

溶質元素間相互作用を利用した粒界偏析制御と結晶粒微細化強化の促進

九州大学 教授 土山 聡宏

1. はじめに

構造用の多結晶金属材料を高強度化する手段のうち、高価な元素の添加が不要であり、延性を大きく損なわず靱性の改善にも繋がる「結晶粒微細化強化」については、過去の研究の中でもとくに多く取り扱われてきた強化機構である。一般に、結晶粒微細化強化された金属材料の強度（降伏応力; σ_y ）は、結晶のサイズ（結晶粒径; d ）の関数として以下のホールペッチの式で表されることが知られている。

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \dots (1) \quad (\sigma_0 : \text{材料固有の摩擦力})$$

この式に従って、結晶粒径を通常の金属材料が有する値である数十 μm から仮に $1\mu\text{m}$ まで微細化することができれば、鉄の場合は降伏応力を3倍以上に高めることが可能となる。そのため、結晶粒径を $1\mu\text{m}$ 以下の超微細粒領域まで小さくするための国家プロジェクトも過去に複数実施され、その結果、実験室的にはサブミクロンサイズの粒径を有した超微細粒材料の製造技術が確立されている。しかしながら、超微細粒材料の製造には工業的に実施困難な「強ひずみ加工」のプロセスが必要であり、これが障害となって未だに薄板や厚板などの工業製品への応用には至っていない。

そこで本研究では、より小さな結晶粒径を目指そうとする従来の方針を転換し、結晶粒微細化強化の高効率化を目指すことに着眼している。具体的には、(1)式における σ_y を上昇させるために d を小さくするのではなく、HP 係数 k_y の値を大きくすることを狙いとする。図 1 の概念図に示すように、もし HP 係数の値を 2 倍あるいは 3 倍にすることができたなら、同一の結晶粒径の場合でも降伏応力を 2 倍、3 倍に高めることが可能になるわけである。この強化機構は、結晶粒径を小さくすることで強度を上げるという従来の微細化強化とは物理的にも意味が異なり、「粒界偏析強化」と呼ぶべき別の現象と考える。

具体的に本研究では、鉄鋼材料において最も基本的な成分系である Fe-Mn-C および Fe-Si-C 三元系合金を対象として、ホールペッチ

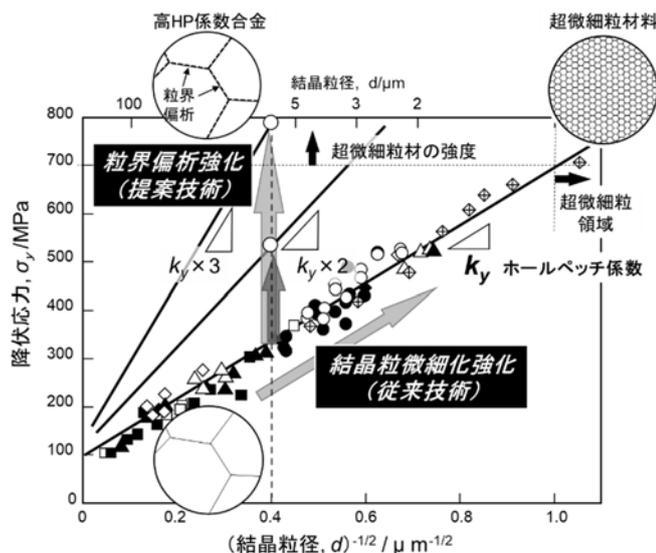


図 1 従来の結晶粒微細化強化技術と本提案技術の相違を示す概念図

の関係におよぼす Mn と C、ならびに Si と C の複合添加の影響を定量的に評価し、熱力学的に求められる粒界偏析量との関係を明確にした。さらには、粒界偏析現象を制御することで意図的に HP 係数を増大させ、現実的な金属材料の高強度化手法として、新しいコンセプトに基づいた「高 HP 係数合金」の創製の可能性について考察を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材と実験方法

本研究で使用した鋼の化学組成を表 1 に示す。すべての鋼は真空溶解によって製造され、Fe-C 二元合金のインゴットサイズは 25 kg、Fe-M-C 三元合金のインゴットサイズは 1.5 kg であった。これらのインゴットをまず 1473K 付近で粗熱間圧延し、1473 K で 3.6 ks 均質化した後、再び熱間圧延して板厚 10mm にした。その後、熱延板を 90% 圧下で冷間圧延し、その後の再結晶のためのひずみを導入した。標準形状にワイヤー電極切断した後、Fe-C 二元合金 (C60) をフェライト領域で 823K から 1023K までの様々な温度で溶体化処理し、粒径と粒界偏析炭素濃度を制御した。溶体化処理は、923 K と 973 K で 0.18 ks~3.6 ks、1023 K で 0.03 ks~0.6 ks 行い、その後水冷した。比較的低温の 823 K と 873 K では、粒径が十分に粗大化せず、Hall-Petch プロットがほとんど得られなかったため、973 K で 0.18 ks~3.6 ks の熱処理を行った後、823 K と 873 K で 3.6 ks の溶体化処理を行うことで粒径制御を行った。一方、Fe-Mn/Si-C 三元合金では、溶体化処理を 973 K の一定温度で行い、保持時間を変えることで結晶粒径を制御した。室温での時効を防ぐため、熱処理後の試料は 223 K の冷凍庫に入れ、その後の実験を迅速に行った。試料の結晶粒径は、光学顕微鏡写真による求積法、または FE-SEM (ZEISS SIGMA 500) を用いた EBSD 法による IPF マップで測定した。試料の降伏応力は、インストロン型引張試験機を用いた引張試験によって測定した。試験は、JIS13B で規格化された板状試験片 (ゲージ断面: 8^w×23^l×1^t mm) を用い、293 K において初期ひずみ速度 1.38 mm/min (初期ひずみ速度: 1.0×10⁻³/s) で行った。本研究では、試験片の降伏応力を 0.2% オフセット応力とした。引張試験で得られた降伏応力を Hall-Petch の関係に基づいて粒径の平方根の逆数に対してプロットし、最小二乗法により k_y を推定した。

表 1 本研究で使用した供試材の化学組成 (mass%)

(wt.%)	C	Mn	Si	P	S	Ti	N	Al	O	Fe
C50	0.0048	<0.003	<0.003	<0.002	0.0003	<0.002	0.0006	0.008	0.0016	Bal.
0.5Mn-C	0.0054	0.45	<0.01	<0.002	<0.001	<0.001	-	-	-	Bal.
1Mn-C	0.0051	0.93	<0.01	<0.002	<0.001	<0.001	-	-	-	Bal.
2Mn-C	0.0057	1.98	<0.01	<0.002	<0.001	<0.001	-	-	-	Bal.
1Si-C	0.006	<0.01	0.92	<0.002	<0.001	-	-	-	-	Bal.
2Si-C	0.006	<0.01	1.93	<0.002	<0.001	-	-	-	-	Bal.
3Si-C	0.006	<0.01	2.92	<0.002	<0.001	-	-	-	-	Bal.

