

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：17102

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2010～2014

課題番号：22102004

研究課題名（和文）構造精密制御したバルクナノメタルの創製

研究課題名（英文）Production of Well-Controlled Bulk-Nanostructured Metals

研究代表者

堀田 善治（Horita, Zenji）

九州大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：20173643

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 210,100,000円

研究成果の概要（和文）：本計画研究では種々の製造プロセスを用いて、組織や構造を精密に制御したバルクナノメタルを作製する。特に、本研究では電解析出プロセスを取り入れ、ひずみフリーのバルクナノメタルを作製しその生成メカニズムを調べるとともに、力学特性や機能特性を比較する。また、双晶や相変態および非平衡相生成過程で形成される異相界面がナノ構造化に対する役割に注目する。作製したバルクナノメタルは他班へ試料提供してナノ組織と構造・機能特性との相関を調べる。

研究成果の概要（英文）：The aim of this group is to produce bulk nanostructured metals using various forms of processing methods. One form makes use of severe plastic deformation (SPD) and the other of electrodeposition (ED). We investigate mechanisms how nanostructured grains are attained by SPD and compare with the mechanical and functional properties with those produced by ED to examine how the processing procedures affect the resultant properties. Our group has also an important task to provide the nanostructured materials to other groups so that it is possible to correlate between microstructural states and their properties.

研究分野：材料組織学

キーワード：巨大ひずみ 電析 超微細結晶粒 格子欠陥 双晶 相変態 異相界面

### 1. 研究開始当初の背景

巨大ひずみ加工プロセスを用いることでサブミクロンレベルの超微細粒組織がバルク状で実現でき、これに伴い、強度や延性の飛躍的向上が図られる。平成 18 年～20 年度の科学研究費・特定領域研究「巨大ひずみ加工による高密度格子欠陥新材料」(以下、「巨大ひずみプロジェクト」)では、この結晶粒微細化メカニズムを明らかにすることができた。しかし、同時に、転位を伴う加工プロセスでは微細化できる結晶粒径はせいぜい 100 nm が限度であることが分かった。一方、双晶が生じやすい金属や加工誘起で相変態を起こす金属材料では 100 nm 以下の、ナノ結晶粒が生じることを確認した。また、ナノ結晶粒の金属材料は電解析出法やアモルファス状態からの結晶化で作出すこともできる。組織や構造は製造プロセスに関係なく同じであるのか、またナノ結晶粒特有の共通した異常特性を示すのか課題が残った。

### 2. 研究の目的

本計画研究では種々の製造プロセスを用いて、組織や構造を精密に制御したバルクナノメタルを作製する。特に、本研究では電解析出プロセスを取り入れ、ひずみフリーのバルクナノメタルを作製しその生成メカニズムを調べるとともに、力学特性や機能特性を比較する。また、双晶や相変態および非平衡相生成過程で形成される異相界面がナノ構造化に対する役割に注目する。作製したバルクナノメタルは他班へ試料提供してナノ組織と構造・機能特性との相関を調べる。

### 3. 研究の方法

図 1 のような役割分担の下で、他班とも有機的に連携しながら、研究課題を遂行する。

**バルクナノメタルの創製：**種々の積層欠陥エネルギーを有する金属や加工誘起で変態する合金に巨大ひずみ加工や電解析出プロセスを適用し、バルクナノメタルの形成を確認する。A01、A03 班へ試料提供する。

**ナノ結晶化最適条件の構築：**ひずみ量、プロセス温度など変えて最適化を図る。

**ナノ結晶化メカニズムの解明：**種々のプロセスで形成したナノ結晶の相互比較とプロセス条件の影響を調べ、形成メカニズムを解明する。

ナノ結晶化とナノ結晶粒材における高強度・高延性の一般的な指導原理の確立を目指し、ナノ結晶粒製造プロセスによっては、より実用的なレベルに目標を合わせて研究を推進する。

