

3つの塑性加工プロセスに基づいたナノ結晶金属材料の創製

東京理科大学 工学部機械工学科

助教 伊藤 潔洋

(2018年度 奨励研究助成 (若手研究者) AF-2018038-C2)

キーワード：コールドスプレー，メカニカルミリング，冷間圧延，ナノ結晶，金属材料

1. 研究の目的と背景

発電および化学プラントにおける配管や、高強度かつ高耐食性が要求されるタービン部材等には、レアメタルや戦略物質を含んだ合金の使用が不可欠となっている。資源の有効活用、価格変動リスク回避およびリサイクル性向上といった点から、レアメタルや戦略物質を含まない構造材料が切望されている。添加元素によらない金属材料の強化法の1つとして、結晶粒微細化が有効であることが広く知られている。特に結晶粒径を100 nm以下まで微細化したナノ結晶材料は、高強度のみならず超塑性現象や高耐食性といった優れた特性を示すことから注目されている¹⁾。

結晶粒を微細化するための手段として、TMCP (Thermo-Mechanical Controlled Process)、ECAP (Equal Channel Angular Pressing)、ARB (Accumulative Roll Bonding)、MM (Mechanical Milling) などの手法が提案されている。これらは材料に大きなひずみを与え、連続動的再結晶により結晶粒を微細化するものであり、いずれも塑性加工に分類される。MM法は、ナノ結晶組織を有する金属粉末を比較的容易かつ大量に製造することが可能である。しかしながら、粉末からバルク材を作製するためには高温下で焼結処理を行う必要がある。そのため、ナノ結晶が粗大化する課題がある。また、大型構造部材への適用も困難であり、適用範囲が限られているのが現状である。MM法により作製したナノ結晶粉末を、ナノ結晶組織を維持したまま大型部材へ適用が可能となれば、ナノ結晶材料の実用化が大きく進展し、品質の向上、運用コスト低減、安全性の確保、リサイクル等々に貢献できることが期待される。

本研究では、ナノ結晶組織に基づいた優れた特性を有するバルク材を製造するための新たな塑性加工プロセスを開発することを目的とする。そのプロセスとは、MM法により処理した粉末をコールドスプレー（以下CS）法により平板基材上に成膜し、得られた皮膜を基材ごと冷間圧延するものである。CS法は、空気や窒素等の高圧作動ガスにより数十 μm 程度の微粒子を超音速ノズル内で一気に加速し、粒子を溶かすことなく基材表面に衝突・堆積させることにより皮膜を形成する技術である。成膜速度が速く、大面積に短時間で皮膜を形成可能である。また、cmオーダーの厚膜も形成できる。しかしながら、強度や延性などの皮膜特性や皮膜/基材間の密着強度などに課題があり、実用化に向けては改善が必要となっている。

本研究では、純鉄およびSUS410L (12Cr鋼)粉末を対

象に、MM法によりナノ結晶化した粉末をCS法により一般構造用圧延鋼材 (SS400) 平板基材表面に成膜した。成膜された皮膜の組織や機械的特性を調査するとともに、冷間圧延による皮膜特性改善の可能性について検討した。

2. 実験方法

2・1 MM法による粉末処理方法

伊藤機工(株)製の純鉄粉末 (C: <0.007 mass.%, D50=26.8 μm) に対し、遊星ボールミル (P-7 Classic-line, フリッチュ(株)製) によりMM処理を施した。容積が45 mlの窒化ケイ素製のポッドに直径8 mmのSUJ2鋼球とともに同粉末を封入し、大気環境下で回転数1400 rpmにて20 h処理した。以降、本粉末をMM_Feと表記する。また、大同特殊鋼(株)製のSUS410L粉末 (D50=9.0 μm) に対し、遊星ボールミル (P-6 Classic-line, フリッチュ(株)製) によりMM処理を施した。容積が250 mlのSUS440C製のポッドに直径10 mmのSUJ2鋼球とともに同粉末を封入し、回転数を820 rpmとし、大気環境下で30 h処理した。以降、本粉末をMM_SUSと表記する。これらの粉末に対し、後方散乱電子回折 (EBSD) 分析を行い、結晶粒径を評価した。EBSD分析には、(株)日立製作所製の走査型電子顕微鏡 (SEM, SU-70) とそれに搭載されたTexSEM Laboratories, Inc.製の分析装置を用いた。

