

鉄鋼材料のボールミルによるナノ結晶化機構の解明と そのバルク材表面ナノ結晶化への応用

梅本 実^{☆1}, 土谷 浩一^{☆1}, Zhi-Guang Liu^{☆2}

^{☆1} 豊橋技術科学大学工学部 〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1—1

^{☆2} 豊橋技術科学大学工学部 〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1—1[現在ニュージーランドワイカト大学]

Study on the nanocrystallization mechanism by ball milling and its application to surface nanocrystallization of bulk steel samples

Minoru Umemoto, Koichi Tsuchiya and Zhi-Guang Liu

^{☆1} Department of Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi Aichi 441-8580, Japan

^{☆2} Department of Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi Aichi 441-8580, Japan [Present Address: The University of Waikato, New Zealand]

SYNOPSIS

The mechanism of nanocrystallization in steels by ball milling was studied. The importance of severe plastic deformation at high strain rate rather than repeated cold-welding was recognized. This idea was confirmed by the nanocrystallization in other deformation methods such as a ball drop, a particle impact and shot peening deformations those can apply similar severe plastic deformation to specimens with that of ball milling. The nanocrystalline structure produced by these methods has essentially the same characteristics; sharp boundary with work-hardened region, dissolution of cementite, substantial high hardness (about 10 GPa) and without recrystallization and slow grain growth by annealing. It was proposed that a large strain (larger than 7.3 in true strain) and high strain rate (above about 10^4 /s) are necessary deformation conditions to produce nanocrystalline structure in steels. It was suggested that shot peening is the most practical technique to produce nanocrystalline surface layer.

KYEWORD

ball mill, nanocrystalline, shot peening, severe plastic deformation, carbon steel

1 緒言

ボールミルは混合や粉砕を目的として古くから使用されており、粉末の分野では非常になじみの深い装置である。近年、ボールミルはこれらの用途に加えて、合金化¹⁾、アモルファス化²⁻³⁾、ナノ結晶化⁴⁻⁶⁾など新材料創製を目的として利用されている。合金化やアモルファス化はメカニカルアロイングと呼ばれ、80年以降盛んに研究が行われてきた。一方、ナノ結晶化は80年代後半から研究が始められた。ボールミルによるナノ結晶化の過程には Fig. 1 に示すように大きく分けて2つある。一つは粉末粒子がボールとの衝突によって伸展、積層、冷間鍛接、破碎を繰り返すことによってラメラ構造を形成し、その層間隔が次第に狭くなり、ランダム化して、ナノ結晶組織になるものである。つまり粉末の表面が冷間鍛接によって結晶粒界に作り変えられるこ

とによって、結晶粒径が小さくなるプロセスである。ボールミルによる合金化の初期にもこのプロセスが起こっている。もう一つは高歪速度の大歪変形によるナノ結晶化である。従来は前者の冷間鍛接によるとする考え方が支配的であった。しかし、ナノコンポジットは別として、少なくともボールミルによる単相金属のナノ結晶化は、以下に示す通り基本的には後者の高速大歪変形によるメカニズムであり、冷間鍛接はそれを助けているに過ぎない場合が多いことが分かってきた。

本稿ではボールミルによるナノ結晶化の研究を通して明らかになった強加工によるナノ結晶化のメカニズムと材料表面をナノ結晶化する最も実用的な方法としてのショットピーニングなどについて述べる。

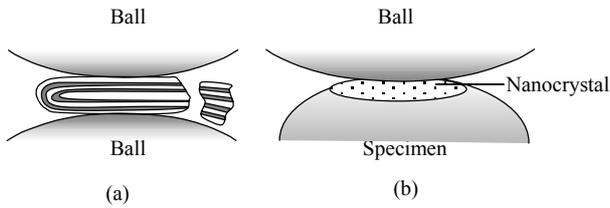


Fig. 1 Schematic drawing of the two possible nanocrystallization mechanisms by ball milling. (a) lamellar structure by repeated cold-welding and (b) severe plastic deformation.

2 ナノ結晶体作製の方法と問題点

ナノ結晶の作製方法には、ガスデポジション法⁷⁾ (金属を加熱により気化させ、冷却中に超微粒子にしたものを、圧力をかけて固化する方法)、電着法⁸⁾ (電気分解で電極に金属や合金を析出させる方法)、アモルファスの結晶化⁹⁾、超強加工法など様々な方法がある。ガスデポジション法では装置が大がかりで高価なこと、粉末表面の酸化、焼結不完全によるポロシティなどが問題である。電着では薄膜試料に限られること、不純物を含むこと、粒界の方位差が小さいことなどが問題である。アモルファスの結晶化では合金系に限られ、純金属ではアモルファス化自体が不可能である等の問題がある。

超強加工によるナノ結晶化の方法としてはボールミル^{4,6)}と高圧下のねじり試験¹⁰⁾が知られている。高圧下のねじり試験は直径 10~20 mm、厚さ 0.2~0.5 mm の小さな円盤状の試験片を側面を拘束した状態で上下に 3~10 GPa の高圧をかけ、10 回転程度のねじりを加えるものである。この方法では半径方向で歪み量が異なること、試料のスケールアップが難しいことが問題である。ボールミル法では装置と操作が簡単、金属の種類にほとんど制限がない、大量作製が可能、などの利点がある。反面、不純物の混入や試料の形状が粉末に限られる、などの問題がある。ボールミルで作ったナノ結晶粉末を焼結すると、多くの場合焼結後の結晶粒径は 0.1 μm 以上に成長してしまう¹¹⁾。

ナノ結晶体としては、粒径が 100 nm 以下であることだけでなく、不純物がないこと、粒界が大角粒界でランダム方位であること、焼結体の場合はポロシティがないことなどが要求される。このことから X 線又は TEM による結晶粒径の測定と同時に硬さ試験をすることが望まれる。多結晶金属材料の降伏応力 σ_y と結晶粒径 d の間には Hall¹²⁾ と Petch¹³⁾ の関係が成り立つことが知られている。

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$$

ここで σ_0 , K は定数である。粒界の強度が理想強度 ($=\mu/2\pi$, ただし μ は剛性率) であり、硬さは σ_y の 3 倍と仮定し、結晶粒径 100 nm 場合に予想される硬さを $\mu\sqrt{b}$ (b はバーガースベクトル) に対して示すと Fig. 2 の直線のようになる (ただし $\sigma_0/\sigma_y =$

