

非平衡 PM プロセスによる新しい材料開発

Novel Material Production by Non-Equilibrium Powder Metallurgy Process

立命館大学 理工学部 教授 工博

鉛山 恵

1. はじめに

21 世紀の材料開発とはどのようなものだろうか？これまで以上にリサイクルや省資源、省エネルギーの重要性が増し、これらの要求を満足するような材料が求められるだろう。もちろん、省エネルギーなどの観点からの超高比強度や、超耐食性、超耐熱性等を備えた「超」を冠した高機能新材料の開発も進むが、その一方で、従来材料の高機能化も重要な課題である。例えば、鉄をベースにした材料を考えると、粗鋼はトンあたり 3 万円程度と主要な金属材料の中でもっとも安価であり、しかも、リサイクルでき、資源としても大量にあることから、その可能性は無限に近い。また、電気化学が誕生した 18 世紀後半に至るまでの人類の歴史の中で、鉄をはじめとする古代 7 金属（金、銀、銅、錫、鉛、水銀）が文明の発展を担ってきたが、その後、アルミニウムやチタンといった高性能金属が出現し、現代文明の基礎を支えるようになった。これらの金属材料についても、今後、高速超塑性などの加工性を含めて高機能化のためのブレークスルーが必要とされている。

では、従来材料の高機能化にはどのような手法があるだろうか。これまでに「スーパーメタル」, 「超鉄鋼プロジェクト」といった国家プロジェクトで材料の高機能化を目指した研究が大々的に行われてきたが、その主要な手法として「大ひずみ・高速ひずみ加工」があげられる。大きなひずみを高速度で与える、といった超強加工プロセスが従来材料を高機能化するキーワードとなっている。中でも、混合した金属粉末や合金粉末をアトライターやボールミルを用いてミリング（強攪拌）し、大きなひずみエネルギーを与え材料を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）という非平衡 PM（粉末冶金）プロセスが注目されている。金

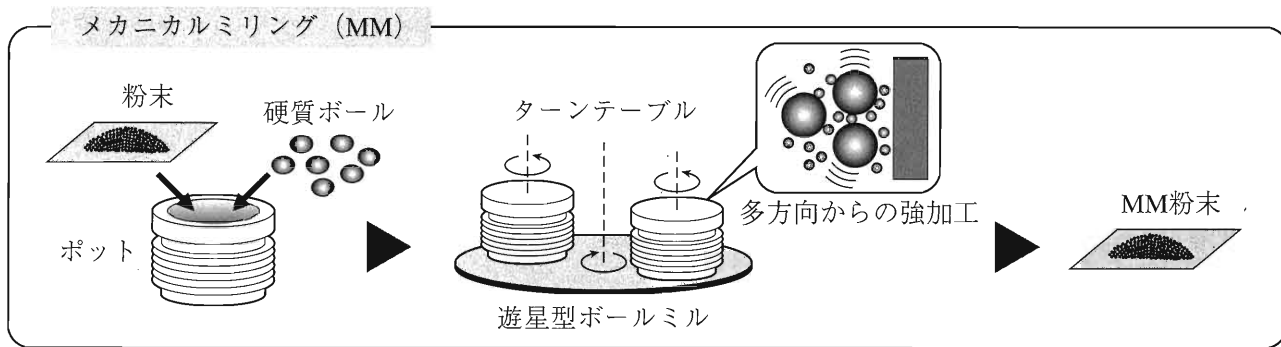
属製ボール、あるいはセラミクス製ボールを被加工粉末とともに容器に入れ回転や振動を与えると、粉末に対して多方向からの強加工が加えられる。これらのプロセスは、1970 年代に酸化物分散型超合金の開発過程で提案されたが、現在、単に微細粒子分散技術としてではなく、21 世紀の材料開発にとって非常に有効な手段であることが明らかにされつつある。様々な優れた物理的・化学的特性を獲得できるようになっただけでなく、そのプロセスに秘められた極めて「非常識な」メカニズムが、これまでの材料に新しい可能性をもたらすことがわかってきた。融点が 1500°C を超える鉄系合金ですら、100°C 以下での、常温での回復・再結晶、常温での置換型元素拡散が起こる。このような「非常識」は、これまでの金属材料の教科書のどこにも書かれていない。唯一、熱力学で登場する自由エネルギー曲線をちょっとずらしてみることで、室温で起こる相変態を机上で空想してみることが可能なくらいであった。以下に、この「非常識」が従来材料の高機能化にどのように関わっているのか、そして、非平衡 PM プロセスが新材料開発の「常識」になりつつある状況について紹介する。

2. 粉末の超強加工プロセス

MA, MM プロセスには、次のような 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ミリングにより粉末に付加することにより、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（第 2 相、第 3 相の析出や母相の相変態）、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



