



鉄鋼材料の結晶粒超微細化

辻 伸泰*

Ultrafine Grained Steels

Nobuhiro TSUJI

Synopsis : Recent progress in grain refinement of steels was overviewed. After energetic research works since middle 1990's including big national projects in Japan, ultrafine grained steels whose mean grain size is smaller than $1\ \mu\text{m}$ have been realized. There are principally two ways to obtain ultrafine grained structure in steels: the ultimate thermomechanical processing using various kinds of phase transformation in steels and the intense straining using a kind of recovery and recrystallization phenomena. Large amount of plastic strain is the key factor in both case. Microstructural characteristics and mechanical properties of the ultrafine grained steels were summarized. Future advance and prospect in the ultrafine grained steels was discussed.

Key words : structural steel; grain size; thermomechanical treatment; severe plastic deformation; phase transformation; recovery; recrystallization; grain boundary; mechanical properties; physical properties.

1. 緒言

近年、鉄鋼材料をはじめとする構造用金属材料の組織制御を極限まで押し進め、従来材よりもはるかに優れた特性を発現させようとする研究が、国内外で盛んに行われている。こうした動向の起爆剤となったのは、1997年よりわが国でいち早く開始された超鉄鋼材料プロジェクト(STX-21, 物質材料研究機構・材料研究所)¹⁾およびスーパーメタルプロジェクト(NEDO・JRCM・RIMCOF)²⁾である。この間に大学をはじめとする他機関あるいは諸外国での研究も急速に広がり、種々の新しい知見が得られつつある。こうした次世代構造材料の研究開発における目標あるいは指針の一つとなっているのが、結晶粒超微細化である。これは、現在使用されている大型構造用材料における平均結晶粒径が最小で $10\ \mu\text{m}$ 程度であるのに対し、それを $1\ \mu\text{m}$ あるいはナノメートルスケールにまで超微細化して、種々の特性を飛躍的に向上させようとするものである。研究の広がりとともに、すでに実験室レベルでは種々の手段によって平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の超微細結晶粒材が得られるようになっている³⁾。本稿は、鉄鋼材料の結晶粒超微細化の現状と課題を明らかにすることを目的とする。

2. 鉄鋼における結晶粒超微細化の目的

現実に用いられている構造用金属材料は、ほとんどすべての場合、多結晶体である。従来より、多結晶体の結晶粒微細化は、金属材料の組織制御における第一の目標であつ

た。鉄鋼材料における結晶粒超微細化の主目的は、常温における機械的性質、とくに強度の向上である。多結晶金属の強度 σ と結晶粒径 d の間には、Hall⁴⁾ と Petch⁵⁾ の関係、

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \dots \dots \dots (1)$$

が経験的に成り立つことがよく知られている。ここで、 σ_0 , k は定数である。そもそも(1)式は、軟鋼の降伏応力に対して見出された^{4,5)}ものであるが、Fig. 1に示すようにこの関係は種々の金属材料において成り立つ。Fig. 1はHansen⁶⁾がまとめたものであり、図中には元となるデータ点(純銅を除く)⁷⁻⁹⁾もプロットしている。プロット点の範囲からも、鉄やアルミニウムにおいて通常得られる最小粒径が数十 μm 程度であることがわかる。Fig. 1では、通常粒径材において得られた直線⁶⁾を微細粒側に延長している。仮に微細粒域においても同じ関係が成り立つのであれば、鉄の粒径を $10\ \mu\text{m}$ から $1\ \mu\text{m}$ まで微細化することにより、その強度は2.5倍以上にもなることがわかる。また、鉄におけるHall-Petch曲線の傾き((1)式における k)は他の金属よりも大きく、結晶粒微細化によってより高い強度レベルにまで到達することができる。こうした予測が、鋼の結晶粒超微細化の動機付けの一つであった。

Hall-Petchの関係は、降伏応力にかぎらず、あるひずみ量のときの变形応力^{6,10)}や引張強さ、あるいは延性破壊応力¹⁰⁾やへき開破壊応力⁵⁾に対しても経験的に成り立つ。マルテンサイト鋼の0.2%耐力は、旧オーステナイト粒径やパケットサイズとHall-Petchの関係を有する^{11,12)}。また、高強度側では飽和傾向があるものの、種々の鋼の疲労限は

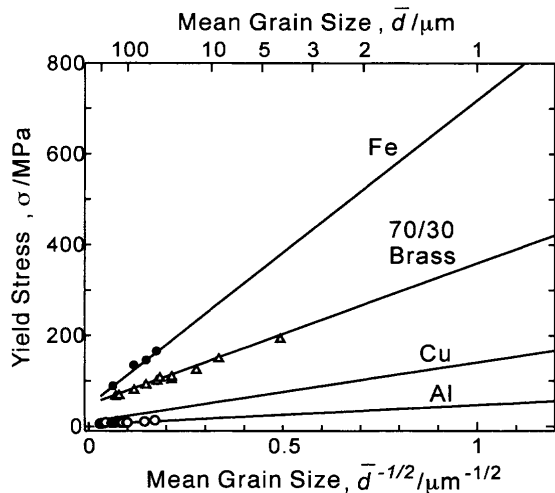


Fig. 1. Hall-Petch relationship between yield stress and mean grain size in various metallic materials, which was summarized by Hansen.⁶⁾

引張強さにほぼ比例することが知られており^{13,14)}、結晶粒微細化は静的強度の向上を通じて疲労強度をも向上することが期待できる。さらに、へき開破壊の場合の破壊靱性と結晶粒径の間に Hall-Petch 関係が成り立つこと、延性破壊の場合にも破壊靱性値と粒径の間に Hall-Petch 型の関係が成り立つことが知られている¹⁵⁾。ただし、結晶粒径が大きいくほど破壊靱性値が増大する場合もあり、必ずしもつねに結晶粒微細化が靱性向上をもたらすとはかぎらないようである¹⁵⁾。延性に関しては、従来得られていた粒径 10 μm 程度以上の結晶粒径では結晶粒を微細にしても延性が損なわれるようなことはない。こうしたことから、結晶粒微細化強化は、延性・靱性を低下させることなく材料を強化することのできる方法と一般には考えられてきた。また、オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食、孔食などが、結晶粒微細化によって改善されるとの報告もある¹⁶⁾。結晶粒超微細化が達成できれば、合金元素の添加を必要とせず、単純な化学組成で高強度・高靱性材が得られる可能性がある。これは、材料のリサイクル性を向上し、対環境負荷を低減するとともに、軽量化や長寿命化をも通じて材料の生産・消費のトータルエネルギーコストの削減に大きく寄与できる。

上述したような特性改善の予測が、結晶粒超微細化に関する研究を推進する大きな駆動力になっている。しかし、Fig. 1 にも示した通り、従来材の最小平均粒径は 10 μm 程度であり、超微細結晶粒材の特性および物性は従来データの外挿により予測するしかなかった。そこでまず、結晶粒を超微細化する手段に関する研究が精力的に行われた。

3. 結晶粒超微細化法

3.1 加工熱処理による結晶粒超微細化

鉄鋼材料が、同じく構造用金属材料であるアルミニウム

合金と大きく異なるのは、マトリックスが固相変態（オーステナイト⇄フェライト変態）を起こす点にある。さらに炭素鋼では、単なるフェライト変態以外に、パーライト変態、マルテンサイト変態、ベイナイト変態といったさまざまな相変態が起こりうる。これらを利用することで鉄鋼材料の組織制御手段は多岐にわたり、多様な組織と性質を得ることが可能となる。アルミニウム合金におけるマトリックスの結晶粒微細化は、塑性加工後の回復・再結晶によるしかないが、鉄鋼材料の場合には回復・再結晶に加え、相変態を利用することができる。

実用鋼における最小粒径は、制御圧延鋼の約 5 μm である¹⁷⁾。制御圧延 (controlled rolling)^{18,19)} は、形状制御が主な目的であった熱間圧延を組織制御の手段としても活かした、加工熱処理 (thermomechanical controlled process)¹⁷⁾ の最大の成功例であり、優れた機械的性質が圧延まま非調質で得られる。制御圧延は、相変態を利用した結晶粒微細化のモデルケースと考えることができる。相変態を利用した組織微細化の原理は、①相変態の核生成サイト密度の増大、②相変態の駆動力の増大による臨界核サイズの減少と核生成速度の増加、③生成した微細粒組織の成長・粗大化の抑制、の3つに要約することができる。①の実現のために、母相オーステナイトの結晶粒微細化や、塑性加工によるオーステナイト粒内への転位下部組織の導入などが行われる。②の原理は、主にオーステナイトを急速冷却し、大きな過冷度をもたらすことによって実現される。ただし②のうちの核生成速度の増加は、限られた時間内での固相反応の完了には寄与するが、組織微細化とは相反する可能性もある。また、超微細粒は本質的に極めて大きな粒成長の駆動力（単位体積当たりの粒界エネルギー）を有していることから、容易に粗大化が生じることも予想される。そこで微細第二相を分散・析出させ、そのピン止め効果によって③を行うことが重要となる。制御圧延においては、微量合金元素の添加やプロセスパラメータの制御によってこれらすべてが巧妙に達成されている。制御圧延における組織制御原理の詳細は、Maki¹⁹⁾ による解説に詳しい。制御圧延は寒冷地のパイプライン原板の製造技術として開発されたが、その組織微細化原理は炭素鋼一般に適用可能である。

