

# 結晶粒超微細化が拓く鉄鋼材料の新しい可能性

New Possibilities of Steels Opened Up by Ultra Grain-refinement

 土 伸泰 Nobuhiro Tsuji 京都大学大学院工学研究科 材料工学専攻 教授 京都大学構造材料元素戦略研究拠点 (ESISM)

# し はじめに

我々の社会で用いられているバルク金属材料のほぼ全て は、多数の結晶粒から成る多結晶体である。多結晶体金属の 結晶粒径を微細にすると強度が増大することは従来からよく 知られており、例えば降伏応力(σ<sub>y</sub>)と平均粒径(d)の間には、 以下に示すHall-Petch則が成り立つ。

 $\sigma_{v} = \sigma_{0} + kd^{-\frac{1}{2}} \tag{1}$ 

ここでσ<sub>0</sub>, kは、材料によって異なる定数であり、それぞれ 摩擦応力、Hall-Petch係数と呼ばれる。Hall-Petch則は、降伏 応力に限らず、種々のひずみ量での変形応力、引張強さ、あ るいは破壊応力に対しても概ねよく成り立つことが知られて いる。Hall-Petchの関係は経験則であり、その基礎が理論的 に完全に解明されているわけではないが、よく知られている 説明の一つに転位のpile-upモデルがある。多結晶体の隣接結 晶粒の間では結晶方位が異なり、すべり面は粒界で不連続と なるから、転位は粒界を越えて連続的にすべり運動すること が幾何学的に不可能である。多結晶体に力を加えたとき、あ る結晶粒内の転位源が活性化され、そこから発生したn本の 転位が粒界で止められ堆積 (pile-up) しているものとする。 この時、堆積した先頭の転位には、外部応力(σ)のn倍の集 中応力が作用している。この集中応力がある値 (σ\*) に達し た時に、隣接結晶粒内の転位源を活性化する、あるいは新た な転位源を作り出すことができれば、塑性変形が隣接粒に伝 播し、多結晶体は巨視的な降伏を起こすと考える。すなわち、 多結晶体の降伏条件は、

 $n\sigma = \sigma^*$ 

と表すことができる。外部応力 $\sigma$ の下でのn本の転位の堆積 距離Lは、

$$L = \frac{n\mu b}{\pi (1 - \nu)\sigma} \tag{3}$$

と表すことができる。ここで $\mu$ 、b、 $\nu$ はそれぞれ剛性率、 バーガースベクトルの大きさ、ポアソン比である。Lの最大 値は粒径の半分程度 (0.5 *d*) と見積もることができるので、 (2), (3) 式より、

$$\sigma = \left[\frac{2\mu b\sigma^*}{\pi \left(1-\nu\right)}\right]^{\frac{1}{2}} d^{-\frac{1}{2}}$$
(4)

となり、Hall-Petch則の摩擦応力項以外の部分が得られる<sup>1:3)</sup>。 破壊力学によれば、引張応力 $\sigma$ の下での引張方向に垂直な 長さ2aのき裂先端における応力拡大係数 $K_i$ は、

$$K_i = \sigma \left(\pi a\right)^{\frac{1}{2}} \tag{5}$$

と表すことができる<sup>4)</sup>。例えばへき開破壊を考えた場合、特 定の結晶面に沿ったへき開クラックはやはり粒界で止められ るので、ある結晶粒内に発生するクラックの最大の大きさは 結晶粒径d程度となる。すなわち、(5)式から、結晶粒径の微 細化によってクラック先端での応力集中が低減され、脆性破 壊の進展も抑制されると考えられる。これは前述のpile-upモ デルにおいて結晶粒微細化とともに転位の堆積距離が減少 し、応力集中が低減するという考え方と相似である。実際に、 結晶粒微細化による破壊靭性の向上や、フェライト鋼の延生-脆性遷移温度の低下が数多く報告されている。

また、加工硬化や析出強化により材料を強化すると、多く の場合引張延性が低下するが、結晶粒微細化強化による延性 の低下は見られず、むしろ粗大結晶粒組織に由来した低延性 が改善されることが従来から認識されてきた。すなわち、結 晶粒微細化強化は、加工硬化や析出・分散強化とは異なり、 多結晶金属材料の延性を維持したまま強度と靭性を向上させ ることのできる優れた強化法と考えられており、あらゆる金 属材料において、力学特性向上のための結晶粒微細化が古く から行われてきた。鉄鋼材料においても結晶粒微細化は間断 なく追求されており、例えば溶接用厚鋼板の靭性向上を目的 に結晶粒を微細化しようとした制御圧延<sup>5,6</sup>とよばれる加工熱 処理プロセスによれば、最小フェライト粒径約5µmが達成さ れている。しかし、通常のプロセスにより得られるバルク金 属材料の最小平均粒径は約10µmであり、現状では金属材料 の結晶粒微細化は十分に追求できているとは言い難い<sup>7</sup>。

