

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630347

研究課題名(和文)エクストリンジック脆性材料の破壊靱性の試料サイズ依存性

研究課題名(英文) Specimen size dependence of strength and fracture toughness of extrinsically brittle metals

研究代表者

岡本 範彦 (Okamoto, Norihiko)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60505692

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：アルミニウムや銅等はイントリンジックに延性的であるが、結晶粒径を極端に小さくすると、脆性的な破壊挙動を示すようになることが知られている。エクストリンジックに脆性的になった延性金属のナノ結晶材に関しては、強度や破壊靱性値の試料サイズ依存性があるかどうか明らかではない。研究代表者らは、パルス電析法により作製したナノ結晶銅の微小試料の圧縮試験および曲げ破壊試験を行った結果、34 nmまで結晶粒径を小さくすると、転位運動が困難になり粒界すべりが主たる変形機構となり、強度のサイズ依存性を示さなくなること、およびバルク材では曲げ変形により脆性的破壊を生じるが、微小試料では延性的になることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Although most pure metals such as aluminum, copper and so on are intrinsically ductile, they are known to become brittle when the crystal grain size is considerably reduced. It had remained an open question if these extrinsically brittle metals exhibit any specimen size dependence of strength and fracture toughness. In the present research, we have performed compression tests and bending tests for micrometer-sized specimens of nanocrystalline copper fabricated by pulsed electrodeposition. We have revealed that when the crystal grain size is reduced down to 34 nm, where the dislocation motion is difficult, the specimen size dependence of strength disappears in contrast to the coarse grained polycrystalline copper, and that the brittle fracture behavior, which is observed when the bulk nanocrystalline copper is bent, disappears and turns to be ductile when the specimen size is reduced to the micrometer size.

研究分野：金属材料, 金属物性

キーワード：微小寸法試料 電析法 サイズ依存性 集束イオンビーム(FIB)法 ナノ結晶 超微細粒多結晶 銅 パルス

1. 研究開始当初の背景

Al や Cu 等の延性金属の強度の試料サイズ依存性に関しては、非常によく調べられている。例えば単結晶の場合、図 1 に示すように“smaller is stronger”なる傾向がある一方で、多結晶の場合には“smaller (thinner) is weaker”なる傾向が往々にして見られる。一方、結晶粒径が極端に小さくなると( $d < \sim$  数十 nm), 脆性的な破壊挙動を示すようになることが、種々の延性金属材料で報告されている(Ebrahimi et al., *Rev. Adv. Mater. Sci.* **13**, 33 (2006), Li et al., *Adv. Mater.* **17**, 1967 (2005))。イントリンジックに脆性的な Si 等の脆性材料に関しては、破壊靱性値の試料サイズ依存性について調べられている(S. Koyama et al., *Key Eng. Mater.*, **297-300**, 286 (2005), S. Sundararajan et al., *Sensor. Actuat. A101*, 338 (2002))。しかしながら、転位の運動が困難になるまで微細粒化されエクストリンジックに脆性的になった延性金属のナノ結晶材について、強度や破壊靱性値の試料サイズ依存性があるかどうかは自明ではない。

2. 研究の目的

以上のような超微細粒多結晶(ナノ結晶)金属を MEMS 等の構造材料として利用する際、その強度や破壊靱性値は MEMS の設計上極めて重要な因子となるにも関わらず、微小寸法領域におけるサイズ依存性は全く調べられていない。本研究では、微小寸法試料の強度のサイズ依存性評価を行うとともに、“強度”評価装置を応用した破壊靱性評価法を用い、言わば“エクストリンジックに脆化”したナノ結晶金属の破壊靱性値の試料サイズ効果を調査することを目的とする。

