

# プラストン概念とバルクナノメタルにおける プラストンの活性化

辻 伸 泰\*

## 1. はじめに

金属・合金の塑性変形は、多くの場合特定結晶面のすべりにより生じる。結晶面のすべりは格子欠陥のない完全結晶において起こるのではなく、結晶中に存在する線状の格子欠陥である転位 (dislocation) の運動によりもたらされる。そこで、転位の幾何学と転位の周囲の弾性場を元に金属材料の塑性変形と強度を理解する理論が、転位論<sup>(1)(2)</sup>である。一方、結晶の塑性変形は、双晶変形、マルテンサイト変態、粒界すべりなどの転位以外の機構によっても生じるが、これらは必ずしも転位論で十分に説明できるわけではない。面心立方晶 (face-centered cubic: FCC) および体心立方晶 (body-centered cubic: BCC) の双晶変形は転位により記述される<sup>(3)</sup>が、これは発生前後の幾何学と結晶学に基づく説明であり、その核生成機構には不明な点が多い。六方晶の双晶形成には、原子のシャフリングも必要となる<sup>(3)(4)</sup>。より複雑な結晶における変形双晶の発生機構は、その多くが不明である。双晶の発生は、剪断応力を受けた結晶中で応力を緩和しようと原子集団がマルテンサイト変態と同様の一斉運動を起こし、原子が次の安定位置に移った結果として形成されるものと考えの方が素直であるようにも思われる。そうだとすると、特に FCC におけるマトリクスと双晶の幾何学関係は、あまりに簡潔明瞭であるため双晶一般に誤った印象を与えていると言えなくもない。マルテンサイト変態の核生成と成長は、依然として大部分が解明されていない。また、金属ガラスはせん断帯 (shear band) の形成により塑性変形を生じる<sup>(5)</sup>が、原子の規則的配列を有さないアモルファス・金属ガラスに転位論は適用できず、shear band において原子スケールで何が

生じているかは分からない。せん断帯は金属材料でもしばしば観察されるが、そのミクロな変形機構は不明なままである。さらに、金属結晶中には焼鈍状態でもかなり多数の転位が残存しているため、転位論では無転位結晶中での転位の核生成は扱っていない。こうした事柄を考慮し、我々はプラストン (plaston: 変形子) の概念を提案した<sup>(6)-(8)</sup>。本稿では、プラストンの考え方を説明し、その適用が認められる具体的な例としてバルクナノメタルを紹介したい。

## 2. プラストンとは

転位、双晶、マルテンサイト、せん断帯などの、塑性変形をもたらすモード (変形様式) の核生成を考える。結晶性材料に一軸引張のような単純な外部応力を付加した場合にも、材料中の応力状態は完全に均一ではなく、場所によって特異な応力状態が生じている。そのような場所としては、試験片の形状に由来した応力集中箇所、表面起伏箇所、粒界や第二相・介在物との界面近傍など材料ミクロ組織に由来した特異箇所や、クラック先端などが考えられる。図 1 は、そうした局所的な応力の特異点におけるプラストン発生の概念を示す模式図である<sup>(6)(8)</sup>。ここでは簡単のために、転位などの格子欠陥を含まない完全結晶の単結晶をまず想定する。特異な局所応力状態が生じた場所では、その応力状態が強く及ぶ範囲で少数の原子集団が力学的かつ協調的に励起され、特異な構造を持つ微小領域 (図 1(a)-1) の模式図において赤色の原子集団が示す領域) が形成されるとする。図 1(b) は、原子集団の励起に伴う自由エネルギーの変化を、横軸をひずみとして模式的に示している。完全結晶に外部応力を付加すると、弾性変形により系の自由エネルギーは応力付加前の状態 (A) より

\* 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻; 教授 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

Plaston Concept and Activation of Plaston in Bulk Nanostructured Metals; Nobuhiro Tsuji (Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: *plaston, ultrafine grains, discontinuous yielding, deformation mode, nucleation, dislocations, deformation twin, martensitic transformation*

2022年8月16日受理 [doi:10.2320/materia.61.848]

