結晶粒径の異なる 1100 アルミニウムにおける *In-situ* X線回折法を用いた引張変形中の転位密度測定

足立 大樹*・宮嶋 陽司**・佐藤 眞直***・辻 伸泰****

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 64, No. 10 (2014), 463–469

© 2014 The Japan Institute of Light Metals

Evaluation of dislocation density for 1100 aluminum with different grain size during tensile deformation by using *In-situ* X-ray diffraction technique

Hiroki ADACHI*, Yoji MIYAJIMA**, Masugu SATO*** and Nobuhiro TSUJI****

The ultra-fine grained (UFG) aluminum with the grain size of 260 nm was fabricated by annealing for the severely plastic deformed A1100 alloy. This UFG aluminum showed the 0.2% proof stress ($\sigma_{0.2}$) of four times the stress that the conventional Hall–Petch relation showed. In this study, for the UFG aluminum, the fine-grained (FG) aluminum with the grain size of 960 nm and the coarse-grained (CG) aluminum with the grain size of 4.47 μm , dislocation density change during the tensile deformation was investigated by the *In-situ* XRD measurement using SPring-8. The dislocation density changed in four stages with increase in strain. The first stage was the elastic deformation region and the dislocation density hardly changed. Only in the CG aluminum, this stage was hardly observed and the stress in which the dislocation began to multiply (σ_1) was almost 0 MPa. In the second stage, the dislocation density rapidly increased to ρ_{II} in which plastic deformation became possible at constant strain rate. In the third stage, the change became moderately. In the fourth stage, the dislocation density rapidly decreased by the fracture of test pieces. Additionally, the $\sigma_{0.2}$ – σ_1 were followed the conventional Hall–Petch relation regardless of grain size.

(Received April 29, 2014 Accepted June 23, 2014)

Keywords: ultra-fine grained aluminum, in-situ measurement, dislocation density, Hall–Petch relation

1. 緒 言

近年、繰返し重ね接合圧延 (ARB) 法^{1)~3)}、圧縮ねじり加工 (HPT) 法⁴⁾、Equal Channel Angular Pressing (ECAP) 法⁵⁾などの巨大ひずみ加工法が開発されたことにより、アルミニウムにおいても平均結晶粒サイズが数 100 nm の超微細粒材の作製が容易となっている。従来粒径材においても、結晶粒径を微細化すると、Hall–Petch の関係に従って平均粒径の $-1/2$ 乗に比例して強度が増加することが経験的に知られている^{6), 7)}。紙川らによると、99.99% 純度アルミニウム合金において、結晶粒径が 405 μm から 20 μm までは 0.2% 耐力 $\sigma_{0.2}$ (MPa) は $\sigma_{0.2} = 9.7 + 41d^{-1/2}$ に従って変化することが報告されている⁸⁾。ここで d (μm) は平均結晶粒径である。しかしながら、巨大ひずみ加工法を用いて結晶粒径をさらに微細にすると、この式で計算される応力よりもかなり大きくなることもまた報告されている⁸⁾。例えば前述の式に $d = 1 \mu\text{m}$ を代入すると $\sigma_{0.2} = 50.7 \text{ MPa}$ になるが、実際の 0.2% 耐力はその倍の 100 MPa 程度を示す。この現象は IF 鋼でも観察されてお

り⁹⁾、微細結晶粒材では、従来の Hall–Petch 曲線よりも高い降伏応力を示すことがあると考えられる。また、ARB 加工により作製した粒径 200 nm の超微細粒アルミニウムに低温焼なましを施すことにより ARB まま材よりも延性が大幅に低下し、強度が増加する。さらに、焼なまし材に低圧下率の圧延を施すと、ARB まま材と同程度まで延性が増加することが報告されている^{10), 11)}。この“Hardening by annealing. Softening by deformation”と呼ばれる現象は従来粒径材が示す性質とは正反対である。このように超微細粒アルミニウムでは従来材では見られない様々な特異な力学現象を示すことから、変形を担う転位の挙動が従来粒径材とは異なっているであろうと予測されるが、詳細は未だ明らかになっていない。よって、本研究では引張変形中における転位の挙動のうち、転位増殖挙動に注目し、結晶粒径によりどのように変化するかを明らかにすることを試みた。

転位密度を求める方法として、電気抵抗による方法¹²⁾、透過電子顕微鏡 (TEM) を用いる方法¹³⁾と X 線回折 (XRD) による方法が挙げられる。しかしながら、電気抵抗に対する

* 兵庫県立大学大学院工学研究科 (〒671-2280 兵庫県姫路市書写 2167)。University of Hyogo, Graduate School of Engineering (2167 Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-2280). E-mail: adachi@eng.u-hyogo.ac.jp

** 東京工業大学大学院総合理工学研究科材料物理学専攻 (東京都)。Tokyo Institute of Technology, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering (Meguro-ku, Tokyo).

