

## 技術解説

## 金属の加工硬化とその限界

Work Hardening in Metals and its Limit

九州大学大学院  
工学研究院  
材料工学部門  
主幹教授工学博士 高木 節雄  
Setsuo Takaki

この度は、貴社の技報・第25号に執筆する機会をいただき、大変光栄に思っております。私は、九州大学の卒業論文で研究に携わって以来、一貫して「鉄鋼材料の組織制御と強化機構に関する研究」に従事してまいりました。鉄鋼材料は、地球上で使われ始めて約3500年の歴史があり、“研究することは何もないであろう”と思われている方も多いと思いますが、実際には、鉄鋼材料の組織や強化機構については分かっていないことの方が多いということを最近悟りました。また、教科書に記載されている常識ともいうべき事柄についても、見直すべき点が多々あることもわかりました。ページ数の制約ですべてを語ることはできませんが、本稿では、私の研究成果の一例として、最も身近な強化手段である加工硬化について紹介したいと思います。本稿が、読者の方々にとって少しでもお役にたてれば幸いです。

## 1. 金属の4つの強化機構

金属に力を加えると、まず弾性的な変形が起こり、弾性変形の限界を超えると塑性変形が起こる。塑性変形は、“転位”と呼ばれる金属中の線欠陥が大量に運動することで起こり、“転位”が集団で一斉に動き始める応力が“降伏強度”に対応する。純金属単結晶の降伏強度は大変低く、たとえば純鉄単結晶の室温での降伏強度は0.05GPa (5kgf/mm<sup>2</sup>) しかない。これでは、構造部材として鉄を使用できないので、実用鋼では強度を高めるために様々な工夫がなされてきた。その結果、降伏強度を高める方法として、固溶強化、転位強化、粒子分散強化、結晶粒微細化強化という4種類があることが分かった。固溶強化は、鉄にMnやSiなどの合金元素を添加して基地自

体の強度を高める方法であり、組織に依存しない強化機構である。たとえば、実用鋼では少量のMnとSiが含まれており、それだけで単結晶の降伏強度は0.1GPa程度にまで高められる。こうした基地の基本的な強度は“摩擦力”と呼ばれている。一般的な鉄鋼材料では、少量の炭素が含まれているが、通常、炭素はセメンタイト(Fe<sub>3</sub>C)として析出してしまっているので摩擦力への影響はほとんどない。

単結晶を多結晶化すると、結晶粒界が、転位の運動を妨げて降伏強度を高める働きをする。降伏強度については、結晶粒径の平方根の逆数に比例して増大することが、Hall-Petchの関係として経験的に知られている。炭素含有量が0.005~0.2%の市販の低碳素鋼については、結晶粒径dと降伏強度 $\sigma_y$ の間に、おおよそ次のような関係が成立する<sup>1)</sup>。

$$\sigma_y [\text{GPa}] = 0.1 + 0.6 \times d [\mu\text{m}]^{-1/2} \quad [1]$$

たとえば、結晶粒径が36 $\mu\text{m}$ の多結晶鉄については、多結晶化によって0.1GPaの強度上昇が起こるので、降伏強度は0.2GPaとなる。上式の強化係数(0.6)はHall-Petch係数と呼ばれ、この値は、炭素量に関わらずに一定と考えられてきた。しかし近年、著者らは、炭素量が0.005%以下の成分域でHall-Petch係数が大きく変化することを見出し、多結晶鉄の降伏機構に関して一石を投じた<sup>2)</sup>。たとえば、結晶粒径が36 $\mu\text{m}$ と同じであっても、高純度の鉄については1/4程度の強化量しか得られない。多結晶鉄の降伏強度の炭素濃度依存性については、Cottrell locking説が一般的であったが、著者らの発見はこの考え方を一新するものである。詳細については、著者らの文献<sup>2)</sup>を参照していただきたい。

