Mo 多結晶の低温引張変形組織の透過電顕観察*

吉岡正三** 中山 豊** 武田正明***

Shozo Yoshioka, Yutaka Nakayama and Masaaki Takeda: Transmission Electron Microscopic Studies of Deformed Polycrystalline Molybdenum at a Low Temperature. The distribution and behaviour of dislocations in polycrystalline molybdenum after tensile deformation at -78°C were studied by means of transmission electron microscopy. In the early stage of plastic deformation, grain boundaries play an important role as a dislocation source. It seems that the sharp yield drop in polycrystalline molybdenum is a result of the rapid dislocation multiplication by the double cross slip mechanism. No piled-up groups of dislocations against the grain boundaries were observed at the lower yield point. The average dislocation density increases with the amount of strain. At -78°C from the lower yield point to about 5.5% strain, the tendency for the formation of dislocation tangles lessens and the distribution of dislocations seems to be uniform, and beyond about 5.5% strain the formation of dislocation tangles seems to become somewhat clearer. The distribution of dislocation loops appears to be uniform.

In the case of polycrystalline molybdenum having an average grain size 30μ and strained by a initial strain rate $1.7 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ at -78°C , the behaviour of work-hardening is divided into two stages: one is the linear hardening stage and the other is the parabolic hardening one.

(Received September 3, 1964)

I. ま え が き

透過電子顕微鏡による直接観察を利用して、変形に伴う転位の挙動と金属の機械的性質とを結びつける試みは、現在まで面心立方金属については非常に多くの研究がなされ、多大の成果をあげてきた。一方最近開発されつつある耐熱金属および現在最も多く利用されている鋼などの体心立方金属についてはその例が少なく、常温変形に伴う下部組織変化に関する直接観察の例は $\alpha\text{Fe}^{(1) \sim (4)}$, $\text{Mo}^{(5)}$, $\text{Nb}^{(6)}$ に散見されるのみである。とくに低温ではその下部組織の直接観察例⁽⁴⁾はほとんどなく、まだ十分な研究は行なわれていない。

従来体心立方金属の塑性変形は、最初低炭素鋼について実験的に決められた Petch の式⁽⁷⁾⁽⁸⁾を基にして理解されてきた。一般に大部分の体心立方金属はその応力-歪曲線

で上部降伏点および下部降伏点を示す。降伏応力の低下については転位が不純物の雰囲気から離脱することに基づくとする説⁽⁹⁾と転位の急速な増殖に基づくとする説^{(10) \sim (12)}があり、また下部降伏で現われる現象、すなわちリュース帯の伝播については結晶粒界へ転位が集積し、その応力集中によって隣接結晶粒が降伏するという機構が次々に起るためであるとする説⁽¹³⁾があるが、電子顕微鏡的には体心立方金属における結晶粒界への転位の集積の直接観察例はまだ出ていない⁽¹⁴⁾。加工硬化の領域については、常温では転位のもつれが顕著に起り、数%の変形ですでに明瞭なセル構造が形成されるとして、加工硬化の要因としては転位のもつれの部分による長範囲応力場が転位運動に対する抵抗力となるとしており⁽¹⁵⁾、実験事実とかなりよく一致している。

しかし低温では転位のもつれが形成されにくい⁽¹⁴⁾ことが報告されており、室温とは異なつた転位分布ならびに配列が予見されるので、Mo 多結晶を使用して低温での引張変形を行ない、変形に伴う転位の挙動を電子顕微鏡直接観察によつて調べ、低温での変形特性を追求した。

** 大阪府立大学工学部 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

*** 大阪府立大学大学院工学研究科 (現在 東洋鋼鉄株式会社下松工場) (Postgraduate Students, Research Division in Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai; Kudamatsu Plant, Toyô Kohan Co., Ltd., Kudamatsu)

* 1964 年 4 月本会東京大会に発表

- (1) D.G.Brandon and J.Nutting: J. Iron Steel Inst., **196**(1960), 160.
- (2) W. Carrington, K.F. Hall and D. Mclean: Proc. Roy. Soc., **A259**(1960), 203.
- (3) L.G.Orlov: Phys. Met. Metallog., **13**(1962), 121.
- (4) A. S. Keh: *Direct Observation of Imperfections in Crystals* (Edited by Newkirk and Wernick), Interscience Publishers, New York (1962), 213.
- (5) R. Benson, G. Thomas and J. Washburn: *ibid*, 375.
- (6) L. I. Van Torn and G. Thomas: Acta Met., **11**(1963), 881.
- (7) E.O. Hall: Proc. Roy. Soc., **B64**(1951), 747.
- (8) N.J. Petch: J. Iron Steel Inst., **174**(1953), 25.

