



特集記事・7

鉄鋼材料を活かすナノ組織制御技術

超強加工によるナノ結晶粒組織の生成

Formation of Nanocrystalline Structure by Severe Plastic Deformation

梅本 実
Minoru Umemoto

豊橋技術科学大学 工学部
生産システム工学系 教授

1 はじめに

結晶粒の微細化は鉄鋼材料において高強度化、高靱性化の両方に効果があるため、これまで多くの研究がなされてきた。結晶粒微細化には一般に再結晶、相変態、強加工などが利用され、制御圧延などの加工熱処理によりフェライト粒径数ミクロンの鋼板が製造されている。鋼材全体の結晶粒微細化は、製造コスト・特性メリットのバランスから1ミクロン程度が現実的限界と考えられる。結晶粒径1ミクロン以下の超微細粒組織は鋼材全体ではなく表面層だけに作り込み、部品の機械的特性を向上させる方向での利用が進むであろう。本稿では超強加工によって鉄鋼材料の表面に粒径数十ナノメートルの超微細結晶粒組織層を形成する方法、および超強加工によって超微細粒組織が生成するメカニズムの解明に関する最近の研究について述べる。

2 ショットピーニングとドリル加工によって作り込まれる粒径20nmの表面層

ショットピーニングは直径1mm程度の硬質の粒子を材料表面に高速で当て、部品表面を塑性変形することによって、部品表面を硬化させるとともに、圧縮の残留応力を付与するプロセスである。疲労強度を向上させる手段として、バネや歯車などに広く利用されている。このショットピーニングを従来よりも長時間、高速で行うと、鋼板表面に特殊な組織が生成する。図1a)は球状化セメンタイト処理をした0.8% C鋼にショットピーニング(カバレッジ1000%)を施した場合に認められた表面付近の組織である。表面から5ミクロン程度の厚さの明るいコントラストの領域では球状セメンタイトは認められず、それより内部の通常の加工硬化組織の部分との間には明瞭な境界が存在する。600℃で焼鈍すると試料内部は再結晶するが、表層は再結晶しにくく、組織に大きな変

化は認められない(図1b))。この組織はTEM写真(図1c))からわかるように、粒径20nm程度の等軸のナノ結晶組織である^{1,2)}。粒径20nm程度のナノ結晶組織とそれに接した加工硬化部分の境界はTEM観察においても明瞭である(図1d))。このように高エネルギーショットピーニングによって鋼材表面に生成する特異な組織は、粒径20nm程度のナノ結晶フェライトである点、セメンタイトが分解している点、粒成長が起こりにくいこと、非常に高硬度である点でボールミルで得られる組織³⁾と非常によく似ている。

ショットピーニングで形成されるナノ結晶層の厚さはショット時間、ショットの飛行速度が大きくなるほど厚くなり、基材の硬さが増すほど薄くなる²⁾。ナノ結晶層が形成される基材の限界硬さは、ショット粒の硬さにほぼ相当している。鋼材の表層をこのような固いナノ結晶組織とすることによって、疲労強度が向上する^{4,5)}。圧縮の残留応力を加熱に

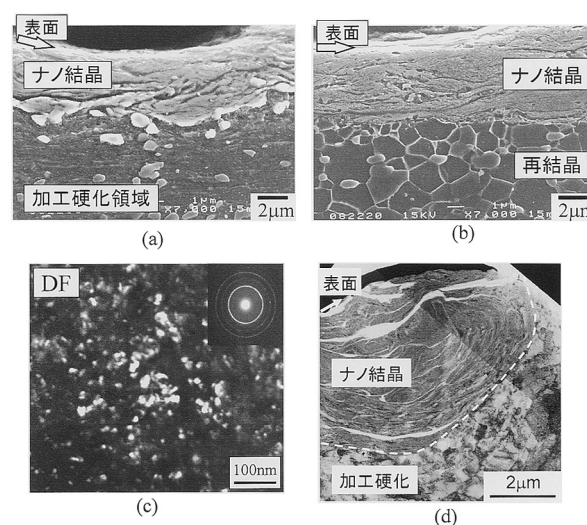


図1 ショットピーニングした鉄鋼材料に観察されるナノ結晶粒組織
a) Fe-0.80% C鋼(球状化セメンタイト組織)のショットピーニング後のSEM写真、b) a)を600℃で1時間焼鈍後のSEM写真、c) ショットピーニングしたFe-3% Si鋼の表面TEM写真、d) ショットピーニングしたFe-0.03% C鋼の断面TEM写真

