

平成21年 5月15日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2008

課題番号：18062003

研究課題名（和文） 高密度格子欠陥構造・組織の原子レベル多面解析

研究課題名（英文） Versatile Analyses in Atomic Scale of Metals and Alloys with High-Density Lattice Defects

研究代表者

森永 正彦 (MORINAGA MASAHIKO)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50126950

**研究成果の概要：**巨大ひずみ材料の原子レベルでの材料解析を多面的に行った。強加工によって導入される高密度格子欠陥構造・組織を可視化し、特異な粒界構造を観察した。また、局所および平均転位密度を測定した。表面強加工層の残留応力分布も調べた。強加工によって金属中に蓄積されるエネルギーを評価した。さらに、強加工に伴う極微細組織の形成過程を調べ、金属アモルファスや固溶体の形成を確認した。ナノ複合材、高強度合金の作製にも成功した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	25,700,000	0	25,700,000
2007年度	20,100,000	0	20,100,000
2008年度	19,600,000	0	19,600,000
総計	65,400,000	0	65,400,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：巨大ひずみ、強加工、格子欠陥、転位、ナノ組織、電子顕微鏡、X線

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 巨大ひずみ材料は、極めて多くの物理的要素が複雑に絡み合った材料である。したがって、この材料の構造的な特徴を原子レベルで理解することが必要である。そのためには、先端的材料評価技術の専門家が連携し、解析を多面的に実施することが不可欠である。

(2) これまでは、個々の研究手法を用いて優れた研究が行われてきた。例えば、巨大ひずみ銅中の高分解能電顕による粒界構造の解析や、3次元アトムプローブによるメカニカルリング FeC 粉末中の C 原子の粒界偏析による微細粒安定化機構の提唱などがある。

(3) 本研究では、電子顕微鏡、3次元アトムプローブ、放射光などの異なる複数の手法が横断的に用いて、それぞれの手法の特長を生かして多面的に解析する。特に、ナノ組織、格子欠陥、局所構造をキーワードにして、原子レベルでの材料解析を行い、巨大ひずみ材料の特徴を調べ、新しいものづくりの方向を探る。

## 2. 研究の目的

(1) 主な強加工法として、ECAP (Equal Channel Angular Pressing), ARB (Accumulative Roll Bonding), HPT (High Pressure Torsion) など

がある。

(2)これらの方法で加工された巨大ひずみ材料の原子レベルでの材料解析を多面的に行い、強加工による高密度格子欠陥・極微細組織の形成機構と、巨大ひずみ材料が示す高強度・高延性の両立などの特異な機械・物理特性を解明することが目的である。

### 3. 研究の方法

(1)高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM)・走査透過電子顕微鏡 (STEM)、放射光・X線、3次元アトムプローブ、その場構造および物理量測定法 (超音波スペクトロスコピー) の4つの実験手法を専門とする研究者が共同して、巨大ひずみ材料を原子レベルで解析する。  
(2)特に、加工度および加工方法による高密度格子欠陥の種類・量・特性の分類と巨大ひずみ材料中の特異粒界構造の解明、ものづくりへの応用を重点課題として取り上げる。

### 4. 研究成果

#### (1)巨大ひずみ材料の粒界構造と熱的安定性

巨大ひずみ材料の結晶粒界は、対称性の低下した粒界ユニット構造や転位の不規則な配置で構成されていることが分かった。構造の決定が困難な程に大きなひずみ場を有する粒界もあり、そこでは転位密度が著しく上昇していた。このような粒界構造は、熱処理で容易に回復消滅する粒内転位網組織に比べて消滅しにくいことが、HPT加工銅のその場TEM観察で見出された (図1)。これは、超微細粒組織の熱的安定性を支持するものである。このように、巨大ひずみ材料の結晶粒界には、その原子構造や安定性において平衡粒界のものとは異なる特徴が現れている。

