## メカニカルミリングと放電プラズマ焼結で作製したナノFeバルク材の微細組織

Microstructure of Nanocrystalline Fe Bulk Materials Produced by Mechanical Milling and Spark Plasma Sintering

B. Srinivasarao\*1、大石 敬一郎\*2、大久保 忠勝\*2、宝野 和博\*1.2



図1 室温圧縮試験で得られた真応カー真ひずみ曲線



図2 (a) 600℃焼結材および (b) 700℃焼結材の SIM 像

純鉄および鉄系合金粉末に超強加工法であるメカニカルミリング (MM)処理を施すと、ナノ結晶組織が形成される(例えば<sup>1,2)</sup>)。そのナ ノ結晶組織は他に類を見ないほどの高い硬度を示し<sup>1,2)</sup>、さらにその組織 は優れた熱安定性を持つことが知られている<sup>3)</sup>。最近、著者らはMM処 理された粉末をスパークプラズマ焼結(SPS)で固化成形することによ り、圧縮試験における強度と変形ひずみに優れた純Fe<sup>4)</sup>およびFe-Cバ ルクナノ結晶材料の開発に成功している<sup>5,6)</sup>。SPSで焼結した純鉄バル ク材の圧縮試験の結果を図1に示す。600℃焼結材では、3GPaを超える 0.2%耐力を示すが、破断ひずみは5%と小さい。一方、焼結温度720℃ では0.2%耐力が1.6GPaに減少するが、40%という大きな破断ひずみを 示すようになる。本研究では、MMとSPSで作製した純鉄において組 織と機械的特性との相関関係を明らかにすることを目的としており、こ こでは、透過電子顕微鏡(TEM)および3次元アトムプローブ(3DAP) により詳細な組織解析を行った結果を紹介する。

実験方法の詳細は文献4に示すとおりである。

広範囲にわたる組織観察から、600~720℃焼結材はナノ結晶粒組織 中にミクロンオーダーの微細粒が混在した部分再結晶組織、いわゆるバ イモーダル組織であることがわかった。図2は走査イオン顕微鏡 (SIM) により観察された焼結体のマクロ組織である。図中の矢印はミクロン オーダーの微細結晶粒を示している。焼結温度が高くなるにつれ、ナノ 結晶領域に対する微細粒領域の割合が増加し、破断までの塑性ひずみ の増加につながる。図3に600℃焼結材のナノ結晶粒領域のTEM写真 を示す。平均結晶粒径は約45nmであり、その制限視野回折 (SAED) パターンには α-Feのリングとともに、(110) α-Fe リングの内側に弱いリン グが観察される。面間隔を計算したところ、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とほぼ一致すること がわかった。図4は(a) MM 処理後の粉末、(b) 700℃焼結材のナノ結晶 領域において3DAPにより解析した結果である。ここで、C、O、Crの 原子マップを示しているが、実験には純鉄粉末のみを使用したことか ら、これらの元素はもともと粉末に含有していたものか、あるいは MM 中に混入した不純物であると考えられる。図4 (a) に示すMM粉末のC、 O、Crの原子マップにおいて、C原子の分布はほぼ均一であるが、Oと Cr の分布には濃度の変調が少し見られる。検出された各元素の原子数



図3 600℃焼結材におけるナノ結晶粒領域の TEM 像と SAED パターン



図4 3DAP で得られた C、O、Cr 元素マップ (a) MM 処理粉末、(b) 700℃焼結材におけるナノ結晶粒領域

からC、O、Crの濃度を見積もると、それぞれ0.34、0.51、0.58at%とな る。一方、図4(b)に示した焼結材のナノ結晶領域からの結果におい て、Cは結晶粒界に偏析し、さらにOとCrは凝集して酸化物を形成す ることがわかった。Cマップの左側に位置する粒界付近からC濃度を見 積もると2.65at%となり、高濃度のCが粒界に偏析していることが明ら かとなった。このような過飽和に固溶した炭素の粒界への偏析はMM 処理されたパーライト粉末の研究<sup>3)</sup>、SPSで作製されたFe-0.8wt%C材 の研究<sup>6)</sup>でも報告されている。

結論として、MMとSPSにより作製された焼結体の組織は、100nm 以下のナノ結晶粒領域と数 $\mu$ mの微細粒領域からなるバイモーダル組織 であることが明らかとなり、それらの比率によりその強度と延性バラン スを調節できる可能性があることがわかる。また、TEMおよび 3DAP による組織解析は、ナノ結晶粒組織における粒界への炭素の偏析、さら には粒界上への微細なFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粒子の形成を示した。この結果は本来結 晶粒の粗大化が起こる 600℃以上の焼結において、ナノ結晶組織が安定 に保持されることを裏付けている。

## 参考文献

- 1) M. Umemoto, Mater. Trans., 44 (2003), 1900.
- 2) H. Hidaka, Y. Kimura and S. Takaki, Tetsu-to-Hagane, 85 (1999), 52.
- 3) S. Ohsaki, K. Hono, H. Hidaka and S. Takaki, Scr. Mater., 52 (2005), 271.
- 4) B. Srinivasarao, K. Oh-ishi, T. Ohkubo, T. Mukai and K. Hono, Scr. Mater., 58 (2008), 759.
- 5 ) H.W. Zhang, R. Gopalan, T. Mukai and K. Hono, Scr. Mater., 53 (2005), 863.
- 6 ) K. Oh-ishi, H.W. Zhang, T. Ohkubo and K. Hono, Mater. Sci. Eng., 456 (2007), 20.

(2008年9月30日受付)

<sup>\*1</sup> 筑波大学数理物理科学研究科