

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04684

研究課題名(和文) すべりおよび双晶変形による亜鉛のECAP中における組織形成機構の解明

研究課題名(英文) Microstructural development due to slips and twinning in Zinc under ECAP

研究代表者

北原 弘基 (Kitahara, Hiromoto)

熊本大学・先進マグネシウム国際研究センター・准教授

研究者番号：50397650

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：亜鉛は生体吸収性に優れることから生体材料への応用が期待されている。しかしながら、その強度が低いため、結晶粒微細化による高強度化を試みた。結晶微細化には巨大ひずみ加工の一種であるECAP加工を用いた。亜鉛は低融点であるため、ECAP加工は0℃で実施した。ECAPを1パス実施するだけで降伏強度は2倍以上向上した。しかしながら、ECAPパスを繰り返しても、更なる高強度化はできなかった。一方で、室温の引張試験では粒界すべりによる高い伸びを示した。結晶粒微細化と集合組織の形成には、底面すべり、 $\langle c+a \rangle$ 二次錐面すべりおよび双晶が寄与することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

亜鉛は主に鉄鋼材料のメッキとして使用されているため、亜鉛自身の変形挙動に関する研究例は少ない。また、亜鉛は六方晶構造を有していることから、その変形挙動は非常に複雑である。本研究の成果は、亜鉛の変形挙動を明らかにするだけでなく、未解明な部分が多い六方晶金属の変形挙動の解明の一端も担うこととなる。そのため、本研究成果の学術的意義は高いと考えている。一方、亜鉛は生体吸収性に優れており、生体用材料としての実用化が期待されている。そのため、今後の亜鉛製の生体材料の実用化(製造)に向けて、本研究で得られた変形挙動に関する研究成果は有用であり、社会的意義も高いと考えている。

研究成果の概要(英文)：Zinc shows ideal corrosion behavior in human bodies and is expected to be used as biomaterials; however, its strength is not enough. Therefore, we employed ECAP process, a severe plastic deformation, to improve the strength of zinc due to grain refinement. ECAP was carried out at 0 degrees celsius since zinc has a low melting point. Tensile yield stress of zinc was more than doubled after even one pass of ECAP. Four passes of ECAP were applied to zinc; however, the stress was about identical to that after the first pass. On the other hand, ECAPed zinc showed high elongation due to grain boundary sliding in tensile tests at room temperature. We found that basal slips,  $\langle c+a \rangle$  second order pyramidal slips and twinning progress grain refinement and form texture in zinc under ECAP.

研究分野：材料物性

キーワード：巨大ひずみ加工 結晶粒微細化 集合組織 粒界すべり

### 1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、平成 25~26 年 科研費・若手 (B)「単結晶を用いた ECAP に伴う HCP 金属の変形挙動の解明」において、初期方位の異なる種々の HCP 単結晶 (純マグネシウムと純亜鉛) に対して、種々の温度で巨大ひずみ加工の一種である ECAP (equal-channel angular pressing) 加工を施し、組織形成機構および方位変化 (集合組織形成過程) を明らかにしてきた。Fig.1 に、ECAP の模式図を示す。ECAP では、L 字型の流路を有する金型に、試料を押し通すことで、角部で材料に単純せん断が導入される。試料形状は、加工前後で変化がないため、これを繰り返すことで、材料中に巨大なひずみを導入でき、結晶粒微細化が可能となり試料の高強度化が期待できる。マグネシウム多結晶の ECAP 材に関する研究は非常に多く、得られたマグネシウム単結晶の方位変化[1]から、既存のマグネシウム多結晶の ECAP に伴う集合組織形成過程を説明することができた。一方、亜鉛は生体吸収性に優れている[2]ことから、医療用デバイスへの応用に向けて、亜鉛の高強度化が期待されている。ところが、純亜鉛の変形挙動に関する研究は少なく、ECAP に関する研究例は皆無であった。そのため、得られた亜鉛単結晶の方位変化と亜鉛多結晶の ECAP に伴う集合組織形成過程の比較ができなかった。

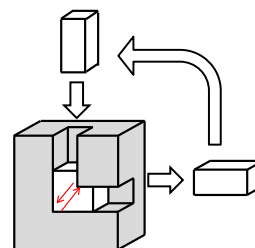


Fig.1 ECAP の模式図。

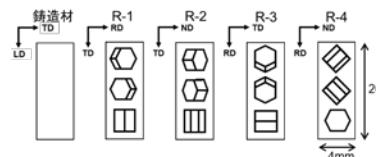


Fig.2 鋳造材と4種類の圧延材試験片の模式図。

### 2. 研究の目的

純亜鉛多結晶に対して ECAP 加工を行い、既に所有している単結晶の知見[3]と比較することで、多結晶における結晶粒微細化と集合組織形成過程を明らかにする。また、純亜鉛の結晶粒微細化に伴う引張特性の変化について明らかにすることを目的とした。具体的には以下の2点を明らかにする。

