

降伏強度と組織因子

—強化機構の加算則について—

Relation Between Yield Strength and Microstructural Factors

—On the Additional Law of Strengthening Mechanisms—

高木節雄
Setsuo Takaki

九州大学 大学院工学研究院
材料工学部門 教授

1 はじめに

金属は基本的には柔らかくて加工しやすいという特徴を有しており、高純度金属の単結晶の降伏強度は大変低い。鉄も例外ではないが、鉄と炭素の合金である鋼は、オーステナイトからの相変態を利用することによってパーライトやベイナイト、マルテンサイトなどの様々な組織を作りこむことが可能で、降伏強度を数千MPaにまで高めることができる。ただ、金属の基本的な強化機構は、固溶強化、転位強化、粒子分散強化、結晶粒微細化強化の4種類であり、鉄鋼材料は、これらの強化機構をうまく組み合わせて最高の特性が得られるように組織制御しているに他ならない。鉄鋼材料の歴史は古く、その強化機構については古くから様々な種類の鋼について降伏強度と組織因子の関係が検討されてきたが、未だに不明な点も多く残されている。平成15年4月から平成19年3月までの4年間活動を行ってきた「降伏強度と組織」研究会では、様々な鋼種の降伏強度を支配する組織因子について調査を行い、その主たる成果を第191回と192回の西山記念講座のテキスト¹⁾として報告した。本稿では、研究会のなかで主な話題の一つとなった強化機構の加算則に的を絞って紹介する。

2 金属の強化原理

金属材料の降伏強度は“多量の転位がいっせいに動き始める応力”と定義することができる。したがって、降伏強度を上げるには転位を動きにくくすればよいわけであり、その方法は、図1に示すように2種類しかない。一つは転位を何らかの障害物でピン止めする方法（ピン止め強化）、もう一つは障害物で転位の動きを遮蔽して滞積させる方法（Pile-up強化）である。両者の機構に基づいたbcc鉄の強化量 $\Delta\sigma$ は大雑把にそれぞれ次式で与えられる²⁾。Pile-up強化につい

ては、粒界だけでなく、転位の動きを遮蔽する粗大な炭化物なども障害物の対象となるが、ここでは結晶粒微細化強化を前提として話を進める。

$$\Delta\sigma = 4\beta Gb\sin\theta/\lambda \quad \dots\dots\dots \text{ピン止め強化の式 (1)}$$

$$\Delta\sigma = 2\{Gb\tau^*/(kd)\}^{1/2} \quad \dots\dots\dots \text{Pile-up強化の式 (2)}$$

Gとbはそれぞれ剛性率と転位のBurgers vectorであり、bcc鉄の場合、 $G=80\text{ GPa}$ と $b=0.25\text{ nm}$ (Fe原子の直径)が用いられる。(1)式の β は転位の線張力係数(0.5~1)であり、理論的に決定するのは困難なため、実験によって求める必要がある。この値は転位の応力場の大きさで変わる値であるが、鉄の場合0.8程度の値³⁾となる。 λ は転位のピン止め間隔、 θ は転位が障害物から外れるときの張り出し角度であり、転位と障害物の相互作用の大きさを示す指標となる。一方、Pile-up強化の式で、kは転位の性質に依存した定数(~1)、 τ^* は粒界からの転位放出に関する臨界粒界強度、dは結晶粒径である。結晶粒径は一般に公称粒径で評価される。固溶強化、転位強化、粒子分散強化は前者、そして結晶粒微細化強化は後者の式で説明されるが、両者で強化機構が根本的に異なる点に留意していただきたい。

3 固溶強化 (Solid solution strengthening)

高純度鉄といっても炭素や窒素などの不純物を全く含まな

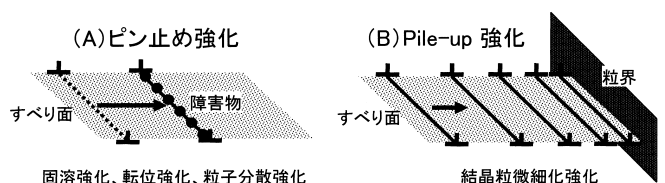


図1 二種類の基本的な強化機構、ピン止め強化(A)、Pile-up強化(B)

