

中性子回折を用いた純銅の 高温変形時における転位挙動の観察

馬場可奈^a, 小貫祐介^b, 長岡佑磨^c, 伊東正登^c, 鈴木 茂^d, 佐藤成男^{e*}

Dislocation Characteristics in Pure Copper during High-Temperature Deformation Investigated by Using Neutron Diffraction

Kana BABA^a, Yusuke ONUKI^b, Yuma NAGAOKA^c, Masato ITO^c,
Shigeru SUZUKI^d and Shigeo SATO^{e*}

^a Faculty of Engineering, Ibaraki University

4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan

^b Frontier Research Center for Advanced Atomic Sciences, Ibaraki University

162-1 Shirakata, Tokai, Ibaraki 319-1106, Japan

^c Central Research Institute, Mitsubishi Materials Corporation

7-147 Shimoishito, Kitamoto, Saitama 364-0028, Japan

^d Micro System Integration Center, Tohoku University

2-1-1 Katahira, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

^e Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University

4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan

(Received 22 December 2021, Revised 25 January 2022, Accepted 26 January 2022)

In order to understand the mechanism of temperature dependence of flow stress in high-temperature deformation of pure copper, dislocation behaviors during deformation were investigated by using in-situ time-of-flight neutron diffraction. The dislocation density was determined by line-profile analysis of the neutron diffraction data. Based on the dislocation density, the flow stress was estimated using the Bailey-Hirsch equation, and the relationship between the mechanical properties and the dislocation density was discussed. The increase in the dislocation density during the deformation was suppressed with increasing temperature. It can be deduced that dislocation recovery with annihilation was more likely to occur at higher temperatures. Estimation of the flow stress using the measured dislocation density reproduced well the temperature dependence of the flow stress. It was also confirmed that the oscillation of flow stress was caused above a certain temperature by the alternating increase and decrease of dislocations in the range of $10^{12} - 10^{13} \text{ m}^{-2}$. The decrease in ductility as the temperature increases to about 400°C corresponds to the decrease in dislocation strengthening per unit length along

^a 茨城大学工学部 茨城県日立市中成沢町 4-12-1 〒 316-8511

^b 茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター 茨城県那珂郡東海村白方 162-1 〒 319-1106

^c 三菱マテリアル株式会社中央研究所 埼玉県北本市下石戸 7-147 〒 364-0028

^d 東北大学マイクロシステム融合研究センター 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 〒 980-8577

^e 茨城大学大学院理工学研究科 茨城県日立市中成沢町 4-12-1 〒 316-8511 *連絡著者: shigeo.sato.ar@vc.ibaraki.ac.jp

with the decrease in dislocation density.

[Key words] Neutron diffraction, Line-profile analysis, High-temperature deformation, Dislocation, Work hardening, Recovery, Recrystallization, Pure copper

純銅の高温変形における流動応力の温度依存性のメカニズムを探るため、変形中の転位挙動に対し、飛行時間型中性子回折によるその場観察を行った。中性子回折測定結果に対しラインプロファイル解析を行い、転位密度を求めた。転位密度をもとに Bailey-Hirsch の式を利用した流動応力を求め、力学特性と転位密度との関係を考察した。高温ほど変形中の転位密度が上がりにくい測定結果を得た。これは、高温ほど転位の対消滅を伴う回復が起きやすいことと対応する。転位密度をもとに流動応力を推定すると、流動応力の温度依存性が良く再現された。また、一定温度以上で現れる流動応力の波打ち現象は 10^{12} – 10^{13} m^{-2} 程度の転位の増減により生じたことが確認された。400°C程度まで温度が上昇するにつれ延性が低下するが、転位密度の低下とともに単位長さ当たりの転位強化量が低下することに起因することと対応する。

