

# 金属組織をナノ微細化制御する真空振動表面改質技術の提案

北海道大学大学院工学研究院 機械宇宙工学部門

教授 中村孝

(平成 23 年度一般研究開発助成 AF-2011016)

キーワード：ナノ微細化，表面改質，鉄鋼

## 1. 研究の目的と背景

近年、ECAP 法やショットピーニングに代表される強加工を用いた金属組織のナノ微細化技術が注目されている<sup>1)3)</sup>。これらの加工法では、材料に真ひずみ 4 程度以上の大規模な塑性ひずみを導入することが加工原理となっている。一方、類似した組織の微細化はバルクの塑性ひずみを伴わない低荷重を極めて多数回繰返すことにより達成できる可能性がある。負荷繰返し数が  $10^7$  回を超える領域で破壊を生じる超高サイクル疲労<sup>4)6)</sup>では、破壊起点周囲に形成される破面の特徴として微細な凹凸状領域の存在が知られている。この凹凸状領域の縦断面を観察した研究によれば、破面直下の組織がナノメートルオーダーで微細化することが明らかにされている<sup>7)8)</sup>。最近では、この微細化は高強度鋼、チタン合金、鋳造アルミ合金など材料に関わらず生じることが確認されている<sup>9)12)</sup>。著者らは、大気から遮断されている内部き裂の発生・伝播過程を超高真空中の疲労試験によって模擬した結果、この凹凸状領域やナノ微細化は真空中で破面同士が多数回 ( $>10^7$  回) 繰返し叩き合うことにより生じることを明らかにした<sup>13)</sup>。このことは、金属表面に多数回の繰返し圧縮負荷を付与することにより、低荷重でも組織がナノ微細化することを示唆している。

そこで本研究では、金属表面に比較的小さな圧縮負荷を多数回繰返し付与することにより、表層組織をナノメートルオーダーで微細化する新たな技術の開発を目的とした。まず、炭素鋼 S25C の焼なまし材を対象として低荷重の圧縮負荷をその表面に繰返し付与し、表層組織の微細化が可能かどうか実験的に検討した。さらに、負荷繰返し数および試験環境を変化させた試験を行い、それらが微細組織の形成に及ぼす影響を調査した。

## 2. 試験方法

### 2.1 試験概要

試験の概要を図 1 に示す。試験には、本研究室で開発した電気油圧サーボ式疲労試験機 (図 2) および超高真空疲労試験機 (図 3) を用いた。接触試験は、試験片をロードセル側治具に固定し、ピストンに連結させたインデント

返し圧縮負荷を付与する方法で行った。本研究ではこの手法を Cyclic Press 法と呼ぶ。

### 2.2 供試材

本研究の供試材には、機械構造用炭素鋼 S25C を用いた。化学成分は、C:0.24, Si:0.19, Mn:0.42, P:0.010, S:0.019, Cu:0.01, Ni:0.02, Cr:0.04(mass%)である。熱処理として、焼なまし(1123K, 3.6ks 保持後炉冷)を施した。また、切削加工による試験片表層の硬化層の除去および表面状態の均一化のために、接触面を #120~#2000 のエメリー紙で研磨後、バフ研磨を施し鏡面仕上げとした。

### 2.3 試験条件

まず、負荷繰返し数が組織の微細化に及ぼす影響を調べるため、繰返し数を  $1 \times 10^6$  回、 $5 \times 10^7$  回の 2 条件とした。試験は荷重制御で行い、最大圧縮荷重 392N(40kgf)、最小圧縮荷重 0N とした。また繰返し周波数は 200Hz、波形は正弦波とした。試験環境は室温大気中とした。

