

# 強加工によるナノ結晶鉄鋼材料の開発

豊橋技術科学大学工学部

梅本 実

# はじめに

結晶粒径がナノメートルサイズの多結晶体をナノ結晶材料(nanocrystalline material)又は単にナノ結晶(nanocrystal)と呼ぶ。ナノ結晶はナノ構造材料(nanostructured material)の一種である。ナノ結晶は半導体やセラミックスでも研究されているが、ここでは金属に限って話をする。

ナノ結晶が注目されている理由は高強度が得られることであるが、それ以外にもナノ結晶では従来のサブミクロンサイズの微細粒では観察されなかった磁気特性や超塑性現象、高耐食性などの注目すべき特性が見出されている。ナノ結晶は双晶変形や粒界すべりなどの特異な変形挙動を示すことから学術的にも興味を持たれている。さらに、近年ショットピーニングやドリルなど通常の機械加工の装置で材料の表面部にナノ結晶層を簡単に作製できることが明らかとなり、構造材料でもナノ結晶の利用が検討され始めている。

本稿では金属材料で 100 nm 以下の結晶粒をもつナノ結晶について、その作製方法、ナノ結晶の特性について述べる。

## 1. 組織微細化に対する従来の試み

金属の分野では組織微細化の努力は古くから行われてきた。その代表的な例が析出物と粒径の微細制御である。析出物を微細化させ析出物同士の間隔を短くすると材料の強度が上昇する。この原理を使って NANO ハイテンやジュラルミンなどのように析出物をナノメートルサイズにまで微細することで強化した材料が製造されている。図 1 は微細粒の種々の作製方法を粒径の範囲に分けて示したものである。鉄鋼材料では制御圧延・加速冷却などの TMCP(Thermo-mechanical Controlled Process)技術<sup>1)</sup>が開発され、フェライトの結晶粒を 5 $\mu\text{m}$  程度まで微細化した材料が実用化されている。2000 年前後に行われたスーパーメタルのプロジェクト<sup>2)</sup>や超鉄鋼のプロジェクトでは従来の TMCP プロセスの原理をさらに発展させることにより、結晶粒径 1 $\mu\text{m}$  の材料の作製方法が開発された。研究室レベルではサブミクロンの大きさの超微細結晶粒材料が作られている。作製方法は図 2 に示す ECAP<sup>3)</sup>(Equal Channel Angular Pressing)、ARB<sup>4)</sup>(Accumulative Roll Bonding)、多軸圧縮<sup>5)</sup>などの強加工法である。これらの方法は従来の TMCP よりもはるかに大きな歪み(真歪で 5 程度)を与え、連続動的再結晶により結晶粒をサブミクロンの大きさにするものである。これらの加工では押し出し、圧延、圧縮変形を繰り返し与えるが、大きな歪みを与えることを可能にするため、繰り返しの加工を行う際に試料の形状を元の形状に戻す工夫がなされている。このような方法で結晶粒径が試料全体に渡ってサブミクロンのものが作製され、機械的特性が評価されている<sup>6)</sup>。

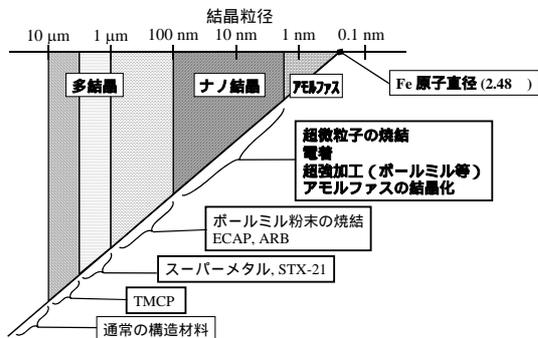


図 1 微細粒の種々の作製方法

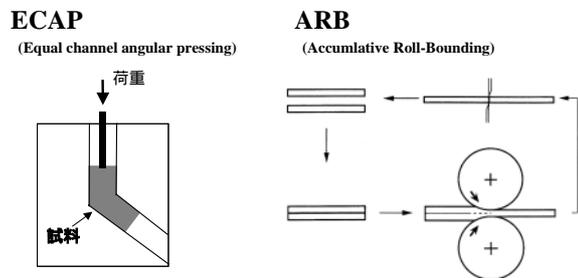


図 2 ECAP と ARB の模式図

ただし、このような方法で得られる結晶粒径は $1\mu\text{m}$ 以下にはなるが、 $100\text{ nm}$ 以下のナノ結晶には成らない。

自動車のタイヤに使われるスチールコードは相変態と加工をうまく組み合わせてナノ結晶組織を得ている。共析鋼をオーステナイト状態から急冷し、低温でラメラ間隔の狭い微細パーライト組織を得、これを強伸線加工するとパーライト組織の層間隔を $20\text{ nm}$ 程度まで微細にすることができる。強伸線した線材の強度は $4\text{ GPa}$ 以上に達し、実用化されている鉄鋼材料としては最も高強度である。またナノ構造材料としては現在最も多く生産されている材料といえる。

以上のように組織を微細化する試みは金属材料においては古くから試みられており、一部ではナノ構造の材料がすでに製造され実用に供されている。しかし、単相の多結晶材料で結晶粒径がナノメートルサイズのものについては作製方法やその特性については研究がようやく始まった段階である。

## 2. ナノ結晶の作製方法

ナノ結晶の作製方法としてガス中凝縮法<sup>7)</sup>(gas deposition)、電気メッキ<sup>8)</sup>(electrodeposition)、蒸着<sup>9)</sup>(deposition)、アモルファスの結晶化<sup>10)</sup>(devitrification)、強加工などの方法が試みられている。Gleiterら<sup>7)</sup>は、Heガス中で金属を蒸発させ凝縮させたナノ粒子を液体窒素で冷却した基板に堆積し、そこから掻き取ったナノ微粉末を固化成形することによりナノ結晶を作製した。この方法では数 $\text{ nm}$ までの種々の粒径のナノ結晶を作製することが可能である。ところがガス中凝縮法ではナノ粒子の酸化やガス原子の巻き込みなどによる不純物の混入に加えて、焼結不良によるポイドやポロシティーが存在し、良好な試料を得ることが困難である。また装置が大がかりで、得られる試料の大きさが極めて小さいため実用化には不向きである。この方法を使って初期の頃に見出された、逆ホール・ペッチ<sup>11)</sup>の関係やナノ結晶の密度やヤング率が小さいという結果は、最近では、ナノ結晶の本質ではなくポロシティーなどの欠陥に起因するものと考えられている。電気メッキ法を用いると比較的簡便にナノ結晶金属を作製することができる。上述のガス中凝縮法と異なり微粉末を固める必要がないので、ポロシティーの無いナノ結晶ができる。しかし電気メッキ法で作られたナノ結晶では粒界が大傾角で無かったり、集合組織、不純物の混入などの問題があることが指摘されている。電子ビーム蒸着法によってもナノ結晶の作製が可能である。スーパーメタルプロジェクトで開発されたFeを $3\text{at}\%$ 添加したAl-Fe合金では粒径が $40\text{ nm}$ であり、引張強度で最大 $1000\text{MPa}$ であった<sup>9)</sup>。アモルファス相を結晶化することによってナノ結晶組織が得られる場合がある。ナノ結晶は残存するアモルファス母相中に分散した状態となっている。ファインメット<sup>10)</sup>という商標のナノ結晶軟磁性材料は、Fe基アモルファス合金を結晶化して得られる。ナノ結晶軟磁性材料では結晶磁気異方性はナノ組織制御で低減することができるために、合金組成に自由度が大きくなり、このため高い飽和磁束密度を持つ材料の開発が可能となった。

図3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<sup>12-14)</sup>、高圧下のねじり<sup>15)</sup>、落錘<sup>16)</sup>、粒子衝撃<sup>17)</sup>、超音波ショットピーニング<sup>18)</sup>、エア式ショットピーニング<sup>19)</sup>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。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こと、大量作製が可能であること、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、焼結後の結晶粒径は多くの場合 $0.1\mu\text{m}$ 以上に成長してしまう。高圧下のねじり試験は直径 $10\sim 20\text{ mm}$ 、厚さ $0.2\sim 0.5\text{ mm}$ 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 $3\sim 10\text{ GPa}$ の高圧をかけ、 $10$ 回転程度のねじりを加えるものである。この方法では真歪み $500$ 程度まで加工することが可能である。ただし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。落錘は錘の先端にボールを付けたものを試料に落とす方法である。粒子衝撃法は硬球をガスで $100\text{ m/s}$ 以上に加速して、試料に衝突させるものである。エア式ショットピー

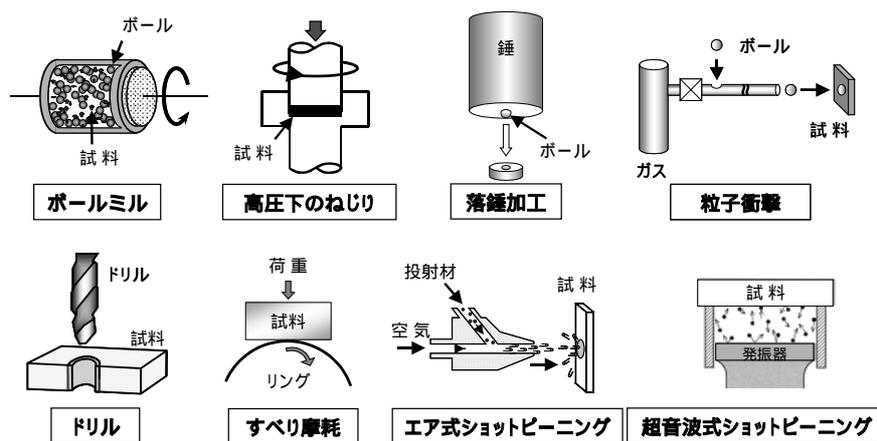


図3 ナノ結晶作製の代表的な強加工方法

リ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、この方法自体は酸化膜の除去や残留応力の贈与などの目的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。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0.1 mm から数 mm で、衝突速度は20 m/s 以下である。ドリル加工は孔開け加工のことである。孔の表面にナノ結晶層を作製することができる。

