

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2015

課題番号：15K14162

研究課題名(和文) 界面誘起擬塑性変形能(IMPP)の材料科学とその工学的応用

研究課題名(英文) Materials Science of interface-mediated pseudo-plasticity and its engineering applications

研究代表者

乾 晴行 (INUI, HARUYUKI)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30213135

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)：GA鋼板のFe-Zn系金属間化合物をモデル材料として、界面誘起擬塑性変形能のメカニズムおよび発現条件の解明を試みた。圧縮軸に平行な界面を持つ2相マイクロピラーでは、変形能を示す $\alpha$ 相と $\beta$ 脆性相の組み合わせでは脆性的な破断が起こるが、変形能を示す $\alpha$ 相と $\beta$ 脆性相の組み合わせでは、 $\alpha$ 相にはすべり線が、 $\beta$ 相には無数のマイクロクラックが形成されつつ、全体として10%を超える塑性変形が可能であるすなわち、 $\beta$ 相は単相では脆性的に破断するものの、 $\alpha$ 相と共存すればマイクロクラックを形成しながら擬似的な塑性を示す。このIMPPの発現は $\beta$ 相の層厚に支配され、その臨界値として5 $\mu$ mを実験的に解明した。

研究成果の概要(英文)：Mechanisms as well as conditions for the appearance of interface-mediated pseudo-plasticity (IMPP) have been investigated with intermetallic compounds in the Fe-Zn system appearing on the surface of GA (galvanized) steel. Brittle failure is observed for micropillars of the combination of ductile  $\alpha$  and brittle  $\beta$  phases when the compression axis is parallel to the interphase boundary. For micropillars of the combination of ductile  $\alpha$  and brittle  $\beta$  phases, on the other hand, plastic flow exceeding 10% plastic strain is observed with slip lines and microcracks being on the surface of the  $\alpha$  and  $\beta$  phases, respectively. This is clear indication that the  $\beta$  phase can deform plastically through IMPP in the presence of the interphase boundary with the  $\alpha$  phase, even though the  $\beta$  phase itself alone is brittle. The phenomenon of IMPP occurs only when the thickness of the brittle  $\beta$  phase is small and the critical thickness of the appearance of IMPP is found to be 5  $\mu$ m.

研究分野：材料物性

キーワード：異相界面 擬塑性 マイクロクラック マイクロピラー 試験片サイズ依存性 動的その場観察 変形能 破壊靱性

### 1. 研究開始当初の背景

表面に一連の Fe-Zn 系金属間化合物を薄く (高々10 $\mu\text{m}$ 程度) 形成した GA (Galvanealed) 鋼板 (図 1) は防食性に優れるため自動車用鋼板として大量に使用されている。Fe-Zn 系金属間化合物はいずれの 5 相も結晶構造が複雑で容易に塑性変形するとは考えられず、なぜ、プレス変形後も金属間化合物層が剥離せずに鋼板表面に留まるかは 20 年以上未解明の問題である。これは Fe-Zn 系金属間化合物がすべて一連の包晶反応を経て形成されるため、単相材の作成が困難で個々の相の力学特性が明らかでないことに起因する。しかし、最近の我々のマイクロピラー圧縮試験片を用いた研究から、個々の相および相界面の特性が明らかになりつつある。すなわち、単相マイクロピラーでは鋼板と接する最内層の  $\Gamma$  相と最外層の  $\zeta$  相に塑性変形能があるものの、内部の 3 相はいずれも脆性的に破壊する (N.L. Okamoto et al., Scripta Mater., 69 (2013), 307)。さらに、めっき層の主相である  $\delta_{1p}$  相は単相では脆性的に破断するものの、めっき層最表面の延性相  $\zeta$  相と共存すればマイクロクラックを形成しながら擬似的な塑性を示す。この擬塑性は明らかに界面の存在下で誘起されたもので、界面誘起擬塑性変形 (Interface-Mediated Pseudo-Plasticity: IMPP) と呼ぶことができる。めっき層が脆性的な Fe-Zn 系金属間化合物から成り立つにも拘らず、プレス変形後も金属間化合物層は剥離せずに鋼板表面に留まり、自動車用鋼板として GA 鋼板が実用されている根本的な理由が、この IMPP 現象にあると考えられる。IMPP 現象の発現には、脆性相は延性相と隣接してはならないと考えられ、相の組み合わせ、すなわち、どの相とどの相が隣接するかは重要な因子となるはずである。また、脆性相は本来、脆い相であるはずで、この層が厚ければ IMPP 現象は発現しないと考えられる。すなわち、脆性相はある臨界厚さよりも薄い必要があると考えられる。しかし、現時点では、IMPP 現象の発現条件はまったく知られていない。このような IMPP 発現のための脆性相の臨界サイズは微小な試験片体積で高い応力レベルの実験ができるマイクロピラー試験によってはじめて実験的に評価できる可能性が高く、IMPP は破断が先行するバルクでは発現しない新規な力学物性である。この IMPP のメカニズム、発現条件を構成 2 相の試料サイズに依存する力学特性 (降伏強度、破壊靱性) および脆性相の臨界サイズという新規な観点から解明すべく、本研究の着想に至った。

