

強ひずみ加工プロセスを利用した超微細粒組織先進構造材料の創製

大阪大学・工・知能機能創成工学専攻 辻 伸泰

1. はじめに

近年、構造用金属材料の飛躍的な高強度化が多方面から望まれるようになってきている。例えば自動車などの輸送機器における安全性の向上や、燃費の向上によるエネルギー消費量の減少とCO₂排出量低下による対環境負荷の低減といった項目は、材料の高強度化を促す多様な要求の典型的な例である。金属材料の強化機構には、転位強化、結晶粒微細化強化、固溶強化、析出・分散強化があるが、従来用いられている構造用金属材料の最小平均粒径は10 μm程度にとどまっておらず、結晶粒微細化強化による材料の高強度化は大きな伸びしろを残しているといえる[1]。平均粒径1 μm以下の超微細結晶粒材料を得ることのできる方法の一つに、強ひずみ加工(Severe Plastic Deformation: SPD)があり、種々の特殊なSPDプロセスが考案されている[2]。筆者は、大型バルク材に適用可能なSPDプロセスである繰り返し重ね接合圧延(Accumulative Roll-Bonding: ARB)法を発明し[3]、種々の金属材料の結晶粒超微細化に成功している[4-12]。本稿ではARB法の概要と得られる超微細粒材料の組織を示すとともに、本年度の研究により明らかとなった超微細粒材料の興味深い特性を報告する。

2. ARB法

図1に、ARB法の概念図を示す。ARB法は圧延を利用した強ひずみ加工プロセスであり、大型バルク材の連続製造に適用可能な唯一のSPD法[2]として、国内外から注目されている。圧延は厚板・薄板・棒線などの大型素材の連続製造に最も適した塑性加工法であるが、例えば板圧延の場合、加工度の増加に伴い板の厚さが減少するため、到達できる全圧下率(加えることのできる全ひずみ量)には限界がある。これに対してARB法においては、例えば50%圧延された板を長手方向に2等分し、重ね合わせて元の寸法にしたのち、再び圧延を施す。一体化したバルク材を得るために、ARBにおける圧延は接合を兼ねた接合圧延(roll-bonding)である。良好な接合を達成するために、積層前の板表面には脱脂やワイヤブラッシングといった表面処理が施され、また場合によっては

接合圧延は再結晶温度以下の温間域で執り行われる。図1の手順は、原理的には無限に繰り返すことができ、材料にきわめて大きなひずみを与えることができる。厚さ1 mmの板を2枚重ね、1サイクルあたりの圧下率を50% (相当圧下ひずみ $\epsilon=0.8$)とした場合のARBプロセスに伴う試料の幾何学的変化を表1にまとめる。nサイクル後、初期の板の厚さは2ⁿ分の1 mmとなり、全相当圧下ひずみは0.8 nとなる。すなわち例えば10サイクル後には、得られる厚さ1mmの板の中に、初期の板が2¹⁰=1024枚含まれることになる。これは、通常の圧延では厚さ1 mの板を1 mmまで圧延することに相当し、ARBによっていかに効率よく巨大なひずみを与えることができるかがわかる。

筆者らのこれまでの研究により、圧延の可能な金属材料であれば、ほぼ例外なくARBを適用できることが明らかとなっている。アルミニウムや銅などの延性に富む材料の場合には、図2(a)に示すように、数サイクルのARB後も十分大きなバルク板材(例えばA1100の場合1' x 50" x 250' mm)が実験室レベルにおいても得られる。接合は予想外に簡単に達成され、鉄鋼材料を室温で接合圧延することも全く困難ではない。

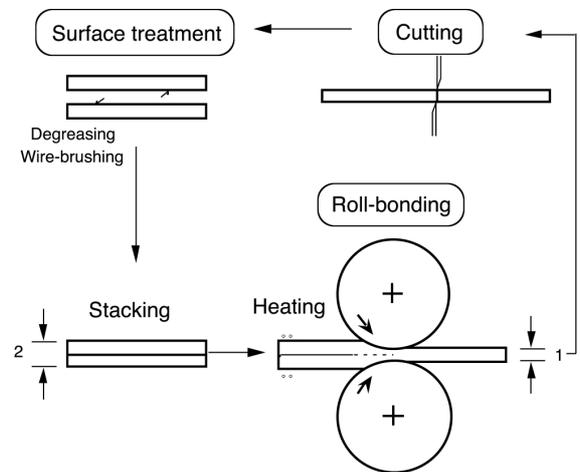


図1 ARB法の概念図

表1 ARBに伴う試料の幾何学的変化

No. of cycles	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	...	n
No. of layers	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	...	2 ⁿ
No. of bonded boundaries	1	3	7	15	31	63	127	255	511	1023	...	2 ⁿ - 1
layer interval (μm)	500	250	125	62.5	31.2	15.6	7.8	3.9	1.9	0.98	...	$\frac{1000}{2^n}$
total reduction (%)	50	75	87.5	93.8	96.9	98.4	99.2	99.6	99.8	99.9	...	$(1 - \frac{1}{2^n}) \times 100$
equivalent strain	0.8	1.6	2.4	3.2	4.0	4.8	5.6	6.4	7.2	8.0	...	$(\frac{2}{\sqrt{3}} \ln 2) n = 0.8 n$

