

# 超強加工により作製された バルクナノメタルの組織と機械的性質

紙川 尚也\*

## 1. はじめに

この度、貴学会会報まで「新進気鋭」に寄稿する機会を頂いたことに対して関係者各位に感謝の意を表す。「新進気鋭」は、その名の通り、日本の材料研究の将来を担う新進気鋭の若手研究者が研究紹介をするという趣旨のものであり、私のような者がそうした機会を頂くことは甚だおこがましいことではあるが、僭越ながら、私がこれまで主に行ってきたバルクナノメタルの組織と力学特性に関する研究をご紹介したい。

## 2. バルクナノメタルとは？

ナノメタル(nanostructured metals)<sup>(1)(2)</sup>とは、超微細結晶粒材料、ナノ結晶粒材料とも呼ばれ、結晶粒サイズが1  $\mu\text{m}$ 以下のナノメートルオーダーにまで超微細化された金属材料のことであり、バルクナノメタルとは、文字通り、構造用部材として使用可能な比較的大きなサイズを有するナノメタルのことを意味する。バルクナノメタルは、強度、靱性に優れた次世代の構造用金属材料として期待されており、近年特に注目されている研究分野である。バルクナノメタルと通常の高結晶金属材料との相違点は、組織中に転位、小角粒界、大角粒界といった格子欠陥が高密度に蓄積されているか否かであり、これに起因して、バルクナノメタルの諸特性が、通常材料のそれとは大きく異なることが当然予測される。バルクナノメタルに秘められた未開の金属学的現象を明らかにし、その原理原則を理解していこうという学問的好奇心が、近年盛んに行われているバルクナノメタル研究の学術的観点からのモチベーションとなっている。

## 3. 超強加工(severe plastic deformation; SPD)

バルクナノメタルを作製する方法<sup>(2)(3)</sup>として、電析(電気めっき)、アモルファス相からの結晶化、ナノ結晶粉末の固化成形などがよく知られているが、これら手法では原理上、大きなサイズの試験片を得るのは困難である。それに対して、比較的大型の試験片に適用可能なバルクナノメタル作製法として超強加工(強ひずみ加工)が考案されている<sup>(2)(4)(5)</sup>。

超強加工とは、通常の塑性加工では導入することのできない極めて大きな塑性ひずみを与えることにより、バルク金属材料の結晶粒超微細化、ナノ結晶化を達成する方法である。圧延、押出、引抜などの通常の塑性加工法では、加工度の増加に伴って試料の断面積が減少していくため、実質的に到達できるひずみ量には限界がある。この問題点を克服すべく、試料形状が加工前後で見かけ上変化しないように発案されたのが超強加工法であり、これにより相当ひずみが4を越えるような大ひずみの加工が可能となった。相当ひずみ4とは、例えば、圧下率97%の圧延、すなわち板厚100 mmの板を3 mmまで圧延する際に導入されるひずみであり、通常の塑性加工プロセスでこうした巨大なひずみを実現するのはそれほど容易ではないことが想像できよう。

現在までに種々の超強加工法が提案されているが、その中でも代表的な手法として、equal channel angular extrusion (pressing) (ECAE/ECAP)<sup>(6)(7)</sup>(図1(a))、high pressure torsion (HPT)<sup>(8)(9)</sup>(図1(b))、multi directional forging (MDF)<sup>(10)</sup>(図1(c))、accumulative roll-bonding (ARB)<sup>(11)</sup>(図1(d))がある。各手法の詳細は参考文献を参照して頂くこととして、ここでは私が主に用いている手法であるARBについて説明する。ARBは、圧延を基本プロセスとする超強加工法であり、板材の切断、積層、接合圧延を繰り返し

\* 東北大学助教；金属材料研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)  
Microstructure and Mechanical Properties of Bulk Nanostructured Metals Produced by Severe Plastic Deformation; Naoya Kamikawa (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)  
Keywords: nanostructured metals, ultrafine grains (UFG), severe plastic deformation (SPD), accumulative roll-bonding (ARB), continuous recrystallization, mechanical properties, strengthening mechanism  
2010年1月18日受理

