

機関番号：24402

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560674

研究課題名 (和文) 単結晶を用いた摩擦攪拌プロセスにおける超微細粒形成機構の解明

研究課題名 (英文) Microscopic mechanism of grain refinement during wear process in single crystals

研究代表者

兼子 佳久 (KANEKO YOSHIHISA)

大阪市立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40283098

研究成果の概要 (和文)：摩擦による結晶粒界の形成・発達の過程を明らかにすることを目的とし、摩擦面近傍の微視的構造を単結晶試料を用いて調査した。表面から離れた領域で発生する小角粒界は摩擦面から導入される転位が再配列することにより形成されることが分かった。また、摩擦面に平行な大角粒界の Σ 値の分布は単結晶の方位に大きく依存した。この特徴的な Σ 値の分布は、摩擦による変形によって生じる摩擦方向に垂直な軸まわりの結晶回転から理解することができた。

研究成果の概要 (英文)：In order to investigate nucleation and development of grain boundaries during wear process, microstructures near the worn surface of single crystal specimens were analyzed. It is found that low-angle boundaries included in the area distant from the worn surface were generated as a result of rearrangement of dislocations which were introduced from the surface. Grain-boundary character distribution of high-angle boundaries parallel to the worn surface depended strongly on orientation of the single crystals. The characteristic Σ -value distribution of the high-angle boundaries in the single crystals was understood from the lattice rotation occurring around the axis which is normal to the wear direction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：摩擦、強ひずみ加工、単結晶、結晶粒界、超微細結晶材料、EBSD

1. 研究開始当初の背景

金属材料が強い摩擦を受けると、表面層の組織が微細結晶化されることは古くから知られてきた。摩擦を繰返し与えられると硬化した組織が表面から剥離するので、そのような微細結晶化組織は従来は摩耗を引き起こすネガティブな構造としてとらえられてきた。しかしながら近年、摩擦による表面組織

の変化を積極的に利用して、材料表面を強化しようとする試みが報告されている。この種の表面改質は摩擦攪拌プロセス (Friction Stir Process) と呼ばれている。この手法は表面層に強い加工ひずみが発生することで結晶が微細化されるので、強塑性加工 (Severe Plastic Deformation: SPD) の一種とみなすことができる。

従来、摩擦にともなって形成された微視的組織はもっぱら透過電顕(TEM)を用いて観察されてきた。分解能は高いので 100nm 以下の結晶粒やアモルファス相などが観察されてはいるが、原理上広範囲の観察が難しいので、表面層から材料深部に至るまでの組織変化の系統的調査は報告されていない。超微細粒の形成機構を理解するためには、やはり結晶の歪み格子欠陥の分布などを広範囲に計測し、粒界が形成される位置でのそれらの状態を明らかにすることが望ましい。我々は走査電顕を使って転位の分布を観察する Electron Channelling Contrast Imaging (ECCI)法の開発にも取り組んできた。ECCI法では非破壊的に広範囲に微視的構造を観察することができる。また SEM に併設した EBSD 法を用いれば摩擦を受けた試料の結晶方位の変化を解析することができる。このような最新の SEM 技術を利用して広範囲のゆがみや転位分布を調査できるようになった。

SPD プロセス全般において解決すべき学術的な課題の 1 つに、結晶内で新たな粒界が形成される機構である。ECAP 法では加工ひずみがありにも一様であるので、材料がどのような状態になれば粒界が形成されるのかという疑問に対する学術的観点からの調査には向いていない。一方摩擦では、加工ひずみの状態が表面からの距離の関数として変化する。最も深い位置に形成される粒界近傍の材料の状態をうまく評価できれば、SPD プロセスのすべてに一般化できる粒界発生モデルを構築することが可能である。

2. 研究の目的

摩擦を受けた銅では、摩擦面から離れた領域では小角粒界、摩擦面近傍では大角粒界がそれぞれ多く観察されることが報告されている。摩擦を受けた材料では小角粒界が含まれる組織から大角粒界が含まれる微細粒組織への発達が予想されるので、まず、微細結晶化過程の初期段階とみなすことができる小角粒界について調査する。摩擦面方位が (001) である銅単結晶を用いた実験を行い、深い位置に形成された小角粒界近傍での結晶方位の変化を調査することで、転位の再配列による小角粒界発生モデルを検討する。また、摩擦面に垂直な小角粒界が結晶のどのような変形によって発生するのかを調査する。

