

金属材料の組織制御と高性能化*

堀田 善治**, ***, ***, ****

1. はじめに

金属材料の高性能化を図るには、機械的特性や機能特性にかかわらず、その組織や構造をいかに制御するかが鍵になる。筆者のグループでは、巨大ひずみ加工を施すことによって、転位や結晶粒界などの大量の格子欠陥を材料中に強制的に導入し、機械的特性にとっては強度や延性など、また機能特性にとっては電気・磁気特性、水素貯蔵特性、光触媒性などの向上につながることを示した。関連の研究動向やその成果については、別途解説記事にまとめ⁽¹⁾⁻⁽⁹⁾、また本会欧文誌の Materials Transactions で特集号を編集した⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。巨大ひずみ加工という特殊な加工プロセスではあるものの、各特性に及ぼす格子欠陥の役割が基本となることには変わりはない。本講演では、筆者が関わったこれまでの研究から、高温・高圧を含む種々条件下での塑性変形中の格子欠陥挙動の評価・解析と関連特性について紹介する。

2. 金属や合金の高温変形機構

筆者の金属学会とのかかわりは、大学院生の時に初めて行った学会発表に始まる。指導いただいた吉永日出男教授(現九州大学名誉教授)から、学会発表を促され緊張の下に発表を行ったことを思い出す。「純アルミニウムの高温変形機構の解明」がテーマで、対象の金属は Al と、比較のための Al-Mg 合金であったが、金属材料の変形挙動について基礎から学ぶ経験となった。この時の研究結果は日本金属学会誌にまとめ、初めての論文発表となった⁽¹²⁾。

金属や合金の高温変形応力 σ は非熱活性化成分の内部応力と熱活性化成分の有効応力に分けられるが、bcc や fcc 純金属では、ほぼ100%の内部応力で決まるとするのは吉永教授の見解であった⁽¹³⁾。しかし、有効応力がかなりの割合で存在するという報告も多数あり⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁷⁾、その真意については議論されていた。筆者の課題は変形途中にひずみ速度を急変してこの問題に決着をつけることであった。

図1はひずみ速度急変後の変形挙動を模式的に示したものである。もし、内部応力100%の場合は、ひずみ速度急変後の応力変化は式(1)で与えられ、有効応力成分が存在する場合は式(2)となった⁽¹⁸⁾。

$$(d\sigma/d\epsilon_a)_f/E_a = (1 + E_a/h)^{-1}(1 - \dot{\epsilon}_{a0}/\dot{\epsilon}_{af}) \quad (1)$$

$$(d\sigma/d\epsilon_a)_f/E_a = 1 - \dot{\epsilon}_{a0}/\dot{\epsilon}_{af} \quad (2)$$

ここで、 ϵ_a は試験機系の弾性変形を含む見かけのひずみ、 $(d\sigma/d\epsilon_a)_f$ はひずみ速度急変後の応力-ひずみ曲線の傾き、 $\dot{\epsilon}_{a0}/\dot{\epsilon}_{af}$ はひずみ速度急変前後の見かけひずみ速度比である。

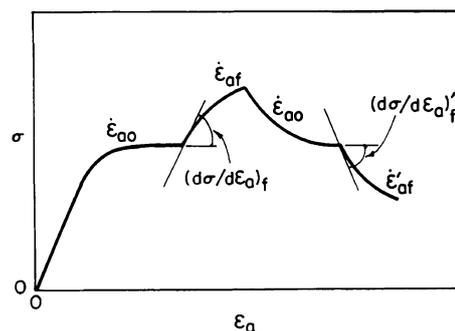


図1 ひずみ速度急変試験に伴う応力-ひずみ曲線の模式図⁽¹⁸⁾。

* 2024年3月13日、日本金属学会第174回春期講演大会にて講演。

** 九州大学；名誉教授(〒819-0395 福岡市西区元岡744) *** 九州工業大学大学院工学研究院基礎科学研究系；特任教授

**** 熊本大学先進マグネシウム国際研究センター；特任教授 ***** 佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター；特命教授

Microstructural Control for High Performance of Metallic Materials; Zenji Horita **, ***, ***, **** (**Kyushu University, Fukuoka.

School of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu. *Magnesium Research Center, Kumamoto University,

Kumamoto. *****Synchrotron Light Application Center, Saga University, Saga)

Keywords: severe plastic deformation, microstructure control, structural properties, functional properties, high-temperature deformation, analytical electron microscopy, diffusivity

2023年11月28日受理[doi:10.2320/materia.63.311]

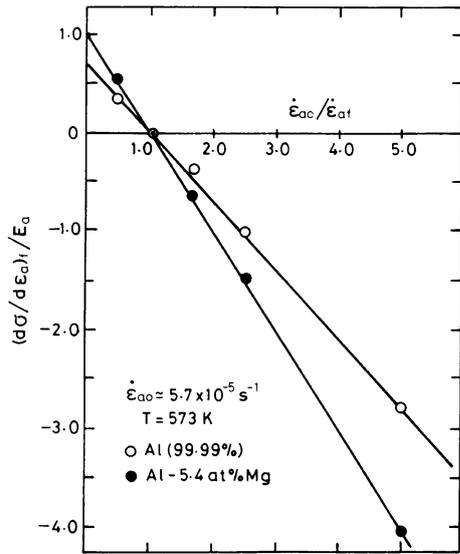


図2 ひずみ速度急変直後の勾配と急変前後のひずみ速度比との関係⁽¹⁸⁾⁽²⁹⁾.

E_a は試験機の弾性変形を含む試験片の見かけのヤング率で、 h は次の Orowan の式⁽¹⁹⁾で定義される軟化の影響を含まない純粋な加工硬化率である。

$$d\sigma = h d\varepsilon - r dt \quad (3)$$

なお、式(3)での r は加工硬化の影響を含まない純粋な軟化速度である。

図2は300°Cでひずみ速度急変試験を行った時の測定結果で、純Alの場合式(1)に従い、内部応力が100%占めることになった⁽¹⁸⁾⁽²⁹⁾。これに対して、有効応力成分が大きいAl-5%Mg合金では予測通りに式(2)に合致した⁽¹⁸⁾⁽²⁹⁾。したがって、純Alの高温変形は硬化と軟化によるバランスで決まり、転位は自由飛行的に動いており、懸案の問題に決着をつけることができた。本実験に関わった当事者として、試験機を固くして E_a を大きくすること、ひずみ速度が素早く変化することに特別注意を払った。 E_a が h に比べてかなり小さいと ($E_a/h \ll 1$)、式(1)の係数は $(1 + E_a/h) \sim 1$ となり、式(2)と判別できなくなるためである。 E_a を大きくすることは決して容易ではなかったと記憶する。

高温変形に関する研究は、吉永教授の紹介により引続き米国南カリフォルニア大学の Terence Langdon 教授のもとで継続し、Ph.D. の取得を目指した。対象の試料はAl合金で高温クリープ変形に及ぼす第2相粒子の影響や粒界すべりの影響であった。特に応力依存性や温度依存性を広範囲の条件で調べ、広く文献調査も含め、高温クリープ変形は応力の3乗則が基本であることを示した⁽²¹⁾。また、この基本的3乗則からのずれは、転位の形態や挙動に及ぼす内部組織の違いによるものと考えた。