[キーワード] 中性子回折, ラインプロファイル解析, 高温変形, 転位, 加工硬化, 回復, 再結晶, 純銅

1. はじめに

金属の製造プロセスには高温変形が利用され、その変形時の流動応力は製造性において重要な因子である。金属の高温での流動応力の例として、Fig.1 に純銅の真応力-真ひずみ曲線を示す。高温になるほど流動応力は低下する。また、一定の温度以上では、加工硬化と軟化が交互に生じる。これを繰り返すことで応力-ひずみ線図には波うち形状が現れる¹⁻⁴⁾。これらの流動応力は転位の挙動と密接に関連すると想定されるが、高温変形における転位挙動を評価した報告は少ないのが現状である。

一般に、転位の観察には電子顕微鏡が利用される。ただし、電子顕微鏡を用いた場合、高温変形中の転位増殖や、回復・再結晶が生じる際の転位の消滅を連続的に直接観察することは容易ではない。一方、転位密度の評価には回折法を利用したラインプロファイル解析が有効である。転位により結晶格子にミクロひずみが生じ、それに伴う格子定数の分布がラインプロファイルの拡がりとして観測され、その拡がりを解析

することで転位密度が求められる⁵⁻⁸⁾。ただし、金属材料は高温下で表面が酸化するため、表面酸化の影響を十分に無視できる数 mm 厚さのバルク試料での回折実験が要求される。X線を用いる場合、100 keV 程度の高エネルギー X 線を利用すれば数 mm 厚さのバルク試料に対応できる。ただし、高エネルギー X 線を利用した場合、Bragg 反射は低い回折角に密集するため逆空間分解能は低下する。高温変形では転位増殖が進まないため転位密度は低く、回折ピークの

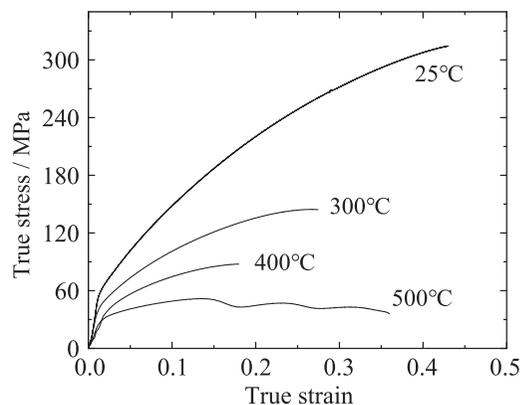


Fig.1 True stress-strain curves of pure copper at 25, 300, 400, and 500°C .

拡がりはずかとなる。このため金属材料の高温変形に対するラインプロファイル解析を行うには、逆空間分解能を低下させない実験系が必要となる。

中性子は金属に対し高い透過性を有するため、数 mm 厚さのバルク試料に対しても高い逆空間分解能で回折測定を行うことができる。加えてパルス中性子による飛行時間 (Time-Of-Flight : TOF) 型中性子回折⁹⁾であれば、検出器の走査をせずに低次から高次の回折を同時に検出できる。このため、TOF 型中性子回折法は高温変形中に刻々と変化する転位増殖 / 対消滅の観測に理想的な回折測定法となる。

本研究では純銅の高温変形中における転位挙動を中性子回折ラインプロファイル解析から追跡する。高温変形中に転位密度の温度依存性を評価し、動的回復や再結晶との関係ならびに力学特性との相関を明らかにすることを目的とする。

2. 実験および解析方法

2.1 試料

中性子回折測定に利用した試料は純銅 (純度 99.96 mass% 以上) である。高温における表面酸化を十分無視できる厚さとするため、引張試験片の変形ゲージ部は直径 8 mm の円柱状とした。なお、変形ゲージ部の平行部長さは入射中性子のビームサイズ (22 mm × 22 mm) より大きくする必要があるので、平行部の長さは 26 mm とした。

2.2 中性子回折測定

中性子回折実験は J-PARC MLF の BL20 (iMATERIA) で実施した。iMATERIA は背面散乱となる BS (Back Scatter), 90° 回折方向の SE