2・2 CS法による成膜方法

予備試験として実施したMM_Fe単体の成膜試験において、成膜効率が低く厚膜化が困難であることが確認された。このため、MM処理粉末と未処理粉末を混合した混合粉末を準備した。MM_Feについては未処理粉末を20 wt.%混合した混合粉末、MM_SUSについては未処理粉末を10および30 wt.%混合した混合粉末を作製した。以降、各混合粉末をそれぞれMM_Fe20、MM_SUS10、MM_SUS30と表記する。これらの粉末をプラズマ技研工業(株)製のCS装置 (PCS-100) により、40×40×10 mmのSS400平板基材上に成膜した。作動ガスには窒素を用い、作動ガス圧力および温度をそれぞれ5 MPa、1273 Kとした。

2・3 冷間圧延方法

冷間圧延には物質・材料研究機構 (NIMS) が所有する(株)日本クロス圧延製の冷間4段ロール圧延機 (120DX270W-300DX250W) を用いた。同機には圧延可能な試料厚さが5 mm以下という制約があるため、試験片の

基材側をフライス加工により切削することで試験片厚さを4 mmとした。ロール間の隙間を徐々に狭めることで圧延率が皮膜に及ぼす影響を調査した。

2・4 熱処理方法

後述するように、CS法により成膜した皮膜に対し冷間圧延を施した結果、皮膜にはく離が生じてしまうことがわかった。そこで、熱間圧延の適用可能性を検討するため、MM_Fe皮膜に対し熱処理を行い、熱処理条件と結晶粒径の関係を調査した。熱処理には電気炉(KDF-S70, (株)デンケン)を用い、保持温度を755°C、805°C、855°Cの3条件とし、保持時間は5 minとした。昇温速度は10°C/minとし、保持時間終了後炉冷した。熱処理後、皮膜断面に対してEBSD分析を行い、結晶粒径を調査した。

2・5 放電プラズマ焼結方法

熱処理による結晶粒径粗大化を抑制するため、放電プラズマ焼結(SPS)処理の適用可能性を検討した。SPS処理には、千葉県産業支援技術研究所が所有する住友石炭鉱業(株)製の放電プラズマ焼結装置(SPS-1030)を用いた。保持温度を700°C、740°C、786°Cの3条件とし、保持時間は5 minとした。昇温速度は30°C/minとし、保持時間終了後炉冷した。高温保持中、皮膜表面に対して垂直方向に圧縮応力が50 MPaとなるよう荷重を荷重した。処理後、SPS処理した皮膜および未処理の皮膜から図1に示すような形状の試験片をワイヤー放電加工により切り出し、引張試験に供した。引張試験には(株)米倉製作所製の高温引張観察装置(CATY-T3H)を用い、クロスヘッド変位速度を0.45 mm/minとした。このときの荷重をロードセル(MRDT-2kN, (株)昭和測器)により測定し、試験片平行部に貼付したひずみゲージ((株)共和電業)によりひずみを測定した。各温度で処理した皮膜に対しそれぞれ2回引張試験を行った。

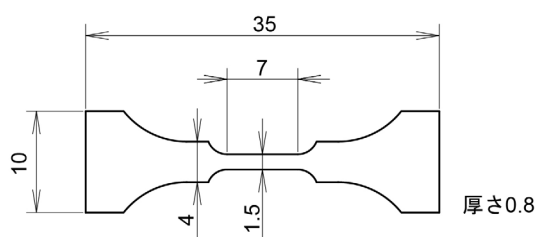


図1 引張試験片模式図(単位: mm)