これに対して、Takakiら<sup>8,9)</sup>は、粉末冶金プロセスや加工を 受けたマルテンサイトの逆変態プロセスを用いてフェライト 鋼、オーステナイト鋼の結晶粒径を1um以下に微細化し、超 微細粒鋼に関する先駆的な研究を行なった。また1990年代 後半には、スーパーメタルプロジェクト<sup>10)</sup>および超鉄鋼プロ ジェクト<sup>11)</sup>とよばれる大型研究プロジェクトが実施され、最 終加工温度を極限まで低くした大圧下熱間加工・冷却プロセ スや温間多方向強圧延プロセスなどによる鋼の結晶粒超微細 化が探索された。1990年ごろには、バルク金属材料に非常に 大きな塑性変形を加えることで結晶粒径が数百nmまで超微 細化されることが明らかとなり、超微細粒金属材料研究に大 きなブレークスルーをもたらした。巨大ひずみ加工 (Severe Plastic Deformation: SPD) プロセスと超微細粒金属材料に 関する研究は、現在に至るまで世界各国で活発に行われてい る<sup>12)</sup>。日本においては「巨大ひずみ加工 | 重点領域<sup>13)</sup>、「バル クナノメタル」新学術領域<sup>14)</sup>という科研費プロジェクトが実 施され、超微細粒金属の基礎的学理における大きな進展を得 ている。本稿では、鉄鋼材料の結晶粒超微細化 (バルクナノ メタル化) とその可能性について、主に筆者自身が得た実験 結果を例示しながら議論を行いたい。

#### 2 結晶粒超微細化に伴う 力学特性の変化

Figure1に、種々の粒径を有するTi添加極低炭素IF (interstitial free) 鋼の室温引張試験により得られた公称応力 -公称ひずみ曲線を示す<sup>15)</sup>。IF鋼はまずARB (accumulative roll bonding) と呼ばれる巨大ひずみ加工法<sup>12)</sup> により相当圧 下ひずみ4.0まで強加工され、平均粒厚さ (*d*) 450 nmの伸長 超微細粒組織とされている。これを焼鈍することによって回 復と粒界移動 (粒成長) が進行し、様々な粒径のフェライト 単相組織が得られる<sup>15-19)</sup>。約600℃以上の温度の焼鈍で、粒内 転位密度が低い等軸結晶粒からなる再結晶相当の組織が形成 される。ARB加工まま材 ( $d = 0.45 \mu$ m) は、非常に高い強度 を示し、引張強さが800 MPaに達する。これは出発材 ( $d = 30 \mu$ m) の引張強さ (280 MPa) の3倍近い高強度である。し かし引張変形早期にくびれを発生して破断し、均一伸び・全 伸びはともに小さい。平均粒径の増加とともに強度は低下 するが、延性が回復するのは平均粒径が約1µm以上になっ てからであり、強度はすでに大きく低下している。また、IF 鋼は侵入型固溶原子がほぼ存在しないため通常は連続降伏 を示すが、粒径が2µm程度以下になると応力ひずみ曲線の 形状が不連続降伏的になり、粒径1µm近傍では降伏点降下 とリューダース変形を示す<sup>15-19</sup>。このような超微細粒組織の みに観察される不連続降伏現象は、純アルミニウム<sup>1620</sup>、純 銅<sup>21)</sup>、オーステナイト鋼<sup>2224)</sup>、CoCrNi中エントロピー合金<sup>25)</sup>、 純チタン<sup>26)</sup>、マグネシウム合金<sup>27)</sup>など、通常はやはり連続降 伏を示す金属・合金においても見出されており、材料の種類 によらずに現れる超微細粒組織特有の現象であると考えられ る。我々は、これを粒内の既存転位・転位源の枯渇に基づき 説明するモデルを構築しつつある<sup>28)</sup>。

Figure1に示した種々の粒径のIF鋼の降伏応力を $d^{-1/2}$ に対 して示したもの (Hall-Petch プロット)が、Fig.2である。こ こでは、試料が連続降伏を示す場合は0.2%耐力を、平均粒 径が2 $\mu$ m以下となって不連続降伏を示す場合は上降伏応力 を降伏応力として採用している。粒径約3 $\mu$ m以上の試料は、  $d^{-1/2}$ に対してよい直線関係を示す。ただしこの場合のHall-Petch係数 (k)は200~270 MPa  $\mu$ m<sup>1/2</sup>であり<sup>15,16,18,19</sup>、従来 純鉄や多くのフェライト鋼で報告されてきた値 (約600 MPa  $\mu$ m<sup>1/2</sup>)よりも非常に小さい。また、平均粒径が約2 $\mu$ m以下 になると、粗大粒域のHall-Petch関係の延長線から降伏応力 の値が大きく外れ、高い値を示すようになる。こうした extra Hall-Petch hardening は、純アルミニウムや高純度鉄などで も確認されている<sup>20,29</sup>。extra hardening が生じる領域は、降



Fig.1 Engineering stress-strain curves of the IF steel severely deformed at 500°C by the ARB process up to an equivalent strain of 4.0 and subsequently annealed at various temperatures ranging from 500°C to 800°C for 1.8 ks<sup>15</sup>). The mean grain sizes (*d*) are indicated in the figure.



Fig.2 Yield stress of the IF steel plotted as a function of inverse square root of the mean grain size <sup>15)</sup>.