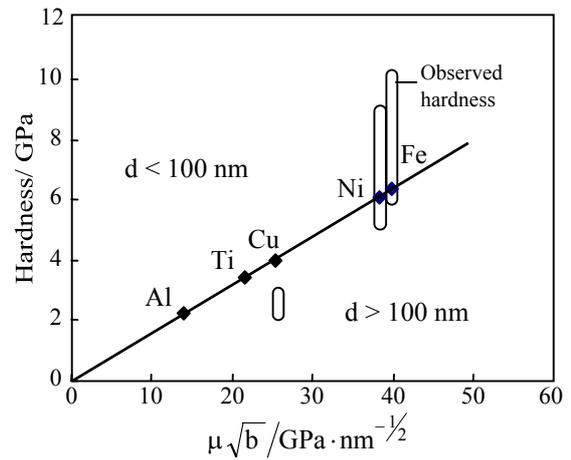


Fig. 2 The theoretically estimated hardness of various pure metals with 100 nm grain size from the Hall-Petch relationship.

0.06 と仮定している)。Fig. 2 には結晶粒径 100 nm の場合に期待される各種純金属の硬さとこれまで「ナノ結晶」として報告されている硬さのデータ¹⁴⁾を示している。この結果から Fe, Ni については硬さを基準とした場合においてもナノ結晶が作製されていると判断できる。またナノ結晶の作製方法はボールミル法が最も多く、ガスデポジション、電着、高圧下のねじりの方法でもナノ結晶に相当する硬さが得られている。そこで次にナノ結晶作製の報告が最も多いボールミルにおけるナノ結晶化の過程を紹介する。

3 ボールミルによるナノ結晶化

各種鉄鋼材料の粉末をボールミルすると非常に硬いナノ結晶領域が粉末の表面を覆うように生成する¹⁵⁻²⁰⁾。粉末表面のナノ結晶領域の直下は加工硬化状態であり、両者の間に中間的な状態はなく明瞭な境界が存在する。ミル時間が長くなると粉末の破碎とナノ結晶領域の増加が進行し、10 μm 程度の微細な粉末全体がナノ結晶状態となる。

Fig. 3 はボールミルした炭素鋼の例として Fe-0.10% C の場合を示す²⁰⁾。粉末の出発組織はマルテンサイトで、硬さは 3.2 GPa である。Fig. 3 (a) は 100 h ボールミルした粉末の断面の全景であるが、粒子径 400 μm 程度の粉末の表面数 10 μm の厚さにナノ結晶層 (濃い灰色の領域) が生成している。Fig. 3 (b) は Fig. 3 (a) のワクをつけた部分の拡大であるが、ナノ結晶領域と内部の加工硬化領域には明瞭な境界が存在する。また硬さはナノ結晶領域が 8.8 GPa、内部の加工硬化領域が 3.9 GPa である。3.9 GPa の硬さは同じ材料を 70% 程圧延した場合の硬さである、表面部の硬さ 8.8 GPa は通常の圧延等の加工では決して得られない硬さであり、結晶粒径が 50 nm 程度になった為にこのような硬さになったのである。

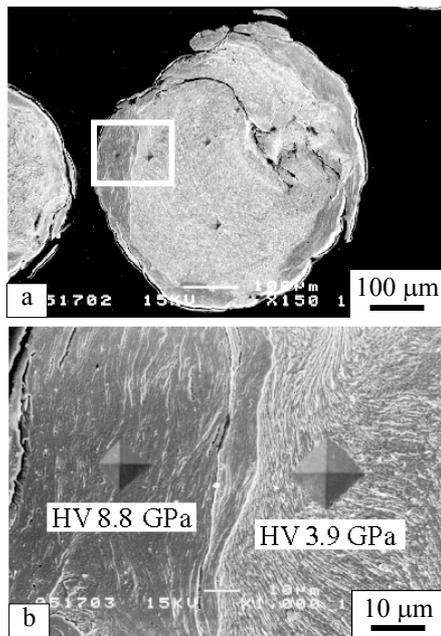


Fig. 3 SEM micrographs of ball milled Fe-0.10%C steel with martensite as starting microstructure. (a) overall view of milled powder and (b) enlargement of (a) showing the boundary between nanocrystalline region (left hand side) and work-hardened region (right hand side) near powder surface.

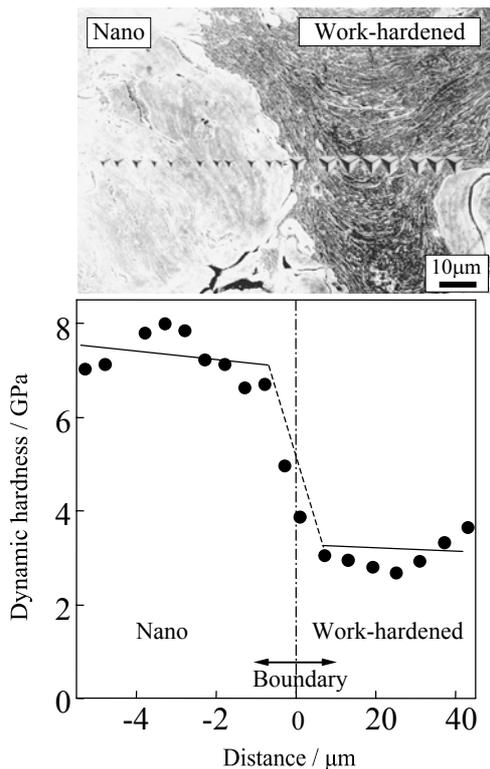


Fig. 4 SEM micrograph and hardness distribution across the boundary between nanocrystalline region (left hand side) and work-hardened region (right hand side) in Fe-0.03%C ball milled for 360 ks.

