

強ひずみ加工法としてのメカニカルミリング法の特徴

藤原 弘*・小田 英治*²・飴山 恵*

Mechanical Milling Process as Severe Plastic Deformation Method

Hiroshi FUJIWARA, Eiji ODA and Kei AMEYAMA

Synopsis : Mechanical milling is one of the severe plastic deformation processes and can give a heavy deformation to a metallic powder. Using such a mechanical milling process nano crystalline material can be produced with relatively simple equipment, low cost and short time. The mechanical milling process leads to finer grain than other severe plastic deformation for bulk materials and the grain size produced by mechanical milling is less than 10 nm. Nano grain structure by mechanical milling is finally formed with nano layered structure though the grain refinement rate depends on the milling method and the milling condition. The minimum grain size produced by mechanical milling is related to many factors such as melting point and stacking fault energy. The nano grain tungsten powder demonstrates a good workability and its sintered compact demonstrates the superplastic deformation at 1473K. When the milling intensity is suitable, mechanically milled powder consisting of shell and core can be produced. The compacts produced from such mechanically milled powder have the nano / meso hybrid microstructure and demonstrate advanced mechanical properties.

Key words : mechanical milling; severe plastic deformation; nano grain; nano layer.

1. はじめに

メカニカルミリング(Mechanical Milling: MM)法は、金属粉末や合金粉末にアトライターやボールミルを用いてミリング(強撹拌)し、粉末に対して超強加工を施すことができる¹⁾。ミリングは1966年にINCO社が分散強化型Ni基超合金を製造するためのプロセスとして実用化した手法²⁾であるが、混合した金属粉末にミリングすることで機械的に合金粉末を作製することも可能であり、この手法は特に「メカニカルアロイング(Mechanical Alloying: MA)法」と呼ばれ、多くの合金粉末の作製が試みられた²⁻⁴⁾。MA法は室温近傍での機械的なミリング処理のみで非平衡相が得られることから、新規合金開発を目指して幅広く研究が行われた^{5,6)}。MMやMAによる非平衡相は、粉末破碎による界面エネルギーの増大と、繰返しの塑性変形によるひずみの蓄積によって生成することが報告されている²⁾。1980年代後半には合金粉末のミリングによるナノ結晶組織の形成が報告されたことを契機として、MM法が大きな注目を集めた^{4,7-9)}。本報告では、結晶粒微細化を目的としたMM法について、その特徴や研究開発の現状について述べる。

2. MM法の特徴

現在、金属粉末の強ひずみ加工を目的としたMM法には多くの装置が提案されている^{2,10,11)}。Fig. 1に代表的なMM

装置の模式図を示す。図中の矢印はボール・容器の運動を示している。ナノ結晶粒組織やアモルファス組織などの形成を目的とする場合には、Fig. 1(a)に示すような縦横の振動を組み合わせた多軸振動型や、(b)に示す遊星回転によってボールと粉末を運動させる遊星型などの高エネルギーミリングと呼ばれる方法が多く用いられている。また、大量生産を目的とする場合には、Fig. 1(c), (d)に示すようなブレードの回転によってボールと粉末を撹拌するアトライター型や、粉末とボールを封入した巨大なドラムを水平回転させる転動型の装置が用いられている。前者では回転するインペラによって強制的に撹拌するため、試料粉末に均等な強加工を施すことが可能であり、MM装置の中では加工時間も比較的短い。後者は、より産業用に適したMM装置であり、他のMM装置に比べ加工エネルギーは小さく長時間のMMが必要であるが、一回に1トン以上の粉末を処理することも可能である。また、連続でミリング処理できる装置も開発されるなど、目的とする生産量や加工度に応じた様々な方式がある。

Fig. 2にUmemoto¹²⁾による種々の加工プロセスや製造プロセスと結晶粒微細化の関係図を示す。強ひずみ加工法の代表的な手法には、繰返しせん断変形(Equal Channel Angular Pressing: ECAP)法¹³⁾、繰返し重ね圧延(Accumulative Roll Bonding: ARB)法¹⁴⁾、高圧ねじり変形(High Pressure Torsion: HPT)法¹⁵⁾などがある。いずれもバルク金属材料に強ひずみ加工を施し、アルミ合金や炭素鋼といった一般構

平成20年9月9日受付 平成20年9月9日受理 (Received on Sep. 9, 2008; Accepted on Sep. 9, 2008)

* 立命館大学理工学部機械工学科 (Department of Mechanical Engineering, Ritsumeikan University, Noji-higashi 1-1-1 Kusatsu 525-8577)

*2 立命館大学大学院生 (現: (株) 日鐵テクノロジー) (Graduate Student, Ritsumeikan University, now Nippon Steel Technoresearch Corporation)

