特集　材料の機械的性質に及ぼす転位の役割

超微細粒金属材料の転位運動による構造的不均一性

川　崎　　　恵*

1. は じ め に

金属の不均質超微細粒組織(Heterogeneous nanostructure)は，優れた機械的および物理的特性を備えた高度な構造用金属材料を製造する手段として，現在世界的に注目されている[1]．そのような金属組織をつくることができる，強ひずみ塑性加工による金属組織の超微細粒化は，現代の材料科学分野で主に議論されてきた．最も効果的な塑性変形技術の一つであるHPT(High-Pressure Torsion)法[2]による加工は，様々な金属材料に積極的に適用され，結晶粒をナノ構造化することで，機械的特性の向上とさらなる機能性の促進につながることが分かっている[3]-[5]．留意すべき事は，これまでのHPT加工に関する報告が，鋳造および熱処理後の金属・合金にのみ適用されている点である．対照的に，先端的な金属製造プロセスにおける最近の発展は，バルク金属構造材料の積層造形(Additive Manufacturing: AM)[6]-[8]の適用が加速されていることである．現在はAMプロセス時のレーザー出力や走査速度等の造形適正条件検索に多くの研究が集中しているが，今後は，AM製造後の金属組織やAM材料の更なる超微細粒化の研究が必要となる．

金属は，製造過程やその後の結晶粒微細化プロセス中に生じた集団的多重転位運動がすべり系とそれ以外で不均一に起こることで，結晶格子中に不均一にゆがみを与える[9]．これは金属加工中に増加した転位の運動による現象で，この不均一性より転位密度の変化の理解につながる．しかし，転位による結晶構造の不均一性は，超微細粒組織内では，直接的な顕微鏡観察が困難になる．金属材料の先端的製造，組織加工および特性の材料科学の発展には，斬新な試験技術や高解像度のナノスケール特性評価技術が必要である．本解説では，X線や中性子回折法を用いて，転位による金属立方構造の不均一性を理解するとともに，ナノインデンテーションにより測定したミクロ領域における転位運動の重要性を取り扱う．

2. X線や中性子回折法による構造的不均一性の評価

316Lステンレス鋼(316L SS)の試験片は，直径20～53 μmの粒子サイズを持つ鋼粉末をレーザー粉末溶融結合法(Laser Powder Bed Fusion: L-PBF)のAM製造技術を使用して作製されている[10]．ディスク状に機械加工されたAM製造後の試験片(AM 316L SS)は，6 GPa圧力下で，室温および1 rpmで15回転までHPT加工された(最大相当ひずみ量～360)．AM製造後(As-built)およびHPT法による微細粒処理後の試験片表面全体をX線回折(XRD)法で調べることにより，AM 316L SSの超微細粒化による構造変化を評価した．

図1は，AM法および最大N＝15回転のHPT処理後のAM-316L SSのXRD回折線を示している[11]．すべての試験片表面で測定されたXRD回折ピークは，一連の面心立方(f.c.c)構造を示しており，変形誘起ε-マルテンサイトの2次相は見られない．実際には，AM法の熱処理冷却方向にそって強い220集合組織を持つAs-built試験片は，初期のHPT加工でも，超微細粒化によって111集合組織が発達する傾向がみられる．微細粒化後は一貫して111集合組織が維持され，さらにXRD回折線幅が広がりを見せる．AM法により導入された220集合組織は，結晶学的配向関係[12][13]において変形誘起相変態を生じさせにくく，鋳造法で製造し焼なました111集合組織を保持する316L SSが超微細粒化後に限られた量の変形誘起ε-マルテンサイトを作り出す[14]-[16]のとは対照的である[11]．また，室温(24℃)から始まり15回

* オレゴン州立大学　機械・産業・製造工学部；准教授(Oregon State University, 204 Rogers Hall, Corvallis OR 97333 U.S.A.)
Dislocation-activated Crystallographic Anisotropy in Bulk Nanocrystalline Metals; Megumi Kawasaki*(*School of Mechanical, Industrial and Manufacturing Engineering, Oregon State University, Corvallis Oregon 97331, U.S.A.)
Keywords: *dislocation, high-pressure torsion, nanocrystalline metals, nanoindentation, X-ray diffraction*
2022年8月23日受理[doi:10.2320/materia.62.19]

