

平成21年5月31日現在

研究種目：特定領域研究
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18062005
 研究課題名（和文） 高次に精密制御された巨大ひずみ加工プロセスによる高信頼性高密度格子欠陥材料の創製
 研究課題名（英文） Production of Advanced Materials Containing High Density Lattice Defects by Precise-Controlled Giant Straining Process
 研究代表者
 堀田 善治 (HORITA ZENJI)
 九州大学・大学院工学研究院・教授
 研究者番号：20173643

研究成果の概要: 巨大ひずみの導入過程が異なるバルク材形状不変加工や表層巨大ひずみ加工、極限巨大ひずみ加工を、いろいろな条件（ひずみ量、ひずみ勾配、圧力等）のもとで加え、高密度格子欠陥組織形成に及ぼす影響を調べた。高次に精密制御可能な高信頼性・高品質な巨大ひずみ材料を作製し、構造特性や力学特性の多面的解析評価のために、他の計画班に供与した。巨大ひずみ加工因子と解析評価結果をもとに、超微細組織の形成メカニズムを解明した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	49,500,000	0	49,500,000
2007年度	17,400,000	0	17,400,000
2008年度	17,400,000	0	17,400,000
年度			
年度			
総計	84,300,000	0	84,300,000

研究分野: 工学

科研費の分科・細目: 材料工学・構造・機能材料

キーワード: 巨大ひずみ、高密度格子欠陥、形状不変加工、表面強化、クライオミリング

1. 研究開始当初の背景

ECAP (Equal-Channel Angular Pressing)法やHPT(High-Pressure Torsion)法等のバルク材形状不変加工法が開発され、理論的には無限大のひずみをバルク材に導入することが可能となった。また、ショットピーニングやドリル加工等の表層巨大ひずみ加工 および 微細粒子ミリングの極限巨大ひずみ加工では、局部的に巨大ひずみを与えることができ、いずれも、高密度面欠陥(粒界)組織である超微細結晶粒組織を形成できる状況になった。巨大ひずみの導入過程が全く異なるバルク材形状不変

加工や表層巨大ひずみ加工、極限巨大ひずみ加工を、格子欠陥を変数として規格化し、巨大ひずみ導入による各加工因子(ひずみ量、ひずみ勾配、圧力等)が高密度格子欠陥組織の形成へ及ぼす影響を体系化することが必要となった。これには構造特性や力学特性を多面的に解析評価する必要があり、制御可能な高信頼性・高品質な巨大ひずみ材料を作製することが重要となった。

2. 研究の目的

高次に精密制御したバルク材形状不変加工を行い巨大ひずみ加工による高信頼性・高

品質な高密度格子欠陥材料の創製を行うとともに、加工中における各加工条件(荷重, トルク, 温度等)の変化をその場測定することで、高密度格子欠陥組織形成の挙動を明らかにし、その形成メカニズムの解明を行う。

3. 研究の方法

ひずみ量, ひずみ勾配, ひずみ速度, 圧力, 温度, 雰囲気などの ECAP 加工条件や HPT 加工条件を高次かつ厳密に制御し、高信頼性・高品質な巨大ひずみ材料を作製する。また、加工中に各条件をその場測定し組織観察・特性評価を行う。

表層巨大ひずみ加工であるショットピーニングやドリル加工の加工条件を種々変化させ、加工条件の超微細結晶粒組織形成状態(厚さ, 分布, 結晶粒径, 硬さ)に及ぼす影響を調べる。また、試料の状態(組織, 組成, 温度)と超微細結晶粒組織形成との関連を明らかにする。

温度制御システムを設けて極低温での加工(Cryo-milling)を行い、極限高密度格子欠陥材料を作製する。結晶構造の違う金属種や積層欠陥エネルギーの差異による組織形成能、組織形態の異なる純金属や合金を極限条件で作成する。

4. 研究成果

(1) 巨大ひずみ加工による結晶粒微細化メカニズムの解明

従来の円盤状試料だけでなくリング状試料でも HPT 加工が可能であることを示すとともに、角状の薄板材にも利用できる HPS (High Pressure Sliding)法を新たに開発した。

