

巨大ひずみ加工を用いて作製された 超微細粒金属中の格子欠陥の定量

宮 嶋 陽 司*

1. はじめに

近年、通常与えることができない大きさの塑性ひずみを材料に与える巨大ひずみ加工 (Severe plastic deformation: SPD⁽¹⁾)を用いることによって、結晶粒径が1 μm 未満の超微細粒 (Ultra-fine grains: UFG) 組織を持つバルク金属材料 (UFG 材) を作製することが可能となっている。UFG 材は結晶粒径が数 μm 以上の粗大粒 (Coarse grains: CG) 材と比較して高強度であることから次世代の構造材料候補として注目を集めている。CG 材と同じく UFG 材の塑性変形も転位を介して起こる⁽²⁾とされるものの、CG 材では見られない種々の特異な力学特性を示すことも知られている。具体例としては、純銅の UFG 材が示す活性化体積の逆温度依存性⁽³⁾、焼鈍硬化や加工軟化⁽⁴⁾、純アルミニウムの UFG 材が示す降伏点降下現象⁽⁵⁾を挙げることができる。これらの特異な力学特性は、大量に導入されている結晶粒界の影響だけではなく、加工材でもあるために高密度に導入されている転位の影響も大きいと考えられてきた。

一般的に、よく焼き鈍された CG 材中の転位密度 L_V (m^{-2}) は $10^9 \sim 10^{11} \text{m}^{-2}$ 程度であり、与えられる相当ひずみに従い L_V は上昇していくとされる。そのため、UFG 材中の L_V も強加工材中の L_V と同等以上であると考えられてきた。転位密度の定量が可能な手法としては、透過型電子顕微鏡法 (Transmission electron microscopy: TEM)、X 線回折法、比抵抗測定が知られている。しかし、筆者がポストドクを開始した2008年頃は、UFG 中の転位密度の定量を行った報告は TEM⁽⁴⁾⁽⁶⁾ と X 線回折⁽⁷⁾⁽⁸⁾ を用いた報告がわずかにあるばかりであった。本稿では、純度99%の工業用純アルミニウム (JIS-1100) に SPD の一種である繰り返し重ね接合圧延

(Accumulative roll bonding: ARB) 法⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ を適用して UFG 材を作製し、その転位密度などの格子欠陥の定量を行った報告⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ の一部を紹介する。

2. UFG 材の作製

ARB 法は、板状試料の切断、表面処理、積層、圧下率50%の接合圧延を1サイクルとする SPD 法で、サイクル数 N を重ねていくことによって材料に圧延変形を理論的には無限に与えることが可能である。ARB 法では、試料に圧下率50%の接合圧延を行うため、1サイクルあたり0.8の相当ひずみを与えることができる。今回は ARB 法を最大で12サイクル (相当ひずみ10) まで施し UFG 材を作製した。今後、ARB を施す前の試料を ARB 0 サイクル材と表記し、試料座標系として圧延方向 (Rolling direction: RD)、板幅方向 (Transverse direction: TD)、圧延面法線方向 (Normal direction: ND) を用いる。

図1に、電子線後方回折 (Electron backscattering diffraction: EBSD) 法を用いて作成した、ARB 0~12サイクル材の TD に垂直な面の結晶粒界マップを示す。ここでは、粒界方位差 15° 未満の小角粒界を赤線で、方位差 15° 以上の大角粒界を緑線で表示している。ただし、 2° 未満の方位差を持つ粒界は、解析時の制限から切り捨てている。図1より、ARB 低サイクルにおいて赤で示される小角粒界が大量に導入され、その後大角粒界の割合が徐々に増加していくことが見て取れる。また、ARB 法では圧延を利用しているため、RD に伸長した UFG を得ることができる。

この組織形成過程は、材料中に導入された転位が転位セルや小角粒界を形成し、更に転位が導入され続けることで粒界方位差が増加し続け、最終的に方位差が 15° 以上の大角粒界

* 東京工業大学助教；大学院総合理工学研究科 材料物理科学専攻 (〒226-8502 横浜市緑区長津田町4259-J2-63)

Quantification of Lattice Defects in Ultra-fine Grained Metals Fabricated by Severe Plastic Deformation; Yoji Miyajima (Department of Materials Science and Engineering, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)

Keywords: lattice defects, ultra-fine grains, severe plastic deformation, dislocation density, density of grain boundary, scanning transmission electron microscopy (STEM), Transmission electron microscopy (TEM), electrical resistivity.