(Special Environment), 低角散乱方向の LA (Low Angle) バンクに検出器が配置され、様々な方位の回折パターンが同時に得られる。入射中性子の発散角 ($\Delta\theta$) は逆空間 ($K = 2 \sin\theta/\lambda$, θ : 回折角, λ : 波長) の分解能に影響し、その影響による拡がり回折角に対し $\Delta\theta/\tan\theta$ で変化する^{9, 10)}。この関係式から回折角が大きいほど発散の影響は小さくなり、高い分解能を得ることがわかる。したがって、ラインプロファイル解析には背面散乱となる BS バンクの検出器を利用した。

試料の加熱は赤外線加熱炉より行った。赤外線加熱炉は中性子の光路を避けるよう配置している。また、試料チャンバー内は He ガス雰囲気とし、300, 400, 500°C それぞれの温度で引張試験を行った。温度制御は試料に取り付けた R 熱電対により行った。なお、試料全体の均熱のため、目標温度に到達後 10 min 保持した後、引張試験を開始した。引張試験は初期ひずみ速度 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で行い、その際得られた真応力-真ひずみ曲線を Fig.1 に示す。引張変形中の 100 s ほどの回折パターンを積算し、ラインプロファイル解析に供した。

測定試料となる純銅の高温変形で発生する転位密度は $10^{12} \sim 10^{14} \text{ m}^{-2}$ オーダーの比較的低い値となる。このため、転位に起因した回折ピークの拡がり極めて小さくなるため、適切な標準試料を選択する必要がある。本研究では熱処理により再結晶することで転位を十分に除去した純銅の回折プロファイルを装置由来ラインプロファイルとして利用した。

2.3 ラインプロファイル解析

ラインプロファイル解析には CMWP (Convolutional Multiple Whole Profile fitting) 法¹¹⁾

を利用した。CMWP 法は、結晶性由来のラインプロファイルと装置由来のラインプロファイル (I_{inst}) を畳み込み積分を行うことで理論的なラインプロファイル ($I_{theoretical}$) を求め、測定されたラインプロファイルにフィッティングする解析法である。結晶性由来のラインプロファイルは、結晶子のサイズ効果によるラインプロファイル (I_{size}) と転位により発生するマイクロひずみによるラインプロファイル (I_{strain}) の畳み込み積分 (\otimes) である。このため、 $I_{theoretical}$ はそれらを畳み込み積分した関数として表される。

$$I_{theoretical} = I_{size} \otimes I_{strain} \otimes I_{inst} + BG \quad (1)$$

I_{strain} には転位密度、転位間相互作用の強さ、転位性格を示すパラメーターが変数として含まれる。 I_{strain} は次式によって表される。

$$I_{strain} = \int_0^{\infty} \exp\{-2\pi^2 L^2 k^2 \langle \varepsilon_{L,k}^2 \rangle\} \exp(2\pi i L s) dL \quad (2)$$

L はフーリエ長さ、 k は回折ベクトル、 s は散乱ベクトルの大きさである。 $\langle \varepsilon_{L,k}^2 \rangle$ は転位によるマイクロひずみであり、次式によって表される。

$$\langle \varepsilon_{L,k}^2 \rangle \cong (\rho C b^2 / 4\pi) f(L/R_e^*) \quad (3)$$

ρ は転位密度、 b はバーガスベクトルの大きさである。 $f(L/R_e^*)$ は Wilkens 関数¹²⁾ であり、 R_e^* は転位によるひずみ場の大きさを表している。この R_e^* と転位密度 ρ を用いて、転位配置パラメーター ($M = R_e^* \sqrt{\rho}$) が求められる。転位が距離 l で均等に並んでいると仮定すると、転位密度の平方根 $\sqrt{\rho} = 1/l$ となる。つまり、 M は、 R_e^* を転位間距離で規格化した値となる。 M が 1 よりも大きい場合、転位間相互作用が弱く、転位がランダムに配置している状態を表す。一方 M が 1 より小さい場合、転位同士がひず

