

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656425

研究課題名(和文)無機・有機の融合によるナノバブル分散強化(BDS)合金の創製と強化機構の解明

研究課題名(英文)Synthesis of nano-bubble dispersion strengthened (BDS) alloys by organic-inorganic combination and elucidation of its strength mechanism

研究代表者

鶴飼 重治(Ukai, Shigeharu)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00421529

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：PMMA有機ポリマー粉末の熱分解ガスを利用して、Cu金属中に平均直径10 nm以下のナノバブルを高密度で生成させることに成功した。このナノバブル分散Cu(BDS-Cu)のマクロな硬さ測定とTEM内引張りによる移動転位のバブルからの張り出し角度の直接測定から、ナノバブルと転位の相互作用強さを評価することに成功した。その結果、相互作用強さは転位とバブルの弾性的相互作用と積層欠陥幅に影響されることを明らかにした。またMDシミュレーション解析では、Cu中の熱分解ガスをヘリウムで置換することにより、刃状転位がバブルを通過する際の臨界応力を解析し実験結果と比較評価した。

研究成果の概要(英文)：Nano bubbles in the size less than 10 nm have been successfully synthesized in copper metal by means of dissociated gases of organic PMMA powder. From the macroscopic hardness measurement of the nano-bubble dispersed copper (BDS-Cu) as well as direct measurement of bow-out angle of the moving dislocation on the bubble by in-situ TEM tensile test, an interaction strength between nano-bubble and dislocation was evaluated. The dislocation-bubble elastic interaction energy and stacking fault width were found to affect those interaction strength. MD simulation analyses provided information on a critical stress when an edge dislocation passes through bubbles, by replacing the dissociated gases with helium.

研究分野：材料工学

キーワード：ナノプロセス ナノバブル 転位

1. 研究開始当初の背景

従来から、転位移動をブロックして材料を強化する手法には、固溶強化(W, Moなど)

析出強化(炭化物、金属間化合物など)

粒子分散強化(Y_2O_3 など)、結晶粒微細化強化、異相界面強化(/ ' など)が知られている。しかし、単なるガス気泡(バブル)でもナノスケールに分散させれば、移動転位はバブル自由表面でいったん消失するため、バブルから離れる際の転位生成エネルギーに相当する強化応力が発生することが約30年前にSrolovitzによって理論的に予測されていた。(D.J. Srolovitz, et al.: Acta metall. Vol. 31, No.12 (1983) 2151-2159)しかし、ガスバブルをナノサイズで分散させた材料の作製が困難なことなどの理由から、今日に至るまでその実験的検証は成されていない。

本研究では、ナノバブルを高密度に含有する金属を作製し、ナノサイズのガスバブルによって材料が強化される機構を実験とシミュレーション解析により解明する。これは現在の材料強度学の教科書には記載されていない新しい強化機構を提示しようという挑戦的な試みである。

2. 研究の目的

従来の金属材料は母相中に硬い第2相を分散して強化しているのに対して、本申請はガス気泡(バブル)をナノスケールで分散して同等の強化作用を発揮することを狙った全く新しい試みである。これまで実現されていないこのようなナノバブル分散強化(BDS)金属の創製には、高架橋ポリマーであるポリメチルメタキシレート(PMMA)粉末の熱分解ガスを利用して、金属合金粉末の焼結時にナノサイズのガスバブルを高密度に分散させる技術を開発する。これは無機と有機を融合した全く新しい試みである。ナノバブルによる分散強化機構の解明は、力学特性解析や分子動力学によるシミュレーション解析により行う。このようなBDS合金の実現は材料強化の従来概念を覆し新規ナノマテリアルの創出につながる事が期待されるだけでなく、実用的には希少元素を含め強化元素添加の必要がなく、金属リサイクルが容易となり、さらには硬化相を含まないため成形加工性に優れるという極めて大きな先進性を有している。

本研究では、ナノバブルを高密度に分散させた金属を新規に「BDS金属」と名付け、これを作製した上で力学特性試験によりナノバブルによる分散強化応力を明らかにするとともに、その強化機構をシミュレーション解析により解明する。

3. 研究の方法

(1) ナノバブル分散強化(BDS)金属の創製

材料設計

ガスバブルは小さくなるほど表面張力が増加するため潰れようとするが、一方バブル径の減少に伴い内圧が増加するため、バブルサイズはある一定値でつり合う。粉末の焼結に関しては、温度は低すぎると未焼結気孔(ポア)が残留し、高すぎると焼結は進行するがバブル径が増加することから、ナノサイズのバブルを生成するためには、最適な固化成形温度が存在する。本研究では、Fe、Cu等について、焼結温度、PMMA添加量をパラメータにBDS金属を作製する。

