

鉄鋼材料のショットピーニング等による表面ナノ結晶化

梅本 実

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

Studies on the surface nanocrystallization in steels by shot

Minoru Umemoto

Department of Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi Aichi 441-8580,
Japan

1 緒言

鋼あるいはセラミックスなどの粒子を金属表面に衝突させて表面改質するショットピーニング法は、冷間加工の一種で、利便性の高い処理法として広く利用されている。この処理を施すことによって、材料には表面近傍に残留圧縮応力が形成され、表面層が硬化し、疲労強度が向上する。ショットピーニング加工は、材料依存性が少なく、他の加工技術と比較して安価で疲労強度向上が図れる点でメリットが多く、古くからパネ等の強度向上の手段として用いられてきた技術である。さらに最近では、自動車の歯車など浸炭処理材へのハードショットピーニング等、周辺技術の向上も要因となつてその適用範囲をますます拡大してきている¹⁾。

ショットピーニング加工においては最も重要な点は材料表面に大きな塑性変形を生じさせることである。従来、ショットピーニング加工で与えられる歪量としては相当歪で 1 以下であった²⁾。この歪量の範囲は引張試験や圧延などによって研究が可能であり、材料の加工硬化挙動は詳細に明らかにされている。ショットピーニング加工を長時間行くと更に大きな歪みを与えることが可能である。真歪で 5 以上の領域については、引張試験、圧延、伸線などの手段が使えないことから、これまで加工による材料の特性変化に関してはほとんど研究が行われていなかった。しかし、近年ボールミル^{3,4)}や ECAP 法⁵⁾、高圧下のねじり⁶⁾などの新しい加工方法が開発され、真歪 5 以上の加工の研究が可能となつてきた。その結果真歪 7 以上になると材料の結晶粒が 100nm 以下に微細化され、従来にない優れた特性を持った材料が作製できることが明らかになってきた。例えば純鉄（通常硬さは Hv100 程度）に従来のショットピーニング加工を施すと硬さは最大でも

Hv250 程度であるが、ナノ結晶化すると Hv600 以上⁷⁾になる。またナノ結晶化することによって耐摩耗性や耐食性が向上することが報告⁸⁾されている。ショットピーニングにおいてもピーニング時間を長くしたり、ショット粒の速度を速くすることによって、材料表面をナノ結晶化できることが明らかになってきた^{3,8-11)}。ショットピーニングにおけるナノ結晶化の機構はその他の強加工方法と同じであると考えられる。ショットピーニングは工業的に既に広く普及した技術であり、かつ生産性高く表面ナノ結晶層を形成でき、ほとんど全ての材料に適用が可能である。そこで既存の工業材料の特性を向上させる新しい技術としてショットピーニングによる材料表面のナノ結晶化が活用されることが期待される。ここでは、強加工によってナノ結晶が生成する過程とメカニズムををボールミルなどの例を使って解説するとともに、ショットピーニングによる表面ナノ結晶層の形成に関する最近の研究を紹介する。

2 ナノ結晶体の特徴と作製方法

ナノ結晶体とは、結晶粒径が 100 nm 以下の材料のことをいう。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 $(= \mu/2)$ 、ただし μ は剛性率)であり、硬さは σ_y の 3 倍と仮定すると、硬さと粒径の関係は

$$Hv = Hv_0 + 1.5 \mu (b/d)^{1/2}$$

となる。種々の結晶粒径の材料について上の式から予想される硬さを $\mu\sqrt{b}$ (b はバークスベクトル)

に対して示すと Fig.1 の直線ようになる． Fig.2 にはこれまで「ナノ結晶」として報告されている各種純金属(Al, Cu, Ti, Ni, Fe)の硬さ¹⁴⁾を示している．この結果から Fe, Ni, Ti, Al については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．

ナノ結晶体の作成方法には種々のものがある． Fig.2 に強加工によるナノ結晶作製の代表的な方法を示す．これらはボールミル法，高圧下のねじり，落錘，粒子衝撃，超音波ショットピーニング，エア