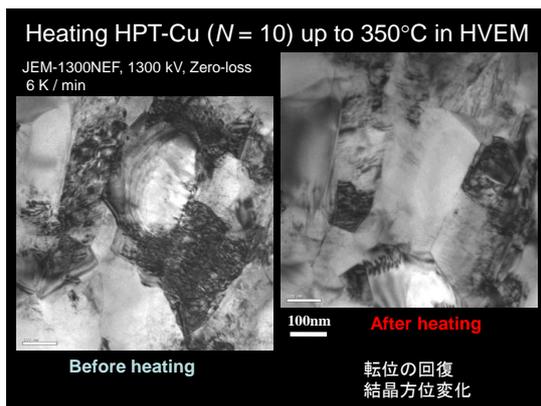


図1 HPT加工銅の加熱前後のTEM組織

#### (2)巨大ひずみ材料中の欠陥組織の可視化

大角度収束電子線を用いるSTEMは、TEMに比べて高密度格子欠陥の可視化の点で格段に優れることを明らかにした (図2)。更に、3次元観察技術と組み合わせることにより、局所転位密度測定法としての有効性を世界

に先駆けて示した (図3)。

これらの研究成果に対して、国際会議 (GSAM-2008)での Best Student Poster Award や、日本金属学会 (2008年9月)での優秀ポスター賞を受賞している。

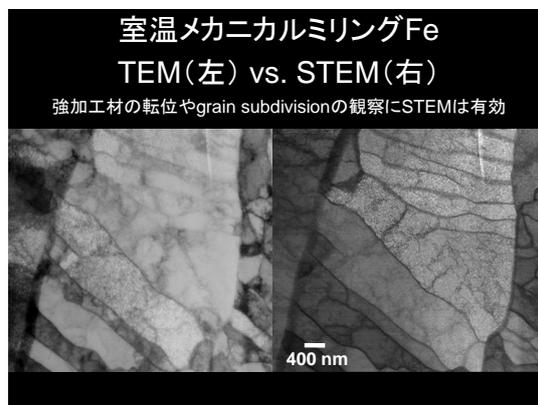


図2 メカニカルリング鉄のTEM像(左)とSTEM像(右)

#### 3次元STEM法による巨大ひずみ材料の転位密度測定

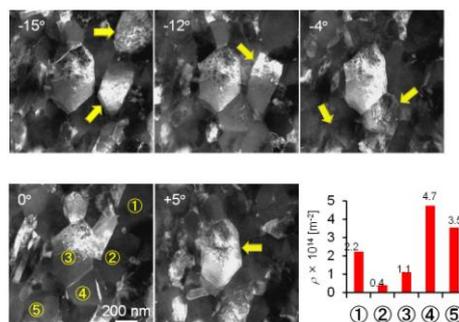


図3 3次元STEM法による局所転位密度測定

#### (3)X線プロファイル解析による強加工材の転位密度の測定

常温で強加工 (ARBおよびECAP) を施した3Nまたは4Nの銅およびアルミニウムにおける最大転位密度は、それぞれ約  $1.5 \times 10^{14}/\text{m}^2$  および約  $4.5 \times 10^{13}/\text{m}^2$  であった。これらの値を白金および高クロム鋼 (ラスマルテンサイト相) で得られた転位密度の値とともに剛性率に対してプロットした (図4)。

常温における最大転位密度は、剛性率に対してほぼ直線的に変化した。この結果は、変形抵抗の小さな金属では同じひずみ量に対して蓄えられるエネルギーが小さく、結果として転位密度が小さくなったものと考えられる。

以上の結果から、これらの金属に転位として蓄えられる歪エネルギーは数 J/mol~十数 J/mol であることが分かった。さらに、白金ではX線プロファイル解析により得られる見かけの結晶粒径が他の金属より小さく、界面エネルギーとして蓄えられる割合が他の金

属に比べ大きいことが示唆された。

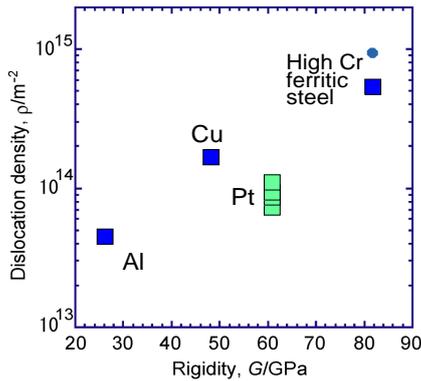


図4 強加工材中の最大平均転位密度と剛性率の関係

#### (4) 強加工材の可動および不動転位の解析と蓄積エネルギーの測定

2N アルミニウムを ARB 加工した材料に現れる機械的性質の特異現象を、可動転位・不動転位の観点から解析した。すなわち、4 種類の試料、(a) ARB 材、(b) その後 150°C 30 分熱処理した試料、(c) その後さらに圧延した試料、(d) 再度最初と同一の熱処理を施した試料について、超音波減衰率および X 線による不均一歪の測定を行った。加工試料(a)と(c)は、引張試験において伸びを示し、一方、熱処理試料(b)と(d)は伸びを示さずに破断した。伸びが加工材ではあり熱処理材ではないことは、通常の金属とは逆の特異現象である。超音波減衰率の測定結果によれば、強加工によって導入された転位はタングルしているため超音波振動しにくくなっており、熱処理することによって過剰導入された転位が粒界などへ移動消滅し、その後残存する転位は振動減衰に寄与することを示唆している。