伏挙動が不連続降伏に変化した領域と重なっており、超微細 粒材のextra hardening現象は降伏挙動の変化と密接に関連 していると考えられる<sup>15,29</sup>。

上述のように、Hall-Petch 則から偏倚した予想外の強化も 見られ、フェライト鋼の強度は結晶粒超微細化によって大き く増大する。一方、Fig.1に示したように、粒径が1 μm以下 に超微細化すると、引張延性、特に均一延性が著しく低下す る。こうした引張延性の低下は、多くの超微細粒金属材料に 共通して見られるものであり、超微細粒材料の実用化を考え る場合の大きな問題となる。結晶粒超微細化に伴う引張延性 (均一伸び)の低下は、塑性不安定現象により理解できる<sup>16,30)</sup>。 引張変形中になんらかの原因で平行部にくびれが発生した場 合、くびれ部の断面積が減少し、くびれ部の引張応力は非く びれ部よりも高くなる。しかし、くびれ部は非くびれ部より も塑性ひずみが大きく、より加工硬化していることから、く びれが進展するかどうかはくびれ部における引張応力の増大 と加工硬化との兼ね合いで決まることになる。くびれによる 断面積の減少量をdA (>0)、くびれ部の加工硬化による変形 応力の増大をdo(>0)とすると、くびれ部を変形させるのに 必要な力が、非くびれ部を変形させるのに必要な力よりも小 さければくびれが進展するという考え方より、くびれが進展 する条件として次式を立てることができる。

 $(\sigma + d\sigma)(A - dA) \le \sigma A$ (6)

$$\begin{pmatrix} dA/\\ A \end{pmatrix} = d\varepsilon$$
 であるので、これより次式が得られる。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon}\right) \leq \sigma \tag{7}$$

これは変形応力がひずみ速度に依存しない場合の塑性不安定



Fig.3 Schematic illustration showing the change in plastic instability points with increasing the yield strength by grain refinement, according to Considère criterion. It is assumed that the strain hardening rate does not change<sup>30</sup>.

条件であり、Considèreの式としてよく知られている。

結晶粒超微細化に伴う塑性不安定点の変化を、Fig.3に模式的に示す<sup>30)</sup>。Figure1からもわかる通り、結晶粒超微細化により材料の降伏応力が増大する。Figure3では簡単のために、降伏後の加工硬化率  $(d\sigma/d\epsilon)$ は粒径が変化しても一定であるとしている。降伏応力の増大とともに、(7)式の塑性不安定条件を満たす点、すなわち変形応力( $\sigma$ )と加工硬化率  $(d\sigma/d\epsilon)$ が一致する点は、引張変形のより初期に現れるようになる。引張試験における塑性不安定の発生点、すなわち平行部のくびれの伸展の開始点の引張ひずみは、均一伸びと一致するはずであり、実際に多くの超微細粒材料の均一伸びは、塑性不安定点とよく一致する。

以上の事柄から、結晶粒超微細化による引張延性(均一 伸び)の低下は、塑性不安定の早期発現により理解でき、超 微細粒材料の本質的な特徴であると考えられる。1節で、結 晶粒超微細化は延性を損なわずに材料を強化できると述べ たが、これは最小粒径せいぜい5~10µm程度までの結晶 粒微細化の範囲で成り立つものであり、粒径1µm以下の 超微細化を視野に入れた場合には考えを改めなければなら ない。特に、加工硬化能が相対的に低いフェライト鋼など のBCC金属、あるいはアルミニウムの場合、結晶粒超微細 化による塑性不安定の早期発現(均一伸びの低下)は、不 可避であるように思われる。しかし、(7) 式に基づく理解 は、その克服法をも示唆してくれる。すなわち、何らかの 要因によって材料の加工硬化率  $(d\sigma/d\epsilon)$  を上げることが できれば、高い強度を示す超微細粒組織であっても、十分 大きな引張延性を得ることが可能であると考えられる<sup>30)</sup>。 実際にこうした考え方に基づき、高い強度と十分な引張延

性を両立した超微細粒鋼が得られている。例えば、後述す るように超微細粒組織の形成プロセスを工夫して、超微細 粒フェライトマトリクス中に微細なセメンタイトが分散した 組織を作りこめば、高い強度と大きな均一伸びが両立でき る<sup>31-36)</sup>。微細析出物の分散による超微細粒組織の高延性化は、 銅合金<sup>37)</sup> やマグネシウム合金<sup>27)</sup> でも達成されている。また 鋼はマトリクスが様々な相変態を起こすことから、これらを 利用して種々の優れた組織を作り込むことができる。軟質な フェライト相と硬質なマルテンサイト(またはベイナイト) 相からなるDual Phase (DP) 鋼は、高い強度と大きな延性を 両立させることのできる優れたミクロ組織として知られてい る。DP鋼の組織を超微細化した場合には、引張延性が損なわ れることなく、高い強度と延性を両立できる<sup>30,33,37)</sup>。DP鋼に 残留オーステナイトを導入すればさらに優れた機械的性質が 得られること<sup>33)</sup>、超微細粒DP鋼は優れた圧壊特性を有する こと<sup>33,39)</sup>なども明らかとなっている。残留オーステナイトを 含む場合には、変形誘起マルテンサイト変態によってもたら されるいわゆるTRIP (transformation induced plasticity) 効 果<sup>6</sup>の発現が期待される。実際、準安定オーステナイト鋼に おいてオーステナイト相を超微細粒化した場合、TRIP効果 によって高い強度と大きな延性が得られる40。