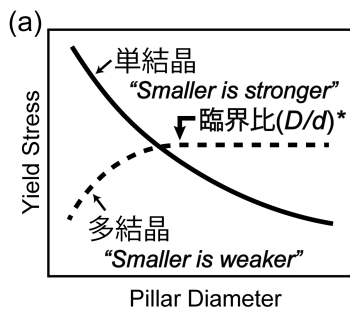


図 1. 金属単結晶および多結晶の降伏応力の試料サイズ依存性の模式図。

3. 研究の方法

(1) ナノ結晶 Cu 材の作製

パルス電析法により、数 nm ~ 数百 nm の粒径を有するナノ結晶 Cu のバルク板材を作製する。工業的な銅の電気精錬は通常、定電圧かつ電流密度 25 mA/cm<sup>2</sup> 程度で行うが、結晶粒微細化のためにパルス状に電圧を印加し、通常よりも 5 倍程度高い電流密度(120-160 mA/cm<sup>2</sup>)で行う。また、硫酸銅水溶液中に 0-67 mg/L の希薄なチオ尿素を

添加することにより、電析表面の平滑化および結晶粒成長の抑制を図る。約 99.99% の純度が得られる工業的な銅精錬過程における添加量よりも遥かに少ない量であるため、不純物による力学特性への影響は限定的であると考えられる。電析させたナノ結晶 Cu の X 線回折および SEM 観察を行い、不純物相の有無の確認、平均結晶粒径および粒径分布を評価する。

(2) ナノ結晶 Cu の強度のサイズ依存性測定

電析したナノ結晶 Cu 材から 1 辺が 0.4~20 μm, アスペクト比が約 1:3 の角柱状試料を集束イオンビーム(FIB)法により切削加工する。ダイヤモンドフラットパンチを備えたナノインデントーにより、応力負荷速度一定の条件で室温で圧縮を行う。弾性変形領域での歪速度は約  $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  に相当するように応力負荷速度を設定する。SEM および TEM により変形組織を観察する。

(3) ナノ結晶 Cu の破壊靱性値測定

試験片寸法が μm オーダーまで小さくなると、フリースタンドの 3 点曲げ試験片の作製およびその取扱いが非常に困難になるため、バルク試験片と同様の破壊靱性値測定が行えない。そこで本研究では、シェブロンノッチ付きマイクロビーム(微小片持梁)試料の破壊靱性値測定法を利用する。FIB 装置を用いた微細加工により、図 2 に示すような断面が正方形もしくは長方形のマイクロビームを作製した後、極細いイオンビームで根本部にほぼ 45° の角度を付けて 2 方向から切欠きを導入する。この試験片を上部からキューブコーナーダイヤモンド圧子にて負荷をかける。最大荷重  $P_c$  を用いて、破壊靱性値  $K_{IC}$  は、次式  $K_{IC} = P_c Y_C(a_0, a_1) / BW^{1/2}$  により与えられる。ここで、 $Y_C(a_0, a_1)$  は形状因子を表す。

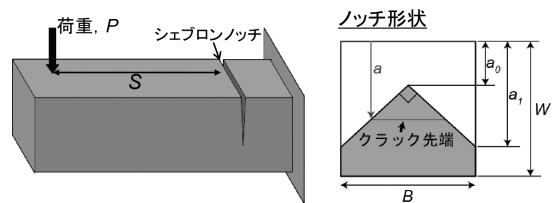


図 2. シェブロンノッチ付きマイクロビーム(微小片持梁)試料の模式図。

4. 研究成果

(1) ナノ結晶 Cu 材の作製

パルス電析法により、種々の結晶粒径の試料を作製するための最適な電流密度とチオ尿素の濃度条件を探索した。その結果、(a) 電流密度 160 mA/cm<sup>2</sup>, チオ尿素 0 mg/L, (b) 電流密度 160 mA/cm<sup>2</sup>, チオ尿素 1.2 mg/L, (c) 電流密度 126 mA/cm<sup>2</sup>, チオ尿素 67 mg/L の条件において、適当な結晶粒径のナノ結晶 Cu が作製できた。その TEM 暗

視野像および電子回折図形を図 3(a)-(c)および図 4(a)-(c)にそれぞれ示す。いずれの試料においても、結晶粒はほぼ等軸であり、EDS 分析でチオ尿素の構成元素である S は検出されなかった。また、電子線回折図形においても CuS に相当する回折線は確認されず、Cu 以外のデバイリングは CuO もしくは Cu<sub>2</sub>O のものである。電析試料(1×2 cm<sup>2</sup>)の X 線回折パターン中に、Cu 以外のピークは測定されなかったことから、TEM 電子線回折図形で見られた酸化物のデバイリングは、TEM 試料表面の酸化膜によるものであると考えられる。図 3 の TEM 暗視野像から、これらの試料の平均結晶粒径を求めた。結晶粒径の分布は図 5 のヒストグラムに示す通りであり、平均粒径はそれぞれ 360 nm, 100 nm, 34 nm であった。以降、それぞれの試料を 360 nm 材, 100 nm 材, 34 nm 材と呼ぶこととする。