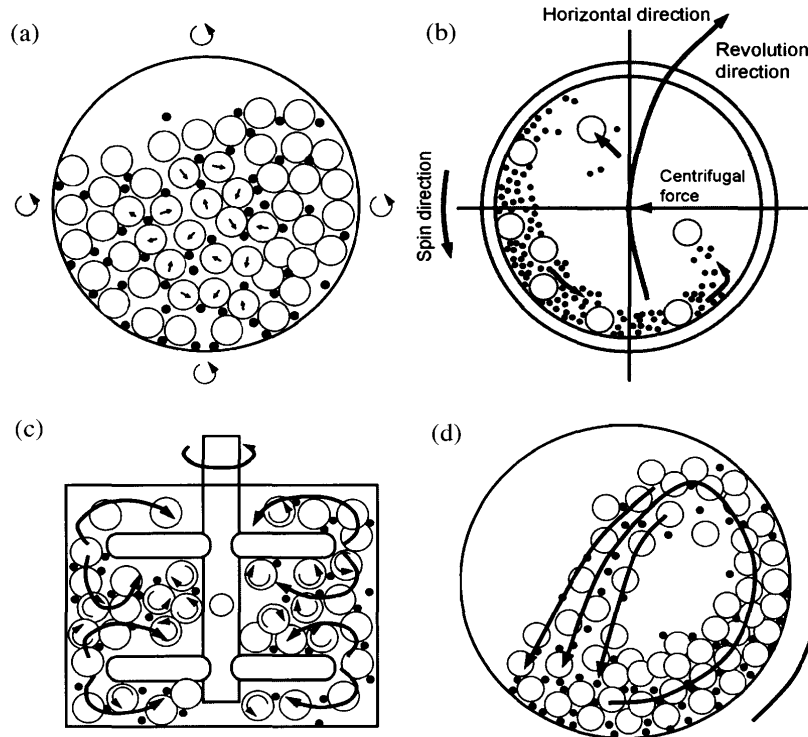


Fig. 1. Pattern diagrams of ball milling methods such as (a) shaker milling, (b) planetary milling, (c) attritor milling and (d) rotary milling.^{2,10)}

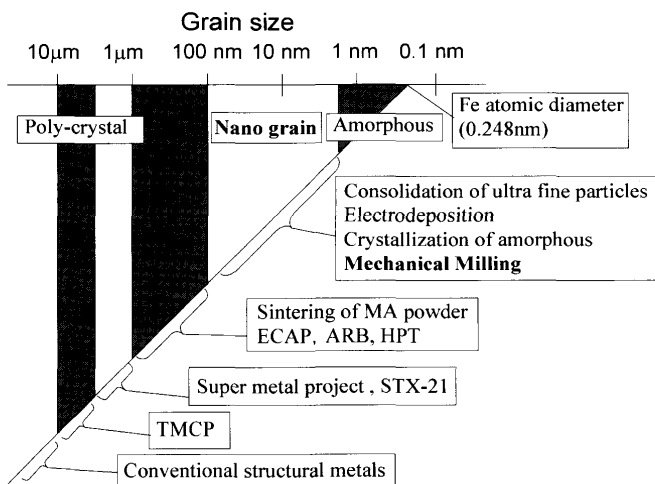


Fig. 2. Production methods of fine grain materials for various grain size ranges.¹²⁾

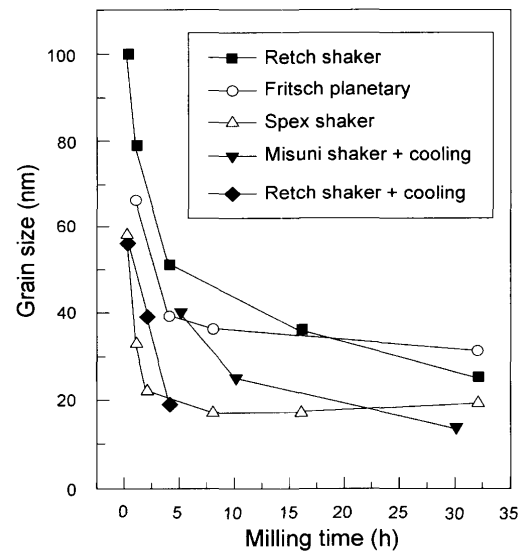


Fig. 3. Relationship between average grain size and milling time in pure Fe powder processed by various mechanical milling methods.²²⁾

造用材料の結晶粒微細化を目的とした研究が行われている^{16,17)}。これらの強ひずみ加工法では、1パスあたりの変形量やその繰返し回数を調節することで供試材に蓄積される総ひずみ量を自在に制御できるため、結晶粒微細化メカニズムにおける加工条件の影響が詳細に検討できる¹⁸⁾。しかしながら、多くの場合、結晶粒を100 nm以下までに微細化することが困難であり、ある一定の繰返し数を超えると微細化の進行が停滞することが報告されている^{19,20)}。一方、これらの強ひずみ加工法と比較して、MM法は粉末とボール・容器との衝突の繰返しによって変形が加わるため、ひずみ量の定量的な評価は困難であるが、結

晶粒径を10 nm以下にまで微細化できる²¹⁾。MMによる強ひずみ加工でより微細な結晶粒組織が形成される原因として、MM法では高ひずみ速度変形による高密度の転位の導入、常温に近い加工温度による回復の抑制、多方向からの変形による複雑なすべり系の稼働、などの複数の要素が関わっていると考えられている^{12,20)}。

Fig. 3に各種MM方式による99.5% Fe粉末の、MM時間にもなう結晶粒の微細化過程を示す²²⁾。Fig. 3からわか

るように、いずれの方式でもミリング初期に急速に結晶粒微細化が起こる。また、同一方式であっても冷却して処理することにより加工によるひずみの回復が阻害され、より微細化が進む。

異なるMM方式で得られた結果の比較を行う際には、MM条件の様々な影響について慎重な検討が必要である。供試材粉末の材料特性やボール・容器の材質も大きな影響を及ぼし、MM後に得られる粉末の状態や微細組織が異なる^{23,24)}。例えば、供試材粉末同士の造粒やボール・容器への凝着などの現象が発生することがある^{2,25)}。特に、この現象は延性材料において顕著であり、加工度の低下や処理粉末の回収率の減少など、効率低下の原因となる。一方、脆性材料においては、MM中に粉末は凝着を起こしにくく粉砕されて微粉化される。このような接合されにくい状態の粉末では粉末間の拡散が抑制されるため、合金化やアモルファス相の生成は起こりにくい²⁾。