次に、試験環境の影響を調べるため、真空および窒素

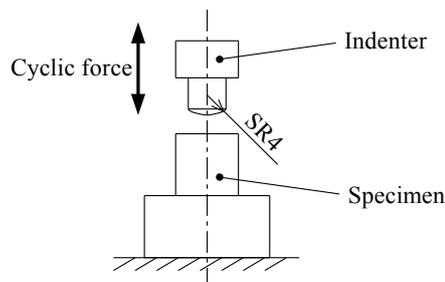


図 1 試験方法の模式図

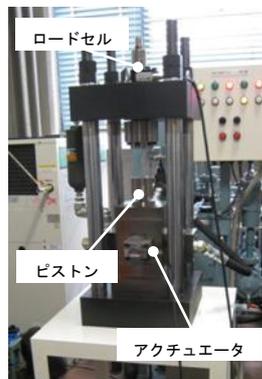


図 2 電気油圧サーボ式疲労試験機

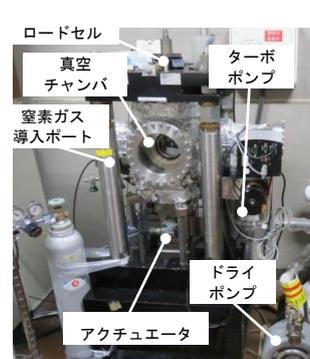


図 3 超高真空疲労試験機

環境で試験を行い、室温大気環境のものと比較した。真空環境については、超高真空疲労試験機においてドライポンプおよびターボポンプによる排気を行うことで、チャンバ内圧力を  $8.5 \times 10^{-7} \sim 2.3 \times 10^{-6}$  Pa の高真空状態とした。一方、窒素環境は両ポンプにより  $5.3 \times 10^{-5}$  Pa まで真空引きした後、チャンバ内に窒素ガス(純度 99.99%以上)を大気圧まで導入することで実現させた。どちらの環境においても、荷重条件は最大圧縮荷重 392N(40kgf)、最小圧縮荷重 0N、周波数 200Hz の正弦波とし、負荷繰返し数は  $5 \times 10^7$  回のみとした。

### 3. 実験結果

#### 3・1 Cyclic Press 法による金属表面の微細化実験

まず、低荷重の圧縮負荷の繰返し付与により表面組織の微細化が可能かどうかを調査するため、室温大気中に最大圧縮荷重 392N(40kgf)、負荷繰返し数  $5 \times 10^7$  回の条件で試験を行った。この試料を S25C(大気,  $5 \times 10^7$ ) と表記する。

##### 3・1・1 表面観察結果

試験後の接触面における走査型電子顕微鏡(SEM)画像を図 4(a)に示す。インデント接触部には直径約 850 $\mu$ m の圧痕が形成されていた。圧痕領域内には押し固められたような堆積物が観察された。

また、圧痕領域の変形状態を詳しく調べるため、表面粗さおよび圧痕深さを測定した。これらの測定には、カラー 3D レーザ顕微鏡(VK-9700/9710 Generation II, KEYENCE)を用いた。まず、試験前後における表面状態の変化を調べるため、圧痕内部およびインデントの接触を受けていない表面において表面粗さを測定した。その結果、圧痕中央部における算術平均粗さ  $R_a$  (JIS B0601-2001)は 1.485 $\mu$ m、非接触面では 0.842 $\mu$ m であった。圧痕中央部の粗さは非接触面のそれに比べて大きい、その差はわずかである。次に、圧痕深さを測定したところ約 10 $\mu$ m であった。この値は、塑性加工の範疇では微小な変形と見なせる。以上より、低荷重の繰返し圧縮負荷を付与する本手法では表面状態の変化はほとんど無いと判断できる。

