

Cu-30 mass%Zn 合金の多軸鍛造により形成される超微細結晶粒組織とその熱的および機械的特性

中尾佳史^{*1,*2} 三浦博己 酒井 拓

電気通信大学 知能機械工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 6 (2008), pp. 397-406
© 2008 The Japan Institute of Metals

Ultra Fine Grain of Cu-Zn Alloy Evolved by Multi Directional Forging and Its Thermal and Mechanical Properties

Yoshifumi Nakao^{*1,*2}, Hiromi Miura and Taku Sakai

Department of Mechanical Engineering and Intelligent Systems, UEC Tokyo (The University of Electro-Communications),
Tokyo 182-8585

A Cu-30 mass%Zn alloy was multi directionally forged (MDFed) at 300 K and 77 K. Dislocation walls, subboundaries and grain boundaries were gradually developed with increasing strain to form ultra fine grains (UFGs). Furthermore, the evolution of UFGs was drastically stimulated by mechanical twinning. Therefore, it was revealed that the grain refinement in a Cu-Zn alloy during MDF was induced by both mechanisms of mechanical twinning and continuous dynamic recrystallization. When MDFed to a cumulative strain of $\Sigma\Delta\epsilon=6$, the grain size obtained was 18 nm at 77 K and 22 nm at 300 K. The MDFed alloy exhibited almost constant ductility irrespective of cumulative strain and MDF temperature, while the tensile strength increased monotonically with increasing cumulative strain. Thermal stability of the UFGed Cu-Zn alloy decreased with increasing cumulative strain and decreasing MDF temperature.

(Received October 24, 2007; Accepted February 21, 2008)

Keywords: copper-zinc alloy, severe plastic deformation, mechanical twinning, ultra fine grain, strength, recrystallization

1. 緒 言

Hall-Petch 則で知られるように、金属材料の強度は、その結晶粒径の減少とともに上昇する。そのため、従来の加工熱処理方法では達成困難であった超微細粒組織を得ることを目的とし、強ひずみ加工による結晶粒の超微細化に関する研究が盛んに行われている。そして、Equal channel angular pressing (ECAP)¹⁻³⁾や Accumulative roll bonding (ARB)⁴⁻⁶⁾、Multi directional forging (MDF)⁷⁻⁹⁾といった種々の強ひずみ加工法が様々な金属材料に適用され、その平均結晶粒径は 0.1~0.3 μm 程度となることが報告されている¹⁻⁹⁾。

強ひずみ加工による結晶粒微細化機構そのものについての詳細な研究はあまり多くはないが、Sakai *et al.* によると、室温-温間での MDF による超微細粒の生成はいわゆる低温型連続動的再結晶として理解できる^{8,9)}。すなわち、ひずみの増加に伴い、転位壁、亜結晶粒界、低方位差粒界から高方位差粒界へと次第に変化し、最終的に超微細粒形成に至る。しかし、この機構の成立には非常に大きなひずみ付加を必要とする。

一方、Yang *et al.*¹⁰⁾ や著者ら¹¹⁾ は MDF 中の不均一変形、特に変形双晶の発達が結晶粒微細化を促進すると報告している。変形双晶は、材料の積層欠陥エネルギーが低いほど、高速または低温での変形ほど生成しやすい¹²⁾。その境界間隔はナノメートルオーダーと非常に微細である。強ひずみ加工中、変形双晶は初期粒を分断し、高角粒界をその場で形成するため、もし変形双晶を均一・高密度に導入することができれば、結晶粒超微細化は容易に達成されることとなるだろう。実際、著者らは Cu-Zn 合金を MDF 加工し、変形双晶を大量に導入することで、20 nm 以下の超微細粒バルク材の創製に成功した¹¹⁾。この結晶粒の超微細化は、従来の低温型動的再結晶機構に加え、変形双晶の高密度な発達との相乗効果による。しかし、この手法による微細結晶粒の発達過程や、その機械的性質など諸特性には未だ不明瞭な点も多く、より詳細な研究が必要である。双晶境界は転位の運動の妨げとなり、材料強度向上にも寄与することがわかっている¹³⁻¹⁵⁾。

超微細粒組織材料の機械的性質や熱的安定性についての研究も数多く行われている。例えば、強ひずみ加工した微細粒 Al 合金や IF 鋼の室温での伸びは 10% 以下であり¹⁶⁾、一般的にはひずみ量の増加と共に延性が減少することが知られている。これは蓄積加工ひずみの影響や転位の可動距離の減少によると推察されている。一方、強ひずみ加工により組織が

*1 電気通信大学大学院生 (Graduate Student, UEC Tokyo (The University of Electro Communications))

*2 Corresponding author, E-mail: ynakao_uec@yahoo.co.jp

微細化された材料は熱的安定性が極めて低く、通常材と比較してより低温・短時間で静的再結晶が起こると報告されている¹⁷⁾。このように、強ひずみ加工を施した材料は、必然的に大きなひずみエネルギーを有しており、延性や熱的安定性に劣る。そこで、強ひずみ加工後の焼鈍によって、均一で安定な微細粒組織を得る研究が注目され始めている¹⁸⁻²¹⁾。焼鈍による静的回復・再結晶は、材料の延性と熱的安定性の向上をもたらす。これにより、高い強度と延性を併せ持つ材料の開発が期待できるからである。

本研究では低積層欠陥エネルギー材である Cu-Zn 合金に MDF 加工を行い、変形双晶を伴う結晶粒超微細化機構について系統的に調査すると共に、その超微細粒材の機械的性質、熱的安定性および静的再結晶挙動について検討することを目的とする。

2. 実験方法

初期粒径 25 μm の等軸粒状組織を有する Cu-30%Zn-0.004%Fe-0.003%Si(mass%)合金(以下 Cu-Zn)を、 $10.0 \times 12.2 \times 15.0 \text{ mm}^3$ (寸法比 1.0 : 1.22 : 1.5)の矩形試験片に切り出した(Fig. 1)。これに、液体窒素中(77 K)および空气中(300 K)で圧縮パスごとに荷重荷方向を 90°ずつ回転させながら強ひずみを加える MDF 加工を行った。MDF 法の詳細な説明は別報を参照いただきたい^{7-9,17)}。77 K での MDF は、試験片とアンビルを、液体窒素を満たしたパスに 10 分以上保持後、液体窒素中で行った。初期ひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で、各パス毎に真ひずみ量 $\Delta\epsilon = 0.4$ の圧縮変形を加え、累積ひずみ量 $\Sigma\Delta\epsilon = 6$ (15 pass)まで MDF 加工を行った。以降、液体窒素中と室温で MDF 加工した試料をそれぞれ 77 K 材と 300 K 材と呼ぶこととする。MDF 加工

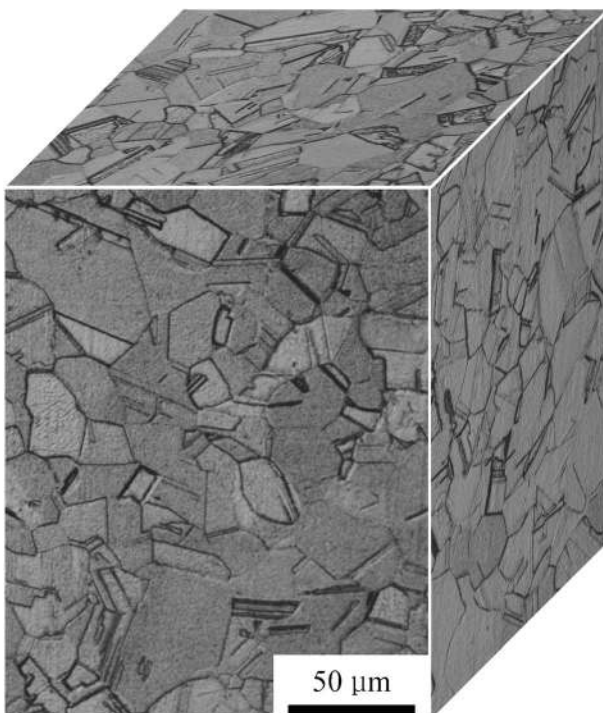


Fig. 1 The initial microstructure of a Cu-Zn alloy.

