アルミニウムの微細組織に関する X線回折法による2, 3の研究

美浦 康宏*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 61, No. 10 (2011), 544-552

A few works on the microstructure of aluminum by means of X-ray diffraction techniques

Yasuhiro MIURA*

Keywords: aluminum, X-ray diffraction topography, dislocation source, vacancy supersaturation, dynamic recovery and recrystallization, synchrotron Laue method

1. はじめに

筆者は、研究を始めた頃から、純アルミニウム単結晶や純銅単結晶の転位組織や変形組織にかかわる実験研究を行ってきた。種々のX線回折法（特にLang法やBerg-Barrett法などのX線回折顕微法）や転位腐食法（エッチピット法）を直接観察に利用した。後に、合金の転位・変形組織や析出組織にも対象を広げ、電子顕微鏡法やその他種々の解析・分析法を併用するようになった。また、新規アルミニウム合金開発の指針を得るための研究にも着手し、種々の基本合金系（Al-Li系合金やAl-Sc系合金など）について組織解析、組織形成過程の調査、および変形・強度特性の解明を行った。さらに、遷移元素添加アルミニウム合金（Al-Cr合金など）の超急冷粉末と薄帯の構造・組織解析と熱安定性調査やアルミニウム基金属間化合物（ $L1_2$ 型 Al_3X 化合物）の転位性状解析と強度・変形特性調査など、新しい高温材として期待された合金系の研究も行った。一方、高純度アルミニウム箔の転位組織とエッチング特性の関係調査など、既存工業材料の機能改善への指針を得るための研究も行った。

以上、これまでの研究に利用した手法や機器を中心に述べたが、研究内容はすべて金属組織学に含まれる。

本稿では、X線回折法を主な実験手段として行った純アルミニウム単結晶の転位組織や変形組織に関する研究を話題としてとりあげる。

まずX線回折顕微法（Lang法、Berg-Barrett法）および転位に関して簡単な説明を行う。つづいて下記いくつかの課題について、筆者らの研究グループの成果を中心に述べる。

- (i) Lang法による観察に基づく純アルミニウムバルク単結晶の転位および冷却・加熱中の転位の発生・消滅過程の解析
- (ii) Berg-Barrett法による観察に基づく純アルミニウム単結晶の高温引張変形組織の解析
- (iii) 放射光ラウエ法その場測定による純アルミニウム単結晶の高温圧縮変形中の再結晶発現の直接的証明

2. 基礎的事項

2.1 X線回折顕微法^{1)~6)}

X線回折顕微法（X線トポグラフィ、以後XTと記す）は試料結晶内の格子欠陥や格子ひずみの形状や場所的な分布を回折効果を利用して観察する方法である。X線の回折斑点には結晶の組織や構造の欠陥が反映されるので、回折斑点の拡大像が得られれば転位などの欠陥に関する情報が得られる。回折効果を利用する点では透過電子顕微鏡法と同じであり、一方向の回折線を用いる暗視野法に類似する。しかし、X線は電氣的に中性であるため、便利なレンズ系技術が確立されておらず、電子顕微鏡の場合のように容易に拡大像を得ることができないのが現状である。XTは反射法と透過法に分類され、さらにX線源の種類（単色、白色）、試料の違い（単結晶、多結晶）、および配置などによっていくつかに分かれ、得られるXT像の解像度も異なる。

図1には透過法のLang法⁸⁾と反射法であるBerg-Barrett法^{9),10)}のX線散乱面上の配置を示す^{2),4)}。

現在最も頻繁に利用されているのは高分解能XTと言われるLang法である。微小焦点から出た短波長の特性X線（ $MoK\alpha_1$ など）による低指数面からの反射を利用する。試料をX線源に対して静止した状態では、試料の三角形領域（図1のABB'）からの情報が得られる。これをセクショントポグラフ（section topograph）とよんでいる。一方、試料をX線源に対してスキャンすることによって試料の広い範囲のトポグラフ（プロジェクショントポグラフ、projection topograph）が得られる。

一方、反射法であるBerg-Barrett法^{9),10)}では個々の転位を識別することは一般に容易ではないが、転位セル壁や亜結晶粒界などの比較的大きい欠陥の観察が可能である。線焦点からの長波長のX線（ $FeK\alpha$ など）を使用する。長波長のX線を用いる理由は大きなBragg角（数十度）を必要とするからである。しかし、試料の広範囲にわたって、数 μm 程度の深

*九州大学名誉教授（福岡市中央区）。Professor Emeritus, Kyushu University (Fukuoka, Japan). E-mail: f_tobiume@ybb.ne.jp
 受付日：平成23年7月11日 受理日：平成23年8月2日

(A) Lang 法

(B) Berg-Barrett 法

図1 X線回折顕微法における配置 (A) Lang 法, (B) Berg-Barrett 法, S: X線源, C: 結晶, P: 乾板

さの像を1枚の写真に収めることができるという利点がある。

XTの原理や配置のみならず金属結晶の転位やその他の欠陥など組織観察へのXTの応用に関しては他の文献^{1)~6)}に詳しい。透過電子顕微鏡(TEM)と比較すれば、基本的には、X線と電子線の結晶による回折現象の違いに起因して両者の特徴や違いが生じる。

XTの特徴としては:

(イ) 厚い試料を破壊せずにバルク状態で観察することが可能。X線の吸収が比較的小さいAlの場合、完全度が高ければ厚さ1mm以上の試料でも使用可能。

(ロ) 1枚のXTを撮影した後に、試料に変形、熱処理、照射などの処置を加えることが比較的容易。種々のその場観察も可能。

(ハ) 通常の観察条件では、試料のX線照射損傷は無視できる。

(ニ) 個々の転位の識別は比較的良質の単結晶(転位密度 $\rho_d \approx 10^3 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$)に限られ、分解能は $1 \mu\text{m}$ 程度にとどまる。

