

結晶粒微細化強化の極限をめざして

高木 節雄 *

Challenge for the Strengthening by Grain Refining
Setsuo Takaki

Synopsis: Grain refining is a useful strengthening technique not only for iron and steel materials but also for all of metallic materials, because the ductility of materials is not reduced so much in comparison with the other strengthening techniques like work-hardening, precipitation hardening and so on. Besides, the other functional properties such as corrosion resistance are also greatly improved by ultra grain refining to around $1\mu\text{m}$. By conventional processes, however, it is not so easy to obtain such a fine-grained structure and it is true that there is a high hurdle at around $1\mu\text{m}$ for grain refining. In this paper, excellent properties are introduced on the steels with ultra fine grains of $1\mu\text{m}$ or less, and problems on ultra grain refining are described.

Key words: ultra grain refining; Hall-Petch relation; mechanical property; transformation; grain boundary energy; strain energy; dislocation.

1. はじめに

鉄鋼材料に限らずすべての構造材料において、結晶粒微細化強化は、析出強化や加工強化などの他の強化手段に比べて延性や靱性をあまり損なうことなく材料の強度を高められるという利点がある。とくに鉄鋼材料では、加熱・冷却の過程で様々な相変態が起こり得ることが最大の特徴であり、変態と加工を組み合わせた加工熱処理法を利用すれば工業的な生産プロセスで結晶粒径を $10\mu\text{m}$ 程度の大きさにまで細かくできる。相変態は、1) 変態を起こすために原子を動かすのに要するエネルギー、2) 新しい界面を作るためのエネルギー、3) 変態時の体積変化に起因した仕事のエネルギーといういわば変態の抑止力を、駆動力（化学的自由エネルギーや加工で蓄積された物理的エネルギーの総和）が上回った時点で起こるようになるが、できるだけ大きな駆動力を蓄積した状態で相変態させた方がより小さな結晶粒が得られる。再結晶は、化学的自由エネルギーの変化がなく、加工で蓄積されたひずみエネルギーのみを駆動力として進行するので本来相変態の範疇に属さないが、現象論的には相変態と全く同様に扱うことが可能である。いずれにせよ、変態や再結晶が開始するまでに蓄積される駆動力が大きければ大きいほど新相の核生成速度が高くなり¹⁾、微細な結晶粒が得られるわけであるが、現在、工業的な規模で採用されている熱処理法や加工熱処理法では、鉄鋼材料に蓄積できる駆動力にも制限があることから、

合金元素による粒界ドラッグ効果や析出物による粒界ピン止め効果²⁾などを利用して粒成長を抑制する工夫をしても、結晶粒径を $1\mu\text{m}$ 程度にまで微細化するのは極めて困難である。ここでは、鉄鋼材料の結晶粒を $1\mu\text{m}$ まで超微細化したときに期待される特性や結晶粒超微細化にかかわる問題点や現象を、具体的な実例や理論的な考察を交えながら概説する。

2. 結晶粒超微細化によって期待される特性

Fig. 1は、準安定オーステナイト系ステンレス鋼において、著者等が提案した”加工誘起マルテンサイトの逆変態を利用する加工熱処理法”によって結晶粒を $0.2\mu\text{m}$ にまで超微細化させたときの結晶粒径と0.2%耐力の関係を示す³⁾。工業的に生産されているオーステナイト系ステンレス鋼の結晶粒径は $50\mu\text{m}$ 程度で、耐力もせいぜい 0.2GPa と低く、結晶粒をさらに $10\mu\text{m}$ まで細かくしてもそれほど顕著な強化は期待されない。しかし、この図から明らかのように、粒径を $1\mu\text{m}$ にまで細かくすると耐力は一気に3倍以上にまで増大しており、 $10\mu\text{m}$ 以下の領域での結晶粒微細化強化が極めて顕著なことがわかる。実用鋼では、一般に $10\sim 100\mu\text{m}$ 程度の狭い範囲で種々の特性の粒径依存性が議論されることが多く、解析結果や強化の見通しに大きな差異を生ずる結果となっている。また、粒界に集積した転位によって生ずる応力集中も結晶粒が小さくなるほど軽減され