い鉄を製造することは困難である。図2は、単結晶鉄の降伏強度*と炭素・窒素の含有量の関係⁴⁾を示している。降伏強度に及ぼす(C+N)の影響は4500 MPa/%と見積もられ、その外挿値から室温での高純度・単結晶鉄の降伏強度は約30 MPaと見積もられる。一方、bcc鉄の降伏強度の温度依存性は大変大きく、液体窒素温度では約13倍の強度になる。また、ひずみ速度が大きいほど降伏強度が高くなることは良く知られているが、鉄鋼材料で降伏強度のひずみ速度依存性が顕著になるのは $10^{-1}/s$ 以上の領域で、 $10^{-2}/s$ より小さなひずみ速度であれば適正に降伏強度を評価できることが確認されている⁵⁾。結局、高純度・単結晶鉄の室温での降伏強度は、 $10^{-2}/s$ 以下のひずみ速度で評価した場合には約30 MPaと結論できるが、この応力には転位の張り出しに必要な応力(フランク・リード源の活性化応力：10 MPa程度)が含まれているので、転位を動かすために必要な最低の応力(臨界強度)は約20 MPaと見積もることができる。転位を動かすために働くせん断応力はその半分の10 MPaであり、この応力は臨界分解せん断応力(Critical Resolved Shear Stress；CRSS)と呼ばれている。

工業的に使用される鉄鋼材料には、使用目的に応じて様々な合金元素が添加されており、置換型合金元素の影響を調査した結果⁶⁾を基に元素ごとに寄与の大きさを整理した結果を表1に示す。固溶強化は、溶質原子の周囲の応力場と転位の弾性応力場の相互作用によってもたらされるので、固溶強化

能は格子を大きくひずませる原子ほど大きく、合金元素の量が少ない場合にはその強化量は溶質原子の濃度の平方根に比例する²⁾。図3に、溶質原子の種類や基地の結晶構造が固溶強化量に及ぼす影響を相対的に示している。マルテンサイトの場合、ひずみ時効の影響や転位の寄与をどのように取り扱うかといった問題が残されているが、ここではマルテンサイトの変形応力と炭素の関係⁷⁾をそのまま整理し直した結果を示している。この図より、侵入型固溶元素の強化能が如何に大きいかを理解していただけるであろう。ただし、固溶強化の大きな元素は一般に固溶限が小さいため、固溶強化のみによる強化にはおのずから限界がある。

ここで注意すべき点は、固溶原子は、数原子程度の間隔で三次元的に分散し、しかも転位との相互作用が析出物などと比べて大変小さいために、転位に対しては常に摩擦力として働くことである。つまり、溶質元素を固溶した合金については、合金元素の添加によってCRSSが増大したと考えればよいわけで、固溶強化は他のすべての強化機構に加算できる材料固有の強化機構と結論できる。

4 転位強化 (Dislocation strengthening)