以上のように、超微細粒鋼において高強度と高延性を両立 させるためのキーワードは、組織の複相化である<sup>300</sup>。一方で 上記の結果と考察を受け、単相超微細粒金属の場合には、塑 性不安定の早期発現(均一延性の低下)を抑制することは困 難ではないかと筆者は考えていた。しかしながら最近、単相 金属でありながら、サブミクロンサイズまで結晶粒を超微 細化しても引張延性が損なわれない例が、オーステナイト 鋼<sup>2224)</sup>、高・中エントロピー合金<sup>25,41)</sup>、純チタン<sup>26)</sup>、Cu-Al合 金<sup>4245)</sup> などで見出されている。その一例として、22Mn-0.6C (mass%) オーステナイト鋼の応力-ひずみ曲線をFig.4に示 す<sup>24)</sup>。図中の四角はマクロくびれの開始点を示している。こ



Fig.4 Engineering stress-strain curves of a 22Mn-0.6C (mass%) austenitic steel having different grain sizes (21  $\mu$ m and 576 nm)<sup>24)</sup>.

の合金は変形中に多数の変形双晶が生じて高い強度と延性 を示すTWIP (twinning induced plasticity) 鋼と呼ばれるも のの中でも高強度型の鋼であり、通常の粗大粒径 (21 μm) であっても900 MPaの高い引張強さと80%の大きな引張延 性を示す。この鋼に対して、通常の冷間圧延と焼鈍を繰り返 すことによって、平均粒径576 nmの完全再結晶超微細粒組 織を得ることに成功した。得られた超微細粒材は、FCC構 造を有するオーステナイト鋼の欠点である降伏応力が800 MPa超まで向上するとともに、降伏後も良好な加工硬化を 示し、1200 MPaの引張強さと50%の引張延性を示している (Fig.4)。

上にあげた強度と延性を両立する種々の単相超微細粒材 料の特徴は、いずれも完全再結晶組織を有する点にある。塑 性変形を受けた材料はすでに大きく加工硬化しており、さら に加工硬化を起こす余地が限られるため、塑性不安定が早期 に発現して引張延性(均一伸び)が小さい。一般に加工硬化 材の延性を回復するために焼鈍熱処理が行われるが、フェラ イト単相鋼 (Fig.1) やアルミニウムの場合には、再結晶完了 状態で粒径が1µm以上になり、延性が回復した時点ではす でに強度が大きく低下していた。それに対して上述の材料で は、粒径数百nmの完全再結晶組織が得られている。しかし、 これらの材料がフェライト鋼やアルミニウムと比べて元々 高い加工硬化能を有しているとはいえ、降伏応力(応力レベ ル)が増大した超微細粒組織において大きな均一延性を得る ためには、何らかの加工硬化の上積みが必要であると考えら れる。この詳細についてはまだ不明な点が多いが、京都大学 構造材料元素戦略研究拠点 (Elements Strategy Initiative for Structural Materials: ESISM) では、プラストン (Plaston) という塑性変形全般を包含する新しい概念をもとに、これら バルクナノメタルの優れた力学特性を基礎的に解明しようと している46)。

ところで、前述のようにフェライト単相鋼などは結晶粒超 微細化により引張延性が低下するが、決して脆性的になっ たわけではない。実際に、Fig.1においてもIF鋼のくびれ後 の局部延性は結晶粒を微細化してもほとんど変化せず、破 断試料には延性破面が観察される。超微細粒材は、前述のよ うに引張応力に対して不安定であるが、塑性 (plasticity) を 失ったわけでは決してない。実際、例えば超微細粒フェライ ト鋼が優れた曲げ特性<sup>47)</sup> や張出し成形性<sup>48)</sup> を保持している ことが実験的に確かめられている。また、超微細粒フェラ イト鋼が優れた高速変形特性を有することも報告されてい る<sup>33,49,50)</sup>。フェライト鋼においても超微細粒材の非常に高い 強度は魅力的であり、こうした特性を生かした応用が期待さ れる。

フェライト鋼の結晶粒超微細化により、延性-脆性遷移温

度が大きく低下することが報告されている<sup>8,51)</sup>。しかしなが ら、超微細粒鋼の朝性に関する実験例はまだ少なく、その機 構の解明も十分ではなかった。それに対してTanakaら<sup>52)</sup>は、 巨大ひずみ加工により作製されたIF鋼の延性-脆性遷移温度 とひずみ速度を用いて得られる活性化エネルギーが結晶粒微 細化の影響を受けないことを示し、延性-脆性遷移温度の低 下は転位の移動度の増大によるものではないとまず結論付け ている。そして、超微細粒内のクラック先端から放出された 転位が近隣の粒界で止められシールディング効果をもたらす とともに、粒界から転位が放出されることによって応力集中 を緩和するというShimokawaら<sup>52,53)</sup>の分子動力学計算によ る描像をもとに、結晶粒超微細化による低温靭性の向上は転 位源の増加によるものであり、粒界は転位の障害物であると ともに、核生成場所および消滅場所でもあるという重要な結 論を得ている。