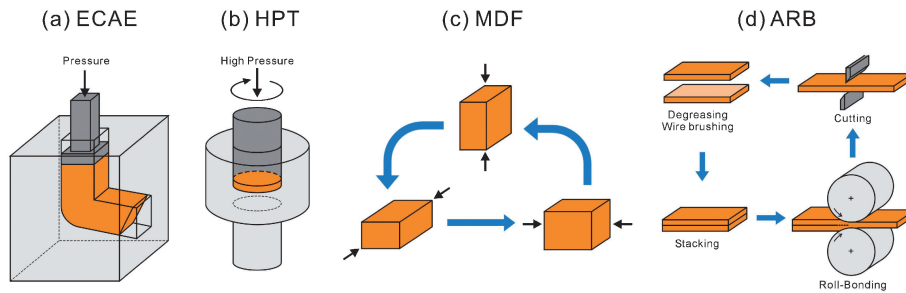


図1 種々の超強加工プロセスの模式図. (a) ECAE, (b) HPT, (c) MDF, (d) ARB.

て、巨大な塑性ひずみを導入することができる。他の超強加工プロセスとは異なり、大型バルク金属材料の結晶粒超微細化が可能であることが最大の利点である。ARB プロセスそのものの実用化は非現実的であるものの、ARB を用いた研究により得られる成果は、実用上重要な知見になると考えられる。

世の中で最も多く用いられている構造用金属材料は鋼であり、非鉄金属ではアルミニウムである。私はこれまでに、bcc 構造を有するフェライト鋼および fcc 構造を有するアルミニウムのモデル金属として、極低炭素 IF 鋼および純アルミニウムを用いて、ARB により超強加工を施した材料の組織と機械的性質を明らかにしてきた。紙面の都合上、本稿では純度99.99%の高純度アルミニウム(4N-Al)の研究結果を報告する。

#### 4. バルクナノメタルの組織的特徴

超強加工により作製されるバルクナノメタルでは、塑性変形のみで超微細粒組織が形成されるという特徴がある。これは、以下のような形成機構で理解されている。平均粒径数十  $\mu\text{m}$  の再結晶組織を有する材料を出発材として超強加工を施した場合、変形初期から塑性変形により多数の転位が初期結晶粒内部に導入され、転位のセル化に伴い初期結晶粒が細かく分割される。ひずみ量が小さい領域では、変形により導入される転位セル境界のほとんどが方位差 $15^\circ$ 以下の小角粒界であるが、大きな方位差を有する大角粒界も部分的に形成される。ひずみの増加とともに、こうした大角粒界の割合は増加していき、概ね、相当ひずみ4以上の大きなひずみを与えることにより、試料内部に存在する粒界の大部分が方位差 $15^\circ$ 以上の大角粒界となる。すなわち、超強加工による結晶粒超微細化の形成機構は、塑性変形により形成される大角粒界によって初期粗大結晶粒を細かく分断していく過程で説明することができ、これを grain subdivision<sup>(12)(13)</sup>と呼んでいる。grain subdivision による結晶粒超微細化の素過程は、不均一変形による局所方位差の導入と言い換えることができ、不均一変形領域を如何にして試料中に均一に導入していくかが均一微細組織形成の鍵となる。

超強加工された金属材料の組織の一例として、図2に、1サイクル当たり圧下率50%のARB加工を6サイクルまで施した4N-AlのTEM組織を示している<sup>(14)(15)</sup>。全圧下率は98.4%、相当ひずみは4.8である。試料内部に比較的等軸的な形状を有する結晶粒組織が形成されている。TEM組織写