- (1) 集合組織の異なる5種類の純亜鉛多結晶材に対して1-PassのECAPを施し、その変形機構を既存の単結晶の結果と比較する。
- (2) 純亜鉛多結晶に対してECAPを4-Passまで施し、亜鉛の結晶粒微細化過程と集合組織形成過程を調査する。さらに、組織と引張特性の相関を明らかにする。

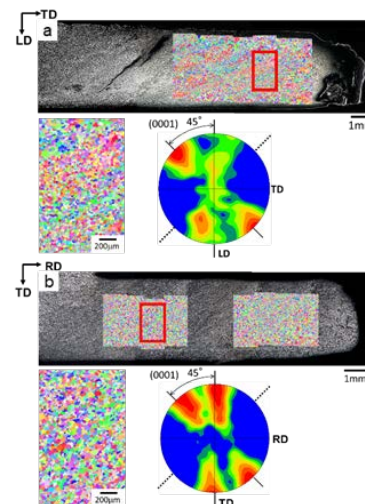


Fig.3 (a) 鋳造材 (b) R-1 の ECAP 加工後の IPF マップと (0001) 極点図。

### 3. 研究の方法

(1) 純亜鉛鋳造材と圧延材をそれぞれ用意した。Figure 2 に試験片を示す。R-1、R-2 は長手方向が圧延方向 (RD) と垂直に、R-3、R-4 は長手方向が圧延方向と平行になるように切り出した。R-2、R-4 は、それぞれ R-1、R-3 の長手方向を軸に 90° 回転させた試験片である。寸法は 4mm × 4mm × 20mm とした。ECAP 加工は、276K において押出速度  $8.3 \times 10^{-5} \text{ m/s}$  の条件で行った。組織観察の条件は、鋳造材、R-1、R-3 の ND (normal direction)、R-2 の RD (rolling direction)、R-4 の TD (transverse direction) を観察面とし光学顕微鏡および SEM/EBSD により行った。

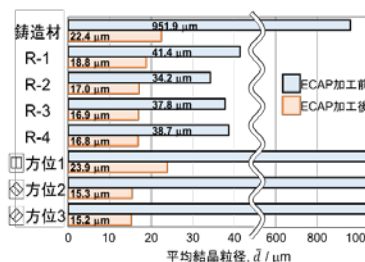


Fig.4 各試験片の ECAP 加工前後の平均結晶粒径。

(2) 純度 99.995% 以上の純亜鉛圧延材を用いた。圧延条件は温度 373K、圧下率 75% である。試験片寸法を 4mm × 4mm × 40mm に調整し、これを 0-Pass 材とした。ECAP は氷水中 273K で行った。押出速度は、 $1.7 \times 10^{-5} \text{ m/s}$  とした。また加工ルートは、Pass 毎に試験片の長手方向を軸に 90° 回転させる Route Bc を用いた。機械的特性を調査するために引張試験を行った。形状はゲージ部幅 2mm、長さ 8mm のドッグボーン型試験片である。引張試験条件は室温大気中、ひずみ速度  $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}$  である。引張荷重軸は、0-Pass 材では圧延方向に垂直である TD、1-Pass 以降の ECAP 材では押出方向 ED (extrusion direction) と平行とした。亜鉛は融点が高いため他

金属に比較して室温での粒界すべりの活動が容易である。そこで FIB を用いて試料表面に格子線を導入し、粒界すべりの活動を調査した。ここで、研究期間中には、より低温である 223K での ECAP も実施した。しかしながら、276K と 223K における結晶粒径と集合組織には大きな違いがなかった。そのため、ここでは 276K での結果を説明する。

#### 4. 研究成果

(1) Figure 3 に、(a) 鑄造材、(b) R-1 の ECAP 加工後の IPF マップと四角で示す部分の拡大図および(0001)極点図を示す。ECAP 加工後の鑄造材の平均結晶粒径は 951 $\mu\text{m}$  から 22.4 $\mu\text{m}$  まで小さくなった。また極点図より、LD から TD へ約 45° と約 10° 傾いた位置に底面が集合していることが分かった。ここで、(0001)極点図は、底面すべりが活動したときは 45° の位置に、<c+a> 二次錐面すべりが活動したときは 10° の位置に集合することが報告されている[4]。したがって、ECAP 加工により、主に底面すべりと<c+a>二次錐面すべりが活動したと考えられる。ECAP 加工後の R-1 の平均結晶粒径は、41.4 $\mu\text{m}$  から 18.8 $\mu\text{m}$  まで小さくなった。また極点図より、鑄造材と同様の集合組織であることから、底面すべりと<c+a>二次錐面すべりが活動したと考えられる。ここで R-2、R-3 および R-4 の ECAP 加工後の組織も鑄造材と同様の組織を示した。以上の結果から、純亜鉛多結晶材の ECAP 加工後の組織は、初期方位に依存しないことが分かった。また、純亜鉛多結晶材の ECAP 加工後の組織は、単結晶材の ECAP 加工後の組織と同様であったため、多結晶材と単結晶材で違いがないことが明らかとなった。

