

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	超微細粒銅の塑性変形挙動に及ぼす温度と応力の影響
Title(English)	
著者(和文)	大久保智
Author(English)	Satoshi Ookubo
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9835号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:加藤 雅治,尾中 晋,木村 好里,寺田 芳弘,藤居 俊之
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9835号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

超微細粒銅の塑性変形挙動に及ぼす  
温度と応力の影響

東京工業大学

大久保 智

2014

# 目次

## 第1章「序論」

1.1 研究背景.....	1
1.2 超微細粒材料の特徴.....	2
1.2.1 超微細粒材料の作製方法.....	2
1.2.2 超微細粒材料の力学特性.....	4
1.2.3 超微細粒材料の熱的組織安定性.....	6
1.3 本論文の目的と概要.....	6
1.3.1 目的.....	6
1.3.2 概要.....	6
参考文献.....	10

## 第2章「超微細粒銅のクリープおよび引張変形挙動」

2.1 緒言.....	12
2.2 実験方法.....	14
2.2.1 試験片の作製.....	14
2.2.2 力学試験.....	16
2.2.3 温度急変試験.....	17
2.2.4 組織観察.....	17
2.3 実験結果.....	17
2.3.1 引張試験.....	17
2.3.2 クリープ試験.....	18
2.3.3 活性化エネルギー.....	23
2.3.4 定常変形での内部組織.....	26
2.4 考察.....	31
2.4.1 活性化エネルギーの応力依存性.....	31
2.4.2 応力指数の応力依存性.....	33

2.5 結言.....	37
参考文献 .....	39
<b>第 3 章「応力急変試験による超微細粒銅の変形律速過程の判別」</b>	
3.1 緒言.....	41
3.2 実験方法.....	41
3.3 実験結果.....	43
3.4 考察.....	47
3.5 結言.....	52
参考文献 .....	53
<b>第 4 章「超微細粒銅における塑性変形の活性化体積とその温度依存性」</b>	
4.1 緒言.....	54
4.2 実験方法.....	54
4.3 実験結果.....	55
4.3.1 転位密度.....	55
4.3.2 応力-ひずみ曲線.....	57
4.3.2 ひずみ速度感受性指数と活性化体積.....	57
4.3.3 活性化エンタルピーと活性化エネルギー.....	61
4.4 考察.....	61
4.5 結言.....	68
参考文献.....	69
<b>第 5 章「その場 X 線回折実験による超微細粒銅の引張変形中の転位密度測定」</b>	
5.1 緒言.....	71
5.2 実験方法.....	71
5.3 実験結果.....	72
5.3.1 その場 X 線回折測定.....	72

5.3.2 X線ラインプロファイル解析.....	76
5.3.3 変形中の転位密度変化.....	78
5.4 考察.....	81
5.5 結言.....	82
参考文献 .....	85
<b>第6章「結論」</b>	
6.1 本論文の総括と結論.....	87
6.2 今後の展望.....	89
謝辞.....	91

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 研究背景

近年の社会問題として、エネルギー問題や環境問題が頻繁に取り上げられる。そのため、現在の材料開発はこれらの問題を解決、あるいは、それを補助するような目的を持って研究されることが多い。構造用材料として用いられる金属材料における研究もその例外ではない。たとえば、一般によく使われている合金では、より低資源・低コスト化を目的として、レアメタルなどの代替元素による合金が模索されている。とくに、レアメタルなどの資源が少ない我が国においては、代替材料の模索は非常に重要な課題となっている（文部科学省：元素戦略プロジェクト）。本研究で用いる超微細粒（Ultrafine-grained: UFG）材料は、そのような課題に対して非常に重要な位置にある。

UFG 材料は、その名の通り、非常に小さな結晶粒から成る金属材料である。これと似た材料にナノ結晶（Nanocrystalline: NC）材料というのがある。これらの材料は結晶粒径の違いによって分けられることがある[1]。すなわち、10 nm–100 nm の結晶粒径を持つものを NC 材料、100 nm–1  $\mu\text{m}$  の結晶粒径を持つものを UFG 材料、それ以上の結晶粒径を持つものを粗大粒（CG）材料と分類する。しかし、実際には数 $\mu\text{m}$  の結晶粒径を持つのに UFG 材料と呼ばれたり、数 100nm の結晶粒径を持つのに NC 材料と呼ばれたりもする。これらの呼び方の違いは、主にその材料の作製方法の違いに由来する。

NC 材料の作製方法には電解析出法や Inert Gas Condensation (IGC) 法[2]などがあり、比較的試料の作製には時間がかかり、試料の大きさも薄いものや小さいものに限定されてしまう。一方、UFG 材料では、作製方法は 1.2.1 項にて詳しく述べるが、その試料は比較的大きなものが作製可能である。そのため、UFG 材料はバルクナノメタル（Bulk Nanostructured Metals: BNM）と呼ばれることもある。これらは同じものと考えても問題ないが、まれに NC 材特有の作製方法で作ったものを UFG 材料と呼称している論文もあるため、それらと区別するために BNM という名で呼ばれ始めたと考えられる。本論文では、1.2.1 項で紹介する作製方法で作ったものを UFG 材料と呼ぶこととする。

## 1.2 超微細粒材料の特徴

### 1.2.1 超微細粒材料の作製方法

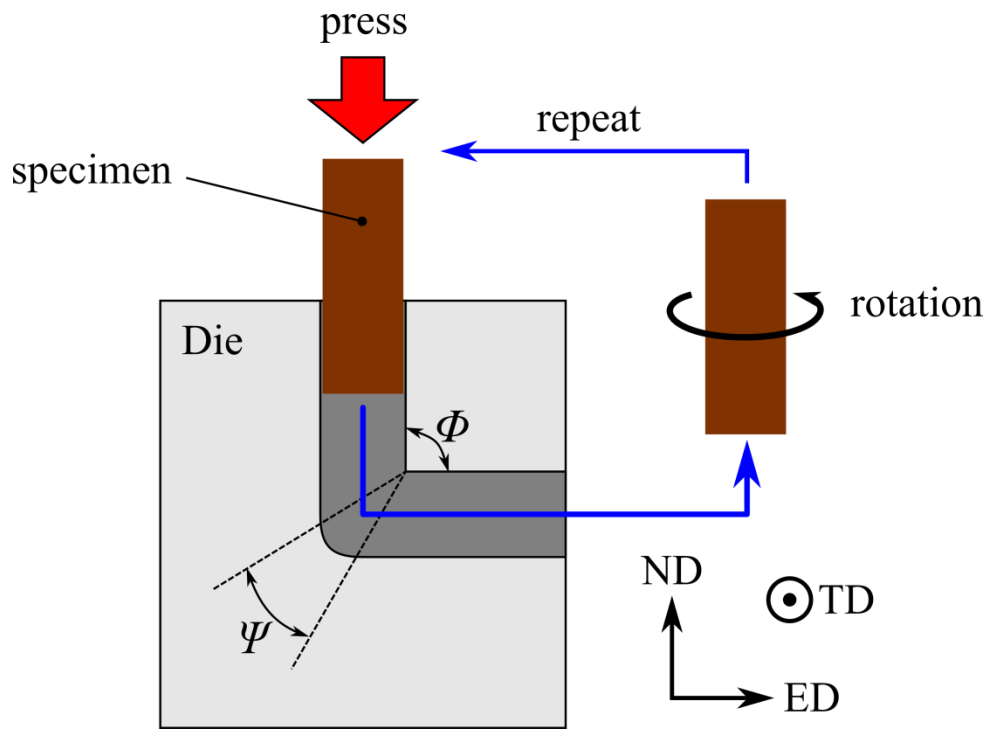
UFG 材料は巨大ひずみ (Severe Plastic Deformation: SPD) 加工法により作製される。SPD 加工は主に機械加工による方法であるが、その特徴は (a) 1 回の加工で非常に大きなひずみを試料に与えられ、(b) 加工の前後で試験片の形状が変わらず、(c) 同じ加工を繰り返し行えることである。このような繰り返し加工が結晶粒径を数百 nm サイズまで微細化することを可能とする。

SPD 加工にはいくつかの手法が提案されており、その代表的なものが Equal-channel Angular Pressing (ECAP) や Accumulative Roll Bonding, High-pressure Torsion, Multidirectional Forging である[3]。これらの内の ECAP 加工では、Figure 1.1 に示すように、L 字型の穴の開いた金型に試料を挿入し、押し出し加工を施す。そして、出てきた試料を再び金型に挿入し、加工を繰り返す。この繰り返し数を一般に pass 数と呼ぶ。すなわち、加工を 8 回繰り返した場合は 8pass 加工したと呼ぶ。また、1pass 毎に試料を回転させてから金型に挿入する場合がある。試料を回転させない場合を route A, 180° 回転させる場合を route C, 常に同じ方向に 90° 回転させる場合を route B<sub>C</sub>, 90° 回転を 1pass 毎に逆回転させる場合を route B<sub>A</sub> と呼ぶ。この 1pass 毎の回転をどのように行うかによって加工組織の形態が変わる。とくに route B<sub>C</sub> では、より等軸状の結晶粒を持つことが知られている[4, 5]。

ECAP 加工における金型は内角  $\Phi$  (Figure 1.1) が 90° のものを使用する 경우가多いが、試料によっては、とくに Mg などのように塑性変形しにくい材料では、 $\Phi$  が 90° よりも大きい金型を使用する場合がある[6]。金型が異なれば、当然ながら、1pass で試料に与えるひずみ量が異なる。そのため、ECAP 加工材を比較する場合、式(1)を用いて加工量を比較することが非常に多い[7]。

$$\varepsilon_{\text{eq}} = \frac{N}{\sqrt{3}} \left\{ 2 \cot \left( \frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \Psi \operatorname{cosec} \left( \frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \right\} \quad (1.1)$$

ここで、 $N$  は pass 数を表す。式(1.1)のひずみは 1pass で試料に与えられる相当ひずみを公称ひずみで表している。しかし、SPD 加工のように変形量が大きい加工材を比較する



**Figure 1.1.** A Schematic of the ECAP process. ED, ND and TD mean extrusion direction, normal direction and transverse direction, respectively.

場合、公称ひずみではなく真ひずみ（対数ひずみまたは Henchy ひずみ）で比較する必要性が指摘されている[8].

上述したように、UFG 材料は ECAP 加工以外にも様々な方法で作製される。本研究では ECAP 加工により作製した試料を対象として研究しているため、それ以外の加工法の詳細については割愛する。

### 1.2.2 超微細粒材料の力学特性

1.1 節で述べたように、UFG 材料は 100 nm–1  $\mu\text{m}$  の結晶粒径を持ち、これは CG 材料の数十から数百分の 1 の大きさである。一般に強度と結晶粒径  $d$  の関係を表すものとして Hall-Petch の関係、

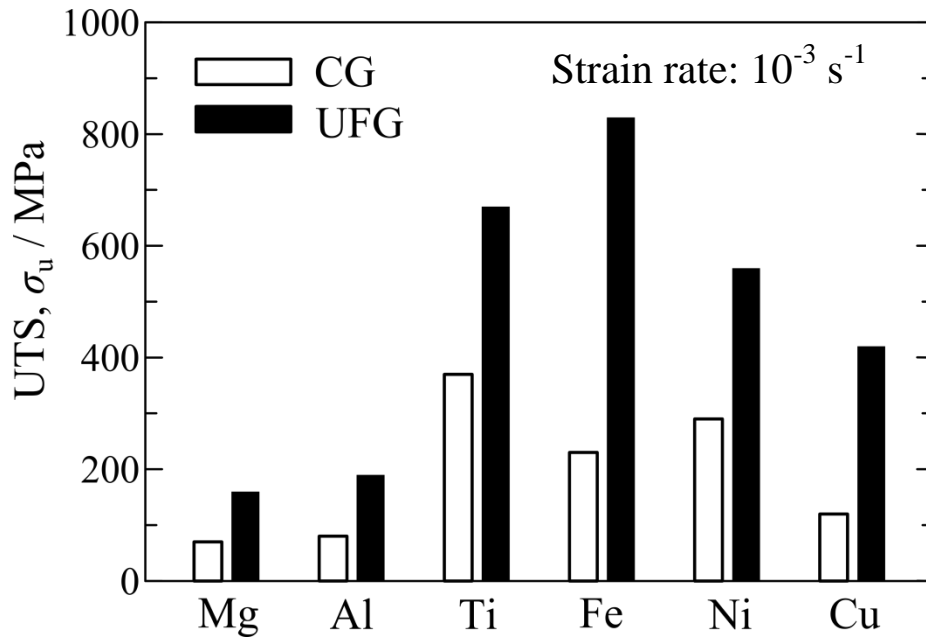
$$\sigma_y = \sigma_0 + k_{\text{HP}} d^{-1/2} \quad (1.2)$$

がよく知られている[9, 10]. ここで、 $\sigma_0$  は摩擦応力、 $k_{\text{HP}}$  は Hall-Petch 係数である。また、通常は  $\sigma_y$  を降伏応力と考えるが、流動応力  $\sigma$  に拡張して、降伏後もこの式で表してしまいうこともある[11, 12]. また、UFG 材料は強加工材でもあるため転位密度  $\rho$  が高い。 $\rho$  と強度を関連付ける式として Bailey-Hirsch (Taylor) の関係式、

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha_{\text{BH}} \mu b \sqrt{\rho} \quad (1.3)$$

がよく知られている[13]. ここで、 $\alpha_{\text{BH}}$  は定数、 $\mu$  は剛性率、 $b$  は Burgers ベクトルの大きさを表す。これらの式(1.2), (1.3)から予想されるように、UFG 材料は CG 材料と比べて非常に高い強度を示す。Figure 1.2 に ECAP 加工により作製した種々の UFG 純金属と CG 材料の引張強さ (Ultimate Tensile Strength: UTS) を示す[14–19]. それぞれの純金属で純度や CG 材料と UFG 材料との結晶粒径  $d$  や転位密度  $\rho$  の比などは統一されていないが、CG 材料から UFG 材料になることによって UTS が 2–3 倍程度まで大きく増加していることがわかる。このように、純金属であっても UFG 材料は合金に匹敵する強度を示す。

ところで、UFG 材料の力学特性は強度が高いことだけではない。UFG 材料では、今まで CG 材料で見られなかった特異な力学特性が現れることが知られている。たとえば、



**Figure 1.2.** A comparison of ultimate tensile strength (UTS) in UFG and CG pure metals (Mg: [14], Al: [15], Ti: [16], Fe: [17], Ni: [18], Cu: [19]). These UFG metals were produced by the ECAP process.

Hall-Petch係数の変化[20]や疲労挙動における繰り返し軟化[21–23]，活性化体積の逆温度依存性[24–26]などである．このような力学特性にはいまだ分かっていないことが多く残されており，今後明らかにすべき課題になっている．

### 1.2.3 超微細粒材料の熱的組織安定性

UFG 材料の特徴として注意しなければならないのが組織安定性である．Figure 1.3 に示すように UFG 材料は，とくに純金属において，比較的低温の焼鈍によって大きく軟化する[27]．そのため，試験温度に注意することは勿論のこと，UFG 材料作製後の保存にも場合によっては注意が必要である．一方で，析出強化型の合金を用いることによって，時効硬化が得られ，熱的組織安定化も向上するという報告がある[28]．

## 1.3 本論文の目的と概要

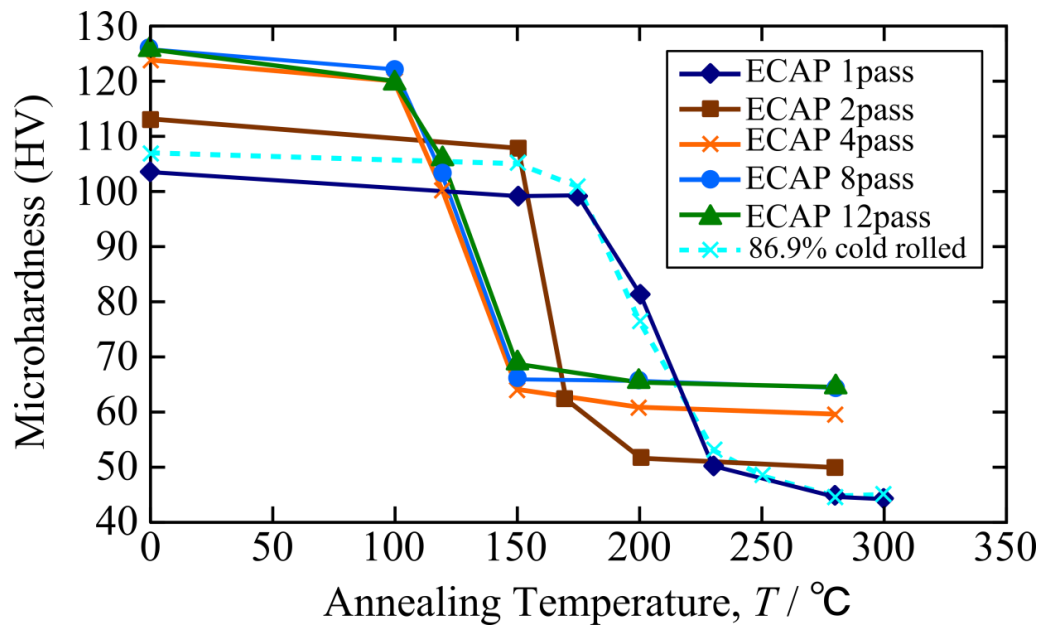
### 1.3.1 目的

1.2 節で述べたように，UFG 材料は合金元素を添加することなく，SPD 加工のみによって高強度化を実現している．熱的安定性を向上させるために多少の添加元素を必要とはするが，それでも低エネルギー化・低資源化を目的とした材料の UFG 化は非常に有用である．しかし，UFG 材料を実用化するにはまだ解決しなくてはいけない課題が残っている．とくに，力学特性とその変形機構は，構造用材料として使用するためには十分に調査されなくてはならない．

そこで本研究では，UFG 材料ではいまだあまり調査されていない，室温以外での温度域における引張変形挙動およびクリープ挙動を調査し，その変形機構について考察することを目的とした．また，変形機構をより明確にするために，材料として純銅を用い，より等軸状の結晶粒を有する ECAP 加工の route B<sub>C</sub> により作製した超微細粒銅 (UFG Cu) を研究対象とした．

### 1.3.2 概要

本論文は第 1 章序論から第 6 章結論までで構成されている．以下に各章の概要について述べる．



**Figure 1.3.** Microhardness evolution of worked Cu during isochronal annealing for 10 min [27].

第 1 章「序論」では、本研究を行うにあたっての社会的意義と、UFG 材料の特徴とその問題点を述べ、本論文の目的と概要を示した。

第 2 章「超微細粒銅のクリープおよび引張変形挙動」では、UFG Cu を用いて、引張試験およびクリープ試験から応力指数  $n$  と変形の活性化エネルギー  $Q$  を測定し、変形による結晶粒径の変化を調べた。これらの応力依存性から、変形挙動は低応力域 ( $< 200\text{MPa}$ )、中応力域 ( $200\text{--}280\text{MPa}$ )、高応力域 ( $> 280\text{MPa}$ ) の 3 つの領域に分けられることを明らかにした。とくに、低応力域では転位芯拡散をともなった転位の上昇運動が変形を律速し、高応力域での変形は転位のすべり運動が律速過程であると結論した。

第 3 章「応力急変試験による超微細粒銅の変形律速過程の判別」では、第 2 章では明らかにできなかった UFG Cu の中応力域での律速過程を、応力急変試験により判別した。温度  $373\text{K}$  で応力  $225\text{MPa}$  および  $250\text{MPa}$  でクリープ試験を行い、定常クリープ変形中に応力急変試験を行った。その結果、中応力域の変形機構は回復律速であることが示唆された。この結果と第 2 章の結果を併せて考察することで、中応力域の変形機構は粒界での原子拡散が寄与した回復律速機構であると結論した。

第 4 章「超微細粒銅における塑性変形の活性化体積とその温度依存性」では、第 2 章で明らかとなった UFG Cu の高応力域 ( $> 280\text{MPa}$ ) の変形機構を詳細に調査するため、 $77\text{--}373\text{K}$  の温度域でひずみ速度急変試験および温度急変試験を行った。その結果、見かけの活性化体積  $v_a$  は低温域 ( $T < 200\text{K}$ ) では温度の増加関数、高温域 ( $T > 200\text{K}$ ) では減少関数となることがわかった。これらの挙動は、高温域では粒界から発生した転位の粒界での depinning 過程が変形を律速し、低温域では粒内の林立転位との切り合い過程が変形を律速していると考えることにより実験結果を説明した。

第 5 章「その場 X 線回折実験による超微細粒銅の引張変形中の転位密度測定」では、UFG Cu の変形中の転位密度変化を調査するため、大型放射光施設 SPring-8 にて引張変形中のその場 X 線回折実験を行った。その結果、UFG Cu の引張変形前の転位密度は一定であり、引張変形中の転位密度は巨視的な弾性変形中に増加し、塑性変形域では飽和し、破断にともない急激に減少することを見出した。また、弾性変形域での転位密度の増加を、応力負荷にともなう転位の張り出しを考慮することで、実験結果を定量的に説

明した.

第6章「結論」では、結論として、本論文の各章で得られた結果を総括し、今後の展望について述べる.

## 参考文献

- [1] C.C. Koch: *Nanostructured Materials* (Bulk Nanostructured Materials, Edited by M.J. Zehetbauer and Y.T. Zhu, Wiley-VCH, Weinheim, 2009) pp. 3-20.
- [2] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson: *Prog. Mater. Sci.* **51** (2006) 427-556.
- [3] R.Z. Valiev, A.A. Nazarov: *Bulk Nanostructured Materials by SPD Processing* (Bulk Nanostructured Materials, Edited by M.J. Zehetbauer and Y.T. Zhu, Wiley-VCH, Weinheim, 2009) pp. 21-48.
- [4] V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, I.V. Alexandrov, T.C. Lowe, R.Z. Valiev: *Mater. Sci. Eng. A* **299** (2001) 59-67.
- [5] M. Kawasaki, Z. Horita, T.G. Langdon: *Mater. Sci. Eng. A* **524** (2009) 143-150.
- [6] H.K. Lin, J.C. Huang, T.G. Langdon: *Mater. Sci. Eng. A* **402** (2005) 250-257.
- [7] Y. Iwahashi, J. Wang, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon: *Scripta Mater.* **35** (1996) 143-146.
- [8] S. Onaka: *Philos. Mag. Lett.* **90** (2010) 633-639.
- [9] O. Hall: *Proc. Phys. Soc. B* **64** (1951) 747-753.
- [10] N. J. Petch: *J. Iron Steel Inst.* **174** (1953) 25-28.
- [11] R.W. Armstrong, I. Codd, R.M. Douthwaite, N.J. Petch: *Philos. Mag.* **7** (1962) 45-58.
- [12] M. Kato: *Mater. Trans.* **55** (2014) 19-24.
- [13] J.E. Bailey and P.B. Hirsch: *Phil. Mag.* **5** (1960) 485-497.
- [14] W.M. Gan, M.Y. Zheng, H. Chang, X.J. Wang, X.G. Qiao, K. Wu, B. Schwebke, H.G. Brokmeier: *J. Alloys Compounds* **470** (2009) 256-262.
- [15] J. May, D. Amberger, M. Dinkel, H.W. Höppel, M. Göken: *Mater. Sci. Eng. A* **483-484** (2008) 481-484.
- [16] Y.G. Ko, D.H. Shin, K.T. Park, C.S. Lee: *Scripta Mater.* **54** (2006) 1785-1789.
- [17] B.Q. Han, E.J. Lavernia, F.A. Mohamed: *Metall. Mater. Trans. A* **34** (2003) 71-83.
- [18] G.V. Nurislamova, R.K. Islamgaliev, R.Z. Valiev: *Mater. Sci. Forum* **503-504** (2006) 579-584.

- [19] R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe: *J. Mater. Res.* **17** (2002) 5-8.
- [20] N. Kamikawa, X. Huang, N. Tsuji, N. Hansen: *Acta Mater.* **57** (2009) 4198-4208.
- [21] H.W. Höppel, Z.M. Zhou, H. Mughrabi, R.Z. Valiev: *Philos. Mag. A* **82** (2002) 1781-1794.
- [22] Y. Furukawa, T. Fujii, S. Onaka and M. Kato: *Mater. Trans.* **50** (2009) 70-75.
- [23] Y. Nakanishi, T. Fujii, S. Onaka and M. Kato: *Mater. Trans.* **52** (2011) 890-894.
- [24] J. D. Embury and D. J. Lahaie: *Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultrafine Microstructure*, ed. by M. Natsi, D. M. Parkin and H. Gleiter, (Kluwer Academic Pub., The Netherlands, 1993), pp. 287-301.
- [25] Y.M. Wang, A.V. Hamza and E. Ma: *Acta Mater.* **54** (2006) 2715-2726.
- [26] T. Kunimine, T. Aragaki, T. Fujii, S. Onaka, M. Kato: *J. Mater. Sci.* **46** (2011) 4302-4307.
- [27] X. Molodova, G. Gottstein, M. Winning, R.J. Hellmig: *Mater. Sci. Eng. A* **460-461** (2007) 204-213.
- [28] A. Vinogradov, V. Patlan, Y. Suzuki, K. Kitagawa, V.I. Kopylov: *Acta Mater.* **50** (2002) 1639-1651.

## 第 2 章

### 超微細粒銅のクリープおよび引張変形挙動

#### 2.1 緒言

材料の変形機構を調べる場合、まずはその定常変形時での特徴的なパラメータ、定常応力 $\sigma_s$ や定常ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_s$ などがよく測定される。一般にクリープ変形では $\sigma_s$ と $\dot{\epsilon}_s$ の間にはべき乗則 (power-law) の関係がよく見られ、それらは以下の式で表される[1].

$$\dot{\epsilon}_s = A \sigma_s^n \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right] \quad (2.1)$$

ここで  $A$  は定数,  $n$  は応力指数,  $k$  は Boltzmann 定数,  $T$  は絶対温度,  $Q$  はクリープの活性化エネルギーである。回復クリープや拡散クリープなど, 変形機構が拡散律速のべき乗則クリープの場合,  $Q$  が拡散の活性化エネルギーに一致することが多い。そのときは式(2.1)を下記のように表すことがある[2].

$$\dot{\epsilon}_s = A_{\text{PL}} \frac{\mu\Omega}{kT} \left(\frac{\sigma_s}{\mu}\right)^n \left(\frac{b}{d}\right)^p \frac{D}{b^2} \quad (2.2)$$

ここで  $A_{\text{PL}}$  は無次元定数,  $\mu$  は剛性率,  $\Omega$  は原子体積,  $b$  は Burgers ベクトルの大きさ,  $d$  は結晶粒径,  $p$  は結晶粒径指数,  $D$  は拡散係数である。また,  $D$  は拡散の pre-exponential 因子  $D_0$  と活性化エネルギー  $Q_D$  を用いて

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{Q_D}{RT}\right] \quad (2.3)$$

と表される。ここで,  $R$  は気体定数である。式(2.2)は純粋な拡散によるクリープ (Nabarro-Herring クリープ[3, 4]と Coble クリープ[5]) と回復律速の転位クリープを統一したものである。そのため,  $n$  や  $p$ ,  $D$  はその変形機構に依存し, それらの値は Table 2.1 のようにまとめられる。一般に変形機構を特定する場合, これらの  $n$  とクリープ変形の活性化エネルギー  $Q$  を実験的に測定し, それぞれの変形機構における理論値と比較することによって特定する。しかし, 高応力・高ひずみ速度では式(2.1), (2.2)の関係は

**Table 2.1.** Typical values of  $n$ ,  $p$  and  $D$  in eq. 2.2 [2] for pure metals.  $D_{GB}$ ,  $D_L$  and  $D_P$  are diffusion coefficients of grain boundary, lattice and pipe diffusion, respectively.

Deformation Mechanism	$n$	$p$	$D$
Dislocation creep			
Low temperature creep	5-7	0	$D_P$
High temperature creep	3-5	0	$D_L$
Grain boundary sliding (superplasticity)			
	2	2-3	$D_{GB}$ or $D_L$
Diffusion creep			
Coble creep	1	3	$D_{GB}$
Nabarro-Herring creep	1	2	$D_L$

成り立たなくなる (power-law breakdown). この power-law breakdown 領域では, 一般に転位のすべり運動が変形を律速するようになり,  $\sigma_s$  と  $\dot{\epsilon}_s$  の間には指数則の関係が見られる. この領域でも仮に power-law が成り立つと仮定して  $n$  を求めると, 一般に Table 2.1 にあるどの  $n$  値よりも非常に大きな値となる. そのため, 変形がすべり律速か回復律速かを見分けるには, 多くの場合で  $n$  を比較するだけで十分である.

一方, 第 1 章では超微細粒 (UFG) 材料の組織が熱的に不安定であり, 比較的低温の焼鈍によって強度が低下してしまうことを述べた. これは焼鈍による組織変化, とくに結晶粒の粗大化に由来するものである. そのため, 室温よりも高い温度で UFG 材料の力学試験を行う場合, その組織変化にも十分に注意を払わなければならない.

