

博士論文

超塑性変形中の粒界すべりに伴う
緩和機構と動的組織形成

増田 紘士

目次

第1章 序論	1
1.1. 緒言	1
1.2. 超塑性の歴史	1
1.3. 巨視的な力学特性.....	2
1.4. 微視的なメカニズム.....	3
1.4.1. 粒界すべり	3
1.4.2. 緩和機構	4
1.4.3. 動的組織形成.....	10
1.5. 課題	13
1.5.1. 微視的なメカニズムの直接観察.....	13
1.5.2. Floating grain の克服	13
第2章 ODS フェライト鋼における二次元的粒界すべり	15
2.1. 緒言	15
2.2. 実験方法	16
2.3. 結果	19
2.3.1. 力学特性	19
2.3.2. 変形の異方性.....	21
2.3.3. 微視組織観察.....	23
2.4. 考察	26
2.4.1. 二次元的粒界すべり	26
2.4.2. 緩和機構のひずみ速度依存性.....	26
2.5. 結言	27

第3章 二次元的粒界すべりに伴う転位緩和と連続動的再結晶	28
3.1. 緒言	28
3.2. 実験方法	29
3.3. 結果	32
3.3.1. 力学特性	32
3.3.2. 微視組織観察 ～マントルにおける転位緩和と連続動的再結晶～	33
3.3.3. 微視組織観察 ～コアにおける転位緩和と連続動的再結晶～	38
3.4. 考察	42
3.4.1. 修正 Gifkins モデル	42
3.4.2. 修正 Ball-Hutchison モデル	44
3.4.3. 各転位緩和機構の発現条件	47
3.5. 結言	49
第4章 二次元的粒界すべりに伴う拡散緩和	50
4.1. 緒言	50
4.2. 実験方法	51
4.3. 結果	51
4.3.1. 粒界すべりに伴う体積移動	51
4.3.1. 引張応力下の粒界における粒界移動	54
4.3.2. 粒界移動と結晶粒スイッチング	56
4.4. 考察	57
4.4.1. ミクロな内部応力に従う物質移動	57
4.4.2. Lee/Spingarn-Nix モデルと今後の課題	59
4.5. 結言	60

第5章 超塑性アルミニウム合金における転位緩和と連続動的再結晶	61
5.1. 緒言	61
5.2. 実験方法	61
5.3. 結果	65
5.3.1. 力学特性	65
5.3.2. 変形組織のひずみ速度依存性	66
5.3.3. 微視組織観察	67
5.4. 考察	70
5.4.1. 変形機構の決定	70
5.4.2. 転位緩和および連続動的再結晶のひずみ依存性	71
5.5. 結言	71
第6章 超塑性アルミニウム合金における異方的変形誘起粒成長	72
6.1. 緒言	72
6.2. 実験方法	72
6.3. 結果	73
6.3.1. 統計的組織変化	73
6.3.2. 微視組織観察	73
6.4. 考察 ～ 結晶粒の回転・合体による異方的変形誘起粒成長メカニズム～	77
6.5. 結言	78
第7章 結論	79
参考文献	84
研究業績	90
謝辞	92

第1章 序論

1.1. 緒言

等軸微細粒組織を有する多結晶体を、高温・低ひずみ速度で変形させると、低応力で、結晶粒が等軸状態を維持しながら、引張伸びにして数百パーセントを超える巨大な延性を示す。本現象は「微細粒超塑性」として知られており、前世紀における数々の研究により、「超塑性成形」と呼ばれる強度部材の一体成型法として実用化に至った。

超塑性の研究に関する、前世紀から今世紀初頭にかけての主たる成果は、結晶粒微細化による数々の超塑性材料の開発と、超塑性変形の低温・高速化にあったと言える。一方で、「粒界すべり」が支配する複雑な変形機構については、1970 年前後に有力な変形理論が提案されて以降、実験による追証が進まず、現在に至るまで目立った進展がない。

しかし、昨今のマイクロ組織の観察技術の発展は目覚ましく、前世紀には困難であったミクロな現象の「直接観察」が可能になってきた。特に、微視組織をナノからミクロまでのマルチスケールで評価可能な、走査電子顕微鏡法 (SEM: Scanning Electron Microscopy) が、集束イオンビーム法 (FIB: Focused Ion Beam)、電子線後方散乱回折法 (EBSD: Electron Back-Scatter Diffraction)、電子線チャネリングコントラストイメージング法 (ECCI: Electron Channeling Contrast Imaging) などの汎用化に伴って急速に発達しており、それらが対応するスケール範囲は、粒界すべりと、それに伴う緩和機構、動的組織形成を評価するのに最適である。同時に実用面からも、結晶粒微細化のみならず変形中に生じる種々の物理現象を正確に予測・制御することで、超塑性成型を広く「高度化」させることへの期待が高まっている。そこで本研究は、今日の組織観察技法によって超塑性変形の微視的なメカニズムを再評価し、その高度化へ向けた新たな描像を示すことを目的として遂行された。

1.2. 超塑性の歴史

のちに「超塑性」と呼ばれる現象を最初に発見したのは Rosenhain ら (1920) [1] だとされている。彼らは、Zn-Al-Cu 三元共晶合金が、高速変形時には脆的な挙動を示す一方で、低速変形時には大きな延性を示すことを報告した。この現象に対して、最初に金属組織学的な検討を行ったのは Pearson (1934) [2] である。彼は、引張試験と光学顕微鏡観察を組み合わせ、Bi-Sn 共晶合金における 1950%もの巨大伸びと、その巨大伸びにも関わらず結晶粒が等軸状態を維持していることを示し、さらには、巨大変形が粒界における結晶粒の相対変位 (のちに「粒界すべり」と呼ばれる) によって生じた可能性についても言及した。

その後、Pearson [2] の流れとは別に、旧ソビエト連邦の Bochvar と Sviderskaya (1945) [3] が、Zn-Al 共析合金における巨大伸びと変形応力の著しい低下を発見し、この現象を「Superplasticity (超塑性)」と呼称した。それ以来、同国の研究者らの手により、共晶および共析合金の超塑性について、実に多くの研究がなされた。しかし、当時の主流としては、超塑性は巨大伸びよりも、むしろ応力低下の観点で捉えられており、その原因も、共晶・共析組織の不安定性にあると考えられていた。現代のような結晶粒の細かさについては、

ほとんど注目がなされなかったと言って良い。ともかく、それらの集録が Underwood (1962) [4] によって英文で報告されたことをきっかけに、超塑性の研究は世界各国へと広まった。

ここまで、旧ソ連における超塑性の研究が主として変形応力の著しい低下の観点から論じられてきたことに対して、Backofen ら (1964) [5] は、超塑性に伴う巨大伸びに着目して画期的な研究報告をなした。彼らは、ひずみ速度感受性指数 (m 値) の概念を取り入れて、「 m 値の増加によってネッキングが抑制された状態」という超塑性の重要な特徴を発見し、さらには、Al-Zn 共析合金板材において、世界初となる超塑性ブロー成型の成果を報告した。その翌年には、米 IBM 社の Fields らにより、本合金の超塑性成形に関する特許が取得されており [6]、この時期より、超塑性を成型技術に応用しようとする本格的機運が高まった。

その後、1967 年に Ti-6Al-4V 合金 [7]、1970 年代に種々のアルミニウム合金 [8-10] といったように、航空機・宇宙機に使用される実用軽金属材料においても超塑性現象が続々と報告されることで、超塑性成形技術は、航空宇宙分野においていよいよ脚光を浴び、今日の発展に至っている [11, 12]。日本でも、1990 年に宇宙科学研究所が打ち上げた「ひてん」衛星に搭載された Ti-6Al-4V 合金製燃料タンクが超塑性成型されたことに始まり [13]、航空宇宙機器はもちろん、自動車部品 [14]、精密機械 [15] に至るまで幅広い分野へと本技術は適用されてきた。

そして今や、金属以外にも、セラミックス (1986) [16] や、地球のマントル流動 (2010) [17] において超塑性が見出されるに至っている。「超塑性」の概念は、金属材料学のみにとどまらず、物質科学全般、さらには地球科学にまでおよぶ普遍性を帯びつつあると言って良い。

1.3. 巨視的な力学特性

1.2. で述べた通り、Backofen ら [5] は、超塑性変形において巨大伸びが生まれる要因は、応力の低さではなく、 m 値の増加に起因して巨視的なネッキングが抑制されるためであるとした理論を展開した。この概念は以下のように理解することができる。まず、 m 値は以下の式 (1.1) で定義されるパラメータである。

$$m = \frac{d \log \sigma}{d \log \dot{\epsilon}} \quad (1.1)$$

ここで、 σ は単軸引張応力、 $\dot{\epsilon}$ はひずみ速度である。あるひずみ速度範囲において m が一定 (応力とひずみ速度が線形関係) であれば、 m は「ひずみ速度急変試験」によって実験的に測定することが可能となる。つまり、定速度引張試験中にひずみ速度を別の値に変化させ、この時の応力の差分を測定すると m が求められる。

さて、式 (1.1) を $\log \dot{\epsilon}$ で積分すると、以下ようになる。

$$\sigma = K \dot{\epsilon}^m = F/S \quad (1.2)$$

ここで、 K は定数、 F は引張荷重、 S は試料断面積である。一方で、塑性変形中の体積が一定であるとすれば、以下の式が成り立つ。

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{l} \frac{dl}{dt} = -\frac{1}{A} \frac{dS}{dt} \quad (1.3)$$

ここで、 l は試料長さ、 t は時間である。式 (1.2) と (1.3) を組み合わせると、塑性変形中の断面減少速度は次のように表される。

$$-\frac{dS}{dt} = \left(\frac{F}{K}\right)^{\frac{1}{m}} S^{-\left(\frac{1}{m}-1\right)} \quad (1.4)$$

本式において、 m が 1 に達すると $-dS/dt$ は S に依存しなくなるため、ネッキングの生じない完全な粘性的挙動が現れる。一方、 m が低下すると (通常の塑性変形において、 $0 < m < 1$ である)、 S の減少に伴う $-dS/dt$ の増加が著しくなるため、ネッキング抑制効果は小さくなる。通常の塑性変形において m は 0.1 を下回るのに対して、超塑性変形において m は 0.5 前後と比較的大きな値を示す。従って、超塑性変形は不完全ではあるものの粘性的な特徴を示し、ネッキング抑制効果が非常に高いことが、巨大変形に繋がっているといえる。

このことは、後年の数々の研究において、ほぼ全ての微細粒超塑性に見出されている [18]。同一出発組織と同一温度において、様々なひずみ速度で引張試験を行うと、中間のひずみ速度領域で m はピークをとり、同時に伸びも最大値をとる傾向にあるというように、 m と伸びは良く対応関係にある。特に、これらのひずみ速度領域は、低速度側から Region I (m , 伸び: 小), Region II (m , 伸び: 大), Region III (m , 伸び: 小) と分類されることが多い。

ここで導入された m 値は、以下の Mukherjee–Bird–Dorn による構成方程式 [19] に含まれる応力指数 n の逆数であり、式 (1.2) は式 (1.5) の限定的な場合を表している。

$$\dot{\epsilon} = A \frac{G\Omega}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \frac{D}{b^2} \quad (1.5)$$

ここで、 A は材料定数、 G は剛性率、 Ω は原子体積、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 b はバーガースベクトルの大きさ、 d は結晶粒径、 p は粒径指数、 D は拡散係数である。なお、

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (1.6)$$

である。ここで、 D_0 は振動因子、 Q は見かけの活性化エネルギーである。次節では、超塑性変形の微視的なメカニズムについて述べるが、そこで現れる超塑性変形のモデル式は、いずれも式 (1.5) から派生したものである。

1.4. 微視的なメカニズム

1.4.1. 粒界すべり

高温変形中に、結晶粒同士が相対的に移動していることを最初に示したのも、やはり Rosenhain [20] だとされている。彼は、表面を研磨した純鉄を 900°C において変形させると、

粒界において段差が現れることを見出した。その後しばらく、この現象は、超塑性というよりはむしろクリープ変形において、材料を脆化させるメカニズムとして研究され、特に、1952年に Rachinger [21] による定量的な評価がなされて以降、「粒界すべり」もしくは「Rachinger すべり」という呼称が定着している。

超塑性変形中の粒界すべりという観点では、1.2節で述べた通り、Pearson [2] が既にその存在を示唆している。その後年、超塑性変形中に生じた、粒界での相対変位が Alden [22] により確認された。彼は、Sn-Bi 合金の表面を研磨し、ダイヤモンドナイフで「けがき線」を入れた試料を作製して超塑性変形を与え、その後の表面組織を観察した。すると、変形後のけがき線は結晶粒内では直線のままであったものの、粒界でずれて段差を作っていた。従って、超塑性変形中には粒内変形がほとんど生じておらず、高温クリープと非常によく似た「粒界すべり」が支配的であったことが確認された。この後、表面けがき線を用いた粒界すべりの評価は広く一般的になり、近年では、ミクロからサブミクロン精度における等間隔なけがき線が FIB によって作製可能となり、これがしばしば利用されている [23–26]。他にも、SEM 内に備え付けた引張試験機による「その場観察」[26–28] や、熱間接合により接合界面全体に分散した酸化物粒子を利用した「内部マーカー法」[29–31] などからも、粒界すべりは確認されている。各手法によって測定した、全ひずみに対する粒界すべりの寄与率は、 m 値が最大となる Region II において概ね 50 ~ 80% 程度の範囲に収まっており [32, 33]、これが超塑性変形中の主たる変形機構だと広く認識されている。

1.4.2. 緩和機構

粒界すべりが単独で生じると、必然的に粒界に空隙が発生し、大きな延性は得られない。これが、高温クリープにおいて、粒界すべりとともに材料が脆化する主たる要因である。そこで、超塑性変形においては、粒界すべりによって材料の連続性が損なわれないために「緩和機構」が十分に作用している必要がある。本項目では、この緩和機構に関する過去のミクロ組織的検討について概説する。

緩和機構を議論する上で、最も単純なモデルとして Fig. 1.1 のような湾曲した粒界をもつ双結晶を考える。起伏した粒界に対してせん断応力が加わると、粒界がすべろうとして、(a) のように空隙や重なり合いを生じる。低応力かつ低温度においては、緩和機構は弾性的で、粒界に作用する内部応力が外部応力とつり合ったところで粒界すべりは停止する。温度が十分高くなると、(b) のように拡散緩和が生じて定常的な粒界すべりが達成される。一方、応力が増加すると、(c) のように結晶粒内の転位による緩和が生じる可能性が考えられる。このような、局所的な「拡散」や「転位」による、粒界すべり（より正確には、粒界すべりに伴って発生する内部応力）の緩和モデルが、1970 年前後に数多く提案された [34–38]。いずれのモデルにも理論的な問題が指摘されてはいるが、実験的な追証が不十分であるため、現在に至っても、これらのモデルに大きな進展は見られていない。以下では、緩和理論のうち、特に有力なモデルについて概説する。

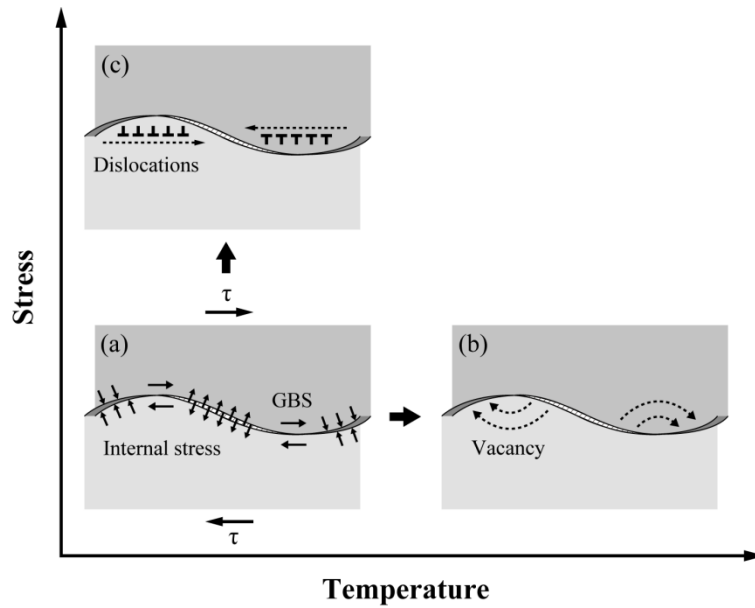


Fig. 1.1 Basic image of accommodation: (a) elastic accommodation, (b) diffusional accommodation by vacancy flux, and (c) dislocation accommodation by slip deformation.

拡散を伴う粒界すべり (Ashby–Verrall モデル, Lee/Spingarn–Nix モデル)

一般に、超塑性は高温・低ひずみ速度で生じることから、拡散の寄与が必要で大きいと考えられてきた。しかし、Nabarro–Herring クリープ [39, 40] や Coble クリープ [41] に代表される単純な拡散クリープモデルでは、超塑性に典型的な等軸粒の維持が達成できない点、超塑性に必要なひずみ速度が達成できない点が、実験事実と反する。そこで、Ashby と Verrall [36] は、粒界すべりと結晶粒スイッチングによって、結晶粒が位置を交換し合いながら塑性ひずみを生み、それを緩和するために限定的な Nabarro–Herring もしくは Coble クリープが作用するモデルを提唱した (Fig. 1.2)。彼らのモデルの構成方程式は次式で表される。

$$\dot{\epsilon} = 100 \frac{\Omega}{kTd^2} \left(\sigma - \frac{0.72\Gamma}{d} \right) D_v \left(1 + \frac{3.3\delta}{d} \frac{D_B}{D_v} \right) \quad (1.7)$$

ここで、 Γ は粒界の自由エネルギー、 δ は粒界の厚み、 D_B は粒界拡散係数、 D_v は格子拡散係数である。本モデルが提唱した拡散緩和と結晶粒スイッチングは、大まかな現象論としては現在でも広く受け入れられている。但し、本モデルの理論的弱点として、拡散による物質移動が、Nabarro–Herring/Coble 拡散とは反する点が挙げられる。例えば、Fig. 1.2 (d) の Grain 1 における物質移動が、引張を受ける粒界から圧縮を受ける粒界に向けて生じている。これは Nabarro–Herring/Coble 拡散とは逆方向の物質移動である。また、本モデルが仮定している $n = 1$ (完全な粘性挙動) は、実験事実である $n \sim 0.5$ とも符合していない [18]。

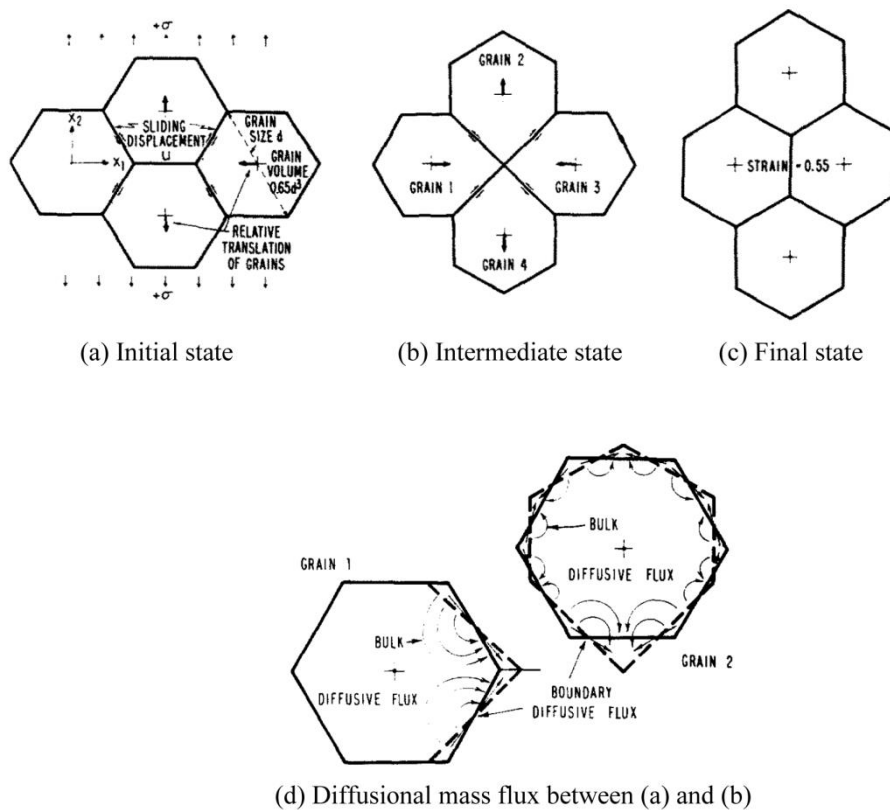


Fig. 1.2 Ashby-Verrall model [36]: (a) Initial state, (b) intermediate state, and (c) final state of grain neighbor switching accommodated by diffusional mass flux and (d) the diffusional paths of mass flux between the states (a) and (b).

Spinagarn と Nix [37] は、上述の Ashby-Verrall モデル [36] について、拡散による体積移動が必ずしも応力方向に従っていないことを指摘し、応力成分に従う拡散緩和モデルを提案した (Fig. 1.3)。ここでは、粒界すべりに伴って、粒界上の化学ポテンシャルに揺らぎが現れ、このポテンシャル勾配を駆動力として空孔拡散が生じると仮定することで、体積移動が応力に従うことを説明した。本モデルは、先んじて報告されていた Lee [35] のモデルと一致していることから、Lee/Spinagarn-Nix モデルと呼ばれる。特に、Rust と Todd [25] は、本モデルが示すように、応力成分に従う体積移動を直接観察することに成功している。

一方、本モデルの弱点として、超塑性変形中の結晶粒が等軸性を維持するという実験事実を説明しきれない点が挙げられる。つまり、(b)~(d) のように、変形に伴って結晶粒が引張方向に伸長することになる。本モデルでは、結晶粒の等軸性を維持させるために、伸長した結晶粒は、粒界移動によって表面エネルギー的に安定な正六角形型に復元すると仮定している。但し、この仮定により系全体が引張方向へ縮小せねばならない点は直観に反する上、この点を支持する実験事実も存在しない。

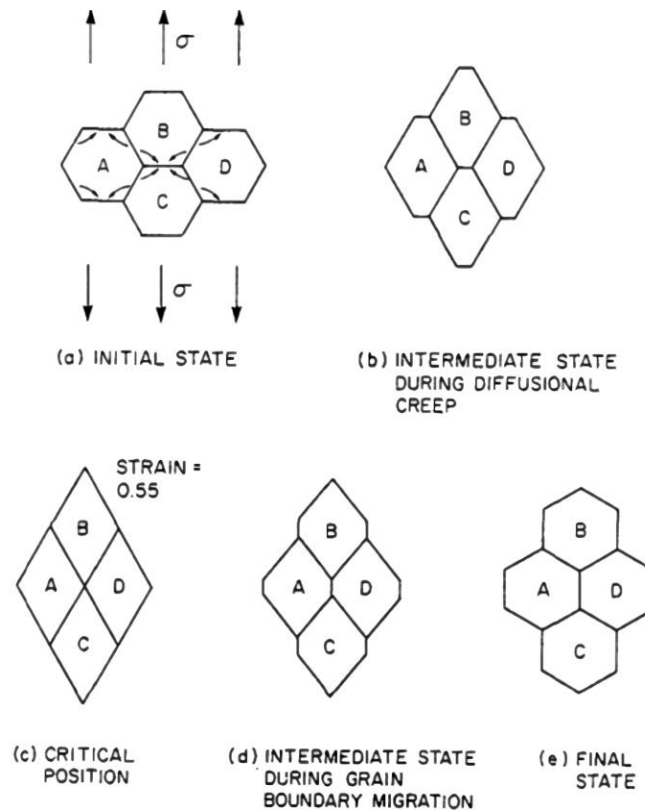


Fig. 1.3 Lee/Spingarn-Nix model [35, 37]: (a) initial state with diffusional paths, (b) intermediate state during diffusional creep, (c) critical position at 0.55 strain, (d) intermediate state during grain boundary migration, and (e) final state.

結晶粒内の転位運動を伴う粒界すべり (Ball-Hutchison モデル)

Ball と Hutchison [34] は、けがき線を用いた表面観察と超塑性変形後の TEM 観察により、粒界すべりに伴って結晶粒内で転位運動が生じていることを突き止め、Fig. 1.4 のモデルを提案した。つまり、すべった粒界の先端に誘起される応力集中を緩和するために、結晶粒内を転位がすべり運動するというモデルである。粒内をすべった転位は反対側の粒界にパイルアップし、それらの転位列がつくる背応力によって、やがて粒界すべりは停止する。この時、パイルアップの先頭の転位が粒界に吸収されると、その転位のバーガースベクトル分だけ粒界すべりが進行することから、粒界拡散による転位の吸収が超塑性変形を律速していると考えられる。従って、構成方程式は以下の形になる。

$$\dot{\epsilon} = \frac{K' \sigma^2}{d^2} \exp\left(\frac{-Q_{gb}}{kT}\right) \quad (1.8)$$

ここで、 K' は定数、 Q_{gb} は粒界拡散の活性化エネルギーである。この後、Mukherjee [42] が先行研究のレビューによって同様の変形機構および構成方程式に辿り着いている。

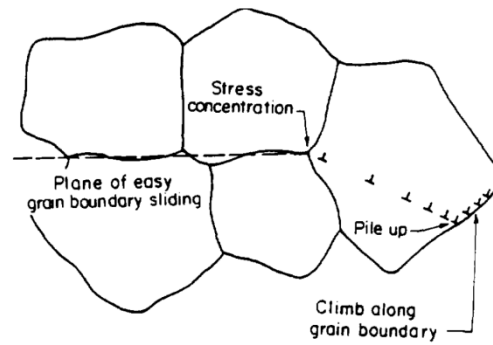


Fig. 1.4 Ball-Hutchison model [34]: grain boundary sliding triggers a stress concentration at a triple junction and induce a dislocation slip. The slipping dislocations pile up at the opposite grain boundary, climb along it, and finally become absorbed into it via grain boundary diffusion.

但し、本式は Ashby-Verrall モデル [36] における構成方程式 (1.6) において、 n を 2、拡散経路を粒界のみと仮定した場合と同様の形をとるように、転位緩和を表す本質的な意味を反映しているわけではない。そのため、力学パラメータの測定のみでは、拡散緩和モデルと Ball-Hutchison モデルのいずれが正しいかを判断することはほぼ不可能である。但し、超塑性変形においては転位が観察されない場合が多々あることから、Ball-Hutchison モデルの妥当性には常に疑問が投げかけられてきた [43, 44]。一方、転位の観察例も一定数存在するため [45, 46]、かえって緩和機構の議論はまとまりがつかないまま今日に至ったと言える。

Ball-Hutchison モデル [34] から派生した有力なモデルについても紹介をする。Langdon [47] は、上述のモデルに基づいて、Region II から III にかけての変形機構の遷移理論を提案した。Fig. 1.5 のように、平衡転位セル径 λ が結晶粒径 d よりも大きい場合、粒界すべりを緩和する転位は (a) のように結晶粒を完全に横断できる一方で、 λ が d よりも小さい場合、粒界すべりを緩和する転位は (b) のように粒内でセル構造を形成すると仮定する。ここで、クリープ変形中に形成される転位セル径 λ は、以下の関係式で表現できることが実験的に知られている [48]。

$$\frac{\lambda}{b} = \zeta \left(\frac{\sigma}{G} \right)^{-1} \quad (1.9)$$

ここで、 ζ は定数である。すなわち、Fig. 1.5 の図で d を一定だとすれば、(a) は低応力状態、(b) は高応力状態にそれぞれ対応する。Langdon は、前者をもって Region II における超塑性変形、後者をもって Region III における転位クリープが説明できると主張した。この概念は、Region II での変形機構が Ball-Hutchison モデル [34] に従うと仮定すれば、確かに合理的に見えるが、この仮定自体にさらなる検討の必要があることは上述の通りである。

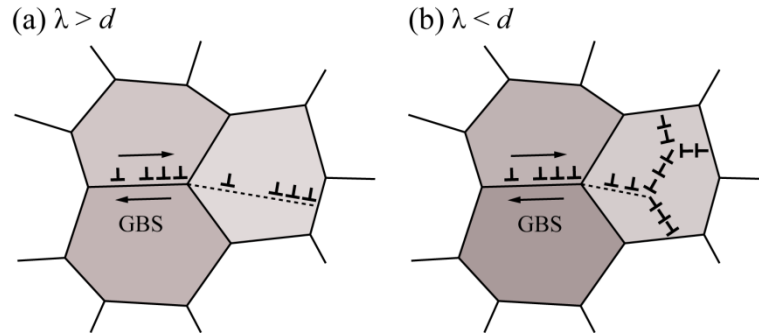


Fig. 1.5 Langdon's criterion [47] where λ is dislocation cell size and d is grain size: (a) If $\lambda > d$, dislocations cannot form into a cell structure and (b) If $\lambda < d$, dislocations form into a cell structure in the grain interior.

マントルにおける転位運動を伴う粒界すべり (コア-マントルモデル)

上述の Ball-Hutchison モデル [34] に対して, Gifkins [38] は, 超塑性変形後の組織観察で転位を捉えられない場合があることを指摘し, 粒界すべりによる応力集中が転位により緩和されると仮定した上で, 転位が運動できるのはごく限られた領域のみであると考えた。つまり, Gifkins は結晶粒を中心領域の「コア」と, それを覆う粒界近傍の「マントル」に分け, 転位はマントルのみを運動できると主張した (Fig. 1.6)。これを「コア-マントルモデル」と呼ぶが, 本モデルの構成方程式は, Ball-Hutchison モデル [34] のそれに従っており, マントルを運動した転位列において, 先頭の転位が粒界拡散によって粒界に吸収される過程が変形を律速すると仮定し, その構成方程式は式 (1.7) および (1.8) と同形である。

本モデルの問題として, 長らく「マントル」の実体が不明瞭である点とされてきたが, 近年では, 超塑性変形およびクリープ変形後の EBSD 観察から, 粒界から数ミクロン以内の領域に転位組織が度々確認されており [49, 50], 本モデルとの関連に注目が集まっている。

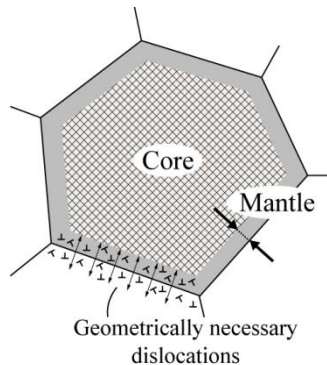


Fig. 1.6 Core-mantle model by Gifkins [38]: geometrically necessary dislocations only in peripheral “mantle” contribute to accommodate grain boundary sliding but “core” does not deform plastically.

本項では、超塑性変形中の粒界すべりに伴う「緩和機構」について、これまでの研究の流れを概説した。上述の通り、本領域では理論が先行しており、実験による追証が十分に進んでいない。特に、力学試験で測定可能なパラメータ (n , p , Q) により緩和機構を決定することはほぼ不可能であり、この先の研究の進展は、現象の直接観察に託されている。

1.4.3. 動的組織形成

超塑性は、低応力で定常的な変形挙動を示し、変形中の結晶粒は等軸性を維持していることから、極めて安定した現象であるように見える。しかし、超塑性変形中の微視組織は常にダイナミックに変化し続けている。特に、Region II では「変形誘起粒成長」によって結晶粒が粗大化する一方で、Region III に近い条件では、「連続動的再結晶」が生じて結晶粒が微細化することが知られている [51–53]。このように、変形条件 (温度、ひずみ速度、組織) に応じて、超塑性変形中の結晶粒径は正反対に変化する。本項では、上述した2種類の動的組織形成機構に関して、現在の一般的な理解と今後の課題について概説する。

変形誘起粒成長

Region II において超塑性変形させた試料では、変形を加えずに同じ時間だけ加熱した場合に比べて、より速く結晶粒成長が生じる。この事実は、1967年の時点で既に、Alden [22] や Chaudhari [54] により報告されている。その後、こうした「変形誘起粒成長」の定量的な測定は数多く行われ、超塑性変形中の典型的な組織形成挙動として、種々の合金系およびセラミックス系において広く認識されており [55–63]、本現象についても、これまでに多くの理論モデルが提案されてきた。そこで、これまでに提案されてきた粒成長モデルをまとめると、主としては以下の二種類に分類できる。

(i) 粒界移動型 — 粒成長が、一般的な再結晶と同様に粒界移動によるとするモデルである。但し、ここでの粒界移動は、超塑性変形によって促進されることを考慮する必要がある。そこで、Clark と Alden [56]、Wilkinson と Cáceres [59] は、粒界すべりによって生じる粒界近傍の過剰空孔が粒界移動を促進すると考えた。佐藤ら [61] は、整列した結晶粒の配列の中でも不規則な領域で優先的にスイッチングが生じ、それに伴う粒界移動の結果、不安定な領域が消滅してゆくと主張した。Kim ら [63] は、粒界すべりを緩和する粒界拡散により粒界移動が促進されるモデルを提案している。しかし、粒界すべり、スイッチング、拡散緩和は、いずれも独立した現象ではなく相補的に生じていることから、いずれの現象が決定的な粒界移動促進因子であるかを判定することは難しい。

(ii) 結晶粒合体型 — Clark と Alden [56] は、静的再結晶における亜結晶粒回転モデル [64] を拡張させ、超塑性変形中の結晶粒回転によって、結晶方位が一致した粒同士が合体するというモデルを提唱した (Fig. 1.7)。この考えは、後述の Li ら [65] により支持されている。一方、Holm ら [57]、Wilkinson と Cáceres [59] は、複相組織において結晶粒スイッチングが生じた際、同相粒子が新たに接触することで合体が生じると仮定した。これを異相粒子の側から見ると、粒成長を阻害する第二相粒子が粗大化して数密度が低下し、Zener 力 [66]

が弱まることで粒成長が促進されると考えた。但し、前者については、結晶粒回転により結晶方位が一致する頻度は著しく低いこと、後者については、同相粒子が接触することで粒子同士が直ちに合体する点に物理的な無理が指摘されている。

ここでは、便宜的に粒成長機構を (i) 粒界移動型と (ii) 結晶粒合体型とに分類したが、いくつかのモデル [56, 59] においては、両者が複合的に作用していることが仮定されており、直観的にもこれらは互いに矛盾するものでもない。しかし現状では、いずれのメカニズムに関しても数多くのモデルが乱立しており、実験パラメータによる区別もできていない。従って、この先の研究の進展は、やはり実験による現象の直接観察に託されている。

さらに、近年の問題として、単相もしくは準単相合金における変形誘起粒成長が異方的であることがしばしば報告されている。この問題は初め、1990 年代に種々の超塑性アルミニウム合金において報告されているが [65, 67, 68], 2000 年代に入って以降、この異方性に着目した研究はほとんど行われていない。しかし、EBSD 技術の普及に伴って、この異方的変形誘起粒成長は、様々な文献で続々と見受けられるようになってきている [69–72]。2010 年代に入ると、単相もしくは準単相である種々のマグネシウム合金 [73, 74] およびニッケル合金 [75] においても同様の傾向が見受けられるようになってきた。従って、異方的な変形誘起粒成長は、単相もしくは準単相組織を有する超塑性合金に特有の現象であることが示唆される。しかし、1990 年代の文献 [65, 67, 68] を除くと、著者自身が粒成長の異方性に言及している様子は少なく、提示されたミクロ組織に上述の傾向が見受けられるに過ぎない。

連続動的再結晶

内部にひずみを有する材料を高温で保持した際に、ひずみを含まない領域が核生成・成長して新たな結晶粒となる現象を「再結晶」と呼ぶ。特に、高温変形中に生じる再結晶は「動的再結晶」と呼ばれ、外力を与えない時に生じる「静的再結晶」とは区別されている。このとき、材料は再結晶しながら絶えず変形しているため、再結晶粒内には転位や亜粒界などの下部組織が含まれているという組織的特徴がある。

さらに、再結晶は「連続再結晶」と「不連続再結晶」とに分類されることがある。現状、この二種類の現象を区別する明確な定義は存在しないが、それぞれの特徴は以下のように理解されることが多い。Fig. 1.7 [76] のように、再結晶中のある点の方位に着目する。(a) のように、組織中に含まれる転位が徐々に回復しながら再結晶組織をつくる場合、任意の点 Y の結晶方位は転位の回復に応じて連続的に変化する。従って、これを「連続再結晶」と呼ぶ。一方、(b) のように、核成長の際に再結晶粒の粒界が点 X を通過する瞬間に、点 X の結晶方位が不連続的に変化する場合を「不連続再結晶」と呼ぶ。つまり、微視的な現象として考えるのであれば、前者は転位の回復を素過程とし、後者は粒界移動を素過程とするものと捉えることができる。特に、一般的な熱処理中の再結晶は後者の型に属するという見方が一般的である。いずれの再結晶についても、それが変形に誘起されて生じる場合は、それぞれ「連続動的再結晶」、「不連続動的再結晶」という形で呼ばれる。

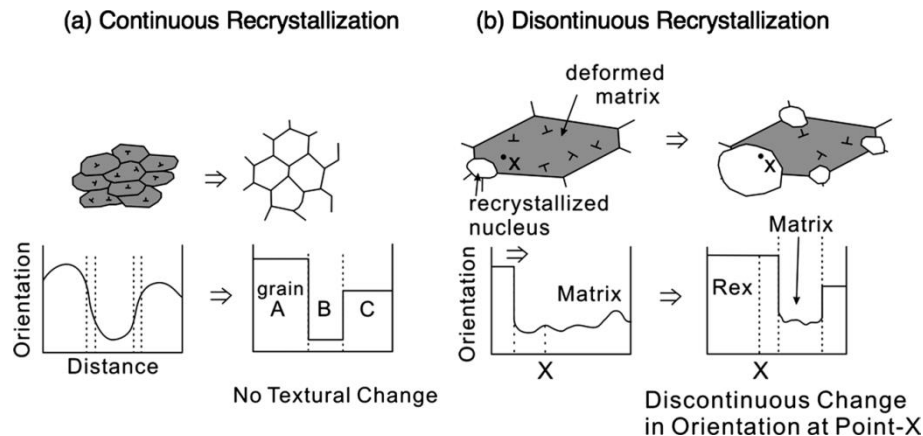


Fig. 1.7 Schematic images of (a) continuous recrystallization and (b) discontinuous recrystallization [76].

