

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

比金 健太*・増田 紘士*・戸部 裕史*・北園 幸一**・佐藤 英一*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 67, No. 6 (2017), 228–233

© 2017 The Japan Institute of Light Metals

Low-temperature creep mechanism in ultrafine-grained aluminum

Kenta HIGANE*, Hiroshi MASUDA*, Hirobumi TOBE*, Koichi KITAZONO** and Eiichi SATO*

This study investigated the low-temperature creep mechanisms in ultra-fine grained aluminum made by accumulative roll bonding. The low-temperature creep behaviors in ultra-fine grained aluminum with grain size of $0.39\mu\text{m}$ were divided into four regions by three certain stress values, σ_{my} , σ_{multi} and σ_y . σ_{my} is stress for dislocation movement, σ_{multi} is stress for dislocation multiplication, and σ_y is yield stress. First, below σ_{my} , plastic deformation was negligible. Second, from σ_{my} to σ_{multi} , creep deformation with $n=2.5$ occurred by grain boundary sliding. Third, from σ_{multi} to σ_y , creep deformation with $n=7.2$ occurred by intragranular recovery of dislocations. Last, above σ_y , power-law breakdown was confirmed.

(Received February 3, 2017 Accepted March 16, 2017)

Keywords: aluminum; ultrafine-grained; low-temperature creep; dislocation

1. 緒 言

クリープは、一般的に拡散現象が現われる $0.4 T_m$ (T_m : 融点) 以上で顕著となることが知られている。しかしながら、JAXA 宇宙科学研究所の小惑星探査機「はやぶさ」に搭載されたチタン合金製燃料タンクの耐圧試験の際、室温 ($0.32 T_m$) かつ 0.2% 耐力以下でクリープが観察された¹⁾。それ以前から、チタン合金に関して、低温クリープの報告がなされており^{2)–4)}、さらに、fcc 金属においても、似たような低温クリープが報告されている⁵⁾。そのメカニズムは、材料の結晶構造に大きく依存して、以下のように報告されている。

室温で活動するすべり系が少ない hcp 金属では、低温クリープ中に転位の絡み合いが起りにくく、直線的な転位列が観察される⁴⁾。hcp 金属の低温クリープでは、この転位列が粒内ですべり運動をし、粒界に到達、堆積し、粒界に吸収され応力指数 $n=3$ の変形が継続する⁶⁾。このとき粒界に吸収された転位は粒界すべりを起こす。

一方、活動しやすいすべり系が多数存在する fcc 金属において、平均結晶粒径がおおよそ $5\mu\text{m}$ 以上の粗大粒 (Coarse Grained: CG) では、 0.2% 耐力 $\sigma_{0.2}$ 以上の応力付加で、粒内に転位が供給され、変形中に転位セル組織が形成されることで、加工硬化が生じて巨視的な変形は停止する。しかし、長時間のうちに、粒内の転位が交差すべりをし、セル壁を構成する転位と対消滅を起こすことにより転位密度がわずかに低下し、極低速のクリープ変形が継続する。このとき、 $n=5^{5), 7)}$ が報告されている。

一方、同じ fcc 金属でも、平均粒径がおおよそ $1\mu\text{m}$ 以下の超微細粒 (Ultra-fine Grained: UFG) 材料では、粒内にセル組織が形成されないと考えられている⁸⁾。したがって、UFG-fcc 金属および CG と UFG の中間領域である粒径 $1\text{--}5\mu\text{m}$ の微細粒 (Fine Grained: FG) は、CG-fcc 金属と異なるメカニズムで低温クリープが発生する可能性が考えられる。

UFG アルミニウムの低温クリープは、松永らによって、活性化エネルギーの観点から、 280K を境に高温側では転位芯拡散律速の転位クリープ、低温側では hcp 金属で見られるような、転位と粒界の相互作用が顕著になる非拡散機構に律速される転位クリープであろうと示唆されている⁹⁾。しかしながら、定常状態に入るまでに長時間を要する応力域においては、試験期間が短く、力学データの解析や変形後の組織においては未だ十分な調査がなされておらず、UFG アルミニウムの低温クリープの全体的な現象解明には至っていない。特に、 $\sigma_{0.2}$ の 0.5 倍以下の比較的低い応力域においては、試験は行われておらず、挙動は不明なままである。そこで本研究では、UFG アルミニウムに対し、様々な負荷応力でクリープ試験を行い、低温クリープ機構を包括的に理解することを目的とした。