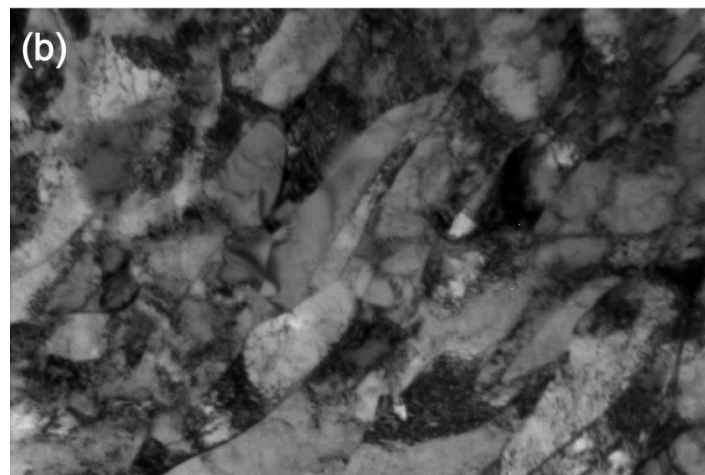
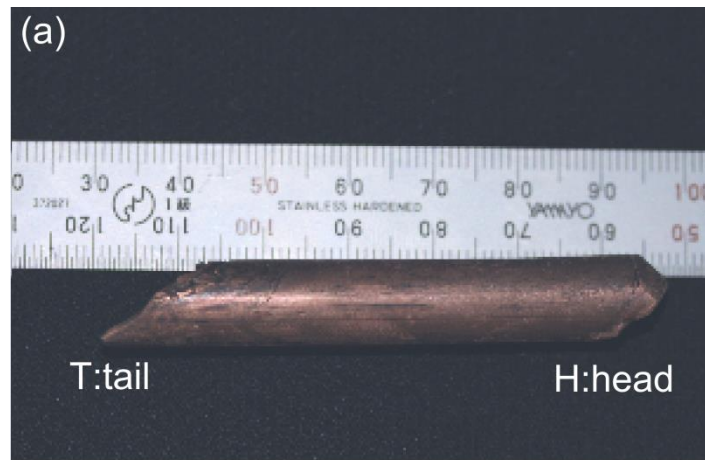
本章では, 超微細粒銅 (UFG Cu) を用いてクリープ試験および引張試験を比較的低温にて行い, 定常変形時の変形挙動を調査した. また, 定常変形状態での組織観察を行い, 変形挙動の理解を深めることを目的とした.

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 試験片の作製

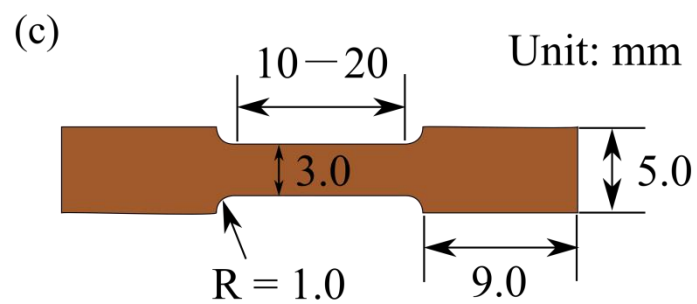
純銅 (純度 99.99 %) の丸棒 (直径 10 mm × 長さ 60 mm) 供試材を 873K で 1h 焼鈍したのち, ECAP 加工を室温下で route B<sub>C</sub> にて 8pass 施し, UFG Cu を得た. ECAP 加工の試料押し出し速度は 4 mm·min<sup>-1</sup> とし, 潤滑剤として MoS<sub>2</sub> を用いた. 本研究で得られた ECAPed Cu の写真を Figure 2.1(a) に示す[6]. これは Figure 1.1 (p. 3) の TD 方向から撮った写真である. 写真内の H:head と記される部分は, ECAP 加工において金型から先に出てくる部分であり, 丸く潰れたような形状を呈している. 一方, T:tail と記される部分は, 金型から最後に抜け出る部分であり, ECAP 加工のせん断面とおおよそ平行に傾いた形状となっている.

Figure 2.1(b) に本研究で用いる UFG Cu の透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscopy: TEM) による組織写真を示す. 第 1 章の 1.2.1 節において, ECAP 加工の route B<sub>C</sub> では等軸状の結晶粒を得やすいと述べた. しかし実際には, 多くの結晶粒が ECAP 加工の最終せん断面に平行な方向 (ED 方向から ND 方向へ 45° 傾いた方向) に伸長し



500 nm

ND  
ED



Thickness: 1.0

**Figure 2.1.** (a) As ECAPed Cu [6], (b) its TEM micrograph, and (c) specimen shape for tensile and creep tests.

ている。また、結晶粒径は 200–500nm のものが多い。

ECAPed Cu から Figure 2.1(c)のような板状試験片を、板面法線方向が TD 面となるようにワイヤー放電加工機 (Brother: HS-300) にて切り出した。このとき、ECAP 加工材の表面付近は結晶粒の微細化があまり進展しないという報告があるため[7–9]、丸棒中心部の  $\phi 6$  mm の部分のみを試験片に使用した。試験片の形状はいわゆる dog-bone 型の形状であり、ゲージ部の長さ 10–20 mm、幅 3 mm、厚さ 1 mm、肩部 R = 1 mm である。

試験片の切り出し後、試験片表面を SiC 研磨紙の #800–2000 で機械研磨し、放電加工による熱影響部を取り除いた。その後、ゲージ部にひずみゲージ (KYOWA, KFG-5-120-C1-16N30C2) を張り付けた。

## 2.2.2 力学試験

引張試験は、引張速度一定で室温 (298K) およびオイルバス中 323K, 373K の温度で、初期ひずみ速度  $\dot{\epsilon}_0 = 4.2 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  にて行った。クリープ試験は、応力一定でオイルバス中 323–393K の温度で、応力  $\sigma = 100 - 350 \text{ MPa}$  にて行った。 $\sigma$  は荷重  $F$  を  $F = F_0/(1+\epsilon)$  となるようにして一定に制御した。ただし、 $F_0$  は初期荷重、 $\epsilon$  はひずみである。また、引張試験では、ひずみゲージの測定限界  $\epsilon_{\text{lim}}$  が 0.05 までであり、かつ試験料が  $\epsilon_{\text{lim}}$  以上伸びるため、以下のように  $\epsilon$  を求めた。

まず、レーザー変位計によりクロスヘッド変位を測定し、見かけのひずみ  $\epsilon_a$  を求め、そこから試験機と試験片の合成ヤング率  $E_a$  により弾性変形分を除き、塑性ひずみ  $\epsilon_{\text{pl}}$  を算出した ( $\epsilon_{\text{pl}} = \epsilon - \sigma/E_a$ )。その後、ひずみゲージにて測定した試験片のヤング率  $E$  から弾性変形分を補正し、 $\epsilon$  を算出した ( $\epsilon = \epsilon_{\text{pl}} + \sigma/E$ )。クリープ試験については、ひずみゲージの値をそのまま  $\epsilon$  として用いた。

本研究で用いた UFG Cu は 423K, 1h の焼鈍で結晶粒の粗大化が始まることが知られている[10]。そのため、試験温度は 393K 以下に設定した。また、できる限り初期の焼鈍の効果を抑えるために、オイルバスによって温度を昇温させる場合は、初めに試験温度よりも少し高い温度にオイルの温度を設定しておき、試験片の温度が試験温度に達するまでの時間が昇温開始から 10min 以内になるように調整した。なお、試験片の温度は

K 熱電対を試験片に接触させて測定した。また、温度が目的の温度に到達した後、力学試験を開始し、試験中の温度は目的の温度から $\pm 1 \text{ K}$  以内で制御した。

### 2.2.3 温度急変試験

2.3.2 節で示すように、クリープ曲線にはひずみ速度がおよそ一定となる定常変形領域が現れる。そこで、クリープ試験を 373K において 100–250MPa の一定応力で開始し、およそ定常変形域に入ったところで 373K から 393K へ温度を変化させた。ある程度試料が伸びたところで 373K へ戻し、またある程度試料が伸びたところで再びこれらの温度変化処理を行った。ただし、温度を変えるときは目的の温度に設定した別のオイルバスを予め用意しておき、一度除荷してから速やかにオイルバスを交換し、試料の温度が目的の温度に達してから再負荷した。

### 2.2.4 組織観察

定常変形時に力学試験を中断し、組織観察を行った。高温での力学試験の中断時には、熱による結晶粒の粗大化や転位の回復を防ぐため、素早く冷却を行った。組織観察には超高圧電子顕微鏡法 (High-voltage electron microscopy: HVEM, 日立製 H1250, 加速電圧: 1000 kV) と電解放出型走査電子顕微鏡 (Field emission scanning electron microscope: FE-SEM, JEOL JSM-7001F) の電子線後方散乱回折 (Electron backscatter diffraction: EBSD) 法を用いた。組織の観察方向はすべて力学試験の応力軸方向に垂直な板面方向 (ECAP 加工時の TD 方向) である。

HVEM の試料は、SiC 研磨紙の #4000 まで機械研磨した後、ナイトール (硝酸 : エタノール = 1 : 3) を電解液として電圧 7.0V, 温度 223K にて電解研磨を施した。EBSD の試料は、#4000 まで機械研磨後、ナイトールを電解液として電圧 6.0V, 温度 223K にて電解研磨を施した。

## 2.3 実験結果

### 2.3.1 引張試験

Figure 2.2 に引張試験によって得られた $\sigma-\varepsilon$  曲線を示す. 最大応力 (UTS) は温度が上昇するほど, また, 初期ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_0$  が減少するほど低下する傾向にある. 破断ひずみは $\dot{\varepsilon}_0$ との明確な相関は見られなかったが, 温度が上昇するにつれて増加する傾向にあった. また, 全ての試験条件において応力がおよそ一定となる領域, 定常変形域が現れている. とくに, その領域は温度が上がるにつれて広がっていることがわかる. そこで, 引張試験では UTS の真応力を定常応力 $\sigma_s$ とした. さらに, 本研究では $\varepsilon$ が時間の関数として測定できるため, 定常ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_s$ は初期ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_0$ ではなく,  $\sigma$ が $\sigma_s$ に到達したときに測定されるひずみ速度を用いた.

Figure 2.3 に引張試験から得られた $\dot{\varepsilon}_s-\sigma_s$ の両対数プロットを示す[11]. Figure 内の直線は各温度での実験データの近似直線である.  $n$ は式(2.1)より

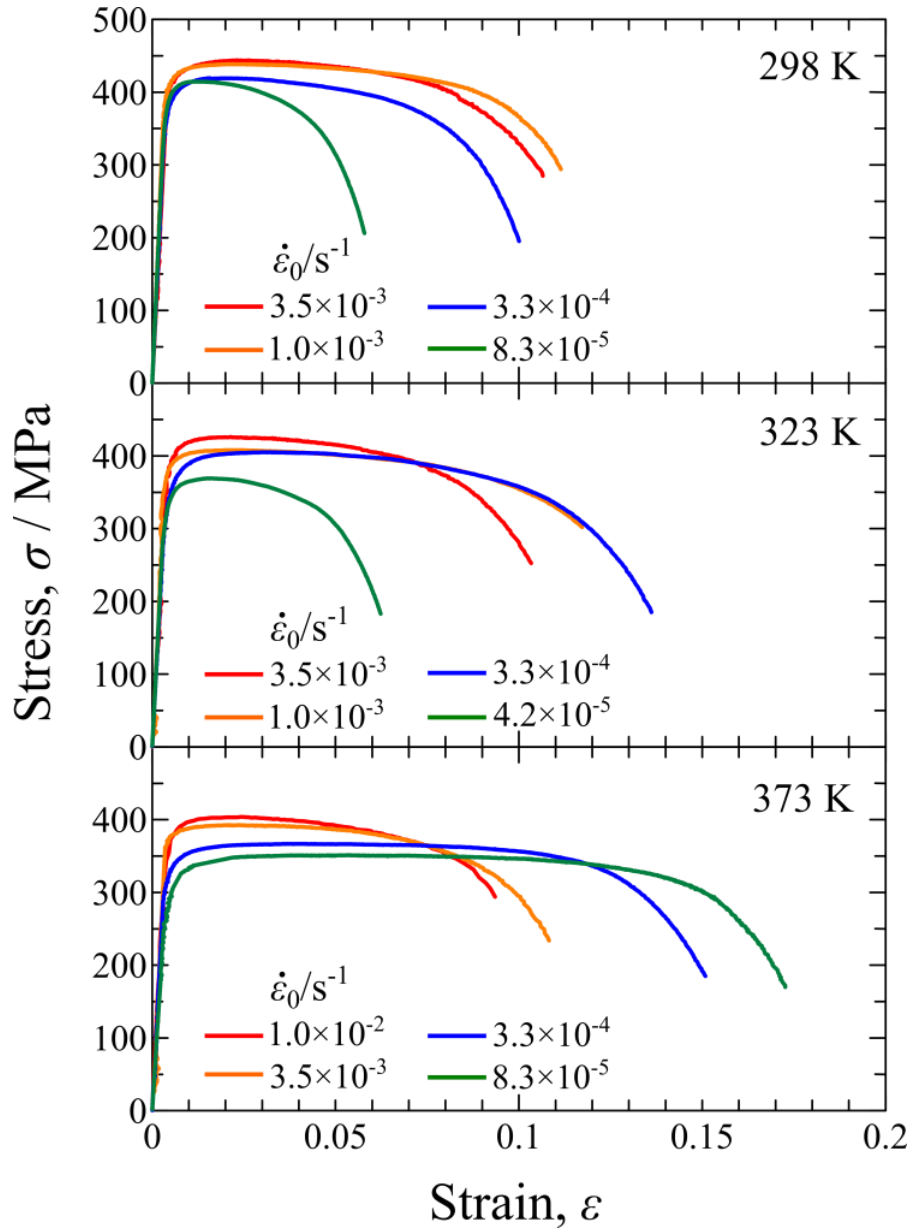
$$n = \left( \frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}_s}{\partial \ln \sigma_s} \right)_T \quad (2.4)$$

で表せる. すなわち,  $n$ は Figure 2.3 内の直線の傾きに等しい. この直線から各温度での $n$ を求めたところ, 298K および 323K, 373K でそれぞれ 54.1, 34.5, 35.2 となった. これらの値は Table 1 にある値の 10 倍程度となっており, 明らかにべき乗則の成り立つ領域から外れている. すなわち,  $\sigma_s > 300\text{MPa}$  のような引張試験の変形領域は power-law breakdown の領域にあると言える.

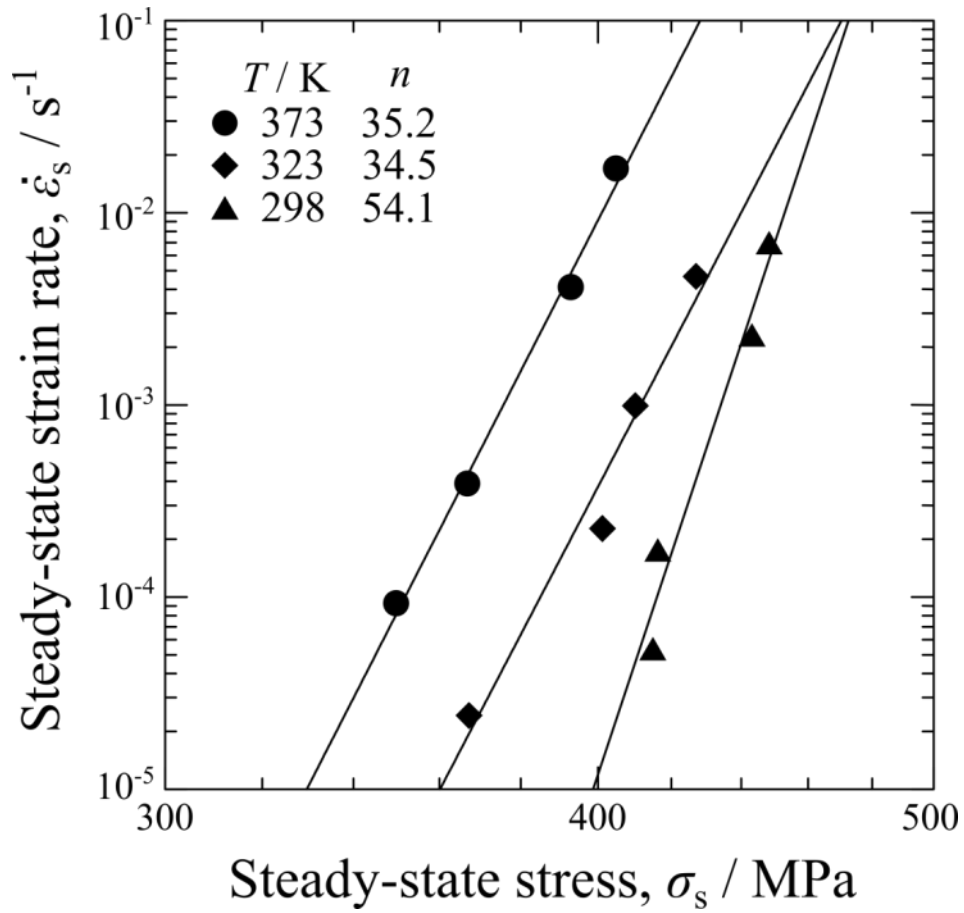
### 2.3.2 クリープ試験

Figure 2.4 に 343–393K におけるクリープ試験によって得られたひずみ速度–塑性ひずみ ( $\dot{\varepsilon}-\varepsilon_{pl}$ ) 曲線の例を示す. 横軸の塑性ひずみ $\varepsilon_{pl}$ は, 全体のひずみ $\varepsilon$ から応力負荷直後の弾性ひずみ $\sigma/E$ を引いた値である. すべての条件において,  $\dot{\varepsilon}$ がおよそ一定となる定常変形領域が現れていることがわかる.  $\sigma$ が 200MPa 以上の $\dot{\varepsilon}-\varepsilon_{pl}$ 曲線では, 塑性ひずみが数%のところ $\dot{\varepsilon}$ が最小値 (最小ひずみ速度) に達している. 一方,  $\sigma$ が 200MPa 未満の $\dot{\varepsilon}-\varepsilon_{pl}$ 曲線では, 塑性ひずみがわずか 1%以下のところで最小ひずみ速度に達している. このことは,  $\sigma$ が 200MPa のところで変形機構が変化することを示唆している.

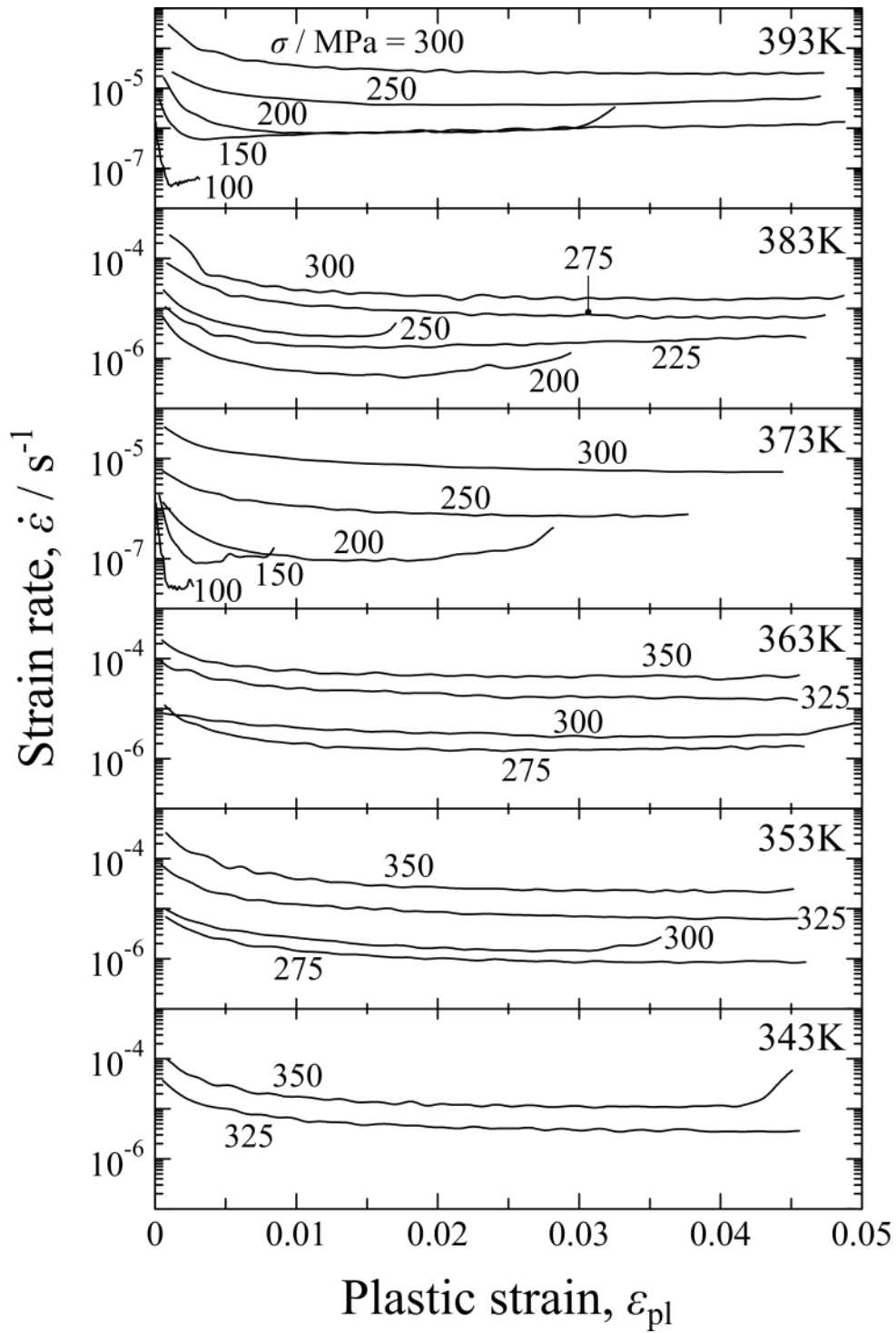
最小ひずみ速度を $\dot{\varepsilon}_s$ , 負荷応力を $\sigma_s$ としたときの $\dot{\varepsilon}_s-\sigma_s$ 両対数グラフを Figure 2.5 に示



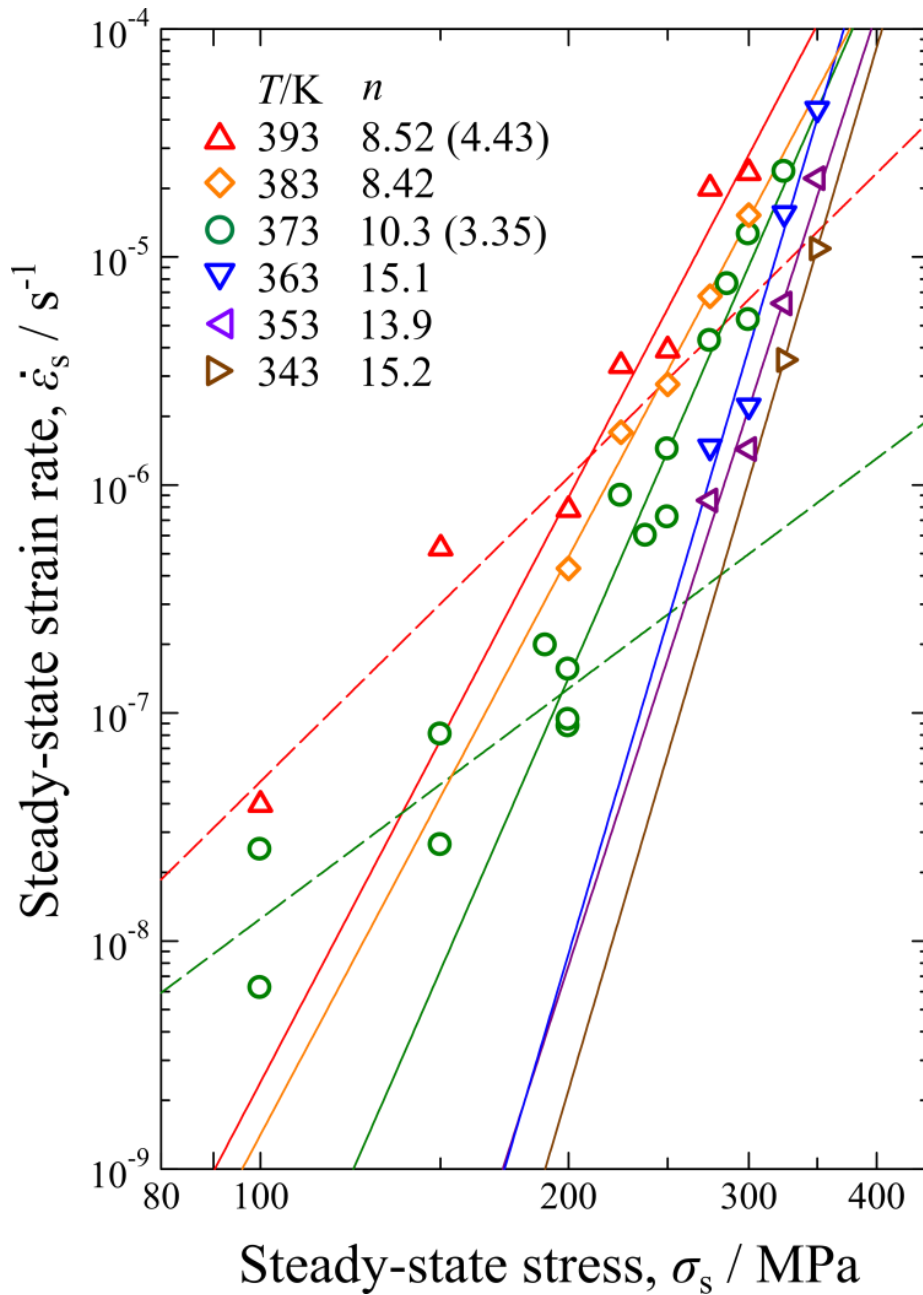
**Figure 2.2.** Tensile stress-strain curves of UFG Cu with several strain rates at 298, 323 and 373 K.



**Figure 2.3.** Relationship between steady-state strain rate  $\dot{\epsilon}_s$  and steady-state stress  $\sigma_s$  at three temperatures obtained from the tensile tests [11].



**Figure 2.4.** Strain rate vs strain curves under constant stresses at 343–393 K.



**Figure 2.5.** The relationship between the steady-state strain rate and stress [11]. Each straight line connects data of the same temperature. For data at 373 and 393 K, the solid and dashed lines were drawn using the data over 200 MPa and under 200 MPa, respectively.

す[11]. ここでも, Figure 2.3 と同様に各温度での実験データの近似直線を引いた. ただし, 373K と 393K では $\sigma_s$ を 200MPa 以上と以下にデータを分け, 直線を引いた. また, これらの直線の傾きから求めた  $n$  も Figure 内に示し,  $\sigma_s < 200\text{MPa}$  のデータから求めた  $n$  は括弧内に示している.

$\sigma_s \geq 200\text{MPa}$  の領域では  $n$  は 8–15 程度の値となり, これは Table 2.1 にあるどの値よりも少し大きい値である. しかし, 引張変形で得られた  $n$  より小さい値となっている. 一方,  $\sigma_s < 200\text{MPa}$  の領域では  $n$  は 4 程度の値となり, これは Table 2.1 の高温クリープの値に近い値となっている. このように,  $\sigma_s = 200\text{MPa}$  を境に  $n$  が大きく変化しており, この応力前後で変形機構が変化していることが推測される. この変化は,  $\dot{\epsilon} - \epsilon_{pl}$  曲線の形状が  $\sigma_s = 200\text{MPa}$  を境に変化したこととも対応している.