ナノ結晶領域と加工硬化領域には組織上で明瞭な境界が見られるが、硬さにおいても不連続な変化が認められる。Fig. 4 は純鉄のボールミル粉末で、加工硬化領域からナノ結晶領域にかけての硬さ変化を示している²⁰⁾。硬さは加工硬化領域の 3 GPa か

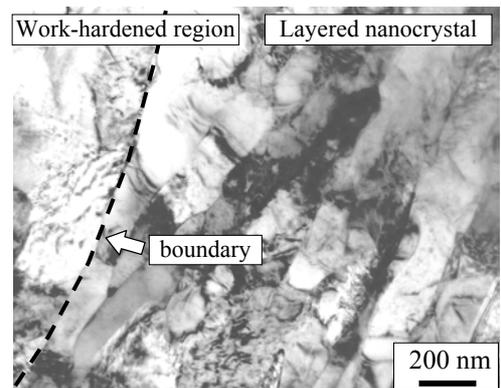


Fig. 5 TEM micrograph showing the boundary between nanocrystalline region (left hand side) and work-hardened region (right hand side) observed in Fe-0.03%C ball milled for 360 ks.

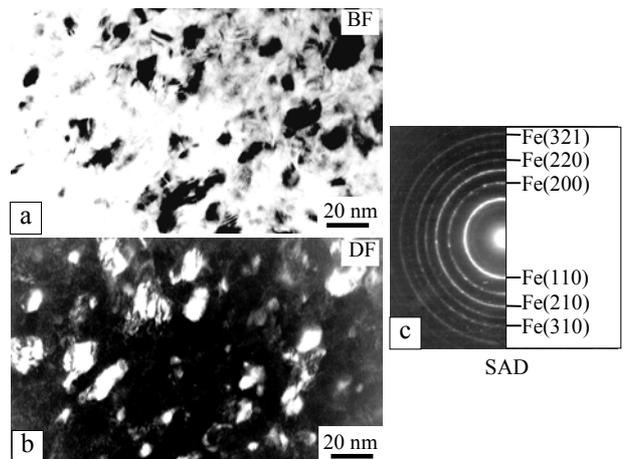


Fig. 6 High resolution TEM micrographs of Fe-0.80%C spheroidite after ball milled for 1800 ks. (a) bright field, (b) dark field and (c) diffraction pattern.

らナノ結晶領域の 7.5 GPa へと組織の境界で突然変化している。このようにボールミル粉末において生成するナノ結晶領域は加工硬化領域と組織の上で明瞭な境界があるだけでなく、硬さも境界で大きく変化する。注目すべきことはナノ結晶領域と加工硬化領域の中間的状态が存在しないことである。

Fig. 5 はボールミルした純鉄の加工硬化領域とナノ結晶領域の境界付近の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真である²⁰⁾。左側の加工硬化領域では高密度の転位が認められるのに対して、ナノ結晶領域では転位密度は低く、100 nm 程度の幅の層状組織が認められる。このように加工硬化領域とナノ結晶領域の境界は TEM 観察でも明瞭であり、中間段階は認められない。Fig. 6 は球状セメンタイト組織の粉末を長時間ボールミル後の高分解能 TEM 写真である²⁰⁾。平均粒径 10 nm 程度の等軸粒が生成しているのが分かる。また(c)に示す回折パターンにおいてセメンタイトは認められず、セメンタイトはフェライトに完全に溶解しているのがわかる。

TEM 観察の結果からナノ結晶が生成する過程を模式的に示すと Fig. 7 のようである。加工の初期では転位セルが形成される。加工が進むと転位セルの

サイズは約 100 nm まで小さくなっていく。その状態からさらに加工するとセル構造が層状ナノ粒界構造に突然変化する。この過程で転位はほとんど消滅する。この時に硬さが2倍程度高くなる。層状ナノ構造の組織を更に加工すると、局所的に方位の回転が起こって更に微細な等軸粒になる。

長時間ボールミル後のナノ結晶領域の硬さは Fig. 8 に示すように炭素濃度とともに増加する¹⁶⁾。この原因は炭素の固溶の効果も一部あるが、そのほとんどは炭素量が多いほど転位の運動が妨げられ、

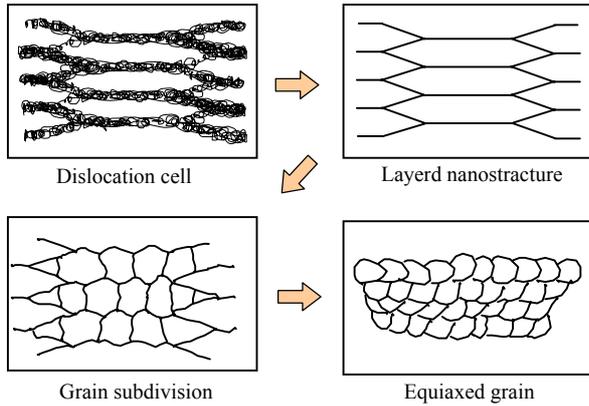


Fig. 7 Schematic drawing of the microstructural evolution during nanocrystallization by ball milling.

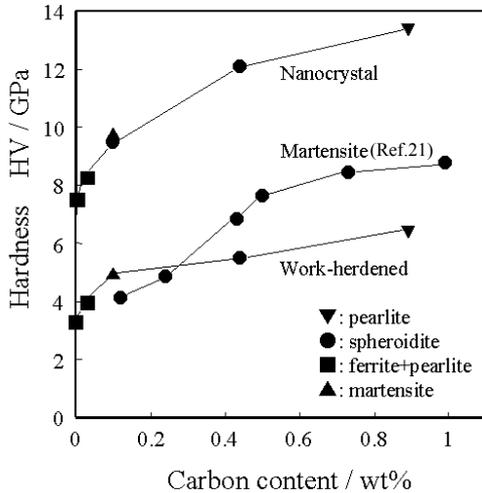


Fig. 8 Hardness of nanocrystalline region produced by ball milling as a function of carbon content. The hardness of the work-hardened region in ball milled powder and martensite²¹⁾ are shown for comparison.

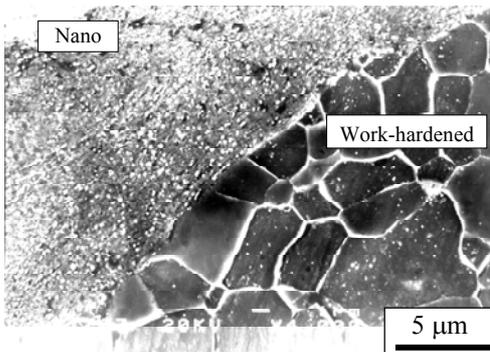


Fig. 9 SEM micrograph of Fe-0.10%C steel with martensite structure after ball milled for 360 ks and annealed at 873 K for 3.6 ks.

