

第 6 回 豊田ビームライン研究発表会

(第 12 回 SPring-8 産業利用報告会)



期間： 2015 年 9 月 3 日(木)・4 日(金)

会場： 川崎市産業振興会館

主催： 産業用専用ビームライン建設利用共同体、兵庫県、
(株)豊田中央研究所、(公財)高輝度光科学研究センター

共催： SPring-8 利用推進協議会

協賛： フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体、
SPRUC 企業利用研究会、光ビームプラットフォーム、
(一財)総合科学研究機構 東海事業センター、
(一財)高度情報科学技術研究機構、茨城県、
あいちシンクロトロン光センター

目 次

ご挨拶	堂前 和彦	・ ・ ・ ・ 3
-----	-------	-----------

第 6 回豊田ビームライン研究発表会

(口頭発表)

TO-01	小角/広角X線散乱法を用いた射出成形機金型内における熱可塑性樹脂の結晶化過程その場観察 松永 拓郎, 片桐 好秀, 森下 卓也, 村岡 慶美, 原田 雅史, 福森 健三	・ ・ ・ ・ 4
TO-02	放射光 X 線を用いた Li イオン電池正負極反応の同時測定 岡 秀亮, 牧村 嘉也, 西村 友作, 野中 敬正, 奥田 匠昭, 川浦 宏之, 宇山 健, 近藤 広規, 佐々木 徹	・ ・ ・ ・ 10

(ポスター発表)

T-01	X線吸収分光法による排気浄化用 Pd 触媒の硫黄被毒機構解析 田辺 稔貴 ¹⁾ , 長井 康貴 ¹⁾ , 堂前 和彦 ¹⁾ , 田中 淳 ²⁾ , 三浦 真秀 ²⁾ 1) 豊田中央研究所, 2) トヨタ自動車 (原著論文投稿予定)	
T-02	マイクロビーム走査型 3DXRD 顕微鏡へ向けた高エネルギーマイクロビームの形成 林 雄二郎	・ ・ ・ ・ 16
T-03	放射光ラミノグラフィによる部品内部微小領域の形態計測 宇山 健, 木村 英彦, 浅田 崇史, 山口 聡, 林 雄二郎, 加納 大樹	・ ・ ・ ・ 21
T-04	摩擦面その場時分割X線回折法を用いた各種鋼材の焼付き現象解析 泉 貴士 ¹⁾ , 三田 修三 ¹⁾ , 山口 聡 ¹⁾ , 池端 秀哲 ²⁾ , 余語 康宏 ²⁾ , 八木 和行 ²⁾ , 小屋町 潤 ²⁾ , 杉村 丈一 ²⁾ , 斉藤 浩二 ³⁾ (原著論文投稿予定) 1) 豊田中央研究所, 2) 九州大学, 3) トヨタ自動車	
T-05	化学蓄熱材料の時分割・その場 X 線回折測定技術の構築 岸田 佳大, 青木 正和, 水谷 陽介, 野中 敬正, 堂前 和彦	・ ・ ・ ・ 25
T-07	マイクロビームによる固体酸化物形燃料電池電極の結晶構造解析 藤田 悟, 野崎 洋, 松尾 秀仁, 山口 聡, 林 雄二郎, 天野 久美, 加藤 雄一	・ ・ ・ ・ 30
T-08	XAFS によるジスプロシウム鉱物の局所構造解析 畠中 孝彰, 高木 秀樹, 野中 敬正, 石田 亘広 (原著論文投稿予定)	
T-09	反復 EXFS 解析法による 2 次元系ナノ微粒子の 3 次元原子分布解析 西村 友作, 濱口 豪, 山口 聡, 高木 秀樹, 堂前 和彦, 野中 敬正, 長井 康貴 (原著論文投稿予定)	

T-10	球状カーボン/SnO ₂ 複合体の XAFS 解析	
	龍田 成人, 矢野 和久, 加藤 晃彦, 西村 友作, 野中 敬正	・ ・ ・ ・35
	2015 年豊田ビームライン関係原著論文 (再掲載)	・ ・ ・ ・40
	2015 年豊田ビームライン研究発表一覧	・ ・ ・ ・51

ご挨拶

2016 年 1 月

株式会社 豊田中央研究所

分析部 量子ビーム解析研究室 堂前和彦

第 6 回の豊田ビームライン研究発表会のプロシーディングスを発刊いたします。この発表会は 2015 年 9 月 3 日、4 日に川崎市産業振興会館にて開催されました第 12 回 SPring-8 産業利用報告会の一部として行われました。今回の発表では、口頭発表 2 件とポスター発表 10 件の発表が行われました。本冊子には、すでに他誌に投稿された発表を除いた 7 件を掲載しています。

豊田ビームラインは 2009 年に高速 XAFS 測定法を主要技術として利用を開始しました。その後の設備導入で、小角散乱法、局所ひずみ測定法、ラミノグラフィ測定等の技術を導入してきました。また、ビームライン建設以来、技術開発をしてきた操作型 3 次元 X 線回折顕微鏡も昨年度にほぼ完成しており、波及技術として 50keV の高エネルギー X 線マイクロビームの利用も可能となっています。今年度の発表を見返すと、XAFS 関係の発表が半分を占めていますが、徐々に XAFS 以外の利用も増加しています。さらに、近年の特徴として、材料解析だけでなく、部品に対する形態・構造観察が増えてきていることが挙げられます。これらは、企業利用ビームラインとして放射光の応用先の広がりを意味しており、好ましい展開と考えています。今回の発表では技術開発に関連した発表が 4 件あり、測定・解析技術開発においても常に新規技術への取り組みができていると考えています。ただ、これまでの取り組みは、*in situ*、時分割および複合技術化が中心でした。豊田ビームラインも稼働して 7 年が経過しており、次の新規な測定手法の導入を検討すべき時期になっていると考えています。

今後とも、関係者皆様のご指導・ご協力をよろしくお願い申し上げます。

以上

2014A7003, 2014B7003

BL33XU

小角/広角 X 線散乱法を用いた射出成形機金型内における
熱可塑性樹脂の結晶化過程その場観察
**In-situ Observation of Crystallization Process for Thermoplastic Resin in
an Injection Mold by means of Small- and Wide-Angle X-ray Scattering**

松永 拓郎, 片桐 好秀, 森下 卓也, 村岡 慶美, 原田 雅史, 福森 健三
Takuro Matsunaga, Yoshihide Katagiri, Takuya Morishita,
Yoshimi Muraoka, Masashi Harada, Kenzo Fukumori

(株)豊田中央研究所
Toyota Central R&D Labs., Inc.

熱可塑性樹脂材料の射出成形過程における結晶化挙動のその場観察により、最終的な構造だけでなく構造形成メカニズムを明らかにすることを目的とし、放射光 X 線散乱法を用いた射出成形プロセスのその場観察システムを構築した。本システムを用いて、カーボンナノチューブ (CNT) を添加したポリフェニレンサルファイド (PPS) の結晶化過程を観察した。CNT 添加により高分子の結晶化度が増大するだけでなく、分子配向が促進されること、結晶化速度が劇的に上昇することがわかった。

キーワード： 小角/広角 X 線散乱、熱可塑性樹脂、射出成形、その場観察

背景と研究目的

射出成形過程において、熱可塑性樹脂は温度ジャンプ（熔融温度から金型温度）、熔融・射出時のせん断力、金型内でのせん断流動場、保圧といった複合的な外部刺激を受ける。非平衡状態で構造の形成・凍結が起こるために、金型内で形成される構造が必ずしも最適でなく、また安定でないことがある。実際に、結晶の相変化、再結晶化、配向緩和などを目的に、射出成形後にアニール処理が施されることがある。成形過程-構造-物性が明確化されることにより、工程の簡略・短縮化、射出成形条件の最適化による的確な構造制御が可能となり、さらに成形体（製品）の長期信頼性保証につながる。

実験

PPS はクレハ製 W202A を用いた。熔融混練により PPS に多層 CNT (保土ヶ谷化学製 NT-7) を 0.5, 1.0, 3.0 vol% 添加した組成の PPS/CNT 複合体試料を作製した。射出成形条件は、熔融温度（バレル設定温度）300℃とし、金型温度は 140℃とした。各試料について金型内結晶化過程のその場観察を行った。X 線散乱実験は SPring-8 BL33XU（豊田ビームライン）小角/広角 X 線散乱システムを用いた。射出成形にはダンベル形状金型を用いた。ダンベル平行部の中心位置に X 線ビームを照射し、透過散乱 X 線を検出器にて計測した。X 線のエネルギーは 15 keV（波長 λ : 0.826 Å）、カメラ長は 4.5 m（小角 X 線散乱：SAXS）および 20 cm（広角 X 線散乱：WAXS）を使用した。X 線散乱のデータは、SAXS, WAXS とともに 50 ミリ秒間隔（露光時間：45 ミリ秒）で 1000 点（50 秒間）時分割測定を行った。

結果および考察

1. 広角 X 線散乱（WAXS）測定結果

Fig. 1 に各試料の金型内で PPS の結晶化が十分に進んだ時点（約 45 秒後）における WAXS

二次元散乱像を示す。樹脂の流動方向は図中矢印で示した（検出器面に対して上から下）。どの試料においても PPS の結晶構造に対応するピークが観測されたが、PPS 単体 (CNT: 0 vol%) では散乱パターンが等方的であるのに対し、CNT: 0.5, 1, 3 vol% 複合体では流動方向に対して垂直方向に散乱強度が強い異方性パターンが得られた。これは、CNT 存在下で PPS 分子が樹脂流動方向に対して平行に配向して結晶化していることを示している。PPS は流動性が高く単体では配向しないが、CNT 添加により分子配向が生じることがわかった。

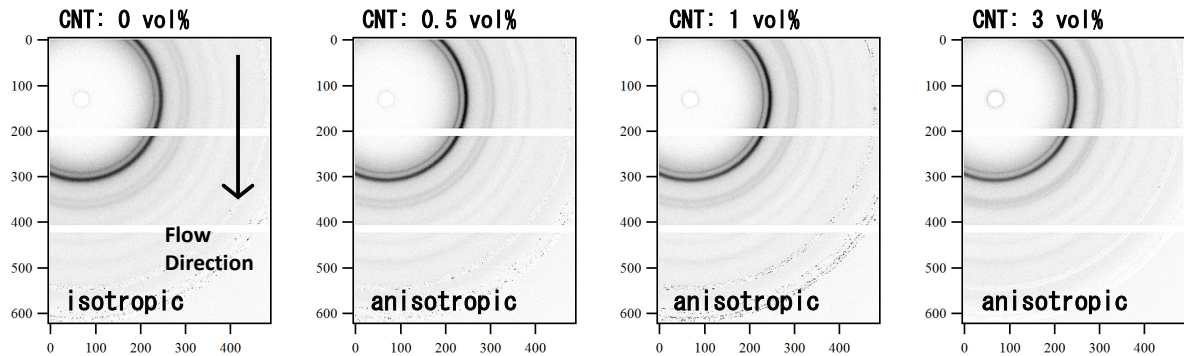


Figure 1. WAXS images for PPS and CNT/PPS composites (ca. 45 sec after injection)

Fig. 2 に WAXS 二次元散乱像において最も散乱強度が高い回折 (200 面と 111 面) ($q = 1.43 \text{ \AA}^{-1}$) の方位角方向 (検出器面内の角) の散乱強度を抽出した結果を示す。樹脂流動方向を 0° とした。方位角 0° と 90° の散乱強度比を算出した結果を Table 1 に示す。CNT 添加量の増加とともに散乱強度の異方性が大きくなった。

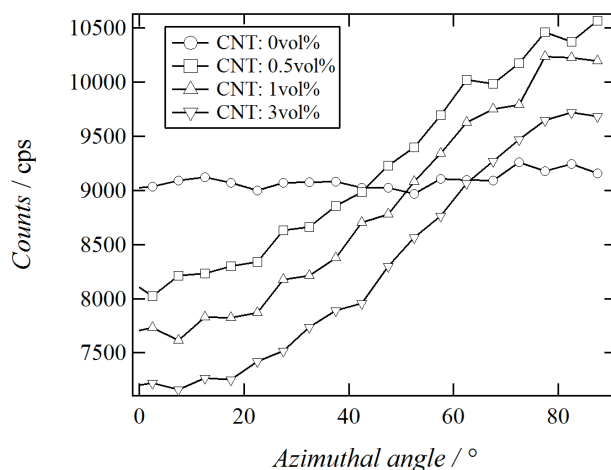


Figure 2. Azimuthal plots ($q = 1.43 \text{ \AA}^{-1}$) for PPS and CNT/PPS composite

Table 1. Scattering intensity ratio of 90° to 0° (azimuthal angle)

C_{CNT} [vol%]	Anisotropic Factor
0	1.01
0.5	1.26
1	1.34
3	1.36

散乱強度が高く検出された流動方向に対して垂直方向 ($\pm 5^\circ$) に扇形平均をとり、WAXS スペクトル (散乱強度 vs. 散乱ベクトル) を求めた。散乱ベクトルは $q \equiv 4\pi \sin \theta / \lambda$ (2θ : 散乱角、 λ : X 線波長) で定義される。Fig. 3 に PPS 単体の WAXS スペクトルの時間変化を示す。縦軸: X 線散乱強度、横軸: 散乱ベクトル、奥行軸: 時間 (X 線照射位置に樹脂が流れてきた時間を 0 とする) として示した。流入直後は非晶を示すハローのみが観測され、徐々に結晶

構造に由来するピークが現れた。ハローおよびピークを分離することにより結晶化度（相対値）を算出した。相対結晶化度 χ_c = 結晶ピーク面積 / 全散乱面積とした。

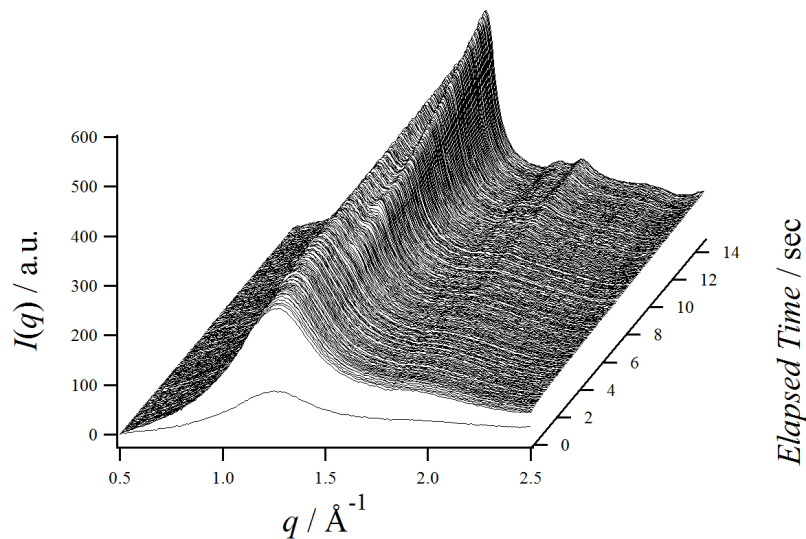


Figure 3. WAXS spectra during injection molding process for PPS

各試料に対して、扇形平均散乱強度を算出し、ピーク分離を行い相対結晶化度の時間変化を調べた結果を Fig. 4 に示す。CNT 添加の効果として、1. 最終的な結晶化度の増大、2. 結晶化開始時間の短縮、3. 結晶化速度の増大（結晶化完了時間が短い）があることがわかった。特に、結晶化速度はCNT 添加量の少ない0.5vol%においても劇的に変化しており、これはCNT の存在により PPS 結晶成長メカニズムが変化したことを示唆している。

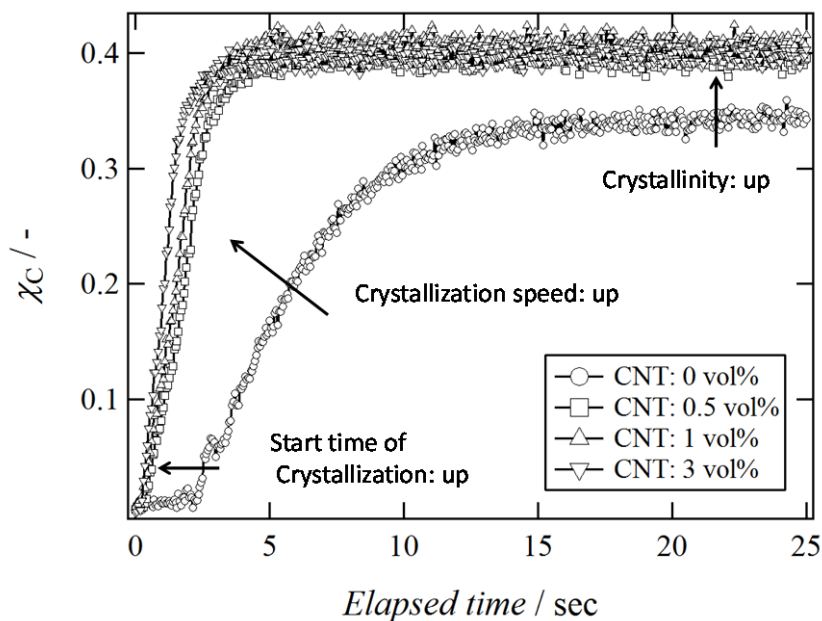


Figure 4. Time evolution of χ_c for PPS and PPS/CNT composites in the injection molding process

Fig. 4 に示した結晶化度の時間変化について、Avrami プロット（縦軸： $\log\{-\ln(1-\chi_c)\}$ 、横軸： $\log t$, t :時間）を行った結果を Fig. 5 に示す。また、得られた Avrami プロットの直線の傾きから算出した Avrami 指数を Table 2 に示す。PPS 単体では Avrami 指数は 2 程度であるのに対して、PPS/CNT 複合体においては、1.5 程度となった。これは、PPS のみでは均一核生

成だが、CNT 添加により不均一核生成による機構で結晶核が生成、成長をしていることを示唆しており、PPS 中で CNT は結晶核剤として機能していると推察される。また、アスペクト比が大きい CNT が流れに対して配向し、その後 CNT 周辺の PPS が結晶化していくと仮定すると、Fig. 1 に示した PPS 結晶構造の異方性についても説明可能である。

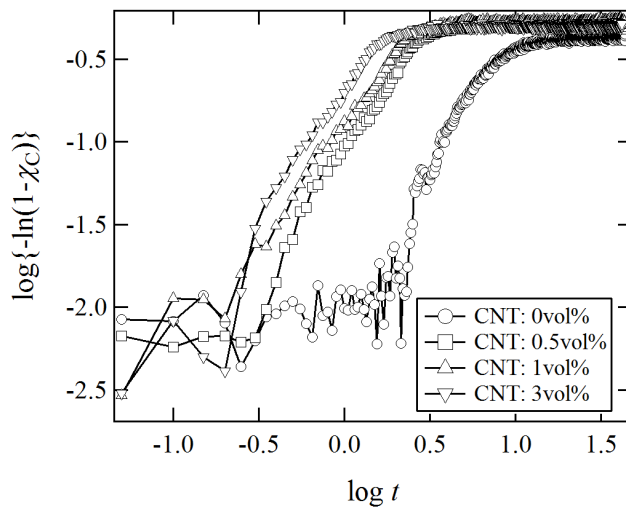


Table 2. Avrami index

C_{CNT}	Avrami index
0	2.03
0.5	1.40
1	1.34
3	1.46

Figure 5. Avrami plots for PPS and PPS/CNT composites

2. 小角 X 線散乱 (SAXS) 測定結果

Fig. 6 に各試料の金型内で PPS の結晶化が十分に進んだ時点 (約 45 秒後) における SAXS 二次元散乱像を示す。

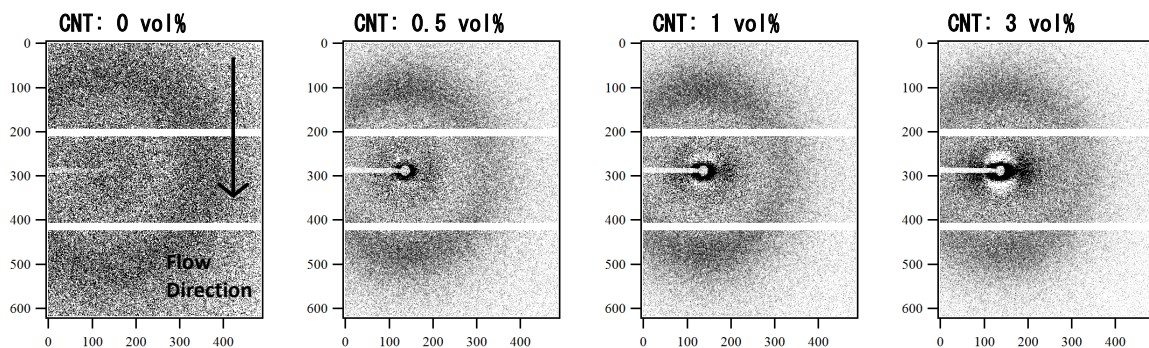


Figure 6. SAXS images for PPS and CNT/PPS composites (ca. 45 sec after injection)

Fig. 1 の WAXS 二次元散乱像と異なり、SAXS では流動方向に散乱強度が強い異方性パターンが観測された。SAXS 領域で観察されるなだらかなピークは、板状結晶子間距離 (ラメラ間距離、長周期と呼ばれる) に対応する。WAXS スペクトルより PPS 分子鎖が流動方向に平行に並び結晶化することが示されており、集合体であるラメラは流動方向に並ぶことにより長周期のピークは流動方向に散乱強度が強く観測されたと考えられる。Fig. 6 (結晶化が十分に進んだ時点: 約 45 秒後) の SAXS スペクトルを Fig. 7 に示す。SAXS スペクトルは流動方向に対して平行方向 (散乱強度が強く出る方向に) $\pm 5^\circ$ の扇形平均をとることで算出した。縦軸は散乱強度に散乱ベクトルの二乗 (q^2) を乗じ、ラメラのピーク情報のみのスペクトルとした。CNT 添加によりラメラのピーク位置 (ラメラ間距離)、ピーク強度 (ラメラ数、散乱コントラスト) に変化がみられた。

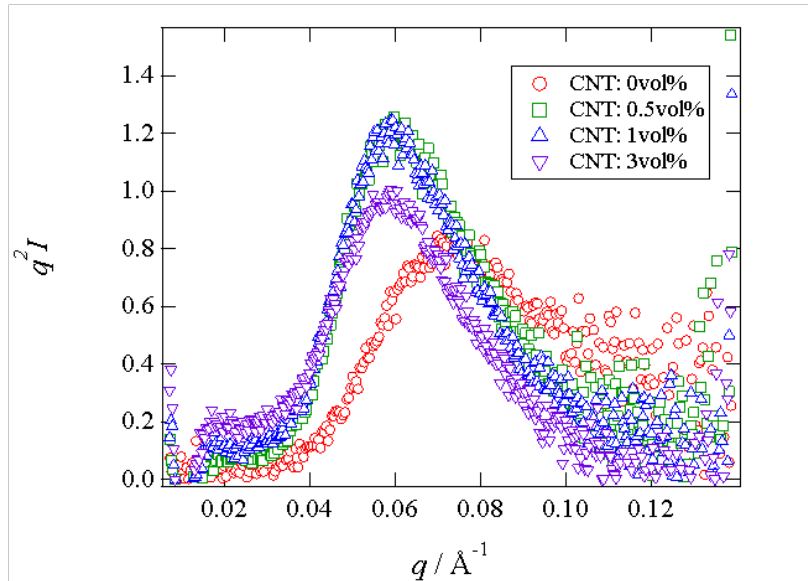


Figure 7. SAXS curves for PPS and PPS/CNT composites

Fig. 8 に射出成形時の金型内における SAXS スペクトルから求めた散乱ピーク強度およびラメラ間距離 ($D = 2\pi / q_{\text{peak}}$) の時間変化を示す。(左図) ピーク強度は流動方向に並んだ ($\pm 5^\circ$ の幅で) ラメラの数に対応する。CNT 添加の有無により大きな違いがあり、WAXS の結果 (相対結晶化度) と対応する。PPS 単体では、流入から約 3 秒後ピークが現れ、約 20 秒かけて成長したのに対し、PPS/CNT 複合体では、流入後すぐにラメラの生成および成長が進み、結晶化度が 50% を超えて結晶/非晶のコントラストが逆転し、散乱強度が低下する現象がみられた。Fig. 8 右図にラメラ間距離の変化を示す。CNT 添加の有無に関わらず約 5 秒で距離の変化は終了し、結晶化の進行とは関係がないことがわかる。また CNT 添加により PPS 単体と比べて、形成されるラメラ長周期が大きいことがわかった。これは WAXS による結晶化度の増大と対応する結果と考えられる。流入直後の挙動に関しても CNT 添加の有無で異なっており、PPS 単体では、ラメラ間距離は徐々に大きくなるのに対し、PPS/CNT 複合体では徐々にラメラ間距離が小さくなりながら構造が凍結されており、Fig. 5 で示した核生成機構の違いを支持する結果となった。PPS 単体では、核生成・成長の過程においてラメラ周期が大きくなるが、PPS/CNT 複合体では、初期段階から大きなドメイン (周期) が出現し、徐々に小さくなりながらラメラ間距離がある距離に収束する相分離的な挙動が観測された。

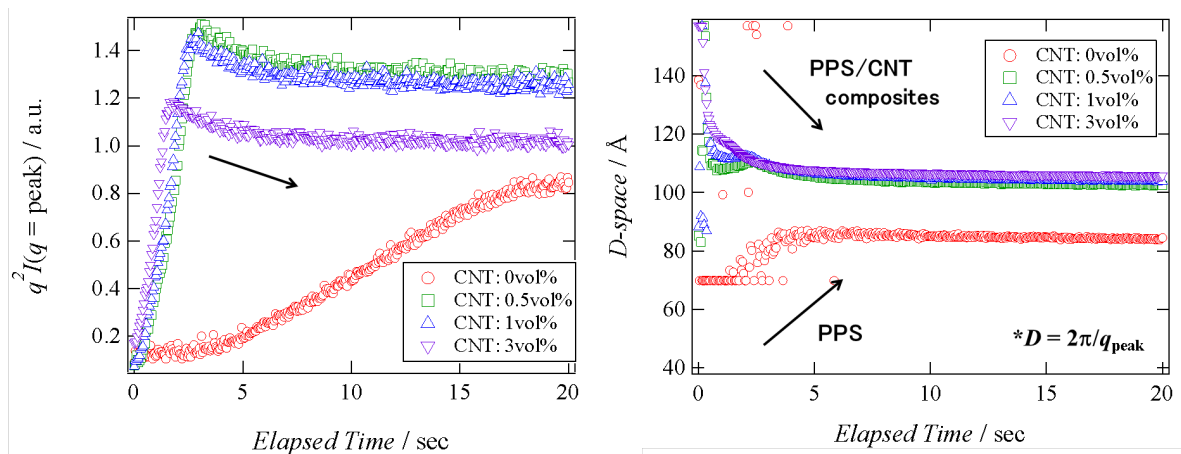


Figure 8. (left) Lamellar long period and (right) scattering intensities changes for PPS and PPS/CNT composites in the injection mold

まとめ

放射光 X 線散乱法により PPS/CNT 複合体の射出成形機金型内結晶化挙動のその場観察を行った。CNT 添加による PPS 結晶化挙動への影響として以下の 3 点がわかった。1. CNT 添加により PPS 結晶構造に異方性が現れた。樹脂の流れ方向に対して水平方向に PPS 鎖が優先的に配向した。2. CNT 添加により最終的な結晶化度が向上するのみならず、結晶化開始時間が早まり、また結晶化速度も向上した。3. CNT 添加により PPS ラメラ間距離も変化し、またラメラ形成機構にも違いがあることがわかった。

2014A7008,2014B7008,2015A7008

BL33XU

放射光 X 線を用いた Li イオン電池正負極反応の同時測定 Operando measurements of positive and negative electrodes using synchrotron X-ray

岡 秀亮, 牧村 嘉也, 西村 友作, 野中 敬正, 奥田 匠昭,
川浦宏之, 宇山健, 近藤広規, 佐々木 巖

Hideaki Oka, Yoshinari Makimura, Yusaku F Nishimura, Takamasa Nonaka, Chikaaki Okuda,
Hiroyuki Kawaura, Ken Uyama, Hiroki Kondo, Tsuyoshi Sasaki

(株)豊田中央研究所
Toyota Central R&D Labs. Inc.

