

異種変形モードの核生成制御による 高強度・高延性金属の実現

辻 伸泰* 下川智嗣** 志澤一之*** 村山光宏****

1. はじめに

構造材料とは、構造物の形を保ち、重量を支え、力を伝達する動作を維持することを主たる目的とする材料群であり、力学的機能が最も重視される。三大工業材料である金属、セラミクス、ポリマーの引張試験を行った場合に得られる応力-ひずみ曲線の模式図を図1(a)に示す。セラミクスは硬く強度の高い材料であるが、常温ではほとんど塑性変形を起こさず、ある程度以上の力を加えると脆性的に破壊する。有機材料であるポリマーは大きな延性を示すものも多いが、高い強度を持たせることは困難である。それに対して金属は高い強度と大きな展延性(塑性)を併せ持つ。こうした性質は安全性や信頼性が不可欠な構造材料にとって重要であり、したがって金属材料は構造材料の中で重要かつ大きな位置を占める。

現在、構造材料にはより高い強度が求められるようになってきている。その背景には、高層ビル・タワーに代表される建築構造物の長大化や、自動車など輸送機器の燃費効率向上と温暖化ガス排出量の削減を目的とした軽量化の要求の高まりがある。一方、地震などの災害時や事故時の安全性を担保するために、また部材としての形の作り込みを可能にするために、高い強度だけではなく十分な延性・靱性も構造材料には求められる。しかし、大きな展延性を有する金属材料であっても、強度と延性・靱性を両立することは容易ではない。一例として、図1(b)に、種々の自動車用高強度鋼板の引張強度と伸びを表した図⁽¹⁾⁽²⁾を示す。従前用いられていた高張力

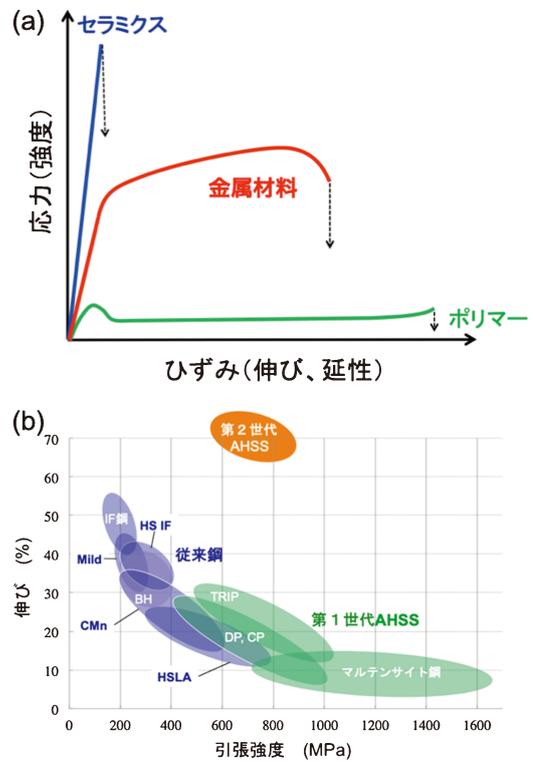


図1 (a) 金属、セラミクス、ポリマーを引張試験した場合の応力-ひずみ曲線の模式図。(b) 種々の自動車用鋼板の強度-延性バランス⁽¹⁾。IF: Interstitial Free. HS IF: High Strength IF. Mild: Mild Steel=軟鋼。BH: Bake Hardened. CMn: C-Mn Steel. HSLA: High Strength Low Alloy. DP: Dual Phase. CP: Complex Phase。

* 京都大学大学院工学研究科；教授(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

** 金沢大学理工研究域；教授

*** 慶應義塾大学理工学部；教授

**** 九州大学先端物質化学研究所；教授

Realizing Structural Metallic Materials with Both High Strength and Large Ductility through Nucleation Control of Different Deformation Modes; Nobuhiro Tsuji*, Tomotsugu Shimokawa**, Kazuyuki Shizawa*** and Mitsuhiro Murayama**** (*Dept. Mater. Sci. Eng., Kyoto University, Kyoto. **Faculty. Mech. Eng., Kanazawa University, Kanazawa. ***Dept. Mech. Eng., Keio University, Yokohama. ****Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyusyu University, Kasuga)