相変態を利用したフェライトの結晶粒超微細化は、上記の組織微細化原理を限界までつきつめることによりまず模索された。すなわち、加工終了温度をより低温まで下げた大過冷下で大加工を施すことが実験室的に試みられ、例えば 0.2%C-0.83%Mn 鋼の場合、500°C という大過冷オーステナイトに 70% の 1パス圧縮加工を施した後、急冷することによって、粒径 1 μm 程度の微細フェライト粒が得られている^{20,21)}。500°C という低温は本来ベイナイトの生成温度域であるが、Adachi *et al.*²²⁾ は、大過冷下での大加工によりフェライト変態の kinetics がベイナイトのそれよりも大きく短時間側に促進され、ひずみ誘起低温拡散変 (SALT;

strain assisted low-temperature diffusional transformation) とも呼ぶべき現象が起こったものと考えている。また、低炭素鋼に対してオーステナイト+フェライト二相域で3パス以内全圧下率 90% 以上の圧延を行った後、急冷することにより、粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の微細フェライト粒が得られている²³⁾。しかし、圧延機や温度制御に多大な負担を与えるこうした限界プロセスが実機に適用可能かどうかはまだ十分に明らかではない。厚板の復熱現象を巧妙に利用して表層のフェライト粒のみを粒径 $2\mu\text{m}$ まで微細化し、優れた脆性亀裂伝播停止特性をもたせた表層超細粒鋼²⁴⁻²⁶⁾が、造船用などに実用化されている。これは、厚板の表層部をいったん冷却し、内部の顕熱による復熱途中で圧延を加えて再冷却するものであり、表層の二相領域を過冷状態で大加工しているものと考えられる。

なお、オーステナイトの大過冷下大加工によるフェライトの結晶粒超微細化には、塑性変形中のフェライト変態(動的相変態)が関与しているとの考えがあり^{27,28)}、実際にこうした条件下で動的相変態が発現しうることが、巧妙な加工熱処理シミュレート実験によって証明されている²⁹⁾。しかし、炭素鋼の低温大加工条件下では、一般的には動的変態と加工誘起静的変態の区別を付けることが難しい。また、そもそも結晶粒を超微細化するために、あるいは得られる材料の機械的性質の面で、動的フェライト変態が加工誘起静的フェライト変態よりも有利であるとの理論的根拠あるいは実験結果はいまだに提出されていない。

一方、オーステナイト結晶粒を超微細化するための種々の特殊な加工熱処理法が、従来より考案されてきた³⁰⁾。 A_{c3} 点直上と室温の間を急速加熱・冷却し、フェライト(またはマルテンサイト)⇄オーステナイト変態を繰り返すことによって、 $2\sim 3\mu\text{m}$ の微細オーステナイト結晶粒が得られる³¹⁾。低・中炭素鋼の焼戻しマルテンサイトを80%冷間圧延した後、オーステナイト化することにより、オーステナイト粒が $0.9\mu\text{m}$ まで微細化されている³²⁾。また、オーステナイト系ステンレス鋼を室温で強加工してほぼ100%加工誘起マルテンサイト組織とした後に逆変態させることにより、 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ の超微細結晶粒オーステナイトが得られている³³⁾。やはり逆変態を利用したオーステナイト結晶粒の微細化法として、Yokota *et al.*^{34,35)}が 0.3%C-9%Ni 鋼において見出した加工発熱誘起逆変態がある。これは、変態点直下のフェライトに対して大ひずみ加工を行い、そのとき生じる加工熱を利用してオーステナイトへの逆変態を起こさせ、結晶粒を微細化するものである。この場合のオーステナイト粒微細化の原理は前述の方法と同様であるが、大加工時に避けることのできない加工発熱を利用している点において、興味深い方法である。

ところで、相変態を利用した結晶粒微細化法においては、いかにして多種のバリエーションの変態生成物を生成せしめるかという問題がある³⁰⁾。すなわち、多数の変態核が生成し

ても、それらが同じバリエーション(方位)をもっていたのでは、成長・衝突したときに合体して粗大粒となってしまう。実際、例えば上述の加工誘起マルテンサイトの逆変態によるオーステナイト粒微細化では、粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下になるとバリエーションの問題から小角粒界の割合が大きくなり、結晶粒微細化強化の効果が頭打ちになる³⁶⁾。こうしたことを回避するための指針を得るには、まだ不明な点の多い相変態時のバリエーション規制則をまず基礎的に明らかにしていく必要がある。

ラスマルテンサイト組織は、ブロックおよびパケットと呼ばれる同じバリエーションあるいは晶癖面を有する単位の集合体である³⁷⁾。ブロックおよびパケット間は、多くの場合、大きな方位差をもつ³⁸⁾ため、これらはマルテンサイトにおける結晶粒に対応する組織単位である。実際、パケットあるいはブロックのサイズを微細にすることにより、マルテンサイトを強靱化できる^{11,12)}。ラスマルテンサイトのパケットを微細にするためには、母相オーステナイトの微細化³⁷⁾、可能な限り早い冷却³⁹⁾、マルテンサイト変態前にベイナイト変態を一部起こさせてオーステナイトを分割する⁴⁰⁾などの方法がある³⁰⁾。また、マルテンサイトの強靱化法として知られるオースフォームによってもブロックが微細化する⁴¹⁾。ただしこの場合にはパケットはむしろ粗大化し⁴¹⁾、また得られる材料が異方性を有するようになる。オースフォームドベイナイトの場合にも、同様の傾向が認められている⁴²⁾。また、マルエージ鋼を溶体化するとオーステナイトへの逆変態がマルテンサイト的に起こり、高密度の転位を含むオーステナイトが得られるが、これが再結晶を起こす以前に再度焼入れることにより、ブロックが微細化して強度・靱性が改善される^{43,44)}。こうした例からわかる通り、鉄鋼材料においては、その特徴である相変態を利用した多種多様な結晶粒微細化法があり、いまだ見出されていない有効な加工熱処理法も存在する可能性がある。

3.2 強ひずみ加工による結晶粒超微細化

通常の塑性加工法では与えることのできない非常に大きなひずみを付与することにより、金属材料の結晶粒径を $1\mu\text{m}$ 以下に超微細化することができる⁴⁵⁾。結晶粒超微細化を目的として、High Pressure Torsion (HPT) 法^{46,47)}や Equal Channel-Angular Extrusion (または Pressing; ECAE または ECAP) 法⁴⁸⁾などの特殊な強ひずみ加工法が考案されている。HPT 法は、小さな円盤状の試験片に大きな圧力を加えながらねじり変形を加える方法であり、半径方向の位置によってひずみの大きさが異なるものの、試料に大きなせん断変形が与えられる。ECAE 法は、断面積一定の屈曲したダイス中に材料を通すことにより、屈曲部で単純せん断変形を加えるプロセスである。試料の断面積が一定であるため、これを何度も繰り返すことにより、強ひずみ加工が可能となる。これらのプロセスによる結晶粒超微細化の研究は、主にアルミニウム合金を中心とする非鉄材料を

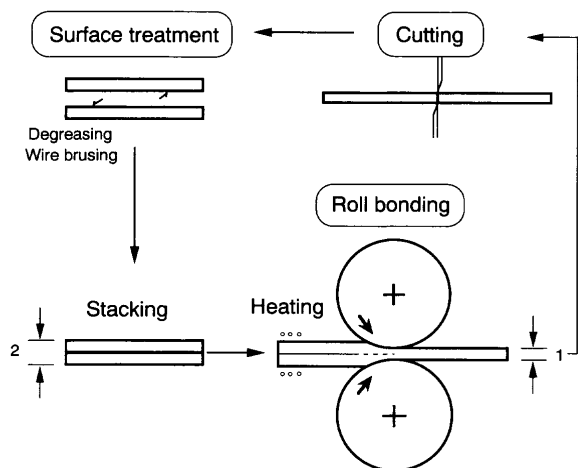


Fig. 2. Schematic illustration showing the principle of accumulative roll-bonding (ARB) process.