後、光学顕微鏡と透過型電子顕微鏡(Transmission electron microscopy/TEM)を用い、最終圧縮軸方向と平行な縦断面の組織観察を行った。

さらに、MDF 加工材を 493 K で等温焼鈍し、その静的再結晶挙動を調査した。任意の時間まで焼鈍した試料について、ヴィッカース硬さ試験、結晶方位分散分析装置(Orientation imaging microscopy/OIM)と TEM による微視組織観察を行った。

強ひずみ加工とその後の低温焼鈍による機械的性質の変化について調査するため、ヴィッカース硬さ試験と引張試験を行った。ゲージ部サイズ $4 \times 2 \times 0.65 \text{ mm}^3$ の引張試験片を、MDF 加工材から NC 放電加工機を用いて最終圧縮軸と平行に切り出した。引張試験はインストロン型試験機を用い、室温大気中、初期ひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で行った。

3. 実験結果と考察

3.1 MDF 加工中の変形抵抗と硬さ変化

Fig. 2 に MDF 加工中の応力-累積ひずみ量曲線を示す。300 K の MDF 加工では、低ひずみ域($\Sigma\Delta\epsilon \leq 1$)で急激な加工硬化を示した後、高ひずみ域まで緩やかな硬化が起こった。このとき、除荷直後と再負荷時の変形応力に大きな差がなかった。一方、77 K では、低ひずみ域でより顕著な加工硬化とそれに伴う変形抵抗の増大を示した。また、各パス毎に明瞭なピーク応力とそれに続く加工軟化が現れた。ピーク応力はパス数の増加に伴い漸増するものの、高ひずみ域ではほぼ一定となった。後で示すように、この加工軟化は変形双晶の発現によるものと考えられた¹²⁾。すなわち、77 K での MDF 加工では、変形双晶の発現と発達により重要な役割を果たす。

MDF 加工累積ひずみ量とヴィッカース硬さの関係を Fig. 3 に示す。いずれの MDF 温度でも、応力と累積ひずみ量の関係(Fig. 2)同様、硬さは低ひずみ域での急激な上昇とその後の緩やかな上昇を示した。300 K 材に比べて、77 K 材は $\Sigma\Delta\epsilon = 1$ 以上で硬さが約 200 MPa 高かった。

様々な金属材料の MDF 加工において、応力-累積ひずみ量曲線と硬さ-累積ひずみ量曲線は高ひずみ側ではほぼ一定値を示すことが報告されている^{8,9,17)}。これは、加工硬化と動

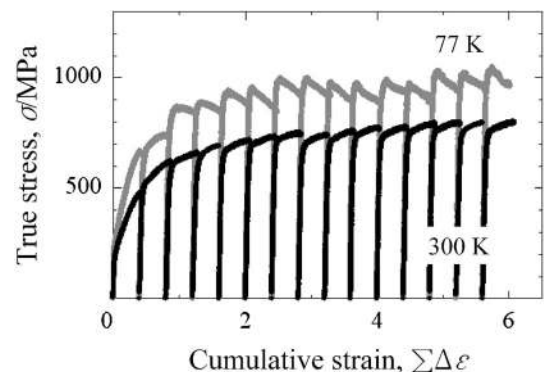


Fig. 2 True stress-cumulative strain curves of the Cu-Zn alloy MDFed at 77 K and 300 K.

的回復が残りあって働いているためとされる^{8,9)}。一方, Cu-Zn では累積ひずみ量 $\Sigma\Delta\varepsilon=6$ 付近でも応力や硬さは一定値を示さず, 緩やかな上昇を続けた。このことは, Cu-Zn 合金の低い積層欠陥エネルギーによる回復の起こり難さと高ひ

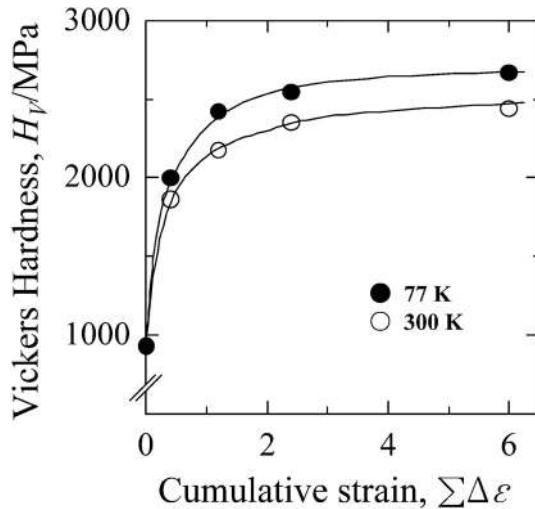


Fig. 3 Changes in Vickers hardness of the Cu-Zn alloy depending on cumulative strain.

ずみ域での組織変化の持続に起因すると考えられる。このことについては後で詳細に検討する。

3.2 ひずみ量増加に伴う微視組織変化

ひずみ量増加に伴うマクロ組織の発達を, 光学顕微鏡で観察した結果を Fig. 4 に示す。 $\Sigma\Delta\varepsilon=0.4$ では, 初期粒は圧縮軸と垂直方向に扁平し, その内部に層状組織が発達した (Figs. 4(a), (b))。詳細は後で述べるが, この層状組織はすべり線ではなく, 主として変形双晶であった。変形双晶は, 300 K 材よりも 77 K 材の方がより高密度かつ緻密に発達した。 $\Sigma\Delta\varepsilon=2.4$ では, 初期の結晶粒界が全く識別できなくなった (Figs. 4(c), (d))。さらに $\Sigma\Delta\varepsilon=6$ まで MDF 加工を行うと, Figs. 4(e), (f) に示すように, 初期粒界や層状組織などの巨視的な組織が全く確認できなくなり, 微細結晶粒が組織全体に均一に発達した。300 K より 77 K での MDF の方がより早く結晶粒が微細化していることが伺える。

超微細粒組織の確認は光学顕微鏡では困難であるため, TEM により, より詳細な組織観察を行った。その明視野像を Fig. 5 に示す。また, それぞれの視野ごとに, 直径 1.5 μm 領域の制限視野回折 (Selected area diffraction/SAD) パターンも併せて示した。 $\Sigma\Delta\varepsilon=0.4$ の 77 K 材には, 初期結

