

ナノマテリアル開発の最前線 - ECAP法とは -

The Latest Frontiers of Nanomaterials Research - Perspective of ECAP Method -



橋本 敏*

Prof. Satoshi HASHIMOTO

ECAP is an innovative process capable of producing uniform plastic deformation in a variety of materials, without causing significant change in geometric shape or cross section. Multiple extrusions of billets by ECAP permit severe plastic deformation in bulk materials associated with significant grain refinement down to the nanometric scale. Many advantages were found with ECAP in attempt to develop different structures with the same chemical composition; a variety of microstructures with equiaxed, laminar, and fibrous textures can be created.

Key Words: Nanostructure, Nanomaterial, Nanotechnology, Extrusion, Plastic forming, ECAP, SPD, Grain boundary, Ultra fine grain, Fatigue, Titanium, Die, Simple shear

1. はじめに

ECAP(Equal Channel Angular Pressing)法は比較的大きな材料を均一に強塑性変形して結晶粒径をサブミクロンからナノメトリック領域まで微細化することのできる新しい塑性加工法であり、加工前後で材料の断面形状が同一であるのが特徴である。この方法では材料の下部組織をさまざまに調整可能で、等軸状、層状あるいは繊維状の組織を作りだすことができる。このノートでは現在のナノマテリアルの認識のサーベイから始めて、主題のECAP法の原理、問題点と将来性について議論していく。

2. ナノテクノロジーにおける ナノマテリアル研究

1993年の11月に当時のクリントン大統領は科学・宇宙・技術における政策の連携を図るため“ヴァーチャル”な政府機関、国立科学技術評議会(National Science and Technology Council(NSTC))を設立して自らその議長につき、合衆国の研究開発機関の協調体制に多大の貢献を果たしたとされている。この活動の一部に“Interagency Working Group on Nanoscience, Engineering and Technology(IWGN)”が設けられており、その活動レポートが2000年に報告され「ナノテクノロジー研究開発のこれからの10年」が刊行されている¹⁾。そのExecutive Summaryの

冒頭の第一節は簡潔明瞭にあって、よく「ナノテクノロジー」と「ナノ構造」を説明している。

"Nanotechnology is the creation and utilization of materials, devices, and systems throughout the control of matter on the nanometer-length scale, that is, at the level of atoms, molecules, and supramolecular structures. The essence of nanotechnology is the ability to work at these levels to generate larger structures with fundamentally new molecular organization. These "nanostructures", made with building blocks understood from first principles, are the smallest human-made objects, and they exhibit novel physical, chemical, and biological properties and phenomena. The aim of nanotechnology is to learn to exploit these properties and efficiently manufacture and employ the structures."

材料に当てはめればナノメートルスケール、すなわち原子や分子のレベルまで組織を制御することにより、従来の材料にはない新しい物性や飛躍的な機能向上が実現できることを言っているのである。本稿ではナノマテリアルの強度特性を論じる。

3. 結晶粒微細化法とナノマテリアル

ECAP法について述べる前に、金属材料における結晶粒の微細化と「ナノ」化の重要性を強調する。

*大阪市立大学工学研究科機械物理系専攻 教授 工学博士

3.1 結晶粒微細化による高強度化 3.1.1 微細粒多結晶の機械的特性

新しい金属材料の開発においては材料に高機能を付与することが求められる。安全で安心な生活とエコロジー(生態系)を考えると、資源の再利用、省エネルギー、材料の効率的な製造法が要求されることは論をまたないが、これはとどのつまり『必要最低限の材料を使う』ということである。少ない材料で同じだけの荷重に耐える強度と安全性を保證するという命題が与えられるとき、それは材料の機械的性質を向上させることにほかならない。

金属材料を強化するには、合金化による固溶体、析出、分散硬化などの「化学的組織改造」方法をまず考え、これに加えて加工硬化と熱処理に工夫を凝らし結晶粒を微細化するのが一般的である。多結晶材料の強度は結晶粒径が小さくなるほど強くなり、多くの材料において降伏応力と平均結晶粒径 d には次の関係が成立する。

$$r = r_0 + kd^{-\frac{1}{2}}$$

ここで、 r_0 および k は材料に依存する定数である。これをホール・ペッチの式という。結晶粒が小さければ小さいほど強度が上がるのは、結晶粒内におけるすべり変形の単位は小さくすべり変形の主たる転位の運動や増殖にはより大きな外力を必要とし、また結晶粒界からの抵抗を強く受けるからである。

結晶粒微細化は単に強度を上げる効果をもたらすだけでなく、これに付随して、腐食、応力腐食割れ²⁾³⁾、疲労強度やクラック進展と破壊^{4)・6)}に顕著な改善が見られる。これは腐食や亀裂の発生と伝播が、粒界に局在する多くの金属材料においては、その集中を分散できることから容易に理解できよう。従来の結晶粒微細化は塑性加工と再結晶の組合せを繰り返して行うのが普通である。1ミクロン以下の粒径を得ることは一般に難しく、バルク状のナノ領域マテリアル(注1)を作ることではできなかった。