MMやMA粉末への不純物の混入も大きな問題となる。ミリングに用いるボール・容器の材質には、ステンレス鋼²⁶⁾、超硬合金²⁷⁾、瑪瑙²⁸⁾、部分安定化ジルコニア²⁹⁾、TZM合金³⁰⁾などが用いられている。不純物の混入により、酸化物や炭窒化物が生成、分散して結果的に高強度化した等の例^{31,32)}があるが、ほとんどの場合、不純物の混入は材料特性を低下させる原因となる。不純物の混入を避けるためには、粉末と同一素材の容器を使用することが望ましいが、それができない場合には不純物の混入を抑制するためにボールと容器の表面を供試材と同じ材料でコーティングする方法がある³³⁾。

ミリングエネルギーを定量的に評価することは非常に難しいが、 $10^4 \sim 10^5$ s 程度の高ひずみ速度であると見積もられている³⁴⁾。ミリングエネルギーの大小に及ぼす要素として、ミリング時の回転速度、処理時間、処理温度^{35,36)}、粉末とボールの重量比³⁷⁾、雰囲気²⁾、ミリング助剤³⁸⁻⁴⁰⁾、などある。ミリングの回転数を調整することで容器内部の粉末とボールの挙動を制御することが可能である。高速で回転するほどより短時間に大きな加工が施せるとは限らず、ミリングの方式それぞれに最適な条件があり、高速で回転させても逆に加工度が低下する場合もある²⁾。例えば、遊星型や転動型の場合、ある回転速度以上では遠心力の影響でボールが壁面に沿って運動するために粉末に加工が加わらなくなる。処理温度については、ミリング中の容器内部の温度上昇に注意しなければならない。適当な冷却を施せば、遊星型MM装置においては加工中の温度をおよそ333K以下に保つことができる³⁵⁾が、このようなMM時の発熱はMM装置の方式に大きく依存する²⁾。また、振動型ボールミル装置では、容器周辺に冷却液を循環させることで温度制御を行うことが構造上容易であり、液体窒素を利用することで約85Kという極低温でミリングを施すことができる³⁶⁾。

3. MM法によるナノ結晶組織の形成

MM法では、前述のように10 nm程度のナノ結晶粒が生成するが、純Fe粉末における微細組織の不連続な変化¹²⁾や、オーステナイト系ステンレス鋼におけるナノ結晶粒化に伴う相変態^{41,42)}などの報告がある。

ナノ結晶化過程については、数100 μm 以上の粒子径の大きな粉末に対してミリングを施し、粉末表面から内部への加工組織の変化の観察が行われている⁴¹⁻⁴³⁾。この観察手法では、同一粉末を用いてミリングの初期段階（粉末内部の比較的加工度の小さな領域）から後期段階（粉末表面部の強加工領域）の、結晶粒微細化の連続的な組織変化を検討することが可能である。ミリングによるナノ結晶粒組織の形成過程では、ナノ結晶粒の生成に先立って幅数10 nm、長さ数100 nmの伸長した粒で構成される層状のナノレイヤー組織が形成され、その後ナノレイヤーが分断されてナノ結晶粒が生成するという特徴がある^{12,41,42)}。

結晶粒の微細化は、方位差の大きな微細粒の形成、転位セル組織の回転や、変形双晶の生成による結晶粒の分割、などの現象によって進行することが報告されている⁴⁴⁻⁴⁶⁾が、これらの現象は加工条件、供試材の積層欠陥エネルギー、融点などによって大きく変化する。加工条件の選択において最も重要な要素の一つは加工中の温度であり、加工により導入された転位の回復を抑制するために低温での加工が微細化に有効である。すなわち、ナノ結晶粒組織の形成には、加工による転位の蓄積と回復が極めて重要である。また、変形双晶の生成は加工温度に依存し、低温加工では多数の変形双晶が生成されることで微細化が促進される⁴⁷⁾。

Fig. 4にOleszakら⁴⁸⁾による各種FCC金属に転動式ボールミル装置でミリングを施した際の、ミリング時間と結晶粒径、およびひずみ量との関係図を示す。Fig. 4(a)からミリング初期に結晶粒が急速に微細化され、その後、時間の増加とともに微細化が徐々に進行することがわかる。ひずみに関しては、(b)に示すようにミリング初期に極大となった後、減少している。すなわち、ミリングにより加工度が増加すると転位や格子ひずみ等が多量に導入され、それにとまって結晶粒が微細化される。その後、ひずみが低下しているが、実際のナノ結晶粒観察においても長時間ミリングした試料では、転位密度が低いことが報告されている⁴⁸⁻⁵¹⁾。これは、ナノ結晶粒組織では、単位体積あたりの粒界面積が著しく大きいため転位の消滅場所が多数存在し、そして、多量に存在する空孔により転位の回復速度が速いために、加工後、測定までの短時間に、室温付近においてもひずみや転位密度の低下が起こったものと考えられる。

同様に、MM加工により得られる最小結晶粒径に影響を及ぼす要因として、供試材の融点があげられる。Koch⁵²⁾、

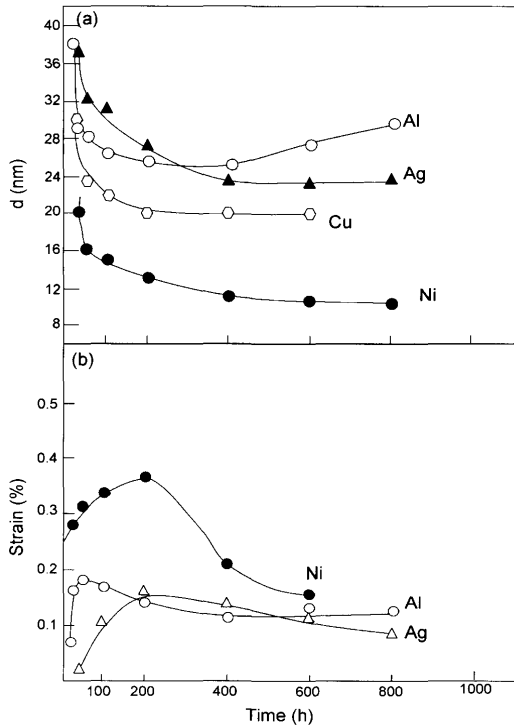


Fig. 4. Relationships between milling time and (a) average grain size and (b) root-mean-square strain in various FCC metals.⁴⁸⁾