Figure 4 に、各試験片の ECAP 加工前後の平均結晶粒径を示す。方位 1、2 および 3 は、Fig. 3 の縦軸に示す初期方位を持つ単結晶試験片である。Figure 3 より、ECAP 加工前の粒径に関わらず、ECAP 加工後の粒径は 15~25 $\mu\text{m}$  となることが分かった。また、純亜鉛の再結晶温度は約 300K と非常に低く[5]、ECAP 加工後の組織が等軸粒であることから加工と同時に回復・再結晶が生じていると考えられる。

(2) Figure 5 に各 ECAP 材の結晶粒径と(0002)極点図を示す。0-Pass 材に 1-Pass ECAP 加工を施すことで結晶粒が大幅に微細化し、2-Pass 以降もわずかであるが結晶粒が微細化した。(0002)極点図から、0-Pass 材は(0001)が ND から RD に 0° ~30° 傾いた集合組織であることが分かった。1-Pass 材は(0001)が ND から ED へ約 45° とその反対側に約 10° 傾いた方向に配向しており、二極化した集合組織を有していることが分かった。2~4-Pass 材いずれも二極化した集合組織を有していた。また、Pass 数の増加に伴い、(0001)が ND から ED へ約 45° 傾いた配向が強くなっていった。

Figure 6 に引張試験から得られた ECAP 材の降伏応力と最大応力を示す。横軸は平均結晶粒径の-1/2 乗である。0-Pass 材に対し 1-Pass 材では強度と延性の両方の向上が見られた。しかし、1-Pass 以降でも結晶粒が微細化しているにもかかわらず、降伏応力は向上せず、最大応力は低下した。延性は、結晶粒微細化に伴いさらなる向上がみられ 3-と 4-Pass 材の延性は 50%を示した。

粒界すべりの機械的特性に対する影響を調査するために、粒界すべりによる伸び  $E_{gb}$  を測定した。ここで、 $E_{gb}$  は Fig.7 に示すように、格子線の長さに対する格子線上の粒界における引張方向へのずれ  $U_y$  の合計の割合で求めた。降伏時、加工硬化段階および最大応力の三段階で引張試験を一時中断し、 $E_{gb}$  の調査を行った。Figure 8 に 3-Pass 材の流動応力に対する全伸び  $E_t$  と  $E_{gb}$  を示す。 $E_{gb}$  は応力の増加に伴って単調に増加することが分かった。一方で、転位すべりによる伸び ( $E_t - E_{gb}$ ) は、応力増加に伴って  $E_{gb}$  より大きく増加することが分かった。しかし、変形初期の低応力域では、 $E_t$  に対する  $E_{gb}$  の割合が高い。このことから、降伏応力は粒界すべりによって決定することが予想される。すなわち、粒界すべりの影響が大きいことから ECAP 2-Pass 以降で降伏応力が向上しなかったと考えられる。

すべり線と EBSD で測定した方位を用いたすべり系の同定を行った。ここですべり系の活動頻度は、すべりが観察された結晶粒数を観察領域中の結晶粒数(100 個)で割ることで算出した。Figure 9 に(a)底面すべりと(b)二次錐面すべりの活動頻度を示す。Figure 9(a)より、Pass 数を問わず底面すべりの活動が活発であることが分かった。

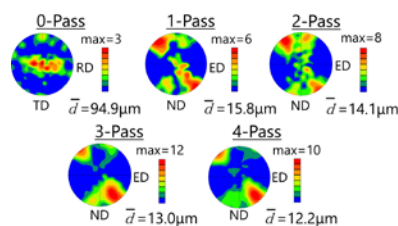


Fig.5 ECAP に伴う純亜鉛の(0002)極点図の変化。

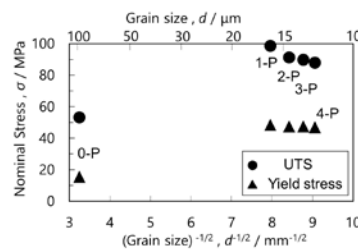


Fig.6 平均結晶粒径と降伏および引張強度の関係。

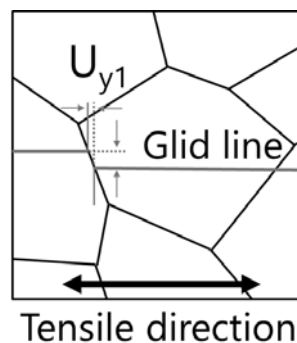


Fig. 7 粒界すべり量の測定方法の模式図。

これは、純亜鉛の底面すべりの CRSS が小さいためである[6]。一方、Pass 数の増加に伴って二次錐面すべりの活動頻度が増加することが分かった。このことから、ECAP 2-Pass 材以降の延性の増加と最大応力の低下は、二次錐面すべりの活動の増加に起因していると考えられる。

