

特集記事・1

構造用金属材料の新たな挑戦
ヘテロ構造制御に基づく新指導原理構築

調和組織制御によるヘテロ構造を有する 構造用金属材料の組織と機械的性質

Microstructure and Mechanical Properties of Hetero-Structure Metallic Materials Produced by Harmonic Structure Design

立命館大学
理工学部機械工学科
教授 飴山 恵
Kei Ameyama

立命館大学
大学院総合理工学専攻
大学院生 関口達也
Tatsuya Sekiguchi

同志社大学
理工学部機械システム工学科
准教授 藤原 弘
Hiroshi Fujiwara

立命館大学
大学院総合理工学専攻
大学院生 張 喆
Zhe Zhang

はじめに

構造用金属材料の高強度化において結晶粒超微細化は有効な手段であり、これまでに多くの研究がなされてきた。粉末冶金的手法では、超強加工プロセス¹⁾の1つであるメカニカルミリング (Mechanical Milling : MM) 法と固化成形法とを組み合わせた「粉体加工熱処理プロセス」により超微細結晶粒材料の創製が試みられてきた^{2,3)}。ミリングプロセスでは加工媒体である硬質ボールと被加工材である粉末を混合して攪拌することで粉末に多方向から加工が加わる。その後、焼結することにより粉体の加工熱処理ができる。このプロセスには、次のような3つの大きな特徴がある。

第1は、大量の格子欠陥の導入の結果として、超微細結晶粒生成、合金化、非平衡相生成等が起こる。ミリングでのボールと粉末の1回あたりの衝突エネルギーは小さいが、衝突が繰り返されることで微小な粉末試料に加えられるエネルギーは他の手法と比較して非常に大きい。ボールとの1回の衝突で与えられるエネルギーは1mJ以下、ひずみは1程度、昇温は300K程度、衝突時間は 10^{-5} s、応力は1GPa、ひずみ速度は 10^4 s⁻¹程度とされる⁴⁾が、衝突のくり返しによって相当ひずみ10を上回る巨大な加工が材料に加えられる。

第2は、粉末の固化成形 (加熱) 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できる。

第3は、従来からの粉末冶金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成形できる。通常の粉末冶

金プロセスでは高密度の焼結体を製造するためには高温、高圧力が必要であるが、超微細結晶粒組織を有する粉末は超塑性変形を利用した低温、低圧力焼結も可能となる。

これらの特徴を利用して、超強加工を利用した粉体加工熱処理プロセスでは容易に超微細結晶粒材料を作製でき、バルク材料における加工熱処理プロセスと同様、これまで均一で微細な組織を有する材料の創製方法として活用されてきた。しかしながら、結晶粒微細化により高強度化した材料は、一方で延性の低下を生じる。超微細結晶粒材料では降伏後ただちに塑性不安定を起し、加工硬化をほとんど示すことなく破断に至る。すなわち、構造用材料において、高強度と高延性は両立できない二律背反のものとしてこれまで考えられてきた。

これに対して、筆者らは従来の「均一・超微細」(Homo-)ではなく、「不均一・調和・超微細」(Hetero-)という発想を基にした粉体加工熱処理プロセスの1つである「調和組織制御法」を提案した。表層が超微細結晶粒組織、一方、中心部が粗大結晶粒組織のバイモーダル構造の粉末を作製し焼結する。これにより、微細結晶粒領域と粗大結晶粒領域とが立体的なネットワーク (網目) を構成する「調和組織」が形成される。調和組織を有する材料では「高強度と高延性が同時に発現する」ことが、種々の金属材料 (鉄鋼材料、非鉄金属材料) で明らかとなった。本稿では、ヘテロ構造である「不均質・調和・超微細」組織を有する金属材料の組織学的な特徴と機械的性質についてこれまでに明らかとなったことを紹介する。

