



S. Takagi

メカニカルミリング粉末の温間鍛造法による 高強度超微細粒鋼の作製

高木 眞一*

1. はじめに

鉄鋼材料の結晶粒径を $1\mu\text{m}$ 以下の領域にまで微細化すると、従来鋼の強度が飛躍的に向上することが示され、“超微細粒鋼”と称して実用化が期待されてきた。超微細粒鋼が量産されれば、様々な工業製品の革新的な高効率化、高出力化、小型化、軽量化、長寿命化などが実現できることから、1990年代から国家プロジェクトを¹⁾²⁾はじめとして、鉄鋼材料の結晶粒微細化に関する研究が精力的に行われてきた。超微細粒鋼を創製する方法として、現状の制御圧延技術³⁾をさらに進化させた手法⁴⁾によるものに加えて、新しいプロセス技術として、ARB (Accumulative Roll-Bonding) 法⁴⁾、ECAP (Equal Channel-Angular Pressing) 法⁵⁾、メカニカルミリング (以下、MM と略記する) 法⁶⁾などの新技術が開発されている。

本稿で紹介する MM 法は、硬質のボールと原料粉末を激しく衝突させ多方向からの大ひずみ加工を繰り返すことにより、粉末内部をナノ結晶化する処理であり、この粉末を粒成長に留意しながら固化成形すると高強度超微細粒鋼ができる。すでに、工業用純鉄粉を用いて 0.2% 耐力が 1.6GPa (平均粒径 $0.18\mu\text{m}$) にも達するなど⁷⁾、ステンレス鋼⁸⁾、酸化物分散鋼⁹⁾などの高強度超微細粒鋼が作製されている。この手法は、高度な冶金学に基づく組織制御技術や巨大な製造設備を必要としない点で魅力的な製造方法であるが、現状の MM 処理が長時間を要するバッチ処理であることと、固化成形に際して、容器中に MM 粉末を真空封入して圧延加工や押出し加工するなど手間のかかるプロセスが必要なことから実用プロセスとして採用する機運に乏しい。本稿では上記の短所のうち後者を改善するために、真空封入を必要としない固化成形法を試みたので、得られた超微細粒鋼のマイクロ組織と機

械的性質について報告する。

2. 実験方法

2.1 超微細粒鋼の作製

Fig.1に、超微細粒鋼の作製手順を模式的に示す。まず、カーボニル鉄粉 (平均粒子径約 $5\mu\text{m}$)、フェロチタン粉末 (Fe-42.1mass%Ti)、 Fe_2O_3 粉末を Fe-1.0mass%Ti-0.4mass%O の組成に配合した混合粉末を MM 処理に供した。ここで、チタンと酸素を添加したのは、チタン酸化物の析出による固化成形工程での粒成長の抑制を目的としている。MM 処理は混合粉末と鋼製ボール (SUJ2 製、直径約 10mm) を重量比が 10:1 になるようにステンレス製容器 (SUS304 製、容積 200ml) に充填し、容器内部をアルゴンガスで置換した後、高速遊星ボールミル (栗本鐵工所製、ハイジー HBX-E) を用いて実施した。MM 処理時間は 360ksec である。MM 処理した粉末は、Fig.2に示すような外径 25mm の薄肉円筒と上下に配した蓋からなる低炭素鋼 (S15C) 製の簡易容器に充填した後、不活性ガスの気流中で 873K ~ 973K の温間域に加熱した後、大気中に取り出して、直ちに 423K 程度に予熱した前方押し型を用いて温間鍛造することによって外径 8mm、長さ 110mm 程度の棒状固化成形体を得た。以下では固化成形直前の加熱温度を固化成形温度と称することにする。なお、この固化成形法は MM 処理粉末が崩壊するのを防ぐ目的で簡易容器を用いているものの、真空封入を要しないことから、技術的には連続生産が可能なプロセスであると考えている。

