

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560833

研究課題名(和文) 巨大ひずみ加工中に生じるナノ析出物の加工誘起溶解反応機構の解明

研究課題名(英文) Dissolution behavior of nano-precipitate during severe plastic deformation

研究代表者

足立 大樹 (Adachi, Hiroki)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00335192

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：電子顕微鏡観察と小角散乱測定により、巨大ひずみ加工中に生じるナノ析出物の加工誘起溶解反応は、転位による析出物の切断により生じることが明らかとなった。このことは、切断機構からオロワン機構に移行する臨界半径以上の析出物は巨大ひずみ加工中に溶解しづらいことを示している。よって、臨界半径よりも大きいナノ析出物を予備時効により粒内に分散させた後、巨大ひずみ加工を施すことにより結晶粒を微細化し、その後、低温短時間の再時効を施すことにより、未溶解の析出物を核として粒内にナノ析出物を分散させることが出来た。その結果、析出強化と結晶粒微細化による強化を両立が可能となった。

研究成果の概要(英文)：By TEM observations and SAXS measurements, it became clear that the deformation-induced dissolution of nano-precipitate during severe plastic deformation, SPD was generated by the dislocation cutting. This result suggests that the precipitate which is larger than the critical radius when the mechanism shifts from cutting to by-pass is difficult to dissolve by SPD. Thus, the nano-precipitates of the size, which were larger than the critical radius were dispersed in the grain by pre-aging and grain refinement was conducted by SPD. And then, by post-aging at low temperature for short time, by the act of the undissolved precipitate as a nucleus, nano-precipitates can be dispersed in the ultra-fine grain. And as a result, it became possible that the precipitation hardening simultaneously occurred with the grain refinement hardening.

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：巨大ひずみ加工 結晶粒微細化 析出強化 加工硬化 アルミニウム

### 1. 研究開始当初の背景

近年、金属材料に巨大ひずみ加工を施すことで、結晶粒径が  $1\mu\text{m}$  以下の超微細粒を有した超微細粒材を得る事が出来るようになり、通常粒径材の数倍の強度が得られる。しかしながら、この超微細粒材は降伏後、均一変形をせずに直ちに不均一変形を示す。これは超微細粒材の加工硬化能が低いため、早期に塑性不安定性を示すためであると考えられる。加工硬化能が低い理由として、結晶粒界の密度が通常粒径材と比較して非常に高く、塑性変形により導入された転位が結晶粒界に速やかに移動して消滅することで、粒内の転位密度が増加しないためと考えられる。

よって、この欠点を克服するためには粒内に微細な析出物を分散させ、導入された転位をピンニングすることで粒内の転位密度を増加させることで加工硬化能を上げるという手法が考えられる。そのために、まず、例えば時効硬化型アルミニウム合金に巨大歪み加工を施し、超微細粒化した後、時効を施すことにより粒内に微細析出物を分散させる手法が考えられる。しかしながら、超微細粒材では結晶粒界上に不均一析出する、通常とは異なる相が析出するといった現象が生じる。その結果、析出物が粒内の転位の移動を抑制できず、加工硬化能を十分に増やすことが出来ない。

よって、あらかじめ微細な析出物を予備時効によりアルミニウム合金中に分散させておいた後、巨大歪み加工を施すことにより超微細粒化するという手法が考えられる。しかしながら、この手法では、巨大ひずみ加工中に微細析出物が溶解する「加工誘起溶解反応」が生じ、結晶粒微細化による強化と析出強化を両立させることが出来ない。