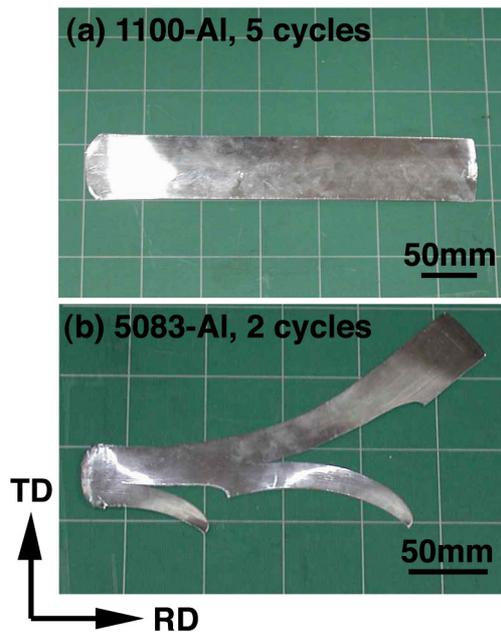


図2 ARB材の外観例。(a) 1100工業用純アルミニウム、室温5サイクルARB ($\epsilon=4.0$)、(b) 5083アルミニウム (Al-4.5Mg)、室温2サイクルARB ($\epsilon=4.0$)

しかし、良好な接合を達成するために表面処理は重要である。むしろARBプロセスにおける最大の問題点は、サイクル数の増加とともに生じる割れである。図2(b)には、最も困難な材料の一つであるAl-Mg合金(A5083)の2サイクルARB後の外観写真を示している。このように材料によっては板に縁割れが生じ、それが内部に大きく進展する。こうしたはさみ割れが生じると、次のサイクルに進行することが困難となる。しかしながら我々はこうした割れを低減・回避する技術も開発しており、種々の鉄鋼材料、アルミニウム合金、銅合金、Ni、さらには異種材料の組み合わせに対してARBによる強ひずみ加工を施すことに成功している[4-12]。

3. ARB材(強ひずみ加工材)の組織

これまでの研究によれば、概ね5サイクル($\epsilon=4.0$)以上のARBを施せば、試料全面に均一に超微細粒組織が形成される。形成される超微細粒は、圧延方向に伸長したパンケーキ形状

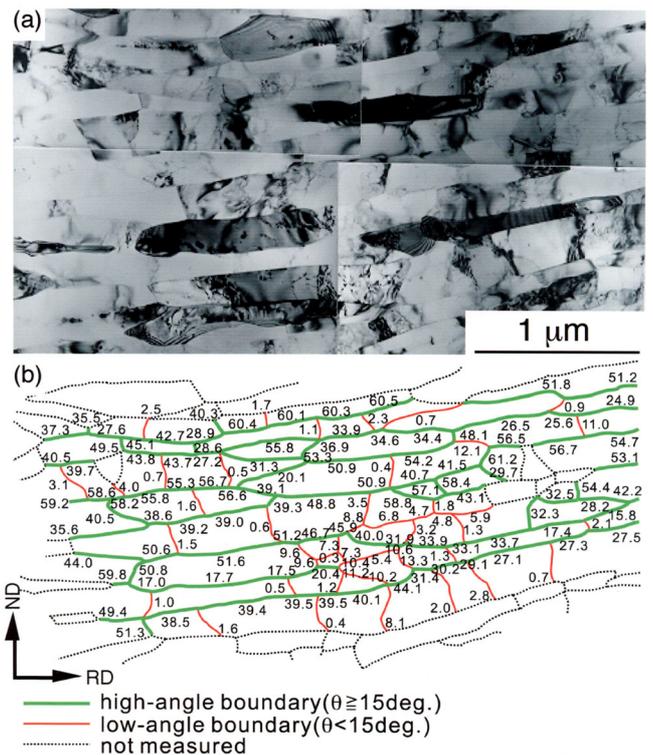


図3 200°Cで6サイクル($\epsilon=4.8$)のARBを施された1100工業用純アルミニウムのTEM組織(a; TD面観察)と、同一領域の方位差マップ(b)。