### 3. ナノ結晶の特徴

ナノ結晶の特徴に付いて最も興味を持たれているのが機械的特性である。一般的に観察されているナノ結晶の機械的特性は、高い硬度、高い圧縮および引張強度と比較的低温での超塑性的な変形である。多結晶金属材料の降伏応力  $\sigma_y$  と結晶粒径  $d$  の間には Hall <sup>20)</sup> と Petch <sup>21)</sup> 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  $\sigma_0$ ,  $K$  は定数である。粒界の強度が理想強度 ( $=\mu/2$ , ただし  $\mu$  は剛性率) であり、硬さは  $\sigma_y$  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  $\mu\sqrt{b}$  ( $b$  はパーガースペクトル) に対して示すと図4の直線ようになる。この図から結晶粒径が100 nm 以下のナノ結晶では例えばAlの硬さは2 GPa以上、鉄の硬さは6 GPa以上になる。図4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 <sup>22)</sup> を示している。図に示す理論値と実測値を比較すると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。

図5はHidakaら <sup>23)</sup> がまとめた純鉄および炭素鋼の粒径と硬さの関係を示している。硬さは粒径50 nm 付近まではホールペッチの関係に沿って直線的に増加し、その後は傾きが減少しているが10 nm 程度までは正の傾きを示している。このような傾向は他の金属においても観察されている。粒径が小さくなるとホールペッチの傾きが小さくなる理由としては、粒界すべり(Coble creep)の寄与が大きくなるからだと考えられている。金属によってはホールペッチの傾きが負になるいわゆる逆ホールペッチの関係を報告している論文 <sup>11)</sup> もあるが、粒径が20 nm 以下の領域であり、それが本質なのか試料の欠陥に起因しているのか未だによくわかっていない。

ナノ結晶の延性に関しては諸説ある。一般的な傾向としてはナノ結晶の破断伸びは2%以下と極めて小さい。この事がナノ結晶の本質であるのかナノ結晶の作製過程で作られた欠陥が原因であるのか多くの議論がある <sup>24)</sup>。超微粒子やボールミル粉末を用いて作製されるナノ結晶は焼結過程を経るためポイドやポロシティなどの欠陥が

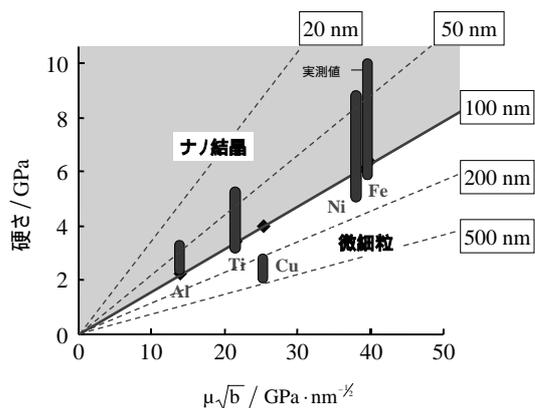


図4 純金属のナノ結晶の理論的硬さと実測値

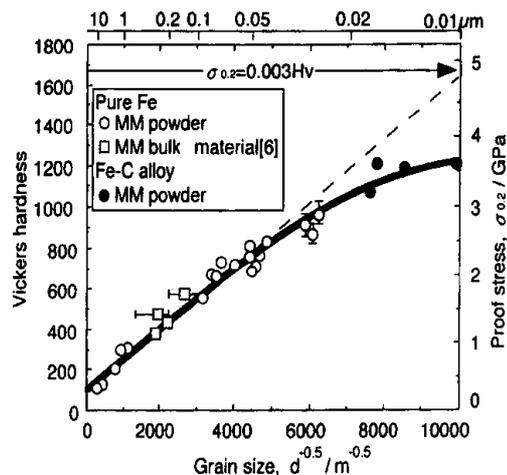


図5 鉄の硬さと粒径の関係<sup>23)</sup>

避けがたい。これが延性低下の理由となっていると指摘されている。電気メッキで作製された粒径 10-20 nm の Co や Ni ナノ結晶<sup>25)</sup> は高強度を示すと同時に 6% を越える伸びが観察されている。ナノ結晶の応力-歪曲線は加工硬化の後平坦となって負の傾き、つまり軟化を示す<sup>25)</sup>。通常の粒径では負の傾きは塑性不安定を意味するが、ナノ結晶ではネッキングが見られず、ディンプル的な破面が見られることから、加工によって粒界構造が変化している可能性が指摘されている。20 nm 程度の小さな粒径ではこのように粒界すべりが支配的な変形様式となり伸びが出ると考えられている。

ナノ結晶の圧縮試験では変形後に剪断帯が観察されている<sup>26)</sup>。ポールミル粉末を固化成形して作製した粒径 80 nm の純鉄の圧縮試験では剪断ゾーン (shear zone) が観察されている。試料は 2.5 GPa を越える強度を示し、3-6% の破断歪を示している。粒内には転位は残っていない。また 20 nm 前後のナノ結晶では積層欠陥や変形双晶が発生する。Al は積層欠陥エネルギーが高く、通常の粒径では変形双晶は起こらないが、ナノ結晶では変形後に図 6<sup>27)</sup> に示すように変形双晶や積層欠陥が観察されている。その理由は、転位を粒界から張り出させるのに必要な応力がバーガスベクトルの小さな部分転位の方が小さからである。通常の大粒径では転位の張り出しに必要な応力が小さく、それよりも積層欠陥を形成する為の応力が大きいので、完全転位だけが活動するのである。

ナノ結晶の機械的特性については分子動力学による変形シミュレーションも行われている。Ni での引張試験を想定した 3 次元モデル計算<sup>25)</sup> では粒径 20 nm 以下では粒界すべりが、支配的となっている。粒径が大きくなると

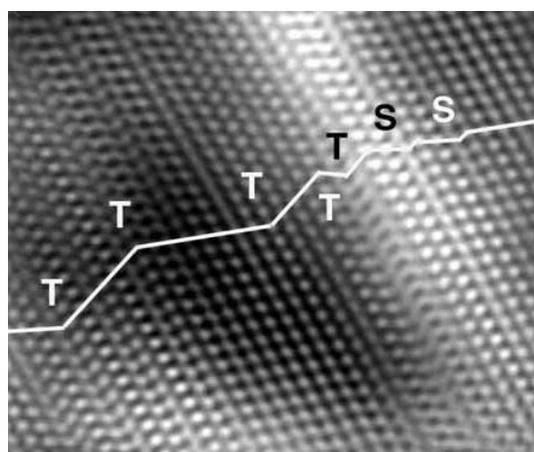


図6 純 Al ナノ結晶における変形双晶 (物理蒸着で作製した粒径 20nm の純 Al を研削により加工)

粒界すべりと同時に粒内で転位が活動しはじめる。粒径が 30 nm 以下では部分転位のみが粒界から発生し、粒を横切って反対側の粒界に吸収される。粒界が転位の消滅サイトになることはよく知られていたが、粒界が転位の発生サイトになることは新たな知見である。加工されたナノ結晶では残留転位は観察されていないがシミュレーションでも転位は粒界から現れて、粒界に消えるのが認められている。

ナノ結晶化により耐食性が向上することが見出されている。スパッタ法で作製した粒径 25 nm のステンレス鋼では孔食電位が通常の粒径 (30  $\mu\text{m}$ ) の場合の 0.3V よりも 0.85V 高い 1.15V になり、耐食性が大きく向上することが報告されている<sup>28)</sup>。

ナノ結晶においては通常の粒径の材料と比較して拡散が極めて速いことが見出されている<sup>29,30)</sup>。この理由の一つには粒径が微細になると粒界拡散の割合が大きくなるからであるが、もう一つの理由はナノ結晶の粒界では通常の粒界よりもはるかに速い拡散が起こることによる。例えば 鉄中の Cr の拡散係数はナノ結晶では体拡散係数よりも  $10^{7-9}$  倍大きく、さらに通常の 鉄の粒界拡散係数よりも  $10^{4-5}$  倍大きいと報告されている<sup>31)</sup>。これらのことから材料の表面をナノ結晶化して、表面からの高速拡散を利用して表面層の窒化<sup>29,30)</sup>や合金化<sup>31)</sup>をより低温で短時間に行うことができると期待されている。

## 4. 強加工によるナノ結晶化

ここでは種々の強加工法による鉄鋼材料のナノ結晶化についての著者等の実験結果を紹介する。これらの実験をとおして明らかになったことは強加工によるナノ結晶化においては加工方法に依らず次の共通点がある<sup>32)</sup>ことである。1) ナノ結晶領域が隣接している加工組織領域と明瞭な境界を持って生成すること。2) ナノ結晶領域の硬さは 6 GPa 以上と極めて高いこと。3) 600 °C で 1 時間の焼鈍後でも粒径 100 nm 以下のナノ結晶を保有していることである。そこで我々はこれら 3 つの条件を満足する組織を鉄鋼材料におけるナノ結晶と呼ぶことにした。

