

結晶界面近傍の局所変形挙動に及ぼす粒界性格の役割の解明

東京工業大学（現 東京科学大学） 物質理工学院 材料系 助教 永島 涼太

1. 研究背景

金属材料は強度や延性に優れており、構造用材料として自動車や建築物などの様々な場面で用いられる基盤材料である。持続可能な社会の実現に向けて、自動車の車体の軽量化や建築用部材の削減が進められており、構造金属材料のさらなる高強度化が求められている。ほとんどの金属材料は複数の結晶から構成される多結晶材料であり、その代表的な強化手法の中でも結晶粒微細化強化は、析出強化や固溶強化などの他の強化手段に比べて延性や靱性を損なうことなく材料の強度を向上させられるという利点がある。多結晶材料の結晶粒径 d とマクロな降伏強度 σ_y には次式が示す Hall-Petch の関係が成立する [1, 2].

$$\sigma_y = \sigma_0 + k d^{-1/2} \quad (1)$$

ここで、 σ_0 , k は、それぞれ摩擦応力、Hall-Petch 係数を示す。 k は粒界の変形抵抗を表す指標である。この経験則を理論的に解釈する試みが行われ、多くのモデルが提案されている [3-9]。これらのモデルで検討されている Hall-Petch 係数 k は多結晶の引張試験などで得られているため、多数の結晶粒界の平均値であり、個々の粒界の変形抵抗を評価することはできない。一方、微小力学試験であるナノインデンテーション試験を用いて、pop-in と呼ばれる現象によって結晶粒界ごとの Hall-Petch 係数を評価する試みも行われている [10-12] が、圧子先端の応力状態が複雑であり解析が容易ではないことや、試験結果が研磨等の表面状態に強く影響されてしまう。粒界の構造には、粒界性格と呼ばれる、粒界を挟んだ2つの結晶の方位差と粒界面の向きの5つの幾何学的なパラメータが存在する。この粒界性格に着目し、二つの結晶粒からなるアルミニウム双結晶を用いて、粒界近傍の局所変形挙動を調査する試みも行われているが、この方法では一回の試験において一つの粒界性格情報しか得られない [13]。引張試験のひずみの測定には、試験片の平行部に直接ひずみゲージを取り付けることが一般的であるが、近年、試験片表面のスペックルパターンと呼ばれるランダムな模様の変化を画像解析することによって、試料表面のひずみ分布を測定可能なデジタル画像相関法 (Digital Image Correlation: DIC) と呼ばれる手法 [14-16] が用いられている。この手法の利点は、ひずみの空間変化 (ひずみ分布) と時間変化 (その場観察) を一度の試験で取得できる点である。本研究では、これを試験片平行部を貫通するほど粗大な結晶粒径を有する試験片に対して適用することにより、粒界性格のうち結晶方位差に着目して、その粒界近傍の局所変形挙動の空間的、時間的变化を追跡した。引張変形時の変形挙動の観察と、引張試験前後の組織観察の結果から、材料の局所変形挙動に及ぼす粒界性格の影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 加工熱処理と試験片作製

金属材料の中でも非常にシンプルな結晶構造である面心立方構造（face-centered cubic: fcc）を有し、熱力学的にこの構造が安定となる Ni-45Cr 合金（mass%）を供試合金とした．合金組成を図 1 の Ni-Cr 二元系状態図に示す．この合金を砂型鑄造法を用いて、図 2 に示す鑄造材を溶製した．この際、鑄型形状と冷やし金によって冷却速度と冷却方向を制御することにより結晶粒径と結晶粒の凝固方向を制御した．炭素（C）と硫黄（S）を燃焼-赤外線吸収法、その他の元素を蛍光 X 線分析法によって測定