Keywords: structural metallic materials, strength, ductility, strain hardening, deformation mode, nucleation, dislocation, deformation twin, martensite

2020年10月26日受理[doi:10.2320/materia.60.8]

鋼(High Tensile Strength Steels: ハイテン)の強度は 600 MPa 程度であり、自動車用途においてはむしろプレス成型性などの加工性が重視されていた。しかし燃費効率向上の要求や衝突安全性基準の厳格化などにより、自動車用鋼板に求められる強度は急速に増していき、現在では 1.3 GPa 級の高強度鋼板が用いられ、今後は 1.5 GPa 以上の強度が指向されている。こうした状況のもと、先進高張力鋼(Advanced High Strength Steels: AHSS)の開発が世界中で活発に行われている⁽¹⁾⁽²⁾。従来の低炭素自動車用鋼板は軟質なフェライト相を基地組織とし、少量の合金元素の添加による固溶強化や析出強化により高強度化を図っていた。しかしそれらの強化方法では高強度化に限界があり、いわゆる第 1 世代 AHSS では鋼の硬質相であるペイナイトやマルテンサイトが積極的に用いられるようになってきている。しかし図 1(b) が示すように、鋼の強度の増大とともに延性は低下し、強度と延性はトレード・オフ関係を示す。こうした強度-延性バランスを示す曲線は、その形状からバナナ・カーブと呼ばれることも多い⁽²⁾。TWIP(Twinning Induced Plasticity)効果⁽³⁾などを用いて高強度と高延性を達成した第 2 世代 AHSS も開発されているが、これらは Mn などの合金元素を多量に含有したオーステナイト鋼であり、高材料コストや面心立方結晶が示す低降伏強度などの欠点も有している。鋼に限らず、強度と延性のトレード・オフ関係を克服し、超高強度と十分な延性・靱性を併せ持つ材料を作り出すことが、今後の構造材料の最も重要な課題となっている。

2. 強度と延性・靱性を両立させる原理

筆頭著者らは、超微細結晶粒金属材料あるいはバルクナノメタル(Bulk Nanostructured Metals)に関する研究を精力的に行なってきた。多結晶金属材料の平均結晶粒径を細かくすると、転位のすべり運動の強固な障害物である結晶粒界の密度が増すことにより、材料の強度を増大させることができる。これは Hall-Petch 関係⁽⁴⁾⁽⁵⁾として古くから知られている。しかし、実用バルク金属材料において実現できていた最小平均粒径は 10 μm 程度であり、そうした粒径範囲における強化量は限られていた。それに対し、材料に対数相当ひずみ 4~5 以上の巨大な塑性ひずみを与える巨大ひずみ加工(Severe Plastic Deformation: SPD)⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾を施すことのできるプロセスが複数開発され、巨大ひずみ加工を施した多くの金属が平均結晶粒径 1 μm 以下の超微細粒組織を形成することが見出されて以来、超微細粒材料に関する活発な研究開発が実施されている⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾。巨大ひずみ加工により作製された粒径数 100 nm の超微細粒材料は大変高い強度を示し、例えば通常は引張強さが 80 MPa 程度の純アルミニウムの強度が結晶粒超微細化によって 330 MPa に達する⁽¹⁰⁾。これは通常粒径材の 4 倍以上の強度であり、極低炭素鋼の通常強度よりも高くなっている。純アルミニウムでこうした高強度が得られることが示すように、結晶粒超微細化による高強度化は、合金元素の添加を必要としない魅力的な強化法であるといえる。