2012年3月12日受理

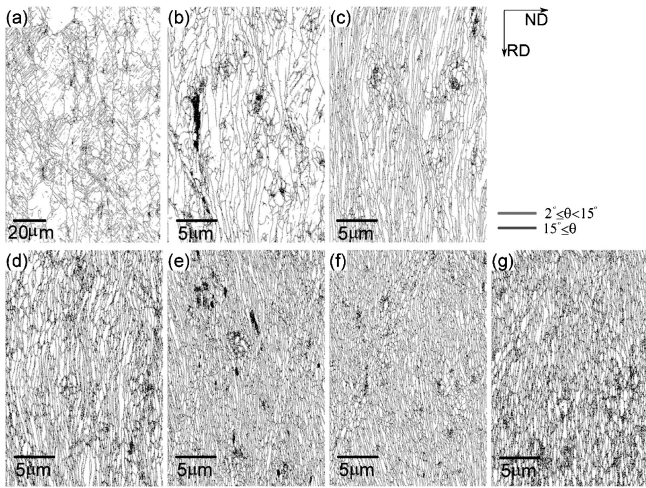


図1 板厚方向(TD)に垂直な面の粒界マップ：ARB (a) 0サイクル, (b) 2サイクル, (c) 4サイクル, (d) 6サイクル, (e) 8サイクル, (f) 10サイクル, (g) 12サイクル。

が形成されるという Grain subdivision⁽¹³⁾として知られている。

図2が、図1より求めたNDとRDの大角粒界間隔(粒厚さと粒長さ)の相当ひずみ依存性である⁽¹¹⁾。NDの粒界間隔は相当ひずみの増加に従い約5 μmから徐々に減少し、相当ひずみ6以降で200 nm程度の一定値に収束する。RDの粒界間隔も約20 μmから徐々に減少し続け、相当ひずみ6程度以降で2 μm程度の一定値に収束する。ここで、RDの大角粒界間隔はNDの大角粒界間隔より約1桁大きく、TDの大角粒界間隔は最小でもRDの大角粒界間隔程度であると考えられる。

その為、この大角粒界間隔の値からTDに粒界が無限に続いていると仮定して大角粒界密度 S_V (m^{-1})を見積もり、その相当ひずみ依存性を示したものが図3となる⁽¹²⁾。相当ひずみが増加するに従い S_V も $0.2 \times 10^6 m^{-1}$ 程度から増加し、相当ひずみが6程度以降では約 $4.5 \times 10^6 m^{-1}$ で飽和している。

3. TEM/STEM観察

一般に、組織観察にはTEMが用いられるが、走査透過電子顕微鏡法(Scanning transmission electron microscopy: STEM)を用いることでUFG中の転位観察をより詳細に行うことが可能となる。図4にARB材のTEM像とSTEM像を示す⁽¹¹⁾。TEM像中の矢印で示した結晶粒を見ると分かるように、ARB材は粒内転位の詳細な観察が難しい。これは、UFG材中には高密度の結晶粒界が存在するのに加え、粒内に局所的な微小方位差が存在し、TEMではこれらの回折コントラストの影響が顕著であるためである。これに対して、STEM像では転位線以外の回折コントラストが平均化されることによってUFG材でも転位の観察が容易に行える⁽¹¹⁾⁽¹⁴⁾。

