Ni-Fe 合金の定常結晶粒径に及ぼす Fe 含有量の影響

佐藤 宏和^{1,*} 田崎 陽斗^{1,*} 藤田 嶺^{1,*} 足立 望¹
戸高 義一¹ 小林 康浩²

¹ 豊橋技術科学大学大学院工学研究科

² 京都大学複合原子力科学研究所

J. Japan Inst. Met. Mater.

© 2022 The Japan Institute of Metals and Materials

Effect of Fe Content on Steady-State Grain Size in Ni-Fe Alloys

Hirokazu Sato^{1,*}, Akito Tasaki^{1,*}, Ryo Fujita^{1,*}, Nozomu Adachi¹, Yoshikazu Todaka¹ and Yasuhiro Kobayashi²

¹ Department of Mechanical Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi 441-8580

² Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, Sennan-gun 590-0494

It is widely known that a steady-state grain size d_{ss} obtained by a plastic deformation varies with change in physical properties of a material, such as stacking fault energy Γ_{SFE} , shear modulus G , flow stress σ and magnitude of Burgers vector b . In a previous study, a model has been proposed based on dislocation theory to describe the relationship between d_{ss} and physical properties. For pure metals, it has been reported that the variation of d_{ss} follows the model. For alloys, although the effect of the normalized stacking fault energy Γ_{SFE}/Gb has been investigated, that of other physical properties such as σ has not been well considered. In this study, physical properties of the Ni-Fe alloys were controlled by changing Fe content, and effect of the physical properties on d_{ss} obtained by the High-pressure torsion (HPT) straining was investigated. d_{ss} of Ni-Fe alloys became finer with increasing Fe content. This study revealed that decrease in d_{ss} of Ni-Fe alloys follow the previous model, which suggested that not only Γ_{SFE}/Gb but also normalized flow stress σ/G affects d_{ss} of Ni-Fe alloys. It is presumable that the decrease in Γ_{SFE}/Gb suppresses the recovery of dislocations, and the decrease in inverse of σ/G enhances the introduction of dislocation, which leads to a finer d_{ss} in the Ni-Fe alloys. [doi:10.2320/jinstmet.J2021047]

(Received October 26, 2021; Accepted December 22, 2021; Published February 14, 2022)

Keywords: grain refinement, steady-state grain size, stacking fault energy, shear modulus, dislocation

1. 緒 言

微細な結晶粒を有する材料の作製を目的とし、HPT(High-pressure torsion)加工¹⁾やECAP(Equal-channel angular pressing)加工²⁾などの巨大ひずみ加工法が提案された。それらを用いることで様々な純金属や合金における結晶粒の微細化挙動の調査が行われた。塑性変形による結晶粒の微細化はHansenらによって提案されたgrain subdivisionモデルによって理解される^{3,4)}。このモデルによると、塑性変形によって試料内に転位が蓄積されることで粒内に転位壁が形成され、ひずみ量の上昇とともに転位壁により生じた粒間の方位差が大きくなり、結晶粒が分断されることで結晶粒の微細化が進行する。結晶粒の微細化は与えたひずみ量の増加とともに進行するが、次第に導入される転位と消滅する転位が釣り合うことで、最終的に結晶粒径の微細化は定常状態となる^{5,6)}。定常状態となった粒径を定常結晶粒径 d_{ss} と呼び、 d_{ss} は加工条件(ひずみ速度、加工温度)や材料の物性値によって変化する。

積層欠陥エネルギー Γ_{SFE} は転位挙動に影響する重要な物

性値である。転位の回復頻度は転位の上昇運動の速度 v_c に依存し⁷⁻⁹⁾、 v_c と Γ_{SFE} の関係は

$$v_c = c_1 \frac{(\sigma D b^2) \left(\frac{\Gamma_{SFE}}{Gb} \right)^2}{kT} \quad (1)$$

で表される⁹⁾。ここで、 σ は流動応力、 D は拡散係数、 b はバーガースベクトルの大きさ、 G は剛性率、 k はボルツマン定数、 T は温度、 c_1 は定数である。式(1)からわかるように、 Γ_{SFE} の減少によって v_c は低下する。転位の回復頻度は v_c に正比例するため⁷⁾、 Γ_{SFE} が減少することで転位の回復は抑制される。また、平衡状態の積層欠陥の幅を d_{eq} とすると、 d_{eq} と Γ_{SFE} の関係は

$$d_{eq} = \left(\frac{Ga^2}{16\pi\Gamma_{SFE}} \right) \left(\frac{2-3\nu}{3(1-\nu)} \right) \quad (2)$$

で表される。ここで、 a は格子定数、 ν はポアソン比である。 Γ_{SFE} の減少は d_{eq} の増加に繋がることが式(2)からわかる。比較的 Γ_{SFE} が高いBCC(Body Centered Cubic)金属では Γ_{SFE} の値に依存せず交差すべりは容易に生じるが、 Γ_{SFE} が低いFCC(Face Centered Cubic)金属では d_{eq} が増加することで交差すべりが困難となり、交差すべりを介した転位の回復が生じ

* 豊橋技術科学大学大学院生 (Graduate Student, Toyohashi University of Technology)

難くなる。従って、 Γ_{SFE} の減少は転位の回復を抑制し、 d_{ss} の減少に繋がると考えられる。実際に、Cu-Zn 合金と Cu-Al 合金において、 Γ_{SFE} の減少に伴い d_{ss} が微細になることが報告されている¹⁰⁻¹²⁾。一方で、Al-Ag 合金では Ag 含有量の低下に伴う Γ_{SFE} の減少による回復の抑制効果より、溶質元素の増加による回復の抑制効果が大きいため、Ag 含有量の増加によって d_{ss} は微細になる¹³⁾。また、式(1)と式(2)からわかるように、 Γ_{SFE} だけでなく、 σ や G などの値も v_c と d_{eq} に影響する。従って、 Γ_{SFE} は転位挙動に影響するが、必ずしも Γ_{SFE} の値のみで d_{ss} が決定されるわけではない。