粒子分散強化は、4つの強化機構の中で最も簡便かつ効果的な手法と言える。“析出強化”という言葉が広く知られているが、これは、粒子分散強化という強化機構で材料を強化する方法や強化現象を指すものであって、強化機構を意味するものではないので注意が必要である。転位が運動するすべり面に微細な粒子が存在すると、それらが転位の運動を妨害して降伏強度が高められる。転位と分散粒子の相互作用の関係で強化機構が異なってくるが、通常、分散粒子は十分に頑強であり、転位は分散粒子を迂回して運動するという Orowan model で強化機構が議論される。強化量は、分散粒子の平均隙間間隔の逆数に比例するので、分散粒子の体積率が大きいほど、また分散粒子が小さいほど大きくなる。具体的には、マルテンサイトの焼戻しやマルエージ鋼の強化機構などに関係した重要な強化機構であるが、ここでは詳細については省略する。

残りの一つは転位強化という手法である。これは、多くの転位を導入することで転位自体の運動を阻害するといった強化手法である。金属を圧延などの方法で加工すると硬くなることは“加工硬化”として広く知られているが、これは強化機構を意味する言葉ではないのでその使い方に注意が必要である。金属中の転位の量は、単位体積中の転位の全長で定義されるため、 $[m^2]$ という単位で表される。Bailey と Hirsch は、加工した銀の転位密度  $\rho[m^{-2}]$ を透過型電子顕微鏡で実測し、転位強化量  $\Delta\sigma_y[Pa]$ との間に次のような関係が成り立つことを示した<sup>3)</sup>。

$$\Delta\sigma_y = k \sqrt{\rho} \quad [2]$$

転位密度の平方根と転位強化量の間には良好な関係が成立することは多くの金属について実証され、上式は Bailey-Hirsch の関係として知られている。鉄については、 $k$  の値として 18 程度の値になることも分かっている<sup>4)</sup>。ただし、Bailey-Hirsch の関係については加工率が低い条件での報告例が多く、加工硬化の全体像を示したものではない。著者らは、永年にわたって超強加工した金属の強化機構について研究を行い、最近その成果を国際会議で報告したので<sup>5)</sup>、以下、その概略を紹介する。

## 2. 冷間圧延による転位強化の限界

硬さ測定は、金属の強度を評価するのに最も簡便な方法であり、引張り強さと間に良好な相関性があることが知られている。図 1 は、(フェライト+パーライト)鋼ならびにマルテンサイト鋼について、硬さと引張り強さの関係を示しており、次式によりビッカース硬さ HV から引張り強さ  $\sigma_B$  を推定できることが分かる。

$$\sigma_B \approx 0.32 \times HV \quad [3]$$

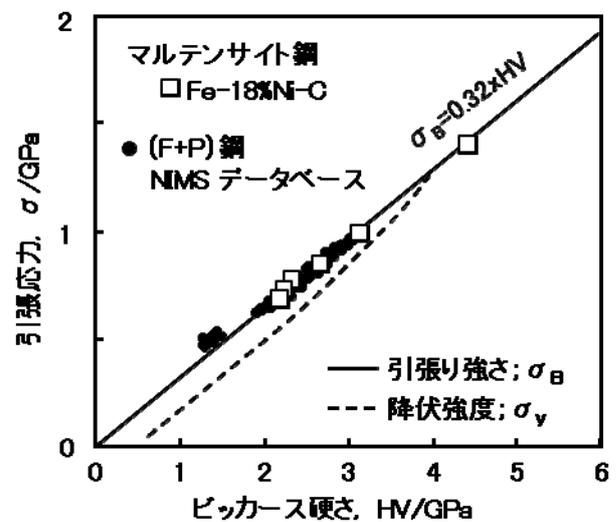


図 1 ビッカース硬さと引張り強さの関係

4GPa-HV 以上の高強度材については、降伏後の加工硬化がほとんどないために  $\sigma_B$  の値を降伏強度と考えてよいが、硬さが 4GPa-HV 以下の材料については、降伏強度は、上式で求めた  $\sigma_B$  の値より若干小さな値となる。引張り強さが 1 GPa を上回る鋼は超高張力鋼と呼ばれ、1 GPa という値が鉄鋼材料を強度で分類する際の一つの基準となっている。では、工業的な冷延でこの強度を超えることができるであろうか？図 2 に、炭素含有量が 10ppm の工業用純鉄（結晶粒径：120 $\mu$ m）を 90%まで冷延したときの降伏強度の変化を示している。加工の初期段階で大きな転位強化が起こるが、50%以上圧延すると強化量が次第に小さくなり、90%の冷延を施しても降伏強度はせいぜい 0.6 GPa 程度である。つまり、一般的な冷延だけではとうてい 1 GPa という値を越えられないことがわかる。