フェライト粒が微細になっているからと考えられる。図中には加工硬化領域の硬さと焼入れ状態のマartenサイトの硬さ²¹⁾も示しているが、ナノ結晶領域の硬さはすべての炭素濃度でマartenサイトの硬さよりも4 GPa程度高くなっている。

ナノ結晶領域の大きな特徴はその焼鈍挙動が加工硬化領域と大きく異なることである。Fig. 9 に Fe-0.10%C マartenサイト組織鋼をボールミル後 600 °C で 1 h 焼鈍した場合の組織を示す²⁰⁾。写真右下側の加工硬化領域では通常の再結晶が起こっており、フェライト粒径は 5 μm 程度になっている。これに対して、写真左上側のナノ結晶領域では再結晶は起こらず粒成長も遅くフェライトの結晶粒径は小さいままである。このような焼鈍挙動は純鉄および全ての炭素鋼のナノ結晶で観察された。ナノ結晶で再結晶が起こらないのは転位が少ないことと粒界の張り出しが困難であることが理由であろう。またナノ結晶では粒界エネルギーの密度が高いため粒成長は速いと予想されるのに反して極めて遅い。ナノ結晶で粒成長が遅いことは多くの金属で認められている²²⁾が、その理由は定かではない。粒成長が遅いということはナノ結晶は熱的に安定であることであり、使用する場合に有利である。Fig. 10 に 600 °C で 1 h 焼鈍後のナノ結晶領域の硬さを炭素量に対してプロットしたものを示す¹⁶⁾。焼鈍後のナノ結晶領域の硬さは焼入れ状態のマartenサイトの硬さにほぼ等しく、同様な温度で焼き戻したマartenサイト²¹⁾よりはるかに高い。このようにナノ結晶領域は焼鈍後も非常に高い強度を保持している。

ボールミルによるナノ結晶の生成については、ボールと試料粉末との衝突によって試料表面温度が A₃ 点以上に上昇し、オーステナイトになり、その後急冷されてマartenサイト変態することが関わっているのではないかとこの疑問がある。しかし、ナノ

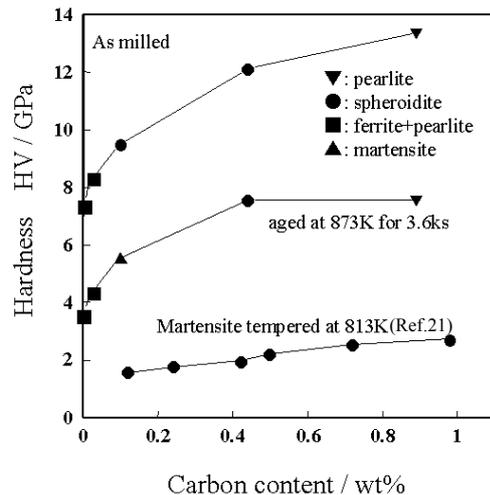


Fig. 10 Hardness of nanocrystalline region after annealed at 873 K for 3.6 ks as a function of carbon content. The hardness before annealing and that of tempered martensite²¹⁾ are shown for comparison.

結晶の組織がマルテンサイトとは異なること、マルテンサイト変態が起こらない純鉄でもナノ結晶化が起こること、融点まで bcc が安定な Fe-3%Si 粉末においてもナノ結晶領域が生成するなどの事実から、ボールミルによるナノ結晶化はマルテンサイト変態と無関係であると判断できる。

以上のように鉄鋼材料ではボールミルによって炭素量や初期組織に関係なくナノ結晶が生成するが、その生成メカニズムについては不明な点が多い。ボールミルでは試料の加工状態が複雑であるだけでなく、ガス原子の巻き込みやボールやポットからの不純物の混入などがナノ結晶化のメカニズムの解明を困難にしている。また、ボールミルでは粉末同士の繰り返しの冷間鍛接による積層化によりナノ結晶化が起こっている可能性も考えられる。これらの疑問は次に述べるバルク材料の表面のナノ結晶化によって解決されることになる。

4 落錘加工と粒子衝撃加工によるナノ結晶化

ボールミルにおけるナノ結晶化では、冷間鍛接によって粒界が作り込まれていく効果と加工の効果と同時に起こり得るので、その効果の分離は困難である。加工による効果のみでナノ結晶化が起こるかどうかを明らかにする目的でボールミルにおける加工条件を考察した。その結果、Table 1 に示すようにボールミルの歪速度は $10^5/s$ 程度と非常に高いことが想定された。これはボールの速度そのものは低くてもナノ結晶化が起こる時の試料粉末の大きさが 0.5 mm 程度以下と小さいからである。

ボールミルにおいて粉末試料が受けるのに似た加工条件をバルクの試験片で実現する目的で落錘加工を行った。Fig. 11 に落錘加工装置の模式図を示す²³⁾。先端にボールのついた数 kg の錘を数メートルの高さから表面を平らにした試料の上に落下させる方法である。この方法で局所的に $10^4/s$ 程度の

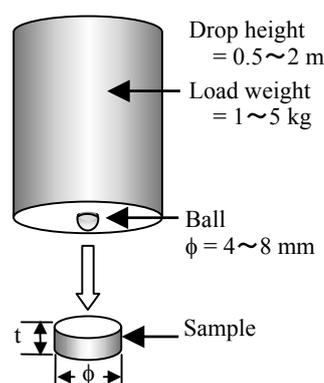


Fig. 11 Schematic drawing of a ball drop experiment.

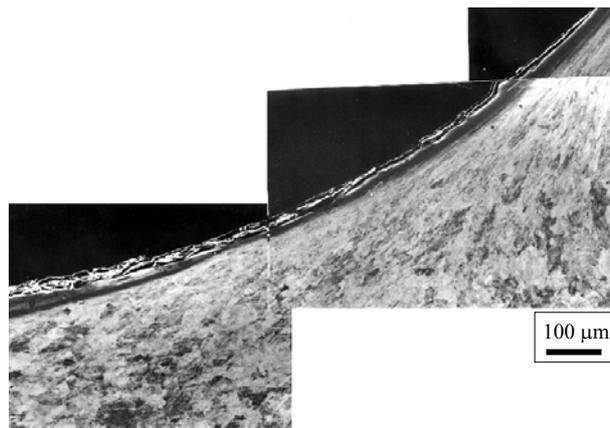


Fig. 12 Nanocrystalline region (dark contrast layer about 10 μm thickness) formed at the surface of specimen (Fe-0.89%C with pearlite structure) by a ball drop deformation (1 m height, 4 kg weight, 8 times drops).