あるいはラメラ構造を有することが特徴である。図3(a)は、200°Cで6サイクル($\epsilon=4.8$)のARBを施された工業用純アルミニウム(1100)における典型的な伸長超微細粒をTD方向から観察したものである。図3(b)は、TEM内でのKikuchi線解析[13]により各結晶粒の方位を正確に測定し、それらをもとに求めた隣接粒間の結晶方位差を示すバウンダリーマップである。ここでは方位差 15° 以上の大角粒界(high-angle grain boundary)を太い線で、方位差 15° 未満の小角粒界(low-angle grain boundary)を細い線で描き分けている。ラメラ境界はほぼ全て大きな方位差を持つ大角粒界であり、大部分の伸長超微細粒は大角粒界に囲まれている。すなわち、加工ままの状態であるにもかかわらず、ARB材における伸長

表2 ARBを施された種々の金属・合金における超微細粒組織の粒径と引張強さ。

Materials (mass %)	ARB process	Microstructure	Grain size	Tensile strength
4N-Al	7 cycles at RT	pancake UFG	0.67 μm	125 MPa
1100-Al (99%Al)	8 cycles at RT	pancake UFG	0.21 μm	310 MPa
5052-Al (Al-2.4Mg)	4 cycles at RT	ultrafine lamellae	0.26 μm	388 MPa
5083-Al (Al-4.5Mg+0.57Mn)	7 cycles at 100°C	ultrafine lamellae	0.08 μm	530 MPa
6061-Al (Al-1.1Mg-0.63Si)	8 cycles at RT	ultrafine lamellae	0.10 μm	357 MPa
7075-Al (Al-5.6Zn-2.6Mg-1.7Cu)	5 cycles at 250°C	pancake UFG	0.30 μm	376 MPa
OFHC-Cu	6 cycles at RT	ultrafine lamellae	0.26 μm	520MPa
Cu-0.27Co-0.09P	8 cycles at 200°C	ultrafine lamellae	0.15 μm	470 MPa
Ni	5 cycles at RT	ultrafine lamellae	0.14 μm	885 MPa
IF steel	7 cycles at 500°C	pancake UFG	0.21 μm	870MPa
0.041P-IF	5 cycles at 400°C	pancake UFG	0.18 μm	820 MPa
SS400 steel (Fe-0.13C-0.37Mn)	5 cycles at RT	ultrafine lamellae	0.11 μm	1030 MPa
Fe-36Ni	7 cycles at 500°C	ultrafine lamellae	0.087 μm	780 MPa

超微細粒は「結晶粒」としての特徴を十分有している。一方、粒形状が伸長しており、また粒内に数多くの小角粒界（サブバウンダリー）や転位が存在することから、これらは加工組織としての特徴もまた有していると言える。強ひずみ加工によるこうした超微細粒の形成過程は、塑性変形時に導入される転位境界による結晶の超微細分断（ultrafine grain subdivision）と、回復による転位境界から明瞭な結晶粒界への転化により特徴づけられ、その後の焼鈍挙動をも含めて連続再結晶（continuous recrystallization）またはその場再結晶（in-situ recrystallization）と呼ぶことができる[14]。表 2 には、我々がこれまでに ARB を試みた種々の金属・合金における超微細粒組織の平均粒径さと引張強さを示す。いずれの場合にも、数サイクルの ARB により粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の超微

細粒組織が形成される。粒径は変形条件の影響も受けるが、同時に材料の種類によっても異なっており、積層欠陥エネルギーの低い FCC 合金や高融点材料など、回復が生じにくい材料ほどより微細な組織が形成され、またパンケーキ状超微細粒からより直線的なラメラ組織となる傾向がある点は興味深い。

アルミニウムやフェライト鋼（BCC 構造）などの回復の生じやすい材料の場合、ARB 後に焼鈍を行うことにより、種々の粒径のバルク材を得ることができる[11,15]。図 4、図 5 に、多サイクル ARB 後種々の温度で 1.8ks 焼鈍された工業用純アルミニウム 1100 および極低炭素 IF（interstitial free）鋼の TEM 組織を示す。両者の組織変化は極めて良く似通っており、低温では回復による粒内転位密度の減少とともに緩やか