した化学組成を表 1 に示す．この鑄造材から、図 2 の破線で示すような平行部体積 $10.0^w \times 50^l \times 2.0^t$ mm の試験片を切り出した後、Cr の均質化を目的として、アルゴン雰囲気中で 1573 K で 10.8 ks の溶体化熱処理を施した．熱処理条件の決定には、図 1 に示す Ni-Cr 二元系状態図[17]および Ni 中の Cr の拡散係数[18]を用いた．図中の破線は本実験で用いた合金の組成を示しており、fcc 単相となる 1573 K を熱処理温度とした．また、溶体化時間は Cr がデンドライト幅（約 100 μ m）以上拡散するように、1573 K における Ni 中の Cr の拡散係数から算出した．熱処理後の試験片表面はエメリー紙を用いて研磨し、酸化被膜を取り除いた後、マーブル腐食液（硫酸銅：塩酸：水 = 20 g：100 ml：100 ml）に 86.4 ks 浸漬することで結晶粒界の観察を容易にした．

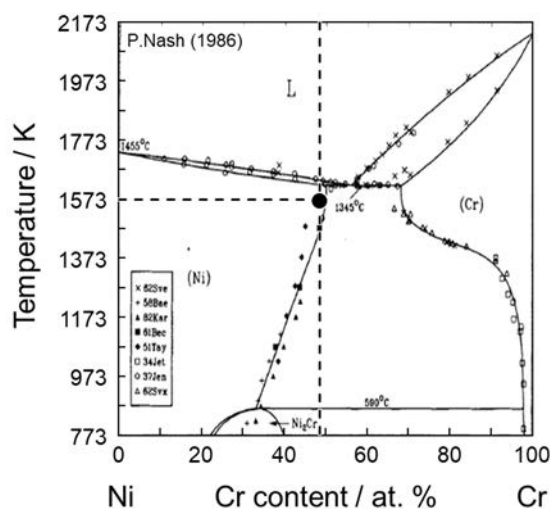


図 1 Ni-Cr 二元系状態図[17]

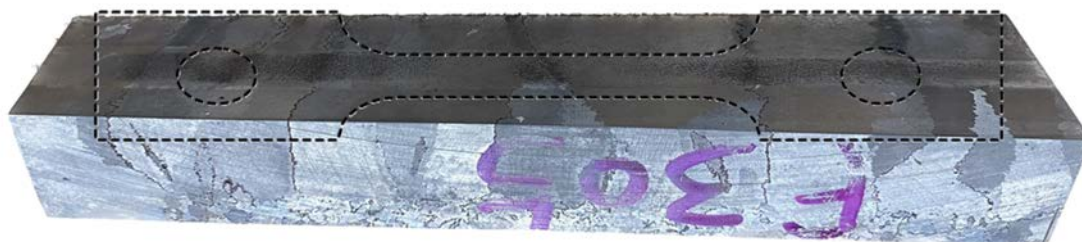


図 2 本研究で使用したインゴットの外観と引張試験片の模式図（破線）

表 1 本研究で使用した Ni-45mass%Cr 合金の化学組成

	C	Si	Mn	P	S	Fe	Cr	Ni
mass%	0.008	0.41	0.33	0.001	0.004	0.44	43.92	Bal.

2.2 機械試験

引張試験機にはオートグラフ精密万能試験機 (AG-100KNG/RX: 株式会社島津製作所製) を用いて、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_G = 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件下で引張試験を実施した。ひずみの測定にはデジタル画像相関法を用いた。3次元カメラ (ARAMIS 3D Camera, GOM 社) を用いて引張試験中の試験片表面を撮影した。カメラと引張試験機、試験片の位置関係は図 3 (a) に示しており、画素数 2752×2200 ピクセル、撮影速度 1/5 fps にてデジタル画像を連続して取得した。画像相関に必要な平行部表面のランダムパターンは、黒および白色のスプレーを塗布することで施した (図 3(b))。得られた画像を専用ソフトウェア (GOM Correlate Professional