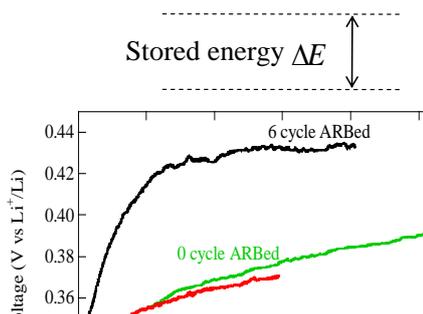


図5 ARB アルミニウムとリチウムによって構成したリチウムイオン電池による開回路気電圧

また、ARB アルミニウムと通常のアルミニウムをリチウムイオン電池の負極として起電力を測定し、その差を求めることにより蓄積エネルギーを評価する方法について検討した。ARB 加工 6 サイクル後のアルミニウム

材と、加工前の通常のアルミニウム材では発生する起電力に差があることが明らかとなった(図5)。また、伸びを示さなくなった 30 分熱処理材の場合にも、起電力は加工前の通常材と同様の値をとることが分かった。

#### (5) 表面強加工した中炭素鋼の残留応力分布

微粒子ショットによってピーニング処理された中炭素鋼の表面下 200 μm 程度までの残留応力分布を、実験室 X 線による逐次研磨法によって明らかにした。圧縮残留応力分布は、ナノ結晶領域から母材領域にわたって連続的に減少し、特に表面近傍のナノ結晶領域での変化割合が高いことを示した(図6)。

また、高エネルギー放射光と逆問題解析法を組み合わせることによって、非破壊的に内部残留応力を推定する方法を開発した。本手法は国内外にも例のない独自のな方法であり、その有効性が示された。また、微視ひずみや結晶子寸法変化が、ナノ結晶領域から母材にかけての重付き平均値として明らかにされた。

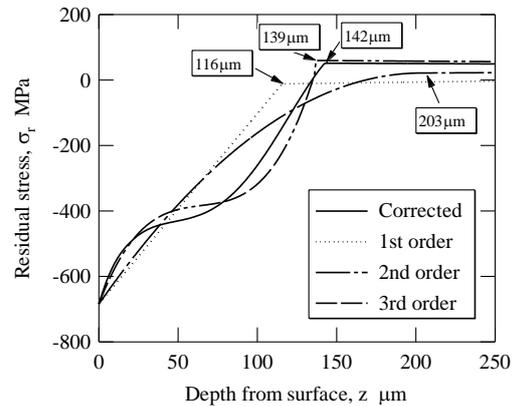


図6 中炭素鋼の表面強加工層内の残留応力分布

これらの結果を、2008 年の残留応力国際会議で発表し、多くの発表論文の中からセレクトドペーパーに推薦され、2009 年 6 月刊行の Powder Diffraction Journal に掲載される予定である。

#### (6) 巨大ひずみ加工による組織変化と粒界・異相界面での元素分布の原子レベル解析

Cu-Ag, Cu-Zr, Cu-Ni<sub>2</sub> 元素系の積層材における ARB 加工にともなう組織変化を、透過電子顕微鏡 (TEM) および 3 次元アトムプローブ (3DAP) で解析し、ひずみ量に対する合金化過程を明らかにした。

すなわち、ARB 加工の初期段階では、いずれの合金系においても圧延方向に沿った層状組織が発達する。また、せん断帯の形成も観察され、特に Cu-Zr 系においてせん断帯の形成は顕著であった(図7)。ARB のサイクル数(相当ひずみ)が増加すると、数 nm 幅の結

晶粒からなるバンド状組織が支配的になる。図8に示すようにCu-Zr系ではおよそ5nm以下のZr層においてCu原子の固溶が起り、アモルファス化が生じていることがわかる。一方、Cu-Ag, Cu-Ni系では、固溶体の形成が確認された。