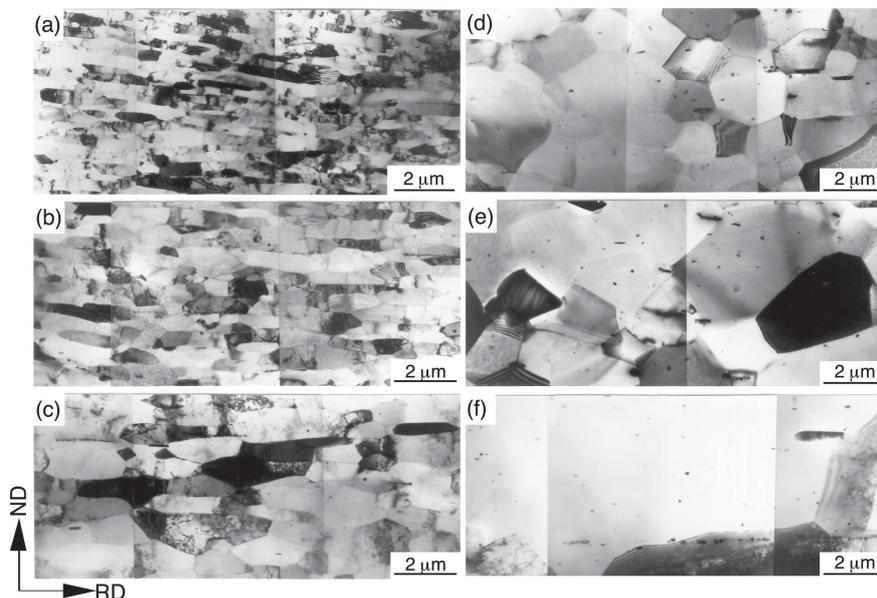


図 4 200°C で 6 サイクル ($\epsilon=4.8$) の ARB を施された後、種々の温度で 1.8ks 焼鈍された 1100 工業用純アルミニウムの TEM 組織 (TD 面観察)。(a) 焼鈍温度 100°C、(b) 150°C、(c) 200°C、(d) 225°C、(e) 250°C、(f) 300°C。

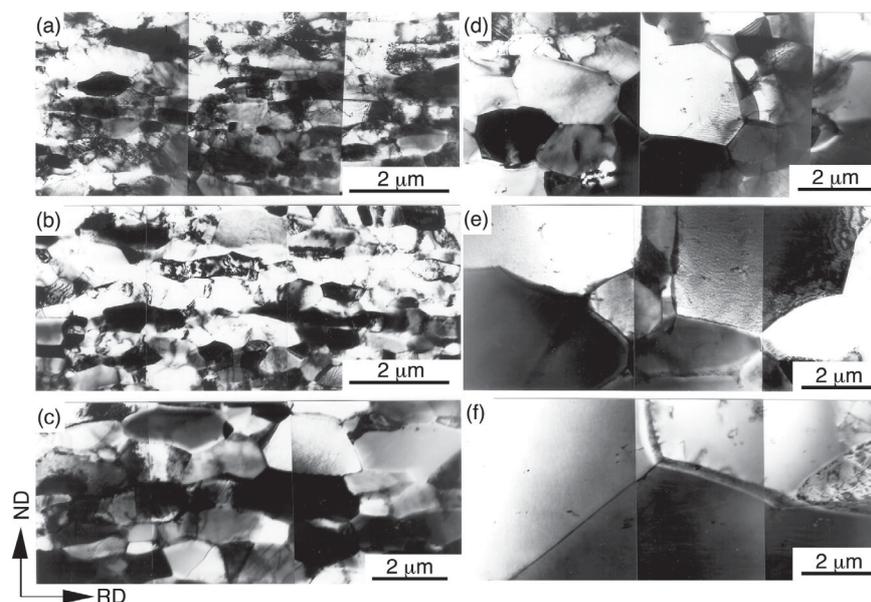


図 5 500°C で 5 サイクル ($\epsilon=4.0$) の ARB を施された後、種々の温度で 1.8ks 焼鈍された極低炭素 IF 鋼の TEM 組織 (TD 面観察)。(a) 焼鈍温度 400°C、(b) 550°C、(c) 600°C、(d) 625°C、(e) 650°C、(f) 700°C。

な粒成長が起こり、ある温度以上では粒内に転位の無いほぼ等軸形状の結晶粒が得られる。こうした組織は通常の再結晶組織と全く変わらない特徴を有するが、粒径は通常の圧延・再結晶では得ることの困難な小さな値を依然として有している。さらに焼鈍温度を上げると、等軸超微細粒が通常粒成長を起こす。

4. ARB材の機械的性質

強ひずみ加工等による結晶粒超微細化の研究が盛んに行われているが、その主たる目的が機械的性質の向上であるにも関わらず、超微細粒材料の力学特性は断片的にしか明らかとなっていない[1]。これは、種々の特殊なプロセスにより結晶粒超微細化・ナノ結晶化が実現できるものの、いずれの場合も小さな限定された量のサンプルしか製造することができず、系統的な特性評価を行うことが困難であるという事情に依るものである。それに対してARB法では、大学の研究室レベルでも十分大きなバルク材を得ることができ(図2)、また図4・5に示したように、熱処理を組み合わせることによって種々の粒径のバルク材を作り出すことができる。筆者はこうしたARB法の利点を生かし、超微細粒材料の機械的特性を粒径の関数として系統的に明らかにする一連の研究を開始しており、種々の興味深い特性が得られつつある。

