

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：32201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K06820

研究課題名(和文)フラクタル解析に基づく多結晶金属材料の粒界微細組織評価の精密化と高性能化

研究課題名(英文)Development of high performance polycrystalline metallic materials by precise evaluation of grain boundary microstructure based on fractal analysis

研究代表者

小林 重昭 (Kobayashi, Shigeaki)

足利大学・工学部・教授

研究者番号：00323931

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：多結晶金属材料の破壊や腐食等に支配的に関わる粒界の空間幾何学的な分布の定量化方法をフラクタルの評価方法を適用することによって確立することができた。また、粒界空間幾何学分布のフラクタル次元は、対象とした種類の粒界の単位面積当たりの長さによって表される粒界密度と比例関係にあることを明らかにし、粒界空間幾何学分布の制御方法の基礎を得ることができた。さらに粒界空間幾何学分布を制御することにより、材料の偏析脆性破壊、疲労破壊、粒界腐食の抑制および薄膜配線材料の電気抵抗率を制御可能であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

粒界工学を用いた多結晶材料の高性能化・長寿命化に関する研究は、これまで主として粒界性格分布と呼ばれる、異なる性格をもつ粒界の存在頻度を統計的にまとめた組織因子の評価によって行われてきた。本研究では、粒界工学の精密化を目的として、特定の粒界の空間的な分布状態を定量化することを試み、フラクタルを用いた新しい粒界微細組織の評価手法を見出した点において当該分野の学術基盤の強化に寄与するものと考えられる。また、本研究の粒界空間幾何学分布の制御は、材料の長寿命化を可能とすることから省資源化や環境負荷低減など社会的にも意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：The quantitative evaluation of the spatial distribution of grain boundaries which predominantly affected to fracture and corrosion in polycrystalline metallic materials can be achieved using fractal analysis. It was clarified that the fractal dimension of grain boundary spatial distribution is proportional to the grain boundary density which determined by the length of specific type grain boundaries per unit area. This result provides the fundamental knowledge of the control method of grain boundary spatial distribution. This study revealed that the control of segregation embrittlement, fatigue fracture, intergranular corrosion and electrical resistivity can be achieved by the grain boundary spatial distribution control.

研究分野：材料工学

キーワード：表界面工学 粒界 組織制御 疲労破壊 粒界腐食 電気抵抗率 フラクタル

1. 研究開始当初の背景

個々の結晶粒界(以下、粒界)が、その構造・性格により異なる諸特性を示すことが1960年代からの双結晶試料を用いた研究により明らかにされてきた。隣接する2つの結晶粒の相対方位差が 15° 以下の低角粒界、および高角粒界のうち周期性の高い原子構造をもつ対応粒界は、一般的な高角粒界であるランダム粒界に比べ、粒界破壊および粒界腐食に対して高い抵抗を示すことが報告されてきた。それらの基礎的知見を基に、1984年に東北大学の渡邊忠雄教授により、「粒界設計・制御による多結晶材料の高性能化と多機能化」の概念が提唱され、その後、国内外の研究グループにより、実用金属材料の脆性破壊および粒界腐食の抑制に対する粒界制御の有効性が実証されてきた。現在では「粒界工学」として国内外で研究が盛んに進められている。

粒界工学の手法に基づく多結晶金属材料の高性能化・多機能化に関する研究は、異なる性格をもつ粒界の存在頻度を統計的に示した「粒界性格分布」の制御を中心に進められてきた。特に、積層欠陥エネルギーの低い面心立方金属に対しては、高頻度の焼鈍双晶境界($\Sigma 3$ 対応粒界)の導入による粒界制御手法が確立されつつあり、ニッケル基合金のクリープ強度の向上や、オーステナイト系ステンレス鋼の耐食性の向上などに対して、粒界性格分布制御の有効性が示されてきた。一方で、積層欠陥エネルギーの高い鉄合金およびアルミニウム合金については、粒界制御プロセスの基本指針も十分に得られておらず、「粒界工学」における最重要課題の一つとして今後の研究が強く望まれている。