ECAP 加工において、加工回数の増加とともに、粒界の方位差が大きくなることが報告されている。このような方位差の増加は、粒内を移動する転位の粒界への吸収が原因であると説明されている。しかしながら、SPD において対応粒界がどのように形成されるのかに関しては十分な理解が得られていない。我々は、種々の表面方位を有する銅単結晶を

用いてすべり摩擦試験を行い、形成された大角粒界の方位差や Σ 値を測定し、それらの摩擦面からの深さ依存性を検討する。これらの結果から、すべり摩擦における大角粒界への発達過程の解明を試みる。

3. 研究の方法

純度 99.998mass% の銅素材から Bridgman 法により種々の表面方位を有する銅単結晶板を作製した。その単結晶をワイヤー放電加工により $30 \times 30 \times 4 \text{mm}^3$ の形状の試験片に加工した。用意した単結晶試験片の表面方位は (001), (110) および (111) である。表面を機械研磨後、真空焼鈍を行い、さらに電解研磨によって表面を鏡面状に仕上げた。すべり摩擦試験はピンオンディスク型摩擦試験機を用いて行った。試験片表面には 10N の垂直荷重を与えた。すべり摩擦試験は、室温・大気中において、すべり速度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ms}^{-1}$ の条件で行った。繰返し回転数が 680 サイクルで実験を中断した。

すべり摩擦試験によって形成された微視的組織は、Fig. 1 に示すように、摩擦痕に対し垂直な面または水平な面に沿って試験片を切断することによって観察した。表面の微視的組織を保護するため、切断前に摩擦面に対して銅めっきを施した。摩擦によって形成された組織の形態および結晶方位は ECCI 法と EBSD 法で観察した。

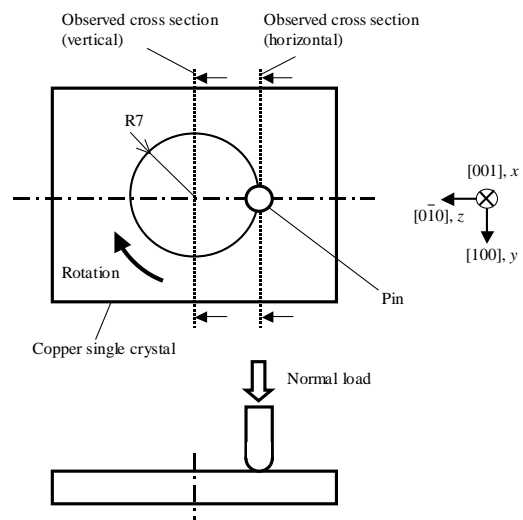


Fig. 1 Sliding test apparatus and planes of cross sections observed after sliding test.

4. 研究成果

(1) 摩擦にともなう小角粒界の発生

摩擦面に銅めっきを施した試料を摩擦方向に対し垂直な面に沿って切断した断面の ECCI 像を Fig. 2 に示す。摩擦面から十分離れた位置では組織の変化は見られなかったが、摩擦面近傍では新たな結晶が形成されていることが分かる。形成された微視的組織は

その形状の特徴から3つの領域（摩擦面より深いほうから Domain A, B および C）に分けることができた。

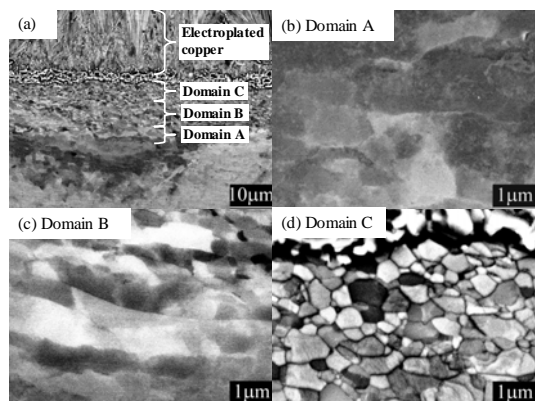


Fig. 2 ECC images of a cross section of the worn (001) copper single crystal. Observed microstructure can be divided into Domains A, B and C.