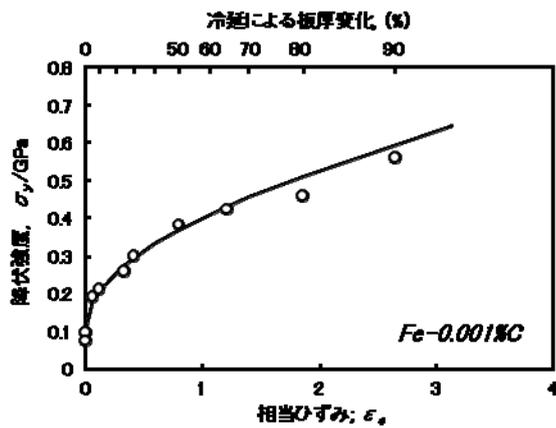


図2 冷間圧延による鉄の強度変化

### 3. 超強加工した鉄の加工硬化

圧延という加工法は板材を大量に生産するのに適した方法ではあるが、大きな塑性ひずみを付与する方法としては適していない。そこで、著者らは、加工硬化の限界を探求するために、高エネルギーボールミルを用いて鉄粉を加工する方法を採用した。図3に遊星型ボールミルを用いて加工した鉄粉の硬さ変化を示す。鉄粉の硬化挙動は、ボールミルの回転速度や鉄粉とボールの比率などで変化するが、この例では、約3時間のミリング処理によって、90%冷延した鉄と同程度の加工ひずみが付与されることが分かる。興味深い点は、さらにミリング時間を長くすると異常な加工硬化が発現し、最終的に9.5-HV程度の硬さに到達することである。この硬さは、降伏強度に換算すると約3 GPaに匹敵する。

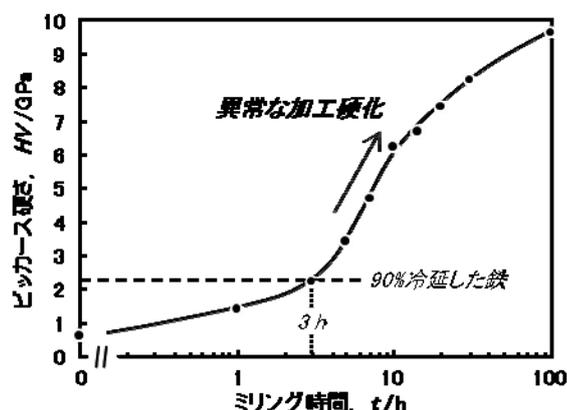


図3 遊星型ボールミルを用いて加工した鉄粉の硬さ変化

こうした異常な加工硬化が起こる領域では、動的な結晶粒微細化が進行することも分かっている。図4に、ミリング処理した鉄粉内部の結晶粒径の変化

を示す。焼鈍した鉄粉の結晶粒径は20 μmであるが、約3時間のミリング処理を施すと、転位密度が $10^{15}/\text{m}^2$ 程度に高められると同時に、結晶粒径も4 μm程度にまで微細化される。そのあとさらに加工を継続すると、顕著な細粒化が起こり、最終的に結晶粒径が50nm程度のナノ結晶組織が形成される。図5は、ミリング処理した鉄粉の硬さと結晶粒径の関係を示す。