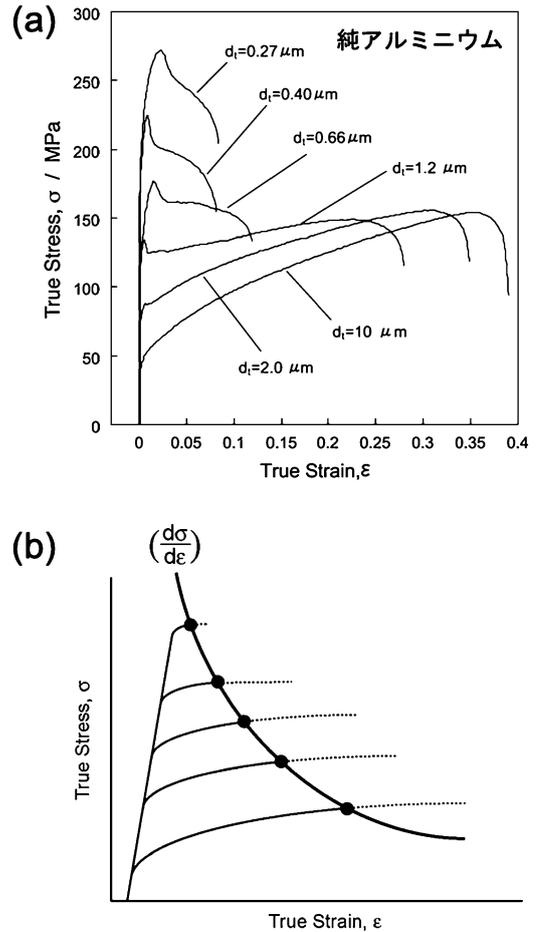


図 2 (a) 種々の平均粒径を有する純アルミニウム(1100Al)の真応力-真ひずみ曲線⁽¹¹⁾。(b) 結晶粒超微細化とともに塑性不安定が早期に発現することを示す模式図⁽¹⁴⁾。

しかしバルクナノメタル・超微細粒材料においても、一般的には強度と延性の両立は難しい。図 2(a)は、巨大ひずみ加工と焼鈍により平均粒径を種々変化させた純アルミニウムの真応力-真ひずみ曲線である(なおここでは、応力-ひずみ曲線の形状を示すために、全域にわたって均一変形を仮定して曲線を描いており、マクロなくびれが生じたあとは正しい真応力を示すものではない⁽¹¹⁾。平均粒径 0.27 μm 材は大変高い強度を示すが、引張延性は約 10% 以下であり、特に均一伸びは 2~3% と小さい。粒径が大きくなると変形応力(強度)は低下するが、引張延性は粒径が 1 μm を超えるまで回復せず、大きな均一伸びを示すようになった粒径 1.2 μm 材では、すでに強度が大きく低下してしまっている。こうした強度と延性のトレード・オフ関係は、ほとんどの超微細粒材料で観察される。

超微細粒材を含む多くの金属材料が示す強度と延性のトレード・オフ関係は、塑性不安定現象⁽¹²⁾により理解することができる⁽¹¹⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。塑性不安定とは、引張変形においてはくびれの発生条件と言い換えることができる。引張変形中に平行部にくびれが発生すると、くびれ部の断面積が減少し、くびれ部に作用する引張応力は非くびれ部よりも高くなる。

しかし金属は加工硬化現象を示すため、より塑性変形したくびれ部は非くびれ部よりも硬くなる。そのため、くびれが進展するかどうかは、引張応力の増大と硬化の度合いとの兼ね合いで決まる。変形応力がひずみ速度に依存しない材料では、次の Considère の条件⁽¹⁵⁾により塑性不安定条件を表すことができる。

$$\sigma \geq \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \quad (1)$$

ここで、左辺は変形応力、右辺は加工硬化率である。図2(b)は、種々の強度の材料の真応力-真ひずみ曲線と、その微分により求められる加工硬化率($d\sigma/d\varepsilon$)曲線の関係を示す模式図である⁽¹⁴⁾。式(1)によれば、両曲線が交わる点が塑性不安定点であり、これより大きなひずみを与えると材料はくびれを生じて破断に至る。結晶粒微細化は、まず降伏応力を増大させる。一方結晶粒を微細化しても粒内の構造は変わらず、したがって加工硬化率には変化がないと仮定すると、図2(b)が示す通り、降伏応力の増大とともに、すなわち結晶粒微細化とともに塑性不安定点がより小さなひずみで達成されてしまう。これが超微細粒材料の均一伸びが小さい理由である。従来、結晶粒微細化は延性を損なわない強化方法とされてきたが、それは従来達成できた最小粒径が $10 \mu\text{m}$ 程度であり、変形応力の増大がそれほど大きくなかったためと考えられる。一方、上記の理解は、高強度と高延性を両立するにあたっての加工硬化の重要性を示している。すなわち、超微細粒材料においてもなんらかの方法で加工硬化能を高めることができれば、高強度とともに十分な延性が実現できるはずである⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾。