表面から最も深い位置で観察された Domain A では、直径が数 μm 程度のセル状組織が観察された。この組織は転位密度が高い壁状組織によって区切られた亜結晶であると考えられる。ただし、セル間の境界はあまり明瞭ではない。Domain A より摩擦面に近い領域 (Domain B) では、摩擦面に平行な方向に伸びた亜結晶粒からなる長軸状組織が観察された。摩擦面に対し平行に形成された小角粒界は明瞭であった。最表面の Domain C では、大きさが $1\mu\text{m}$ 以下で等軸状の小さな結晶の形成が確認でき、結晶粒界も明瞭であった。

EBS D 測定の結果をもとに測定点と単結晶との方位差（回転角） θ を(001)単結晶について Fig. 3 の写真内の点線に沿って分析し、その方位差 θ の深さ方向の変化を Fig. 3 のグラフに示す。比較のため、隣接する測定点間の方位差 $\Delta\theta$ も示した。Domain A に相当する $10\mu\text{m}$ より深い領域では、回転角は約 1° 以内と小さかった。深さが $10\mu\text{m}$ 以下の Domain B では、細かい階段状のステップが含まれるが、表面に近づくにつれ回転角は連続的に増加する傾向を示した。回転角は最大で 10° に達した。Domain B で見られる細かいステップは Fig. 2(c)で見られたような摩擦面に平行な小角粒界に相当すると思われる。一方、摩擦面からの深さ $4.5\mu\text{m}$ の Domain B と Domain C の境界では、方位差が約 7° と方位差の比較的大きな小角粒界の形成が EBS D 法においても確認できた。そこから摩擦面に近い Domain C では、複数の大角粒界や小角粒界の形成にともなって回転角は頻繁に不連続に変化した。回転角が不連続に変化する位置、すなわち隣接する測定点間の方位差 $\Delta\theta$ が大きい位置は、粒界の形成した場所

に一致している。

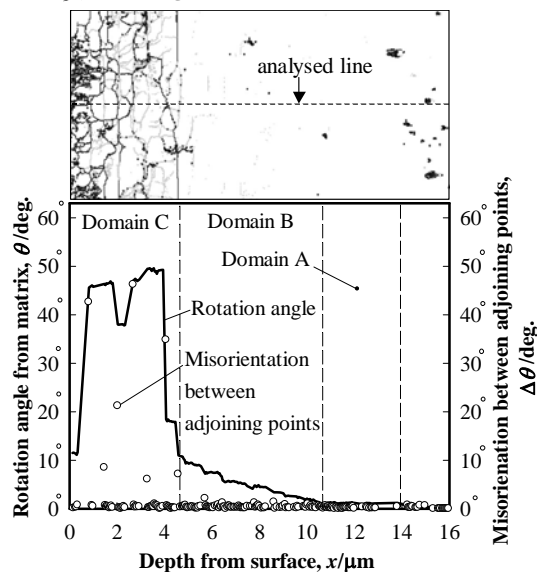


Fig. 3 Rotation angle from the (001) single crystal and misorientation between adjoining measurement points, plotted against depth from surface. Both the rotation angle and the misorientation are calculated along a dotted black line in upper figure.

摩擦によって結晶がどのような軸まわりに回転しているのかを調査する方法として、Fig. 1 に定義した x , y および z 軸まわりの結晶の回転角 θ_x , θ_y および θ_z をそれぞれ求めた。ここで回転角 θ_i は、EBS D で方位測定した位置の結晶を i 軸まわりに回転させた場合、単結晶との方位差が最小となる回転角である。Fig. 4 は回転角 θ_x , θ_y および θ_z の深さ方向の変化を示す。深さが $6\mu\text{m}$ より深い領域では θ_x と θ_y は θ_z に比べて非常に低く、結晶はほぼ z 軸まわりに回転していると言える。小角粒界や大角粒界が形成される深さが $4.5\mu\text{m}$ より小さい領域では、 θ_x と θ_y の値も大きくなった。