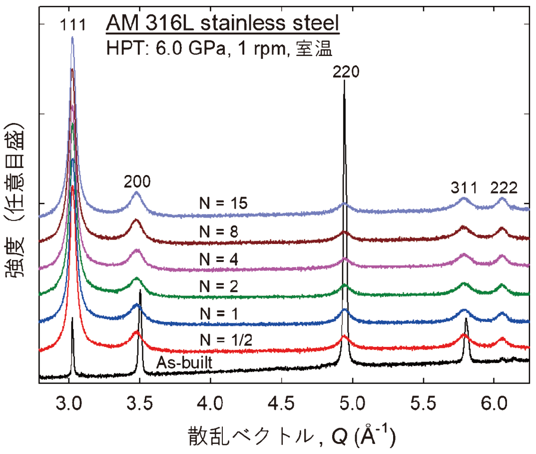

図１　316L SS の AM 製造(As-built)，HPT 加工後(1/2–15 回転)の XRD 回折ピーク[10]．(オンラインカラー)

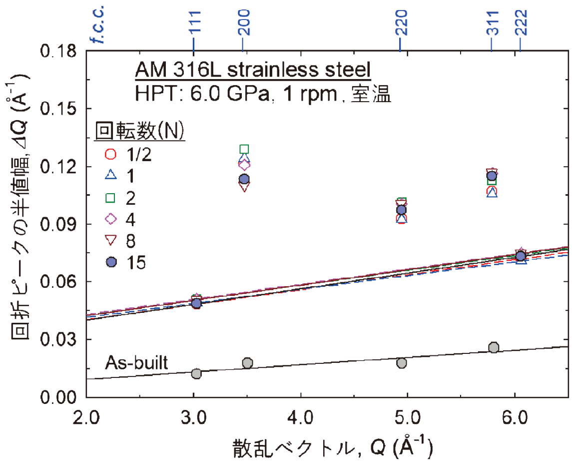

図２　散乱ベクトル Q に対する XRD 回折ピークの半値幅 ΔQ を使った Williamson–Hall プロット[10]．(オンラインカラー)

転の HPT 加工後には $\Delta T=35$℃の温度上昇を伴う現在の HPT 加工では，20℃以下での結晶粒微細化では観られるマルテンサイト変態に必要な変形双晶および積層欠陥の形成[17]を遅らせる可能性が考えられる．

XRD 回折線の横軸方向のずれから推定された，AM 製造後の 316L SS の格子定数 a は3.5906±0.0029 Å(0.35906±0.00029 nm)[10]で，標準の 316L SS が示す a=3.59−3.60 Å(0.359−0.36 nm)[18]と一致する．HPT による微細組織化後，空孔と転位が過剰に生成され，それらの分布により大きな歪みが結晶格子内に生じ，HPT 初期(N=1/2)で a=3.6003±0.0109 Å(0.36003±0.00109 nm)，その後(N=8以降)　a=3.6020±0.0097 Å(0.36020±0.00097 nm)に保たれ，格子定数の0.27％から0.32％の膨張，つまり0.0027−0.0032の格子ひずみが観測されたことになる[9]．

結晶子サイズ d と格子ひずみ ε を推定するために，散乱ベクトル Q に対する XRD 回折ピークの半値幅 ΔQ を使った Williamson–Hall(W–H)プロットを**図２**[11]に示す．一般に，波数 k は波長 λ を用いて $k=2\pi/\lambda$ と表され，散乱ベクトル Q は散乱角 2θ との間で $Q=2k\sin\theta$ の関係をもつ．また回折ピークの半値全幅は，粒子ファクター K(球状粒子の場合，$K\approx0.9$)を用いて $\Delta Q=K\cdot2\pi/d+\varepsilon Q$ と定義される．これらの定義は，異なる λ を扱う実験による結果でも同様に用いることができる．

AM 製造後の材料(As–built)に対する回帰分析は，111，200，220および311の４つの格子面すべてから考慮され，格子ひずみが小さく，結晶の等方性が高いことが評価できる．ところが HPT 法による微細粒加工後は，200，220および311の非最密充填面での回折ピークの半値幅が大きく，111や222の最密充填面から得られた結晶子サイズよりも結晶子サイズが小さい．このような異方的な ΔQ のばらつきは，超微細粒加工中に導入された結晶構造内の転位を含む多数の欠陥が原因であり，結晶格子内のひずみ勾配の異方性が明らかとなる．