歪速度が得られると想定される (Table 1)。Fig. 12 にこの方法でパーライト鋼に生成したナノ結晶領域の分布状況を示す²⁴⁾。ナノ結晶領域 (黒いコントラストの部分) は錘の落下によって生じたくぼみの表面付近に 10 μm 程度の幅で生成している。Fig. 13 はパーライト鋼への落錘加工で試料表面付近に生成したナノ結晶の硬さを示している²³⁾。硬さは試料内部の加工硬化領域では 4.3 GPa であるのに対して、

Table 1 Deformation conditions in the four different nanocrystallization processes.

	Ball mill	Ball drop	Particle impact	Shot peening
Ball (or particle) ϕ [mm]	9.6	6.0	4.0	0.05
Ball (or particle) weight [g]	3.6	5.0×10^3	0.26	5.1×10^{-7}
Ball (or particle) speed [m/s]	1.4	4.4	120	190
Energy per hit [J]	3.5×10^{-3}	49	1.9	9.2×10^{-6}
Deformation depth	10 μm	1 mm	0.5 mm	5 μm
Contact area [mm ²]	0.30	19	6.3	7.9×10^{-4}
Deformation period [s]	7.1×10^{-6}	2.3×10^{-4}	4.2×10^{-6}	2.6×10^{-8}
Strain rate [s ⁻¹]	1.4×10^5	4.4×10^3	2.4×10^5	3.8×10^7
Power / Contact area [kJ/s·mm ²]	1.6	11	72	450

ナノ結晶領域では 11.7 GPa とボールミル粉末で得られたのと同程度の硬さになっている. この領域を TEM 観察した結果 100 nm 以下のナノ結晶が生成していることが確認された²³⁾. 落錘加工によるナノ結晶領域は錘が重いほど, 落下高さが高いほど, 落下

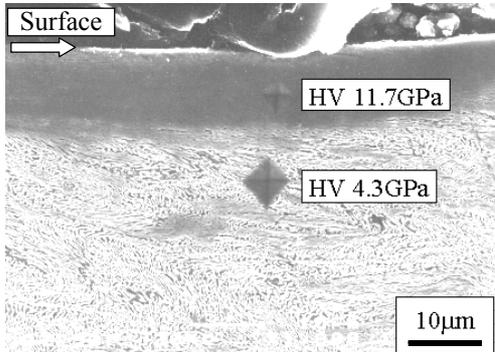


Fig. 13 SEM micrograph showing the hardness of nanocrystalline and work-hardened regions in a specimen (Fe-0.89%C with pearlite structure) after ball drop deformation (1 m height, 4 kg weight, 8 times drops).

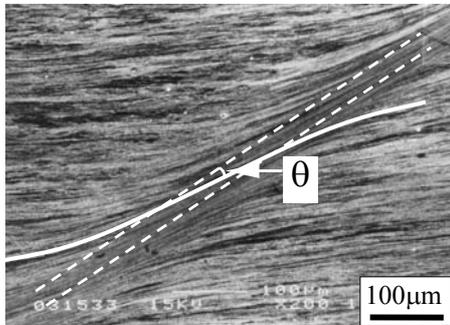


Fig. 14 Nanocrystalline shear band formed in Fe-0.80%C pearlitic steel pre-strained by 80 % cold rolling and one time ball dropped (1 m height, 5 kg weight).

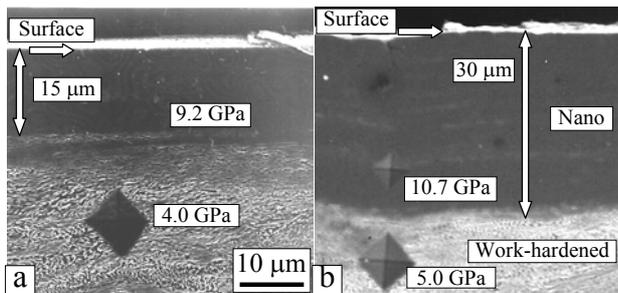


Fig. 15 Temperature effect on the thickness of nanocrystalline surface layer formed by a ball drop test. 80 % cold rolled Fe-0.80%C pearlitic steel was ball dropped (1 m height, 4 kg weight, 8 times). (a) at room temperature and (b) at liquid nitrogen temperature.

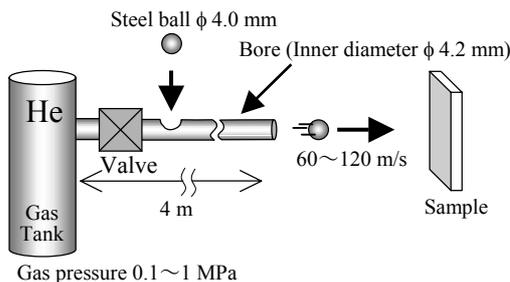


Fig. 16 Schematic drawing of a particle impact experiment.

回数が多いほど生成しやすい. 純鉄のように軟らかい試料ではナノ結晶の生成は認められず, 共析鋼のように初期強度がある程度高く, 加工硬化しやすい試料でナノ結晶化が認められた.

落錘加工では試料にあらかじめ加工を施しておくとも一回の落下でもナノ結晶領域が生成する. Fig. 14 はパーライト組織鋼にあらかじめ 80 %の冷間圧延を施した試料に落錘加工をした結果である²⁴⁾写真で黒く見える剪断帯がナノ結晶領域である. この部分の剪断量は 8.1 であり, 圧延による前加工量および落錘による均一圧縮変形量と合わせるとナノ結晶領域は真歪で 7.3 程度の大きさになっている. つまりナノ結晶化するためには真歪で 7.3 以上の大きな歪が必要であることがわかる. 落錘加工におけるナノ結晶領域の生成に対する試料温度の影響を調べる目的で, 室温と液体窒素温度で同じ条件で落錘加工をした結果を Fig. 15 に示す. 液体窒素温度ではナノ結晶層の厚さは室温の 2 倍の 30 µm に太くなっている. このことからナノ結晶は低温で加工するほど生成しやすいことがわかる. この理由は, 低温では回復が遅くなるためと考えられる.