このように、 d_{ss} は様々な物性値の影響を受ける。Mohamed は転位論を基に d_{ss} と物性値の関係式

$$\frac{d_{\text{ss}}}{b} = c_2 (e^{-\beta Q/4RT}) \left(\frac{D_{\text{Po}} G b^2}{v_0 k T} \right)^{0.25} \left(\frac{\Gamma_{\text{SFE}}}{G b} \right)^{0.5} \left(\frac{G}{\sigma} \right)^{1.25} \quad (3)$$

を提案した¹⁴⁾。ここで、 c_2 と β は定数、 Q は自己拡散エネルギー、 D_{Po} はパイプ拡散の頻度因子、 v_0 は転位の速度、 R はガス定数であり、式(3)は様々な純金属において傾向が一致した¹⁴⁾。式(3)は塑性加工による組織制御において重要な指標となるが、合金では固溶元素の影響を考慮する必要があり、合金への適応については検討が求められる。先行研究として、式(3)を基盤として合金の d_{ss} に及ぼす物性値の影響の調査は行われているが、その多くは d_{ss} に対して規格化積層欠陥エネルギー Γ_{SFE}/Gb が支配的であると、

$$\frac{d_{\text{ss}}}{b} = c_3 \left(\frac{\Gamma_{\text{SFE}}}{G b} \right)^{0.5} \quad (4)$$

を用いて議論が行われている¹⁰⁻¹²⁾。ここで c_3 は Γ_{SFE}/Gb 以外の物性値を含む値であり、定数として扱われている。このように Γ_{SFE}/Gb に着目した研究は多く行われているが、合金において式(3)に含まれる物性値の影響を系統的に調査した例は少ない。

そこで、本研究では合金の d_{ss} に及ぼす物性値の影響の調査を行う。本研究では Fe 含有量が 70 at% 以下の広い範囲で FCC 単相となり、Fe 含有量によって Γ_{SFE} や G が顕著に変化する Ni-Fe 合金を供試材とした。系統的な調査を行うために、Fe 含有量が 1 at% Fe, 20 at% Fe, 40 at% Fe, 60 at% Fe の Ni-Fe 合金と純 Ni を調査対象とした。本研究では Fe 含有量の異なる Ni-Fe 合金と純 Ni を使い、Fe 含有量の増加に伴う物性値の変化が d_{ss} に与える影響を調査した。

2. 実験方法

Fe 含有量が 0 at% Fe (純 Ni), 1 at% Fe, 20 at% Fe, 40 at% Fe, 60 at% Fe の Ni-Fe 合金を作製するために、純 Ni (99.99%) と純 Fe (99.99%) を原材料として、アーク溶解により各種ボタンインゴットを作製した。作製したボタンインゴットを冷間圧延により薄板にし、真空中で 1000°C, 86.4 ks で均質化を行った試料を各種無加工材とした。以下、純 Ni と Fe 含有量が 1 at% Fe, 20 at% Fe, 40 at% Fe, 60 at% Fe の Ni-Fe 合金をそれぞれ Ni, 1Fe, 20Fe, 40Fe, 60Fe と称す。各種無加工材の粒径は 15 μm 程度であった。SEM (Scanning Electron Microscopy)/EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) により各 Ni-Fe 合金の組成分析を行なった。1Fe, 20Fe, 40Fe, 60Fe の Fe 含有量はそれぞれ 1.0 at%, 20.6 at%, 41.6 at%, 61.3 at% であった。積層欠陥エネルギー Γ_{SFE} は Table 1 に示すように Fe 含有量の増加とともに減少する^{15,16)}。

本研究では塑性加工の手法として、円板状の試料に対して高い圧力をかけた状態でねじり加工を行い、せん断ひずみを導入する HPT 加工を用いた。HPT 加工の加工経路として、一方向にねじり回転を行う monotonic-HPT 加工^{6,17)}を用いた。HPT 加工によって導入されるせん断ひずみ量 γ は

$$\gamma = \frac{2\pi r N}{t} \quad (5)$$

で示される。本研究では Hencky の相当ひずみ ε で整理を行った。 ε と γ の関係は

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{3}} \ln \left(\frac{(2 + \gamma^2 + \gamma\sqrt{4 + \gamma^2})}{2} \right) \quad (6)$$

で表される^{18,19)}。ここで、 N は回転回数、 r は試料中心からの距離、 t は HPT 加工中の試料厚さである。本研究では、初期試料厚さ $t_0 = 0.85 \text{ mm}$ の円板状試料 (直径 $d = 10 \text{ mm}$) を HPT 加工用試料とし、圧力 $P = 5 \text{ GPa}$, 回転速度 $\omega = 0.2 \text{ rpm}$, 室温下で HPT 加工を行った。この条件下での加工発熱は 10°C 以下であり、無視することができる程度である¹⁷⁾。

各試料の評価方法として、剛性率 G の測定、XRD (X-ray Diffraction) 測定、メスバウアー分光、Vickers 硬さ試験、SEM/EBSD 観察を行った。 G は共振法により求めた。測定には日本テクノプラス (株) 製室温剛性率測定装置 JG-RT を用い、薄板状試料 (幅 10 mm $\times$ 長さ 60 mm $\times$ 厚さ 1 mm) で測定を行った。XRD 測定には、(株) リガク製 Ultima-IV を使用し、入射 X 線には Cu-K α 線源 (40 kV-40 mA, 波長 0.15418 nm) を用いた。Cu-K α_2 の影響は Rachinger の方法²⁰⁾により分離を行った。XRD より得られた回折ピークの角度 θ と回折面の指数から、ブラッグの法則を用いることで格子定数 a を見積もることができるが、この値は XRD 装置由来の誤差を含んでいる^{21,22)}。本研究では誤差を排除するために、 a と $\cos^2 \theta$ の関係をプロットし、 $\cos^2 \theta = 0$ に対応する a を用いた^{21,22)}。メスバウアー分光は室温で行い、線源には Rh 中の ⁵⁷Co を用いた。速度軸は α -Fe のスペクトルにて校正し、その重心位置を速度ゼロとした。Vickers 硬さ試験には (株) 島津製作所製

Table 1 Stacking fault energy Γ_{SFE} , shear modulus G , lattice constant a and magnitude of Burgers vector b of the Ni-Fe alloys. The numbers in parentheses indicate the reference number. Values with underline were taken from reference^{15,26,28)}.

