

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420764

研究課題名(和文) 局所力学試験における材料応答の本質的理解と化学的不均質性評価手法の構築

研究課題名(英文) Nature of mechanical response and experimental evaluation of chemical inhomogeneity by means of local mechanical measurements

研究代表者

井 誠一郎 (Ii, Seichiro)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料ユニット・主任研究員

研究者番号：60435146

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：微小領域の局所力学応答の理解を目指して、ナノインデンテーション試験による粒界等の局所力学応答およびそれに及ぼす溶質元素の影響等を調査・検討した。純AlおよびAl-Mg合金を供試材として、粒界や粒内の各領域でナノインデンテーション試験を行った。粒内および粒界のナノ硬さは、粒界、粒内共に、Mg濃度の増加に伴い上昇することが明らかとなったが、Mg濃度が増加すると粒界と粒内の硬さの差が小さくなることもわかった。これは、純Alにおける粒界の弾性ひずみが、Mgの粒界偏析に伴い緩和され、粒内との差が小さくなることに起因すると予想した。

研究成果の概要(英文)：Local mechanical response and effect of minor solutions have been investigated by means of nanoindentation measurements. In this study, Pure Al with the purity of 99.99%, Al-0.1at% Mg and Al-1.0at% Mg are used. Nano hardness in both grain interior and grain boundary is increased with increasing of Mg contents. However, the differences between those in grain interior and grain boundary is decreased. This phenomena might be due to the relaxation of elastic strain around the grain boundary with the grain boundary segregation of Mg. We also evaluated the parameter related between load and penetration depth expressed as  $P/h$ . This parameter is related to macroscopic hardness. We found that this also increases with the increasing of Mg contents in both grain boundary and grain interior.

研究分野：粒界・界面科学

キーワード：結晶粒界 ナノインデンテーション 局所力学応答 粒界偏析

### 1. 研究開始当初の背景

圧子押込による機械的性質測定手法は硬さ試験として古くから知られており、材料の機械的特性を理解する足がかりとしてよく行われている手法である。しかしながら、圧子押込に伴う荷重と押込深さを直接測定できるようになって以来、曲率半径が数 100nm の圧子を利用したナノインデンテーション法により、測定時の荷重と押込深さを高い時間分解能で取得し、局所力学応答への展開が国内外を問わず活発に行われている。これまでは、その局所性に注目が集まり、荷重除荷時の曲線における傾きを測定することで、ナノスケールの硬さや弾性率の測定を実施することに主眼が置かれ、薄膜等の局所領域における機械的特性評価等に活用されている。その一方で、荷重負荷時の曲線にも着目した研究が国内外を問わず近年活発に行われている。例えば、金属材料におけるナノインデンテーション試験中には、変位の不連続な変化(ポップイン現象)がしばしば荷重負荷時に認められる。このポップイン現象は、90年代後半に詳細な検討が行われており、ポップイン前の荷重-変位曲線は弾性接触の理論式により理解されること、ポップイン時の荷重は材料の理想強度に近いこと、および圧子の曲率半径が非常に小さいことから、ポップイン現象は無欠陥領域における転位の発生・増殖に起因した現象であると理解されている。このポップイン現象の本質について、国内でも大阪大の渋谷や物材機構(NIMS)の大村によって精力的な研究が行われている。渋谷は転位ループ群の生成を(1)、大村は二重交差すべりを(2)、それぞれポップインの起源とする説を提唱しているものの、それぞれ Cu(fcc)と Fe(bcc)金属を対象としており、材料種を問わない統一的な解釈が可能かは定かではない。一方、申請者は Al に Si および Fe を微量添加した Al 固溶体において、ポップイン時の荷重(臨界荷重:  $P_c$ )が上昇することを最近見いだすと共に、臨界荷重が固溶元素と関連する結果を取得したが、その後の研究において固溶元素の不均一性についてもデータを取得してきた。以上の結果より、ポップイン現象を理解するためには、固溶元素と転位の相互作用と共に固溶元素の分布についても検討する必要があるのではないかと考えた。併せて、見かけ上塑性変形に対応するポップイン現象後の局所力学応答における傾きもそれぞれの材料で異なる結果を得てきた。