3. 分析電子顕微鏡によるX線微小部分析と組織解析

南カリフォルニア大学でPh.D.取得後、同大学にて約1

年間、学術研究員(ポスドク)として研究を継続したのち、九州大学工学部冶金学科で研究できる機会を得ることができた。根本実教授の研究室で、透過電子顕微鏡(TEM)を使った組織制御と解析を専門とした研究室である。赴任当時に分析電子顕微鏡(AEM)が九州大学超高压電子顕微鏡室に設置され、これを利用した研究となった。AEMとはTEMにエネルギー分散型X線分光装置(EDS)やエネルギー損失電子分光装置(EELS)などの分析機器を搭載したもので、TEMによる組織観察とともに極微小領域の元素分析や電子状態解析ができるという特徴的な解析装置である。AEMが偉力的であることは認識されていたものの、九大設置のAEM-EDSは日本では初めての市販装置であり、精度の良い分析を行うには幾つか注意を必要とした。

AEM-EDSによる定量分析では、次のような比例法を用いて特性X線の強度を濃度に換算する⁽²²⁾。

$$(C_J/C_A) = k_{JA}(I_J/I_A)_m \quad (4)$$

$$C_A + \sum C_J = 1 \quad (5)$$

ここで、 $C_A, C_J, I_A, I_J, \dots$ はそれぞれ元素 $A, J (=B, C, \dots)$ の濃度(質量%)と特性X線強度で、 Σ は総和を表わす。また、 k_{JA} はA特性X線に対するJ特性X線の k 因子である。添字 m は測定値であることを意味する。

Ni基合金の状態図作成を目標に定量分析を試みたが、分析値にばらつきが多く、解決すべき問題点があった。まず、コンピュータに内蔵されている k 因子(理論値)は信頼性が低く、濃度既知の標準試料で実験的に求めること、また、実験値でも、図3に示すように測定日によって変化し、同一機種でも装置が違えば異なるために分析ごとに同じ装置で測定する必要があることである⁽²³⁾。さらに、特性X線のエネルギーが低い場合、試料での吸収が無視できなくなることである。したがって、吸収の影響を含まない特性X線強度 $(I_J)_0$ を求めるには次式のように吸収補正が必要となる。

$$(I_J)_0 = (I_J)_m A_J \quad (6)$$

ここで、 $(I_J)_0$ は吸収の影響を含まない特性X線Jの強度、

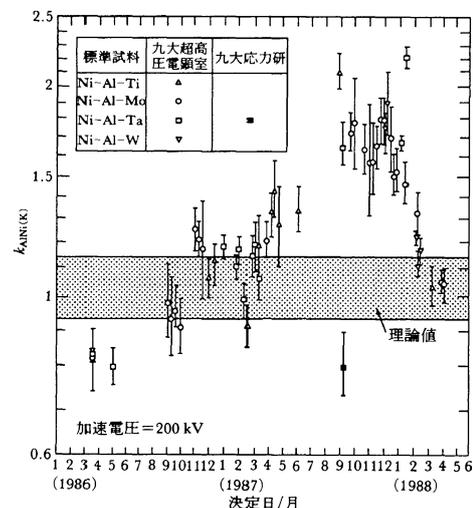


図3 k 因子($k_{AlNi(K)}$)の経時変化と検出装置による違い⁽²³⁾。

A_J は吸収補正因子であり、次式で与えられる⁽²⁴⁾。

$$A_J = \frac{[1 - \exp\{- (\mu/\rho)_S^J \rho t \cos \theta\}]}{\{ (\mu/\rho)_S^J \rho t \cos \theta \}} \quad (7)$$

なお、 θ は X 線の取り出し角であり、 $(\mu/\rho)_S^J$ 、 ρ 、 t はそれぞれ分析箇所の質量吸収係数、密度、膜厚である。

この吸収補正で厄介なのは分析箇所の膜厚 (t) を必要とすることである。たとえば、Al を含む Ni 基耐熱合金では、 $\text{AlK}\alpha$ 線の吸収補正が不可欠となる⁽²⁵⁾。この問題を解消するために、膜厚測定が不要な外挿法を提案した⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。今、特性 X 線が膜厚の半分の位置で発生すると近似すれば、吸収の影響を含まない特性 X 線強度比 $(I_J/I_A)_0$ は、測定した特性 X 線の強度比 $(I_J/I_A)_m$ に対して次のように表される。

$$\log (I_J/I_A)_m = \log (I_J/I_A)_0 + (H_{JA}/\psi) (I_x)_m \quad (8)$$

ここで、

$$H_{JA} = 0.217 \{ (\mu/\rho)_S^J - (\mu/\rho)_S^A \} \rho \cos \theta \quad (9)$$

である。また、 $(I_x)_m$ は吸収が無視できる特性 X 線強度で、次のように膜厚に比例する。

$$(I_x)_m = \psi t \quad (10)$$

したがって、対数グラフ上で $(I_J/I_A)_m$ を縦軸に、 $(I_x)_m$ を横軸にプロットすれば、 $(I_N)_m \rightarrow 0$ の外挿値は吸収の影響を含まない特性 X 線強度比 $(I_J/I_A)_0$ となる。たとえば、図 4 は Ni 基の Ni-Al-Mo 三元合金における γ 、 γ' 相での結果である⁽²⁵⁾。この合金では $\text{NiK}\alpha$ 線の吸収は無視できることから、横軸を I_{Ni} とし膜厚の代わりとした。図 5(a) は、合金中の α 相の分析結果も含めてプロットしたものである。既報の状態図と比較すると⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾、Nash と West の結果によく一致することが確認できる。もし、吸収補正をしないと図 5(b) に示すように、三相領域がずれることになり、吸収補正が重要であることが確認される⁽²⁵⁾。

外挿法による吸収補正では、膜厚測定に付随する煩雑さをなくすことができる特徴とともに、膜厚測定や質量数係数に含まれる誤差の影響をなくして精度向上を図ることができる。しかし、外挿を可能にするには、測定領域が十分に広く、少なくとも 2 点以上の測定が必要となる。したがって、濃度が連続的に変化している領域には外挿法は適用できない。単一箇所であっても測定ごとに吸収補正できる方法が必要となる。このような必要性を考量して、X 線吸収差法⁽³⁰⁾や ζ 因子法⁽³¹⁾を提案した。両方法については別途解説しているが⁽³²⁾、ここでは、後者の ζ 因子法を要約してその原理と応用例を紹介する。

ζ 因子法では、 ρt が ζ_j を比例定数として次式で表されることを利用する。

$$\rho t = \zeta_j (I_j)_m / C_j \quad (11)$$

したがって、式(7)の吸収補正因子における ρt を $\zeta_j (I_j)_m / C_j$ で置き換え、式(4)、(5)の比例法と組み合わせて、濃度の収束まで計算を繰り返すことにより、吸収補正を兼ねた濃度決定が可能となる。併せて、分析箇所の密度が分かれば、膜厚決定もできることになる。この ζ 因子法による局所分析は、当時大学院生であった渡辺万三志氏(現、米国リーハイ大学教授・東北大学教授)によりさらに進展し⁽³³⁾、現在では

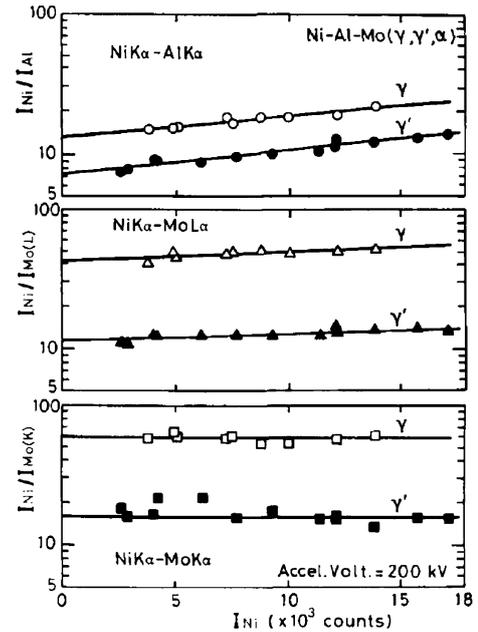


図 4 Ni 基 Ni-Al-Mo 三元合金の γ 、 γ' 相において測定した特性 X 線強度比と $\text{NiK}\alpha$ 線強度との関係⁽²⁵⁾。