これより，図２に見られるように，HPT 加工後の超微細

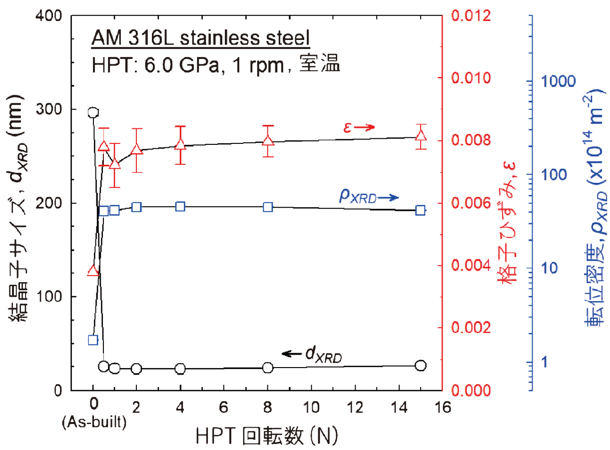

図３　HPT 法による超微細粒化に伴う AM 316L SS の構造特性の変化[10]．(オンラインカラー)

粒 316L SS に対する回帰分析は，最密充填面のみを選択することにより，結晶子サイズ d_{XRD} と格子ひずみ ε を推定できる．また AM 316L SS の転位密度 ρ_{XRD} は，XRD 回折ピークのずれから計算された格子定数を用いて，AM 製造後と HPT 加工後のそれぞれのバーガースベクトル値の b=2.538×10^{-10} m，2.547×10^{-10} m を適用し，次の関係[19]によって計算できる．

$$\rho_{XRD}=\frac{2\sqrt{3}\,(\varepsilon^2)^{1/2}}{b d_{XRD}} \qquad (1)$$

HPT 法による超微細粒化に伴う構造特性の変化を**図３**[11]に示す．ここで，HPT ゼロ回転(N=0)は AM 製造後を表す．微細化初期でも大きな構造変化があり，その後は維持されることが分かる．結晶粒子サイズは AM 製造後の300 nm から HPT 後には23～26 nm に減少している．この変化は，転位密度が，AM 製造後の約 2×10^{14} m^{-2} から超微細粒化後の約 45×10^{14} m^{-2} に増加し，格子ひずみが0.0038から0.0081の２倍以上に増加することと相関している．超微細粒化後の AM 316L SS の結晶粒子サイズは，鋳造後 HPT

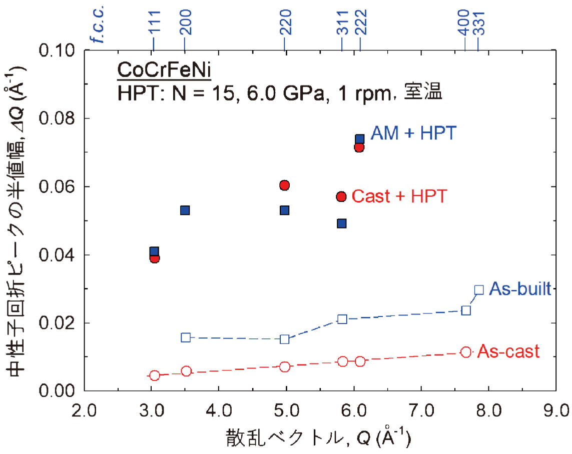

図4　鋳造(As-cast)もしくはAM製造後(As-built)およびHPT法後(Cast＋HPT，AM＋HPT)のCoCrFeNi高エントロピー合金に対する中性子回折線を使ったWilliamson–Hallプロット．(オンラインカラー)

