



私の論文

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

炭素拡散の速度論と積層欠陥の幾何学： γ 鋼の“室温”ひずみ時効現象理解に向けて

Kinetics of Carbon Diffusion and Crystallography of Stacking Faults toward Understanding "Room Temperature" Strain Aging in Austenitic Steels"

小山元道 九州大学工学研究院
機械工学部門
助教
Motomichi Koyama

1 はじめに

今回、澤村論文賞を受賞した論文について、論文では記述されなかった背景や行間を述べる場をいただいた。この機会を利用して、私の愛する高Mnオーステナイト鋼のひずみ時効硬化の面白さを紹介する。

澤村論文賞を受賞した論文のタイトルは「Factors affecting static strain aging under stress at room temperature in a Fe-Mn-C twinning-induced plasticity steel¹⁾ (後に和訳版も刊行²⁾)」である。論文内容はタイトルにある通り、Fe-Mn-C基双晶誘起塑性 (Twinning-Induced Plasticity: TWIP) 鋼の静的ひずみ時効硬化に影響する因子を調査し、硬化量の各影響因子依存性に対して一応の理論的解釈を与えたものである。近年、Fe-Mn-C基TWIP鋼は、その優れた加工硬化能が注目され、次世代自動車用鋼板としての期待が高まった。TWIP鋼実用化に向けて至急の理解が求められた学術課題は、“加工硬化能の起源”と“水素脆化感受性の影響因子”である。安定オーステナイトTWIP鋼に限れば、前者に対しては双晶変形³⁻⁵⁾および動的ひずみ時効硬化⁵⁻⁷⁾、後者に対しては双晶変形⁸⁻¹⁰⁾、動的/静的ひずみ時効硬化^{11,12)}、表面酸化層形成¹³⁾が本質的に重要な現象として挙げられ、ここ10年程度で多数の研究報告が寄せられた。TWIP鋼において双晶変形が重要であることは自明であるが、ここでは両研究課題において共通して重要現象として挙げられているひずみ時効硬化現象に注目されたい。加工硬化に対しては、双晶変形と比較して無視さ

れやすい因子であるが、ひずみ速度依存性に注目すると、その重要性は一目瞭然である。つまり、Fe-Mn-C基TWIP鋼ではひずみ速度の増加にともない動的ひずみ時効が抑制され、流動応力が有意に低下する現象¹⁾がよく知られる。また、旧来鉄鋼材料において、動的ひずみ時効は局所変形由来の延性低下 (青熱脆性) の原因として知られるので、同じく局所変形由来の延性低下機構である Hydrogen-enhanced localized plasticity を助長し、水素脆化発現を容易にすることが考えられる。このようにひずみ時効現象の理解はTWIP鋼の延性制御に不可欠であり、ひずみ時効発現機構および影響因子の解明が要求された。それでは、なぜひずみ時効硬化現象が“学術的に面白い”のか、TWIP鋼に限らず、類似の機械的特性を示すFe-Mn-Cオーステナイト鋼一般について、その歴史を簡単に紐解きながら紹介したい。

2 高Mnオーステナイト鋼のひずみ時効硬化研究の歴史

“オーステナイト鋼”における“室温”ひずみ時効硬化は、世界的に古くから重要課題の一つとして挙げられながら、現在に至るまで未解明の点が多く残されている特異な現象である。1882年のHadfield鋼の開発¹⁴⁾以来、Fe-Mn-Cオーステナイト鋼の高い加工硬化能は常に高い注目を集めてきた。Hadfield鋼の開発から100年の間、この著しい加工硬化の機構は明らかとされていなかったが、金属組織学および硬化理

* [今回の対象論文]

小山元道, 秋山英二, 津崎兼彰: 「Factors Affecting Static Strain Aging under Stress at Room Temperature in a Fe-Mn-C Twinning-induced Plasticity Steel」, ISIJ International, Vol.53 (2013), No.6, pp.1089-1096 (第25回澤村論文賞受賞)