Eckert ら⁵³⁾, Mohamed ら⁵⁴⁾は, MM法において最小結晶粒径と融点との間の強い相関性があることを報告している。Fig. 5に, Mohamed ら⁵⁴⁾による, 純金属粉末および合金粉末におけるMM加工によって得られる最小結晶粒径と融点との関係について示す。図に示されるように, 融点が高くなるにつれて最小結晶粒径も小さくなるが, これは低融点材料ほど加工中および加工後の転位等の回復が進みやすいためと考えられる。

また, 結晶粒微細化の限界に関しては, 刃状転位の転位間斥力, 活性化エネルギーなどの観点からの検討がなされている^{55,56)}。さらに, 積層欠陥エネルギーの大小が微細化に及ぼす影響に関する研究も多く報告されている⁵⁶⁻⁵⁹⁾。積層欠陥エネルギーは変形組織の形成に大きな影響を与えるため, 結晶粒の微細化メカニズムを考える上で重要である。各種純金属粉末において, 積層欠陥エネルギーと最小結晶粒径との間には強い相関関係が存在し, 積層欠陥エネルギーが小さい材料ほど結晶粒が微細化しやすいことが報告⁵⁶⁾されている。

4. MM法を利用した材料の結晶粒微細化

MM処理により強ひずみ加工された粉末は前述のように結晶粒が微細化し, ナノ結晶粒組織が容易に得られる。以下に, 純チタン, ステンレス鋼, タングステンのミリングによるナノ結晶粒生成過程およびナノ結晶粉末の応用例^{41-43,60-62)}について示す。

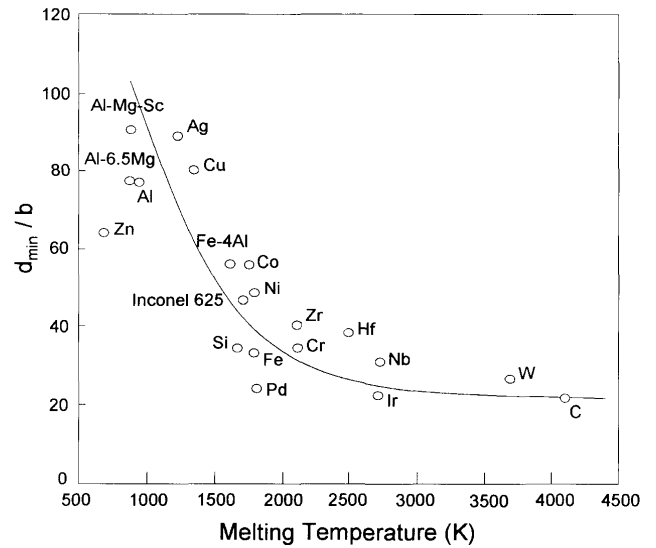


Fig. 5. Relationship between the melting temperature and the minimum grain size formed by the mechanical milling.⁵⁴⁾

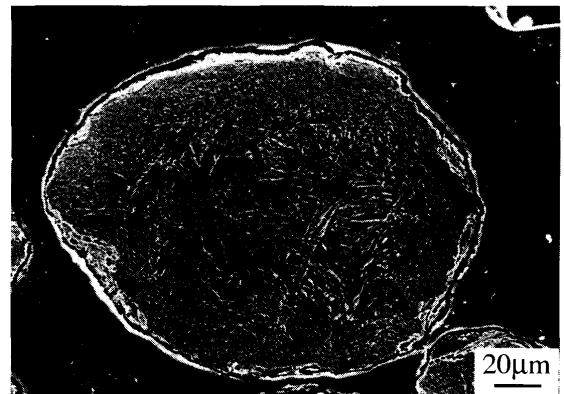


Fig. 6. SEM micrograph of the cross section of pure Ti powder milled for 90 ks.

粉末粒子径約100 μmの純チタン粉末(Ti>99.8%)に対して, 遊星型MM装置を用いて, MM処理を行った。MM条件は, 超硬製の容器にSUJ2製のボールを用い, ボール:粉末の重量比は1.8:1で, Ar雰囲気でミリング時間は90 ksである。本実験では, ミリング容器とボールにあらかじめ純チタン粉末をミリングによりコーティングすることにより, 不純物の混入を防いでいる。Fig. 6に, ミリングしたチタン粉末の断面のSEM組織を示す。このチタン粉末では, 粉末表面で最も加工が大きく, 中心部に向かって加工度は低下しており, 表面から約20 μmまでの領域と粉末中心部分とで異なる2重構造の微細組織が観察される。Fig. 7に, この粉末表面付近より撮影したTEM組織を示す。Fig. 7(a)は, 粉末表面から内部に向かって約12 μm程度までの組織であり, 写真上部はほぼ粉末最表面に対応している。また, (b)は粉末表面から約3 μmの位置での粉末表面部近傍の組織であり, 結晶粒径50~100 nmの等軸ナノ結晶粒が観察される。Fig. 7(a)より, 粉末表面から内部に向かって約5 μmまでの領域は結晶粒径50~100 nm程度の等

