示す．試料断面に対して，第 3 章と同様に TEM を用いた微細組織観察を行った (Fig. 4.4(a), (b))．特に，一次元多重パルス照射を行った試料では，照射によって形成した溝を法線方向とする断面を 100 nm の厚さに薄片化したのち観察を行った．さらに，一次元多重パルス照射した試料の断面に対して，電子線後方散乱回折法（EBSD: Electron Backscatter diffraction, TSL Inc.）を用いて結晶方位解析を行った (Fig. 4.4(b))．クロスセクションポリッシャ（SM-09010, JEOL Co.）を用いて，アルゴンイオンでスパッタエッチングを行い，断面表層のひずみを除去することで EBSD 測定用試料を作製した．EBSD 測定では，測定間隔を 300 nm とした．解析では，逆極点図（IPF: Inverse Pole Figure）マッピングおよび次式で定義される局所方位差（KAM: Kernel Average Misorientation）を用いて，結晶方位を評価した．

Table 4.1. Conditions of femtosecond laser irradiation.

#	Pulse energy (mJ)	Wavelength (nm)	Pulse width (fs)	Spot diameter (μm)	Laser fluence (J/cm^2)	Pulse interval (μm)
A	1.6			70	42	N/A
B	5.8	800	130	85	97	N/A
C	0.7			70	1.9	1.75

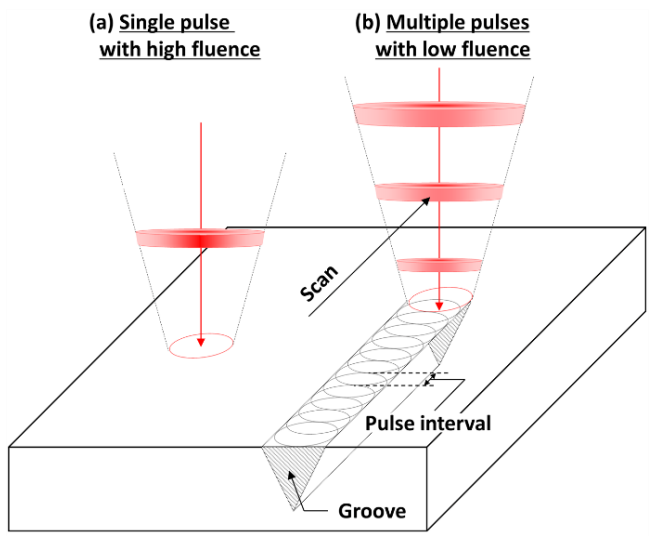


Fig. 4.3. Schematic illustration of femtosecond laser irradiation. (a) Single shot of femtosecond laser pulse. (b) One-dimensional multiple shots of femtosecond laser pulse.

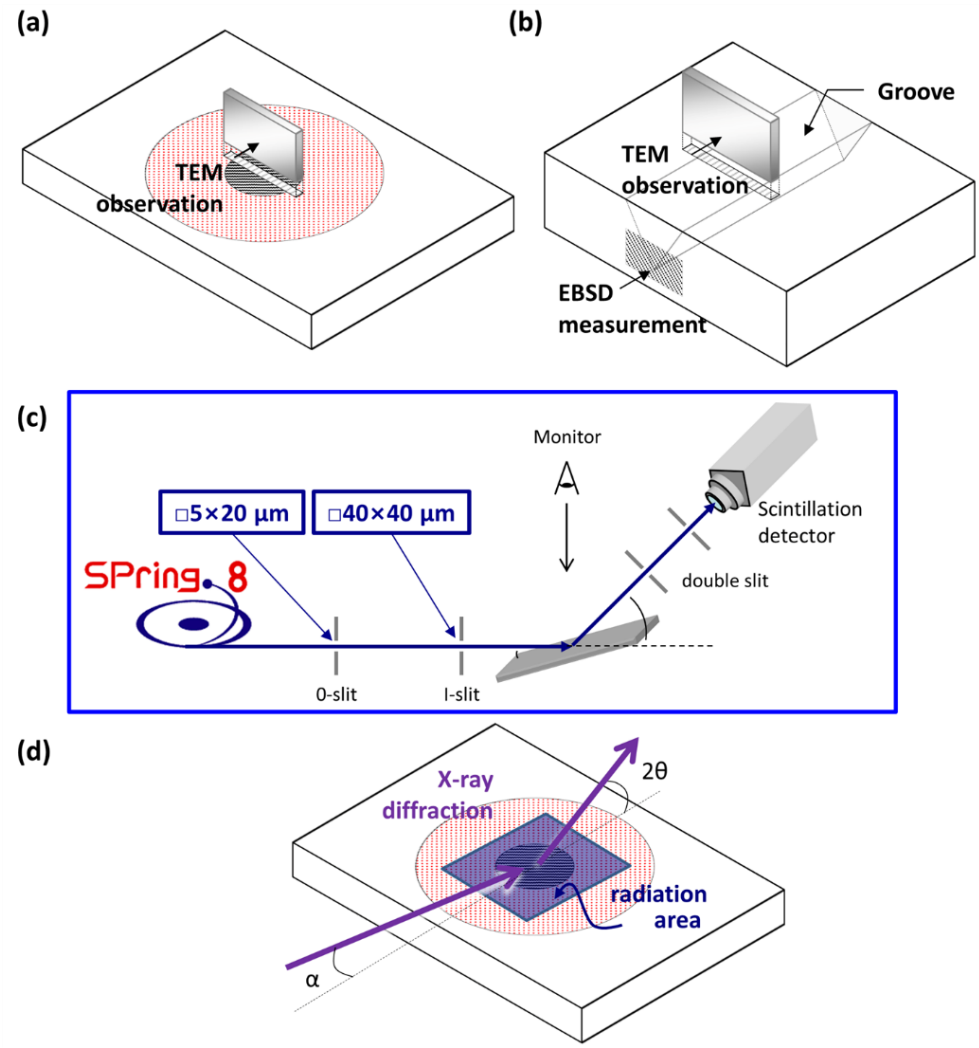


Fig. 4.4. Schematic illustration of experimental procedure for each condition: (a) single-shot iron, and (b) multiple-shot iron. (c) Experimental system for XRD measurement. (d) A schematic illustration showing radiation area in XRD measurement.

$$\mathrm{KAM} = \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n}\alpha_{i,j} \tag{4-1}$$

ここで $\alpha_{i,j}$ は測定点 i と j 間の結晶方位差を表し，測定点 i と周囲の測定点 j との方位差の平均値である．KAM は，測定点周囲の方位差を表わすパラメータである．微細組織内に転位が存在する場合，その周囲において方位差が生じる[15]．従って，KAM 分布は転位分布に対応する[16].

単一パルス照射を行った試料に対して，放射光を用いたX線回折（XRD: X-ray diffraction）法を用いて，結晶子サイズおよび格子ひずみの深さ分布を求めた (Fig. 4.4(c), (d))．測定には，コロイド状シリカ懸濁液を用いてレーザ照射後の試料表面に形成されたデブリおよび中央のクレータ周囲の溶融部を除去した試料を用いた．測定は SPring-8 の BL13XU において行い[17]，波長 0.62 Å（フォトンエネルギー：20 keV）の入射 X 線を，スリットを通して縦 5 μm，横 50 μm に成形し試料に入射させた．回折 X 線を縦 500 μm，距離 300 mm のダブルスリットを通して，測定間隔を 0.01 deg/step としてシンチレーションカウンターで検出した．ダブルスリットにより決定される，装置に起因する受入れ角は約 0.05 deg である．試料表面から異なる深さの情報は，入射 X 線に対する試料の傾斜角を固定して測定を行い，これを異なる角度で行うことで取得した．X 線が試料内部に侵入し，回折後 1/e の強度に達した際に雰囲気下に現れると仮定したとき，試料の傾斜角 α と測定深さ d の関係は幾何学的関係より次式で表わされる．

$$d = L \times \frac{\sin\alpha \sin(2\theta - \alpha)}{\sin\alpha + \sin(2\theta - \alpha)} \tag{4-2}$$

ここで L は 1/e 強度における X 線侵入深さ，2θ は試料の回折角であり，X 線侵入深さは線吸収係数の逆数で表わされ，20 keV の X 線を用いる場合，鉄の線吸収係数は 2.013×10^4 /m であるため，X 線侵入深さは 49.7 μm である．以上に基づき，試料の傾斜角を 0.6–8.8 deg で変化させることにより，試料の表層から 0.5–3.8 μm に渡る各深さの測定を実施した．

XRD 測定の解析には，modified Williamson-Hall 法を用いた．一般的な Williamson-Hall 法は測定により取得した回折角及び半値幅の結果を用いて，測定試料の格子ひずみと結晶子サイズを算出する手法である．しかし，実際の試料においては，その格子ひずみと転位の関係が複雑であるため，解析手法の適用が困難であった．これに対し Ungár らは結晶方位がひずみに及ぼす異方性や転位が有するひずみ場の大きさを考慮した手法として，modified Williamson-Hall 法を提案しており，次式で表わされる[18,19].

$$\Delta K \cong 0.9/D + \left(\frac{\pi M b^2}{2}\right)^{1/2} \rho^{1/2}\left(K\overline{C}^{1/2}\right) + O\left(K^2\overline{C}\right) \tag{4-3}$$

$$K = 2\sin\theta/\lambda \tag{4-4}$$

$$\Delta K = 2\cos\theta(\Delta\theta)/\lambda \tag{4-5}$$

ここで，D は結晶子サイズ，M は係数，b はバーガースベクトル，ρ は転位密度，$\overline{C}$ は転位の平均コントラストファクター，K は散乱ベクトル，λ は波長，θ は回折角，$\Delta\theta$ は半値幅である．また，特定の(hkl)反射に対する平均コントラストファクター $\overline{C}_{hkl}$ は次式で表わされる．

$$\overline{C} = \overline{C}_{h00}\left(1 - qH^2\right) \tag{4-6}$$

$$H^2 = (h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2)/(h^2 + k^2 + l^2)^2 \tag{4-7}$$

ここで，q は結晶の弾性定数に依存するパラメータである．

4-3　実験結果

4-3-1　単一パルス照射時に形成される転位構造に及ぼすエネルギーの影響

Fig. 4.5(a)，(b)は 1.6 mJ および 5.8 mJ のエネルギーにおいてフェムト秒レーザを単一パルス照射した鉄の断面に対する TEM 観察結果である．また比較として，Fig. 4.5(c)に 10 mJ のエネルギーにおける断面 TEM 観察結果を示す．これらの観察像に基づき，エネルギー 1.6 mJ および 5.8 mJ のいずれの試料においても，Fig. 3.4(b)に示した 10 mJ の試料において観察されたバンド構造が同様に存在することがわかった．また，エネルギーの違いによって，バンド構造が存在する領域が異なることがわかった．そこで，各々の試料においてバンド構造が存在する領域を纏めた結果を Table 4.2 に示す．ここで，d_u はバンド構造が現れ始める深さであり，図中に赤線で示した深さに対応する．また，d_l はバンド構造が消失した深さを指す．以上の結果，形成開始深さおよび存在深さのいずれにおいても，パルスエネルギーの増加に伴い，それらの値が増加することが明らかになった．

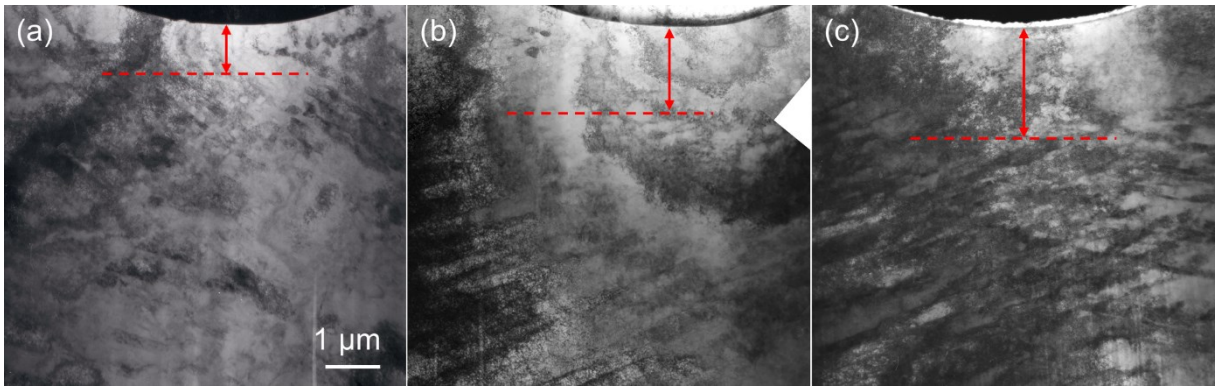


Fig. 4.5. General TEM images of iron after an ultrashort shock pulse at laser fluence of (a) 1.6, (b) 5.8, and (c) 10.1 mJ. Arrows in the images show regions where lath structures are not present.

Table 4.2. Relation between pulse energy and existence of band structure.

Pulse energy (mJ)	1.6	5.8	10.1
d_u (μm)	0.9	1–2	2–4
d_l (μm)	7.8	10.1	14

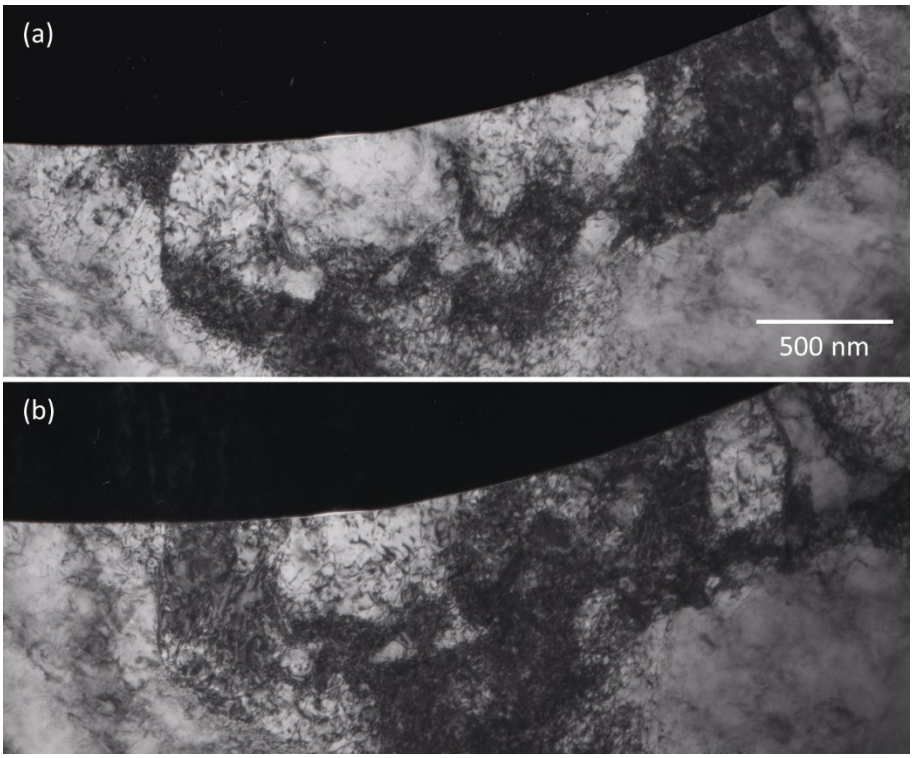


Fig. 4.6. Enlarged TEM images near the surface of iron observed at different tilts.

パルスエネルギー1.6 mJ においてフェムト秒レーザを単一パルス照射した鉄に対する詳細な TEM 観察像を Fig. 4.6, 4.7 に示す. Fig. 4.6 は表層のクレータ近傍の領域の像であり，観察時の試料傾斜を変化させることにより異なる組織の様子を示す．クレータ近傍の 500 nm–1 μm の深さにおいて，多数の結晶粒界が存在することがわかった．また，粒界内部には転位が多数存在することがわかった．

Fig. 4.7(a)は，Fig. 4.6 の下部に対する明視野 TEM 観察像である．明視野像において，レンズ状の黒色の領域が確認された（図中の黄色矢印で示される）．また，領域周囲において高密度な転位が存在することがわかった（図中の白色矢印で示される）．このレンズ状の形状は従来プロセスによる衝撃負荷実験において観察されている双晶組織に類似する[20]. Fig. 4.7(b)，(c)は黒色領域の内部と外部から取得した SAED 像である．SAED 像において，領域の境界は(110)面であり，二つのパターンは双晶組織において存在する対称性は認められず，試料面方位もまた変化していないことがわかった．このため，その境界は双晶境界および傾角粒界でないことが示される．ここで，二つの SAED 像において強い反射が生じ

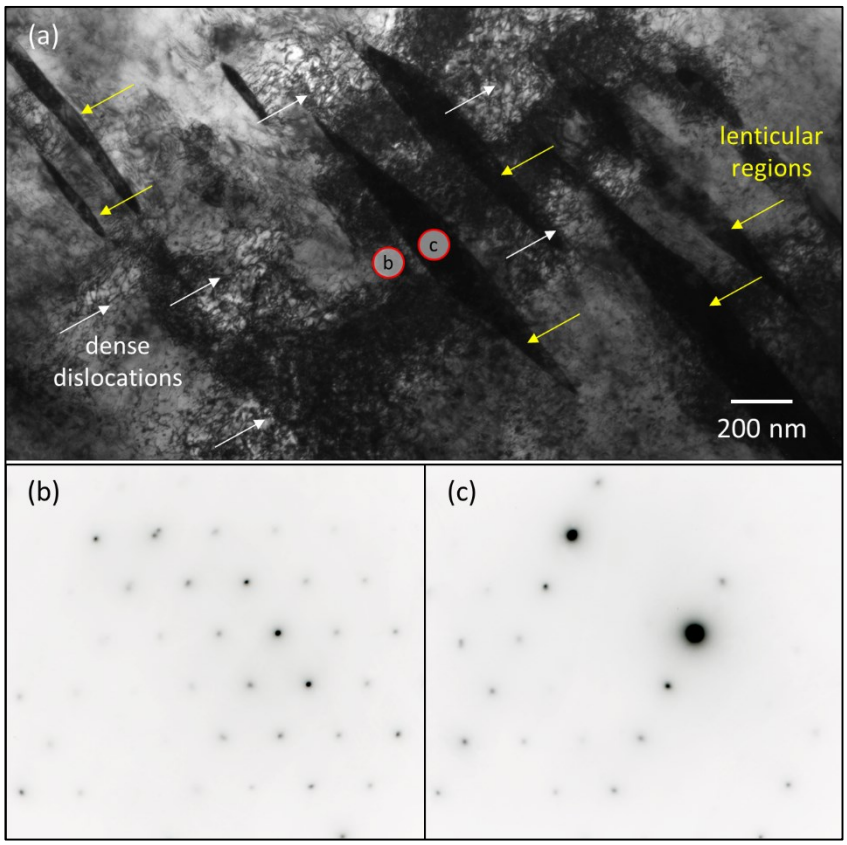


Fig. 4.7. TEM images of iron at a laser fluence of 43 J/cm^2. (a) Bright field TEM image showing several lenticular regions with high contrast with a high density of dislocations. Selected area diffraction patterns are acquired from (b) outside and (c) inside the region.

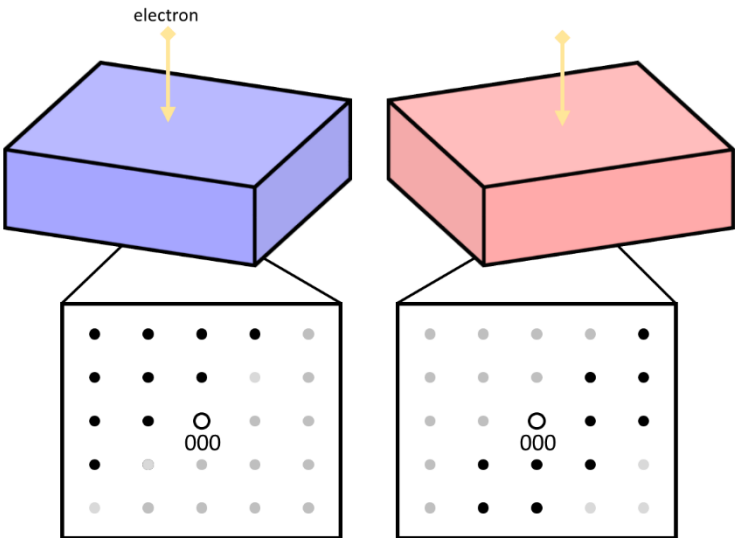


Fig. 4.8. Schematic illustration of relation between electron direction and crystal plane.

ているスポットの位置は異なっており，それらは 110 軸まわりに回転させた位置に対応することがわかった．これは Fig. 4.8 に示す電子の入射と試料の方位関係を考えると理解される．すなわち，試料面方位に対して垂直方向の方位が異なる粒が層状に存在し，ねじり

の関係になっていると考えられる．従って領域周囲の境界は，一般にらせん転位の集積により形成されるねじり粒界であると考えられる．また，これにより結晶粒周囲に存在する転位はらせん転位であると考えられる．

パルスエネルギー5.8 mJ においてフェムト秒レーザを単一パルス照射した鉄に対する詳細な TEM 観察像を Fig. 4.9 に示す．Fig. 4.9(a)は表層のクレーター近傍の明視野像，Fig. 4.9(b)は同領域に対する SAED 像である．明視野像では，いくつかの明瞭なコントラストを有する領域が認められた．また，SAED 像では複数の試料面方位の存在を示す回折パターンであった．このため表層では粒界とともに微細な結晶粒が点在することがわかった．また Fig. 4.9(c), (d)に示されるように，同じ深さの領域において転位に着目して観察を行った結果，下部領域と比べ転位密度が低下していることがわかった．従って，5.8 mJ における表層の組織は，1.6 mJ の試料と同様に熱影響あるいは溶融再凝固プロセスを経た組織であると考えられる．

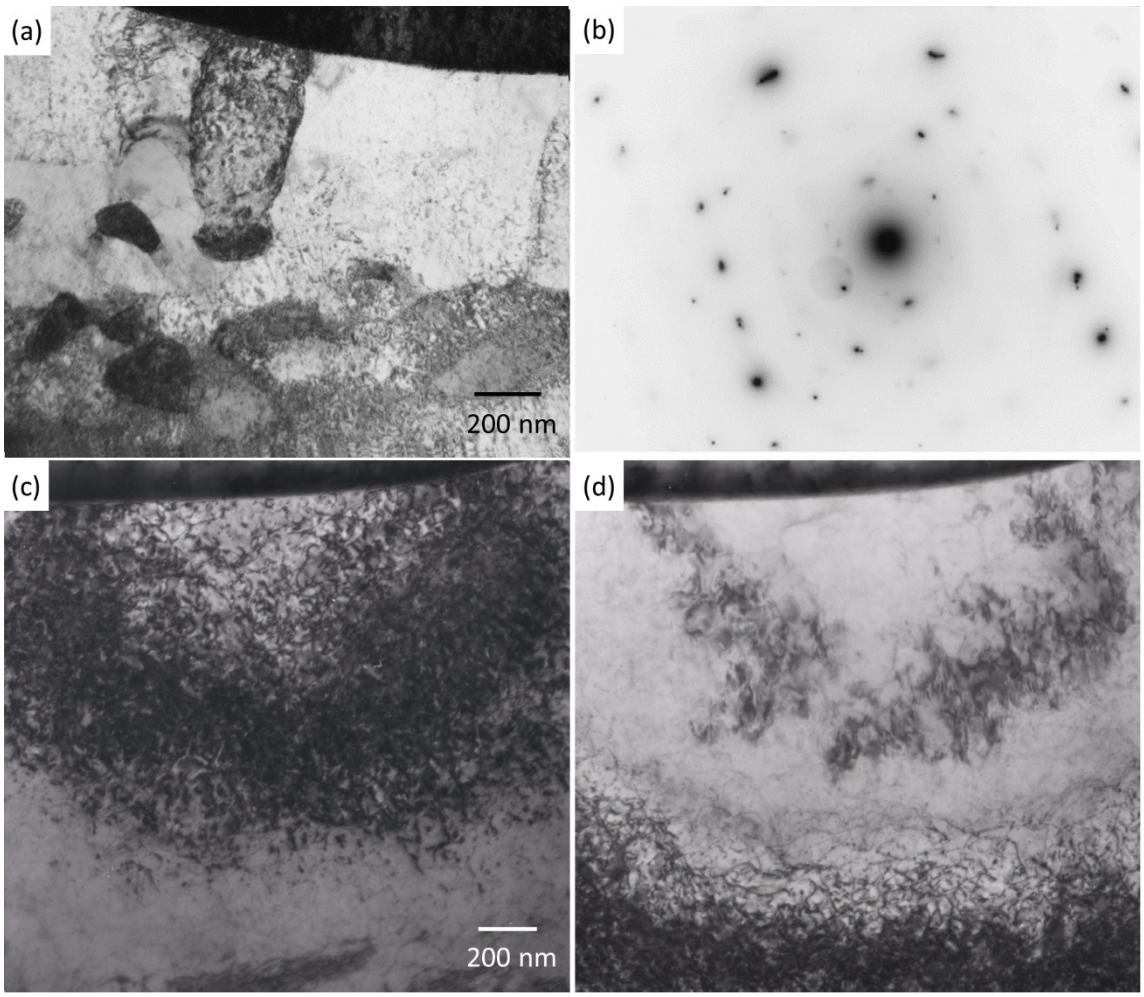


Fig. 4.9. TEM images near the surface of iron at pulse energy of 5.8 mJ showing (a) presence of crystal grains and grain boundaries, (b) SAED pattern acquired from (a), and (c), (d) the difference in dislocation density near the surface.

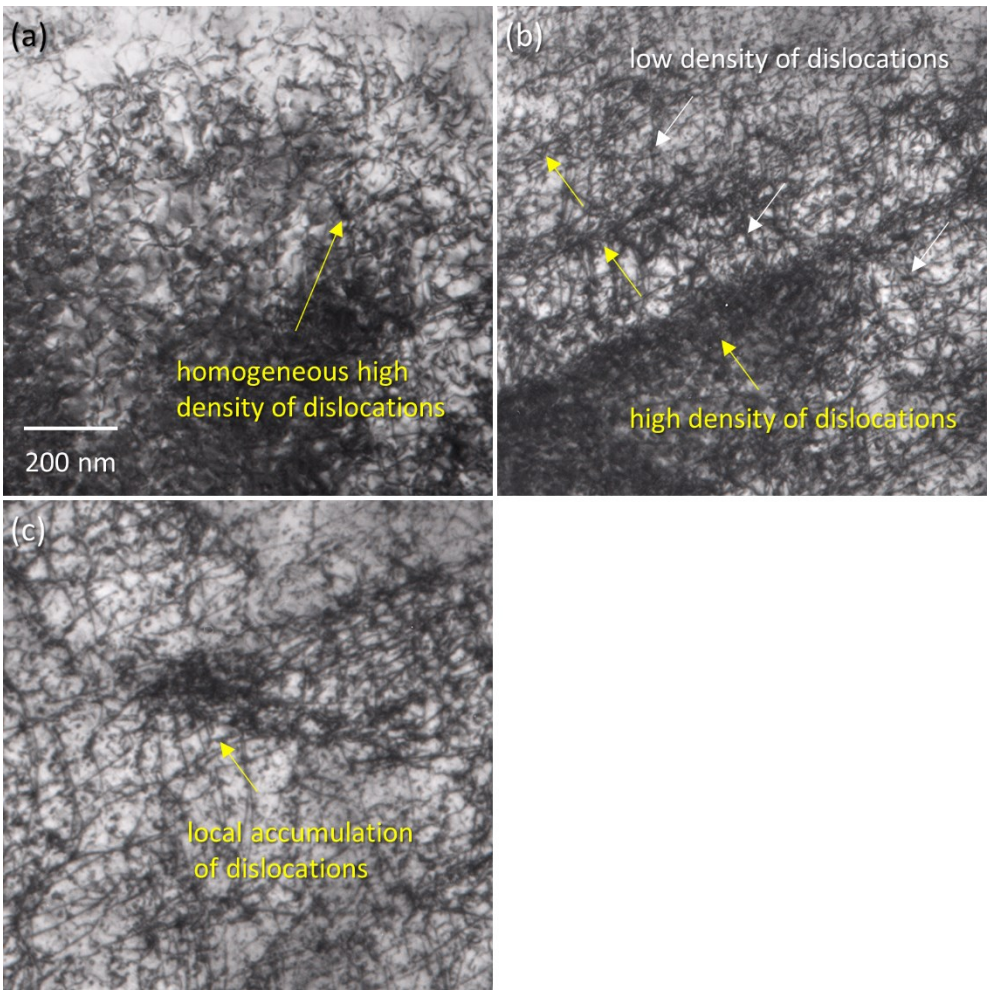


Fig. 4.10. TEM images showing the transition of dislocation interactions within the bands structure with increasing depth.

Fig. 4.10 は，同試料に対して行った，深さに沿う転位構造の推移を示す．Fig. 4.10(a)に示される多結晶化領域直下においては (2.3μm)，観察領域全体に一様に転位が存在しており，低密度領域は認められない．これに対して，Fig. 4.10(b)に示される中層領域においては(6.5 μm)，組織内に疎密な二領域が形成され始めた．そして Fig. 4.10(c)に示される深部においては (8.7 μm)，一部においてのみ転位が堆積するに留まり，広域的には径の大きな転位セル構造が形成されることがわかった．また，5.8 mJ のエネルギー条件において観察した範囲内では，Fig. 4.7(a)において観察された転位堆積によって形成される粒界は存在しないことがわかった．

次にX線回折測定を行った結果を以下に示す．X線回折測定は，TEM観察結果に基づき，ねじり粒界を形成した 1.6 mJ と非転位進展構造が存在した 10.1 mJ の条件を対象とした．実験方法において述べたように，modified Williamson-Hall 法では，各結晶面に対する回折プロファイルを取得したのち，回折ベクトルを解析することにより状態量の推定が可能である．Fig. 4.11 に，エネルギー1.6 mJ の試料の各結晶面に対して，異なる X 線入射角において取得した回折プロファイルを，Fig. 4.12 に，エネルギー10 mJ の試料に対して取得し

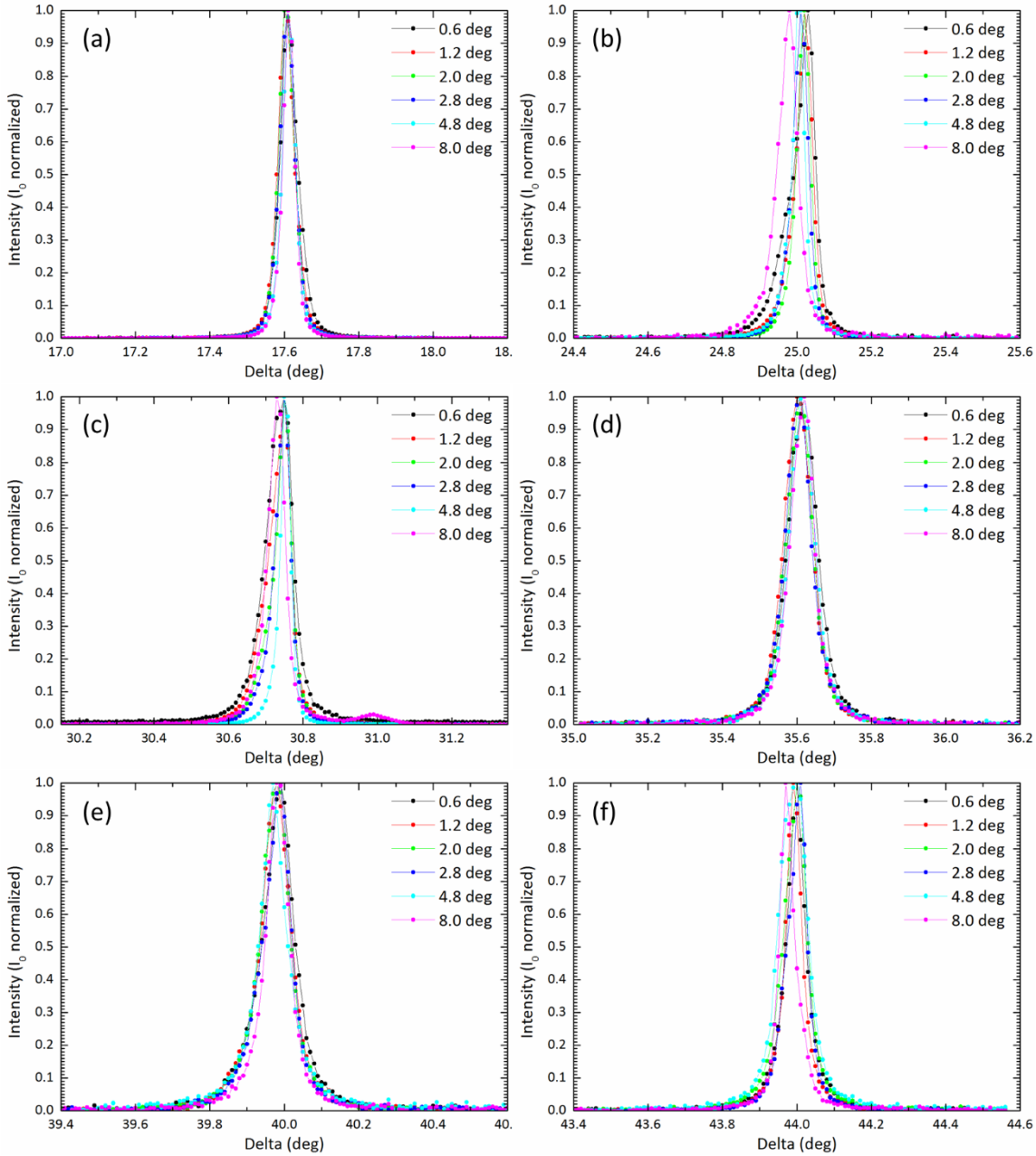


Fig. 4.11. XRD patterns of femtosecond laser irradiated iron at pulse energy of 1.6 mJ.