論の進化により、この優れた加工硬化能について、大きく分けて二派の有望な機構が議論されるようになった。前節でも言及した、双晶変形主因派¹⁵⁾と動的ひずみ時効主因派¹⁶⁾である。双晶変形の加工硬化への寄与は、Dynamic Hall-Petch効果と呼ばれる粒の細分化による見かけ上の粒の動的な微細化で説明される^{3,15)}。一方、ひずみ時効硬化については、硬化に効きそうではある印象を与えながらも、二つの問題点が提起され、これらの理論上の解明が要求された。第一の問題点は、FCC構造であるオーステナイト鋼において、少数の炭素原子のみで転位をピン止めすることでは大きな硬化は与えられないという点である。第二の問題点は、オーステナイト相における炭素の室温拡散速度は極めて遅く、ひずみ時効硬化発現のためには、長時間を要するという点である。このため動的ひずみ時効や短時間の静的ひずみ時効のような、短時間で転位周りに固溶原子拡散を要求する現象は、室温で容易に起こるとは考えられない。まずは、第一の点に対する解として、侵入型原子-置換型原子 (I-S) 相互作用、より具体的には Mn-C 引力相互作用の効果が提案された¹⁶⁾。すなわち、炭素が転位に拡散さえすれば、その炭素の近傍に存在する Mn は転位に拡散した炭素と引き合い、Mn-C 対で転位をピン止める。この結果、大きな硬化量が得られるとした。この提案は動的ひずみ時効だけでなく、大きな静的ひずみ時効硬化が発現する事実^{16,17)}も説明し、“室温において、炭素が転位に拡散しさえすれば”ひずみ時効硬化は Fe-Mn-C オーステナイト鋼の強度上昇に寄与すると結論づけられた。しかし、第二の問題点、炭素の室温拡散能については説明がつかないまま、近年に至る。

Fe-Mn-C 基 TWIP 鋼の注目により、改めて Fe-Mn-C オーステナイト鋼の加工硬化機構に注目が集まったため、双晶変形および動的ひずみ時効の議論が再燃した。著者の研究においては、冒頭に述べたように加工硬化だけではなく、水素脆化感受性にも影響があるとして、大変な興味の対象となった。

現在に至るまで、結局のところ双晶変形と動的ひずみ時効がそれぞれどの程度硬化に寄与しているかの最終結論はでていないが、近年に TWIP 鋼が注目されたことは、ひずみ時効硬化機構を最新の機器および知見で考え直す素晴らしい機会となった。ここで、種々な理論が提案されたが、中でも、炭素の侵入位置と短時間ひずみ時効硬化の関係に関する提案⁶⁾が興味深い。炭素原子はオーステナイトでは正八面体位置に存在する (Fig.1a：紙面は $\{111\}$ 面に対応)。しかし、旧来議論されているように¹⁵⁾、先行部分転位が後続部分転位の運動をともなわずに運動した場合は、炭素原子自身が運動しなくとも、先行部分転位と後続部分転位の間に存在する積層欠陥上では炭素は正四面体位置に存在することになる (Fig.1b)。しかし、この状態は非常に不安定であるので、炭素原子は三方向ある $\langle 211 \rangle$ のいずれかに沿って短時間で正八面体位置に戻る (Fig.1c)。この正八面体に炭素が戻るための $\langle 211 \rangle$ に沿ったパスは、等方体を仮定できれば、三方向のいずれかをランダムに選択する。この Fig.1a から Fig.1c に対応する現象は原子配置の幾何学的な問題なので、高い確度で実際に起こっていると考ええる。炭素位置の変化のみを考えると、この現象は硬化に寄与しない。しかし、I-S 相互作用を考慮すると事情は異なる。Fig.1a の状態で炭素の隣接原子は Fe であり、この状態で、先行部分転位が通過し、正四面体位置に炭素が動くとは仮定する。この場合、炭素が正八面体位置へ運動をするパスは三種類の $\langle 211 \rangle$ のうちランダムで選択されるのではなく、炭素と引力相互がある Mn が存在する方向のパスが選択される。高 Mn 鋼では、ほとんどの場合に三方向のいずれかには Mn が存在するので、Fig.1 に示す炭素の短距離運動が起こった場合には、拡張転位の積層欠陥部分で Mn-C 対の密度が増加し、後続部分転位運動の障害となる。この現象は転位運動以外では炭素のシングルジャンプのみが必要とされるため、必要とする時間が通常のひずみ時効硬化と比べて極めて短いと考える。このため、塑性変形後の短時間時効処理後、また