(9) A. H. Cottrell: *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1953).

(10) W.G. Johnston and J.J. Gilman: J. Appl. Phys., **30**(1959), 129.

(11) W.G. Johnston: J. Appl. Phys., **33**(1962), 2716.

(12) 武内: 金属物理, **9**(1963), 115.

(13) A.H. Cottrell: Trans. AIME, **212**(1958), 192.

(14) A.S. Keh and S. Weissmann: *Electron Microscopy and Strength of Crystals* (Edited by Thomas and Washburn), Interscience Publishers, New York (1962), 231.

(15) J.C.M. Li: Discussion of paper by Keh, *Direct Observation of Imperfections in Crystals* (Edited by Newkirk and Wernick), Interscience Publishers, New York (1962), 234.

II. 試料および実験方法

使用した試料は市販の純度 99.98% Mo 板 (0.15 mm 厚) から 750×150 mm の短冊状のものを切り出し、表面を軽く電解研磨した後、1100°C 3 hr 真空中で焼鈍した。試料は焼鈍後、島津 IS-2000 型万能強度試験機に Fig.1 に示

Fig.1 Schematic diagram of the apparatus configuration for low temperature tensile testing.

すような附属装置とともにとりつけ、アセトン中にドライアイスを入れて所要の温度 (-78°C) に達したとき、歪速度 $\dot{\epsilon}=1.7 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ で引張試験を行ない 1.0, 1.6, 1.9, 2.4, 3.0, 4.0, 5.5, 0.8, 9.0% の歪を与えた。所要の変形を与えた後、チャックから一定の距離の場所を切り出し、まず硫酸、メチルアルコール 3: 7 の比をもつ電解研磨液で研磨し、30~50 μ 厚にした後、同じ電解研磨液を用いて Bollmann 法によつて穿孔し、つぎに硫酸、蒸留水 9: 1 の比の電解研磨液で窓あけ法によつて直接観察用の薄膜を得た。この場合陰極には Mo を使用し、Bollmann 法では電圧 20 V、電流密度 0.2~0.3 A/cm²、液温 0° ~ 10°C 、また窓あけ法の場合には電圧 17~19 V、電流密度 0.008 A/cm² 以下、液温 0° ~ 5°C の電解研磨条件のとき、最も良好な薄膜が得られた。直接観察にあつては日本電子 JEM-6A 型電子顕微鏡 (加速電圧 100 KV) を使用した。

転位密度と変形応力および歪との関係を求めるために電子顕微鏡写真から転位密度を求める方法がいくつか提唱さ

れているが、ここでは電子顕微鏡乾板上に格子をつくり、格子を構成する線と転位線との交点を数えて、それから転位密度を求める方法⁽¹⁴⁾をとつた。この場合、膜厚は観察中転位の運動によるすべりが起らず、実測できなかったもので、一応妥当な値と思われる 2000 Å を取つた。またコントラストを与えている転位が存在する転位のすべてではないこと、および薄膜にする過程で通常 60% 程度減少するといわれていること⁽¹⁶⁾を考え合わせると、撮影にあたつて十分注意しても、その結果によつて計算される転位密度は最小のものであることを注意しなければならない。

III. 実験結果

焼鈍された試料には再結晶粒とごく少数の回復結晶粒が存在し、その平均粒径は 30 μ であつた。回復結晶粒中には sub boundary や三次元的な転位網が存在していた。

Photo.1 は再結晶粒および結晶粒界の構造を示すもので

Photo.1 Grain boundary structure in the annealed state.

あつて、矢印で示されるコントラストは結晶粒界を構成する転位で、その密度は各々の結晶粒界によつて非常に違つていた。

前記の引張試験の結果、本研究に使用した試料については -78°C の場合、Fig.2 の 1 に示すような応力-歪曲線が得られた。比較のために常温での応力-歪曲線を Fig.2 の 2 に示す。低温変形における特長として、まず降伏応力が常温の場合に比較して約 2 倍に上昇している。また常温では下部降伏点を過ぎてから放物線的な硬化曲線が現われるのに対して、 -78°C では大体 5.5% 歪まで直線的な硬化領域があり、その後放物線的な硬化曲線を示している。なお -78°C の応力-歪曲線上 A, B, C……なる符号はその各点で変形を止めて直接観察を行なつたものである。

Fig.2 の 1 の A 点 (1.0% 歪) で電顕観察を行なつた範囲内では、まだ転位が移動しはじめている証拠は得られなかった。B 点 (1.6% 歪) は上部降伏点にあたり、その場合の下部組織は Photo.2, 3 が相当する。Photo.2 は結晶粒界から転位が動き出していることを示し、矢印 A, B, C, D をつけた転位がその例である。また矢印 d で示されたものは転位双極子であつて、運動しているラセン転位が二重ク

(16) R.K.Ham: Phil. Mag., 7 (1962), 1177.