### 2. 研究の目的

上述のごとく、界面誘起擬塑性変形能 (IMPP) はバルクでは解析できない新規な力学物性であ

り、「IMPP の発現にはマイクロクラック進展を阻止する脆性相臨界厚さが存在し、臨界厚さは破壊靱性、塑性開始応力と関連する」との仮説のもと、脆性/延性 2 相マイクロピラーの各相の試料サイズに依存した降伏応力、破壊靱性の実測から、脆性相の臨界厚さの支配因子の解明を試みる。この脆性相の臨界厚さは、脆性破壊が先行するバルク試料では評価し得ない新規な力学物性で、複合材料の靱性向上のための情報も抽出しつつ、構造力学物性に関する新たな学問分野を開拓するとともに、自動車用鋼板としての GA 鋼板で、プレス時のめっき層の剥離などの問題に有用な解決法の糸口となる情報を提供したい。

### 3. 研究の方法

本研究では、GA 鋼板コート層の Fe-Zn 系金属間化合物を供試材として選定し、マイクロピラー試験 (図 1(a)) からそれぞれの単相における降伏応力、塑性変形開始応力の試料サイズ依存性、破壊靱性値を求め、2 相マイクロピラーで界面誘起擬塑性変形能 (IMPP) が現れる脆性相

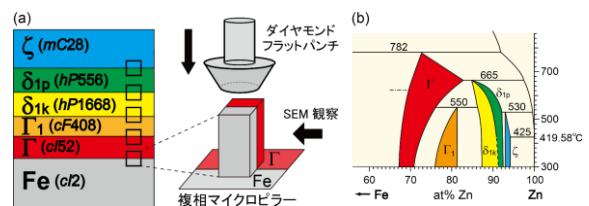


図 1. (a) GA 鋼板コート層 Fe-Zn 系金属間化合物の相構成と (b) Fe-Zn 系 2 元系平衡状態図。

臨界厚さを脆性相および延性相の厚さの関数として求め、IMPP 現象発現の支配因子の解明を試みる。特に、(1) 延性相と脆性相を組み合わせたととき IMPP 現象が発現する組み合わせは何により決定されるか、(1) IMPP 現象が発現した場合、その脆性相臨界厚さは何により決定されるか、を実験的に解明して、バルク試料では評価し得ない新規な力学物性パラメーターである IMPP 発現のための脆性相の臨界サイズの物理的意味を解明し、界面誘起擬塑性変形能の学術的記述を試みつつ、加工性に富む (Fe-Zn 系金属間化合物コート層の剥離が抑制された) GA 鋼板やパーライト鋼の応用開発に有用な情報の抽出を試みる。