HPT 加工を純アルミニウム, 純銅, 純鉄などの純金属で実施し、組織や硬度は相当ひずみの一義的な関数として表されることを示した。純アルミニウムでは図 1 に示すように、硬度測定値は最大値を示すが、その他の純金属では図 2 に示すように一定レベルに直接飽和した。純アルミニウムで生じた硬度の極大値の出現は融点の違いによるものと考えられた。このことを踏まえて、純銅を純アルミニウムの室温に対応する 433 K で HPT 加工し、加工後も 433 K に保持した場合、図 3 に示すように硬度に極大値が表れた。純銅では硬度の低下は時間の変化に対して徐々に起こるのに対して、純アルミニウムで急激に起こるのは、純アルミニウムの積層欠陥エネルギーが純銅に比べて大きく、転位の消滅が起こり易いためであると考えられる。透過電子顕微鏡による組織観察をもとに純アルミニウムとその他の金属の結晶粒微細化過程を

それぞれ図 4、図 5 に示す。第一段階では、純アルミニウムも他の純金属と同様にひずみ導入に伴い転位が蓄積し、サブグレインが形成し、加工に伴う転位数の増加とともに粒界角度が高角化する。純アルミニウムでは粒内転位密度が減少して硬度が減少するが、その他の金属ではサブグレイン内の転位密度が飽和に達すると、再結晶が生じ、転位の集積と再結晶による転位の消滅がバランスして硬度が一定値を示す定常状態が実現される。

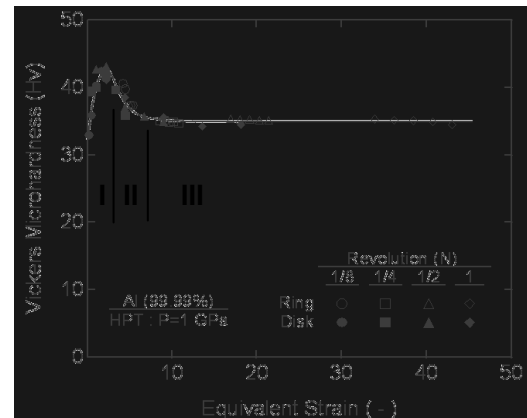


図 1 円盤状およびリング状試料を用いて HPT 加工した高純度 Al(99.99%)の硬度と相当ひずみの関係。

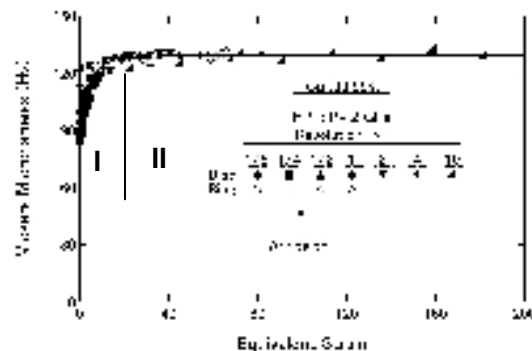


図 2 円盤状およびリング状試料を用いて室温で HPT 加工した Cu(99.99%)の硬度と相当ひずみの関係。



図 3 Cu(99.99%)を Al の室温に対応する 433 K で HPT 加工し保持したときの硬度と相当ひずみの関係。

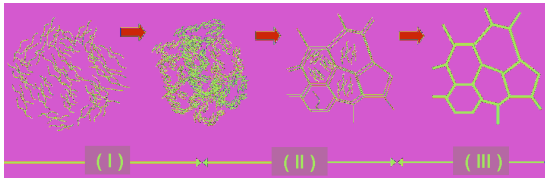


図4 純アルミニウムの巨大ひずみに伴う微細粒組織の形成過程。I, II, IIIは図1の各領域に対応

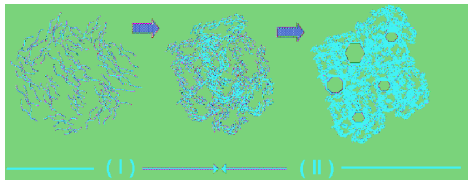


図5 純銅の巨大ひずみに伴う微細粒組織の形成過程。I, IIは図2の各領域に対応

(2)高密度格子欠陥組織形成に及ぼす加工因子・材料因子の影響

A. ひずみ勾配の影響

表面ナノ結晶粒化プロセスでは、ひずみ量と共に大きなひずみ勾配が付与される。HPT加工は、円板試料を高圧縮応力下でねじる加工方法であり、回転回数によりひずみ量、ひずみ勾配を制御して与えることができる。HPT加工において試料中心部は理論的にひずみ量0であるが、回転回数の増加に伴って硬さの上昇が認められた。このことから、ひずみ勾配の増加に伴うGN転位の高密度化とその後の結晶粒の微細化が起こったと考えられる。ひずみ勾配が付与されるHPT加工のような不均一変形加工では、形状不変加工であるARB, ECAPや圧延等の均一変形に比べて、得られる組織が微細であり、ひずみ勾配の付与が結晶粒の微細化に有効であることが明らかとなった。