ところで、粒界腐食のような粒界劣化現象は、相互に連結したランダム粒界を経路とするパーコレーション現象であることから、ランダム粒界の連結性を定量化し、パーコレーション経路の広がりを見積もることができれば、多結晶材料の破壊抵抗、耐食性の予測、さらには高性能化のための新たな微細組織設計指針を得られるものと考えられる。この考えに基づき、報告者らは、組織の評価範囲において最大の連結性をもつランダム粒界の作るネットワーク(最大ランダム粒界連結性)について、フラクタルによる評価を試み、粒界劣化現象との関係を調べた。その結果、ニッケルおよびSUS316Lステンレス鋼の最大ランダム粒界連結性はフラクタルの性質、すなわち自己相似性をもつこと、そのフラクタル次元により、ランダム粒界の作るネットワークの経路長さを評価可能であることを明らかにした。さらに、最大ランダム粒界連結性のフラクタル次元を低下させる粒界制御により、偏析脆性破壊および粒界腐食を抑制できることを世界で初めて明らかにした。

これまでの最大ランダム粒界連結性の制御は、材料表面からの粒界劣化現象の進展深さのような、局所的な粒界微細組織が関わる特性の予測・抑制に対して有効な手法であるが、電気抵抗のようなバルク全体の粒界微細組織が関わる性能を向上させるためには、より広範囲にわたる粒界微細組織の精密評価・制御プロセスの確立が求められる。

2. 研究の目的

本研究では、粒界の空間幾何学分布のフラクタルによる定量化とその制御方法を確立し、粒界工学をさらに高精度化し発展させることを目的とし、以下の3つの課題について研究を行う。

(1) 結晶構造、積層欠陥エネルギーおよび作製プロセスの違いにより粒界の形成・発達過程は異なることから、これらを変化させた金属材料に対し、粒界空間幾何学分布のフラクタルによる評価の一般性を明らかにする。(2) 求めた粒界空間幾何学分布のフラクタル次元と結晶粒径分布および粒界性格分布の様な従来の微細組織評価因子との相互関係を調べ、フラクタル次元制御に関する基本指針を得る。(3) 粒界空間幾何学分布のフラクタル次元を変化させた試験片を用い、フラクタル次元と材料の巨視的性質との関係を明らかにする。機械的性質および電気的性質など種類の異なるバルク材料特性の予測・制御に対する粒界空間幾何学分布制御の有効性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 粒界の空間幾何学的分布のフラクタルを用いた定量化方法の一般性の検証

加工熱処理法および電析法の異なる材料プロセスにより作製したニッケル、高積層欠陥エネルギー材料であるフェライト系ステンレス鋼、およびスパッタ金薄膜に対し、異なる微細組織をもつ試験片における粒界空間幾何学分布をフラクタル解析する。ニッケルおよびフェライト系ステンレス鋼については、粒界偏析や粒界腐食のような粒界劣化現象、および疲労破壊が粒界エネルギーの高いランダム粒界を優先経路とすることから、ランダム粒界の空間幾何学分布を評価する。スパッタ金薄膜については、電気抵抗率を評価する特性としたことから、粒界電気抵抗が高い低角粒界とランダム粒界の空間幾何学分布を評価する。

粒界空間幾何学分布のフラクタル次元は、走査電子顕微鏡(Scanning electron microscopy, SEM)/後方散乱電子線回折(Electron backscatter diffraction, EBSD)測定により得られた対象とする粒界のみを表示させた粒界マップの画像ファイルを、特注のボックスカウントソフトウェアに読み込むことによって評価する。ボックスカウント法では、対象とする粒界の空間幾何学的分布を一片の長さが η のボックスで覆ったときの、 η の大きさと粒界を含むボックスの数 $N(\eta)$ の両対数の

