

特異点制御を活用した鉄鋼材料の新しい加工熱処理プロセスの開発

立命館大学理工学部 機械工学科 教授 飴山 恵

1. 緒言

持続可能で安心・安全な社会の構築には、構造用金属材料の特性向上は欠かせない。金属材料がより強く、よりしなやかになれば、小型化、軽量化につながり、省資源、省エネルギー、二酸化炭素排出低減、等々に直結する。そのため、これまでに多くの研究が材料の高強度化、高靱性化を目指して行われ^{1)・3)}、この分野の研究では日本が世界をリードしてきた。しかしながら、高強度化を目指す、一方で、延性が乏しくなることは一般的な常識である。これは 19 世紀末に発表された Considère の条件⁴⁾、すなわち、 $d\sigma/d\varepsilon \leq \sigma$ (σ : 真応力、 ε : 真ひずみ) で知られているように、加工硬化率 $d\sigma/d\varepsilon$ と真応力 σ の大小関係がこのようになると塑性不安定が生じくびれが起こる、というものである。どのような金属材料であっても、理論的にこの関係式を覆すことはできない。しかし、この関係式は、材料内部の微視的組織が均一である、という大前提の上に成り立っている。言い換えれば、不均一な組織ではこの常識を打破できる可能性がある、ということである。そこで、研究代表者は、「調和組織制御」という不均一組織（ヘテロ組織）を材料内部に造り込むことで高強度と高延性の両立という課題に対する解決策を見出し、調和組織制御により種々の金属材料で高強度・高延性・高靱性が同時に発現可能であることを明らかにしてきた^{5)・19)}。ヘテロ組織には、調和組織以外に、例えば、バイモーダル組織²⁰⁾、ラメラ（層状）組織²¹⁾、表面微細化組織²²⁾等があるが、これらに共通した組織学的特徴は結晶粒径差（粒径勾配）である。このようなヘテロ組織の中で、ラメラ組織や表面微細化組織等では特定方向に結晶粒径勾配が存在し異方性があるが、調和組織の場合には、Fig.1 に模式的に示すように、結晶粒径勾配が 3 次元空間で等方的かつ周期的に繰り返されている。調和組織は数 μm の大きさの超微細粒組織（Shell）と、数十 μm 程度の粗大粒組織（Core）の混合体であり、Shell が Core を包み込んだユニットの集合体となっている。ひとつひとつのユニットは、Fig.1 の左図のように、元々、金属粉末がボールミル、アトライター、高圧ガスジェットミル、ショットピーニング等々の方法により表面超強加工されたものである。このような超強加工を行うと、粉末表面近傍では塑性変形による転位の導入と結晶粒の分割を繰り返して、最終的にナノ寸法の超微細結晶粒組織が形成される⁸⁾。表面近傍にナノ結晶粒組織、内部に粗大結晶粒組織の結晶粒径勾配を持つ粉末（ユニット）を焼結することで調和組織材料が創製できる。この工

程は、従来の粉末冶金法を応用したものであり、汎用性が高い。

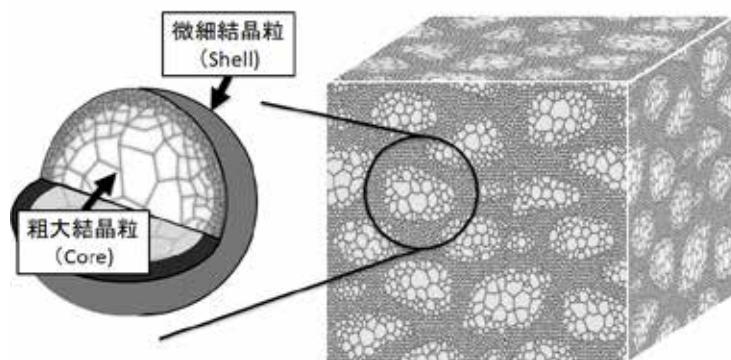


Fig.1 Schematic illustration of Harmonic Structure Design.

調和組織材料の優れた力学特性、すなわち、高強度と高延性・高靱性の両立は、次のような機構による。まず、高強度化は微細粒割合の増加にともない結晶粒微細化強化が働くためである。そして、高強度化と同時に延性が增大するのは、加工硬化の増大、もしくは局所変形の抑制効果、による。材料によっては、これら両者が働いて延性が增大する。Fig.2 に、高強度化しても同様な加工硬化率を示す材料(a)と、高強度化と同時に加工硬化率が增大する材料(b)の、真応力・真ひずみ線の模式図を示す。(a)、(b)両者を比較するとわかるように、加工硬化率が増加しなければ材料(a)のように高強度化するほど、真応力曲線 σ と加工硬化率曲線 $d\sigma/d\varepsilon$ は低ひずみ域で交差し、その結果、塑性不安定となりくびれが開始してしまう。すなわち、加工硬化が同程度であれば、高強度化は必然的に延性を低下させる。これが従来の均一組織材料では強度と延性が二律背反と言われている理由である。これに対し、材料(b)のように高強度化とともに加工硬化率が増加すれば、塑性不安定開始点が A から B へずれることで引張強さと延性はともに増大する。応力・ひずみ線図の面積は、破断までに材料が吸収するエネルギー、すなわち引張靱性（ねばさ）を意味するので、材料(b)では強度と靱性も両立した材料となる。