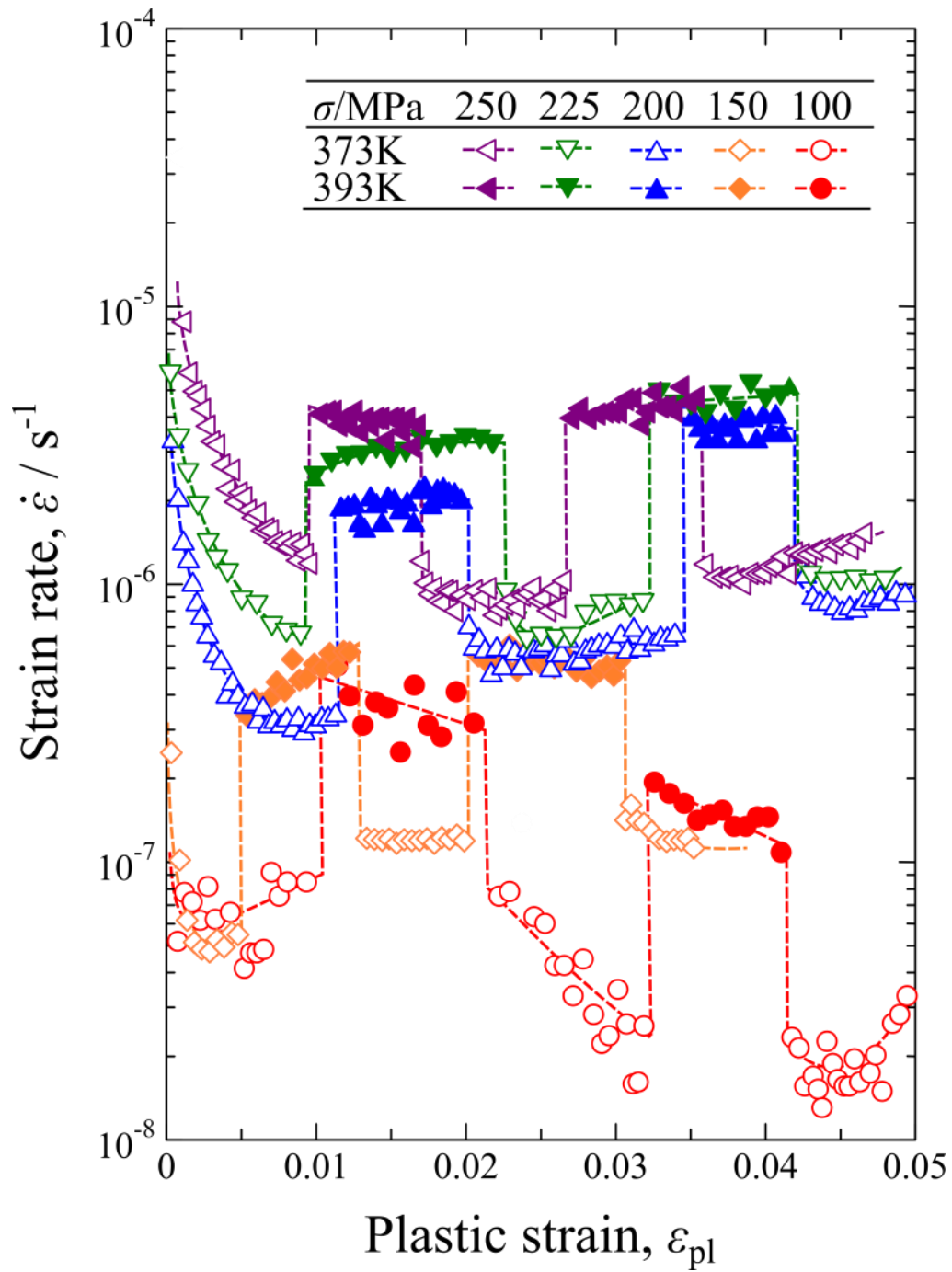
### 2.3.3 活性化エネルギー

Figure 2.6 に温度急変試験の結果を示す. 100MPa での試験以外は, 温度急変にともなうひずみ速度変化がほぼ可逆的で, およそ定常変形時での温度急変ができていたが, 100MPa では温度を変化させた後もひずみ速度が変わっていく結果となった. すなわち, 100MPa においては定常変形時での温度急変試験ができていない. しかし, クリープの活性化エネルギー  $Q$  の値は定常変形時でないとき (遷移クリープ領域) でも定常変形時の値と同じになることが知られている[12].

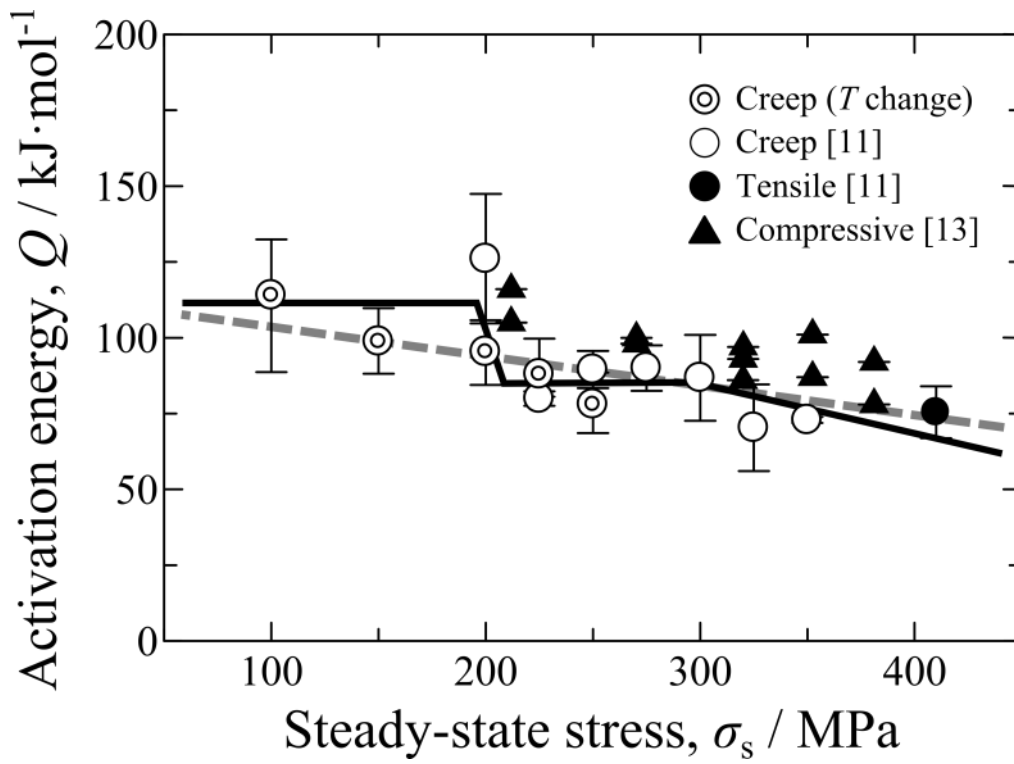
式(2.1)より, クリープの活性化エネルギー  $Q$  は, 負荷応力一定試験を種々の温度で行うことにより, 次式で表すことができる.

$$Q = -R \cdot \left[ \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_s}{\partial (1/T)} \right]_{\sigma_s} \quad (2.5)$$

Figure 2.6 において温度を変化させたときの  $\dot{\epsilon}_s$  の変化から  $Q$  を見積もり, 各応力における  $Q$  の平均値を計算した. このとき  $R = 8.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  とし,  $\dot{\epsilon}_s$  の変化量には昇温時と降温時の両方の変化量を用いた. Figure 2.7 に求められた  $Q$  の平均値を  $\sigma_s$  に対してプロットしたものを示す. また, Figure 2.3 および Figure 2.5 の Arrhenius プロットより求めた  $Q$  [11] と Li らが求めた  $Q$  [13] も併せて示す. ただし, Figure 2.3 から  $Q$  を求める際,  $\dot{\epsilon}_s$



**Figure 2.6.** The change of strain rate with the temperature change from 373 K to 393 K, and vice versa, under constant stress.



**Figure 2.7.** Stress dependence of activation energy.

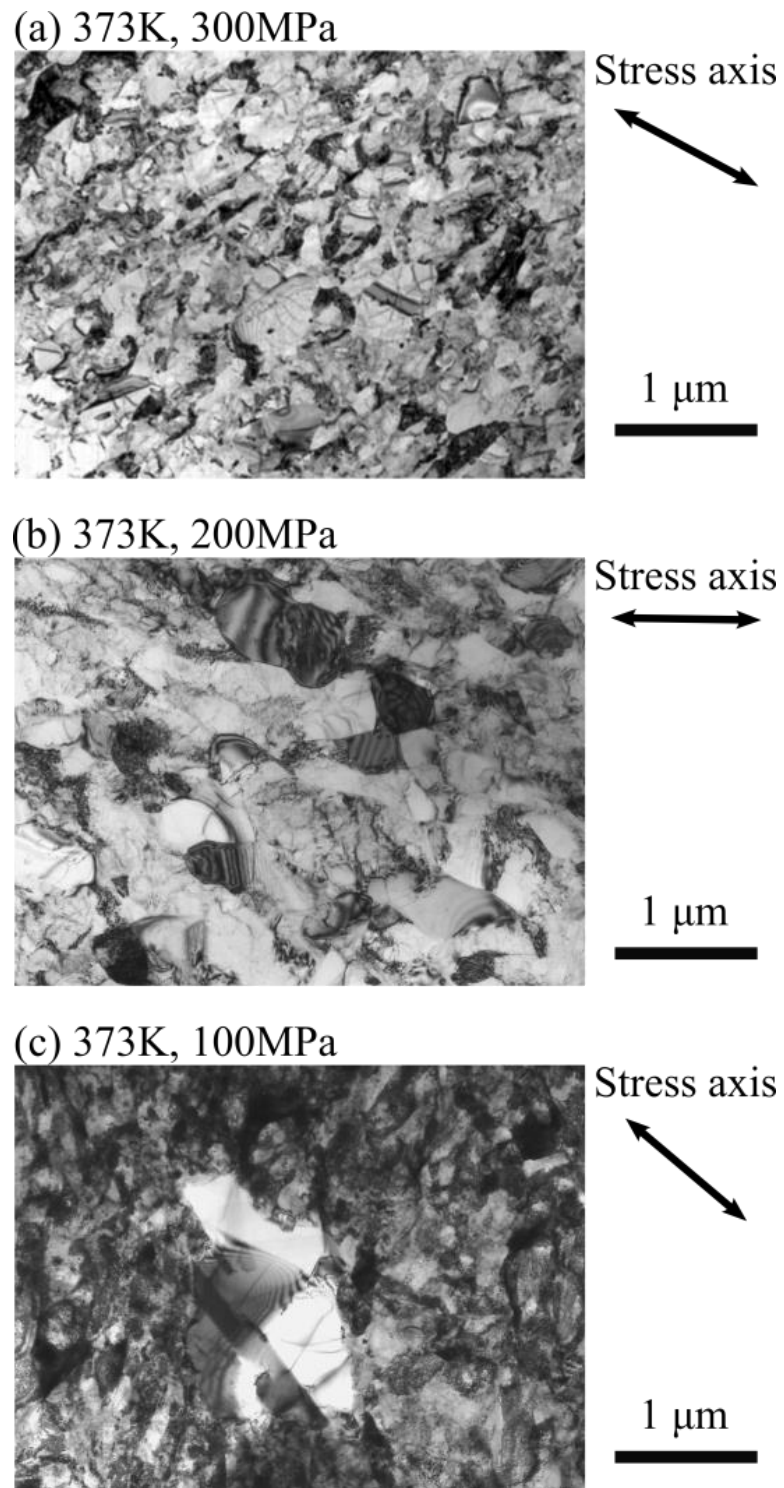
は各温度の近似直線における $\sigma_s = 410 \text{ MPa}$ での内挿値を用いている[11]。この結果については2.4.1節にて議論する。

#### 2.3.4 定常変形での内部組織

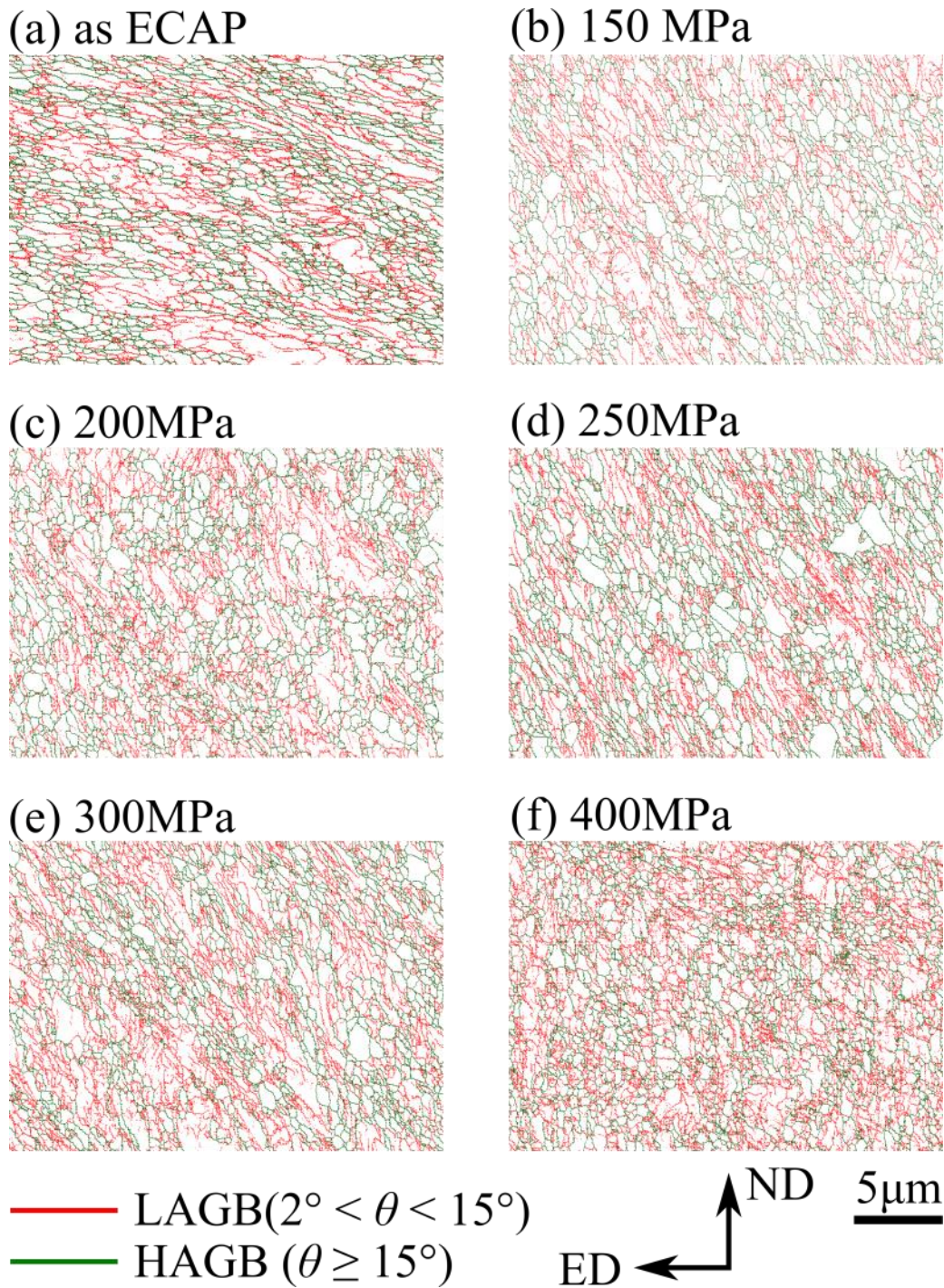
Figure 2.8 に 373K にて(a) 300MPa, (b) 200MPa, (c) 100MPa の応力でクリープ試験を行い、定常変形状態で試験を中断した時の組織を示す[6]。(a) 300MPa の組織では、一部の結晶粒に双晶が確認されたが、変形前の組織とあまり様子は変わらず、粗大化した結晶粒も回復している結晶粒もほとんど見られなかった。一方、(b) 200MPa の組織では、粗大化した結晶粒は見られなかったが、全体的に回復した結晶粒が多く見られた。さらに、(c) 100MPa の組織では、一部に大きく粗大化した結晶粒が見られた。

EBSD によって得られた UFG Cu の粒界マップの例を Figure 2.9 に示す。粒界方位差が $2^\circ$  から  $15^\circ$  の粒界を赤色、 $15^\circ$  以上の粒界を緑色で示す。ただし、方位差が $2^\circ$  以下の粒界は測定精度の限界を超えているため、除外している。(a)は ECAP 加工ままの組織であり、(b)–(f)は 373K、定常応力 $\sigma_s = 150\text{--}400\text{MPa}$  で定常状態に達したときの組織である。当然ではあるが、TEM 写真と比較すると非常に広範囲の組織が観察できている。粒界の方位差から赤線は小角粒界 (low-angle boundary: LAGB)、緑線は大角粒界 (high-angle boundary: HAGB) を表している。全粒界に対する大角粒界の割合  $f_{\text{HAGB}}$  と  $\sigma_s$  の関係を Figure 2.10 に示す。この図からわかるように、 $f_{\text{HAGB}}$  は変形後の組織でも ECAP ままのものとはほとんど変わらず、その値は平均で 44 % だった。

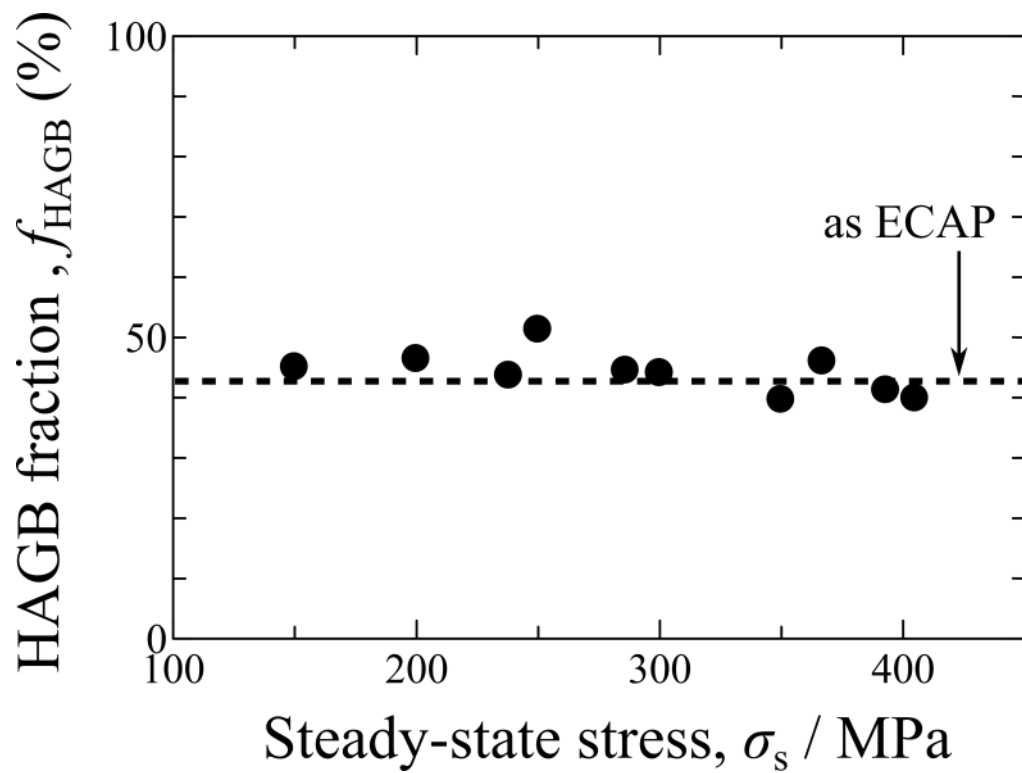
Figure 2.9 において大角粒界と小角粒界を区別せず、粒界に囲まれている領域を便宜的に結晶粒として、画像処理により結晶粒の大きさ  $w$  の分布を測定した[11]。ただし、 $w$  は結晶粒を楕円形状に近似したときの短軸の長さとした。Figure 2.11 に Figure 2.9 から得られた  $w$  の分布を示す。縦軸は面積加重の累積分布  $F(w)$  となっている。この図からわかるように、150–250MPa の  $F(w)$  は ECAP ままのものとはほとんど変わらない。すなわち、長時間のクリープ試験を行っても結晶粒の粗大化は起きていないとみなせる。一方、400MPa の  $F(w)$  はそれらとは明らかに異なった分布となっており、ECAP ままの  $F(w)$  を左に ( $w$  の小さい側に) 縮小させたような分布形状となっている。



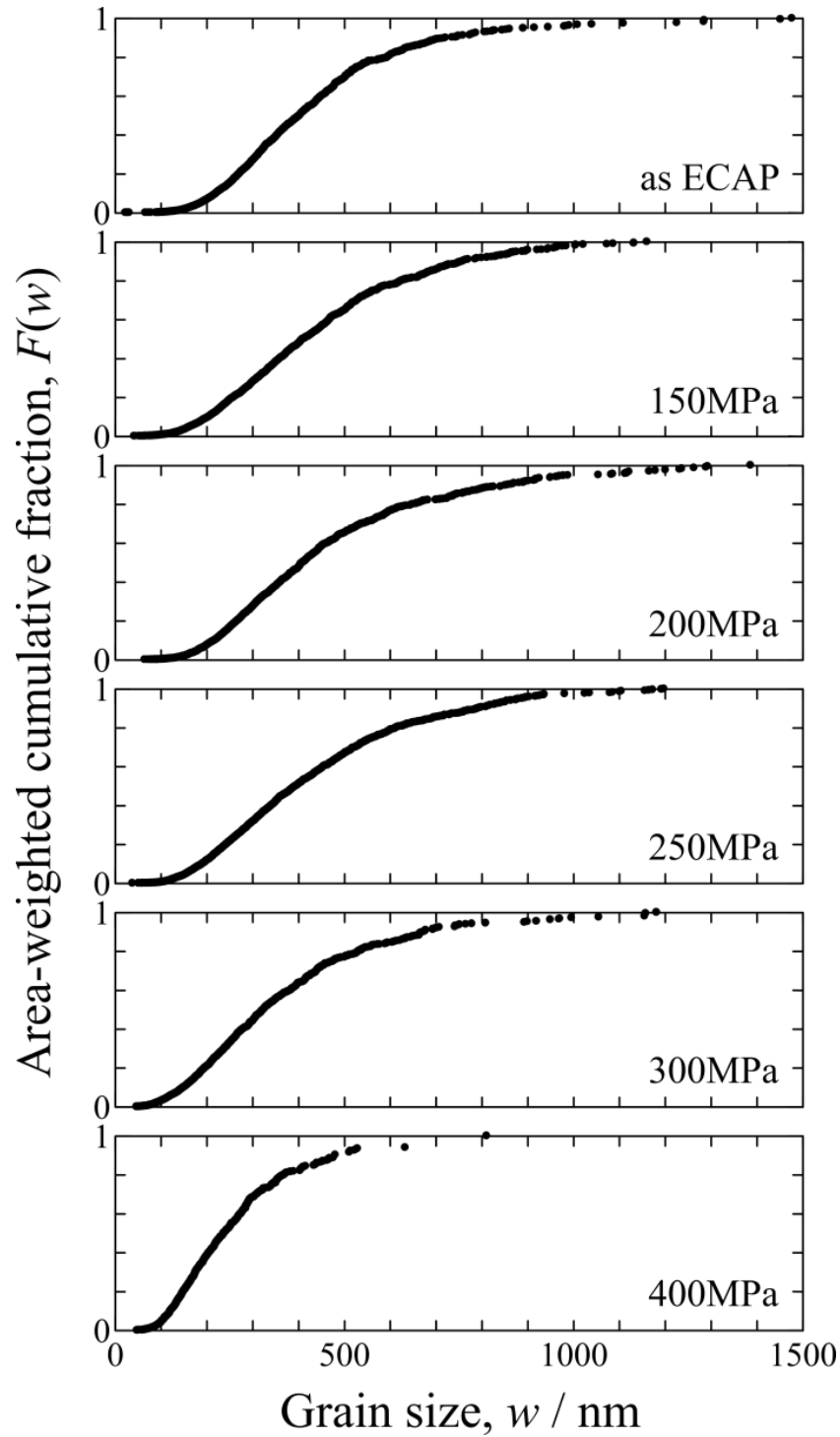
**Figure 2.8.** The microstructures of UFG Cu under steady-state deformation at 373 K with the steady-state stress  $\sigma_s$  of (a) 300 MPa, (b) 200 MPa and (c) 100 MPa [10].



**Figure 2.9.** Grain boundary maps obtained by the EBSD analysis of UFG Cu: (a) as ECAPed, and deformed at 373 K with steady-state stress  $\sigma_s$  of (b) 150 MPa, (c) 200 MPa, (d) 250 MPa, (e) 300 MPa and (f) 400 MPa. Green lines are boundaries with misorientation  $\theta$  larger than  $15^\circ$  and red lines are those with  $2^\circ < \theta < 15^\circ$ .



**Figure 2.10.** The fraction of high-angle grain boundaries  $f_{\text{HAGB}}$  in as-ECAPed Cu and UFG Cu deformed until the steady-state.



**Figure 2.11.** Area-weighted cumulative fraction  $F(w)$  of grain size  $w$  in as-ECAPed Cu and UFG Cu deformed until the steady-state.

一般に結晶粒径の分布は対数正規分布で表されることが多い[14–19]. そこで, Figure 2.11 の分布に対して, 対数正規分布の累積分布関数をフィッティングさせ, 平均の結晶粒径  $w_a$  を算出した. この  $w_a$  を剛性率  $\mu$  で規格化した  $\sigma_s$  の逆数に対してプロットしたものを Figure 2.12 に示す[11]. ここで,  $\mu$  は温度依存性を考慮して,  $\mu = 47.1 - 0.0168 \times (T/K)$  GPa [20] を用いた. 上記の方法で求めた結晶粒には subgrain も多く含まれており, 一般に subgrain サイズ  $w_{sg}$  と  $\sigma_s$  の間には以下の関係が成り立つことが知られている.

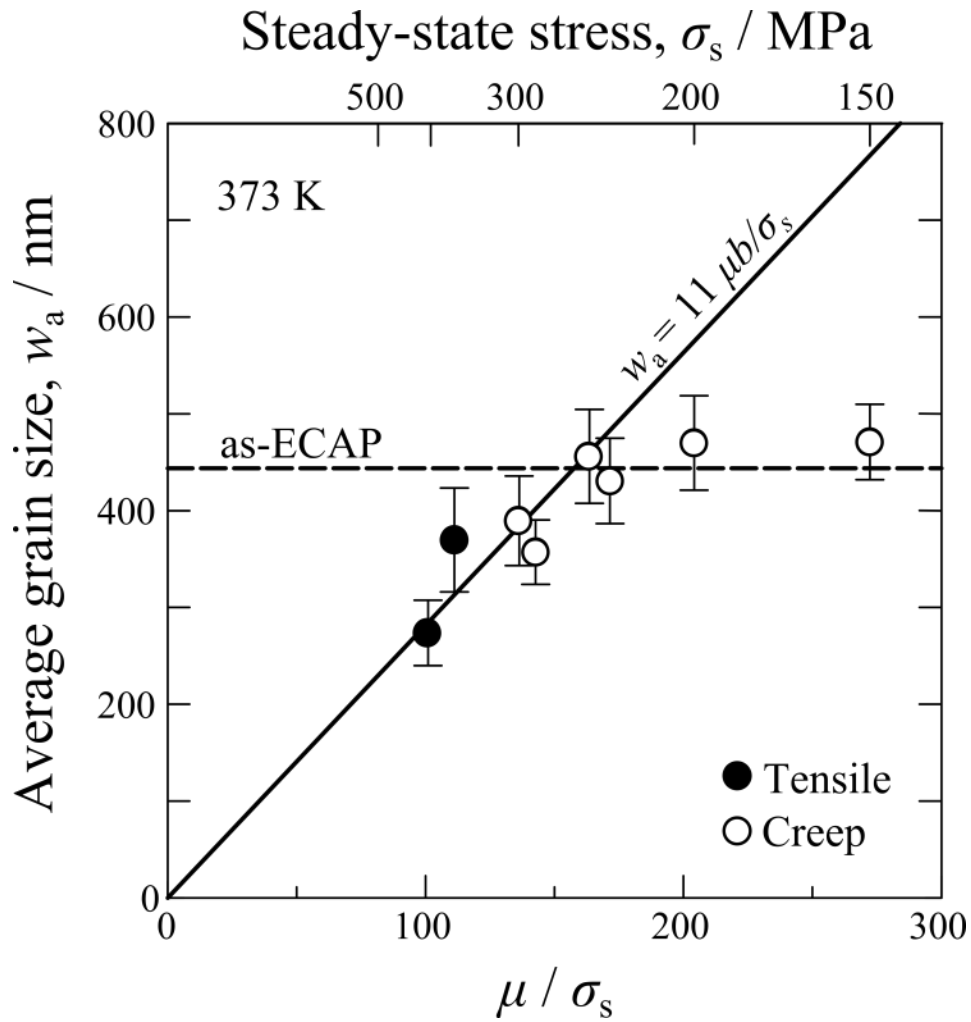
$$w_{sg} = k \frac{\mu b}{\sigma_s} \quad (2.6)$$

ここで  $k$  は無次元定数,  $b$  は Burgers ベクトルの大きさであり, Cu の場合 0.256 nm である[20]. この式(2.6)の  $w_{sg}$  を  $w_a$  に変えても成り立つと仮定して, 実験結果に合わせたのが Figure 2.12 中の黒色の実線である. その結果  $k = 11$  が得られた. 一般に金属の高温クリープで形成される subgrain では  $k_{sg} = 10$  となることが知られている[21].  $w_a$  には大角粒界だけで囲まれた結晶粒も含まれており, また粒界方位差  $\theta$  が  $2^\circ$  以下の粒界が含まれておらず, さらには, 結晶粒径を楕円近似したときの短軸の長さとして定義したことなどから,  $k$  と  $k_{sg}$  を比較するには十分に注意が必要である. しかし, Figure 2.12 は ECAP 直後から引張およびクリープ変形後への  $w_a$  の変化を見るには十分な情報を与える. すなわち,  $w_a$  は低応力域では変形前とほとんど変わらず, およそ 440 nm となっており, 高応力域では  $\sigma_s$  の増加にともない減少する. この  $w_a$  の挙動の変化は変形機構の変化を示唆している.  $w_a$  の挙動が変化する応力は  $\sigma_s = 280\text{MPa}$  と見積もられる.