メカニカルアロイング (MA) …… 2種類以上の素粉末からスタート
 メカニカルミリング (MM) …… 合金粉末から

図1 ミリングプロセスの説明図

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。

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。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た低温、低圧力での焼結が可能となる。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による加工ができる。合金系によっては $10^{-2}s^{-1}$ 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。

図1は、ミリングプロセスの模式図である。本来ミリング装置は粉末の粉碎が目的で使用されていた。われわれの研究室では空冷用フィンのある容器 (SUS製、工具鋼製、ジルコニア製等) に被加工粉末とボール (容器と同材質) を入れミリングする。この図の装置では、容器が自転すると同時に、容器のついた台座も回転するような「遊星型」装置であるが、他に、回転翼が回転して攪拌するタイプや、シェーカーのように振動を与えて加工するタイプもある。粉末は容器壁とボールの間で大きな加工を受ける。粉末に与えられるひずみエネルギーは、粉末とボールの混合割合、回転 (攪拌、振動) 速度、加工時間、により制御できる。また、ミリング中の温度上昇は高々数十°C程度である。

このプロセスを、一般によく知られたオーステナイト系ステンレス鋼粉末に適用した例を示す¹⁾。図2は、SUS316L鋼粉末をミリングし、HIP焼結した材料の引張特性である。この材料と従来法 (溶解、

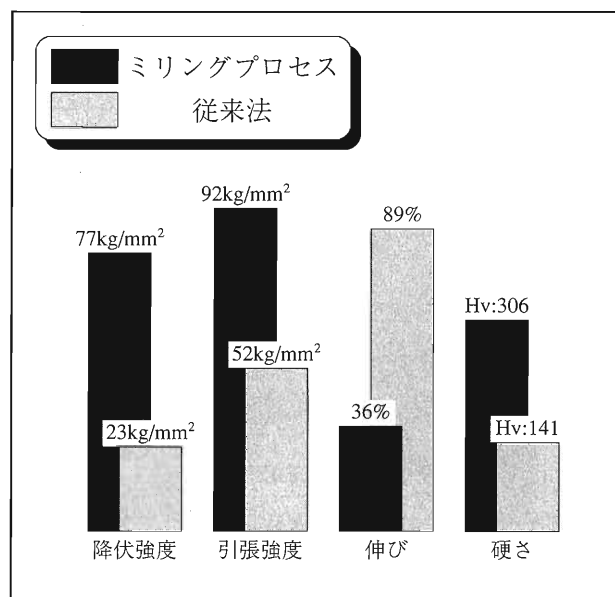


図2 ミリングプロセス材と従来材の機械的性質の比較

熱間圧延) で製造された粉末母材とを比較すると、降伏強度：約 3.3 倍、引張強度：約 1.8 倍、硬さ：約 2.2 倍と著しく強化され、しかも、伸びは 30%以上を保っている。さらに、耐食性の目安としての孔食試験では、腐食量に大差はないものの、局所的なピットの生成は認められなかった。このような機械的、化学的性質は材料の組織に大きく依存する。図3は、図2に示した焼結材の透過型電子顕微鏡 (TEM) 組織写真である。母材では結晶粒径が数十ミクロンであるが、この焼結材の平均結晶粒径はおおよそ 0.6 ミクロンであり、しかも、等軸粒組織となっている。興味深いのは、この組織には特性低下の原因となるσ相 (矢印で示す) の粒子が均一に分散していることである。通常、オーステナイト系ステンレス鋼ではσ相は粒界に析出し、その周辺の母