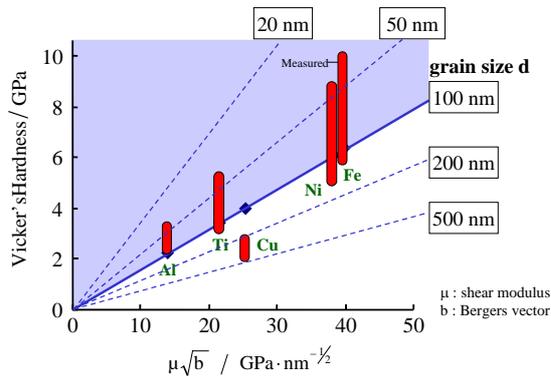


Fig. 1 Measured Vicker's hardness of nanometer (less than 100 nm) grained various pure metals and theoretically estimated hardness of indicated grain sizes.

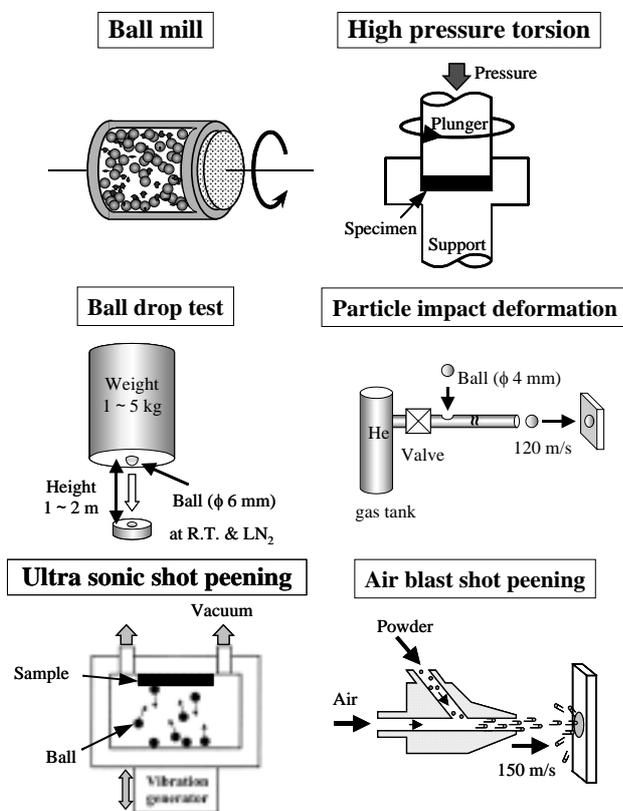


Fig. 2 Representative severe plastic deformation process to produce nanocrystalline structure.

式ショットピーニングである．ボールミル法は容器の中に硬いボールと試料粉末を入れ，回転することによって，粉末の繰り返しの冷間鍛接や粉末に大きな変形を与えることによってナノ結晶化を起こさせるものである．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．この方法では比較的低い歪み速度(約 0.5/s)で真歪み 500 程度まで加工することが可能である．落錘は錘の先端にボールを付けたものを試料落とす方法である．粒子衝撃法は硬球をガスで 100m/s 以上に加速して，試料に衝突させるものである．超音波ショットピーニングはボールと試料の入った容器に超音波振動を与え，ボールを試料に衝突させる方法である．ボールは直径数 mm で，衝突速度は 1-20m/s である．エア式ショットピーニングはガスでショット粒を加速し材料表面に投射するもので，工業的に広く使われている．これ以外に遠心力でショット粒を加速するインペラ式ショットピーニングでも表面ナノ結晶層の形成が可能である．

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⁾．粉末表層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砕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．