こと超塑性材料においては、Region III に近い条件での変形中に連続動的再結晶が生じ、結晶粒が微細化することが知られている。特に、代表的な超塑性合金である、二相鋼 [77–79]、アルミニウム合金 [80–82]、チタン合金 [26]、マグネシウム合金 [83, 84] における動的再結晶の多くは、いずれも「連続的」であることが報告されてきた^{注釈}。そこで本項目では、超塑性変形中の「連続動的再結晶」について、これまでの通説的な理解を改めて整理し、今後の課題について概説する。

一般的に、連続動的再結晶の微視的なメカニズムは転位によるものと考えられており、以下のように理解されている。まず、変形により結晶粒内へ導入された転位が「動的回復」を起こして亜粒界を形成し、元の結晶粒をより微細な亜結晶粒へと分割する。さらに変形が進行し、亜粒界に転位が蓄積してゆくと、亜粒界角は次第に増加し、やがて大角粒界となって再結晶が完了する。以上のメカニズムが一般的な連続動的再結晶の素過程であると考えられており、確かに TEM や EBSD で観察される変形組織をうまく説明しているように見える。但し、転位に基づく以上のモデルは、次の疑問に十分答えられていない。

(a) 巨大塑性ひずみ — 連続動的再結晶に伴って、しばしば 100%を超える大きな塑性変形が現れる [78–83]。果たして、転位運動だけでこの巨大変形を説明できるのであろうか。

(b) 粒界すべりの寄与 — 上述の材料の多くは、変形前から粒径 $10\ \mu\text{m}$ を下回る微細結晶粒を有している [77, 78, 80, 81, 83]。さらに、これらの報告において連続動的再結晶が生じたひずみ速度は、およそ 10^{-2} から $10^0\ \text{s}^{-1}$ 程度であり、粒界すべりが支配的となるひずみ速度に近い場合が往々に見受けられる。それにも関わらず、粒界すべりの寄与を完全に無視しても良いのであろうか。なお、従来の TEM や EBSD による観察のみからでは、本質的に粒界すべりを検知できない点にも注意すべきである。そもそも、Vastava と Langdon [32] や、Valiev と Kaibyshev [33] によると、超塑性材料における粒界すべりの寄与率は、その最適条

^{注釈} 超塑性材料において「動的再結晶型」と「静的再結晶型」という分類があるが、これと本項における再結晶の定義は異なるものである。本論文では、いわゆる「静的再結晶型」の超塑性材料における範疇での「動的再結晶」を取り扱う。

件からは外れた Region III でも、20～50%程度の値をとることが示されているのである。

これらの疑問に対して、SEM とその周辺技術を用いることによって、粒界すべりと連続動的再結晶の関係を示す証拠が得られつつある。Alabort ら [26] は、SEM 内に抵抗加熱器を兼ね備えた力学試験装置を使用して、Ti-6Al-4V 合金における超塑性変形のその場観察を行うことで、Region II/III において、粒界すべりに伴う亜粒界形成を直接観察した。また、Ando ら [84] は、粒界すべりを生じた AZ31 マグネシウム合金において、FIB を使用して、すべった粒界を含む薄膜体積をピックアップして TEM 観察を行うことで、すべった粒界近傍で局所的な亜結晶粒化が生じたことを報告している。これらの研究は、粒界すべりが連続動的再結晶を引き起こしたことを強く示唆している。同時に、粒界すべりと連続動的再結晶を結ぶと考えられる転位のダイナミクスの解明が求められるようになってきた。この転位運動のメカニズムを解明することが、本研究の目的のひとつである。

1.5. 課題

1.5.1. 微視的なメカニズムの直接観察

高温変形の微視的メカニズムを決定する有力な方法のひとつに、構成方程式 (1.5) [19] において、変形機構に依存するパラメータ n , p , Q を測定する手法が挙げられる。これらのパラメータは、応力、結晶粒径、温度をそれぞれ変化させてクリープ試験を行い、ひずみ速度変化を測定することによって実験的に計測することが可能である。しかし、1.4.2 項で説明した通り、各緩和モデルにおいて、これらのパラメータはいずれも近い値をとるため (n : 1～2, p : ～2, Q : 粒界拡散の活性化エネルギー)、本手法では緩和機構を決定できない。

そこで、超塑性変形のメカニズムの解明は、実験による現象の直接観察に託されている。しかし、超塑性変形は「粒界すべり」、「緩和機構」、「動的組織形成」が複雑に相互作用しつつ進行してゆく。先述の通り、「粒界すべり」や「動的組織形成」といったそれぞれ単独の現象については、これまでの数多くの観察によって系統的な調査がなされてきたものの、双方の現象は相互に作用し合いつつ生じており、加えて、その間を結ぶ転位や拡散による(と考えられる)「緩和機構」の作用をも考慮せねば、それらの全体像は理解できない。

1.5.2. Floating grain の克服

上述のように、現象の直接観察を行う上で障害となるのが、「Floating grain」と呼ばれる実験的なアーティファクトである。引張応力下での超塑性変形において、材料表面に存在する結晶粒は、Fig. 1.8 のように自由表面外方向へも移動する。このような結晶粒は、隣接する結晶粒との接触を失うため、バルク変形下における結晶粒とは異なる挙動を示す。Mayo と Nix [85] は、このような結晶粒を「Floating grain」と名付けた。粒界すべりの研究は主に表面観察によって行われてきたが [22–28]、こうした観察はあくまでも Floating grain を捉えたものであるため、誤った実験結果を与えかねない。実際に、自由表面付近での変形挙動は、バルクでのそれとは異なることが、理論的にも [86] 実験的にも [87] 示されている。

従って、超塑性変形機構をより詳細に調査する場合、Floating grain を実験的に抑制する必要がある。そのためには以下の手段が考えられる。

(i) 二次元変形 — 自由表面内における二次元的な変形を達成することができれば、Floating grain を抑制することが可能である。これまでも、ねじり変形 [85] やせん断変形 [25, 26] を与えることで、変形が生じた二次元表面における組織観察を報告した例がある。確かに、これらの報告ではメゾスケールからマクロスケールでは二次元変形が達成されているが、結晶粒スケールでの変形は完全な二次元ではない。この原因は、粒界が自由表面に対してランダムに傾斜していることによると考えられる。自由表面に対して垂直でない粒界では、不可避免的に面外方向への結晶粒の移動が生じるためである。

(ii) 二次元的粒界すべり — (i) に対して、自由表面に対して垂直な粒界のみからなる材料であれば、面外方向への粒界すべりを抑制することは可能である。Muto ら [88] は、伸長した結晶粒の集合体に見立てた鉛筆の束を準備して圧縮変形を与え、鉛筆同士は二次元的にすべるのみで、芯方向にはすべらず、二次元的な変形を与えられることを報告している。つまり、一方向に伸長した結晶粒からなる異方的な組織を有する材料であれば、「二次元的粒界すべり」を達成し、Floating grain を抑制することが可能となる。また、通常の超塑性材料では三次元的に生じる粒界すべりを二次元化することができれば、現象を単純化してその理解を容易にすることができるという点でも有益である。本研究の第2～4章では、鉛筆の束のように異方的な結晶粒組織を有する材料を用いた実験結果についてまとめる。

(iii) 材料内部での観察 — (i), (ii) はいずれも表面観察であったが、そもそも Floating grain が現れることのない材料内部で変形挙動を観察することができれば、本問題は克服できる。例えば、一部のアルミニウム合金では、合金同士を熱間接合した際にできる、接合界面の酸化物による「内部マーカー」を使用して、材料内部における粒界すべりを観察した事例があるものの [29–31], 1970 年代以降にはほぼ全くこの手法は使われていない。著者らのグループでも最近この方法に着目しているが、これは本論文には含めないこととする。

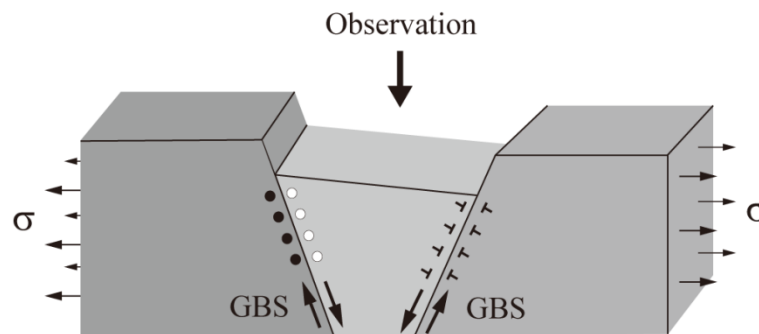


Fig. 1.8 Schematic illustration of “floating grains” which appear by grain boundary sliding (GBS) outward free surfaces during superplasticity.

第2章 ODS フェライト鋼における二次元的粒界すべり

2.1. 緒言

本章から第4章では、一方向に伸長した異方的な結晶粒のみからなる材料を用いることで「二次元的粒界すべり」を作り出し、Floating grain の現れない状態における「緩和機構」および「動的組織形成機構」を調査することを目的とした。特に、本章においては、異方的な伸長粒組織を有する酸化物分散強化型 (ODS: oxide-dispersion-strengthened) フェライト鋼を用いて、二次元的粒界すべりの確認を行った。以下、超塑性の観点からは少々本筋を離れるが、本材料の開発背景について概説する。

この ODS フェライト鋼は、原子力発電におけるナトリウム冷却型高速増殖炉の燃料被覆管において、現行のジルコニウム合金に代わる次世代材料として開発が進められてきた [89]。というのも、2011 年の福島第一原子力発電所における炉心溶融が、燃料被覆管の材料であったジルコニウム合金と水蒸気の反応熱によるものであったと考えられているためである [90]。本事故を受けて、次世代の燃料被覆管材料には、水蒸気との反応性が低い鉄基合金が期待されている。中でもフェライト系において、ジルコニウム合金と比較して反応速度が 1/1000 程度、反応熱が 1/20 程度と極めて良好な特性の材料が開発されている [90]。フェライト鋼は、オーステナイト鋼と比較すると、耐電子線照射性に優れている一方で、高温強度に劣る。そのため、燃料被覆管材料としては、高温でも安定な酸化イットリウムを中心とするナノサイズの酸化物粒子をフェライト母相中に分散させ、ODS 化されたものが開発されており、これが次世代燃料被覆管材料として期待されている [91]。

本材料は、代表的な粉末冶金法であるメカニカルアロイングによって原料粉末から合成され、熱間押出しののち、冷間圧延と再結晶を繰り返すことによって製造される (Fig. 2.1)。材料中に含まれる酸化物粒子により、再結晶時の粒成長が抑制されるため、再結晶粒は等軸ではなく、圧延方向に大きく伸長した形状となる。開発の当初より、本材料のクリープ試験において、伸長した結晶粒の垂直方向へのクリープ強度が、長手方向と比較して著しく低下することが見い出された [92]。本材料は、被覆管の内圧により、結晶粒の長手方向と垂直な方向への引張クリープを受けることになる。そのため、上述のクリープ強度低下は深刻な問題である。本課題に対する調査の結果、原因は、引張方向によって変形機構が変化することにあると考えられるに至った [93]。すなわち、結晶粒の伸長方向への単軸引張下では、転位による粒内変形が支配的であるのに対して、周方向への引張下では、粒界すべりが観察されるのである [94]。つまり、Muto [88] らが鉛筆の束を変形させたときのような「二次元的粒界すべり」が、偶然にも原子力材料において再現されたことになる。

本現象は、本合金の実用化においては深刻な課題である一方、超塑性変形のメカニズムを観察する上では非常に有益である。もちろん、本材料自体が数百パーセントもの超塑性伸びを示すことはないが、再結晶粒が粒界すべりを起こして変形し始める超塑性の初期過程を二次元で捉えることが可能となる。本章の目的は、ODS フェライト鋼における粒界すべりの二次元性を検証することと、変形機構のひずみ速度依存性を調査することである。

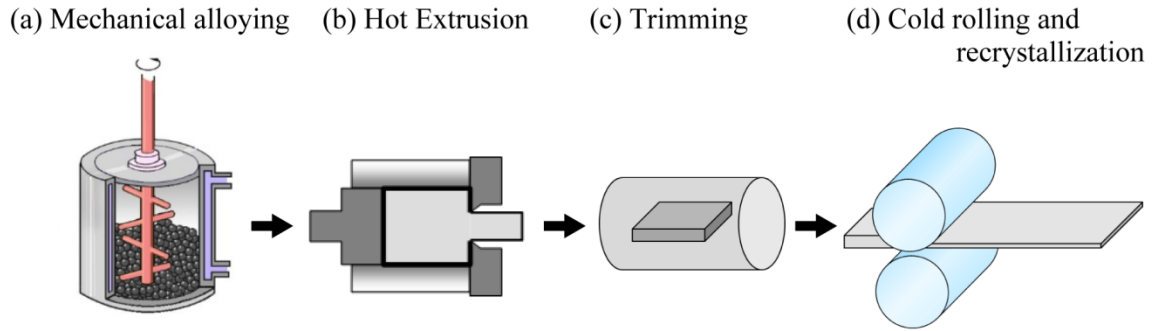


Fig. 2.1 Manufacturing process of ODS ferritic steel: (a) mechanical alloying (MA), (b) hot extrusion, (c) trimming, (d) cold rolling, and recrystallization.

2.2. 実験方法

材料作製

Table 2.1 に、本研究で使用した ODS フェライト鋼の化学組成を示す。なお本鋼は、本論文で示す全ての温度範囲でフェライト単相である。原料のフェライト粉末および酸化イットリウム粉末から、メカニカルアロイング、熱感押出し (1150C)、冷間圧延 (85%)、熱処理 (1150C, 4 h) によって再結晶させた板材を作製した。ここで得られた微視組織を三方向から観察したものを Fig. 2.2 に示す。圧延方向 (RD: rolling direction) から見ると、(c) のように若干偏平してはいるが、ほぼ等軸な結晶粒組織を有している。EBSD 観察に基づく切片法によって測定した結晶粒径は、縦方向が $d_{ND} = 11 \mu\text{m}$ 、水平方向が $d_{TD} = 21 \mu\text{m}$ であった。一方、垂直方向 (TD: transverse direction)、板面方向 (ND: normal direction) から見ると、(b) や (c) のように、結晶粒は RD へ大きく伸長しており、その大部分は数百マイクロメートル程度であることがわかる。なお、RD 方向への結晶粒径を切片法で求めると、粒界の湾曲などの効果によってかなりの過小評価となることから、その値はここでは示していない。また、同様の方法で作製された材料において、酸化物粒子は、球状で、平均粒径 5 nm、体積分率 0.40 vol.%であることが報告されている [95]。

Table 2.1 Chemical composition of ODS ferritic steel used in this study [mass%].

Fe	Cr	C	W	Al	Zr	Ti	Y ₂ O ₃
Bal.	15	0.03	2	3.8	0.32	0.12	0.35

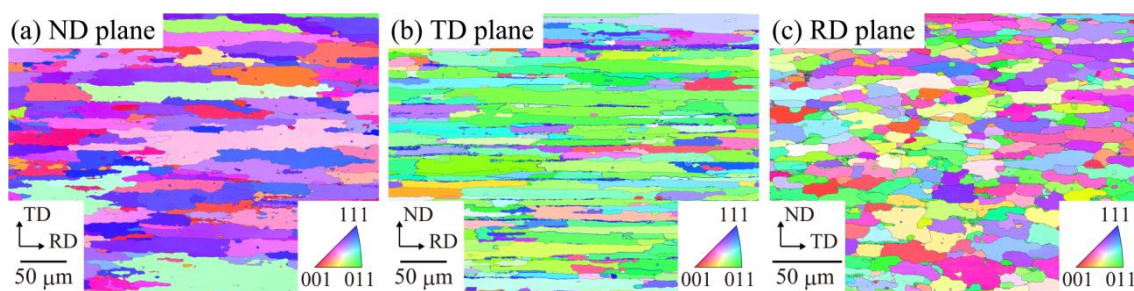


Fig. 2.2 Inverse pole figure (IPF) maps in the (a) ND, (b) TD, and (c) RD planes of recrystallized microstructure in ODS ferritic steel used in this study.

試験片作製

上記で得られた厚み 0.5 mm の板材から、放電加工機により、Fig. 2.3 (a) のような引張試験片を作製した。ゲージ長さは 6.5 mm、ゲージ幅は 1.5 mm で、計 4 本のピンを用いることで、引張試験が可能である。引張方向は、結晶粒の伸長方向と垂直な TD とした。RD 面および ND 面を、SiC 製のエメリー紙で研磨したのち、電解研磨によって鏡面に仕上げた。電解研磨は、室温の過塩素酸 10% + 酢酸 90% の溶液中において、印加電圧 15 V で 60 s 間行なった。主たる観察面である RD 面において、Ga⁺イオンの FIB を用いて、Fig. 2.3 (b) のようなマイクログリッドを作製した。描画面積は 100 × 100 μm²、グリッド数は 20 × 20、罫書き線の間隔は 5 μm とした。

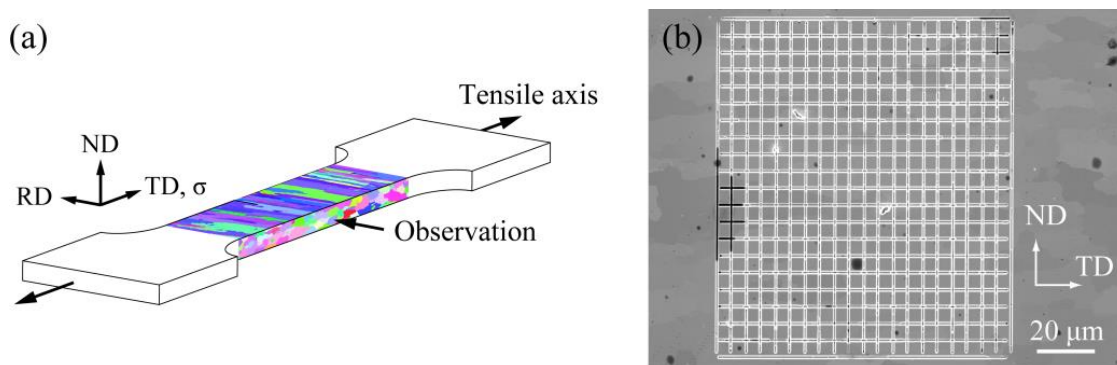


Fig. 2.3 (a) Schematic illustration of a tensile test specimen and (b) secondary electron image (SEI) of a microgrid processed by focused ion beam (FIB) on the RD surface.

力学試験

Table 2.2 に示すように、温度 900 ~ 1000°C、真空度 10⁻³ Pa において、公称ひずみ速度 3 × 10⁻⁶ ~ 1 × 10⁻² s⁻¹ での引張試験および公称応力 27 MPa でのクリープ試験を、いずれも試験片が破断するまで行なった。クリープ試験は、その定常ひずみ速度における引張試験と等

価であるとの仮定の下で、試験装置において実現可能なひずみ速度以下の引張変形を再現するために行った。また、破断後の試験片は真空中で炉冷した。本合金は、700°C 以下では静的な回復および再結晶がほとんど生じなくなることが知られており [96]、試験温度から700°C までの冷却速度はおおよそ 3 K/s 程度であった。

また、引張試験の前後において、試験片の厚みおよび幅の寸法を測定した。完全に等方的な材料の単軸引張変形において、厚み方向の寸法減少率と幅方向の寸法減少率は等価になる。一方、Fig. 2.2 のような異方的な結晶粒組織で二次元的粒界すべりによって変形した場合、RD へは変形が生じないため、幅方向へは寸法減少が生じないことが予想される。

Table 2.2 List of tensile tests carried out in this chapter.

No.	Temperature [°C]	Strain rate [s^{-1}] (for tensile test)	Stress [MPa] (for creep test)
1	900	1×10^{-3}	—
2	900	1×10^{-4}	—
3	900	1×10^{-5}	—
4	900	3×10^{-6}	—
5	900	—	27
6	1000	1×10^{-2}	—
7	1000	1×10^{-3}	—
8	1000	3×10^{-4}	—
9	1000	1×10^{-4}	—
10	1000	1×10^{-5}	—

微視組織観察

変形後の試験片の RD 面および ND 面を共焦点レーザー顕微鏡において観察し、表面の高度プロファイルを取得した。観察方向への粒界すべりが生じていた場合、粒界において高さの段差が生じることが予想される。

続いて、RD 面をレーザー顕微鏡および SEM によって観察し、マイクログリッドの変形を観察した。粒内変形が支配的な場合、マイクログリッドは引張方向へ伸長する一方、粒界すべりが支配的な場合、マイクログリッドは粒界においてずれることが予想される。

その後、RD 面において EBSD 観察を行うために、力学試験中に試料表面に形成した酸化被膜の除去を行った。ここでは、 Ar^+ イオンのクロスセクションポリッシャーを 3.0 kV, 1 h 稼働させて 0.5 μm 程度研磨を行うことで、マイクログリッドを保存しつつ酸化被膜を除去した。イオン研磨後の RD 面を、EBSD を用いて加速電圧 15 kV, ステップサイズ 0.2 μm で走査観察した。観察データは、粒界を 2°以上で定義して、KAM 2nd の条件で再構築した。

2.3. 結果

2.3.1. 力学特性

Fig. 2.4 (a)～(c) に、各試験条件における公称応力-公称ひずみ曲線およびクリープ曲線を示す。いずれも顕著な加工硬化は示さず、定常応力もしくは定常ひずみ速度的な挙動を示した。ここで得られた破断伸びは 10%前後であり、超塑性は現れていない。

Fig. 2.4 (d) には、900 および 1000°C における変形応力-ひずみ速度の両対数関係を示す。引張試験における変形応力は引張強度、クリープ試験におけるひずみ速度は最小ひずみ速度の値をもって定義した。これらのグラフの傾きは m 値に相当し、いずれの温度においても、低ひずみ速度から順番に m 値が増加して最大値 0.3 ～ 0.6 をとったのち、再び減少している。そのため、応力-ひずみ速度関係は図のような S 字型の曲線となっており、この S 字曲線は超塑性材料における典型的な傾向である。特に、 m 値によって変形領域を区分けすることが慣例となっており、低ひずみ速度側から Region I (m 小), II (m 大), III (m 小) と呼ばれている。また、超塑性現象の特徴として、 m が 0.3 以上の値をとることが知られており、本材料においても Region II でこれが達成されている。すなわち、破断伸び自体は小さいが、変形機構としては超塑性に近いものが得られたことが示唆される。

Fig. 2.4 (e) には、900 ～ 1000°C の温度範囲で Region II に含まれる応力 50 ～ 70 MPa での、ひずみ速度の温度依存性を示している。本グラフはアレニウスプロットであり、得られた直線の傾きから見かけの活性化エネルギーを算出することができる。すなわち、(1.5) 式において、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ および温度 T 以外のパラメータが全て一定である場合、本式は以下のように変換することができる。

$$\log \dot{\epsilon} = \log C - \frac{Q}{k} \frac{1}{T} \quad (2.1)$$

ここで、 C は定数であり、絶対温度の逆数 $1/T$ に対するひずみ速度の対数 $\log \dot{\epsilon}$ の傾きが活性化エネルギーを表す値となる。本手法で求めた、応力 70 MPa における見かけの活性化エネルギー Q の値は 163 J/mol であった。この値は、フェライト鋼における粒界拡散の活性化エネルギーの値 173.6 J/mol [97] と非常に近い値を示す。従って、本材料における Region II での熱活性化過程は、粒界における原子拡散であると考えられる。しかし、この値により超塑性変形のメカニズムを決定することはできないという点は先述の通りである。

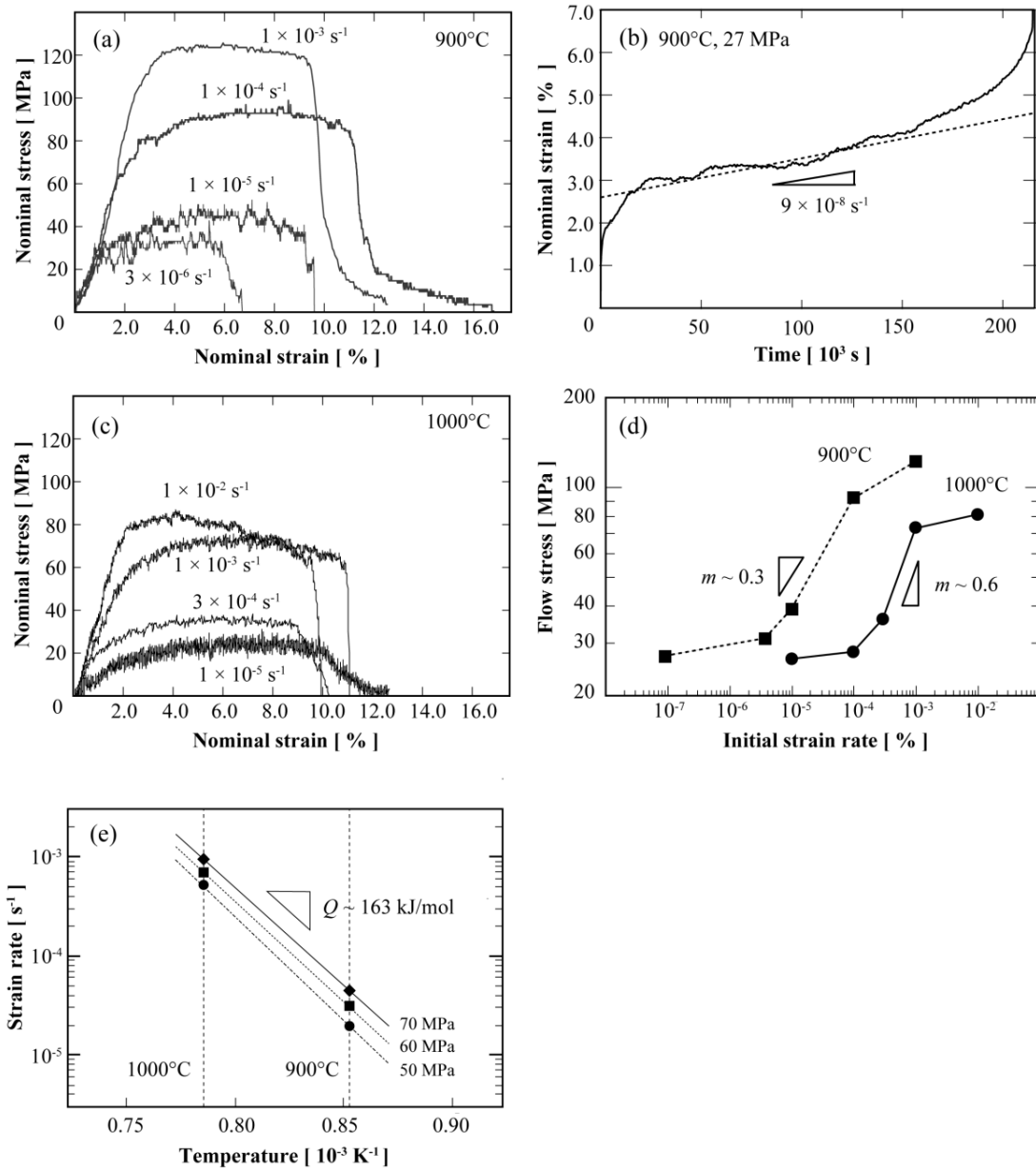


Fig. 2.4 Macroscopic mechanical properties of ODS ferritic steel used in this study: (a) stress–strain curves at 900°C and different strain rates, (b) creep curve at 900°C and 27 MPa, (c) stress–strain curves at 1000°C and different strain rates, (d) logarithmic relationship between stress and strain rate at 900 and 1000°C, and (e) Arrhenius plots between 900 and 1000°C at 50, 60, and 70 MPa.

2.3.2. 変形の異方性

Fig. 2.5 は、900 および 1000°C における、試験片寸法の変化のひずみ速度依存性を示す。縦軸は、幅および厚さの変化率を引張伸びで規格化するとともに、それぞれの測定値は、以下の仮定を用いて補正している。

$$R_{ND} + R_{RD} = 1 \quad (2.2)$$

ここで、 R_{ND} 、 R_{RD} はそれぞれ ND、RD における寸法減少率である。いずれの温度においても、Region III では、 R_{ND} 、 R_{RD} が 0.5 に近づいていることから、変形機構の異方性が比較的弱いことがわかる。一方、Region II では、幅の変化率が 0 に近づき、厚みの変化率が 1 に近づいていることから、変形が二次元的になっていることが分かる。これらの傾向は、ひずみ速度の減少とともに、変形機構が粒内転位運動から粒界すべりに変化したことを示唆している。但し、Region I においては、各温度において寸法変化挙動は異なっている。900°C では、(a) のように Region I においても変形は二次元的であるが、1000°C では、(b) のように Region I では変形が再び三次元的になっているが、この原因は今のところ不明である。

次に、Fig. 2.6 は、900°C におけるひずみ速度 $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Region II) および $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Region III) で変形させた直後の試験片表面から、共焦点レーザー顕微鏡によって取得した高度プロファイルを示す。Region II においては、(b) のように、ND 表面では粒界において数マイクロメートルの顕著な段差が見られるのに対して、RD 表面では同じような粒界段差が 1/10 程度に抑制されている。これは、RD には抑制された、良好な二次元的粒界すべりが生じたこととよく符合している。一方、Region III においては、(c) (d) のように、いずれの表面においても顕著な高度変化は見られない。こちらも、変形機構が粒内転位運動によるものであったことと符合している。

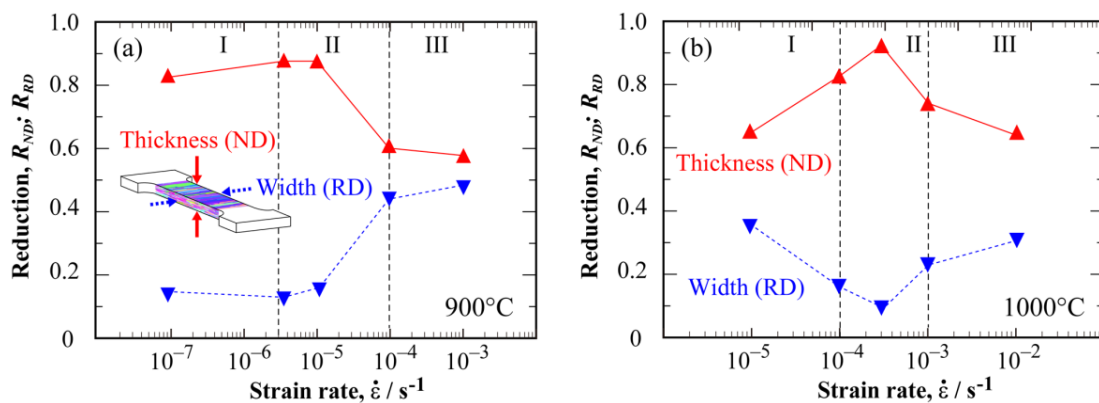


Fig. 2.5 Dimensional reduction in ND and RD normalized by elongation at different strain rates at (a) 900°C and (b) 1000°C.

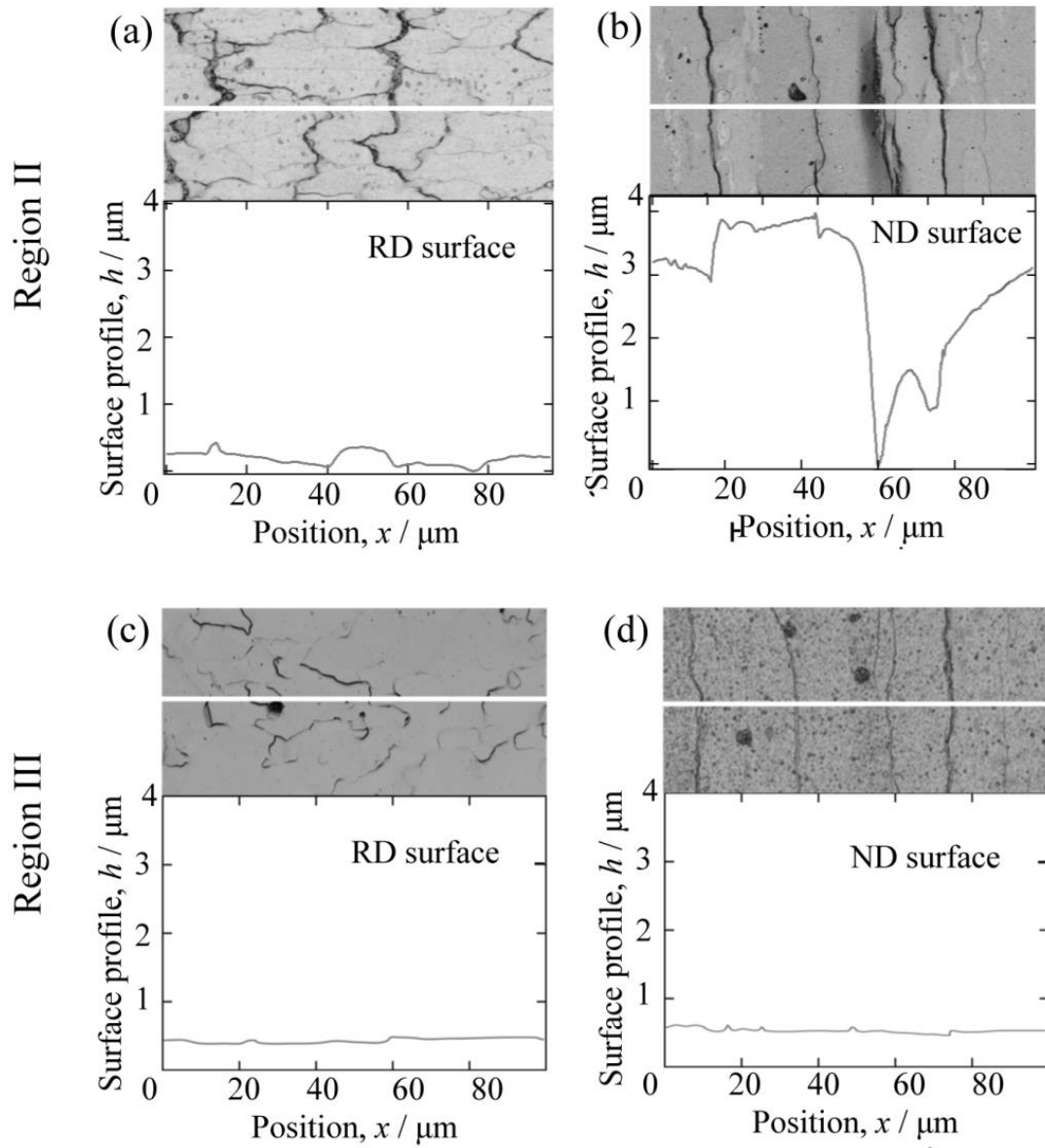


Fig. 2.6 Surface profiles measured by a confocal laser microscope after deformation on the (a) RD and (b) ND surfaces in region II (900°C , $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), and on the (c) RD and (d) ND surface in region III (900°C , $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

2.3.3. 微視組織観察

Fig. 2.7 には、900 および 1000°C での変形後に、RD 面において観察したマイクログリッドを示す。900°C においては、最大ひずみ速度の $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Region III) で、(a) のようにマイクログリッドが引張方向 (水平方向) への均一な伸びを示しているのに対して、それ以下のひずみ速度では変形が粒界に集中している。丸で囲われた領域では、罫書き線が粒界でずれていることから、粒界すべりが生じたことが確認できる。特に、 $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Region II) でこれは最も明瞭に捉えられる。これらの粒界すべりは、引張方向に対して傾いた粒界で、分解せん断応力の方向に生じている傾向にある。以上の傾向は、1000°C においても同様であるが、こちらでは試験中の表面酸化による影響が大きく、 $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 以下の低ひずみ速度で長時間高温環境に曝露された試料では、表面での割れが認められる。そのため、1000°C の試料は表面観察が困難だとして、以下では 900°C での観察結果を元に議論を行う。

Fig. 2.8 には、粒界すべりが顕著に見られた 900°C、 $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Region II) における変形前後の IPF マップを示す。変形前 (a) と変形後 (b) を比較しても大きな変化は見られず、粒内で転位運動が生じた際にしばしば見られる結晶回転もほとんど確認できないことから、やはり変形は粒界に集中していたことが示唆される。また、それぞれの拡大領域では、Ashby–Verrall モデル [36] や Lee/Spingarn–Nix モデル [35, 37] のような「結晶粒スイッチング」が確認できる。つまり、変形前には (c) のように粒 A と粒 B が接触していたのに対して、変形後には (d) のように粒 A と粒 B は互いに離れ、粒 C と粒 D が新たに接触している。

Fig. 2.9 には、900°C における変形後の KAM マップを示す。いずれも、Fig. 2.7 (a) ~ (d) と同一視野の領域から取得したものである。 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Region III) では、(a) のように、結晶粒内に GN (geometrically necessary: 幾何学的必要) 転位が縞状に存在していることから、粒内での転位運動が支配的であったことが示唆される。 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Region II/III) では、(b) と同様に、粒界近傍において顕著に GN 転位密度が増加している。Fig. 2.7 (b) と比較すると、GN 転位密度の増加が見られる粒界は、すべった粒界とよく対応していることが確認できる。ここから、粒界すべりは、粒界近傍での転位運動によって緩和されたことが示唆される。また、 $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Region II) においても同様の傾向が見られる。しかし、(c) のように、粒界近傍の GN 転位密度は (b) ほど顕著ではないことから、粒界すべりを緩和する機構が、転位から拡散に変化しつつあることが示唆される。最後に、 $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (Region I/II) では、粒界近傍における GN 転位密度が再度上昇しており、粒内とのコントラストがより明瞭になっている。但し、この組織を説明できる変形機構については、未だ考察が得られていない。

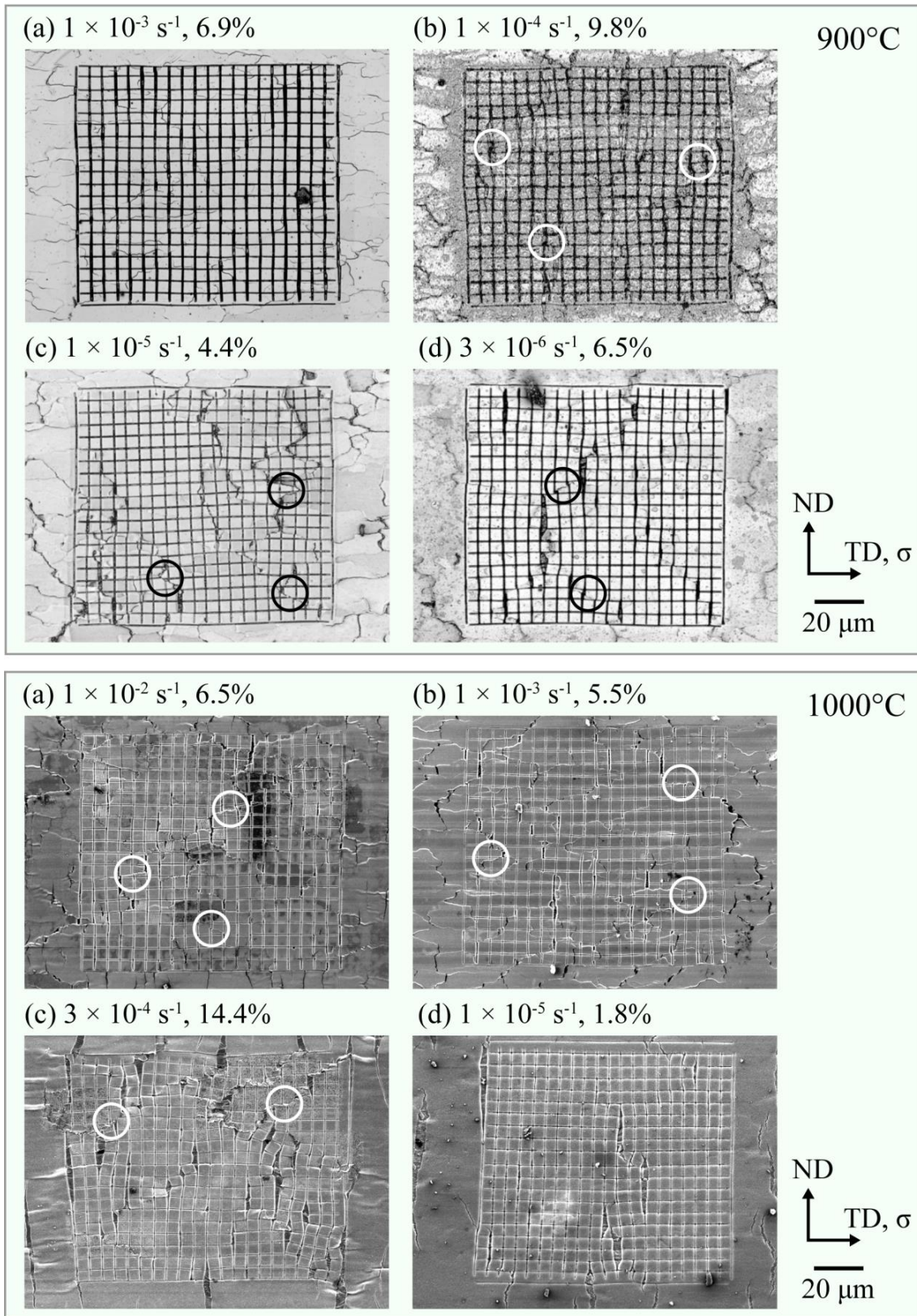


Fig. 2.7 Surface microstructures characterized by confocal laser microscopy after deformation at 900°C and (a) $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, (b) $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, (c) $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, and (d) $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, and SEIs after deformation at 1000°C and (e) $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, (f) $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, (g) $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, and (h) $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

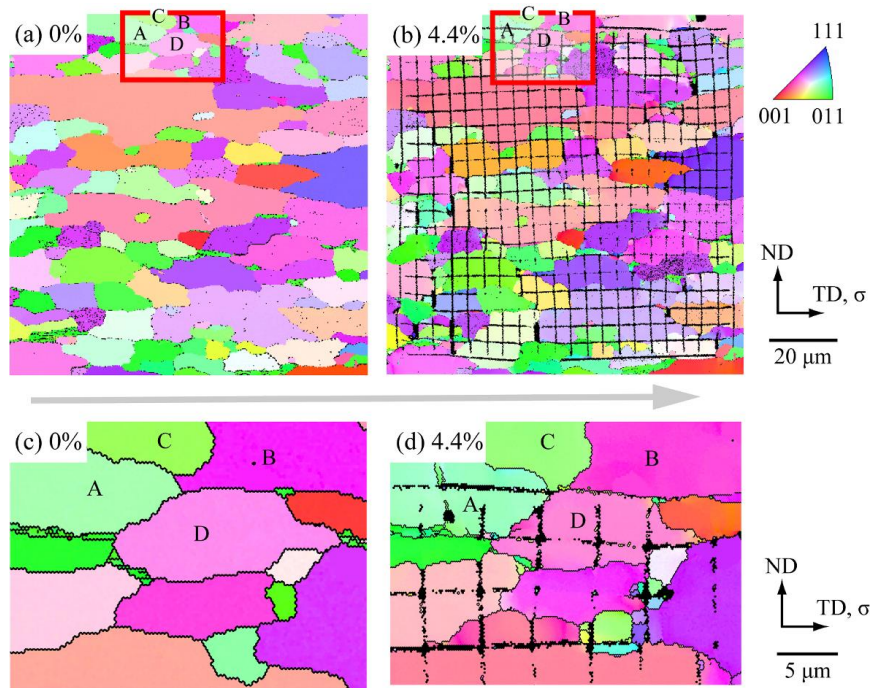


Fig. 2.8 Microstructural change in region II (900°C, $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$): IPF maps (a) (c) before and (b) (d) after deformation.