### 4.1 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<sup>33-39)</sup>。粉末表面のナノ結晶領域の直下は変形組織状態であり、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  $\mu\text{m}$  程度の微細な粉末全体がナノ結晶状態となる。

図 7 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<sup>32)</sup>。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。図 7(a)は 100 時間ボールミルした粉末の断面の全景であるが、粒径 400  $\mu\text{m}$  程度の粉末の表面数 10  $\mu\text{m}$  の厚さにナノ結晶層(濃い灰色の領域)が生成している。図 7(b)は図 7(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変形組織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、内部の変形組織領域が 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。

ナノ結晶領域と変形組織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。図 8 は純鉄のボールミル粉末で、変形組織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<sup>32)</sup>。硬さは変形組織領域の 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成するナノ結晶領域は変形組織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変形組織領域の中間的な状態が存在しないことである。

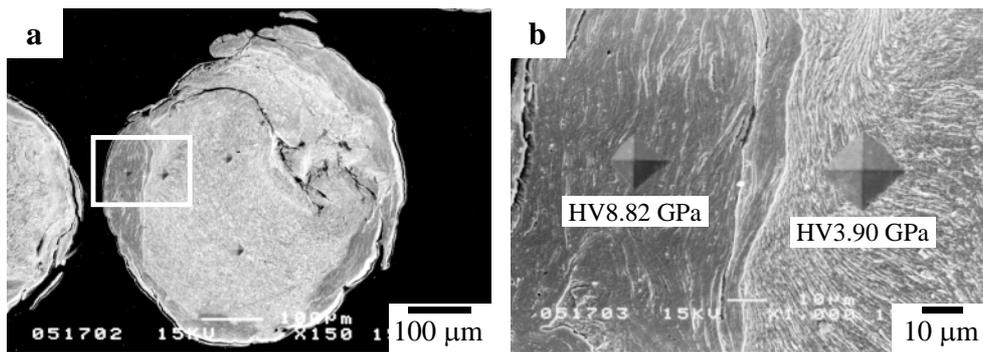


図7 ボールミルした Fe-0.10%C マルテンサイト粉末。(a) 100 時間ボールミルした粉末の断面の全景，  
(b) 表面付近のナノ結晶領域と変形組織領域

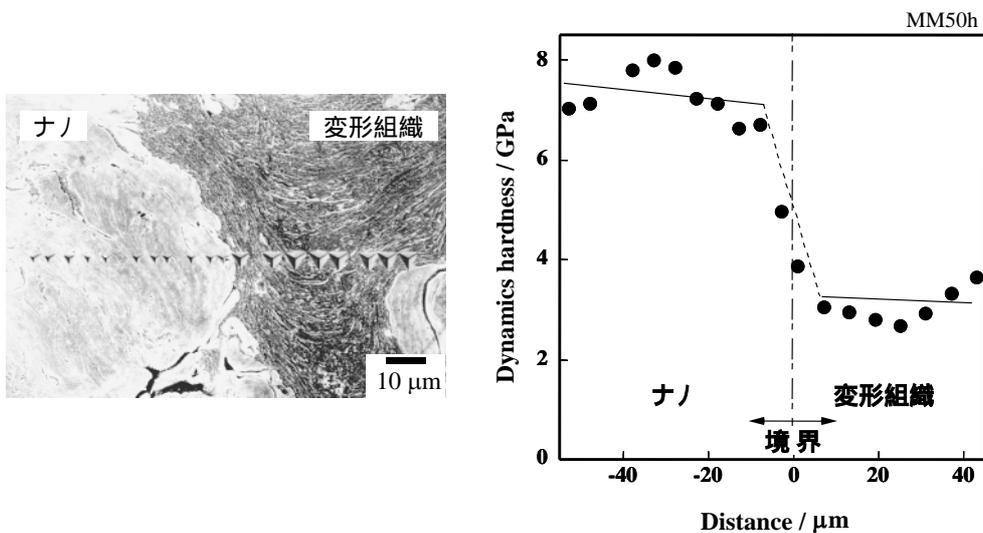


図8 ボールミルした純鉄粉末の変形組織領域からナノ結晶領域にかけての硬さ変化

図9はボールミルした純鉄の変形組織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<sup>32)</sup>。左側の変形組織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。このように変形組織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。図10は球状セメント組織(Fe-0.89%C)の粉末を長時間ボールミル後のTEM写真である<sup>32)</sup>。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。

長時間ボールミル後のナノ結晶領域の硬さは図11に示すように炭素濃度とともに増加する<sup>34)</sup>。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。図中には変形組織領域の硬さと焼入れ状態のマルテンサイトの硬さ<sup>40)</sup>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ルテン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変形組織領域と大きく異なることである。図12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時間焼鈍した場合の組織を示す<sup>32)</sup>。写真右下側の変形組織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 $\mu\text{m}$ 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ので粒成長は速いと

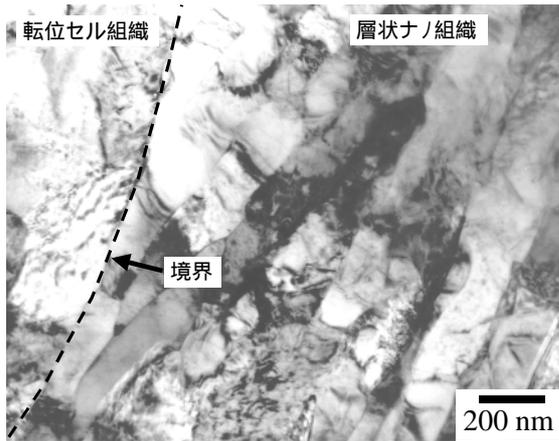


図9 ポールミルした純鉄の(Fe-0.004C)転位セル組織領域とナノ結晶領域の境界付近の透過電子顕微鏡(TEM)写真

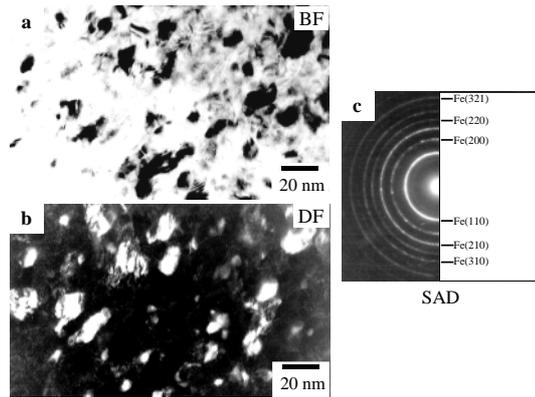
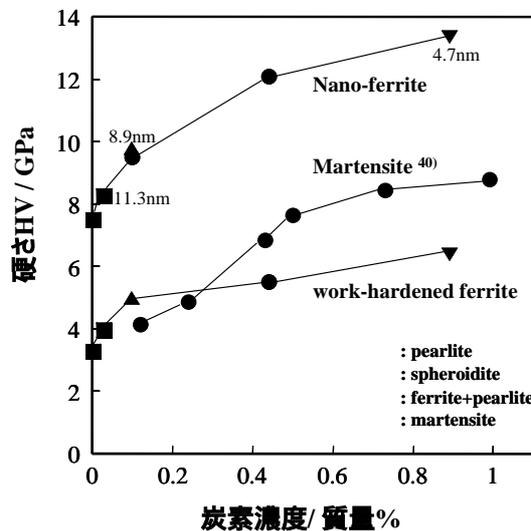


図10 球状セメンタイト組織(Fe-0.89%C)の粉末を長時間(500時間)ボールミル後のTEM写真 (a)明視野, (b)暗視野, (c)制限視野回折



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<sup>41)</sup>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。図13に600℃で1時間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<sup>34)</sup>。焼鈍後のナノ結晶領域の硬さは焼入れ状態のマルテンサイトの硬さにほぼ等しく、同様な温度で焼き戻したマルテンサイト<sup>40)</sup>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 $A_3$ 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いう疑問がある。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、ポ

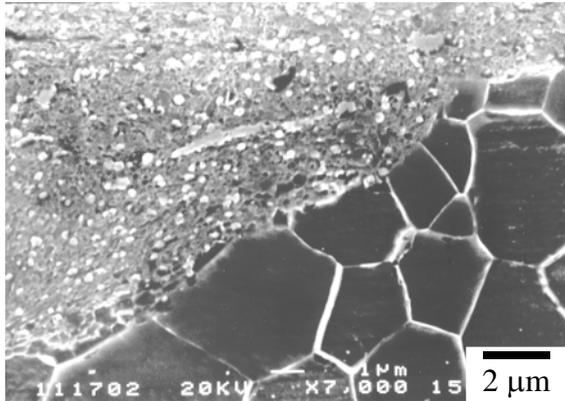


図 12 ボールミルした Fe-0.10%C マルテンサイト組織鋼を 600 °C で 1 時間焼鈍後の組織

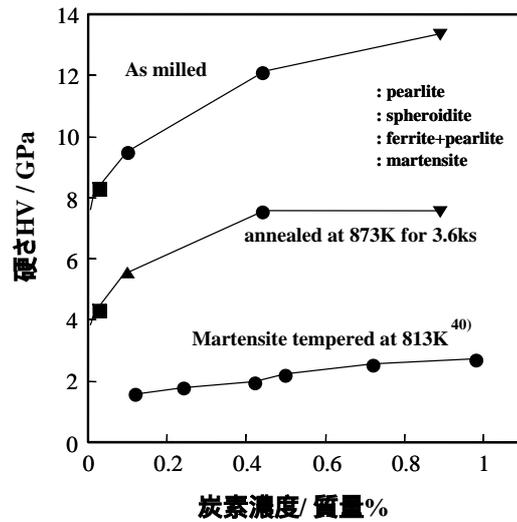


図 13 ボールミル粉末を 600 °C で 1 時間焼鈍後のナノ結晶領域の硬さ

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き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。