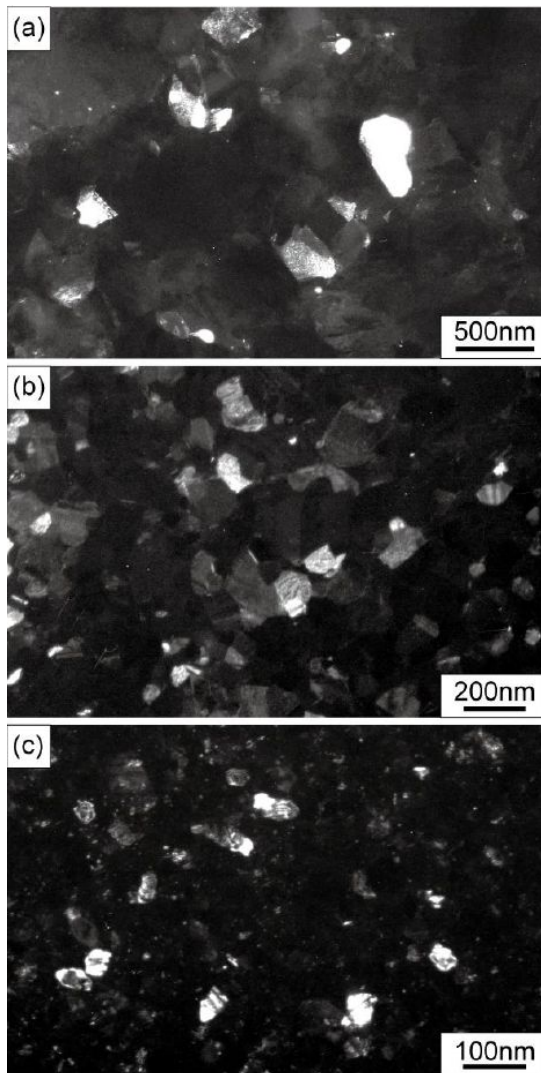


図 3. 種々の条件で作製した電析材の TEM 暗視野像。(a) 電流密度 160 mA/cm<sup>2</sup>, チオ尿素 0 mg/L, (b) 電流密度 160 mA/cm<sup>2</sup>, チオ尿素 1.2 mg/L, (c) 電流密度 126 mA/cm<sup>2</sup>, チオ尿素 67 mg/L。