2.2 ミクロ組織と機械的性質の評価

MM 処理粉末の断面の硬さはマイクロビッカース硬度計

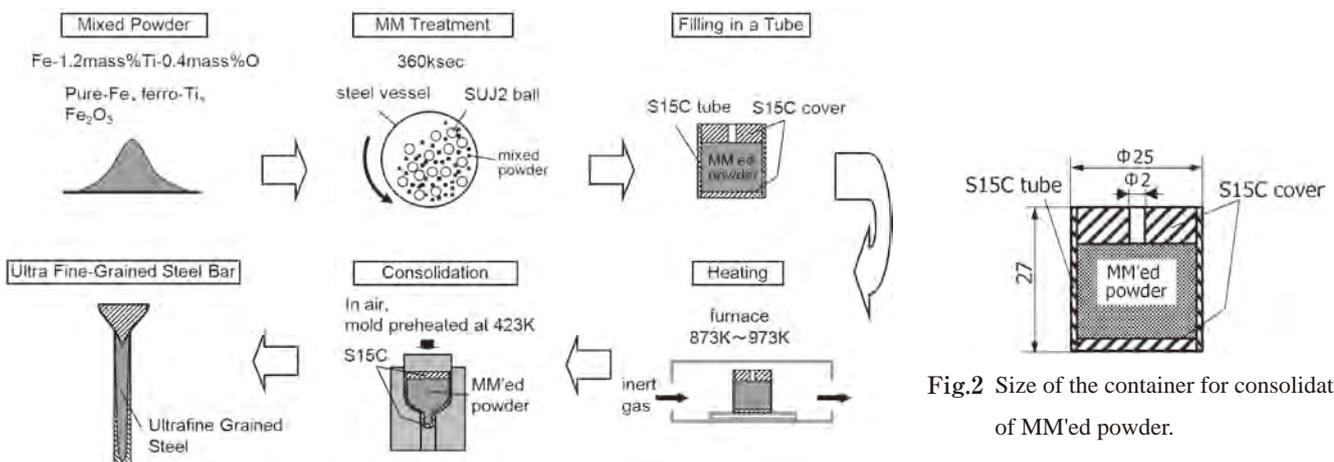


Fig.1 Schematic illustration of specimens preparation procedure.

*神奈川県産業技術センター機械・材料技術部 主任研究員

(AKASHI 製 MVK-H2) を用いて荷重 25gf で測定した。また、結晶粒径は X 回折プロファイルより Hall の方法¹⁰⁾ を用いて評価した。固化成形体のマイクロ組織は X 線回折法、走査型電子顕微鏡 (SEM, FEI 製 Srion) およびエネルギー分散型 X 線分光装置 (EDS) を備えた透過型電子顕微鏡 (TEM, TOPCON 製 EM-002B) を用いて観察した。

固化成形体の機械的性質は、室温での引張試験と平滑および切欠疲労試験によって評価した。引張試験は平行部径 4mm、標点間距離 14mm の試験片を用いて変位速度 0.5mm/min で実施した。伸び値は伸び計を破断するまで装着して全伸びを評価した。平滑疲労試験および切欠き疲労試験は 873K と 923K で固化成形した試料について、Fig.3 に示す試験片を機械加工して実施した。平行部と切欠き底部は研磨紙とアルミナ研磨剤を用いて鏡面に研磨した。触針式表面粗さ計で計測した研磨後の表面粗さは Ra=0.04 であった。疲労試験は電気油圧サーボ式疲労試験機 (Instron 製 8502 型) を用いて、室温、大気中で引張-圧縮の繰り返し応力を負荷して実施した。応力比は R=-1, 周波数は 10Hz である。

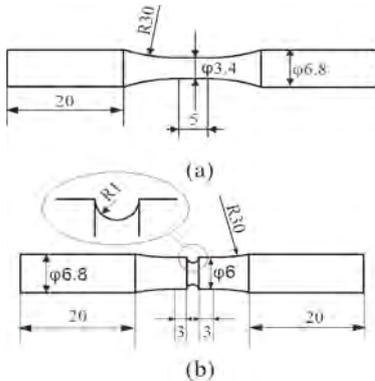


Fig.3 Shape and dimensions of specimen for fatigue test.
a) smooth specimen. b) notched specimen.

