

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 25 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360311

研究課題名（和文）超強加工した金属材料の特異な性質を支配する格子欠陥の同定・定量とその安定性の解明

研究課題名（英文）Quantitative analysis of crystalline defects that control anomalous properties of severely-deformed metals and investigation of their thermal stability

研究代表者

沼倉 宏 (NUMAKURA HIROSHI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40189353

研究成果の概要（和文）：

特殊な形状不変加工法により強く冷間加工された金属は、常識を超える強度や超塑性などの特異な力学特性を示す。本研究では、強加工により導入される結晶欠陥の種類・密度と熱的安定性を電気抵抗や動的弾性率などの手法により調べた。純度が高いと結晶粒が微細になりにくい、すなわち超微細粒材料の作製には不純物がある程度含まれると有利であることがわかった。また、不純物は微細組織の熱的安定性にも有利に働く。

研究成果の概要（英文）：

Severely cold-worked metals by special shape-invariant deformation techniques exhibit such interesting mechanical properties as unusual strength and super-plasticity. In the present research, we have studied the type and the density of the defects introduced by the deformation and their thermal stability by various techniques such as measurements of electrical resistivity and dynamic elastic modulus. It has been found that the size of crystal grains is reduced less efficiently in materials of higher purity, indicating that impurities are advantageous for preparing ultra-fine-grained metals. It also turned out that impurities contribute to the thermal stability of the defects and the fine-grained microstructure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	8,000,000	2,400,000	10,400,000
2010年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2011年度	1,600,000	480,000	2,080,000
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：格子欠陥，結晶塑性，力学特性，微細組織，回復・再結晶

1. 研究開始当初の背景

近年、形状を不変に保つ特殊な塑性加工法が開発され、これを繰り返して金属結晶に著しく大きな塑性ひずみを加えることにより、結晶粒の平均的な大きさが1 μ mを下回る多結

晶材料を得ることができるようになってきた。サブミクロンオーダーの微細組織をもつ超微細粒金属は、常識を覆す高い降伏強度を示す、通常は相反する高い強度と延性を合わせ持つ、あるいは超塑性を示す、といった特異な力学

特性をしばしば示し、注目を集めている。

2006年度から3年間にわたって進められた科学研究費特定領域研究「巨大ひずみが開拓する高密度格子欠陥材料」はこのような興味深い現象を基礎的見地から研究することを目的としており、重要課題の一つとして「高密度格子欠陥を分類して定量化し、各種欠陥の特異構造や特異現象に対する役割を明確化する」が挙げられていた。本研究の代表者 沼倉宏は、格子欠陥の同定・定量に有用な力学スペクトロスコーピー（固体の動的弾性率を振動数あるいは温度の関数として測定し、固体内の欠陥の挙動を調べる実験手法）を活用して、2年間の公募研究として同特定領域研究に参画し、計画班の研究者（辻伸泰 大阪大学准教授（当時）、堀田善治 九州大学教授）らと連携して、超強加工した純アルミニウムの欠陥の同定・定量、およびその回復挙動の解析に精密な電気抵抗測定と力学スペクトロスコーピーを主な実験手段として取り組み、欠陥種の同定と熱的安定性の定量的な評価に成功しつつあった。

2. 研究の目的

超微細粒組織の形成機構は主として電子顕微鏡を用いた観察により調べられていたが、微細粒の形成を担う転位や点欠陥の濃度や動的挙動を顕微鏡観察によって明らかにすることは難しく、定量的な実験手法を相補的に用いる必要がある。本研究では、実用材料として重要な鉄（体心立方構造）およびニッケル（面心立方構造）を主な対象として、超強加工により導入される格子欠陥を精密な電気抵抗測定と力学損失スペクトロスコーピーなどによって同定・定量し、さらに、それらの欠陥の熱的安定性を定量的に調べて、多種多様な格子欠陥のうちどの種の欠陥が特異な材料特性にどのような役割を果たしているのかを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

市販の純度 99.99% の高純度鉄（炭素含有量約 20 at. ppm）を湿水素雰囲気中で熱処理することにより炭素濃度を約 1 at. ppm に低減した試料を作製した。両試料を繰り返し接合圧延（ARB）法により超強加工し、微細組織を観察するとともに、力学特性、電気抵抗、動的弾性率、磁気特性（磁化曲線）などを測定した。また、等温焼鈍と当時焼鈍を施して諸性質の変化を測定し、回復・再結晶挙動に微量の固溶炭素がどのように影響するかを調べた。ニッケルとアルミニウムに関しては、高純度（99.99%）の素材を用いて同様に実験をお