法により微細化された316L SSの報告[14][17]と一致しているが，活発な変形誘起マルテンサイト変態を示す鋳造およびHPT加工材は，～144×10^{14} m^{-2}より高い転位密度が報告されている[20]．本研究のAM材の低い転位密度は，前述したマルテンサイト変態に必要な積層欠陥と双晶境界の生成が抑制されることに一致する．このAM製造された316L SSのHPT後の微細粒結晶構造内にみられるひずみの不均一性は，AM製造されたCoCrFeNi高エントロピー合金(high-entropy alloy: HEA)をHPTを用いて超微細粒化した後にもXRD法により観察されている[21]．この現象は，主要な合金元素かつf.c.c.構造が316L SSと類似することに起因する．　中性子回折法を用いて試験片全体積に対しての回折実験を行っても，この超微細粒結晶構造内の格子ひずみの不均一性を検出することができる[22]．鋳造(As-cast)もしくはAM製造後(As-built)，HPT法による超微細粒加工を行った後のCoCrFeNi高エントロピー合金(Cast＋HPT，AM＋HPT)の構造変化を，日本原子力研究開発機構(J-PARC)材料・生命科学実験施設(MLF)[23]にあるiMATERIA[24]において，飛行時間型中性子回折計を用いて測定し，338 Kにおいて得られたデータのW-Hプロットを**図4**に示す．鋳造後のHEAは，ΔQとQの間に適度な線形関係を示し，格子ひずみが小さいことが理解できる．それに対し，AM製造後，さらにHPTによる超微細粒化されたHEAは，転位によって引き起こされるひずみの異方性に起因し，線形関係から外れた格子変形挙動を示した．特にHPT加工後の材料において，非最密充填面での中性子回折ピークはバックグラウンドと比較して強度が低くなり，誤差や欠落したデータ点が含まれる．それを考慮した上でも，異方的なΔQのばらつきが観られ微細化後のひずみ勾配の不均一性は明らかである．この構造的不均一性は，次節に示す微細加工中における塑性変形律速メカニズムの転位モデルにより合理的に説明できる．

3.　ナノインデンテーションによる転位運動の同定

ナノインデンテーション法は，材料の大きさや結晶粒組織に依存せずに，微小領域から機械的特性を理解できる有効な手法である[25]．ナノインデンテーションによって得られた荷重-変位(P–h)曲線を利用して，材料の2つの重要な特性であるひずみ速度感受性指数mと真の活性化体積Vp^*を分析した．ナノインデンテーション硬度Hは，P–h曲線を用いて，ピーク押し込み荷重$P_{\max}$と，圧子と試料との接触面積Aを用いて，$H=P_{\max}/A$で示されるOliver–Pharr法[26]に従って推定できる．ここで，マイクロビッカース硬さ試験測定から得られるH_Vの値と，ナノインデンテーション硬度Hには本質的な違いがあることに注意する必要がある[25]．mは，与えられたひずみεおよび絶対温度Tで測定された硬度値Hを用いて，次のように決定できる[27]．

$$m=\left(\frac{\partial \ln \sigma_f}{\partial \ln \dot{\varepsilon}}\right)_{\varepsilon,\,T}=\left(\frac{\partial \ln\,(H/C)}{\partial \ln\,(0.01\dot{\varepsilon}_i)}\right)_{\varepsilon,T} \qquad (2)$$

ここで，$\dot{\varepsilon}$は相当塑性ひずみ速度，流動応力σ_fは$\sigma_f\approx H/C$のTaborの経験的関係によって計算できる．ここでCは完全な塑性変形を示す拘束係数で～3[28]であり，ナノインデンテーションひずみ速度$\dot{\varepsilon}_i$は，変位hと時間t用いて，$\dot{\varepsilon}_i=h^{-1}(\mathrm{d}h/\mathrm{d}t)$，によって求められる．さらに，活性化体積$V_p^*$の値を次式の関係から計算することにより，塑性変形の律速メカニズムを推定することができる[29]．

$$V_p^*=\left(\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \sigma_f}\right)=\sqrt{3}kT\left(\frac{\partial \ln(0.01\dot{\varepsilon}_i)}{\partial (H/C)}\right) \qquad (3)$$

ここで，kはボルツマン定数を示す．一般に，V_p^*の値は，室温での塑性変形における速度制御プロセスの変化に伴いb^3に対して異なる係数を示し(bはバーガースベクトル)，f.c.c.金属の転位すべりに起因する場合には～$100b^3$から～$1000b^3$の範囲の値[29]で，粒界すべりの場合は～$10b^3$[30]，粒界または結晶格子中の拡散が重要なプロセスの場合は～b^3[30][32]と推定される．