ロススリップ機構によつて、増殖していることを示している。Photo.3 は回復結晶粒中に見られる 転位によつて構成

たものと考えられる。その他観察した範囲では、上部降伏点で再結晶粒中に転位の増殖は認められなかった。

Fig.2 Typical tensile stress-strain curves for annealed specimens (annealed 3 hr at 1100°C in vacuo). +: indicate fracture.

Photo.2 Grain boundary sources in Mo (1.6% strain at -78°C).

Photo.3 Sub boundary acts as an obstacle for dislocation movement (1.6% strain at -78°C).

された sub boundary が転位運動の障害物として働いている例で、たとえば矢印 A, B で示した転位が動けなくなつ

Photo.4 Dislocation substructure for C (1.9% strain at -78°C).

Photo.5 Dislocation substructure for D (2.4% strain at -78°C)

つぎに急激な降伏応力の低下が起つた後の C 点 (1.9% 歪) では、再結晶粒内に転位が増殖されており、その代表的な例を **Photo.4** に示す。さらに変形を増して、下部降伏点すなわち D 点 (2.4% 歪) での下部組織の例を **Photo.5** にあげた。この例から判るように従来考えられていたような転位の結晶粒界への集積は観察されず、むしろ矢印 A で示した転位のように結晶粒界から動き出しているのが観察された。また運動している転位間の転位反応には矢印 Ia および Ir で示される二つの型があるように考えられる。

直線硬化領域の E 点 (3.0% 歪), F 点 (4.0% 歪) に対応する下部組織の例は **Photo.6** および **7** であつて、結晶粒内の転位密度は変形を増すとともに高くなるが、転位は結晶粒内にはほぼ均一に分布している。この 2 枚の写真中矢印 d は転位双極子であり、Photo.7 の矢印 A は転位双極子から転位輪が形成される過程にあることを示しており、矢印 l はその結果としての転位輪を示している。これらの転位輪は結晶粒内にはほぼ均一に分布しているようである。一方矢印 L で示した転位輪は転位双極子によるものではなく、Washburn⁽¹⁷⁾が提案したような模型によつて形成された転

(17) J. Washburn : *Materials Science Research* Vol.1 (Edited by Stadelmaier and Austin), Plenum Press, New York (1963), 98.

位論と考えられる。

さてG点 (5.5% 歪) すなわち直線硬化領域から放物線硬

さらに変形量を増したときのH点 (6.8% 歪), F点 (9.3% 歪) に対応する下部組織の典型的な例をそれぞれ **Photo.10**

Photo.6 Dislocation substructure for E (3.0% strain at -78°C).

Photo.9 Dislocation substructure for G (5.5% strain at -78°C).

Photo.7 Dislocation substructure for F (4.0% strain at -78°C).

Photo.10 Dislocation substructure for H (6.8% strain at -78°C).

Photo.8 Dislocation substructure for G (5.5% strain at -78°C).

Photo.11 Dislocation substructure for I (9.3% strain at -78°C).

化領域へ変る点での下部組織の代表的な例を **Photo.8** および **9** に示す。結晶粒によつては **Photo.8** の矢印 μ で示したように転位のもつれの密度が高くなつた部分と転位の少ない部分との差がある程度はつきりしているものもあり、また他の結晶粒では **Photo.9** に示したように転位は結晶粒内にはほぼ均一に分布していると考えてよいものもあつた。G点における転位分布ならびに配列として、どちらの例が多いかは本研究の観察結果からだけでは明らかでない。その他 **Photo.8** の矢印 α で示した転位は交叉すべりが階段状に起り、転位の増殖機構の一つの例を示している。

および **11** に示す。この2枚の写真からわかるように転位のもつれの部分は変形量が増すにつれてその密度が高くなり、転位の少ない部分との区別がしだいに明瞭になつてきてはいるが室温で変形した場合に観察されるような明瞭なセル構造は形成されていなかった。

Photo.12 はG点 (5.5% 歪) で変形を止めた試料中に存在する結晶粒界の一部を拡大した写真で、その写真中下半分が結晶粒界を示している。この例からわかるように結晶粒界およびそのごく近傍では、結晶粒内にくらべて転位の密度が著しく高い。このことは焼鈍試料中で観察される結

晶粒界の干涉縞 (Photo.1) が変形すると観察されなくなることと関連している。すなわち結晶粒界の近傍では、転位

Photo.12 Grain boundary structure in a deformed state (5.5% strain at -78°C).