B. 動的変態の影響

ドリル加工や摩擦加工において、加工条件を変化させることにより高ひずみ速度で大ひずみ量を与えることができる。そのような条件でFe-0.56mass% C マルテンサイト鋼を加工することにより、ナノ結晶粒組織が形成する。この理由として、高ひずみ速度で大ひずみ量を与えることで著しい加工発熱が起こり、動的に相変態が大きなひずみ量・ひずみ勾配の付与と同時に起こるためであると考えられた。この結果に基づいて、HPT加工で準安定オーステナイトステンレス鋼SUS304を動的に正変態・逆変態させ、結晶粒微細化に及ぼす動的変態の影響を調査した。動的変態させない場合、動的変態させた

場合に比べて、同じひずみ量であっても結晶粒がより微細化したことから、動的変態が結晶粒の微細化に有効であることが明らかとなった。

C. 不連続加工中の回復の影響

ナノ結晶粒組織が形成するショットピーニングやボールミリングでは加工が断続的に起こるため、加工の間で導入された転位の再配列・消滅(回復)が起こると考えられる。不連続加工中の回復が結晶粒微細化に及ぼす影響を調べるため、Fe-0.03mass% CにHPT加工と400°Cの熱処理を繰り返した。その結果、HPT加工の間に熱処理を行った場合、熱処理を行わなかった場合に比べて、同じひずみ量であっても結晶粒がより微細化したことから、不連続加工中の回復過程が結晶粒の微細化に有効であることが明らかとなった。

D. 添加元素の影響

数ppm～数千ppmの異なる炭素量をもつ純FeにHPT加工を施した結果、炭素量の多い試料ほど結晶粒は微細化した。また、低炭素の試料では、著しく転位密度の異なる結晶粒が形成した。そのような組織が形成するFe-11ppmC-HPT材を引張試験した結果、高強度・高延性を示した(図6)。

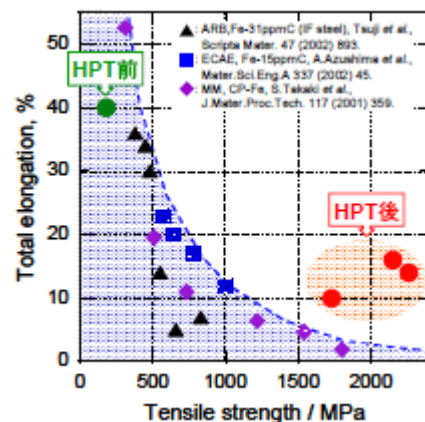


図6 HPT加工後のFe-11ppmC材と各種強ひずみ加工後の極低炭素鋼における引張試験と伸びの関係

E. ひずみ速度の影響

図7に種々の回転速度でHPT加工した試料のビッカース硬さ H_v を示す。何れの試料もひずみ量の増加(r の増加)により H_v が増加する。ここで注目すべきは、0.025 rpmから0.4 rpmに回転速度を変化した場合、加工発熱による温度上昇が大きいにもかかわらず、 H_v が増加している点である。これは、ある時間当たりに導入される格子欠陥の量が回復等により消滅する量に比べて多いためである。一方、さらに回転速度を増加すると、最

高到達硬さが低下する。 H_v の低下はひずみ量の大きな領域($r > 3\text{mm}$, 相当歪 $\epsilon > 17$)で著しい。これは加工発熱による試料温度の上昇により、格子欠陥の回復が促進されたためであると考えられる。