比から、(1)式によりフラクタル次元 D_{RB} を求めることができる。

$$D_{RB} = -\frac{\log N(\eta)}{\log \eta} \quad (1)$$

以上の異なるプロセスにより得られた異種材料のフラクタル次元評価の結果から、本評価手法の一般性を検証する。

(2) 粒界空間幾何学分布の制御方法の検討

上記の研究の方法(1)において作製した、異なるプロセスで作製した異なる種類の試験片に対して、結晶粒径分布、集合組織および粒界性格分布の様な従来の微細組織評価因子と粒界空間幾何学分布のフラクタル次元の相互関係を調べる。得られた結果に基づき、粒界空間幾何学分布のフラクタル次元制御に関する基本指針を得る。

(3) 粒界空間幾何学分布の制御による材料の高性能化の検証

加工熱処理法によりランダム粒界の空間幾何学分布のフラクタル次元を変化させたニッケル試験片を硫黄粉末と共に石英管に真空封入した後、873K で 259.2ks 保持し硫黄偏析処理する。これらの試験片の破壊抵抗を比較することにより、ニッケルの偏析脆性抑制に対する粒界空間幾何学分布の制御の有効性を明らかにする。

高い積層欠陥エネルギーをもつフェライト系ステンレス鋼に対して、高圧下率の冷間圧延とその後の焼なましにより、高頻度の低角粒界を導入するための粒界制御プロセスを検討する。疲労破壊および粒界腐食に敏感なランダム粒界の空間幾何学分布のフラクタル次元が疲労破壊に及ぼす影響を明らかにする。

スパッタ金薄膜を異なる真空度の雰囲気下で焼なましすることにより、試験片の低角粒界およびランダム粒界の空間幾何学分布を変化させる。これらの試験片に対して、電気抵抗率を測定し、粒界空間幾何学分布のフラクタル制御による電氣的性質向上の有効性を検証する。

4. 研究成果

(1) 種々の金属材料における粒界空間幾何学分布のフラクタルによる定量化

異なるプロセスで作製したニッケルの粒界空間幾何学分布のフラクタル次元評価

一般的な加工熱処理法による組織制御と、電析ナノ結晶試料の熱処理による組織制御の 2 種類の材料プロセスにより、ニッケルの微細組織を大きく変化させることを検討した。加工熱処理では、ニッケルの焼鈍材を低圧下率の冷間圧延後、1273K 前後の温度で焼鈍することにより、平均結晶粒径とランダム粒界の存在頻度を大きく変化させた試験片が得られた。図 1 は、異なる加工熱処理条件によって得られたニッケル試験片のボックスカウント法によるフラクタル解析結果である。これらのすべての試験片において、ボックスの大きさとランダム粒界の空間幾何学分布を含むボックスの数の両対数プロットに直線関係が成立していることから、ニッケルのランダム粒界の空間幾何学分布はフラクタルであることが明らかになった。フラクタル次元は、平均結晶粒径および粒界性格分布の違いにより約 1.3 から 1.7 次元の範囲で変化した。