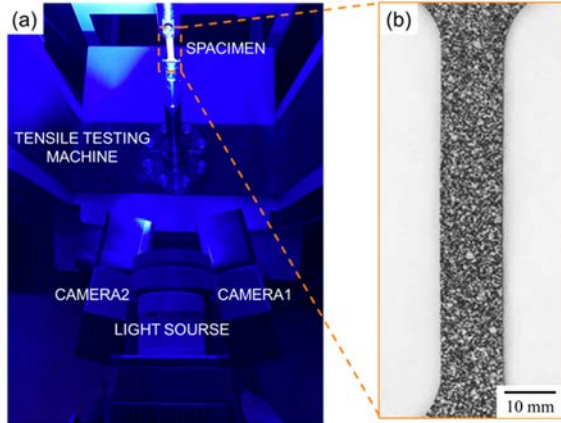


図 3 (a) DIC 解析用試験片と 3D カメラと引張試験機の位置関係、(b) スペックルパターン後の引張試験片の外観

2020, GOM 社) を用いて解析し、目的に応じて、試験片平均、局所領域平均または局所的なひずみとして評価した。また、DIC の空間分解能に影響するサブセットサイズならびにポイント間距離はそれぞれ $19 \times 19 \text{ pixel}$ ($1 \times 1 \text{ mm}^2$) と 13 pixel (約 0.68 mm) とした。組織観察および結晶方位解析には、電子線後方散乱回折法 (Electron Back Scatter Diffraction: EBSD) の検出機が搭載された電界放出形走査電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM, 日本電子株式会社製, JSM-7001F) を用いた。

3. 結果と考察

図 4 は腐食後の試験片平行部の組織である。試験片平行部に粒径約 10 mm の 3 つの結晶粒が存在している (図 4 (a))。それぞれの粒界はわずかに湾曲しているが、試験片の表と裏では結晶粒が貫通している (図 4 (a, b))。以降、これらの結晶粒を平行部の端部から Grain A, B, C, Grain A と B の粒界を GB A-B, Grain B と C の粒界を GB B-C と呼称する。溶体化熱処理の前後で顕著な粒界移動は認められない。EBSD を用いた方位解析の結果から、 $\{111\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$ の fcc の 12 種類のすべり系の全ての Schmid 因子を計算した。Grain A, B, C の最大の Schmid 因子 SF1 は、それぞれ 0.50, 0.48, 0.47, 二番目に大きな Schmid 因子 SF2 は、0.47, 0.40, 0.36 となり、Grain A は Grain B, C と比較して SF1 と SF2 の差が小さい。