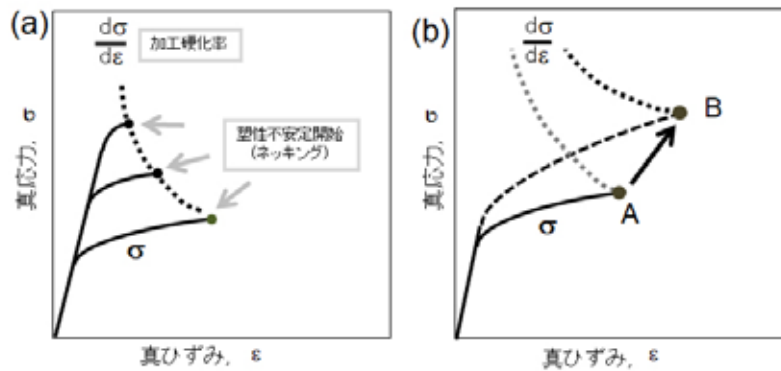


Fig.2 Schematic illustration of tensile properties.

調和組織材料の高延性化のもう一つの機構は、加工硬化が必ずしも大きくならなくとも、変形を拘束し局所変形を抑制することで全伸びが増大する。すなわち、Shell 網目構造が途切れることなく、しかも厚く十分に発達している場合、網目構造が試験片の変形を拘束し、局部伸びが増大して全伸びが向上する。このような場合、破断に至るボイド形成が試験片全体に分散し局部伸びが増加している。SUS304L 調和組織材料や純 Cu 調和組織材料では、部分的に網目構造を途切れさせた試験片で引張試験を行うと、網目が途切れた箇所でき裂が発生し、早期にくびれを発生して破断する⁵⁾。

このような調和組織材料が示す特異な力学特性には、「応力集中」と「応力分散」がキーワードとなっている。網目状に展開した Shell の個々の結晶粒の塑性変形というマイクロでの応力集中により、変形のごく初期段階から転位の増殖が始まり、一方で、均等に拡がったマクロな網目構造が負荷応力を分散している。このようなマイクロとマクロの相乗効果が調和組織の特異性を生み出している。その結果、調和組織材料は、微細粒と粗大粒の割合の単純な複合則にはのらない。例えば、Fig.3 に示す SUS316L ステンレス鋼の例では、引張強さ (UTS) と全伸びの関係は、均一組織材料 (Homo と記載) にはバナナ曲線と称される強度と延性の二律背反関係が存在していることがわかるが、調和組織材料 (Harmonic Structure: HS と記載) ではバナナ曲線から外れて高強度と高延性が両立する。図からわかるように、微細粒と粗大粒の割合が近づくほど強度・延性バランスが良好になる。調和組織材料では、このような微細粒、粗大粒の結晶粒径、微細粒割合、網目構造の寸法、そして、微細粒から粗大粒へ遷移する領域 (Shell/Core 界面近傍) の結晶粒径勾配が重要な因子であることがわかっている。

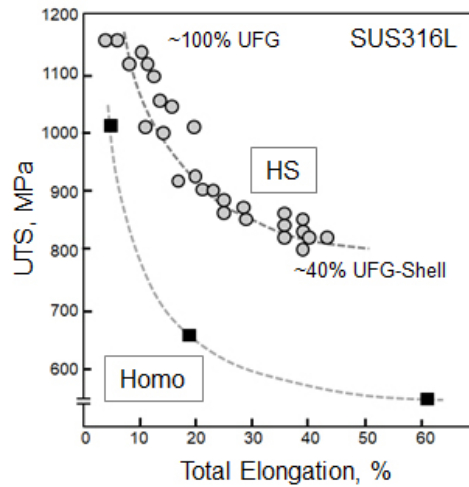


Fig.3 Relation between UTS and elongation of SUS316L stainless steel with harmonic structure (HS) and homogeneous structure (Homo).

微細結晶粒から構成された Shell 網目構造はそれ自体が厚さを持っており、従来の均一組織材料における結晶粒界や双晶界面のような、平面状の格子欠陥とは異なる新たな格子欠陥として捉えることができる。そして、Shell 網目構造は応力集中と応力分散の両方の役割を持ち、材料内部に周期的に配置された「特異点」と見なすことができる。しかも、調和組織の組織因子である網目の寸法や微細結晶粒割合、Shell/Core 結晶粒径は任意に変えることができ、特異点の制御が可能である。本研究では、このような特異点を活用した加工熱処理法について詳細な検討を行った。

2. 実験方法

本研究では、プラズマ回転電極法 (PREP 法) により作製した SUS304L 粉末 (平均粒子径 120 μ m) を用いた。粉末の化学組成を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical composition of SUS304L powder [mass%]

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
0.017	0.25	1.83	0.039	0.012	9.18	19.35	bal.