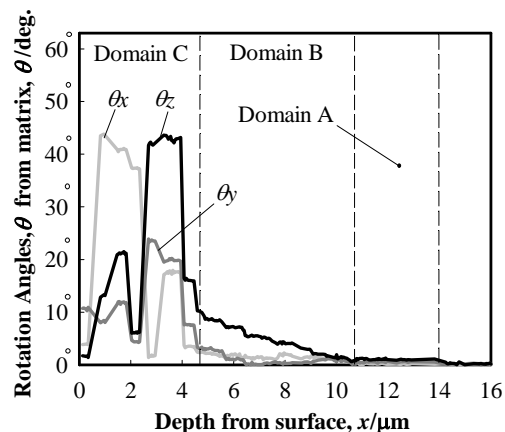


Fig. 4 Rotation angles around x , y and

z-axes. The rotation angle is defined as an angle by which the disorientation between the (001) single crystal and the measured position is minimized by means of the rotation around each axis.

塑性変形時に結晶内で増殖する転位は Statistically-Stored (SS) 転位と Geometrically Necessary (GN) 転位に分類できる。このうち GN 転位の密度は EBSD 法によって測定可能な結晶のひずみから見積ることができる。ところで、SPD による結晶粒微細化に対しては、転位密度が十分増加すると異符号の転位どうしが消滅し、残った転位が平面上に高密度に集まることによって粒界が形成される転位モデルが提案されている。同様に、すべり摩擦にともなう表面層の大きな塑性変形によって転位密度が増加し、その結果長軸状組織が形成されたと考えた。

Fig. 3 の深さ 4.5 μm から 10 μm に見られたような結晶方位の連続的な変化は、GN 転位の概念から理解することができる。同符号の刃状転位が均一な密度で存在している場合、バーガスベクトルに対し平行な方向に沿って結晶は回転することになる。転位密度 ρ^G と回転角の勾配 $\partial\phi/\partial x$ との関係は次式で表される。

$$\rho^G b = \frac{\partial\phi}{\partial x} \quad (1)$$

ここで、 b は転位のバーガスベクトルである。EBSD 法によって結晶回転の勾配 $\partial\phi/\partial x$ が得られることから、GN 転位密度 ρ^G が算出できる。本課題では深さ方向 (x 軸) に対する結晶回転の変化をもとに $\partial\phi_x/\partial x$ 、 $\partial\phi_y/\partial x$ および $\partial\phi_z/\partial x$ を検討した。結晶の連続的な回転 $\partial\phi_x/\partial x$ は最も単純には $y-z$ 平面上に存在するらせん転位の配列モデルから理解することができる。同様に、 $\partial\phi_y/\partial x$ および $\partial\phi_z/\partial x$ はバーガスベクトルが x 軸と平行な $x-y$ および $z-x$ 平面上の刃状転位の配列としてそれぞれモデル化することができる。

式 1 を用いて勾配 $\partial\phi_i/\partial x$ から算出した 3 種類の GN 転位密度の深さ方向の変化を Fig. 5 に示す。十分深い領域ではいずれの GN 転位も密度は低かったが、表面に近づくにつれて GN 転位密度が高い場所が出現しはじめた。Domain B に相当する深さ 4.5 μm 以上の領域では、 z 軸回り結晶回転から計算される GN 転位密度 ρ_z^G が明らかに高くなった。 ρ_z^G は深い位置から表面に近づくにつれて徐々に増加する傾向があったが、4.5 μm 付近で $1.5 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$ 程度の高い値を示し、その直後に一旦低下した。極大値の位置は Domain B と C の境界であり、小角粒界が形成された位置に一致した。Domain C に相当する表面に近い

領域では ρ_z^G は大きく変動した。また、表面近くでは ρ_y^G も高い値を示した。

小角粒界が形成された深さ約 4.5 μm の位置の前後で GN 転位密度 ρ_z^G が変化したことから、小角粒界発生と GN 転位密度に関連性があると期待される。Fig. 3 に見られるような摩擦面から離れた位置での結晶回転の勾配の増加は、GN 転位密度の増加から説明することができる。表面に近づき転位密度が高くなると、GN 転位密度がさらに増加するのではなく、小角粒界を形成することによって摩擦による変形を緩和している可能性がある。Domain B では Fig. 5 に示すとおり転位密度 ρ_z^G が高くなったことから、Fig. 3.7(c) のような摩擦面に垂直なバーガスベクトルを有し、摩擦方向に垂直な面上に配列した刃状転位が仮想的な GN 転位として存在することになる。この刃状転位は摩擦面(yz 面)に沿って再配列することにより小角粒界を形成することができる。この小角粒界の発生は Domain B や Domain B と Domain C との境界で観察された摩擦面に平行な小角粒界と矛盾しない。