3. 実験結果および考察

3.1 MM処理によるナノ結晶化

Fig.4 に MM 処理時間の増加に伴う粉末の硬さの変化を示す。MM 処理粉末の硬さは 10ksec の MM 処理により約 6.0GPa まで急激に増加し、その後 360ksec まで徐々に増加する傾向を示した。固化成形に供した 360ksecMM 処理材の硬さは 7.84GPa であった。Fig.5 は MM 処理前の混合した原料粉末と 360ksecMM 処理した粉末の X 回折プロファイルと比較し

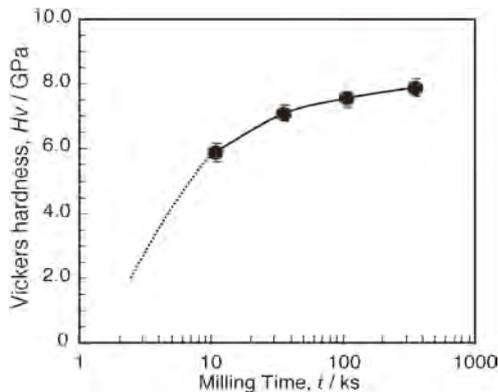


Fig.4 Relationship between Vickers hardness of the mechanically milled powder and mechanical milling time.

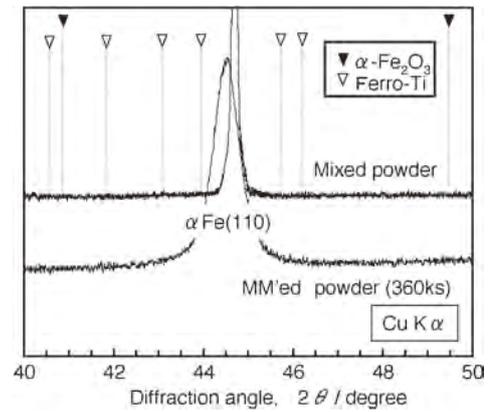


Fig.5 Change of X-ray diffraction spectra by mechanical milling.

たものである。原料粉末の回折ピークには、フェロチタン粉末と Fe₂O₃ 粉末の添加量が微量であることから、これらのピークはほとんど検出されず、α-Fe のピークのみが検出された。360ksecMM 処理した粉末においても α-Fe のピークのみが検出される点で共通であるが、回折ピークの幅が原料粉末と比較して広がっている。Hall の方法¹⁰⁾ を用いて、回折ピークの広がりから結晶粒径を見積ると 60nm であった。Takaki らの報告した MM 処理した純鉄粉末の硬さと結晶粒径の関係⁷⁾ と比較すると、本研究の結果とほぼ一致することから、MM 処理粉末の硬さは MM 処理による粉末内部のナノ結晶化に伴う結晶粒微細化強化によるものであると考えられる。

3.2 ミクロ組織

Fig.6 に 873K で固化成形した試料の長手方向断面 (L 断面) とこれに垂直な断面 (C 断面) の組織を TEM により観察した結果を示す。C 断面と L 断面の明視野像 (Fig.6(a), (c)) から、固化成形体の組織が等軸な微細粒によって構成されることが

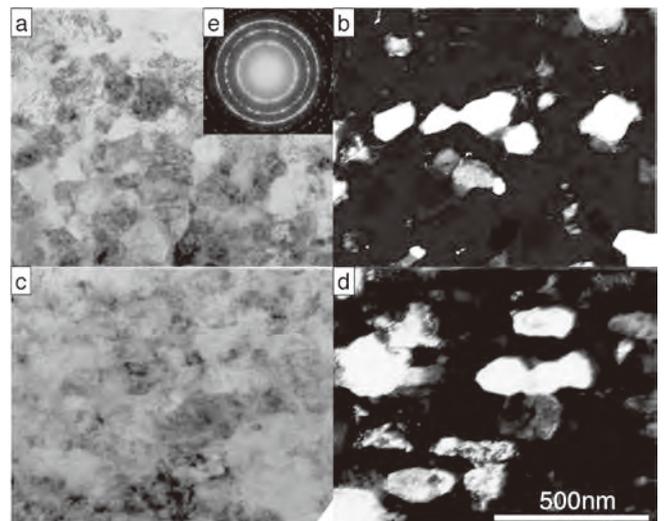


Fig.6 TEM images of the consolidated bar at 873K. a) and b) are the cross sectional bright field and dark field images respectively. c) and d) are the longitude sectional bright field and dark field images respectively. e) is selected area diffraction pattern taken from the cross section.