この SUS304L ステンレス鋼粉末に対し、遊星型ボールミル装置 (Fritch P-5) を使い、SUS304L 製の容器とボールで 180ks のメカニカルミリング (Mechanical Milling: MM) を行った。焼結はプラズマ放電焼結法により 950 $^{\circ}$ C、1hr で行った。得られた焼結体に対し、冷間圧延を 10%、30%、50% 行い、さらに熱処理を 900 $^{\circ}$ C、30min. 行った。組織観察は、EBSD、TEM

により行い、機械的性質は引張試験（試験片ゲージ部 3mm x 1mm x 1mm）により初期ひずみ速度： $5.56 \times 10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ で評価した。

3. 実験結果および考察

Fig.4 に、得られた焼結体の EBSD (IQ+GB) 像、ならびに引張試験結果を示す。調和組織材料(HS)の Shell と Core の結晶粒径はそれぞれ $1.3\mu\text{m}$ 、 $16.2\mu\text{m}$ であり、Shell 割合は 22.6% である。HS 材は均一組織材料 (Homo : 平均結晶粒径 $31.7\mu\text{m}$) と比べて降伏強度が高く、しかも加工硬化が大きいことがわかる。Fig.5 に、変形初期の組織を示す。Fig.5(a)、(b)は、HS 材、Homo 材の EBSD(IQ+GB)像、(c)、(e)は HS 材の変形前後の同一場所の KAM(Kernel Average Misorientation)像、(d)、(f)は Homo 材の変形前後の同一場所の KAM 像である。これらからわかるように、Homo 材では変形後には主に結晶粒界で KAM 値の増加が認められるが、HS 材では特に Shell 部分での KAM 値の増加が顕著である。

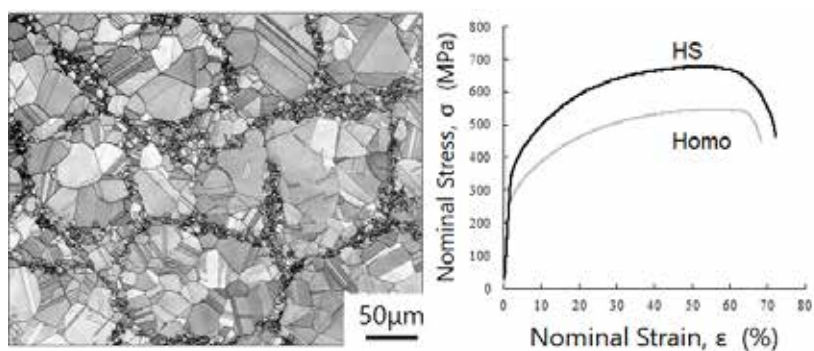


Fig.4 An EBSD (IQ+GB) image of SUS304L HS material and its tensile result (HS).

A Homo SUS304L is also indicated.

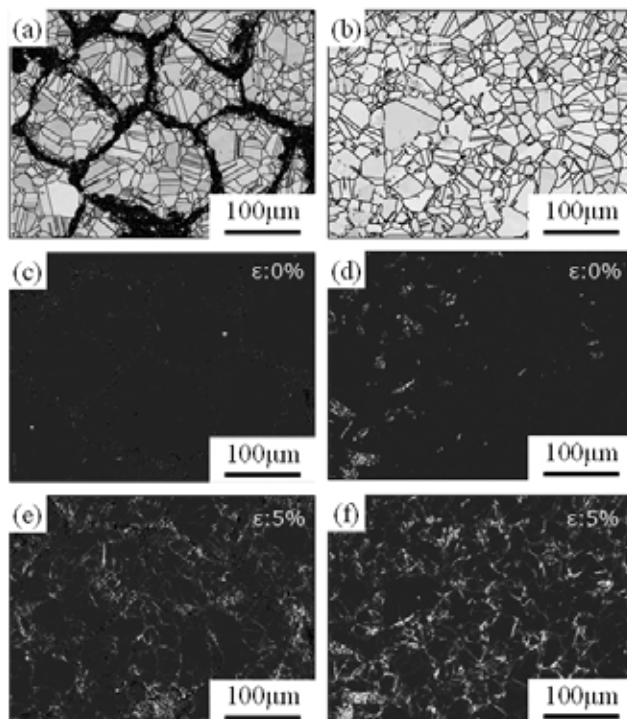


Fig.5 EBSD images of HS and Homo materials.

(a), (c), (e): HS and (b), (d), (f) Homo EBSD (IQ+GB) images.

(c), (d): KAM images before tensile deformation, and

(e), (f): KAM images after 5% tensile deformation, respectively.

Fig.6 は、FEM 解析により SUS304L HS 材の 12%引張変形時の応力分布を計算した結果である。上段は応力分布、下段はひずみ分布を示している。FEM シミュレーションでは、Core を体心位置に配置し、その隙間を Shell で埋め、さらに、Core、Shell と同等の結晶粒径の均一材料の引張試験結果を基に計算を行った。この FEM 結果から明らかなように、Shell に応力が集中し、Core にひずみが集中していることがわかる。これらの結果からわかるように、調和組織では Shell に応力集中が生じて局所方位差 (KAM) が増加する。さらに、この局所方位差の原因を確認するために TEM 観察を行った。Fig.7 に、5%引張試験後の Shell 部分の TEM 像を示す。微細結晶粒の内部に多数の転位が観察され、転位の増殖が起こっていることが確認できる。すなわち、Fig.5 に見られた Shell での KAM 値の増加は転位密度の増加と対応しており、変形が Shell で集中的に起こったことを示唆している。