*** 高輝度光科学研究センター (JASRI) (兵庫県)。Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI) (Sayo-gun, Hyogo).

**** 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 (京都市)。Kyoto University, Graduate School of Engineering, Department of Materials Science and Engineering (Kyoto-shi, Kyoto)

Table 1 Chemical composition of A1100 alloy in mass%.

Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Al
0.12	0.53	0.13	0.02	0.01	99.19

転位による寄与は、結晶粒径による寄与よりも小さく¹²⁾、粒界密度が高い微細粒材では転位密度を正確に求めることが難しいと予想される。また、TEM観察による方法では、TEM観察用薄膜に加工した際に、表面近傍の転位密度が低下すること¹⁴⁾、また、局所的な領域における転位密度しか測定できないことに加え、表面効果により転位源の活動や転位の挙動がバルク体のそれとは変化してしまう可能性があることなどが考えられる。したがって、本研究では散乱体積内の平均情報が得られるXRD測定による方法を採用した。XRD測定結果から転位密度を算出する方法はWilliamsonらにより提案されている^{15)~17)}。この方法による転位密度の算出には複数の回折ピークの半値幅を正確に測定することが必要であり、広い回折角度範囲においてS/N比のよい回折プロファイルを得るための測定時間が必要である。そのために引張試験中にクロスヘッド移動を途中で停止させ、ストローク保持中に回折プロファイルを測定する方法が用いられている^{18), 19)}。しかしながら、こういった間歇的測定では、ストローク保持中に応力緩和が生じるため、連続引張変形中における転位密度よりも減少し、過小評価する可能性がある。例えばTomotaらは、IF鋼に対し、引張試験を途中で停止し、2ksもしくは4ksストローク保持を行いながら中性子回折実験を行っており、その間に約25MPa程度の応力低下が生じている¹⁸⁾。

よって、引張変形を進めながら転位密度を*In-situ*測定するためには、広い回折角度範囲にわたる回折プロファイル測定を非常に短い時間で行うことができる測定系を構築する必要がある。本研究では高輝度X線を用いることができるSPRING-8放射光施設にて実験を行った。

2. 実験方法

厚さ1mmのA1100を673K、7.2ks均質化処理した後、室温まで冷却した。A1100の化学組成をTable 1に示す。この試料にARB加工を室温にて8サイクル行い、板厚0.5mmの試料を得た¹⁾。ARB加工における1サイクルは50%圧延であるため、加えた相当ひずみは計6.4である。その後、低温焼なましを行うことにより結晶粒径を調節した。(1) 373K、1.8ks焼なましした材料、(2) 448K、21.6ks予備焼なまし後に498K、1.8ks焼なましした材料、(3) 448K、21.6ks予備焼なまし後に578K、1.8ks焼なましした材料の3種類である。一部の試料で二段階焼なましを行っているのは、低温での予備焼なましを施すことにより焼なまし時の異常粒成長を抑制するためである⁸⁾。これらの板材からRD方向が引張方向になるように引張試験片を採取した。引張試験片の形状をFig. 1に示す。

SiC研磨紙による機械研磨およびコロイダルシリカによる化学機械研磨により試料のND-TD断面を鏡面研磨した後、加速電圧15kVでEBSD測定を行った。EBSD測定は日本電子製走査型電子顕微鏡JSM-6500Fに搭載したTSL製OIMを用いて行った。その後、ND方向の大角粒界の間隔を測定し、

Fig. 1 The shape of tensile test pieces. **Fig. 2** A schematic illustration of the *in-situ* XRD measurement system.