わかる。C断面から直径1.0 μm の制限視野絞りをを用いて観察した制限視野回折図形(SAD)(Fig.6(e))がリング状の形状を示すことから、この領域が方位差の大きな多数の結晶粒によって構成されていることが判明した。また、制限視野回折図形とこれとは別に測定したX線回折プロファイルから固化成形体の母相が体心立方構造を持つ $\alpha\text{-Fe}$ であることが確認できた。Fig.6(b), (c)に示す暗視野像によって個々の結晶粒のサイズを計測した結果、母相の平均結晶粒径は0.18 μm であった。Fig.7は抽出レプリカ法によって母相中からカーボン薄膜上に抽出された微細析出物のTEM像とEDS分析結果である。これらの析出物は直径が10nm~20nm程度の大きさを持ち、チタンと酸素で構成されることがわかる。なお、Fig.7(b)のEDXプロファイル中でCはレプリカ膜から、Cuはレプリカ膜を保持する試料ホルダーからそれぞれ検出されたものである。以上のことから、873Kで固化成形した試料は超微細フェライト粒母相と母相中に分散したチタン酸化物で構成されることが明らかになった。

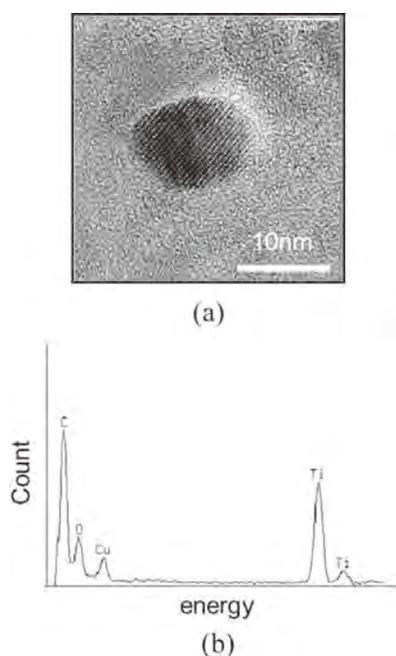


Fig.7 The titanium oxide observed in the ultra fine grained matrix. a) is TEM micrograph. b) is the EDS spectra.

Fig.8に973Kで固化成形した試料のL断面のSEMおよびTEMによる組織観察の一例を示す。固化成形温度が上昇しても組織の大部分は超微細フェライト粒母相で構成されており、その結晶粒径は固化成形温度が873Kの場合とほとんど変化しないことが判明した。しかし、局所的にFig.8(a)の中央に観察されるような長手方向に沿って伸長した形状の粗大粒が観察される。このような伸長した粗大粒の比率は固化成形温度が上昇するにつれて高くなり、超微細等軸粒組織から伸長した粗大粒との混粒組織へと変化している。これらの粗大結晶粒はMM処理中に互いに十分な方位差を持ったナノ結晶組織を形成していない部分が固化成形工程での加熱と鍛造加工によって合体して形成されたものと推測している。

