

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月24日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560701

研究課題名（和文）電子線リソグラフィ法を活用したナノスケールマーキングによる微細域ひずみ解析

研究課題名（英文）Analysis of Plastic Strain Distribution Using High-Precision Grid-Markers Drawn by Electron Beam Lithography

研究代表者

森川 龍哉（MORIKAWA TATSUYA）

九州大学・工学研究院・材料工学部門

研究者番号：00274506

研究成果の概要（和文）：

構造用金属材料の力学特性の向上を目指し、塑性変形の不均一性を定量化する手法（微細マーカ法）を新たに提案し、この手法を確立させると共に、この新手法を利用して局所変形状態を定量的に把握することに成功した。この手法は特に、硬相と軟相を併せ持つ複相材料の塑性変形挙動の定量化に有効であり、一連の系統的研究により、軟相の変形量の分布や材料全体の力学特性に及ぼす硬相の寄与等、多くの知見を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：

A new (precise marking method) method which allows the quantitative measurement of the degree of inhomogeneity of plastic deformation was proposed with the aim to improve the mechanical properties of structural material such as high tensile strength steel. Executing the establishment of this new technique, the quantitative measurement of local deformation behavior of materials was achieved. In particular, this method is effective to examine the plastic deformation behavior of the multi-phase materials which consists of soft phase and hard phase. By systematic series of the studies, it is clarified that the characteristic of strain distribution of soft phase and the contribution of hard phase to mechanical properties of the materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：材料組織学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：塑性変形、結晶性材料、加工硬化

1. 研究開始当初の背景

結晶粒を細かくして結晶粒界を増やす、母相中に硬い第二相を分散させる、といった手法は最近の材料強化法の主流である。先端的な実用金属材料では、その結晶粒径が数ミク

ロン程度にまで細かくされ、さらに十数%の第二相を含ませる。これにより、金属結晶の変形抵抗が増加し、材料は強化されることになる。強化した材料では、弾性変形から塑性変形に移行するひずみにおける強度も高い

が、その後さらに伸ばすと変形抵抗の増加率は大きくなる。この抵抗の増大には、金属結晶内部の変形の不均一性が関与している。引っ張られた金属材料は巨視的には均一に変形していく。しかし、一方で微視的には、結晶内部の格子欠陥（転位）が不均一に蓄積されることで、材料内部に局所的なひずみの勾配が生じ、これが新たな変形抵抗となる。従って、金属材料のさらなる力学特性の向上を図るには、微視的な変形の不均一をどのように捉え定量化するかが、その重要な鍵となる。

以上述べたような、塑性変形の不均一性とそれが変形抵抗に及ぼす影響に関しては、過去に多くの研究がある。その中には、変形量の増大に伴い結晶内部の転位蓄積がどのように進むか、透過電子顕微鏡を用いて観察したもの、さらには、それらがマクロな力学特性にどう影響するかといったものも含まれる。しかし、ミクロン～ナノサイズレベルの局所領域において、結晶が実際にどのような変形をしているかについて、定量的に実測して検討した研究例は未だ嘗て無い。

局所的な塑性変形量を定量的に実測する手段として、本研究ではマーカー法を用いる。この手法そのものは、あらかじめ材料表面へ印を付与しておき、変形中にその移動量を追うという素朴なもので、数十ミクロン間隔程度のマーカーなら表面に傷をつけるスクラッチ法や通常の蒸着法により作製可能である。これにより、結晶間で生じる粒界すべりの挙動や、数百ミクロンの粗大結晶内部の変形の様相であれば捉えられる。しかし、これよりも2オーダー細かなマーカーを通常の方法で作製するのは極めて困難であると同時に、実現させればその意義も、これまでの手法で得られているものとは全く異なってくる。先端的な実用金属材料で最も小さな結晶粒サイズは数ミクロン程度であることを考慮すると、ナノサイズレベルのマーカーを作製することにより、そのような材料の個々の結晶粒内部の変形の不均一を捉えることが可能となる。すなわち、現行の最も強化された金属材料を対象に、強化機構に直結する変形の様相を把握し、さらなる強化への知見を得ることができるのである。

このナノスケールマーキングを実現させるため、本研究では半導体材料の回路描画に用いられている電子線リソグラフィを採用する。本研究の期間内では、より微細なマーキング手法を確立させるとともに、これを用いた局所ひずみ解析手法を開発していく。