結晶粒径とした。

引張変形を進めながらの転位密度の変化を*In-situ*測定するためには広い回折角度範囲にわたる回折プロファイル変化を短時間で行う必要がある。よって、本研究では高輝度X線を用いることができるSPRING-8放射光施設のBL-19B2ビームラインを用いた。Fig. 2に測定系の模式図を示す。X線のエネルギーは25keVとし、ビームサイズは試験片幅方向に3mm、引張方向に110 μ mとした。また、広い回折角度範囲を同時に、かつ、角度分解能の高い測定を行うため検出器としてImaging Plate (IP)を用いた。ただし、IPは時間分解能を持たないことから、IPの前に幅4mmのスリットを配置し、引張試験開始とともにIPをスリットと垂直方向に2mm/sで動かすことによりIP上の各位置に各時間における回折プロファイルを記録した。よって、本実験の時間分解能は2sであり、IPの幅から決定された最大測定時間は80sであった。引張試験片に垂直にX線を入射し、その透過配置にIPを水平方向から14.7°上方に傾けて配置した。試料とIPの距離は716.6mmである。これにより、(111), (200), (220), (311), (222)面の回折ピークを同時に測定できた。得られた回折ピークプロファイルを擬Voigt関数によりフィッティングし、半値幅を求めた。引張試験は初期ひずみ速度 $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で室温にて行った。なお、いずれの試料においてもネッキングや破断が生じた箇所にはX線は照射されておらず、測定された結果は破断部近傍のも

Fig. 3 TD inverse pole figure maps of ND-RD planes, (a) in the coarse grained (CG) aluminum, (b) in the fine grained (FG) aluminum and (c) in the ultra-fine grained (UFG) aluminum. Black lines correspond to the boundaries of misorientation angle >15 degree. White lines correspond to the boundary of misorientation angle <15 degree.

のではない。

3. 結 果

Fig. 3に各種焼なましにより粒径を調整した試料のND-RD断面の粒界マップを示す。(a) 448 K, 21.6 ks + 573 K, 1.8 ks 焼なましを行った試料では結晶粒の形状は等軸に近かった。ND方向における大角粒界の平均間隔を測定した結果、 $4.47 \mu\text{m}$ であり、以後、この試料を粗大粒 (CG) 材と呼ぶ。(b) 448 K, 21.6 ks + 498 K, 1.8 ks 焼なましを行った試料では、UFG材と比較して結晶粒の形状がやや等軸に近く、結晶粒成長が進行していた。ND方向における大角粒界の平均間隔を測定した結果、 960 nm であり、以後、この試料を微細粒 (FG) 材と呼ぶ。(c) 373 K 焼なまし材では、RD方向に伸長した粒が多く見られ、粒内に小角粒界はあまり見られなかった。ND方向における大角粒界の平均間隔を測定した結果、 260 nm であった。この値を粒径と見なし、以後、この試料を超微細粒 (UFG) 材と呼ぶ。

次に、**Fig. 4**に *In-situ* XRD 測定時に得られた応力ひずみ曲線を示す。なお、引張試験機のスローク変化からひず

みを計算しているため、ひずみ量には引張試験機の変形量が含まれている。UFG材では連続降伏を示した。0.2% 耐力 ($\sigma_{0.2}$) はひずみ量 $\epsilon_{0.2} = 1.22\%$ において 302 MPa であった。その後、ひずみ量 3% まで加工硬化し、引張強度 373 MPa を示した後、徐々に局部変形に伴う応力低下を示し、ひずみ量 4.9% で破断した。FG材では0.2%耐力は $\epsilon_{0.2} = 0.98\%$ において $\sigma_{0.2} = 205 \text{ MPa}$ であった。その直後、最大強度 207 MPa を示した後、 10 Pa 程度の急激な応力低下を示し、ひずみ量 1.16% では 193 MPa であった。通常、fcc金属であるアルミニウムは連続降伏を示すが、結晶粒を微細化すると不連続降伏を示すことが報告されている⁸⁾。その後、徐々に局部変形に伴う応力低下を示し、ひずみ量 2.3% で破断した。UFG材と比べて焼なましが行われ、粒径が粗大になっているにもかかわらず、延性が低下した。CG材では連続降伏を示した。しかしながら、ひずみ量 0~0.8% の直線領域の傾きがUFG材やFG材と比べて小さかった。この直線領域を弾性変形域と見なしたときの0.2%耐力は $\sigma_{0.2} = 78 \text{ MPa}$ であった。仮に、UFG材やFG材の弾性域と同じ傾きを用いて0.2%耐力を求めた場合、 $\epsilon_{0.2} = 0.31\%$ において $\sigma_{0.2} = 28 \text{ MPa}$ であった。ひずみ量 0.8% を

Fig. 4 Nominal stress-strain curves for the CG, FG and UFG aluminum during *in-situ* XRD measurements.

Fig. 5 (111) diffracted peaks at various nominal strains for the UFG aluminum during *in-situ* XRD measurements.