## 2.4 考察

### 2.4.1 活性化エネルギーの応力依存性

Figure 2.7 を見ると,  $Q$  は図中の灰色の破線のように  $\sigma_s$  の増加にともない減少しているように見える. しかし, 2.3.2 節において  $\sigma_s = 200\text{MPa}$  付近での変形機構の変化が示唆されたことから,  $Q$  は単調に変化しているのではなく,  $\sigma_s = 200\text{MPa}$  付近で変化し, その前後では一定値になっていると考えることができる. また, 2.3.4 節の変形前後の結晶粒径  $w$  の変化から  $\sigma_s = 280\text{MPa}$  付近でも変形機構が変化していると考えられる. これらを念頭に置き,  $\sigma_s = 200\text{MPa}$  前後で  $Q$  を見積もったところ,  $\sigma_s < 200\text{MPa}$  の領域では  $Q$  は



**Figure 2.12.** Grain size variation after the mechanical tests at 373 K [11]. Data of closed and open circles were obtained by the tensile and creep tests, respectively.

約  $110 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  であり,  $200\text{MPa} \leq \sigma_s < 280\text{MPa}$  の領域では  $Q$  は約  $85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  であった. これらの値は転位芯拡散の活性化エネルギー  $Q_p = 117 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [20] と粒界拡散の活性化エネルギー  $Q_{GB} = 84.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [22] とそれぞれよく一致した.

2.3.1 節から, 高応力側では power-low breakdown の領域に入っており, 転位のすべり律速過程が変形機構になっていることがわかった. 一般に, 転位運動が律速するすべり変形では,  $Q$  は応力の減少関数になることが知られている[20]. すなわち, 高応力側では,  $Q$  は応力の減少関数となる. この領域での  $Q$  の応力依存性は可動転位の障害物の大きさや強さなどによって異なる[20].

以上のことを踏まえて  $Q$  の応力依存性を示したのが, Figure 2.7 中の黒の曲線である.  $\sigma_s < 200\text{MPa}$  では  $Q = Q_p$ ,  $200\text{MPa} \leq \sigma_s < 280\text{MPa}$  では  $Q = Q_{GB}$ ,  $\sigma_s \geq 280\text{MPa}$  では  $Q$  は応力の減少関数となるように曲線が引いてある. これらの  $Q$  の応力依存性も, 変形機構が低応力域 ( $\sigma_s < 200\text{MPa}$ ), 中応力域 ( $200\text{MPa} \leq \sigma_s < 280\text{MPa}$ ), 高応力域 ( $\sigma_s \geq 280\text{MPa}$ ) で異なることを示唆している.

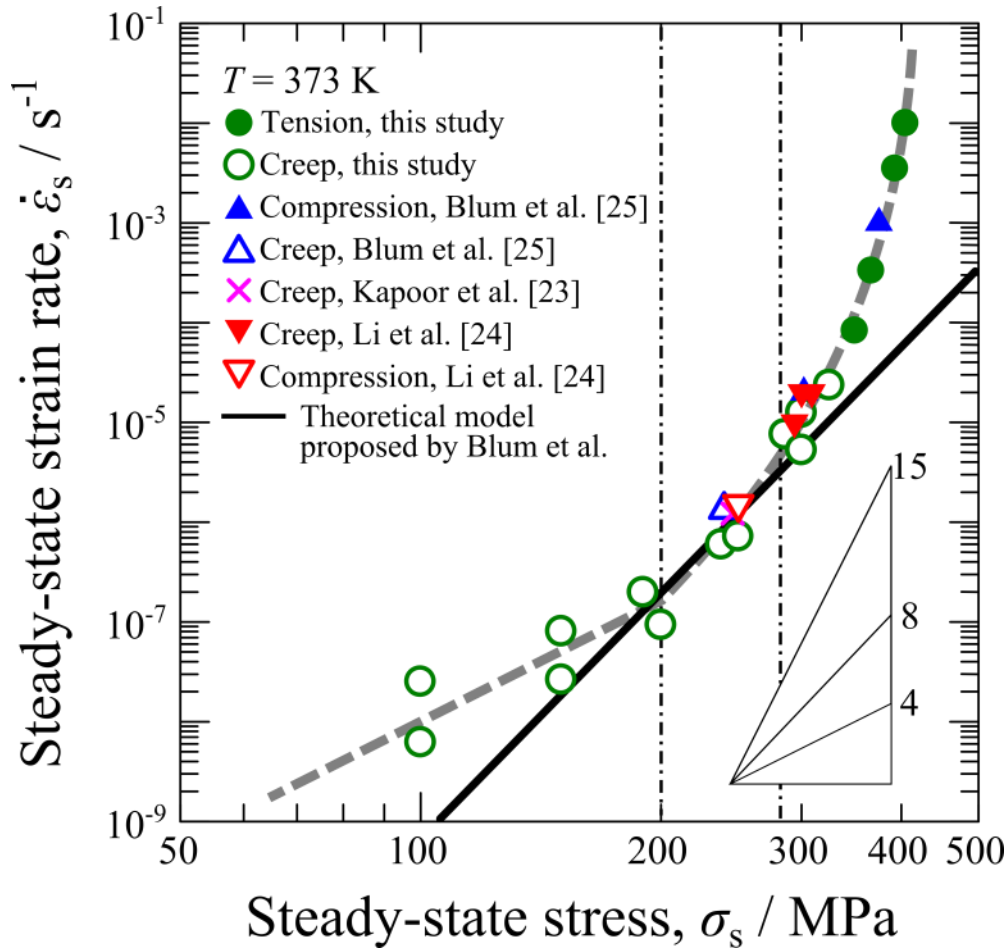
## 2.4.2 応力指数の応力依存性

Figure 2.13 に本研究で得られた  $373\text{K}$  における  $\dot{\epsilon}_s$  と  $\sigma_s$  の関係を既報の実験結果[23–25] と併せて示す[11]. この図から, 本研究での実験結果は, 過去の研究結果と良い一致を示し, さらに, 過去の実験結果より広い応力範囲をカバーしていることがわかる.

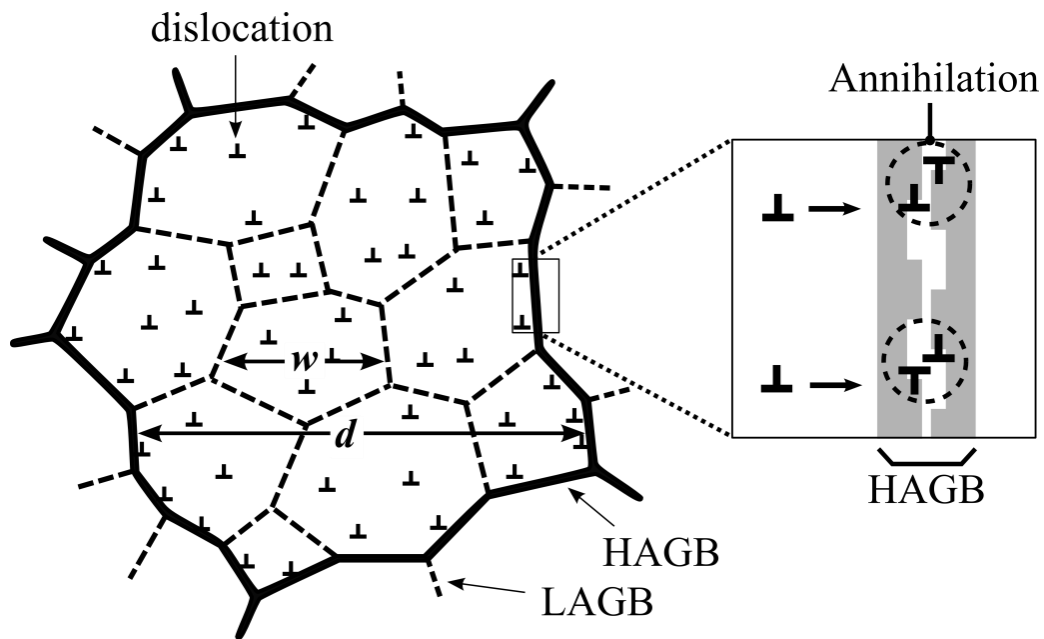
現在までに, UFG Cu のクリープ変形や定常変形に関する定量的なモデルとしては, Blum らが提唱するモデルがある[26–28]. 彼らは Figure 2.14 に示すように, UFG Cu のクリープ変形では, 大角粒界 (high-angle grain boundary: HAGB) 上に蓄積された転位の上昇運動による動的回復が変形を律速しているとして, 以下の式を導いた.

$$\dot{\epsilon}_s = \frac{A_B \mu \delta D_{GB}}{kT} \left(\frac{d}{b}\right)^4 \left(\frac{\sigma_s}{\mu}\right)^8 f(\xi) \quad (2.7)$$

$$A_B = \frac{c^{12}}{\pi(1-\nu)M^9 \{1-c(1-c^2)\}^4 \alpha^8} \quad (2.8)$$



**Figure 2.13.** The relationship between steady-state strain rate and steady-state stress at 373 K [11]. Data in previous studies are also included. The black solid line is based on the model by Blum et al [26–28]. Though the single gray dotted curve appears to connect most data points, it is interpreted that the curve is a result of the occurrence of three different deformation mechanisms depending on the stress values. See the text for details.



**Figure 2.14.** A schematic of the microstructure of UFG metals. The solid and dashed lines are high-angle grain boundaries (HAGB) and low-angle grain boundaries (LAGB), respectively.  $w$  and  $d$  are the subgrain size and the spacing of HAGB, respectively. In the model by Blum et al [26–28], dislocations are stored at HAGB and dislocation pairs annihilate by climb.

$$f(\xi) = [(1-2\xi)(1-\xi)]^{-1}, \quad \xi = 0.5 \cdot \left( \frac{\sigma_s}{\sigma_{\text{spon}}} \right)^2 \quad (2.9)$$

$$\sigma_{\text{spon}} = \frac{\alpha M \mu}{2.4^{0.5}} \left\{ \frac{1-c(1-c^2)}{c^3} \right\}^{0.5} \left( \frac{b}{d} \right)^{0.5} \left( \frac{b}{h_{\text{spon}}} \right)^{0.5} \quad (2.10)$$

ここで、 $\delta$  は粒界の厚さ、 $D_{\text{GB}}$  は粒界拡散の拡散係数、 $d$  は大角粒界間隔、 $\nu$  はポアソン比、 $M$  はテイラー因子、 $c$  は  $0 < c < 1$  のフィッティングパラメータ、 $\alpha$  は定数、 $h_{\text{spon}}$  は刃状転位が大角粒界上で非熱的に自然消滅可能な最大の間隔を表す。式(2.7)には $\sigma_s$ の関数である $f(\xi)$ が含まれているが、 $f(\xi)$ は $\sigma_s$ が変化してもほぼ一定となるため、実質このBlumらのモデルにおける応力指数 $n$ は8となる。Figure 2.13中の黒の実線は、 $n=8$ の直線を実験結果と合致するように引いたものである。また、図中の鎖線上の $\sigma_s$ は $n$ および $Q$ 、 $w_a$ の挙動から予想される変形機構の遷移応力である。面白いことに、Blumらのモデルは $200\text{MPa} \leq \sigma_s < 280\text{MPa}$ の中応力域の実験結果を実によく再現できている。さらに、Blumらのモデルでは粒界上での転位の上昇運動を考えているため、 $Q$ は理論的には $Q_{\text{GB}}$ と一致する。このことも $Q$ の応力依存性の結果とよく一致している。ただし、ここでは $n=8$ として直線を実験結果に合わせているにすぎないことに注意しなければならない。すなわち、式(2.7)–(2.10)を解析したものが定量的に実験結果を説明できているわけではない。

一方、Figure 2.13中の灰色の破線は実験結果と合致するように引いた曲線である。合致させるように引いたため、当然ではあるが、この曲線でも実験結果をうまく再現できてしまう。仮にこの破線がすべての実験結果を説明できるものと考えたと、高応力域も含めて引かれているため、この破線での変形はすべり律速過程であると言える。確かに、2.3.1節において $Q$ の応力依存性を考えた時に、Figure 2.13中の灰色の破線はすべての応力域で変形機構がすべり律速過程である可能性を示唆していた。しかし、Figure 2.5の $n$ の値を見てみると、低応力域では高温転位クリープの $n$ 値と一致しているため、少なくとも低応力域で転位すべりが変形を律速しているとは考えにくい。したがって、少なくとも低応力域と高応力域ではそれぞれ回復律速の高温クリープ変形およびすべり変形が律速過程となっている。また、中応力域において $n$ と $Q$ の値から変形機構につ

いて議論したとき、すべり律速と回復律速のどちらの機構が変形を律速しているとしても、ある程度定性的な説明は可能となる。

また、現在のところ UFG Cu での低応力域 ( $\sigma_s < 200\text{MPa}$ ) での変形挙動の報告はなく、本研究で初めて明らかとされたものである。この低応力域では、 $n$  が一般的な粗大粒材料の高温クリープ変形の値と一致しており、 $Q$  が転位芯拡散の活性化エネルギー  $Q_p$  と一致していることから、転位芯拡散をともなった転位の上昇運動が変形を律速していると考えられる。

以上のように、低応力域は回復律速の高温転位クリープ、とくに転位芯拡散をともなった転位の上昇運動律速変形であり、高応力域は転位のすべり律速変形であることが理解できた。しかし、中応力域においては、 $n$  と  $Q$ 、 $w_a$  の応力依存性だけでは変形機構がすべり律速か回復律速かを特定することはできなかった。すなわち、中応力域の変形機構は、 $\dot{\epsilon}_s - \sigma_s$  の関係や組織変化からではなく、別の手法を用いることによって特定する必要性が示唆された。

## 2.5 結言

本章では、ECAP 加工により作製した超微細粒銅 (UFG Cu) を用いて、引張試験およびクリープ試験から応力指数  $n$  と変形の活性化エネルギー  $Q$  を測定し、変形による結晶粒径  $w$  の変化を調べた。これらの応力依存性から、変形挙動は (1)低応力域、(2)中応力域、(3)高応力域の 3 つの領域に分けて考えられることを明らかにした。本章で明らかにしたこれらの領域の特徴を以下にまとめる。

### (1)低応力域

低応力域とは定常応力  $\sigma_s$  が  $200\text{MPa}$  以下の応力域であり、ひずみ速度-塑性ひずみ曲線において塑性ひずみがわずか 1%にも満たない領域で最小ひずみ速度に達した。クリープ変形後の組織は変形前とほとんど変わらず、平均結晶粒径は  $440\text{nm}$  で、大角粒界の割合は  $0.44$  であった。応力指数  $n$  の値はおよそ 4 であり、粗大粒材料での回復律速の高温転位クリープの値と一致した。また、変形の活性化エネルギー  $Q$  は約

110 kJ·mol<sup>-1</sup>であり、転位芯拡散の活性化エネルギー $Q_p = 117 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [20]とおよそ一致した。これらの結果から、低応力域では転位芯拡散をともなった転位の上昇運動が変形を律速していると結論した。

## (2)中応力域

中応力域とは定常応力 $\sigma_s$ が 200MPa から 280MPa までの応力域であり、ひずみ速度－塑性ひずみ曲線において塑性ひずみが数%の領域で最小ひずみ速度に達した。変形後の組織は低応力域と同様に変形前とほとんど変わらず、平均結晶粒径は 440nm で、大角粒界の割合は 0.44 であった。応力指数  $n$  は 8－15 程度の値となり、通常の回復律速の転位クリープの値よりも非常に大きな値となった。また、変形の活性化エネルギー $Q$  はおよそ 85 kJ·mol<sup>-1</sup>であり、粒界拡散の活性化エネルギー $Q_{GB} = 84.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [22]とおよそ一致した。Blum らによって提唱される UFG Cu の回復律速の転位クリープモデル[26－28]が適用可能な応力範囲であるが、転位すべり律速の変形機構である可能性もあり、どちらの機構であるかは第 3 章で議論する。

## (3)高応力域

高応力域とは定常応力 $\sigma_s$ が 280MPa 以上の応力域であり、主に定ひずみ速度引張試験において現れる変形領域である。変形後の結晶粒径は変形前よりも小さくなり、その平均値は引張試験における飽和応力に反比例した。応力指数  $n$  は 30－60 程度の非常に大きな値であり、変形の活性化エネルギー $Q$  は応力の減少関数となった。これらの結果から、高応力域での変形は、べき乗則クリープの速度式では表わせない power-law breakdown の領域に属するもので、変形機構は転位すべり律速であると結論した。

## 参考文献

- [1] A.K. Mukherjee, J.E. Bird, J.E. Dorn: *Trans. Am. Soc. Metals* **62** (1969) 155-179.
- [2] 丸山公一, 中島英治: 高温強度の材料科学, (内田老鶴圃, 1997), pp. 93-109.
- [3] F.R.N. Nabarro: *Report of a Conference of Strength of Solid*, (Physical Society, London, 1948), pp. 75-90.
- [4] C. Herring: *J. Appl. Phys.* **21** (1950) 437-445.
- [5] R.L. Coble: *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 1679-1682.
- [6] 大久保智: 修士論文, (東京工業大学, 2012).
- [7] L.S. Tóth, R.A. Massion, L.Germain, S.C. Baik, S. Suwas: *Acta Mater.* **52** (2004) 1885-1898.
- [8] W. Skrotzki, N. Scheerbaum, C.C. Oertel, R.A. Massion, S. Suwas, L.S. Tóth: *Acta Mater.* **55** (2007) 2013-2024.
- [9] 石田渉: 修士論文, (東京工業大学, 2013).
- [10] 大久保智: 学士論文, (東京工業大学, 2010).
- [11] S. Okubo, Y. Miyajima, T. Fujii, S. Onaka, M. Kato: *Mater. Trans.* **54** (2013) 1605-1611.
- [12] O.D. Sherby, J.L. Lytton, J.E. Dorn: *Acta Metall.* **5** (1957) 219-227.
- [13] Y.J. Li, X.H. Zeng, W. Blum: *Acta Mater.* **52** (2004) 5009-5018.
- [14] E.M. Zielinski, R.P. Vinci, J.C. Bravman: *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 4516-4523.
- [15] C.Y. Yu, P.L. Sun, P.W. Kao, C.P. Chang: *Mater. Sci. Eng. A* **366** (2004) 310-317.
- [16] Z. Zhu, R.J. Asaro, P. Krysyl, K. Zhang, J.R. Weertman: *Acta Mater.* **54** (2006) 3307-3320.
- [17] H. Azizi-Alizamini, M. Militzer, W.J. Poole: *Scripta Mater.* **57** (2007) 1065-1068.
- [18] S.S. Hazra, A.A. Gazder, A. Carman, E.V. Pereloma: *Metall. Mater. Trans. A* **42** (2011) 1334-1348.
- [19] S. Roy, B.R. Nataraj, S. Suwas, S. Kumar, K. Chattopadhyay: *Mater. Design* **36** (2012) 529-539.
- [20] H.J. Frost, M.F. Ashby: *Deformation Mechanism Maps*, (Pergamon Press, Oxford, 1982), Chap. 2.
- [21] S. Takeuchi, A.S. Argon: *J. Mater. Sci.* **11** (1976) 1542-1566.

- [22] T. Surholt, C. Herzig: *Acta Mater.* **45** (1997) 3817-3823.
- [23] R. Kapoor, Y.J. Li, J.T. Wang, W. Blum: *Scripta Mater.* **54** (2006) 1803-1807.
- [24] Y.J. Li, R. Kapoor, J.T. Wang, W. Blum: *Scripta Mater.* **58** (2008) 53-56.
- [25] W. Blum, Y.J. Li, K. Durst: *Acta Mater.* **57** (2009) 5207-5217.
- [26] W. Blum, X. H. Zeng: *Acta Mater.* **57** (2009) 1966-1974.
- [27] W. Blum, X. H. Zeng: *Acta Mater.* **59** (2011) 6205-6206.
- [28] W. Blum, Y.J. Li, J.T. Wang: *Mater. Sci. Eng. A* **528** (2011) 8621-8627.

## 第3章

### 応力急変試験による超微細粒銅の変形律速過程の判別

#### 3.1 緒言

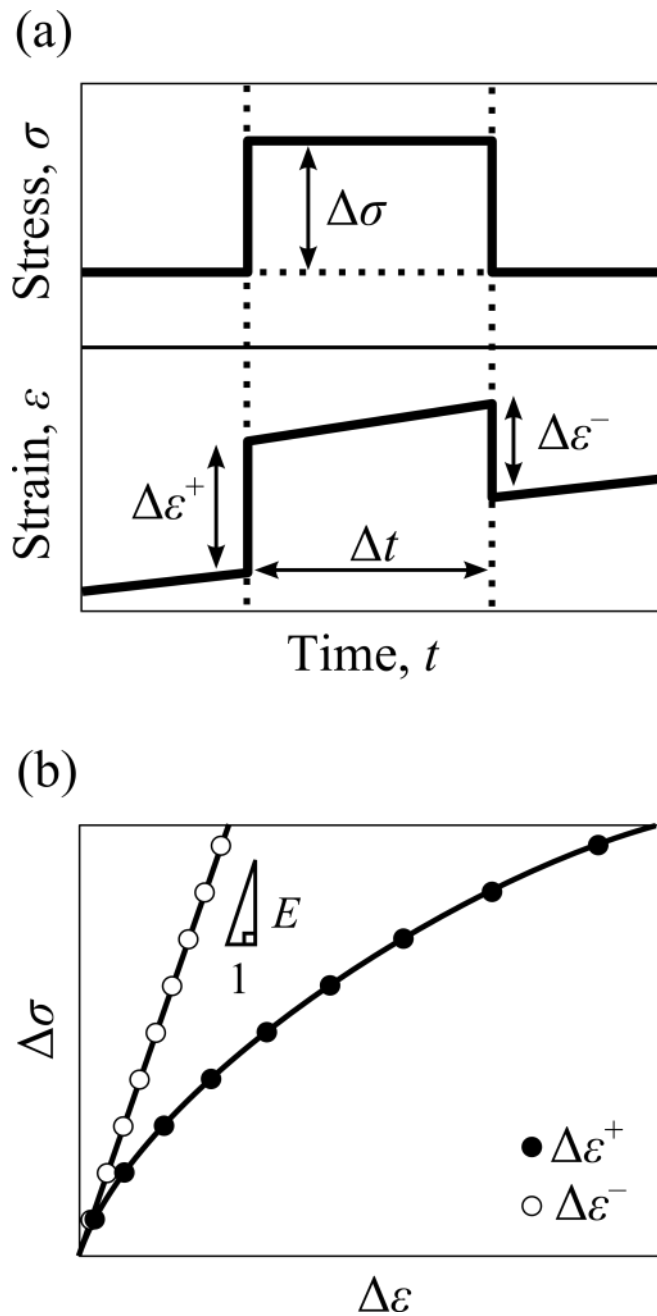
第2章では超微細粒銅 (UFG Cu) の応力指数  $n$  や活性化エネルギー  $Q$  を種々の力学試験により測定し、定常変形時の組織観察を行った。これらの結果から、UFG Cu の変形挙動が低応力域、中応力域、高応力域の3つに分類できることがわかった[1]。低応力域と高応力域はそれぞれ回復律速とすべり律速の変形機構であることが明らかとされた。しかし、中応力域では、すべり律速と回復律速のどちらの変形であるかは特定できなかった。これらの2つの律速過程を判別する方法はいくつか知られているが、クリープ試験では応力急変法[2-4]によって調べることが多い。

応力急変法では一定応力でクリープ試験を行い、定常変形状態になったところで応力を急増し、急減する。このときの応力急増から急減までの時間  $\Delta t$  はできる限り短時間で行う。Figure 3.1(a)に応力急変法の模式図を示す。応力の増加によって弾性ひずみが増加するが、回復律速の変形では転位が大規模にすべり運動を起こすため、塑性ひずみも生じる。すなわち、応力を増加させたときのひずみの増加量  $\Delta \varepsilon^+$  と、応力を減少させたときのひずみの減少量  $\Delta \varepsilon^-$  とでは値が異なる。一方、すべり律速の変形では転位は粘性運動をするため、短時間で塑性ひずみは生じない。すなわち、 $\Delta \varepsilon^+$  と  $\Delta \varepsilon^-$  は一致する。Figure 3.1(b)は回復律速変形での応力の変化量  $\Delta \sigma$  と  $\Delta \varepsilon^+$ 、 $\Delta \varepsilon^-$  の関係を表した図である。この図のように、 $\Delta \sigma$  と  $\Delta \varepsilon^+$  の関係は曲線で表わされるが、 $\Delta \sigma$  と  $\Delta \varepsilon^-$  は直線関係となる。このときの直線の傾きは Young 率  $E$  と一致する[3]。このように、応力急変法によって中応力域の変形機構がすべり律速か回復律速かを判別することができる。

そこで、本章では応力一定のクリープ試験から応力急変試験を行い、中応力域での変形機構を明らかにすることを目的とする。

#### 3.2 実験方法

試料は第2章の方法と同様に用意した。すなわち、純銅 (99.99%) に ECAP 加工を室



**Figure 3.1.** A schematic of a stress change test for recovery-controlled deformation. (a) The change of stress and strain during stress change test and (b) the relationship between the amount of stress change  $\Delta\sigma$  and instantaneous strain  $\Delta\varepsilon$ . The positive and negative signs indicate that the stress change is upward (+) and downward (-), respectively.