* 九州大学[Kyushu University, Hakozaki, Fukuoka 812], 工博

るので、粒界の剥離強度が同じでも、微細粒鋼ではより高い外力が加わっても粒界破壊が起こりにくくなる。Fig. 2は、結晶粒径 $100\mu\text{m}$ の鋼の粒界破壊強度を基準として、種々の粒径の鋼で粒界破壊を引き起こすのに要する外力の計算結果を示したもので、鋼の粒径が $10\mu\text{m}$ では3.3倍、 $1\mu\text{m}$ では10倍の外力に達しないと粒界破壊が起こりえないことを示唆している⁴⁾。すなわち、結晶粒を細かくしてゆくと降伏強度が上昇する一方で、粒界に集中するひずみを分散して応力集中を軽減する自己防衛機構も同時に働いているわけであり、このことが、他の強化機構と異なって靱性の低下が起こりにくい理由とも考えられる。

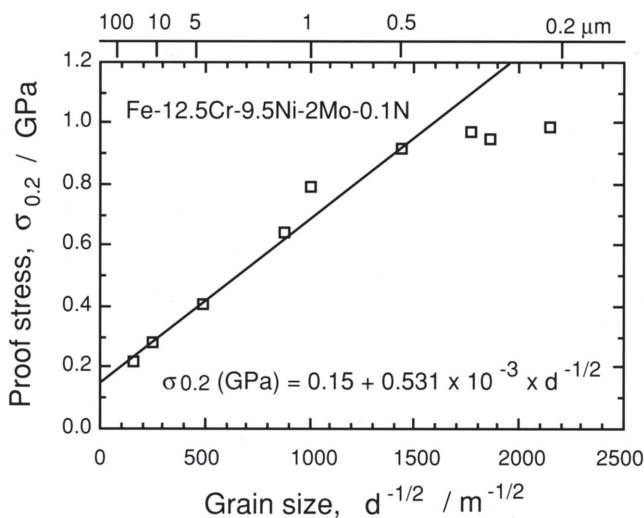


Fig.1. Hall-Petch relationship in an austenitic stainless steel.

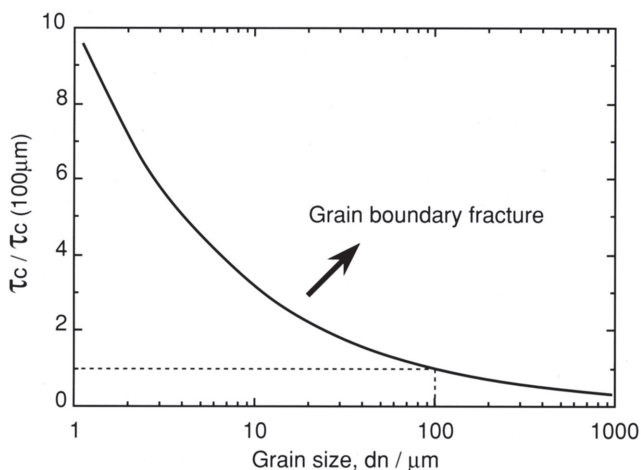


Fig.2. Relation between grain size and the stress required for grain boundary fracture.