2. 実験方法

本研究で使用した試料は、純度 99.52% の工業用純アルミニウム A1050 の板材で、化学組成を Table 1 に示す。実験試料は、繰返し重ね接合圧延法 (Accumulative Roll Bonding: ARB 法¹⁰⁾) により得た。 298K において無潤滑で 6 サイクル

*宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所 (〒252–5210 神奈川県相模原市中央区由野台 3–1–1) Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency (3–1–1 Yoshinodai, Chuo-ku, Sagamihara-shi, Kanagawa 252–5210)

**首都大学東京大学院システムデザイン研究科システムデザイン専攻航空宇宙システム工学域 (日野市) Department of System Design, Graduate School of System Design, Tokyo Metropolitan University (Hino-shi, Tokyo)

Table 1 Chemical composition of A1050 (mass%).

Si	Fe	Cu	Mu	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.11	0.27	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	Bal.

Table 2 Grain size and corresponding annealing temperature and time.

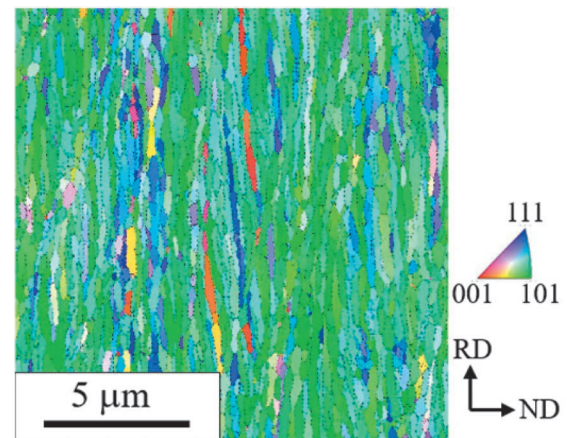
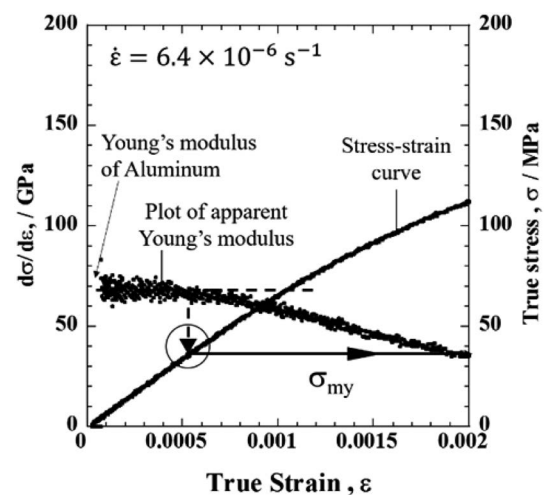
Grain size (μm)	Temperture (K)	Time (ks)
0.39	423	1.8
0.50	423	3.6
0.76	473	3.6
0.91	503	3.6
1.1	513	3.6
1.4	523	3.6
2.0	543	3.6
5.3	573	3.6
12	773	10.8
18	873	14.4

の50%圧延を施し、合計で4.8の相当ひずみを与えた。その後、**Table 2**に示す条件で焼鈍を施し、平均粒径 $d=0.39\text{--}18\mu\text{m}$ の試料を作製した。粒径測定は、圧延横断方向 (TD) 面 (圧延方向 (RD)–板面垂直方向 (ND) 面) に対して走査型電子顕微鏡 (SEM) による電子線後方散乱回折法 (EBSD) を施し、NDへの切片法により行った。 $d=0.39\mu\text{m}$ の初期組織として、EBSDによる逆極点図マップを**Fig. 1**に示すが、再結晶が完了していることが確認できる。

各粒径の試料について、298 K、大気雰囲気下で、RDに対して初期ひずみ速度 $1.0\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ で引張試験を行った。試験機はオートグラフAG-100kNXを用いた。また、応力–ひずみ曲線から微視的降伏応力 σ_{my} を求めた。 σ_{my} は微視的に塑性変形が開始して見かけのヤング率が低下し始める点の応力であり、**Fig. 2**に示すように、応力–ひずみ曲線の傾きをひずみに対してプロットし、その値が減少し始める点の応力を σ_{my} として求めた。また、 $d=0.39\mu\text{m}$ の試料に対し、ひずみ速度 $6.4\times 10^{-7}\text{--}1.0\times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ で引張試験を行い、 σ_{my} のひずみ速度依存性を調査した。