過ぎるとひずみ量の増加に伴う強度の増加は緩やかになった。また、塑性伸びが大きかったため、*In-situ* XRD測定中に破断しなかった。

Fig. 5にUFG材の(111)回折ピークのひずみ量変化を示す。ひずみ無負荷状態とひずみ量0.66%では回折ピーク形状はほとんど変わらなかったが、回折ピーク角度が低角側に移行した。ピーク角度の低角度側への移行は(111)面間隔の増加を意味し、弾性変形によって(111)面間隔が引張方向に増加したためである。

その後、ひずみ量1.49%では弾性変形によりひずみ量0.66%よりもピーク位置がさらに低角側に移行し、回折ピーク幅が増加した。ひずみ量2.49%に増加すると、回折ピーク角度はほとんど変化しなかったが、さらに回折ピーク幅が増加した。回折ピーク幅の増加は不均質ひずみの増加もしくは、結晶子サイズの減少により生じるため、塑性変形の進行によってこれらの一方、もしくはいずれもが増加したと考えられる。回折ピーク幅に対する不均質ひずみによる影響と結晶子サイズによる影響の分離をWilliamson-Hallの式を用いて行った¹⁵⁾。

$$\frac{\Delta 2\theta \cos \theta}{\lambda} = \frac{0.9}{D} + 2\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (1)$$

ここで $\Delta 2\theta$ は回折ピークの半値幅、 θ は回折角度、 λ は入射X線の波長、 ε は不均質ひずみ、 D は結晶子サイズである。各回折ピークの $\Delta 2\theta$ と θ を測定し、横軸に $2 \sin \theta / \lambda$ 、縦軸に

Fig. 6 Williamson-Hall plots at various nominal strains for the UFG aluminum.

Fig. 7 Change in the dislocation density with the nominal strain for the UFG aluminum during the *in-situ* XRD measurement. Greek letter indicates each region. Vertical broken line is the region boundary.

$\Delta 2\theta \cos \theta / \lambda$ を取ることにより、傾きから不均質ひずみ、縦軸切片の逆数から結晶子サイズを求めることができる。Fig. 6に超微細粒材におけるWilliamson-Hallプロットを示す。いずれの点もおおむね直線上に載っており、Williamson-Hallの式によく従うことがわかる。ひずみ無負荷状態とひずみ量0.66%では、Williamson-Hallプロットの傾きおよび切片の値にほとんど変化がなく、不均質ひずみ、結晶子サイズにほとんど変化がないことがわかった。また、さらにひずみ量が1.49%, 2.49%と増加することにより、Williamson-Hallプロットの傾きが徐々に増加し、不均質ひずみが増加した。また、切片の値もわずかに増加したことから、ひずみ量の増加により結晶子サイズもわずかに低下したことがわかった。

Williamson-Hallプロットから求めた不均質ひずみ、結晶子サイズから以下の式を用いることで転位密度 ρ を求めることができる¹⁷⁾。

$$\rho = \frac{2\sqrt{3}\varepsilon}{Db} \quad (2)$$

Fig. 7に*In-situ* XRD測定により求めたUFG材における引張変形中の転位密度変化を示す。UFG材における転位密度

の変化は図中に示す領域IからIVの四段階に分けられる。ひずみ量0~0.75%までの領域Iでは引張変形開始後、転位密度がほとんど変化しなかった。Fig. 5に示すようにひずみ量0%と0.66%における回折ピーク形状の変化はほとんどなく、回折角度のみが低角側に移行していることから、この領域では弾性変形のみが生じたと考えられる。領域Iから領域IIに移行すると、転位密度が急激に増加したことから、塑性変形が開始されたと考えられ、応力ひずみ曲線の傾きが領域Iより小さくなったこともこれを示唆している。領域IからIIに移行する応力を σ_I 、ひずみ量を ε_I 、転位密度を ρ_I すると、おおむね $\sigma_I=220\text{ MPa}$ 、 $\varepsilon_I=0.75\%$ 、 $\rho_I=0.61\cdot 10^{14}\text{ m}^{-2}$ であった。 σ_I は $\sigma_{0.2}$ よりも82 MPa低く、転位の増殖は0.2%耐力よりもかなり低い応力から開始され、0.2%耐力を示すひずみ量では $\rho_{0.2}=1.20\cdot 10^{14}\text{ m}^{-2}$ まで転位密度は増加していた。その後、ひずみ量2.16%付近まで転位密度は単調に増加した。領域IIIでは転位密度がほぼ一定となり、領域IIから領域IIIに移行する応力を σ_{II} 、ひずみ量を ε_{II} 、転位密度を ρ_{II} すると、おおむね $\sigma_{II}=361\text{ MPa}$ 、 $\varepsilon_{II}=2.16\%$ 、 $\rho_{II}=2.2\cdot 10^{14}\text{ m}^{-2}$ であった。ひずみ量が4.65%を過ぎた領域IVにおいて転位密度が急激に低下した。これは試験片が破断しはじめたひずみ量と一致するため、破断に伴う応力低下により、転位密度が低下したと考えられる。転位密度の減少量は $0.6\cdot 10^{14}\text{ m}^{-2}$ であった。