2. 2 Hillert-Ohtani の平衡粒界偏析モデルと Para 平衡偏析モデル

溶質元素の粒界での平衡偏析量を見積もるため、Hillert⁽¹⁾は粒界相モデルに基づく熱力学計算を行った。このモデルでは、Fe-X 二元合金において、粒界を一定の厚みを持った第二相と考え、母相—粒界相間の平衡を考える。また、粒界相に存在する原子の数が一定であるとの制約のために、通常の共通接線則で表される異相平衡の条件式とは異なった以下の関係式が満たされる。

$$\mu_{Fe}^{gb} - \mu_{Fe}^{\alpha} = \mu_X^{gb} - \mu_X^{\alpha} \quad \dots \quad (2)$$

ここで μ_{Fe}^{gb} および μ_{Fe}^{α} は Fe 原子の粒界相およびフェライト相中での化学ポテンシャル、 μ_X^{gb} および μ_X^{α} は溶質 X 原子の粒界相およびフェライト相中での化学ポテンシャルである。式(2)は粒界相とフェライト相における化学ポテンシャルの差が等しいという条件を示しており、このとき粒界相での平衡 X 濃度 x^{gb} は、 α 相の Gibbs 自由エネルギー曲線の X 濃度 x^{α} を接点として描かれる接線と平行となる粒界相の Gibbs 自由エネルギー曲線における接線を与える接点に対応する。これを Fe-X-Y 三元合金に拡張すると、(2)式は(3)のように書き換えられる。

$$\mu_{Fe}^{gb} - \mu_{Fe}^{\alpha} = \mu_X^{gb} - \mu_X^{\alpha} = \mu_Y^{gb} - \mu_Y^{\alpha} \quad \dots \quad (3)$$

この平衡条件が成立するとき、粒界相での平衡組成 x^{gb} は図 2 (a)⁽²⁾に示されるように Gibbs 自由エネルギー曲面に対する平行接面の接点で表されることになる。

以上のように、母相と粒界相の自由エネルギーが明らかであれば粒界相での平衡組成 x^{gb} が一義的に求まるが、粒界相に関する熱力学データは現状では十分得られておらず、自由エネルギー曲線(または曲面)を用いた粒界での平衡組成に関する議論は困難である。その問題を解決するため大谷⁽³⁾は、ランダム構造を有する粒界相をアモルファス相(凍結された液相)とみなし、粒界相の Gibbs 自由エネルギーに液相の Gibbs 自由エネルギーを適用した。そう仮定すると、(2)式および(3)式は、液相中での各元素の化学ポテンシャルをそれぞれ μ_{Fe}^{liq} 、 μ_X^{liq} 、 μ_Y^{liq} と置くことで以下のように書き換えられる。

$$\mu_{Fe}^{liq} - \mu_{Fe}^{\alpha} = \mu_X^{liq} - \mu_X^{\alpha} \quad \dots \quad (4)$$

$$\mu_{Fe}^{liq} - \mu_{Fe}^{\alpha} = \mu_X^{liq} - \mu_X^{\alpha} = \mu_Y^{liq} - \mu_Y^{\alpha} \quad \dots \quad (5)$$

この仮定によってこれまでに蓄積されてきた液相の熱力学データが利用可能となり、Thermo-Calc などの熱力学計算ソフトを用いることで、粒界相での平衡組成 x^{gb} を見積もることが可能となる。その後、我々による前報を含め、いくつかの研究によってその妥当性が証明されているので、本研究でも上記の手法を用いて Fe-Mn および Fe-Si 二元合金、Fe-Mn-C および Fe-Si-C 三元合金における平衡偏析によって得られる粒界相での平衡組成を見積もった。この手法を Hillert-Ohtani (HO) モデルと呼ぶことにする。上記の計算は、SSOL7 database ならびに熱力学解析ソフト ThermoCalc を用いて行った。

一方、置換型元素である Mn や Si は侵入型元素である C に比べて拡散速度が著しく遅

いことを考慮して、これらの置換型元素 M や Fe 原子は全く拡散を生じず、C だけが拡散して平衡偏析を生じるパラ平衡偏析についても検討を行った。パラ平衡偏析の場合、(3)式に示された HO モデルにおける平行接線則は下記のように書き換えられる。

$$\mu_C^{gb} - \mu_C^\alpha = (Y_{Fe}\mu_{Fe}^{gb} + Y_M\mu_M^\alpha) - (Y_{Fe}\mu_{Fe}^{gb} + Y_M\mu_M^\alpha) \quad \dots \dots (6)$$

パラ平衡条件下での平行接線則では図 2 (b)⁽²⁾に示すように、 α 相の組成 x^α における Gibbs エネルギー曲面の接平面と組成三角形で x_M/x_{Fe} が一定となる縦断面との交線 (図 2(b)において μ_C^α と $(Y_{Fe}\mu_{Fe}^{gb} + Y_M\mu_M^\alpha)$ を結ぶ点線) に平行な接線を、粒界相の Gibbs エネルギー曲面と x_M/x_{Fe} が一定となる縦断面との交線 (破線で示された G_{gb}) に対して引き (μ_C^{gb} と $(Y_{Fe}\mu_{Fe}^{gb} + Y_M\mu_M^\alpha)$ を結ぶ点線)、その接点の組成 x_{gb} が粒界の偏析量として表わされることになる。

