

特別講演

□ 学術功績賞受賞記念特別講演

鉄鋼材料の結晶粒微細化強化

Grain Refinement Strengthening of Steel

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



*脚注に略歴

1 はじめに

金属の単結晶中で転位を動かすために必要な臨界せん断応力 (Critical Resolved Shear Stress ; CRSS) は、銅やマグネシウムで1MPa前後、鉄でも約20MPaと大変低い値である¹⁻⁴⁾。そのため、高純度の単結晶金属は、一般的に降伏強度が低く、柔らかくて加工しやすいという特徴を示す。しかし、多結晶金属になると降伏強度は結晶粒径に依存してその何倍にも増大する。金属を強化するには、そのほかに固溶強化、転位強化、粒子分散強化などの強化機構を使うことができるが、これらの強化機構を利用すると靱性は一般的に低下する。ところが、結晶粒微細化強化だけは、強化と同時に靱性も改善するという特徴がある。著者が、鉄鋼材料の結晶粒微細化強化に関心をもち、ライフワークとして研究に取り組んできた理由がここにある。本稿では、鉄鋼材料の結晶粒微細化強化に的を絞って、著者がこれまで行ってきた研究の一部を紹介したい。

2 準安定オーステナイト系ステンレス鋼の結晶粒超微細化

オーステナイト (γ) 系ステンレス鋼は、優れた耐食性と加工性を兼ね備えた材料であるが、Fe-C系の鉄鋼材料のような相変態がないため、結晶粒の調整は加工・再結晶法を利用する以外にない。しかし、Ms点が室温付近にある準安定 γ 鋼の場合、室温で加工することによって γ をマルテンサイト (α') に変態させることが可能で、この加工誘起変態で生成した α' を再度 γ に逆変態させることにより、 $1\mu\text{m}$ 以下の超微細 γ 粒組織を得ることができる。一例として、図1に、Fe-

16% Cr-10% Ni合金 ($M_s : 57^\circ\text{C}$) の加工・熱処理プロセスを示す⁵⁾。最終的に超微細 γ 粒組織を得るには、加工誘起変態で生成した α' をさらに加工してラス組織を十分に破壊しておくことが重要で⁶⁾、そのためには50%程度の圧延で9割以上の γ が α' に変態する必要がある。また、逆変態温度が高すぎると逆変態 γ の粒成長が速いので、逆変態温度も原子の拡散が可能な下限温度 (600°C 付近) となるように設定すべきである⁷⁾。図2は、 650°C -10minの逆変態処理を施した同合金のTEM組織を示す。結晶粒径は $0.8\mu\text{m}$ で、室温で γ 単相の組織となっている。 γ の安定度は主に合金の化学組成で決まるが、準安定 γ 鋼の場合、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態の駆動力が小さいために空間拘束の効果によって γ の安定化が起こる⁵⁾。図3に γ の安定度に及ぼす結晶粒径の影響を示す。結晶粒径が大きな試料では、液体窒素温度でのサブゼロ処理によって約70%の α' が生成するが、 γ 粒径が $30\mu\text{m}$ 以下になると変態を抑制する効果が発現し、 $0.8\mu\text{m}$ の超微細 γ 粒については、著しく γ が安定化していることがわかる。こうした γ の安定化は $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態のメカニズムと深く関係しており、 γ 粒が微細に

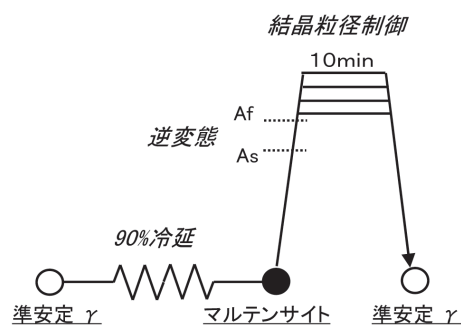


図1 結晶粒調整のための処理

* 昭和56年3月に九大大学院・工学研究科・鉄鋼冶金学専攻の博士後期課程を修了したのち、ただちに同大学・工学部の助手に着任し、57年に講師、59年に助教授、平成8年に教授に昇任して現在に至っている。