以上の特徴をTEMの特徴と比較すれば、両者が多くの点で相補的な性格をもつことが理解される。

歴史的にみれば、XTはBerg-Barrett法^{9),10)}やSchultz法¹¹⁾などの反射法にさかのぼる。これらの方法においては像の分解能もさほど高くなく、当時は種々の物質において今日ほど良質の単結晶が得られていなかったため、転位など個々の欠陥を観察することができず、亜粒界や変形帯などのより巨視的な構造の観察に重点が置かれていた。現在の高分解能XTは1950年代後半から開発されてきた。LangによってSi中の転位がはじめて観察されたのが1958年である。その後Si, Ge, LiFなどの非金属のみならず、金属においても良質結晶が得られるようになり、XTの技術開発・改良に伴って転位など個々の欠陥の観察が行われるようになった。しかし、金

図2 Frank-Read (F-R) 源 (AB) および Bardeen Herring (B-H) 源 (MN)

属結晶への応用例はさほど多くはない。

以下、この節の最後に、XTにおける転位像幅と試料の転位密度の関係を簡単に述べる。

X線回折における転位像の幅は数 μm 以上であり、電子線の場合と比べて2, 3桁大きい。これはX線の波長が長く反射の角度広がり小さいため、ゆるやかに減衰する転位のひずみ場($\propto r^{-1}$, r : 転位芯からの距離)をX線がより遠い地点まで感じるからである。結果として、転位像幅は広くなる。本稿で述べるLang法によるAl中の転位像は主として消衰効果による。その場合、転位像幅(w)は、 $w = \xi_g (g \cdot b) / 2\pi$ で表される^{1),2)}。 ξ_g : 消衰距離, g : 回折ベクトル, b : バーガース・ベクトル。この式による像幅の推定値と実験による観察値の間にはよい一致が認められている。

トポグラフ上で個々の転位線を識別するためには転位の平均間隔が転位像幅と同程度以上になるように試料の転位密度を低下させる必要がある。本稿で述べる実験での転位像幅は $10 \mu\text{m}$ 程度である。転位密度(ρ_d)と転位の平均間隔(L_d)の関係を表す式、 $L_d = \rho_d^{-1/2}$ に従って単純な試算を行えば、個々の転位を識別するための上限の転位密度は $\rho_d = 10^6/\text{cm}^2$ となる。しかし、個々の転位の挙動を観察・解析するためにはさらに低転位密度の結晶による実験が望ましい。

2.2 転位源、転位に働く力、転位の力学的安定形状

アルミニウム中の転位は他の金属結晶の転位と同じように種々の力(外力: f_e , 線張力: f_L , 熱力学的な力: f_C)を受ける。臨界値以上の外力が働けばFrank-Read源¹²⁾(F-R源、転位増殖源)の活動によって、すべり面上で転位が増殖する(図2(A))。F-R源が活動するための臨界せん断応力(τ_c)は次式で与えられる。

$$\tau_c = \mu b / L \quad (1)$$

ここで μ : 剛性率, b : バーガース・ベクトル, L : 転位源の長さである。一方、点欠陥濃度が過(未)飽和状態では刃状転位が点欠陥の消滅場所(sink)または湧源(source)として働く。その結果、刃状転位に熱力学的な力が働く。この力は過(未)飽和度の対数($\ln C/C_0$)に比例する(C : 空孔濃度, C_0 : 平衡空孔濃度)。Bardeen-Herring源¹³⁾(B-H源)のようなClimb Source(刃状成分からなる転位源)に臨界値以上の熱力学的な力が働けば、その活動によってプリズマティック転位ループ(純粋な刃状転位からなるループ)が形成される(図2(B))。長さ L のB-H源が活動するための臨界空孔濃度を C_c とすれば、($\ln C_c/C_0$)は次式で表される¹⁶⁾。

$$\ln(C_c/C_0) = \mu b \Omega / L k T \quad (2)$$

ここで、 Ω : 原子容 ($\sim b^3$), k : ボルツマン定数, T : 絶対温度である。また、らせん転位のジョグに点欠陥が吸収されることによって、つまきばね状転位が形成され、さらにプリズマティック転位ループ列へと発展する場合もある。

式 (1) および (2) から明らかなように、F-R 源が活動するための臨界応力は転位源の長さ (L) の逆数に比例し、B-H 源の場合は臨界応力は空孔過飽和度 ($\ln C/C_0$) に比例し、長さ (L) と温度 (T) の逆数に比例する。

転位は熱力学的には非平衡欠陥である。熱平衡欠陥である原子空孔などの点欠陥とは対照的である。したがって高純度アルミニウム単結晶の場合でも、高温・長時間の焼なましによってほとんど無転位の状態が得られることが期待される。しかし、実在の結晶の転位は転位同士、あるいはほかの欠陥や不純物元素との相互作用によって種々の準安定状態を形成し、容易には消失しない。したがって、無転位のバルク結晶を得ることは非常に難しい。

結晶の加熱や冷却過程においては点欠陥 (原子空孔や格子間原子) の生成・消滅が繰返される。この現象は加熱速度や冷却速度に依存することはもちろん、点欠陥の湧源や消滅場所 (結晶表面、結晶粒界、刃状転位、およびその他の欠陥) の状態にも影響される。高温長時間の焼なましによって転位密度が大幅に低下したとしても、室温への冷却過程において、残存転位と点欠陥の相互作用によって多くの転位が生まれる可能性が高い。

本節の冒頭で述べたように、転位に働く力は3通り考えられる。外力 (f_e)、線張力 (f_l)、および熱力学的な力 (f_c) の3者の総和がゼロになるとき、転位は力学的安定状態にあるといえる。これは、転位が直線状、円形状あるいはつまきばね状のいずれかの場合のみに限られる¹⁴⁾。したがって、結晶中の転位は、粒界や他の転位などの欠陥との相互作用が無視できるような状況では直線、円形、あるいはつまきばねの形状になる傾向があると理解される。転位論の詳細に関しては文献^{14)~17)}に詳しい。

3. Lang 法による観察に基づく純アルミニウムバルク単結晶の転位および冷却・加熱中の転位の発生・消滅過程の解析

3.1 X線トポグラフで観察される転位の形状による分類

十分に焼なましした板状 Al 単結晶の X 線トポグラフを図 3 に示す^{6),7)} (試料は 693 K から室温へ炉中冷却。方位を $\{111\}$ 面の正四面体で示す。板面は (111) 、板厚は約 0.25 mm、使用 X 線は $\text{MoK}\alpha_1$ 、回折ベクトル $\mathbf{g} = \langle 111 \rangle$)。