	Ni	1Fe	20Fe	40Fe	60Fe
Γ_{SFE} [mJ/m ²] (15)	<u>118</u>	<u>117</u>	<u>87</u>	<u>62</u>	<u>35</u>
G [GPa] (26)	79.3 <u>83</u>	85.9 <u>84</u>	87.0 <u>85</u>	76.6 <u>76</u>	56.2 <u>57</u>
a [nm] (28)	0.353 <u>0.3525</u>	0.353	0.355	0.357	0.360
b [nm]	0.249	0.249	0.251	0.253	0.254

HMV-1ADW を用い、荷重 500 g、負荷時間 10 s の条件で測定を行い、3 点平均値を測定値とした。SEM/EBSD (Electron Back Scatter Diffraction Patterns) 観察試料は過塩素酸 78 mL、蒸留水 90 mL、エタノール 730 mL、ブチルセロゾルブ 100 mL を混合した溶液を用いて、0℃、35 V で電解研磨を行うことで加工変質層の除去を行った。SEM 観察には(株)日立ハイテク製 SU-5000 を使用し、加速電圧 20 kV、スポット強度 70 の条件で観察を行った。結晶方位の解析には、(株) TSL ソリューションズ製 EBSD 測定装置を用い、解析には同社製 OIM Analysis を用いた。結晶粒径は JIS G0551 に従い、Planimetric method²³⁻²⁵⁾により求めた。

3. 実験結果

3.1 Fe 含有量の増加に伴う剛性率 G の変化

共振法によって測定した Ni-Fe 合金の剛性率 G の変化を Fig. 1 に示し、その値を Table 1 に記載する。Fe 含有量が 20% までは Fe 含有量の増加とともに G は上昇する。Fe 含有量が 20% 以上では Fe 含有量の増加によって G は減少する傾向にあった。また、実験により得られた値は文献値²⁶⁾と良い一致を示した。

3.2 Fe 含有量の増加に伴う格子定数 a の変化

XRD により得られた無加工の Ni-Fe 合金の回折パターンを Fig. 2 に示す。Ni-Fe 合金の平衡状態図では、室温付近において Fe 含有量が 30-90 at% の範囲で α (BCC) と γ (FCC) の 2 相共存とされるが、本研究の試料はいずれの Fe 含有量においても FCC 単相であることが回折パターンより明らかとなった。これは Ni-Fe 合金の原子拡散が非常に遅く、FCC 単相である 1000℃ (均質化の温度) から室温への冷却中に 2 相分離することができないことに起因する²⁷⁾。XRD 結果より求めた Ni-Fe 合金の格子定数 a を Table 1 に示す。Ni の a は文献²⁸⁾の値と一致した。また、Ni-Fe 合金の a は Vegard 則に従い、Fe 含有量の増加に伴い増加した。FCC 金属の完全転位の

バーガースベクトルの大きさ b と a の関係は $b = a/\sqrt{2}$ で表される。Table 1 に a から見積もった Ni-Fe 合金の b を示す。

3.3 メスバウアー分光による試料解析

Ni-Fe 合金では、原子の微視的な偏析によって FeNi や FeNi₃ などの短距離規則相が形成される場合がある。これらの規則相は交差すべりを抑制し、微細組織の発達に影響を与えることが報告されている²⁹⁾。XRD では規則相の確認は困難であるため、本研究ではメスバウアー分光を用いた。Fig. 3 に HPT 加工の前後における 20Fe および 60Fe のメスバウアースペクトルを示す。Fig. 3 からわかるように本研究では HPT 加工の有無に関わらず、20Fe、60Fe とともに内部磁場による幅が広い 6 本のピークのみが観測された。幅が広いピークは Fe 原子の周囲の Fe と Ni の原子数がランダムであることに由来している。規則相に由来するピークはみられず、規則相はほとんど存在しないと考えられる。また、HPT 加工の前後でピークの拡がりに変化がないことから加工に誘起された規則相の発現もないと言える。HPT 加工によって 20Fe と 60Fe とともに 2nd と 5th ピークの強度が上昇したが、これは無加工材と比較して磁気モーメントの向きが入射 γ 線に対して垂直方向 (= 円板試料の面内方向) に変化したことを意味する。磁気モーメントの向きが変化した要因を断定することは難しいが、HPT 加工により板面垂直方向へ磁化している磁区が面内方向へ引き延ばされることで面内方向へ磁化の向きが変わり、全体として面内方向への磁化の割合が増えたためではないかと考えられる。

3.4 HPT 加工した Ni-Fe 合金の硬さ

HPT 加工した Ni-Fe 合金の Vickers 硬さ HV を Fig. 4 に示す。HPT 加工の回転回数 N は 10 回転である。HPT 加工はねじり回転のため、同じ回転回数であっても試料の中心からの距離 r の増加によってひずみ量 ε は増加する。 ε については式 (6) を用いて整理した。HPT 材の中心部は、回転軸のずれによる誤差の影響を受けやすいため、本研究では $r \geq 1.0$ mm

Fig. 1 Fe content c dependence on the shear modulus G in the non-deformed Ni-Fe alloys.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the non-deformed Ni-Fe alloys.

Fig. 3 Comparison of Mössbauer spectra of (a) 20Fe and (b) 60Fe before/after HPT-straining with $N = 10$.

