

# 博士論文

強ひずみ加工法による銅合金の  
結晶粒微細化機構に関する研究

2021 年 6 月

同志社大学大学院 理工学研究科 機械工学専攻

浅野 真由



## 目次

### 第1章 緒言

1-1 はじめに.....	1
1-2 再結晶.....	1
1-3 強ひずみ加工法.....	4
1-4 強ひずみ加工法による微細化機構.....	6
1-5 微細化機構に及ぼす加工法の影響.....	9
1-6 微細化機構に及ぼす積層欠陥エネルギーの影響.....	9
1-6-1 積層欠陥エネルギーと転位組織.....	9
1-6-2 積層欠陥エネルギーと限界結晶粒径.....	10
1-6-3 積層欠陥エネルギーと合金元素.....	10
1-7 強ひずみ加工法以前の高ひずみ域での加工硬化ステージの一般的知見.....	10
1-7-1 加工硬化ステージ.....	10
1-7-2 加工硬化ステージでの転位組織.....	12
1-8 本研究の目的.....	15
参考文献.....	17

### 第2章 ECAP 法における FCC 純金属の加工硬化と組織発展

2-1 緒言.....	22
2-2 実験方法.....	23
2-3 結果.....	24
2-3-1 硬さ測定.....	24
2-3-2 組織観察.....	25
2-4 考察.....	31
2-4-1 ECAP 中の加工硬化.....	31
2-4-2 ECAP 中の加工硬化と組織発展の関係.....	31
2-5 結言.....	32
参考文献.....	33

### 第3章 ECAP 法の組織変化における積層欠陥エネルギーの影響

3-1 緒言.....	36
3-2 実験方法.....	37
3-3 結果.....	38
3-4 考察.....	44
3-4-1 ECAP 中の Cu と Ag の加工硬化.....	44

3-4-2 ECAP 中の硬化と変形組織に及ぼす積層欠陥エネルギーの影響 .....	44
3-5 結言 .....	45
参考文献 .....	46

#### 第4章 ECAP 法の組織変化における固溶体の影響

4-1 緒言 .....	49
4-2 実験方法 .....	50
4-3 結果 .....	52
4-4 考察 .....	60
4-4-1 転位すべり形態に及ぼす固溶体の影響 .....	60
4-4-2 ECAP 中の Cu と Cu-Mn 合金の加工硬化 .....	60
4-4-3 ECAP 中の硬化と変形組織に及ぼす固溶体の影響 .....	61
4-5 結言 .....	62
参考文献 .....	64

#### 第5章 ECAP 法の組織変化における積層欠陥エネルギーと固溶体の相乗効果の影響

5-1 緒言 .....	66
5-2 実験方法 .....	66
5-3 結果 .....	69
5-4 考察 .....	81
5-4-1 ECAP 中の Cu, Cu-Al 合金および Cu-Ni 合金の加工硬化 .....	81
5-4-2 ECAP 中の硬化と変形組織に及ぼす積層欠陥エネルギーと固溶体の相乗効果 .....	82
5-4-3 積層欠陥エネルギーと固溶体の効果の定量的な評価 .....	83
5-5 結言 .....	85
参考文献 .....	87

第6章 総括 .....	90
--------------	----

謝辞

研究業績

## 第1章 緒言

### 1-1 はじめに

金属材料の靱性・強度の向上など材料に優れた特性を与える強化方法として結晶粒微細化がある。中でも、結晶粒径を  $1\mu\text{m}$  以下に超微細化する強ひずみ加工 (Severe plastic deformation, SPD) 法により、従来不可能であった大きなバルク形状の超微細結晶 (Ultrafine grained, UFG) 材の作製が可能になり、高強度が要求される構造材料への適用が期待できる。これまでに、強ひずみ加工法の種類 [1, 2], 超微細結晶粒の形成機構 [1, 3-8], 機械的性質 [9] など多くの研究が報告されている。

多くの実用金属材料は合金であり、Cu-Al 合金や Cu-Zn 合金に代表される固溶体合金は、優れた機械的性質を持つため数多く使用されている。これらの面心立方 (face centered cubic, FCC) 構造の合金中の固溶原子は、転位や結晶粒界との相互作用に加えて、積層欠陥エネルギー (stacking fault energy, SFE) の低下による転位の拡張や、変形双晶の形成によって転位挙動を抑制するため [10-12], 加工硬化を高める。強ひずみ加工法による微細組織形成では、転位の蓄積によるセル壁の形成、転位同士の合成・対消滅・再配列による粒界形成、転位の吸収による大角粒界の形成と考えると [1, 3, 4-8], 転位の拡張や、固溶原子と転位の相互作用により、それぞれの過程が遅れることが予想される。しかしながら、それらのどの要因が支配的であるかは明らかではない。

以上より、本研究では、転位の拡張による積層欠陥、および固溶原子と転位の相互作用に着目し、強ひずみ加工における超微細結晶粒組織の形成過程と加工硬化に及ぼす影響を明らかにする。

### 1-2 再結晶

従来の結晶粒微細化は、熱処理や相変態を利用した再結晶現象により結晶粒組織を制御することによって行われる。この方法で得られる最小結晶粒径は  $10\mu\text{m}$  程度である [13-19]。一方、再結晶温度以下での加工中に起こる再結晶現象により、最小結晶粒径を  $1\mu\text{m}$  以下に微細化できる [13-19]。以下、静的および動的再結晶現象の機構と組織の詳細を示す。

塑性加工後の材料に対して、熱処理を行った際に生じる新粒生成現象を静的再結晶と言う。Fig. 1-1 のように、熱処理中に核が生成され、核の成長により新粒組織が形成される機構が不連続静的再結晶 (discontinuous static recrystallization, dSRX) である [20]。小角粒界で囲まれた核が不均一に形成され、徐々に大角粒界で囲まれた新粒に成長するプロセスである。これに対して、Fig. 1-2 のように分散粒子が含まれる合金では、新粒が分散粒子の成長に伴ってサブグレインが徐々に成長する結果、新粒が生成される機構が連続静的再結晶 (in-situ / continuous static recrystallization, cSRX) である [4, 20, 21]。サブグレインバウンダリーが次第に小角粒界、さらに大角粒界に変わる均一なプロセスである。

塑性加工中の材料に生じる新粒生成現象を動的再結晶と言う。 $0.5 T_m$  (melting temperature,  $T_m$ ) 以上の高温で超塑性加工や高温ねじり加工 (ひずみ  $\epsilon \approx 1$ ) を行うと、加工中に新粒組織が

形成・成長し、この機構を不連続動的再結晶 (discontinuous dynamic recrystallization, dDRX) と言う [22-27]. 静的再結晶では、熱処理後に転位が存在しない組織を形成するが、動的再結晶では、十分に組織が発展した後であっても、再結晶粒内に高密度転位組織を形成する (Fig. 1-3). 積層欠陥エネルギーの高い金属 (Al および Al 合金) では動的回復が、積層欠陥エネルギーの中・低い金属 (Ag, Cu, Ni, およびそれらの合金) では動的再結晶が優先的に働く. これに対して、 $0.5 T_m$  以下の低温で強ひずみ加工 ( $\epsilon \approx 10$ ) を行くと、金属・合金の種類や積層欠陥エネルギーの大きさに関わらず、塑性加工だけで新粒組織が生じる. 変形による転位の蓄積によってセル、サブグレインが形成され、方位差が増加につれて大角粒界で囲まれた新粒を形成する機構であり、連続動的再結晶 (in-situ / continuous dynamic recrystallization, cDRX) と言う [22-27]. この強ひずみ加工中に起こる新粒生成現象は、通常の不連続動的再結晶とは異なることが分かっており、いくつかのモデルが提案されている [1, 3-8, 23-27]. なお、核形成を伴わない大角粒界からなる微細組織の形成であるため、連続動的再結晶と呼ぶことに異論を唱える研究者もいる [17]. 詳細は 1-4 で述べる.

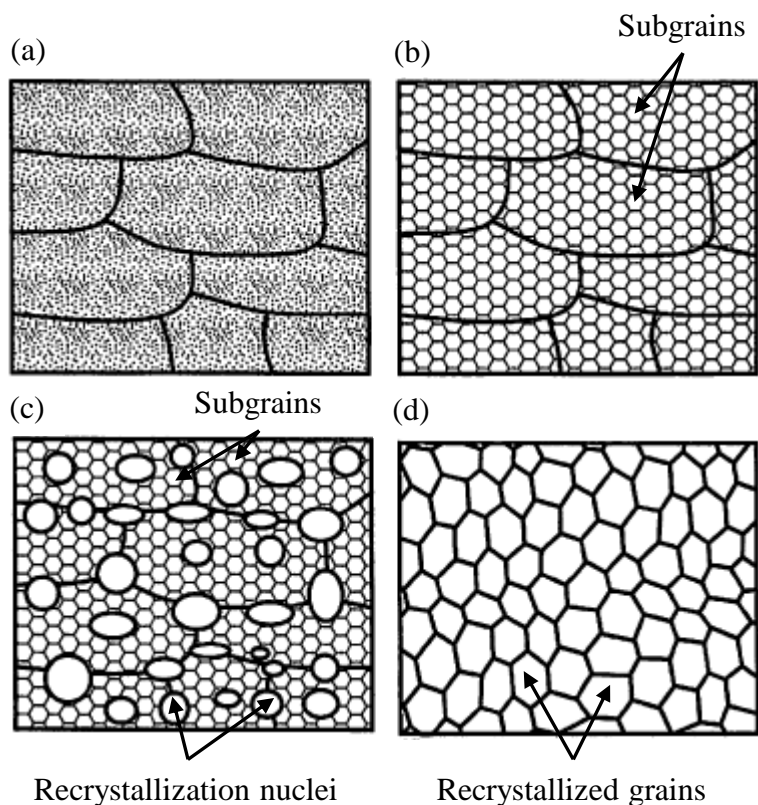


Fig. 1-1. Schematic diagram of the discontinuous static recrystallization (dSRX) during the early stage of annealing: (a) deformed (b) recovered (c) partially recrystallized and (d) fully recrystallized and grain growth [4, 20].

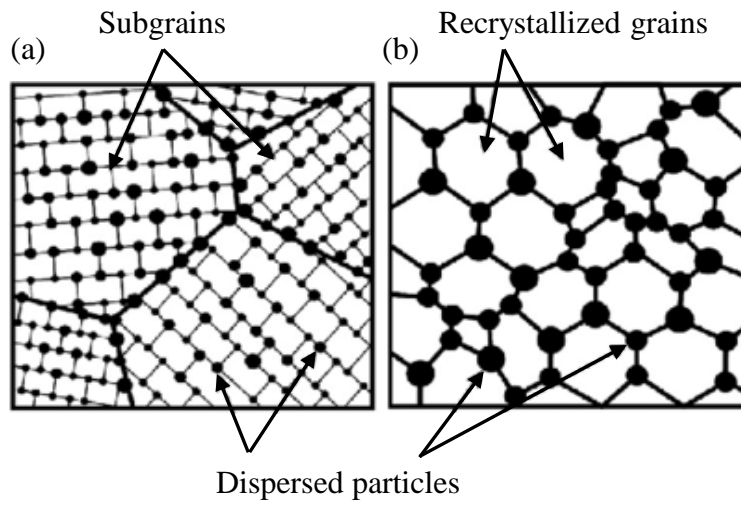


Fig. 1-2. Schematic diagram of the continuous static recrystallization (cSRX) during annealing after deformation: (a) schematic microstructure after deformation by rolling and (b) subgrains growth accompanied by dispersed particles coarsening [4, 21].

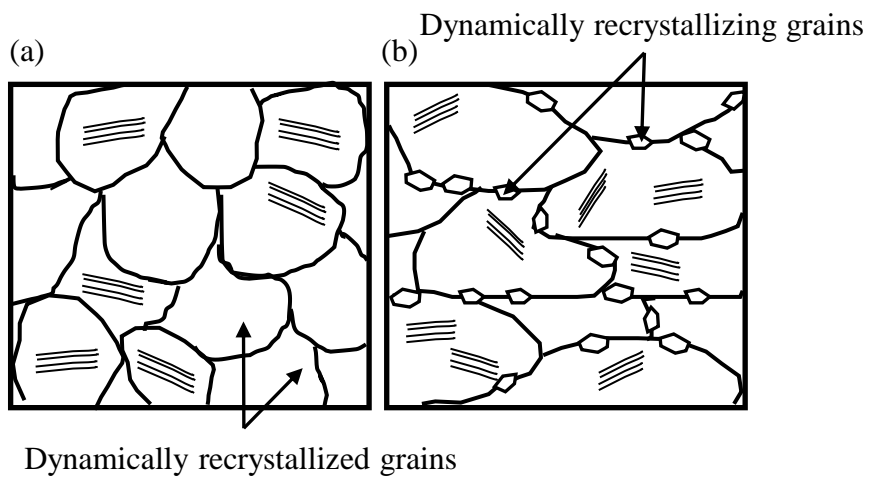


Fig. 1-3. Schematic diagram of the discontinuous dynamic recrystallization (dDRX) during deformation (a) growing dynamically recrystallized grains and (b) necklace-like structure of dynamically recrystallized grains along the grain boundaries [4].

### 1-3 強ひずみ加工法

超微細結晶材は強ひずみ加工法を用いて作製することができ [1,2], 主な方法として, 側方押し出し加工 (Equal-channel angular pressing, ECAP) 法, 高圧ねじり加工 (High pressure torsion, HPT) 法, 繰返し重ね接合圧延 (accumulative roll bonding, ARB) 法, 多軸鍛造 (multiple forging/multi directional forging, MDF) 法がある (Fig. 1-4). その中でも ECAP 法は, 結晶粒径数百 nm 以下を有する大きなバルク形状の超微細結晶材を作製することが可能であり, 高強度が要求される構造材料への適用が期待できる [28, 29].

ECAP 法の概略図を Fig. 1-5 に示す. Fig. 1-5(a) に示すように上部から試料を挿入し, 経路の屈曲部でせん断変形を受けることにより超微細結晶材を作製する方法である. 加工前後で試料の形状変化がないため, 何回でも加工でき, バルク形状のままに巨大ひずみを付与することが可能である.  $N$  パス後の相当ひずみ  $\varepsilon_N$  は, Fig. 1-5(b) に図示されたチャンネル角度  $\Phi$  およびチャンネルの外側の弧の角  $\Psi$  を用いて以下の式で推定される [31].

$$\varepsilon_N = \frac{N}{\sqrt{3}} \left\{ 2 \cot \left( \frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \Psi \operatorname{cosec} \left( \frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \right\} \quad (1-1)$$

$\Phi = 90^\circ$ ,  $\Psi = 0^\circ$  の金型の場合, 式 (1-1) は以下となる.

$$\varepsilon_N = \frac{N}{\sqrt{3}} \left\{ 2 \cot \left( \frac{\Phi}{2} \right) \right\} \quad (1-2)$$

Fig. 1-6(a) は各パス後の試料の挿入方法を示す. 金型に対して回転させずに挿入する Route A,  $90^\circ$ ,  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $0^\circ$  と回転させて挿入する Route B<sub>A</sub>,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $270^\circ$ ,  $360^\circ$  と回転させて挿入する Route B<sub>C</sub>, 毎回  $180^\circ$  ずつ回転させて挿入する Route C がある [1, 31, 32]. 材料を挿入するときの回転方法によって, 様々な方向にせん断変形を加えることができる (Fig. 1-6(b)) [33]. Route B<sub>C</sub> が最も効率よくセル組織から結晶粒組織に発展する [34].



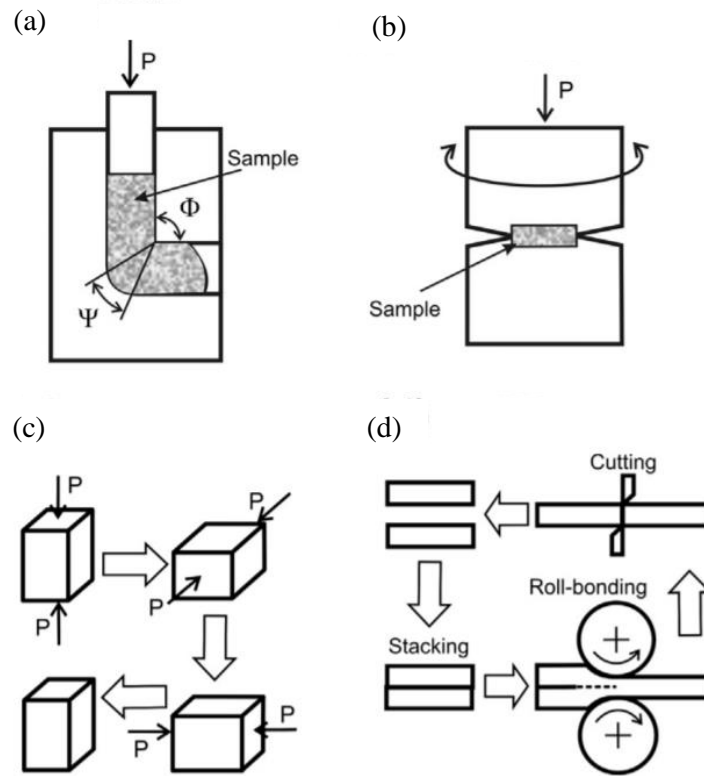


Fig. 1-4. Methods of severe plastic deformation: (a) equal channel angular pressing (b) high pressure torsion (c) multiple forging/multi directional forging and (d) accumulative roll bonding [4].

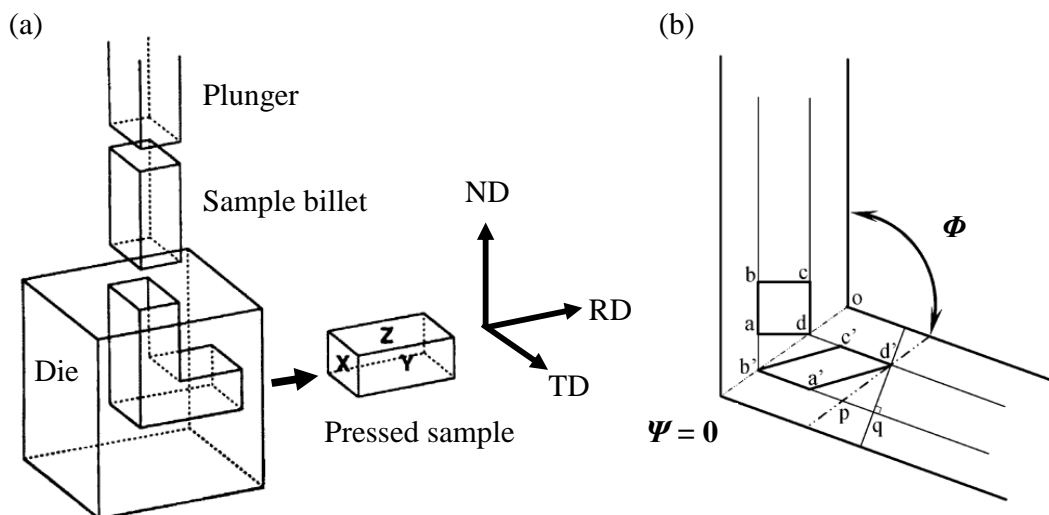
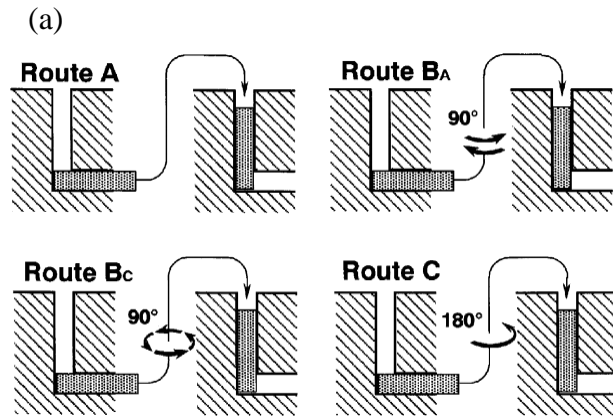


Fig. 1-5. Schematic illustration of ECAP: (a) process [30] and (b) principle of ECAP where  $\Phi$  is the angle of intersection of the two channels and  $\Psi$  is the angle subtended by arc of curvature at the intersection [31].



(b)

Route	Plane	Number of pressings								
		0	1	2	3	4	5	6	7	8
A	X	□	□	□	□	□	□	□	□	□
	Y	□	▱	▱	▱	▱	▱	▱	▱	▱
	Z	□	□	□	□	□	□	□	□	□
B <sub>A</sub>	X	□	▱	▱	▱	▱	▱	▱	▱	▱
	Y	□	▱	▱	▱	▱	▱	▱	▱	▱
	Z	□	□	▱	▱	▱	▱	▱	▱	▱
B <sub>c</sub>	X	□	▱	▱	▱	▱	▱	▱	▱	▱
	Y	□	▱	▱	▱	▱	▱	▱	▱	▱
	Z	□	□	▱	▱	▱	▱	▱	▱	▱
C	X	□	▱	▱	▱	▱	▱	▱	▱	▱
	Y	□	▱	▱	▱	▱	▱	▱	▱	▱
	Z	□	□	▱	▱	▱	▱	▱	▱	▱

Fig. 1-6. (a) ECAP processing route [30] and (b) shearing characteristics introduced into cubic elements when viewed on the X, Y, Z planes in fig. 1-6(a) for different processing routes from one to eight passes [33].

#### 1-4 強ひずみ加工法による微細化機構

強ひずみ加工に伴う超微細粒組織形成機構は、サブ結晶粒機構(subgrain/dislocation density-based model), grain subdivision 機構, マイクロシアバンド機構の3つのモデルが提案されている。

Valievらによるサブ結晶粒機構(Fig. 1-7) [1, 3, 4] は、低ひずみ域で生じる転位セル組織が発達し、ひずみの増加とともにセル径が減少しながら、セル壁内の転位を増加させる。セル

壁内の転位密度がある限界値に達すると [35], セル境界内部で転位同士の対消滅や再配列により, セル壁がシャープ化して粒界方位差が増加する(粒界化). さらに高ひずみ域では, 合成できなかった過剰な転位が粒界に吸収されることで, 小角粒界から大角粒界に変化する(大角化). セル組織 (cellular structure) から結晶粒組織 (granular structure) に変化する均質かつ連続的なプロセスである [1,4].

多結晶中の各結晶粒が周囲の拘束を受けながら変形するためには, 最低 5 つのすべり系の活動が必要である (Von Mises の条件). 実際には, 各結晶粒内に分かれたブロックが, より少ない異なったすべり系で変形することにより, 結晶粒全体の拘束条件を満足する. 結晶粒内の各ブロックが異なった方位に結晶回転するため, その境界の方位差が加工早期に増加する. したがって, 結晶粒内のすべてのセル壁が均一に粒界化するのではなく, 加工早期に形成し, 大角化したセルブロック内部に順次セル壁が形成して, 不均一的にセル境界の大角化が進行する. Hansen らによる Grain subdivision 機構 (Fig. 1-8) [5-8] は, ひずみ増加に伴って比較的大きな方位差を持った GNB (geometrically dislocation boundary) が形成される. GNB 内部には, それが安定したエネルギー構造を取ろうとして, 転位セル壁である IDB (incidental dislocation boundary) が形成される. それらにより隣り合う結晶粒との間の方位差が増加し, 結晶粒が分断され, 次第に大角化するプロセスである.

さらに, 変形初期にセル組織やサブグレイン組織に加えてマイクロせん断帯 (microshear band, MSB) が種々の方向に生成されて結晶粒微細化を促進する場合がある. Sakai らによるマイクロシアバンド機構 (Fig. 1-9) は, 転位セルに加えてマイクロせん断帯が交差するように形成され, マイクロせん断帯の交差部から新粒生じるが不均質なプロセスである [4, 23-27]. マイクロせん断帯が交差する領域内では, 多重すべりと結晶回転が容易に起きるため優先的に大角化しやすい. ひずみ増加とともにマイクロせん断帯の密度が増加すると, その交差部から大角粒界に囲まれた新粒が生じ, 急速に大角化する.

実際の変形では, これらの異なった微細化機構が重畳して作用することが予想され, どの微細形成機構が主流として働くかは, 外的要因 (external factor) と材料特性 (intrinsic materials parameter) によると考えられる.

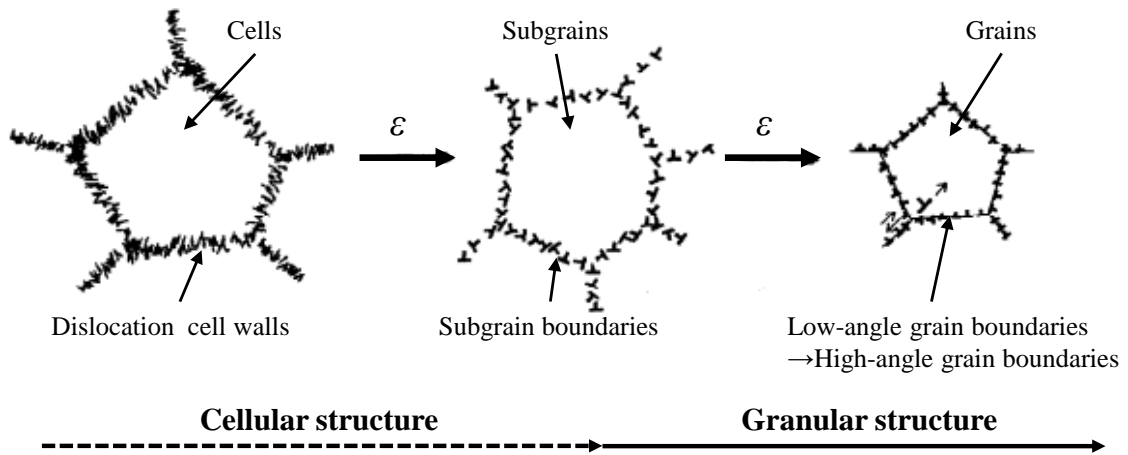


Fig. 1-7. Schematic diagram of subgrain / dislocation density-based model [1].

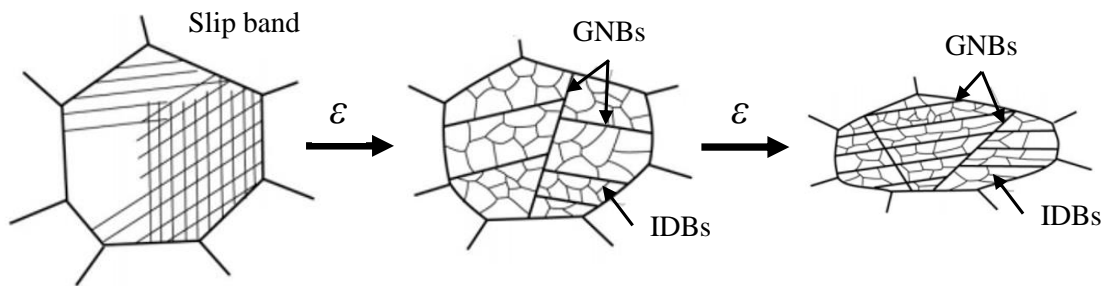


Fig. 1-8. Schematic diagram of grain subdivision model [13-19].

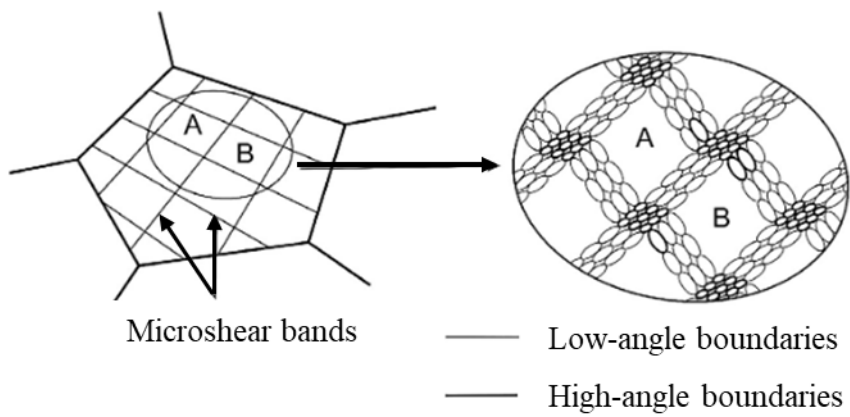


Fig. 1-9. Schematic diagram of microshear band model [4].

## 1-5 微細化機構に及ぼす加工法の影響

微細化機構に与える外的要因として、強ひずみ加工法の種類、加工速度、加工温度が挙げられる [36-38]. その中でも、強ひずみ加工法の種類は、どの微細化機構が働くかに大きな影響を及ぼすと考えられる [36, 37]. なぜなら、強ひずみ加工法によって、ひずみ付与の種類が変わるからである.

HPT, ARB, ECAP の Route A は一方向の巨大変形 (monotonic deformation) である [36, 37]. 初期の結晶粒界や分断粒界に囲まれた面積が幾何学的に拡大するため、最終的な全結晶粒の中で占める既存の大角粒界の割合は大きい. 具体的には、HPT では一方向への巨大変形により結晶粒界面積が増大して回転軸方向に重畳して形成するため、その間隔は、幾何学的には無限小となる (幾何学的動的再結晶) [39]. そのため、観察方向によっては、微細化への寄与が非常に大きいと考えられる. 一方、ECAP の Route B<sub>c</sub> や MDF は、多方向に繰り返しひずみが加えられた変形 (cyclic deformation) である [36, 37]. そのため、幾何学的な面積拡大はなく、セル壁や小角粒界から連続的に発展した大角粒界の割合が高いと予想される [39]. したがって、ECAP と HPT では、加工形態の違い、すなわち、幾何学的要因による微細化への寄与が異なるため、働く微細化機構が異なり、同列に議論できないと考える.

## 1-6 微細化機構に及ぼす積層欠陥エネルギーの影響

### 1-6-1 積層欠陥エネルギーと転位組織

材料によって異なる結晶構造、融点、特に FCC 構造の金属では、積層欠陥エネルギーは微細化機構に大きく影響することが知られている [38, 40]. なぜなら、積層欠陥エネルギーが高いか低いかによって、転位組織と塑性変形の担い手が変わるからである. 転位組織は、結晶中のらせん転位の交差すべりの難易によって、すべりの形態が決まる [41, 42]. 積層欠陥エネルギーが高い金属 (Cu, Ni, Al など) では、転位拡張幅が狭く完全転位に収縮し易いため、らせん転位の交差すべりが容易である. そのため、転位が簡単に再配列し、粒界を形成することができるため、動的回復が顕著に起こる. すべり形態は Wavy であり、セル組織は明確である. 一方、積層欠陥エネルギーの低い金属 (Ag や合金) では、転位が拡張し易く、積層欠陥や変形双晶も形成され、らせん転位の交差すべりが困難である. 転位同士の再配列や合成が抑制され、動的回復が困難なため、粒界を形成するまでに転位の蓄積が進む. 交差すべりがしにいたため、すべり形態はより平面的となる Planar であり、すべりが平面的になるほどセル構造が発達しにくくなるため [12], セル組織は不明瞭である. これらのことから、塑性変形が、積層欠陥エネルギーの高い金属では転位すべりにより活動するのに対し、積層欠陥エネルギーの低い金属では、転位すべりだけでなく、積層欠陥・変形双晶・せん断帯が活動する [41, 42]. そのため、積層欠陥エネルギーの低下により、強ひずみ加工中の微細結晶粒形成過程や加工後の結晶粒径に大きな影響を与える.

## 1-6-2 積層欠陥エネルギーと限界結晶粒径

変形量の増加とともに、結晶粒径は小さくなるが、やがて一定となり、微細化が進行しなくなる。この限界結晶粒径 $d_{min}$ と積層欠陥エネルギー $\gamma_{SFE}$ の間には以下の関係が成立することが知られている [43, 44].

$$\frac{d_{min}}{b} = A \left( \frac{\gamma_{SFE}}{Gb} \right)^q \quad (1-3)$$

ここで、 $A$ は無次元定数、 $G$ は剛性率、 $b$ はバーガースベクトルである。指数 $q$ は、 $d_{min}/b$ と $\gamma_{SFE}/Gb$ の両対数グラフの傾きから得られ、理論値では0.5、Ball millingによって作製された純金属(Al, Cu, Rh, Ir, Ni, Pd, W, Fe, Cr, Nb, Si)のナノ結晶材料の実験値は0.65である [43]。また、式(1-3)を用いて、強ひずみ加工後の結晶粒径と積層欠陥エネルギーの関係について議論した先行研究は多くある [38, 40, 44-57]。

## 1-6-3 積層欠陥エネルギーと合金元素

FCC 金属に固溶原子を添加すると、同じひずみ量でも転位の蓄積が促進され、結晶粒径がより小さくなる。これは、変形中の転位の消滅、すなわち動的回復を抑制するためである。そのため、固溶量を調節することで結晶粒微細化を促進させたという多くの報告がある [38, 40, 44-57]。これには2つの効果が考えられる。1つ目は、積層欠陥エネルギーを低下させ転位を拡張してすべり面外の自由な移動を抑制する効果と、2つ目は、刃状転位に固着(転位・粒界・積層欠陥・変形双晶などに固溶元素が偏析)する効果である。この2つの効果は、転位や粒界の移動速度を遅くし、動的回復が抑制させるため転位が蓄積し、微細化に有効だと考えられる。そのため、多くの研究報告は、積層欠陥エネルギーの低下により結晶粒微細化が促進すると結論付けている。しかしながら、いくつかの報告では、積層欠陥エネルギーは結晶粒微細化には影響しないという指摘もある。例えば、Edalatiらは、純金属とFCC合金にHPT加工を行い、HPT後の最小結晶粒径と積層欠陥エネルギーの関係を統計的に調査した結果、最小結晶粒径と積層欠陥エネルギーの相関はなく、最小結晶粒径には固溶体の効果(寸法効果と剛性率効果)による影響があることを示した [55, 56]。さらに、Emeisらは、固溶量増加に伴い積層欠陥エネルギーが増加するCu-Ni合金にHPT加工を行ったところ、最小結晶粒径は減少し、微細化は主に固溶体の効果によって制御され、積層欠陥エネルギーの影響はそれほど重要でないことを示した [57]。そのため、微細化に及ぼす積層欠陥エネルギーの影響に対しては議論の余地がある。

## 1-7 強ひずみ加工法以前の高ひずみ域での加工硬化ステージの一般的知見

### 1-7-1 加工硬化ステージ [10-12]

単結晶FCC金属を変形することで、Fig. 1-10(a)に図示するような応力-ひずみ線図が得られる。Fig. 1-10(b)は、応力-ひずみ線図より求めた加工硬化率とひずみの関係を模式的に図示したものである。Fig. 1-10より、引張試験後には3段階の硬化ステージが現れる。Stage I(容

易すべり域)では, 刃状転位の転位双極子が一次すべり系に蓄積され, 一次すべり系の単一すべりで変形するため加工硬化率は低い [58]. 変形とともに二次すべり系が活動し始めると, Stage II(直線硬化領域)に入る. Stage II では, 一次すべり面上に転位が蓄積することにより, 局所的に二次すべり系の臨界分解せん断応力(CRSS)が活動するほどの応力の高い領域ができて, 二次すべり系の活動に硬化をもたらすため, 加工硬化率は増加する [58-60]. Stage I は単結晶金属の変形でのみ現れ, 多結晶金属の引張変形では, 変形初期から多重すべりが生じるため, stage II~III から始まる. 加工硬化率が一定である stage II から, 変形とともに加工硬化率が減少し始めるのが Stage III(動的回復領域)である. Stage III では, らせん転位の交差すべりによって転位が消滅するため, 転位の蓄積が抑制される. すなわち, 動的回復が進むことにより, 加工硬化率が減少する [58-60]. FCC 金属の引張試験では, stage III の変形が進むと加工硬化率が減少し, 不均一変形によりくびれが生じるため, stage III で破断する. しかしながら, 圧延, ねじりおよび圧縮のようなくびれが生じない変形によって大きなひずみを与えられる場合, stage IV と stage V が現れることが報告されている [61-64]. Stage I, II, III と比べて stage IV, V は比較的新しい知見であり, 確立されているわけではない. ここでは, いくつかの先行研究結果より stage IV と stage V を以下のように定義する. Figs. 1-10(a)(b)に stage III 以降の応力-ひずみ線図と加工硬化率とひずみの関係を模式的に図示した. Stage III で加工硬化率が減少した後, stage IV ではわずかな加工硬化率を維持して一定となる. 加工硬化率が再度減少し始め, 最終的には 0 となるのが Stage V である[61]. そのため, 金属組織が実質的に変化しない定常状態となる.

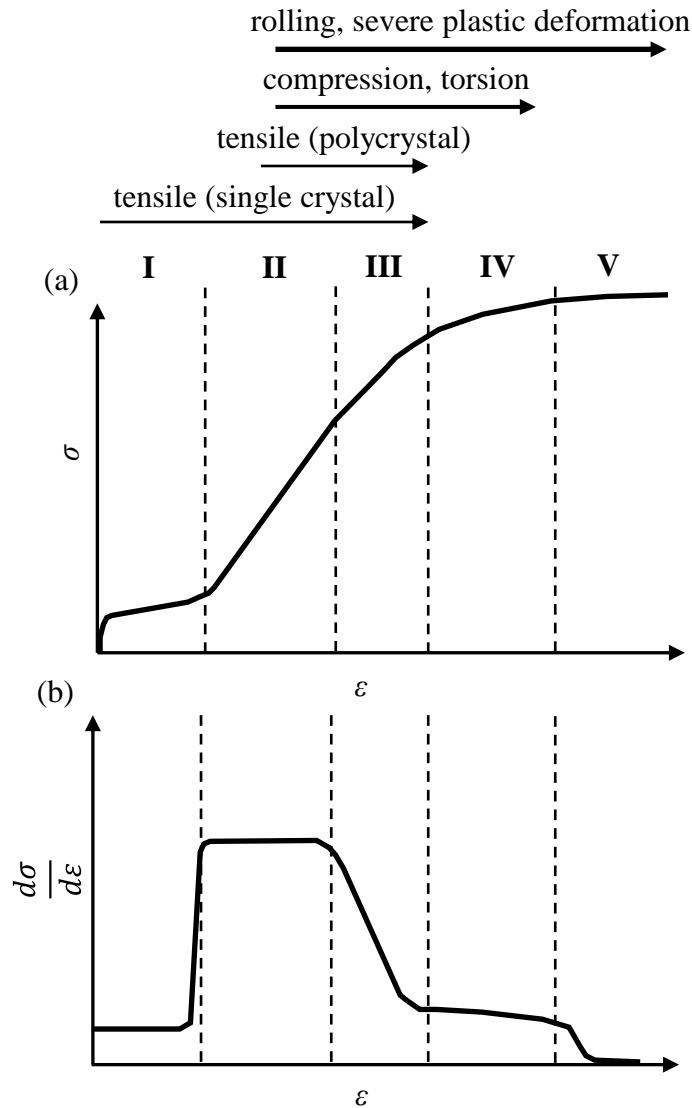


Fig. 1-10. Schematic sketch of the hardening behavior over a large strain for fcc metals: (a) stress-strain curve and (b) corresponding work-hardening rate versus strain.

### 1-7-2 加工硬化ステージでの転位組織 [10-12]

Stage I では、一次すべり系の単一すべりで、平行に長い転位が均一に分布し、そのほとんどが刃状転位である (Fig. 1-11(a)). 一次すべり面上に、符号の異なる刃状転位により双極子が形成され、これが後続転位の運動の障害となる。Stage II では、2 種類のすべり系が活動するため、平行であった転位組織が乱れ、転位がもつれ合いにより、セル組織が形成される (Fig. 1-11(b)). 黒い不明瞭な線が転位の蓄積を表し、囲まれた部分がセル、この黒い不明瞭な線がセル壁 (高転位密度壁) である。さらに変形が進むと、stage III では、セル内の転位密度が増加しセル径は減少するが、転位同士の合成や対消滅が起こるため、セル内の転位の増加が抑制される (Fig. 1-11(c)). セルとセルの間に方位差が生じるため、セル壁の厚みが減少し



シャープになり、 $3^\circ$ 以下のサブグレインバウンダリーを形成する。これをサブグレイン組織(亜結晶粒組織)と言う。Stage IVに入ると、セル内の転位同士の合成や再配列によって方位差が増加し、サブグレインバウンダリーを形成する(Fig. 1-12(a))。転位密度の増加はstage IIIに比べて緩やかになり、転位の増殖率と動的回復による転位の消滅率が釣り合うため、セル径がほぼ一定となるところで転位密度が最大値となる。続くStage Vでは、変形による結晶粒の回転により、結晶粒内の残留転位が粒界に吸収されるため方位差が増加し、 $15^\circ$ 以上の大角粒界を形成する(Fig. 1-12(b))。そのため、TEM観察では、コントラストが不明瞭な輪郭で形成されるセル壁が、明瞭でシャープな輪郭で囲まれた粒界に変化する。

Stage III後期からstage IVの高ひずみ域での加工硬化は、超微細組織形成と密接に関係し、その形成機構については確立されていない。このステージでは、転位セル組織を構成する2相、転位密度の高いセル壁と、比較的転位密度の低いセル内部(セル自体)の変化が重要となる[65]。ArgonとHaasen[66]によると、stage IIIでは、転位の蓄積によるセル壁での硬化とセル壁での動的回復である(Fig. 1-13)。セル内部の格子方位差は小さい。Stage III後期になると、セル壁での硬化はすでに飽和し、セル壁の方位差増加に伴う、セル内部の弾性ミスフィット応力に起因する硬化となる。Stage IVはこのミスフィット応力による硬化が継続し、ミスフィット応力が限界に達するときがstage Vであると述べている。この機構に関連して、Zehetbauerら[61, 62, 67, 68]は、stage IVでのセル壁の方位差増加は、刃状転位の構造変化によるものであり、具体的には、Polarized Dipolar Walls (PDWs)からPolarized Tilt Walls (PTWs)への変化を提案している(Fig. 1-14)。このことから、stage IIIでのらせん転位の動的回復により転位の増殖率は減少し、stage IIIの後期では、刃状転位が占める。すなわち、高ひずみ域での加工硬化と結晶粒微細化は転位の刃状成分に支配されていると考えられる。したがって、結晶粒微細化に及ぼす要因を考察する上では、刃状転位の性質を考慮することが重要だと考える。Stage Vでは、Fig. 1-10(b)で示したように加工硬化率が0となり、変化しないため、大角粒界で形成される結晶粒内には実質的には転位が存在しないと考えられる。ArgonとZehetbauerの機構を前提とすると、GN刃状転位から構成されるセル壁(PTWs)の方位差が増加し、セル内部のミスフィット応力が増加し、セル内部の限界転位密度に達することにより、刃状転位の動的再配列によりセル壁から粒界へ変化すると解釈できる。なお、強ひずみ加工後の超微細結晶材では、高密度転位の交切により空孔濃度が平衡濃度より高くなる[70]。このことから、加工後期では、高転位密度組織となるため高い空孔濃度となることが考えられ、刃状転位の上昇や対消滅が可能となり、動的回復を促進させる可能性がある。Essmanらによれば、Cuでは、セル内部に存在できる限界刃状転位密度は $10^{17} \text{ m}^{-2}$ 程度(転位間距離1.6 nm程度)であると予測されている[35]。このセル壁から結晶粒界に変化する限界転位密度も、もし刃状転位の応力場が固溶原子により緩和されると、固溶原子の存在により限界転位密度が高くなることが予想される。このように、加工硬化ステージの最終段階では、刃状転位の動的回復が支配していると考えると、固溶原子の影響についても、合金系によって効果が異なることが予想される。

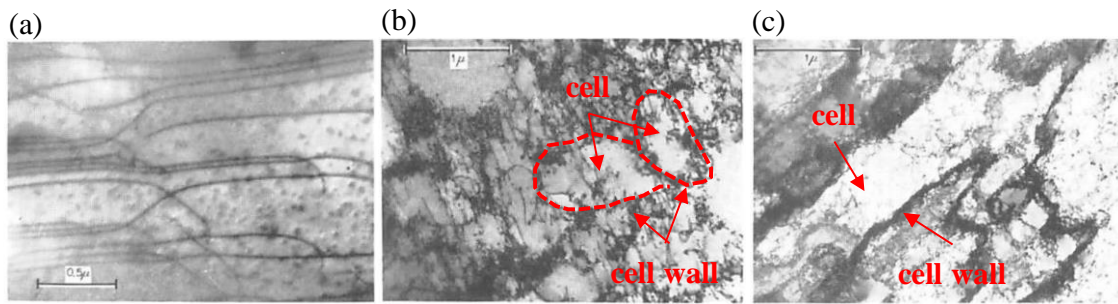


Fig. 1-11. Dislocation structures for Cu (a) stage I (b) stage II and (c) stage III [11].

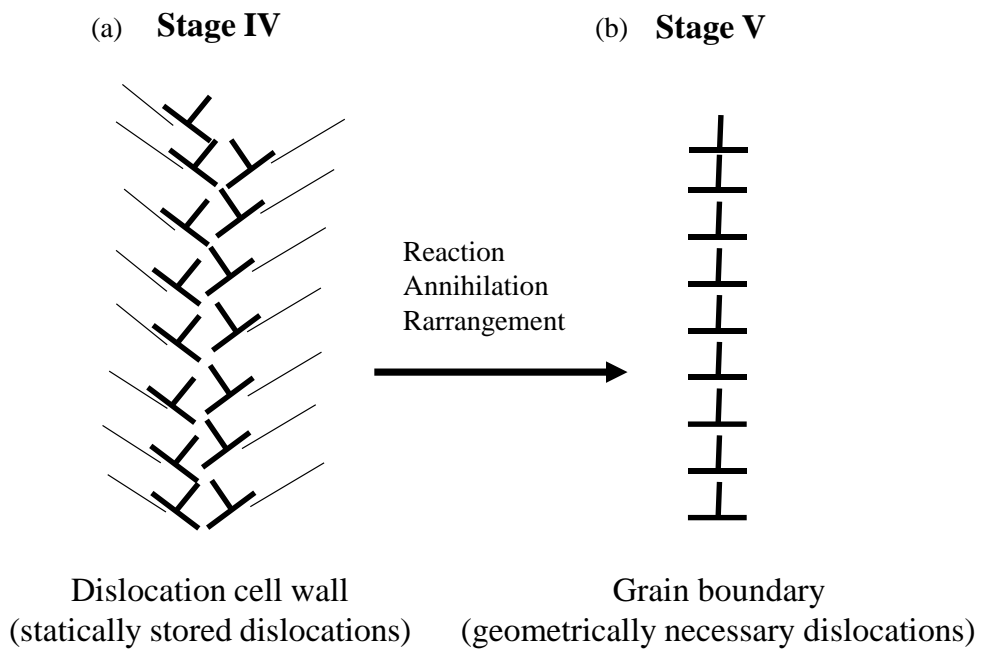


Fig. 1-12. Schematic sketch of the transformation from cell wall / subgrain boundary (stages III, IV) to grain boundary (stage V) [5, 8, 60, 69].

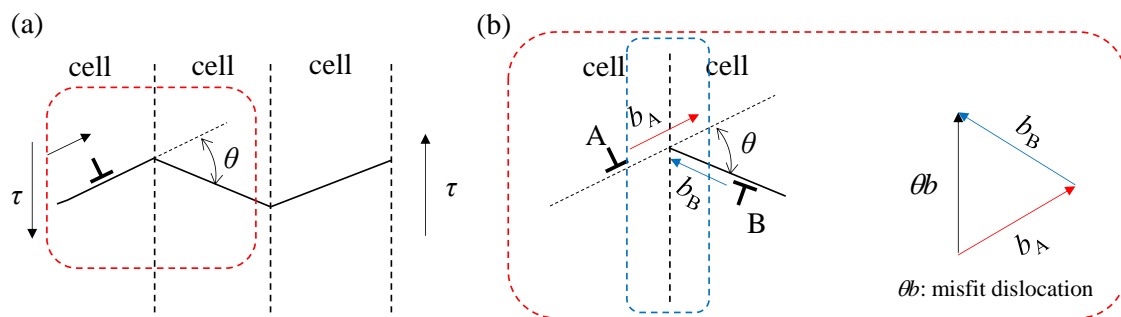


Fig. 1-13. Schematic sketch of hardening mechanism in cell walls: (a) cell walls and glide planes and (b) reaction of dislocations in cell walls [66].

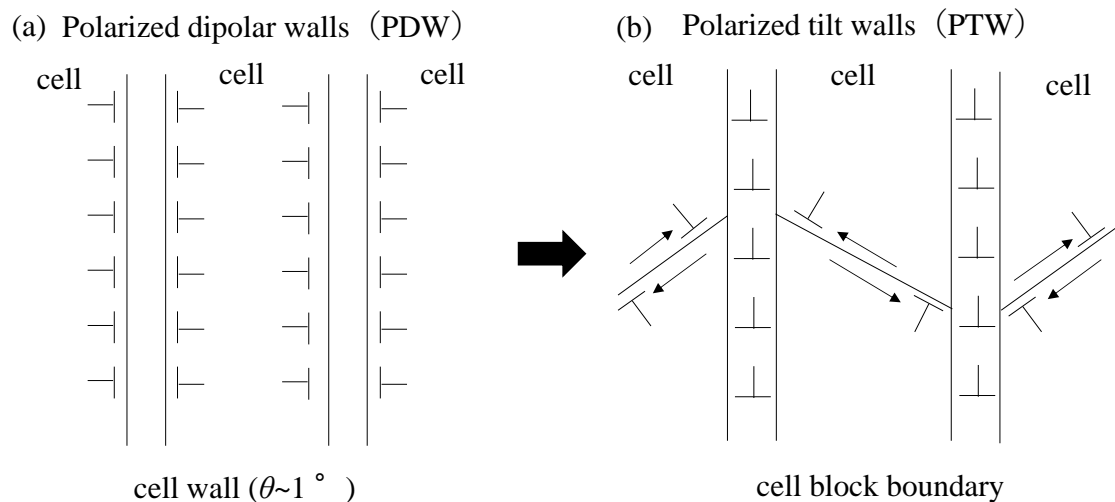


Fig. 1-14. Schematic sketch of (a) a polarized dipole walls (PDWs) and (b) a polarized tilt walls (PTWs) consisting of edge dislocations [67, 68].

## 1-8 本研究の目的

これまで述べてきたように、強ひずみ加工法における微細化機構は、必ずしも明確ではない。しかしながら、Valiev らによるサブ結晶粒機構および Hansen らによる grain subdivision 機構に共通して言えることは、転位の蓄積と、転位セル壁から大角粒界への形成が微細化過程として関与していることは明確である。転位の蓄積は、転位の増殖と動的回復のバランスにより決定され、転位セル壁から大角粒界への粒界化・大角化は、主に刃状転位の動的再配列により進行する。そこで、本研究では、上記の結晶粒微細化過程を可能にする ECAP 加工を行い、セル壁の形成から結晶粒界の形成に着目し、固溶体合金の積層欠陥エネルギーを低下させる効果と、固溶原子が転位・積層欠陥・粒界などの欠陥に偏析する効果を分離し、微細結晶粒組織の形成過程と加工硬化に及ぼす影響を明らかにする。転位の増殖、消滅、セル組織から結晶粒組織への過程を調査するためには、ECAP の各段階における組織観察だけでなく、変形応力の変化に着目した加工硬化挙動を調査することが有効である。また、先述のように、高ひずみ域の加工硬化では、各ステージで特徴的な挙動が現れるため、この硬化挙動に着目することは、固溶原子の影響を明らかにする上で有効である。

目的を明らかにするために、積層欠陥エネルギーが異なる純金属 Cu と Ag および、固溶原子の種類によって積層欠陥エネルギーが変化する Cu 合金系を比較した (Fig. 1-15)。これは、積層欠陥エネルギーが同等であるが、純金属と合金と異なるため、固溶体の効果のない積層欠陥エネルギーのみの影響 (Cu と Ag)、積層欠陥エネルギーの影響のない固溶体の効果のみの影響 (Cu と Cu-Mn 合金)、および両者の影響 (Cu, Cu-Al 合金および Cu-Ni 合金) を検証することを意図する。

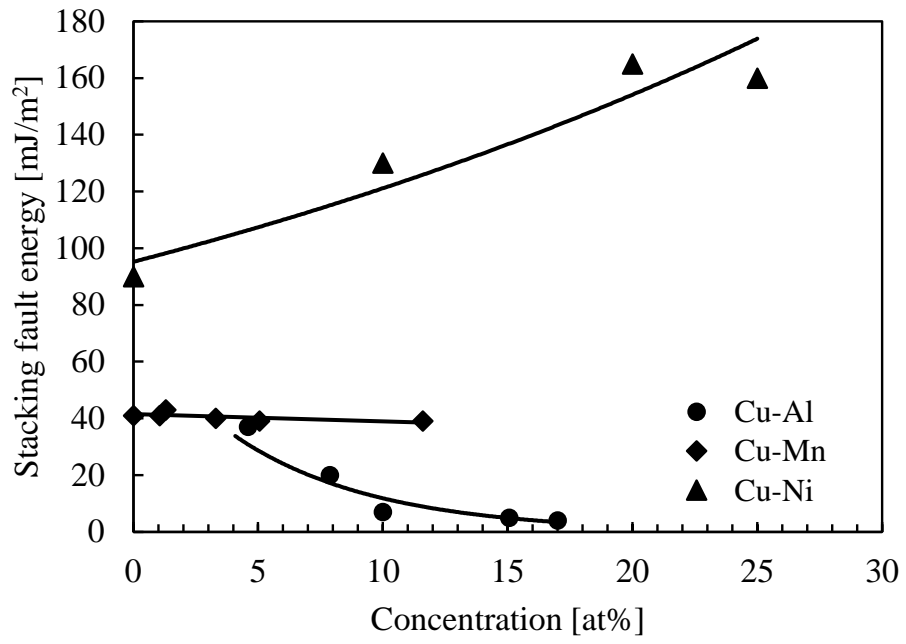


Fig. 1-15. The stacking fault energies of Cu-Al [71-73], Cu-Mn [74] and Cu-Ni [75] alloys as a function of the solute atom concentration.

## 参考文献

- [1] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, *Prog. Mater. Sci.* 45 (2000) 103-189.
- [2] Y. Estrin, A. Vinogradov, Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science, *Acta Mater.* 61 (2013) 782-817.
- [3] R.Z. Valiev, Y.V. Ivanisenko, E.F. Rauch, B. Baudelet, Structure and deformation behavior of Armco iron subjected to severe plastic deformation, *Acta Mater.* 44 (1996) 4705-4712.
- [4] T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura, J.J. Jonas, Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions, *Prog. Mater. Sci.* 60 (2014) 130-207.
- [5] B. Bay, N. Hansen, D.A. Hughes, D. Kuhlmann-Wilsdorf, Overview no. 96 evolution of f.c.c. deformation structures in polyslip, *Acta Metall. Mater.* 40 (1992) 205-219.
- [6] D.A. Hughes, N. Hansen, High angle boundaries formed by grain subdivision mechanism, *Acta Mater.* 45 (1997) 3871-3886.
- [7] N. Hansen, D.J. Jensen, Development of microstructure in FCC metals during cold work, *Phil. Trans. R. Soc. London A* 357 (1999) 1447-1469.
- [8] N. Hansen, New discoveries in deformed metals, *Metall. Mater. Trans. A* 32 (2001) 2917-2935.
- [9] A. Vinogradov, Mechanical properties of ultrafine-grained metals: New challenges and perspectives, *Adv. Eng. Mater.* 17 (2015) 1710-1722.
- [10] 竹内伸, 結晶塑性論, 多彩な塑性現象を転位論で読み解く, 内田老鶴圃, 2013.
- [11] 木村宏, 改訂 材料強度の考え方, アグネ技術センター, 2013.
- [12] 乾晴行, ハイエントロピー合金 カクテル効果が生み出す多彩な新物性, 内田老鶴圃, 2020.
- [13] 辻伸泰, 鉄鋼材料の結晶粒超微細化, 鉄と鋼 88 (2002) 359-369.
- [14] 辻伸泰, 微細粒軽量金属の研究動向 メタラジーの視点から, まてりあ 43 (2004) 405-410.
- [15] 辻伸泰, 構造用金属材料の強ひずみ加工による超微細結晶粒組織の形成, 溶接学会誌 74 (2005) 92-96.
- [16] 辻伸泰, 超微細結晶粒金属材料に関する研究, 水曜会誌 24 (2009) 206-212.
- [17] 辻伸泰, 金属材料の超強加工に伴う超微細粒組織の形成, 鉄と鋼 94 (2008) 582-589.
- [18] 辻伸泰, 結晶粒超微細化が拓く鉄鋼材料の新しい可能性, ふえらむ 22 (2017) 82-89.
- [19] 辻伸泰, 超微細結晶粒金属材料の延性と加工性, 塑性と加工 58 (2017) 196-201.
- [20] A. Rollett, F. Fumfpreys, G.S. Rohrer, M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena Third Edition*, Elsevier, 2017.
- [21] H. Ahlborn, E. Hornboguen, U. Koster, Recrystallized mechanism and annealing texture in aluminium-copper alloys, *J. Mater. Sci.* 4 (1969) 944-950.

- [22] S. Gourdet, F. Montheillet, An experimental study of the recrystallization mechanism during hot deformation of aluminium, *Mater. Sci. Eng. A* 283 (2000) 274-288.
- [23] T. Sakai, J.J. Jonas, Dynamic recrystallization: mechanical and microstructural considerations, *Acta Metall.* 32 (1984) 189-209.
- [24] 酒井拓, 銅の冷間、高温加工中と加工後の連続・不連続再結晶, *銅と銅合金* 46 (2007) 1-6.
- [25] 酒井拓, 三浦博己, 大ひずみ多軸鍛造による結晶粒微細化プロセスと機構, *鉄と鋼* 94 (2008) 16-24.
- [26] 酒井拓, 三浦博己, 動的再結晶—連続反応と不連続反応, *まてりあ* 48 (2009) 491-498.
- [27] T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura, J.J. Jonas, Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions, *Prog. Mater. Sci.* 60 (2014) 130-207.
- [28] R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement, *Prog. Mater. Sci.* 51 (2006) 881-981.
- [29] T.G. Langdon, The principles of grain refinement in equal-channel angular pressing, *Mater. Sci. Eng. A* 462 (2007) 3-11.
- [30] K. Nakashima, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, Development of a multi-pass facility for equal-channel angular pressing to high total strains, *Mater. Sci. Eng. A* 281 (2000) 82-87.
- [31] Y. Iwahashi, J. Wang, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials, *Scripta Mater.* 35 (1996) 143-146.
- [32] 堀田善治, 古川稔, T.G. Langdon, 根本實, 新しい組織制御法としての Equal-Channel Angular Pressing (ECAP), *まてりあ* 37 (1998) 767-774.
- [33] M. Furukawa, Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, The shearing characteristics associated with equal-channel angular pressing, *Mater. Sci. Eng. A* 257 (1998) 328-332.
- [34] Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, The process of grain refinement in equal-channel angular pressing, *Acta Mater.* 46 (1998) 3317-3331.
- [35] U. Essmann, H. Mughrabi, Annihilation of dislocations during tensile and cyclic deformation and limits of dislocation densities, *Phil. Mag. A* 40 (1979) 731-756.
- [36] R. Pippan, F. Wetscher, M. Hafok, A. Vorhauer, I. Sabirov, The limits of refinement by severe plastic deformation, *Adv. Eng. Mater.* 8 (2006) 1046-1056.
- [37] R. Pippan, S. Scheriau, A. Taylor, M. Hafok, A. Hohenwarter, A. Bachmaier, Saturation of fragmentation during severe plastic deformation, *Annu. Rev. Mater. Res.* 40 (2010) 319-343.
- [38] X.H. An, S.D. Wu, Z.G. Wang, Z.F. Zhang, Significance of stacking fault energy in bulk nanostructured materials: Insights from Cu and its binary alloys as model systems, *Prog. Mater. Sci.* 101 (2019) 1-45.

- [39] J.G. Sevillano, P.V. Houette, E. Aernoudt, Large strain work hardening and textures, *Prog. Mater. Sci.* 25 (1980) 69-134.
- [40] Y. Cao, S. Ni, X. Liao, M. Song, Y. Zhu, Structural evolutions of metallic materials processed by severe plastic deformation, *Mater. Sci. Eng. R* 133 (2018) 1-59.
- [41] 幡中憲治, 金属材料の繰返し変形とそれに伴って生ずる転位組織, *材料* 23 (1974) 423-436.
- [42] S.I. Hong, C. Laird, Mechanism of slip mode modification in F.C.C. solid solutions, *Acta Metall. Mater.* 38 (1990) 1581-1594.
- [43] F.A. Mohamed, A dislocation model for the minimum grain size obtainable by milling, *Acta Mater.* 51 (2003) 4107-4119.
- [44] F.A. Mohamed, S.S. Dheda, On the minimum grain size obtainable by high-pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A* 588 (2012) 59-63.
- [45] C.X. Huang, W. Hu, G. Yang, Z.F. Zhang, S.D. Wu, Q.Y. Wang, G. Gottstein, The effect of stacking fault energy on equilibrium grain size and tensile properties of nanostructured copper and copper–aluminum alloys processed by equal channel angular pressing, *Mater. Sci. Eng. A* 556 (2012) 638-647.
- [46] S. Komura, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, Influence of stacking fault energy on microstructural development in equal-channel angular pressing, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 4044-4050.
- [47] F. Liu, H. Yuan, J. Yin, J.T. Wang, Influence of stacking fault energy and temperature on microstructures and mechanical properties of fcc pure metals processed by equal-channel angular pressing, *Mat. Sci. Eng. A* 662 (2016) 578-587.
- [48] F. Liu, T. Fa, P.H. Chen, J.T. Wang, Steady-state characteristics of fcc pure metals processed by severe plastic deformation: experiments and modelling, *Phil. Mag.* 100 (2020) 62-83.
- [49] X. An, Q. Lin, S. Qu, G. Yang, S. Wu, Z.F. Zhang, Influence of stacking-fault energy on the accommodation of severe shear strain in Cu-Al alloys during equal-channel angular pressing, *J. Mater. Res.* 24 (2009) 3636-3646.
- [50] S. Qu, X.H. An, H.J. Yang, C.X. Huang, G. Yang, Q.S. Zang, Z.G. Wang, S.D. Wu, Z.F. Zhang, Microstructural evolution and mechanical properties of Cu-Al alloys subjected to equal channel angular pressing, *Acta Mater.* 57 (2009) 1586-1601.
- [51] X.H. An, Q.Y. Lin, S.D. Wu, Z.F. Zhang, R.B. Figueiredo, N. Gao, T.G. Langdon, Significance of stacking fault energy on microstructural evolution in Cu and Cu–Al alloys processed by high-pressure torsion, *Phil. Mag.* 91 (2011) 3307-3326.
- [52] Y.H. Zhao, X.Z. Liao, Y.T. Zhu, Z. Horita, Y.G. Langdon, Influence of stacking fault energy on nanostructure formation under high pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A* 410-411 (2005) 188-193.

- [53] L. Balogh, T. Ungar, Y. Zhao, Y.T. Zhu, Z. Horita, C. Xu, T.G. Langdon, Influence of stacking-fault energy on microstructural characteristics of ultrafine-grain copper and copper-zinc alloys, *Acta Mater.* 45 (2008) 809-820.
- [54] Z.J. Zhang, Q.Q. Duan, X.H. An, S.D. Wu, G. Yang, Z.F. Zhang, Microstructure and mechanical properties of Cu and Cu-Zn alloys produced by equal channel angular pressing, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 4259-4267.
- [55] K. Edalati, Z. Horita, High-pressure torsion of pure metals: Influence of atomic bond parameters and stacking fault energy on grain size and correlation with hardness, *Acta Mater.* 59 (2011) 6831-6836.
- [56] K. Edalati, D. Akama, A. Nishio, S. Lee, Y. Yonenaga, J. M. Cubero-Sesin, Z. Horita, Influence of dislocation-solute atom interactions and stacking fault energy on grain size of single-phase alloys after severe plastic deformation using high-pressure torsion, *Acta Mater.* 69 (2014) 68-77.
- [57] F. Emeis, M. Peterlechner, S.V. Divinski, G. Wilde, Grain boundary engineering parameters for ultrafine grained microstructures: Proof of principles by a systematic composition variation in the Cu-Ni system, *Acta Mater.* 150 (2018) 262-272.
- [58] A.D. Rollett, U.F. Kocks, A review of the stages of work hardening, *Solid State Phenomena* 35-36 (1993) 1-18.
- [59] A. Seeger, J. Diehl, S. Mader, H. Rebstock, Work-hardening and work-softening of face-centred cubic metal crystals, *Phil. Mag.* 2 (1957) 323-350.
- [60] N. Hansen, D. Kuhlmann-Wilsdorf, Low energy dislocation structures due to unidirectional deformation at low temperatures, *Mater. Sci. Eng.* 81 (1986) 141-161.
- [61] M. Zehetbauer, Cold work hardening in stages IV and V of F.C.C. metals - I. Experiments and interpretation, *Acta Metall. Mater.* 41 (1993) 577-588.
- [62] M. Zehetbauer, Cold work hardening in stages IV and V of F.C.C. metals – II. Model fits and physical results, *Acta Metall. Mater.* 41 (1993) 589-599.
- [63] M. Hockauf, L.W. Meyer, Work-hardening stages of AA1070 and AA6060 after severe plastic deformation, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 4778-4789.
- [64] P. Les, M. Zehetbauer, E.F. Rauch, I. Kopacz, Cold work hardening of Al from shear deformation up to large strains, *Scripta Mater.* 41 (1999) 523-528.
- [65] H. Mughrabi, Dislocation wall and cell structure and long-range internal stresses in deformed metal crystals, *Acta Metall.* 31 (1983) 1367-1379.
- [66] A.S. Argon, P. Haasen, A new mechanism of work hardening in the late stages of large strain plastic flow in f.c.c. and diamond cubic crystals, *Acta Metall. Mater.* 41 (1993) 3289-3306.
- [67] T. Ungar, M. Zehetbauer, Stage IV work hardening in cell forming materials, part II: A new mechanism, *Scripta Mater.* 35 (1996) 1467-1473.



- [68] M. Zehetbauer, E. Schafner, T. Ungar, I. Kopacz, S. Bernstorff, Investigation of the microstructural evolution during large strain cold working of metals by means of synchrotron radiation- A comparative overview, *J. Eng. Mater. Technol.* 124 (2002) 41-47.
- [69] D. Kuhlmann-Wilsdorf, N. Hansen, Geometrically necessary, incidental and subgrain boundaries, *Scripta Metall. Mater.* 25 (1991) 1557-1562.
- [70] D. Setman, E. Schafner, E. Korznikova, M.J. Zehetnauer, The presence and nature vacancy type defects in nanometals detained by severe plastic deformation, *Mater. Sci. Eng. A* 493 (2008) 116-122.
- [71] A. Howie, P.R. Swann, Direct measurements of stacking-fault energies from observations of dislocation nodes, *Phil. Mag.* 6 (1961) 1215-1226.
- [72] F.I. Grace, M.C. Inman, Influence of Stacking Fault Energy on Dislocation Configurations in Shock-Deformed Metals, *Metallography* 3 (1970) 89-98.
- [73] P.C.J. Gallagher, The Influence of Alloying, Temperature, and Related Effects on the Stacking Fault Energy, *Metall. Trans.* 1 (1970) 2429-2461.
- [74] TH. Steffens, CH. Schwink, A. Korner, H.P. Karnthaler, Transmission electron microscopy study of the stacking-fault energy and dislocation structure in CuMn alloys, *Philos. Mag. A* 56 (1987) 161-173.
- [75] I.R. Harris, I.L. Dillamore, R.E. Smallman, B.E.P. Beeston, The influence of b-band structure on stacking-fault energy, *Phil. Mag.* 14 (1966) 325-333.

## 第2章 ECAP 法における FCC 純金属の加工硬化と組織発展

### 2-1 緒言

これまでの高ひずみ域における加工硬化挙動は、くびれが生じないに圧縮変形、ねじり変形、冷間圧延加工、および伸線加工を用いて調査されてきた [1-7]. 硬化挙動は、加工硬化率が直線的に低下する stage III 以降、加工硬化率がほぼ一定となる stage IV、再度減少し 0 となる stage V が現れることが報告されている [5, 8-10]. これらのステージにおける転位組織は、セル組織から結晶粒組織への変化によって説明できる [5, 8-10]. Stage III では、増殖した転位がもつれ合い、転位で囲まれたセル壁が形成され、変形とともにこのセル壁の厚さが薄く、セルの大きさも小さくなる. Stage IV に入ると、stage III よりも転位の増殖率が減少すると同時に、転位の増殖率と消滅率が釣り合い、セルの大きさが一定になり始める. 隣り合うセルとの間に方位差が生じ、明瞭な境界となるサブグレインバウンダリーに囲まれ、さらにひずみが増加すると小角粒界に囲まれた結晶粒が形成し始める(粒界化). Stage V では、結晶粒内の残留転位が粒界に吸収されるため方位差が増加し、大角粒界に囲まれた結晶粒の割合が増加する(大角化). Stage III から IV ではらせん転位の交差すべり、Stage IV から V では刃状転位の上昇運動が動的回復過程として重要になる. また、高ひずみ域での硬化機構はセル組織に基づいて議論されており、stage III まではセル壁の硬化が寄与する一方、セル壁の硬化が飽和する stage IV 以降では、セル自体の硬化が寄与すると言われている [10-13].

FCC 純金属に対して ECAP や HPT の強ひずみ加工を行った場合、加工初期に硬さが増加し、最大値に達した後は徐々に減少し、最終的には加工を続けても硬さが変化しない定常状態になることが報告されている [14, 15]. これらの過程での転位組織の変化は、転位の増殖に伴い硬さが増加し、転位の蓄積が限界に達すると、次第に転位が合成・対消滅に伴い硬さが減少する. 転位の増殖と消滅の関係が釣り合うと、硬さも一定となる. この転位挙動は、Argon ら [11] や Zehetbauer ら [5, 6] が圧縮変形やねじり変形を用いて議論した stage IV や V に対応していることが分かる. このことから、強ひずみ加工法の出現により、改めて超微細結晶粒の形成機構と高ひずみ域での加工ステージにおける変形機構との関係が着目されるようになった. 既に高い圧力を伴う強ひずみ加工においても、これらのステージが現れることが報告されており、超微細結晶粒の組織形成との関係が議論されている. 例えば、HPT の変形応力を in-situ 試験で測定する代わりに、各ひずみでの変形後の硬さ試験より、 $\sigma \approx HV/3$ と近似し、変形応力と組織の変化の関連性を研究した例がある [16]. しかしながら、強ひずみ加工における加工硬化ステージの推移と微細組織形成の関係を明らかにした研究はない. その理由には、静水圧による摩擦の影響が強いため、ねじり試験のように変形応力を測定することが困難であることが考えられる. そこで、本章では、Cu に焦点を当て、ECAP における硬さの変化および、転位密度や粒界方位差の変化と転位組織観察より、加工硬化ステージおよび微細組織の関係を示すことを目的とする.

## 2-2 実験方法

供試材には、Cu (99.8%) を用いた。Cu は圧延材であるため、組織の均質化と残留応力の除去のために焼鈍しを行った。熱処理温度は Ar ガス雰囲気中で 873 K で 1 時間行った。初期粒径は、28  $\mu\text{m}$  であった (Fig. 2-1)。超微細結晶材の作製には、チャンネル角度  $\Phi = 90^\circ$ 、チャンネルの外側の弧の角  $\Psi = 0^\circ$  の ECAP 金型を用いる (Fig. 1-5(b))。この場合の相当ひずみは、式 (1-2) より、1 パスでは 1.15、8 パスでは 9.24 である。加工速度は 5 mm/min であり、試料を金型に対して毎回 90 度ずつ回転させる Route B<sub>c</sub> で 0~8 パスまで行い、超微細結晶粒組織を有するビレットを作製した。試験片と金型の摩擦を低減させるための潤滑材として、フルトライボ MG (協同油脂製) を用いた。加工温度は 325 K であり、これは、第 3 章以降で用いた各材料の  $T_{ECAP}/T_{melting}$  を合わせたことによる。すなわち、Cu および Ag の各融点は 1356 K および 1234 K であり、室温で加工した場合、Ag は相対的に高温で加工したことになり、熱の効果が加わる可能性がある。したがって、融点が低い Ag の室温での加工を基準とし、転位の活動に対する熱的影響を統一させた。試験片寸法は、8 mm  $\times$  8 mm  $\times$  120 mm である。強ひずみ加工後の超微細結晶材は、室温で保管すると、硬さが軟化し、組織が粗大化する傾向がある [17-19]。転位の放出を抑制するために ECAP 加工後の試験片は 255 K で保管した。

ECAP 加工前後の機械的特性を評価するために、マイクロビッカース硬度計 (HMV, 島津製作所) を用い、試験力 9.807 N, 保持時間 15 sec で硬さを測定した。硬さ試験は TD 面 (Fig. 1-5(a)) で行い、10 点測定した。

熱処理後の初期組織は、光学顕微鏡 (Nikon, Epiphot200) を用いて観察した。SiC 研磨紙による機械研磨とバフ研磨により試料表面を鏡面にし、エッチングを行った。腐食液は、蒸留水 50 ml, 硝酸 (HNO<sub>3</sub>) 25 ml, 腐食時間は数分間とした。ECAP 後の微細組織の観察と粒界方位差の測定には、走査型電子顕微鏡 (SEM: scanning electron microscope, JSM-7001FD, JEOL) に装備された後方散乱電子回折装置 (EBSD: electron back scattered diffraction, INCA, Oxford Instruments) を用いた。SEM / EBSD 用の試料は、観察面を TD 面とし、SiC 研磨紙で機械研磨後、Ar+イオンビームを試料に照射し断面を加工する断面試料作製装置 (CP: cross section polisher, JEOL) を用い、加速電圧 5.9 kV, 加工時間 3~4 時間とした。微細結晶粒径の測定や結晶粒内の転位組織の観察には、透過型電子顕微鏡 (TEM: transmission electron microscope, JEM2100F, JEOL) および走査型透過電子顕微鏡 (STEM: scanning transmission electron microscope, JEM2100F, JEOL) を用い、加速電圧は 200 kV である。TEM/STEM 用の薄片試料は、観察面を TD 面とし、SiC 研磨紙で 0.1  $\mu\text{m}$  以下まで機械研磨後、ツイングジェット電解研磨装置 (TenuPol-5, Struers) を用いて電解薄化させた。電解液はリン酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 250 ml, エタノール (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 250 ml, 蒸留水 500 ml とし、電圧 15~20 V, 溶液温度 275 K とした。その後、精密イオンポリッシングシステム (Pips, Gatan) を用いて仕上げ加工を行い、加速電圧 2 kV, 加工時間 20 min とした。結晶粒内の転位密度は、X 線回折装置 (XRD: X-ray diffraction, SmartLab, Rigaku) で測定し、X 線回折ラインプロファイル解析により算出した。XRD 測定には、CuK $\alpha_1$  線を用い、管電圧 45 kV, 管電流 20 A にてステップ角 0.01  $^\circ$ , スキャ

ン時間 0.03 s, 回折角  $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$  で測定を行った. 回折ピークは, (111), (200), (220), (311), (222) を用いた. X線解析ソフトウェア PDXL を用いて, ピークフィッティングおよびラインプロファイル解析を行い, 得られた回折 X 線のブラッグ角, 回折 X 線の広がり, および測定 X 線の波長より, 不均一ひずみ  $\epsilon$ , 結晶子径  $d_{XRD}$  を Williamson-Hall の式から算出した [20]. 転位密度の算出には, 以下の式を用いた [21].

$$\rho = \frac{2\sqrt{3}\langle\epsilon^2\rangle^{1/2}}{d_{XRD}b} \quad (2-1)$$

ここで, FCC 金属のバーガースベクトルは,  $b = (\sqrt{2}/2)a$  である.

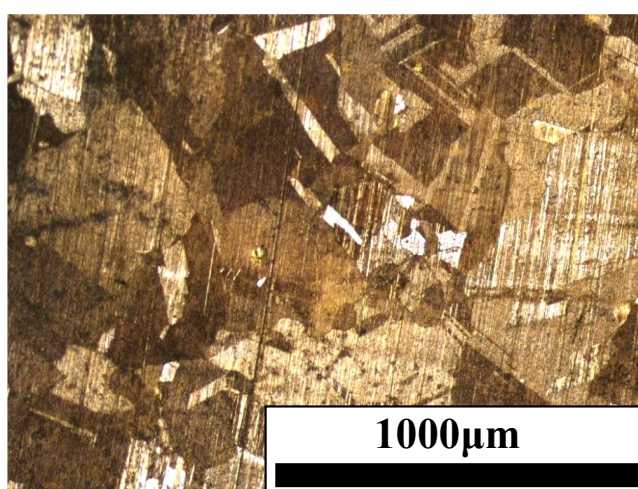


Fig. 2-1. Initial microstructure observed by optical microscopy for Cu.

## 2-3 結果

### 2-3-1 硬さ測定

各パスにおけるビッカース硬さの結果を Fig. 2-2 に示す. 1 パス後に急激に硬さが増加し, 4 パス以降は飽和した. 同様の傾向は, Al, Cu および Ag の先行研究でも報告されている[22-25]. 加工初期では, 加工とともに転位が増加し, 加工硬化する. 蓄積できる転位の量には限界があり [26], 限界転位密度に達した後は, 転位同士の合成や対消滅によって転位が減少するため, 加工後期では加工硬化が継続しない.

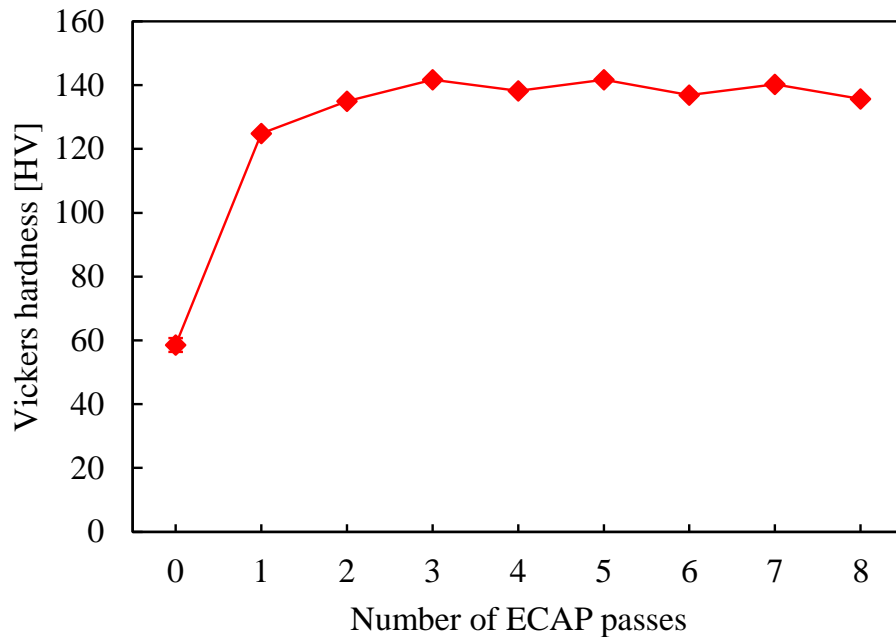


Fig. 2-2. Vickers hardness as a function of the number of ECAP passes for Cu.

### 2-3-2 組織観察

Fig. 2-3 に 1~8 パス後の EBSD 解析によって得られたイメージオリティマップ, 対応する粒界方位差マップおよび粒界方位差分布を示す. ここで, 方位差  $15^\circ$ 未満を小角粒界(緑色の線),  $15^\circ$ 以上を大角粒界(赤色の線)とした. EBSD では非常に小さな方位差を正確に解析することが困難なため,  $3^\circ$ 以下は除外した [27]. 粒界方位差分布には, ランダム方位の立方晶多結晶において予想される方位差分布(マッケンジー・プロット [28])を実線で表した. 1, 2 パス後は, せん断方向に沿って伸長した大角粒界で囲まれた組織と, その内部に小角粒界で囲まれた組織が観察された. 3, 4 パス後は伸長した組織が減少し, 大角粒界に囲まれた等軸粒が形成された. 5 パス以降では大角粒界に囲まれた等軸粒が増加し, 8 パス後にはこの等軸粒が均一に分布していた. 粒界方位差は, 1, 2 パスでは  $15^\circ$ 未満の方位差の割合が多く, セル組織やサブグレイン組織で形成されていると言える. パス数の増加とともに徐々に方位差は増加し, 5 パス後以降の粒界方位差分布の大角側は, マッケンジー・プロットと一致する一方, 小角側の割合も多い. このことから, ECAP 加工後の超微細結晶粒組織には, 方位差の小さいセル組織やサブグレイン組織が残留していることが分かる. Fig. 2-4 に各パスにおける粒界方位差分布から算出した大角粒界の割合の変化を示す. 大角粒界はパス全体を通してまで増加傾向があり, 8 パス後の平均の大角粒界の割合は 57 %であった.

これらの組織変化の詳細と結晶粒内の転位組織変化を STEM で観察した結果を Fig. 2-5 に示す. STEM は, 塑性ひずみのコントラストが平均化されるため, TEM に比べてセル組織やサブグレイン組織が明瞭に観察できる [29]. 1, 2 パスの加工初期において, 湾曲した複雑な

形状をした転位セルで構成されるセルブロックが形成され、wavy な組織であった (Figs. 2-5(a)(b)). セルは、蓄積した転位によって形成されるため、コントラストが不明瞭な線で囲まれている。2 パス以降、セル内の転位が増加し、変形によってセルも細分化した。3 パス後、セル壁がシャープになり、徐々にコントラストが明瞭な線で囲まれた粒界へと変化する (Fig. 2-5(c)). 4 パス後には、せん断方向に沿って伸長した粒から等軸粒に変化し、粒界の割合が増加する (Fig. 2-5(d)). 5 パス以降は、加工を繰り返しても等軸粒の分布が均一となるのみで、粒径はほぼ変化しないことが分かる (Figs. 2-5(e)~(h)). 8 パス後の組織は、粒界に囲まれた結晶粒だけでなく、粒内に残留転位を含む結晶粒も観察された (Fig. 2-5(h)) [30]. これは、Fig. 2-3 において、8 パス後の粒界方位差分布の小角側の割合が高かったことと一致する。

Fig. 2-6 に各パスにおける平均結晶粒径の変化を示す。結晶粒径算出には、TEM 図において切片法を用い、セル壁、サブ結晶粒界および結晶粒界をカウントした。粒径は、加工初期に著しく減少し、4 パス以降は飽和する。さらに、Fig. 2-7 に示す各パスにおける転位密度の変化をみると、転位密度は3 パスまで増加し、4 パス以降はわずかに減少する。硬さ、結晶粒径、転位密度の傾向、および組織観察の結果から、1~3 パスの加工初期ではセル組織で形成され、加工とともに転位は蓄積するため、硬さは増加し、粒径も減少すると言える。一方、4 パス以降の加工後期では、転位の蓄積と転位同士の合成や対消滅が釣り合い、転位密度が限界に達する。動的回復が進むため、転位密度が減少し、加工硬化しなくなる。また、転位の再配列により粒界が形成されると、粒径は飽和すると言える。

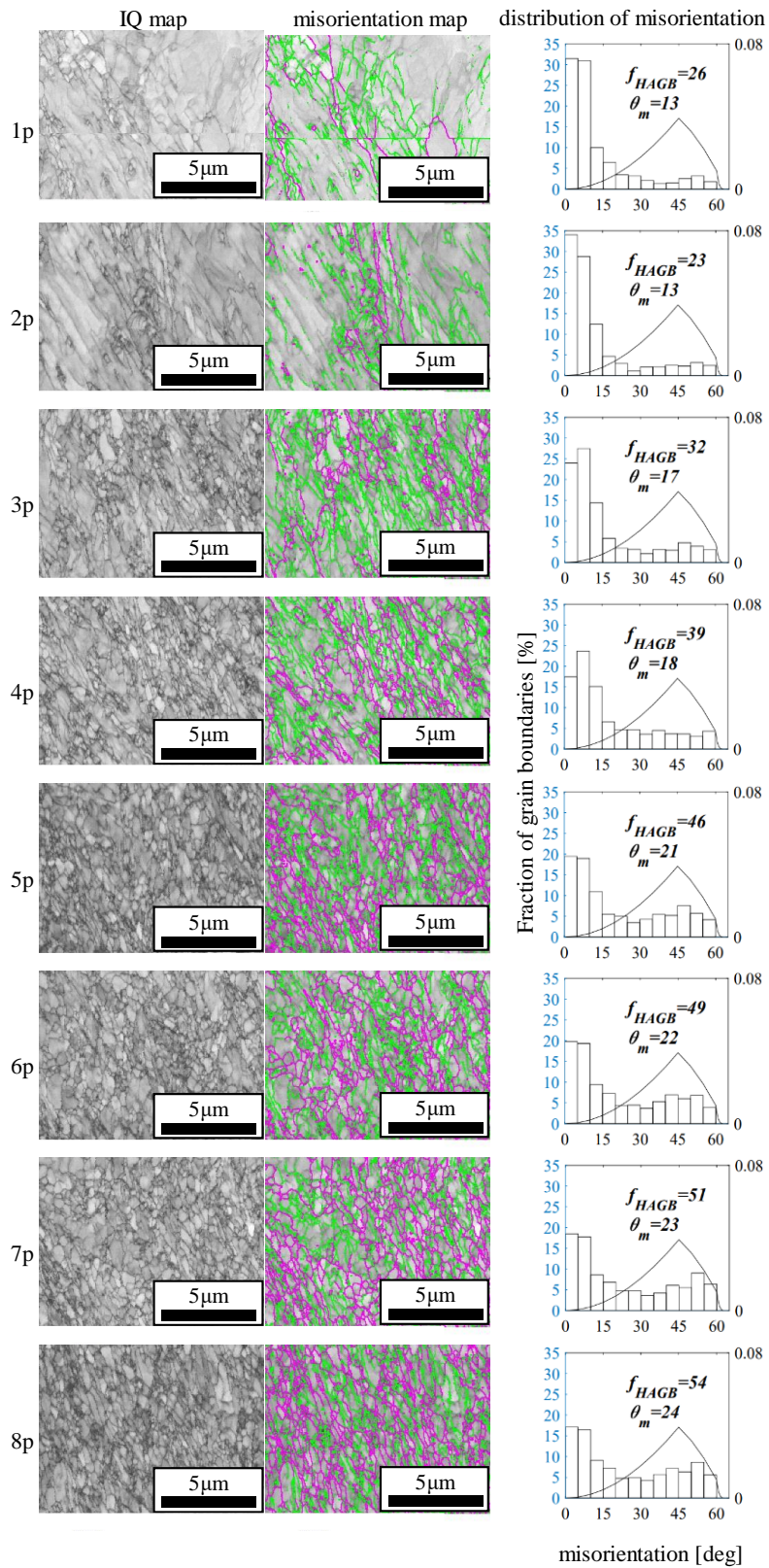


Fig. 2-3. Image quality (IQ) maps, corresponding grain boundary misorientation maps and distribution of grain boundary misorientations for Cu after 1-8 passes.

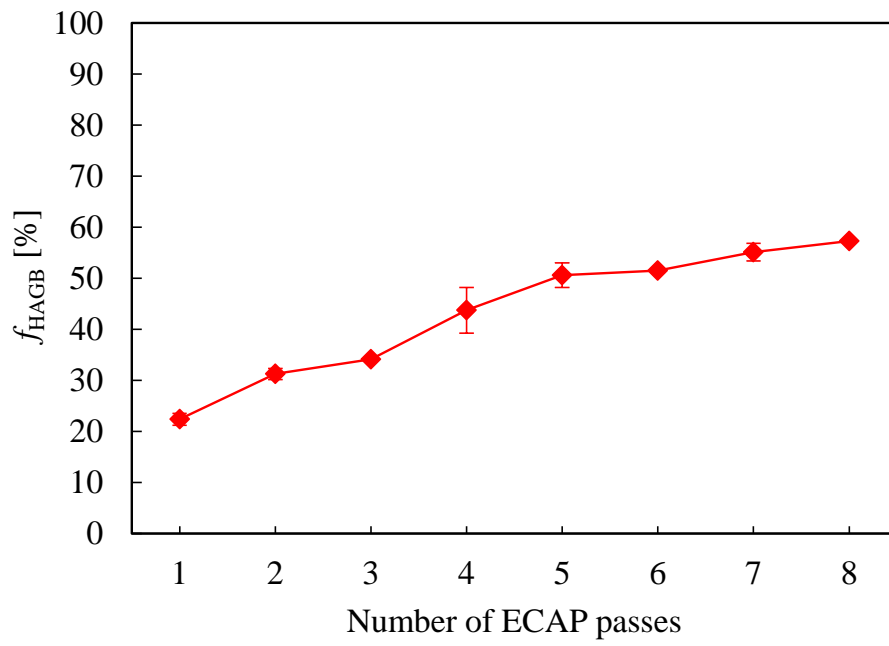


Fig. 2-4. Average fraction of high-angle grain boundaries  $f_{\text{HAGB}}$  as a number of ECAP passes for Cu.



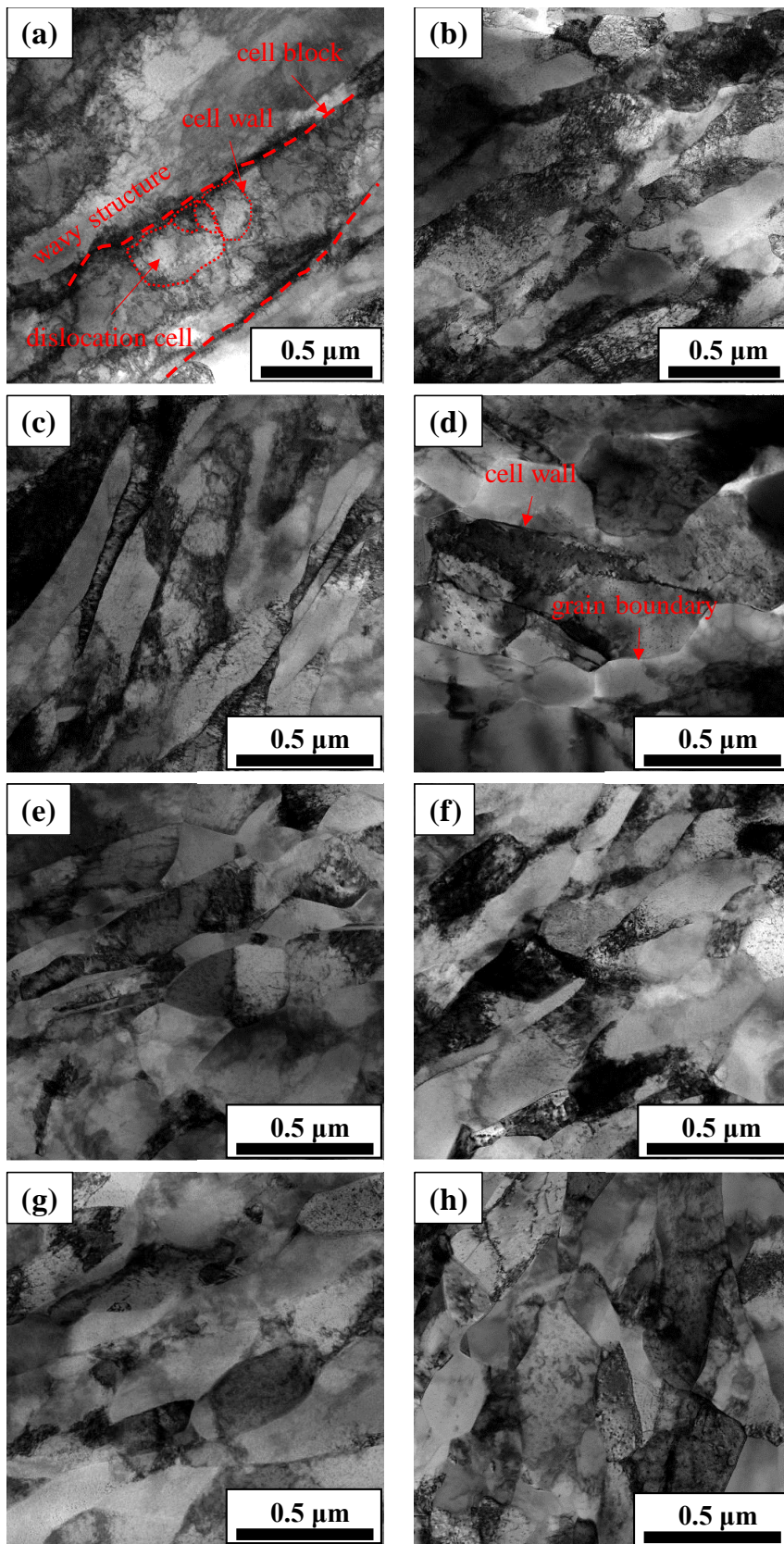


Fig. 2-5. STEM images of Cu after (a) 1 (b) 2 (c) 3 (d) 4 (e) 5 (f) 6 (g) 7 and (h) 8 passes.

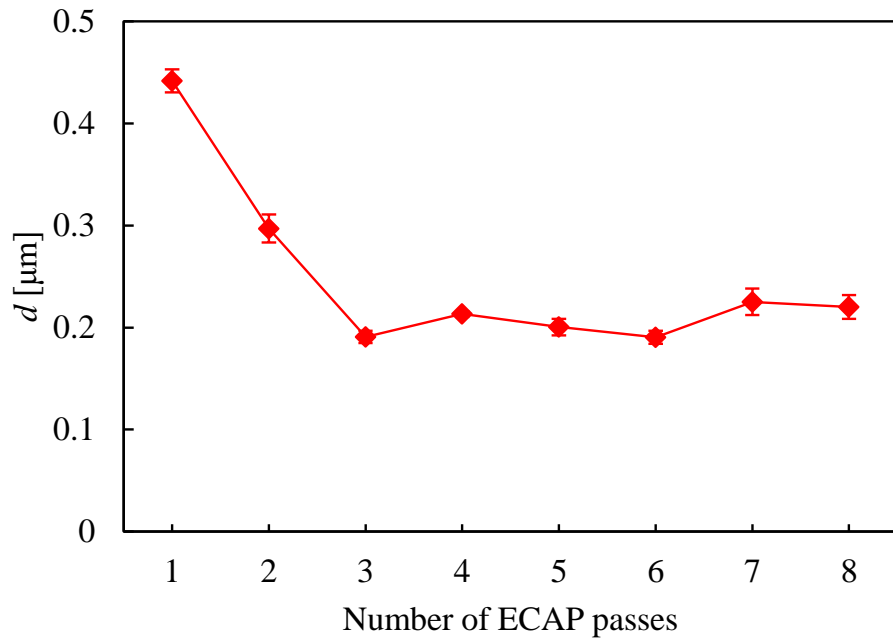


Fig. 2-6. Average cell / Subgrain / grain sizes  $d$  determined from TEM micrographs as a function of the number of ECAP passes for Cu.

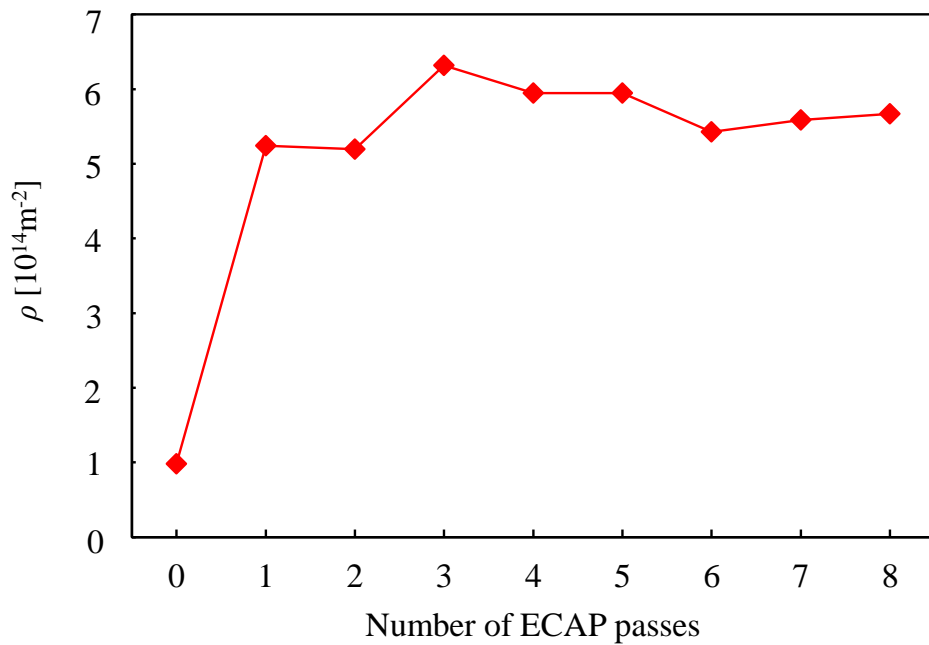


Fig. 2-7. Dislocation density  $\rho$  as a function of the number of ECAP passes for Cu.

## 2-4 考察

### 2-4-1 ECAP 中の加工硬化

ECAP 加工における加工硬化と組織の変化の関係を明らかにするために、Fig. 2-2 の硬さの変化より、Fig. 2-8 に示す加工硬化曲線を求めた。加工硬化率は、1 パスにおける硬さの増加率を 1 パスあたりに導入される相当ひずみ(式(1-2))で除したもので近似した。加工硬化曲線は本来、引張変形や圧縮変形中(in-situ)の変形応力をひずみで微分した値で定義されたものである。しかしながら、ECAP は静水圧による摩擦の影響が強いため変形応力の測定が困難である。そこで、ECAP 加工中の硬さと組織観察の結果から、従来確立されている stages I, II, III, および高ひずみ域で現れる stages IV, V の関係を類推する。

Fig. 2-8 の加工硬化率の傾向を見ると、ひずみ 1.2(1 パス)までは急激に減少し、続いてひずみ 2.3(2 パス)までは緩やかに減少する。しかしながら、それ以上にひずみを増加すると、再度急激に減少した後、ひずみ 3.5(3 パス)で加工硬化率は 0 となる。これらの傾向は 1-7-1 節で述べた先行研究の stages III, IV, V と一致する。

### 2-4-2 ECAP 中の加工硬化と組織発展の関係

組織観察より、加工初期に転位セルが形成され、ひずみの増加とともに転位セル壁が方位差を増加させて粒界化することが確認された。このような組織変化は、Valiev のサブ結晶粒機構 [31, 32]や、Hansen らの grain subdivision 機構 [33-36]と一致する。本研究では、大角粒界の割合が徐々に増加することから、後者の機構を支持している。次に、ECAP 加工中に現れた stages III, IV, V と組織変化の対応を考察する。1, 2 パスの加工初期では、蓄積転位はセルを形成し(Figs. 2-5(a)(b))、加工によるひずみ増加によって、セル径を減少させる(Fig. 2-6)とともに、セル壁の転位密度が増加した(Fig. 2-7)。この組織形成過程は、引張試験等の stage III で観察される組織と一致する。3, 4 パスでは、セル壁は減少し、粒界が形成し始める(Figs. 2-5(c)(d))ため、stage IV と言える。5 パス以降は、粒界方位差が増加するのみ(Fig. 2-4)で、粒径の変化はほとんどない(Fig. 2-6)。しかしながら、転位のない結晶粒だけでなく、転位が残留している結晶粒も観察された(Figs. 2-5(e)~(h))。Fig. 2-8 の 4 パス以降の加工硬化率が増減した理由には、加工後期においても転位が増殖・消滅する、すなわち、加工組織であることが考えられる。

以上の考察より、転位の蓄積→セル壁形成→サブグレインバウンダリーと小角粒界形成までが stages III~IV に相当し、小角粒界形成→大角粒界形成までが stages IV~V に相当することが明らかになった。ここで、前者を ECAP 加工初期、後者を ECAP 加工後期として第 3 章以降の考察をした。

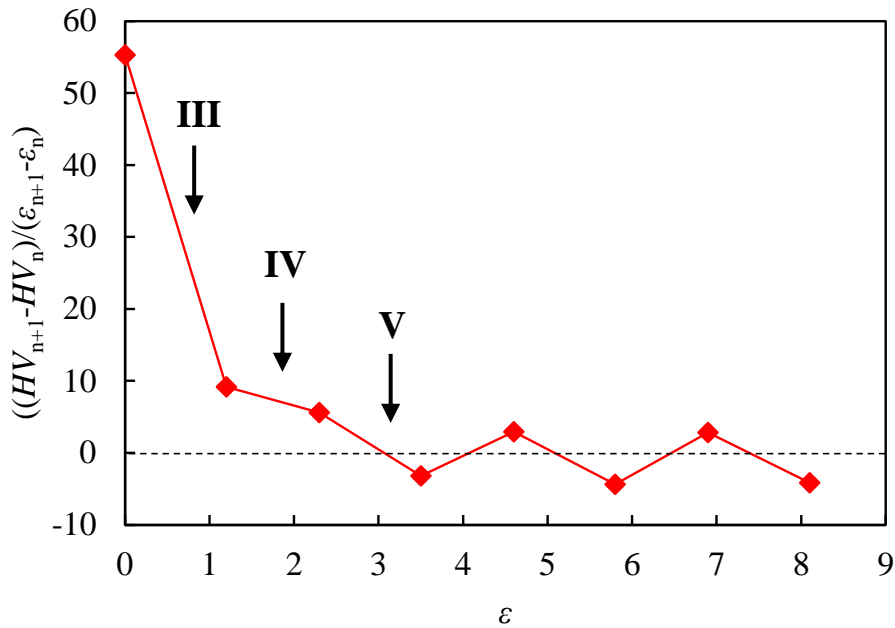


Fig. 2-8. Work-hardening slopes  $((HV_{n+1}-HV_n)/(\epsilon_{n+1}-\epsilon_n))$  as a function of the equivalent strain  $\epsilon_n$  during ECAP for Cu.  $\epsilon_n$  is calculated using Eq. (1-2).

## 2-5 結言

Cu の ECAP 中の加工硬化と微細組織の変化を調査した結果、以下が明らかになった。

- (1) 硬さは、加工初期に急激に増加し、加工後期は飽和した。
- (2) 粒界方位差は、加工とともに増加した。8 パス後の結晶粒は、大角粒界の割合が多いが、小角粒界も存在した。
- (3) 微細組織は、加工初期はもつれ合った転位で形成されたセルで構成され、wavy な組織であった。加工が進むにつれて、セル壁が結晶粒界へと変化した。8 パス後の組織は、粒界に囲まれた転位のない結晶粒だけでなく、残留転位を多く含む結晶粒も観察された。
- (4) 結晶粒径は、加工初期に急激に減少し、加工後期は変化がほとんどなかった。
- (5) 転位密度は、加工初期に急激に増加し、転位密度が最大値となった後、徐々に減少した。

これらの結果と先行研究で報告された引張、圧縮、ねじり試験等における加工硬化の stages III~V の関係との比較により、ECAP の 1, 2, 3 パスの加工初期は stages III~IV 初期に相当し、4 パス以降の加工後期は stages IV~V に相当することが示された。

## 参考文献

- [1] J.G. Sevillano, P.V. Houette, E. Aernoudt, Large strain work hardening and textures, *Prog. Mater. Sci.* 25 (1980) 69-134.
- [2] W.D. Nix, J.C. Gibeling, D.A. Hughes, Time-dependent deformation of metals, *Metall. Trans. A* 16 (1985) 2215-2225.
- [3] D.A. Hughes, W.D. Nix, The absence of steady-state flow during large strain plastic deformation of some fcc metals at low and intermediate temperatures, *Metall. Trans. A* 19 (1988) 3013.
- [4] D.A. Hughes, W.D. Nix, Microstructure and strength of nickel at large strains, *Acta Mater.* 48 (2000) 2985-3004.
- [5] M. Zehetbauer, Cold work hardening in stages IV and V of F.C.C. metals - I. Experiments and interpretation, *Acta Metall. Mater.* 41 (1993) 577-588.
- [6] M. Zehetbauer, Cold work hardening in stages IV and V of F.C.C. metals – II. Model fits and physical results, *Acta Metall. Mater.* 41 (1993) 589-599.
- [7] P. Les, M. Zehetbauer, E.F. Rauch, I. Kopacz, Cold work hardening of Al from shear deformation up to large strains, *Scripta Mater.* 41 (1999) 523-528.
- [8] A.D. Rollett, U.F. Kocks, A review of the stages of work hardening, *Solid State Phenomena* 35-36 (1993) 1-18.
- [9] U.F. Kocks, H. Mecking, Physics and phenomenology of strain hardening: the fcc case, *Prog. Mater. Sci.* 48 (2003) 171-273.
- [10] 木村宏, 改訂 材料強度の考え方, アグネ技術センター, 2013.
- [11] A.S. Argon, P. Haasen, A new mechanism of work hardening in the late stages of large strain plastic flow in f.c.c. and diamond cubic crystals, *Acta Metall. Mater.* 41 (1993) 3289-3306.
- [12] T. Ungar, M. Zehetbauer, Stage IV work hardening in cell forming materials, part II: A new mechanism, *Scripta Mater.* 35 (1996) 1467-1473.
- [13] M. Zehetbauer, E. Schafler, T. Ungar, I. Kopacz, S. Bernstorff, Investigation of the microstructural evolution during large strain cold working of metals by means of synchrotron radiation- A comparative overview, *J. Eng. Mater. Technol.* 124 (2002) 41-47.
- [14] Y. Ito, Z. Horita, Microstructural evolution in pure aluminum processed by high-pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A* 503 (2009) 32-36.
- [15] Y. Harai, Y. Ito, Z. Horita, High-pressure torsion using ring specimens, *Scripta Mater.* 58 (2008) 469-472.
- [16] H.W. Zhang, X. Huang, N. Hansen, Evolution of microstructural parameters and flow stresses toward limits in nickel deformed to ultra-high strains, *Acta Mater.* 56 (2008) 5451-5465.
- [17] H. Matsunaga, Z. Horita, Softening and microstructural coarsening without twin formation

- in fcc metals with low stacking fault energy after processing by high-pressure torsion, *Mater Trans.* 50 (2009) 1633-1637.
- [18] K. Edalati, Y. Hashiguchi, H. Iwaoka, H. Matsunaga, R.Z. Valiev, Z. Horita, Long-time stability of metals after severe plastic deformation: Softening and hardening by self-annealing versus thermal stability, *Mater. Sci. Eng. A* 729 (2018) 340-348.
- [19] Y. Huang, S. Sabbaghianrad, A.I. Almazrouee, K.J. Al-Fadhalah, S.N. Alhajeri, T.G. Langdon, The significance of self-annealing at room temperature in high purity copper processed by high-pressure torsion *Mater. Sci. Eng. A* 656 (2016) 55-66.
- [20] G.K. Williamson, R.E. Smallman, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metall.* 1 (1953) 22-31.
- [21] Y.H. Zhao, Z. Horita, T.G. Langdon, Y.T. Zhu, Evolution of defect structures during cold rolling of ultrafine-grained Cu and Cu–Zn alloys: Influence of stacking fault energy, *Mater. Sci. Eng. A* 474 (2008), 342-347.
- [22] S. Komura, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, Influence of stacking fault energy on microstructural development in equal-channel angular pressing, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 4044-4050.
- [23] F.D. Torre, R. Lapovok, J. Sandlin, P.F. Thomson, C.H.J. Davies, E.V. Pereloma, Microstructures and properties of copper processed by equal channel angular extrusion for 1–16 passes, *Acta Mater.* 52 (2004) 4819-4832.
- [24] O.F. Higuera-Cobos, J.M.Cabrera, Mechanical, microstructural and electrical evolution of commercially pure copper processed by equal channel angular extrusion, *Mater. Sci. Eng. A* 571 (2013) 103-114.
- [25] J. Gubicza, N.Q. Chinh, J.L. Labar, Z. Hegedus, T.G. Langdon, Principles of self-annealing in silver processed by equal-channel angular pressing: The significance of a very low stacking fault energy, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 752-760.
- [26] U. Essmann, H. Mughrabi, Annihilation of dislocations during tensile and cyclic deformation and limits of dislocation densities, *Phil. Mag. A* 40 (1979) 731-756.
- [27] A.J. Schwartz, M. Kumar, D.P. Field, B.L. Adams, *Electron Back scatter Diffraction in Materials Science*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000.
- [28] J.K. Mackenzie, Second paper on statistics associated with the random distribution of cubes, *Biometrika* 45 (1958) 229-240.
- [29] Y. Miyajima, M. Mitsuhashi, S. Hata, H. Nakashima, N. Tsuji, Quantification of internal dislocation density using scanning transmission electron microscopy in ultrafine grained pure aluminium fabricated by severe plastic deformation, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2010) 776-7979.
- [30] A. Belyakov, T. Sakai, H. Miura, K. Tsuzaki, Grain refinement in copper under large strain

deformation Grain refinement in copper under large strain deformation, *Phil. Mag. A* 81 (2001) 2629-2643.

- [31] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, *Prog. Mater. Sci.* 45 (2000) 103-189.
- [32] R.Z. Valiev, Y.V. Ivanisenko, E.F. Rauch, B. Baudelet, Structure and deformation behavior of Armco iron subjected to severe plastic deformation, *Acta Mater.* 44 (1996) 4705-4712.
- [33] B. Bay, N. Hansen, D.A. Hughes, D. Kuhlmann-Wilsdorf, Overview no. 96 evolution of f.c.c. deformation structures in polyslip, *Acta Metall. Mater.* 40 (1992) 205-219.
- [34] D.A. Hughes, N. Hansen, High angle boundaries formed by grain subdivision mechanism, *Acta Mater.* 45 (1997) 3871-3886.
- [35] N. Hansen, D.J. Jensen, Development of microstructure in FCC metals during cold work, *Phil. Trans. R. Soc. London A* 357 (1999) 1447-1469.
- [36] N. Hansen, New discoveries in deformed metals, *Metall. Mater. Trans. A* 32 (2001) 2917-2935.

## 第3章 ECAP 法の組織変化における積層欠陥エネルギーの影響

### 3-1 緒言

第 2 章において、結晶粒界の形成は、転位の再配列によるセル壁からサブグレインバウンダリー、小角粒界までの粒界化および、残留転位が形成された結晶粒界へ吸収されることによる大角化によることが明確になった。硬さの変化と転位挙動から、転位の増殖に伴いに硬さが増加し、転位の蓄積が限界に達すると、次第に転位が合成・対消滅に伴い硬さが減少する。ここで、ひずみの増加によって達した硬さの最大値、すなわち、転位の蓄積が限界値以後の変化は、積層欠陥エネルギーの値や材料の純度によって異なることが報告されている [1]。同じ種類の純金属であっても、純度が高いと転位の消滅率が高いため、硬さも軟化する。さらに、積層欠陥エネルギーが高い材料は、低い材料に比べて転位の消滅率が高く、硬さが軟化しやすい。以上より、結晶粒界の形成過程では、らせん転位の交差すべりや刃状転位の上昇運動による合成・対消滅・再配列が重要となるが、積層欠陥エネルギーが低い場合、転位が拡張により再配列を困難にするため、結晶粒界の形成が遅れることが予想される。

これまでに、強ひずみ加工法を供した超微細結晶材の形成過程や結晶粒径に及ぼす積層欠陥エネルギーの影響は多数報告されている [2-24]。それらにおいて、積層欠陥エネルギーの低下は微細組織や結晶粒径の減少に大きな影響を及ぼすことが明らかになっている。純金属 [2-7] においては、Al (166 mJ/m<sup>2</sup>)、Cu (45 mJ/m<sup>2</sup>) の 8 パス後の結晶粒径 (TEM 計測) を比較すると、Cu に対して Al は約 0.3 倍減少する [7]。合金においては、Cu-Al 合金 [8-11]、Cu-Zn 合金 [12-17]、Cu-Si 合金 [18] や Al-Mg 合金 [19-23] など、固容量を増加させることで微細化することが明らかになっている。これらの合金は、合金化することで積層欠陥エネルギーは低下する。しかしながら、この場合、固溶体の積層欠陥エネルギーの影響による転位の拡張だけではなく、固溶体効果の影響も含まれる。固溶体効果には、固溶原子と転位・粒界・積層欠陥などの格子欠陥との相互作用により転位の移動に対する抵抗力を高める効果がある。そこで、固溶体効果の影響を排除して、積層欠陥エネルギーのみの影響を調査する必要がある。すなわち、積層欠陥エネルギーが異なる純金属を比較することが有効であると考えた。代表的な FCC 純金属には Al, Ni, Cu, Ag が挙げられ、その中でも Ag は、特に積層欠陥エネルギーが低い。Gubicza [25-27, 29, 31], Hegedus [31, 31], Angella [28] らによって、ECAP を供した Ag の微細組織や強度 [26-28] および ECAP 後の動的回復 [29-31]、ECAP と HPT の微細組織や熱的安定性の比較 [32] がされているが、Ag は耐食性が高いために、組織現出および組織観察が困難であり、他の FCC 純金属に比べて研究報告が非常に少ない。そこで、本章では、積層欠陥エネルギーの異なる純金属 Cu と Ag に対して ECAP を行い、積層欠陥幅 (拡張転位幅) が加工硬化ステージおよび微細組織形成過程に及ぼす影響を調査することを目的とする。



### 3-2 実験方法

供試材には、Cu(99.8%)およびAg(99.9%)を用いた。Cuは2-2節の供試材と同じであるため、以下はAgの実験方法のみを示す。CuとAgの積層欠陥エネルギーは、それぞれ40, 25 mJ/m<sup>2</sup>である[33-35]。Agは圧延材であるため、組織の均質化と残留応力の除去のため、Arガス雰囲気中で741 Kで1時間行い、初期粒径は、101 μmであった(Fig. 3-1)。2-2節で述べたECAP金型を用い、加工速度は5 mm/minであり、加工温度を273 Kとし、Route Bcで0~8パスまで行った。

ECAP加工前後の機械的特性を評価するために、マイクロビッカース硬度計を用い、試験力9.807 N、保持時間15 secで硬さを測定した。硬さ試験はTD面(Fig. 1-5(a))で行い、10点測定した。

熱処理後の初期組織は、光学顕微鏡を用いて観察した。SiC研磨紙による機械研磨とバフ研磨により試料表面を鏡面にし、エッチングを行った。腐食液は、アンモニア(NH<sub>3</sub>)50 ml、過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)50 mlとし、腐食時間は数分間とした。ECAP後の微細組織の観察と粒界方位差の測定には、SEMに装備されたEBSDを用いた。SEM/EBSD用の試料は、観察面をTD面とし、SiC研磨紙で機械研磨後、断面試料作製装置を用い、加速電圧5.9 kV、加工時間2時間で加工した。微細結晶粒径の測定や結晶粒内の転位組織の観察には、TEMおよびSTEMを用い、加速電圧は200 kVである。TEM/STEM用の薄片試料は、観察面をTD面とし、SiC研磨紙で0.1 μm以下まで機械研磨後、ツイングジェット電解研磨装置を用いて電解薄化させた。電解液は、酢酸(CH<sub>3</sub>COOH)230ml、硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)86 ml、メタノール(CH<sub>3</sub>OH)700 ml、チオ尿素(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S)154 gとし、電圧20.5 V、溶液温度275 Kとした。その後、精密イオンポリッシングシステムを用いて仕上げ加工行い、加速電圧2 kV、加工時間20 minとした。結晶粒内の転位密度は、XRDで測定し、X線ラインプロファイル解析により算出した。XRD測定には、CuKα<sub>1</sub>線を用い、管電圧45 kV、管電流20 Aにてステップ角0.01°、スキャン時間0.03 s、回折角20° ≤ 2θ ≤ 100°で測定を行った。回折ピークは、(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)を用いた。X線解析ソフトウェアPDXLを用いて、ピークフィッティングおよびラインプロファイル解析を行い、得られた回折X線のブラッグ角、回折X線の拡がりおよび測定X線の波長より、不均一ひずみε、結晶子径d<sub>XRD</sub>をWilliamson-Hallの式から算出し、転位密度を式(2-1)より算出した。

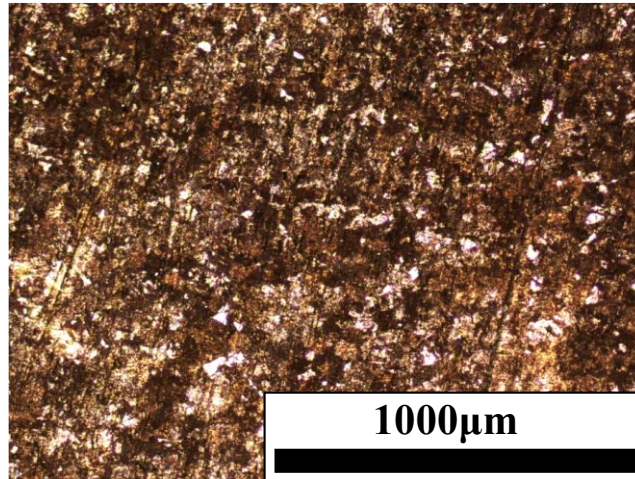


Fig. 3-1. Initial microstructure observed by optical microscopy for Ag.

### 3-3 結果

各パスにおけるビッカース硬さの結果を Fig. 3-2 に示す. 硬さは各材料の剛性率  $G$  で除することで正規化した. Cu および Ag の剛性率はそれぞれ 48.3, 30.3 GPa である [36]. Ag は Cu と同様の傾向を示し, 1 パス後に急激に硬さが増加し, 4 パス以降は飽和した. 剛性率で正規化された硬さは, 加工全体を通して Ag が Cu よりも高かった.

ここで, Fig. 3-3 に示す各パスにおける Ag の転位密度の変化を見ると, 3 パスまで転位密度が増加後, 減少することが分かる. Cu の傾向と同じであるが, 加工全体を通して転位密度が Cu よりも Ag の方が高く, 3 パスでの転位密度の最大値は, Cu は  $6.32 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ , Ag は  $17.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$  であった. これは, 積層欠陥エネルギーの低い Ag では, 転位の挙動が転位の拡張によって抑制されたため, 転位の蓄積が促進したからだと考える. この理由により, 硬さも Cu より Ag の方が高かったと推測できる. しかしながら, 3 パス以降の転位密度の減少は, Cu よりも Ag の方が顕著である. これは, 材料の純度によると考えられ [25], Ag の純度は 99.9 % と Cu の 99.8 % より高く, 不純物の割合が極めて低いため, 転位同士の合成や対消滅が容易だったと考える.

Fig. 3-4 に各パスにおける結晶粒径の変化を示す. Ag の粒径は 3 パスまでに著しく減少し, 4 パスでわずかに増加した後, 飽和することが分かる. 8 パス後の粒径は, Cu は 220 nm, Ag は 209 nm であり, 積層欠陥エネルギー低い Ag の方が小さかった.

次に, Fig. 3-5 に Ag の 1~8 パス後の EBSD 解析によって得られたイメージオリティマップ, 対応する粒界方位差マップおよび粒界方位差分布を示す. 1, 2 パス後, Cu と同様, せん断方向に沿って伸長した長く伸びた大角粒界と小角粒界で囲まれた組織が観察され, Cu では複雑な形状かつ不規則な組織であったのに対し, Ag ではせん断方向に規則的に組織が形成されていた. 3 パス後に一揆に細分化が進み, 4, 5 パス後には伸長した粒が徐々に等軸粒に変化した. 加えて, 変形双晶が形成された結晶粒を観察した. 6 パス以降は, 加工とともに

に等軸粒の割合が多くなった。ここで注目すべき点は、Ag の粒界方位差は Cu とは異なり、1 パスから  $60^\circ$  近傍の分布が多いことである。これは加工初期に、粒界方位差が  $60^\circ$ 、 $\langle 111 \rangle$  方位である  $\Sigma 3$  粒界、すなわち変形双晶やせん断帯が形成されたということである。このことから、Fig. 3-6 に示す大角粒界の割合も加工初期から高かったと言える。また、粒界方位差分布より、Cu の 8 パスと同様に、Ag の 8 パスでも小角側の粒界方位差の割合が多かったことから、セル組織が存在していることが示唆される。

組織変化の詳細を STEM で観察した結果を Fig. 3-7 に示す。Ag の 1~2 パスの加工初期では、転位セルがせん断方向に規則的に配列する planar な組織であった (Figs. 3-7(a)(b))。3 パスでは、planar な転位セル組織の他に、積み重なった変形双晶も形成された (Fig. 3-7(c))。4 パス以降は、伸長粒が等軸粒に変化し、コントラストが明瞭な結晶粒界が形成された (Figs. 3-7(d)~(g))。8 パスでは、粒界に囲まれた結晶粒だけでなく、粒内に残留転位を含む結晶粒や粒内を分断するナノ双晶も観察された (Fig. 3-7(h))。STEM で観察された粒内のナノ双晶は、EBSD の検出限度を超えているため Fig. 3-5 の粒界方位差としてカウントされていない可能性がある。

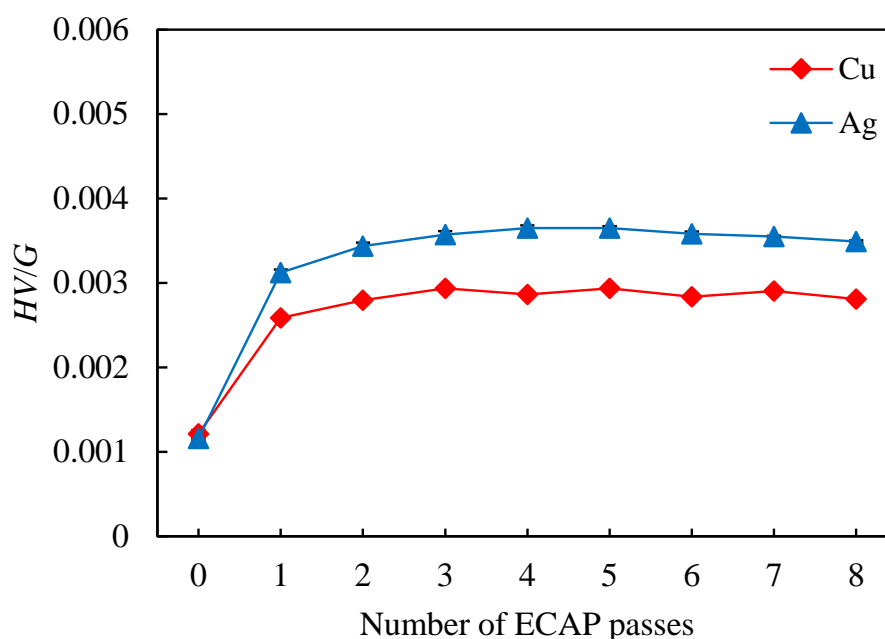


Fig. 3-2. Vickers hardness normalized by shear modulus as a function of the number of ECAP passes for Cu and Ag.

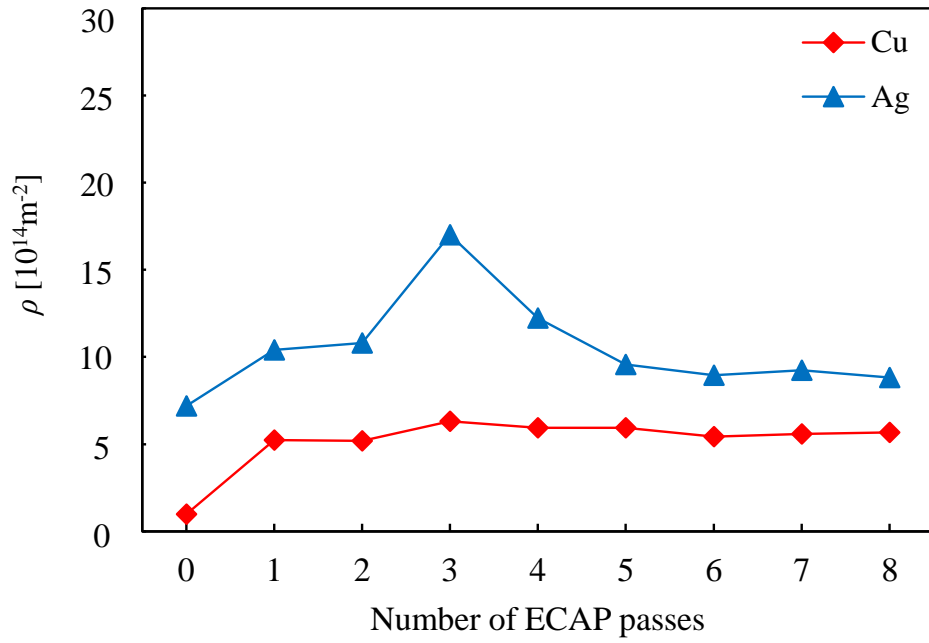


Fig. 3-3. Dislocation density  $\rho$  as a function of the number of ECAP passes for Cu and Ag.

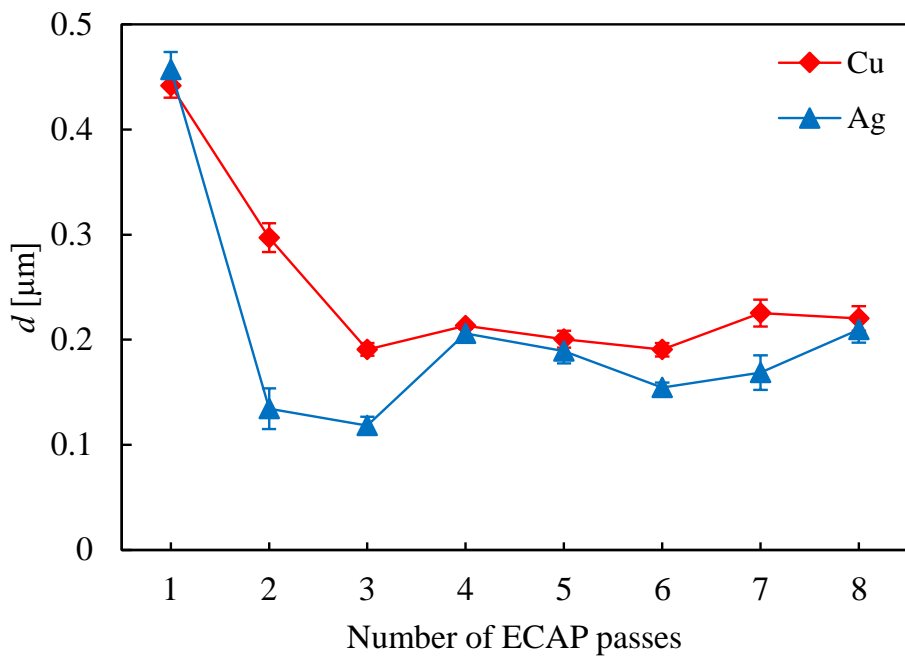


Fig. 3-4. Average cell / Subgrain / grain sizes  $d$  determined from TEM micrographs as a function of the number of ECAP passes for Cu and Ag.

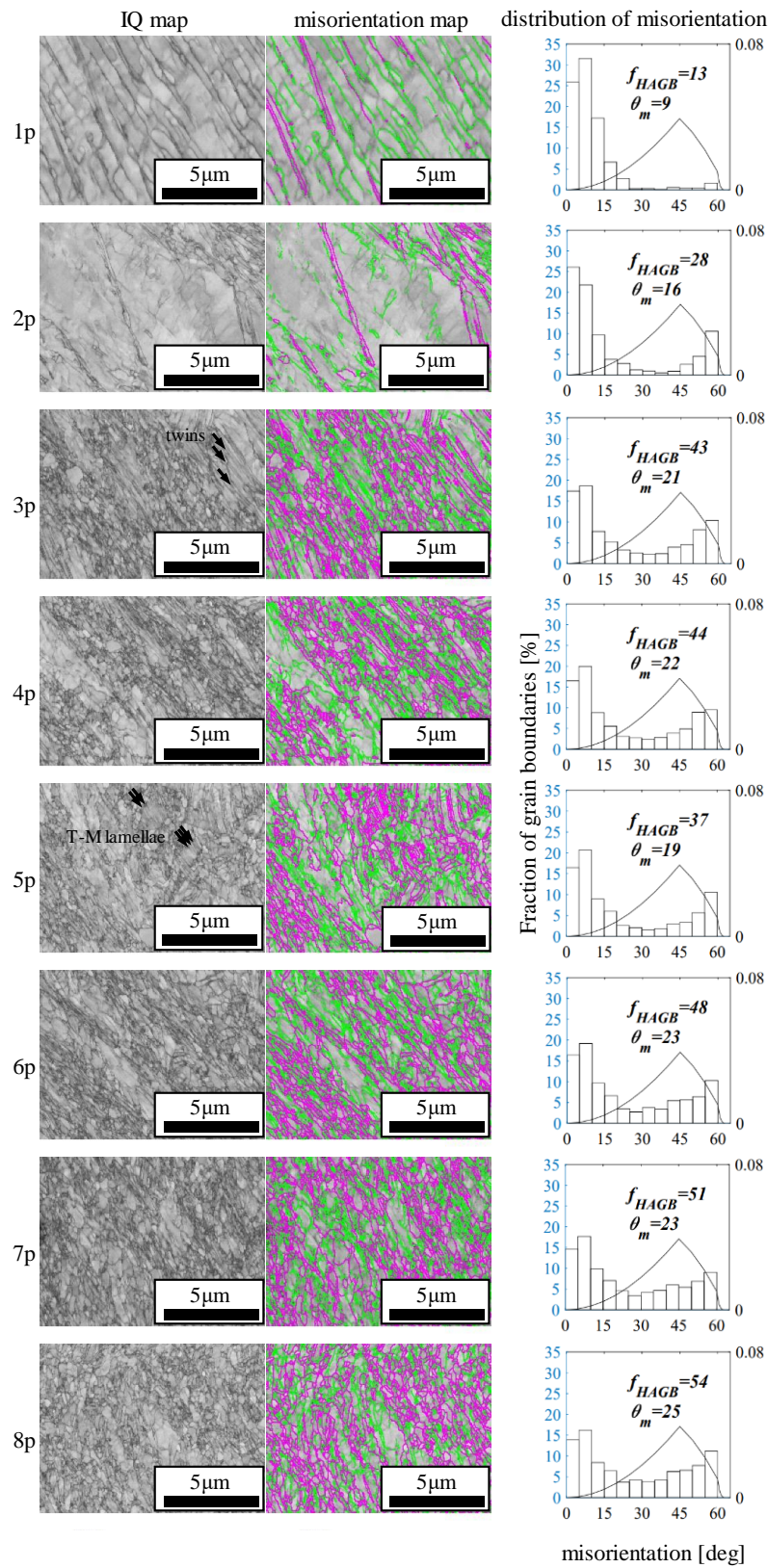


Fig. 3-5. Image quality (IQ) maps, corresponding grain boundary misorientation maps and distribution of grain boundary misorientations for Ag after 1-8 passes.

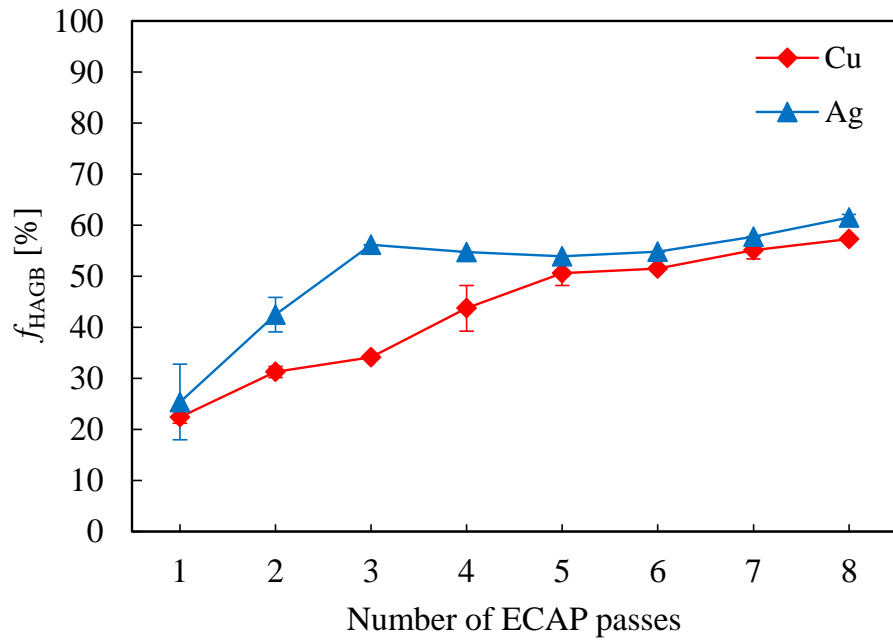


Fig. 3-6. Average fraction of high-angle grain boundaries  $f_{\text{HAGB}}$  as a number of ECAP passes for Cu and Ag.

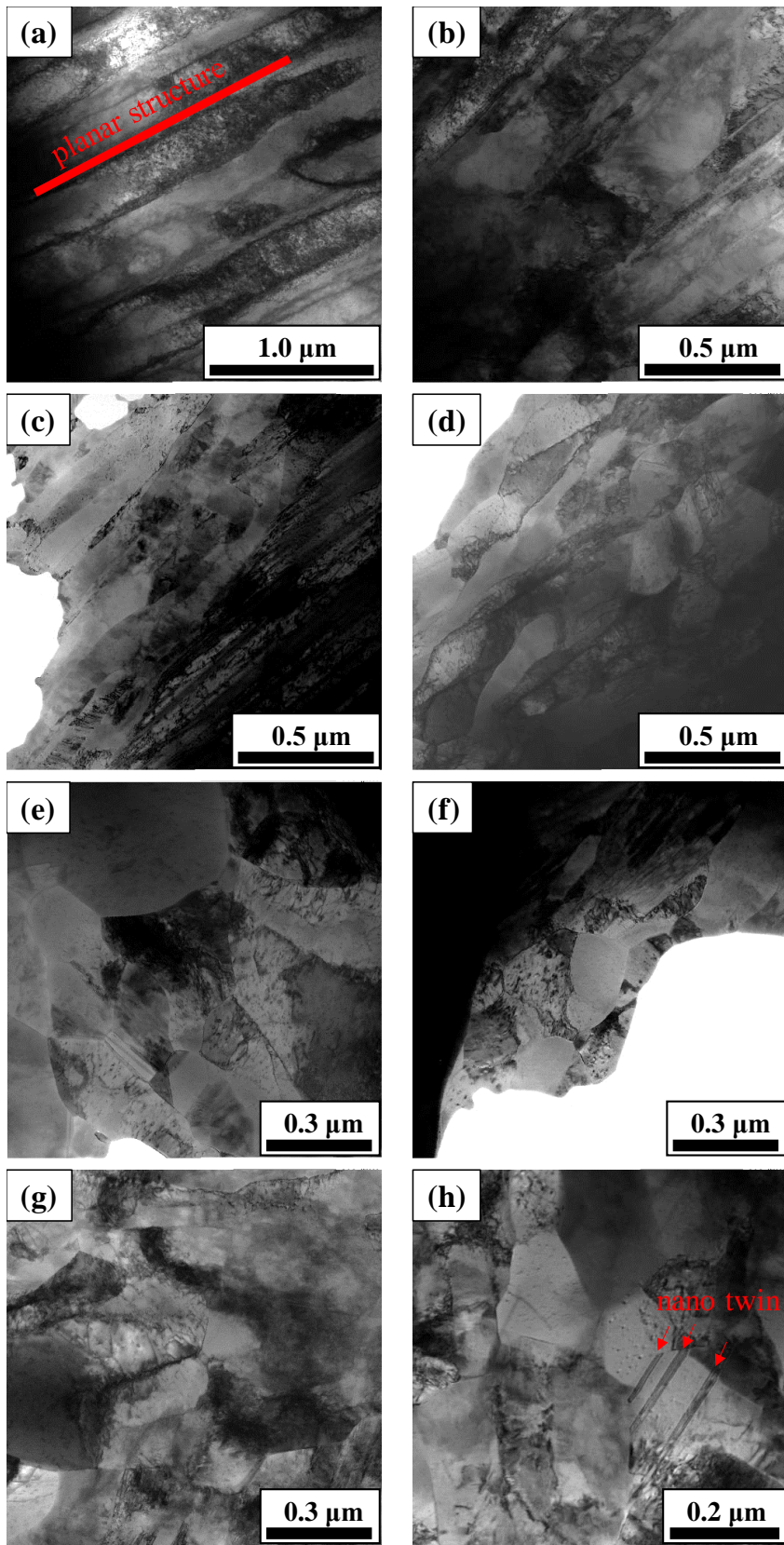


Fig. 3-7. STEM images of Cu after (a) 1 (b) 2 (c) 3 (d) 4 (e) 5 (f) 6 (g) 7 and (h) 8 passes.

### 3-4 考察

#### 3-4-1 ECAP 中の Cu と Ag の加工硬化

Fig. 3-2 の硬さの変化より, Fig. 3-8 に示す加工硬化曲線を求めた. 加工硬化率は, 1 パスにおける硬さの増加率を剛性率で正規化した後, 1 パス当たり導入される相当ひずみ(式(1-2))で除したものとした. Ag は Cu と同様に, 加工硬化率が急激に減少する stage III, その後の緩やかに減少する stage IV, 0 となる stage V が起こる. ここで, 注目すべき点は, Cu に比べて Ag は stage III が長いことである. さらに, 加工硬化率が 0 となった後の stage V では, Cu と Ag は同様の傾向を示し, 加工軟化するのみである. このことから, ECAP 加工初期には, 積層欠陥エネルギーの低下の影響が大きいことを示唆している.

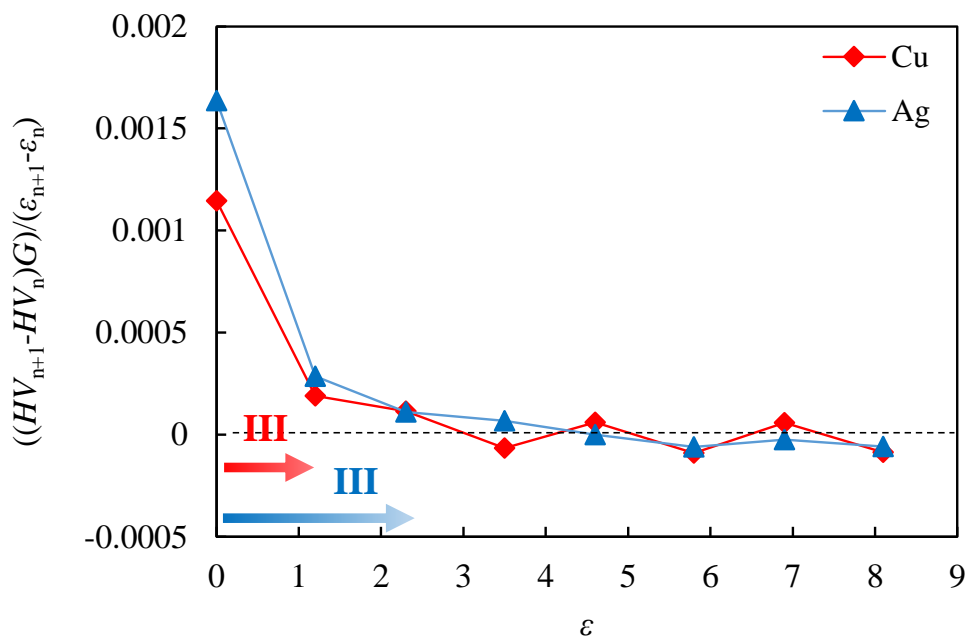


Fig. 3-8. Work-hardening slopes  $((HV_{n+1}-HV_n)/G)/(\epsilon_{n+1}-\epsilon_n)$  as a function of the equivalent strain  $\epsilon_n$  during ECAP for Cu and Ag.  $\epsilon_n$  is calculated using Eq. (1-2).

#### 3-4-2 ECAP 中の硬化と変形組織に及ぼす積層欠陥エネルギーの影響

加工初期では, 蓄積転位はセルを形成し, 加工によるひずみ増加によって, セル径を減少するとともに, セル壁の転位密度が増加する. Stage IIIでの動的回復は, 積層欠陥エネルギーに関係があり, 交差すべりが可能であるらせん成分のみで, 刃状成分は影響を受けないことが知られている [37]. 積層欠陥エネルギーの低下は, 転位を拡張させ, セル壁内部のらせん転位の交差すべりを困難にし, 転位の増殖率を上昇させるとともに, 動的回復による転位の消滅率を低下させる. 転位拡張幅は Cu は 3.2 nm, Ag は 9 nm である [36]. 加えて, セル径の大きさは, 加工による転位の増殖率と, 動的回復による転位の消滅率の釣り合いで決定される.



Ag では, stage III で, 転位の消滅率よりも蓄積率の方が高かったことから, セル壁から結晶粒界への変化までに, 転位の蓄積が継続し, セル径が減少したと言える. セル径の減少においては, 積層欠陥エネルギーの低い Ag では, 加工初期に, 転位セルだけでなく変形双晶が形成されたことにより, 結晶粒の分断が進み, セル径を著しく微細化させたことも原因の 1 つとして考えられる. 一方, 加工後期では加工硬化率 (Fig. 3-8) および最小結晶粒径 (Fig. 3-4) に顕著な差が見られない. Stage IV と V の組織変化は, 刃状転位の空孔の増減を伴う動的回復 (動的再配列) による大角化および粒界での転位の吸収が主な挙動であることを考えると, らせん転位の交差すべりの困難さは大きな影響を与えなかったことが考えられる. また, 転位密度が高い加工後期では, 内部応力が高く, 固溶体の存在しない刃状成分の拡張転位は, 高い内部応力により収縮しやすく, 再配列による粒界化が進行したと考えられる.

### 3-5 結言

純金属において, 積層欠陥エネルギーの高い Cu ( $40 \text{ mJ/m}^2$ ) と低い Ag ( $25 \text{ mJ/m}^2$ ) に ECAP を行い, 積層欠陥エネルギーが硬さと微細組織形成過程に及ぼす影響を調査した.

- (1) Ag の転位密度は Cu に比べて高く, 硬さも向上した.
- (2) Ag の大角粒界の割合は, 加工初期から高かった. しかしながら, 加工後期には大角化が緩やかになり, 8 パス後の Ag と Cu には大きな差がなかった.
- (3) Ag の微細組織は Cu に比べて, 加工初期では平面的で planar なすべり形態であり, 変形双晶やせん断帯も形成された. 8 パス後の粒内にはナノ双晶が形成された.
- (4) Ag の結晶粒径は Cu に比べて, 加工初期にセル径が大幅に減少した. しかしながら, 加工後期には粒径は減少せず, 8 パス後は Cu の粒径と大きな差がなかった.

以上より, 積層欠陥エネルギーの低下により, 加工初期 (stage III) では, らせん転位の交差すべりの抑制により planar な組織や変形双晶・せん断帯により大角粒界が形成された. 転位の蓄積が促進したことにより一揆にセル径を減少させた. 一方, 加工後期 (stage IV 以降) では, 硬さ, 転位密度, 大角粒界の割合は積層欠陥エネルギーが高い場合の傾向と変わらず, 転位の拡張は, 刃状転位の合成や対消滅をそれほど抑制させない. よって, 積層欠陥エネルギーの低下は, stage III に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった.

## 参考文献

- [1] Z. Horita, K. Kishikawa, K. Kimura, K. Tatsumi, T.G. Langdon, Grain refinement of high-purity fcc metals using equal-channel angular pressing, *Mater. Sci. For.* 558-559 (2007) 1273-1278.
- [2] S. Komura, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, Influence of stacking fault energy on microstructural development in equal-channel angular pressing, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 4044-4050.
- [3] R. Pippan, S. Scheriau, A. Taylor, M. Hafok, A. Hohenwarter, A. Bachmaier, Saturation of fragmentation during severe plastic deformation, *Annu. Rev. Mater. Res.* 40 (2010) 319-343.
- [4] K. Edalati, Z. Horita, High-pressure torsion of pure metals: Influence of atomic bond parameters and stacking fault energy on grain size and correlation with hardness, *Acta Mater.* 59 (2011) 6831-6836.
- [5] F.A. Mohamed, S.S. Dheda, On the minimum grain size obtainable by high-pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A* 588 (2012) 59-63.
- [6] F. Liu, H. Yuan, J. Yin, J.T. Wang, Influence of stacking fault energy and temperature on microstructures and mechanical properties of fcc pure metals processed by equal-channel angular pressing, *Mat. Sci. Eng. A* 662 (2016) 578-587.
- [7] F. Liu, T. Fa, P.H. Chen, J.T. Wang, Steady-state characteristics of fcc pure metals processed by severe plastic deformation: experiments and modelling, *Phil. Mag.* 100 (2020) 62-83.
- [8] X. An, Q. Lin, S. Qu, G. Yang, S. Wu, Z.F. Zhang, Influence of stacking-fault energy on the accommodation of severe shear strain in Cu-Al alloys during equal-channel angular pressing, *J. Mater. Res.* 24 (2009) 3636-3646.
- [9] S. Qu, X.H. An, H.J. Yang, C.X. Huang, G. Yang, Q.S. Zang, Z.G. Wang, S.D. Wu, Z.F. Zhang, Microstructural evolution and mechanical properties of Cu-Al alloys subjected to equal channel angular pressing, *Acta Mater.* 57 (2009) 1586-1601.
- [10] X.H. An, Q.Y. Lin, S.D. Wu, Z.F. Zhang, R.B. Figueiredo, N. Gao, T.G. Langdon, Significance of stacking fault energy on microstructural evolution in Cu and Cu-Al alloys processed by high-pressure torsion, *Phil. Mag.* 91 (2011) 3307-3326.
- [11] C.X. Huang, W. Hu, G. Yang, Z.F. Zhang, S.D. Wu, Q.Y. Wang, G. Gottstein, The effect of stacking fault energy on equilibrium grain size and tensile properties of nanostructured copper and copper-aluminum alloys processed by equal channel angular pressing, *Mater. Sci. Eng. A* 556 (2012) 638-647.
- [12] Y.H. Zhao, X.Z. Liao, Y.T. Zhu, Z. Horita, T.G. Langdon, Influence of stacking fault energy on nanostructure formation under high pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A* 410-411 (2005) 188-193.

- [13] Y.H. Zhao, Z. Horita, T.G. Langdon, Y.T. Zhu, Evolution of defect structures during cold rolling of ultrafine-grained Cu and Cu–Zn alloys: Influence of stacking fault energy, *Mater. Sci. Eng. A* 474 (2008), 342-347.
- [14] Y.H. Zhao, Y.T. Zhu, X.Z. Liao, Z. Horita, T.G. Langdon, Influence of stacking fault energy on minimum grain size achieved in severe plastic deformation, *Mater. Sci. Eng. A* 463 (2007) 22-26.
- [15] M. Hafok, R. Pippan, Influence of stacking fault energy and alloying on stage V hardening of HPT-deformed materials, *Int. J. Mat. Res.* 101 (2010) 1097-1104.
- [16] Z.J. Zhang, Q.Q. Duan, X.H. An, S.D. Wu, G. Yang, Z.F. Zhang, Microstructure and mechanical properties of Cu and Cu-Zn alloys produced by equal channel angular pressing, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 4259-4267.
- [17] L. Balogh, T. Ungar, Y. Zhao, Y.T. Zhu, Z. Horita, C. Xu, T.G. Langdon, Influence of stacking-fault energy on microstructural characteristics of ultrafine-grain copper and copper-zinc alloys, *Acta Mater.* 45 (2008) 809-820.
- [18] Y. Miyajima, H. Abe, T. Fujii, S. Onaka, M. Kato, Effects of Si on mechanical properties and microstructure evolution in ultrafine-grained Cu-Si alloys processed by accumulative roll bonding, *Acta Mater.* 61 (2013) 1537-1544.
- [19] J. Gubicza, N. Q. Chinh, Z. Horita, T.G. Langdon, Effect of Mg addition on microstructure and mechanical properties of aluminum, *Mater. Sci. Eng. A* 387-389 (2004) 55-59.
- [20] T. Morishige, T. Hirata, T. Uesugi, Y. Takigawa, M. Tsujikawa, K. Higashi, Effect of Mg content on the minimum grain size of Al-Mg alloys obtained by friction stir processing, *Scripta Mater.* 64 (2011) 355-358.
- [21] Y. Suzuki, Y. Shiono, T. Morishige, T. Takenaka, The relationship between Mg Content and extra-hardening in ultrafine grained Al-Mg alloys by SPD, *Mater. Sci. Forum* 941 (2018) 1173-1177.
- [22] T. Morishige, Y. Suzuki, T. Takenaka, Extra-hardening of SPD-processed Al-Mg alloys with minimum grain sizes, *Mater. Sci. Forum* 1016 (2021) 952-956.
- [23] Y. Liu, M. Liu, X. Chem, Y. Cao, H.J. Roven, M. Murashkin, R.Z. Valiev, H. Zhou, Effect of Mg on microstructure and mechanical properties of Al-Mg alloys produced by high pressure torsion, *Scripta Mater.* 159 (2019) 137-141.
- [24] K. Edalati, D. Akama, A. Nishio, S. Lee, Y. Yonenaga, J. M. Cubero-Sesin, Z. Horita, Influence of dislocation–solute atom interactions and stacking fault energy on grain size of single-phase alloys after severe plastic deformation using high-pressure torsion, *Acta Mater.* 69 (2014) 68-77.
- [25] J. Gubicza, *Defect Structure and Properties of Nanomaterials Second and Extended Edition*, Woodhead Publishing, Duxford, 2017.

- [26] J. Gubicza, N. Q. Chinh, J.L. Labar, Z. Hegedus, C. Xu, T.G. Langdon, Microstructure and yield strength of severely deformed silver, *Scripta Mater.* 58 (2008) 775-778.
- [27] J. Gubicza, N. Q. Chinh, J.L. Labar, Z. Hegedus, C. Xu, T.G. Langdon, Twinning and dislocation activity in silver processed by severe plastic deformation, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 1656-1660.
- [28] G. Angella, P. Bassani, S. Fare, N. Lecis, D. Ripamonti, F. Spagnoli, A. Tuissi, M. Vedani, Microstructure and mechanical properties of UFG silver subjected to severe plastic deformation by ECAP, *Mater. Sci. Forum* 706- 709 (2012) 1847-1852.
- [29] J. Gubicza, N. Q. Chinh, J.L. Labar, Z. Hegedus, P. Szommer, G. Tuchy, T.G. Langdon, Delayed microstructural recovery in silver processed by equal-channel angular pressing, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 5672-5676.
- [30] J. Gubicza, N.Q. Chinh, J.L. Labar, Z. Hegedus, T.G. Langdon, Principles of self-annealing in silver processed by equal-channel angular pressing: The significance of a very low stacking fault energy, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 752-760.
- [31] Z. Hegedus, J. Gubicza, M. Kawasaki, N.Q. Chinh, Z. Fogarassy, T.G. Langdon, The effect of impurity level on ultrafine-grained microstructures and their stability in low stacking fault energy silver, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 8694-8699.
- [32] Z. Hegedus, J. Gubicza, M. Kawasaki, N.Q. Chinh, Z. Fogarassy, T.G. Langdon, Microstructure of low stacking fault energy silver processed by different routes of severe plastic deformation, *J. Alloys Comp.* 5365 (2012) 5190-5193.
- [33] A. Howie, P.R. Swann, Direct measurements of stacking-fault energies from observations of dislocation nodes, *Phil. Mag.* 6 (1961) 1215-1226.
- [34] F.I. Grace, M.C. Inman, Influence of Stacking Fault Energy on Dislocation Configurations in Shock-Deformed Metals, *Metallography* 3 (1970) 89-98.
- [35] P.C.J. Gallagher, The Influence of Alloying, Temperature, and Related Effects on the Stacking Fault Energy, *Metall. Trans.* 1 (1970) 2429-2461.
- [36] M.A. Meyers, K.K. Chawla, *Mechanical Behavior of Materials*, Prentice Hall, New Jersey, 1999.
- [37] M. Zehetbauer, Cold work hardening in stages IV and V of F.C.C. metals - I. Experiments and interpretation, *Acta Metall. Mater.* 41 (1993) 577-588.

## 第4章 ECAP 法の組織変化における固溶体の影響

### 4-1 緒言

固溶体が加工組織変化に及ぼす影響は、主に積層欠陥エネルギーの低下と固溶原子と転位の相互作用によると考えられる。固溶原子と転位との相互作用としては、弾性的相互作用、すなわち、固溶原子と溶媒原子の大きさに起因する原子サイズ効果、および固溶原子とその周りの弾性率は溶媒原子と異なることに起因する剛性率効果の2つが最も大きい。その他に、積層欠陥への転位の偏析により転位の拡張幅が変化する化学的相互作用がある。弾性的相互作用および化学的相互作用以外の相互作用として電気的相互作用があるが、その影響はそれほど大きくないと考えられている。これらの相互作用の中でも、固溶原子と転位との相互作用は、転位のすべりに必要な応力を増加させる(固溶強化)。転位が固着されて動きにくくなっている場合、応力を加えると転位源の活動が活発になり、転位密度が増加するため、加工硬化および結晶粒微細化が促進すると考えられる。金属材料の降伏応力に及ぼす固溶体の影響については多くの研究があるが、降伏後の加工硬化挙動に及ぼす固溶体の影響についての研究は非常に少ない。そこで、微細化に及ぼす固溶体効果の影響のみを抽出するためには、積層欠陥エネルギーが等しい純金属と合金元素を比較することが有効であると考えた。

Cu-Mn は、Mn 固溶量 12 at%まで積層欠陥エネルギーが変化しないと言われている [1]。すなわち、積層欠陥エネルギーの変化がないため、積層欠陥エネルギーを低下させる Al, Zn および Si とは異なり、Mn と転位の弾性的相互作用による固溶体の効果が相対的に強いと考えられる。加えて、Cu は Ag に比べて積層欠陥エネルギーが高いため、拡張転位幅は狭く、3.2 nm である [2]。すなわち、積層欠陥への Mn 偏析による化学的相互作用の影響は無視できると考える。このような特徴があることから、Cu-Mn 合金は機械的性質や加工硬化挙動に関する研究のモデル材料となっている。例えば、Mn 添加により、高ひずみ域においても高い加工硬化能を示すことが報告されている [3-5]。また、変形初期での転位組織は、積層欠陥エネルギーが低下する Cu-Al 合金や Cu-Zn 合金が planar なすべり形態であるのに対し、Cu と同程度の積層欠陥エネルギー値である Cu-Mn 合金は、ほぼ完全転位であり、Mn 量が 8~10 at%以下では、変形初期での転位組織は wavy なすべり形態であることが報告されている [4,6,7]。ただし、それ以上の Mn 量では planar に変化する [6,7]。このように、Cu-Mn 合金は、Cu と積層欠陥エネルギーがほぼ等しいにも関わらず、Cu に比べて高い加工硬化を示すとともに、すべり形態が異なることから、強ひずみ加工による変形においても、超微細組織形成の速さや最小結晶粒径に与える影響があると考えられる。したがって、積層欠陥エネルギーと化学的相互作用による影響を除いて、強ひずみ加工による微細化に及ぼす弾性的相互作用の影響のみを調査するための材料として最適だと言える。これまでに、引張試験 [4,8]、圧縮試験 [9,10]、引き抜き [11] における低ひずみ域での研究報告はあるが、強ひずみ加工で達成されるような高ひずみ域での研究報告は冷間鍛造 [3] の報告しかない。そこで、本章では、積層欠陥エネルギーが等しい Cu と Cu-Mn 合金に対して ECAP を行い、固溶体の効果が硬さと微細組織形成過程に及ぼす影響を調査することを目的とする。

## 4-2 実験方法

Cu (99.8%), Cu-1.0at%Mn (Cu-1Mn) および Cu-10at%Mn (Cu-10Mn) を用いた。Cu-Mn 合金は全率固溶型であり、Cu-1Mn と Cu-10Mn は単相である (Fig. 4-1) [12]。積層欠陥エネルギーの値はそれぞれ 40, 41 および 39  $\text{mJ/m}^2$  である [1]。Cu は 2-2 節の供試材と同じであるため、以下は Cu-Mn 合金の実験方法のみを示す。溶解後圧延された Cu-Mn 合金に対して、均質組織を得るために Ar ガス雰囲気中で 973 K で 1 時間焼鈍した。Cu-1Mn および Cu-10Mn の初期粒径は、それぞれ 54, 76  $\mu\text{m}$  であった (Fig. 4-2)。2-2 節で述べた ECAP 金型を用い、Cu-1Mn および Cu-10Mn の加工速度をそれぞれ 1 mm/min, 加工温度を 322, 295 K ( $T_{\text{ECAP}}/T_{\text{melting}} = 0.24$ ) とし、Route B<sub>c</sub> で 0~8 パスまで行った。

ECAP 加工前後の機械的特性を評価するために、マイクロビッカース硬度計を用い、試験力 9.807 N、保持時間 15 sec で硬さを測定した。硬さ試験は TD 面 (Fig. 1-5(a)) で行い、10 点測定した。

熱処理後の初期組織は、光学顕微鏡を用いて観察した。SiC 研磨紙による機械研磨とバフ研磨により試料表面を鏡面にし、エッチングを行った。腐食液は、蒸留水 45 ml, 硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) 30 ml, 腐食時間は数分間とした。ECAP 後の微細組織の観察と粒界方位差の測定には、SEM に装備された EBSD を用いた。SEM / EBSD 用の試料は、観察面を TD 面とし、SiC 研磨紙で機械研磨後、断面試料作製装置を用い、加速電圧 5.9 kV, 加工時間 3~4 時間で加工した。微細結晶粒径の測定や結晶粒内の転位組織の観察には、TEM および STEM を用い、加速電圧は 200 kV である。TEM / STEM 用の薄片試料は、観察面を TD 面とし、SiC 研磨紙で 0.1  $\mu\text{m}$  以下まで機械研磨後、ツイング電解研磨装置を用いて電解薄化させた。電解液は、リン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 250 ml, エタノール ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) 500 ml, 蒸留水 500 ml とし、電圧 15~20 V, 溶液温度 275 K とした。その後、精密イオンポリッシングシステムを用いて仕上げ加工を行い、加速電圧 2 kV, 加工時間 20 min とした。結晶粒内の転位密度は、XRD で測定した X 線回折プロファイル解析により算出した。XRD 測定には、CuK $\alpha_1$  線を用い、管電圧 45 kV, 管電流 20 A にてステップ角 0.01°, スキャン時間 0.03 s, 回折角  $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$  で測定を行った。回折ピークは、(111), (200), (220), (311), (222) を用いた。X線解析ソフトウェア PDXL を用いて、ピークフィッティングおよびラインプロファイル解析を行い、得られた回折 X 線のブラッグ角, 回折 X 線の拡がりおよび測定 X 線の波長より, 不均一ひずみ  $\epsilon$ , 結晶子径  $d_{\text{XRD}}$  を Williamson-Hall の式から算出し, 転位密度を式 (2-1) より算出した。

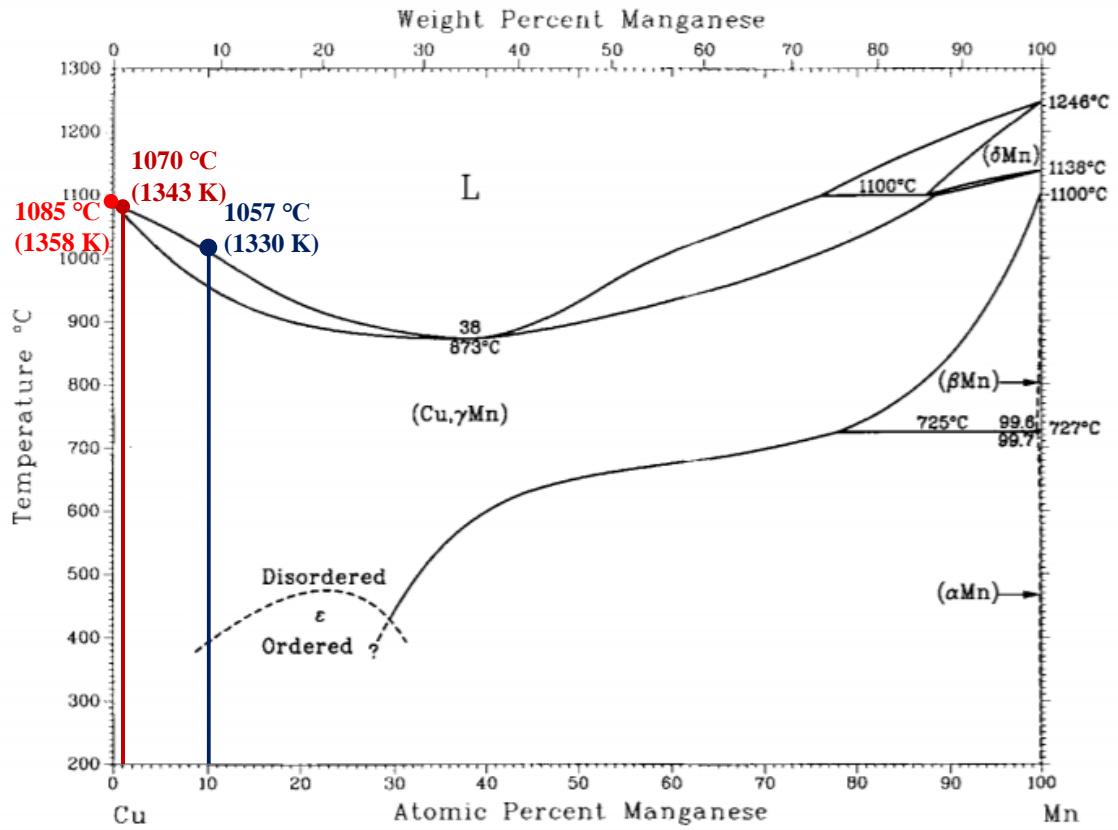


Fig. 4-1. Cu-Mn phase diagram [12].

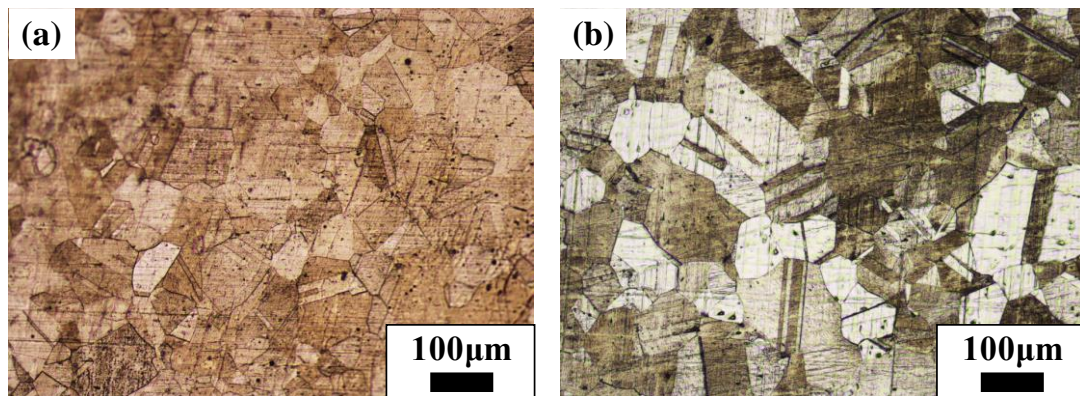


Fig. 4-2. Initial microstructure observed by optical microscopy for (a) Cu-1Mn and (b) Cu-10Mn.

### 4-3 結果

Fig. 4-3 に各パス数における硬さの変化を示す. 硬さは各材料の剛性率  $G$  で除することで正規化した. Cu-1Mn および Cu-10Mn の剛性率算出には混合則を用い, それぞれ 48.6, 50.9 GPa である [2]. Cu と Cu-Mn 合金において, 1 パス後に硬さが著しく増加した. Cu は増加後, 4 パス以降飽和するのに対し, Cu-Mn 合金では 8 パスまで増加が継続した. Cu-10Mn の As-annealed から 1 パスまでおよび 1 パス以降の増加率は, Cu や Cu-1Mn に比べて非常に高かった. Cu, Cu-1Mn および Cu-10Mn の 10 点の硬さの平均は, As-annealed 材では  $59 \pm 2.21$ ,  $47 \pm 0.81$ ,  $70 \pm 0.37$  HV であるのに対し, 8 パス後は  $136 \pm 0.47$ ,  $176 \pm 1.57$ ,  $257 \pm 2.11$  HV であった.

Fig. 4-4 に各パス数における転位密度の変化を示す. Cu および Ag では, 転位密度が増加し, 最大値に達すると減少した. しかしながら, Cu-1Mn は, 5 パスで限界転位密度に達した後, 減少するが, またわずかに増加し, 転位の消滅率が低いことを示している. さらに, Cu-10Mn は, 加工全体を通して大幅に増加した. これは, 転位の増殖率が高く, 転位の消滅率が低いことを示し, 転位の蓄積が加工全体を通して継続していることを表している.

Fig. 4-5 に各パス数における結晶粒径の変化を示す. Cu は 4 パス以降に飽和するのに対し, Cu-Mn 合金は 8 パスまで減少傾向が継続した. これは転位密度の傾向と一致し, 転位の蓄積が継続するため, セル径の微細化が進むと言える. Cu-1Mn および Cu-10Mn の 8 パス後の粒径は 145, 71 nm であった.

次に, Fig. 4-6 に Cu-1Mn, Fig. 4-7 に Cu-10Mn の 1~8 パス後の EBSD 解析によって得られたイメージオリティマップ, 対応する粒界方位差マップおよび粒界方位差分布を示す. Cu-1Mn では, 1, 2 パス後, 小角側の粒界方位差が多く, せん断方向に沿って多く形成されているのは, セル組織であることが分かる. 2, 3 パスではセル組織だけでなく, 粒界方位差マップと粒界方位差分布より, 方位差  $60^\circ$  のせん断帯が形成され, せん断帯内部にも多数のセル組織が存在している. 4, 5 パス後には大角側の粒界方位差が増加し, 徐々に粒界化していることが分かる. 6 パス以降は, 組織が均一となり大角化が進むことが分かる. Cu-10Mn では, 1, 2, 3 パスから方位差  $60^\circ$  の割合が多く, せん断方向に分断されたせん断帯に加えて変形双晶も形成されている. 4 パスになると大角粒界に囲まれた等軸粒の割合が増加する. 5 パス以降は大角側の割合が増加する一方で,  $10^\circ$  未満の方位差も多く残っていることが分かる. Fig. 4-8 に示す大角粒界の割合の変化から, Cu-10Mn は Cu-1Mn に比べて, 加工初期では大角粒界の割合は高いが, 加工後期の増加率は緩慢であり, 8 パス後の大角粒界の割合は, Cu-1Mn および Cu-10Mn でそれぞれ 74, 75 % とほぼ同じであった.

続いて, Cu-1Mn および Cu-10Mn の STEM による組織変化の観察結果を Fig. 4-9 および Fig. 4-10 に示す. Cu-1Mn では, 1, 2, 3 パスは Cu と同様にセルブロック内にセル壁と高密度な転位が形成され, wavy な組織であった (Fig. 4-9(a)(b)(c)). 4 パスでは, コントラストが明瞭な粒界が形成し始める (Fig. 4-9(d)). Cu では加工後期に徐々に等軸粒となり, 均一な組織になるのに対し, Cu-1Mn では伸長粒で構成されていた (Fig. 4-9(e)(f)(g)). 8 パスになると伸長粒



も等軸粒になると同時に、加工初期に形成されたセルのような組織も形成された。Cu-1Mn はたった 1 at%しか Mn が添加されていないにも関わらず、加工後期は Cu とは異なる組織であった。Cu-10Mn は Cu と Cu-1Mn と積層欠陥エネルギーが同等であるにも関わらず、明らかに異なる組織を形成した。1, 2 パスでは、積層欠陥エネルギーの低い材料で現れるような変形双晶が積み重なって形成され、planar な組織であった (Fig. 4-10(a)(b))。3, 4 パスでは、変形双晶やせん断帯が細分化し、伸長粒へと変化した (Fig. 4-10(c)(d))。5, 6 パスでも伸長粒のまま粒界化し、結晶粒内を横切るようなナノ双晶が形成された (Fig. 4-10(e)(f))。8 パスでは、Cu や Cu-1Mn のような等軸粒には変化せず、黒く見える結晶粒、すなわち、多くの転位が残留する結晶粒が多く存在した (Fig. 4-10(g))。加えて、積層欠陥エネルギーの低い Ag の 8 パスで形成されたナノ双晶が、Cu-10Mn の粒内にも観察された。

Cu と Cu-Mn 合金はどちらもセル組織から結晶粒組織への微細化機構を示したが、Cu-10Mn の加工初期では、変形双晶やせん断帯が、加工後期では、ナノ双晶が細分化を促進させることが分かった。また、Cu-Mn 合金の 8 パス後の組織中には、結晶粒内に多くの転位が残留し、粒界化していない転位セルも存在していた。

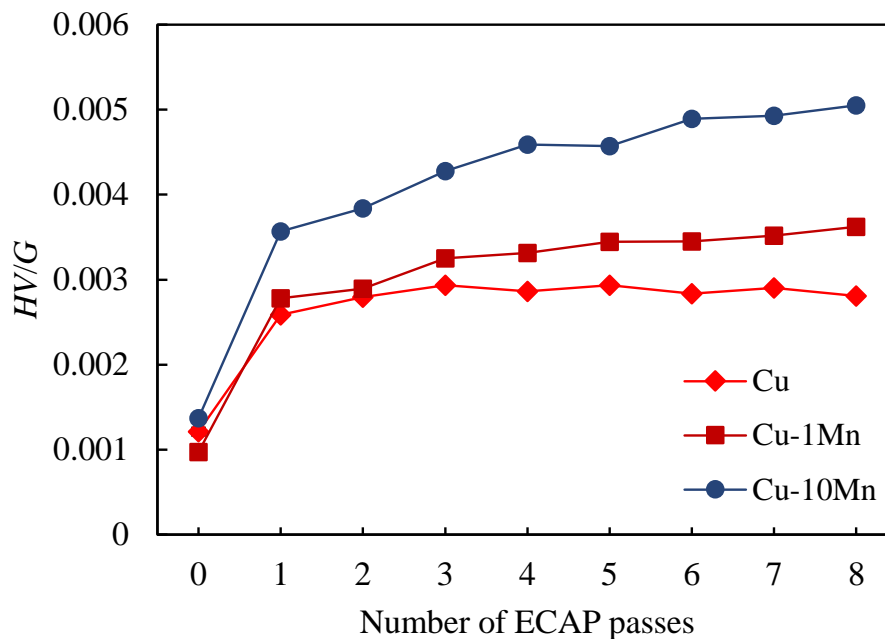


Fig. 4-3. Vickers hardness normalized by shear modulus as a function of the number of ECAP passes for Cu, Cu-1Mn and Cu-10Mn.

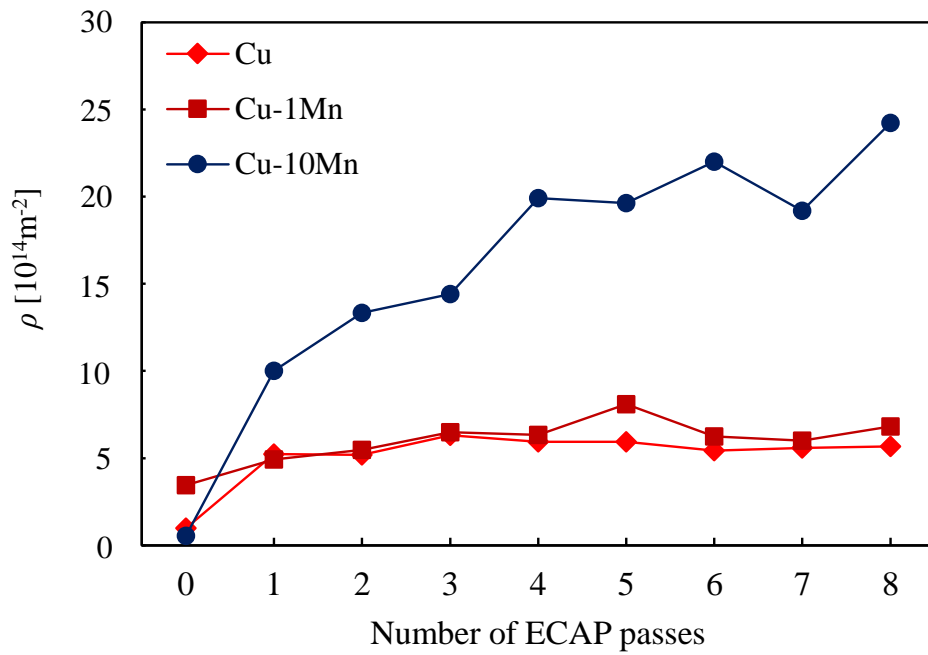


Fig. 4-4. Dislocation density  $\rho$  as a function of the number of ECAP passes for Cu, Cu-1Mn and Cu-10Mn.

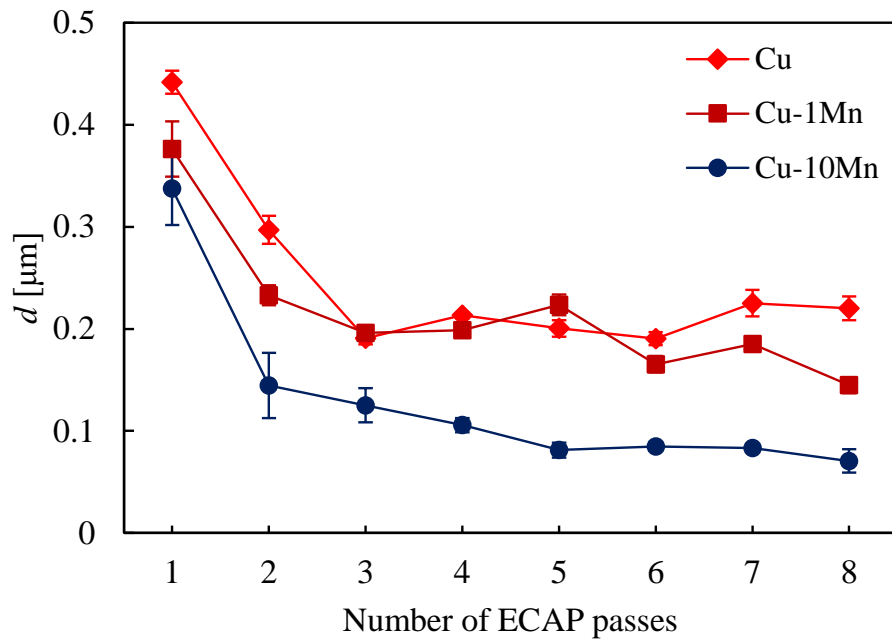


Fig. 4-5. Average cell / Subgrain / grain sizes  $d$  determined from STEM micrographs as a function of the number of ECAP passes for Cu, Cu-1Mn and Cu-10Mn.

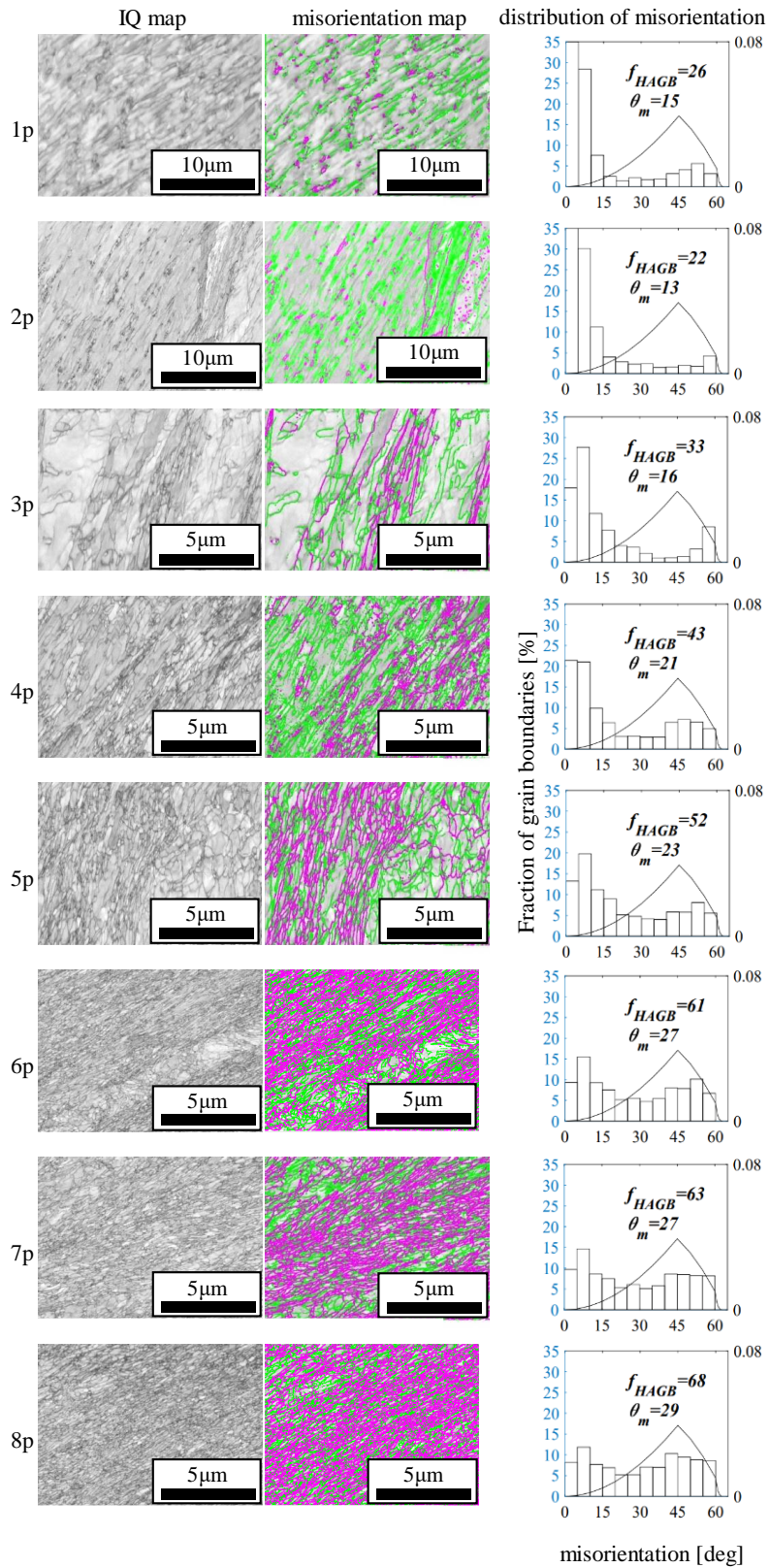


Fig. 4-6. Image quality (IQ) maps, corresponding grain boundary misorientation maps and distribution of grain boundary misorientations for Cu-1Mn after 1-8 passes.

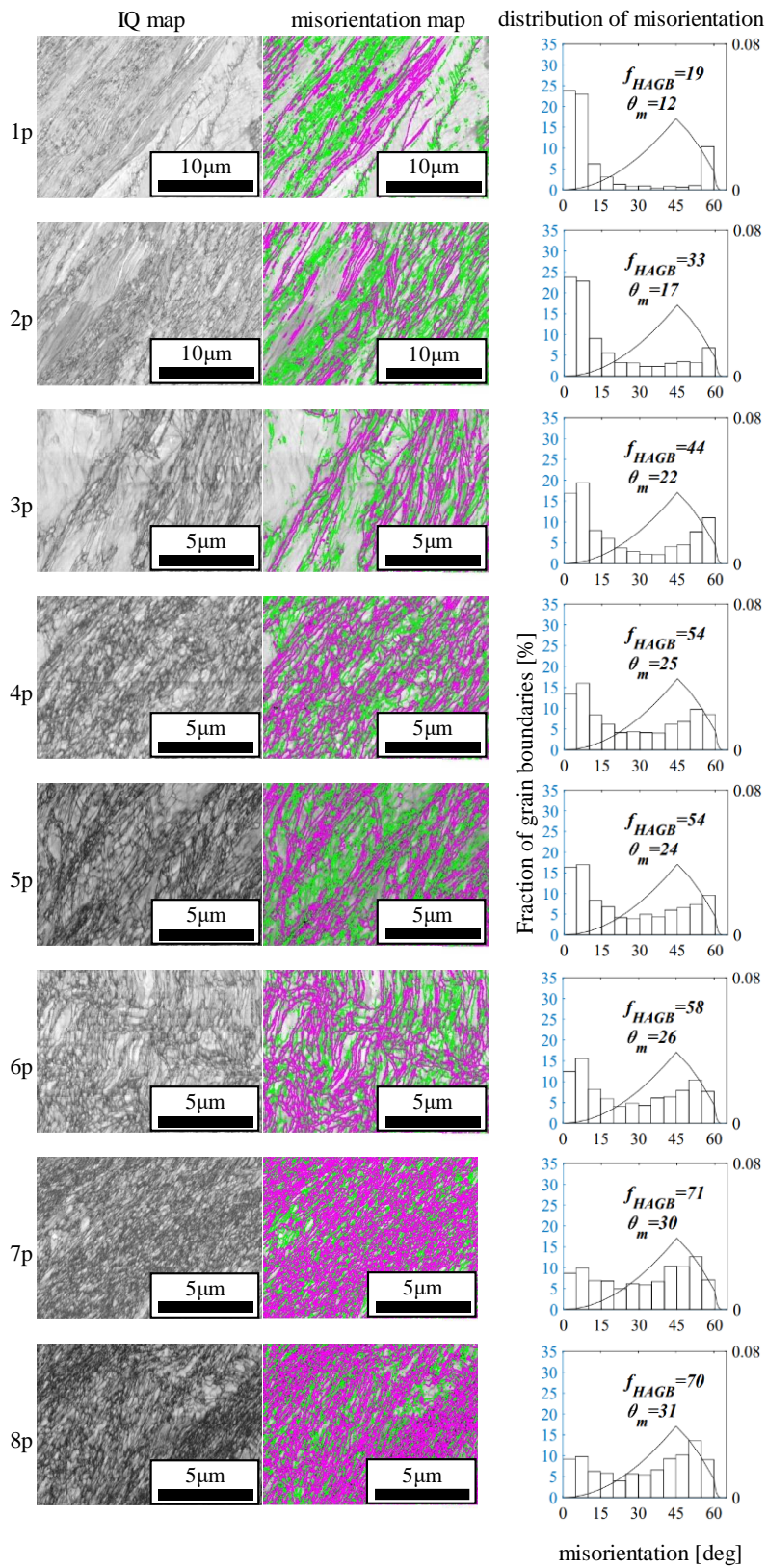


Fig. 4-7. Image quality (IQ) maps, corresponding grain boundary misorientation maps and distribution of grain boundary misorientations for Cu-10Mn after 1-8 passes.

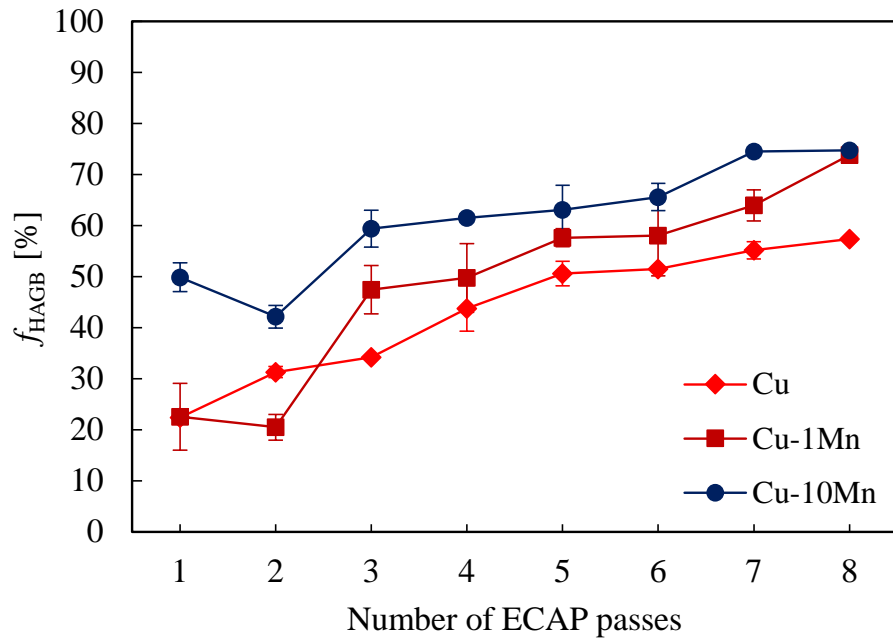


Fig. 4-8. Average fraction of high-angle grain boundaries  $f_{\text{HAGB}}$  as a number of ECAP passes for Cu, Cu-1Mn and Cu-10Mn.

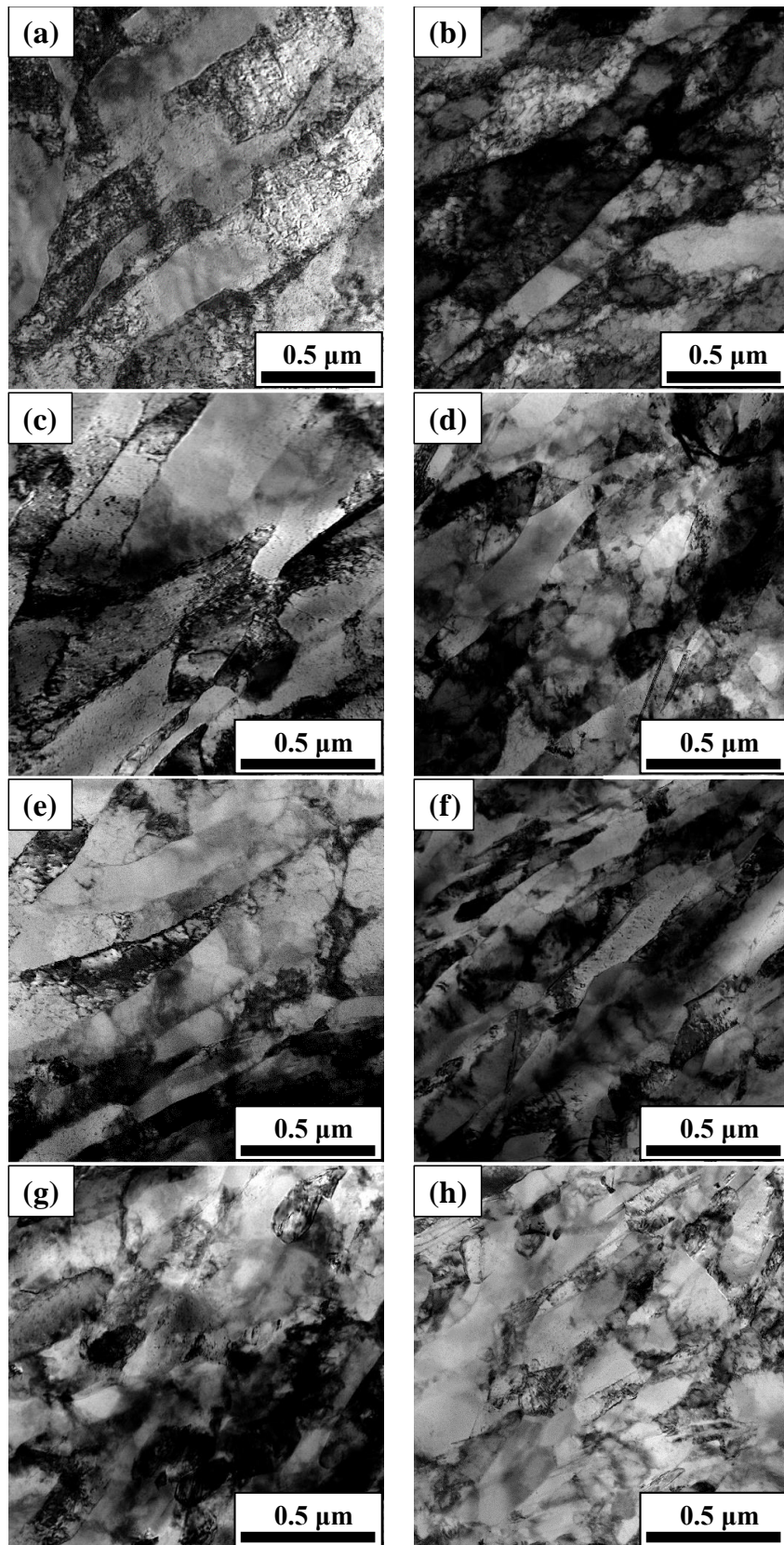


Fig. 4-9. STEM images of Cu-1Mn after (a) 1 (b) 2 (c) 3 (d) 4 (e) 5 (f) 6 (g) 7 and (h) 8 passes.

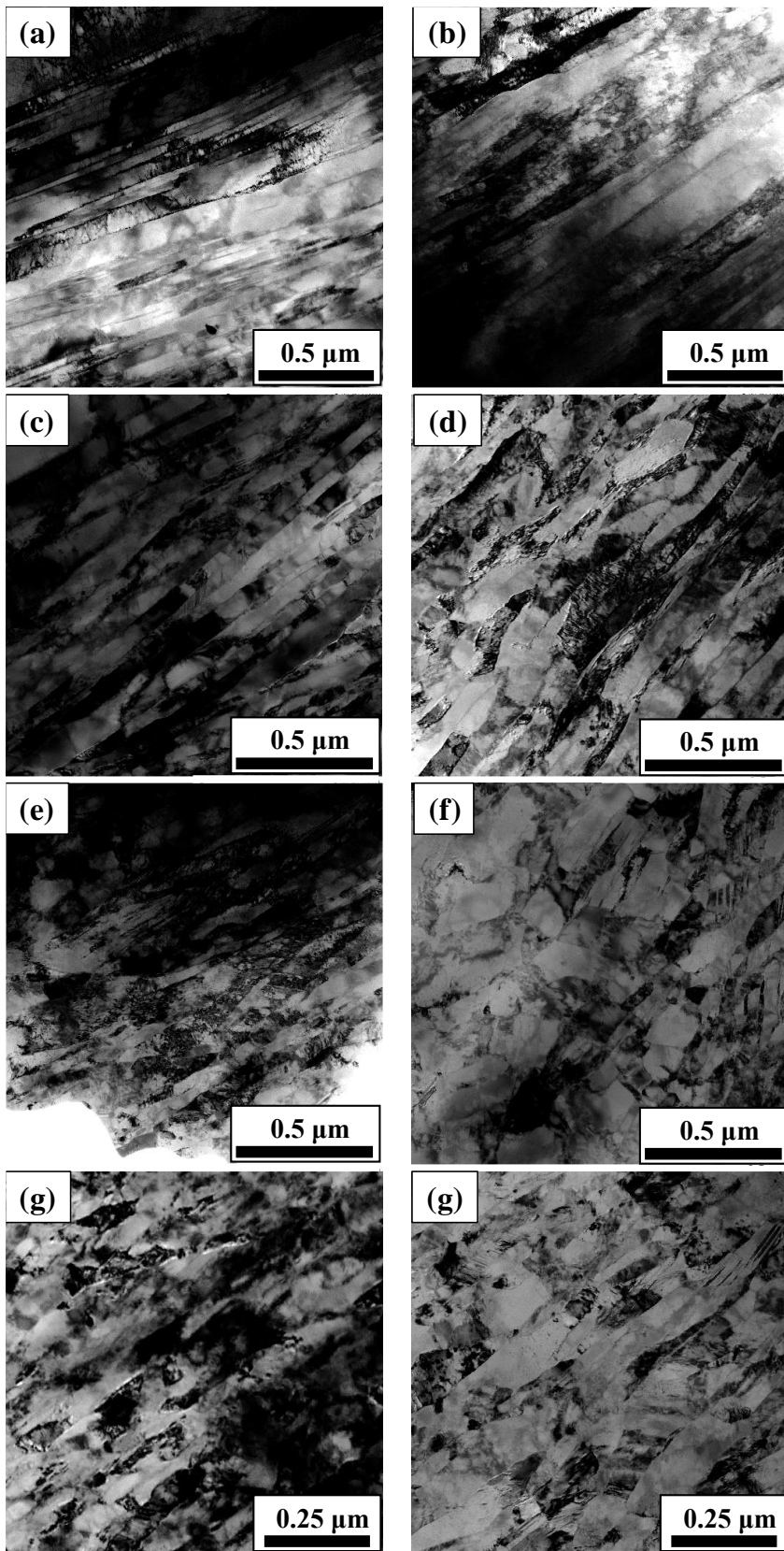


Fig. 4-10. STEM images of Cu-10Mn after (a) 1 (b) 2 (c) 3 (d) 4 (e) 5 (f) 6 (g) 7 and (h) 8 passes.

## 4-4 考察

### 4-4-1 転位すべり形態に及ぼす固溶体の影響

固溶原子は塑性変形中の転位すべりに対して 2 つの影響を及ぼす。1 つ目は、固溶体硬化への影響である。固溶原子は、転位すべりに必要な応力を増加させるため、必然的に転位密度が増加し、加工硬化する。2 つ目は、すべり形態への影響である。一般的に、積層欠陥エネルギーが高いと wavy なすべりであるのに対し、低くなるにつれて planar なすべりに変化する(1-6-1 節)。Planar なすべりに変化する原因として、積層欠陥エネルギーだけでなく、臨界分断せん断応力(critical resolved shear stress, CRSS)や短距離秩序(short-range order, SRO)の存在も考えられる [13-18]。臨界分断せん断応力とは、転位の運動に対する抵抗であり、固溶原子は転位の運動の障害物として作用する。短距離秩序とは、固溶体中の固溶原子は規則的に分布しておらず、ある程度の短範囲規則性が存在することである。これにより、交差すべりが困難な場合、交差すべりせず、限定されたすべり面を滑ろうとするため、臨界せん断応力が減少することがある(glide plane softening) [6]。

Cu-10Mn の積層欠陥エネルギーは Cu と同等であるにも関わらず、転位組織が planar となった。これは、Mn 固溶量が多いことにより臨界せん断応力が増加したことが考えられる。すなわち、臨界せん断応力が増加することによって planar なすべり形態に変化させ、変形双晶やせん断帯の形成にも影響を与えた。また、Cu-Mn 合金では Mn 固溶量 5 at%以上で短距離秩序が形成されることが報告されている [19]。そのため、Cu-10Mn では短距離秩序の存在によって glide plane softening が起こり、planar 組織に変化した可能性がある。しかしながら、短距離秩序を形成させるためには、適切な熱処理を行う必要であり、本実験ではこの熱処理を行っていない。そのため、短距離秩序の影響が実際にあるのかは疑問である。

### 4-4-2 ECAP 中の Cu と Cu-Mn 合金の加工硬化

Fig. 4-3 の硬さの変化より、Fig. 4-11 に示す加工硬化曲線を求めた。加工硬化率は、1 パスにおける硬さの増加率を剛性率で正規化した後、1 パスあたりに導入される相当ひずみ(式(1-2))で除したものとした。Cu-Mn 合金でも Cu や Ag と同様に stages III, IV, V が起こる。Cu に比べて Cu-Mn 合金は stage IV が長く継続した。これは積層欠陥エネルギーの低い Ag と同様の傾向である。加えて、Mn 固溶量が増加するにつれて加工硬化率は高くなった。このことから、ECAP 加工初期および影響は、積層欠陥エネルギーだけでなく、固溶体の効果の影響もあることを示唆している。

Argon と Haasen によって提案された stage III, IV, V の硬化理論 [14, 20] によれば、stage III での変形応力は、セル壁によって決められ、転位の蓄積によってセル壁での硬化とセル壁での動的回復が起こる。セル内部のひずみエネルギー蓄積による硬化の影響は小さい。それに対して、stage IV では、セル壁の転位密度が、近接する平行なすべり面上の刃状転位が合体・消滅できずに存在できる限界転位密度に達している。そのため、セル内部で活動した刃状転位がセル境界でミスフィット転位となり、弾性ミスフィット応力が増加することで硬化する。こ



のセル組織の硬化理論をもとに固溶体における Mn の影響を議論する。Mn と転位の弾性的相互作用により、転位のすべり応力が増加する。そのため、ひずみを補うための転位源の活動が促進され、セル内部で活動する転位が増殖する。このため、セル境界でのミスフィット転位密度が増加し、弾性ひずみエネルギーが増加したと考える。このステージにおける転位の大部分は刃状成分であり、らせん成分の動的回復の影響は少ないと言える。したがって、加工硬化率を決定するのは、主にセル内部で活動する刃状転位の密度であると考えられる。加工硬化曲線 (Fig. 4-11) より、Mn はこの stage IV における加工硬化を高めるための効果が顕著であることが示された。

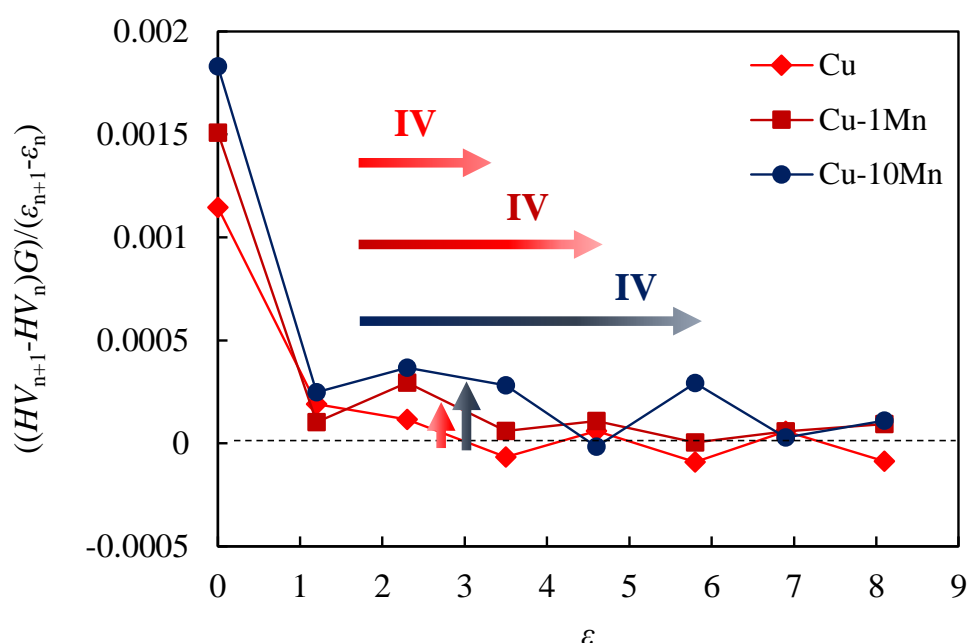


Fig. 4-11. Work-hardening slopes  $((HV_{n+1}-HV_n)/(\epsilon_{n+1}-\epsilon_n))$  as a function of the equivalent strain  $\epsilon_n$  during ECAP for Cu, Cu-1Mn and Cu-10Mn.  $\epsilon_n$  is calculated using Eq. (1-2).

#### 4-4-3 ECAP 中の硬化と変形組織に及ぼす固溶体の影響

Stage IV の刃状転位の動的回復における固溶原子の効果に焦点をあて考察する。Cu-Mn 合金は、固溶元素添加により積層欠陥エネルギーが低下しないため、固溶原子と転位の相互作用のみで議論できる。固溶原子と転位の相互作用には、弾性的相互作用と化学的相互作用がある [13-15]。1 つ目の弾性的相互作用は、固溶原子が格子をひずませていることに起因し、原子サイズ効果と剛性率効果が挙げられる [13]。Cu と Mn の原子半径はそれぞれ 0.128 nm, 0.112 nm [2] であり、固溶原子の方が溶媒原子より小さい。そのため、固溶原子は刃状転位の圧縮部分(上)に入り安定し、固溶原子まわりに圧縮のひずみが生じる。また、固溶原子とその周りの溶媒原子との結合状態は、溶媒原子間の結合とは異なるため、固溶原子

とその周りの弾性率は、溶媒原子の弾性率と異なる [14]. 加えて、転位や積層欠陥や結晶粒界などの格子欠陥の存在する場所では、固溶原子が転位欠陥まわりに分布するため、固溶原子濃度が平均よりも高い [14]. これらの Cu と Mn の弾性的相互作用の結果、固溶原子が刃状転位や積層欠陥の周りに偏析し、刃状転位の対消滅や上昇運動が抑制されることが考えられる. 2 つ目の化学的相互作用は、FCC 構造中の転位は拡張しており、FCC の溶媒原子中に固溶原子がある状態と、積層欠陥の位置に固溶原子がある状態では化学的ポテンシャルが異なることに起因する [13]. 拡張転位に固溶原子が偏析することによって、積層欠陥エネルギーが低下し、拡張転位幅が広がる [21-24]. この化学的相互作用の結果、拡張した転位が完全転位に収縮することが困難になり、転位挙動が抑制されると考えられる.

以上より、純金属 Cu では、固溶原子の障害がないため、蓄積した転位が容易に消滅できる. そのため、Cu-Mn 合金と比べて限界転位密度が低い、すなわち、stage IV に至る転位密度が低い. その結果、Cu-Mn 合金ほどセル径は減少せず、さらに、結晶粒界に供給される転位が少ないため、加工後期でも大角化が進まなかったと考えられる. Cu の 8 パスにおける組織観察 (Fig. 2-5(h)) から、明瞭なコントラストの粒界が多く観察できることから、セル壁の割合は少なく、大部分は大角粒界または小角粒界で囲まれた粒組織で構成されていると考えられる. 一方、Cu-Mn 合金では、Mn の存在により、蓄積された転位の消滅が困難になる. そのため、加工全体において転位が増殖し続け、新たなセル壁の形成に寄与すると考えられる. 一方、stage III から stage IV への粒界形成には刃状転位の上昇運動が必要となるが、Mn の刃状転位への偏析により、転位の対消滅と再配列が抑制される. そのため、加工とともに転位密度は著しく増加するが、転位の吸収が抑制されてセル壁から粒界への遷移が進まず、大角粒界の増加率は緩やかであったと考える. また、転位で形成されたセルの状態であればセル径は減少できるため、8 パスまで粒径が減少し続けたと考える. 固容量の多い Cu-10Mn ではこれらの効果が特に大きく、8 パス後の結晶粒径は Cu の 1/3 となった. 組織中には、余剰転位や結晶粒内の残留転位が多く、等軸粒ではなく伸長粒であることから、さらなる微細化の可能性が示唆された.

#### 4-5 結言

積層欠陥エネルギーが同等の Cu ( $40 \text{ mJ/m}^2$ ), Cu-1Mn ( $41 \text{ mJ/m}^2$ ) および Cu-10Mn ( $39 \text{ mJ/m}^2$ ) に ECAP を行い、硬さの変化と微細組織形成過程に及ぼす固溶体の効果の影響を調査した.

- (1) Cu-Mn 合金の転位密度は Cu より高く、硬さも向上した. 純金属 Cu と Ag では、転位密度と硬さは加工初期で増加後、加工後期で飽和したが、Cu-Mn 合金では、加工後期も増加傾向が継続した. 固容量の多い Cu-10Mn はこの傾向が顕著であった.
- (2) Cu-Mn 合金の大角粒界は、加工全体を通して増加した.
- (3) 加工初期のすべり形態は、Cu と Cu-1Mn では wavy であった. 積層欠陥エネルギーが同等にも関わらず、Cu-10Mn では planar であり、加えて変形双晶やせん断帯も形成された.

(4) Cu-Mn 合金の結晶粒径は, 加工初期にセル径が減少し, 加工後期でも粒径が減少し続けた.

以上より, 固溶元素の添加により, 加工初期 (stage III) では, 転位密度と硬さが増加し, セル径も減少した. 固溶量が多いとすべり形態も planar に変化した. さらに, 加工後期 (stage IV 以降) でも, 転位密度の増加が継続したため, 硬さも増加した. よって, 転位の拡張幅が狭く, 完全転位に収縮し易い高積層欠陥エネルギーの金属であっても, 固溶原子によって転位挙動を十分に抑制できることが明らかとなった. 固溶体の効果は, stage III~V の加工全体に影響を及ぼし, この効果は, 固溶量が多いほど顕著になった.

## 参考文献

- [1] TH. Steffens, CH. Schwink, A. Korner, H.P. Karnthaler, Transmission electron microscopy study of the stacking-fault energy and dislocation structure in CuMn alloys, *Philos. Mag. A* 56 (1987) 161-173.
- [2] M.A. Meyers, K.K. Chawla, *Mechanical Behavior of Materials*, Prentice Hall, New Jersey, 1999.
- [3] X.X. Wu, X.Y. San, X.G. Liang, Y.L. Gong, X.K. Zhu, Effect of stacking fault energy on mechanical behavior of cold-forging Cu and Cu alloy, *Materials and Design* 47 (2013) 372-376.
- [4] D. Han, Z.Y. Wang, Y. Yan, F. Shi, X.W. Li, A good strength-ductility match in Cu-Mn alloys with high stacking fault energies: Determinant effect of short range ordering, *Scripta Mater.* 133 (2017) 59-64.
- [5] D. Han, Y.J. Zhang, X.W. Li, A crucial impact of short-range ordering on the cyclic deformation and damage behavior of face-centered cubic alloys; A case study on Cu-Mn alloys, *Acta Mater.* 205 (2021) 116559.
- [6] V. Gerold, H.P. Karnthaler, On the origin of planar slip in f.c.c. alloys, *Acta Metall.* 37 (1989) 2177.
- [7] K. Wolf, H.J. Gudladt, H.A. Calderon, G. Kostorz, Transition between planar and wavy slip in cyclically deformed short-range ordered alloys, *Acta metall. Mater.* 42 (1994) 3759-3765.
- [8] TH. Steffens, CH. Schwink, Dislocation arrays in Cu-Mn single crystals at the end of the yield region, *Acta Metall.* 31 (1983) 2013-2019.
- [9] O. Engler, Deformation and texture of copper-manganese alloys, *Acta Mater.* 48 (2000) 4827-4840.
- [10] F. Hamdi, S. Asgari, Influence of stacking fault energy and short-range ordering on dynamic recovery and work hardening behavior of copper alloys, *Scripta Mater.* 62 (2010) 693-696.
- [11] X. Ma, J. Chen, Y. Liu, X. Wang, S. Huang, Z. Chen, Effect of short-range order on microstructure, texture and strain hardening of cold drawn Cu-10at.%Mn alloy, *Mater. Character.* 135 (2018) 32-39.
- [12] N.A. Gokcen, The Cu-Mn (Copper-Manganese) System, *J. Phase Equilibria* 14 (1993) 76-83.
- [13] 竹内伸, 結晶塑性論, 多彩な塑性現象を転位論で読み解く, 内田老鶴圃, 2013.
- [14] 木村宏, 改訂 材料強度の考え方, アグネ技術センター, 2013.
- [15] 乾晴行, ハイエントロピー合金 カクテル効果が生み出す多彩な新物性, 内田老鶴圃, 2020.
- [16] R.W. Cahn, P. Haasen, *Physical Metallurgy Third, revised and enlarged edition*, North-Holland Physics Publishing, 1983.

- [17] J. Weertman, J.R. Weertman, Elementary dislocation density, Oxford University Press, 1992.
- [18] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, Materials Science and Technology A Comprehensive Treatment, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [19] R. Reihnsner, W. Pfeiler, Atomic short-range order in CuMn alloys, J. Phys. Chem. Solids 46 (1985) 1431.
- [20] A.S. Argon, P. Haasen, A new mechanism of work hardening in the late stages of large strain plastic flow in f.c.c. and diamond cubic crystals, Acta Metall. Mater. 41 (1993) 3289-3306.
- [21] H. Suzuki, Chemical interaction of solute atom with dislocations, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A 4 (1952) 455-463.
- [22] H. Saka, Experimental evidence for Suzuki segregation to the stacking fault of an extended dislocation in a Cu-Si alloy, Phil. Mag. A 47 (1983) 131-140.
- [23] Y. Kanemoto, K. Kaneko, A. Nohara, H. Saka, Evidence for Suzuki effect in a Fe-Ni-Cr austenitic stainless steel, Phil. Mag. A 71 (1995) 399-407.
- [24] M. Fujita, Y. Kaneko, A. Nohara, H. Saka, R. Zauter, H. Mughrabi, Temperature dependence of the dislocation width of dislocations in a commercial 403L stainless steel, ISIJ International 34 (1994) 697-703.

## 第5章 ECAP 法の組織変化における積層欠陥エネルギーと固溶体の相乗効果の影響

### 5-1 緒言

積層欠陥エネルギーの低下および固溶原子と転位の相互作用の 2 つの効果により結晶粒微細化を促進させることを示すとともに、それぞれの影響について第 3, 4 章で述べた。積層欠陥エネルギーの影響については、固溶原子の添加により積層欠陥エネルギーを低下する系の固溶体合金では、固溶量を増加させることで微細化を促進することが可能であるため、固溶量を調整して更なる微細化を目指した研究が多くある [1-19]。一方、固溶原子の添加により積層欠陥エネルギーが増加する系の固溶体合金の研究例は少なく、例えば、微細化に及ぼす積層欠陥エネルギーの影響は無いという報告がある [19,20]。このように、積層欠陥エネルギーが増加する系では、積層欠陥エネルギーおよび固溶体の弾性的相互作用の 2 つの効果が相殺している可能性がある。しかしながら、この 2 つの影響について定量的に評価した研究はない。

固溶原子と転位の弾性的相互作用については、刃状転位は静水圧成分の応力場を有するため、置換型固溶原子との相互作用が強いものに対して、らせん転位はせん断応力成分を有するため、侵入型固溶原子との相互作用が強い。本研究で対象とする Cu-Mn, Cu-Al, Cu-Ni 合金はすべて置換型固溶体であるため、刃状転位との原子サイズ効果による相互作用が強いことが示唆される。一方、剛性率効果は刃状転位およびらせん転位のどちらにも作用する。転位が運動するために要する応力(転位の摩擦力)と原子サイズ効果および剛性率効果の影響を定量的に予測した固溶強化理論として、Lubsch の理論が知られている [21]。固溶体の弾性的相互作用による転位の摩擦力の増加は、転位密度を増加させるため、転位の摩擦力の増加と結晶粒径の間に相関関係があることが予想される。そこで、本章では、積層欠陥エネルギーと固溶体の効果の相乗効果が及ぼす影響を比較するため、固溶元素の添加により積層欠陥エネルギーの傾向が異なる Cu-Al 合金と Cu-Ni 合金に対して ECAP を行い、積層欠陥幅エネルギーと固溶体の効果の両者が硬さと微細組織形成過程に及ぼす影響を調査することを目的とする。

### 5-2 実験方法

Cu (99.8%), Cu-4.6at%Al (Cu-4.6Al), Cu-6.8at%Al (Cu-6.8Al), Cu-5.0at%Ni (Cu-5Ni) および Cu-10at%Ni (Cu-10Ni) を用いた。Cu-Al 合金および Cu-Ni 合金の平衡状態図をそれぞれ Fig. 5-1, Fig. 5-2 に示す。積層欠陥エネルギーはそれぞれ 40, 37, 21, 105 および 130  $\text{mJ/m}^2$  である [22-25]。Cu は 2-2 節の供試材と同じであるため、以下は Cu-Al 合金と Cu-Ni 合金の実験方法のみを示す。Cu-Al 合金は高周波誘導真空溶解炉で溶解し凝固させた鋳塊材であり、Cu-4.6Al は熱処理を行わず、Cu-6.8Al は 973 K で 1 時間焼鈍した。Cu-4.6Al および Cu-6.8Al の初期粒径は、それぞれ 415, 587  $\mu\text{m}$  であった (Fig. 5-3(a)(b))。溶解後圧延され

た Cu-Ni 合金に対しては、1073 K で 1 時間焼鈍した。Cu-5Ni および Cu-10Ni の初期粒径は、それぞれ 51, 60  $\mu\text{m}$  であった (Fig. 5-3(c)(d)) 2-2 節で述べた ECAP 金型を用い、Cu-Al 合金 および Cu-Ni 合金の加工速度を 1 mm/min, Route B<sub>c</sub> で 0~8 パスまで行った。加工温度は、Cu-4.6Al, Cu-6.8Al, Cu-5Ni および Cu-10Ni はそれぞれ 324, 326, 330, 334 K とした ( $T_{ECAP}/T_{melting} = 0.24$ )。

ECAP 加工前後の機械的特性を評価するために、マイクロビッカース硬度計を用い、試験力 9.807 N、保持時間 15 sec で硬さを測定した。硬さ試験は TD 面 (Fig. 1-5(a)) で行い、10 点測定した。

熱処理後の初期組織は、光学顕微鏡を用いて観察した。SiC 研磨紙による機械研磨とバフ研磨により試料表面を鏡面にし、エッチングを行った。腐食液は、蒸留水 45 ml, 硝酸 (HNO<sub>3</sub>) 30 ml, 腐食時間は数分間とした。ECAP 後の微細組織の観察と粒界方位差の測定には、SEM に装備された EBSD を用いた。SEM / EBSD 用の試料は、観察面を TD 面とし、SiC 研磨紙で機械研磨後、断面試料作製装置を用い、加速電圧 5.9 kV, 加工時間 3~4 時間で加工した。微細結晶粒径の測定や結晶粒内の転位組織の観察には、TEM および STEM を用い、加速電圧は 200 kV である。TEM / STEM 用の薄片試料は、観察面を TD 面とし、SiC 研磨紙で 0.1  $\mu\text{m}$  以下まで機械研磨後、ツイングジェット電解研磨装置を用いて電解薄化させた。電解液は、リン酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 250 ml, エタノール (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 500 ml, 蒸留水 500 ml とし、電圧 15~20 V, 溶液温度 275 K とした。その後、精密イオンポリッシングシステムを用いて仕上げ加工行い、加速電圧 2 kV, 加工時間 20 min とした。結晶粒内の転位密度は、XRD で測定した X 線回折プロファイル解析により算出した。XRD 測定には、CuK $\alpha$ <sub>1</sub> 線を用い、管電圧 45 kV, 管電流 20 A にてステップ角 0.01°, スキャン時間 0.03 s, 回折角  $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$  で測定を行った。回折ピークは、(111), (200), (220), (311), (222) を用いた。X線解析ソフトウェア PDXL を用いて、ピークフィッティングおよびラインプロファイル解析を行い、得られた回折 X 線のブラッグ角, 回折 X 線の広がりおよび測定 X 線の波長より, 不均一ひずみ  $\epsilon$ , 結晶子径  $d_{XRD}$  を Williamson-Hall の式から算出し, 転位密度を式 (2-1) より算出した。

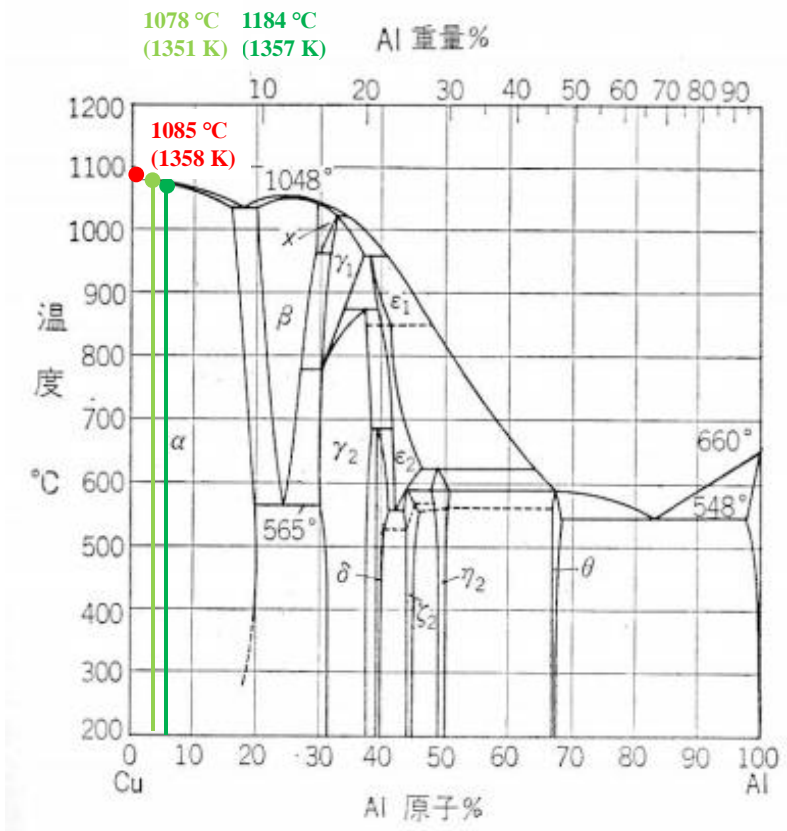


Fig. 5-1. Cu-Al phase diagram [26].

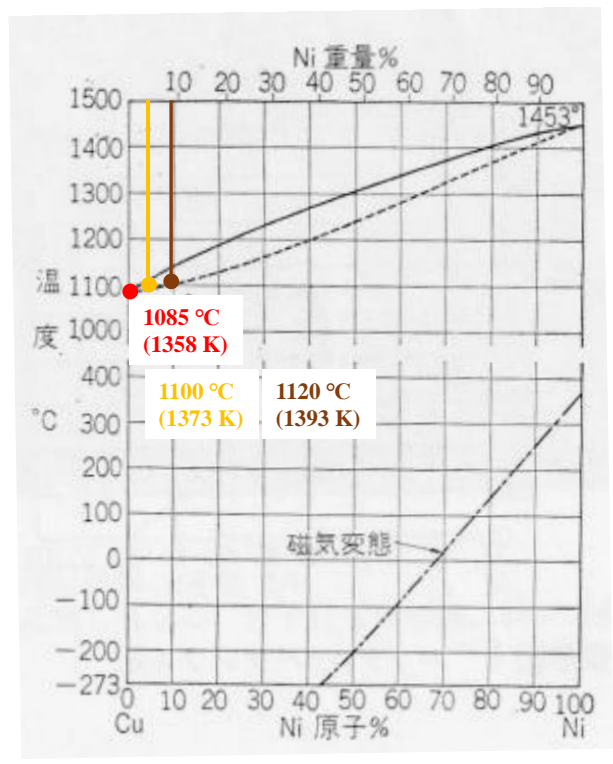


Fig. 5-2. Cu-Ni phase diagram [26].



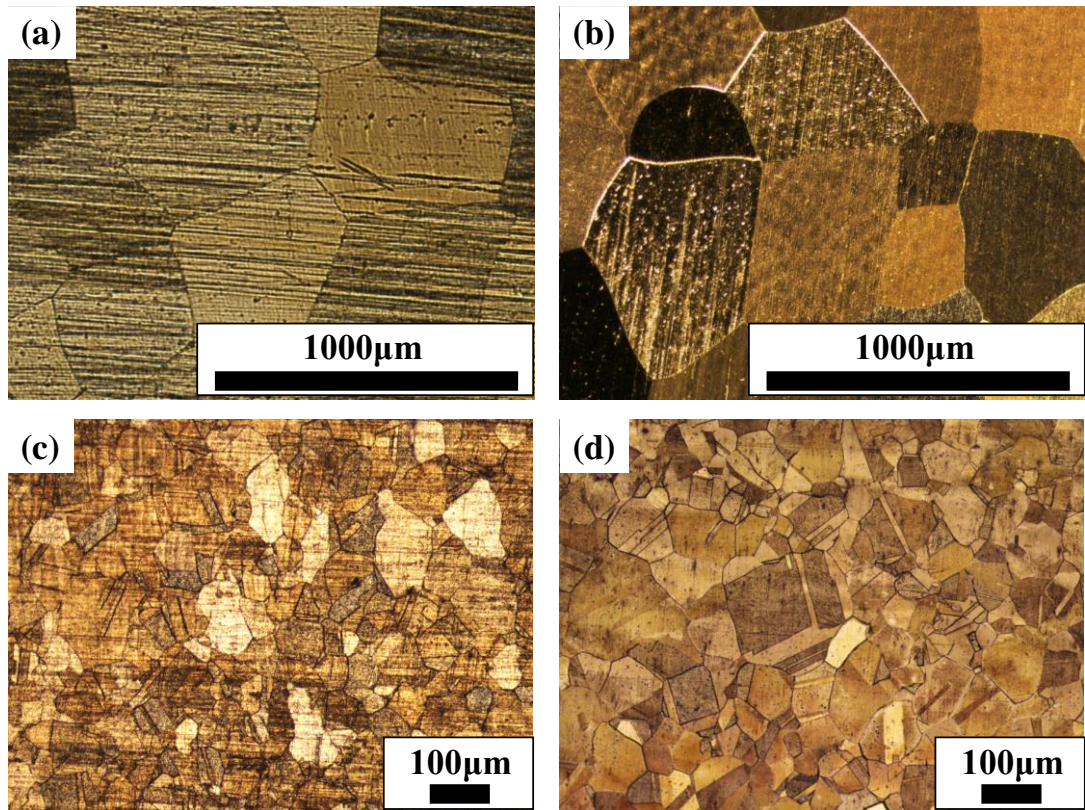


Fig. 5-3. Initial microstructure observed by optical microscopy for (a) Cu-4.6Al, (b) Cu-6.8Al, (c) Cu-5Ni and (d) Cu-10Ni.

### 5-3 結果

Fig. 5-4 に各パス数における硬さの変化を示す. 硬さは各材料の剛性率  $G$  で除することで正規化した. Cu-4.6Al, Cu-6.8Al, Cu-5Ni および Cu-10Ni の剛性率算出には混合則を用い, それぞれ 47.2, 46.8, 49.7, 51.1 GPa である [27]. Cu-4.6Al, Cu-6.8Al, Cu-5Ni および Cu-10Ni の 10 点の硬さの平均は, As-annealed 材では  $68 \pm 1.01$ ,  $62 \pm 0.65$ ,  $48 \pm 0.22$ ,  $58 \pm 0.35$  HV であるのに対し, 8 パス後は  $199 \pm 2.07$ ,  $225 \pm 1.30$ ,  $156 \pm 0.44$ ,  $171 \pm 2.31$  HV であった. 硬さは, 積層欠陥エネルギーが低下する Cu-Al 合金では著しく増加し, 積層欠陥エネルギーが高い Cu-Ni 合金でも増加した. また, Cu と Cu-Ni 合金は加工後期で硬さが飽和するが, Cu-Al 合金は硬さのわずかな増加が継続した.

Fig. 5-5 に各パス数における転位密度の変化を示す. Cu-Al 合金の転位密度は Cu や Cu-Ni 合金よりも高く, 硬さの結果と一致する. また第 4 章の Cu-Mn 合金と同様に, Cu-Al 合金と Cu-Ni 合金では限界転位密度に達するまでの蓄積が長く続き, その後の転位密度の消滅量が少ない.

Fig. 5-6 に各パス数における結晶粒径の変化を示す. Cu-Ni 合金は 1~3 パスにおいてセル径の減少が進まないが, Cu-Al 合金は, 1~3 パスにおけるセル径の減少が急激に進む. 4

パス以降は、固容量の少ない Cu-4.6Al および Cu-5Ni では粒径の変化はほぼないが、固容量の多い Cu-6.8Al および Cu-10Ni では減少が継続する。Cu-4.6Al, Cu-6.8Al, Cu-5Ni および Cu-10Ni の 8 パス後の粒径は 124, 96, 205, 171 nm であった。

次に、Fig. 5-7 に Cu-4.6Al, Fig. 5-8 に Cu-6.8Al の 1~8 パス後の EBSD 解析によって得られたイメージオリティマップ、対応する粒界方位差マップおよび粒界方位差分布を示す。どちらの材料においても加工初期は、10 度以下の小角粒界が多く存在する。これらの大部分は、セル壁だと考えられる。さらに、加工初期に粒界方位差 60° 近傍の分布も多く、変形双晶やせん断帯が形成されていた。特に Cu-6.8Al の 1, 2 パス後は、せん断帯とそれを横切るように変形双晶が形成され、さらに、せん断帯が交差するところに大角粒界で囲まれた結晶粒が多く観察され、マイクロシアバンド機構であることが分かる。3 パスになると、加工初期に現れた粒界方位差 60° の割合は減少し、横切るようなせん断帯や変形双晶が存在しなくなる。4 パス以降は、大角化とともに組織が均一となっていることが示された。

Fig. 5-9 に Cu-4.6Al, Fig. 5-10 に Cu-6.8Al の転位組織の詳細を STEM で観察した結果を示す。Cu-Al 合金では、1 パス後、転位組織の他に、せん断方向に伸びた変形双晶とせん断帯も形成された (Figs. 5-9(a), 5-10(a))。2 パス後は、せん断帯と変形双晶の幅が細くなり、双晶とラメラが層状に形成された部分や、双晶とせん断帯が交差する部分が観察された (Figs. 5-9(b), 5-10(b))。3~4 パスの加工中期では、セル内の転位が減少し、粒界を形成し始める。さらに、せん断方向に伸びた細長い粒が徐々に等軸粒に変化した (Figs. 5-9(c)(d), 5-10(c)(d))。5 パス以降の加工後期では、加工中期でセル壁から粒界に変わった後、加工を繰り返しても結晶粒径分布が均一となるのみで、結晶粒がほぼ変化しないことが分かる (Figs. 5-9(e)(f)(g), 5-10(e)(f)(g))。8 パス後の組織は、粒界に囲まれた結晶粒だけでなく、粒内に残留転位を含む結晶粒の割合が多く、加工組織の特徴を残し、粒内にナノ双晶も確認できた (Figs. 5-9(h), 5-10(h))。

続いて、Fig. 5-11 に Cu-5Ni, Fig. 5-12 に Cu-10Ni の 1~8 パス後の EBSD 解析によって得られたイメージオリティマップ、対応する粒界方位差マップおよび粒界方位差分布を示す。Cu-Ni 合金の組織の傾向は Cu と非常によく似ている。せん断方向に沿って形成された大角粒界の中に、小角粒界で囲まれた組織が多数存在した。方位差分布から、この小角粒界は 10° 以下であり、転位セル壁であると分かる。その後、加工とともに小角粒界が徐々に大角粒界に変化した。

Fig. 5-13 に Cu-5Ni, Fig. 5-14 に Cu-10Ni の転位組織の詳細を STEM で観察した結果を示す。1, 2 パスではセルブロックに内に多数のセルが観察された (Figs. 5-13(a)(b), 5-14(a)(b))。3, 4 パスではセルブロックの幅が狭くなり、セルも細分化される (Figs. 5-13(c)(d), 5-14(c)(d))。5 パスでは粒界で囲まれた結晶粒が形成され始めた (Figs. 5-13(e), 5-14(e))。6 パス以降、Cu-5Ni では組織の変化は見られないが、Cu-10Ni では結晶粒が徐々に微細化した (Figs. 5-13(e)(f)(g)(h), 5-14(e)(f)(g)(h))。

Fig. 5-15 に大角粒界の割合の変化を示す。Cu-Al 合金は、加工初期から大角粒界の割合

が多いが、その後の変化はCuに比べて緩慢である。一方、CuやCu-Ni合金は、加工初期では低い、その後の増加率は高かった。Cu-Al合金で加工初期の大角粒界率が高い原因は、せん断帯や変形双晶の影響を反映していると言える。

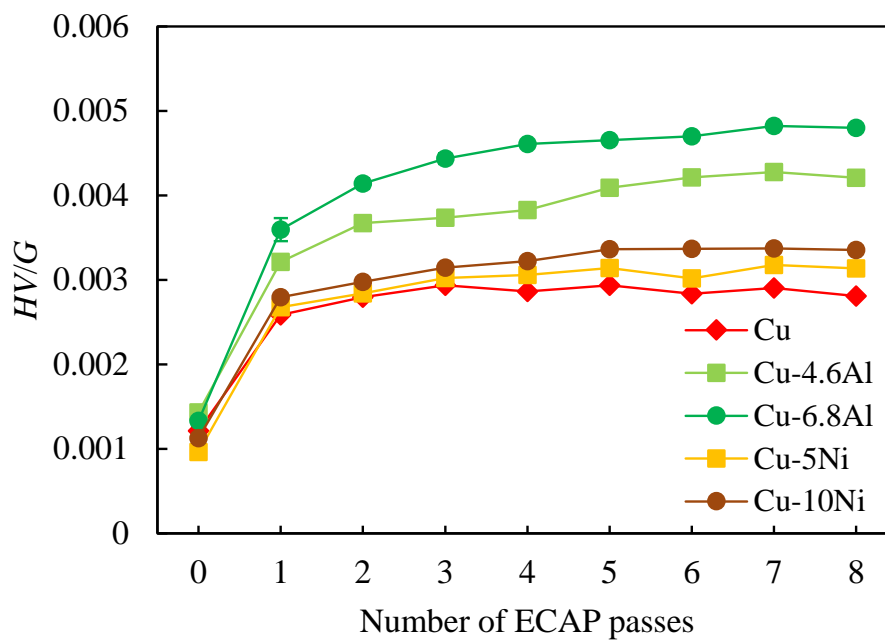


Fig. 5-4. Vickers hardness normalized by shear modulus as a function of the number of ECAP passes for Cu, Cu-4.6Al, Cu-6.8Al, Cu-5Ni and Cu-10Ni.

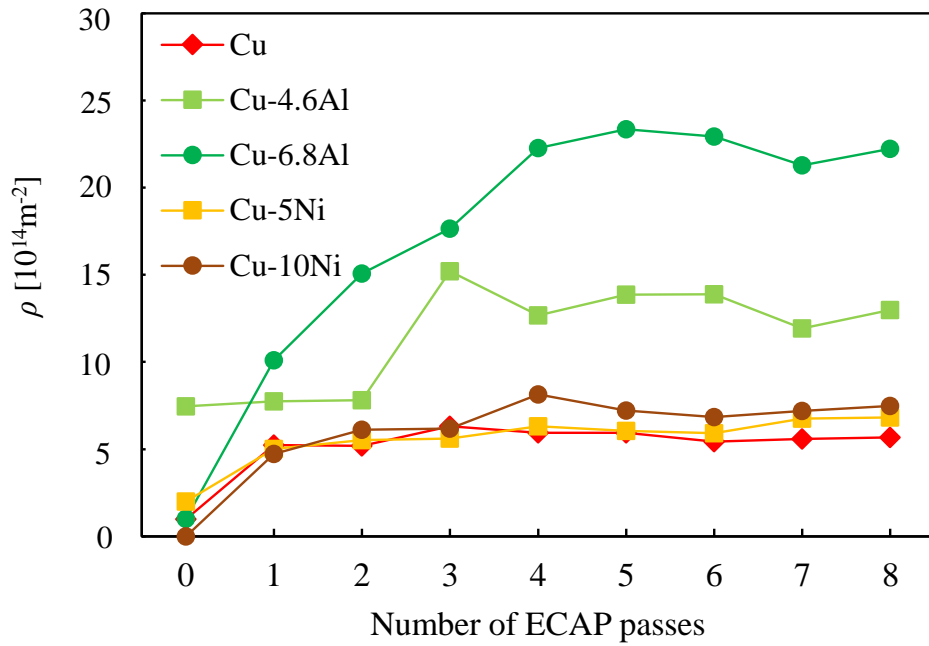


Fig. 5-5. Dislocation densities  $\rho$  as a function of the number of ECAP passes for Cu, Cu-4.6Al and Cu-6.8Al, Cu-5Ni and Cu-10Ni.

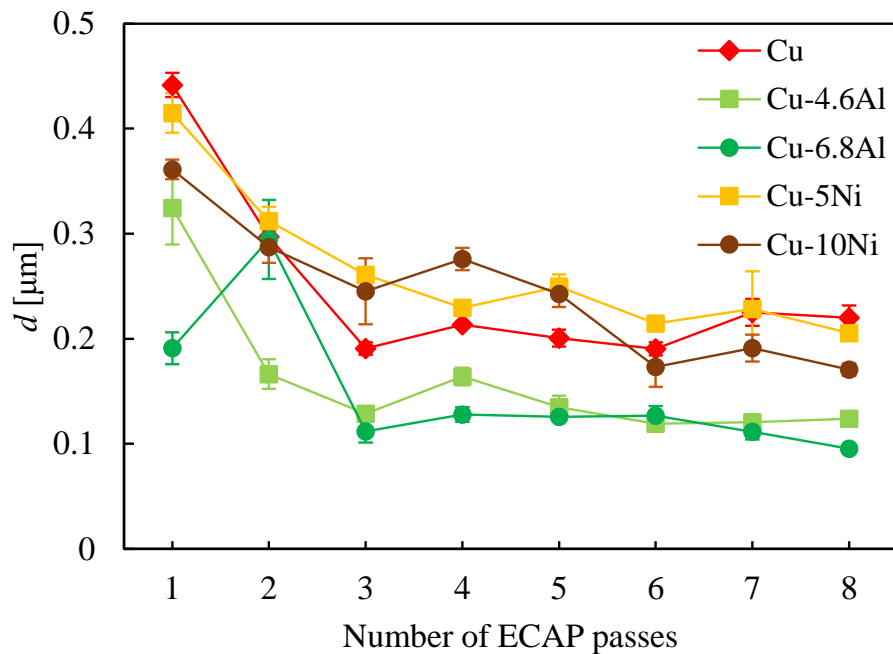


Fig. 5-6. Average cell / Subgrain / grain sizes  $d$  determined from STEM micrographs as a function of the number of ECAP passes for Cu, Cu-4.6Al and Cu-6.8Al, Cu-5Ni and Cu-10Ni.

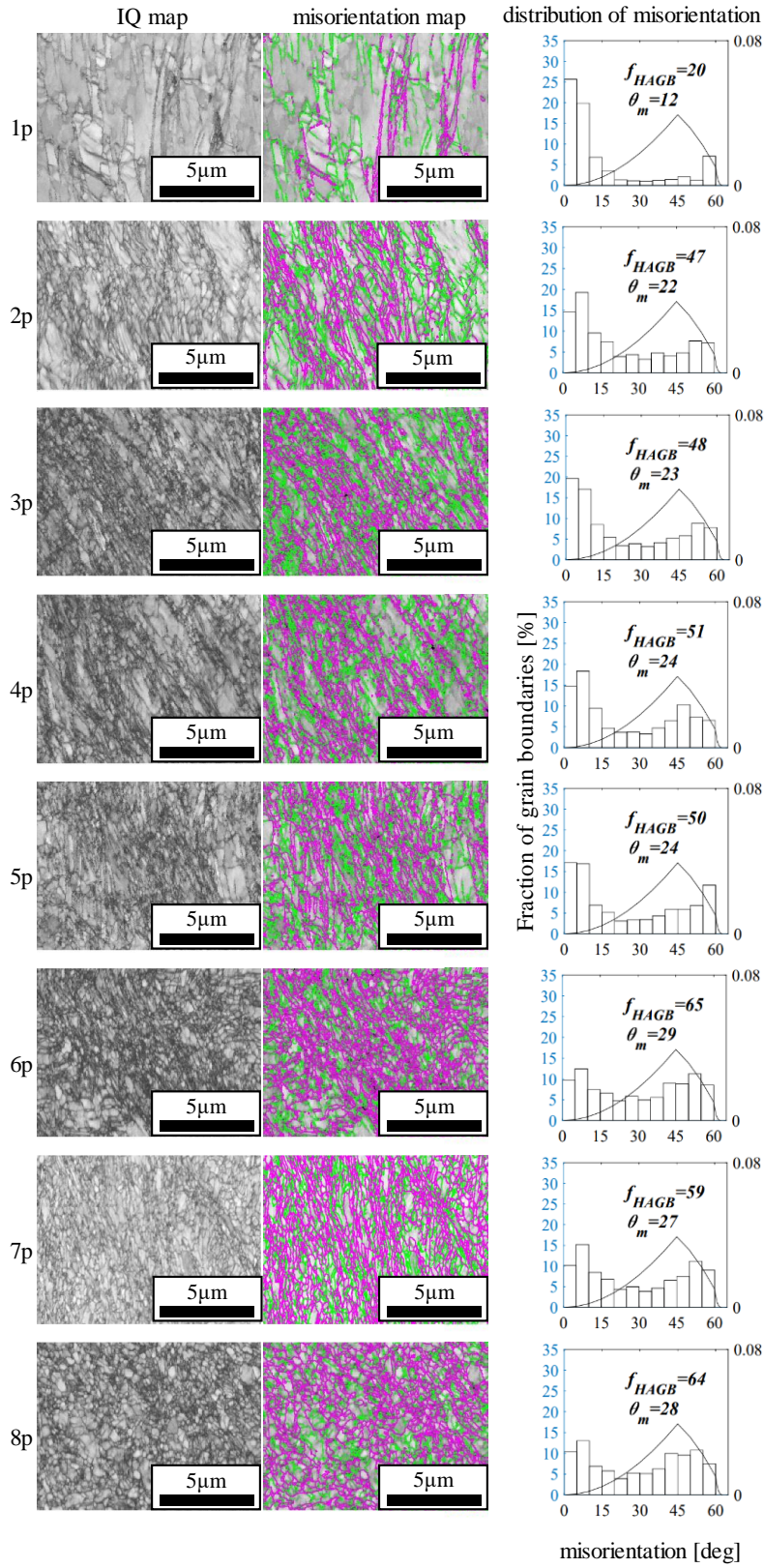


Fig. 5-7. Image quality (IQ) maps, corresponding grain boundary misorientation maps and distribution of grain boundary misorientations for Cu-4.6Al after 1-8 passes.

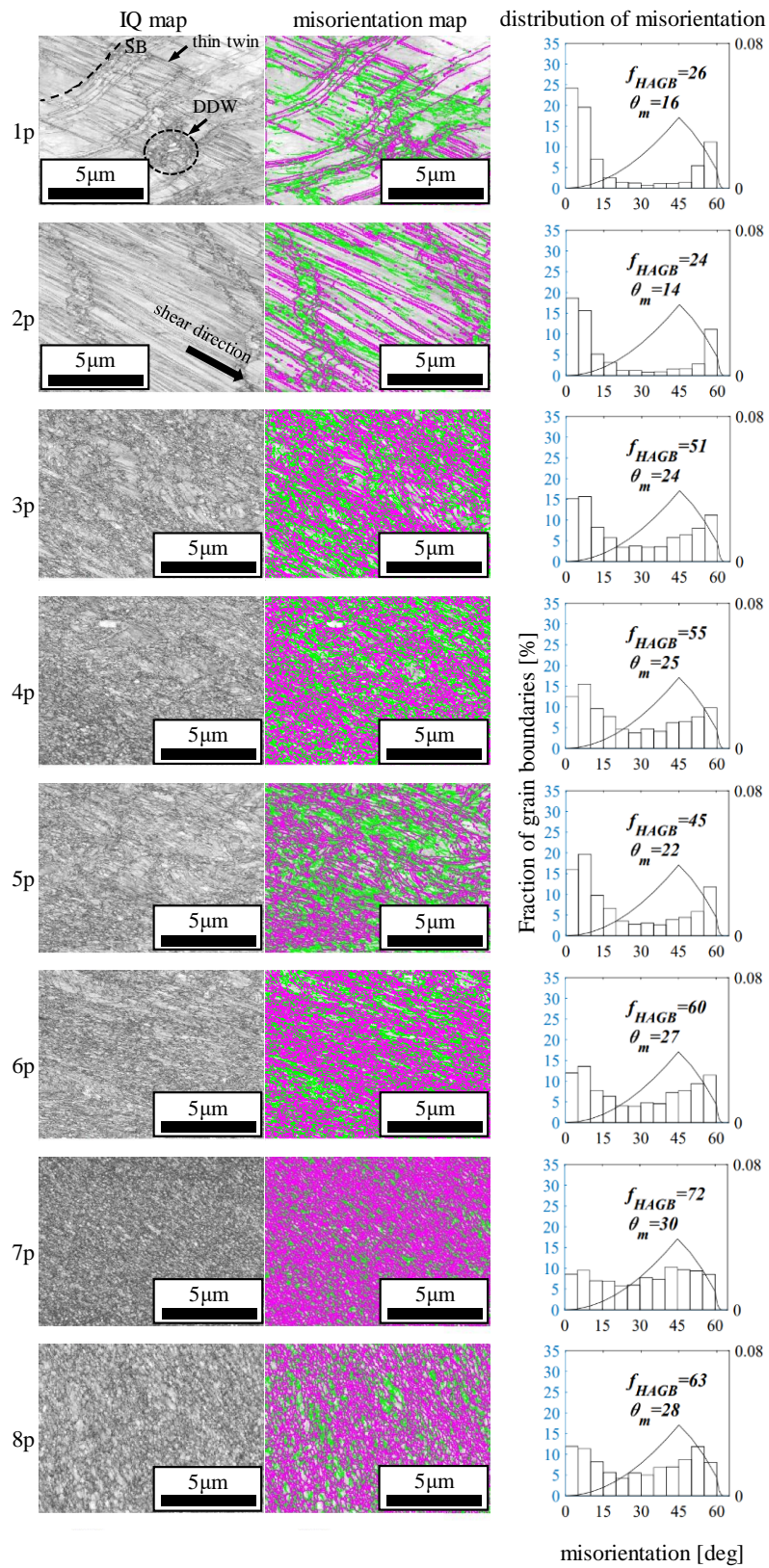


Fig. 5-8. Image quality (IQ) maps, corresponding grain boundary misorientation maps and distribution of grain boundary misorientations for Cu-6.8Al after 1-8 passes.

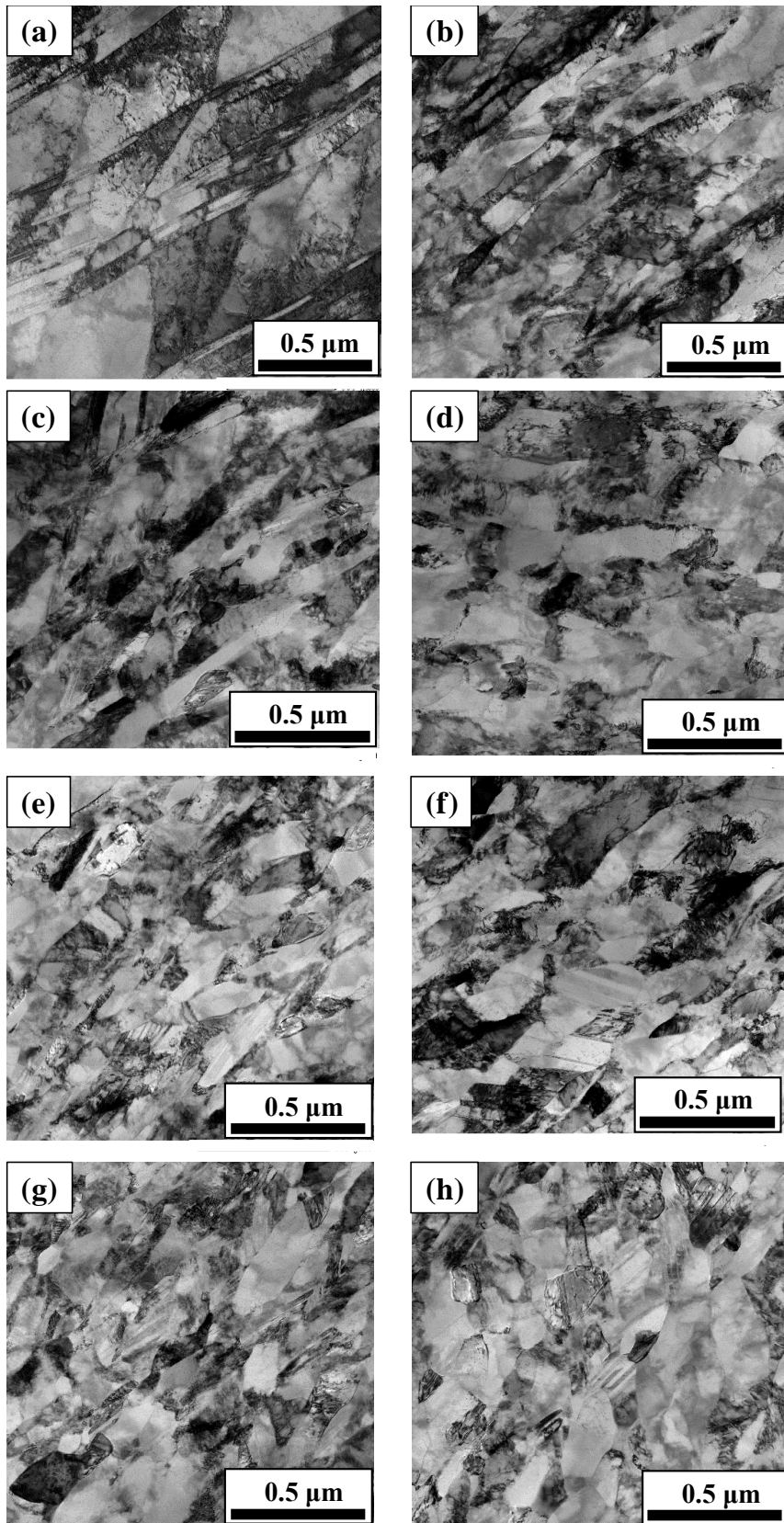


Fig. 5-9. STEM images of Cu-4.6Al after (a) 1 (b) 2 (c) 3 (d) 4 (e) 5 (f) 6 (g) 7 and (h) 8 passes.

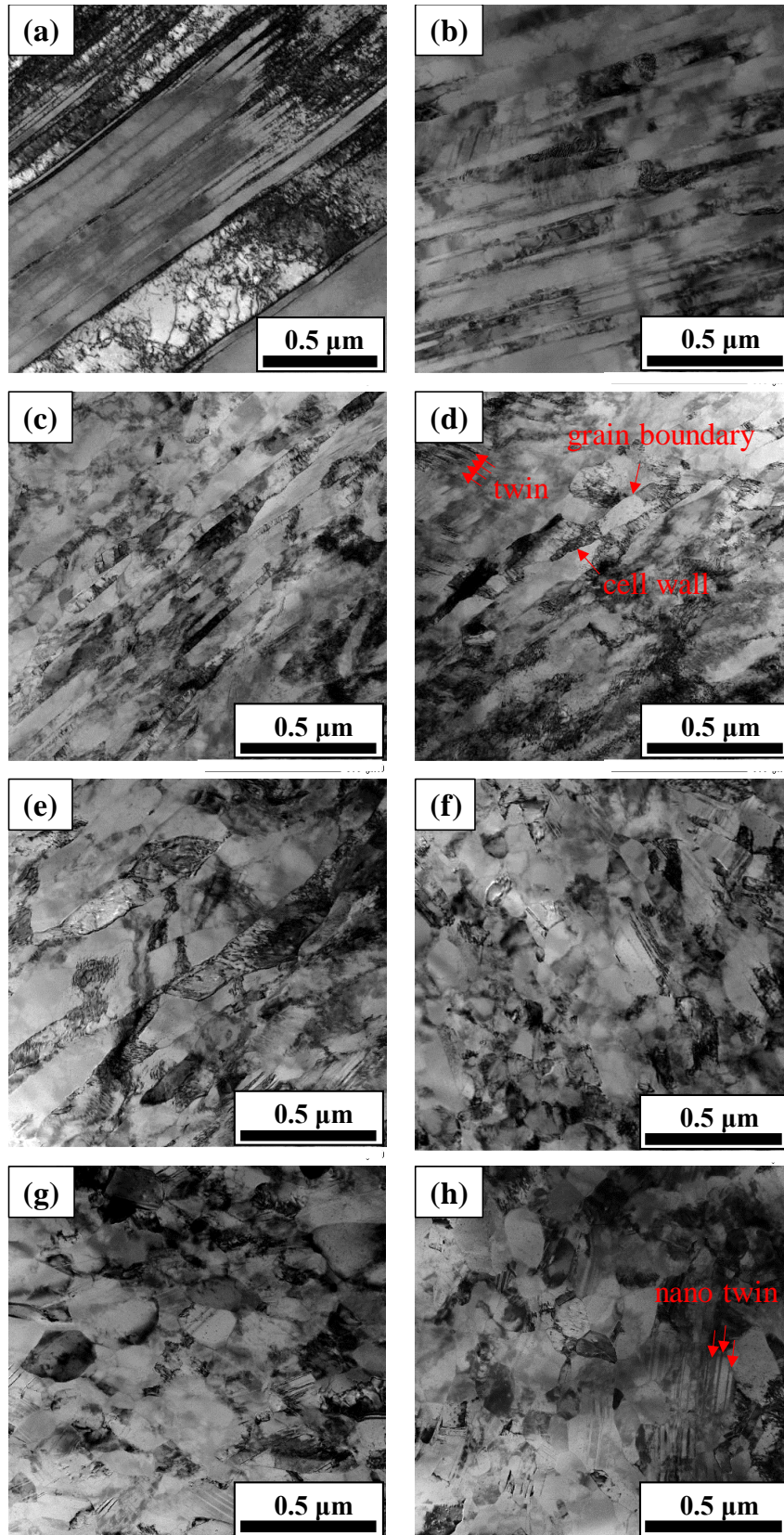


Fig. 5-10. STEM images of Cu-6.8Al after (a) 1 (b) 2 (c) 3 (d) 4 (e) 5 (f) 6 (g) 7 and (h) 8 passes.



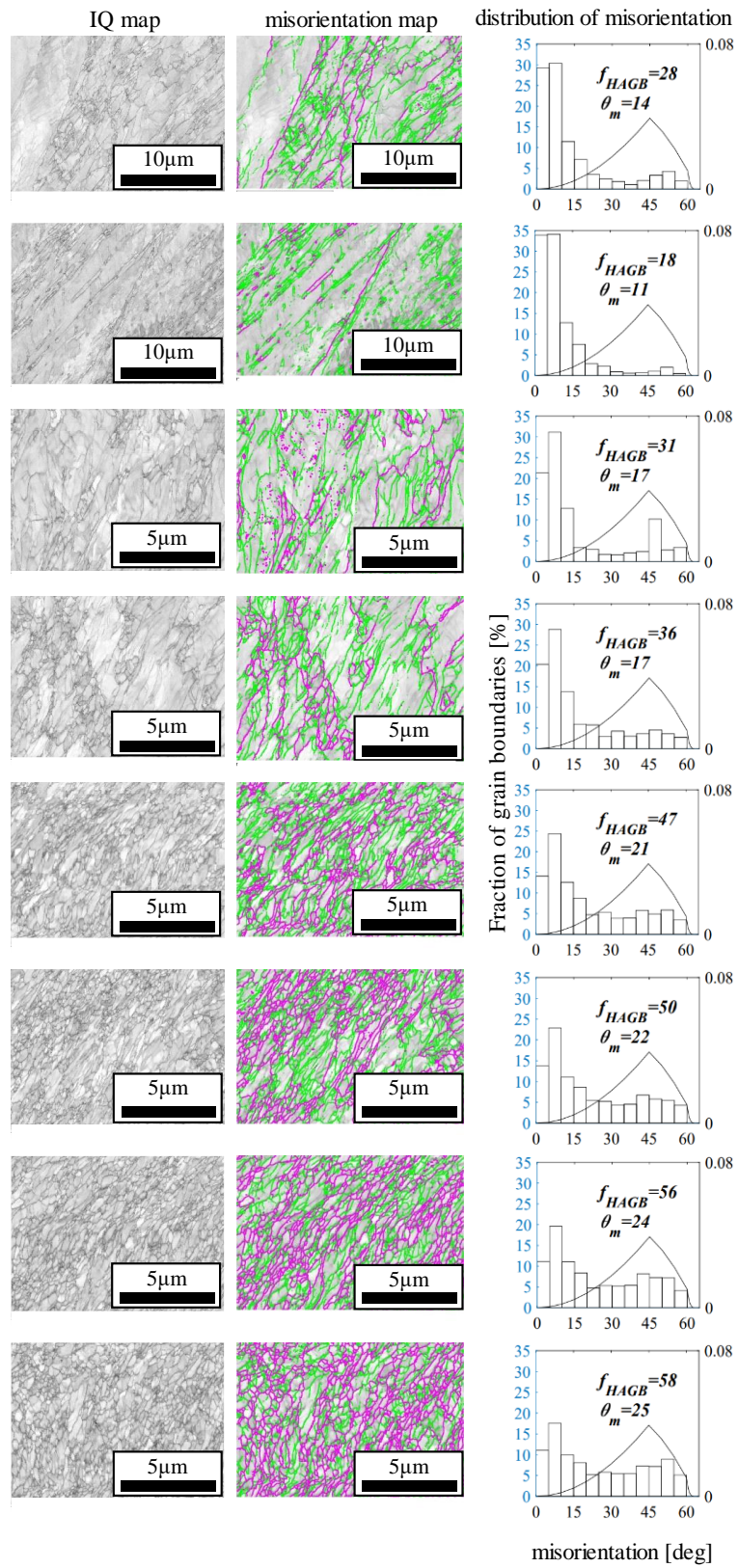


Fig. 5-11. Image quality (IQ) maps, corresponding grain boundary misorientation maps and distribution of grain boundary misorientations for Cu-5Ni after 1-8 passes.

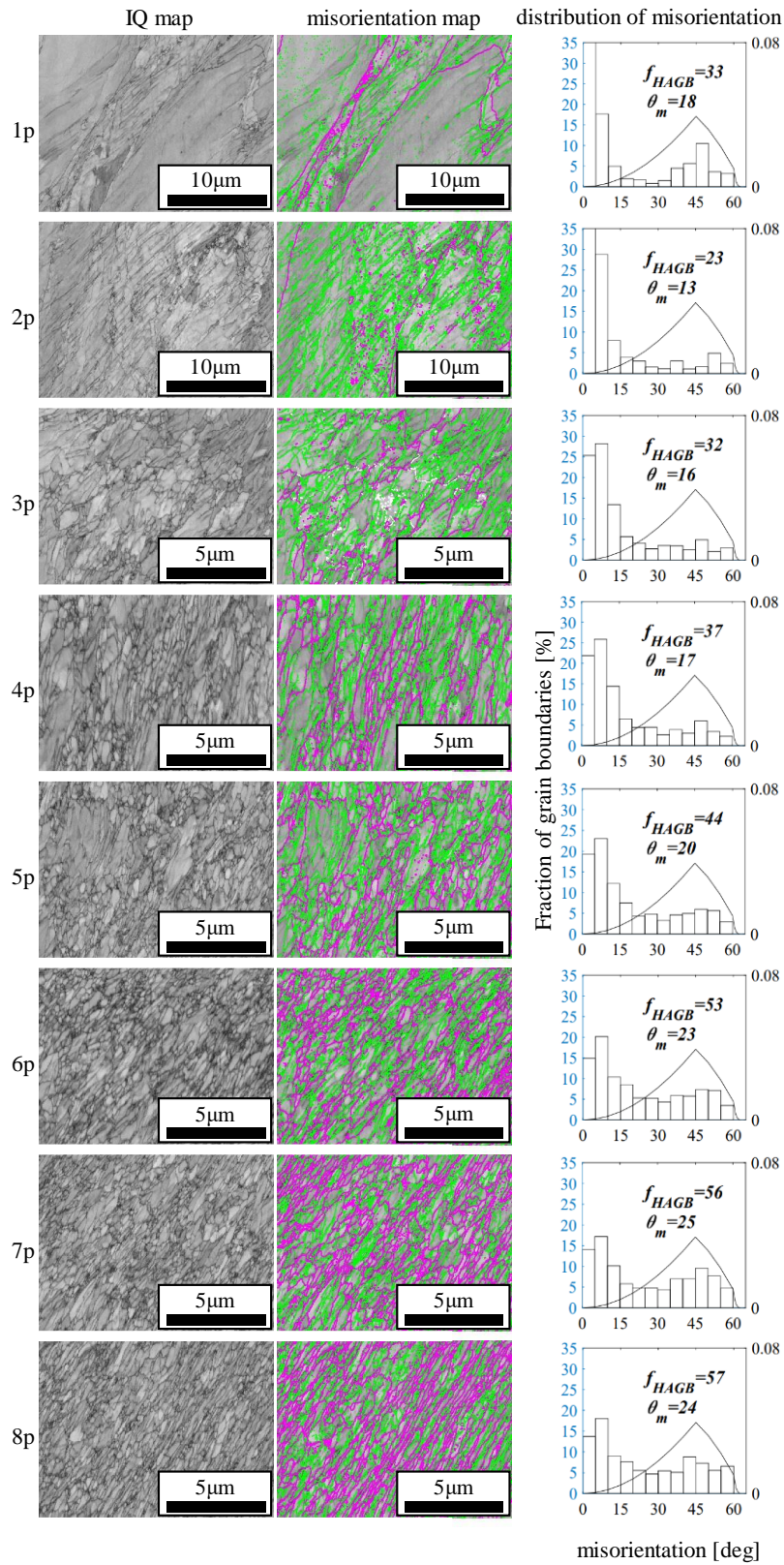


Fig. 5-12. Image quality (IQ) maps, corresponding grain boundary misorientation maps and distribution of grain boundary misorientations for Cu-10Ni after 1-8 passes.

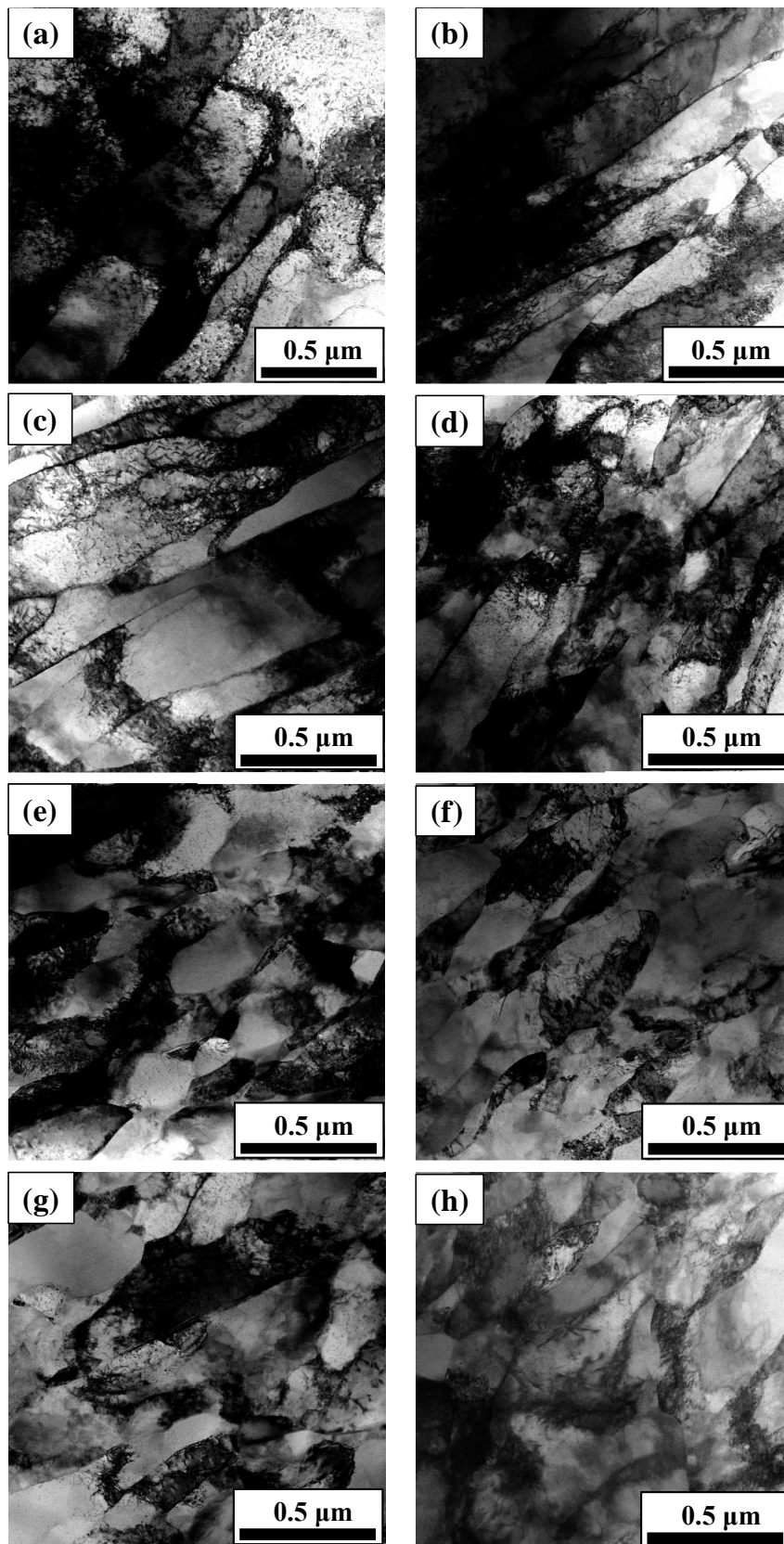


Fig. 5-13. STEM images of Cu-5Ni after (a) 1 (b) 2 (c) 3 (d) 4 (e) 5 (f) 6 (g) 7 and (h) 8 passes.