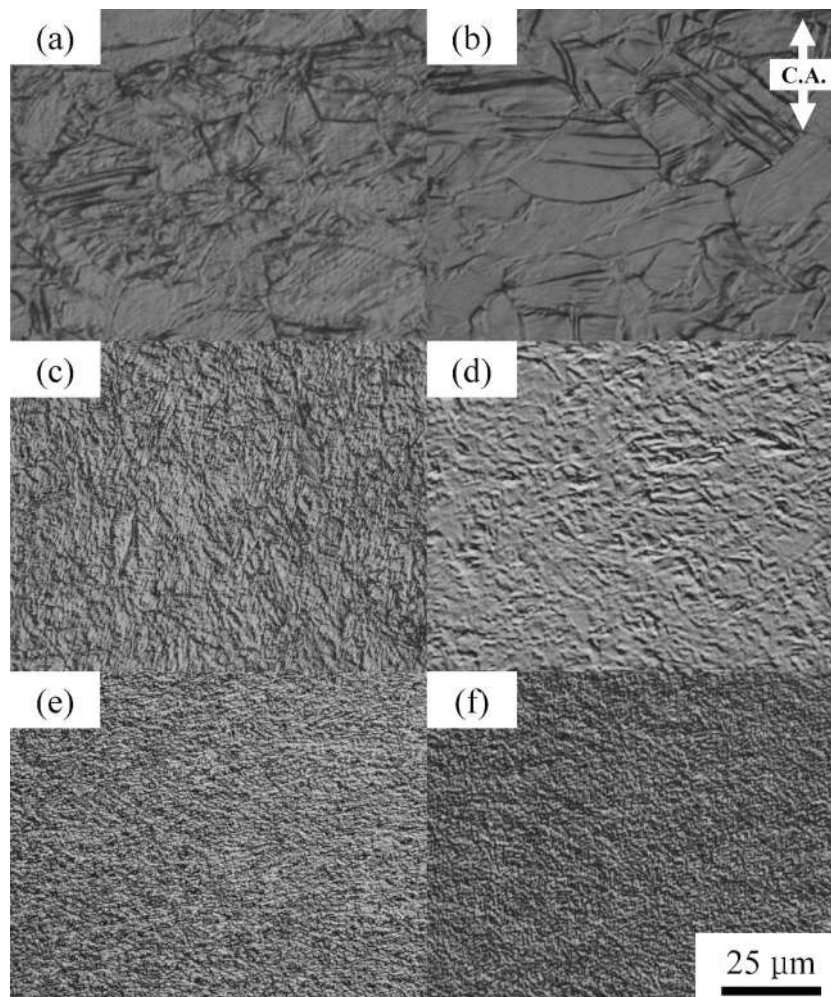


Fig. 4 Optical micrographs of the MDFed Cu-Zn alloy: (a) $\Sigma\Delta\varepsilon=0.4$ at 77 K; (b) $\Sigma\Delta\varepsilon=0.4$ at 300 K; (c) $\Sigma\Delta\varepsilon=2.4$ at 77 K; (d) $\Sigma\Delta\varepsilon=2.4$ at 300 K; (e) $\Sigma\Delta\varepsilon=6$ at 77 K; (f) $\Sigma\Delta\varepsilon=6$ at 300 K. C. A. is the final compression axis.

晶粒内に非常に薄い直線状の層状組織が現れた (Fig. 5(a)). この層状組織の長さはほぼ初期結晶粒径に等しく, また, 層間隔は 10~200 nm であった. 幅の広い層間には, 別の方向性を持つさらに細かい層状組織が現れている部分もある. SAD 像解析の結果, これら層状境界は $\Sigma 3$ 双晶境界であることがわかった. これら変形双晶は, 低ひずみ域では必ずしも組織全域に均一には発達せず, 一部領域では転位の集積により形成された高密度転位壁も観察された. $\Sigma\Delta\varepsilon = 0.4$ の 300 K 材でも同様の下部組織が確認されたが (Fig. 5(b)), 77 K 材と比べ変形双晶密度はやや低く, また, より不均一であった. $\Sigma\Delta\varepsilon = 2.4$ では (Figs. 5(c), (d)), 平行に発達した一次の変形双晶の内部に, 異なるバリエント, あるいは, さらに細かい高次の変形双晶が緻密に形成され, より組織の分断が進行していた. 特に 77 K 材では, 内部が単一バリエントの高密度な双晶により形成されるパケット状組織 (直径

数十~100 nm) が現れ始めた. $\Sigma\Delta\varepsilon = 6$ では, パケットがより微細化し, さらに明瞭となった (Figs. 5(e), (f)). これらの組織の SAD 像を比較すると, $\Sigma\Delta\varepsilon = 0.4$ で確認された格子パターン of 規則性が累積ひずみ量の増加と共に薄れ, リング状へ変化し, $\Sigma\Delta\varepsilon = 6$ ではほぼ完全なリング状となった. 77 K 材の方がより明瞭なリング状パターンを示しており, 変形双晶の発達による結晶粒超微細化の進行が早いことがわかる. Sakai *et al.* は強加工中の結晶粒の微細化機構のひとつとして, マイクロバンドの交差を挙げている²²⁾. しかし, 変形によって導入されるマイクロバンドは発達密度が低く, 組織全体を均一な超微細粒とするのは極めて困難である. 一方, 変形双晶は極めて均一・高密度に発達し, 結晶粒を分断することで, 均一な組織の結晶粒微細化を可能にすることが明らかとなった.