の範囲でデータ整理を行った。いずれの試料においても、 ε の増加によって HV が大きな変化を示すことはなかった。一般に塑性加工が施された試料では ε の増加に伴い、 HV は増加する。この HV の増加は転位密度の増加や粒径の減少に起因するが、 ε の大きな領域では微細組織の発達が定常状態となり HV は一定の値を示す⁶⁾。 $r = 1$ mm における ε は大凡 5.4 であり、Fig. 4 は Ni-Fe 合金に 5.4 以上の ε を加えることで微細組織の発達が定常化することを示している。本研究では微細組織の発達が定常状態となった際の硬さを定常硬さ HV_{ss} と定義する。Fig. 4 より、純金属である Ni の HV_{ss} が最も低く、20Fe が最も高いことがわかった。

3.5 HPT 加工した Ni-Fe 合金の微細組織

$N = 10$ 回転の HPT 加工により微細組織の発達が定常化した Ni-Fe 合金の IPF (Inverse Pole Figure) map を Fig. 5 に示す。観察は $\varepsilon = 6.6$ ($r = 3$ mm) の位置で行った。観察方向は HPT 加工の回転軸に平行である。IPF map の指数付けは HPT 材の

Fig. 4 Change in Vickers hardness HV with equivalent strain ε in the Ni-Fe alloys after HPT-straining with $N = 10$.

板面方向に垂直な ND 方向 (観察方向と平行) から行った。IPF map の縦方向が HPT 加工のせん断方向と平行である。これらの試料は微細組織の発達が定常化しているため、ここでの結晶粒径は定常結晶粒径 d_{ss} と定義する。 d_{ss} は Fe 含有量の増加によって微細となる傾向にあり、1Fe から 20Fe 間における d_{ss} の微細化が最も顕著であった。無加工材において存在した焼鈍双晶は HPT 加工後には消失しており、また HPT 加工に伴う明瞭な変形双晶の形成も認められなかった。塑性加工に伴う焼鈍双晶の消滅は、室温で HPT 加工した Ni-20 mass% Fe (Ni-21 at% Fe) 合金において報告されており、焼鈍双晶の消滅は部分転位と双晶の相互作用に起因すると HRTEM (High-Resolution Transmission Electron Microscopy) 観察結果から推察されている³⁰⁾。また、同論文より Ni-20 mass% Fe 合金において HPT 加工によるナノ変形双晶の形成が HRTEM 観察結果より認められている³⁰⁾。従って、Fig. 5 からは明瞭な変形双晶の形成は認められなかったが、ナノ双晶が存在する可能性について注意する必要がある。

Fig. 6 に $N = 10$ 回転の HPT 加工により微細組織の発達が定常化した Ni-Fe 合金の変形集合組織を $\{111\}$ 極点図により評価した結果を示す。観察方向は HPT 加工の回転軸に平行である。TD 方向が円板試料の半径方向に平行であり、RD 方向が HPT 加工のせん断方向に平行である。いずれの Ni-Fe 合金においても、HPT 加工によって変形集合組織が発達していることがわかる。また、その変形集合組織は Fe 含有量によって連続的な変化を示した。FCC 金属に対して、ECAP 加工や HPT 加工によりせん断変形を加えることで shear texture と呼ばれる変形集合組織が発達することが知られている (Fig. 6(f))³¹⁻³³⁾。Shear texture の成分はすべり面が $\{111\}$ である α -fiber: A_1^* , A_2^* , A , $\bar{A}$ とすべり方向が $\langle 110 \rangle$ である β -fiber: B , $\bar{B}$, C に大別される。これらの shear texture の発達に Γ_{SFE} が関わっていることが先行研究の結果より示唆される³³⁻³⁵⁾。FCC 金属としては比較的 Γ_{SFE} が大きな純 Al ($\Gamma_{SFE} = 166$

Fig. 5 Comparison of IPF maps in the Ni-Fe alloys after HPT-straining with $N = 10$: (a) Ni; (b) 1Fe; (c) 20Fe; (d) 40Fe; (e) 60Fe. ND is parallel to a rotation axis of the HPT-straining. Steady-state grain size d_{ss} was estimated by using the planimetric method based on the value obtained from SEM/EBSD.

Fig. 6 Comparison of $\{111\}$ pole figure in the Ni-Fe alloys after HPT-straining with $N = 10$: (a) Ni; (b) 1Fe; (c) 20Fe; (d) 40Fe; (e) 60Fe. (f) The components of a typical shear texture of FCC material are shown.

mJ/m^2 ³⁶⁾を HPT 加工すると B 成分と $\bar{B}$ 成分の合算値は 1.2% であるのに対して、 C 成分は 9.7% であった³⁴⁾。また、HPT 加工した Al 合金 (Al-0.4Fe-0.15Zr-0.25Er) では、 B 成分と $\bar{B}$ 成分の合算値は 3% であるのに対して、 C 成分は 10.7% であった³⁵⁾。一方で Γ_{SFE} が 33 mJ/m^2 と低い Fe-36Ni 合金を HPT 加工した場合では、 B 成分と $\bar{B}$ 成分の合算値は 10.5% と Al 系合金と比較して高くなり、 C 成分は 5.5% と低下することが報告されている³³⁾。これらの報告から shear texture, 特に β -fiber の割合は Γ_{SFE} によって変化し、 Γ_{SFE} の減少によって B 成分と $\bar{B}$ 成分は増加し、 C 成分は低下することがわかる。Ni-Fe 合金の Γ_{SFE} は Fe 含有量の増加によって減少するため、Fig. 6 で認められた変形集合組織の変化は shear texture の成分の変化に起因する可能性がある。Fig. 7 に Ni-Fe 合金の shear texture の成分の変化を示す。ここでは tolerance angle を 15° として解析を行った。 α -fiber には系統的な変化はみられなかったが、 β -fiber は Fe 含有量の増加、つまり Γ_{SFE} の減少によって変化した。HPT 加工した Ni-Fe 合金では、 Γ_{SFE} の減少によって B 成分と $\bar{B}$ 成分が増加し、 C 成分は低下を示し、これは先行研究の結果³³⁻³⁵⁾と同様の傾向であった。 Γ_{SFE} の減少に伴う微細組織の変化は変形双晶の形成に起因することが多いが、本研究のように明瞭な変形双晶の形成が認められずとも、 Γ_{SFE} の減少が微細組織形成に影響することを Fig. 7 は示している。

