

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：12608

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2010～2014

課題番号：22102006

研究課題名（和文）バルクナノメタルにおける力学特性の解明と変形理論構築

研究課題名（英文）Mechanical Properties and Deformation Mechanisms of Bulk Nanostructured Metals

## 研究代表者

加藤 雅治（Kato, Masaharu）

東京工業大学・総合理工学研究科（研究院）・教授

研究者番号：50161120

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 241,300,000 円

研究成果の概要（和文）：結晶粒径が1ミクロン以下のバルクナノメタルは、結晶粒径が10ミクロン以上の通常の金属に比べて強度が高いのみならず、靱性、破壊、疲労挙動などに特異な力学特性を示す。

これらバルクナノメタルが示す力学特性について詳細に調査し、変形・破壊機構を実験的、理論的に考察した。その結果、転位の発生と運動に及ぼす結晶粒界の影響が、力学特性に対して本質的な役割を果たしていることが明らかになった。さらに、バルクナノメタルの内部組織を種々の手法を用いて調べ、変形中の超微細粒銅の転位密度変化のその場測定など、多くの新しい実験結果を世界に向けて発信することができた。

研究成果の概要（英文）：Bulk nanostructured metals (BNMs) with grain size smaller than 1 micrometer are known to be much stronger than conventional metals whose grain size is usually larger than 10 micrometers. In addition, BNMs show various characteristic mechanical properties in ductility, fracture, fatigue properties, etc.

These mechanical properties of BNMs were investigated in detail and deformation and fracture mechanisms were discussed both experimentally and theoretically. It has been found that the effects of grain boundaries on the formation and motion of dislocations play an essential role in the mechanical response of BNMs. The internal structure of BNMs was investigated by using, for example, a synchrotron radiation facility. Many new experimental results, such as the change in dislocation density during plastic deformation of a copper BNM, were obtained for the first time in the world.

研究分野：材料科学

キーワード：バルクナノメタル 超微細結晶粒 力学特性 結晶粒界 転位 熱活性化変形過程

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 構造用材料として有望なバルクナノメタル (bulk nanostructured metal, 以下, BNM と略記) は, 通常の粗大粒多結晶材料 (以下, CG材と略記) より 2桁程度以上も小さい超微細結晶粒 (数十nmから数百nm) をもち, 種々の特異な力学特性 (たとえば高強度, 顕著な温度・ひずみ速度依存性, 降伏点現象, 疲労軟化など) を示すが, その原因や機構はほとんど解明されていなかった.

(2) 力学特性を理解し制御するためには, BNM の内部組織と, 変形や熱処理によるその変化・発達過程を知る必要があるが, このような研究は非常に少なかった.

### 2. 研究の目的

(1) BNM の特異な力学特性をよく計画された実験によって系統的に明らかにする.

(2) 種々の実験手法を駆使して, BNM の内部組織と力学特性の関係を明らかにする.

(3) 実験結果を解析し, 力学特性を示す原因を解明して, 変形機構の理論を構築する.

### 3. 研究の方法

(1) 巨大ひずみ加工によって得られたBNM (Cu, Al, Feなど) を用いて, 引張試験, 疲労試験, 破壊靱性試験などを系統的に行い, BNM の特異な力学特性を詳細に調査する.

(2) 放射光回折, 中性子回折, 陽電子消滅, 電子顕微鏡観察, 電気抵抗測定など, 種々の実験手法を駆使して, BNM の内部組織および変形中や熱処理中の組織変化を追究する.

(3) 転位論, 速度論, 破壊力学, マイクロメカニクスなどの解析手法を用いて, 特異な力学特性の発生原因を明らかにし, 通常多結晶金属との比較において, BNM の変形機構の定量的な理論を構築する.

### 4. 研究成果

本研究を通じて, BNM のさまざまな力学特性およびその発現機構を明らかにした. さらに, 内部組織の明確化と変形機構理論の提唱に成功した. 代表的な成果のみ以下に簡潔に記述する. 詳細や他の多くの成果については, 発表論文等を参照されたい.