Fig. 5 の組織写真より並行した双晶境界同士の間隔 L を

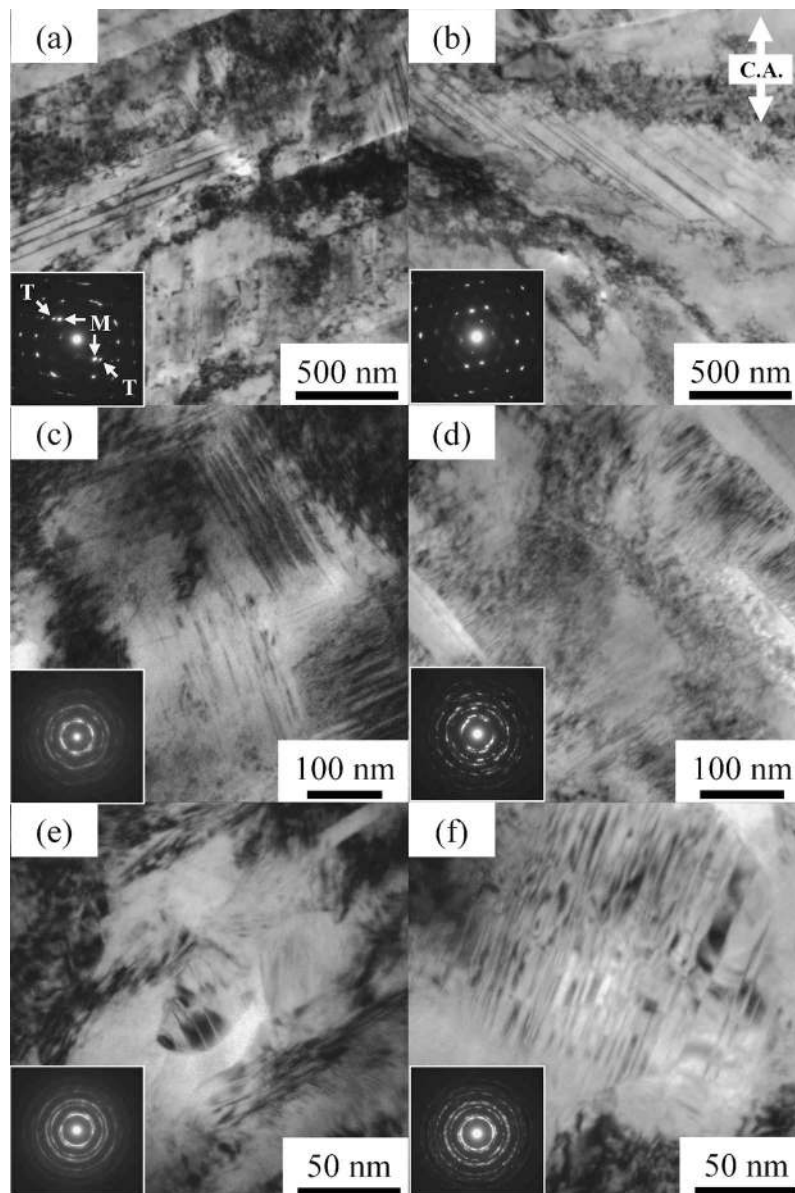


Fig. 5 TEM micrographs of the MDFe-doped Cu-Zn alloy: (a) $\Sigma\Delta\varepsilon = 0.4$ at 77 K; (b) $\Sigma\Delta\varepsilon = 0.4$ at 300 K; (c) $\Sigma\Delta\varepsilon = 2.4$ at 77 K; (d) $\Sigma\Delta\varepsilon = 2.4$ at 300 K; (e) $\Sigma\Delta\varepsilon = 6$ at 77 K; (f) $\Sigma\Delta\varepsilon = 6$ at 300 K. M and T in (a) indicate spots from the matrix and the twin, respectively. C. A. is the final compression axis.

求め、累積ひずみ量($\Sigma\Delta\varepsilon$)との関係について整理し、Fig. 6 に示した。累積ひずみ量と MDF 加工温度の低下に伴い、双晶境界の間隔は減少した。その値は、 $\Sigma\Delta\varepsilon=0.4$ のとき 77 K 材で 49 nm, 300 K 材で 73 nm, また、 $\Sigma\Delta\varepsilon=6$ のとき 77 K 材で 4.4 nm, 300 K 材で 5.5 nm となった。したがって、300 K でも初期の双晶境界間隔が高次の変形双晶の発現と発達により狭くなり、高ひずみ域では大きな差はなくなることがわかる。

TEM 写真の結晶粒の面積より、平均結晶粒径を算出した。求めた平均結晶粒径を累積ひずみ量との関係に整理し、Fig. 7 に示した。なお、 $\Sigma\Delta\varepsilon=0.4$ の結晶粒径については、変形双晶の長さが初期組織の結晶粒径に依存しており、TEM 観察ではその全容を把握することが困難であったため、ここでは示さない。平均結晶粒径は累積ひずみ量の増加と MDF 加工温度の低下に伴い単調減少した。 $\Sigma\Delta\varepsilon=2.4$ のとき、双晶境界を含めない結晶粒径に対する温度の影響は小

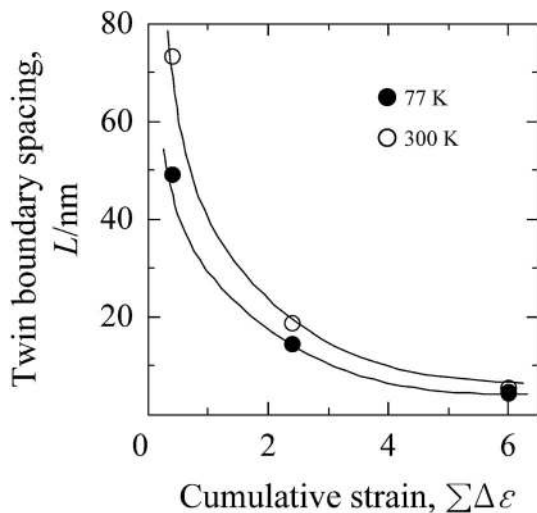


Fig. 6 Effect of cumulative strain on twin boundary spacing in the Cu-Zn alloy MDFed at 77 K and 300 K.

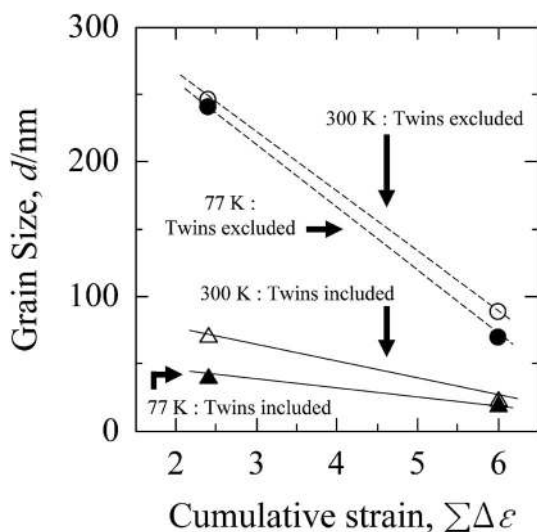


Fig. 7 Grain size change during MDF at 77 K and 300 K. Broken and solid lines indicate grain sizes estimated with excluding and including twin boundaries, respectively.

さいが、双晶境界を含めた場合、その影響は大きくなる。これは、77 K 材での双晶間隔が 300 K 材よりも著しく狭くなることと、その発生頻度が高くなるためである (Figs. 5, 6)。一方、 $\Sigma\Delta\varepsilon=6$ では、双晶境界を含めた結晶粒径に及ぼす MDF 加工温度の影響は比較的小さい。これは、Fig. 6 に見られるように、 $\Sigma\Delta\varepsilon=6$ で形成される変形双晶間隔は両 MDF 温度ともに約 5 nm で、MDF 温度による影響が最早ほとんどなくなるためである。 $\Sigma\Delta\varepsilon=6$ で得られた結晶粒径は 77 K で 18 nm, 300 K で 22 nm で、極めて均一な超微細組織を得た。このような高次の変形双晶が均一に導入できたのは、鍛造圧縮軸を各パス毎に 90° づつ変えた効果である。

強ひずみ加工によるバルク材料の結晶粒微細化は低温型動的再結晶、幾何学的動的再結晶機構等により起こると考えられており、得られる結晶粒径の下限は 100~数百 nm であった¹⁻⁹⁾。本研究で得られた結晶粒はそれらの 1/10 程度となった。したがって、変形双晶発達による結晶粒の分断を主要機構とした結晶粒の超微細化では、数十ナノメートルの非常に微細かつ均一組織を有するバルク材を得ることができる。

3.3 MDF 加工試料の機械的性質

平均粒径数十 nm の均一超微細粒組織を有する試料の機械的性質について明らかにするため、室温で引張試験を行った。その真応力-公称ひずみ曲線を Fig. 8 に示す。MDF 加工試料の応力-ひずみ曲線は焼鈍材とは異なり、ひずみ増加とともに直線的に応力が増加した後、最大応力を示し、さらに加工軟化とわずかな均一延びを示した後、破断へと至る。いずれの MDF 加工温度においても、降伏応力と最大応力は累積ひずみ量増加と共に増加している。特に、77 K 材は 300 K 材と比べて、累積ひずみ量増加に伴う降伏応力と最大応力の上昇が著しい。これは、変形双晶導入による結晶粒の均一超微細化の効果によると考えられる。一方、延性に注目

