構造用ベースメタルの最高強度への挑戦

鉄の強化機構と限界強度

高木 節 雄*

1. 緒 言

鉄鋼材料に限らず金属材料を強化する方法に、(1)固溶強化、(2)析出強化(分散強化を含む)、(3)転位強化、(4)結晶粒微細化強化の4つの手段があることはよく知られている。いずれも、塑性変形の担い手である転位の運動を何らかの障害物で妨害して降伏強度を増大させようとするもので、障害物に相当するものは、それぞれ(1)固溶した溶質原子、(2)析出物や分散粒子、(3)他の転位、(4)粒界ということになる。ここでまず留意すべきことは、障害物間の距離によって強化機構を2つに分類できることである。固溶強化の場合、数原子間隔で存在する溶質原子が転位に影響を及ぼすのに対して、他の強化機構では、数十nmから数十 μm という広い間隔で存在する障害物が転位に影響を及ぼす。言い換えれば、固溶原子が転位の摩擦力そのものを大きくしているのに対して、他の障害物は、動こうとする転位の運動を妨害して強化に寄与することを意味する。このことは、強化機構の加算則を考えるうえで大変重要であり、固溶強化が他の強化機構と単純に加算できるのに対して、他の強化機構については、個々の強化機構の寄与の程度を考慮に入れて加算の可否が議論されなければならないことを示唆している。一つの強化機構の寄与が極端に大きければ、他の強化機構の寄与が無視できる場合も当然あり得る。

また、強化機構を障害物と転位との相互作用のしかたから見ると、粒界が転位の運動に対して障害壁として働く結晶粒微細化強化(転位のパイラップ機構を前提とする)は、障害

物が転位を直接ピン止めする他の強化機構(ピン止め機構)とは区別される。転位の運動が障害壁によって妨げられる場合、一般にホールペッチの関係としても知られているように、強化量はフランク・リード源(F-R源)と障害壁の間の距離の平方根の逆数に比例する。一方、ピン止め機構の場合、強化量は、障害物間の隙間距離(mean free path; mfp)の逆数に比例する。実用鋼の多くは、いくつかの機構を複数組合せて強化を図っており、強化機構の寄与を定量的に正確に分離することは困難であるが、個々の強化機構の寄与の大きさと組織の関係がある程度正確に把握されていれば、組織制御によって鋼の強度を予測したり、あるいは強化機構の加算則の妥当性をもっと具体的に検討することも可能となる。本稿では、個々の強化機構について微視的組織と強化量の関係を大雑把にはあるが理論的に評価し、著者らの実験結果も織り込みながら、鋼の限界強度について検討を行う。

2. 強化機構に関する概説

(1) 転位のピン止め機構による強化

運動する転位が障害物によってピン止めされる場合、図1に示すように、転位に加わる力とピン止め力の釣り合いから次式が得られる。

$$\tau b \lambda = 2 T \sin \theta \quad (1)$$

ここで、 τ , b , λ , T はそれぞれ外部からの剪断応力、転位のバーガースベクトル、障害物のmfp、転位の張力である。転位の張力は、転位が有する弾性応力場の見積もり方によって変化し、一般的には $T = Gb^2 \sim Gb^2/2$ と推定されている。

* 九州大学教授；工学部材料工学科(〒812 福岡市東区箱崎6-10-1)

Strengthening Mechanisms and Ultimate Strength of Iron; Setsuo Takaki(Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

Keywords: strengthening mechanism, dislocation theory, solid solution, precipitation, work hardening, grain refining, nano-crystal, iron
1997年2月19日受理

図1 転位の張力 T と転位に加わる力の釣り合い (b : 転位のバーガースベクトル)。

G は剪断剛性率 (鉄の場合: $G=80$ GPa) であり, 本稿では以下 $T=Gb^2/2$ として話を進める. $T=Gb^2/2$ を式 (1) に代入して降伏剪断強度 τ_y を求めると次式が得られる.

$$\tau_y = (Gb \sin \theta) / \lambda \quad (2)$$

一般的な析出強化や転位強化の場合, $\theta=\pi/2$ になったときに転位は障害物を迂回して進むことができるので, 式 (2) は $\tau_y=Gb/\lambda$ となるが, 固溶強化のように途中で転位のピン止めがはずれる場合には, θ の値も降伏強度に影響を及ぼす. つまり, θ は転位と溶質原子の相互作用の強さを示す値でもある.