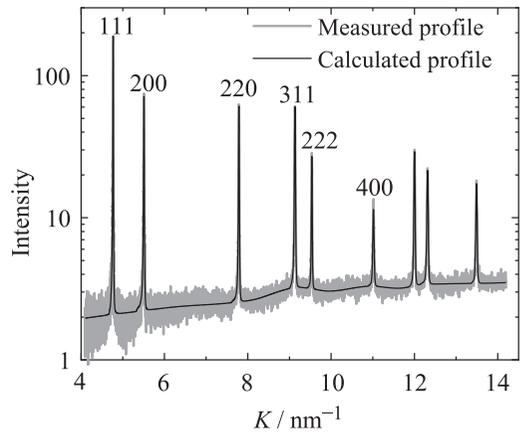


Fig.2 CMWP analysis for neutron diffraction pattern of pure copper subjected to tension deformation at 300°C.

み場を打ち消し合っていることを示唆し、転位間の相互作用が強い状態を表す。CMWP 法によるフィッティング解析例として、引張変形中の 300°C における中性子回折パターンに対しフィッティングした結果を Fig.2 に示す。

3. 結果と考察

3.1 転位密度の変形温度依存性

Fig.3 に 400°C において観察された真ひずみに対する 200 反射の変化を示す。真ひずみの増加

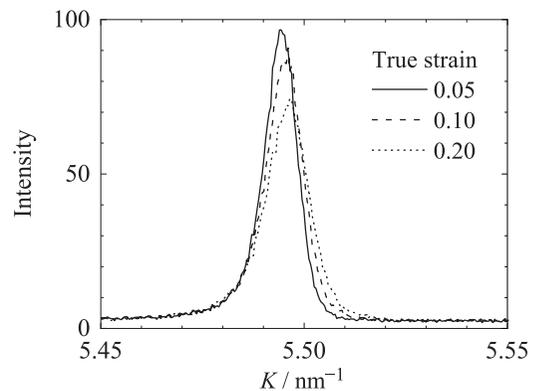


Fig.3 Line profiles of 200 reflection of pure copper in 400°C at true strains of 0.05, 0.1, and 0.2.

に伴い、回折ピークの半価幅が大きくなる様子を
確認できる。Fig.4に400、500℃における真
ひずみに対する回折ピークの半価幅の変化を示
す。400℃における回折ピークの半価幅は真ひ
ずみに対し単調増加し、それに対応した転位増
殖が進むことを示唆する。一方、500℃の回折
ピークの半価幅は真ひずみとともに増減し、転
位増殖と回復/再結晶が交互に生じていると推
定される。

各温度の変形中の転位密度をラインプロファ
イル解析から求めた結果をFig.5に示す。半価
幅の真ひずみに対する推移から予想されたよう
に400℃における転位密度は真ひずみとともに
単調増加する。300℃の転位密度に比べ、400℃
の転位密度は低く、転位の対消滅による回復が
高温ほど活発になることが示唆される。一方、
500℃の転位密度の変化は、半価幅の変化に対
応し、転位密度は $10^{12} \sim 10^{13} \text{ m}^{-2}$ のオーダー

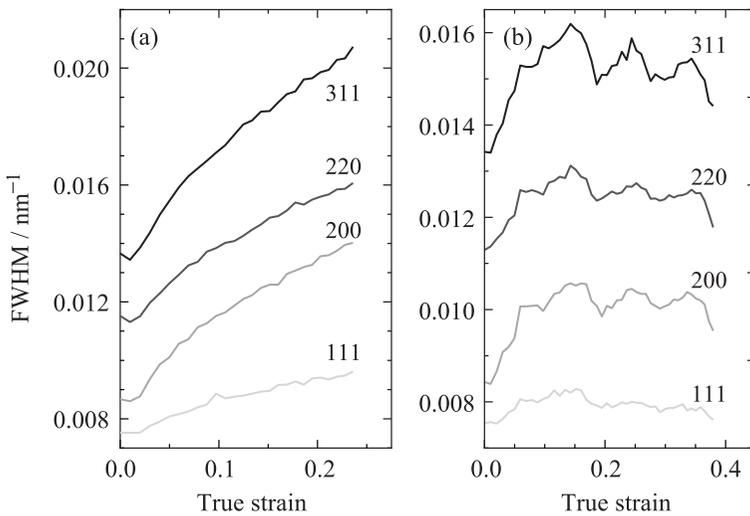


Fig.4 Changes in FWHMs of 111, 200, 220, 311 reflections with true strain at (a) 400 and (b) 500°C .