作製方法

それぞれ金属単体粉末とPMMA粉末のエタノール中でのメカニカルミリング(MM)処理で均質混合した後、真空雰囲気下で1トン荷重での放電プラズマ焼結(SPS)を行い、ポアを消滅させ緻密化した試料を作製する。その高分解能電顕観察により、ガスバブルのサイズを計測し、ナノサイズで高密度のガスバブルを生成するための最適な製造条件を明らかにする。

(2) 力学特性解析によるバブルと転位の相互作用強さの評価

力学特性試験

作製したBDS金属と比較材としてPMMAを含まない金属を同様の方法で作製し、それらの硬さ測定結果よりPMMA添加による降伏応力の増加を求め、ナノバブルによる分散強化応力を評価する。

高分解能電子顕微鏡による解析

力学特性試験を行った試験片について、高分解能電顕によりナノバブルから転位が離脱する際の張り出し角度(θ)を測定し、ナノバブルと転位の相互作用強さを見積もる。この結果と力学特性試験で求めた分散強化応力との整合性を評価して、ナノバブルが転位のピン止めとして有効に作用する機構を明らかにする。

(3) シミュレーション解析

ナノバブルと刃状転位を配置し、これにせん断応力を負荷した際に生じる転位のナノバブル表面での張り出しを分子動力学(MD)法により解析し、上記実験との比較から、バブルによる強化機構を検討する。

4. 研究成果

(1) ナノバブル分散強化(BDS)合金の創製

Fe基ODSの製造条件として、Fe-5 vol% PMMAを遊星型ボールミルで24時間メカニカルミリングし、その後800、45 MPaで2時間の放電プラズマ焼結(SPS)を行うのが最適であることを示した。得られたFe基BDSのTEM写真を図1に示す。白く見える球状のガスバブルの平均直径は16 nmであった。バブルの表面エネルギー(γ)を2.4 J/m²、半径をrとすると、 $2\gamma/r$ より、バブル内圧は300 MPaと見積もられる。

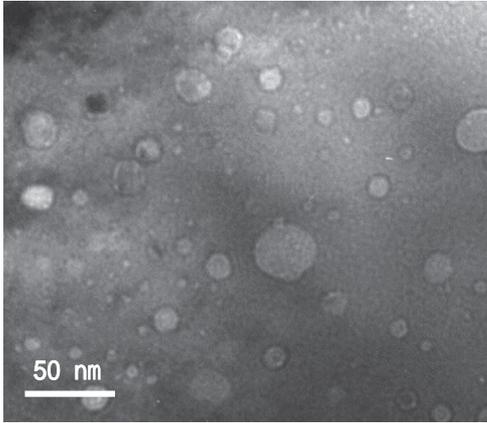


図1 Fe基BDSに生成したナノバブルのTEM写真

Cu基BDSを同様の方法で作製した。PMMAを5、10、20 vol%添加した場合、添加量が多すぎると未焼結のポアが残留するため、最適添加量は5 vol%であった。SPSによる焼結は700℃が最適温度であった。得られたCu基ODSのTEM写真を図2に示す。バブルの平均直径は4 nmであり、Fe基BDSよりかなり微細なナノバブルを生成することができた。

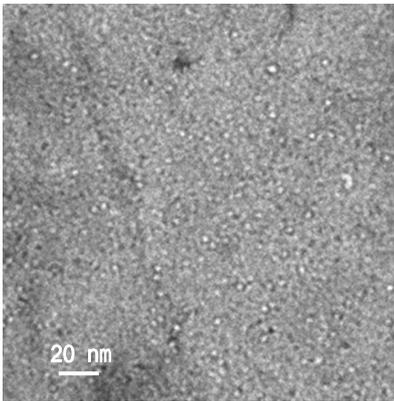


図2 Cu基BDSに生成したナノバブルのTEM写真

(2) 力学特性解析によるバブルと転位の相互作用強さの評価

力学特性試験

作製したFe基ODSとナノバブルを含まない純Feのマクロビッカース硬さを測定した結果を図3に示す。押し込み荷重を変化させ、表面の影響が無くなる荷重での両硬さ値の差からナノバブルによる硬さ増加を見積もった。この増加量は500 MPaとなり、これを降伏応力()に変換した。降伏応力と転位とバブルの相互作用強さ()は(1)式の関係にある。