4. 考 察

4.1 Ni-Fe 合金の定常結晶粒径 d_{ss} に及ぼす Fe 含有量の影響

Ni-Fe 合金において、 d_{ss} は Fe 含有量の増加に伴い微細になることがわかった (Fig. 5)。ここで式 (3) に基づいて各物性値が d_{ss} に与える影響について考察を行う。Ni および FCC-Fe の自己拡散エネルギー Q はそれぞれ 287 kJ/mol と 286 kJ/mol であるため³⁷⁾、Ni-Fe 合金における Ni と Fe 原子の拡散は Fe 含有量によって大きく変化しないと考えられる。また、同様の理由により Fe 含有量の変化に伴うパイプ拡散の頻度因子 D_{Po} の変化も小さいと考えられる。従って、本研

Fig. 7 Fe content c dependence on the shear texture components in the Ni-Fe alloys after HPT-straining with $N = 10$.

究では Q と D_{Po} を定数とした。また、式 (3) はボールミリングを想定して提案されており、ボールミリングでは不純物元素の混入の影響があるため、転位の移動速度 v_0 は不純物元素の濃度と拡散速度、および不純物元素が転位に影響する有効半径によって決定される。しかしながら、バルク体を加工する HPT 加工によって混入する不純物元素の量は、粉体を扱うボールミリングと比較すると極微量と考えられ、無視できると考えられる。また、本研究の試料の作製方法は同じであり、原料は純 Ni と純 Fe とともに高純度 (99.99%) であるため、各試料の不純物元素の濃度は同程度かつ極微量である。従って、本研究では v_0 を定数とする。 T については、室温で HPT 加工を行っており、本研究の条件下では加工発熱の影響も小さいため定数とした。以上の仮定に基づき式 (3) を書き直すと、

$$d_{\text{cal}} = c_4 (G^{0.25} b^{1.5}) \left(\frac{\Gamma_{\text{SFE}}}{Gb} \right)^{0.5} \left(\frac{G}{\sigma} \right)^{1.25} \quad (7)$$

となる。ここで、 c_4 は定数とした Q や D_{Po} , v_0 , T を含む定数である。最小二乗法により、 $c_4 = 1.23 \times 10^{15}$ の時に、EBSD により得られた d_{ss} と式 (7) により得られる d_{cal} との差が最も小さくなることがわかった。 d_{cal} と d_{ss} との比較を Fig. 8(a) に示す。 Γ_{SFE} , G , b は Table 1 の値を用いた。 σ は $\sigma = HV/3$ の関係を用いて HV_{ss} から求めており、 σ は合金における溶質元素の影響を反映している。いずれの Ni-Fe 合金においても $d_{\text{ss-cal}}$ と d_{ss} は近い値を示し、式 (7) を用いることで Fe 含有量の増加に伴う d_{ss} の微細化を概ね表現することができた。これは式 (7) を導出する上で行った仮定が概ね正しいことを示している。また、Ni-Fe 合金のように組成によって Q や D_{Po} が大きく変化せず、不純物元素の影響が小さい場合においては、固溶元素の影響がある合金であっても式 (3) が適用できることを Fig. 8(a) は示している。

次に式 (7) を用いて Ni-Fe 合金の d_{ss} に与える各物性値の影響の大きさについて議論を行う。Fig. 8(b) に Ni を基準とした際の Fe 含有量の増加に伴うパラメータの変化率を示す。対象となるパラメータは、式 (7) に含まれる $(G^{0.25} b^{1.5})$, $(\Gamma_{\text{SFE}}/Gb)^{0.5}$, $(G/\sigma)^{1.25}$ の 3 種類である。各パラメータの変化率が正の値であれば粗大化に、負であれば微細化に寄与することを示す。 $(G^{0.25} b^{1.5})$ の変化率はいずれの Fe 含有量においても 5% 前後であり、 d_{ss} の微細化には大きく影響していないと考えられる。 $(\Gamma_{\text{SFE}}/Gb)^{0.5}$ は Fe 含有量の増加とともに減少し、 $(G/\sigma)^{1.25}$ も Fe 含有量が 1% で一旦増加を示した後に低下する傾向にあった。従って、Fe 含有量の増加に伴う d_{ss} の微細化は $(\Gamma_{\text{SFE}}/Gb)^{0.5}$ と $(G/\sigma)^{1.25}$ の低下に起因すると考えられる。規格化積層欠陥エネルギー Γ_{SFE}/Gb の低下は式 (1) からわかるように転位の上昇運動の速度 v_c を低下させ、転位の回復を抑制する。加えて、式 (2) からわかるよう、 Γ_{SFE}/Gb の低下は積層欠陥の幅 d_{eq} を増加させ、交差すべりを介した転位の対消滅の頻度を低下させる。従って、試料内の転位密度は高くなり、転位セル壁の形成および高角化が容易となり d_{ss} は微細となる。 G/σ は規格化流動応力 σ/G の逆数である。 σ/G は活動する転位源の数に影響し、単位体積あたりに活動する転位源の数 n と σ/G の関係は

Fig. 8 (a) Comparison of grain size obtained from experiment d_{ss} and calculated grain size d_{cal} in the Ni-Fe alloys after HPT-straining with $N = 10$. (b) Change rate of parameters in the Ni-Fe alloys.