温下において route B<sub>c</sub> で 8pass 施し，超微細粒銅 (UFG Cu) を得た．試験片も第 2 章と同様に用意した．温度 373K，応力 225MPa でクリープ試験を開始し，定常変形状態におよそなったところで，応力急変試験を繰り返し行った．その後，応力を 250MPa まで増加させ，定常状態になってから同様に応力急変試験を繰り返し行った．ひずみはひずみゲージ (KYOWA, KFG-5-120-C1-16N30C2) により測定し，測定時間間隔は 0.1 s とした．

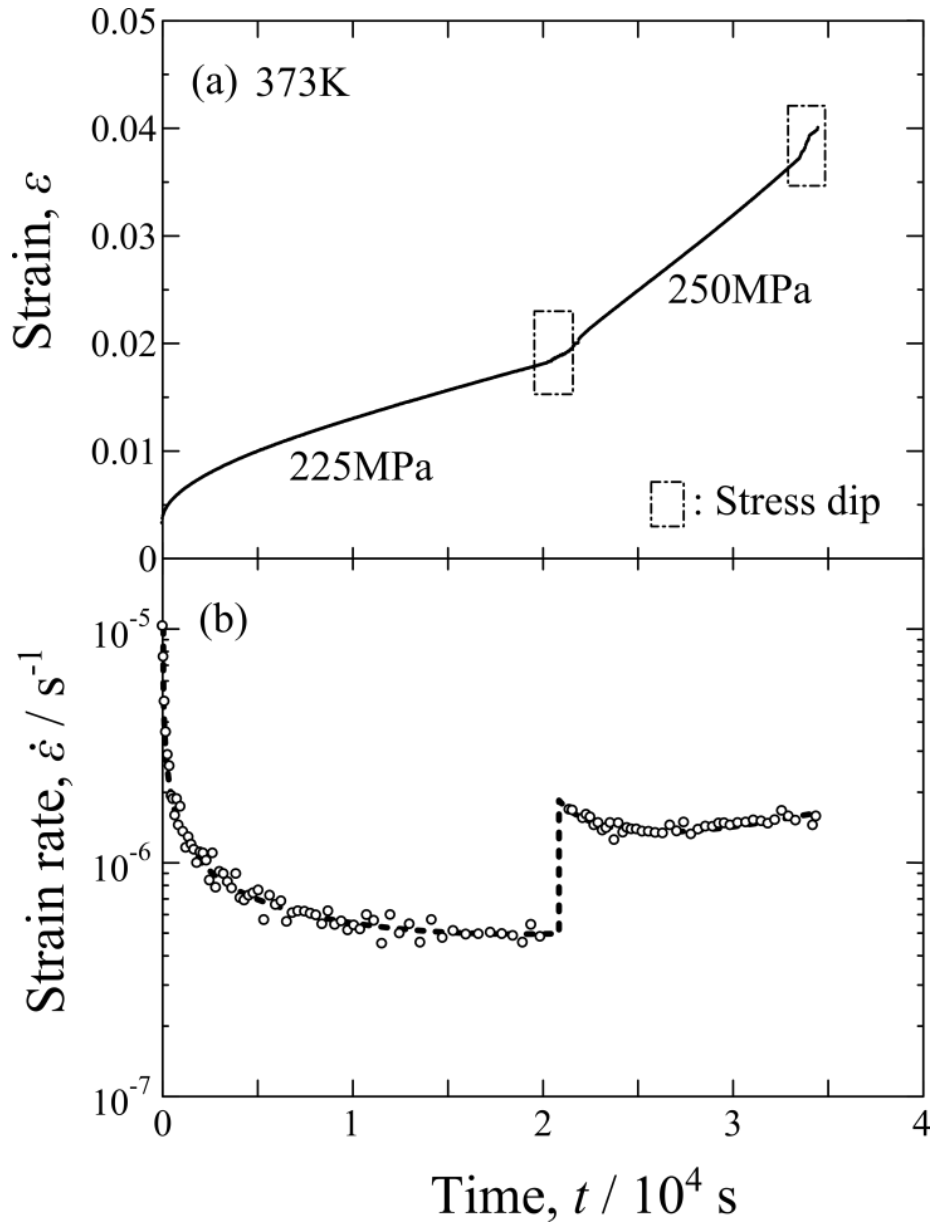
### 3.3 実験結果

Figure 3.2(a)に本研究で得られたクリープ曲線 ( $\epsilon-t$  曲線) を示す．また，Figure 3.2(b)にこのクリープ曲線に対応するひずみ速度-時間 ( $\dot{\epsilon}-t$ ) 曲線を示す．クリープ試験は，およそ  $t = 2.0 \times 10^4$  s まで 225MPa で行っており，その後応力急変試験を繰り返し行った．さらに，250MPa まで応力を上げてクリープ試験を行い，その後  $t = 3.3 \times 10^4$  s 付近で応力急変試験を行った．Figure 3.2(b)から応力急変試験はおよそ定常変形領域で行えていることがわかる．また，225MPa と 250MPa の定常ひずみ速度 (最小ひずみ速度) は第 2 章の結果 (Figure 2.13) とともに良い一致を示した．

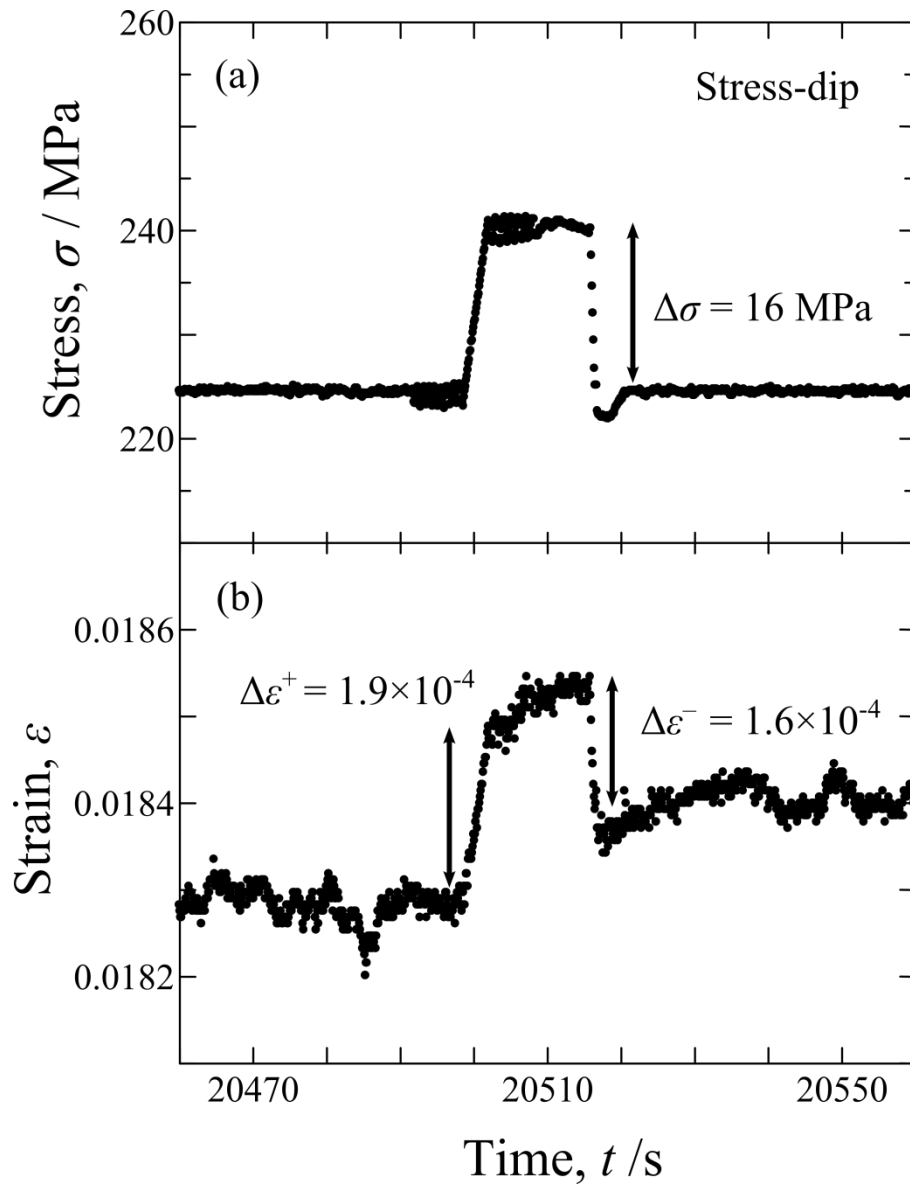
Figure 3.3 に定常変形状態で行った応力急変試験による(a)応力変化と(b)ひずみ変化の例を示す．ひずみ  $\epsilon$  の値に電気的なノイズなどによるばらつきが多少見られるが，応力  $\sigma$  の変化と対応して変化している様子がわかる．この応力急変によるひずみの増加量  $\Delta\epsilon^+$  は  $1.9 \times 10^{-4}$  で，ひずみの減少量  $\Delta\epsilon^-$  は  $1.6 \times 10^{-4}$  である．

Figure 3.4 に上記の応力急変試験から得られた応力変化量  $\Delta\sigma$  とひずみ変化量  $\Delta\epsilon$  の関係を示す．(a)と(b)はそれぞれ 225MPa と 250MPa の定常状態における応力急変試験から得られた関係である．これらの図から，ともに  $\Delta\epsilon^+$  と  $\Delta\epsilon^-$  が異なっていることがわかる．また， $\Delta\sigma$  と  $\Delta\epsilon^-$  を直線で結び，傾きを求めたところ，225MPa では  $E_{225} = 111\text{GPa}$ ，250MPa では  $E_{250} = 113\text{GPa}$  となった．純銅の 373K での Young 率はおよそ 125GPa となることが報告されており [5]， $E_{225}$  と  $E_{250}$  は純銅の Young 率と良い一致を示した．

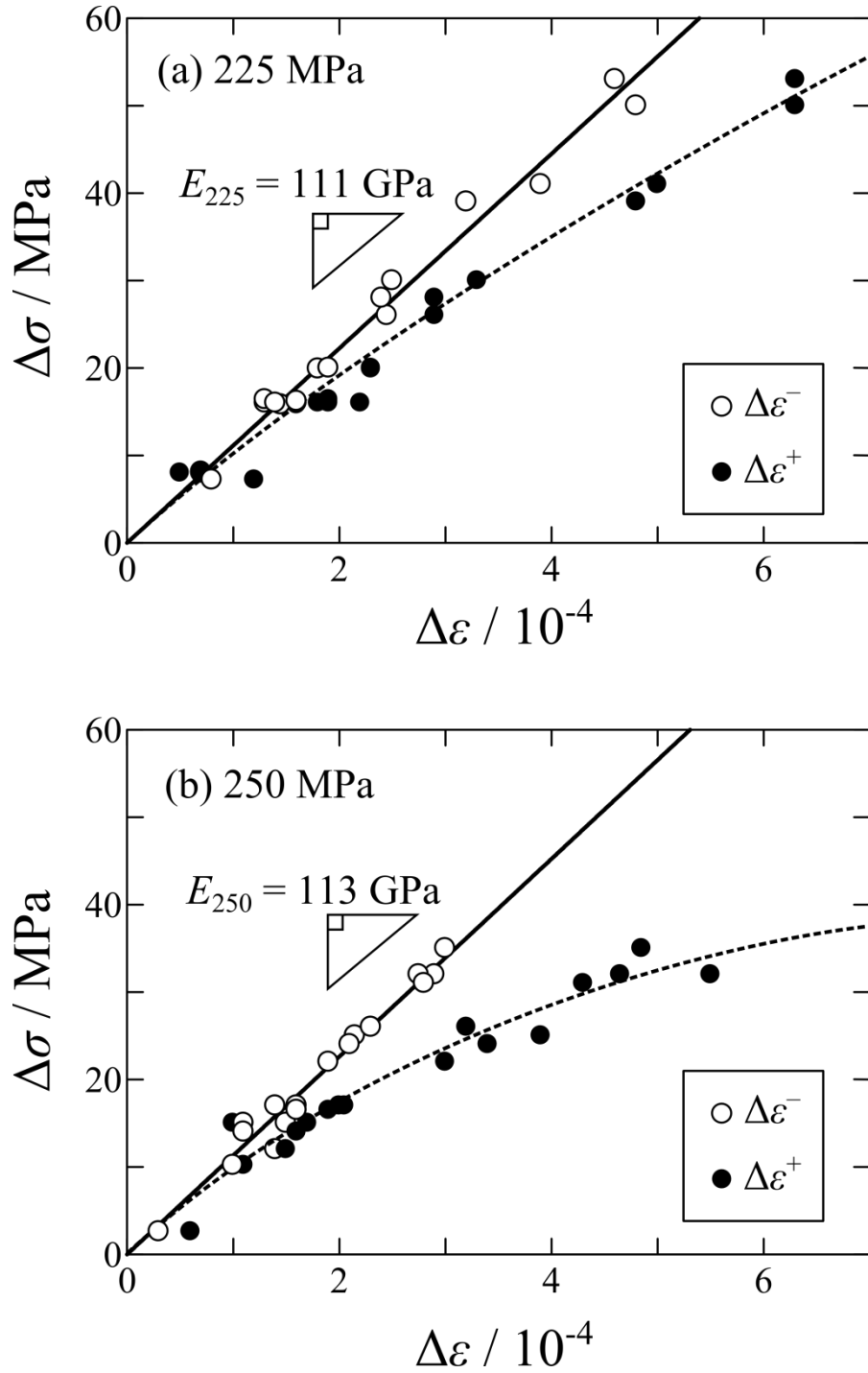
以上の実験結果から，373K での 225MPa および 250MPa における変形機構は回復律速であると言える．したがって，UFG Cu の中応力域の変形機構は回復律速過程であることが確認された．



**Figure 3.2.** (a) Strain-time curve and (b) strain rate-time curve in stress change test at 373 K.



**Figure 3.3.** The changes of (a) stress and (b) strain at the stress change test during creep with 225 MPa at 373 K.



**Figure 3.4.** The relationship between the amount of stress change  $\Delta\sigma$  and instantaneous strain  $\Delta\varepsilon$  under the steady-state creep stress  $\sigma_s$  of (a) 225 MPa and (b) 250 MPa.

### 3.4 考察

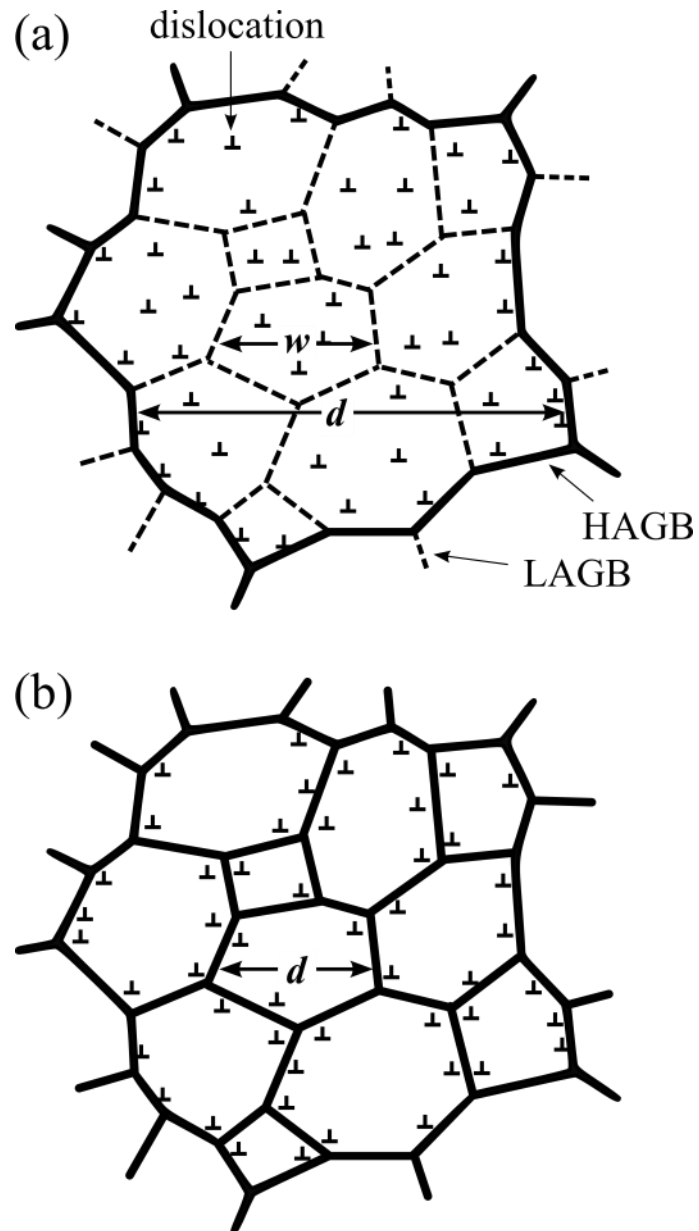
第2章では、中応力域における変形機構が Blum らの提唱する、粒界での転位の回復律速機構[6–8]である可能性について述べた。しかし、回復律速であることが明らかではなかったため、定量的な議論までは行わなかった。そこで、このモデルが定量的に実験結果を説明可能かどうかを確認する。

Blum らのモデルは、大角粒界 (high-angle grain boundary: HAGB) 上での転位の上昇が律速過程となるので、便宜的にこのモデルを粒界での上昇 (climb on boundary: CB) モデルと呼ぶことにする。この CB モデルで, Blum と Zeng [6]は UFG 材料の組織を Figure 3.5(b)のように HAGB のみで構成されているものと仮定している。また、この HAGB の間隔を  $d$  として、回復が起こることによって転位は自由飛行的に  $d/2$  だけ移動するものと考えている (厳密には結晶粒の形状因子を考慮して、 $0.6d$  の移動と考える)。ところが、実際の UFG Cu の組織では、多くの場合 Figure 3.5(a)のように HAGB の間には小角粒界 (low-angle grain boundary: LAGB) が存在する。この場合、自由飛行距離は  $d/2$  とはならず、 $w/2$  となる。また、全ての粒界を HAGB と考えているので、実際には全粒界に対する大角粒界の割合  $f_{\text{HAGB}}$  分だけ上昇の頻度は小さくなるであろう。これらのことを踏まえると、第2章で与えられた CB モデルでの定常応力  $\sigma_s$  と定常ひずみ速度  $\dot{\epsilon}_s$  の関係式(2.7)は以下のように書き改められる。

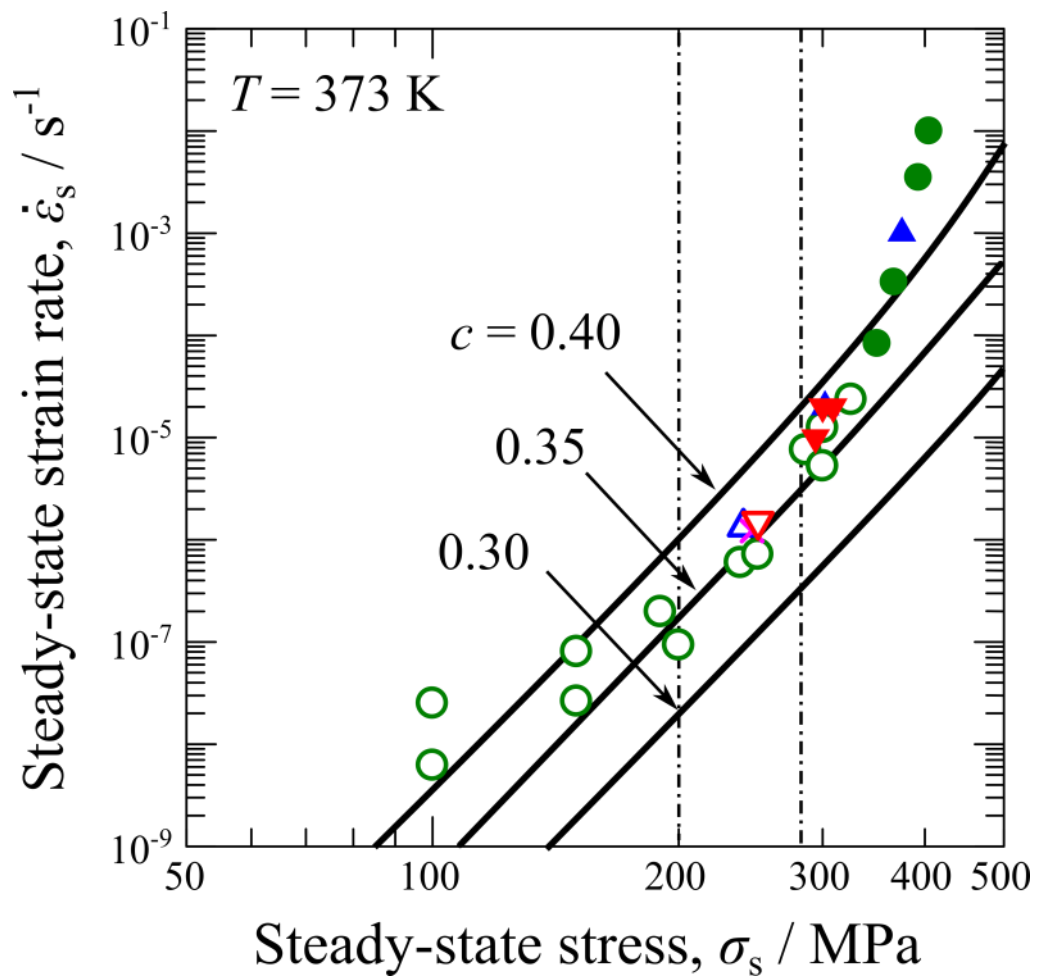
$$\dot{\epsilon}_s = \frac{A_B \mu \delta D_{\text{GB}}}{kT} \left(\frac{w}{b}\right)^4 \left(\frac{\sigma_s}{\mu}\right)^8 f(\xi) \cdot f_{\text{HAGB}} \quad (3.1)$$

また、式(2.10)の  $d$  は  $w$  と置き換えて考える。Blum らはこれらの式で  $w=d$  と考えているので、彼らの式との実質的な違いは式(3.1)に  $f_{\text{HAGB}}$  が含まれていることだけである。しかし、本研究では  $w$  と  $d$  を区別しているため、式(3.1)を用いることとする。

式(3.1)を第2章の Figure 2.13 の実験結果に式(2.8), (2.10)のフィッティングパラメータ  $c$  を変えて当てはめたものを Figure 3.6 中に黒色曲線で示す[1]。また、この当てはめに用いた定数を Table 3.1 に示す。第2章の結果で、高応力域では  $w$  が応力の増加とともに減少するものとなったが、ここでは中応力域について議論するため一定として扱った。また、 $h_{\text{spn}}$  は見かけの応力指数  $n_a$  と関係し、 $h_{\text{spn}}$  を増加させると  $n_a$  も増加する。しかし、実験結果に合うように  $h_{\text{spn}}$  を際限なく大きくすると、物理的に不自然な値とな



**Figure 3.5.** Schematic models of (a) actual microstructure of UFG metals composed of both HAGBs and LAGBs, and (b) postulated microstructure by Blum and Zeng [5] composed of only HAGBs.



**Figure 3.6.** The relationship between the steady-state strain rate and stress obtained in Fig. 2.13. Three solid curves are based on the CB model with different values of the parameter  $c$ .

**Table 3.1.** Parameter values used for the CB model.

---

$\mu$ / GPa	$47.1-0.0168 \times (T / \text{K})$ [9]
$T$ / K	373
$b$ / nm	0.256
$R$ / $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	8.31
$k$ / $\text{JK}^{-1}$	$1.38 \times 10^{-23}$
$\delta D_{\text{GB}}$ / $\text{m}^2\text{s}^{-1}$	$1.2 \times 10^{-15} \exp(-84.8\text{kJmol}^{-1}/RT)$ [10]
$M$	3.06
$\nu$	0.34
$\alpha$	0.3
$h_{\text{spn}}/b$	10
$w$ / nm	440
$f_{\text{HAGB}}$	0.44

---

る。そこで、 $h_{\text{spon}}$  は  $10b$  程度が妥当であると考え、定数として扱った。

Figure 3.6 を見てみると、 $c = 0.35$  のときに確かに CB モデルは実験結果をうまく再現できることがわかる。しかし、 $c = 0.30$  や  $c = 0.40$  と、 $c$  を少し変えるだけで実験結果から大きく外れてしまうこともわかる。ここで  $c$  は、粒界上への応力集中に対する応力緩和率  $f_{\text{rel}}$  や、粒界上の刃状転位が転位双極子となっている確率  $f_{\text{dip}}$  などを合算した形で与えられ[6–8]、これらのパラメータを実験から求めるのは困難である。したがって、CB モデルは回復律速機構での応力指数  $n$  が 8 程度の比較的大きな値となることを説明できるが、 $c$  が測定困難であるため、半定量的にしか実験結果を説明することはできない。しかし、中応力域での変形機構が回復律速であることや、変形の活性化エネルギー  $Q$  が粒界拡散の活性化エネルギー  $Q_{\text{GB}}$  と一致していることを考えると、Blum らの主張するように、粒界上での原子拡散による回復過程が変形機構であると言える。

### 3.5 結言

本章では、ECAP 加工により作製した超微細粒銅 (UFG Cu) を用いて、温度 373K で中応力域の応力 225MPa および 250MPa の定常クリープ変形中に応力急変試験を行うことによって変形律速機構を考察し、以下の結論を得た。

- (1) 応力を急増したときのひずみ増加量 $\Delta\varepsilon^+$ と急減したときひずみ減少量 $\Delta\varepsilon^-$ は異なり、応力の変化量 $\Delta\sigma$ と $\Delta\varepsilon^-$ には比例関係が見られた。また、その傾きは純銅のヤング率  $E$  と一致した。この結果は、変形が回復律速であることを示唆するもので、クリープ変形に原子拡散が寄与していることを意味している。
- (2) 第 2 章で中応力域での変形の活性化エネルギーが粒界拡散の活性化エネルギーと一致したことと本章での実験結果と併せて、UFG Cu の中応力域での変形は、粒界での原子拡散が関与した回復律速機構に支配されていると結論した。
- (3) 中応力域でのクリープ変形挙動、とくに応力指数  $n$  の値が 8 程度であることや活性化エネルギー $Q$  の値が約 85  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  であることは、Blum ら[6-8]の提唱する粒界での転位の上昇律速モデルにと矛盾しなかったが、このモデルで本研究でのクリープ速度と応力の関係を定量的に説明することは困難なことがわかった。

## 参考文献

- [1] S. Okubo, Y. Miyajima, T. Fujii, S. Onaka, M. Kato: *Mater. Trans.* **54** (2013) 1605-1611.
- [2] H. Oikawa, K. Sugawara: *Scripta Metall.* **12** (1978) 85-89.
- [3] H. Oikawa, M. Nakata, S. Karashima: *Mater. Sci. Eng.* **60** (1983) 247-253.
- [4] 中島英治, 渡瀬正美, 吉永日出男: *日本金属学会誌* **49** (1985) 598-606.
- [5] H.M. Ledbetter: *Cryogenics* **22** (1982) 653-656.
- [6] W. Blum, X.H. Zeng: *Acta Mater.* **57** (2009) 1966-1974.
- [7] W. Blum, X.H. Zeng: *Acta Mater.* **59** (2011) 6205-6206.
- [8] W. Blum, Y.J. Li, J.T. Wang: *Mater. Sci. Eng. A* **528** (2011) 8621-8627.
- [9] H.J. Frost, M.F. Ashby: *Deformation Mechanism Maps*, (Pergamon Press, Oxford, 1982),  
Chap. 4.
- [10] T. Surholt, C. Herzig: *Acta Mater.* **45** (1997) 3817-3823.

## 第 4 章

### 超微細粒銅における塑性変形の活性化体積と その温度依存性

#### 4.1 緒言

超微細粒銅 (UFG Cu) では、引張試験のようにひずみ速度が比較的大きく、変形応力の高い領域 (高応力域) において、転位のすべり運動が律速過程となっていることが第 2 章で明らかとなった。一般にすべり律速の転位運動は熱活性化過程であり、力学試験から活性化体積  $v^*$  や活性化エネルギー  $G^*$  を求めることによって、転位の障害物を推定できるようになる (ただし、 $G^*$  は熱力学の分野では Gibbs の自由エネルギーと呼ばれ、転位論の分野では単に活性化エネルギーと呼ばれることが多い。本論文では後者の名で呼ぶこととする。また、クリープの活性化エネルギー  $Q$  とは異なることに注意する)。FCC 純金属でのすべり運動の障害物は、一般には林立転位の切り合いによるものであり、この機構での活性化体積  $v^*$  は応力の増加にともない減少する [1–3]。しかし、UFG Cu の  $v^*$  は室温付近で応力の増加にともない増加すること ( $v^*$  の逆応力依存性) が報告されている [4, 5]。Conrad ら [4–6] は、 $v^*$  の逆応力依存性は、粒界への転位の堆積 (pile-up) により促進された粒界せん断によって起きる現象であると説明している。しかし、UFG 材料は結晶粒径が非常に小さいため、通常の粗大粒材料と同じように pile-up が起きるかは定かではない。一方、Kato [7] は、粒界から転位が放出される際の熱活性化過程が UFG 材料での律速過程であるとしている。この過程でも  $v^*$  の逆応力依存性は現れ、いくつかの研究 [8–11] により、この過程を支持する結果が報告されている。しかし、UFG Cu での高応力域の変形機構を議論するには、まだ十分な実験結果が得られていない。

本章では、UFG Cu の活性化体積  $v^*$  および活性化エネルギー  $G^*$  を種々の温度で測定することによって、高応力域での変形機構を明らかにすることを目的とした。

#### 4.2 実験方法

試料は第 2 章の方法と同様に用意した。すなわち、純銅 (99.99%) に ECAP 加工を室

温下において route B<sub>C</sub> で 8pass 施し, 超微細粒銅 (UFG Cu) を得た. 試験片も第 2 章と同様に用意した. また, ECAP 加工ままの試料の組織観察を透過型電子顕微鏡法 (TEM) および走査透過型電子顕微鏡法 (scanning transmission electron microscopy: STEM) により行った. 組織観察用の薄膜試料の作製方法も第 2 章と同様に行った.

温度 77–373K, 初期ひずみ速度  $\dot{\epsilon}_1 = 8.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  で引張試験を行い, およそ定常状態になったところでひずみ速度を  $\dot{\epsilon}_2 = 8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  に急変させた. その後再びひずみ速度を急変させて  $\dot{\epsilon}_1$  に戻し, このひずみ速度急変試験を繰り返し行った. このひずみ速度急変時の応力変化量  $\Delta\sigma_{\dot{\epsilon}}$  および急変前後の平均応力  $\sigma_{\dot{\epsilon}}$  から, ひずみ速度感受性指数  $m$  と見かけの活性化体積  $v_a$  は以下のように見積もられる[2].

$$m \equiv \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} = \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \approx \frac{1}{\sigma_{\dot{\epsilon}}} \frac{\Delta \sigma_{\dot{\epsilon}}}{\ln(\dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1)} \quad (4.1)$$

$$v_a \equiv MkT \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} \approx MkT \frac{\ln(\dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1)}{\Delta \sigma_{\dot{\epsilon}}} \quad (4.2)$$

ここで  $M$  は Taylor 因子であり, その値として 3.06 を用いた.

初期ひずみ速度  $\dot{\epsilon}_1$  の引張変形中に 77–298K の範囲で温度急変試験を行った. この温度急変時の温度変化を  $\Delta T$ , 温度変化前後の平均温度を  $T_a$ , 応力変化を  $\Delta\sigma_T$  として, 見かけの活性化エンタルピー  $-H_a$  を以下の式から見積もった[2].

