結晶粒微細化強化と析出強化の並立

堀田 善治^{***}・廣澤 渉一^{***}
松田 健二^{****}・寺田 大将^{*****}

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 62, No. 11 (2012), 398–405
© 2012 The Japan Institute of Light Metals

Simultaneous strengthening due to grain refinement and fine precipitation

Zenji HORITA^{***}, Shoichi HIROSAWA^{***}
Kenji MATSUDA^{****} and Daisuke TERADA^{*****}

Keywords: grain refinement, precipitation hardening, severe plastic deformation, strength, ductility

1. はじめに

析出強化、結晶粒微細化強化は、固溶強化とともにアルミニウム (Al) 合金では基本的な強化法である。しかし、それぞれの強化法が単独で利用されることはあっても、同時に実現することは極めて難しい状況にある。これは、結晶粒を微細にしたまま溶質原子を過飽和状態にし、さらに微細結晶粒内に細かい粒子を析出分散させることが難しいことによる。近年、形状不変の巨大ひずみ加工技術を使って結晶粒がサブミクロンレベルに超微細化されている^{1)~5)}。この方法は合金種を問わずに強制的に微細粒化でき、溶体化処理なしでも第2相粒子を再固溶させ過飽和状態にしてしまうことも可能である。しかし、加工に伴い大量に導入された格子欠陥のために時効処理中に析出が速く進行したり、粒界や転位等の格子欠陥に優先的に析出して粒子が粗大化してしまうことがある。本解説は、析出強化型アルミニウム合金を巨大ひずみ加工することで、結晶粒を超微細化し、結晶粒微細化強化と析出強化を同時に実現して強度・延性など力学特性に優れた合金開発ができないか、その可能性についてまとめるものである。

巨大ひずみの導入を可能にするためには、加工しても断面形状が変化しない形状不変加工法が有効である。このような形状不変加工法の代表的なものとしてECAP (Equal-Channel Angular Pressing) 法⁶⁾、HPT (High-Pressure Torsion) 法⁷⁾、ARB (Accumulative Roll Bonding) 法⁸⁾、MDF (Multi Directional Forging) 法⁹⁾などが知られている^{1)~5)}。中でもHPT法は高压下の拘束条件で巨大ひずみが付与できるため、延性の小さい試料で

も、また高強度の試料でも利用できる特徴がある。HPT法では円盤状やリング状の試料が用いられるが¹⁰⁾、最近ではHPT法と同様に高压を付与しながら角状試料に適用できるHPS (High-Pressure Sliding) 法も開発されている¹¹⁾。また、一方では液体窒素中の極低温で圧延加工して結晶粒を超微細化する試みも行われている^{12)~14)}。本解説では、このような低温強加工後の時効挙動の例も含めてまとめることにした。時効析出強化合金としてAl-Cu (2000) 系、Al-Mg-Si (6000) 系、Al-Zn-Mg-Cu (7000) 系、Al-Li-Cu-Mg系、Al-Ag系合金を対象とした。いずれも、溶体化状態で巨大ひずみ加工し結晶粒をサブミクロンレベルに超微細化した後の時効挙動を比較している。

2. Al-Cu系合金

Chengら¹⁵⁾は2024合金を溶体化処理 (766~813 K, 1~10 h) し、123 Kの極低温で厚さが半分になるまで圧延して時効した。図1に示されるように、極低温で圧延すると硬さレベルが大幅に上昇し、373 Kおよび433 Kでの時効でさらに硬さ増加がみられる。TEM観察から、この硬さレベルの上昇は微細な亜結晶粒の形成と、時効により亜結晶粒内にナノサイズのS' (Al₂CuMg) 相が生成したためと結論されている。極低温加工で結晶粒組織 (この場合亜結晶粒) を微細にし、ナノ粒子が都合よく転位上に析出したためと解釈されている。図2は引張試験による応力-ひずみ曲線を示したもので、極低温加工後に時効した試料で、強度も伸びも同時に改善することが示される。一方、Tsujiら¹⁶⁾は、Al-2 mass% Cu合金を過飽和固溶体にした後、室温でARB加工を行ってマ

* 九州大学大学院工学研究院 (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744番地)。Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Kyushu University (744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 819-0395)。