図5にARB 4サイクル材と11サイクル材のSTEM像を

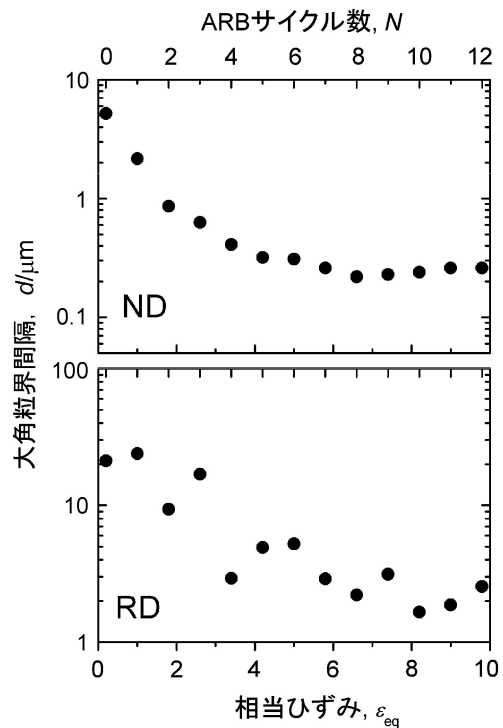


図2 板厚方向(ND)と圧延方向(RD)の大角粒界間隔の相当ひずみ依存性⁽¹¹⁾。

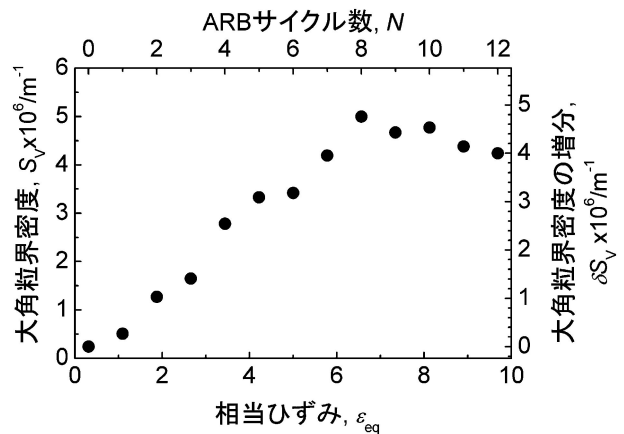


図3 大角粒界密度の相当ひずみ依存性⁽¹²⁾。

示す。矢印で示される結晶粒は薄膜試料を適切に傾斜させることで2波条件もしくは系統反射条件を満たすようにしている。その後、STEM像からHamら⁽¹⁵⁾の方法を用いて L_V への換算を行った⁽¹¹⁾。この手法は、転位と交差するようにメッシュを書き、メッシュの交点の数 N とメッシュの総延長 l (m) から式(1)に従って L_V を算出する方法である。

$$L_V = 2N/l \quad (1)$$

ここで、 t (m) は試料の膜厚である。

試料の膜厚は、TEM観察で大角粒界に現れる等厚干渉縞を利用して算出した⁽¹¹⁾。これは、2波条件では回折波の強度は深さ方向に消衰距離 ξ_g の周期で振動するため、大角粒界に現れる等厚干渉縞の本数と ξ_g から求める方法である。このようにして図5の結晶粒の L_V を求めると、(a) ARB 4サイクル材は $5.4 \times 10^{13} m^{-2}$ で (b) ARB 11サイクル材は

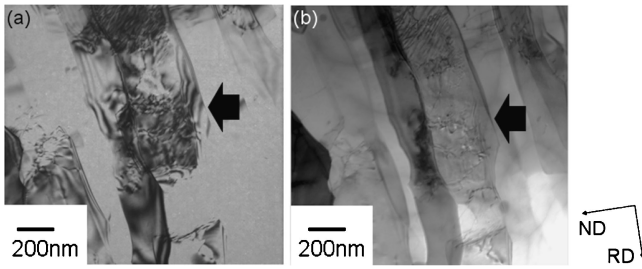


図4 ARB材の(a)TEM像と(b)STEM像⁽¹¹⁾.

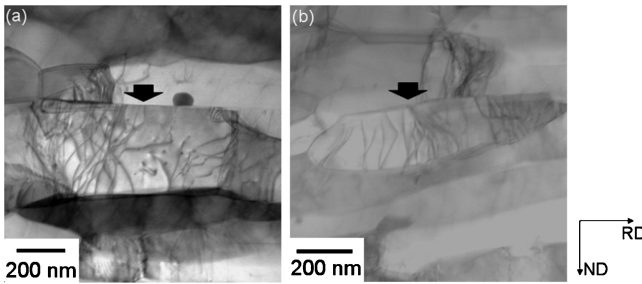


図5 STEM像：ARB (a) 4サイクル⁽¹¹⁾, (b) 11サイクル.

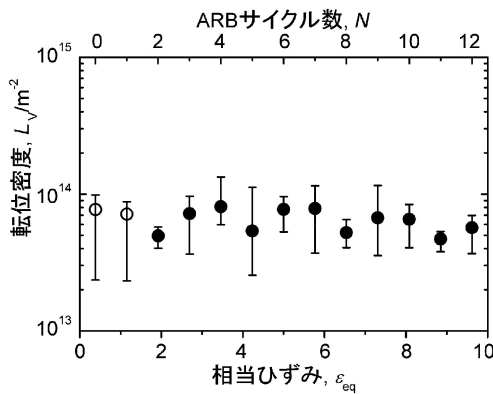


図6 転位密度の相当ひずみ依存性⁽¹¹⁾.