これまで異なる合金系で、ひずみ量に対する組織変化を系統的にかつ詳細に調べた研究はなく、この結果は機械的な合金化の挙動を理解する上で重要な指針になると考えられる。

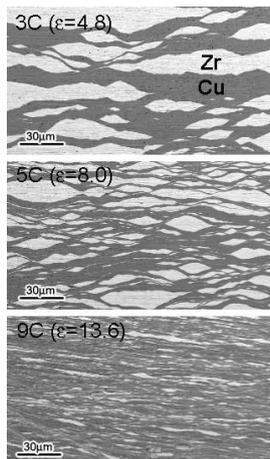


図7 Cu/Zr系のARB加工サイクル数による組織変化

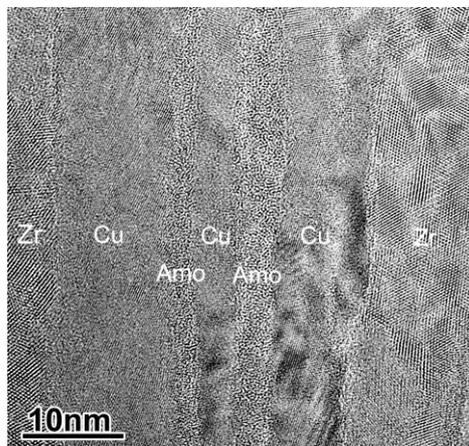


図8 Cu/Zr系のARB加工9サイクル材のHRTEM像

### (7) 高圧捻回ひずみ (HPT) 法によるナノ材料の作製

高圧捻回ひずみ (HPT) 法を利用し、Al粉末にカーボン系ナノ材料 (CNT や C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>) を添加し複合化、軽量化と微細粒化を図り、これらの相乗効果によるAl-カーボン系ナノ材料複合材料の高機能化を実現した。具体的には複合材料中のカーボン系ナノ材料の分散状態を明らかにし、かつ微細粒化過程に及ぼすその影響を明らかにした。

また、同様にして、Al粉末とMg粉末を出発

原料とした平均粒径約40nmの高強度を持つAl-Mg合金を作製することにも成功した (図9)。

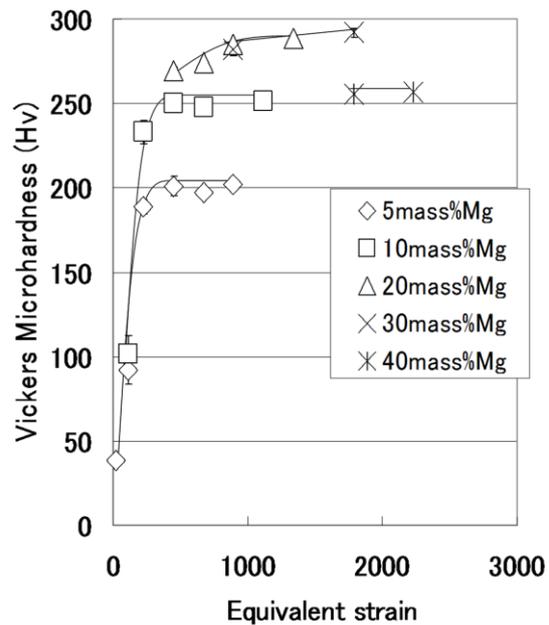


図9 Al-Mg複合材料のビッカース硬度とMg添加量の関係

以上のように、本研究(1)～(7)を通して、巨大ひずみ材料の高密度格子欠陥構造、粒界・界面構造、ナノ組織の特徴を明らかにした。さらに、「ナノレベルでの新しいものづくり技術」としての可能性を実証した。

### 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26件)

- ① T. T. Sasaki, T. Ohkubo and K. Hono, Microstructure and Mechanical Properties of Bulk Nanocrystalline Al-Fe Alloy Processed by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering, Acta Mater., (2009), in press. 査読有
- ② B. Srinivasarao, K. Oh-ishi, T. Ohkubo and K. Hono, Bimodally Grained High Strength Fe Fabricated by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering, Acta Mater., (2009), in press. 査読有
- ③ B. Srinivasarao, C. Suryanarayana and K. Hono, Microstructure and Mechanical Properties of Al-Zr Nanocomposite Materials, Mater. Sci. Eng. A, (2009), in press. 査読有
- ④ K. Kaneko, T. Hata, T. Tokunaga and Z. Horita, Fabrication and Characterization of Supersaturated