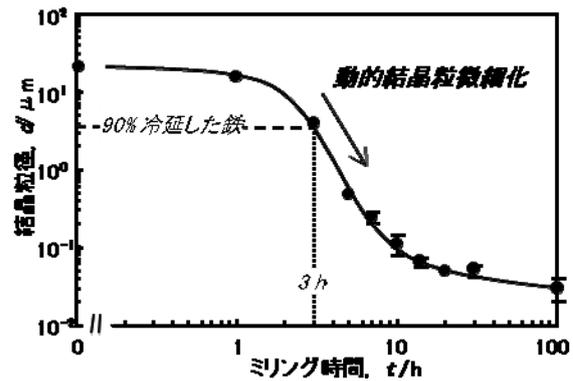


図4 遊星型ボールミルを用いて加工した鉄粉における結晶粒径の変化

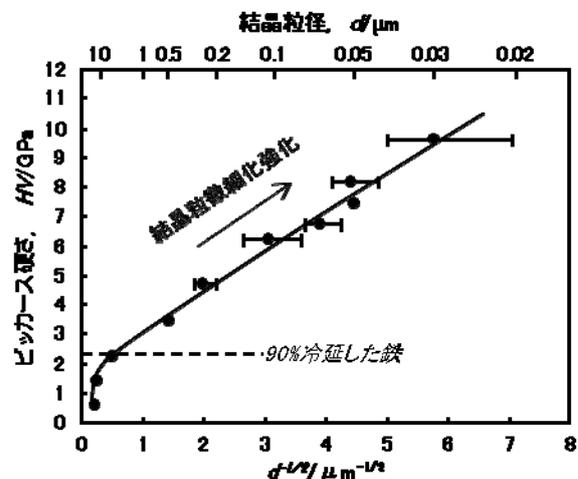


図5 遊星型ボールミルを用いて加工した鉄粉の硬さと結晶粒径の関係

硬さが2.2 GPa-HV以下の領域では、結晶粒径の変化は少なく、加工硬化が転位強化のメカニズムで起こっていることが分かる。ところが、硬さが2.2 GPa-HVを上回ると、結晶粒の微細化に対応して硬さが増大していることが分かる。この事実は、加工硬化の後期段階が、結晶粒微細化強化の機構で起こることを示唆しているが、転位密度も同時に変化し

ているので、硬さ変化からは強化機構の遷移を明らかにできない。そこで、以下、強化機構を明らかにするための実験結果を紹介する。

#### 4. 鉄の加工硬化機構

転位強化した鉄は、500°C以上の温度に加熱すると再結晶を起こすが、400°C付近の温度域では、再結晶を起こすことなく、転位の回復による軟化現象が現れる。すなわち、加工硬化が転位強化の機構で起こっている場合、400°C-30min 程度の焼鈍を施すことで軟化現象が発現するので、その有無によって強化機構を判定できる。図6は、ミリング処理した鉄粉と400°C-30minの焼鈍を施したミリング鉄粉の硬さを示している。ビッカース硬さが4 GPa-HV以下のミリング鉄粉については明確な焼鈍軟化が現れているが、それ以上の硬さのミリング鉄粉については硬さの変化が無いことがわかる。この結果は、硬さが4 GPa-HV(降伏強度に換算すると約1.2 GPa)以上の試料については、結晶粒微細化強化の機構で加工硬化が起こっていることを示唆している。これらの試料については、結晶粒径が0.3μm以下に微細化しているだけでなく、内部には高密度の転位が導入されている。この事実は、結晶粒径が0.3μm以下の鉄については、転位の有無が降伏強度にほとんど影響を及ぼさないことを示唆している。

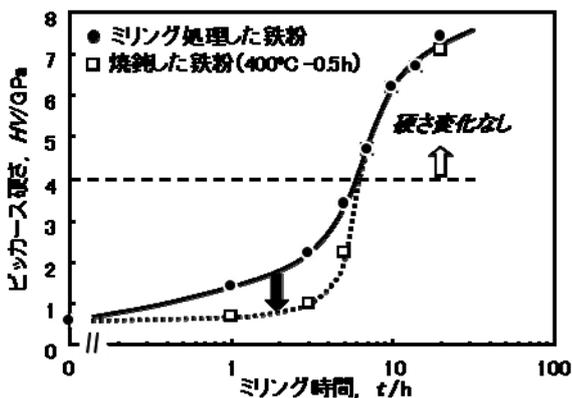


図6 ミリング処理した鉄粉の硬さに及ぼす焼鈍(400°C-0.5h)の影響。

バルクの鉄で超微細粒組織を得ることは極めて困難であるが、著者らは、ミリング処理した鉄粉を特殊な方法で固化成形して、結晶粒径が0.2 μmまでの超微細粒鉄を作製することに成功した。そこで、“結晶粒径が0.3μm以下の鉄については、転位の有無が降伏強度