ナノ結晶粒化が力学特性以外の機能物性にどのように効果的であるかについても視点を置き研究を進める。

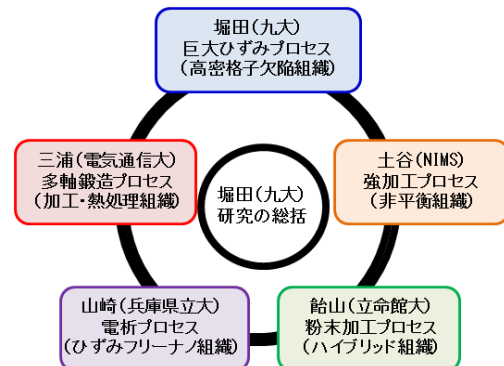


図 1 A02 班の研究体制

### 4. 研究成果

- (1) **堀田グループ：**ナノ結晶粒化ができる場合とできない場合を 30 種類の純金属とともに、Al, Ti, Ni からなる Ni-50at% Al, Ti-50at% Al, Ni-25at% Al-25at% Ti 合金粉末に HPT (High-Pressure Torsion) で巨大ひずみを施した。原子結合エネルギーが強い Si でナノ結晶粒の形成を確認し、3 種類の合金粉末では、100 nm 以下のナノ結晶粒金属間化合物が形成されることを確認した。また、純 Ti と純 Al の混合粉末(Ti-50at% Al)を 573 K の温度で高圧ねじり(HPT)加工することにより、図 2 に示すように、結晶粒径約 20 nm の L1<sub>0</sub> 型 TiAl 金属間化合物を作製することができた。さらに、873 K で 24 h 焼鈍することにより結晶粒は約 100 nm 成長したが、図 3 に示すように、3 GPa, 23% の高強度・高延性が得られた。電子顕微鏡による組織観察によれば、このような強度と延性が両立した理由として、ナノ双晶の形成、適度な粒界すべりが変形に寄与したためと考えた。

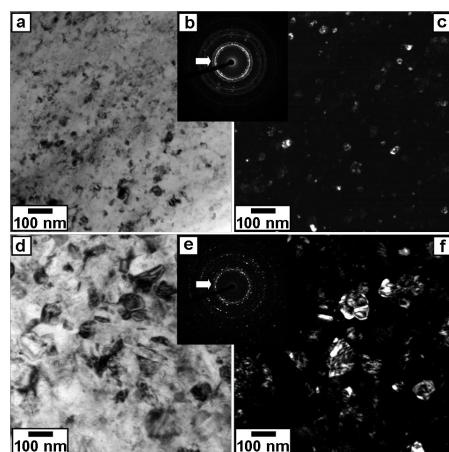


図 2 Ti-50mol%Al を 300°C で HPT 加工したときの TEM 組織：(a) 明視野像、(b) 制限視野回折パターン、(c) 暗視野像。および HPT 加工後に 600°C で 24 時間焼鈍したときの TEM 組織：(a) 明視野像、(b) 制限視野回折パターン、(c) 暗視野像。

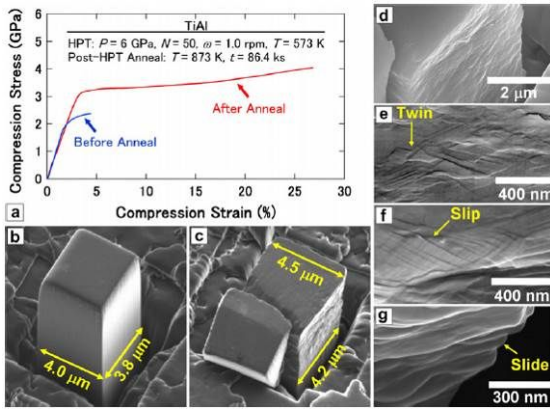


図3 Ti-50mol%Al を 300°C で HPT 加工した試料とこれを 600°C で 24 時間焼鈍した試料のマイクロピラーで行った圧縮試験の応力ひずみ曲線、および圧縮前の形状と圧縮後の形状と試料表面。

本研究の共通試料である Cu-Zn 合金を HPT で加工したところ、図 4 に示すように、積層欠陥エネルギー (SFE) の低下でナノ結晶粒が得られ、双晶幅は 10 nm 以下のナノ双晶を確認した。硬度と結晶粒径には Hall-Petch の関係が成り立ち、双晶幅と SFE 値には比例関係が成り立ち、SFE 値の増加とともに双晶幅は減少した。