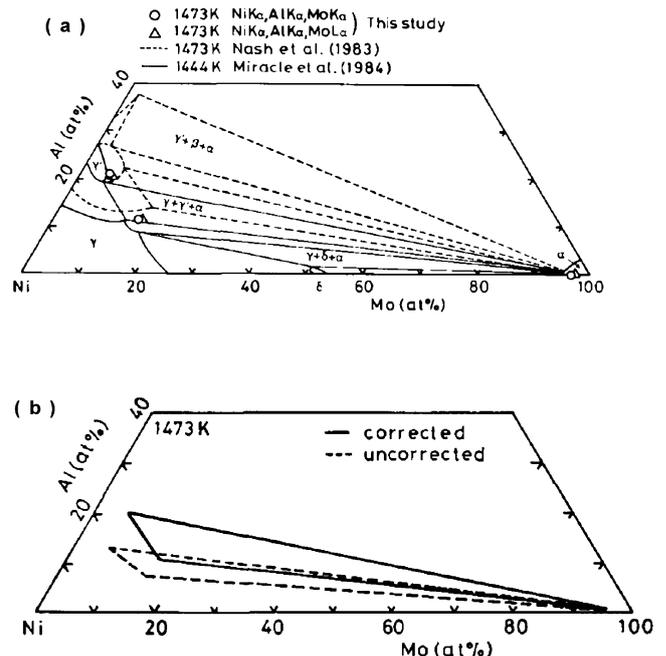


図 5 $\text{NiK}\alpha$ 、 $\text{AlK}\alpha$ 、 $\text{MoK}\alpha$ 線を使って分析した Ni 基 Ni-Al-Mo 合金における γ 、 γ' 、 α 相の濃度分析結果。(a) Nash と West⁽²⁸⁾ および Miracle ら⁽²⁹⁾ の状態図との比較。(b) 吸収補正した場合としない場合の比較。

原子オーダーで軽元素も含めて実施できるようになっている。

図 6 は Ni と Ni-51.8 mol% Al 合金 (B2 型金属間化合物) より拡散対を作製し、接合界面を横切って分析した結果である⁽³⁴⁾。図 6(a) は濃度変化で、図 6(b) は膜厚変化である。吸収補正をしない場合は、B2 型化合物 (β 相) 側で Al の濃度が初期値の 51.8 mol% に達していない。また、Ni (α 相) と β 相との間に Ni_3Al の L_{12} 型金属間化合物 (γ' 相) が新たに生成

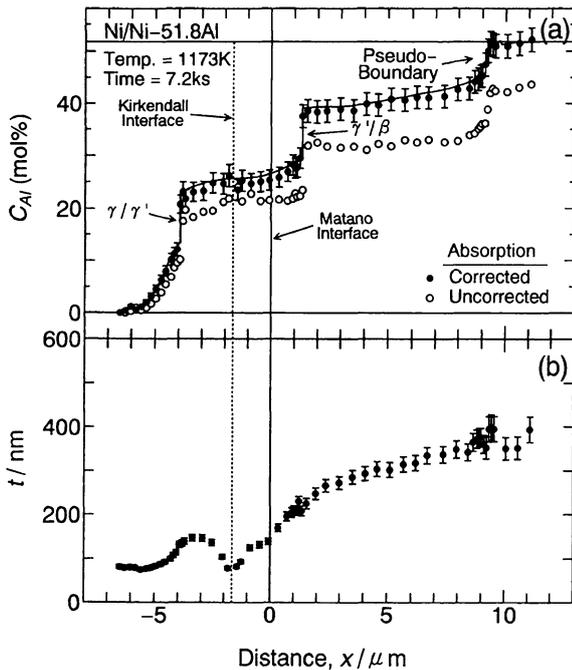


図6 NiとNi-51.8 mol% Al合金拡散対の接合界面分析結果⁽³⁴⁾。(a)濃度変化で吸収補正する前と後を含む。(b)膜厚変化。

しているが、Alの濃度が期待値より低くなっている。さらに、 β 相内には50 mol% Al付近で相互拡散係数が最小となることにより生じる急峻な濃度変化が観察される。しかし、やはりAlの濃度がかなり低くなっている。AlK α 線に対する吸収補正が重要であることが分かる。

4. 拡散係数の測定

図6で示すように、NiとNi-51.8 mol% Alの接合界面でNi₃Al金属間化合物が生成したことから、さらにこの化合物でのAlとNiの拡散挙動について調べる研究に展開した。L1₂型構造のNi₃Alでは、Al原子の最隣接サイトはすべてNi原子であることから、Al原子の拡散は規則性を壊すことになる。したがって、Al原子の拡散はこの影響がないNi原子よりも遅いのではないかと予測される。しかし、実際はこれに反する結果が報告されており⁽³⁵⁾⁻⁽³⁸⁾、またAlの放射性同位元素の入手が極めて困難であることから、直接的な判断はできない状況にあった。当時博士課程院生で研究に携わった藤原航三氏(現、東北大学教授)は、もしKirkendall界面(拡散対接合界面)がNi₃Al相内に存在すれば、Darkenの式⁽³⁹⁾とManningの式⁽⁴⁰⁾よりAlの自己拡散係数が求められると考え、 β 相の組成を少し減らしてKirkendall界面の位置を調整した⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾。すなわち、Kirkendall界面をマーカとして利用し、このマーカ位置での濃度勾配とマーカの移動速度が測定できることになるからである。図7はこのようにして求めたAlの自己拡散係数をアレニウス関係でプロットし、他の報告値と比較したものである⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾。Alの自己拡散係数はNiの自己拡散係数とほぼ同じであることを示すこと

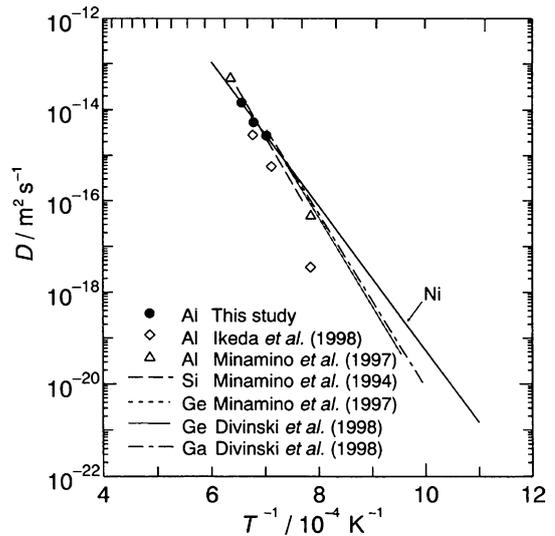


図7 Alの自己拡散係数のアレニウスプロット。Niの自己拡散係数、Alの自己拡散係数の推定値⁽³⁶⁾⁽³⁸⁾、Ni₃Al中のSi, Ga, Geの不純物拡散係数⁽³⁵⁾⁻⁽³⁷⁾を含む。

ができた。これより、Al原子は α 副格子空孔機構⁽⁴³⁾やAnti-Structure Bridge機構⁽³⁷⁾のもと、Niの副格子位置を移動して拡散することを確認した。