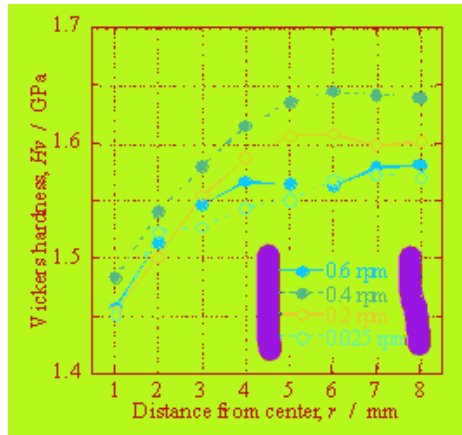


図7 種々の回転速度でHPT加工した99.99%Cuのビッカース硬度の変化

(3) 極低温メカニカルミリングによる純金属材料の高密度格子欠陥組織の形成

振動型ミリング (Mechanical Milling: MM) 装置に液体窒素供給システムを付加し、結晶構造、積層欠陥エネルギー(SFE)の異なる金属材料粉末に極低温超強加工を施して微細組織の比較を行った。供試材には、純Fe (BCC構造、SFE: 180 mJ/m²)、純Cu (FCC構造、SFE: 55 mJ/m²)、ならびに純Ni (FCC構造、SFE: 250 mJ/m²)の3種類のPREP粉末を用いた。PREP粉末は粒子径1mm程度のほぼ真球形状である。なお、MM中に粉末同士が凝集するのを防止するため、MM前にあらかじめ粉末表面をTiでコーティングを行った。TEM試料作製にはFIBマイクロサンプリングを用いた。

図8は、純Cu粉末の(a)室温加工組織と(b)極低温加工組織のTEM写真である。室温MMでは全体的に結晶粒径500nm程度の等軸粒組織が形成されており、一部では再結晶粒の生成が観察された。これに対して、極低温MMでは再結晶粒の生成は観察されず、粉末表面近傍に結晶粒径100nm程度の等軸粒組織が観察された。また、粉末表面から数 μm 程度内側の領域で、幅50nm程度の変形双晶組織の形成が観察された。図1(b)から、複数の双晶に挟まれる形で微小な転位セル組織が形成されている様子が確認される。すなわち、純Cuの極低温MMでは、変形双晶の生成と転位の動的回復を抑制することで、結晶粒の微細化が促進されると推測される。

一方、純Feにおいては、室温MMと極低温MMともに、アスペクト比の大きい層状組織と転位セル組織の形成が観察された。ただし、層状組織の寸法は、室温MMでは500nm~数 μm であるのに対し、極低温MMでは100nm程度

まで微細化されていた。これらの組織において変形双晶や再結晶粒の形成は確認されなかった。また、SADPの比較から、極低温MMでは結晶方位の大角化が進行していた。純Niにおいても純Feと同様の層状組織が観察され、層状組織の分割によって結晶粒の微細化が進行している様子が観察された。

以上のことより、極低温では転位などの格子欠陥の回復が抑制されることにより、巨大ひずみ加工による結晶粒微細化に極めて有効であることが明らかとなった。

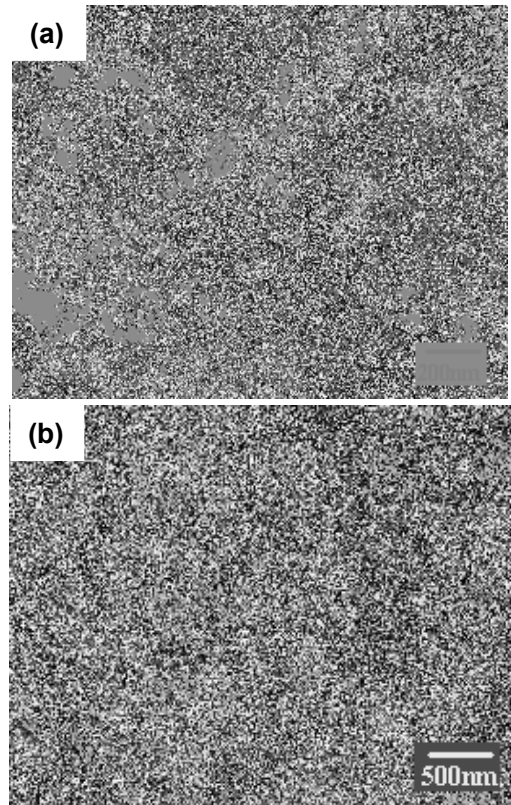


図8 MM180 ksを施した純銅PREP粉末の表面近傍のTEM写真 (a)室温MM粉末組織、(b)極低温MM粉末組織

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102件)

- ① Y. Ito and Z. Horita, Materials Science and Engineering A, 503, 32-36, (2009). "Microstructural Evolution in Pure Aluminum Processed by High-Pressure Torsion" (査読有)
- ② K. Edalati, T. Fujioka and Z. Horita, Materials Transactions, 50, 44-50, (2009). "Variation of Mechanical Properties and Microstructures with Equivalent Strain in Pure Fe Processed by High Pressure Torsion" (査読有)