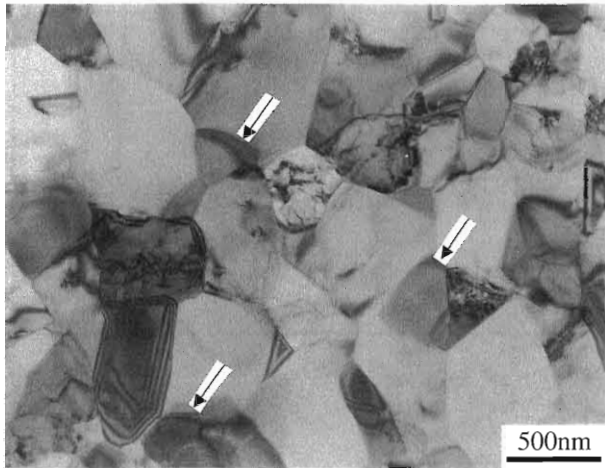


図3 800°C, 3時間でのミリング粉末のHIP焼結体のTEM組織 写真矢印はσ相の一部

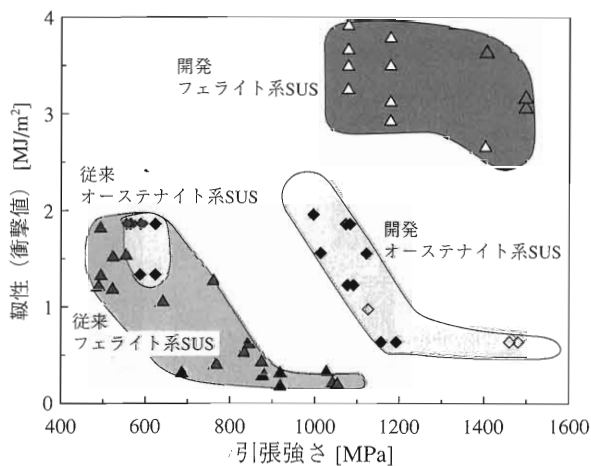


図4 スーパーメタルプロジェクトの成果の一部

相の Cr 濃度を低下させるため粗大なピット生成の原因となるが、この組織のように、均一微細に分散すると局所的な不均一性が低減し、耐食性が改善される。さらに興味深いこととして、この鋼種の合金組成ではσ相の生成は抑制され、強冷間圧延材でも長時間の時効処理をしなければσ相は生成しない。にもかかわらず、このように均一微細にσ相が析出しているのは、結晶粒微細化による核生成場所の増加と、後述するような自由エネルギーを変化させる超強加工の効果のためである。

次に、「スーパーメタルプロジェクト」の成果の一部を紹介しよう。図4²⁾は、(株)超高温材料研究所と(株)日立製作所、そしてわれわれの研究室が共同で取り組んだフェライト系およびオーステナイト系ステンレス鋼のMAによる強靱化研究の成果の一部である。どのような金属材料も高強度化すれば靱性

は低下する。すなわち、この図で右方向の値になるほど縦軸の値は低下し、全体として右下がりのグラフとなる傾向が一般的にはあるが、材料の結晶粒を微細にすると右上方向にシフトさせることができる。この図で、オーステナイト系 (SUS304 相当)、フェライト系 (Fe-12Cr 相当) とともに MA 材は右上方向にシフトし強靱化されているが、特に、フェライト系では高強度化された上に高靱性化も達成できた。これは、結晶粒超微細化と Zr 等の微量添加による粉末粒子表面の酸化物低減、さらに、結晶粒形態制御の成果である。

3. 高機能化のメカニズム

3.1 超微細結晶粒の生成

以上のようなこれまでの研究により、ミリングプロセスを用いれば従来材料の機械的性質や耐食性が大きく改善できることが明らかにされてきたが、そのメカニズムはどのようなものなのであろうか？それを明らかにするためには、ミリング粉末の微視的構造や熱的特性を詳細に検討してゆく必要がある。まず、ミリング粉末の組織を見てみよう。図5は、上述の SUS316L 鋼粉末のミリング 200 時間後(a)と、母材の 98%冷間圧延材(b)の TEM 写真、およびそれぞれの TEM 写真中央部分からの制限視野電子線回折像 (SADP) である。TEM 写真からはいずれの材料も転位密度が高い加工組織であることがわかるが、両者の SADP から、ミリング粉末は方位差の大きい多結晶粒組織であり、一方、母材は方位差の小さなセル組織であることがわかる。すなわち、ミリングによって常温再結晶が起こったことがわかる。もっとも、この再結晶は転位の蓄積と加熱によって生じる通常の「再結晶」ではなく、加工が集中して起こる結晶回転による。どのくらいの超微細粒ができるかは、転位が粒内に堆積しうる臨界の粒径で決まるが、臨界粒径は材料の剛性率に依存し、剛性率が高い金属ほど微細であり、純鉄でおよそ 10nm 程度、アルミニウムでおよそ 100nm 程度である。臨界寸法に達すると粒内にひずみが蓄積されないため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 nm