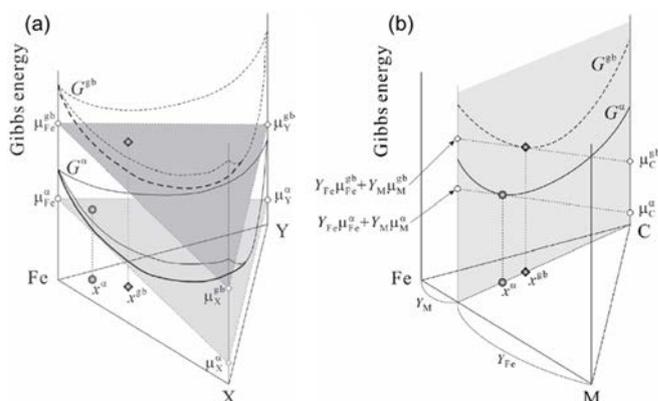


図 2 Fe-X-Y 三元系合金における粒界偏析を評価するための Hillert の平行接線則を示す模式図⁽²⁾
 (a) 平衡偏析の条件下、(b)パラ平衡偏析の条件下

3. 結果および考察

3. 1 従来知見から得られる理論粒界組成とホールペッチ係数 (k_y) の関係

すでに研究者らは、既報^(4,6)にて結晶粒径を変化させたフェライト鋼の降伏応力について調査を行っており、ホールペッチ係数 k_y が平衡偏析炭素濃度 x_C^{gb-eq} に対して直線的に増大することを明らかにしている。図 3 は、そこで報告したデータに加えて、高木ら⁽⁵⁾および Wilson ら⁽⁷⁾のデータも併せてプロットし直した結果である。最小二乗法により直線関係から k_y の増分 Δk_y [MPa \cdot $\mu\text{m}^{1/2}$] を定式化すると、以下の近似式が得られる。

$$\Delta k_y (\text{Fe-C alloy}) = 25.5 x_C^{gb-eq} \quad \dots \dots (7)$$

ここで、 x_C^{gb-eq} [at.%] は HO モデルに基づいて計算で得られた値であるが、この実験で採用された熱処理温度の 973 K では炭素の拡散速度は大変速く、平衡偏析に達していたとみなすことは妥当であろう。McLean の理論⁽⁸⁾に従えば、粒界での溶質濃度の変化は、温度と時間の関数として次式で与えられる。

$$\frac{x^{gb}(t)-x^{gb}(0)}{x^{gb}(\infty)-x^{gb}(0)} = 1 - \exp\left(\frac{4Dt}{\alpha_2^2 b^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{2\sqrt{Dt}}{\alpha_2 b}\right) \quad \dots \dots (8)$$

ここで、 $x^{gb}(0)$ 、 $x^{gb}(\infty)$ 、 $x^{gb}(t)$ はそれぞれ粒界での初期溶質濃度、平衡溶質濃度、 t 秒後の溶質濃度であり、 D は溶質元素の格子拡散係数、 b は粒界幅 (≈ 2 nm)、 α_2 は母相と粒界の分配係数、すなわち富化率である。(2)式によれば、本研究での固溶処理温度域である873~1023 K ではフェライト粒界での炭素が平衡偏析濃度の9割に達するまでに要する時間はわずか約0.2~1 sに過ぎない。実際に、3DAPでいくつかの試料における粒界での炭素濃度を測定した結果、計算で求められた平衡値と実測値がほぼ等しいことも確認されている⁽⁹⁾。したがって、以降の文中で示すいずれの試料においても粒界での炭素濃度が平衡偏析量に達しており、(1)式が適用可能であると考えてよい。

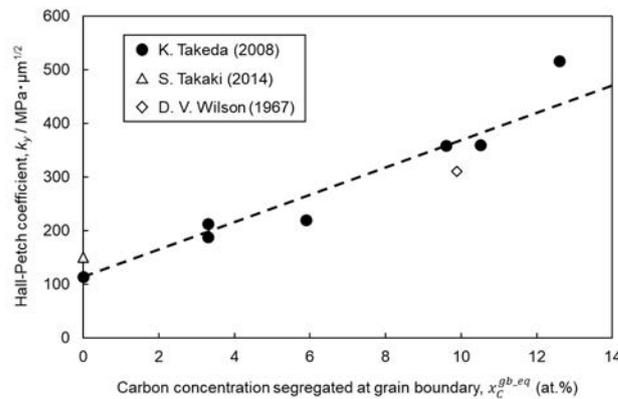


図3 引張試験で得られたホールペッチ係数とHOモデルを用いて計算された炭素の平衡粒界偏析濃度との関係

一方、フェライト鋼の k_y に及ぼす置換型元素の影響については、Jiangら⁽¹⁰⁾によりSi, Al, Mn, Ni, Crの影響が調査されている。中でもMnとSiは k_y に及ぼす影響が大きく、C無添加材であっても、それら自身による効果によって結晶粒微細化強化を高効率化させる有効な添加元素である。図4はフェライト鋼の k_y とMnおよびSi添加量の関係を示す。同一の濃度(at.%)で比べるとMnの方がSiよりも2倍以上 k_y を高める効果大きい。しかし、Mnはフェライト中では固溶限が小さいため、使用できる濃度は2 at.%程度に限られる。本図から合金元素による k_y の上昇分 Δk_y [MPa· $\mu\text{m}^{1/2}$]をMnおよびSi (Mと記述)の添加量 x_M [at.%]で定式化すると以下のように与えられる。

$$\Delta k_y (\text{Fe-Mn alloy}) = 114.6 x_{Mn} \quad \dots \dots (9)$$

$$\Delta k_y (\text{Fe-Si alloy}) = 50.2 x_{Si} \quad \dots \dots (10)$$

(9)および(10)式は偏析量ではなく添加量の関数であるが、後ほどパラ平衡偏析を議論する際には、これらの式が粒界での溶質濃度と Δk_y を関係づけることになる。ここで、粒界でのMnおよびSi濃度が平衡状態に達した平衡偏析を考える。図5は図4で示した k_y の実