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

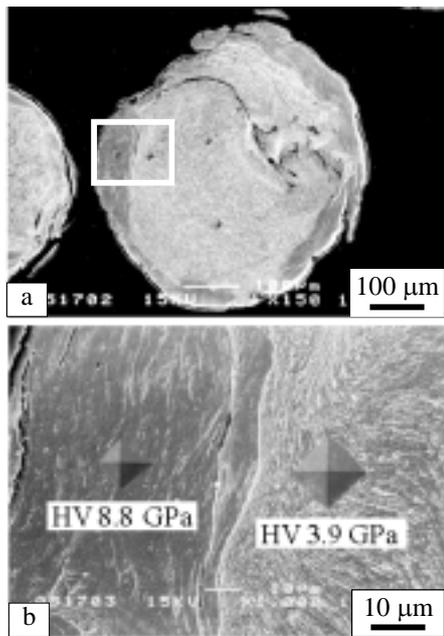


Fig. 3 SEM micrographs of ball milled Fe-0.10%C steel with martensite as starting microstructure. (a) overall view of milled powder and (b) enlargement of (a) showing the boundary between nanocrystalline region (left hand side) and work-hardened region (right hand side) near powder surface.

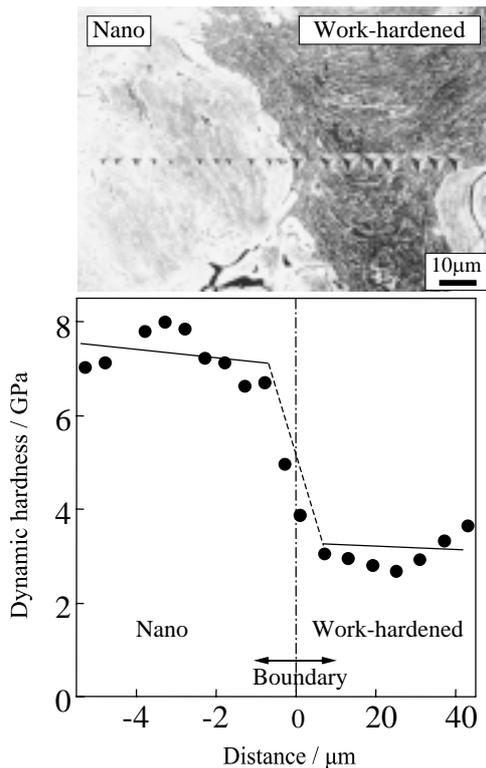


Fig. 4 SEM micrograph and hardness distribution across the boundary between nanocrystalline region (left hand side) and work-hardened region (right hand side) in Fe-0.03%C ball milled for 360 ks.

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の状態が存在しないことである。

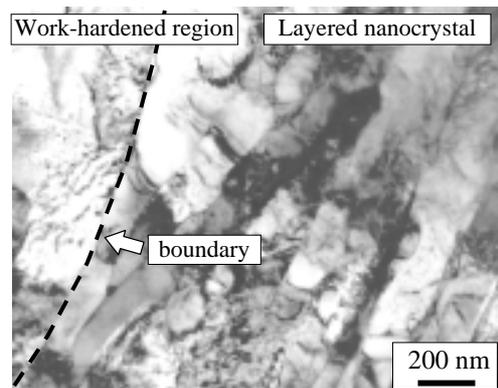


Fig. 5 TEM micrograph showing the boundary between nanocrystalline region (left hand side) and work-hardened region (right hand side) observed in Fe-0.03%C ball milled for 360 ks.

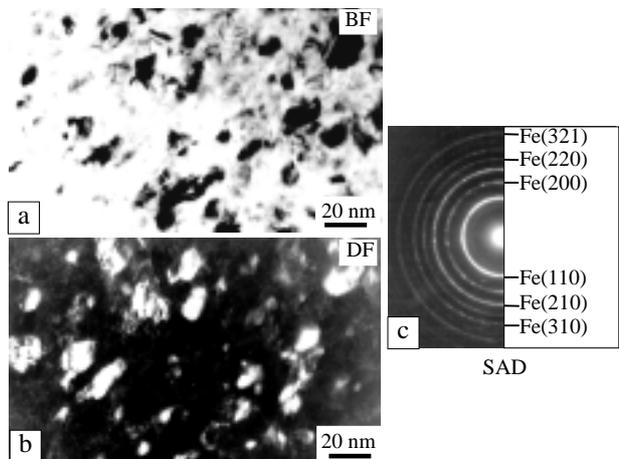


Fig. 6 High resolution TEM micrographs of Fe-0.80%C spherulite after ball milled for 1800 ks. (a) bright field, (b) dark field and (c) diffraction pattern.

