

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630317

研究課題名(和文)超微細塑性加工と相分離現象を融合した高アスペクト比ナノ微細加工プロセスの創成

研究課題名(英文)Control of phase decomposition by nano plastic forming and its application for ultrahigh aspect ratio nano-machining

研究代表者

小泉 雄一郎 (KOIZUMI, Yuichiro)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：10322174

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)：ナノスケールでの塑性加工による転位導入とそれによる相分離の制御の基礎研究を、hcp基相からのfcc基相への拡散-変位型析出が発現するTi-Al合金を用いて行った。析出相の核生成サイトの一つ一つの位置の制御を目指して、Al過飽和Ti3Al単結晶に超微細塑性加工により導入した転位組織を詳細に調べ、その変形組織からのTiAl相の析出挙動を解明した。将来の大面積での加工も見据えて、多結晶体の熱間鍛造で形成される加工組織と、その熱処理で得られるナノ層状組織を観察し、TiAl相を選択溶解することで高アスペクト板状ポアを有す多孔体を創製した。加えて陽極酸化することで階層的ナノラメラ多孔体創製にも成功した。

研究成果の概要(英文)：We successfully controlled gamma lamellae precipitation in Ti-39 at.% Al single crystals by nanogrooving process (NGP) intending to introduce periodic dislocation bands as preferential nucleation sites of gamma-TiAl lamellae precipitates. In NGP, grooves were formed along the trace of (0001) basal plane on the surfaces of single crystal of alpha 2-phase supersaturated with Al-atoms by nano-scale plastic deformation. Beneath the grooves, dislocation bands consisting of both basal dislocations and non-basal dislocations were formed. After aging at a dual phase temperature, pairs of gamma lamellae were found to form only beneath the grooves to depths greater than 30 μm, meaning that the location of gamma lamellae could be controlled by NGP. Also, selective dissolution of TiAl phase from hot deformed Ti-Al polycrystal was also performed. These findings opens new avenue for the manufacturing of near- or sub-wavelength grating structures with ultra-high aspect ratio.

研究分野：材料組織

キーワード：トップダウン-ボトムアップ融合プロセス 相分離 析出 転位 相変態 鍛造 多孔体 選択溶解

1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの周期立体構造はその周期性に由来した機能を発現する。例えば、光波長サイズの周期的構造は光学素子等として重要である。その製造の殆どには、リソグラフィが用いられるが、真空装置が必要で、得られる構造の高さも数 μm 以下に限定される。一方、高アスペクト比構造を自発形成する相分離現象を用いれば、高アスペクト比ナノ構造が簡便に製造できる可能性がある。我々は、相分離した Ti-Al 合金の層状組織から、 γ -TiAl 相を選択溶解除去し、厚さ $1\mu\text{m}$ 以下、高さ $200\mu\text{m}$ 以上の α_2 -Ti₃Al 相のフィンが配列した構造を得た。もし層間隔を一定に制御できれば、例えば新しい光学デバイスの製造等に應用できると考えた。

Ti-Al 合金の層状組織は、六方最密(hcp)基の結晶構造を有す α -Ti 相または α_2 -Ti₃Al 相からの γ 相の析出で形成されるため(図 1 参照)、 γ 相の核生成サイトを制御すれば、層間隔を一定に制御できると考えた。事実、申請者は[1]、溶体化した Al 過飽和な α_2 -Ti₃Al 局所的に塑性ひずみを導入してから、 $\alpha_2 + \gamma$ 二相域の温度で時効すると、ひずみを与えた部分から γ 相が一方向に成長するのを確認していた。

一方、連携研究者の吉野ら[2]は、簡便・低コストな超微細塑性加工法 Nano-Plastic Forming (NPF) を開発した。これは、精密加工したダイヤモンド工具をピエゾ素子で高精度駆動し、ナ