3. 高強度と高延性を両立したバルクナノメタルの発見

前節で述べたように、結晶粒超微細化に伴い引張延性、特に均一伸びが低下してしまうのは宿命ともいえる。しかし最近著者らは、高い強度と大きな延性を具備したバルクナノメタルを、いくつかの金属・合金で見出してきた⁽¹⁷⁾⁻⁽³²⁾。その一例として、最密六方晶構造を有する Mg-Zn-Zr-Ca 合金の研究成果を図3に示す⁽²³⁾⁽²⁸⁾。この合金に巨大ひずみを加えたのち焼鈍すると、平均粒径 $0.77 \mu\text{m}$ の完全再結晶超微細粒組織を有する試料が得られた。図3(a)の公称応力-公称ひずみ曲線が示すように、超微細粒材は同じ合金の粗大粒材(粒径 $23.3 \mu\text{m}$)よりも強度・延性とも増大しており、図2(a)で示した純アルミニウムとは大きく異なっている。Mg合金の塑性不安定条件を確認すると、図3(b)が示すように超微細粒材は変形応力が増大しているにも関わらず変形後期まで高い加工硬化率を維持し、塑性不安定の発生が抑制されていた。引張変形を施した試料の変形組織を TEM 観察したところ、図3(b)に示すように、通常は活動しない $\langle c+a \rangle$ 転位が超微細粒材では多数発生していることが見出された。こうした特異な転位が底面 $\langle a \rangle$ 転位と相互作用をして多数蓄積され、大きな加工硬化を実現したものと考えられる⁽²⁸⁾。

