

非平衡PMプロセスの開発による難加工性材料の高ひずみ速度超塑性加工

立命館大学理工学部 機械工学科
教授 鉛山 恵
(平成7年度研究開発助成 AF-95029)

1. はじめに

新素材の作製方法として、混合した素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し、大きなひずみエネルギーを与え非平衡化するメカニカルアロイング(MA)やメカニカルミリング(MM、メカニカルグライディング:MGともいう)といった非平衡PM(粉末冶金)プロセスが注目されている¹⁾。これらのプロセスには3つの大きな特徴がある。第1は、大きなひずみエネルギーを粉末に付加することより、MAでは室温付近での拡散と合金化を促進する大量の欠陥が形成され、また、MMでは結晶粒の微細化と原子間結合の破壊が起こって、その結果として非平衡相が得られることである。MA、MMいずれの場合も、組成の均一化、非平衡相の生成、結晶粒の超微細化が起こる。急冷凝固法では得られないアモルファス相の形成も元素の組み合わせや合金系によっては可能である。第2は、非平衡粉末の固化成形過程での新相の生成や相変態、相分解、回復・再結晶、粒成長等を利用した組織制御ができることである。過飽和固溶体となった微結晶粒やアモルファス相などの非平衡状態から、容易にナノスケールの超微細結晶粒材料をつくることができる。結晶粒の超微細化は材料の強靱化などの高機能化に極めて有効である。第3は、従来からのPMプロセスと同様に成形性に優れることである。多くの場合、新素材といわれる材料は難加工性であるが、粉末であれば加工性に乏しくてもネットシェーブやニアネットシェーブに焼結したり、射出成形できる。さらに、ミリング粉末やその焼結体の組織が超微細であるため、超塑性を利用した緻密化や成形も可能である。通常のPMプロセスでは高密度の焼結体を製造するためには高温、高圧力が必要とされるが、超微細結晶粒組織を有するミリング粉末は超塑性変形を利用して低温、低圧力で焼結できる。また、超微細結晶粒組織に組織制御された焼結体は、機械的性質に優れるだけでなく容易に超塑性加工できる。合金系によっては 10^3s^{-1} 以上の高ひずみ速度で変形が可能な高速超塑性が発現する場合もある。

以上のような特徴を組み合わせれば、複雑形状を持った高機能材料が製造可能である。工業的な観点からいえば、非平衡PMプロセスであるMAやMMは、粉末を冷間加工して熱処理する「高ひずみ付加PMプロセス:High Strain Powder Metallurgy (HS-PM) Process」と呼ぶことのでき

る、粉末に対する新しい加工熱処理技術として位置付けることができよう。

本研究は、「非平衡PMプロセスの開発による難加工性材料の高ひずみ速度超塑性加工」をテーマとし、新しい材料や加工技術の開発を行うための基礎的知見を得ることを大目的とした。そのために、まず、高ひずみ付加PMプロセスによる結晶粒超微細化のメカニズムを解明することを第一段階の目標とし、次いで、超微細結晶粒組織制御による高速超塑性加工の可能性について検討することを第二段階の目標として行った。具体的には、高比強度耐熱材料として注目されているが難加工性材料であるTiAl金属間化合物のメカニカルアロイング(MA)と、SUS316L鋼のメカニカルミリングにより、結晶粒超微細化のメカニズムの解明を試み、高速超塑性加工の可能性について検討を行った。本報告では、主として、第一段階の研究成果を中心に述べる。

2. 実験方法

用いた出発材料は、SUS316Lステンレス鋼棒材(組成:C:0.008, Si:0.51, Mn:0.95, S:0.006, Ni:12.56, Cr:16.49, Mo:2.61, Fe:bal. wt%)と、高純度Ti粉末、高純度Al粉末である。SUS316L鋼から、HeガスによるPREP(Plasma Rotaing Electrode Process)により平均粒子径約 $200\mu\text{m}$ の粉末を作製し、以下のような方法でミリングした。純Ti、純Al粉末も同様な方法によりMA処理を行った。ポットはSKD51製で容積は500ml、ボールはSUS304製で直径は9.8mmであり、粉末:ボール重量比を1:1.8、ボールミル回転数 4.2s^{-1} (250rpm)として、Arガス(純度99.99%)雰囲気中で種々の時間、遊星型ボールミルによりミリングした。ポットには空冷翼がついており、強制空冷により、ミリング中のポット外壁温度は室温よりもおよそ10K高い程度であった。