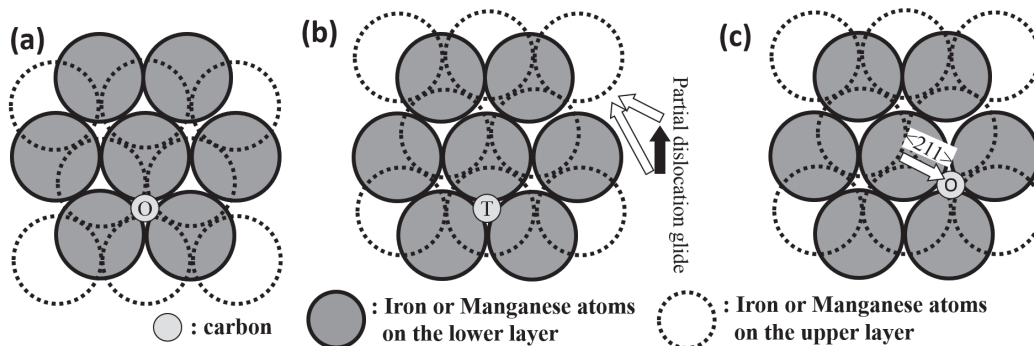


Fig.1 Short range motion of carbon associated with extended dislocation motion⁶⁾. (a) The carbon atom exists at the octahedral site when plastic deformation is not provided. (b) The carbon atom apparently moves to the tetrahedral site because of motion of a leading partial. (c) Spontaneous motion of carbon to the octahedral site.

は比較的高ひずみ速度における変形中においても有効な硬化が期待される。すなわち、オーステナイト鋼のひずみ時効硬化の問題点として挙げられていた、炭素の室温拡散能の問題に対して解を与えている。Hadfield鋼誕生から100年以上のときを経て、二つの問題点を解決し、ようやくFe-Mn-Cオーステナイト鋼のひずみ時効は現実的な理論とともに世に受け入れられた訳である。

3 高Mnオーステナイト鋼のひずみ時効硬化挙動の影響因子

以上で、ひずみ時効硬化はFe-Mn-Cオーステナイト鋼の有効な硬化機構の一つとして働くことが示された。しかし、改めて文献を調査してみると、これまでのひずみ時効に関する研究のほとんどは、その機構についての報告であり、影響因子が全くといっていいほど明らかとなっていない事実が気が付く。特に静的ひずみ時効については、時効温度と時効時間の影響以外は手つかず状態であった。静的ひずみ時効挙動の影響因子を明らかにすることは、動的ひずみ時効挙動の本質を理解する上で重要であるだけでなく、実用に向けた強度制御および水素脆化（遅れ破壊）抑制のためにも不可欠であるとして、著者は受賞論文の研究を開始した。受賞論文が明らかにした影響因子で特に面白い挙動は「予ひずみ速度の影響」と「保持応力の影響」である。

まず、予ひずみ速度の影響をFig.2に示す。ひずみ時効硬化による応力増分が、予ひずみ速度の対数に対して線形に増加していることがわかる。このような予ひずみ速度依存性は、動的ひずみ時効および静的ひずみ時効が室温において、高ひ

ずみ速度または短時間で発現するため現れる特殊な傾向である。より具体的には、静的ひずみ時効処理前の変形段階で動的ひずみ時効が起こり、動的ひずみ時効現象で消費されたMn-C対の分だけ静的ひずみ時効の硬化量が低下すると考える。動的ひずみ時効発現時の流動応力は、ひずみ速度の対数に対して線形に低下するので、Fig.2に示す予ひずみ速度の対数に対して線形に静的ひずみ時効硬化量が増加している事実とよく対応している。

Fig.3に静的ひずみ時効硬化量の保持応力依存性を示す。保持応力の影響は、積層欠陥の拡張幅の観点から考えると興味深い。実は、Fe-Mn-Cオーステナイト鋼の静的ひずみ時効は、荷重下で時効することで有効に硬化に寄与することが知られる（一例をFig.3bに示す¹⁸⁾）。フェライト鋼と異なり、Snoek ordering示さないFCC構造を有するオーステナイト鋼において、なぜ、ひずみ時効硬化量に大きな時効荷重依存性が存在するのかは一考の価値がある。Fe-Mn-Cオーステナイト鋼におけるひずみ時効硬化機構として紹介した、上述の積層欠陥におけるMn-C対による拡張転位のピン止め効果は、面欠陥である積層欠陥中のMn-C対の数に依存すると考える。このため、転位が広く拡張すればするほど、積層欠陥中に存在するMn-C対の数は増加し、より大きな硬化量のがぞめる。もし、先行部分転位と後続部分転位にかかる応力によって転位の拡張幅が大きくなるならば、対応して静的ひずみ時効の硬化量は時効荷重依存性を示すと考えられる。この拡張幅の応力依存性は、高Mn鋼の双晶発生応力を理解するために必要な要素としてしばしば議論され、例えばKaramanらは、応力下における転位の拡張幅から得られる積層欠陥エネルギーをEffective stacking fault energyと呼び、Hadfield