水素脆性は、さらなる高強度化が要求される種々の鉄鋼材 料において大きな問題となっている。Shibataら<sup>5456)</sup>は、マル テンサイト鋼における水素脆性クラックはほとんどの場合 旧オーステナイト粒界から発生することを示し、相変態前の オーステナイト粒を微細化すると水素脆性が抑制されるこ とを見出した。またBaiら<sup>57,58)</sup>は、高Mnオーステナイト鋼 (TWIP鋼)における水素脆性クラックの発生点がオーステナ イト粒界であり、オーステナイト結晶粒径を1μm以下まで 超微細化することで水素脆性が抑制されることを見出してい る。このように、鋼の結晶粒超微細化は、当初の期待通り種々 の靭性の向上にも効果的であると考えられ、さらなる研究の 進展が期待される。

### 3, 超微細粒組織の作り込み

最小粒径10µm程度であった結晶粒微細化の世界にブレ イクスルーをもたらしたのは、巨大ひずみ加工 (SPD) によ るサブミクロン結晶粒の創製であった。様々なバルク超微細 粒材料を作製することが可能になり、多結晶金属に関する知 見は大きく広がった。一方、超微細粒金属の構造材料として の実用化には、依然として大きな壁がある。通常の金属加工 プロセスにおいて、対数相当ひずみ4~5以上の巨大な塑性 ひずみを累積することは難しい。実験室規模で大きな成功 をあげたHPT (High Pressure Torsion) 法やECAE (Equal-Channel Angular Extrusion) 法<sup>12)</sup>は、特殊な加工装置を必要 とするバッチプロセスであり、製造材料の大型化とプロセス の連続化に困難がある。圧延を利用したARB法は、原理的に は大型連続化が可能であるが、例えば鉄鋼産業は巨大な製造 設備を基盤としたプロセス産業であるため、新しい材料の製 造にあたっては常に現有設備への適合を求められる。設備更 新時に超微細粒鋼の製造を採用するためには、従来材料を凌 駕する優れた特性など、十分な理由が必要となるだろう。こ うしたことから、超微細粒金属材料の実用化は、大型素形材 ではなく、寸法の小さな材料への適用から開始されると考え られる。実際に、超微細粒組織を有する高強度ネジやステン レス鋼箔帯の実用化が報告されている<sup>59)</sup>。

一方、より簡便なプロセスで超微細粒組織を作り込むプロ セスの研究も、平行して行われている。例えば多軸鍛造(multi directional forging: MDF)<sup>60)</sup>による巨大ひずみ加工は、広 範な金属材料に適用できる現実的な手法であろう。ところ で、超微細粒金属を得るために巨大ひずみ加工は必須であろ うか。ここではまず、巨大ひずみ加工によりなぜ超微細粒組 織を得ることができるのかを考えてみたい。ただしその詳細 は別稿<sup>61-63)</sup>で論述しているので、本稿では要点のみ述べる。

従来の金属学において、結晶粒の微細化は、塑性変形し た材料を高温で焼鈍熱処理する場合に生じる再結晶現象に よって達成されてきた。一方、巨大ひずみ加工の多くは再 結晶の起こり得ない室温などの低温で実施され、焼鈍熱処 理も行われない加工ままで超微細粒組織が形成される。再 結晶によらない巨大ひずみ加工時の超微細粒組織の形成は、 grain subdivision <sup>64,65)</sup> により理解することができる。grain subdivisionとは、そもそもFCC金属の変形組織の発達を理 解するために提案された機構であり、その模式図をFig.5に 示す。 金属材料の塑性変形は、 多くの場合転位のすべり運 動によりもたらされる。マクロな塑性ひずみを生じるため に、結晶中では膨大な数の転位が運動し、それらの一部は転 位同士や材料組織によってトラップされ、蓄積されていく。 個々の転位は弾性場を有するので、それを緩和するように転 位が動ける範囲で再配列し、低エネルギー構造 (low-energy configurations) をとろうとする。そうして生じる典型的な変 形組織が転位セルである。このように偶発的に蓄積されてい く転位により形成される転位境界を、incidental dislocation boundary (IDB) という。一方、多結晶体中の各粒は、隣接 粒により変形を拘束されるため、同一粒内でも領域によって



Fig.5 Schematic illustration showing the grain subdivision process during deformation of polycrystalline metals <sup>61</sup>.