測値を HO モデルで計算した Mn と Si の平衡偏析濃度 $x_M^{gb,eq}$ [at.%] で整理した結果を示している。合金元素による k_y の上昇分 Δk_y を各平衡偏析濃度の関数で記述すると、

$$\Delta k_y (\text{Fe-Mn alloy}) = 24.4 x_{Mn}^{gb,eq} \quad \dots \dots (11)$$

$$\Delta k_y (\text{Fe-Si alloy}) = 40.1 x_{Si}^{gb,eq} \quad \dots \dots (12)$$

ここで、 $x_{Mn}^{gb,eq}$ および $x_{Si}^{gb,eq}$ は、それぞれ 873 K での Mn と Si の平衡偏析濃度[at.%]である。(2)式に従えば、Mn や Si が 873 K での保持によってフェライト粒界に平衡状態まで偏析するには数十時間という長時間を要するため、実際の熱処理においては平衡状態に達していない場合が多いと考えられる。つまりこれらの式は最終的に達すべき状態と捉えるべきであり、実際の粒界での濃度は添加量と平衡量の間が存在するであろう。本研究では粒界での Mn および Si 濃度について 3DAP を用いた測定を行っていないため、粒界での Mn および Si 濃度と k_y との直接的な関係式を求めることはできないが、両極端の 2 ケースを同時に考えることで現象の理解を試みることにする。

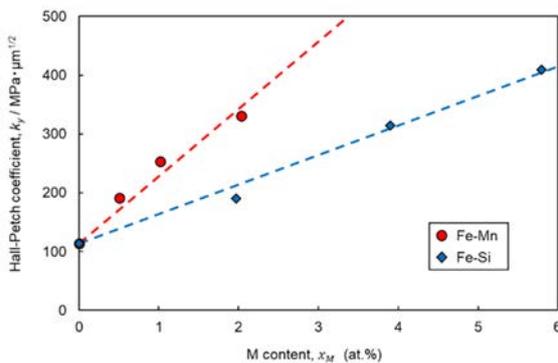


図 4 引張試験で得られた Fe-Mn/Si 二元合金におけるホールペッチ係数と Mn/Si 添加量との関係

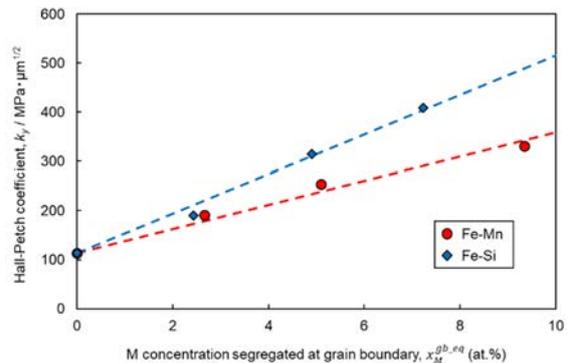


図 5 引張試験で得られた Fe-Mn/Si 二元合金におけるホールペッチ係数と平衡粒界偏析した Mn/Si 濃度との関係

3. 2 Fe-Mn-C および Fe-Si-C 三元合金のホールペッチ係数 (k_y) に及ぼす Mn および Si 添加量の影響

第三元素である置換型元素がフェライト中に溶質原子として存在すると、C 原子と溶質原子間の相互作用により、それらの粒界偏析挙動は大きく変化すると考えられる。例えば Guttmann⁽¹¹⁾は、原子間相互作用を考慮した多元合金の粒界偏析理論を提案しており、異なる二種の溶質原子が引力型相互作用を有するとき（相互作用パラメータが負）両者の粒界偏析傾向が強くなって共偏析を生じるが、斥力（相互作用パラメータが正）の場合はそれが抑制されるモデルを提案している。Mn-C と Si-C は異なる相互作用を有するため、粒界偏析挙動も両者で異なり、結果として k_y にも Mn 添加と Si 添加で異なる影響が現れる可能性が考えられる。そこで、実際に Mn や Si の添加が k_y に及ぼす影響を調べるため、

Fe-Mn-C 三元合金および Fe-Si-C 三元合金について引張試験を行い k_y の測定を行った。ただし、合金中の炭素量は前節と同様に約 50 mass ppm で固定し、Mn および Si 量を 973 K でフェライト単相組織が得られる範囲で変化させた。すなわち Mn は 0~2 at.%, Si は 0~6 at.% の範囲である。図 6 は得られた引張試験結果と組織の一例として、(a) 973 K で 0.02 ks の焼鈍を施した Fe-0.5Mn-C 合金、(b) 973 K で 0.02 ks 焼鈍した Fe-1Si-C 合金、(c) 973 K で 10.8 ks 焼鈍した Fe-1Si-C 合金の光学顕微鏡写真を示す。応力-ひずみ曲線中には、降伏応力を定めるために使用した 0.2%ひずみの位置をプロットで示している。組織はいずれも等軸のフェライト組織を有していることが確認できる。

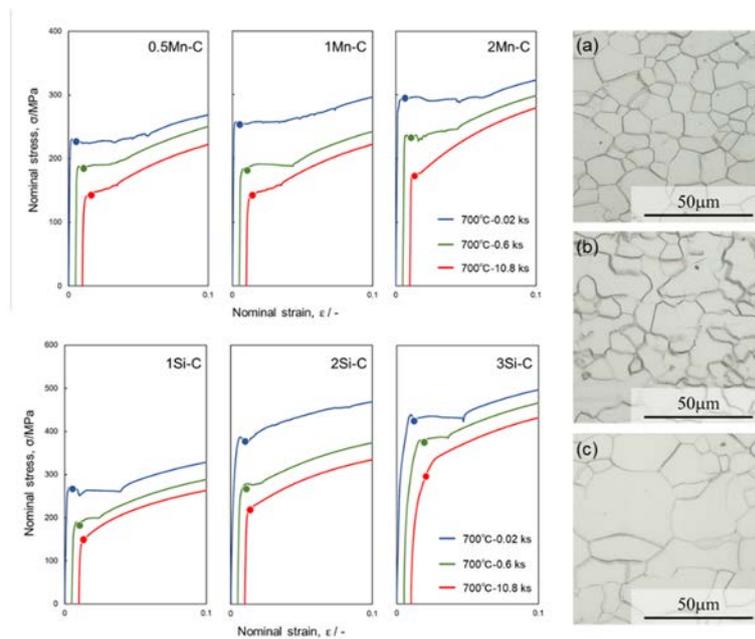


図 6 Fe-Mn/Si-C 三元合金における応力-ひずみ曲線と光顕組織の一例
 (a) 973 K で 0.02 ks 焼鈍した Fe-0.5Mn-C 合金、(b) 973 K で 0.02 ks 焼鈍した Fe-1Si-C 合金、(c) 973 K で 10.8 ks 焼鈍した Fe-1Si-C 合金