Li イオン電池は高い安全性・信頼性が求められており、正負極活物質と電解液の反応挙動を定量的に理解することが重要である。そこで、放射光を利用した X 線吸収微細構造解析 (XAFS) -X 線回折(XRD)同時測定技術により過充電領域の正負極構造変化を評価し、温度上昇による正規反応と副反応への影響について検討した。その結果、温度上昇時には、正極では Co の酸化領域において副反応が増加すること、負極では充電初期から副反応が生じることが明らかになった。

キーワード： リチウムイオン二次電池、副反応、XAFS、XRD、in-situ

背景と研究目的

Li イオン電池は、携帯電話やポータブル PC などのモバイル用途に加えて、ハイブリッド自動車や電気自動車など車載用途への展開が活発になされている。このような車載用途では、モバイル用途に比較して電流・電圧・温度など過酷な条件で使用されることが予想される。そのため、電池を長く、安全に使用するためには、通常使用範囲内における電池劣化解析に加えて、さらに一步踏み込んだ異常領域での電池解析が必要であると考え、異常領域における正極および負極の挙動について報告をしてきた。例えば、電池を高温で使用した際には、正極活物質粒子表面に劣化相が生成することを定量的に解析した[1]。また、電池が熱暴走することを想定した 500℃付近までの昇温時における正極活物質の電子状態変化および結晶構造を、XAFS-XRD を組み合わせた技術により明らかにした[2]。電圧軸では、正極を過充電した際の構造変化挙動を検討した結果、通常の充放電では出現しない過充電劣化相が生成することを解明した[3]。

また、電池内の状況を熱と電気化学を連成させた計算機シミュレーションを用いて把握する取り組みも進めている[4]。電池が過充電された際の挙動についてモデル化するためには、熱挙動、抵抗変化と合わせて副反応挙動を解明する必要がある。特に電池内の副反応については、電池が過充電された際の物質組成変化をもたらすだけでなく、副反応のジュール熱自体が電池発熱要因となる。そのため、過充電時の正規反応（活物質からの Li 脱離/活物質への Li 挿入）と副反応（電解液の酸化/還元分解など）を定量的に把握することが重要である。電池を解体して電極を分析することで副反応量を見積もることは可能であるが、過充電状態の電極は非常に不安定であり、解体して得た電極は電池内とは状態が変化する可能性が高い。充放電とともに in-situ で XAFS と XRD を行う技術は報告されているが[5]、さらに温度制御と組み合わせた技術については過去に報告例がない。そこで我々は、充放電に伴う正負極の構造変化を「同時」に「同一箇所」で「温度制御」下で評価することが可能な in-situ XAFS-XRD 測定技術を開発した。本報告では、室温から 100℃まで温度を制御した際の過充電時の正極

と負極の構造変化に関して検討した結果を報告する。

実験

測定用ラミネートセルの作製

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ を、負極として非晶質炭素コート天然黒鉛を、電解液として 1M-LiPF_6 in $\text{EC/DMC/EMC}=30/40/30\text{vol.}\%$ を用いた。正極塗工部を $16\text{mm}\phi$ 、負極塗工部を $17\text{mm}\phi$ とし、集電用のタブの幅を 6mm として可能な限り電解液と集電箔未塗工部の接触面積を低減した。正負極の間にポリエチレン製セパレータを挟み、溶着テープ付きのタブをそれぞれの電極に溶接した。Ar 雰囲気グローブボックス内で電解液 $150\mu\text{l}$ を注入し、シールすることで密閉セルを作製した。また、評価セルは正負極それぞれに電流・電圧端子を設置した 4 端子セルとして、電流線と電圧線を対角で接続して、電極内で均一に反応するようにした。さらに、温度を上げて過充電試験を実施する際には、電解液分解などの副反応によりガスが発生し、ラミネートセルが膨れて破裂あるいは電極対向部における極間距離増加の可能性がある。そこで、電極拘束部 ($40\text{mm}\times 40\text{mm}$) の外側の空間を広くしてガス溜めとすることで、ガス発生時にも上記の懸念を払拭できるようにした。作製したラミネートセルは、数サイクルのコンディショニング充放電 ($4.1-3.0\text{V}$ 、 $\text{C}/5$ レート) を実施して充放電容量を確認してから、過充電試験に供した。

過充電 in-situ XAFS-XRD 測定

放射光測定は、SPring-8 の豊田ビームライン (BL33XU) で行った。X 線光路上に設置した強度モニターから吸光度を算出して XAFS 測定を、ラミネートセルからの回折線を高速二次元 X 線検出器で検出して XRD 測定を実施した。測定系の模式図、および写真を Fig.1 に示す。3V に定電流-定電圧放電を行い SOC を 0% に調整したラミネートセルを昇温用治具に固定した後、規定の温度 (30°C (室温)、 50°C 、 80°C 、 100°C) に制御した。過充電試験条件は、 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ (2C レート) の電流で、充電時間 66 分 (SOC220%相当) あるいは上限電圧 10V のいずれかを終止条件とした。XAFS 測定を 40 秒、XRD 測定を 80 秒として、XAFS-XRD を 1 セット測定する時間を 120 秒とした。XAFS 測定では Ni-K、Co-K 吸収端付近 ($7.398\sim 8.924\text{keV}$) で実施した。Ni については規格化後の吸収係数 50% の吸収端エネルギーを用いて Ni 価数を評価可能なことが報告されており [6]、今回もこの値を用いて検討した。Co については 50% 吸収端エネルギーと合わせて XANES スペクトルのピークトップエネルギーも検討した。XRD 測定は 8.0478keV ($\text{Cu-K}\alpha$) のエネルギーで測定し、黒鉛への Li 挿入脱離で層方向の秩序構造に由来し特徴的な変化を示す 002 反射ピークが含まれる $2\theta=23\sim 27^\circ$ 付近を測定範囲とした。

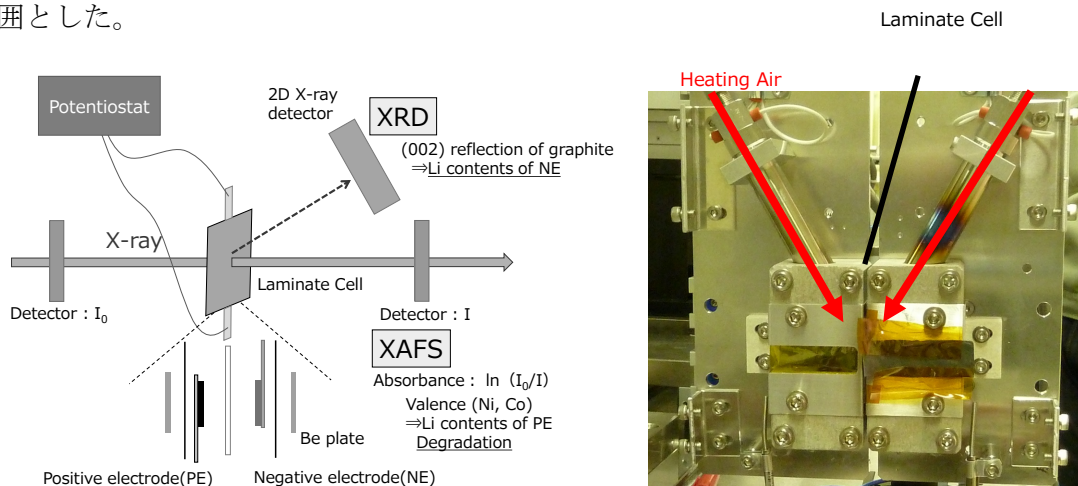


Figure 1. (Left) Schematic drawing of setting for in-situ XAFS-XRD measurement, (Right) Picture of heating apparatus.

結果および考察

in-situ XAFS-XRD 測定時に得られた過充電曲線の温度依存性を Fig.2 に示す。SOC100%以上で温度による過充電曲線の変化が大きく、温度上昇により過充電領域での電圧が低下することが分かった。

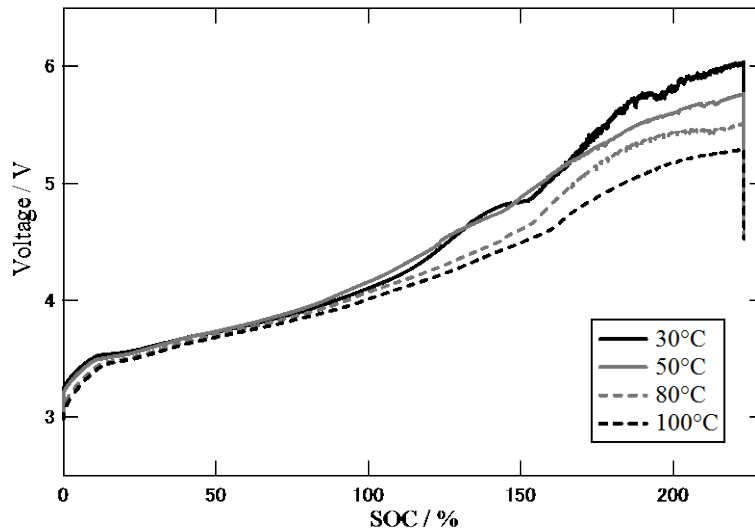


Figure 2. Charging curves of laminate cells at 30, 50, 80, and 100°C.

XAFS 測定で得られる X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルの一例 (室温) を Fig.3 に示す。Ni-K については充電に伴い高エネルギー側へのシフトを、Co-K については充電に伴いスペクトル形状の複雑な変化を示した。

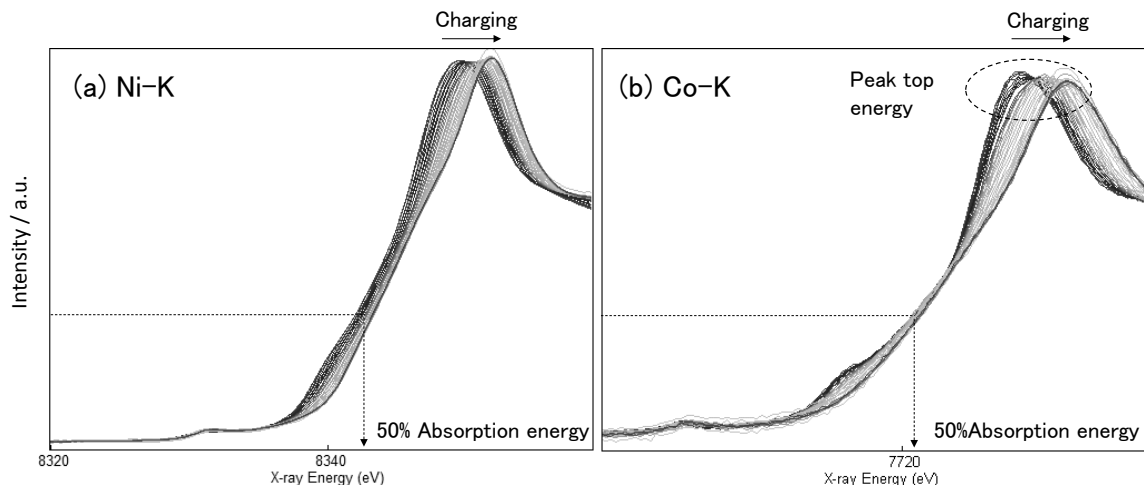


Figure 3. XANES spectra of (a) Ni-K and (b) Co-K during charging at 30°C.

XANES スペクトルから算出した過充電時 Ni-K 吸収端エネルギー変化の温度依存性を Fig.4 に示す。SOC100%付近までは充電に伴い Ni-K 吸収端エネルギーが増加しており、Li 脱離に伴う価数補償は Ni が担うことが確認された。また、30°C (室温) ~100°C では Ni-K 吸収端エネルギー変化に大きな違いは見られなかった。

過充電時 Co-K 吸収端エネルギー変化の温度依存性を Fig.5(a)に示す。SOC100%以上で Co-K 吸収端エネルギーが変化しており、その挙動に温度による影響は無いように見える。しかし、Fig.3(b)で分かるように、Co-K の 50%吸収端エネルギーは充電による変化が非常に小さく、詳細な検討を行うことが難しい。そこで、Co の価数変化については、充放電に伴うエ

エネルギー変化が大きいピークトップエネルギーも合わせて検討した。過充電時 Co-K 吸収端ピークトップエネルギー変化の温度依存性を Fig.5(b)に示す。SOC100%までの Ni 酸化領域において Co-K ピークトップエネルギーも変化を示すが、これは Ni の価数変化に伴うイオン半径変化により近傍に存在する Co の電子状態が影響を受けたためであり、この領域では Co の酸化は生じていないと考えられる。一方、SOC100%以上の Co 酸化領域に注目すると、温度が高くなるにつれて傾きが低下することが明らかになった。つまり、SOC100%以上において正極で副反応が生じ、温度上昇とともに副反応量が増大するため、正極活物質からの Li 脱離が抑制され Co の価数上昇の傾きが低下したものと考えられる。Co-K ピークトップエネルギー変化の傾きから、80℃では約 9%、100℃では約 18%の電流が副反応に費やされていることが示唆された。

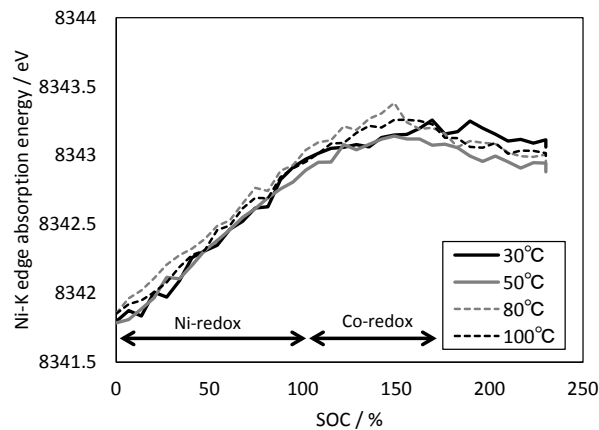


Figure 4. Ni-K absorption energies of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ during charging at 30, 50, 80, and 100°C.

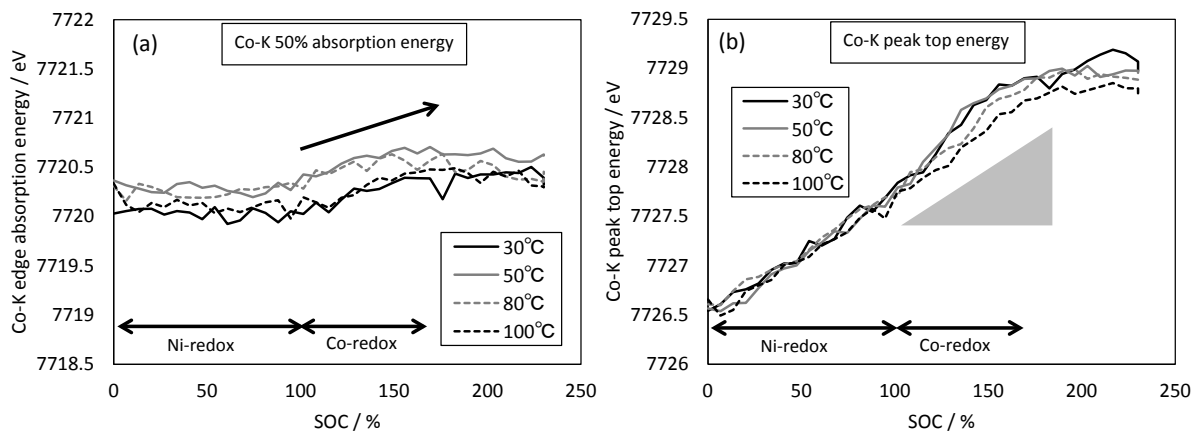


Figure 5. (a) Co-K absorption energies and (b) Co-K peak top energies of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ during charging at 30, 50, 80, and 100°C.

次に、負極での副反応を定量的に解明するために、XAFS と同時に同一箇所測定した XRD 測定結果を示す。充電時、黒鉛 002 反射ピーク変化の温度依存性を Fig.6 に示す。充電開始時には Li が挿入されていない黒鉛のピークが観測され、複数の相変化を経て C_{12}Li 相が生成し、さらに充電が進行すると C_6Li 相が生成した。温度を 30～100℃と変化した場合においては、相変化挙動自体は大きく変化しないことが分かる。

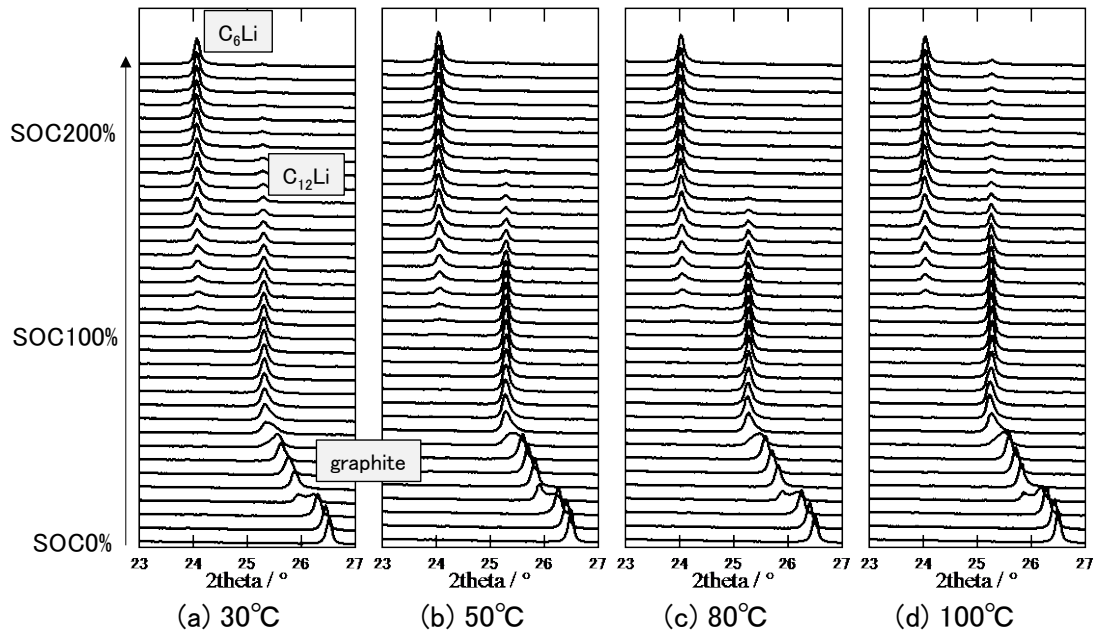


Figure 6. In-situ XRD profiles of laminate cells during charging at (a) 30, (b) 50, (c) 80, and (d) 100°C.

さらに詳細に副反応について検討をするため、Fig.6 の XRD プロファイルにおける $C_{12}Li$ から C_6Li への相変化の速度に注目をした。 $C_{12}Li$ と C_6Li のピーク強度より、黒鉛への Li 挿入状態の指標となる値 H を以下の式で算出した。

$$H = \text{Int}(C_6Li) / \{ \text{Int}(C_6Li) + \text{Int}(C_{12}Li) \} * 100$$

C_6Li 相が生成し始めると H 値が増加し、黒鉛に Li が挿入して全て C_6Li となると H 値が 100 となる。各温度における H 値変化を Fig.7 に示す。SOC100%前後で C_6Li 相が生成し始め、 $C_{12}Li$ 相の減少とともに C_6Li 相が増加する。最終的には 50、80°Cでは $H=100$ となるが、30、100°Cでは $H=100$ まで到達せずに終了している。

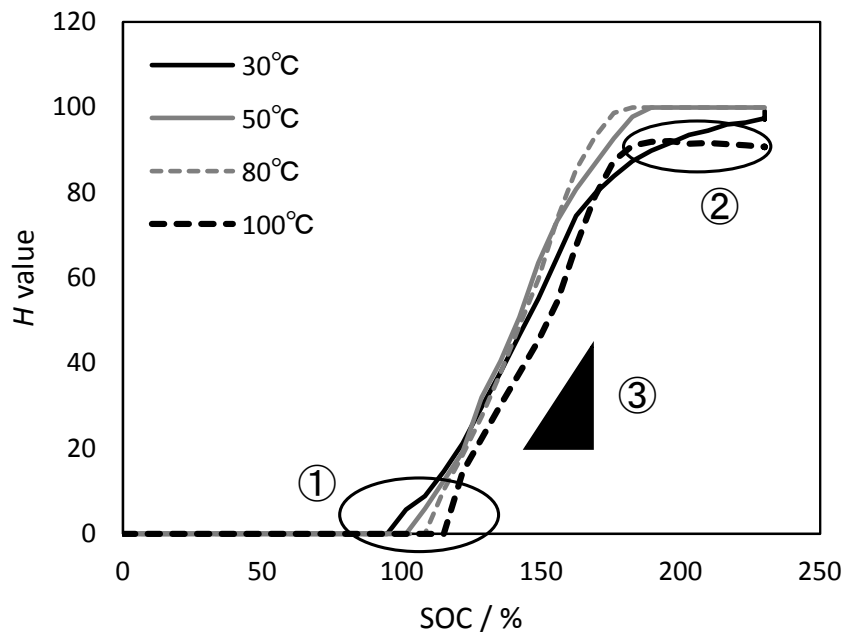


Figure 7. H values calculated from in-situ XRD profiles of graphite during charging at 30, 50, 80, and 100°C .

Fig.7 より明らかになった黒鉛負極での過充電挙動について以下に要点を示す。

- ①温度が高いほど C_6Li 生成が遅れる
- ②100°Cでは充電末期に C_6Li 生成が停止
- ③30°Cでは他の温度に比べて C_6Li 生成速度 (H 値の傾き) が低下

①について SOC100%付近の C_6Li 相が生成し始める領域に注目をする、と、温度が高いほど C_6Li 生成開始のポイントが高 SOC 側にずれている。これは黒鉛負極への Li 挿入以外に費やされる電流が多いことを意味しており、負極では SOC100%までの通常使用領域で副反応が生じることを示唆した。正極では SOC100%以上の高 SOC 領域でのみ、高温での副反応が増加することを確認しており、正極と負極では副反応挙動が大きく異なると考えられる。

また、②で示したように、100°Cでは充電末期で H 値が 90 程度で変化しない、つまり充電はしているが C_6Li 相が増加しない領域が見られた。この領域では負極では全ての電流が副反応に供されている状態と考えられる。このような挙動を示した理由は定かではないが、正負極の副反応挙動が原因と推測される。正極では温度上昇により特に高 SOC 領域で副反応が増加すること、つまり正極からの Li 脱離が抑制されることを示した。一方、負極では温度上昇により低 SOC から副反応が増加する。負極での副反応としては、電解液の還元分解による被膜生成が想定されるため、負極では Li 電解質が消費される。つまり、温度上昇により、正極から電解液への Li 供給が減少するとともに、負極での Li 消費が増加することから、電解液中の Li 塩濃度が低下することが予想される。このため、100°Cでは充電しても黒鉛中に Li が挿入されない挙動が生じたと考えられる。

③の 30°Cでの挙動については、高温での電解液分解とは異なる副反応が生じたと考えられる。①で注目した C_6Li 相が生成する領域は、30°Cで最も早い SOC から C_6Li 相が生成した。一方、その後の C_6Li 相増加の傾きが低下しており、 $C_{12}Li/C_6Li$ の 2 相反応領域で特異的な副反応が生じていることが示唆された。上記 2 相反応は 100mV vs. Li^+/Li 以下の非常に卑な電位で充放電が進行し、金属 Li の電位に近い。抵抗による分極が大きい場合は、Li 析出反応が起こる可能性が高い。つまり、最も温度が低い 30°Cでは過充電領域で Li 析出反応が起きたため、 C_6Li の生成速度が低下したと推測される。

今後の課題

このように in-situ XAFS-XRD 測定技術を用いて、過充電時の正規反応と副反応に対する温度の影響を定量的に把握することを検討した。その結果、温度上昇により、正極では Co の酸化領域において副反応が増加し、負極では充電初期から副反応が生じることが明らかとなった。今後は正規反応と副反応の定量的な解釈を進めることで、過充電時の電池熱暴走モデル計算による電池挙動予測技術の構築を進める予定である。

参考文献

- [1] T. Sasaki et al., *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A289, (2009)
- [2] Y. Makimura et al., *ECS Electrochem. Lett.*, **3**, A66, (2014)
- [3] T. Sasaki et al., *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A1214, (2011)
- [4] M. Balasubramanian et al., *J. Power Sources*, **92**, 1, (2001)
- [5] N. Baba et al., *J. Power Sources*, **252**, 214, (2014)
- [6] O'Grady et al., *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1613, (1996)

2014B7002

BL33XU

マイクロビーム走査型 3DXRD 顕微鏡へ向けた
高エネルギーマイクロビームの形成
**Installation of High-energy Microbeam Optics at the Toyota Beamline for
Scanning Three-dimensional X-ray Diffraction Microscopy**

林 雄二郎
Yujiro Hayashi

(株)豊田中央研究所
Toyota Central R&D Labs., Inc.