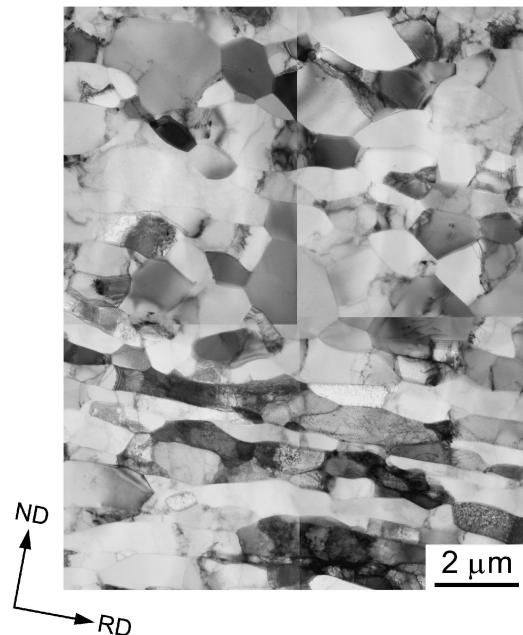


図2 99.99%純アルミニウム・6サイクルARB材のTEM組織。

真より観察される粒界の平均間隔は690 nmであり、組織がナノメートルオーダーに超微細化されていることがわかる。また超微細粒の粒内には、多数の転位が存在することも確認できる。一方、ARBにより超強加工された極低炭素IF鋼や1100工業用純アルミニウムでは、圧延方向に伸長した平均間隔200 nm程度のラメラ状組織が形成され、超微細粒内の転位密度は4N-Al・ARB材のそれに比べて高いことが明らかになっている<sup>(16)(17)</sup>。これらの違いは、4N-Alでは、積層欠陥エネルギーが高く、かつ純度が高いため、圧延時の加工発熱等による転位の回復、あるいは短範囲の粒界移動が容易に生じているためであると考えられる。図2に示した4N-Al・6サイクルARB材の組織内に存在する各結晶粒の結晶方位をKikuchi線解析により測定し、隣接する結晶粒間の粒界方位差角を求めた。図3に粒界方位差分布のヒストグラムを示している。試料中の約50%の粒界が方位差 $15^\circ$ 以上の大角粒界になっており、先に述べたように塑性変形によって多数の大角粒界が形成され、組織を微細に分割していることが確認できる。それと同時に方位差 $15^\circ$ 未満の小角粒界も多く試料中に存在している。

以上に示したとおり、超強加工により作製されたバルクナノメタルの組織は、(i)変形により導入された粒界により1

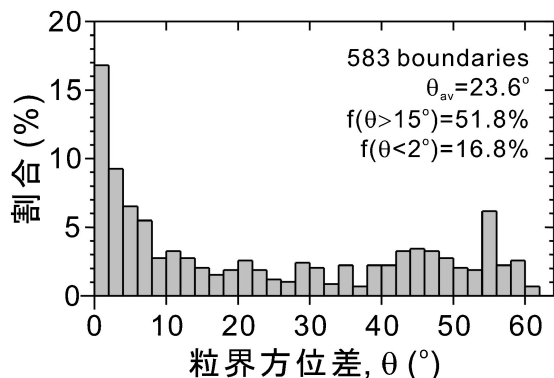


図3 99.99%純アルミニウム・6サイクルARB材の粒界方位差分布.

$\mu\text{m}$ 以下のナノメートルサイズに結晶粒が微細に分断されている、(ii)大部分の粒界が大角粒界であるが、小角粒界の割合も高い、(iii)粒内には多数の転位が存在している、という特徴を持っている。こうした特徴は、ARBに限らず、あらゆる超強加工法で作製されたバルクナノメタルに共通の特徴である。超強加工により得られたバルクナノメタルは、加工のままの組織であるから、多数の小角粒界、および粒内転位が存在すること自体は当然といえば当然である。通常の塑性変形を受けた材料の組織と異なるのは、試料内部に存在する粒界の大部分が大角粒界であり、それらが密に分布しているという点である。