Fig. 8にIn-situ XRD測定により求めたFG材における引張変形中の転位密度変化を示す。FG材においてもUFG材と同様、転位密度は領域I~IVの四段階で変化した。引張試験開始後、転位密度がほとんど変化しない領域Iが観察される。ひずみ量 $\varepsilon_I=0.60\%$ を超えて領域IIに入ると転位密度が増加しはじめ、応力ひずみ曲線の傾きが領域Iより小さくなった。このひずみ量 $\varepsilon_I=0.60\%$ における応力と転位密度はそれぞれ $\sigma_I=153\text{ MPa}$ 、 $\rho_I=0.28\cdot 10^{14}\text{ m}^{-2}$ であった。 σ_I はUFG材のときと同様、0.2%耐力 $\sigma_{0.2}=205\text{ MPa}$ よりも低く、FG材においても0.2%耐力よりも低い応力から転位の増殖が開始されることがわかった。また、0.2%耐力時の転位密度は $\rho_{0.2}=0.6\cdot 10^{14}\text{ m}^{-2}$ 程度であった。その後、ひずみ量1.16%付近にかけて転位密度は増加を示した。領域IIにおいて応力ひずみ曲線では10 MPa程度の応力低下現象が観察されたが、今回のIn-situ測定における時間分解能や測定精度ではこの原因については明らかにすることができなかった。しかしながら、応力低下が生じる応力よりも σ_I は低いことから、応力低下現象が生じるひずみ量において可動転位が増加し、転位が増殖しはじめたのではないことが明らかになった。領域IIとIIIの境界は明確ではないが、 $\varepsilon_{II}=1.16\%$ を境界とすると、 $\sigma_{II}=194\text{ MPa}$ 、 $\rho_{II}=0.79\cdot 10^{14}\text{ m}^{-2}$ であった。領域IIIでは転位密度はほとんど変化せず、領域IVである試験片が破断するひずみ量2.3%付近において転位密度が大幅に低下した。転位密度の減少量は $0.3\cdot 10^{14}\text{ m}^{-2}$ 程度であり、UFG材における減少量の半分程度であった。つまり、変形中に増殖した転位の一部は除荷時に消滅し、結晶粒径が小さい方がその消滅量が多い。この結果は、結晶粒径が微細な純アルミニウムでは、荷重除荷後に透過電子顕微鏡を用いて転位密度を測定する方法ではもちろんのこと、引張試験中にクロスヘッド移動を途中で停止させている間に回折プロファイルを測定する方法によっても、応力緩和によって転位密度が減少するため、変形中の転位密度を過小評価することを意味している。また、転

Fig. 8 Change in the dislocation density with the nominal strain for the FG aluminum during the *in-situ* XRD measurement. Greek letter indicates each region. Vertical broken line is the region boundary.

Fig. 9 Change in the dislocation density with the nominal strain for the CG aluminum during the *in-situ* XRD measurement. Greek letter indicates each stage. Vertical broken line is the stage boundary.

位組織そのものが除荷後では変形中とは変化している可能性も考えられる。また、UFG材やFG材では結晶粒界密度が高いため、除荷に伴う変形によって、転位が粒界に移動し、粒界をシンクとして消滅したことが可能性として考えられるが、どのようにして転位が消滅しているのかについては本実験では明らかでない。

Fig. 9にIn-situ XRD測定により求めたCG材における引張変形中の転位密度変化を示す。CG材では、引張試験開始後、次の測定点であるひずみ量0.166%ではすでに転位密度が増加しており、明確な領域Iが観察されなかった。ひずみ量0.166%における応力は14 MPaであることから、CG材では転位が増殖しはじめる応力 σ_I は14 MPaより低い。また、領域IIにおける転位密度はひずみ量に対してほぼ直線的に変化しており、ひずみ量0%における転位密度がその直線上に載ることから、転位が増殖しはじめる応力 σ_I はかなり小さく、0 MPaにかなり近いと考えられる。よって、ここでは $\sigma_I=0\text{ MPa}$ 、 $\varepsilon_I=0\%$ 、 $\rho_I=0.10\cdot 10^{14}\text{ m}^{-2}$ とする。その後、ひずみ量0.83%まで転位密度が大きく増加した。この結果から、ひずみ量0.83%以下の領域は応力とひずみは直線関係にはあるが、領域Iに対応する弾性変形領域ではなく、領

Fig. 10 Change in dislocation density, ρ_{II} with the grain size. ρ_{II} is the dislocation density at the transition point from the stage II to III.