それに加えて、結晶粒を細かくすると単位体積中に含まれる粒界の総面積が大きくなるという利点も見逃せない。たとえば、鉄鋼材料に混入する不純物元素の濃度は同じで

も、結晶粒が小さくなると単位面積あたりに分配される不純物元素の量は少なくなるので、見かけ上鋼の純度を上げたことと同じ効果が期待される。Fig. 3は、鉄鋼材料で最も嫌われる不純物元素の一つであるリン（粒界偏析エネルギー； $\Delta G_b=53\text{kJ/mol}$ ）⁵⁾について、粒界偏析の程度を示す偏析係数と温度の関係を示している。リンの粒界偏析が約 1000K 以下の温度域を徐冷する間に起こることはマルテンサイト鋼の高温焼戻脆性に関連してすでに良く知られた事実となっており、この図は、結晶粒を $5\mu\text{m}$ まで微細化してもリンの粒界偏析が軽減されるだけで本質的には抑制されないこと、しかし、粒径を $1\mu\text{m}$ にまで小さくすると事情は全く異なり、リンの粒界偏析をほぼ完全に抑制できることを示唆している。実際に、オーステナイト系のステンレス鋼で問題となる粒界腐食や孔食、応力腐食割れについては、結晶粒径を $1\mu\text{m}$ まで小さくするとこれらに関する特性が大幅に改善される事実も報告されている⁶⁾。以上のように、結晶粒を小さくしてゆくと粒界での応力集中の軽減ならびに不純物元素の希釈という2つの効果が相乗して働くので、粒界破壊に起因した脆性を抑制するうえでは、結晶粒の微細化は極めて有効な手段と言える。ここに示した例は、超微細粒鋼の特性のほんの一部に過ぎないが、これ以外にも予想し得ないすばらしい機能や特性が発現するかもしれない。

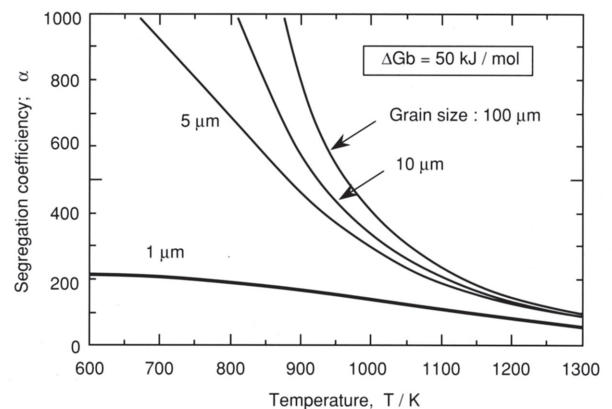


Fig.3. Effect of grain size on the relation between segregation coefficient and temperature.

3. 加工で加えられるひずみエネルギーと粒界に蓄積されるエネルギー

以上のように、結晶粒を $1\mu\text{m}$ 程度にまで小さくすると様々な優れた特性が期待できるが、実際にこのような超微細粒鋼を工業的な規模で製造するのは容易なことではない。Fig. 4は、冷間加工で導入される転位の密度と単位体積中の転位が持つひずみエネルギーの関係を示す⁷⁾。通常の軟鋼には加工しなくても $10^{12}/\text{m}^2$ 程度の転位が存在して