次に、超強加工により得られるバルクナノメタルの再結晶挙動に関する結果をご紹介します。一般に、塑性変形を施した金属材料に焼鈍熱処理を施すと、加工組織の中から転位を含まない新しい結晶粒、すなわち再結晶粒が形成され、それらが周囲の加工組織を蚕食しながら成長していき、最終的に試料全面が再結晶組織で埋め尽くされるという組織変化を経る。こうした一連の焼鈍挙動は、再結晶粒の核生成とその長範囲の成長による不連続再結晶と呼ばれている<sup>(18)</sup>。それに対して、バルクナノメタルの焼鈍に伴う再結晶挙動は、通常のそれとは異なることを明らかにしている。ここでも、4N-Al・ARB材を例にとって示していく。図2で示した4N-Al・6サイクルARB材に対して種々の温度あるいは時間で焼鈍を施した際に生じるTEM組織の変化を図4に示す<sup>(15)(19)</sup>。ARB加工のままの組織(図4(a))で粒内に多く存在していた転位が、低温での焼鈍により消滅している(図4(b))。それと同時に超微細粒が短範囲の粒界移動により粗大化していることもわかる。さらに焼鈍が進むと、ある段階で、粒内に転位をほとんど含まない等軸結晶粒組織が形成されている(図4(c))。この組織は、通常の再結晶完了後に得られる組織と見分けがつかず、この時点で再結晶が完了しているとみなしてよいであろう。ここで注目すべきことは、このとき生じる主な素過程は、粒内での転位の回復と短範囲の粒成長であり、再結晶粒の長範囲移動を伴わずして再結晶が完了しているという点である。こうした再結晶挙動は、核生成と成長による通常の不連続再結晶と区別して、連続再結晶、またはその場再結晶<sup>(18)(20)-(22)</sup>と呼ばれている。さらに高温で焼鈍を施すと、全体に均一に粒成長が進行しており、これは再結晶完了後の正常粒成長と理解できる(図4(d),

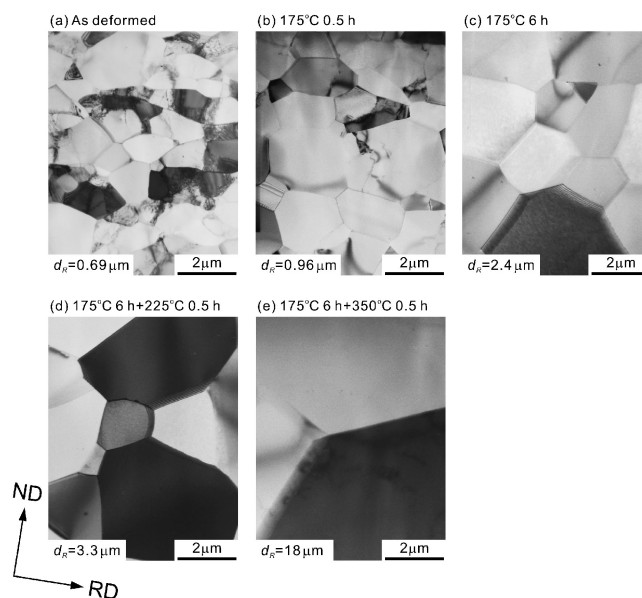


図4 99.99%純アルミニウム・6サイクルARB材の焼鈍に伴うTEM組織変化.

(e))。

不連続再結晶と連続再結晶の違いは、加工ままで導入されている大角粒界の密度の違いによって生じるものと定性的に理解できる。通常の加工ではひずみ量が小さいため、塑性変形によって試料内部に導入される大角粒界は部分的に存在している。そうした試料を焼鈍した場合、高い易動度を持つ大角粒界が再結晶核となって優先的に成長していく不連続再結晶が生じる。一方で、超強加工により試料内部に均一に大角粒界が形成された試料では、各結晶粒を構成する粒界に易動度の差がほとんどないため、全体が均一に成長していったものと考えることができる。しかしながら、超強加工を施した試料において、その後の焼鈍挙動が不連続的になる事例は多数報告されており<sup>(15)(23)(24)</sup>、連続再結晶の発現機構は完全に解明されているわけではない。