以上のことから、Shell で集中的に変形が起こることが確認された。この特異な現象の実用的なプロセス開発への応用として、任意の場所、すなわち、

特異点である Shell での応力集中を利用した(1)転位密度上昇による再結晶、
 (2)応力誘起 α' 変態からの逆変態、による組織制御について検討した。

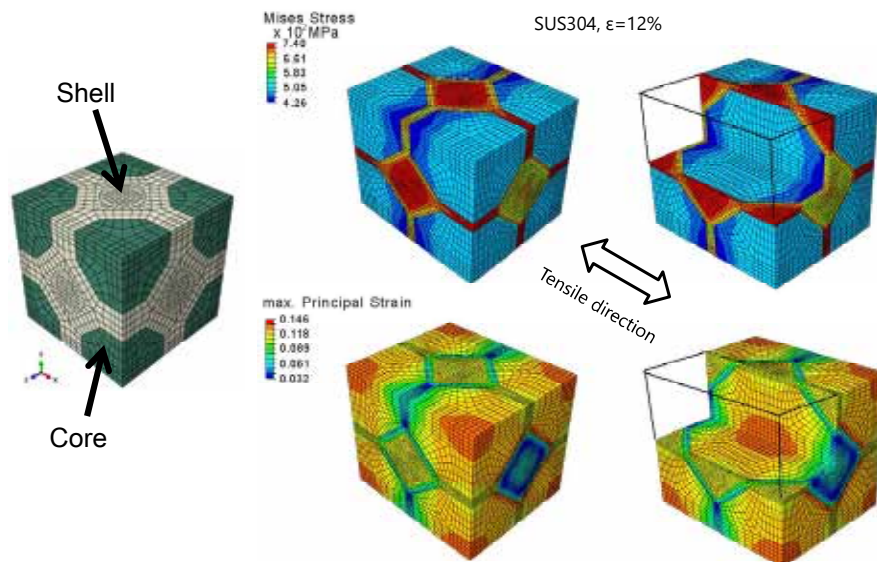


Fig.6 FEM simulation of 12% tensile deformed SUS304L HS material.

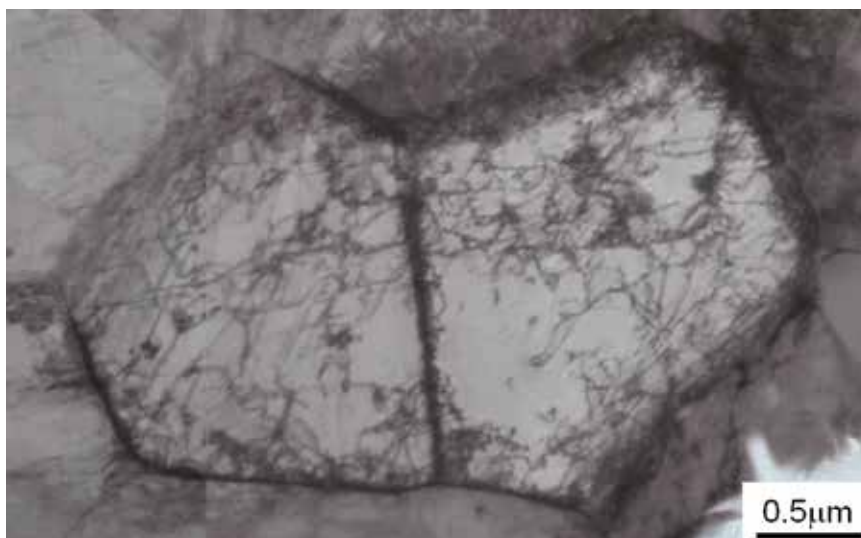


Fig. 7 TEM image Shell region of a SUS304L HS material after 5% tensile deformation.

SUS304L HS 材に対し 0%~50%の種々の圧下率で冷間圧延を施し、その後、900℃、30min.の熱処理を行った。

まず、応力集中により転位が増殖した Shell で優先的に再結晶する「選択的再結晶」について検討した。Fig.8 は、25%の冷間圧延後、700℃、30min.保持後の Shell 部分の TEM 像である。高密度の転位組織中に転位がほとんどない粒が中央に観察される。制限視野電子線回折から中央の粒が FCC 相であることが確認され、この結晶粒が γ 再結晶粒であると判断できる。

