

科学研究費助成事業「新学術領域研究（研究領域提案型）」 研究概要
〔令和5年度事後評価用〕

令和5年6月30日現在

機関番号：12601
 領域設定期間：平成30年度～令和4年度
 領域番号：6004
 研究領域名（和文） ミルフィーユ構造の材料科学
 -新強化原理に基づく次世代構造材料の創製-
 研究領域名（英文） Materials science on mille-feuille structure
 - Development of next-generation structural materials guided by a new strengthen principle -
 領域代表者
 阿部 英司（ABE Eiji）
 東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・教授
 研究者番号：70354222
 交付決定（予定）額（領域設定期間全体）：（直接経費）1,179,000,000円

研究の概要

微視的な硬質層・軟質層の相互積層により構築される「ミルフィーユ構造」が、キンク形成により強度発現する臨界条件・普遍性を追求することで、軽量構造材料創製の可能性を飛躍的に拡大することができる。本研究領域では、キンク強化メカニズム解明から理論構築までを、材料、力学、物理、化学、数学という異分野融合による知の結集により実現し、「ミルフィーユ構造のキンク強化」という新たな学問体系の構築へと結びつける。この新しい「キンク強化理論」に基づき、金属系・セラミックス系・高分子系の3大材料に渡って、次世代構造材料の創製を展開する。

研究分野:材料工学, 力学, 構造科学, 物理学, 化学, 数学

キーワード: 軽量構造材料, 材料強化法, ミルフィーユ型層状構造, キンク変形

1. 研究開始当初の背景

現代社会が直面するエネルギー問題の解決、持続性社会の実現等を目指すにあたり、材料工学分野が担うべき重要課題として構造材料の高強度化・軽量化がある。本新学術領域研究は、前学術「シンクロ型 LPSO 構造の材料科学—次世代軽量構造材料への革新的展開—」（領域代表者：河村能人，H23～27 年度）の成果から得た着想をもとに、新しい概念を掲げてさらなる発展を目指した継続研究と位置づけられる。

シンクロ型 LPSO 構造は、添加元素が濃化した硬質層と Mg マトリクスによる軟質層が、ナノメートルスケールで周期的に秩序配列した層状構造（図1下段）であり、結晶回転を伴うキンク変形を引き起こす。LPSO 型 Mg 合金は、高密度のキンク領域を導入して初めて高強度が発現する。LPSO 型 Mg 合金がキンク形成によって強化されていることは予想外であり、およそ半世紀ぶりの新材料強化法の発見となった。この知見を踏まえて、「層状構造」「キンク強化」を積極的に利用し、新しい構造材料創製へと展開を図る本領域を立ち上げた。対象とする層状構造の本質は、原子同士が強く結合した硬質層と、比較的弱く結合した軟質層の積層にある。そこで、この構造をパイ生地層（硬質層）とクリーム層（軟質層）が積層した「ミルフィーユ洋菓子」に例えて、「ミルフィーユ構造」と名付けた（図1）。硬質層の分散制御によって多様なミルフィーユ構造が可能となり、シンクロ型 LPSO 構造を内包する上位概念となる。

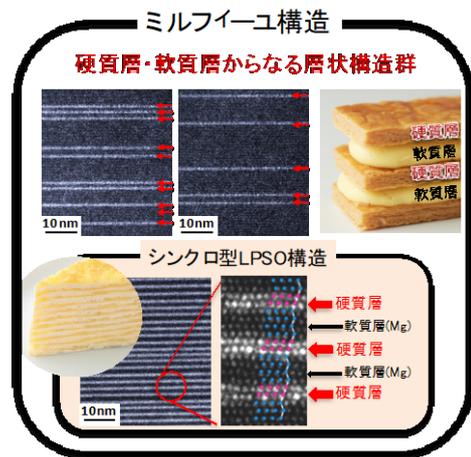


図1 LPSO 構造からミルフィーユ構造

2. 研究の目的

キンク強化原理に基づいて、Mg 系にとどまらず新規金属系・セラミックス系・高分子系の3大材料へと拡大展開を図り、我が国が世界を先導して「ミルフィーユ構造の材料科学」とする新たな