ミリング粉末の組織ならびに結晶構造は、SEM、TEM/EDS、DSC、X線回折(XRD)により検討した。平均結晶粒径はハイン法²⁾により測定した。結晶粒の方位解析は、TEMの収束電子線によるKikuchi線像³⁾を用いて行った。解析誤差は母材の焼鈍双晶により評価した結果、 0.1deg .未満であった。

3. Ti-Al金属間化合物の結晶粒超微細化と

超塑性変形挙動

加工によって形成される欠陥によって拡散が促進され組成が均一になって行くと同時に、ミリング中に結晶粒の微細化が起こる。図1は、Ti-40at%Alの組成で純Ti粉末と純Al粉末とを混合し、720ksのMAを行ったときの粉末内部のTEMによる高分解能像である。稠密六方構造をした、粒径が約20nm程度の超微細な結晶粒が観察され、微小領域の元素分析から上記の組成に合金化されていることが確認された。結晶構造と組成はTi-Al2元系平衡状態図では高温相のものであり、したがって、MAの結果、非平衡状態となっている。組成は全体に均一であり、このような組織はTi-Al系合金のMMによっても得られる。この組織で非常に興味深いことは、強加工を受けているにもかかわらず、格子像から明らかなように微結晶粒の内部は転位のない整然とした構造であること、粒界に微小な凹凸が形成されていること、そして、隣接する他の微結晶粒との方位差が大きいことである。これらの微結晶粒の特徴のいくつかはバルク材の加工熱処理後に観察される再結晶粒と同じであり、ミリング中に形成された再結晶粒である可能性が高い。このような粒はミリング中は加工され続け、回復と再結晶とを繰り返して微細化して行き、ある臨界の大きさまで微細になると加工によって導入される転位は結晶粒内に安定に存在することができなくなる。この臨界の寸法はホールペッチの関係式から概算することができるが、剛性率が高い金属ほど微細であり、純鉄では10nm程度、ALでは100nm程度といわれている。臨界寸法に達すると粒内にひずみが蓄積されなため、再結晶による微細化の進行は停止すると考えられるが、転位が粒界に抜けることにより微結晶粒は回転し、また、粒界に小さな凹凸が形成される。そして、ミリングの最終段階では結晶粒の微細化と微小な粒界の凹凸による粒界面積の増大により、非常に大きな粒界エネルギーが蓄積された状態となる。結晶粒が数NMから数十

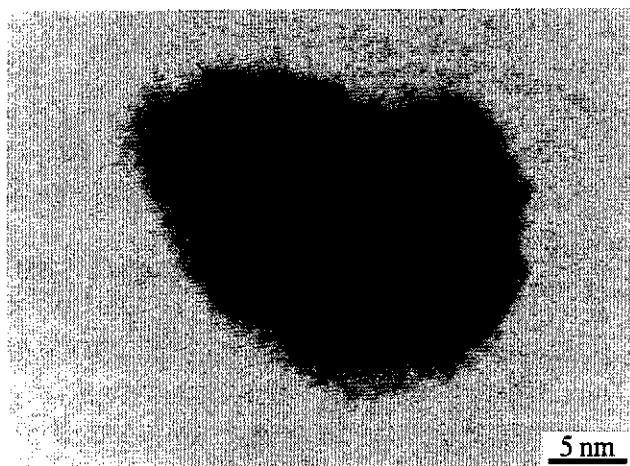


図1 Ti-40at%Al組成でMA処理を720ks (200hr) 行ったときの高分解能電子顕微鏡写真

NMのように超微細になると、数原子程度の幅として結晶粒界を見積もっても、結晶粒界が全体積に占める割合は5割近くにまでになり、結晶粒界は新たな相として考慮しなければならない。このように、超微細結晶粒の形成により蓄積される粒界エネルギーと化学的自由エネルギーが、その後の固化成形時の様々な組織変化を引き起こす駆動力となっている。