3.1.2 ナノ構造マテリアルにおける粒界の体積比率

結晶粒と結晶粒の間には乱れた領域(粒界)がある。この領域の厚さはその構造に依存するが、一般に大きな方位差の粒界では3~4原子程度であることがわかっている。図1に4半世紀前に筆者

が作った結晶粒界の石鹸水による泡模型を示した。ところで、泡模型を金属結晶の原子配列モデルにまで高めた、その「発明者」はX線干渉に関するブラッグの条件を導き父のHenryとともにノーベル賞を受けた息子のSir Laurence Braggである。透過電子顕微鏡法による転位の直接観察が発表される10年前の、今から60年前にこの泡模型は結晶格子欠陥、転位、積層欠陥や粒界の構造解析に大変重要な役割を果たした。泡の二対間ポテンシャルが金属のそれと近似的に同じであることから、その後、粒界構造の研究にもたびたび泡模型が活躍し粒界の原子配列の予測に有用であったが、今では超高分解能電子顕微鏡で観察される原子配列と本質的に変わらないことがわかっている。1nmの世界を100万倍以上に拡大して見ることのできる、この泡の筏(いかだ)、Bubble raft modelを安心して観察していただきたい。紙面を傾けて注意深く見ていただくと、筏の折れ曲がりや不完全な部分によって粒界が作られていることがよくわかる(注2)。

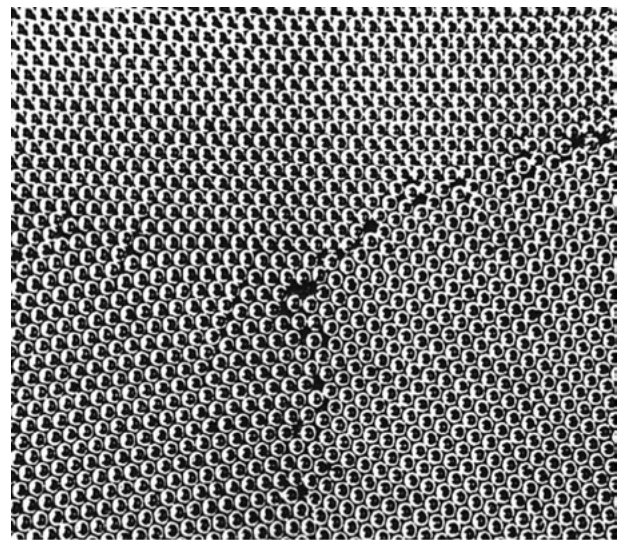


図1 泡模型による結晶粒界と粒界3重点

Crystalline grain boundary & triple points by means of bubble raft model

さて、実際の多結晶体ではこの粒界以外に粒界と粒界の交差した「粒界三重線」、さらに三重線が4本合体する四重点が存在する。結晶粒径が小さくなると材料全体に占めるこれらの界面欠陥：粒界、三重線、四重点の体積比率が増加する。粒径が1000nm, 100nm, 10nmの多結晶について粒界の厚みを1nmと仮定した場合、界面欠陥の体

(注1) 一般にはナノ構造マテリアル(Nanostructured materials)という語は、結晶粒径がおおよそ2nm~100nmの材料を指す。金属の格子定数を見ると1nmは4個の原子列に相当することを記憶しておこう。サブミクロン材料(Sub-micron materials)は粒径が、数100nm~1μmの間にある多結晶のことをいう。200nm~300nm程度の粒径をもつ材料をナノ領域マテリアルという場合もある。

積比率を計算すると、それぞれ0.3%、3%、20%になる。粒径が5nmでは50%にも達する。ナノ構造をもつバルク材の諸特性は粒界に沿った原子の拡散や粒成長の挙動に大きく支配される所以である。粒径が数十nm付近から硬さの上昇は頭打ちになり10nm以下になるとホール・ペッチ則の逆転現象が観測されている⁷⁾。この現象の理由は粒界すべりと結晶粒の回転によるものと言われている。

また、結晶粒がナノレベルまで小さくなると、転位は粒界に吸い付けられ吸収されて、粒内は転位フリーの状態になることがわかっている。一粒一粒の結晶は、そういった観点からは完全結晶である。完全結晶の強度は剛性率(G)の約1/10であり、金属によって異なるが10GPaのオーダーである。数nmの結晶粒のバルク材は「硬いガラスのビーズ玉がぎっしり詰め込まれた箱にアモルファスが充填された状態」を想起させる。

3.2 ナノマテリアルの歴史

3.2.1 最初のNanocrystalline Materials (H. Gleiter 1985)

1986年群馬県の水上温泉で開催された国際会議「結晶粒界の構造と諸性質」の招待講演で発表されたのがナノマテリアルの最初のレポートである⁸⁾。原理は簡単で、ザールブリュッケン大学にいたGleiter教授は真空中チャンバー中で蒸発させた金属を液体窒素で冷却したベセル外壁に衝突させ、固化・落下した結晶を真空チャンバー下部に備え付けた小型のプレスでつき固めることにより5nmから数十nmの結晶粒径をもつボタン状のナノマテリアルを作った。この、いわゆるVapor - Solid - inert gas Consolidation (IGC)法は、粒と粒の境界域のボイドの形成が避けられず、かつ大きなサイズが作製しがたいので「構造材料」への応用は難しい。発表当時この材料が通常の「材料物性値」とは異なる値を示すことが次々と見出され金属物理学の分野に新風を吹き込んだのは記憶に新しい。この発明を契機にドイツではナノテクノロジー研究所 (<http://www.fzk.de/>) が設立されてGleiter教授はナノ構造マテリアル部門のリーダーを勤めている。