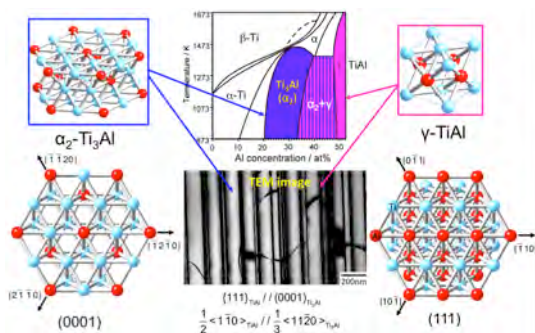


図 1. Ti-Al 合金の状態図及び層状組織とその構成相。

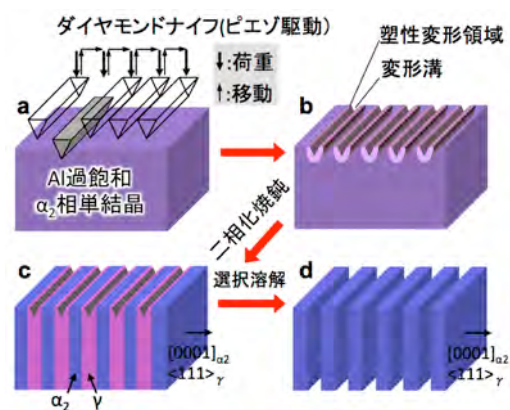


図 2. 超微細塑性加工 (Nano-Plastic Forming: NPF) による相分離制御と選択溶解を用いたナノファイナレイ製造の模式図。

ベルの塑性加工を行う方法である。本手法でナノサイズの領域に塑性変形を与えれば、個々の γ 相の析出位置を制御でき、 α_2 -Ti₃Al 相と γ -TiAl 相の腐食電位の差を用いて、 γ 相を選択的に除去[3]すれば、 α_2 -Ti₃Al 相の薄層が一定間隔で配列した構造を得られると考えた(図2)。

2. 研究の目的

α_2 単相溶体化した Ti-Al 合金単結晶表面に NPF で微小な塑性変形領域を導入し、それを起点とする γ 相成長を調べ、 γ 相の核生成サイト制御による層間隔制御を行い、相分離後の選択溶解による高アスペクト比周期立体構造製造の可能性を調べる。それにより、NPF と相分離の融合による超高アスペクト比微細周期立体構造の高効率製造の基礎を築く。さらに、本プロセスで発現する相分離現象を、結晶塑性学、熱力学、弾塑性論、相変態速度論に基づいて理解するとともに超微細塑性加工と相分離現象の融合による加工技術の一般化の可能性を確かめるべく、Ti-Al 系以外の合金系への本プロセスの適用可能性を探る。以上を本研究の目的とした。

3. 研究の方法

初年度は、これまでの層状組織制御の研究において局所塑性加工領域での優先析出も確認されている Ti-Al 合金に注目し、以下の実験を行い、個々の γ 相析出の制御のための超微細塑性加工条件を探索した。

(A) Al 過飽和 α_2 相単結晶の作製

- (A-a) アーク溶解装置による母合金作製: 合金組成は γ 相と α_2 相の体積率が 1:1 となる Ti-40at%Al とした。
- (A-b) 光学式浮遊帯域溶融法による単結晶の育成と板状結晶の切り出し: 板面は γ -TiAl 相が析出する (0001) 面と垂直な面を選択した。
- (A-c) 溶体化処理: 真空封入後、 α 単相となる 1473 K にて溶体化後に氷水中に焼き入れることで Al 過飽和 α_2 単結晶を得た。

(B) 超微細塑性加工と相分離による γ 相分布制御

- (B-a) 超微細塑性加工: (A) で得た結晶表面に、ダイヤモンド工具による超微細塑性加工装置を用いて (0001) 面に平行な溝を形成し、一定間隔で塑性変形領域を導入した。
- (B-b) 二相化焼鈍: 変形溝を核生成サイトとして γ 相を析出させるために、 $\alpha_2 + \gamma$ 二相温度域で時効熱処理を施した。
- (B-c) 透過電子顕微鏡 (TEM): 集束イオンビーム (FIB) 装置により変形溝周辺の断面薄膜を作製し、焼鈍前の転位組織と焼鈍後の層状組織を観察した。