落錘加工では錘の質量を大きくすることはできないが錘の速度には限界があるので, 錘の速度を高くする目的で粒子衝撃加工を実施した. 装置の模式図を Fig. 16 に示す²⁵⁾. 硬い粒子をガスで加速して高速にし, 試料に衝突させるものである. 実験では直径 4 mm の鋼球を He ガスで加速し, 120 m/s にして試料に衝突させた. この方法で 10^5 /s 程度の歪速度が得られると想定される (Table 1).

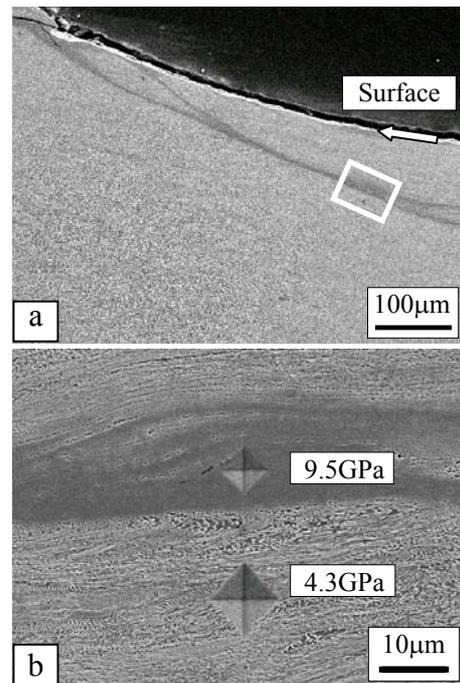


Fig. 17 Nanocrystalline region formed by particle impact (ϕ 4 mm steel ball was projected 8 times with 120 m/s) at liquid nitrogen temperature in Fe-0.80%C pearlitic sample. a) low magnification and b) high magnification of a).

Fig. 17は粒子衝撃加工(液体窒素温度で8回衝突)したパーライト鋼(試料は圧延により82%の前加工を施してある)のSEM写真である。衝撃変形によって形成されたくぼみの下に幅10 μm 程度の剪断帯と思われる帯状組織が観察される。Fig. 17(a)のワクの部分を拡大したものがFig. 17(b)である。硬さ測定から帯状部分は9.5 GPaと非常に硬く周囲のマトリックスの4.3 GPaの2倍以上になっていることがわかる。帯状部分をTEM観察した結果100 nm以下のナノ結晶が生成していることが確認された。このように粒子衝撃加工においてもナノ結晶領域が形成される。粒子衝撃加工によるナノ結晶は、試料の前加工量が多いほど、試料温度が低い程少ない衝撃回数で生成する。また粒子衝撃加工で形成される帯状のナノ結晶領域は落錘試験の場合と比較して細い傾向が認められた。

5 ショットピーニングによるナノ結晶化

上述のように落錘加工や粒子衝撃加工法によりバルク材表面がナノ結晶化することが確認された。しかし、これらの方法は加工後の材料表面の凹凸が激しいため工業化には不向きである。工業的に材料表面に高速大歪変形を与えナノ結晶化するのに最も適した方法はショットピーニングと考えられる。ショットピーニングは硬い粒子を空気またはインペラで加速し、機械部品に衝突させる方法で、その装置や技術はすでに広く普及している。この処理は材料表面を加工硬化状態にすることが目的であり、通常のショット条件ではナノ結晶は生成しない。しかし、ショット材の投射速度を速くしたり、投射時間を長くすることによってナノ結晶化が起こることが明らかになった。以下では投射材に鑄鋼の微粒子(Fe-1% C , 粒径 $<50\ \mu\text{m}$, 硬さHV800)を用いてエアブラスト機で投射速度190 m/s, 投射時間1 sがカバレッジ100%に相当するショットピーニングを行った結果を示す。

Fig. 18は純鉄(Fe-0.03% C)にショットピーニング(投射時間10 s)を行った試料断面の表面部のSEM写真である。表面から数ミクロンの領域に渡って内部とは異なった組織が観察される。表面部近く

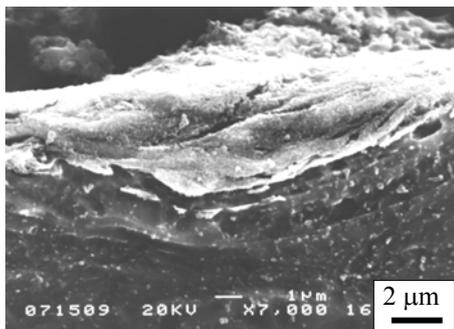


Fig. 18 SEM micrograph showing the nanocrystalline region formed in pure iron (Fe-0.03% C) by shot peening ($<50\ \mu\text{m}$ in shot diameter, 190 m/s in shot speed, 10 s of peening time and 1000 % in coverage).

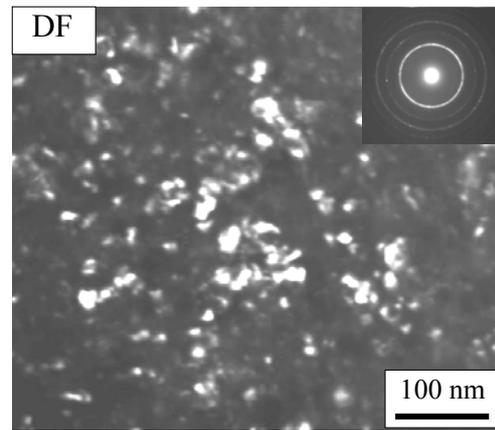


Fig. 19 TEM micrograph (dark field) taken from the surface of Fe-3.3% Si specimen shot peened ($<50\ \mu\text{m}$ in shot diameter, 190 m/s in shot speed, 60 s of peening time and 6000 % in coverage).