結晶粒径の異なる試料から得られたホールペッチプロットを Fe-Mn-C 合金については図 7 (a)に、Fe-Si-C 合金については図 7 (b)に示す。組織の不均一性のため実験データにバラツキは目立つが、いずれの試料においても結晶粒の微細化に伴い降伏応力が増大しホールペッチの関係が得られている。各図中には比較のため Fe-C 二元合金 (Fe-60 mass ppm C) のホールペッチの関係も図示している。図 7 (a)の Fe-Mn-C 三元合金の結果から、 k_y は Mn 添加量の増加に伴い緩やかに増大していく傾向が認められる。ここで、フェライト中での Mn の固溶強化は小さく、ホールペッチの関係を $d^{-1/2}=0$ に外挿した降伏応力の値に Mn 添加の影響は大きくない。一方、図 7 (b)の Fe-Si-C 三元合金の結果においては、いずれの Si 添加量の試料においても、 $800 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ 以上の大きな k_y の値が得られており、Fe-C 二元合金の値 ($k_y = 516 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$) を大きく上回っている。その上、固溶強化の寄与が大きく、6 at.%Si 合金の粒径を $12 \mu\text{m}$ まで微細化した試料では、400 MPa を上回

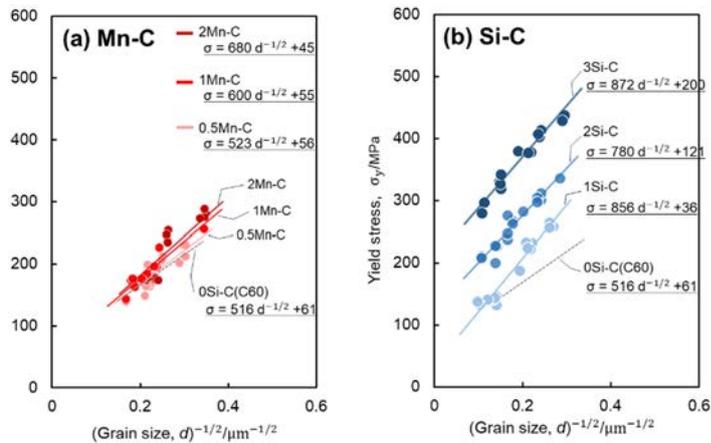


図7 引張試験により得られた(a)Fe-Mn-C三元系合金および(b)Fe-Si-C三元系合金のホールペッチプロット

る高い降伏応力が得られている。図8は、図7から読み取られた k_y を(Mn/Si)添加量 x_M の関数として示している。また図中には比較のため、Jiangらに報告されているFe-Mn二元系合金およびFe-Si二元合金の $k_y^{(10)}$ をそれぞれ示している。Fe-Mn-C三元合金の k_y のMn濃度依存性については、Fe-Mn二元系合金のそれと類似していることがわかる。Fe-Mn-C三元合金の k_y の上昇量 Δk_y [MPa $\cdot\mu\text{m}^{1/2}$]をMn濃度 x_{Mn} [at.%]に対して直線近似して定式化すると $\Delta k_y = 137.5 x_{Mn}$ となり、(3)式の傾きに近い。一方、Fe-Si-C三元合金の k_y のSi濃度依存性はFe-Si二元系合金のそれとは大きく異なる。Fe-Si二元系合金の k_y は(4)式で表されるようにSi濃度に対して直線的に増大するが、Fe-Si-C三元合金では3試料のうちでは最小Si量である2 at.%Siの添加によって急激に増大し、それ以上では少なくとも6 at.%Siまでは大きな変化が見られない。実験誤差が大きいことや、より低および高Si側のデータが不足しているため定量的な結論を出すことはここではできないが、SiとCの複合添加が k_y を増大させる上では極めて有効であることは明らかのものである。

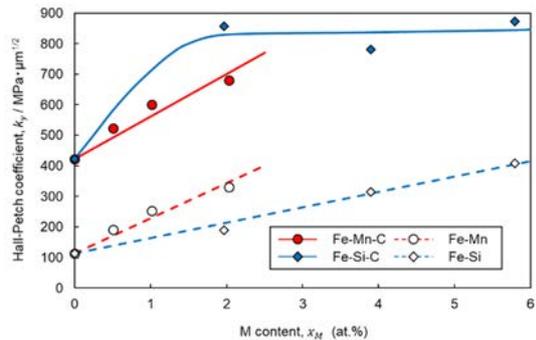


図8 前掲図7から得られたホールペッチ係数とMn/Si添加量との関係 (Jiangら⁽¹⁰⁾により報告された二元系合金の結果も示す)

3.3 Fe-Mn-C および Fe-Si-C 合金における平衡偏析とパラ平衡偏析

実験で得られた上記の Fe-Mn-C および Fe-Si-C 三元合金における k_y の変化が粒界偏析挙動と関連があるかを確認するため、これらの鋼材における粒界組成について理論考察を行った。HO モデルを用いれば、多元合金であっても構成元素の平衡偏析量を推定することが可能である。図 9 における実線は Fe-Mn-C および Fe-Si-C 三元合金における 973 K での(a)Mn/Si と(b)C の平衡偏析量と Mn/Si 添加量との関係を示す。また、(a)中の破線は、炭素を含まない Fe-Mn/Si 二元合金に対して計算された平衡偏析 Mn/Si 量と Mn/Si 添加量との関係も示している。まず Mn の計算結果に着目すると、Fe-Mn-C 合金において Mn は強い粒界偏析傾向を示し、添加量に対して約 5 倍の富化が生じている。炭素の平衡偏析量は Mn の添加と共にわずかに上昇する傾向にはあるが大きな変化はない。ここで Fe-Mn-C 三元合金と Fe-Mn 二元合金における Mn 平衡偏析量の差異に着目すると、C の存在によって Mn の平衡偏析量は低下しているがその効果は大きくはない。炭素が約 12 at.% も粒界を占めているにも関わらず大きな偏析量の低下が生じないことは、炭素と Mn の間には Site competition は生じず、粒内外での両者間の相互作用も偏析挙動に影響を与えるほどは大きくないことを示唆している。一方、Si に関して同様の計算を行った結果については、Si を単独添加した Fe-Si 二元合金において Si が幾分粒界偏析を生じ、平衡偏析量は添加量に比べて 30~40% 程度大きな値となる。それに対して Fe-Si-C 三元合金では、Si の粒界偏析量は著しく低下し、逆に C の平衡偏析量は Si 添加によ