おり、そのときのひずみエネルギーはせいぜい0.01J/molである。しかし、強加工すると転位密度は $10^{16}/\text{m}^2$ のオーダーにまで達し得る⁸⁾ので、ひずみエネルギーも数十J/molの値となる。鉄鋼材料の拡散型相変態で利用されている化学的な駆動力の大きさは、おおよそ数十～数百J/mol値と考えられている⁹⁾。一方、結晶粒を小さくしていくと、粒界の総面積が増大して単位体積中の粒界エネルギーの総和も大きくなってしまふ。Fig. 5は、粒界の界面エネルギーを $0.6\text{J}/\text{m}^2$ ¹⁰⁾として、結晶粒径と単位体積中の粒界総エネルギーの関係を示したものである⁷⁾。仮に、数十J/molの駆動力がすべて結晶粒を小さくするために使われて粒界エネルギーとして保存されたと仮定した場合、得られる結晶粒は $0.1\sim 1\mu\text{m}$ の大きさとなる。しかし実際には、相変態や再結晶の過程でかなりの量の転位が回復したり、原子の並べ換えを行なう際にエネルギーを費やしたりするので、加えられた駆動力がすべて粒界エネルギーとして保存されることはあり得ない。また、鉄のオーステナイトとフェライト間の結晶学的な変態の仕方（バリエーション）は24通りしかないので、いくら小さな結晶粒が核生成しても同じバリエーションの粒同士が狭い領域に生成してしまえば合体して $1\mu\text{m}$ 以上の大きな結晶粒となってしまう¹¹⁾。すなわち超微細粒鋼では、核として存在できる最小の核；臨界核（エンブリオ）の大きさがその結晶粒の大きさにほぼ近い値となるので、核生成の挙動を制御することが重要になってくる。また、仮に粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の超微細粒が得られたとしても、蓄えられている粒界エネルギーの値が極端に大きいため、急激な粒成長が起こりやすい。これらの理由により、工業規模の生産技術による細粒化はおおよそ $5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の付近で頭打ちになっている現状であり、前述したような特殊な例を除けば、現在の生産技術をもってしても結晶粒 $1\mu\text{m}$ の壁を打ち破るのは不可能に近いと言っても過言ではない。

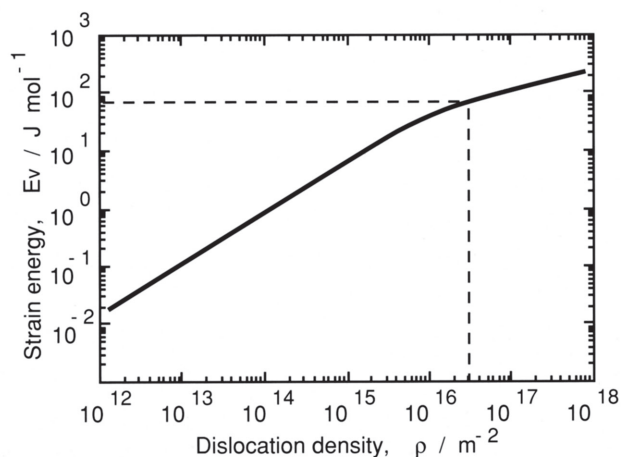


Fig.4. Relation between dislocation density and total strain energy in a unit volume of iron.

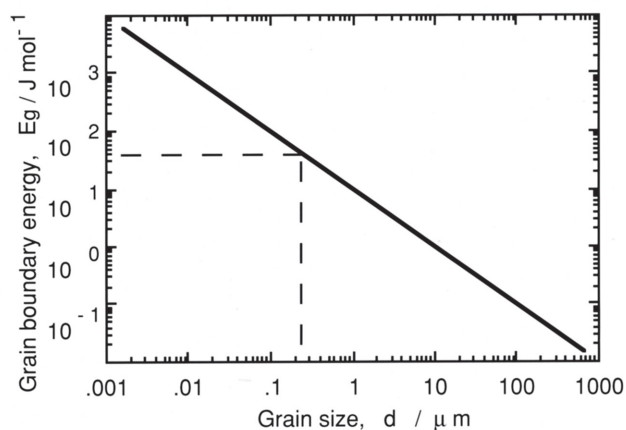


Fig.5. Relation between grain size and total grain boundary energy in a unit volume of iron.