転位像について特徴的な事柄を挙げると、(i) 転位像の幅が広く ($\sim$ 数十 μm)、(ii) 転位密度が低い ($\rho_d = 10^3 \text{ cm/cm}^3$ 程度) ことである。透過電子顕微鏡 (TEM) で観察される転位の像幅が一般に数 nm~数十 nm 以下であることと対照的である。

トポグラフで観察される転位を形状によって以下の3種類に分類することができる⁸⁾。

(A) 軸が $\langle 110 \rangle$ に平行なつまきばね状転位 (Helical Dislocation, 図 3 中の A など、以後 HD 転位と表記する)

(B) 軸が $\langle 110 \rangle$ に平行な $\langle 110 \rangle$ 同軸プリズマティック転位ループ列 (Row of Prismatic Dislocation Loops, 図 3 中の B など、以後 RPDL 転位と表記する)

(C) ランダム形状の転位 (Randomly Curved Dislocation, 図

図 3 純アルミニウム単結晶の転位

A: ヘリカル転位 (Helical Dislocation, HD), B: プリズマティック転位ループ列 (Row of Prismatic Dislocation Loop, RPDL), C: ランダム形状の転位 (Randomly Curved Dislocation, RCD)

3 中の C など、以後 RCD 転位と表記する)

十分焼なまししたアルミニウム中の個々の転位を XT によって最初に観察したのは Lang ら¹⁸⁾である。その結果によれば、特定の形状を持たない RCD 転位のほかに、純金属では通常見られない HD 転位や RPDL 転位が存在し、それらの径はしばしば数十 μm に達する (いずれも $\langle 110 \rangle$ 方向を軸とする)。その後いくつかの研究グループによっても同様の観察が行われ、異なる形状の転位の発生・消滅の過程が議論されてきた^{20)~26)}。

HD 転位や RPDL 転位について今日までに明らかにされているのは、おおむね次のことである。

(a) 冷却過程において臨界の空孔過飽和度の下で発生する¹⁹⁾。

(b) 徐冷却 (冷却速度 $< 10^{-3} \text{ K/s}$) によって発生が最小限にとどめられ、室温で低転位密度が得られる^{20)~24)}。

(c) 約 500 K 以上では熱的に極めて不安定であり、数分間以内に消失する^{22)~24)}。

一方、特定の形状を持たない通常の転位についての報告は少なく、わずかに高温から冷却した結晶の室温での転位密度は冷却速度に依存するという結果が報告されているのみである^{14),24)}。

次節では HD 転位や RPDL 転位の発生・消滅過程、つづいて特定の形状を持たない転位 (RCD 転位) の消滅過程について述べる。

3.2 加熱・冷却中の転位の発生・消滅過程

加熱・冷却中の過 (未) 飽和原子空孔の存在によって生じる熱力学的な力の働きによる転位の発生過程を取扱う。

図 4 (A) に示す一連のセクショントポグラフは熱サイクル焼なまし中の転位の生成・消滅過程を追跡したものである²⁵⁾。下のグラフの横軸は焼なまし時間を示し、縦軸は RCD 転位密度 (B), RPDL 転位密度 (C), および温度 (D) を示

図4 熱サイクル焼なましにおける転位組織の変化
A: セクショントポグラフ, B: RCD 転位の密度,
C: RPD, HD の密度, D: 温度 (熱サイクル:
623~423K, 4h/cycle)

す。(温度-時間曲線上のP点からQ点までがトポグラフのPからQまでに対応する。) RCD 転位密度は温度の上昇・下降に対応して減少・増大しているが, RPD 転位の密度は上昇時(空孔濃度は未飽和状態と推定される)に鋭いピークを示しているように見える。これは格子間原子型の RPD 転位が形成されたことを示唆している^{25),26)}。

図5に示す一連のセクショントポグラフは室温から400°Cまで100°Cずつ段階的に昇温し(平均昇温速度 $\approx 260^\circ\text{C/h}$), 400°Cに約150min保持した後, 段階的に280°Cまで冷却し(平均冷却速度 $\approx 100^\circ\text{C/h}$), その後室温まで炉中冷却した結果を示している²⁴⁾。各セクショントポグラフの撮影時間は10minである。図の左上に(111)面の正4面体と $g = \langle 111 \rangle$ (回折ベクトル)を示した。左下部の矢印で示すように左上から右下へ向かう $\langle 110 \rangle$ 方向に沿った直線状イメージ(あるいは点状イメージのつながり)をRPDL 転位と判断した。RPDL 転位は一つの $\langle 110 \rangle$ 方向に沿っていることがわかる。析出物などから熱膨張の差などによって複数の $\langle 110 \rangle$ 方向

図5 加熱・冷却中の転位の消滅・発生

にパンチアウトされているのではない。このことはある種のClimb Source(上昇運動によって増殖する転位源, B-H源)が活動したことを示唆し, そのサイズはXTの分解能以下であるということになる。

B-H源の活動に影響する因子は, (i) 空孔の過(未)飽和度, (ii) B-H源の性格, (iii) B-H源以外の空孔の発生・消滅場所の性格, である。いずれの因子も不確定な要素を含んでいるので, 一般的には, 定量的な考察を進めることは困難である。観察結果の解釈に関しては, 冷却・加熱過程の空孔の過(未)飽和度を計算し, その結果に基づいてB-H源のサイズや活動温度域が推定されている。一定温度領域を通過する際の冷却速度を制御することによってB-H源の活動を抑制し, 極低転位密度を得ることも期待できる。