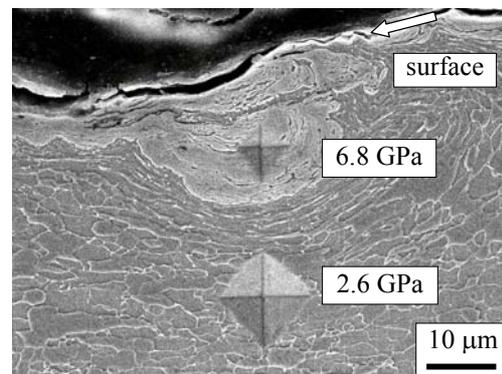


Fig. 20 SEM micrograph showing the nanocrystalline region formed in high tensile steel (Fe-0.05% C -1.29% Mn) by shot peening ($<50\ \mu\text{m}$ in shot diameter, 190 m/s in shot speed, 10 s of peening time and 1000 % in coverage).

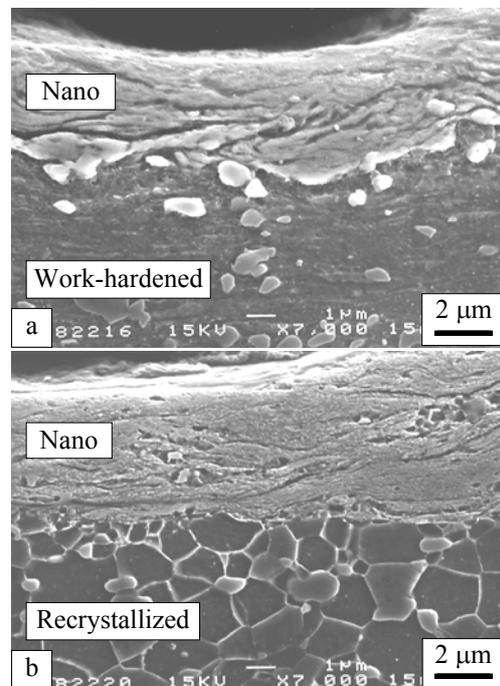


Fig. 21 SEM micrographs showing the nanocrystalline region formed in pearlitic steel (Fe-0.80% C , 84 % cold rolled before shot peening) by shot peening ($<50\ \mu\text{m}$ in shot diameter, 190 m/s in shot speed, 10 s in peening time and 1000 % in coverage). (a) as shot peened and (b) annealed at 873 K for 3.6 ks after shot peening.

の組織はボールミルで見られたナノ結晶領域と非常によく似た組織をしている。

Fig. 19は珪素鋼(Fe-3.3%Si)にショットピーニング(投射時間 60 s)を行った試料の表面部の TEM 写真(暗視野)である。粒径 20 nm 以下の等軸ナノ結晶組織となっているのがわかる。制限視野(絞り ϕ 1.2 μm)回折のリングがほぼ連続的であることから、それぞれの結晶粒がランダムな方位であることがわかる。Fig. 20は590 MPa級ハイテン(Fe-0.05C-1.29Mn)にショットピーニング(投射時間 10 s)した場合に見られた試料表面付近の組織と硬さを示している。試料内部の硬さが2.6 GPaであるのに対して、表面付近の組織が異なる領域では6.8 GPaとナノ結晶でしか得られない高い硬さを示している。Fig. 21は同様に球状セメンタイト組織の共析鋼(Fe-0.80%C)にショットピーニング(投射時間 10 s)を施した試料表面部の SEM 写真である。Fig. 21(a)はショットピーニングしたままの試料で、表面からおおよそ5 μm の深さまでナノ結晶層が生成している。この領域では球状セメンタイトは認められない。Fig. 21(b)はこの試料を600 $^{\circ}\text{C}$ で1 h加熱したものである。試料内部では再結晶が起こっており、2 μm 程度のフェライト粒が観察されるのに対して、表面部のナノ結晶層では加熱による組織変化はほとんど認められない。このように、ショットピーニングによって生成したナノ結晶領域はボールミルで見られたのと同様の性質を示す。

ショットピーニングによってナノ結晶が生成するメカニズムはボールミルの場合に類似していると考えられる。つまり、Table 1に示すような高歪速度で大きな歪が試料に繰り返し加わった結果、転位密度が臨界値に達し、転位セル構造が粒界構造へ変化することによりナノ結晶が生成すると考えられる。なおショットピーニングによって試料表面に形成されるナノ結晶組織はマルテンサイトとは大きく異なっており、またマルテンサイト変態を起こさない純鉄のみならず、融点まで BCC 構造が安定な Fe-3.3%Si においても同様なナノ結晶組織が観察されたことから、マルテンサイト組織でないことは明らかである。

なお上記のエアーストショットピーニングとは異なるが、超音波で硬い球を振動させ、試料表面に衝突させる超音波ショットピーニング法による金属表面の結晶粒微細化については Lu らのグループの研究²⁶⁻²⁸⁾がある。Liu ら²⁷⁾は Fe-0.11%C 鋼(フェライト+パーライト)に ϕ 8 mm の鋼球を 3 kHz の振動で 0.5 ~ 3 h 超音波ショットピーニングを行った結果、試料最表面で結晶粒径が 33 nm にナノ結晶化したと報告している。この結果は、上述の我々の研究結果と似ているが、超音波ショットピーニングによる鋼球の衝突速度、衝突回数、加工硬化状態からナノ結晶状態への組織変化、ナノ結晶領域の機械的

性などが不明であるので、同じ組織が得られているかどうか判断することは困難である。

6 まとめ

ナノ結晶に関してこれまで多くの基礎的な研究が行われてきたが、作製方法が大がかりであり、できる試料サイズも極めて小さいなど実用にはほど遠い状況であった。その中でボールミル法は安価で大量にナノ結晶を作製する手段として注目されてきた。ボールミルによるナノ結晶化のプロセスには冷間鍛接を含まない純粋に強加工だけの効果によるものがあることが理解されるようになった結果、落錘、粒子衝撃、ショットピーニングなどボールミルに近い高速大歪変形を与える加工方法でナノ結晶が作製できることが明らかになってきた。特にショットピーニングは工業的にもある程度確立した技術であるので、この方法を使って工業的に金属材料表面にナノ結晶層を作り込むことが可能になるであろう。今後、ナノ結晶化のメカニズムがより詳細に解明されることによって、ナノ結晶組織を生成させるさまざまな加工方法が開発されることが期待される。また、材料にナノ結晶特有の物理的・化学的機能を付与した新しい材料の創製が期待される。いずれにしても強加工によるナノ結晶化の研究はまだ始まったばかりであり、将来の発展が期待される。