活動するすべり系の種類や総量(slip pattern)が異なる。slip patternの異なる各領域は異なる方位回転をするため、変形 とともに領域間には方位差が生まれ、方位差を受け持つた めのgeometrically necessary boundary (GNB)が形成され る。IDBおよびGNBという変形誘起境界によって結晶が分 断されていくのが、grain subdivisionプロセスである。その 形成理由から想像できる通り、塑性ひずみ量の増加とともに GNBの方位差は増大し、また各領域はさらに細かく分断さ れていく。ある程度以上の塑性ひずみで形成されたGNBは、 加工ままで十分シャープな粒界構造を有している。相当ひず み4~5以上の巨大ひずみ加工後には、大きな方位差を持つ GNBによりサブミクロンサイズに分断され加工方向に伸び た、伸長超微細粒組織が形成される。こうした形成機構から わかる通り、巨大ひずみ加工により形成される超微細粒組織 は、変形組織としての特徴を有している。

以上の理解に基づくと、grain subdivisionを加速すること ができれば、現実的な塑性ひずみ量で超微細粒組織を得るこ とができるはずである。我々は、塑性変形と相変態を適切に 組み合わせることによる超微細粒組織の加速形成を提唱して いる<sup>60</sup>。例えば、炭素鋼のマルテンサイトは、相変態ままで転 位などの格子欠陥密度が高く、同一オーステナイト粒内に複 数のバリアントのマルテンサイト晶が生じるため、一種の微 細粒組織となっている<sup>67)</sup>。そうした組織を有する炭素鋼のマ ルテンサイトを出発組織とすると、50%程度の冷間圧延と温 間域温度の焼鈍によって、超微細粒フェライト組織を得るこ とができる<sup>31,32)</sup>。鋼のマルテンサイトは炭素の過飽和固溶体 であるので、焼鈍時に炭素が微細な炭化物として均一に析出 し、次の変形時にフェライト中の転位の運動を妨げて加工硬 化率を向上させ、結果として均一伸びが改善されるという利 点もある。また、熱間圧延後フェライト+オーステナイト温 度域から急冷して得られるフェライト+マルテンサイトDP 組織を出発材として、90%程度の冷間圧延と焼鈍を行うと、 粒径1µm以下のフェライトと微細セメンタイトから成る超 微細粒組織が得られる<sup>33-36)</sup>。こうしてできた超微細フェライ ト+炭化物組織は、高い強度と十分な引張延性を両立する。

1節で述べた制御圧延プロセスは、母相の塑性変形と相変 態を組み合わせた加工熱処理プロセスである。ここでは未再 結晶状態の加工硬化オーステナイトをフェライト変態させる ことにより、伸長したオーステナイト粒界に加え、粒内の転 位や転位組織をフェライトの核生成サイトとして多数のフェ ライトを生成させ、微細化に繋げている。最近Zhaoら<sup>68-70</sup> は、10Ni-0.1C鋼の高温加工熱処理中にオーステナイトから フェライトへの動的相変態 (dynamic transformation : DT) 現象とフェライトの動的再結晶 (dynamic recrystallization : DRX) 現象を組み合わせると、粒径1µm以下の超微細粒組 織が得られること、得られた超微細粒材が高い強度と十分な 引張延性を示すことを見出した。この場合の組織形成過程 をFig.6に模式的に示す。ある条件下でオーステナイトを加 工すると、主にオーステナイト粒界に沿って微細なフェライ トが変形中に (動的に) 生成する。材料は引き続き加工を受 けるが、相変態完了までの間はオーステナイト+フェライト の二相組織であり、高温ではフェライトの方がオーステナイ トよりも軟らかいので、フェライト相に塑性ひずみが集中す る。微細なフェライトにひずみが集中することにより、比較 的小さなひずみでフェライトの動的再結晶が進行し、超微細 粒組織が得られる。このプロセスは、現時点では特定の鋼の 組成と加工熱処理条件(温度、加工度、ひずみ速度)で生じる ものであるが、従来の高温加工熱処理プロセスの延長で超微 細粒鋼を製造するためのヒントとなる興味深い結果である。 このように超微細粒組織を得るためのプロセスも、組織形成 原理の基礎的理解に基づいて進化を遂げつつある。特に鋼は 多様な相変態が生じうる材料であり、組織制御の大きな可能 性が存在すると考えられる。

### 4 おわりに

本稿では、超微細粒材料・バルクナノメタルの研究の進 展を、鉄鋼材料に焦点を絞って紹介した。本稿で示したよう に、従来の結晶粒微細化範囲は限定的であり、金属材料の結 晶粒超微細化には大きなフロンティアが残されている。過去 20年の間に超微細粒研究は大きな進展を遂げ、再結晶に関す る概念も大きく変化しつつある。少なくとも研究室レベルで は、粒径100 nmサイズの超微細粒組織を簡単に得ることが できる。また「粒界だらけ」の超微細粒金属は、従来の粗大粒 金属材料が決して示さない特異な力学特性をしばしば示す。 こうした特異現象の解明を通じて、転位論及び材料強度学も



Fig.6 Schematic illustration showing the grain refinement process through dynamic transformation (DT) and subsequent dynamic recrystallization (DRX) mechanisms during a high temperature thermomechanical process<sup>68</sup>.

