粉末成形の基礎と素材製造プロセス 2. 粉末の加工プロセスによる組織制御[†]

近 藤 勝 義*

Basics of Powder Compaction and Material Processing

Ⅱ : Powder Forming Process for Microstructure Control

by

Katsuyoshi KONDOH*

Key words : Powder, Microstructure refinement, severe plastic deformation, RCP process, Magnesium alloy powder

1 緒 言

粉末焼結材料の特性・機能は、構成粒子の粉体特性と粉末間の結合界面特性に依存する。特に、前者においては化学成分（組成）に加えて結晶粒径や化合物相（phase）といった組織構造が重要な因子であり、それらは粉体の製造方法により制御できる。例えば、非平衡状態、あるいは過飽和固溶状態で第2元素を添加できる急冷凝固プロセス^{1)~3)}によれば、溶製法では実現し得ない微細組織が形成され、その結果、優れた機械的特性や熱・電気特性を発現する。また粉体プロセスでは固相状態での粒子の均一混合により構成元素・物質の比重差に起因する組成・組織の分離・偏析現象を解消し、微小領域で均質な素形材の創製を可能とする。さらに塑性加工を基調として、メカニカルアロイング（MA）法^{4)~5)}においても同様の効果が得られており、金属系粉末に限らず、酸化物や窒化物などセラミックス系粉末におけるナノスケールの高機能性材料・プロセスの研究が行われている。他方、粉体加工法においては、幾つかの課題—例えば、粒子表面の自然酸化皮膜⁶⁾や付着不純物による粒子間結合強度の低下に加え、ミクロンオーダーの微粒子表面の静電気による粉体凝集現象や粉塵爆発など品質・安全性の問題も事前に検討する必要がある。特に、アルミニウムやチタン、マグネシウムといった活性金属を対象とする場合には、上記の課題を考慮した粉体プロセスの設計が重要となる。このように粉末粒子の取り扱い上の安全性を確保すれば、粉体を出発原料として用いることで溶製法（Ingot Metallurgy）では実現が困難な組織構造や特性・機能を有する粉体バルク材料を創製できる。

著者らは、これまでに粉体への直接的な塑性加工が可能であり、また加工ひずみ量を制御できる新たな製法としてRoll Compaction（RCP）プロセス^{7),8)}を開発し、マグネシウム合金粉末を対象に、それらの組織構造の微細化および集合組織制御に関する有効性を検証した。ここでは、

RCPプロセスの加工原理と、本加工を施したマグネシウム粉体およびそのバルク体の組織と力学特性の関係について論じる。特に最密六方構造（hexagonal close-packed）に起因するMg合金押出材の強度異方性に対してRCP加工の適用により配向性の無秩序化を実現することで高強度化に加え、その等方向的な均質化と組織および集合組織の関係について説明する。

2 RCPプロセスの加工原理と粉体の組織制御

他の金属材料と同様、Mg合金の高強度・高じん性化に関する研究も多く進められ、なかでも加工・熱処理による結晶粒微細化は有効な手段である。例えば、これまでも押出加工をはじめECAE（Equal Channel Angular Extrusion）、ARB（Accumulative Roll-Bonding）、RPW（Repeated Plastic Working）、プレス曲げ成形法などの様々な加工方法が提案されている。^{9)~11)}一方、圧延加工や押出加工を施したMg展伸材では（0001）底面が加工方向に沿って配向した強い集合組織が形成されるため、たとえ結晶粒が微細であってもMg合金の強度異方性¹²⁾が生じ、成形加工性の低下を誘発する。したがって、高強度・高じん性化とその均一化を実現するには、加工・熱処理による結晶粒の微細化と集合組織の無秩序化は有効な手法の一つと考えられる。

上記のような従来の塑性加工法の多くは casting ingot 材を出発原料とするが、被加工素材における塑性変形度（加工率）の均質性の点ではいずれも十分とはいえない。これは加工方法そのものに方向性がある場合や、素材の端部と中央部での加工度の差、さらには被加工材が連続体であるために物質移動（例えば、回転や変形など）が制約されるなどの問題が考えられる。そこで、本研究では、既存の縦型双ロール圧延加工機を用いて、不連続体である金属粉体を出発原料とすることで投入試料全体にわたって均質な加工を付与することを試みる。つまり、加工過程では粉末粒子個体間では相互の制約を受けない

[†] 原稿受理 平成20年4月21日 Received Apr. 21, 2008 ©2008 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 大阪大学接合科学研究所 〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘, JWRI, Osaka Univ., Mihogaoka, Ibaragi, 567-0047