拡散対研究でもう一つ追記したいことは、後述の巨大ひずみ加工で結晶粒超微細化したAl合金より拡散対を作製し、相互拡散係数を求めたことである。当時博士課程院生の藤田武志氏(現、高知工科大学教授)は、大角粒界ばかりではなく亜粒界を含む場合でも測定を行った。図8に示すように、拡散距離が結晶粒の大きさや粒界角度の違いによって異なり、相互拡散係数のアレニウスプロットでは、予想通り粗大粒と大角粒界からなる微細粒の中間に位置した⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾。

5. 巨大ひずみ加工による結晶粒超微細化と特性向上

(1) 巨大ひずみ加工について

筆者が巨大ひずみ加工に関する研究を始めるきっかけになったのは、Equal-Channel Angular Pressing (ECAP)法と呼ばれる加工法⁽⁴⁶⁾で結晶粒径をサブミクロンレベルに微細化したAl-3%Mg合金試料を入手したことである。博士課程の指導教官であったLangdon教授より試料を受け取り、九州大学超高压電子顕微鏡室の透過電子顕微鏡(TEM)で観察することになった。当時3 μ m以下の微細結晶粒をバルク状Al合金で作ることは困難であったことから、図9に示すようなサブミクロンレベルの微細な結晶粒組織であることが分かったときは驚きであった。この観察結果は日本金属学会会報で公表し⁽⁴⁷⁾、日本では最初の公開情報となっている。

ECAP加工はバルク状で結晶粒をサブミクロンレベルに微細化できる方法として注目を集めた。しかし、評価は決してポジティブなものばかりでなく、金型準備が煩雑である割には結晶粒微細化が実現されないとの批判も多かった。この

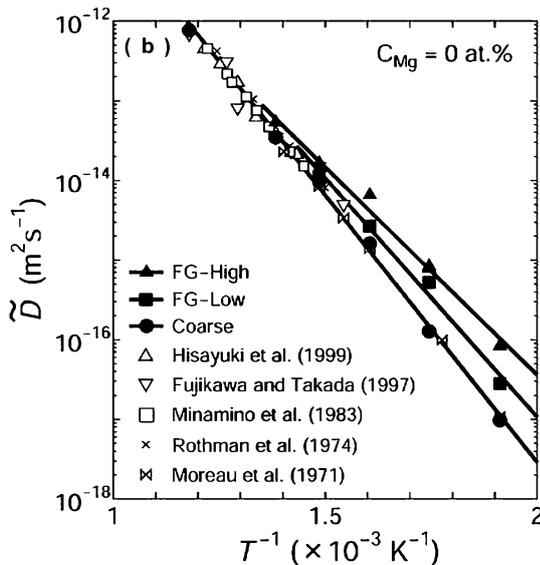
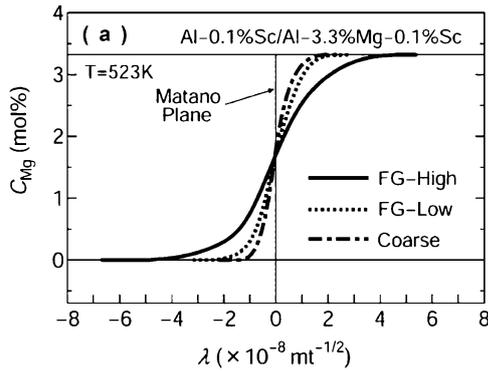


図8 (a) Al-0.1 mol% Sc と Al-3.3 mol% Mg-0.1 mol% Sc より作製した大角粒界微細粒拡散対, 小角粒界微細粒拡散対および粗大粒拡散対を 523 K で熱処理した時の濃度プロファイルをボルツマンパラメータ λ でプロットした結果⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾. (b) Al 中の Mg の相互拡散係数のアレニウスプロット⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾.

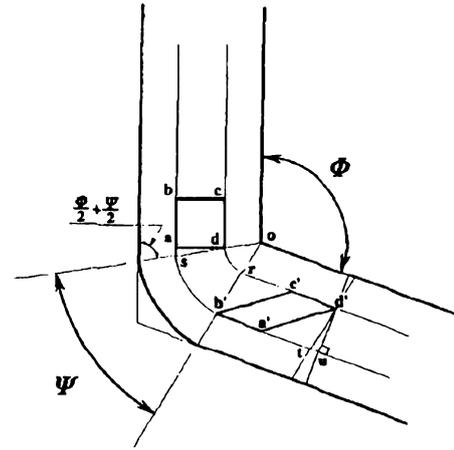


図10 ECAP 加工におけるチャンネル屈曲角 Φ と屈曲部外周角 Ψ の定義, およびプレス変形に伴う試料形状変化⁽⁴⁸⁾.

の屈曲角を Φ , チャンネル屈曲部の外周角を Ψ とした時, 1 回のパスで導入される相当ひずみ量 ε を導出し, N 回パスでは次式で表わされることを示した⁽⁴⁸⁾.

$$\varepsilon_N = (N/\sqrt{3}) [2 \cot \{(\Phi/2) + (\Psi/2)\} + \Psi \operatorname{cosec} \{(\Phi/2) + (\Psi/2)\}] \quad (12)$$

これより, チャンネル角やパス回数に応じた相当ひずみが定量的に評価できるようになり. 組織や特性の相互評価が可能になった. この論文は, Scopus によれば, 公開から現在まで 1897 件引用された状況にある.

第 2 の取り組みとしては, 試料へのせん断ひずみ導入方向と組織の微細化度との関係を TEM により明らかにしたことである⁽⁴⁹⁾. 図 11 はその結果で⁽⁴⁹⁾, これによって, パスごとに試料を長軸廻りに 90° ずつ同一方向に回転して行う Route Bc が, 最も効率よく等軸状の大角粒界を有する結晶粒に微細化できることを示した. 当時, 福岡教育大学の古川稔助教授 (現, 同大学特命教授) の協力のもとに, この Route Bc による効率的な結晶粒微細化は, せん断ひずみが異なる方向から効果的に入ることによって達成されたと解釈した⁽⁵⁰⁾. 現在のところ, 前者の論文の被引用数は 1311 件, 後者は 1031 件となっている.

その他の取り組みとして, チャンネル角 Φ の結晶粒微細化に及ぼす影響を調べたことである. チャンネル角 Φ を 90° から 112.5° , 135° , 157.5° と変えたところ, 同量の相当ひずみを加えても, 90° の場合が大角粒界の微細粒組織の形成に最も効果的となった⁽⁵¹⁾. また, 純 Al に Mg を 1% と 3% 添加して固溶元素の結晶粒微細化に及ぼす影響を調べたところ, Mg の添加量が大きいほど結晶粒は微細化した⁽⁵²⁾. 平均結晶粒径は, 純 Al も含めてそれぞれ 1.3 , 0.45 , $0.27 \mu\text{m}$ となり, 固溶元素の添加は結晶粒の超微細化に効果的となった⁽⁵²⁾. これらの論文も比較的引用され, 現在では, それぞれ 452 件と 312 件になっている.