謝辞

本研究を進めるにあたり、科学研究費補助金(課題番号 14205103)をいただいた日本学術振興会、実験に携わった研究室のスタッフおよび学生諸君に心から感謝します。

文献

- 1) J. S. Benjamin: "Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying", *Met. Trans.*, 1 (1970) 2943-2951.
- 2) A. Y. Yermakov, Y. Y. Yurchikov, V. A. Barinov: "Magnetic properties of amorphous powders of Y-Co alloys produced by grinding", *Phys. Met. Metall.*, 52 (1981) 50-58.
- 3) C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey, J. O. Scarbrough: "Preparation of "Amorphous" Ni60Nb40 by Mechanical Alloying", *Appl. Phys. Lett.*, 43 (1983) 1017-1019.
- 4) P. H. Shingu, B. Huang, S. R. Nishitani, S. Nasu: "Nano-Meter Order Crystalline Structures of Al-Fe Alloys Produced by Mechanical Alloying", *Proceedings of JIMIS -5, Non-Equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys*, 29 (1988) 3-10.

- 5) J. S. C. Jang, C. C. Koch: "The Hall-Petch Relationship in Nanocrystalline Iron Produced by Ball Milling", *Scripta Metal.*, 24 (1990) 1599-1604.
- 6) H. J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu W. L. Johnson: "Nanocrystalline Metals Prepared by High-Energy Ball Milling", *Met. Trans.*, 21A (1990) 2333-2337.
- 7) H. Gleiter: "Materials with Ultra-Fine Grain Sizes", 2nd Riso Int. Symp / Metall. and Mat. Sci., eds. N. Hansen, A. Horsewell H. Lilholt (Riso National Laboratory, Denmark), 15 (1981) 15-21.
- 8) G. Plumbo, S. J. Thorpe K. T. Aust: "On the Contribution of Triple Junctions to the Structure and Properties of Nanocrystalline Materials", *Scr. Metall. Mater.*, 24 (1990) 1347-1350.
- 9) Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. J. Yamaguchi: "New Fe-Based Soft Magnetic Alloys composed of ultrafine Grain Structure.", *J. Appl. Phys.*, 64 (1988) 6044.
- 10) R. Z. Valiev, Yu. V. Ivanisenko, E. F. Rauch, B. Baudelet: "Structure and Deformation Behaviour of Armco Iron Subjected to Severe Plastic Deformation", *Acta Mater.*, 44 (1996) 4705-4712.
- 11) S. Takaki, Y. Kimura: "Ultra Grain Refining of Iron Using Mechanical Milling Technique", *粉体および粉末冶金*, 46 (1999) 1235-1240.
- 12) E. O. Hall: "The Deformation and Ageing of Mild Steels:II Characteristics of the Luders Deformation" *Proc. Phys. Soc.*, B64 (1951) 742-747.
- 13) N. J. Petch: "The Cleavage Strength of Polycrystals", *J. Iron Steel Inst.*, 174 (1953) 25-28.
- 14) R. W. Siegel, G. E. Fougere: "Mechanical Properties of Nanophase Metals", *NanoStructured Materials*, 6 (1995) 205-216.
- 15) Z. G. Liu, X. J. Hao, K. Masuyama, K. Tsuchiya, M. Umemoto, S. M. Hao: "Nanocrystal Formation in a Ball Milled Eutectoid Steel", *Scripta Mater.*, 44 (2001) 1775-1779.
- 16) M. Umemoto, Z. G. Liu, K. Masuyama, X. J. Hao, K. Tsuchiya: "Nanostructured Fe-C Alloys Produced by Ball Milling", *Scripta Mater.*, 44 (2001) 1741-1745.
- 17) J. Yin, M. Umemoto, Z. G. Liu, K. Tsuchiya: "Formation Mechanism and Annealing Behavior of Nanocrystalline Ferrite in Pure Fe Fabricated by Ball Milling", *ISIJ Int.*, 41 (2001) 1391-1398.
- 18) Y. Xu, Z. G. Liu, M. Umemoto, K. Tsuchiya: "Formation and Annealing Behavior of Nanocrystalline Ferrite in Fe-0.89C Spheroidite Steel Produced by Ball Milling", *Met. Mater. Trans.*, 33A (2002) 2195-2203.
- 19) Y. Xu, M. Umemoto, K. Tsuchiya: "Comparison of the Characteristics of Nanocrystalline Ferrite in Fe-0.89C Steels with Pearlite and Spheroidite Structure Produced by Ball Milling", *Mater. Trans.*, 43 (2002) 2205-2212.
- 20) 梅本 実: 鉄鋼材料の強加工によるナノ結晶化, 素形材 (2002) 1-7.
- 21) G. Krauss: "Steel: Heat Treatment and Processing Principles", *ASM Int.*, (1990).
- 22) C. Suryanarayana, C. C. Koch: "Nanostructured Materials", in "Non-Equilibrium Processing of Materials", ed. C.Suryanarayana, Pergamon, Oxford, UK, (1999) 313-344.
- 23) M. Umemoto, B. Haung, K. Tsuchiya, N. Suzuki: "Formation of Nanocrystalline Structure in Steels by Ball Drop Test.", *Script Mater.*, 46 (2002) 383-388.
- 24) M. Umemoto, X. J. Hao, Yasuda, K. Tsuchiya: "Formation and Annealing Behavior of Nanocrystalline in Steels Produced by Ball Drop Test", *Mater. Trans.*, 43 (2002) 2536-2542.
- 25) M. Umemoto, K. Todaka, K. Tsuchiya: "Formation of Nanocrystalline Structure in Carbon Steels by Ball Drop and Particle Impact Techniques", *Mat. Sci. and Eng. A*, (2003) in press.
- 26) N. R. Tao, M. L. Sui, J. Ku, K. Lu: "Surface Nanocrystallization of Iron Induced by Ultrasonic Shot Peening", *NanoStructured Mater.*, 11, (1999) 433-440.
- 27) G. Liu, S. C. Wang, X. F. Lou, J. Lu, K. Lu: "Low Carbon Steel with Nanostructured Surface Layer Induced by High-Energy Shot Peening", *Scripta mater.*, 44 (2001) 1791-1795.
- 28) N. R. Tao, Z. B. Wang, W. P. Tong, M. L. Sui, J. Liu, K. Lu: "An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment", *Acta. Mater.*, 50 (2002) 4603-4616.