4. 超強加工による鉄の驚異的な加工硬化と結晶粒超微細化

では鉄鋼材料で結晶粒 $1\mu\text{m}$ の壁を越える手段が他にないかということそうでもない。たとえば、金属粉末と鋼球をポットに入れて強制攪拌するメカニカルミリング法では、通常の圧延法などの加工手段では付与できないような莫大な量の加工ひずみがミリング中に金属粉末に蓄積されるので、これを利用するののも一つの手段である。Fig. 6は、工業用純鉄粉（初期の硬さ：HV50）を高エネルギーの振動型ボールミルを用いてミリング処理したときのミリング時間と鉄粉の硬度の関係を示している¹²⁾。100h程度ミリングすると鉄粉の硬さはなんとHV950にも達する。参考までに、溶解法で製造した純鉄を加工し得る限界の加工率98%（厚さ10mmを0.2mm）まで冷間圧延した場合の加工硬化量も図中に示している。この場合、圧延材の硬度はせいぜいHV300程度であり、その加工硬化の程度は、広い視野に立った鉄の加工硬化挙動という観点からすればほんの初期段階に過ぎないことがわかる。また、ミリング初期の加工硬化は、従来の定説通りに転位密度の増大に起因するものであるが、ミリング後期の加工硬化は、超強加工によって結晶粒がナノメートルのサイズにまで微細化されたことに起因している（結晶粒超微細化強化）^{12) 13)}。また、このように超強加工された鉄は、転位の持つひずみエネルギーを駆動力とした一次再結晶によってではなく、主として結晶粒の粗大化によって軟化が起こることも明らかにされている¹²⁾。Fig. 7は、ミリング処理で超強加工した鉄粉および焼なましして結晶粒径を変化させた鉄粉の結晶粒径と硬さの関係を示している。なお図中には、超微粉を焼結して製造されたバルク鉄¹⁴⁾についてもデータを示している。内部にサブグレイン組織を持つ鉄粉のデータを除けば、すべてのデータはほぼ一つの直線上に位置しており、結晶粒を20nmにまで小さくしてもホールペッチの関係が成立する

点は非常に興味深い。また、試料の作製法や研究者が、異なるにもかかわらず同一の直線上にデータがプロットされる点は、得られた結果の信頼性が十分に高いことを物語っている。粉末の場合、固化成形してバルク化するというやっかいな問題は残されているが、出発材の結晶粒を一気にナノオーダーにまで小さくすることができるので、うまく固化成形すればサブミクロンの材料を作製することも可能となるであろう。

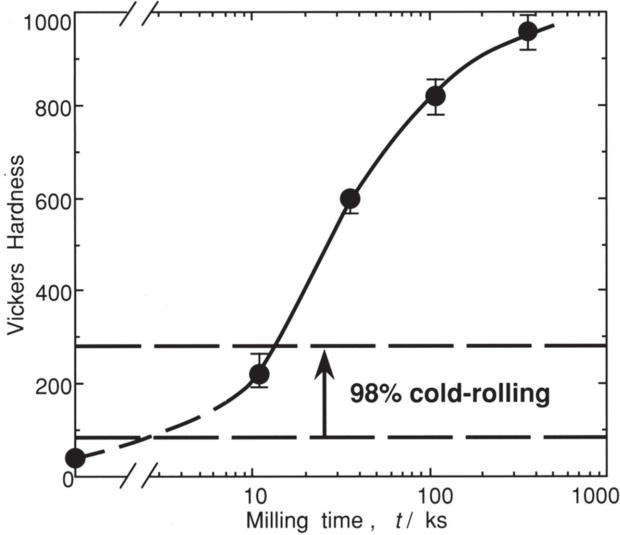


Fig.6. Change in hardness of iron powder with mechanical milling. Hardening in an iron sheet by heavy cold-rolling (98% reduction in thickness) is also shown for reference.