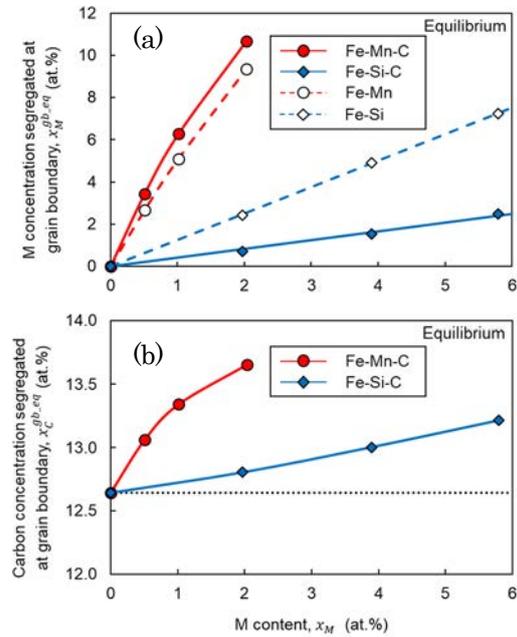


図 9 Fe-Mn/Si-C 三元系合金における (a)平衡偏析 Mn/Si 濃度ならびに (b)平衡偏析炭素濃度と Mn/Si 添加量との関係

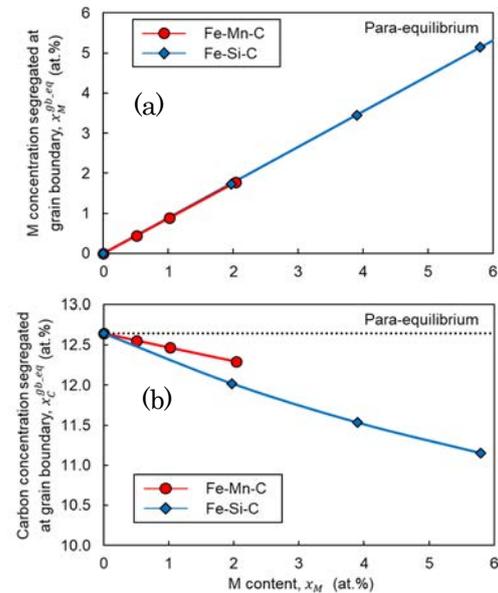


図 10 Fe-Mn/Si-C 三元系合金における (a)パラ平衡偏析 Mn/Si 濃度ならびに (b)パラ平衡偏析炭素濃度と Mn/Si 添加量との関係

り上昇している。Si と C が粒内で斥力型相互作用を有することは熱力学的に一般に知られているが、粒界内でも強い相互作用があり、炭素偏析が著しく優先かつ促進されることがわかる。

上記は平衡偏析の議論であるが、3. 1 節でも述べたように、置換型元素が平衡偏析に至るにはかなり長時間を要するため、実際の熱処理材においては不十分な粒界偏析が生じた非平衡状態であると考えられる。もっとも極端な非平衡状態として、置換型元素の偏析は全く生じず、C のみが平衡状態となるパラ平衡偏析を検討した。図 10 は Fe-Mn-C 三元合金および Fe-Si-C 三元合金における 973 K での(a)Mn/Si と(b)C のパラ平衡偏析量と Mn/Si 添加量の関係を示す。置換型元素の拡散は考えないので、Mn および Si の粒界での濃度は添加量に近い（炭素の粒界への濃化によって Mn および Si の原子分率は相対的に低下する）。一方炭素については、Mn と Si の両者ともパラ平衡偏析炭素濃度を低下させ、その効果は Si の方がやや大きいという結果となった。

3. 4 Fe-Mn-C および Fe-Si-C 三元合金のホールペッチ係数 (k_y) における Mn/Si の粒界偏析および C の粒界偏析の効果

Fe-Mn-C および Fe-Si-C 三元合金について、3. 3 節で引張試験によって k_y を実測し、3. 3 節で理論的な各系合金における粒界での溶質濃度（平衡偏析およびパラ平衡偏析）を算出した。さらに 3. 1 節で粒界での溶質濃度と k_y の増分 (Δk_y) の関係を与えているので、実測の Δk_y と理論計算によって見積もられた粒界での溶質濃度から予測される Δk_y の比較が可能である。表 2 および 3 に、それぞれ Fe-Mn-C 合金および Fe-Si-C 合金における各種測定値ならびに計算値を列記している。表中の①は各三元合金で実測された k_y の純鉄 (IF 鋼) の k_y からの増分、②および④はそれぞれ HO モデルで計算された Mn/Si および C の平衡粒界偏析濃度、③および⑤はそれぞれ(11)(12)式および(7)式から見積もられた Mn/Si および C の平衡粒界偏析によって生じる k_y の増分、⑦および⑨はそれぞれパラ平衡モデルで計算された

表 2 Fe-Mn-C 三元合金における引張特性と粒界偏析挙動に関する実験値と計算値

		0.5Mn	1Mn	2Mn
①	実測 Δk_y	409	486	566
②	平衡偏析Mn (at%)	3.4	6.3	10.7
③	平衡偏析Mnによる Δk_y	84	153	261
④	平衡偏析C (at%)	13.1	13.3	13.7
⑤	平衡偏析Cによる Δk_y	333	340	348
⑥	③+⑤	416	493	609
⑦	パラ平衡偏析Mn (at%)	0.4	0.9	1.8
⑧	パラ平衡偏析Mnによる Δk_y	51	102	204
⑨	パラ平衡偏析C (at%)	12.6	12.5	12.3
⑩	パラ平衡偏析Cによる Δk_y	320	317	313
⑪	⑧+⑩	371	419	517