た回折プロファイルをそれぞれ示す．全ての回折プロファイルにおいては対称性は認められず，一部の測定結果において回折ピークの前後あるいは裾において若干の強度上昇が認められた．一般に，X 線回折測定において，回折 X 線は測定深さまでの積算情報を有している．一方，一方向から塑性変形を誘起された試料では，深さに関してひずみ勾配が生じる．フェムト秒レーザ駆動衝撃波は，圧力が高く高ひずみ速度変形を誘起するとともに，圧力減衰が顕著であるため，より急峻なひずみ勾配が生じていると考えられる．このため上述のプロファイルの非対称性は，深さに沿ってひずみ状態が異なることに起因すると示唆される．modified Williamson-Hall 法を適用するために，Fig. 4.11，4.12 の各プロファイルについて，Voigt 関数を用いてフィッティングを行った．プロファイルの非対称性のため，

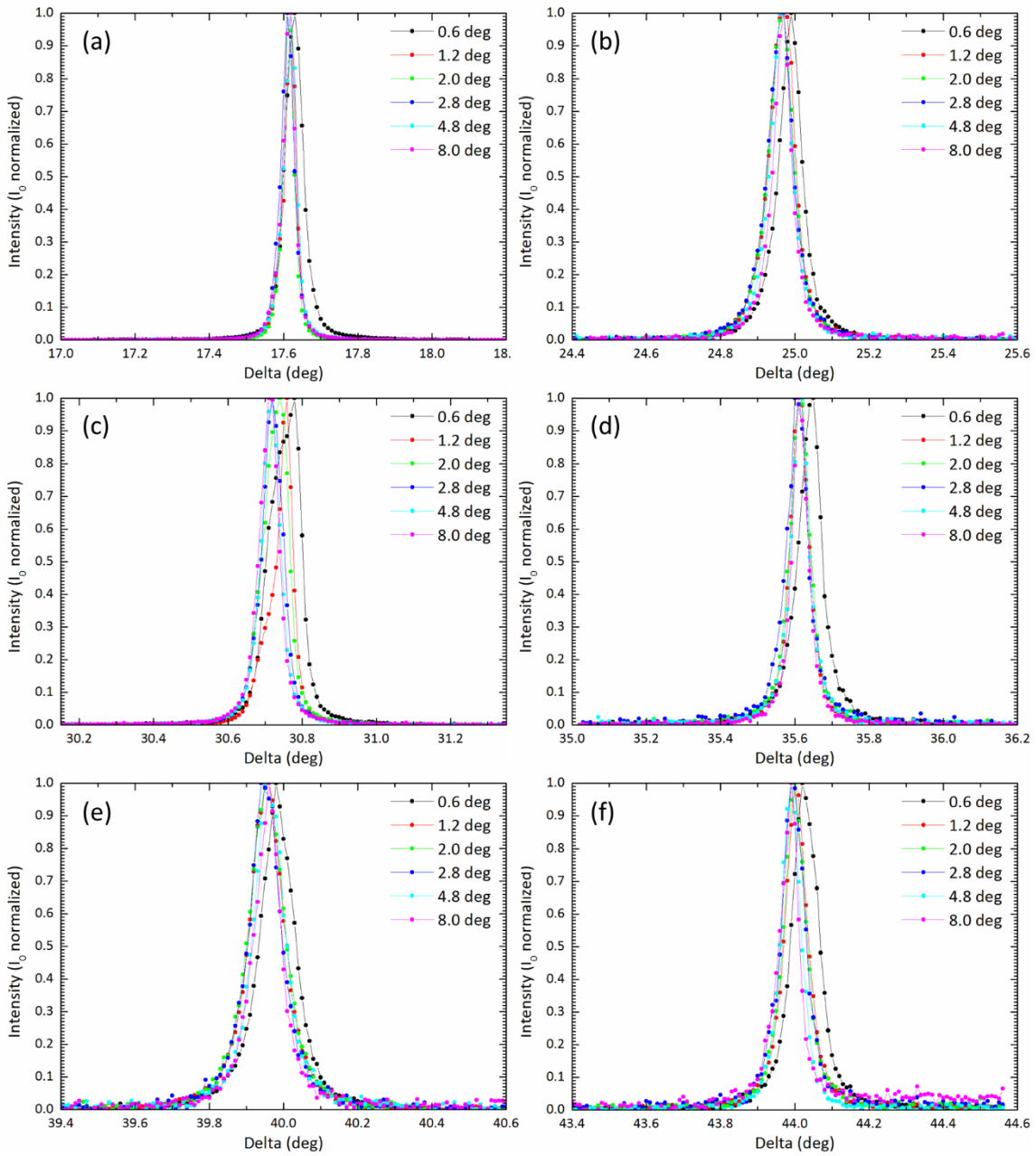


Fig. 4.12. XRD patterns of femtosecond laser irradiated iron at pulse energy of 10.1 mJ.

フィッティング曲線は必ずしも一致しないが，解析に必要となる回折角および半値幅を取得するため,フィッティング曲線のピークをプロファイルの最大値の角度とした.ここで,解析において必要となる,平均コントラストファクター値 $\overline{C}_{hkl}$ および q 値の算出方法を述べる．通常，これらの値は(4-3)式および(4-6)式から導かれる次式において，実験値をプロット後直線回帰することにより得られる[19].

$$\frac{(\Delta K^2+\alpha^2)}{K^2}=\beta C_{h00}(1-qH^2) \tag{4-8}$$

ここで α および β は係数である．しかしながら，上述の非対称性等の影響のため，このプロットに基づき妥当な値を得ることは適わなかった．従って，本検討では TEM 観察結果

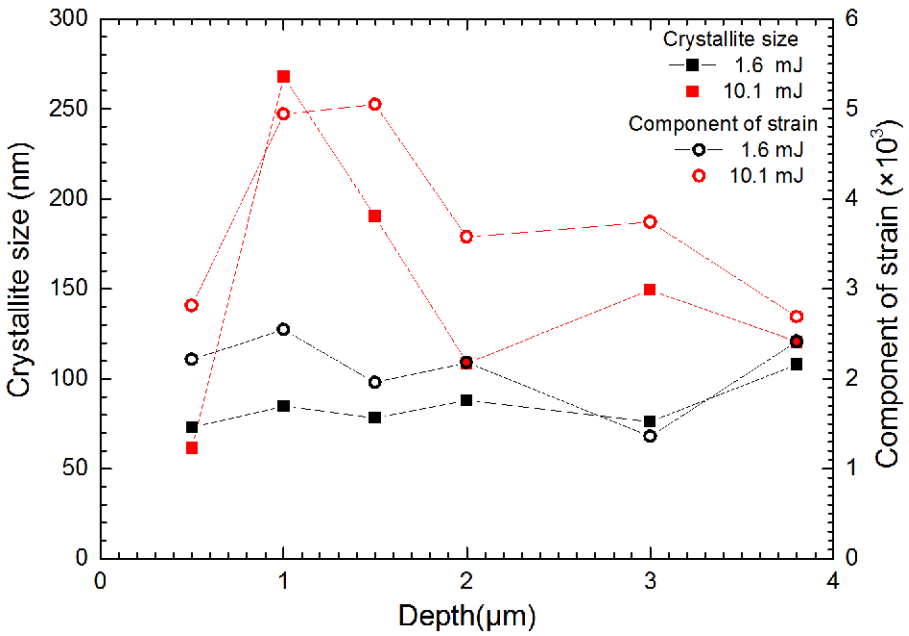


Fig. 4.13. Distributions of crystallite size and component of strain as a function of depth in iron at pulse energy of 1.6 and 10.1 mJ measured by X-ray diffraction.

に基づきフェムト秒レーザ駆動衝撃負荷後の鉄に残存する転位はらせん転位であることを仮定し解析を行った. 試料内の転位がらせん成分のみから成る場合の C_{h00} および q の値は，鉄の弾性定数 c_{11} :233.1，c_{12} :135.4，c_{44} :117.8 GPa を用いて，それぞれ 0.2603，2.674 で与えられる[19,21].

Fig. 4.13 に 1.6 mJ および 10.1 mJ の試料に対して modified Williamson-Hall 法を適用して求めた，深さ方向に沿う結晶子サイズおよびひずみ状態分布を示す．図において，左軸は結晶子サイズ，右軸はひずみ状態を表わす．1.6 mJ では，測定深さ内において結晶子サイズおよびひずみ状態に大きな変化は認められず，前者は 73 nm から 108 nm へ微増，後者は 1.4 から 2.5 の範囲に収まる結果となった．一方，10.1 mJ は対照的にいずれの状態量においても深さに沿って顕著な変化を示した．結晶子サイズは表層 500 nm において 62 nm であったが，1 μm の深さにおいて 268 nm へと急激に増大し，さらに深くなるにつれて緩やかに減少した．さらに，ひずみ状態もまた結晶子サイズと同様に 1 μm において初期値の 2.8 から 4.9 へと急激に増大した．さらに深い領域では，1.5 μm まで同等のひずみ状態を維持し，その後緩やかに減少した．そして，これら高エネルギーにおける結晶子サイズおよびひずみ状態の値は最終的に 3.8 μm の深さにおいて，低エネルギーと同等の値にまで減少することがわかった．

結晶粒径が小さい場合，例えばナノ粒子等に対する測定の場合では，結晶子サイズは結晶粒径と等価となる．しかし，本実験のように粗大な結晶粒を有する試料に対する測定の場合においては，結晶子サイズは転位構造のサイズであると見なせる．従って，低エネルギーでは試料表面から 3.8 μm の深さまで結晶粒や転位構造，あるいはそのサイズに関する

大きな変化はない．一方，高エネルギーでは 1 μm において転位構造は存在せず，深さの進行に伴い徐々に形成されるという転位分布であることが XRD 結果から推察できる．

以上の結果は，TEM 観察おいて認められた転位分布と非常に良い一致を示すと考えられる．すなわち，1.6 mJ では，最表層部において溶融凝固に由来する結晶粒微細化が生じており，その下部には浅い領域からバンド構造やねじり粒界が形成されたため，深さに対して結晶子サイズ分布は一様に小さい．一方，10.1 mJ では，最表層部において 1.6 mJ と同様に溶融凝固に由来する微細化領域が存在するが，その下部において高密度な転位が転位進展構造を形成せずに単独に存在するため，結晶子サイズは大きくなる．

また，結晶子サイズとひずみ状態の分布の関係に着目すると，どちらのエネルギーにおいても正の相関関係を示すことがわかる．このため，転位進展構造が形成される領域ではひずみ状態が解放されるが，構造が進展しないまま高密度に転位が存在する領域では非常に高いひずみ状態であることが示唆される．

4-3-2　転位構造に及ぼすレーザ照射方法の影響

Fig. 4.14(a)は，パルスエネルギー0.70 mJ，照射間隔 1.75 μm/pulse において，フェムト秒レーザを一次元多重パルス照射した鉄に対する EBSD 測定において取得した IPF マップを示す．IPF マップはレーザ照射方向に対して垂直方向の結晶方位について求められた．図の深部は色が一様であるのに対して，表層部において色の変化が生じた．これは図中のカラーチャートから分かるように，結晶方位が変化していることを意味する．一般に，塑性変形において，応力負荷方向に依存して結晶方位は変化する[1]．このため深部の領域はレーザの影響が及んでいない母材であるのに対して，色が変化した領域はレーザ照射による塑性変形領域であると考えられる．

Fig. 4.14(b)は，同領域において取得した KAM マップを示す．KAM マップの作成においては，KAM の値は 0 から 3 の範囲においてマッピングを行った．図において，試料深部

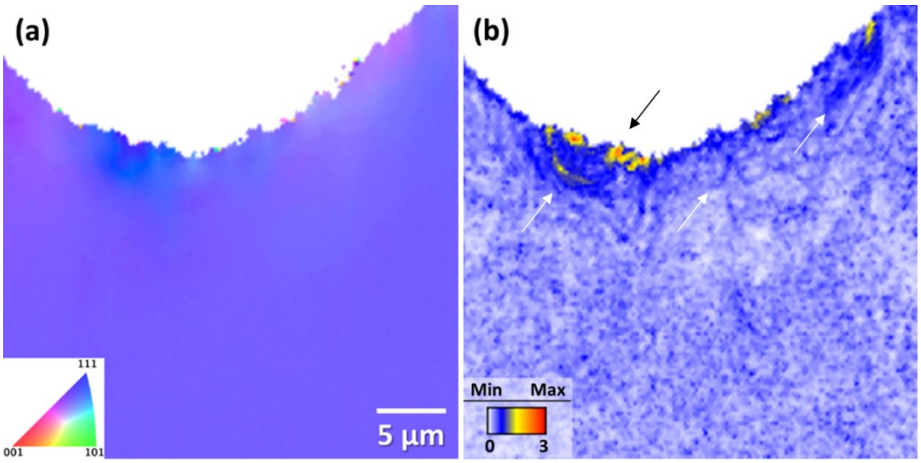


Fig. 4.14. EBSD analysis after femtosecond laser irradiation. (a) Invers pole figure mapping. (b) Kernel average misorientation mapping.

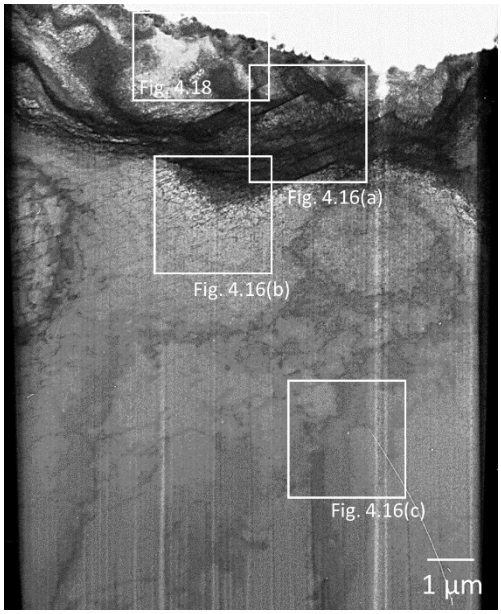


Fig. 4.15. General TEM image of one-dimensionally multiple-shot iron.

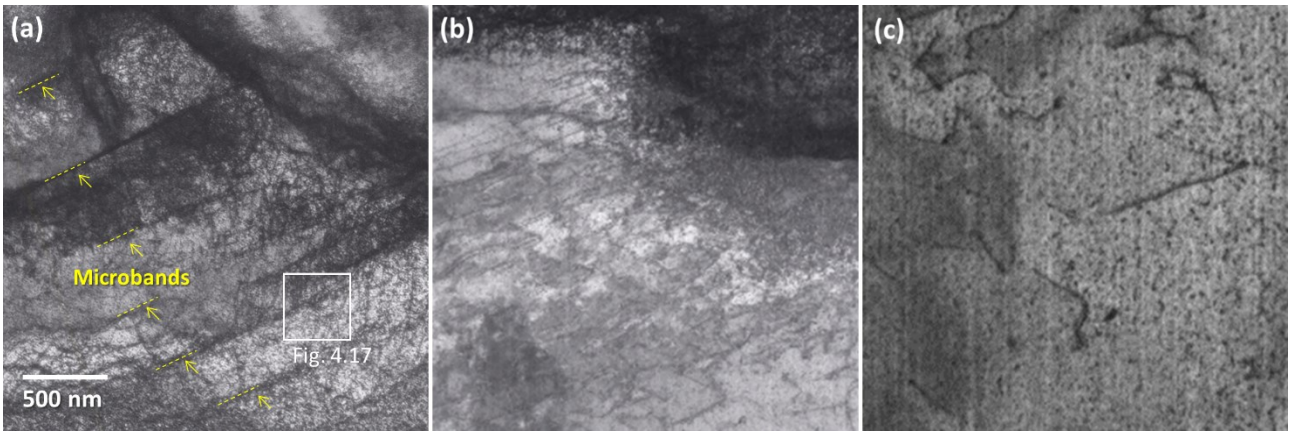


Fig. 4.16. TEM images show the change of dislocation structure along shock direction. (a) Microbands structure at 1 μm from the surface. Arrows show the periodic microbands. (b) Intersections of dislocations under the microbands structures at 3 μm. (c) Little interaction of dislocations in lower region at 9 μm.

は白色であるため，KAM は低い値であるのに対して，IPF マップの結果と同様に，試料表層に向かって KAM は上昇している．このため表層に向かうにつれて転位密度は増加していると考えられる．KAM は特に試料表面近傍において高い値となっており，その深さは約 3 μm であった．さらに，図中において矢印で示されるように，部分的に高い KAM の分布が認められた．このため転位は均一に存在せず，部分的に集積した構造として存在することが示唆される．

Fig. 4.15 は，断面の明視野 TEM 観察において，その組織の全体像を示す．全体像では，上方の試料表面近傍と下方の組織が大きく変化しており，その深さは約 2.5–3 μm であることがわかった．さらに，その上方の領域内においても，場所により回折コントラストが変化しており，それぞれの領域で組織が異なる様子を呈した．そこで，試料の深さ方向に対して連続的に詳細な組織観察を行った結果を以下に示す．

Fig. 4.16(a)–(c)は，表層部（~1 μm），中層部（~3 μm），深部（~9 μm）の異なる深さにおいて取得した明視野像を示す．これらの観察では入射方位を[110]としており，全ての観察において同様に 002 反射を励起したため，試料内部に存在する全転位に対して，観察において結像される転位の比率は同じである．

Fig. 4.16(a)に示される領域では，マイクロバンドであると考えられる帯状の構造が 200–500 nm 程度の間隔で周期的に存在していることがわかった．またこれらの構造の内側において転位は高密度に存在することがわかった．

次に，Fig. 4.16(b)に示される，帯状の構造が存在する領域直下の中層部においては，多くの転位同士の交差が認められた．また，各転位に着目すると，直線的な転位と共に，段階が生じている転位が多く存在することがわかった．これは多重すべりにより生じたものであると考えられる．このため，中層部では，ひずみの増加によって生じる多重すべり時の転位が存在することがわかった．

さらに，Fig. 4.16(c)に示される深部の領域では，存在する転位数が少なく，転位同士の交差はほとんど認められなかった．また，それらの転位自体は先に述べた表層部の転位に比べて長いため，深部では変形が進行しておらず，ひずみ量が小さいことが示される．

以上の各領域に対する観察結果を纏めると，表層部では高転位密度を有する転位の進展構造が形成され，深部に向かって転位構造の進展度および転位密度が低下するという傾向が得られた．

Fig. 4.17(a)は，周期的なマイクロバンド構造に対する詳細な明視野像を示す．また，Fig. 4.17(b)は対応する SAED 像を示す．マイクロバンドに挟まれた領域に対応する図の下

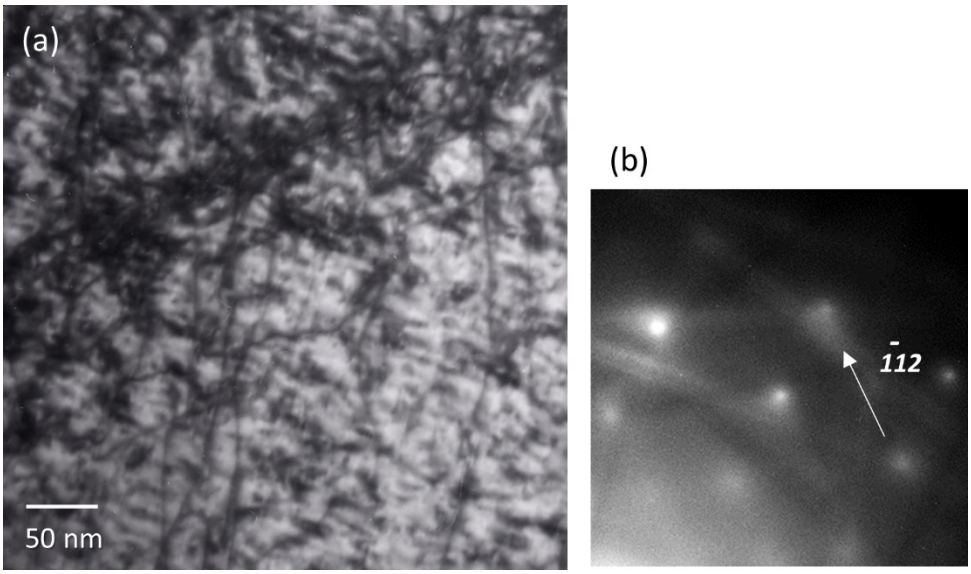


Fig. 4.17. (a) Magnified TEM image of microband in repetitive shock-loaded iron at the pulse energy of 0.7 mJ, the pulse interval of 1.75 μm/pulse at 1 μm from the surface showing pile-up of dislocations. (b) Electron diffraction pattern of the selected area.

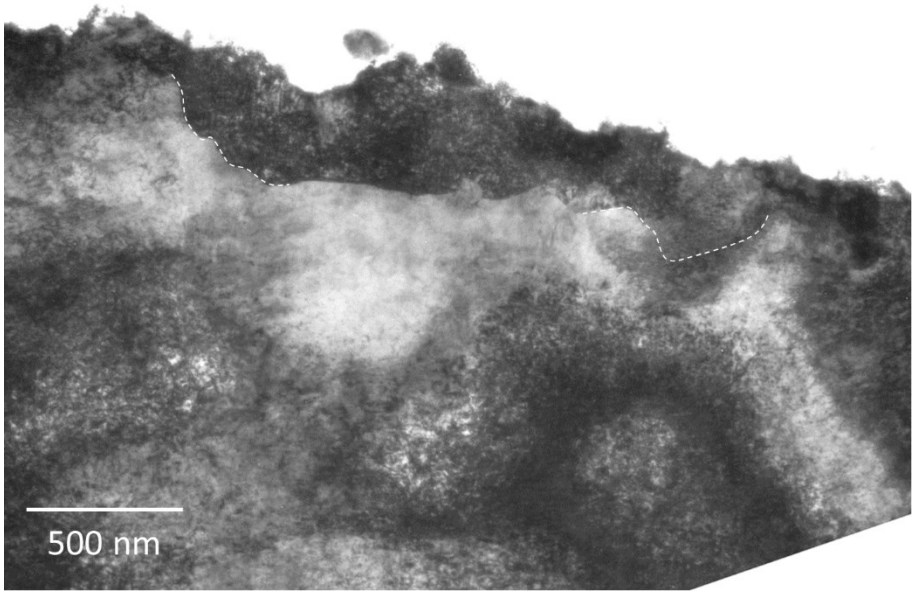


Fig. 4.18. TEM image showing different grains within several 100 nm. The dashed lines show the boundary.

方にでは，Fig. 4.14(b)に示される領域に類似して均質に転位が存在することがわかった．一方，中央のマイクロバンド部では転位同士が絡み合って堆積しており，高い転位密度を有していることがわかった．SAED 像において，転位が堆積する方向と$[\bar{1}12]$方向が垂直であるため，転位は，$(\bar{1}12)$のすべり面上に堆積していることがわかった．

次に，試料表面近傍の組織に関して，溝中心から離れた領域に対して詳細に観察を行った結果を Fig. 4.18 に示す．試料表面から数 100 nm の深さにわたり，下方とは異なる結晶粒で構成される領域が存在した．このような領域は，溝の中央部から離れた領域では同様に存在したが，溝の中央部では認められなかった．このため，この領域は衝撃波の影響により形成されたものでなく，一次元多重パルス照射過程において，中央部の除去された物質が周囲に飛散し堆積することにより形成された組織であると考えられる．

4-4　考察

4-4-1　形成される転位構造のレーザエネルギー依存性

塑性変形時に粒界を形成する典型的な機構は，高密度な転位タングルや転位壁のような転位構造の進展や熱的な回復による方位差の増大に基づく[22–24]．そのような転位構造の進展は，応力負荷時の転位の運動によって生じる転位同士の相互作用のため，転位が十分に堆積することに起因する．また，転位構造は粒界の前駆体であるため，その転位構造の進展度あるいは転位の堆積量に依存して熱的な回復の速度が変化すると言える．

低エネルギーにおいて観察されたねじり粒界は，同様に観察されたバンド構造のような堆積部の方位差が小さな転位構造に，転位がさらに堆積して方位差が増大することによって形成される．従って，低エネルギー条件のフェムト秒レーザパルスにより駆動される衝撃波は，粒界が形成されない高エネルギーの条件時に駆動される衝撃波よりも転位構造が進展するような影響を及ぼすと考えられる．

衝撃圧縮過程において転位を運動させる要因は，圧力，圧力作用時間および温度であると考えられる.温度に関して,レーザパルスによる初期加熱を考慮しない場合においては，前述のとおり，圧力上昇時のエントロピー増大に伴い温度は上昇する．また，上昇した温度からの冷却に要する時間は圧力作用時間に密接に関係する．このため，温度は圧力および圧力作用時間に依存するパラメータであると考えられる．従って，圧力および圧力作用時間が転位の運動に対する独立パラメータであると考えられる．以下において，圧力および圧力作用時間が転位の運動に及ぼす影響について検討を行う．

圧力だけが転位構造へ影響を及ぼす場合を仮定すると，高い圧力負荷はより速い転位速度を誘起するため，圧力増加に伴う温度上昇も大きくなるはずである．しかしながら，この推測は低いエネルギーにおいて転位構造はより進展するという結果に一致しない．このため，本実験でのレーザエネルギーによって与えられる圧力範囲においては，圧力は転位構造の進展に寄与しないと言え，別の要因を検討する必要がある．

次に，圧力作用時間，すなわち衝撃幅の要素について述べる．衝撃幅が増大するとき，転位が運動できる時間が増大するため，より長い距離を転位が掃くことになる．これは，前述の転位間相互作用による転位堆積に寄与する．また，衝撃幅が増大すると，その圧力により到達する温度がより長い時間維持されることになるため，進展転位構造の熱的回復（方位差の増大）が促進されると考えられる．このような転位組織への衝撃幅の影響は，従来衝撃波においても指摘されている[25]．従って，本実験においては，低エネルギーにおける初期衝撃幅は高エネルギーの衝撃幅よりも長いと考えられ，それらの衝撃幅の長さの違いによって転位構造の進展度が決定づけられるのではないかと推定される．

この推定は，エネルギーとバンド構造が現れ始める深さの関係に基づく検討によっても同様に得られると考えられる．これについて，以下に説明する．

前述の推定に基づき,衝撃幅が転位構造の進展度を決定づけると仮定する.低エネルギー条件では，より表層部からバンド構造が形成された．このため，初期の衝撃幅は十分に長いと言える．一方，高エネルギー条件では，表層部においてバンド構造は形成されなかった．このため，初期の衝撃幅はバンド構造を形成するのに必要な値を満たしていないと言える．さらに，高エネルギー条件の深部ではバンド構造が形成された．このため，深部を伝播する衝撃波の幅は表層部と比べて長くなり，バンド構造を形成するのに必要な値を満たしたと考えられる．この組織観察に基づく衝撃幅変化の予測は，衝撃波プロファイル中のピーク圧力に対して低い圧力における圧力持続時間は，衝撃波の伝播に伴い増大するという知見に矛盾しない.

以上の結果から，エネルギーとバンド構造が現れ始める深さの関係に着目した場合，高エネルギーでは初期衝撃幅が短いためバンド構造が現れる深さが深くなるという考えが得られる．これは前述の推定に一致する．このため，低エネルギーにおける初期衝撃幅は高エネルギーの衝撃幅よりも長く，衝撃幅の長さの違いによって転位構造の進展度が決定づけられるという推定は妥当であると考えられる.

ここで，衝撃波による転位の運動を考慮するため，フェムト秒レーザ駆動衝撃圧縮中の転位の運動距離に関して簡単な推定を行う．一般に，転位は有限の自己エネルギーの制約のため，せん断波の音速を超過できない[26]．そこで，衝撃波が伝播する際に，転位は音速 (鉄において 3260 m/s[27])で移動すると仮定する．また，衝撃幅は衝撃初期段階において 50 ps であると仮定する[28]．これらの値の積を求めると，転位の移動距離は 160 nm となり，形成されたバンド構造よりも十分に小さい値であることがわかる．実際の転位速度は音速と比べると十分に遅く，転位の移動距離はより短くなると考えられる．このような場合，移動時に転位同士が相互作用する確率は低いため，転位堆積は生じ難いと考えられる．従って，衝撃幅が短い場合では，転位進展構造が形成されることは困難になると考えられる.

さらに，フェムト秒レーザ駆動衝撃圧縮した鉄において，従来衝撃圧縮では形成されるはずの双晶が存在しない要因を考察する．低エネルギーにおいて観察されたねじり粒界に関して，熱的応力の影響により，双晶方位に近い非緩和状態のねじり粒界が緩和されることにより整合双晶境界となり部分転位網を形成することが報告されている[29]．このため，低エネルギーにおいて形成された組織に関して，ねじり粒界が双晶の境界の前駆体であると考えると，従来衝撃圧縮により形成される組織に類似するといえる．従って，従来衝撃圧縮において形成される双晶に関して，その形成のために，ある閾値を超える十分な衝撃幅が必要であると考えられる．また，双晶を形成する要素として，静水引張成分が重要であることが Xu らによって報告されている[30]．これが事実であるならば，衝撃波による引張過程，すなわち衝撃圧縮時の圧力解放過程がその形成の役割を担うことが示唆される.

4-4-2　一次元多重パルス照射時に形成される転位組織

一次元多重パルス照射した試料の中央部には，Fig. 3.4(a)において観察された溶融再凝固層は存在しなかった．これは多重パルス照射の過程において，次なるパルスに起因するレーザアブレーションによって，表層の領域が除去されていくためであると考えられる．このときの 1 パルス当たりの除去深さの最大値はアブレーション深さを下回るが，多重パルス照射の過程においてある領域において除去される深さは徐々に大きくなると考えられる．このため，単一パルス照射によるアブレーション深さよりも下部の領域が，最終的な転位構造の形成に寄与していると考えられる．本実験に用いたエネルギーにおいてフェムト秒レーザ照射を行った場合のアブレーション深さは，第 2 章の結果に基づき約 1.5 μm である．従って，アブレーション深さよりも深い領域である Fig. 3.5(b)および Fig. 3.5(c)に示される転位構造が多重パルス照射過程において最終的にマイクロバンド構造に進展するのではないかと考えらえる．Fig. 3.5(b)に示される領域では，マイクロバンドなどの転位の進展構造は存在せず，転位が均質に存在している．これは Fig. 4.16(b)に示されるマイクロバンドという転位進展構造が形成された領域直下の組織に類似する．ここで，マイクロバンド直下の領域における転位構造(Fig. 4.16(b))は，マイクロバンドの形成に至る前の構造であると考えられる．すわなち，このマイクロバンド直下の領域では，転位は堆積していない．しかし，転位同士が交差することで，深部の組織と比べてより高密度な転位が存在する．従って，転位の絡み合いがマイクロバンドの形成の起点になったと考えられ，単一パルス照射において形成されたアブレーション深さよりも下部の領域が最終的な組織の形成に寄与すると考えられる[31].

最後に，表層において，転位が均一に存在せずに周期的なマイクロバンドが形成された過程について考える．多重衝撃負荷過程において繰り返し数が増加すると，繰り返しの塑性変形により転位密度は増加する．塑性変形時において転位は試料内を運動し，転位密度の増加に伴って転位同士が絡み合う頻度は上昇する．このため，局所的に転位が堆積した構造が形成されると考えられる．このとき転位が運動する距離に関しては，前節と同様に衝撃負荷時の転位速度と衝撃幅を考慮すると，数 100 nm 間隔で堆積が生じると考えられる．さらに次の衝撃負荷に伴う塑性変形時において，転位はそれまでと同様に運動しようとするが，堆積部周囲の転位は互いに固着されているためその運動は阻害される．一方非堆積部の転位は障害なく運動するため，堆積部にさらなる転位が集積する．以上の過程が繰り返しなされることによって堆積部における転位密度は増加し，高密度なマイクロバンドが周期的に形成されるのではないかと考えられる．

マイクロバンドが形成される深さに対しては，衝撃は伝播時の圧力の減衰が影響を及ぼすと考えられる．すなわち，単一衝撃負荷後の組織において，深さに沿って転位密度は急峻に低下している．これによって，多重衝撃負荷過程において，深さによって転位間の交

差頻度は異なる．従って表層の転位交差の頻度が高い領域においてマイクロバンドが形成されるのではないかと考えられる．さらに，レーザ強度の増加に伴って圧力は上昇する．

このため，レーザ強度を変化させることにより，マイクロバンドの形成領域を制御することが可能であると予測される．

4-5　結言

本章では，フェムト秒レーザ駆動衝撃波によって形成される転位構造について，単一パルス照射時の第三のアブレーションステージにおけるエネルギー依存性，および第二のアブレーションステージにおける一次元多重パルス照射の影響に関する研究を行い，以下の結果を得た．

1. 第三のアブレーションステージにおいて，低エネルギーでは，バンド構造に加え，ねじり粒界が形成されたのに対して，高エネルギー条件では粒界は形成されず，バンド構造の形成に留まることがわかった．
2. 各エネルギー条件において形成されるバンド構造の存在深さを調べた結果，低エネルギー条件では，より浅い領域から存在するのに対して，高エネルギー条件では，バンド構造が形成されない領域が存在した．
3. 1, 2 の以上の結果に基づき，第三のアブレーションステージでは，エネルギーの増加に伴って駆動される衝撃波の衝撃幅が短くなり，これにより転位構造は進展し難くなると考えられた．
4. 第二のアブレーションステージのエネルギー条件において，レーザパルスを一次元的に多重パルス照射することにより，表層に高密度かつ周期的なマイクロバンド構造を形成した．
5. マイクロバンド構造は，単一パルス照射した試料において，アブレーション深さよりも深い領域の転位構造が転位堆積などを経ることにより形成されることが考えられた．

参考文献

[1] 竹内伸，“結晶塑性論”，内田老鶴圃，(2013) 第 2 章.

[2] J. W. Christian and S. Mahajan, Prog. Mater. Sci. **39**, 1 (1995).