3.2.2 電気化学的プレーティング (U. ErbとG. Palumbo)

Gleiter教授の弟子のErbは学位をとった後、カ

ナダのQueen's大学に勤め、常々IGC法では作製できる材料の寸法に限界があることから他の手法を模索していたが、パルス電流メッキによりナノマテリアルを作製することに成功した⁹⁾。粒界研究の権威であるトロント大学のK. Aust教授の後継者になった彼はトロント大学に赴任後Austの弟子のPalumboと電気めっきによるナノマテリアルの研究を地道に進め、1990年代の中頃には厚さ0.1mmオーダーのシート状から厚さ10mm以上の大きな板状のニッケルのナノマテリアルの製法技術を確立した。オンタリオ電力会社の融資によりPalumboを社長に据えインテグラン社 (<http://www.integran.com/>) を設立して現在に至っている。大学発ベンチャーの好事例でトロント大の研究室出身学位取得者が10名程この研究開発会社に勤めている。電気めっき (Electrodeposition) ゆえに材料の種類はおのずと制限があるものの、結晶粒径が数nmバルク材も作られている。ナノ結晶粒膜の被覆による高寿命ドリルから原子炉プラントの冷却管の亀裂のその場修復にいたるまで、画期的な応用が商品化されている。

なお、『カナダのオンタリオ州政府は大学でPh.Dを取得して私企業に勤務した研究者には一定期間政府がその企業に給与の二分の一を補助する制度を数年前から設けている。』産学連携についての工夫を取材したときにErb教授から返された最初の言葉であった。

3.2.3 ECAP法

ECAP (Equal Channel Angular Pressing) 法はソビエト連邦時代の1977年にVladimir Segal博士が発明した塑性加工法でありUSSRの発明保証を得ている¹⁰⁾⁻¹⁴⁾。その後Segalは渡米して、この手法を広範囲の材料に適用するためにダイスの設計に関する数々の特許を取得している¹⁵⁾。このECAP法は折れ曲がった等しい口径を持つダイスを用いて材料を押し出すことにより非常に大きな加工度を与え、これを何度も繰り返すことによって結果的に超微細粒を得る方法であり、200nm~300nmから小さいものでは50nmの粒径を得ることができる。ダイスに挿入するピレットの方向を選択することによって等軸晶を得たり、集合組織を生み出すことができる¹⁶⁾。さらに、この方法は粉末の圧接にも有効な方法であり、この加工法はプラス

(注2) 1970年頃から結晶粒界の原子配列に関する研究が世界的に盛んとなり、多くの金属物理学研究者は競って結晶の点欠陥、線欠陥 (転位) と続くこの格子欠陥理論の最終章問題に携わったが、わが国における粒界研究のリーダーで高分解電子顕微鏡による原子配列・構造観察の草分け的存在でもあった故石田洋一東京大学教授は、70年代の中頃にそれまでは定かではなかった大きな結晶間方位差のある粒界の規則的・周期的原子配列モデルの予測と解析に、精緻に制御作製した泡模型を再び登場させて大成功を収めた。石田は退官記念の最終講義で「電顕による直接観察した原子配列も結局は、泡模型によるそれと本質的に異なる」と述べた。

チックを強化する目的にも利用されている。

ペレストロイカを経てソビエト連邦崩壊前後から欧米諸国のみならず日本の学界や大学とロシア研究者の交流は急激に改善された。このころ超塑性や粒界の研究でロシアを代表する気鋭の若手学者R. Valievはたびたび来日していた。当時京大の私どもの研究室に日本政府給費研究員として在籍していたA. Vinogradovが一時帰国したときに彼から託された、直径10mm長さ10cm銅の“棒”を見せられて、製造原理を説明されたときは大変驚いた。ロシアには西欧にはない奇抜な発想によるたくさんの発明があることも知っていたし、経済や市場やコストなどは二の次でとにかく極限を追求して自由経済圏と対抗する、といった環境の中で育まれた技術には脱帽した。同じころにValievは私の恩師であるグルノーブル理工科大学(ENGP)のBaudalet教授に招聘されてECAP法をフランスで紹介している。今からちょうど10年前のことである。

圧縮と捻じりを組み合わせて強烈な変形を加える、いわゆるCompression-Torsion法によってモノ領域マテリアルを作ることができるが、薄い円盤状のものしか作製できない。一般にこのような強烈な変形による塑性加工法を総称して“Severe Plastic Deformation (SPD)”と呼んでいる。この1, 2年日本の金属学会では最も集客力のあるセッションの一つがこのテーマであり、1999年にモスクワで開催されたNATO会議から毎年のように国際会議が開かれている(付録Iを参照されたい)。