なると変態の形態がMulti variant からSingle variantに移行することが原因と考えている⁹⁾。すなわち、Multi variant変態では多くのバリエーションの α' を導入することで変態ひずみを互いに相殺することが可能であるが、 γ 粒が小さくなると一つの粒内に多くのバリエーションの α' を導入することが困難になってSingle variant変態を余儀なくされ、結果的に $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態が抑制されるわけである(空間拘束効果)。一方、 γ 粒径に依存して準安定 γ 鋼の変形挙動も大きく変化する。図4に様々な粒径が異なるFe-12.4%Cr-9.3%Ni-2%Mo-0.1%(C+N)合金の公称応力-ひずみ曲線を示す⁸⁾。0.1%の炭素と窒素は、逆変態 γ の粒成長を抑制すること、そして加工誘起変態で生成する α' の強度を高めることを目的として添加している。粗粒材については比較のために加工誘起変態が起らない安定なFe-18%Cr-12%Ni合金の結果も示しているが、準安定 γ 合金の場合、降伏直後から加工誘起 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態に起因した大きな加工硬化が発現していることがわかる。 γ 粒径を小さくすると降伏強度が増大するが、ここで興味深い点は、 $0.5\mu\text{m}$ の粒径を有する超微細 γ 粒の試料で降伏点伸びが見られることである。従来、降伏点伸びはフェライト鋼でのみ見られる固有の現象と考えられていたが、結晶粒超微細化によって降伏強度が極端に高められると γ 系の鋼種でも発現するようになる。図5は、成分が若干異なる2種類の準安定 γ 鋼について、Hall-Petchの関係を示す⁹⁾。この図からも

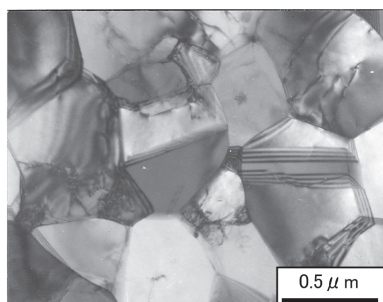


図2 加工誘起マルテンサイトの逆変態で得られた超微細粒オーステナイトのTEM組織

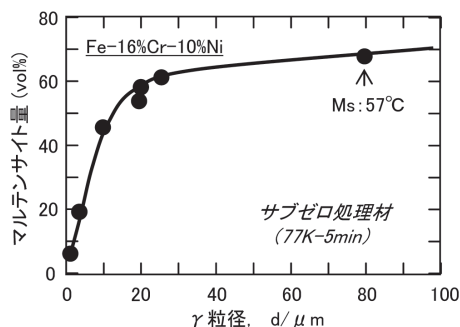


図3 オーステナイトの安定度に及ぼす結晶粒径の影響

わかるように、直線の傾きに対応するHall-Petch係数は、侵入型元素である炭素や窒素を含む合金の方が大きくなっている。1%までの窒素を含有した高窒素 γ 鋼については、Hall-Petch係数が窒素含有量に依存して増大してある一定値に漸近することも確認されている^{10,11)}。つまり、 γ 鋼のHall-Petch係数は、微量の固溶炭素や窒素の量に依存して変化するので注意する必要がある。ただし、現用の γ 系ステンレス鋼は、粒径が数十～数百 μm の範囲で使用されており、Hall-Petch係数が多少変化しても降伏強度に顕著な影響は表れないので、実際にはそれほど大きな問題とはならない。

3 超強加工による鉄の結晶粒超微細化

実用の低炭素系フェライト(α)鋼では、加工条件や冷却速度を適切に制御することで数 μm までの細粒化が達成されているが、通常の加工熱処理では $1\mu\text{m}$ 以下の細粒化を実現することは困難である。そこで、著者らは、 α 鉄の結晶粒微細化の限界を追求することを目的として、鉄粉のメカニカルミリングに関する研究を行ってきた。プロセスは単純で、ス