金属材料内部の結晶方位と応力の非破壊 3 次元マッピングを可能にする走査型 3 次元 X 線回折顕微鏡法の開発を行っている。それに向けて 50keV 放射光 X 線集光光学系を導入した。集光ビームサイズ及び強度はそれぞれ垂直 $1.6\ \mu\text{m}$ ×水平 $1.3\ \mu\text{m}$ 及び $5.9\times 10^9\ \text{photons/s}$ が得られた。

キーワード： 走査型 3 次元 X 線回折顕微鏡、高エネルギーマイクロビーム、金属材料

背景と研究目的

3 次元 X 線回折 (3 Dimensional X-ray Diffraction, 3DXRD) 顕微鏡法 [1-2] は高エネルギー放射光 X 線を用いて金属材料内部の各結晶粒の結晶方位及び応力を非破壊で測定することを可能にした新しい手法である。塑性変形・疲労・クリープ中における金属材料内部の各結晶粒の変形・損傷挙動を実際に観察できると期待されている。これまでに塑性変形中の結晶粒分解臨界せん断応力 [3] や結晶回転 [4-9]、亀裂先端 [10] や双晶変形中 [10-13]、低温クリープ [14] 中の結晶粒分解応力分布の観察が報告されている。金属材料の強度特性を予測する結晶塑性有限要素モデルの新しい検証方法としても注目されている。高エネルギー X 線を用いるため鉄鋼材料の観察が可能であるため工業的にも有用である [6, 9, 15]。

3DXRD 法は単色 X 線を多結晶試料に入射し試料を回転させながら試料透過位置に配置した 2 次元検出器により回折 X 線を検出する、言わば多結晶の回転結晶法である [1-2]。複数の結晶粒からの回折斑点が検出器上で重ならないような実験条件とし、結晶系及び格子定数を既知として、回折斑点がどの結晶粒によるものであるかを判別する。この判定には回折の指数付けも同時に行われるため多結晶指数付けと呼ばれる。3DXRD 法には目的に応じていくつかの測定モードや解析モードが提案されており異なる名称で呼ばれることもあるが、格子定数が既知の多結晶試料から得られる回転結晶法の実験データから多結晶指数付けを行うことを共通としている。例えば Near-field High-energy X-ray Diffraction Microscopy (nf-HEDM) [7] と呼ばれる方法では 3 次元的な粒の形を再現するために、試料外径と同程度の幅をもったシート状のビームを照射し、近接場検出器として試料近くに設置した高空間分解能 X 線カメラにより回折 X 線を検出し、この断面の結晶粒マップを積み重ねることにより 3 次元結晶粒マップを得る。いずれにしても多結晶指数付けを基本としているため異なる結晶粒からの回折斑点が検出器上で重ならないようにする必要がある。これは試料中の結晶粒の数に制約があることを意味している。そのため、これまで報告されている実験では結晶粒径を粗大化させた試料がよく用いられている。

豊田ビームライン [16] では自動車材料の先進分析技術の開発を目指して第 1 期としてサーボモータ直接駆動型液体窒素冷却コンパクト分光器による 10ms 時間分解 XAFS (Super Quick

XAFS) 法[17]を開発した。第 2 期として 3DXRD 的手法による実用金属材料の観察技術の開発を計画し、実用材を粗大粒化せずに大きな外径の試料を取り扱うために新たに走査型 3DXRD 法を提案した[18]。走査型 3DXRD 法では入射ビームサイズを結晶粒径より小さくすることにより回折斑点の重なりを抑える。これにより nf-HEDM と比べてより小さい粒径、またはより大きな外径の試料の取り扱いを可能にする。また、走査型 3DXRD 法では入射ビームサイズが空間分解能を担っているため近接場検出器は必要なく、使用する検出器は遠距離場検出器のみである。そのため試料空間を大きくとることができ、その場観察試験機等の設置が容易となる。しかし、nf-HEDM と比べて試料走査軸が 1 軸増え、3 次元再構成には試料の 3 軸走査を要する。大型放射光施設の限られたマシンタイムの中で 3 軸走査を実現するためには、検出器の露光時間を短く、すなわち入射 X 線ビーム強度を大きくすることが鍵である。また、なるべく大きな外径の金属試料を透過させるため高エネルギー X 線である必要がある。そこで走査型 3DXRD 法による外径 $1 \times 1 \text{ mm}$ の鋼試料の観察を目指して 50keV マイクロビーム集光光学系を導入し、2014B 期において集光実験を行った。また、冷間圧延軟鋼板 1mm 厚を試料として X 線回折パターンを短露光時間で測定し 3 軸走査の可能性を探った。

実験

導入した 50keV マイクロビーム光学系を図 1 に示す。液体窒素冷却 2 結晶分光器 Si (311) により 50keV に単色化したアンジュレータ放射光を仮想光源用スリットを通して、Kirpatrick and Baez (KB) 配置ミラーにより集光する。垂直及び水平方向の集光をそれぞれ第 1 及び第 2KB ミラー(JM400, JTEC)によって行う。第 1 及び第 2KB ミラーの基材は共に Si 単結晶 400mm 長で Pt をコーティングし、入射角は約 1.3 mrad である。KB ミラーはサブ 50nm レベル集光精度 KB ミラーマニピュレーションシステム[19] (JM2000-400, JTEC) に搭載し位置合わせを行う。仮想光源スリットから第 2KB ミラー下流端までの距離、及び第 2KB ミラー下流端から集光位置までの距離は、それぞれ 82, 140mm 及び 360mm である。垂直及び水平方向の縮小倍率はそれぞれ $1/81.5$ 及び $1/146$ である。

集光ビームサイズ評価のため、集光位置に設置したナイフエッジによりエッジスキャンを行った。得られたエッジスキャンプロファイルを誤差関数によりフィッティングし、誤差関数曲線の微分に相当するガウス曲線の半値全幅 (FWHM) を求めた。また、集光ビーム強度測定にはイオンチャンバ (31cm, Kr) を用い、イオンチャンバの電流値からフラックスへの変換には Hephaestus Ver. 0.18 を用いた。仮想光源スリットの開口を垂直 $80 \mu\text{m}$ $\times$ 水平 $140 \mu\text{m}$ とし、集光ビームサイズ設計値を $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}$ とした。

マイクロビームを冷間圧延鋼板 SPCC (JIS G 3141) 1mm 厚に垂直に入射し、試料透過位置に設置した CMOS フラットパネル検出器により X 線回折パターンを測定した。SPCC 試料中 α Fe の平均粒径は約 $15 \mu\text{m}$ である。フラットパネル検出器の露光時間は 30ms、受光面積は $230 \text{ mm} \times 291 \text{ mm}$ 、試料・検出器間距離は約 410mm である。

結果および考察

垂直及び水平方向のエッジスキャンプロファイルをそれぞれ図 2 及び図 3 に示す。垂直及び水平方向の FWHM はそれぞれ $1.6 \mu\text{m}$ 及び $1.3 \mu\text{m}$ である。集光ビームサイズが設計値よりも大きくなっているのは、集光装置の調整不足によるものや KB ミラーの振動が原因であると考えられる。集光ビーム強度は $5.9 \times 10^9 \text{ photons/s}$ であった。次に、X 線回折パターン画像の結果を図 4 に示す (集光ビーム位置は画像ほぼ中央である)。3DXRD 解析が可能な程度の斑点状の回折パターンが得られている。回折強度が十分得られているかどうかを評価するには、試料を $1 \times 1 \text{ mm}$ 程度の角棒状に切り出し回転させて 3DXRD 解析しなければならないが、これについては 2015A, B 期に実施した。2016 年度以降に報告の予定である。

今後の課題

30ms 露光で1つの回折パターンを得ることができたため、今後は、1つの3D測定にかかる時間を12時間を目安として試料3軸走査システムを構築する予定である。これにより実用鋼の3D結晶方位及び応力マッピングを目指す。

謝辞

K-B ミラー集光装置の導入にあたり（公財）高輝度光科学研究センター大橋治彦博士、湯本博勝博士に多大なるご協力を頂きました。深くお礼申し上げます。なお、本研究は JSPS 科研費 26870932 の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] H. F. Poulsen, Three-Dimensional X-ray Diffraction Microscopy (Springer, Berlin, 2004).
- [2] H. F. Poulsen, J. Appl. Cryst. 45, 1084-1097 (2012).
- [3] N. Y. Juul, G. Winther, and J. Oddershede, "Deformation-induced microstructural changes in austenitic steel", 8th International Conference on Mechanical Stress Evaluation by Neutrons and Synchrotron Radiation (MECASSENS 2015), Grenoble, September 30, 2015.
- [4] L. Margulies, G. Winther, and H. F. Poulsen, Science 291, 2392-2394 (2001).
- [5] H. F. Poulsen, L. Margulies, S. Schmidt, and G. Winther, Acta Mater. 51, 3821-3830 (2003).
- [6] J. Oddershede, J. Wright, L. Margulies, X. Huang, H. F. Poulsen, S. Schmidt, and G. Winther, Proceedings of the 31st Riso International Symposium on Materials Science, edited by N. Hansen, D. Juul Jensen, S. F. Nielsen, H. F. Poulsen, and B. Ralph, 329-366 (2010), DTU Press.
- [7] S. F. Li, J. Lind, C. M. Hefferan, R. Pokharel, U. Lienert, A. D. Rollett, and R. M. Suter, J. Appl. Cryst. 45, 1098-1108 (2012).
- [8] R. Pokharel, J. Lind, A. K. Kanjarla, R. A. Lebensohn, S. F. Li, P. Kenesei, R. M. Suter, and A. D. Rollett, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 5, 317-346 (2014).
- [9] J. Oddershede, J. P. Wright, A. Beaudoin, and G. Winther, Acta Mater. 85, 301-313 (2015).
- [10] J. Oddershede, B. Camin, S. Schmidt, L. P. Mikkelsen, H. O. Sorensen, U. Lienert, H. F. Poulsen and W. Reimers, Acta Mater. 60, 3570-3580 (2012).
- [11] C. C. Aydiner, J. V. Bernier, B. Clausen, U. Lienert, C. N. Tome and D. W. Brown, Phys. Rev. B 80, 024113 (2009).
- [12] L. Wang, J. Lind, H. Phukan, P. Kenesei, J. S. Park, R. M. Suter, A. J. Beaudoin and T. R. Bieler, Scripta Mater. 92, 35-38 (2014).
- [13] H. Abdolvand, M. Majkut, J. Oddershede, J. P. Wright and M. R. Daymond, Acta Mater. 93, 246-255 (2015).
- [14] J. V. Bernier, P. Shade, and T. J. Turner, "Quantifying the mechanical response of polycrystalline materials at the mesoscale via 3D-XRD", 8th International Conference on Mechanical Stress Evaluation by Neutrons and Synchrotron Radiation (MECASSENS 2015), Grenoble, October 2, 2015.

- [15] J. Oddershede, S. Schmidt, H. F. Poulsen, H. O. Sorensen, J. P. Wright, and W. Reimers, J. Appl. Cryst. 43, 539-549 (2010).
- [16] T. Nonaka, K. Dohmae, Y. Hayashi, T. Araki, S. Yamaguchi, Y. Nagai, Y. Hirose, T. Tanaka, H. Kitamura, T. Uruga, H. Yamazaki, H. Yumoto, H. Ohashi, and S. Goto, "Toyota beamline (BL33XU) at SPring-8", AIP Conf. Proc., in press.
- [17] T. Nonaka, K. Dohmae, T. Araki, Y. Hayashi, Y. Hirose, T. Uruga, H. Yamazaki, T. Mochizuki, T. Tanida, and S. Goto, Rev. Sci. Instrum. 83, 083112 (2012).
- [18] Y. Hayashi, Y. Hirose, and Y. Seno, J. Appl. Cryst. 48, 1094-1101 (2015).
- [19] S. Matsuyama, H. Mimura, H. Yumoto, H. Hara, K. Yamamura, Y. Sano, K. Endo, Y. Mori, M. Yabashi, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, and K. Yamauchi, Rev. Sci. Instrum. 77, 093107 (2006).

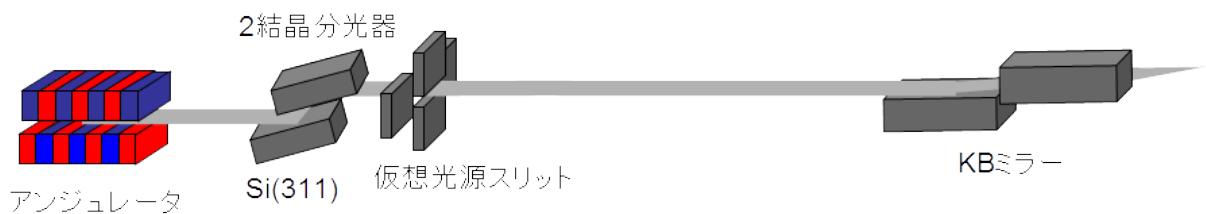


図 1. 豊田ビームラインにおける高エネルギーマイクロビーム集光光学系

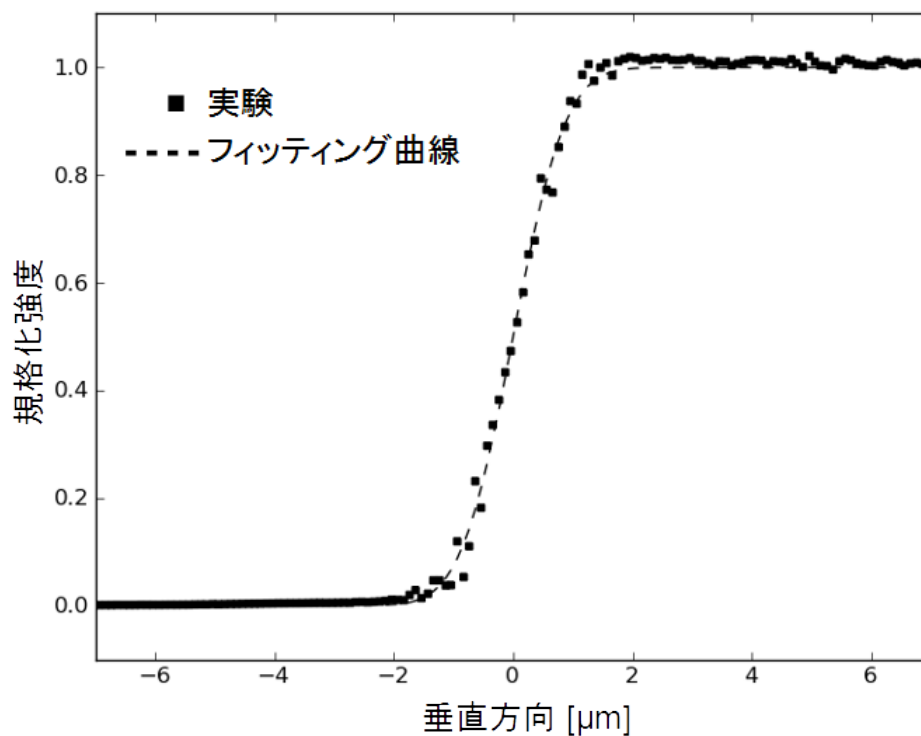


図 2. 垂直方向エッジスキャンプロファイル. プロットは実験結果、点線は誤差関数によるフィッティング結果. 誤差関数の微分に相当するガウシアン半値全幅は $1.6 \mu\text{m}$ である.

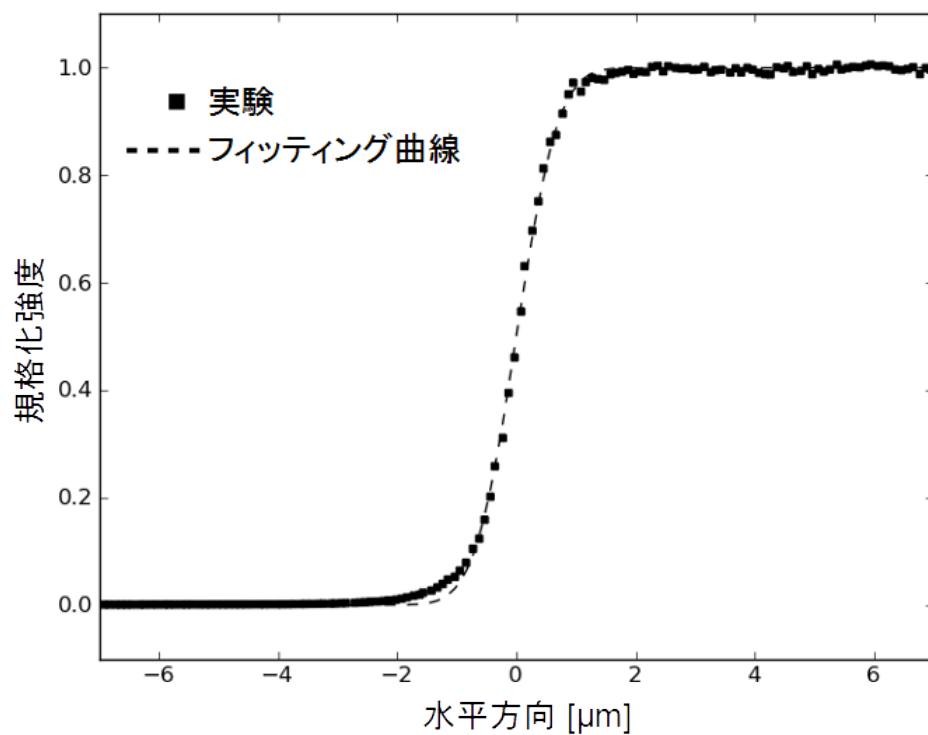


図 3. 水平方向エッジスキャンプロファイル. プロットは実験結果、点線は誤差関数によるフィッティング結果. 誤差関数の微分に相当するガウシアン半値全幅は $1.3 \mu\text{m}$ である.

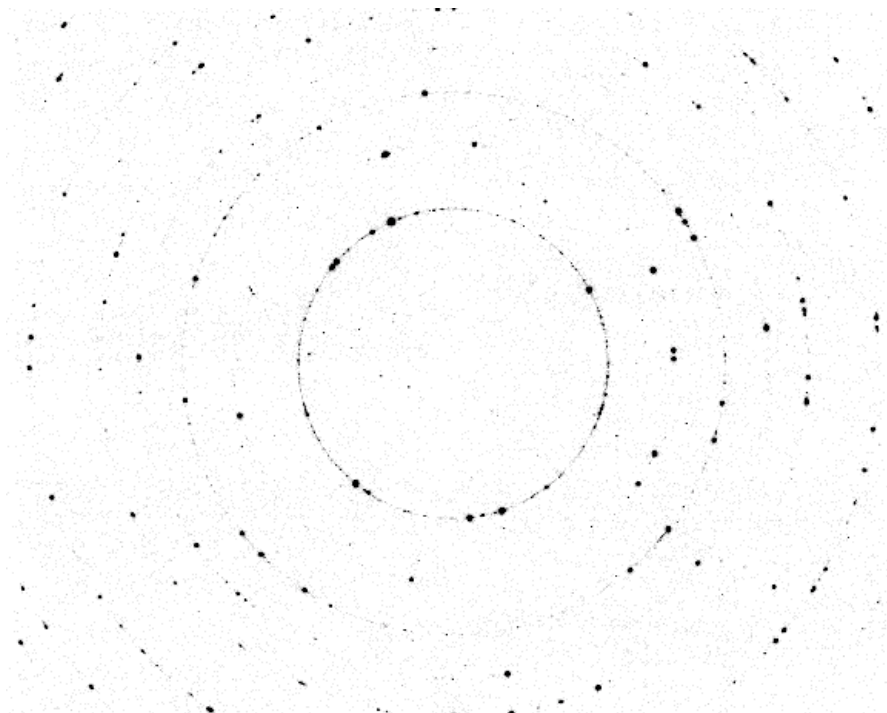


図 4. 冷間圧延軟鋼板 SPCC 1mm 厚の X 線回折パターン. 露光時間は 30ms.

2014A7012, 2014B7012

BL33XU

放射光ラミノグラフィによる部品内部微小領域の形態計測
**Internal Morphology Measurement of Microscopic Volume
in Large Electronic Board by Synchrotron Laminography**

宇山 健^a、木村 英彦^a、浅田 崇史^a、山口 聡^a、林 雄二郎^a、加納 大樹^a
Takeshi Uyama^a, Hidehiko Kimura^a, Takashi Asada^a, Satoshi Yamaguchi^a,
Yujiro Hayashi^a and Taiki Kano^a

^a(株)豊田中央研究所

^aToyota Central Research and Development Labs., Inc.

機械部品や電子部品では、損傷が内部で発生する場合があります、その信頼性評価には非破壊計測による内部形態の把握が重要である。本実験では、放射光ラミノグラフィにより、大型の市販電子基板を切断せずフルサイズ（約 300×190 mm）のまま計測し、内部のミクロな 3 次元形態を可視化できるか検証した。その結果、はんだ内に存在する約 4 μm の微小な残留ボイドを鮮明に 3 次元で可視化できた。熱疲労などの損傷過程において内部で変化する損傷挙動の追跡計測に有用な技術といえる。

キーワード：放射光イメージング、ラミノグラフィ、エレクトロニクス、内部形態、損傷、非破壊計測

背景と研究目的

機械部品や電子部品の多くは、金属や無機材料などの異種材料を接合して作られるため、線膨張係数の差や使用時の温度分布等により、内部に応力が発生し、そのために損傷が引き起こされる場合がある。これらを評価するために部品を切断すると、損傷の過程を追跡計測できなくなり、また拘束状態が変化するため正確な応力や損傷を測定できないという課題があった。新部品の開発において高い信頼性を確保するため、非破壊計測による内部の応力および形態の可視化技術が必要とされている。そこで我々は、内部応力の計測については、鈴木らの回転スリットを用いた回折法 [1]を改良して、さらに時空間分解能を高めた計測法を提案し、その場合負荷装置も開発して、SPring-8 の BL33XU（豊田ビームライン）にて、その場合負荷下での Al 合金の内部ひずみ分布計測などを行ってきた[2]。また、内部の形態計測については、部品を切断せずに高分解能な 3 次元計測を実現できる放射光ラミノグラフィが有用であり[3, 4]、小型のパワーデバイス等で計測条件の探索を行ってきた[5]。本研究では、豊田ビームラインにラミノグラフィ計測系を立上げ、大型の部品を切断せずに計測し、ミクロン・オーダーで内部形態を可視化できるか検証した。

実験

計測試料は市販のパソコン用大型電子基板であり、切断せずにフルサイズ（約 300×190 mm）のまま計測した。基板上のチップ抵抗が実装された位置を計測対象とした。

豊田ビームラインにおける放射光ラミノグラフィ計測のセットアップを図 1 に示す。放射光のエネルギーは試料中の Sn の吸収端を考慮して 29 keV とし、試料は垂直軸から 30 度傾けた回転ステージ上に設置した。360° 回転させながら 0.1° 間隔で 3600 枚の透過像を撮影した。

撮影には CMOS カメラを使用し、画像の解像度は約 $1.3 \mu\text{m}/\text{pixel}$ とした。

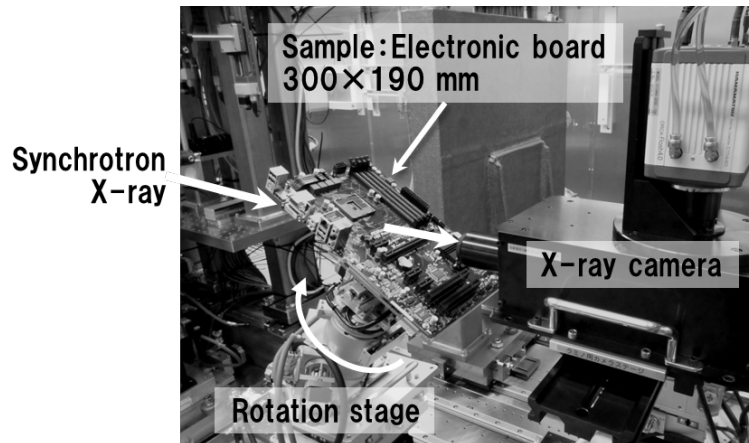


Figure 1 Experimental set-up of synchrotron laminography measurement for full-size circuit board at BL33XU, TOYOTA beam line, of SPring-8.

結果および考察

再構成した 3 次元像の斜視図を図 2 に示す。黒点線で示したチップ抵抗の両端がはんだフィレットで、基板内の配線のスルーホールなど 3 次元の形態を取得できた。白点線で示した仮想断面 (xy 面) におけるはんだ内のスライス像を図 3 に示す。チップ抵抗の下に比較的多く残留ボイドが観察される。本試料は市販パソコン用基板の未使用品であるが、はんだ内には製造工程等で発生したボイドの残留が確認され、これらの初期形状と分布を考慮した損傷許容設計が重要になると考えられる。

本計測では、高輝度な放射光によりフルサイズ基板内で約 $4 \mu\text{m}$ (3 pixel 程度) のボイドを視認できた。別の計測では、約 $0.33 \mu\text{m}/\text{pixel}$ の画像分解能で計測を行った結果、約 $1 \mu\text{m}$ の析出粒子を可視化できた。

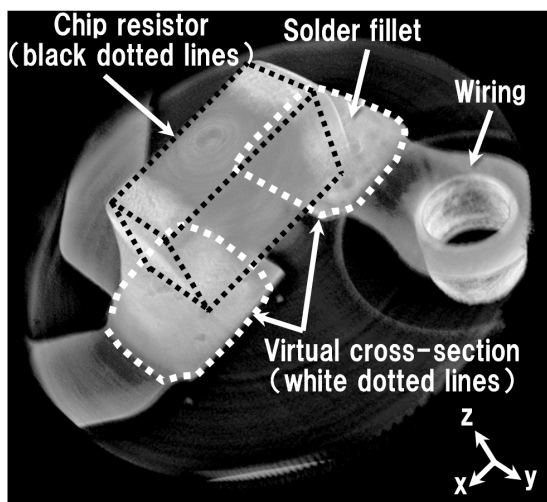


Figure 2 Perspective view of reconstructed 3D image of chip resistor, solder and wiring with through-hole in commercial circuit board.

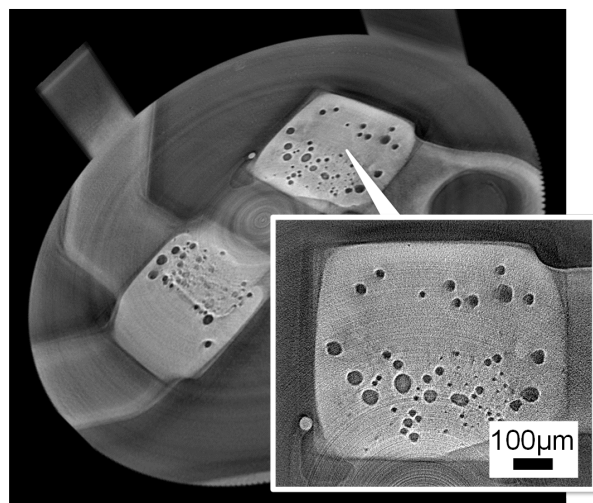


Figure 3 Virtual cross-section of reconstructed 3D image in solder under chip resistor at white dotted section lines in Fig. 2.

別のチップ抵抗下のはんだ内における再構成像を図 4 に示す。直上のチップ抵抗のエッジ位置を黒点線で示した。チップ抵抗の接合部にボイドが集中していることがわかる。また、図 4 は図 3 よりもチップ抵抗下のボイドが密であり形態が異なる。同じ製造履歴を受ける同一基板上的チップ抵抗においても、はんだ内の残留ボイドには差異が見られることがわかった。はんだの微視組織や基板上的微視的な拘束条件の違いが影響していると推測される。品質保証において、このようなボイド形態のバラつきを実測で把握することは重要である。

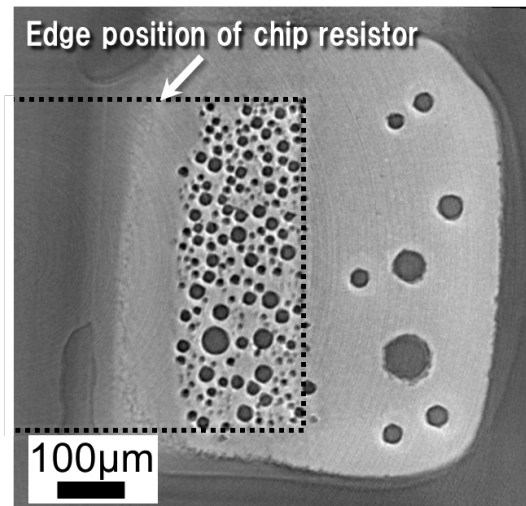


Figure 4 Virtual cross-section in solder under different chip resistor.