対象に行われ、変形抵抗の大きな鉄鋼材料への適用例は多くない。しかし、HPT法によりアームコ鉄の結晶粒径を超微細化したという報告⁴⁹⁾や、ECAE法の低炭素鋼への適用例^{50,51)}がある。HPT法およびECAE法はともに実験室的な強ひずみ加工法としては優れたものであるが、大型構造材の連続生産には適さない。それに対して筆者ら⁵²⁾は、大型材にも適用可能な圧延を利用した強ひずみ加工プロセスである、繰り返し重ね接合圧延 (Accumulative Roll-Bonding; ARB) 法を考案した。その原理図を Fig. 2 に示す。この方法では、例えば 50% 圧延を受けた材料を長手方向に二等分し、重ね合わせて元のサイズに戻した上で、再び圧延することを繰り返す。一体化したバルク材を得るために、圧延は接合を兼ねた接合圧延であり、良好な接合を達成するために板表面には積層前に脱脂・ワイヤブラッシングなどの表面処理が施される。また、良好な接合を達成するとともに圧延荷重を低減させるために、接合圧延はしばしば再結晶温度以下の温間域に加熱して行われる。すでに種々の鉄鋼材料、アルミニウム合金、銅合金において、ARB 法による結晶粒超微細化が達成され⁵³⁻⁶⁴⁾、超微細結晶粒組織の形成過程⁶⁵⁻⁷³⁾や超微細粒バルク材料の機械的性質をはじめとする特性が明らかにされつつある⁷⁴⁻⁷⁸⁾。これらの強ひずみ加工プロセスにおいては、おおむね相当ひずみにして 4.0 程度以上の強加工を行うことにより、試料全面が超微細結晶粒化する。こうした特殊な加工法によらず、低炭素鋼にフェライト温間域で多軸加工⁷⁹⁾あるいは 1 パス大圧下加工^{80,81)}を加えることにより、粒径 1 μm 程度の超微細フェライト粒 (棒鋼あるいは厚板) を得たとの報告もある。しかしこれらの場合にも累積減面率あるいは全圧下率は 90% を越えており、また必ずしも試料全面が大角化していない可能性があるなど、超微細結晶粒組織を得るためには、やはりある程度以上の強ひずみ加工が不可欠である。なお、Hayashi *et al.*⁸²⁾ は、温間域加工によるフェライトの結晶粒微細化における多軸加工の重要性を強調し

ている。これは、ECAE プロセスにおいてパス間の試料回転 (各パスにおけるせん断面・方向の変更) が結晶粒微細化に有効であるとの報告⁸³⁾とともに、ひずみ経路を変化させることが結晶粒微細化に有効であることを示唆する興味深い結果である。

粉末のメカニカルアロイング (ミリング) により、ナノ結晶材やアモルファスが得られることはよく知られている⁸⁴⁾。これも一種の強ひずみ加工によるものと考えられることができる。鉄鋼材料の場合にも、メカニカルミリングによる結晶粒超微細化あるいはナノ結晶化が報告されている⁸⁵⁻⁸⁷⁾。前節のバルク強ひずみ加工プロセスにより得られる超微細粒の結晶粒径がおおむね 100 nm であるのに対し、粉末のメカニカルミリングによれば数 nm~数十 nm のナノ結晶粒組織を得ることができる。粉末プロセスにおいて得られる結晶粒が、なぜバルク強ひずみ加工によるものよりも微細であるかの理由は明らかになっていない。もっとも、粉末は固化する際に通常熱を加える必要があり、往々にしてそのときの粒成長によって結晶粒径は 10 倍以上になる。また、工業的観点からは、手間とコストがかかることが粉末プロセスの不利な点である。しかしこの方法ではミリングプロセス中に酸化物が生成したり、炭化物等の第二相の再溶解 (合金化) やマトリックスの相変態などの複雑な反応が同時に進行しうるため、単に結晶粒が細かいというだけではない種々の非平衡材料を作製することができる。

強ひずみ加工による結晶粒超微細化は、従来よく知られてきた核生成・成長型の再結晶とは異なる機構により生じている可能性がある⁸⁸⁾。ARB 法を利用して種々の温度で種々のひずみ量まで強ひずみ加工した極低炭素鋼の組織と局所方位差を丹念に調べることにより、強ひずみ加工にともなう結晶粒超微細化過程が明らかにされた^{67,69)}。それによると、塑性変形により導入される deformation induced high-angle boundary の密度がひずみ量の増大とともに増していき、結晶がサブミクロンサイズに分断される (grain subdivision^{89,90)} または fragmentation)。deformation induced boundary (または geometrically necessary boundary⁸⁹⁾) は大きな方位差をもつが、低温で加工したままの状態では転位などの欠陥により構成されているか、少なくとも多数の転位にデコレートされている。それらが回復によってより平衡な構造を有する粒界に転化して、明瞭な超微細粒組織が形成される。この過程は、形成された大角粒界の長距離の移動 (新粒の成長) をともなわないことから、核生成・成長による通常の不連続再結晶 (discontinuous recrystallization) とは区別して、その場再結晶 (*in-situ* recrystallization)^{67,69)} または連続再結晶 (continuous recrystallization)^{91,92)} と呼ばれる⁸⁸⁾。全く同様の超微細粒の形成過程が、アルミニウムの ARB においても報告されている^{68,72)}。なお、フェライト温間多軸加工時の微細粒組織の形成を、フェライトの動的再結晶⁹³⁻⁹⁵⁾ の延長線として理解しようとの試

みもなされている⁹⁶⁾。筆者の私見では、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下となるような低温・高ひずみ速度条件下で動的再結晶を生じさせるためには極めて大きなひずみが必要であり、その場合の微細粒形成機構は上記のその場再結晶にほかならない。この場合、回復過程のみで微細粒組織が形成されるその機構から考えて、動的か静的かの区別は困難である。しかし、強ひずみ加工時の超微細粒の形成機構に関してはまだまだ不明な点も多く、今後の研究の進展により、再結晶現象全般を含めて組織形成機構が統一的に説明できるようになることが期待される。

ところで、すでに述べたように、鋼のラスマルテンサイト組織はパケットおよびブロックに区切られた、一種の微細粒組織を変態ままで有している⁴¹⁾。またマルテンサイトは高い転位密度と過飽和に固溶した炭素を有するが、前者は微細粒形成(回復・再結晶)の駆動力となり、また炭素は熱処理時に炭化物として析出してマトリックス結晶粒の粒成長を抑制する³⁶⁾。すなわち、マルテンサイト組織を加工の出発組織とすることは、結晶粒微細化にとって有利であると予想できる。実際、室温で80%冷間圧延した0.2% C鋼マルテンサイトを700°Cで再結晶させることにより、粒径 $2\mu\text{m}$ 程度の微細粒組織が得られている^{97,98)}。また、低炭素鋼のマルテンサイトを温間加工すると、やはり粒径 $1\sim 3\mu\text{m}$ 程度の微細フェライト組織が得られるとの報告がある^{82,99)}。最近、Uejiら¹⁰⁰⁻¹⁰⁴⁾は、普通低炭素鋼(SS400, SM490)のマルテンサイトを出発組織として50%程度の冷間加工を施し、再結晶温度以下の温間域で焼鈍することによって、粒径約200nmの超微細等軸フェライト粒を主体とするナノ複相組織が形成されることを見出した。こうして得られたSS400鋼の超微細粒材は、引張強さ870MPa、均一伸び8%という優れた機械的性質を示した¹⁰⁰⁻¹⁰³⁾。この方法は特殊な装置や強ひずみ加工を必要としないにもかかわらず、得られる材料の強度-延性バランスが優れており、実用的観点からも注目すべき結果と考えられる。従来マルテンサイト組織やベイナイト組織はほぼ最終組織と考えられてきたが、これらの有する高い内部エネルギーを利用した新たな加工熱処理が創出できる可能性がある。

マトリックス母相に匹敵する体積率の第二相が分散する二相混合組織を有する鋼、すなわち二相ステンレス鋼や共析鋼あるいは過共析鋼は、微細結晶粒をいったん作り込めば安定して存在させることができる。実際これらの鋼における微細二相混合組織はmicroduplex組織と呼ばれ、優れた超塑性を示すことも知られている¹⁰⁵⁻¹⁰⁷⁾。こうした二相鋼の結晶粒超微細化は、回復・再結晶と析出を組合わせたものである。なかでも高炭素鋼マルテンサイトの高温焼戻しによるmicroduplex組織の形成¹⁰⁸⁾は、塑性加工を必要としない興味深い方法であるが、ここでもマルテンサイト組織が微細化のために利用されている。

4. 超微細結晶粒鋼の組織と特性

Fig. 3⁵⁸⁾に、ARB法により作製された種々の合金の超微細組織を示す。ARB法により作製される超微細粒は、強ひずみ加工まではパンケーキ形状を有する^{57,58)}が、ここでは圧延面法線方向(ND)から観察しているため、ほぼ等軸形状の超微細粒が見られる。強ひずみ加工により得られる超微細粒組織は、金属・合金の種類が違っても、またプロセスが異なっても^{109,110)}非常に似通った特徴を有する。超微細粒は、通常の再結晶により得られる結晶粒とは異なり、粒界が直線的ではなく凹凸をもつ場合が多い。強ひずみ加工によって作製されたにもかかわらず、粒内の転位の数は少ない。一方では、弾性場に起因すると思われるコントラストが観察される。