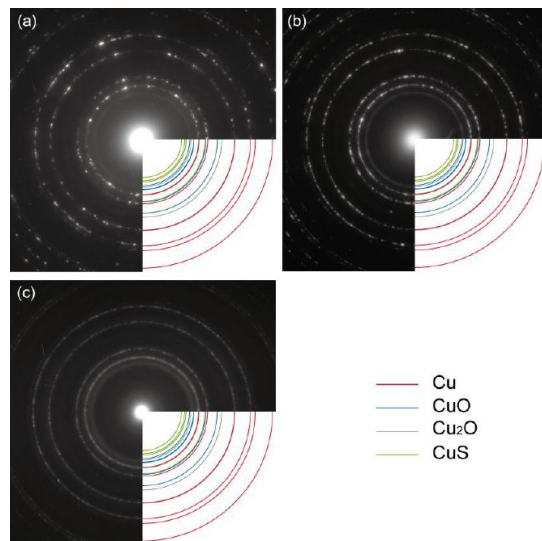


図 4. 種々の条件で作製した電析材の TEM 電子線回折図形。

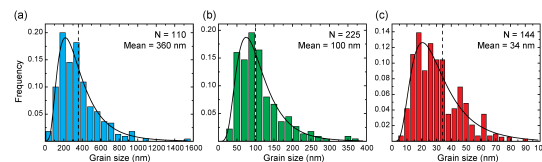


図 5. 種々の条件で作製した電析材の結晶粒径のヒストグラム。

## (2) ナノ結晶 Cu の強度のサイズ依存性測定

種々の結晶粒径の試料から作製したマイクロピラーの応力歪曲線を図 6(a)-(c)に示す。図 6(a)の 360 nm 材はピラーサイズを 20 μm 角から 3 μm 角へと小さくすると、×印で示す降伏応力や流動応力が減少している。(b)の 100 nm 材についても同様に降伏応力の変化が見られる。一方、(c)に示す 34 nm 材の挙動は 360 nm 材や 100 nm 材とは全く異なっており、ピラーサイズが小さくなっても降伏応力や流動応力はほとんど変化していない。

詳細なサイズ依存性を調べるため、0.2% 耐力を降伏応力とみなし、ピラーサイズに対してプロットした(図 7(a)-(c))。360 nm 材ではピラーサイズがおよそ 13 μm 角以下となると降伏応力が減少しており、この時のピラーサイズと粒径の比  $t/d^*$  の臨界値  $t/d^*$  は 35 である。100 nm 材についても、およそ 9 μm 角以下で降伏応力が減少しており  $t/d^*$  は 70 である。34 nm 材に関しては、ピラーサイズを減少させても降伏応力は減少しておらず、臨界値  $t/d^*$  は存在しない。従って 360 nm 材と 100 nm 材には降伏応力の試験片サイズ依存性があるが、34 nm 材には降伏応力の試験片サイズ依存性はない。

圧縮後のマイクロピラー表面の SEM 観察を行ったところ、360 nm 材と 100 nm 材では、ピラーサイズ( $t/d$ )に依存せず、結晶

粒界に対応した起伏とすべり線が観察された。一方、34 nm材では、すべり線は観察されなかった。TEMによる圧縮後の変形組織観察を行った結果、360 nm材と100 nm材では、臨界値  $t/d^*$  との大小に関わらず、粒内には転位が観察された。一方、34 nm材では、結晶粒内に転位はほとんど観察されないことから、34 nm材の塑性変形機構は、転位のすべり運動ではなく、粒界すべりや粒界移動などの変形機構で塑性変形が起こっていると考えられる。ナノ結晶における、転位のすべり運動と異なる変形機構としては、粒界すべりや粒界移動などが挙げられ、これらは粒界での原子拡散が鍵となると考えられる。銅の粒界拡散係数  $\delta D_b$  は、 $\delta D_b = (\delta D_b)_0 \exp(-Q_b/RT)$  と表される。 $(\delta D_b)_0$  は前指数因子、 $Q_b$  は粒界拡散の活性化エネルギーである。 $(\delta D_b)_0 = 2.35 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{sec}$ 、 $Q_b = 107 \text{ kJ/mol}$  より、結晶粒界の厚さ  $\delta = 1 \text{ nm}$ 、 $T = 298 \text{ K}$  とすると一秒間の拡散距離は  $2(D_b t)^{0.5} = 3.9 \times 10^{-3} \text{ nm}$  となる。一方、歪速度  $5 \times 10^{-5} / \text{sec}$  で34 nmの結晶粒が移動する距離は、それらの単純な積から、 $1.7 \times 10^{-3} \text{ nm}$  と、拡散距離とオーダーは一致しており、粒界拡散によって変形を担うことができると推測される。これは降伏応力の試験片サイズ依存性が現れなかったことと合致している。粒界近傍の拡散で変形が担われるのであれば、隣接結晶粒に歪場を与えることはなく、結晶粒間の相互作用がないためである。

