

# 鉄鋼材料の強加工によるナノ結晶化

## ー穴表面をナノ結晶化するドリル加工ー

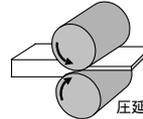
豊橋技術科学大学 梅本 実

金属の強化方法の一つに結晶粒の微細化がある。鉄鋼材料では強靱化を目的として結晶粒微細化の努力が精力的に行われてきた。通常使われている鉄鋼材料の粒径は 10  $\mu\text{m}$  以上であるが、制御圧延技術を使って粒径約 5  $\mu\text{m}$  の製品が製造されている。さらに 2000 年前後に行われたスーパーメタルのプロジェクト<sup>1)</sup>や超鉄鋼のプロジェクト<sup>2)</sup>では結晶粒径 1  $\mu\text{m}$  の材料の作製方法が開発され、強度が従来の 2 倍になることが実証された。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又は単にナノ結晶と呼ぶ。ナノ結晶は高強度であるのみならず、磁気特性や超塑性変形、耐食性などにおいても通常の結晶粒径の材料とは異なる特性が見出されている。ナノ結晶を得る方法としては、超微粒子の固化、メッキ、蒸着、アモルファス相の結晶化、強加工などがある。しかし、ナノ結晶は製造装置が大がかりであったり、合金系が限られていたり、高コストであるなどの理由でこれまでほとんど実用化されていない。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見出され、一般の機械部品でもナノ結晶の利用が期待されている。本稿では強加工によるナノ結晶の作製、ナノ結晶の特徴、ショットピーニングとドリル加工による鉄鋼材料表面のナノ結晶化について述べる。

### 1. 強加工方法の分類とナノ結晶の作製

強加工を得られる組織で分類すると図 1 のようになる。一つは従来の圧延や伸線加工などの加工方法で、試験片の厚さや直径が加工度とともに小さくなるものである。この加工方法で得られる組織は直径約 0.1  $\mu\text{m}$  の転位セル組織である。二つ目が ECAP(Equal Channel Angular Pressing)<sup>3)</sup>などの加工方法で、試験片の大きさが加工前後で変化しないことを特徴とするものである。原理的には無限大の歪を加えることが可能であるが、実際には割れが発生するため室温では真歪で 5 程度の加工が限界であ

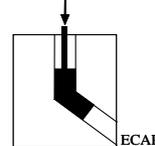
#### 従来の加工法



#### 転位セル組織

引張、圧縮、伸線、圧延  
材料の形状が薄く、細くなる  
真歪で 4 程度が限界

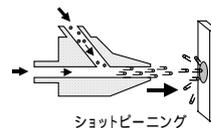
#### 超強加工法or極限歪加工法



#### サブミクロン結晶粒

ARB, ECAP  
加工毎に元の形状に戻る  
真歪で 5 程度以下

#### 表面ナノ結晶化加工法



#### ナノ結晶

高圧下のねじり、ボールミル、落錘、  
粒子衝撃、ショットピーニング  
材料表面のみ組織が変化  
真歪で 7 以上が可能

図 1 強加工方法の分類と組織

る。組織としては動的連続再結晶(その場再結晶とも言う)によってサブミクロンの大きさの大傾角粒界を持った組織が得られる。しかし 100nm 以下の粒径にはならない。三つ目がここで取り上げるナノ結晶を作る加工方法である。図 2 にナノ結晶組織が得られる代表的な強加工方法を示す。これらはボールミル法<sup>4,5)</sup>、落錘、粒子衝撃、エア式ショットピーニング、超音波ショットピーニング、ドリル加工である<sup>6-11)</sup>。これらの方法で材料表面に粒径 100nm 以下のナノ結晶を作製することが可能である。従来の圧延などの加工方法では加工と伴に転位が増加することによって強化する。一方ナノ結晶では加工によって作られた組織であるにもかかわらず、転位は粒内にほとんど存在せず、結晶粒が微細になることで強化する。

### 2. ナノ結晶の特徴

ナノ結晶で最も注目されるのはその強度である。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-Petch の関係が成り立つ。