表2にも示したように、粒径1 μm 以下の超微細粒材料は、従来粒径材(粒径数十 μm)に比べて2~4倍にも達する高い強度を示す。一方、強ひずみ加工のままの材料の全伸びは、10%以下に低下している。図6には、ARB後焼鈍により粒径を種々調整した工業用純アルミニウム1100(a)とIF鋼(b)の応力ひずみ曲線を示す。第一に興味深いのは、純アルミニウム(FCC)とフェライト鉄(BCC)という全く異なる材料であるにもかかわらず、両者の応力ひずみ曲線の変化が極めて良く似通っていることである。これは、超微細粒組織においてはその力学特性が材料の種類よりも内部組織に支配されることを示唆している。ARBのままの材料は極めて高い強度を示すが、引張試験の初期に最大応力に達し、くびれを生じて破断に至る。その結果、均一伸びは1~2%しかなく、全伸びも10%

以下である。焼鈍温度の上昇、すなわち結晶粒径の増加に伴い、変形応力は低下するが、均一伸びは両材料とも平均粒径が1 μm 以上となるまで回復しない。また、粒径2 μm の場合には、アルミニウムにおいても明瞭な降伏点降下現象が認められる。こうした超微細粒材の極めて特異な変形挙動は、従来の教科書的な理解を大きく変更する可能性がある。

系統的な材料試験により得られた強度と引張延性を、粒径の $1/2$ 乗に対してプロットしたのが図7である。今回試験を行った粒径約200nmまでの範囲で、強度と粒径の間には、Hall-Petchの関係、

$$\sigma = \sigma_0 + k d^{-1/2} \quad (1)$$

が成り立つことが分かる。一方、超微細粒域におけるHall-Petch曲線の傾きは、従来報告されている粗大粒域の傾きとは大きく異なることも明らかとなった。Hall-Petchの関係はあくまで経験則であり、pile-upモデルなどの説明もなされていないもの、結晶粒微細化強化の詳細な機構は未だ説明されていないと考えるべきである。最近の筆者らのグループとデンマーク・RISØ国立研究所[9,15-17]、あるいは物質材料研究機構(NIMS)との共同研究[18]により、ARB材における高い強度は、結晶粒微細化強化だけでもたらされているのではないことが明らかとなりつつある。ARB材の極めて高い強度をもたらす機構の解明は、今後の重要な課題である。

ところで図7において、降伏応力と引張強さの間には直線の傾きに大きな違いがある。同一粒径における降伏応力と引張強さの差は、加工硬化量に対応することから、結晶粒超微細化によって加工硬化が起こりにくくなっていることをこの結果は示唆している。そして、降伏応力と引張強さがほぼ同等の値となる粒径1 μm 付近で均一伸びが急激に低下する。これらの結果より、超微細粒材料における均一伸びの低下は、マクロな塑性不安定条件、

$$\sigma \geq \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \quad (2)$$

により理解できることがわかる[11]。すなわち、結晶粒微細化

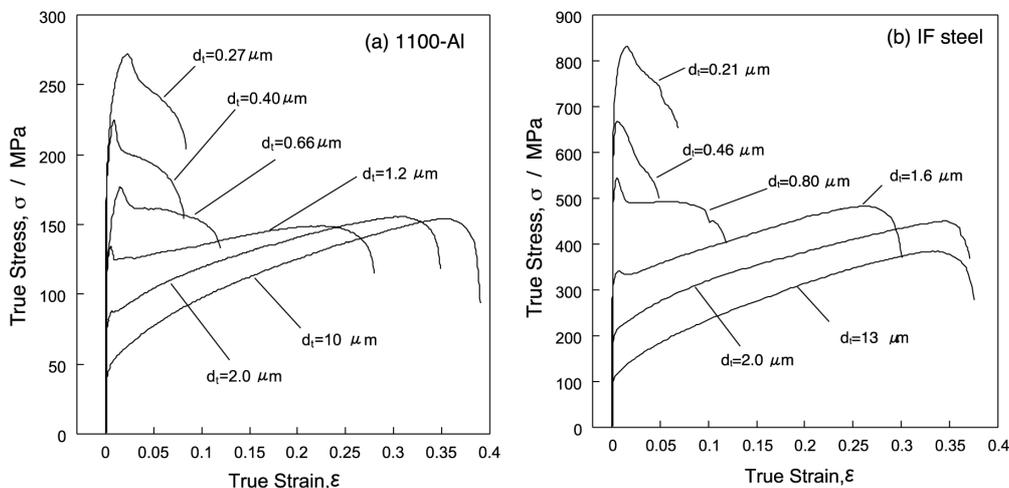


図6 200℃で6サイクル(ε=4.8)のARBを施された後、種々の温度で1.8ks焼鈍して粒径を調整された1100工業用純アルミニウム(a)、および500℃で5サイクル(ε=4.0)のARB後、種々の温度で1.8ks焼鈍された極低炭素IF鋼の応力ひずみ曲線。