固溶強化に次いで単純な強化機構は転位強化である。金属材料を加工して強度が増大する現象は加工硬化 (Work hard-

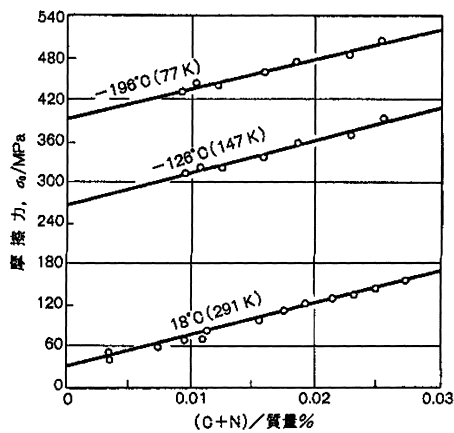


図2 単結晶鉄の降伏強度に及ぼす(C+N)質量%の影響

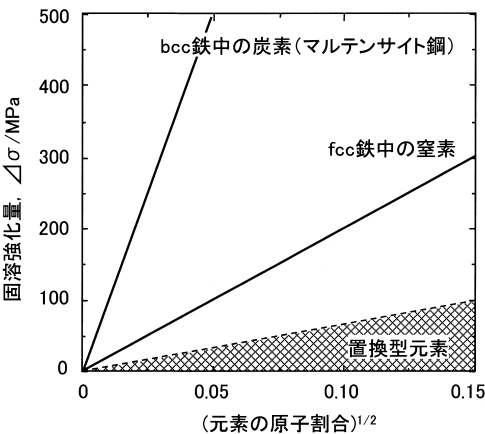


図3 各種元素の固溶強化能

表1 合金元素1wt%あたりの鉄の固溶強化量； $\Delta\sigma^*$ (ただし、単独添加の場合)

固溶原子	Be	Si	Ti	Al	Mn	Mo	Ni	W	V	Co	Cr	C+N
$\Delta\sigma^*$ [MPa]	720	155	114	61	60	40	42	24	21	14	10	4500

* 単結晶鉄の降伏強度は結晶方位によって異なるが、ここで言う“単結晶の降伏強度”とはすべての結晶方位の降伏強度を平均化した値に対応する。図2では、引用した原図をそのまま複写しているため、それが“摩擦力”と記述されている。

ening) と呼ばれるが、これはあくまでも現象論的な表現であって、強化機構を論ずる場合には転位強化として加工硬化と区別すべきである。転位強化では、“異なるすべり面上にある転位同士の絡み合いで転位がピン止めされること”が強化の基本原則と考えてよいであろう。転位が絡み合う間隔は転位密度の平方根の逆数に比例し、転位が運動する際に $\theta = \pi/2$ が実現されるので、(1) 式からわかるように、転位強化量は転位密度の平方根に比例する (Bailey-Hirsch の関係)。著者らは、純鉄や極低炭素マルテンサイト鋼を用いて室温での鉄の転位強化量を調査し、図4の結果の報告している⁸⁾。切片の値は固溶強化を含む基地自体の強度に対応するので、転位強化量 $\Delta\sigma_w$ は次式で見積もられることになる。冷間加工で鉄中に導入される転位の最大密度は $10^{16}/\text{m}^2$ 程度⁹⁾ なので、最大の転位強化量は約1200 MPaと見積もられる。

$$\Delta\sigma_w [\text{MPa}] = 1.2 \times 10^{-5} \sqrt{\rho_{X\text{-ray}}} \dots\dots\dots (3)$$

ここでは、転位密度は、G.K.Williams らによって提唱されたX線回折に基づいた方法¹⁰⁾で評価した ($\rho_{X\text{-ray}}$)。TEMを用いた直接観察で転位密度を決定する方法 (ρ_{TEM}) もあるが、この方法では、 $\rho_{X\text{-ray}}$ より転位密度を低く評価する傾向にあるため、図4に示すように、転位強化係数 (傾き) は大きく見積もられてしまう結果となる。つまり、転位密度の評価についてはその方法を統一することが重要であり、簡便で客観的な評価が可能な上記のX線回折に基づいた方法が推奨される。

固溶強化の節で紹介したフランク・リード源の活性化応力は、見方を変えれば焼鈍した金属の転位強化量とみなすことができ、転位密度の増加とともにその値が大きくなっていくと考えれば転位強化の機構を理解しやすい。つまり、基地中に分散した転位は、他のすべり面を動いてきた転位に対して作用するので、転位強化と固溶強化は単純に加算できる。図