$d=0.39\mu\text{m}$ の試料に対し、298 K、大気雰囲気下、RDに負荷応力23–178 MPaでクリープ試験を行った。試験は定常状態に入ったことを確認するまで継続して行い、定常状態に入らなかったものは $4.4\times 10^3\text{ h}$ で試験を停止した。試験片は4–5段の段付試験片を用い、それぞれの段のひずみは、ゲージ自体のクリープの小さなひずみゲージを用いて測定した¹⁾。本研究では特に低ひずみ速度での挙動に注目するので、降伏点以下では微視的降伏などの塑性変形を生じないSS400鋼の試料で応力53 MPa (弾性ひずみ0.00026) のクリープ試験を行ったところ、測定したひずみ速度は 10^{-11} s^{-1} 以下であり、無視できることを確認した。

クリープ試験における瞬間塑性ひずみを算出した。瞬間塑性ひずみは、初期ひずみから弾性ひずみを引いたものであり、変形開始時に導入された転位の量を示す。瞬間塑性ひず

**Fig. 1** Inverse pole figure map of the microstructure in the TD plane after annealing at 423 K for 1800 s.**Fig. 2** Typical $d\sigma/d\varepsilon$ curve of an UFG aluminum ($d=0.39\mu\text{m}$) at $6.4\times 10^{-6}\text{ s}^{-1}$.

みの値が持つ誤差として、ひずみゲージの貼り付けの際に生じる経験誤差 ± 0.0002 を考慮に入れた。

$d=0.39\mu\text{m}$ の試料に対し、53 MPaおよび130 MPaにおいて、定常状態でクリープを途中止めてSEM (日本電子製JSM-7100F) による微視組織観察を行った。試料のTD面 (RD–ND面) に対し、反射電子を用いた電子線チャネリングコントラスト像 (ECCI) 観察を行い、結晶粒内や粒界近傍の転位組織を調査した。反射電子像観察は、作業距離 (WD) 6 mm、加速電圧15 kVの条件で行った。ECCI観察試料は機械研磨後、253 Kの硝酸25%、メタノール75%溶液中で電圧15 Vで電解研磨を施し作製した。

また、クリープ変形前の試料と、定常状態において途中止めた試料のND面に対し、X線回折 (XRD) を用いて転位密度測定を行った。装置は、全自動X線回折装置MXP³ (マック・サイエンス製) を使用した。得られた5–7

本の回折ピークをVoigt関数でフィッティングし、半値幅を求めた後、Williamson-Hall法¹¹⁾により転位密度を算出した。

3. 実験結果

3.1 引張特性

Fig. 3に、各粒径の試料の応力-ひずみ曲線を示す。ここ

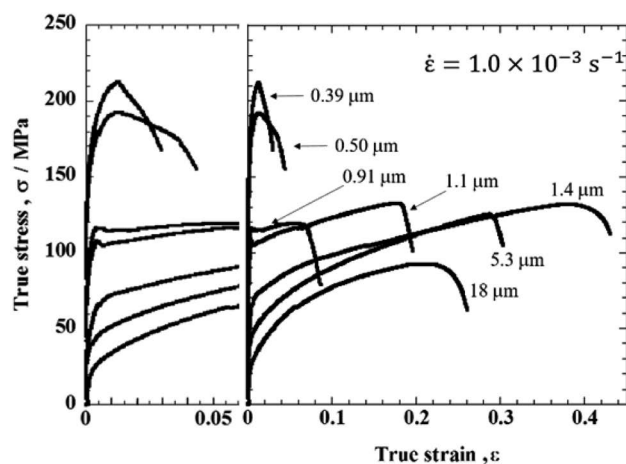


Fig. 3 Stress-strain curves of A1050 with different grain sizes at $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

では、クロスヘッド変位から評価したひずみをプロットしており、降伏付近の挙動を拡大図で表示している。Fig. 3より、粒径約 $1 \mu\text{m}$ （本研究では $1.1 \mu\text{m}$ ）以下のUFG試料では降伏点現象が見られるのに対し、 $1\text{--}5 \mu\text{m}$ （ $1.4\text{--}2 \mu\text{m}$ ）のFG試料、 $5 \mu\text{m}$ 以上（ $5.3\text{--}18 \mu\text{m}$ ）のCG試料ではそれが見られない。また、UFG試料では、降伏点に達する前に1%程度の塑性ひずみが生じている。特に、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の試料では、降伏点後に加工硬化せず、早期破断に至っている。これらの挙動は、過去にUFGアルミニウム合金について行われた様々な研究で報告されており^{12)~14)}、以下の実験で用いた $d=0.39 \mu\text{m}$ の試料は典型的なUFG試料とみなしてよい。