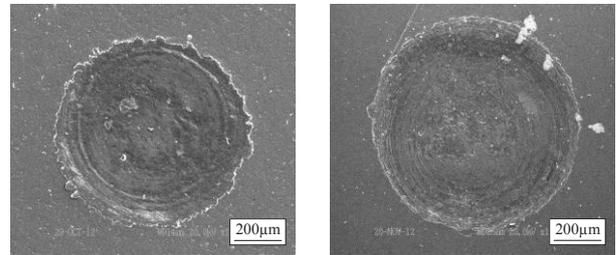
##### 3・1・2 組織観察の前処理

表面観察後、試験片から組織観察試料を作製した。図 5(a)に作製の概略を示す。試料はその縦断面が圧痕中央直下の断面となるように試験片から切り出した。また、加工の際に生じたバリを除去するため、端面をエメリー紙で研磨して仕上げた。そして、集束イオンビーム装置(FIB)を用いて組織観察面を加工した。図 5(b)に FIB 加工面の概略図を示す。まず、表面を保護するために FIB 加工領域表面にカーボン保護膜を形成させた。そしてガリウムイオンによるスパッタリングを行い、試験片表面を掘り下げ、縦断面を観察した。本手法を用いることにより、

試験片表面組織にほとんど影響を与えずに縦断面観察試料を作製することができる。縦断面の組織観察は走査型イオン顕微鏡(SIM)により行った。

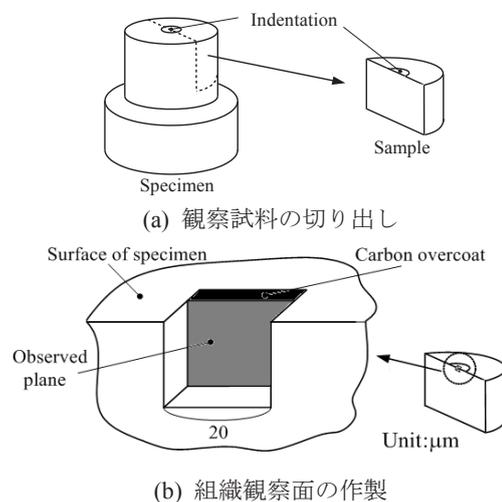
#### 3・1・3 組織観察結果

圧痕中央近傍の縦断面組織を図 6 に示す。図 6(a)は無負荷部すなわちインデント非接触部の組織である。同



(a) S25C(大気,  $5 \times 10^7$ ) (b) S25C(大気,  $1 \times 10^6$ )

図 4 インデント接触面の SEM 像

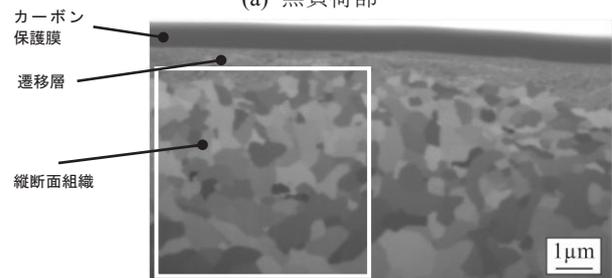


(b) 組織観察面の作製

図 5 縦断面組織観察試料の作製の概略



(a) 無負荷部



(b) 圧痕中央部

図 6 縦断面組織の SIM 像(S25C(大気,  $5 \times 10^7$ ))

図には粒径  $10\mu\text{m}$  ~ 数十  $\mu\text{m}$  程度のフェライト粒およびパーライト粒が確認できる。この領域は負荷を付与していないため、試験前の状態に等しい。これに対し、図 6(b) に示した圧痕中央部の縦断面組織は明らかに微細化している。組織の粒径は概ね  $1\mu\text{m}$  以下で、観察視野全体に渡って微細化が認められた。このことから、金属材料表面に低荷重の圧縮負荷を長期間繰返し付与することによって、金属表層に微細組織を形成できることが明らかになった。一方、カーボン保護膜直下の試料最表層部には、それより内部に見られる組織とは様相の異なる組織が存在している。このような組織は図 6(a)の無負荷部には観察されなかった。そこで、この領域を遷移層と呼ぶこととする。遷移層については 3・3・3 項で述べる。

### 3・2 負荷繰返し数を変化させた場合

負荷繰返し数の違いが微細組織の形成に与える影響を調査するため、繰返し数のみを  $1 \times 10^6$  回に変化させて試験を行った。この試料を S25C(大気,  $1 \times 10^6$ )と表記する。