領域IIに対応する塑性変形領域であるため、CG材における応力ひずみ曲線の領域IIにおける傾きが、UFG材やFG材の弾性変形領域の傾きよりも小さかったと考えられる。よって、CG材における0.2%耐力はUFG材やFG材の領域Iにおける応力ひずみ曲線の傾きから $\sigma_{0.2}=28\text{ MPa}$ であり、 $\varepsilon_{0.2}=0.31\%$ 、 $\rho_{0.2}=0.18 \cdot 10^{14}\text{ m}^{-2}$ である。ひずみ量が0.83%より大きくなると、転位密度の増加速度が領域IIよりも緩やかになったことから、この領域は領域IIIに対応すると考えられる。よって、領域IIとIIIの境界として、 $\varepsilon_{II}=0.83\%$ とし、そのときの応力と転位密度は $\sigma_{II}=70\text{ MPa}$ 、 $\rho_{II}=0.26 \cdot 10^{14}\text{ m}^{-2}$ であった。

4. 考 察

In-situ XRD測定により、引張変形の進行に伴う転位密度の変化には以下の四段階があることが明らかになった。領域Iは弾性変形領域であり、転位密度がほとんど変化しない領域である。領域IIは転位が急激に増殖している領域である。領域IIIは転位の増殖が緩やかな領域であり、領域IVは破断に伴う除荷により転位密度が急激に減少する領域である。

各領域の移行が何によって決定されるのか、まず領域IIから領域IIIへの移行を考える。領域IIは急激に転位が増殖している段階であり、転位密度が ρ_{II} に達すると、領域IIIに移行する。 ρ_{II} と結晶粒径の関係を図10に示す。 ρ_{II} は結晶粒径の逆数におおむね比例していることがわかる。領域II, IIIは塑性変形が進行している領域であるが、塑性変形におけるせん断変形速度 $d\gamma/dt$ は以下の式で表される²⁰⁾。

$$\frac{d\gamma}{dt} = \rho v b \quad (3)$$

ここで、 v は転位の平均運動速度、 ρ は転位密度、 b はバーガースベクトルである。今回の測定では、一定速度の引張試験を行っているため $d\gamma/dt$ は一定である。塑性変形初期は転位密度が小さいため、弾性変形から塑性変形に移行した後も一定のせん断変形速度を持続させるためには、転位密度が増加するか、もしくは転位の運動速度が増加する必要がある。粒界は転位移動の障害となるため、転位が容易に運動できる長さはせいぜい結晶粒径程度であるとする、結晶粒径の減少により転位が容易に移動しうる距離も減少する²¹⁾。つまり、転位が障害なく運動する際の運動速度よりも、結晶粒が微細になると、粒内を移動している時間が短くなり、粒界近傍で

Fig. 11 Change in the 0.2% proof stress, $\sigma_{0.2}$, the stress σ_1 and the difference between $\sigma_{0.2}$ and σ_1 with the grain size. σ_1 is the stress at the transition point from the stage I to II. The dash line indicates the Hall-Petch relationship for coarse grained pure aluminums reported by Kamikawa⁸⁾.

停止する時間が長くなるため、転位の平均運動速度が減少すると考えられる。よって、UFG材やFG材においては、一定速度で変形を持続させるためには粗大粒よりも転位密度が増加する必要がある。ここで粗い仮定として、転位が粒内を十分に速い速度で運動し、粒界近傍で停止すると考えると、転位の平均運動速度 v は障害である結晶粒界の密度によって決定され、結晶粒径に比例する。その結果、一定速度の塑性変形が生じるために必要な転位密度は結晶粒径に反比例する。つまり、領域IIにおける転位密度の急激な増加は、一定速度の塑性変形に必要な転位密度 ρ_{II} まで増加するために生じたと考えられる。そのため、特にUFG材ではFG材やCG材よりも領域IIにおいて転位密度が急激に増加する必要があり、応力ひずみ曲線の傾きが弾性変形領域における傾きからあまり低下せず、実際に転位が増殖しはじめる応力 σ_1 よりも0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$ がかなり大きくなったと考えられる。