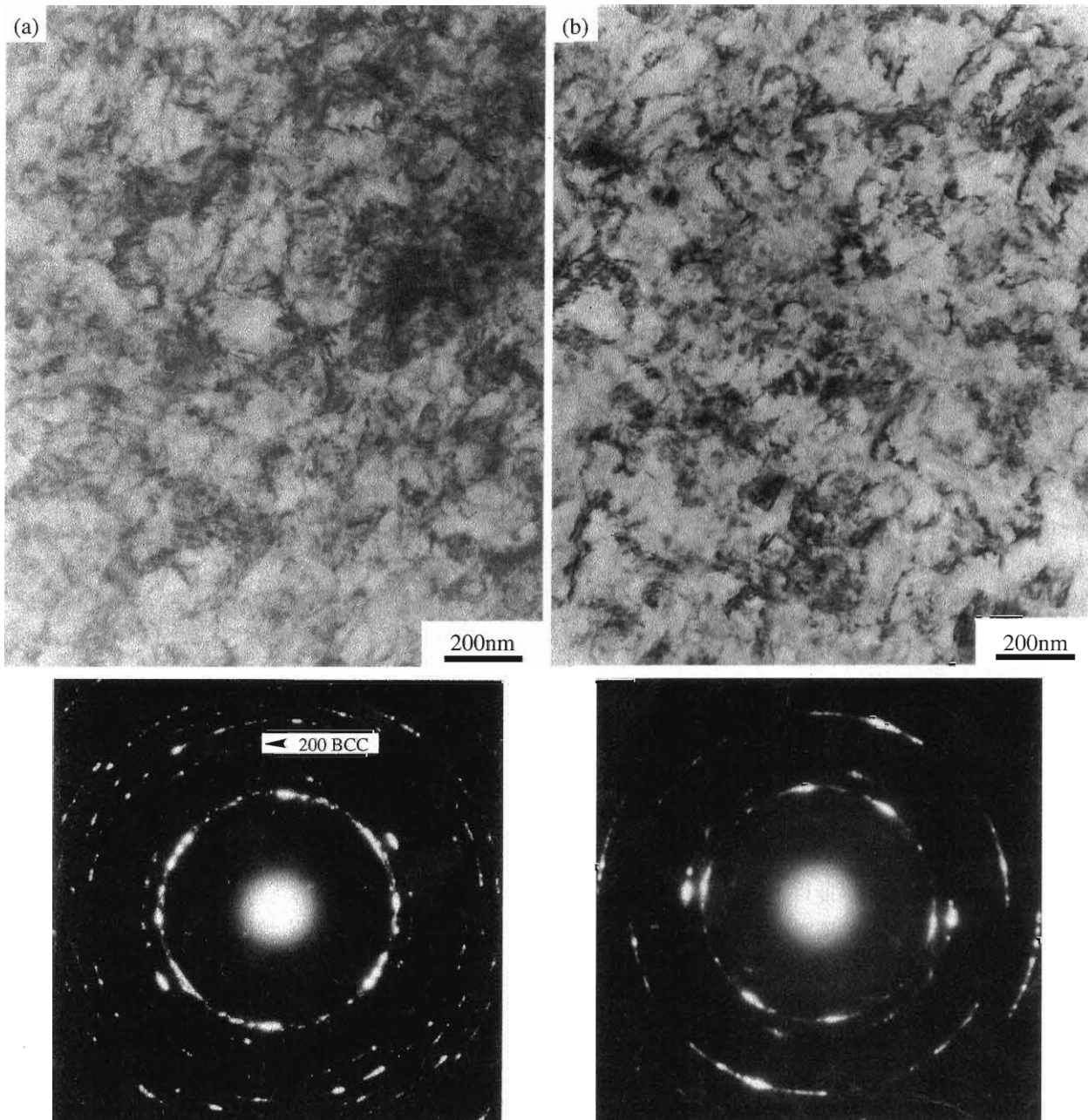


図5 SUS316L 鋼の、(a)メカニカルミリング（200時間）粉末、(b)98%冷間圧延材のTEM像、ならびにそれらの電子線回折像

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くなる。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新相生成に相当する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。実際に、SADP中にわずかに認められるBCC相は、後述するように、このような自由エネルギー増大の結果生成したフェライトであるとわれわれは考えている。

3.2 常温回復現象

図6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100時間以降では400時間までミリングしても大きな硬さの上昇は見られず、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異なっている。前者では主として加工硬化が、一方、後者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。

図に示すように、ミリング粉末を 60°C で 5 分間焼鈍すると、長時間ミリングした粉末ほど硬さが低下した。この硬さ低下を示したミリング粉末は転位の少ない、明瞭な粒界からなる微細結晶粒組織となっており、図 5 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、やや粒成長していた。したがって、図 6 の 60°C での焼鈍による硬さの低下は転位が回復したためである。このことは、60°C での保持で転位密度が低下する（常温回復）に十分な著しい量の過剰な格子欠陥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³⁾。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、常温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、焼鈍した際により長時間ミリングした粉末ほど回復が進行して、大きな軟化を示したと考えられる。

さらに、60°C という室温近傍での焼鈍によって回復が起こり、しかも、より長時間の 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意味している。また、このことは本実験と同様な条件下での MA や MM のミリング処理で