の密度が高くなり個々の転位の形が複雑になるので、回折効果が複雑になって、単純な干涉縞を示さなくなるであろう。

電子顕微鏡写真から測定された転位密度と歪および変形応力との関係を図示すると Fig.3 および 4 のようにな

Fig.3 Plot of ρ and $\rho^{3/2}$ vs. per cent plastic strain. ρ : the average dislocation density.

る。図示したように 5.5% 歪に対応する点で二つに分けて考えるとそれぞれ直線関係が得られる。実験データから得られた数値を使って関係式を求めるとつぎのようになる。

(i) 下部降伏点より 5.5% 歪まで

転位密度と歪との関係は

$$\varepsilon(\%) = 5.8 \times 10^{-15} \rho^{3/2} + 1.7 \quad (1)$$

転位密度と変形応力との関係は

$$\sigma_{f1}(\text{kg/cm}^2) = 2.4 \times 10^{-11} G b \rho^{3/2} + 5880 \quad (2)$$

(ii) 5.5% 歪より破断まで

転位密度と歪との関係は

$$\varepsilon(\%) = 8.0 \times 10^{-10} \rho + (-0.4) \quad (3)$$

転位密度と変形応力との関係は

Fig.4 Plot of $\rho^{1/2}$ and $\rho^{3/2}$ vs. flow stress. ρ : the average dislocation density.

$$\sigma_{f1}(\text{kg/cm}^2) = 0.27 G b \rho^{1/2} + 5600 \quad (4)$$

以上の四つの関係式中 G は剛性率, b は バーガースベクトル, ρ は転位密度を表わしている。(1), (2), (3) および (4) 式について転位密度を媒介変数と考えて消去すると, 変形応力と歪との関係は (i) および (ii) に対してそれぞれつぎのようになる。すなわち (1) (2) 式から

$$\sigma_{f1} = A\varepsilon + G \quad (5)$$

また (3) (4) 式から

$$\sigma_{f1} = B\varepsilon^{1/2} + G \quad (6)$$

が得られる。これは実験的に得られた応力-歪曲線についての応力と歪との関係に定性的には一致していることがわかる。

IV. 考 察

体心立方金属の鋭い降伏応力の低下については従来転位が侵入型不純物の雰囲気から離脱するために現われるとされてきたが, 変形の初期に動き出す転位は多結晶の場合, 各結晶粒の内部に存在していた転位が不純物による固着を破つて動き出すのではなく, 大部分が結晶粒界から動き出すことがわかった。その他転位源としては結晶表面 (とくに単結晶の場合重要である)。地の結晶と不整合な析出物 (Mo の場合主に炭化物⁽¹⁸⁾) などが考えられる。本研究の場合, 析出物は観察されなかつたので転位源としては前二者と考えてよいだろう。結晶粒界から転位が動きはじめる原因としては, 応力がかかった場合粒内より応力集中の程度が高いことが考えられる。また Photo.2 に示したように結

(18) A. Lawley and H. L. Gaigher: Phil. Mag., 8(1963), 1713.

晶粒界を構成する転位の一部だけ動き出すということは結晶粒界の構造からわかるように粒界自体不純物を多く含むと考えられるが、これらの不純物によつて固着されていない部分もあり、そのうちの一部が動き出すものと一応推察される。以上のように粒界から離脱して粒内を運動しはじめた転位は Mo を含めた体心立方金属については本性的に積層欠陥エネルギーが高く交差すべりを起しやすいこと、すべり面の種類も面心立方金属に比して多いため、二重クロススリップ機構によつて増殖すること^{(10)~(12)}などの原因により降伏応力の低下をきたすであろう。したがつて降伏応力の低下の説明には必ずしも転位が固着されていた雰囲気から離脱する機構⁽⁹⁾は必要としないのではないかと思われる。

下部降伏すなわちリュエーダース帯の伝播に関しても、結晶粒界への転位の集積がまったく観察されなかつた事実から、転位の粒界集積による隣接結晶粒の降伏の伝播というよりも、むしろ転位が結晶粒界から動き出す機構、すなわちリュエーダース帯の先端の結晶粒において応力集中のもとに結晶粒界から転位が動き出し、伝播すると思ふ方が妥当であろう。