いずれにせよ, 転位のピン止め強化は λ に大きく依存するので, 固溶強化や析出強化を議論する場合には, 固溶原子や析出物などの粒子の分散状態をどのようにモデル化するかが重要になってくる. 一般的には, 粒子が三次元格子点に整然と分布した単純立方格子分散モデルがよく用いられるが, 転位が格子点を通らない面上を運動する場合には転位は分散粒子の影響を全く受けないといった不都合が生ずる. 転位との相互作用を考える場合, このような不都合が生じないような平均化された粒子の分散モデルを考える必要がある. 定量組織学の観点から, (1) 粒子が均一に分散したバルク材はどのような面で切断しても同じような組織が観察され, (2) 面分析で得られた粒子の面積率はそのまま体積率に対応することが確認されているので, 特定のすべり面での転位の運動に関して分散粒子との相互作用を議論する際には, 図2のように, すべり面に対して垂直な方向に粒子が棒状に連結したモデルを採用するのが妥当と思われる. また, 分散粒子の形態についても球を想定すべきであろうが, 立方体で考えると数学的な取り扱いが容易になるので, ここでは粒子を一辺が a の立方体として考える. このような粒子分散モデルの特徴は, 粒子の間隔 d と体積率 f の間に $f=a^3/d^3$ の関係が成立すること, また, 分散粒子の体積率が少なく $d \gg a$ の条件が満たされる場合には, 式 (2) で $\lambda=d$ と置けるので, τ_y と f の間に次のような f の $1/2$ 乗則が成立することにある.

$$\tau_y = (Gb \sin \theta) \cdot f^{1/2} / a \quad (3)$$

固溶強化と析出強化では, a と f はそれぞれ溶質原子の大きさと濃度, 析出物の大きさと体積率に対応する. ちなみに,

図2 一辺が a の立方体粒子の分散モデル (粒子はすべり面の垂直方向に連結している).

単純立方格子分散モデルを仮定した場合には, τ_y に対して f の $1/3$ 乗則が成立する.

(2) 転位のパイルアップモデルに基づいた結晶粒微細化強化

転位の動きが, 大きな介在物や粒界などの障害壁によって止められて滞積 (pile up の訳語として提案したい) する場合, F-R 源と障害壁との間の距離 X に滞積する転位の数 n は次式で与えられる⁽¹⁾.

$$n = 2 K X (\tau - \tau_i) / (Gb) \quad (4)$$

K は転位の性質に依存した定数で $0.72 \sim 1$ の値, τ_i は F-R 源を活動させるのに要する応力であり, 取り扱いを簡素化するために, 結晶粒径を D として $X=D/2$, $K=1$, $\tau \gg \tau_i$ と仮定すれば, 式 (4) は次のようになる.

$$n = \tau D / (Gb) \quad (5)$$

また, 粒界に集中する応力 τ_g は $\tau_g = n\tau$ で与えられ, τ_g がある臨界の応力 τ^* を越えたときにマクロな降伏が起こると考えれば, 降伏強度 τ_y は次式で与えられる.

$$\tau_y = (Gb \tau^*)^{1/2} \cdot D^{-1/2} \quad (6)$$

この式の比例定数項は, ホールペッチの関係でロッキングパラメーターと呼ばれるもので, 材料や結晶構造などに依存した定数と考えることができる. ただし, 合金元素が τ^* に影響を及ぼすこともあり得るので, 合金系によってこの値が若干変化することは十分に予想される.

3. 個々の機構を利用した鉄の強化限界

(1) 固溶強化

固溶強化は鋼の微視的組織の影響を受けない基本的な強化

図3 種々のオーステナイト鋼の窒素含有量と0.2%耐力の関係。

機構であるが、合金元素の種類によって添加量が制限されたり、他の機構に比べると強化に対する寄与が小さい等の欠点がある。一般に、侵入型固溶元素は置換型固溶元素に比べて強化能が大きいことが知られており、これは、侵入型元素の方が鉄の格子をよけいに歪ませ、転位との相互作用が強くなるため、式(3)に関していえば θ が大きくなることを意味している。溶質原子の分散状態を図2のように仮定し、 $a=b$ 、引張応力 σ は剪断応力 τ の2倍とすれば(以下、すべて $\sigma=2\tau$ とする)、固溶強化量 $\Delta\sigma_y(s)$ はおおよそ次式で見積もられることになる。