結晶粒超微細化の主目的は強化であるから、超微細粒は互いに大きな方位差をもつ(大角粒界を有する)必要がある。強ひずみ加工により得られる超微細結晶粒の場合には、観察される結晶粒組織がサブグレインではなく大角化していることを示す必要があるし、相変態を利用した微細化の場合には、実際に種々のバリエーションの変態生成物が生成していることを示す必要がある。SEM/EBSP法^{111,112)}やTEM/Kikuchi線法¹¹²⁾の発達により、そうした測定を行う環境は整備されたが、微細結晶粒組織の結晶学的特徴はいまだ十分に明らかにされていない。とくに相変態により得られる超微細粒のデータは非常に少ない。強ひずみ加工の場合には、TEM内での制限視野電子回折法によりリング状の回折パターンが得られる(Fig. 3)ことから、超微細粒組織が互いに大きな方位差をもつとされてきた。しかし制限視野回折法によるこうした結果はあくまで定性的なものであり、個々の粒界が実際に大きな方位差を有するか否かを直接明らかにするものではない¹¹³⁾。最近、TEM/Kikuchi線法あるいはSEM/EBSP法を利用した局所方位解析によって、ARB法により得られた超微細結晶粒IF鋼^{57,114)}および純アルミニウム^{58,74)}の方位差分布が調べられ、強ひずみ加工により得られる超微細粒組織が互いに大きな方位差をもつ多結晶体であることが証明された。一例として、ARBによって500°Cで相当圧下ひずみ4.0の強ひずみ加工を施されたIF鋼のEBSP測定結果¹¹⁴⁾をFig. 4に示すARB材は圧延方向に伸長した平均粒厚さ210nmの超微細粒組織を有する^{57,114)}が、FE-SEMを用いることによって、組織が忠実に再現されていることが(a)のimage quality(IQ)マップよりわかる。さらにEBSPによれば、(b),(c)に示した方位カラーマップのように、微細粒組織中の各位置の方位情報をも得ることができる。Fig. 4(b),(c)における結晶粒の色からも、隣接超微細粒が互いに異なる方位をもつことがわかる。また、ARBにより大きな圧延圧下ひずみを加えているにもかかわらず、結晶粒の色は多彩であり、それほど強い集合組織はもたない。Fig. 4(d)のバウンダリー

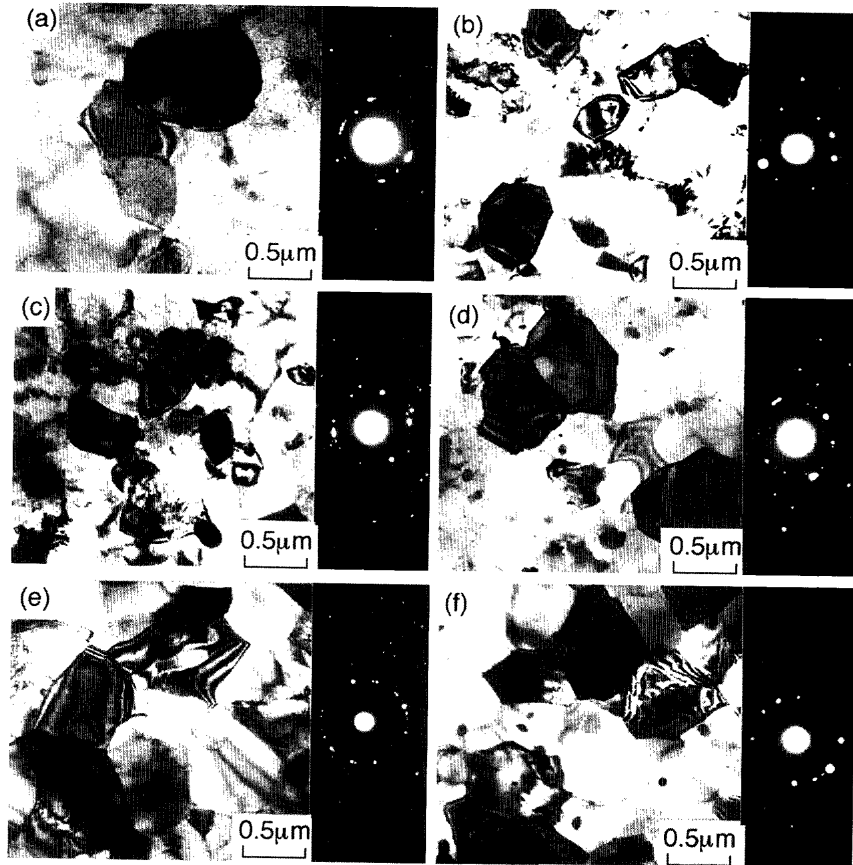


Fig. 3. TEM microstructures and corresponding SAD patterns of the typical ultra-fine grains in various kinds of ARB processed materials. Observed from ND. The SAD patterns were taken by the use of an aperture $1.6\ \mu\text{m}$ in diameter. (a) 99% Al (1100) ARB processed by 8 cycles ($\epsilon=6.4$) at 200°C . (b) Al-4.5%Mg (5083) ARB processed by 7 cycles ($\epsilon=5.6$) at 300°C . (c) Al-1.1%Mg-0.4%Si (6061) ARB processed by 6 cycles ($\epsilon=4.8$) at R.T. (d) Al-4.4%Zn-1.8%Mg (7N01) ARB processed by 5 cycles ($\epsilon=4.0$) at 250°C and annealed at 200°C for 900 s. (e) IF steel ARB processed by 5 cycles ($\epsilon=4.0$) at 500°C and annealed at 500°C for 600 s. (f) 0.13%C steel (SS400) ARB processed by 5 cycles ($\epsilon=4.0$) at R.T. and annealed at 560°C for 1.8ks.

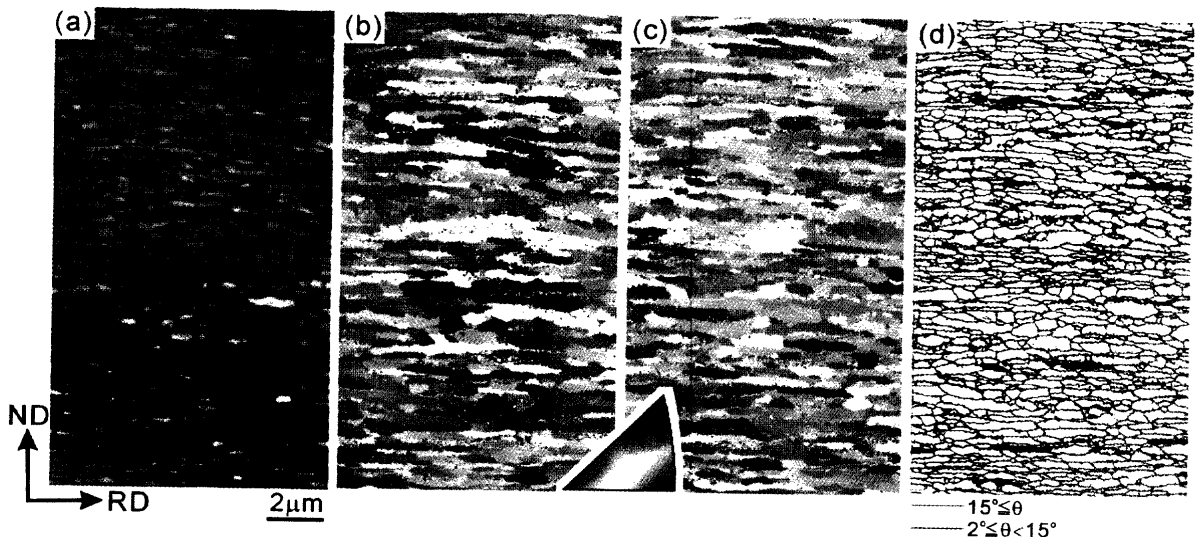


Fig. 4. Orientation imaging map of the ultrafine grained IF steel ARB processed by 5 cycles (equivalent strain of 4.0) at 500°C . Observed from TD. (a) Image quality (IQ) map. (b) ND color map. (c) RD color map. (d) Boundary misorientation map.

マップでは、方位差 15° 以上の大角粒界を緑色で、 15° 未満の小角粒界を赤色で示しているが、ARBにより得られる超微細粒がたしかに大角粒界に囲まれており、方位差の

点では通常の再結晶により得られる結晶粒組織と変わらないことがわかる。しかし一方で、ARBにより得られる超微細粒は伸長した形態をもつとともに、粒内にサブバウン

ダリーや転位が存在し、加工組織としての一面をも有している。このことは、前節で述べた超微細粒の形成機構^{67,69}とも矛盾しない。

結晶粒超微細化にともなって、単位体積当たりの粒界面積が飛躍的に増大する。いま、ある結晶粒組織の平均切片長さを L とすると、単位体積当たりの粒界面積 S_v と L との間には、結晶粒の形状にかかわらず

$$S_v = \frac{2}{L} \dots\dots\dots(2)$$

という関係が成り立つことが、計量形態学により知られている¹¹⁵。粒界面の厚みを 1 nm と仮定し、粒界面の体積率と粒径 (L) の関係を表したものが Fig. 5 である。粒径数 μm 以上では粒界面の体積率は無視できるほど小さいが、サブミクロン領域では大きく増加し、粒径 100 nm で 2%、粒径 10 nm では 20% にも達する。こうした超微細粒材料では、粒界面の物性が材料全体の物性に大きな影響を及ぼすはずで

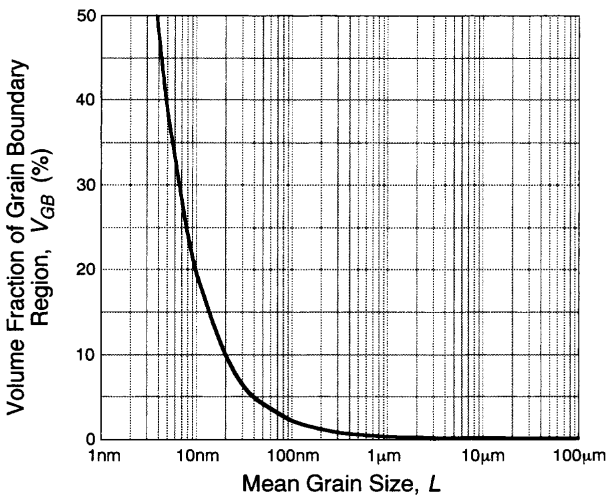


Fig. 5. Volume fraction of grain boundary region as a function of grain size (mean grain intercept length), assuming that the thickness of the grain boundary region is 1 nm.