次に粒径の $-1/2$ 乗に対する σ_1 、 $\sigma_{0.2}$ および σ_1 と $\sigma_{0.2}$ の差の変化を図11に示す。なお、点線は粗大粒を有した99%純アルミニウムにおいて報告されたHall-Petch関係($\sigma_{0.2}=9.7+41d^{-1/2}$)である²²⁾。粒径 $4.47\mu\text{m}$ のCG材では $\sigma_{0.2}$ が粗大粒Hall-Petch関係に載ったが、FG材とUFG材では粗大粒Hall-Petch関係の延長線上よりも $\sigma_{0.2}$ はかなり大きい応力を示した。ただし、*In-situ* XRD測定が明らかにしたように、 $\sigma_{0.2}$ を示すのは、前述のように一定速度の塑性変形に必要な転位密度 ρ_{II} まで増加する領域IIの途中においてであるため、特にUFG材やFG材では転位密度がすでに大きく上昇しており、 $\sigma_{0.2}$ は降伏応力、つまり塑性変形開始応力を評価する値としては適当ではない。では、転位が増殖しはじめる応力 σ_1 を塑性変形開始応力として採用すると、FG材とUFG材では σ_1 も粗大粒Hall-Petch関係の延長線上よりもかなり大きな応力を示す。一方、CG材ではほぼ $\sigma_1=0\text{ MPa}$ であり、 σ_1 は粗大粒Hall-Petch関係よりも小さくなった。今回の研究では調べていないが、粒径が粗大である方が降伏しやすいため、粒径が $5\mu\text{m}$ 以上であっても σ_1 はほぼ 0 MPa に近いであろうと予想される。これらのことから、純アルミニウムでは、粒径が

5 μm 程度までは転位の増殖はわずかに応力を負荷しただけでも生じるが、それ以上微細になると転位の増殖が急激に困難になると考えられる。粒内のFrank–Read源から転位が増殖するとき、転位源の活性化に必要な応力 σ は次式により表される²³⁾。

$$\sigma = \frac{M\mu b}{L} \quad (4)$$

M はテイラー定数、 μ は剛性率、 b はバーガースベクトル長さ、 L は転位源長さである。この式にアルミニウムの値として $\sigma = \sigma_1$, $M = 3.06$, $\mu = 26 \text{ GPa}$, $b = 0.286 \text{ nm}$ を代入すると、UFG材、FG材では転位源長さはそれぞれ $L = 103 \text{ nm}$, 149 nm と求められる。Frank–Read源として粒内の林立転位を考えると、粗い近似として、林立転位が間隔 L で格子状に並んでいると仮定すると、転位密度は $\rho = L^{-1/2}$ となる。このとき、UFG材、FG材ではそれぞれ $\rho = 0.93 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$, $0.45 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ と求められる。*In-situ* XRD測定で求めた値はUFG材では $\rho_1 = 0.61 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$, FG材では $\rho_1 = 0.28 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ であり、同程度の値が得られた。このことから、微細粒材では粒径が小さいため、活動可能な転位源長さが短くなり、転位増殖に必要な応力が大きくなったのではないかと予想される。

それでは従来報告されていた粗大粒アルミニウムのHall–Petch関係とは何を示すのか。 $\sigma_{0.2}$ は0.2%塑性変形が生じたときに示す応力ではあるが、粗大粒材では転位が増殖しはじめる応力 σ_1 がほぼ0MPaに近いので、 $\sigma_{0.2} = \sigma_{0.2} - \sigma_1$ でもある。FG材とUFG材においても σ_1 と $\sigma_{0.2}$ の差をとり、Fig. 11中に示すと、おおむね粗大粒アルミニウムのHall–Petch関係の延長線上に載ることがわかる。よって、従来の粗大粒純アルミニウムのHall–Petch関係とは、0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$ ではなく、0.2%耐力と転位が増殖しはじめる応力、 $\sigma_{0.2} - \sigma_1$ の粒径依存性を調べたものであると言える。

5. 結 言

放射光を用いた*In-situ* XRD測定によって、結晶粒径がそれぞれ260nm, 960nm, 4.47 μm のUFG材、FG材、CG材における引張変形中の転位密度変化を調べた結果、以下のことがわかった。

(1) ひずみ量の増加に伴い、転位密度は四段階を経て変化することがわかった。第一段階は、弾性変形領域であり、転位密度がほとんど変化しない領域である。第二段階は転位密度が急激に増加する領域、第三段階は転位密度が緩やかに変化する領域である。

(2) 第四段階は試験片破断に伴い、転位密度が急激に減少する領域であり、UFG材やFG材では転位密度が大きく低下した。その減少量は結晶粒径が微細であるほど大きかった。このことから、UFG材における変形中の転位密度を測定するためには*In-situ*測定が必要であり、微細粒材では変形中の転位組織が除荷後の転位組織とは大きく異なることが予想される。