#### (1) BNM の特異な力学特性の調査

##### ① 降伏強度の結晶粒径依存性

通常の CG 材でも結晶粒径が小さくなると強度が増加する (Hall-Petch 関係) が, BNM では増加の程度が CG 材に比べて大きいことを見出した. 図 1 はこのことを 99.99% Al (4N-Al), Al-2Mg 合金, Al-1Mg 合金について調べた結果である. いずれも ARB (accumulative roll bonding) 加工の後,

焼鈍を行って結晶粒径 (結晶粒界間隔  $d_R$ ) を変化させた試料による実験である. 縦軸に降伏応力  $\sigma_y$ , 横軸に  $d_R$  の  $-1/2$  乗をとっている. どの BNM でも, CG 材から外挿した Hall-Petch 関係を示す点線よりかなり高い  $\sigma_y$  の値を示している. これは, 結晶粒の微細化につれて初期可動転位密度が低くなって, 変形を担う転位源が枯渇されたためと理解でき, この考えで BNM でしばしば見られる降伏点現象 (Al 合金に限らない) の出現も説明できることがわかった.

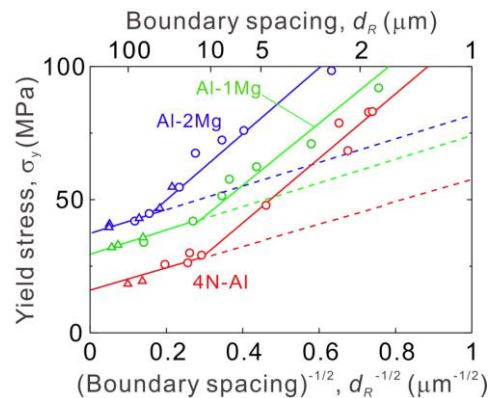


図 1 純 Al および Al-Mg 合金での降伏応力の粒界間隔依存性

##### ② 鋼の BNM 化による低温靱性の向上

IF 鋼を用いた実験によって, BNM 化すれば低温靱性が向上することがわかった (図 2). この理由として, 結晶粒の微細化に伴って転位の移動速度が向上するためという考え方と, 転位源として働きうる粒界が増えるためという考え方ができる. 本研究では, 衝撃速度をいろいろ変えて衝撃吸収エネルギーの温度依存性を測定した結果, 転位移動の活性化エネルギーは結晶粒径にあまり依存しないことがわかった. このことから, 転位源として働きうる粒界が増加することが低温靱性の改善の本質であると結論できた.

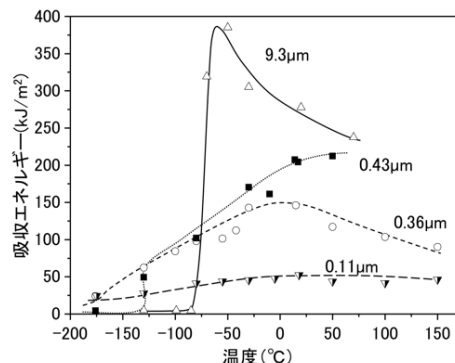


図 2 結晶粒径の異なる IF 鋼での吸収エネルギーの温度依存性

##### ③ ステンレス鋼の引張および疲労強度と延性の両立

ECAP (equal channel angular pressing) 加工を SUS316 ステンレス鋼に施すと, 幅 20-30nm の微細双晶組織が形成される. この

組織をもつステンレス鋼は高強度のみならず延性もあり、疲労限も 500MPa を超えるなど、非常に良い力学特性を示すことを明らかにした。微細双晶組織の有用性とそれを利用した力学特性の改善に関する研究は、今後、大きく発展していくことと考える。