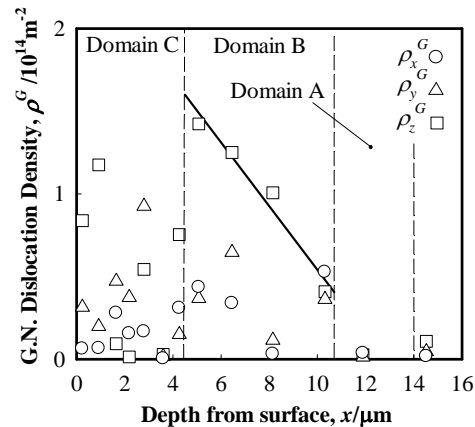


Fig. 5 GN dislocation densities calculated from the measured values of $\partial\phi_x/\partial x$, $\partial\phi_y/\partial x$ and $\partial\phi_z/\partial x$.

(2) 摩擦にともなう大角粒界の発達

Fig. 6 は、粒界の形成が見られた領域を摩擦面からの深さが異なる三つの領域に分割し、領域ごとに小角および大角粒界の粒界全体に占める長さの比率を示している。摩擦面から離れた領域では大角粒界の比率は約 20%であった。一方、摩擦面に近い領域では大角粒界の比率が約 70%に増加しており、明らかに大角粒界の形成は摩擦面近傍に局在化していた。また、どの領域においても大角粒界の一部は対応粒界であった。

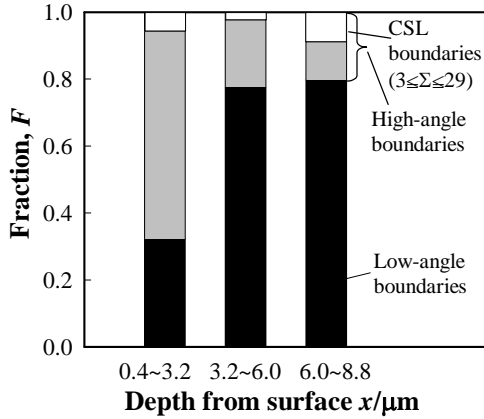


Fig. 6 Fraction of low-angle and high-angle boundaries at three areas differing in the depth from the worn surface.

Σ 値が 29 以下の対応粒界について、粒界全体に占める比率を算出した。摩擦面からの距離が異なる領域ごとの Σ 値の分布を白色の棒グラフとして Fig. 7 に示す。比較のため、ランダムな方位を有する二つの結晶間の方位差から得られた Σ 値の分布^(4.10)を図内に黒色の棒グラフとして示す。なお、 Σ 値の決定には Brandon の許容誤差^(4.11)を考慮した。どの領域においても、小角粒界である $\Sigma 1$ 粒界の比率は他の対応粒界よりも高かった。摩擦面から離れた小角粒界が多い領域の近くでは、小角粒界である $\Sigma 1$ に加えて、 $\Sigma 13a$ および $\Sigma 25a$ の大角粒界の比率が非常に高かった。 $\Sigma 13a$ と $\Sigma 25a$ の合計は全粒界の 9%に達しており、特徴的な対応粒界の分布であると言える。一方、摩擦面に近い領域ではそのような特徴的な分布は見られず、 $\Sigma 1$ を除くとランダムな方位関係を有する場合の分布に類似していた。

Fig. 7 に示した各領域の粒界を粒界方位差によって分類しなおした結果を Fig. 8 に示す。摩擦面に近い領域では、様々な方位差の大角粒界がほぼ均等に分布していた。一方、摩擦面から離れた領域では、ほぼ全ての粒界の方位差は 25° 以下であり、方位差の上限は摩擦面からの距離に依存していることがわかった。また、 $\Sigma 1$ 粒界に相当する方位差 15° 未満の小角粒界では、特に方位差が 3° 以下の比率が高かった。