(3) 転位が増殖しはじめる応力 σ_1 はCG材では0MPaに近く、第一段階の弾性変形領域がほとんど観察されなかった。 σ_1 は結晶粒径の減少により増加し、FG材では153MPa、UFG

材では220MPaまで増加した。その結果、粗大粒アルミニウムにおけるHall–Petch関係の延長により求められる応力よりも非常に高くなった。

(4) 第二段階から第三段階に移行するときの転位密度 ρ_{II} は結晶粒径に反比例し、結晶粒径が微細なほど ρ_{II} は増加した。このことから、第二段階は一定速度の塑性変形に必要な転位密度 ρ_{II} まで増加することによって生じたと考えられる。

(5) 転位が増殖しはじめる応力 σ_1 と0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$ の差は、粗大粒アルミニウムにおけるHall–Petch関係の延長上に載ったことから、従来報告されていたHall–Petch曲線は $\sigma_{0.2} - \sigma_1$ の粒径依存性であると考えられる。

謝 辞

本研究は(公財)軽金属奨学会、文部科学省科学研究費補助金・新学術領域研究「バルクナノメタル～常識を覆す新しい構造材料の科学」による支援を受けて行われました。また、本研究の放射光実験は(公財)高輝度光科学研究センターSPring-8のBL19B2(課題番号:2011B1923, 2012A1123)にて行われました。ここに謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito and Y. Minamino: *Scr. Mater.*, **47** (2002), 893–899.
- 2) Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai and R. G. Hong: *Scr. Mater.*, **39** (1998), 1221–1227.
- 3) X. Huang, N. Tsuji, N. Hansen and Y. Minamino: *Mater. Sci. Eng. A*, **340** (2003), 265–271.
- 4) Z. Horita and T. G. Langdon: *Mater. Sci. Eng. A*, **410–411** (2005), 422–425.
- 5) S. Ferrasse, K. T. Hartwig, R. E. Goforth and V. M. Segal: *Metall. Mat. Trans. A*, **28** (1997), 1047–1057.
- 6) E. Q. Hall: *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **B64** (1951), 747–751.
- 7) N. J. Petch: *J. Iron Steel Inst.*, **174** (1953), 25–28.
- 8) N. Kamikawa, X. Huang, N. Tsuji and N. Hansen: *Acta Mater.*, **57** (2009), 4198–4208.
- 9) 紙川尚也, 辻 伸泰, 齋藤好弘: *鉄と鋼*, **89** (2003), 273–280.
- 10) X. Huang, N. Hansen and N. Tsuji: *Science*, **312** (2006), 249–251.
- 11) X. Huang, N. Kamikawa and N. Hansen: *Mater. Sci. Eng. A*, **483–484** (2008), 102–104.
- 12) 小松伸也: *塑性と加工*, **46** (2005), 813–817.
- 13) Y. Miyajima, M. Mitsuhashi, S. Hata, H. Nakashima and N. Tsuji: *Mater. Sci. Eng. A*, **528** (2010), 776–779.
- 14) S. Hata, H. Miyazaki, S. Miyazaki, M. Mitsuhashi, M. Tanaka, K. Kaneko, K. Higashida, K. Ikeda, H. Nakashima, S. Matsumura, J. S. Bamard, J. H. Sharp and P. A. Midgley: *Ultramicroscopy*, **111** (2011), 1168–1175.
- 15) G. K. Williamson and W. H. Hall: *Acta Metall.*, **1** (1953), 22–31.
- 16) G. K. Williamson and R. E. Smallman: *Philos. Mag.*, **8** (1956), 34–45.
- 17) G. K. Williamson and R. E. Smallman: *Acta Crystallogr.*, **7** (1954), 574–581.
- 18) Y. Tomota, P. Lukas, S. Harjo, J.-H. Park, N. Tsuchida and D. Neov: *Acta Mater.*, **51** (2003), 819–830.
- 19) 諸岡 聡, 友田 陽, 足立吉隆, 森戸茂一, 神山 崇: *鉄と鋼*, **94** (2008), 313–320.
- 20) W. G. Jonston and J. J. Gilman: *J. Appl. Phys.*, **30** (1959), 129–144.
- 21) C. Y. Yu, P. W. Kao and C. P. Chang: *Acta Mater.*, **53** (2005), 4019–4028.
- 22) N. Kamikawa: PhD Thesis, Osaka University, (2005).
- 23) D. Hull and D. J. Bacon: *Introduction to Dislocations fifth ed.* Butterworth Heinemann, (2011), 164.