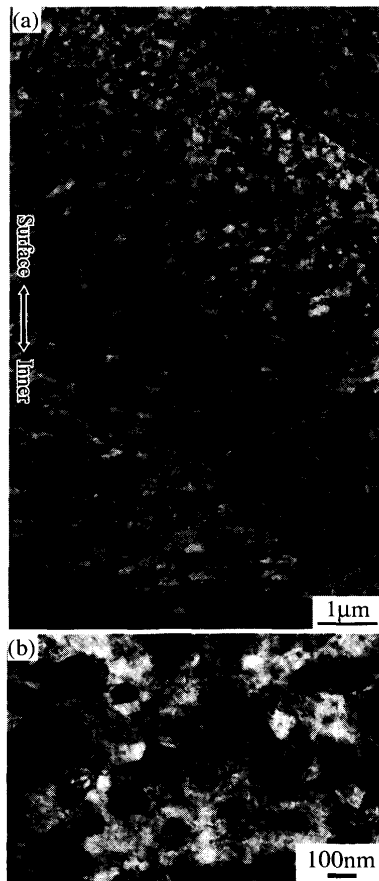


Fig. 7. TEM micrographs in the vicinity of the surface of the Ti powder milled for 90 ks. (a) reveals that nano grain structure is formed from the nano layer structure. (b) shows nano grain structure of about $3\ \mu\text{m}$ area from the powder surface.

軸ナノ結晶粒組織であり、さらに、粉末内部に幅約100 nm、長さ $2\ \mu\text{m}$ の伸長した粒からなる層状のナノレイヤー組織が形成されていることがわかる。このようなナノレイヤー組織の形成と等軸状のナノ結晶粒の生成はMM処理時間とともに進行する^{12,27,41-43,60-62}。

ナノレイヤー組織の形成とナノ結晶化の過程は他の金属粉末でも同様に存在する。Fig. 8は、SUS316L鋼粉末をミリングしたときのTEM組織である。Fig. 7に示した純チタン粉末と同様に、粉末内部から表面方向にかけてナノレイヤー組織から等軸ナノ結晶粒組織への変化が観察される。また、SUS316L鋼では、ナノ結晶粒組織の形成の際に、変態によりナノフェライト組織が形成される^{41,42}。

Fig. 9にタングステン粉末に対してミリングした例を示す。タングステン粉末の粒子径は約 $3\ \mu\text{m}$ であり、MM条件は超硬製のボールと容器を用い、不純物の混入を防ぐために、ミリング前に容器とボールはタングステンでコーティング処理をした。Fig. 9は、MM時間36 ks (a)と360 ks (b)のタングステン粉末のTEM組織である。Fig. 9(a)に示すように、加工時間の短いタングステン粉末の微細組織は幅20 nm程度のナノレイヤー構造を呈し、一方、Fig. 9(b)の長時間加工を行ったタングステン粉末は20 nm程度の粒径

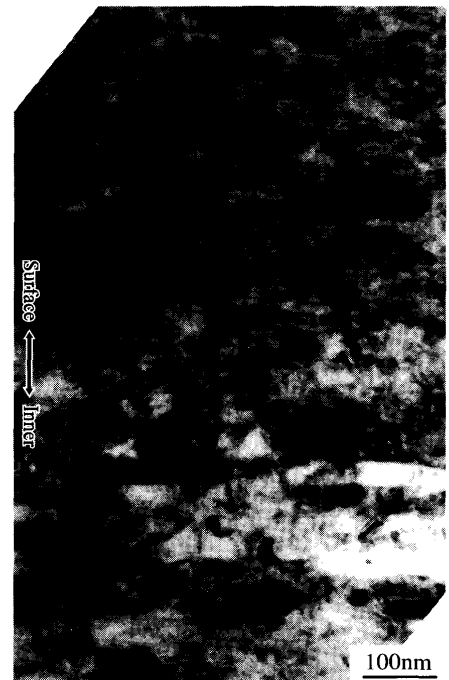


Fig. 8. TEM micrograph in the vicinity of the surface of SUS316L stainless steel powder milled for 360 ks.

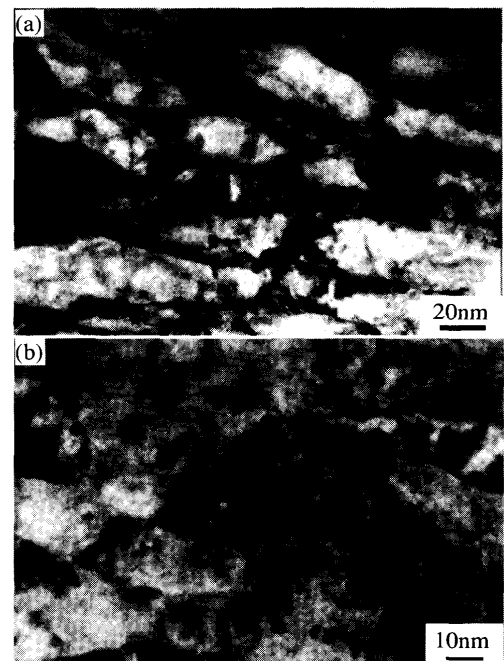


Fig. 9. TEM micrographs of the W powder milled for (a) 36 ks and (b) 360 ks.