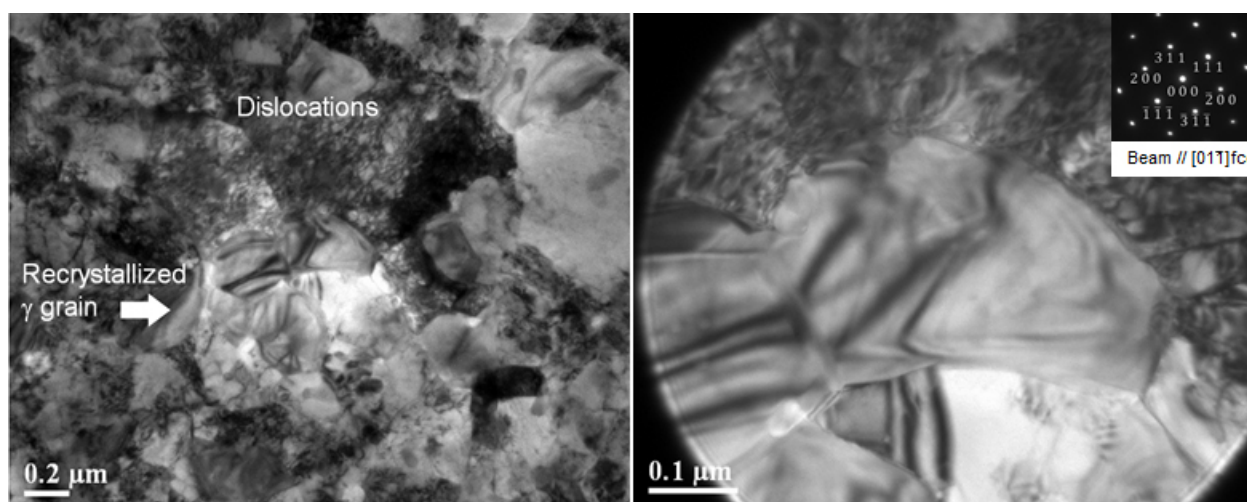


Fig.8 TEM image of Shell in a 304L HS material cold rolled for 25% and annealed at 700℃ for 30min.

次に、Shell での応力集中により生じる「選択的相変態」について検討した。

Fig.9 は、0%（焼結まま）、10%、30%、50%の冷間圧延後の X 線回折結果である。図から明らかなように、Homo、HS いずれの材料においても圧下率が増加するほど BCC 相の回折強度が増加している。

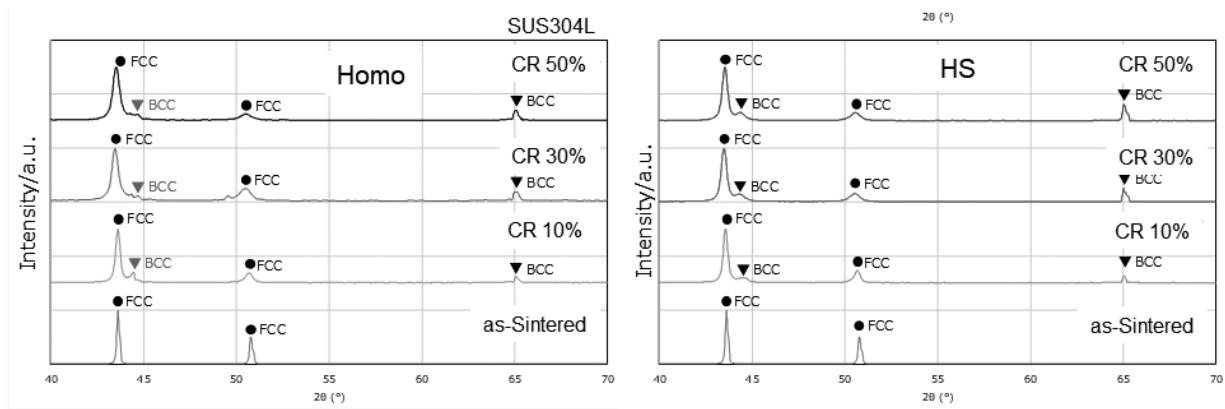


Fig.9 XRD results of cold rolled SUS304L samples.

さらに、30%の冷間圧延後の HS 材の EBSD 像を、Fig.10 に示す。(a)は Shell 領域の拡大像、(b)は(a)の BCC 相図である。(b)中に黒色の斑点状に観察される α' 相が Shell 部分に集中して生成していることが確認できる。これらの α' 相はその後の熱処理により逆変態し、 γ 微細結晶粒となると考えられる。このような Shell での応力誘起変態は Co-28Cr-6Mo 合金の調和組織材料においても生じる¹⁹⁾。

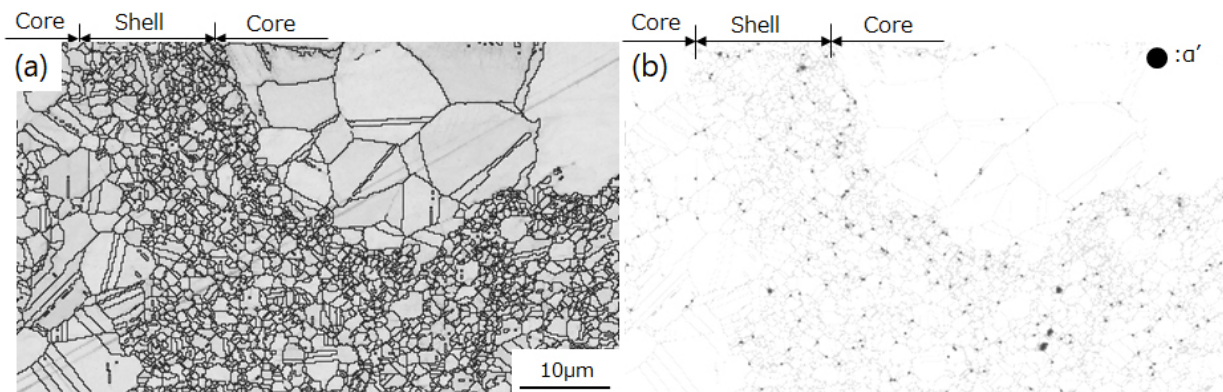


Fig.10 Enlarged EBSD images of a 304L HS material cold rolled for 30%.
(a) EBSD (IQ+GB) and (b) BCC phase map.