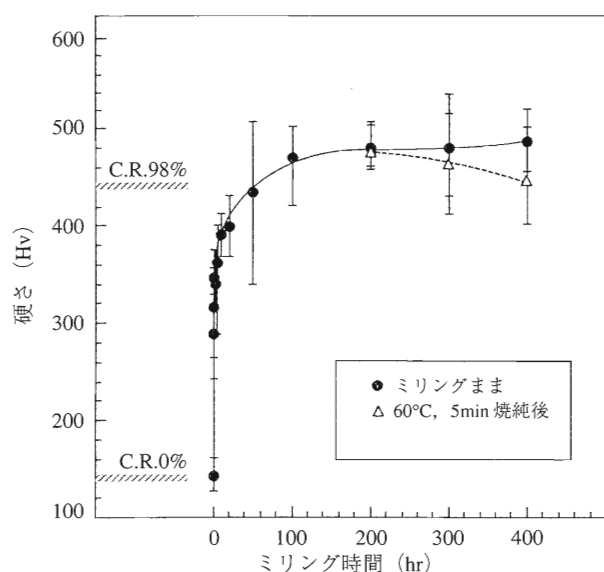


図 6 SUS316L 鋼のメカニカルミリング時間と硬さの関係

アモルファス相などの非平衡相が生成する原因が、ミリング処理中の粉末の局所的な温度上昇ではないことを示唆している。

3.3 ミリングによる相変態

図 3 に示したような、通常とは異なる組織形成メカニズムを明らかにする鍵となるのが組織変化の駆動力である。オーステナイトからの初析フェライト変態やマルテンサイト変態の駆動力は、それぞれ 90 J/mol~230J/mol, ならびに 1000J/mol であるのに対し、再結晶（鉄鋼材料）の駆動力は 17 J/mol, 粒成長の駆動力は 1 J/mol と非常に小さく⁴⁾、通常の加工では相変態を起こすほどの駆動力に相当するような自由エネルギーの上昇はない。しかし、ナノ結晶の場合、単位体積に含まれる粒界面積が膨大であるため、例えば、結晶粒径 15nm の超微細粒組織では、オーステナイトの界面エネルギーを 0.9J/m² として^{5), 6)}計算すると、粒界エネルギーの総和は 1260J/mol に達する。すなわち、ナノ結晶材料は粒径が小さいというだけでエネルギーの非常に高い状態を生み出す。同時に、前述のように、粒径が小さくなると「面」とみなしていた粒界の体積が相対的に大きくなり、粒界を新たな相として考慮せざるを得なくなる。

さらに、図 6 に示した常温回復を起こすほどに蓄積された格子欠陥も重要な自由エネルギーを増大させる因子である。超高压電子顕微鏡の中で電子線照射により格子欠陥を導入すると、TiNi 合金がアモルファス化する等の相変態が起こることが知られているが、常温回復現象は同様のことがミリングでも起こり得ることを示唆している。

以上のように、(1)粒界エネルギーの増大、(2)粒界相の出現、(3)大量の格子欠陥導入、による自由エネルギーの増大が駆動力になって相変態が起こる。また、当然のことながら、粒界面積の増大と格子欠陥の大量導入から、常温でも置換型元素の拡散が起こることが推測される。そのような例を次に示す。

図 7 は、粒子径の大きな SUS316L 粉末を表面部分に加工を集中させてミリングしたときの TEM 組織写真である。写真の左下が粉末表面側で右上が粉末内部側である。SADP からもわかるように、中央より左にはナノ・フェライト結晶粒組織、右側には

層状オーステナイト組織、そして、中央部分には両者の混合組織が形成されている。この境界領域 (Boundary) の拡大写真を図 8 に示す。図 8 の右側に TEM 像の模式図もあわせて示すが、層状に見える粒は内部に粒界が確認され、ナノ化が進行して