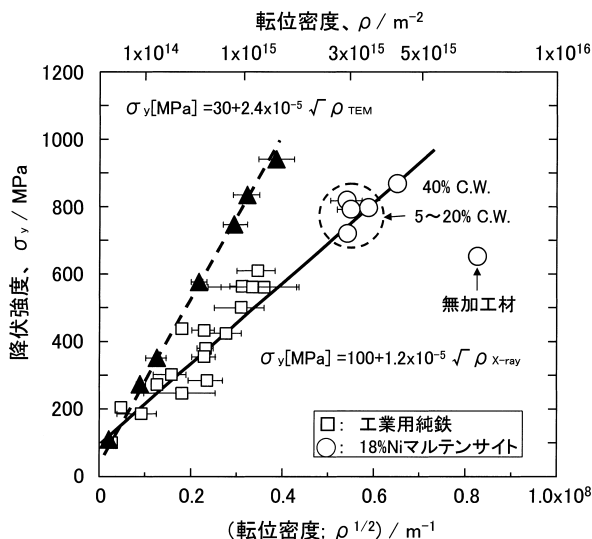


図4 鉄のBailey-Hirschの関係

5に、最大で1.5%までCuを固溶させたフェライト鋼の冷間加工に伴う強度変化を示す¹¹⁾。固溶強化量は前述のように $\sqrt{\% \text{Cu}}$ に比例して増大する。冷間加工を施すと降伏強度は増大するが、その強化量は固溶強化量に単純に加算されていることがわかる。

5 粒子分散強化 (Particle dispersion strengthening)

転位が分散粒子を迂回して進む場合 (Orowan モデル)、転位が粒子を迂回する際に $\theta = \pi/2$ が実現されるので粒子分散強化量 $\Delta\sigma_p$ は次式で与えられる³⁾。

$$\Delta\sigma_p = 64 / \lambda \dots\dots\dots (4)$$

ここで λ は分散粒子間の平均隙間距離で、平均自由行程 (mean free path ; mfp) と呼ばれる。粒子径が d_p で体積率が f の第二相が分散した材料の場合、mfp は次式で与えられる²⁾。

$$\lambda = \{1.25 (\pi/6f)^{1/2} - \pi/4\} d_p \dots\dots\dots (5)$$

つまり、(5) 式は、分散粒子の体積率が大きいほど、また粒子が小さいほど mfp が小さくなり、強化量が増大することを示している。ただし、粒子の分散状態も強度を左右する要因の一つであり、粒子の分散が不均一な場合には (5) 式で期待される強化は達成されない。また、分散粒子自体の粒度分布が大きい場合にも効果的な強化は期待できない³⁾。したがって、粒子分散強化の機構で最大の強化を達成しようとするれば、粒子の分散状態と粒度分布の制御も重要な課題となってくる。

また、(4)、(5) 式は、 $d_p \rightarrow 0$ のとき粒子分散強化量が無限大になることを示しているが、分散粒子の大きさがある限

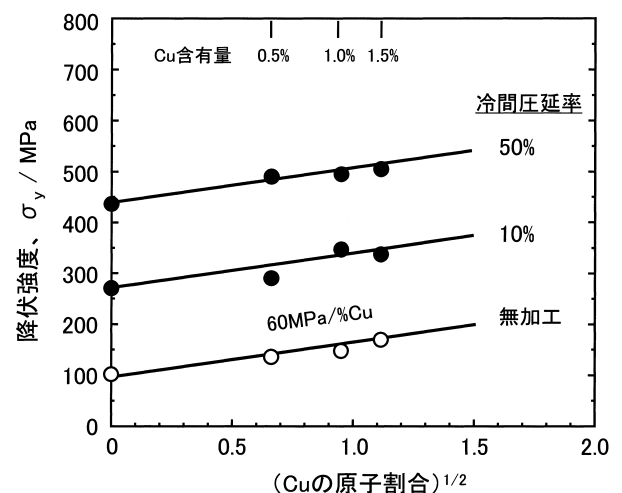


図5 固溶強化と転位強化の加算則

界値より小さくなると粒子が転位でせん断されてしまうために、実際には強化にも限界がある。その限界粒子径は分散粒子の強度に大きく依存する。一例として、図6に、様々な硬さの炭化物について求めた限界粒子径を示す¹²⁾。限界粒子径が小さい炭化物ほど少量で効率的な強化が期待できるので、粒子分散強化を利用する場合、TiC、V₄C₃、NbCといった硬質の炭化物が適している。

分散粒子は、転位強化と同様に動いてきた転位に作用するので、粒子分散強化は固溶強化と単純に加算することができるが、ここで注意すべきことは、分散粒子が析出する際に溶質元素の濃度が低下することである。つまり、何らかの析出反応を利用して材料を強化する場合（析出強化）、基地の固溶強化量は確実に低下しているので、析出強化した材料の基地の強度と実際の降伏強度の差が粒子分散強化量となる点に注意すべきである。