#### 4.2 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が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、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。図 14 に落錘加工装置の模式図を示す<sup>16)</sup>。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  $10^4/s$  程度の歪速度が得られると想定される。図 15 に

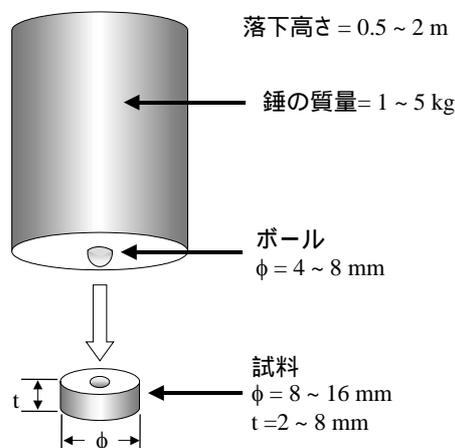


図 14 落錘加工装置の模式図

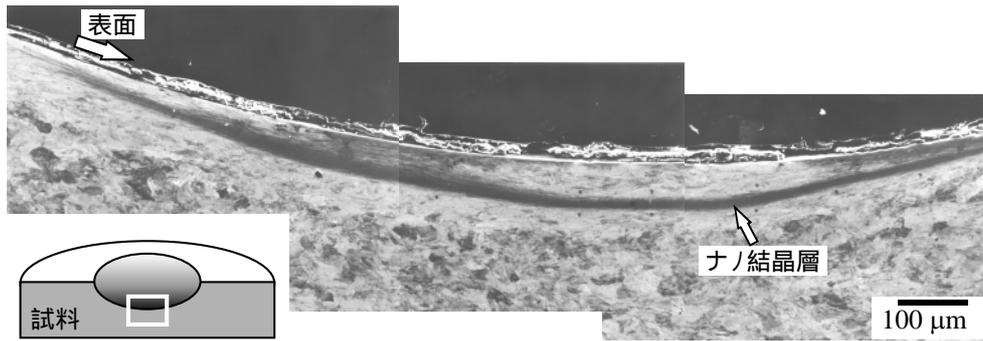


図 15 落錘加工でパーライト鋼(Fe-0.89%C)に生成したナノ結晶領域の分布状況

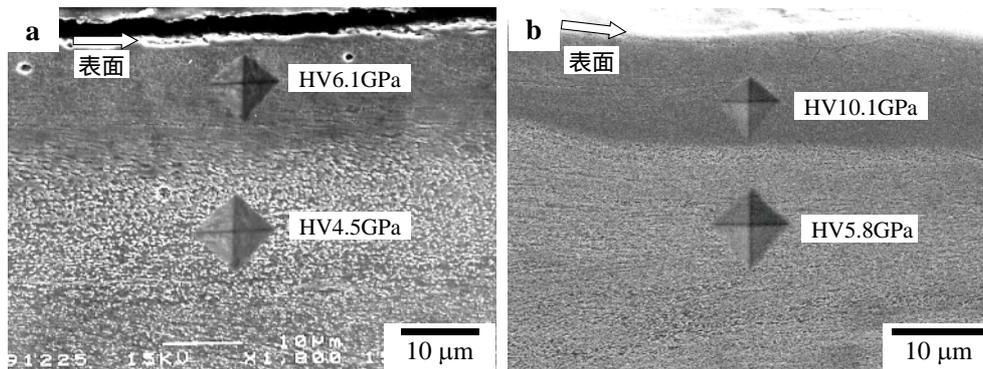


図 16 落錘加工で試料表面付近に生成したナノ結晶の硬さ。(a) Fe-0.15%C(フェライト+球状セメンタイト), (b)Fe-0.80%C(パーライト)

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<sup>42)</sup>。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。図 16 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<sup>16)</sup>。硬さは試料内部の変形組織領域では 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ていることが確認された<sup>16)</sup>。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。図 17 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<sup>42)</sup>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図 18 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る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。装置の模式図を図 19 に示す<sup>17)</sup>。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<sup>5</sup>/s 程度の歪速度が得られると想定される。

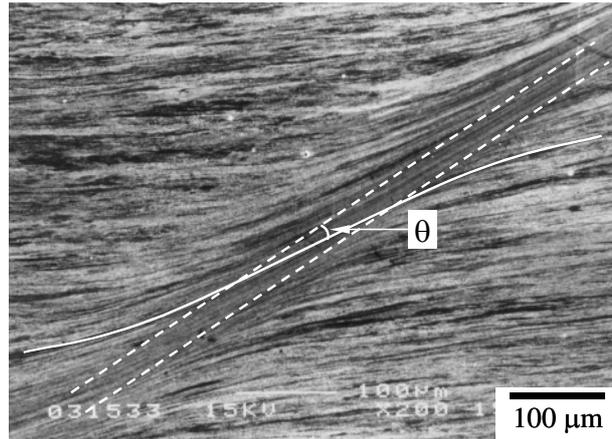


図 17 落錘加工をしたパーライト鋼(Fe-0.80%C)に生成したナノ結晶剪断帯

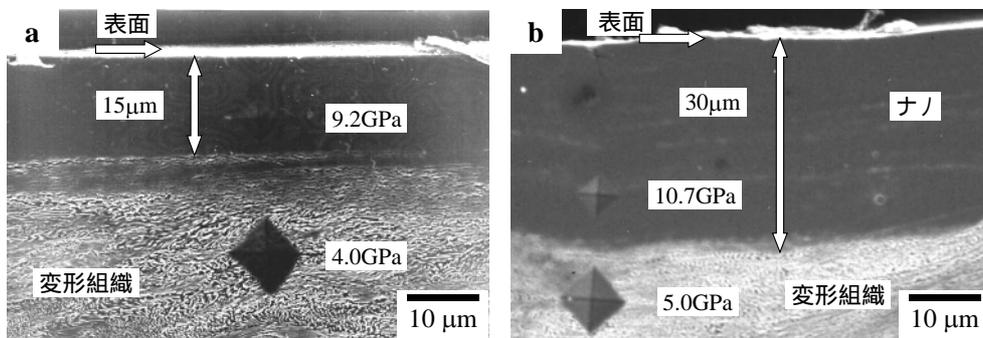


図 18 パーライト鋼(Fe-0.80%C)を室温と液体窒素温度で落錘加工をした時のナノ結晶層の厚さの比較  
(a) 室温、(b)液体窒素温度

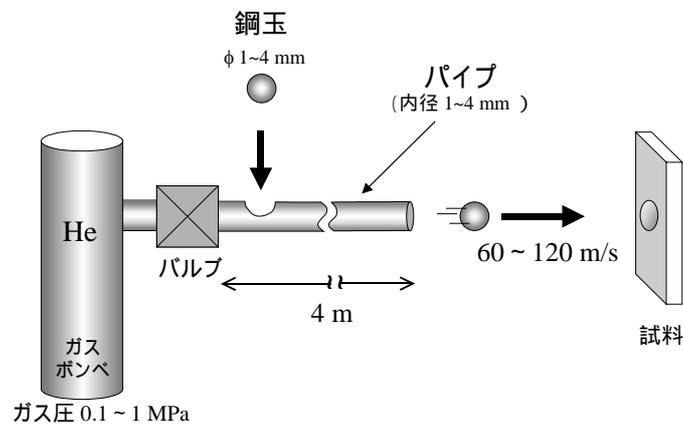


図 19 粒子衝撃加工装置の模式図

図 20 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  $10\ \mu\text{m}$  程度の剪断帯と思われる帯状組織が観察される。図 20(a)のワクの部分を拡大したものが図 20(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。

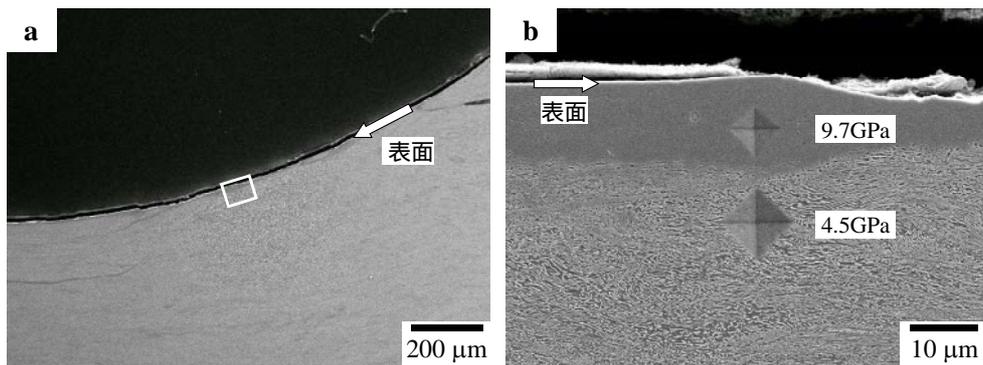


図 20 粒子衝撃加工（液体窒素温度で 8 回衝撃）したパーライト鋼 (Fe-0.80%C) の SEM 写真

#### 4.3 ショットピーニングによるナノ結晶化

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 <math>50 \mu\text{m}</math>, 硬さ HV800) を用いてエア式ショットピーニング機で投射速度 190 m/s、投射時間 1 秒がカバレッジ 100%に相当するショットピーニングを行った結果を示す<sup>19,43,44</sup>。