いずれにせよ、以上に示したように、超強加工と焼鈍を組み合わせるにより、ナノメートル領域から通常の粗大粒領域までの種々の平均粒径を有する均一粒径分布を持った材料を作製することができる。我々はこの手法を用いてバルクナノメタルの力学特性を系統的に明らかにしてきた。ここでは、4N-Alに対してARB加工後焼鈍を施した材料の引張変形挙動を示す。

## 5. バルクナノメタルの機械的性質

室温で6サイクルまでのARB加工後、焼鈍を施すことにより得られた種々の平均粒径を有する4N-Alの応力ひずみ曲線を図5に示す<sup>(19)</sup>。なお、引張試験は、平行部長さ10 mm、平行部幅5 mm、板厚1 mmの板状試験片を用いて、室温、クロスヘッド速度0.5 mm/min(初期ひずみ速度 $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ )の条件で行った。

ARBまま材の0.2%耐力および引張強さはそれぞれ96.8 MPa、113.8 MPaであり、ARB出発材の粗大粒材料(0.2%耐力18.2 MPa、引張強さ51.3 MPa)と比べて非常に高い値

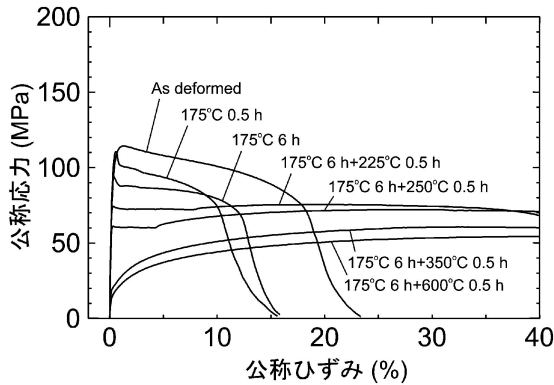


図5 99.99%純アルミニウム・6サイクルARB・焼鈍材の応力ひずみ曲線。

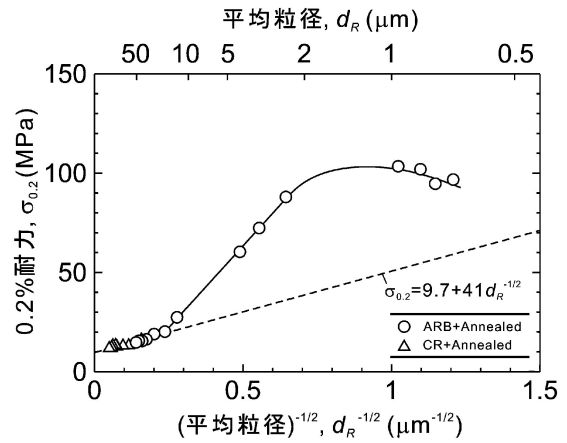


図6 99.99%純アルミニウム・6サイクルARB・焼鈍材の平均粒径と0.2%耐力の関係 (Hall-Petch プロット)。

を示す一方で、その延性は非常に小さい。特に均一伸びは1.3%と極めて小さいが、それに対して局部伸びが比較的高いという特徴がある。ARB材に焼鈍を施した場合、低温での焼鈍において0.2%耐力が上昇し、延性が低下するという現象が見られた。図5における175°C 0.5 h焼鈍材がその例である。塑性変形した金属材料に焼鈍すると、強度が低下し、延性が向上するのが一般的であるため、ここで見られる挙動は、従来の材料学的常識とは全く逆であり、1100 Alや極低炭素IF鋼のARB材においても見出されている非常に興味深い現象である<sup>(25)(26)</sup>。さらに注目すべき点として、低温焼鈍材は明瞭な降伏点降下現象を示していることである。場合によっては、明瞭な降伏点降下を示した後に応力一定領域を経て加工硬化を示すという、低炭素鋼でよく知られているようなリュージス変形を伴う降伏点降下現象を示している。こうした特異な降伏点降下現象は、1050 Alや1100 Alなどの工業用純アルミニウムや極低炭素IF鋼でも同様に観察されている<sup>(27)(28)</sup>。本来、純アルミニウムや極低炭素IF鋼は降伏点降下現象を示さない材料であることから、これは超微細粒組織を有する材料特有の現象であると考えられる。