### 2. 研究の目的

本研究では、これまでに得られている結果に基づき、ナノインデンテーション法によって得られる荷重-変位曲線に着目し、材料の力学応答現象の理解を深化させることを目的とした。特に、ポップイン現象より後の力学

応答における材料の挙動を明確化することに注力した。加えて、材料中の固溶元素量に応じた力学応答の変化を系統的に理解し、ナノインデンテーションの新たな応用として、局所的な力学応答から材料の化学的不均質性を測定する手法への応用展開を検討した。

### 3. 研究の方法

本研究で用いた Al 合金の供試材は、純度 99.99mass% の Al に Mg を 0.1at%、1.0at% 添加した Al-0.1at%Mg、Al-1.0at%Mg 合金である。それぞれ秤量した合金を高周波誘導溶解によりインゴットから、熱間、冷間加工により直径 10mm の棒型試料を作製した。それぞれの試料に溶体化処理を施し、機械研磨および電解研磨によりナノインデンテーション用試料を作製した。ナノインデンテーションは、Hysitron 社製 TI-950 を用い、SPM によりインデンテーション試験を行う粒界および粒内を決定し、最大荷重 1mN でインデンテーション試験に供した。

### 4. 研究成果

#### 4-1. 粒内の局所力学応答における溶質元素依存性

図 1 は、純 Al、Al-0.1at%Mg、Al-1.0at%Mg 合金の粒内に対してインデンテーション試験を行った際に得られた荷重-変位曲線である。図より Mg 濃度の増加に伴い荷重負荷時の押込み深さは低下していることがわかる。一方で、前述した転位の発生や増殖に対応するポップイン現象が最初に認められる荷重、すなわち臨界荷重( $P_c$ )に関して調査を行ったが、顕著な変化は認められなかった。その一方で、ナノインデンテーションにおいて  $P_c$  以降の挙動は、マクロ試験における降伏現象後の応力-ひずみ特性に関連すると考えられる。荷重( $P$ )と押込み深さ( $h$ )は、

$$P = Ah + Bh^2 \quad \dots (1)$$

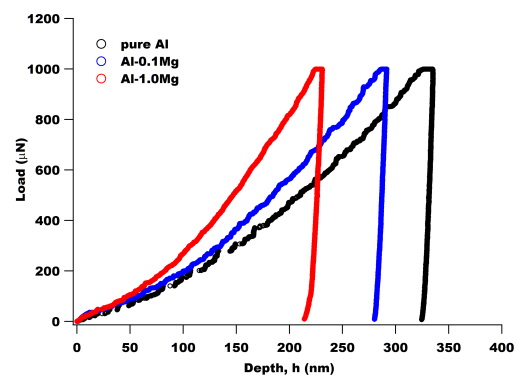


図 1 純 Al、Al-0.1at%Mg、Al-1.0at%Mg 合金の粒内領域において得られた荷重-変位曲線

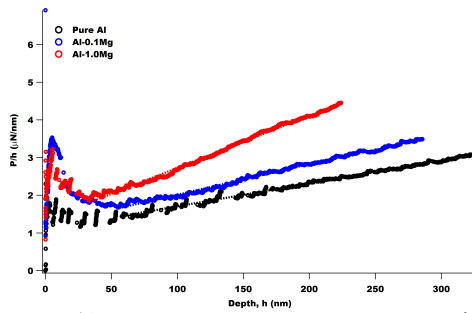


図 2 純 Al, Al-0.1at%Mg, Al-1.0at%Mg 合金の粒内領域において得られた荷重-変位曲線より求めた P/h と押し込み深さ h の関係。