## (2) BNM の内部組織と変形中の組織変化

### ① SEM-EBSD 観察

本補助金で東工大に納入された電解放出型走査電子顕微鏡 (SEM, 日本電子製 JSM-7001F, 図 3) およびそれに附属する結晶方位解析システム (EBSD, 日本電子製) によって, BNM 試料での結晶粒界の特徴や, 結晶粒径と加工によるそれらの発達・変化過程を系統的に追跡することが可能になり, 力学特性の理解のための多くの貴重な実験データを得ることができた。



図 3 電解放出型走査電子顕微鏡

図 4 は図 3 の SEM-EBSD を用いて BNM の結晶粒界を調べた結果の一例である。超微細粒銅の結晶粒界が大角粒界 (隣り合う結晶粒の方位差角が 15 度以上) と小角粒界 (方位差角が 2 度以上 15 度未満) に分けて明瞭に観察されている。

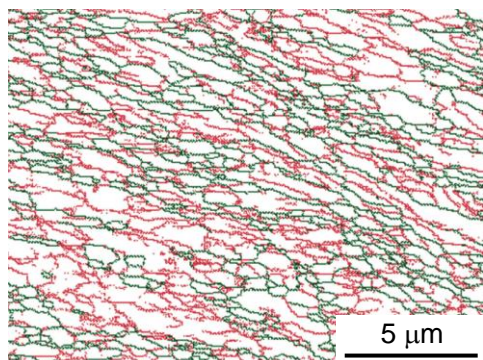


図 4 純銅を 8 サイクル ECAP 加工した試料中の大角粒界 (赤線) と小角粒界 (緑線)

### ② 放射光利用による BNM の内部組織のその場観察

大型放射光施設 SPring-8 の X 線 (図 5) を利用し, BNM の引張変形中の転位密度変化をその場測定することに, 世界に先駆けて成

功した。純銅 BNM での実験の結果, 転位密度は巨視的な降伏に至る前に増加し始め, 塑性変形中はほぼ一定値をとり, 破壊に達すると再び減少することが明らかになった。



図 5 SPring-8 の X 線を用いた超微細粒銅の塑性変形中のその場転位密度測定装置

### ③ 中性子回折による ECAP 加工材の焼鈍に伴う組織変化観察

研究用原子炉 JRR-3 を利用して, ECAP 加工によって作製した純銅 BNM の中性子回折を行った。さらに, 産業技術総合研究所の TERAS を用いて, 陽電子消滅法による測定も行った。結果の一例を図 6 (縦軸は回折ピークの半価幅, 横軸は焼鈍温度) に示す。ECAP を 8 回行った試料の方が 1 回しか行わなかった試料より低温で格子欠陥の減少や再結晶が始まることが推定された。このことは巨大ひずみ加工によって得られた BNM は熱的に不安定であることを示唆している。

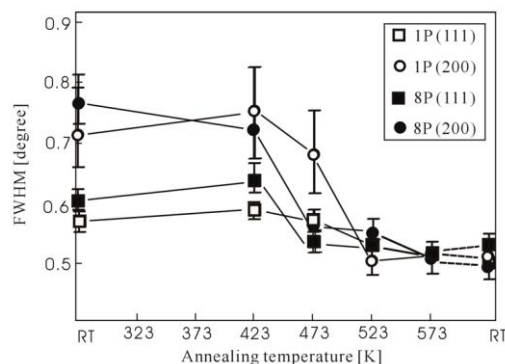


図 6 ECAP 加工された純銅を加熱したことによる中性子回折ピークの半価幅の変化 (1P:ECAP 1 回材, 8P:ECAP 8 回材)

### (3) BNM の変形機構の考察

図 7 のように, 銅, ニッケルなどの fcc BNM では, 変形の活性化体積が低温側では通常の, 高温側では逆の温度依存性を示すことが見出された。このことは, BNM で変形の熱活性化過程を支配する因子が, 高温側では CG 材とは異なることを意味している。