Fig. 9 に、種々の摩擦面・摩擦方向で実験を行った場合に得られた摩擦面に平行な大角粒界 (Type A) が多く観察された深さにおける Σ 値の分布を示す。(110)単結晶の(001)断面では、 $\Sigma 27a$ や $\Sigma 33a$ の方位関係のものが多く存在した。一方、(112)断面では $\Sigma 31a$ の Type A 大角粒界の比率が高かった。多結晶試料でも、(110)単結晶の(112)断面同様に、Type A 大角粒界では $\Sigma 31a$ の比率が高くなった。いずれの試料においても、Type A 大角粒界が

支配的な深さでの Σ 値の分布は、ランダムな方位の 2 結晶から得られる分布や、焼鈍された材料で多く見られる低 Σ 値粒界の比率が高い分布とは明らかに異なっており、特徴的である。

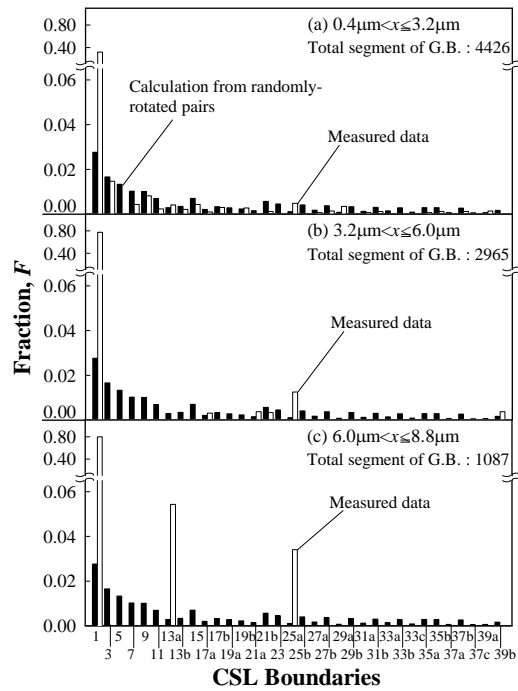


Fig. 7 CSL boundary fractions at the different depths from the worn surface of (001) specimen. Black columns indicate CSL boundary fractions calculated from randomly-rotated grain pairs.

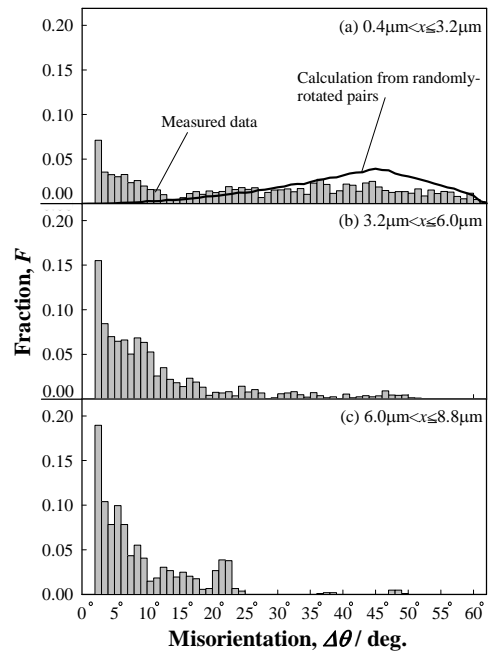


Fig. 8 Misorientation distributions at different depths from the worn surface.