3.2 クリープ特性

$d=0.39 \mu\text{m}$ の試料における各応力でのクリープ曲線をFig. 4(a)に、低応力および長時間域を拡大したものをFig. 4(b)に示す。負荷応力が高いほど試験開始時のひずみ増加が大きく、ひずみ速度も高い。縦軸にひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ の対数、横軸にひずみ ϵ を取ったクリープ曲線をFig. 5(a)に、低応力および小ひずみ域を拡大したものをFig. 5(b)に示す。 $\dot{\epsilon}$ - ϵ プロットでは、クリープが定常状態に入ったかどうかを確認しやすく、 $\dot{\epsilon}$ - ϵ プロットから評価した定常クリープ速度の負荷応力依存性をFig. 6に示す。

$\dot{\epsilon}$ - ϵ プロットの曲線形状から、クリープ挙動を4つの領域

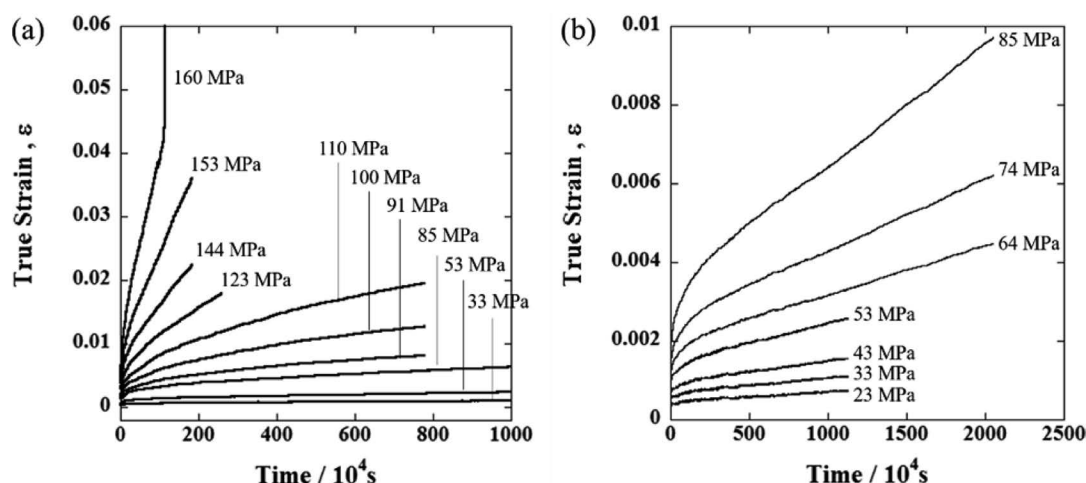


Fig. 4 Creep curves of an UFG aluminum ($d=0.39 \mu\text{m}$).

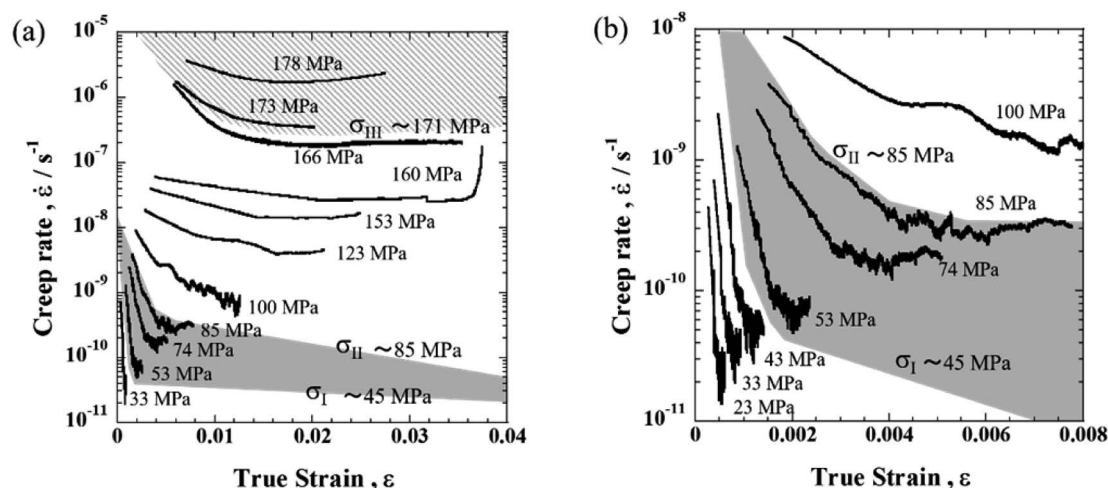


Fig. 5 Strain rate-strain relationship in an UFG aluminum ($d=0.39 \mu\text{m}$).