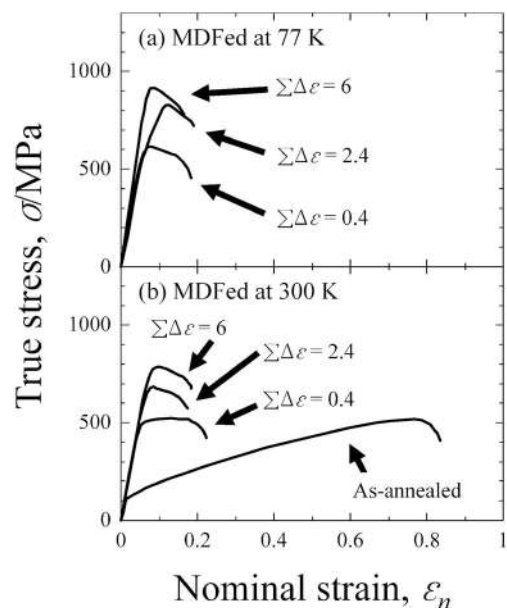


Fig. 8 True stress-nominal strain curves of the Cu-Zn alloy MDFed at (a) 77 K and (b) 300 K. Tensile test was carried at room temperature.

すると、いずれの MDF 材も破断延びに大きな差はなく、約 20%であった。一般的に、強ひずみ加工材では、累積加工ひずみ量の増加に伴い延性は低下することが知られているが、本研究の結果はこれとは異なる。これは、結晶粒が 20 nm 前後まで超微細化された効果であると考えられる。

両温度で任意のひずみ量まで MDF 加工を行った試料の結晶粒径(d)と硬さおよび変形応力(降伏応力・最大応力)との関係を Fig. 9 にまとめた。硬さ、変形応力ともに MDF 温度によらず、 $d^{-1/2}$ とほぼ直線関係にあり、Hall-Petch 則に従っている。これにより、変形双晶を利用した結晶粒超微細化が、強度の向上にも非常に有用であることがわかる。双晶境界は一般の粒界と同様に転位の移動の障害として働くことが知られている^{13,14}。Morikawa *et al.* は、変形双晶を含む SUS310S の冷間圧延材の引張試験の結果から、変形双晶は降伏応力の顕著な増加に寄与すると報告している¹⁵。このことは今回の研究と良い一致を示している。

3.4 MDF 加工材の静的再結晶挙動

任意のひずみ量の MDF 加工試料に 493 K で等温焼鈍を行った際の、焼鈍軟化曲線を Fig. 10 に示す。全ての試料は $10^3 \sim 10^4$ s の間で一旦若干の低温焼鈍硬化を示し、その後急激に軟化した。低温焼鈍硬化は、累積ひずみ量が多いほどより早くかつ明瞭に現れた。この硬化は、溶質原子と転位の相互作用である、コッレル効果に起因するものと推測される。一方、焼鈍軟化は、累積ひずみ量の増加、もしくは MDF 加工温度の低下に伴い、より早く現れると併にその進

行が急速であった。本研究で用いた Cu-Zn は積層欠陥エネルギーが非常に低く、回復による軟化はほとんど起こらない。従って、軟化の主要因は静的再結晶の発現である。静的再結晶の核生成は高転位密度・高ひずみ勾配の箇所で起こりやすい²³。单相材の場合、結晶粒界や粒界三重点がこれにあたる。Miura *et al.* は MDF 加工により作成した超微細粒 Cu 合金の静的再結晶挙動を調査し、その高密度なひずみ誘起の結晶粒界が高密度の再結晶核生成を早期にもたらしたと報告している¹⁷。本研究の結果も同様に、蓄積ひずみエネルギーが高く、結晶粒径がより微細な、低温・高ひずみ MDF 加工材の方が、再結晶核密度が高くかつ再結晶の開始とその進行が早かったと理解された。

実際に、焼鈍軟化が現れた付近での微視組織観察を行った。Fig. 11 に、 $\Sigma\Delta\epsilon=6$ まで MDF 加工後、493 K で等温焼鈍した試料の Image quality (IQ) マップの例を示す。この IQ マップにおいて、内部ひずみが高い部分は黒く、一方、再結晶領域は白またはグレーで示される。77 K 材で再結晶粒は、軟化の開始直後の 3.6×10^3 s 付近 (Fig. 10) で確認され、その時点ですでに約 25% の領域が再結晶していた。それに対し、300 K 材はほとんど再結晶していなかった。焼鈍時間の増加により再結晶領域と再結晶粒のサイズは増加した。 3×10^4 s 焼鈍により、77 K 材ではほぼ全域が均一に再結晶したのに対し、300 K 材ではまだ一部でしか再結晶が起らなかった。また、77 K 材の再結晶粒は、より均一微細であることもわかる。これらの差は、主として先に述べた核生成サイト密度の違いによるものと考えられる。Ferry *et al.*¹⁸ や Belyakov *et al.*¹⁹ は、ひずみ誘起超微細粒の結晶粒径が微細なほどより均一に再結晶することと報告している。このことは本研究で得られた結果と一致している。Fig. 11 で注目されるのは、特に 300 K 材で再結晶粒の数が焼鈍時間の増加によっても大きく変化していないことである。このことは、強ひずみ加工によって得られた超微細粒材の再結晶挙動の特徴の一つと考えられ、異常粒成長の発現を示唆している。一

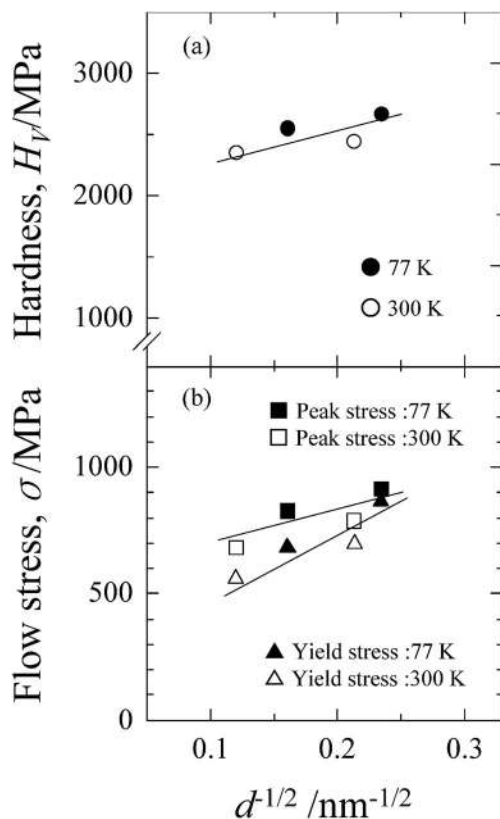


Fig. 9 The relationships between (a) grain size ($d^{-1/2}$) and Vickers hardness, and (b) grain size and flow stress (yield and peak stresses).