以上のように、Shell での応力集中により、選択的再結晶と選択的相変態が生じることが確認された。

このような特異点である Shell 網目構造において生じる選択的再結晶、選択的相変態を利用して組織制御を行った。

Fig.11 に、SUS304L HS 材の各冷間圧延後に 900℃、30min.熱処理した

ときの EBSD(IQ+GB)像、ならびに結晶粒径 $5\mu\text{m}$ を閾値として微細粒(UFG)を黒色、粗大粒を白色表示した画像を示す。(a)、(b)、(c)、(d)、はそれぞれ HS まま材、10%、30%、50%加工熱処理材である。

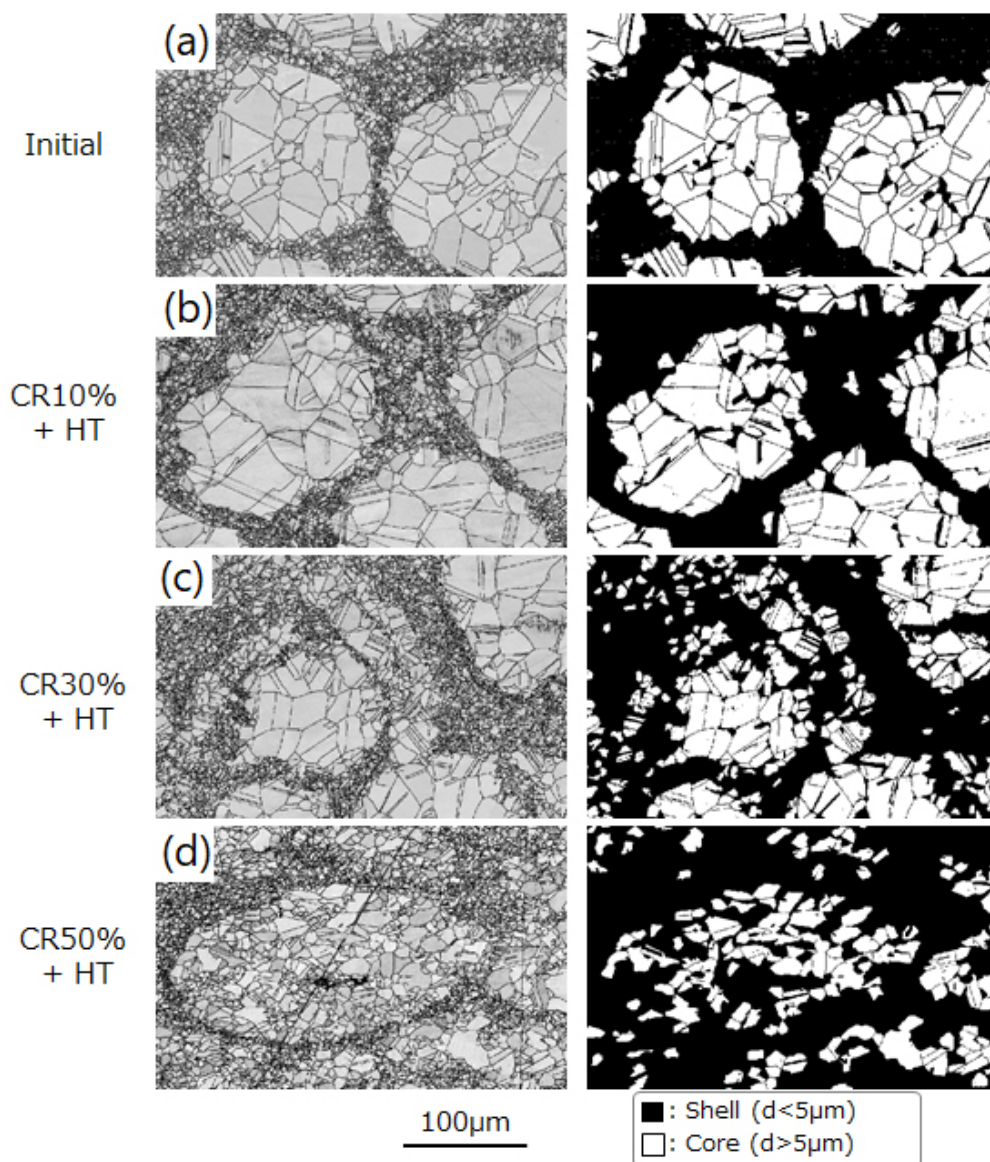


Fig. 11 EBSD (IQ+GB) and grain size images of SUS304L HS materials. HT: 900°C , 30min.

(a): as-sintered HS+HT, (b): CR10%+HT, (c): CR30%+HT, (d): CR50%+HT, respectively.

また、Table 1 に各加工熱処理材（0%圧延を含む）の粒径、微細粒（UFG）割合を示す。冷間加工度が上昇すると Core 内部にも再結晶による微細粒が生成し、微細粒割合が増大していることがわかる。50%加工熱処理材では、Core 内部でも再結晶微細化が進んでいるが、Shell が明瞭に残っていることが確認された。

Table 1 Grain size (GS) of Shell and Core and UFG fraction in CR + HT (900°C, 30min.) samples.