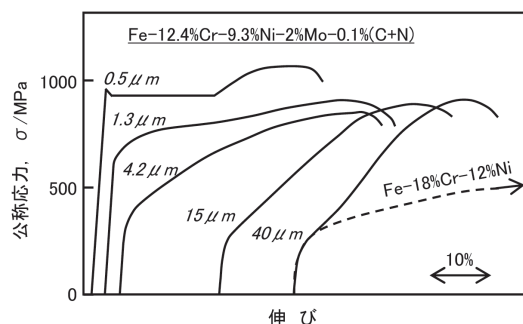


図4 結晶粒径が異なる準安定オーステナイト鋼の公称応力-ひずみ曲線 (Fe-18%Cr-12%Ni合金は安定鋼)

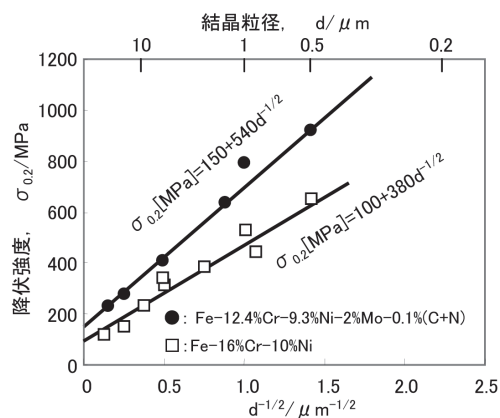


図5 オーステナイト系ステンレス鋼におけるHall-Petchの関係ならびに固溶(C+N)の影響

ステンレス製のポットの中に適量の鉄粉とともに直径が10mm程度の鋼球を数十個入れ、Arガスを充填して密封したのち、そのポットを高速度で振動あるいは回転させるだけである。その間に、鋼球によって鉄粉は繰り返しの鍛造ならびにせん断変形を受けることになり、このように鋼球のミリングアクションによって金属粉末を加工する手法をメカニカルミリングという。ミリング処理を数時間行くと、通常の冷間圧延では達成できないほどの超強加工を金属に付与することが可能で、最終的には、鉄粉内の α 結晶粒は20～30nm程度にまでナノ結晶化され、鉄粉の硬さは10GPa程度にまで高められる¹²⁾。こうしたナノ結晶を有する鉄粉を700℃付近の温度で固化・成形すると、図6に示すような、平均結晶粒径が0.2～0.3 μm の超微細粒バルク鉄を得ることができる。原料鉄粉はもともと少量の酸化物(主に Fe_2O_3)を含んでいるが、ミリング処理によって完全に分解して鉄粉中に固溶し、加熱中に Fe_3O_4 として析出することも確認されている¹³⁾。図6に示したバルク鉄は約0.3%の酸素を含んでおり、酸素は10nm程度の大きさの Fe_3O_4 として析出して均一に分散している¹⁴⁾。暗視野像で微細に分散している粒子がこれに対応し、体積で約2%存在する酸化物ナノ微粒子は、固化・成形時のフェライト結晶粒の成長を効果的に抑制する働きをしている¹⁴⁾。最終的に得られる α 粒径は固化・成形時の条件によって若干異なるが、こうして製造したバルク鉄の引張り試験結果を図7に示す¹⁴⁻¹⁷⁾。注目すべき点は、 α 結晶粒径が0.18 μm の試料については、降伏強度が1600MPaを上回っていること、そして微細な結晶粒径の違いで降伏強度が大きく異なることである。図8は、結晶粒径が1～0.2 μm の超微細粒鉄について結晶粒径と降伏強度の関係を示しており、0.2 μm 付近の超細粒域までHall-Petchの関係が成立することを示している¹⁴⁻¹⁷⁾。1～10 μm の粒径域については、その後のスーパーメタルや超鉄鋼などの国家プロジェクト研究によって多くの実験データが得られ、それらのデータのほとんどが図8に示した直線上(Hall-Petch係数: $600\text{MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$)に乗って来ることが確認された¹⁸⁾。

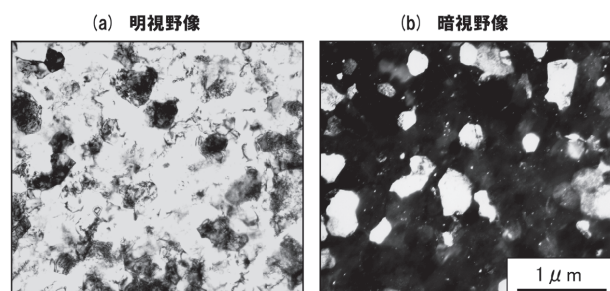


図6 メカニカルミリング処理した鉄粉を固化成形して製造した超微細粒鉄のTEM組織(粒径: 0.25 μm)