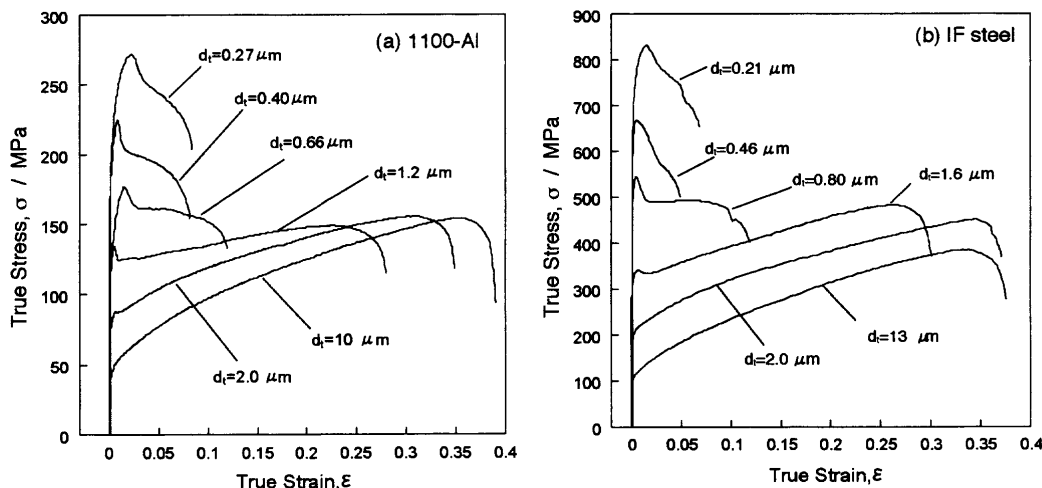


Fig. 6. True stress-true strain curves of the 1100 commercial purity aluminum (a) and IF steel (b) with various ultrafine grain sizes. Produced by ARB processing followed by annealing.

ある。また超微細粒組織における粒界面は、従来の粗粒再結晶組織における粒界面とは異なる構造を有する可能性がある。とくに強ひずみ加工法により得られる超微細粒組織の場合には、その形成機構^{67,69}から考えても、粒界面構造が特殊なものであることは不思議ではない。HPT 法により作製されたアルミニウム合金の場合には、粒界面が直線的でなく、その近辺に転位や弾性場をもつことが高分解能電子顕微鏡観察により明らかにされており、非平衡粒界面 (non-equilibrium grain boundary) と呼ばれている⁴⁷。

種々の方法により得られた超微細粒材は、実際に高い強度を示すことが多数報告されている。しかし、超微細粒材の機械的性質と粒径の関係を広範囲かつ系統的に明らかにした例はほとんどない。Fig. 6 は、ARB と焼鈍の組み合わせによって平均結晶粒径を 200 nm から 10 μm まで変化させたフェライト単相鋼 (IF 鋼) および純アルミニウム (1100) の応力ひずみ曲線⁷⁸である。ここでは均一変形を仮定して算出した真応力・真ひずみ曲線を示している。なお、ARB ままの超微細粒はパンケーキ形状を有する (Fig. 4) が、比較的低温の焼鈍により粒成長が生じて等軸化する^{74,78}。Fig. 6 では、ND 方向の平均結晶粒径 (平均粒厚さ; d_i) を示している。鉄とアルミニウムという全く異なる構造・種類の材料であるにもかかわらず、両者の応力ひずみ曲線は極めて似通っている。また両者は、本来降伏点降下現象を起こさない材料であるが、粒径 2 μm 以下の超微細粒材には明瞭な降伏点降下現象が認められる。この原因はいまだ明らかではないものの、超微細結晶粒材料固有の特徴であると考えられる。超微細粒 IF 鋼の強度と伸びの粒径依存性を Fig. 7 に示す^{78,116}。強度と粒径の間には、Hall-Petch の関係がほぼ成り立っている。メカニカルリングにより得られた超微細粒鉄の場合には、粒径 0.1 μm まで Hall-Petch 則が成り立つことが報告されている¹¹⁷。しかし、超微細粒材料において得られる Hall-Petch 関係と、従来の粗粒材において報告されているもの (Fig. 1) とでは、

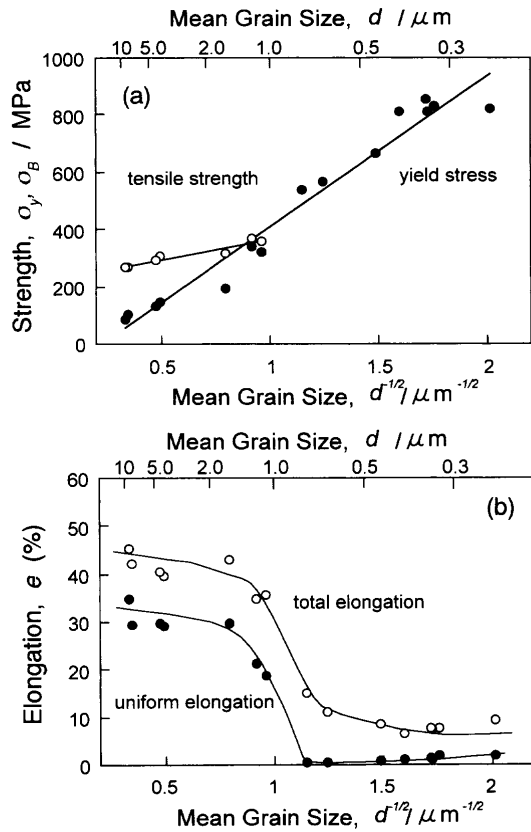


Fig. 7. Mechanical properties (a: yield strength and tensile strength; b: uniform elongation and total elongation) of the IF steel with various fine grain sizes produced by ARB and annealing.

切片 (σ_0) および傾き (k) が必ずしも一致しない。Hall-Petch の関係はあくまでも経験則であり、その理論的説明としては転位の粒界への堆積に基づく説明などがあるが、まだその機構が十分に解明されているとは言いにくく、さらに超微細粒においても堆積モデルが妥当か否かなど、検討すべき点は多い。しかし、粒界転位堆積モデルに基づくならば、Hall-Petch 則の成り立つ限界粒径は、鉄の場合には約 6~10 nm とされている¹¹⁸⁾。一方、Fig. 7 より、降伏応力と引張強さでは直線の傾きが大きく異なり、結晶粒超微細化によって降伏強度は大きく増加するものの、引張強さの増加量は小さい。これはすなわち、結晶粒超微細化によって加工硬化がむしろ起こりにくくなることを示している。その結果、塑性不安定条件、

$$\sigma \geq \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \dots\dots\dots (3)$$

が引張試験の初期に容易に達成され、くびれが生じて破断に至るため、フェライト単相鋼の場合には均一伸びが粒径 1 μm 辺りで急激に低下する (Fig. 7)^{78,116)}。同様の均一伸びの急激な低下は、純アルミニウムの場合にも認められている^{74,78)}。すなわち、冒頭で述べたように、従来粒径材においては結晶粒超微細化は延性を損なわずに強度を向上させることのできる手段と認識されてきたが、超微細粒域に至

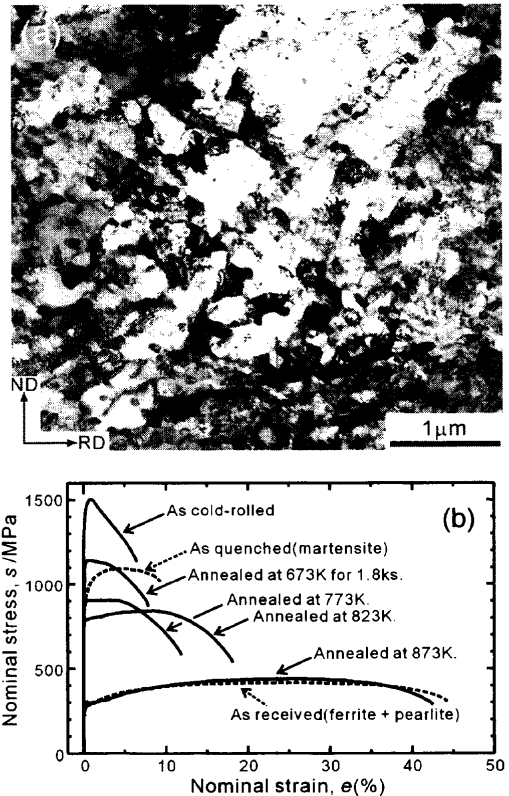


Fig. 8. (a) TEM microstructure of the SS400 steel 50% cold-rolled and annealed at 773K for 1.8ks. Observed from TD. (b) Nominal stress-strain curves of the SS400 steel 50% cold-rolled and annealed at various temperatures for 1.8ks. The starting microstructure was martensite.