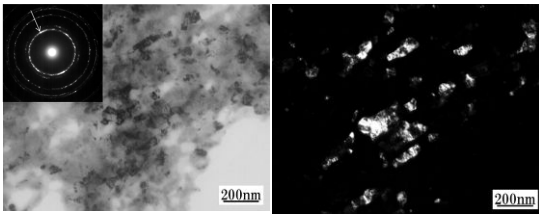


図 4 HPT 後の Cu-30wt%Zn 合金の明視野像と制限視野回折パターン、暗視野像。

(2) **土谷グループ**:  $L1_2$  構造を有する  $Ni_3Al$ ,  $Fe_3Ni$ ,  $Zr_3Al$  では、繰り返し重ね圧延 (ARB) 法で変形した  $Zr_3Al$  で一部非晶質化が見られたが、 $Ni_3Al$ ,  $Fe_3Ni$  では非晶質化は観察されず不規則化とナノ結晶化が起こった。これは  $Zr_3Al$  と  $Ni_3Al$ ,  $Fe_3Ni$  の転位構造の差異に起因すると考えられる。金属ガラスの原子レベル局所構造と変形機構の関係を解明することを目的に、 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  を HPT 加工した。その結果、図 5 に示すように、硬さや弾性率が著しく低下するとともに変形モードも剪断帯形成から均一変形へと変化する事を明らかにした。これは加工により原子密度分布がよりランダムな状態へと変化 (構造若返り) した事による。強加工による金属ガラスの局所構造制御により変形モードを制御できることを世界で始めて示すことができた。

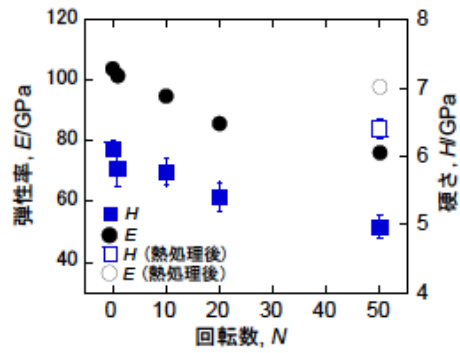


図 5 HPT 加工による弾性率と硬さの変化。○, □ は 50 回転加工した試料を 400 °C で 1 時間熱処理した後の値。

(3) **飴山グループ**: オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304L、純チタン、Ti-6Al-4V 合金等の金属粉末に対して、遊星型ボールミル、高エネルギーボールミル、高速ガス気流ミルによるミリング処理により超強加工を施し、その後、焼結により固化成形した。ミリングによって超微細結晶粒を有する金属粉末が得られ、その後の焼結によっても微細結晶粒組織が維持された。強度 (引張強度、硬さ) は微細結晶粒の割合の増大とともに上昇したが、同時に延性は低下した。しかし、微細結晶粒領域と粗大結晶粒領域を傾斜的に配置した網目構造となるような組織制御により、延性を維持したまま高強度化できることを明らかにした。微小粉末内部にナノ結晶組織を形成させるメカニズムを解明するために、粒子径 30 ミクロン ~ 75 ミクロンの純チタン、および、Ti-6Al-4V 合金の粉末粒子の高圧 Ar ガスによるガスジェットミルを行ったところ、図 6 に示すように、粉末表層に 10nm ~ 数十 nm のナノ結晶粒が生成することを明らかにした。これは粉末を焼結した後に周期構造を有する調和組織を創製するために重要な知見であり、粉末を出発原料とし高強度・高延性を有するバルクナノメタル材料創製手法を構築することができた。

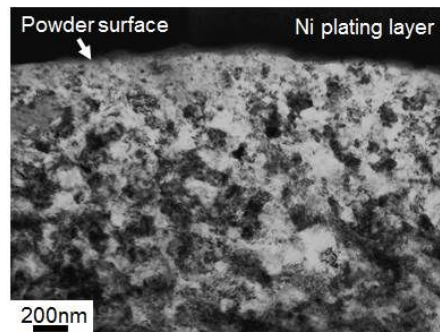


図 6 高圧ガスジェットミル (加工回数 3 回) により生成した純チタン微小粉末 (30mm) 表面のナノ結晶粒組織。

(4) 三浦グループ：MDF (Multi-Directional Forging) 法を種々のマグネシウム合金、銅合金に適用し、結晶粒の超微細化と機械的特性の向上を図った。銅合金のMDFでは、変形双晶の高密度発生が結晶粒の微細化を促進すると共に、機械的特性を向上できることが明らかとなった。さらに、積層欠陥エネルギーを低下させた銅合金の強圧延により、変形双晶の母結晶の分断が、MDF法によって得られる超微細粒組織と類似の組織をもたらすことも明らかとなった。AZ80Mg合金のMDFにより平均結晶粒径は500nm以下となり、図7に示すように、引張強度650MPa、延性約10%の優れた機械的性質が達成された。この強度は希土類添加型Mg合金のそれら(400MPa)よりも高く、世界最高強度である。このプロセスを大型サイズ試料(142x128x141mm<sup>3</sup>)に適用し、構造部材として利用可能な高強度バルクナノ・マグネシウム合金を得た。一部飛翔体構造部材としての利用が開始されており、今後新規構造部材材料としての期待が高まっている。