刃状転位での非平衡空孔の吸収・放出によって空孔の化学ポテンシャルが変化し, 転位の自由エネルギーも変化する。結果として次式で示す熱力学的な力, f_c , が単位長さの転位に働く¹⁶⁾。

$$f_c = -(kTb/\Omega) \ln(C/C_0) \quad (3)$$

この力と転位の線張力とのつり合いの関係から, B-H源が活動するための臨界条件, 式(2), が導かれる。

(3)式に従えば, Al結晶の600Kから室温への急冷によって空孔が凍結されるとすれば, $\ln(C/C_0) \sim 100b/L$ となる。ここで, $kT \sim 0.05 \text{ eV}$ (600K), 0.025 eV (300K)。Alでは, $\mu b^3 \sim 3.8 \text{ eV}$ 。したがって, 長さ $L = 10^4 b$ ($\sim 2.5 \mu\text{m}$)のB-H源は過飽和度 $C/C_0 \sim 1.01$ で活動することになる。この程度の過飽和度は実際の焼入れや急冷実験において達成可能である。

低転位密度の板状アルミニウム単結晶を高温から冷却した場合の原子空孔濃度は, 温度, 冷却速度, 板厚中心からの位置などの関数として数値計算によって推定することができる^{24),28)}(原子空孔の消滅場所や湧源が板の表面のみであると仮定されている)。図6に冷却中の板厚中心の空孔過飽和度と上述のB-H源が活動するための臨界空孔過飽和度の計算結果の例を示す。グラフから, 423°Cから50°C/hで冷却すればB-H源(長さ $l = 0.1 \mu\text{m}$)が300°C付近で活動することがわかる。このときの空孔過飽和度は $\ln(C/C_0) = 1.4$ である。

以上のことから, 冷却中のRPDL 転位の発生を防ぐためには臨界速度以下での室温までの冷却が必要ということになるが, 図5からもわかるように, 280°Cから室温への急冷によって発生するRPDL 転位は非常に少ない。この温度域では原子拡散速度が小さく, たとえ臨界空孔過飽和度が満たされていてもRPDL 転位の発生が抑制されるためと考えられる。した

図6 過剰空孔濃度と温度の関係

図7 純アルミニウムバルク単結晶の転位
高温長時間焼なまし後徐冷 (60°C/h)

がって、高温 (400°C 以上) 長時間の焼なましによって低転位密度状態を得た後、300°C 付近まで十分な徐冷却を行い、その後室温まで炉中冷却することによって転位密度が低い、完全度が高いアルミニウム結晶が得られることが期待される。図7はこのような熱処理によって得られた結晶のプロジェクション・トポグラフである。亜結晶粒界やRPDL転位は存在せず特定形状を持たないRCDのみ観察される。転位密度は 10^3 cm/cm^3 程度である。

3.3 特定の形状を持たない転位 (RCD 転位) の等温焼なまし中の消滅過程²⁹⁾

高温・長時間の焼なましによって得られる完全度が高い結晶では空孔濃度がほぼ平衡状態に保持されているので、RPDL

図8 等温焼なましにおける転位の消滅過程

図9 転位密度の逆数 ($1/\rho_d$) と焼なまし時間 (t) の関係
 ρ_c : 網目サイズと試料厚さが等しくなる場合の臨界転位密度

転位やHD転位はほとんど含まれず、RCD転位のみが存在する。これらRCD転位の密度も焼なまし時間の経過とともに低下することが期待される。セクショントポグラフィによってその過程を追跡した結果を図8に示す (試料面: (111), 写真の上下方向: $\langle 110 \rangle$, 左右方向: $\langle 112 \rangle$, $\mathbf{g} = [111]$, 保持温度: 573K)。HD転位やRPDL転位は消失し、RCD転位のみが観察される。

同様の観察を623Kおよび673Kでも行って、各温度での転位密度の変化をプロットしたものが図9である。各温度において、転位密度の逆数は焼なまし時間に対してほぼ直線的に変化している。図中の ρ_c は臨界転位密度 (後述) を表す。

次に観察結果の解析を試みる。一般に焼なましによって転位密度がある程度低下した後は転位は網目構造を形成していると考えられている。さらに焼なまし時間が経過すれば網目サイズ (L) が大きくなり、その結果転位密度は低下する。この過程はFriedel³⁰⁾によれば、転位の上昇運動による網目の膨張過程と考えることができる。つまり、刃状成分の上昇運動に必要な原子空孔の吸収・放出が網目を形成する転位の

線張力によって誘起されるとすれば、転位網の膨張速度が次のように求まる。

$$dL/dt = (DC_j/b)/(W/kT) = \mu b^3 DC_j / LkT \quad (4)$$

ここで、 L ：網目サイズ、 W ：線張力による仕事、 t ：時間、 k ：ボルツマン定数、 D ：自己拡散係数、 T ：絶対温度、 C_j ：ジョグ濃度、 μ ：剛性率、 b ：バーガースベクトルである。転位が3次元的な網目を形成している場合の転位密度 (ρ_d) は、

$$\rho_d = KL^{-2} (K = \text{const.} = 1 \sim 2) \quad (5)$$

で表されるので、式 (1) から次式が導かれる。

$$d(1/\rho_d)/dt = (2/K)(\mu b^3/kT)DC_j \quad (6)$$

式 (6) は $T = \text{const.}$ において、 $1/\rho_d$ と t が直線関係を持つことを示している。 $(1/\rho_d) - t$ の勾配 (α) は、

$$\begin{aligned} \alpha &= (2/\mu b^3/KkT)DC_j \\ &= (2/\mu b^3/KkT)D_0C_{j0} \exp\{-(E_D+E_j)/kT\} \end{aligned} \quad (7)$$

で表される。ここで、 E_D は自己拡散の活性化エネルギー、 E_j はジョグ形成の活性化エネルギー、である。したがって、 $\ln(\alpha T)$ と $(1/T)$ のプロットから、活性化エネルギー (E_D+E_j) が求まる。