[3] L. E. Murr, M. A. Mayers, C.-S. Niou, Y. J. Chen, S. Pappu, and C. Kennedy, Acta Mater. **45**, 157 (1997).

[4] M. A. Meyers, O. Vöhringer, and V. A. Lubarda, Acta Mater. **49**, 4025 (2001).

[5] J. Marian, W. Cai, and V. V. Bulatov, Nat. Mater. **3**, 158 (2004).

[6] A. Higginbotham, M. J. Suggit, E. M. Bringa, P. Erhart, J. A. Hawreliak, G. Mogni, N. Park, B. A. Remington, and J. S. Wark, Phys. Rev. B **88**, 104105 (2013).

[7] J. N. Florando, N. R. Barton, B. S. El-Dasher, J. M. MacNaney, and M. Kumar, J. Appl. Phys. **113**, 083522 (2013).

[8] T. de Rességuier and M. Hallouin, J. Appl. Phys. **84**, 1932 (1998).

[9] J. P. Colombier, P. Combis, F. Bonneau, R. Le Harzic, and E. Audouard, Phys. Rev. B **71**, 165406 (2005).

[10] S. I. Anisimov, N. A. Inogamov, Yu. V. Petrov, V. A. Khokhlov, V. V. Zhakhovskii, K. Nishihara, M. B. Agranat, S. I. Ashitkov, P. S. Komarov, Appl. Phys. A **92**, 797 (2008).

[11] C. Wu and L. V. Zhigilei, Appl. Phys. A **114**, 11 (2014).

[12] H. Tamura, T. Kohama, K. Kondo, and M. Yoshida, J. Appl. Phys. **89**, 3520 (2001).

[13] J. P. Cuq-Lelandais, M. Boustie, L. Berthe, T. de Rességuier, P. Combis, J. P. Colombier, M. Nivard, and A. Claverie, J. Phys. D **42**, 065402 (2009).

[14] A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, S. V. Makarov, L. V. Seleznev, and D. V. Sinitsyn, JETP Lett. **94**, 34 (2011).

[15] M. F. Ashby, Philos. Mag. **21**, 399 (1970).

[16] Q. Liu, D. J. Jensen, and N. Hansen, Acta mater. **46**, 5819 (1998).

[17] O. Sakata, Y. Furukawa, S. Goto, T. Mochizuki, T. Uruga, K. Takeshita, H. Ohashi, T. Ohata, T. Matsushita, S. Takahashi, H. Tajiri, T.Ishikawa, M. Nakamura, M. Ito, K. Sumitani, T. Takahashi, T. Shimura, A. Saito, and M. Takahasi, Surf. Rev. Lett. **10**, 543 (2003).

[18] T. Ungár, and A. Borbély, Appl. Phys. Lett. **69**, 3173 (1996).

[19] T. Ungár, I. Dragomir, Á. Révész, and A. Borbély, J. Appl. Cryst. **32**, 992 (1999).

[20] S. J. Wang, M. L. Sui, Y. T. Chen, Q. H. Lu, E. Ma, X. Y. Pei, Q. Z. Li, and H. B. Hu, Sci. Rep. **3**, 1086 (2013).

[21] H. M. Ledbetter, and R. P. Reed, J. Phys. Chem. Ref. Data **2**, 531 (1973).

[22] F. J. Humphreys, and M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena,*

(Pergamon Press, Oxford, 1995), p. 127

[23] D. A. Hughes and N. Hansen, Acta Mater. **45**, 3871 (1997).

[24] N. R. Tao, Z. B. Wang, W. P. Tong, M. L. Sui, J. Lu, and K. Lu, Acta Mater. **50**, 4603 (2002).

[25] L. E. Murr, and D. Kuhlmann-Wilsdorf, Acta Metall. **26**, 847 (1978).

[26] J. Friedel, *Dislocations* (Addison-Wesley, New-York, 1964) p. 63.

[27] C. E. Morris, Ed., *Los Alamos Shock Wave Profile Data* (University of California Press, Berkeley, 1982) p. 26.

[28] B. J . Demaske, V. V. Zhakhovsky, N. A. Inogamov, and I. I. Oleynik, Phys. Rev. B **87**, 054109 (2013).

[29] J. G. Erlings and F. W. Schapink, Phys. Stat. Sol. A **46**, 653 (1978).

[30] D.-S. Xu, J.-P. Chang, J. Li, R. Yang, D. Li, and S. Yip, Mater. Sci. Eng. A **387**, 840 (2004).

[31] N. Hansen and D. Kuhlmann-Wilsdorf, Mater. Sci. Eng. **81**, 141 (1986).

第５章　フェムト秒レーザ駆動衝撃圧縮時の鉄内部における格子変形挙動の計測

5-1　緒言

単一の衝撃波により誘起される材料の圧縮現象は，一般に衝撃波頭による急峻な圧力増加領域，最高到達圧力の持続領域，そして緩慢な圧力減少領域の 3 区間に大別され，各領域において材料挙動および組織の変化過程は異なる[1–3]．単一衝撃負荷時の材料挙動に関する先行研究としては，数 ps~数 100 ps までの時間領域，すなわち主に衝撃波頭による圧縮現象を模擬したシミュレーションによる理論研究が行われており[4–12]，ある条件のもと駆動された衝撃波によって誘起される，高ひずみ速度下の物質における構造相転移や弾塑性挙動，格子欠陥の形成が取り扱われている．Shehadeh らは，衝撃圧縮時の圧力上昇時間によって転位密度の上昇挙動が変化するという報告を行っており，圧力上昇時間が短くなるにつれて転位の均質生成が支配的になることを指摘している[12]．また Bringa らは，衝撃波による材料の弾塑性挙動と格子欠陥の形成は密接に関係しており，各軸の応力成分の変化に伴って転位密度が変化することを示している[7].

これらのシミュレーションによる理論的なアプローチに加えて，衝撃圧縮された物質の状態量を決定するために *in-situ* 測定も行われてきた. 従来の *in-situ* 測定においては, VISAR あるいは放射輝度温度計 (SOP: Streaked Optical Pyrometer)を組み合わせて行われる圧力と温度の測定[13,14]，そしてパルス X 線を用いた XRD 測定が主要である[15–20].

前者の VISAR では, 衝撃波が材料裏面を通過するときの自由表面速度をプローブレーザを用いて測定する．その実験的な時間分解能はプローブ光のパルス幅に依存するものの，その値は 100 ps 程度である．近年では，Crowhurst らによって，パルス幅が 10 ps 程度のプローブレーザを用いることにより，より早い現象の測定も行われている[14]．しかしながら，これらの測定は衝撃波によってミクロあるいは原子スケールで生じる変形そのものでなく，局所変形によって出力されるマクロな応答を衝撃波の圧力変化という形で拾得しているに過ぎないといえる.

これに対して，第 4 章で述べたとおり XRD 測定によって格子面間隔の変化が直接測定できる．従来の衝撃下の XRD 測定では，レーザプラズマによるパルス X 線が線源として用いられ，物質の弾塑性圧縮およびその緩和挙動，構造相転移現象等に関する多くの研究が行われてきた．さらに Suggit らは，ナノ秒の時間スケールで白色 X 線ラウエ回折測定を行うことによって，応力作用に伴う結晶方位回転による議論に基づいて衝撃圧縮された金属中の応力緩和および転位密度変化に関する報告を行っている[20]．このように，XRD 測定は衝撃圧縮された物質のミクロな変形挙動の検討および格子欠陥導入プロセスの解明に

対して有効であると考えられる．しかしながら，従来の XRD 測定においても，上述のレーザ駆動パルス X 線を用いるため，時間分解能が 100 ps 前後となる．このため，現象の時間スケールが 10 ps 程度と考えられる衝撃圧縮初期の変形挙動や相転移現象の測定に対して時間的制約があり，その集団的な原子の運動や瞬間的な格子ダイナミクスならびに格子欠陥導入プロセスは未だ明らかとなっていない．

そこで本章では，X 線自由電子レーザ (XFEL: X-ray Free Electron Laser)を X 線源として用いた，衝撃圧縮中の鉄の時間分解 XRD 測定を行うことによって，フェムト秒レーザ衝撃下の材料の変形過程を明らかにする．XFEL は，10 fs オーダーのパルス幅および極めて高い輝度という特長を有するため,衝撃圧縮中の原子の瞬間的な挙動の観察を可能とする．

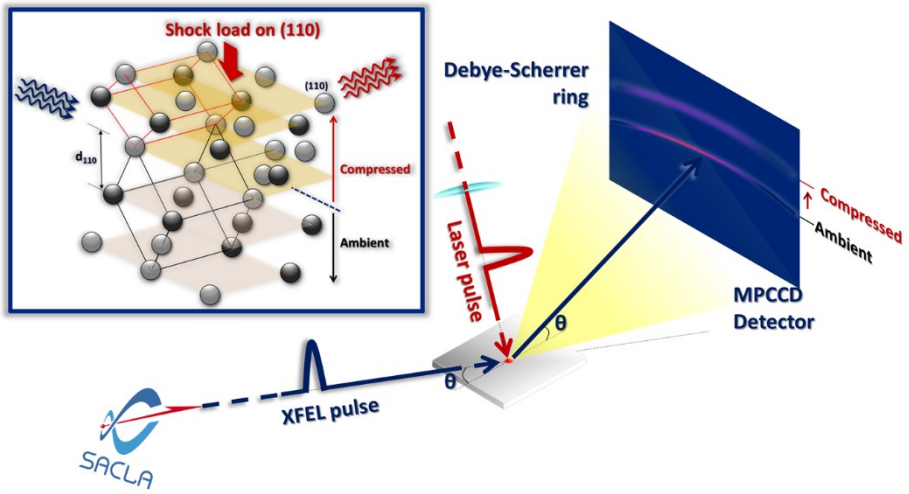
XFEL を用いた衝撃圧縮下の金属に対するその場 XRD 測定に関する研究は，既にいくつか報告されている[21,22]. Milathianaki らはシリコン単結晶上に堆積させた多結晶銅に対して，170 ps のパルス幅を有するレーザを照射し衝撃波を駆動させ，その後 XFEL を入射させることでその場透過 XRD 測定と MD シミュレーションを併せて行うことで衝撃下のひずみの時間推移を調べており，一次元弾性圧縮から三次元塑性緩和状態への遷移を示している[21]．ここで，ポンプレーザとしてサブナノ秒パルスレーザを用いた場合，レーザによるアブレーションが始まり，衝撃波が駆動された後においても，衝撃波はレーザパルスの時間幅だけ駆動され続ける．このため，材料内部における衝撃初期と中・後期の圧縮挙動の差別化が困難である．これに対して，フェムト秒レーザ駆動衝撃波は，第 1 章において述べたように，追加的な衝撃波の駆動はなされない．このため，取得するデータにおいて衝撃圧縮のステージと時間の相関性が高く，衝撃圧縮挙動の時系列を追跡することが可能であると考えられる．

また，XRD 測定のターゲットとして微細な多結晶金属を用いた場合，回折環はリング状を呈するため，圧縮による回折環の変化は 2θ 方向の一様な推移だけに留まる．このため，弾塑性転移挙動を二次元回折パターンから指摘することはできない．一方，ターゲットとして，粗大あるいは配向した結晶粒（ただし，入射 X 線サイズに対して十分に小さい）を有した金属を用いた場合，塑性流動に伴い結晶方位の変化が優位に生じると考えられるため，解析データだけでなく，二次元回折パターンに基づき弾塑性挙動の検討を行うことが可能である．

5-2　実験方法

時間分解 XRD 測定の概略図を Fig. 5.1(a)に示す．また，Fig. 5.1(b)は，実際の装置構成である．XFEL の検出器には，二次元検出器（MPCCD: Multi-Port Charge-Coupled Devices）を用いた．二次元検出器の素子サイズは 50×50 μm^2，総素子数は 512×1024 pixel である．測定は，XFEL に対する試料の傾斜角を一定とした斜入射 X 線回折の系において，XFEL とフェムト秒レーザを同期させたポンプ・プローブにより行われた．レーザは，地の法線から XFEL 入射方向に 20 deg 傾斜させて上方から試料に入射する．Table 5.1 にポンプ･プローブによる時間分解 X 線回折測定条件を示す．ここで，フォトンエネルギー10 keV を有する X 線の鉄に対する侵入深さは 1/e において 2.54 μm であるため，本実験における検出深さは，(4-2)式を用いて 1.12 μm と求められる．

(a)



(b)

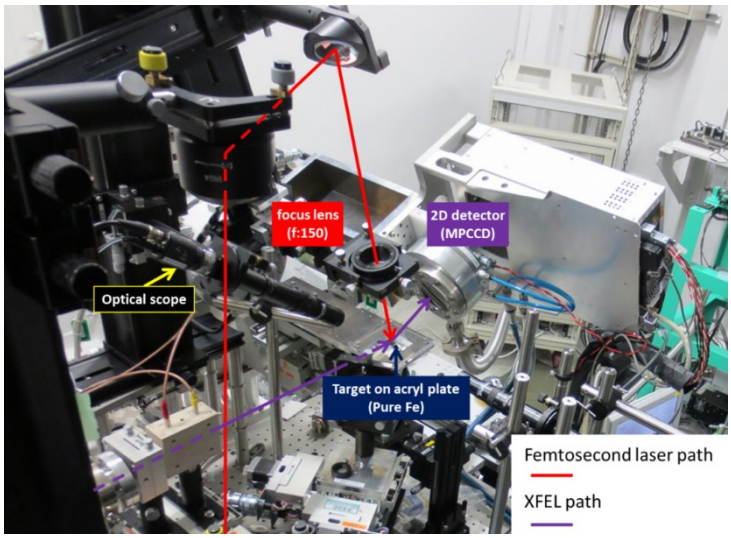


Fig. 5.1. Experimental setup of time-resolved in-situ X-ray diffraction measurement. (a) Schematic illustration of the measurement. A XFEL pulse is irradiated on the specimen after a shot of laser pulse to detect the behavior of (110) plane perpendicular to the shock loading direction. (b) A picture of experimental setup.

Table 5.1. Conditions of time-resolved in-situ XFEL diffraction.

Pump laser	Energy (mJ)	Pulse width (fs)	Wavelength (nm)	Spot size (μm)	Fluence (J/cm^2)	
	90	40	800	500	46	
Probe XFEL	Photon energy (keV)	Pulse width (fs)	Beam size (μm^2)	Incident angle (deg)	2 Theta (deg)	Delay time (ps)
	10	40	250×70	20	36	10 – 1000

また，測定を鉄の(110)面に対して行った．X 線波長が 10 keV における鉄の(110)面の回折角 2θ は 35.64 deg であるため, 本計測は概ね Bragg-Brentano 型であるといえる. 従って, X 線回折測定により得られる情報は，垂直方向から衝撃波を負荷した(110)面の衝撃圧縮方向の格子面間隔変化であるといえ，取得した結果から一軸弾性ひずみの推移を求めることが可能であると考えられる.

CCD 検出器を用いた測定において，測定角度範囲および角度分解能は，試料と検出器間の距離（カメラ長）により決定される．このため，時間分解 XRD 測定の前に標準試料として Au 粉末を用いたカメラ長の導出および角度校正を行った．その過程を以下に示す.

1. 基準となる回折角(本実験では Au (111))およびその角度から±2, ±4 deg を検出器の中心角として，各角度における二次元回折像を取得する.
2. 各中心角の条件において標準試料の 2θ からのずれ，および中心ピクセル値の関係式に基づき角度誤差を算出する.
3. 補正した 2θ と標準試料の 2θ の差 $\Delta\theta$，また，それぞれの中心ピクセルと検出器の中心ピクセルの差を求め，距離 l として算出する.
4. $l/\tan(\Delta\theta)$の計算を行うことにより，カメラ長 r を算出する.

Fig. 5.2 は Au(111)の回折角近傍の 5 点において計測を行うことで取得した二次元回折像およびその一次元プロファイルを示す．各一次元プロファイルに対して Gauss 関数を用いて Au(111)の中心ピクセルを算出した結果を Table 5.2 に示す．Table 5.2 に示す各ピクセル値と標準試料との角度差に関してプロットした図を Fig. 5.3 に示す. 各プロットに対して, 線形近似を行うことにより角度誤差を求めた結果，2θ の角度誤差は 0.4327 deg と求められた．そして，この角度誤差を補正したのち，試料と検出器間距離 r を計算した結果，r は 138.02 mm と求められた.

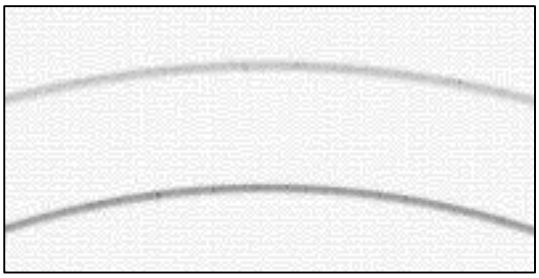
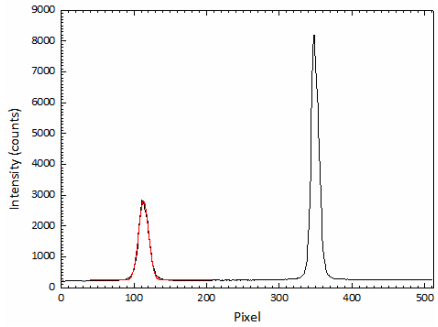
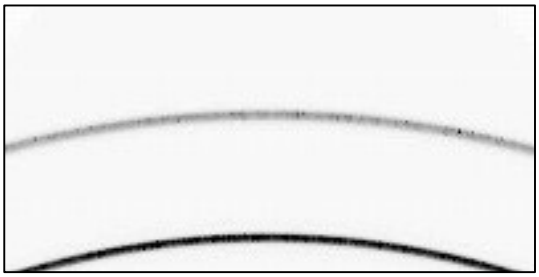
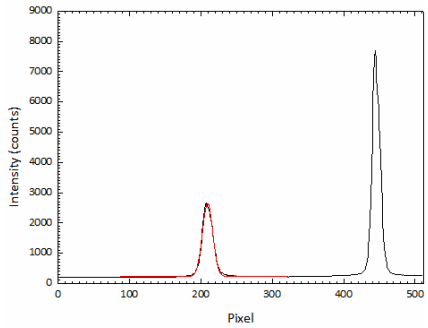
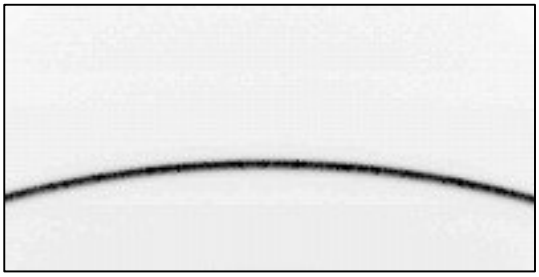
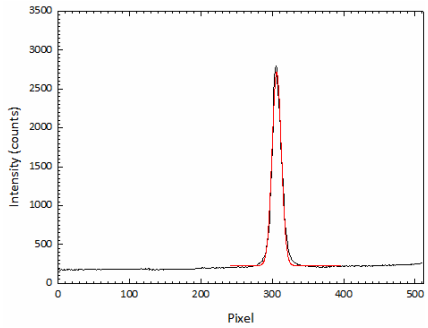
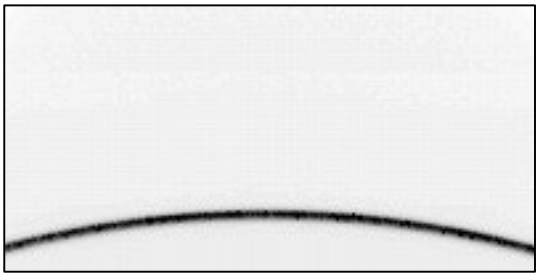
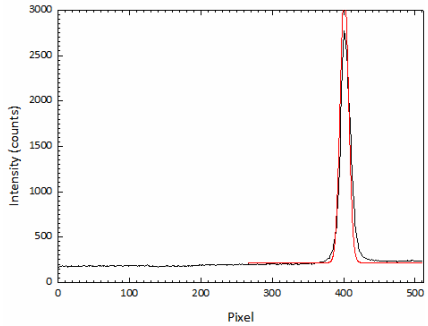
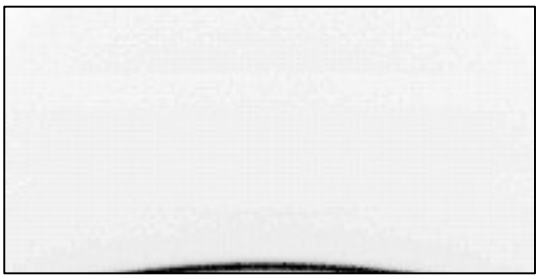
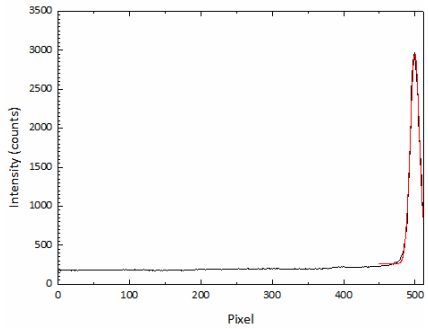
	2D diffraction pattern.	1D diffraction pattern.
32 deg		
34 deg		
36 deg		
38 deg		
40 deg		

Fig. 5.2 Diffraction patterns of Au for introducing camera length r and offset of 2θ.

Table 5.2. Results of central pixel of diffraction pattern in each 2θ.

2θ (deg)	32	34	36	38	40
Pixel	113.4	209.3	306.1	401.0	499.7

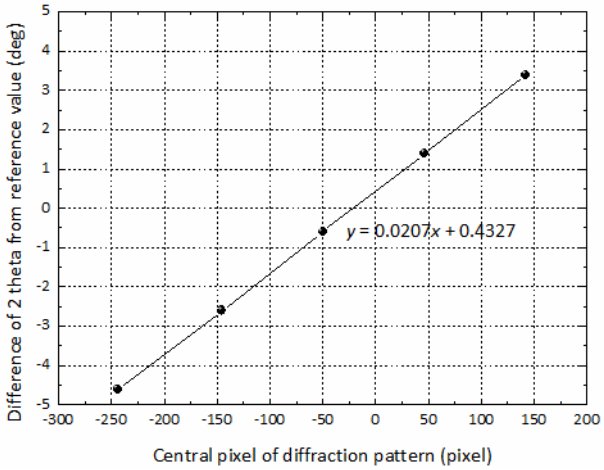


Fig. 5.3. Relation between central pixel of diffraction pattern and difference of 2θ from reference in each 2θ.

5-3　実験結果

Fig. 5.4 は，時間分解その場 XRD 測定において CCD より取得した，フェムト秒レーザを照射してからある時間経過後における鉄の二次元回折像を，図中のスケール範囲において対数表示した結果であり，左側にレーザ照射前，右側にその場回折像を示す．取得した回折像では，図の縦が 2θ 方向の角度，横が χ 方向の角度を表す．解析を進めるに当たり，この二次元回折像に対して χ 方向に強度積算し，2θ に関する一次元プロファイルを作成した．さらに，格子面間隔の変化を議論するため，以下に示す Bragg の式を用いて格子面間隔の強度プロファイルを導出した．

$$\lambda = 2d\sin\theta \tag{5-1}$$

ここで λ は X 線波長，d は格子面間隔，θ は回折角である．このように格子面間隔の強度プロファイルを導出し，最大値で規格化した一次元回折プロファイルを Fig. 5.5 に示す．以下では，一次元プロファイルにおいて，大きな格子面間隔側を引張側，小さな格子面間隔側を圧縮側と呼ぶ．また，レーザ照射前の回折像において回折リングが一様に生じていないのは，用いた試料において領域によって結晶の配向度や粒度が異なるためであることに言及しておく．また，一連の遅延時間における一次元回折プロファイルを纏めた結果を Fig. 5.6 に示す．

まず，回折プロファイルの中心角に着目すると，レーザ照射後 10 ps から 80 ps の範囲では引張側に推移しているのに対して，85 ps 以降においては，概ねレーザ照射前の値と同様であることがわかった．

次に，各回折プロファイルにおける裾部分の変化に着目する．10 ps においては，回折プロファイルの圧縮側では目立った変化は認められないのに対して，引張側において少なからず強度上昇が生じた．

50 ps では Fig. 5.4 に示されるように，回折線上方において強度が上昇している様子が認められ，一次元プロファイルにおいてもブロードに圧縮側の裾の強度が上昇した．この圧縮側の裾の強度上昇は，50 ps 以降の遅延時間においても同様に認められており，その強度は時間の進展とともに増大した．

150 ps 以降では，100 ps 以前とは異なる圧縮挙動を示した．150 ps において母材に対する圧縮部の回折線強度が上昇しているとともに，二次元回折像において 100 ps までは母相と圧縮部の回折線は途切れている様子を呈したのに対して，150 ps 以降では母相に対して連続的であった．さらに，その連続的な回折線は θ 方向だけでなく，χ 方向に対しても推移する様子を呈した．この推移量は，発散のため回折角の差異により生じる χ 方向の推移量よりも大きい．以上の圧縮側裾の強度上昇は 250 ps まで増大し，母材に対して最大 28% の強度となった．その後，一部の時間を除いて一様に強度は低下し，圧縮側の回折線は消失した．

一方，100 ps 程度の時間から膨張側の裾の強度が上昇していることが認められた．この膨張側における裾の強度上昇は時間経過とともに顕著になっており，例えば 300 ps において膨張側のピークとして表れた．また，400 ps においては母相自体が膨張側へシフトした．このような膨張側の面積増加は，圧縮側の面積減少とともに顕著に表れた．さらに，この膨張側の裾の強度上昇は 500 ps 以降においても表れるとともに，裾の強度上昇だけでなく回折プロファイルの中心角自体も膨張側へ推移した．この膨張側への推移は 700 ps や 800 ps において最も生じ，900 ps や 1 ns においては緩和した．

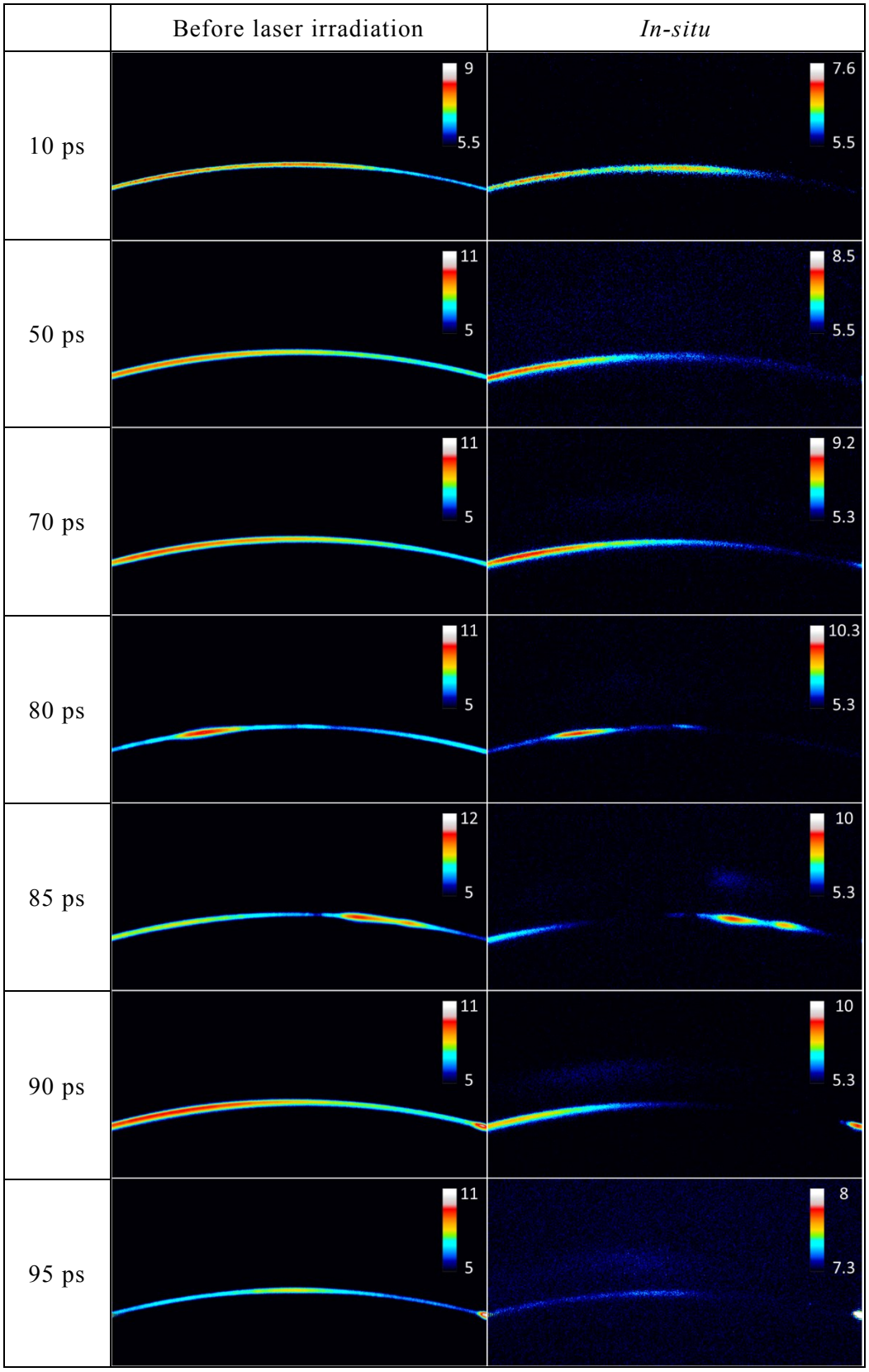


Fig. 5.4. Two-dimensional diffraction patterns acquired at various delay times from 10 ps to 1 ns. The left and right images correspond to before laser irradiation and *in-situ*, respectively.

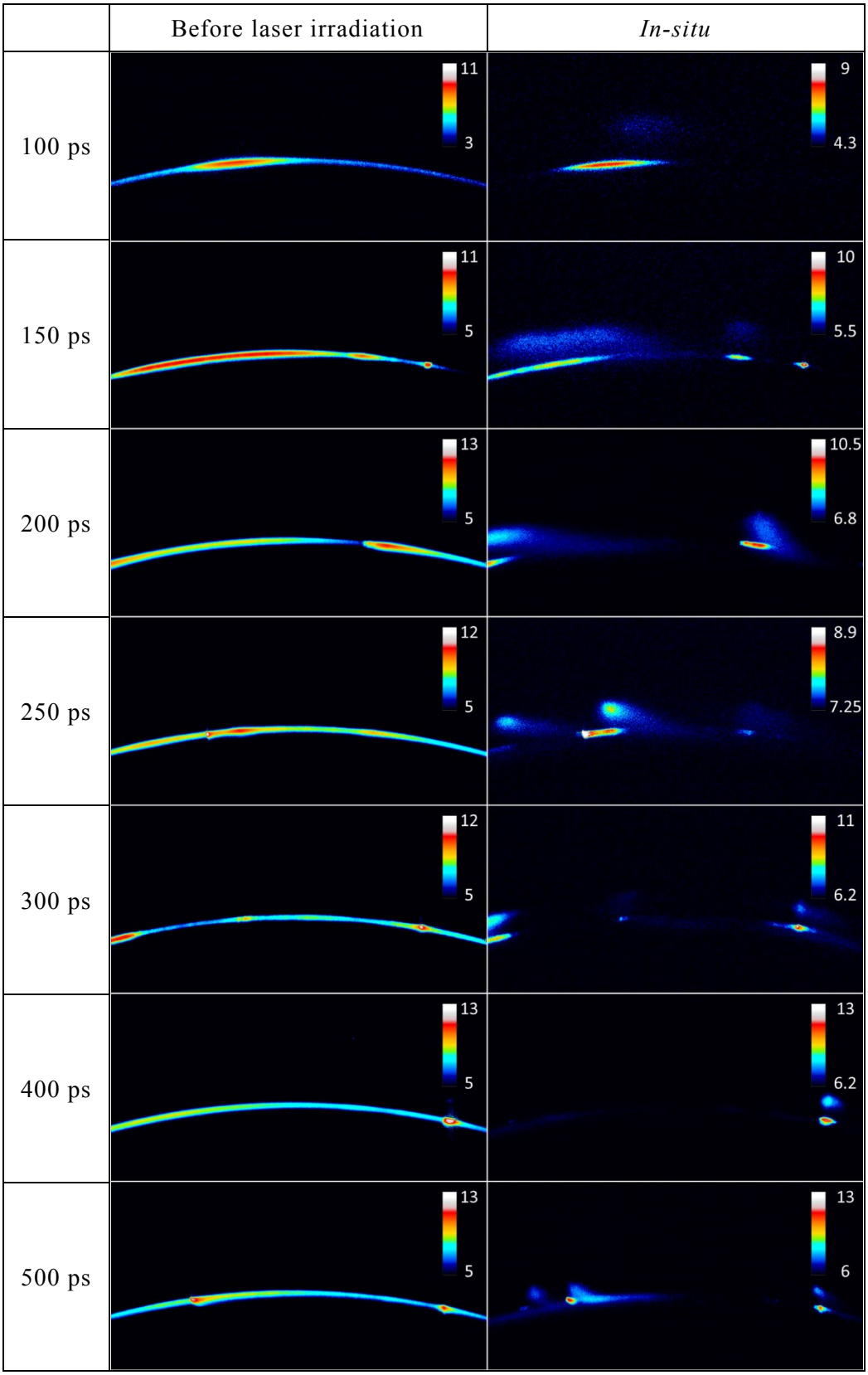


Fig. 5.4. Continued.