図 4 に示したはんだ断面において、ボイドのサイズやボイド間距離を算出した。結果をチップ抵抗の直下の部分（図 4 の黒点線内）と、それ以外のフィレット部分に分けて図 5 に示す。平均ボイド粒径はそれぞれ 13 μm および 40 μm であり、チップ抵抗下でははんだ厚さが小さいためボイドサイズが抑制されていると考えられる。一方、ボイド間の平均距離はそれぞれ 22 μm および 134 μm であり、チップ下の方がボイドが近接している。ボイド密度を算出すると、それぞれ 1,800 および 50 個/ mm^2 であり、チップ下はフィレット部の 36 倍となる。使用時に熱応力が発生すると、チップ下では近接するボイドによりひずみ集中場が重畳する可能性があり、単独ボイドよりも損傷が大きくなる可能性が考えられる。

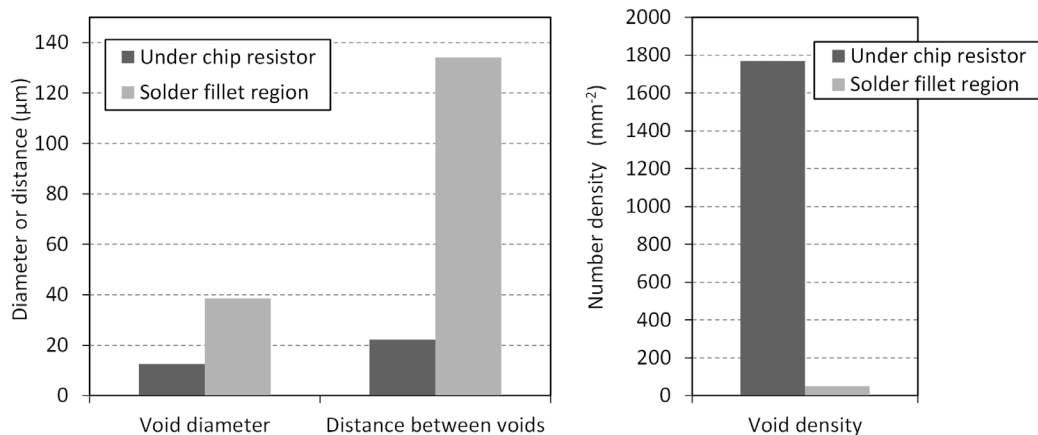


Figure 5 Distribution of size, distance and density of voids in solder in Fig. 4.

放射光ラミノグラフィにより、フルサイズの電子基板のまま非破壊ではんだ内部のミクロなボイドを可視化できた。ボイドの実形状と実配置がわかれば、使用時にはんだ内に発生する負荷の算出に有用である。また、試料は切断せず稼動可能な状態のまま計測できるため、熱疲労過程で逐次非破壊計測を行うことにより、内部で発生する熱疲労損傷を追跡することができる。これらの実測結果は、高精度な熱疲労寿命の予測や、信頼性の高い部品の開発に役立つと考えられる。

今後の課題

放射光ラミノグラフィの3次元再構成像では、一般的なCT法と同様な同心円状アーティファクトに加え、放射光の入射方向に筋状のアーティファクトが発生する。これらは内部形態の3次元抽出の支障となる場合があるため、その低減と影響度の定量化が今後の課題である。また、鉄鋼が主となる部品では高エネルギーが、樹脂が主となる部品では低エネルギーが必要となるため、これらの条件で高分解能計測を実現する計測条件の探索も今後の課題である。

謝辞

放射光ラミノグラフィの基礎実験（課題No. 22013B1563）では、(公財)高輝度光科学研究センターの上杉氏および星野氏にご助言とご協力を頂きました[5]。ここに感謝を申し上げます。

参考文献

- [1] 鈴木賢治, 菖蒲敬久, 城 鮎美, 豊川秀訓, 保全学, Vol. 11, No. 2, pp. 99-106, (2012).
- [2] 瀬戸山大吾, 木村英彦, 広瀬美治, 山口 聡, 第5回豊田ビームライン研究発表会プロシーディングス, pp. 3-8, (2014).
- [3] M. Hoshino, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki, and N. Yagi, *The Review of scientific instruments*, Vol.82, No. 7, 073706, (2011).
- [4] 星野真人, 上杉健太朗, 竹内晃久, 鈴木芳生, 八木直人, 放射光, Vol.26, No.5, pp. 257-265, (2013).
- [5] 木村英彦, 浅田崇史, 山口 聡, 加納大樹, 星野真人, 上杉健太朗, SPring-8利用研究成果集, Vol. 3, No. 1, pp. 50-52, (2015).

2014A7023, 2014B7023

BL33XU

化学蓄熱材料の時分割・その場 X 線回折測定技術の構築 Time-Resolved and In-Situ X-Ray Diffraction Analysis for Thermal Energy Storage Materials

岸田 佳大^a, 青木 正和^a, 水谷 陽介^a, 野中 敬正^a, 堂前 和彦^a
Yoshihiro Kishida^a, Masakazu Aoki^a, Yohsuke Mizutani^a, Takamasa Nonaka^a, Kazuhiko Dohmae^a

^a(株)豊田中央研究所
^aToyota Central R&D Labs., Inc.

アンモニア (NH₃) ガスの吸放出反応を利用した化学蓄熱材料の多くは、NH₃ 吸収時の結晶構造や NH₃ 吸放出メカニズムが明らかにされていない。その要因として、腐食性を有する NH₃ 環境下における材料評価が困難なことが挙げられる。そこで本研究では、NH₃ ガス圧力及び温度制御下における時分割 X 線回折 (XRD) 測定装置を BL33XU に構築した。これにより、室温・大気中では測定困難であった NH₃ 吸収状態の結晶構造評価が可能となった。本報告では、塩化カルシウム (CaCl₂) の NH₃ 放出に伴う構造相転移を観測した結果を報告する。

キーワード: Thermal Energy Storage, NH₃, In-situ X-Ray Diffraction, Time-Resolved, Calcium chloride

背景と研究目的

新興国を中心として、エネルギー消費量は世界的に増加傾向である^[1]。一方、自動車や工場等で消費されるエネルギーの一部は熱として排出され、これらは有効利用されていないことから、排熱を有効利用してエネルギー効率を改善することが不可欠である。その 1 つの方策として挙げられるのが蓄熱技術である。蓄熱方法としては、顕熱蓄熱、潜熱蓄熱、化学蓄熱に大別されるが、その中でも化学蓄熱は、蓄熱密度が高いというメリットが挙げられる。このような蓄熱技術を用いて余剰排熱を蓄え、必要なとき・場所において有効利用することが期待されている。

化学蓄熱材料は、水 (H₂O) を吸放出する酸化カルシウム (CaO)^[2]や、NH₃ を吸放出する金属塩化物 (CaCl₂ 等)^[3]が挙げられる。これらの化学蓄熱材料は、H₂O や NH₃ 等の吸放出に伴い結晶構造変化し、大きな体積膨張・収縮を生ずる。さらに NH₃ 吸放出する材料においては、NH₃ が腐食性を有することにより、評価装置の腐食対策や試料のハンドリングを困難にしている。これらのことから、NH₃ 吸放出する化学蓄熱材料は、結晶構造解析や反応メカニズムに関する報告が乏しいのが現状である。

そこで本研究では、NH₃ 吸放出する化学蓄熱材料の結晶構造評価と、NH₃ 吸放出メカニズムの解明を目的とし、NH₃ 圧力・温度制御下における時分割 XRD 評価装置を構築した。本報告では、構築した評価装置の詳細と、塩化カルシウム (CaCl₂) の NH₃ 放出過程の時分割 XRD の結果を報告する。

実験

実験 1 評価装置の概要

構築した評価装置を Figure 1 に示す。本評価装置は、主に試料温度を制御する電気炉 [Figure 1(b)]、試料圧力制御部 [Figure 1(c)]、及び使用済みガスの除害装置 (BL33XU 既設装置) により構成されている。電気炉は小型の電氣管状炉 (幕張理化学硝子製作所製) を用い、中心部に試料充填した石英管を設置できる構造である。また、電氣管状炉の中心を X

線が透過できるように幅 3mm のスリットを設けた。石英管内に充填した試料の一端を XRD 測定のために用い、他端を試料温度の測定に用いる構造となっている。

試料圧力制御部は、 NH_3 貯蔵容器、圧力調整容器を備えており、電磁バルブの開閉操作を実験ハッチ外から操作可能である。この試料圧力制御部と前述の電気管状炉は、XRD 測定と連動して制御可能であり、温度や圧力の印加を開始すると同時に時分割 XRD 測定ができるシステムとなっている。

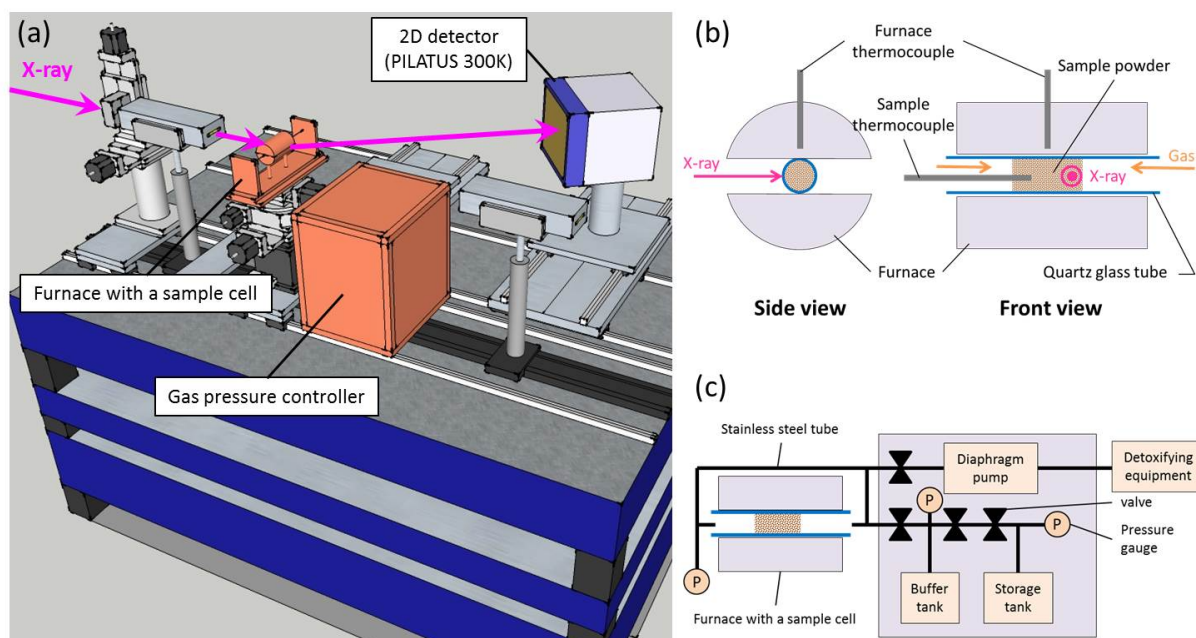
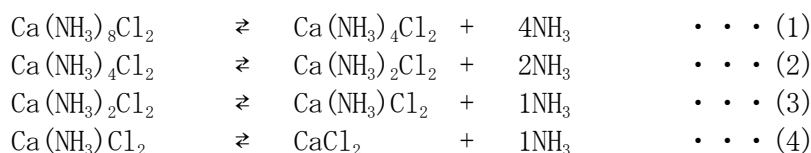


Figure 1 Time-resolved and in-situ XRD apparatus. (a) Over view illustration of experiment stage in the BL33XU. (b) Furnace with a sample cell. (c) Piping drawing of gas pressure controller and the sample tube.

実験 2 CaCl_2 の NH_3 放出過程の時分割 XRD 評価

CaCl_2 の NH_3 吸収状態は反応式 (1) ~ (4) 中に示した化学式 $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_2]$ ($n = 8, 4, 2, 1, 0$) で表される通り、 $n = 0$ を除き 4 つの配位状態を示す^[4]。本実験では構築した評価装置を用い、 $\text{Ca}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_2$ の NH_3 放出 ($n = 8$ から $n = 0$ になる) 過程における時分割 XRD 測定を実施した。

はじめに、石英試料管 (外形 1.5875mm × 内径 1.0mm) に CaCl_2 試薬とカーボンファイバーの混合粉末を充填した。カーボンファイバーは、 CaCl_2 の NH_3 吸収に伴う体積膨張によって試料管が破裂するのを抑制するために混合した。なお、 CaCl_2 は潮解性を有するため、これらの作業は Ar 置換グローブボックス中でおこなった。試料充填した後、石英試料管を電気管状炉に設置し、試料を大気曝露することなく試料圧力制御部の配管と接続した。次に、石英試料管内の Ar を真空排気した後、 NH_3 を約 510kPa(abs) 加圧充填することで NH_3 吸収させ、 $\text{Ca}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ とした。そして、圧力一定のまま室温から 400℃まで 20℃/min. で昇温しながら 1 秒毎の XRD 測定 (X 線エネルギー: 28keV、検出器: PILATUS300K) を実施した。なお、同時に試料粉末の温度と試料管内の圧力測定もおこなった。



結果および考察

室温にて NH_3 を 510 kPa (abs) 加圧することで $\text{Ca}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ を作製した後、圧力一定のまま $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した際の、試料温度と電気炉温度の差分 ΔT 、試料管内圧力を、それぞれ電気炉温度に対してプロットした図を Figure 2 に示す。Figure 2(a) より、4 段階の吸熱反応が生じていることが確認できた。これらは、式 (1) ~ (4) に対応する吸熱反応である。また、Figure 2(b) より、吸熱反応する温度域において 10 kPa 程度の圧力上昇が確認された。これは、試料からの NH_3 放出に伴い配管内の圧力が上昇したためである。以上より、既報^[4]のとおり 4 段階の吸熱反応を再現できていることが確認された。

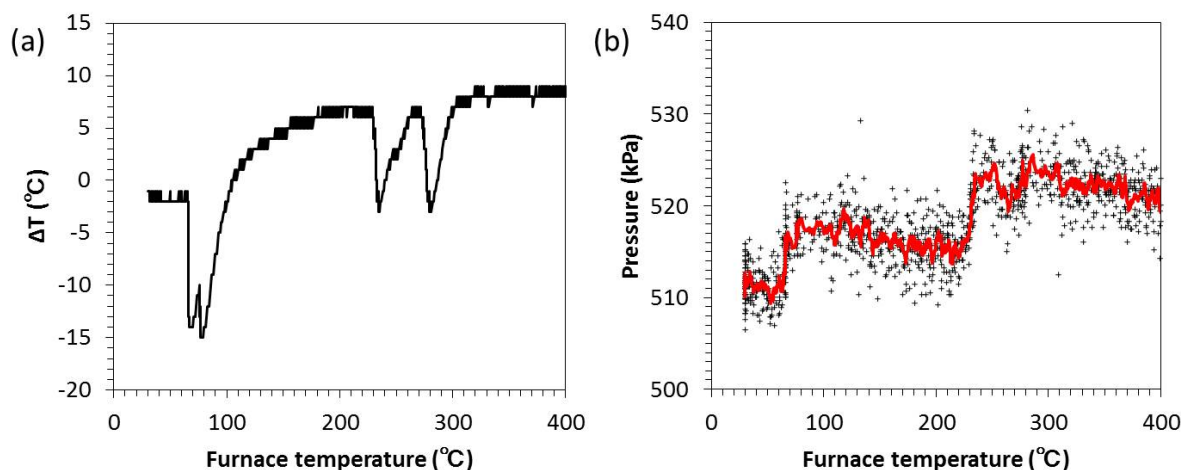


Figure 2 (a) Difference of temperature of furnace and sample. (b) The NH_3 gas pressure in the sample tube. Each plot indicates observed value, and the solid red line indicates the moving average line.

次に、室温から 400°C まで昇温した際に、結晶相転移が観測された温度域の時分割 XRD パターンを Figure 3 に示す。 $\text{Ca}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_2$ ($n = 8, 4, 2, 1, 0$) において、 $n = 8$ ^[5], 2 ^[4], 0 ^[6] は既知構造である。時分割 XRD パターンのうち、 $n = 8, 2, 0$ に相当する室温、 122°C 、 342°C におけるリートベルト解析をおこなったところ、いずれも既報の構造モデル^[4-6]によく一致することを確認した (Figure 4)。Figure 3 (a) に示した通り、 $\text{Ca}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ と $\text{Ca}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ の中間相として $\text{Ca}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ と推定される XRD パターンが観測された。また、Figure 3 (b) においても同様に、 $\text{Ca}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ と CaCl_2 の中間相である $\text{Ca}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$ と推定される XRD パターンを観測できた。各相の境界においては、2 相共存領域が見られ、この領域における各相の回折線角度について、昇温に伴う顕著な変化は観測されなかった。これは各相の間に非化学量論組成の結晶相 [$\text{Ca}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_2$ ($n \neq \text{整数}$)] が存在しないことを示唆しており、既報^[4]を支持する結果である。

まとめと今後の課題

今回の評価装置構築により、これまで観測されていなかった $\text{Ca}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_2$ ($n = 4, 1$) と推定される XRD パターンを観測することができた。しかしながら、本評価装置は広角度範囲の測定がおこなえないため、詳細な構造解明は今後の課題である。これらの構造を解明し、今回取得した時間分解データと合わせて解析することで、 NH_3 放出メカニズムの解明につなげる予定である。

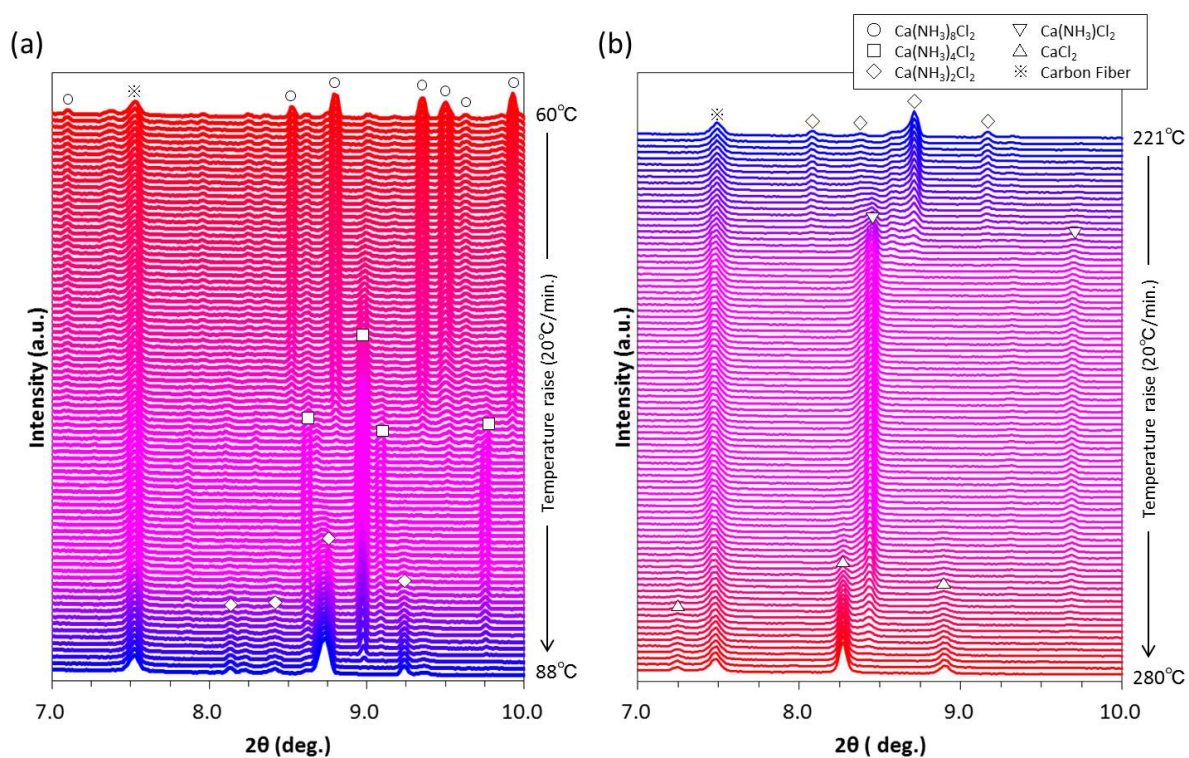


Figure 3 Time-resolved XRD patterns. (a) The temperature ranges from 60 to 88°C, it indicates the phase change from $\text{Ca}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ to $\text{Ca}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ via $\text{Ca}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. The XRD patterns show every 1sec. (b) The temperature ranges from 221 to 280°C, it indicates the phase change from $\text{Ca}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ to CaCl_2 via $\text{Ca}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$. The XRD patterns show every 2sec.

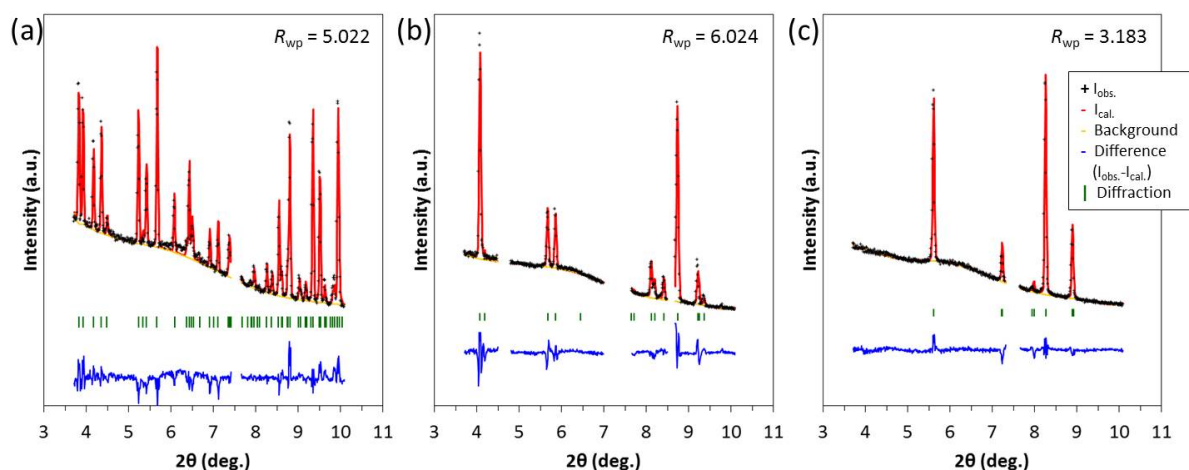


Figure 4 Rietveld refinement of (a) $\text{Ca}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ in room temperature, (b) $\text{Ca}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ in 122°C and (c) CaCl_2 in 342°C. The excluded region around 7.5 deg. are diffraction of the carbon fiber and other excluded region in (b) are small impurity peaks of $\text{Ca}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$.

参考文献

- [1] 資源エネルギー庁, 平成 24 年度エネルギーに関する年次報告 (エネルギー白書 2013), 145 (2013).
- [2] 藤井, 空気調和・衛生工学会論文集 **4**, 21-27 (1977).
- [3] W. E. Wentworth, C. F. Batten, J.A. Ayala, and R. Alcala, *The Journal of Physical Chemistry*, **86** 3483-3489 (1982).
- [4] S. Westman, P. Werner, T. Schuler and W. Raldow, *Acta Chemica Scandinavica* **A35**, 467-472 (1981).
- [5] 岸田, 青木, 化学工学会第 80 回年会講演要旨, 講演番号 L316 (2015).
- [6] A. K. van Bever and W. Nieuwenkamp, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, **90**, 374-376 (1935).

2014A5073, 2014B7025

BL16XU, BL33XU

マイクロビームによる固体酸化物形燃料電池電極の結晶構造解析 Analysis of Electrode for Solid Oxide Fuel Cells by μ -beam XRD

藤田 悟, 野崎 洋, 松尾秀仁, 山口 聡, 林 雄二郎, 天野 久美, 加藤 雄一
Satoru Fujita, Syuji Matsuo, Hiroshi Nozaki, Satoshi Yamaguchi, Yujiro Hayashi,
Kumi Amano, Yuicji Kato

株式会社豊田中央研究所
Toyota Central R&D Labs., Inc.