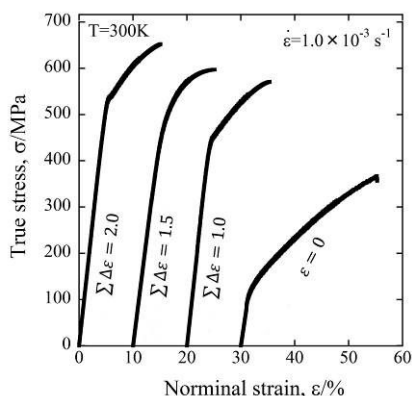


図7 AZ80Mg合金のMDF材の引張試験結果

(5) 山崎グループ：電解析出法を用いて、結晶粒サイズが約5nm程度で、高強度・高延性を有するNi-W系ナノバルクメタルの作製条件について検討した。その結果、W含有量が23.6 at. %から14.4 at. %の範囲で、いずれの合金組成においても引張強度が約3000MPaの合金を作製することができた。Ni-23.6 at. % W合金ではアモルファス構造を有し、殆ど塑性変形を生ずることなく脆性的な破壊を示した。Ni-18.2 at. % W合金においては、結晶粒サイズが5nm程度のナノ結晶組織を形成し、弾性変形後に約0.8%の加工硬化を伴う塑性伸びが観察された。Ni-14.4 at. % W合金においては、破断までの塑性伸びは約2%に達した。本合金の破面からFIB加工により試料薄片を切り出しTEM観察を行うと、破面付近では20nm程度ま

で粒成長が認められた。本研究では、電析条件の精密制御により、Ni合金をナノ結晶/アモルファス二相合金化することにより、図8に示すように、3GPaの高強度を有しつつ7%以上の塑性伸びを実現した。放射光測定の結果、塑性変形中に変形誘起結晶粒成長が起きることにより加工硬化が生じたためであることを明らかにした。これは新規加工硬化メカニズムであり、この指導原理に従った、さらなる高強度高延性合金の新規開発が期待される。

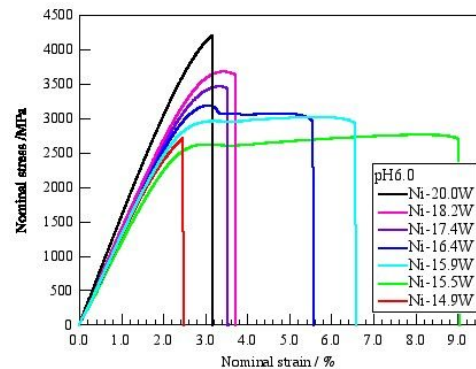


図8 Ni-15.2W合金のW含有量制御による応力ひずみ曲線の変化 (Ni-15~19W合金はナノ結晶/アモルファス二相合金)

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計252件)

- [1] K. Edalati, T. Daio, M. Arita, S. Lee, Z. Horita, A. Togo and I. Tanaka  
“High-pressure torsion of titanium: Grain size effect on allotropic phase transformations at room and cryogenic temperatures”  
Acta Materialia, Vol.68(2014), pp.207–213
- [2] K. Edalati, D. Akama, A. Nishio, S. Lee, Y. Yonenaga, J. M. Cubero-Sesin and Z. Horita  
“Influence of dislocation-solute atom interactions and stacking fault energy on grain size of single-phase alloys after high-pressure torsion”  
Acta Materialia, Vol.69(2014), pp.68–77
- [3] J. Bünz, T. Brink, K. Tsuchiya, F. Meng, G. Wilde and K. Albe  
“Low Temperature Heat Capacity of a severely Deformed Metallic Glass”  
Physical Review Letters, 112 (2014), 1355011-1355015.
- [4] Mie Ota, K. Sawai, M. Kawakubo, S. Kumar Vajpai and K. Ameyama  
“Harmonic structure formation and deformation behavior in a (α + γ) two phase stainless steel”  
Materials Science and Engineering, Vol.63 (2014) 012027