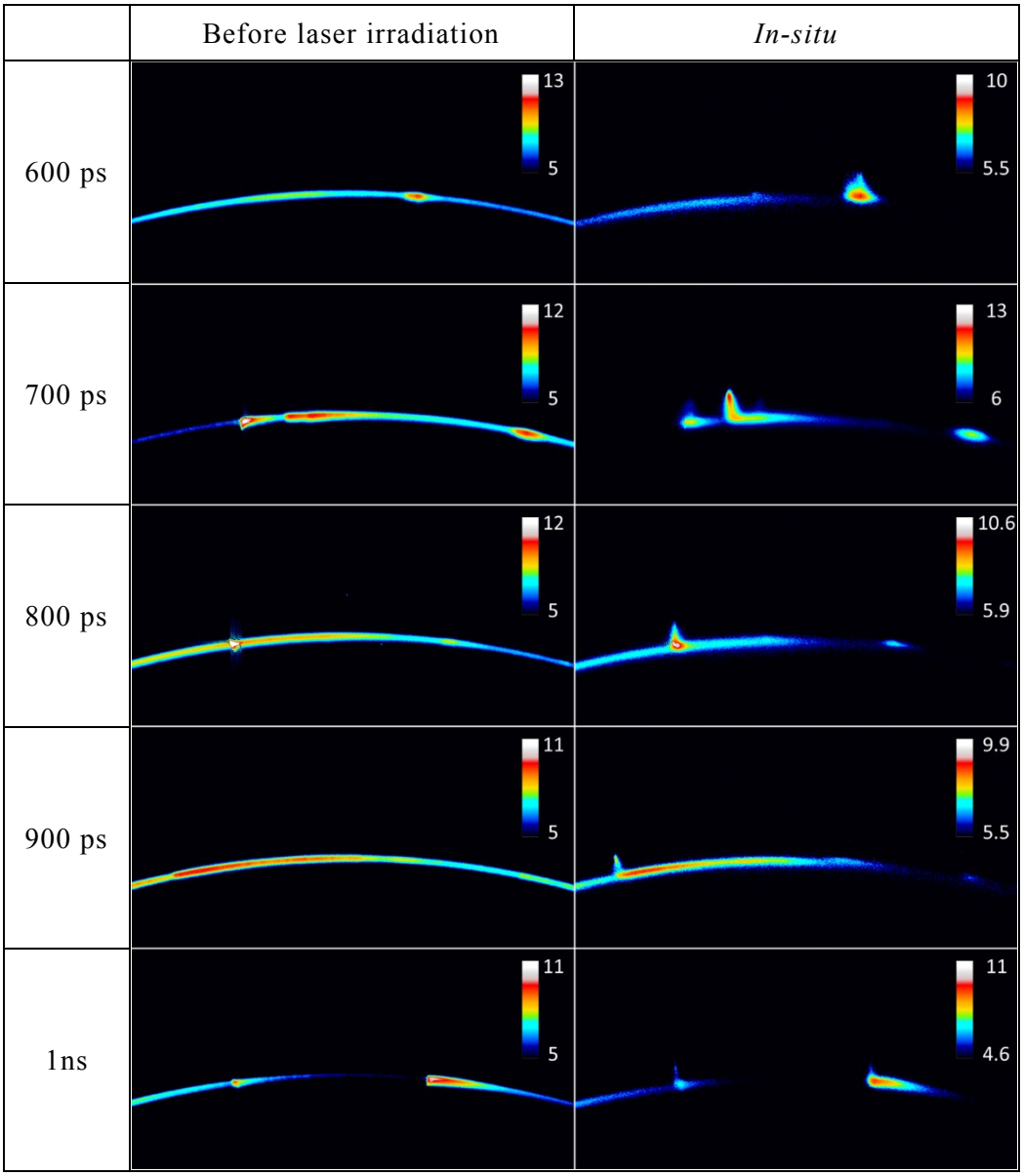


Fig. 5.4. Continued.

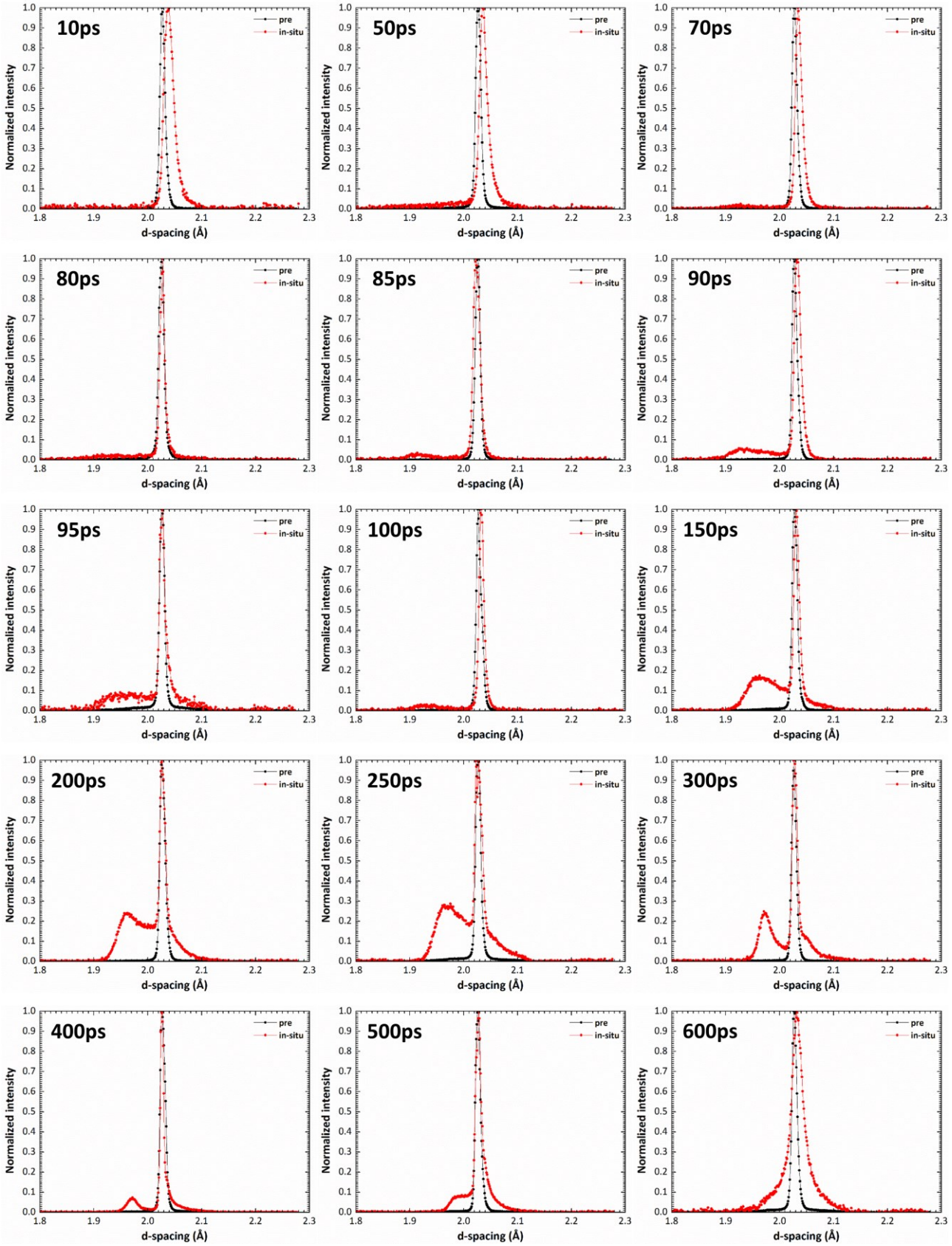


Fig. 5.5. One-dimensional diffraction profiles as a function of d-spacing at various delay times from 10 ps to 1 ns. Black and red curves show the profiles before laser irradiation and *in-situ*, respectively.

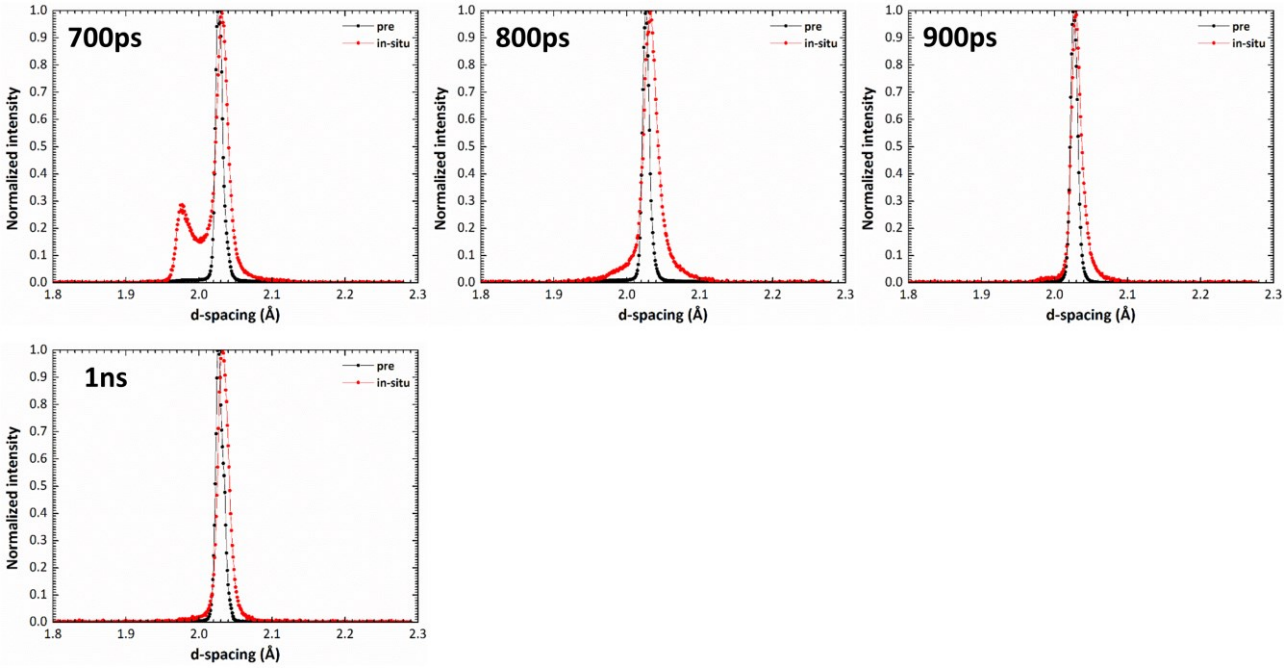


Fig. 5.5. Continued.

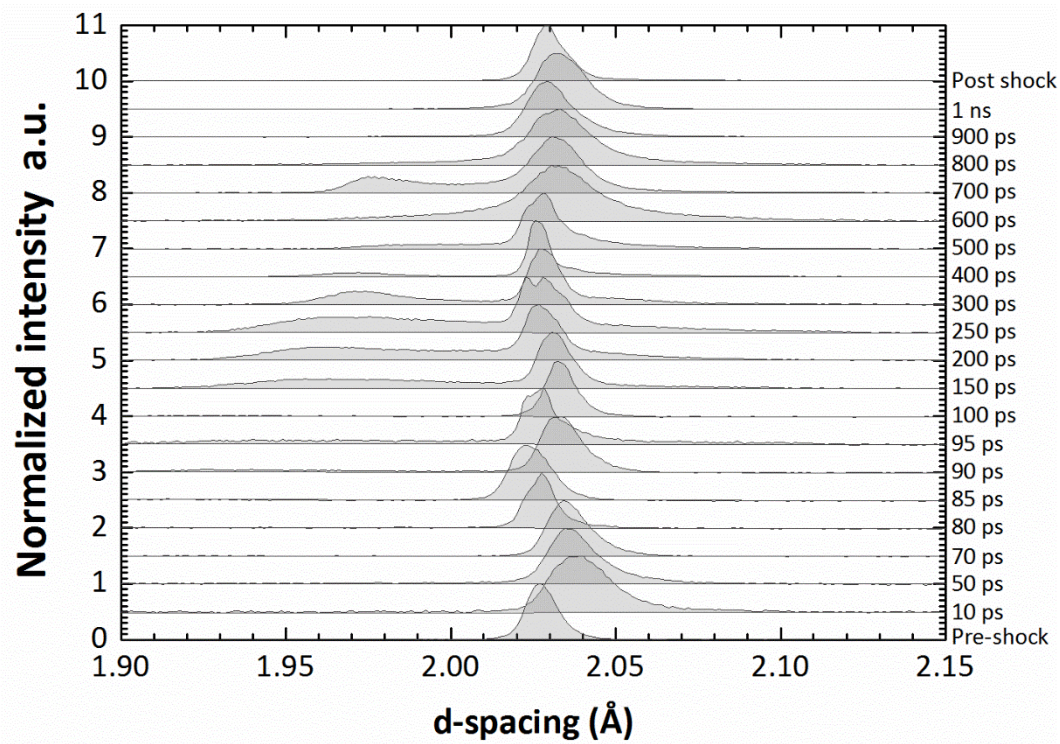


Fig. 5.6. Transition in profile of diffraction pattern as a function of d-spacing with delay time.

Fig. 5.7 および Table 5.3 は，一次元回折プロファイルにおける圧縮部の回折線に対して，Voigt 関数によるプロファイルフィッティングを行い，圧縮された回折線の格子面間隔中央値，半値幅ならびに次式を用いてレーザ照射前の試料に対する圧縮ひずみ ε (%)を求めた結果を示す．

$$\varepsilon = (1 - d / d_0) \times 100 \tag{5-2}$$

ここで，d はある遅延時間における格子面間隔，d_0 はレーザ照射前における格子面間隔である．また，図において，半値幅は格子面間隔の誤差範囲として表されている．

Fig. 5.4 および Fig. 5.5 において示したように，10 ps においては圧縮部は存在せず，レーザ照射前の状態よりも格子面間隔が大きくなり引張の格子ひずみ状態であった．これに対して，50 ps 以降では格子面間隔が小さくなり圧縮状態となっており，100 ps を境界としてその圧縮状態が遷移することがわかった．

まず 100 ps までにおいては，50 ps において 7.15%の最圧縮状態が達成されており，その後 100 ps までの 50 ps 間において急峻にひずみが緩和された．また，この時間範囲では FWHM が大きく，測定深さ内におけるひずみ勾配は急峻であることを示す結果となった．一方，100 ps 以降においては，存在する圧縮部のひずみは 2%程度を維持するとともに，100 ps までと比べ FWHM の変化もまた小さい結果となった．

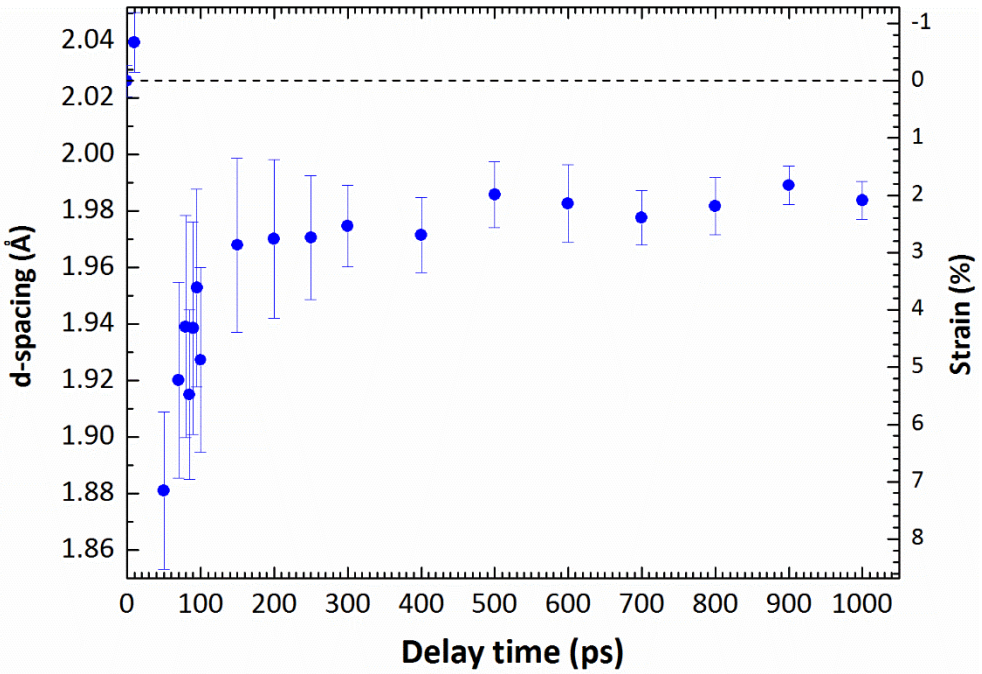


Fig. 5.7. Temporal transition of the lattice spacing and the strain for (110) plane in shocked iron. The error bar shows the full width at half maximum in the fitting profile.

Table 5.3. Temporal evolutions of lattice spacing, FWHM and strain.

Delay time (ps)	d-spacing (Å)	FWHM (Å)	Strain (%)
Before shot	2.026	0.005	0
10	2.040	0.011	−0.67
50	1.881	0.028	7.15
70	1.920	0.035	5.23
80	1.939	0.039	4.29
85	1.915	0.030	5.48
90	1.939	0.038	4.32
95	1.953	0.035	3.61
100	1.927	0.033	4.87
150	1.968	0.031	2.87
200	1.970	0.028	2.76
250	1.971	0.022	2.74
300	1.975	0.014	2.54
400	1.971	0.013	2.69
500	1.986	0.012	1.99
600	1.983	0.014	2.14
700	1.978	0.010	2.39
800	1.982	0.010	2.19
900	1.989	0.007	1.83
1000	1.984	0.007	2.08

ここで，本条件におけるフェムト秒レーザ駆動衝撃波により圧縮された鉄におけるひずみ速度 $\dot{\varepsilon}$ を，次式を用いて求めた．

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\Delta d}{d_0 \Delta t} \tag{5-3}$$

本実験では，10 ps では圧縮部は観察されなかったため，衝撃波は少なくとも 10–50 ps の範囲において駆動されたと考えられる．そこで，レーザ照射前および 50 ps における格子面間隔値を用いて計算した結果，フェムト秒レーザ駆動衝撃圧縮において達成されるひずみ速度の値は 1.8×10^9 /s 以上となることがわかった．

また，50 ps 以降の現象について，$50\,\mathrm{ps} < t < 100\,\mathrm{ps}$ および $t > 150\,\mathrm{ps}$ の範囲における格子膨張の様子は異なっている．そこで，各領域のプロット点に対して線形近似を行い，膨張のひずみ速度を求めた．この結果，$\dot{\varepsilon} = -5.5\times10^8$ /s ($50\,\mathrm{ps} < t \le 120\,\mathrm{ps}$), -1.0×10^7 /s ($t > 120\,\mathrm{ps}$)であることがわかった．

5-4　考察

実験において，(i) 試料母相からの回折プロファイル自体の引張への変化，および(ii) プロファイルの裾（特に圧縮側）の強度変化が認められた．これらの挙動は，レーザ照射後のある時間を閾として開始あるいは消失しており，その時間領域は，それぞれアブレーションおよび衝撃圧縮の時間スケールに類似する．

このため，フェムト秒レーザを照射した鉄において異なる二つの現象，すなわちレーザアブレーションおよびレーザ駆動衝撃波の生成・伝播に由来する挙動が観察されたと考えられる．そこで以下において，各挙動に対する検討を行う．

5-4-1　フェムト秒レーザ照射による鉄のアブレーション挙動のダイナミクス

フェムト秒レーザを照射してから 10–70 ps において，レーザ照射前に対する回折プロファイルピークの膨張側への顕著な推移が認められ，150 ps までの時間経過により照射前の状態に戻った．以上の回折ピークの推移は，徐々に照射前の状態に近づいているため，10–150 ps における膨張挙動は同一の要因に由来すると考えられる．

フェムト秒レーザ照射に伴う一連の過程において格子膨張させる要因としては，(i) アブレーション過程に起因する温度上昇，(ii) 衝撃圧縮に起因する温度上昇，(iii) 圧力解放時の膨張波の三つに大別できる．これらの要因が生じうる時間スケールを考慮すると，(i)はレーザ照射時から数 10 ps まで，(ii)および(iii)は，衝撃波がアブレーションの反跳力により駆動されることを考慮すると，(i)が生じた後，特に物質の圧縮以後であることがわかる．実際には，10 ps では圧縮部の回折線は存在しないため，衝撃波は未だ駆動されていないと考えられる．

以上に基づき，レーザ照射後の初期時間領域における格子の膨張挙動の推移は，アブレーション初期過程による高温状態，および，アブレーション開始後の温度低下現象を示すと考えられる．ここで，その場計測した鉄の状態を評価するため，格子面間隔の変化に基づき温度を算出する．立方晶金属の場合，その対称性ゆえ次式が成り立つ．

$$\Delta d / d = \Delta a / a \tag{5-4}$$

ここで a は格子定数である．また熱膨張係数 CTE は次式で定義される．

$$CTE = \frac{\Delta a}{a}(\Delta T)^{-1} \tag{5-5}$$

鉄は 1185 K において bcc 構造から fcc 構造へ，1667 K において fcc 構造から再び bcc 構造へ変態し，このとき相転移のため熱膨張率もまた変化する．そこで，しかし，ここでは簡単のため初期の熱膨張率は変化せず，変態に伴う体積変化も生じないと仮定して温度を算出する．鉄の熱膨張係数は 11.7×10^{-6} /K であり，レーザ照射前の格子面間隔が 2.026 Å, 10 ps

における格子面間隔が 2.04 Å である．これらの値を(5-5)式に代入すると，ΔT は 591 K であり，T は 864 K となる．この値は鉄の融点に比べ十分に低い値である．一方，回折中心ピークでなく，より膨張側の裾に着目すると，格子面間隔が 2.07–2.08 Å の範囲において極めてブロードであるが回折強度が上昇していることがわかる．これらの格子面間隔に対応する温度上昇値は，約 1800–2300 K であり鉄の融点を超える．以上の求めた値は実際の温度に対して数 10 K の誤差があるが,各回折線に対応する温度の傾向としては概ね一致する[23].

以上の結果から，10 ps においては試料の極表層部が溶融あるいは蒸発しているが，検出深さである 1.12 μm の領域の大部分は数 100 K 程度の温度状態であり，アブレーションは表面部のみにおいて開始していると考えられる．

5-4-2　フェムト秒レーザ照射により駆動された衝撃波による鉄の圧縮挙動のダイナミクス

測定を行った遅延時間の条件内では, 50 ps において初めて母相ピークに対して非常にブロードな回折線が圧縮側に存在した．この圧縮側の回折線は，時間の経過に伴い格子面間隔が増大し，鋭利なピークへと推移した．この 50 ps において得られる回折ピーク中心値は 1.88 Å であり，静的圧縮において明らかにされている bcc から hcp への高圧相転移が生じる格子面間隔よりも小さい．また，アブレーション過程と衝撃波の関係より，電子-格子カップリングに起因する高温状態である 10-50 ps の 40 ps 内においてアブレーションが開始しており，その反跳力として衝撃波が駆動され始めたと考えられる．このため，フェムト秒レーザアブレーションは，例えばシャドウグラフ[24]の結果に基づいて述べられた 100 ps よりも早い段階において開始しており，同時に高い圧力が材料に負荷されるということが考えられる．

50 ps 後の圧縮挙動に関して，ひずみ状態の推移に基づく検討を行う．衝撃波駆動後において,時間の経過とともに衝撃波は材料内部を伝播し衝撃影響領域を増大させ続けるため，ある時間における回折結果は，それ以前に経た衝撃状態の情報を含有すると考えられる．しかしながら，Fig. 5.7 の解析には，圧縮部の中心ピークのデータを用いたため，解析により与えられる結果は各時間において衝撃圧縮を受けた領域の集団的（平均的）な振舞いの情報を示すとみなせる．

試料面を xy 平面とし，法線方向を z 軸とした場合，一般に衝撃圧縮過程では，初期において z 方向のみに対して圧縮がなされる一軸圧縮状態が達成され，その後 xyz の三次元的な圧縮状態となる静水圧縮状態へ遷移することがわかっている.上述のように本実験では，ほぼ Bragg-Brentano 型を満たす条件において X 線回折測定が行われたため，算出したひずみは z 方向の弾性ひずみに対応する．実験結果において，10 ps から 50 ps への急激な圧縮

後，50 ps 以降において格子の膨張が認められたが，$50\,\mathrm{ps} < t \leq 120\,\mathrm{ps}$ と $t > 120\,\mathrm{ps}$ の範囲での膨張挙動は異なる．すなわち，前者の領域におけるひずみ変化は大きく，膨張のひずみ速度が高いのに対して，後者の領域における変化は小さく，ひずみ速度は低い．以上に基づき，10–50 ps では一軸圧縮状態，150 ps 以降において静水圧縮状態，そして 50–120 ps においては一軸圧縮から静水圧縮への遷移状態に対応する領域であると考えられる．

ここで，各時間における全ひずみを，上述の状態を仮定して求める．全ひずみは ε^{T} は，弾性ひずみ ε^{e} および塑性ひずみ ε^{p} の和（$\varepsilon^{\mathrm{T}} = \varepsilon^{\mathrm{e}} + \varepsilon^{\mathrm{p}}$）で表される．一軸ひずみ状態を仮定した場合，$\varepsilon_x^{\mathrm{T}}$，$\varepsilon_y^{\mathrm{T}}$ のひずみ成分は存在しないため，次式が成立する．

$$\varepsilon_x^{\mathrm{T}} = \varepsilon_x^{\mathrm{e}} + \varepsilon_x^{\mathrm{p}} = 0, \quad \varepsilon_y^{\mathrm{T}} = \varepsilon_y^{\mathrm{e}} + \varepsilon_y^{\mathrm{p}} = 0 \tag{5-6}$$

このため，一軸弾性圧縮状態において全ひずみ ε^{T} は弾性ひずみ ε^{e} に等しい．静水圧縮状態では，体積一定条件の下で三次元的に塑性変形すると考えると，次の関係が成立する．

$$\varepsilon_x^{\mathrm{p}} + \varepsilon_y^{\mathrm{p}} + \varepsilon_z^{\mathrm{p}} = 0 \tag{5-7}$$

物質が静水圧平衡 ($\varepsilon_x^{\mathrm{e}} = \varepsilon_y^{\mathrm{e}} = \varepsilon_z^{\mathrm{e}}$)であるとするならば，静水圧平衡下において z 軸に沿って塑性変形する物質の全ひずみは次式で表される．

$$\varepsilon_z^{\mathrm{T}} = 3\varepsilon_z^{\mathrm{e}} \tag{5-8}$$

以上により，各時間における一軸弾性ひずみおよび総ひずみの推移は Fig. 5.8 に示される．すなわち，衝撃波駆動時においては一軸ひずみ圧縮状態のため，弾性ひずみとともに総ひずみが増加する．50-120 ps にかけては，一軸弾性ひずみが低下するものの，他のひずみ成

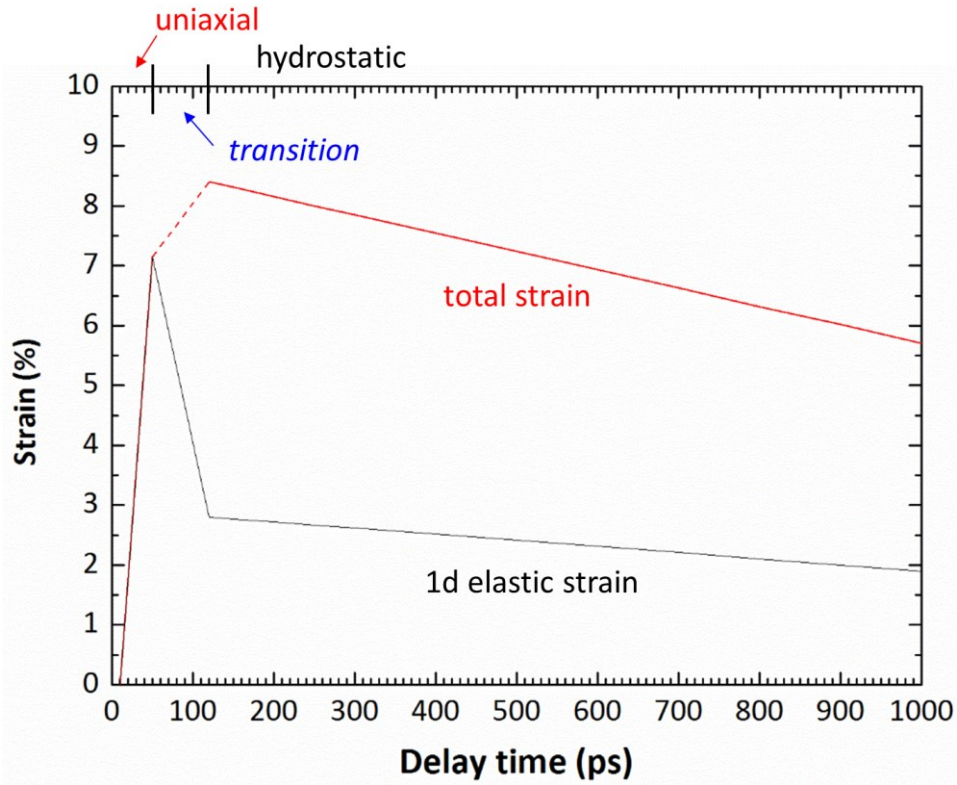


Fig. 5.8. Temporal transition of the lattice spacing and the strain for (110) plane in shocked iron. The error bar shows the full width at half maximum in the fitting profile.

分，特に横ひずみ成分が増大する．さらに 120 ps 以降においては静水圧状態の断熱膨張過程であるため，弾性ひずみおよび総ひずみともに一様に低下する．

以上のような，一軸圧縮，遷移領域，静水圧縮への圧縮状態遷移はシミュレーション等において確認されている現象であるが，本研究によりあらためて実験的に確認された．さらに，フェムト秒レーザ駆動衝撃波という極めて短い衝撃パルスを用いたため，それらの推移時間の短さ，特に衝撃初期の一軸圧縮から遷移領域への極短時間における圧縮状態の遷移を初めて観測することができた．

5-5　結言

本章では，XFEL を用いたその場 X 線回折測定を用いたフェムト秒レーザを照射した鉄の格子変形挙動に関する研究を行い，以下の結果を得た．

1. フェムト秒レーザ照射後の現象は，4 つの時間領域に区別され，それぞれの時間範囲は 0-10 ps，10–50 ps，50–120 ps，120 ps-1 ns であった．
2. レーザ照射後 50 ps において，最も高い 7.15%の弾性ひずみ状態となり，このときのひずみ速度は 1.8×10^{9} /s であった．
3. 50–120 ps および 120 ps 以降では，一軸ひずみに関する 50 ps からの膨張挙動が確認され，各領域におけるひずみ速度は-5.5×10^{8} および-1.0×10^{7} /s であった．
4. フェムト秒レーザ駆動衝撃波による圧縮状態推移について，衝撃波が駆動されてから 100 ps 以内において弾性的な一軸圧縮から遷移領域を介して静水圧縮状態へ推移することがわかった．

参考文献

[1] R. Kinslow, *High-Velocity Impact Phenomena* (Academic Press, New York, 1970).

[2] Y. B. Zel'dovich and Y. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena* (Dover, New-York, 2002).

[3] *Shock Waves and High-Strain-Rate Phenomena in Metals*, ed. M. A. Meyers and L. E. Murr (Plenum, New-York, 1981).

[4] B. L. Holian and P. S. Lomdahl, Science **280**, 2085 (1988).

[5] T. C. Germann, B. L. Holian, P. S. Lomdahl, D. Tanguy, M. Mareschal, and R. Ravelo, *Metall. Mater. Trans. A* **35**, 2609 (2004)

[6] E. M. Bringa, A. Caro, Y. Wang, M. Victoria, J. M. McNaney, B. A. Remington, R. F. Smith, B. R. Torralva, H. V. Swygenhoven, Science **309**, 1838 (2005).

[7] 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**, 805 (2006).

[8] H. N. Jarmakani, E. M. Bringa, P. Erhart, B. A. Remington, Y. M. Wang, N. Q. Vo, M. A. Meyers, Acta Mater. **56** 5584 (2008).

[9] A. Higginbotham, J. Hawreliak, E. M. Bringa, G. Kimminau, N. Park, E. Reed, B. A. Remington, and J. S. Wark, Phys. Rev. B **85**, 024112 (2012).

[10] R. Ravelo, T. C. Germann, O. Guerrero, Q. An, and B. L. Holian, Phys. Rev. B **88**, 134101 (2013).

[11] M. A. Shehadeh, H. M. Zbib, and T. D. de la Rubia, Int J. Plast. **21**, 2369 (2005).

[12] M. A. Shehadeh, E. M. Bringa, H. M. Zbib, J. M. McNaney, and B. A. Remington, Appl. Phys. Lett. **89**, 171918 (2006).

[13] B. J. Jensen, G. T. Gray III, and R. S. Hixson, J. Appl. Phys. **105**, 103502 (2009).

[14] J. C. Crowhurst, M. R. Armstrong, K. B. Knight, J. M. Zaug, and E. M. Behymer, Phys. Rev. Lett. **107**, 144302 (2011).

[15] J. S. Wark, R. R. Whitlock, A. A. Hauer, J. E. Swain, and P. J. Solone, Phys. Rev. B **40**, 5705 (1989).

[16] J. S. Wark, D. Riley, N. C. Woolsey, G. Keihn, and R. R. Whitlock, J. Appl. Phys. **68**, 4531 (1990).

[17] J. S. Wark, N. C. Woolsey, and R. R. Whitlock, Appl. Phys. Lett. **61**, 651 (1992).

[18] A. Loveridge-Smith, A. Allen, J. Belak, T. Boehly, A. Hauer, B. Holian, D. Kalantar, G. Kyrala, R. W. Lee, P. Lomdahl, M. A. Meyers, D. Paisley, S. Pollaine, B. Remington, D. C. Swift, S. Weber, and J. S. Wark, Phys. Rev. Lett. **86**, 2349 (2001).

[19] J. A. Hawreliak, B. El-Dasher, H. Lorenzana, G. Kimminau, A. Higginbotham, B. Nagler,

S. M. Vinko, W. J. Murphy, T. Whitcher, J. S. Wark, S. Rothman, and N. Park, Phys. Rev. B **83**, 144114 (2011).

[20] M. J. Suggit, A. Higginbotham, J. A. Hawreliak, G. Mogni, G. Kimminau, P. Dunne, A. J. Comley, N. Park, B. A. Remington, and J. S. Wark, Nat. Commun. **3**, 1224 (2012).