X線マイクロビーム回折法によって市販 SOFC コインセルの空気極断面の結晶構造を調べた。耐久前後における空気極材の格子定数および格子体積にはセル断面方向に違いがあることが分かり、位置依存性があることが示唆された。

キーワード： 固体酸化物形燃料電池、空気極、 μ ビーム XRD

背景と研究目的

SOFC (Solid Oxide Fuel Cells: 固体酸化物形燃料電池) は分散型電源として高効率な発電方法として注目されている。SOFC は 700°C 以上の温度で空気極から取り込んだ酸素を、酸素イオンとして電解質を通過し、燃料極で水素および一酸化炭素と反応させることで発電する。SOFC は高温で動作させるため発電効率が高い反面、セル内で元素拡散による材料の劣化 (化学安定性) が問題となる。その際、セルの各部における結晶構造変化が一つの指標となるが、SOFC セルにおける電極 (特に空気極) および電解質層は最大数十 μm の厚さしかないため、セルの深さ方向 (セル断面) の結晶構造変化を調べることは困難であった。本研究では、空気極の劣化機構を明確化するために、 μm 間隔で測定可能なマイクロビームを用い、空気極材の深さ方向における結晶構造変化を調べることにした。

実験

試料

市販燃料極支持型 SOFC コインセル (発電初期および耐久後*) を厚み方向にセルを切断 (Fig. 1 中の点線) し、さらに断面を鏡面研磨し観察面とした (Fig. 2)。Fig. 2 は耐久後のセル断面 (SEM 像) を示す。またセル構成は次の通りである。

[燃料極層] : Ni+Y ドープ ZrO_2 (YSZ)、[電解質層] : YSZ、[反応防止層] : $(\text{Gd, Ce})\text{O}_2$ (GDC)、[空気極層] : $(\text{La, Sr})\text{CoO}_3$ (LSC)、[集電層] : Pt。

*発電評価条件 作動温度 : 700°C, 電流密度 : 0.5 A/cm², 劣化率 : 4% (初期電位比較)



Fig. 1 Photograph of coin-type SOFC

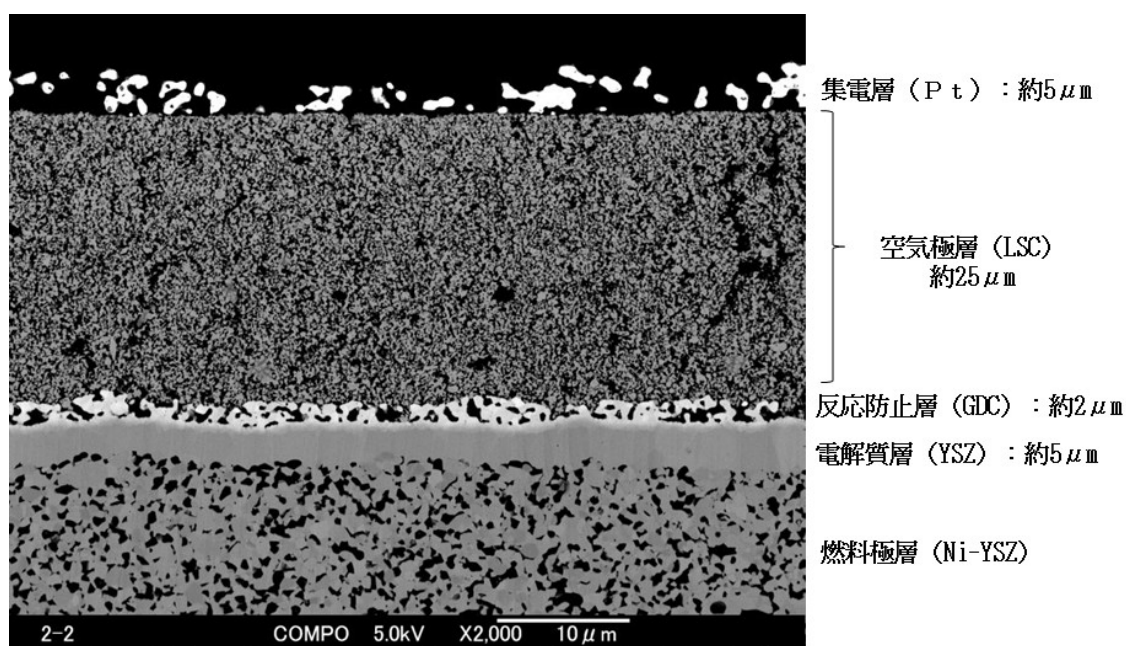


Fig. 2 SEM image of a polished cross section of the coin-type SOFC

マイクロビーム X 線回折測定

マイクロビーム X 線回折測定は、SPring-8 における BL16XU と BL33XU で実施した。入射エネルギー 11keV (波長: $1.126 \text{ \AA}$) の X 線を入射角が 5 mrad の前置ミラーで高次光を除去した後、 $0.2 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$ のスリットでビームを絞った。さらに、K-B ミラーで縦方向を $0.5 \mu\text{m}$ (BL16XU) 又は $2 \mu\text{m}$ (BL33XU) になるように X 線をシート状に集光し、入射角 10° で SOFC コインセルの断面に照射し、X 線をフラットパネル検出器 (FPD) で X 線回折 (XRD) パターンを測定した。測定した各深さにおける XRD パターンを一次元化し、結晶構造解析ソフト (Rietan-FP) で空気極層の格子定数を求めた。

組成分析測定

誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析 (Rigaku: CIRI0S 120E0P) により、La、Sr、Co の元素分析を行い空気極の組成分析を行った。さらに、セル断面の化学組成分析については、電子線マイクロアナライザ (EPMA) (日本電子: JXA-8500F, JXA-8200) で実施した。

ラマン分光測定

ラマン分光測定 (日本分光: NRS-3300) により、セル断面方向における空気極の相同定を実施した。

結果

マイクロビーム X 線回折測定

Fig. 3 は発電耐久前後の SOFC セル断面方向の XRD パターンを示す。各層に対応して、燃料極側から [燃料極層]: Ni+Y ドープ ZrO_2 (YSZ)、[電解質層]: YSZ、[反応防止層]:

(Gd, Ce)O₂ (GDC) 、[空気極層] : (La, Sr)CoO₃ (LSC) 、[集電層] : Pt の XRD パターンが検出された。

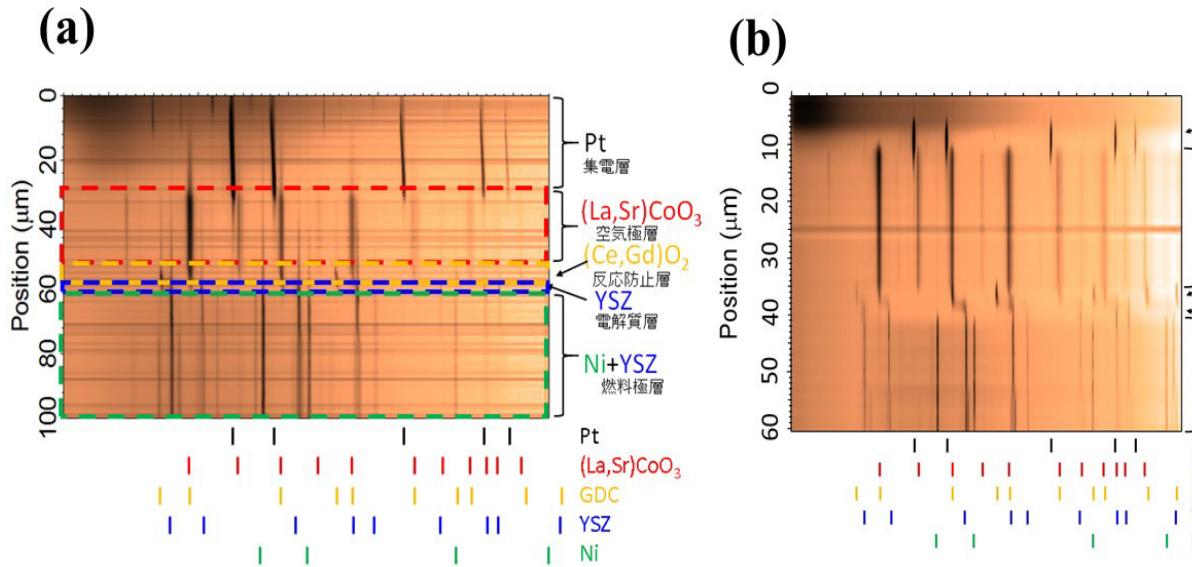


Fig. 3 Diffraction patterns of cross section of SOFCs, before (a) and after (b) duration tests.

次に、耐久前後における空気極層 (LSC) の XRD パターンをフィッティングして求めた格子定数 (a , c 軸) および格子体積 (V) の位置依存性を図 4 に示す。両試料共に Pt 集電側から反応防止層に向けて、LSC 相の格子体積が小さくなっており、とくに Pt 集電体および反応防止層の界面付近ではその変化が大きいことが分かった。さらに、耐久後は、発電前と比較して、格子定数および格子体積が大きいことが分かった。さらに、耐久後は、発電前と比較して、格子定数および格子体積が大きいことが分かった。

組成分析測定

Fig. 5 および Fig. 6 は、それぞれ EPMA による空気極層内の元素マッピング (La, Sr, Co) 結果および Sr/(La+Sr) 比結果を示す。耐久前については、Co の偏析は無く、Sr/(La+Sr) 比はほぼ一定 (0.42) であった (ICP 結果 : Sr/(La+Sr) = 0.42 であり、EPMA 結果と一致する)。それに対し、耐久後の

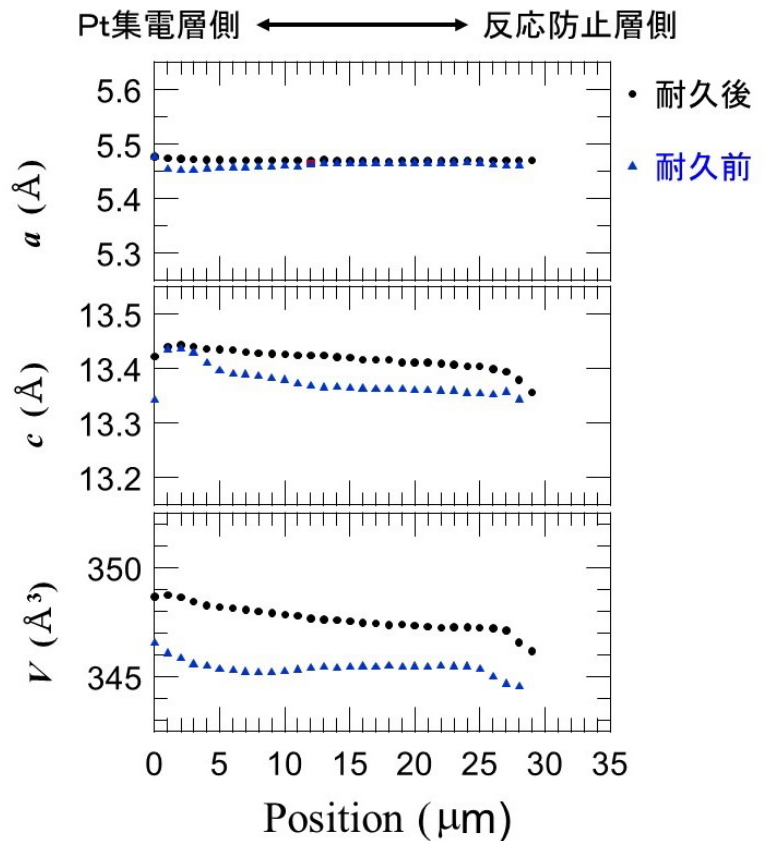
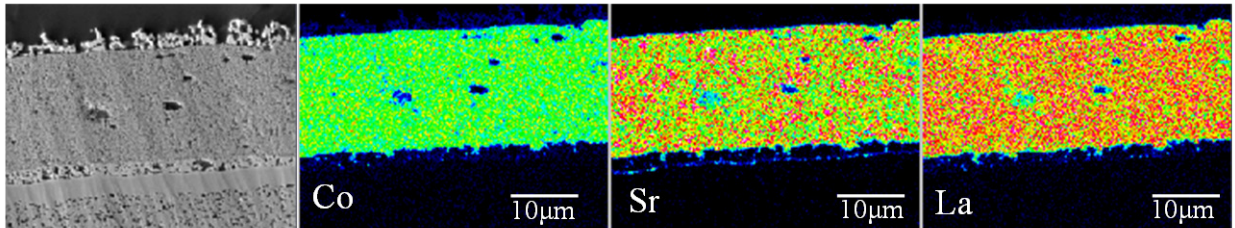


Fig. 4 Lattice constants and volume of LSC before and after duration tests

Sr/(La+Sr)比は耐久前のそれと比較して小さい。また、Pt 集電層側および反応防止層界面付近では増加し、特に、反応防止層付近では、Sr/(La+Sr)比は著しく増加した (0.4→0.55)。さらに、Co の偏析が確認 (Fig. 5 (b)) され、 Co_3O_4 が析出したものと考えられる (Fig. 7 : ラマン分光結果)。しかし、XRD パターンからは Co_3O_4 相は確認できなかった。これは粒径が小さい (<100nm)、絶対量が少ない (<1%)、または非晶質になっている可能性がある。

(a) 耐久前



(b) 耐久後

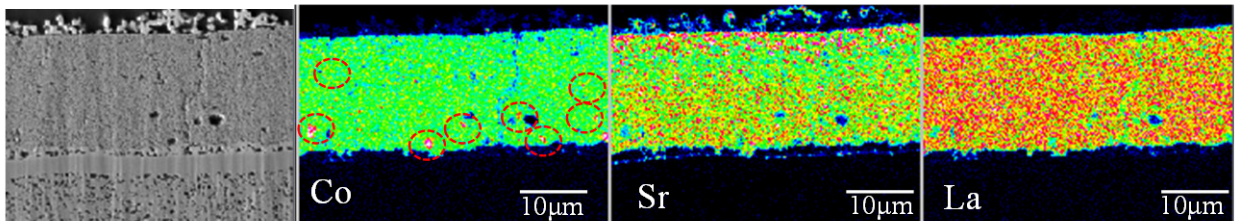


Fig. 5 Mappings of Co, Sr and La by EPMA measurement

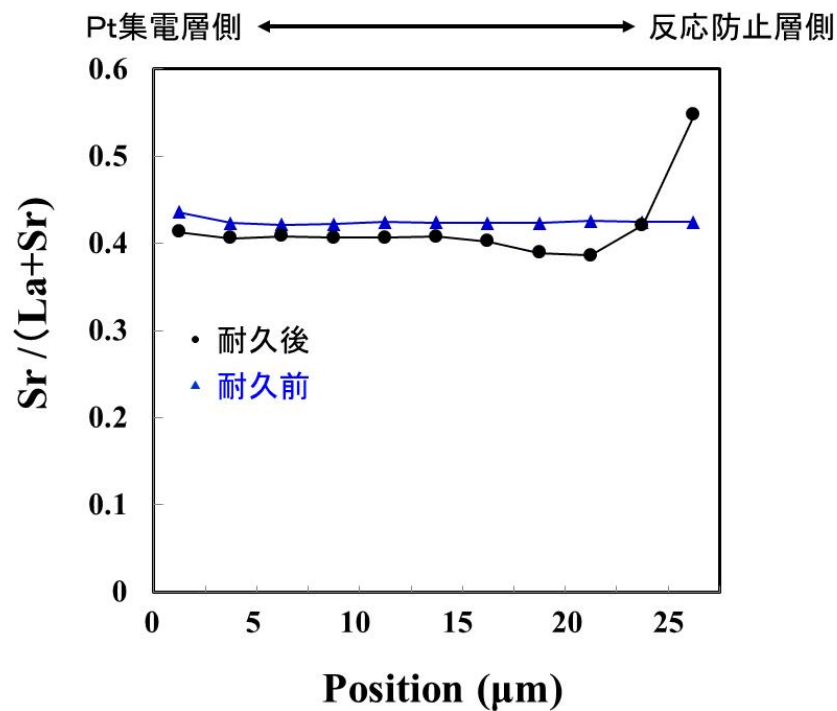
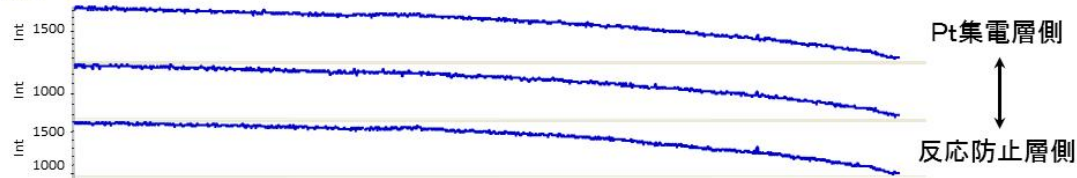


Fig. 6 The ratio of Sr/(La+Sr) in a cathode before and after duration tests

(a) 耐久前



(b) 耐久後

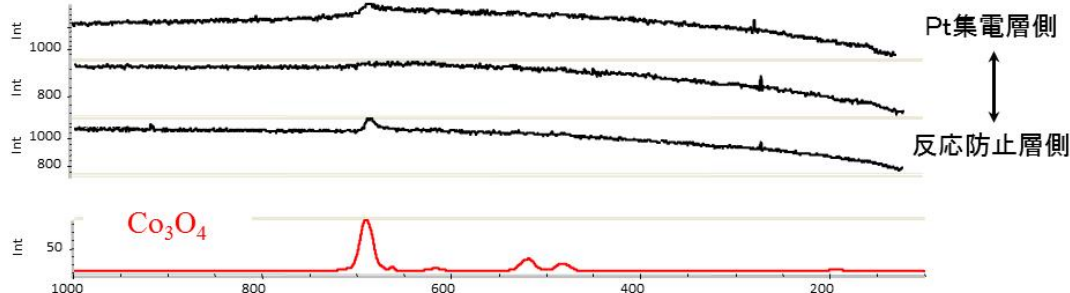


Fig. 7 Raman spectra of cathode before and after duration tests

以上より、耐久試験前後における、空気極相の構造変化を以下のように推測する。

- ① Van Doorn らによると、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\square}$ の格子体積 (V) は $x=0-0.3$ の間では増加し、 $0.3-0.7$ では減少する[1]。このことから考察すると、本研究で測定した LSC の耐久前後で格子体積 (V) が減少している理由として、 $\text{Sr}/(\text{La}+\text{Sr})$ 比が減少したものと考えられる (EPMA 結果と一致)。
- ② ただし、耐久後の反応防止層付近の格子体積 (V) 変化と $\text{Sr}/(\text{La}+\text{Sr})$ 比の著しい変化との紐付については、説明ができない。
- ③ 耐久試験前後とも反応防止層付近の格子体積 (V) 減少が生じる理由として、試料作製時に生じた界面付近の歪みによる影響が考えられる。
- ④ Pt 集電層付近での格子体積 (V) 増加については、酸素欠損 (δ) が生じると、試料全体の価数を補償するために、Co の価数が小さくなり、イオン半径が大きくなると考えられる。そのため試料全体では、格子体積 (V) が増大すると予測される。

今後の課題

1. マイクロビームによる空気極の結晶構造変化を確認することができた。
2. 格子体積変化が生じる要因を明らかにするために TEM や XAFS 等で微小領域の組成変化を確認し、空気極劣化要因を明確化する。

参考文献

- [1] R. H. E. van Doorn and A. J. Burggraaf, Solid State Ionics, 128 65-78 (2000).

2014B7028

BL33XU

球状カーボン/SnO₂ 複合体中の Sn の XAFS 解析 XAFS Analysis for Tin in SnO₂ / Monodispersed Starburst Carbon Spheres composites

龍田 成人, 矢野 一久, 加藤 晃彦, 西村 友作, 野中 敬正
Narihito Tatsuda, Kazuhisa Yano, Akihiko Kato, Yusaku Nishimura, Takamasa Nonaka

(株)豊田中央研究所
TOYOTA Central R&D Labs., Inc.

充放電に伴う球状カーボン/SnO₂ 複合体中の Sn の状態変化を XAFS により解析した。SnO₂ の量が Li 挿入により減少し、Li 脱離によって再び増加したことから、この複合体では、通常の SnO₂ では不可逆反応であるコンバージョン反応 ($\text{SnO}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn} + 2\text{Li}_2\text{O}$) が可逆的に起こることがわかった。これが球状カーボン/SnO₂ 複合体の容量増大をもたらした原因と考えられる。

キーワード： XAFS、Sn、Mesoporous Carbon、Li ion battery

背景と研究目的

SnO₂ は理論容量 1494 mAh/g と高く、Li イオン電池の負極材料として注目されているが、SnO₂ が還元して生成する Sn が充放電時に最大で 400%程度の大きな体積変化を伴うため、微粉化を生じやすく、サイクル特性が低いことが課題である。

これまで、我々は構造を精密に制御したメソ多孔体の研究に取り組んできており、細孔がヘキサゴナルの対称性をもちながら放射状に成長した単分散球状メソポーラスシリカ (Monodispersed Mesoporous Silica Spheres: MMSS) の合成に成功している[1,2]。また、MMSS を鋳型にして細孔内に炭素源を導入して転写することで、球状カーボン多孔体 (Monodispersed Starburst Carbon Spheres: MSCS) を合成できることも報告している[3,4]。

現在、この MSCS の細孔内に SnO₂ や Si のナノ結晶を析出させて複合化することで、これらの材料の課題である充放電時の微粉化に伴う容量劣化を軽減する取り組みを行っている。これまでに、この手法で複合体を作製すると、Sn 系材料のサイクル特性を大幅に改善できることを報告している[5]。

一般に、SnO₂ を Li⁺を含む電解液で充放電を行うと、式(1)と(2)で示されるコンバージョン反応と、式(3)で示される Li と Sn との合金化反応が起こると言われており、これらの反応の理論容量は 合計で 1494 mAh/g である。



しかし、式(1)と(2)で示されるコンバージョン反応は不可逆反応であると言われており、SnO₂ の可逆容量は式(3)の合金化反応による寄与のみで 782 mAh/g と報告されている[6]。しかしながら、MSCS/SnO₂ では電気容量が 1000 mAh/g 以上を示し、コンバージョン反応も可逆的に反応しているものと推察された。

当初、X 線回折を用いて、Sn の状態変化を解析しようと試みたが、電気化学反応を起こす前には観察された 2~3 nm 程度の SnO₂ に帰属されるブロードな回折線が、充放電過程で消失し、Sn の状態変化を把握することができなかった。そこで、XAFS 解析を用いて、充放電に伴う球状カーボン/SnO₂ 複合体 (以下、MSCS/SnO₂) 中の Sn の状態変化を評価した。

実験

1)MMSS の合成

界面活性剤 n-Hexadecyltrimethylammonium Chloride (C16TMACl) を鋳型として、以下の手順で MMSS を合成した。精製水 809.2 g、メタノール(MeOH) 754 g の混合溶媒に C16TMACl 7.04 g を溶解し、25 ℃に保ち攪拌した。次に、1M NaOH 6.84 g、MeOH 30 g で希釈した TEOS 6.86 g と APTES 0.38 g を加えた。さらに、約 8 時間攪拌、一晚静置し、ろ過と精製水への再分散とを 2 回繰り返した後、45 ℃で乾燥して、未焼成の MMSS 3.5 g を得た。

2)MMSS の細孔径拡大

未焼成の MMSS 2.0 g を、H₂O 66 g、EtOH 42.7 g、TMB 10 g からなる混合溶媒中に分散させた後、この分散溶液を、容量 200 mL のオートクレーブにいれ、100 ℃で 3 日間水熱処理した。水熱処理後に、オートクレーブを冷却して生成物を取り出した。得られた生成物のろ過と EtOH への再分散を 2 度繰り返し洗浄した後 45 ℃で 12 時間以上乾燥した後、大気中 550 ℃で 6 時間焼成し、細孔を拡大した MMSS (exMMSS)を得た。

3)MSCS の合成

exMMSS をテンプレートとして、フルフリルアルコール (FA) を炭素源に用いた液相浸透法により、球状カーボン多孔体 (MSCS) を合成した。すなわち、exMMSS 2.0 g を入れたテフロン製容器 (容量 200 mL) に細孔容量と同量の FA を注ぎ、容器を密閉して、良く振動させ、細孔内に FA が浸透するようにした。この容器を熱風乾燥機に入れ、150 ℃、24 時間加温して、FA の重合を進めた。得られた粒子を、窒素雰囲気下で 500 ℃、6 時間熱処理して、FA の炭化を進めた。次に、熱処理後の粒子の細孔容量を窒素吸着法により求めた。得られた粒子の細孔容量に相当する FA を加え、上記の方法と同様にして、細孔内への FA の浸透、FA の重合、500 ℃での炭化を行った後、さらに、窒素雰囲気下で 900 ℃、6 時間、熱処理して、球状カーボン/シリカ複合体を得た。この複合体を HF 水溶液に分散し、SiO₂ を溶解し、MSCS を得た。MSCS の細孔容量を窒素吸着法により求めたところ、1.132 mL/g であった。

4)MSCS への SnO₂ の導入

MSCS のナノ細孔内に SnO₂ の微結晶を析出させることで、球状カーボン/SnO₂ 複合体 (MSCS/SnO₂)を合成した。すなわち、MSCS 0.1 g を 500 mL のビーカー内で精製水 250 g および濃塩酸(35wt.%) 4 mL、SnCl₂ 5.0 g の混合溶液に分散させ、25 ℃に保ちながら、4 時間攪拌した。その後、分散液の濾過と精製水への再分散とを 2 回繰り返した後、45℃で乾燥し、MSCS/SnO₂を得た。さらに、MSCS/SnO₂を N₂ 雰囲気中で 350 ℃、6 時間熱処理した。なお、MSCS/SnO₂ 中の SnO₂ の占める割合は、熱重量分析により、68 wt.%と同定された。これは、MSCS 1 g に対して SnO₂ 2.12 g が析出したことを示しており、SnO₂ の密度を 6.95 g/mL とすると、その真の体積は、MSCS 1 g あたり、0.306 mL/g(carbon)である。これは、MSCS の細孔容量 1.13 mL/g の 27%にあたる。充放電に伴い、式(1)(2)により、MSCS 1 g 中の SnO₂ 2.12 g から Sn 1.67 g と Li₂O 0.45 g が生成する。これらの体積は、それぞれの密度を 7.365 g/mL、2.01 g/mL とすると、0.227 mL、0.224 mL となる。Sn が 400%体積膨張した場合の体積は、0.227 mL×4+0.224 mL = 1.132 mL であり、MSCS の細孔容量 (1.132 mL/g) に等しい。すなわち、Sn が 400%まで体積膨張しても吸収できる程度の空隙が残っているものと考えられる。

5)XAFS 用試料の作製

前述の方法で得られた MSCS/SnO₂ から、以下の方法を用いて電極を作製した。すなわち、MSCS/SnO₂ 0.475 g、ケッチェンブラック 0.025 g、ポリフッ化ビニリデン(PVDF) 0.1 g、N-メ

チル-2-ピロリドン(NMP) 1 g を混合した後、Cu 箔上に塗工し、120 °C で真空乾燥を 8 時間行った後、ロールプレスで加圧、さらに円形に打ち抜いて、電極を得た。これを作用極として、対極に金属リチウム、セパレータに多孔質ポリプロピレンフィルム、電解液に 1M LiPF₆ の エチレンカーボネート(EC)/ジメチルカーボネート(DEC) (1/1(v/v)) を用いた半電池を作製した。

充放電試験では、以下のような CC-CV モードを用いて、各電位における試料を調整した。すなわち、SnO₂ あたり 200 mAh/g の定電流密度で、自然電位から Li の挿入、脱離を行い(CC モード)、所定の電位 (Li の挿入過程では 1.0、0.5、0.02 V、Li の脱離過程では、0.9、1.8、3.0 V) に到達した後に、その電位において 24 時間以上保持した(CV モード)。なお、本報告では、Li の挿入方向を放電、Li の脱離方向を充電と表記する。また、試料は、保持した電圧に、Li の挿入方向では D を、Li の脱離方向では C を加えて表記する。例えば、挿入過程で 0.5 V に保持された試料は、0.5VD と表記する。

これらの半電池をグローボックス (Ar) 中で解体し、DEC で洗浄後、Al とポリマーの多層フィルム中に封入して、XAFS 用試料とした。

6)XAFS を用いた Sn の解析

XAFS 測定は、放射光 (SPring-8, BL33XU) を用い、透過法で、Sn K-edge を測定領域とした。標準試料として、金属 Sn、SnO、SnO₂ についても測定した。得られた XANES スペクトルに対して線形結合フィッティング解析を行い、標準試料の各成分の割合を求めた。また、その割合の加重平均から、平均価数も求めた。

結果および考察

1)充放電曲線

各電位の状態を調べるために、CC-CV モードで MSCS/SnO₂ を作用極に用いた半電池の充放電曲線を Fig.1 に示す。各試料において、電圧を一定に保持するまでの充放電曲線および電圧変化はほぼ一致しており (Fig.1)、試料間の充放電特性のばらつきは、ほとんどないことがわかった。充放電試験終了時の電流は、CC モードの電流値の 2 %以下まで減少しており、各電位における定常状態にかなり近づいているものと思われる。

0.9VC の試料では、Li 脱離に 630 mAh/g (CCCV モード) の電荷が使われていた。これは合金化反応 (式 (3)) の理論等量 782 mAh/g の 81%に相当し、大部分の Li_xSn が Sn まで酸化されているものと考えられる。1.8VC の試料では、Li 脱離に 1219 mAh/g の電荷が使われており、これは合金化反応 (式 (3)) にコンバージョン反応の一部 (式 (2)) を加えた 1138 mAh/g に近い。1.8VC の試料では、一部の Sn がコンバージョン反応により、SnO や SnO₂ などの酸化物に変化しているものと予想される。3.0VC の試料は、Li 脱離に 1659 mAh/g の電荷が使われており、これは合金化反応 (式 (3)) に全コンバージョン反応 (式 (1)、(2)) を加えた 1493 mAh/g よりも大きい。3.0VC の試料では、大部分の Sn がコンバージョン反応により、SnO や SnO₂ などの酸化物に変化しているものと予想される。

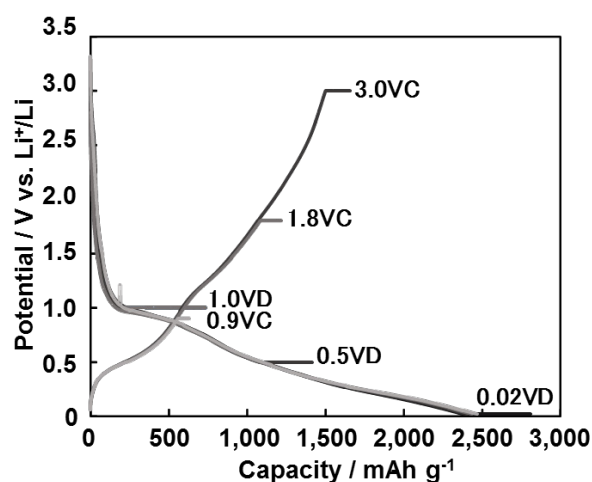


Figure 1 Discharge / charge profiles.