不連続状態ゆえに、粉体は自由に回転・移動しながら双ロール間に無秩序に挿入してせん断・圧縮加工を受ける。これを繰り返すことで粉体素地に対して様々な方向から加工ひずみが導入され、その結果、集合組織のランダム化が進行する。図1にMg合金粉末を例にRCPプロセスの加工原理を示す。双ロール部に原料粉末となる粗大なMg合金粉末を投入し、ロール間での圧縮およびせん断加工によって強加工ひずみを付与して板状試料を作製する。これに続く破碎工程において、所定の粉末粒子径となるように粉碎加工を施した後、再度上記の双ロールに投入して圧縮・せん断加工を施す。

通常のMgピレット材での双ロール圧延加工では、板面に沿って形成される底面集合組織により、圧延後の板材などの成形加工性の低下が問題となる。しかしながら、本プロセスでは上述の通り、毎回、粗粒粉体が無秩序にロール間を通過するため、粉体素地に対して等方向的な加工ひずみを均一に導入する。その結果、結晶粒の微細化と同時に加工に伴う配向性の緩和が可能となり、繰り返し回数を調整することで組織および集合組織を制御できる。加工パラメータの最適化に関しては、粉末固化体の押出加工における再結晶促進のための駆動力となるひずみエネルギーを効率的に導入・蓄積できる条件を抽出する必要がある。また同様の観点からひずみの蓄積場所（再結晶核生成サイト）となる微細な析出物（特に、加工過程での動的析出現象）を積極的に利用することも微細な動的再結晶粒の形成において有効である。例えば、汎用Mg合金AM60 (Mg-6Al-0.5Mn/mass%) 粉体を用いて473Kにて温間RCP加工を施した際のAM60粉末のX線回折結果を図2に示す。ここでは、粉体温度を473Kに管理すると同時に、ロール中央部にオイルを循環することで粉体と接触する表面温度を473Kに維持した。常温でRCP加工を施す場合、加工ひずみの導入・蓄積によりMg₁₇Al₁₂ (β相) やAl₆Mnの化合物は機械的に粉碎され、数十ナノメートル～サブミクロンに微細化する。しかし、温間RCP加工においては、XRD結果に見るように僅か2サイクルの段階で上記の化合物相が出現しており加工回数の増加に伴ってそれぞれの化合物の回折強度が増大する。TEM観察によれば、温間RCP加工の場合も100～

図2 温間RCP加工したAM60粉末のX線回折結果
(加工温度; 473K)

200nmの微細化合物粒子として存在する。出発原料の時点では固溶していた化合物が温間RCP加工過程でその場析出（動的析出）したと考えられ、これらが加工ひずみの蓄積サイトとなってより多くの加工ひずみが導入できる。

またMg粉体を取り扱う上での安全性を考え、出発原料として市販のチクソモールド用粉体（粉末径0.5～3.8mm）を用い、RCP加工過程において0.5mm未満の微細粉体が発生しないように上記の破碎加工条件を管理・調整している。粉体素地に導入するひずみ量を圧延加工毎に均一に維持するには、圧下率を一定に管理する必要がある。そのためには、ロール間のクリアランスを管理すると同時に、粉碎後の粉体試料の粒度分布の安定化が重要となる。例えば、図3に示す大型RCP加工装置RCP-200（ロール直径200mm）を用いてAZ31B粉体を最大50サイクルまで加工した際の粒度分布の変化を図4に示す。N=10～50サイクルにおいて顕著な差異は見られず、累積頻度50%の粒子径を比較するといずれも2.3～2.6mmの範囲で管理されている。圧延後の試料厚さ（0.7mm）を考慮すると、実質的な平均圧下率は70～73%とほぼ安定している。本加工法を用いて汎用Mg合金AZ31B

図1 RCPプロセスの工程模式図とMg合金粉末を用いた際の粉末試料外観

図3 RCP-200加工装置の外観写真

図4 RCP-200 装置により作製した AZ31B 粉末の粒度分布測定結果

(Mg-3Al-1Zn-0.3Mn/mass%) 粉末における組織の加工回数依存性を調査した結果を図5に示す。

原料粉末は押出素材から切削加工により採取したため加工時に導入した多数の双晶が観察される。RCP 加工過程におけるマクロな組織変化に着目すると、粉体素地は塑性加工を受けて大きく湾曲しており粉体同士の圧着により形成された層状組織を呈し、加工回数の増加に伴ってその間隔は緻密になっている。また N = 50 サイクルでは旧粉末粒界は観察されず、無秩序な方向での大変形を伴った加工が付与されたと考えられる。このような組織変化は MA プロセスに極めて類似したものといえる。素地に導入された双晶 (図5 (e)と(f)) に着目すると、加工回数が増大するに連れて等方向的に配列した双晶の個数は増加し、またその長さは短く間隔は密となっていることから強加工ひずみが導入されたことがわかる。次に、RCP 加工した AZ31B 粉末を温度 673K にて最長