** 九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (福岡市)。WPI, International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (I2CNER), Kyushu University (Fukuoka-shi, Fukuoka)。

*** 横浜国立大学大学院工学研究院 (横浜市)。Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Yokohama National University (Yokohama-shi, Kanagawa)。

**** 富山大学大学院理工学研究部 (富山市)。Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama (Toyama-shi, Toyama)。

***** 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 (京都市)。Graduate School of Engineering, Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University (Kyoto-shi, Kyoto)。

受付日：平成24年9月7日 受理日：平成24年9月24日

図1 極低温加工した2024合金の373 Kと433 Kでの時効に伴う硬さ変化¹⁵⁾

図2 2024合金の応力-ひずみ曲線¹⁵⁾: (i) 溶体化処理 (SST), (ii) SST 後433 Kで10h時効, (iii) SST 後極低温加工, (iv) SST 後極低温加工し433 Kで13h時効, (v) SST 後極低温加工し373 Kで100h時効¹⁵⁾

図3 溶体化処理後HPT加工したAl-4mass% Cu合金の室温における硬さ変化¹⁷⁾

トリクスを超微細粒組織にし、その後時効析出挙動を調べた。時効温度が463 Kと高いことから、非整合析出物が粒界に析出し、また回復・粒成長も生じて、時効時間の経過とともに硬さは単調に減少する結果となった。

米永と堀田¹⁷⁾はAl-4mass% Cu合金を803 Kで5時間溶体化処理後HPT加工して結晶粒を210 nmに超微細化したのち、室温(約300 K)に放置して硬さの増加を確認した。図3に示すようにHPT加工で硬さが200 HVに達し、さらに1.5日の室温時効で215 HVまで増加した。室温時効材のTEM観察から Al_2Cu の金属間化合物に対応する回折斑点を確認している。

3. Al-Mg-Si系合金

Kimら^{18),19)}は6061合金を溶体化処理(803 K, 4h)し、398 KでECAP加工して、3つの異なる温度(373, 413, 448 K)で時効処理した。373 K時効後の硬さ試験結果は図4に示すように、明瞭な硬さ増加が確認される。ただし、硬さレベルと硬化量は4パスの試料が最も大きく、これ以上にパス回数を増した試料では、硬さレベルと硬化量ともに減少している。413 Kや448 KでもECAP加工材の時効硬化は確認されるが、時効温度が高くなるほど硬さレベルや硬化量はパス回数の低い試料で高くなり、パス回数が高い試料では時効初期から軟化が観察される¹⁸⁾。

TEM観察によれば、結晶粒径はECAP後で約400 nmで、図5に示されるように、時効後も結晶粒は粗大化しておらず、結晶粒微細化強化と析出強化の並立がみられる。析出相は直径20~30 nmの球状粒子となっており均一に分散した状態にある。溶体化材の時効では析出相は針状(β'')、ロッド状(β')、ディスク状(β)であるのに対してECAP試料では球状となり対照的である。12パスよりも4パス材の方が強度が高く時効性も高いことから、並立強化を実現させるには付与ひずみの適切な制御が重要であることが示唆される。図6は引張試験の結果で、硬さ試験と同様に、ECAPままよりもECAP後に時効した方が強度が増加する¹⁹⁾。Sauvageら²⁰⁾も

図4 ECAP加工した6061合金の373 K時効に伴う硬さ変化¹⁸⁾

図5 ECAP加工した6061合金を373 Kで48h時効したときのTEM組織¹⁸⁾：(a) 4パス材，(b) 12パス材

図6 6061合金を各指定の条件下で引張試験したときの応力-ひずみ曲線¹⁹⁾

6061合金で同様な結果を報告しており，ECAP後の時効で強度が上昇することを確認している。

著者らは，6061合金に付与ひずみを制御した状態で時効挙動を調べ，Kimら¹⁸⁾が報告した結果と同じように，大量のひずみの導入は必ずしもその後の時効に効果的ではないことを示した²¹⁾。図7は6061合金にHPT加工を施し373 Kで時効したときの硬化量の変化を示したものである²¹⁾。HPT加工時の回転数は0.75回で通常よりも少ない回転数としてい