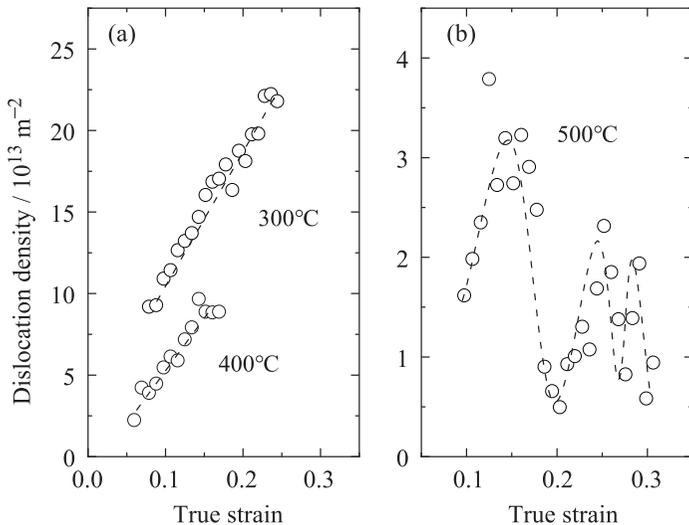


Fig.5 Change in dislocation density with true strain at (a) 300, 400, and (b) 500°C .

で増減することが確認された。この転位密度と半価幅の変化から引張変形中で加工硬化によって転位が増加し、ある程度経過すると動的回復と動的再結晶により、転位の合体消滅や安定配置への移動が生じたと推定される。

3.2 転位密度による流動応力の変化

転位による流動応力の変化は Bailey-Hirsch の式¹³⁾で表すことができる。ただし、Bailey-Hirsch の式を高温変形現象に適用した例は少ない。

$$\sigma = \sigma_0 + M_T \alpha G b \sqrt{\rho} \quad (4)$$

ここで、 σ は流動応力であり、変形中の応力となる。具体的には Fig.1 の真応力に対応する。 σ_0 : 摩擦応力, M_T : テイラー因子, α : 転位強化係数, G : 剛性率, b : バーガースベクトルの大きさ, ρ : 転位密度である。面心立方格子の金属の場合、テイラー因子はおおよそ 3 であり、バーガースベクトルの大きさは $\sqrt{2}a/2$ (a : 格子定数) となる。純銅の剛性率は温度により変化し、300, 400, 500°C それぞれの剛性率は文献値より 35.2, 31.8, 28.3 GPa である¹⁴⁾。 α は転位

強化係数であるが、転位運動の様式や転位の持つひずみ場により定まる定数である。真ひずみに対し転位密度が変化し、それに応じて流動応力が変化する。縦軸を $\sigma - \sigma_0$ とし、 σ に対応する真ひずみにおける転位密度の平方根 $\sqrt{\rho}$ を横軸としたプロットを Fig.6 に示す。Fig.6 の直線勾配は (4) 式の $M_T \alpha G b$ に相当する。前述の通り M_T, G, b は既知の定数であるため、 α が求められる。Fig.6 の直線勾配から求めた α を用い (4) 式から算出された流動応力を Fig.1 の真応力-真ひずみ曲線にプロットした結果を Fig.7 に示す。300, 400°C において Bailey-Hirsch の式により求められる流動応力と Fig.1 に示されている真応力は良く一致する。これは、Fig.6 において流動応力と転位密度の平方根の関係がほぼ線形であるためであり、高温に対しても Bailey-Hirsch の式が適用できることを示している。また、500°C において、流動応力の波打ち形状もまた転位密度の変化に対応し Bailey-Hirsch の式より求めた流動応力にて再現できることが確認された。このことから、動的再結晶が起こるような材料に対しても Bailey-Hirsch の式が有効であることが確認された。