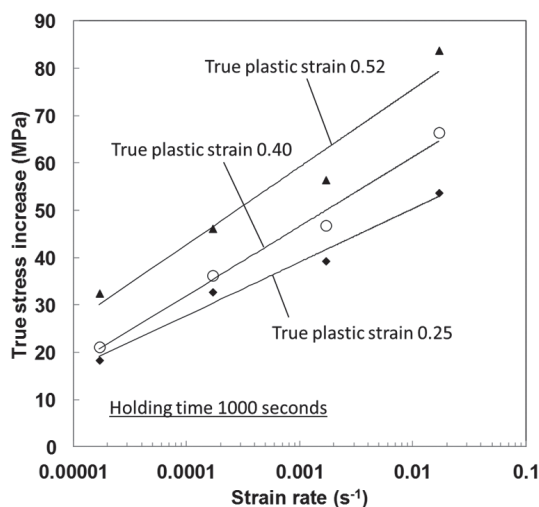


Fig.2 The relationship between true stress increase by strain aging and pre-strain rate^{1,2)}. The true plastic strain indicates amounts of pre-strain before aging.

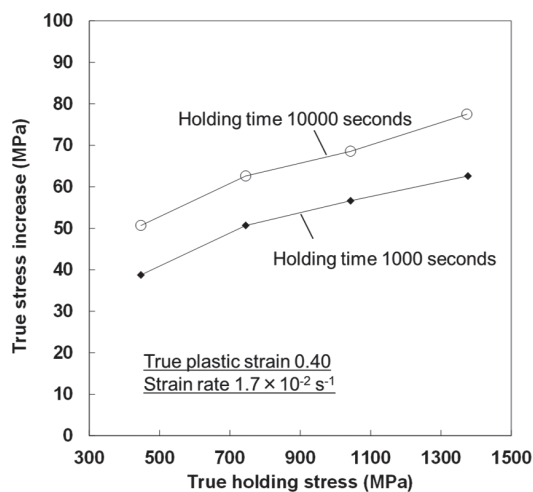


Fig.3 Holding stress dependence of static strain-age hardening behavior. The strain holding times were selected to be 1000 and 10000 seconds.

鋼の応力ひずみ応答の理論的解釈の中核的考え方として用いている¹⁹⁾。つまり、従来のひずみ時効硬化機構には存在しない因子である積層欠陥エネルギーおよび転位拡張幅の応力依存性を考慮することで、なぜ保持荷重がFe-Mn-C オーステナイト鋼の時効硬化量に有効な寄与するのかを説明することができる。

4 終わりに：高Mnオーステナイト鋼のひずみ時効硬化現象応用の将来性

静的および動的ひずみ時効挙動をよく理解することは、延性/強度バランスの向上、耐摩耗性の向上、ならびに水素脆化（遅れ破壊）の抑制に向けた材料設計をする上で直接的に関係がある。例えば、ひずみ時効硬化が抑制されるように、積層欠陥エネルギーの増加のためのAl添加や、炭素拡散速度の低下のためのCr添加などにより、水素脆化感受性の低い高Mn オーステナイト鋼を設計することも可能であると考えられる。しかし、これだけでなく、最近では疲労源の向上にも有効であると著者は考える。炭素鋼の多くの疲労源は、疲労き裂の停留限界で決定されることが知られる^{20,21)}。疲労き裂の進展を止める主因の一つはき裂先端のひずみ時効硬化である^{22,23)}。一方、オーステナイト鋼では疲労き裂発生限界が疲労限を決定している²⁴⁾。なぜオーステナイト鋼の疲労き裂が停留しないのかは、種々な原因が考えられるが、もし、ひずみ時効発現の有無がカギとなっているならば、上述のひずみ時効硬化機構および影響因子の知見は他種のオーステナイト鋼にも有効利用できる。具体的には、積層欠陥エネルギーとIS相互作用の制御によって、炭素の室温拡散能の問題を解決し、き裂先端の硬さ増加に寄与させることが可能であると考えられる。実際に、Fe-Mn-C オーステナイト鋼は例外的に、疲労き裂が停留することが報告されている²⁴⁾。著者が所属する研究室では、このFe-Mn-C オーステナイト鋼の疲労き裂の停留機構を理論的に理解し、汎用化するための研究に取り組んでいるので、学会などの機会に是非ご討論いただけると幸甚である。