6 結晶粒微細化強化 (Grain refinement strengthening)

結晶粒径 d を小さくすると降伏強度が $d^{-1/2}$ に比例して増大する現象はHall-Petchの関係として一般的に広く知られている。鉄については、少なくとも $0.2\ \mu\text{m}$ の粒径までその関係が成立することが確認されている^{13, 14)}。また、一般的な低炭素鋼についても、図7¹⁵⁾に示すように $1\ \mu\text{m}$ 程度の粒径まで良好な直線関係が成立することが明らかにされており、少なくとも等軸の粒径で顕著な集合組織を持たない低炭素鋼については、次式で結晶粒微細化強化量 $\Delta\sigma_{\text{gb}}$ を見積もることができるといっても良いであろう。

$$\Delta\sigma_{\text{gb}}[\text{MPa}] = 600 \times d[\mu\text{m}]^{-1/2} \dots\dots\dots (6)$$

ただし、著者らは、最近になって数十ppm以下の固溶炭素

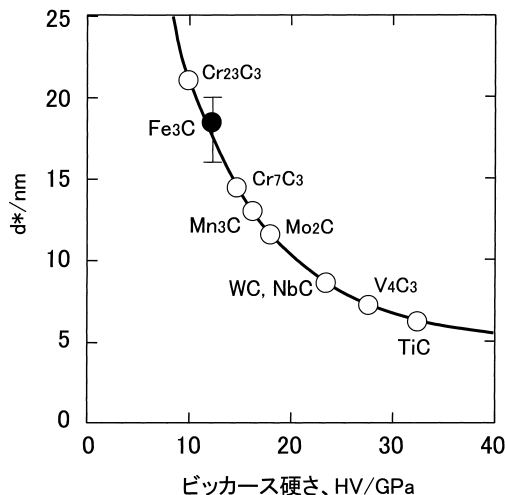


図6 分散粒子の硬さと転位でせん断される最大粒子径 d^* の関係

によってHall-Petch係数が $100 \sim 600\ \text{MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ の範囲で大きく変化することを明らかにし、侵入型固溶元素の粒界偏析挙動が結晶粒微細化強化に多大の影響を及ぼす可能性があることを指摘した¹⁷⁾。つまり、上記(2)式に関していえば、粒界に偏析した炭素原子が τ^* を大きくすることを意味している。図7の縦軸の切片の値は単結晶材料の降伏強度に対応し、固溶強化と結晶粒微細化強化の関係が加算的な関係にあることはいうまでもない。

7 強化機構の加算則

多結晶金属に応力を加えたとき、最初にかかる現象は粒内に存在するフランク・リード源からの転位の増殖であり、増殖した転位は粒内を移動して、最終的に粒界に滞積する。粒内に転位や分散粒子などの障害物がない場合には、その材料の降伏強度は結晶粒微細化強化の機構で決定される。しかし、粒内に他の転位や分散粒子があると、図8に示すように、転