図7 6061合金をHPTで0.75回転したのち373 Kで時効したときの付与ひずみ（ディスク中心からの距離）に応じた硬化量の変化²¹⁾

る。ディスク状試料外周部のひずみ量が13.9の個所では短時間後に硬化量が最大になるが，試料中心部付近のひずみ量が0.3の条件では硬化が顕著になるまでに時間がかかり，最終的には硬化量は付与ひずみ量が13.9の場合を超えて大きくなる。

著者らはさらにCu, Ag, Pd, Ptの第4元素を添加した時効硬化型のAl-Mg-Si合金にHPT加工を施し，結晶粒微細化強化と時効強化の並立性について調べた^{22),23)}。試料としては，Al-1.0mass% Mg₂Siのバランス組成と過剰Mg組成のAl-1.0mass% Mg₂Si-0.4mass% Mgに0.5mass%のAg, Cu，あるいは0.1mass%のPt, Pdを添加したものである。詳細は本特集号で別途報告した通りであるが²³⁾，要約すると次のようになる。いずれの合金もHPT加工で結晶粒は300～430 nmに微細化され，引続く373 Kの時効ではどの合金も時効によって硬化した。しかし，時効に伴う硬さや硬化量の変化は添加元素の種類によって大きく異なった。過剰Mg合金にCuを添加した場合，HPT加工による硬化は最も高く～170 HVとなり，引続く時効で0.6 ks後にピーク硬さの～190 HVまで増加した。TEM観察によれば，結晶粒内に析出物に起因する大きさ10～20 nmのコントラストをもつ領域が確認されたが，通常の溶体化処理材の時効で観察されるような析出形態は観察されなかった。4種類の添加元素はいずれもMgと引力型の相互作用がある元素として知られているものである²⁴⁾。CuやAgは無添加のものに比べて一定の強化は得られたものの，PtやPdの添加では効果は小さく，むしろ長時間の時効では逆に軟化した。巨大ひずみ加工材の時効挙動は，添加元素とMgとの相互作用だけでは十分に説明がつかないことが示された。

4. Al-Zn-Mg-Cu系合金

Zhaoら¹³⁾は7075合金を753 Kで5時間溶体化処理した後，2パスのECAP加工を行い，室温に1か月放置して自然時効させ，ECAPしない溶体化試料の自然時効の結果と比較した。引張試験後の応力-ひずみ曲線は図8に示すようで，ECAP材の方が伸びは減少しているものの強度が1.5倍ほど高くなっている。TEM観察により，GPゾーンがECAP材の方でより多数できたためと結論している。ところで，Zhaoら¹³⁾はECAP材を微細結晶粒組織（UFG）と称しているが，2パ

スでは大角粒界を有する真のUFG組織は得られないことから²⁵⁾、ここでの強度上昇は大角粒界の結晶粒ではなく亜結晶粒の形成によるものと考えられる。さらに、Zhaoら¹⁴⁾は773 K

図8 溶体化処理した粗大粒 (CG) 7075 合金とそれを ECAP で 2 パス加工 (UFG) し、それぞれ 1 か月室温で自然時効した試料を引張試験したときの応力-ひずみ曲線¹³⁾

図9 溶体化処理した粗大粒 (CG) 7075 合金とそれを極低温圧延した試料 (NS) とその時効材 (NS+P) を引張試験したときの応力-ひずみ曲線¹⁴⁾

図10 溶体化処理した7075合金を液体窒素中で極低温圧延して時効したときの高分解能TEM像¹⁴⁾

で溶体化処理した7075合金を液体窒素中で極低温圧延して約100 nmの微細粒組織としたのち、323 Kで5時間、さらに353 Kで9時間時効した。図9は室温での引張試験で得られた応力-ひずみ曲線で、極低温圧延後の時効材は、極低温圧延材の結果と比較して、強度のほかに伸びも改善する。高分解能TEMでの観察によれば、図10に示されるように微細粒内にGPゾーンや η' 相の形成が認められる¹⁴⁾。結晶粒微細化とともに時効析出は強度と伸びの同時改善に有効となる。結晶粒界がどの程度大角化しているかについては明らかではないが、両強化の並立は強度と延性の同時向上に効果的な結果となっている。