4. ECAP加工した材料の強度

表1にECAP法により微細化された材料のビッカース硬さHv, 降伏応力 $\sigma_{0.2}$, 引張強さ σ_{UTS} を示す。

市販されている材料の強度と比較すると、2 - 3倍の値が達成されている。表中のAu合金は眼鏡フレームや宝飾材としてもっとも多く生産されているK18であり、通常の時効処理を施せばHv345, 降伏応力は1 GPa以上にも高められることがわれわれの研究により示されている¹⁷⁾¹⁸⁾。ECAP加工後に適切な温度で結晶粒を成長させずに短時間の焼きなまし焼鈍を行うことにより脆化を低減させることができる。また加工後に析出粒子分散強化できる合金系においては、粒界移動と粒成長も有効に阻止できるので、加工材の熱的安定性も高めることができる¹⁹⁾。

金属材料の強化法には、3.1.1項で述べたように固溶体硬化、加工硬化、析出硬化などでは、一

般に延性と靱性が損なわれるが、結晶粒微細化ではこれらはある程度保ちながら強度上昇が実現できる。この理由として、粒界原子層の相対的体積が通常が多結晶に比べてきわめて大きくなるので、粒界に特有の高い拡散速度や通常高温で生じる「粒界すべり」が比較的低温でも生じうる、等々が現在議論されている。

表1 ECAP加工した材料の強度
Strength of ECAP processed material

Material	Type	Hv	$\sigma_{0.2}$, MPa	σ_{UTS} , MPa
-Fe	ECAP	300	850	980
	Commercial	90	200	350
Cu (99, 98%)	ECAP	155	400	480
	Commercial	55	100	240
Ni (99, 86%)	ECAP	310	600	920
	Commercial	70	170	400
Pure-Ti	ECAP	280	650	810
	Commercial	180	250	380
AA5056	ECAP	148	392	440
	O-temper	72	150	290
Fe-36%Ni (INVAR)	ECAP	300	820	850
	Commercial	120	280	460
Fe-45%Ni (ELINVAR)	ECAP	360	1 540	1 650
	Commercial	120	760	930
Au12.5Ag12.5Cu (K18)	ECAP	270	-	880
	Commercial	155	-	550

Hv: ビッカース硬さ, $\sigma_{0.2}$: 降伏応力, σ_{UTS} : 引張り強さ

5. 疲労強度^{4) - 6), 20)}

ECAP材の疲労特性の研究は我々のグループが1997年に銅について初めて行ない、繰り返し変形におけるBauschinger効果が通常材のそれに比べて著しく大きいことを見出した²¹⁾。本稿では平均結晶粒径が300nmの純チタンの疲労変形²²⁾について簡単に紹介する。図2はECAP加工材の透過電顕観察結果を示す。詳細は原著論文に譲るが、左の明視野像と回折パターンから大角粒界が多いことがわかる。中央の暗視野像は小角粒界も残存することを示している。粒内にはほとんど転位は見られないが、粒内には大きな内部応力特有の縞模様を右の高い観察倍率から見る事ができる。

次にこの材料の高サイクル疲労変形で得られたS - N曲線(注3)を図3に示す。これによるとECAP加工により疲労限は約2倍に高められたことがわかる。最近ではECAP加工後にさらに冷間加工を施しTi-6Al-4V合金に匹敵する疲労強度を持つ純チタンの開発が試みられており²³⁾、添加元素の人体への毒性が憂慮されるTi合金に代わる材料として医用への応用が期待されている。

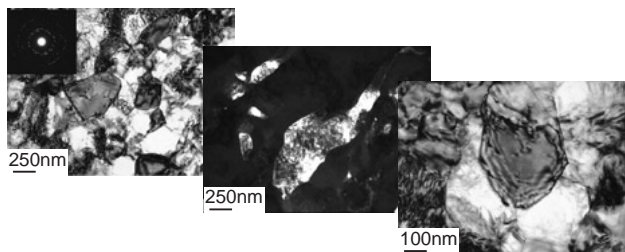


図2 ECAP加工したチタンの透過電顕観察²²⁾
Observation of ECAP processed Ti by transmission electron microscope

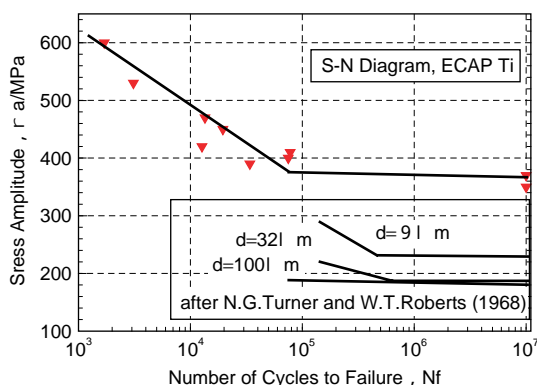


図3 ECAP加工により超微細化されたチタンの疲労特性²²⁾。図中のdは結晶粒径であり、従来材の結果を参考に示した。

Fatigue properties of ultrafine grained Ti by ECAP process. In this graph, "d" represents crystal grain diameter of conventional material for reference