り強度が大幅に向上すると、必ずしもそのかぎりではないことが明らかとなった。

(3) 式が示す通り、均一伸びの低下を防ぐためには加工硬化を補償してやる必要があり、実際に酸化物や炭化物、マルテンサイトなどの第二相を分散させた鋼では、超微細粒組織であっても大きな均一伸びが得られるとの報告がなされている^{100-104,119,120)}。例として、3・2 節で触れたマルテンサイトを 50% 冷間加工後温間焼鈍することによって得られた普通低炭素鋼 SS400 の超微細粒組織とその応力ひずみ曲線¹⁰²⁾ を Fig. 8 に示す。温間焼鈍材は、大部分の領域が平均粒径 180 nm の等軸微細フェライト粒組織を示す。出発組織であるマルテンサイトが炭素の過飽和固溶体であるため、焼鈍時に析出した微細炭化物が、基地組織中に均一に分布している。さらに一部には、加工により伸長化しなかったマルテンサイトブロックが焼戻しマルテンサイト状態で残存している (Fig. 8(a) の右上部)。すなわち、このプロセスにより得られる材料は複相ナノ組織を有している。その結果、Fig. 8(b) に示すように、温間焼鈍材では 800 MPa 以上の非常に大きい強度レベルでもある程度の加工硬化が生じ、10% 程度の均一伸びが得られている。

粒径数 nm 以下のナノ結晶金属では、結晶粒微細化にとまって強度の低下する、逆 Hall-Petch 関係が報告されて

いる¹²¹⁾。これは、粒界の増大 (Fig. 5) によって室温付近でクリープあるいは粒界すべり現象が起こったものと理解されている。こうした特殊な挙動を含め、超微細粒鋼の力学特性には、前述の粒界構造が粒界拡散や粒界における転位の生成・消滅などを通じて大きく影響を与えているはずである。

超微細粒鋼の靱性や疲労強度に関する報告はまだ非常に少ない。しかし、結晶粒超微細化によってフェライト鋼の延性・脆性遷移温度が大きく低下するとの報告がある^{103,122)}。一方で、延性・脆性遷移温度は低下するものの、吸収エネルギーが減少するとの報告もある¹²³⁾。超微細粒鋼の深絞り性・穴拡げ性などの加工性に関しては、ほとんど何も明らかになっていないのが現状である。こうした強度以外の機械的性質を把握することに加え、超微細結晶粒鋼の物性を解明することが今後必要である。

5. 今後の課題

超微細粒鋼に関する研究が本格化する以前、鋼の結晶粒を $1\mu\text{m}$ 以下にまで微細化することは極めて困難と考えられていた。しかしすでに実験室レベルでは平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のバルク超微細粒鋼を得ることはそれほど驚きではなくなっており、また超微細粒組織を得るための方法も多岐にわたっている。一方、昨今の経済状況も影響してか、わが国でこうした研究成果を実用に結びつけようとの機運はそれほど強くないように見受けられる。今後は基礎研究の果実を工業化に結びつける努力が望まれる。その場合には、材料組織制御の研究者と、圧延をはじめとする塑性加工プロセスの専門家との連携が不可欠である。なぜならば、本稿でも示したように、結晶粒超微細化のキーワードは、強ひずみ加工あるいは大加工であるからである。また、超微細粒鋼の研究の進展には、EBSP^{111,112)}やインレンズSEM^{124,125)}、あるいはナノインデンテーション^{126,127)}といったナノスケール解析技術の最近の発展が大きな役割を果たしている。塑性加工プロセスからナノ評価技術に至る広範囲の連携を考える場合、超微細粒材料の研究はまだ緒についたばかりと言うこともできる。

单相超微細粒材は降伏強度が極めて大きい、加工硬化を起こしにくく、均一伸びも小さいことが明らかとなった (Fig. 6, 7)^{74,78,116)}。こうした点が実用化への意欲を削ぐ原因となるかもしれない。しかし、その原因と対策も明らかになりつつある^{78,102,119,120)}。そもそも超微細粒鋼は、従来鋼の単なる改良型として延長線上にとらえるべきものではないのかもしれない。純鉄に近い組成あるいは普通低炭素鋼でも $800\sim 900\text{MPa}$ 以上の強度が得られる点において、超微細粒鋼はやはり魅力的である。その特性を踏まえた新たな応用が考え出されるべきであるし、また超微細粒組織を前提とした材料設計への展開が今後必要であろう。

一方、超微細粒材料の特性は、機械的性質に限ってみてもいまだ十分に明らかになっていない。この原因の一つは、実験室レベルで得られる超微細粒材料のサイズが小さいことにある。大型材を得ることのできるARB法などを活用し、超微細粒材の種々の機械的特性と、その粒径依存性を早急に明らかにする必要がある。これにともない、本稿でも示したアルミニウムにおける降伏点降下現象など、従来知られていなかった性質が明らかになってくるであろう。その結果、結晶塑性論をはじめとする種々の材料学分野の研究が活性化されることが期待される。そもそも、結晶粒を微細にするとなぜ強度が増加するのかという根本的な命題に関してさえ、経験則であるHall-Petchの関係自体が理論的に完全には説明されておらず、超微細粒材の結晶塑性に関する基礎的研究の進展が待たれる。この場合、分子動力学法や離散転位動力学法などによる大規模計算機シミュレーションが大ききな力になることも期待される。さらに機械的性質だけでなく、超微細粒の種々の物性も広範囲に明らかにされるべきであろう。それによって、機能材料としての超微細粒鉄鋼材料の可能性も拓けるはずである。

6. 結言

本稿では、超微細粒鋼に関する現状を俯瞰してみた。筆者の浅学非才さゆえ、理解不足、誤解などが含まれている危険性がある。読者諸氏の率直なご批判を仰ぎたい。数年前まで不可能と考えられていた結晶粒径 $1\mu\text{m}$ の壁は、すでに乗り越えることが可能となっている。超微細結晶粒材料は、単純な化学組成で優れた性質を示すことができるなど、対環境性やリサイクル性といった問題を考慮する必要のある現状下、材料の向かうべき方向の一つであると考えられる。また、結晶粒を超微細化あるいはナノ化することによって、従来の冶金学的常識では理解できない現象なども現れ始めており、これらが材料学の新たな発展に寄与することも強く期待される。こうしたなか、超微細粒鋼研究の先鞭をとったわが国における更なる精力的な研究が望まれる。

本稿では、超微細粒材料の具体例に関しては、主として筆者自身の超微細粒材料に関する研究成果を例示した。この他にも超微細粒鋼に関する多数の優れた研究成果が報告されており、参考文献を参照していただきたい。筆者の実験データは、大阪大学マテリアル科学専攻 齋藤好弘名誉教授、大阪大学知能・機能創成工学専攻 南埜直俊教授、小泉雄一郎博士との共同研究成果であり、本稿の内容は常日頃の上記の先生方との討論を反映している。共同研究者である両研究室の大学院生諸氏を含む皆様にも心より感謝申し上げます。また、筆者の超微細粒鋼に関する研究は、科学研究費補助金・基盤研究(A) (課題番号10305054)、NEDO産業技術研究助成 (プロジェクトID 01A23025d)、池谷科

学技術振興財団平成12年度研究助成および日本鉄鋼協会第10回鉄鋼研究振興助成より援助を受けている。さらに超微細結晶粒材料研究会¹²⁸⁾における活発な討論が、本稿をまとめる上で極めて有益な力となっており、共同主催者である立命館大学 鮎山 恵教授と会員諸氏に衷心より謝意を表する。