$4.6 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ となる⁽¹¹⁾.

この方法をARB各サイクル材の4個の結晶粒に対して適用し、 L_V の平均値の相当ひずみ依存性を示したものが図6である⁽¹¹⁾. なお、エラーバーは転位密度の最大値と最小値を表し、ARB1サイクル材と2サイクル材のTEM/STEM観察視野中には膜厚を測定できる大角粒界がほとんど含まれていなかったため、残りの試料の膜厚の平均値(225 nm)を膜厚と仮定して L_V を求めた.

図6から分かるように、相当ひずみを増加させても L_V は 10^{13} m^{-2} 台後半でほぼ一定となり、最大でも約 $1.5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ であった. これらの値は、考えられる最大の L_V である約 10^{16} m^{-2} よりも2桁小さく、純アルミニウムの融点が高いことを考慮しても予想外に小さい値であった. このように、UFG材では実際に転位密度の定量を行うことが重要であることが分かる.

4. 精密比抵抗測定

金属中の自由電子の平均自由行程が変化すると、それは比抵抗(電気抵抗率) $\rho(\Omega\text{m})$ にも反映される. 電子の平均自由行程に影響を与える要因としては、格子振動と組織が挙げられ、前者は強い温度依存性があるのに対して後者の温度依存性はほぼ無いとされる. そのため、格子欠陥の定量を行うための精密比抵抗測定はS/N比を良くするために低温で行う方が望ましく、今回は液体窒素中で、接触抵抗を無視出来る4端子法を用いて行った⁽¹²⁾. しかし、格子欠陥由来の比抵抗変化 $\delta\rho(\Omega\text{m})$ は極めて小さいため、断面積が 1 mm^2 程度で長さが 100 mm 程度の棒状試験片に約 10 A の電流を流すことで、初めて十分な精度で測定可能な電圧降下が発生し、比抵抗を測定することが可能となる.

図7に77 Kにおける比抵抗 ρ_{77} の相当ひずみ依存性を示す⁽¹²⁾. まずは、比抵抗の値が $\text{n}\Omega\text{m}$ オーダーと極めて小さいことに注意していただきたい. ρ_{77} は相当ひずみが6付近までは約 $4.6 \text{ n}\Omega\text{m}$ から約 $5.7 \text{ n}\Omega\text{m}$ 単調に増加しているが、それ以降は飽和している. この ρ_{77} の増分 $\delta\rho_{77}$ である約 $1.1 \text{ n}\Omega\text{m}$ が格子欠陥の増加分に対応していることとなる.

一般に希薄合金では、ある温度 T における比抵抗 ρ_T は全固溶原子と全格子欠陥の寄与の加算則で表されるというマティセン則が成立しており、式(2)で表される⁽¹²⁾.

$$\rho_T = \rho_T^{\text{pure}} + \sum_i \Delta\rho_T^i \cdot C_V^i + \Delta\rho_T^{\text{vac}} \cdot N_V + \Delta\rho_T^{\text{disl}} \cdot L_V + \Delta\rho_T^{\text{GB}} \cdot S_V \quad (2)$$

ここで、 ρ_T^{pure} は純金属単結晶の比抵抗、 $\Delta\rho_T^i$ と C_V^i は*i*番目の固溶元素の比抵抗への寄与率($\Omega\text{m/at}\%$)と濃度(at%)である. $\Delta\rho_T^{\text{vac}}$ と N_V 、 $\Delta\rho_T^{\text{disl}}$ と L_V 、 $\Delta\rho_T^{\text{GB}}$ と S_V はそれぞれ、空孔の比抵抗への寄与率($\Omega\text{m/at}\%$)と空孔濃度(at%)、転位の比抵抗への寄与率(Ωm^3)と転位密度(m^{-2})、粒界の比抵抗への寄与率(Ωm^2)と粒界密度(m^{-1})を表す.

