傾角粒界を有する純銅双結晶の 1 パス ECAP 加工における粒界方位差の変化^{*1}

和田守陽平^{1,*2} 平山賢徳^{2,*3} 藤原 弘¹
上野谷敏之¹ 宮本博之^{1,*4}

¹同志社大学理工学部

²同志社大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 77, No. 9 (2013), pp. 348–352
Special Issue on Crystallographic Orientation Distribution and Related Properties in Advanced Materials
© 2013 The Japan Institute of Metals and Materials

Misorientation Change of the Grain Boundary in Pure Copper Bicrystals Subjected to One-Pass Equal-Channel Angular Pressing

Yohei Wadamori^{1,*2}, Kentoku Hirayama^{2,*3}, Hiroshi Fujiwara¹,
Toshiyuki Uenoya¹ and Hiroyuki Miyamoto^{1,*4}

¹Department of Mechanical Engineering, Faculty of Science and Engineering, Doshisha University, Kyoto 610-0321

²Graduate School of Engineering, Doshisha University, Kyoto 610-0321

Grain boundaries can change their misorientation by absorbing lattice dislocations at relatively high temperature under moderate straining. The same phenomenon is believed to occur during severe plastic deformation down to room temperature leaving grain boundaries in the nonequilibrium state. Direct evidence of dynamic misorientation change of the grain boundary during severe plastic deformation was obtained in copper bicrystals subjected to equal-channel angular pressing (ECAP) for one pass. Marked dependence of misorientation change on the initial orientation was revealed, and is associated with the unique slip patterns of ECAP, where the shear deformation is restricted to the narrow zone parallel to the intersecting plane of the two channels. The degree of change can be related to slip geometry in terms of grain boundary plane orientation.
[doi:10.2320/jinstmet.JA201202]

(Received February 25, 2013; Accepted May 7, 2013; Published September 1, 2013)

Keywords: equal channel angular pressing (ECAP), copper, bicrystals, grain boundary, severe plastic deformation

1. 緒 言

強ひずみ加工 (severe plastic deformation: SPD) における超微細粒組織への形成過程とその微細化メカニズムに関する研究が多く報告されている¹⁻⁴⁾。これらの報告の多くは変形初期に小角粒界が粒内に形成されて、その後ひずみの増加と共に方位差が増加するといういわゆる “grain subdivision” 機構⁵⁾を超微細粒組織の形成機構として明示的または暗示的に支持している。

SPD 法の中でも、側方押出し (equal-channel angular pressing: ECAP) 法では二つの経路が交差するせん断面に平行な狭い領域で局部的にせん断変形が進行する点が特徴である¹⁾。この特徴的な変形モードのためにパスごとの微細化の進行が変形経路またはひずみ経路の影響を強く受けることが明らかになり^{3,4)}、学術的かつ実用的な観点から特別な関心

を持って研究されてきた^{3,4,6,7)}。超微細組織の形成にもっとも効果的な変形経路 (ECAP 法では各パスでのビレットの挿入方向のルールに応じて route A, B などと呼ばれる^{2,3)}) に関しては特に結晶粒を分断する初期の小角粒界の形成に着目して積算塑性ひずみ量または結晶方位の影響の観点から議論されている^{4,6,7)}。例えば前者の場合には、連続する二つのパスに関して逆方向のせん断変形がなく一方向的なせん断ひずみが結晶粒の分裂に効果的であり、逆方向のせん断ひずみは余剰ひずみとしての微細化に対して非効率であるとしている^{4,7)}。一方、結晶方位の影響については ECAP 加工のせん断面に対して活動すべり系の方位が結晶粒の分断に影響する要因として提案されている⁶⁾。このように SPD における変形初期の結晶粒の分断に関する研究例は多くあるが、UFG の形成過程のもう一つの重要な側面である粒界の方位差変化に注目して塑性ひずみ量や結晶方位の影響を研究した例は少ない。中・高温での変形下では、結晶粒界は格子転位を吸収しながら方位差が変化することは広く知られているが⁸⁾、これまでの多くの研究から SPD では室温でも同様の現象が進行することは十分予想される。これまで超微細結晶組織の形成に伴う結晶粒界の方位差の変化は透過型電子顕微鏡