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トは認められず、セメン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。

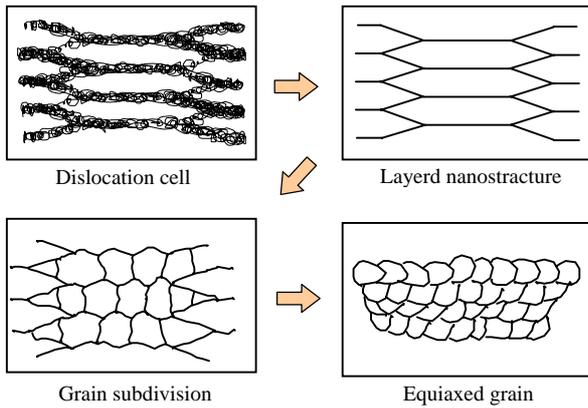


Fig. 7 Schematic drawing of the microstructural evolution during nanocrystallization by ball milling.

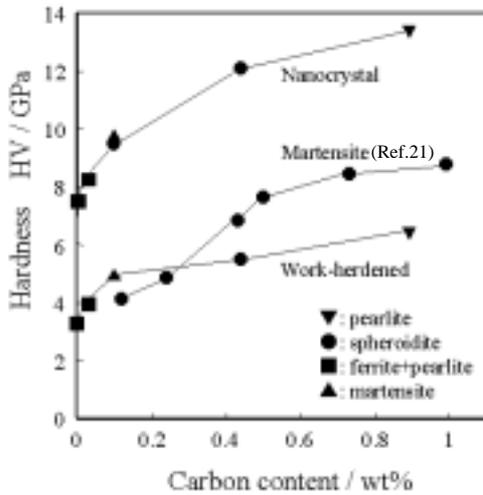


Fig. 8 Hardness of nanocrystalline region produced by ball milling as a function of carbon content. The hardness of the work-hardened region in ball milled powder and martensite²¹⁾ are shown for comparison.

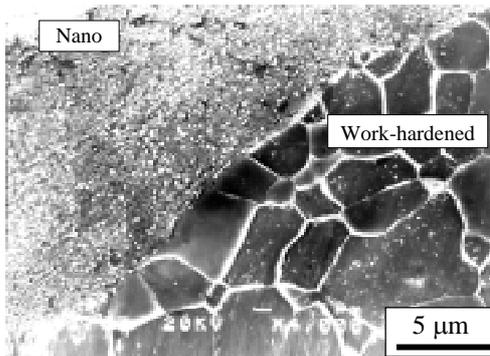


Fig. 9 SEM micrograph of Fe-0.10%C steel with martensite structure after ball milled for 360 ks and annealed at 873 K for 3.6 ks.

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、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。

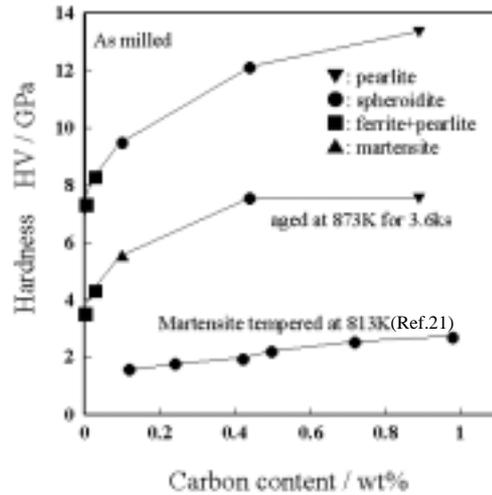


Fig. 10 Hardness of nanocrystalline region after annealed at 873 K for 3.6 ks as a function of carbon content. The hardness before annealing and that of tempered martensite²¹⁾ are shown for comparison.