強度と延性のトレード・オフ関係を打破するバルクナノメ

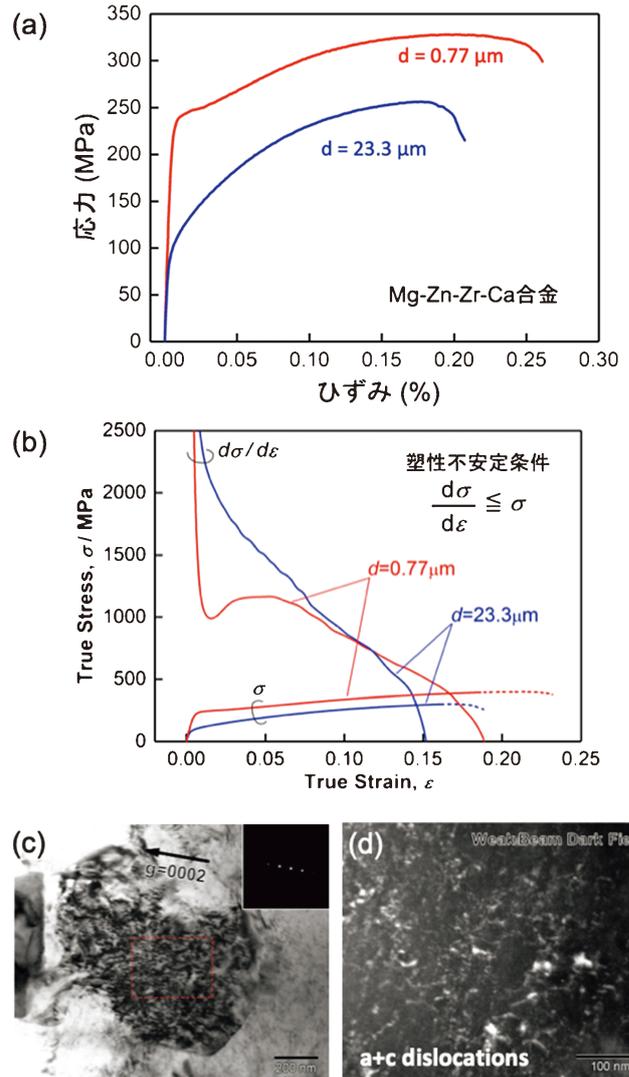


図3 (a) 粗大結晶粒組織(平均粒径 $d = 23.3 \mu\text{m}$)および超微細結晶粒組織($d = 0.77 \mu\text{m}$)を有する Mg-Zn-Zr-Ca 合金の公称応力-公称ひずみ曲線。(b) (a)で示した試料の真応力-真ひずみ曲線と加工硬化率曲線。(c) 引張変形した超微細結晶粒試料($d = 0.77 \mu\text{m}$)の TEM 明視野像。(d) (c)の赤破線枠内の暗視野像($g = 0002$)⁽²³⁾⁽²⁸⁾⁽³⁷⁾。

タルは、TWIP 鋼として知られる高 Mn 鋼⁽¹⁸⁾⁽²⁰⁾⁽²⁶⁾、Cu-Al 合金⁽²¹⁾⁽²²⁾⁽²⁵⁾、ハイエントロピー合金⁽²⁴⁾⁽²⁹⁾、変形誘起マルテンサイト変態による TRIP (Transformation Induced Plasticity) 効果⁽³³⁾⁻⁽³⁵⁾を示す Fe-Ni-C 合金⁽¹⁹⁾⁽³⁰⁾、チタンおよびチタン合金⁽¹⁷⁾⁽³¹⁾⁽³²⁾などで見出されている。高 Mn 鋼超微細粒材の場合には、粒界から多数のナノ変形双晶が発生することが見出された⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾。これは、マトリクスの結晶粒を微細化すると変形双晶の発生は抑制されるという、従来の FCC 金属・合金における知見に反するものである。また Fe-Ni-C 合金では、結晶粒超微細化によりマルテンサイト変態開始温度 (M_s 点) が低下するなどオーステナイトが安定化しているにも関わらず、引張変形時に数多くの変形誘起マルテンサイトが粒界近傍に生成していることが確認された⁽³⁷⁾。

ここで、図2(a)に示した純アルミニウム、図3(a)に示したMg合金とも、粗大粒径を有する通常材が連続降伏を示す一方、超微細粒材が降伏点降下を伴う不連続降伏を示す点に注目すべきである。こうした特異な不連続降伏は、再結晶組織を有するほぼ全ての超微細粒金属材料で確認される(11)(17)(18)(23)(24)(28)(29)(37)-(40)。これは、たとえ同じ転位密度であっても、結晶粒径が小さくなると各粒内に存在する転位の数が少なくなることによって生じると考えられる(37)。たとえば転位密度が 10^{12} m^{-2} の場合、粒径 $10 \mu\text{m}$ の結晶粒内には約100本の転位が存在するが、粒径 $1 \mu\text{m}$ の結晶粒内には転位が1本しか存在しない。そうした状況では既存の可動転位の運動だけでは大きな塑性変形をもたらすことはできず、また超微細結晶粒の小さな体積内では、らせん転位の二重交差すべりなどによる転位源の形成も抑制されるため、マクロな塑性変形が開始されない。このような転位・転位源枯渇状況下でバルクナノメタルがある応力に達すれば、高密度に存在する粒界から転位、変形双晶、マルテンサイトなどが核生成し、マクロな塑性変形が開始するものと考えられる。こうした核生成とマクロ塑性変形の開始は均一に生じるとは考えにくく、応力集中部などで局所的に生じると思われる。実際に超微細粒材料の不連続降伏は、リュウダース変形的な局部変形を伴うことが報告されている(11)(27)(28)(30)(36)(40)。生成した $c+a$ 転位、変形双晶、マルテンサイトなどが通常転位等と相互作用を起こし、加工硬化を増大させて塑性不安定の発生を抑制することによって、高強度と高延性が実現されているものと考えられる。純アルミニウムなどの場合には同じ状況でも粒界からは通常の転位しか核生成せず、加工硬化率の増大をもたらすことができないため、早期に塑性不安定に至り均一延性が得られないのであろう。