3.3 引張特性

Table1およびFig.9に得られた超微細粒鋼の引張試験

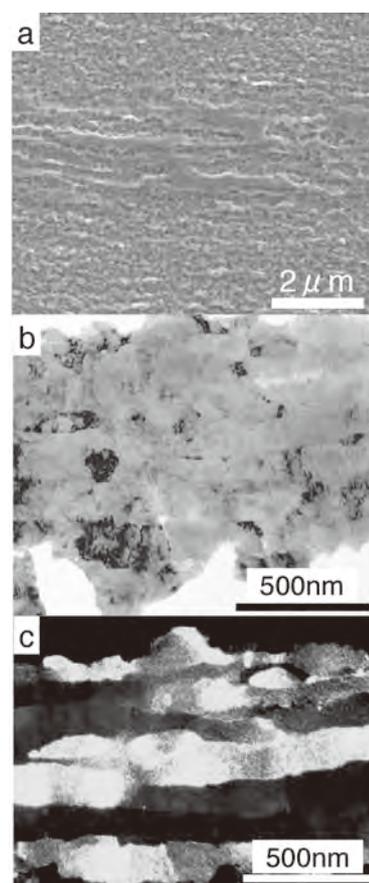


Fig.8 The elongated coarse grains observed in the longitude section of the extruded bar. a), b) and c) are SEM, TEM bright field and dark field images respectively.

結果と公称応力-公称歪み線図を示す。いずれの試験片も2.0GPa以上の極めて高い引張強さを示したのち、くびれを生じてから破断に至っており、極めて高い強度と十分な延性を両立していることが明らかとなった。また、これらの強度レベルは現状で最も強靱な鉄鋼材料の一つとして知られる

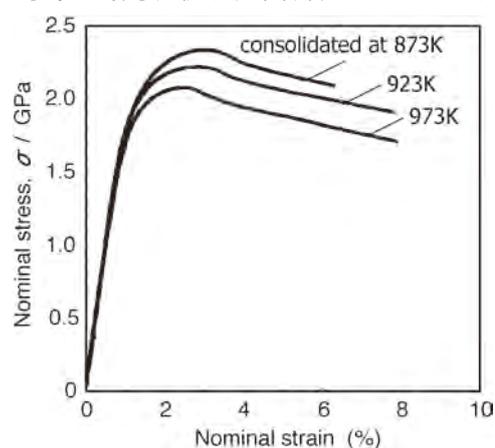


Fig.9 Nominal stress-strain curves of the ultra fine grained steel.

Table1 Tensile property of the consolidated bars.

Consolidated temperature (K)	HV (GPa)	0.2% PS (GPa)	UTS (GPa)	Total EL (%)
873	6.4	1.95	2.33	5.1
923	6.1	1.87	2.20	6.8
973	5.7	1.82	2.06	7.0

350ksi 級 18Ni マルエージ鋼と比較しても遜色のないものである。このような高い強度は母相の結晶粒微細化強化によるものと考えられる。Fig.9 に示すように固化成形温度の上昇に伴って、0.2% 耐力、引張強さは低下し、これに替って延性（全伸び）は向上する傾向を示している。

Fig.10 に Takaki らが報告した MM 処理した純鉄粉を固化成形して得た超微細粒鋼における結晶粒径と 0.2% 耐力の関係⁷⁾ と 873K で固化成形した試料の結果とを比較して示す。本研究結果は Takaki らが示した $\sigma_{0.2}(\text{GPa})=0.1+0.0006d^{-1/2}$ の関係と比較して高強度側にずれている。この理由は必ずしも明かでないが、母相中に分散したチタン酸化物による分散強化機構の寄与が一因ではないかと推測している。

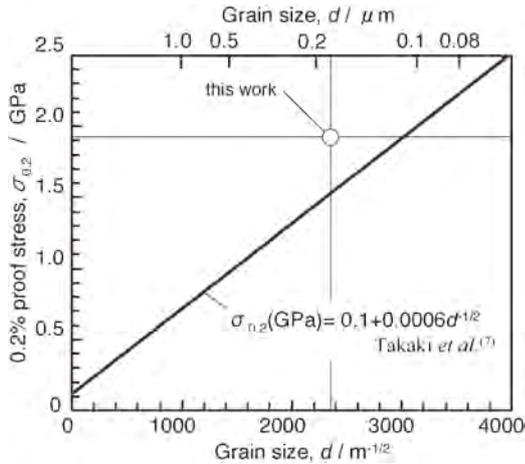


Fig.10 Relationship between grain size and 0.2% proof stress. Solid line represents the result reported by Takaki et al. (7). Open circle is the result of this work.