な普遍的学術領域を創りだすことが本研究の目的である。本領域では、キンク形成・キンク強化のメカニズム解明を明確な目標として掲げ、新しい材料強化原理の構築を目指す。キンク変形は既存の固体変形論だけでは十分な理解ができないため、新学術領域構築には従来の枠組みを超えた異分野連携が不可欠となる。本領域では「物質・材料創製(ものづくり)」「メカニズム解明(基礎物性解明)」「理論構築(普遍原理・概念)」を柱として、これら課題達成に不可欠なあらゆる分野の精鋭研究者が一堂に会するオールジャパンの体制で臨み、世界をさらに一步先導する新たな普遍的学術領域を創りだす。新強化原理の確立によって、より軽量な新規Mg合金の開発にとどまらず、Ti合金、Al合金等の他の金属系物質や、さらにはセラミックス系、高分子系も含めた物質群の高強度化への普遍的指針を与えることが可能となり、ミルフィーユ構造・キンク強化を利用した新しい構造材料の創成へとつなげる。

3. 研究の方法

本新学術領域研究は、前新学術からの知見をベースにMg合金キンク強化理解のさらなる深化を図る「深化軸」と、精密測定・解析・モデリングによるメカニズム解明、理論構築を通して3大材料への展開を図る「展開軸」の2軸を意識して4つの研究項目を配置した。研究項目A01では、LPSO型Mg合金をベースに、多様なミルフィーユ構造を有する新規Mg合金を創製する。研究項目A02では、力学実験、最先端計測実験、モデリング(計算)を実施し、キンクメカニズムの解明を目指す。研究項目A03では、材料・機械・物理・数学の異分野融合のもと、キンク理論を構築する。研究項目A04では、キンク理論に基づいた新規金属・セラミックス系・高分子系ミルフィーユ材料の創製を図る。

4. 研究の成果

A01 班「多様なミルフィーユ構造を有する新規Mg合金の創製」の主な研究成果

【A01-1】多様なMg系ミルフィーユ構造の構造制御と物質創製

1万°C/sec以上の冷却速度で凝固させる超急冷技術によりミルフィーユ組織形成技術を確立した。熱処理条件と押出加工率の最適化により、動的再結晶粒の生成を抑制したミルフィーユ単相組織材料の創製、および緻密なキンクの導入に成功した。結果として、従来よりも希薄なMg合金で十分な強度を実現するとともに、キンク強化分はおよそ30%に達することを明らかにした(図A01-1)。

【A01-2】多様なMg系ミルフィーユ構造のキンク制御と材料創製

押出、鍛造、圧延加工などの塑性加工法に依存せず、ミルフィーユ型Mg-Y-Zn合金にキンク導入・強化が可能であることを確認した。プロセス制御により多様なキンク構造・形態を作製した結果、緻密かつ狭隘なキンク分布が強化に効果的であることを見いだした。また、これらキンク組織の導入にはせん断ひずみ制御が有効であることを実証した。本合金系における「加工-組織-特性」の関係は、「せん断ひずみ-キンク数密度-硬度」によって表記できた。