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 マルテンサイト組織鋼をボールミル後 600 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 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ルテンサイト変態することが関わっているのではないかと疑問がある。しかし、ナノ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が

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

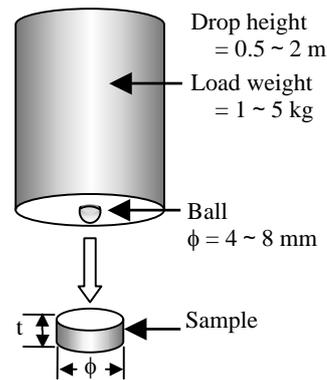


Fig. 11 Schematic drawing of a ball drop experiment.

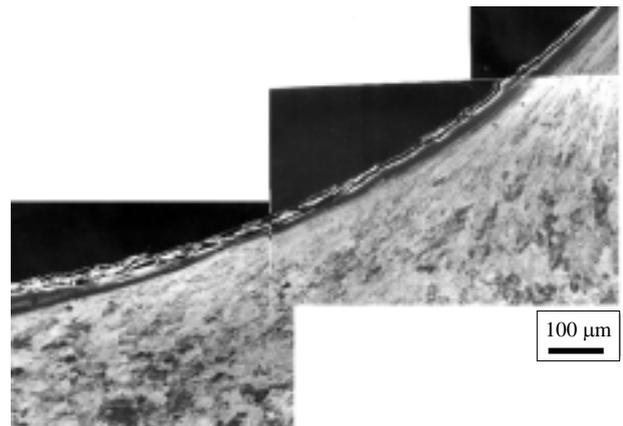


Fig. 12 Nanocrystalline region (dark contrast layer about $10\text{ }\mu\text{m}$ thickness) formed at the surface of specimen (Fe-0.89%C with pearlite structure) by a ball drop deformation (1 m height, 4 kg weight, 8 times drops).

面付近に $10\text{ }\mu\text{m}$ 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、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

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	$10\text{ }\mu\text{m}$	1 mm	0.5 mm	$5\text{ }\mu\text{m}$
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 [$\text{kJ/s} \cdot \text{mm}^2$]	1.6	11	72	450

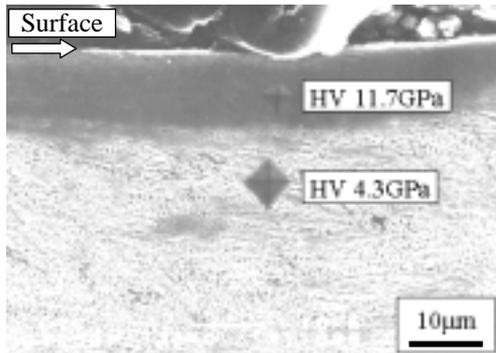


Fig. 13 SEM micrograph showing the hardness of nanocrystalline and work-hardened regions in a specimen (Fe-0.89%C with pearlite structure) after ball drop deformation (1 m height, 4 kg weight, 8 times drops).

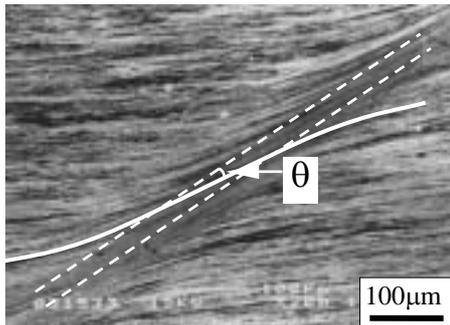


Fig. 14 Nanocrystalline shear band formed in Fe-0.80%C pearlitic steel pre-strained by 80 % cold rolling and one time ball dropped (1 m height, 5 kg weight).