将来上記のプロセスが大面積化できた際の選択溶解プロセスの最適化の指針を得るべく、多結晶体のマクロ変形を用いた大面積で

層状組織を制御した試料を作製して実験を行った。

(C) 多結晶層状 Ti-Al 合金のマクロ塑性加工による層状組織の制御

- (C-a) Ti-40at%Al 多結晶をコールドクルーシブル誘導溶解 (CCIM: Cold Crucible Induction Melting) を用いて作製した。
- (C-b) 熱間加工再現試験装置により、1150~1250℃の種々の温度、0.001~1s⁻¹の種々のひずみ速度にて、10~70%の種々のひずみ量にまで塑性加工を施した。
- (C-c) 得られた組織をラメラコロニーサイズならびにラメラ間隔に注目して、SEM-EBSD ならびに TEM により評価した。

(D) γ相の選択溶解によるα₂相ナノフィンアレイ作製

- (D-a) 選択溶解: NaCl+HCl 水溶液中での電解腐食によりγ相を選択的に溶解除去した。
- (D-b) 構造の観察: FE-SEM により選択溶解後のフィン構造を観察した。

(E) フェーズフィールド計算

塑性ひずみの導入による局所構造変化と内部応力を考慮した相分離のフェーズフィールドシミュレーションを行った。これにより、超微細塑性加工による相分布制御における層状組織形成の支配因子を検証した。尚、本シミュレーションは、MoSi₂基ラメラ合金のフェーズフィールドモデル[4]を改造して行った。

4. 研究成果

Al 過飽和 Ti₃Al 単結晶に対し、NPF 法を用いて、ナノスケールの転位組織を導入し、集束イオンビームを用いた精緻な断面 TEM 観察により解析した。NPF 法にて(0001)面に平行に溝を形成すると溝の下にのみ深さ 10 μm 以上にも渡り平行度の高い転位帯が形成された(図 3)。これらの転位組織の形成機構、結晶塑性学と弾塑性論に基づき解明した。

さらに、NPF で導入した平行度の高い転位帯を優先核生成サイトとして、hcp 基母相 (Al 過飽和 Ti₃Al 単結晶) から fcc 基析出相の一つ一つの位置を制御できることを実証した(図 4)。これを元に、溝の幅、間隔、深さを、負荷荷重、変形溝ピッチ、熱処理条件で制御し、TiAl 相を選択溶解すれば、従来プロセスでは不可能な高アスペクト比の溝配列の形成を可能とする、世界初の独創的な加工技術となることを示した。

また、将来大面積周期構造の製造が可能となった場合の選択溶解によるナノフィンアレイの製造のための、Ti-40at.%Al 合金多結晶に、種々の温度・ひずみ速度で熱間鍛造を施し、加工条件と得られる組織との関係を明らかにし、適度な転位密度の微細結晶粒に後層状化熱処理を施すことで、例えば、層間隔

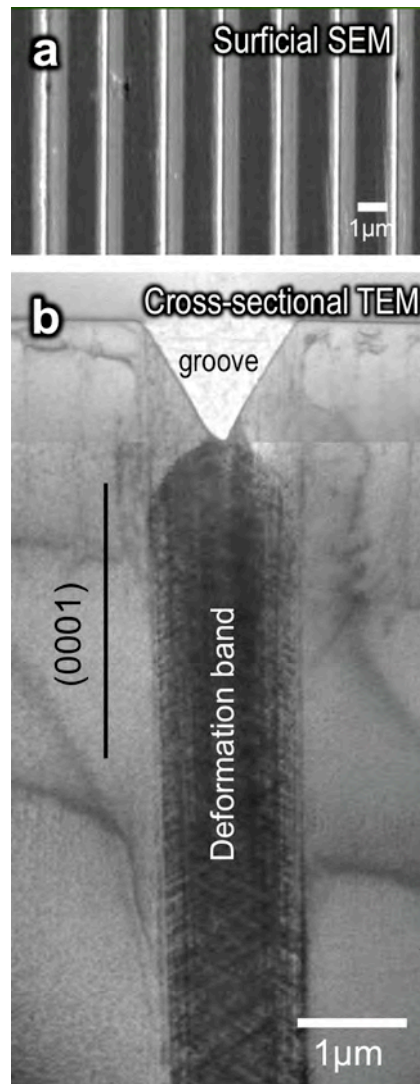


図 3. ダイヤモンドナイフにてナノ塑性加工された Ti-39at%Al 合金単結晶の断面 TEM 像. (a) TEM サンプル全体像. (b) (a) 中緑枠領域の拡大像. (c) (a) 中赤枠領域の拡大像. [D. Wei, Y. Koizumi et al., Acta Mater. 76 (2014) 331-341.]