2 調和組織材料の創製

「調和組織材料 (Harmonic Structure Materials)」は従来

の微細結晶粒からなる均一組織材料ではなく、微細な結晶粒領域と粗大な結晶粒領域が規則性を持って配置された、不均一、しかし、調和したヘテロ構造を有する材料である。Fig.1に、調和組織創製の概念図を示す。まず、粉末表面に集中的に超強加工を施し、微細結晶粒組織を形成させる。その後、焼結することにより粉末表面に形成された微細結晶粒領域が連結し、そして、粉末内部に残った粗大結晶粒部分が規則的に分布した組織となる^{5,6)}。従来からの粉末冶金プロセスに超強加工プロセスを加えるだけのきわめて単純な手法であり、汎用性が高い。

Fig.2に工業用純チタンにおける例を示す。プラズマ回転電極法 (Plasma Rotating Electrode Process : PREP) により作製した平均粉末粒子径125 μ mの純チタン粉末の初期状態の外観SEM像 (a)、ならびに90ks (25hr) のMM後の外観SEM像 (b) である。MM時の装置の種類やボール/粉末重量比などによって処理時間は異なるが、いずれの場合にもこのように粉末表面に凹凸ができ加工が加わった様子が観察できる。Fig.3にこのMM粉末の断面組織 (a)、と (a) 中の四角部分の拡大像 (b) を示す。粉末内部には大きな加工が加わった様子はあまり認められないが、粉末表面部分には超微細結晶粒組織が形成されており、TEM観察の結果、この領域には直径数十nmの等軸微細結晶粒が形成されていることが確認

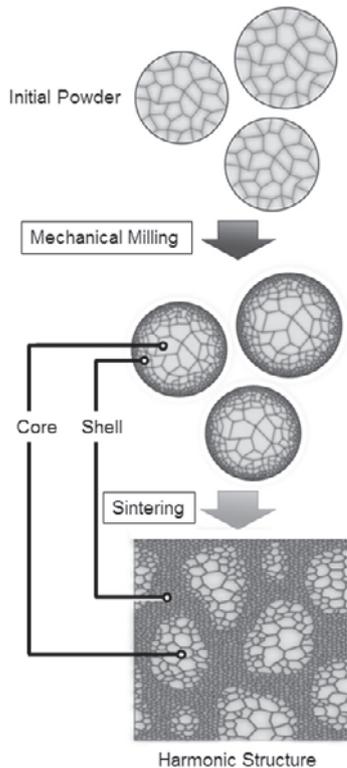


Fig.1 Schematic of the harmonic structure design and its microstructure

された⁶⁾。このようなバイモーダル組織の超微細結晶粒領域をShell、一方、粗大結晶粒領域をCoreと呼んでいる。

このようなバイモーダル組織粉末を焼結すると調和組織材料 (Harmonic Structure Materials) が創製できる。Fig.4は、Fig.2 (a) に示した純チタンのMM360ks (100hr) 粉末の放電プラズマ焼結体 (Spark Plasma Sintering : SPS、焼結温度1073K、圧力50MPa、保持時間600s (10min)) のEBSDによるImage Quality Map像である。Shellの面積率は29.7%、