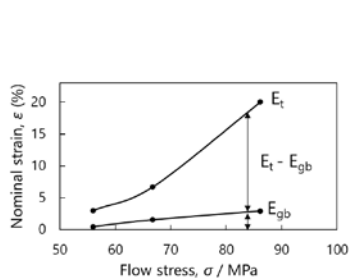


Fig.8 3-Pass 材の流動応力に対する全伸び  $E_t$  と  $E_{gb}$  の変化。

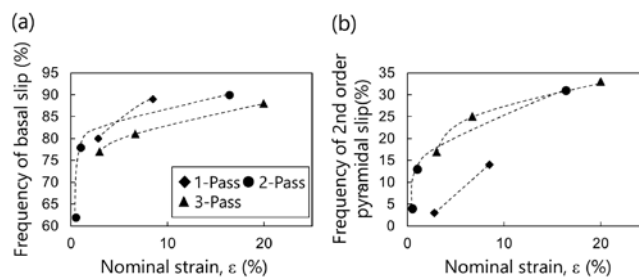


Fig.9 ひずみに対する(a)底面すべりと(b)二次錐面すべりの活動頻度の変化。

<引用文献>

- [1] H. Kitahara *et al.*: Mater. Sci. Eng. A, 590(2014) 274.
- [2] P.K. Bowen *et al.*: Adv. Mater. 25 (2013) 2577.
- [3] H. Kitahara *et al.*: to be submitted.
- [4] B. Beausir *et al.*: Acta. Mater. 56 (2008) 200.
- [5] 大河原薫ら: 表面化学, 26 (2005) 165.
- [6] 頓田英機ら: 日本金属学会誌, 47 (1983) 284.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 宮本芳宏, 織田悠暉, 津志田雅之, 北原弘基, 安藤新二
2. 発表標題 ECAP 加工を施した純 Zn の機械的特性の調査
3. 学会等名 材料学会九州支部第7回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H.Kitahara, Y.Mastuo, Y.Oda, M.Tsushida, S.Ando
2. 発表標題 Zn Single Crystals Deformed by a Single Pass of ECAP
3. 学会等名 The 10th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM10) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 織田悠暉, 津志田雅之, 北原弘基, 安藤新二
2. 発表標題 1-PassのECAP加工による純Znの変形挙動の調査
3. 学会等名 合同学術講演会（日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会 九州支部）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuki Oda, Masayuki Tsushida, Hiromoto Kitahara and Shinji Ando
2. 発表標題 Deformation behavior of Pure Magnesium and Zinc single crystals during a single pass of ECAP
3. 学会等名 LPS02018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大平祐輝, 青山拓実, 津志田雅之, 北原弘基, 安藤新二
2. 発表標題 ARBを施した亜鉛板の力学特性の調査
3. 学会等名 日本材料学会第70期学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大平祐輝, 青山拓実, 津志田雅之, 北原弘基, 安藤新二
2. 発表標題 ARBを施した純ZnおよびZDC2の組織と力学特性の調査
3. 学会等名 日本金属学会九州支部, 日本鉄鋼協会九州支部, 軽金属学会九州支部令和3年度合同学術講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮本芳宏, 津志田雅之, 北原弘基, 安藤新二
2. 発表標題 273KでECAPを施した純亜鉛の組織と機械的特性の調査
3. 学会等名 日本金属学会2021年(第169回)秋期講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮本芳宏, 津志田雅之, 北原弘基, 安藤新二
2. 発表標題 273KでECAPを施した純Znの機械的特性と変形機構の調査
3. 学会等名 材料学会九州支部第8回学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	安藤 新二  (Ando Shinji)  (40222781)	熊本大学・先進マグネシウム国際研究センター・教授   (17401)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力者	宮本 芳宏  (Miyamoto Yoshihiro)	熊本大学・自然科学教育部・大学院生   (17401)	
研究 協力者	織田 悠暉  (Oda Yuki)	熊本大学・自然科学研究科・大学院生   (17401)	
研究 協力者	津志田 雅之  (Tsushida Masayuki)	熊本大学・技術部・技術専門職員   (17401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------