2. 研究の目的

構造用金属材料をさらに強化することで輸送用車両や航空機を軽量化できれば、迫り来る環境破綻問題の解消へ向けて、材料科学分野からの大きな寄与が期待できる。金属材

料を如何に強くするか、そのためには、金属結晶の変形に対する抵抗を大きくすればよい。この観点から、強い金属材料を得るため、結晶粒を小さくし変形のバリアとなる結晶粒界を増やす、あるいは、母相に硬質相を第二相として分散させる等の方策が採られる。このような材料を変形させると、結晶内部の変形状態は不均一となりひずみの勾配が生じるが、この不均一変形状態を把握することこそが実は、より効果的な材料強化を図る上で非常に重要となる。その理由は、ひずみの勾配が新たな変形抵抗を生み出し強化をもたらすためであり、これより導かれる材料強化の鍵は、金属結晶中に「如何に効率的に変形の不均一を導入するか」にある。本研究では、金属結晶の極微小領域における不均一変形状態を的確に把握する手段として、金属表面にナノスケールオーダーで描画できるマーキング法を新たに提案し、この手法の確立および不均一変形状態の定量的把握を目指す。

3. 研究の方法

(1) 実験用材料の準備

研究対象とする金属材料には、本研究の目的に鑑み、現在実用されている鉄鋼材料に近い状態のもの（フェライト-マルテンサイト二相合金、マルテンサイト-ベイナイト二相合金、および二相マグネシウム合金）を用いた。それぞれの合金について最適組成ならびに最適相量比を決定し、これを実現するための熱処理条件を探索した。試験片の変形には静的一軸引張試験を用い、マーカー観察には走査型電子顕微鏡（SEM）を使用した。試験片はSEMの試料室内の試料台に載せることの可能な30mm程度の長さとした。

(2) 電子線リソグラフィによるナノスケールマーキングの確立

本研究の主眼である電子線リソグラフィプロセスは、①基板となる引張試験片へのレジスト塗布、②SEMによるレジストへのマーカー図形描画、③現像処理、④金属蒸着、⑤レジストの除去、⑥マーカー形成確認、の6段階の過程がある。

このうち、①および②では基板表面が出来るだけ平滑であることが必要である。このため、様々な表面処理法を検討した結果、最終仕上げにおいて、鉄系材料ではシリコンオキサド粒を懸濁させた弱アルカリ溶液を用いた研磨、マグネシウム合金では低温での電解研磨を行うことで十分な平滑性を得ることが出来た。また、⑤のレジスト除去を効率良く確実にを行うため、レジスト材には異なる電子線反応能を有する2種類を用い2層の積層させたレジスト膜を形成させた。実験ルーチンの確立にこのような試行錯誤を繰り返した。

(3) 塑性変形の付与と塑性ひずみの実測およ

び解析

引張試験片に電子線リソグラフィによるナノスケールマーキングを施した後、SEM内でマーカの初期状態を一旦確認した後、試験片を引張試験に供した。与えた変形量は材料に応じてひずみ 1%から 10%程度とした。変形後にマーカ変位を再度 SEM で測定する作業を行い、これを繰り返すことで同一領域の塑性変形の進行状況を捉えることが出来た。試験片表面に描画したマーカは矩形としその交差点中心の座標変化を捉えてその地点の変位量とした。あらかじめ決めた観察領域全域より各地点の変位量を求めこれを元にひずみを算出した。ひずみの定義は複数あるが本研究では大ひずみの記述に便利な Green-Lagrange ひずみを採用し、SEM 像内のマーカ変位からひずみを求めるルーチンを計算機内に構築した。また、このひずみを引張ひずみに相当する相当塑性ひずみに変換しこれを用いて様々な評価を行った。

4. 研究成果

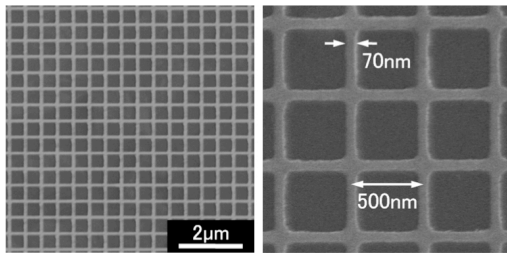


図 1 微細マーカの SEM 像

図 1 は、本研究で確立させた微細マーカの SEM 像である。試験片の表面状態を鑑みた試行錯誤の結果、図に示すようにマーカの線幅を約 70nm、間隔を 500nm とした矩形格子状の図形が実験上最適であることを見出した。このようなマーカを、フェライト-ベイナイト二相鋼、フェライト-マルテンサイト二相鋼、二相マグネシウム合金のいずれの材料にも形成可能であることを確認出来た。