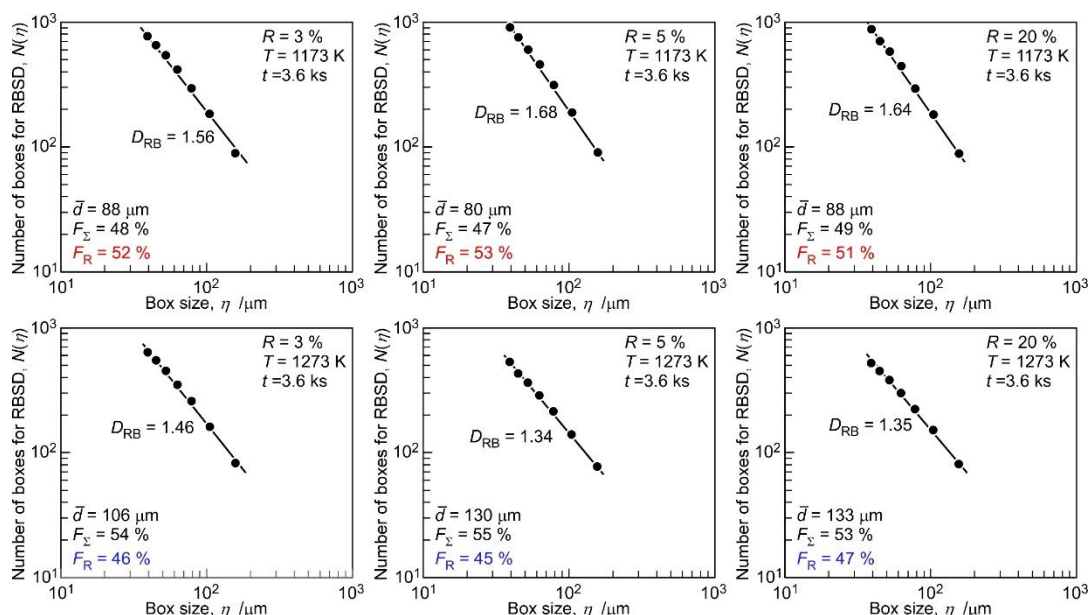


図 1 異なる条件で加工熱処理することにより得られたニッケル試験片のフラクタル次元評価

電析ナノ結晶試料を出発材とした試験片では、673 K 以下で焼鈍した場合には均質な結晶粒組織が得られたが、773 K 以上での熱処理により微細結晶粒と粗大結晶粒が混在したバイモーダル

組織になることがわかった。これらの試験片の表面におけるランダム粒界の空間幾何学分布もフラクタルであることがわかった。フラクタル次元は、約 1.3 から 1.7 次元の範囲であった。以上により、ニッケルにおけるランダム粒界の空間幾何学分布は材料プロセスに関わらずフラクタルの性質をもつことが示された。

フェライト系ステンレス鋼の粒界制御と粒界空間幾何学分布のフラクタル次元評価

体心立方構造をもつフェライト系ステンレス鋼の粒界制御プロセスを、加工熱処理法により検討した。図 2 は、SUS430 フェライト系ステンレス鋼に対して、圧下率 95% の冷間圧延後、973K - 1023K でそれぞれ 600s の再結晶熱処理をすることにより得られた試験片の粒界マップである。図において、粒界を表す線の色は、粒界の種類を表しており、赤線は低角粒界、黒線はランダム粒界、その他の線は $\Sigma 3$ - $\Sigma 29$ までの対応粒界である。図 2(a) に示したように、圧延後に 973K で 600s した試験片において、60% もの高頻度の低角粒界および対応粒界が導入されたことがわかる。SUS436L 鋼および SUS409L 鋼のようなフェライト系ステンレス鋼の他の鋼種についても、同様の低角粒界導入型粒界制御プロセスが適用できる可能性があることを示すことができた。これまでにほとんど手を付けられていなかった体心立方構造をもつ金属材料の粒界制御に対して、新しい手法の基礎が得られたと言える。

さらに、フェライト系ステンレス鋼に対して、ランダム粒界の空間幾何学分布のフラクタル次元評価を行った。異なる粒界微細組織をもつすべての試験片に対して、ランダム粒界の空間幾何学分布がフラクタルの性質をもつことを明らかにした。