316L SSのマイクロメカニカル特性は，AM製造後，またHPTによる超微細粒化後(6 GPa，8回転，室温)に，Berkovich圧子を備えたナノインデンテーションを使用して調べた．すべての測定は，$P_{\max}=50$ mNの所定の最大適用荷重の下で，一定のナノインデンテーションひずみ速度$\dot{\varepsilon}_i$の0.0125，0.025，0.05および0.1 s^{-1}を用いた．これは，相当塑性ひずみ速度$\dot{\varepsilon}$との$\dot{\varepsilon}\approx0.01\dot{\varepsilon}_i$の経験的関係[33]を考慮して，それぞれ1.25×10^{-4}，2.5×10^{-4}，5.0×10^{-4}および1.0×10^{-3} s^{-1}に相当する．**図5**は，AM製造後(N＝0)およびHPT加工後(N＝8)に，1.25×10^{-4}から1.0×10^{-3} s^{-1}までの4つの塑性ひずみ速度で測定した代表的な荷重-変位曲線を示す．任意の塑性ひずみ速度において，ピーク荷重での変位は結晶粒超微細化とともに増加している．また，ピーク荷重での変位にはひずみ速度依存性がみられ，超微細粒加工後はそれが低くなる傾向にある．

図5の挿入図は，AM製造後およびHPT後の$H/3$(＝流

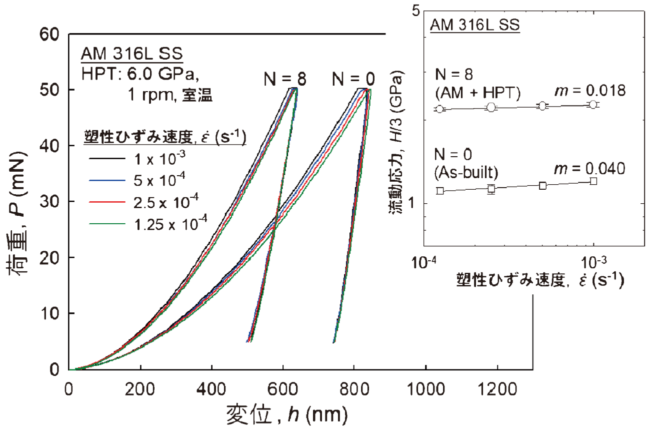

図５　(左)ナノインデンテーション法から得られる，AM 製造後(N＝0)および HPT 加工後(N＝8)に対する，異なるひずみ速度で測定された荷重−変位(P–h)曲線；挿入図(右)$H/3$(＝流動応力)対ひずみ速度の両対数プロット．(オンラインカラー)

動応力)対ひずみ速度の両対数プロットを示す．AM 316L SS の結晶粒超微細化により，ナノインデンテーション硬さから求められた流動応力は約２倍に増加したが，それに伴い m 値が0.040から0.018に減少し塑性加工性が低減する．この m 値は，本研究で扱った粒子サイズよりも大きなマクロスケールの粒子サイズをもつ AM 製造後の 316 SS が示した $m=0.022$ に近く[34]，粗大粒組織を持つ316L SS の$m=0.0061$よりもはるかに大きい[35]．推定された活性化体積 V_p* は，AM 製造時および HPT 加工後の 316L SS でそれぞれ $V_p^*=9.16b^3$ および$10.68b^3$ m^{3}であった．これより，AM 製造後また微細粒加工後のどちらにおいても約$10b^3$ m^3 の活性化体積を示し，本研究の316L SS の塑性変形律速メカニズムは粒界を介した転位の活動，特に超微細粒 f.c.c. 金属においては粒界における転位核生成や転位ピン止め効果の欠如による活動[36][37]と解釈できる．ナノインデンテーション法から求められた活性化体積 V_p*より，結晶粒の超微細化により結晶粒界での転位運動の塑性変形への重要性が高まることが理解でき，先述したような転位運動による結晶構造的なひずみの不均一性がより明確に解釈できる．