より除去した場合でも疲労強度の向上が認められる⁵⁾ことから、ナノ結晶組織そのものが疲労強度を向上させる効果があると考えられている。

ドリル加工を高速で行うとドリル孔の表層に粒径20 nm程度の等軸ナノ結晶組織が生成する⁶⁾。図2a) はドリル孔の断面SEM写真を示す。左端がドリル孔であるが、孔表面から15ミクロン程度の深さまではスムーズで均一な組織となっている。この領域はドリル加工による発熱で一旦 γ 化し、冷却中にフェライト（またはマルテンサイト）に変態した領域である。この γ 化し冷却中に変態した層の厚さはドリルの回転速度が速いほど、送り速度が大きい程、ドリル径が大きい程、基材の硬さが高いほど厚くなる⁶⁾。つまり加工発熱による温度上昇が大きい程、変態層の厚さは大きい。ドリル孔最表面付近のTEM写真を図2b) に示す。粒径20 nm前後の等軸ナノ結晶組織であることがわかる。ナノ結晶組織の領域は熱的に安定であり、600℃で焼鈍しても組織の変化はほとんどない。図3はドリル孔近傍の焼鈍（600℃1時間）前後のSEM写真である。ナノ結晶層はドリル孔最表面付近に位置

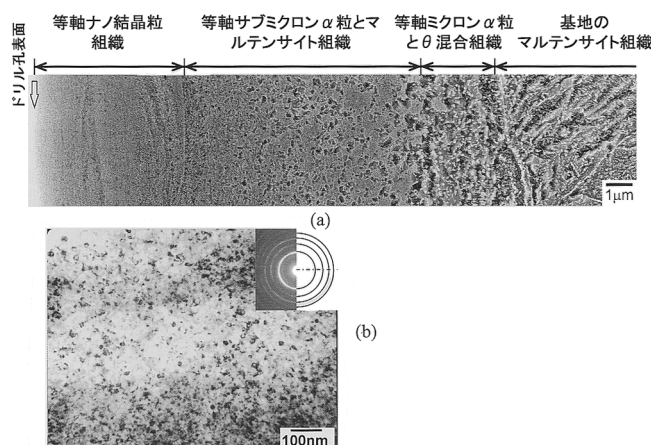


図2 高速ドリル加工した穴表面の組織（マルテンサイト組織としたS55C鋼を直径5mmのドリルで周速度80m/minで加工）
a) ドリル孔付近の断面SEM写真、b) 表面近傍のTEM写真

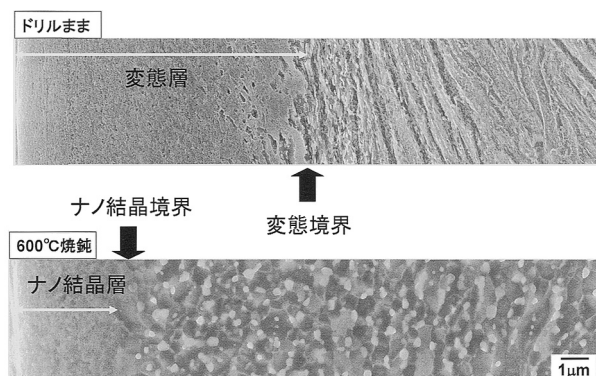


図3 高速ドリル加工（マルテンサイト組織としたS55C鋼を直径5mmのドリルで周速度80m/minで加工）した孔近傍のSEM写真
a) ドリル加工まま、b) 600℃で1時間焼鈍後

し、その厚さは図3に示すように変態層厚さの1/5～1/3程度である。一方、ボールミルやショットピーニングではナノ結晶層のみが観察され、変態層は認められない。これはナノ結晶層境界と変態層境界が一致しているためとも考えられるが、原因はよくわかっていない。

以上のように鋼材表面にショットピーニングやドリルなどで超強加工を施すことによってナノ結晶組織層を形成させることが可能である。これらは工業的にすでに広く普及している技術であり、使用条件を通常の範囲から多少変化させるだけで、ナノ結晶組織を形成できるという点で大変興味深い。

ではこのようなナノ結晶組織がどのような加工条件で生成するのであろうか。純粋に強加工の影響だけで生成するのであろうか。ドリル加工の場合はドリル孔周辺で加工発熱により γ 化が生じている。 γ 化が生じた場合にのみナノ結晶が観察されることから、ドリル加工ではナノ結晶組織の生成には γ 化が必要条件である。一方ショットピーニングでは γ 化が起こっている明らかな証拠はない。むしろFe-3%Si合金のような融点までBCC構造が安定な鋼材でも、ナノ結晶組織が認められることから、相変態は関与していないとも考えられる。しかし、ショットピーニングではショットが当たった瞬間、基材に局所的に大きな静水圧がかかっており、静水圧によってHCP構造に変態した可能性は考えられる。つまり、ドリル加工では熱的效果で、ショットピーニングでは圧力効果で、ナノ結晶組織の形成に変態が関与している可能性がある。