を持つ等軸ナノ結晶粒組織となっている。このことは、常温での延性に乏しいタングステンにおいても、結晶粒微細化過程において、純チタン、SUS316L鋼と同様に、ナノレイヤー組織から等軸ナノ結晶粒組織が形成されることを示している。

Fig.10は、受入ままと360 ksのMM処理を施したタングステン粉末の焼結密度と焼結温度との関係である。Fig.10より明らかなように、通常のタングステン粉末では十分な

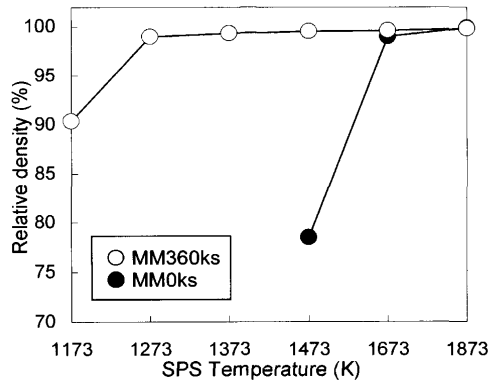


Fig. 10. Relationship between relative density and sintering temperature of the W powders with and without MM360 ks treatment.

焼結密度を得るためには1673K以上の焼結温度が必要であるが、ナノ結晶タングステン粉末では1273Kの焼結温度でこれまでと同程度の焼結密度を得ることができる²⁷⁾。さらに、ミリングされナノ結晶粒組織となったタングステン粉末の焼結体は1273Kでひずみ速度感受性指数 $m=0.4$ を示し、良好な超塑性変形能を有する⁶³⁾。

5. MM法による新しい組織制御方法

以上のように、ミリングによりナノ結晶化が容易に達成できる。しかしながら、ナノ結晶粒材料の機械的性質は通常材よりも高強度を示す一方で、ナノ結晶粒組織の塑性不安定性のため延性に乏しい⁶⁴⁾。このような点を改善する方法として、高強度を示すナノ結晶粒組織と延性に富むメゾ結晶粒組織の両方を併せ持つナノ/メゾ複合組織制御法⁶⁰⁻⁶²⁾が提案されている。

前述のFig. 6, 7に示すように、ミリング強度の制御により、粉末表面はナノ結晶粒組織、粉末中心部は通常加工組織を有する粉末を作製することができる。このような組織をシェル/コア構造と呼び、その模式図をFig.11(a)に示す。表面がナノ結晶粒で構成されるシェル、内部が比較的粗大な結晶粒を有するコアからなるシェル/コア構造を有する粉末から焼結体を作製すると、Fig.11(b)に示すようなシェルがネットワーク状に配置され、コアが独立して分散したハイブリッド微細組織構造となる。Fig.12は、90ksのミリング処理を施した純チタン粉末の熱間圧延焼結法(Hot Roll Sintering: HRS)⁶⁰⁻⁶²⁾により得られた焼結体のTEM組織である。焼結体の微細組織が、Fig.11(b)に示されるような、ナノ結晶粒部(シェル)と通常強加工部(コア)により構成されるナノ/メゾハイブリッド微細構造を呈することがわかる。このような複合組織構造を持つ純チタンの引張試験結果を、Fig.13に示す。Fig.13は引張強度(σ_b)と破断伸び(ϵ)の関係を示しており、Bulk, H.R., C.R.はそれぞれ溶製材、溶製材の90%熱間圧延材および90%冷間圧延材

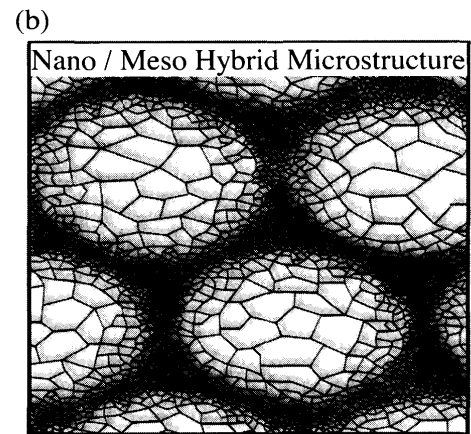
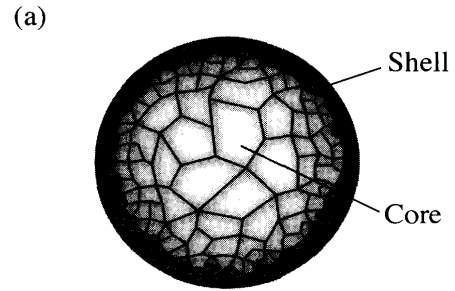


Fig. 11. Schematic illustrations of (a) shell/core structured powder and (b) nano/meso hybrid microstructure.

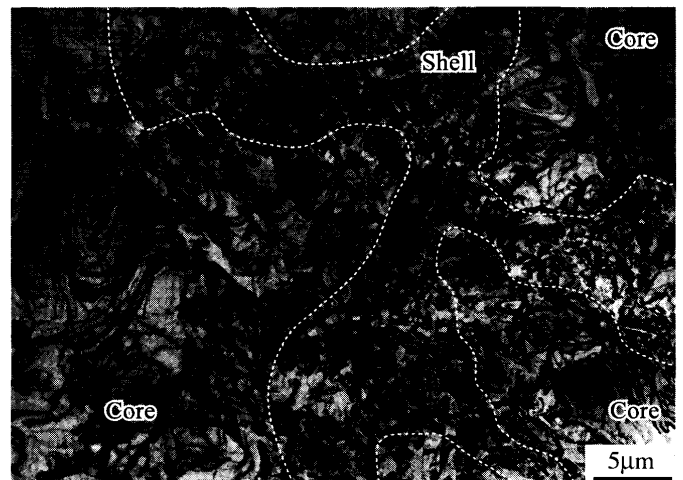


Fig. 12. TEM micrograph of a shell/core hybrid microstructure of the HRS compact of the pure Ti powder milled for 90 ks.