2) XAFS 解析

各電位で保持した試料、及び、標準試料として用いた、金属 Sn、SnO、SnO₂ の XANES スペクトルを Fig.2 に示す。得られた XANES スペクトルに対して線形結合フィッティング解析を行い、金属 Sn、SnO、SnO₂ の割合を求めた結果を Fig.3 に、それに基づいて求めた平均価数の変化を Fig.4 に示す。

充放電試験を行う前の SnO₂ 電極の XANES スペクトルは、ほぼ標準試料の SnO₂ のものと一致し、Sn の価数は 4 価であることが確認された。Li 挿入過程では、1.0 V、0.5 V と電位が下がるにつれて、XANES スペクトルは、低エネルギー側にシフトした。SnO₂ の還元が進んでいることを反映していると思われる。線形結合フィッティング解析の結果によると、Sn の状態は、初期の SnO₂ から還元され、1.0 V では 39% が、0.5 V では 79% が金属 Sn になっていると評価された。0.02 V で保持した試料の XANES スペクトルは、0.5 V よりも高エネルギー側にピークがあるが、線形結合フィッティング解析から得られた Sn 量は 92% とさらに多く、還元がさらに進んでいることが確認できた。

Li 脱離過程においては、0.9 V 以上の電位で、Sn は酸化され、酸化物の割合が大きくなることがわかった。すなわち、0.9 V では、91% が金属 Sn であり、酸化物の割合は 9% (SnO と評価) に過ぎないが、1.8 V では、Sn が 37% 程度まで減少し、SnO および SnO₂ の割合が、それぞれ 38%、25% まで増加する。3.0 V では、さらに酸化が進み、Sn、SnO および SnO₂ の割合は、9%、10%、81% となり、平均価数は 3.4 と評価された。これから、MSCS/SnO₂ では、コンバージョン反応が可逆的に起きていることを確認できた。

一方で、Li と Sn の合金化が進んでいる 0.9 V 以下の電位領域の評価については課題が残った。例えば、0.02 V と 0.9 V の状態を比較すると、0.9 V の価数の方が低く評価されてしまう。実際のスペクトルを比較すると、電気化学的により還元されているはずの 0.02 V の試料の XANES スペクトルの方が、0.9 V や金属 Sn のスペクトルよりも高エネルギー側で立ち上がっている。これから、Li と Sn との合金の XANES スペクトルはより高エネルギー側で立ち上がると推察される。

今回の評価では、標準試料として、Sn、SnO、SnO₂ を用いてフィッティングをかけており、金属 Sn よりも高エネルギー側で立ち上がる XANES スペクトルでは、SnO₂ の増大として評価されるため、合金化領域の評価での誤差が大きいものと考えられる。

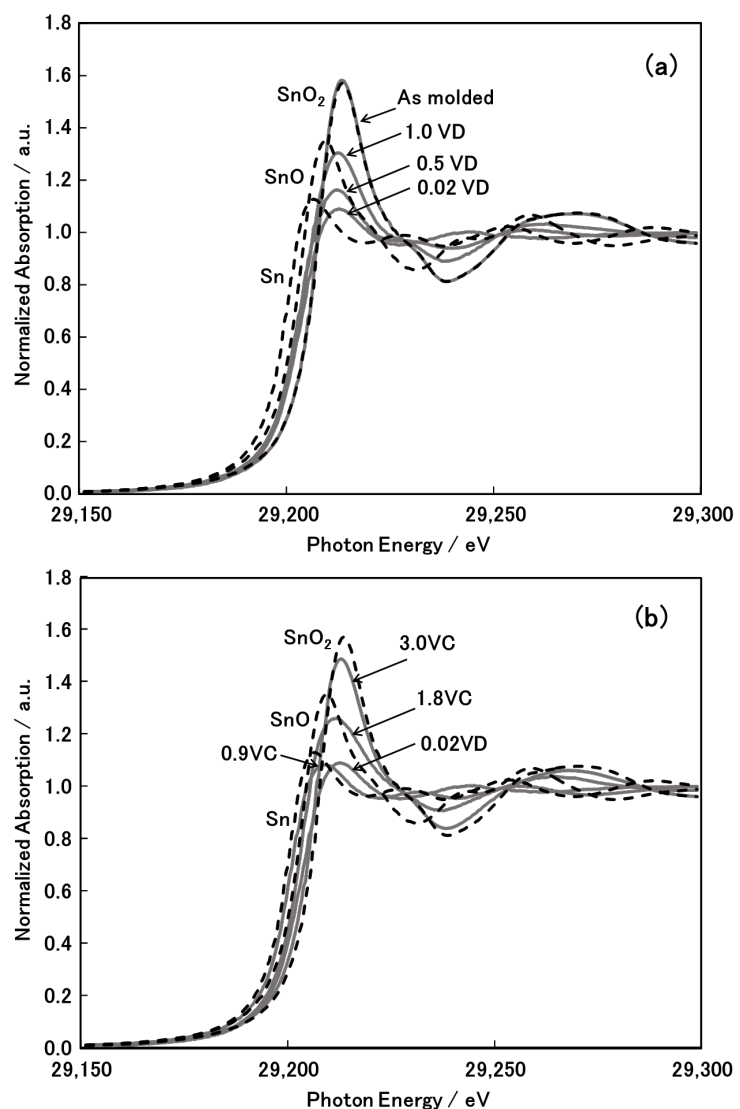


Figure 2 Sn K-edge XANES spectra of MSCS / SnO₂ composites. (a) Lithiation and (b) Delithiation process.

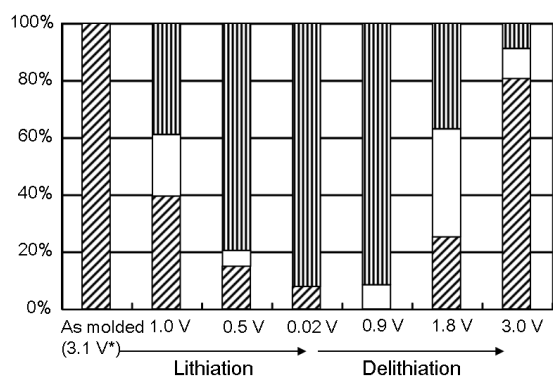


Figure 3 Redox status of Sn in MSCS / SnO_2 composites.

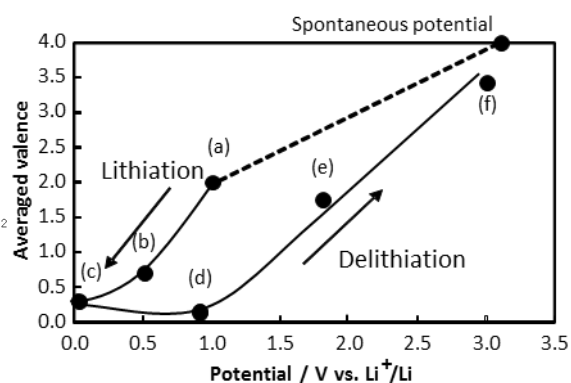


Figure 4 Averaged valence obtained from redox status.

まとめ

各電位で保持した試料中の Sn の XANES スペクトルを評価することで、MSCS/ SnO_2 では、コンバージョン反応が可逆的に起きていることをわかった。これが、MSCS/ SnO_2 が、Sn が合金化する場合の理論当量よりも高い可逆容量を示す原因である。

今後の課題

Sn と Li との合金の XANES スペクトルも測定し、Sn、 SnO 、 SnO_2 に加え、これらの合金のスペクトルも標準試料に加えてフィッティングを行うことにより、Sn と Li とが合金を形成する領域の精度を向上させる予定である。

参考文献

- [1] K. Yano, and Y. Fukushima, *J. Mater. Chem.* **13**, 2577 (2003).
- [2] K. Yano, and Y. Fukushima, *J. Mater. Chem.* **14**, 1579 (2004).
- [3] T. Nakamura, Y. Yamada, and K. Yano, *Chem. Lett.* **35**, 1436 (2006).
- [4] N. Tatsuda, and K. Yano, *Carbon*, **51**, 27 (2013).
- [5] J. Chen, and K. Yano, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 7682 (2013).
- [6] I. A. Courtney, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2045 (1997).

In Situ X-Ray Diffraction Study of Phase Transformation of Steel in Scuffing Process

Seiji Kajita · Kazuyuki Yagi · Takashi Izumi ·
Jun Koyamachi · Mamoru Tohyama ·
Koji Saito · Joichi Sugimura

Received: 11 April 2014 / Accepted: 13 October 2014 / Published online: 10 January 2015
© Springer Science+Business Media New York 2014

Abstract We developed a novel in situ observation method associated with synchrotron radiation X-ray diffraction (XRD) that enables us to simultaneously monitor structural changes of materials, images at frictional interfaces, friction force and temperature with a time resolution on the order of tens of milliseconds. The in situ method was applied to study scuffing process of martensitic steel under a dry condition. The result shows that during scuffing, martensite to austenite phase transformation occurred with plastic flow. The generated austenite phase disappeared when the shear test was stopped. The austenite was present at a surface temperature lower than the nominal austenitisation temperature. After intermittent occurrences of the austenitisation with local plastic flow, the scuffing feature showed a larger amount of austenite, higher friction and greater plastic flow. The XRD spectra suggest that

some metallurgical properties of the near-surface material of the steel may change at the scuffing-mode transition.

Keywords In situ observation · X-ray diffraction · Scuffing · Steel · Phase transformation · Austenite

1 Introduction

Scuffing is a sudden catastrophic process occurring at the frictional surfaces of machine elements in operation. Several different mechanisms of initiation of scuffing have been proposed, such as critical contact temperature, thermoelastic instability, roughening of surfaces, metal adhesion and formation/removal of oxide layers [1–5]. A majority of the proposed models in these studies assume that scuffing criteria are derived from insufficient lubrication and initiation of solid contact. For example, an increase in temperature at the frictional interface decreases the viscosity of the lubricant and softens the surfaces. These effects enhance the frequency of direct solid contact with adhesion, leading to roughening of the surfaces; these mechanisms definitely provoke scuffing because of an increase in the severity of friction. However, adhesion at a real contact area cannot be always claimed to result in scuffing. Experiments have shown that friction tests can be conducted without scuffing under not only the conditions of lubricant starvation but also under dry conditions [4].

Characteristic changes in the near-surface material are likely to be key elementary processes for the initiation of scuffing because material near the solid surface resists attacks of the counter asperities when coming into direct contacts with solid asperities. Indeed, subsurface cracks due to plastic deformation [6, 7] and a metallurgically altered layer called the white layer on the surface [8, 9]

S. Kajita (✉) · T. Izumi · M. Tohyama
Toyota Central R&D Labs., Inc., 41-1, Yokomichi, Nagakute,
Aichi 480-1192, Japan
e-mail: fine-controller@mosk.tytlabs.co.jp

K. Yagi · J. Sugimura
Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering,
International Institute for Carbon-Neutral Energy Research
(I²CNER) Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku,
Fukuoka 819-0395, Japan
e-mail: yagik@mech.kyushu-u.ac.jp

J. Koyamachi
Department of Hydrogen Energy Systems, Graduate School
of Engineering, Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku,
Fukuoka 819-0395, Japan

K. Saito
Toyota Motor Corporation, 1 Toyota-cho, Toyota,
Aichi 471-8571, Japan

Reprinted from Tribology Letters vol. 57, pp.361-368, (<http://dx.doi.org/10.1007/s11249-014-0443-8>), © 2015

have been observed on the surfaces of scuffed parts. Ajayi et al. [10–12] and Hershberger et al. [9] have proposed a scuffing criterion based on adiabatic shear instability, which is a critical point at which the thermal softening exceeds work hardening due to plastic deformation in the near-surface material at the sliding contact interface. In this study, we focus on changes in the near-surface material to clarify scuffing process.

The main difficulty in clarifying scuffing may stem from the fact that only a few in situ methods allow the direct observation of the frictional interface, primarily, because any observation path towards the interface is blocked by the sliding materials themselves. Enthoven and Spikes [13] used an infrared microscope and a video camera to observe the temperature and capture visible images of a scuffed surface on a rotating steel ball rubbed with a sapphire disc. They observed that scuffing is triggered by the accumulation of wear debris at the inlet of the contact area, which causes starvation of the lubricant, rather than being triggered by a critical maximum temperature. Recently, Yagi et al. [14] and Li et al. [15] used a colour digital charge-coupled device (CCD) camera to record high-resolution images and the friction force of the contact area between a rotating sapphire disc and a stationary steel ball during scuffing. They observed sudden expansions of the contact surface due to plastic deformation and studied the precise behaviour of the wear debris during scuffing. Chandrasekaran et al. [16–18] used an X-ray imaging technique in a friction test apparatus for in situ observations of the transfer and bonding behaviours at the frictional interface between a steel specimen and an Al disc. The ability to observe the wear process at the microscale and nanoscale in situ has advanced remarkably [19–23]; however, a link is missing with respect to bridging the scale gap between the phenomena on such a small scale and that on the practical scale of the sliding machine elements. As illustrated above, some challenges remain with respect to accessing the frictional interface directly; in situ methods are still scarce and limited at the present.

This paper describes an in situ observation method to access the frictional interface by combining in situ X-ray diffraction (XRD) with Yagi's [14] friction testing apparatus; this combination allows structural change of the contacting material, friction data and images of the contacting surface to be obtained simultaneously. In this apparatus, a rotating sapphire ring makes frictional contact with a stationary steel pin. An X-ray beam directly illuminates the contact area of the pin passing through the sapphire ring. A synchrotron was used as the X-ray beam source to perform XRD measurements with a time resolution on the order of tens of milliseconds. Having applied the method to tempered SUJ2 steel, which is equivalent to AISI 52100, we report that plastic deformation

accompanies a phase transformation of the steel in the scuffing process.

2 Methods

2.1 Apparatus

A pin-on-ring-type friction apparatus, shown in Fig. 1a, was used in the experiments. The pin specimen was cut from the centre of a 25.4-mm-diameter ball of SUJ2 steel. The diameter of the pin was 4 mm. As the counter sliding ring, we used a specially shaped sapphire ring integrated with a sapphire disc (details of the ring are provided in the next subsection). The disc portion was embedded in the holder and rotated by an AC servo motor. Sliding contact was made between the tip of the steel pin and the ring of the rotating sapphire disc. Notably, the curvature radius of the tip of the pin was the same as that of the original steel ball. The contact begins as a point and then changes to surface contact as wear progresses; the curvature is needed to prevent unstable partial contact.

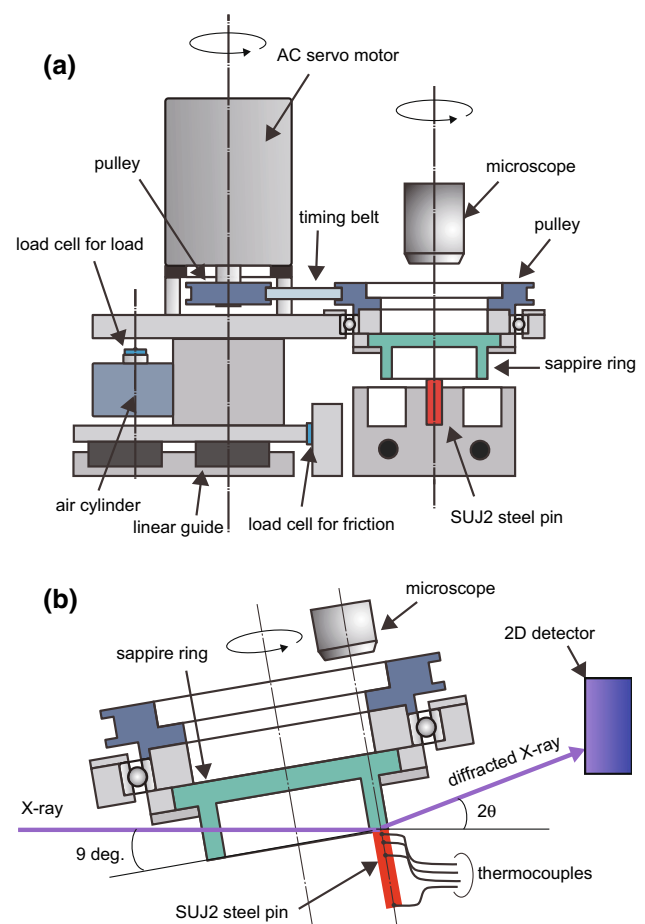


Fig. 1 Schematic images of **a** test apparatus and **b** shear rig

Load was applied on the sapphire ring via an air cylinder. Frictional force was transmitted through the apparatus arm and measured by a load cell. A microscope was set above the sapphire ring to acquire images of the contact area. The images were recorded by a colour digital CCD camera at 30 frames per second. The digital camera had two CCD arrays for visible light and near-infrared light (temperature analysis using the near-infrared light will be presented elsewhere). A xenon flashing light was used as the light source for the microscope, which was operated simultaneously with the camera. The half bandwidth of the flashing time was approximately 2.5 μ s.

To detect the temperature of the steel pin, thermocouples were embedded into the centre of the pin at distances of 1, 2, 4 and 205 mm from the surface of the pin.

2.2 XRD Measurement

2.2.1 Set-up

The XRD experiments were conducted at the Toyota beamline BL33XU of the synchrotron facility SPring-8. Figure 1b is an enlarged image of the test rig. The test rig was tilted against an incident X-ray beam direction to irradiate the tip of the steel pin. The angle of the incident X-ray beam against the pin was 9°. The energy of the incident X-ray was adjusted to 30 keV by a Si 111 double-crystal monochromator. The beam was focused in the vertical direction by a Rh-coated mirror and a slit to make it 60 μ m in height and 1 mm in width at the sample position. The footprint on the irradiated surface of the pin was approximately $0.4 \times 1 \text{ mm}^2$ against the incident angle of 9°. Debye–Scherrer rings were captured using a two-dimensional detector (PILATUS 300 K, DECTRIS) with a time resolution of 1/30 s, which is same as that of the CCD camera used in the experiments. To reduce the harmful effects of the intermodule gap of PILATUS 300 K, we positioned the detector such that the gap was longer in the vertical direction. The captured Debye–Scherrer rings were numerically integrated along a circular path with the centre on the diffraction ring to convert the two-dimensional data into an XRD line spectrum.

2.2.2 Sapphire Ring

Sapphire is one of the most suitable materials for our purpose because of its good transmissibility of X-ray and visible light. Figure 2 shows the shape of the sapphire ring. The sapphire ring, combined with the disc part, was manufactured from bulk sapphire by grinding. Because the incident X-ray is able to pass through the hollow centre region to arrive at the tip of the pin, a decrease in the X-ray

intensity due to absorption by the sapphire can be suppressed. To avoid a strong XRD spot on the detector from the sapphire, we carefully examined the occurrence of XRD spots from the rotating sapphires by changing surface orientations. Consequently, a (0001) sapphire was selected as the friction surface because it did not exhibit any XRD spots at an incident angle of 9°.

2.2.3 XRD Analysis

As will be discussed later, the XRD spectrum shows bcc and fcc peaks, which are attributable to the martensite structure of the SUJ2 parent material and the austenite structure, respectively. We focused on three variables: the area, width and shift of the XRD peaks. To determine the amount of austenite, we fit the corresponding XRD peak with a Gaussian function and estimated the areas of the martensite peak of bcc(110) (S_M) and the austenite peak of fcc(111) (S_A). The index $S_A/(S_A + S_M)$ indicates the ratio of the austenite. This index is only a rough estimation because the correct ratio should be derived by accounting for the diffraction intensities in the structures. The second variable used was the Gaussian width of the martensite peak during the test ($w_M(t)$) divided by the width of the peak at the unworn state before the test, denoted by $W_M = w_M(t)/w_M(t=0)$. The index W_M reflects the time variation of crystalline properties such as the structural perfection of the martensitic steel [24]. The third variable is the XRD peak shift, which is used to estimate the surface temperature of the specimen. The incident X-ray is diffracted with a diffraction angle 2θ when the Bragg equation, $\sin 2\theta = n\lambda/2d$, is satisfied in a given condition of the wavelength of the X-ray λ , the lattice distance d and an arbitrary integer n . When the original lattice distance d_0 is altered to be d and the corresponding diffraction angle shifts from $2\theta_0$ to 2θ , a relation can be derived through the Bragg equation as

$$d/d_0 = \sin 2\theta_0 / \sin 2\theta. \quad (1)$$

The heating of a specimen by friction energy leads to thermal expansion of the material. The definition of the line expansion coefficient of a material α is

$$\alpha(T - T_0) = d/d_0 - 1, \quad (2)$$

where T and T_0 are the temperature at a particular point in time and the initial temperature, respectively. Substituting Eq. 1 into Eq. 2, we derive

$$\alpha(T - T_0) = \sin 2\theta_0 / \sin 2\theta - 1. \quad (3)$$

We then modify Eq. 3 to include the dependence of α on temperature. For representing the temperature dependence, a linear approximation of the form $\alpha = aT + b$ was applied

Fig. 2 Schematic images of sapphire ring

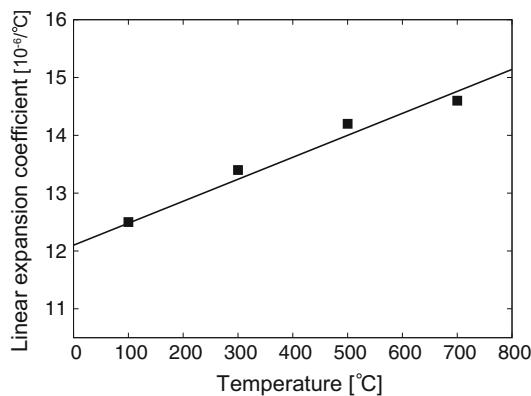
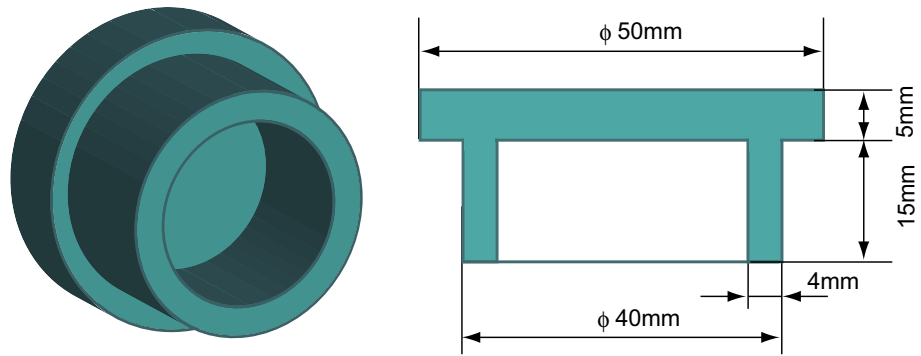


Fig. 3 Temperature dependence on the linear expansion coefficient. Plots are experimental data of SUJ2 steel; the solid line indicates the results of linear fitting

to α . The actual data of the temperature dependence of α for SUJ2 steel (the data used were that of AISI 52100, which is equivalent to SUJ2 [25]) were fitted to estimate the constants $a = 0.0038 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}^2$ and $b = 12.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Figure 3 shows the result of the fitting. Inserting the linear fitted form into Eq. 3, we obtain

$$aT^2 + T(b - aT_0) - (bT_0 + \sin 2\theta_0 / \sin 2\theta - 1) = 0. \quad (4)$$

This equation was adopted to estimate the surface temperature T in this study.

2.2.4 Analytic Depth

The analytic depth, which indicates how much of the depth of the steel material from the surface represented in the XRD spectrum, can be derived as follows [24]. When an X-ray beam with an incident angle θ_i is irradiated on the steel surface and is diffracted by the material at a position z , at a depth from the steel surface, with a diffraction angle 2θ , the total length of the transmission path of the X-ray in the steel is given as $L = z[1/\sin \theta_i + 1/\sin(2\theta - \theta_i)]$. Using the X-ray absorption coefficient of the steel μ , the

intensity of the incident X-ray I_0 , and the coefficient of diffraction intensity c , we can derive the diffraction intensity from the material existing over the depth z from the surface as $I(z) = cI_0 \int_0^z \exp(-\mu L) dz$; and thus, the ratio of the diffraction intensity to the total intensity is

$$I(z)/I(z = \infty) = 1 - e^{-\mu z[1/\sin \theta_i + 1/\sin(2\theta - \theta_i)]}. \quad (5)$$

In the present experiments, $\theta_i = 9^{\circ}$, 2θ of martensite and austenite are approximately 11.5° , and the value of μ of iron is 5.996 mm^{-1} for an incident X-ray energy of 30 keV. With these parameters, we can state that the XRD spectrum primarily originated from the steel material in a depth of $7 \mu\text{m}$, which contributes 70 % of the total diffraction intensity.

2.3 Test Conditions

The experiments were performed under a dry condition. The initial temperature T_0 of the steel pin was set to 50°C using a heater embedded in the pin holder. The sliding speed of the sapphire ring was set to 2.38 m/s, and the rotating ring was subsequently dropped onto the steel pin with a normal load. The normal load was progressively increased from zero to 270 N and was then maintained at 270 N. When the experiment was finished, the rotation of the sapphire ring was stopped, while the load was maintained.