にほとんど影響を及ぼさないこと”を確認するために、結晶粒径が0.25 μm、0.35 μm、100 μmのバルク鉄を作製して冷間圧延の影響を調査した。その結果を図7に示す。結晶粒径が100 μm試料では、通常の加工硬化が見られる。結晶粒径が0.35 μmの試料についても、わずかではあるが加工硬化が発現しているのがわかる。ところが、結晶粒径が0.25 μmの試料については、冷間圧延しても降伏強度がほとんど変化しないことがわかる。この結果より、“結晶粒径が0.3μm以下の鉄(降伏強度が1.2 GPa以上)については、加工硬化が結晶粒微細化強化の機構で起こっており、転位の存在が降伏強度に影響を及ぼさないこと”を確認できる。

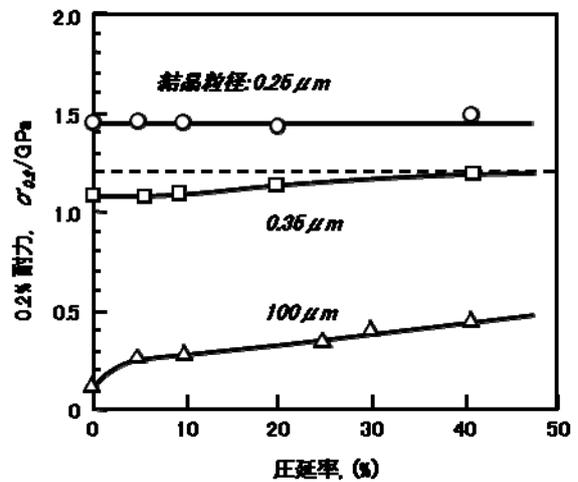


図7 鉄の加工硬化に及ぼす結晶粒径の影響。結晶粒径が100μmの試料は溶解法で作製した純鉄、他の2つの試料はミリング処理した鉄粉を固化成形して作製した鉄である。

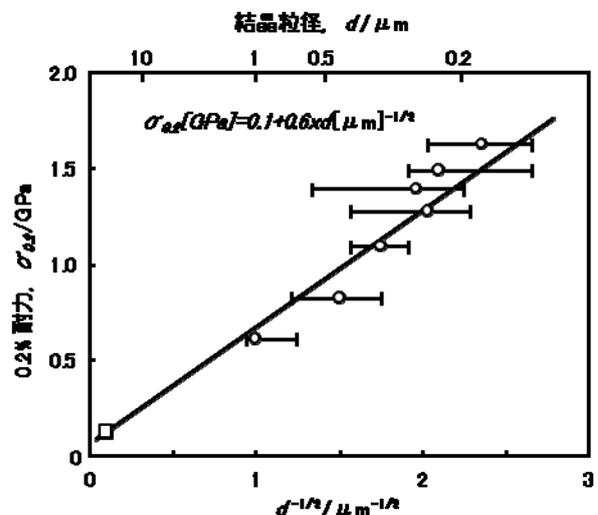


図8 超微細粒鉄におけるHall-Petchの関係

鉄の結晶粒微細化強化については、[1]式で示した

Hall-Petch の関係が成立するが、それは結晶粒径が 1  $\mu\text{m}$  以下の領域で得られたものである。著者らは、それ以前に、結晶粒径が 0.2  $\mu\text{m}$  までの超微細粒鉄を作製して降伏強度に及ぼす結晶粒径の影響を調査した。その結果を図 8 に示す。結晶粒径の測定誤差の影響でデータが多少ばらついているが、0.2  $\mu\text{m}$  という超微細粒領域まで [1] 式が成立し、降伏強度が 1.6 GPa 程度にまで高められることが分かる。