	Initial (as sintered HS)	CR10% + HT	CR30% + HT	CR50% + HT
Shell GS	3.4 μm	2.4μm	2.1μm	1.7μm
Core GS	23.2μm	19.8μm	9.4μm	8.1μm
UFG (<5μm) fraction	28.2%	45.3%	60.2%	72.8%

Fig.12 に、これらの加工熱処理材の引張試験結果を、応力ひずみ線図（左）と加工硬化率曲線（右）により示す。また、引張強さ（UTS）と全伸びの結果を Fig.13 にまとめて示す。均一組織を有する Homo 材では圧下率の上昇とともに強度は上昇するが、塑性不安定が早期に生じた結果、延性が低下している。しかし、HS 材では圧下率が上昇しても延性の低下がほとんど見られず、強度のみが上昇している。これは、Fig.11 に示した組織変化からわかるように、微細粒割合が増加することで高強度化すると同時に、調和組織特有の網目構造が加工度の上昇とともに発達し、延性を維持した結果と考えられる。さらに、Fig.12 の加工硬化率曲線から、いずれの加工熱処理材、未加工材とも変形初期での加工硬化挙動に大きな差はなく、加工硬化の増大による均一伸びの増大よりも、むしろ Shell による変形の拘束により局所変形が抑制されて延性が得られたことが示唆される。また、50%加工熱処理材ではひずみ 10%～25%で加工硬化が他と比べて大きくなっている。詳細については今後の検討が必要であるが、Shell の発達の結果、拘束された粗大粒領域で TRIP 現象が発現した可能性がある。

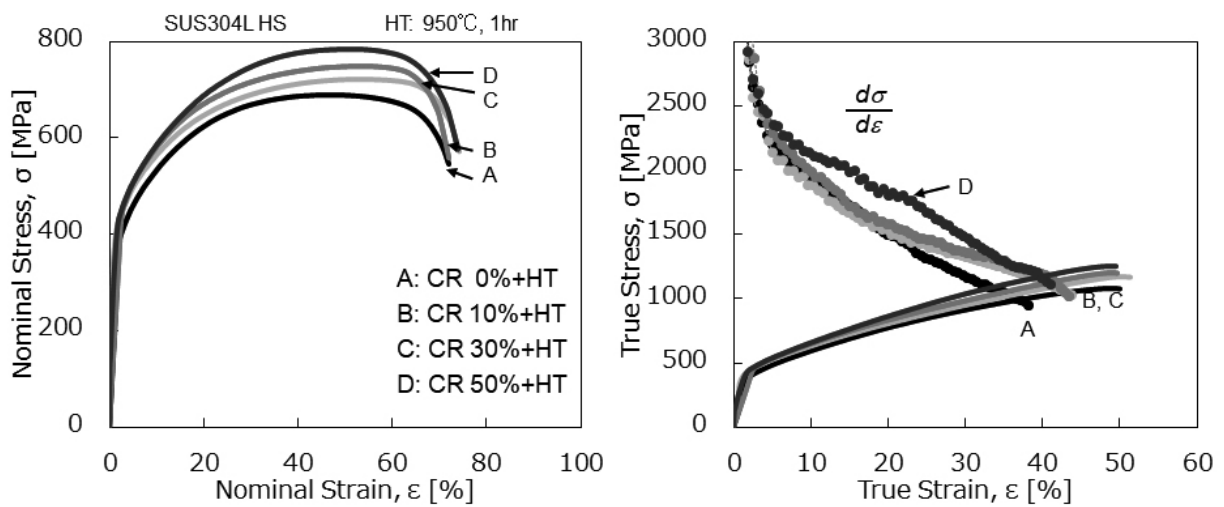


Fig.12 Tensile test results of SUS304L HS materials with various cold roll and heat treatment.

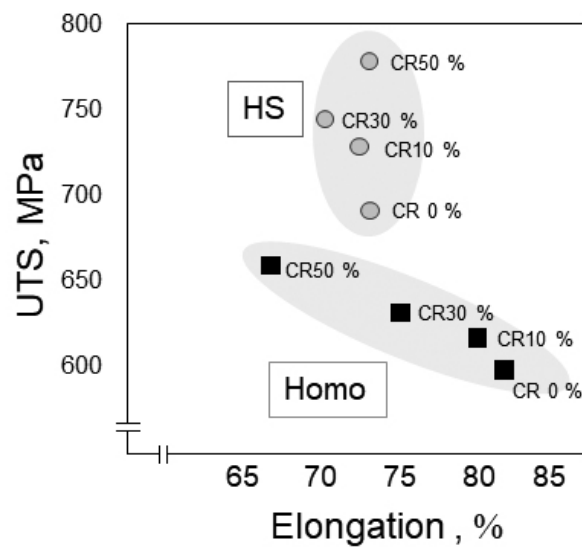


Fig.13 Tensile test results of SUS304L Homo and HS materials.