図 2 は、引張ひずみ 7.5% を付与したフェライト-ベイナイト二相鋼試験片表面のマーカの変位の様子を捉えた SEM 像の一例である。引張方向は図の水平方向である。この鋼は軟相であるフェライト相に硬相のベイナイトを分布させ力学特性の向上を図った材料であり、図の試料は体積比 16% のベイナイトを含む。図中の白破線はベイナイトとフェライトの異相界面に対応する。図中左のベイナイトにおけるマーカが 7.5% 変形後もその形状をほとんど変化させていないのに対し、フェライトにおけるマーカは大きなゆがみを生じていることがわかる。特に異相界面付

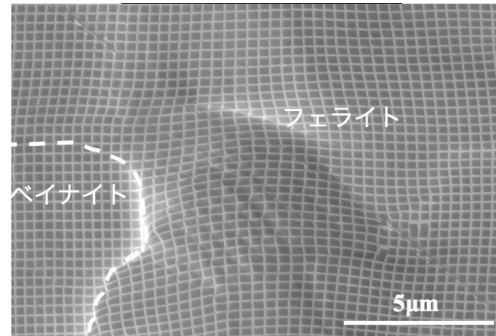


図 2 フェライト-ベイナイト二相鋼に引張ひずみ 7.5% 付与した後のマーカの変位を示した SEM 像

近におけるフェライトの局所変形は著しく、相当塑性ひずみで最大 50% に至る巨大なひずみの生じていることがわかった。また、異相界面から離れた領域に左上から右下にかけて帯状に変形の集中した領域が見られる。これはフェライトの結晶方位測定より迂り帯に相当することがわかった。

図 3 は、フェライト-50%マルテンサイト二相鋼、および、フェライト-40%ベイナイト二相鋼を 5% 引張変形させた試験片のマーカの変位から相当塑性ひずみの分布を測定し、これをヒストグラム表示したものである。測定領域の面積は約 15000 μm^2 であった。軟相であるフェライトにおけるひずみの広がり硬相であるマルテンサイトやベイナイトに比べて大きく、図 2 で示したように軟相では異相界面近傍に大きなひずみが現れることに対応するものと考えられる。また、マルテンサイトおよびベイナイトにおいてもひずみが検出されており、特に引張変形中のマルテンサイト内部のひずみを実測出来た例は本

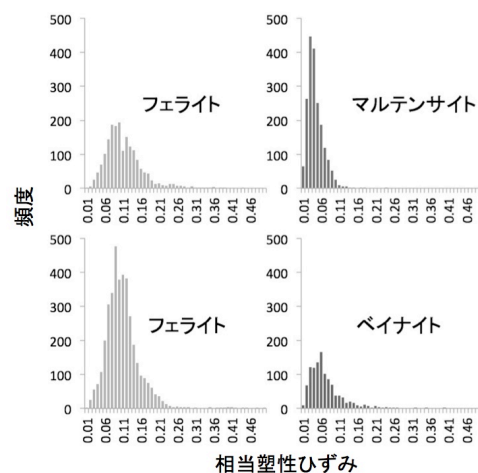


図 3 フェライト-50%マルテンサイト二相鋼とフェライト-40%ベイナイト鋼における引張ひずみ 5% での相当塑性ひずみ分布

研究が初である。このように微細マーカ法を用いると材料の局所領域における塑性変形量を実測出来ると共に、広領域からのデータをひずみ分布として表示することで、異なる材料の間での変形挙動の相違を議論することが可能となった。

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5件)

- ①森川龍哉, 他5名, 長周期積層構造相を含むマグネシウム合金押出材における不均一変形挙動, 熱処理, 査読有, 50, 2010年, 200-204.
- ② Tatsuya Morikawa, +2, Inhomogeneous Deformation observed using High-Precision Markers Drawn by Electron Beam Lithography in a Magnesium Alloy with LPSO Phase, Materials Science Forum, 査読有, 638-642, 2010年, 1574-1578.
- ③南秀和, 他5名, フェライト-マルテンサイト複合組織鋼の不均質変形挙動に及ぼす焼戻し条件の影響, 鉄と鋼, 査読有, 97, 2011年, 493-500.
- ④南秀和, 他6名, 微細格子マーカ法を用いた複合組織鋼における局所塑性ひずみ分布の可視化, 鉄と鋼, 査読有, 98, 2012年, 303-310.
- ⑤長谷川浩平, 他5名, Dual-Phase 鋼の引張特性に及ぼすマルテンサイト分率の影響, 鉄と鋼, 査読有, 98, 2012年, 320-327.