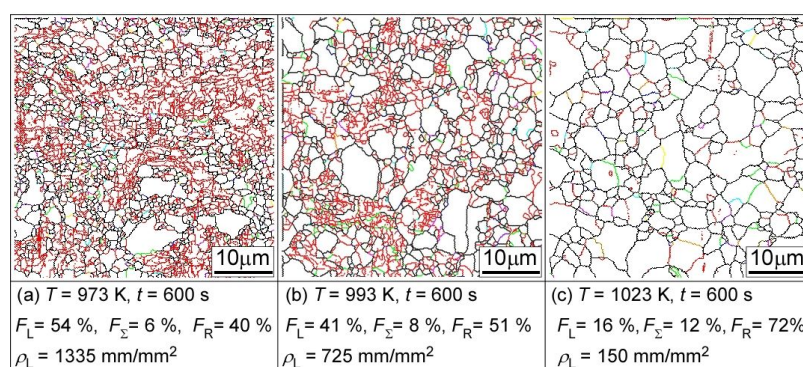


図 2 SUS430 鋼を 95% まで冷間圧延後、異なる温度で 600s 保持することにより得られた試験片の粒界マップ

スパッタ金薄膜の粒界制御と粒界空間幾何学分布のフラクタル次元評価

スパッタ金薄膜を大気中および真空中で焼なましすることにより、粒界微細組織を大きく変化させた試験片が得られた。特に、高真空の雰囲気下において 873K 付近の温度で試験片を保持することにより、微細結晶粒組織を維持し、かつ低い粒界電気抵抗を示す対応粒界を高頻度に導入できることを明らかにした。金薄膜試験片における高電気抵抗の粒界の空間幾何学的分布はフラクタルであることを明らかにした。フラクタル次元は約 1.4 から 1.8 次元の範囲で変化した。平均結晶粒径が大きく、対応粒界の存在頻度が高い試験片においてフラクタル次元は低くなる傾向が見られた。

以上のように、異なるプロセスで作製された種々の材料に対して、粒界空間幾何学分布はフラクタルであることを示すことができた。本研究課題で提案した新しい粒界微細組織因子である粒界空間幾何学分布のフラクタルによる定量化方法の一般性を明らかにできた。

(2) 粒界空間幾何学分布の制御方法

上記(1)において得られた異なる種類の金属材料においては、平均結晶粒径が大きく、かつ評価の対象とする粒界の存在頻度が低くなるほど粒界空間幾何学分布のフラクタル次元が低くなる傾向にあることが示された。そこで、平均結晶粒径の影響を含めた粒界性格分布の評価方法として、単位面積当たりのランダム粒界の長さをランダム粒界密度として提案し、粒界空間幾何学分布のフラクタル次元との関係を調べた。その結果、ランダム粒界密度が低い材料ほど、ランダム粒界の空間幾何学分布のフラクタル次元は低くなることが明らかになった。

このような関係は、本研究で用いた他の金属材料においても同様であり、粒界空間幾何学分布を制御するための指導原理が得られた。

(3) 粒界空間幾何学分布の制御による材料の高性能化（粒界工学の精密化）

粒界空間幾何学分布のフラクタル次元制御による粒界偏析脆化の抑制

異なるランダム粒界の空間幾何学分布のフラクタル次元をもつニッケル試験片に対して、硫黄偏析処理後、四点曲げ試験を行った。図 3 は、フラクタル次元の異なる 2 種類のニッケル試験片の曲げ試験により得られた応力-ひずみ曲線である。それぞれ 5 本の試験片を作製して、曲げ試験を行った。図 3 において、矢印の部分で応力の低下が生じているが、これは微視的き裂の発

生によるものと考えられる。ランダム粒界の空間幾何学分布のフラクタル次元が高い試験片 ($D_{RB}=1.68$) では、低い曲げひずみで微視き裂の形成が生じるのに対し、フラクタル次元が低い試験片 ($D_{RB}=1.34$) では、き裂形成は抑制されることを明らかにした。ランダム粒界の空間幾何学分布のフラクタル次元が低くなるように粒界制御を行うことにより、ニッケルの硫黄偏析脆性を抑制できることが明らかになった。