3. 実験結果および考察

3・1 MM法による粉末処理結果

MM処理後の各粉末粒子の粒度分布を図2に示す。図のように、いずれの粉末についても粒径は概ね10~300 μmの範囲にあり、MM_Feの平均粒径は約37 μm、MM_SUSは約43 μmとなった。元の平均粒径に対していずれも増加しており、MM処理により粉末同士の結合が生じたもの

と考えられる。

EBSDによりMM処理後の各粉末粒子の断面を分析したIPFマップを図3に示す。コントラストの違いは結晶方位の違いを示しており、コントラストの異なる領域がそれぞれ結晶粒に対応している。図から、純鉄およびSUS410L粉末共に結晶粒が1 μm以下に微細化しており、ナノ結晶化していることが確認された。両者を比較すると、純鉄の結晶粒がより微細化している傾向が認められた。

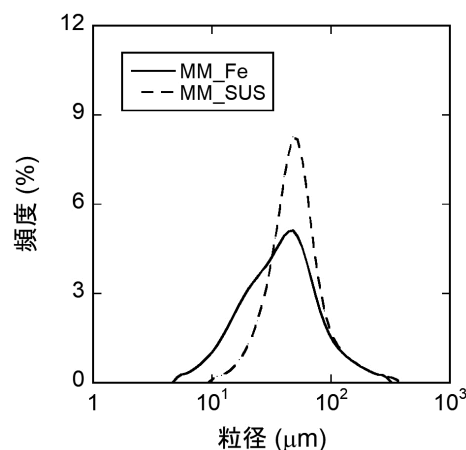


図2 MM処理後の各粉末粒子の粒度分布

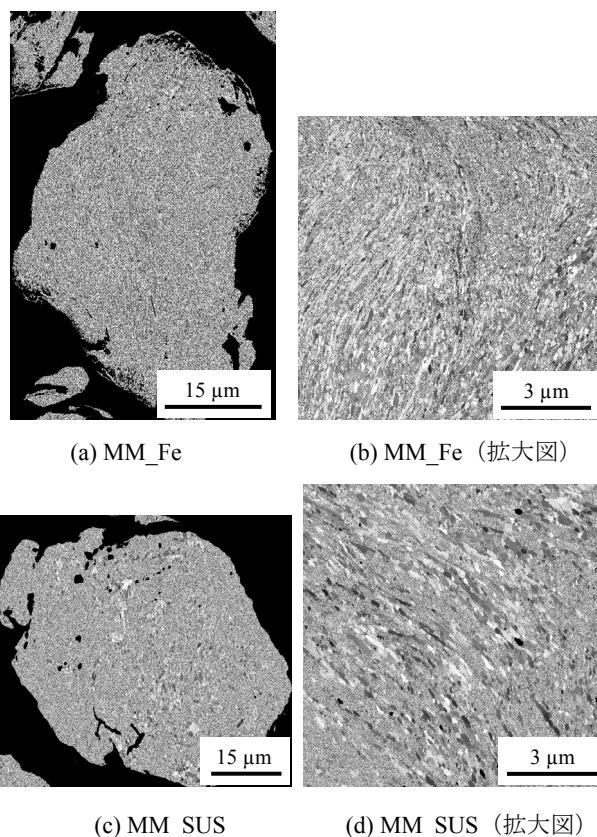


図3 EBSDによる各粒子断面のIPFマップ

3・2 CS法による成膜試験結果

CS法により成膜された各粉末の断面SEM像を図4に示す。まず純鉄粉末に注目すると、未処理粉末との混合の有無によらず1mm近い緻密な皮膜が成膜されており、大きな気孔や欠陥は認められなかった。ここで、成膜効率を測定した結果、MM_Feでは34.0%、MM_Fe20では42.5%となり、未処理粉末を混合することで成膜効率が向上した。一方、SUS410L粉末に注目すると、未処理粉末を10%混合したMM_SUS10では、わずかに粒子の付着が認められるものの皮膜の形成には至っていないことが確認された。また、未処理粉末を30 wt.%混合したMM_SUS30では、数十μm程度の皮膜が形成しているものの、厚膜の形成には至らなかった。