大きな進展を遂げることができると思われる。社会の基盤を 構成する構造材料には高い安全性と信頼性が求められること もあり、新構造材料の発見・開発から実用化までは、十年単 位の時間がかかることが普通である。構造材料に限らず、20 ~30年前に活発に基礎研究された素材や技術が、時代や社会 環境の変化と相まって一世代後に日の目をみることも珍しく ない。そうした観点からすると、過去20年間活発に行われて きた超微細粒金属材料の基礎研究は、材料科学を発展させる だけでなく、中長期的に実用構造材料にも大きな恩恵をもた らすことができると信じている。

最後に、本稿で示した研究結果の多くは、研究室のスタッ フ・学生の皆さんの努力の成果である。また、「バルクナノメ タル」新学術領域研究、京都大学構造材料元素戦略研究拠点 (ESISM)というプロジェクトにおける参画研究者の方々と の活発な議論無くしては、本稿に記した理解は得られなかっ た。関係各位に深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- J.Weertman and J.R.Weertman : Elementary Dislocation Theory, Oxford University Press, (1992)
- 2)加藤雅治:入門転位論,裳華房,(1999)
- 3) 竹内伸:結晶塑性論,内田老鶴圃,(2013)
- 4) T.L.Anderson 著, 粟飯原周二監訳, 金田重裕・吉成仁志 訳:破壊力学 基礎と応用, 第3版, 森北出版, (2011)
- 5)小指軍夫:制御圧延・制御冷却—圧延による材質創製の 流れ(叢書 鉄鋼技術の流れ—第1シリーズ),日本鉄鋼協 会,(1997)
- 6) 牧正志:鉄鋼の組織制御 その原理と方法,内田老鶴圃, (2015)
- 7) 辻伸泰:鉄と鋼, 88 (2002), 359.
- S.Takaki, K.Kawasaki and Y.Kimura : J. Mater. Process. Tech., 117 (2001), 359.
- 9)高木節雄:鉄と鋼, 80 (1994), N529.
- 10) 粟飯原周二: JRCM News, No.191 (2002), 2.
- 11)長井寿:超鉄鋼 強度2倍×寿命2倍の実力と可能性,日
   刊工業新聞社,(2006)
- 12) A.Azushima, R.Kopp, A.Korhonen, D.Y.Yang, F.Micari, G.D.Lahoti, P.Groche, J.Yanagimoto, N.Tsuji, A.Rosochowski and A.Yanagida : CIRP Annals - Manufacturing Technology, 57 (2008), 716.
- 13) http://www.mext.go.jp/a\_menu/shinkou/hojyo/ 1288416.htm
- 14) http://www.mext.go.jp/a\_menu/shinkou/hojyo/ chukan-jigohyouka/1327177.htm
- 15) Si Gao: PhD Thesis, Kyoto University, (2016)

- N.Tsuji, Y.Ito, Y.Saito and Y.Minamino : Scripta Mater., 47 (2002), 893.
- 17) 紙川尚也, 辻伸泰, 齋藤好弘: 鉄と鋼, 89 (2003), 273.
- S.Gao, M.Chen, S.Chen, N.Kamikawa, A.Shibata and N.Tsuji : Mater. Trans., 55 (2014), 73.
- 19) S.Gao, M.Chen, M.Joshi, A.Shibata and N.Tsuji : J. Mater. Sci., 49 (2014), 6536.
- N.Kamikawa, X.Huang, N.Tsuji and N.Hansen : Acta Mater., 57 (2009), 4198.
- 21) Y.Z.Tian, S.Gao, L.J.Zhao, S.Lu, R.Pippan, Z.F.Zhang and N.Tsuji : Scripta Mater., 142 (2018), 88.
- 22) R.Ueji, N.Tsuchida, D.Terada, N.Tsuji, Y.Tanaka,
  A.Takemura and K.Kunishige : Scripta Mater., 59 (2008), 963.
- 23) R.Saha, R.Ueji and N.Tsuji : Scripta Mater., 68 (2013), 813.
- 24) Y.Z.Tian, Y.Bai, L.J.Zhao, S.Gao, H.K.Yang,
  A.Shibata, Z.F.Zhang and N.Tsuji : Mater. Charact., 126 (2017), 74.
- S.Yoshida, T.Bhattacharjee, Y.Bai and N.Tsuji : Scripta Mater., 134 (2017), 33.
- 26) D.Terada, M.Inoue, H.Kitahara and N.Tsuji : Mater. Trans., 49 (2008), 41.
- 27) R.Zheng, T.Bhattacharjee, A.Shibata, T.Sasaki,
  K.Hono, M.Joshi and N.Tsuji : Scripta Mater., 131 (2017), 1.
- 28) N.Tsuji, M.Hishida, S.Gao, N.Kamikawa, A.Godfrey, X.Huang and N.Hansen : to be submitted.
- 29) S.Gao, A.Shibata, M.Chen, N.Park and N.Tsuji : Mater. Trans., 55 (2014), 69.
- N.Tsuji, N.Kamikawa, R.Ueji, N.Tanaka, H.Koyama and D.Terada : ISIJ Int., 48 (2008), 1114.
- N.Tsuji, R.Ueji, Y.Minamino and Y.Saito : Scripta Mater., 46 (2002), 305.
- 32) R.Ueji, N.Tsuji, Y.Minamino and Y.Koziumi : Acta Mater., 50 (2002), 4177.
- 33) Y.Okitsu: PhD Thesis, Kyoto University, (2012)
- 34) Y.Okitsu, N.Takata and N.Tsuji : J. Mater. Sci., 43 (2008), 7391.
- 35) Y.Okitsu, N.Takata and N.Tsuji : Scripta Mater., 60 (2009), 76.
- 36) Y.Okitsu, N.Takata and N.Tsuji : Mater. Sci. Tech., 31 (2015), 745.
- 37) N.Takata, Y.Ohtake, K.Kita, K.Kitagawa and N.Tsuji : Scripta Mater., 60 (2009), 590.