網目のサイズが試料の厚さ (0.3mm) にほぼ等しくなれば網目構造は崩壊すると考えられるので、(5) 式に基づいて推定した臨界転位密度 ($\rho_c \sim 10^3/\text{cm}^2$) の範囲内で (6) 式および (7) 式による解析が可能となる。解析した結果、活性化エネルギー ($E = E_D + E_j$) は 1.8eV と求められた。 $E_D = 1.47\text{eV}$ とすれば、 $E_j = 0.3\text{eV}$ となる。転位ジョグの形成エネルギー (E_j) について過去には理論的にも実験的にも正確な値は報告されていないが、通常の金属では 1eV の何割かであるといわれている³⁰⁾ ので、理解できる値といえる。一方、結晶を室温へ冷却した後のトポグラフ上の転位線分方向 (n) とバーガースベクトル (b) との角度関係を調べた結果、全体的に転位が刃状成分に富んでいることが明らかとなった (詳細なデータについては原論文²⁹⁾ 参照)。これは焼なまし中にらせん転位が、刃状転位に比べて、容易に対消滅あるいは結晶の外へ消失した結果だと考えられる。また、 $(b \times n)$ が $\langle 111 \rangle$ から偏移していることも明らかになった。これは転位線分が一枚の $\{111\}$ 面に乗っていないこと、つまり転位が高濃度のジョグを含んでいることを示すものであり、焼なまし中に転位が活発な上昇運動を行ったことを物語っている。

3.4 この章の終わりに

これまで示したように、アルミニウム中の転位は外力の下で F-R 源の活動によって増殖するのみでなく、加熱・冷却速度が十分に大きく、原子空孔濃度が種々の B-H 源 (Climb Source) が活動するための臨界値を超えた場合にも発生する。したがって、高温長時間の焼なましによって低転位密度を達成した後、冷却速度を制御することによって B-H 源の活動を抑制することができれば室温で低転位密度の結晶が得られる (図 7)。

一方、高温焼なましによってある程度転位密度が低下した場合、転位は網目構造を形成しており、ある程度の網目サイズにおいては、転位密度の低下過程を網目の膨張過程 (網目サイズの増大過程) として解析することができる。その場合、

転位密度の逆数は焼なまし時間に対して直線的に変化する。

4. Berg-Barrett 法による観察に基づく純アルミニウム単結晶の高温引張変形組織の解析

金属材料の高温変形挙動の特徴を理解することは、材料の選択や設計のみならず材料製造にあたって適切な条件を設定するための不可欠の基礎的知見となる。材料の高温変形中には加工硬化と同時に焼なましによる復旧過程を通して軟化が進行する。単純に考えれば、加工硬化は転位密度の上昇によってもたらされ、軟化は転位密度の低下による。両者の速度が等しくなれば加工硬化 ($d\sigma$) はゼロとなり、定常変形状態が実現する。このことは Bailey-Orowan の式^{31),32)} によって表現されている。

$$d\sigma = h d\epsilon - r dt \quad (8)$$

ここで、 $h d\epsilon$ ：塑性ひずみによる増加、 $r dt$ ：焼なまし効果による減少、である。この式はアルミニウムのように転位の運動に対する有効応力がきわめて小さい場合に有効である。

変形中の組織変化に関しては、転位密度の上昇に伴って亜結晶粒組織が形成されることが明らかにされ、さらに亜結晶粒界の両側の結晶の方位差や亜結晶粒サイズなどが変形条件との関係において調べられてきた。

変形中の復旧過程が回復現象のみによる場合を動的回復型とよび、再結晶現象を伴う場合を動的再結晶型として金属を2つのグループに分類する場合がある。一般に、再結晶型では定常変形状態は現れず、応力-ひずみ曲線は大きく波打つ。従来多くの実験データに基づいて、積層欠陥エネルギーの大小が動的回復型と動的再結晶型とを分ける重要因子と考えられていた (例えば³³⁾)。純アルミニウムは、クリープ試験や引張試験データに基づいて、他の高積層欠陥エネルギー金属と同様に、動的回復型に属すると考えられてきた (アルミニウムの積層欠陥エネルギー：166mJ/m²)。以下に X 線回折顕微法 (Berg-Barrett 法) を使って著者らが行った純アルミニウム単結晶の高温引張変形組織の解析例を示す^{34),35)}。

試料および実験条件：5N 純度の帯精製アルミニウムインゴットを種結晶として軸方位 $\langle 123 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ の角柱状単結晶をブリッジマン法で作成し、これより引張試験片を切出した。(ゲージ長：30mm、断面：4×3mm²) インストロン型試験機 (TOM500) を使用し、開閉型炉を用いて大気中で引張試験を行った後、室温へ急冷した。試験温度：773~873K、初期ひずみ速度：5.6×10⁻⁵~5.6×10⁻³s⁻¹。所定の変形段階で試料の転位組織を XT (Berg-Barrett 法、X 線源 FeK α_1 線、 $\lambda = 0.1936\text{nm}$ 、 $g = \bar{3}11$) によって観察した。B-B 写真では亜結晶粒界は回折ベクトルとの関係から、強いコントラスト (黒)、あるいは弱いコントラスト (白) として観察される。亜結晶粒界の転位構造の観察には TEM (JEOL-1000) を用いた。さらに亜結晶粒界の両側の結晶の傾きやずれ角の測定には ECP (Electron Channeling Pattern) を利用した。

応力-ひずみ曲線：本研究の条件で得られた真応力-真ひずみ曲線はひずみ約 15% までの範囲で応力ピークを含まず、回復型を示した。ひずみ速度式、 $\epsilon = A\sigma^m \exp(-Q/RT)$ に従って解析した結果、軸方位 $\langle 123 \rangle$ 結晶については $m = 3.9$ 、 $Q = 30\text{kcal/mol}$ (126kJ/mol)、また $\langle 111 \rangle$ 結晶については $m = 5.8$ 、 $Q = 32\text{kcal/mol}$ (134kJ/mol) を得た。 m および Q の値は、

図 10 純アルミニウム単結晶の高温引張変形組織（回復組織の B-B 写真）
試料：単結晶 5N 帯精製インゴット，ブリッジマン法（種結晶）
引張試験片：ゲージ長 30 mm，断面 4 mm×3 mm
引張試験：大気中，773～873 K
初期ひずみ速度： $5.6 \times 10^{-5} \sim 5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
Berg-Barrett 法： $\text{FeK}\alpha_1$ 線， $\lambda = 0.1936 \text{ nm}$ ， $g = \bar{3}11$