ARB加工前後で固溶元素の濃度は変わっていないと考えられるため、 $\delta\rho_{77}$ は、格子欠陥の増加に対応している. また、小松らによって、95%程度までの圧延時の比抵抗変化から、圧延時に導入される過剰空孔は室温時効1日以上で

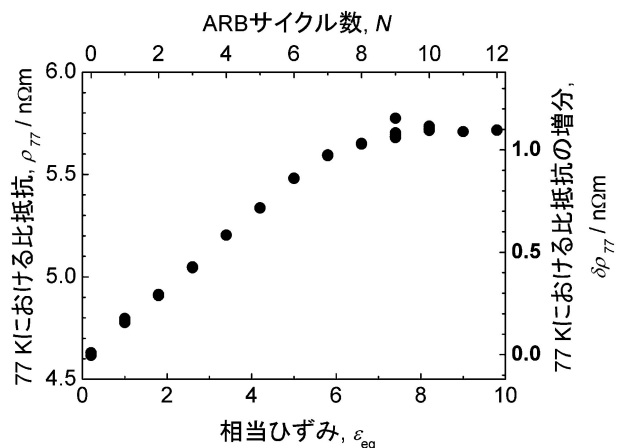


図7 77 Kにおける比抵抗の相当ひずみ依存性⁽¹²⁾.

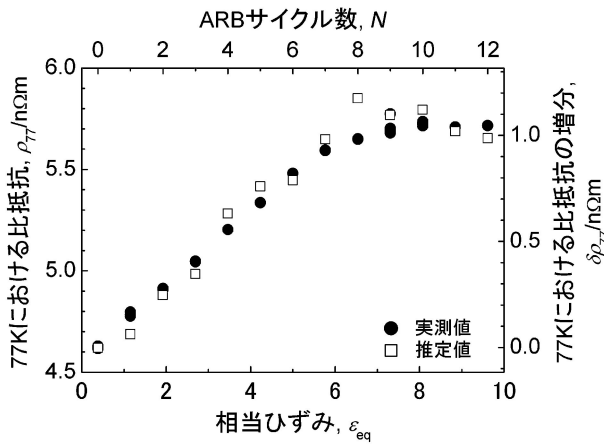


図8 77 Kにおける比抵抗の実測値と推定値の相当ひずみ依存性⁽¹²⁾.

消滅することが分かっている⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾. そのため、ARB各サイクル材の比抵抗測定は加工後1日以上を経て行われ、過剰空孔は比抵抗測定時には消滅していると仮定した。つまり、ARB前後の比抵抗変化 $\delta\rho_T$ は転位密度の変化分 δL_V と境界密度の変化分 δS_V の寄与のみで説明が可能であり、式(3)で示される⁽¹²⁾.

$$\delta\rho_T = \Delta\rho_T^{\text{disl}} \cdot \delta L_V + \Delta\rho_T^{\text{GB}} \cdot \delta S_V \quad (3)$$

$\Delta\rho_T^{\text{disl}}$ と $\Delta\rho_T^{\text{GB}}$ の値はそれぞれ $2.7 \times 10^{-16} \text{ n}\Omega\text{m}^3$ と $2.6 \times 10^{-7} \text{ n}\Omega\text{m}^2$ が理論値として報告されており⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾、 δS_V の値は図3より得ることができる。そこで、まず δS_V を考慮に入れずに、 δS_V の値のみを考慮して求めた $\delta\rho_T$ の値を、図7で示した比抵抗の実測値 ρ_{77} と共にプロットしたものが図8である⁽¹²⁾。図8から分かるように、比抵抗の相当ひずみ依存性は δS_V のみでは説明可能なことが分かる。 $\delta\rho_{77}$ に対する転位の寄与分は、 $\delta\rho_{77}$ に対する境界の寄与分に影響を与えない範囲だと考え、約 $0.5 \text{ n}\Omega\text{m}$ 以内だと仮定すると、 δL_V は 10^{14} m^{-2} 台前半となる。この値は、STEM観察から求めた L_V と矛盾せず、2つの別々の測定法によって得られた結果が一致した。

5. おわりに

本稿では、TEM/STEM観察と精密比抵抗測定を用いて、ARB法を用いて作製したUFG材の格子欠陥の定量を行った結果を紹介した。異なる手法を用いて定量した L_V と δL_V は共に 10^{14} m^{-2} 台前半未満で、与えられる相当ひずみによらずほぼ一定であった。格子欠陥は金属の塑性変形を考えると上で重要であり、今回紹介したTEM/STEM観察や比抵抗測定によって、UFG材の力学特性を考える上での転位密度という基礎データを得ることができる。今後は、別の手法も用いて格子欠陥の定量を引き続き行うことに加えて、変形中の格子欠陥の定量も行い、UFG材の力学特性に関する理解を深めていければと考えている。