[21] 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**, 220 (2013).

[22] J. N. Clark, L. Beitra, G. Xiong, A. Higginbotham, D. M. Fritz, H. T. Lemke, D. Zhu, M. Chollet, G. J. Williams, M. Messerschmidt, B. Abbey, R. J. Harder, A. M. Korsunsky, J. S. Wark, and I. K. Robinson, Science **341**, 56 (2013).

[23] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor, and P. D. Desai, *Thermophysical Properties of Matter, vol. 7, Thermal expansion: Metallic Elements and Alloys*, ed. Y. S. Touloukian (IFI/Plenum, New-York, 1975).

[24] Z. Wu, X. Zhu, and N. Zhang, J. Appl. Phys. **109**, 053113 (2011).

第６章　フェムト秒レーザ駆動衝撃波により形成される鉄中の転位組織

6-1　緒言

第 3 章および第 4 章では,フェムト秒レーザ照射後の鉄に対する組織解析に基づき,各々のレーザ照射条件の変化に伴い最終的に残存する転位組織が大きく変化することを示した．また第 5 章では，フェムト秒レーザ照射時の鉄に対するその場 X 線回折測定結果に基づいて，フェムト秒レーザ照射後の数 10–100 ps の時間範囲において，鉄の圧縮挙動が急激に変化することを示した．フェムト秒レーザ駆動衝撃波により形成される転位組織を理解することは，衝撃加工において力学特性を制御する上で有効であるだけでなく，第 1 章において述べたように，従来プロセスによる衝撃圧縮において，衝撃初期の材料変形プロセスを解明するための要諦になると考えられる．そこで本章では，各章で得られた知見に基づき，次に示す二つの過程における転位組織の形成に関するモデルを提案する．

(i) フェムト秒レーザの単一パルス照射により駆動された衝撃波によって転位組織が形成される過程

(ii) 単一パルス照射により形成された転位組織が，後続の多重パルス照射により誘起される繰り返し衝撃負荷によって進展する過程

6-2　単一パルス照射時の転位組織形成過程

フェムト秒レーザを単一パルス照射した後の一連のプロセスにおいて考慮すべき事項は，フェムト秒レーザ駆動衝撃波の状態推移と各状態に対応して形成される転位構造である．そこで，まずフェムト秒レーザ駆動衝撃波の構造に関する検討を行う．第 5 章で得られた結果において，レーザ照射後の 10-50 ps（領域 I），50-120 ps（領域 II），120 ps 以降（領域 III）の各時間領域はそれぞれ一軸弾性圧縮，一次元から三次元圧縮への遷移，三次元圧縮（静水圧縮）の圧縮過程に対応する領域であることが示された．ここで，各時間領域における応力を求める．領域 I では，一軸弾性圧縮であるため，応力は次式で表される．

$$\sigma_z = \frac{1}{2}\left(C_{11} + C_{12} + 2C_{44}\right)e \tag{6-1}$$

ここで z は圧縮方向，C_{11}，C_{12}，C_{44} は弾性剛性，e は体積ひずみであり，一軸圧縮下では ε_z^e に等しい．C_{11}，C_{12}，C_{44} は，以下のようにそれぞれ表される．

$$C_{11} = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \tag{6-2}$$

$$C_{12} = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \tag{6-3}$$

$$C_{44} = \frac{E}{2(1+\nu)} \tag{6-4}$$

ここで，E はヤング率，ν はポアソン比である．鉄において，$C_{11} = 233.1\,\mathrm{GPa}$，$C_{12} = 135.44\,\mathrm{GPa}$，$C_{44} = 117.83\,\mathrm{GPa}$ であるため，50 ps における応力は 21.7 GPa と与えられる．次に，領域 III は，従来衝撃波と同様三次元圧縮状態であるため，ユゴニオ状態を仮定することにより圧力が与えられる．ランキン・ユゴニオ方程式を変形すると次式が得られる．

$$P = \frac{C_0^2(1-V/V_0)}{V_0[1-S(1-V/V_0)]^2} \tag{6-5}$$

ここで P は圧力，V/V_0 は体積圧縮率，C_0 は物質のバルク音速，S は状態方程式パラメータである．鉄において，$V_0 = 1.270\times10^{-4}\ \mathrm{m^3/kg}$，$C_0 = 3935\,\mathrm{m/s}$，$S = 1.578$ であり，三次元圧縮であるとき，$V/V_0 = (d/d_0)^3$ が成立する．ここで d は格子面間隔を意味する．また 50–120 ps 間の圧力は一様に変化すると仮定することにより決定した．

Fig. 6.1(a)は，以上の仮定により算出した応力の時間履歴を示す．また Fig. 6.1(b)には，Table 5.2 に示した FWHM の時間推移を図示しており，取得したデータに対してフィッティングを行っている．

応力に関して，ひずみと同様に領域 I および II では応力値の変化が大きいのに対して，領域 III においては緩慢に減少する．FWHM に着目すると，80 ps において実験結果の最大値，90 ps 周辺にフィッティング関数のピークが存在しており，90 ps までは増加傾向，90 ps 以降は減少傾向にあり，特に 300–400 ps 以降では大きな FWHM の変化は認められない．

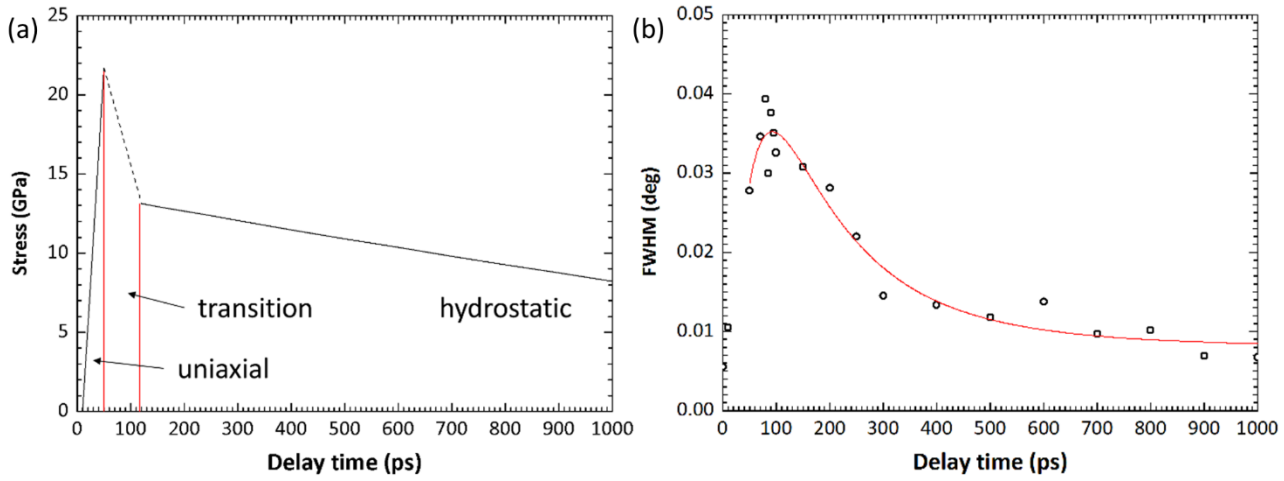


Fig. 6.1. Temporal transition of the(a) stress and (b) FWHM.

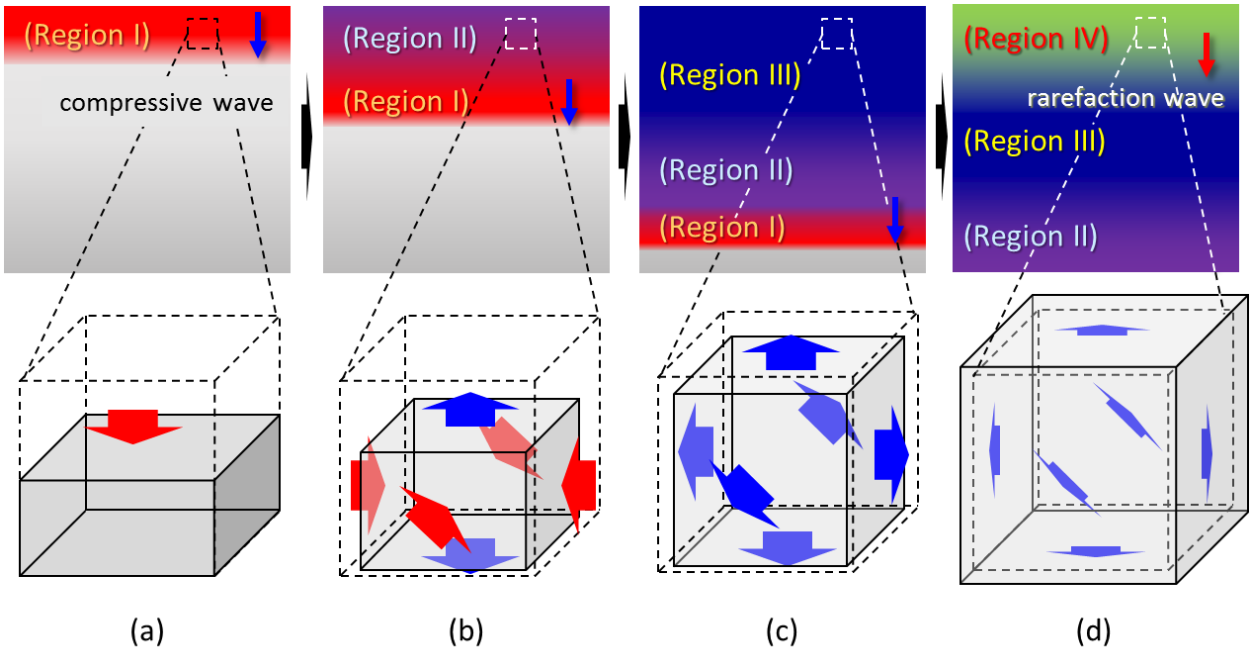


Fig. 6.2. Schematic illustration of the process of femtosecond laser-driven shock compression. (a) Elastically uniaxial compression. (b) Transition from uniaxial to hydrostatic compression (plastically). (c) Hydrostatic compression state leading to dilatation to the initial state. (d) Dilatation process.

第 4 章において述べたように，FWHM は格子欠陥，特に転位密度を示す指標である．このため，衝撃圧縮下の圧力変化と転位密度の関係は，衝撃初期では圧力作用後に数 10 ps の時間において集団の転位密度が増大していき，80-90 ps において転位密度は最大になると考えられるが，その後転位密度を低下させる波，すなわち膨張波が伝播することにより転位密度の低下が開始すると考えられる．この推定は，Fig. 5.5 に示す 95 ps の一次元回折プロファイルにおいて認められた膨張側の強度上昇に対応していると考えられる．すなわち，その強度上昇は膨張波によるものであり，最大転位密度に達したのち 20 ps 以内の時間において圧縮状態は引張状態へと遷移する．これは，Fig. 5.8 や Fig. 6.1 に示した数 100 ps にわたる圧縮の傾向とは異なっており，この要因は X 線の検出深さの関係にあると考えられる．本測定では，X 線による検出深さは 1.12 μm であるため，衝撃波がその領域を伝播するのに時間を要し，例えば衝撃波速度を 5 km/s と仮定した場合 220 ps となる．このため，圧縮側の回折ピークに着目した本解析結果は測定深さ全域の平均的な挙動を表現するが，最表層などの局所的な領域に限って表現することはできず，薄い層だけの変形を考えた場合よりもひずみや転位密度の低下速度は小さくなると考えられる．これらを考慮すると領域 II の時間範囲は，実際には 50 ps から FWHM の最大値が認められた 80 ps までとなりその後領域 III に推移するのではないかと考えられる．

これまでの結果に基づき，フェムト秒レーザ駆動衝撃圧縮時の材料の変形挙動に関して，表層領域に限定したプロセスモデルを Fig. 6.2 に示す．なおモデルの記述に際して，その時間領域に関してはひずみの推移より求められた値を参考にする．

まず領域 I では，材料は衝撃波による一軸圧縮を受ける．このとき，衝撃波により 10^9 /s を超える超高ひずみ速度変形が誘起されるため，通常の弾性限界に達しても材料の塑性流が追随できず,通常よりもはるかに高い圧力まで弾性圧縮で到達する.このとき圧縮部は，Fig. 1.4(a)に示されるように初期の格子配列から逸脱するため,エネルギー的に不安定な非平衡状態であると考えられる.

次に領域 II では，領域 I において非平衡な状態に達したため，その一軸ひずみ状態を緩和するために衝撃波頭が通過した背後の領域において転位が生成されると考えられる．このため，縦ひずみ成分は低減し，横ひずみ成分が増加する．これにより，縦方向の応力が低減するとともにおよび横軸の応力が増大する．この領域では，時間の経過とともに縦軸と横軸のひずみが近づいていき，ひずみ値の逆転は生じない.

次に領域 III では，縦軸と横軸のひずみ成分がほぼ等価になる．後続する圧縮波は存在しないため，均等に体積膨張する．また，このときの偏差ひずみは小さいと考えられるため，切り合いなどの転位同士の相互作用による増殖はあまり生じないと考えられる.

そして領域 IV では，領域 I–III を誘起する圧縮波の後に膨張波が伝播する．このため，この領域では導入された転位が消滅することにより転位密度は低下する.

このモデルに関し，まず転位の生成について説明する．一般に，転位は全ひずみから体積ひずみ成分を除いた偏差ひずみが大きいときに導入される．通常の衝撃圧縮挙動と考慮すると，過度の一軸ひずみ状態を緩和するために転位が導入されるということが推定される．このため，各時間領域を比較すると，衝撃波により最も一軸圧縮状態が達成される時間である 50 ps において衝撃波の伝播領域内（界面）に大きな格子のギャップが存在しており，転位が必要となる．従って，転位の生成は 50–120 ps において有効に生じており，この段階において多量に転位が導入されるため弾性ひずみの低下が著しくなると考えられる．一方，120 ps において，z 軸と xy 軸との圧縮率の差は小さくなり，それ以後においては三次元的にほぼ均等に膨張すると考えられ，これにより膨張のひずみ速度が低下したと考えられる．このような場においては，総ひずみは上述の体積ひずみにより構成され偏差成分が小さくなっていると考えられ，転位の生成は有効でないと考えられる．また，偏差ひずみが小さい場においては転位の運動は顕著に生じないと考えられる.

次に，モデルに対して，文献および単一衝撃圧縮した鉄の組織観察に基づく検討により妥当性を示す.

衝撃圧縮した金属の挙動に関する研究として，Bringa らは 0 ps および 50 ps の立ち上がり時間を有する衝撃波を負荷した銅のシミュレーション結果を報告している[1]．Fig. 6.3 は，シミュレーションにより得られた深さに関する格子ひずみの推移を示す．図において示されるように，衝撃波が駆動されてから初期においては，圧縮軸 Z ひずみと比べ，側方 X-Y ひずみの値が小さいため，一軸的に圧縮されている状態である．これに対し，深い領

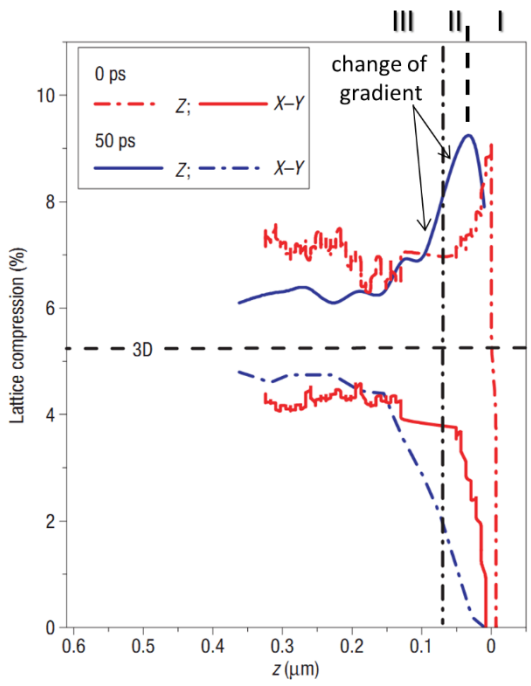


Fig. 6.3. Simulated response of lattice compression. Shock front exists at z =0 and the left side shows the behind of the shock front where 0.1 μm corresponds to 20 ps as time after shock[1].

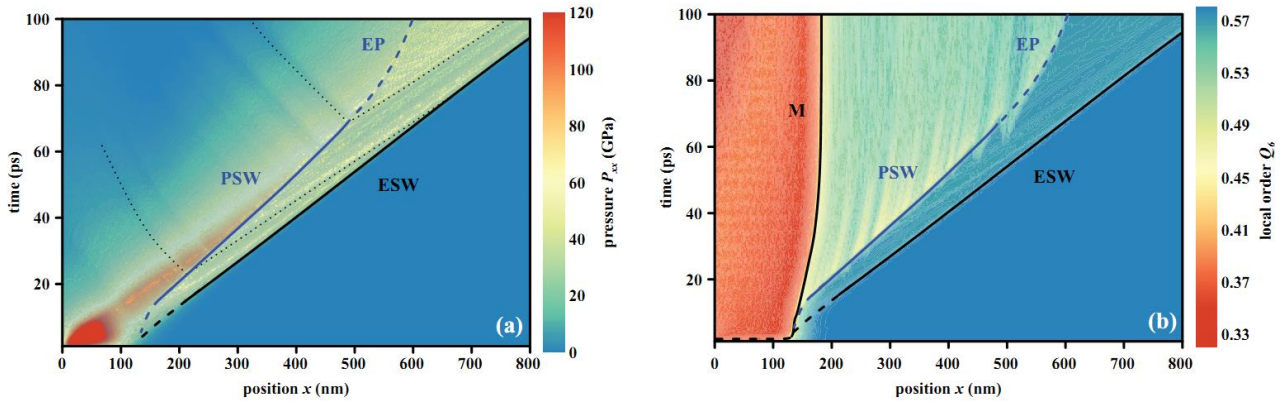


Fig. 6.4. Simulated response of lattice compression. Shock front exists at z =0 and the left side shows the behind of the shock front where 0.1 μm corresponds to 20 ps as time after shock[3].

域，すなわち時間が経過すると横ひずみの値が増加してゆき，最終的に縦および横ひずみの値が近しくなる．従って，衝撃圧縮中の物質挙動は，初期では衝撃波伝播方向の一軸圧縮（一次元圧縮）がなされ，その後一軸圧縮ひずみを緩和するため静水圧縮的な三次元的圧縮状態へと遷移することを示す．この計算は，立ち上がり時間を 50 ps として仮定して行われているが，実際のフェムト秒レーザ駆動衝撃波の立ち上がり時間は 10–20 ps であると計測されており[2]，図中の中間的な推移をすると予想される．

図中の 50 ps の立ち上がり時間の一軸圧縮ひずみプロファイルに関して，深さ方向に関して三つの領域が存在することがわかる．すなわち，(I) 最大値までの増加領域，減少領域における傾きに関して (II) 正の変化率を有する領域，(III) 負の変化率を有する領域である．これらの一軸ひずみに関する領域の推移は，上述の実験結果およびモデル化した衝撃状態遷移によく一致する．さらに，Demaske らはフェムト秒レーザを照射した Ni に関する

シミュレーションにより，レーザ照射後の弾塑性挙動を報告している[3]．Fig. 6.4 は，フルエンス 1.57 J/cm^2 においてフェムト秒レーザを照射した Ni における深さおよび時間を関数とした(a) 圧力および(b)局所秩序を示しており，これらの図に基づきレーザ照射後約 50 ps において弾性状態の非常に不安定な過圧縮領域が形成され，数 ps において転位を生成およびそれらの発達，増殖が生じることを指摘している．

以上のように，フェムト秒レーザ駆動衝撃波による圧縮過程においては，一軸の弾性波による過圧縮状態が駆動力となり転位導入が達成されることが推察される．そこで，衝撃波伝播中の衝撃波頭における転位生成について検討する．衝撃圧縮に対する転位の挙動はオロワンの式 (Orowan's equation) から説明できる[4].

$$\gamma = k\rho \boldsymbol{b}\bar{l} \tag{6-6}$$

ここで γ はひずみ，k は定数，ρ は転位密度，$\boldsymbol{b}$ はバーガースベクトル，$\bar{l}$ は転位の平均運動距離である．両辺に対し微分を行うと，(6-6)式は

$$\dot{\gamma} = k\boldsymbol{b}\frac{d}{dt}(\rho\bar{l}) \tag{6-7}$$

$$\dot{\gamma} = k\boldsymbol{b}\rho\frac{d\bar{l}}{dt} + k\boldsymbol{b}\bar{l}\frac{d\rho}{dt} \tag{6-8}$$

と(6-7), (6-8)式で表される．(6-8)式において $d\bar{l}/dt$ および $d\rho/dt$ はそれぞれ転位の移動（移動速度），転位の生成を示す．つまり，ひずみ速度は右辺で示される粘性運動と飛行運動の項で表現することが可能である．ひずみ速度が低いとき転位の速度は制限されないが，衝撃圧縮時，とくにユゴニオ弾性限界以上の高い圧力を負荷するとき $d\rho/dt$ の項が支配的となると考えられる．このことは転位速度が結晶中の横波の速さに近づくと運動エネルギーは無限大に近づくことからも理解される[5].

一方，衝撃波伝播中の衝撃波頭における転位生成について，転位の均質核生成が生じる圧力は Hirth らによって報告されており，次式で表される[6].

$$\tau_{\mathrm{h}}/G \cong 0.054 \tag{6-9}$$

ここで，τ_{h} は転位の均質核生成に必要なせん断応力，G はせん断係数である．純鉄の剛性率は 78 GPa であるため，純鉄における転位の均質核生成に必要なせん断応力は 4.2 GPa である．次に，衝撃圧縮中の圧力と応力状態について考える．衝撃負荷により圧力が三次元的な静水圧縮状態で作用する段階においては，次の関係が導かれる．

$$\tau_{\mathrm{h}} = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} = \frac{E\varepsilon_1}{2(1+\nu)} = \frac{3(1-2\nu)}{2(1+\nu)}P \tag{6-10}$$

ここで E は縦弾性係数, ν はポアソン比である．以上の関係式から，転位の核生成に必要な衝撃圧力は次の式で表される．

$$P = \frac{2(1+\nu)}{3(1-2\nu)}\tau_{\mathrm{h}} \tag{6-11}$$

純鉄におけるポアソン比は0.29であるため,純鉄における転位の均質核生成圧力は8.6 GPaであると見積もられる．フェムト秒レーザ駆動衝撃圧縮下の衝撃波頭において達成される圧力は20 GPa程度であるため，衝撃波頭近傍における転位生成条件を満足する．

次に，Meyersらにより提案された衝撃圧縮中の転位生成モデルから求められる圧力と転位密度の関係式に基づいて生成される転位密度を予測する．(6.5)式をV/V_0に関して解くと次式で計算される．

$$\frac{V}{V_0} = 1 - \frac{1}{2PV_0S^2}\left[2PV_0S + C_0^2 - C_0\sqrt{C_0^2 + 4PV_{0S}}\right] \tag{6-12}$$

(6-12)式とSmith界面による転位生成モデルの式から,衝撃圧縮時に生成される転位の密度は次式で与えられる[7].

$$P = \frac{C_0^2\left(1 - \left\{1 - \sqrt{2}\left[\frac{0.8b^2(1-\nu)\rho}{2\pi^2}\right]^{1/3}\right\}^3\right)}{V_0\left[1 - S\left(1 - \left\{1 - \sqrt{2}\left[\frac{0.8b^2(1-\nu)\rho}{2\pi^2}\right]^{1/3}\right\}^3\right)\right]^2} \tag{6-13}$$

(6-13)式に対して，C_0 = 3935 m/s，ν = 0.293, b = 0.2485 nm, S = 1.578, V_0 = 1.270×10^{-4} m^3/kgを代入して圧力Pと転位密度ρの関係を求めた結果をFig. 6.5に示す．この関係より，衝撃圧力が21.7 GPaであるときの転位密度は1.38×10^{16} /m^{2}と計算される．ここで，不安定状態のエネルギーが転位の生成に用いられ，安定状態に達したと仮定すると，弾性ひずみエネルギーの変位量と初期の圧力によって生成された転位が有するエネルギーは等しくなると考えられる．そこで実験結果において，衝撃初期（50 ps）から転位生成が最も生じたと考えられる時間，すなわちFWHMが最大となった時間（80 ps）までを考慮する．

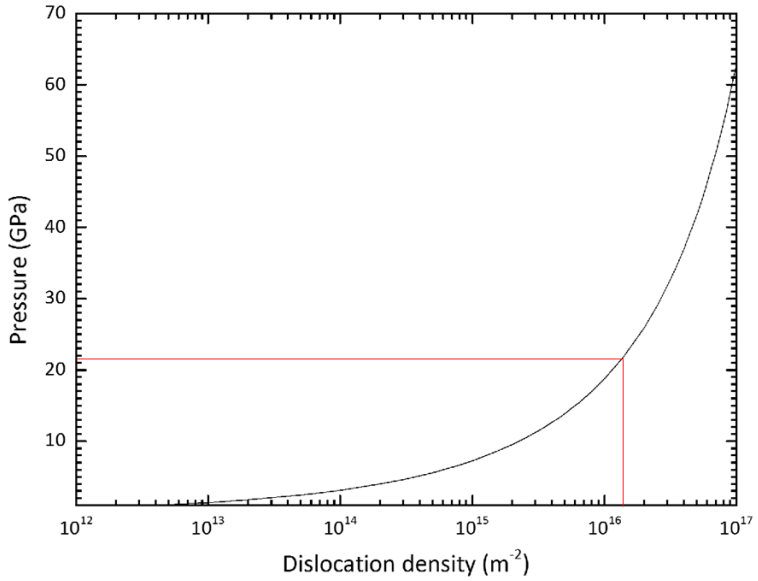


Fig. 6.5. Calculated Relation between dislocation density and shock pressure for pure iron estimated using Meyers's model.

応力 σ, ひずみ ε が作用する系における弾性ひずみエネルギー密度 E_1 は次式で表される．

$$E_1 = \frac{1}{2}\sigma\varepsilon \tag{6-14}$$

また，単位体積あたりの転位の弾性ひずみエネルギー密度 E_2 は次式で表される．

$$E_2 = \frac{1}{2}\mu\rho b^2 \tag{6-15}$$

50 ps および 80 ps における圧力およびひずみは 21.7 GPa, 7.15% (50 ps), 18 GPa, 5.29% (80 ps)であるため E_1, E_2 はそれぞれ 3.4×10^7 J/m^3, 3.3×10^7 J/m^3 となり一致する．このため，領域 II において転位が生成するという推定は妥当であるといえる．

一方，10^{16} /m^2 という転位密度は残留転位密度と比べて 1 桁大きい値である．従って，衝撃圧縮下の転位生成後の過程において転位密度は低下すると考えられる．転位が低下するためには，逆符号の転位との合体が必要となるため引張過程，すなわち膨張波による影響が及んでいると考えられる．圧縮後の膨張挙動に関して，フェムト秒レーザを照射した金属において，圧縮応力が作用した後，同領域に引張応力が作用することが Colombier らによる流体シミュレーション[8,9]によって計算されている(Fig. 6.6)．また，衝撃中および衝撃後の転位密度変化に関しては，実験およびシミュレーションによる比較により検討が行われている[10–13]．Fig. 6.7 は，塑性と衝撃強度の関係を表しており，同じ衝撃強度において，塑性の実験値は理論値よりも 1 桁小さく，要因として実験は圧力解放過程（膨張過程）を経た組織を考慮したためと指摘されている．

このように，試料表層近傍における膨張挙動に関しても，従来得られているシミュレーション結果等に対応した結果が得られており，衝撃圧縮現象に関する本プロセスモデルを支持すると考えられる．

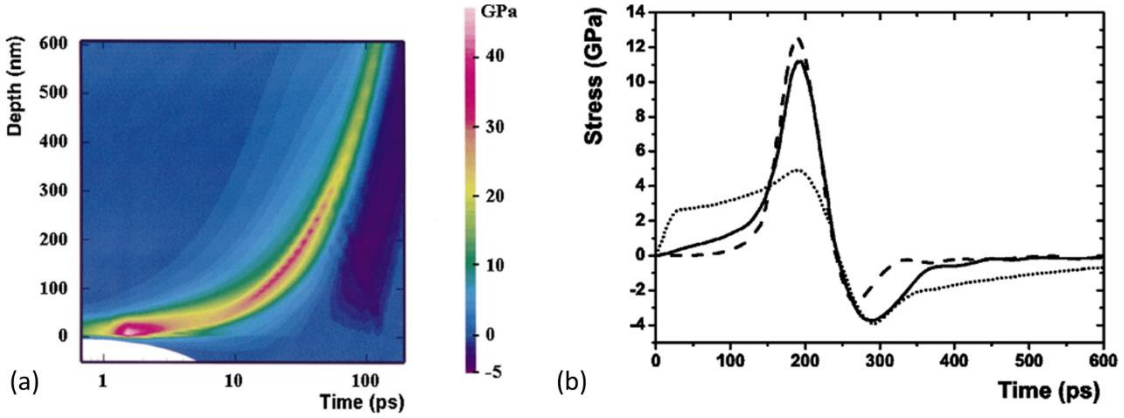


Fig. 6.6. (a) The contour plots of the stress resulting from the irradiation of a copper target by a 170 fs, 10 J cm^{-2} laser pulse, and (b) the time evolution of the stress in copper at 1 mm depth resulting from a 170 fs, 10 J cm−2 laser pulse. Standard conditions : $\gamma=\gamma_0$ and $Ke=Ke_0$ (solid lined), $\gamma=5\gamma_0$ (dashed lined), and $Ke=10Ke_0$ (dotted lined)[8].

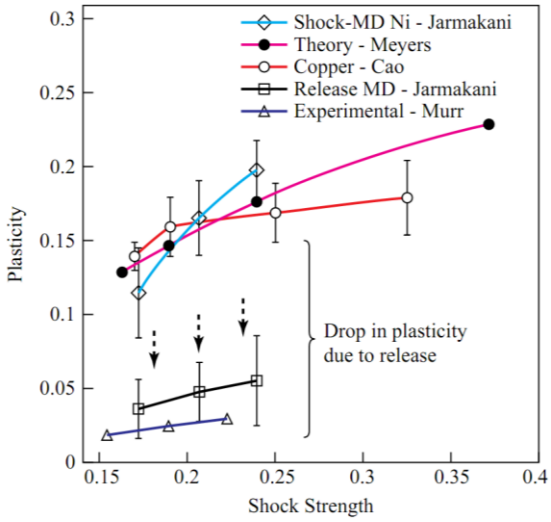


Fig. 6.7. Plot showing plasticity (a_0/l) versus shock strength (U_p/C_0), based on the analysis methods of Holian and Lomdahl[10–13].

以上の検討に基づき，衝撃波頭近傍における一軸の過圧縮状態を緩和するために，転位が生成されることが実験的かつ理論的に示された．しかしながら，これはその場計測によって明らかとなった衝撃状態変化に基づいており，実際の組織とは関係付けられていない．そこで，次に組織観察結果に基づいて転位組織の形成過程を検討する．

第 3 章および第 4 章の TEM 観察において，エネルギー条件あるいは組織内の深さに対応して異なる転位組織が存在した．高エネルギー条件の表層部では，これまでの衝撃圧縮実験において観察されたことのない，転位同士の相互作用がほとんどない高密度な転位組織が形成された．一方，高エネルギー条件の中層下部や低エネルギー条件では，いずれにおいても周期的なバンド構造が形成されており，これらの組織は類似した．

従って，(i) 高エネルギー条件の表層部に存在した転位構造と(ii) 高エネルギー条件の中層下部および低エネルギー条件に存在した転位組織の形成過程は異なると考えられる．

まず(i)に関して，(i)は 10 nm 程度の間隔において転位が存在しているという特徴を有する．これは Fig. 1.7 に示した，衝撃波頭においてナノスケールの転位ネットワークが形成されるという Armstrong モデル[14]の特徴に類似する．一方，(ii)に関して，(ii)は周期的な転位の堆積構造が存在しているという特徴を有する．これは Fig. 1.6 に示した，衝撃波頭において形成された転位界面が周期的に取り残されるという Meyers モデル[7,15]の特徴に類似する．

第 4 章において，形成される転位構造は衝撃幅の値に依存することを述べた．(i)に関して，高エネルギー条件では衝撃幅が短いため初期に形成された転位構造はそのまま残存すると考えられる．従って(i)における転位組織の形成過程は，構造の特徴が類似する Armstrong モデルに由来する可能性が高いと考えられる．一方，(ii)に関して，衝撃幅が長くなっているため，形成時と比べて転位組織は進展していると考えられる．しかし，Meyers モデルのように，初期において転位が多く存在する領域が周期的に形成されていれば，それらの領域が他の運動する転位をトラップすることにより，転位の堆積が容易に進行する

のではないかと考えられる．このため，周期性は残存され易く，最終的な組織もまた周期性を有した転位組織になると考えられる．従って，(ii)における転位組織の形成過程はMeyers モデルに由来している可能性が高い．

現段階において，これらの転位組織の形成過程の推定について，その妥当性を実証することはできないが，これら(i)，(ii)の形成過程の推定が正しい場合においては，駆動される衝撃幅によって転位の生成モデルが変化すると考えられる．

6-3　多重パルス照射時の転位組織進展過程

多重パルス照射時においては，第 3 章および第 4 章において，一次元，二次元多重パルス照射後の組織を得た．一次元多重パルス照射後では，試料表面から 3 μm の領域に転位の堆積に起因する周期的なマイクロバンドが存在する組織が形成され，二次元多重パルス照射後では，試料表面から 2 μm の領域に高密度転位を内包するナノ結晶化組織が形成された．特に，これらの領域の直下では，高密度な転位タングルが形成された．

二次元多重パルス照射に至る過程の組織の推移に関連して，転位密度分布もまた変化すると考えられる．そこで，単一パルス照射(エネルギー0.7 mJ)，一次元多重パルス照射(エネルギー0.7 mJ), 二次元多重パルス照射(エネルギー0.2 mJ)を行った鉄内部の深さ方向の転位密度分布を Fig. 6.8 に示す．

単一パルス照射と比較して，一次元多重パルス照射を行うことによって，表層部における転位密度は上昇した．これは Fig. 3.5(b)の均質的に存在する転位が，多重パルス照射の過程において堆積することによって高密度になったと考えられ，組織の変化と対応している．しかし，一次元多重パルス照射から二次元多重パルス照射へ推移するにあたり，マイクロバンド構造から転位を内包するナノ結晶化構造という組織の変化が認められたのに対して最大転位密度はともに 2×10^{15} /m^2 であった．このため，この転位密度は本条件における臨界値となっていると考えられ，二次元多重パルス照射の過程において転位密度が臨界値を超えたため粒界が形成され転位が減少することにより，そのひずみ状態が緩和されたのではないかと考えられる[16].