3 Results

Figure 4 shows an overview of the friction coefficient and applied load as a function of test time. The contact started at 0 s which we take as the origin of the test time. During the initial stage of the test, some friction peaks appeared and the friction coefficient settled at approximately 0.2. At 50–90 s, the friction peaks reappeared several times. After 90 s, the friction coefficient increased monotonically to approximately 0.4, and we stopped the sliding at 145 s. Characteristic friction peaks emerged prior to the

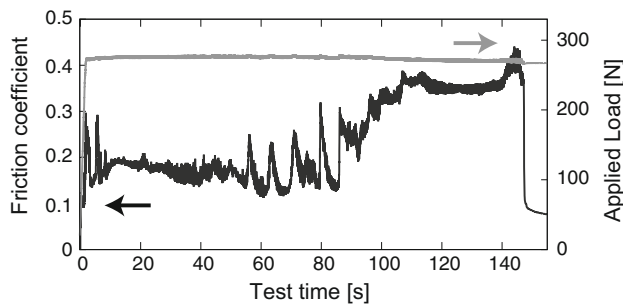


Fig. 4 Friction coefficient and applied load variations as a function of time

significant increase in friction coefficient after 90 s. We divide the total time into the initial period (0–3.8 s) and the later period (48–105 s).

Figure 5a shows the friction coefficient and applied load during the initial period (0–3.8 s). After contact initiation, the friction coefficient was initially 0.1; it then increased to almost 0.3 at 1.5 s and subsequently decreased to <0.2 . The ratio of the austenite peak area in Fig. 5b indicates that martensite, which is the original structure of SUJ2 steel, to austenite phase transformation occurred after 1 s. The time of the occurrence of the austenitisation corresponds to the time at which the friction coefficient increased. The width of the martensite peak in Fig. 5c decreased after the austenitisation.

Figure 5d shows the shear stress and contact pressure that are derived from the friction and applied forces divided by the apparent contact area in the visible images (Fig. 6). The steel pin was subjected to approximately 1.2 GPa of contact pressure just before the initiation of the plastic deformation.

Figure 5e shows temperatures obtained on the basis of the martensite peak shift in the XRD spectra and the thermocouple data. The temperatures increased as the test proceeded. The variation of the temperatures detected by the embedded thermocouples was slower than that estimated by the XRD shift, because the temperature of the XRD shift represents temperature in the material within 7 μm depth that is shallower than the position where the thermocouples measured the temperatures. The temperatures indicate that the austenite phase exists below 300 $^{\circ}\text{C}$, which is much lower than the nominal temperature of austenitisation; this phenomenon will be discussed in the next section.

Figure 6 shows snapshots of the visible contact area of the steel. Immediately after contact, the contact area formed a circle (i.e. Hertzian contact) and generated wear particles accumulated over the contact area, as evident from Fig. 6a, b. Plastic deformation then occurred at the position observed in the bright area in Fig. 6c, and the plastic deformation propagated over the contact area as

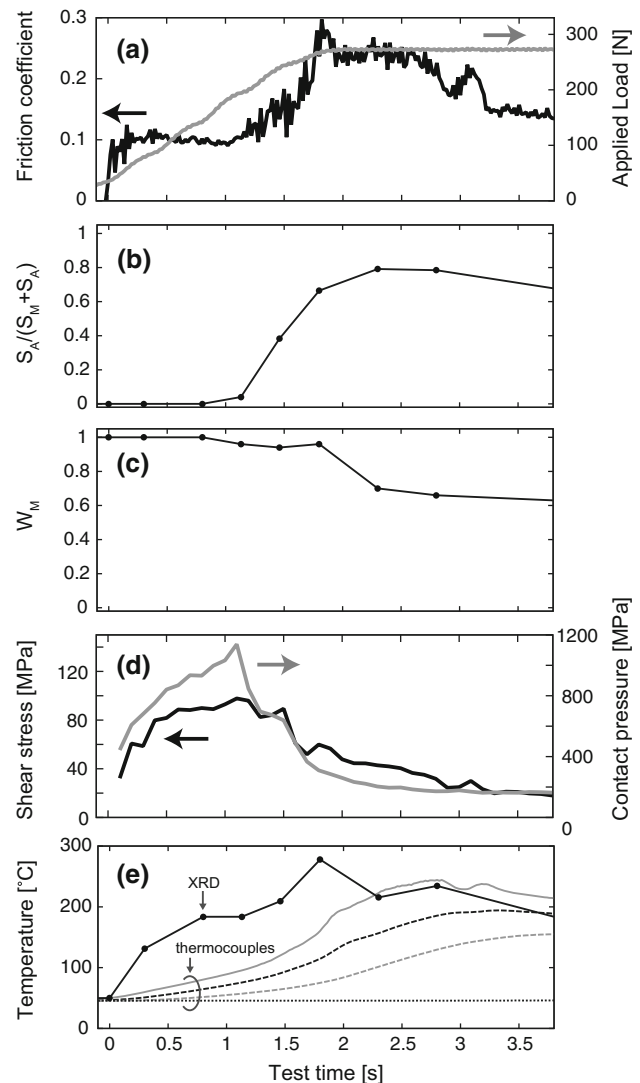


Fig. 5 **a** Friction coefficient and load, **b** ratio of the austenite peak areas, **c** width of the martensite peak, **d** apparent shear stress and pressure and **e** temperatures in the initial period. The temperatures were obtained on the basis of XRD shift (closed circles) and thermocouples embedded at distances of 1 mm (grey line), 2 mm (dashed line), 4 mm (grey dashed line) and 20 mm (dotted line) from the surface of the pin

shown in Fig. 6d. An expansion of the contact area indicates increased wear of the steel pin because the tip of the pin is curved; thus, the contact area increases as wear progresses, as noted in the previous section. The time of initiation of the plastic flow appears to be very close to that of the occurrence of the austenitisation.

Figure 7 shows the variations in friction coefficient and applied load, the ratio of the austenite peak area, the width of martensite peak and the temperatures in the later period (48–105 s). The test times associated with the occurrence of the friction coefficient peaks, the austenite ratio and the temperature coincided well. The peaks appeared

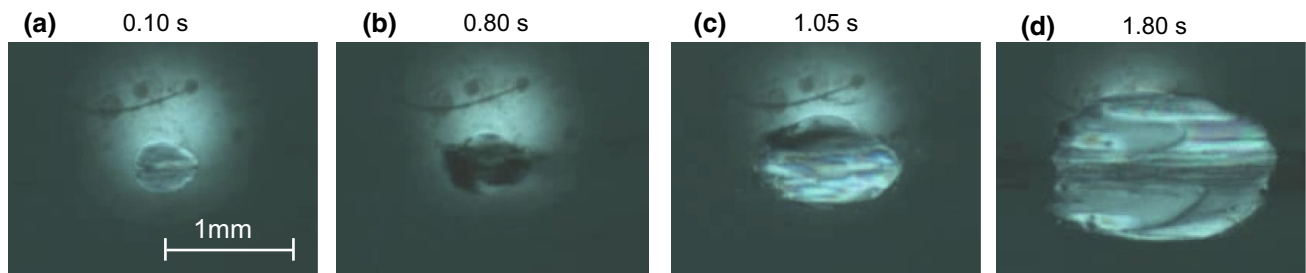


Fig. 6 Photographs of the contact area of the steel pin in the initial period. The sliding direction of the sapphire is from *left to right*

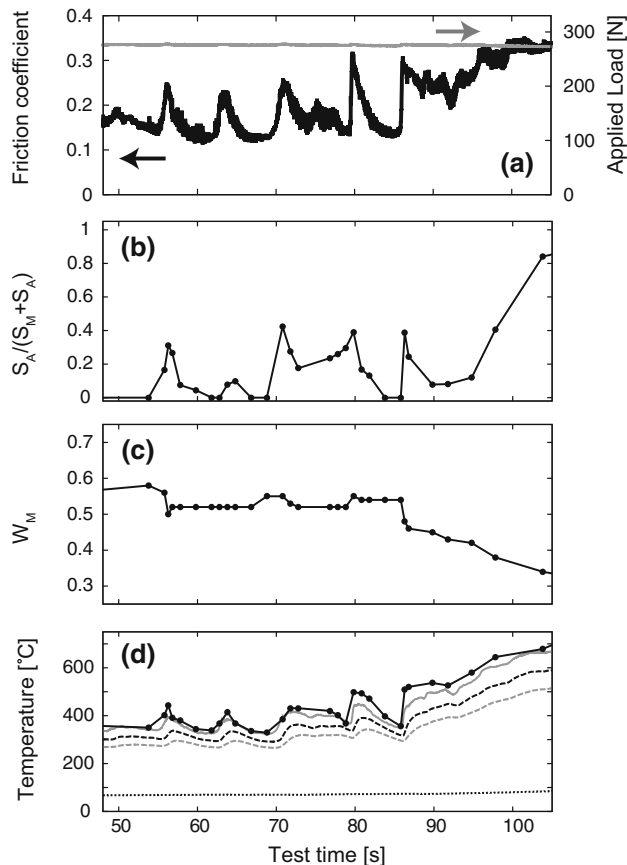


Fig. 7 **a** Friction coefficient and load, **b** ratio of the austenite peak area, **c** width of the martensite peak and **d** temperatures in the later period. The temperatures were obtained on the basis of XRD shifts (closed circles) and temperatures measurements using thermocouples embedded at a distance of 1 mm (grey line), 2 mm (dashed line), 4 mm (grey dashed line) and 20 mm (dotted line) from the surface of the pin

iteratively, and after approximately 90 s, the friction, the austenite ratio and the temperatures increased monotonically. On the other hand, the width of the martensite appeared to be independent of the iterative peaks, although it did decrease after 90 s.

Figure 8 shows snapshots within the time period of one of the iterative peaks. The contact area was covered with

wear debris, which appears as a black region in the figure. Plastic flow began at the black region of the agglomerated wear debris, and then extended over the contact area and disappeared.

4 Discussion

The characteristic friction peaks seen in this study have been also observed in other works. This phenomenon has been referred to as “microscuffing”, which is local and does not result in catastrophic failure [8]. Microscuffing often occurs iteratively prior to macrosuffing; specifically, microscuffing is the precursor to macrosuffing. Here, we use the terms microscuffing and macrosuffing, which were observed before and after 90 s in this study, respectively.

Two points are worth discussing. The first point is related to the austenitisation temperature during microscuffing. We observed that the temperatures at which the austenite peak appeared were 300 °C in the initial period and 450 °C in the later period. These temperatures are apparently lower than the nominal austenitisation temperature 750 °C of SUJ2 steel [26]. We again emphasise that the temperature estimated on the basis of the XRD peak shift represents temperature within a depth of 7 μm from the steel surface; thus, the scheme provides the temperature of the near-surface material that should be affected significantly by scuffing. The second point is the role of the austenitisation during scuffing process.

4.1 Temperature Analysis of Austenitisation

In the case of macrosuffing that occurs after 90 s, the austenitisation might have been driven by a thermal effect because the detected temperature was high and close to the nominal austenitisation temperature of 750 °C. One of the interesting features is the fact that the temperature at which the microscuffing occurs was much lower than the nominal austenitisation temperature. We focused on the temperature during microscuffing.

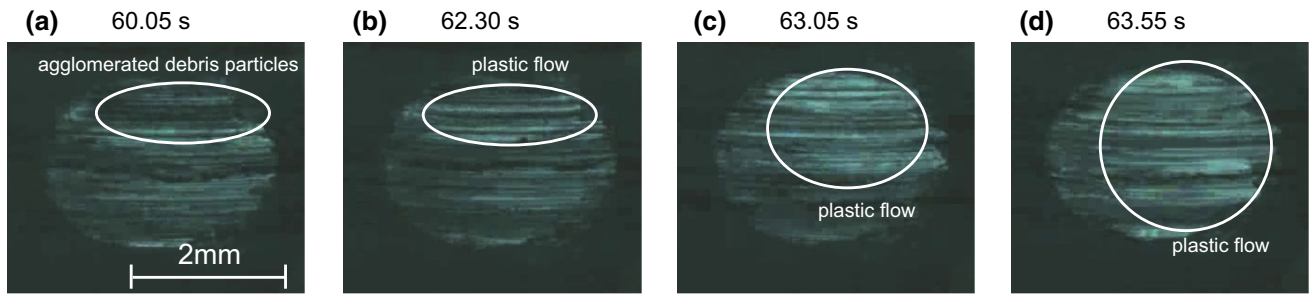


Fig. 8 Photographs of the contact area of the steel pin in the later period. The sliding direction of the sapphire is from *left to right*

4.1.1 Rate of Increasing Temperature and Contact Pressure

Under scuffing conditions, the material near the surface of the steel is subjected to an unusually severe environment. Indeed, the contact pressure reached a maximum of approximately 1.2 GPa, and the heating rate of the contact area was approximately 100 K/s, as evident in Fig. 5d, e, respectively. Such unusual factors may change the austenitisation temperature. However, previous studies have shown that a higher heating leads to a higher transformation temperature for austenitisation of steels [27, 28]. Furthermore, although the transformation temperature decreases as pressure increases, the amount of the decrease is expected to be only 10 % of the transformation temperature under a pressure of 1.2 GPa [29]. Therefore, these factors cannot account for the observed decrease in the austenitisation temperature.

4.1.2 Possibility of Temperature Underestimation

When temperatures are estimated via XRD peak shifts, they may be underestimated because of the contribution of the contact pressure. As described in Sect. 2.2, we assumed that the peak shift reflects an increase in the lattice distance and that the increase originates only from the heat effect. However, the contact pressure also possibly decreases the lattice distance, in which case the value of 2θ should be higher. To remove the contribution of the contact pressure, we modify the scheme described in Eq. 4. If we assume that the SUJ2 steel pin was deformed elastically by contact pressure P and that all deformations originated because of the change in the lattice distance from d_0 to d_p , the relation between the variables is

$$d_p/d_0 = 1 - KP, \quad (6)$$

where K is a proportional constant. The Bragg equation leads to the equation

$$d_p/d_0 = \sin 2\theta_0 / \sin 2\theta_p. \quad (7)$$

To determine K , we conducted a static XRD measurement in which pressure was applied to the SUJ2 pin by the sapphire

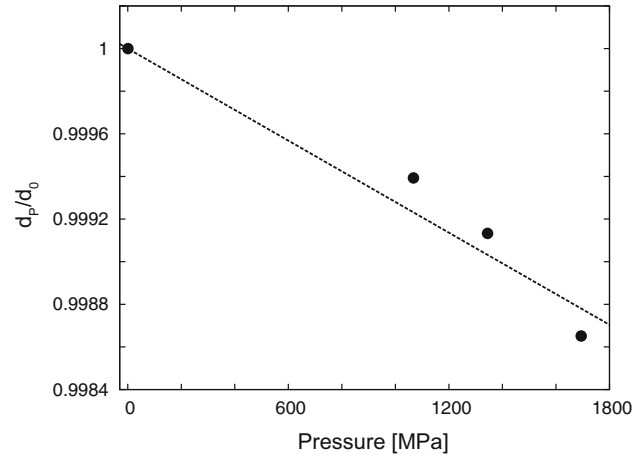


Fig. 9 Dependence of the ratio of lattice constants on pressure during the static loading test. Dashed line indicates linear fitting line of the data

ring without shear. Using Eqs. 6 and 7 and the static results of the XRD analysis, we plotted the relation of P and d_p/d_0 as shown in Fig. 9 and obtained $K = 7.2 \times 10^{-7}/\text{MPa}$. The definition of line expansion in Eq. 2 was then modified to involve the correction of the d_p effect as

$$\alpha(T - T_0) = d/d_0 - d_p/d_0,$$

and we thus obtained

$$aT^2 + T(b - aT_0) - (bT_0 + \sin 2\theta_0 / \sin 2\theta - 1 + KP) = 0.$$

Figure 10 shows the temperature corrected using the above equation. In the initial period, as shown in Fig. 10a, although the corrected temperature is higher than the uncorrected, the maximum temperature is still approximately 300 °C. In the later period, as shown in Fig. 10b, the corrected and uncorrected temperatures are almost identical because the increasing contact area reduces the apparent contact pressure P and the effect becomes negligible. The resultant temperature that includes the P correction is still much lower than the nominal transformation temperature of 750 °C; thus, we should seek other reasons for the lower austenitisation temperature.

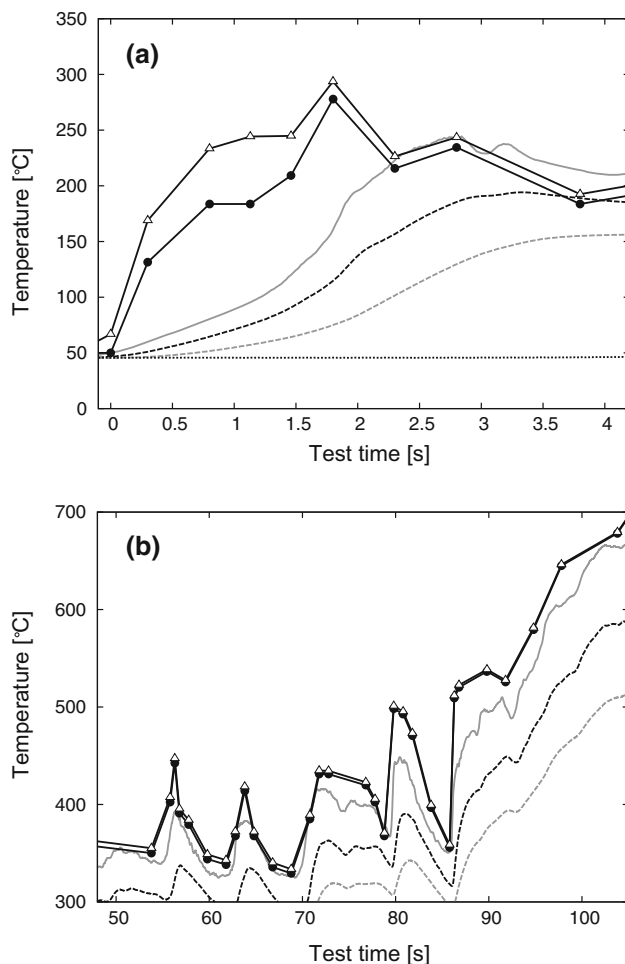


Fig. 10 Pressure-corrected temperatures in the **a** initial and **b** later period of the test. *Open triangles* indicate pressure-corrected temperatures of those estimated on the basis of XRD peak shifts. The *closed-circle* plots and other *lines* are the same data shown in Figs. 5e and 7d

4.1.3 Temperature of Carbide Dissolution

The tempered SUJ2 steel used in this study inherently contains a significant amount of carbide (Fe_3C) particles that dissolve at 900 °C [30]. Thus, an assessment of the carbide amount during the test can be an indirect method to validate whether the mean temperature in microscuffing process exceeded 900 °C. Figure 11 shows the time variation of the cementite peaks. Because the intensities of the cementite peaks were weak, we accumulated 11 shots of the XRD spectra with 1/30 s time resolution to highlight the cementite peaks. During the microscuffing period, the carbide peaks at 0.1, 1.3, 84 and 87 s did not decrease with increasing test time despite the austenitisation. During the macroscuffing period, in contrast, the intensities of the carbide peaks decreased after 104 s and eventually disappeared. These observations indicate that the time-averaged

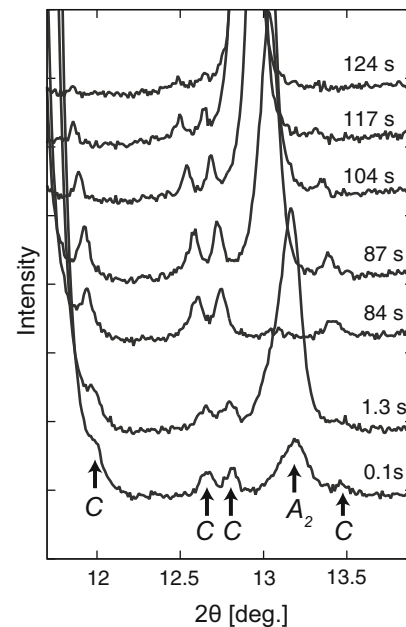


Fig. 11 Change of the carbide XRD peaks. The data were obtained by accumulation of 11 shots of 1/30 s time resolution. The labels *C* and *A₂* indicate carbide and austenite second peaks (fcc(200)), respectively

temperature of the steel was <900 °C in the microscuffing process, and that the temperature in the macroscuffing exceeded the nominal transformation temperature of 750 °C for the austenitisation.

4.1.4 Local Surface Temperature

Here, we examine the possibility of a high temperature at the local contact area. Figure 12a shows the XRD spectra collected during the initial period. The diffraction angles $2\theta = 11.65^\circ$ and 11.35° represent the martensite structure of the SUJ2 parent material and the austenite structure, respectively. On initial contact, the spectrum shows the martensite structure of SUJ2 steel. As the test proceeded, the intensity of the peak associated with the martensite structure decreased and the peak associated with the austenite structure appeared. We estimated the temperature of the steel in Figs. 5e and 7d on the basis of the shift of the main peak of the martensite phase under the assumption that the austenite phase shares the same temperature. However, in Fig. 12a, we observe not only the main peak of the austenite but also a shoulder at approximately $2\theta = 11.2^\circ$ (indicated by an arrow in the figure), which is positioned in the lower-angle region of the austenite spectrum. A shoulder in the lower-angle position means that a small portion of the austenite may be at a temperature higher than that of the majority of the austenite according to the estimation scheme of the XRD shift. To precisely investigate the temperature distribution of

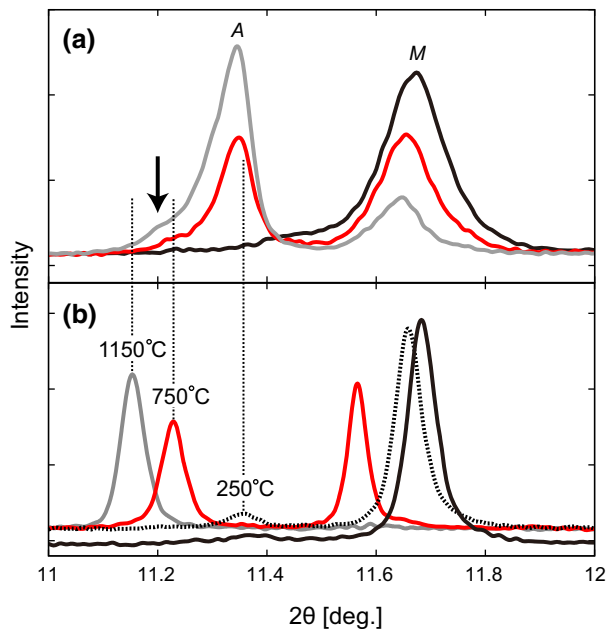


Fig. 12 Changes in the XRD spectra. **a** Black, red and grey lines represent spectra collected at 0, 1.5 and 2.1 s, respectively. The arrow indicates the shoulder region of the austenite peak. **b** Grey, red, dashed and black lines represent spectra collected at 0, 5, 37 and 120 s after completion of the sliding. The labels M and A indicate martensite (bcc(110)) and austenite first peaks (fcc(111)), respectively. Numbers above the austenite peaks indicate temperatures of the corresponding austenite states estimated on the basis of XRD shifts. Vertical dotted lines across **a** and **b** are guides for the eye (Color figure online)

the austenite, we calibrated the temperature on the basis of XRD spectra collected during the cooling process after completion of the sliding at 145 s as shown in Fig. 12b. First, we measured the shift of the martensite peak by setting the origin of the martensite spectrum completely inverted to the initial temperature, which is represented by the black line in Fig. 12b. The obtained shift was then used in Eq. 4 to estimate the temperature of the austenite phase, because the martensite and austenite phases can be reasonably assumed to have identical temperatures during this natural cooling process. In the case where the XRD spectrum contained only an austenite peak but no martensite peak as, denoted by the grey line in Fig. 12b, the temperature was estimated on the basis of the shift of the austenite peaks themselves and the line expansion coefficient of SUJ2 steel. Under this scheme, the estimated temperature is 1,150 °C at the conclusion of the sliding. This temperature is so high that the material is completely transformed to an austenite phase. During the cooling process, the temperature to revert to martensite is approximately 750 °C. It should be noted that this temperature is consistent with the nominal transformation temperature of austenite in SUJ2 steel. Now that the temperature calibration in the cooling process has been accomplished, we can match the peak positions in Fig. 12a, b. We recognise that the martensite peaks, indicated by the black lines in both

figures, have identical 2θ positions. On the other hand, the position of the main peak in the pattern of the austenite in Fig. 12a is in close proximity to the austenite peak at 250 °C in Fig. 12b. The shoulder of the austenite observed in Fig. 12a at approximately $2\theta = 11.2^\circ$ indicates that the temperature of the shoulder exceeds the transformation temperature of 750 °C.

4.1.5 Stress and Strain Effects

As discussed in the previous paragraph, the local contact area may exhibit a higher temperature. Nevertheless, it remains doubtful that such a small portion at a higher temperature could generate most of the austenite peak at approximately 300 °C. Another plausible answer is that the transformation temperature is decreased by stress and strain effects. An altered layer is often observed as white colour via an optical microscope on an intensively machined surface such as a scuffed steel surface [8]. Extensive studies on the formation of the white layer have been reported in the field of plastic forming [31–37]. Many researchers have concluded that the temperature can exceed the reverse-transformation temperature, which is 750 °C in the case of SUJ2 steel, because the white layer contains a retained austenite phase; the presence of this phase is potential evidence that a steel has undergone the austenitisation [8, 31–33]. However, temperature analysis has not supported the occurrence of temperatures that exceed the transformation temperature when the white layer forms [34, 35]. Moreover, recently, some researchers have suggested that the transformation temperature is decreased. Duan et al. [36] performed a theoretical prediction of the austenitisation temperature in the cutting process of AISI 52100; they used a thermodynamics approach combined with the finite element method. They have suggested that the phase transformation can occur even when the cutting temperature is lower than the nominal phase transformation temperature. In their cutting system, the transformation temperature decreases from 750 to 450 °C, because the energies of stress and strain complement heat energy to achieve the phase transition. A transformation temperature lower than the nominal transformation temperature has also been claimed experimentally [37]. During steel scuffing, the severe conditions may generate exceptional stress–strain energy comparable to that in such a cutting system; thus, the transformation temperature could be expected to decrease.

4.2 Role of Austenitisation in Scuffing Process

As shown in Fig. 7, after iterative microscuffing occurred with austenitisation, macroscuffing occurred after 90 s. In

general, the hardness of an austenite phase is inferior to that of a martensite phase [26]. The reduction in hardness may increase the wear rate of the steel surface in the scuffing process, because the wear rate should conform with the Holm–Archard wear equation, which predicts an inverse relationship between the wear rate and hardness of a sample [38].

In addition, a characteristic change in the width of the XRD spectra is observed during the transition from microscuffing to macroscuffing. A comparison of the last microscuffing at approximately 85 s with that just before the last one in Fig. 7 reveals that the ratios between the austenite peak intensities, friction values and temperatures are very similar in the two events. Thus, these observables are unlikely to be an index of the transition. However, the width of the martensite only decreased to be approximately half its initial width at the last event. The width appears to be a threshold that indicates the transition to macroscuffing. The decrease in the width can also be observed in the initial period of the test as shown in Fig. 5.