こない、他の研究者による低純度材料に関する結果と比較検討した。

いずれの実験においても、ARB は一回の圧延の圧下率を 50%（このとき相当ひずみは 0.8）、ひずみ速度は 2.1 s^{-1} として、潤滑油を用いておこなった。標準的な試料の寸法は、厚さ 1 mm、幅 25 mm、長さ 100 mm である。出発材の結晶粒径（初期粒径）は約 300 μm であった。

4. 研究成果

(1) 鉄についての実験

二種類の純鉄試料を ARB 法により 8 回圧延を繰り返して相当ひずみ 5.6 まで冷間加工することに成功した。組織は加工度とともに微細化し、平均結晶粒径はひずみ 5.6 ではおよそ 200 nm まで小さくなった。硬度は粒径に対応して上昇し、降伏強度と引張強度も加工前の数倍に上昇した。液体窒素温度における直流電気抵抗（主に転位密度を反映する）は、加工度にほぼ比例して上昇した。炭素濃度を 1 at. ppm 未満に低減した試料では、ビッカース硬度、降伏強度、電気抵抗は 20 at. ppm 炭素を含む鉄よりもやや低かった。これは固溶炭素の影響である。等温焼鈍および等時焼鈍においては、硬度・電気抵抗・動的弾性率の測定によって、超強加工により導入された欠陥（主として転位と粒界）が再配列・消滅してゆく過程を調べ、炭素濃度が低い試料では回復・再結晶が速いことを明らかにした。得られた知見は以下のようにまとめられる。

- ① 20 mol ppm 程度の炭素が固溶していると、強加工により結晶粒が速やかに均一に微細化する。
- ② 炭素濃度が低いと強加工しても圧延方向に結晶の $\langle 110 \rangle$ が平行な粗大結晶粒が残る。この結晶方位は圧延における安定方位で転位が蓄積されにくいので、転位の動きに対する障害物（例えば不純物原子）が少ないとこの方位の結晶粒を分断するような大角粒界の形成がほとんど起こらない。
- ③ 炭素濃度が高いほうがより多くの転位が導入され組織がより微細となり、それを反映して力学特性の変化も大きい。
- ④ 炭素濃度が高いほうが加工組織が熱的に安定で、回復・再結晶が進行しにくい。

加工により形成された微細組織の熱的安定性と試料の純度の関係は、等温焼鈍と等時焼鈍における硬度と電気抵抗の変化から定量的

に解析した。硬度の低下の速さは試料の純度によらず活性化エネルギー約 1.8 eV の速度過程と見做せた。この値は純鉄における粒界拡散の活性化エネルギーの値に近く、微細化した結晶粒が回復・再結晶してゆく過程として理解される。しかし加工度が高い場合（相当ひずみ 5.6）には、硬度と電気抵抗いずれの挙動も純度の低い試料において活性化エネルギーの値が高い傾向が現れた。10 at. ppm オーダーの微量ではあっても固溶炭素・窒素原子は回復・再結晶に影響を及ぼす。

鉄鋼材料の超強加工の研究例としては、IF 鋼（Interstitial Free Steel; 炭素を含んではいないがチタンなどの合金元素の炭化物となっていて侵入型溶質原子として固溶している量は ppm オーダーの高純度鋼）に関する研究がある（紙川ら、鉄と鋼, 89 (2003), 273）。その研究で用いられた試料中の固溶炭素・固溶窒素濃度は本研究の 99.99% 純鉄（湿水素による純化処理を施していない素材）と同程度であった。加工後の微細組織を比較すると、本研究の純鉄試料では圧延 3 回までは小角粒界が大部分を占めており、大角粒界はほとんど圧延前に存在していた粒界（初期粒界）であった。いっぽう IF 鋼では圧延 1 回から微細化が着実に進行しており、新たな大角粒界が形成されていた。IF 鋼では合金炭化物粒子が微細化を促進しているものと考えられる。一般に析出物は溶質原子とともに降伏強度の上昇に寄与するが（固溶強化, 析出強化）、組織微細化においては材料中の構造的な特異点として変形を担う欠陥（転位, 変形双晶）の発生あるいは増殖をもたらしているものと考えられる。