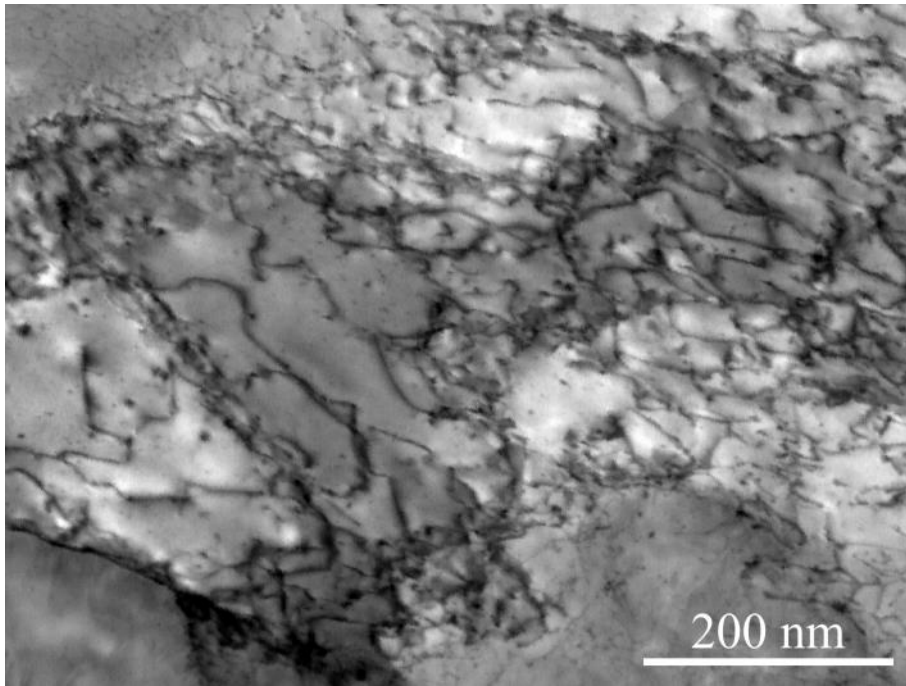
$$H_a \equiv -k \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial (1/T)} = -kT^2 \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial T} \approx -\frac{T_a v_a}{M} \frac{\Delta \sigma_T}{\Delta T} \quad (4.3)$$

これらの力学試験での温度制御は, 室温以上の場合にはオイルバスを用い, 室温以下の場合には液体窒素浴 (77K) および純水とエタノールの混合冷却浴を用いた.

## 4.3 実験結果

### 4.3.1 転位密度

Figure 4.1 に ECAP 加工ままの試料の STEM 写真を示す. この写真では転位組織がはっきり見えている. このように, STEM 像では従来の TEM 像よりもはっきりと転位が観察できることが知られている[11, 12]. このような STEM 像から Ham の方法[13]により転位密度を測定し, ECAP 加工ままの試料の転位密度  $4.5 \pm 2.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$  を得た. これ



**Figure 4.1.** A STEM micrograph of ECAPed Cu [15].

は過去に UFG Cu の転位密度として報告されている値,  $2.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$  [14]とよく一致した。

#### 4.3.2 応力-ひずみ曲線

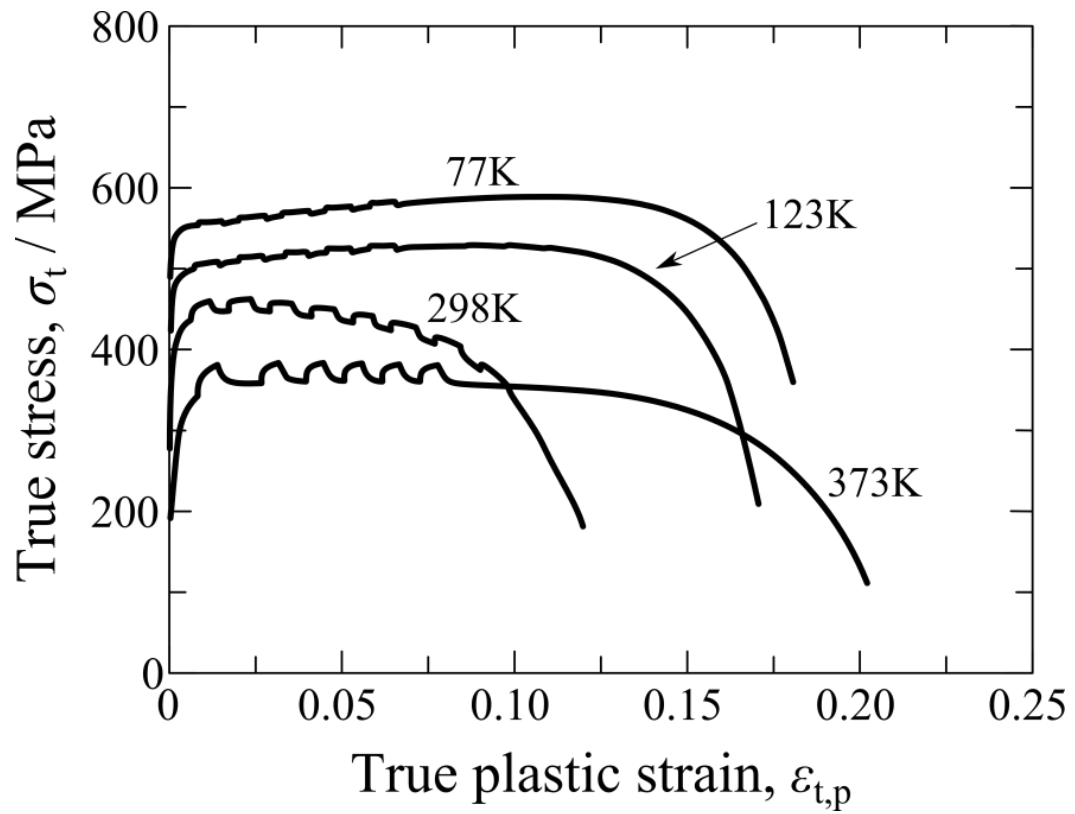
Figure 4.2 に種々の温度でのひずみ速度急変試験によって得られた真応力-真塑性ひずみ ( $\sigma_t - \epsilon_{t,p}$ ) 曲線の例を示す[15]. これら曲線の最大応力以降の部分ではネッキングが起きているため, 実際の  $\sigma_t - \epsilon_{t,p}$  の関係を表していない. また, 298K の曲線では加工軟化も示している. このような加工軟化や不均一変形が起きている領域では, 変形機構が変化している可能性がある[16]. そのため, これらのひずみ速度急変時のデータから見積もった  $m$  や  $v_a$  の値は, 十分注意して扱わなければならない. とくに, 298K の値は他の温度よりも大きな誤差を含み得ることに留意する必要がある.

Figure 4.2 から温度の増加にともない降伏応力および流動応力が減少していることが見てとれる. また, ひずみ速度急変時の応力変化量  $\Delta\sigma_\epsilon$  は, 温度が高くなるにつれて大きくなる傾向になった.

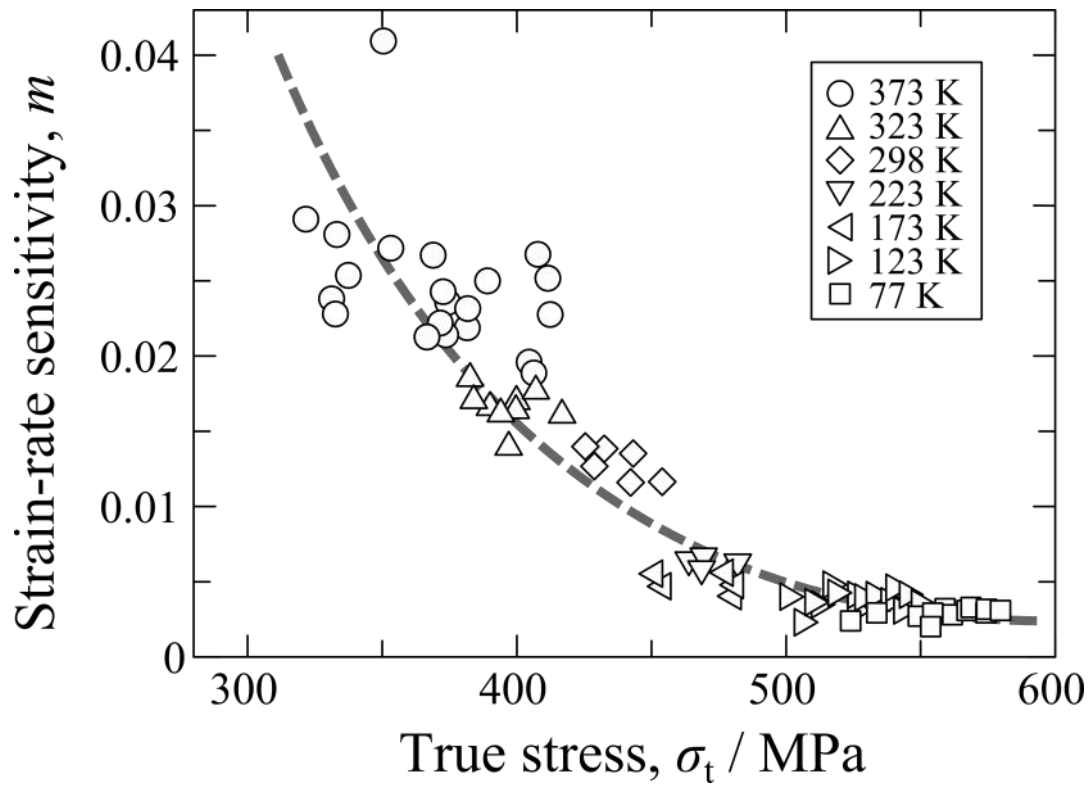
#### 4.3.2 ひずみ速度感受性指数と活性化体積

Figure 4.3 に式(4.1)より見積もったひずみ速度感受性指数  $m$  を真応力  $\sigma_t$  に対してプロットしたものを示す[15]. この図から,  $m$  は明らかに  $\sigma_t$  の減少関数となっていることがわかる. また,  $\underline{m}$  の最大値は 373K のときにおよそ 0.04 となった. 前項で述べたように, 298K の値には大きな測定誤差を含んでいる可能性がある. しかし, Figure 4.3 を見ると, 298K のデータは他の温度のデータから特別逸脱しているような傾向はなかった. そのため, 以降で示す見かけの活性化体積  $v_a$  の値も, 298K でのデータは他の温度の値から逸脱していないものとする.

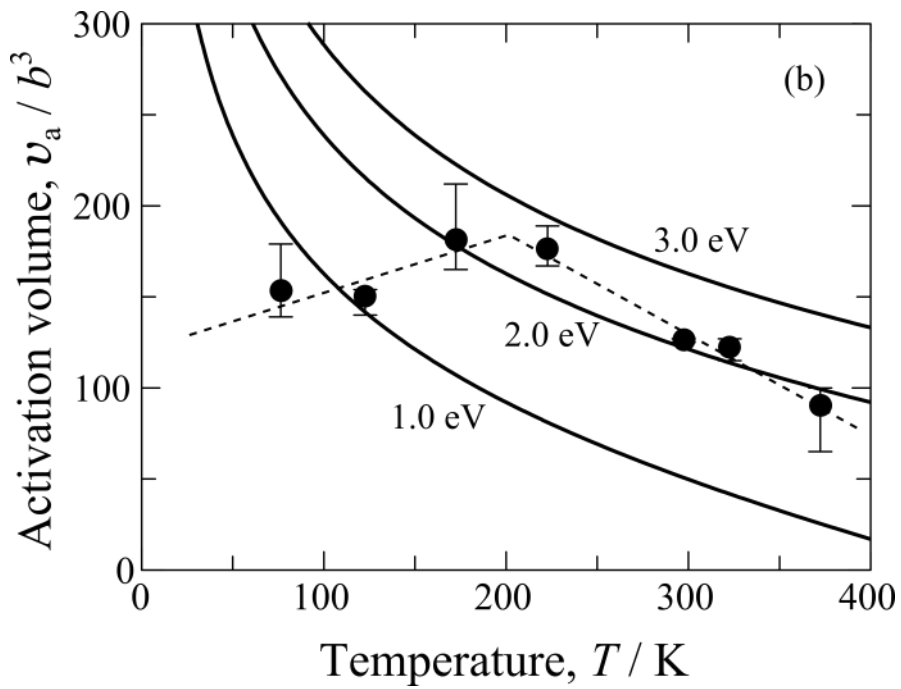
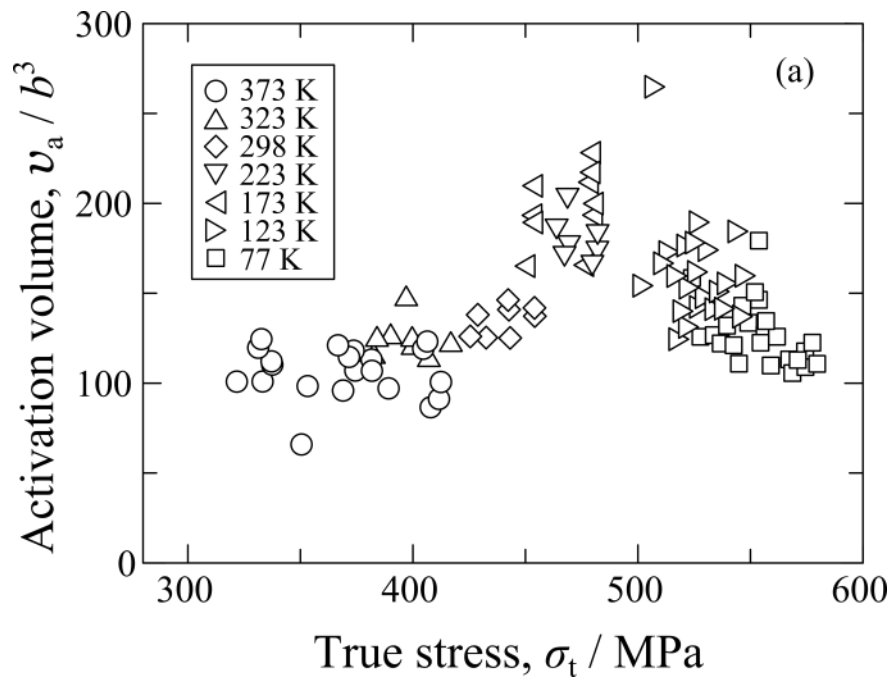
Figure 4.4(a)に式(4.2)から見積もった  $v_a$  をそれぞれ  $\sigma_t$  に対してプロットしたものを示す[15]. Figure 4.4(a)から  $v_a$  は  $\sigma_t < 480 \text{ MPa}$  の低応力側で応力の増加関数となり,  $\sigma_t > 480 \text{ MPa}$  の高応力側で応力の減少関数となっていることがわかる. すなわち,  $\sigma_t < 480 \text{ MPa}$  で  $v_a$  の逆応力依存性が現れており,  $\sigma_t > 480 \text{ MPa}$  で  $v_a$  は通常の応力依存性を示している. この  $v_a$  の挙動の変化は, Figure 4.4(b)のように横軸を温度としてプロットして



**Figure 4.2.** True stress vs true plastic strain curves of UFG Cu deformed at various temperatures with the repeated strain rate changes between  $\dot{\epsilon}_1 = 8.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  and  $\dot{\epsilon}_2 = 8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  [15].



**Figure 4.3.** Stress dependence of strain-rate sensitivity  $m$  [15].



**Figure 4.4.** Apparent activation volume  $v_a$  plotted as a function of (a) true stress and (b) temperature [15]. Refer to the text for three curves of 1.0 to 3.0 eV.

もよくわかる．すなわち， $T < 200 \text{ K}$  では  $v_a$  は温度の増加関数となり， $T > 200 \text{ K}$  では逆に減少関数となる．これらの結果は 4.4 節で詳しく議論する．

### 4.3.3 活性化エンタルピーと活性化エネルギー

引張試験中の温度急変試験は，167–77K，225–179K，296–177K，297–237K の 4 つの条件で行われた．これらの試験から得られた見かけの活性化エンタルピー  $H_a$  を温度に対してプロット（黒丸）したものを Figure 4.5 に示す．この図から，実験データは  $H_a = 35 kT$  の直線におよそ乗っていることがわかる．また，300K での  $H_a$  の値はおよそ 0.9 eV で，これは UFG Cu の 298–448K で得られた値，97 kJ·mol<sup>-1</sup> (= 1.0 eV) [17] ともよく一致している．見かけの活性化エネルギー  $G_a$  は  $H_a$  から以下のように見積もられる [18]．

$$G_a = \frac{H_a + \frac{T\nu_a}{\mu} \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)}{1 - \frac{T}{\mu} \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)} \quad (4.4)$$

ここで  $\tau$  はせん断応力であり， $\tau = \sigma/M$  で与えられる．また， $\mu$  は剛性率であり，ここでは  $\mu = 47.1 - 0.0168 \times (T/K) \text{ GPa}$  [19] を用いた．式(4.4)から求めた  $G_a$  を Figure 4.5 に白丸のプロットで示す．この図から， $G_a$  のデータも破線で表される  $G_a = 30kT$  の直線上によく乗っていることがわかる．転位のすべり運動の活性化エネルギーはおよそ  $20kT - 30kT$  の間にあることがよく知られており [20–22]，本研究で得られた  $G_a$  は合理的な値である．

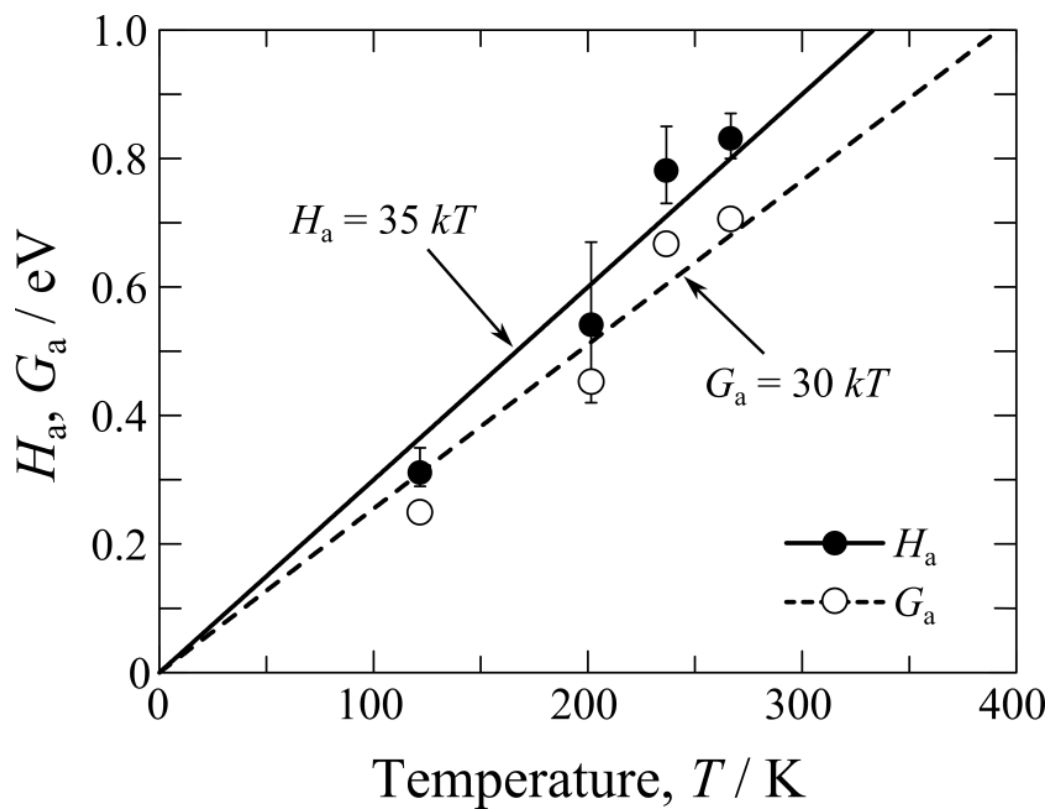
## 4.4 考察

以上で得られた活性化体積  $v_a$  と活性化エネルギー  $G^*$  の結果から UFG Cu の高応力域での変形機構について考察する．一般にせん断応力  $\tau$  とせん断ひずみ速度  $\dot{\gamma}$  の関係は以下の式で表される．

$$\tau = \tau^a + \tau^*(T, \dot{\gamma}) \quad (4.5)$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp \left\{ - \frac{G^*(\tau^*)}{kT} \right\} \quad (4.6)$$

ここで  $\tau_a$  は非熱的内部応力， $\tau^*$  は有効応力， $\dot{\gamma}_0$  は pre-exponential 因子である． $v_a$  は  $\sigma_t <$



**Figure 4.5.** Temperature dependence of apparent activation enthalpy  $H_a$  and apparent activation energy  $G_a$  obtained in the present study [15].

480 MPa または  $T > 200$  K で逆応力依存性を示しているため、この領域では Kato[7]が提唱する粒界での転位の depinning モデルが適用できる。まずはこの depinning モデルで実験結果が説明できるかどうかを確認する。

この depinning モデルの有効応力  $\tau_d^*$  は以下のように表される[7].

$$\tau_d^* = \tau_d^m \left[ 1 - \left\{ \frac{kT \ln(\dot{\gamma}_{0d} / \dot{\gamma})}{G_d^0} \right\}^{2/3} \right] \quad (4.7)$$

ここで  $G_d^0$  は  $\tau_d^*$  がゼロのときの活性化エネルギーであり、 $\tau_d^m$  は臨界せん断応力であり、

$$\tau_d^m = \frac{\mu b}{2\pi L_d} \ln \left( \frac{L_d}{10b} \right) \quad (4.8)$$

で表される。また、 $L_d$  は転位の張り出し間隔であり、以下のように見積もられる[23].

$$L_d = \frac{d + 2\lambda}{3} \quad (4.9)$$

ここで  $d$  は結晶粒径、 $\lambda$  は最小の転位源間隔を表す。さらに、この depinning モデルでは、 $v_a$  は幾何学的に以下のように表されている[7].

$$v_d^* = r^2 b \sin^{-1} \left( \frac{L_d + w_d^*}{2r} \right) - b \left( \frac{L_d + w_d^*}{2r} \right) \sqrt{r^2 - \left( \frac{L_d + w_d^*}{2r} \right)^2} \\ - \left[ r^2 b \sin^{-1} \left( \frac{L_d}{2r} \right) - b \left( \frac{L_d}{2r} \right) \sqrt{r^2 - \left( \frac{L_d}{2r} \right)^2} \right] \quad (4.10)$$

ここで  $w_d^*$  は活性化距離、 $r$  は転位の張り出しの曲率半径であり、以下のように表せる。

$$r = \frac{\mu b}{4\pi \tau_d^*} \ln \left( \frac{L_d}{10b} \right) \quad (4.11)$$

Figure 4.4(b)に式(4.5)–(4.9)から求めた  $v_d^*$  を黒曲線で示す。ただし、計算には  $w_d^* = b = 0.256$  nm,  $\dot{\gamma} = 1 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>,  $\dot{\gamma}_{0d} = 1 \times 10^7$  s<sup>-1</sup>,  $d = 280$  nm,  $\lambda = 10$  nm を用いた[23]。また、 $G_d^0$  は 1.0 eV (=  $1.6 \times 10^{-19}$  J), 2.0 eV (=  $3.2 \times 10^{-19}$  J), 3.0 eV (=  $4.8 \times 10^{-19}$  J)として計算した。Figure 4.4(b)から  $G_d^0 = 2.0$  eV のときの曲線が  $T > 200$  K の実験結果を最もよく再現できる結果となった。

4.1 節でも述べたように、一般の粗大粒 FCC 純金属では、結晶粒内での林立転位の切

り合い機構が律速過程となり， $v_a$ は応力の減少関数となる．本研究で得られた UFG Cu の $\sigma_f > 480$  MPa での  $v_a$  は，この粗大粒材料と同じ応力依存性を示していた (Figure 4.4(a))．そこで，この応力域での変形挙動が林立転位の切り合い機構から説明できるとして以下に考察する．

林立転位が平均間隔  $L_f^0$  ですべり面上にあるとき，内部応力  $\tau_f^a$  は

$$\tau_f^a \approx \frac{\mu b}{L_f^0} \approx \mu b \sqrt{\rho_f} \quad (4.12)$$

で表される．ここで  $\rho_f$  は林立転位の転位密度である．一方，すべり転位上の林立転位間隔  $L_f$  が Friedel [1]によって考察され，有効応力  $\tau_f^*$ を用いて以下のように表された．

$$L_f = (L_f^0)^{2/3} \left( \frac{\mu b}{\tau_f^*} \right)^{1/3} \quad (4.13)$$

単純化するために，Figure 4.6 のようにすべり転位に対する林立転位の熱障壁が力 - 距離平面で矩形であるとする．このような力 - 距離曲線を持つとき，活性化エネルギー  $G_f^*(\tau_f^*)$  は以下の式で表される[2]．

$$G_f^*(\tau_f^*) = G_f^0 \left\{ 1 - \left( \frac{\tau_f^*}{\tau_f^m} \right)^{2/3} \right\} \quad (4.14)$$

ここで  $G_f^0$  は  $\tau_f^*$  がゼロのときの活性化エネルギー， $\tau_f^m$  は  $\tau_f^*$  の最大値である．また，式(4.13)と Figure 4.6 から以下の式を得る．

$$G_f^0 = \tau_f^m w_f^* b L_f^m \quad (4.15)$$

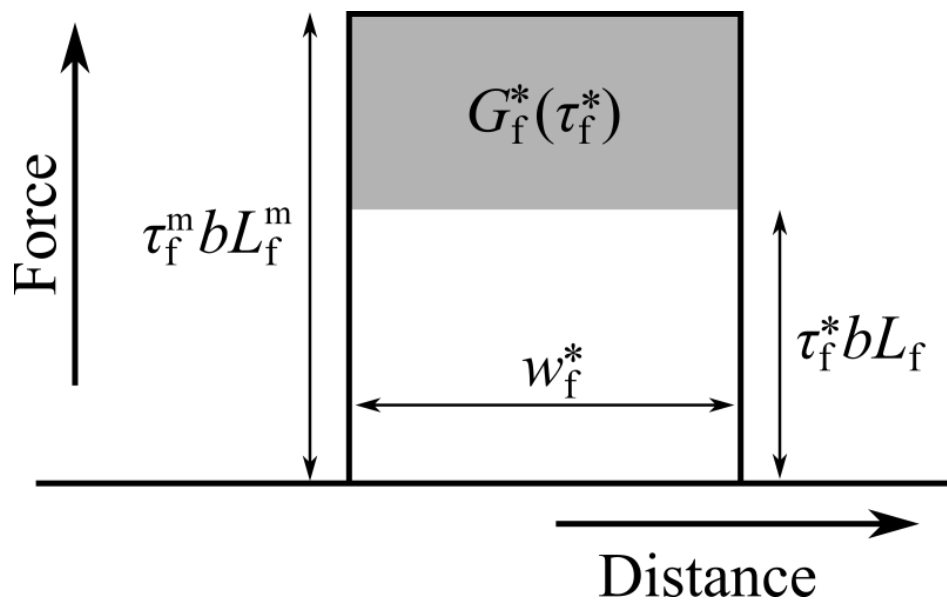
$$L_f^m = (L_f^0)^{2/3} \left( \frac{\mu b}{\tau_f^m} \right)^{1/3} \quad (4.16)$$

ここで  $w_f^*$  は  $b$  程度の大きさの活性化距離である．

林立転位の切り合い機構での  $G_f^0$  は一般に

$$G_f^0 = \frac{1}{2} \mu b^3 \quad (4.17)$$

とされる[19, 24]． $w_f^* = b$  とすると，式(4.12)および式(4.15) - (4.17)から



**Figure 4.6.** Rectangular force-distance profile representing the barrier of a forest dislocation during thermally-activated dislocation motion [15].

$$\tau_f^m = 2^{-3/2} \mu b \sqrt{\rho_f} \quad (4.18)$$

を得る. また, 式(4.7)の“d”を“f”に読み替えると, 林立転位の切り合い機構の有効応力 $\tau_f^*$ は

$$\tau_f^* = \tau_f^m \left[ 1 - \left\{ \frac{kT \ln(\dot{\gamma}_{0f} / \dot{\gamma})}{G_f^0} \right\}^{2/3} \right] \quad (4.19)$$

と表せる. さらに,  $\dot{\gamma} = 1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ ,  $\dot{\gamma}_{0f} = 1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  [19]として, 式(4.19)に式(4.17)および式(4.18)を代入することで以下の式を得る.

$$\tau_f^* = 2^{-3/2} \mu b \sqrt{\rho_f} \left\{ 1 - \left( \frac{46kT}{\mu b^3} \right)^{2/3} \right\} \quad (4.20)$$

林立転位の切り合い機構の活性化体積 $v_f^*$ は

$$v_f^* = L_f b w_f^* \approx L_f b^2 \quad (4.21)$$

で表され[19], 式(4.16)を代入すると

$$v_f^* = \frac{\mu b}{\tau_f^a} \left( \frac{\tau_f^a}{\tau_f^*} \right)^{1/3} \quad (4.22)$$

を得る. 式(4.12)および式(4.20), (4.22)から $v_f^*$ は $T$ と $\rho_f$ の関数として以下のように表せる.

$$v_f^* = \sqrt{2} \left( \frac{b^2}{\sqrt{\rho_f}} \right) \left\{ 1 - \left( \frac{46kT}{\mu b^3} \right)^{2/3} \right\}^{-1/3} \quad (4.23)$$

式(4.23)からわかるように,  $v_f^*$ は $T$ の増加関数となっている. このことは Figure 4.4(b)の低温側での実験結果と一致している. しかし, ECAP加工まま材の転位密度として得られた $\rho_f = 4.5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ を式(4.23)に代入して $v_f^*$ を求めると, 実験から求めた活性化体積 $v_a$ よりも大きく見積もられることとなる. たとえば100Kでは,  $v_f^*$ は $280b^3$ と計算され, この温度での実験値 $v_a \approx 150b^3$  (Figure 4.4(b))の2倍程度の値となる. これは変形中の転位密度が $4.5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ よりも大きくなることに由来する可能性もあるが, 式(4.23)に至るまでに用いた $G_f^0$ や $w_f^*$ の値, 力-距離曲線の形などが適切ではなかった可能性もある.