に分けて考察する。それぞれの境界を σ_I , σ_{II} , σ_{III} とし、以下の考察 (3.2節, 3.3節, 4.2節) より Fig. 5 中に示される $\sigma_I=45\text{ MPa}$, $\sigma_{II}=85\text{ MPa}$, $\sigma_{III}=171\text{ MPa}$ であると評価された。

$\sigma < \sigma_I$ の領域では、変形量が非常に小さく、 $4.4 \times 10^3\text{ h}$ の試験時間中にひずみ速度が低下し続ける挙動が見られた。本領域では定常状態が確認されなかったため、Fig. 6では試験停止直前のひずみ速度を白抜き点でプロットし、応力指数 n は算出していない。

一方、 $\sigma > \sigma_I$ の領域では、ひずみ速度が一定の値に収束している定常クリープがFig. 5の $\dot{\epsilon}$ - σ プロットから確認された。しかし、Fig. 6より、 n は、 $\sigma_I < \sigma < \sigma_{II}$ では2.5、 $\sigma_{II} < \sigma < \sigma_{III}$ では7.2であり、 σ_{II} を境に異なる応力指数の定常クリープが確認された。

$\sigma > \sigma_{III}$ の領域では、 $n \approx 50$ であり、べき乗則崩壊領域に該当する。 $\sigma_{III}=171\text{ MPa}$ の値は、降伏応力 σ_y に対応する。ここで、 σ_y は0.2%耐力と定義した。

3.3 微視的降伏

Fig. 7(a) は、 $\dot{\epsilon}=1.0 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ における σ_{my} の粒径依存性を

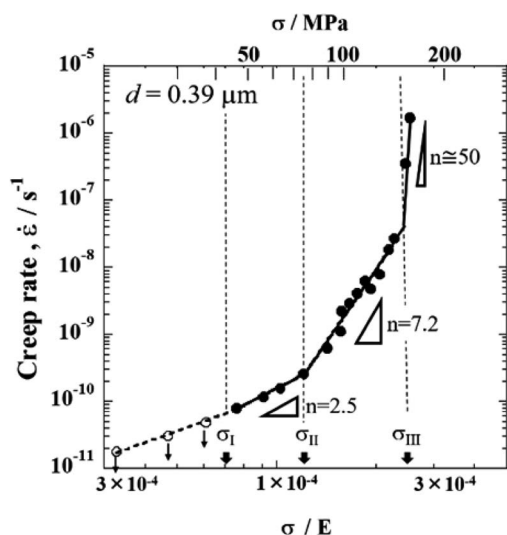


Fig. 6 Strain rate–stress relationship in an UFG aluminum ($d=0.39\mu\text{m}$). The white spots were not in steady state and were calculated using the data just before stopping the test.

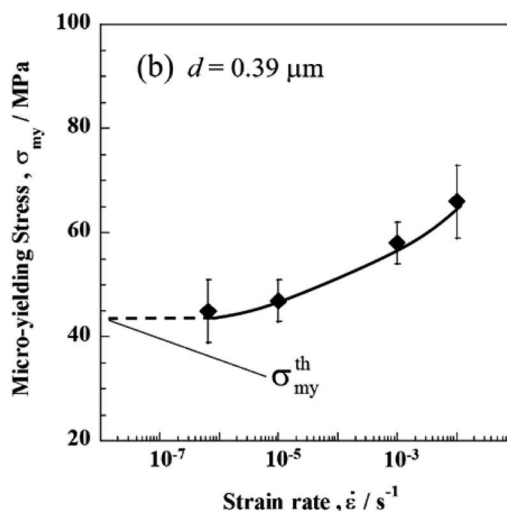
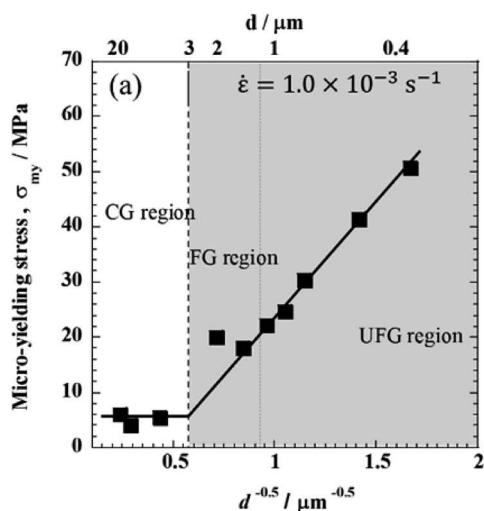


Fig. 7 (a) Micro–yielding stress (σ_{my}) of A1050 at $1.0 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ and (b) strain rate dependence of σ_{my} in an UFG specimen ($d=0.39\mu\text{m}$).