7075合金を溶体化処理後HPT加工して時効挙動を調べた結果はすでに解説記事で取上げており^{26), 27)}、HPS加工を適用した結果についても本特集号で詳細に報告した²⁸⁾。いずれの巨大ひずみ加工も大幅な強度上昇が観察され、引続く時効処理でさらに硬化した。TEM観察によれば、結晶粒径は約300 nmあるいはそれ以下に微細化され、373 Kの時効でも結晶粒は微細なまま存在した。高分解能TEM観察によれば、 η' 相や η 相の析出粒子が観察され、巨大ひずみによる結晶粒微細化強化と時効による析出強化の並立が確認された。HPT加工+時効 (373 K) では引張強さが930 MPaに達し、破断

図11 2091合金のHPT材および50%冷延材の時効に伴う硬さ変化³⁰⁾

図12 2091合金の溶体化材、HPT材およびHPT後423 Kで56時間ピーク時効および223時間過時効したときの曲げ応力と変位との関係³⁰⁾

図13 2091合金の (a) HPTままのTEM組織と (b) HPT後423 Kで9.3日間時効したときのTEM組織³⁰⁾：明視野像 (左)，暗視野像 (右)，制限視野回折パターン (中)³⁰⁾

図14 2091合金をHPT後423 Kで9.3日間時効したときのTEM組織³⁰⁾：(a) 明視野像，(b) 暗視野像，(c) 制限視野回折パターン³⁰⁾

伸び2%が得られ^{26),27)}，HPS加工+時効(373 K)では750 MPaと5%の引張強さと破断伸びが得られた²⁸⁾。

5. Al-Li-Mg-Cu系合金

最も軽量な金属であるリチウム (Li) の添加はAl合金の軽量化とともに，剛性率の向上や δ' -Al₃Li相の析出で高強度が狙えるとして盛んに研究が行われてきた²⁹⁾。2091合金はLiとともにCuやMgを含む典型的な時効析出合金として知られている。著者らは合金組成がAl-2.09%Li-1.99%Cu-1.55%Mg-0.12%Zr-0.03%Si-0.05%Fe-0.03%Ti (mass%) の2091合金を溶体化処理後，HPT加工して時効処理し時効挙動を調べた³⁰⁾。HPT加工のような巨大ひずみ加工では一般にひずみを増やしても硬さレベルが一定の定常状態に到達する³¹⁾。図11はこの定常状態の硬さレベルを時効時間に対してプロットしたものである³⁰⁾。HPT加工後373 Kと423 Kで時効

した試料では，明らかに硬さが増加しており，時効硬化が生じている。50%圧延材でも，同様の時効硬化は生じているが，硬さレベルに100 HV以上の差があり，HPT材がはるかに大きい。図12は2091合金の溶体化材，HPT材，HPT後のピーク時効材および過時効材の曲げ応力と変位との関係を示したものである³⁰⁾。硬さ試験の結果と一致して，ピーク時効材で強度が高くなり，過時効材で減少している。また，この曲げ試験よりHPT材やピーク時効材で明確な塑性変形が生じている。

図13は423 Kで9.3日間過時効状態まで時効したときの透過電子顕微鏡組織で³⁰⁾，右側の暗視野像から結晶粒径は165 nmと測定された。9.3日間の長時間時効にもかかわらず微細結晶粒径は保持されたままである。図14は423 Kで9.3日間時効したときの明視野像，暗視野像，制限視野回折パターンで，暗視野像から微細結晶粒内には δ' の微細な析出粒

子が多数存在していることが観察される³⁰⁾。

以上、硬さ試験と透過電子顕微鏡による組織観察から、2091合金では、微細結晶粒内に δ' 相の微細粒子が形成しており、結晶粒微細化強化と析出強化が同時に並立していることが明らかになった。しかも曲げ試験より、時効による高強度化とともに、塑性変形が十分確保されることがわかった。

6. Al-Ag系合金

Al-Ag系合金は高温と低温におけるAl中のAgの固溶量の差が大きく、典型的な析出硬化型合金として知られている。図15は、Al-11 mass% Ag合金を823 Kで1時間溶体化処理後、室温にてECAPで8パス加工し、373 Kと473 Kで時効したときの時効曲線である^{32),33)}。比較のために溶体化後そのまま時効した場合（溶体化（ST）材）、および溶体化後70%の冷間圧延を施し373 Kで時効したときの結果も示す（冷間圧延（CR）材）。473 Kの時効では、溶体化材は典型的な時効