図 21 は珪素 (Fe-3%Si) にショットピーニングを行った試料の表面部の組織である。(a)の SEM 写真で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。(b)は 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  $1.2 \mu\text{m}$ ) 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を示している。図 22 は 590MPa 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 秒) 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 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。図 23 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 秒) を施した試料表面部の SEM 写真である。図 23(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。図 23(b)はこの試料を 600 °C で 1 時間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。ショットの繰り返しの衝突によって材料へ表面では図 24 に示すような複雑な変形が起こり、大きな歪みを与えられる。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。

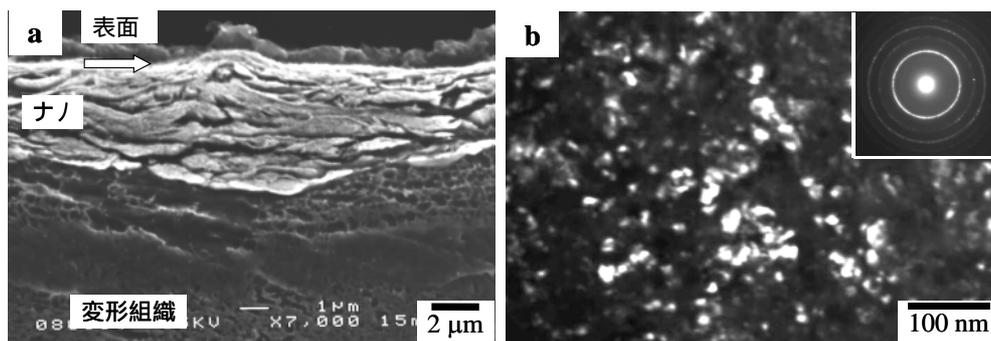


図 21 ショットピーニングした珪素鋼(Fe-3.3%Si)の表面部の SEM 写真(a)と TEM 写真(b)

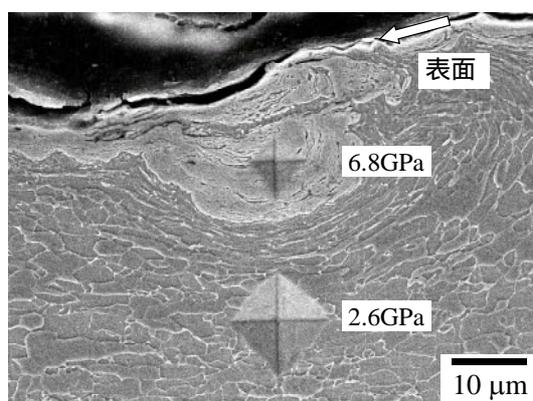


図 22 ハイテン (Fe-0.05C-1.29Mn) にショットピーニングして得られたナノ結晶層とその周囲の硬さ

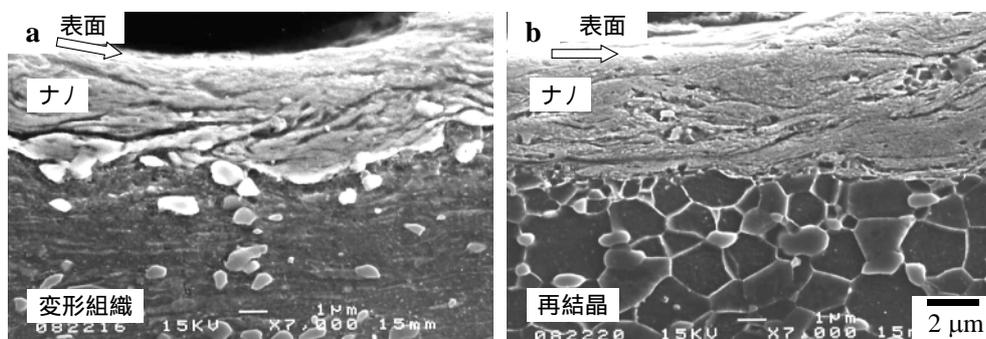


図 23 球状セメントライト組織の共析鋼 (Fe-0.80%C)にショットピーニングした試料表面部の SEM 写真。(a) ショットまま、(b)ショット後 600 °C で 1 時間焼鈍。

合金によってはショットピーニングによりアモルファス化する場合がある。図 25 は形状記憶合金である Ti-50.2Ni 合金にショットピーニングした場合<sup>45)</sup>である。最初マルテンサイト相であった試料に 120 秒間ショットするとほぼアモルファス相単相状態になる。この状態から 400 秒までショットを続けると今度はナノ結晶相が生成する。このショットピーニングによる TiNi 合金のアモルファス化は Grant ら<sup>46)</sup>によっても観察されている。一旦ショットピーニングによりアモルファス状態になってからナノ結晶になるメカニズムについては 2 つの可能性がある。一つはショットピーニング加工に伴う発熱によって試料温度が上がり、熱的な効果で結晶化が起こったと考えるものである。もう一つはアモルファス相の歪誘起結晶化である。アモルファス相に適当な加工を加えると圧縮応力側でナノ結晶化が起こることが見出されている。<sup>47)</sup>

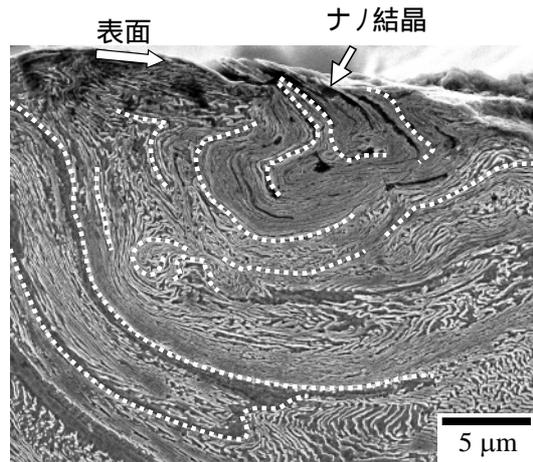


図 24 ショットピーニングした S45C(フェライト+パーライト)の表面部の組織

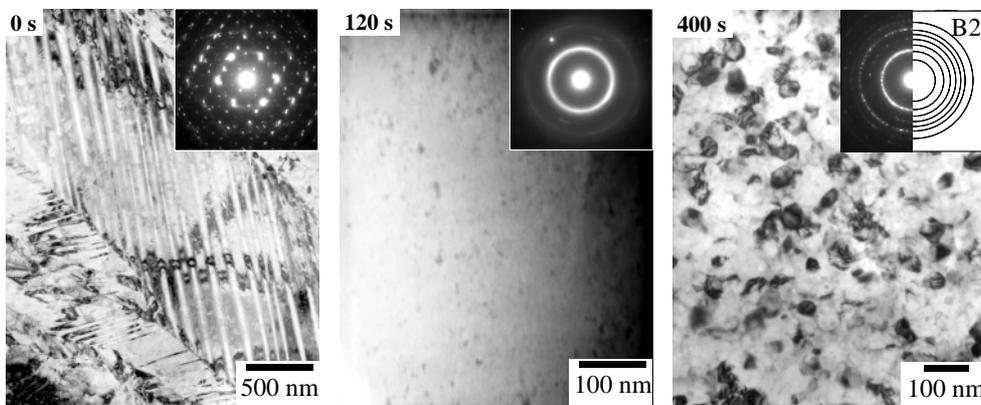


図 25 Ti-50.2Ni 形状記憶合金のショットピーニングによるアモルファス化とナノ結晶化

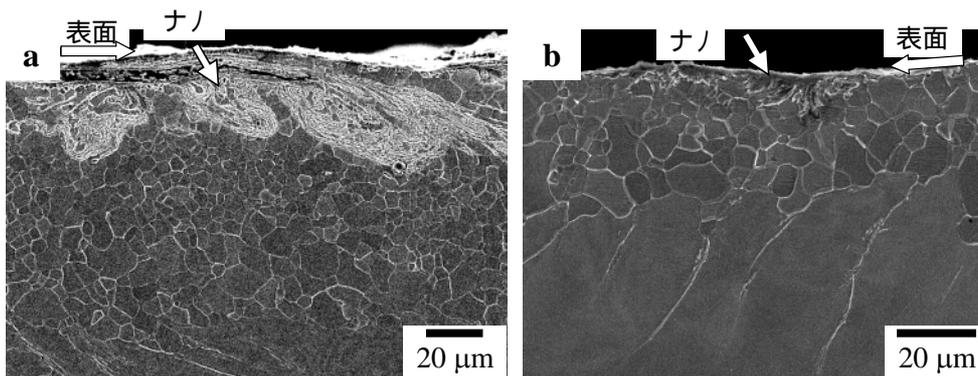


図 26 エア式ショットピーニングと超音波ショットピーニングのナノ結晶層の比較 (Fe-3%Si 鋼)。試料はショット後 600 °C で 1 時間焼鈍。(a) エア式ショットピーニング, (b) 超音波ショットピーニング