示す。Fig. 3で降伏点挙動を示さないCG領域では、粒径依存性が見られず、 σ_{my} はおおよそ5MPaで一定であるのに対し、FG–UFG領域では、 σ_{my} は粒径の -0.5 乗に比例している。FG領域は、Fig. 3で明確な降伏点挙動を示さないが、 σ_{my} の挙動はUFGの直線に乗る。

$d=0.39\mu\text{m}$ の試料における σ_{my} のひずみ速度依存性をFig. 7(b)に示す。ひずみ速度の低下とともに σ_{my} は小さくなるが、低速度域ではおおよそ45MPaに収束している。低速度域における σ_{my} のしきい値を σ_{my}^{th} とすると、 σ_{my}^{th} の値は上述の σ_I と一致している。

3.4 瞬間塑性ひずみ

$d=0.39\mu\text{m}$ の試料の各応力における瞬間塑性ひずみをFig. 8に示す。 $\sigma < \sigma_I$ では、瞬間塑性ひずみはほぼ無視できる。一方、 $\sigma > \sigma_I$ では、瞬間塑性ひずみは緩やかに増加し、 σ_{II} 付近からその傾きが急になる。

3.5 転位密度

$d=0.39\mu\text{m}$ の試料に対して、X線回折とWilliamson–Hall法で求めた変形前の転位密度は $\rho=1.91 \times 10^{15}/\text{m}^2$ 、変形後は $\rho=1.97 \times 10^{15}$ ($\sigma=23\text{ MPa}$)、 $2.47 \times 10^{15}/\text{m}^2$ ($\sigma=178\text{ MPa}$)と、応

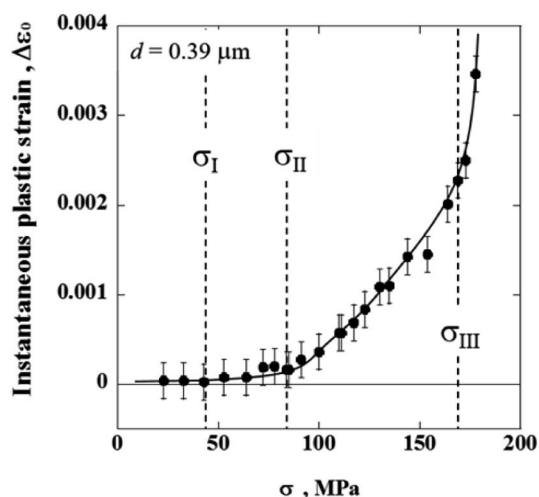


Fig. 8 Instantaneous plastic strain in an UFG aluminum ($d=0.39\mu\text{m}$) under different stress levels.

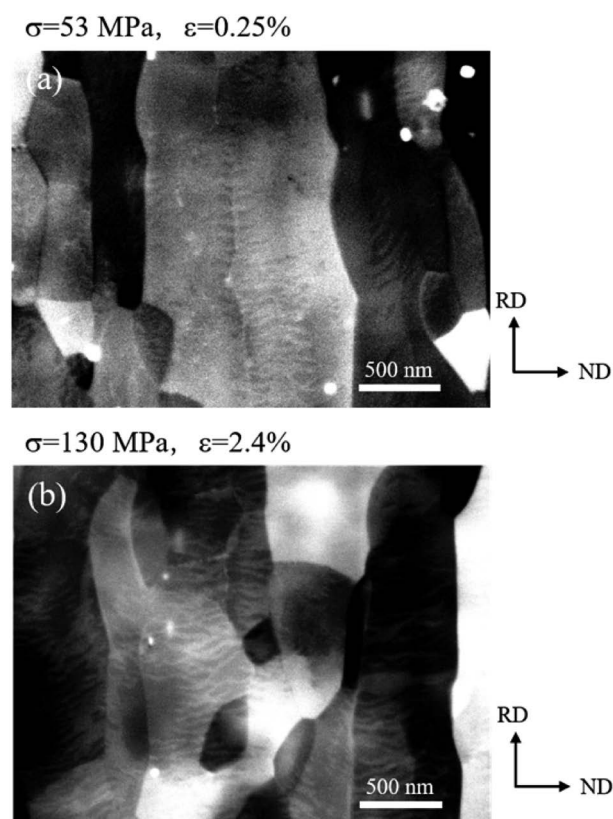


Fig. 9 SEM/ECCI images obtained after the creep tests under (a) 53 MPa, (b) 130 MPa for an UFG aluminum ($d=0.39\mu\text{m}$).