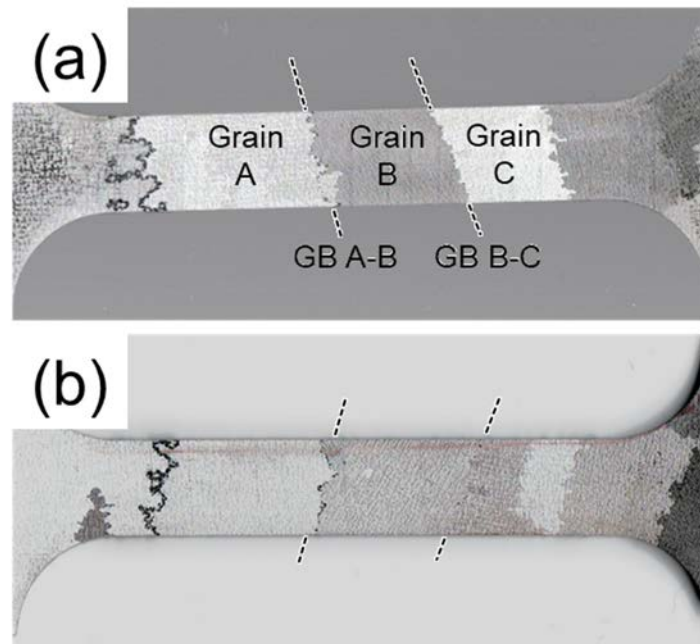


図 4 鋳造まま材の引張試験片の表面組織：(a) 表面, (b) 裏面

図 5 は公称応力-ひずみ曲線を示す。図 5(b) は赤破線で囲んだ降伏前後の領域を拡大したものである。約 190 MPa で降伏した後、流動応力が約 10 MPa 減少する。ひずみが 2% に達すると再び流動応力は増加するが、4% で再減少する。その減少の程度は 1 MPa 程度であり、1 回目よりも小さい。6% 以上では流動応力が単調に増加し、ひずみ 52% 程度で最大引張強度 350 MPa を示した後に破断に至る。各結晶粒の変形挙動を追跡するために、2 回の応力減少後の #1, 2 および単調増加時の #3 での局所ひずみ分布を DIC によって解析した (図 5(c))。この時、出力したひずみは引張方向の垂直ひずみであり、これ以降も、引張方向の垂直ひずみを解析に用いた。#1 では Grain B の中心部で変形が局所的に生じており、Grain A と Grain C ではほとんど変形が生じていない。#2 では Grain A の中心部分で変形が生じ始める一方、#1 と比較して Grain B の粒内で変形が進行し、両端の粒界で変形が抑制されている様子が確認できる。Grain C の中心部ではわずかに変形が生じ、#3 では Grain C の中央部でのひずみが増加している。このとき GB A-B および GB B-C で変形が顕著に抑制されていることがわかる。以上より、2 回の応力減少は、それぞれ Grain B および Grain A の降伏に起因すると推察される (図 5 (b, c))。また、1 回目に比べて 2 回目の流動応力の低下の程度が小さく、Grain C が降伏した時に降伏点降下が見られなかったのは、すでに降伏している結晶粒の加工硬化の影響が、結晶粒の降伏による応力減少の影響よりも大きいためであると考えられる。

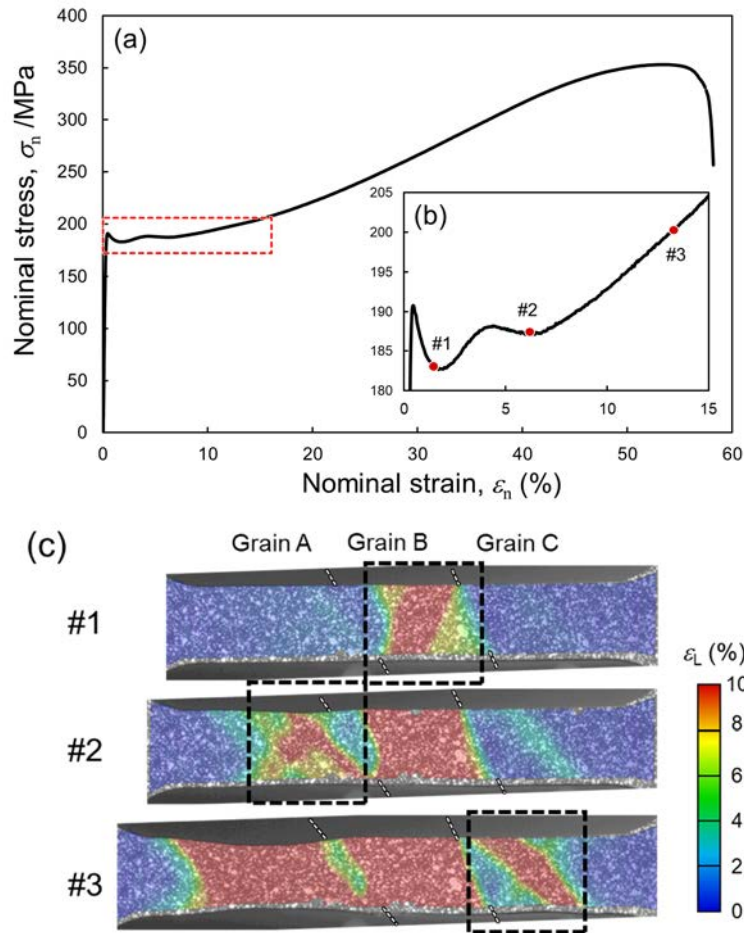


図 5 (a) Ni-45mass%Cr の公称応力-ひずみ曲線, (b) 赤点線で囲まれた塑性変形初期の拡大領域, (c) (b)の赤点 (#1-3) の各粒の降伏直後のひずみ分布マップ

#1, 3 では Grain B, C では応力軸に対してそれぞれ約 60° と 45° にほぼ一方向の局所ひずみが分布している. 一方で #2 では Grain A に交差した二方向の局所ひずみが分布している. これは Grain A が Grain B, C と比較して S_F^1 と S_F^2 の差が小さいため, 2つのすべり系が競合しながら活動したことに起因すると考えられる. 上述したように各結晶粒の最大の Schmid 因子は Grain A, B, C の順で小さくなっている. しかし, 実際の各結晶粒の降伏は Grain B, A, C の順で発生した (図 5 (c)). この実験結果は, 各結晶粒の降伏の順序に Schmid 因子以外の要因が関連していることを示唆している.