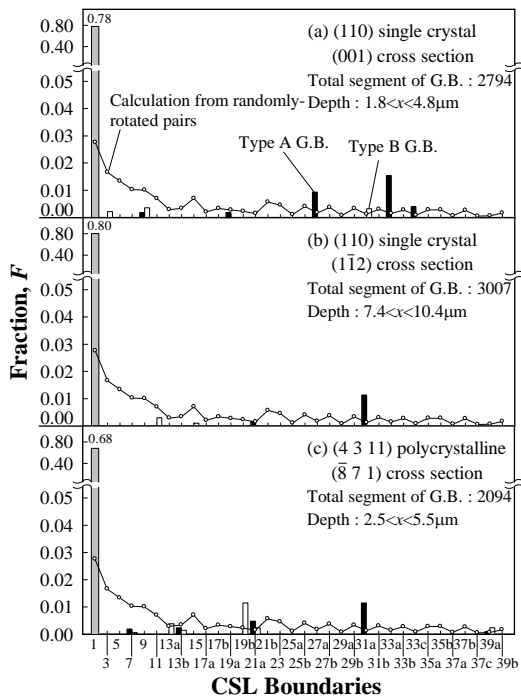


Fig.9 Wear orientation dependence of CSL boundary fraction. Analyzed grain boundaries are included in the areas where formations of the boundaries parallel to are dominant.

以上の結果から、摩擦にともなう表面近傍の微視的構造の変化は以下のような過程を経ると推定される。まず、摩擦によって表面から刃状転位が導入され、それにより摩擦方向に垂直な軸回りに結晶が回転する。この際、転位の一部が再配列し、小角粒界を形成する。さらに、摩擦の繰返しによる小角粒界への転位の吸収などにより、大角粒界が発達する。摩擦面近くでは一部再結晶により大角粒界が形成される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

- ①服部智哉, 兼子佳久, 橋本敏, ナノ多層膜の電気めっき法による成膜とその耐摩耗性, トライボロジスト, 査読有, 56巻, 2011, 155-160
- ②大野誉洋, 井野谷潤一, 兼子佳久, 橋本敏, 銅単結晶のすべり摩擦にともなう大角粒界形成の結晶方位依存性, 日本金属学会誌, 査読有, 74巻, 2010, 384-391
- ③大野誉洋, 井野谷潤一, 兼子佳久, 橋本敏, すべり摩擦を受けた(001)銅単結晶における大角粒界の発達, 日本金属学会誌, 査読有, 73巻, 2009, 924-929
- ④服部智哉, 兼子佳久, 橋本敏, 電気めっき法により作製した Co/Cu 多層膜の耐摩耗性の層厚さ依存性, 日本金属学会誌, 査読有,

73巻, 2009, 306-311

⑤T.Hattori, Y.Kaneko and S.Hashimoto, Wear-induced microstructure in Ni/Cu nano-multilayers, J.Mater.Sci., 査読有, 43巻, 2008, 3923-3930

⑥大野誉洋, 井野谷潤一, 兼子佳久, 橋本敏, すべり摩擦を受けた(001)銅単結晶における結晶の回転と小角粒界の形成, 日本金属学会誌, 査読有, 72巻, 2008, 625-630

[学会発表] (計5件)

- ①兼子佳久, すべり摩擦にともなう結晶粒界の発生および発達, 第3回格子欠陥制御工学研究会, 2010年9月29日, 北海道ニセコ町
- ②石田勝久, 大野誉洋, 兼子佳久, 橋本敏, 銅単結晶の多方向すべり摩擦によって形成された微細粒組織, 日本金属学会 2010年秋季大会, 2010年9月25日, 北海道大学
- ③兼子佳久, 橋本敏, 大野誉洋, 摩擦を受けた銅単結晶における粒界形成の結晶方位依存性, 日本金属学会 2010年秋季大会, 2010年9月25日, 北海道大学
- ④T.Hattori, T.Sanda, S.Kotera, Y. Kaneko and S.Hashimoto, Microstructure, strength, hardness and tribological properties of electrodeposited Ni/Cu nano-multilayers, World Tribology Congress 2009, 2009年9月24日, 京都
- ⑤兼子佳久, 西居睦美, 橋本敏, すべり摩擦により Fe-20%Cr 合金単結晶に形成される微細粒組織, 日本金属学会 2008年秋季大会, 2008年9月24日, 熊本大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

兼子 佳久 (KANEKO YOSHIHISA)
 大阪市立大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号: 40283098

(2) 研究分担者

橋本 敏 (HASHIMOTO SATOSHI)
 大阪市立大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号: 50127122
 ビノグラドフ アレクセイ
 (VINOGRADOV ALEXEI)
 大阪市立大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号: 10283102

(3) 連携研究者

なし