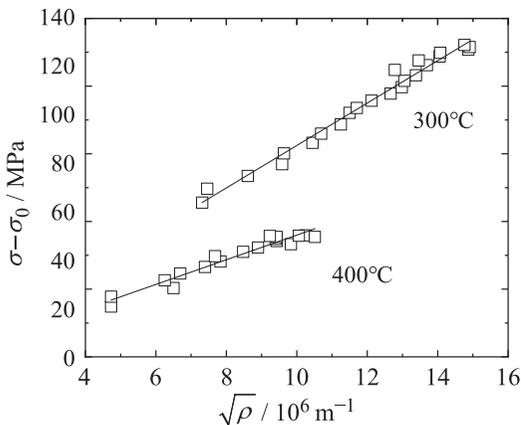


Fig.6 Changes in $\sigma - \sigma_0$ as a function of square root of dislocation density at 300 and 400°C.

3.3 中間温度脆性

Fig.1 の 300°C と 400°C の伸びを比較すると 400°C のほうが小さい。銅における 400°C 近傍の延性低下は中間温度脆性として知られている^{15, 16)}。この原因について転位強化の観点から考察する。

転位強化係数 α は Fig.6 より 300°C と 400°C それぞれに対し 0.35, 0.22 と求められた。単位長さ当たりの転位強化は α に比例するため、400°C における単位長さ当たりの転位強化は 300°C の約 2/3 まで低下することがわかる。さ

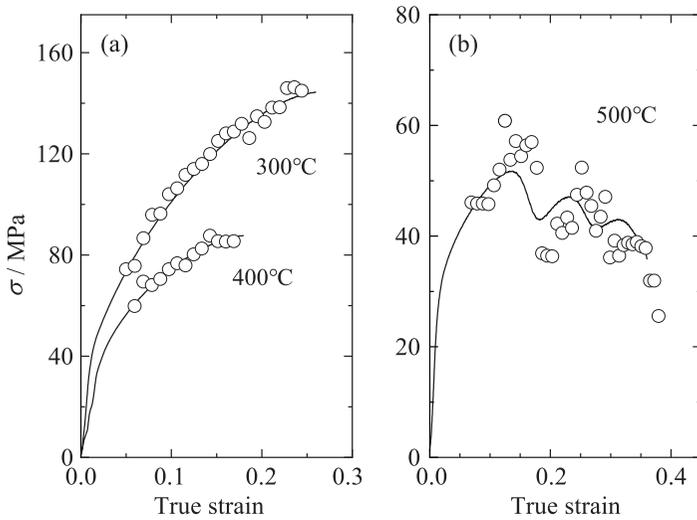


Fig.7 Flow stress of pure copper versus true strain estimated from dislocation density at (a) 300, 400, and (b) 500°C (open circle). True stress of Fig.1, which was obtained by the tensile test, is also shown with solid lines.

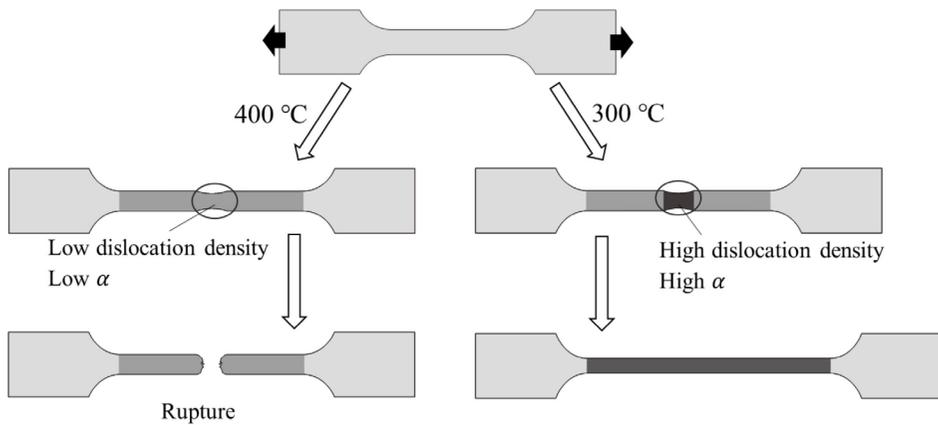


Fig.8 Schematic illustration of local elongation.