図 5 (c) からわかるように粒界のひずみは隣接する結晶粒のひずみに依存するため, 粒界のひずみを隣接する粒内のひずみの平均値で規格化した, 次の relative strain という値を定義する.

$$\text{relative strain} = \frac{\varepsilon_{GB}}{\varepsilon_{IG}} \quad (2)$$

ここで、 ε_{GB} 、 ε_{IG} はそれぞれ、粒界のひずみおよび隣接する2つの結晶粒のひずみの平均を表す。試験片の平行部全体のひずみ $\varepsilon_G = 22\%$ における **relative strain** を算出すると、GB A-B では0.19、GB B-C では0.14 となり、隣接する粒内のひずみで規格化しても GB A-B のほうが GB B-C と比較して変形しており、この大小関係は塑性変形中で変わらない。つまり、粒内に同程度の塑性変形が生じた場合でも粒界ごとに変形量が異なり、その程度は塑性変形初期から後期にかけて増大することを示唆している。そこで、粒界における変形の伝播の難易度を表す指標として、様々な因子が提案されているが、本研究では Luster and Morris が提唱した幾何学的整合係数 m' に着目した[19]。図6に隣接する2つの結晶粒で活動するそれぞれのすべり系と粒界面の模式図を示す。 m' は2つの異なるすべり系の間に置いて、すべり方向がなす角 k とすべり面法線方向がなす角 f を用いて次の式で定義される ($0 \leq k, f \leq \pi/2$)。

$$m' = \cos f \cdot \cos k \quad (3)$$

あるいは2つのすべり系の面法線ベクトル $\mathbf{n}_A$ 、 $\mathbf{n}_B$ とバーガースベクトル $\mathbf{b}_A$ 、 $\mathbf{b}_B$ を用いて、

$$m' = \frac{(\mathbf{n}_A \cdot \mathbf{n}_B)(\mathbf{b}_A \cdot \mathbf{b}_B)}{|\mathbf{b}_A||\mathbf{b}_B|} \quad (4)$$

とも書ける。 m' は結晶粒界を越えた変形の伝播しやすさを評価する値である。 m' は0から1までの値をとり、大きな値であるほど2つのすべり系の幾何学的な整合性がよく、粒界を越えたすべりの伝播

が起こりやすいことを示す。表面のひずみ分布から活動を確認したすべり系に対してそれぞれの粒界ごとに4つの m' を算出した。Luster and Morris は粒界近傍では、隣接粒からの変形の伝播に伴い、荷重軸に対するシュミット因子が必ずしも高くないすべり系が活動することを報告しており[19]、本研究では2番目まで大きなシュミット因子から算出される m' の値のうち最も大きな値を用いて議論する。図7はそれぞれの粒界の m' とひずみ