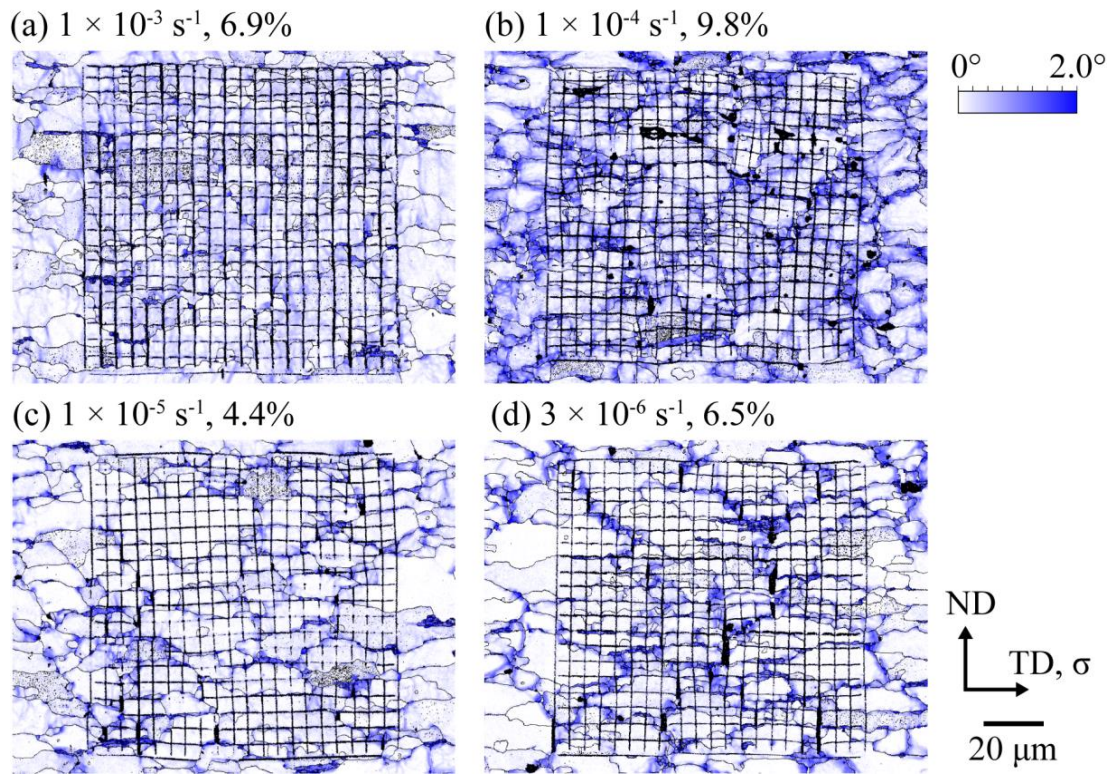


Fig. 2.9 Kernel average misorientation (KAM) maps after deformation at 900°C and (a) $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, (b) $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, (c) $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, and (d) $3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

2.4. 考察

2.4.1. 二次元的粒界すべり

変形前後の寸法変化 (Fig. 2.5) および共焦点レーザー顕微鏡による高度プロファイル (Fig. 2.6) より, Region II において, 粒界すべりが二次元的に生じていることを明確にすることができた。すなわち, 本材料を用いることで Floating grain を抑制した「二次元的粒界すべり」を実現できることが確認できた。

さらに, 粒界すべりが生じた RD 面内における微視組織観察より, 粒界すべりは引張方向から傾斜した粒界において, 分解せん断応力の大きい方向に生じる傾向があった。つまり, 印加されるせん断応力の大きな粒界で優先的にすべり変形が生じることが示唆された。

一方, m 値が高く, 粒界すべりが生じているにも関わらず, 伸びは 10%程度と小さく, マクロな現象としては超塑性現象とは大きく異なる挙動を示した。本材料において超塑性が現れなかった原因は, 以下のように考えることができる。

- (1) 変形の二次元性 — 一般的な超塑性材料においては, 各結晶粒が三次元的に移動して応力集中を緩和することが出来るのに対して, 本材料では, 結晶粒の移動方向が二次元面内のみに制約され, 応力緩和が十分に機能しなかった可能性が考えられる。
- (2) 粒界三重線における応力集中 — 等軸多結晶で粒界すべりが生じると, 応力集中が最大となるのは「粒界四重点」である。一方, 本材料で応力集中が最大となるのは「粒界三重線」である。従って, 必要な緩和のスケールが大きくなったことにより, 十分な応力緩和が働かず, 結果的に延性が損なわれた可能性が考えられる。

2.4.2. 緩和機構のひずみ速度依存性

前述の通り, Region II (900°C , $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) と Region II/III (900°C , $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) での変形組織を比較すると, いずれも粒界すべりに伴って, すべった粒界の近傍で GN 転位密度が増加しているものの, その傾向は後者でより強く現れた。ここから筆者は, 前者では拡散が主たる緩和機構であったのに対して, 後者では転位が主たる緩和機構であったと考える。

Region II においては, Fig. 2.8 のように結晶粒スイッチングが生じていることから, Ashby-Verrall モデル [36] もしくは Lee/Spingarn-Nix モデル [35, 37] のような, 粒界における空孔濃度勾配を駆動力とする拡散緩和が生じていることが示唆される。Rust と Todd [25] は, スイッチングが生じると, 拡散による物質移動が起こり, 引張を受ける粒界にサブミクロンスケールで体積が流入すると主張しているが, 今回のマイクログリッド (幅 $5 \mu\text{m}$) は, そのような微小な体積変化を確認するには不十分であり, より詳細な理解には至らなかった。

一方, Region II/III においては, 粒界すべりに伴って GN 転位密度の増加が確認できる。2.3.3 項で述べたように, GN 転位密度は, すべった粒界近傍で選択的に増加している。ここから, 粒界すべりと転位すべりはいずれも独立したメカニズムではなく, 互いに相互作用し合いながら生じていることが示唆される。ここから, Gifkins モデル [38] のような, 粒界近傍での転位運動による緩和機構が作用したことが考えられる。

2.5. 結言

本章では、一方向に伸長した結晶粒組織を有する ODS フェライト鋼に、結晶粒の伸長方向と垂直な単軸引張変形を与えることで、「二次元的粒界すべり」が生じることを検証するとともに、粒界すべりの緩和機構が示すひずみ速度依存性を調査した。得られた結果は、以下の通りである。

- (1) 変形機構は、Region III ではほぼ等方的な粒内転位運動であったのに対して、ひずみ速度が減少するにつれて異方的になり、Region II では二次元的な粒界すべりを示した。
- (2) Region II では、粒界すべりと結晶粒スイッチングが観察される一方で、粒内の GN 転位や結晶回転はほとんど観察されなかった。また、見かけの活性化エネルギーは、フェライト相における粒界拡散の値と非常に近かった。以上より、主たる変形機構は、拡散により緩和された粒界すべりであったと考えられる。
- (3) Region II/III では、粒界すべりと GN 転位密度の顕著な増加が確認された。粒界すべりと転位すべりは互いに独立しておらず、すべった粒界の近傍で GN 転位密度が顕著に増加している。ここから、主たる変形機構は、転位に緩和された粒界すべりであったと考えられる。

以下の章では、本材料における粒界すべりの二次元性を活用することで、より詳細なメカニズムの直接観察を行ってゆく。

第3章 二次元的粒界すべりに伴う転位緩和と連続動的再結晶

3.1. 緒言

本章の主題は、ODS フェライト鋼における「二次元的粒界すべり」を利用し、その転位緩和機構と連続動的再結晶機構を直接観察することである。それらの観察結果に基づき、転位緩和を説明する Ball-Hutchison モデル [34] およびコア-マントルモデル [38] に新たな解釈を与えること、そして、粒界すべりによって導入された転位が導く連続動的再結晶機構を理解することを目的として本章の課題は遂行された。

1.4.3.で述べた通り、近年、Alabort ら [26] や Ando ら [84] によって、粒界すべりが連続動的再結晶を引き起こしている可能性が示唆されており、現在、両者を結ぶ転位のダイナミクスの解明が求められている。粒界すべりが転位運動を引き起こし、それらの転位が連続動的再結晶を起こすという彼らの主張は十分妥当であるように思われるが、その一方で、そもそも連続動的再結晶は転位論のみをもって説明されてきたという経緯もあり、粒界すべりの役割を明確化することには重要な意義がある。なお、連続動的再結晶モデルにおいて粒界すべりの影響が考慮されてこなかった要因としては、以下の二点が考えられる。

(1) 実験手法の違い — 連続動的再結晶をはじめとした組織形成の研究は、主に TEM や EBSD による事後観察によって築き上げられてきた。但し、これらの手法では、粒界すべりをはじめとする、変形後に組織的痕跡を残さない現象は見落とされる可能性があった点は前述の通りである。仮に、粒界すべりが実験的要因から見落とされてきたとすれば、その点は見直し、改めてモデルに組み入れる必要がある。特に、連続動的再結晶を起こす材料の中には、粒径数ミクロン程度の微細粒材も多く含まれており [77, 78, 80, 81, 83]、粒界すべりの影響を完全に無視することはできないはずである。一方、粒界すべりの研究は、主に試料表面の罫書き線の観察によって行われてきた。ひずみが増加するにつれて罫書き線による変形の解釈は困難になってゆくため、本手法は主にひずみ 0.1 から 0.3 程度の領域で行われてきた [23–25]。しかし、この程度のひずみ領域では、顕著な組織形成はほとんど観察できないため、多くの研究において、連続動的再結晶が見逃されてきた可能性も高い。さらには、Floating grain の影響を抑え、粒界すべり、転位緩和、連続動的再結晶までを含む決定的な組織的証拠を得るには実験的障壁が高いことも大きな一因であったと思われる。

(2) 変形モデルによる固定観念 — 連続動的再結晶のモデルに粒界すべりが組み込まれていないことと同様に、超塑性現象を説明する変形機構モデルにおいても、動的組織形成の要素は組み込まれてこなかった。1.4.2.で紹介した古典モデルのいずれにおいても、その後の組織形成は説明されていない。後年の研究においても、粒界すべりと緩和機構の観点でモデルの検証を試みた報告例は数多く存在するが、緩和機構が導く組織形成にまで踏み込んだ検討は比較的少数である。これは、先述の変形機構モデルからの固定観念によるものと考えられるかもしれない。

そこで本章では、ODS フェライト鋼における「二次元的粒界すべり」を利用し、それに伴う転位緩和機構と、連続動的再結晶の初期過程にあたる亜結晶粒の形成を同一視野において観察することで、粒界すべりから連続動的再結晶に至る一連の過程のモデル化を行う。

3.2. 実験方法

材料・試験片作製

本章においても、第2章と同様の ODS フェライト鋼を使用した。Fig. 3.1 (a) に本章で用いたせん断試験片の概形を示す。初めに、厚さ 0.7 mm の板材から、ゲージ長さ 6.5 mm、ゲージ幅 1.5 mm の引張試験片を放電加工によって切り出した。続いて、RD 面から見た時に、深さ 0.3 mm、半円部の半径 0.15 mm となる一対の U 字型のノッチを、マイクロ放電加工により導入した。この U 字ノッチによって、試験片を引張った際に、ノッチ間に、TD から時計回りに約 15°傾いた方向へせん断変形が与えられる。これによって、第2章では粒界すべりが引張方向から 45°および 135°に近い方向の 2 モードで生じていたのに対して、本章では、粒界すべりがせん断方向のみの 1 モードで生じることが期待される。

続いて、RD 面を SiC エメリー紙による機械研磨と、過塩素酸 10% + 酢酸 90% の電解液を用いた電解研磨 (室温, 15 V, 60 s) によって鏡面仕上げを行い、本面に FIB を使用して罫書き線を作製した。ここで導入した罫書き線は以下の 3 種類である。

- (1) Coarse マーカー — ND から時計回りに 15°傾斜した方向への罫書き線を、20 μm 間隔で作製した。これによって、材料内のすべり変形を捉えることを目的とした。
- (2) Fine マーカー — 粒界を横断する罫書き線を 0.5 μm 間隔で作製した。粒界すべりと、それに伴う局所的な粒内すべりを捉えることを目的とした。
- (3) Point マーカー — 2 μm 四方の窪みを、せん断方向 (TD から時計回りに 15°傾斜) およびそれと垂直な方向に、それぞれ 40 μm 間隔で作製した。40 μm 四方の領域における局所的なせん断ひずみを測定することを目的とした。

力学試験

Table 3.1 に示すように、せん断試験を、温度 900°C、真空度 10^{-3} Pa 台において、一定荷重 13, 17, 20, 26 N の条件で行った。2D 弾性体モデルに対する有限要素法 (FEM: finite element method) 計算によると、罫書き線を描画した領域の von Mises 応力の平均値は、それぞれ 32 ± 5 , 41 ± 7 , 49 ± 8 , 63 ± 11 MPa であった。せん断試験も、いずれも試験片が破断するまで行い、破断後の試験片は真空中で炉冷した。先述の通り、700°C までの冷却速度は約 3 K/s 程度であった。各試験のひずみ速度は、試験後の RD 面において、Point マーカーから測定できるせん断ひずみを試験時間で割り、それぞれの値の平均をとることで求めた。

微視組織観察

せん断変形前後の組織観察を、SEM (EBSD, ECCI) および共焦点レーザー顕微鏡を用いて行った。変形後は、SEM の二次電子観察およびレーザー顕微鏡による高度プロファイルの取得ののち、 Ar^+ イオン研磨 (3.0 kV, 0.5 h)、電解研磨 (5 s) を行い、再度 Ar^+ イオン研磨 (3.0 kV, 5 min) で仕上げ処理を行い、EBSD および ECCI 観察に供した。

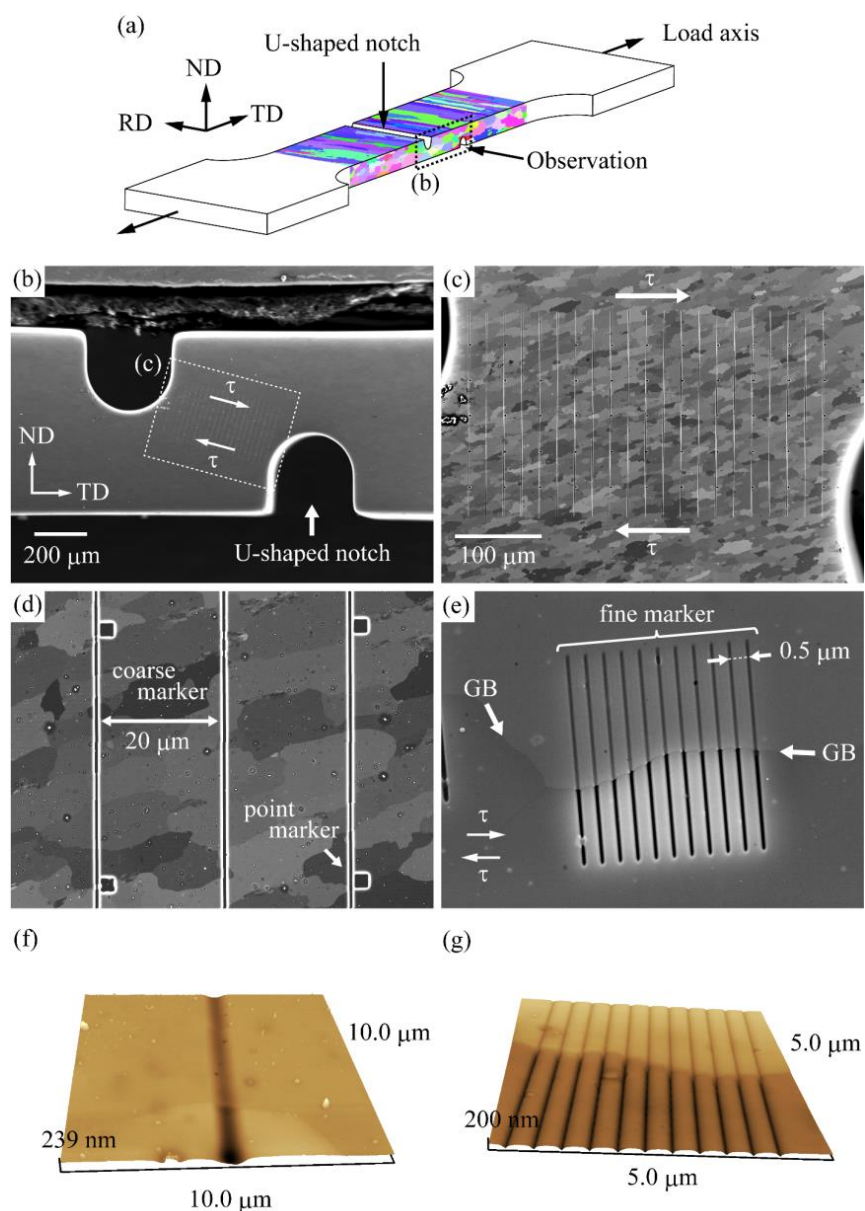


Fig. 3.1 (a) Schematic illustration of a shear test specimen, (b) SEI of the RD surface of the specimen, back-scattered electron (BSE) images of (c) the zone to be sheared, (d) coarse and point markers, and (e) fine markers, and surface topography obtained by scanning probe microscopy (SPM) for (f) a coarse marker and (g) fine markers.

Table 3.1 Lists of shear tests carried out in this chapter.

No.	Temperature [°C]	Load [N]	von Mises stress calculated by FEM [MPa]
1	900	13	32 ± 5
2	900	17	41 ± 6
3	900	20	49 ± 8
4	900	26	63 ± 11

EBSD 観察は、加速電圧 15 kV、ステップサイズ 0.2 μm の条件で行い、データの再構築においては、小角粒界を $4^\circ\sim 15^\circ$ 、大角粒界を 15° 以上として定義し、それぞれ青と黒で示した。KAM マップの再構築には KAM 2nd を用いて計算を行うとともに、変形前から転位密度の高い未再結晶粒は計算から除外した。また、ECCI 観察は加速電圧 30 kV で行った。

有限要素法計算

粒界すべりが生じた時に、結晶粒内に誘起される応力集中を模擬するために、二次元弾性体モデルにおける FEM 計算を ABAQUS ソルバーにて行った。Fig. 3.2 に本研究で用いた計算モデルを示す。粒界すべりを模擬するために、モデルの上半分には $+x$ への荷重、下半分には $-x$ への荷重を印加し、三重点に加わる応力集中を再現した。ここで用いた各種パラメータを Table 3.2 に示す。

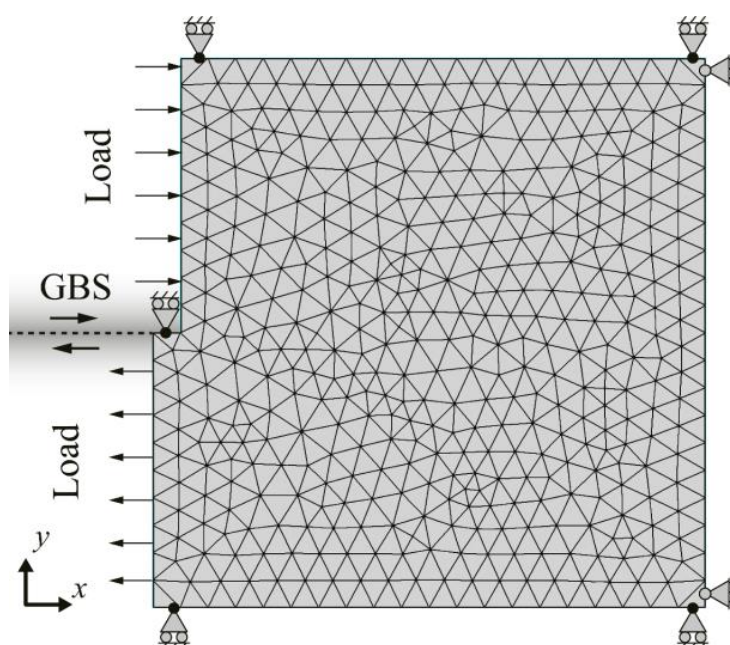


Fig. 3.2 Schematic of a finite element method (FEM) model of a 2D elastic body used in this chapter.

Table 3.2 Parameter values used for the FEM simulation in this chapter.

Parameter	Value
Model size $L_x \times L_y$	100×100
Thickness t	10.0
Young's modulus E	2.90×10^7
Poisson's ration ν	0.32
Load per length F	100

3.3. 結果

3.3.1. 力学特性

Fig. 3.3 (a) (b) に、それぞれのせん断試験より得られた代表的なクリープ曲線を示す。いずれも、加速クリープは、せん断試験片の U 字ノッチの底から開始する亀裂進展によるものであり、罫書き線が描画された観察領域は、いずれも定常変形の途中にあった。Fig. 3.3 (c) に、せん断試験における応力-ひずみ速度関係を、第2章の引張試験のものと合わせて示す。ここで、応力には FEM 計算によって求めた平均 von Mises 応力、ひずみ速度は、Fig. 3.4 のように、RD 面上の Point マーカーから計測したせん断ひずみの平均値を試験時間で除した値を用いた。引張とせん断で応力の程度は異なるが、いずれのモードでも、ひずみ速度 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 程度の領域で m が最大値およそ 0.3 をとる Region II が現れていることが分かる。

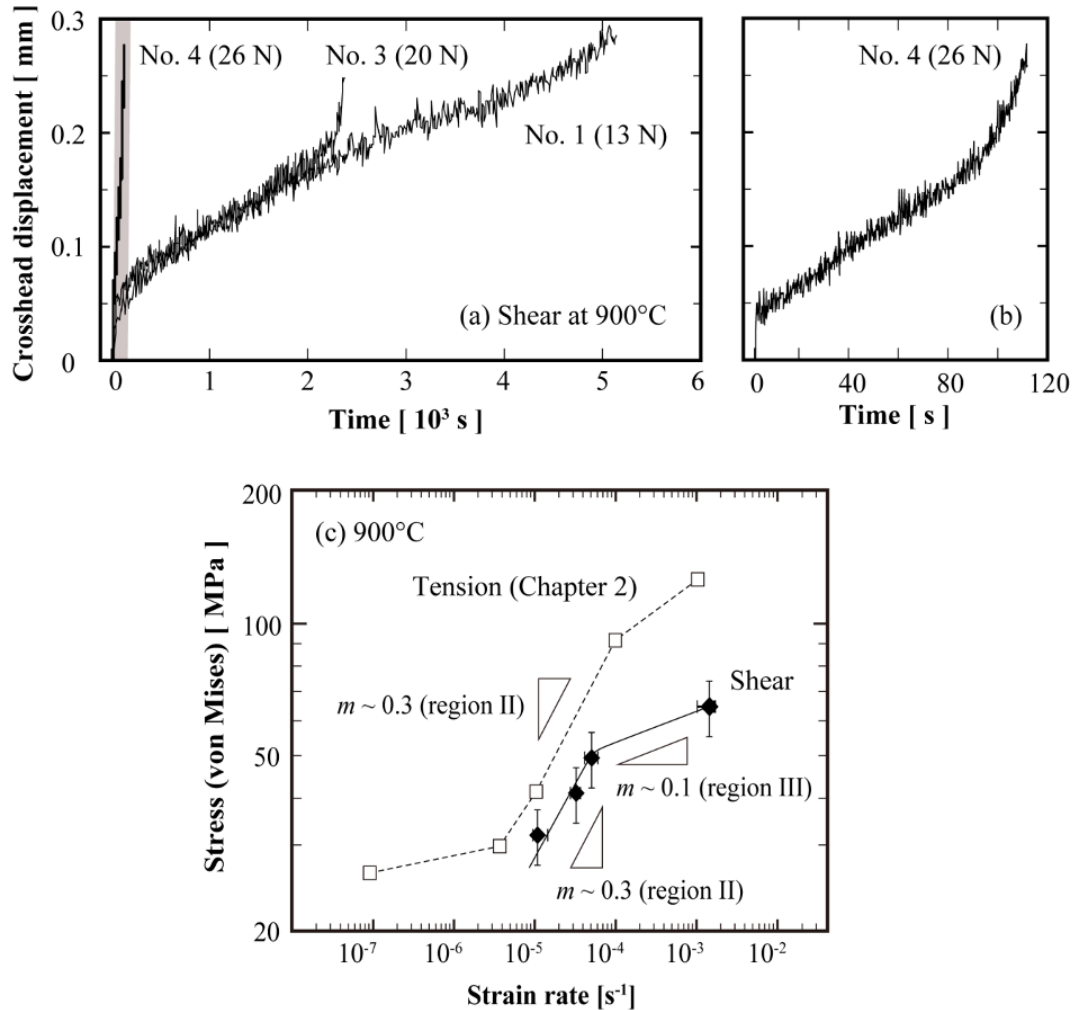


Fig. 3.3 Mechanical properties in shear at 900°C: (a) creep curves with cross head displacement vs. creep time on No. 1, 3, and 4, (b) magnified area of the creep curve on No. 4, and (c) logarithmic relationship between nominal von Mises stress and average strain rate.

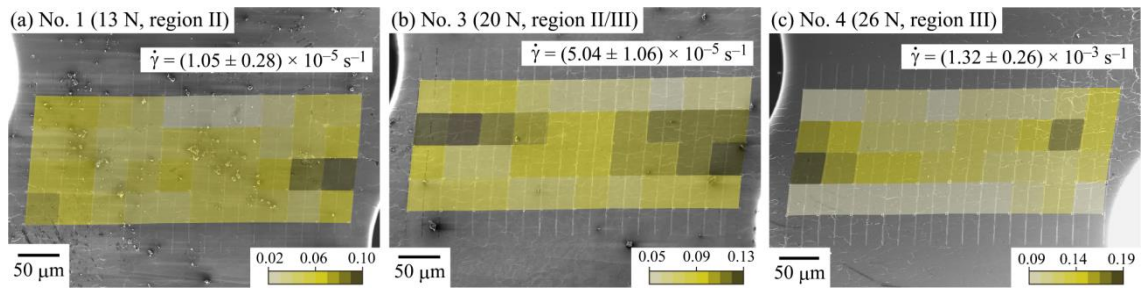


Fig. 3.4 Shear strain distributions and average strain rates on (a) No. 1 (13 N, region II), (b) No. 3 (20 N, region II/III), and (c) No. 4 (26 N, region III).

3.3.2. 微視組織観察 ～マントルにおける転位緩和と連続動的再結晶～

Fig. 3.5 に、応力 63 MPa (Region III), 41 MPa (Region II/III), 32 MPa (Region II) における変形後の典型的な SEM 像を示す。いずれの条件でも、粒界における罫書き線のずれが顕著に見られることから、粒界すべりが支配的な変形機構であることがわかる。なお、Region III でも粒界すべりが見られることは、多くの超塑性材料で確認されている [32, 33]。Fig. 3.5 の右列は、それぞれ特定の領域の拡大図を示している。Region II/III ~ III では、(b) (e) のように、粒界すべりに伴って、すべった粒界の近傍で、局所的な粒内変形が生じている。これは Gifkins のコア-マントルモデル [38] を思わせる変形である。また、Region III では、(c) のように、粒界すべりに伴って、結晶粒の中心部で粒内変形が生じており、Ball-Hutchison モデル [34] に近い変形が生じているようである。一方で、Region II においては、このような粒内変形はほとんど見られない。従って、ひずみ速度の低下に伴って、粒界すべりに伴う転位運動は粒内から粒界近傍の「マントル」領域に制限されてゆき、やがて消滅する傾向にある。本項では、(b) (e) に見られるような、マントルでの転位緩和機構について議論を行う。なお、(c) に見られる「コア」での転位緩和機構については次項に譲る。

粒界すべりとマントルにおける転位運動

Fig. 3.6 には、変形後の Fine マーカーの典型的な SEM 像を示す。ここでは、粒界を黄色、粒内変形が生じた領域を橙色、もともと直線だった罫書き線を赤の点線で示している。まず、粒界すべりに伴って、粒界近傍のマントル領域で粒内変形が生じていることが分かる。粒界すべりは、せん断応力に沿った平坦な粒界でより顕著に生じている一方、粒内変形は粒界の突起部や湾曲部の内側を埋めるようにして生じている。これらの特徴から明らかなように、粒界すべりを緩和する転位運動は、粒界すべりの障害となる領域 (粒界突起部や湾曲部) で顕著に見られ、マントルの厚みは粒界の幾何学形状に応じて変化することが分かる。

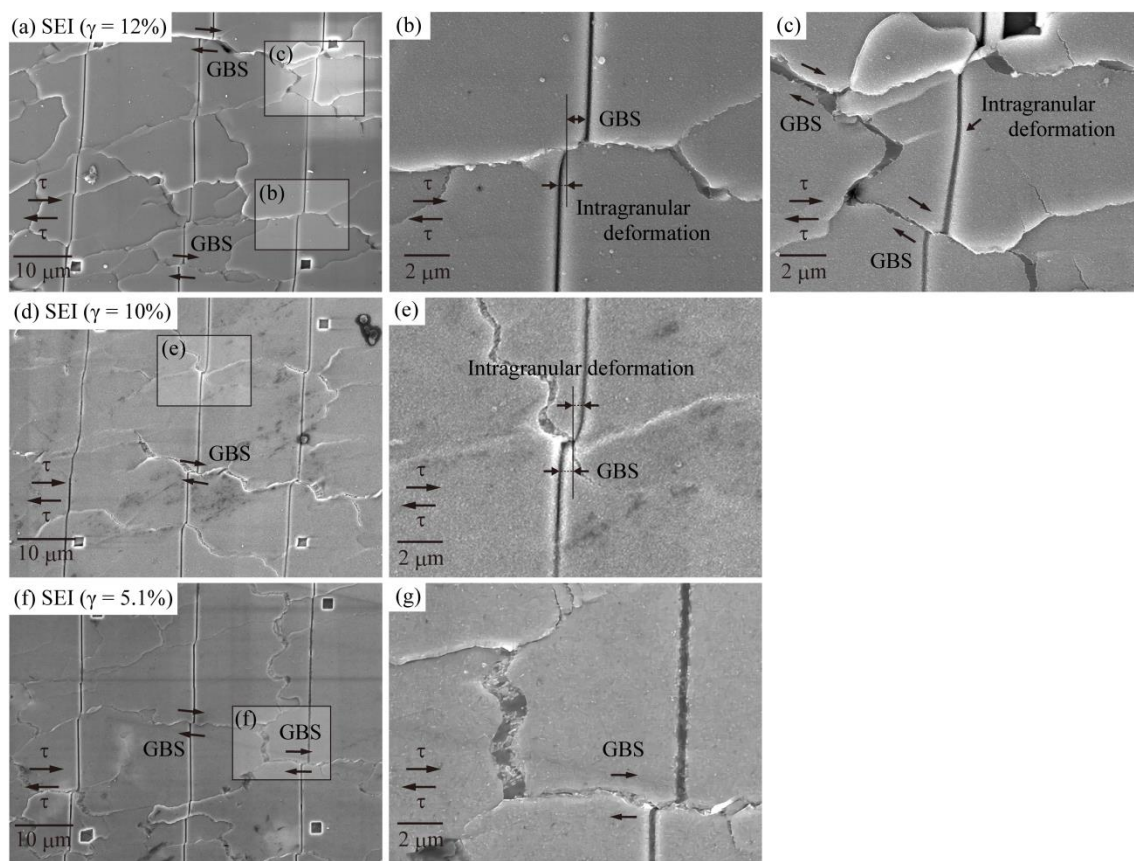


Fig. 3.5 SEIs after deformation of (a) (b) (c) No. 4 (region III, 26 N, 12%), (d) (e) No. 3 (region II/III, 20 N, 10%), and (f) (g) No. 1 (region I, 13 N, 5.1%).

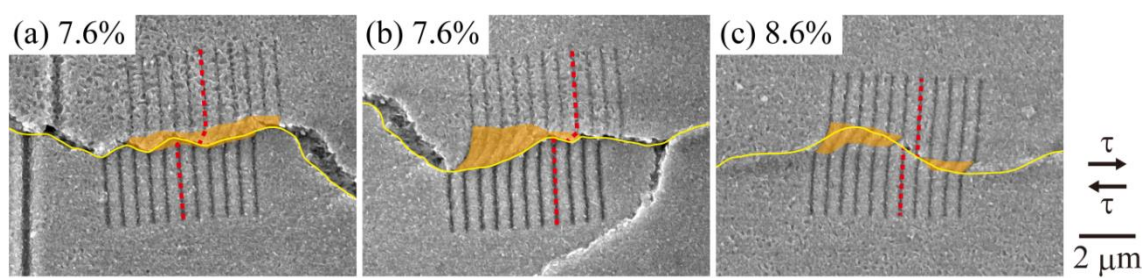


Fig. 3.6 SEIs after deformation on No. 2 (region II/III, 17 N) to local strains of (a) (b) 7.6% and (c) 8.6%; the yellow lines, orange areas, and red dotted lines represent grain boundaries, intragranular deformed areas, and original markers, respectively.