ショットピーニングによるナノ結晶化に関する研究は近年世界各国で始められている。ドイツの Kassel 大学の Altmann ら<sup>48)</sup>は SUS304 鋼にショットピーニングを施し、TEM 観察により試料表面がナノ結晶化していることを見出している。またカナダの Alberta 大学の Li ら<sup>49,50)</sup>は SUS304 鋼にショットピーニングし、表面がナノ結晶化し、硬さが増加し、耐摩耗性、耐食性が向上することを見出している。

超音波ショットピーニングによっても材料表面にナノ結晶が生成する。中国の K.Lu とフランスの J.Lu らは共同で Al 合金<sup>51)</sup>、純 Fe<sup>52)</sup>、炭素鋼<sup>53)</sup>、SUS304<sup>54)</sup>、種々の材料に超音波ショットピーニングを施し、ナノ結晶化を報告している。彼らは超音波ショットピーニングによって材料表面をナノ結晶化させることを SMA(Surface Mechanical Attrition)と呼んでいる。この方法でナノ結晶化させた純鉄では拡散が速くなっており、窒化が従来の 500 に対して 300 でおこなえるとしている。<sup>29)</sup>また同様に純鉄を SMA 処理した後 Cr を拡散させると Cr の拡散も促進されることを見出している<sup>31)</sup>。

図 26 はエア式ショットピーニングと超音波ショットピーニングを珪素鋼(Fe-3%Si)で比較したものである。両者ではアルメンストリップの反りから求めたカバレッジがほぼ同じところで比較している。図 26 は組織の特徴がはっきり分かるようにショットピーニング後 600 で焼鈍した組織を示している。両者を比較して分かることは 1) 両者ともナノ結晶は加工組織領域と明瞭な境界を持って試料の最表面付近に生成している、2) ナノ結晶層はエア式では表面のほぼ全面で見られ厚さは約 25 μm であるのに対して、超音波式では部分的にしか生成しておらず厚さも 5 μm 程度である、3) 加工領域(写真の再結晶領域)の厚さはエア式で 100 μm、超音波式では 35 μm 程度である。このようにナノ結晶層や加工領域の厚さはエア式の方が大きいことが分かる。

#### 4.4 ドリルによるナノ結晶化

ドリル加工によって開けられた孔の表面にもナノ結晶層が観察される。図 27 にドリル加工した S55C (焼入れまま材)の孔の断面組織を示す。ドリル加工した孔の表面では 10 μm 程度の厚さで組織が大きく変化しており、組織の全く見られない均一なコントラストを呈している。図 28 にドリル加工した S55C (焼入れまま材)の孔の断面組織は孔の表面付近の硬さ分布を示す。表面付近の均一なコントラストの領域で硬さが 10 GPa を越えており、元のマルテンサイト組織よりもはるかに硬く成っている。図 29 に同様にドリル加工した SCM420H の浸炭材のドリル孔周辺の SEM 写真と TEM 写真を示す。表面から 20 μm より深い部分では加工を受けていない通常のマルテンサイト組織であり、表面から 10 μm 付近ではマルテンサイトが大きく加工され、大きさが 0.1-0.2 μm の等軸の転位セル組織となっている。またセメントタイトの析出が認められることから、加工による発熱の為に焼戻しが起きていると判断できる。最表面付近では結晶粒径が 50 nm 以下に微細化している。これは大きな加工が加わったためと判断される。図 30 は図 28 の試料を 600 に 1 時間加熱したものである。表面 5 μm 程度の領域では粒径が 100 nm に保たれている。それより内部では粒径が 0.4 μm 程度の等軸粒となっており、これは強加工されたマルテンサイト組織で通常見られる組織である。このようにドリル孔の表面では上で述べたのと非常によく似たナノ結晶組織が観察される。ただし、ここで示した組織は通常のドリル加工の条件では現れず、少し速い周速で加工を行

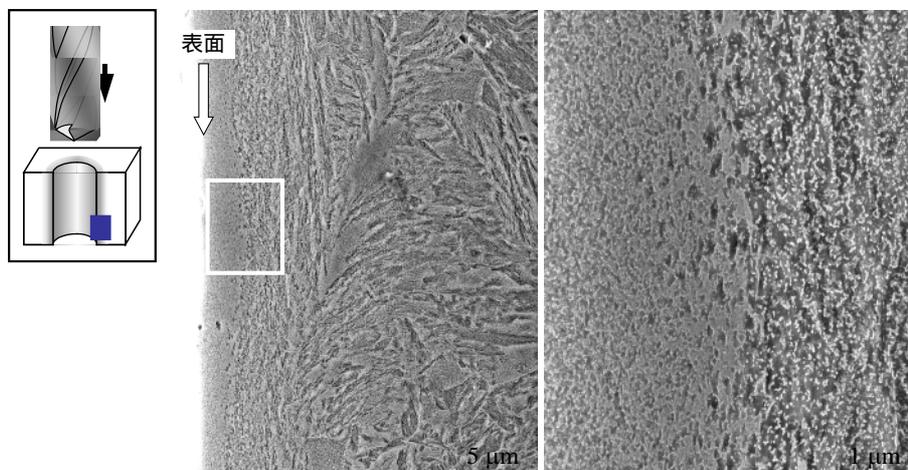


図 27 ドリル加工した S55C (焼入れまま材)の孔の断面組織

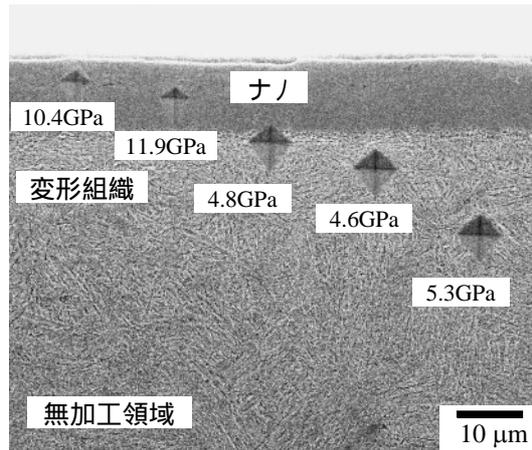


図 28 ドリル加工した S55C (焼入れまま材) の孔の表面付近の硬さ分布

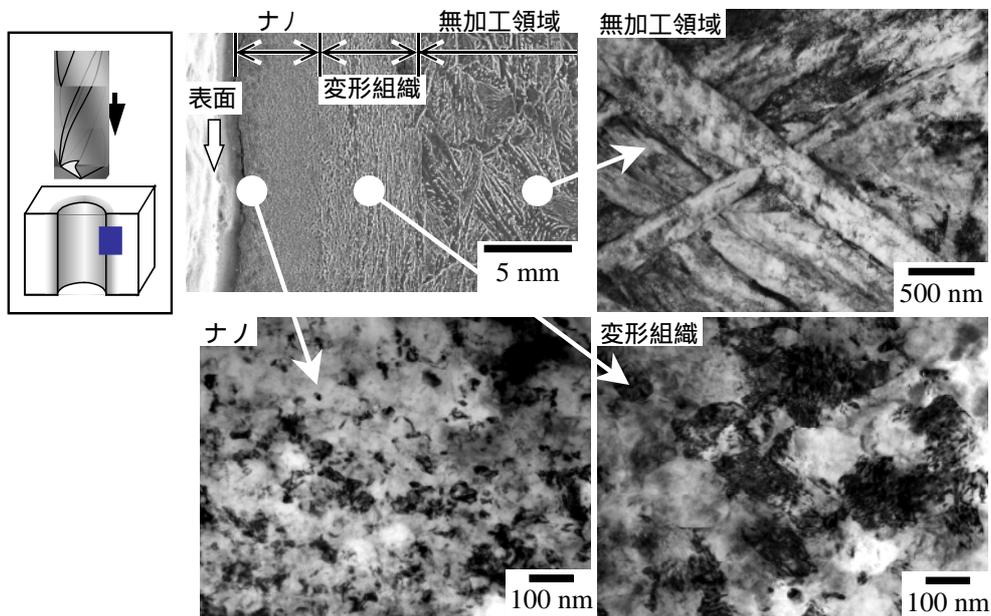


図 29 ドリル加工した SCM420H 浸炭材のドリル孔周辺の SEM 写真と TEM 写真

った場合にのみ観察される。このように既に広く普及している加工方法によっても少し条件を変えることによって材料表面にナノ結晶層を作り込むことが可能である。

#### 4.5 強加工によるナノ結晶に至る組織変化とナノ結晶化の為の加工条件

冷間での強加工による金属の内部組織変化についてのこれまでの多くの研究<sup>15,55-63</sup>をまとめると以下のようである。冷間での強加工では熱間での加工と異なり、通常の再結晶は起こらず、回復も遅いので、加工硬化が高歪まで持続し、組織はサブミクロンから 10 nm レベルにまで微細化が進む。加工度の増加による一般的な組織変化としては、加工度が小さい時は転位セル組織が発達し、元の粒が方位差の小さな転位セル境界によって分断される。セル境界は偶発的転位境界 (incident dislocation boundaries, IDBs) と呼ばれる。加工度が増加すると、セルサイズが小さくなると同時に、セル壁の厚さが減少する。また幾何学的に必要な境界<sup>56</sup> (geometrically necessary boundaries, GNBs) が発達する。GNBs は同じすべり系のセルの集団と別のすべり系のセルの集団の境界でセルブロック (cell block) と呼ばれ、高密度転位壁<sup>56</sup> (dense dislocation wall, DDW) とマイクロバンド