速度論と転位論を用いた詳細な解析の結果, 低温側では林立転位の切断機構が, 高温側では粒界から張り出した転位が粒界障害物によるピン止めを熱活性化によって脱離する機構 (bow-out and depinning 機構) が

変形を律速していることが明らかになった。このことから BNM の変形機構の新しい理論を提唱することができた。

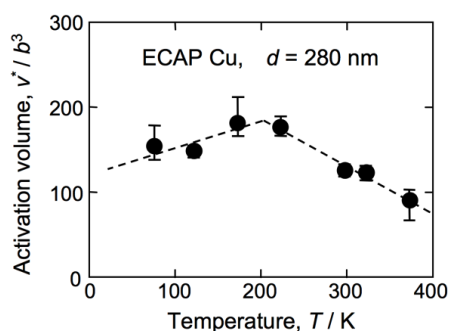


図7 超微細粒銅における変形の活性化体積の温度依存性

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 105 件)

- ① W. Gong, Y. Tomota, Y. H. Su and S. Harjo, Effect of Prior Martensite on Bainite Transformation in Nanobainite Steel, *Acta materialia*, 査読有, Vol. 85, 2015, pp. 243-249.  
DOI: 10.2320/matertrans.M2014172
- ② N. Kamikawa, K. Sato, G. Miyamoto, M. Murayama, N. Sekido, K. Tsuzaki and T. Furuhashi, Stress-Strain Behavior of Ferrite and Bainite with Nano-Precipitation in Low Carbon Steels, *Acta Materialia*, 査読有, Vol. 83, 2015, pp.383-396.  
DOI: 10.1016/j.actamat.2014.10.010
- ③ M. Kato, Selected Topics on Material Strength and Thermally Activated Deformation Processes, *Materials Transactions*, 査読有, Vol.55, 2015, pp.175-181.  
DOI: 10.2320/matertrans.M2014386
- ④ S. Okubo, H. Abe, Y. Miyajima, T. Fujii, S. Onaka, and M. Kato, Effects of Temperature and Strain Rate on Plastic Deformation of Ultrafine-Grained Copper Prepared by Equal-Channel Angular Pressing, *Materials Transactions*, 査読有, Vol. 55, 2014, pp.1525-1530.  
DOI: 10.2320/matertrans.M2014172
- ⑤ T. Sirithanakorn, M. Tanaka and K. Higashida, Brittle-to-Ductile Transitions and its Relation to the Deformability of Cementite in Fully Pearlitic Steels, *Materials Science and Engineering A*, 査読有, Vol. 611, 2014, pp.383-387.  
DOI: 10.1016/j.msea.2014.06.007
- ⑥ T. Shimokawa, T. Oguro, M. Tanaka, K. Higashida, T. Ohashi, A Multiscale Approach for the Deformation Mechanism in Pearlite Microstructure: Atomistic Study of the Role of the Heterointerface on Ductility, *Materials Science and Engineering A*, 査読有, Vol.598, 2014, pp.68-76.  
DOI: 10.1016/j.msea.2013.12.100
- ⑦ M. Kato, Hall-Petch Relationship and Dislocation Model for Deformation of Ultrafine-Grained and Nanocrystalline Metals, *Materials Transactions*, 査読有, Vol. 55, 2014, pp.19-24.  
DOI: 10.2320/matertrans.MA201310
- ⑧ W. Gong, Y. Tomota, Y. Adachi, A. M. Paradowska, J. F. Kelleher and S. Y. Zhang, Effect of Ausforming Temperature on Bainite Transformation, Microstructure and Variant Selection in a Nano-Bainite Steel, *Acta Materialia*, 査読有, Vol.61, 2013, pp.4142-4154.  
DOI: 10.1016/j.actamat.2013.03.041
- ⑨ R. Takeda, Y. Kaneko, D.L. Merson and A. Vinogradov, Cluster Analysis of Acoustic Emissions Measured during Deformation of Duplex Stainless Steels, *Materials Transactions*, 査読有, Vol.54, 2013, pp.532-539.  
DOI: 10.2320/matertrans.MBW201203
- ⑩ Y. B. Zhang, O. V. Mishin, N. Kamikawa, A. Godfrey, W. Liu and Q. Liu, Microstructure and Mechanical Properties of Nickel Processed by Accumulative Roll Bonding, *Materials Science and Engineering A*, 査読有, Vol.576, 2013, pp.160-166.  
DOI: 10.1016/j.msea.2013.04.002
- ⑪ Y. Miyajima, H. Abe, T. Fujii, S. Onaka, and M. Kato, Effects of Si on Mechanical Properties and Microstructure Evolution in Ultrafine-Grained Cu-Si Alloys Processed by Accumulative Roll Bonding, *Acta Materialia*, 査読有, Vol. 61, 2013, pp.1537-1544.  
DOI: 10.1016/j.actamat.2012.11.031
- ⑫ Y. H. Su, Y. Tomota, S. Harjo, and Y. Adachi, Deformation induced Grain Coalescence in an Electrodeposited Pure Iron Studied by in-situ Neutron Diffraction and EBSD, *Acta Materialia*, 査読有, Vol.60, 2012, pp.3393-3401.  
DOI: 10.1016/j.actamat.2012.03.024
- ⑬ M. Kawai, H. Kurishita, H. Kokawa, S. Watanabe, N. Sakaguchi, K. Kikuchi, S. Saito, T. Yoshiie, H. Iwase, T. Ito, S. Hashimoto, Y. Kaneko, M. Futakawa and S. Ishino, Development of Advanced Materials for Spallation Neutron Sources and Radiation Damage Simulation Based on Multi-Scale Models, *Journal of Nuclear Materials*, 査読有, Vol.431, 2012,