- [5] Y. Yokoyama, M. Yamada, T. Mori, H. Tokunaga, T. Sato, T. Shima, M. Nishijima, K. Fujita, and T. Yamasaki  
“Solid plasticity and supercooled-liquid thermoplasticity of Zr–Cu-enriched hypoeutectic Zr–Cu–Ni–Al cast glassy alloys”  
Mater. Sci. Eng., A606 (2014), 74-80.
- [6] H. Miura, W. Nakamura, M. Kobayashi  
“Room-temperature multi-directional forging of AZ80Mg alloy to induce ultrafine grained structure and specific mechanical properties”  
Procedia Engineering 81 (2014), pp. 534-539.
- [7] K. Edalati, J. Matsuda, H. Iwaoka, S. Toh, E. Akiba and Z. Horita  
“High-pressure torsion of TiFe intermetallics: Activation for hydrogen storage at room temperature, heterogeneous nanostructure and ultrahigh hardness”  
International Journal of Hydrogen Energy, Vol.38 (2013), pp.4622-4627.
- [8] K. Edalati, J. Matsuda, M. Arita, T. Daio, E. Akiba and Z. Horita  
“Mechanism of activation of TiFe intermetallics for hydrogen storage by severe plastic deformation using high-pressure torsion”  
Applied Physics Letters, 103 (2013), 143902-1-4.
- [9] F. Q. Meng, K. Tsuchiya, Y. Yokoyama  
“Crystalline to amorphous transformation in Zr-Cu-Al alloys induced by high-pressure torsion”  
Intermetallics, 37(2013)52-58.
- [10] . K. Vajpai, K. Ameyama  
“A Novel Powder Metallurgy Processing Approach to Prepare Fine-grained Ti-rich TiAl-based Alloys from Pre-alloyed Powders”  
J. Intermetallics, Vol. 42(2013), pp. 146-155.
- [11] T. Yamasaki, M. Yamada, H. Adachi, T. Nabeshima and Y. Yokoyama  
“Nano-Microscale moulding of some metal plates with high strength Ni-W alloy moulds”  
Microsyst. Technol.,
- [12] X. Yang, H. Miura, T. Sakai  
“Structural development at severely high strain in AZ31 magnesium alloy processed by cold forging and subsequent annealing”  
Materials and Design 44 (2013) pp.573-579
- [13] H.Miura, W.Nakamura  
“Microstructure and mechanical properties of Mg-8Al alloy fabricated by room-temperature multi-directional forging”  
Philosophical Magazine Letters (2013) Vol. 93, pp.601-607.
- [14] K. Edalati, S. Toh, H. Iwaoka, M. Watanabe, Z. Horita, D. Kashioka, K. Kishida, H. Inui  
“Ultrahigh strength and high plasticity in TiAl intermetallics with bimodal grain structure and nanotwins”  
Scripta Materialia, 67 (2012), p814–817
- [15] Q.S. Mei, K. Tsuchiya, H. Gao  
“Different Stages in the Continuous Microstructure Evolution of Copper Deformed to Ultrahigh Plastic Strains”  
Scripta Mater. , 67(2012) pp.1003-1006.
- [16] Z. Zhang, M. Rifai, H. Kobayakawa, O. P. Ciuca, H. Fujiwara, A. Ueno and K.Ameyama  
“Effects of SiO<sub>2</sub> Particles on Deformation of Mechanically Milled Water-Atomized SUS304L Powder Compacts”  
J. Materials Transactions, Vol. 53, No. 1(2012), pp. 109-115
- [17] M. Komaki, T. Miura, S. Tsuji, K. Amiya, Y. Saotome and T. Yamasaki  
“Influence of Laser Remleing on Tensile Propertied of Nano-composite Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings”  
Materials Transactions, Vol. 53 (2012),
- { 学会発表 } ( 計 760 件 )
- [1] OZenji Horita 【Invited】  
“Production of Bulk Nanostructured Materials with Enhanced Functionality Using High-Pressure Torsion”  
XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014) Section 04 – Bulk Metallic Nanomaterials July 13-18, 2014, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
- [2] OK. Tsuchiya 【Keynote】  
“Ultrafine structure formation by sever plastic deformation process in steels, Ti alloys and Mg alloys”  
International Conference on Advanced Materials and Energy-related Technology 2014.12.17, Indian Institute of Engineering and Sciences, Sibpur, India
- [3] OKei Ameyama 【Invited】  
“Nano-Meso Harmonic Structure Design for High Performance Pure Ti and Ti-6Al-4V Alloy”  
2014 Int. Sympo. Of Nano Science and Technology, Taiwan, October 17, 18 (2014).
- [4] OH Miura, T Kobayashi and M Kobayashi  
【Invited】  
“Microstructure and properties of ultrafine grained structure of Cu-Zn-Si alloy fabricated by heavy cold rolling”  
The 6th International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation(NanoSPD6), June 30 - July 4, 2014, Metz ,France
- [5] OZenji Horita 【Invited】  
“Severe plastic deformation for production of high electrical conductivity with enhanced mechanical strength”  
2nd International Conference on Materials for