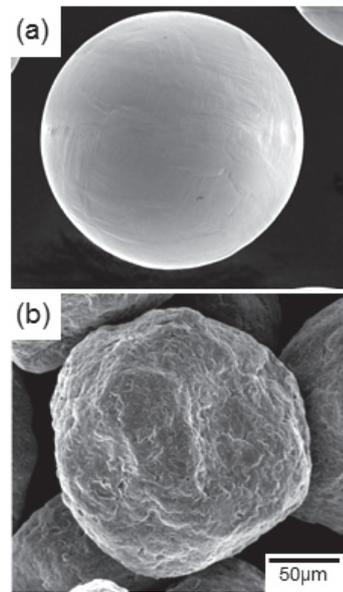


Fig.2 Appearances of (a) an initial Ti powder and (b) a MM 90ks Ti powder

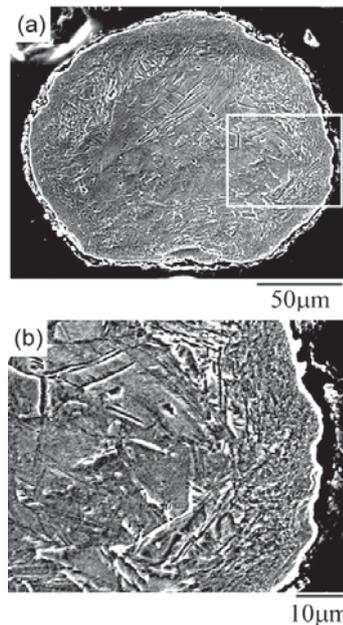


Fig.3 Cross-section of a MM 90ks Ti powder. (b): An enlargement of the squared area indicated in (a)

ShellとCoreの平均結晶粒径は、それぞれ $3.3\mu\text{m}$ 、 $17.3\mu\text{m}$ である。これらから明らかなように、明瞭に組織が分かれているが、粉末焼結体ならではの微細粒がネットワーク状につながった組織となっているのが大きな特徴である。このような調和組織材料はヘテロ組織に対応した硬さ分布を示す。Fig.5は、未加工粉末焼結体とFig.4に示した調和組織材料の硬さ分布である。調和組織材料では、ShellとCoreのそれぞれで硬度測定した。これからわかるように、Shell部とCore部では硬さに違いがあり、調和組織には組織だけでなく異なる硬さ分布が生じている。

同様な調和組織を種々の金属粉末において表面超強加工と焼結で創製することができる。調和組織の組織因子であ

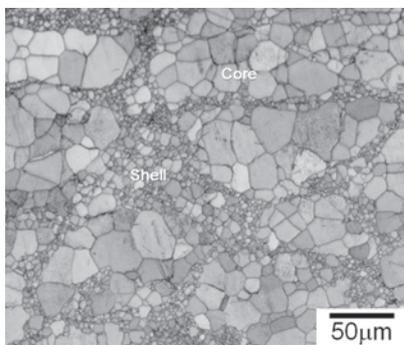


Fig.4 An image quality map (EBSD image) of pure Ti harmonic structure compact (MM 360ks and sintered at 1073K for 600 S by SPS)

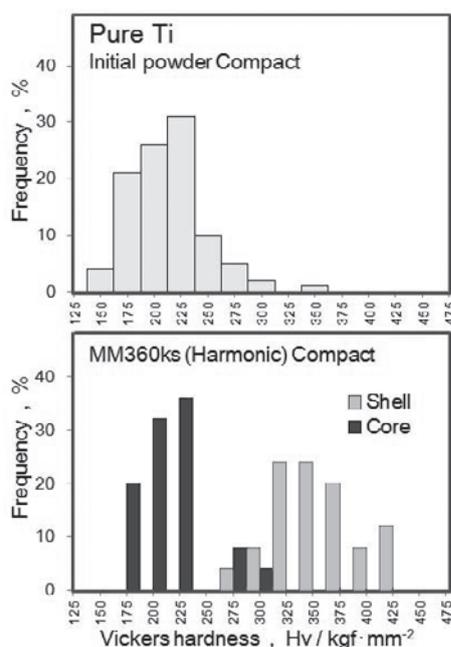


Fig.5 Hardness distribution of pure Ti sintered compacts. (a) An initial powder compact and (b) a MM 360ks compact