4．終　わ　り　に

今回の解説では，転位による金属 f.c.c. 構造の不均一性が超微細化により顕著に表れることを X 線や中性子回折法により解釈し，また超微細粒の結晶粒界での転位運動が塑性変形律速メカニズムに影響を与えることをナノインデンテーション測定を用いて解説した．特に AM 製造後の316L ステンレス鋼や高エントロピー合金を例に挙げ，超微細加工技術には HPT 法を使用し，超微細粒金属材料の転位運動による構造的不均一性を解釈した．本研究はまた，強ひずみ加工による超微細粒化の研究開発のみならず，高度な製造，および新しい特性評価技術の応用に繋げる研究に貢献している．本解説が，多方面に広がる材料科学領域の共同研究の活性化に繋がることを切に願う．

本研究成果は，米国国立科学財団 グラント番号 CMMI–2051205 (National Science Foundation，Grant No. CMMI–2051205)の一環とて得られたものである．本研究を共同で行ったガンドン テクニオン−イスラエル工科大学(Guangdong Technion–Israel Institute of Technology)のリス クラウスーディーター教授(Prof. LISS，Klaus–Dieter)，また漢陽大学(Hanyang University)のジャン ジェイル教授(Prof. JANG，Jae–il)に御礼申し上げます．

文　　献

(1) Y.T. Zhu, K. Ameyama, P.M. Anderson, I.J. Beyerlein, H.J. Gao, H.S. Kim, E. Lavernia, S. Mathaudhu, H. Mughrabi, R.O. Ritchie, N. Tsuji, X.Y. Zhang and X.L. Wu: Mater. Res. Lett., **9**(2021), 1–31.
(2) A.P. Zhilyaev and T.G. Langdon: Prog. Mater. Sci., **53**(2008), 893–979.
(3) R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer and Y.T. Zhu: JOM, **68**(2016), 1216–1226.
(4) K. Edalati and Z. Horita: Mater. Sci. Eng. A, **652**(2016), 325–352.
(5) K. Edalati, A. Bachmaier, V.A. Beloshenko, Y. Beygelzimer, V.D. Blank, W.J. Botta, K. Bryla, J. Cizek, S. Divinski, N.A. Enikeev, Y. Estrin, G. Faraji, R.B. Figueiredo, M. Fuji, T. Furuta, et al.: Mater. Res. Lett., **10**(2022), 163–256.
(6) W. E. Frazier, J. Mater. Eng. Perform., **23**(2014), 1917–1928.
(7) D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk and C. Emmelmann: Acta. Mater., **117**(2016), 371–392.
(8) M. Seifi, A. Salem, J. Beuth, O. Harrysson and J.J. Lewandowski: JOM, **68**(2016), 1492–1492.
(9) J.K. Han, X.J. Liu, Y.O. Kuzminova, S.A. Evlashin, K.–D. Liss and M. Kawasaki: Mater. Lett., **302**(2021), 130364.
(10) A.M. Filimonov, O.A. Rogozin, D.G. Firsov, Y.O. Kuzminova, S.N. Sergeev, A.P. Zhilyaev, M.I. Lerner, N.E. Toropkov, A.P. Simonov, I.I. Binkov, I.V. Okulov, I.S. Akhatov and S.A. Evlashin: Materials, **14**(2014), 115.
(11) M. Kawasaki, J.K. Han, X.J. Liu, Y. Onuki, Y.O. Kuzminova, S.A. Evlashin, A.M. Pesin, A.P. Zhilyaev and K.D. Liss: Adv. Eng. Mater., **24**(2022), 2100968.
(12) G.B. Olson and M. Cohen: Metall. Trans. A, **7**(1976), 1905–1914.
(13) G.B. Olson and M. Cohen: Metall. Trans. A, **7**(1976), 1897–1904.
(14) Y. Mine, Z. Horita and Y. Murakami: Acta Mater., **57**(2009), 2993–3002.
(15) S.W. Shi, Z. Zhang, X.B. Wang, G.B. Zhou, G.F. Xie, D. Wang, X. Chen and K. Ameyama: Mater. Sci. Eng. A, **711**(2018), 476–483.
(16) S. Kheiri, H. Mirzadeh and M. Naghizadeh: Mater. Sci. Eng. A, **759**(2019), 90–96.
(17) S. Scheriau, Z. Zhang, S. Kleber and R. Pippan: Mater. Sci. Eng. A, **528**(2011), 2776–2786.
(18) C.E. Pinedo and A.P. Tschiptschin: Rem–Rev. Esc. Minas., **66**(2013), 209–214.
(19) G.K. Williamson and R.E. Smallman: Philos. Mag., **1**(1956), 34–46.
(20) J. Gubicza, M. El–Tahawy, Y. Huang, H. Choi, H. Choe, J.L. Labar and T.G. Langdon: Mater. Sci. Eng. A, **657**(2016), 215–223.
(21) W.R. Zhao, J.K. Han, Y.O. Kuzminova, S.A. Evlashin, A.P. Zhilyaev, A.M. Pesin, J.I. Jang, K.D. Liss and M. Kawasaki: Mater. Sci. Eng. A, **807**(2021), 140898.