^{*1} Mater. Trans. **53** (2012) 1858–1862 に掲載

^{*2} 同志社大学学生 (Undergraduate Student, Doshisha University)

^{*3} 同志社大学大学院生 (Graduate Student, Doshisha University)

^{*4} Corresponding author, E-mail: hmiyamot@mail.doshisha.ac.jp

(TEM)の電子線回折像を用いて平均情報としてその傾向が観察されてきた^{2,3)}。近年は高分解能を有する電子後方散乱回折(EBSD)により、粒界の方位差分布に関するより定量的な情報がサブミクロンの超微細組織についても得ることが可能になったが⁹⁾、結晶粒微細化過程をより深く理解するためには方位情報が明確な個々の粒界について方位差の変化や変形経路との関係を明らかにする必要がある。このためには特定の粒界を加工中に追跡することが必要であるが、多結晶材料を対象にした実験ではこのような追跡は困難である。この点で双結晶は制御された方位差角と粒界面方位をもった粒界をもち、先の目的に対して非常に効果的なアプローチであると考えられるが、現在まで平面ひずみ圧縮¹⁰⁾や ECAP¹¹⁾でわずかに報告されているに留まっている。本研究では、純銅双結晶を ECAP 加工 1 パス行うことで、粒界の方位差変化に及ぼす粒界面と ECAP のせん断面、さらにすべり系との関係に着目して実験を行った。

2. 実験方法

工業用純銅の双結晶は種付きブリッジマン法で育成した。工業用純銅を使用した理由は純度が高すぎると ECAP 加工後に室温で再結晶が進行して、加工組織を維持できないため

である。結晶方位は、両結晶の粒界面方位が $\{111\}$ となり、さらに粒界面上の $\langle 112 \rangle$ 位が共通となるように制御した。ECAP 用の試験片は $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ の正方形断面で長さ 50 mm の大きさで粒界が長手方向に対して 45° 傾斜するように放電加工機により切り出した。本実験ではすべり系、特に主すべり面と粒界面との関係に着目して行った。ECAP は Fig. 1 に示すように、同等な双結晶二つを用意して一つはせん断面とせん断方向がそれぞれ粒界面と $\langle 112 \rangle$ 向に平行になるように金型に挿入し(双結晶 A)、他方はせん断面と粒界面が垂直になるように挿入して(双結晶 B)加工を行った。両者は挿入時に試験片を長軸周りに 180° 反転させた関係になっている。緒言で先述したように ECAP では二つの経路が交差するせん断面に沿った狭い領域で局所的にせん断変形が進行するため¹⁾、せん断面に平行に近い少数のすべり系に集中するスリップパターンをとる傾向がある。著者らは ECAP 加工のこのような特徴的なスリップパターンに関連して、純銅単結晶を室温で加工した場合の変形双晶や特徴的な変形組織の形成を報告した¹²⁻¹⁵⁾。したがって双結晶 A では粒界に平行なすべり系、双結晶 B では双結晶 A とは対照的に粒界に対して垂直に近いすべり系にすべりが集中するスリップパターンになっている。活動すべり系のすべり量の分配はシアファクター¹⁶⁾、 $\cos \phi \cos \lambda$ 、によって予想した。 ϕ

Fig. 1 Schematic diagrams of bicrystals with the stereographs showing initial crystallographic orientations of component crystals, and ECAP die. Primary slip plane and directions are indicated by PSP and PSD, respectively, in the figures. ID, ED and TD represent inserting direction, extrusion direction and transverse direction, respectively.