### 4. 研究成果

単相多結晶マイクロピラーの圧縮試験によって室温で  $\Gamma$ 、 $\delta_{1k}$  相は変形能を示さないものの、 $\Gamma$ 、 $\delta_{1p}$ 、 $\zeta$  相は変形能を示すことを明らかにしてきた。本研究では単相多結晶マイクロピラーで変形能を示した  $\Gamma$ 、 $\zeta$  相について単相単結晶を用いてマイクロピラー圧縮試験からすべり系及びその臨界分解せん断応力 (CRSS) を求めた。 $\Gamma$  相は

立方晶系に属する。すべり線の解析からすべり面は{110}, すべり方向は<111>, すなわちすべり系として{110}<111>を同定した。すべりの開始は応力-歪曲線上で歪が瞬時に増大するストレーン・バーストとして観測され, ストレーン・バーストが生じる応力として降伏応力を求めると, 降伏応力は試料サイズが増大するとともにべき乗則に従って減少した。このべき乗則のべき(係数)は-0.245である。試料サイズが20~30  $\mu\text{m}$  がバルク・サイズとして求めたバルクでのCRSSは240MPaであった。一方, 単斜晶に属すると相では, 広い結晶方位範囲で{110}<112>が活動すべり系として観察された。すべりの開始は $\Gamma$ 相と同様に応力-歪曲線上でストレーン・バーストとして観測され, 降伏応力は試料サイズが増大するとともにべき乗則に従って減少した。このべき乗則のべき(係数)は-0.517である。同様に求めたバルクでのCRSSは70MPaであった。 $\Gamma$ 相から $\zeta$ 相へとZn濃度が増加するにつれCRSSは増加しており, このCRSSの傾向はこれまでに報告されているナノインデントレーションの結果と一致している。

各相単結晶マイクロビーム曲げ破壊試験を行った結果,  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$ ,  $\delta_{1k}$ 相の破壊靱性値は $0.4 \text{ MPa m}^{1/2}$ 程度の低い値が得られた。一方で $\delta_{1p}$ ,  $\zeta$ 相の破壊靱性値は $\delta_{1p}$ 相が $1 \text{ MPa m}^{1/2}$ 以上,  $\zeta$ 相が $0.6 \text{ MPa m}^{1/2}$ 以上と $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$ ,  $\delta_{1k}$ 相に比べて高い値が得られ, Fe組成の少ない相の破壊靱性値は高い。これはFe-Zn系金属間化合物を構成する $\text{Fe@Zn}_{12-20}$ 面体の結合様式に起因すると考えられ, 強固なFe-Zn結合からなる $\text{Fe@Zn}_{12-20}$ 面体が疎に存在する相では亀裂先端近傍で強固なFe-Zn結合をほとんど切らずに塑性域を形成できるため破壊靱性値は高くなると考えられる。

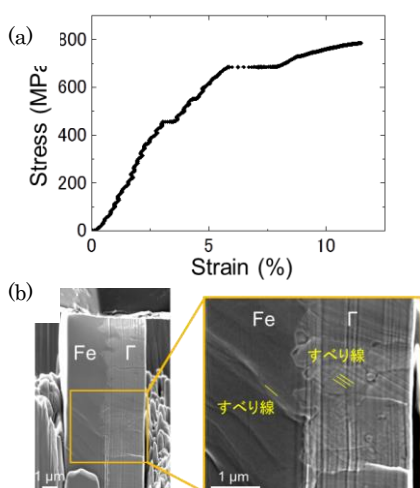


図2. Fe/ $\Gamma$  複相マイクロピラーの(a)応力-歪曲線と(b)圧縮試験後の変形組織。

いずれも延性相であるFe/ $\Gamma$ 複相マイクロピラー圧縮試験を行ったところFe及びに明瞭なす

べり線を伴いながら8%以上の塑性変形能を示し(図2), Feに比べて $\Gamma$ 相のCRSSは3倍以上高いにも拘らず, Feの塑性変形に $\Gamma$ 相は十分に追従可能であった。脆性相同士の組み合わせの $\Gamma_1/\delta_{1k}$ ,  $\delta_{1k}/\delta_{1p}$ 複相マイクロピラーの圧縮試験では, まったく塑性変形は見られず, 脆性的に破壊した(図3, 図4)。延性相と脆性相の組み合わせである $\Gamma/\Gamma_1$ 相マイクロピラーも全く塑性