pp.16-25.

DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.11.023a

- ⑭ N. Kamikawa and N. Tsuji, Effect of Deformation Temperature on Microstructure Evolution in ARB Processed Ultralow Carbon IF Steel, *Materials Transactions*, 査読有, Vol.53, 2012, pp. 30-37.  
DOI: 10.2320/matertrans.MD201115
- ⑮ M. Tanaka, T. Onomoto, T. Tsuchiyama, K. Higashida, Brittle-to-ductile transition in nickel-free austenitic stainless steels with high nitrogen, *ISIJ International*, 査読有, Vol. 52, 2012, pp.915-921.  
DOI: 10.2355/isijinternational.52.915
- ⑯ D. Orlov, N. Kamikawa, and N. Tsuji, High Pressure Torsion to Refine Grains in Pure Aluminum up to Saturation: Mechanisms of Structure Evolution and their Dependence on Strain, *Philosophical Magazine*, 査読有, Vol.92, No.18, 2012, pp. 2329-2350.  
DOI: 10.1080/14786435.2012.671548
- ⑰ T. Kunimine, T. Aragaki, T. Fujii, S. Onaka and M. Kato, Inverse Temperature Dependence of Activation Volume in Ultrafine-Grained Copper Processed by Accumulative Roll-Bonding, *Journal of Materials Science*, 査読有, Vol.12, 2011, pp. 4302-4307.  
DOI: 10.1007/s10853-010-5243-4
- ⑱ Y. Su, Y. Tomota, J. Suzuki and M. Ohnuma Hydrogen Behavior in an Ultrafine-Grained Electrodeposited Pure Iron, *ISIJ International*, 査読有, Vol.51, 2011, pp. 1535-1540.  
DOI: 10.2355/isijinternational.51.1534
- ⑲ H. Ueno, A. Vinogradov, K. Kakihata, Y. Kaneko and S. Hashimoto, Enhanced Fatigue Properties of Nanostructured Austenitic 316L Stainless Steel, *Acta Materialia*, 査読有, Vol.59, 2011, pp. 7060-7069.  
DOI: 10.1016/j.actamat.2011.07.061
- ⑳ T. Shimokawa, M. Tanaka, K. Kinoshita and K. Higashida, Roles of Grain Boundaries in Improving Fracture Toughness of Ultrafine-Grained Metals, *Physical Review B*, 査読有, Vol.83, 2011, pp. 214113.  
DOI: 10.1103/PhysRevB.83.214113