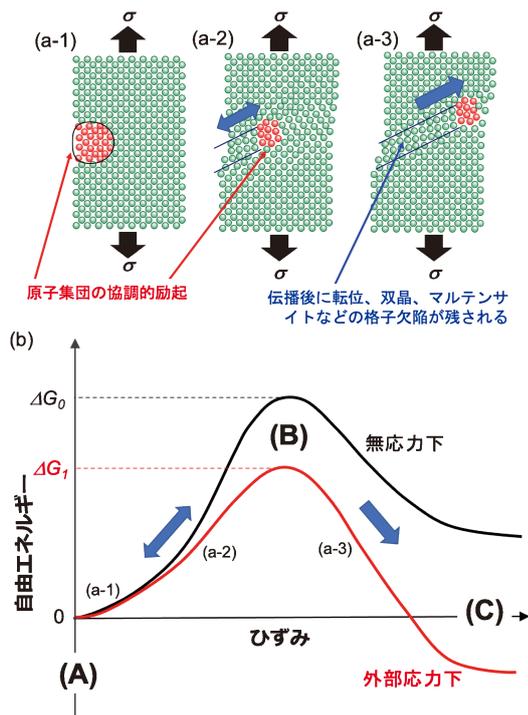


図1 プラストンの概念<sup>(6)(8)</sup>。(a) 外部応力化での少数原子集団の協調的な励起(赤色領域、プラストン)とその伝播を示す模式図。(b) (a)が示す過程に伴う自由エネルギーの変化を示す模式図。赤色曲線は外部応力下の場合を、黒色曲線は無応力下で熱的にプラストンの励起と伝播が生じる場合を示す。

も上昇する。特異な局所応力が作用する領域では、原子集団が均一な弾性変形からさらにずれた構造をとるため、均一に弾性変形をしている領域(図1(a)の緑色の原子の領域)よりもさらに自由エネルギーが増大する(図1(b)の赤色の線)。応力が増しひずみが増大すると原子集団の自由エネルギーはさらに増大する。この時協調的に励起した原子集団は結晶内でその位置を変えるかもしれないが(図1(a-2)), この段階では除荷すれば元の状態に戻る。さらにひずみが増しあるエネルギー極大点(鞍点; 図1(b)の(B))を越えると、励起した領域が結晶中を伝播して塑性変形をもたらす。これが転位、双晶、マルテンサイト、せん断帯などの核生成と伝播に相当する。図1(a)で赤色の原子集団により示した励起部分が、プラストンである。プラストンの核生成と伝播の結果、伝播した部分には結晶面のずれ(すべり)、双晶、マルテンサイト、せん断帯などが残される。図1(a)で核生成したものが転位であるとすると、(a-2)、(a-3)で移動中のプラストンは、転位芯領域に相当すると考えられる。

ここで図1(b)に示した過程は一種の熱活性化過程でもありと考えられるから、外部応力を付加していない状態であっても、局所的な熱的ゆらぎによって原子集団の励起が生じる可能性もある。その場合の自由エネルギーの変化を示したものが、図1(b)における黒色の曲線である。ただし外部応力がない場合にプラストンの核生成と伝播が鞍点(B)を越えて生じたとしても、そのあとには格子欠陥が残されるため、伝

播後(C)の自由エネルギーは初期状態(A)よりも増大してしまう。一方、図1(b)の赤色の曲線で示した外部応力付加時には、プラストンの伝播により結晶全体の塑性変形がもたらされ、応力は緩和されるので、伝播後(C)の自由エネルギーは初期状態(A)よりも低下し得る。また活性化エネルギーも外部応力のない場合の $\Delta G_0$ から $\Delta G_1$ まで低下することが考えられる。すなわち、プラストンの核生成と伝播は、基本的には外部から応力を付加した場合に生じると考えられる。ただしマルテンサイト変態の場合には、相変態による自由エネルギーの低下があるので、熱的にも生じうる。すなわち図1は熱的なマルテンサイト変態にも適用可能である。熱的なマルテンサイト変態開始温度( $M_s$ 点)以上の温度で外力を加えた際に生じる変形誘起マルテンサイト変態は、図1(b)の赤色曲線の変化を体現していると考えられる。