- Al-Mg Alloys by Severe Plastic Deformation and Their Mechanical Properties, Material Transactions, Vol. 50, No. 1 (2009), 76-81. 査読有
- ⑤ K. Ikeda, K. Yamada, N. Takata, F. Yoshida, H. Nakashima and N. Tsuji, Grain Boundary Structure of Ultrafine Grained Pure Copper Fabricated by Accumulative Roll Bonding, Material Transactions, Vol. 49 No. 1 (2008), 24-30. 査読有
- ⑥ Y. Murata, I. Nakaya and M. Morinaga, Assessment of Strain Energy by Measuring Dislocation Density in Copper and Aluminium Prepared by ECAP and ARB, Materials Transactions, 49 No. 1 (2008), 20-23. 査読有
- ⑦ S. Ii, M. Hishida, N. Takata, K. Ikeda, H. Nakashima and N. Tsuji, Grain Boundary Structures of ARB Processed Aluminum, Materials Science Forum, Vol. 584-586 (2008), 716-721. 査読有
- ⑧ 秋庭義明, 鈴木剛, 木村英彦, 単軸負荷下における銅薄膜の変形挙動の X 線の評価, 日本機械学会論文集 (A 編), 74 (2008), 356-362. 査読有
- ⑨ Y. Akiniwa and H. Kimura, Determination of Residual Stress Distribution in Severe Surface Deformed Steel by Shot Peening, Materials Science Forum, Vol. 571-572 (2008), 15-20. 査読有
- ⑩ 秋庭義明, 小島由梨, 木村英彦, 丸小慶介, 侵入深さ一定法による表面強化加工材の残留応力分布の予測, 材料, 57 (2008), 660-666. 査読有
- ⑪ B. Srinivasarao, K. Oh-ishi, T. Ohkubo, T. Mukai and K. Hono, Synthesis of High-strength Bimodally Grained Iron by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering, Scripta Materialia, 58 (2008) 259-262. 査読有
- ⑫ T. Tokunaga, K. Kaneko, K. Sato and Z. Horita, Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum -fullerene Composite Fabricated by High Pressure Torsion, Scripta Materialia, Vol. 58 No.9 (2008), 735-738. 査読有
- ⑬ T. Tokunaga, K. Kaneko and Z. Horita, Production of Aluminum-matrix Carbon Nanotube Composite Using High Pressure Torsion, Material Science and Engineering A, Vol. 490, No. 1-2 (2008), 300-304. 査読有
- ⑭ Y. Akiniwa, T. Suzuki and K. Tanaka, In-Situ X-Ray Stress Measurement in Electrodeposited Cu Foils under Tensile and Fatigue Loading, Key Engineering Materials, 353-358 (2007), 2395-2398. 査読有
- ⑮ H. Kimura, Y. Kojima, Y. Akiniwa, K. Tanaka and T. Ishida, Fatigue Damage Mechanism of Nanocrystals in ECAP-Processed Copper Investigated by EBSD and AFM Hybrid Methods, Key Engineering Materials, 340-341 (2007), 943-948. 査読有
- ⑯ N. Takata, K. Yamada, K. Ikeda, F. Yoshida, H. Nakashima and N. Tsuji, Change in Microstructure and Texture during Annealing of Pure Copper Heavily Deformed by Accumulative Roll Bonding, Materials Transactions, Vol. 48 No. 8 (2007), 2043-2048. 査読有
- ⑰ K. Hirai, T. Ichitsubo, E. Matsubara and N. Tsuji, Ultrasonic Spectroscopy and X-ray Diffraction Study for ARB Aluminum, Materials Science Forum Vol. 561-565 (2007), 937-940. 査読有
- ⑱ K. Oh-ishi, H. W. Zhang, T. Ohkubo and K. Hono, Microstructure of Bulk Nanocrystalline Fe-0.8C Alloy Produced by Mechanical Milling and Spark Plasma Sintering, Mater. Sci. Eng. A, 456 (2007), 20-27. 査読有
- ⑲ S. Ohsaki, S. Kato, N. Tsuji, T. Ohkubo and K. Hono, Bulk Mechanical Alloying of Cu-Ag and Cu/Zr Two-phase Microstructures by Accumulative Roll-bonding Process, Acta Mater., 55 (2007), 2885-2895. 査読有
- ⑳ T. T. Sasaki, T. Mukai and K. Hono, High-strength Bulk Nanocrystalline Al-Fe Alloy Processed by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering, Scripta Materialia, 57 (2007), 189-192. 査読有
- [学会発表] (計 50 件)
- ① K. Hono, B. Srinivasarao, T.T. Sasaki, K. Oh-ishi, Ductile High Strength Bimodally Grained Fe- and Al-Based Alloys Processed by Mechanical Milling and Spark Plasma Sintering, International Symposium on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM-2008), November 21-24, 2008, Fukuoka, Japan (Keynote lecture).
- ② Y. Murata and M. Morinaga, Measurement of Dislocation Density in Copper and Aluminium Prepared by ECAP and ARB Processes by Means of a Conventional X-Ray Profile Analysis, International Symposium on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM-2008)