の関係式によって表されることがこれまでに報告されている(3)。ここで、A と B は定数であるが、そのうち B については、マクロな硬さ測定に関係する係数である。そこで、式(1)の両辺を h で除し、

$$P/h = A + Bh \quad \dots(2)$$

の関係に基づき、本研究においても硬さの逐次変化を検討した。図 2 は、図 1 で示した純 Al および 2 種類の Al-Mg 合金における荷重-変位曲線から求めた P/h と h の関係である。数 nm 押し込んだ弾性変形以降の領域でポップイン挙動に対応している不連続な変化が認められるが、押し込み深さの増大に伴い、その不連続変化が収束している様子が認められる。また、このプロットにおいて、変形後期は一定の傾きを有している。すなわち、本研究で行ったナノインデンテーション試験の荷重範囲では変形様式は一定であることが予想される。図 2 の押し込み後期における一定の傾きは、それぞれ純 Al で 1.096, Al-0.1at%Mg で 1.204, Al-1.0at%Mg で 1.342 であり、Mg 濃度の増加に伴い傾きも増加することがわかった。マクロ変形の加工硬化率など加工に伴う変化と今回の P/h と h の関係を明確にすることは今後の課題である。

#### 4 - 2 . 粒内および粒界局所力学応答に対する溶質元素濃度依存性と濃度不均一性の見積もりに対する検討

前述の通り、ナノインデンテーション試験は局所領域の力学応答を計測することが特徴であることから、結晶粒界直上で試験を行うことで、結晶粒界の力学応答を粒内のそれと比較することが可能となる。図 3 には、純 Al および Al-Mg 合金の粒界および粒内に対してナノインデンテーション試験を行った際に得られた荷重-変位曲線を示す。Mg 量に関わらず、いずれの結果においても、粒内の方が粒界に比べて到達押し込み深さが深い。これは、粒界の硬さが粒内よりも高いことを示している。しかしながら、荷重-変位曲線より粒界と粒内の押し込み深さの差は、Mg 量の増加に伴い、少なくなる傾向にあることがわかった。図 4 に、荷重-変位曲線から求めた粒界および粒内のナノ硬さと Mg 濃度の関係をま