る.

上記の考察では、低温 ( $T < 200$  K) での変形機構を林立転位の切り合い機構、高温 ( $T > 200$  K) での変形機構を粒界からの転位の depinning 機構と考えた。これら 2 つの変形機構は、より起こりにくい機構がその変形の律速過程となる。もし林立転位の切り合いが起きにくいのであれば、転位が結晶粒内の障害物 (林立転位) を乗り越えながら運動する過程が変形を律速する。一方、もし粒界からの depinning が起きにくいのであれば、depinning した転位は粒内を容易にすべり、向かい側の粒界にまで到達する。

Duhamel ら[25]も粒界と粒内の塑性挙動に関して同様の考察を行っている。彼らは、結晶粒径が粗大粒から UFG、ナノ結晶へと小さくなるにつれて、粒界すべりのような粒界での塑性挙動が粒内での塑性挙動よりも重要になると考えている。また、Cottrell-Stokes (CS)の関係[26]も結晶粒径が小さくなるにつれて成り立たなくなると述べている。CS の関係は、活性化体積  $v^*$  が応力に反比例する関係のことであり、林立転位の切り合い機構によって現れる。本研究の Figure 4.4(a)中の高応力域 ( $\sigma_f > 480$  MPa) でもこの CS の関係が現れており、高応力域のデータは Figure 4.4(b)中の低温域 ( $T < 200$  K) とも対応している。このことから、低温域の変形が林立転位の切り合い機構であると考えるのが適当である。

熱活性化素過程で変形に寄与する転位の長さは、粒界からの転位の depinning 機構では式(4.8)の  $L_d$  であり、林立転位の切り合い機構では式(4.12)の  $L_f^0$  である。本研究ではこれらの値をそれぞれ  $L_d = 100$  nm,  $L_f^0 = 47$  nm ( $=1/\rho_f^{1/2}$ )と見積もっている。一般に、これらの転位長さが短いほど熱活性化過程を起こすのに必要な応力は大きくなるので、林立転位の切り合い機構は粒界からの転位の depinning 機構よりも大きな応力を必要とする。このことも実験結果とよく対応している。しかし、上記の  $L_d$  と  $L_f^0$  はともに同程度の値であり、かつ、活性化エネルギーも depinning 機構では  $G_d^0 = 2.0$  eV, 切り合い機構では  $G_f^0 = \mu b^3/2 = 2.2$  eV と同程度の値である。したがって、これらの 2 つの機構はともに競合しており、結晶粒径やひずみ速度などの実験条件を少し変えるだけでも、これらの律速過程は互いに入れ替わると考えられる。

上記では、UFG Cu では 77–373K の範囲で温度に依存した 2 つの熱活性化変形機構が現れることについて言及した。これらは活性化体積と活性化エネルギーの温度、応力

依存性から詳細に調査したものであるが、それぞれの機構をより深く理解するためには、変形中の転位密度測定や熱活性化パラメータの結晶粒径依存性の調査など、より広い知見を得る必要がある。

#### 4.5 結言

本章では、まず、ECAP 加工により作製した超微細粒銅 (UFG Cu) の引張変形前の転位密度を走査透過型電子顕微鏡 (STEM) によって求めた後に、UFG Cu の高応力域 (>280MPa) の変形機構を調査するため、77–373K の温度域でひずみ速度急変試験および温度急変試験を行った。以下に本章で得られた知見および結論を示す。

- (1) STEM 観察から求めた引張変形前の UFG Cu の転位密度は  $\rho_f = 4.5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$  であった。
- (2) ひずみ速度急変試験および温度急変試験の結果から得られた見かけの活性化エネルギー  $G_a$  は、温度  $T$  に比例して増加し、 $G_a = 30kT$  の関係が見られた。
- (3) 種々の温度でひずみ速度急変試験を行った結果から得られた見かけの活性化体積  $v_a$  は、低温域 ( $T < 200 \text{ K}$ ) で温度の増加にともなって増加し、高温域 ( $T > 200 \text{ K}$ ) では逆に減少した。
- (4) 高温域での変形は粒界から発生した転位の粒界での **depinning** 過程が律速しており、低温域では粒内の林立転位との切り合い機構が変形を律速していると考えられることによって、実験結果を合理的に説明することができた。
- (5) 変形機構をより詳細に議論するためには、変形中の転位密度測定や熱活性化パラメータの結晶粒径依存性の調査などの新規の研究が必要である。

## 参考文献

- [1] J. Friedel: *Dislocations*, (Pergamon Press, Oxford, 1964).
- [2] D. Caillard, J.L. Martin: *Thermally Activated Mechanisms in Crystal Plasticity*, ed. by R.W. Cahn, (Pergamon Materials Series Vol. 8, Oxford, 2003).
- [3] 加藤雅治: 入門 転位論, (裳華房, 1999).
- [4] H. Conrad: *Mater. Sci. Eng. A* **341** (2003) 216-228.
- [5] H. Conrad, K. Jung: *Scripta Mater.* **53** (2005) 581-584.
- [6] H. Conrad: *Metall. Mater. Trans. A* **35** (2004) 2681-2695.
- [7] M. Kato: *Mater. Sci. Eng. A* **516** (2009) 276-282.
- [8] T. Kunimine, N. Takata, N. Tsuji, T. Fujii, M. Kato, S. Onaka: *Mater. Trans.* **50** (2009) 64-69.
- [9] T. Kunimine, T. Aragaki, T. Fujii, S. Onaka, M. Kato: *J. Mater. Sci.* **46** (2011) 4302-4307.
- [10] N.J. Karanagaokar, C.S. Oh, J. Lambro, I. Chasiotis: *Acta Mater.* **60** (2012) 5352-5361.
- [11] Y. Miyajima, H. Abe, T. Fujii, S. Onaka, M. Kato: *Acta Mater.* **61** (2013) 1537-1544.
- [12] Y. Miyajima, M. Mitsuhashi, S. Hata, H. Nakashima, N. Tsuji: *Mater. Sci. Eng. A* **528** (2010) 776-779.
- [13] R.K. Ham: *Philos. Mag.* **6** (1961) 1183-1184.
- [14] F. Dalla Torre, R. Lapovok, J. Sandlin, P.F. Thomson, C.H.J. Davies, E.V. Pereloma: *Acta Mater.* **52** (2004) 4819-4832.
- [15] S. Okubo, H. Abe, Y. Miyajima, T. Fujii, S. Onaka, M. Kato: *Mater. Trans.* **55** (2014) 1525-1530.
- [16] W. Bochniak: *Acta Metall. Mater.* **43** (1995) 225-233.
- [17] Y.J. Li, X.H. Zeng, W. Blum: *Acta Mater.* **52** (2004) 5009-5018.
- [18] G. Schoeck: *Phys. Stat. Sol.* **8** (1965) 499-507.
- [19] H.J. Frost, M.F. Ashby: *Deformation Mechanism Maps*, (Pergamon Press, Oxford, 1982), Chap. 4.
- [20] P. Feltham: *Br. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)* **1** (1968) 303-308.
- [21] B. Escaig, J.M. Lefebvre: *Rev. Phys. Appl.* **13** (1978) 285-292.

- [22] A. Cottrell: *Philos. Mag. Lett.* **89** (2009) 19-22.
- [23] M. Kato, T. Fujii, S. Onaka: *Mater. Trans.* **49** (2008) 1278-1283.
- [24] A.H. Cottrell: *Philos. Mag.* **86** (2006) 3811-3817.
- [25] C. Duhamel, Y. Brechet, Y. Champion: *Int. J. Plasticity* **26** (2010) 747-757.
- [26] A.H. Cottrell, R.J. Stokes: *Proc. R. Soc. A* **233** (1955) 17-34.

## 第 5 章

### その場 X 線回折実験による超微細粒銅の 引張変形中の転位密度測定

#### 5.1 緒言

前章で変形中の転位密度測定の必要性が述べられた。従来，転位密度 $\rho$ の測定には透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察法が多く用いられてきた。TEM 観察では，試料を薄膜にする際に一部の転位が試料表面に抜け，また，回折条件により見ることができない転位も存在する。そのため，TEM 観察によって見積もられる $\rho$ は，一般に bulk 試料よりも小さな値となる。さらに，試料変形中のその場 (in-situ) TEM 観察では，観察視野が動くため， $\rho$ の測定は困難となる。

一方，X 線ラインプロファイル解析 (X-ray line profile analysis: XLPA) 法による $\rho$ の測定も従来から行われている[1-8]。商業用の X 線回折 (X-ray diffraction: XRD) 装置を用いる場合，X 線源の強度が低いため，XLPA に必要なプロファイルを得るのに時間がかかる。この場合，変形中の $\rho$ の測定には十分な時間分解能が得られない。しかし，放射光施設の高強度 X 線源を用いることにより，十分な時間分解能が得られ，変形中の $\rho$ の in-situ XRD 測定が可能となる。

本章では，放射光施設 SPring-8 にて UFG Cu の引張変形中に in-situ XRD 測定を行い，変形中の $\rho$ の変化を定量化することを目的とした。

#### 5.2 実験方法

UFG Cu の引張試験片を第 2 章の方法と同様に用意した。ただし，XRD 測定では透過 X 線を用いるため，X 線が試料を透過するように試料厚さは 0.3 mm とした。また，ゲージ長さを 20mm とし，ひずみゲージ (KYOWA, KFG-3-120-C1-16N30C2, 長さ 3mm) を X 線の当たるゲージ中心部から離して接着させた。

in-situ XRD 測定は大型放射光施設 SPring-8 の BL46XU にて行った。X 線のエネルギーは 30 keV とした。この X 線の波長は $\lambda = 0.0413$  nm である。小型引張試験機をゴニオメータ (HUBER 製) 上に取り付け，入射 X 線が試験片板面方向と平行となるようにゴ

ニオメータを調節した。回折 X 線の検出には、六連装一次元半導体検出器 MYTHEN[9, 10]を用い、露光時間を 1s とした。また、回折角度  $2\theta$  を正確に補正するために、標準試料として  $\text{CeO}_2$  を用いた。引張試験は初期ひずみ速度を  $\dot{\epsilon}_0 = 8.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  として室温下にて行った。

### 5.3 実験結果

#### 5.3.1 その場 X 線回折測定

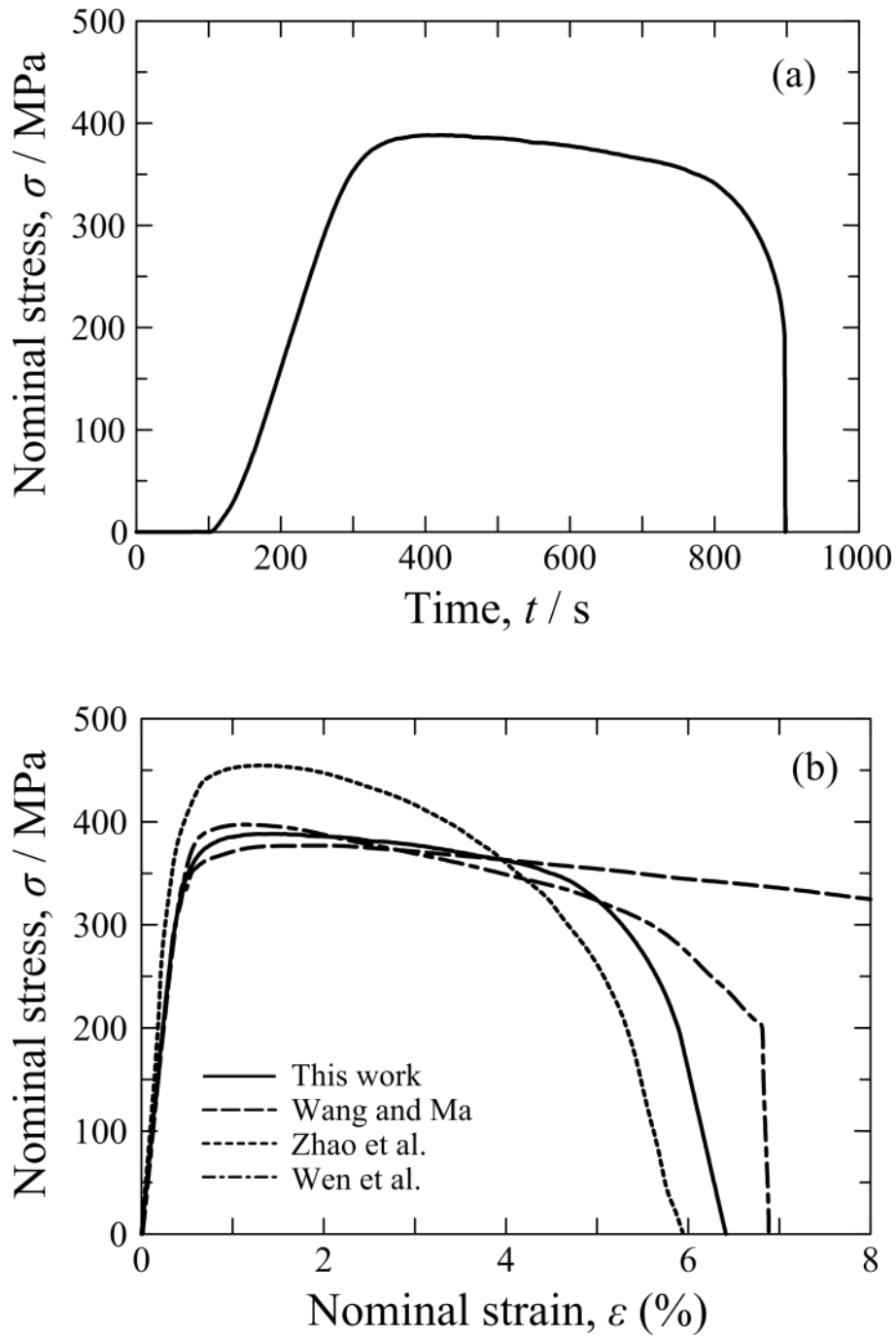
Figure 5.1(a)に in-situ XRD 測定中の引張変形にともなう応力変化（応力  $\sigma$  - 時間  $t$  曲線）を示す[11]。XRD 測定の開始時を  $t = 0 \text{ s}$  として、およそ  $t = 100 \text{ s}$  のときに引張応力を負荷開始した。その後、弾性変形および塑性変形を経た後、およそ  $t = 900 \text{ s}$  のときに破断した。この引張変形での応力-ひずみ ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) 曲線を Figure 5.1(b)に示す。また、比較のため、過去に報告されている UFG Cu の  $\sigma$ - $\epsilon$  曲線[12-14]も併せて示す。すべての曲線が同様な形状となった。すなわち、UFG Cu は高強度、低延性を示した。

引張変形前 ( $t = 0 \text{ s}$ ) の UFG Cu の XRD プロファイルを示す。このプロファイルが示すように、本研究では(111)-(420)の 8 つの Bragg 回折ピークが測定され、これらすべてのピークを XLPA に用いた。Figure 5.3(a)に(111)回折ピークの引張変形中の変化を示す。この図から、引張変形にともないピーク位置が左へシフトし、ピークの広がりが大きくなっていることがわかる。Figure 5.3(b)に(111), (200), (220)ピークのピーク中心位置 (Bragg 角)  $2\theta_B$  と半値全幅 (full width at half maximum: FWHM)  $\Delta 2\theta$  の時間変化を示す。これらの値は、擬フォークト (pseudo-Voigt) 関数  $f_{pV}$  [15, 16] を各回折ピークに当てはめることにより算出した。  $f_{pV}$  は以下の式で与えられる。

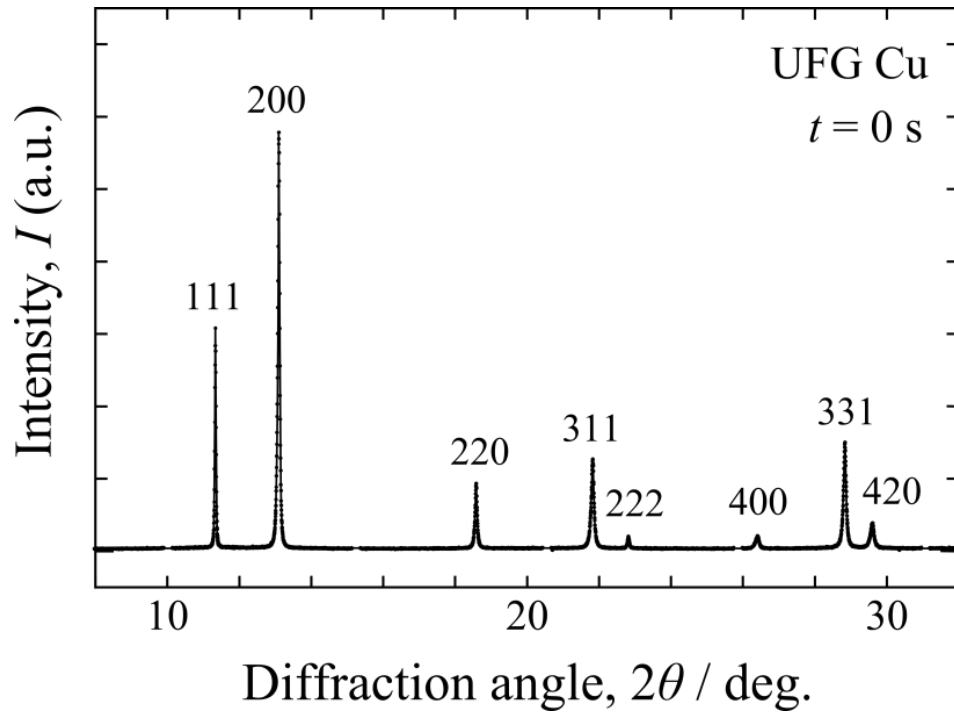
$$f_{pV}(2\theta) = (1-\eta) \frac{2a}{\Delta 2\theta} \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left[ -\frac{4 \ln 2 \cdot (2\theta - 2\theta_B)^2}{(\Delta 2\theta)^2} \right] + \eta \frac{2a(\Delta 2\theta)}{\pi \{4(2\theta - 2\theta_B)^2 + (\Delta 2\theta)^2\}} \quad (5.1)$$

ここで  $a$  はピーク面積、 $\eta$  は混合パラメータを表す。

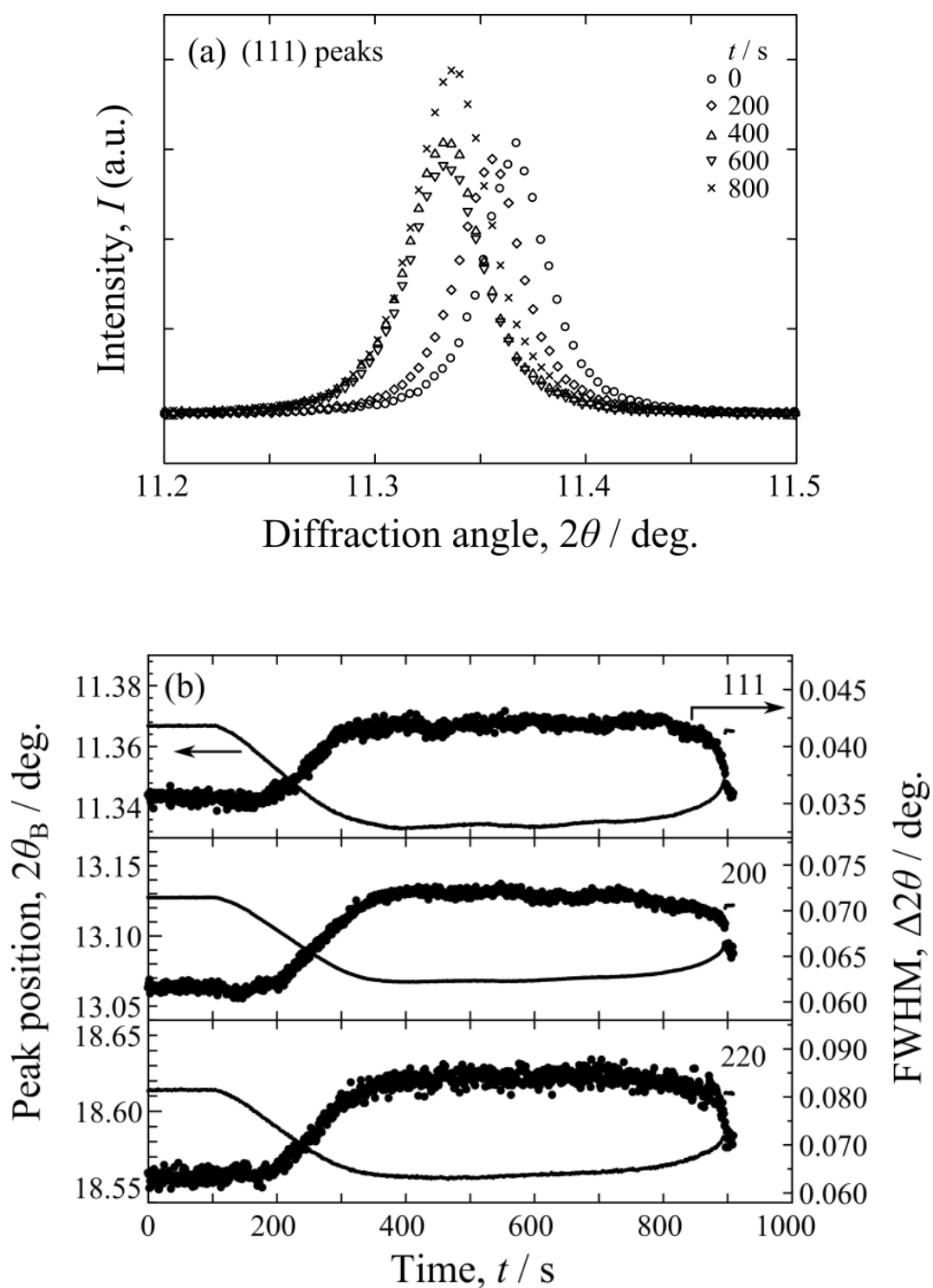
Figure 5.3(b)を見ると、 $2\theta_B$  はおよそ  $t = 100 \text{ s}$  から減少し始めていることがわかる。これは、Figure 5.1(a)の引張応力が負荷され始めた時間と一致する。その後、塑性変形中



**Figure 5.1.** (a) Stress-time curve of the present tensile deformation [11]. (b) Stress-strain curves of UFG Cu obtained in the present study and by other studies [11–14].



**Figure 5.2.** A XRD profile of UFG Cu before tensile deformation [11].



**Figure 5.3.** (a) The change of the (111) peak profile during the deformation, and (b) the change of the peak position and FWHM for several peaks during the deformation [11].

のおよそ  $t = 350$  s から  $t = 800$  s まで  $2\theta_B$  は一定となり、さらに、破断付近での急激な引張応力の低下にともない、 $2\theta_B$  も増加した。Bragg 条件 ( $2d_{hkl} \sin \theta_B = \lambda$ ,  $d_{hkl}$ : 格子面間隔) から、 $2\theta_B$  の減少は  $d_{hkl}$  の増加を意味する。したがって、引張変形中の  $2\theta_B$  の変化は、弾性変形にともなう  $d_{hkl}$  の変化と対応している。

一方、FWHM は  $2\theta_B$  の挙動とは逆の挙動を示した。すなわち、FWHM は応力負荷開始から増加し始め、定常領域を示した後に破断にともない減少した。ただし、破断時 ( $t \approx 900$  s) の FWHM は変形前よりもわずかに増加していることに留意しておきたい。

### 5.3.2 X線ラインプロファイル解析

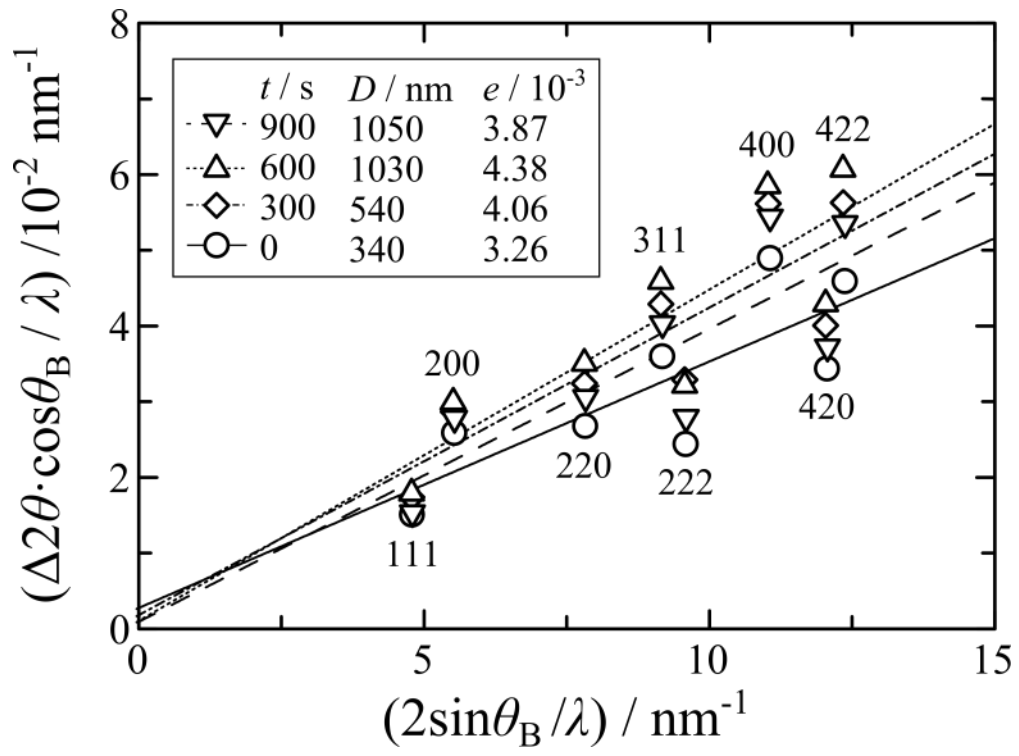
5.1 節でも述べたように、X線ラインプロファイル解析 (XLPA) は転位密度  $\rho$  の評価法として従来から用いられている方法である [1–8]。XLPA の中でも Williamson-Hall (WH) 法 [1, 17, 18] や Warren-Averbach (WA) 法 [19, 20], 修正 WH/WA 法 [21–23] などがよく用いられる。本研究で用いた六連装の半導体検出器 MYTHEN は高い時間分解能を持っているが、各 MYTHEN のノイズレベルが異なるため、ピークプロファイルの deconvolution やマルチピークフィッティング解析といった処理が困難である。そのため、本研究ではこれらの処理を必要としない従来型の WH 法を用いて  $\rho$  を見積もることとした。

Bragg 角  $\theta_B$  と FWHM  $\Delta 2\theta$  には以下の関係があることが知られている [1, 17, 18]。

$$\frac{(\Delta 2\theta) \cos \theta_B}{\lambda} = \frac{k_S}{D} + \frac{2e \sin \theta_B}{\lambda} \quad (5.2)$$

ここで  $k_S$  は Scherrer 定数であり、本研究では  $k_S = 0.9$  とした [20]。また、 $D$  は結晶子サイズ、 $e$  は格子ひずみであり、それぞれ WH プロットの切片と傾きから求めることができる (WH 法) [17, 18]。

Figure 5.4 に  $t = 0, 300, 600, 900$  s で得られた XRD プロファイルから計算した WH プロットを示す。結晶子サイズ  $D$  は変形にともない大きく増加した。しかし、図中の直線の切片の変化よりもプロットのばらつきの方が大きくなっているため、 $D$  の値の精度は高くないと言える。これはピークの拡がりに対する結晶子サイズの効果よりも、格子ひずみの効果の方が優位に働いていることを意味する。一方、 $e$  の値はプロットのば



**Figure 5.4.** The Williamson-Hall plot for UFG Cu [11].

らつきによる誤差を考慮しても、その真の値は測定値の 1/2–2 倍の間に含まれる。また、Figure 5.4 において、各回折ピーク面で  $y$  軸の値を時間ごとに比較しても、それぞれの時間での  $y$  軸の値の大小関係は一致している。すなわち、 $t=0$  s (○),  $t=900$  s (▽),  $t=300$  s (◇),  $t=600$  s (△) の順に  $y$  軸の値は大きくなっている。したがって、 $e$  の絶対値にはある程度誤差を含むものの、相対的な変化は正しいと言える。