このような結晶粒の超微細化が, 巨大ひずみ加工によってどのように実現されるのかそのメカニズムについて調べた. 図 12 は, 99.99% の純 Al を高圧下でねじり (HPT: High-

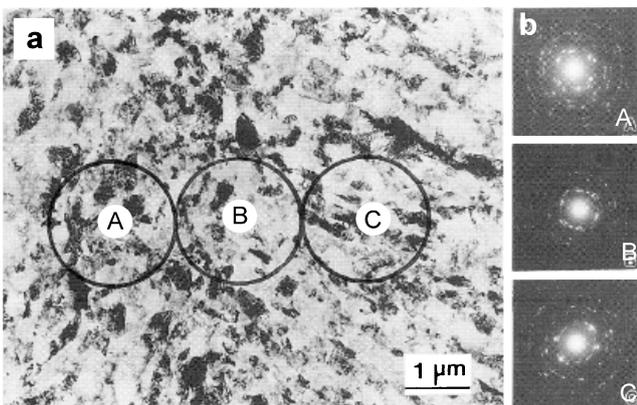


図9 (a) ECAP 加工した Al-3%Mg 合金の微細粒組織, (b) A, B, C 領域の制限視野回折パターン⁽⁴⁷⁾.

ような問題を解決すべく, 筆者らは, 次のような点から研究に取り組んだ.

ひとつは加工時に導入されるひずみ量を定量的に算出できるようにしたことである⁽⁴⁸⁾. 図 10 に示すようにチャンネル

Pressure Torsion) 加工し、ひずみ量に応じた硬度変化を測定し、走査電子顕微鏡による電子線後方散乱回折法 (EBSD) で結晶方位の変化を観察したものである⁽⁵³⁾。図中右上に微細粒化モデルを描いている。まずは転位の蓄積から亜結晶粒が形成する。結晶粒界で転位が消滅し粒界角度が大角化する

る。このような大角粒界では転位は消滅し易くなり、転位の増加と消滅がバランスし、ひずみをさらに導入しても、一定の結晶粒径とこれに応じた強度 (硬度) が一定となる定常状態になると考えた。この論文の被引用は現在205件となっている。

(2) 巨大ひずみ加工による高強度化

結晶粒微細化が注目されるのは、ホール・ペッチの関係⁽⁵⁴⁾⁽⁵⁵⁾より、金属材料の効果的な強化手段となるからである。その他、代表的な強化法として、加工 (転位) 強化、固溶強化、析出 (粒子分散) 強化が挙げられる。したがって、金属材料の高強度化を一層図るには、これらの強化機構を同時に利用することが考えられる。しかし、結晶粒微細化強化と析出強化を併用することは、実際には難しい。これは、加工と熱処理による再結晶を利用した結晶粒微細化では、まず固溶原子の過飽和状態を保つことができにくいこと、さらに微細粒を保ちながら粒内析出を狙うことが困難なことによる。巨大ひずみ加工法によれば、合金種や試料状態によらず結晶粒を超微細化することができる。問題は微細粒状態でしかも大量格子欠陥を含むなかで、いかに均一に微細粒子を結晶粒内に析出させることができるかである。筆者はこのような課題に対して、横浜国立大学の廣澤渉一准教授 (現、同大学教授) を代表とした JST 産学共創基礎基盤研究事業のもと、次のような3つの方策で取り組んだ⁽⁵⁶⁾⁻⁽⁵⁸⁾。ひとつは時効温度を下げることで、二つ目は Cu や Ag などの元素を微量添加 (マイクロアロイング) すること、そして三つ目は合金元素を適量添加してスピノーダル分解を活用することである。これより、結晶粒微細化強化と析出強化の両立は、合金種によって難易はあるものの、基本的には実現可能であることを示した⁽⁵⁶⁾⁻⁽⁵⁸⁾。

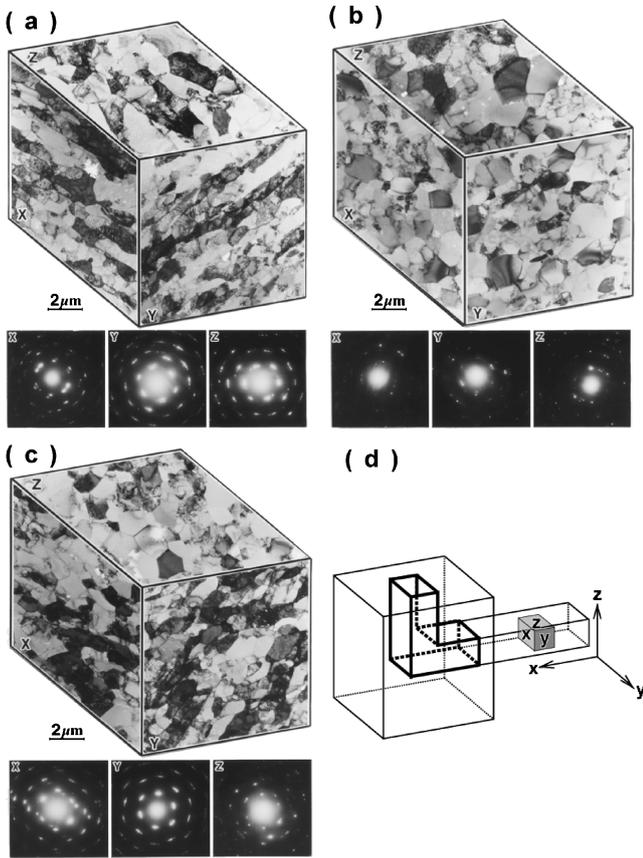


図11 純Al(99.99%)をECAP加工で4回プレスした時のTEM組織と各観察面での制限視野回折パターン：(a) Route A (長軸周りに回転なし)，(b) Route Bc (長軸周りに90°ずつ同一向きに回転)，(c) Route C (長軸周りに180°ずつ回転)，(d) 観察面の定義⁽⁴⁹⁾。

図13は代表的な析出強化合金である超ジュラルミン (A2024) を溶体化処理後、高圧下でスライド (HPS: High-Pressure Sliding) 加工し、結晶粒を超微細化 (~130 nm) した後に 423 K で時効した時の硬度変化である⁽⁵⁹⁾。HPS 加工

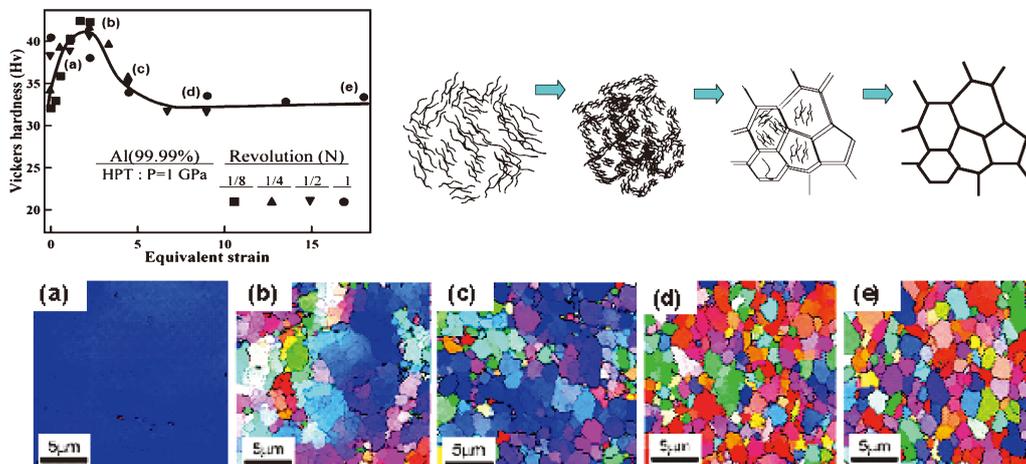


図12 純Al(99.99%)をHPT加工した時のひずみ導入に伴う硬度変化と結晶粒微細化過程、および(a)-(e)におけるEBSDによる結晶方位像(下)と微細粒化モデル(右上)⁽⁵³⁾。(オンラインカラー)