一般に、CS法では、衝突時に塑性変形しやすい軟らかい粒子が付着しやすい傾向にある。MM処理により結晶粒径を微細化すると高硬度となり、衝突時に塑性変形し難くなる。このため、純鉄粉末については未処理粉末との混合により成膜効率が改善した。また、SUS410L粉末については、混合割合が高い方が成膜しやすくなった。しかしながら、純鉄粉末に比べSUS410L粉末は高硬度であることから、本成膜条件下では皮膜の形成が困難であったものと考えられる。

EBSDによるMM_FeおよびMM_Fe20皮膜断面のIPFマップを図5に示す。MM_Fe皮膜については、図3に示した粒子とほぼ同様の微細な結晶粒によって皮膜が構成されていることがわかる。一方、MM_Fe20については、微細な結晶粒の組織内に未処理粉末に由来する粗大結晶粒が点在する組織となっている様子が確認できる。飴山らは、微細な結晶粒と粗大結晶粒が周期的に混在する調和組織材料を提唱し、強度と延性を両立させた材料開発を行っている²⁾。このことから、混合粉末による皮膜についても、適切に組織を制御すれば調和組織材料と同様の効果が得られる可能性がある。

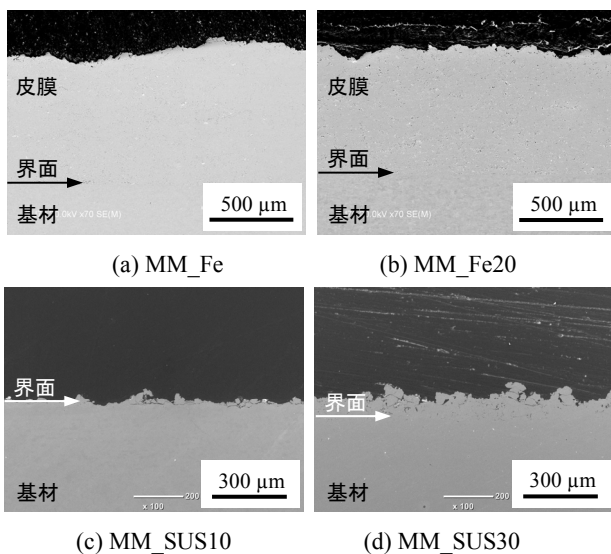
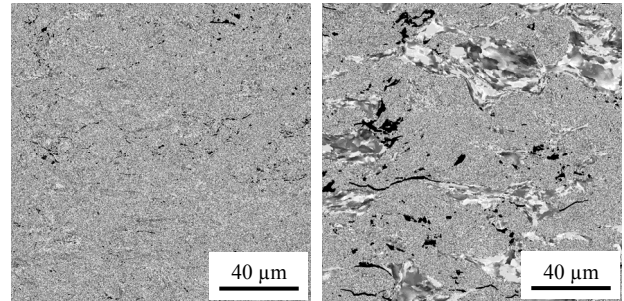


図4 各皮膜の断面SEM像

以上の結果から、以降の実験については純鉄粉末のみを対象として実施することとした。なお、SUS410L粉末の成膜については、今後MM処理条件や成膜条件の最適化などにより実現を目指していく。



(a) MM_Fe (b) MM_Fe20
図5 EBSDによる各皮膜断面のIPFマップ

3・3 冷間圧延結果

MM_Fe20を成膜した試験片に対し冷間圧延を施した後の試験片外観写真を図6に示す。図のように、皮膜が基材からはく離し、大きく湾曲している様子が確認できる。他の皮膜についても同様にはく離が生じることが確認された。これは、成膜により皮膜/基材間にせん断の残留応力が作用していること、および圧延に伴い皮膜/基材界面に圧縮応力のみならずせん断応力も作用することに起因している。これらのせん断応力が密着強度を上回ったためにはく離が生じたものと考えられる。このことから、CS皮膜に対して冷間圧延を適用することは困難であることが明らかとなった。