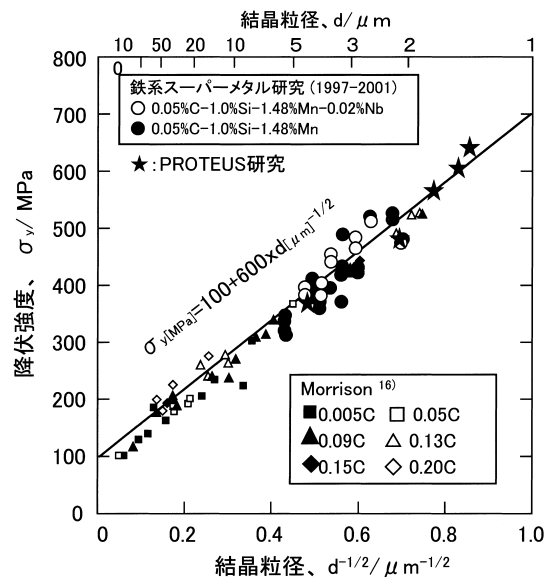


図7 鉄鋼材料におけるHall-Petchの関係

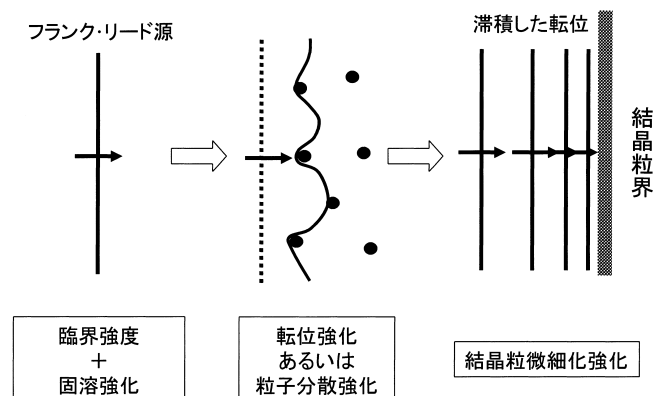


図8 転位の運動と強化機構の関係

位は移動する過程で妨害を受けることになる。結晶粒微細化強化より粒内に存在する転位や分散粒子の影響が大きい場合には、その材料の降伏強度は転位強化や粒子分散強化の寄与で決定されるはずである。つまり、粒子分散強化や転位強化は結晶粒微細化強化とは根本的に強化機構が異なるので、その寄与を単純に加算できるとは言えない。

加算則が成立しない事例として、まず、結晶粒微細化強化と転位強化の関係を図9¹⁸⁾に示す。粒径が $20\mu\text{m}$ の試料では、5%の加工率まで強度変化はなく、その後、明確な加工硬化が現れている。しかし、粒径がサブミクロン程度の大きさになると冷間加工を施してもほとんど強度の増大は起こらない。これらの事実は、材料の降伏強度が、結晶粒微細化強化か転位強化のいずれかの機構で決定されると考えればうまく説明できる。そうであれば、(3)式と(6)式から鉄鋼材料の組織と強化機構の関係を示す図(強化機構マップ)を作成することができる。図10に、転位強化と結晶粒微細化強化に関する強化機構マップを示す。たとえば、粒径が $30\mu\text{m}$ の