### 3. バルクナノメタルにおけるプラストンの活性化

図1(a)では完全結晶の単結晶を例として模式図を描いたが、2節の冒頭で述べたとおり、材料がクロ組織を有する場合にもプラストンの核生成と伝播は起こり得る。ただし、転位が材料中に既に存在し、プラストンの核生成・伝播に必要な応力よりも低い応力で容易にすべり運動する場合などは、プラストンの核生成・伝播は必ずしも必要ない。多くの金属・合金では既存転位あるいは増殖可能な転位源が存在し、プラストンの活性化は必要がないと考えられる。しかし、平均結晶粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の超微細結晶金属材料(以後、バルクナノメタル(bulk nanostructured metals)と呼ぶ)では、プラストンの活性化が生じて通常は活動しない変形モードが現れると考えられること、そしてそれに伴い加工硬化が再生され、高強度と高延性が両立する場合があることが明らかとなっている<sup>(6)-(9)</sup>。

金属材料の降伏挙動は、降伏点近傍の応力ひずみ曲線の形状により、連続降伏型と不連続降伏型に分類される。連続降伏型の場合、弾性限を超えると応力ひずみ曲線の傾きが連続的に緩やかに減少し、どの時点でマクロな塑性変形が開始したのかが明確でない。一方不連続降伏型の場合には、降伏点において応力が急激に低下する降伏点降下現象が現れ、マクロな塑性変形が開始する。実はほとんどの金属材料は連続降伏型を示すが、実用的に多量に用いられる鉄および炭素鋼の多くが不連続降伏を示すため、本来例外的な不連続降伏現象も広く認識されている。鉄鋼の不連続降伏は、結晶中の転位・転位源がその周辺に形成される侵入型固溶原子(炭素や窒素)雰囲気により固着されることによって生じることが知られている<sup>(10)</sup>。ところが、再結晶組織を有するバルクナノメタルは、金属・合金の種類や結晶構造によらずに不連続降伏を示すことが、主に著者らのグループの研究により明らかとなった<sup>(11)-(28)</sup>。一例として、種々の平均粒径を有する高純度アルミニウム(99.99 mass%純度)の応力ひずみ曲線<sup>(14)</sup>を図2に示す。FCC結晶構造を有するアルミニウムは、通常は連続降伏を示す。実際に図2において、粒径 $23\mu\text{m}$ 材

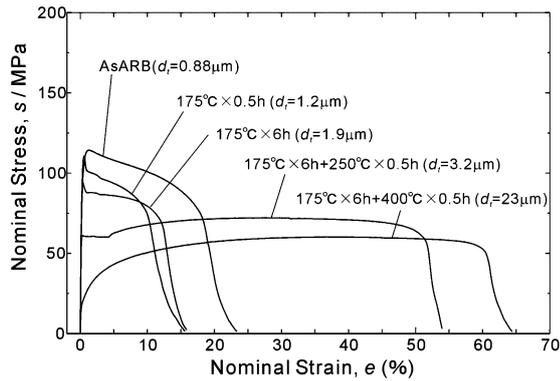


図2 繰り返し重ね接合圧延(ARB)法による強加工後、図中に示す種々の条件で焼鈍を行なった高純度アルミニウム(4N, 99.99 mass%純度)の室温引張試験により得られた応力-ひずみ曲線<sup>(14)</sup>。図中の $d_t$ は、板厚法線方向(ND)の平均粒径を示す。

の降伏挙動は典型的な連続降伏を示す。しかし平均粒径が約 $3\mu\text{m}$ 以下になると、明確な降伏点降下現象が現れ、降伏点降下に引き続いて炭素鋼が示すようなリュウダース変形まで生じるようになる。こうしたバルクナノメタルの不連続降伏現象は、純アルミニウム<sup>(11)(14)</sup>のほか、純銅<sup>(18)(23)</sup>、Cu-Al合金<sup>(15)</sup>、Cu-Ag合金<sup>(23)</sup>、純チタン<sup>(12)</sup>、チタン合金<sup>(21)(25)(26)</sup>、純マグネシウム<sup>(20)</sup>、マグネシウム合金<sup>(19)</sup>、フェライト鋼<sup>(11)</sup>、高Mnオーステナイト鋼<sup>(17)(22)(24)</sup>、オーステナイト系ステンレス鋼<sup>(28)</sup>、準安定オーステナイト鋼<sup>(27)</sup>、FCCミディアムエントロピー合金<sup>(16)</sup>など、結晶構造や金属の種類に依らずに確認されている。その原因は長らく不明であったが、近年、以下に示すように結晶粒超微細化に伴う既存転位の枯渇により理解できることが明らかとなりつつある<sup>(6)(8)(24)</sup>。