#### 3・2・1 表面観察結果

試験後の接触面における SEM 画像を図 4(b)に示す。インデント接触部には直径約  $900\mu\text{m}$  の圧痕が形成されていた。S25C(大気,  $5 \times 10^7$ )の場合と異なり、圧痕領域内に堆積物はほとんど確認されなかった。続いて、圧痕領域の変形状態を詳しく調べるため、表面粗さおよび圧痕深さを測定した。算術平均粗さ  $R_a$  は圧痕中央部で  $2.031\mu\text{m}$ 、非接触面で  $1.137\mu\text{m}$  であった。すなわち、負荷前後での表面粗さに大きな差は見られなかった。また圧痕深さは約  $18\mu\text{m}$  であり、S25C(大気,  $5 \times 10^7$ )の場合と同様、変形量は微小であった。

#### 3・2・2 組織観察結果

図 7 に S25C(大気,  $1 \times 10^6$ )の圧痕中央部近傍における縦断面組織の SIM 像を示す。図 6(a)と比較すると、結晶粒の微細化はパーライト相に比べフェライト相に多く観察された。このことは、フェライト相とパーライト相で微細化の程度に違いがある可能性を示している。図 6(b)と比較すると、粒径は表層から約  $1\mu\text{m}$  までは概ね等しいものの、それより下の領域では数  $\mu\text{m}$  の結晶粒が散見された。このことから、負荷繰返し数が形成される微細組織の粒径に関連していることが示唆された。負荷繰返し数と粒径との関係については次項で述べる。また、遷移層は S25C(大気,  $5 \times 10^7$ )と同程度の厚さで存在していた。

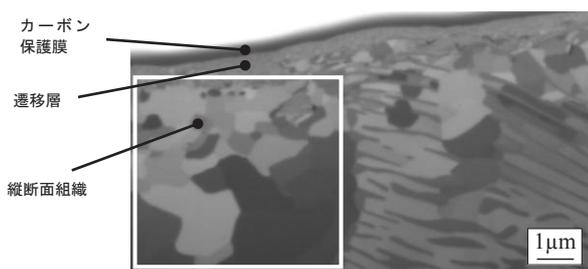


図 7 縦断面組織の SIM 像(S25C(大気,  $1 \times 10^6$ ))

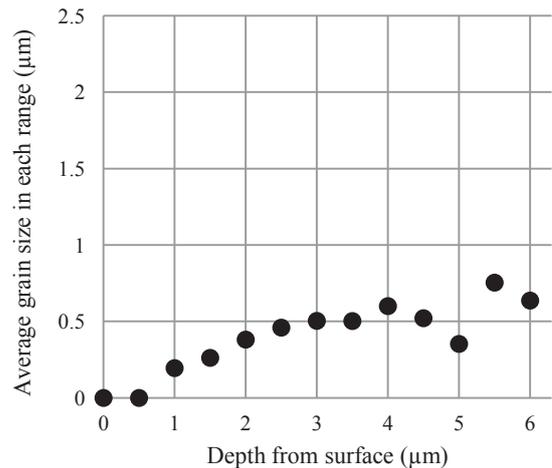
### 3・2・3 粒径分布の測定結果

負荷繰返し数  $5 \times 10^7$  回と  $1 \times 10^6$  回の試料に関して縦断面の SIM 画像からそれぞれの粒径分布を求め、結果を比較した。測定は図 6(b), 7 の白枠で囲んだ部分に対して行った。ここでは、両図で微細化が確認されたフェライト相を対象とした。また、測定領域は  $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$  とした。