るShell割合、Shell結晶粒径、Core結晶粒径はMM条件に支配され、また、ネットワークの寸法は使用する粉末の粒子径により決定される。Fig.6に、(a) : Ti-6Al-4V合金と、(b) : SUS304Lオーステナイト系ステンレス鋼の調和組織の例を示す。(a) は初期粉末粒子径 $210\mu\text{m}$ 、MM90ks (25hr)、HIP : 1173K-200MPa-5.4ks (1.5hr) 保持、によるTi-6Al-4V焼結体、(b) は初期粉末粒子径 $120\mu\text{m}$ 、MM360ks (100hr)、SPS : 1173K-50MPa-3.6ks (1hr) 保持によるSUS304L焼結体である。いずれも明瞭な調和組織を呈している。(a) のTi-6Al-4V合金では、旧粉末粒子界面が明瞭に観察でき、その部分には超微細結晶粒組織が形成されている。Shell面積率は57.0%であり、Shell部分には平均結晶粒径 $3.7\mu\text{m}$ の等軸粒組織が形成され、Core部分には初期粉末の組織である針状(Acicular)組織が観察される。これら針状粒の短幅は数 μm 程度である。一方、SUS304L調和組織の場合、Shell領域とCore領域の結晶粒径の差異が著しい。Shell面積率は41.0%、Shellの平均結晶粒径は $1.5\mu\text{m}$ 、Coreの平均結晶粒径は $17.6\mu\text{m}$ である。焼結条件の異なるこれらの焼結体の組織を比較するのは難しいが、Shell領域からCore領域にかけての結晶粒径の変化はSUS304Lの方が急激である。オーステナイト系ステンレス鋼のような積層欠陥エネルギーが小さな材料では不均一変形を起こしやすく、超強加工により結晶粒微細化が進みやすい⁷⁾。Fig.6は、MM処理によるShell中の微細粒組織の形成に積層欠陥エネルギーの大小等が少なからず影響を及ぼしている可能性を示唆している。

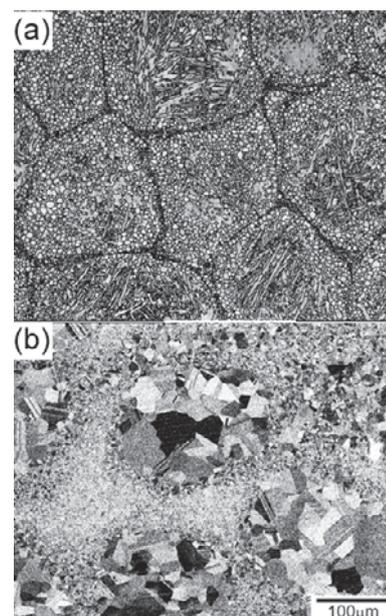


Fig.6 Image quality maps (EBSD images) of (a) Ti-6Al-4V and (b) SUS304L harmonic structure compacts

3 調和組織材料の機械的性質

材料の機械的性質は組織に大きく依存していることから、調和組織材料の機械的性質が均一組織材料のものとは異なることが容易に推測される。Fig.7は、Fig.5に示した純チタン調和組織材料 (Harmonic) の引張試験結果である。比較材として、均一組織材料 (Homogeneous: 平均結晶粒径 $22.3\mu\text{m}$) の結果も示した。Table 1に機械的性質の比較を示す。これらから明らかなように、調和組織材料は同等の全伸びを有しながら、0.2%耐力で約1.47倍、引張強さで約1.26倍、強度が増加している。特に、均一伸びを比較すると調和組織材料が大きいことがわかる。このような傾向は、調和組織を有する様々な金属材料においても認められた⁸⁻¹⁰⁾。Fig.8は、純銅の調和組織材料 (Shell粒径 $2.1\mu\text{m}$, Core粒径 $13.1\mu\text{m}$) の引張試験結果である¹¹⁾。ほぼ同等の引張強さを有する均一微細粒材料 (平均結晶粒径: $2.5\mu\text{m}$) と比較すると、両者の全伸びはそれぞれ10.2%と9.2%であり大差ないが、一方で、均一伸びはそれぞれ5.2%と0.7%であり、調和組織材料の均一伸びが著しく大きい。