$$\sigma_y = MGb / \lambda \dots (1)$$

ここで、Mはテーラー因子(3.0)、Gは剛性

率(75 GPa)、bはバーガスベクトル(0.248 nm)、λは分散間隔(111 nm)である。これらの値を(1)式に代入すると、λ=0.22となる。

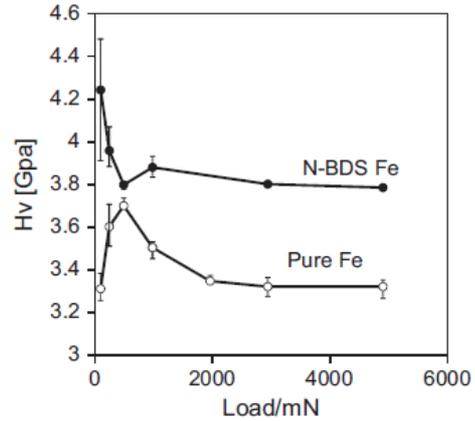


図3 Fe基BDSで測定したマイクロビッカース硬さ測定結果

Cu基ODSの場合、ナノバブルによる硬さ増加は300 MPaであった。Cuの剛性率G(42 GPa)、バーガスベクトルb(0.2556 nm)、分散間隔λ(75 nm)を(1)式に代入すると、λ=0.23となる。すなわちCu基ODSのナノバブルと転位の相互作用はFe基BDSと同様の結果となった。

高分解能電子顕微鏡による解析

Cu基ODSについて、In-situ TEM内引張試験を行い、ナノバブルで張り出す転位の直接観察を行った。In-situ TEM観察に用いたCu基BDSでは、ナノバブルを観察しやすいように、バブルサイズを10 nm程度まで増加させた。ナノバブルのサイズ分布を図4に示す。

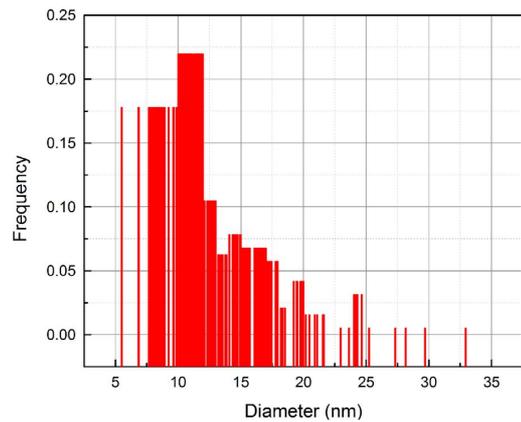


図4 Cu基BDSに生成したナノバブルのサイズ分布(In-situ TEM観察用)

In-situ TEM観察で転位がバブルに引っかって張り出す角度を測定することにより、直接的に相互作用強さを評価した。In-situ TEMによる観察例を図5に示す。転位の張り出し角度θが分かると、相互作用強さは(2)式より求めることができる。

$$\sigma_y = \sigma_0 \cos \theta \dots (2)$$

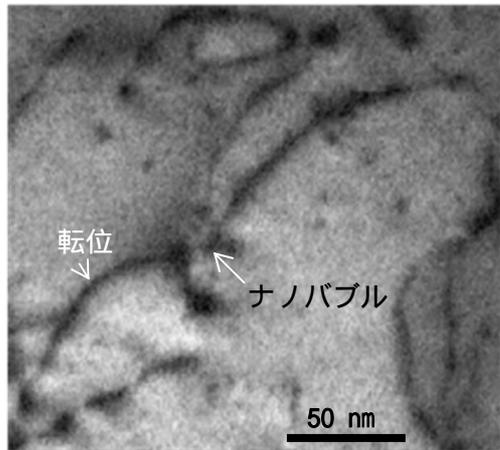


図5 TEM内で引張りながら観察した転位とナノバブルの相互作用例

この場合の張り出し角度は 58° となり、これから転位とバブルの相互作用の強さを見積もると、(2)式より $\gamma = 0.53$ となる。多くの観察から、 γ は $0.5 \sim 0.8$ の間にあることが判明した。この値は通常の酸化物粒子で報告されている相互作用強さと同程度である。また、この相互作用強さはバブルのサイズに依存し、バブル径が大きくなると、相互作用強さも増加することを示した。面心立方構造であるCu中の転位は4 nm程度の積層欠陥を挟んで部分転位に分解する。バブルサイズが4 nmの積層欠陥幅より大きい場合には、部分転位はバブルから同時に離脱して大きな相互作用を示すが、積層欠陥幅より小さい場合には部分転位は独立に離脱するため弱い相互作用を挙ることを明らかにした。