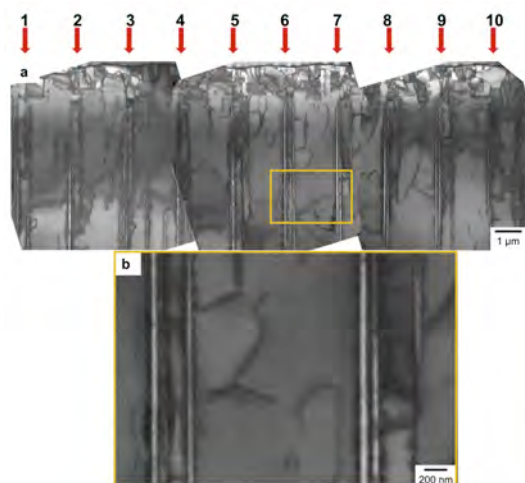


図 4. 層間隔を 2 μm 一定に制御した層状 Ti-Al 合金の断面 TEM 像. 溶体化した Ti-39at%Al 単結晶に対して NPF により底面転位を 2 μm 間隔で導入後、900℃にて 1x10⁴ s 間時効熱処理することで得られた. [D. Wei, Y. Koizumi et al., Acta Mater. 96 (2015) 352-365.]

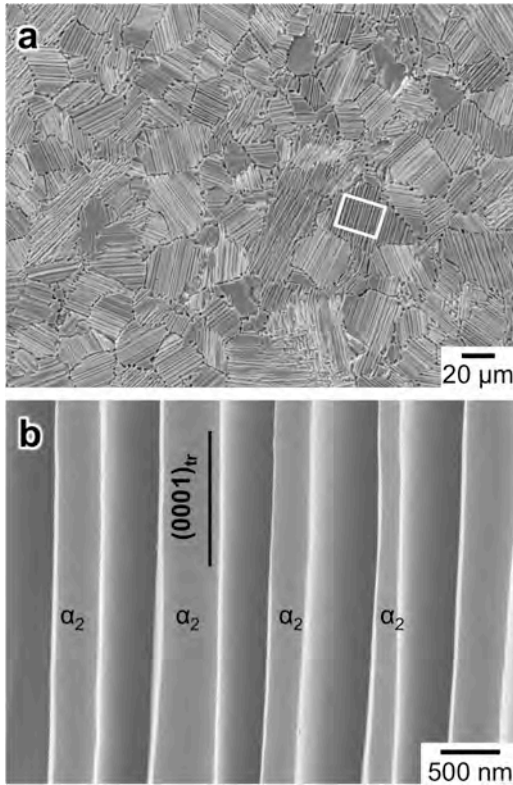


図 5. Ti-40at%Al 多結晶の熱間加工、二相化熱処理、選択溶解で得られたナノラメラ多孔体の例。1200°C、ひずみ速度 1 s^{-1} にて圧下率 50%まで熱間鍛造後、900°Cで 24h 保持して二相分離させた後に選択溶解を施すことで高アスペクト比の多孔体構造を得た。

25 nm 程度の微細な層状組織を得られることを示した。そのナノ層状組織を有す TiAl 合金に食塩水中で電位を印加し、組織と電解腐食特性の関係を解明するとともに、TiAl 相を選択溶解除去することで、種々の幅の高アスペクト比微細板状空隙を有すナノラメラ多孔体を創製した (図 5 参照)。

以上のように本研究では、マクロスケールおよびナノスケールでの塑性加工を用いて、Ti-Al 合金中に形成される層状組織を種々に制御させるとともに、その後の Al-rich 相の選択溶解、陽極酸化と組み合わせることによ

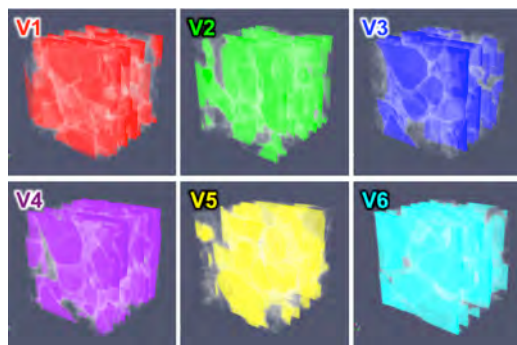


図 6. 予ひずみを与えない場合の Ti-Al 合金における層状組織形成のフェーズフィールドシミュレーション。6つの γ -TiAl バリエントがほぼ同じ確率で形成されることが再現されている。