本稿で紹介させて頂いた内容は、筆者がポスドクとして大阪大学および京都大学において、辻伸泰教授の研究室で寺田

大将助教に助言を受けつつ行った研究の一部である。また、STEM観察は九州大学の中島英治教授のご厚意で、波多聡准教授の指導の元に行い、比抵抗測定は関西大学の小松伸也教授の研究室で測定して頂いた。電子工学で学位を取得し、ポスドクとして初めて金属の研究を始めた私に、金属、電子顕微鏡、比抵抗に関して「いろは」から御教授して頂いたこれらの先生方に、深い感謝を表したい。

著者は現在、東京工業大学において尾中晋教授の研究室の助教として、UFG材の力学特性に関する研究を加藤雅治教授と藤居俊之准教授にも指導して頂きながら遂行している。今後、本稿で紹介した格子欠陥の定量結果を元に、構造材用金属材料の力学特性に関しての知見を更に深めるべく努力していく次第である。

文 献

- (1) A. Azushima, R. Kopp, A. Korhonen, D. Y. Yang, F. Micari, G. D. Lahoti, P. Groche, J. Yanagimoto, N. Tsuji, A. Rosochowski and A. Yanagida: CIRP Ann.-Manuf. Technol., **57**(2008), 716-735.
- (2) H. Conrad: Mater. Sci. Eng. A, **341**(2003), 216-228.
- (3) T. Kunimine, T. Aragaki, T. Fujii, S. Onaka and M. Kato: J. Mater. Sci., **46**(2011), 4302-4307.
- (4) X. Huang, N. Hansen and N. Tsuji: Science, **312**(2006), 249-251.
- (5) N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito and Y. Minamino: Scr. Mater., **47**(2002), 893-899.
- (6) X. Huang, N. Kamikawa and N. Hansen: Mater. Sci. Eng. A, **483**(2008), 102-104.
- (7) J. Gubicza, L. Balogh, R. J. Hellmig, Y. Estrin and T. Ungar: Mater. Sci. Eng. A, **400**(2005), 334-338.
- (8) J. Gubicza, N. Q. Chinh, T. Csanádi, T. G. Langdon and T. Ungar: Mater. Sci. Eng. A, **462**(2007), 86-90.
- (9) Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji and T. Sakai: Acta Mater., **47**(1999), 579-583.
- (10) Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai and R. G. Hong: Scr. Mater., **39**(1998), 1221-1227.
- (11) Y. Miyajima, M. Mitsuhashi, S. Hata, H. Nakashima and N. Tsuji: Mater. Sci. Eng. A, **528**(2010), 776-779.
- (12) Y. Miyajima, S. Komatsu, M. Mitsuhashi, S. Hata, H. Nakashima and N. Tsuji: Phil. Mag., **90**(2010), 4475-4488.
- (13) D. A. Hughes and N. Hansen: Acta Metal., **45**(1997), 3871-3886.
- (14) 波多 聡, 光原昌寿, 田中将己, 宮崎裕也, 池田賢一, 金子賢治, 中島英治, 東田賢二, 村松 晶: までりあ, **49**(2010), 274-279.
- (15) R. K. Ham: Phil. Mag., **6**(1961), 1183-1184.
- (16) S. Komatsu, M. Ikeda, T. Miyashita, H. Yukimachi and T. Ikeda: ICAA-6, Japan Institute of Light Metals, Tokyo, (1998), 991-996.
- (17) 小松伸也: 塑性と加工, **46**(2005), 813-817.
- (18) 小松伸也: 塑性と加工, **46**(2005), 1028-1033.
- (19) A. S. Karoluk and A. A. Luhvich: J. Phys., **6**(1994), 873-886.



宮嶋陽司

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

2008年 Faculty of Engineering and Physical Science, University of Surrey, UK, PhD 取得
2008年 大阪大学 大学院工学研究科 特任研究員(PD)
2009年 京都大学 大学院工学研究科 特定研究員(PD)

2010年6月-現職
専門分野：金属組織学，材料強度学，固体物理学
◎金属材料の組織と力学特性および電気的性質との関連性に関する研究に従事。UFG材中の格子欠陥の定量を種々の手法を用いて行なっている。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★