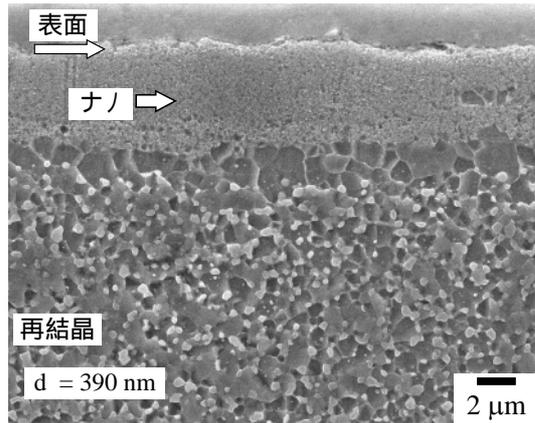


図 30 ドリル加工した S55C (図 27) を 600 °C で 1 時間焼鈍後の SEM 写真

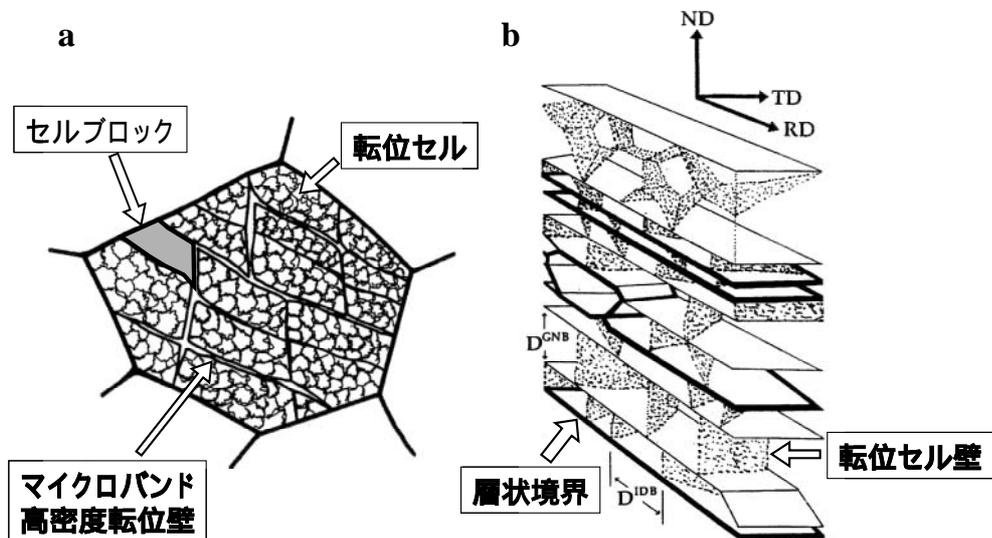


図 30 圧延による強加工組織 (a) 全体の変化<sup>57)</sup>、(b) 粒内の転位構造<sup>56)</sup>

<sup>56)</sup>(micro-band, MB)で構成される。セルブロックは扁平化して層状組織になると層状境界<sup>56)</sup>(lamellar boundary, LB)と呼ばれる。加工度がさらに増えると GNBs は方位差の大きな大角粒界となりその密度も増加する。この段階に至る組織の変化<sup>27-29)</sup>を図 31<sup>56,57)</sup>に示す。加工でできた粒界は転位を多く含み、弾性的に歪んでおり非平衡粒界<sup>62,63)</sup>と呼ばれる。粒内の転位密度は低い<sup>63)</sup>。結晶粒が 10 nm 程度にまで微細化されると変形は主として粒界すべりで起こるようになり、組織は定常状態に達する<sup>59)</sup>。このようにして形成されたナノ結晶は加熱により再結晶を起こさず粒成長も非常に遅い<sup>41)</sup>。

一般に伸線、圧延、ARB、多軸加工などの方法で強加工を与えた試料では大角粒界を有する結晶粒径は 100 nm 以下には到達していない。しかし、室温での変形では与えた最大の加工量でも強度は飽和しておらず、加工硬化が継続している。したがって加工方法を工夫してより大きな加工を加えると粒径 100 nm 以下のナノ結晶組織が得られる。ナノ結晶組織が得られた例としてはバルク試料全体のナノ結晶化としては高圧下のねじりによる加工方法が、またバルク材表面のナノ結晶化の加工方法としては上で述べたような落錘試験、ショットピーニング、すべり摩耗などの方法が報告されている。また粉末のナノ結晶化の方法としてはボールミルが知られている。

ナノ結晶組織を得るための加工条件は未だに明らかでないが、大歪が最も重要な条件と考えられる。ナノ結晶(粒径 100 nm 以下)を得るための歪量は加工方法や試料に依存し、歪量 7-180 までの広い範囲で報告されている。

伸線やねじりでは歪量を正確に測定することができる。Langford と Cohen<sup>55)</sup>は純鉄を  $\epsilon = 6$  まで伸線加工した。

その状態でのセルサイズは 90 nm であったが、強度から判断すると、大角粒界を有する結晶粒の大きさは 260 nm 程度である。彼らが測定した伸線歪量に伴う変形強度変化を使って粒径 100 nm の材料の強度 (2.1 GPa) に達する歪量を推定すると  $\epsilon = 11.8$  となる。田代<sup>64)</sup>は純鉄を真歪 11.5 まで伸線加工し、歪量による強度の変化を調べた。伸線後の引張強度は歪量とともに直線的に増加し、 $\epsilon = 11$  で 3 GPa であった。内部組織は観察されていないが、粒径 100 nm に対応する強度 (2.1 GPa) に達するのは  $\epsilon = 7$  である。純鉄の伸線加工で加工硬化係数が Langford らと田代の場合で異なるのは伸線加工の条件が違うからであろう。Valiev ら<sup>15)</sup>は純鉄を使って高圧下のねじりの実験を行った。7 GPa の圧力下で歪速度 0.5 /s で 5 回転 ( $\epsilon = 180$ ) した試料では、粒径約 100 nm を観察している。Kaibyshev ら<sup>65)</sup>は Fe-3%Si 合金を用いて同様なねじりの実験を 9 GPa の圧力下で行った。 $\epsilon = 31$  まで加工した場合粒径は 120-200 nm、硬さは 7.2 GPa (引張強度に換算すると約 2.4 GPa) であった。硬さの点では粒径は充分 100 nm 以下に成っていると想定される。ナノ結晶化に必要な歪量は落錘や摩耗試験でも推定されている。パライト鋼の落錘試験では上で述べたように歪速度  $1.3 \times 10^4$  /s で  $\epsilon = 7.3$  であった。Heilmann ら<sup>61)</sup>の摩耗の研究では Cu の表面に粒径 3-30 nm の transfer layer が生成したが、その場所での歪速度は最大  $3.7 \times 10^3$  /s で歪量は  $\sim 11.4$  と想定している。Hughes と Hansen<sup>60)</sup>が行った銅のすべり摩耗により得られた層状組織の層の平均間隔が 100 nm に相当する歪量は 8 程度であった。

以上の結果を総合すると、ナノ結晶組織を得るのに必要な歪量は加工方法や研究者によって異なるが、真歪 7 以上の大歪を与えることである。ただし、加工中に回復が起こるとナノ結晶組織を得るのに必要な歪量は真歪 7 以上に大きくなる。

## 5. まとめ

ナノ結晶はアモルファスと通常が多結晶体の中間に位置し、そのどちらとも異なる特性を有している。アモルファスでは材料作製に合金組成の影響を強く受けるが、ナノ結晶は全ての合金系で作製することが可能であることから、広い分野での応用が期待されている。ナノ結晶は当初超微粒子を固化する方法で作製され、ヤング率や熱伝導などの物性を中心に研究が進められた。ナノ結晶の作製方法としては超微粒子の固化成形や蒸着、電気メッキのように原子を一つ一つを積み重ねていくビルドアップのプロセスが中心であった。その後、高圧下のねじり、ボールミル、ショットピーニング、ドリルなど強加工によってナノ結晶を作製する種々の方法が開発された。ナノ結晶を作る多くの方法が見出された結果、作製方法に依存しないナノ結晶の本質的な特徴が次第に明らかに成りつつある。

ナノ結晶の機械的特性に関しては非常に高い硬さや強度が多くの試料で確認されている。ホール・ペッチの関係が成立する粒径の限界が存在すること、ナノ結晶で粒径が小さくなるほど積層欠陥や変形双晶が生成しやすくなること、粒界すべりの役割が増大すること、などが認識されている。伸びに関しては非常に脆いとする結果と粒界すべりで数%の伸びが出るという説があり未だに統一した見解はない。高強度と高靱性を兼ねる為にはナノ結晶中に数ミクロンの大きな粒を混ぜる方法が有効であることが示されている<sup>66)</sup>。

鉄鋼材料における結晶粒微細化の歴史でナノ結晶を見ると、TMCP では不連続再結晶や相変態を利用して結晶粒径 1  $\mu$ m までの材料が、ECAP や ARB、多軸圧縮などでは動的連続再結晶を利用して結晶粒径 0.1  $\mu$ m までの材料が作られてきた。ナノ結晶を実現させている加工方法では回復を抑えた加工状態で真歪で 7 以上の大きな歪みを与え、動的連続再結晶粒をさらに分断させ、粒界すべりにより粒の回転を起こしていると考えられている。しかし、そのメカニズムについては未だ不明な点が多い。