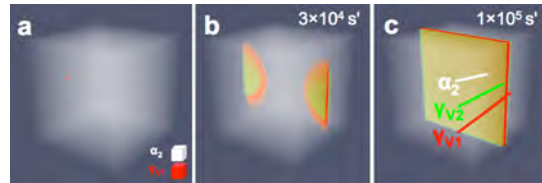


図 7. 予ひずみを与えた場合の γ 相形成のフェーズフィールドシミュレーション。予ひずみによる応力を緩和することのできる γ 相のバリエント (V1:赤) が成長するとともに、その両側に、そのバリエントと双晶の関係にあるバリエント (V2:緑) が成長する。

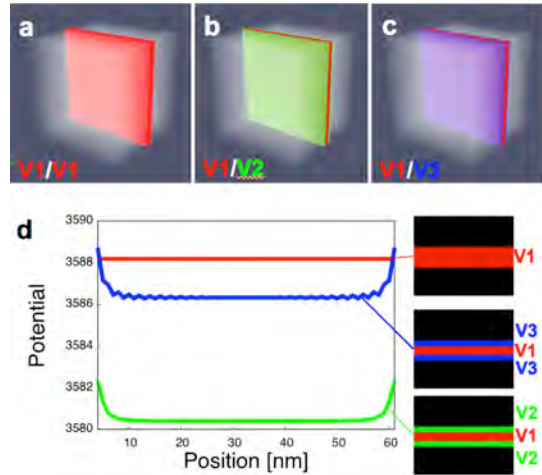


図 8. 強制的に異なる組合せの γ -TiAl 相バリエントを積層した場合の局所ポテンシャルエネルギーの分布の比較。(a) 同一バリエント (V1) を積層 (厚肉化と同等)、(b) 双晶関係のバリエント (V1) を積層、(c) 正方晶ドメイン関係にあるバリエントを積層。(d) 各組合せの積層におけるポテンシャルエネルギーの分布。双晶関係にあるバリエントを積層した場合が最もポテンシャルエネルギーが低下する。

り、従来の方法では得られない種々の周期立体構造を創製する技術の基礎を構築した。

以上の結果を理解するために行ったフェーズフィールドシミュレーションにおいて、塑性変形で導入されるひずみエネルギーの組織形成に対する寄与を調べた。Al 過飽和な α_2 -Ti₃Al 相に予ひずみを与えずに $\alpha_2 + \gamma$ 二相温度での時効熱処理を施すと 6つのバリエントがほぼ同じ確率で形成された (図 6)。Al 過飽和な α_2 -Ti₃Al 単相の状態でも局部的にひずみを導入してから γ 相が析出する条件に保持すると、ひずみを導入した箇所から優先的に γ -TiAl 相が成長する実験結果を再現することができた (図 7)。このことから、局所塑性ひずみの導入による γ 相の生成位置の制御が、原子レベルの積層の変化だけでなく、サブミクロンオーダーのひずみ場の存在によっても影響されることが示された。加えて、シミュレーションでは、予ひずみを緩和できる γ 相バリエントが優先的に形成されることが認められた。さらにそのバリエントの両側を双晶関係にあるバリエントが挟む

様に形成された。この理由を解明するために、強制的に種々の組合せで γ 相をさせた場合の局所エネルギーの分布を評価したところ、図8に示すように双晶関係にあるバリエーション同士を積層した場合に最も局所ポテンシャルエネルギーが低下することが明らかとなった。このことは、より精緻に γ -TiAl相の析出を制御する上で、整合ひずみを減少させるような合金設計が重要なことを意味する。

また本手法をTi-Al系以外の合金系でも展開すべく、Ti-Al系と類似のhcp基 \rightarrow fcc基の相変態が生じるAl-Ag系での実験を試みた。しかしながら、Al-Ag合金単結晶の育成が困難であったため、そこでAl-Ag合金系の研究は中止した。しかしながら、将来的には、GaNの単結晶育成で用いられているような、異種材料単結晶基板上でのエピタキシャル成長等を用いれば、実現可能となると期待される。