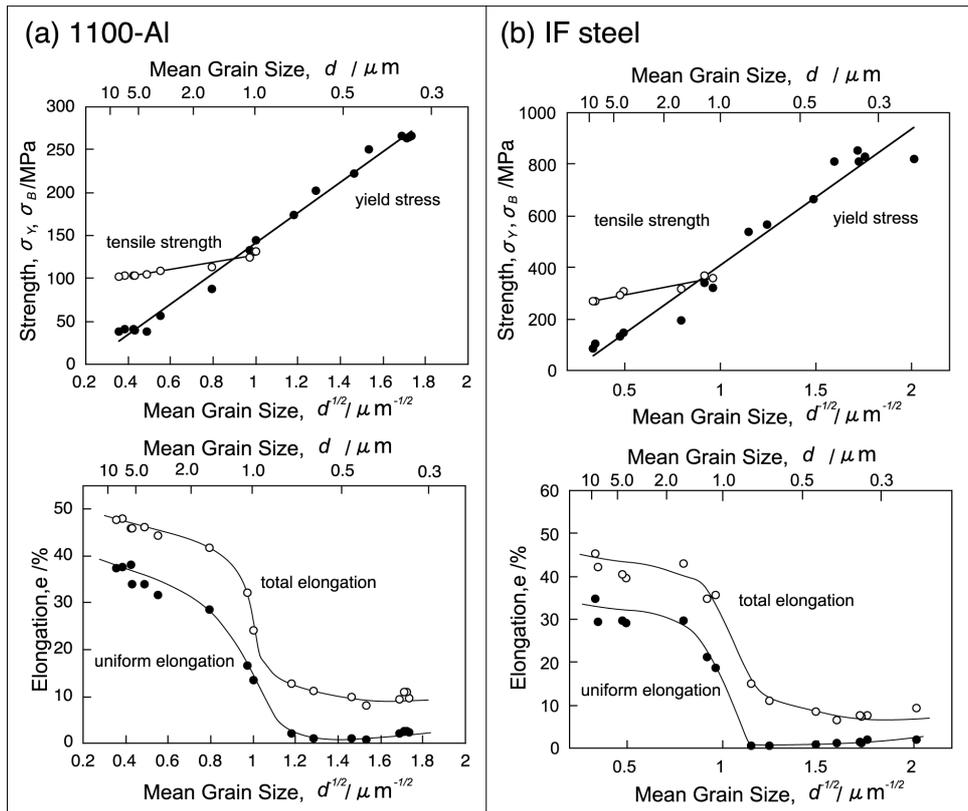


図7 200℃で6サイクル ($\epsilon=4.8$)のARB後、種々の温度で1.8ks焼鈍して粒径を調整された1100工業用純アルミニウム(a)、および500℃で5サイクル ($\epsilon=4.0$)のARB後、種々の温度で1.8ks焼鈍された極低炭素IF鋼の強度および延性と結晶粒径の関係。

によって変形応力、特に変形初期の応力が大きく増加する一方、加工硬化率はむしろ減少する。その結果、引張試験のごく早期において(2)式の塑性不安定条件(くびれの発生条件)が達成され、くびれが進展し破断に至るのである。このことはまた、超微細粒材料において優れた強度と延性を両立させるには、微細第二相の分散などによってマトリクスの加工硬化率を補償してやる必要があることを示唆している。実際、筆者らが別途開発した強ひずみ加工を必要としない鋼のナノ結晶化法により得られた微細炭化物分散複相ナノ結晶粒組織は、高い強度とともに十分な引張延性を示すことがUejiら[19,20]により明らかにされつつある。

強度・延性だけではなく、超微細粒材は特徴ある韌性や疲労特性をも示すことが明らかとなった。例えばBCC構造を有するフェライト鋼が低温で脆性破壊を起こすことは良く知られているが、結晶粒超微細化により延性・脆性遷移温度が大幅に低下することが明らかとなった[21]。図8に、計装化微小シャルピー衝撃試験法により-190℃で衝撃破壊試験を行った粒径11 μm 材および粒径2.1 μm のIF鋼のSEM破面写真を示す。通常粒径材が典型的な粒界破壊を示すのに対し、粒径2.1 μm 材は脆性破面を示さず、微細な伸長ディンプル組織を示す。すなわち、結晶粒超微細化によりフェライト鋼の低温韌性を大幅に改善できることが明らかとなった。