はすべり面とせん断面法線の角度で、 λ はすべり方向とせん断方向の角度である。双結晶 A では、二つの成分結晶の主すべり面、粒界とせん断面はすべて平行な関係になり、一方、双結晶 B では約 70° の角度で主すべり面と粒界面と交差している (Fig. 1)。双結晶 A では、主すべり系のシアファクターは成分結晶 1 で 0.92 と 0.73, その他のすべり系は 0.34 以下, 成分結晶 2 ではそれぞれ 0.88 と 0.86, 0.23 以下である。また、双結晶 B では、結晶 1 で 0.83 と 0.80 に続いて 0.46 以下, 結晶 2 で 0.81 と 0.72 に続き 0.41 以下となる。したがって、双結晶 A, B いずれにおいても両成分結晶ですべりは二つの主すべり系にすべりが集中していると考えることができる。潤滑剤は二硫化モリブデンを用いて、室温で 10 mm/s の送り速度で押し出した。1 パスの ECAP 後、光学顕微鏡と EBSD (オックスフォード・インストゥルメンツ社製) を搭載した電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JEOL JSM7000F) を用いて組織を観察した。EBSD 測定は、ピレットと ECAP 金型との間の摩擦の影響を避けるために、ピレットの中央部に行った。

3. 結果と考察

ECAP を 1 パス行った後の粒界近傍の巨視的様相と EBSD により得られた方位マップを Fig. 2 に示す。双結晶 A では、粒界は押出方向から約 45° の傾きで観察される (Fig. 2(a))。粒界面は ECAP 中に実質的に回転せず、同じ方向に維持されて押し出されている。これは Fig. 3(a) に示すように流動則で説明される。すなわち点 A, B がそれぞれ点 M と N を介して A' と B' に流れ $AM + MA' = BN + NB'$ の関係になると近似することができる。したがって双結晶 A の粒界は ECAP1 パス後に 45° に傾いた状態で押出されたと解釈できる。変形組織は成分結晶 1 で均質的であるが、結晶 2 では多数のせん断帯が観察された。このような高密度なせん断帯は塑性不安定の発現による組織であり、純銅単結晶を ECAP 変形させた時に初期方位によっては高密度に形成されている¹²⁾。せん断帯が形成すると変形はせん断帯に局所的に集中して方位分散を生じる。Fig. 2(b) に示すように、成分結晶 2 のせん断帯の結晶方位が母相とは異なることが確認できる。銅単結晶を用いた著者らの研究では、せん断帯は幅が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の複数のマイクロせん断帯 (microshear bands) から構成されていて、マイクロせん断帯内部はせん断帯に沿って伸張した幅が $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 以下のマイクロバンドが形成されているのに対して、母相では等軸状のセル組織となっていた¹²⁾。本研究では結晶 2 の母相の方位変化に着目した。さらに高倍率の Fig. 2(c) が示すように粒界近傍に変形帯等の方位差をもったいわゆる変形誘起粒界 (deformation-induced boundaries) は観察されず、単一の粒界が維持されている。すなわち両結晶間の方位差はこの粒界が担っていると考えられる。

双結晶 B では、粒界は初期の傾きから変化して ED 軸より 20° の方向に回転した (Fig. 2(d))。この回転も Fig. 3(c) に示すように流動則で説明することができる。双結晶 B では両成分結晶ともせん断帯のような不均一組織は観察されず

Fig. 2 Macroscopic appearances observed by optical microscopy and OIM in the vicinity of grain boundaries in Bicrystal A (a)–(c) and Bicrystal B (d)–(f) after one-pass ECAP. “M” and “S” denote matrix and shear band respectively. The square mark in (a), (b), (d) and (e) correspond to the areas of (b), (c), (e) and (f), respectively.

Fig. 3 Materials flow rule, showing that (a) the points A and B flows to A' and B', via M and N, respectively, following the rule $AM + MA' = BN + NB'$. Inclination change of the grain boundaries in (b) Bicrystal A, and (c) Bicrystal B, predicted by the rule.