図2は、種々の組成のTi-AlのMA粉末のDSC結果である。これから明らかなように、およそ800K前後と910K近傍にピークが認められる。これらのピークは、低温側が図1に示したような非平衡粒界のエネルギーの解放、そして、高温側が組成が変化せずに結晶構造だけが変わり一気に粒成長する、マッシュ的な相変態によるものであると推定される。なお、Al量の多いTi-51mol%Alでは、MA処理によってアモルファス相が形成されるために、低温側のピークはアモルファスからの α -Ti相への結晶化によるものである。

図3と図4は、それぞれTi-48at%AlのMA処理 (720ks) により作製したHIP焼結体 (焼結温度1273K) のTEM組織、ならびにこの焼結体を熱処理して結晶粒径を変化させた後、種々の温度で高温引張試験した後の試験片の外観である。MA焼結体は非常に微細な結晶粒組織となるために、超塑性変形挙動を示す。この試験では、結晶粒径が $0.85 \mu\text{m}$ の焼結体で、試験温度1323K、初期ひずみ速度 $5.6 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ の条件で、約550%の超塑性伸びが得られた。同様の条件下で高温圧縮成型を試みた結果を、図5に示す。上記のMA粉末から作成したこのHIP焼結体は $60 \text{mm} \phi \times 100 \text{mm}$ の寸法

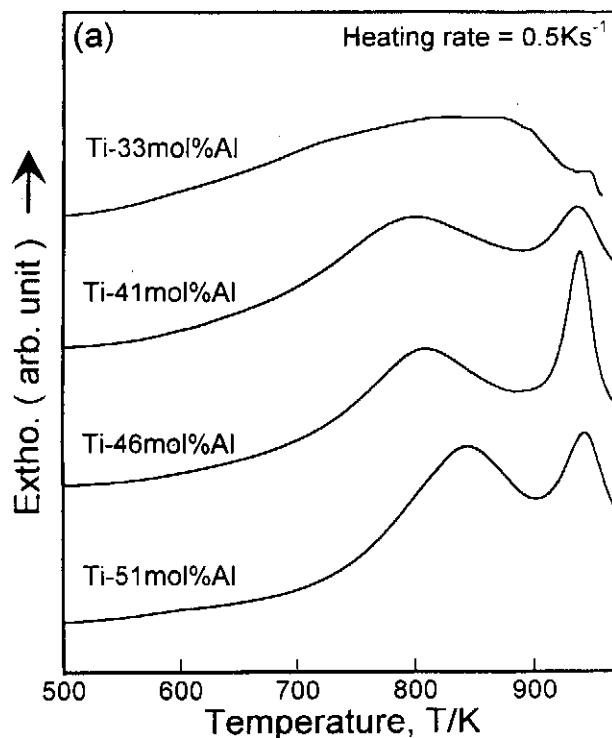


図2 種々の組成でTi-AlのMA処理を720ks (200hr) 行った粉末のDSC (示差熱分析) 結果

であり、78%まで周辺に割れを生じることなく変形し、超塑性成形が可能であることが実証できた。

以上のことから、TiAl金属間化合物のような難加工性材料であっても、結晶粒の超微細化によって、超塑性を利用した成形加工が可能であることが明らかとなった。今後、引き続き、高速超塑性発現のための諸条件について継続して検討を行う予定である。