塑性ひずみ振幅が 10^{-4} - 10^{-2} 程度の低サイクル疲労強度も調べられている^{20), 22)}。縦軸にひずみ振幅を、横軸に破壊までのサイクル数を取り、両対数グラフにプロットすると多くの材料で直線関係が得られるのが、Coffin-Manson則である。ECAP材においてもこの法則は成立する。通常の合金組織強化法では延性を大きく損なうために低サイクル疲労寿命は大幅に短くなるのが常であるが、ECAP材は焼鈍した通常材にくらべて、疲労寿命は短くなるものの前述したECAP加工後の最適な焼鈍により通常材のそれに匹敵するまで寿命を高めうる事が示されている²³⁾。

6. ECAP加工技術の実際

ECAP法の特徴は単純せん断変形をうまく利用している点であり、比較的低压・低荷重でピレットの形を保ったまま均一な変形を得ることができ

る。ECAP法の原理を図4に示す。同じ大きさの2つの経路が交差している金型の中に、潤滑剤を塗布した材料をプレスすると湾曲部分において材料はほぼ均一な単純せん断変形がなされる仕組みである。1回のECAP法による単純せん断ひずみは曲り角が90度の場合は2(200%)である。さらに、この加工は同じダイスで何回でも繰り返すことができ、この場合の総ひずみ量は単純せん断繰返し数に比例して増加する。また、金型への挿入時、試料を回転させることによりさまざまな方向にせん断変形を加えることが可能である。

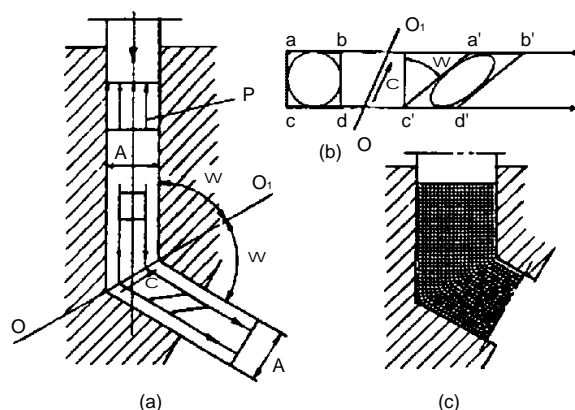


図4 (a)ECAP法の原理図
(b)単純せん断変形による材料の形状変化
(c)ECAP加工している材料のひずみを格子で表したもの¹²⁾

- (a) Principle diagram of ECAP
- (b) Material deformation due to simple deformation
- (c) Lattice expression of strain in ECAP processing

加工ひずみと加工経路に関する明解な解説が堀田ら²⁴⁾によって著わされているので一読をお勧めしたい。

加工時に湾曲部において均一な変形が行われた場合は、材料は破損することなくスムーズに加工ができるが、そうでない場合は、加工後のピレットにはマクロやミクロのき裂が発生する可能性がある。このような不具合を回避するために、また、より理想的なECAP法を達成するためにもダイスの設計は重要である。図5に最も単純な左右分割型のダイスを、図6には湾曲部が直角の上下分割型のダイスをそれぞれ示す。前者では湾曲部にダイスの破損を避けるためにアールが施されている。この場合曲り角では厳密には単純せん断変形

(注3) 材料の高サイクル疲労強度は通常縦軸に応力Sをとり、横軸に破断までの繰返し数Nをとって表示される。これをS-N曲線という。炭素鋼などの鉄鋼材料では、ある応力レベルでS-N曲線が水平に折れ曲がり、それ以下の応力ではいくら繰返しても破断しなくなる。S-N曲線が水平となり破断しなくなる最大の応力を疲労限界あるいは耐久限度という。通常S-N曲線の折れ曲がり点(限界繰返し数という)は 10^6 - 10^7 回の繰返し数の範囲にみられる。

されずに両方の曲り角の部分で変形が加わるため、図7bや図7cに見られるような不均一なひずみが生じる。後者ではダイスの曲り角を直角に交差させ湾曲部にアールを施さずより理想的なせん断変形の実現を図っている。図8に示すようにほぼ均一な変形が得られる。また出口の部分に逆圧をかけることにより、理想的なせん断変形を実現できることも実証されている。しかしながら、屈曲部の応力集中はきわめて高くなりこの部分のダイス側の亀裂発生が問題となる。