変形組織は均一である。方位マップに示すように粒界は巨視的には直線性を保持しており、単一の粒界であることが確認できる (Fig. 2(e))。さらに高倍率の観察においても (Fig. 2(f))、粒界は微視的には湾曲しているが双結晶 A と同様に単一の粒界を維持しており、両結晶間の方位差はこの粒界で担っていると予想される。本来、粒界は粒界エネルギーを有するため直線性を維持するが、このように湾曲している状態は粒界が非平衡状態にあり、格子転位のかんりの量を吸収したことを示唆している。

ECAP 前後における粒界付近の両成分結晶の{100}極点図を Fig. 4 に示す。双結晶 A では、両成分結晶は TD 軸まわりに反時計方向に約 60° 回転していて、加工中の方位差の変化が微小である。一方、双結晶 B では TD 軸まわりに成分結晶 2 が反時計方向に約 40° 、成分結晶 1 は同じ方向に約 25° 回転した結果、両結晶間の方位差が約 15° 近く減少していることを示している。粒界近傍の粒内の方位変化は微小であるため、大部分の方位差の変化は粒界で動的に吸収されたことを示している。

変形によって生じた方位差の変化を粒界が担っていることを明確にするために、粒界のごく近傍に限定して EBSD により方位を測定した。Fig. 5 は ECAP 前後における粒界を挟んだ 2 点間での方位差の分布を示している。両者の測定点は粒界からそれぞれ約 $1\mu\text{m}$ の範囲内である。この図からも明らかなように変形前後の方位差変化が双結晶 A では無視できるほど小さいのに対して双結晶 B での方位差は ECAP 後に約 15° 減少している。

粒界は中・高温状態で格子転位の吸収・消滅場所となるこ

とが知られている。粒界で堆積してさらに吸収された格子転位は DSC (displacement shift complete) 格子によって定義された小さなバーガースベクトルを有する複数の粒界転位に分解して外部粒界転位 (extrinsic grain boundary dislocation, EGBD) となる¹⁷⁾。粒界に吸収された直後の格子転位およびその後の粒界転位への分解過程は TEM により観察されている¹⁷⁾。外部粒界転位は高温では速やかに散逸・再配列しながら粒界は平衡化して、新たな粒界転位の構造に応じて方位差は変化していく。一方、室温での SPD 加工で動的に吸収された格子転位は長時間存在して粒界を非平衡化させていると考えられる¹⁸⁾。平衡粒界では Frank-Bilby の関係から粒界転位の構造より方位差が一義的に決定されることが知られている。Pantleon はその関係からさらに発展させて加工により低エネルギーの粒界転位構造から非平衡の転位境界への発展に対する統計モデルを提案し、ひずみ量と平均方位差の関係を予測した¹⁹⁾。これらの関係では概略、粒界の方位差は粒界転位の密度とそのバーガースベクトルの粒界面の法線成分の積に比例する。本研究では粒界のうねりから予測されるように粒界は多くの粒界転位を吸収して非平衡状態となっているが²⁰⁾、主すべり系と粒界面との幾何学的関係から二つの双結晶の方位差変化の差異を定性的ではあるが説明することができる。ECAP 前後で方位差変化が微小であった双結晶 A では、せん断ひずみの大部分を担う主すべり面がほぼ粒界面に平行であるため粒界に吸収される格子転位は非常に少なく、このため方位差変化が微小である。一方、双結晶

Fig. 4 {100} pole-figures obtained by EBSD indicating orientations of crystal 1 and 2 in the immediate vicinity of grain boundaries before and after ECAP. The solid line and the dotted line indicate the orientation of crystal 1 and 2, respectively.

Fig. 5 Misorientation before and after ECAP of arbitrary positions along grain boundaries, (a) Bicrystal A, and (b) Bicrystal B.

B では主すべり系のすべり面と粒界のなす角度は約 70° であり、格子転位のバーガースベクトルは粒界面となす角度は大きい。したがって粒界に堆積して吸収された格子転位は方位差の変化に寄与することになる。このように加工前後における粒界の方位差の変化が初期方位によって大きく異なるのは、ECAP ではすべりが主すべり系に集中する特徴的なスリップパターンが生じるためであることを強調したい。圧延およびねじり変形のような他の変形モードでは、変形が試料全体にわたって進行して多数のすべり系が活動するので、初期方位が及ぼす影響は ECAP のように顕著にならないことが予想される。Han らは ECAP により変形した双結晶で 10° の方位差の変化を報告しているが¹¹⁾、活動すべり系など詳細に検討がされていない。粒界の方位差の変化に及ぼすすべり面と粒界面間の関係の影響について本研究結果とは相違がある。たとえば、双結晶 B に対応する粒界とせん断面が垂直に近い関係では方位差の変化は 5° 以内と小さく、双結晶 A に対応する平行な場合と顕著な差は見られない。一方、粒界が ED 方向に平行な条件で最も大きな方位差変化が生じている。この相違は結晶の構成要素である結晶方位、それに影響されるスリップパターンと粒界面方位や粒界性格の違いが予想されるが今後の研究課題である。