力の増加に伴い緩やかに増加した。しかし、前述した σ_I , σ_{II} および σ_{III} を境に、明確な転位密度の変化は見られなかった。引張試験中の転位密度をその場測定した足立らの研究¹⁵⁾において、破断後に伴う応力低下により、大幅に転位密度が低下することが報告されており、本研究で求めた転位密度は変形中のものではなく、除荷により低下した後のものであると考えられる。

3.6 微視組織観察

$d=0.39\mu\text{m}$ の試料に対する、53 MPa ($\sigma_I < \sigma < \sigma_{II}$), 130 MPa ($\sigma_{II} < \sigma < \sigma_{III}$)でのクリープ途中止め試料の微視組織のECCIを、それぞれFig. 9(a), (b)に示す。観察は、各試料とも複数の視野で行い、その代表的なものを示している。図中に白いコントラストとして見えるのが転位である。Fig. 9(a)では、中央上下に走っている粒界に転位が並んでおり、粒界から少し離れると転位のコントラストは消えている。一方Fig. 9(b)では、粒内全体に転位のコントラストが観察される。

4. 考 察

4.1 微視的降伏応力

$d=0.39\mu\text{m}$ の試料において、微視的降伏応力の低ひずみ速度側しきい値 σ_{my}^h は、それ以下で定常クリープに達しない応力 σ_I とほぼ同じ値を示した。すなわち、 $\sigma_I \approx 45\text{ MPa}$ は、本クリープ試験における転位の移動開始応力にあたり、それ以下の応力では、転位の運動はほとんど生じず、変形量が極めて小さく、ひずみ速度の低下が急激であることが説明できる。

4.2 転位の増殖開始応力

Fig. 8において、 $\sigma > \sigma_{II}$ で瞬間塑性ひずみが急激に増加する

ことや、Fig. 9(b)に示す変形後の組織において、粒内に多くの転位が見られることから、 σ_{II} はそれ以上で転位が増殖を開始する応力 σ_{multi} であると考えられる。

UFG アルミニウムにおける転位の増殖開始応力は、足立らによって初めて報告された¹⁵⁾。彼らは、A1100の引張試験中の転位密度をSPRING-8のX線回折でその場測定し、 $d=4.47\mu\text{m}$ のCG試料では変形初期の0 MPaに近い応力で転位が増加し始めるのに対し、 $d=0.96\mu\text{m}$ のFG試料や、 $d=0.26\mu\text{m}$ のUFG試料においては、ある一定の応力以上で転位が増加し始めることを報告した。純度や粒径に若干の差があるが、本研究における転位の増殖開始応力の存在は足立らの報告と整合している。

転位増殖が活発ではないが転位が運動する $\sigma_{my}^h < \sigma < \sigma_{multi}$ では、負荷応力の増加に伴う瞬間塑性ひずみの増加が緩やかであることから、転位密度は低いと考えられる。実際に、Fig. 9(a)に示すように、転位は粒界近傍に集中しており、粒の中心部にはほとんど見られない。一方、 $\sigma_{multi} < \sigma < \sigma_y$ では、瞬間塑性ひずみは、負荷応力とともに急激に増加することから、Fig. 9(b)に見られるように、粒内に多くの転位が拡がっていく。

4.3 転位構造とクリープメカニズム

Fig. 6より、 $\sigma_I < \sigma < \sigma_{II}$ では $n=2.5$ 、 $\sigma_{II} < \sigma < \sigma_{III}$ では $n=7.2$ の定常クリープが生じた。 $n=2.5$ は、hcp金属の低温クリープにおける $n=3$ ⁵⁾と近い値を取ることから、 $\sigma_I < \sigma < \sigma_{II}$ の領域では粒界すべりに緩和されるクリープメカニズムが支配的であるとされる。すなわち、転位列が粒内をすべり運動をし、粒界に堆積した転位が粒界に吸収されるという機構でクリープ変形が継続していく。