$$\Delta\sigma_y(s) = (2G \sin \theta) f^{1/2} \quad (7)$$

図3は、固溶強化の一例として、最高0.9質量%まで窒素を固溶させた種々のオーステナイト単相鋼の耐力と含有窒素量の関係を示す。強化量は窒素含有量の平方根に比例し、式(7)との比較により $\theta=0.017 \text{ rad}$ (約 1°)という値が得られる。絶対値としては非常に小さな値であるが、 θ の値が $2G(160 \times 10^9)$ 倍に増幅されて材料強度として現れてくることを考えると、溶質原子と転位の相互作用力の僅かな違いが無視できないことがわかる。ただし、固溶強化の寄与の大きな窒素を1質量%程度加えても強化量はせいぜい0.5 GPaにすぎず、固溶強化のみで数 GPa という大きな強化を期待することはできない。

(2) オローワンモデルに基づいた析出強化

析出強化は最も簡便な強化法として利用されてきた手段であり、現在最高の強度を有するマルエージ鋼(約2.5 GPa)も、靱性に優れた高Ni マルテンサイト基地中に金属間化合物を微細に析出させて強化した鋼である。焼入・焼もどし処理して使用する調質鋼の場合も、鉄の炭化物であるセメン

図4 粒子の大きさと析出強化量の関係。

イト(Fe_3C)を分散粒子として利用しているだけで、強化機構そのものに大きな差異があるわけではない。これらの多くの析出強化型金属については、転位が析出物を迂回することによってマクロな降伏がおこるとするオローワンモデルで室温での強化機構を理解できる。また、金属に固溶しない酸化物などを物理的に分散させた分散強化合金も、原理的には同じ機構で強化を説明できるのでここではとくに区別しない。ただし、析出粒子の分散状態を図2で仮定した場合、 $a \ll d$ とは言えない場合もあるので、 $\lambda=d-a$ として式(2)を変換する必要がある。 $\theta=\pi/2$, $f=a^2/d^2$ を式(2)に代入して析出強化量 $\Delta\sigma_y(p)(=2\tau_y)$ を見積もると次式が得られる。

$$\Delta\sigma_y(p) = 2Gb \cdot \{f^{1/2}/a(1-f^{1/2})\} \quad (8)$$

オーステナイトには炭素が最大2.1質量%固溶するので、室温で鋼の析出強化に利用できるセメンタイトの体積率は最高約30%ということになる。図4は、析出粒子の体積率がそれぞれ5%、10%、30%の場合について、予想される析出強化量を粒子の大きさ a の関数として整理した結果を示す。粒子が大きい場合、析出物の強化に対する寄与は小さいが、50 nm 以下にまで析出物を微細化すると強化に対する寄与が急激に大きくなる点は注目に値する。析出物が極端に小さくなると析出物自体が剪断されるようになるので強化にも限界はあるが、仮に10 nm 程度にまで微細化してもセメンタイトが剪断されなければ、最大量のセメンタイトを利用して約5 GPaの析出強化を期待できる。また、剪断強度がより高い炭化物を10 nm 以下の大きさに微細に分散させることができれば、少ない量の析出物で5 GPaを上回る析出強化を期待することも可能である。

(3) 加工強化

鉄鋼材料に限らず金属を加工すると強度が増大することはよく知られている。この強化は加工で導入される転位の密度に関連づけて一般的に理解されている。いま、転位密度を

ρ/m^2 として、転位が整然と三次元格子を形成するように絡み合った転位林モデルを想定すると、絡み合った転位の間隔が式(2)の λ に対応する。 λ は、実際の組織では転位セルサイズに対応するものであるが、転位林モデルでは ρ の関数として $\lambda=(3/\rho)^{1/2}$ で与えられる。また、転位は $\theta=\pi/2$ となるまで前に進むことができないので、加工強化量 $\Delta\sigma_y(w)$ ($=2\tau_y$)は式(2)を基にして次の近似式で見積もられる。

$$\Delta\sigma_y(w)=1.15 Gbp^{1/2} \quad (9)$$

加工強化量と転位密度の間にこのような関係が成り立つこと、そして係数も1程度の値になることは経験的にも確認されている。図5は、式(9)をグラフ化して示したものである。この図は、転位密度を $10^{17} m^{-2}$ 程度にまで高められ