- ③ T. Fujioka and Z. Horita, *Materials Transactions*, 50, 930-933, (2009). "Development of High-Pressure Sliding for Microstructural Refinement of Rectangular Metallic Sheets" (査読有)
- ④ H. Matsunaga and Z. Horita, *Materials Transactions*, 50, (2009) in press. "Softening and Microstructural Coarsening without Twin Formation in FCC Metals with Low Stacking Fault Energy after Processing by High-Pressure Torsion" (査読有)
- ⑤ K. Tsuchiya, Y. Hada, T. Koyano, K. Nakajima, M. Ohnuma, T. Koike, Y. Todaka and M. Umemoto, *Scripta Materialia*, Vol.60, pp.749-752, (2009), Production of TiNi amorphous/ nanocrystalline wires with high strength and elastic modulus by severe cold drawing. (査読有)
- ⑥ D. Orlov, Y. Todaka, M. Umemoto and N. Tsuji, *Materials Science Engineering A*, Vol.499, pp.427-433, (2009), Role of strain reversal in grain refinement by severe plastic deformation (査読有)
- ⑦ H. Fujiwara, T. Sekiguchi and K. Ameyama: *International Journal of Materials Research*, 100(2009), in press, 「Mechanical properties of pure titanium and Ti-6Al-4V alloys with a new tailored nano / meso hybrid microstructure」(査読有)
- ⑧ Y. Harai, Y. Ito and Z. Horita, *Scripta Materialia*, 58, 469-482, (2008). "High Pressure Torsion Using Ring Specimens" (査読有)
- ⑨ K. Edalati, T. Fujioka and Z. Horita, *Materials Science and Engineering A*, 497, 168-173, (2008). "Microstructure and Mechanical Properties of Pure Cu Processed by High Pressure Torsion" (査読有)
- ⑩ Y. Todaka, M. Umemoto, A. Yamazaki, J. Sasaki and K. Tsuchiya, *Materials Transactions*, Vol. 49 (2008) P. 7-14. Influence of high-pressure torsion straining conditions on microstructure evolution in commercial purity aluminum. (査読有)
- ⑪ ① Sasaki and K. Tsuchiya, *Materials Transactions*, Vol. 49 (2008) P. 47-53. Effect of strain path in high-pressure torsion process on hardening in commercial purity titanium. (査読有)
- ⑫ E. Oda, H. Fujiwara and K. Ameyama: *Materials Transactions*, 49(2008), pp. 54-57, 「Nano Grain Formation by Severe Plastic Deformation-Mechanical Milling Process」(査読有)
- ⑬ K. Ameyama, E. Oda and H. Fujiwara: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 39(2008). pp. 336-339, 「Superplasticity and high temperature deformation behavior in nano grain tungsten compacts」(査読有)
- ⑭ H. Fujiwara, M. Nakatani, T. Yoshida, Z. Zhang and K. Ameyama: *Materials Science Forum*, 584-586(2008), pp. 55-60, 「Outstanding Mechanical Properties in the Materials with a Nano / Meso Hybrid Microstructure」(査読有)
- ⑮ C. Xu, Z. Horita and T.G.Langdon, *Acta Materialia*, 55, 203-212, (2007) "The Evolution of Homogeneity in Processing by High-Pressure Torsion" (査読有)
- ⑯ Y.H. Zhao, Y.T. Zhu, X.Z. Liao, Z. Horita, T.G.Langdon, *Materials Science and Engineering*, A463, 22-26, (2007) "Influence of stacking fault energy on the minimum grain size achieved in severe plastic deformation" (査読有)
- ⑰ Y. Todaka, M. Umemoto, Y. Watanabe, A. Yamazaki, C. Wang and K. Tsuchiya, *ISIJ International*, Vol. 47 (2007) P. 157-162. Formation of surface nanocrystalline structure in steels by shot peening and role of strain gradient on grain refinement by deformation. (査読有)
- ⑱ E. Oda, T. Ohtaki, A. Kuroda, H. Fujiwara, K. Ameyama and K. Yoshida: *Advanced Materials Research*, 15-17(2007), pp. 564-569, 「Thermal Stability of Nano Grain Structure Tungsten Prepared by SPD-PM Process」(査読有)
- ⑲ H. Fujiwara, Y. Iwahashi, K. Ohta and K. Ameyama: *Materials Science Forum*, 558-559(2007), pp. 1305-1308, 「Specific Phenomena in Severe Plastic Deformation Processed SUS310S Austenitic Stainless Steel Powder」(査読有)
- ⑳ H. Fujiwara, M. Nakatani, Y. Iwahashi and K. Ameyama: *Advanced Materials Research*, 26-28(2007), pp. 421-424, 「Effects of Microstructure on Mechanical Properties of HRS Processed SUS316L Stainless Steel」(査読有)
- [学会発表](計 112 件)
- ① Z. Horita, Grain Refinement of Pure Metals Using High-Pressure Torsion, *International Symposium on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM-2008)*, Fukuoka, Japan, 2008, Nov. 21-24
- ② Y. Ito, Y. Harai, T. Fujioka, K. Edalati and Z. Horita, Use of Ring Sample for High-Pressure Torsion and Microstructural Evolution with Equivalent Strain. *The 4th International Conference on Nanomaterials*