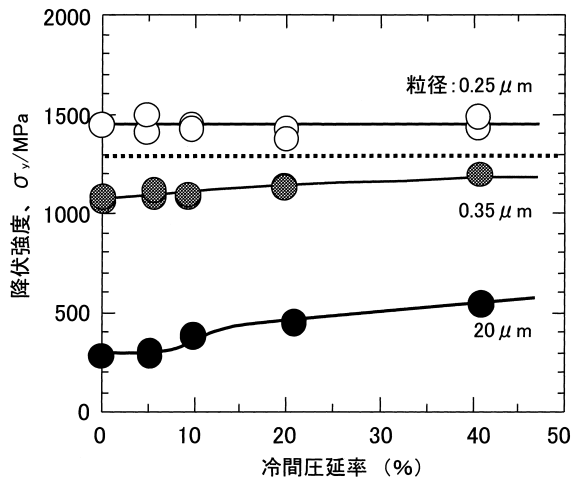


図9 冷間加工に伴う多結晶鉄の降伏強度の変化

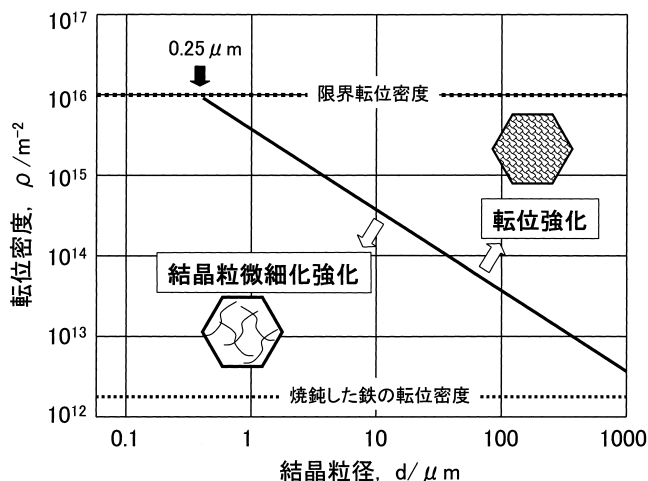


図10 転位強化と結晶粒微細化強化の関係を示す強化機構マップ

工業用純鉄の場合、降伏強度は結晶粒微細化強化の機構で決定され、降伏後に転位密度が $10^{14}/\text{m}^2$ 以上に達した段階で転位強化が発現して均一変形が進行することをこの図は示している。言い換えれば、転位密度が $10^{14}/\text{m}^2$ に達するまでは、負荷応力の方が転位強化量より高いために塑性不安定が生じ、よく知られているLuders変形が起こることになる(降伏点伸び)。

一方、図11¹⁹⁾は、Fe-1.5%Cu合金の析出強化挙動に及ぼす結晶粒径の影響を示している。なお、時効条件が同じであれば、粒径が異なってもCu粒子の分散状態に差異がないことを確認している。結晶粒径が大きな試料ではCuの析出に起因した明確な析出強化が起こっているが、試料の粒径が小さくなると析出強化現象が次第に現れなくなることがわかる。粒径が $0.15\mu\text{m}$ の試料では析出強化は全く見られない。このことは、結晶粒微細化強化と粒子分散強化の両強化機構が競合的な関係にあることを示唆している。そうであれば、転位強化の場合と同様に、(4)式と(6)式から強化機構マップを作成できる。図12に、粒子分散強化と結晶粒微細化強化に関する強化機構マップを示す。たとえば、粒径が $30\mu\text{m}$ の鉄の場合、粒内に分散した粒子のmfpを $0.6\mu\text{m}$ 以下にしなければ粒子分散強化の寄与が発現しないことをこの図は示している。また、1vol%の炭化物を分散させて粒子分散強化の寄与を発現させるためには、(5)式より、粒子の大きさを70nm以下で均一に分散させなくてはならないこともわかる。このことは、光学顕微鏡で識別できるような組織が粒子分散強化に影響を及ぼさないことを意味しており、粒子分散強化を議論する際には、電子顕微鏡レベルでの組織制御が必要なことを物語っている。