図15 Al-11 mass% Ag合金の溶体化材、ECAP材、冷間圧延材の373 Kおよび473 Kにおける時効曲線³²⁾

図16 Al-11 mass% Ag合金のECAP材を373 Kで100時間時効したピーク時効時のTEM組織³²⁾

硬化曲線を示すのに対して、ECAP材は硬さが減少し時効硬化は見られない。一方、373 K時効では、溶体化材とECAP材ともに硬さの増加が見られ、100h時効でピーク値を示した。冷間圧延材を時効した場合は溶体化材を時効した場合よりも硬さ値は高いものの、時効硬化挙動は明瞭に見られず、ECAP材を373 Kで時効したときより低い硬さ値となっている。ECAPで巨大ひずみを付与することで高い硬さレベルを保持したまま、373 Kのような比較的低い温度で時効することで時効硬化が図られることになる。

図16はECAP材を373 Kで100h時効したピーク時効時のTEM組織である³²⁾。長時間の時効でも図中Aで示すように1 μm以下の微細な結晶粒が保持され、その微細結晶粒内にはBで示すように直径数十 nmの球状粒子が析出している。また、結晶粒界にはCで示すように比較的大きな粒子が存在する。この粗大な粒子は γ 安定相でマトリクスとの整合性はみられない。図17は微細な結晶粒内を高倍率で観察したものである³²⁾。図中A、Bで示すように球状粒子（ η ゾーン）や

図17 Al-11 mass% Ag合金のECAP材を373 Kで100時間時効したピーク時効時における微細結晶粒内の高倍率TEM組織³²⁾

図18 Sc添加した純AlおよびAl-11 mass% Ag合金のECAP材を373 Kで時効したときの硬さ変化³⁵⁾

図19 Al-11 mass% Ag 合金の溶体化材 (ST), ECAP 材 (ECAP), 冷間圧延材 (CR) を 373 K で時効したときの応力-ひずみ曲線³³⁾

一方向に伸びた板状ナノ粒子 (γ' 相) の存在が確認される。したがって、Al-11 mass% Ag 合金は ECAP 加工で結晶粒を超微細化し 373 K で時効すると、結晶粒微細化強化に重畳して時効による析出強化を図ることができる^{32)~34)}。

図18は Al-11 mass% Ag 合金に 0.2 mass% Sc あるいは 0.6 mass% Sc を添加した溶体化試料、あるいは Ag を添加せず、単に 0.2 mass% Sc を添加した試料を ECAP で 8 パス行い、373 K で時効したときの硬さ変化を調べたものである³⁵⁾。Sc 添加により、またその添加量を 0.2 mass% から 0.6 mass% まで増やす

ことにより、ECAP 後の時効硬化量は増大する。一方で、Ag 添加がなく 0.2 mass% Sc の添加のみでは時効硬化は見られず、Ag と Sc の両添加が重要となる。

図19は Al-11 mass% Ag 合金の溶体化材、ECAP 材およびそれぞれ 373 K で時効処理した試料を室温にて $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度で引張試験を行った結果である。溶体化材の時効では破断伸びが確保されるが十分な強度上昇は得られず、ECAP 加工ままでは強度は大きく増加するが均一伸びが得られていない。ECAP 材を硬さのピーク値まで 100 時間時効した試料では、ECAP 加工による高強度を保ったまま均一伸びが向上し、両特性が同時に大きくなるという金属材料一般にとっては極めて重要な現象が実現されている。図には 70% 圧延材を 373 K で 100 時間時効した結果も示しているが、強度と均一伸びはいずれも ECAP 材をピーク値まで時効した場合に比べると小さい。ECAP 材の時効では微細な結晶粒徑を保ったまま粒内に微細粒子が析出したこと、さらには、加工によって導入された転位が、100 時間の時効時間中に消滅したことなどが、強度と延性の同時向上に繋がったものと考えられる。

Lee と Horita は 3 種類の Al-Ag 合金 (Al-5 mass% Ag, Al-11 mass% Ag, Al-20 mass% Ag) を作製し 823 K で 1 時間溶体化処理後に HPT 加工を行い、さらに 3 つの温度 (323, 348, 373 K) で時効処理を行って、時効挙動を調べた³⁶⁾。HPT 加工ではピーク強度に達する時間がかかなり短時間側にシフトする以外は、基本的に ECAP の場合と同じ傾向が得られ、結晶粒微細強化と時効による析出強化の並立が得られた。また、ピーク時効後の引張試験では HPT ままの試料に比べて引張強さも延性も改善する結果が得られている。