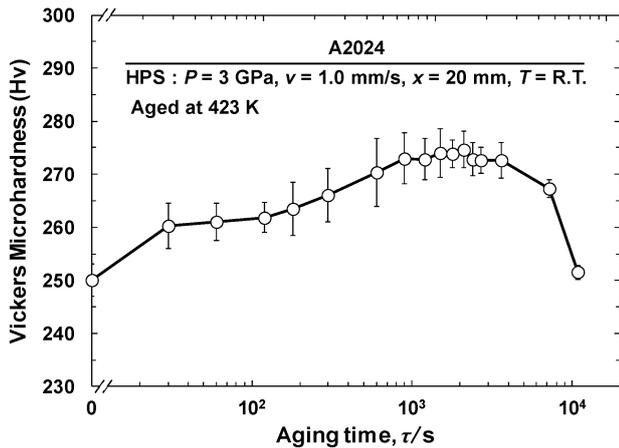


図13 A2024合金を3 GPaでHPS加工した後、423 Kで時効した時の硬度変化⁽³⁰⁾。

でピッカース硬度は250 Hvに上昇し、さらに時効することで274 Hvの最高硬さに達した。TEMで組織観察すると時効後でも平均結晶粒径は130 nmと小さく、加工方向に伸張した超微細粒組織となった。室温での引張試験によれば、引張強度はピーク時効で970 MPaに達した⁽⁵⁹⁾。HPT加工でさらに導入ひずみ量を増やすことで引張強度は1 GPaに達することを確認した⁽⁶⁰⁾。A2024合金は、超々ジュラルミンと呼ばれるA7075合金に次ぐ高強度Al合金である。HPT加工とその後の時効処理により、既存の強度を遙かに超える数値となっており、さらに後述するように超塑性も発現することから、超々々ジュラルミン(いわゆるトリプルスーパージュラルミン)と称した⁽⁶⁰⁾。なお、室温での延性向上についてはMaがまとめた八つの方策があるものの⁽⁶¹⁾、今後の課題となる。

(3) 高ひずみ速度・低温度における超塑性

結晶粒微細化は高強度化に効果的ばかりではなく、高温度で変形すると超塑性現象がしばしば発現することである⁽⁶²⁾。結晶粒がサブミクロンレベルに超微細化すれば、この超塑性の発現は高ひずみ速度で、あるいは低温度で生じることになる⁽⁶³⁾。筆者らは、Al-3 mass% Mg合金に0.2 mass% Scを添加するとAl₃Scの微細粒子が粒界移動をピン止めし、高温度まで微細粒を保つことを観察した⁽⁶⁴⁾。したがって、図14に示すようにECAP加工したAl-3 mass% Mg-0.2 mass% Sc合金は1000%を超える超塑性伸びが発現した⁽⁶⁵⁾。しかも $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ という、いわゆる高ひずみ速度領域⁽⁶⁶⁾で発現した。市販のA2024やA7075の高強度アルミニウム合金でも、HPTやHPS加工することで超塑性現象が発現することを確認した⁽⁶⁷⁾⁻⁽⁶⁹⁾。また、Mg合金⁽⁷⁰⁾⁻⁽⁷⁴⁾、Cu合金⁽⁷⁵⁾⁻⁽⁷⁷⁾、Ti合金⁽⁷⁸⁾⁻⁽⁷⁹⁾、Ni合金⁽⁸⁰⁾⁻⁽⁸⁴⁾など、HPT加工やHPS加工することで、超塑性の発現を確認している。特に、HPT加工したMg-8 mass% Li合金では、水の沸点(373 K)以下でも超塑性が発現し⁽⁸⁵⁾、さらに、導入ひずみ量を多くすることで室温でも超塑性が発現することを確認した⁽⁸⁶⁾。

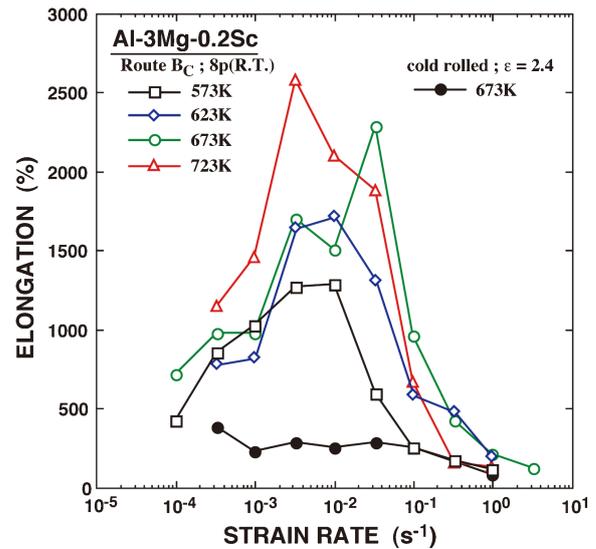


図14 ECAP加工および冷間圧延したAl-3 mass% Mg-0.2 mass% Sc合金の破断伸びと初期ひずみ速度との関係⁽⁶⁵⁾。(オンラインカラー)

(4) 機能性材料の高性能化

巨大ひずみ加工は、機械的特性の向上とともに、機能性の向上にも効果的である。筆者が所属した九州大学では、2010年に世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI)に採択され、カーボンニュートラルエネルギー国際研究所(ICNER)が設置された。これより、カーボンニュートラルに直結する研究テーマとして、水素貯蔵合金の高性能化を目指す研究を進めることになった。水素貯蔵合金は、水素を吸収して貯蔵し、必要に応じて取り出すことが可能な合金である。圧縮の気体状態はもちろん、液体や固体状態の水素よりも単位体積当たりの水素量は水素貯蔵合金の方が多くなる⁽⁸⁷⁾。実用的には、室温付近で、大量に、コンパクトでそして迅速かつ安全に、繰り返し水素の吸収・放出が可能であることが望まれる。いろいろな水素貯蔵合金の中でもTiFe合金は身近な金属元素からなり最も安価である。ただし、水素貯蔵合金として活用するには、使用前に約450°Cの高温度しかも30気圧ほどの高圧水素雰囲気曝露という過酷な条件での活性化処理が必要となる。このTiFe合金はB2型構造の金属間化合物できわめて硬い材料であるが、HPTやHPS加工で塑性ひずみを導入することにより、事前の活性化処理をしなくても、水素の吸収・放出が室温で可能になった⁽⁸⁸⁾⁻⁽⁸⁹⁾。図15はHPT加工したTiFeとそうでないTiFeを比較したものである⁽⁹⁰⁾。HPT加工することで、水素化が起こり、しかも繰り返し吸蔵・脱蔵を繰り返した。このTiFe合金は一旦大気中に曝すと、再度活性化処理が必要となるが、HPT加工で巨大ひずみを付与した場合、大気に曝したあとも活性化処理を要せずに利用できる状態にすることができた⁽⁹⁰⁾。燃料電池自動車には水素補給のためのステーションが必要となる。本開発は安全で安価な水素ステーションの設置に繋がるものと期待している。