Energy - EnMat II. May 13-16, 2013, Convention Center Karlsruhe, Germany

[6] ○土谷浩一、孟凡強、井誠一郎、横山嘉彦、春山修身、尾崎圭【Invited】

“Effect of structural rejuvenation and relaxation on mechanical response in Zr-based metallic glass”

The 8th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-8) August 4-9, 2013, Hilton Waikoloa Village, Waikoloa, Hawaii, USA

[7] ○H.Miura【Invited】

“Fabrication of ultrafine grained Mg alloys by multi-directional forging and the specific mechanical properties”

IUMRS-ICA 2013 December16-20, 2013, Bangalore, INDIA

[8] ○Zenji Horita【Invited】

“Production of Multifunctional Materials Using High-Pressure Torsion”

Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG) Spring Meeting 2012

March 26, 2012, Berlin, Germany

[9] ○Zenji Horita【Invited】

“Formation and Limitation of Bulk Nanograined Structures upon Application of High-Pressure Torsion”

International Workshop on Bulk Nanostructured Metals (BNM)

June 26-29, 2012, Kyoto University, Japan

[10] ○K. Tsuchiya and K. Tsuzaki【Invited】

“Structural Materials Research for Elemental Strategy”

IUMRS-ICEM 2012, Pacifico Yokohama, 2012.9.25

[11] ○Kei Ameyama【Invited】

“Harmonic Structure Design by Severe Plastic Deformation Powder Metallurgy Process and their Outstanding Mechanical Properties”

15th INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCES IN MATERIALS & PROCESSING TECHNOLOGIES, 23-26 SEPTEMBER, WOLLONGONG, AUSTRALIA 2012

[12] ○T. Yamasaki and K. Fujita【Invited】

“Work Hardening of High Strength Nanocrystalline Ni-W Alloys”

TMS2012 Orland, USA, 2012.3.11-15

〔図書〕(計 5 件)

Z. Horita, (editor) “Production of Multifunctional Materials Using Severe Plastic Deformation” Proc. International Symposium on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM2010), Kyushu University Press, Fukuoka (2011)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 19 件)

[1] 発明の名称：相当ひずみ付与装置及びその制御方法

発明者：小田切吉治、瀧沢陽一、湯本学、堀田善治

出願人：長野鍛工株式会社、堀田善治

出願番号：特願 2014-193130

出願日：平成 26 年 9 月 22 日

国内外の別：国内

[2] 発明の名称：TiFe 水素貯蔵合金、及び TiFe 水素貯蔵合金の製造方法

発明者：堀田善治、秋葉悦男、松田潤子、カベーエダラチ

出願人：堀田善治

出願番号：特願 2013-054453

出願日：平成 25 年 3 月 16 日

国内外の別：国内

[4] 発明の名称：部材の製造方法および生体材料

発明者：三浦博己

出願人：電気通信大学

出願番号：特願 2012-194384,

出願日：平成 24 年 9 月 4 日

国内外の別：国内

○取得状況(計 1 件)

発明の名称：ひずみ印加方法およびひずみ印加装置

発明者：堀田善治

権利者：堀田善治

登録番号：特許 5288437

出願年月日：平成 19 年 11 月 17 日

取得年月日：平成 25 年 6 月 14 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

堀田善治 (HORITA, Zenji)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：20173643

(2)研究分担者

土谷 浩一 (TSUTIYA, Koichi)

独立行政法人物質・材料研究機構・元素戦略材料センター・センター長

研究者番号：50236907

飴山 恵 (AMEYAMA, Kei)

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号：10184243

山崎 徹 (YAMASAKI, Tohru)

兵庫県立大学・工学研究科・教授

研究者番号：30137252

三浦 博己 (MIURA Hiromi)

豊橋技術科学大学・機械工学系・教授

研究者番号：30219589