According to the literature, the width of an XRD peak is associated with the grain size of the sample and the perfection of its crystal structure [24]. In the present study, the decrease in the width does not account for the grain size because the width changes only when the grain size is <100 nm; this grain size may be too small to realise in steel. Furthermore, the grain size of the scuffed layer is lower than that of unscuffed steel [8]. The finer grains should reflect increasing width. The crystal perfection is associated with strain and impurities. The decreasing width might indicate that recrystallisation driven by the austenitisation removed the strain by annihilation of the dislocations and redistribution of carbon impurities in the martensitic SUJ2 steel. The decrease in the strain and the redistribution of the impurities leads to a reduction in work hardening and to transformation from the martensite to the ferrite phase; these effects tend to soften the steel and weaken it against attacks of a sliding counter object.

Indeed, as Ajayi et al. [10–12] and Hershberger et al. [9] mentioned, macroscuffing can be initiated when the rate of softening exceeds the rate of work hardening, which is called adiabatic shear instability. Although we did not find a concrete reason for the decreasing width, we expect that some of the aforementioned metallurgical changes are driven by iterative austenitisation and may trigger the transition from microscuffing to macroscuffing.

In order to clarify the mechanism and the role of the austenitisation, further investigations for the relevance of the agglomerated wear debris and the transferred steel film to the initiation of the plastic flow and the definitive temperature by using near-infrared microscopy will be presented in our next study.

5 Conclusions

An in situ XRD observation method was developed and demonstrated to study the scuffing process of martensitic SUJ2 steel under a dry condition. The results led to the following conclusions:

1. A phase transformation from martensite to austenite occurred with plastic flow during scuffing. The austenitisation nearly vanished when the sliding stopped.
2. Austenite was present at a surface temperature lower than the nominal temperature for austenite transformation. The plausible mechanisms for the austenitisation are the high temperature on the local spots of the surface and/or the lower-temperature austenitisation by the high stress and strain effects.
3. At the transition from microscuffing to macroscuffing, the width of the martensite peak in the XRD pattern decreased. This result suggests that some metallurgical changes, such as reduction in work hardening and/or transformation from the martensite to the ferrite phase, were driven by the intermittent occurrence of the austenitisation in the scuffing process.

Acknowledgments We acknowledge Dr. Y. Hayashi at Toyota Central R&D Labs., Inc., who performed the XRD data acquisition. The synchrotron radiation experiments were performed at the BL33XU line of SPring-8 with the approval of the Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI) (Proposal No. 2013B7021).

References

1. Dyson, A.: Scuffing—a review. *Tribol. Int.* **8**, 77–87 (1975)
2. Blok, H.: The flash temperature concept. *Wear* **6**, 483–494 (1963)
3. Johnson, R.R., Dow, T.A., Zhang, Y.Y.: Thermoelastic instability in elliptic contact between two sliding surfaces. *Trans. ASME J. Tribol.* **110**, 80–86 (1988)
4. Ludema, K.C.: A review of scuffing and running-in of lubricated surface with asperities and oxides in perspective. *Wear* **100**, 315–331 (1984)
5. Markov, D., Kelly, D.: Mechanisms of adhesion-initiated catastrophic wear: pure sliding. *Wear* **239**, 189–210 (2000)
6. Sheiretov, T., Yoon, H., Cusano, C.: Scuffing under dry sliding conditions—part I: experimental studies. *Tribol. Trans.* **41**, 435–446 (1998)
7. Sheiretov, T., Yoon, H., Cusano, C.: Scuffing under dry sliding conditions—part II: theoretical studies. *Tribol. Trans.* **41**, 447–458 (1998)
8. Hershberger, J., Ajayi, O.O., Zhang, J., Yoon, H., Fenske, G.R.: Formation of austenite during scuffing failure of SAE 4340 steel. *Wear* **256**, 159–167 (2004)
9. Hershberger, J., Ajayi, O.O., Zhang, J., Yoon, H., Fenske, G.R.: Evidence of scuffing initiation by adiabatic shear instability. *Wear* **258**, 1471–1478 (2005)
10. Ajayi, O.O., Hershberger, J.G., Zhang, J., Yoon, H., Fenske, G.R.: Microstructural evolution during scuffing of hardened 4340

- steel—implication for scuffing mechanism. *Tribol. Int.* **38**, 277–282 (2005)
11. Ajayi, O.O., Martin, C.L., Erck, R.A., Fenske, G.R.: Scuffing mechanism of near-surface material during lubricated severe sliding contact. *Wear* **271**, 1750–1753 (2011)
 12. Ajayi, O.O., Martin, C.L., Erck, R.A., Fenske, G.R.: Analytical predictive modeling of scuffing initiation in metallic materials in sliding contact. *Wear* **301**, 57–61 (2013)
 13. Enthoven, J., Spikes, H.A.: Infrared and visual study of the mechanisms of scuffing. *Tribol. Trans.* **39**, 441–447 (1996)
 14. Yagi, K., Ebisu, Y., Sugimura, J., Kajita, S., Ohmori, T., Suzuki, A.: In situ observation of wear process before and during scuffing in sliding contact. *Tribol. Lett.* **43**, 361–368 (2011)
 15. Li, H., Yagi, K., Sugimura, J., Kajita, S., Shinyoshi, T.: Role of wear particles in scuffing initiation. *Tribol. Online* **8**, 285–294 (2013)
 16. Chandrasekaran, M., Batchelor, A.W., Loh, N.L.: Direct observation of frictional seizure of mild steel sliding on aluminum by X-ray imaging Part I Methods. *J. Mater. Sci.* **35**, 1589–1596 (2000)
 17. Chandrasekaran, M., Batchelor, A.W., Loh, N.L.: Direct observation of frictional seizure of mild steel sliding on aluminum by X-ray imaging Part II Mechanism. *J. Mater. Sci.* **35**, 1597–1602 (2000)
 18. Chandrasekaran, M., Batchelor, A.W., Loh, N.L.: Frictional seizure of aluminium observed by X-ray imaging. *Tribol. Int.* **35**, 297–308 (2002)
 19. Jacobs, T.D.B., Carpick, R.W.: Nanoscale wear as a stress-assisted chemical reaction. *Nat. Nanotechnol.* **27**, 108–112 (2013)
 20. Michler, J., Rabe, R., Bucaille, J.L., Moser, B., Schwaller, P., Breguet, J.M.: Investigation of wear mechanisms through in situ observation during microscratching inside the scanning electron microscope. *Wear* **259**, 18–26 (2005)
 21. Ribeiro, R., Shan, Z., Minor, A.M., Liang, H.: In situ observation of nano-abrasive wear. *Wear* **263**, 1556–1559 (2007)
 22. Ishida, T., Sato, T., Fujita, H.: In-situ observation of shear deformation of gold single real contact point at the nanoscale. *Tribol. Online* **7**, 127–131 (2012)
 23. Hase, A., Mishina, H., Wada, M.: Acoustic emission in elementary processes of friction and wear: in-situ observation of friction surface and AE signals. *J. Adv. Mech. Des. Syst. Manuf.* **3**, 333–344 (2009)
 24. Cullity, B.D.: *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, Reading, MA (1956)
 25. Japan Institute of Metals and Materials: *Metal Data Book*. Maruzen, Tokyo (in Japanese) (1974)
 26. Davis, J.R.: *Metals Handbook: Desk*, 2nd edn. ASM International, Ohio (1998)
 27. Lee, Y.K., Shin, H.C., Leem, D.S., Choi, J.Y., Jin, W., Choi, C.S.: Reverse transformation mechanism of martensite to austenite and amount of retained austenite after reverse transformation in Fe-3Si-13Cr-7Ni (wt-%) martensitic stainless steel. *Mater. Sci. Technol.* **19**, 393–398 (2003)
 28. Danon, A., Servant, C., Alamo, A., Brachet, J.C.: Heterogeneous austenite grain growth in 9Cr martensitic steels: influence of the heating rate and the austenitization temperature. *Mater. Sci. Eng. A* **348**, 122–132 (2003)
 29. Akimoto, S., Suzuki, T., Yagi, T., Shimomura, O.: Phase diagram of iron determined by high-pressure/temperature X-ray diffraction using synchrotron radiation. *High Press. Res. Miner. Phys: A Volume in Honor of Syun-iti Akimoto*, 149–154 (2013). doi:[10.1029/GM039p0149/summary](https://doi.org/10.1029/GM039p0149/summary)
 30. Bhadeshia, H.K.D.H.: Steels for bearings. *Prog. Mater. Sci.* **57**, 268–435 (2012)
 31. Kundrák, J., Gácsi, A., Gyáni, K., Bana, V., Tomolya, G.: X-ray diffraction investigation of white layer development in hard-turning surfaces. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **62**, 457–469 (2012)
 32. Ramesh, A., Melkote, S.N., Allard, L.F., Riester, L., Watkins, T.R.: Analysis of white layers formed in hard turning of AISI 52100 steel. *Mater. Sci. Eng. A* **390**, 88–97 (2005)
 33. Hosseini, S.B., Beno, T., Klement, U., Kaminski, J., Rytberg, K.: Cutting temperatures during hard turning—measurements and effects on white layer formation in AISI 52100. *J. Mater. Process. Technol.* **214**, 1293–1300 (2014)
 34. Duffy, J., Chi, Y.C.: On the measurement of local strain and temperature during the formation of adiabatic shear band. *Mater. Sci. Eng. A* **157**, 195–210 (1992)
 35. Cho, K.M., Lee, S., Nutt, S.R., Duffy, J.: Adiabatic shear band formation during dynamic torsional deformation of an HY-100 steel. *Acta. Metall. Mater.* **41**, 923–932 (1993)
 36. Duan, C., Kong, W., Hao, Q., Zhou, F.: Modeling of white layer thickness in high speed machining of hardened steel based on phase transformation mechanism. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **69**, 59–70 (2013)
 37. Han, S., Melkote, S.N., Haluska, M.S., Watkins, T.R.: White layer formation due to phase transformation in orthogonal machining of AISI 1045 annealed steel. *Mater. Sci. Eng. A* **488**, 195–204 (2008)
 38. Popov, V.L.: *Contact Mechanics and Friction Physical Principles and Application*. Springer, Heidelberg (2010)

2015 年豊田ビームライン研究発表一覧

原著論文

- [1] Seiji Kajita, Kazuyuki Yagi, Takashi Izumi, Jun Koyamachi, Mamoru Tohyama, Koji Saito, and Joichi Sugimura, "In Situ X-Ray Diffraction Study of Phase Transformation of Steel in Scuffing Process", *Tribology Letters*, **57**, (2015) 361-368.
- [2] Noritake Isomura, Keita Kataoka, Kayo Horibuchi, Kazuhiko Dohmae, Hiroshi Oji, Yi-Tao Cui, JinYong Son, Kousuke Kitazumi, Naoko Takahashi, and Yasuji Kimoto, "Thickness and Coverage Determination of Multilayer with an Island-like Overlayer by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy at Multiple Photon Energies", *Surface and Interface Analysis*, **47**, (2015) 265-269.
- [3] Charles Roberts, Dario Prieto-Centurion, Yasutaka Nagai, Yusaku Nishimura, Ryan D. Desautels, Johan van Lierop, Paul T. Fanson, and Justin M. Notestein, "*In Situ* Characterization of Highly Dispersed, Ceria-Supported Fe Sites for NO Reduction by CO", *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**, (2015) 4224-4234.
- [4] Yujiro Hayashi, Yoshiharu Hirose, and Yoshiki Seno, "Polycrystal Orientation Mapping using Scanning Three-Dimensional X-ray Diffraction Microscopy", *Journal of Applied Crystallography*, **48**, (2015) 1034-1101.

査読無しプロシーディングス、公開技術報告書、総説、口頭／ポスター発表等

- [1] Noritake Isomura, Keita Kataoka, Kayo Horibuchi, Kazuhiko Dohmae, Hiroshi Oji, Yi-Tao Cui, JinYong Son, Kousuke Kitazumi, Naoko Takahashi, and Yasuji Kimoto, "Depth Profiling by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy at Multiple Photon Energies", 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム [2015.01.10-01.12] Kusatsu, Japan.
- [2] Yusaki Nishimura, Tsuyoshi Hamaguchi, Satoshi Yamaguchi, Hideki Takagi, Kazuhiko Dohmae, Takamasa Nonaka, and Yasutaka Nagai, "Three-dimensional Atomic Distribution in a Bimetallic Nanoparticle Evaluated by an Iterative EXAFS Analysis", 第 12 回 SPring-8 産業利用報告会/第 6 回豊田ビームライン研究発表会 [2015.09.03-09.04] Kawasaki, Japan.
- [3] Yoshihiro Kishida, Masakazu Aoki, Yohsuke Mizutani, Takamasa Nonaka, and Kazuhiko Dohmae, "*In-situ* and Time Resolved Crystal Structure Analysis for Thermal Energy Storage Materials", 化学工学会 第 47 回秋季大会 [2015.09.09-09.11] Sapporo, Japan.
- [4] Yujiro Hayashi, "マイクロビーム走査型 3DXRD 顕微鏡へ向けた高エネルギーマイクロビームの形成", 第 12 回 SPring-8 産業利用報告会/第 6 回豊田ビームライン研究発表会 [2015.09.03-09.04] Kawasaki, Japan.
- [5] Yujiro Hayashi, Yoshiharu Hirose, and Yoshiki Seno, "Scanning Three-dimensional X-ray Diffraction Microscopy using a High-energy Microbeam", International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI) [2015.07.06-07.10] New York, USA.

- [6] Yujiro Hayashi, Yoshiki Seno, and Daigo Setoyama, "走査型 3 次元 X 線回折顕微鏡法の実用鋼板への適用", 日本金属学会 秋期大会 [2015.09.16-09.18] Fukuoka, Japan.
- [7] Yujiro Hayashi, Daigo Setoyama, and Yoshiki Seno, "Scanning Three-Dimensional X-ray Diffraction Microscopy with a High-Energy Microbeam at SPring-8", 8th International Conference on Mechanical Stress Evaluation by Neutron & Synchrotron Radiation [2015.09.30-10.02] Grenoble, France.
- [8] Takeshi Uyama, Hidehiko Kimura, Takashi Asada, Satoshi Yamaguchi, Yujiro Hayashi, and Taiki Kano, "Internal Morphology Measurement of Microscopic Volume in Large Electronic Board by Synchrotron Laminography", 第 12 回 SPring-8 産業利用報告会/第 6 回豊田ビームライン研究発表会 [2015.09.03-09.04] Kawasaki, Japan.
- [9] Takamasa Nonaka, Kazuhiko Dohmae, Yujiro Hayashi, Araki Tohru, Satoshi Yamaguchi, Yasutaka Nagai, Yoshiharu Hirose, Takashi Tanaka, Hideo Kitamura, Tomoya Uruga, Hiroshi Yamaguchi, Hirokazu Yumoto, Haruhiko Ohashi, and Shunji Goto, "Toyota Beamline (BL33XU) at SPring-8", International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI) [2015.07.06-07.10] New York, USA.
- [10] Hideaki Oka, Chikaaki Okuda, Takamasa Nonaka, Takeshi Uyama, Hiroyuki Kawaura, Hiroaki Kondo, Tsuyoshi Sasaki, and Youji Takeuchi, "黒鉛負極加熱時の構造変化と発熱挙動", 第 42 回炭素材料学会年会 [2015.12.02-12.04] Suita, Japan.
- [11] Hideaki Oka, Yoshinari Makimura, Yusaku Nishimura, Takamasa Nonaka, Chikaaki Okuda, Hiroyuki Kawaura, Takeshi Uyama, Hiroki Kondo, and Tsuyoshi Sasaki, "放射光 X 線を用いた Li イオン電池正負極反応の同時測定", 第 12 回 SPring-8 産業利用報告会/第 6 回豊田ビームライン研究発表会 [2015.09.03-09.04] Kawasaki, Japan.
- [12] Takaaki Hatanaka, Takamasa Nonaka, Hideki Takagi, and Nobuhiro Ishida, "XAFS によるジスプロシウム鉍物の局所構造解析", 第 12 回 SPring-8 産業利用報告会/第 6 回豊田ビームライン研究発表会 [2015.09.03-09.04] Kawasaki, Japan.
- [13] Narihito Tatsuta, Kazuhisa Yano, Akihiko Kato, Yusaku Nishimura, and Takamasa Nonaka, "球状カーボン/SnO₂ 複合体の XAFS 解析", 第 12 回 SPring-8 産業利用報告会/第 6 回豊田ビームライン研究発表会 [2015.09.03-09.04] Kawasaki, Japan.
- [14] Daigo Setoyama, Hidehiko Kimura, Satoshi Yamaguchi, and Yoshiharu Hirose, "A Rotating and Revolving Spiral Slit System for Space-Resolved Stress Measurement with Synchrotron Radiation and Area Detector", 8th International Conference on Mechanical Stress Evaluation by Neutron & Synchrotron Radiation [2015.09.30-10.02] Grenoble, France.
- [15] Takamasa Nonaka, Yujiro Hayashi, and Kazuhiko Dohmae, "Key Technologies of Toyota Beamline at SPring-8: Quick-scanning X-ray Absorption Spectroscopy and Scanning Three-dimensional X-ray Diffraction Microscopy", R&D Review of Toyota CRDL, 46 号 (2015) 1-9.
- [16] Chikaaki Okuda, Takamasa Nonaka, Hiroyuki Kawaura, Takeshi Uyama, Tsuyoshi Sasaki, Youji Takeuchi, "放射光を用いた Li 二次電池用黒鉛負極の in situ 昇温 XRD 解析", 第 56 回電池討論会 [2015.11.11-11.13] Nagoya, Japan.

- [17] Yoshinari Makimura, Tsuyoshi Sasaki, Takamasa Nonaka, Yusaku Nishimura, Chikaaki Okuda, Yuichi Itou, and Yoji Takeuchi, “Li₂Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ ($z > 0.8$)の充放電挙動と捲回型電池の高温耐久性”, 第 56 回電池討論会 [2015.11.11-11.13] Nagoya, Japan.
- [18] Takashi Izumi, Kazuyuki Yagi, Jun Koyamachi, Koji Saito, Satoshi Yamaguchi, Shuzo Sanda, Yasuhiro Yogo, Hidenori Ikehata, and Joichi Sugimura, “Investigation of Effect of Compositions on Scuffing Behavior of Steels by In-Situ Synchrotron X-ray Diffraction”, International Tribology Congress [2015.09.16-09.20] Tokyo, Japan.
- [19] Takashi Izumi, Kazuyuki Yagi, Jun Koyamachi, Satoshi Yamaguchi, Shuzo Sanda, Koji Saito, Hidenori Ikehata, Yasuhiro Yogo, and Joichi Sugimura, “In situ Time-Division X-ray Diffraction for Frictional Surface of Various Steels under Scuffing”, 第 12 回 SPring-8 産業利用報告会/第 6 回豊田ビームライン研究発表会 [2015.09.03-09.04] Kawasaki, Japan.
- [20] Takashi Izumi, Seiji Kajita, Kazuyuki Yagi, Jun Koyamachi, Koji Saito, Mamoru Tohyama, and Joichi Sugimura, “In-situ Synchrotron X-ray Diffraction for Frictional Surface of Steel during Scuffing Process”, 第 11 回 SPring-8 産業利用報告会 優秀発表賞授賞式 [2015.04.16] Kobe, Japan.
- [21] Jun Koyamachi, Kazuyuki Yagi, Takashi Izumi, Satoshi Yamaguchi, Koji Saito, Shuzo Sanda, and Joichi Sugimura, “In-situ Observation of Crystalline Orientation of Plastic Flow Layer during Scuffing by Synchrotron X-ray Diffraction”, トライボロジー学会 春 姫路 [2015.05.27-05.30] Himeji, Japan.
- [22] Kazuyuki Yagi, Takashi Izumi, Jun Koyamachi, Satoshi Yamaguchi, Koji Saito, Shuzo Sanda, and Joichi Sugimura, “In-situ Observation of Crystalline Orientation During Scuffing of Steel by Synchrotron X-ray Diffraction”, STLE Tribology Frontiers [2015.10.25-10.27] Colorado, USA.
- [23] Yujiro Hayashi and Yoshiharu Hirose, “豊田ビームラインにおける高エネルギーマイクロビームを用いた走査型 3DXRD 顕微鏡装置の概要”, 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム [2015.01.10-01.12] Kusatsu, Japan.
- [24] Yoshihiro Kishida, Masakazu Aoki, Yohsuke Mizutani, Takamasa Nonaka, and Kazuhiko Dohmae, “In-situ and Time Resolved Crystal Structure Analysis for Thermal Energy Storage Materials”, 第 12 回 SPring-8 産業利用報告会/第 6 回豊田ビームライン研究発表会 [2015.09.03-09.04] Kawasaki, Japan.
- [25] Kazuhiko Dohmae, “BL33XU(豊田ビームライン)2014 年度報告”, SPring-8 利用推進協議会 研究開発委員会 [2015.04.16] Kobe, Japan.
- [26] Kazuhiko Dohmae, “豊田ビームライン BL33XU の現状”, SPring-8 シンポジウム 2015 [2015.09.13-09.14] Fukuoka, Japan.
- [27] Kazuhiko Dohmae, “排ガス浄化触媒のオペランド XAFS 解析”, 東北大学金属材料研究所共同利用ワークショップ [2015.12.14-12.15] Sendai, Japan.
- [28] Takuro Matsunaga, Yoshihide Katagiri, Takuya Morishita, Yoshimi Muraoka, Masashi Harada, and Kenzo Fukumori, "In-situ Observation for Crystallization Behavior of Isotactic Polypropylene during Injection Molding Process by SAXS/WAXS: Effect of Process Conditions", 高分子学会 年次大会 [2015.05.27-05.29] Sapporo, Japan.

- [29] Takuro Matsunaga, Yoshihide Katagiri, Takuya Morishita, Yoshimi Muraoka, Masashi Harada, and Kenzo Fukumori, "In-situ Observation for Crystallization Behavior of Thermoplastic Polymer during Injection Molding Process by SAXS/WAXS", 第 12 回 SPring-8 産業利用報告会/第 6 回豊田ビームライン研究発表会 [2015.09.03-09.04] Kawasaki, Japan.
- [30] Takuro Matsunaga, Yoshihide Katagiri, Takuya Morishita, Yoshimi Muraoka, Masashi Harada, and Kenzo Fukumori, "In-situ Observation for Crystallization Behavior of Isotactic Polypropylene during Injection Molding Process by SAXS/WAXS", 第 27 回 高分子加工技術討論会 [2015.10.26-10.27] Nagoya, Japan.
- [31] Takuro Matsunaga, Yoshihide Katagiri, Takuya Morishita, Yoshimi Muraoka, Masashi Harada, and Kenzo Fukumori, "In-situ Observation for Crystallization Behavior of Isotactic Polypropylene during Injection Molding Process", 第 24 回 ポリマー材料フォーラム [2015.11.26-11.27] Tokyo Japan.
- [32] Masashi Harada, Takuro Matsunaga, Yoshihide Katagiri, Takuya Morishita, and Kenzo Fukumori, "Installation for In-Situ X-Ray Scattering Measurements during Polymer Injection Molding at Toyota Beamline", 16th International Conference on Small-Angle Scattering (SAS 2015) [2015.09.13-09.18] Berlin, Germany.
- [33] Masashi Harada, "Application of X-rays, Neutrons, Muons and Isotopes for Polymer Science", 高分子学会 ポリマーフロンティア 21 [2015.04.23] Tokyo Japan.
- [34] Hiroaki Wakayama, Hirota Yonekura, and Masashi Harada, "Magnetic Alignment of Block Copolymers Doped with Metal Complexes", 日本化学会 春季年会 [2015.03.26-03.29] Funabashi Japan.
- [35] Yuri Yamada, Atsushi Miura, Masashi Harada, and Hiroaki Wakayama, "Vertically Aligned Silica Nano-Pillars Fabricated by Block Copolymer Lithography", 2015 MRS Fall Meeting & Exhibit [2015.11.29-12.04] Boston, USA.
- [36] Yohei Shimizu, Masashi Harada, Kenzo Fukumori, Takuya Mitsuoka, Mototake Furuhashi, Isao Usuki, and Kazuo Hamada, "Effect of Particle Size of Carbon Black in Rubbers on Vibration Property", 自動車技術会 2015 年 春季大会学術講演会 [2015.05.20-05.22] Yokohama, Japan.
- [37] Shinohara Yasuhiro, Masashi Harada, Takuro Matsunaga, and Naoki Hasegawa, "Structure of Non-Crosslinked Polymer Electrolyte Synthesized from Nafion", 高分子討論会 [2015.09.15-09.17] Sendai, Japan.
- [38] Atsushi Kamiya, Takuro Matsunaga, Masashi Harada, Naoki Kitano, and Naoki Hasegawa, "Structure Evolution of Catalyst Layer for PEMFC", 高分子討論会 [2015.09.15-09.17] Sendai, Japan.
- [39] Tomoyuki Kayama, Chikaaki Okuda, Yusaku Nishimura, Satoru Fujita, Tatsuya Hatanaka, and Keisuke Kobayashi, "In-situ XAFS Analysis of Solid Oxide Fuel Cell Anode", 第 12 回 SPring-8 産業利用報告会/第 6 回豊田ビームライン研究発表会 [2015.09.03-09.04] Kawasaki, Japan.
- [40] Satoru Fujita, Hiroshi Nozaki, Shuji Matuo, Satoshi Yamaguchi, and Yujiro Hayashi, "The Study of Crystal Structure of SOFC Cathode", 第 12 回 SPring-8 産業利用報告会/第 6 回豊田ビームライン研究発表会 [2015.09.03-09.04] Kawasaki, Japan.

- [41] Takashi Asada, Hidehiko Kimura, Satoshi Yamaguchi, Yujiro Hayashi, Takeshi Uyama, Masato Hoshino, and Kentaro Uesugi, "Internal Strain Analysis for a Resin Molded Power Module Using Volumetric Digital Image Correlation Method", 日本機械学会 2015 年度年次大会 [2015.09.14-09.16] Sapporo, Japan.
- [42] Takashi Asada, Hidehiko Kimura, Satoshi Yamaguchi, Yujiro Hayashi, and Takeshi Uyama, "3-Dimensional Internal Strain Analysis of Power Modules by Synchrotron Laminography and Digital Image Correlation Method", プラスチック成形加工学会新加工技術専門委員会 [2015.12.10] Tokyo, Japan.
- [43] Takashi Asada, Hidehiko Kimura, Satoshi Yamaguchi, Yujiro Hayashi, and Takeshi Uyama, "Measurement of 3-Dimensional Internal Strain Field in Power Module Package by Synchrotron Laminography and Volumetric Digital Image Correlation Method", International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2015, [2015.10.05-10.08] Toyohashi, Japan.
- [44] Hidehiko Kimura, Daigo Setoyama, Satoshi Yamaguchi, Yoshiharu Hirose, Yuka Kojima, and Minoru Takahara, "Depth-resolved Strain Distribution Measurement by Synchrotron X-ray 2-dimensional Diffraction", International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2015, [2015.10.05-10.08] Toyohashi, Japan.