(3) シミュレーション解析

分子動力学 (MD) を利用したシミュレーション解析では、FeとCuを対象にPMMAの熱分解ガスを高圧のヘリウムガスで模擬することにより、ナノバブルと転位の相互作用を解析した。解析では、ナノバブルサイズを積層欠陥幅である4 nmより大きい場合と小さい場合について解析した。また、温度は0 K、100K、400 K、500Kにおいて実施した。図6はナノバブルサイズが4 nmより小さい場合の400Kにおける解析結果であり、転位が部分転位に分かれ、それぞれが独立にバブル表面で張り出し、抜け出ていく様子が示されている。

以上の実験結果とMDシミュレーション解析より、バブルは転位と引力型の相互作用をして両者は互いに引付けあうことが確認された。バブルに到達した転位はバブルの中で消失し、バブルを挟んで両側の転位は応力下ですべり運動する。バブルからの転位の離脱力はバブルサイズに依存して2つの要因に支配される。一つは弾性的相互作用であり、バブルサイズが小さくなると応力場の影響範囲が狭まり、離脱力は低下する。他の要因は

積層欠陥幅であり、バブルサイズがこれより小さい場合には部分転位は個別に離脱するため相互作用は同様に低下する。本研究で示されたバブルと転位の相互作用強さはMD解析や弾性論による簡易解析とも整合した結果であることを確認した。

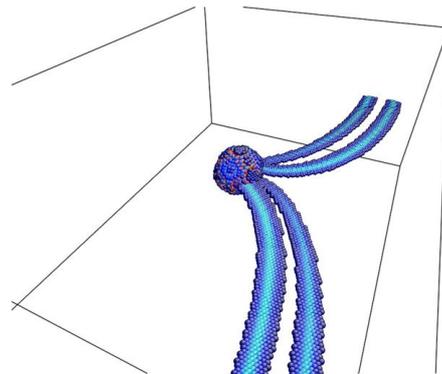


図6 MD計算による転位とナノバブルの相互作用解析例

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

- (1) S. Shi, N. Oono, S. Ukai and Y. Abe, Synthesis of bubble dispersion strengthened copper by using pyrolysis gases of PMMA, Mater. Sci. Eng. A, 査読有, 617 (2014) 61-65.
- (2) N. Oono, R. Kawano, S. Shi, S. Ukai and S. Hayashi, Synthesis of nano-bubble dispersion strengthened (N-BDS) metal by PMMA dissociated polymer gases, Mater. Sci. Eng. A, 査読有, 582 (2013) 245-247.
- (3) N. Oono, R. Kawano, S. Shi, S. Ukai, S. Hayashi, S. Kondo, O. Hashitomi and A. Kimura, Irradiation effect of nano-bubble dispersion strengthened (N-BDS) alloys, J. Nuc. Mater., 査読有, 442 (2013) 365-369.

〔学会発表〕(計5件)

- (1) 施詩、大野直子、鵜飼重治、石田倫教、大沼正人、阿部陽介、Nano-bubble dispersion in copper investigated by means of SAXS and SANS, 日本金属学会秋期講演大会、2014年9月24日~9月26日、名古屋大学(名古屋市)
- (2) 施詩、大野直子、鵜飼重治、林重成、東郷広一、福元謙一、阿部陽介、In-situ TEM observation under tensile loading in bubble dispersion strengthen copper, 日本金属学会春期講演大会、2014年3月21日~3月23日、東京工業大学(東京都)
- (3) 施詩、大野直子、鵜飼重治、林重成、Comparing the strengthening effects of nano-size bubble and oxide particles

in copper、日本金属学会秋期講演大会、
2013年9月17日～9月19日、金沢大学
(金沢市)

- (4) 施詩、大野直子、鵜飼重治、林重成、阿部陽介、Synthesis of bubble dispersion strengthened (BDS) copper by using PMMA、日本金属学会春期講演大会、2013年3月27日～3月29日、東京理科大学(東京都)
- (5) 施詩、大野直子、鵜飼重治、林重成、Synthesis of bubble dispersion strengthened (BDS) copper by using PMMA、日本金属学会北海道支部大会、2013年1月24日～1月25日、室蘭工業大学(北海道)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/AHTM/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鵜飼 重治 (UKAI SHIGEHARU)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：00421529

(2) 研究分担者

阿部 陽介 (ABE YOSUKE)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・研究員
研究者番号：50400403

(3) 連携研究者

大野 直子 (OONO NAOKO)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：40512489