7. おわりに

巨大ひずみ加工による結晶粒微細化強化と時効による析出強化の並立は適切な加工条件と時効条件を設定することで基本的に可能である。最近、増田らによって計算科学的にこれらの条件を絞込む試みがなされている³⁷⁾。空孔、転位、結晶粒界など格子欠陥が高密度で存在する中での原子拡散速度の算定や析出の駆動力の算定など、詳細な調整は必要とされるものの、今後計算科学を駆使した加工・熱処理の条件設定が材料組成も含めてより高精度でできるようになれば、結晶粒微細化強化と析出強化の並立に対する予測が可能になると期待される。

巨大ひずみ加工による結晶粒微細化は多量の格子欠陥の導入を伴うものであるが、結晶粒界角が必ず大角状態でなければならないかについては今後検討が必要である。必ずしも大角粒界に囲まれた微細結晶粒でなく亜結晶粒状態でも、時効による析出強化は効果的に進行する場合があります、系統的な研究が望まれるところである。

本解説では、結晶粒を巨大ひずみ加工で超微細化しておき、その後の時効で微細結晶粒内に細かい粒子を析出させようとする試みを中心にまとめた。しかしながら、このような特殊な微細組織の創製は必ずしも結晶粒微細化から時効析出の順序でする必要はなく、まず時効して析出粒子の分散を図り、その後巨大ひずみ加工で強制的に析出粒子を分断・分散させることも考えられる³⁸⁾。あるいは、巨大ひずみ加工温度を高めにした状態でひずみの導入と析出を同時に進行させ

ることもある。加工温度やひずみ量など適切な制御条件の設定は、今後の重要な研究課題と考える。

本研究では、析出はもっぱら核生成・成長型を前提に論じているが、廣澤らは、スピノーダル分解が起こる場合かどうかについての新たな提案も行っている³⁹⁾。まだ具体的な確認には至っていないが、微細結晶粒内に第2相粒子を均一に分散させる効果的な組織制御法と考えられる。

最後に、微細結晶粒中での粒子分散は、結晶粒微細化強化と析出強化の並立によって高強度化するとともに、延性確保にも結びつく可能性がある。微細粒子の分散で加工硬化指数が高くなり均一伸びが大きくなるのが原因と考えられるが、同時に結晶粒界が転位の発生源および消滅箇所になって、転位の活動が活発になることも一因と考えられる。一般にトレードオフの関係にしかならない強度と延性が同時に確保できることは、材料開発が本質的に求めるところである。結晶粒微細化強化と析出強化の並立は強度と延性の同時向上にも効果的であり、これからの系統的な研究が期待される場所である。