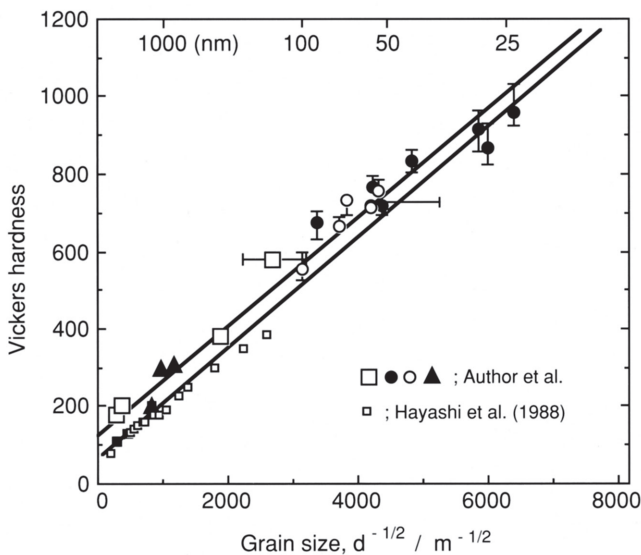


Fig.7. Hall-Petch relationship in iron materials with ultra fine grained structures. Data after Hayashi et al. are obtained in bulk materials produced from ultra fine iron powder¹⁴⁾.

5. 結晶粒微細化の限界

鉄鋼材料は、エネルギーさえ付与すれば鉄原子1個の大きさ (0.25nm) にまで小さくできるのか。けっしてそんな

ことはないはずで、必ずどこかに限界があるであろう。その限界を実験的に探るのはとても困難なので、ここでは転位論の立場から少し頭を使って結晶粒微細化の限界を探ってみる。鉄に限らず多結晶金属の降伏は、一つの結晶粒の粒界に集積した転位によって生ずる応力集中で隣の結晶の転位が活性化され、連鎖的に転位が運動する現象と理解される。したがって、一つの結晶粒内に集積する転位の数を知ることがまず先決である。Fig. 8は、外力 τ によってフランクリード源が活動し、障害物までの距離 a の間に n 個の転位が集積している様子を模式的に示している。また、フランクリード源から距離 x だけ離れた場所に存在する転位の数 $D(x)$ (分布関数)は、次式で与えられることがすでにわかっている¹⁵⁾。

$$D(x) = - 2k(\tau - \tau_f)x / \{Gb(a^2 - x^2)^{1/2}\} \dots \dots \dots (1)$$

ここで k は、ポアソン比を ν として刃状転位の場合 $k = (1 - \nu)$ らせん転位の場合は $k = 1$ となる定数である。また、 τ は外から加わるせん断力、 τ_f はフランクリード源を活動させるための臨界応力、 G は剛性率、 b はバーガースベクトルである。上式を距離ゼロから a の間で積分することによって、障害物で止められて集積している転位の総数 n を求めることができる。上式の積分関数は簡単に解けるので結果のみを示すと次のようになる。

$$n = 2k(\tau - \tau_f)a / (Gb) \dots \dots \dots (2)$$

いまフランクリード源は結晶粒の中心にあり、障害物を結晶粒界と考えると、粒径 d は $d = 2a$ で与えられ、また τ_f に比べて τ は十分に大きいと考えられるので τ_f を無視し、外力としてちょうど降伏せん断応力 τ_y が加わった状態を考えると、そのとき粒界に対して集積している転位の数 n_y は次式で与えられる。

$$n_y = k\tau_y d / (Gb) \dots \dots \dots (3)$$

いま、オーステナイト系ステンレス鋼の剛性率を76GPa、ポアソン比を0.28¹⁶⁾、バーガースベクトルを0.25nmとして、Fig. 1の図中に示した式を $\tau_y = \sigma_{0.2} / 2$ として上式に代入し、結晶粒径と粒内に集積している転位の数の関係を示したものがFig. 9である。ここで注意すべきことは、集積転位数が1以下になった場合にはもはや粒内に転位が存在しえないということであり、図中に示すように6~10nmの結晶粒径がホールペッチ則を議論できる最小粒径ということになる。アルミや銅のように材料が変わってしまえば、当然剛性率や他の物性値も変わってしまうのでこの限界粒径は異なった値となるが、鉄基の材料であれば結晶構造の影響はあまり無いと考えて良いであろう。実際に、BCC構造の鉄