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

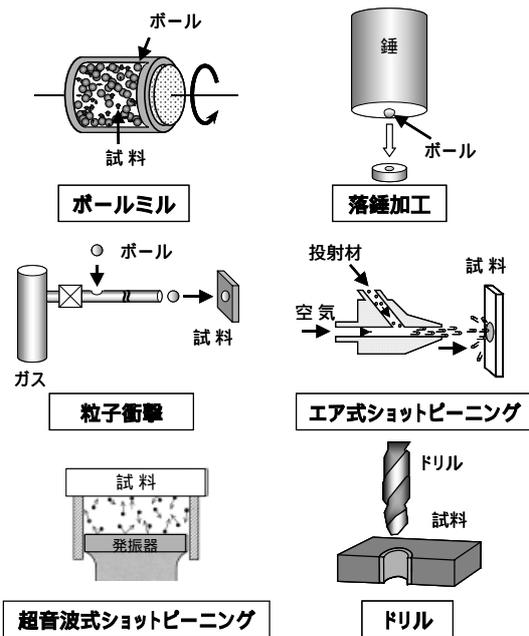


図2 ナノ結晶作製の代表的な強加工方法

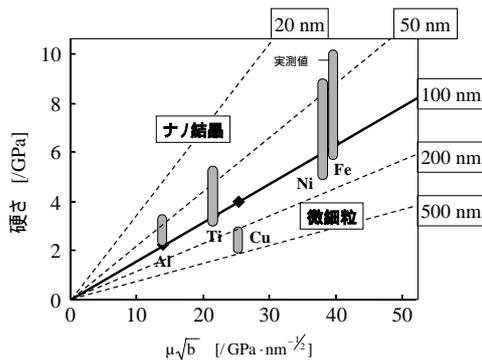


図3 純金属のナノ結晶の理論的硬さと実測値<sup>8)</sup>

ここで  $H_0$ ,  $K$  は定数である。粒界の強度がその材料の理想強度 ( $= \mu / 2$  , ただし  $\mu$  は剛性率) であり, 硬さは  $H_0$  の3倍と仮定すると、硬さと粒径の関係は  $H_v = H_{v0} + 1.5 \mu (b/d)^{1/2}$  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  $\mu\sqrt{b}$  ( $b$  はパーガースベクトル) に対して示すと図3<sup>8)</sup>の直線のようになる。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3にはこれまで報告されている各種純金属(Al, Cu, Ti, Ni, Fe)の「ナノ結晶」の硬さを示している。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に対応した硬さが達成されていることがわかる。

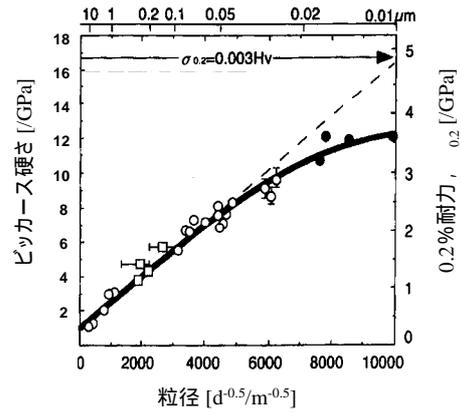


図4 長時間ボールミル後の炭素鋼のナノ結晶

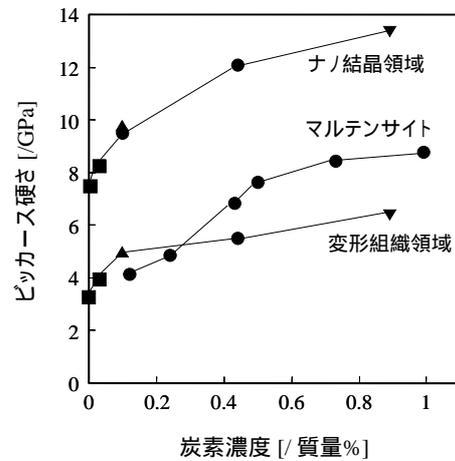


図5 長時間ボールミル後の炭素鋼のナノ結晶領域と変形組織領域の硬さ。比較のためマルテンサイトの硬さも示している。

図4は長時間のボールミルによって得られたナノ結晶組織の硬さを示す。硬さは炭素濃度とともに増加する<sup>6)</sup>。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5はHidakaら<sup>12)</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。