図5 転位密度と加工強化量の関係。

図6 ミリング処理した鉄粉の硬さとミリング時間の関係。

れば7 GPaの強化が期待されることを示している。しかし、このような高い転位密度になると5 nm(鉄原子20個)の間隔で転位を導入せねばならず、現実問題としては、転位密度を $5 \times 10^{16} m^{-2}$ 以上に上昇させるのは困難と考えられている⁽²⁾。この場合、強化量は約5 GPaと見積もられる。

図6⁽³⁾は、高エネルギーボールミルを用いて鉄粉を加工したときのミリング時間と鉄粉の硬さの関係を示している。参考として断面減少率で98%冷間圧延した純鉄板の硬さを図中に示す。98%という加工率は従来の概念ではかなり強加工の範疇に入るが、Hv950程度にまで加工硬化し得る鉄の能力からすれば、まだ加工の初期段階に過ぎないことがわかる。ここで注意すべき点は、超強加工された金属では、転位密度が増大するだけでなく、転位の動きによって数十nmの大きさの超微細結晶粒が形成され、硬さは結晶粒径に依存してホールペッチの関係でも整理し得る⁽³⁾ことである。すなわち、加工強化の機構としては、加工率が低い領域では転位強化が主体であり、超強加工領域になると結晶粒微細化強化が主流になると考えた方が妥当かもしれない。

(4) 結晶粒微細化強化

結晶粒を微細化すると強度が増大するだけでなく、(1)単位体積中の粒界の総面積が増大して粒界偏析の害を低減する(見かけ上の高純化効果)、(2)すべり面が突き当たった粒界に集中する応力が低減する(粒界応力の低減効果)、(3)変形の異方性に起因した不均一なひずみが均一化される(ひずみの分散効果)などの付加的な効果が期待されるので、材料の延性や靱性も同時に改善されることが多い。したがって、結晶粒微細化だけが延・靱性を顕著に害することなく強化を可能とする唯一の強化手段といっても過言ではない。従来、結晶粒微細化強化の寄与は析出強化や転位強化に比べて小さいと考えられてきたが、それは、現用鋼の細粒化の限界が $10 \mu m$ ～数 μm であることに起因しており、図7⁽³⁾に例示するように、この程度の細粒化では大きな強化は期待されない。しかし、結晶粒をさらに $0.5 \mu m$ 程度にまで小さくすると、現用鋼の耐力の5倍程度にまで鋼を強化できることもわかる。すなわち、結晶粒微細化強化の特徴は、「結晶粒が小さくなればなるほど強化の寄与がますます大きくなる」点にあり、現段階では、我々はこの特性を十分に利用しているとは言い難い。ただし、 $1 \mu m$ 以下の超微細結晶粒を得るには、莫大な変態の駆動力を投入し、なおかつ粒成長を抑制する工夫をしなければならないので、こうした結晶粒超微細化はそれほど容易なことではない。著者らは、加工誘起マルテンサイトの逆変態を利用することにより、最大限のひずみエネルギーと化学的駆動力を駆使し、オーステナイト中での原子の拡散が困難な900 K付近の低温でマルテンサイトをオーステナイトへ逆変態させるという工夫を施すことによって、「 $1 \mu m$ の壁」を越える結晶粒超微細化を実現したが、それでも結晶粒径が $0.5 \mu m$ 以下になると強化が頭打ちになる傾向が

図7 オーステナイト鋼の結晶粒径と0.2%耐力の関係。

みられる。それは、粒径が0.5 μm 以下になると強化にそれほど寄与しない亜粒界⁽⁴⁾⁽⁵⁾が多数存在するためと思われる。相変態を利用して超微細結晶粒を得ようとする場合に、留意すべきもう一つの重要な点として、変態相と母相間の結晶学的なバリエーションの問題が挙げられる。仮に、0.1 μm 以下の極めて微細な変態核が生成したとしても、これらが同一のバリエーションであれば、変態が完了した段階で合体して粗大な一つの結晶粒になってしまうわけである。しかし、同一のバリエーションといっても個々の変態核の間には若干の結晶方位差があるので、実際には、粒同士が合体したときの痕跡は亜粒界(小角粒界)として残される。これが、超微細結晶粒の組織で亜粒界が多く観察される理由であり、この変態バリエーションの問題がある以上、相変態を利用して結晶粒を微細化するのにも限界がある。変態前の母相を完全に不均一に歪ませることができれば、ランダムな結晶方位の変態核を生成させることができるのでもっと微細な結晶粒を得ることも可能であろうが、通常の圧延という加工手段によれば、加工・熱処理による結晶粒の微細化は0.5 μm 付近に限界があり、強化量は0.8 GPa程度と見積もられる。