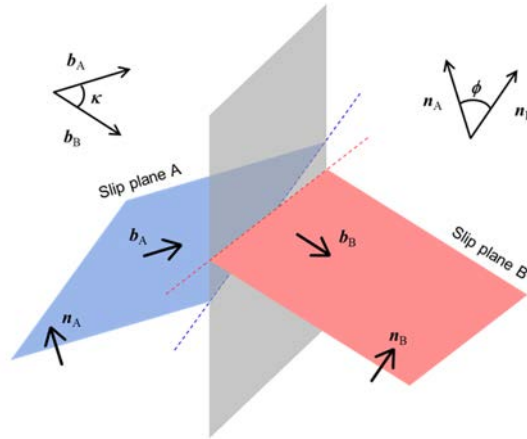


図6 粒界で交差する2つのすべり系間の幾何学的配置の模式図

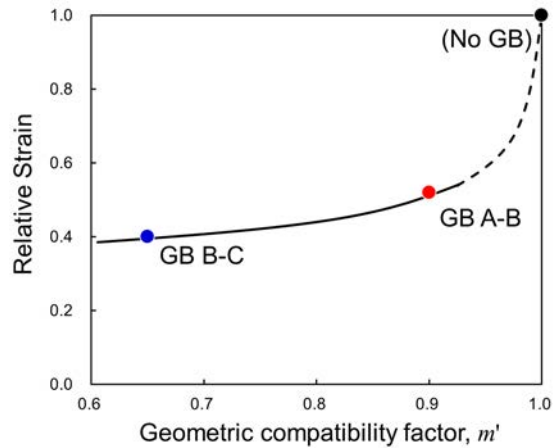


図7 幾何学的整合係数 m' と各粒界の相対ひずみの関係

50%における **relative strain** の関係を示している。 m の増加に伴い、 **relative strain** が増加する。ここで、結晶方位差がない2つ粒の界面を仮想的に考えると、2つの粒のすべり面とすべり方向が完全に一致するため、この仮想的な界面における M は1となる。このとき、その粒界近傍での変形は粒内と全く同じ（完全に伝播される）ため、この時の **relative strain** は1となると予想される。GBA-BのほうがGBB-Cと比較して高い m の値を持つことから、粒界を越えたすべりの伝播が起こりやすいほど粒界のひずみが上昇し **relative strain** が高い値となることが示唆される。つまり、粒界での塑性変形は、すべり系の整合性を加味した粒界性格によって整理できることが明らかとなった。

謝辞

本研究は「公益財団法人JFE21世紀財団」2023年度技術研究助成の支援を受けて実施されたものです。ここに記して厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] E.O. Hall: Proc. Phys. Soc. London Sect. B 64 (1951) 747–752.
- [2] N.J. Petch: J. Iron Steel Inst. 174 (1953) 25–28.
- [3] E.O. Hall: Proc. Phys. Soc. London Sect. B 64 (1951) 747–752.
- [4] N.J. Petch: J. Iron Steel Inst. 174 (1953) 25–28.
- [5] R.W. Armstrong: Adv. Mater. Res. 4 (1970) 101.
- [6] J.C.M. Li: Trans. Metall. Soc. AIME 277 (1963) 239–247.
- [7] M.F. Ashby: Philos. Mag. 21 (1970) 399–424.
- [8] M.A. Meyers and E. Ashworth: Philos. Mag. A 46 (1982) 737–759.
- [9] R. Armstrong, I. Codd, R.M. Douthwaite and N.J. Petch: Philos. Mag. 7 (1962) 45–58.
- [10] K. Endo, S. Ii, Y. Kimura, T. Sasaki, S. Goto, T. Yokota and T. Ohmura: J. Japan Inst. Met. Mater. 85 (2021) 30–39. <https://doi.org/10.2320/jinstmet.JD202005>
- [11] K. Nakano, K. Takeda, S. Ii and T. Ohmura: J. Japan Inst. Met. Mater. 85 (2021) 40–48.
- [12] H. Yasuda, K. Cho, Y. Murozumi, M. Nomoto, H. Toda, W. Suzuki: Tetsu-to-Hagane 108 (2022), No. 10, 751–761.
- [13] D. Livingston and B. Chalmers: Acta Metall., 5 (1957), 322.
- [14] Z.H. He, M.A. Sutton, W.F. Ranson, W.H. Peters: Exp. Mech., 24 (1984) 117.
- [15] T.C. Chu, W.F. Ranson, M.A. Sutton, W.H. Peters: Exp. Mech., 25 (1985) 232.
- [16] M.A. Sutton, M.Q. Cheng, W.H. Peters, Y.J. Chao, S.R. McNeill: Image and Vision Computing, 4 (1986) 143.
- [17] P. Nash, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7 (1986), 466–476.

- [18] A. Davin, V. Leroy, D. Coutsouradis and L. Habraken: *Mem. Sci. Rev. Metall.*, 60 (1963), 275–284.
- [19] J. Luster and J.M. Morris: *Metall. Mat. Trans. A* 26 (1995), pp. 1745–1756.