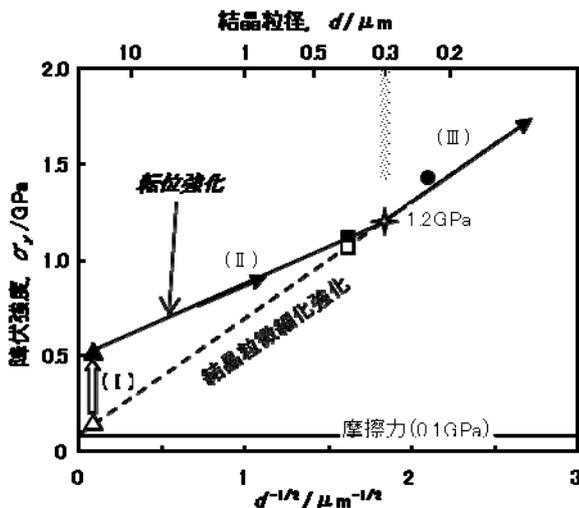


図 9 多結晶鉄の加工硬化機構を示す模式図

以上の結果をまとめて、鉄の加工硬化機構を示したものが図 9 である。降伏強度は、図 5 の硬さを変換して得られたものである。図中の破線は、[1] 式で与えられる Hall-Petch の関係を示している。焼鈍した鉄の降伏強度は図中に  $\Delta$  印で示されているが、それを加工すると以下のような 3 段階の変化が起こる。(I) 鉄内部の結晶粒はそれほど顕著に変化せず、転位密度が高くなって加工硬化が進行する。(II) 転位密度が  $1 \times 10^{15}/\text{m}^2$  程度にまで高められると、鉄の内部で動的な結晶粒微細化が進行し、同時に転位密度も高められて加工硬化が進行する。ここまでの加工硬化はあくまでも転位強化によるものである。(III) 鉄内部の結晶粒径が 0.3  $\mu\text{m}$  に達すると、降伏強度は 1.2 GPa 程度となり、それ以下に結晶粒が微細化されると結晶粒微細化強化が転位強化を上回って、結晶粒微細化強化のメカニズムによって加工硬化が起こるようになる。つまり加工硬化は、加工の初期段階は転位強化で起こり、加工の後期段階では結晶粒微細化強化によって起こるというわけである。そして、強化機構の遷移が起こる強度レベル

は、降伏強度で 1.2 ~ 1.3 GPa (ビッカース硬さで約 4 GPa-HV) 付近にあると考えられる。

具体的な例を挙げると、通常の冷間圧延では 80% 程度の加工を施しても (I) の段階しか起こらない。線引き加工ではより大きなひずみを鉄に加えることができるので、(II) の段階まで到達するが、よほどの強加工を施さない限り (II) の領域を超えることは無いと考えてよいであろう。(III) の段階に到達するには、上述のようにきわめて大きな加工ひずみを加える必要があるが、現実問題として知っておくべきことは、疲労や摩耗、切削といった現象が超強加工に相当するという点である。たとえば、ベアリングの転動疲労では、加工硬化の程度が (II) ~ (III) に達した段階で、基地組織の分解が始まり微細な結晶粒組織が形成される。(II) の段階では、組織変化が起こった領域が大変小さいために光学顕微鏡では黒く観察され、その組織は DEC (Dark Etching Constituent) と呼ばれている。(III) の段階に到達するほどのひずみが蓄積されると、組織変化が起こった領域は白く観察されるようになり、その組織は WEC (White Etching Constituent) として区別されてきたが、微視的な組織はほぼ同じものである。動的な結晶粒微細化が進行すると、その過程でマイクロボイドが形成されるため、それが疲労破壊の起点となる。また、打ち抜き加工した鉄板の断面近傍では超微細粒組織が形成されることが知られており、それは断面近傍で大きなせん断ひずみがかわり、加工硬化の程度が (III) の段階に達したためである。超微細粒組織を有する材料は、降伏強度は大変高いが、降伏後に加工硬化が起こらないために延性が乏しい。そのため、超微細粒組織が形成された領域では延性亀裂が生じやすく、穴広げ性などに悪影響を及ぼす。

## 5. 鉄の加工硬化の限界

以上のように、鉄の加工硬化は後期段階では結晶粒微細化強化の機構で起こるが、その強化限界はどこにあるだろうか？ 図 10 は、リング法で加工した鉄粉の結晶粒径と硬さの関係を示している。なお、転位強化の影響を排除するために、リング処理後に 400°C-30min の焼鈍を施した鉄粉を硬さ測定に供した。前述のように、硬さが 4 GPa-HV 以上の試料については、焼鈍しても硬さの変化はほとんど生じない。興味深い点は、結晶