図5 RCP 加工した AZ31B 粉末の光学顕微鏡組織

3.6ks 熱処理した際の組織変化を図6に示す。N = 10 サイクルでは加熱時間の増加と共に静的再結晶による Mg の等軸粒が粗大化しており、特に、5 μ m を下回る微細粒の存在比率が減少している。一方、N = 50 サイクルの場合では、3.6ks 加熱後においても 1 ~ 3 μ m 程度の均一な微細等軸粒が存在しており、顕著な粒成長は見られない。このような結晶粒成長の抑制効果すなわち、熱安定性の発現に関して熱処理後の粉体における結晶粒界を透過型電子顕微鏡 (TEM) にて詳細に観察した結果、図7に見るように粒界 (G.B) には粒径 30 ~ 80nm 程度の微細な Al_6Mn 化合物が存在し、その近傍において粒界が大きく湾曲している。つまり、上記の化合物粒子による pinning 効果によって加熱過程における粒界移動が抑制された結果、熱安定性が向上したと考えられる。

3 粉体固化材の強度異方性と集合組織の関係

RCP 加工回数が異なる条件で作製した AZ31B 粉末を常温にて圧粉成形し、473K にて加熱後、直ちに熱間押出加工を施して板状押出材を作製した。押出材からの引張試験片の採取方向として、押出方向に平行な方向を $\theta = 0^\circ$ 、板幅方向を 90° とし、押出材の強度に関する面内異方性を評価した。図8に引張耐力 (YS) の引張方向依存性を示す。出発原料 (N = 0) を押出固化した際、引張方向 $\theta = 0^\circ$ から 90° に変化することで YS 値は徐々に増大しており、通常の溶製ビレット押出材と同様の傾向を示した。RCP 加工回数が増加する際、板幅方向 ($\theta = 90^\circ$) における YS 値の増加量は僅か 10MPa 程度であるのに対して押出

図6 RCP 加工した AZ31B 粉末の熱処理による組織変化 (加工回数 N = 10 (a), N = 50 (b))

図7 673K $\times$ 3.6ks 熱処理後の AZ31B (N = 50) 粉末の結晶粒界近傍の透過型電子顕微鏡観察結果

図8 RCP加工AZ31B粉末押出材における引張耐力の面内異方性

方向 (0°) では284MPaまで増大し、増加量は約74MPa (34%)であった。しかも $N \geq 30$ サイクルではYS値は引張方向に対して顕著な差異はなく、YS値の θ 依存性は小さく押出材の面内異方性は改善された。この要因を明らかにすべく、 $\theta = 90^\circ$ 方向から採取した引張試験片の破断面を対象に、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた Electron Back Scattering Pattern (EBSP) による集合組織調査を行った。結果を図9に示す。いずれの極点図においても (0001) 底面は押出方向に沿って配向しているが、加工回数の増加に伴って徐々に緩和されており、集積度合を示す強度比 $I_{\max}$ 値も減少していることから押出材において集合組織の無秩序化が確認できる。非底面も同様の傾向を示すことから、前述のようにRCP加工過程でMg粉体に対して等方向的な加工ひずみが導入・蓄積されることで集合組織のランダム化が生じ、粉体を押出固化後においてもその特性は維持できると考えられる。SEM-EBSP結果に基づき、(0001) 底面すべりを対象とした平均シュミット因子を算出し、RCP加工回数で整理した結果を図10に示す。ここで試験片の引張方向は押出方向に一致しており、(0001) 底面が押出方向に平行あるいは垂直な場合においてシュミット因子は最小値0となり、押出方向に対して45°となる場合に最大値0.5を示す。このことから押出材において (0001) 底面の平均シュミット因

図10 RCP加工AZ31B粉末押出材における平均シュミット因子のRCP加工回数依存性 (押出温度 $T = 473\text{K}$, $\theta = 0^\circ$)

子の増加は、45°方向に配向した底面の数の増大を意味しており配向性の無秩序化が進行したといえる。原料粉体 ($N=0$) において、押出方向に沿ったシュミット因子 (b-0) は0.258であり、板幅方向の値 (b-90) の0.194に比べて大きい。これは図9(a)で (0001) 底面と (1120) 側面はともに強い配向性を示すことからb-90での (0001) 底面のシュミット因子はより小さい値を示した。RCP加工回数の増加に伴って、b-0、b-90のいずれにおいても平均シュミット因子は徐々に増加していることから底面配向性が緩和され、集合組織の無秩序化がRCP加工と共に進行したと考えられる。一方、Hall-Petch経験式によれば、引張耐力は結晶粒径に依存するが、RCP加工を施した微細な等軸結晶粒を有する粉末押出材においてその結晶粒径は押出方向にほぼ無関係であることから押出材の引張方向に対する強度増加量は顕著な差異を有さない。よって、図8に示したように $N=50$ サイクルの場合にYS値が等方的な特性を示した要因として、 $\theta = 90^\circ$ 方向では加工回数の増加において、配向性緩和による耐力低下と微細結晶粒形成による耐力増加がほぼ相殺されたことでYS値は僅か10MPa程度しか増大しなかった。これに対して $\theta = 0^\circ$ では押出方向に沿った強い (0001) 底面配向が緩和されたためにYS値は増加し、加えて結晶粒の微細化による耐力増加が付加された結果、YS値の全増加量は約74MPaになったと考えられる。