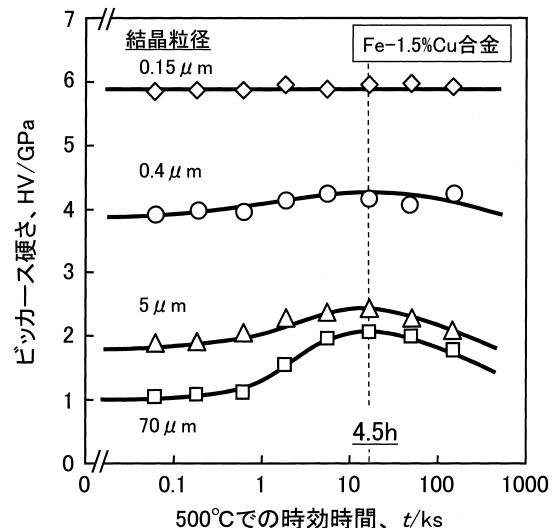


図11 析出強化挙動に及ぼすフェライト結晶粒径の影響

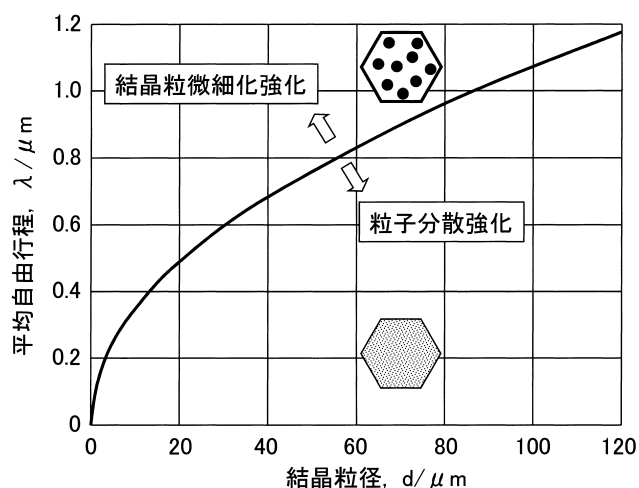


図12 粒子分散強化と結晶粒微細化強化の関係を示す強化機構マップ

8 おわりに

これまで、固溶強化、転位強化、粒子分散強化、結晶粒微細化強化は明確な根拠がないまま漠然と加算され、その結果を基にして金属の降伏強度と組織の関係が議論されてきたように思われる。固溶強化が他のすべての強化機構に加算できることは間違いない。また、転位強化と粒子分散強化については、その強化機構が基本的に同じなので、両者の間で何らかの相互作用が働くことは明らかであるが、単純な加算則が成立するとは言いがたい。一方、結晶粒微細化強化については、その強化機構が転位強化や粒子分散強化とは根本的に異なるため、以上述べてきたように、むしろ競合的な関係にあると考えるべきである。ただし、図10と図12の境界領域の組織のように、両方の強化機構の寄与が拮抗している場合には、両者の複合的な寄与が働く可能性もあり得る。鉄鋼材料では、そうした境界領域にある複雑な組織を有する場合も多々あり、強度を支配する組織因子が何であるかを明確にすることは極めて困難であるが、材質制御という観点からすれば避けて通れない重要な課題でもある。本稿では、鉄鋼材料を例に挙げて基本的な強化機構の加算則について考え方を紹介してきたが、鉄鋼に限らず金属材料の研究に携わる研究者や技術者にとって、本解説が少しでもお役に立てれば幸いである。

参考文献

- 1) 第191, 192回西山記念講座テキスト, 日本鉄鋼協会, (2007)
- 2) 金属便覧(改訂6版), 日本金属学会編, 丸善, 高木節雄分筆, (2000), 318.
- 3) 北浦知之, 飛鷹秀幸, 土山聡宏, 高木節雄: 鉄と鋼, 91 (2005), 796.
- 4) 須藤一 編集: 鉄鋼材料, 講座・現代の金属学 材料編4, 日本金属学会, (1985), 57.
- 5) 繰り返し大変形を受ける建築鉄骨接合部の強度と破壊靱性, 日本溶接協会, 鉄鋼部会APD委員会報告書, (1996)
- 6) 若い技術者のための機械・金属材料, 矢島悦次郎・市川理衛・古沢浩一共著, 丸善, (1995), 70.
- 7) Steels, Microstructure and Properties, ed by R.W.K Honeycombe, Edward Arnold, London, (1981), 101.
- 8) 中島孝一, 藤村佳幸, 松林弘泰, 土山聡宏, 高木節雄: 鉄と鋼, 93 (2007) 6, 459.
- 9) H. Hidaka, T. Tsuchiyama and S. Takaki: Trans. Materials Research Society Japan, 29 (2004), 3489.
- 10) G.K. Williamson and R.E. Smallman: Philos. Mag., 1 (1956), 34.
- 11) J.Syarif, 中島孝一, 土山聡宏, 高木節雄: 鉄と鋼, 91 (2005), 790.
- 12) 鉄鋼の析出制御メタラジー最前線, 析出制御メタラジー研究会報告書, 材料の組織と特性部会, 日本鉄鋼協会, (2001), 69.
- 13) Y. Kimura and S. Takaki: Journal of the JSTP, 41 (2000) 468, 13.
- 14) S. Takaki, K. Kawasaki and Y. Kimura: Journal of Materials Processing Technology, 117 (2001), 359.
- 15) 環境調和型超微細粒創製基盤技術の開発プロジェクト第2回シンポジウム講演集, 新エネルギー・産業技術総合開発機構, (2005), 7.
- 16) W.R. Morrison: Trans. Am. Soc., 59 (1966), 824.
- 17) 竹田健悟, 中田伸生, 土山聡宏, 高木節雄: ISIJ Int., 48 (2008) 8, 印刷中.
- 18) S. Takaki, K. Kawasaki, Y. Futamura and T. Tsuchiyama: Materials Science Forum, 503-504, (2006), 317.
- 19) 松木充尚, 北浦知之, 飛鷹秀幸, 土山聡宏, 高木節雄: 材料とプロセス, 16 (2003), 1296.

(2008年1月7日受付)