(22) X. Liu, J.-K. Han, Y. Onuki, Y. Kuzminova, S. Evlashin, M. Kawasaki and K.-D. Liss (under review)
(23) K. Nakajima, Y. Kawakita, S. Itoh, J. Abe, K. Aizawa, H. Aoki, H. Endo, M. Fujita, K. Funakoshi, W. Gong, M. Harada, S. Harjo, T. Hattori, M. Hino and T. Honda, et al.: Quantum Beam Sci., **1**(3) (2017), 9.
(24) Y. Onuki, A. Hoshikawa, S. Sato, P.G. Xu, T. Ishigaki, Y. Saito, H. Todoroki and M. Hayashi: J. Appl. Crystallogr., **49** (2016), 1579–1584.
(25) M. Kawasaki, B. Ahn, P. Kumar, J.I. Jang and T.G. Langdon: Adv. Eng. Mater., **19**(2017), 1600578.
(26) W. C. Oliver and G. M. Pharr: J. Mater. Res., **7**(1992), 1564–1583.
(27) Q. Wei, S. Cheng, K.T. Ramesh and E. Ma: Mater. Sci. Eng. A, **381**(2004), 71–79.
(28) S. Shim, J.I. Jang and G.M. Pharr: Acta Mater., **56**(2008), 3824–3832.
(29) I.C. Choi, Y.J. Kim, B. Ahn, M. Kawasaki, T.G. Langdon and J.I. Jang: Scr. Mater., **75**(2014), 102–105.
(30) H. Conrad: Mater. Sci. Eng. A, **341**(2003), 216–228.
(31) H. Conrad: Nanotechnology, **18**(2007), 325701.
(32) H.J. Frost and M.F. Ashby: Deformation-mechanism maps: the plasticity and creep of metals and ceramics., New York: Pergamon Press, Oxford, (1982).
(33) C.L. Wang, Y.H. Lai, J.C. Huang and T.G. Nieh: Scr. Mater., **62**(2010), 175–178.
(34) Z. Li, T. Voisin, J.T. McKeown, J.C. Ye, T. Braun, C. Kamath, W.E. King and Y.M. Wang: Int. J. Plasticity., **120**(2019), 395–410.
(35) F. Khodabakhshi, M.H. Farshidianfar, A.P. Gerlich, M. Nosko, V. Trembosova and A. Khajepour: Mater. Sci. Eng. A, **756**(2019), 545–561.
(36) Y.M. Wang, A.V. Hamza and E. Ma: Acta Mater., **54**(2006), 2715–2726.
(37) J. Chen, L. Lu and K. Lu: Scr. Mater., **54**(2006), 1913–1918.

川崎　恵

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2007年　University of Southern California 材料工学科博士課程修了，Ph.D.
2007年　University of Southern California 宇宙・機械工学科，ポスドク研究員
2009年　University of Southern California 宇宙・機械工学科，研究助教授
2012年　漢陽大学(ソウル，韓国)材料工学科，准教授
2017年　Oregon State University 機械・産業・製造工学部，Associate Professor
2022年9月- 現職
専門分野：強ひずみ塑性加工，金属組織学，金属物理学
◎強ひずみ塑性加工による超微細粒金属や金属間化合物，超微細粒準安定合金の製造や接合，またマイクロおよびナノスケールにおけるの金属材料の機械特性を主に研究しています．現在は，国際的共同研究を通して，中性子や高エネルギーX線回折を用いた超微細粒金属材料の動的構造解析を進めています．
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★