4 ま と め

粉末冶金法では、出発原料となる粉体粒子の機能・特性が最終的な粉末固化材の特性を左右することは明らかであり、かかる観点から塑性加工による粉体の組織および集合組織の制御についてマグネシウム合金粉末を事例として論じた。結晶粒や析出化合物の微細化に加え、最密六方構造を有するマグネシウム合金では配向性の無秩序化が粉体固化材の力学特性の等方向的な均質化に有効である。また加工ひずみの積極的な導入・蓄積には加工過程での微細析出物の核生成サイトとしての利用 (動的析出) も効果的なプロセス設計の一つといえる。勿論のことながら、優れた特性・機能を有する原料粉体であってもそれらの特徴を維持しながら成形固化する必要がある。特に、活性金属では表面酸化皮膜の機械的分断や化学的破壊は十分な粉体界面結合を得るための要件といえ

図9 RCP加工AZ31B粉末押出材の極点図 (押出温度 $T = 473\text{K}$, 引張方向 $\theta = 0^\circ$)

る。また熱履歴による結晶粒の粗大成長や粉末固化材の2次加工における集合組織形成など、粉体のバルク化に際して様々な材料・プロセス因子の適正化についても今後、議論が必要であると考えらる。

なお、本研究は、平成16～18年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)・大学発事業創出実用化研究開発事業「シナジー省エネ効果を発現する高強度・軽量合金の製造装置の開発」によるものであり、共同研究機関である(株)栗本鐵工所および(株)ゴーシューの関係各位に謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) J. H. Perepezko, S. E. LeBeau, B. A. Mueller and G. J. Hildeman, "Rapid Solidification of Highly Undercooled Aluminum Powders", pp.118-136 (1984) ASTM SPECIAL TECHNICAL PUBLICATION.
- 2) R. M. German, "Powder Metallurgy Science", pp.112-127 (1984) American Powder Industries Federation.
- 3) Salah-ud Din and S. Y. Chishti, "Synthesis and characterization of $Al_{40}Mg_{25}Zn_{35}$ amorphous powder by rapid solidification", Powder Technology, Vol.114, No.1, pp.51-54 (2001).
- 4) P. H. Shingu and Jin-Ichi Takamura, "Grain-Size Refining of Primary Crystals in Hypereutectic Al-Si and Al-Ge Alloys", Metallurgical Transactions, Vol.1, No.8, pp.2339-2340 (1970).
- 5) N. T. Rochman and H. Sueyoshi, "Fe-C System Alloys Prepared by Mechanical Alloying and Powder Metallurgy", Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Vol.50, No.2, pp.976-980 (2003).
- 6) K. Kondoh, A. Kimura and R. Watanabe, "Effect of Mg on Sintering Phenomenon of Aluminum Alloy Powder Particle", Powder Metallurgy, The Institute of Materials, Vol.44, No.2, pp.161-164 (2001).
- 7) K. Kondoh, K. Kawabata and H. Oginuma, "Mechanical Properties and Texture of Hot Extruded Magnesium Alloys via RCP Process in Using Coarse Raw Powder", Magnesium Technology, TMS, pp.433-436 (2007).
- 8) K. Kaneko, S. Shiozaki, Y. Goho, T. Akita and K. Kondoh, "Environmentally Benign Process of High Strength and High Toughness Magnesium Alloy", Journal of the Japan Society for Technology of Plasticity, Vol.47, No.551, pp.1187-1190 (2006).
- 9) Y. Iwahashi, J. Wang, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon, "Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials", Scripta Materialia, Vol.35, No.2, pp.143-146 (1996).
- 10) Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai and R. G. Hong, "Ultra-fine grained bulk aluminum produced by accumulative roll-bonding (ARB) process", Scripta Materialia, Vol.39, No.9, pp.1221-1227 (1998).
- 11) K. Kondoh and T. Aizawa, "Environmentally Benign Fabricating Process of Magnesium Alloy by Cyclical Plastic Working in Solid-State", Materials Transactions, Vol.44, No.7, pp.1276-1283 (2003).
- 12) J. Bohlen, M. R. Nürnberg, J. W. Senn, D. Letzig and S. R. Agnew, "The texture and anisotropy of magnesium-zinc-rare earth alloy sheets", Acta Materialia, Vol.55, No.6, pp.2101-2112 (2007).