ミルフィーユ構造のキンク強化原理の確立

キンク強化原理に基づく新構造材料創製

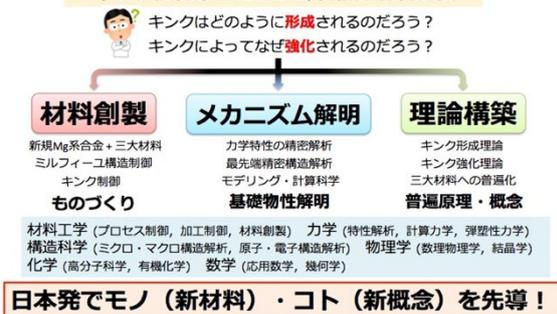


図2 本領域で実施する研究内容の3本柱

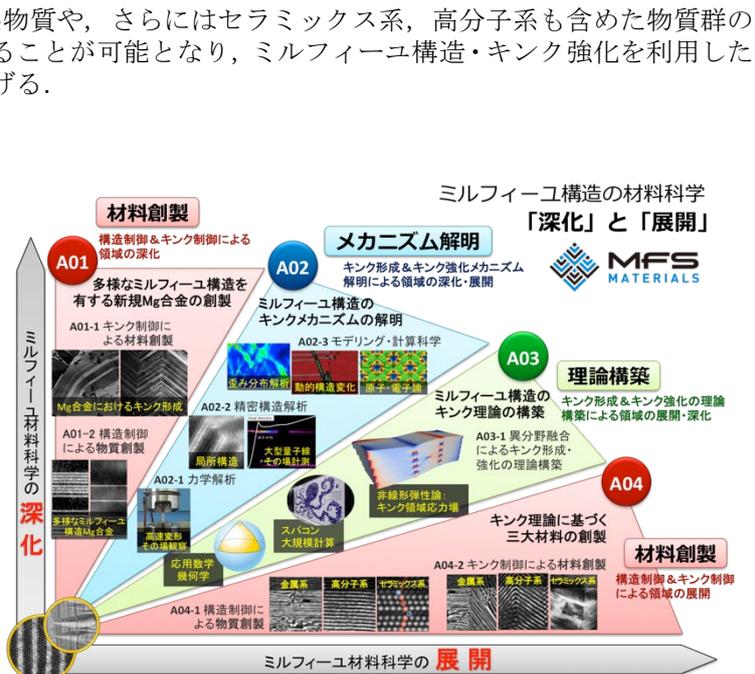


図3 ミルフィーユ構造の材料科学の「深化」と「展開」

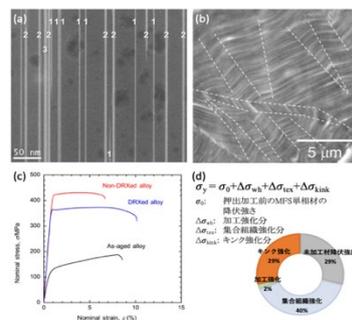


図 A01-1 Mg_{98.6}Zn_{0.4}Y_{1.0} 急冷合金の (a)ミルフィーユ構造, (b)キンク組織, (c)室温引張特性, (d)各強化機構の貢献度の見積。

A02 班「ミルフィーユ構造のキंकメカニズム解明」の主な研究成果

【A02-1】 力学解析によるキंक形成・強化のメカニズム解明

キंक形成・強化のためのミルフィーユ条件に着目し、その妥当性の実験的検証を目的として研究を実施した。Mg 系合金をはじめとする様々なミルフィーユ構造・組織材料を対象に、キंक形成過程の超高速その場観察法を確立するとともに、マイクロピラー試験により転位配列を素過程とするキंक変形機構の解明が進んだ。最終的に、新たな強化機構としてのキंक現象の確率、すなわち「一般化ミルフィーユ条件の構築」を実現した。①Mg 合金押出材を用いた精緻な力学実験により、キंक強化現象を実証。②極希薄 Mg 合金のミルフィーユ構造単結晶を作製し、キंक界面が従来の転位モデルでは説明できない大きな抵抗を生じていることを実証(図 A02-1 上)。③ミクロンレベルの複相ミルフィーユ組織材料においてもキंक誘導可能なことを、Mg, Al, Ti, Fe 系といった多種多様な合金系で初めて解明(図 A02-1 下)。