### 2. 研究の目的

巨大ひずみ加工により作製した超微細粒アルミニウムは非常に高い強度を示すが、降伏後に直ちに不均一変形が生じる。これは加工硬化能が小さいためであり、微細析出相の分散により改善することが出来ると考えられる。しかし、アルミニウム合金中に  $\text{Al}_3\text{Sc}$  を分散させた後、巨大歪み加工を加えると加工誘起溶解反応が生じる。この原因として  $\text{Al}_3\text{Sc}$  の整合界面の非整合化による、FCC の規則構造 L12 構造を有する  $\text{Al}_3\text{Sc}$  の規則性の崩れによるエネルギー上昇など複数の事項が考えられるが、詳細は明らかになっていない。本研究では析出物が分散したアルミニウム合金に巨大歪み加工を施し、析出相の変化を X 線小角散乱法などで詳細に観察することにより加工誘起溶解反応の原因を明らかにする。また、得られた知見をもとに、微細粒材内にナノ析出物を分散させる手法を検討し、析出強化と結晶粒微細化による強化の両立を目指す。

### 3. 研究の方法

Al-Zn-Mg 系合金である A7075 アルミニウム板材 (Al-5.8Zn-2.6Mg-1.7Cu-0.17Cr (mass%)) に予備時効を施すことで、あらかじめ結晶粒内に  $\eta'$  準安定相を分散させた後、HPT 加工による結晶粒微細化を試みた。さらに HPT 加工後に再時効処理を施すことによる機械的性質への影響を調べた。出発材料に 735K にて 7.2ks 溶体化処理を施し、氷水中に急冷した。393K のシリコンオイル浴中で 0~2000ks 時効処理し、大きさの異なる  $\eta'$  相を分散させた試料を得た。その後、HPT 加工(回転数 N=2, 10)を施し、363K で再時効処理を施した。機械的特性の評価として、ビッカース硬度測定を試料中心部から 3 mm の位置で行い、放電加工機により切り出した試験片を用いて引張試験を行った。微細組織観察には透過電子顕微鏡 (TEM) 観察および電子線後方散乱 (EBSD) 測定により行い、析出物のサイズ及び相の同定、界面状態の評価は X 線小角散乱 (SAXS) 測定、熱分析 (DSC) 測定により行った。試料の作製条件が複雑であるために、以下では予備時効時間、HPT 加工の回転数と再時効時間を順に表記した。例えば予備時効時間が 200ks、HPT 加工(N=2)、再時効時間が 2.1ks の場合は 200ks-N=2-2.1ks と表記する。

### 4. 研究成果

393K の予備時効により様々なサイズの  $\eta'$  準安定相析出物を結晶粒内に分散させた。60ks がピーク時効時間であり、それよりも亜時効であれば転位は析出物を切断して運動する切断機構、過時効であれば転位が析出物周りに転位ループを残して通過するオロワン機構が働く。この試料に HPT 加工を施した際の析出物変化を X 線小角散乱測定と TEM 観察により観察した。切断機構からオロワン機構に移行する臨界半径以下の  $\eta'$  準安定相析出物は非常に小さいひずみ量で溶解したが、臨界半径よりも大きい  $\eta'$  準安定相析出物は臨界変形以下の析出物よりも溶解速度が非常に遅いことが明らかとなった。このことから、巨大ひずみ加工中に生じるナノ析出物の加工誘起溶解反応は、転位による析出物の切断によって界面エネルギーが増加することにより生じることが明らかとなった。よって、臨界半径よりも大きいナノ析出物を予備時効により粒内に分散させた後、巨大ひずみ加工を施すことにより、析出物を完全に溶解させず、結晶粒を微細化させることが出来た。

HPT 加工後の結晶粒径は ST-N=2, 60ks-N=2, 200ks-N=2, 2000ks-N=2 材においてそれぞれ約 106 nm、約 140 nm、約 164 nm、約 129 nm であった。予備時効を施していない試料において最も微細化し、ピーク時効前後の予備時効材では粒径がやや粗大となり、過時効材ではやや微細となった。60ks-N=2, 200ks-N=2 材では転位密度が高かったことから、変形中の動的復旧過程を析出物が阻害したためであ