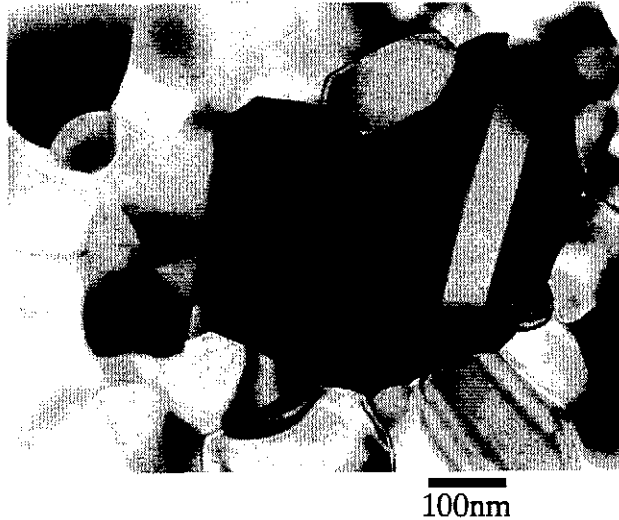


図3 Ti-48at%Alの組成でMA処理を720ks (200hr) 行った粉末を1273K (1000℃) でHIP焼結した試料のTEM写真

Grain Size \bar{d} (μm)	$\dot{\epsilon}_{\text{initial}} = 2.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$		$\dot{\epsilon}_{\text{initial}} = 5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	
	1223K	1323K	1223K	1323K
$\bar{d} = 0.85$ (μm)	402%	424%	373%	540%
$\bar{d} = 1.6$ (μm)		389%		294%
$\bar{d} = 2.6$ (μm)		254%		208%

図4 Ti-48at%Alの組成でMA処理を720ks (200hr) 行った粉末を1273K (1000℃) でHIP焼結した試料の高温引張試験結果



図5 Ti-48at%Alの組成でMA処理を720ks (200hr) 行った粉末を1273K (1000℃) でHIP焼結した試料 (60mm ϕ \times 100mm) の高温圧縮成形結果

4. ミリングによる結晶粒超微細化メカニズム

図6は、SUS316L粉末にミリング処理を720ks行ったときのTEM像 (a) と、同一組成のバルク材を98%まで冷間で圧延したときのTEM像 (b) である。いずれもほぼ同様な加工組織となっており、無数にからみあった転位が観察される。同一の条件でミリングしたTi-AlのMA粉末 (図1) などと比較して、著しく転位が多い。その理由として、オーステナイト系ステンレス鋼では積層欠陥エネルギーが低いために交差すべりを起こしにくく、転位が回復しにくいことがあげられる。しかしながら、図6に示した制限視野電子線回折像を見ると、(a) のミリング粉末ではオーステナイト (γ) 相からの回折斑点はほぼ均一に分散したリング状となっており、様々な結晶方位の粒が存在していることがわかる。そして、BCC相からの回折斑点も確認できる。これに対して、(b) の冷間圧延材からの回折斑点はリング状

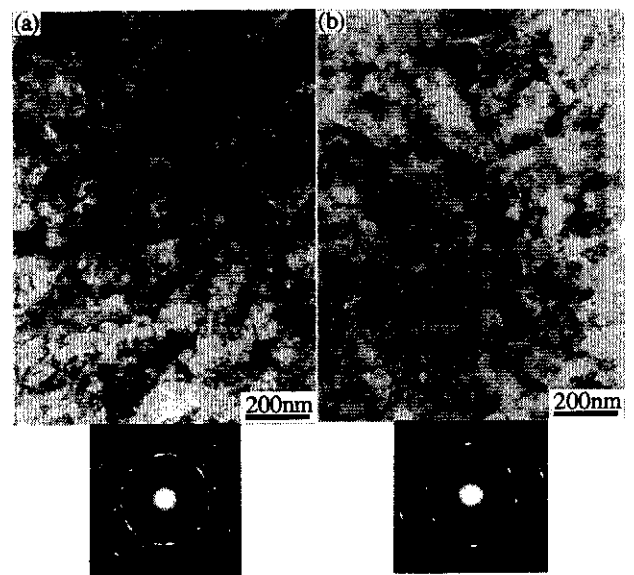


図6 SUS316Lの、(a) PREP粉末を720ks (200hr) ミリング処理した粉末 (b) 母材料を98%冷間圧延したときの、それぞれのTEM写真と制限視野電子線回折像