[学会発表] (計 197 件)

- ① 紙川 尚也, ナノ析出を利用した鉄鋼材料の高強度化と高延性化, 日本鉄鋼協会東北支部 若手研究者フォーラム, 2015.2.16, 弘前大学 (青森県・弘前市) .
- ② K. Higashida and M. Tanaka, Toward Connecting Dislocation Behaviours with Materials Fracture, *The 4th International Symposium on Steel Science (ISSS2014)* November 3-6, 2014, 関西セミナーハウス

(京都府・京都市) .

- ③ 藤居 俊之, 宮本 翔, 宮嶋 陽司, 加藤雅治, 析出粒子を含む銅合金における超微細粒組織の熱的安定性, 日本金属学会秋期講演大会, 2014.9.24, 名古屋大学 (愛知県・名古屋市) .
- ④ Y. Tomota, Elasto-Plastic Deformation Behavior of Polycrystalline Steels, *The 2nd International Symposium on Science at J-PARC*, July 15, 2014, つくば国際会議場 (茨城県・つくば市) .
- ⑤ Y. Kaneko, R. Tomita and A. Vinogradov, Low-Cycle Fatigue of Fe-20%Cr Alloy Processed by Equal-Channel Angular Pressing, *The 6th International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation*, June 30-July 4, 2014, Metz (France).
- ⑥ 加藤 雅治, 材料強度と熱活性化変形過程に関する若干の考察, 本多記念講演, 日本金属学会春期講演大会, 2014.3.21, 東京工業大学 (東京都・目黒区) .
- ⑦ M. Tanaka and K. Higashida, Multiplication Process of Crack Tip Dislocations Revealed with HVEM-Tomography, *The International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia 2013 (IUMRS-ICA-2013)*, December 16-20, 2013, Bangalore (India).
- ⑧ W. Gong and Y. Tomota, Nano-bainite Transformation Studied by Neutron Scattering, Light and Particle Beams in *Materials Science 2013*, August 30, 2013, つくば国際会議場 (茨城県・つくば市) .
- ⑨ M. Kato, A Dislocation Model for Deformation of Ultrafine-Grained Crystals: Effect of Grain Size, Temperature and Strain Rate, *International Symposium on Strength of Fine Grained Materials - 60 years of Hall-Petch*, 2013.7.16-18, 東京大学 (東京都・文京区) .
- ⑩ N. Tsuji, S. Gao, D. Terada and N. Kamikawa, Peculiar Hall-Petch relationship in Nano-structured Metals, *International Symposium on Strength of Fine Grained Materials - 60 years of Hall-Petch*, 2013.7.16-18, 東京大学 (東京都・文京区) .
- ⑪ Y. Miyajima, Quantification of Lattice Defects in Severe-Plastic Deformed Metals, *TMS 2013 142<sup>nd</sup> Annual Meeting & Exhibition*, March 3-7, 2013, Henry B. Gonzalez Convention Center, San Antonio (USA).
- ⑫ 宮嶋 陽司, 藤居 俊之, 尾中 晋, 加藤雅治, 純銅の巨大ひずみ加工に伴う組織変化, 日本金属学会秋期講演大会, 2012.9.17-19, 愛媛大学 (愛媛県・松山市) .
- ⑬ 紙川 尚也, 松井 亮祐, 古原 忠, 超微細粒 IF 鋼の引張変形における室温ひずみ速度依存性, 日本金属学会秋期講演大会, 2012. 9. 17-19, 愛媛大学 (愛媛県・松山市) .