ると考えられる。

ST 材では HPT 加工直後が最大の硬度を示し、再時効時間の増加に伴い硬度が低下した。TEM 観察の結果、ST-N=2-2.1ks 材において、数 nm 程度の析出物が粒界上に観察された。また、結晶粒径は再時効により徐々に粗大化した。

一方、60, 200, 2000ks-N=2 材において、再時効時間が 1ks 程度まで硬度低下が生じたが、その後、60, 200, 2000ks-N=2-2.1ks 材において、再度硬度が上昇した。TEM 観察の結果、粒界上に加えて結晶粒内にも数 nm 程度の析出物が形成された。また、再時効による結晶粒径の粗大化も ST 材と比べて小さかった。

SAXS 測定の結果から、ST 材では HPT 加工中に析出物がわずかに生成したことが明らかとなった。これは、HPT 加工により 40°C 程度まで試料温度が上昇したためであると考えられる。通常であれば、Al-Zn-Mg 合金において 40°C で準安定相や安定相は析出しないと報告されているが、HPT 加工中は転位などの格子欠陥が非常に多いことから拡散速度が速くなり、析出しやすくなったと予想される。

一方、予備時効材では、予備時効により析出していた $\eta'$ 相が溶解したが、過時効の試料では溶解量が小さいことがわかった。しかしながら、予備時効の有無に関係なく再時効時間と共に析出量の増加が確認された。TEM 観察の結果から、ST 材では再時効時により粒界への析出量が増加したのに対し、予備時効材では粒内における析出量も増加したと考えられる。また、析出量の増加は予備時効が長時間なほど顕著に表れた。これは予備時効が長い試料であるほど、予備時効中に析出した $\eta'$ 相のサイズが大きく、HPT 加工中に完全には溶解しづらかったためであると考えられる。つまり、HPT 加工後においても再時効中に析出核となりうる未溶解析出物が粒内に多く残存していたためであると考えられる。つまり、予備時効を施すことで、HPT 加工後の再時効処理中において析出物の生成を促進させることがわかった。

再時効処理時間の増加に伴い ST-N=材の硬度が低下し続けた原因は、結晶粒成長が抑制できず、結晶粒微細化による強化量が低下し、析出物が粒界上のみ形成され、粒内に形成されず、析出強化がほとんど得られなかったためである。

一方、ピーク時効以上の予備時効を施した 60, 200, 2000ks-N=2 材の硬度は再時効時に転位の回復によって一時的に低下したが、その後、再時効時間の増加に伴い、析出物が粒界上に形成され、析出物が結晶粒をピンニングし、結晶粒の粗大化を抑制したことに加え、粒内にも析出物が形成されたことによって析出強化が得られた。

以上のように、予備時効を過時効状態まで行った後、加工を施し、再時効を施すことによって、結晶粒径を微細に保ったまま、

粒内にナノ析出物を分散させることが出来、結晶粒微細化による強化と析出強化を両立することが出来た。その結果、加工硬化能を増加させることが出来、HPT まま材よりも大きな塑性伸びが得られた。

## 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 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

- ・ 第 122 回軽金属学会春期大会、”HPT により強加工された Al-Zn-Mg 合金の微細組織”，2012/5/19, 九州大学, 足立大樹、村岡和尚、三浦永理、山崎徹、堀田善治
- ・ 第 151 回日本金属学会講演大会、”HPT により強ひずみ加工された析出強化型 Al-Zn-Mg 合金の微細組織と機械的性質”，2012/9/17, 愛媛大学, 足立大樹、村岡和尚、山崎徹、堀田善治
- ・ 第 154 回日本金属学会講演大会、”Al-Zn-Mg 合金における HPT 加工後の時効硬化挙動に及ぼす予備時効の影響”，2014/3/21, 東京工業大学, 村岡和尚、足立大樹、山崎徹、堀田善治

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]  
ホームページ等

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

足立 大樹 (ADACHI, Hiroki)  
兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：00335192

(2) 研究分担者 ( )

研究者番号 :

(3) 連携研究者 ( )

研究者番号 :