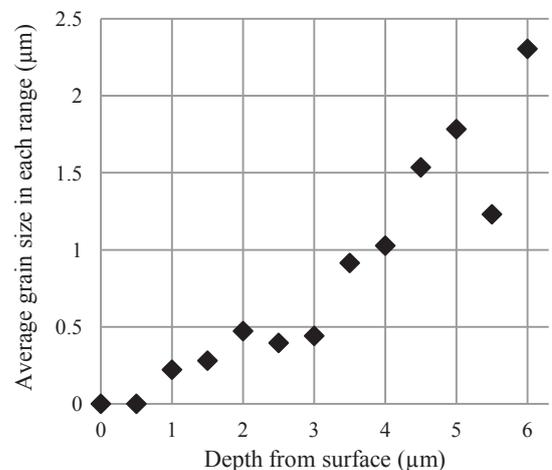
図 8 に測定結果を示す。横軸は表面からの深さ、縦軸はその深さにおける組織の平均粒径である。これより、負荷繰返し数が多いほど組織の微細化はより深い領域に及んでいることが確認できる。また、粒径が小さくなる傾向も認められる。このことは、負荷繰返し数を適切に変化させることで、微細層の厚さを制御できる可能性を示している。

### 3・3 試験環境を変化させた場合

繰返し圧縮負荷付与時の周囲環境の違いが微細組織の形成に与える影響を調査するため、高真空環境および窒素環境にて試験を行った。どちらも負荷繰返し数は  $5 \times 10^7$  回とした。これらの試料をそれぞれ S25C(真空,  $5 \times 10^7$ ), S25C(窒素,  $5 \times 10^7$ )と表記する。



(a) S25C(大気,  $5 \times 10^7$ )



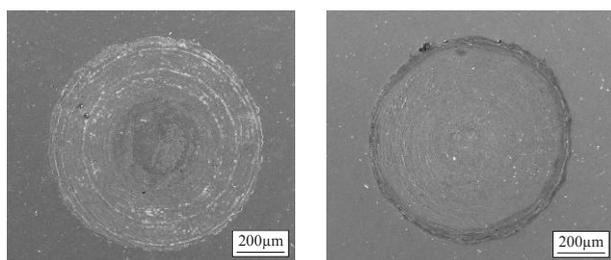
(b) S25C(大気,  $1 \times 10^6$ )

図 8 粒径分布の測定結果

### 3・3・1 表面観察結果

図9に試験後の接触面におけるSEM画像を示す。図9(a), (b)はそれぞれ S25C(真空,  $5 \times 10^7$ ), S25C(窒素,  $5 \times 10^7$ )の結果である。図9(a)より、インデント接触部には直径約  $860\mu\text{m}$  の圧痕が形成された。また、圧痕領域内には堆積物は認められないものの、同心円状にはく離痕が観察された。一方、図9(b)においては接触部に直径約  $850\mu\text{m}$  の圧痕が認められた。こちらでは堆積物もはく離痕も認められないが、圧痕周縁が盛り上がったような形状になっていることが確認された。

続いて、圧痕領域の変形状態を詳しく調べるため、表面粗さおよび圧痕深さを測定した。S25C(真空,  $5 \times 10^7$ )の圧痕中央部における算術平均粗さ  $R_a$  は  $1.030\mu\text{m}$ 、非接触面では  $0.565\mu\text{m}$  であった。また、圧痕深さは約  $15\mu\text{m}$  であった。一方、S25C(窒素,  $5 \times 10^7$ )の圧痕中央部における算術平均粗さ  $R_a$  は  $1.890\mu\text{m}$ 、非接触面では  $0.696\mu\text{m}$  であった。また、圧痕深さは約  $13\mu\text{m}$  であった。いずれの環境においても室温大気中の場合と同様、表面状態の変化はわずかであり、環境による違いも見られなかった。

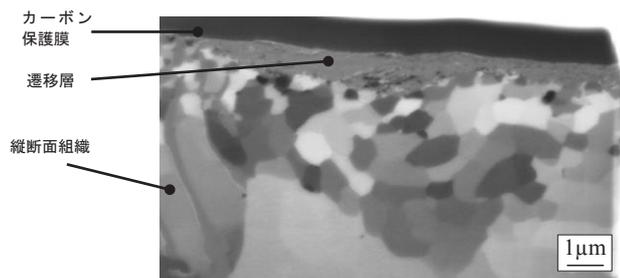


(a) S25C(真空,  $5 \times 10^7$ ) (b) S25C(窒素,  $5 \times 10^7$ )