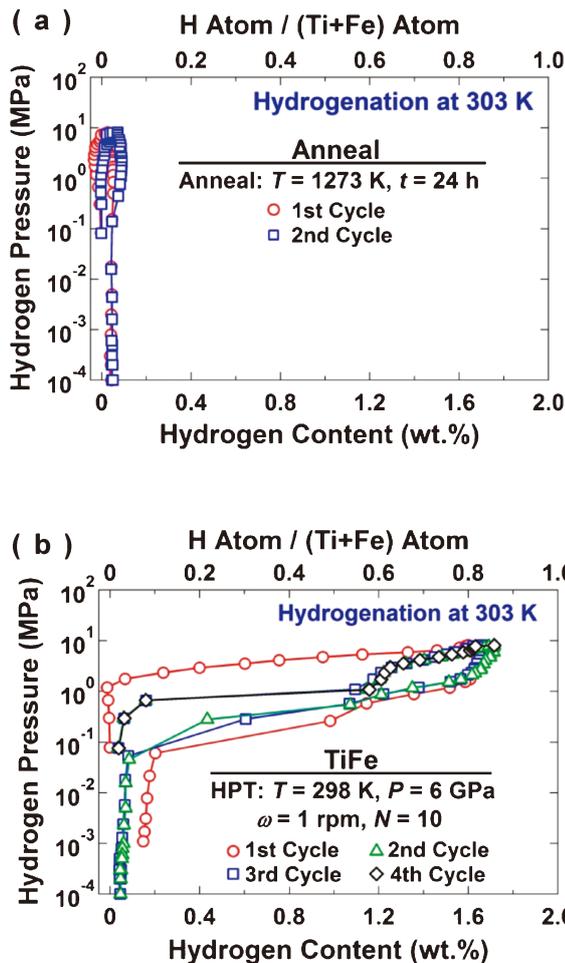


図15 TiFeにおける水素貯蔵特性(水素圧力と水素吸収放出量の関係)：(a)未加工(焼鈍)材，(b)HPT加工材⁽⁹⁰⁾。(オンラインカラー)

一方、燃料電池自動車搭載用としては軽量のMg系合金が注目される。しかし、水素の吸脱反応速度が遅く、300°C以上の高温にしなければならない問題が残る。Niを添加したMg₂Niはこのような問題を緩和するものの、さらに反応温度を下げる必要があるとされており、筆者らはHPT加工によって反応温度を150°C以下にできた⁽⁹¹⁾。当時当研究室助教であったKaveh Edalati氏(現、九大准教授)は、MgZr合金やMg₄NiPd合金にHPT加工することで、室温でも反応可能であることを示した⁽⁹²⁾⁽⁹³⁾。このようにHPT加工は水素貯蔵合金の高性能化に効果的であることが分かったが、これは、TiFe合金の場合もMg系合金の場合も、転位や結晶粒界のような格子欠陥を大量導入することで水素の移動が容易になり、あるいは捕獲サイトになって水素の出し入れに効果的になったためと解釈している⁽⁹⁰⁾⁽⁹¹⁾。

その他機能性材料の向上に対して電気伝導率の向上⁽⁹⁴⁾⁽⁹⁵⁾、超伝導転移温度の上昇⁽⁹⁶⁾、光触媒の高性能化⁽⁹⁷⁾など、を確認している。

(5) 巨大ひずみ加工プロセスの大型化と連続化

巨大ひずみ加工により、材料特性の高性能化が達成できる

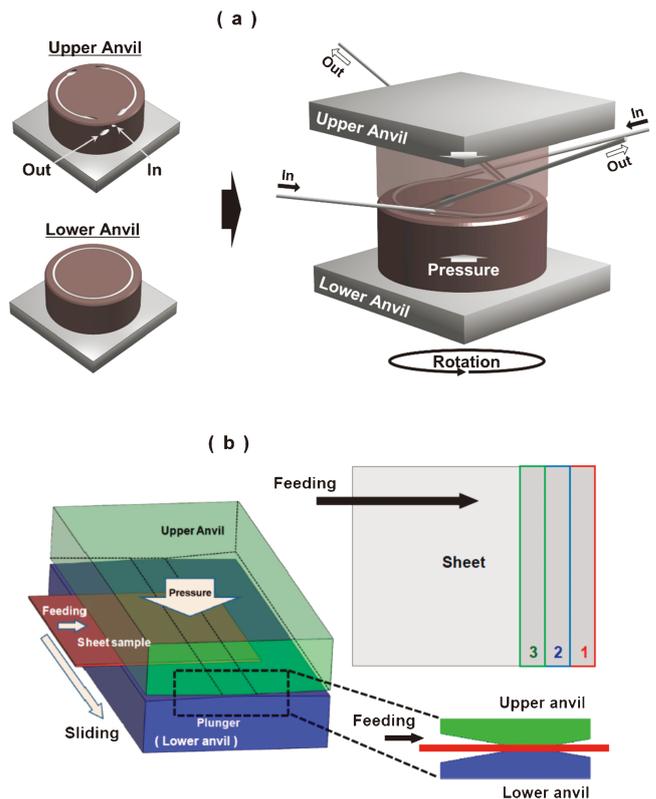


図16 (a)2本のワイヤーを用いた連続HPT加工の模式図⁽¹⁰³⁾。(b)IF-HPS加工法による巨大ひずみ加工領域の大量積化の模式図⁽⁸³⁾⁽⁸⁴⁾。(オンラインカラー)

ことを示した。しかし、実用面からの研究開発は限られており、これからの重要課題である。どこまで試料サイズを大きくできるか、どのくらい迅速にできるかがその要点となる。

ECAP法に対しては、筆者らはこれまでに直径40mmの工業用純アルミニウムA1100丸棒材を加工した⁽⁹⁸⁾。組織や力学特性に関しては直径10mmの通常サイズと変わらないことを確認した⁽⁹⁸⁾。HPT法ではおもに直径10mmの円盤状試料を対象としたが、リング状試料にも適用し⁽⁹⁹⁾、直径100mm、幅3mmまで大きくできた⁽¹⁰⁰⁾。さらにワイヤー状で連続的に利用できることを示し⁽¹⁰¹⁾⁽¹⁰²⁾、最近では、図16(a)に示すように、固定したアンビル内にワイヤー試料の移動路を設け、連続加工が効果的に実施できることを報告した⁽¹⁰³⁾。HPS加工では短冊状試料⁽⁸¹⁾の他に、棒状試料⁽¹⁰⁴⁾⁽¹⁰⁵⁾やパイプ状試料⁽¹⁰⁶⁾にも大量ひずみが導入できることを確認した⁽⁵⁾。さらには長野鍛工(株)の協力のもと、図16(b)に示すように平型アンビルを使用し、加工と試料送りを交互に行うことで、巨大ひずみ加工領域の大量積化を図ることができた⁽⁸³⁾⁽⁸⁴⁾。この方法はIF-HPS(Incremental Feeding HPS)法と呼んでおり、巨大ひずみ領域の大型化や長尺化が、装置の容量を大きくすることなく実現できた⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

(6) 巨大ひずみ加工の今後

前述したように、実用性を目指した巨大ひずみ加工の開発は今後の大きな課題となる。連続HPT加工⁽¹⁰³⁾やIF-HPS

加工⁽⁸³⁾⁽⁸⁴⁾は実用化に近い加工技術として期待するところである。一方では、HPS加工を利用したX線その場観察への展開も図ることができ⁽¹⁰⁷⁾、高圧下で巨大ひずみが導入できるため新たな学術的知見を得る機会が見込まれる。特に高圧下で巨大ひずみを付与することで、相変態を誘起し、しかも常圧化にもたらしることができるなど、特徴的な組織制御が可能になりつつある。

本研究紹介では、主に金属材料を対象にしたが、HPT加工やHPS加工では、高圧下の拘束状態で実施できることから、セラミックス⁽⁹⁷⁾⁽¹⁰⁸⁾⁽¹⁰⁹⁾や半導体材料⁽¹¹⁰⁾⁻⁽¹¹³⁾にも適用でき、既存特性の向上や新奇物質の合成など、さらなる展開が期待できる。