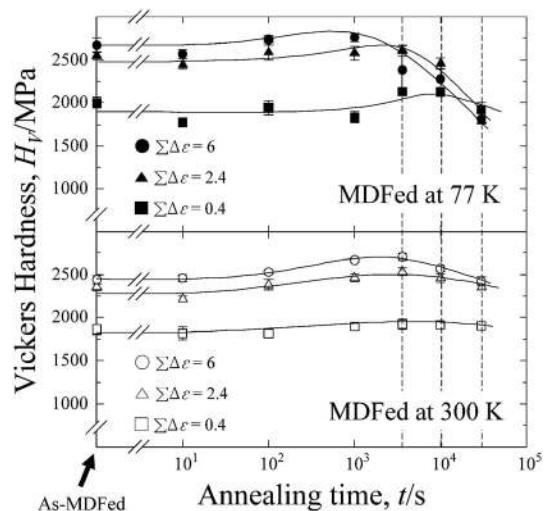


Fig. 10 Changes in Vickers hardness during annealing at 493 K of the Cu-Zn alloy MDFed to some strains at 77 K and 300 K. The broken lines indicate the points where the microstructural observation was carried out.

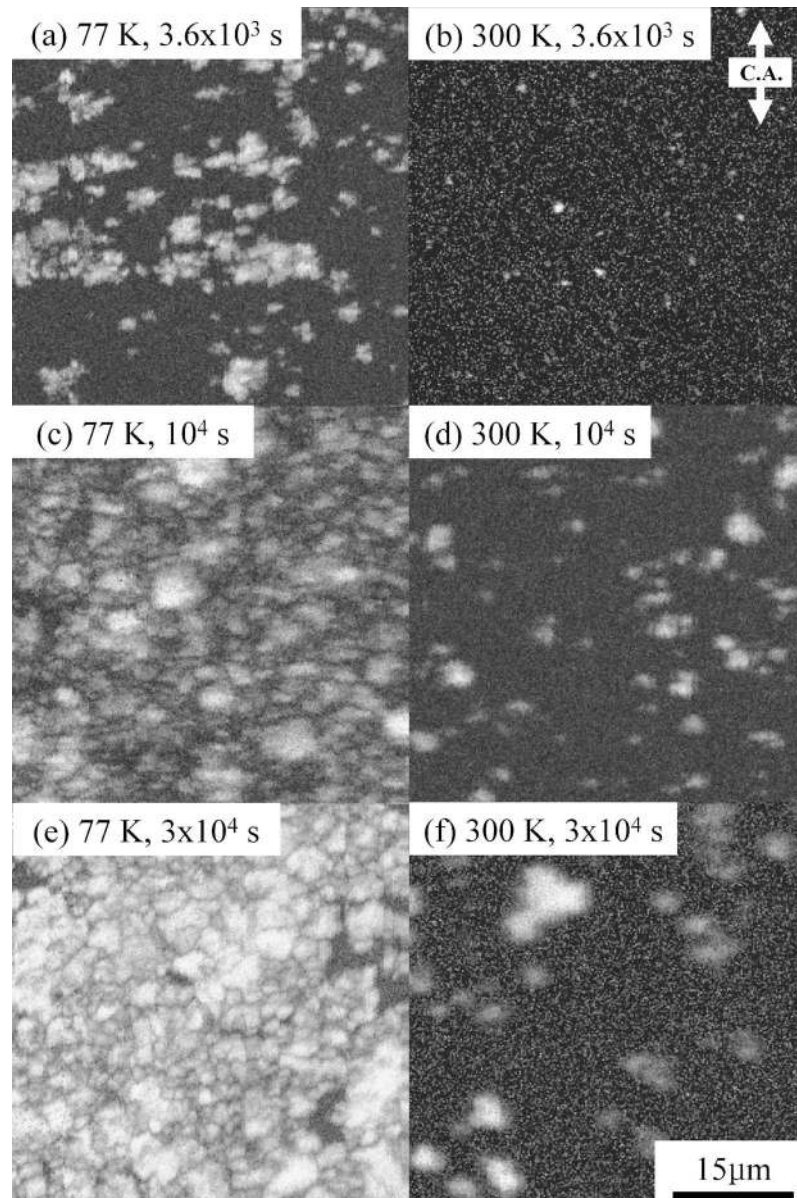


Fig. 11 Image quality maps of the MD Fed Cu-Zn alloys annealed for various periods of time at 493 K. The samples were MD Fed to strain of $\Sigma\Delta\epsilon=6$ in advance at (a),(c),(e) 77 K and (b),(d),(f) 300 K. C. A. is the final compression axis.

一般的に、異常粒成長とは二次再結晶中に起こる一部の粒の急激な粗大化を意味するが、ここでは、一部の再結晶核のみが以上に成長していることを指す。

再結晶組織を TEM を用いて詳細に観察した。この結果を Fig. 12 に示す。それぞれの MD F 加工材中に生成した再結晶粒は、OIM では分解が困難な厚さ 10~200 nm の非常に微細な焼鈍双晶を高密度に有していた。77 K 材は、300 K 材と比べより多くの焼鈍双晶を有しており、またそのバリエーションも様々であった。この焼鈍双晶は粒成長(あるいは粒界移動)の速度が速いときに生成されやすいとされる²⁴⁾。すなわち、77 K 材の方が粒界移動の駆動力が大きく、粒成長が早かったと推察できる。このことは、実際 Figs. 7, 10 に示した結晶粒界密度や内部ひずみの高さからも考えて合理的と判断できる。この大きな粒成長速度が、先に述べた異常粒成長をもたらしたと理解できる。

Fig. 13 は、焼鈍双晶境界も含め再結晶粒径を測定した結

果である。焼鈍時間の増加と共に、結晶粒径は大きくなっていく。77 K 材は 300 K 材よりも再結晶粒径が大であった。この結果は、上で述べたように 77 K 材中の粒界移動の駆動力が大きいことによる。しかし、焼鈍の途中段階の再結晶領域では、50~300 nm 程度の超微細再結晶粒が得られた。3 × 10⁴ s 焼鈍すると、それぞれの試料の再結晶粒の粒径はほぼ等しくなり、平均粒径は約 300 nm となった。このように、MD F 材の低温焼鈍により、再結晶領域では均一な超微細粒組織を得ることができた。Neishi *et al.*²⁰⁾ や Tsuji *et al.*²¹⁾ は強ひずみ加工した試料を焼鈍することで結晶粒径 1 μm の微細粒が得られるとしている。それらに比べて、本研究で得られた再結晶粒はさらに微細である。これは、MD F 加工により導入された高ひずみ勾配、粒界密度、転位密度等の減少を駆動力とした急速な粒成長が起こり、その際に微細な焼鈍双晶が発達したことによる。