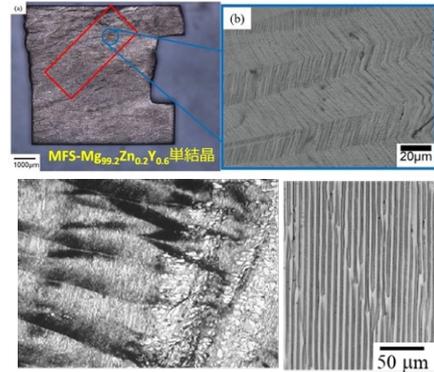


図 A02-1 極希薄ミルフィーユ Mg 単結晶(上部) および Al/Al₂Cu 共晶組織型ミルフィーユ材料に形成されたキंक帯

キंक強化のためには、プロジェクト当初に提案した「経験的ミルフィーユ条件」に加えて、「キंक帯形成を均一微細に誘導する方策の付与」がキंक強化発現に必須であることを明らかにした。具体的には、キंक帯を形成する結晶粒形状制御、キंक帯形成の起点となるような応力集中部を意図的に材料内に分散することが有効となる。

【A02-2】 精密構造解析によるキंक形成・強化のメカニズム解明

室温にて大変形(歪み 10%を超える圧縮変形)した MFS 型 Mg 合金の原子分解能 STEM 観察から、キंक界面近傍に extrinsic 型の積層欠陥を伴う a+c 型転位(Frank 部分転位)がしばしば観察され、さらにキंक界面には溶質原子の顕著な偏析が確認された(図 A02-2)。分子動力学シミュレーションの結果と併せて、キंक界面原子数層におけるわずかな構造乱れ域に沿って、c 成分を含む dipole 転位が逐次生成させて、層間はく離(微視的破壊)を防ぎながら界面移動が実現されるという、極めて興味深い原子レベルでのメカニズムが明らかとなった。すなわち、キंक界面は塑性変形に対する抗力としての働きだけでは無く、塑性変形を担う塑性子としての働きも有することが判明した。Mg 合金中のキंक界面は、変形に対する障壁としての静的界面効果のみならず、微視的破壊を回避するキंक界面の動的な特性も大きく寄与している。キंक強化現象は、通常粒界には発現しない特異な界面高機能により、当初の予測を超えてさらに新しい可能性を感じさせる展開となった。

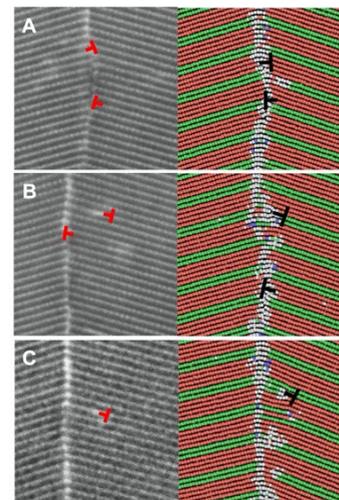


図 A02-2 キंक界面の STEM 原子像(左)と分子動力学シミュレーション(右)。

【A02-3】 モデリングによるキंक形成・強化のメカニズム解明

ミルフィーユ構造(MFS)特有の硬質・軟質層状構造のキंक形成・強化のメカニズムを明らかにするため、先端の計算力学モデリングにより金属系、セラミックス系、高分子系の MFS におけるキंक形成過程を微視的・巨視的にモデル化し、キंक形成から強化に至る因子の解明を進めた。主な成果は以下である。①キंक形成の起点となる波打ち不安定の発現は多層構造の弾性座屈に起因するものであり、種々の MFS に共通して見られる。②Mg 基 LPSO 合金におけるキंक界面はせん断応力下で移動可能であり、キंक界面に沿った局所すべりがキंक強化機構の鍵となる。③キंक強化は結晶方位強化、欠陥強化、近接強化の 3 要素の複合的な結果として発現し、その寸法効果はキंक幅の 1/2 乗の逆数により定量的に評価できる。④圧縮時におけるキंक形成は、層界面と平行なすべり面を持つ変形機構の活動、または複数の変形機構の足し合わせとして層界面と平行なすべりと等価なせん断変形が生じることで進行する。