Mo を常温で引張変形すると、2% 歪で明瞭な転位のもつれが形成されるという報告⁽⁴⁾があるが、前項でのべたように低温ではそのような転位のもつれは形成されにくいことが判つた。これはつぎのように考えられる：温度が下がると転位の運動に対する摩擦が大きくなり、転位を最初のすべり面に限定する傾向が強くなり、交差すべりの距離も小さい；また転位の運動に対して障害となるべき転位論の平均径やジョグの大きさも、実際の観察で小さくまたその粒内分布も平均している；これらはいずれも転位の形を比較的単純にし、かつその粒内分布を一様にするであろう。しかし詳細についてはなお重ねて検討を要する。

セル構造の形成は以上の実験でははつきりとはみられなかつたが、前項で示したように 5.5% 程度以上の歪量になると転位のもつれの密度が増加することから、もし歪量をさらに増すことができるならば、形成されるのではないかと考えられる。

転位反応の例は前にあげたが、変形の過程において $a/2 \langle 111 \rangle$ のバーガースベクトルを持つ 2 本の転位が反応する場合には、 $a \langle 100 \rangle$ 転位と $a \langle 110 \rangle$ 転位とが合成される可能性があるが、後者は合成された場合そのエネルギーが減少しないから起りにくいと考えられる。

Mo を含めた体心立方金属を常温引張変形する場合の加工硬化機構は、前述の理論⁽¹⁵⁾と従来の実験結果とはかなりよく一致している。しかしながら低温では下部組織の挙動および巨視的な応力と歪との関係から、二つの領域に分けて考えるのが妥当であろう。下部降伏点より 5.5% 歪までの直線硬化領域に対しては、転位の分布が結晶粒内には

ほぼ均一であるから、大ざっぱに言えば転位の切り合いが硬化の主な原因になつていふと考えられる。従来は転位の切り合いの場合二つの転位が反応を起して、さらにその反応を破る場合にしろ、ジョグが形成される場合にしろ、またジョグの非保存運動が硬化に寄与する場合にしろ、変形応力は転位密度の平方根と直線関係になることが理論的に導き出されているが、本実験からは前項に述べたように転位密度の $3/2$ 乗に比例するという結果が得られた。この乗数については疑問が多く、結晶粒径、歪速度、試料純度および試料の形状などの諸因子を考慮に入れて、さらに多くの実験をくり返し検討してみなければならない。

5.5% 歪以後の放物線硬化領域では転位のもつれがある程度明瞭になつてくることから、いわゆる Li の考え方⁽¹⁵⁾によつてかなり説明されるであろう。ただ (4) 式の転位密度の平方根の係数として 0.27 という値を得たが、これは転位密度として結晶粒内の平均の転位密度をとり、転位のもつれの部分の転位密度をとらなかつたことが、理論からくる 0.17 という値と違う最も大きな原因と考えられる。また温度の影響も検討してみる必要があろう。

V. ま と め

Mo 多結晶の低温における変形特性を転位の挙動と結びつけるために、各変形量についてその下部組織を透過電子顕微鏡によつて観察した主な結果はつぎようになる。

(1) 上部降伏点の近傍で結晶粒界から転位が動きはじめる。

(2) 下部降伏点で結晶粒界への転位の集積は観察されなかつた。

(3) 鋭い降伏応力の低下は、従来のような転位が不純物によつて固着されていた雰囲気からはずれる機構によつては説明されにくく、粒界から離脱して運動しはじめた転位が二重クロススリップ機構によつて急速に増殖するためであると思ふ方が妥当である。

(4) 転位のもつれは形成されにくく、本研究に使用した試料(平均粒径 30 μ)では大体 5.5% 歪までは転位は結晶粒内にはほぼ均一に分布し、5.5% 歪をすぎると転位のもつれがやや明瞭になつてくる。

(5) 転位双極子から形成されることが考えられる転位論は結晶粒内にはかなり均一に分布している。

(6) 加工硬化は大体 5.5% 歪までは転位の切り合いがその主因であり、5.5% 歪を過ぎると転位のもつれの部分の長範囲の応力場が転位の運動に対する抵抗力として働くことがその主因となつていふと考えられる。

最後に電子顕微鏡使用にあつて、いろいろ便宜をはかつていただきました本学電子工学科の中右教授ならびに竹野下氏に心から感謝の意を表します。