マントルにおける転位組織の発達

マントル領域で運動したと考えられる転位組織を観察したものを Fig. 3.7 に示す。Region III で変形した組織を (a) から (c), Region II/III で変形した組織を (d) 以降に示している。(b) および (e) の SEM 像において、罫書き線のずれからすべった粒界が特定できる。(c) および (f) の KAM マップにおいて、すべった粒界において湾曲した箇所の内側では、湾曲部を埋めるようにして GN 転位が堆積していることがわかる。この領域の ECCI 観察を (g) (h) に示す。粒界近傍には転位を観察することができ、転位密度の高い「マントル」と、転位密度の低い「コア」を明瞭に見分けることができる。(f) の KAM マップにおいて、このマントル領域と粒界を横断するように、結晶方位変化のプロファイルを取り、変形前と比較したものを (i) に示す。マントル領域にあたる厚み $0.6\ \mu\text{m}$ 程度の領域で 5° 程度の方位変化が連続的に生じていることが分かる。この厚みは ECCI により直接観察されたものと符合している。

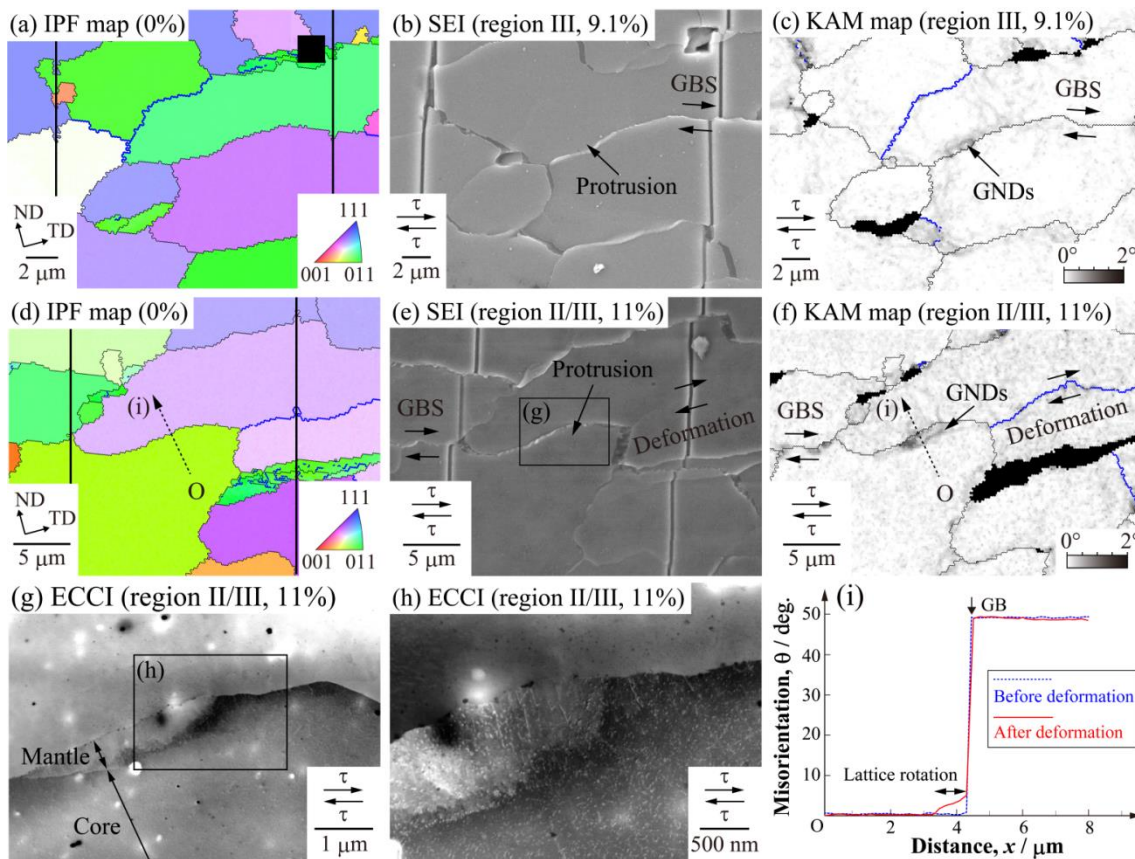


Fig. 3.7 (a) (d) initial IPF maps; (b) SEI and (c) KAM map after deformation in region III (No. 4); (e) SEIs, (f) KAM map, and (g) (h) electron channeling contrast images (ECCIs) after deformation in region II/III (No. 3); (i) misorientation profiles along the dashed arrow in (d) and (f).

コア/マントル境界における動的回復

Fig. 3.8 には、マントルに堆積した転位が、粒界近傍に亜結晶粒をつくることを示したもので、Region III で変形した組織を上段に、Region II/III で変形した組織を中断および下段に示す。(b) および (e) の SEM 像において、罫書き線のずれからすべった粒界が特定できる。(c) および (f) の KAM マップにおいて、すべった粒界上の突起部の内側において GN 転位密度が上昇していることに加えて、GN 転位密度の高い領域 (マントル) と低い領域 (コア) の境界に $\{110\}$ 面に平行な小角粒界が形成している。(g) の ECCI 観察からは、粒界突起部が亜結晶粒化していることが明確に確認でき、(h) の方位変化プロファイルにおいても、この亜結晶粒がコア領域との間に 8° 程度の方位差を有していることが分かる。これらの小角粒界は、 $\{110\}$ 面に沿った方位則に従いつつも、粒界突起部もしくは湾曲部を切断する位置に形成している。この位置は、粒内変形が生じた領域と生じなかった領域の境界にほぼ一致することから、「コア/マントル境界」に当たると考えられる。

これらの亜粒界は、Fig. 3.7 に示したマントルの転位組織が、変形の進行に伴ってさらに発達し、ある程度の転位密度に到達した時点で、転位密度を駆動力とした動的回復により形成したと考えられる。

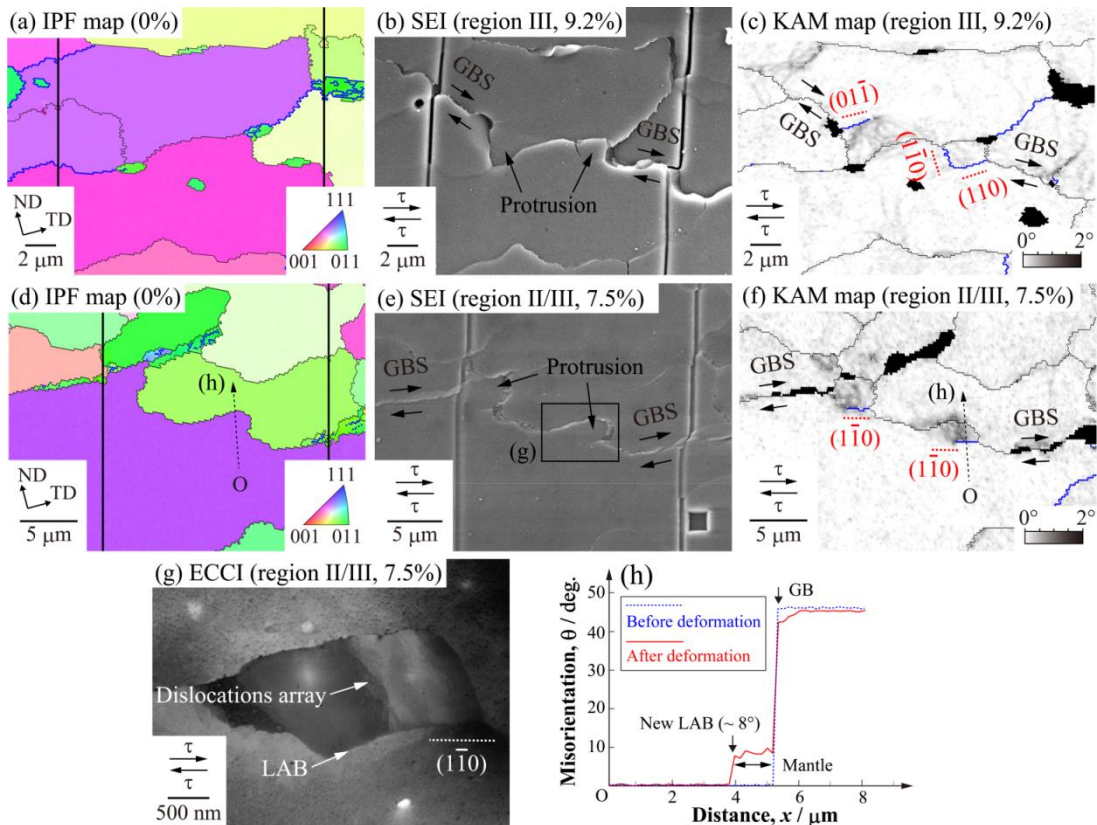


Fig. 3.8 (a) (d) initial IPF maps; (b) SEI and (c) KAM map after deformation in region III (No. 4); (e) SEIs, (f) KAM map, and (g) ECCI after deformation in region II/III (No. 3); (h) misorientation profiles along the dashed arrow in (d) and (f).

Fig. 3.9 には、Region II/III (No. 3) および III (No. 4) で観察されたマントルでの転位壁および小角粒界を横断するようにして取得した結晶方位変化のプロファイルを示す。なお、下部組織の小角粒界化は、プロファイル上の隣接ピクセル対で、方位差が 4° を超えるものが存在する場合として定義した。明らかに、下部組織を挟む両端の方位差として 5° 程度の値を境に、小角粒界化の有無を判断することができる。

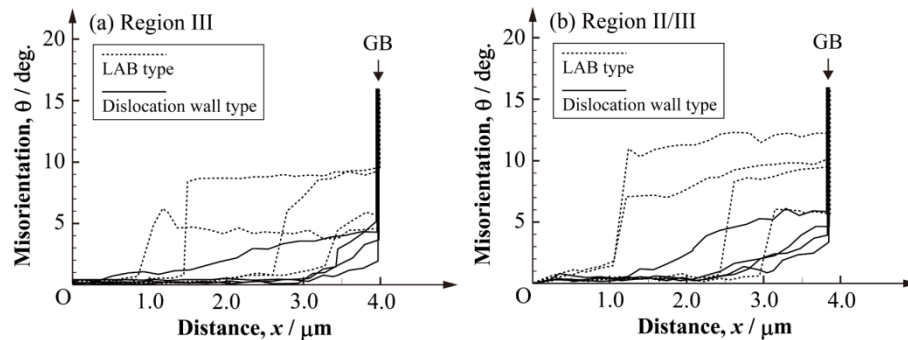


Fig. 3.9 Misorientation profiles across newly formed substructures around mantle areas randomly chosen after deformations in (a) region III (No. 4) and (b) region II/III (No. 3). Profiles including low-angle boundaries (LAB) and without LAB is termed LAB type and dislocation-wall type, and highlighted by dotted lines and solid lines, respectively.

亜粒界における変形

Fig. 3.10 は、コア/マントル境界上に形成した亜粒界において、さらなる変形が進行していることを示している。Region III において、変形前 (a) と変形後 (b) の IPF マップを比較すると、中央の結晶粒内に亜粒界が出現している。(c) は、変形前後での、この亜粒界を横断する結晶方位変化プロファイルである。ここから、新たな亜粒界は 17° 程度の方位差をもつことが分かる。これは SEM による直接観察 (d) (e) とよく符合している。すなわち、中央の水平に近い粒界ですべりが生じており、それを遮る粒界突起部で亜結晶粒がおおよそ 18° 回転することで、粒界すべりが緩和されている。この亜結晶粒部分を ECCI により観察すると、(f) のように、亜結晶粒内には転位の堆積が確認できる。ここから、この亜粒界は上述の結果と同様に、粒界突起の内側で運動した転位が、コア/マントル境界に蓄積して、動的回復することで、突起部を切断するような位置に形成したものだと推測される。

ここでは亜粒界で回転が生じて、方位差が $17\sim 18^\circ$ 程度まで成長している。但し、この観察結果からのみでは、変形に伴う亜粒界の成長機構が、転位が亜粒界に吸収されたことによるものか、亜粒界における剛体的な回転によるものかは判別できない。いずれにせよ、コア/マントルに形成された亜粒界は、変形をしながら粒界すべりの緩和を担い、同時に大角粒界化してゆくことで、マントル領域を新たな結晶粒として独立させてゆくことは明らかである。これは紛れもなく、粒界すべりに伴って、粒界近傍のマントル領域が連続動的再結晶を生じていることに他ならない。

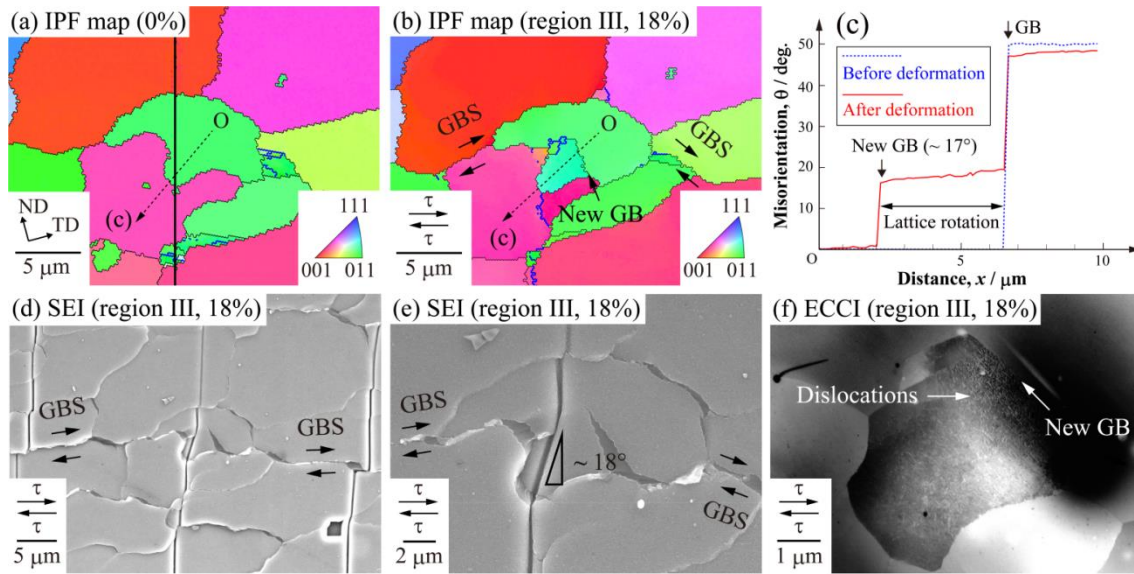


Fig. 3.10 IPF maps (a) before and deformation in region III (No. 4); (c) misorientation profiles along the dashed arrows in (a) and (b); (d) (e) SEIs of the deformed zone to be characterized; (f) ECCI of this zone.

3.3.3. 微視組織観察 ~コアにおける転位緩和と連続動的再結晶~

本項では、Fig. 3.5 (c) に見られるような、粒界すべりに伴う結晶粒の中心部分 (コア) における転位緩和機構を扱う。本実験の範囲では、粒界から数ミクロン程度の幅に限られたマントルでの粒内変形が Region II/III~III の領域で見られたが、粒中心部のコア領における粒内変形は、Region III のみで観察された。以下では、No. 4 の試料において、このようなコアでの転位緩和機構を直接観察し、粒界すべりおよび連続動的再結晶との関連を示すことを目的とする。

すべり帯型

Fig. 3.11 に、Region III における変形前後の、異なる 2 領域から取得した微視組織を示す。(b) (e) の SEM 像では、罫書き線が粒界においてずれていることから、粒界すべりを確認することができる。すべった粒界の先端では、三重点を起点にして、(b) では $\langle 111 \rangle \{110\}$ 、(e) では $\langle 111 \rangle \{112\}$ に沿ったすべり帯が生じている。つまり、すべった粒界の先端を起点とする転位の集団運動が生じたことが分かる。一方、(c) (f) の KAM マップにおいて、これらのすべり帯に沿った GN 転位密度の上昇はほとんど確認できないことから、粒界すべりを緩和した転位は、結晶粒を横断するようにすべり変形をして、反対側の粒界へ抜け出していることが示唆される。本論文では、このような転位緩和機構を「すべり帯型」と呼ぶ。なお、(f) の矢印で示す KAM 値の上昇は、罫書き線の存在に伴うアーティファクトである。

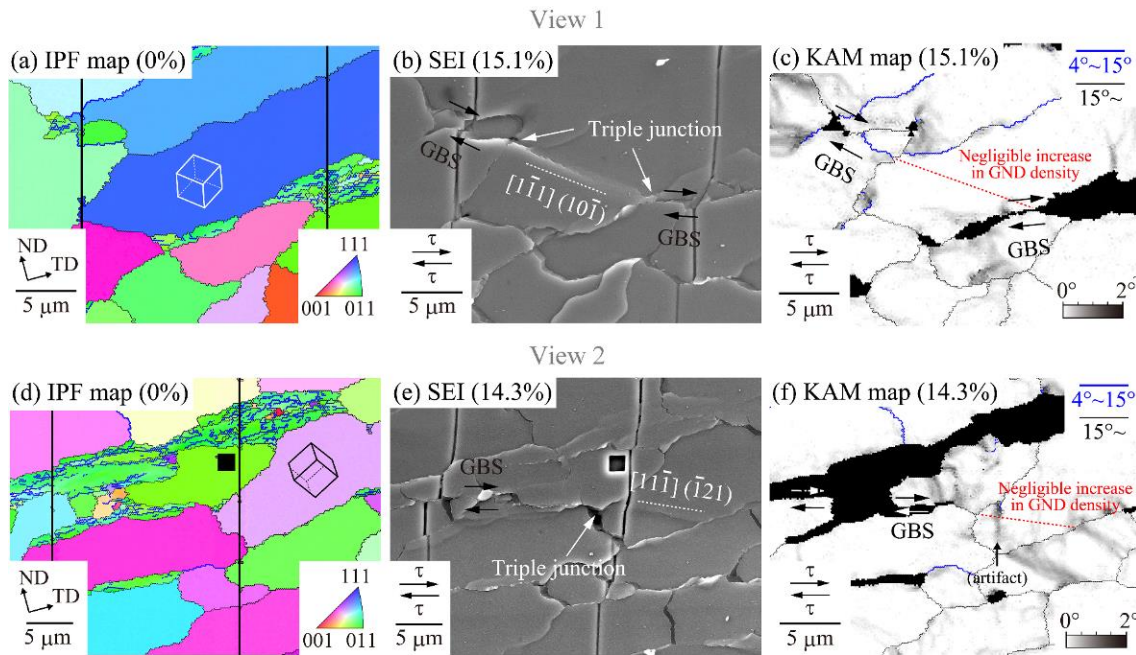


Fig. 3.11 (a) (d) IPF maps before deformation; (b) (e) SEIs and (c) (f) KAM maps after deformation in region III (No. 4).

亜粒界型

Fig. 3.12 に、別の異なる 2 領域から取得した Region III での変形前後における微視組織を示す。(b) (e) の SEM 像における罫書き線のずれから粒界すべりが確認できるが、ここでは上述のようなすべり帯は見られない。一方、(c) (f) の KAM マップにおいて、すべての粒界の先端を起点に、結晶粒のコア内へ伝播する転位壁および小角粒界が $\{110\}$ 面に沿って形成していることが確認できる。こうした下部組織が発達すると、変形の進行に伴い、結晶粒の中心部が亜結晶粒化してゆくことは明らかである。つまり、これらの微視組織においては、粒界すべりを緩和した転位は、結晶粒内に残留し、連続動的再結晶を生じさせることが分かる。本論文においては、これらの転位緩和機構を「亜粒界型」と呼ぶ。

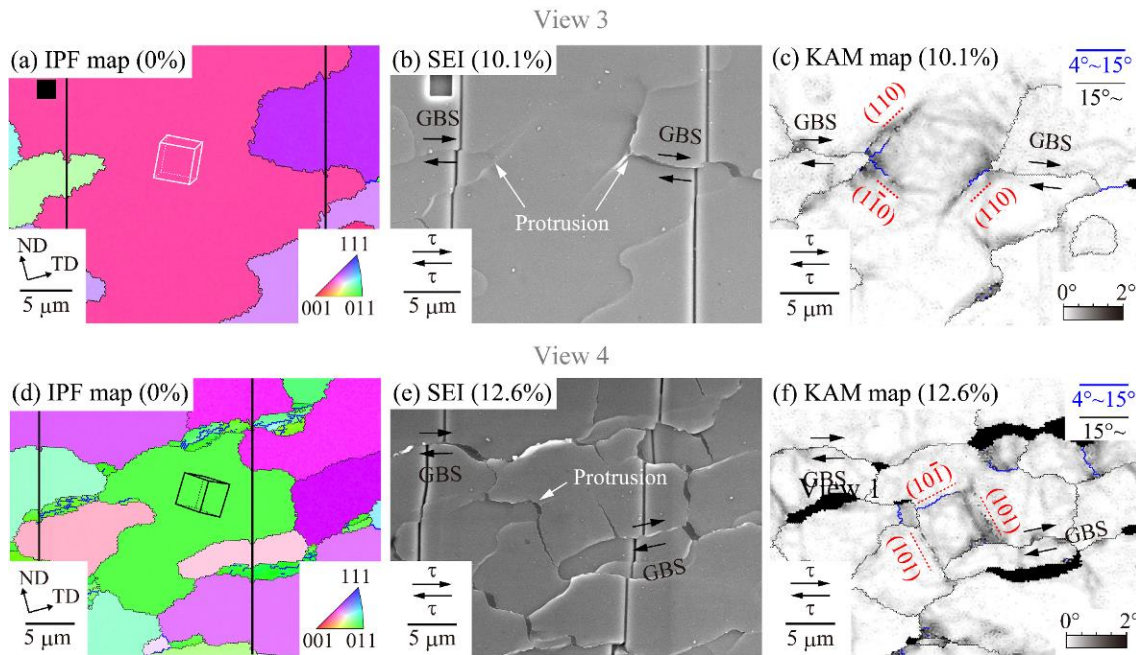


Fig. 3.12 (a) (d) IPF maps before deformation; (b) (e) SEIs and (c) (f) KAM maps after deformation in region III (No. 4).

緩和機構のすべり伝播角度依存性

本項では、コアでの転位緩和機構に「すべり帯型」と「亜粒界型」とが存在することを示してきた。いずれのメカニズムも、すべった粒界の先端における応力集中を転位運動によって緩和するという Ball-Hutchison モデル [34] に非常に似通った変形だと考えられるが、両メカニズムの間で、下部組織形成の有無を決定する要素とは何であろうか。

Fig. 3.13 に、粒界すべりによって「すべり帯型」と「亜粒界型」の転位緩和が同時に現れた例を示す。(b) (e) の SEM 像では、粒界すべりに伴い、すべった粒界同士を結ぶすべり帯が $\langle 111 \rangle$ $\{112\}$ に沿って形成している。但し、(c) (f) の KAM マップでは、これらのすべり帯に沿った GN 転位密度の上昇はほとんど観察できない。これは「すべり帯型」の特徴である。一方、KAM マップにおいて、すべり帯とは別の位置に、すべった粒界の先端を起点とする転位壁が $\{110\}$ に沿って形成している。これは「亜粒界型」の特徴である。

両者を比較すると、「すべり帯型」では、粒界すべりと転位すべりが比較的真っ直ぐに伝播している一方で、「亜粒界型」では、粒界すべりと転位すべりが折れ曲がった方向に伝播している傾向にある。つまり、変形を二次元近似した際の、粒界すべり方向と転位すべり方向のなす角 θ が、メカニズムの決定と良く相関している。つまり、 θ が小さい時にすべり帯型、 θ が大きい時に亜粒界型が選択されると考えられる。この傾向は、Fig. 3.14 のヒストグラムからも一目瞭然である。ここでは、視野 1 ~ 6 におけるそれぞれの転位緩和機構を、すべり伝播角度 θ によって分類したものである。本実験条件では、 θ が 10° 以下のとき、明らかにすべり帯型が選択される傾向にあるが、 θ がそれ以上のときは亜粒界型が選択される傾向にあったことが分かる。

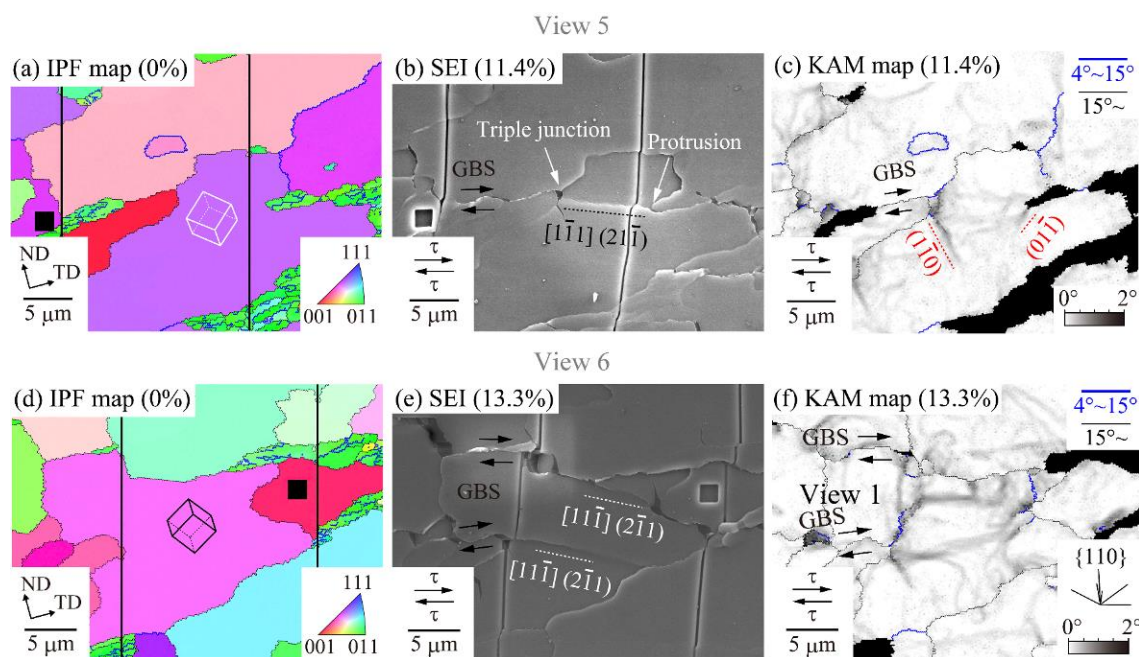


Fig. 3.13 (a) (d) IPF maps before deformation; (b) (e) SEIs and (c) (f) KAM maps after deformation in region III (No. 4).

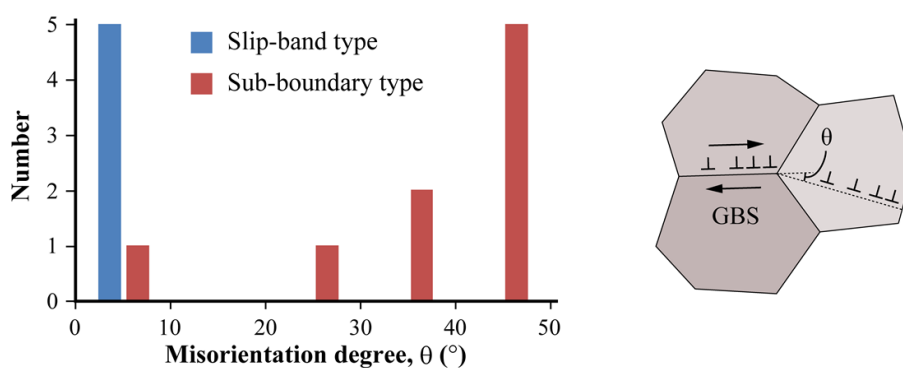


Fig. 3.14 Histogram of the sliding/slip misorientation degree θ of the dislocation accommodation types: slip-band type or sub-boundary type.

3.4. 考察

3.4.1. 修正 Gifkins モデル

本項では、3.3.2 項の結果に基づき、マントルでの転位緩和機構を「修正 Gifkins モデル」として提案する。上記の一連の微視組織変化から、Region II/III ~ III において粒界すべりを緩和するマントル領域での転位運動は、Fig. 3.15 のような機構を有すると考えられる。なお、ここで転位は刃状型として描写されているが、らせん型でも同様に考えることができる。

初めに、粒界すべりが生じると、(b) のように粒界近傍のマントルにおいて局所的な応力集中が発生し、それを緩和するために転位すべりが生じる。これらの転位は、応力集中が顕著な粒界突起部・湾曲部のみを運動するため、マントルの厚みは、粒界の幾何学形状に依存し、粒界すべりへの抵抗が大きい粒界突起部・湾曲部で増大する。転位のすべり方向は、結晶学的な拘束によりマントルからコアへのベクトル成分を有するため、転位は (c) のように「コア/マントル境界」でトラップされる。というのも、応力集中が顕著なマントルに対して、コアでは応力が低く転位の運動速度が失われるためである。やがて、コア/マントル境界における転位密度が増加すると、それを駆動力に動的回復が生じ、(d) のように、コア/マントル境界の近傍で $\{110\}$ 面に平行な小角粒界が形成する。さらに、新たな小角粒界が結晶粒回転や粒界すべりを起こすことにより、(e) のように塑性緩和が生じる。この時、亜粒界の方位差が増加して大角粒界化することで連続動的再結晶が生じる。

(e) の塑性緩和は、Fig. 3.10 で、亜粒界における顕著な結晶粒回転として確認できるほか、Fig. 3.16 に示す Pb-Sn 合金での超塑性変形のその場観察 [27] においても確認できる。ここでは、結晶粒 g と h が粒界すべりと結晶粒回転を起こしながら、互いに離れてゆく様子が確認できるが、この写真を注意深く観察すると、粒界すべりは元々の粒 g と h の界面ではなく、粒 g 内で動的に形成した亜粒界で生じていることが分かる。従って、この亜粒界は、粒 g の突起部を切断するように形成していることから、マントルでの転位緩和およびコア/マントル境界での動的回復によって生じたものであることが示唆される。

以上の変形機構は、粒界近傍に限定された転位運動が生じているという点で、Gifkins モデル [38] と類似している。本モデルは、地球の内部構造に対するアナロジーとして「コア-マントルモデル」とも呼ばれ、粒界すべりに伴って、粒界近傍において均一厚さを有する「マントル」で転位緩和が生じるというように模式的に描かれている。一方、本研究で観察された転位緩和は、粒界湾曲部や突起部のように粒界すべりへの障害となる箇所では顕著に生じたが、平坦な粒界ではほとんど観察されなかった。すなわち、転位緩和が現れるマントルの厚みは一樣ではなく、粒界すべりと粒界の幾何学形状により決定される。また、マントルを運動した転位はコア/マントル境界に蓄積し、連続動的再結晶を生じる。こうした変形の不均一性と連続動的再結晶の要素を加えたマントルでの転位緩和モデルを、本論文では「修正 Gifkins モデル」と呼ぶ。

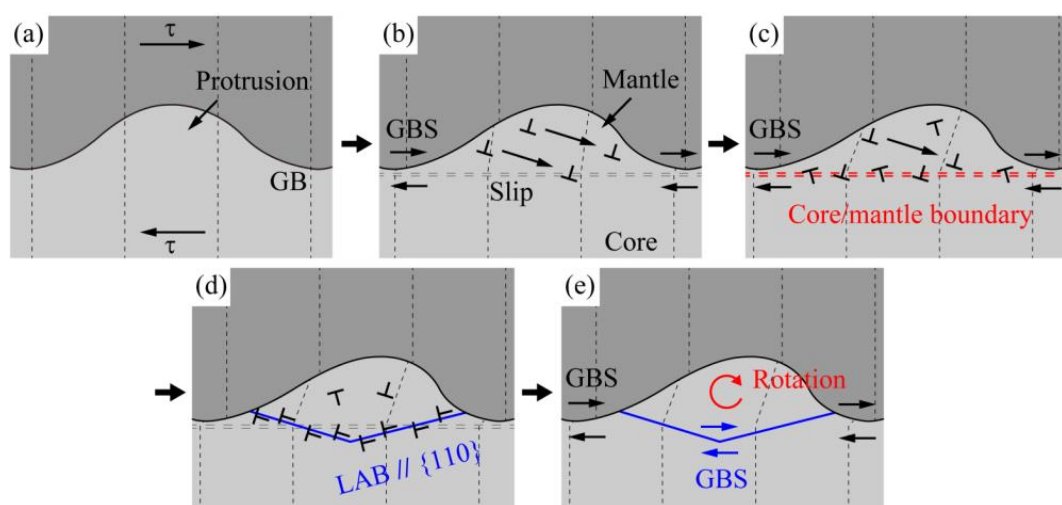


Fig. 3.15 Proposed mantle dislocation mechanism accommodating GBS: (a) initial state, (b) dislocation slippage in a mantle accommodating GBS, (c) dislocations trapped at a core/mantle boundary, (d) dynamic recovery of the dislocation structure into an LAB along $\{110\}$ crystallographic planes, and (e) subsequent deformation, such as GBS or grain rotation, compensating for GBS strain.

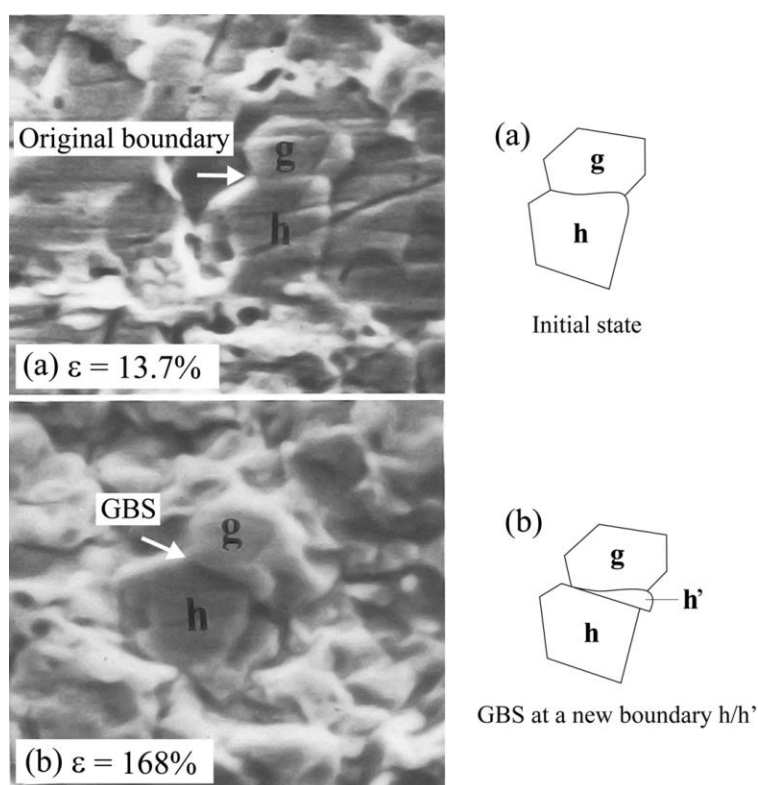


Fig. 3.16 SEM micrographs during superplastic flow of Pb-Sn eutectic at 298 K at an initial strain rate of $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ [27] with additional illustrations of deformation by the present authors. Elongation: (a) 13.7% and (b) 168% (© 1976 Springer).

3.4.2. 修正 Ball-Hutchison モデル

転位緩和機構の選択原理

本項では、3.3.3 項の結果に基づき、コアでの転位緩和機構を「修正 Ball-Hutchison モデル」として提案する。先述の通り、Region III において、粒界すべりは結晶粒コアでの転位緩和を伴う。コアでの転位運動は「すべり帯型」と「亜粒界型」に分類でき、両メカニズムの選択は、粒界すべりと転位すべりのなす角度 θ と著しい相関があることが分かった。

Fig. 3.17 に、2D 弾性体モデルで FEM 計算を行った結果を示す。正方形の結晶粒に対して、矢印で示す三重点を起点とし、粒界すべりによる応力集中が作用したと仮定する。この時、粒内に印加される応力場 γ_{yx} をは、横長の楕円型形状をなすことが分かる。

θ が小さい場合とは、(A) のようなすべり系が存在し、粒界すべりと転位すべりが真っ直ぐに伝播することを意味する。この時、転位は応力の高い領域のみを通過するため、途中ですべりが停止せず反対側の粒界へ到達することができる。従って、転位は粒内には残留せず、「すべり帯型」のメカニズムが選択される。

一方、 θ が大きい場合とは、(A) のような位置にすべり系が存在せず、粒界すべりと転位すべりは (B) のように折れ曲がりつつ伝播することを意味する。この時、転位は低応力域に到達すると運動速度を失い、すべり面に平行な転位列を形成する。この転位列に沿って動的回復が生じると、「亜粒界型」のメカニズムが生じる。この亜粒界の先端は、後続の転位がもつ応力場により徐々に前進し、やがては元の結晶粒を分割することになる。これが連続動的再結晶の初期過程に相当すると考えられる。

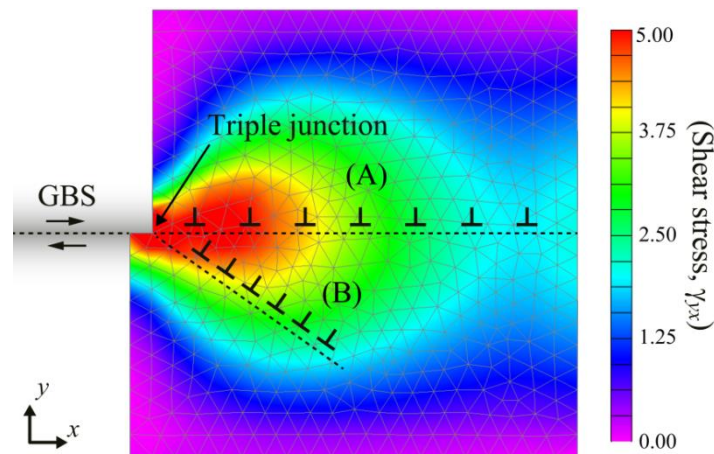


Fig. 3.17 Shear stress field, γ_{xy} , in a 2D elastic model simulated using FEM supposing that GBS causes a stress concentration around the triple junction; GBS is represented by a couple of reversal loading on the left side of the square grain.

亜粒界形成機構

上述の「亜粒界型」の議論において注意すべきは、Fig. 3.17 の (B) のような単一すべり系からなる転位列からでは、亜粒界は形成し得ない点である。刃状転位により形成される傾角粒界は extra-half 面と平行な幾何学関係を必要とし、らせん転位により形成されるねじれ粒界は複数のバーガースベクトルからなる転位を必要とする。そのため、亜粒界の形成には、(B) の一次転位列とともに二次転位の活動が必要不可欠となる。

そこで筆者らは、Fig. 3.18 に示すような二次転位の活動を伴った亜粒界形成モデルを提案する。まず (a) のように、一次転位が $\{110\}$ 面に沿ってすべり運動をし、応力が低下する領域で停止して、すべり面に平行な転位列を形成する。一次転位の運動速度が失われると、(b) のような二次すべり系における転位運動が生じることが予想される。これらの二次転位の活動は、応力の高い粒界近傍で最も活動的となり、粒内にゆくに従って緩やかになる。これらの二次転位が一次転位列にトラップされ、動的回復を生じると、(c) のように $\{110\}$ 面に平行な小角粒界が形成する。

以上の仮定をおくと、亜粒界型の転位緩和によって形成される小角粒界は以下の二点の性質をもつと予想される。

- (1) 亜粒界角の連続的な変化 — 亜粒界の両側の結晶方位差は、根元付近で大きく、先端に近づくに従って小さくなることが予想される。なぜなら、粒界に近い根元付近であるほど、二次すべり系が活動的で、より多くの二次転位が亜粒界に吸収されるためである。
- (2) 亜粒界近傍の GN 転位密度の連続的な変化 — 理想的には、同一粒内において、亜粒界を挟む任意の二点の結晶方位差は常に一定である。従って、(1) のような、方位差に勾配をもつ亜粒界の近傍では、GN 転位の蓄積によって粒内方位差が緩和されている必要がある。つまり、亜粒界角の大きな根本部分に近づくほど、大きな方位差緩和が必要となるため、その近傍では GN 転位密度が上昇することが予想される。

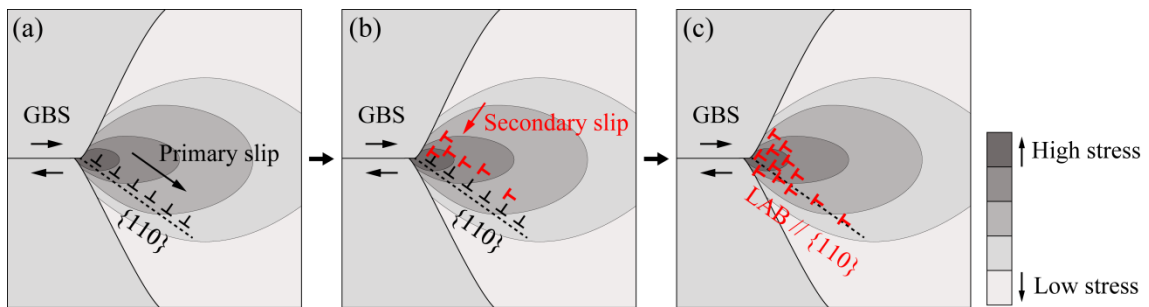


Fig. 3.18 Mechanism of the microstructural evolutions in the sub-boundary type deformation: (a) dislocations slip along a $\{110\}$ plane to accommodate GBS and form a quasi-equilibrium dislocation array within the high-stress area, (b) dislocations belonging to secondary slip systems (red) become active and tangled with the primary dislocations, and (c) secondary dislocations polygonize into a sub-boundary along the $\{110\}$ plane via dynamic recovery.