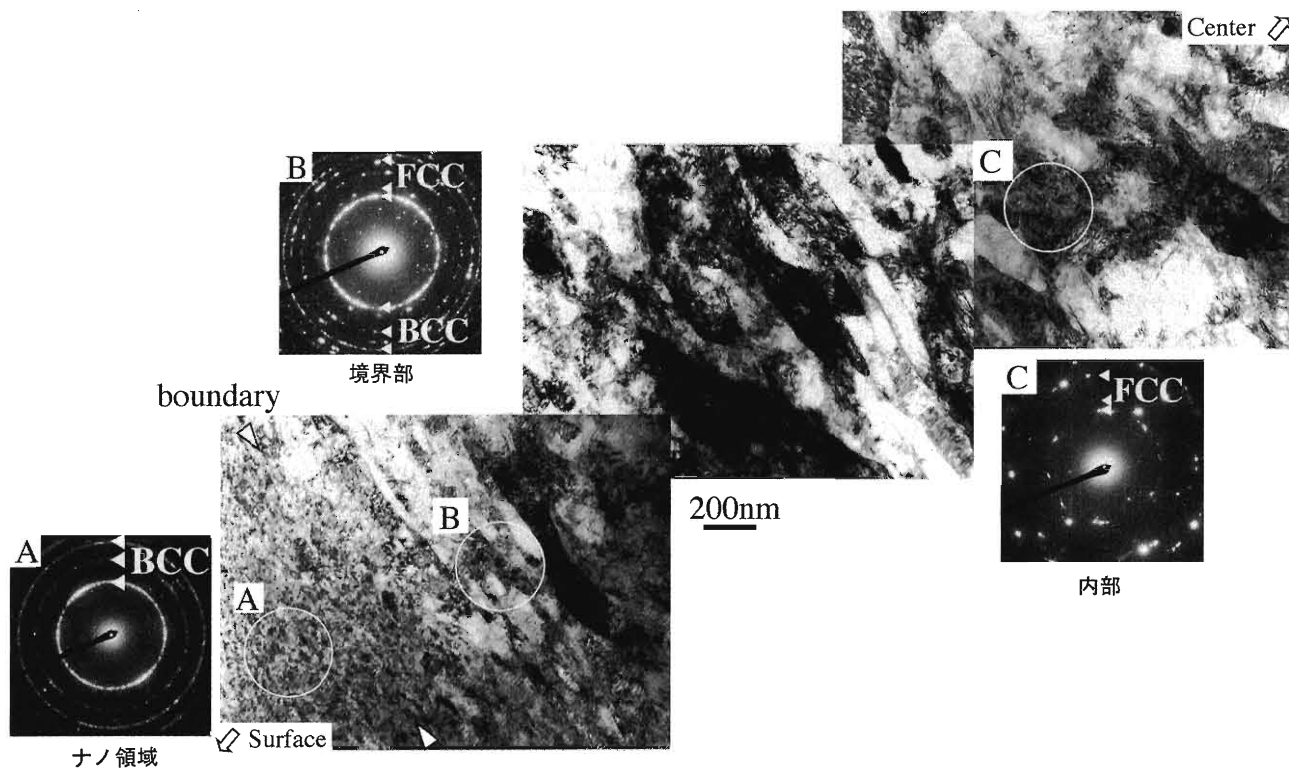


図 7 SUS316L 鋼ミリング粉末のナノ結晶粒領域近傍の TEM 組織写真

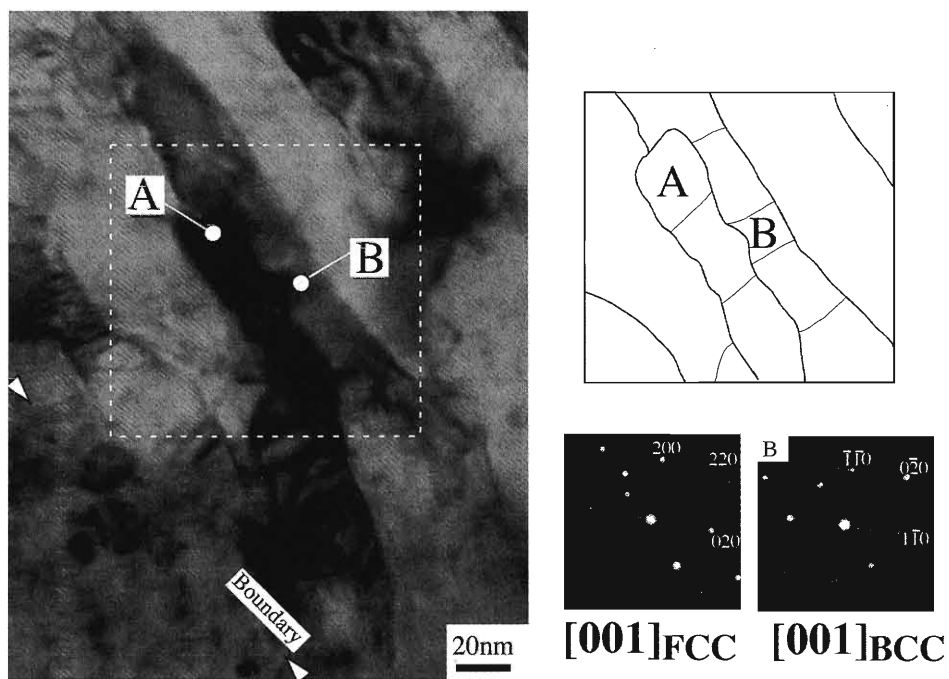


図 8 SUS316L 鋼ミリング粉末のナノ結晶粒領域の拡大像

いる様子がわかる。A、B で示した 2 つのナノ粒はそれぞれ A：FCC（オーステナイト， γ ），B：BCC（フェライト， α ）であることが極微小領域電子線回折像から確認された。そもそも SUS316L 鋼は γ 相が室温では準安定であり，BCC 化する方がエネルギー的に安定である。しかし，SUS316L 鋼の γ の安定度は SUS304 鋼などよりもはるかに高く，室温で大圧延を行っても加工誘起マルテンサイト（BCC， α' ）変態は起こさない。また，通常，加工誘起 α' 変態で生成した BCC 相は層状ラス組織を形成するため，図 8 のような，FCC と BCC とが粒状に接して生成することがない。したがって，このナノ α 粒は γ のナノ化によって γ 母相の自由エネルギーが増大し，その結果，十分な FCC \rightarrow BCC 変態駆動力を得て生成したと考えられる。