(2) ニッケルについての実験

純度 99.99% の素材を用いて鉄の場合と同じく ARB 法で超強加工を試み、相当ひずみ 5.6 まで加工することに成功した。組織は平均結晶粒径約 200 nm まで微細化し、ビッカース硬度と電気抵抗も純鉄と同様に上昇した。引張試験においては、微細化とともに降伏強度は著しく上昇し、破断伸びは小さくなることが知られた。結晶粒の方位分布と結晶粒界の性格分布を走査電子顕微鏡・電子後方散乱回折（SEM-EBSD）法により詳しく解析したところ、加工度が低いときは小傾角粒界がほとんどであったが強加工するにつれて大傾角粒界の割合が増えてゆくことがわかった。

加工組織の発展と加熱による回復挙動を動的弾性率の測定によって調べた。結晶粒微細化によって大量に形成された大角結晶粒界がひきおこす力学緩和が観測された。この緩和

現象の強度が加熱によって変化する様子を調べ、温度上昇による粒界密度の低下を追跡した。得られた結果は以下のようにまとめられる。

- ① 加工度が高くなるにつれて結晶粒の分断が進み、大角粒界が形成されて結晶粒組織は微細となる。降伏強度と引張強度は圧延 1 回で大きく上昇し、その後圧延を繰り返すとひずみの増大にともない緩やかに上昇する。これに対応して伸び（延性）は圧延 1 回で大きく減少したが、圧延 3 回で極小となったのちわずかに増加した。
- ② 出発材では、結晶粒界のすべり運動による活性化エネルギーは 2.6 eV の力学緩和が観測されるのみであるが、強加工した試料では転位と粒界による大きな力学損失が生じる。250°C まで昇温すると力学損失が急激に低下し、同時に弾性率が上昇する。これは、この温度範囲で力学損失に寄与している欠陥が回復により密度低下あるいは消滅したことを示している。この欠陥種は活性化パラメーターの解析および等温焼鈍・等時焼鈍における硬度と電気抵抗の挙動から、粒界であることが示唆された。すなわち、ここで再結晶が進行した。

ニッケルについては、純度の影響を調べるには至らなかった。

(3) アルミニウムについての実験

純度 99.99% の高純度アルミニウムでは室温加工において回復が起こるため、微細化には限界があることを明らかにした。相当ひずみが 2~3 で平均粒径 500 nm 程度が下限であり、さらに加工を加えてもそれより微細化することはなく、逆に回復の駆動力が大きくなって動的再結晶がおり平均粒径は大きくなる。

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 1 件）

- ① T. Akaki, H. Morimoto, H. Numakura, D. Terada, N. Tsuji, Characterization of defects in severely deformed iron by mechanical spectroscopy, Solid State Phenomena, 査読有, Vol. 184, 2012, 233-238, doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.1

[学会発表] (計7件)

- ① 赤木 智行, 超強加工した鉄中の格子欠陥挙動へ及ぼす固溶炭素原子の影響, 日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回) 大会, 2011 年 11 月 7 日, 宜野湾市.
- ② T. Akaki, Characterization of defects in severely deformed metals by mechanical spectroscopy, The 16th International Conference on Internal Friction and Mechanical Spectroscopy, 2011 年 7 月 5 日, ローザンヌ市 (スイス連邦).
- ③ 赤木 智行, 超強加工したニッケル中の欠陥とその熱的安定性, 日本金属学会 2010 年秋期 (第 147 回) 大会, 2010 年 9 月 25 日, 札幌市.
- ④ 沼倉 宏, ARB で超強加工した純鉄中の結晶欠陥とその密度に及ぼす固溶炭素・窒素の影響, 日本金属学会 2010 年春期 (第 146 回) 大会, 2010 年 3 月 30 日, つくば市.
- ⑤ 沼倉 宏, ARB/ECAP によって超強加工した純アルミニウム中の欠陥評価, 日本金属学会 2010 年春期 (第 146 回) 大会, 2010 年 3 月 30 日, つくば市.
- ⑥ 森本 肇, 巨大ひずみ加工した純鉄中の欠陥とその安定性, 日本金属学会 2009 年秋期 (第 145 回) 大会, 2009 年 9 月 17 日, 京都市.
- ⑦ 竹本 勇介, 超強加工したアルミニウム中の欠陥のキャラクタリゼーション, 日本金属学会 2009 年秋期 (第 145 回) 大会, 2009 年 9 月 17 日, 京都市.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.engm.mtr.osakafu-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

沼倉 宏 (NUMAKURA HIROSHI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 40189353

(2) 研究分担者

千星 聡 (SEMBOSHI SATOSHI)

東北大学・金属材料研究所・講師

研究者番号: 00364026

(3) 連携研究者

辻 伸泰 (TSUJI NOBUHIRO)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 30263213

寺田 大将 (TERADA DAISUKE)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 80432524