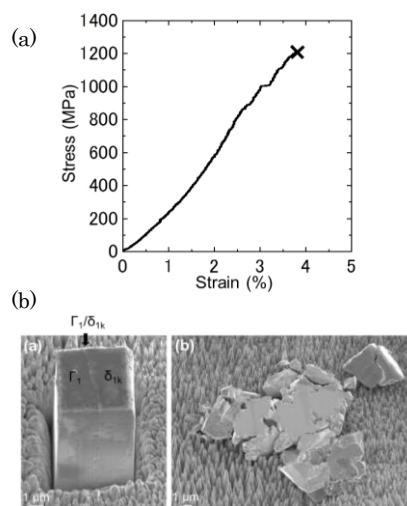


図3.  $\Gamma_1/\delta_{1k}$  複相マイクロピラーの(a)応力-歪曲線と(b)圧縮試験後の変形組織。

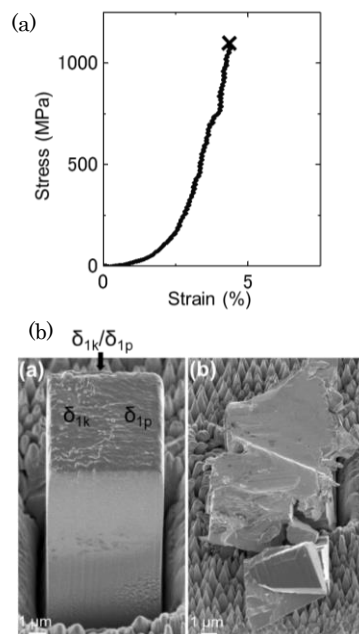


図4.  $\delta_{1k}/\delta_{1p}$  複相マイクロピラーの(a)応力-歪曲線と(b)圧縮試験後の変形組織。

変形することなく脆性的に破壊した(図5)。ところが同様に延性相と脆性相の組み合わせである $\zeta/\delta_{1p}$ 複相マイクロピラーでは, 全体として10%を超える塑性変形が可能である(図6(a))。

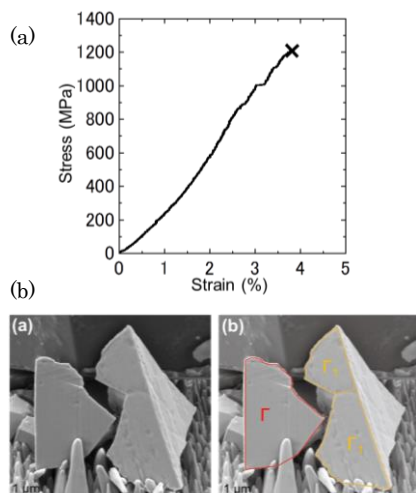


図5.  $\Gamma/\Gamma_1$ 相複相マイクロピラーの(a)応力-歪曲線と(b)圧縮試験後の変形組織.

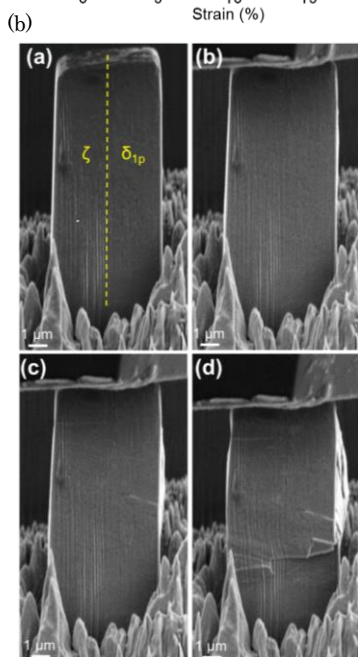
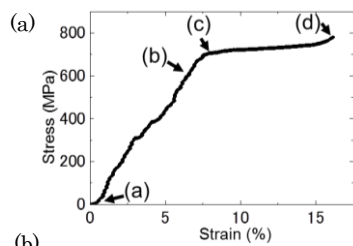


図6.  $\zeta/\delta_{1p}$ 複相マイクロピラーの(a)応力-歪曲線と(b)圧縮試験後の変形組織.