参考文献

- 1) M.Koyama, E.Akiyama and K.Tsuzaki : ISIJ Int., 53 (2013), 1089.
- 2) 小山元道, 秋山英二, 津崎兼彰 : 鉄と鋼, 100 (2014), 1123.
- 3) D.R.Steinmetz, T.Jäpel, B.Wietbrock, P.Eisenlohr, I.Gutierrez-Urrutia, A.Saeed-Akbari, T.Hickel, F.Roters and D.Raabe : Acta Mater., 61 (2013), 494.
- 4) M.Koyama, T.Sawaguchi and K.Tsuzaki : ISIJ Int., 53 (2013), 323.
- 5) M.Koyama, T.Sawaguchi, T.Lee, C.S.Lee and K.Tsuzaki : Mater.Sci.Eng.A, 528 (2011), 7310.
- 6) S.-J.Lee, J.Kim, S.N.Kane and B.C.De Cooman : Acta Mater., 59 (2011), 6809.
- 7) M.Koyama, T.Sawaguchi and K.Tsuzaki : Philos.Mag., 92 (2012), 145.
- 8) M.Koyama, E.Akiyama, T.Sawaguchi, D.Raabe and K.Tsuzaki : Scripta Mater., 66 (2012), 459.
- 9) M.Koyama, E.Akiyama, K.Tsuzaki and D.Raabe : Acta Mater., 61 (2013), 4607.
- 10) M.Koyama, A.Bashir, M.Rohwerder, S.V.Merzlikin, E.Akiyama, K.Tsuzaki and D.Raabe : J.Electrochem. Soc., 162 (2015), C638.
- 11) M.Koyama, E.Akiyama and K.Tsuzaki : Scripta Mater., 66 (2012), 947.
- 12) M.Koyama, E.Akiyama and K.Tsuzaki : ISIJ Int., 53 (2013), 1268.
- 13) I.-J.Park, K.-H.Jeong, J.-G.Jung, C.S.Lee and Y.K.Lee : Int.J.Hydrogen Energ., 37 (2012), 9925.
- 14) R.A.Hadfield : Manganese-Steel : Manganese In Its Application To Metallurgy, Some Newly-Discovered Properties Of Iron And Manganese, Institution, London, (1888), 1
- 15) P.H.Adler, G.B.Olson and W.S.Owen : Metall.Mater. Trans.A, 17 (1987), 1725.
- 16) Y.N.Dastur and W.C.Leslie : Metall.Trans.A, 12 (1981), 749.
- 17) W.S.Owen and M.Grujicic : Acta Mater., 47 (1998), 111.
- 18) S.Allain, O.Bouaziz, T.Lebedkina and M.Lebyodkin : Scripta Mater., 64 (2011), 741.
- 19) I.Karaman, H.Sehitoglu, K.Gall, Y.I.Chumlyakov and H.J.Maier : Acta Mater., 48 (2000), 1345.
- 20) W.Elber : Damage tolerance in aircraft structures, ed.by M.S.Rosenfeld, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1971), 230.
- 21) M.Koyama, Z.-J.Xi, Y.Yoshida, N.Yoshimura, K.Ushioda and H.Noguchi : ISIJ Int., 55 (2015), 2463.
- 22) G.Oates and D.V.Wilson : Acta Metall., 12 (1964), 21.
- 23) B.Li, M.Koyama, E.Sakurada, N.Yoshimura, K.Ushioda and H.Noguchi : Int.J.Fatigue, 87 (2016), 1.
- 24) S.Nishida, N.Hattori and T.Shimada : J.Soc.Mat.Sci. Japan, 43 (1994) 324.

(2016年1月28日受付)