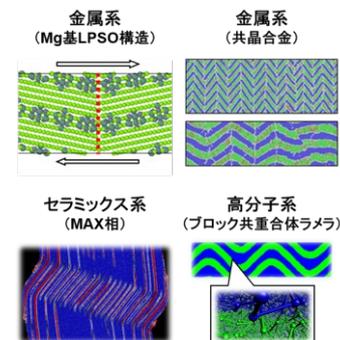


図 A02-3 金属系・セラミックス系・高分子系 MFS におけるキंकの微視的モデル

A03 班「ミルフィーユ構造のキंक理論構築」の主な研究成果

【A03-1】異分野融合によるキंक形成・強化の理論構築

結晶幾何学に基づき、キंक形成時はキंक-母相間の変位連続性担保を条件として、回位の生成が不可避となることを理論的に導いた。回位の存在は、高精度実験によるフランクベクトル定量解析により実証された(図 A03-1a,b)。微分幾何学に基づき、転位論・回位論を統一する結晶欠陥理論の体系化を行い、上述の結果ともよく一致することを示した(図 A03-1c)。キंक強化の観点では、回位の弾性応力場の寄与に加え、後続変形に伴う新たな回位発生によるエネルギー上昇が変形抵抗として働くことを導いた(図 A03-1d)。力学試験によるキंक変形の活性化体積見積りから、室温におけるキंक変形進行時にポルトヴァンールシヤトリエ効果が発現するという特異現象を見出した。

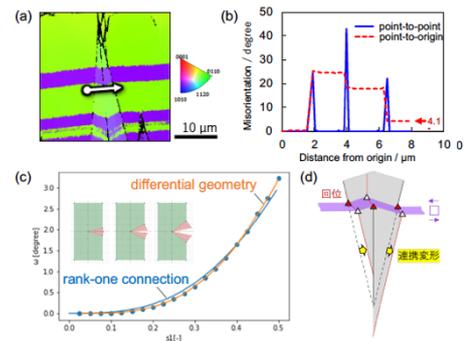


図 A03-1 キंक形成に伴う回位生成とキंक強化への寄与

A04 班「キंक理論に基づく新規金属・高分子系ミルフィーユ材料の創製」の主な研究成果

【A04-1 班】新規金属・高分子系ミルフィーユ構造の構造制御と物質創製

新規ミルフィーユ構造物質が非 Mg 系金属・高分子系・セラミックスにおいて創製され、高強度化する材料が多く見出された。金属では、Ti-Mo 合金に冷間圧延+熱処理によるミルフィーユ組織の形成、さらなる圧延加工でキंक帯が形成され強度が上昇した。特筆すべき成果は、ポリエチレンをはじめとする結晶性高分子材料の多くが熱延伸プロセスによって著しく強化される現象が見いだされたことである(図 A04-1)。連携研究による X 線小角散乱, 電子顕微鏡観察等の構造解析から、キंक構造ではなく、結晶ラメラのナノ構造化が強化を実現していることを突きとめた。さらに大規模分子動力学計算(他班公募連携)により、ナノ構造化に伴い増加する tie-chain によって強度上昇する分子レベルの機構を見いだすに至った。

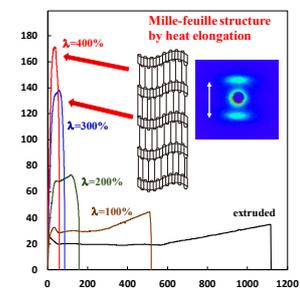


図 A04-1 熱延伸ポリエチレンのミルフィーユ構造による強化

【A04-2 班】新規金属・高分子系ミルフィーユ構造のキंक制御と材料創製

新規金属系では Al/Ag₂Al 系, Cu/Nb 系ミルフィーユ構造体, 高分子系ではブロックコポリマー, 多層フィルム系, PP 等結晶ポリマーにおいて加工プロセスによるキंक構造導入を確認した。ポリプロピレンに対し高压プレスを行うことで、引張試験時の応力-ひずみ挙動が系統的に変化し、高压印加では高い破断強度を示すことが明らかとなった(図 A04-2)。高強度を示した試料は小角 X 線散乱 (SAXS) が 4 点スポットを呈し、内部構造を TEM 観察したところ結晶ラメラの折れ曲がり (キंक) 形状が頻繁に観察されることが判明した。高分子材料のキंक強化現象を示唆する初めての結果を得た。