金属材料は、完全焼き鈍し状態でも $10^{12}\sim 10^{13}\text{m}^{-2}$ 程度の転位密度を有している。通常バルク金属材料の最小平均粒径は $10\mu\text{m}$ 程度であるが、粒径 $10\mu\text{m}$ の結晶の平均的な断面積は約 $10^{-10}\text{m}^2$ なので、各粒内には約 $100\sim 1,000$ 本の転位が存在していることになる。例えばこうした粗大粒アルミニウム多結晶体に外力をかけた場合、各粒内の既存転位は容易にすべりを開始する。また、各粒内 $100\sim 1,000$ 本の既存転位はネットワーク構造(低エネルギー構造)をとっていると考えられ、その節間の転位セグメントがすべり面に乗っている場合、それは転位源として働きうる。また各粒内の既存転位のすべりに際しては、二重交差すべりなども生じ新たな転位源も形成されるであろうから、各粒内の転位増殖も容易である。これが、多くの金属多結晶材料が連続降伏を示す理由であろう。一方、結晶粒径が再結晶状態で $1\mu\text{m}$ まで超微細化すると、同じ転位密度の下で各結晶粒内に存在する転位の数は、 $1\sim 10$ 本に激減し、転位源もほぼ存在しないと考えられる<sup>(6)(8)(24)</sup>。したがってバルクナノメタルでは外部応力を付加してもなかなかマクロな塑性変形を開始することができず、ある応力に達した時に塑性変形が突然開始し、一定ひずみ速度下の引張変形条件では降伏点降下を生じる。この降伏

表1 種々のバルクナノメタルにおける予期せぬ変形モードの活性化。

金属・合金(結晶構造)	活性化した変形モード	文献
Mg合金(HCP)	$\langle c+a \rangle$ 転位	6, 8, 19
純Ti(HCP), Ti-6Al-4V合金(HCP+BCC)		29, 30
高Mn鋼(FCC)	ナノ変形双晶	6, 8, 24, 31, 32
Cu-Al合金(FCC)		33
ミディアムエントロピー合金(FCC)		34
準安定オーステナイト鋼(FCC)	マルテンサイト	6, 8

点降下時には、(おそらくバルクナノメタル中で高密度に存在する結晶粒界から)新たな転位が核生成している(すなわちプラストンが核生成・伝播している)と考えられる。核生成は材料中のあらゆる場所で一齐に生じるとは考えにくく、試験片肩部近傍などの応力集中領域から局部的に開始し、場合によってはリュウダース変形のような形態をとって試験片内を伝播する。降伏時の局部変形とリュウダース帯の伝播は、不連続降伏を示すバルクナノメタルで一般的に観察される<sup>(11)(14)(18)(19)(24)(28)</sup>。

さらに、ある種の金属・合金のバルクナノメタルでは、降伏点降下に伴って、通常は活動しにくいと考えられる変形モードが活性化されることが見出された。そうした例を表1にまとめる。最密六方晶(hexagonal close-packed: HCP)構造を有するマグネシウムやチタンおよびそれらの合金のバルクナノメタルにおいては、それぞれで優位に活動する底面または柱面 $\langle a \rangle$ 転位の他に、 $\langle c+a \rangle$ 転位(おそらく垂面すべり)が活性化する<sup>(6)(8)(19)(29)(30)</sup>。FCC構造を有する高Mn鋼、ハイエントロピー合金のバルクナノメタルでは、粒界からナノ変形双晶が核生成する(図3)<sup>(6)(8)(24)(31)-(34)</sup>。FCC金属・合金では、結晶粒微細化に伴い変形双晶が生じにくくなることが知られており<sup>(35)-(37)</sup>、バルクナノメタルにおける変形双晶の発生はそれに反する現象である。FCCの結晶粒微細化に伴い変形双晶が生成しにくくなるのは、粒内の転位反応による双晶核生成<sup>(3)</sup>が困難になるためとも理解でき、バルクナノメタルにおける粒界からのナノ双晶の発生は、異なる機構で双晶の核生成が生じていることを示唆している。また、Fe-Ni-C合金などの準安定オーステナイト鋼では、結晶粒微細化に伴いオーステナイトが安定化し、Ms点が低下する<sup>(38)(39)</sup>。しかしバルクナノメタル化したこれら合金では、変形誘起マルテンサイト変態がむしろ変形初期から容易に生じるようになる<sup>(6)(8)</sup>。これらは全て、プラストン( $\langle c+a \rangle$ 転位、変形双晶、マルテンサイト)の粒界からの核生成・伝播によるものと理解することができる。すなわち、結晶粒超微細化に伴う既存転位・転位源の枯渇に伴ってこれら金属・合金のバルクナノメタルではマクロな塑性変形の開始が困難と