らに、Fig.5 に示した通り、400°Cの転位密度は300°Cの転位密度より低い。このため、Fig.8の模式図に示すような局所変形が生じた際、400°Cでは、単位長さ当たりの転位強化が低いこと、また、その部位で発生する転位密度が高くないため、局所変形が進行しやすいと考えられる。このような転位密度や転位強化係数 α の特徴が中間温度脆性の一因になると考えられる。

4. 結論

純銅の高温変形における流動応力の変化を転位増殖、回復の観点から議論するため、高温変形中の中性子回折データに基づくラインプロファイル解析を行った。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 純銅の300, 400°Cにおける高温引張変形では流動応力が単調増加する。その増加率は

400℃のほうが小さい。この現象について、中性子回折から求められた転位密度より考察した結果、400℃の転位増殖は300℃のそれより低く、転位の対消滅による回復が高温ほど活発になることが確認された。また、500℃における高温引張変形では動的再結晶を起因とした流動応力の波うち現象が生じた。この増減に対応した転位密度の増減が確認された。これら温度による流動応力の変化はBailey-Hirschの式より求めた流動応力により再現された。

- (2) 300℃と400℃の伸びを比較すると、400℃の伸びが小さい。これは中間温度脆性と知られる現象である。今回の計測では、転位増殖と単位長さ当たりの転位強化が300℃に比べ400℃では低いことが確認された。転位挙動の観点から、局所変形が生じた際400℃ではその部位は硬化しにくいと言える。400℃において局所変形部の周囲に変形が伝播せず、局所変形部のみで変形が進行し破断に至りやすいことが中間温度脆性の一因と考えられる。

参考文献

- 1) 古城紀雄, 岡田陽三, 堀 茂徳: 材料, **29**, 776 (1980).
- 2) 古城紀雄, 高山善匡, 堀 茂徳: 材料, **32**, 986 (1983).
- 3) 酒井 拓: 日本金属学会会報, **17**, 195 (1978).
- 4) L. Slaz, T. Sakai, J.J. Jonas: *Metal Sci.*, **17**, 609 (1983).
- 5) G.K. Williamson, W.H. Hall: *Acta Metal.*, **1**, 22 (1953).
- 6) T. Ungár, A. Borbély: *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3173 (1996).
- 7) 伊藤美優, 伊藤優樹, 小林敬成, 松永裕隆, 高野こずえ, 牧 一誠, 森 広行, 鈴木 茂, 佐藤成男: 銅と銅合金, **57**, 18 (2018).
- 8) 友田 陽, 佐藤成男, ステファヌス ハルヨ: 鉄と鋼, **103**, 73 (2017).
- 9) 新村信雄: 日本結晶学会報, **16**, 355-368 (1974).
- 10) 佐藤成男, 小貫祐介, 星川晃範, 中川真惟子, 山中謙太, 富田俊郎: 金属, **87**, 965 (2017).
- 11) G. Ribárik, J. Gubicza, T. Ungár: *Mater. Sci. Eng. A*, **387-389**, 343 (2004).
- 12) M. Wilkens: "Fundamental Aspects of Dislocation Theory", Vol.II, (1970), (Nat. Bur. Stand. Spec. Publ., USA).
- 13) J. E. Bailey, P. B. Hirsch: *Philos. Mag.*, **15**, 485 (1960).
- 14) H. M. Ledbetter, E. R. Naimon: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **3**, 897 (1974).
- 15) 鈴木 寿, 伊藤吾朗: 日本金属学会会報, **48**, 1016 (1984).
- 16) 和泉 修: 日本金属学会会報, **18**, 15 (1979).