図9には、3種類の異なる平均粒径を有する純アルミニウムの室温疲労試験の結果得られた、S-N曲線を示す。結晶粒超微細化によって疲労強度が向上していることが分かる。興味深い点は、結晶粒超微細化によってS-N曲線の傾きが大き

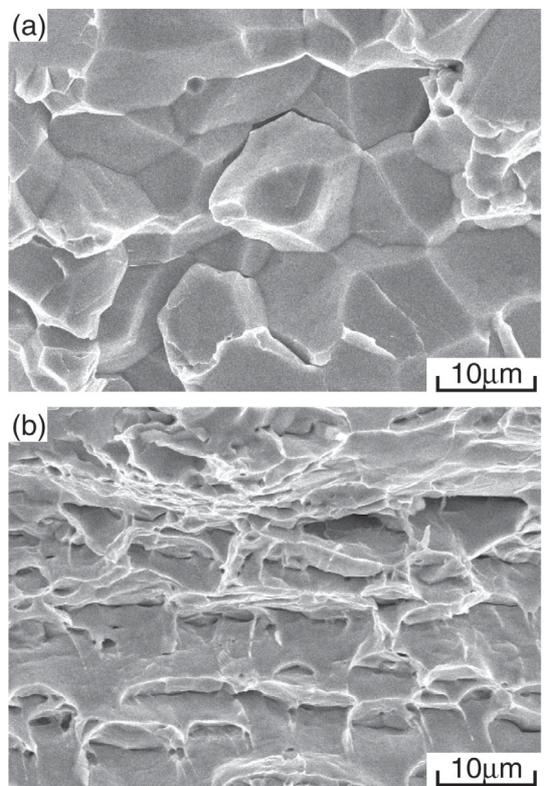


図8 ARB + 焼鈍法により粒径を変化させた極低炭素IF鋼の-190℃衝撃破断試験後の破面のSEM写真。(a)粒径11 μm 、(b)粒径2.1 μm 。

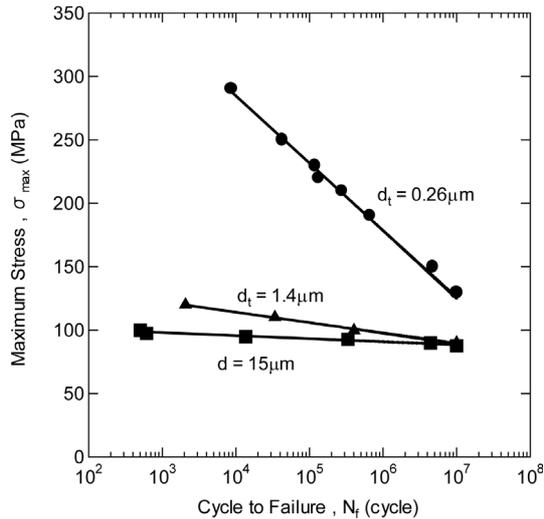


図9 3種類の異なる平均粒径を有する1100アルミニウムの室温疲労試験の結果得られたS-N曲線。

く増加している点である。この詳細な理由はまだ明らかではないが、表面欠陥観察や転位下部組織観察などにより、粒径1 μm以下の超微細粒の場合には疲労のメカニズムが粗大粒材とは大きく異なることを示唆する結果が得られつつある。

5. まとめと今後の展望

大型バルク材に適用可能な強ひずみ加工プロセスであるARB法を発明し、これを種々の金属・合金に適用して、平均結晶粒径1 μm以下の超微細粒材料を創製することに成功した。詳細な組織・結晶学的測定により、超微細粒材料の特徴が明らかとなった。また、種々の平均粒径のバルク材を得ることができるARB+焼鈍法の利点を生かし、純アルミニウムおよび純鉄（フェライト鋼）超微細粒材の機械的性質と粒径の関係を系統的に明らかにした。結晶粒超微細化により、飛躍的な高強度化やフェライト鋼の低温韌性の大幅な向上が達成できることが明らかとなった。純アルミニウムにおける降伏点降下現象の発現など、超微細粒材は従来の教科書の理解を塗り替える可能性のある興味深い変形挙動を示すことも明らかとなりつつある。また超微細粒材は、制振特性などの優れた機能特性をも示す[22]。さらにARB法は、図10に示すような超微細多層材料[23]や、バルクメカニカルアロイングによる非平衡材料[12]の創製にも応用できる可能性がある。

今後、超微細粒材料の特性・物性を系統的に測定し明らかにするとともに、そのユニークな興味深い特性の発現機構を、組織・結晶学的解析により解明してゆく予定である。筆者はすでに国内外の研究者と、試料提供を含む超微細粒材料共同研究を行っているが、各々の得意分野を生かした横の連携によるこうした共同研究を本COEプロジェクト内でも積極的に推進し、プロジェクトの目的である拠点づくりに寄与して行きたい。

参考文献

[1] 辻 伸泰：鉄と鋼、**88** (2002), 359.
 [2] N.Tsuji, Y.Saito, S.H.Lee and Y.Minamino : *Advanced Eng. Mater.*, (2003), in press.