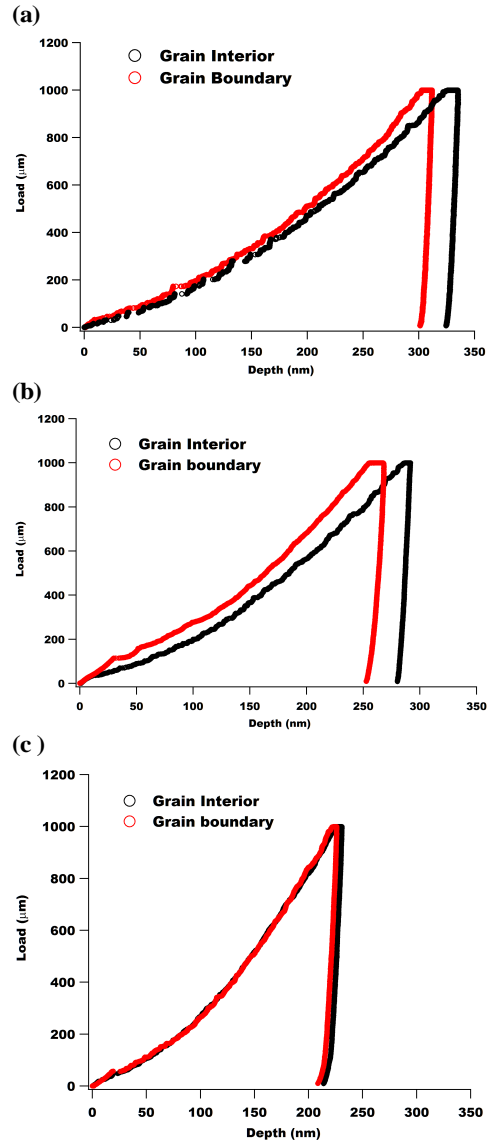


図 3 純 Al(a), Al-0.1at%Mg(b) および Al-1.0at%Mg(c)合金の粒界および粒内における荷重-変位曲線。

とめる。この結果からも明らかに Mg 濃度によらず粒界のナノ硬さが粒内のそれに比べて高い。しかしながら、その差は Mg 濃度の増加に伴い小さくなることが明らかとなった。一般に、溶質元素は結晶粒界等の素地組織における高エネルギー領域に偏析する傾向がある。Al 合金の偏析傾向については、大阪府立大の東らによって第一原理計算を用いて見積もった報告が行われており(4)、Mg は他の溶質元素と比較して粒界に偏析する傾向があることが見出されている。報告されている計算結果と今回の実験結果を比較することで、純 Al と Al-Mg 合金で認められた粒界と粒内の硬さの差は、粒界に Mg が偏析することで粒界のひずみを緩和することに起因していると考えられる。加えて、Al-1.0at%Mg 合金のように、更に Mg 濃度が高くなると、粒界における Mg の平衡濃度に到達し、粒界の硬さが飽和する一方で、粒内に残存する Mg による固溶強化に伴い粒内の

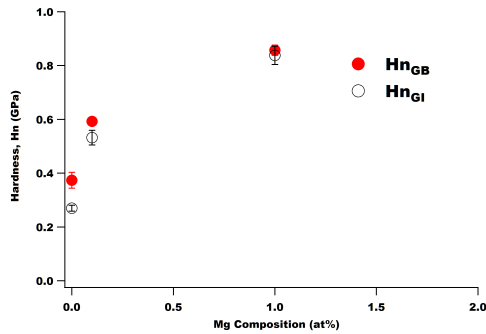


図4 粒界および粒内のナノ硬さと Mg 濃度の関係

硬さが増大し、粒界と粒内における硬さの差が小さくなったのではないかと考える。これをマスターカーブとして、粒界と粒内の溶質元素濃度を推察することが考えられるが、精度の向上を目指すためには、更なるデータの蓄積や他の元素において同様な試験を行う必要がある。加えて、P/h の挙動についても粒内との比較を行った。純 Al, Al-Mg 合金の粒界および粒内における P/h と h の関係を図 5 に示す。また、図 5 の曲線より見積もった粒界と粒内の P/h の比を Mg 濃度に対してプロットした図を図 6 に示す。図 6 は純 Al の比を基準にし、規格化している。図 6 より、硬さに起因したパラメータである P/h は、Mg