図 8 の組織では結晶粒が非常に微細であるため，個々の粒の組成までを知ることは不可能であるが，図 9 に示すように，図 7, 8 の Boundary 領域での EDS 分析結果から，ナノ α 領域と γ 領域の境界部分で Cr, Ni の元素分配が起こっていることがわかる。図 6 で強調したように，ミリング中もそのあとにも，粉末は常温以上には加熱されていない（加熱されていれば，格子欠陥が消失し回復現象は起こらない）ので，この元素分配は常温での置換型元素の拡散の結果であるといえる。すなわち，融点（ T_m ）が 1500 \sim 1600 $^{\circ}$ C の合金が，100 $^{\circ}$ C 以下の 0.2 T_m ほどの温度で拡散を起こす。おそらく， $\gamma\rightarrow\alpha$ へのマッシュ的な変態（短距離拡散による界面移動のみの元素分配を伴わない変態）の後，増大した自由エネルギー状態に見合った平衡組成に近づくように拡散が起こり元素分配を生じたものと推定される。

以上のような，常温での再結晶，回復，拡散と，その結果起こる相変態は，これまで知られていなか

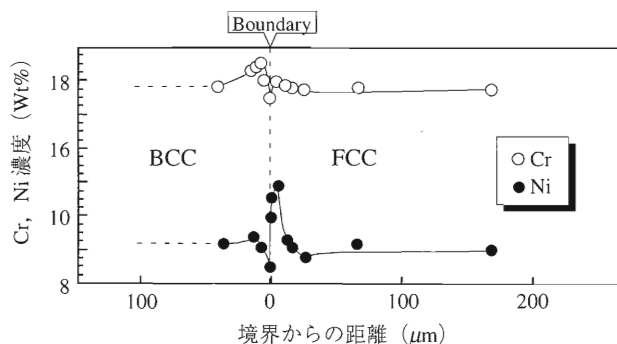


図 9 SUS316L 鋼ミリング粉末の，ナノ結晶粒領域近傍の EDS 分析による組成変化

った「非常識な」現象である。しかし，決して突拍子もないことではなく，大きなエネルギーを付与することにより実現できたものであり，従来の熱力学と矛盾してはいない。これらの実験事実は，自由エネルギー変化を熱や組成で制御するだけでなく，ひずみエネルギーでも操ることができることを示唆している。

4. 粉末ハイスへのミリングプロセスの適用

粉末ハイスは粉末を HIP 処理して製造されるが，粉末にミリング処理を行うと結晶粒の微細化と同時に，炭化物は固溶し BCC 単相状態になる。あたかも高温で溶体化処理を行ったと同じ状態が室温で得られ，しかも組織はナノ結晶である。このような状態の粉末を焼結するために加熱すると，まず，低温側で炭化物の析出が起こる。図 10 はミリング前後の粉末の熱分析（DSC）結果であるが，ミリングをしていない粉末では約 850 $^{\circ}$ C 近傍に γ 逆変態による吸熱ピークだけが観察されるが，ミリングを 200 時間行った粉末では 700 $^{\circ}$ C すぎに炭化物の析出ピークも認められた。おそらく，V 等の元素が拡散開始する温度域になってナノ結晶粒界に偏析した炭素原子と反応し，炭化物を生成したのであろう。母相はナノ結晶粒組織であるため，このような炭化物が析出すると粒成長を抑制し，微細な組織が得られる。