機械的性質と組織の関係では、後述するように (Fig.10)、Shell割合がより大きな調和組織材料はより高強度を示し、また、Core結晶粒径がより大きな調和組織材料はより大きな延性を示す⁸⁾。

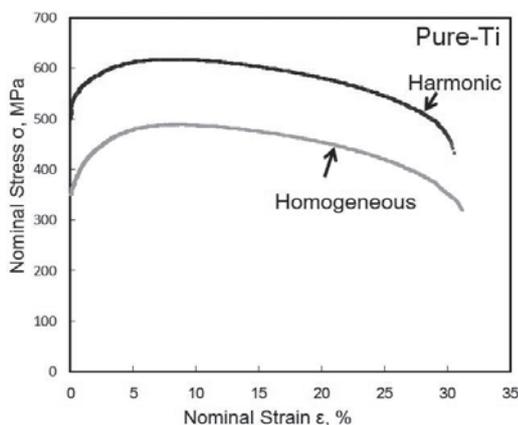


Fig.7 Nominal stress-nominal strain curves of pure Ti compacts with/without the harmonic structure

Table 1 Mechanical Properties of pure Ti compacts with harmonic or homogeneous structure

Pure Ti	Microstructure	
	Homogeneous	Harmonic
0.2% Proof Strength (MPa)	371	547
Uniform Elongation (%)	8.6	9.8
Tensile Strength (MPa)	490	619
Total Elongation (%)	31.2	30.4

調和組織材料が強度と延性を両立できる理由として、上記のような大きな均一伸びが重要な役割を持っていると推測される。均一伸びは材料の加工硬化挙動と密接な関係がある。そこで、真応力-真ひずみ線図から加工硬化率曲線 (Strain-Hardening-Rate (SHR) curve) を求めて比較した。Fig.9に、(a): 純チタン、(b): Ti-6Al-4V合金の真応力-真ひずみ線図、ならびに加工硬化率曲線を示す。Fig.9 (b) のTi-6Al-4V合金では、初期粉末焼結体 (ミリングなし) の針状組織を「Acicular」として示した。(a)、(b)の両者に共通していることは、調和組織材料では加工硬化率曲線の開始がより左側に

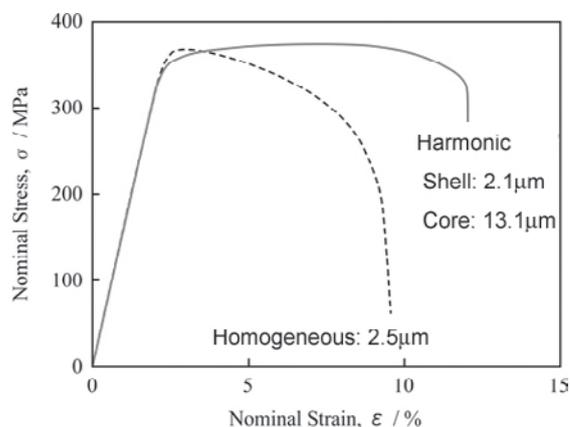


Fig.8 Nominal stress-nominal strain curves of pure Cu compacts with/without the harmonic structure

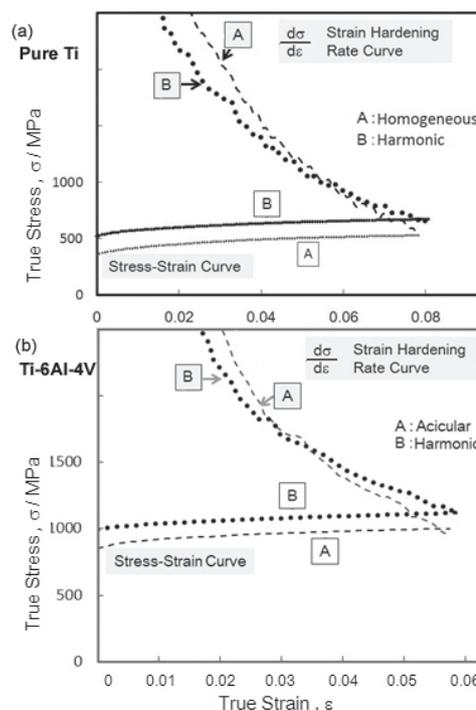


Fig.9 True stress-true strain curves and strain hardening rate (SHR) curves of (a) pure Ti and (b) Ti-6Al-4V compacts