Fig.12、Fig.13 に示したように、調和組織を有する SUS304L ステンレス鋼は高強度と高延性が両立し、しかも、低圧下率の場合においても力学特性の向上が著しいことが明らかとなった。この結果は、低加工率であっても、

特に Shell で転位の導入と応力誘起 α' 相の生成が選択的に起こり、その後の熱処理による「選択的再結晶」、「選択的相変態」からの逆変態によって、晶粒微細化と Shell の発達が進化したことを示唆している。このような任意の場所で選択的に組織制御が可能という特異性は、調和組織材料の大きな特徴であり、「特異点制御」として新たな加工熱処理プロセスとして応用展開が期待できる。また、応力誘起相変態を起こさない材料であっても、選択的再結晶現象を利用した結晶粒微細化が力学特性向上に有効に働くことが明らかとなった。

4. 結言

調和組織は微細粒の Shell の網目構造が材料中に周期的に展開し、その網目の中に粗大粒を包み込む構造をしている。変形時に網目である Shell 部分で応力集中が起こり転位増殖を促進する他、SUS304L ステンレス鋼などでは応力誘起変態を起こす。そして、その後の熱処理により Shell 部分での選択的再結晶と選択的相変態・逆変態により結晶粒微細化が進化する。このような、Shell 網目構造が「特異点」となり微細組織制御が可能であることが明らかとなった。選択的再結晶や選択的相変態の速度論的な考察は、現時点では未解明のままであるが、今後、詳細な検討を行う予定である。

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団の研究助成により実施されたことをここに記し、深謝いたします。

参考文献

- 1) X.Wu, P.Jiang, L.Chen, F.Yuan, Y.T.Zhu, PNAS, Vol.111(2014), pp.7199-7201.
- 2) Tsuji, N., Ito, Y., Saito, Y., Minamino, Y., Scripta Materialia, Vol. 47 (2002), pp. 893-899
- 3) E.Ma, T.Zhu, T., Materials Today, Vol. 20 (2017), pp.323-331.
- 4) A. Considere: Annales Ponts et Chaussees, Commission des Annales des Ponts et Chaussees Paris 9 (1885), pp.574-575.
- 5) H.Yu, I.Watanabe, K.Ameyama, Advanced Materials Research, Vol. 1088 (2015), pp.853-857.
- 6) Z.Zhang, S.K.Vajpai, D.Orlov, K.Ameyama, Mater. Sci. Eng. A, Vol.598 (2014), pp.106-113.
- 7) S.K.Vajpai, M. Ota, T.Watanabe, R.Maeda, T.Sekiguchi, T.Kusaka

- K.Ameyama, *Metal. Mater. Trans. A*, Vol.46A (2015), pp.903-914.
- 8) S.K.Vajpai, M.Ota, Z.Zhang, K.Ameyama, *Materials Research Letters*, Vol.4 (2016), pp.191-197.
 - 9) M.Ota, S.K.Vajpai, R.Imao, K.Kurokawa, K.Ameyama, *Mat. Trans.*, Vol.56 (2015), pp. 154-159.
 - 10) 飴山恵、太田美絵、粉体および粉末冶金、Vol.64 (2017), pp. 3-10.
 - 11) S.Kikuchi, H.Kubozono, Y.Nukui, Y.Nakai, A.Ueno, M.O.Kawabata, K.Ameyama, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol.711 (2018), pp.29-36.
 - 12) Z.Zhang, H.Ma, R.Zheng, Q.Hu, M.Nakatani, M.Ota, G.Chen, X.Chen, C.Ma, K.Ameyama, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol.707 (2017), pp.287-294.
 - 13) P.K.Rai, S.Shekhar, K.Mondal, M.Nakatani, M.Ota, S.K.Vajpai, K.Ameyama, *Mater. Eng. Performance*, Vol.26 (2017), pp.2608-2618.
 - 14) P.K.Rai, S.Shekhar, M.Nakatani, M.Ota, S.K.Vajpai, K.Ameyama, K.Mondal, *Metall. Mater. Trans. A*, Vol.47 (2016), pp. 6259-6269.
 - 15) G.Dirras, D.Tingaud, D.Ueda, A.Hocini, K.Ameyama, *Materials Letters*, Vol.206 (2017), pp. 214-216.
 - 16) G.Dirras, D.Ueda, A.Hocini, D.Tingaud, K.Ameyama, *Scripta Mater.*, Vol.138 (2017), pp.44-47.
 - 17) G.Dirras, M.Ota, D.Tingaud, K.Ameyama, T.Sekiguchi, *Matériaux & Techniques*, Vol. 103/311 (2015), pp.1-9.
 - 18) 永田勝也, 堀川直樹, 川畑美絵, 飴山恵, *日本金属学会誌*, 83(2019), pp.231-237.
 - 19) S.K.Vajpai, C.Sawangrat, O.Yamaguchi, O.P.Ciuca, K.Ameyama, *Mater. Sci. Eng. C*, 58(2016), pp. 1008-1015.
 - 20) Y.M.Wang, M.Chen, F.Zhou, E.Ma, *Nature*, Vol.419 (2002), pp. 912-915.
 - 21) X.Wu, M.Yang, F.Yuan, G.Wu, Y.We, X.Huang, Y.T.Zhu, *PNAS*, Vol.112 (2015), pp.14501-14505.
 - 22) Z.Yin, X.Yang, X.Ma, J.Moering, J.Yang, Y.Gong, Y.Zhu, X.Zhu, *Materials and Design*, Vol.105 (2016), pp. 89-95.