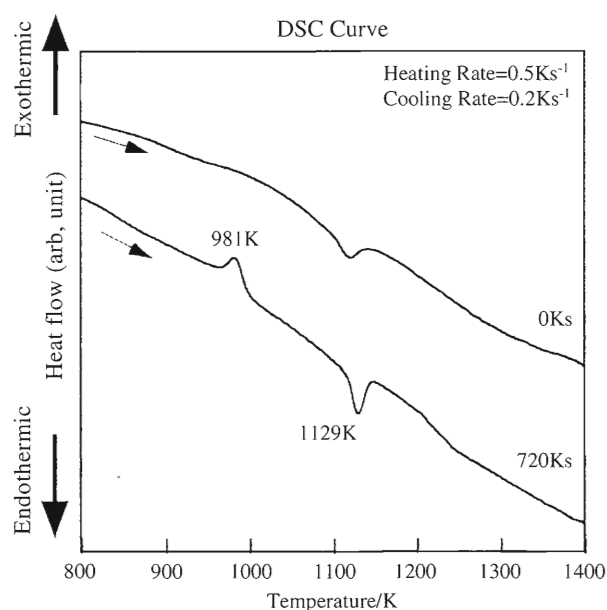
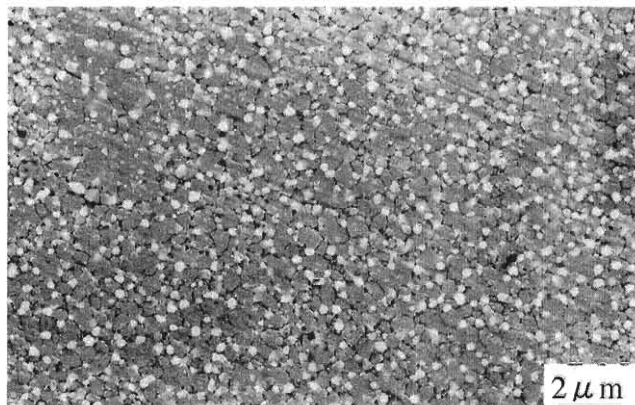


図 10 粉末ハイスのミリングの有無による熱分析結果の比較

MM/SPS 材 (1150°C, 5 分焼結)



従来材 (HIP)

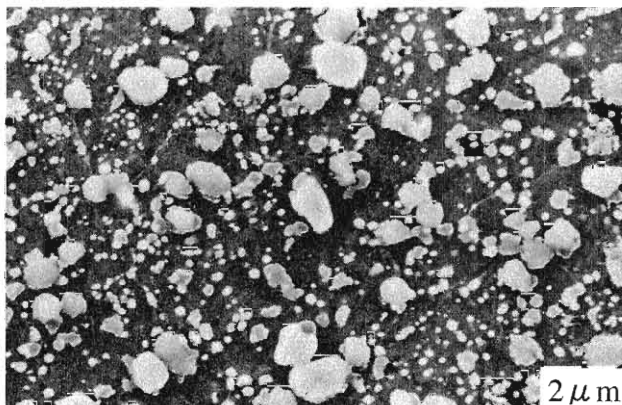


図 11 粉末ハイスのミリング焼結体 (SPS 焼結) と従来の HIP 材の SEM 組織写真

図 11 は、ハイスのミリング粉末を SPS (Spark Plasma Sintering: 放電プラズマ焼結) で固化成形した焼結体と従来法の HIP 材の走査型電子顕微鏡 (SEM) 組織写真である。通常の HIP 材と比較すると明らかかなように、ミリング材では著しく微細化している。SPS 法は短時間焼結が可能であるため、ミリングプロセスと組み合わせると結晶粒微細化により効果的である。ミリングにより微細粒組織を有するハイス材では、常温、高温での圧縮強度は 2 割程度増大し、硬度も上昇している。このような特性改善は組織の微細化によるものであり、如何に結晶粒微細化が有効な手段かがわかる。

参考文献

- 1) 鮎山恵, 広光誠, 今井信幸: 鉄と鋼, 84-5 (1998), 357-362.
- 2) 「スーパーメタルの技術開発」, 平成 13 年度スーパーメタル報告書, (財) 次世代金属・複合材料研究開発機構
- 3) 高村仁一: 日本金属学会編, 格子欠陥と金属の機械的性質, (1967), 80, 丸善, 東京
- 4) 牧正志, 西山記念技術講座, No. 161-162 (1996), 3.
- 5) T.A. Roth: J. Mater. Sci. Eng., 18 (1975), 183.
- 6) L. H. Van Vlack: Trans. AIME, 191 (1951), 251.

5. まとめ

非平衡 PM プロセスでは、「非常識」を手段として新材料の開発が可能である。従来の溶解による材料開発とは異なり、室温でのひずみ付与と焼結という状態図を下から使った材料開発である。「状態図を下から使う」ことによって粒径制御に欠かせない析出粒子の寸法や分布の制御が容易である。また、析出粒子の量の制御等を目的として、非平衡 PM プロセスに適した合金設計も有効な手段である。さらに、前出のスーパーメタルプロジェクトで成功した高強度・高靱性フェライト系ステンレス鋼では、押し出し加工による伸長粒組織が靱性向上に大きな役割を果たしていることから、成形・加工方法の工夫による結晶粒の形態制御も今後重要な課題となるであろう。信頼性の高い従来材料から「新材料」を創り出すことが可能であり、今後の大きな展開が期待される。