これまでに報告されている値（ $m \sim 5$ ， $Q \sim 130 \text{ kJ/mol}$ ）とおおむね一致する。

変形組織：変形を途中で中断し，急冷した後に室温で撮影した XT を図 10 に示す（ $\langle 123 \rangle$ 結晶の場合）。 $\langle 123 \rangle$ 軸方位の結晶の引張変形初期には一次すべり系転位の運動が優先する。未変形状態で一次すべり方向， $[\bar{1}01]$ ，に沿って弱いすべり帯が形成されている（試料調整段階でのミスハンドリングによると考えられる）。 $e = 0.7\%$ （せん断ひずみ $\gamma = 1.5\%$ ）では一次すべり面トレースに垂直な方向にポリゴニゼーション壁が形成され，結晶は細長い亜結晶粒に分割されるようになる。（トポグラフの右上から左下に向かって白い帯と黒い帯が交互に数百 μm の間隔で存在している。変形の進行とともに二次すべり系転位によって形成された亜結晶粒界が一次すべり系転位によるポリゴニゼーション壁に垂直にそれらを橋渡しするように形成されている。 $e = 3.4\%$ （ $\gamma = 7\%$ ）では亜結晶粒への分割はさらに進み，結晶の長手方向に沿ってほぼ等間隔に正負のポリゴニゼーション壁（PW）が形成されるようになる。結晶の両端では，つかみの効果によって二次系転位の運動が活発になり，より複雑な亜結晶粒界構造が発達すると考えられる。

$e = 3.4\%$ （ $\gamma = 7\%$ ）の段階において，一つの PW の両側の結晶の方位差測定（ECP 法），および PW を構成する転位のバーガースベクトルを決定（TEM）した結果を要約すれば，以下のとおりである。（i）正負の PW 壁の間隔は約 $2 \mu\text{m}$ であり，壁の両側の結晶の方位差は，一次すべり系刃状転位線の

図 11 単一すべり方位単結晶の高温変形組織（亜結晶粒組織の模式図）。一次すべり系転位で構成される亜結晶粒界が発達，結晶は幅 1 mm 程度の細長い直方体領域に分割される，亜結晶粒界での方位差は最大 $2 \sim 3^\circ$

方向， $[\bar{1}21]$ のまわりの回転角として表現すれば，約 $1 \sim 1.5^\circ$ である。（ii）PW 壁は一次すべり系転位のバーガース・ベクトル（ $b = [\bar{1}01]$ ）に垂直であり，主として一次すべり系刃状転位で構成される典型的な PW 壁である。また転位間距離に基づいて計算した方位差は $2 \sim 3^\circ$ である。ECP パターンを利用して決定した方位差とはやや異なるが，個々の PW 壁での角度差の違いを考慮すれば，理解の範囲にとどまる。

以上の結果に基づいて，単一すべり方位純アルミニウム単結晶の高温引張変形の定常状態で形成される（ $e = 3.4\%$ （ $\gamma = 7\%$ ））亜結晶粒組織を模式的に表現したものを図 11 に示した（比較的低角度と考えられる二次系転位による亜結晶粒界を省略した）。

一方，多重すべり方位の場合は変形初期から複数のすべり系が活動するので，変形中に形成される亜結晶粒の形状はより等方的になるが，それらの転位構造はさらに複雑になる。

以上のように，クリープ変形などの高温変形中に形成される組織を X 線回折法や電子顕微鏡によって実際に解析し，PW の性格を明らかにした例は非常に少ない。

5. 放射光ラウエ法その場測定による純アルミニウム単結晶の高温圧縮変形中の再結晶発現の直接的証査

前章で述べたように，アルミニウムの高温変形中の復旧過程は回復型であると考えられてきた。しかし，1990 年代に Yamagata^{36)~38)} によって高純度単結晶の圧縮変形において応力振動が測定され，さらに応力ピーク後に伸びのない X 線ラウエ・スポットが観察されるに及んで，積層欠陥エネルギーの大小のみによる分類は十分ではなく，結晶の純度と深く結びついた結晶粒界の易動度も重要な因子であることが認識されてきた³⁹⁾。また，引張試験においても動的再結晶型の応力振動が認められた⁴⁰⁾。著者らも X 線源として放射光を利用することによって時間分解能を大幅に改善し，応力-ひずみ曲線とラウエ斑点の同時測定を行うことによって，圧縮変形中の再結晶発現のより直接的な証左を得た。本稿では原論文⁴¹⁾の中から中心的なデータのみを抽出し，簡単に紹介する。

試料：（株）大阪アサヒメタル工場製の帯溶融精製した 99.999 mass%（5N-Grade）アルミニウム単結晶である。微量

の銅 (Cu), マグネシウム (Mg) およびシリコン (Si) が含まれている。圧縮軸方向を $\langle 111 \rangle$ 近傍に定めた $3 \times 3 \times 6 \text{ mm}^3$ の角柱状試料を切出し、圧縮試験片とした。

実験条件：〈圧縮試験〉 小型圧縮試験機を作製し、透過 Laue スポットの撮影と応力-ひずみ曲線の測定を同時に行った。試験温度は $393 \sim 508 \text{ K}$ 、初期ひずみ速度は $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ である。また、種々の変形条件（温度、ひずみ速度）での応力-ひずみ曲線を得るために市販のインストロン型万能試験機を使用した。

〈透過ラウエ法〉 短時間で Laue パターンを撮影する目的で放射光を利用し、透過 Laue スポットその場ビデオ撮影を行った。財団法人高輝度光科学研究センター (SPring-8) のビームライン BL28B2 を利用し、低エネルギー放射光 ($< 3 \text{ keV}$) をベリリウム (Be) 窓で吸収し、除いた。ビームの発散角は 0.024 mrad 、ビーム照射領域は試料中央部、ビームの断面形状は正方形で、照射面積は 4.0 mm^2 である。透過 Laue スポットの形成に寄与する領域（照射体積）は試料体積の約 30% であった。変形中、蛍光板に映った放射光透過 Laue スポットを CCD カメラによりビデオ撮影した。試料と蛍光板の距離は 140 mm である。この方法により Laue・スポット撮影の時間分解能を 1 秒以下にすることができた。従来の X 線管球と X 線フィルムの組合せでは約 1 分、回転対陰極型 X 線発生装置とイメージングプレートでは 5 秒程度である。