3.4 疲労特性

Fig.11 は 873K および 923K で固化成形した試料の平滑疲労試験および切欠き疲労試験の S-N 線図である。疲労限度 σ_w は固化成形温度によらず平滑材が約 1.0GPa、切欠材が約 0.6GPa を示した。図中には引張強さが 2.2GPa ~ 2.3GPa の範囲にある 350ksi 級 18Ni マルエージング鋼の平滑材の疲労限度に関する結果（回転曲げ疲労試験による。）¹¹⁾ も併せて示した。マルエージング鋼は耐久限度比（疲労限度／引張強さ）が低いことが欠点であると言われているが、本研究結果の疲労限度はマルエージング鋼を上回るものである。各種鉄

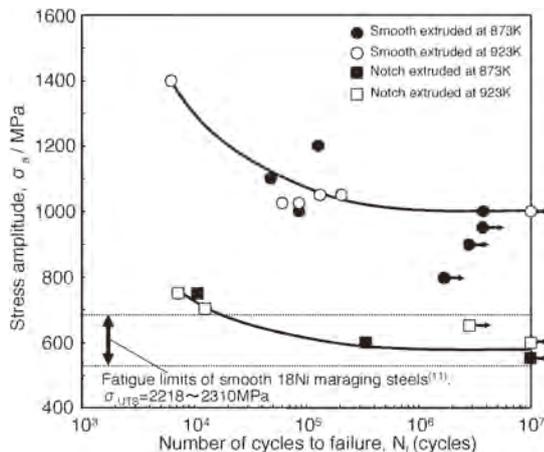


Fig.11 S-N curve of the ultra fine grained steels.

鋼材料の回転曲げ疲労試験による耐久限度比¹²⁾と本研究結果を Fig.12 に比較して示す。現状の実用鋼においては引張強さが 1.5GPa 程度までは回転曲げ疲労試験で評価した耐久限度比が 0.5 程度を示すが、これよりも高強度化すると疲労限度は頭打ちとなる傾向を示すことが知られている。本研究で得られた超微細粒鋼は、引張強さが 2.0GPa を超える領域においても 0.5 に近い値の耐久限度比を示す結果が得られた。破壊は全ての応力値に対して平滑材が表面破壊、切欠き材が切欠き底付近であった。Fig.13 に SEM による平滑材の疲労破面の観察例を示す。き裂の起点は平行部の表面である。起点の付近には介在物やポロシティなど材料に起因する欠陥は認められず、試験片の研磨工程で表面に残存したわずかな研磨痕が起点になっていると推測される。

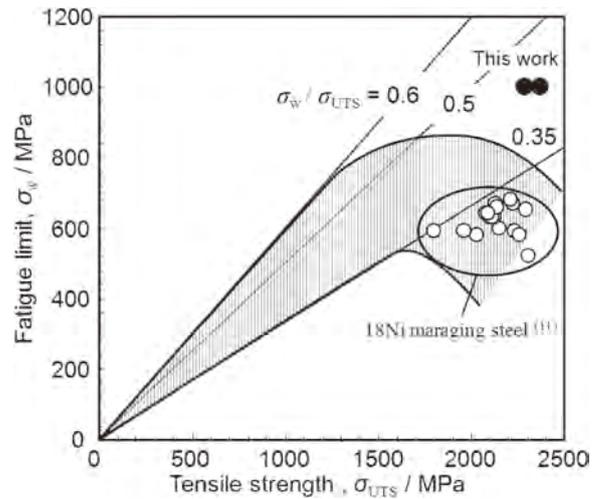


Fig.12 Relationship between tensile strength and fatigue limit

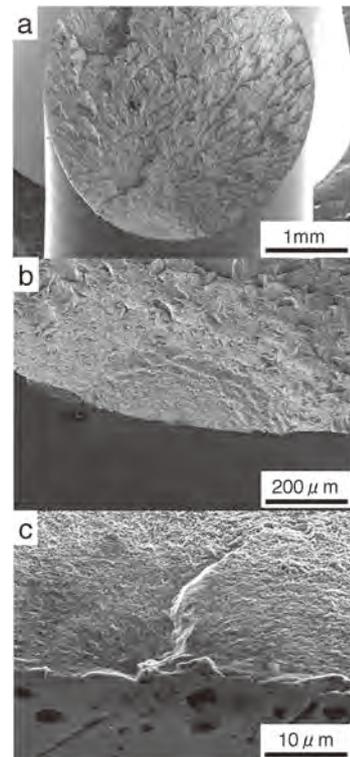


Fig.13 Fracture surface of smooth specimen (a=1000MPa).