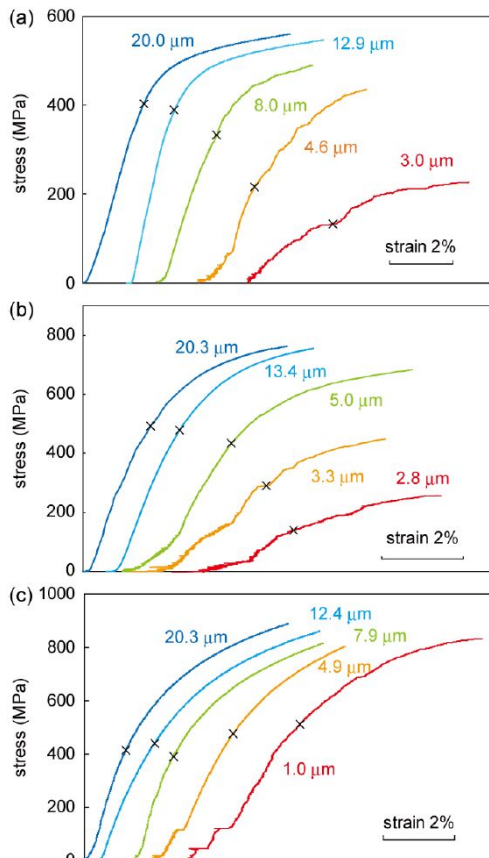


図 6．種々の粒径の試料の応力歪曲線。(a) 360 nm材、(b) 100 nm材、(c) 34 nm材。

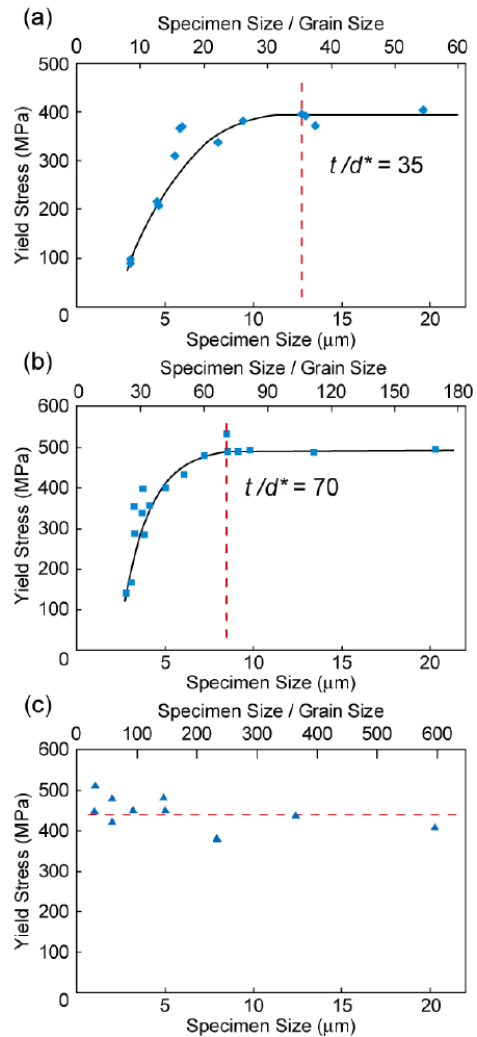


図 7．種々の粒径の試料の降伏応力のピラーサイズ依存性。(a) 360 nm材、(b) 100 nm材、(c) 34 nm材。

### (3) ナノ結晶 Cu の微小試料破壊靱性値測定

転位のすべり運動はせず粒界すべりが塑性変形モードであると考えられる34 nm材について、シェブロンノッチ付きマイクロビームの曲げ破壊試験を行った。図 8(a,b) に試験前後のマイクロビーム試料の SEM 像および(c)荷重-変位曲線を示す。SEM 像から見てもわかるように脆性的な破壊は生じなかった。荷重変位曲線からわかるように、最大荷重点を超えた後、徐々に荷重が減少している。そのため破壊靱性値は算出できない。34 nm材の電析ままの板材(厚さ1 mm)は、手で曲げると見事に脆性破壊したが、マイクロサイズになると脆性的ではなく塑性変形能を示すようになることがわかった。

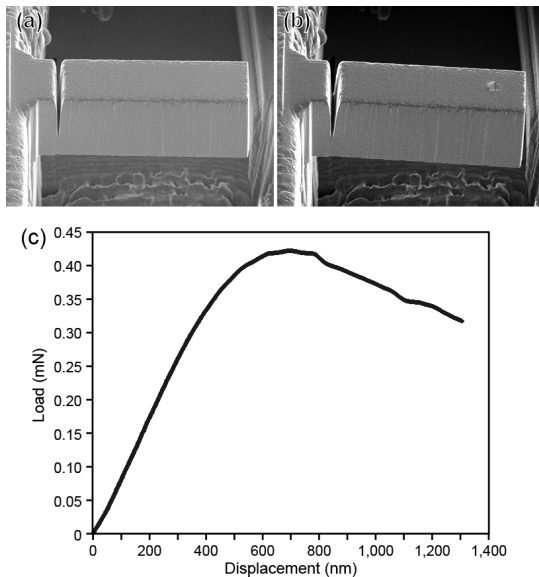


図 8 . 曲げ破壊試験(a)前および(b)後のマイクロビーム試料の SEM 像 (c) 荷重-変位曲線 .