また、超微細粒鉄の引張り変形の特徴の一つとして、降伏後に均一変形が起こらないことが挙げられるが、これは、超微細粒鉄の降伏強度があまりにも高く、粒内の転位強化が降伏時の負荷応力に達し得ないためである¹⁹⁾。図9に、結晶粒径が0.25 μm (超微細粒材)と20 μm (粗粒材)の鉄を室温で圧延した場合について、降伏強度と転位密度の変化を示している¹⁹⁾。粗粒材については、転位密度の増加とともに降伏強度が高くなるといった通常の加工硬化が見られる。室温で鉄中に導入できる転位の限界密度はおおよそ $10^{16}/\text{m}^2$ であり^{20,21)}、超微細粒材では、5～20%程度の圧延でこの限界密度に近い転位が導入されているにも関わらず、降伏強度はほとんど変化していない。一方、鉄の転位強化については、高純度鉄を超強加工しても引張り強さが1GPa付近で頭打ちになることが確認されており²²⁾、この強度が室温での転位強化の限界と考えてよいであろう。つまり、結晶粒超微細化によって降伏強度がこのレベルを上回ってしまうと、降伏後のネッキングを転位強化で止めることができないので、このような超微細粒鉄は、降伏後に均一変形をすることなく破断に

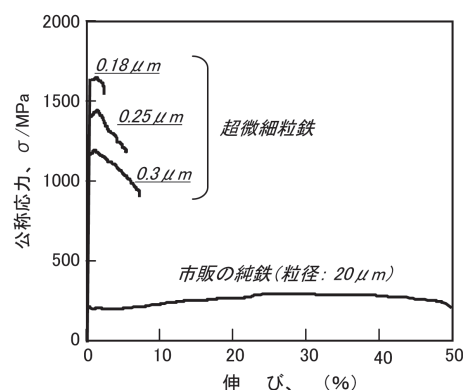


図7 超微細粒フェライト鉄と市販の工業用純鉄の公称応力-ひずみ曲線

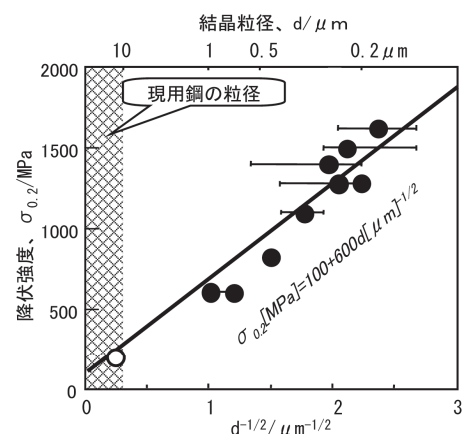


図8 超微細粒組織を有する鉄におけるHall-Petchの関係

至るわけである。以上の結果は、結晶粒微細化強化と転位強化の間で単純な加算則が成立せず、両者はむしろ競合的な関係にあることを示唆している。

4 おわりに

金属材料の強化機構は、基本的には固溶強化、転位強化、粒子分散強化、結晶粒微細化強化の4種類しかない。これまで、金属材料の強度を論ずる際、学術的な裏付けがないままにこれら4つの強化機構が単純に加算されていることが多い。とくに結晶粒微細化強化は、多結晶金属の基本的な強化機構として常に影響を及ぼすので、他の強化機構と競合関係にあるのか、あるいは加算的な関係にあるのかを明確にしておかねば、材料強度の設計を行う上で大きな混乱を招くことになる。超微細粒鋼が実用化されるまでにはまだ時間を要するかもしれないが、粒径が $1\mu\text{m}$ を切る超微細粒鋼を製造することによって、少なくとも学術面での視野を広げ、結晶粒微細化強化の方向性を示すことで鉄鋼材料の発展に幾ばくかの貢献ができたと思う。工業的には、降伏強度のみならず成形性や加工硬化などの変形特性も重要であるが、材料の変形の初期段階に相当する降伏現象をしっかりと理解しておかねば、それに続く現象を理解できるはずがない。本稿が、鉄鋼材料の製造や開発研究に携わる方々にとって、少しでもお役に立てれば幸甚である。

参考文献

1) K.Kitajima, Y.Aono, H.Abe and E.Kuramoto : Strength

of Metals and Alloys, Proc. 5th International Conference, Aachen, Germany, Edited by P.Haasen, V.Gerold and G.Kostorz, (1979) , 965-970.