位置していることである。すなわち、調和組織材料は、変形の直後にただちに加工硬化が停滞して加工硬化率 ($d\sigma/d\varepsilon$) が急減した結果、加工硬化率曲線がより左側に位置したと考えられる。このような加工硬化率の急減は、均一微細粒材料の特徴の一つである。しかし、調和組織材料では、加工硬化率は急減した後に回復し、塑性不安定を起さずに加工硬化が継続する。

Fig.10は、Fig.9と同様に、SUS304L鋼の真応力-真ひずみ線図、加工硬化率曲線である。A、Bは調和組織材料であり、Shell割合はA：41.0%、B：21.0%、Shell平均結晶粒径はA：1.5 μm 、B：2.0 μm 、Core平均結晶粒径はA：17.6 μm 、B：16.9 μm 、である。Cは均一結晶粒材料で、平均結晶粒径は35.0 μm である。Shell割合が大きなAはBと同等の伸びを有しながら、より高強度を示している。Fig.9 (a)、(b) で示したと同様に、SUS304L調和組織材料においても、変形初期に加工硬化率が急減するが、その後回復して加工硬化が続く。さらに、調和組織材料A、Bでは、両者のShell粒径、Core粒径はほぼ同等であるにもかかわらず、加工硬化率曲線はShell割合の大きなAの方がBよりも左側に位置している。このことは、Shell割合の大小が加工硬化挙動に影響を及ぼしていることを示唆している。

これらからわかるように、調和組織材料の変形の特徴として、変形初期には均一微細結晶粒材料と同様な変形挙動を示し、その後、均一粗大結晶粒のように加工硬化する、という点が挙げられる。この特異な変形挙動が、高強度と高延性の両立につながっていると推測される。調和組織材料の変形挙動の解明には、個々の結晶粒の加工硬化というミクロな視点と、ネットワーク構造の変形というマクロな視点からの考察

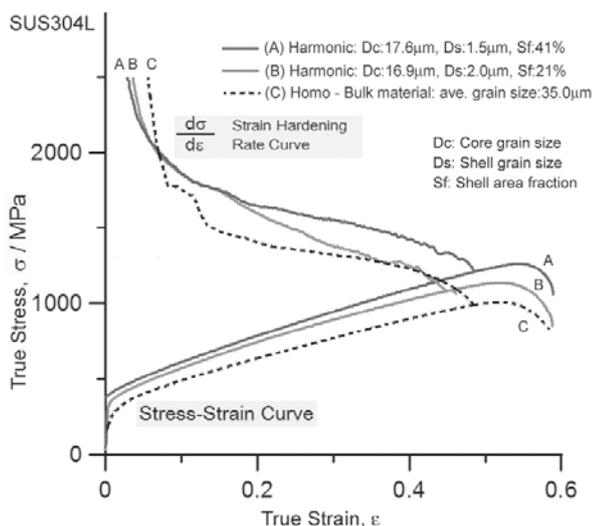


Fig.10 True stress-true strain curves and strain hardening rate (SHR) curves of SUS304L compacts

が重要であることを示唆している。

Fig.11は、純チタン調和組織材料の破断後の試料先端部分のSEM像である。大きな断面減少が見られ、破面には微小なディンプルが多数観察された。また、破断部だけでなく、破断部の側面にもShellとCoreに対応した凹凸が観察され、マクロな変形に起因する破壊を示唆している¹¹⁾。破断部の詳細な観察から、変形中にShell部とCore部の界面近傍の応力集中部でき裂が発生することがわかっており、ネットワーク構造がき裂発生のための応力集中を分散し、その結果、延性の改善にもつながっている可能性がある。