以上の検討に基づき，多重パルス照射時の転位組織進展過程を Fig. 6.9 に示し，以下に説明する．

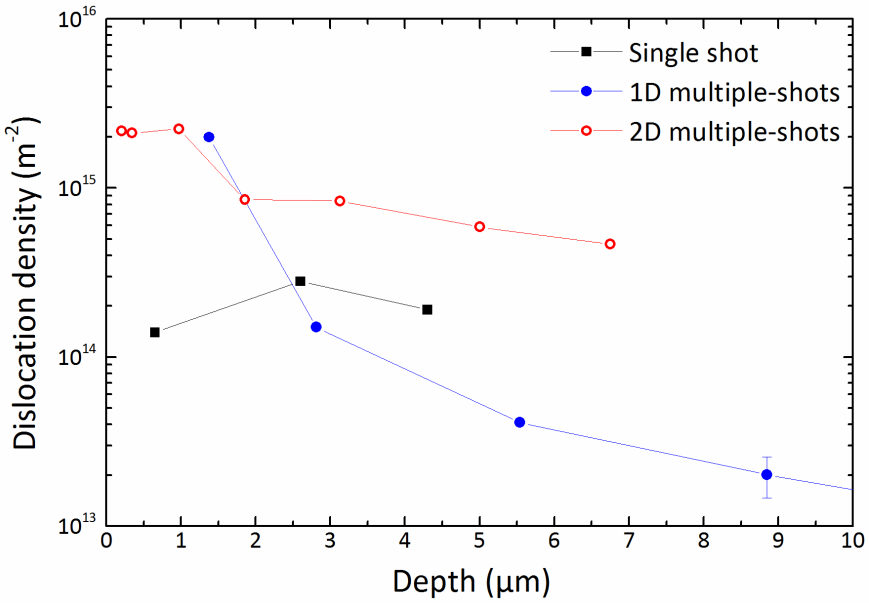


Fig. 6.8. Distributions of dislocation density as a function of depth in iron after single shot, 1D multiple shots, and 2D multiple shots of femtosecond laser pulse.

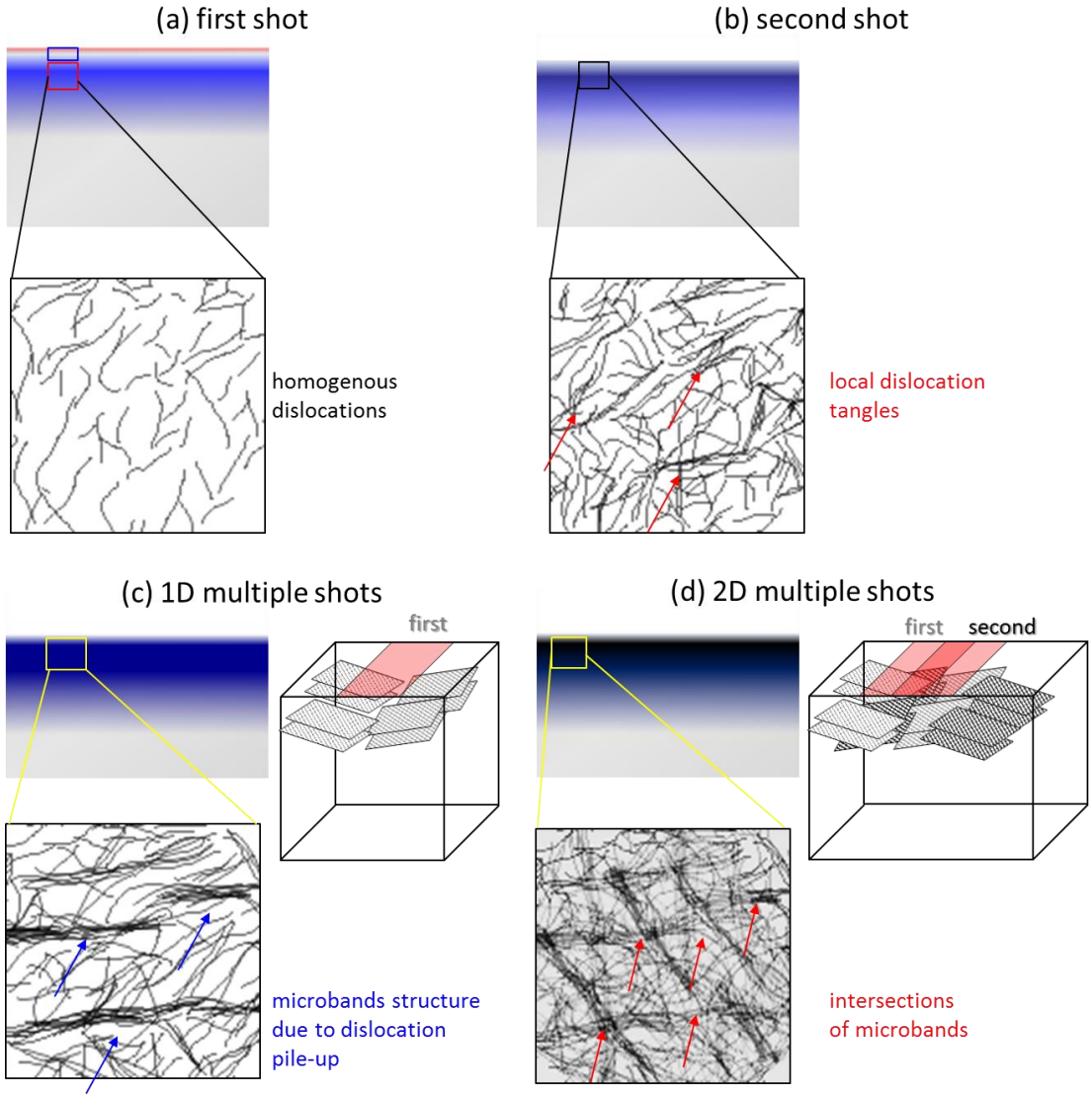


Fig. 6.9. Evolution process of dislocation structure during the multiple shots of femtosecond laser pulse.

まず，1 回目のレーザ照射（単一パルス照射）では，転位は微細組織内に均質に生成され，局所的な転位の堆積は存在しない(Fig. 6.9(a))．また表層部においては，アブレーション過程において形成された液相が十分に排出されずに表層に残存する．なお，第 3 のアブレーションステージのエネルギー条件においては，それらの排出が十分になされると考えられる．

次に，2 回目のレーザ照射では，表層部はアブレーションによって除去されると考えられる．従って，除去される領域よりも下部において，1 回目のレーザ照射により均質に生成された転位と 2 回目のレーザ照射により新たに生成される転位が相互作用する．このとき，材料に作用する衝撃圧力は表層においてより大きいと考えられる．従って，表層部において，衝撃波により生成される転位量およびそれらの相互作用は一層大きくなると考えられ，局所的な転位タングルが形成されると考えられる (Fig. 6.9(b))．

以上の一方向に沿った単一パルス照射の繰り返しである一次元多重パルス照射においては，その局所的な転位タングル部は他の転位の運動を阻害し，また非タングル部では転位の運動が容易であるため他に運動を阻害されるまで衝撃幅の時間だけ運動する．このため，転位がすべり面上において集団的に集積することによりマイクロバンドが形成され，衝撃幅の値に関係して周期的な高密度転位分布となると考えられる(Fig. 6.9(c))．ここで，形成されたマイクロバンド構造はすべり面上に存在するため，三次元的にはプレート状の形態であると考えられる．

そして，一次元多重パルス照射を垂直方向に繰り返し行う二次元多重パルス照射では，形成されたマイクロバンドが三次元的に切り合い，さらに領域間の結晶方位差が増大することになり，三次元的な境界すなわち結晶粒界の前駆体（亜粒界）を形成する．さらに各々の衝撃負荷時において，圧力上昇時のエントロピー増大に伴って温度が上昇し，その亜粒界の転位が再配列することによって粒界となる(Fig. 6.9(d))．特に，衝撃幅に由来すると考えられる一次元多重パルス照射時の周期構造の間隔が数 100 nm であるため二次元多重パルス照射ではナノ結晶粒が形成されると考えられる．

以上の過程において，転位組織が粒界となるためには，粒界エネルギーが必要になると考えられる．そこで，先述の 2×10^{15} /m^2 が臨界転位密度であるという推定を基に，転位のエネルギーがナノ結晶粒の粒界エネルギーを担保できるか計算を行う．ここで転位のエネルギーとは弾性ひずみエネルギーE_2であり，前述の(6-15)式で表される．また，平均粒径 D の結晶粒組織の粒界エネルギーE_3は次式で表される．

$$E_3 = \frac{2\sigma}{D} \tag{6-16}$$

ここで σ は単位面積当たりの粒界エネルギーであり，鉄の場合 0.2 J/m^2 である．以上のエネルギー式に関し $E_2 = E_3$ とすると，平均粒径は 82 nm となりナノ結晶粒条件を満足する．

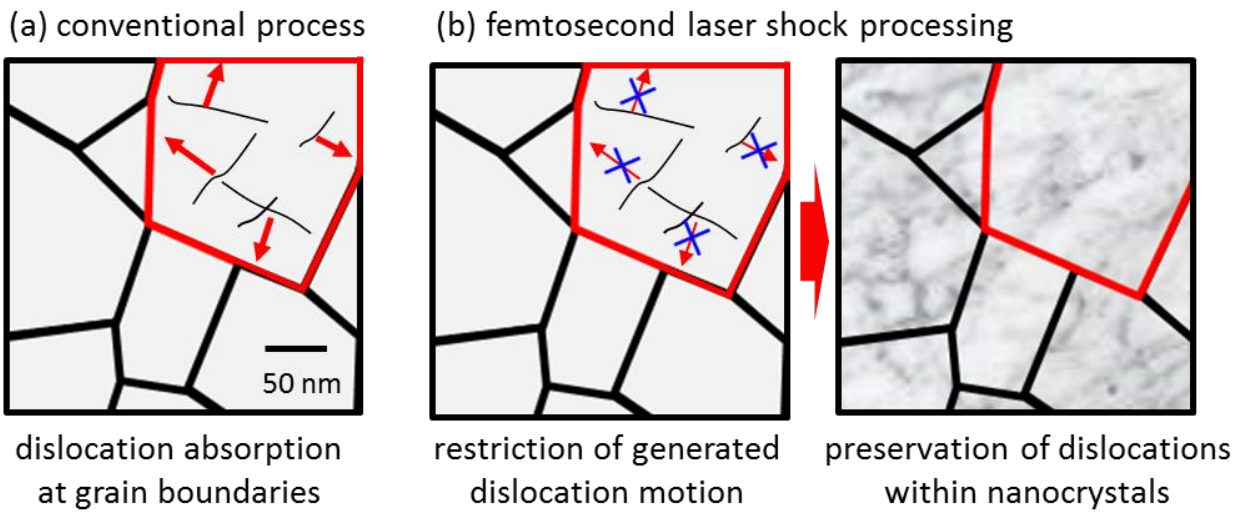


Fig. 6.10. Difference in the behavior of dislocations between (a) conventional deformation process and (b) femtosecond laser shock processing.

次に,ナノ結晶粒が形成された後に衝撃波を負荷する場合における組織の変化について,従来の塑性加工法における組織と比較することで検討を行う．ナノ結晶粒内に転位が存在すると仮定し，加工を行った時の転位の挙動を示したモデルを Fig. 6.10 に示す.

Fig. 6.11 はあるせん断応力下における結晶中の転位の運動速度を示す[17]．室温下の鉄においては，10 MPa–1 GPa の範囲において 10^{-4}–10^{2} m/s において運動する．このようにひずみ速度が小さな塑性加工では，転位の運動速度は小さい．一方，応力が作用する時間は 1-数 10 s のオーダーであるため，転位の運動距離は短くとも 100 μm 程度となる．実際には,他の転位の運動に対する抵抗が存在するためさらに短い値になると予測されるものの,ナノ結晶粒内の転位を考える場合においては，転位は応力負荷に伴って粒内を運動し粒界に吸収されることで粒内の転位密度は低下すると考えられる．一方，フェムト秒レーザ衝撃加工においては，第 4 章において述べたように圧力作用時間が数 10 ps であり転位の運動距離はナノ結晶粒径以下になると考えられる．この場合においては，衝撃波により結晶粒内にさらに転位が生成されるものの，元々存在する転位および新たに生成された転位は粒内を十分に運動できず，粒内に固着すると考えられる．そして，この効果により高密度転位を有するナノ結晶粒が形成されたのではないかと推定できる.

ここで，フェムト秒レーザ駆動衝撃波以上の長い衝撃幅を有するレーザ駆動衝撃波を負荷することを考え，ナノ結晶粒内に転位が残存する条件を簡易に求める．転位速度の推定には(6-8)式の粘性運動の項を用いる．可動転位密度が 2×10^{15} /m^2 であると仮定すると，転位速度は，ひずみ速度が 10^8 /s において 200 m/s，10^9 /s において 2000 m/s と求められる．従って，それぞれのひずみ速度の場合において，転位の運動距離がナノ結晶粒の定義である 100 nm 以下となるためには，500 ps (10^8 /s), 50 ps (10^9 /s)である必要がある．これらにおいて，ひずみ速度が高い条件は初期圧力が高い条件であるといえる．このため，負荷する

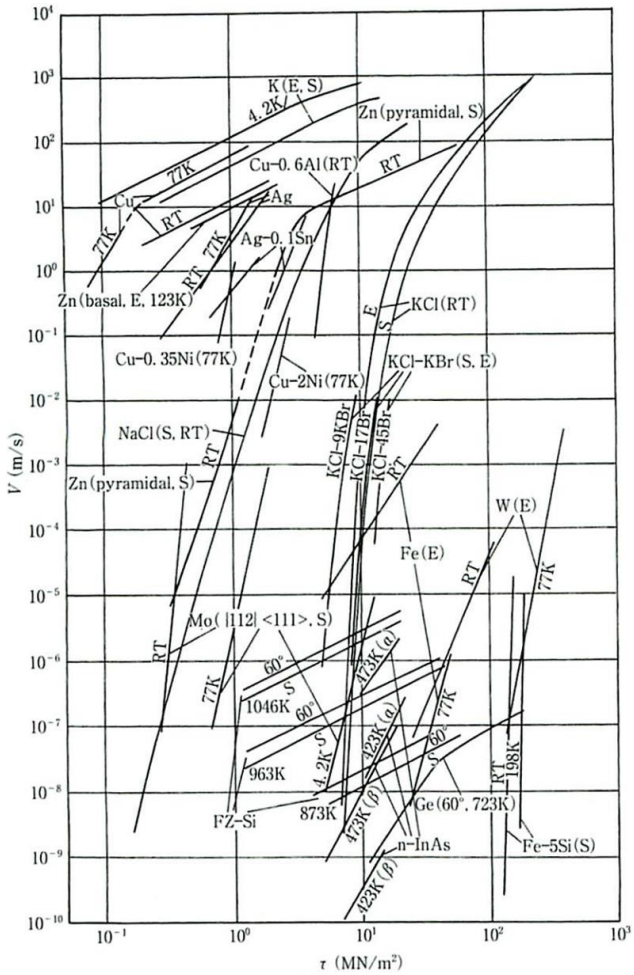


Fig. 6.11. Relation between shear stress and dislocation velocity for various materials[15].

圧力に応じて数 10 ps から数 100 ps の衝撃幅を有する衝撃波を負荷することによりナノ結晶粒内に転位を残存させる可能性がある．

次に，他の金属を用いた場合において形成される組織について検討を行う．鉄は積層欠陥エネルギーが比較的高い材料である．そのような材料においては，一般的な加工では変形初期から複数のすべり系の活動（多重すべり）が生じ，複数の転位セルを含んだブロックが形成される．そしてさらに加工が進むとセル境界の転位密度が大きくなる．これに対して，積層欠陥エネルギーが低い材料においては，交差すべりが起こり難いため同一のすべり面上に転位が並んだ状態，すなわちプラナー組織が形成されひずみの増加とともにやがて転位セルを形成する．

フェムト秒レーザの二次元多重パルス照射の過程において，一次元多重パルス照射により局所的な転位堆積がなされることで転位構造を形成した．これに関して，フェムト秒レーザ衝撃加工が一般的な塑性加工と異なる点は，一般的な塑性加工では一度の加工でひずみを与え転位の運動等を経て転位構造を形成するのに対して，フェムト秒レーザ衝撃加工では照射パルス毎の短い衝撃幅における転位の運動により転位構造を形成するという点である．すなわち，衝撃下の転位は安定構造を形成する十分な猶予なくタングルや堆積することによって転位構造を形成すると考えられる．

一方，bcc 構造ではらせん転位が交差すべりを起こしやすいためすべり系同士の相互作用が緩和されやすいのに対して,fcc 構造の金属ではすべりが特定のすべり面に拘束されることで平面的に生じる．従って，一次元多重パルス照射した fcc 構造では転位構造形成後においてそれらの緩和は生じ難く，より微細な転位構造を形成できると考えられる．しかしながら，二次元多重パルス照射時においては，交差すべりによる回復が bcc 構造に比べて小さいため粒界を形成するほどに方位差が生み，ナノ結晶化を達成するためにはより高密度な照射が必要になるのではないかと考えられる．

6-4　結言

本章では，鉄において単一パルス照射時の転位組織の形成過程および多重パルス照射時の転位組織の進展過程に関するモデル化を行い過程において進展するて過程に関してモデル化を行い，以下の知見を得た．

1. フェムト秒レーザ駆動衝撃圧縮下では，弾性的に過剰圧縮されたひずみを緩和するために数 10 ps の極短時間において転位が多量に生成され，生成後の転位は短い衝撃幅のためほとんど運動できず,転位間相互作用による転位密度上昇は困難であると考えられた．
2. 生成された転位の密度は，転位生成モデルに基づき 10^{16} /m^2 であると求められ，過剰圧縮時の弾性ひずみエネルギーおよび生成された転位のエネルギーの検討より衝撃波初期における転位の生成は妥当な現象であることが示唆された．
3. フェムト秒レーザ多重パルス照射によって得られるナノ結晶化構造は，フェムト秒レーザ駆動衝撃波によって生成された転位が，多重パルス照射過程において三次元的に堆積することにより形成する．
4. 従来加工法では得られない高密度転位を有するナノ結晶粒は，形成されたナノ結晶粒内に転位が生成した後，フェムト秒レーザ駆動衝撃波の圧力負荷時間では十分な運動ができないことによって形成されたものであり，フェムト秒レーザ駆動衝撃波のような高ひずみ速度変形を利用した加工特有の微細組織であるといえる．

参考文献

[1] 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**, 805 (2006).

[2] K. T. Gahagan, D. S. Moore, David J. Funk, R. L. Rabie, and S. J. Buelow, Phys. Rev. Lett. **85**, 3205 (2000).

[3] B. J. Demaske, V. V. Zhakhovsky, N. A. Inogamov, and I. I. Oleynik, Phys. Rev. B **87**, 054109 (2013).

[4] E. Orowan, Proceedings of the Physical Society of London **52**, 8 (1940).

[5] 木村宏，“改定 材料強度の考え方”，アグネ技術センター，(2010) 第 7 章.

[6] J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations*, (McGraw-Hill, N.Y., 1968).

[7] M. A. Meyers, F. Gregori, B. K. Kad, M. S. Schneider, D. H. Kalantar, B. A. Remington, G. Ravichandran, T. Boehly, J. S. Wark, Acta Mater. **51**, 1211 (2003).

[8] J. P. Colombier, P. Combis, F. Bonneau, R. Le Harzic and E. Audouard, Phys. Rev. B **71**, 165406 (2005).

[9] J. P. Colombier, P. Combis, R. Stoian, and E. Audouard, Phys. Rev. B **75**, 104105 (2007).

[10] M. A. Meyers, *Dislocations in Solids* 15, 91, Edited by J. P. Hirth and L. Kubin, (Elsevier B. V.: North-Holland).

[11] B. Y. Cao, E. M. Bringa, M. A. Meyers, Metall. Mater. Trans. A **38** 2681 (2007).

[12] H. N. Jarmakani, E. M. Bringa, P. Erhart, B. A. Remington, Y. M. Wang, N. Q. Vo, M. A. Meyers, Acta Mater. **56** 5584 (2008).

[13] B. L. Holian, P. S. Lomdahl, Science **280**, 2085 (1998).

[14] F. A. Bandak, R. W. Armstrong, and A. S. Douglas, Phys. Rev. B **46**, 3228 (1992).

[15] M. A. Meyers, Scr. Metall. **12**, 21 (1978).

[16] S. Takaki, Int. J. ISSI **2**, 21 (2005).

[17] 竹内伸，“結晶塑性論”，内田老鶴圃，(2013) 第 5 章.

第７章　フェムト秒レーザ駆動衝撃負荷による鉄の力学特性向上

7-1　緒言

前章までにおいて，フェムト秒レーザの二次元多重パルス照射による，高密度転位を内包するナノ結晶粒組織の形成およびそのプロセスに関する議論を行い，フェムト秒レーザ照射により特異な組織が発現し，材料硬度が向上することが明らかになった．

レーザ加工においては，レーザ照射条件と加工後の材料特性の関係を明らかにすることが重要である．特に，プラズマ閉じ込め媒質を用いる従来のナノ秒レーザピーニング手法において，レーザのパルスエネルギーおよび照射密度は重要なパラメータである．これらのパラメータと材料特性に関する研究は数多くなされてきた[1,2]．高強度レーザパルス照射により誘起される圧力 P と塑性変形領域 L_{P} の関係は，衝撃負荷時間を τ_{S} として次のように表される[1].

$$L_{\mathrm{P}} \propto \tau_{\mathrm{S}} \cdot P \tag{7-1}$$

第 1 章に記したように，プラズマ閉じ込め媒質中では発生する圧力はレーザ強度の累乗根に比例するため，パルスエネルギーの増加に伴って塑性変形領域が増加する．この関係に従い，材料の硬化領域はパルスエネルギーの増加に伴い深くなることわかっている．照射密度においても，ある範囲内において照射密度の増加に伴い硬化領域あるいは圧縮残留応力付与領域が深くなり材料の疲労寿命が向上することが報告されている[3]．また，パルスエネルギーと照射密度が力学特性に及ぼす影響はプラズマ閉じ込め媒質を用いたフェムト秒レーザ照射においても報告されている[4].

プラズマ閉じ込め媒質を用いたレーザピーニングに関する研究とは異なり，プラズマ閉じ込め媒質を用いず加工を行うフェムト秒レーザ多重パルス照射におけるレーザパラメータが材料特性に及ぼす影響に関する研究は皆無である．そこで本章では，プラズマ閉じ込め媒質を用いないフェムト秒レーザピーニング技術の開発に先だって，パルスエネルギーおよび照射密度の二つのレーザパラメータと材料特性の関係を明らかにする．レーザピーニングに求められる主な材料改質効果は,疲労寿命向上や耐摩耗性向上,SCC 抑制である．本研究では,それらに寄与すると考えられる残留応力特性および硬化特性の評価を行った．

7-2　実験方法

供試材として，厚さ 1 mm の鉄（純度：99.99%）を用いた．鏡面研磨後の試料表面に対して，フェムト秒レーザパルスを空気中，室温下において，焦点距離 70 mm の平凸レンズを用いて集光照射し，Fig. 3.2(b)に示されるように二次元な加工を施した．本実験におけるレーザパルスの照射条件を Table 7.1 に示す．フェムト秒レーザ加工を行うに際し，レーザのパルスエネルギーと照射密度をパラメータとした．

パルスエネルギーに関しては,第 2 章において示したアブレーションステージにおいて，第三ステージではアブレーションによる物質の除去が著しく，ターゲットとする微小部材の加工に適しない．従って，第二ステージまでにおいてレーザ衝撃加工に適した条件を探るため，第二ステージの直前である第一ステージより 1 条件，第二ステージより第 3 章のエネルギー条件を含む 2 条件を選定した．また，照射密度に関しては，第 3 章の照射密度に加え，低照射密度条件を選定した．

また，第 3 章の照射密度とそれに対して低照射密度条件をを加えた 2 条件を選定した．ここでレーザピーニングにおける照射密度は，レーザパルス 1 スポット分の面積当たりに繰り返し照射されるパルス数に値し，次式で表される．

$$C = \pi D^2 N / 4 \tag{7-1}$$

$$N = 1 / d^2 \tag{7-2}$$

ここで D はレーザパルスのスポット径，d はパルスの照射間隔である．

得られた試料に対して，SEM による表面観察を行った．

試料の力学特性として，残留応力および硬さを評価した．前者には cosα 法による X 線残留応力測定（μ-X360; Pulstec Industrial Co., Ltd），後者には第 3 章と同様にナノインデンテーションによる微小押し込み硬さ試験を行った．本検討で行った，二次元多重パルス照射方法においては，一方向照射方向である x 軸と垂直方向の y 軸に対するパルスの重ね方が異なるため，それぞれの方向に関する残留応力値もまた必然的に変化する．従って，本測定では両方向に対して応力測定を行った．残留応力の深さ分布は，レーザ照射後コロイド状シリカ懸濁液を用いて表層のデブリ層を除去したのち，順次電解研磨を行い測定することにより評価した．電解研磨は，5%過塩素酸酢酸を電解液として用い常温下で行った．研磨時間は 60 s，120 s，180 s，300 s，420 s および 540 s とした．

特性変化の要因を検討するため，試料の組織解析として EBSD による断面の結晶方位解析を行った．EBSD 試料の作製には，クロスセクションポリッシャを用いて，アルゴンイオンでスパッタエッチングを行うことにより，断面表層のひずみを除去した．解析では，IPF マッピングおよび KAM マッピングによる評価を行った．

Table 7.1. Conditions of laser shots for surface modification of iron.

#	Pulse energy (μJ)	Spot diameter (μm)	Pulse interval (μm)	Pulse density (%)
A	75	33	4	4400
B	75	33	10	710
C	200	47	8	3100
D	200	47	16	780
E	700	70	12	2700
F	700	70	24	670

7-3　実験結果

7-3-1　残留応力特性に及ぼすパルスエネルギーと照射密度の影響

Table 7.1 に示される条件でレーザを照射した後の試料表面の SEM 像を Fig. 7.1 に，電解研磨を 60 s 行った試料表面の SEM 像を Fig. 7.2 にそれぞれ示す．ここで，電解研磨による除去深さは 60 s において約 1.5 μm であった．レーザ照射後の試料表面は酸化物などから成るデブリが堆積しているのに対して，60 s の電解研磨によりそれらの層は除去されていることが認められた．このため，照射ままの試料に対する残留応力測定においては，デブリ層と母相の情報を複合して検出していると考えられる．

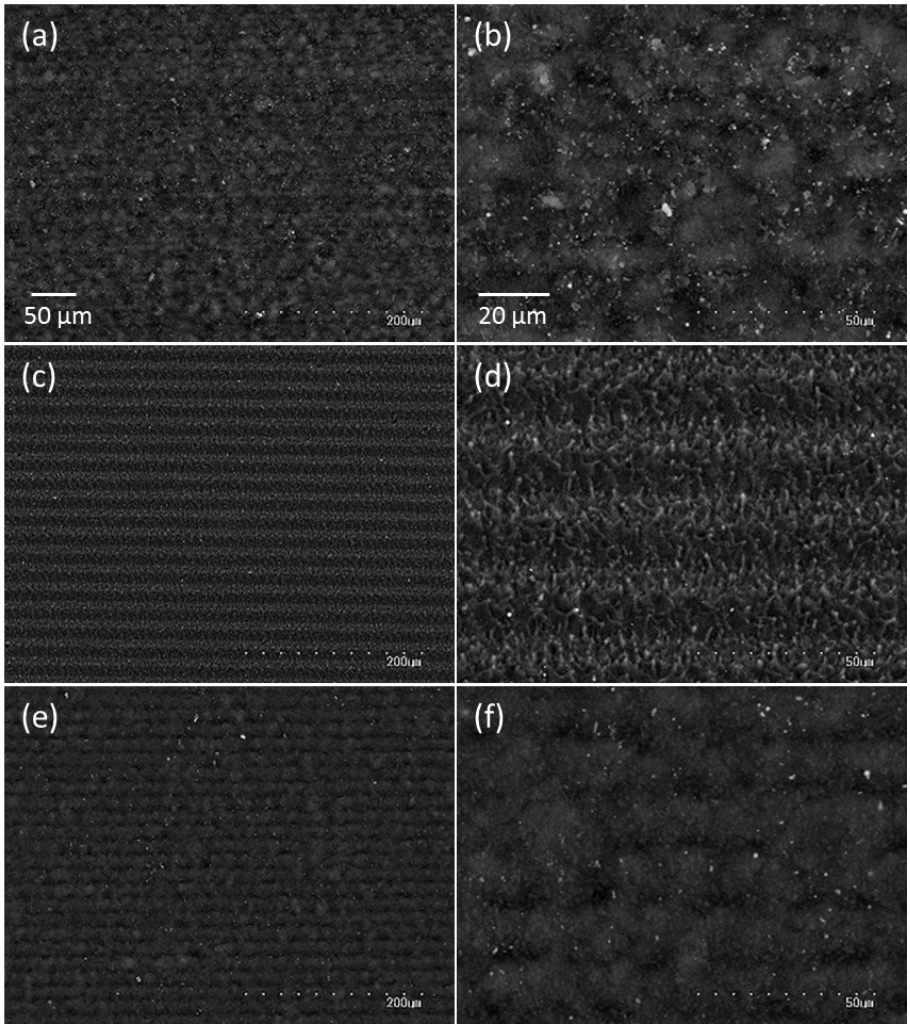


Fig. 7.1. SEM images after femtosecond laser irradiations. General (left) and magnified (right) images are shown at each laser conditions. (a),(b) 75 μJ, 4 μm/pulse, (c),(d) 75 μJ, 10 μm/pulse, (e),(f) 200 μJ, 8 μm/pulse, (g),(h) 200 μJ, 16 μm/pulse, (i),(j) 700 μJ, 12 μm/pulse, (k),(l) 700 μJ, 24 μm/pulse.

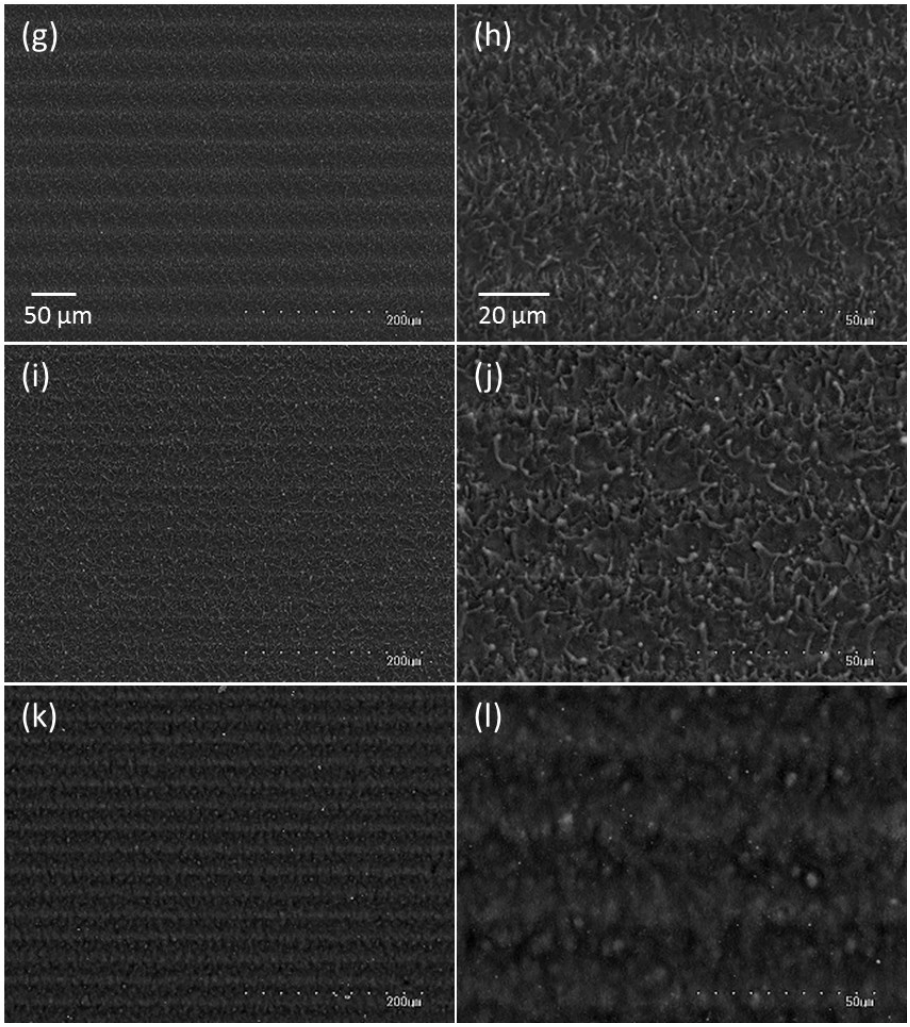


Fig. 7.1. Continued.