これらの予想を検証するために、Fig. 3.19 には、代表的な亜粒界型の変形組織である View 3 および View 5 において、(a) (d) のような、亜粒界（転位壁および小角粒界）を横断する各 4 本の経路における結晶方位変化を示す。

初めに、(b) (e) は、隣接ピクセル間における結晶方位差プロファイルを示す。いずれも、 $A \leftarrow B \leftarrow C \leftarrow D$, $E \leftarrow F \leftarrow G \leftarrow H$ のように、亜粒界の根元に近づくほど粒界角が増加しており、上記の予想 (1) を裏付ける結果を示している。

次に、(c) (f) は、線分析の始点に対する、各点の結晶方位差のプロファイルを示す。まず、亜粒界から十分に離れた始点と終点の結晶方位差は、View 3 では経路 A ~ D でいずれも 5° 程度、View 5 では経路 E ~ H でいずれも 2° 程度であり、どの経路にも大きな変わりはない。しかし、経路ごとに、亜粒界近傍でのプロファイル形状には明瞭な差が見られる。亜粒界の根元に近づくほど、始点と終点の方位差よりも、亜粒界自身の方位差の方が大きくなる。この亜粒界角の勾配は、亜粒界近傍での方位変化により緩和されている。この粒内方位差緩和は、明らかに GN 転位に帰せられるものであり、予想 (2) を裏付ける結果である。

これらの検証結果より、粒界すべりに伴う亜粒界の形成は、二次すべり系の転位が、 $\{110\}$ 面上の一次すべり系の転位列上で動的回復することによって生じると考えられる。

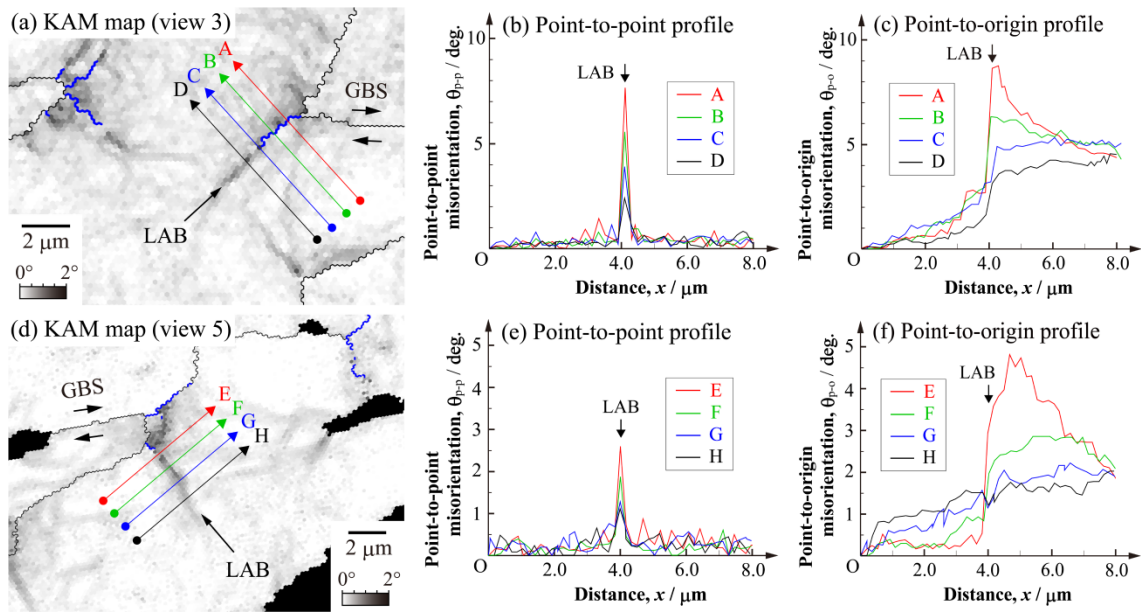


Fig. 3.19 (a) (d) KAM maps after deformation and (b) (e) point-to-point and (c) (f) point-to-origin misorientation profiles along the arrows in (a) and (d), respectively.

過去のモデルの再検討

1.4.3 項で説明したように, Langdon [47] は, 粒界すべりを緩和する転位がセル組織を形成するか否かについて, Bird ら [48] による方程式 (1.9) を用いて説明している。式 (1.9) によると, 転位セルの大きさは応力の逆数に比例する。すなわち, 下部組織形成の有無は, 応力に依存する転位セル径 λ と, 結晶粒径 d によって決まることになる。従って, d を定数とすると, 低応力時には Fig. 1.5 (a) のように「すべり帯型」, 低応力時には Fig. 1.5 (b) のように「亜粒界型」の転位緩和が作用するというのが Langdon の主張である。

一方, 筆者らのモデルによると, 粒内に形成する応力場が大きく, 結晶粒内に深く入り込むほど, 転位すべりが結晶粒を横断できる確率が高くなるため, 「すべり帯型」の緩和が支配的となるはずである。一方, 応力場が小さければ, 応力集中が粒界近傍に限定されるため, 転位すべりは結晶粒を横断できず, 「亜粒界型」の緩和が支配的となるはずである。つまり, 筆者らの議論と, Langdon モデル [47] では, 粒界すべりに伴う下部組織形成に関して全く反対の予想を与えることになる。

ここで注目すべきは, Bird ら [48] の式 (1.9) を超塑性に適用することの妥当性である。本式が種々の材料において成り立つことは, それを裏付けるデータが豊富にあるが [98], これらはいずれも粗大粒材料におけるクリープによって確認されたものであることに注意する必要がある。つまり, 本式は, 粒内の均一応力場のもとにおいてのみ適用可能であり, 粒界すべりの影響が顕著になる微細粒材料には, もはや成立しない可能性が示唆される。つまり, 微細粒材料の下部組織形成を議論するためには, 粒界すべりによって誘起される不均一応力場と, 異方的な転位運動との関係を考慮する必要がある。従って, 粒界すべりを緩和する転位運動と下部組織形成を説明するのに Langdon のモデル [47] は不十分であり, 応力の不均一性および結晶学的すべりの異方性を考慮する必要があると結論付けられる。

3.4.3. 各転位緩和機構の発現条件

Region II/III ~ III における緩和機構の遷移

Region II/III ~ III は, 低応力・低ひずみ速度側で高 m の「粒界すべり」メカニズムから, 高応力・高ひずみ速度側で低 m の「転位すべり」メカニズムへと変形機構が遷移する中で, 両者が相互作用し合いながら現れる複雑な領域だと言える。

本章では, Region II/III では修正 Gifkins 型の転位緩和を伴う粒界すべりが, Region III ではそれに加えて修正 Ball-Hutchison 型の転位緩和を伴う粒界すべりが現れることを示し, さらに後者は「すべり帯型」と「亜粒界型」の二種類に分類できることを明らかにした。このように, 本領域では多様な転位緩和機構が競合しつつ生じているが, これらはいずれも, 粒界すべりによる応力集中帯での転位のダイナミクスによって整理できる。

粒界すべりの進行に伴って, 応力集中は粒界近傍から粒内へと順に広がると仮定する。ひずみ速度が低い場合, 応力集中が粒内へ広がる前に, 粒界近傍のマントルにおける転位運動によって十分に緩和され得る。この時, 緩和機構は「修正 Gifkins 型」のみで足り得る。

ひずみ速度が増加するにつれて、マントル領域だけでは緩和が間に合わず、応力集中は結晶粒のコアにまで広がり、「修正 Ball-Hutchison 型」の緩和機構が生じる。応力集中が結晶粒全体へ広がるにつれて、一次転位が反対側の粒界へと容易に到達できる確率が増加し、「亜粒界型」に加えて「すべり帯型」の緩和機構がより顕著に現れる。

以上のように、Region II/III ~ III では、ひずみ速度が増加するに伴って、「修正 Gifkins 型」→「修正 Ball-Hutchison 型」(「亜粒界型」→「すべり帯型」)の順に緩和機構が現れることが予想され、これは本章における実験結果ともよく符合している。

さらに低いひずみ速度領域では、 m の大きな Region II となり、転位運動は困難になる。それに代わり、拡散緩和の寄与が増加することが予想されるが、その詳細は次章に譲る。一方、さらに高いひずみ速度領域では、 m の小さな Region III となり、粒界すべりの寄与率が急激に減少し、変形は粒内での転位運動が支配的となる [32, 33]。

過去の研究との比較

以上の議論は、転位緩和が Region II/III ~ III という、変形機構の遷移領域で生じるという実験事実に基づいて行われたが、元の Ball-Hutchison モデル [34] および Gifkins モデル [38] は、Region II の変形機構を説明するために考案されたものである点に触れねばならない。

これらのモデルは、いずれも Ball と Hutchison [34] の報告に端を発している。彼らは、超塑性変形後の試料の TEM 観察によって転位組織を確認し、それに基づきモデルを提案したわけであるが、当該文献において、純粋な Region II における組織観察は報告されていない。実際には、Region II/III ~ III での変形後の組織と、Region III で 35%の予変形を与えた後に Region II で 5%の変形を与えた後の組織の観察結果が報告されているにすぎない。また、純粋な Region II における変形の表面観察が示されているが、ここでは顕著な粒内変形は見られなかったことも、我々の結果と符合している。

後続研究にも、超塑性材料において転位を観察したとする報告例は幾つか存在するが、そのほとんどが高ひずみ速度領域で変形させた組織における報告であり、Region II 以下のひずみ速度で観察された転位は、あくまでも下部組織を形成していない [34, 43–46]。特に、松木ら [45] の報告は、Region II, II/III, III とひずみ速度に応じた転位組織の変化を TEM で観察している点で貴重である。Region II では、転位は粒界から約 2 μm 以内の範囲にのみ存在し、粒界に沿って並んでいるものの、下部組織の形成は見られない。Region II/III ~ III では、ひずみ速度の増加につれて、転位が粒界を起点に粒内へ侵入しており、その一部は多重すべりを生じて下部組織を形成している。これらの傾向は先述の整理とよく一致しており、ひずみ速度の増加に伴って、転位は下部組織を形成しつつマントルからコアへ伝播することを説明し得る。

3.5. 結言

本章では、ODS フェライト鋼における「二次元的粒界すべり」を利用し、その転位緩和機構と連続動的再結晶機構を直接観察した。その結果、Region II/III ~ III ではマントルでの転位緩和、Region III ではそれに加えてコアでの転位緩和が生じていることを示した。それぞれの転位緩和機構をより詳細に調査した結果を以下にまとめる。

(1) マントルでの転位緩和は、Region II/III ~ III で、粒界すべりに対する抵抗が大きい領域(粒界突起部、湾曲部)を埋めるように生じた。マントルをすべった転位は、コア/マントル境界にトラップされ、動的回復して {110} 面に平行な亜粒界を形成した。新たな亜粒界が結晶粒回転や粒界すべりを起こすことで、マントル領域において連続動的再結晶が生じた。以上の転位緩和および動的組織変化モデルを「修正 Gifkins モデル」として提案した。

(2) コアでの転位緩和は、Region III で、すべった粒界の先端を起点にコアへ伝播する転位すべりにより生じた。その中でも、転位が粒内に残留せず塑性ひずみを生む「すべり帯型」と、転位が粒内に残留して下部組織を形成する「亜粒界型」が存在することが分かった。両者のメカニズムの選択は、粒界すべりと転位すべりの伝播角度 θ とよく相関していた。前者が選択されるのは、 θ が小さい場合であり、粒界すべりにより形成される高応力域のみを通過して反対側の粒界へ到達可能なすべり系が存在する場合であった。一方、後者が選択されるのは、 θ が大きい場合であり、前者のようなすべり系が存在しない場合であった。この時、転位は粒内に残留して亜粒界を形成し、コアにおける連続動的再結晶が生じた。以上の転位緩和および動的組織変化モデルを「修正 Ball-Hutchison モデル」として提案した。

(3) 修正 Ball-Hutchison モデルにおける下部組織形成の有無の決定は、一般的な理論として理解されてきた Langdon モデルに反することが分かった。この理由は、当該モデルが粒界すべりに起因する微細粒材料特有の不均一応力を考慮に入れていないことに起因している。従って、Langdon モデルはそれ単独では不十分であり、本論文で提案するような応力集中の不均一性と、結晶学的すべりの異方性を組み込む必要がある。

(4) Region II/III ~ III における転位緩和機構は、ひずみ速度および応力が低い条件から順に、修正 Gifkins モデル → 修正 Ball-Hutchison モデル (亜粒界型 → すべり帯型) の順に現れると考えられ、この傾向は過去の実験事実ともよく符合していることが分かった。

第4章 二次元的粒界すべりに伴う拡散緩和

4.1. 緒言

前章では, Region II/III 以上のひずみ速度域における転位緩和機構について述べた。一方, 第2章で述べた通り, ひずみ速度の低い Region II では, 転位運動は緩やかになることから, Ashby–Verrall モデル [36] や Lee/Spingarn–Nix モデル [35, 37] のような「拡散」による物質移動が支配的な緩和機構となることが予想される。本章の主題は, 二次元的粒界すべりを利用し, Region II における物質移動と拡散緩和機構を理解することにある。

過去に, 粒界すべりに伴う拡散緩和を直接観察したとする報告の中で最も有力なものは, Rust と Todd [25] によるものであろう。彼らは, FIB により試料表面に描画した $0.5\ \mu\text{m}$ 間隔の微細グリッドを用いて, せん断試験による二次元的な応力下で超塑性変形した微視組織を観察した。その結果, マクロな引張主応力と垂直な粒界ではグリッド列に割り込む体積流入が観察され, マクロな圧縮主応力と垂直な粒界では体積流出に伴うグリッドの消滅が観察された。彼らはこの現象を, 引張主応力に垂直な粒界から, 圧縮主応力に垂直な粒界への空孔拡散を伴う Lee/Spingarn–Nix モデル [35, 37] によって説明しようとした。

但し, Rust と Todd [25] の実験結果に基づくと, 結晶粒はマクロな引張主応力方向に伸長し続けてゆくと考えられ, 超塑性変形後の結晶粒が等軸性を維持するという一般的な実験事実を説明することができない。これは同時に, Lee/Spingarn–Nix モデル [35, 37] の問題点であることも既述の通りである。一方, Ashby–Verrall モデル [36] では, 結晶粒の等軸性は維持され得るものの, 物質移動方向が応力方向と一致しないという問題がある。

また, グリッド列に割り込むストライエーション帯や, グリッド列の消滅は, Fig. 4.1 (a) のように傾斜した粒界がすべった結果だとも主張されている [26]。

このように, 拡散緩和の研究は, 理論的にも実験的にも十分進展しているとは言い難い。そこで本章では, 二次元的粒界すべりを示す ODS フェライト鋼を使用して, Fig. 4.1 (b) のように, 粒界が観察面と直交している条件のもとで, ストライエーション帯の形成およびサブミクロングリッドの消滅を確認し, 粒界すべりに伴う物質移動を再検討するとともに, 拡散緩和の描像に迫ることを目的とした。

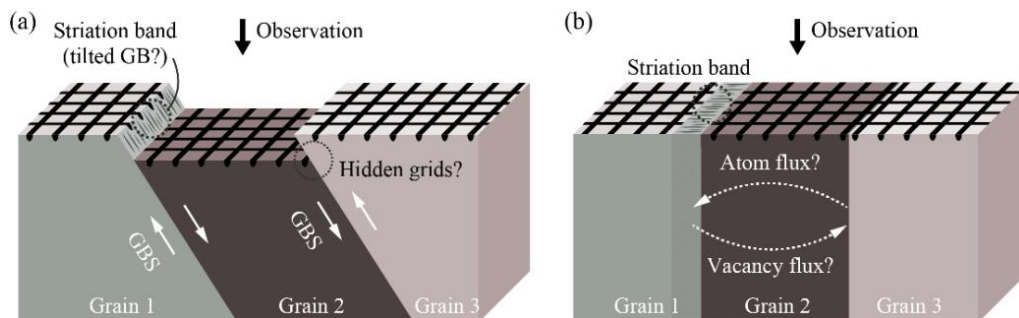


Fig. 4.1 Possible mechanisms for appearance of striation bands and disappearance of surface grids at grain boundaries in (a) equi-axed materials as pointed out by Alabort et al. [26] and (b) ODS ferritic steel.

4.2. 実験方法

本章では、前章で力学試験を行った試料のうち、応力 32 (Region II), 41 MPa (Region II/III) のものを用いて組織観察を行った。但し、本試験では、3.2 節で示した Coarse マーカー, Point マーカーに加えて、Fig. 4.2 (a) のような Fine グリッドを FIB によって作製し、力学試験に供した。描画面積は $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, グリッド数は 20×20 , 罫書き線の幅は $0.1 \mu\text{m}$, 間隔は $0.5 \mu\text{m}$ とした。また、変形後の粒界を観察するために、Fig. 4.2 (b) のように、FIB を用いて粒界および RD 面に垂直なトレンチを作製し、傾斜角 45° で SEM 観察に供した。

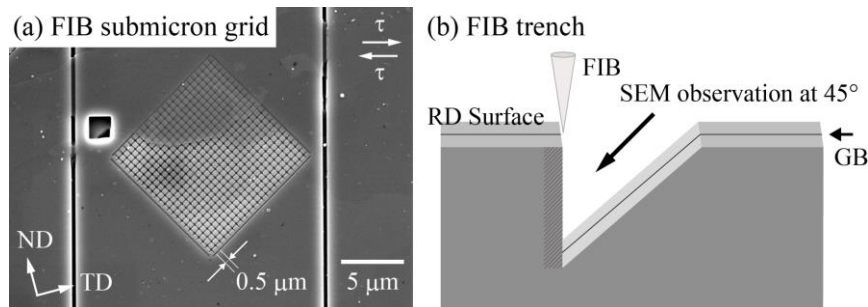


Fig. 4.2 (a) SEM image of an FIB submicron grid and (b) schematic of processing an FIB trench.

4.3. 結果

4.3.1. 粒界すべりに伴う体積移動

Fig. 4.3 には、変形前の IPF マップと SEM 像, 41 MPa における変形後の SEM 像および変形の模式図を示す。(c) の SEM 像より、粒界 A/C, B/D における粒界すべりが確認できる。一方、粒内のサブミクロングリッド内での変形はほとんど観察できないことから、この視野領域では転位運動はそれほど顕著ではない。上記の粒界すべりによって、粒 A は左方向、粒 B は右方向へ相対移動しており、太矢印で示す粒界 A/B には「ストライエーション帯」が現れた。ストライエーション帯を拡大して観察すると、(d) のように、水平に近い縞模様が見られる。これは、超塑性変形後の微視組織に典型的な特徴である [35, 99, 100]。

変形前後の SEM 像を比較すると、(b) (c) のように、ストライエーション帯の両側でのグリッド数は変形前後で保存されており、形状変化は見られない。例えば、黒丸列の右端に位置するサブミクロングリッドは、粒界 A/B を跨いでいたため、(d) のように、変形後はストライエーション帯により分断されているが、その両側では一切の形状変化が見られない(つまり、粒 A 側と粒 B 側に分かれたグリッド同士を嵌め合わせると、ちょうど元の正方形に戻る)。さらに、(e) の FIB トレンチ断面より、ストライエーション帯の直下では空隙などが一切見られないことから、これはクラックの類を示すものではない。また、粒界 A/B が表面と垂直に位置していることから、ここでは粒界の傾斜による影響も発生し得ない。以上の組織的特徴は、体積非保存的な現象が生じたことを示唆しており、ストライエーション帯の真下の領域への体積流入を考えなければ説明することができない。

以上の組織的特徴より、この視野領域における変形は、(f) の模式図のように説明することができる。つまり、粒界すべりによって粒 A は左方向、粒 B は右方向へそれぞれ逆方向に相対移動した。このとき、粒界 A/B は空隙化せず、拡散による体積流入によって材料の連続性が維持された。体積が流入した領域には、水平方向への縞模様を有するストライエーション帯が、表面からおよそ $1\ \mu\text{m}$ 程度の厚みで現れた。同時に、粒界 A/B に流入した体積は粒 B 側で結晶化し、変形後の粒界はストライエーション帯の粒 A 側に収まった。粒界 A/B は、粒同士が逆方向に移動していることから局所的な引張応力下にあると考えられ、この現象は Nabarro–Herring/Coble 拡散 [39–41] によって説明することができる。

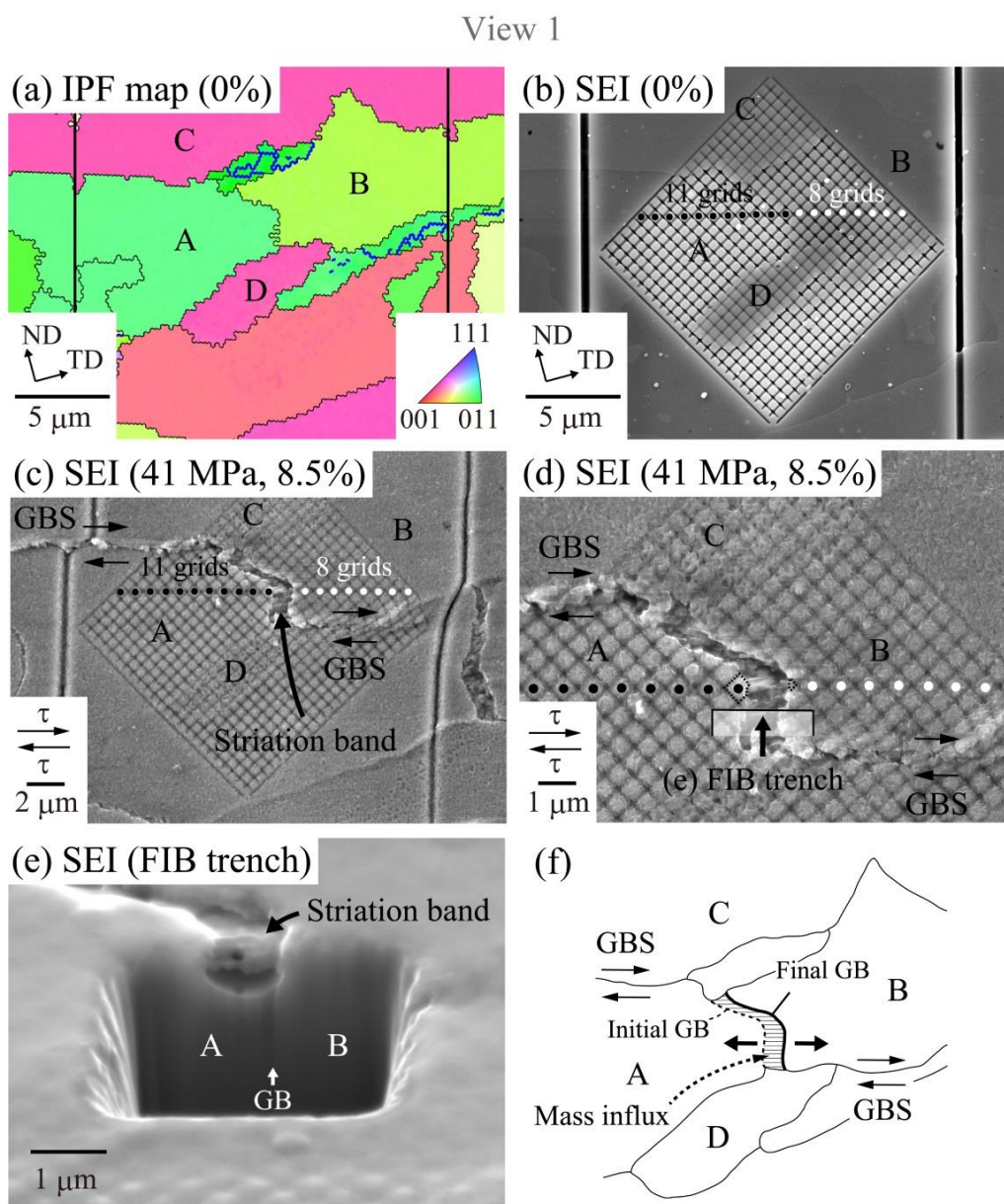


Fig. 4.3 Microstructural observation in View 1: (a) IPF map before deformation, (b) (c) (d) secondary electron images after deformation (1000°C , $32\ \text{MPa}$, 8.5%), (e) cross-sectional image of an FIB trench, and (f) schematic of mass influx accommodating grain boundary sliding.

Fig. 4.4 には、Fig. 4.3 とは別視野での変形前の IPF マップと SEM 像、41 MPa における変形後の SEM 像および変形の模式図を示す。ここでは、粒界 A/B でのすべりにより粒 A と B、粒 B と C がそれぞれ重なり合うように相対移動した。例えば、結晶粒同士が重なり合おうとした粒界上に描画された Grid 10 では、(d) のように、面積減少が見られる。前述のように、ここでは粒界の傾斜によるアーティファクトは発生し得ないことから、これらのグリッド面積の減少は、粒界 A/B、B/C からの体積流出を示すものだと考えられる。局所的な圧縮応力下にある粒界 A/B からの体積流出は、Nabarro–Herring/Coble 拡散 [39–41] によって説明され得る通りである。

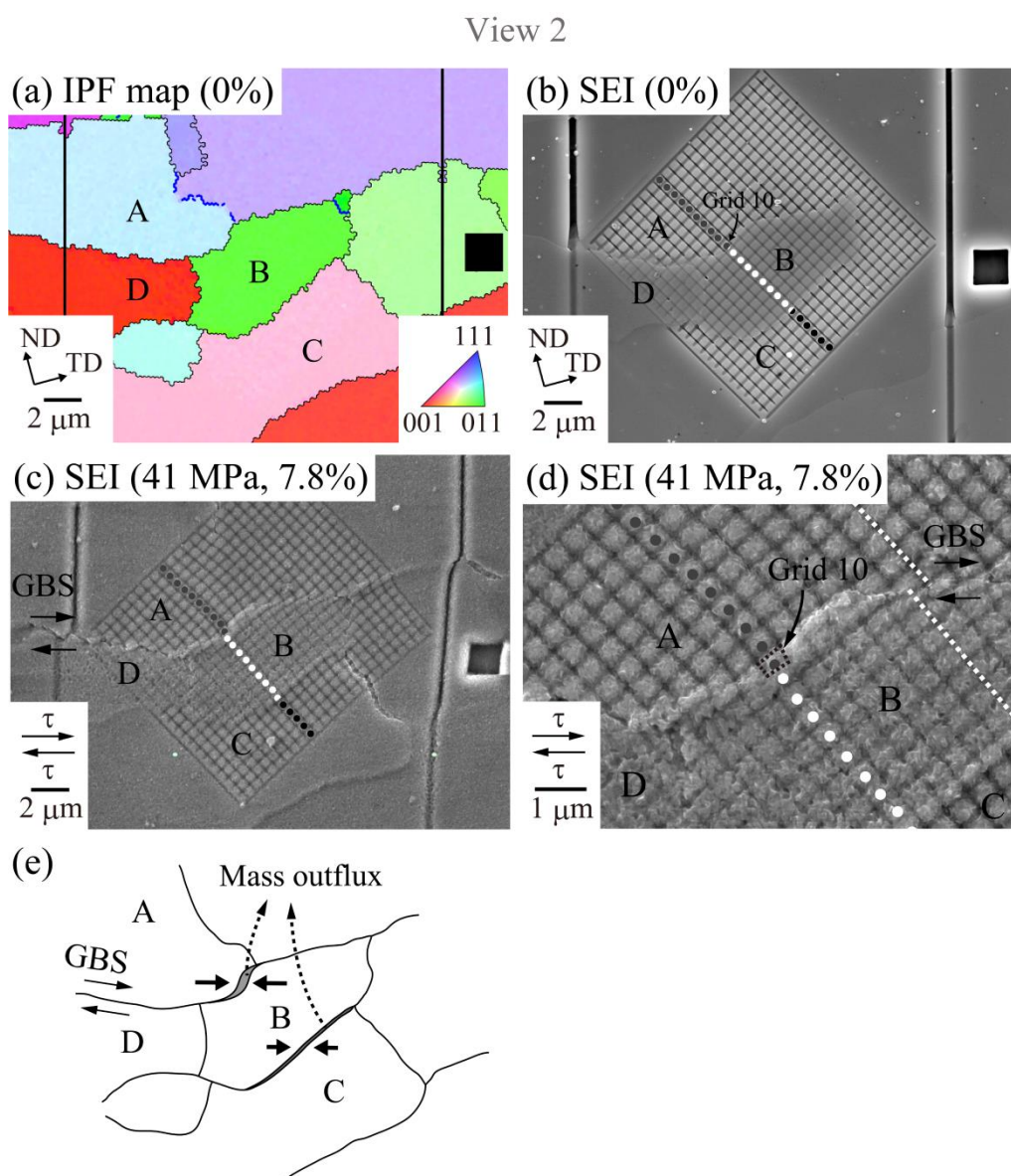


Fig. 4.4 Microstructural observation in View 2: (a) IPF map before deformation, (b) (c) (d) secondary electron images after deformation (1000°C, 32 MPa, 7.8%), and (e) schematic of mass outflux accommodating grain boundary sliding.

本項では、粒界すべりによって粒同士が離れ合おうとする粒界では体積流入、粒同士が重なり合おうとする粒界では体積流出が生じることが示唆された。すなわち、前者の粒界では内部引張応力、後者の粒界では内部圧縮応力が生じたと考えられる。ここでは、与えられる塑性ひずみ量に限界があったが、仮により大きなひずみを与えることができれば、圧縮応力下において、Rust と Todd [25] が観察したようなグリッドの完全な消滅が確認できると考えられる。

4.3.1. 引張応力下の粒界における粒界移動

Fig. 4.5 に、Region II における変形前後での IPF マップおよび変形後の SEM 像を示す。(c) の SEM 像より、一部の粒界ですべりが生じたことがわかる。変形中に、粒 A は左方向へ、粒 B は右方向へ移動し、粒界 A/B では太矢印で示すレリーフが現れた。このレリーフを拡大すると、(d) のように、横方向の縞模様が見られる。これは、超塑性変形中の微視組織に特徴的な「ストライエーション帯」であり、粒 A および B が移動した間隙において、粒の移動方向と平行な縞模様を伴って発生している。

一方、変形後の表面直下における IPF マップ (b) では、粒界 A/B に空隙は一切存在しておらず、材料の連続性は維持されている。従って、ストライエーション帯は試料表面にのみ見られる特徴であり、材料の連続性を維持するための体積流入の痕跡に当たる。

また、変形前後の IPF マップを比較すると、もともと湾曲していた粒界 A/B が変形中に直線化していることから、体積流入は粒界を挟んで非対称的に生じている。上述のように、ストライエーション帯が体積流入の痕跡であると仮定すると、その形状より、粒界へ流入した体積が、粒界を挟むどちらの粒として結晶化したかを推定することができる。つまり、(e) のように、粒界 A/B に流入した体積は、粒界の上半分では粒 A 側、下半分では粒 B 側で結晶化することによって、湾曲していた粒界が直線化したと考えられる。

Fig. 4.6 に他の視野における組織変化を示すが、ここでも同様の傾向が見られる。いずれにおいても、湾曲した粒界に流入した体積は、凹面側の粒において結晶化することにより、変形中に直線化している。

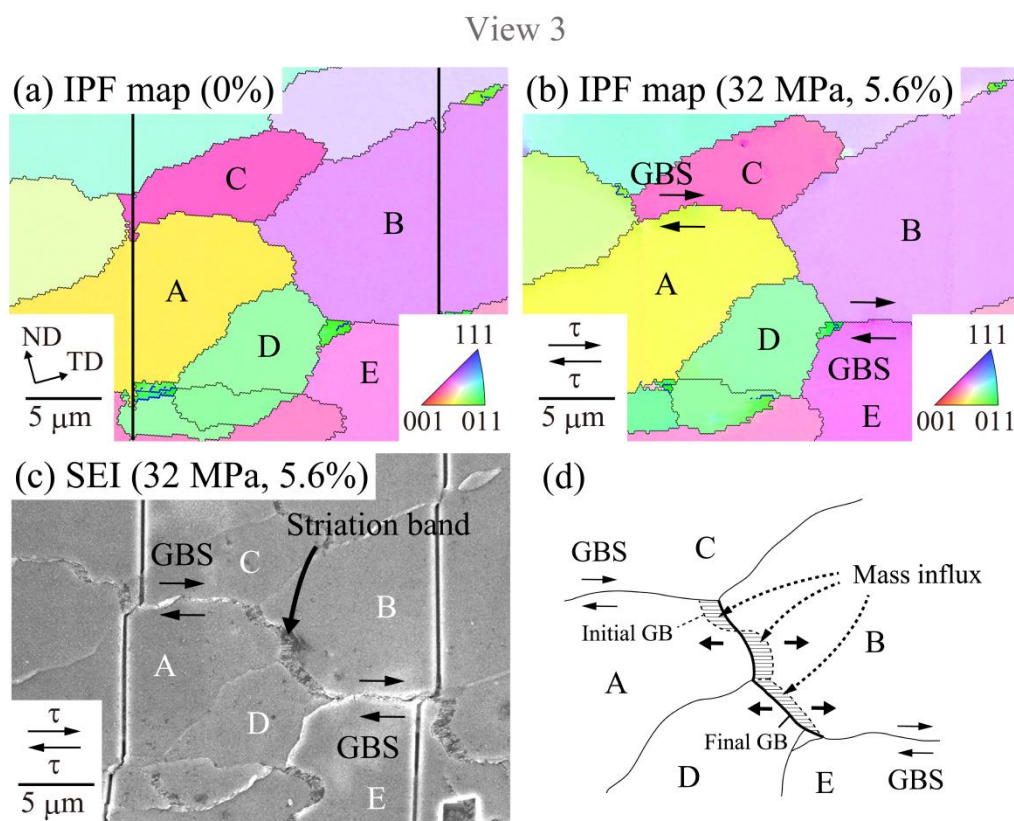


Fig. 4.5 Microstructural observation in View 1: (a) IPF map before deformation, (b) IPF map and (c) secondary electron image after deformation in region II (1000°C, 32 MPa, 5.6%), and (d) schematic of mass influx into the striation band accommodating grain boundary sliding.

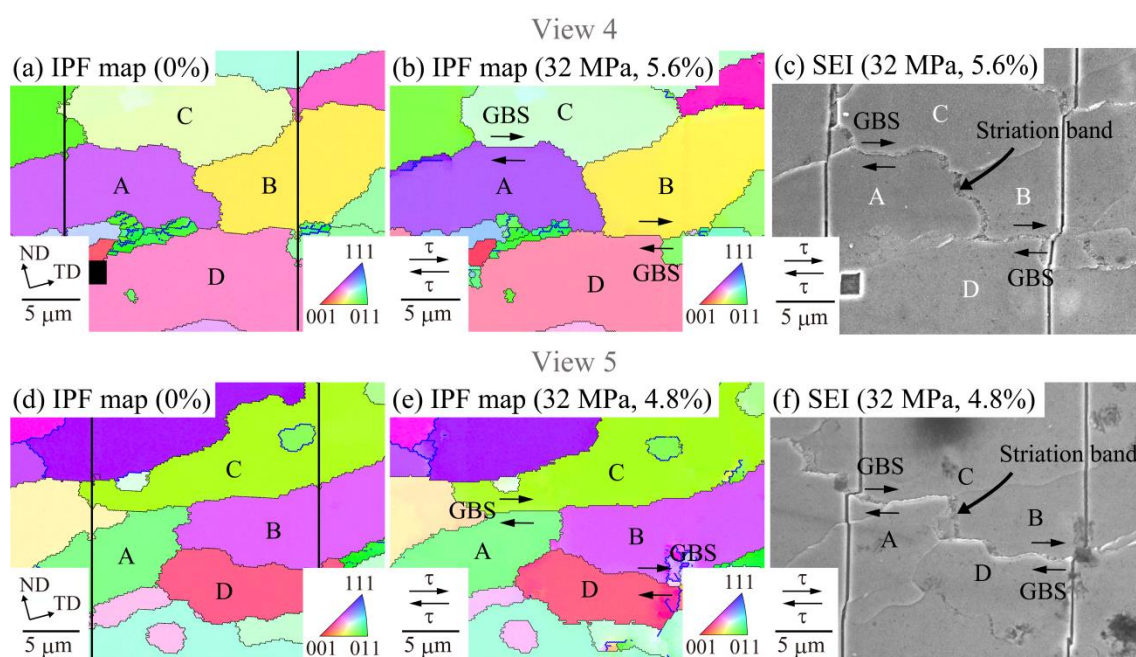


Fig. 4.6 Microstructural observation in View 2 and 3: (a) (d) IPF maps before deformation and (b) (e) IPF maps and (c) (f) secondary electron images after deformation in region II (1000°C, 32 MPa).