3 HPTを使った超強加工による組織微細化の原理解明の試み

超強加工による鉄鋼材料の結晶粒微細化には相変態が影響する場合があるが、相変態の効果を除いた純粋に加工だけの効果はどの程度であろうか。大きな歪を与えるには加工に伴って試験片の形状が変化しない形状不変加工が適している。形状不変加工法としてはECAP (Equal Channel Angular Pressing、金型中で曲がっている内径の同じ穴を通して材料を押し出す方法)、ARB (Accumulative Roll-Bonding、繰り返し重ね接合圧延) 法、HPT (High Pressure Torsion、高圧下ねじり加工) 法などが知られている。ボールミル、ショットピーニング、ドリル加工では表層に大きな歪が集中し、表面から内部に大きな歪勾配が存在⁷⁾していることから、ナノ結晶組織の形成には大きな歪勾配が重要な役割を果たしていると考えられる。均一加工で導入されるSS転位と異なり、歪勾配で導入されるGN転位は同じ符号の転位⁸⁾であるため、合体消滅が起こらず、熱的に安定である。そこで次に大きな歪と歪勾配を与えることが可能なHPT加工による結

晶粒微細化に対する超強加工の研究を紹介する。

図4は直径10 mmの試料をHPT加工した場合の半径方向の硬さ分布を示す⁹⁾。試料の硬さは中心から試料の端に向かって増加する。回転回数が増えると硬さ分布は水平に近くなり、回転回数の増加に対する硬さの増加が少なくなり、50回転程度で硬さは飽和する。図4には2つの注目すべき点がある。一つは試料の端の硬さである。最高到達硬さが圧延で得られる最高硬さ(97.6%圧延で硬さ2.4 GPa)の場合よりも2倍以上高い。もう一つの注目すべき点は中心付近の硬さの増加である。中心付近では原理的には歪がゼロであるので、加工硬化は起こらないはずであるが、回転回数の増加とともに硬化が認められる。このように、HPTのような大きな歪勾配を伴う加工では最高到達硬さが圧延のような均一加工の場合よりも増加すると同時に、歪勾配による硬さの増加が明瞭に観察される。

4 HPT加工材の加工硬化に対する炭素濃度と焼鈍の効果

図5⁸⁾はボールミル、HPT加工で得られた最高到達硬さを炭素濃度に対してプロットしたものである。HPT加工で得られる最高到達硬さは炭素濃度に敏感で、炭素濃度の増大とともに増加する。HPT加工での最高到達硬さは、ボールミルのそれ¹⁰⁾よりは低くマルテンサイトの硬さよりも高い。ボールミル粉末の硬さがHPT加工の場合よりも高い理由は、ボールミル中に巻き込まれた不純物の影響、非常に高い加工速度、多軸の複雑な加工、相変態などが考えられるが、よくわからない。

最高到達硬さは中間焼鈍を行うことによって増加する。図6¹¹⁾はFe-0.03% C鋼をHPT加工で1回転加工し、400℃

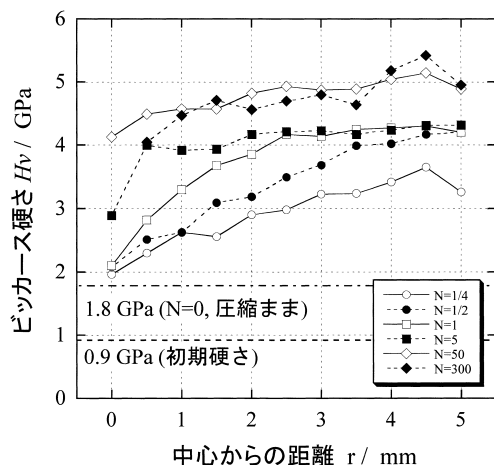


図4 HPT加工(圧力 $P=5\text{ GPa}$ 、回転速度 $R=5\text{ rpm}$ 、回転回数 $N=1/4\sim 300$)したFe-0.03% C鋼の試料中心から半径方向の硬さ分布