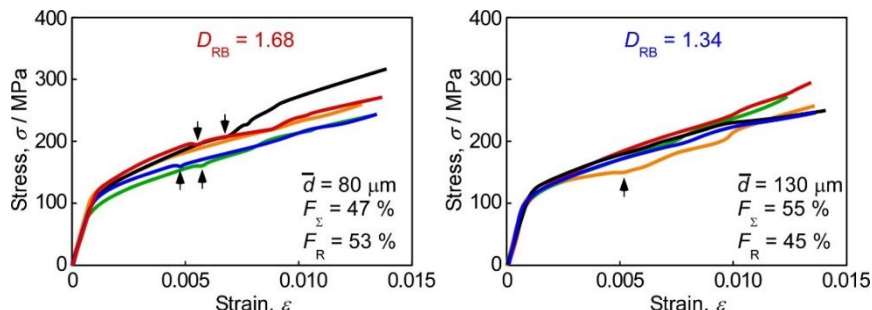


図 3 異なる粒界空間幾何学分布のフラクタル次元をもつニッケル試験片の硫黄偏析処理後の四点曲げ試験により得られた応力-ひずみ曲線

粒界空間幾何学分布のフラクタル次元制御による疲労破壊制御

SUS430 鋼の冷間圧延材を溶体化処理した試験片をベース材、これを圧下率 95%まで冷間圧延した後、973K で 600s 保持後、空冷することにより得られた試験片を Type A、圧下率 95%の冷間圧延後、1023K で 600s 保持後、空冷することにより得られた試験片を Type B として、高サイクル疲労特性を比較した(図 4)。図の縦軸には、応力振幅を最大引張強さで規格化した値をとっている。ランダム粒界の空間幾何学分布のフラクタル次元が最も低い Type A 試験片 ($D_{RB}=1.31$) において、疲労限度が最も高くなることが明らかになった。

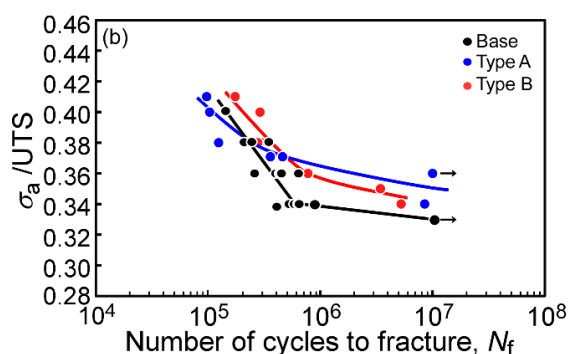


図 4 異なる粒界空間幾何学分布のフラクタル次元をもつ SUS430 鋼の高サイクル疲労特性

粒界空間幾何学分布のフラクタル次元制御による粒界腐食制御

図 5 は、異なる粒界微細組織をもつ SUS436L 試験片の粒界腐食試験後の表面の光学顕微鏡写真である。粒界腐食に敏感なランダム粒界の空間幾何学分布のフラクタル次元が高い試験片 ($D_{RB}=1.24$) では、試験片表面から結晶粒の脱粒を伴う著しい粒界腐食が生じているが、フラクタル次元が低い試験片 ($D_{RB}=1.04$) の試験片では、エッチ・ピットは見られるが明確な粒界腐食は認められない。粒界空間幾何学分布のフラクタル次元の制御によって、耐粒界腐食性を向上できることが示された。体心立方構造をもつ金属材料に対して高頻度の低角粒界を導入する粒界工学の新しい指針を得ることができた。