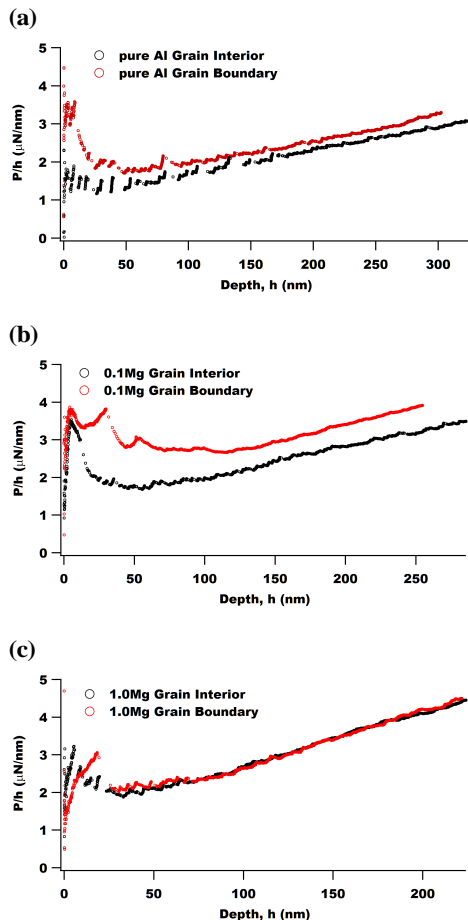


図5 純 Al(a), Al-0.1at%Mg(b) および Al-1.0at%Mg(c)合金における P/h と押し込み深さ h の関係。

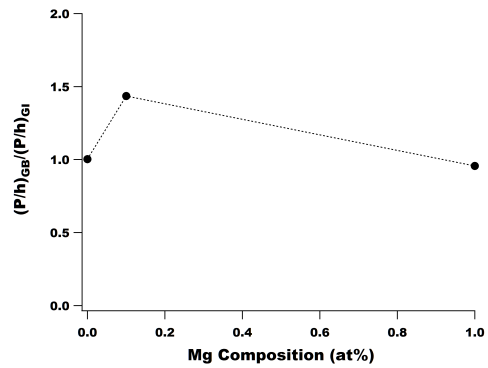


図6 粒内と粒界の P/h 比に及ぼす Mg 濃度の影響。

が添加されると一端上昇するものの、Mg が更に増加することで、粒界と粒内の变形に差がなくなることが明らかとなった。この結果は、図 4 で示した粒内および粒界のナノ硬さと Mg 濃度の関係によく対応した結果である。

得られた一連の結果より、局所力学応答の理解およびナノインデンテーションを用いた溶質元素の局所濃度の不均一性を測定する手法を検討した。ナノインデンテーション法は、局所力学応答を精緻に評価する手法として、力学応答のみならずそれに基づく組織の不均一性を評価する手法として有効であることが見出されたが、更なる精度の向上を図るためには、統計的なデータの蓄積が必要となることも同時に明らかとなった。

#### <引用文献>

- (1) 都留, 渋谷, 日本金属学会論文集(A 編), 73 巻, 732 号(2007), 877-882.
- (2) K. Sekido, T. Ohmura, L. Zhang, T. hara and K. Tsuzaki, Mater. Sci. and Eng., 530 (2011), 396-401.
- (3) Suzuki and Ohmura, Phil. mag. A, 74 (1996), 1073-1084.
- (4) 東, 軽金属, 60 巻, 8 号(2010), 411-418.

#### 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 1 件)

1. “Superelasticity of TiNi-based shape memory alloys at micro/nanoscale”, C. Y. Nien, H.K. Wang, C. H. Chen, S. Ii, S. K. Wu and C. H. Hsueh, J. Mater. Sci. 29 (2014), 2717-2726. (査読有), DOI:10.1557/jmr.2014.322

〔学会発表〕(計 2 件)

1. “Change in properties of Zr-Cu-Ni-Al metallic glasses caused by strain-induced glass transition during high-pressure torsion”, Q. Jian, 井誠一郎, 土谷浩一, 日本金属学会 2016 年春期講演大会 (第 158 回), 東京理科大, 2016.3.24.

2. “Quantitative analyses by transmission electron microscopy and those applications to the grain boundary phenomena (Invited)”, S. Li, K. Tsuchiya, International conference on Frontiers in Materials Processing, Application, Research and Technology (FIMPART’15), Hyderabad, India, 2015.6.15.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

個人の研究内容紹介ページ

[http://samurai.nims.go.jp/II\\_Seichiro-j.html](http://samurai.nims.go.jp/II_Seichiro-j.html)

(日本語)

[http://samurai.nims.go.jp/II\\_Seichiro-e.html](http://samurai.nims.go.jp/II_Seichiro-e.html)

(英語)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

井 誠一郎 (II, Seiichiro)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構・  
構造材料ユニット・主任研究員

研究者番号：60435146

### (2)研究分担者

大村 孝仁 (OHMURA, Takahito)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構・  
構造材料ユニット・グループリーダー

研究者番号：40343884