### 3. ショットピーニングとドリル加工によるナノ結晶化

種々の強加工方法による生成する鉄鋼材料のナノ結晶組織には次の3つの共通点がある<sup>8)</sup>。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。2) ナノ結晶領域の硬さは6 GPa以上と極めて高い。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っている。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。

#### 3.1 ショットピーニングによるナノ結晶化

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。以下では投射材に鋳鋼の微粒子(Fe-1%C, 粒径<50 μm、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>9)</sup>。

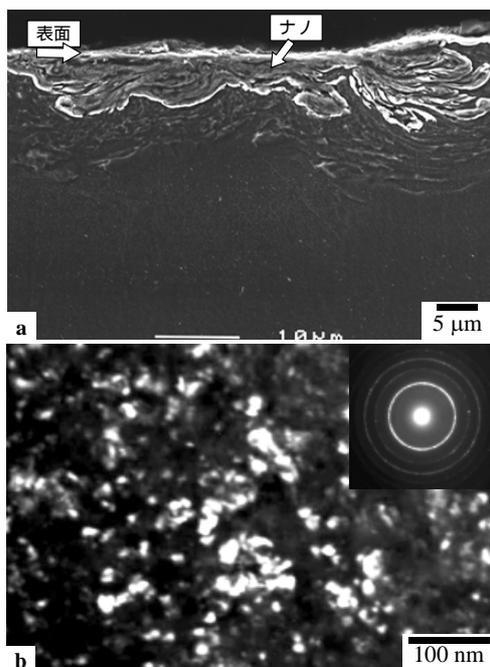


図6 ショットピーニングした珪素鋼(Fe-3.3%Si)の表面部のSEM写真(a)とTEM写真(b)

図6は珪素鋼(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。(b)は表面部近くの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。制限視野(絞り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を示している。図7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7(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 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。図7(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 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。

ショットピーニングによってナノ結晶が生成する原因はショット材の繰返し衝突によって材料表面では複雑な変形が起こり、大きな歪みを与えられるからと考えられる。なお鉄鋼材料のナノ結晶化にマルテンサイト変態が関与していないことは、マルテン

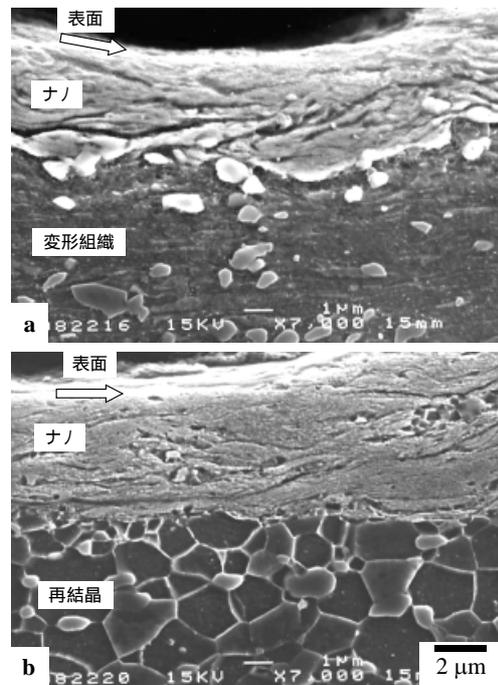


図7 球状セメンタイト組織の共析鋼(Fe-0.80%C)にショットピーニングした試料表面部のSEM写真。(a)ショットまま、(b)ショット後600 °Cで1時間焼鈍。

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 においても炭素鋼と同様なナノ結晶組織が観察されていることから明らかである。

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 8 は形状記憶合金である Ti-50.2%Ni 合金にショットピーニングした場合<sup>13)</sup>である。ショットピーニングする前は(a)に示すようにマルテンサイト相である。120 秒間ショットすると(b)に示すようにほぼアモルファス相単相状態になる。さらに 400 秒までショットを続けると(c)に示すようにナノ結晶相が生成する。一旦ショットピーニ