#### 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 11 件)

“Specimen- and Grain-Size Dependence of Compression Deformation Behavior in Nanocrystalline Copper”

Norihiko L. Okamoto, Daisuke Kashioka, Tetsuji Hiratoh, and Haruyuki Inui  
*International Journal of Plasticity*, 査読有, Vol. 56, 173–183 (2014).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijplas.2013.12.003>

“Order-Disorder Structure of the  $\delta_{1k}$  Phase in the Fe-Zn System Determined by Scanning Transmission Electron Microscopy”

Norihiko L. Okamoto, Akira Yasuhara, and Haruyuki Inui  
*Acta Materialia*, 査読有, Vol. 81, 345–357 (2014).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.025>

“Structure Refinement of the  $\delta_{1p}$  Phase in the Fe-Zn System by Single-Crystal X-ray Diffraction Combined with Scanning Transmission Electron Microscopy”

Norihiko L. Okamoto, Katsushi Tanaka, Akira Yasuhara, and Haruyuki Inui  
*Acta Crystallographica B*, 査読有, Vol. 70, Part 2, 275–282 (2014).  
<http://dx.doi.org/10.1107/S2052520613034410>

“Plastic Deformation of Single Crystals of Pt<sub>3</sub>Al with the L1<sub>2</sub> Structure Having a Far Al-Rich Off-Stoichiometric Composition

of Pt-29at.%Al”

Norihiko L. Okamoto, Yoshihiko Hasegawa, and Haruyuki Inui  
*Philosophical Magazine*, 査読有, Vol. 94, Issue 12, 1327–44 (2014).  
<http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2014.885142>

“Micropillar Compression Deformation of Single Crystals of the Intermetallic Compound  $\zeta$ -FeZn<sub>13</sub>”

Norihiko L. Okamoto, Masahiro Inomoto, Hiroki Adachi, Hiroshi Takebayashi, and Haruyuki Inui  
*Acta Materialia*, 査読有, Vol. 65, 229–239 (2014).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.10.065>

“Crystal Structure Determination of the  $\Gamma_2$  Phase in the Fe-Zn-Al System by Single-Crystal Synchrotron X-ray Diffraction Combined with Scanning Transmission Electron Microscopy”

Norihiko L. Okamoto, Haruyuki Inui, Akira Yasuhara, and Shu Yamaguchi  
*Journal of Alloys and Compounds*, 査読有, Vol. 644, 287–296 (2015).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.119>

“Appropriate Zone-Axis Orientations for the Determination of Crystal Polarity by Convergent-Beam Electron Diffraction (CBED)”

Katsushi Tanaka, Norihiko L. Okamoto, Satoshi Fujio, Hiroki Sakamoto, and Haruyuki Inui  
*Journal of Applied Crystallography*, 査読有, Vol. 48, Part 3, 736–746 (2015).  
<http://dx.doi.org/10.1107/S1600576715004884>

“New Crystal Structure of Nd<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> Formed on the Basis of Stacking of Block Layers”  
Yuki Iwatake, Norihiko L. Okamoto, Kyosuke Kishida, Haruyuki Inui, Jun Ishida, Takuya Kai, and Shigekazu Yasuoka

*International Journal of Hydrogen Energy*, 査読有, Vol. 40, 3023–3034 (2015).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.007>

“Effects of Alloying Elements on the Temperature Dependence of Yield Stress in L1<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>(Al,W)”

Zhenghao M. T. Chin, Norihiko L. Okamoto and Haruyuki Inui  
*Materials Research Society Symposium Proceedings*, 査読有, Vol. 1760, 1–6 (2015).  
<http://dx.doi.org/10.1557/opl.2015.161>

“Factors Controlling the Temperature Dependence of Yield Stress in L1<sub>2</sub>-Ordered Intermetallic Compounds”  
Haruyuki Inui and Norihiko L. Okamoto  
*Materials Research Society Symposium Proceedings*, 査読有, Vol. 1760, 1-11 (2015).