応力-ひずみ曲線： 圧縮軸 $\langle 111 \rangle$ 、試験温度 $393 \sim 508 \text{ K}$ 、初期ひずみ速度 $1.50 \times 10^{-5} \sim 1.00 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の条件での圧縮試験によって得られた応力-ひずみ曲線には動的再結晶型の応力振動が現れた。第一ピーク応力値に対して求めた動的再結晶発現のための見かけの活性化エネルギー、 Q は $65.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。これはアルミニウムの大傾角粒界の移動のための活性化エネルギー⁴²⁾ $63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ に近く、核形成後の粒成長は大傾角粒界の移動を伴って進行することを示唆する。しかし、Yamagata と Otsuka⁴³⁾ が求めた 99.999 mass% $\langle 111 \rangle$ 方位アルミニウム単結晶の見かけの活性化エネルギー $140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ に比べて差があり、この原因は不明であり、さらに検討する必要がある。

次に透過 Laue スポットの撮影と同時に測定した真応力-真ひずみ曲線を図 12 に示す。真ひずみ $\epsilon = 0.15$ で最初の明瞭な第一応力ピークの出現が認められた。第一応力落下における応力の変動幅 (9.2 MPa) はピーク応力 (17 MPa) の約 55% であった。このとき試料内のかなりの量のエネルギーが解放されたことが示唆される。その後の応力落下では、応力の変動幅は第一応力落下におけるものよりも小さいものであった。

高温変形中における結晶方位変化： ビーム入射方向は $[213]$ 方向、圧縮軸は $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向である。放射光透過 Laue スポットのビデオ像を各変形段階において抜粋したものを図 13 に示す。図中の各写真の下段に真ひずみおよび圧縮試験開始時からの経過時間を記した。左上の番号は図 12 中の番号に対応する。変形が進むに従って、蛍光板上で各スポットは放射状に伸びた。これは試料内部のビーム照射領域において、変形の進行に伴って結晶格子面が湾曲したことを示している。 $\epsilon = 0.15$ (圧縮試験開始から 149 秒後) で、伸びのない新しいスポットが現れた (図 13 の 4 の矢印先端部分など)。未再結晶領域の伸びた 311 スポットの端 (図 13 の矢印先端部分) が急激に輝度を増している。同様の現象は未再結晶領域のほか

図 12 純アルミニウム単結晶の高温圧縮試験における応力-ひずみ曲線。曲線上の数字 0~8 は (図 13) の透過 Laue 写真の番号に対応

図 13 高温変形中の透過 Laue 斑点の形状変化。写真左上の数字 0~8 は (図 12) の応力-ひずみ曲線上の番号に対応

のスポットでも観察された。第一応力落下は $\epsilon = 0.15$ (圧縮試験開始から 150 秒後) で発現したことから、新スポットは応力ピーク到達の遅くとも 1 秒前にすでに発現していたと言える。試料は単結晶であるので、 $\epsilon = 0.15$ で発生した新スポットは動的再結晶によって生成した新粒のスポットであると言える。すなわち、変形応力の急激な落下は動的再結晶の発現によるものと結論することができる。

6. おわりに

X 線回折法を利用したアルミニウムの微細組織研究に関して筆者らの 2, 3 の成果を中心に簡単なレビューを行った。

X 線回折顕微鏡による個々の転位の観察は完全度が高い結晶のみに適用されうる。アルミニウムの場合、低転位密度結晶を作製することにエネルギーと時間を要するが、バルク単結晶試料の欠陥観察法としてはほかに類がない。ラウエ法は基本的で比較的簡便な方法であるが、得られる情報は示唆に

富み, 研究目的が明確である限り, 効果的かつ魅力的である。

X線回折顕微法(XT)の応用におけるその後の進歩には著しいものがある。XTの工業的な応用は主としてシリコン(Si)などの半導体の結晶性評価において行われている。現在は平行性のよい超強力X線源である放射光の利用が普及し, XTに限らずトモグラフィなどにおいても利用されている⁴⁴⁾。一方, 画像観察・計測技術の進歩も著しい。精密トモグラフィの分野においては, 格子欠陥や格子面のひずみを検出し, 可視化のための理論構築や技術開発もSPRING-8を中心に行われている⁴⁵⁾。動力学回折理論に基づくシュミレーションの結果と実験結果との対比の重要性も指摘されている。アルミニウムのように比較的柔らかく, 低欠陥密度が得られにくい結晶においても, XTの応用がより容易になることを期待している。

筆者の学生時代(1960年代)には転位論は確立されて日も浅く, 材料工学(当時は冶金学や金属工学)では必ずしも馴染み深いものではなかったが, 筆者には大変新鮮に感じられたと記憶している。個々の結晶における転位挙動の直接観察結果と対比することによって理論の検証が行われる一方で, 種々の結晶の転位性状が詳しく調べられ, 新たな発見が次々となされていた。しかし, 転位論と実用材料研究との間には少し距離があると感じられた。当時X線回折顕微法は透過電子顕微鏡法や転位腐食法などと並ぶ有力な転位の直接観察法と考えられていた。

半世紀を経た現在, 材料工学の技術者や研究者の間では転位の存在は至極当然のことであり, 種々の強加工法による材料の高強度化の例を出すまでもなく, 転位は制御すべき重要な組織因子となっている。

謝 辞

このたびは軽金属学会賞をいただき, 大変光栄に思います。これまで有形無形のご指導を賜った多くの先生方や先達に深甚の謝意を表する次第です。すでに他界された方々には現世で感謝の意を伝えようもなく, ただ残念でなりません。

学生時代の恩師である九州大学の海江田弘也先生, 北島貞吉先生, そしてProfessor Jack Washburn (University of California, Berkeley) は浅学非才の筆者を暖かく指導していただき, 研究の世界へ送り出していただきました。先生方の教えは, 筆者の研究活動において, 随所に生きていることにしばしば気付かされました。