この時、 $\zeta$ 相にはすべり線が、 $\delta_{1p}$ 相には無数のマイクロクラックが形成される(図6(b)). すなわち、 $\delta_{1p}$ 相は単相では脆性的に破断するものの、 $\zeta$ 相と共存すればマイクロクラックを形成しながら擬似的な塑性を示す. すなわち、 $\delta_{1p}$ 相は単

相では脆性的に破断するものの、 $\zeta$ 相と共存すればマイクロクラックを形成しながら擬似的な塑性を示す. このIMPPの発現は $\delta_{1p}$ 相の層厚に支配され、 $\delta_{1p}$ 相の層厚をかえてマイクロピラー圧縮試験を行ったところ、 $\delta_{1p}$ 相の層厚さが $4\mu\text{m}$ までは $\zeta$ 相にすべり線、 $\delta_{1p}$ 相に無数のマイクロクラックを形成しながら、試料全体として数%を超える擬塑性を示すものの、 $\delta_{1p}$ 相の層厚さが $8\mu\text{m}$ を超えると殆ど塑性変形を示すことなく脆性的に破断することがわかった. したがって、IMPP発現のための $\delta_{1p}$ 相の層厚さの臨界値として $5\mu\text{m}$ を実験的に決定した. 延性相と脆性層の組み合わせと言う意味では、 $\Gamma/\Gamma_1$ 相マイクロピラーも $\zeta/\delta_{1p}$ 複相マイクロピラーも同様であるが、IMPPが $\zeta/\delta_{1p}$ 複相マイクロピラーのみで見つかったのは、脆性相の破壊靱性の違いによる. すなわち、 $\delta_{1p}$ 相は $\Gamma_1$ 相よりも3倍以上高い破壊靱性値を示し、延性相の塑性変形に応じてマイクロクラックを発生させながら巨視的に延性相の塑性変形に追従できたためと考えられる.

#### 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3件)

- ① Norihiko L. Okamoto, Haruyuki Inui, Akira Yasuhara, Shu Yamaguchi, 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, Journal of Alloys and Compounds, 査読有, Vol.644 (2015) 287-296.  
DOI:10.1016/j.jallcom.2015.04.119
- ② N.L. Okamoto, A. Yasuhara, K. Tanaka and H. Inui, Arrangements of Fe-Centered Zn<sub>12</sub> Icosahedra in Fe-Zn Intermetallic Compounds Determined by Ultra-High Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy, MRS Symp. Proc., 査読有, Vol.1760(2015),1-6.  
DOI:10.1557/opl.2015.10
- ③ S. Nakatsuka, K. Kishida and H. Inui, Micropillar Compression of MoSi<sub>2</sub> Single Crystals, MRS Symp. Proc., 査読有, Vol.1760(2015),1-6.  
DOI:10.1557/opl.2015.9

[学会発表] (計16件)