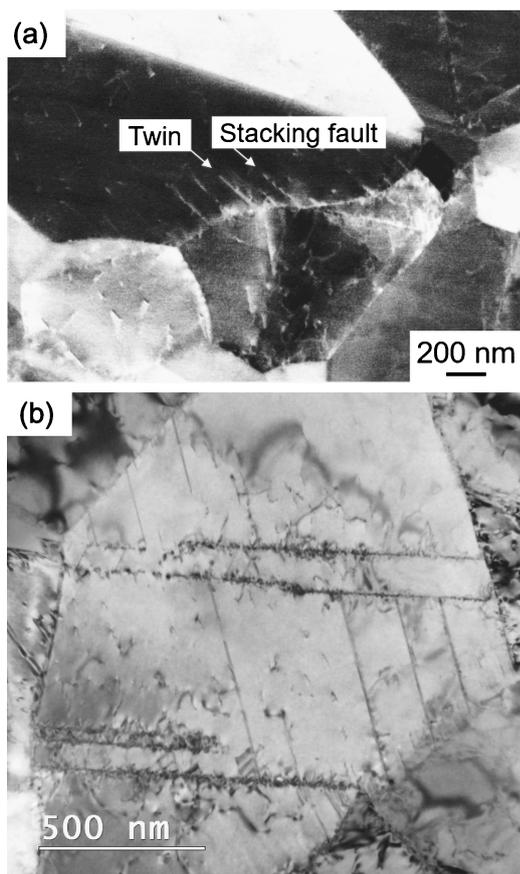


図3 超微細粒組織を有する31Mn-3Al-3Si鋼の室温引張変形材における粒界からのナノ変形双晶の発生を示す(a) SEM-ECCI像および(b) TEM像<sup>(24)(31)</sup>.

なり、局所的な応力の特異箇所(粒界)でプラストンが活性化されたものと理解することができる。

このように、再結晶状態にあるバルクナノメタルは、プラストンが活性化されやすい状態にあると考えられ、プラストン研究の格好の題材である。バルクナノメタルにおける降伏点降下現象は、プラストン活性化の目印である。しかし现阶段では、それぞれの金属・合金においてなぜ異なる種類の変形モード( $\langle c+a \rangle$ 転位、変形双晶、マルテンサイト)が活性化されたのかは理解できていない。また、表1に示したバルクナノメタルの多くでは、予期せぬ変形モード(プラストン)の活性化に伴い加工硬化率が増大し、塑性不安定の発現が回避されて、高強度と高延性が両立されている。これは、高強度と優れた延性・靱性を兼ね備えた革新的構造材料の創製につながる現象であり、極めて重要な結果である。これらについては別稿<sup>(6)(8)(9)</sup>を参照されたい。

プラストンに関する未解明の事象を解明し、制御して優れた特性を有する構造材料を実現するためには、各材料における図1(b)に示すような力学的活性化過程を定量的に把握する必要があると考えられる。また各材料における変形モードの遷移を実験的に捉え、数理モデルを構築して説明していく必要がある。最近我々は、純マグネシウムの結晶粒径と変形温度の変化に伴う変形モード(底面 $\langle a \rangle$ すべり、 $\langle c+a \rangle$ すべり、