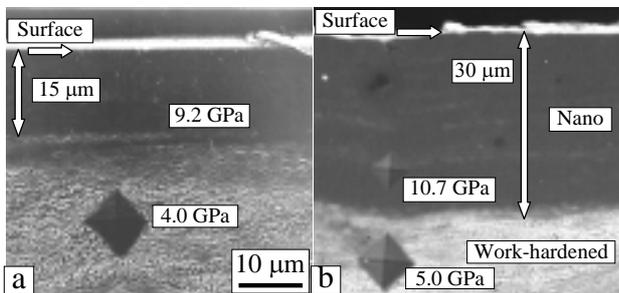


Fig. 15 Temperature effect on the thickness of nanocrystalline surface layer formed by a ball drop test. 80 % cold rolled Fe-0.80%C pearlitic steel was ball dropped (1 m height, 4 kg weight, 8 times). (a) at room temperature and (b) at liquid nitrogen temperature.

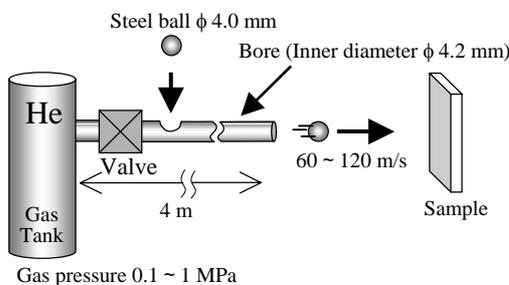


Fig. 16 Schematic drawing of a particle impact experiment.

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 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

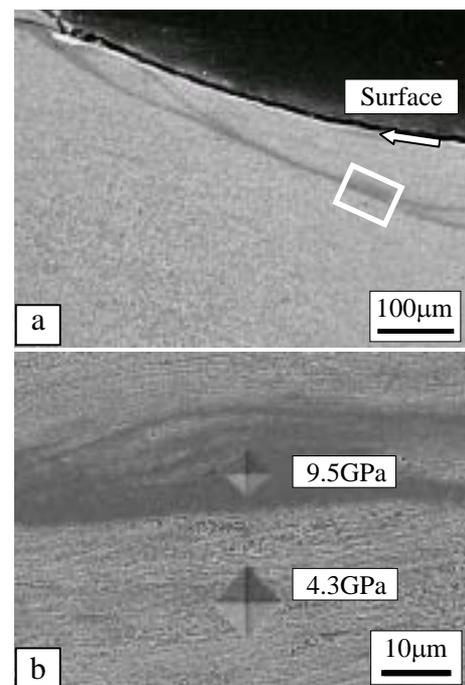


Fig. 17 Nanocrystalline region formed by particle impact (ϕ 4 mm steel ball was projected 8 times with 120 m/s) at liquid nitrogen temperature in Fe-0.80%C pearlitic sample. a) low magnification and b) high magnification of a).

よって形成されたくぼみの下に幅 $10\ \mu\text{m}$ 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 $9.5\ \text{GPa}$ と非常に硬く周囲のマトリックスの $4.3\ \text{GPa}$ 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 $100\ \text{nm}$ 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、試料の前加工量が大きいほど、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 $190\ \text{m/s}$, 投射時間 $1\ \text{s}$ 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 $10\ \text{s}$) 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。

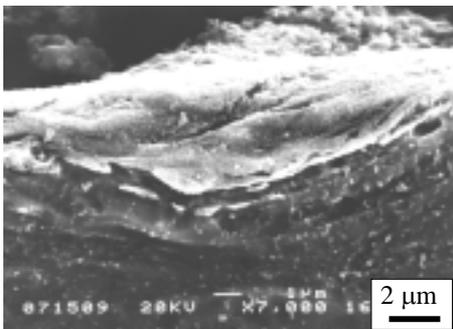


Fig. 18 SEM micrograph showing the nanocrystalline region formed in pure iron (Fe-0.03\%C) by shot peening ($<50\ \mu\text{m}$ in shot diameter, $190\ \text{m/s}$ in shot speed, $10\ \text{s}$ of peening time and $1000\ \%$ in coverage).