図9 インデント接触面のSEM像



(a) S25C(真空,  $5 \times 10^7$ )



(b) S25C(窒素,  $5 \times 10^7$ )

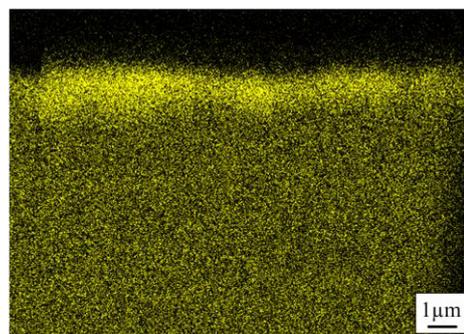
図10 縦断面組織のSEM像

### 3・3・2 組織観察結果

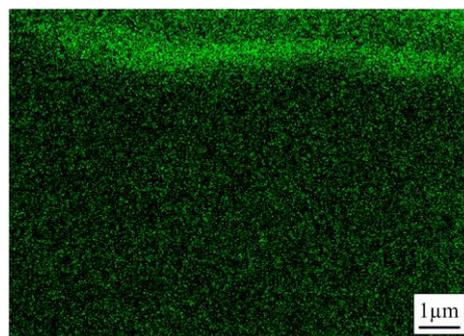
図10に縦断面組織の観察結果を示す。図10(a), (b)はそれぞれ S25C(真空,  $5 \times 10^7$ ), S25C(窒素,  $5 \times 10^7$ )のSIM像である。まず、S25C(真空,  $5 \times 10^7$ )の結果に注目する。図10(a)より、表面から  $0.5\mu\text{m}$  程度までは微細な組織が見られるが、それより内部の組織は全く微細化していない。微細化した組織の粒径も S25C(大気,  $5 \times 10^7$ )に比べると明らかに大きい。また、大気の結果に見られた遷移層は確認されなかった。次に、図10(b)のS25C(窒素,  $5 \times 10^7$ )の結果に着目すると、高真空の結果に比べ組織は微細化していることが確認された。しかし、S25C(大気,  $5 \times 10^7$ )ほどは微細化しておらず、やや粗い組織となっていた。一方、大気の場合と同様に遷移層が存在した。以上より、金属表層組織の微細化の程度は雰囲気ガスの有無や種類によって変化することが明らかとなった。

### 3・3・3 遷移層の元素分析結果

S25C(大気,  $5 \times 10^7$ ), S25C(大気,  $1 \times 10^6$ ), S25C(窒素,  $5 \times 10^7$ )の縦断面組織の観察結果より、これらの試料には最表層部に遷移層が見られた。この領域について詳細を調べるため、エネルギー分散型X線分光分析法(EDS)を用いて元素分析を行った。結果を図11に示す。図11(a), (b)はそれぞれ S25C(大気,  $5 \times 10^7$ )のO元素カウントマップ, S25C(窒素,  $5 \times 10^7$ )のN元素カウントマップである。これらより、試験片の最表層領域には大気環境ではO元素が、窒素環境ではN元素が集中して存在することが明らかとなった。これらの領域はそれぞれの縦断面組織に見られた遷移層の領域と一致している。これは、各雰囲気



(a) O元素カウントマップ(S25C(大気,  $5 \times 10^7$ ))



(b) N元素カウントマップ(S25C(窒素,  $5 \times 10^7$ ))

図11 元素分析結果

ガス環境に存在する元素が、繰返し負荷を付与している間に試料表面から取り込まれたものだと考えられる。このことから、本手法では雰囲気ガスを選択することで任意の元素を試料表層に拡散できる可能性があることが示された。

#### 4. 結言

機械構造用炭素鋼 S25C の焼なまし材を対象として低荷重の圧縮負荷をその表面に繰返し付与し、表層組織の微細化が可能かどうか実験的に検討した。さらに、負荷繰返し数、試験環境を変化させた試験を行い、それらが微細組織の形成に及ぼす影響を調査した。得られた結果を以下に示す。