### 5.3.3 変形中の転位密度変化

Williamson と Smallman[1]の解析によると、転位密度  $\rho$  は格子ひずみ  $e$  を用いて以下のように表すことができる。

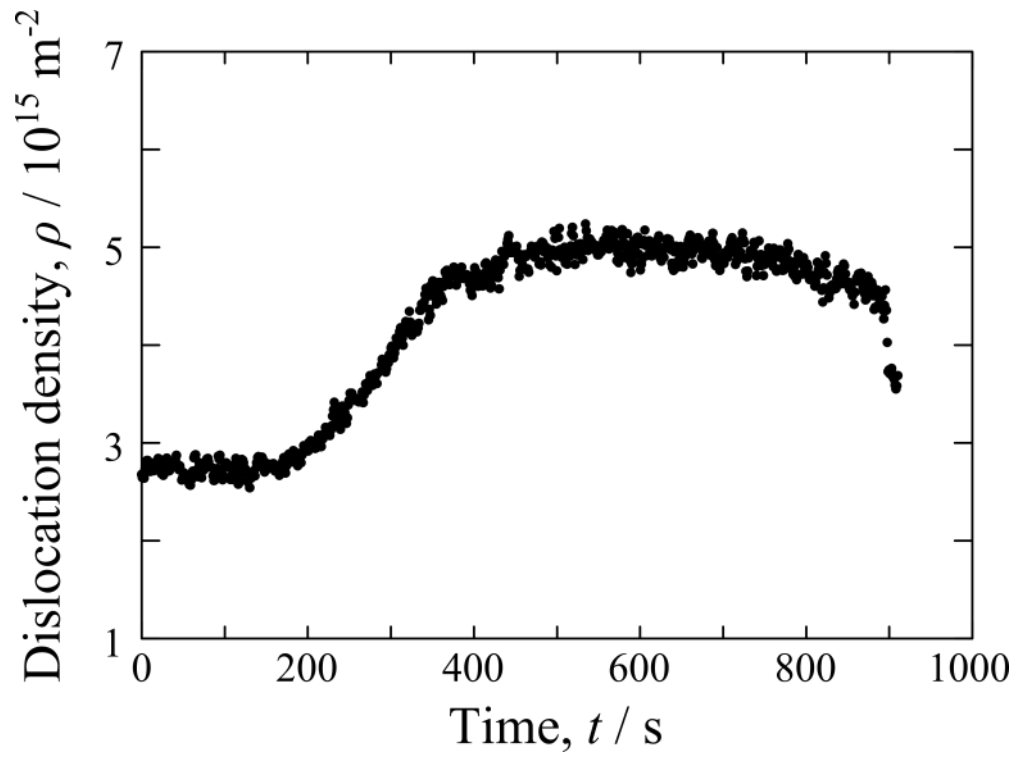
$$\rho = Ke^2/b^2 \quad (5.3)$$

ここで  $K$  は結晶構造に依存した無次元定数であり、FCC 構造の場合は  $K=16.1$  となる[1]。また、 $b$  は Burgers ベクトルの大きさであり、 $b=0.256$  nm を用いた。  $t=0$  s のときの  $e$  を式(5.3)に代入することにより、引張変形前の UFG Cu の転位密度  $\rho_1=2.7\times 10^{15}$  m<sup>-2</sup> を得た。比較のために、過去に報告されている ECAP 加工を 8pass 施した Cu の  $\rho$  を Table 5.1 に示す。これらの値は XLPA[24], TEM[25, 26], 陽電子消滅法 (positron annihilation spectroscopy: PAS) [27]によって  $\rho$  が見積もられている。本研究で得られた  $\rho$  の値は、XLPA から見積もられた値[24]とおよそ一致したが、TEM[25, 26]と PAS[27]から見積もられた値の数倍以上もの大きさとなった。これらの違いは、測定法による違いだけではなく、試料の純度や ECAP 加工時の押し出し速度、金型の形など、いくつかの要因が考えられる。そのため、これらの比較からも  $\rho$  の真の絶対値を決めるのは困難である。

Figure 5.5 に引張変形中の  $\rho$  の変化を示す。  $\rho$  はおよそ  $t=150$  s ( $\epsilon=7\times 10^{-4}$ ) まで一定値  $\rho_1=2.7\times 10^{15}$  m<sup>-2</sup> となり、その後、弾性変形域で増加し、 $t=300$  s ( $\epsilon=5\times 10^{-3}$ ) までに  $3.8\times 10^{15}$  m<sup>-2</sup> まで増加した。さらに、 $\rho$  は塑性変形域で  $5.0\times 10^{15}$  m<sup>-2</sup> に飽和し、 $t=900$  s ( $\epsilon=6\times 10^{-2}$ ) の破断時には急激に低下した。破断後の転位密度は  $3.7\times 10^{15}$  m<sup>-2</sup> となった。上述したように、ここでの  $\rho$  の絶対値は確かではないが、引張変形にともなう相対的な変化は正しいと考える。すなわち、UFG Cu では、引張応力の変化と対応して転位密度も弾性域で増加、塑性域で飽和、破断にともない減少することがわかった。実際に、このような引張変形中の転位密度の変化は UFG Al でも見られている[28]。

**Table 5.1.** Dislocation density of UFG pure copper produced by ECAP for 8 passes, which was measured by XLPD [24], TEM [25, 26] and PAS analysis [27].

Dislocation density, $\rho / \text{m}^{-2}$	Method	Ref.
$2.7 \times 10^{15}$	XRD	This study
$2.6 \times 10^{15}$	XRD	[24]
$2.0 \times 10^{14}$	TEM	[25]
$4.5 \times 10^{14}$	TEM	[26]
$5.0 \times 10^{14}$	PAS	[27]



**Figure 5.5.** A dislocation density-time curve during tensile deformation [11].

## 5.4 考察

Figure 5.1(b)の弾性域から見かけのヤング率  $E_a$  はおよそ 100 GPa と見積もられた。一般に、銅のヤング率  $E$  はおよそ 120 GPa であり、 $E_a$  は  $E$  よりも少し小さな値となった。これは弾性変形中にわずかに転位が動いていることに起因しているかもしれない。ただし、降伏前では転位は長距離移動ができず、転位の張り出しのみが寄与していると考えられる。

転位にかかるせん断応力を  $\tau$  とすると、力の釣り合い条件より以下の式が得られる [29].

$$tbL = 2T_L \sin \phi \quad (5.4)$$

ここで  $L$  は転位のピン止め間隔、 $\phi$  は  $\sin \phi = L/2r$  を満たす角度、 $r$  は張り出し転位の曲率半径、 $T_L$  は転位の線張力であり、以下の式で表される。

$$T_L = \frac{\mu b^2}{4\pi} \ln \left( \frac{L}{10b} \right) \quad (5.5)$$

このとき、転位の張り出しによる転位線長の変化は以下のように表される。

$$\frac{\rho_i}{\rho} \approx \frac{L}{2r\phi} = \frac{\sin \phi}{\phi} \approx 1 - \frac{\phi^2}{6} \quad (5.6)$$

ここでは、 $\tau$  によって結晶粒内のすべての転位が張り出すと仮定しており、転位線が伸長することによって転位密度  $\rho$  の増加が起きるとしている。ただし、実際にはすべての転位が張り出すことはなく、たとえば、adjustable パラメータとして張り出す転位の割合を考慮すべきかもしれない。しかし、上記でも述べたように、 $\rho$  の絶対値は不確かさを含むものであり、adjustable パラメータをさらに導入することはあまり意味がないことである。

Figure 5.5 で  $\rho$  は応力  $\sigma_0 = 210$  MPa のときに  $3.1 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  であった。このときのせん断応力  $\tau_0$  は Taylor 因子  $M = 3$  によって、 $\tau_0 = \sigma_0 / M = 70$  MPa と見積もられる。これらの値と式(5.4)–(5.6)から、 $\mu = 42$  GPa として、 $\phi_0 = 0.90$  rad、 $L = 60$  nm が得られる。また、式(5.4)–(5.6)から、巨視的弾性変形中の  $\sigma$  と  $\rho$  の関係として以下の式が導かれる。

$$\sigma = \frac{M\mu b}{2\pi L} \ln \left( \frac{L}{10b} \right) \sin \left\{ \sqrt{6} (1 - \rho_i / \rho)^{1/2} \right\} \quad (5.7)$$

Figure 5.6 に実験結果から得られる  $\sigma$  と  $\sin\{\sqrt{6}(1-\rho_f/\rho)^{1/2}\}$  の関係を示す。図中の破線は式(5.7)で  $L = 60 \text{ nm}$  とした直線である。この図から、応力が小さいときにばらつきが大きくみられるが、式(5.7)は巨視的弾性変形域の実験結果とよく一致していることがわかる。また、 $L = 60 \text{ nm}$  と見積もったが、これを仮に林立転位や転位網節点の間隔と考えると合理的な値となる。たとえば、林立転位の転位密度として考えると、

$$\rho_f = 1/L^2 = 2.8 \times 10^{14} \text{ m}^{-2} \quad (5.8)$$

を得る。 $\rho_f$  は  $\rho_t$  の一部であり、この値は  $\rho_f < \rho_t$  の関係を満たしている。

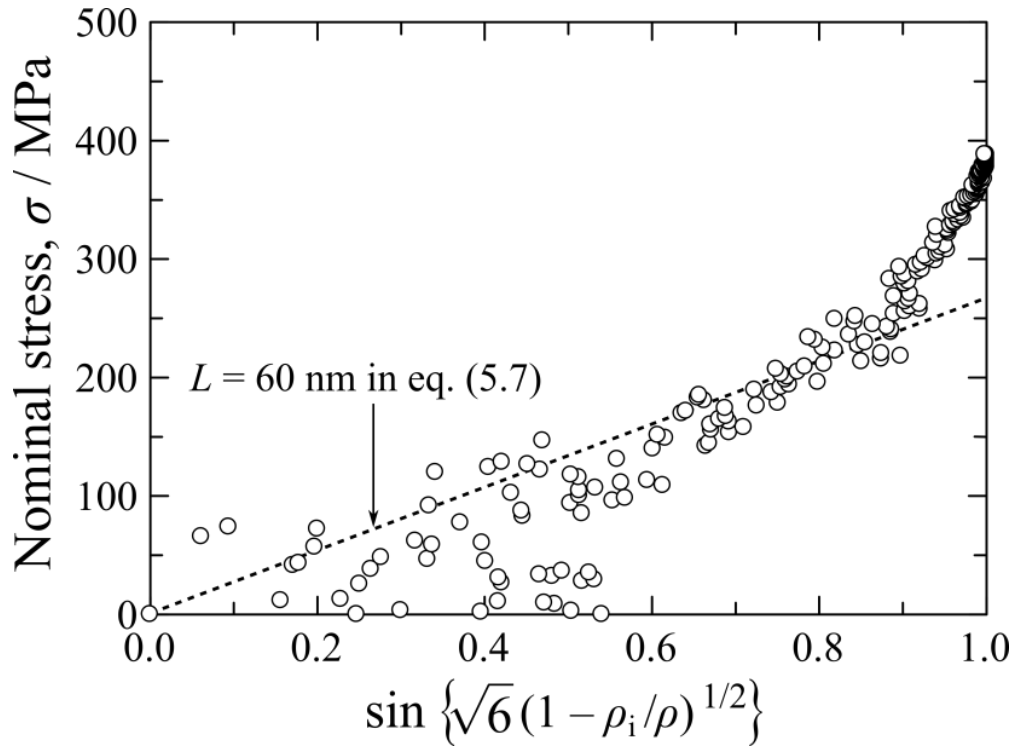
上記の考察は非常に単純なものではあるが、巨視的な弾性変形領域でも転位密度が増加する可能性を示している。

一方、塑性変形域における転位密度の変化を議論するには、転位の増殖機構や回復機構を考慮する必要がある。しかし、UFG 金属ではこれらの機構はまだ十分にわかっていない。それらの機構を明らかにするためには、力学モデルの構築と in-situ 測定による研究が今後必要となる。

## 5.5 結言

本章では、ECAP 加工により作製した超微細粒銅 (UFG Cu) を用いて、引張変形中の in-situ XRD 測定を放射光施設 SPring-8 にて初めて行った。以下に本章で得られた知見および結論を示す。

- (1) 高強度の X 線源と高時間分解能を持つ六連装の一次元半導体検出器 MYTHEN を用いることによって、引張変形中でも精度の高い X 線ラインプロファイルを得ることができた。このラインプロファイルを解析したところ、Bragg 回折ピークの位置  $2\theta_B$  は引張応力の負荷開始とともに減少し始め、塑性変形中でおおよそ一定値となり、その後、破断にともない増加することがわかった。一方、半値全幅 (FWHM) は  $2\theta_B$  の変化とは逆の変化を示した。すなわち、変形の開始とともに増加し、塑性変形域で飽和後、破断とともに減少した。
- (2) Williamson-Hall (WH) 法により上記の結果を解析したところ、ECAP 加工ままの銅の転位密度は  $\rho_t = 2.7 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  であることがわかった。また、UFG Cu の引張



**Figure 5.6.** A relationship between  $\sigma$  and  $\sin \left\{ \sqrt{6} (1 - \rho_i / \rho)^{1/2} \right\}$  in eq. (5.7). A dashed line was obtained from eq. (5.7) with  $L = 60$  nm [11].

変形中の転位密度は巨視的な弾性変形中に増加し，塑性変形域ではおよそ  $5.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  に飽和し，その後，破断にともない  $3.7 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  まで急激に減少することを見出した．

- (3) 弾性変形域での転位密度の増加は，応力負荷にともなう結晶粒内での転位の張り出しを考えることで定量的に説明することができた．また，結晶粒内での転位のピン止め点は林立転位であると考えると，実験結果を合理的に説明することができた．

## 参考文献

- [1] G.K. Williamson, R.E. Smallman: *Philos. Mag.* **1** (1956) 34-46.
- [2] B.E. Warren: *Prog. Metal. Phys.* **8** (1959) 147-202.
- [3] R.P.I. Adler, H.M. Otte, C.N.J. Wagner: *Metall. Trans.* **1** (1970) 2375-2382.
- [4] T. Ungar, H. Mughrabi, D. Rönnpagel, M. Wilkens: *Acta Metall.* **32** (1984) 333-342.
- [5] D. Breuer, P. Klimanek, W. Pantleon: *J. Appl. Cryst.* **33** (2000) 1284-1294.
- [6] Y.H. Zhao, K. Lu: *Phys. Rev. B* **66** (2002) 085404.
- [7] E. Schafner, G. Steiner, E. Korznikova, M. Kerber, M.J. Zehetbauer: *Mater. Sci. Eng. A* **410-411** (2005) 169-173.
- [8] G. Ribárik, T. Ungár: *Mater. Sci. Eng. A* **528** (2010) 112-121.
- [9] B. Schmitt, Ch. Brönnimann, E.F. Eikenberry, G. Hülsen, H. Toyokawa, R. Horisberger, F. Gozzo, B. Patterson, C. Schulze-Briese, T. Tomizaki: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **518** (2004) 436-439.
- [10] A. Bergamaschi, A. Cervellino, R. Dinapoli, F. Gozzo, B. Henrich, I. Johnson, P. Kraft, A. Mozzanica, B. Schmitt, X. Shi: *J. Synchrotron Rad.* **17** (2010) 653-668.
- [11] S. Okubo, T. Miyazawa, Y. Miyajima, H. Adachi, T. Fujii, S. Onaka, M. Kato: in preparation.
- [12] Y. M. Wang, E.Ma: *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 3165-3167.
- [13] Y.H. Zhao, J.F. Bingert, X.Z. Liao, B.Z. Cui, K. Han, A.V. Sergueeva, A.K. Mukherjee, R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Y.T. Zhu: *Adv. Mater.* **18** (2006) 2949-2953.
- [14] H. Wen, Y. Zhao, T.D. Topping, D. Ashford, R.B. Figueiredo, C. Xu, T.G. Langdon, E.J. Lavernia: *Adv. Eng. Mater.* **14** (2012) 185-194.
- [15] G.K. Wertheim, M.A. Butler, K.W. West, D.N.E. Buchanan: *Rev. Sci. Instrum.* **45** (1974) 1369-1371.
- [16] T. Ida, M. Ando, H. Toraya: *J. Appl. Cryst.* **33** (2000) 1311-1316.
- [17] W.H. Hall: *Proc. Phys. Soc. A* **62** (1949) 741-743.
- [18] G.K. Williamson, W.H. Hall: *Acta Metall.* **1** (1953) 22-31.
- [19] B.E. Warren, B.L. Averbach: *J. Appl. Phys.* **21** (1950) 595-599.

- [20] H.P. Klug, L.E. Alexander: *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd edn. (A Wiley-Interscience Pub, New York, 1974).
- [21] T. Ungár, S. Ott, P.G. Sanders, A. Borbély, J.R. Weertman: *Acta Mater.* **46** (1998) 3693-3699.
- [22] T. Ungár, A. Borbély, G.R. Goren-Muginstein: *Nanostruct. Mater.* **11** (1999) 103-113.
- [23] J. Gubicza: *X-ray Line Profile Analysis in Materials Science*, (IGI Global, USA, 2014).
- [24] J. Gubicza, N.H. Nam, L. Balogh, R.J. Hellmig, V.V. Stolyarov, Y. Estrin, T. Ungár: *J. Alloys Compounds* **378** (2004) 248-252.
- [25] F. Dalla Torre, R. Lapovok, J. Sandlin, P.F. Thomson, C.H.J. Davies, E.V. Pereloma: *Acta Mater.* **52** (2004) 4819-4832.
- [26] S. Okubo, H. Abe, Y. Miyajima, T. Fujii, S. Onaka, M. Kato: *Mater. Trans.* **55** (2014) 1525-1530.
- [27] R. Kužel, M. Janeček, Z. Matěj, J. Čížek, M. Dopita, O. Srba: *Metall. Mater. Trans. A* **41** (2010) 1174-1190.
- [28] H. Adachi, Y. Miyajima, A. Shibata, D. Terada, N. Tsuji: *Proceedings of 13th International Conference on Aluminum Alloys* (2012) 61-66.
- [29] J. Friedel: *Dislocations*, (Pergamon Press, Oxford, 1964).

# 第 6 章

## 結論

### 6.1 本論文の総括と結論

本研究では, Equal-channel Angular Pressing 加工法により作製した超微細粒銅 (UFG Cu) を用いて 77K から 393K の温度範囲で種々の力学試験を行い, 応力と温度に依存した複数の変形機構が発現することを明らかにした. さらに, UFG Cu の変形機構に関する新たな知見を得るため, 大型放射光施設 SPring-8 でのその場 X 線回折実験により変形中の転位密度変化を測定し, その挙動について議論した. 以下に本論文の各章で得られた知見を総括し結論とする.

第 1 章「序論」では, 本研究の社会的背景および UFG 金属材料の特徴と問題点, 課題を述べ, 本論文の目的と概要を示した.

第 2 章「超微細粒銅のクリープおよび引張変形挙動」では, UFG Cu を用いて, 引張試験およびクリープ試験から応力指数  $n$  と変形の活性化エネルギー  $Q$  を測定し, 変形による結晶粒径の変化を調べた. これらの応力依存性から, 変形挙動は低応力域 ( $< 200\text{MPa}$ ), 中応力域 ( $200-280\text{MPa}$ ), 高応力域 ( $> 280\text{MPa}$ ) の 3 つの領域に分けられることを明らかにした. 低応力域では変形後の組織は変形前とほとんど変わらず, 平均結晶粒径は  $440\text{nm}$  で, 大角粒界の割合は  $0.44$  であった. また, 応力指数  $n$  の値はおよそ  $4$  であり, 粗大粒材料での回復律速の高温転位クリープの値と一致した. さらに, 変形の活性化エネルギー  $Q$  は転位芯拡散の活性化エネルギーと一致した. これらの結果から, 低応力域では転位芯拡散をともなった転位の上昇運動が変形を律速していると結論した. 一方, 中応力域でも変形後の組織は低応力域と同様に変形前とほとんど変わらず, 平均結晶粒径は  $440\text{nm}$  で, 大角粒界の割合は  $0.44$  であった. しかし, 応力指数  $n$  は  $8-15$  程度の値となり, 通常のリバウンド転位クリープの値よりも非常に大きな値となった. また, 変形の活性化エネルギー  $Q$  は粒界拡散の活性化エネルギーと一致した. しかし, これらの結果だけでは, 中応力域の変形が回復律速かすべり律速かを判別することはできなかった. 最後に, 高応力域では変形後の結晶粒径は変形前よりも小さくなり, その平均値は引張試験における定常応力に反比例した. 応力指数  $n$  は  $30-60$  程度の非

常に大きな値であり、変形の活性化エネルギー $Q$ は応力の減少関数となった。これらの結果から、高応力域での変形機構は転位すべり律速であると結論した。

第3章「応力急変試験による超微細粒銅の変形律速過程の判別」では、第2章では明らかにできなかったUFG Cuの中応力域での律速過程を、応力急変試験により判別した。温度373Kで応力225MPaおよび250MPaでクリープ試験を行い、定常クリープ変形中に応力急変試験を行った。その結果、どちらの応力での応力急変試験でも、応力を急増したときのひずみの増加量と、応力を急減したときのひずみの減少量は一致せず、変形が回復律速であることを示唆した。この結果と、第2章で中応力域の変形の活性化エネルギーが粒界拡散の活性化エネルギーと一致したことを考慮して、中応力域の変形機構は粒界での原子拡散が寄与した回復律速機構であると結論した。

第4章「超微細粒銅における塑性変形の活性化体積とその温度依存性」では、UFG Cuの高応力域( $> 280\text{MPa}$ )の変形機構を調査するため、77–373Kの温度域でひずみ速度急変試験および温度急変試験を行った。ひずみ速度急変試験および温度急変試験の結果から得られた見かけの活性化エネルギー $G_a$ は、温度 $T$ に比例して増加し、 $G_a = 30kT$ の関係が見られた。また、見かけの活性化体積 $v_a$ は低温域( $T < 200\text{K}$ )で温度の増加とともに増加し、高温域( $T > 200\text{K}$ )では逆に減少した。これらの挙動は、高温域での変形は粒界から発生した転位の粒界でのdepinning過程が律速しており、低温域での変形は粒内の林立転位との切り合いが律速していると考えることによって、実験結果を合理的に説明することができた。

第5章「その場X線回折実験による超微細粒銅の引張変形中の転位密度測定」では、UFG Cuの変形中の転位密度変化を調査するため、放射光施設SPring-8にて引張変形中のその場X線回折実験を行った。本研究では高強度のX線源と高時間分解能を持つ六連装の一次元半導体検出器MYTHENを用いることによって、引張変形中でも精度の高いX線ラインプロファイルを得ることができた。このラインプロファイルを解析した結果、Bragg回折ピークの位置は引張応力の負荷開始とともに減少し始め、塑性変形中でおおよそ一定値となり、その後、破断とともに増加した。一方、半値全幅は回折ピーク位置の変化とは逆に、変形の開始とともに増加し、塑性変形域で飽和後、破断とともに減少した。Williamson-Hall法により上記の結果を解析したところ、UFG Cuの引張変

形前の転位密度は $\rho_1 = 2.7 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ であり、引張変形中の転位密度は巨視的な弾性変形中に増加し、塑性変形域ではおよそ  $5.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  に飽和し、その後、破断にともない  $3.7 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  まで急激に減少することがわかった。また、弾性変形域での転位密度の増加を、応力負荷にともなう林立転位間での転位の張り出しによる転位線の伸長を考慮することで、実験結果を定量的に説明することができた。

## 6.2 今後の展望

上記のような、UFG Cu で応力と温度に依存した複数の変形機構が発現することや、中応力域 (200–280MPa) での変形機構が回復律速であることは、本研究が世界で初めて確認したことである。また、UFG Cu の引張変形中のその場 X 線回折実験も、本研究が世界で初めて行ったことである。このように、本研究では UFG Cu の変形挙動および変形機構に関する数々の重要な知見が得られた。しかし、その変形機構にはまだ理解できていないところがいくつか残されている。

第2章および第3章では、いくつかの実験結果から UFG Cu の中応力域での変形機構は粒界上での転位の上昇による回復律速機構であると結論した。しかし、その回復過程からクリープ速度と応力の関係を定量的に説明するまでには至らなかった。定量的な議論ができる理論の構築およびそれを証明する実験手法の確立が必要である。

第4章では、高応力 (> 280MPa)、低温域 ( $T < 200 \text{ K}$ ) での変形は粒内の林立転位との切り合いが律速していると結論した。しかし、活性化体積の絶対値を定量的に説明することはできなかった。より詳細に変形機構を理解するためには、熱活性化パラメータの結晶粒径依存性などを調査する必要がある。

第5章では、X 線ラインプロファイルから転位密度を見積もり、種々の実験方法から得られた転位密度と比較した。しかし、これらの値は実験方法により異なり、転位密度の絶対値を決めることはできなかった。変形機構を議論するためには、より正確に転位密度を定量化する必要があり、X 線ラインプロファイル解析技術の進歩が望まれる。

本研究で使用した UFG Cu は、その熱的組織安定性から実用材料として使用するには不適かもしれない。実際には熱的組織安定性を向上させた UFG 合金を使用する方がより実用的だろう。しかし、そのような UFG 合金でも UFG Cu と同様な力学挙動は現れ、

本研究で得られた数々の基本的かつ重要な知見が, それらの力学挙動の理解の手助けとなることを確信している.

## 謝辞

本論文を執筆するにあたり、主指導教員である東京工業大学 大学院総合理工学研究科 材料物理学専攻 加藤雅治 教授からは終始丁寧かつ熱心なご指導を賜りました。先生の物事に対する真摯な態度と本質を掴む洞察力、さらに、人情に厚い人柄には感銘を受けました。先生からいただきました厳しくも暖かいご指導とご鞭撻に対して、ここに謹んで心から厚く感謝の意を表します。

副指導教員である東京工業大学 大学院総合理工学研究科 材料物理学専攻 尾中晋 教授にも厚いご指導を賜りました。本研究への的確な数々のご助言をいただき、本論文の執筆にもご尽力いただきました。厚く感謝申し上げます。

東京工業大学 大学院総合理工学研究科 材料物理学専攻 宮嶋陽司 助教には本研究での実験の数々の支援に加え、多くのご助言とご教示をいただきました。心から感謝申し上げます。

東京工業大学 超高圧・超高真空・高分解能電子顕微鏡室の東京工業大学 名誉教授 佐藤彰一 先生には TEM の操作方法および観察方法、解析方法をご教授いただき、さらには試料作製の支援までしていただきました。また同室の堀江史郎 博士にはクリープ試験機の作製および試験機治具作製の補助をしていただきました。ここに謝意を表します。

東京工業大学 大学院理工学研究科 材料工学専攻 藤居俊之 教授、同学 大学院総合理工学研究科 材料物理学専攻 木村好里 准教授、同専攻 寺田芳弘 准教授には講究でのご指導に加え、本研究に有益なご助言とご教示をいただきました。さらに、本論文の審査をしていただきました。ここに心から感謝申し上げます。

名古屋工業大学 大学院工学研究科 機能工学専攻 渡邊義見 教授、同専攻 佐藤 尚准教授には本研究の試料作製の一部で、ECAP 加工の装置をお借りいたしました。感謝申し上げます。

兵庫県立大学 大学院工学研究科 物質系工学専攻 足立大樹 准教授には SPring-8 での引張試験中その場 X 線回折実験に使用した小型引張試験機をお借りし、X 線ラインプロファイル解析方法についてもご教授いただきました。また、本学 大学院理工学研究科 材料工学専攻 宮澤知孝 助教、JASRI 産業利用推進室 佐藤眞直 博士には SPring-8 での課題申請書作成にご尽力いただき、さらに、X 線回折実験の準備、支援をしていただきました。心から感謝申し上げます。

著者の所属した研究室の先輩である國峯崇裕 博士、菅野千晴 博士、中西如人 博士には研究に使用する装置の使用法や実験結果の解析法、研究を行うのに必要な基本的な技術・知識などをご指導、ご教示いただき、また、同研究室の後輩である阿部大樹 氏、加藤裕昌 氏、小ヶ倉勇樹 氏には本研究の実験支援をしていただきました。謹んで感謝申し上げます。

本研究は文部科学省の科学研究費 新学術領域研究「バルクナノメタル」の補助を受けて行われたものである。ここに謝意を表す。

本研究の XRD 測定実験は, SPring-8 における先行研究の成果(課題番号:2011B1923, 2012A1123, 2012B1178, 2012B1883, 2013A1243, 2013B1858, 2014B1019) をもとに行った萌芽的研究支援課題(課題番号:2013A1612, 2014A1696) の支援を受けて行われたものである。ここに謝意を表す。

最後に、本研究を行うにあたり、生活面での支援をしていただいた家族に対して、心から厚く感謝の意を表し、謝辞といたします。