4 まとめ

調和組織は微細結晶粒と粗大結晶粒からなるヘテロ構造であるが、特に、微細結晶粒組織がネットワーク状につながり、その中に粗大結晶粒組織が分布する、という点に特徴がある。このような組織は、金属粉末の超強加工と焼結とを組み合わせた粉体加工熱処理プロセスにより容易に創成できる。超強加工の付与条件や粉末粒子寸法の選択により、微細結晶粒の割合やネットワークの大きさなどの組織制御が可能である。

調和組織を有する材料では、これまで二律背反とされた強度と延性が両立することが明らかとなった。調和組織材料の変形挙動を詳細に検討すると、高強度を示すと同時に塑性不安定を起さずに加工硬化が持続する、という特異な現象が認められた。このような変形挙動は、調和組織特有のヘテロ構造に起因している。個々の結晶粒のミクロな変形と、ネットワーク構造のマクロな変形が複合した結果と推測される。

バルク材料の加工熱処理で形成される動的再結晶組織やアルミニウム合金の鑄造組織等には調和組織に類似した点がある。調和組織の種々の組織因子や組織形成メカニズムと力学的特性の関係について詳細に検討することにより、強度と延性が両立するバルク材料の組織制御法にも結びつくことが期待される。

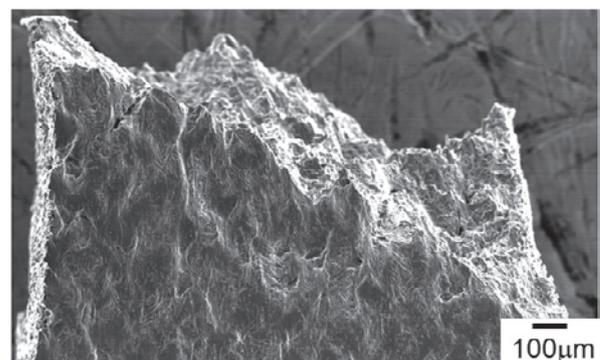


Fig.11 Fractography of a pure Ti compact with harmonic structure

参考文献

- 1) 梅本実：第3回スーパーメタル講演概要集, JRCM, (2000) , 71.
- 2) 館山恵, 広光誠, 今井信幸：鉄と鋼, 84 (1998) , 357.
- 3) 館山恵：塑性と加工, 39 (1998) , 911.
- 4) J.Yin, M.Umemoto, Z.G.Liu and K.Tsuchiya：ISIJ Int., 41 (2001) , 1389.
- 5) H.Fujiwara, R.Akada, A.Noro, Y.Yoshita and K.Ameyama：Mater. Trans., 49 (2008) , 90.
- 6) T.Sekiguchi, K.Ono, H.Fujiwara and K.Ameyama：Mater. Trans., 51 (2010) , 39.
- 7) H.Fujiwara, H.Inomoto, R.Sanada and K.Ameyama：Scripta Mater., 44 (2001) , 2039.
- 8) H.Fujiwara, H.Tanaka, M.Nakatani and K.Ameyama：Mater. Sci. Forum, Trans Tech Publications, 638-642 (2010) , 1790-1795.
- 9) H.Fujiwara, S.Takarae and K.Ameyama：Proc. 2nd International Symposium on Steel Science, (2010) , 269-272.
- 10) H.Fujiwara, T.Sekiguchi and K.Ameyama：Int. J. Mater. Res., 100 (2009) , 769-799.
- 11) H.Fujiwara, T.Takayama and K.Ameyama：Processing and Fabrication of Advanced Materials-XVIII, (2009) , 1819-1824.
- 12) 上野明, 藤原弘, Muhammad Rifai, 張喆, 館山恵, 材料, 61 (2012) , 686-691.

(2012年9月3日受付)