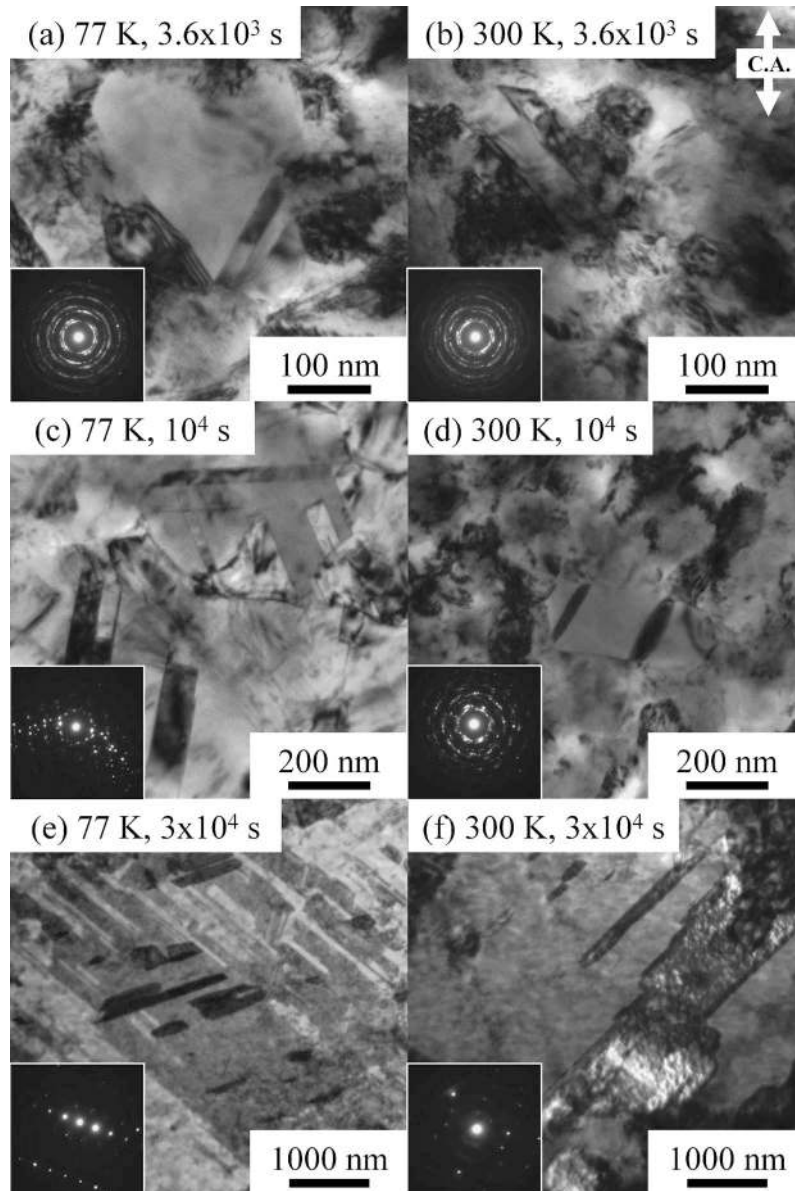


Fig. 12 TEM micrographs of the Cu-Zn alloys annealed at 493 K for various periods of time, which were before hand MD Fed to a strain of $\Sigma\Delta\varepsilon=6$ at 77 K and 300 K. The samples MD Fed at 77 K were annealed for (a) 3.6×10^3 s, (c) 10^4 s, (e) 3×10^4 s, and those MD Fed at 300 K were for (b) 3.6×10^3 s, (d) 10^4 s, (f) 3×10^4 s. C. A. is the final compression axis.

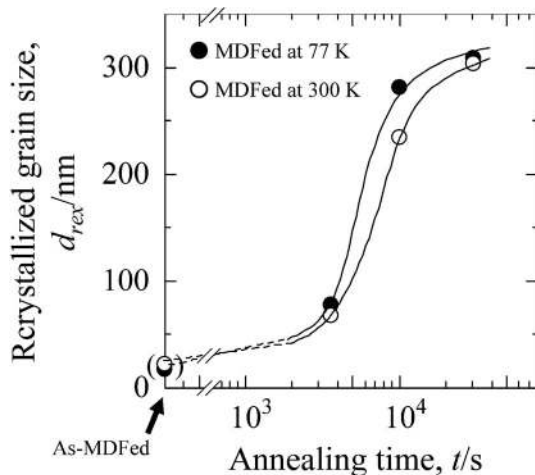


Fig. 13 Change in grain size during annealing at 493 K. The samples were MD Fed in advance to a strain of $\Sigma\Delta\varepsilon=6$ at 77 K and 300 K.

3.5 再結晶による機械的性質の変化

$\Sigma\Delta\varepsilon=6$ の 77 K 材と 300 K 材を任意の時間低温焼鈍した試料について、引張試験を行った際の真応力-公称ひずみ曲線を Fig. 14 に示す。 3.6×10^3 s 焼鈍した試料の伸びは 77 K 材、 300 K 材ともに約 20% で、 MD Fed まま試料と同じであった。 降伏応力について、 77 K 材は約 40% 低下したが、 300 K 材はほとんど変化しなかった。 一方、 最大応力は 77 K 材が約 30% の低下したのに対し、 300 K 材は約 10% 増加した。 さらに 3×10^4 s まで焼鈍すると、 いずれの MD Fed 材も伸びは 30% まで増加した。 しかし、 焼鈍時間の増加に伴い変形応力は大きく低下した。 この挙動の違いは、 Fig. 11 に示した再結晶粒の生成と成長の違いに関連していると推察される。 焼鈍時間と降伏応力および最大応力との関係についてまとめた結果を Fig. 15 に示す。 77 K 材は焼鈍時間の増加

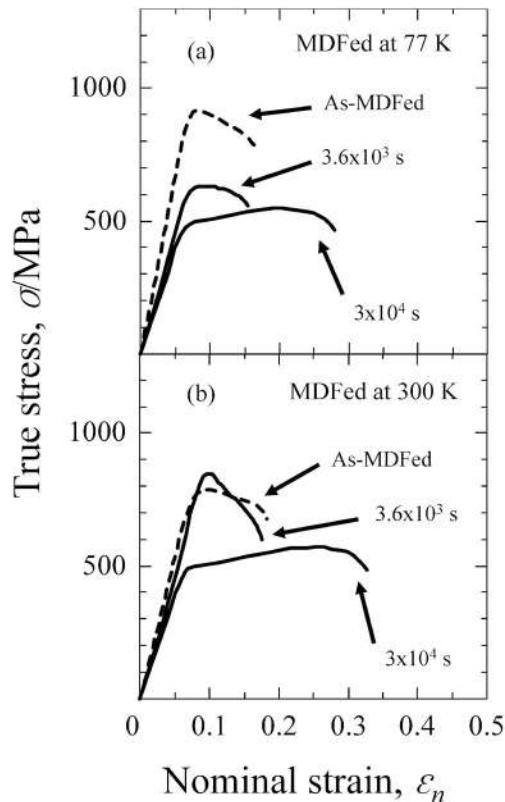


Fig. 14 True stress–nominal strain curves of the Cu–Zn alloy MD Fed to a strain $\Delta\epsilon=6$ at (a) 77 K and (b) 300 K followed by annealing at 493 K for 3.6×10^3 and 3×10^4 s.

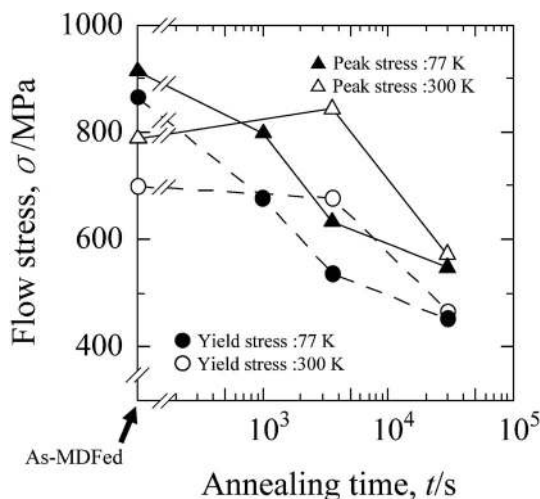


Fig. 15 Effect of annealing time on yield and peak stresses of the Cu–Zn alloys MD Fed to a strain $\Delta\epsilon=6$ at 77 K and 300 K followed by annealing at 493 K.