2) R.Conte, P.Groh and B.Escaig : Phys. Stat. Sol., 28 (1968) , 475-488.

3) K.Kamada and I.Yoshizawa : J. Phys. Soc. Japan, 31 (1971) , 1056-1068.

4) H.Yoshinaga and R.Horiuchi : Trans. JIM, 4 (1963) , 134-141.

5) S.Takaki, K.Fukunaga, J.Syarif and T.Tsuchiyama : Materials Trans., 45 (2004) , 2245-2251.

6) 富村宏紀, 上田精心, 高木節雄, 徳永洋一 : 鉄と鋼, 78 (1992) , 141-148.

7) 高木節雄, 谷本征司, 富村宏紀, 徳永洋一 : 鉄と鋼, 74 (1988) , 1052-1057.

8) 富村宏紀, 永守浩樹, 高木節雄, 徳永洋一 : 日本金属学会誌, 55 (1991) , 376-382.

9) 高木節雄 : ふえらむ, 12 (2007) , 761-765.

10) T.Tsuchiyama, H.Uchida, K.Kataoka and S.Takaki : ISIJ Int., 42 (2002) , 1438-1443.

11) 土山聡宏, 高木節雄 : ふえらむ, 7 (2002) , 852-853.

12) Y.Kimura, H.Hidaka and S.Takaki : Materials Trans. JIM, 40 (1999) , 1149-1157.

13) 高木節雄 : まてりあ, 41 (2002) , 418-421.

14) Y.Kimura and S.Takaki : Proc. 1988 PM World Congress, Nanocrystalline Materials, (1998) , 573-578.

15) S.Takaki and Y.Kimura : Journal of JSPPM, 46 (1999) , 1235-1240.

16) 高木節雄 : 熱処理, 40 (2000) , 292-298.

17) Y.Kimura and S.Takaki : Journal of JSTP, 41 (2000) , 13-17.

18) M. Etou, S.Fukushima, T.Sakai, Y.Haraguchi, K.Miyata, M.Wakita, T.Tomida, N.Imai, M.Yoshida and Y.Okada : ISIJ Int., 48 (2008) , 1142-1147.

19) S.Takaki, K.Kawasaki, Y.Futamura and T.Tsuchiyama : Materials Science Forum, 503-504 (2006) , 317-322.

20) S.Takaki : Materials Science Forum, 426-432 (2003) , 215-222.

21) K.Nakashima, M.Suzuki, Y.Futamura, T.Tsuchiyama and S.Takaki : Materials Science Forum, 503-504 (2006) , 627-632.

22) K.Edalati, T.Fujioka and Z.Horita : Materials Trans., 50 (2009) , 44-50.

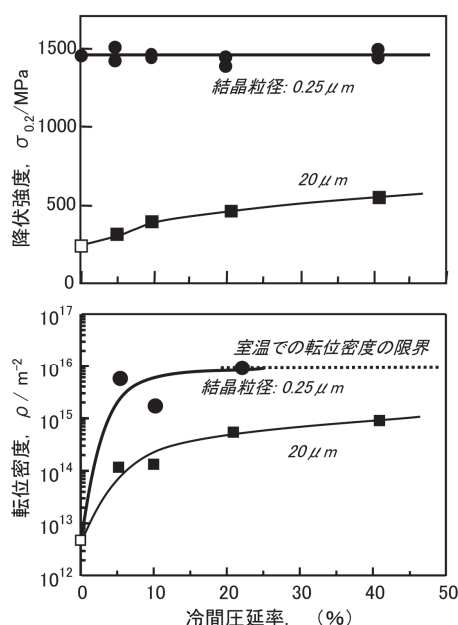


図9 加工硬化挙動と転位密度の変化に及ぼす結晶粒径

(2011年3月31日受付)