- ① 新井 惇也, 廣戸 孝信, 岡本 範彦, 乾 晴行, 田村 隆治, Zn-Fe 金属間化合物の作製と評価, 日本金属学会春期 (第158回) 講演大

- 会, 2016年3月23日-25日, 東京理科大学 葛飾キャンパス.
- ② 東 雅也, 桃野 将伍, 岸田 恭輔, 乾 晴行, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 相単結晶マイクロピラーの圧縮変形挙動, 日本金属学会春期(第158回)講演大会, 2016年3月23日-25日, 東京理科大学 葛飾キャンパス.
- ③ 橋爪 志周, 道下 勝太, 岡本 範彦, 乾 晴行, 合金化溶融亜鉛めっき層中 Fe-Zn 系  $\delta$  1p 相の単結晶マイクロピラー圧縮試験, 日本金属学会春期(第158回)講演大会, 2016年3月23日-25日, 東京理科大学 葛飾キャンパス.
- ④ 奥村 純平, 岡本 範彦, 乾 晴行, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> の結晶構造解析, 日本金属学会春期(第158回)講演大会, 2016年3月23日-25日, 東京理科大学 葛飾キャンパス.
- ⑤ 桃野 将伍, 井上 敦司, 岸田 恭輔, 乾 晴行, Mg-Zn-Y 系 LPSO 相単結晶マイクロピラーの圧縮変形組織, 日本金属学会春期(第158回)講演大会, 2016年3月23日-25日, 東京理科大学 葛飾キャンパス.
- ⑥ 丸山 拓仁, 松野下 裕貴, 新貝 康晴, 岸田 恭輔, 乾 晴行, Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> 単結晶のマイクロピラー圧縮変形, 日本金属学会春期(第158回)講演大会, 2016年3月23日-25日, 東京理科大学 葛飾キャンパス.
- ⑦ 岸田 恭輔, 中塚 怜志, 乾 晴行, MoSi<sub>2</sub> 単結晶マイクロピラーの室温圧縮変形, 日本金属学会春期(第158回)講演大会, 2016年3月23日-25日, 東京理科大学 葛飾キャンパス.
- ⑧ Z. Chin, N. Okamoto, H. Inui, Micropillar compression of single crystals of L1<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>(Al,W), Intermetallics2015, 2015年9月28日-10月2日, Kloster Banz, Germany.
- ⑨ Y. Shinkai, K. Kishida, H. Inui, Room temperature deformation behavior of hard intermetallics and ceramics investigated by micropillar compression tests, Intermetallics2015, 2015年9月28日-10月2日, Kloster Banz, Germany.
- ⑩ T. Maruyama, H. Matsunohita, K. Kishida, H. Inui, Compression of micropillars of single crystalline Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>, Intermetallics2015, 2015年9月28日-10月2日, Kloster Banz, Germany.
- ⑪ 河村 麻莉乃, 藤本 修, 松野下 裕貴, 岡本 範彦, 乾 晴行, CrMnFeCoNi 高エントロピー合金のマイクロピラー圧縮試験による固溶強化量評価, 日本金属学会秋期(第157回)講演大会, 2015年9月16-18日, 九州大学 伊都キャンパス.
- ⑫ 桃野 将伍, 岸田 恭輔, 乾 晴行, 層状結晶構造を有する金属間化合物単結晶のマイクロピラー圧縮変形挙動, 日本金属学会秋期(第157回)講演大会, 2015年9月16-18日, 九州大学 伊都キャンパス.
- ⑬ 新貝 康晴, 岸田 恭輔, 乾 晴行, 硬質金属間化合物およびセラミックス単結晶のマイクロピラー圧縮変形, 日本金属学会秋期(第157回)講演大会, 2015年9月16-18日, 九州大学 伊都キャンパス.
- ⑭ 道下 勝太, 岡本 範彦, 乾 晴行, Fe-Zn 系金属間化合物単相/複相マイクロ試料の変形挙動, 日本金属学会秋期(第157回)講演大会, 2015年9月16-18日, 九州大学 伊都キャンパス.
- ⑮ 岡本 範彦, 井元 雅弘, 乾 晴行, 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, 日本金属学会秋期(第157回)講演大会, 2015年9月16-18日, 九州大学 伊都キャンパス.
- ⑯ 丸山 拓仁, 新貝 康晴, 松野下 裕貴, 岸田 恭輔, 乾 晴行, D81 型構造を有する遷移金属シリサイド単結晶のマイクロピラー圧縮変形, 日本金属学会秋期(第157回)講演大会, 2015年9月16-18日, 九州大学 伊都キャンパス.

[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]

ホームページ等

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

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

乾 晴行 (INUI HARUYUKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 30213135

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし