



巨大ひずみ加工した金属材料における 力学的高機能化メカニズム解明への 量子ビーム解析の適用





戸髙 義一 足立 望 *Todaka Yoshikazu* Adachi Nozomu (豊橋技術科学大学 機械工学系 材料機能制御研究室)

1 はじめに

結晶金属材料における広範な力学的性質は, 組織制御によって達成される。近年,大きな塑 性ひずみを加えることによる組織微細化に関す る研究が盛んに行われている。その理由の1つ として,「形状不変巨大ひずみ加工 (SPD, Severe Plastic Deformation)」¹⁾ と呼ばれる加工法が 開発されたことが挙げられる。SPD 法の代表 例として, ECAP あるいは ECAE (Equal-Channel Angular Pressing/Extrusion)法²⁻⁴⁾ や HPT (High-Pressure Torsion)法⁵⁾, ARB (Accumulative Roll Bonding)法⁶⁾ などが挙げられる。これらの方 法では,加工の前後で加工物の断面形状が変化 しないことから,原理的には無限に塑性ひずみ をバルク状態のまま付与できるため, 1 μ m 以 下の結晶粒で構成されたナノ組織を有するバル クナノメタルの作製が可能である。

本研究では、結晶材料である純Fe及びアモ ルファス材料である金属ガラスZr₅₀Cu₄₀Al₁₀に、 組織制御を目的としてHPT加工を施した。 HPT法は、厚さ1mm程度の薄い円板を数GPa の擬静水圧力下でねじり変形させ、円板の形状 変化なしに円周方向に大きな単純せん断変形を 加える加工である。また、HPT法は、数GPa の擬静水圧力下での加工であるため、金属ガラ スのような脆い材料も塑性変形できる特長を持 つ。ここでは、HPT加工した試料において発 現した特異な力学的性質のメカニズムを解明す るため、量子ビームによる調査を行った研究を 紹介する。

^{*} 中性子応用専門委員会

2 引張試験中のその場中性子回折法によるナノ組織化純 Fe における引張変形挙動の解析

一般に金属材料は,塑性変形により高強度化 すると引張試験における延性(特に均一伸び) が低下することが知られている。一方で,図1 に示すように,HPT加工した純Fe(Fe-11 mass ppm C)では,HPT加工による塑性変形量(ね じり回転回数N)の増加をもって,高強度化 (極限引張強度の増大)とともに,引張均一伸 び(極限引張強さ(×)までの塑性伸び)が大 きくなることが明らかになった。

引張試験中のその場中性子回折実験におい て,引張方向に対して平行,あるいは垂直に配 向した各結晶方位を有する結晶粒群の回折ピー クのブロード化(半価幅の変化)や回折角の変 化を結晶方位ごとに調査することによって,変 形中の転位(塑性変形)挙動及び弾性格子ひず みの結晶方位依存性(粒応力分配挙動)を調査 することができる。それらの結果と引張試験後



図1 HPT 加工における塑性変形量(ねじり回転回数 N)の増加に伴う純 Fe の引張特性の変化 HPT 加工条件: P5 GPa, ω0.2 rpm, N 1/8~10, 室 温。図中の×印は、各試料の極限引張強度を示す。N の増加に伴って極限引張強度が増加していることから、 高強度化していることが分かる。引張均一伸びとは、 極限引張強度に達するまでの塑性ひずみのことである

の試験片における破壊の起点となるボイドの分 布とを関係付けることで,結晶粒ごとの応力分 配・緩和挙動を推測することができる。そこ で,HPT加工した純Feにおける高強度化と大 きな引張均一伸びの発現メカニズムを明らかに することを目的に,中性子回折実験により引張 変形中の転位挙動(半価幅の変化)と粒応力分 配挙動(格子ひずみの変化)を調査した。

供試材として純 Fe (Fe-11 mass ppm C) を用 いた。HPT 加工は,直径 ϕ 30 mm,厚さ t 0.85 mm の円板試料を,圧縮圧力 P 2 GPa,回転速 度 ω 0.2 rpm,ねじり回転回数 N 10,室温にて 行った。引張試験中のその場中性子回折実験は J-PARC TAKUMI にて行った。引張試験片は, 変形領域へ中性子線が当たるようにくびれ部を 設けた。くびれ部の形状は半径 R 40 mm,長さ L_0 15.4 mm,幅 w 2.0 mm,厚さ t 0.5 mmとし, くびれ部中心が HPT 円板中心からの距離 r 3 mm になるように引張試験片を切り出した。ま た,公称ひずみは $\varepsilon = (L-L_0)/L_0$ より算出した。

HPT 加工により作製したナノ組織化バルク純 Fe (バルクナノメタル) (結晶粒径 約 250 nm) の、その場中性子回折実験における引張試験結 果を図2に示す。0.2%耐力 σ₀,881 MPa (ヤン グ率 E 210 GPa と仮定) 以後, 図 2 中において、 塑性変化を開始した印から18にかけて、公称ひ ずみの増加に伴って負荷応力も増加しており, 大きな加工硬化を伴う引張均一伸びを示すこと が分かる。また、引張強度は、1,200 MPa を超 える高強度を示した。その場中性子回折実験に より得られた格子ひずみの変化を図3に示す。 一般的な結晶粒径 数~数十 um の金属材料で は、マクロな降伏(塑性変形の開始)に対応し て、引張方向に対して塑性変形が容易な方位を 有する結晶粒群が先に降伏(格子ひずみの低 下)し、その他の方位の比較的高い変形抵抗を 持つ結晶粒群が応力を担う(格子ひずみの増 加),明瞭な粒応力分配挙動が観察される⁷⁾。 一方,本試料では, $\sigma_{0,2}$ を超えて極限引張強度 を示す直前まで、格子ひずみは結晶方位によら



図2 HPT 加工した純 Fe のその場中性子回折実験にお ける引張試験の結果

HPT 加工条件: *P* 2 GPa, ω 0.2 rpm, *N* 10, 室温。 図中の○印は, その場中性子回折の測定点である。各 測定点には通し番号を付しており, 図中の丸数字はそ の通し番号を示す





HPT 加工条件: P 2 GPa, ω 0.2 rpm, N 10, 室温。
●印, ■印, ▲印は, それぞれ {110}, {200}, {211}
面における格子ひずみを示す。図2と同様に、図中の
丸数字は測定点の通し番号であり、図2の番号と対応する

ず直線的に増加しており,応力分配は観察され なかった。回折ピークの半価幅(転位密度)は 降伏後に増加したことから,結晶粒ごとに塑性 変形していることは明らかである。引張試験後 の破面付近における破壊の起点となるボイドの 数は,破面近傍で最大であり,また,不均一変 形領域においても広く分布していることが分か った。一般的な結晶粒径の金属材料では,破面 近傍にのみボイドの形成が集中する傾向が認め られた。以上のことから,HPT加工により作 製したナノ組織化バルク純Feでは,広範囲な 領域の結晶粒が均一に負荷応力を担うことで, 多数の結晶粒がされぞれに降伏とその後の加工 硬化を繰り返すため,大きな引張均一伸びが発 現したと考えられる。

小角散乱法によるバルク金属ガラス Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀における不均一構造の解析

金属ガラスは、強度や疲労特性, 耐食性に優 れるが,引張応力下において脆性的に破断する ことが、構造材料としての大きな欠点である。 これは, 降伏点において, 単一のせん断帯が試 料を横断して形成し、さらに、せん断帯におけ る軟化が生じることで,局所変形が急速に進展 することが原因である。金属ガラスの塑性変形 機構は, A.S. Argon によって提唱された Shear Transformation Zone (STZ) model が有力であ る⁸⁾。STZ model は、金属ガラスの塑性変形が、 原子数百個程度のクラスターにおける局所変形 が起点となり、せん断帯の形成へ進展すると考 えたモデルである。金属ガラスの脆性的特性を 改善するためには、塑性変形の起点となる STZ の数密度や活性化頻度などを制御し、複数のせ ん断帯の協調した形成,あるいは、せん断帯を 形成しない変形を実現することが重要である。 近年, H.B. Yuらによって, STZ のエネルギー バリアーW_{STZ}は、金属ガラスの構造緩和過程 の1つである β 緩和の活性化エネルギー E_{β} と 等しいことが示された⁹⁾。β緩和は、ガラス凍 結時に形成する弱結合領域において生じる原子 の並進運動を起源とすると考えられている10,11)。 これは、Arrheniusの関係から見積られる E_{β} と

頻度因子がいずれも原子拡散の値と一致することからも妥当である。 $W_{STZ} = E_{\beta}$ の関係は、金属ガラスの塑性変形が、 β 緩和が素過程となって生じていることを示唆している。したがって、 β 緩和の活性化エネルギーや分布を制御することが金属ガラスの延性改善に重要である。

筆者らは、鋳造ままでは *B* 緩和領域がほとん どない組成である金属ガラス Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ に対 して、HPT 加工することによってβ緩和領域 を形成させ、その活性化エネルギーを制御でき ることを明らかにした¹²⁾。また、これにより引 張延性が発現することを示した¹²⁾。この特異な 現象の発現機構を解明するためには、塑性加工 による金属ガラスの構造変化を調査する必要が ある。これまで, 塑性加工による構造変化は, 自由体積の増大^{13,14)},ボイドの形成^{15,16)},組成 変化14,17) や結晶化18) など様々な報告があるが, これらは透過型電子顕微鏡(TEM)による調 査結果に限られていた。そこで、筆者らは、材 料内の平均的な構造情報が得られる小角散乱法 により, 塑性加工に伴う金属ガラスの不均一構 造変化の調査を行った。

供試材として、傾角鋳造法により作製した金 属ガラス Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀を用いた。塑性加工とし て HPT 加 工 (P 5 GPa, $\omega 0.2$ rpm, $N 0 \sim 100$, 室温)を行った。X線小角散乱(SAXS)は Mo-Kα線を使用し、十分なX線透過率を得る ため, 試料は 30 µm 程度の薄膜とした。中性 子小角散乱 (SANS) は, Paul Scherrer Institute SANS-I にて行った(波長 λ 0.6 nm)。SANS 用 試料は、試料を4枚重ね、合計厚さ2mm程度 とした。X線及び中性子小角散乱強度 (I_x, I_N) は,標準試料を用いて絶対強度に変換した。絶 対強度化した小角散乱強度I(Q)は,I(Q) = $\Delta \delta^2 S(Q) F^2(Q)$ で表わされる。ここで、Q:波 数 (=4 π sin θ/λ , θ : 散乱角), S(Q): 散乱体 の配列に起因する構造因子,F(O): 散乱体の 形状因子, Δδ:母相と母相内に分布する散乱 体間の散乱長密度差である。X線及び中性子線 における散乱長の原子番号依存性は異なるた め、同条件の試料を測定しても組成コントラス トの違いに起因して、 I_X 及び I_N は異なる値と なる。同試料であれば、S(Q)及びF(Q)は SAXS、SANSで同値であるため、小角散乱強 度比 I_X/I_N は $\Delta \delta_X^2/\Delta \delta_N^2$ と表わすことができる。 したがって、実験的に測定された I_X/I_N と予測 される散乱体の理論的な $\Delta \delta_X^2/\Delta \delta_N^2$ とを比較す ることによって、形成した散乱体を予測するこ とができる。

図4に, HPT 加工前後の金属ガラス $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ における $I_{X}(Q)$ 及び $I_{N}(Q)$ プロファ イルを示す。I(Q)は, SAXS, SANS のいずれ においても, HPT 加工後に増加したことから, Δδの増大を招く不均一構造が塑性加工によっ て形成したことが分かる。実験上のQ範囲の 制約により、不均一構造のサイズの決定には至 らなかった。HPT 加工によって増大した I(O) は、熱処理によって低下し、加工前と同等とな る。そのため、導入された不均一構造は、熱処 理によって消滅(緩和)することが分かった。 導入された不均一構造が、最安定状態である結 晶相の加工誘起析出の可能性も考えられるが, 結晶相が熱処理によって消滅するとは想像し難 い。したがって、この結果は加工によって形成 したせん断帯に起因することを示唆している。 また、この不均一構造の熱処理に伴う消滅挙動 は、熱分析にて調査した *B* 緩和挙動の熱処理に 伴う変化¹²⁾とよく対応しており、小角散乱法 がHPT 加工によって発現する顕著なβ緩和の 発現機構の調査に有効であることを示してい る。加工によって形成した不均一構造の情報を 抽出するため, HPT 加工前の I(Q) プロファイ ルをバックグラウンドとし, HPT 加工後の I(Q)プロファイルから減算し、前述した I_x/I_N の解析を行った。共通のQ範囲(Q=0.15~ 0.32 nm^{-1})から計算した I_x/I_N は、Q依存性を ほとんど示さずに一定値を取り、その平均値は 約17,500であった。密度低下及び密度変化が 同時に生じた場合を仮定すると、Cu の濃化が 生じた場合にのみ I_x/I_N が急激に増大し、実験







結果を初めて説明できることが分かった。現状 の結果からでは、定量的な密度低下量や Cu の 濃化量の決定はできないが、密度低下及び Cu の濃化が HPT 加工材における特異なβ緩和の 発現に大きな役割を果たしていることが示唆さ れた。

図**5**に*β*緩和をほとんど示さない鋳造まま (As-cast) 材と顕著な*β*緩和を示す HPT 加工 (N 50) 材の引張特性を示す¹²⁾。As-cast 材は, 前述の通り,降伏点において塑性変形を示さず に脆性的に破断した。一方,HPT 加工を用い た組織制御によって β 緩和領域を形成させたN50 材は,1.5 GPa 程度で降伏後,明瞭な塑性変 形を示した。引張試験後の破面観察から,HPT 材において破断面近傍に多数のせん断帯が複雑 に形成していることが分かった。これは,せん 断帯の形成起点である β 緩和領域の増加,また W_{STZ} の低下に起因した複数のせん断帯の協調 した形成によるものと推察できる。

4 展望

塑性変形・破壊に影響する最弱領域を,巨大 ひずみ加工を用いた組織制御により広く均一に 分布させることで,高強度であるバルクナノメ タルや脆性的な金属ガラスでさえも引張延性を 発現できることを紹介した。近年では,小型中 性子源を用いた構造材料研究も盛んに行われて おり¹⁹,量子ビームを用いた構造材料研究が身 近なものになりつつある。電子顕微鏡法などに より得られるミクロ領域の構造・組織情報と量 子ビーム法における平均的な情報を有機的に結 び付けることで,高強度・高延性を両立する, 更に優れた構造材料の設計のための指導原理を 提案したいと考えている。

参考文献

- Valiev, R.Z., Estrin, Y., Horita, Z., Langdon, T.G., Zehetbauer, M.J., and Zhu, Y.T., *JOM*, **58**, 33–39 (2006)
- Valiev, R.Z. and Langdon, T.G., Prog. Mater. Sci., 51, 881–981 (2006)
- Valiev, R.Z., Islamgaliev, R.K., and Alexandrov, I.V., Prog. Mater. Sci., 45, 103–189 (2000)
- 4) 堀田善治,古川稔, Langdon, T.G., 根本實, ま てりあ, **37**, 767-774 (1998)
- Zhilyaev, A.P. and Langdon, T.G., Prog. Mater. Sci., 53, 893–979 (2008)
- Tsuji, N., Saito, Y., Lee, S.H., and Minamino, Y., Adv. Eng. Mater., 5, 338–344 (2003)
- Morooka, S., Tomota, Y., and Kamiyama, T., *ISIJ Int.*, 48, 525–530 (2008)
- 8) Argon, A.S., Acta Metall., 27, 47–58 (1979)
- 9) Yu, H.B., Wang, W.H., Bai, H.Y., Wu, Y., and

Chen, M.W., Phys. Rev. B, 81, 220201 (2010)

- 10) Johari, G.P. and Goldstein, M., J. Chem. Phys., 53, 2372–2388 (1970)
- Johari, G.P., J. Non-Cryst. Sol., 307–310, 317–325 (2002)
- 12) Adachi, N., Todaka, Y., Yokoyama, Y., and Umemoto, M, Appl. Phys. Lett., 105, 131910 (2014)
- 13) Donovan, P.E. and Stobbs, W.M., *Acta Metall.*, **29**, 1419–1436 (1981)
- Rösner, H., Peterlechner, M., Kübel, C., Schmidt, V., and Wilde, G., *Ultramicroscopy*, 142, 1–9 (2014)
- 15) Gu, X., Livi, K.J.T., and Hufnagel, T.C., Mater. Res. Soc. Proc., 754, CC7.9 (2003)
- 16) Jiang, W.H., Pinkerton, F.E., and Atzmon, M., Acta Mater., 53, 3469–3477 (2005)
- 17) Sun, P.L., Wang, G., and Liaw, P.K., Scripta Mater., 66, 443–446 (2012)
- 18) Chen, H., He, Y., Shiflet, G.J., and Poon, S.J., *Nature*, **367**, 541–543 (1994)
- 19)例えば,鉄鋼協会「小型中性子源による鉄鋼 組織解析法」研究会,主査:大竹淑恵,期間: 2014年3月~2017年2月.