<引用文献>

- [1] Yuichiro Koizumi, Fujita Takeshi, Yoritoshi Minamino and Satoshi Hata, Effects of Plastic Deformation on Lamellar Structure Formation in Ti-39 at.%Al Single Crystals, *Acta Materialia*, 58 (2010) 1104-1115.
- [2] Masahiko Yoshino, Noritsugu Umehara, Sivanandam Aravindan, Development of functional surface by nano-plastic forming, *Wear*, 266 (2009) 581-584.
- [3] Yuichiro Koizumi, Atsushi Sugihara, Hiroaki Tsuchiya, Yoritoshi Minamino, Shinji Fujimoto, Hideyuki Yasuda and Masato Yoshiya, Selective Dissolution of Nanolamellar Ti-41 at.%Al Alloy Single Crystals, *Acta Materialia*, 58 (2010) 2876-2886.
- [4] Toshihiro Yamazaki, Yuichiro Koizumi, Koretaka Yuge, Akihiko Chiba, Koji Hagihara, Takayoshi Nakano, Kyosuke Kishida, Haruyuki Inui, Mechanisms of lamellar structure formation and Cr interfacial segregation in $C11_b$ - $MoSi_2$ /C40-Nb Si_2 dual phase silicide verified by a phase-field simulation incorporating elastic inhomogeneity, *Computational Materials Science* 108 (2015) 358-366.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

- ① Dai-Xiu Wei, Yuichiro Koizumi, Yunping Li, Kenta Yamanaka, Akihiko Chiba, Submicron lamellar porous structure formed by selective dissolution of Ti-Al alloy, *Materials & Design*, 査読有, 98 (2016) 1-11.
DOI: 10.1016/j.matdes.2016.02.096

- ② Dai-Xiu Wei, Yuichiro Koizumi, Akinori Yamanaka, Masahiko Yoshino, Yunping Li, Akihiko Chiba, Control of γ lamella precipitation in Ti-39 at.% Al single crystals by nanogroove-induced dislocation bands, *Acta Materialia*, 査読有, 96 (2015) 352-365.

DOI: 10.1016/j.actamat.2015.05.016

- ③ Dai-Xiu Wei, Yuichiro Koizumi, Huakang Bian, Yunping Li, Akihiko Chiba, Nano-lamellar/nano-tubular hierarchical porous structure produced by selective dissolution and anodization of lamellar Ti-40 at.% Al alloy, *Materials Letters*, 査読有, 145 (2015) 15-18.

DOI: 10.1016/j.matlet.2014.11.059

- ④ Dai-Xiu Wei, Yuichiro Koizumi, Hiroaki Nishiyama, Akinori Yamanaka, Masahiko Yoshino, Shinpei Miyamoto, Kyosuke Yoshimi, Akihiko Chiba, Nanoplastic deformation on Ti-39 at.% Al single crystals for manipulation of every single gamma lamella, *Acta Materialia*, 査読有, 76 (2014) 331-341.

DOI: 10.1016/j.actamat.2014.05.031

[学会発表] (計13件)

- ① 魏代修, 小泉雄一郎, 千葉晶彦, 和田武, 加藤秀実, 上野貴之, 吉野雅彦, Anisotropic nano plastic deformation introduced by nanogrooving process in Ti-40 at.% Al single crystals, 日本金属学会2015年秋期(第157回)講演大会, 九州大学(福岡県福岡市), 2015.9.16-18.
- ② 魏代修, 小泉雄一郎, 千葉晶彦, 吉野雅彦, Anisotropic nano plastic deformation introduced by nanogrooving process in Ti-40 at.% Al single crystals, 第129回金属材料研究所講演会, 東北大学金属材料研究所(宮城県仙台市), 2015.5.29.
- ③ 魏代修, 小泉雄一郎, 千葉晶彦, 西山宏昭, 山中晃徳, 吉野雅彦, Nano-plastic deformation on Ti-39 at.%Al single crystals for manipulating the precipitation of γ lamellae, 日本金属学会春期(第156回)講演大会, 東京大学(東京都目黒区), 2015.3.18-20. [優秀ポスター賞受賞]
- ④ Dai-Xiu Wei, Yuichiro Koizumi, Akinori Yamanaka, Masahiko Yoshino, Yunping Li, Akihiko Chiba, Control of phase decomposition by nanogrooving process in

Ti-39 at.% Al single crystals, 2014 Annual Meeting of Excellent Graduate Schools for "Materials Integration Center" and "Materials Science Center", Hotel Hananoyu, Akiu, Sendai, Japan, 2015.3.9-10.