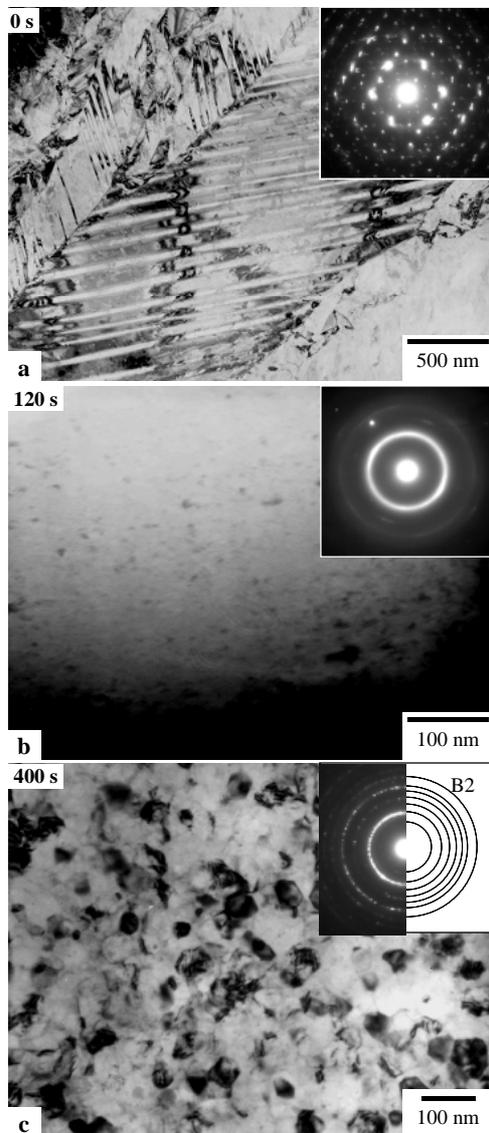


図8 Ti-50.2Ni 形状記憶合金のショットピーニングによるアモルファス化とナノ結晶化 (a)ショット前のマルテンサイト組織、(b)120 秒ショット後のアモルファス組織、(c)400 秒ショット後のナノ結晶組織。

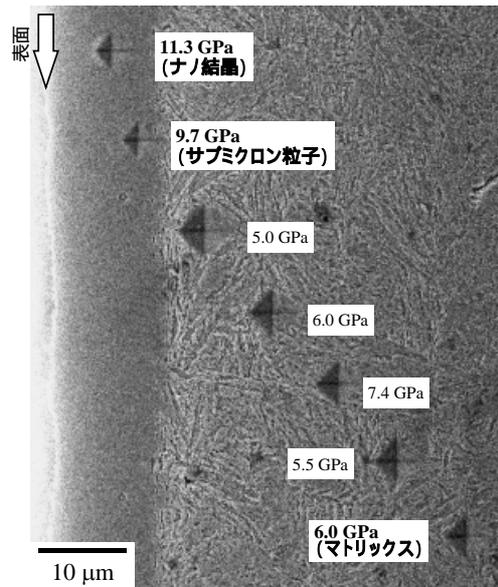


図 9 ドリル加工した S55C (焼入れまま材) の孔の断面組織と硬さ

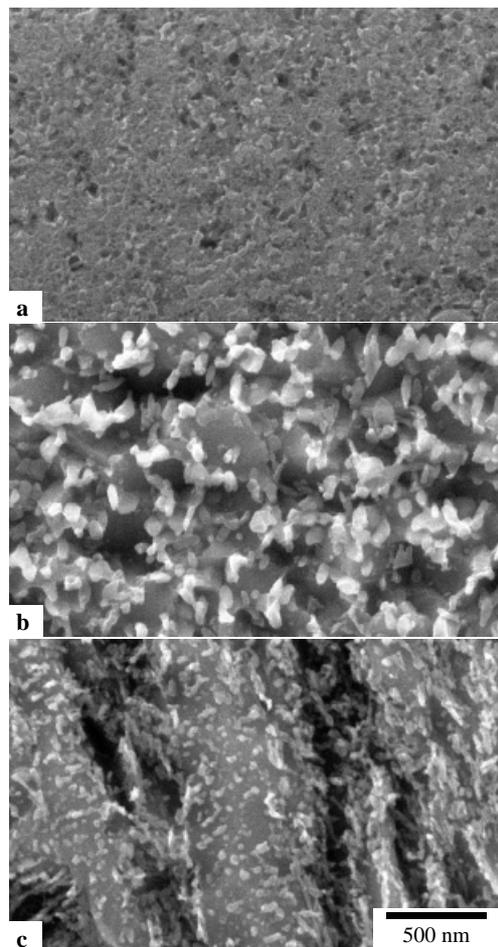


図 10 ドリル加工した S55C (焼入れまま材) の孔の断面組織の拡大 (a) 最表面のナノ結晶組織、(b) 表面から約 10 μm の深さの等軸サブミクロン粒と球状セメンタイト組織、(c)表面から 30 μm の深さのマルテンサイト組織