4. 結論

メカニカルミリング粉末を簡易的な容器に充填して、不活性ガス雰囲気中で加熱後、直ちに温間鍛造する方法により高強度超微細粒鋼を作製し、そのマイクロ組織と機械的性質を評価した。得られた超微細粒鋼は平均結晶粒径が 0.18 μm 程度の超微細 $\alpha\text{-Fe}$ を母相として、10nm ~ 20nm のチタン酸化物が分散した組織を呈していた。ただし、固化成形温度が上昇するに従って押出し方向に伸長した粗大粒が観察された。引張試験の結果、2.0GPa を上回る引張強さを示しつつくびれを生じてから破断しており、高い強度と延性を両立することが判明した。この強度は現状で最も強靱な鉄鋼材料の一つとして知られる 350ksi 級 18Ni マルエージ鋼と比較しても遜色のないものであった。また、疲労限度は、平滑材が約 1.0GPa、切欠き材が約 0.6MPa の値を示し、平滑材の耐久限度比 (疲労限度/引張強さ) はマルエージング鋼の値を上回るものであった。

5. 今後の展望

メカニカルミリング粉末を固化成形する手法は、高度な冶金学的制御技術や巨大な製鉄設備を必要としない点で、高強度鋼を小規模な設備により技術的に容易に作製する方法として優れている。また、持続的発展が可能な社会を構築するためには、地球上に豊富に存在する元素を活用した単純系の合金であることが望ましく、その意味でも、鉄や酸素を主成分として結晶粒の微細化により高強度化を実現する手法は、時代の要請にも合致している。現在の大規模な製鉄プロセスによる大量生産と比較すれば、メカニカルミリング粉末を固化成形する手法は量産性とコストにおいて成立し難いと言わざるを得ないが、例えば、金属粉末のレーザー積層造形技術が装置の進化によって注目されるなど、粉末焼結による少量、多品種の生産技術が再び成長する可能性はある。連続生産が可能な MM 法が開発されるなどのブレークスルーが起こり、

時流をうまく捉えて、実用化研究が活発化することを期待したい。

謝辞

本研究は、財団法人天田金属加工機械技術振興財団 (現公益財団法人天田財団) の平成 18 年度一般研究開発助成 (AF-2006012) として採択されたものである。ここに記して同財団に心より御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 佐藤 彰：ふえらむ, 3 (1998), 88.
- 2) スーパーメタルシンポジウム第 1 回 ~ 第 4 回講演集, (財) 金属系材料研究開発センター & (財) 次世代金属・複合材料研究開発協会.
- 3) 例えば, 谷野 満, 鈴木 茂 著: 「鉄鋼材料の科学」, 内田老鶴圃, (2001).
- 4) 辻 伸泰: 鉄と鋼, 88 (2002), 359.
- 5) 小豆島 明: 「金属学会セミナー・テキスト」, 日本金属学会, (2000), 49.
- 6) 高木 節雄, 木村 勇次: 「金属学会セミナー・テキスト」, 日本金属学会, (2000), 61.
- 7) S. Takaki, Y. Kimura: J. Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 46 (1999), 1235.
- 8) R. Ishibashi, H. Arakawa, T. Abe, Y. Aono: ISIJ Inter., 40 (2000), S169.
- 9) 坂本伸太郎, 川崎憲治, 土山聡宏, 高木節雄: 材料とプロセス, 15 (2002), 1216.
- 10) W. H. Hall: J. Inst. Met, 75 (1950), 1127.
- 11) 永野茂憲, 皮籠石紀雄, 森山三千彦: 日本機械学会論文集 (A 編), 69 (2003), 633.
- 12) G. Forrest: Fatigue of Metals, (1962), Pergamon Press.