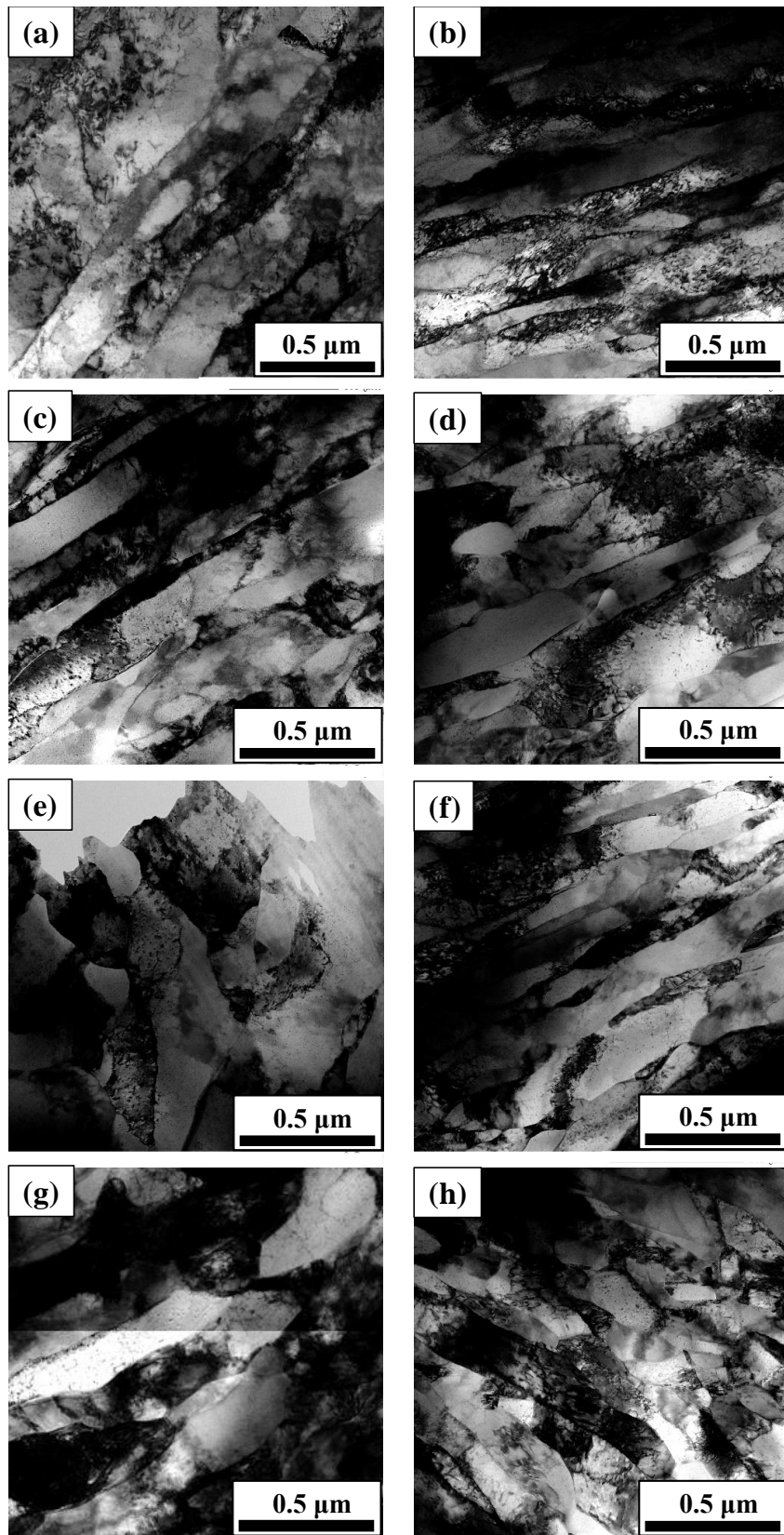


Fig. 5-14. STEM images of Cu-10Ni after (a) 1 (b) 2 (c) 3 (d) 4 (e) 5 (f) 6 (g) 7 and (h) 8 passes

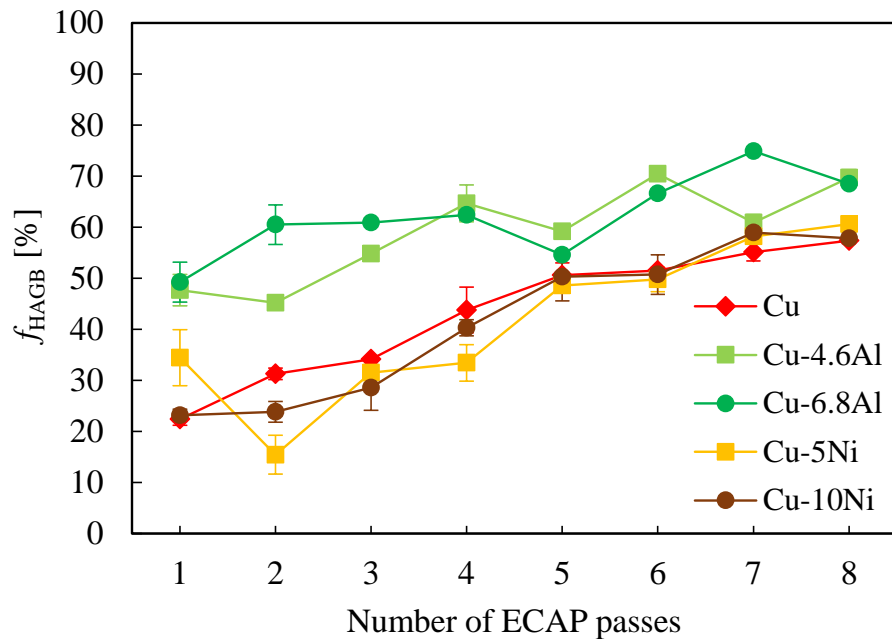


Fig. 5-15. Average fraction of high-angle grain boundaries  $f_{\text{HAGB}}$  as a number of ECAP passes for Cu, Cu-4.6Al and Cu-6.8Al, Cu-5Ni and Cu-10Ni.

## 5-4 考察

### 5-4-1 ECAP 中の Cu, Cu-Al 合金および Cu-Ni 合金の加工硬化

Fig. 5-4 の硬さの変化より, Fig. 5-16 に示す加工硬化曲線を求めた. 加工硬化率は, 1 パスにおける硬さの増加率を剛性率で正規化した後, 1 パスあたりに導入される相当ひずみ(式(1-2))で除したものとした. Cu-Al 合金では, stage III から stage IV への移行が遅く, stage IV も長く続いた. 一方, Cu-Ni 合金は stage III から stage IV にすぐに移行し, stage IV は長く続いた. 第 3 章と第 4 章の考察より, stage III から stage IV への移行が遅い原因は, らせん転位の交差すべりが困難であったからだと考えられ, 積層欠陥エネルギーの低い Cu-Al 合金で顕著であった. 一方, stage IV が長く続く原因は, 刃状転位の上昇運動が困難であったからであると考えられ, Cu-Al 合金, Cu-Ni 合金および第 4 章の Cu-Mn 合金ともに同様の傾向がみられた. そのため, stage IV には積層欠陥エネルギーの影響は少なく, 固溶体の効果の影響が大きいことが明確となった.

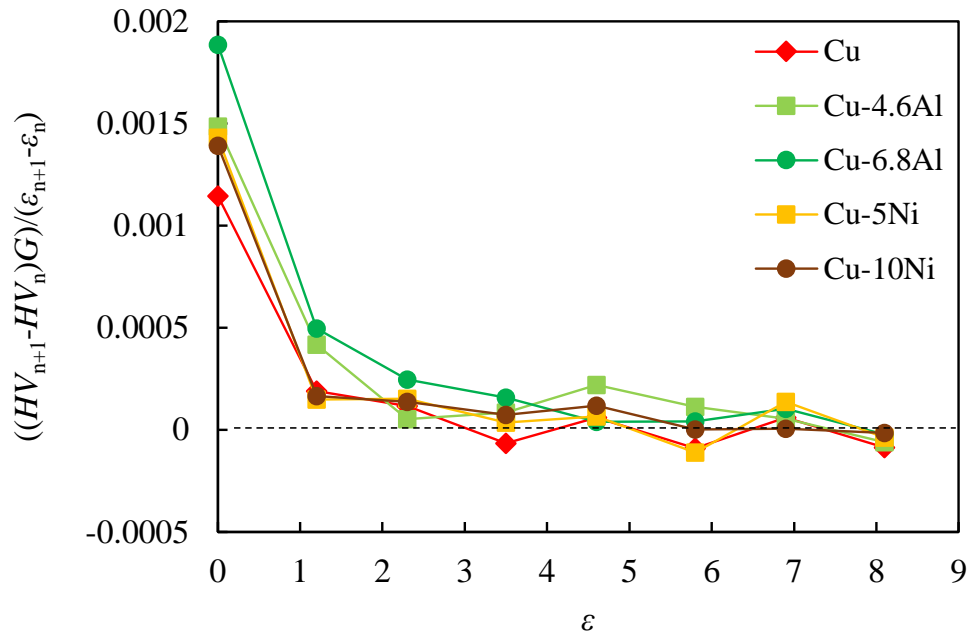


Fig. 5-16. Work-hardening slopes  $((HV_{n+1}-HV_n)/(\epsilon_{n+1}-\epsilon_n))$  as a function of the equivalent strain  $\epsilon_n$  during ECAP for Cu, Cu-4.6Al and Cu-6.8Al, Cu-5Ni and Cu-10Ni.  $\epsilon_n$  is calculated using Eq. (1-2).

#### 5-4-2 ECAP 中の硬化と変形組織に及ぼす積層欠陥エネルギーと固溶体の相乗効果

Stage III の転位の蓄積過程では、Cu-Ni 合金に比べて Cu-Al 合金の動的回復が遅れた (Fig. 5-16)。これは、Cu-Al 合金の積層欠陥エネルギー低下と固溶体の効果の相乗効果により、転位の蓄積が促進され、加工硬化率が高かったと考える。一方、Cu よりも積層欠陥エネルギーが高い場合、転位の増殖と消滅のバランスが取り易く、加工硬化率が低くなると推測されるが、Cu-Ni 合金の加工硬化率は Cu と同等であった。積層欠陥エネルギーが高くても、固溶体の効果により加工硬化したと考える。

Stage IV の粒界形成過程では、Cu-Al 合金、Cu-Ni 合金ともに動的回復が遅れた (Fig. 5-16)。そのため、固溶体の効果により転位の蓄積が続き、消滅を抑制したため粒径も減少傾向が続いたと考える (Fig. 5-6)。しかしながら、大角粒界の割合の変化 (Fig. 5-15) は、加工後期において Cu-Al 合金は増加率が緩慢になったのに対し、Cu-Ni 合金は増加率が高い。すなわち、Cu-Al 合金は Cu-Ni 合金に比べて転位の粒界への吸収率が低く、方位差が増加しない。Cu-Al 合金は固溶原子が転位の障害になること (弾性的相互作用) と、Cu-Ni 合金よりも広く拡張した転位に固溶原子が偏析すること (化学的相互作用) が重畳し、転位挙動を抑制したと考える。

### 5-4-3 積層欠陥エネルギーと固溶体の効果の定量的な評価

Fig. 5-17 に式(1-3)を用いて算出した、積層欠陥エネルギー $\gamma_{SFE}/Gb$ と、8 パス後の結晶粒径 $d_{min}/b$ の関係を示す。CuとAgより、純金属では、積層欠陥エネルギーの低下に伴い結晶粒径も微細化した。同様に、固溶量増加により積層欠陥が低下する Cu-Al 合金も、固溶量増加に伴い結晶粒径も微細化した。しかしながら、積層欠陥エネルギーが低下しない Cu-Mn 合金や Cu-Ni 合金でも、固溶量増加に伴い結晶粒径も微細化することが明らかになった。ここで、Cu-Al, Cu-Mn および Cu-Ni 合金の  $q$  の値を比較すると、Mn 添加による勾配が著しく大きいことが分かる (Table. 5-1)。このことは、積層欠陥エネルギーの効果以上に固溶体の効果が大きいことを示している。

ここで、転位と固溶原子の相互作用の強さを明らかにするために、転位が運動するために必要な応力を Labusch の提案した固溶強化理論 [21] から算出した。これは、すべり面上に存在する固溶原子と運動転位の相互作用を考える摩擦硬化の立場から提案された理論である [28]。まず、原子サイズ因子  $\varepsilon_s$  は、固溶体のバーガスベクトル  $b$  の固溶体の濃度  $c$  に対する変化から以下で示される。

$$\varepsilon_s = \frac{1}{b} \frac{db}{dc} \quad (5-1)$$

剛性率因子  $\varepsilon'_G$  は、固溶体の剛性率  $G$  の固溶体の濃度  $c$  に対する剛性率ミスフィット  $\varepsilon_G$  を用いて以下で示される。

$$\varepsilon_G = \frac{1}{G} \frac{dG}{dc} \quad (5-2)$$

$$\varepsilon'_G = \frac{\varepsilon_G}{1+0.5\varepsilon_G} \quad (5-3)$$

以上のミスフィットパラメータと固溶体効果の考慮した転位すべりに必要な応力  $\Delta\tau$  は以下である [19]。

$$\Delta\tau = \frac{G[\varepsilon'_G + (15\varepsilon_b)^2]^{2/3} c^{2/3}}{\varphi} \quad (5-4)$$

FCC 合金において  $\varphi$  は 550 である。Fig. 5-18 に Cu と各材料の積層欠陥エネルギーの差  $\Delta(\gamma_{SFE}/Gb)$ 、式(5-4)から算出した各 Cu 合金の  $\Delta\tau$ 、および 8 パス後の結晶粒径の関係を示す。Cu-Mn 合金、特に固溶量の多い Cu-10Mn は、それ以外の Cu 合金に比べて  $\Delta\tau$  が突出して高く、8 パス後の結晶粒径は積層欠陥エネルギーが低い Cu-6.8Al よりも小さく、Cu-9Al に相当すると言える。この結果は、原子サイズ効果や剛性率効果に依存する固溶体の効果が大きいことを示している。以上から、固溶体の効果は、積層欠陥エネルギーを低下させる効果よりも微細化を促進させることが明らかになった。

Table 5-1. Values of exponent  $q$  from eq. (1-3) in pure metals and Cu alloys processed by ECAP.

Materials	$q$
Pure metals (Ag, Cu)	1.79
Cu-Al alloys (Cu, Cu-4.6Al, Cu-6.8Al)	1.06
Cu-Mn alloys (Cu, Cu-1Mn, Cu-10Mn)	8.59
Cu-Ni alloys (Cu, Cu-5Ni, Cu-10Ni)	-0.23

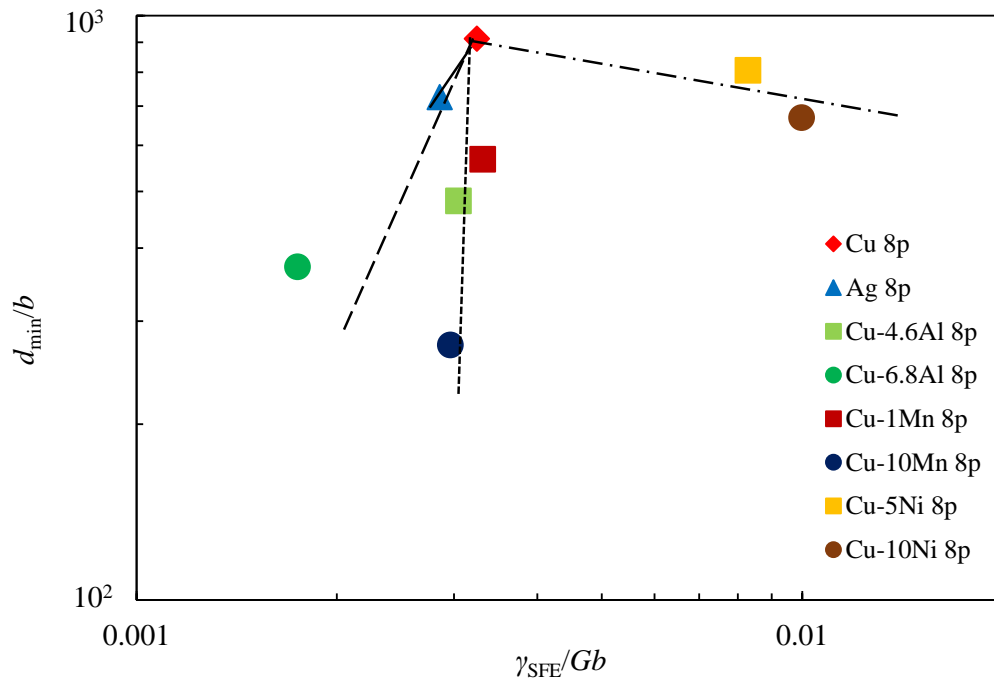


Fig. 5-17. Normalized final grain sizes after eight passes as a function of the normalized stacking fault energy.



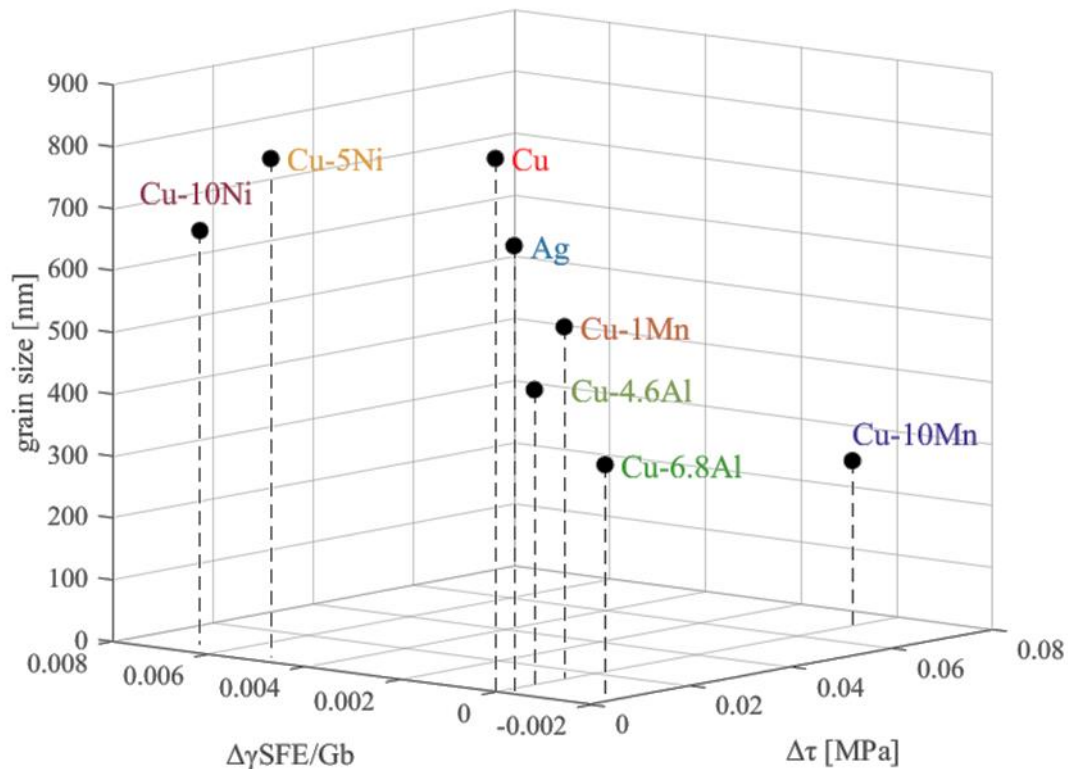


Fig. 5-18. The relationship among CRSS including effect of atomic size and shear modulus mismatch, the differences between normalized stacking fault energy of each alloy and Cu and grain size after eight passes.

## 5-5 結言

固溶元素の添加によって積層欠陥エネルギーの傾向が異なる Cu-4.6Al (37 mJ/m<sup>2</sup>) および Cu-6.8Al (21 mJ/m<sup>2</sup>) と, Cu-5Ni (105 mJ/m<sup>2</sup>) および Cu-10Ni (130 mJ/m<sup>2</sup>) を用い, ECAP 中の硬さと微細組織形成における積層欠陥エネルギーと固溶体の相乗効果の影響を明らかにした。

- (1) Cu-Al 合金も Cu-Ni 合金も Cu よりも転位密度が高く, 硬さも向上した. 積層欠陥エネルギーが低い Cu-Al 合金はこの傾向が顕著であった.
- (2) Cu-Al 合金の大角粒界は, 加工初期に変形双晶やせん断帯が形成されたことにより増加したが, 加工後期において増加は緩慢であった. 一方, Cu-Ni 合金の大角粒界は加工全体を通して増加した.
- (3) Cu-Al 合金の加工初期の組織は planar であり, 変形双晶やせん断帯によって細分化され, 加工後期では粒内を分断するナノ双晶も形成された. Cu-Ni 合金の組織は Cu と同様に Wavy であった.
- (4) Cu-Al 合金, Cu-Ni 合金ともに加工全体にわたり粒径が減少し続けた. Cu-Al 合金は加

工初期でのセル径の減少も顕著であった。

以上より、加工初期(stage III)では、Cu-Al 合金の方がより微細化が促進されが、加工後期(stage IV)は Cu-Al 合金、Cu-Ni 合金ともに微細化が進んだ。よって、積層欠陥エネルギーの高低に関わらず、微細化は可能であり、固溶原子の効果が大きいことが明らかになった。特に、Cu-Al 合金は、積層欠陥エネルギーが低いことにより拡張した転位と、固溶原子の存在が重畳したと考えられる。

## 参考文献

- [1] X.H. An, S.D. Wu, Z.G. Wang, Z.F. Zhang, Significance of stacking fault energy in bulk nanostructured materials: Insights from Cu and its binary alloys as model systems, *Prog. Mater. Sci.* 101 (2019) 1-45.
- [2] Y. Cao, S. Ni, X. Liao, M. Song, Y. Zhu, Structural evolutions of metallic materials processed by severe plastic deformation, *Mater. Sci. Eng. R* 133 (2018) 1-59.
- [3] X. An, Q. Lin, S. Qu, G. Yang, S. Wu, Z.F. Zhang, Influence of stacking-fault energy on the accommodation of severe shear strain in Cu-Al alloys during equal-channel angular pressing, *J. Mater. Res.* 24 (2009) 3636-3646.
- [4] S. Qu, X.H. An, H.J. Yang, C.X. Huang, G. Yang, Q.S. Zang, Z.G. Wang, S.D. Wu, Z.F. Zhang, Microstructural evolution and mechanical properties of Cu-Al alloys subjected to equal channel angular pressing, *Acta Mater.* 57 (2009) 1586-1601.
- [5] X.H. An, Q.Y. Lin, S.D. Wu, Z.F. Zhang, R.B. Figueiredo, N. Gao, T.G. Langdon, Significance of stacking fault energy on microstructural evolution in Cu and Cu-Al alloys processed by high-pressure torsion, *Phil. Mag.* 91 (2011) 3307-3326.
- [6] C.X. Huang, W. Hu, G. Yang, Z.F. Zhang, S.D. Wu, Q.Y. Wang, G. Gottstein, The effect of stacking fault energy on equilibrium grain size and tensile properties of nanostructured copper and copper-aluminum alloys processed by equal channel angular pressing, *Mater. Sci. Eng. A* 556 (2012) 638-647.
- [7] Y.H. Zhao, X.Z. Liao, Y.T. Zhu, Z. Horita, T.G. Langdon, Influence of stacking fault energy on nanostructure formation under high pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A* 410-411 (2005) 188-193.
- [8] Y.H. Zhao, Z. Horita, T.G. Langdon, Y.T. Zhu, Evolution of defect structures during cold rolling of ultrafine-grained Cu and Cu-Zn alloys: Influence of stacking fault energy, *Mater. Sci. Eng. A* 474 (2008), 342-347.
- [9] Y.H. Zhao, Y.T. Zhu, X.Z. Liao, Z. Horita, T.G. Langdon, Influence of stacking fault energy on minimum grain size achieved in severe plastic deformation, *Mater. Sci. Eng. A* 463 (2007) 22-26.
- [10] M. Hafok, R. Pippan, Influence of stacking fault energy and alloying on stage V hardening of HPT-deformed materials, *Int. J. Mat. Res.* 101 (2010) 1097-1104.
- [11] Z.J. Zhang, Q.Q. Duan, X.H. An, S.D. Wu, G. Yang, Z.F. Zhang, Microstructure and mechanical properties of Cu and Cu-Zn alloys produced by equal channel angular pressing, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 4259-4267.
- [12] L. Balogh, T. Ungar, Y. Zhao, Y.T. Zhu, Z. Horita, C. Xu, T.G. Langdon, Influence of stacking-fault energy on microstructural characteristics of ultrafine-grain copper and copper-zinc alloys, *Acta Mater.* 45 (2008) 809-820.

- [13] Y. Miyajima, H. Abe, T. Fujii, S. Onaka, M. Kato, Effects of Si on mechanical properties and microstructure evolution in ultrafine-grained Cu-Si alloys processed by accumulative roll bonding, *Acta Mater.* 61 (2013) 1537-1544.
- [14] J. Gubicza, N. Q. Chinh, Z. Horita, T.G. Langdon, Effect of Mg addition on microstructure and mechanical properties of aluminum, *Mater. Sci. Eng. A* 387-389 (2004) 55-59.
- [15] T. Morishige, T. Hirata, T. Uesugi, Y. Takigawa, M. Tsujikawa, K. Higashi, Effect of Mg content on the minimum grain size of Al-Mg alloys obtained by friction stir processing, *Scripta Mater.* 64 (2011) 355-358.
- [16] Y. Suzuki, Y. Shiono, T. Morishige, T. Takenaka, The relationship between Mg Content and extra-hardening in ultrafine grained Al-Mg alloys by SPD, *Mater. Sci. Forum* 941 (2018) 1173-1177.
- [17] T. Morishige, Y. Suzuki, T. Takenaka, Extra-hardening of SPD-processed Al-Mg alloys with minimum grain sizes, *Mater. Sci. Forum* 1016 (2021) 952-956.
- [18] Y. Liu, M. Liu, X. Chem, Y. Cao, H.J. Roven, M. Murashkin, R.Z. Valiev, H. Zhou, Effect of Mg on microstructure and mechanical properties of Al-Mg alloys produced by high pressure torsion, *Scripta Mater.* 159 (2019) 137-141.
- [19] K. Edalati, D. Akama, A. Nishio, S. Lee, Y. Yonenaga, J. M. Cubero-Sesin, Z. Horita, Influence of dislocation-solute atom interactions and stacking fault energy on grain size of single-phase alloys after severe plastic deformation using high-pressure torsion, *Acta Mater.* 69 (2014) 68-77.
- [20] F. Emeis, M. Peterlechner, S.V. Divinski, G. Wilde, Grain boundary engineering parameters for ultrafine grained microstructures: Proof of principles by a systematic composition variation in the Cu-Ni system, *Acta Mater.* 150 (2018) 262-272.
- [21] R. Labusch, Statistical theories of solid solution hardening, *Acta Metall.*, 20 (1972), 917-927.
- [22] A. Howie, P.R. Swann, Direct measurements of stacking-fault energies from observations of dislocation nodes, *Phil. Mag.* 6 (1961) 1215-1226.
- [23] F.I. Grace, M.C. Inman, Influence of Stacking Fault Energy on Dislocation Configurations in Shock-Deformed Metals, *Metallography* 3 (1970) 89-98.
- [24] P.C.J. Gallagher, The Influence of Alloying, Temperature, and Related Effects on the Stacking Fault Energy, *Metall. Trans.* 1 (1970) 2429-2461.
- [25] I.R. Harris, I.L. Dillamore, R.E. Smallman, B.E.P. Beeston, The influence of b-band structure on stacking-fault energy, *Phil. Mag.* 14 (1966) 325-333.
- [26] 清水要蔵, 長崎誠, 改訂増補 合金状態図の解説, アグネ, 1977.
- [27] M.A. Meyers, K.K. Chawla, *Mechanical Behavior of Materials*, Prentice Hall, New Jersey, 1999.
- [28] 乾晴行, ハイエントロピー合金 カクテル効果が生み出す多彩な新物性, 内田老鶴圃,

2020.

## 第6章 総括

強ひずみ加工法により超微細結晶粒組織が得られる。FCC 金属に固溶元素を添加すると、同じひずみ量でも転位の蓄積が促進され、結晶粒径がより微細になる。固溶体は、転位や結晶粒界との相互作用に加えて、積層欠陥エネルギーの低下による転位の拡張によって転位の動的回復を抑制するからである。しかしながら、それらのどの要因が支配的であるかは明らかではない。そこで、ECAP 中の微細結晶粒組織の形成過程と加工硬化に及ぼす積層欠陥エネルギーの効果と固溶体の効果を調査した。本研究では、それらをセル壁の形成(加工硬化 stage III)から小角粒界の形成(加工硬化 stage III から IV)、大角粒界の形成(加工硬化 stage IV から V)の観点から議論した。

まず、積層欠陥エネルギーの効果は、ECAP 加工初期(stage III)の転位の蓄積からセル壁の形成にかけて影響が大きいことが明らかとなった。この過程では、らせん転位の交差すべりによる動的回復と、転位セル壁での刃状転位の蓄積が同時に起こる。ここでは、転位が拡張していると、交差すべりが困難となり動的回復を遅らせ、転位も蓄積する。すなわち積層欠陥エネルギーの低い Ag や Cu-Al 合金では著しく転位密度が増加した。すべり形態も wavy から planar へと変化し、変形双晶やせん断帯が形成によって細分化が進み、セル径が大幅に減少した。

次に、固溶体の効果は、ECAP 加工全体(stages III, IV, V)に影響があることが明らかとなった。ECAP 加工初期(stage III)では、固溶量が多いと、積層欠陥エネルギーを低下させた場合のように、転位すべり形態を wavy から planar へ変化させた。ECAP 加工後期のセル壁から粒界の形成の stage III から IV の過程では、刃状転位の合成・対消滅による動的回復によって転位が再配列することが重要となる。ここでは、純金属よりも固溶体の方が stage IV が続いた。Cu や Ag 純金属では転位が拡張していても、収縮して完全転位になり易いと考えられる。一方、Cu-Al 合金、Cu-Mn 合金、Cu-Ni 合金の固溶体合金は、固溶原子と転位との相互作用によって、転位の消滅と再配列が抑制されたと考えられる。Cu-Al 合金のような積層欠陥エネルギーが低下する固溶体は、固溶原子の存在に加えて転位も拡張していることから、これらの影響が重畳していることも示された。また、固溶体の中でも、Cu-Mn 合金のように固溶原子と溶媒原子の原子サイズミスフィットおよび剛性率ミスフィットが大きいほど、積層欠陥エネルギーを低下させなくても、著しく微細化が促進することが明らかとなった。

以上より、効率的に微細結晶組織を得るためには、積層欠陥エネルギーの低い合金系よりも、原子サイズミスフィットや剛性率ミスフィットが大きい合金系が有効であることを示した。さらに、ミスフィットが大きい合金系は、微細化も加工硬化も継続することから、高強度かつ高延性を実現する可能性があることを示唆した。

固溶原子と転位の相互作用の影響を議論するために、Labusch の提案した原子サイズ効果や剛性率効果の弾性的相互作用を考慮した固溶強化理論を用い、加工後期の stage IV 以降の加工硬化率は積層欠陥エネルギーの低下よりも固溶原子の存在が大きいことを明らかにした。すなわち、stage IV 以降の高ひずみ域では、大部分の転位が刃状転位であることを前提と

すると、刃状転位の動的回復(動的再配列)には積層欠陥エネルギーの影響が小さいということである。しかしながら、積層欠陥エネルギーの低下により拡張した転位に固溶原子が偏析した場合、拡張転位が収縮せず刃状転位が動的回復しにくいことが考えられる。そこで、これらの拡張した転位に固溶原子が偏析する化学的相互作用の影響を電子顕微鏡による直接観察により明らかにすることが課題である。





## 謝辞

本研究は、著者が同志社大学大学院理工学研究科機械工学専攻博士課程(後期課程)在学中に、同志社大学理工学部 宮本博之教授のご指導の下で行ったものです。本研究をまとめるにあたり、先生には終始多大なご指導を賜りました。深く感謝するとともに、心より御礼申し上げます。

同志社大学理工学部 湯浅元仁准教授より、研究の遂行に対して御助言と論文の書き方についてご指導を賜りました。心より御礼申し上げます。

大阪市立大学工学部 兼子佳久教授には、ご多忙の中、副査を引き受けてくださいました。心より御礼申し上げます。

同志社大学理工学部 小泉孝之名誉教授、同志社大学理工学部 辻内伸好教授、ならびに同志社大学理工学部 伊藤彰人教授には、学部在籍時からご指導を賜り、多くの激励をいただきました。心より厚く御礼申し上げます。

京都大学工学研究科 平山朋子教授には、学部在籍時から多くの激励をいただき、博士課程進学についてご助言を賜りました。心より御礼申し上げます。

同志社大学 戸田美和子氏には、観察試料の作製や電子顕微鏡の使用に関してご指導を賜りました。心より御礼申し上げます。

研究室の先輩 Muhammad RIFAI 氏、研究室の留学生 Fatemeh ALIJANI 氏には、有益なる議論とともに御助言を賜りました。心より感謝いたします。

金属材料科学研究室のメンバーの皆様には、金型組立や材料運搬など多大な協力をいただきました。心より感謝いたします。

最後に、多大な理解のもと研究生生活を支えあたたかく応援してくれた、父、母、明るく励まし続けてくれた妹、実験データの解析を行うためのプログラムを作成してくれた夫に心から感謝します。

2021年6月11日

浅野真由



## 研究業績

### 論文

- [1] M. Asano, M. Yuasa, H. Miyamoto, Effects of stacking fault energy and solute atoms on microstructural evolution of Cu, Ag and Cu–Al alloys processed by equal channel angular pressing, *Material Science and Engineering A* 803 (2021) 140716. (査読あり)
- [2] M. Asano, M. Yuasa, H. Miyamoto, Effect of Stacking Fault Energy and Solute Atoms on Microstructural Evolutions of FCC Metals Processed by Equal Channel Angular Pressing, *Materials Science Forum* 1016 (2021) 1229-1234. (査読あり)
- [3] M. Asano, M. Yuasa, H. Miyamoto, Effect of solute Mn on microstructural evolution of Cu–Mn alloys processed by equal channel angular pressing, *Journal of Materials Research* 36 (2021) 2890-2902. (査読あり)
- [4] 浅野真由, 湯浅元仁, 宮本博之, 強ひずみ加工法による超微細結晶銅合金の組織形成過程に及ぼす積層欠陥エネルギーと固溶元素の影響, *銅と銅学会* 第 60 巻 1 号 (2021) 29-34. (査読あり)

### 口頭発表

- [1] ○浅野真由, 湯浅元仁, 宮本博之, 「強ひずみ加工法による FCC 金属の微細組織形成と機械的性質に及ぼす積層欠陥エネルギーの影響」, 日本金属学会 2019 年秋期 (第 165 回) 講演大会, 講演概要 J26, 2019 年 9 月 13 日, 岡山.
- [2] ○浅野真由, 湯浅元仁, 宮本博之, 「強ひずみ加工による Cu と Cu–Mn 合金の微細組織形成と機械的性質に及ぼす積層欠陥エネルギーと固溶元素の影響」, 日本金属学会 2020 年春期 (第 166 回) 講演大会, 講演概要 J23, 2020 年 3 月, 東京.
- [3] ○Mayu Asano, Motohiro Yuasa, Hiroyuki Miyamoto, Effect of stacking fault energy and solute atoms on mechanical properties of FCC metals processed by severe plastic deformation, *International Conference on Nanostructured Materials (NANO2020)*, Melbourne: Engineers Australia, 33, 07.07.2020-10.07.2020.
- [4] ○浅野真由, 湯浅元仁, 宮本博之, 「強ひずみ加工法による超微細結晶銅合金の組織形成過程に及ぼす積層欠陥エネルギーと固溶元素の影響」, 日本銅学会第 60 回記念講演大会[15], 2020 年 10 月 24 日, オンライン.
- [5] ○Mayu Asano, Motohiro Yuasa, Hiroyuki Miyamoto, Effect of Mn on Microstructural Evolutions and Mechanical Properties of Cu–Mn Alloys Processed by Severe Plastic Deformation, *ICONSTA 2020, NS-78*, 23.11.2020-24.11.2020, オンライン.
- [6] ○Mayu Asano, Motohiro Yuasa, Hiroyuki Miyamoto, Effect of stacking fault energy and solute atoms on microstructural evolutions of Cu, Ag and Cu–Al alloys processed by equal channel angular pressing, *2020 MRS Spring/Fall Meeting & Exhibit, F.SF.08.03.02*, 28.11.2020-04.12.2020, オンライン.

- [7] ○Mayu Asano, Motohiro Yuasa, Hiroyuki Miyamoto, Effect of stacking fault energy and solute atoms on microstructural evolutions of FCC metals processed by sever plastic deformation, THERMEC 2021, B3, 01.06.2021-05.06.2020, オンライン.