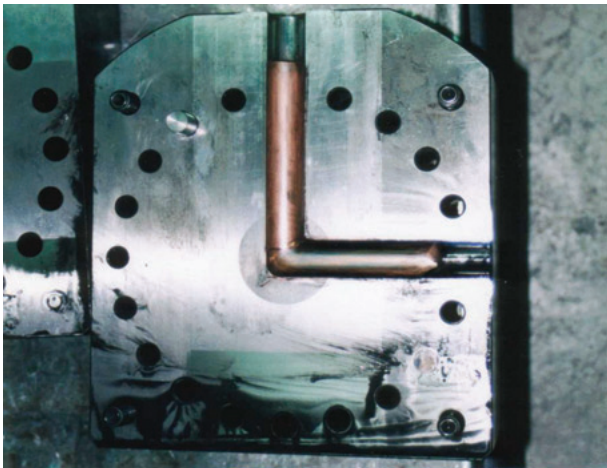
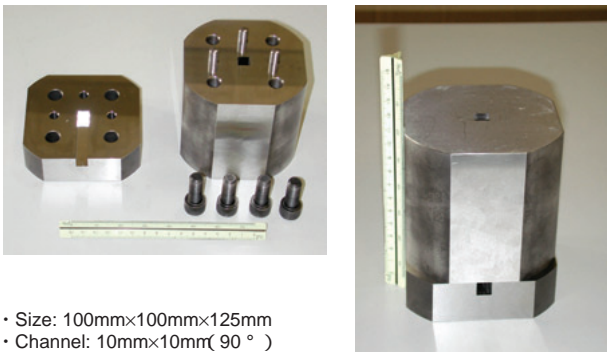


図5 口径が円形のECAP加工用ダイスの例

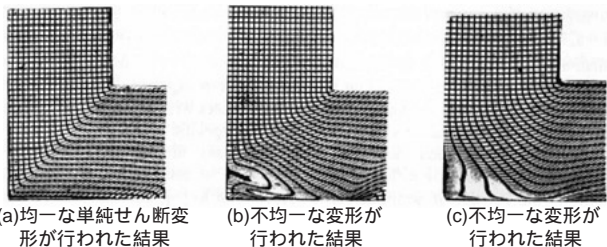
ECAP die-set with round channels and round back corner



・ Size: 100mm×100mm×125mm
 ・ Channel: 10mm×10mm(90°)

図6 口径図が正方形のダイスの例

ECAP die-set with rectangular channels



(a)均一な単純せん断変形が行われた結果
 (b)不均一な変形が行われた結果
 (c)不均一な変形が行われた結果

図7 ECAP加工屈曲部における流れ模様²⁵⁾

Flow patterns at bent area of ECAP processed material



図8 曲がり角が直角、アール無しのダイスによる1回パス後の銅
 罫書き線の模様から中央部分ではほぼ理想的な単純せん断変形が達成されていることがわかる。

Copper after one pass of ECAP process with right angled dies without radii.

Scratch line pattern indicates almost ideal single shearing deformation.

以上のことから、材料を効率よくECAP加工するためには、ダイスの設計が大変重要であることが分かる。ダイスの設計時に考慮すべき点は、

- 1 経路の形状と寸法
- 2 曲り角の湾曲(アール)度
- 3 経路間の角度
- 4 経路内の単純せん断変形を満たすための逆圧条件
- 5 経路内接触面とピレット間の摩擦の軽減

5)は特にチタンやその合金、鉄などの硬い材料の場合に、また、加工のエネルギーの節減とピレットやダイス自体の破損を防ぐために重要である。経路内接触面とピレット間の摩擦を減らすためには、

- 6 経路によりダイスの材料を選択し、よりスムーズに加工するための適切な潤滑剤を使用する工夫が必要である。また、
- 7 接触面を移動式にすることも有効で、図9はその一例である。経路中の試料とその経路内接触面が一緒に動く仕組みとなっている。これにより、経路内接触面とピレット間との摩擦を軽減することから低荷重での加工が期待できる。

このほかに材料によっては高温での加工が可能であることや、加工後経路より試料が容易に取り出せることなどを考慮したダイスの設計を行うべきである。ECAP技術の利用規模を工業化レベルにまで広げるには、ダイス設計のみならず、多くの技術面での課題が控えているが、実際にロシアで工業化した例を図10に示す。これは連続的の

工の原理図で、長い材料を単純せん断加工することができる。

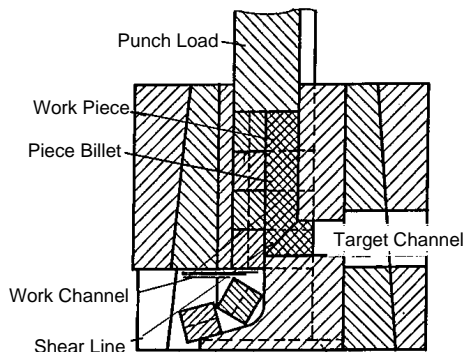


図9 接触面を移動式にした、ECAP加工法の原理図¹¹⁾
An advanced die-set with mobile walls

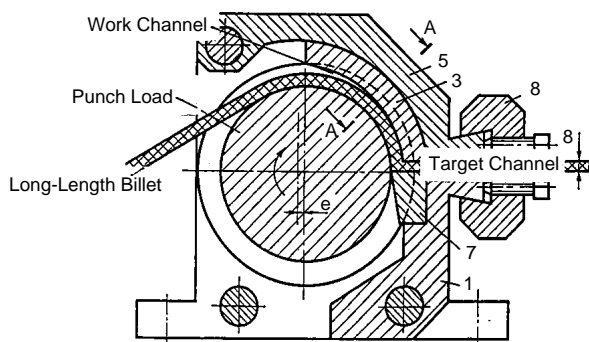


図10 ECAP連続加工(CONFORN)の原理図¹¹⁾
Principle diagram of continuous ECAP processing (CONFORN)