文 献

- 1) A.Sato: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **3** (1998), 88.
- 2) H.Yamada: Proc. of 1st Symp. on Super Metal, RIMCOF & JRCM, Tokyo, (1998), 1.
- 3) Ultrafine Grained Materials, ed. by R.S.Mishra, S.L.Semiatiin, C.Suryanarayana, N.N.Thadhani and T.C.Lowe, TMS, Warrendale, PA, (2000); Proc. of Int. Symp. on Ultrafine Grained Steels, ed. by S.Takaki and T.Maki, ISIJ, Tokyo, (2001).
- 4) E.O.Hall: *Proc. Phys. Soc.*, **B64** (1951), 742, 747.
- 5) N.J.Petch: *J. Iron Steel Inst.*, **174** (1953), 25.
- 6) N.Hansen: *Metall. Trans. A*, **16A** (1985), 2167.
- 7) J.D.Meakin and N.J.Petch: *Philos. Mag.*, **29** (1974), 1149.
- 8) N.Hansen: *Acta Metall.*, **25** (1977), 863.
- 9) R.Jago and N.Hansen: *Acta Metall.*, **34** (1986), 1711.
- 10) 黒木剛司郎, 大森宮次郎, 友田 陽: 金属の強度と破壊, 森北出版, 東京, (1986), 131.
- 11) R.W.K.Honeycombe and H.K.D.H.Bhadeshia: STEELS Microstructure and Properties, Edward Arnold, London, (1995), 111.
- 12) G.Krauss: STEELS Heat Treatment and Processing Principles, ASM International, Materials Park, OH, (1990), 150.
- 13) ばね, ばね技術研究会編, 丸善, 東京, (1982), 17.
- 14) 長井 寿: 鉄鋼の高強度化の最前線, 日本鉄鋼協会, 東京, (1996), 145.
- 15) 新家光雄: 鉄鋼の高強度化の最前線, 日本鉄鋼協会, 東京, (1996), 117.
- 16) M.Hasegawa and M.Osawa: *Corrosion*, **40** (1984), 371.
- 17) T.Maki: *Netsu Shori (J. Jpn. Soc. Heat Treat.)*, **37** (1997), 5.
- 18) 小指軍夫: 制御圧延・制御冷却, 地人書館, 東京, (1997).
- 19) T.Maki: *Netsu Shori (J. Jpn. Soc. Heat Treat.)*, **29** (1989), 278.
- 20) Y.Adachi, T.Tomita and S.Hinotani: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 620.
- 21) Y.Adachi, T.Tomita and S.Hinotani: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 691.
- 22) Y.Adachi, T.Tomita and S.Hinotani: Proc. of 2nd Symp. on Super Metal, RIMCOF & JRCM, Tokyo, (1999), 135.
- 23) K.Makii, M.Nomura, Y.Matsukura, S.Nanba and Shirota: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 486.
- 24) Y.Nomiyama, T.Hasegawa, T.Ishikawa and H.Yoshikawa: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 691.
- 25) T.Hasegawa, Y.Nomiyama and T.Ishikawa: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 692.
- 26) T.Ishikawa, Y.Nomiyama, T.Hasegawa, Y.Hagiwara and T.Inoue: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 693.
- 27) H.Yada, Y.Matsumura and T.Senuma: Proc. of Int. Conf. on Physical Metallurgy of Thermomechanical Processing of Steels and Other Metals (THERMEC88), ed. by I.Tamura, ISIJ, Tokyo, (1988), 200.
- 28) W.Y.Choo, J.S.Lee, C.S.Lee and J.K.Choi: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 1144.
- 29) W.Y.Choo, K.K.Um, J.S.Lee, D.H.Seo and J.K.Choi: Proc. of Int. Symp. on Ultrafine Grained Steels (ISUGS-2001), ed. by S.Takaki and T.Maki, ISIJ, Tokyo, (2001), 2.
- 30) T.Maki: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), N547.
- 31) R.A.Granger: *ASM Trans. Quart.*, **599** (1966), 26.
- 32) K.Ameyama, N.Matsumura and M.Tokizane: *Netsu Shori (J. Jpn. Soc. Heat Treat.)*, **28** (1988), 233.
- 33) H.Tomimura, H.Nagamori, S.Takaki and Y.Tokunaga: *J. Jpn. Inst. Met.*, **55** (1991), 376.
- 34) T.Yokota, T.Shiraga, M.Niikura and K.Sato: Ultrafine Grained Materials, ed. by R.S.Mishra, S.L.Semiatiin, C.Suryanarayana, N.N.Thadhani and T.C.Lowe, TMS, Warrendale, PA, (2000), 267.
- 35) T.Yokota, T.Shiraga, K.Sato and M.Niikura: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 479.
- 36) 高木節雄: 鉄鋼の高強度化の最前線, 日本鉄鋼協会, 東京, (1996), 67.
- 37) T.Maki and I.Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), 852.
- 38) S.Morito, H.Tanaka, T.Furuhara and T.Maki: Proc. of 4th Int. Conf. on Recrystallization and Related Phenomena (Rex99), ed. by T.Sakai and H.G.Suzuki, JIM, Sendai, (1999), 295.
- 39) K.Tsuzaki and T.Maki: *J. Jpn. Inst. Met.*, **45** (1981), 126.
- 40) Y.Ohmori, H.Ohtani and T.Kunitake: *Met. Sci.*, **8** (1974), 357.
- 41) T.Maki and I.Tamura: *Netsu Shori (J. Jpn. Soc. Heat Treat.)*, **26** (1986), 353.
- 42) N.Tsuji, M.Ayada, T.Takashima and Y.Saito: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 419.
- 43) K.Kuribayashi and R.Horiuchi: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 2109.
- 44) K.Kuribayashi and R.Horiuchi: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 2251.
- 45) L.L.Shaw: *J. Met.*, **52** (2001), 41.
- 46) P.W.Bridgeman: Studies in Large Plastic Flow and Fracture, McGraw-Hill, New York, (1952).
- 47) Z.Horita, D.J.Smith, M.Furukawa, M.Nemoto, R.Z.Valiev and T.G.Langdon: *J. Mater. Res.*, **11** (1996), 1880.
- 48) Z.Horita, M.Furukawa, T.G.Langdon and M.Nemoto: *Materia Jpn.*, **37** (1998), 767.
- 49) R.Z.Valiev, Y.U.I.Ivanisenko, E.F.Rauch and B.Baudelet: *Acta Mater.*, **44** (1996), 4705.
- 50) D.H.Shin, W.J.Kim and W.Y.Choo: *Scripta Mater.*, **41** (1999), 259.
- 51) A.Azushima, K.Aoki, Y.Asada and Y.Kimura: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 568.
- 52) Y.Saito, H.Utsunomiya, N.Tsuji and T.Sakai: *Acta Mater.*, **47** (1999), 579.
- 53) Y.Saito, N.Tsuji, H.Utsunomiya, T.Sakai and R.G.Hong: *Scripta Mater.*, **39** (1998), 1221.
- 54) N.Tsuji, Y.Saito, H.Utsunomiya and S.Tanigawa: *Scripta Mater.*, **40** (1999), 795.
- 55) Y.Saito, H.Utsunomiya, N.Tsuji, T.Sakai and R.G.Hong: *J. Jpn. Inst. Met.*, **63** (1999), 790.
- 56) S.H.Lee, T.Sakai, Y.Saito, H.Utsunomiya and N.Tsuji: *Mater. Trans. JIM*, **40** (1999), 1422.
- 57) N.Tsuji, R.Ueji and Y.Saito: *Materia Jpn.*, **39** (2000), 961.
- 58) N.Tsuji, Y.Saito, H.Utsunomiya and T.Sakai: Ultra-Fine Grained Materials, ed. by R.S.Mishra, S.L.Semiatiin, C.Suryanarayana, N.N.Thadhani and T.C.Lowe, TMS, Warrendale, PA, (2000), 207.
- 59) S.H.Lee, Y.Saito, T.Sakai, H.Utsunomiya and N.Tsuji: *Mater. Sci. Forum*, **331-333** (2000), 1169.
- 60) T.Sakai, Y.Saito, T.Kanzaki, N.Tamaki and N.Tsuji: *J. JCBRA*, **40** (2001), 213.
- 61) K.Inoue, N.Tsuji and Y.Saito: Proc. of Int. Symp. on Ultrafine Grained Steels (ISUGS-2001), ed. by S.Takaki and T.Maki, ISIJ, Tokyo, (2001), 126.
- 62) S.H.Lee, Y.Saito, T.Sakai, H.Utsunomiya and N.Tsuji: Proc. of 2nd Int. Conf. on Light Materials for Transportation Systems (LiMAT 2001), ed. by N.J.Kim, C.S.Lee and D.Eylon, Pohang Univ. of Sci. & Tech, Pohang, (2001), 635.
- 63) Z.P.Xing, S.B.Kang and H.W.Kim: *Scripta Mater.*, **45** (2001), 597.
- 64) K.T.Park, H.J.Kwon, W.J.Kim and Y.S.Kim: *Mater. Sci. Eng.*, **A316** (2001), 145.
- 65) N.Tsuji, T.Murakami and Y.Saito: *J. Jpn. Inst. Met.*, **63** (1999), 243.
- 66) N.Tsuji, Y.Saito, R.G.Hong, H.Utsunomiya and T.Sakai: Proc. of 20th RISØ Int. Symp. on Materials Science: Deformation-Induced Microstructures: Analysis and Relation to Property, ed. by J.B.Bilde-Sørensen, J.V.Carstensen, N.Hansen, D.Juul Jensen, T.Leffers, W.Panteleon, O.B.Pedersen and G.Winther, RISØ National Laboratory, Roskilde, Denmark, (1999), 523.
- 67) N.Tsuji, R.Ueji, Y.Ito and Y.Saito: Proc. of 21st RISØ Int. Symp. on Materials Science: Recrystallization—Fundamental Aspects and Relations to Deformation Microstructure, ed. by N.Hansen, X.Huang, D.Juul Jensen, E.M.Lauridsen, T.Leffers, W.Panteleon, T.J.Sabin and J.A.Wert, RISØ National Laboratory, Roskilde, Denmark, (2000), 607.
- 68) X.Huang, N.Tsuji, Y.Minamino and N.Hansen: Proc. of 22nd RISØ