ナノ結晶層による表面硬化技術は、材料の表面を基材と同じ組成で高硬度化できる数少ない技術である。環境保全の重要性が認識され、材料においては省資源、省エネルギー、省プロセスとリサイクル性の向上が要求されていることから、今後注目される技術であろう。

## 参考文献

- 1) I.Tamura, H.Sekine, T.Tanaka and C.Ouchi: Thermomechanical Processing of High-strength Low-alloy Steels, (1988) [Butterworths]
- 2) M.Niikura, Y.Hagiwara, K.Nagai, K.Tsuzaki and S.Takaki : Proc. of Inr. Symp. on ultrafine grained steels (ISUGS) 2001 The Iron and Steel Institute of Japan, (2001) , 26
- 3) R.Z.Valiev, N.A.Krasilnikov and N.K.Tsenev : Mater. Sci. Eng., A137 (1991) , 35
- 4) Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai and R. G. Hong : Scripta Mater., 39 (1998) , 1221
- 5) A.Belyakov, T.Sakai, H.Miura and R.Kaibyshev : Philosophical Magazine Letters, 8 (2000) , 711
- 6) 辻 伸泰 : 鉄と鋼, 88 (2002) , 359
- 7) H. Gleiter : 2nd Riso Int. Symp. Metall. and Mat. Sci., eds. N. Hansen, A. Horsewell and H. Lilholt (Riso National Laboratory, Denmark), (1981), 15
- 8) G.Plumbo, S.J.Thorpe and K.T.Aust : Scr.Metall. Mater., 24 (1990) , 1347
- 9) 永洞純一 : 第4回スーパーメタルシンポジウム講演概要集 (2001) , 41
- 10) Y.Yoshizawa, S.Oguma and K.J.Yamaguchi : J. Appl. Phys., 64 (1988) , 6044
- 11) A.H.Choshi, A.Rosen, J.Karch and H.Gleiter : Scripta Metall., 23 (1989) , 4019
- 12) P.H. Shingu, B. Huang, S.R. Nishitani and S. Nasu : Proc. of JIMIS -5, Non-Equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys, 29 (1988) , 3
- 13) J.S.C. Jang and C.C. Koch : Sripa Metal., 24 (1990) , 1599
- 14) H.J. Fecht, E. Hellstern, Z.Fu and W.L. Johnson : Met. Trans., 21A(1990) , 2333
- 15) R.Z. Valiev, Yu.V. Ivanisenko, E.F.Rauch and B.Baudelet : Acta Mater., 44 (1996) , 4705
- 16) M.Umemoto, B.Haung, K.Tsuchiya and N. Suzuki : Script Mater., 46 (2002) , 383
- 17) M.Umemoto, K.Todaka and K.Tsuchiya : Mat. Sci. and Eng., A (2003) , in press
- 18) N.R.Tao, M.L.Sui, J.Ku and K.Lu : NanoStructured Mater., 11 (1999) , 433
- 19) M.Umemoto, Y.Todaka, K.Tsuchiya : Mater. Trans., 44 (2003) , 1494
- 20) E.O.Hall : Proc. Phys. Soc., B64 (1951) , 742, 747
- 21) N.J.Petch : J. Iron Steel Inst., 174 (1953) , 25
- 22) R.W.Siegel and G.E.Fougere : NanoStructured Materials, 6 (1995) , 205
- 23) H.Hidaka, T.Suzuki, Y.Kimura and S.Takaki: Materials Science Forum, 304-306 (1999) , 115
- 24) D.G.Morris : TransTech Publications, (1998) , 61
- 25) H.Van Swygenhoven, Z.Budrovich, P.M.Derlet and A.Hasnaoui : Proc. of "Processing and Properties of Structural Nanomaterials", Materials Science & Technology, Chicago IL, (2003) , 3
- 26) D.Jia, K.T.Ramesh and E.Ma : Scripta Mater., 42 (2000) , 73
- 27) M.Chen, E.Ma, K.J.Hemker, H.Sheng, Y.Wang and X.Cheng : Science 300, (2003) , 1275
- 28) A.B.Inturi and Z.Szklarska-Smialowska : Corrosion, (1992) , 398
- 29) W.P.Tong, N.R.Tao, Z.B.Wang, J.Lu and K.Lu : Science, 299 (2003) , 686
- 30) H.Ferkel, M.Glatzer, Y.Estrin and R.Z.Valiev : Scripta Mater., 46 (2002), 623
- 31) Z.B.Wang, N.R.Tao, W.P.Tong, J.Lu and K.Lu : Acta Mater., 51 (2003) , 2003
- 32) M.Umemoto : Mater. Trans., 44 (2003) , 1900
- 33) Z.G. Liu, X.J. Hao, K.Masuyama, K.Tsuchiya, M.Umemoto and S.M.Hao : Scripta Mater., 44 (2001) , 1775
- 34) M.Umemoto, Z.G.Liu, K.Masuyama, X.J. Hao and K.Tsuchiya : Scripta Mater., 44 (2001) , 1741
- 35) J.Yin, M.Umemoto, Z.G.Liu and K.Tsuchiya : ISIJ Int., 41 (2001) , 1391

- 36) Y.Xu, Z.G.Liu, M.Umemoto and K.Tsuchiya : *Met. Mater. Trans.*, 33A (2002) , 2195
- 37) Y.Xu, M.Umemoto and K.Tsuchiya : *Mater. Trans.*, 43 (2002) , 2205
- 38) 梅本 実 : 素形材, (2002) , 1
- 39) 梅本 実、土谷浩一、Zhi-Guang Liu : 粉体および粉末冶金, 50 (2003) , 189
- 40) G.Krauss : “Steel: Heat Treatment and Processing Principles” ASM Int., (1990)
- 41) C.Suryanarayana and C.C.Koch : in “Non-Equilibrium Processing of Materials”, ed. C.Suryanarayana, Pergamon, Oxford, UK, (1999) , 313
- 42) M.Umemoto, X.J.Hao, T.Yasuda, K.Tsuchiya : *Mater. Trans.*, 43 (2002) , 2536
- 43) 梅本 実 : 「ナノメタルの最新技術と応用開発」(シーエムシー出版) , ( 2003 ) , 219
- 44) 戸高義一、梅本 実、渡辺幸則、土谷浩一 : 日本金属学会誌, 67 (2003) , 689
- 45) H.Nakayama, K.Tsuchiya, Y.Todaka, M.Umemoto, K.Morii and T.Shimizu : *Materials Science Forum*, (2004) in press
- 46) D.M.Grant, S.M.Green and J.V.Wood : *Acta Metall. Mater.*, 43 (1995) , 1045
- 47) W.H.Jiang and M.Atzmon : *Acta Mater.*, 51 (2003) , 4095
- 48) I.Aaltenberger, B.Scholtes, U.Martin and H.Oettel : *Mater. Sci. and Eng.*, A264 (1999) , 1
- 49) X.Y.Wang, D.Y.Li : *Wear* 255 (2003) , 836
- 50) X.Y.Wang, D.Y.Li : *Electrochimica Acta*, 47 (2002) , 3939
- 51) X.WU, N. Tao, Y.Hong, B. Xu, J.Lu and K.Lu : *Acta Mater.*, 50 (2002) , 2075
- 52) N.R.Tao, Z.B.Wang, W.P.Tong, M.L.Sui, J.Liu and K.Lu : *Acta Mater.*, 50 (2002) , 4603
- 53) G.Liu, S.C.Wang, X.F.Lou, J.Lu and K.Lu : *Scripta mater.*, 44 (2001) , 1791
- 54) H.W.Zhang, Z.K.Hei, G.Liu, J.Lu and K.Lu : *Acta Mater.*, 51 (2003) , 1871
- 55) G.Langford and M.Cohen : *Trans. of the ASM*, 62 (1969) , 623
- 56) D.A.Hughes and N.Hansen : *Acta Mater*, 48 (2000) , 2985
- 57) B.Bay, N.Hansen, D.A.Hughes and D. Kuhlmann-Wilsdorf : *Acta Metall. Mater.*, 40 (1992) , 205
- 58) N.Tsuji, R.Ueji, Y.Ito and Y.Saito : *Riso Int. Symp.*, (2000) , 607
- 59) K.Lu and J.Lu : *Mater. Sci. Eng.*, A (2003) , in press
- 60) D.A.Hughes and N.Hansen : *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001), 135503-1
- 61) P.Heilmann, J.Don, T.C.Sun and D.A.Rigney : *Wear*, 91 (1983) , 171
- 62) R.Z.Valiev : *Proc. of Int. Symp. on Ultrafine Grained Steels (The Iron and Steel Inst. of Japan)*, (2001) , 52
- 63) R.Z.Valiev, R.K.Islamgaliev and I.V.Alexandrov : *Materials Science*, 45 (2000) , 103
- 64) H.Tashiro : Doctor thesis at Tohoku Univ., (1992)
- 65) R.Kaibyshev, I.Kazakulov, T.Sakai and A.Belyakov : *Proc. of Inr. Symp. on Ultrafine grained steels (ISUGS) Kyusyu, Japan. ISIJ*, (2001) , 152
- 66) Y.Wang, M.Chen, F.Zhou and E.Ma : *Nature*, 419 (2002) , 912