その後の長い研究生活を通して, 堀内 良先生(東京大学), 吉永日出男先生(九州大学)や根本 實先生(九州大学)をはじめ数多くの方々の指導と激励を受けました。あるときは直接指導いただき, またあるときは著作に触れて大いに感化され, 時には厳しいお叱りのことばや暖かい励ましのことばをいただきました。Professeur Georges Champier (Ecole des Mines de Nancy) には研究室の一員として公私にわたりお世話になりました。本稿で述べたX線回折法に関しては二神光次先生(九州大学, 宮崎大学), ならびに近浦吉則先生(九州工業大学, 九州大学)に種々の疑問に答えていただき, また適切な助言をいただきました。

最後に, 単結晶作製, およびX線回折法や電子顕微鏡法など忍耐を要する実験を伴う研究に積極的に協力していただいた共同研究者の方々ならびに学生諸氏に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) A. R. Lang: Modern diffraction and Imaging Techniques in Material Science, eds. by Amelinckx *et al.*, North Holland Pub., (1970), p. 407.
- 2) B. K. Tanner: X-Ray Diffraction Topography, Pergamon Press, (1976).
- 3) 日本結晶学会誌, 特集・X線トモグラフィ, Vol. 13, No. 6 (1976).
- 4) 下村保光: X線材料強度学, 養賢堂, (1973), p. 442.
- 5) 高良和武, 菊田惺志: 応用物理, **36** (1967), 88.
- 6) 美浦康宏: 軽金属, **34** (1984), 421-429.
- 7) 古川 稔, 美浦康宏, 海江田弘也: 軽金属, **29** (1979), 179-185.
- 8) A. R. Lang: J. Appl. Phys., **29** (1958), 597.
- 9) W. E. Berg: Naturwiss., **19** (1931), 391.
- 10) C. B. Barrett: Trans. AIME, **161** (1945), 15.
- 11) L. G. Schultz: J. Metals, **6** (1954), 1082.
- 12) F. C. Frank and W. T. Read: Phys. Rev., **79** (1950), 722.
- 13) J. Bardeen and C. Herring: Imperfections in Nearly Perfect Crystals, Symposium Held at Pocono Manor, 1950., eds. by W. Shockley *et al.*, Wiley, New York, (1952), p. 261.
- 14) J. Weertman and J. R. Weertman: Elementary Dislocation Theory, Macmillan, New York, (1964).
- 15) 鈴木秀次: 転位論入門, アグネ, (1967).
- 16) J. P. Hirth and J. Lothe: Theory of Dislocations, Krieger Pub., (1982).
- 17) 美浦康宏: まてりあ, **45-5** (2006), 371, **45-6** (2006), 473.
- 18) A. R. Lang and G. Meyrick: Philos. Mag., **4** (1959), 878.
- 19) B. Nost G. Sorensen and E. Nes: J. Crystal Growth, **1** (1967), 149.
- 20) E. Nes and B. Nost: Philos. Mag., 13-II (1966), 855.
- 21) C. G'sell, B. Baudelet and G. Champier: J. Crystal Growth, **13/14** (1972), 252.
- 22) Y. Deguchi, N. Kamigaki, K. Kashiwaya and T. Kino: Jpn. J. Appl. Phys., **17** (1978), 611.
- 23) B. Baudelet and G. Champier: Crystal Lattice Defects, **4** (1973), 95.
- 24) 美浦康宏, 古川 稔, 藤山謙司, 海江田弘也: 軽金属, **29** (1979), 451-457.
- 25) 山口和也, 古川 稔, 美浦康宏: 軽金属学会第58回春期大会講演概要, (1980), 125.
- 26) 紀 隆雄: 日本金属学会会報, **23** (1984), 473-478.
- 27) 美浦康宏: 日本金属学会九州支部本多記念講演, (2001.10).
- 28) P. G. Shewmon: Diffusion in Solids, McGraw-Hill, New York, (1963), p. 17.
- 29) 美浦康宏, 古川 稔, 藤山謙司, 海江田弘也: 日本金属学会誌, **43** (1979), 1127-1131.
- 30) J. Friedel: Dislocations, Pergamon Press, (1964), p. 234.
- 31) R. W. Bailey: J. Inst. Metals, **35** (1926), 27.
- 32) E. Orowan: Z. Phys., **89** (1934), 614.
- 33) D. Hardwick, C. M. Sellars and W. J. McG. Tegart: J. Inst. Metals, **90** (1961-62), 21.
- 34) 山口和也, 瓜生研一, 美浦康宏: 軽金属学会第60回春期大会概要, (1981), 11.
- 35) 美浦康宏: 科学研究成果報告(基盤研究(B), 平成10年3月).
- 36) H. Yamagata: Scripta Metall. Mater., **27** (1992), 201-203.
- 37) H. Yamagata: Scripta Metall. Mater., **27** (1992), 727-732.
- 38) H. Yamagata: Scripta Metall. Mater., **30** (1994), 411-416.
- 39) K. Tanaka, M. Otsuka and H. Yamagata: Strength of Materials (Proc. ICSMA10), The Japan Institute of Metals, (1994), p. 787-794.
- 40) 渡辺祥史, 小池俊之, 大塚正久, 山縣 裕: 日本金属学会誌, **62** (1998), 44-49.
- 41) 伊原健太郎, 美浦康宏: 日本金属学会誌, **67** (2003), 209-217.
- 42) F. Haessner and S. Hofmann: Recrystallization of Metallic Materials, ed. by F. Haessner. Dr. Rieder, Verlag, Stuttgart (1978), p. 63.
- 43) 山縣 裕, 大塚正久: まてりあ, **36** (1997), 795-801.
- 44) 戸田裕之, 佐藤眞直, 奥田浩司, 小林正和: 軽金属, **61** (2011), 38-48.
- 45) 近浦吉則, 飯田 敏, 川戸清爾, 尾崎 敏, 鈴木芳文: 応用物理, **71** (2002), 1386-1390.