7. 実用化の将来性

現在までにさまざまな金属がECAP法によって加工できることが報告されている。たとえばCu, Al, Au, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Tiなどの純金属や、Al合金(Al-Mg-Scなど)、Fe-36Niインパー合金のようにFeをベースとした合金、炭素鋼、Ti, Cu, Niをベースとした合金などがあげられる。これらの金属・合金の強度はECAP法による加工後は表1に見られるようにめざましく向上する。これに加え、ECAP加工した金属はその後の適切な条件では著しく延性が高くなる場合がある。Al合金ではECAP後の超微細結晶粒を生かして、超塑性加工が工業的に用いられようとしている。すでに述べたが、強度や疲労特性の他にも、腐食、応力腐食割れ、腐食疲労において従来材に比べて耐性に優れていることを我々は見いだしている。

ECAP加工した金属や合金はさまざまな応用が考えられている。例えば医療分野では現在、生体材料として一般に用いられているTi-6Al-4V合金から純チタンへの代替、また、軽量・高強度が要

求されるレーシングカーの部品へのチタン合金の採用、航空機や船舶での高機能性が要求される部品への適用など多くの分野への利用の可能性を秘めている。またECAPは粉末の接合にも利用するもので、加工後に再結晶させることにより微細結晶粒材料が得られる。現時点では高付加価値かつコストの制約をあまり受けない用途に応用する努力がなされているが²⁶⁾、自動車部品のような大量生産を前提としたものへの応用にはいたっていない。よりシンプルなダイスの設計、加工のスピード、信頼性の向上、低コスト化を兼ね備えて、より洗練された技術へと進歩することを願っている。また3.2.2項に述べた電気化学的手法によるナノ・プレーティングや光洋精工(株)との共同研究で進めているナノ多層膜・プレーティングによる表面硬化法の組み合わせも興味ある技術となるであろう。最後に、本稿の執筆に際してはA. Vinogradov助教授の多大の協力を得た。ここに記して深甚の感謝を表する。

参考文献

- 1) "Nanotechnology Research Directions", eds. M. C. Roco et al., Kluwer, (2000).
- 2) A. Vinogradov, T. Mimaki, S. Hashimoto, and R. Z. Valiev, Scripta Mater., 41 (1999) 319.
- 3) H. Miyamoto, T. Mimaki, A. Vinogradov and S. Hashimoto, Ann. Chim. Sci. Mat., 27 (2002) S197.
- 4) S. R. Agnew, A. Vinogradov, S. Hashimoto and J. R. Weetman, J. Electron Mater., 28 (1999) 1038.
- 5) A. Vinogradov and S. Hashimoto, Mater. Trans. JIM, 42 (2001) 74.
- 6) idems, Adv. Eng. Mater., 5 (2003) 351.
- 7) G. Palumbo, K. T. Aust and U. Erb, Mater. Sci. Forum, 225-227 (1996) 281.
- 8) R. Birringer, U. Herr and H. Gleiter, Trans. JIM, 27, Suppl. (1986) 43.
- 9) A. M. El-Sherik and U. Erb, J. Mat. Sci., 30 (1995) 5743.
- 10) V. M. Segal, V. I. Reznikov, A. E. Drobyshevskiy, and V. I. Kopylov, Russian Metallurgy (English trans.), 1 (1981) 115.
- 11) V. M. Segal, V. I. Reznikov, V. I. Kopylov, D. A. Pavlik, V. F. Malyshev, Processes of Plastic Structure Formation of Metals, Minsk, Navuka i Tehnika (1994) 232.

- 12) V. M. Segal, Mater. Sci. Eng., A17 (1995) 157.
- 13) V. M. Segal, Mater. Sci. Eng., A345 (2003) 36.
- 14) V. M. Segal, Mater. Sci. Eng., A271 (1999) 322.
- 15) V. M. Segal, R. E. Goforth, and K. T. Hartwig, U. S. Patent #5, 400, 633 (1995).
- 16) R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev and I. V. Alexandrov, Progress in Materials Science, 45 (2000) 103.
- 17) 鈴木鉄良, A. Vinogradov, 橋本 敏, 日本金属学会誌, 68 (2004) 1086.
- 18) T. Suzuki, A. Vinogradov and S. Hashimoto, Mater. Trans., 45 (2004) 2200.
- 19) A. Vinogradov, V. Patlan, Y. Suzuki, K. Kitagawa and V. I. Kopylov, Acta Mater. 50 (2002) 1636.
- 20) A. Vinogradov and S. R. Agnew, "Nanocrystalline Materials: Fatigue, Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Marcel Dekker, (2004) 2269.
- 21) A. Vinogradov, Y. Kaneko, K. Kitagawa, S. Hashimoto, V. Stolyarov and R. Valiev, Scripta Mater. 36 (1997) 1345.
- 22) A. Vinogradov, V. Stolyarov, S. Hashimoto, R. Valiev, Mater. Sci. Eng., A318 (2001) 163.
- 23) V. Patlan, A. Vinogradov, K. Higashi and K. Kitagawa, Mater. Sci. Eng., A300 (2001) 171.
- 24) 堀田善治, 古川 稔, T. G. Langdon, 根本實, までりあ37 (1998) 767.
- 25) V. I. Kopylov, Application of ECAP-technology for producing nano-and microcrystalline materials, in Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation, eds. T. C. Lowe and R. Z. Valiev, NATO ASI Series 3, Kluwer, Netherlands, 80 (2000) 23.
- 26) T. C. Lowe and Y. T. Zhu, Adv. Eng. Mater., 5 (2003) 373.