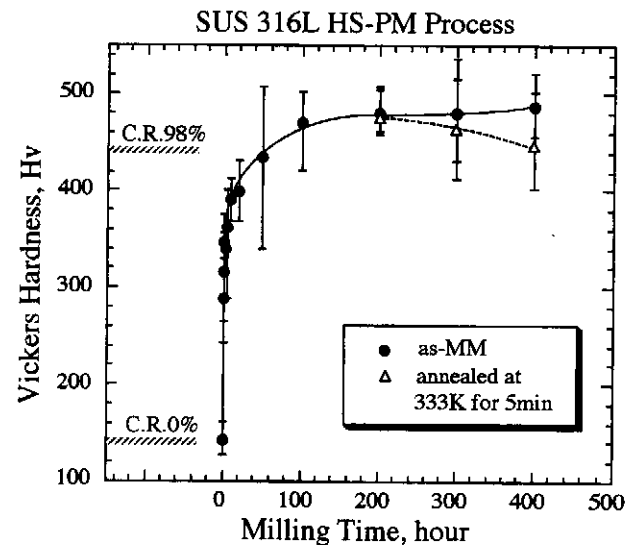


図7 SUS316LのPREP粉末のミリング時間と硬さの関係

にはなっておらず、 γ 相の加工による集合組織が形成されていることを示している。また、BCC相からの回折斑点はほとんど認められない。

図7に、ミリング時間ともなう硬さ変化を示す。ミリングとともに硬さは急上昇し、短時間で98%冷間圧延材(C.R.98%)と同等の値を示すが、約360ks (100hr)以降では1440ksまでミリングしても硬さの大きな上昇は見られず、ほぼ一定となった。しかし、同等の硬さを示しているも、ミリングの短時間側と長時間側とは強化機構が違ふと考えられる。短時間側では主として加工硬化が、一方、長時間側では微細粒の形成と転位密度の上昇が、それぞれ硬さの上昇の原因となっていることがわかる。

さらに、720ksよりも長時間ミリングしたこれらの粉末を、333K (60°C) で300s (5min.) 焼鈍すると、長時間のMM粉末ほど硬さが低下した。この硬さ低下を示した333K、300s焼鈍後の1440ksのMM粉末のTEM像を、図8に示す。内部に転位の少ない、明瞭な粒界からなる微細結晶粒組織となっている。この組織は、図6 (a) に示したミリングままの組織と比較すると、転位密度が低く、やや粒成長している。また、隣接する結晶粒間の方位差の平均は37.0deg.であり、大角粒界であった。したがって、図7に示した333Kでの焼鈍による硬さの低下は、再結晶粒中の転位が回復したためであることがわかる。

このことは、333Kという低温において転位が回復するために十分なほどの著しい量の過剰空孔が存在することを強く示唆している。塑性加工による点欠陥の形成には、らせん転位のジョグの非保存運動や異符号の刃状転位の合体が考えられるが、低温での塑性加工により形成される点欠陥の多くは原子空孔であることが指摘されている⁶⁾。したがって、ミリングにより、室温近くでも転位の上昇運動が可能な量の原子空孔の形成と蓄積が起こったと推定される。同時に、再結晶による大角粒界面積の増大によって転位の消滅場所が増加するために、焼鈍材では、より長時間ミリン

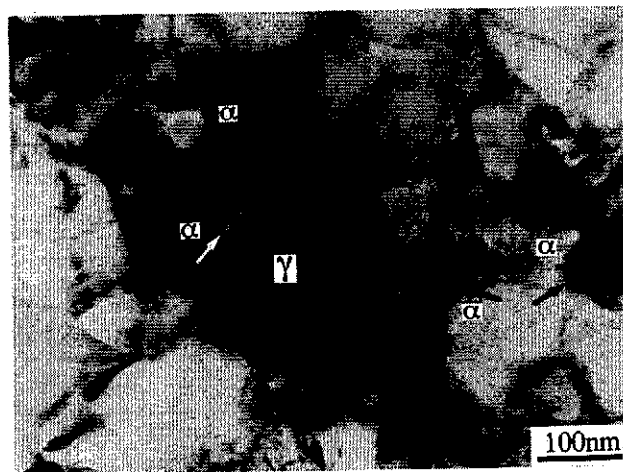


図8 SUS316LのPREP粉末の1440ks (400hr) ミリングした粉末のTEM写真

グ処理したものほど回復が進行して、大きな軟化を示したと考えられる。また、333Kという室温近傍での焼鈍によって回復が起こり、しかも、長時間のMM粉末ほど大きな軟化を示したことは、MM粉末はミリング中には少なくともこの温度以上には加熱されていないことを示唆している。