に伴い降伏応力・最大応力ともに単調に低下した。一方、300 K 材は短時間側では変形抵抗はほとんど変化せず、 3.6×10^3 s 以上で急激に低下した。 3×10^4 s 焼鈍試料の伸び(30%)は、MDF 加工前の焼鈍まま試料の伸び(80%)に比べ 1/2 以下であるが、降伏応力は約 4 倍と非常に高い。

以上の結果から、変形双晶導入によって得られた超微細粒 Cu–Zn 合金は、強ひずみ加工ままであっても、再結晶超微細粒材以上の極めて優れた強度と延性のバランスを有するこ

とがわかった。

4. 結 言

Cu-30 mass%Zn 合金を 77 K および 300 K で multi directional forging (MDF) 加工し、微視組織発達過程と機械的性質、熱的安定性について調査し、以下の結論を得た。

(1) 累積ひずみ量の増加に伴い、ナノメートルオーダーの変形双晶の生成による結晶粒の分割と超微細化が起こった。様々なバリエーションおよび高次の変形双晶の発達が、結晶粒の均一な超微細化をもたらした。高ひずみ域では、単一バリエーションの双晶群によって形成されたナノサイズの超微細パケット状組織が均一に発達した。パケット状組織内部の平均結晶粒径は、累積ひずみ量 $\Sigma\Delta\epsilon=6$ の時 77 K で 18 nm、300 K で 22 nm と非常に微細であった。

(2) MDF による累積ひずみ量の増加と結晶粒超微細化に伴い、硬さ・降伏応力が上昇した。その上昇は MDF 温度が 300 K よりも 77 K の方がより顕著であった。 $\Sigma\Delta\epsilon=6$ で、77 K 材と 300 K 材の降伏応力はそれぞれ 870 MPa と 700 MPa であった。また、平均結晶粒径が 100 nm 以下でも降伏応力との間には Hall-Petch 則が成り立ち、同時に変形双晶が強度上昇に寄与することが明らかであった。超微細粒材 Cu–Zn 合金の全伸びは累積ひずみによらず約 20% で、ひずみ増加による伸びの低下は発現しなかった。

(3) MDF 加工した試料に 493 K の低温焼鈍を施すと、静的再結晶とそれに引き続く異常粒成長が起こった。累積ひずみ量の増加と MDF 温度の低下に伴い、静的再結晶組織の発現は早く、またその発達も急速になった。双晶境界やひずみ誘起の結晶粒界を高密度に有する試料ほど、再結晶粒がより高密度で均一に形成された。 $\Sigma\Delta\epsilon=6$ の試料の低温焼鈍により、平均粒径 300 nm の微細再結晶粒組織が得られた。

(4) 再結晶の進行とともに降伏応力・最大応力は低下したが、伸びはほとんど変化しなかった。これより、超微細粒 Cu–Zn 合金 MD Fed 材が極めて優れた強度と延性のバランスを有する材料であることがわかった。変形双晶と焼鈍双晶は、結晶粒の均一超微細化と、それに伴う高強度化に重要な役割を持つ。

本研究の一部は、三井金属鉱業株式会社・圧延加工事業部の研究助成によって行われました。ここに記し、感謝の意を表します。

文 献

- 1) K. Neishi, T. Uchida, A. Yamauchi, K. Nakamura, Z. Horita and T. G. Langdon: *Mater. Sci. Eng. A* **307** (2001) 23–28.
- 2) P. B. Prangnell, J. S. Hayes, J. R. Brown, P. J. Apps and P. S. Bate: *Acta Mater.* **52** (2004) 3193–3206.
- 3) A. Vinogradov, T. Ishida, K. Kitagawa and V. I. Kopylov: *Acta Mater.* **53** (2005) 2181–2191.
- 4) N. Tsuji, T. Toyoda, Y. Minamoto, Y. Koizumi, T. Yamane, M. Komatsu and M. Kiritani: *Mater. Sci. Eng. A* **350** (2003) 108–116.
- 5) N. Hansen, X. Huang, R. Ueji and N. Tsuji: *Mater. Sci. Eng. A* **387–389** (2004) 191–194.

- 6) B. L. Li, N. Tsuji and N. Kamikawa: *Mater. Sci. Eng. A* **423** (2006) 331-342.
- 7) A. Belyakov, T. Sakai, H. Miura, R. Kaibyshev and K. Tsuzaki: *Acta Mater.* **50**(2002) 1547-1557.
- 8) T. Sakai, H. Miura, K. Usui and T. Koba: *Proc. of the 25th Risoe Inter. Sympo. on material Science: Evolution of Deformation Microstructures in 3D*, (Roskilde, Denmark, 2004) pp. 509-514.
- 9) A. Belyakov, T. Sakai, H. Miura and K. Tsuzaki: *Philos. Mag. A* **81**(2001) 2629-2643.
- 10) X. Yang, M. Sanada, H. Miura and T. Sakai: *Mater. Sci. Forum* **488-489**(2005) 223-226.
- 11) H. Miura, Y. Nakao and T. Sakai: *Mater. Trans.* **48**(2007) 2539-2541.
- 12) N. Narita, J. Takamura and F. R. N. Nabarro (Ed): *Dislocations in Solids Vol. 9*, (Elsevier, 1992) pp. 141-169.
- 13) Y. Wang, T. Jiao and E. Ma: *Mater. Trans.* **44**(2003) 1926-1934.
- 14) Y. F. Shen, L. Liu, Q. H. Liu, Z. H. Jin and K. Liu: *Scr. Mater.* **52**(2005) 989-994.
- 15) T. Morikawa, T. Moronaga and K. Higashida: *Tetsu-to-Hagané* **91**(2005) 834-838.
- 16) N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito and Y. Minamino: *Scr. Mater.* **47**(2002) 893-899.
- 17) H. Miura and T. Sakai: *Journal of the JRICu* **43**(2004) 56-60.
- 18) M. Ferry, N. E. Hamilton and F. J. Humphreys: *Acta Mater.* **53**(2005) 1097-1109.
- 19) A. Belyakov, Y. Kimura and K. Tsuzaki: *Mater. Sci. Eng. A* **403**(2005) 249-259.
- 20) K. Neishi, Z. Horita and T. G. Langdon: *Mater. Sci. Eng. A* **352**(2003) 129-135.
- 21) N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito and Y. Minamino: *Scr. Mater.* **47**(2002) 893-899.
- 22) T. Sakai, H. Miura, K. Usui and T. Koba: *Proc. of the 2nd Inter. Sympo. on Ultra-fine Grained Structures*(Geelong, Australia, 2004) CD-ROM.
- 23) F. J. Humphreys and M. Hatherly: *RECRYSTALLIZATION and Related Annealing Phenomena 2nd ed.*, (Elsevier, 2004).
- 24) G. Gottstein: *Acta Metall.* **32**(1984) 1117-1138.