表 3 Fe-Si-C 三元合金における引張特性と粒界偏析挙動に関する実験値と計算値

		1Si	2Si	3Si
①	実測 Δk_y	743	666	759
②	平衡偏析Si (at%)	0.7	1.5	2.5
③	平衡偏析Siによる Δk_y	142	175	214
④	平衡偏析C (at%)	12.8	13.0	13.2
⑤	平衡偏析Cによる Δk_y	326	331	336
⑥	③+⑤	468	506	550
⑦	パラ平衡偏析Si (at%)	1.7	3.5	5.1
⑧	パラ平衡偏析Siによる Δk_y	201	287	372
⑨	パラ平衡偏析C (at%)	12.0	11.5	11.2
⑩	パラ平衡偏析Cによる Δk_y	306	294	284
⑪	⑧+⑩	507	581	656

Mn/Si および C のパラ平衡粒界偏析濃度、⑧および⑩はそれぞれ(9)(10)式および(7)式から見積もられた Mn/Si および C のパラ平衡粒界偏析によって生じる k_y の増分を示している。粒界に存在する Mn/Si および C がそれぞれ独立して k_y を増大させると仮定して、それらの効果を単純に足し合わせた合算値を⑥および⑪に示している。ここで実測の Δk_y ①と各元素の影響の合算値⑥および⑪を比較してみると、Fe-Mn-C 三元合金の場合は、平衡偏析の場合もパラ平衡偏析の場合も実測値と合算値の間に大きな隔たりがない。つまり、Mn と C の相互作用は前述のように粒内外において大きくはなく、それぞれがほぼ独立して粒界に偏析し、独立して k_y に影響を及ぼしているように見える。それに対して Fe-Si-C 三元合金の場合は、Si および C の影響の合算値⑥および⑪の値がいずれも実測値①に全く合わない。実測値の方が Si と C の合算値よりも明らかに大きな値となっており、複合添加により何か付加的な効果が発現しているように思われる。以上の Fe-Mn-C および Fe-Si-C 三元合金における実測 k_y と各溶質の効果の関係を横軸に Mn/Si 濃度を取ってそれぞれ図 11 (a)および(b)に整理している。Fe-Mn-C では理論計算により k_y をおおよそ予測できているが、Fe-Si-C では予想以上に大きな k_y が発現していることがわかる。