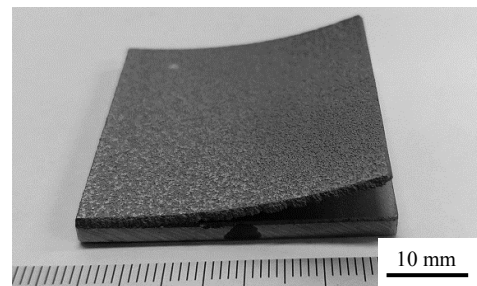


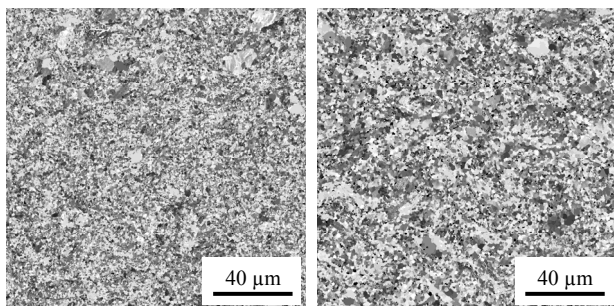
図6 冷間圧延後のMM_Fe20試験片外観写真

3・4 熱処理試験結果

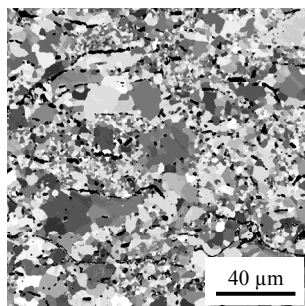
前節で示したように冷間圧延による皮膜特性や密着強度の改善が困難であることが確認された。そこで、CS皮膜に対する熱間圧延の適用可能性を検討するため、MM_Fe皮膜に対し電気炉による熱処理を施し、結晶粒径に及ぼす熱処理温度の影響を調査した。図7に、各温度で熱処理した後の皮膜断面のEBSDによるIPFマップを示す。熱処理温度の増加に伴い結晶粒が粗大化している様子が確認できる。しかしながら、特に図7(c)に注目すると、全ての結晶粒が均一に粗大化するのではなく、微小な結晶

粒も残存している様子が確認できる。本分析結果に基づいて結晶粒径の分布を定量評価した結果を図 8 に示す。図より、755°C では平均結晶粒径が 1 μm 未満のナノ結晶を維持している。一方、805°C では平均結晶粒径が 1 μm を上回っており、855°C では 1 μm 以下の結晶粒の割合が顕著に低下していることが確認できる。

以上の結果から、ナノ結晶を維持するためには 800°C 以下で熱処理（熱間圧延）を行う必要があることが明らかとなった。



(a) 熱処理温度 755°C (b) 熱処理温度 805°C



(c) 熱処理温度 855°C

図 7 EBSD による熱処理後の皮膜断面 IPF マップ

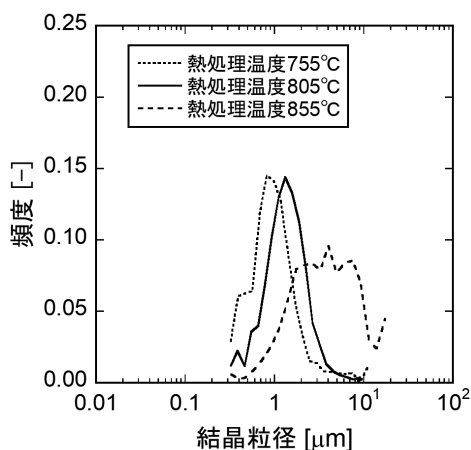


図 8 熱処理後の結晶粒径

3・5 放電プラズマ焼結試験結果

前述の熱処理試験結果に基づき、結晶粒の粗大化を抑制するため、MM_Fe20 皮膜に対し 800°C 以下の温度で SPS

処理を施した。引張試験により得られた各温度による SPS 処理皮膜の応力-ひずみ線図を図 9 に示す。図には SPS 未処理皮膜の結果も示している。図から、未処理の皮膜については、弾性変形後、約 62 MPa で破断したことが確認できる。塑性変形はほぼ認められず、脆性的な破壊挙動を示している。また、ヤング率も低い傾向にあることが確認された。一方、SPS 処理を施した場合、いずれの温度についても脆性的な破壊挙動を示しているが、未処理に比べ引張強さが著しく増加していることが確認できる。表 1 に各皮膜の引張強さをまとめる。各値は 2 回の引張試験結果の平均値を示している。740°C において最も引張強さが高くなり、約 835 MPa となった。これは未処理材の引張強さの約 12 倍であり、一般的な純鉄の引張強さの約 4 倍である。