4.3.2. 粒界移動と結晶粒スイッチング

ここでは、前項のような体積流入によって生じる結晶粒スイッチングの観察結果を示す。Fig. 4.7 には、Region II における変形前後での IPF マップおよび変形後の SEM 像を示す。(c) の SEM 像より、変形中に粒 A は右方向へ、粒 C は左方向へ移動し、粒界 A/C では太矢印で示すストライエーション帯が現れた。また、変形前後の IPF マップを比較すると、粒界 A/C の直線化に伴って、結晶粒スイッチングが生じている。すなわち、変形前には粒 A と B が互いに接触していたのに対して、変形後には粒 C と D が接触している。ここでは、(d) のように、粒界 A/C に流入した体積が、上半分では粒 A 側、下半分では粒 C 側で結晶化することによって生じたと考えられる。すなわち、湾曲した粒界に流入した体積が、凹面側の粒において結晶化することにより、結果的に結晶粒スイッチングが生じることが示された。

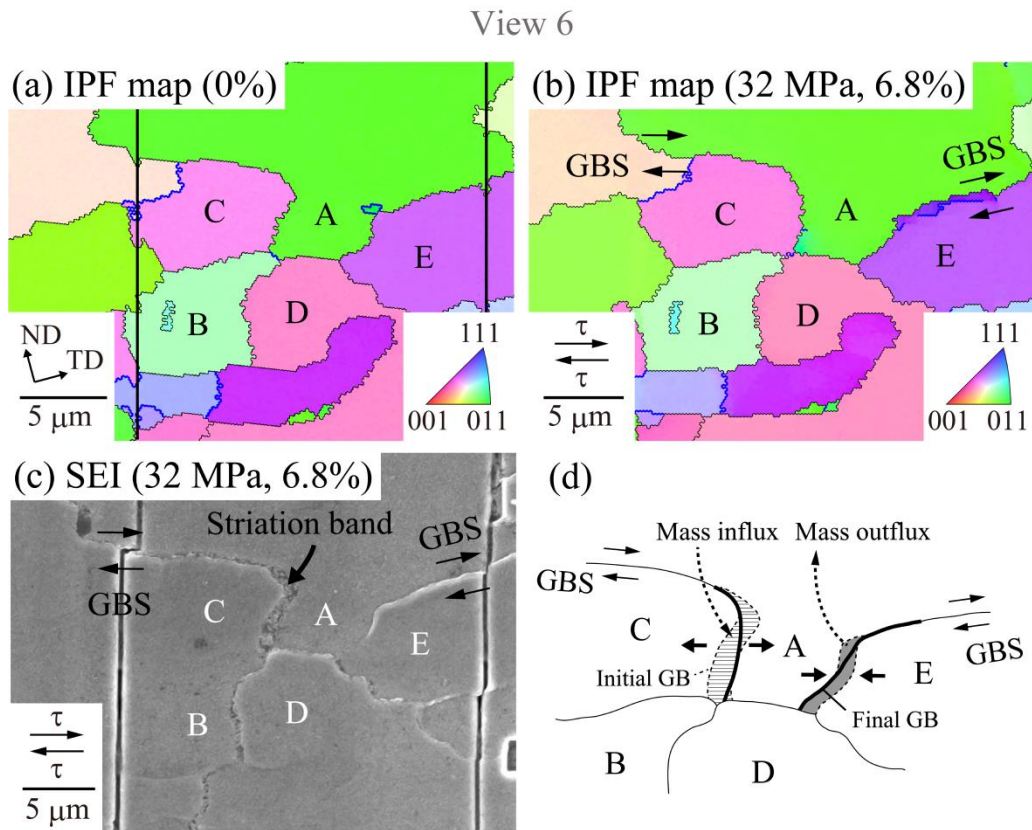


Fig. 4.7 Microstructural observation in View 4: (a) IPF map before deformation, (b) IPF map and (c) secondary electron image after deformation in region II (1000°C, 32 MPa, 6.8%), and (d) schematic of mass influx and outflux accommodating grain switching.

4.4. 考察

4.4.1. ミクロな内部応力に従う物質移動

本章で着目したストライエーション帯は、超塑性材料の表面観察において見られる典型的な特徴である。これまでの研究 [35, 99, 100] において、こうしたストライエーション帯は、マクロな引張応力と垂直な粒界への拡散による体積流入を示すものだと考えられてきた。前述の通り、近年、Rust と Todd [25] は、サブミクロンスケールでの組織観察に基づいて、これらの主張を裏付ける結果を示した。しかし、彼らは粒界がランダムに傾斜した材料を用いていたことから、結果の妥当性には疑問が残されていた。

本章では、粒界が観察表面と垂直に位置する ODS フェライト鋼を用いて、表面に対する粒界の傾斜の効果を取り除いた条件で、サブミクロングリッドによる表面観察および EBSD, FIB トレンチによる表面直下での観察を行い、先行研究 [25] の主張を検証した。その結果は先行研究を裏付けるものであり、ストライエーション帯は粒界への体積流入により形成しており、粒界割れや粒界の傾斜によるものではないことが示された。

このストライエーション帯とよく似た特徴として、熱成長酸化物に熱曝露下で変形を与えた際に、母材の変形に追従しきれない酸化物層が、引張方向と平行な縞状のしわを呈する現象が知られている [101]。同様に、超塑性変形中に形成するストライエーション帯は、粒界に流入した体積が酸化しながら、引張を受ける母相金属との相互作用のもとで形成するものだと考えられる [25]。本研究でも、高温試験後には厚さ 500 nm 程度の酸化被膜が確認できる。本材料におけるストライエーション帯の厚みは、Fig. 4.3 (e) から分かる通りおよそ 500 nm 程度であり、酸化被膜の厚みとよく一致している。

コーティングにおける熱成長酸化物と同様に、ストライエーション帯の縞模様の方向が、その粒界に作用した引張応力方向を示すと仮定すると、ストライエーション帯を観察することで、粒界に作用した局所的な応力成分を理解することができる。Fig. 4.8 は、ストライエーション帯の縞模様の方向とせん断方向のなす角度 ϕ の分布を示すヒストグラムである。明らかに、ストライエーション帯の縞模様はマクロなせん断方向と相関がある。せん断方向は結晶粒の移動方向と一致していることから、粒界への体積流入は、結晶粒同士が離れ合うように移動する際に粒界に働くミクロな引張内部応力により促進されたと考えられる。同様に、粒界からの体積流出は、結晶粒同士が重なり合うように移動する際に粒界に働くミクロな内部圧縮応力により促進されたと考えられる。

一方、先行研究の多く [25, 35] は、体積流入によって生じるストライエーション帯が、マクロな引張主応力を受ける粒界に現れると主張してきた。実際に Rust と Todd [25] は、せん断変形において、マクロな引張主応力と垂直な粒界では体積流入によるストライエーション帯が形成し、マクロな圧縮主応力と垂直な粒界では体積流出によりサブミクロングリッドが消滅したことを観察した。しかし、Fig. 4.8 において、局所的な引張方向に当たるストライエーション帯の縞模様方向は、マクロな主応力方向ではなく、せん断方向と良く相関関係にあった。つまり、粒界のランダムな傾斜の影響をなくした材料を用いることで、拡散緩和による物質移動は、粒界すべりが生むミクロな内部応力に従うことが示された。

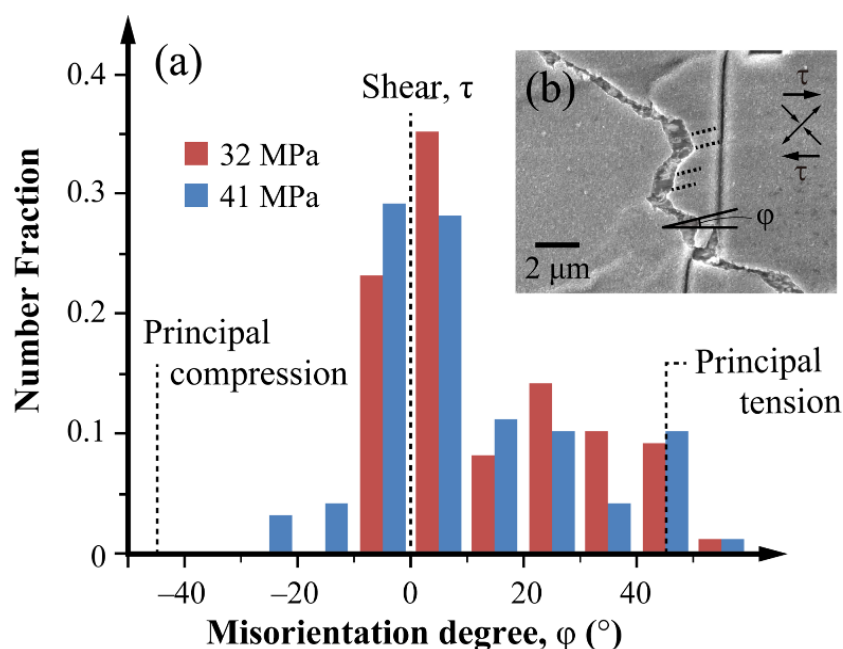


Fig. 4.8 (a) Histogram of misorientation angle ϕ between the streak within striation bands and macroscopic shear direction τ at 32 MPa (red, $N = 100$) and 41 MPa (blue, $N = 100$) and (b) the way to measure ϕ from a typical striation band.

以上の通り、本章の結果は、先行研究 [25, 35, 37] が主張する拡散緩和モデルを一部支持している。つまり、引張応力下にある粒界では、体積流入によるストライエーション帯が現れ、圧縮応力下にある粒界では体積流出によるサブミクロングリッドの面積が減少した。2.3.1 節より、Region II における律速機構は粒界拡散であることが示されていることから、観察された緩和機構は、局所的な Coble 拡散 [41] によるものだと考えられる。

一方、過去の研究 [25, 35, 37] において、こうした拡散緩和はマクロな主応力成分に従うとされてきたが、本研究結果からは、拡散が結晶粒の移動に伴うミクロな内部応力に従うことが明らかとなった。すなわち、粒同士が離れ合おうとする粒界ではミクロな引張内部応力が作用するため体積流入が生じ、粒同士が重なり合おうとする粒界ではミクロな圧縮内部応力が作用するため体積流出が生じると考えられる。

4.4.2. Lee/Spingarn–Nix モデルと今後の課題

Ashby と Verrall [36] は、Fig. 1.2 のような等価な4個の結晶粒を考え、粒界すべりと拡散によるスイッチング機構を考案した。但し、本機構においては、部分的に応力に従わない方向への物質移動を伴っている。Spingarn と Nix [37] は、本モデルの不完全性を指摘するとともに、Lee [35] の拡散緩和モデルをもとに、粒界へ作用する主応力に従う拡散に基づき、Fig. 1.3 のようなスイッチングモデルを提案した。

筆者らのモデルでも、一辺の長さ l の正六角形からなる4個の結晶粒を考え、Fig. 4.9 に示すような重心位置 P 近傍での粒界形状変化を、以下の仮定のもとで検討する。(1) 単軸引張応力のもとで、粒界 A/B, B/C, C/D, D/A の4個の等価な粒界が、それぞれ変位 Δx ずつずべることで、(2) 外力を差し引くと、結晶粒の移動により生じる内部応力の総和は材料全体で0であること、(3) 拡散緩和は外部応力の影響を一切受けず、ミクロな内部応力だけに支配されること、(4) 拡散緩和速度は常に十分であること。つまり、引張内部応力下の粒界には即座に体積が流入し、圧縮内部応力下の粒界からは即座に体積が流出するため、材料の連続性は常に維持されること、(5) 物質移動は粒界面積を最小とするように生じること。これらの仮定のもとで、二次元的粒界すべりに伴う結晶粒形状を以下のように予想する。

Fig. 4.9 (b) のように粒界が Δx ずつずべると、粒 A と B が $\sqrt{3}\Delta x$ だけ離散する。この時、粒界 A/B が間隙の中心に維持されるように体積が流入し、(c) のように、粒界 A/B の長さは最小値 $l - \Delta x$ となる。変形が進行し、 $\Delta x = l$ となると、(d) のように、4つの粒界が点 P で交わる。さらに変形が進行すると、(e) のように、粒 C と D が重なり合う領域から体積流出が生じる。この時、重なり合う領域の縦の対角線上に粒界 C/D が現れるよう体積が流出し、(f) のように、粒界 C/D の長さは最小値 $\Delta x - l$ となり、スイッチングが完了する。ここまでのスイッチング機構は、Lee/Spingarn–Nix モデル [35, 37] と完全に一致することが示された。

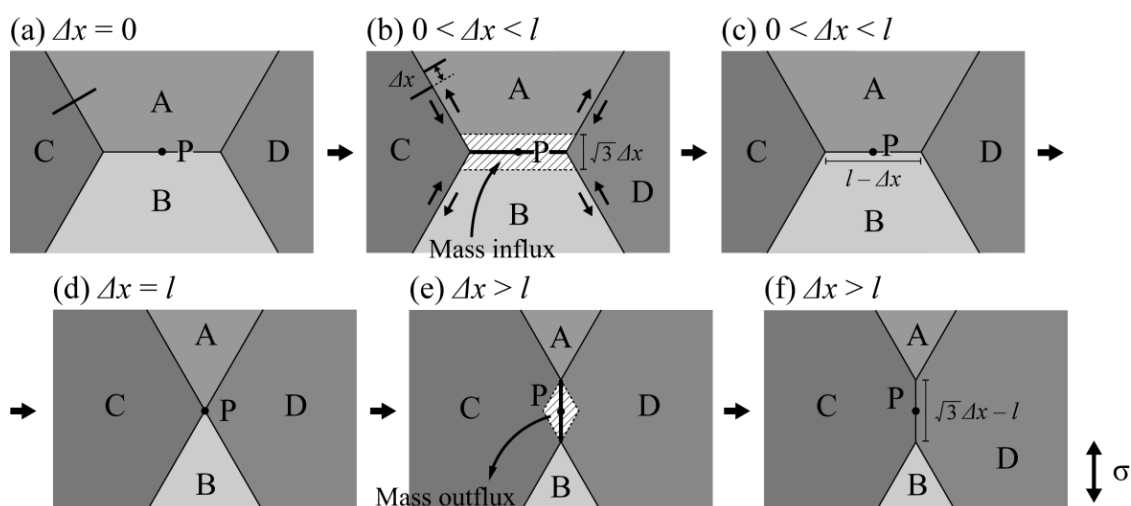


Fig. 4.9 Grain switching mechanism accommodated by diffusional mass flux following the internal-stress fluctuation. (a) $\Delta x = 0$: the initial state, (b) (c) $0 < \Delta x < l$: the shadowed area is accommodated by mass influx, (d) $\Delta x = l$: the intermediate state, and (e) (f) $\Delta x > l$: the shadowed area is accommodated by mass outflux.

但し、Lee/Spingarn-Nix モデル [35, 37] では、材料中のすべての結晶粒が完全に等価であることを仮定しているため、A~D の結晶粒がいずれも引張方向に伸長しており、超塑性変形中に結晶粒が等軸性を維持するという実験事実と矛盾が生じる。この点の検証と解決が今後の課題として挙げられる。

4.5. 結言

本章では、観察面と垂直な粒界からなる ODS フェライト鋼における「二次元的粒界すべり」を利用し、粒界における体積変化を評価することで、Region II における緩和機構が、ミクロな内部応力に従う Coble クリープによることを示した。その要点を以下にまとめる。

- (1) せん断応力方向への結晶粒の移動によって、粒同士が離れ合おうとする粒界では体積流入によるストライエーション帯が現れ、粒同士が重なり合おうとする粒界では体積流出によりサブミクロングリッドの面積が減少した。また、ストライエーション帯の模様が示す局所的な応力方向の解析によると、拡散による体積移動は、マクロな主応力成分ではなく、結晶粒の移動によって生じるミクロな内部応力に従うことが明らかとなった。
- (2) 粒界における体積変化は、粒界エネルギーを最小化させるように作用した。特に、湾曲した粒界においては、凸面側からの体積流出と凹面側への体積流入が生じ、変形中に粒界面積が減少する傾向が観察された。
- (3) 上記の2点の仮定のもとに検討した結晶粒スイッチング機構は、Lee/Spingarn-Nix モデルと同様の結論を導いた。但し、超塑性変形中に結晶粒がいかにして等軸性を維持するかという問題については引き続きの検討を要する。

第5章 超塑性アルミニウム合金における転位緩和と連続動的再結晶

5.1. 緒言

本章の主題は、これまで ODS フェライト鋼における二次元的粒界すべりを利用して調査してきた超塑性変形機構を、三次元的な粒界すべりを生じる実用超塑性材料に展開し、その変形および組織変化機構を理解することにある。特に、第3章で調査を行った Region III における転位緩和および連続動的再結晶機構を三次元現象へと展開することを試みた。

超塑性変形の微視的な特徴は、粒界すべりが誘起する種々の緩和機構および動的組織変化にある。しかし、等軸粒からなる実用超塑性合金において、粒界すべりを観察するためには 1.5.2 項で述べた通り、Floating grain の問題を克服する必要がある。そこで本研究では、Floating grain が現れない材料内部における動的組織変化を観察するとともに、第3章で明らかにした連続動的再結晶モデルを当てはめて検討し、粒界すべりおよび緩和機構がいかにかに生じたのかを、逆問題的に分析することにより明らかとする。

5.2. 実験方法

材料

本章では、準単相かつ異方的組織を有する ODS フェライト鋼における変形モデルを三次元へ展開するために、準単相かつ等軸微細粒組織を有する超塑性アルミニウム合金を用いた。Table 5.1 に、本研究で用いた合金組成を示す。なお本合金は、株式会社 UACJ 社製の実用超塑性アルミニウム合金「ALNOVI-U」[102] で、A5083 合金 [103] をもとにマンガン添加量を増やすことによって、Al₆Mn 第二相粒子の析出量を増加させ、さらなる結晶粒微細化を達成した材料である。本材料に 500°C で 0.5 h 焼鈍を施し、力学試験および微視組織観察に供した。EBSD 観察より得られたデータから切片法を用いて計測した平均結晶粒径は、 $d_{ND} = 4.5 \mu\text{m}$ 、 $d_{RD} = 6.0 \mu\text{m}$ であった。

Table 5.1 Chemical composition of ALNOVI-U used in this study [mass%].

Al	Mg	Mn	Fe	Si
Bal.	4.94	1.53	0.01	0.03

引張試験

引張試験は、温度 450°C 、大気雰囲気下において、公称ひずみ速度 $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ の範囲で行った。引張試験片には、Fig. 5.1 に示す二種類の形状の型を、放電加工によって作製した。いずれも RD に平行な引張軸を有し、寸法はそれぞれ、(a) がゲージ長さ 10.0 mm、ゲージ幅 6.0 mm、板厚 1.2 mm、(b) がゲージ長さ 5.0 mm、ゲージ幅 3.0 mm、板厚 1.2 mm とした。本章で行った実験条件を Table 5.2 に示す。Region II および III の代表的な条件であるひずみ速度 1×10^{-3} および $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ においては、適当な真ひずみにおいて途中止め試験を行い、その組織変化挙動を追跡した。また、両ひずみ速度において、試験片 (b) の ND 表面に、FIB を用いて Fig. 5.2 のようなマイクログリッドを作製して適当な真ひずみで途中止め試験を行い、変形機構の表面観察を行った。マイクログリッドの描画面積は $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 、グリッド数は 20×20 、罫書き線の幅は $0.3 \mu\text{m}$ 、間隔は $5 \mu\text{m}$ とした。(a) と比べて試験片サイズが小さいのは、FIB 加工を行う際の寸法制約によるためである。なお、全ての試験においても共通する事項として、K 型熱電対で計測した試料温度が 450°C に到達してから、治具を含む試験系の熱膨張が緩やかになるまで 0.5 h の保持を行ってから試験を開始し、試験後には変形組織を凍結するため、試験終了から 60 s 以内に試験片を水冷した。

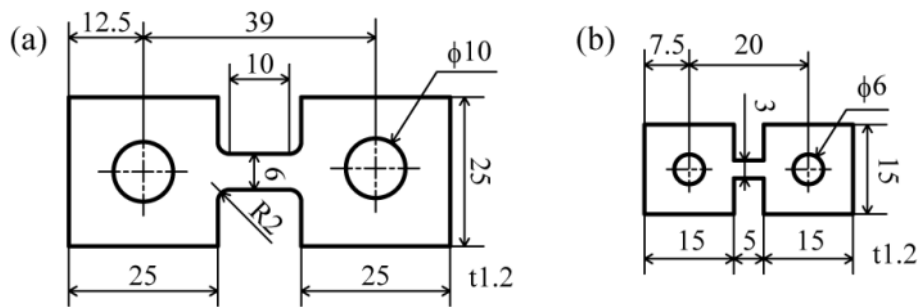


Fig. 5.1 Dimensions of tensile test specimens for (a) internal and (b) surface observation.

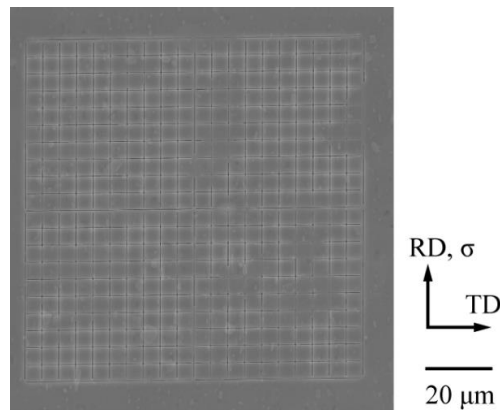


Fig. 5.2 SEI of a microgrid processed by FIB on the ND surface of type-(b) specimens.

Table 5.2 List of tensile tests carried out in this chapter.

No.	Strain rate [s^{-1}]	Designated true strain	Secimen type
1	3×10^{-1}	Fracture	a
2	1×10^{-1}	0.25	a
3	1×10^{-1}	0.50	a
4	1×10^{-1}	0.50	b
5	1×10^{-1}	0.75	a
6	1×10^{-1}	Fracture	a
7	3×10^{-2}	Fracture	a
8	1×10^{-2}	Fracture	a
9	3×10^{-3}	Fracture	a
10	1×10^{-3}	0.25	a
11	1×10^{-3}	0.50	a
12	1×10^{-3}	0.25	b
13	1×10^{-3}	0.75	a
14	1×10^{-3}	1.00	a
15	1×10^{-3}	Fracture	a
16	3×10^{-4}	Fracture	a
17	1×10^{-4}	Fracture	a

微視組織観察

微視組織観察は SEM 二次電子像および EBSD を用いて行った。Table 5.2 の試験片 (a) を用いた試験後には、Floating grain の現れていない材料内部の TD 断面組織を観察するために、放電加工機を用いて、Fig. 5.3 のように観察試料を切り出した。TD 面に機械研磨を行った後、過塩素酸 20 % + エタノール 70% + グリセリン 10% の溶液中で -25°C , 20 V, 60 s の条件で電解研磨を施した。EBSD 観察における加速電圧は 15 kV, ステップサイズは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ および $0.3\text{ }\mu\text{m}$ とした。前者は詳細な組織観察, 後者は統計データの取得に用いられた。得られたデータを解析する際の定義として, 粒界は $4^{\circ} \sim 15^{\circ}$ を小角粒界 (青線), 15° 以上を大角粒界 (黒線) とし, KAM 値の計算には第二近接点 (KAM 2nd) を用いた。Table 5.2 の No. 4, 12 の試験後には, SEM による ND 表面観察を行った。

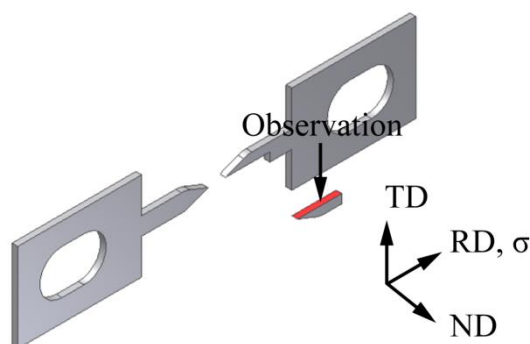


Fig. 5.3 Schematic illustrating how to process a sample volume to be characterized by scanning electron microscopy after deformation.

5.3. 結果

5.3.1. 力学特性

Fig. 5.4 は、450°C でそれぞれのひずみ速度における (a) 公称応力-公称ひずみ曲線および (b) 真応力-真ひずみ曲線を示す。(b) の曲線において、高ひずみ速度側に相当する No. 1~7 では、降伏直後に応力降下が生じていることから、転位の活動が示唆される。一方、低ひずみ速度側に相当する No. 8~17 では、変形中の加工硬化が認められる。但し、これは通常の塑性変形における転位密度の上昇によるものではなく、変形誘起粒成長によるものであると考えられる [61]。Fig. 5.5 は、ひずみ速度と変形応力 (実線)、破断伸び (破線) の関係を示す。ここでの変形応力は、真ひずみ 0.10 における真応力の値として定義した。応力とひずみ速度の関係は、超塑性材料に特有の S 字曲線をなしており、 m 値は Region I で 0.3, Region II で 0.5, Region III で 0.3 である。Region II では、いずれのひずみ速度においても破断伸び 250%以上の大変形が得られており、特に、ひずみ速度 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で最大破断伸び 320%が得られた。一方、Region III の $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ においても破断伸び 230%と良好な延性が得られたことも特筆すべき点である。

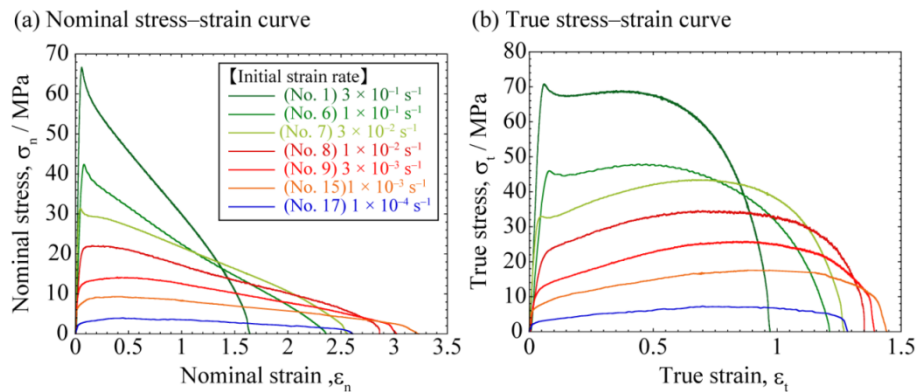


Fig. 5.4 (a) Nominal and (b) true stress-strain curves at 450°C and different strain rates.

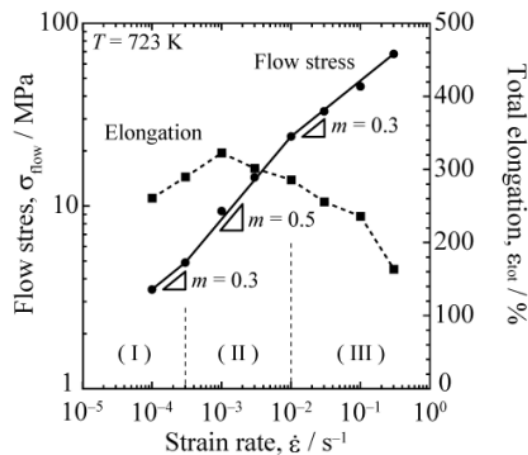


Fig. 5.5 Flow stress and total elongation as functions of strain rates at 450°C.

5.3.2. 変形組織のひずみ速度依存性

Fig. 5.6 は、変形前、Region II における破断後、Region III における破断後の微視組織の TD 面における IPF マップ (a)~(c) と、結晶粒を粒界判定 2° 以上で楕円近似して得られる短軸粒径 d_m とアスペクト比 a のヒストグラム (d)~(f) を示す。Region II と III を比較すると、明らかに組織変化の様相が異なる。Region II では、変形前の最頻値のピーク (白三角形) が、変形後もほとんど動かず $d_m \approx 5 \sim 6 \mu\text{m}$, $a \approx 1.5$ 程度の範囲に留まっているにもかかわらず、変形により、 $d_m \approx 7 \mu\text{m}$, $a \approx 2.8$ の位置に、極大値的な第二のピーク (赤矢印で示す) が出現した。ここから、Region II では「異方的な変形誘起粒成長」が生じたことが示唆されるが、本問題については次章に譲る。一方で、Region III では、明らかな結晶粒径の低下と、結晶粒の等軸化が進行していることから「連続動的再結晶」が生じたことが示唆される。こちらは、第 3 章で述べた通り、粒界すべりに伴う転位緩和機構に基づいて解釈することが可能である。そこで以下では、Region III における連続動的再結晶をより詳細に観察し、そのメカニズムを再解釈することを目的とする。

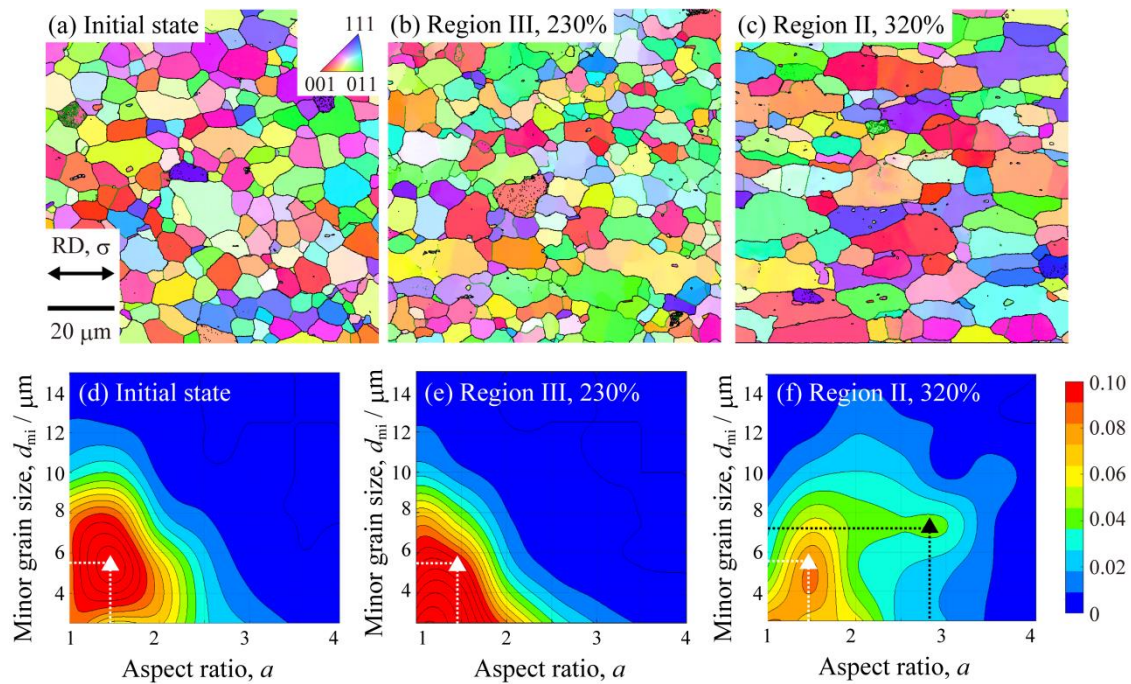


Fig. 5.6 IPF maps (a) before deformation and after deformation in (b) region III (No. 6, 230%) and (c) region II (No. 15, 320%); 2D histograms of grain aspect ratio and minor grain size (d) before deformation and after deformation in (e) region III (No. 6, 230%) and (f) region II (No. 15, 320%), where the white triangles and the red arrow represent the initial peak position before deformation and the second peak position appearing in region II, respectively.

5.3.3. 微視組織観察

表面観察

Fig. 5.7 は, No. 4 (450°C, $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, 0.50) の試料表面におけるマイクログリッドの二次電子像を示す。特に, (b) (c) の拡大図を見ると顕著である通り, ここでは粒界すべりと粒内変形が同時に生じている。粒内変形に着目して, マイクログリッドのうち, その全体が結晶粒内に含まれているものを対象に, 全塑性ひずみに対する粒内塑性ひずみの平均寄与率 γ_G を計測したところ, その値は 56%であった。さらに, 以下の仮定を置くと,

$$\gamma_G + \gamma_{\text{GBS}} = 1 \quad (5.1)$$

全塑性ひずみに対する, 粒界変形による塑性ひずみの平均寄与率 γ_{GBS} は 44%と求められる。この値は, Region III における粒界すべりの寄与率として過去に報告されているものとよく符合している [32, 33]。但し, 先行研究も含めて, これらの値は Floating grain が生じた試料表面から算出したものであるため, バルク全体の変形を代表する数値ではないことに注意する必要がある。しかし, 値の大小の差こそあれ, 変形中に粒界すべりと粒内変形が重畳して生じていることは間違いないと考えられる。

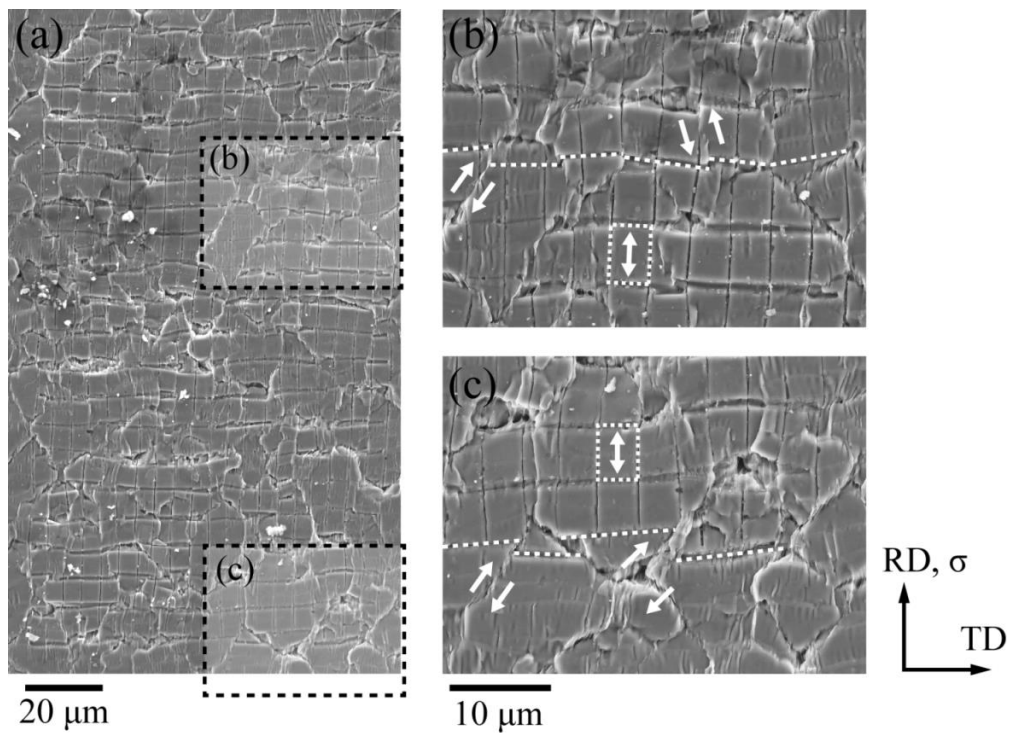


Fig. 5.7 SEIs of an FIB microgrid after deformation to a 0.44 local strain in region III (No. 4) in (a) an overall area and (b) (c) magnified areas.

内部組織観察

Fig. 5.8 は、 450°C 、 $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Region III) における変形中の、切片法で求めた粒径 d_{ND} および d_{RD} 、方位差 $4^{\circ} \sim 15^{\circ}$ の小角粒界の割合の変化を示す。粒径については、変形の初期に d_{RD} が若干粗大化した点を除くと、ひずみ量に応じて単調減少しており、小角粒界の割合はひずみ量に応じて単調増加している。特に、小角粒界率が横ばいになった真ひずみ 0.50 前後で顕著な結晶粒微細化が生じている。これらの組織変化より、Region III における動的再結晶は連続型であることが示唆される。すなわち、変形中の転位運動および動的回復によって小角粒界が形成し、そのような小角粒界が成長して大角化することにより、結晶粒微細化が生じたと考えられる。

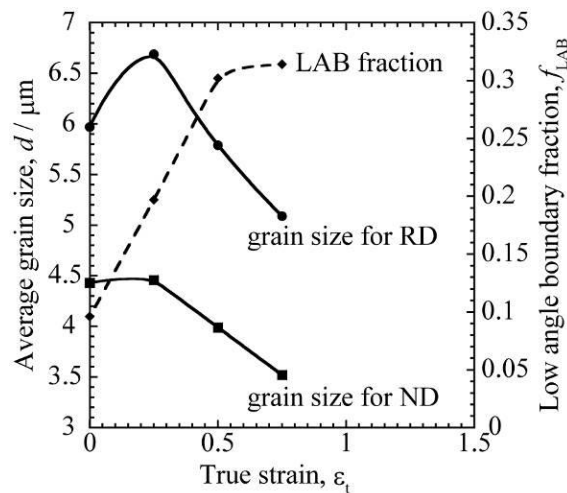


Fig. 5.8 Change in average grain size in ND and RD (solid lines) and in LAB fraction with increase in true strain at 450°C and $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ (region III).