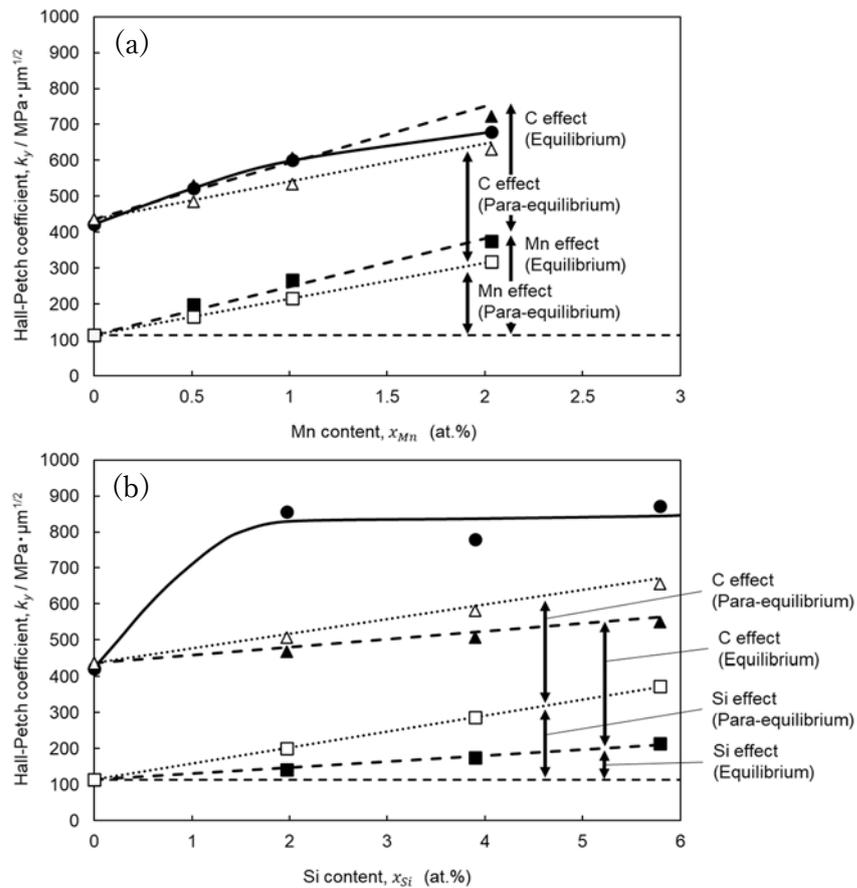


図 11 (a)Fe-Mn-C および(b)Fe-Si-C 三元合金におけるホールペッチ係数の実験値と計算値の比較

3. 5 ホールペッチ係数に着眼したフェライト鋼の高強度化：「粒界偏析強化」に関する考察と今後の課題

ホールとペッチによりパイルアップ理論^(12,13)が提唱されて以来、結晶粒微細化強化された多結晶金属の降伏のメカニズムとしては、多くの場合、粒界での応力集中がある臨界の値に達したときに粒界がせん断され、多数の転位が隣接粒に導入される現象であると考えられてきた。このとき粒界での応力集中は外部応力の二乗および結晶粒径の一乗に比例するため、結果的に降伏応力は結晶粒径の平方根の逆数に対して直線的に上昇するというホールペッチの関係が成立することになる。この考えに基づけば、粒界の強度が高まり臨界剪断応力が大きくなるほどホールペッチ係数 k_y が増大して降伏応力は高くなる。C などの溶質原子は、粒界偏析することによって粒界の凝集力を高めること⁽¹⁴⁾、粒界における金属と金属の化学結合に関係する価電子密度を変化させること⁽¹⁵⁾、粒界で安定化することによって粒界凝集エネルギーを増大させること⁽¹⁶⁾といった事実から考えても、そういった溶質元素の粒界偏析が臨界せん断応力に影響してホールペッチ係数を増大させても不思議ではない。緒言でも述べたとおり、従来の結晶粒微細化に関する複数の国におけるプロジェクト研究では、結晶粒を微細化することに重点が置かれてきた⁽¹⁷⁾。実際にラボでは強ひずみ加工のプロセスを用いることで結晶粒径 1 μm 以下の超微細粒鋼が得られており、著しく高い強度を有する低炭素鋼が創製されている⁽¹⁸⁻²⁰⁾。残念ながら、工業的に適用可能な加工度は限られており、実用材としての超微細粒鋼を得ることは困難である。しかし、溶質元素の粒界偏析は k_y を増大させ、結晶粒微細化強化の効率を高めることによるので、同一の粒径であっても k_y が大きな材料では大きな強度が発現することになる。すなわち、粒界偏析は結晶粒径を微細化せずとも降伏強度を高める新たな強化手段と言えよう。本研究では Fe-Si-C 合金で最大で $873 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ の k_y が得られている。もしこの材料の結晶粒径を 2 μm 程度まで微細化することができれば、普通鋼なら粒径 1 μm の超微細粒鋼に匹敵する強度上昇が得られることになる。将来的にさらに大きな k_y を有する材料設計が可能になれば、工業的に得られるレベルの結晶粒径でも超微細粒鋼の強度が得られるかもしれない。このようなアプローチは結晶粒微細化による高強度化とは物理的意味が異なるものであり、「粒界偏析強化」とでも言える手法であると研究者らは考える。

今回の研究では Mn や Si の添加によって偏析挙動を制御することで k_y を高める手法を試みたが、粒界偏析を促進するには他にも有効な手法が残されていると思われる。研究者らはすでにフェライト鋼の 100°C 程度の低温時効によって k_y が顕著に増大することを明らかにしている⁽⁶⁾。このような低温では本研究で実施した固溶化熱処理よりも顕著な粒界偏析を生じる可能性がある。しかしその場合、高温の液相のデータをこのような低温まで外挿して HO モデルにより炭素偏析量を見積もることは無理があり、また粒内外での炭化物析出の可能性も生じるため現象が複雑となる。いずれにしても本手法の研究を進めるには 3DAP などの粒界偏析濃度を直接測定する手法を並行して実施する必要性があろう。一方、第三元素添加については、最近徳永らによって、Nb や V などの強炭化物生成元素

と炭素の複合添加によって強い共偏析を引き起こすとの計算結果が発表されている⁽²⁾。従来、析出強化元素として利用されることがほとんどであった Nb や V が粒界偏析強化にも利用できることを示唆する結果である。一方、徳永らは B と置換型元素との共偏析についても報告しており、Ti と B が強い共偏析を起こすことを示している⁽²⁾。B はもともと粒界エネルギーを低下させ、粒界析出⁽²¹⁾や粒界破壊⁽²²⁾を抑制する元素として知られている。降伏応力についての議論も今後の課題となろう。以上、降伏強度の粒径依存についてのみ議論したが、粒界の性質が変わることは、延性や靱性などその他の特性にも大きく影響する可能性がある。それらも含めて鋼の特性改善に粒界偏析を利用していく技術の発展が望まれる。

謝辞

本研究は公益財団法人JFE21世紀財団2023年度技術研究助成の支援を受け実施された。ここに記し謝意を表する。

参考文献

- (1) M. Hillert: Lectures on the Theory of Phase Transformations, ed. by H.I. Aaronson, Metallurgical Society of AIME, New York, (1975), 36-44.
- (2) T. Tokunaga, Y. Motomura, H. Era, T. Tsuchiyama, K. Shobu, M. Hasebe, H. Ohtani: Tetsu-to-Haganè, 109 (2023), 158-166.
- (3) H. Ohtani and M. Enoki: Proc. 5th ISSS, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, (2017), 65-70.
- (4) K. Takeda, N. Nakada, T. Tsuchiyama, S. Takaki: ISIJ Int., 48 (2008), 1122-1125.
- (5) S. Takaki, D. Akama, N. Nakada, T. Tsuchiyama: Mater. Trans., 55 (2014), 28-34.
- (6) S. Araki, K. Fujii, D. Akama, T. Tsuchiyama, S. Takaki, T. Ohmura, J. Takahashi: ISIJ Int., 58 (2018), 1920-1926.
- (7) D. V. Wilson: Met. Sci. J. 1 (1967) 4047.
- (8) D. McLean: Grain Boundaries in Metals, Clarendon Press, Oxford, UK, (1957), 131.
- (9) Y. Zhou, T. Masumura, T. Tsuchiyama: ISIJ Int., 62 (2022), 278-280.
- (10) F. Jiang, T. Masumura, T. Tsuchiyama, S. Takaki: ISIJ Int., 59 (2019), 1929-1931.
- (11) M. Guttman: Surf. Sci., 53 (1975), 213-227.
- (12) E.O. Hall: Proc. Phys. Soc. Sec. B, 64 (1951), 747-753.
- (13) N.J. Petch: J. Iron Steel Inst., 174 (1953), 25-28.
- (14) C. Pichard, J. Rieu, C. Goux: Metall. Trans. A, 7A (1976), 1811-1815.
- (15) R.P. Messmer, C.L. Briant: Acta Metall., 30 (1982), 457-467.
- (16) M. Yamaguchi: J. Jpn. Inst. Metals, 72 (2008), 657-666.
- (17) Y. Tamaki, T. Ogata: Sci. Technol. Trends, 16 (2002), 23-30.

- (18) M. Niikura, M. Fujioka, Y. Adachi, A. Matsukura, T. Yokota, Y. Shirota, Y. Hagiwara: *J. Mater. Proc. Technol.*, 117 (2001), 341-346.
- (19) M. Etou, S. Fukushima, T. Sasaki, Y. Haraguchi, K. Miyata, M. Wakita, T. Tomida, N. Imai, M. Yoshida, Y. Okada: *ISIJ Int.*, 48 (2008), 1142-1147.
- (20) N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito, Y. Minamoto: *Scr. Mater.*, 47 (2002), 893-899.
- (21) T.S. Prithiv, B. Gault, Y. Li, D. Andersen, N. Valle, S. Eswara, D. Ponge, D. Raabe: *Acta Mater.*, 252 (2023), 118947.
- (22) D.-H. Seo, N.-H. Heo, H.-C. Lee: *Metal. Mater.*, 3 (1997), 245-251.