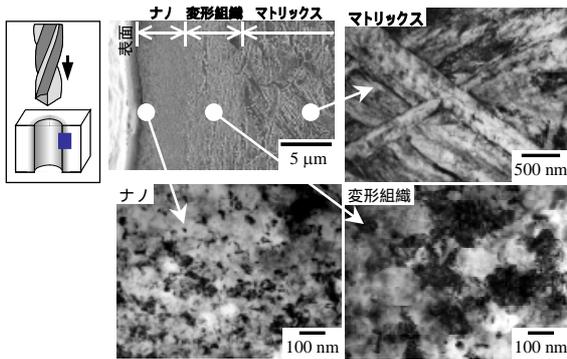


図 11 ドリル加工した SCM420H 浸炭材のドリル孔周辺の SEM 写真と TEM 写真

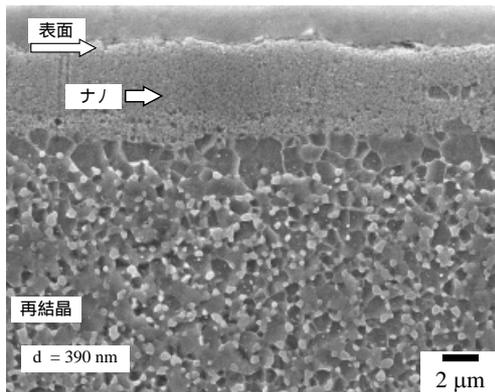


図 12 ドリル加工した S55C を 600 で 1 時間焼鈍後の SEM 写真

ングによりアモルファス状態に成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。

### 3.2 ドリルによるナノ結晶化

図 9 にドリル加工した S55C (焼入れまま材) の孔の断面組織と硬さを示す。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、腐食後も均一なコントラストを呈している。表面付近の均一なコントラストの領域では硬さが 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 10 に図 9 の各部分の拡大 SEM 写真を示す。(a) は表面に最も近い部分で粒界などが見られない均一な組織が観察される。表面から約 10 μm の深さの部分では(b)に示すようにサブミクロンの大きさの等軸のフェライト粒と 100nm 以下のセメンタイト粒の混在した組織となっている。このことはこの部分ではマルテンサイトが加工を受け、加工発熱で再結晶とセメンタイトの析出が生じたことを