Fig. 5.9 には、連続動的再結晶の初期段階にあたる真ひずみ 0.25、小角粒界率が横ばいになり始める真ひずみ 0.50 における途中止め試験片の TD 断面より得た KAM マップ (a) (c) および特徴的な下部組織 (転位壁、小角粒界) を横断する結晶方位変化プロファイルを示す。

まず、(a) は変形初期の KAM マップにあたる。変形前には見られない KAM 値の高い帯状組織、すなわち「転位壁」が結晶粒内にまばらに観察される。また、最も特徴的なのは、 $\{111\}$ 面に平行な「小角粒界」が、粒界突起部もしくは湾曲部を切断するようにして、粒界近傍に形成している点である。同様に、転位壁についても KAM 値の高い組織は粒界突起部や湾曲部を切断する位置に特に顕著に見られる。(c) は、(a) 中の 1~4 の矢印に沿った、転位壁および小角粒界を横断する結晶方位変化プロファイルを示す。ここから、1 や 2 の転位壁を横断するプロファイルは、両側で 5° 以下の方位差を示し、転位壁上で $1 \mu\text{m}$ 前後の幅をもった方位変化が見られるのに対し、3 や 4 の小角粒界を横断するプロファイルは、両側で 5° 以上の方位差を示し、小角粒界を横断する $0.1 \mu\text{m}$ 以内の範囲で急激な方位変化を示した。

前者の転位壁と後者の小角粒界は、いずれも粒界突起部を切断するように形成していることから、転位壁が 5° 程度の方位差を有するまでに成長すると、動的回復を生じて小角粒界へと変化することが示唆される。

つづいて、(b) (d) は、変形中期の KAM マップおよび下部組織を横断する方位変化プロファイルに相当する。(b) の KAM マップでは、(a) とは異なり、粒界三重点や粒界突起部を起点とする小角粒界が、粒界近傍のみならず、結晶粒のコアにまで入り込んでいる。これらの小角粒界は、(a) のような方位則には従っていないようである。同時に、高 KAM 値の帯状組織である転位壁も、(a) と比較してより明瞭に粒内に存在している。代表的な下部組織を横断する (d) の方位変化プロファイルは、(c) と同様に、1 や 2 の転位壁を横断するものでは、両側の方位差が 5° 以下で、 $1\ \mu\text{m}$ 程度の範囲で連続的な勾配を示したのに対して、3 や 4 の小角粒界を横断するものは、両側の方位差が 5° 以上で、小角粒界を横断した途端に方位変化していることが確認できる。

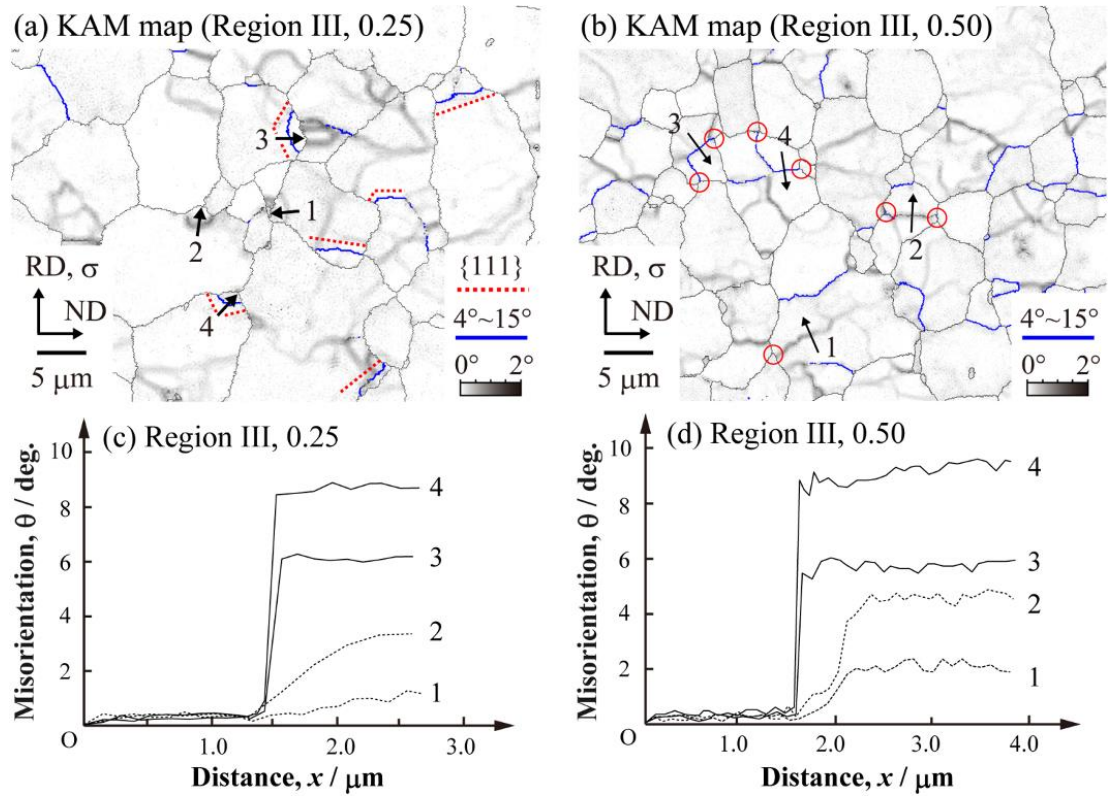


Fig. 5.9 KAM maps after deformation in region III to (a) 0.25 and (b) 0.50 strain; point-to-origin misorientation profiles along the arrows in the KAM maps at (c) 0.25 and (d) 0.50 strain.

5.4. 考察

5.4.1. 変形機構の決定

本項では、前節で示した Region III における微視組織観察の結果と合わせて、第3章で提案した変形モデルを適用し、変形機構および動的組織変化機構を逆問題的に考察する。

まず、Fig. 5.7 の表面観察によって確認されるように、本条件においては、粒界すべりと粒内での転位すべりとが重畳しながら変形していることが分かる。さらに、Fig. 5.9 の KAM マップより、真ひずみ 0.25 においては、転位壁および小角粒界からなる下部組織が、粒界突起部を切断するようにして形成しており、特に小角粒界の多くは $\{110\}$ 面に平行であることが分かった。一方、真ひずみ 0.50 においては、下部組織は粒界近傍のみにとどまらず、粒界三重点や粒界突起部を起点に粒中心部へと入り込んでいる。但し、ここでは顕著な方位則は見られなかった。これらの下部組織はいずれも、粒界がすべった際に応力集中が最も顕著になる箇所を起点に生じている。従って、これらの下部組織形成は、粒界すべりを緩和した転位によって引き起こされたものだと推測することができる。

まず、Fig. 5.9 (a) に見られるような、粒界突起部を切断する下部組織は、第3章の「修正 Gifkins モデル」によって形成されるものと非常によく似ている。すなわち、粒界すべりに伴って、すべろうとする粒界上の突起部や湾曲部は障害物となる。そのため、これらの内側を埋めるようにして、転位運動を伴う「マントル」領域が現れる。マントルを運動する転位が、粒の中心部の「コア」方向へのすべり成分を有していた場合、転位は「コア/マントル境界」へトラップされる。なぜなら、応力集中によって転位運動が可能なマントルに対して、コアでは転位の運動に必要な応力が不足しており、コア/マントル境界において、転位は急速に運動速度を失うためである。変形が進行して、コア/マントル境界近傍の転位密度が高まると、それを駆動力にして動的回復が生じ、粒界突起部を切断するような位置に小角粒界が形成する。このとき、小角粒界は最密充填面に沿って形成することから、アルミニウム合金においては $\{111\}$ 面に平行となる方位則に従う。これらの小角粒界が回転し、さらに大角化してゆくと連続動的再結晶が進行する。以上のモデルは、Fig. 5.9 (a) (c) で観察された下部組織を上手く説明することができる。

また、Fig. 5.9 (b) に見られる粒界三重点もしくは突起部を起点にコアへ侵入する下部組織は、第3章の「修正 Ball-Hutchison モデル」によって形成されるものと非常によく似ている。すなわち、すべった粒界の先端において応力集中が発生し、ここを起点にして、結晶粒内に準平衡的な転位列が導入される。この転位列が、それを構成する転位自身の内部応力によって徐々に前進すると同時に、二次すべり系の転位のトラップ源としても作用することで、転位列に沿った亜粒界形成が進展してゆく。また、二次転位の活動は、粒界近傍に近づくほど顕著であるため、転位壁の成長および動的回復も速く、亜粒界は根元から順に形成してゆく。以上のモデルは、Fig. 5.9 (b) (d) で観察される下部組織を上手く説明することができる。但し、修正 Ball-Hutchison モデルにおいては、これらの転位壁および小角粒界は最密充填面である $\{111\}$ 面上に形成することが予想されるが、今回の結果ではそのような傾向は見られなかった。

5.4.2. 転位緩和および連続動的再結晶のひずみ依存性

前項の議論の通り、真ひずみ 0.25 では「修正 Gifkins」型の変形によって、コア/マントル境界に亜粒界が形成し、真ひずみ 0.50 では「修正 Ball-Hutchison」型の変形が加わることで、下部組織は粒内全体へと広がり、粒界先端からコアへ入り込んだ下部組織が観察された。これらの結果は、塑性ひずみの増加に伴って転位緩和機構が変化したことを示唆している。つまり、変形の初期段階では、応力集中が粒界近傍に留まっているため、転位運動および下部組織形成は粒界近傍のマントルで生じたのに対して、変形の中期以降に至ると、応力集中は結晶粒の中心部にまで到達し、コアでの転位運動と下部組織形成を引き起こした。

他合金における同様の現象として、最も注目すべき報告は、Alabort ら [26] による超塑性 Ti-6Al-4V 合金の連続動的再結晶のその場観察に関するものであろう。ここでは、粒界すべりに伴い、 α 相の亜結晶粒化が観察されている。この亜結晶粒化は、変形の初期段階では粒界近傍に留まっており、変形の進展に伴ってコア領域に移行している様子が明らかに観察される。また、以下は粒径数十マイクロメートル以上の粗大粒材料における報告であるが、Soer ら [104] は Al-Mg 合金の連続動的再結晶が粒界近傍から粒内に徐々に伝播する様子を TEM 観察し、粒界すべりが組織形成におよぼす影響を指摘している。また、Cizek [79] の二相ステンレス鋼における報告でも、 γ 相における連続動的再結晶は変形の初期では粒界近傍で生じ、変形の進行に従ってコアへ伝播している様子が EBSD で観察されている。このように、塑性ひずみの進行に伴って連続動的再結晶サイトが粒界近傍のマントルから粒中心部のコアへ移行することに関しては、材料系によらず広く一般的な現象であると考えられる。但し、Soer ら [104] を除き、この点に関して考察を行った報告はほとんどない。

5.5. 結言

超塑性アルミニウム合金において、変形機構および動的組織変化を観察するとともに、第 3 章の転位緩和および連続動的再結晶モデルを用いることで、Region III での変形中に材料内部で生じた現象を逆問題的に解釈した。ここで得られた知見は以下の通りである。

- (1) 超塑性変形中に支配的であった動的組織変化は、それぞれ、Region II では引張方向への「異方的な変形誘起粒成長」、Region III では「連続動的再結晶」であった。
- (2) Region III における変形は「粒界すべり」と「粒内転位すべり」が重畳して生じており、表面観察より計測したそれぞれの機構の寄与率は、温度 450°C、初期ひずみ速度 $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ の条件において、前者が約 44%、後者が約 56%であった。
- (3) Region III における連続動的再結晶は、変形の初期は粒界近傍で生じており、変形中期以降は粒全体で生じていた。第 3 章で提案した転位緩和モデルを用いて、変形中の現象を逆問題的に検討した結果、変形の初期段階には「修正 Gifkins モデル」、変形の中期段階には「修正 Ball-Hutchison モデル」を適用することで、組織形成を良く説明することができた。

第6章 超塑性アルミニウム合金における異方的変形誘起粒成長

6.1. 緒言

本章の主題は、準単相アルミニウム合金において見られる「異方的変形誘起粒成長」の観察に基づいて、結晶粒合体型の変形誘起粒成長モデルを構築することである。

1.4.3 項で述べたように、超塑性変形に伴う「変形誘起粒成長」のメカニズムについては、(1)「粒界移動モデル」と(2)「結晶粒合体モデル」とが提案されている。しかし、従来のモデルでは、いずれも、準単相合金で見られる異方的変形誘起粒成長を説明するに足りない。

例えば、Rabinovich と Trifonov [67], Shin ら [68] は、異方的な粒界移動によって結晶粒が伸長すると主張した。一方、Li ら [65] は、転位クリープによる結晶粒の伸長と、Clark–Alden モデル [56] (結晶粒の回転と合体) による等方的な粒成長を組み合わせることでこれを説明しようとした。前者は、Nabarro–Herring/Coble クリープ [39–41] を念頭に置いたものだが、それでは、複相組織において同様の異方的変形誘起粒成長が生じない理由を説明できない。一方、後者は、転位クリープを主たる塑性変形機構としている点に無理が見られる。実際、Li ら [65] とほぼ同様の合金系である Al–Mg–Mn 合金では、Region II における粒内変形はほぼ全く見られないというのが通説である [24, 25]。また、2000 年代以降、幾つかの報告 [69–75] において、異方的な変形誘起粒成長自体は観察されているものの、その異方性に関する考察はほとんど行われておらず、この方面の研究には進展が見られていない。

つまり、現状では変形誘起粒成長の異方性を説明する合理的なモデルは存在していないと言える。そこで本章では、超塑性アルミニウム合金において変形誘起粒成長を発現した微視組織を観察し、その組織変化機構を理解することを目的とする。

6.2. 実験方法

本章では、前章で力学試験を行った試料のうち、ひずみ速度 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Region II) のものを用いて組織観察を行った。それに加えて、粒成長の動的な成分と静的な成分とを区別するために、Table 5.2 の No. 10 ~ 15 と同時間の静的な熱処理を行った試料を作製し、粒成長挙動の比較を行った。

6.3. 結果

6.3.1. 統計的組織変化

Fig. 6.1 に、ひずみ速度 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Region II) における平均粒径 (RD, ND に対する切片法で測定) および小角粒界の割合の変化を示す。まず、静的な粒成長がほとんど生じていないことから、本研究で確認される粒径変化は、全て動的なものであったと考えられる。粒径変化は、明らかに引張方向である RD に対して大きく増加しており、変形誘起粒成長は極めて異方的であることが分かる。一方、小角粒界の割合がほとんど変化していないことから、連続動的再結晶はほとんど生じなかったことが分かる。

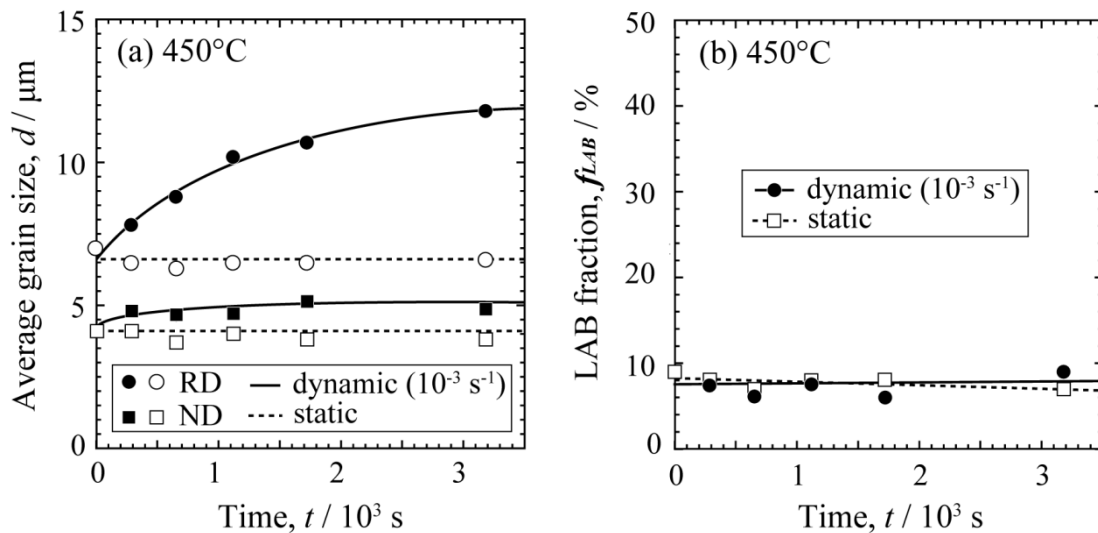


Fig. 6.1 Dynamic and static changes in (a) average grain size in RD, (b) average grain size in ND, and (c) fraction of low-angle boundaries at 450°C and $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

6.3.2. 微視組織観察

表面観察

Fig. 6.2 に、ひずみ速度 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Region II) で真ひずみ 0.25 まで引張変形を与えた途中止め試験片における表面マイクログリッドの SEM 像を示す。なお、マイクログリッドの変形量から測定した、この領域の局所ひずみは 24.7%であった。Fig. 6.2 (b) において明らかに、顕著な粒界すべりおよび結晶粒回転が観察される一方で、粒内変形はほぼ全く生じていないことがわかる。これは、ほぼ同様の合金における先行研究の結果 [24, 25, 70] とよく一致している。Fig. 6.2 (c) には、この領域で発生した粒界すべりの方向を示している。粒界すべりの方向は、引張応力 (紙面鉛直方向) の分解せん断応力方向とよく符合している。また、斜線で示す箇所はストライエーション帯となっており、ここでは両側の結晶粒同士

がお互いに離れ合うように相対移動している。例えば、粒界 A/E では、結晶粒 A が上方向、結晶粒 E が下方向に相対移動し、その間にストライエーション帯が形成している。従って、粒界 A/E には引張内部応力が作用し、この領域には新たな体積流入が生じたと考えられる。一方で、結晶粒 E の右端のグリッド (矢印で示す) は明らかな面積収縮を示している。結晶粒 E と F はお互いに接近するように移動していることから、粒界 E/F には圧縮内部応力が作用し、この領域からの体積流出が生じたと考えられる。ここでは、表面観察から明らかに見受けられるように、Floating grain の効果を考慮する必要があることは確かであるものの、前章で示した拡散緩和によると考えられる種々の現象を認めることができる。

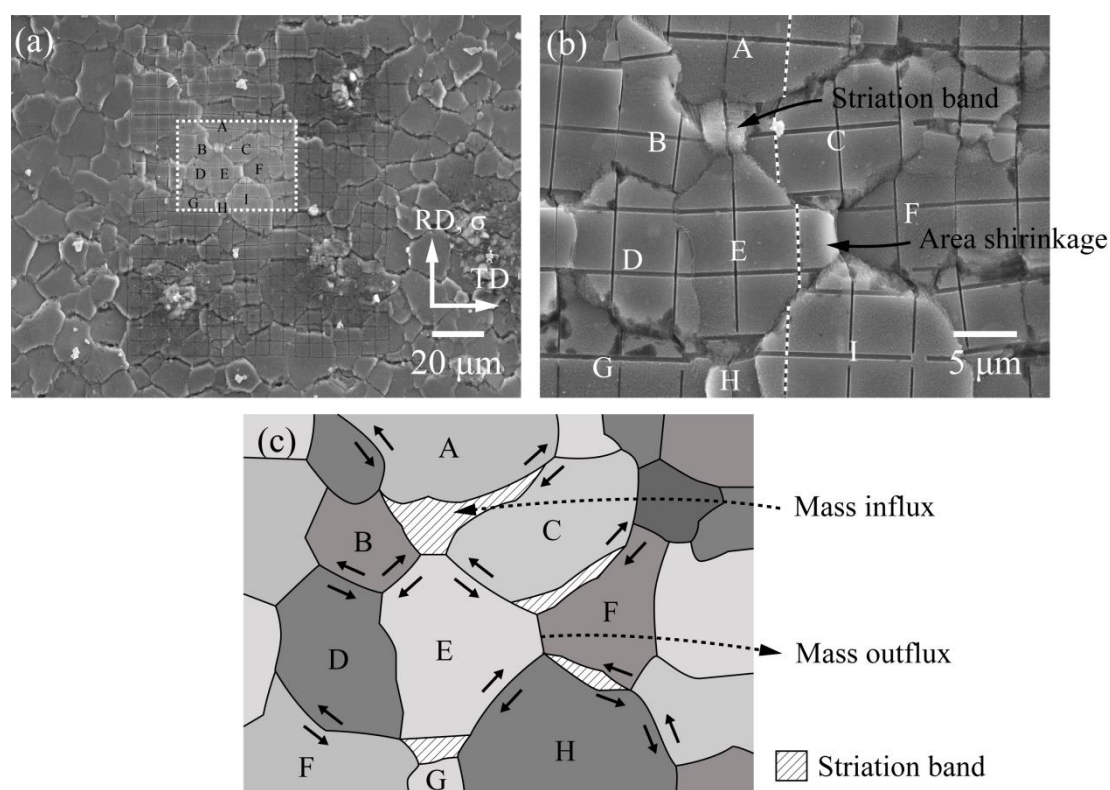


Fig. 6.2 (a) Secondary electron images after deformation to 24.7% local strain in region II (450°C, $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), (b) the magnified image, and (c) schematic illustrating grain movement in (b).

Fig. 6.3 には、同じく真ひずみ 0.25 において途中止めを施した試料表面において、マイクログリッドの変形を同一視野で観察した結果を示す。これは、Fig. 6.2 と同一試料における別の視野を観察したものであるが、ここで得られた局所ひずみは 8.9%であった。(b) (c) (d) を比較することで、それぞれの結晶粒の動きをある程度追跡することができる。例えば、幾つかの箇所で結晶粒スイッチングが見られることが分かる。結晶粒 A~D を見ると、変形前には (b) のように A と B がお互いに接触していたのに対して、変形後には (d) のように C と D がお互いに接触している。(c) の二次電子像より、スイッチングが生じた領域の周囲では、粒界すべりとストライエーション帯の形成が生じていることから、ここでは、前章

で示したような、粒界すべりと物質移動に基づくスイッチングが生じたと考えることができる。一方、この段階においては、まだ結晶粒が異方的な粒成長をするような傾向はほとんど見受けられない。

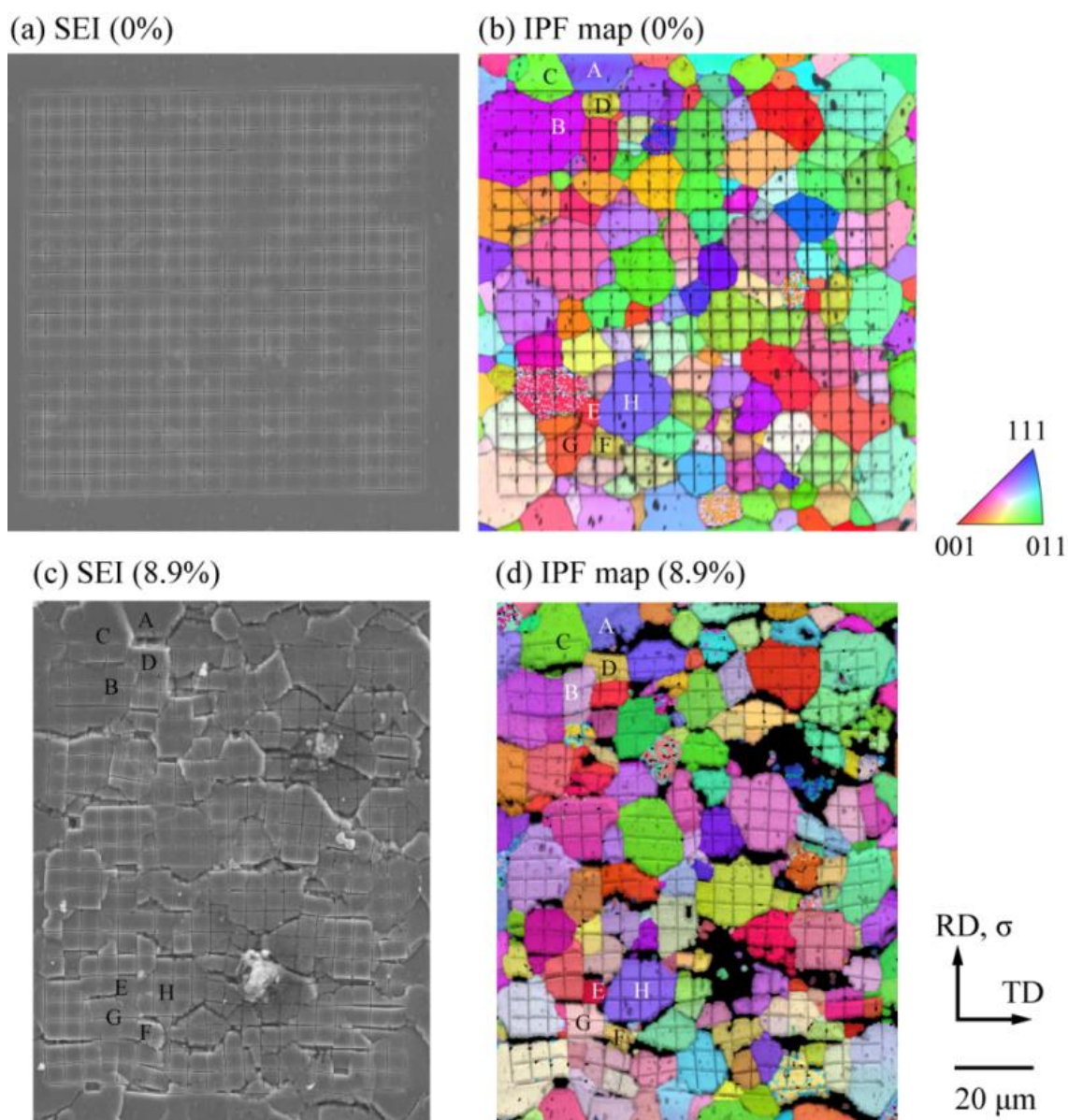


Fig. 6.3 Microstructural change during deformation to 8.9% local strain in region II (450°C , $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$): (a) SEI and (b) IPF map before deformation and (c) SEI and (d) IPF map after deformation.

内部組織観察

Fig. 6.4 に、破断した試料における代表的な組織の IPF マップを示す。破断した試料が、変形前とほぼ同じ大きさの等軸粒と、引張方向へ伸長した結晶粒を含むバイモーダル組織からなることは、前章の Fig. 5.6 で示した通りである。ここで、伸長した結晶粒に着目すると、その大部分は、点線で囲まれた箇所のように、小角粒界によって比較的等軸に近い亜結晶粒に分割された構造を有していることが分かる。このような構造は、過去の文献でもほとんど言及されておらず、その形成を説明できる理論モデルも現状では存在しない。

例えば、異方的な粒界移動モデル [67, 68] では、このような下部構造は説明できない。また、Li [65] らの転位運動を含むモデルは、先述の表面観察結果と矛盾しているため、ここからは除外すべきであろう。

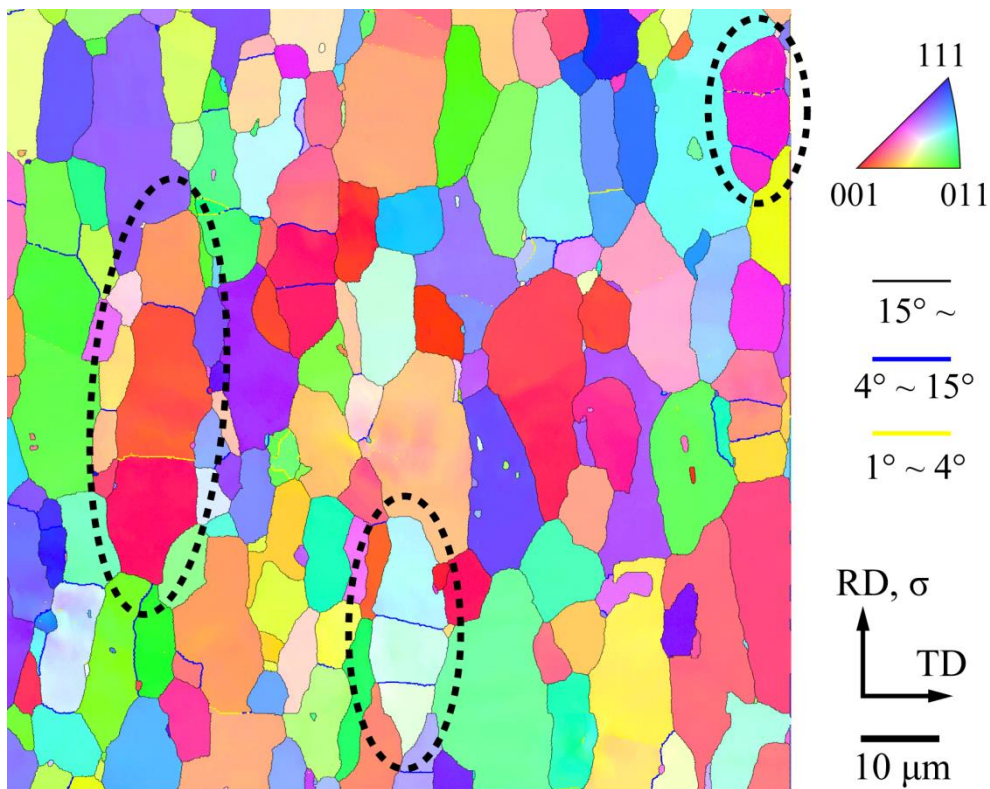


Fig. 6.4 Typical IPF map after fracture in region II (450°C , $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 320%).

6.4. 考察 ~ 結晶粒の回転・合体による異方的変形誘起粒成長メカニズム~

Region II で変形した Al-Mg-Mn 合金のミクロ組織は、引張方向へ異方的に粒成長をした伸長粒と、変形前とほぼ同じ形状を維持した等軸粒を含むバイモーダル構造を有している。また、本章で示した通り、粒成長した伸長粒の内部は、小角粒界によって比較的等軸に近い亜結晶粒に区画分けされていることが分かった (Fig. 6.4)。

結晶粒の伸長や、粒内の亜結晶粒構造が観察される一方、そこから直観的に連想される転位運動はほとんど生じていないことが、表面観察 (Fig. 6.2, 6.3) から示唆される。この点で、本研究結果は Li ら [65] による組織変化モデルとは矛盾している。また、異方的な粒界移動モデル [67, 68] においては、伸長粒内の亜結晶粒構造を説明することができない。変形を支配しているメカニズムは、拡散に緩和された粒界すべりと結晶粒回転であり、これらの素過程に基づいて、新たな異方的変形誘起粒成長メカニズムを議論する必要がある。

そこで本研究では、実験的に観察された組織変化に基づいて、Fig. 6.5 に示すような粒成長機構を提案する。(a) のような結晶粒組織に引張応力が負荷されると、分解せん断応力方向への粒界すべりが生じ、(b) (c) のように、隣接する結晶粒同士は徐々に引張方向へ並ぶように移動する。この時、局所的な力学モーメントに応じて、結晶粒は剛体的な回転運動を生じる。ある確率で粒界角が一定の値にまで低下すると、(d) のように、粒界角の低下による界面エネルギーの利得効果が、力学モーメントの影響を上回る角度範囲 (X) に入る [105, 106]。この時、(c) のように、結晶粒同士が合体する方向へと粒界角が低下してゆく。

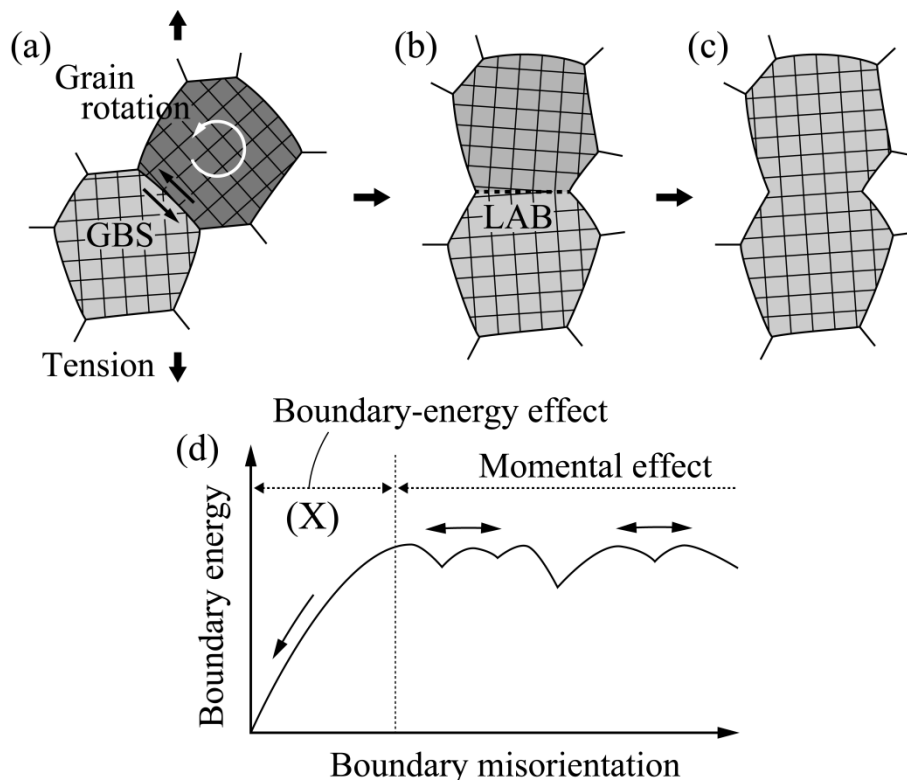


Fig. 6.5 Schematic illustrations of (a) (b) (c) anisotropic dynamic grain growth and (d) grain boundary energy as a function of its misorientation angle.

本モデルは、亜結晶粒回転と合体機構を粒成長現象に適用しようとしてきた過去の一連の研究 [56, 64, 65] の流れを汲むものではあるが、過去の研究が等方的な粒成長メカニズムを対象としてきたのに対して、本章では、粒界すべりに付随する結晶粒回転によって、異方的な粒成長メカニズムを説明しようと試みた。Fig. 6.5 の粒界すべりと回転に従う結晶粒合体モデルは、本章で観察された以下の二点を上手く説明し得る。

- (1) 転位運動がほとんど生じず、粒界すべりと結晶粒回転が主たる変形機構である点。
- (2) 変形後の組織は、変形前の形状を維持した等軸粒と、引張方向へ伸長した結晶粒からなるバイモーダル構造を有しており、伸長粒は等軸な亜結晶粒によって区画分けされた下部構造をもつ。

6.5. 結言

本章では、準単相超塑性合金において見られる異方的変形誘起粒成長のメカニズムの理解を目的として、Al-Mg-Mn 合金における微視組織解析を行った。得られた成果は以下の通りである。

- (1) Region II における主たる変形機構は、拡散に緩和された粒界すべりと結晶粒回転であり、微視的な現象は第 4 章で提案したモデルとよく符合していた。一方、転位運動は変形にはほぼ全く寄与していないことが確認された。
- (2) 本章で確認された粒成長におよぼす静的な成分はほとんど無視できるほど小さく、粒成長機構は変形に誘起された動的な成分によるものであることが確認された。
- (3) 変形誘起粒成長は極めて異方的で、結晶粒は引張軸方向へ大きく伸長しており、小角粒界によって比較的等軸に近い亜結晶粒に区画分けされた下部構造を有していた。一方で、一部の等軸粒はほとんど粒成長せず、変形前の形状を維持したままであった。
- (4) 以上の結果に基づき、新たな異方的変形誘起粒成長メカニズムを以下のように提案した。粒界すべりが生じると、隣接する結晶粒は引張軸方向へ連結するように移動をする。同時に、結晶粒に作用する局所的な力学モーメントによって、結晶粒回転が生じる。結晶粒回転によってある確率で粒界が小角化すると、その回転に作用する駆動力が、力学モーメント型から、粒界エネルギー型に切り替わり、粒界角を低下させる方向への結晶粒回転が優先的に生じるようになる。その結果、結晶粒は引張軸方向へ連結しながら合体し、引張方向へのみ伸長する。本モデルは、上述の実験結果 (1)~(3) を上手く説明することができる。

第7章 結論

超塑性を支配する変形機構の古典理論は、1960～1970年代の時点で既に提唱されてきたものの、実験によるこれらの理論モデルの追証が進まないまま今日にまで至ってきた。そこで本研究は、今日発展の著しい電子顕微鏡法を用いて超塑性変形中の微視的な変形挙動を直接観察することにより、古典的な理論モデルを再評価するとともに、それらに新たな描像を書き足すことを目的として遂行された。

本研究の前半(第2章～第4章)では、一方向に伸長した異方的な結晶粒組織を有する ODS フェライト鋼を、超塑性変形のモデル材料として利用し、「二次元的粒界すべり」を発現させて Floating grain の影響を抑制した条件における微視組織評価を実現した。その結果、粒界すべりに付随する転位緩和と連続動的再結晶、拡散緩和に関して、それぞれ有益な知見を得た。本研究の後半(第5章～第6章)では、代表的な実用超塑性合金である Al-Mg-Mn 合金を用いて、変形および動的組織変化のメカニズムを再評価することで、連続動的再結晶および異方的変形誘起粒成長に関する新たな描像を得ることができた。得られた知見を以下に概説する。

第2章 ODS フェライト鋼における二次元的粒界すべり

本章では、一方向に伸長した結晶粒組織を有する ODS フェライト鋼を作製するとともに、結晶粒の伸長方向と垂直な単軸引張変形を与えることで、「二次元的粒界すべり」が生じることを検証し、さらに緩和機構がもつひずみ速度依存性を調査した。

- (1) ひずみ速度感受性指数 m が 0.3～0.6 程度まで増加するひずみ速度域 (Region II) において、二次元的粒界すべりを確認することができた。この領域においては、変形前後における試験片の寸法変化が、結晶粒の伸長方向へはほぼ完全に抑制できることを確認するとともに、表面形状測定によって、結晶粒の伸長方向へは Floating grain が、垂直方向のおよそ 1/10 程度にまで抑制されていることを確認した。
- (2) Region II では、粒界すべりと結晶粒スイッチングが観察される一方で、粒内の GN 転位や結晶回転はほとんど観察されなかった。また、Region II における見かけの活性化エネルギーは、粒界拡散の値とよく符号していたことから、この領域では粒界拡散によって緩和された粒界すべりが主たる変形機構であったと考えられる。
- (3) Region II/III では、粒界すべりと、すべった粒界の近傍における GN 転位密度が顕著に増加することを確認した。粒界すべりと転位すべりは互いに独立していないことから、転位に緩和された粒界すべりが主たる変形機構であったと考えられる。
- (4) Region III では、転位運動による粒内変形と、変形による GN 転位密度の増加が確認された。また、変形はより等方的な単軸引張挙動に近づいた。

第3章 二次元的粒界すべりに伴う転位緩和と連続動的再結晶

本章では、前章で確認された「二次元的粒界すべり」に加え、せん断試験によって粒界すべりの方向を制御し、変形前後の同一視野を定点観測することによって、粒界すべりと転位緩和の相互作用をより詳細に評価することを目的とした。その結果、代表的な古典理論である Gifkins モデル (1976) および Ball-Hutchison モデル (1969), そして Langdon モデル (1994) を再評価することがに成功した。また、粒界すべりを緩和した転位が、結晶粒内で動的回復をして新たな粒界を生む「連続動的再結晶」の初期過程を捉えることができた。これは、『連続動的再結晶において粒界すべりの影響はほとんど無視できる』とされてきた従来の高温変形の常識に疑問を投ずる結果である。本章で得られた知見を以下に示す。

(1) Region II/III では、粒界すべりに伴って、粒界近傍の「マントル」領域における転位すべりが応力緩和を担っていることが示された。マントルにおける転位すべりは、粒界すべりへの抵抗が大きな粒界突起部・湾曲部を埋めるようにして発生するとともに、マントル内をすべった転位は「コア/マントル境界」に堆積して動的回復し、最終的にはマントル領域を亜結晶粒化させることが観察された。すなわち、Gifkins モデルは、マントルでの転位運動におよぼす応力集中の不均一性と、転位運動がもたらす連続動的再結晶の影響を加えて修正されるべきである。本章では、これを『修正 Gifkins モデル』として提案した。

(2) Region III では、(1) の修正 Gifkins 型の転位緩和に加えて、すべった粒界の先端を起点に結晶粒の中心部「コア」へと伝播する転位すべりが応力緩和を担うことが示された。その中でも、転位が反対側の粒界へ到達して塑性ひずみをつくる「すべり帯型」と、転位が結晶粒内に残留して下部組織を形成する「亜粒界型」の二種類のメカニズムが存在し、後者が選択された場合には連続動的再結晶が生じることが明らかとなった。この二種類のメカニズムの選択と、粒界すべり方向と転位すべり方向の相対角度との間に強い相関があることから、応力集中の不均一性と結晶の異方性が、転位緩和機構の決定に大きく影響していることが示された。すなわち、Ball-Hutchison モデルは、応力集中の不均一性と、転位による下部組織の有無を考慮に入れて修正されるべきである。本章では、これを『修正 Ball-Hutchison モデル』として提案した。