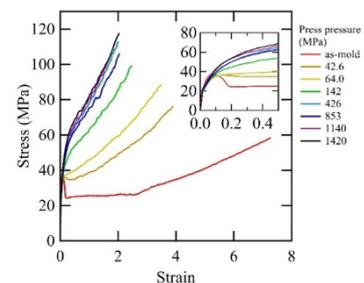


図 A04-2 PP の様々な圧力下での塑性加工後の応力-ひずみ挙動

5. 主な発表論文等(受賞等を含む)

学術論文: 全 448 編. 以下主要な 24 編.

- [1] "Role of disclinations around kink bands on deformation behavior in Mg-Zn-Y alloys with a long period stacking ordered phase", T. Tokuzumi, M. Mitsuhashi, S. Yamasaki, T. Inamura, T. Fujii, H. Nakashima, *Acta Materialia*, 248, (2023), 118785.
- [2] "Asymmetry in core structure and mobility of basal dislocations in a Ti₃SiC₂ MAX phase: An atomistic study with machine-learned force fields", R. Hossain, H. Kimizuka, S. Ogata, *Physical Review Materials*, 7, (2023), 053608.
- [3] "Kink bands and strengthening of millefeuille-structured magnesium alloys by cluster-arranged nanoplates (CANaPs): The case of Mg-0.4Zn-1.0Y alloy", Y. Kawamura, H. Yamagata, S. Inoue, T. Kiguchi, K. Chattopadhyay, *Journal of Alloys and Compounds*, 939, (2023), 168607.
- [4] "Numerical investigation of kink strengthening mechanism due to kink band in long-period stacking ordered magnesium alloy", Y. Tadano, *Materials Transactions*, 64, (2023), 1002-1010.