- Int. Symp. on Materials Science: Science of Metastable and Nanocrystalline Alloys, ed. by A.R.Dinesen, M.Eldrup, D.Juul Jensen, S.Linderoth, T.B.Pedersen, N.H.Pryds, A.Schröder-Pedersen and J.A.Wert, RISØ National Laboratory, Roskilde, Denmark, (2001), 255.
- 69) N.Tsuji, R.Ueji, Y.Saito and Y.Minamino: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 494.
- 70) H.Utsunomiya, K.Tanda, Y.Saito, T.Sakai and N.Tsuji: *J. Jpn. Soc. Technol. Plast.*, **40** (1999), 1187.
- 71) S.H.Lee, Y.Saito, N.Tsuji, H.Utsunomiya and T.Sakai: *Scripta Mater.*, **46** (2002), 281.
- 72) X.Huang, N.Tsuji, N.Hansen and Y.Minamino: submitted to *Mater. Sci. Eng. A.*, (2002), in press.
- 73) N.Tsuji, T.Toyoda, Y.Minamino, Y.Koizumi, M.Kiritani, M.Komatsu and T.Yamane: submitted to *Mater. Sci. Eng. A.*
- 74) Y.Ito, N.Tsuji, Y.Saito, H.Utsunomiya and T.Sakai: *J. Jpn. Inst. Met.*, **64** (2000), 429.
- 75) N.Tsuji, K.Shioetsuki, H.Utsunomiya and Y.Saito: *Mater. Sci. Forum*, **304-306** (1999), 73.
- 76) N.Tsuji, K.Shioetsuki and Y.Saito: *Mater. Trans. JIM*, **40** (1999), 765.
- 77) N.Tsuji, Y.Ito, R.Ueji, Y.Minamino, Y.Koizumi and Y.Saito: Proc. of Int. Symp. on Ultrafine Grained Steels (ISUGS-2001), ed. by S.Takaki and T.Maki, ISIJ, Tokyo, (2001), 256.
- 78) N.Tsuji, Y.Ito, Y.Koizumi, Y.Minamino and Y.Saito: Ultrafine Grained Materials II, ed. by Y.T.Zhu, T.G.Langdon, R.S.Mishra, S.L.Semiatin, M.J.Saran and T.C.Lowe, TMS, Warrendale, PA, (2002), 389.
- 79) T.Hayashi, S.Torizuka, T.Mitsui, K.Tsuzaki and K.Nagai: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 385.
- 80) M.Fujioka, Y.Abe and Y.Hagiwara: Proc. of 3rd Symp. on Super Metal, RIMCOF & JRCM, Tokyo, (2001), 79.
- 81) S.Torizuka, J.Takahashi, O.Umezawa, K.Tsuzaki, K.Nagai, S.Genda and Y.Kogo: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 365.
- 82) T.Hayashi, M.Saito, K.Tsuzaki and K.Nagai: Proc. of 4th Int. Conf. on Recrystallization and Related Phenomena (Rex'99; JIMIS-10), ed. by T.Sakai and H.G.Suzuki, JIM, Sendai, (1999), 333.
- 83) Y.Iwahashi, Z.Horita, M.Nemoto and T.G.Langdon: *Acta Mater.*, **46** (1998), 3317.
- 84) C.Suryanarayana: *Int. Mater. Rev.*, **40** (1995), 41.
- 85) Y.Kimura and S.Takaki: *Mater. Trans. JIM*, **36** (1995), 289.
- 86) K.Ameyama: *J. Jpn. Soc. Technol. Plast.*, **39** (1998-1999), 911.
- 87) J.Yin, M.Umemoto, Z.G.Liu and K.Tsuchiya: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 1389.
- 88) N.Tsuji and T.Sakai: to appear in *Materia Jpn.*
- 89) N.Hansen and D.Juul Jensen: *Philos. Trans. R. Soc. (London) A*, **357** (1999), 1447.
- 90) L.Delannay, O.V.Mishin, D.Juul Jensen and P.Van Houtte: *Acta Mater.*, **49** (2001), 2441.
- 91) A.Belyakov, T.Sakai and H.Miura: *Mater. Trans. JIM*, **41** (2000), 476.
- 92) T.Sakai, A.Belyakov and H.Miura: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 470.
- 93) N.Tsuji, Y.Matsubara and Y.Saito: *Scripta Mater.*, **37** (1997), 477.
- 94) N.Tsuji, Y.Matsubara, Y.Saito and T.Maki: *J. Jpn. Inst. Met.*, **62** (1998), 967.
- 95) H.Yagi, N.Tsuji and Y.Saito: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 349.
- 96) A.Ohmori, S.Torizuka, K.Nagai, K.Yamada and Y.Kogo: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 665.
- 97) S.Takaki, S.Iizuka, K.Tomimura and Y.Tokunaga: *J. Jpn. Inst. Met.*, **55** (1991), 1151.
- 98) K.Tomimura, M.Oku, S.Takaki and Y.Tokunaga: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 1186.
- 99) N.Tsuji, G.Krauss and Y.Saito: *Proc. of the Spring Meeting of JIM*, (2000), 63.
- 100) R.Ueji, N.Tsuji, Y.Saito and Y.Minamino: Proc. of Int. Symp. on Ultrafine Grained Steels (ISUGS-2001), ed. by S.Takaki and T.Maki, ISIJ, Tokyo, (2001), 222.
- 101) N.Tsuji, R.Ueji, Y.Saito, Y.Koizumi and Y.Minamino: Proc. of 22nd RISØ Int. Symp. on Materials Science: Science of Metastable and Nanocrystalline Alloys, ed. by A.R.Dinesen, M.Eldrup, D.Juul Jensen, S.Linderoth, T.B.Pedersen, N.H.Pryds, A.Schröder Pedersen and J.A.Wert, RISØ National Laboratory, Roskilde, Denmark, (2001), 407.
- 102) N.Tsuji, R.Ueji, Y.Minamino and Y.Saito: *Scripta Mater.*, **46** (2002), 305.
- 103) R.Ueji, N.Tsuji, Y.Minamino, Y.Koizumi and Y.Saito: Ultrafine Grained Materials II, ed. by Y.T.Zhu, T.G.Langdon, R.S.Mishra, S.L.Semiatin, M.J.Saran and T.C.Lowe, TMS, Warrendale, PA, (2002), 399.
- 104) R.Ueji, N.Tsuji, Y.Minamino, Y.Saito and Y.Koizumi: *Acta Mater.*, **50** (2002), in press.
- 105) K.Ameyama, K.Murakami, T.Maki and I.Tamura: *J. Jpn. Inst. Met.*, **49** (1985), 1045.
- 106) K.Tsuzaki, H.Matsuyama, M.Nagao and T.Maki: *J. Jpn. Inst. Met.*, **54** (1990), 878.
- 107) O.D.Sherby: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 232.
- 108) T.Furuhara and T.Maki: *Materia Jpn.*, **39** (2000), 220.
- 109) S.Komura, A.Utsunomiya, Z.Horita, M.Nemoto, M.Furukawa, P.B.Berbon and T.G.Langdon: *Materia Jpn.*, **37** (1998), 376.
- 110) K.Ameyama and H.Inomoto: *Materia Jpn.*, **39** (2000), 960.
- 111) O.Umezawa: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **50** (2000), 86.
- 112) N.Tsuji: *Materia Jpn.*, **40** (2001), 623.
- 113) O.V.Mishin, X.Huang, J.R.Bowen and D.Juul Jensen: Proc. of 22nd RISØ Int. Symp. on Materials Science: Science of Metastable and Nanocrystalline Alloys, ed. by A.R.Dinesen, M.Eldrup, D.Juul Jensen, S.Linderoth, T.B.Pedersen, N.H.Pryds, A.Schröder Pedersen and J.A.Wert, RISØ National Laboratory, Roskilde, Denmark, (2001), 335.
- 114) N.Tsuji, R.Ueji and Y.Minamino: *Scripta Mater.*, (2002), in press.
- 115) M.Umemoto and I.Tamura: *Netsu Shori (J. Jpn. Soc. Heat Treat.)*, **24** (1984), 334.
- 116) N.Tsuji, Y.Saito, H.Utsunomiya, Y.Ito and R.Ueji: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 466.
- 117) Y.Kimura and S.Takaki: *Materia Jpn.*, **36** (1997), 1062.
- 118) S.Takaki: *Sanyo Tech. Rep.*, **3** (1996), 2.
- 119) Y.Sakai, M.Ohtaguchi, A.Belyakov, Y.Kimura, T.Hara and K.Tsuzaki: Proc. of Int. Symp. on Ultrafine Grained Steels (ISUGS-2001), ed. by S.Takaki and T.Maki, ISIJ, Tokyo, (2001), 290.
- 120) S.Nanba, M.Nomura, N.Matsukura, K.Makii and Y.Shirota: Proc. of Int. Symp. on Ultrafine Grained Steels (ISUGS-2001), ed. by S.Takaki and T.Maki, ISIJ, Tokyo, (2001), 286.
- 121) Y.Ogino: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 807.
- 122) T.Hanamura, T.Hayashi, H.Nakajima, S.Torizuka and K.Nagai: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 1164.
- 123) M.Fujioka, T.Yokota, Y.Adachi and Y.Matsukura: Proc. of 2nd Symp. on Super Metal, RIMCOF & JRCM, Tokyo, (1999), 193.
- 124) K.Sato: *Met. Technol. (Jpn.)*, **71** (2001), 415.
- 125) K.Sato, T.Yokota, M.Niikura, M.Fujioka, K.Makii and N.Tsuji: Proc. of 4th Symp. on Super Metal, RIMCOF & JRCM, Tokyo, (2001), 123.
- 126) T.Ohmura, K.Tsuzaki and S.Matsuoka: *Scripta Mater.*, **45** (2001), 889.
- 127) K.Miyahara, S.Matsuoka and T.Hayashi: *Metall. Mater. Trans. A*, **32A** (2001), 761.
- 128) 超微細結晶粒材料研究会: <http://www.im.ams.eng.osaka-u.ac.jp/UFG/>