(3) これまで、転位緩和機構の選択則は、引張応力の逆数に比例する転位セル径と結晶粒径の関係に基づく Langdon モデルによって理解されてきたが、本研究結果はそれに矛盾するものであった。ここから示唆されるように、粒界すべりによる応力集中の影響が無視できなくなる微細粒超塑性においては、もはやミクロな転位の下部組織とマクロな引張応力との関係は成り立たなくなる。そのため、超塑性およびその周辺領域における転位運動を理解するには、(1) (2) のように材料内部の不均一性を考慮した新たなモデルが必要である。

第4章 二次元的粒界すべりに伴う拡散緩和

本章では、前章と同じく、二次元的粒界すべりとせん断試験によって粒界すべりを制御し、変形前後の同一視野での定点観測により、Region II における拡散緩和機構を評価することを目的とした。その結果は、代表的な古典理論である Lee/ Speingarn-Nix モデル (1970/1976) と一致した。本研究における観察結果からは、結晶粒の相対移動によって発生するミクロな内部応力を緩和するように、常に拡散による体積移動が作用していることが分かった。つまり、超塑性変形中の結晶粒は固有の原子の集合体として剛体的に存在するのではなく、常に粒界を介して原子が出入りしている動的準平衡状態にあることが示された。

(1) 結晶粒同士が互いに離れ合うように移動した粒界には、縞状模様を有する「ストライエーション帯」が形成した。このストライエーション帯は、それを挟む両側で結晶粒同士が相対移動した隙間を埋めるように現れた。これは、空隙化した粒界へ体積流入が生じ、流入した金属体積が熱成長酸化することによって形成したものだと考えられる。従って、ストライエーション帯は、ミクロな引張内部応力が作用した粒界への体積流入を示す痕跡として利用することができる。

(2) 結晶粒同士が互いに重なり合うように移動した粒界では、粒界上のサブミクロングリッドにおける面積減少が確認された。これは、結晶粒の移動によってミクロな圧縮内部応力を受ける粒界からの体積流出によるものだと考えることができる。

(3) 上述のように、結晶粒の相対移動に伴うミクロな内部応力に応じて、顕著な体積移動が確認された。これは、内部応力に伴う空孔濃度勾配を駆動力とした、空孔拡散モデルで説明できる。なお、第2章で測定した見かけの活性化エネルギーが粒界拡散の値と符合していることから、拡散緩和経路は粒界をとったことが示唆される。すなわち、緩和機構は Coble 拡散 [41] によって説明され得る。但し、拡散の駆動力となる空孔濃度揺らぎは、先行研究が主張してきたような、マクロな主応力成分ではなく、結晶粒の相対移動に伴うミクロな内部応力に従う点が明確に示された。

(4) 湾曲した粒界における体積移動は、粒界面積を最小化させるようにして生じた。つまり、ミクロな圧縮応力下の粒界では凸面側の粒から体積が流出し、ミクロな引張応力下の粒界に流入した体積は凹面側の粒で結晶化した。また、この粒界面積最小化の作用に伴う結晶粒スイッチングが確認された。

(5) 以上のことを踏まえて、スイッチング機構を検討すると、その結果は Lee/Speingarn-Nix モデル (1970/1977) とよく一致した。しかし、これらのモデルの弱点といえる、いかにして結晶粒が等軸性を維持するかという点については引き続きの検討を要する。

第5章 超塑性アルミニウム合金における転位緩和と連続動的再結晶

本章では、第3章で示した、二次元モデル材料における転位緩和と連続動的再結晶の理解を、実用超塑性合金へ展開することを目的として遂行された。超塑性 Al-Mg-Mn 合金における Region III での変形組織を観察し、第3章で観察された二次元組織とのアナロジーによって、ミクロな変形機構および組織変化機構を逆問題的に解釈した。ここで得られた知見は以下の通りである。

- (1) Region III での変形は「粒界すべり」と「粒内転位すべり」の重畳によって生じており、表面観察より計測したそれぞれの機構の寄与率は、温度 450°C、初期ひずみ速度 $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ の条件において、前者が約 44%、後者が約 56%であった。
- (2) 連続動的再結晶は、転位壁の形成、転位の動的回復による亜粒界の形成、亜粒界の成長と大角化によって生じることが確認された。特に、下部組織（転位壁および小角粒界）は、変形の初期は粒界近傍のマントルで生じ、変形中期以降はコアにまで伝播して粒全体へ広がった。これらの下部組織の生成サイトを分析することで、組織形成機構は、変形初期は「修正 Gifkins モデル」、変形中期以降は「修正 Ball-Hutchison モデル」によりそれぞれ良く説明できた。なお、こうした下部組織形成サイトの移行は、他の合金系に関する文献にも認められることから、連続動的再結晶機構として普遍的な現象であることが示唆された。

第6章 超塑性アルミニウム合金における異方的変形誘起粒成長

超塑性変形させた材料では、変形を加えずに同じ時間だけ加熱した場合と比べて、より速く結晶粒成長が生じることは、古くは 1960 年代から知られている。また近年、EBSD 観察の普及に伴って、準単相の超塑性合金においては、変形誘起粒成長が異方的である傾向が広く認められるようになってきたが、この方面に関する考察はほとんど行われていない。

そこで本章では、典型的な準単相型の超塑性合金である Al-Mg-Mn 系で異方的変形誘起粒成長を観察し、そのメカニズムを理解することを目的とした。メカニズムの完全な解明自体は道半ばではあるが、粒界すべりに伴い、隣接結晶粒同士が引張方向へ連なると同時に、回転・合体することで異方的な粒成長を生じているという新たな描像が示唆された。

- (1) Region II での主たる変形機構は、拡散により緩和された粒界すべりと結晶粒回転であり、第4章のモデルによって変形機構を良く解釈することが出来た。
- (2) 変形後の微視組織には、引張軸方向へのみ粒成長した伸長粒と、ほとんど粒径変化の見られない等軸粒からなるバイモーダル構造を有しており、前者の伸長粒は、小角粒界により等軸に近い亜結晶粒に区画分けされた、特徴的な下部構造を有していた。
- (3) これらのモデルに基づき、以下の変形誘起粒成長モデルを提案した。粒界すべりにより、隣接する結晶粒同士は引張軸方向へ連なるように移動する。この際、局所的な力学モーメントによる結晶粒回転が生じて粒界角が変化し、ある確率で方位差が低角化した粒界では、その回転の駆動力が力学モーメント型から粒界エネルギー型に切り替わる。この時、結晶粒回転は粒界角を低下させるような志向性を得るため、結晶粒同士が引張方向へ連結して合体した組織が形成すると考えられる。

総括

本研究で得られた結果より, Fig. 7.1 のように, ひずみ速度 (もしくは応力, 結晶粒径) に応じて, 粒界すべりに付随する緩和機構に連続的な変化が生じることが示された。Region II では, 結晶粒の相対変位に伴うミクロな内部応力が, 粒界を経路とする(a) Coble 拡散により緩和される。同時に, 粒界エネルギーの利得効果によって, ある確率で結晶粒が回転・合体し, 「異方的変形誘起粒成長」が生じる。ひずみ速度が増加すると, 転位運動の寄与が顕著となり, Region II/III では (b) 修正 Gifkins 型, Region III では (c) 修正 Ball-Hutchison 型の転位緩和が加わる。粒界すべりの緩和を担ったこれらの転位が粒内に蓄積してゆくことで, 動的回復によって「連続動的再結晶」が生じる。

超塑性変形は, 低応力で極めて安定した力学挙動を示すが, 材料中のミクロな領域では, 実にダイナミックな現象が生じている様子が描写された。粒界では, 絶えず原子の交換が行われているとともに, 粒界エネルギーを駆動力とした結晶粒同士の合体が生じている。また, 粒内に不均一に形成される応力場に従って転位が運動し, 応力場の形状と連動して結晶粒を下部構造に分断してゆく。超塑性変形中の結晶粒は, 剛体的に相対変位するわけではなく, 緩和機構と動的組織形成によって, 動的準平衡的な状態にあることが示された。

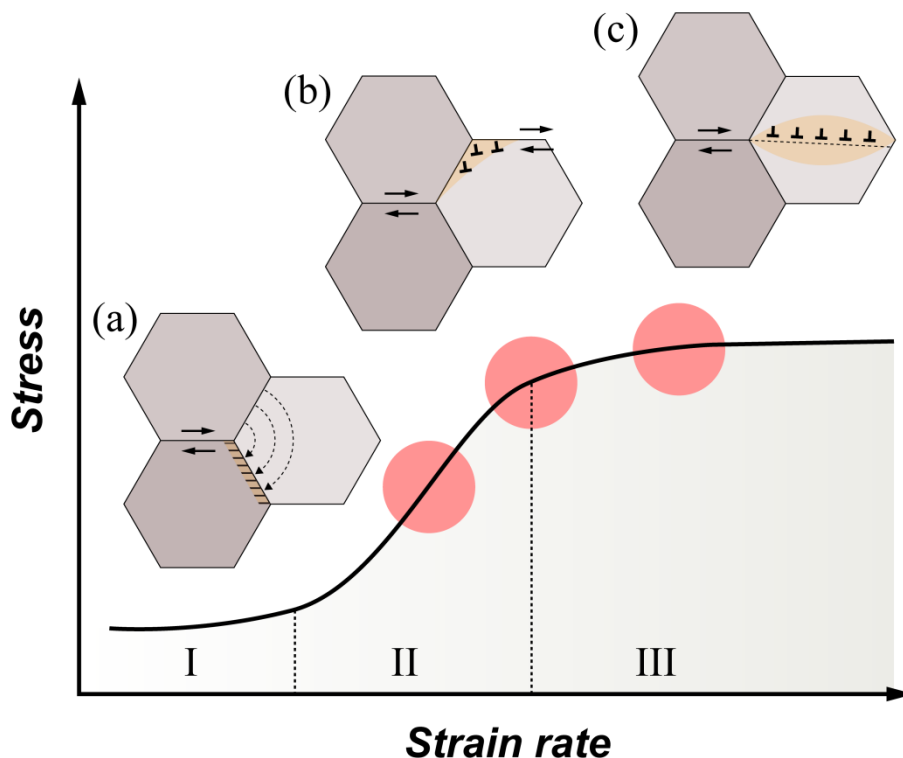


Fig. 7.1 Schematic illustrating the change in the accommodation mechanisms.

参考文献

- [1] W. Rosenhain, J.L. Haughten, K.E. Bingham: Zinc alloys with aluminum and copper, *J. Inst. Metals*, 23 (1920) 261–324.
- [2] C.E. Pearson: The viscous properties of extruded eutectic alloys of lead–tin and bismuth–tin, *J. Inst. Metals*, 54 (1934) 111–124.
- [3] A.A. Bochvar, Z.A. Sviderskaya: Superplasticity phenomena in zinc–aluminum alloys, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Tekh. Nauk*, 9 (1945) 821.
- [4] E.E. Underwood: A review of superplasticity and related phenomena, *Journal of Metals*, 14 (1962) 914–919.
- [5] W.A. Backofen, I.R. Turner, D.H. Avery: Superplasticity in an Al–Zn alloy, *Trans. ASM*, 54 (1964) 980–990.
- [6] US Patent #1120007, Forming of superplastic alloy sheet.
- [7] D.Lee, W.A. Backofen: Superplasticity in some titanium and zirconium alloys, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 239 (1967) 1034–1040.
- [8] 松木賢司, 山田正夫: Al–Zn–Mg 合金の超塑性挙動, *日本金属学会誌*, 37 (1973) 448–454.
- [9] B.M. Watts, M.J. Stowell, B.L. Baikie, D.G.E. Owen: Superplasticity in Al–Cu–Zr alloys part I: material preparation and properties, *Met. Sci.* 10 (1976) 189–197.
- [10] B.M. Watts, M.J. Stowell, B.L. Baikie, D.G.E. Owen: Superplasticity in Al–Cu–Zr alloys part II: microstructural study, *Met. Sci.* 10 (1976) 198–206.
- [11] e.g. L.D. Hefti: Elevated temperature forming of titanium aircraft hardware, *Mater. Sci. Forum*, 735 (2013) 338–346.
- [12] e.g. A.J. Barnes, H. Raman, A. Lowerson, D. Edwards: Recent application of superformed 5083 aluminum alloy in the aerospace industry, *Mater. Sci. Forum*, 735 (2013) 361–371.
- [13] E. Sato, S. Sawai, K. Uesugi, T. Takami, K. Furukawa, M. Kamada, M. Kondo: Superplastic titanium tanks for propulsion system of satellites, *Mater. Sci. Forum*, 551–552 (2007) 43–48.
- [14] e.g. Y. Onishi: Products development of superplastic 5083 alloy ALNOVI–1, *Mater. Sci. Forum*, 170–172 (1999) 819–824.
- [15] 例えば: 久保木功, 吉田一也: 腕時計ケース胴の超塑性鍛造加工とその二次元モデル近似解析, *軽金属*, 49 (1999) 341–345.
- [16] F. Wakai, S. Sakaguchi, Y. Matsuno: Superplasticity of yttria-stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystals, *Adv. Ceram. Soc.* 1 (1986) 259–263.
- [17] T. Hiraga, T. Miyazaki, M. Tasaka, H. Yoshida: Mantle superplasticity and its self-made demise, *Nature*, 468 (2010) 1091–1095.
- [18] 例えば: F.A. Mohamed, M.M.I. Ahmed, T.G. Langdon: Factors influencing ductility in the superplastic Zn–22 Pct Al eutectoid, *Metall. Trans.* 8A (1977) 933–938.
- [19] A.K. Mukherjee, J.E. Bird, J.E. Dorn: The interaction between dislocations and point defects (Atomic Energy Authority, Harwell, 1968).
- [20] W. Rosenhain: *An Introduction to the Study of Physical Metallurgy* (London, Constable, 1922).

- [21] W.A. Rachinger: Relative grain translations in the plastic flow of aluminium, *J. Inst. Metals*, 81 (1952–1953) 33–41.
- [22] T.H. Alden: The origin of superplasticity in the Sn–5%Bi alloy, *Acta Metall.* 15 (1967) 469–480.
- [23] M.A. Rust, R.I. Todd: High resolution surface studies of superplastic deformation in shear and tension, *Materialwiss. Werkst.* 39 (2008) 289–292.
- [24] K. Sotoudeh, P.S. Bate: Diffusion creep and superplasticity in aluminium alloys, *Acta Mater.* 58 (2010) 1909–1920.
- [25] M.A. Rust, R.I. Todd: Surface studies of Region II superplasticity of AA5083 in shear Confirmation of diffusion creep, grain neighbour switching and absence of dislocation activity, *Acta Mater.* 59 (2011) 5159–5170.
- [26] E. Alabort, P. Kontis, D. Barba, K. Dragnevski, R.C. Reed: On the mechanisms of superplasticity in Ti–6Al–4V, *Acta Mater.* 105 (2016) 449–463.
- [27] A.E. Geckinli, C.R. Barrett: Superplastic deformation of the Pb–Sn eutectic, *J. Mater. Sci.* 11 (1976) 510–521.
- [28] G. Rai, N.J. Grant: Observations of grain boundary sliding during superplastic deformation, *Metall. Trans.* 14A (1983) 1451–1458.
- [29] Y. Ishida, A.W. Mullendore, N.J. Grant: Internal grain boundary sliding during creep, *Trans. Met. Soc. AIME*, 233 (1965) 204–212.
- [30] R.S. Gates, R.N. Stevens: The measurement of grain boundary sliding in polycrystals, *Metall. Trans.* 5 (1974) 505–510.
- [31] K. Matsuki, H. Morita, M. Yamada, Y. Murakami: Relative motion of grains during superplastic flow in an Al–9Zn–1 wt.%Mg alloy, *Met. Sci.* 11 (1977) 156–163.
- [32] R.B. Vastava, T.G. Langdon: An investigation of intercrystalline and interphase boundary sliding in the superplastic Pb–62% Sn eutectic, *Acta Metall.* 27 (1979) 251–257.
- [33] R.Z. Valiev, O.A. Kaibyshev: On the quantitative evaluation of superplastic flow mechanisms, *Acta Metall.* 31 (1983) 2121–2128.
- [34] A. Ball, M.M. Hutchison: Superplasticity in the aluminium–zinc eutectoid, *Met. Sci. J.* 3 (1969) 1–7.
- [35] D. Lee: Structural changes during the superplastic deformation, *Metall. Trans.* 1 (1970) 309–311.
- [36] M.F. Ashby and R.A. Verrall: Diffusion-accommodated flow and superplasticity, *Acta Metall.* 21 (1973) 149–163.
- [37] J.R. Spingarn, W.D. Nix: Diffusional creep and diffusionally accommodated grain rearrangement, *Acta Metall.* 26 (1978) 1389–1398.
- [38] R.C. Gifkins: Grain-boundary sliding and its accommodation during creep and superplasticity, *Metall. Trans.* 7A (1976) 1225–1232.
- [39] F.R.N. Nabarro: Report of a Conference on the Strength of Solids (Physical Society, London, 1948).

- [40] C. Herring: Diffusional viscosity of a polycrystalline solid, *J. App. Phys.* 21 (1950) 437–445.
- [41] R.L. Coble: A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials, *J. App. Phys.* 34 (1963) 1679–1682.
- [42] A.K. Mukherjee: The rate controlling mechanism in superplasticity, *Mater. Sci. Eng.* 8 (1971) 83–89.
- [43] D. Lee, The nature of superplastic deformation in the Mg–Al eutectic, *Acta Metall.* 17 (1969) 1057–1069.
- [44] L.C.A. Samuelsson, K.N. Melton, J.W. Edington: Dislocation structures in a superplastic Zn–40wt% Al alloy, *Acta Metall.* 24 (1976) 1017–1026.
- [45] 松木賢司, 上埜安英, 山田正夫: Al–Zn–Mg 合金の超塑性挙動における粒界すべりの役割, *日本金属学会誌*, 38 (1974) 219–226.
- [46] Y. Xun, F.A. Mohamed: Superplastic behavior of Zn–22%Al containing nano-scale dispersion particles, *Acta Mater.* 52 (2004) 4401–4412.
- [47] T.G. Langdon: A unified approach to grain boundary sliding in creep and superplasticity, *Acta Metall. Mater.* 42 (1994) 2437–2443.
- [48] J.E. Bird, A.K. Mukherjee, J.E. Dorn: Quantitative Relation Between Properties and Microstructure (Israel Univ. Press, Jerusalem, 1968).
- [49] H. Matsumoto, V. Velay, A. Chiba: Flow behavior and microstructure in Ti–6Al–4V alloy with an ultrafine-grained α -single phase microstructure during low-temperature-high-strain-rate superplasticity, *Mater. Des.* 66 (2015) 611–617.
- [50] M.W. Bird, T. Rampton, D. Fullwood, P.F. Becher, K.W. White: Local dislocation creep accommodation of a zirconium diboride silicon carbide composite, *Acta Mater.* 84 (2015) 359–367.
- [51] B.M. Watts, M.J. Stowell: The variation in flow stress and microstructure during superplastic deformation of the Al–Cu eutectic, *J. Mater. Sci.* 6 (1971) 228–237.
- [52] H.S. Yang, G. Gurewitz, A.K. Mukherjee: Mechanical behavior and microstructural evolution during superplastic deformation of Ti–6Al–4V, *Mater. Trans.* 32 (1991) 465–472.
- [53] E. Alabort, D. Putman, R.C. Reed: Superplasticity in Ti–6Al–4V: characterisation, modelling and applications, *Acta Mater.* 95 (2015) 428–442.
- [54] P. Chaudhari: Deformation behavior of superplastic Zn–Al alloy, *Acta Metall.* 15 (1967) 1777–1786.
- [55] G. Herriot, M. Suéry, B. Bauldelet: Superplastic behaviour of the industrial Cu7wt.%P alloy, *Scr. Metall.* 6 (1972) 657–662.
- [56] M.A. Clark, T.H. Alden: Deformation enhanced grain growth in a superplastic Sn–1%Bi alloy, *Acta Metall.* 21 (1973) 1195–1206.
- [57] K. Holm, J.D. Embury, G.R. Purdy: The structure and properties of microduplex Zr–Nb alloys, *Acta Metall.* 25 (1977) 1191–1200.
- [58] A.K. Ghosh, C.H. Hamilton: Mechanical behavior and hardening characteristics of a superplastic Ti–6Al–4V alloy, *Metall. Trans.* 10A (1979) 699–706.

- [59] D.S. Wilkinson, C.H. Cáceres: On the mechanism of strain-enhanced grain growth during superplastic deformation, *Acta Metall.* 32 (1984) 1335–1345.
- [60] O.N. Senkov, M.M. Myshlyaev: Grain growth in a superplastic Zn-22% Al alloy, *Acta Metall.* 34 (1986) 97–106.
- [61] 佐藤英一, 栗林一彦, 堀内良: 超塑性変形と変形誘起結晶粒成長, *鉄と鋼*, 9 (1992) 1414–1421.
- [62] J.R. Seidensticker, M.J. Mayo: Dynamic and static grain growth during the superplastic deformation of 3Y-TZP, *Scr. Mater.* 38 (1998) 1091–1100.
- [63] B.N. Kim, K. Hiraga, Y. Sakka, B.W. Ahn: A grain-boundary diffusion model of dynamic grain growth during superplastic deformation, *Acta Mater.* 47 (1999) 3433–3439.
- [64] J.C.M. Li: Possibility of subgrain rotation during recrystallization, *J. App. Phys.* 33 (1962) 2958–2965.
- [65] F. Li, D.H. Bae, A.K. Ghosh: Grain elongation and anisotropic grain growth during superplastic deformation in an Al–Mg–Mn–Cu alloy, *Acta Mater.* 45 (1997) 3887–3895.
- [66] C. Zener, C. Smith: Grains, phases and interfaces: interpretation of microstructures, *Trans. Met. Soc. AIME*, 175 (1948) 15–51.
- [67] M.Kh. Rabinovich, V.G. Trifonov: Dynamic grain growth during superplastic deformation, *Acta Mater.* 44 (1996) 2073–2078.
- [68] D.H. Shin, Y.J. Joo, C.S. Lee, K.T. Park: Grain elongation in a superplastic 7075 Al alloy. *Scr. Mater.* 41 (1999) 269–274.
- [69] K.B. Hyde, P.S. Bate: Dynamic grain growth in Al–6Ni: modelling and experiments, *Acta Mater.* 53 (2005) 4313–4321.
- [70] A.V. Mikhaylovskaya, O.A. Yakovtseva, I.S. Golovin, A.V. Pozdniakov, V.K. Portnoy: Superplastic deformation mechanisms in fine-grained Al–Mg based alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 627 (2015) 31–41.
- [71] Y.L. Duan, G.F. Xu, X.Y. Peng, Y. Deng, Z. Li, Z.M. Yin: Effect of Sc and Zr additions on grain stability and superplasticity of the simple thermal–mechanical processed Al–Zn–Mg alloy sheet, *Mater. Sci. Eng. A*, 648 (2015) 80–91.
- [72] K. Arun Babu, V. Subramanya Sarma, C.N. Athreya, K.A. Padmanabhan: Experimental verification of grain boundary-sliding controlled steady state superplastic flow in both continually and statically recrystallizing Al alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 657 (2016) 185–196.
- [73] R.B. Figueiredo, S. Sabbaghianrad, A. Giwa, J.R. Greer, T.G. Langdon: Evidence for exceptional low temperature ductility in polycrystalline magnesium processed by severe plastic deformation, *Acta Mater.* 122 (2017) 322–331.
- [74] H.Y. Wang, J. Rong, Z.Y. Yu, M. Zha, C. Wang, Z.Z. Yang, R.Y. Bu, Q.C. Jiang: Tensile properties, texture evolutions and deformation anisotropy of as-extruded Mg-6Zn-1Zr magnesium alloy at room and elevated temperatures, *Mater. Sci. Eng. A*, 697 (2017) 149–157.
- [75] M.J.N.V. Prasad, A.H. Chokshi: Superplasticity in electrodeposited nanocrystalline nickel, *Acta Mater.* 58 (2010) 5724–5736.

- [76] 辻伸泰: 金属材料の超強加工に伴う超微細組織の形成, 鉄と鋼, 94 (2008) 582–589.
- [77] K. Tsuzaki, H. Xiaoxu, T. Maki: Mechanism of dynamic continuous recrystallization during superplastic deformation in a microduplex stainless steel, *Acta Metall.* 44 (1996) 4491–4499.
- [78] T. Furuhashi, Y. Mizuno, T. Maki: Microstructure development and superplasticity in ($\alpha+\gamma$) microduplex alloys with different matrix phases, *Mater. Trans.* 40 (1999) 815–824.
- [79] P. Cizek: The microstructure evolution and softening processes during high-temperature deformation of a 21Cr–10Ni–3Mo duplex stainless steel, *Acta Mater.* 106 (2016) 129–143.
- [80] R.H. Bricknell, J.W. Edington: Deformation characteristics of an Al–6Cu–0.4Zr superplastic alloy, *Metall. Trans. A*, 10 (1979) 1257–1263.
- [81] L. Qing, H. Xiaoxu, Y. Mei, Y. Jinfeng: On deformation-induced continuous recrystallization in a superplastic Al–Li–Cu–Mg–Zr alloy, *Acta Metall. Mater.* 40 (1992) 1753–1762.
- [82] X. Yang, H. Miura, T. Sakai: Continuous dynamic recrystallization in a superplastic 7075 aluminum alloy, *Mater. Trans.* 43 (2002) 2400–2407.
- [83] T. Mohri, M. Mabuchi, M. Nakamura, T. Asahina, H. Iwasaki, T. Aizawa, K. Higashi: Microstructural evolution and superplasticity of rolled Mg–9Al–1Zn, *Mater. Sci. Eng. A*, 290 (2000) 139–144.
- [84] D. Ando, Y. Sutou, J. Koike: Internal microstructure observation of enhanced grain-boundary sliding at room temperature in AZ31 magnesium alloy, *Mater. Sci. Eng. A*, 666 (2016) 94–99.
- [85] M.J. Mayo, W.D. Nix: Direct observation of superplastic flow mechanisms in torsion, *Acta Mater.* 37 (1989) 1121–1134.
- [86] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman: Free surface effects on stress-driven grain boundary sliding and migration processes in nanocrystalline materials, *Acta Mater.* 121 (2016) 117–125.
- [87] H. Watanabe, K. Kurimoto, T. Uesugi, Y. Takigawa, K. Higashi: Accommodation mechanisms for grain boundary sliding as inferred from texture evolution during superplastic deformation, *Philos. Mag.* 93 (2013) 2913–2931.
- [88] H. Muto, M. Sakai: The large-scale deformation of polycrystalline aggregates: cooperative grain-boundary sliding, *Acta Mater.* 48 (2000) 4161–4167.
- [89] S. Ukai, M. Harada, H. Okada, M. Inoue, S. Nomura, S. Shikakura, K. Asabe, T. Nishida, M. Fujiwara: Alloying design of oxide dispersion strengthened ferritic steel for long life FBRs core materials, *J. Nucl. Mater.* 204 (1993) 65–73.
- [90] K.A. Terrani, S.J. Zinkle, L.L. Snead: Advanced oxidation-resistant iron-based alloys for LWR fuel cladding, *J. Nucl. Mater.* 448 (2014) 420–435.
- [91] S. Ukai, T. Okuda, M. Fujiwara, T. Kobayashi, S. Mizuta, H. Nakashima: Characterization of high temperature creep properties in recrystallized 12Cr–ODS ferritic steel claddings, *J. Nucl. Sci. Technol.* 39 (2002) 872–879.
- [92] S. Ukai, M. harada, H. Okada, M. Inoue, S. Nomura, S. Shikakura, T. Nishida, M. Fujiwara, K. Asada: Tube manufacturing and mechanical properties of oxide dispersion strengthened ferritic steel, *J. Nucl. Mater.* 204 (1993) 74–80.
- [93] S. Ukai, T. Okuda, M. Fujiwara, T. Kobayashi, S. Mizuta, H. Nakashima: Characterization of

- high temperature creep properties in recrystallized 12Cr–ODS ferritic steel claddings, *J. Nucl. Sci. Technol.* 39 (2002) 872–879.
- [94] Y. Sugino, S. Ukai, B. Leng, N. Oono, S. Hayashi, T. Kaito, S. Ohtsuka: Grain boundary sliding at high temperature deformation in cold-rolled ODS ferritic steels, *J. Nucl. Mater.* 452 (2014) 628–632.
- [95] P. Dou, A. Kimura, R. Kasada, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujiwara, F. Abe: TEM and HRTEM study of oxide particles in an Al-alloyed high-Cr oxide dispersion strengthened steel with Zr addition, *J. Nucl. Mater.* 444 (2014) 441–453.
- [96] B. Leng, S. Ukai, T. Narita, Y. Sugino, Q. Tang, N. Oono, S. Hayashi, F. Wan, S. Ohtsuka, T. Kaito: Effects of two-step cold rolling on recrystallization behaviors in ODS ferritic steel, *Mater. Trans.* 53 (2012) 652–657.
- [97] 金子秀夫, 田中熙巳: 金属結晶粒界の移動機構 (I), *まてりあ*, 7 (1962) 119–127.
- [98] e.g. C.R. Barrett, W.D. Nix, O.D. Sherby: The influence of strain and grain size on the creep substructure of Fe–3.0% Si, *Trans. ASM*, 59 (1966) 3.
- [99] W.A. Backofen, G.S. Murty, S.W. Zehr: Evidence for diffusional creep with low strain rate sensitivity, *Trans. Met. Soc. AIME*, 242 (1968) 329–331.
- [100] M.G. Zelin: On microsuperplasticity in AA7475 domes, *Metall. Mater. Trans.* 27A (1996) 1400–1403.
- [101] D.S. Balint, S.S. Kim, Yu. Fu. Liu, R. Kitazawa, Y. Kagawa, A.G. Evans: Anisotropic TGO rumpling in EB-PVD thermal barrier coatings under in-phase thermomechanical loading, *Acta Mater.* 59 (2011) 2544–2555.
- [102] T. Kudo, A. Goto, K. Saito: High strain rate blow formability of newly developed Al–Mg–high-Mn alloy, *Furukawa-Sky Review*, 9 (2013) 11–17.
- [103] JIS–H–4000: Aluminium and aluminium alloy sheets, strips and plates, Japanese Industrial Standards Committee (2014).
- [104] W.A. Soer, A.R. Chezian, J.Th.M. De Hosson: Deformation and reconstruction mechanisms in coarse-grained superplastic Al–Mg alloys, *Acta Mater.* 54 (2006) 3827–3833.
- [105] G.C. Hasson, J.B. Guillot, B. Baroux, C. Goux: Structure and energy of grain boundaries: Application to symmetrical tilt boundaries around [100] in aluminium and copper, *Phys. Stat. Sol. A*, 2 (1970) 551–558.
- [106] T. Shimokawa: Asymmetric ability of grain boundaries to generate dislocations under tensile or compressive loadings, *Phys. Rev. B*, 82 (2010) 17412

研究業績

(1) 査読付き論文

1. Hiroshi Masuda, Satoshi Taniguchi, Eiichi Sato, Yoshito Sugino, Shigeharu Ukai: “Two-dimensional observation of grain boundary sliding of ODS ferritic steel in high temperature tension”, Materials Transactions, Vol. 55 (2014) pp. 1599–1605.
2. Yoshito Sugino, Shigeharu Ukai, Naoko Oono, Shigenari Hayashi, Takeji Kaito, Satoshi Ohtsuka, Hiroshi Masuda, Satoshi Taniguchi, Eiichi Sato: “High temperature deformation mechanism of 15CrODS ferritic steels at cold-rolled and recrystallized conditions”, Journal of Nuclear Materials, Vol. 466 (2015) pp. 653–657.
3. Hiroshi Masuda, Hirobumi Tobe, Eiichi Sato, Yoshito Sugino, Shigeharu Ukai: “Mantle region accommodating two-dimensional grain boundary sliding in ODS ferritic steel”, Philosophical Magazine Letters, Vol. 95 (2015) pp. 359–366.
4. R. Kamikawa, S. Ukai, N. Oono, T. Kaito, T. Torimaru, A. Kimura, S. Hayashi, H. Masuda, E. Sato: “Grain boundary sliding associated with low strain rate at 1000°C in recrystallized ODS ferritic steel”, Nuclear Materials and Energy, Vol. 9 (2016) pp. 338–341.
5. Hiroshi Masuda, Hirobumi Tobe, Eiichi Sato, Yoshito Sugino, Shigeharu Ukai: “Two-dimensional grain boundary sliding and mantle dislocation accommodation in ODS ferritic steel”, Acta Materialia, Vol. 120 (2016) pp. 205–215.
6. 金澤 孝昭, 増田 紘土, 戸部 裕史, 笥 幸次, 佐藤 英一: “超塑性 Al-Mg-Mn 合金における連続動的再結晶の初期過程”, 軽金属, Vol. 67 (2017) pp. 95–100.
7. 比金 健太, 増田 紘土, 戸部 裕史, 北薊 幸一, 佐藤 英一: “超微細粒アルミニウムの低温領域におけるクリープ機構”, 軽金属, Vol. 67 (2017) pp. 228–233. <軽金属論文賞>
8. Hiroshi Masuda, Hirobumi Tobe, Eiichi Sato, Yoshito Sugino, Shigeharu Ukai: “Transgranular dislocation activities and substructural evolutions accommodating two-dimensional grain boundary sliding in ODS ferritic steel”, Acta Materialia, Vol. 132 (2017) pp. 245–254.
9. Hiroshi Masuda, Takaaki Kanazawa, Hirobumi Tobe, Eiichi Sato: “Dynamic anisotropic grain growth during superplasticity in Al-Mg-Mn alloy”, submitted to Scripta Materialia.

(2) 参考論文

1. 増田 紘土, 谷口 聡, 佐藤 英一, 杉野 義都, 鶴飼 重治: “ODS フェライト鋼の高温引張試験における粒界迂りの二次元的観察”, 日本金属学会誌, Vol. 79 (2015) pp. 287–297. <(1)–1 の和訳>
2. Hiroshi Masuda, Hirobumi Tobe, Eiichi Sato, Yoshito Sugino, Shigeharu Ukai, “Two-dimensional observation of the core-mantle model for superplastic flow in an ODS ferritic steel”, Materials Science Forum, Vol. 838-839 (2016) pp. 100–105.
3. Eiichi Sato, Hiroshi Masuda, Yoshito Sugino, Shigeharu Ukai: “Direct observation of

two-dimensional grain boundary sliding and switching in ODS ferritic steel”, Materials Science Forum, Vol. 838-839 (2016) pp. 43–50.

(3) 国際学会の会議録

1. Hiroshi Masuda, Hirobumi Tobe, Eiichi Sato, Yoshito Sugino, Shigeharu Ukai, “Two-dimensional observation of the core-mantle model for superplastic flow in an ODS ferritic steel”, The 13th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials, Tokyo, Japan (September, 2015). <Best Poster Award>
2. Hiroshi Masuda, Hirobumi Tobe, Eiichi Sato, Yoshito Sugino, Shigeharu Ukai: “Two-dimensional grain boundary sliding and dislocation characteristics in ODS ferritic steel”, EusoSPF 2016, Toulouse, France (September, 2016). <Best Presentation Award>

他 4 件

(4) 国内学会の会議録

1. 増田 紘士, 戸部 裕史, 佐藤 英一, 杉野 義都, 鶴飼 重治, “ODS フェライト鋼の二次元的粒界すべりに伴う転位機構の選択原理”, 日本金属学会 2017 年春期 (第 160 回) 講演大会, 首都大学東京 (2017 年 3 月)

他 18 件

(5) 受賞歴, その他

1. 増田 紘士, 戸部 裕史, 佐藤 英一, 杉野 義都, 鶴飼 重治, 日本金属学会第 65 回金属組織写真賞 奨励賞 (2015 年 3 月)
2. Best Poster Award, The 13th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials (September, 2015)
3. Best Presentation Award, EusoSPF 2016 (September, 2016)
4. 比金 健太, 増田 紘士, 戸部 裕史, 北薊 幸一, 佐藤 英一, 平成 29 年度軽金属論文賞 (2017 年 11 月)

謝辞

本研究を遂行するに当たって、研究室内外の数多くの皆様にご指導、ご協力頂きましたことを、この場を借りて深く感謝申し上げます。

中でも、指導教員である宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所の佐藤英一教授には、私が修士課程に入学してからの5年にわたり、懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました。研究課題を遂行する上での訓練に加えて、研究者に必要な心構えを伝授して頂き、さらに国内外における数多くの研究発表の機会を提供して下さいました。心より感謝致します。

同じく、宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所の戸部裕史助教は、大事小事を問わず、日頃から温かく私を支えて下さいました。ご自身の専門分野から離れた本研究に対しても、客観的かつ新鮮な示唆に富んだ助言で心強く協力して頂きましたことを深く感謝致します。

本論文の執筆に当たっては、副査を引き受けて下さいました東京大学の幾原雄一教授、小関敏彦教授、阿部英司教授、東京工業大学の若井史博教授に、丁寧な審査をして頂くとともに大変貴重な叱咤激励を頂きました。心より御礼申し上げます。

第2章～第4章で使用した ODS フェライト鋼は、北海道大学の鶴飼重治教授、杉野義都博士 (現: 株式会社コベルコ科研)、上川亮磨氏 (現: 大同特殊鋼株式会社) からご提供頂きました。本研究に快く、そして大変親身にご協力頂きましたことを深く感謝致します。

第2章における力学試験および組織観察を含む多くの実験は、佐藤研究室 OB の谷口聡氏 (現: 新日鐵住金株式会社) によるところが大きいことをここに記し心より感謝します。

第5章～第6章で使用した ALNOVI-U は、小山克己博士を通じて、株式会社 UACJ 様よりご提供頂きました。深く御礼申し上げます。

第5章～第6章での実験は、佐藤研究室 OB の金澤孝昭氏 (現: 株式会社神戸製鋼所) の多大な貢献によることをここに記し心より感謝します。

本研究は MEXT ナノテクノロジープラットフォーム事業 (No. 12024046)、JSPS 科研費 (No. 16J04854)、日本アルミニウム協会アルミニウム研究助成事業、JST 産学共創基礎基盤研究プログラム「革新的構造用金属材料創製を目指したヘテロ構造制御に基づく新指導原理の構築」によりご支援頂いた成果を含みます。これらの研究支援事業のおかげで、終始大変恵まれた環境において課題を遂行することができました。心より御礼申し上げます。

そして何より、佐藤研究室の皆様とは、5年間の研究室生活において、研究はもちろん、公私にわたり良い関係を築けたことが、本研究の遂行において大きな支えとなりました。特に、秘書の佐藤光容さんには、きめ細やかなお心遣いで、5年間の研究活動を隅々まで支えて頂きました。OB の松永哲也博士 (現: 物質・材料研究機構) には、常日頃から多くの場面で叱咤激励を頂き、実に励みになりました。感謝とともに特に記名させて頂きます。

最後に、大学院での5年間の研究生生活を支えてくれた家族に心から感謝します。

2018年2月吉日

増田紘士