SPS 未処理の場合、粉末粒子間の結合が不十分のため、結晶粒微細化効果が発揮されず、低強度および低ヤング率を示した。一方、SPS 処理を施すことにより粒子間の結合が改善し、本来の結晶粒微細化に伴う高強度が発現されたものと考えられる。しかしながら、延性についてはいずれの処理温度についても著しく低い傾向にあった。今後、処理条件の最適化や調和組織化などにより延性の改善を試みていく。

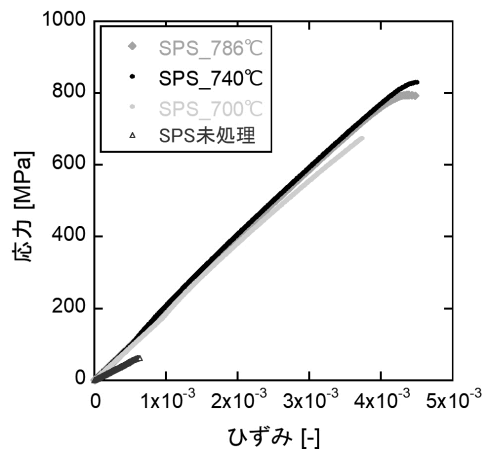


図 9 引張試験により得られた応力-ひずみ線図

表 1 SPS 処理した各皮膜の引張強さ

SPS 未処理	SPS700°C	SPS740°C	SPS786°C
70.9 MPa	711 MPa	835 MPa	790 MPa

4. 結言

本研究では、純鉄および SUS410L 粉末を対象に、MM 法によりナノ結晶化した粉末を CS 法により SS400 平板基材表面に成膜し、冷間圧延することにより皮膜特性および密着強度の向上を試みた。本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- MM 法により純鉄および SUS410L 粉末をナノ結晶化できることが確認された。

- MM 処理された純鉄粉末 (MM_Fe) については、CS 法により厚膜を形成可能であることが確認された。一方、SUS410L 粉末 (MM_SUS) については、未処理粉末と混合した場合でも成膜困難であることが確認された。
- CS 皮膜に冷間圧延を施した場合、圧延中に皮膜がはく離することが確認された。このことから、冷間圧延の適用は困難であることが明らかとなった。
- 熱間圧延の適用可能性を検討するため、MM_Fe 皮膜に対し電気炉による熱処理を施した。その結果、800°C 以下の熱処理温度においてナノ結晶を維持できることが確認された。
- MM_Fe20 皮膜に対し、800°C 以下の3種類の温度条件下で放電プラズマ焼結 (SPS) 処理を施し、引張試験に供した。その結果、740°C において引張強さが最も高くなり、一般的な純鉄の引張強さの約4倍に相当する約835 MPa を達成した。一方、処理温度によらず低

延性を示したことから、今後改善を図っていく必要がある。

謝 辞

本研究は、2018 年度天田財団奨励研究助成（若手研究者）(AF-2018038-C2) を受けて実施されたものであり、ここに記して感謝の意を表す。また、EBSD 分析は東北大学大学院工学研究科附属先端材料強度科学研究センターが所有する装置を使用させていただいた。関係各位にはここに感謝する。

参考文献

- 1) Yinmin Wang, Mingwei Chen, Fenghua Zhou, En Ma: Nature, 912-914 (2002), 419.
- 2) 飴山恵, 中谷仁, 川畑美絵: 傾斜機能材料論文集, 1-6 (2018), 32.