$$n = \left(\frac{\sigma}{Gb} \right)^3 \quad (8)$$

である⁸⁾。従って G/σ の低下は多くの転位源を活性化させ、転位密度の上昇に繋がるため、 d_{ss} は微細となる。このように Ni-Fe 合金では Fe 含有量の増加とともに、 $(\Gamma_{SFE}/Gb)^{0.5}$ と $(G/\sigma)^{1.25}$ が低下することで d_{ss} が次第に微細となったと考えられる。Ni-Fe 合金の Fe 含有量の増加による d_{ss} の微細化は 1Fe と 20Fe の間で顕著であったが、これは $(\Gamma_{SFE}/Gb)^{0.5}$ の低下に加えて、1Fe では微細化に寄与していなかった $(G/\sigma)^{1.25}$ の影響が 20Fe で生じるためと考えられる。また、60Fe では、全てのパラメータの減少率が最も低いことがわかる。そのため、60Fe は Ni-Fe 合金の中で最も微細な d_{ss} を得ることができたと考えられる。このように塑性変形によって得られる d_{ss} は単一のパラメータによって決まるわけではなく、それぞれのパラメータの複合的な作用によって決定されることが Fig. 8(b) より明らかになった。

4.2 Ni-Fe 合金の Hall-Petch 係数に及ぼす Fe 含有量の影響

60Fe は d_{ss} が最も微細であるにも関わらず、 HV_{ss} は 20Fe や 40Fe よりも低いことがわかった (Fig. 4, Fig. 5)。塑性加工による強度の増加は転位強化と結晶粒微細化強化によって説明されるが、試料の結晶粒が微細になるに従い、これらの強化機構の寄与度は変化することが知られている。Takaki らは、結晶粒径 250 nm の Fe において、冷間圧延前後で降伏応力の変化がないことから、微細粒を有する材料では転位強化よりも結晶粒微細化強化の寄与が大きいと述べている³⁸⁾。 $N = 10$ 回転の HPT 加工した Ni-Fe 合金の中で最も d_{ss} が粗大な Ni であっても d_{ss} は 276 nm と微細なため、HPT 加工した Ni-Fe 合金では結晶粒微細化強化の寄与が大きいと考えられる。結晶粒微細化強化は一般に Hall-Petch の関係^{39,40)}

$$HV = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (9)$$

を用いて議論される。ここで、 σ_0 は摩擦応力、 k_y は Hall-Petch 係数、 d は粒径である。式 (9) からわかるように d が減少するに従って HV は上昇し、同じ d で比較すると k_y が大きいほど HV が高くなる。

Ni-Fe 合金の Hall-Petch 係数 k_y に及ぼす Fe 含有量について調査した結果を Fig. 9(a) に示す。HPT 加工を行った各種 Ni-Fe 合金に対して異なる温度で熱処理を行い、焼鈍組織を有する試料を作製した。試料を焼鈍組織とすることで転位強化の影響を排除した。これらの試料に対して d と HV の測定を行い、最小二乗法を用いることで σ_0 と k_y を得た。Table 2 に Ni-Fe 合金の σ_0 と k_y を示す。Table 2 中の土は標準偏差を示す。 σ_0 は Fe 含有量の増加とともに増加した。これは Fe 原子の増加に伴う摩擦力の増加に起因する。1Fe の k_y は Ni よりもやや高い値を示した。純金属に合金元素を添加することで k_y が上昇することが多くの合金系で報告されており⁴¹⁻⁴⁴⁾、Ni-Fe 合金の中で 20Fe の k_y が最も高いことが明らかとなった。また、最も Fe 含有量の多い 60Fe の k_y は純金属である Ni よりも低く、Ni-Fe の中で最も低い k_y であった。Fig. 9(a) に $N = 10$ 回転の m-HPT 加工した Ni-Fe 合金の値をプロットした。 d_{ss} が 150 nm 以下である 20Fe、40Fe、60Fe は試料内に多くの転位を含んでいるにも関わらず、焼鈍組織を有する試料のプロットの延長線上に概ね乗ることがわかった。これは、20Fe、40Fe、60Fe では d_{ss} が微細なため、強度に対して結晶粒微細化強化が支配的であり、転位強化の寄与が小さいことを示している。一方で、 d_{ss} が 250 nm 以上の Ni と 1Fe のプロットは焼鈍組織を有する試料のプロットの延長線上よりも上に位置した。これは Ni と 1Fe は結晶粒微細化強化だけでなく、転位強化も強度の上昇を担っていることを示している。これらの結果から、Ni-Fe においては粒径が 200 nm 前後において転位強化の寄与が小さくなることが明らかとなった。Takaki らは BCC-Fe は粒径 250 nm において転位強化の寄与は小さくなると述べている³⁸⁾、FCC 構造を有する Ni-Fe 合金においても同程度の粒径で転位強化の寄与が小さくなることは非常に興味深い。 d_{ss} となった Ni や 1Fe は結晶粒微細化強化だけでなく、転位強化によっても強度が上昇するが、 d_{ss} が 20Fe などと比較して大きく、 k_y が低いために低い HV_{ss} を示すことが Fig. 9(a) から明らかとなった。また、

60Fe は d_{ss} が Ni-Fe 合金の中で最も微細であったが, k_y が 20Fe よりも低いいため, HV_{ss} では 20Fe の方が高い値を示したと考えられる.

Ni-Fe 合金の k_y は Fe 含有量によって変化することが Fig. 9 (a) より明らかになった. ここでは Hall-Petch のモデルとして広く知られている pile-up モデル^{39,40)}を用いることで Ni-Fe 合金の k_y に及ぼす Fe 含有量の影響についての議論を行う. このモデルは粒界に転位が堆積することで応力集中が生じ, その応力がある閾値を超えた際に粒界もしくは粒界近傍の転位源が活性化し, 転位が放出されると仮定したモデルである. 実際に TEM 観察を通じて粒界から転位が放出される様子が確認されている⁴⁵⁻⁴⁷⁾. Pile-up モデルに基づく k_y は