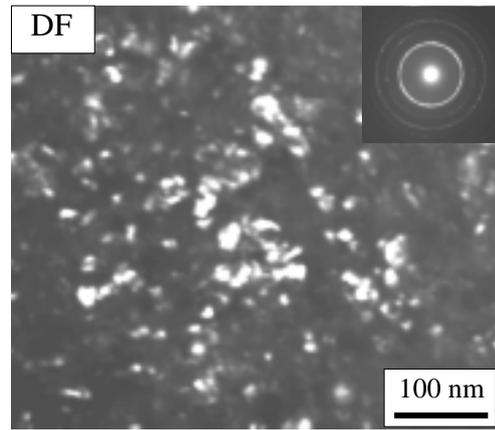


Fig. 19 TEM micrograph (dark field) taken from the surface of Fe-3.3%Si specimen shot peened ($<50\ \mu\text{m}$ in shot diameter, $190\ \text{m/s}$ in shot speed, $60\ \text{s}$ of peening time and $6000\ \%$ in coverage).

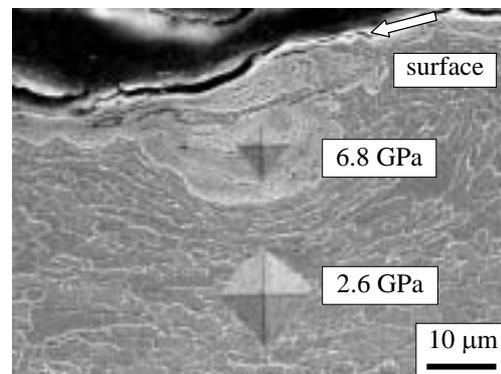


Fig. 20 SEM micrograph showing the nanocrystalline region formed in high tensile steel ($\text{Fe-0.05\%C-1.29\%Mn}$) by shot peening ($<50\ \mu\text{m}$ in shot diameter, $190\ \text{m/s}$ in shot speed, $10\ \text{s}$ of peening time and $1000\ \%$ in coverage).

Fig. 19 は珪素鋼 (Fe-3.3\%Si) にショットピーニング (投射時間 $60\ \text{s}$) を行った試料の表面部の TEM 写真 (暗視野) である。粒径 $20\ \text{nm}$ 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 $\phi 1.2\ \mu\text{m}$) 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 $590\ \text{MPa}$ 級ハイテン ($\text{Fe-0.05\%C-1.29\%Mn}$) にショットピーニング (投射時間 $10\ \text{s}$) した場合には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 $2.6\ \text{GPa}$ であるのに対して、表面付近の組織が異なる領域では $6.8\ \text{GPa}$ 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 $10\ \text{s}$) 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、表面からおよそ $5\ \mu\text{m}$ 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°C で $1\ \text{h}$ 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、 $2\ \mu\text{m}$ 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

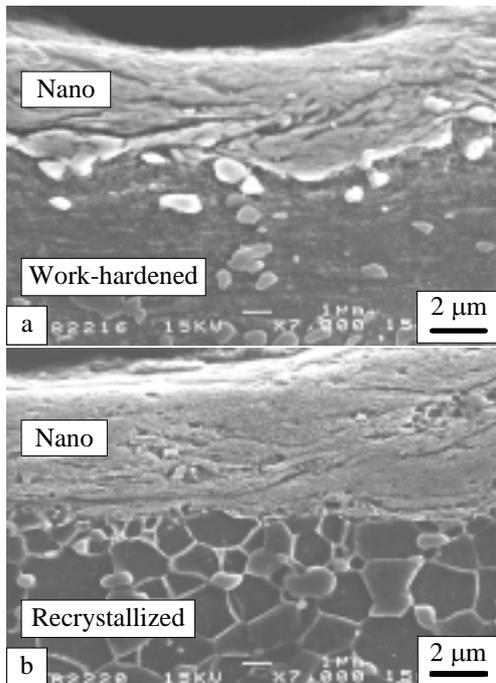


Fig. 21 SEM micrographs showing the nanocrystalline region formed in pearlitic steel (Fe-0.80%C, 84 % cold rolled before shot peening) by shot peening (<50 μm in shot diameter, 190 m/s in shot speed, 10 s in peening time and 1000 % in coverage). (a) as shot peened and (b) annealed at 873 K for 3.6 ks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