[学会発表] (計32件)

- ①池田博司, 炭化物分散鋼における局所ひずみ分布解析, 日本鉄鋼協会・日本金属学会・軽金属学会九州支部, 2010年6月5日, 北九州市.
- ②東田賢二, LPSO相を含むマグネシウム合金押出材の強度と延性, 日本金属学会, 2010年9月26日, 札幌市.
- ③池田博司, 複相組織鋼における局所ひずみ分布解析, 日本鉄鋼協会, 2010年9月26日, 札幌市.
- ④弘谷潤, Mg-1at.%Zn-2at.%Y 二相合金押出材における不均一変形の様相, 日本金属学会, 2010年9月26日, 札幌市.
- ⑤森川龍哉, 長周期積層構造相を有するマグネシウム合金の組織と力学的性質, 日本金属学会, 2010年10月22日, 飛騨市.
- ⑥弘谷潤, マグネシウム合金押出材における微細マーカ法による局所塑性変形の解析と不均一変形組織の観察, 日本顕微鏡学会, 2010年12月4日, 福岡市.
- ⑦ Tatsuya Morikawa, Inhomogeneous deformation behaviors and their effects on

mechanical performance in a warm-extruded magnesium alloy with LPSO phase, The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM7), 2010年8月5日, Cairns, Australia.

⑧ Kenji Higashida, Characteristics in Microstructures and Deformation Behaviors in a Warm-extruded Magnesium Alloy with LPSO Phase, The 6th KU-KITECH International Symposium on Bulk Metallic Glasses and Advanced Materials, 2010年9月14日, 熊本市.

⑨ Tatsuya Morikawa, Inhomogeneous Deformation Behaviors Analyzed by High Precision Markers in a Warm-Extruded Magnesium Alloy with LPSO Phase, The 6th KU-KITECH International Symposium on Bulk Metallic Glasses and Advanced Materials, 2010年9月14日, 熊本市.

⑩ Tatsuya Morikawa, Inhomogeneous deformation behaviors and their effects on mechanical performance in a warm-extruded magnesium alloy with LPSO phase, The 5th Pan-Yellow Sea Rim (YSR5) International Symposium on Magnesium Alloys, 2010年11月16日, Taipei, Taiwan.

⑪吉岡真平, 複合組織鋼のミクロ組織が不均質変形に及ぼす影響, 日本鉄鋼協会・日本金属学会・軽金属学会, 2011年6月11日, 福岡市.

⑫ 樋口成起, 押出加工した Mg-1at.%Zn-2at.%Y 合金の不均一変形挙動に及ぼす未再結晶組織の影響, 日本鉄鋼協会・日本金属学会・軽金属学会, 2011年6月11日, 福岡市.

⑬森川龍哉, 微細マーカ法による LPSO 型マグネシウム合金における不均一塑性変形解析, 日本機械学会, 2011年7月17日, 北九州市.

⑭ Tatsuya Morikawa, INHOMOGENEOUS DEFORMATION BEHAVIORS ANALYZED BY HIGH PRECISION MARKERS IN A WARM-EXTRUDED MAGNESIUM ALLOY WITH LPSO PHASE, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC' 2011), 2011年8月3日, Quebec, Canada.

⑮吉岡真平, 複合組織鋼のミクロ組織が不均質変形に及ぼす影響, 日本鉄鋼協会, 2011年9月22日, 吹田市.

池田博司, 微細マーカ法によるフェライト-ベイナイト複合組織鋼の不均質変形挙動解

析, 日本鉄鋼協会, 2011年9月22日, 吹田市.

⑯森川龍哉, 長周期積層構造相を含むマグネシウム合金押出材の不均一塑性変形解析, 日本金属学会, 2011年10月22日, 浜松市.