では、超強加工により作製されたバルクナノメタルの特異な力学特性を支配する機構は一体何なのか？例えば、強度に関して言えば、一般に、金属材料の強度が平均結晶粒径の(-1/2)乗に比例して向上するというHall-Petchの関係

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}$$

が成り立つことが経験的に知られている。ここで $\sigma_0$ は摩擦応力、 $k$ はHall-Petch係数、 $d$ は平均粒径であり、右辺第2項は結晶粒微細化強化による強度上昇量となる。バルクナノメタルの強化機構を検討するため、本研究で得られた4N-Al・ARB・焼鈍材の0.2%耐力を平均粒径の(-1/2)乗に対してプロットしたものが図6である。図中には、通常圧延と再結晶により作製した粗大粒径材料のデータ点も同時に示している。平均粒径約10 μm以上の粗大粒材では、データ点はよい直線性を示しており、Hall-Petchの関係をよく満たしていることがわかる。ARB・焼鈍材と圧延・再結晶材のデータ点はいずれも同一直線上に乗っていることから、この粒径範囲において支配的な強化機構は通常のHall-Petchの関係で整理できる結晶粒微細化強化であると考えられる。ところが、平均粒径が10 μmを境にして、微細粒側では、Hall-Petch関係の傾きが大きく増加している。このこと

は、これらの材料の強度には、結晶粒微細化強化に加えて、別の強化機構が寄与していることを示唆する結果である。また特に興味深い結果として、平均粒径が1 μm以下の超微細粒領域では、強度が粒径の(-1/2)乗に対して減少する傾向を示すという逆の粒径依存性が見られるが、これは先に述べた低温焼鈍材において見られた焼鈍硬化現象と対応している。

前節で示したように、超強加工により作製されたバルクナノメタルの組織は、大角粒界のみならず、多数の小角粒界、転位から成っている。したがって、これらが強度に対して転位強化として大きく寄与していることが考えられる。そこで、材料の強度が、小角粒界、転位による転位強化と、大角粒界による結晶粒微細化強化の和として説明できると仮定し<sup>(29)</sup>、組織の定量データから材料の強度を見積もったところ、ARBまま材の強度の実験値と計算値がよく一致することが明らかとなった<sup>(14)(19)</sup>。すなわち、超強加工によって作製されるバルクナノメタルの組織中に存在していたこれらの転位下部組織の強化への寄与を考慮する必要がある。その一方で、ARB・低温焼鈍材の強度は、組織因子から見積もった計算強度に比べて依然として高い値を示すことも明らかとなった<sup>(19)</sup>。このことは、低温焼鈍材においては、結晶粒微細化強化、転位強化に加えて、別の新たな強化機構が作用していることを示唆する結果である。

我々は、バルクナノメタルに作用している新たな強化機構として、転位源枯渇強化 (dislocation source - limited strengthening)<sup>(19)(25)(26)</sup>という強化機構を提案している。大角粒界が密に存在するバルクナノメタルでは、その焼鈍において、粒界における転位の消滅が促進され、粒内の可動転位密度が非常に小さくなるを考える。粒内に存在する可動転位は、その後の変形時において転位源として働くと考え、ARB・焼鈍材は、転位源の密度が極端に低い状態になっていると考えられる。その結果、引張変形時に新たな転位源を活性化させるために高い応力が必要となり、先に示したような焼鈍硬化現象が観察されたものと理解できる。バルクナノメタルに見られた特異な降伏点降下現象についても、この転位源枯渇強化による説明で定性的には理解できる。逆に、焼鈍前のARBまま材では、加工ままの状態であるから、粒内に多くの可動転位が存在しているため、比較的低い応力でも