- by Severe Plastic Deformation (NanoSPD4), Goslar, Germany, 2008, Aug. 18-22
- ③ Z.Horita, Conditions for Grain Refinement Using Severe Plastic Deformation. The International Symposium on Bulk Nanostructured Materials (BNM2007): from Fundamentals to Innovations, 2007, USATU, Ufa, Russia, August 14-18.
- ④ M.Umemoto and Y.Todaka, Severe plastic deformation of steel surface by mechanical working, International Symposium on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM-2008), Fukuoka, Japan, 2008, Nov. 21-24,
- ⑤ Y.Todaka, J.Sasaki, T.Moto and M.Umemoto, Microstructures and mechanical properties of bulk submicrocrystalline ω -Ti produced by high-pressure torsion straining, 4th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM-2008), Nagoya, Japan, 2008, Nov. 18-21
- ⑥ M.Umemoto, Y.Todaka, J.Sasaki and I.Shuro, Strain gradient hardening and pressure induced phase transformation of metals by HPT, The 4th International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation (NanoSPD4), Goslar, Germany, 2008, Aug. 18-22
- ⑦ Y.Todaka, M.Umemoto, J.Li, A.Yamazaki, C.Wang, J.Sasaki, K.Tsuchiya, Formation of nanocrystalline structure in metals by severe plastic deformation., TMS (Materials Science & Technology) 2007, 136th Annual Meeting & Exhibition, Florida, U.S.A., 2007, Feb. 25 - Mar. 1.
- ⑧ H. Fujiwara, M. Nakatani, Y. Iwahashi, K. Ameyama: 「Effects of Microstructure on Mechanical Properties of HRS Processed SUS316L Stainless Steel」, 6th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-6), Jeju Island, Korea, 2007年11月5-9日.
- ⑨ T. Yoshida, M. Nakatani, K. Ono, H. Fujiwara and K. Ameyama: 「Advanced Mechanical Properties of the Shell / Core Hybrid Powder Compacts」, 2008 World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials, Washington D.C., June 8-12. 2008.
- ⑩ J. Yamada, H. Fujiwara and K. Ameyama, S. Hata, H. Nakashima and K. Ikeda: 「Effects of Cryogenic Mechanical Milling on Microstructure in Metallic Powders」, International Symposium on Giant Strain Process for Advanced Materials, Fukuoka, November 21-24. 2008.

- ⑪ M. Nakatani, H. Fujiwara and K. Ameyama: Harmonic Microstructure and Mechanical Properties of SUS316L Stainless Steel Produced by MM/HRS Process, International Symposium on Giant Strain Process for Advanced Materials, Fukuoka, Nov. 21-24. 2008.

〔図書〕(計2件)

- ① Nanomaterials by Severe Plastic Deformation Edited by Z. Horita, Trans Tech. Publications LTD. Switzerland, (2006)
- ② Ultrafine Grained Materials IV Edited by Y.T. Zhu, T.G. Langdon, Z. Horita, M.J. Zehetbauer, S.L Semiatin, T.C. Lowe, The Mineral, Metals & Materials Society, USA, (2006)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計2件)

名称: 焼結体及びその製造方法

発明者: 寒川喜光、鬼頭浩、飴山恵、野方誠

権利者: 学校法人立命館

番号: 2007-014493

出願年月日: 2007年1月25日

国内外の別: 国内

名称: ひずみ印加方法及びひずみ印加装置

発明者: 堀田善治

権利者: 堀田善治

番号: 2007-210794

出願年月日: 2007年8月13日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://zaiko6.zaiko.kyushu-u.ac.jp/spd/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀田 善治 (HORITA ZENJI)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 20173643

(2) 研究分担者

梅本 実 (UMEMOTO MINORU)

豊橋技術科学大学・工学部・教授

研究者番号: 90111921

飴山 恵 (AMEYAMA KEI)

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号: 10184243

戸高 義一 (TODAKA YOSHIKAZU)

豊橋技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号: 50345956