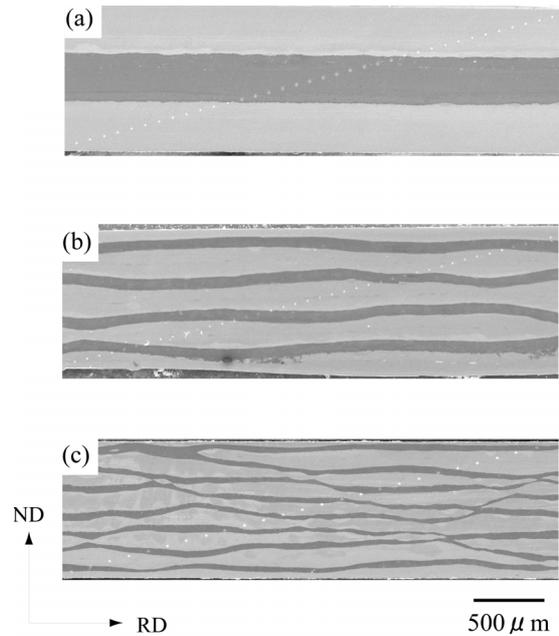


図10 ARB法による異種金属多層材創製の試み。Ni+Al室温ARB材、TD面観察光顕写真。

[3] 日本国特許第2961263号
 [4] Y.Saito, N.Tsuji, H.Utsunomiya, T.Sakai and R.G.Hong : *Scripta Mater.*, **39** (1999), 1221.
 [5] Y.Saito, H.Utsunomiya, N.Tsuji and T.Sakai : *Acta Mater.*, **47** (1999), 579.
 [6] N.Tsuji, Y.Saito, H.Utsunomiya and S.Tanigawa : *Scripta Mater.*, **40** (1999), 795.
 [7] N.Tsuji, K.Shiozaki and Y.Saito : *Mater. Trans. JIM*, **40** (1999), 765.
 [8] S.H.Lee, Y.Saito, N.Tsuji, H.Utsunomiya and T.Sakai : *Scripta Mater.*, **46** (2002), 281.
 [9] X.Huang, N.Tsuji, N.Hansen and Y.Minamino: *Mater. Sci. Eng.*, **A340** (2003), 265.
 [10] N.Tsuji, R.Ueji and Y.Minamino: *Scripta Mater.*, **47** (2002), 69.
 [11] N.Tsuji, Y.Ito, Y.Saito and Y.Minamino: *Scripta Mater.*, **47** (2002), 893.
 [12] K.Hono, S.Ohsaki, N.Tsuji and Z.Horita: *Mater. Sci. Forum*, (2003), in press.
 [13] 辻 伸泰：まてりあ、**40**, (2001), 623.
 [14] N.Tsuji, R.Ueji, Y.Ito and Y.Saito: *Proc. of the 21st RISØ Int. Symp. on Materials. Science, RISØ National Laboratory, Roskilde, Denmark* (2000), 607.
 [15] N.Tsuji, Y.Ito, H.Nakashima, F.Yoshida and Y.Minamino: *Mater. Sci. Forum*, **408-412** (2002), 727.
 [16] X.Huang, N.Tsuji, N.Hansen and Y.Minamino: *Mater. Sci. Forum*, **408-412** (2002), 715.
 [17] R.Ueji, X.Huang, N.Hansen, N.Tsuji and Y.Minamino: *Mater. Sci. Forum*, (2003), in press.
 [18] T.Ohmura, N.Tsuji, N.Kamikawa and K.Tsuzaki: submitted to *Scripta Mater.*
 [19] R.Ueji, N.Tsuji, Y.Minamino and Y.Koizumi: *Acta Mater.*, **50** (2002), 4177.
 [20] N.Tsuji, R.Ueji, Y.Minamino and Y.Saito: *Scripta Mater.*, **46** (2002), 305.
 [21] N.Tsuji, S.Okuno, T.Matsuura, Y.Koizumi and Y.Minamino: *Mater. Sci. Forum*, (2003), in press.
 [22] Y.Koizumi, M.Ueyama, N.Tsuji, Y.Minamino and K.Ota: *J. Alloys & Comp.*, (2003), in press.
 [23] N.Tsuji, Y.Minamino, Y.Koizumi and Y.Saito: *Proc. of the 11th Int. Symp. on Processing and Fabrication of Advanced Materials (PFAM XI), ASM* (2003), in press.