についても超強加工した鉄粉の硬度から同程度の限界粒径が推定され、6nm程度の超微細粒が得られることもX線回折や電子顕微鏡観察によって確認されている¹³⁾。

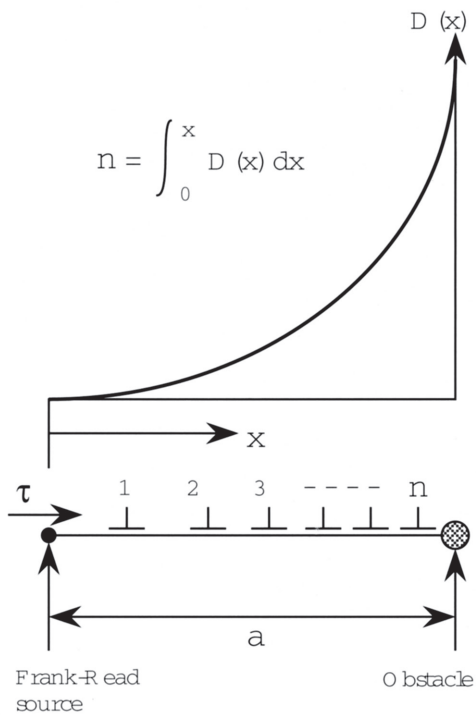


Fig.8. Illustration showing the model of dislocation-pile-up against an obstacle and the dispersion function for pile-up dislocations.

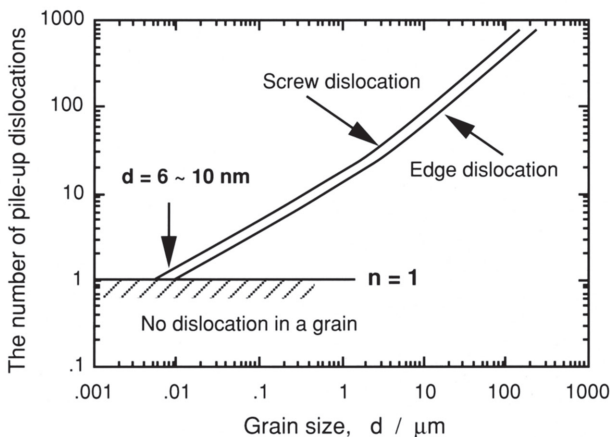


Fig.9. Relation between grain size and the number of dislocations which can pile-up on one slip plane.

6. Hall-Petch 則における係数の意味

結晶粒微細化によって強化を図る場合、粒径の変化に対する強度上昇の傾き（Hall-Petch則における係数）は大きい方が好都合である。では、その係数を人為的に変えられるものであろうか？（3）式で示した数の転位が集積して

いるとき、粒界に作用している限界応力 τ^* は $\tau^* = n_y \cdot \tau_y$ で与えられるので、これに（3）式を代入して次式が得られる。

$$\tau^* = k \tau_y^2 d / (Gb) \dots\dots\dots (4)$$

この式を τ_y について整理し直し、単結晶の降伏引張強さを σ_0 として粒径の異なる鋼の $\sigma_{0.2}$ を与える式に書き直すと次のようになる。

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + 2(\tau^* Gb/k)^{1/2} d^{-1/2} \dots\dots\dots (5)$$

この式の形はとりもなおさずHall-Petchの関係式そのものであり、係数は、転位に対する粒界の限界強さ τ^* や剛性率、バーガスベクトル、転位の種類といったいわば材料の物性値ともいべき要因で決まってしまうことがわかる。鉄鋼材料で我々が変え得るものがあるとすれば、それは τ^* だけであろう。この値は、不純物元素の粒界偏析などによっても変わり得るであろうし、また頑強な析出物が粒界に添って析出している組織ではかなり大きな値となることも十分に予想される。