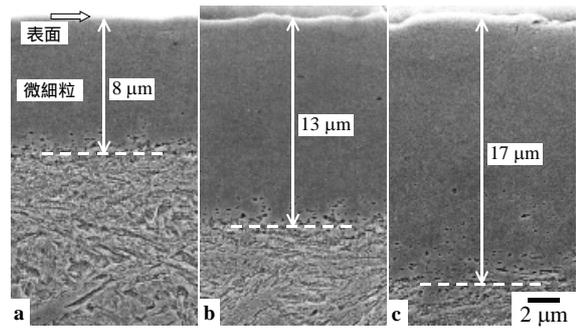


図 13 ドリル周速の微細結晶層厚さに対する影響(ドリル径一定、S55C)。(a)(b)(c)の順で周速が速い。

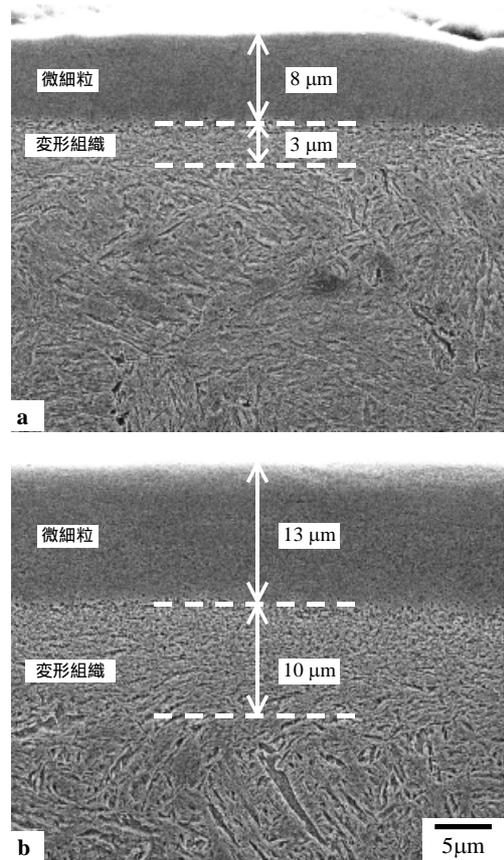


図 14 ドリル径の微細結晶層厚さに対する影響(ドリル周速一定、S55C)。(b)の方が(a)よりドリル径が太い。

示している。表面から 30 μm 程度の領域では(c)に示すように加工を受けておらず元のマルテンサイトの組織が保たれ、加工発熱によりセメンタイトがわずかに析出しており、焼戻しの初期状態に近いことがわかる。図 11 に同様にしてドリル加工した 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。最表面付近では結晶粒径が 20 nm 程度に微細化

している。図 12 は図 9 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いる。このようにドリル加工によって穴の表面にナノ結晶組織が形成されるが、ナノ結晶組織は通常のドリル加工の条件では現れず、適当に速い周速で加工を行った場合にのみ観察される。図 13 はドリル径を一定にし、ドリルの周速を変化させた場合の組織の変化である。ドリルの周速が速くなるにつれて、表面付近の均一なコントラストの層の厚さが増加している。図 14 はドリルの周速を一定にして、ドリルの径を変化させた場合である。表面付近の均一なコントラストの層の厚さはドリルの径が大きいほど厚くなっている。

ドリル加工などの機械加工を使った金属表面のナノ結晶化について紹介した。機械加工によって大歪みを受けると金属組織がナノ結晶化し、高強度化する。機械部品の成形過程での機械加工をうまく利用すれば、成形と同時に部品の特性の向上が可能である。ナノ結晶はこれまで作製が困難であったためほとんど利用されていないが、既存の装置で簡単に作製できることが明らかになったことから、機械加工による表面ナノ結晶化は新しい表面改質方法として広く利用されることが期待される。

## 参考文献

- 1) スーパーメタルシンポジウム講演集, JRCM・RIMCOF, 第 1 回(1999), 第 2 回(2000), 第 3 回(2001), 第 4 回(2001).
- 2) 佐藤彰, 新世紀構造材料研究プロジェクト, ふえらむ, 3, 88, (1998).
- 3) 堀田善治, 古川稔, T.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, 767, (1998).
- 4) Setuo Takaki, Yuji Kimura, Ultra Grain Refining of Iron Using Mechanical Milling Technique, 粉体および粉末冶金, 46(12), 1235, (1999).
- 5) 梅本 実, 土谷浩一, Z. G. 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, 189, (2003).
- 6) 梅本 実, 鉄鋼材料の強加工によるナノ結晶化, 素形材, 1, (2002).
- 7) 梅本 実, 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, 「ナノメタルの最新技術と応用開発」(シーエムシー出版), 219, (2003).
- 8) M.Umemoto, Nanocrystallization of Steels by Various Severe Plastic Deformation, Materials Transactions, 44, 1900, (2003).
- 9) 戸高義一, 梅本 実, 渡辺幸則, 土谷浩一, ショットピーニングによる鉄鋼材料表面のナノ結晶化, 日本金属学会誌, 67, 689, (2003).
- 10) 梅本実, 強加工によるナノ結晶鉄鋼材料の開発, 第 53・54 白石記念講座, (社)日本鉄鋼協会, 69, (2004).
- 11) 梅本 実, 強加工によるナノ結晶表面の創製, ナノマテリアルハンドブック 上巻(基礎編), (株)エヌ・ティー・エス, (2004).
- 12) H.Hidaka, T.Suzuki, Y.Kimura and S.Takaki, Grain Refining during Heavy Deformation in Fe-C Alloy with ( + ) Two-Phase Structure, Materials Science Forum, 304-306, 115, (1999).
- 13) H.Nakayama, K.Tsuchiya, Y.Todaka, M.Umemoto, K.Morii and T.Shimizu, Surface Amorphization in Intermetallic Compounds by Shot Peening, Materials Science Forum, 449-452, 197, (2004).