<http://dx.doi.org/10.1557/opl.2015.27>

“Arrangements of Fe-Centered Zn<sub>12</sub> Icosahedra in Fe-Zn Intermetallic Compounds Determined by Ultra-High Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy”

Norihiko L. Okamoto, Akira Yasuhara, Katsushi Tanaka and Haruyuki Inui

*Materials Research Society Symposium Proceedings*, 査読有, Vol. 1760, 1-6 (2015).

<http://dx.doi.org/10.1557/opl.2015.10>

〔学会発表〕(計 10 件)

Mechanical Properties of Co-Based Alloys with L1<sub>2</sub> Cuboidal Precipitates

Norihiko L. Okamoto, and Haruyuki Inui  
*EUROSUPERALLOYS2014*, Giens, France, 2014/5/12-16(12).

Micropillar Compression of Single Crystals of L1<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>(Al,W)

Zhenghao M. T. Chin, Norihiko L. Okamoto and Haruyuki Inui

*Intermetallics Conference 2015*, Kloster Banz, Germany, 2015/9/29. P-08

Temperature Dependence of Yield Stress in L1<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>(Al,W) Alloyed with Quaternary Elements

Zhenghao M. T. Chin, Norihiko L. Okamoto and Haruyuki Inui

*Materials Research Society Fall Meeting*, Boston, MA, 2014/12/2. YY5.38

Arrangements of Fe-Centered Zn<sub>12</sub> Icosahedra in Fe-Zn Intermetallic Compounds Determined by Ultra-High Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy

Norihiko L. Okamoto, Akira Yasuhara, Katsushi Tanaka and Haruyuki Inui

*Materials Research Society Fall Meeting*, Boston, MA, 2014/12/2. YY5.22

Micropillar Compression Deformation of Single Crystals of Fe-Zn Intermetallic Compounds Constituting the Coating Layer of Galvannealed Steels

Norihiko L. Okamoto, Masahiro Inomoto and Haruyuki Inui

*Materials Research Society Fall Meeting*, Boston, MA, 2014/12/2. YY4.10

Anisotropy in Elastic Properties and Thermal Expansion of Single Crystals of Transition-Metal Diborides with the AlB<sub>2</sub>-Type Structure

Norihiko L. Okamoto, Katsushi Tanaka, Haruyuki Inui, and Shigeki Otani

*International Symposium on Boron, Borides and Related Materials*, Hawai'i, USA, 2014/8/31-9/5(9/2).

GA 鋼板のめっき被膜を構成する Fe-Zn 系金属間化合物の結晶構造と力学特性  
岡本範彦

日本金属学会第 155 回大会, 名古屋大学, 基調講演, 2014 年 9 月 25 日.

CrMnFeCoNi 系等原子量高エントロピー合金における局所格子歪と固溶強化量の相関

岡本範彦, 弓削是貴, 田中克志, 乾晴行, E.P. George

日本金属学会第 158 回大会, 東京理科大学, 2016 年 3 月 25 日.

Fe-Zn 系金属間化合物中の Zn<sub>12</sub> 二十面体クラスターの配列と塑性変形時の役割

岡本範彦, 井元雅弘, 乾晴行

日本金属学会第 157 回大会, 九州大学, 2015 年 9 月 17 日.

FCC 系高エントロピー合金の局所格子歪み測定と単結晶マイクロピラー圧縮  
岡本範彦, 藤本修, 陳正昊, 松野下裕貴, 弓削是貴, 田中克志, 乾晴行

日本金属学会第 156 回大会, S3-18, 東京大学, 2015 年 3 月 19 日.

〔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〕

ホームページ

研究者個人 HP :

<http://nlokamoto.web.fc2.com/>

所属研究室 HP :

<http://imc.mtl.kyoto-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

岡本 範彦 (OKAMOTO, Norihiko)  
京都大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号 : 60505692

(2)研究分担者

該当者無し

(3)連携研究者

該当者無し