さらに、図8の中央部分の γ 相中に示したような、粒径約100nm程度の微細な粒子が多数観察された。矢印で示したこれらの微粒子はBCC構造であり、EDS分析の結果、組成は母相と同等であった。すなわち、非平衡の α 相と考えられる。矢印で示した α 粒と γ 粒界との間に積層欠陥が観察されることから、この α 粒が生成した後 γ 相が成長したものと推定される。したがって、これらの α 相はミリング中に生成し、その後の焼鈍で加工された再結晶 γ 相の回復が起きて、($\gamma+\alpha$)微細2相混合組織(microduplex組織)を形成したのと考えられる。このような α 相の生成による α/γ 界面の面積の増加も欠陥の消滅場所の増加として働き、図7に示した硬さ低下を引き起こす一因となると考えられる。

純鉄などのミリングでは硬さはミリング時間とともに上昇することから、同じ鉄系であっても傾向は異なっている。この違いは、積層欠陥エネルギーの差に起因する回復過程の違いであると考えられる。純鉄では積層欠陥エネルギーが比較的高いために回復・再結晶が進行し、前述のTi-Al系と同様に超微細結晶粒が形成され、結晶粒微細化効果によって硬度が上昇する。一方、積層欠陥エネルギーの低いSUS316L鋼では、転位は拡張し回復しにくいために転位密度が高く、さらにミリングを続けることにより欠陥が増加して行く。加工で形成される空孔は転位や粒界等で消滅するが、消滅速度以上の速さで形成され、ある濃度以上に蓄積されると、室温で保持するだけで(ミリング後、硬度測定までの間に)回復を起こし、転位密度が低下して硬度は低下する。図6に示した720ksのミリングで加工硬化した状態の粉末でもかなりの過剰空孔の蓄積があると考えられ、実際に、冷間圧延材よりも300K以上も低い温度で再結晶を起こす。以上のような低温での回復・再結晶は、従来の加工熱処理法にはないHS-PMプロセスに特有な現象である。

5. SUS316Lステンレス鋼の

HS-PMプロセスによる超高強度化

上述のように、ミリング粉末の組織は通常の粉末や加工材と大きく異なっており、その焼結体はこれまでにない特性を示す。図9に、720ksのミリング粉末と98%冷間圧延材を、1173K (900°C) までの様々な温度で1時間保持したときの平均結晶粒径を示す。1073K (800°C) 以上の温度では冷間圧延材は再結晶と粒成長によって急激に粗大化するが、ミリング粉末では1173Kで保持しても2 μ m以下である。

これは、これらの材料の組織形成に大きな違いがあるためである。

図10は、ミリング粉末を1073K (800°C) でHIP処理した焼結体のTEM像である。微細な γ 粒とシグマ (σ) 相からなる微細二相混合組織、いわゆるmicroduplex組織となっている。図8に示したような、ミリング粉末中に分散したフェライト粒子が σ 相の核となっている可能性が高い。microduplex組織であるために粒成長が抑制され、組織が微細化している。ステンレス鋼の焼結温度としては低温である1073Kでの焼結であっても相対密度はほぼ100%であり、焼結性は極めて良好である。これは粉末内部の組織が超微細であるために、超塑性変形により緻密化が進んだため