粒径が0.1 μm以下の粒径になるとHall-Petchの関係が成立しなくなることである。その理由としては、結晶粒があまりにも小さくなり過ぎて、室温で粒界すべりが起こるためと考えられる。その結果、硬さは約 10 GPa-HV で頭打ちとなる傾向にある。つまり、室温で鉄を加工した場合、降伏強度で約 3.2GPa が加工硬化の限界と考えられる。ただし、加工硬化の限界値は鉄の純度に依存し、純度の高い鉄では降伏強度で約 0.8 GPa が加工硬化の限界である。その理由は、純度の高い鉄では転位の回復が起こりやすく、転位密度が高くないためである。純度が悪い鉄でも、加工温度が高くなるとやはり転位の回復が起こりやすくなるので、加工硬化の限界値は低くなる。

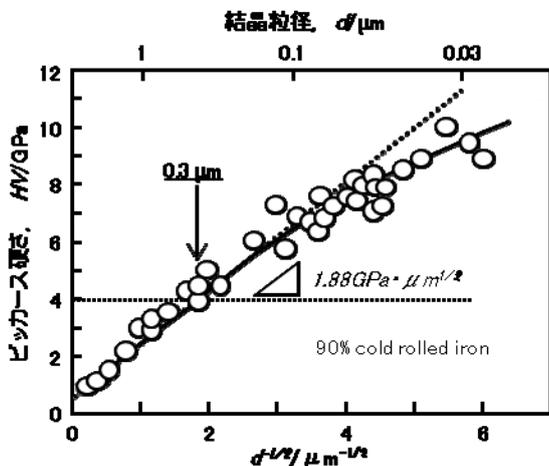


図 10 多結晶鉄の結晶粒径と硬さの関係

## 6. まとめ

鉄の加工硬化は、前節の (I) ~ (III) で説明できることは間違いないが、加工によってどの段階まで到達するかは、加工温度、鋼の化学成分、鋼の組織によって異なるので注意が必要である。たとえば、マルテンサイト鋼は (I) の終了段階に匹敵する高密度の転位をすでに内蔵しているため、それを加工すると組織変化は (II) の段階から始まることになる。すなわち、マルテンサイト鋼は、もともと組織変化を起こしやすい組織を有しているわけである。それに対して、パーライト鋼は (I) の段階から組織変化が始まるため組織変化が起こり難い。ただし、興味深い点は、(III) の段階に達するまで加工を施すと、初期組織とは無関係に同じ粒径のナノフェライト組織になってしまうことである。実際に、著者らは、0.8%の炭素を含有したマルテンサイト鉄粉、

パーライト鉄粉、鉄粉と炭素粉の混合物を出発材として長時間のミリング処理を施して得られた鉄粉の内部組織を透過型電子顕微鏡で観察した結果、いずれも結晶粒径が 30 nm 程度のナノフェライト単相組織となっていることを確認した。最終的な結晶粒径は炭素量が多いほど小さくなる傾向にあるが、セメントナイトなどの析出物は全く観察されなかったため、すべての炭素は粒界に偏析していると考えられる。言い換えれば、動的結晶粒微細化には粒界に偏析した炭素が重要な働きをしており、炭素量が多いほど最終的に形成されるナノフェライト粒が微細になると考えられる。今回は鉄を例に挙げて加工に伴う組織変化を紹介したが、おそらくどのような金属でも加工硬化のゴールはナノ結晶粒組織と考えてよいであろう。学生時代に、加工硬化=転位強化と教わったが、転位強化は金属の加工硬化のごく初期段階で発現する現象であることを知っていただきたい。

## 参考文献

1. M. Etou, S. Fukushima, T. Sakai, Y. Haraguchi, K. Miyata, M. Wakita, T. Tomida, N. Imai, M. Yoshida and Y. Okada: *ISIJ Inter.*, **48** (2008), 1142.
2. K. Takeda, N. Nakada, T. Tsuchiyama and S. Takaki: *ISIJ Inter.*, **48** (2008), 1122.
3. J. E. Bailey and P. B. Hirsch: *Philos. Mag.*, **5** (1960), 485.
4. 赤間大地, 土山聡宏, 高木節雄: *材料*, **66** (2017), 522.
5. S. Takaki, D. Akama, Y. Tanaka, N. Nakada, T. Tsuchiyama and Y. Kimura: *Materials Forum*, **38** (2014), 205.