で焼鈍し、さらにもう1回転加工した時のそれぞれの段階での硬さの試料半径方向分布である。図には焼鈍を施さずに連続して2回転加工した場合の硬さも示している。HPT加工で1回転加工し400℃で焼鈍した場合、硬さは焼鈍前よりもわずかに低下している。これは回復による軟化と理解できる。焼鈍後さらにもう1回転加工した試料の硬さは、焼鈍を行わず連続して2回転加工した試料の硬さより0.5-0.7 GPaも高くなっている。これは従来のメタラジーでは理解できないことである。焼鈍した試料のTEM観察の結果、焼鈍により粒径にはほとんど変化はなく、転位密度が減少し、粒界がより鮮明になっているのが確認された。焼鈍により粒界が転位の通り抜けに対してより強固になったことが加工硬化の原因と考えられる。このような途中焼鈍による加工硬化の増加は超強加工材料にのみ見られる現象で、純Tiでも類似の報告¹²⁾がある。この途中焼鈍による加工硬化の異常増加は、ショットピーニングやボールミルでも起こっている可能性がある。

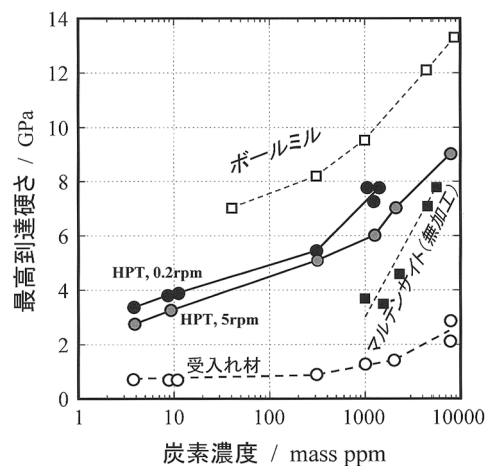


図5 HPT加工($P=5\text{ GPa}$ 、 $R=0.2$ および 5 rpm)した炭素鋼の最高到達硬さの炭素濃度依存性。図中には比較のためHPT加工前の硬さ、ボールミル材の最高到達硬さおよびマルテンサイトの硬さもプロットしてある

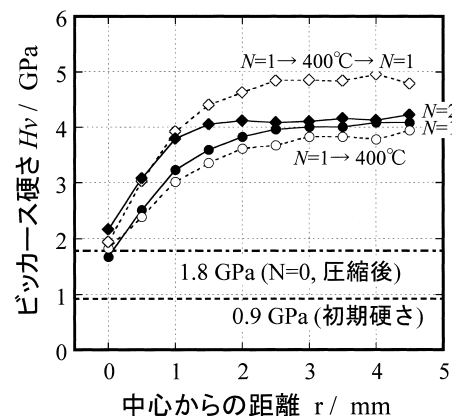


図6 HPT加工($P=5\text{ GPa}$ 、 $R=0.2\text{ rpm}$)したFe-0.03% C鋼の硬さに対する焼鈍(400℃で1時間)の効果

つまり、ショットピーニングなどは繰返しの加工であり、超強加工と加工発熱による焼鈍が繰返され、高強度化、ナノ結晶組織化が実現されていると考えられる。

5 HPT加工によって作製した超微細粒鋼の引張特性

HPT加工によって得られた微細粒組織を持つ材料は高強度であるが延性はどうかであろうか。図7に引張試験の結果を示す。引張試験にはHPT試験片から放電加工で切り出した平行部1 mm、幅1 mm、厚さ0.6 mmの微少試験片を使用している。図に示すHPT加工した高純度鉄 (Fe-11ppmC) の引張試験では、引張強度はHPT加工前の300 MPaから5回転のHPT加工によって1800 MPa程度に大きく増加している。回転回数が1回から5回転までは破断伸びに変化はなく、引張強度が回転回数の増加とともに増加し、5回転でほぼ飽和に達している¹¹⁾。回転回数をさらに増やして10回転にすると高強度を保持したままで、破断伸びが0.21から0.33に増加している。超強加工においては、臨界歪量 (この鋼材の場合は5回転、相当歪150) が存在し、それ以上の歪を与えると伸びが増加することが観察されている¹³⁾。金属材料では一般に強度が増加すると伸びは減少する。鉄鋼材料の破断伸び (%) と引張強度 (MPa) の積は通常の無加工材で10000～15000程度であるが、今回のそれは60000程度と非常に大きい。金属材料で延性を増加させる方法は二つある。一つは加工硬化指数を大きくすること、もう一つは歪速度感受性指数を大きくすることである¹⁴⁾。今回対象としている微細粒の場合、転位は粒界で消滅するので、転位密度はむしろ加工とともに減少する。従って、加工硬化指数が大きくなることはない。従って、加工とともに伸びが増加したのは歪速度感受性指数が増加したのが原因と考えられる。歪速度感受性指数が