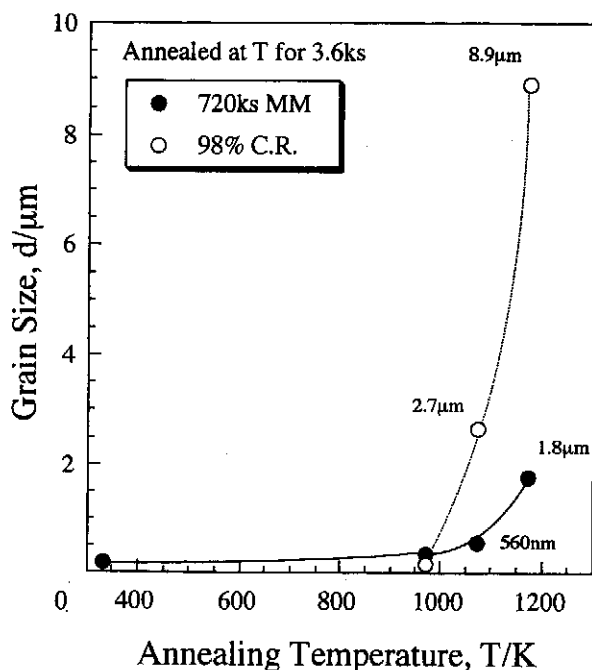


図9 SUS316LのPREP粉末の720ks (200hr) ミリングした粉末と母材料の冷間圧延材の、種々の温度で3.6ks (1hr) 保持後の結晶粒径



図10 SUS316LのPREP粉末の720ks (200hr) ミリングした粉末の、1073K (800°C) でのHIP焼結体のTEM写真

あると考えられる。また、この鋼の焼鈍材では、長時間の保持によって硬く脆い σ 相が γ 粒界に析出し機械的性質を劣化させる¹⁰⁾が、HS-PMプロセスの焼結体では組織が微細である上に σ 相が均一かつ微細に分散するため、 σ 相を有効に利用することができる。

表1に、バルク焼鈍材とHS-PMプロセスによる焼結体の室温での引張試験結果¹⁰⁾を示す。降伏強度で3.3倍、引張強度で1.8倍にまで強化され、しかも伸びは35%以上を示し、機械的性質が著しく改善されていることがわかる。結晶粒の超微細化と硬質相の微細分散の効果である。さらに、昇温速度、加熱温度、保持時間などの条件を変えることにより、粒径、第二相の析出場所や体積割合など、組織を様々なに制御することができ、機械的性質を改善することができる。焼結体の疲労特性や耐食性などについてはまだデータがそろっていないが、組織が超微細で均一であることから、これらについてもバルク材よりも優れていることが期待できる。

表1 バルク焼鈍材とHS-PM材の機械的性質

	0.2% Proof Stress (MPa)	UTS (MPa)	Elongation (%)	Hv (9.8N)
HS-PM HIP compact	750.7	904.2	35.8	306
SUS 316L Bulk	227.4	508.7	88.7	141

6. まとめ

非平衡PMプロセスである「高ひずみ付加PM (HS-PM) プロセス」のTiAl金属間化合物への適用では、超微細化が非平衡状態からの相変態挙動と密接に関連していることが明らかとなった。そして、超塑性加工ができることを実証した。また、これから一層の超微細粒組織制御によって高速超塑性変形が可能となると考えられる。SUS316Lオーステナイト系ステンレス鋼では、高ひずみエネルギーによる低温再結晶の発現と第二相の析出の促進によって超微細結晶粒材料に組織制御することができ、バルク材や従来の焼結材料に比べて、伸びを損なわずに著しい高強度化を達成することができた。

また、バルク材では組織を微細にするために強加工を行うと、製品の形状が板状や線状のように制約されるが、HS-PMプロセスでは、高ひずみを付加するという手法をとるにもかかわらず、形状に制約がないという大きな利点もある。信頼性の高い旧材料から「新素材」を創り出すことが可能であり、今後の展開が期待される。また、結晶粒を超微細に組織制御することによって、高速での超塑性加工への可能性がどのような材料においても期待できることが明らかとなった。

参考文献

- 1) K.Ameyama, O.Okada, K.Hirai, N.Nakabo : J. Mater. Trans., JIM, 36 (1995) , 269.
- 2) T.Fujii, K.Ameyama : Materials Science Forum, vol. 235-238 (1997) , 451.
- 3) 藤井利徳、袖岡覚、鮎山恵 : 軽金属47 (1997) , 329.
- 4) 梅本実、田村今男 : 熱処理、24 (1984) , 334.
- 5) 鮎山恵、柳田美由紀、時実正治 : 日本金属学会誌、57 (1993) , 726.
- 6) 高村仁一 : 格子欠陥と金属の機械的性質、日本金属学会編、丸善、東京、(1967)、80.
- 7) Y.Kimura, S. Takaki : J. Mater. Trans., JIM, 36 (1995) , 289.
- 8) 第3版ステンレス鋼便覧、ステンレス協会編、日刊工業新聞社、東京、(1995) 110.
- 9) 熊田健三郎 : 日本金属学会会報2 (1963) 261.
- 10) K.Ameyama : Scripta Materialia, 38 (1997) , 517.