$$k_y = M \sqrt{\left(\frac{2Gb\tau^*}{\pi k} \right)} \quad (10)$$

と表すことができる. ここで, M はテイラー因子, τ^* は転位

が放出される臨界せん断応力, k は転位の性質に依存した定数である. $M = 3.06$, k は刃状転位とらせん転位の割合を 1:1 と仮定し, $k = 0.86$ として計算を行った. また, 式(10)中の k_y は降伏応力 σ_{YS} から求めた k_y に対応するため, $\sigma_{YS} = HV/3$ の関係を用いて Table 2 の値を変換した. Fig. 9(b) に Fe 含有量の増加に伴う Ni-Fe 合金の τ^* の変化を示す. 1Fe は純金属である Ni と同程度の τ^* を示した. これは, Ni に 1 at% の Fe を添加した場合であっても, 粒界もしくは粒界近傍の転位源の活性化には影響をしないことを意味している. これに対して Ni に 20 at% の Fe を添加すると, τ^* は大幅な上昇を示した. さらに Fe 含有量を増加させていくと, τ^* は減少する傾向にあり, 60Fe では Ni や 1Fe と同程度の値となった. 従って, 転位源からの転位の放出のしやすさが Fe 含有量によって決定されることで, Ni-Fe 合金の k_y が変化したと考えられる. Akama らは, IF 鋼(BCC 構造)に Ni を添加すると, Ni 含有量の増加とともに k_y が上昇し, Ni 含有量が 3 mass% の IF 鋼では Ni 原子の粒界偏析が生じていることを報告している⁴⁸⁾. IF 鋼は BCC 構造であり, Ni-Fe 合金とは結晶構造が異なるが, この報告は固溶元素が粒界に偏析することで粒界の原子結合力, つまり τ^* が高くなることを示唆している. しかしながら, メスバウアースペクトルには偏析成分による新たな成分やピーク形状の変化は現れておらず, 偏析が生じている可能性は低い(Fig. 3). 確認のために, SEM/EDX 分析を用いて 20Fe と 60Fe の粒界近傍での Fe および Ni 原子の偏析について調査を行ったが明瞭な偏析は認められなかった. しかしながら, 偏析の有無に関わらず粒界での Ni 濃度に着目すると, 60Fe よりも 20Fe の方が当然高い. 従って, 偏析の有無に関わらず, Ni-Fe 合金の粒界での Ni 原子の濃度がある一定の値に近づくことで転位源からの転位の放出を抑制している可能性が考えられる. 現時点では転位放出抑制のメカニズムについては不明なため, 今後の課題としたい.

5. 結 言

本研究では, 物性値が異なる Ni-Fe 合金に HPT 加工を行い, 定常結晶粒径 d_{ss} に与える影響を明らかにした. 本研究にて得られた結果を以下にまとめる.

(1) HPT 加工された Ni-Fe 合金の d_{ss} は Fe 含有量の増加によって減少した.

(2) Ni-Fe 合金の d_{ss} は物性値(積層欠陥エネルギー Γ_{SFE} , 剛性率 G , 流動応力 σ , バーガースペクトルの大きさ b)を関数とし, $d_{cal} = c_4(G^{0.25}b^{1.5})(\Gamma_{SFE}/Gb)^{0.5}(G/\sigma)^{1.25}$ で表すことが

Fig. 9 (a) Hall-Petch relationship at various Fe content c in the Ni-Fe alloys. (b) Relationship between critical shear stress τ^* and Fe content c in the Ni-Fe alloys.

Table 2 Friction stress σ_0 and Hall-Petch coefficient k_y of the Ni-Fe alloys.

Sample	σ_0 [GPa]	k_y [GPa $\cdot$ mm ^{1/2}]
Ni	0.36	1.03
1Fe	0.38 $\pm$ 0.10	1.07 $\pm$ 0.09
20Fe	0.74 $\pm$ 0.14	1.32 $\pm$ 0.18
40Fe	0.90 $\pm$ 0.07	1.18 $\pm$ 0.07
60Fe	0.90 $\pm$ 0.05	0.91 $\pm$ 0.05

できた. Fe 含有量の増加に伴う ($G^{0.25}b^{1.5}$) の変化は小さく, Ni-Fe 合金の d_{ss} の減少は, 規格化積層欠陥エネルギー Γ_{SFE}/Gb の減少による転位の回復の抑制と規格化流動応力の逆数 G/σ の減少による転位の導入量の増加に起因すると考えられる.

(3) HPT 加工によって微細組織の発達が定常状態となった Ni-Fe 合金の変形集合組織は Fe 含有量によって変化した. これは Fe 含有量の増加に伴い, shear texture である B 成分と $\bar{B}$ 成分が増加し, C 成分が低下することに起因する.

(4) Fe 含有量が 20 at% 以下では, Ni-Fe 合金の Hall-Petch 係数 k_y は Fe 含有量の増加とともに上昇した. 一方で, Fe 含有量が 20 at% より多い場合は, Fe 含有量の増加によって k_y は減少を示した. これは粒界での Ni 濃度が 80 at% の場合 (20Fe) に臨界せん断応力 τ^* が Ni-Fe 合金の中で最大となるためである.

本研究は, 日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究(B) 18H01750 の支援を受けて行われたものであり, ここに深甚なる謝意を表します.