付録 I)Conferences

- 1) NATO Advanced Research Workshop on Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation, Aug. 2-7, 1999, Moscow
- 2) NANO-2000, Orlando, USA
- 3) 2002 TMS Annual Meeting, including a symposium: Second International Symposium on Ultrafine Grained Materials, Feb. 17-21 2002, Seattle, USA
- 4) 2nd International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation: Fundamentals - Processing - Applications, SPD2, Dec. 9-13, 2002, Vienna, Austria
- 5) 2004 TMS Annual Meeting, including a symposium: Third International Symposium on Ultrafine Grained Materials, March 14-18, 2004, Charlotte, North Carolina, USA
- 6) 7th International Conference on Nanostructured Materials (Nano 2004), June 20-24, 2004, Wiesbaden, Germany
- 7) NATO Advanced Research Workshop on Nanostructured Materials by High-Pressure Severe Plastic Deformation, Donetsk, Ukraine, Sept. 22-26, 2004
- 8) 2005 TMS Annual Meeting, including a symposium: The Langdon Symposium: Flow and Forming of Crystalline Materials, February 13-17, 2005, San Francisco, California, USA
- 9) The 8th EASFOM Conference on Materials Forming, April 2-29, 2005, Cluj-Napoca, Romania
- 10) 2nd International Conference on Nanomaterials and Nanotechnologies, June 14-18, 2005, Crete, Greece
- 11) The 3rd International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation (NanoSPD3), September 22-26, 2005, Fukuoka, Japan
- 12) The Joint Conference of HSLA Steels'05 and ISUGS 2005, including a symposium: Ultrafine Grained Steel, November 8-10, 2005, Sanya, China

付録Ⅱ) Books and Reviews on SPD

- 1) Ultrafine Grained Materials III, edited by Y. T. Zhu, T. G. Langdon, R. Z. Valiev, S. L. Semiatin, D. H. Shin, and T. C. Lowe. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 2004.
- 2) Nanomaterials by Severe Plastic Deformation, edited by M. J. Zhetbauere and R. Z. Valiev. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2004.
- 3) Ultrafine Grained Materials II, edited by Y. T. Zhu, T. G. Langdon, R. S. Mishra, S. L. Semiatin, M. J. Saran, and T. C. Lowe. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 2002.
- 4) Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation, edited by T. C. Lowe and R. Z. Valiev, Kluwer Academia Pub., Dordrecht, 2000.

付録Ⅲ) Commercialized Applications

- 1) Al, Au, Co, Cu, Mo, etc., targets for ion sputtering. Johnson Matthey Electronics
- 2) ECAP Titanium for medical applications. Metallicum Corporation, <http://www.metallicum.com/>

付録Ⅳ) R&D Groups

Institution	Investigator(s)	Country
ARC Seibersdorf research GmbH	Leonhard Zeipper, Georg Korb, Wolfgang Lacom	Austria
Chungnam National University	Hyoung Seop Kim	Korea
Clausthal University of Technology	Y. Estrin	Germany
Dresden Technical University	E. Thielle, D. Skrotskii	Germany
Hanbat National University	Kyung-Tae Park	Korea
Hanyang University	Dong Hyuk Shin	Korea
Kyushu University	Zenji Horita	Japan
Los Alamos National Laboratory	T. C. Lowe, Yuntian T. Zhu	USA
Monash University	Rimma Lapovok	Australia
Nanjing University of Science and Technology	Jingtao Wang	China
Ufa State Aviation Technical University	Ruslan Z. Valiev, Igor Alexandrov, Vladimir Stolyarov, Georgy Raab	Russia
Moscow Institute of Metals	S. Dobatkin	Russia
Tomsk University	E. Kozlov, N. Koneva	Russia
Togliatti University	A. Vikarchuk	Russia
Institute for Superplasticity Problems	R. Kaibyshev, A. Markushev	Russia
University of Southern California	Terence G. Langdon	USA
University Wien	Michael Zehetbauer	Austria
University of Erlangen-Nurnberg	Hael Mughrabi	Germany
Doshisha University	Takuro Mimaki, Hirouki Miyamoto	Japan
Kanazawa University	Kazuo Kitagawa	Japan
Osaka Prefecture University	Kenji Higashi	Japan
Tokyo University of Electric Communication	Hiroki Miura	Japan
Osaka City University	S. Hashimoto, A. Vinogradov, Y. Kaneko	Japan