- ⑤ 魏代修, 小泉 雄一郎, 千葉 晶彦, Refinement of lamellar structure by dislocations in Ti-40at.% Al alloy, 第128回金属材料研究所講演会, 東北大学金属材料研究所(宮城県仙台市), 2014.11.27.
- ⑥ Daixu Wei, Yuichiro Koizumi, Akihiko Chiba, "Laminated Porous Structure Produced by Selective Dissolution and Anodization of Lamellar TiAl Alloy, The 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology AST2014, Sapporo, Hokkaido, 2014.6.4-6.
- ⑦ 魏代修, 小泉 雄一郎, 千葉 晶彦, 西山 宏昭, 山中 晃徳, 吉野 雅彦, Control of phase decomposition by nano-plastic deformation in Ti-39 at.%Al single crystal, 第127回金属材料研究所講演会, 東北大学金属材料研究所(宮城県仙台市), 2014.5.28.
- ⑧ Daixu Wei, Yuichiro Koizumi, Akihiko Chiba, Control of phase decomposition by nano-plastic deformation in Ti-39 at.%Al single crystal, 2014 Annual Meeting of Excellent Graduate Schools for "Materials Integration Center" and "Materials Science Center" in conjunction with International Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure, Akiu, Sendai, 2014.3.10-11.
- ⑨ Daixu Wei, Yuichiro Koizumi, Akihiko Chiba, Nano-laminated Ti₃Al Porous Structure Produced by Hot Forging and Selective Dissolution, TMS 2014 143rd Annual Meeting & Exhibition, San Diego, USA, 2014.2.16-20.
- ⑩ Yuichiro Koizumi, Daixu Wei, Akihiko Chiba, Akinori Yamanaka, Masahiko Yoshino, Hiroaki Nishiyama, Ultrahigh Aspect-ratio Nano-gratings of Ti-Al Alloy Fabricated by a Combined Top-down Bottom-up Approach, TMS 2014 143rd Annual Meeting & Exhibition, San Diego, USA, 2014.2.16-20.
- ⑪ 魏代修, 小泉 雄一郎, 千葉 晶彦, Laminated Porous Structure Produced by Selective Dissolution and Anodization, 第12回日本金属学会東北支部研究発表大

会, 名取市文化会館(宮城県名取市), 2014.1.13

- ⑫ 魏代修, 小泉 雄一郎, 千葉 晶彦, Refinement of Ti₃Al Laminated Porous Structure by Hot Forging and Selective Dissolution, 日本金属学会秋期(第153回)講演大会, 金沢大学(石川県金沢市), 2013.9.17-19.
- ⑬ 魏代修, 小泉 雄一郎, 千葉 晶彦, 宮本 慎平, 吉見 享祐, 西山 宏昭, 山中 晃徳, 吉野 雅彦, Nano-Plastic Deformation and Control of Phase Decomposition in supersaturated α_2 -Ti₃Al single crystal, 第125回金属材料研究所講演会, 東北大学金属材料研究所(宮城県仙台市), 2013.5.22.

[図書] (計0件)
該当なし

[産業財産権]
○出願状況(計0件)
該当なし

○取得状況(計0件)
該当なし

[その他]
研究室ホームページ:
<http://www.chibalab.imr.tohoku.ac.jp>
個人ホームページ:
<http://www-lab.imr.tohoku.ac.jp/~koizumi/home/japanese.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小泉 雄一郎 (KOIZUMI, Yuichiro)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 10322174

(2) 研究分担者

山中 晃徳 (YAMANAKA, Akinori)
東京農工大学・大学院工学府・准教授
研究者番号: 50542198

(3) 研究分担者

西山 宏昭 (NISHIYAMA, Hiroaki)
山形大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 80403153

(4) 連携研究者

吉野 雅彦 (YOSHINO, Masahiko)
東京工業大学・理工学研究科・教授
研究者番号: 40201032