- ⑭ S. Onaka, Application of the Hencky Strain to Large Simple-Shear Deformation, International Workshop on Bulk Nanostructured Metals, June 26-29, 2012, 京都大学 (京都府・京都市) .
- ⑮ M. Tanaka, K. Higashida and T. Shimokawa, Brittle-to-ductile transition in bulk nanostructured metals, International Workshop on Bulk Nanostructured Metals, June 26-29, 2012, 京都大学 (京都府・京都市) .
- ⑯ Y. Tomota, Time Evolution of Phase and Elastic/Plastic Deformation Studied by In Situ Neutron Scattering, NIMS Conference 2012: Structural Materials Science and Strategy for Sustainability -Back to the Basics-, June 4-6, 2012, つくば国際会議場 (茨城県・つくば市) .
- ⑰ Y. Tomota, Development of Scale-Bridging 3D In Situ Measurement Methods for Steel Research, International Top Scientists Forum Wuhan 2011, November 10, 2011 Wuhan University of Science & Technology, Wuhan (China).
- ⑱ N. Kamikawa, T. Hirochi and T. Furuhashi, Effect of Boundary Misorientation on Tensile Behavior of Nanostructured High Purity Aluminium, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (Thermec'2011), August 1-5, 2011, Quebec City (Canada).
- ⑲ N. Nakanishi, T. Fujii, S. Onaka and M. Kato, Formation of Dislocation Structure during Cyclic Deformation of Ultrafine-Grained Aluminum at Low Temperatures, The 12th International Conference on Aluminum Alloys (ICAA12), September 5-9, 2010, パシフィコ横浜 (神奈川県・横浜市) .
- ⑳ M. Kato, Role of Dislocations Emitted from Grain Boundaries on Plastic Deformation of Ultrafine-Grained Materials, The 13th International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials, June 27-July 2, 2010, 志摩観光ホテルクラシック (三重県・志摩市) .

[図書] (計 9 件)

- ① 黒木 剛司郎, 友田 陽: 材料力学 (第 3 版・新装版), 森北出版, (2014), 全 224 ページ.
- ② 友田 陽, 鉄鋼材料における組織制御技術と特性予測技術の進歩, 第 209, 210 回西山記念技術講座「革新的な鉄鋼材料を生み出す組織制御技術とメタラジの進歩」, 日本鉄鋼協会, (2012), 164 (3-15).
- ③ 尾中 晋 (分担), 機械工学ハンドブック, 編者: 中島ら, 朝倉書店, (2011), 1120 (283-286).

[産業財産権]  
○出願状況 (計 0 件)  
なし

○取得状況 (計 0 件)  
なし

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者  
加藤 雅治 (KATO, Masaharu)  
東京工業大学・総合理工学研究科・教授  
研究者番号: 5 0 1 6 1 1 2 0

(2) 研究分担者  
尾中 晋 (ONAKA, Susumu)  
東京工業大学・総合理工学研究科・教授  
研究者番号: 4 0 1 9 4 5 7 6

友田 陽 (TOMOTA, Yo)  
茨城大学・理工学研究科・名誉教授  
研究者番号: 9 0 0 0 7 7 8 2

田中 将己 (TANAKA, Masaki)  
九州大学・工学研究院・准教授  
研究者番号: 4 0 4 5 2 8 0 9

紙川 尚也 (KAMIKAWA, Naoya)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号: 3 0 5 3 0 8 9 4

兼子 佳久 (KANEKO, Yoshihisa)  
大阪市立大学・工学研究科・教授  
研究者番号: 4 0 2 8 3 0 9 8

(3) 連携研究者  
藤居 俊之 (FUJII, Toshiyuki)  
東京工業大学・理工学研究科・教授  
研究者番号: 4 0 2 5 1 6 6 5

宮嶋 陽司 (MIYAJIMA, Yoji)  
東京工業大学・総合理工学研究科・助教  
研究者番号: 8 0 5 0 6 2 5 4