相変態を利用する場合、こうした変態核のバリエーションの問題は避けられないが、超強加工によって化学的駆動力を上回るような大きなひずみエネルギーを鋼に付与できれば、相変態を利用することなく結晶粒の超微細化を目指すこともできる。粉末のメカニカルミリングはその代表例であり、前述のように、加工するだけで25 nm程度にまで結晶粒を超微細化することができ⁽³⁾、硬さをHv950にまで上昇させることが可能となる。結晶粒微細化の限界を正確に予測することは困難であるが、式(5)で粒界に滞積する転位の数 n が1になるときの粒径をホールペッチの関係が成立する限界粒径 $D_{\min}$ と仮定すれば、式(5)と式(6)で、 $n=1$ 、 $\tau_y=\tau$ とおく

ことにより次式が得られる。

$$D_{\min} = G b / \tau^* \quad (10)$$

τ^* としては、式(6)と図7の実験式との比較により $\tau^*=3.5$ GPaの値が得られるので、 $D_{\min}$ としては6 nm程度の値になることが予想される。またこのときの限界降伏強度を図7の実験式から概算すると約7 GPaとなり、硬さではHv2100程度に達するものと推察される。しかし、このような限界粒径に近いところまで結晶粒を小さくすると、強化が頭打ちになったり⁽⁶⁾、あるいは逆に強度が低下する逆(インバース)ホールペッチの関係⁽⁷⁾⁽⁸⁾が現れてくるようになる。こうした逆ホールペッチ則を確認できる領域まで鉄の結晶粒を微細化することは極めて困難と思われるが、実験室規模で得られている鉄の最高硬さがHv950(粒径: 25 nm)であることを考えると、細粒化による強化の余地はまだ残されているようにも思われる。

4. おわりに

実用鋼の多くは上述の機構をいくつか組合せて強化を図っており、強化の加算則が単純に成立すれば、鉄は理論強度にせまる20 GPa程度にまで強化し得ることになる。これまでの鉄の強化では、転位の運動に対して、析出物や粒界、既存の転位などの個々の要因が無視できないような低い強度域で各種の機構を利用していたために、強度に対する強化機構の加算則がある程度成立していたものと解釈されるが、5 GPaを上回るような高い強度領域で強化機構の加算則が成立するか否かといった議論は今後解決されるべき課題の一つでもある。また、今回は鉄の延性や靱性には触れなかったが、強度が増大すると、粒界での応力集中に起因した低応力破壊を抑制するために結晶粒を微細化しなければならないことが指摘されている⁽⁹⁾。例えば、5 GPaの強度レベルで低応力破壊を抑制するには結晶粒を0.2 μm 以下に微細化すべきことが示唆されており、これらの実状から判断すると、結晶粒の超微細化こそが、金属材料の超高強度化を可能にする鍵を握っていると言っても過言ではない。

文 献

- (1) 鈴木秀次: 転位論入門, アグネ, (1972), 126.
- (2) 田村今男: 鉄鋼材料強度学, 日刊工業新聞社, (1969), 111.
- (3) Y. Kimura and S. Takaki: Materials Trans. JIM, **36**(1995), 289.
- (4) L. A. Nörlstrom: Met. Sci., **10**(1976), 429.
- (5) S. Takaki, K. Tomimura and S. Ueda: ISIJ International, **34**(1994), 522.
- (6) A. M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo and K. T. Aust: Scripta Metall. Materialia, **27**(1992), 1185.
- (7) J. Lian and B. Baudelet: Nanostructured Materials, **2**(1993), 415.
- (8) S. Carnalla, A. Posada and I. L. Garzon: Nanostructured Materials, **3**(1993), 385.
- (9) 河部義邦: 鉄と鋼, **68**(1982), 2595.