- [5] “Mechanical properties and failure mechanisms of Mg-Zn-Y alloys with different extrusion ratio and LPSO volume fraction”, W. Yin, F. Briffod, T. Shiraiwa, M. Enoki, *Journal of Magnesium and Alloys*, 10, (2022), 2158-2172.
- [6] “Microstructural factors governing the significant strengthening of Al/Al₂Cu mille-feuille structured alloys. accompanied by kink-band formation”, K. Hagihara, T. Tokunaga, S. Ohsawa, S. Uemichi, K. Guan, D. Egusa, E. Abe, *International Journal of Plasticity*, 158, (2022), 103419.
- [7] “ α -Mg/LPSO (Long-Period Stacking Ordered) phase interfaces as obstacles against dislocation slip in as-cast Mg-Zn-Y alloys”, T. Mayama, S. R. Agnew, K. Hagihara, K. Kamura, K. Shiraishi, M. Yamasaki, Y. Kawamura, *International Journal of Plasticity*, 154, (2022), 103294.
- [8] “Short-range order clusters in the long-period stacking/order phases with an intrinsic-I type stacking fault in Mg-Co- Y alloys”, K. Guan, M. Egami, D. Egusa, H. Kimizuka, M. Yamasaki, Y. Kawamura, E. Abe, *Scripta Materialia*, 207, (2022), 114282.
- [9] “Elastoplastic Deformations of Layered Structures”, D. Drozdenko, M. Knapek, M. Kruzik, K. Mathis, K. Svadlenka, J. Valdman, *Milan Journal of Mathematics*, 90, (2022), 691-706.
- [10] “Rheological Behavior and Dynamic Mechanical Properties for Interpretation of Layer Adhesion in FDM 3D. Printing”, S. Thumsorn, W. Prasong, T. Kurose, A. Ishigami, Y. Kobayashi, H. Ito, *Polymers*, 14, 13, (2022), 2721.
- [11] “Fabrication of Textured Porous Ti₃SiC₂ by Slip Casting under High Magnetic Field and Microstructural Evolution. through High Temperature Deformation”, N. Hashimoto, K. Ikeda, S. Miura, K. Morita, T. S. Suzuki, Y. Sakka, *Materials Transactions*, 63, 2, (2022), 133-140.
- [12] “Intrinsic kink bands strengthening induced by several wrought-processes in Mg-Y-Zn alloys containing LPSO phase”, H. Somekawa, D. Ando, K. Hagihara, M. Yamasaki, Y. Kawamura, *Materials Characterization*, 179, (2021), 111348.
- [13] “Density functional theory study of solute cluster growth processes in Mg-Y-Zn LPSO alloys”, M. Itakura, M. Yamaguchi, D. Egusa, E. Abe, *Acta Materialia*, 203, (2021), 116491.
- [14] “Quantitative estimation of kink-band strengthening in an Mg-Zn-Y single crystal with LPSO nanoplates”, K. Hagihara, R. Ueyama, T. Tokunaga, M. Yamasaki, Y. Kawamura, T. Nakano, *Materials Research Letters*, 9, (2021), 467 - 474.
- [15] “Strengthening of mille-feuille structured high-density polyethylene by heat elongation”, T. Murayama, E. Abe, H. Saito, *Polymer*, 236, (2021), 124343.
- [16] “Weitzenböck 多様体によるらせん転位のモデル化と数値解析”, 小林舜典 垂水竜一, *日本機械学会論文集*, 87, (2021), 20-00409.
- [17] “Duality of the incompatibility tensor”, K. Yamasaki, T. Hasebe, *Materials Transactions*, 61 (2020), 875-877.
- [18] “Introduction of mille-feuille-like α/β layered structure into Ti-Mo alloy”, *S. Emura, X. Ji, *Materials Transactions*, 61, 5, (2020), 856-861.
- [19] “Thermodynamic origin of solute-enriched stacking-fault in dilute Mg-Zn-Y alloys”, M. Egami, I. Ohnuma, M. Enoki, H. Ohtani, E. Abe, *Materials and Design*, 188, (2019), 108452.
- [20] “Strengthening mechanisms acting in extruded Mg-based long-period stacking ordered (LPSO)-phase alloys”, K. Hagihara, Z. Li, M. Yamasaki, Y. Kawamura, T. Nakano, *Acta Materialia*, 163, (2019), 226-239.
- [21] “Geometry of kink microstructure by rank-1 connection”, T. Inamura, *Acta Materialia*, 173, (2019), 270-280.
- [22] “Correlation between thermal diffusivity and long period in thermotropic liquid crystalline polyesters”, S. Yamazaki, M. Tokita, *Macromolecules*, 52, 24, (2019), 9781-9785.
- [23] “Anisotropic plastic deformation of single crystals of the MAX phase compound Ti₃SiC₂ investigated by micropillar. compression”, M. Higashi, S. Momono, K. Kishida, N. L. Okamoto, H. Inui, *Acta Materialia*, 161, (2018), 161-170.
- [24] “In-plane positional correlations among dopants in 10H type long period stacking ordered Mg₇₅Zn₁₀Y₁₅ alloy studied by X-ray fluorescence holography”, T. Nishioka, Y. Yamamoto, K. Kimura, K. Hagihara, H. Izuno, N. Happo, S. Hosokawa, E. Abe, M. Suzuki, T. Matsushita, K. Hayashi, *Materialia*, 3, (2018), 256-259.

受賞: 総数 139 件, うち若手研究者の受賞 20 件.

- [1] 一般社団法人日本機械学会 計算力学部門業績賞, 只野裕一, 2022.11.16.
- [2] 文部科学大臣表彰 若手科学者賞, 安藤大輔, 2021.4.19.
- [3] 一般社団法人繊維学会 学会賞, 伊藤浩志, 2020.6.10.
- [4] 日本金属学会奨励賞, 増田紘士, 2019.9.11.
- [5] 一般社団法人軽金属学会 功績賞, 鈴木真由美, 2019.5.10.

・領域ホームページ

<https://www.mfs-materials.jp/>

・ニュースレターの刊行(冊子&電子版)

<https://www.mfs-materials.jp/activity-report/index.html>



問い合わせ: abe@material.t.u-tokyo.ac.jp