- (2008. 11) Fukuoka (Keynote lecture).
- ③ S. Ii, N. Takata, K. Ikeda, H. Nakashima and N. Tsuji, Asymmetric Grain Boundaries Observed in Ultrafine Grained Aluminum by ARB Process, International Symposium on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM-2008) (2008. 11. 21-24) Fukuoka, Japan.
- ④ T. Isobe, M. Mitsuhashi, K. Ikeda, S. Hata, H. Nakashima, Y. Todaka and M. Umemoto, Electron Microscopy Observation of Pure Copper Deformed by High Pressure Torsion, International Symposium on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM-2008) (2008. 11. 21-24) Fukuoka, Japan.
- ⑤ H. Nakashima, T. Isobe, S. Hata, K. Ikeda and T. Shimokawa, Grain Boundary of SPD Material - TEM and MD Structures -, International Symposium on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM-2008) (2008. 11. 21-24) Fukuoka, Japan.
- ⑥ 秦哲郎、金子賢治、堀田善治、HPT 法による添加量の異なる Al-Mg 合金の作製とその解析、日本金属学会秋期大会、熊本大学、平成 20 年 9 月 23-25 日。
- ⑦ Y. Akiniwa and H. Kimura, Effect of Residual Stresses on Fatigue Strength of Severe Surface Deformed Steels by Shot Peening, International Conference on Residual Stresses, 2008 Aug. 4-8, Denver, USA.
- ⑧ S. Ii, M. Hishida, N. Takata, K. Ikeda, H. Nakashima, and N. Tsuji, Grain Boundary Structures of ARB Processed Aluminum, The 4th International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation (NanoSPD4) (2008. 8. 18-22) .
- ⑨ 市坪哲、松原英一郎、雪谷俊介、平井浩介、寺田大將、辻伸泰、ARB アルミニウムの X 線回折実験と超音波計測および加工導入された蓄積エネルギー評価法の新たな試み、2008 年日本金属学会春期大会「巨大ひずみ加工材料の特性と格子欠陥の役割」、武蔵工業大学、2008 年 3 月 26-28 日 (基調講演)。

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称：焼結鋼とその製造方法

発明者：ラオ ボンタ スリニバサ、大石敬一郎、宝野和博、向井敏司

権利者：(独) 物質・材料研究機構 岸輝雄

種類：特許

番号：特願 2007-329408

出願年月日：2007 年 12 月 21 日

国内外の別：国内

名称：二元系アルミニウム合金とその製造方法

発明者：佐々木泰祐、宝野和博、向井敏司

権利者：(独) 物質・材料研究機構 岸輝雄

種類：特許

番号：特願 2007-078283

出願年月日：2007 年 3 月 26 日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://sigma.numse.nagoya-u.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森永 正彦 (MORINAGA MASAHIKO)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50126950

### (2) 研究分担者

中島 英治 (NAKASHIMA HIDEHARU)

九州大学・大学院総合理工学研究院・教授

研究者番号：80180280

秋庭 義明 (AKINIWA YOSHIKI)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00212431

金子 賢治 (KANEKO KENJI)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：30336002

市坪 哲 (ICHITSUBO TETSU)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40324826

大久保 忠勝 (OHKUBO TADAKATSU)

(独) 物質・材料研究機構・主任研究員

研究者番号：00242462

### (3) 連携研究者

村田 純教 (MURATA YOSHINORI)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10144213

宝野 和博 (HONO KAZUHIRO)

(独) 物質・材料研究機構・フェロー

研究者番号：60229151

大石 敬一郎 (OH-ISHI KEIICHIRO)

(独) 物質・材料研究機構・特別研究員

研究者番号：70294890