この度は、「日本金属学会賞」という大変名誉ある賞をいただくことができました。ご指導いただいた恩師の先生方(吉永日出男九州大学教授, Terence G. Langdon 南カリフォルニア大学教授, 根本實九州大学教授)には深く感謝申し上げます。本受賞は、多くの共同研究者や研究支援者の方々の惜しみないご協力の賜物です。さらに、当研究室を卒業した多くの学生諸君の努力のお蔭です。ここに記して心より感謝申し上げます。

文 献

- (1) R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer and Y. T. Zhu: *Mater. Res. Lett.*, **4**(2016), 1-21.
- (2) K. Edalati, E. Akiba and Z. Horita: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **19**(2018), 185-193.
- (3) 堀田善治: 學士會報, **930**(2018), 71-76.
- (4) 堀田善治: 軽金属, **68**(2018), 407-417.
- (5) Z. Horita, Y. Tang, T. Masuda and Y. Takizawa: *Mater. Trans.*, **61**(2020), 1177-1190.
- (6) 李谷成道, 唐 永鵬, 美藤正樹, 松本 要, 村山光宏, 堀田善治: までりあ, **61**(2022), 870-877.
- (7) 瀧沢陽一, 堀田善治: ぶらすとす(日本塑性加工学会会報誌), **5**(2022), 137-142.
- (8) T. Takizawa and Z. Horita: *Mater. Trans.*, **64**(2023), 1364-1375.
- (9) 堀田善治: 軽金属, **73**(2023), 印刷中(DOI: 10.2464/jilm.73.1).
- (10) Z. Horita and K. Edalati: *Mater. Trans.*, **61**(2020), 2241-2247.
- (11) Z. Horita and K. Edalati: *Mater. Trans.*, **64**(2023), 1271.
- (12) 堀田善治, 吉永日出男: 日本金属学会誌, **44**(1980), 1273-1281.
- (13) 吉永日出男, 当摩 健, 諸住正太郎: 日本金属学会誌, **39**(1975), 626-634.
- (14) M. Bocek and H. Schneider: *Scr. Metall.*, **4**(1970), 369-374.
- (15) C. N. Ahlquist and W. D. Nix: *Acta Metall.*, **19**(1971), 373-385.
- (16) 菊池潮美, 梶谷幹男, 圓城敏男, 足立正雄: 日本金属学会誌, **37**(1973), 228-234.
- (17) 及川 洪, 前田正昭, 辛島誠一: 日本金属学会誌, **37**(1973), 599-603.
- (18) H. Yoshinaga, Z. Horita and H. Kurishita: *Acta Metall.*, **29**(1981), 1815-1824.
- (19) E. Orowan: *Z. Phys.*, **9**(1934), 614-633.
- (20) Z. Horita, H. Yoshinaga and T.G. Langdon: *Mater. Trans. JIM*, **32**(1991), 339-344.
- (21) Z. Horita and T. G. Langdon: *Scr. Metall.*, **17**(1983), 665-670.
- (22) G. Cliff and G. W. Lorimer: *J. Microsc.*, **103**(1975), 203-207.
- (23) 堀田善治, 佐野 毅, 根本 實: 日本金属学会会報, **28**(1989), 742-752.
- (24) J. I. Goldstein, J. L. Costley, G. W. Lorimer and S. J. B. Reed: *Scanning Electron Microscopy/1977*, Vol. I, Ed. by O. Johari, IITRI, Chicago, (1977), 315.
- (25) Z. Horita, T. Sano and M. Nemoto: *ISIJ Int.*, **29**(1989), 179-190.
- (26) Z. Horita, T. Sano and M. Nemoto: *J. Electron Microsc.*, **35**(1986), 324-334.
- (27) Z. Horita, T. Sano and M. Nemoto: *Ultramicroscopy*, **21**(1987), 271-276.
- (28) P. Nash and D. R. F. West: *Met. Sci.*, **17**(1983), 192-194.
- (29) D. B. Miracle, K. A. Lark, V. Srinivasan and H. A. Lipsitt: *Metall. Trans. A*, **15**(1984), 481-486.
- (30) Z. Horita, K. Ichitani, T. Sano and M. Nemoto: *Phil. Mag. A*, **59**(1989), 939-952.
- (31) M. Watanabe, Z. Horita and M. Nemoto: *Ultramicroscopy*, **65**(1996), 187-198.
- (32) Z. Horita: *Mater. Trans. JIM*, **39**(1998), 947-958.
- (33) M. Watanabe and D. B. Williams: *J. Microsc.*, **221**(2006), 89-109.
- (34) M. Watanabe, Z. Horita and M. Nemoto: *Proceedings of Microscopy and Microanalysis 1996* (G. W. Bailey, J. M. Corbett, R. V. W. Dimlich, J. R. Michael and N. J. Zaluzec, eds.), San Francisco, Press, San Francisco (1996), 580-581.
- (35) 南埜宣俊, 山根壽巳, 佐治重興, 平尾桂一, 鄭 承富, 小平孝: 日本金属学会誌, **58**(1994), 397-403.
- (36) Y. Minamino, H. Yoshida, S. B. Jung, K. Hirao and T. Yamane: *Defect and Diffusion Forum*, **143-147**(1997), 257-262.
- (37) S. V. Divinski, S. T. Frank, U. Sodervall and C. H. Herzog: *Acta Mater.*, **46**(1998), 4369-4380.
- (38) T. Ikeda, A. Almazouzi, H. Numakura, M. Koiwa, W. Sprengel and H. Nakajima: *Acta Mater.*, **46**(1998), 5369-5376.
- (39) L. S. Darken: *Trans. Am. Inst. Min. Eng.*, **175**(1948), 184-201.
- (40) G. S. Manning: *Acta Metall.*, **15**(1967), 817-826.
- (41) 藤原航三, 堀田善治: までりあ, **39**(2000), 507-510.
- (42) K. Fujiwara and Z. Horita: *Acta Mater.*, **50**(2002), 1571-1579.
- (43) H. Numakura, T. Ikeda, M. Koiwa and A. Almazouzi: *Phil. Mag. A*, **77**(1998), 887-909.
- (44) T. Fujita, Z. Horita and T.G. Langdon: *Mater. Sci. Eng.*, **371**(2004), 241-250.
- (45) 藤田武志, 堀田善治: 金属, **74**(2004), 1024-1028.
- (46) V. M. Segal, V. I. Reznikov, A. E. Drobyshevskiy and V. I. Kopylov: *Russian Metall.*, **1**(1981), 99-105.
- (47) 堀田善治, 王 経涛, 古川 稔, 根本 實, R. Z. Valiev, Y. Ma and T. G. Langdon: 日本金属学会会報, **32**(1993), 898-900.
- (48) Y. Iwahashi, J. Wang, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon: *Scr. Mater.*, **35**(1996), 143-146.
- (49) Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon: *Acta Mater.*, **46**(1998), 3317-3331.
- (50) M. Furukawa, Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon: *Mater. Sci. Eng. A*, **257**(1998), 328-332.
- (51) K. Nakashima, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon: *Acta Mater.*, **46**(1998), 1589-1599.
- (52) Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon: *Metall. Mater. Trans. A*, **29**(1998), 2503-2510.
- (53) Y. Ito and Z. Horita: *Mater. Sci. Eng. A*, **503**(2009), 32-36.
- (54) E. O. Hall: *Proc. Ry. Soc. B*, **64**(1951), 747-753.
- (55) N. J. Petch: *J. Iron Steel Inst.*, **174**(1953), 25-28.
- (56) 堀田善治: 公益財団法人軽金属奨学会「60年の足跡と未来への歩み」設立60周年記念特別寄稿, (2015), 46-60.
- (57) 廣澤渉一, 濱岡 巧, 堀田善治, 李 昇原, 松田健二, 寺田