4. 結 論

純銅双結晶に対して ECAP 加工を 1 パス行い、粒界の方位差変化に及ぼすすべり形態の影響を調査した。主すべり系が粒界面にはほぼ平行なとき、加工による粒界の方位差変化はごくわずかであった。一方、主すべり面が粒界面に垂直に近い関係のとき、方位差は 15° 程度変化していた。後者については加工後も結晶粒界近傍で変形誘起のせん断帯や変形帯などの方位分散をもたらす不均一組織は観察されず、動的な方位差変化は粒界自身で生じていた。両双結晶で大きな差が生

じた理由として、ECAP ではせん断変形が二つの経路の交差するせん断面と平行な狭い領域に変形が集中するため、すべりが少数のすべり系に集中する特有のすべり形態と関係があると考えられる。

文 献

- 1) R. Z. Valiev and T. G. Langdon: Prog. Mater. Sci. **51**(2006) 881-981.
- 2) K. Nakashima, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon: Acta Mater. **46**(1998) 1589-1599.
- 3) Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon: Acta Mater. **46**(1998) 3317-3331.
- 4) A. Gholinia, P. B. Prangnell and M. V. Markushev: Acta Mater. **48**(2000) 1115-1130.
- 5) N. Hansen and D. J. Jensen: Phil. Trans. Royal Soc. London **357**(1999) 1447-1469.
- 6) Y. T. T. Zhu and T. C. Lowe: Mater. Sci. Eng. A **291**(2000) 46-53.
- 7) P.-L. Sun, P.-W. Kao and C.-P. Chang: Metall. Mater. Trans. A **35**(2004) 1359-1368.
- 8) J. J. Bacmann, M. O. Gay and R. Tournemine: Scr. Metall. **16**(1982) 353-356.
- 9) S. Terhune, D. Swisher, K. Oh-Ishi, Z. Horita, T. Langdon and T. McNelley: Metall. Mater. Trans. A **33**(2002) 2173-2184.
- 10) S. Zaeferrer, J. C. Kuo, Z. Zhao, M. Winning and D. Raabe: Acta Mater. **51**(2003) 4719-4735.
- 11) W. Z. Han, H. J. Yang, X. H. An, R. Q. Yang, S. X. Li, S. D. Wu and Z. F. Zhang: Acta Mater. **57**(2009) 1132-1146.
- 12) H. Miyamoto, U. Erb, T. Koyama, T. Mimaki, A. Vinogradov and S. Hashimoto: Philos. Mag. Lett. **84**(2004) 235-243.
- 13) H. Miyamoto, T. Ikeda, T. Uenoya, A. Vinogradov and S. Hashimoto: Mater. Sci. Eng. A **528**(2011) 2602-2609.
- 14) H. Miyamoto, A. Vinogradov, S. Hashimoto and R. Yoda: Mater. Trans. **50**(2009) 1924-1929.
- 15) H. Miyamoto, J. Fushimi, T. Mimaki, A. Vinogradov and S. Hashimoto: Mater. Sci. Eng. A **405**(2005) 221-232.
- 16) M. Furukawa, Y. Kawasaki, Y. Miyahara, Z. Horita and T. G. Langdon: Mater. Sci. Eng. A **410-411**(2005) 194-200.
- 17) P. R. Howell, A. P. Jones, A. Horsewell and B. Ralph: Philos. Mag. **33**(1976) 21-31.
- 18) N. Krasilnikov, W. Lojowski, Z. Pakiel and R. Z. Valiev: Mater. Sci. Eng. A **397**(2005) 330-337.
- 19) W. Pantleon: Mater. Sci. Eng. A **400-401**(2005) 118-124.
- 20) M. W. Grabski and R. Korski: Philos. Mag. **22**(1970) 707-714.