謝 辞

本研究は、(独) 科学技術振興機構 (JST) 産学共創基礎基盤研究「ヘテロ構造制御」の支援を受けて行われたものである。また研究の一部は、公益財団法人軽金属奨学会統合的先端研究、および文部科学省科学研究費新学術領域研究「バルクナノメタル」の一環として行われたものである。ここに記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer and Y. T. Zhu: JOM, **58** (2006), 33–39.
- 2) R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev and I. V. Alexandrov: Prog. Mater. Sci., **45** (2000), 103–189.
- 3) A. P. Zhilyaev and T. G. Langdon: Prog. Mater. Sci., **53** (2008), 893.
- 4) R. Z. Valiev and T. G. Langdon: Prog. Mater. Sci., **51** (2006), 881.
- 5) Y. Zhu, R. Z. Valiev, T. G. Langdon, N. Tsuji and K. Lu: MRS Bull., **35** (2010), 977.
- 6) V. M. Segal, V. I. Reznikov, A. E. Drobyshchevskiy and V. I. Kopylov: Russian Metall., **1** (1981), 99–105.
- 7) P. W. Bridgman: Phys. Rev., **48** (1935), 825.
- 8) Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji and T. Sakai: Acta Mater., **47** (1999), 579–583.
- 9) O. R. Valiakhmetov, R. M. Galeev and G. A. Salishchev: Fiz. Met. Metalloved., **10** (1990), 204.
- 10) Y. Harai, Y. Ito and Z. Horita: Scr. Mater., **58** (2008), 469–482.
- 11) T. Fujioka and Z. Horita: Mater. Trans., **50** (2009), 930–933.
- 12) Y. Wang, M. Chen, F. Zhou and E. Ma: Nature, **419** (2002), 912–915.
- 13) Y. H. Zhao, X. Z. Liao, Z. Jin, R. Z. Valiev and Y. T. Zhu: Acta Mater., **52** (2004), 4589–4599.
- 14) Y. H. Zhao, X. Z. Liao, S. Cheng, E. Ma and Y. T. Zhu: Adv. Mater., **18** (2006), 2280–2283.
- 15) S. Cheng, Y. H. Zhao, Y. T. Zhu and E. Ma: Acta Mater., **55** (2007), 5822–5832.
- 16) N. Tsuji, T. Iwata, M. Sato, S. Fujimoto and Y. Minamino: Sci. Technol. Adv. Mater., **5**/1–2 (2004), 173–180.
- 17) 米永洋介, 堀田善治: 軽金属学会第123回秋期大会講演概要, (2012), 387–388.
- 18) W. J. Kim, J. K. Kim, T. J. Park, S. I. Hong, D. I. Kim, Y. S. Kim and J. D. Lee: Metall. Mater. Trans. A, **33** (2002), 3155–3164.
- 19) J. K. Kim, H. K. Kim, J. W. Park and W. J. Kim: Scr. Mater., **53** (2005), 1207–1211.
- 20) X. Sauvage, M. Yu. Murashkin and R. Z. Valiev: Kovove Materialy-Metallic Materials **49** (2011), 11–15.
- 21) I. F. Mohamed, S. Lee and Z. Horita: 軽金属学会第123回秋期大会講演概要, (2012), 63–64.
- 22) D. Akama, Z. Horita, K. Matsuda and S. Hirose: Materials Science Forum, **667–669**, (2011), 259–264.
- 23) 赤間大地, 李昇原, 堀田善治, 松田健二, 廣澤渉一: 軽金属, **62** (2012), 448–453.
- 24) 廣澤渉一, 中村文滋, 里達雄, 星野敏春: 軽金属, **56** (2006), 621–628.
- 25) Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon: Acta Mater., **46** (1998), 3317–3331.
- 26) 堀田善治: 軽金属, **60** (2010), 134–141.
- 27) Z. Horita: Proceedings of the 12th International Conference on Aluminium Alloys (ICAA12), eds. by S. Kumai, O. Umezawa, Y. Takayama, T. Tsuchida, T. Sato, The Japan Institute of Light Metals, (2010), 40–45.
- 28) 田添聖誠, 堀田善治: 軽金属, **62** (2012), 454–458.
- 29) 坂本敏正: 軽金属, **46** (1996), 344.
- 30) S. Lee, Z. Horita, S. Hirose and K. Matsuda: Mater. Sci. Eng. A, **546**, (2012), 82–89.
- 31) K. Edalati and Z. Horita: Mater. Sci. Eng. A, **528** (2011), 7514–7523.
- 32) Z. Horita: Mater. Sci. Forum, **519–521** (2006), 1485–1492.
- 33) K. Ohashi, T. Fujita, K. Kaneko, Z. Horita and T. G. Langdon: Mater. Sci. Eng. A, **437** (2006), 240–247.
- 34) Z. Horita, K. Ohashi, T. Fujita, K. Kaneko and T. G. Langdon: Adv. Mater., **17** (2005), 1599–1602.
- 35) V. A. Mosneaga and Z. Horita: 軽金属学会第110回春期大会講演概要, (2006), 111–112.
- 36) S. Lee and Z. Horita: Metall. Mater. Trans. A (2012), submitted.
- 37) 増田哲也, 廣澤渉一, 堀田善治, 松田健二: 日本金属学会誌, **75** (2011), 283–290.
- 38) Z. Horita, K. Oh-ishi and K. Kaneko: Sci. Tech. Adv. Mater., **7** (2006), 649–654.
- 39) 廣澤渉一, 濱岡巧, 堀田善治, 李昇原, 松田健二, 寺田大將: ふえらむ, **17** (2012), 掲載予定