を示している。Fig.13から、MM処理によりナノ/メゾ複合微細組織構造を有する焼結体は、そうでないものよりも強度および延性に優れていることがわかる。また、ナノ/メゾ複合組織を有するSUS316L鋼、Ti-6Al-4V合金でも同様に、強度・延性バランスに優れた特性を付与することができる⁶⁰⁻⁶²⁾。

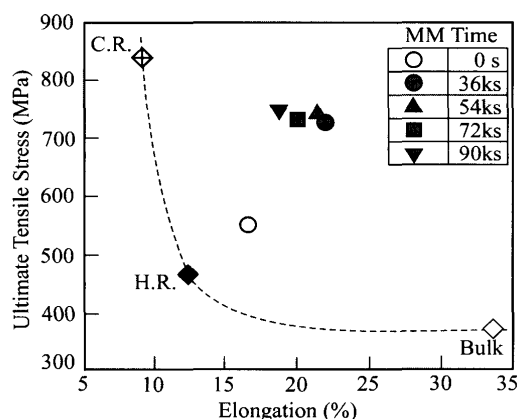


Fig. 13. Result of tensile tests of the HRS compacts of pure Ti powder milled for various MM time. The figure also indicates results of the conventional pure Ti materials, i.e., "C.R." as 90% cold rolled annealed Ti, "H.R." as 90% hot rolled Ti at 1173K, and "Bulk" as an annealed bulk Ti, respectively.

6. まとめ

強ひずみ加工法の一つであるメカニカルミリング(MM)法の特徴を、以下にまとめる。

(1) MM法は、金属粉末に対してあらゆる方向から強加工を行うことができ、容易にナノ結晶粒材料を作製することができる。

(2) MM法による結晶粒微細化の度合いは、ミリング方式やミリング条件などにより変化するが、いずれの場合もナノ結晶粒組織を得ることができる。

(3) MM法による結晶粒微細化過程では、まずナノレイヤー構造が形成され、その後ナノレイヤーが分断されてナノ結晶粒が生成する。ミリング加工による最小結晶粒径は、供試材の融点や積層欠陥エネルギー等に影響される。

(4) メカニカルミリングにより作製したナノ結晶タンゲステン粉末は、良好な焼結性を示す。さらに、ミリング強度を制御することにより得られるシェル/コア構造のミリング粉末を焼結すると、シェルがネットワーク上に配置しコアが独立して分散したハイブリッド組織構造となる。純チタンのハイブリッド組織を有する焼結体の機械的特性は、強度・延性バランスに優れる。

以上のように、MM法は、ナノ結晶粒材料を作製できるだけでなく、優れた機械的性質を有する高機能材料を開発することが可能であり、今後の展開が期待される。

文 献

- 1) J.Y.Huang, Y.K.Wu and H.Q.Ye: *Microsc. Res. Technol.*, **40** (1998) 101.
- 2) C.Suryanarayana: *Prog. Mater. Sci.*, **46** (2001), 1.
- 3) C.C.Koch, O.B.Cavin, C.G.McKamey and J.O.Scarbrough: *Appl. Phys. Lett.*, **43** (1983), 1017.
- 4) H.Wang, J.F.Li, C.W.Nan and M.Zhou: *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006), 092104.