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。

なお上記のエア式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φ8 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

ナノ結晶体に関しては超微粒子の固化成形などにより基礎的な研究が行われてきたが、これまでは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。近年、ナノ結晶体を大量に効率よく作製する方法として強加工法が注目され、ボールミル、高圧下のねじり、ショットピーニングなどの加工方法を使って多くの研究が行われた。その結果、真歪み 7 以上の大きな歪みを与えることによってナノ結晶組織が形成されることが明らかになってきた。特に、工業的に広く普及した技術であるショットピーニング加工によって表面ナノ結晶層が形成されることが見出され、非常に注目されている。ショットピーニング加工は、生産性が高く、ほとんど全ての材料に適用可能であることから、表面ナノ結晶層形成の有力な手段として期待される。今後、表面ナノ結晶層の厚さ、表面の硬さや残留応力、疲労強度とショットピーニング条件の関係の解明が重要である。さらに、表面をナノ結晶化することにより、耐摩耗性や耐食性を初めとして、材料のどのような特性をどの程度向上できるのかについての詳細な研究が必要である。いずれにしてもショットピーニングを初めとした強加工法による表面ナノ結晶化は既存の工業材料をアップグレードする有効な方法であり、将来の発展が期待される。

謝辞

本研究を進めるにあたり、有益な討論をいただいた、研究室のスタッフの土谷浩一先生、戸高義一先生、実験に携わったおよび学生諸君に心から感謝します。

文献

- 1) 石黒隆義, 島崎利治, 寺山清志, 米口明雄: "浸炭鋼の表面残留応力におよぼす水ジェットを用いたハードショットピーニングの効果", 鉄と鋼, 80(1994) 43-48.
- 2) 森謙一郎, 小坂田宏造, 塩見誠規, 岡田達夫: "ショットピーニング加工における塑性変形および残留応力の三次元有限要素シミュレーション", 日本機械学会論文集 (A 編) 59(1993) 2420-2426.
- 3) J.S.C. Jang and C.C. Koch: "The Hall-Petch Relationship in Nanocrystalline Iron Produced by Ball Milling", Scripta Metal., 24(1990), 1599-1604.
- 4) 梅本 実, 土谷浩一, Zhi-Guang Liu: "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", 粉体および粉末冶金, 50 (2003) 189-197.

- 5) 堀田善治, 古川稔, Terence G. Langdon, 根本実: "新しい組織制御法としての Equal-Channel Angular Pressing (ECAP)", *まてりあ*, 37(1998) 767-774.
- 6) R. Z. Valiev, Yu. V. Ivanisenko, E. F. Rauch and B. Baudelet: "Structure and Deformation Behaviour of Armco Iron Subjected to Severe Plastic Deformation", *Acta Mater.* 44 (1996) 4705-4712.
- 7) 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.
- 8) X.Y.Wang and D.Y.Li: "Mechanical, electrochemical and tribological properties of nano-crystalline surface of 304 stainless steel", *Wear* xxx(2003) xxx in press
- 9) K.Lu and J.Lu: "Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition", *Mater. Sci. and Eng. A* (2003) in press
- 10) M. Umemoto, Y. Todaka, K. Tsuchiya: "Formation of Nanocrystalline Structure in Steels by Air Blast Shot Peening", Submitted to *Materials Transaction*.
- 11) I. Altenberger, B.Scholtes, U. Martin, H. Oettel: "Cyclic deformation and near surface microstructures of shot peened or deep rolled austenitic stainless steel AISI 304", *Mater. Sci. Eng. A*, 264 (1999) 1-16.
- 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.