4. 異なる変形モードの順次核生成による高強度・高延性材料の創製

上述のようなバルクナノメタルの結果をもとに、図4に示すような高強度と高延性の両立方法を考えた(37)。ある変形モードで塑性変形が開始しても、材料の加工硬化率は徐々に低下し、変形応力と交差して塑性不安定に至ってしまう。しかしバルクナノメタルのように異種変形モードを核生成することができれば、加工硬化を再生し塑性不安定を回避することができる。異なる変形モードの核生成を制御して適切な時期に順次発動することができれば、高強度・高延性材料が実現できると考えられる。こうした種々の変形モードの核生成を原子集団の力学的励起として統一的に考え、その活性化過程の解明を通じて塑性変形を制御しようとするのが、「プラストン(Plaston)[†]」の考え方である(37)(41)。

[†] Plaston という語句は、Korbelら(42)(43)により最初に用いられている。しかしこれは、転位集団の雪崩的な運動を孤立波として捉えてPlastonと呼んだものであり、我々が考えるプラストンとは概念的に全く異なる。

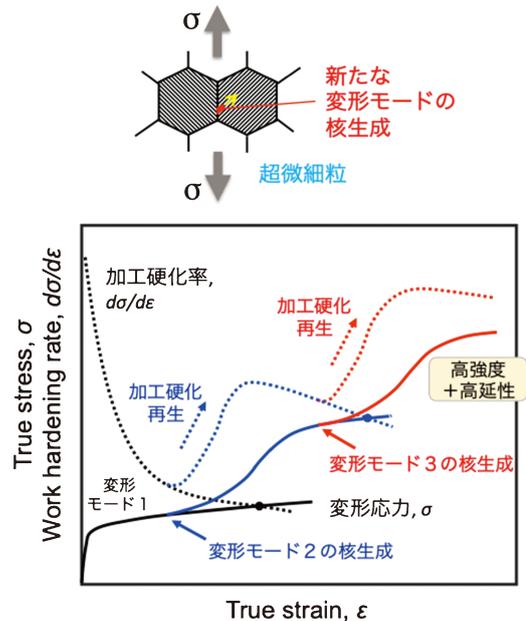


図4 バルクナノメタルで見出された粒界からの変形モードの核生成を示す模式図(上)と、異種変形モードの順次核生成による高強度・高延性材料の実現する考え方(下)(37)(41)。

2019年度後期から開始したJST・CREST「ナノ力学」の枠組みの中で、ナノ・マイクロ組織を高度に制御した金属材料において粒界・界面からの種々の変形モードの核生成を順次もたらし、その都度加工硬化を再生して、高強度と高延性を両立した構造材料を実現することを目的とした研究を著者らは開始している。ここでは合金設計、ナノ・マイクロ制御と変形挙動の解析(辻グループ)、変形モードの核生成や塑性変形を担う格子欠陥の先端電子顕微鏡法などによる直接観察(村山グループ)および原子スケール計算(下川グループ)による解析と定量化、そして種々のナノ・マイクロ組織の形成と力学特性予測のための計算機シミュレーション(志澤グループ)という分担を行い、協力して研究を推進している。研究プロジェクト開始から約1年が経った現時点で、COVID-19問題などの予期せぬ困難もあるが、着実に研究は進展し、興味深い結果が得られ始めている。近い将来には論文等により、読者諸氏に成果を紹介できることを楽しみにしている。

5. おわりに

図1に示す強度-延性バランス図において右上45°の方向に材料特性を向上し、強度と延性を両立した構造用金属材料を実現することは、構造用金属材料における昔からの目標である。しかしその実現のための学術的な基礎は必ずしも十分でなく、経験則に沿った合金組成の改良や加工熱処理プロセスの変更に伴い偶発的に優れた力学特性の材料が獲得できたというのが正直な状況であったと思われる。特に、加工硬化は古くから知られている現象である一方、TWIPやTRIPが生じた場合などの加工硬化向上の理由が十分には説明され