⑰ Tatsuya Morikawa, INHOMOGENEOUS DEFORMATION BEHAVIORS ANALYZED BY HIGH PRECISION MARKER METHOD IN A WARM-EXTRUDED MAGNESIUM ALLOY WITH LPSO PHASE, 6th Pan-Yellow Sea Rim International Symposium on Magnesium Alloys and their Applications, together with the 6th KITECH-KUMAMOTO International Symposium on Bulk Metallic Glasses and Advanced Materials (YSR6), 2011年11月23日, Seoul, Korea.

⑱樋口成起, 押出加工した Mg-1at.%Zn-2at.%Y 合金の不均一変形挙動に及ぼす未再結晶組織の影響, 日本顕微鏡学会, 2011年12月3日, 熊本市.

⑲古賀優樹, GA 鋼板メッキ部の Fe-Zn 金属間化合物相における微細マーカ法を用いた不均質変形解析, 日本鉄鋼協会・日本金属学会・軽金属学会, 2012年6月9日, 北九州市.

⑳徳永尚史, 微細マーカ法によるゴムメタル(Ti-Nb-Ta-Zr-O 合金)の不均一変形解析, 日本鉄鋼協会・日本金属学会・軽金属学会, 2012年6月9日, 北九州市.

㉑徳永尚史, 微細マーカ法によるゴムメタル(Ti-Nb-Ta-Zr-O 合金)の不均一変形解析, 軽金属学会, 2012年7月21日, 北九州市.

㉒樋口成起, 熱間押出加工した Mg-5at.%Zn-7at.%Y 合金の不均一変形挙動, 日本金属学会, 2012年9月18日, 松山市.

㉓徳永尚史, 微細マーカ法によるゴムメタル(Ti-Nb-Ta-Zr-O 合金)の不均一変形解析, 日本金属学会, 2012年9月17日, 松山市.

㉔吉岡真平, 微細マーカ法によるフェライト-マルテンサイト複合組織鋼の不均質変形挙動解析, 日本鉄鋼協会, 2012年9月17日, 松山市.

㉕小田浩明, 微細マーカ法によるフェライト-ベイナイト複合組織鋼の局部変形挙動解析, 日本鉄鋼協会, 2012年9月17日, 松山市.

㉖古賀優樹, GA 鋼板めっき部の Fe-Zn 金属間化合物相における微細マーカ法を用いた不均質変形解析, 日本鉄鋼協会, 2012年9月17日, 松山市.

㉗吉見勇祐, 微細マーカ法を用いたパーライト鋼の局所ひずみ解析, 日本鉄鋼協会, 2012年9月17日, 松山市.

森川龍哉, 長周期積層構造を有するマグネシウム合金の微細マーカ法を用いた不均

一塑性変形解析, 日本機械学会, 2012年9月23日, 松山市.

㉘ Tatsuya Morikawa, Inhomogeneous Deformation behavior observed using High-Precision Markers Drawn by Electron Beam Lithography in a Hot-extruded Mg-5at.%Zn-7at.%Y Alloy, International Symposium on Long-Period Stacking Ordered Structure and Its Related Materials(LPSO2012), 2012年10月02日, 札幌市.

㉙森川龍哉, 方位配向させたマグネシウム合金の微細マーカ法を用いた不均一塑性変形解析, 日本金属学会, 2012年10月11日, 倉敷市.

㉚ Tatsuya Morikawa, Deformation Microstructures in Magnesium Alloy with Long-period Stacking Order Phase, The 7th Pan-Yellow Sea Rim International Symposium on Magnesium Alloys(YSR7), 2012年10月16日, 瀋陽.

㉛森川龍哉, LPSO 型マグネシウム合金の微細マーカ法を用いた不均一塑性変形解析, 軽金属学会, 2012年11月11日, 習志野市.

㉜東田賢二, シンクロ型 LPSO 構造を有する Mg 合金の不均一変形挙動, 日本金属学会, 2013年3月27日, 東京都.

〔図書〕(計1件)

東田賢二, 日本鉄鋼協会, 鉄鋼材料の加工硬化特性への新たな要求と基礎研究, 2011年, 272.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森川 龍哉 (MORIKAWA TATSUYA)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号: 00274506

(2) 研究分担者

田中 将己 (TANAKA MASAKI)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 40452809

東田 賢二 (HIGASHIDA KENJI)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 70156561