- (1) 低荷重を材料表面に繰返し付与する Cyclic Press 法では、表面状態をほとんど変化させずに金属表層組織をナノ微細化できることが明らかとなった。
- (2) 本手法では、負荷繰返し数を変化させることで微細層の厚さを制御できる可能性が示された。
- (3) 試験環境を変化させたところ、大気および窒素環境では組織は微細化したが、高真空環境ではほとんど微細化しなかった。このことから、金属表層組織の微細化には雰囲気ガスの存在が必要であることが示唆された。
- (4) 大気環境では O 元素、窒素環境では N 元素が試料の最表層部に集中して存在していることが明らかとなった。このことから、本手法では雰囲気ガスを選択することで任意の元素を試料表層に拡散できる可能性が示された。

#### 謝辞

本研究は公益財団法人天田財団の一般研究開発助成 (AF-2011016) によって実施されました。ここに深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 藤原弘, 小田英治, 飴山恵, 強ひずみ加工法としてのメカニカルミリング法の特徴, 鉄と鋼, Vol.94, No.12 (2008), pp.608-615.

- 2) Minoru Umamoto, Yoshikazu Todaka and Koichi Tsuchiya, Formation of Nanocrystalline Structure in Steels by Air Blast Shot Peening, Materials Transactions, Vol.44, No.7 (2003), pp.1488-1493.
- 3) 堀田善治, 超強加工によるバルク材の超微細組織化と力学特性向上, 鉄と鋼, Vol.94, No.12 (2008), pp.599-607.
- 4) 西田新一, 浦島親行, 高野則之, Ti-6Al-4V 合金の疲労強度と微視的疲労き裂の発生, 材料, Vol.42, No.481 (1993), pp.1179-1185.
- 5) 中村孝, 金子真, 野口徹, 神保勝久, 低温焼戻シクロモリブデン鋼の高サイクル疲労特性と破壊起点の関連性, 日本機械学会論文集(A 編), Vol.64, No.623 (1998), pp.1820-1825.
- 6) 酒井達雄, 武田光弘, 塩澤和章, 越智保雄, 中島正貴, 中村孝, 小熊規泰, 高炭素クロム軸受鋼の広寿命域における特徴的回転曲げ疲労特性に関する実験的検証, 材料, Vol.49, No.7 (2000), pp.779-785.
- 7) 小熊規泰, 原田久, 酒井達雄, 軸受鋼の長寿命回転曲げ疲労における内部起点型疲労破壊メカニズム, 材料, Vol.52, No.11 (2003), pp.1292-1297.
- 8) 山田耕二, 宮川進, アルミニウム合金ダイカストの内部欠陥起点型疲労破壊機構の検討, 材料, Vol.58, No.12 (2009), pp.990-996.
- 9) 塩澤和章, 森井祐一, 西野精一, 魯連涛, トポグラフィ破面解析による高強度鋼の内部疲労き裂発生・進展機構に関する研究, 材料, Vol.52, No.11 (2003), pp.1311-1317.
- 10) 山田耕二, 宮川進, 内部および表面の鑄造欠陥を起点とするアルミニウム合金ダイカストの超長寿命疲労特性, 日本機械学会論文集(A 編), Vol.72, No.723 (2006), pp.1751-1758.
- 11) 中村孝, 山下亮平, 小熊博幸, 脇田実奈, 野口徹, Ti-6Al-4V の内部起点型疲労破面における粒状領域の形成因子, 材料, Vol.56, No.12 (2007), pp.1111-1117.
- 12) 村上敬宜, 植田徹, 野本哲志, 村上保夫,  $10^7$  回を超える超長寿命疲労破壊の原因と疲労破面のフラクトグラフィー解析, 日本機械学会論文集(A 編), Vol.66, No.642 (2000), pp.311-319.
- 13) 中村孝, 小熊博幸, 超高サイクル疲労における内部起点型初期き裂進展破面の特徴と形成要因, 材料, Vol.60, No.12 (2011), pp.1066-1071.