では、 τ^* はどの程度の値をとり得るのか？ おおよその値は、Fig. 1の実験結果から求めた係数と（5）式の係数を比較することで簡単に求めることができる。その結果、らせん転位については3.71GPa、刃状転位については2.67GPaの値が得られた。実際にはこれらの転位が混合して存在するので、平均値として3.2GPa程度の値と見積ることができよう。完全結晶の理論的なせん断強度は $G/2\pi$ （12GPa）程度なので、粒界自体はこれに近い強さをもっていることになる。言い換えれば、隣接した粒内で新たに転位を活性化させるためには、完全結晶の理論強度に近い大きな応力が必要なわけであり、この解析結果は多結晶金属の降伏機構を解明するための一つの指針を与えるものである。

7. おわりに

結晶粒径を小さくすることは材料の内部エネルギーを上げることを意味し、相変態を利用した加工熱処理をうまく使っても、工業的な規模では粒径10 μ mのハードルを越えるのはなかなか容易なことではない。ましてや、1 μ mの粒径ともなるとそれはハードルではなく目の前に立ちはだかる高い壁といっても過言ではない。現在の鉄鋼材料の製造技術はかなり高度なレベルに達してすでに円熟期を向かえている感があり、鉄鋼材料の結晶粒微細化技術に関しても、ソフトおよびハードの両面でおおよそ行き着くところまで来ているように思われる。したがって現在の常識的な生産技術の延長で、結晶粒1 μ mの壁を打ち破ることはとうてい不可能であろう。本稿で示した超微細粒鋼は、特殊な合金

鋼を用いたり特殊な加工手段を採用して得たものなのですから、くさま実用化できるというものではないかもしれないが、鉄鋼材料を研究している者の一人として、前に道が開けているかぎりチャレンジしてゆきたい。本稿では、超微細粒鋼に関するごく一部を紹介したに過ぎないかもしれないが、粒径 $1\mu\text{m}$ の壁の向こうにはすばらしい世界がさらに広がっていることを信じ、その壁を取り崩すための研究が活発に展開されることを期待する。

文 献

- 1) 牧 正志：熱処理, 29 (1989) ,pp.278-284.
- 2) 西沢泰二：鉄と鋼, 70 (1984) ,pp.1984-1992.
- 3) 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) ,pp.376-382.
- 4) 高木節雄：高純度鋼と材料特性, 日本金属学会九州支部・日本鉄鋼協会九州支部, 第86回講演討論会資料, (1995) ,pp.1-10.
- 5) H.Erhart and H.J.Grabke:Met. Sci.,15 (1981) ,p.401.
- 6) M.Hasegawa and M.Osawa:Corrosion-NACE,40 (1984) ,pp.371-374.
- 7) 高木節雄：鉄鋼材料の強化機構・強化理論, 日本鉄鋼協会, 西山記念技術講座, 第141回・第142回テキスト, (1992) ,pp.3-21.
- 8) 田村今男：鉄鋼材料強度学 (1969), p.96 [日刊工業新聞社]
- 9) 牧 正志：不純物元素の低減に伴う鋼の組織および材質の変化, 日本鉄鋼協会, 西山記念技術講座第143,144回テキスト, (1992) ,pp.53-71.
- 10) E.D.Hondros:Proc. R. Soc.,A286 (1965) ,p.479.
- 11) 富村宏紀, 上田精心, 高木節雄, 徳永洋一：鉄と鋼, 78 (1992) ,pp.141-148.
- 12) Y.Kimura and S.Takaki:Materials Trans. JIM, 36 (1995) ,pp.289-296.
- 13) J.S.C.Jang and C.C.Koch:Scr. Metall. Mater.,24 (1990) ,pp.1599-1604.
- 14) K.Hayashi and H.Kihara:J.Japan Inst. Metals,52 (1988) ,pp.343-347.
- 15) 鈴木秀次：転位論入門, (1972) ,p.126.[アグネ]
- 16) 長谷川正義：ステンレス鋼便覧, (1995) ,p.1430.[日刊工業新聞]