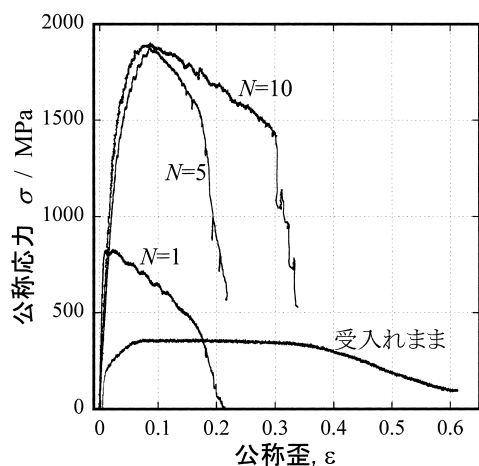


図7 種々の回転回数でHPT加工 (P=5GPa、R=0.2rpm) したFe-11ppmC鋼の引張試験における公称応力-公称歪曲線

強加工で増加する原因は粒界滑りと言われている¹³⁾。超強加工では加工が進むと転位セル構造が大角粒界になり、さらに加工が進むと結晶粒が等軸化し、粒界滑りが起こりやすくなると言われている。このような加工度の増加に伴う引張延性の増加は超強加工における特異な現象である。

6 おわりに

圧延や伸線などの従来の加工方法では、加工度の増大とともに試験片のサイズ (厚さや直径) が小さくなるため、機械的特性に対する試料のサイズ効果が大きくなることや材料サイズが小さくなるため学術面でもまた実用面でも大きな関心は集めなかった。しかし、形状不変加工法の登場により、試験片のサイズを変化させることなく加工度を変化させることが可能となり、強加工の影響を直接観察できるようになったことから、学問的には世界中で大きな関心を呼んでいる。工業的にも二次加工においては部品表面に超強加工が加えられている場合が多く、この超強加工を利用して粒径数十ナノメートルのナノ結晶組織を鋼材表面に作り込むことは比較的容易である。超強加工を施すとナノ結晶組織の生成以外に、本稿で紹介したような異常な焼鈍効果や延性の異常増大といった特異な現象が現れる。超強加工は鉄鋼材料にとって学術的にも実用的にも非常に興味ある分野である。

謝辞

本研究の費用の一部は科学研究費補助金特定領域研究「巨大ひずみが開拓する高密度格子欠陥新材料」、科学研究費補助金基盤研究 (B)、鉄鋼協会「超強加工の材料科学」研究会経費によってまかなわれました。援助に対し心から謝意を表します。

参考文献

- 1) M. Umemoto, Y. Todaka and K. Tsuchiya: Mater. Trans., 44 (2003), 1494.
- 2) Y. Todaka, M. Umemoto, Y. Watanabe and K. Tsuchiya: Materials Science Forum., 503-504 (2006), 669.
- 3) 梅本実, 土谷浩一, Zhi-Guang Liu: 粉体および粉末冶金, 50 (2003), 189.
- 4) 間野日出男, 近藤覚, 井村徹, 松室昭仁: 日本金属学会誌, 69 (2005), 213.
- 5) T. Roland, D. Retraint, K. Lu and J. Lu: Scripta Materialia, 54 (2006), 1949.
- 6) J.G. Li, M. Umemoto, Y. Todaka and K. Tsuchiya: Acta Materialia, 55 (2007), 1397.

- 7) J.G. Li, M. Umemoto, Y. Todaka and K. Tsuchiya : J. of Alloys and Compounds, 434-435 (2007), 290.
- 8) N.A. Fleck, G.M. Muller, M.F. Ashby and J.W. Hutchinson : Acta Metall. Mater., 42 (1994), 475.
- 9) Y. Todaka, M. Umemoto, Y. Watanabe, A. Yamazaki, W. Chaohui and K. Tsuchiya : ISIJ Int., 47(2007), 157.
- 10) M. Umemoto, Z.G. Liu, K. Masuyama, X.J. Hao and K. Tsuchiya : Scr. Mater., 44 (2001), 1741.
- 11) M. Umemoto, Y. Todaka, C. Wang, M. Yoshii, J. Sasaki and K. Tsuchiya : J. of Alloys and Compounds submitted
- 12) A.V. Sergueeva, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev and A.K. Mukherjee : Scripta Materialia., 45 (2001), 747.
- 13) R.Z. Valiev and I.V. Alexandrov : J. Mater. Res., 17 (2002), 5.
- 14) Y.T. Zhu and X. Liao : Nature Materials, 3 (2004), 351.

(2007年9月25日受付)