一方、 $\sigma_{II} < \sigma < \sigma_{III}$ では、変形後の組織で粒内部に多くの転位が存在することから、粒内転位によるメカニズムであるとされる。 $n=7.2$ は、従来報告がある400 K以上の高温域でのCG-fcc金属のクリープ¹⁶⁾で見られる、転位芯拡散律速の転位クリープの応力指数 $n=7$ と近い値であり、本応力域のクリープ機構もこれに属すると考えられる。

松永らは、A1050のUFGにおいて、280 K以上の温度域における変形挙動は転位芯拡散律速の転位クリープであると報告した⁹⁾。このときのクリープ試験の負荷応力は82–119 MPaであり、本論文における $\sigma_{II} < \sigma < \sigma_{III}$ の領域に対応する。また、280 K以下の低温域における変形挙動はhcp金属の室温クリープと類似していると報告しており⁹⁾、これは298 Kで試験を行った本論文の $\sigma_I < \sigma < \sigma_{II}$ の領域で見られる挙動と一致する。UFGにおいて、低温あるいは低応力状態のとき、hcp型の機構が見られると考えられる。

以上のことから、結晶構造に依存すると考えられていた低温クリープメカニズムは、UFG-fcc金属においては、負荷応力により遷移することがわかった。その境界となる応力は、それぞれ σ_I : 微視的降伏応力 σ_{my}^h , σ_{II} : 転位の増殖開始応力 σ_{multi} , σ_{III} : 降伏耐力 σ_y に対応付けられた。

5. 結 言

UFG アルミニウムの低温クリープ挙動は微視的降伏応力 σ_{my}^h 、転位の増殖開始応力 σ_{multi} 、降伏耐力 σ_y によって4つの領域に分けられる。

(1) $\sigma < \sigma_{my}^h$: 転位がほとんど運動せずに、変形が減速して、

やがて停止する。

(2) $\sigma_{my}^{th} < \sigma < \sigma_{multi}$: $n=2.5$ の定常クリープを示した。転位は運動するがほとんど増殖しない。粒界近傍に堆積した転位が観察される。粒界すべりによって持続する定常クリープが発生する。

(3) $\sigma_{multi} < \sigma < \sigma_y$: $n=7.2$ の定常クリープを示し、粒内に多くの転位が観察される。転位芯拡散律速の定常クリープが発生する。

(4) $\sigma > \sigma_y$: 急速に変形し破断にいたる、べき乗則崩壊領域となる。

謝 辞

本研究の一部は、公益財団法人軽金属奨学会のご支援により実施したものであり、ここに謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 佐藤英一, 山田智康, 田中寿宗, 神保 至: 軽金属, **55** (2005), 604–609.
- 2) K. Ishikawa, M. Maehara and Y. Kobayashi: Mater. Sci. Eng. A, **332** (2002), 153–158.
- 3) H. Adenstedt: Metal Progress, **56** (1949), 658–660.
- 4) T. Neeraj, D. H. Hou, G. S. Daehn and M. J. Mills: Acta Mater., **48** (2000), 1225–1238.
- 5) 松永哲也, 佐藤英一: 軽金属, **64** (2014), 42–48.
- 6) T. Matsunaga, T. Takahashi, K. Kameyama and E. Sato: Mater. Sci. Eng. A, **510–511** (2009), 356–358.
- 7) J. Shen, S. Yamasaki, K. Ikeda, S. Hata and H. Nakashima: Mater. Trans., **52** (2011), 1381–1387.
- 8) W. Blum and X. H. Zeng: Acta Mater., **57** (2009), 1966–1974.
- 9) 松永哲也, 石渡 薫, 川合伸明, 佐藤英一: 軽金属, **62** (2012), 437–441.
- 10) Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai and R. G. Hong: Scr. Mater., **39** (1998), 1221–1227.
- 11) G. K. Williamson and W. H. Hall: Acta Metall., **1** (1953), 22–31.
- 12) O. Nijs, B. Holmedal, J. Friis and E. Nes: Mater. Sci. Eng. A, **483–484** (2008), 51–53.
- 13) C. Kwan, Z. Wang and S. Kang: Mater. Sci. Eng. A, **480** (2008), 148–159.
- 14) N. Kamikawa, X. Huang, N. Tsuji and N. Hansen: Acta Mater., **57** (2009), 4198–4208.
- 15) H. Adachi, Y. Miyajima, M. Sato and N. Tsuji: Mater. Trans., **56** (2015), 671–678.
- 16) H. J. Frost and M. F. Ashby: Deformation Mechanism Maps, Pergamon Press, Oxford (1982).