双晶変形、粒界すべり)の遷移を説明できるモデルを提案している<sup>(20)(40)</sup>。さらにプラストンの理解を深めるためには、基礎研究を実験・理論計算の両面から地道に継続していく必要があると考えられる。

#### 4. おわりに

プラストン概念を提案した目的は、冒頭で紹介したような転位論では説明しきれない塑性変形現象を理解するためのプラットフォームを示すことである。転位論の有用性は自明であり、転位論を否定する必要は全くない。むしろプラストンの考え方がより深まることにより、転位論の有効性はより高まり、様々な材料の塑性変形全般に関する幅広く普遍的理解が進むことが期待される。プラストン概念の深化は、優れた力学特性を有する革新的な構造材料の設計と実現のための指導原理の獲得につながることを期待される。

#### 文 献

- (1) 加藤雅治：入門 転位論，裳書房，(1999)。
- (2) Peter M. Anderson, John P. Hirth, Jens Lothe: Theory of Dislocations, Cambridge University Press, (2017)。
- (3) 成田舒孝：日本金属学会会報，**24**(1985)，984-992。
- (4) 吉永日出男：稠密六方晶金属の変形双晶—マグネシウムを中心として，内田老鶴圃，(2007)。
- (5) A. L. Greer, Y. Q. Cheng and E. Ma: Mater. Sci. Eng. R, **74** (2013)，71-132。
- (6) N. Tsuji, S. Ogata, H. Inui, I. Tanaka, K. Kishida, S. Gao, W. Mao, Y. Bai, R. Zheng and J-P. Du: Scr. Mater., **181**(2020)，35-42。
- (7) N. Tsuji, S. Ogata, H. Inui, I. Tanaka, K. Kishida, S. Gao, W. Mao, Y. Bai, R. Zheng and J-P. Du: Scr. Mater., **196**(2021)，113755。
- (8) I. Tanaka, N. Tsuji and H. Inui (Ed.): The Plaston Concept plastic deformation in structural materials, Springer, (2022)。
- (9) 辻 伸泰，下川智嗣，志澤一之，村山光宏：まてりあ，**60** (2021)，8-12。
- (10) 辛島誠一：金属・合金の強度 金属工学シリーズ4，日本金属学会，(1972)。
- (11) N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito and Y. Minamino: Scr. Mater., **47** (2002)，893-899。
- (12) D. Terada, M. Inoue, H. Kitahara and N. Tsuji: Mater. Trans., **49**(2008)，41-46。
- (13) R. Ueki, N. Tsuchida, D. Terada, N. Tsuji, Y. Tanaka, A. Takemura and K. Kunishige: Scr. Mater., **59**(2008)，963-966。
- (14) N. Kamikawa, X. Huang, N. Tsuji and N. Hansen: Acta Mater., **57**(2009)，4198-4208。
- (15) Y. Z. Tian, L. J. Zhao, N. Park, R. Liu, P. Zhang, Z. J. Zhang, A. Shibata, Z. F. Zhang and N. Tsuji: Acta Mater., **110**(2016)，61-72。
- (16) Y. Yoshida, T. Bhattacharjee, Y. Bai and N. Tsuji: Scr. Mater., **134** (2017)，33-36。
- (17) Y. Z. Tian, Y. Bai, L. J. Zhao, S. Gao, H. K. Yang, A. Shibata, Z. F. Zhang and N. Tsuji: Mater. Charact., **126**(2017) 74-80。
- (18) Y. Z. Tian, S. Gao, L. J. Zhao, S. Lu, R. Pippin, Z. F. Zhang and N. Tsuji: Scr. Mater., **142**(2018)，88-91。
- (19) R. Zheng, T. Bhattacharjee, S. Gao, W. Gong, A. Shibata, T. Sasaki, K. Hono and N. Tsuji: Sci. Rep., **9**(2019)，11702。
- (20) R. Zheng, J-P. Du, S. Gao, H. Somekawa, S. Ogata and N. Tsuji: Acta Mater., **198**(2020)，35-46。
- (21) B. Zhang, Y. Chong, R. Zheng, Y. Bai, R. Gholizadeh, M. Huang, S. Wang, Q. Sun, Y. Wang and N. Tsuji: Materials and