728

- 38) Myeong-heom Park : PhD Thesis, Kyoto University (2017)
- 39) Y.Okitsu, T.Naito, N.Takaki, T.Sugiura and N.Tsuji : SAE Int. J.Mater. Manuf., 3 (2010), 237.
- 40) Shuai Chen : PhD Thesis, Kyoto University, (2015)
- 41) S.J.Sun, Y.Z.Tian, H.R.Lin, X.G.Dong, Y.H.Wang,
  Z.J.Zhang and Z.F.Zhang : Materials & Design, 133 (2017), 122.
- 42) Y.Z.Tian, L.J.Zhao, S.Chen, D.Terada, A.Shibata and N.Tsuji : J. Mater. Sci., 49 (2014), 6629.
- 43) Y.Z.Tian, L.J.Zhao, S.Chen, A.Shibata, Z.F.Zhang and N.Tsuji : Scientific Reports, 5 (2015), 16707.
- 44) Y.Z.Tian, A.Shibata, A.F.Zhang and N.Tsuji : Mater. Res. Lett., 4 (2016), 112.
- 45) Y.Z.Tian, L.J.Zhao, N.Park, R.Liu, P.Zhang,
  Z.J.Zhang, A.Shibata, Z.F.Zhang and N.Tsuji : Acta Mater., 110 (2016), 61.
- 46) 辻伸泰:第68回白石記念講座テキスト,日本鉄鋼協会,(2016)
- 47) T.Tomida, K.Miyata and H.Nishibata : "Nanostructured metals and alloys" edited by Sung H. Whang, Woodhead Publishers, (2011), 747.
- 48) R.Yoda, K.Shibata, T.Morimitsu, D.Terada and N.Tsuji : Scripta Mater., 65 (2011), 175.
- 49) Y.Okitsu, N.Takata and N.Tsuji : Scripta Mater., 64 (2011), 896.
- 50) Y.Okitsu and N.Tsuji : Mater. Trans., 55 (2014), 78.
- 51) N.Tsuji, S.Okuno, Y.Koizumi and Y.Minamino : Mater. Trans., 45 (2004), 2272.
- 52) M.Tanaka, K.Higashida, T.Shimokawa and T.Morikawa: Mater. Trans., 50 (2009), 56.
- 53) T.Shimokawa, T.Hiramoto, T.Kinari and S.Shintaku : Mater. Trans., 50 (2009), 2.

- 54) A.Shibata, H.Takahashi and N.Tsuji : ISIJ Int., 52 (2012), 208.
- 55) A.Shibata, T.Matsuoka and N.Tsuji : Steel & Hydrogen 2014 Conference Proceedings, OCAS (2014), 567.
- 56) A.Shibata, Y.Momotani, T.Murata, T.Matsuoka,
  M.Tsuboi and N.Tsuji : Mater. Sci. Tech., 33 (2017),
  1524.
- 57) Y.Bai, Y.Momotani, M.C.Chen, A.Shibata and N.Tsuji : Mater. Sci. Eng. A, 651 (2016), 935.
- 58) Y.Bai, Y.Z.Tian, S.Gao, A.Shibata and N.Tsuji : J. Mater. Res. (2017), in pres. (DOI : 10.1557/jmr.2017.351)
- 59) S.Torizuka, E.Muramatsu, T.Komatsu and S.Nagayama : "Nanostructured metals and alloys" edited by Sung H. Whang, Woodhead Publishers, (2011), 715.
- 60) H.Miura, G.Yu and X.Yang : Mater. Sci. Eng. A, 528 (2011), 6981.
- 61) 辻伸泰:鉄と鋼, 94 (2008), 582.
- 62) 辻伸泰: 軽金属, 62 (2012), 392.
- 63) 牧正志, 古原忠, 辻伸泰, 森戸茂一, 宮本吾郎, 柴田曉伸: 鉄と鋼, 100 (2014), 1062.
- 64) N.Hansen and D.Juul Jensen : Phil. Trans. R. Soc., London, A, 357 (1999), 1447.
- 65) N.Hansen : Metall. Mater. Trans. A, 32 (2001), 2917.
- 66) N.Tsuji and T.Maki : Scripta Mater., 60 (2009), 1044.
- 67) H.Kitahara, R.Ueji, N.Tsuji and Y.Minamino : Acta Mater., 54 (2006), 1279.
- 68) L.Zhao, N.Park, Y.Tian, A.Shibata and N.Tsuji : Scientific Reports, 6 (2016), 39127.
- 69) L.Zhao, N.Park, Y.Tian, S.Chen, A.Shibata and N.Tsuji : Mater. Res. Lett., 5 (2017), 61.
- 70) L.Zhao, N.Park, Y.Tian, A.Shibata and N.Tsuji : Adv. Eng. Mater., 19 (2017), 1600778.

(2017年10月2日受付)