文 献

- 1) P.W. Bridgman: *Phys. Rev.* **48** (1935) 825-847.
- 2) V.M. Segal, V.I. Reznikov, A.E. Drobyshevskiy and V.I. Kopylov: *Russ. Metall.* **1** (1981) 99-105.
- 3) N. Hansen and D.J. Jensen: *Phil. R. Soc. Lond. A* **357** (1999) 1447-1469.
- 4) N. Hansen, R.F. Mehl and A. Medalist: *Metall. Mater. Trans. A* **32** (2001) 2917-2935.
- 5) K. Edalati, A. Yamamoto, Z. Horita and T. Ishihara: *Scr. Mater.* **64** (2011) 880-883.
- 6) H. Sato, N. Adachi and Y. Todaka: *J. Japan Inst. Met. Mater.* **85** (2021) 67-74.
- 7) J. Friedel: *Dislocations*, (Pergamon Press, Oxford, 1964).
- 8) J. Weertman: *Rate Processes in Plastic Deformation of Materials*, (American Society for Metals, 1975).
- 9) A.S. Argon and W.C. Moffat: *Acta Metall.* **29** (1981) 293-299.
- 10) Y.H. Zhao, Y.T. Zhu, X.Z. Liao, Z. Horita and T.G. Langdon: *Mater. Sci. Eng. A* **463** (2007) 22-26.
- 11) Y.H. Zhao, Z. Horita, T.G. Langdon and Y.T. Zhu: *Mater. Sci. Eng. A* **474** (2008) 342-347.
- 12) C.X. Huang, W. Hu, G. Yang, Z.F. Zhang, S.D. Wu, Q.Y. Wang and G. Gottstein: *Mater. Sci. Eng. A* **556** (2012) 638-647.
- 13) K. Edalati, D. Akama, A. Nishio, S. Lee, Y. Yonenaga, J.M. Cubero-Sesin and Z. Horita: *Acta Mater.* **69** (2014) 68-77.
- 14) F.A. Mohamed: *Acta Mater.* **51** (2003) 4107-4119.
- 15) W. Charnock and J. Nutting: *Metal Sci. J.* **1** (1967) 123-127.
- 16) D.-W. Suh, T. Inoue, S. Torizuka, A. Ohmori and K. Nagai: *ISIJ Int.* **42** (2002) 1026-1032.
- 17) Y. Todaka, M. Umemoto, A. Yamazaki, J. Sasaki and K. Tsuchiya: *Mater. Trans.* **49** (2008) 47-53.
- 18) S. Onaka: *J. Japan Inst. Metals* **74** (2010) 165-170.
- 19) S. Onaka: *Philos. Mag. Lett.* **90** (2010) 633-639.
- 20) W.A. Rachinger: *J. Sci. Instrum.* **25** (1948) 254-255.
- 21) B.D. Cullity: *Elements of X-ray diffraction* trans. by G. Matsumura, (Agne Shofusha, Tokyo, 2002) p. 325.
- 22) D. Akama, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *Tetsu-to-Hagané* **103** (2017) 230-235.
- 23) A. Sauvage: *Trans. AIME* **22** (1894) 546-557.
- 24) Z. Jeffries, A.H. Kline and E.B. Zimmer: *Trans. AIME* **57** (1916) 594-607.
- 25) Z. Jeffries: *Trans. Faraday Soc.* **12** (1916) 40-56.
- 26) Y. Tanji, Y. Shirakawa and H. Moriya: *J. Japan Inst. Metals* **34** (1970) 417-421.
- 27) Y. Tanji: *J. Phys. Soc. Jpn.* **31** (1971) 1366-1373.
- 28) R.P. van Ingen, R.H.J. Fastenau and E.J. Mittermeijer: *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 1871-1883.
- 29) G. Shankar, R. Madhavan, R. Kumar, B. Sahoo, R.K. Ray and S. Suwas: *Materialia* **13** (2020) 100811.
- 30) S. Ni, Y.B. Wang, X.Z. Lao, H.Q. Li, R.B. Figueiredo, S.P. Ringer, T.G. Langdon and Y.T. Zhu: *Phys. Rev. B* **84** (2011) 235401.
- 31) I.J. Beyerlein and L.S. Tóth: *Prog. Mater. Sci.* **54** (2009) 427-510.
- 32) A.Y. Khereddine, F.H. Larbi, H. Azzeddine, T. Baudin, F. Brisset, A.-L. Helbert, M.-H. Mathon, M. Kawasaki, D. Bradai and T.G. Langdon: *J. Alloy. Compd.* **574** (2013) 361-367.
- 33) K. Tirsatine, H. Azzeddine, Y. Huang, T. Baudin, A.-L. Helbert, F. Brisset, D. Bradai and T.G. Langdon: *J. Alloy. Compd.* **753** (2018) 46-53.
- 34) D. Orlov, P.P. Bhattacharjee, Y. Tokada, M. Umemoto and N. Tsuji: *Scr. Mater.* **60** (2009) 893-896.
- 35) Y. Kong, Q. Pu, Z. Jia, M. Liu, H.J. Roven, J. Jia and Q. Liu: *J. Alloy. Compd.* **824** (2020) 153949.
- 36) F.J. Humphreys and M. Hatherly: *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, (Pergamon Press, Oxford, 1995).
- 37) G. Stechauner and E. Kozeschnik: *ASM Int.* **23** (2014) 1576-1579.
- 38) S. Takaki, K. Kawasaki, Y. Futamura and T. Tsuchiyama: *Mater. Sci. Forum* **503-504** (2006) 317-322.
- 39) E.O. Hall: *Proc. Phys. Soc. London Sect. B* **64** (1951) 747-752.
- 40) N.J. Petch: *J. Iron Steel Inst.* **174** (1953) 25-28.
- 41) W.B. Morrison and W.C. Leslie: *Metall. Trans.* **4** (1973) 379-381.
- 42) K. Takeda, N. Nakada, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *ISIJ Int.* **48** (2008) 1122-1125.
- 43) S. Takaki, D. Akama, N. Nakada and T. Tsuchiyama: *Mater. Trans.* **55** (2014) 28-34.
- 44) F. Jiang, T. Masumura, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *ISIJ Int.* **59** (2019) 1929-1931.
- 45) W.E. Carrington and D. McLean: *Acta Metall.* **13** (1965) 493-499.
- 46) Z. Shen, R.H. Wagoner and W.A.T. Clark: *Acta Metall.* **36** (1988) 3231-3242.
- 47) T. Tsuchiyama, Y. Fujii, Y. Terazawa, K. Nakashima, T. Ando and S. Takaki: *ISIJ Int.* **48** (2008) 861-867.
- 48) D. Akama, N. Nakada, T. Tsuchiyama, S. Takaki and A. Hironaka: *Scr. Mater.* **82** (2014) 13-16.