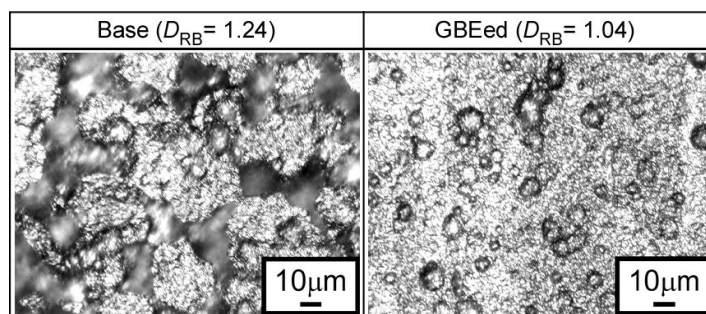


図 5 異なる粒界空間幾何学分布のフラクタル次元をもつ SUS436L 鋼試験片の粒界腐食試験後 (腐食時間 48h) の表面

粒界空間幾何学分布のフラクタル次元制御による電気的性質の向上

高い電気抵抗を示す低角粒界とランダム粒界の空間幾何学的分布のフラクタル次元が約 1.4 から 1.6 の範囲で異なる金薄膜配線試験片について、四端子法により電気抵抗率測定を行った。その結果、フラクタル次元と電気抵抗率は比例関係にあることを明らかにすることができた。フラクタル次元が低くなる粒界微細組織の制御により、電気的性質の優れた多結晶配線材料を得られることを示すことができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Shigeaki Kobayashi, Weitao Yang, Yuuki Tomobe, Rei Okada, Sadahiro Tsurekawa	4. 巻 55
2. 論文標題 Low-angle boundary engineering for improving high-cycle fatigue property of 430 ferritic stainless steel	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 9273-9285
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10853-020-04555-0.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shigeaki Kobayashi, Satoshi Ogou, Sadahiro Tsurekawa	4. 巻 60
2. 論文標題 Grain Boundary Engineering for Control of Fatigue Fracture in 316L Austenitic Stainless Steel	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 623 630
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MB201804	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 楊 蔚涛、小林 重昭、斎藤 栄	4. 巻 84
2. 論文標題 フェライト系ステンレス鋼の疲労き裂進展に及ぼす粒界微細組織の影響	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本機械学会論文誌	6. 最初と最後の頁 17-00353
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1299/transjsme.17-00353	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 4件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Shigeaki Kobayashi, Masafumi Terakado, Shuzhe Zhang, Sadahiro Tsurekawa
2. 発表標題 Grain boundary microstructure change in grain boundary engineered ferritic stainless steel during high cycle fatigue
3. 学会等名 International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林重昭, 寺門雅文, 江幡向晟, 連川貞弘
2. 発表標題 フェライト系ステンレス鋼に対する低角粒界導入型粒界工学プロセスの検討
3. 学会等名 日本金属学会2021年春期講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺門雅文, 小林重昭
2. 発表標題 SUS430鋼の低角粒界導入型粒界制御による特性評価
3. 学会等名 日本機械学会第28回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡田伶, 小林重昭
2. 発表標題 SUS304ステンレス鋼の耐粒界腐食性向上のための粒界制御
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林重昭, 友部優希
2. 発表標題 粒界制御によるフェライト系ステンレス鋼の疲労特性向上
3. 学会等名 日本機械学会2019年度年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shigeaki Kobayashi, Weitao Yang, Yuuki Tomobe, Rei Okada, Sadahiro Tsurekawa
2. 発表標題 Control of low-angle boundary network for improving high-cycle fatigue in 430 ferritic stainless steel
3. 学会等名 Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (IIB2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Kobayashi, W. Yang, R. Okada, S. Tsurekawa
2. 発表標題 Grain boundary engineering based on fractal analysis for control of intergranular corrosion in metallic materials
3. 学会等名 International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林重昭
2. 発表標題 粒界微細組織のフラクタル解析に基づく粒界工学の精密化と金属材料の高性能化
3. 学会等名 日本金属学会2018年春季(第162回)講演大会(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林重昭, 松原定弘
2. 発表標題 粒界の空間幾何学分布のフラクタル解析に基づくニッケルの偏析脆性制御
3. 学会等名 日本機械学会2018年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡田 伶, 小林重昭
2. 発表標題 SUS304ステンレス鋼の双晶導入型粒界制御プロセスの最適化
3. 学会等名 山梨講演会2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小林重昭
2. 発表標題 粒界微細組織のフラクタル解析に基づく粒界工学の精密化と金属材料の高性能化
3. 学会等名 日本金属学会春期講演大会（招待講演）
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	連川 貞弘 (Tsurekawa Sadahiro)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------