Fig. 7.3 は，レーザを照射していない試料表面に対する残留応力測定結果を示す．レーザ未照射試料では，表面付近において引張状態であった．深さ 4.5 µm では一部圧縮残留応力状態であることが認められたが，測定範囲内においてはいずれも値の小さな残留応力状態であることがわかった．このため，試料の初期状態がレーザ照射後の試料の状態に影響を及ぼす可能性は小さいと考えられる．

Fig. 7.4 は，各条件でレーザを照射した試料における深さ方向の残留応力分布を示しており，Fig. 7.4(a)は x 方向，Fig. 7.4(b)は y 方向から X 線を入射させた結果に対応している．残留応力測定結果として，すべての条件においてフェムト秒レーザ照射により試料内部に圧縮残留応力が付与され，それぞれにおいて分布傾向が異なることがわかった．また，x, y 方向の測定結果について，x 方向に比べ，y 方向の残留応力が大きな値であることがわかった．しかしながら，各試料における分布傾向は x, y ともに類似するため，以下においては，より顕著に傾向が現れた y 方向に関する結果を詳述する．

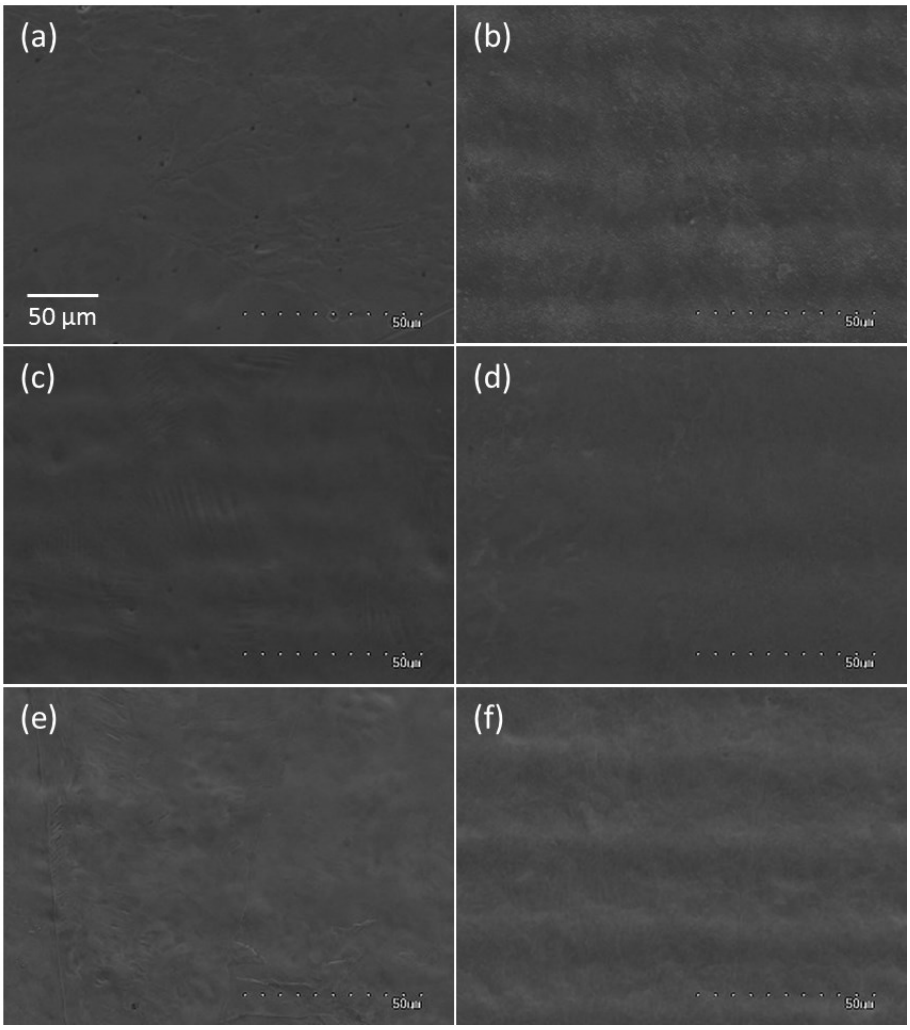


Fig. 7.2. SEM images after electropolishing for 30 s. (a) 75 µJ, 4 µm/pulse, (b) 75 µJ, 10 µm/pulse, (c) 200 µJ, 8 µm/pulse, (d) 200 µJ, 16 µm/pulse, (e) 700 µJ, 12 µm/pulse, (f) 700 µJ, 24 µm/pulse.

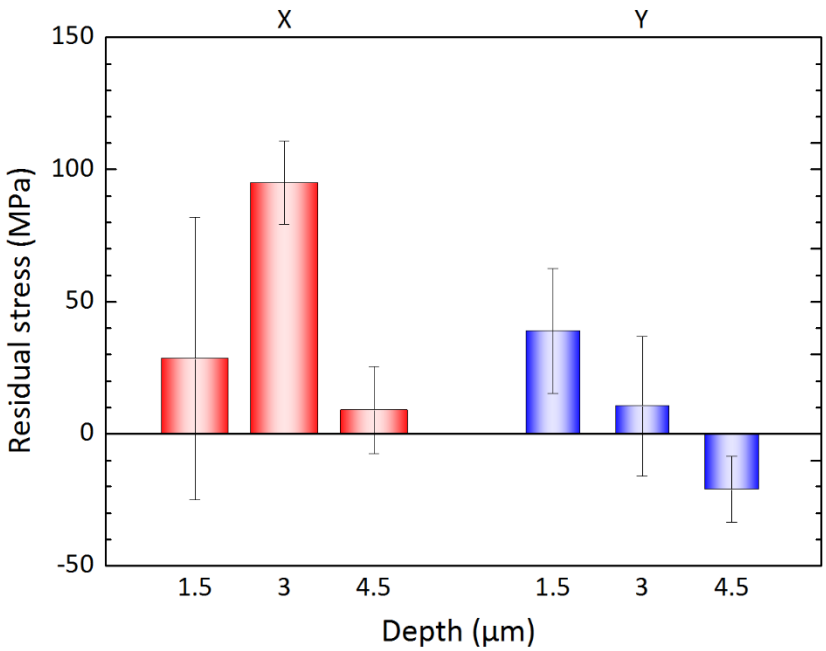


Fig. 7.3. The values of residual stress in unirradiated iron.

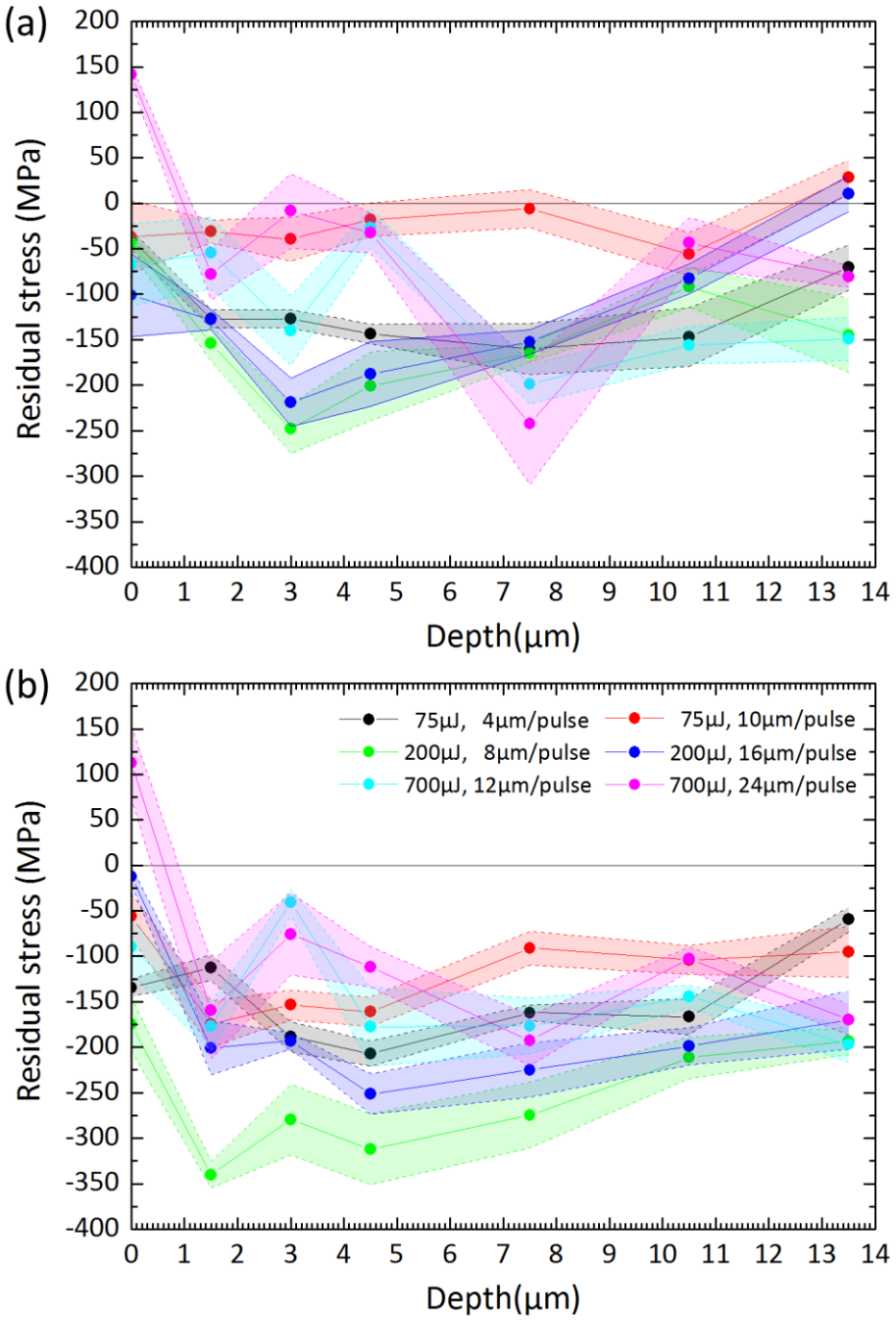


Fig. 7.4. Distributions of residual stress as a function of depth in iron after the two-dimensionally multiple shots of femtosecond laser pulses along (a) *x* direction, and (b) *y* direction.

まず，照射密度の影響として，いずれのパルスエネルギーにおいても高い照射密度において，より大きな圧縮残留応力が深くまで付与され，低照射密度では，試料表面において応力値が小さくなった．特に，エネルギー200 μJ，照射間隔 8 μm/pulse の条件において最も大きな圧縮残留応力が付与されており，その値は試料表面から 1.5 μm の深さにおいて 340 MPa であった．また，エネルギー75 μJ において，低照射密度では圧縮残留応力がほとんど付与されないのに対して，高照射密度では，ほとんどの深さにおいて低照射密度よりも大きな圧縮残留応力値が得られ，付与深さも増大した．

いずれの照射密度においてもレーザエネルギーが 200 μJ 以下の条件では，圧縮残留応力は 1.5–4.5 μm の深さにおいて最大値をとり，その後深くなるにつれて緩やかに減少する傾向を示す．このため，これらの条件では単調に圧縮残留応力値が減少することが示唆される．一方，700 μJ の試料は，7.5 μm の深さにおいて最大値をとり，深さ 13.5 μm において圧縮残留応力値が増加する傾向を示した．このため，低エネルギー試料と異なり高エネルギー試料では圧縮残留応力は低下せず，より深い領域まで維持されると考えられる．一方，700 μJ の低照射密度では深さ方向の圧縮残留応力値の変動が大きい結果となった．

以上の結果に基づき，フェムト秒レーザの二次元多重パルスによって，鉄に圧縮残留応力が付与されることがわかった．その結果の纏めを以下に示す．

・x 方向よりも y 方向において，より大きな圧縮残留応力が付与された．
・パルスエネルギー200 μJ，すなわち第二のアブレーションステージの開始点近傍の条件において，高密度に照射することで高い圧縮残留応力が付与されることがわかった．
・第二のアブレーションステージが開始する閾値以下のエネルギー条件においては，得られる圧縮残留応力分布は照射密度に大きく依存することがわかった．
・エネルギーの増加に伴い，圧縮残留応力付与深さは増大した．
・高エネルギー，低照射密度条件においては，圧縮残留応力値の変動が大きくなることがわかった．

7-3-2　硬化特性に及ぼすパルスエネルギーと照射密度の影響

Fig. 7.5 は，各条件でレーザを照射した試料における深さ方向の硬度分布を示す．いずれの試料においても，深部と比べて試料表面近傍における硬度の上昇が認められた．

しかしながら，各試料における硬化特性はレーザ照射条件により異なる結果となった．特に，照射密度が異なると，硬度分布の顕著な変化が認められた．高照射密度条件では，深部から表層にかけて緩慢な勾配から急峻な勾配へと硬度分布が推移する，二段階の硬化挙動を示す結果となった．この傾向は，第 3 章において得られた硬度分布に一致する．これに対して，低照射密度条件においては，試料深部(~20μm)からある深さに至るまでの硬度変化はあまり認められないのに対して，ある深さを境界として突然の硬度上昇が生じることがわかった．そして，より浅い領域では，さらなる硬度上昇はほとんど認められず，大きな分散を有してその硬度を維持することがわかった．

一方，パルスエネルギーの変化に関しては，同一の照射密度においてエネルギーの増大に伴って硬化領域が増大することがわかった．

Table 7.2 は，各試料の硬度試験結果について母材平均硬度，硬化深さ，最大硬度，そして硬化領域における硬度勾配を求めた結果を示す．ここで母材硬度は，試料表面に対して下部 20 点の平均値として導出された (Fig. 7.5 において，黒色実線で示される)．硬化深さは，母材硬度の 1.2 倍の硬度を有する領域を硬化領域と定義し (Fig. 7.5 において黒色破線で示される), 急峻な硬度上昇が認められた領域に対する線形近似 (Fig. 7.5 において青色実線で示される)，および全体の分布に対する指数近似 (Fig. 7.5 において緑色実線で示される)を行ったのち，それらの近似曲線が母材硬度の 1.2 倍の値と交わる深さを求めることにより求められた．硬度勾配は線形近似曲線の傾きとして導出した．

急峻な硬度上昇が認められた領域の傾斜に着目すると，高照射密度条件に比べ，低照射密度条件の傾斜がより大きな値となる傾向であることがわかり，前述の低照射密度条件における突然の硬度上昇を示す結果が得られた．

さらに硬化領域に関しても，照射密度ごとに同一の傾向を示す結果が得られた．硬化深さは，急峻な硬度上昇領域に対する線形近似および全体に対する指数近似を行って求められたが，これら二手法により求められた硬化深さの差は，低照射密度条件に比べて高照射密度条件においてより大きい結果が得られた．これは，高照射密度条件試料における硬化は，より複合的な硬化要因に起因する結果であることを示唆する．さらに，パルスエネルギーの変化に関しても，同一の照射密度で比較した場合においてはパルスエネルギーの増大に伴って硬化深さが増大することが示された．

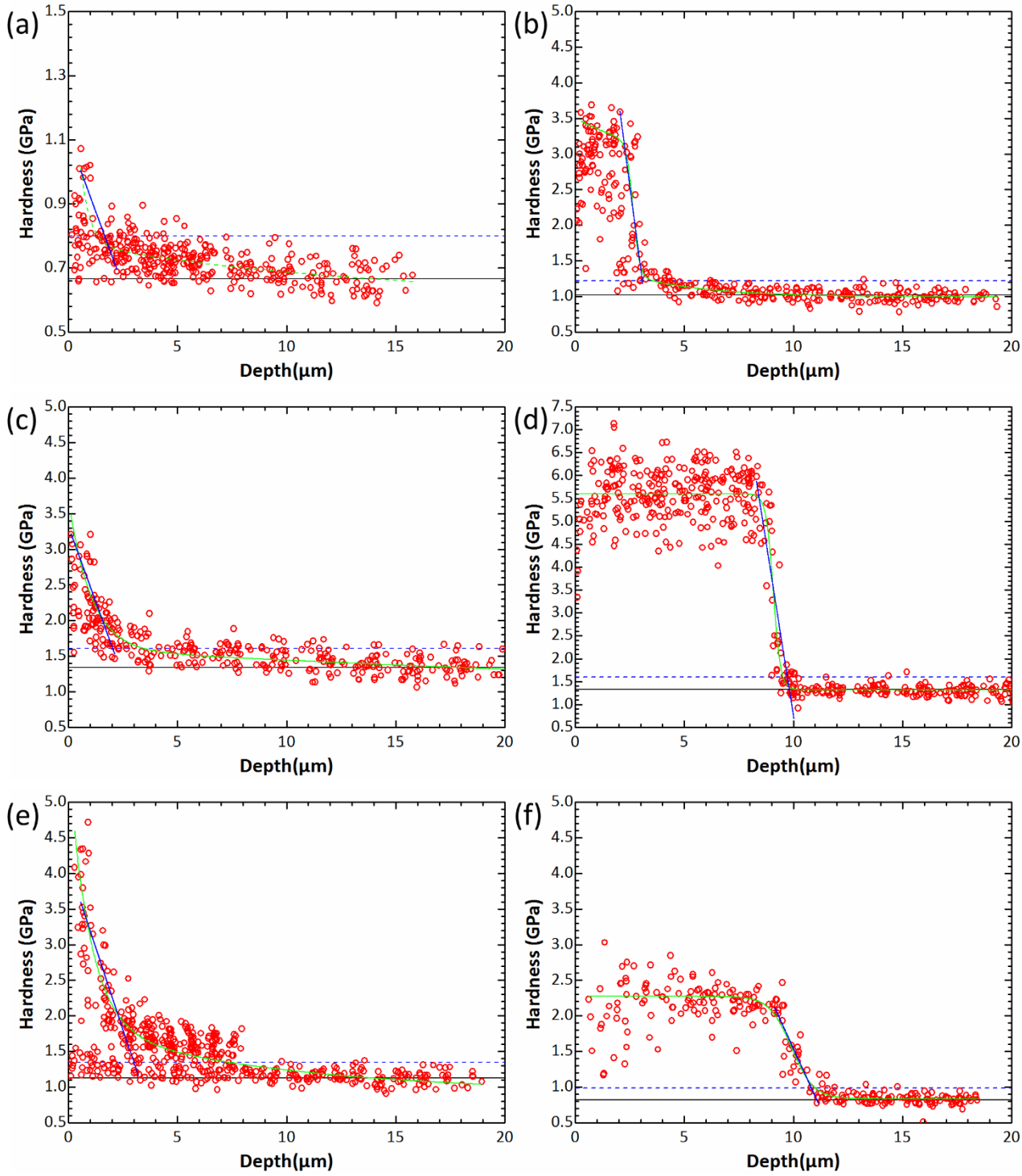


Fig. 7.5. Hardness distributions as a function of depth at various laser conditions, where black solid line and blue dashed line show matrix hardness and 1.2 times matrix hardness, respectively. (a) 75 μJ, 4 μm/pulse, (b) 75 μJ, 10 μm/pulse, (c) 200 μJ, 8 μm/pulse, (d) 200 μJ, 16 μm/pulse, (e) 700 μJ, 12 μm/pulse, and (f) 700 μJ, 24 μm/pulse.

Table 7.2. Results of hardness test for each laser condition.

#	Matrix hardness (GPa)	Maximum hardness (GPa)	Hardened depth (line fit) (μm)	Hardened depth (curve fit) (μm)	Gradient (GPa/μm)
A	0.72	1.1	1.67	1.35	0.19
B	1.13	3.7	3.02	3.56	2.32
C	1.39	3.2	1.98	3.43	0.84
D	1.14	7.1	9.80	9.53	3.02
E	1.24	4.7	2.85	7.3	0.93
F	0.82	3.0	10.83	11.00	0.67

以上の結果に基づき，フェムト秒レーザの二次元多重パルスによって，鉄の硬化が達成されることがわかった．その結果の纏めを以下に示す．

・同一の照射密度では，パルスエネルギーの増大に伴い硬化領域が増大することがわかった．

・照射密度の変化に伴い硬度分布が大きく異なることがわかった．

・高照射密度条件では，緩慢に硬化する領域と急峻に増加する領域の二領域が存在した．

・低照射密度条件では，ある深さを閾とした上部と深部の硬さが大きく異なった．

7-4　考察

Fig. 7.6–7.8 は，各エネルギーにおける試料の断面に対する EBSD 測定結果を示す．図において，SEM 像，IPF 像，隣接ピクセルを対象として計算した KAM 像，KAM 像に対応する深さ方向の KAM 分布，そして三つ隣りまでのピクセルを対象として計算した KAM 像を示す. ここで KAM 分布の値には, KAM 像における同一深さの平均値を算出した. また, Fig. 7.9 は IPF 像における結晶方位に対応するカラーマップ (Fig. 7.9(a))および KAM 像における KAM 値の範囲(Fig. 7.9(b),(c))を示す.

いずれの IPF 像においても，試料表面付近における結晶方位の変化が認められた．このため, 試料表面付近では塑性変形によって結晶方位回転が生じたと考えられる. また KAM 像においても, 深部では黒色であるが, 表面に近づくにつれて白色に遷移した. このため, 表面付近において KAM 値が上昇していることがわかる.

各条件で得られた，隣接ピクセルを対象として計算した KAM 像における二次元的な分布形態に着目すると, 高照射密度条件では, 深い領域から表面に向かってなだらかに KAM

値が遷移するのに対して，低照射密度条件においては，試料表面からある領域まで KAM 値が高いが，その下部では急激に値が低下した．第 4 章において述べたように，KAM は格子欠陥の存在およびその密度を表す．このため，高照射密度条件では，格子欠陥密度が連続的に増大するのに対して，低照射密度条件では急激な格子欠陥密度の増大が生じていることが示される．この照射密度変化による組織の違いは，硬度分布において認められた違いとよい対応が見られる．

低照射密度条件の EBSD 結果において存在する境界は,断面観察においても認められた．Fig. 7.10 は，パルスエネルギー75 μJ，照射間隔 10 μm/pulse の条件でレーザを照射した試料に対する，代表的な断面 SEM 像を示す．試料表面から 3-4 μm 程度の深さにおいて，画像上の明暗が変化しており，図中の右方に存在する硬度試験の圧痕のサイズが各領域に対応して変化した．このため，上下の領域における微細組織は大きく異なると考えられる．

この上部の領域は，EBSD 測定において一部データ取得ができなかった領域である．この理由として，以下のことが考えられる．EBSD 測定におけるデータ取得は，電子線入射領域から散乱される菊池線の解析に基づき行われる．本実験において用いた SEM では，検出する二次電子は 200 nm 程度の領域の情報を含むため，EBSD 測定において 100 nm 以下の微細な構造の情報は平均化される．また，第 3 章において観察された高密度転位を有するナノ結晶粒組織は，高いひずみ状態にあるためイメージクォリティが低下し，菊池線を検知することが困難になると考えられる．

従って，低照射密度条件において存在する試料表面近傍の組織は，ナノ結晶化領域であると考えられる．

一方，三つ隣りまでのピクセルを対象として計算した KAM 像において，KAM 値が高い領域の下部に着目すると，低照射密度条件では値が急激に低下している．これに対して，高照射密度条件においては深さに沿って周期的な波状構造が存在しており，200 μJ のエネルギー条件において顕著に認められる．この傾向は，高い残留応力特性が得られたレーザ照射条件によく一致している．

一般的なピーニングにおいて，圧縮残留応力は，加工時における一方向からの外力により材料の塑性変形が誘起され，加工後において塑性変形領域が周囲から弾性的に拘束されることによって付与される[5]．従って，衝撃加工において，大きな塑性ひずみを深くまで与えることで，大きな圧縮残留応力が深くまで付与される．ここで塑性ひずみを与えるとは，材料に高密度な格子欠陥を導入することであると考えられるが，格子欠陥の一つである粒界に関しては，形成時に組織内のひずみ状態が緩和される．このため，結晶粒微細化は，圧縮残留応力の付与には寄与しないと考えられる．従って，圧縮残留応力付与の支配因子は転位導入であると考えられ，高照射密度条件では効果的に転位が導入されていると考えられる．

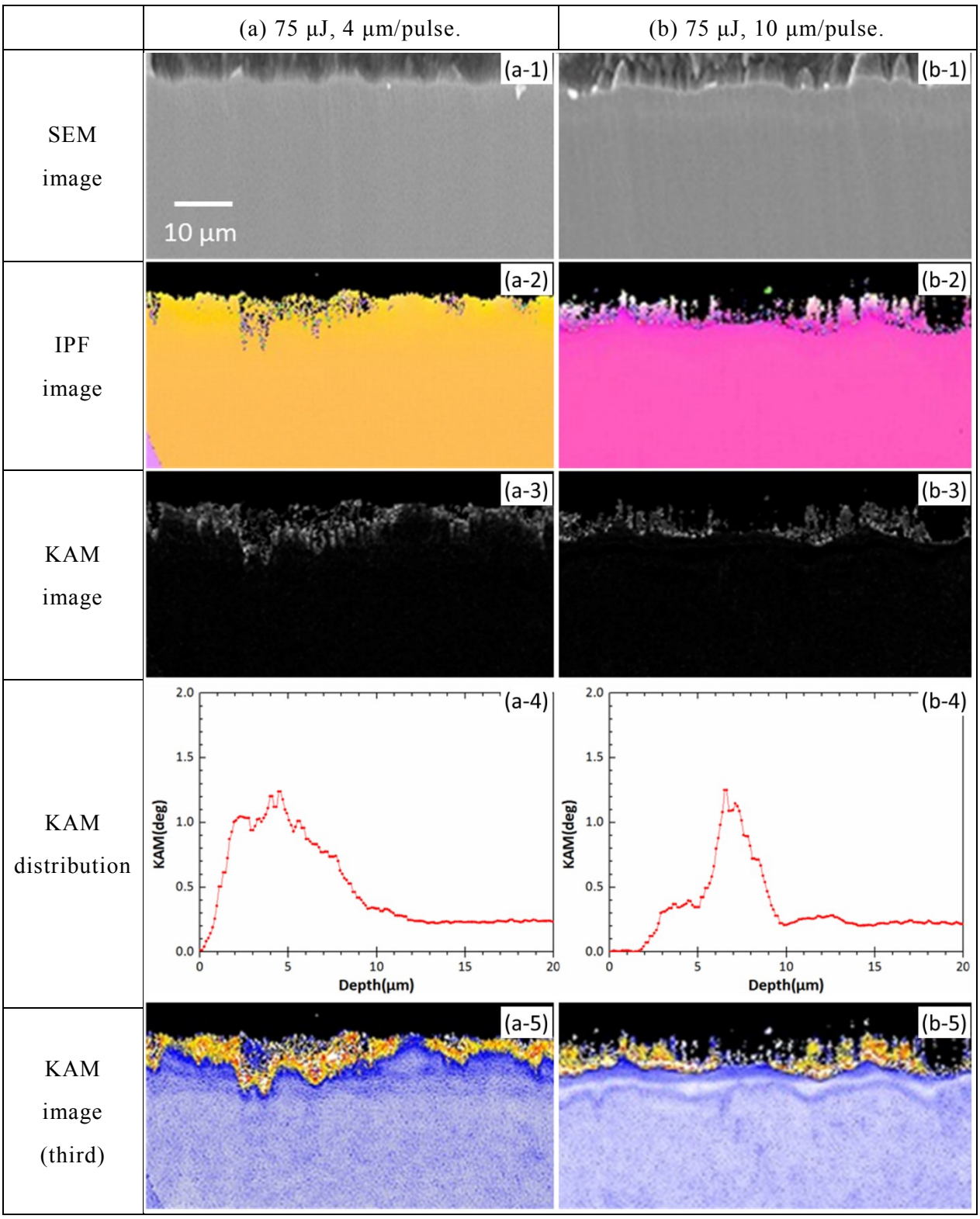


Fig. 7.6. Results of EBSD measurements showing SEM images, IPF images and KAM images considering neighbor pixels, KAM distribution and KAM images considering third neighbor pixels for conditions of (a) 75 μJ, 4 μm/pulse, (b) 75 μJ, 10 μm/pulse.

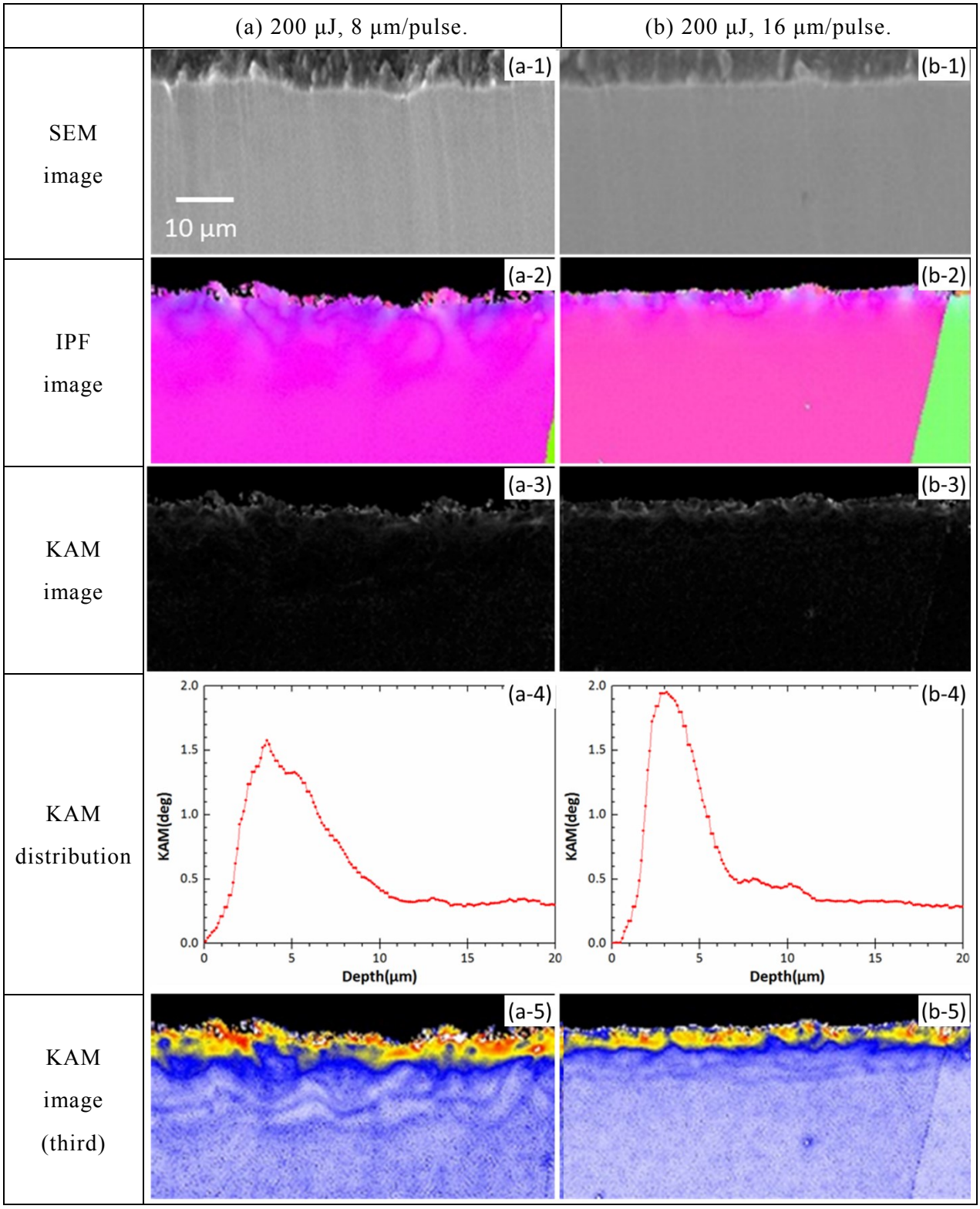


Fig. 7.7. Results of EBSD measurements showing SEM images, IPF images and KAM images considering neighbor pixels, KAM distribution and KAM images considering third neighbor pixels for conditions of (a) 200 μJ, 8 μm/pulse, (b) 200 μJ, 16 μm/pulse.

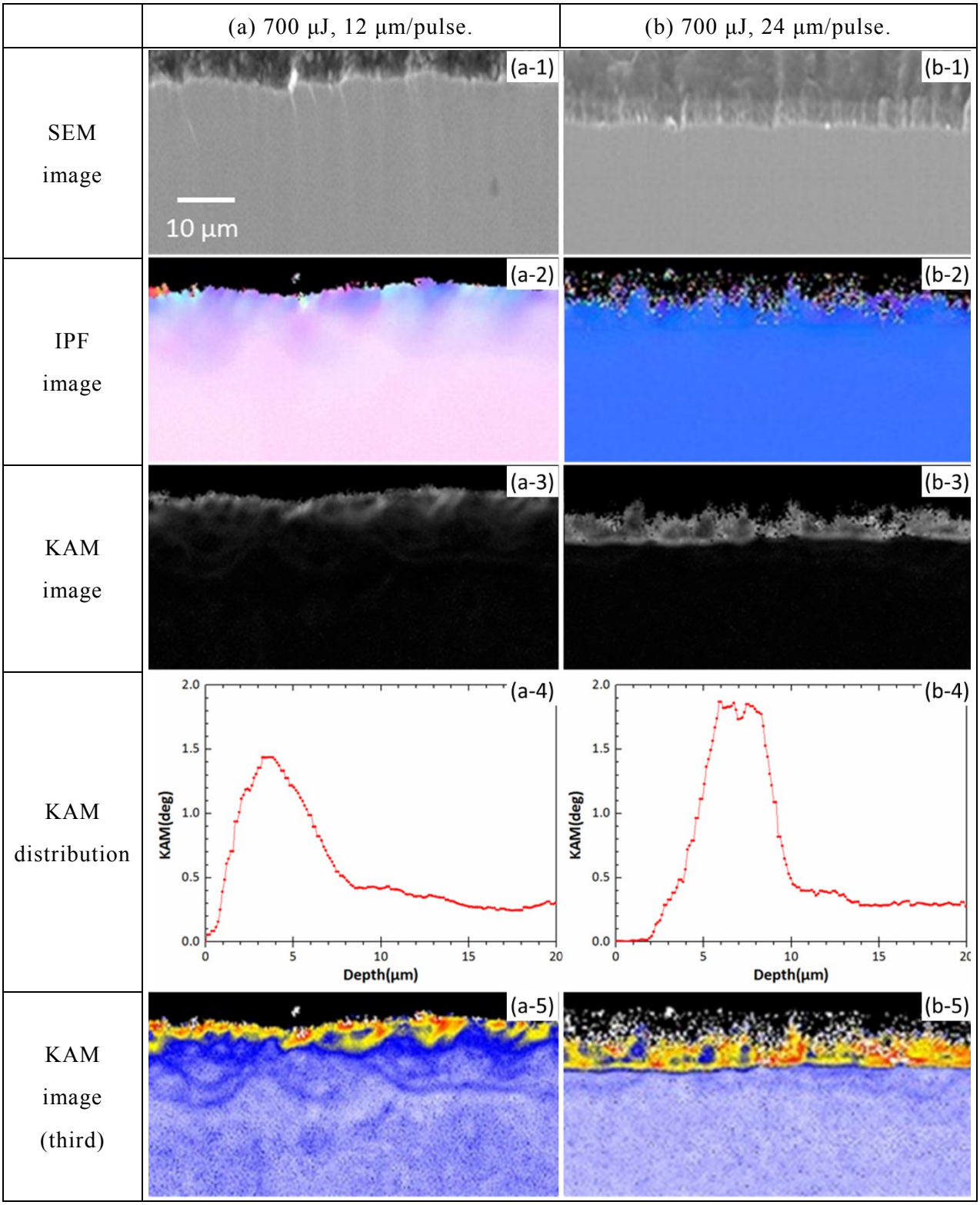


Fig. 7.8. Results of EBSD measurements showing SEM images, IPF images and KAM images considering neighbor pixels, KAM distribution and KAM images considering third neighbor pixels for conditions of (a) 700 μJ, 12 μm/pulse, (b) 700 μJ, 24 μm/pulse.

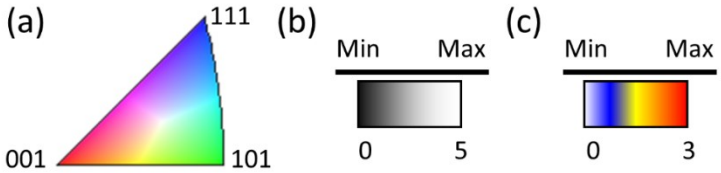


Fig. 7.9. (a) Color map in stereo triangle in cubic metal showing crystal orientation. (b) The range of KAM mapping. (c) The range of KAM (third) mapping.

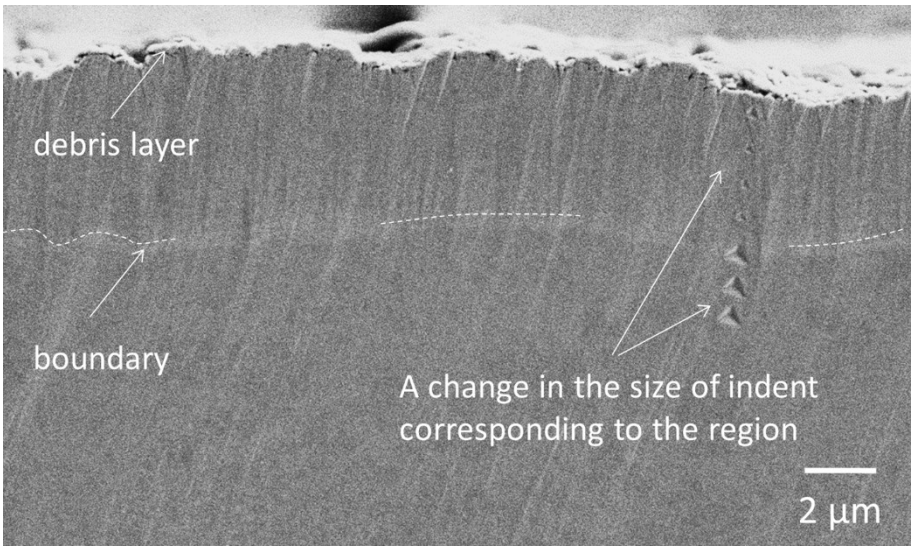


Fig. 7.10. SEM image of femtosecond laser irradiated at 75 μJ, 10 μm/pulse, showing the boundary of different region near the surface where hardness values drastically changed.

次に，レーザエネルギーが微細組織および力学特性に及ぼす影響を検討する．照射密度が等しい場合では，圧縮残留応力，硬化特性ともにエネルギーの増加に伴って，これらが付与される深さが増大する結果が得られている．

ここで，Fig. 7.11 に示すように，異なる二つの初期圧力を有する衝撃波 A, B が試料表面から内部へ伝播し，圧力が指数関数的に減衰すると仮定する．なお，0.7 mJ 以下のエネルギーにおいては，単一パルスにより転位進展構造は確認されていないため，衝撃幅の差異は考慮しない．また，図中において圧力 P_{EL} を弾塑性転移圧力と定めている．まず，衝撃波 A のように負荷される初期圧力が小さい場合では，弾塑性転移圧力を超える圧力領域は試料表面近傍となるため，より深い領域では材料は塑性変形しない．これに対して，衝撃波 B のように負荷される初期圧力が大きい場合では，弾塑性転移圧力まで圧力が減衰するまでに，衝撃波はより長い距離を伝播する．このように，エネルギーの増大に伴い，塑性変形領域はより深くなると考えられる．

さらに，単一の衝撃波が表面付近を伝播する際，駆動された衝撃波の平面上のサイズに

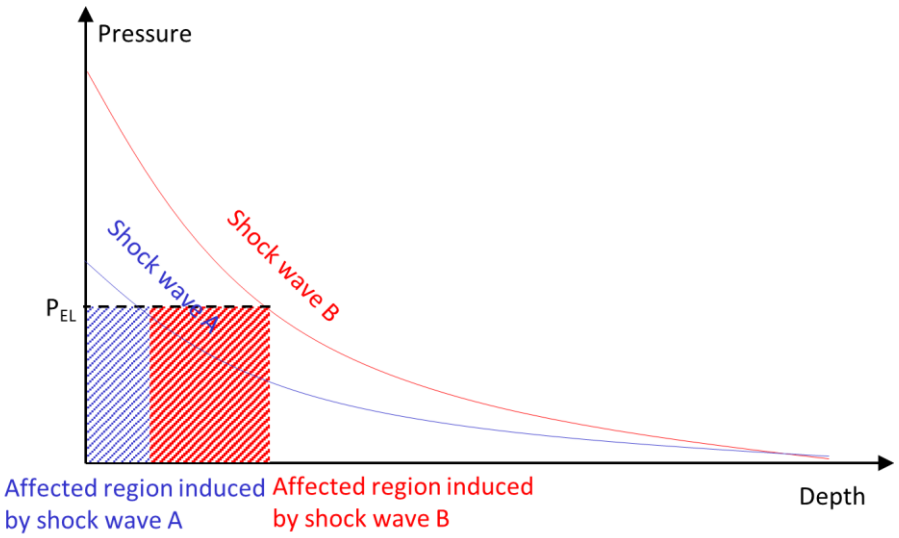


Fig. 7.11. Schematic illustration of shock affected regions corresponding to the loading pressure.

対して伝播距離が短いため，衝撃波は平面的に伝播する．一方，衝撃波のサイズに対して伝播距離が大きくなると，衝撃波は球面的に伝播する．従って，試料表面付近では，試料は同一深さにおいて均等に圧縮され，面内のひずみ状態は均一になるのに対して，深部では同一深さの面内における圧縮状態が場所によって異なるため，ひずみ状態は不均一になると考えられる．

多重パルス照射時においては，試料表層はアブレーションにより除去される．このため，レーザ照射後に残存する領域が最終的に形成される組織に関係すると考えらえる．パルスエネルギーが増大すると，レーザ照射により除去される領域が大きくなることが第 2 章においてわかっており，75 μJ，200 μJ および 700 μJ のアブレーション深さの違いは大きい．このため，低エネルギー条件では，アブレーション時に除去され切らずに残存した均一なひずみ状態の領域に対して次の衝撃波が作用する．一方，高エネルギー条件では，均一なひずみ状態の領域はアブレーションより除去されてしまうため，不均一なひずみ状態の領域に対して次の衝撃波が作用することになる．さらに，高エネルギー条件では，同一の照射密度において照射間隔は大きくなる．さらに前述のようにアブレーション深さが大きいため，試料表面の粗さが大きくなると考えられ，これによって表層部の圧縮残留応力は緩和する結果になると考えられる．

従って，多重パルス照射後において，低エネルギー条件では試料表面付近に均一なひずみ状態が達成されることで高い圧縮残留応力が付与されると考えれる．一方，高エネルギー条件では面内のひずみ分布が不均一となるため，圧縮残留応力状態は緩和されると考えられる．このため，高エネルギー条件において十分に高い圧縮残留応力値は得られないと考えられる．しかし，低エネルギー条件と比べて塑性変形領域は深いため，より深部まで圧縮残留応力は付与されていると考えられる．

7-5　フェムト秒レーザ駆動衝撃加工における力学特性向上のためのレーザパラメータ選定の指針

パルスエネルギーと照射密度が残留応力と硬度に及ぼす影響を調べた．その結果以下に示す知見が得られた．

(i) 残留応力特性

(a)パルスエネルギー　：最適条件は 200 μJ であるが，エネルギー増加に伴い付与深さは増大する

(b)照射密度　：照射密度の増大に伴い，圧縮残留応力は増大する

(ii) 硬化特性

(a)パルスエネルギー　：エネルギー増加に伴い硬化領域は増大する

(b)照射密度　：低照射密度では限定的な領域だけが著しく硬化するのに対して，高照射密度では表層に向かってなだらかに硬化する

すなわち，加工対象物に対して深い改質層を得るには，より高いパルスエネルギーを選定すればよい．しかしながら，パルスエネルギーが 1 mJ 程度となるとアブレーション深さが急激に増加するステージへと遷移し，物質の除去が促進される．このため，微小部材をターゲットとする場合においては，最大パルスエネルギーを 1 mJ とする．

照射密度条件の選定は，残留応力特性および硬化特性の優先度によって決定される．すなわち，残留応力特性を優先する場合において，大きな圧縮残留応力を付与する場合と深くまで付与する場合のいずれにおいても高照射密度条件，硬化特性を優先する場合においては低照射密度条件を選定する．

一方，深い改質層を得る必要がない場合，パルスエネルギーとして 200 μJ の条件を選定し，残留応力特性を優先する場合には高照射密度，硬化特性を優先する場合には低照射密度を選定することで力学特性向上の要求を満足する．

次に，フェムト秒レーザ衝撃加工の特性付与深さを，他の加工法と比較することにより評価する．まず圧縮残留応力特性について，フェムト秒レーザ衝撃加工および他の加工法の特性付与深さをまとめた結果を Table 7.3 に示す．フェムト秒レーザ衝撃加工では，他の加工法と比べて値が 1 桁小さく，微粒子ピーニングと同等に浅い領域に圧縮残留応力を導入することができる．ここで微粒子ピーニングでは微粒子が投射され，衝撃的に被投射物を圧縮することにより塑性変形が誘起され，結果として圧縮残留応力が付与される．その特徴として，投射物を被投射物に混入させることによって微細な粒子の層が表層に形成される．

Table 7.3 Relation between processing and modified depth.

Processing	Modified depth (μm)	Reference
Femtosecond laser-driven shock processing	15–several 10s	
Shot peening	200–300	[6,7]
Fine particle peening	10-50	[8]
Laser peening	~1000	[9]
Cavitation peening	50–100	[10]

Table 7.4 Relation between processing and hardened depth.

Processing	Hardened depth (μm)	Reference
Femtosecond laser-driven shock processing	1.4–11	
Ball milling	~10	[11,12]
Ball drop processing	~10	[11]
Ultrasonic shot peening	~20	[13]
Shot peening (fine particle)	~5	[11]

従って，フェムト秒レーザ衝撃加工の適用としては，厚みが 100 μm 程度であり不純物が混入してはいけない微小部材を加工対象とすれば他の加工法との差別化ができると考えられる．

次に硬化，特にナノ結晶化に起因する硬化特性について述べる．Table 7.4 にナノ結晶化に起因して硬化した深さをまとめた結果を示す．他の加工法では 5-20 μm の領域においてナノ結晶化に起因する硬化領域が形成されるのに対して，フェムト秒レーザ衝撃加工により得られる硬化領域はほぼ同等であった．しかし，深さ方向に関してナノ結晶化領域を容易に制御できるとともに，レーザの特性を生かして局所領域の加工ができると考えられる．

以上，残留応力の付与ならびに表層硬化のいずれにおいても，従来の表面改質手法と比べて材料表層ならびに局所領域の特性を向上するのに有効であると考えられる．しかしながら，厚みが数 100 μm-1 mm 程の部材に対しては及ぼす影響は小さくなると考えられる．

そこで，これを解決するための方法として，レーザパルスの空間的なエネルギー分布の制御が挙げられる．前節において述べたように，パルスエネルギーが大きな条件では硬化は達成されるが，圧縮残留応力の付与は十分になされないことが示された．これはレーザパルスのエネルギー分布がガウシアンであるため，多重パルス照射の過程におい試料表面粗さが大きくなるためであること，また深部において球面波が伝播しており高エネルギー条件では球面波により形成された不均一なひずみ状態の領域が残存することによると考え

られた．すなわち，球面波は一様でないひずみ勾配を形成すると考えられるため，局所的な転位の堆積構造，すなわち転位進展構造を形成することにより最終的にナノ結晶化組織を形成するのに効果的であると考えられるが，上述の理由により圧縮残留応力を与えるのには適さないと考えられる．

そこで，高エネルギー条件においても圧縮残留応力を付与するための手段として，照射するレーザパルスの空間的なエネルギー分布をフラットトップにすることが考えられる．すなわち，フラットトップのエネルギー分布である場合駆動される衝撃波は平面波として材料内部を伝播すると考えられる．また，アブレーションもレーザ照射部において均一に生じると考えられ，表面形状故の残留応力の緩和は小さくなると考えられる．一方，フラットトップにおいて衝撃加工を行った場合の組織として，ガウシアンの場合ほどには不均一なひずみ勾配とならないため局所的な転位の堆積は制限されると考えられる．このため，より圧力の高くなる表層側だけにおいてナノ結晶化が達成されるのではないかと推定される．

従って，レーザパルスの空間的なエネルギープロファイルに関しても特性に応じたプロファイルを選択することにより所望の力学特性の向上を達成できるのではないかと考える．

7-6　結言

本章では，フェムト秒レーザ駆動衝撃波の微小部材を対象とする加工法としての応用をねらい，鉄の力学特性に及ぼすエネルギーおよび照射密度条件の影響を調べ，以下の知見を得た．

1. 加工対象物に対して深い改質層を得るには，最大 1 mJ として高いパルスエネルギーを選定すればよいことがわかった．
2. 深い改質層を得る必要がない場合では，パルスエネルギーとして 200 μJ の条件を選定すればよいことがわかった．
3. 照射密度条件の選定では，残留応力特性を優先する場合では高照射密度条件，硬度特性を優先する場合においては低照射密度条件を選定すればよいことがわかった．

参考文献

[1] R. Fabbro, P. Peyre, L. Berthe, and X. Scherpereel, J. Laser Appl. **10**, 265 (1998).

[2] C. S. Montross, T. Wei, L. Ye, G. Clark, and Y.-W. Mai, Int. J. Fatigue **24**, 1021 (2002).

[3] C. Rubio-González, J. L. Ocaña, G. Gomez-Rosas, C. Molpeceres, M. Paredes, A. Banderas, J. Porro, and M. Morales, Mater. Sci. Eng. A **386**, 291 (2004).

[4] H. Nakano, M. Tsuyama, S. Miyauti, T. Shibayanagi, M. Tsukamoto, and N. Abe, J. Laser Micro/Nanoeng. **5**, 175 (2010).

[5] P. Peyre, R. Fabbro, P. Merrien, and H. P. Lieurade, Mater. Sci. Eng. A **210**, 102 (1996).

[6] Y. Ochi, K. Masaki, T. Matsumura, and T. Sekino, Int. J. Fatigue **23**, 441 (2001).

[7] R. Fathallah, A. Laamouri, H. Sidhom, and C. Braham, Int. J. Fatigue **26**, 1053 (2004).

[8] 高木眞一, 熊谷正夫, 伊藤裕子, 小沼誠司, 下平 英二, 鉄と鋼 **92**, 318 (2006).

[9] Y. Sano, K. Akita, K. Masaki, Y. Ochi, I. Altenberger, and B. Scholtes, J. Laser Micro/Nanoeng. **1**, 161 (2006).

[10] A. S. Grinspan and R. Gnanamoorthy, Mater. Sci. Eng. A **456**, 210 (2007).

[11] M. Umemoto, Mater. Trans. **44**, 1900 (2003).

[12] 戸高義一, 梅本実, 土屋浩一, 安田友洋, H. Liu, 渡辺幸則, 材料とプロセス **15**, 1212 (2002).

[13] N. R. Tao, Z. B. Wang, W. P. Tong, M. L. Sui, J. Lu, and K. Lu, Acta Mater. **50**, 4603 (2002).

第８章　結論

フェムト秒レーザ駆動衝撃波は，その特異な衝撃波特性のため，材料に高密度格子欠陥などの高エネルギー密度状態を残存させ得るが，材料学的な検討はなされていないのが現状である．そのような転位などの格子欠陥の存在は，材料の機能性に大きく影響を及ぼす因子であるとともに，その材料が経た変形や加工の痕跡と捉えることができる．従って，格子欠陥が存在する材料組織を理解することによって，他の手法では解明困難な現象を明らかにすることや材料表面の力学特性を向上させることが可能となる．

本研究では,フェムト秒レーザ照射後の格子欠陥に焦点を絞った組織解析を基軸に,フェムト秒レーザ照射時の結晶構造変化の測定と材料表面の力学特性の評価を関係付けて行うことにより,フェムト秒レーザ駆動衝撃波による組織形成過程のモデルを提案した.また,フェムト秒レーザ駆動衝撃加工法として応用するために必要とされる多重パルス照射時における組織の進展過程のモデルを提案し，力学特性向上のためのレーザ照射パラメータ選定の指針を与えた．以下に，本研究における研究成果を総括する．

第 1 章では，衝撃圧縮による材料変形挙動ならびにフェムト秒レーザ駆動衝撃波の特性をまとめ，ターゲット材料である鉄に関するこれまでの研究を述べた上で，本研究の意義ならびに目的について言及した．

第 2 章では，エネルギーをパラメータとした，鉄のフェムト秒レーザアブレーション特性を明らかにするために，エネルギーとアブレーション深さの関係を調べた．その結果，2.5 μJ から 10.1 mJ の範囲内において,三つのアブレーションステージが存在することを確認した．

第一ステージから第二ステージへは，エネルギー増加に伴うアブレーション深さの増加率が増大した．このアブレーションステージの遷移は，これまでの研究において述べられたレーザ光の侵入長支配から電子熱拡散長支配への遷移に対応する．一方，第三ステージでは第二ステージまでと比べて，著しいアブレーション深さの増大が確認された．このため，第三ステージは激しいアブレーションが生じていると考えられ，材料内部には強力な衝撃波が駆動されることが予想された．

第 3 章では，フェムト秒レーザ駆動衝撃波による高密度格子欠陥の導入を試みた．レーザ照射方法として，第三ステージのエネルギー条件における単一パルス照射および第二ステージのエネルギー条件における二次元多重パルス照射の二通りの方法について検討を行

い，導入される格子欠陥を評価するため TEM 観察および硬さ試験を行った結果について述べた．

エネルギーを 10.1 mJ として，単一パルス照射した試料では，表面近傍において転位同士がほとんど交差することなく高密度に存在するのに対して，深さの進行とともに，転位網の形成を介して転位集積によるバンド構造が形成されることがわかり，従来プロセスによる衝撃圧縮後の試料では観察されたことのない転位組織が形成された．

エネルギーを 0.2 mJ として，二次元多重パルス照射した試料では，試料表面から 2.5 μm の領域に粒内に高密度転位を内包するナノ結晶粒が観察され，従来の衝撃圧縮法あるいは超強ひずみ加工によるナノ結晶化手法では形成されない格子欠陥が導入されることが明らかとなった．また，ナノ結晶化領域直下においては，高密度にタングルした転位が多数存在することがわかった．さらに，断面に対する硬さ試験の結果，ナノ結晶化領域に一致して著しい硬度上昇が達成されることがわかった．

第 4 章では,単一パルス照射に関して,第三アブレーションステージにおけるエネルギー変化が形成される転位構造に及ぼす影響について,また,第二ステージにおけるエネルギー条件において，一次元多重パルス照射が転位構造に及ぼす影響について，複数の手法を用いて明らかにした．

まず，単一パルス照射では，第 3 章の内容を含めて，1.6 mJ，5.8 mJ，および 10.1 mJ のパルスエネルギーに関して TEM 観察に基づく検討が行われ，低エネルギーでは組織内において転位の集積に由来するバンド構造とともに，らせん転位の集積によって形成されるねじり粒界が存在することがわかった．一方，高エネルギーでは，粒界は観察されず，バンド構造の形成に留まることがわかった．さらに，バンド構造が存在する深さに関して，低エネルギー条件では，より浅い領域から形成されることがわかった．

結晶子サイズの深さ分布を明らかにするため，XRD 測定を行った結果，1.6 mJ の条件では深さに沿って結晶子サイズがほとんど変化がないのに対して，10.1 mJ の条件では，試料表面から 1 μm の深さにおける結晶子サイズは増大しており，TEM 観察の結果に一致することがわかった．

以上の結果に基づいて，単一パルス照射では，駆動される衝撃波の初期パルス幅はエネルギーの値に依存しており,これにより形成される転位構造が変化することが考えられた．

一方，一次元多重パルス照射した鉄に関しては，TEM 観察の結果，表層部に高密度かつ周期的なマイクロバンド構造が形成されており，転位がすべり面上に堆積することにより形成されることがわかった．また，単一パルス照射した試料におけるアブレーション深さよりも深い領域の転位構造が最終的な組織の形成に寄与すると考えられた．

第 5 章では，フェムト秒レーザを照射した鉄に対して，XFEL を用いたその場 X 線回折測定を行い，衝撃圧縮下のひずみ状態の時間変化について調べた結果を述べた．

フェムト秒レーザ照射後における現象は，その格子変形挙動の変化に基づいて 4 つの時間領域（I: 0-10 ps，I: 10–50 ps，III: 50–120 ps，IV: 120 ps 以降）に分類されることがわかった．領域 I はレーザパルスによる熱が影響する領域であり，衝撃波は駆動されていない．領域 II において初めて衝撃波が駆動され，1.8×10^{9} /s のひずみ速度において，最大 7.15% の圧縮格子ひずみが達成されることがわかった．領域 III 以降は，50 ps において達成された圧縮格子ひずみが緩和される過程であり，領域 III および領域 IV におけるひずみ速度は -5.5×10^{8} /s，-1.0×10^{7} /s となり，膨張挙動が異なることがわかった．

以上の結果に基づき，フェムト秒レーザ駆動衝撃波駆動後の鉄の圧縮挙動は，弾性的な一軸圧縮から遷移領域を介して静水圧縮状態へ遷移することが示された．また，これらの圧縮状態の遷移は，100 ps 以内の極短時間において生じることがわかった．

第 6 章では，フェムト秒レーザの単一照射によって駆動された衝撃波による転位組織の形成過程および多重パルス照射時の転位組織の進展過程に関する考察を行った．

単一パルス照射時においては，フェムト秒レーザ駆動衝撃波により，まず試料は通常の弾性限界を超えた一軸の過圧縮状態に達する．次に，衝撃波頭背後において転位が生成・導入されることにより，一軸ひずみが緩和される．そして，試料は一軸の圧縮状態から三次元的な圧縮状態へ遷移したのち，最後に膨張波が伝播することにより転位が減少する．

多重パルス照射時においては，まず一次元多重パルス照射の段階において，元々存在する転位と次なる衝撃波によって導入された転位が相互作用する．これにより転位堆積が促され，最終的に転位進展構造が表層に形成される．次に，二次元多重パルス照射の段階では，一次元多重パルス照射により形成された転位進展構造同士が相互作用することにより，三次元的な転位堆積が生じる．フェムト秒レーザ駆動衝撃波は転位生成が有効であるため，より効果的な転位間相互作用が生じ，従来達成されないナノ結晶化に至ると考えられた．

第 7 章では，フェムト秒レーザ駆動衝撃波の衝撃加工法としての応用をねらい，鉄の力学特性向上のためのエネルギーおよび照射密度選定条件について調べた結果について述べた．力学特性を調べるため，種々の条件においてレーザ照射した試料に対して，残留応力および硬さを評価した．この結果，以下のレーザパラメータ選定の指針を与えた．

力学特性の向上はパルスエネルギーを 75–700 μJ，照射密度を 700%程度を低照射密度，3000%程度を高照射密度とした条件の範囲で評価した．加工対象物に対して深い改質層を得るには，より高いパルスエネルギーを選定すればよい．しかし，パルスエネルギーが 1 mJ 程度となると，アブレーションステージがより爆発的なステージへと変化し，物質の除去

が促進される．このため，微小部材をターゲットとする場合においては，最大パルスエネルギーを 1 mJ とするとよい．

照射密度条件の選定は，残留応力特性および硬度特性の優先度によって決定される．すなわち，残留応力特性を優先する場合では高照射密度条件，硬度特性を優先する場合においては低照射密度条件を選定する．

深い改質層を得る必要がない場合，パルスエネルギーとして 200 μJ の条件を選定し，残留応力特性を優先する場合には高照射密度，硬度特性を優先する場合には低照射密度を旋転することで力学特性向上の要求を満足する．

以上のように，フェムト秒レーザ駆動衝撃波は，従来の衝撃波において未解明な衝撃波頭近傍の圧縮挙動を模擬することができると考えられ，従来衝撃波や高ひずみ速度変形などの現象を解明する役割を担うツールと成り得，将来的に極限状態の物質の振舞いを解明するために役立つと考えられる．また，フェムト秒レーザ駆動衝撃波を材料加工に応用することにより，従来の塑性加工法では付与できない機能性を材料表面に付与できる可能性を有しており，MEMS 等のナノテクノロジー分野や，宇宙空間を対象とする産業分野における革新的な材料機能化技術に成り得る．このように，フェムト秒レーザ駆動衝撃波は，学術的・工学的なさらなる展開が期待できる．

謝辞

本論文は，大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻に在学中の研究をまとめたものであり，非常に多くの方々にご指導，御助言を賜りました.

本研究を行う機会を与えていただき，研究を遂行するに当たり懇切丁寧なる御指導，ご鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科 廣瀬明夫教授に心から感謝の意を申し上げます．様々な実験に取り組む機会を与えていただけたこと，また研究者としての考え方を育んでいただいたことに感謝致します.

本論文の作成に当たり，貴重なご助言とご討論をいただきました大阪大学接合科学研究所 片山聖二教授，大阪大学大学院工学研究科 平田好則教授に厚く御礼申し上げます.

本研究を進めるに当たり，懇切丁寧なるご指導とご討論をいただくだけでなくました大阪大学大学院工学研究科 佐野智一准教授に深く感謝申し上げます.様々な知識を教授いただいたばかりでなく，SACLA や SPring-8 などにおける貴重な実験に取り組む機会をいただいたこと，また研究から私生活にわたり叱咤激励いただいたことに感謝致します.

本研究の遂行に際し,数々のご教示をいただきました大阪大学大学院工学研究科 小椋智助教に厚く御礼申し上げます．研究生活を行う上での志や，研究内容に対する考え方など多岐に渡りご指導いただいたことに感謝致します.

透過電子顕微鏡による組織解析において数々のご教示をいただきました島根大学総合理工学研究科 荒河一渡准教授に厚く御礼申し上げます.実験や論文作成においてご助言いただいたばかりでなく，研究を遂行するに際して何度も激励いただいたことが著者にとって研究に邁進するための活力となりました.

大型放射光施設 SPring-8 での構造解析においてご助力をいただきました物質・材料研究機構 中核機能部門高輝度放射光ステーション ステーション長 坂田修身博士,財団法人高輝度光科学研究センター 田尻寛男博士に厚く御礼申し上げます.実験を進めるにあたり細部にわたるご助言をいただいただけでなく，研究を進める上で数々のご配慮をいただきました.

SACLA における X 線自由電子レーザを用いたその場 X 線回折測定においてご助力いただきました理化学研究所播磨研究所放射光科学総合研究センター 矢橋牧名博士,犬伏雄一博士,佐藤尭洋博士,小川奏博士,高輝度光科学研究センター 富樫格博士,登野健介博士,丹下慶範博士，大阪大学大学院工学研究科 兒玉了祐教授，尾崎典雅准教授，松岡健之特任講師，細貝知直特任准教授，籔内俊毅助教，田中和夫教授，寺井智之助教，広島大学大学院理学研究科 関根利守教授，佐藤友子助教，熊本大学大学院自然科学研究科 真下茂教授に厚く御礼申し上げます．実験を行う機会を与えていただくとともに，実験進めるにあた

り多くの討論を行っていただきました．また研究に対する積極的な姿勢を見せていただいたことは，著者の研究への熱意を高める経験となりました．

レーザピーニング技術について多くの御助言をいただきました株式会社　東芝電力システム社 電力･社会システム技術開発センター技監 佐野雄二博士に厚く御礼申し上げます．研究の産業的な視点を与えていただいただけでなく，数々の研究の機会を与えていただいたことに感謝致します．

フェムト秒レーザ照射実験においてご助力をいただきました防衛大学校電気電子工学科 井上成美教授，大越昌幸教授に厚く御礼申し上げます．

集束イオンビームによる TEM 試料作製においてご助力をいただきました，大阪大学大学院工学研究科 佐藤了平教授，岩田剛治准教授に厚く御礼申し上げます．

X 線残留応力測定においてご助力をいただきました大阪大学接合科学研究所 堤成一郎准教授に厚く御礼申し上げます．

日々の実験を行うに当たりご助力をいただきました大阪大学大学院工学研究科 川辺了一氏，杉山明氏，大満和人氏に厚く御礼申し上げます．

本研究を遂行するにあたり,数々のご指導,ご助力をいただきました廣瀬研究室の先輩,同窓生ならびに後輩各位に感謝の意を表します．

最後に，今日に至るまであたたかく見守りご支援いただきました両親に深く感謝申し上げます．

本研究に関する発表論文

(1) 本論文に関連する発表論文

1. 松田朋己, 佐野智一, 塚田貴大, 小椋智, 小林紘二郎, 廣瀬明夫, “フェムト秒レーザ衝撃加工による純鉄の硬化,” 第 18 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集 **18**, 435-436 (2012).
2. T. Matsuda, T. Sano, K. Arakawa, and A. Hirose, “Multiple shocks-induced nanocrystallization in iron,” Appl. Phys. Lett. **105**, 021902-1-4 (2014).
3. T. Matsuda, T. Sano, K. Arakawa, and A. Hirose, “Dislocation structure produced by an ultrashort shock pulse,” J. Appl. Phys. **116**, 183506-1-5 (2014).
4. T. Matsuda, T. Sano, K. Arakawa, O. Sakata, H. Tajiri, and A. Hirose, “Femtosecond laser-driven shock-induced dislocation structures in iron,” Appl. Phys. Exp. **7**, 122704-1-4 (2014).
5. 松田朋己, 佐野智一, 塚田貴大, 荒河一渡, 廣瀬明夫, “フェムト秒レーザ駆動衝撃波を繰り返し負荷した鉄中に形成される高密度転位組織,” レーザ加工学会誌 (accepted).
6. T. Sano, R. Kashiwabara, T. Matsuda, Y. Isshiki, A. Hirose, K. Arakawa, T. Hashimoto, and Y. Sano, “Femtosecond laser peening without sacrificial overlay under atmospheric conditions,” (under review).

(2) 国際会議発表

1. T. Matsuda, Tomokazu Sano, T. Ogura, K. F. Kobayashi and A. Hirose, “ Hardening of iron using femtosecond and sub-nanosecond laser pulses,” The 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2011), Takamatsu, Japan, June 8 2011.
2. T. Matsuda, T. Sano, T. Ogura, K. F. Kobayashi, and A. Hirose, “Microstructure of pure iron hardened using femtosecond laser-driven shock wave,” International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society (ECO-MATES2011), Suita, Japan, November 30 2011.
3. T. Matsuda, T. Sano, K. F. Kobayashi, and A. Hirose, “Microstructure in pure iron hardened using femtosecond laser-driven shock wave,” Materials Science & Technology 2012 Conference and Exhibition (MS&T’12), Pittsburgh, USA, October 10 2012.
4. T. Matsuda, T. Sano, K. Arakawa and A. Hirose, “Microstructure analysis of femtosecond laser shock hardened pure iron,” The International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation (Visual-JW2012),

Suita, Japan, November 29 2012.

5. T. Matsuda, T. Sano, K. Arakawa, and A. Hirose, "Formation of high density lattice defects in pure iron using femtosecond laser-driven shock wave," International Conference on High Energy Density Science 2013 (HEDS2013), Yokohama, Japan, April 24 2013.
6. T. Matsuda, T. Sano, K. Arakawa, and A. Hirose, "Femtosecond laser-driven shock-induced lattice defects in iron," American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter (APS-SCCM), Seattle, USA, July 8 2013.
7. T. Matsuda, T. Sano, K. Arakawa, and A. Hirose, "Multiple ultrafast shock loading induced-surface nanocrystallization of pure iron," X-ray Free Electron Laser School and symposium (X-FEL2013), Dinard, France, September 18 2013.