- 5) C.C.Koch: *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **19** (1989), 121.
- 6) B.S.Murty and S.Ranganathan: *Int. Mater. Rev.*, **43** (1998), 101.
- 7) H.Gleiter: *Prog. Mater. Sci.*, **33** (1989), 223.
- 8) S.Matsuno, M.Takami and K.Ameyama: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **53** (2004), 765.
- 9) D.R.Lesuer, C.K.Syn and O.D.Sherby: *Mater. Trans.*, **47** (2006), 1508.
- 10) C.Suryanarayana: *ASM Handbook*, Vol. 7, Powder Metal Technologies and Applications, ASM Int., (1998), 80.
- 11) H.Zoz, K.Ameyama, S.Umekawa, H.Ren and V.D.Jaramillo: *Metall.*, **57** (2003), 640.
- 12) M.Umemoto: *Mater. Trans.*, **44** (2003), 1900.
- 13) R.Z.Valiev, N.A.Krasilnikov and N.K.Tsenev: *Mater. Sci. Eng. A*, **A137** (1991), 35.
- 14) N.Tsuji, Y.Saito, S.H.Lee and Y.Minamino: *Adv. Eng. Mater.*, **5** (2003), 338.
- 15) R.Z.Valiev, A.V.Korznikov and R.R.Mulyukov: *Mater. Sci. Eng.*, **A168** (1993), 141.
- 16) Y.Saito, N.Tsuji, H.Utsunomiya, T.Sakai and R.G.Hong: *Scr. Mater.*, **39** (1998), 1221.
- 17) K.T.Park, Y.S.Kim, J.G.Lee and D.H.Shin: *Mater. Sci. Eng.*, **293** (2000), 165.
- 18) R.Z.Valiev, R.K.Islamgaliev and I.V.Alexandrov: *Prog. Mater. Sci.*, **45** (2000), 103.
- 19) M.Furukawa, Z.Horita, M.Nemoto and T.G.Langton: *J. Mater. Sci.*, **36** (2001), 2835.
- 20) N.Tsuji, T.Toyota, Y.Minamoto, Y.Koizumi, T.Yamane, M.Komatsu and M.Kiritani: *Mater. Sci. Eng. A*, **A350** (2003), 108.
- 21) Y.Xu, M.Umemoto and K.Tsuchiya: *Mater. Trans.*, **43** (2002), 2205.
- 22) I.Borner and J.Eckert: *Mater. Sci. Eng. A*, **A226-228** (1997), 541.
- 23) R.Z.Valiev, R.K.Islamgaliev and I.V.Alexandrov: *Prog. Mater. Sci.*, **45** (2000), 103.
- 24) M.A.Farghalli and X.Yuwei: *Mater. Sci. Eng. A*, **A354** (2003), 133.
- 25) J.Y.Huang, Y.K.Wu and H.Q.Ye: *Mater. Sci. Eng. A*, **A199** (1995), 165.
- 26) S.Ohsaki, K.Hono, H.Hidaka and S.Takaki: *Scr. Mater.*, **52** (2005), 271.
- 27) E.Oda, H.Fujiwara and K.Ameyama: *Mater. Trans.*, **49** (2008), 54.
- 28) A.Tonejc, D.Duzevic and A.M.Tonejc: *Mater. Sci. Eng.*, **A134** (1991), 1372.
- 29) K.Tokumitsu: *Mater. Sci. Forum*, **235-238** (1997), 127.
- 30) Y.Ishijima, H.Kurishita, H.Arakawa, M.Hasegawa, Y.Hiraoka, T.Takida and K.Takebe: *Mater. Trans.*, **46** (2005), 568.
- 31) D.B.Witkin and E.J.Lavernia: *Prog. Mater. Sci.*, **51** (2006), 1.
- 32) F.Zhou, J.Lee, S.Dallek and E.J.Lavernia: *J. Mater. Res.*, **16** (2001), 3451.
- 33) N.Miyano, K.Tagaya, K.Kawase, K.Ameyama and S.Sugiyama: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **52** (2003), 783.
- 34) M.Umemoto, Z.G.Liu and K.Tsuchiya: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **48** (2001), 929.
- 35) K.Ameyama: *Scr. Mater.*, **38** (1998), 517.
- 36) B.Huang, R.J.Perez, P.J.Crawford, A.A.Sharif, S.R.Nutt and E.J.Lavernia: *Nanostruct. Mater.*, **5** (1995), 545.
- 37) C.Suryanarayana, G.H.Chen and F.H.Froes: *Scr. Metall. Mater.*, **26** (1992), 1727.
- 38) Y.Do, H.Akimoto, K.Matsuki, T.Aida and S.Ochiai: *J. Jpn. Inst. Met.*, **64** (2000), 518.
- 39) T.Fujii, S.Sodeoka and K.Ameyama: *J. Jpn. Inst. Met.*, **62** (1998), 945.
- 40) M.Ishimaru and H.Ino: *J. Jpn. Inst. Met.*, **69** (2005), 863.
- 41) H.Fujiwara, H.Inomoto and K.Ameyama: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 839.
- 42) H.Fujiwara, H.Inomoto, R.Sanada and K.Ameyama: *Scr. Mater.*, **44** (2001), 2039.
- 43) M.Umemoto, K.Tsuchiya and Z.G.Liu: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **50** (2003), 189.
- 44) A.Mishra, B.K.Kad, F.Gregori and M.A.Meyers: *Acta Mater.*, **55** (2007), 13.
- 45) O.Sitdikov and R.Kaibyshev: *Mater. Trans.*, **42** (2001), 1928.
- 46) C.X.Huang, K.Wang, S.D.Wu, Z.F.Zhang, G.Y.Li and S.X.Li: *Acta Mater.*, **54** (2006), 655.

- 47) 例えば, 改訂 機械材料学, 日本材料学会編, (2005), 37.
- 48) D.Oleszak and P.H.Shingu: *J. Appl. Phys.*, **79** (1996), 2975.
- 49) K.Ameyama, M.Hiromitsu and N.Imai: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 357.
- 50) B.Q.Zhang, L.Lu and M.O.Lai: *Physica*, **B325** (2003), 120.
- 51) X.Zhang, H.Wang, M.Kassem, J.Narayan and C.C.Koch: *J. Mater. Res.*, **16** (2001), 3485.
- 52) C.C.Koch: *Nanostruct. Mater.*, **9** (1997), 13.
- 53) J.Eckert, J.C.Holzer, C.E.Krill III and W.L.Johnson: *J. Mater. Res.*, **7** (1992), 1751.
- 54) F.A.Mohamed and Y.Xun: *Mater. Sci. Eng. A*, **A354** (2003), 133.
- 55) J.Eckert, J.C.Holzer, C.E.Krill III and W.L.Johnson: *J. Mater. Res.*, **7** (1992), 1980.
- 56) F.A.Mohamed: *Acta Mater.*, **51** (2003), 4107.
- 57) Y.H.Zhao, X.Z.Liao, Y.T.Zhu, Z.Horita and T.G.Langdon: *Mater. Sci. Eng. A*, **A410–411** (2005), 188.
- 58) H.W.Zhang, Z.K.Hei, G.Liu, J.Lu and K.Lu: *Acta Mater.*, **51** (2003), 1871.
- 59) A.Rohatgi, K.S.Vecchio and G.T.Gray III: *Metall. Mater. Trans. A*, **32A** (2001), 135.
- 60) H.Fujiwara, R.Akada, Y.Yoshita and K.Ameyama: *Mater. Sci. Forum*, **503–504** (2006), 227.
- 61) H.Fujiwara, R.Akada, A.Noro, Y.Yoshita and K.Ameyama: *Mater. Trans.*, **49** (2008), 90.
- 62) H.Fujiwara, K.Ono, A.Noro and K.Ameyama: *Ti-2007 Sci. Technol.*, ed. by M. Ninomi, S. Akiyama, M. Ikeda, M. Hagiwara and K. Murakami, The Japan Institute of Metals, (2007), 419.
- 63) K.Ameyama, E.Oda and H.Fujiwara: *Mat. -wiss. u. Werkstofftech.*, **39** (2008), 336.
- 64) E.Ma: *Scr. Mater.*, **49** (2003), 663.