

DENKI-SEIKO (Electric Furnace Steel), May 2006, Vol. 77, pages 103-106  
Both English and Japanese versions

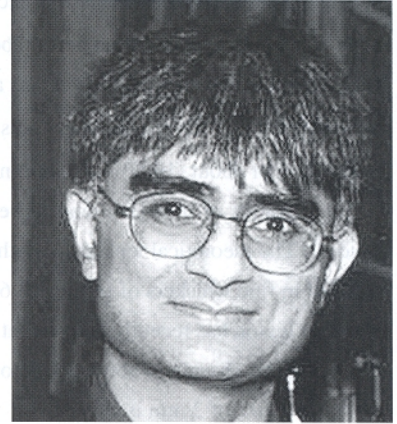
## 随想

# 鋼の微細粒および微粒子

ハリー バーデシア\*

## Fine Grains and Small Particles of Steel

H. K. D. H. Bhadeshia



We are apparently in an age where everything that is small carries respect and is desired.

Iron and its alloys are no exception, witness the huge numbers of papers which proliferate with the adjective *nano*. It is interesting to consider what happens when the size of steel is reduced, or when the grain size of a polycrystalline alloy is decreased.

### Thin Films

Iron can be made small in many different ways, one of which involves the deposition of thin films on substrates. Most people know that there are three crystalline forms of iron, body-centred cubic (ferrite), face-centred cubic (austenite) and hexagonal close-packed ( $\epsilon$ -iron). However, there are two further allotropes which can be created in the form of thin films. Face-centred tetragonal iron has been prepared by coherently depositing iron as a thin film on a  $\{100\}$  plane of a substrate such as copper with which the iron has a mismatch. The position of atoms in the first deposited layer in this case replicates that of the substrate. A few monolayers can be forced into coherency in the plane of the substrate with a corresponding distortion normal to the substrate. This gives the deposit a face-centred tetragonal structure. Growing iron on a misfitting  $\{111\}$  surface of a face-centred cubic substrate leads to trigonal iron.

Very thin films of iron retain their ferromagnetic character, but there are special effects due to the small dimensions. The magnetic moment per atom becomes very large: 3.1 Bohr magnetons compared with 2.2 for bulk ferritic-iron. This is due to the smaller coordination number for atoms in a thin film. The second effect is that magnetic anisotropy greatly increases for thin films because the spins tend to align normal to the surface. The Curie temperature is greatly reduced, again because of the change in coordination. For a monolayer of iron the temperature is just  $\cong 280^\circ\text{C}$ .

### Small Particles

Many classical studies of nucleation theory have been conducted on minute (5-1000 nm) particles of iron where defects responsible for heterogeneous nucleation can be avoided. Such particles have acquired new significance in that they are exploited in the manufacture of carbon nanotubes. The particles are deposited during the decomposition of ferrocene in chemical mixtures which also contain the ingredients necessary to grow the tubes.

It is expected that the coarser particles will have the body-centred cubic crystal structure of ferrite, but it has to be appreciated that a 5 nm particle has about half its atoms at the surface. Metal surfaces are prone to reconstruction into a variety of two-dimensional structures which will complicate the interpretation of the structure of the particle as a whole. The surface also plays another role, in that it alters the total free energy of the particle leading to a depression of its melting temperature. It has been estimated that a 5 nm diameter iron particle could melt at a temperature as low as  $500^\circ\text{C}$ . Indeed, examination of iron particles inside carbon nanotubes shows that they

\*ケンブリッジ大学材料科学専攻教授, Ph.D.

Ph.D. Professor, University of Cambridge, Department of Materials Science and Metallurgy

have shapes which may arise from melting.

Small metal particles in the size range 1-5 nm are close to a metal/insulator transition.

When observed at the tips of carbon nanotubes using scanning electron microscopy, the iron particles have shown a tendency to charge, possibly indicating a loss of metallic behaviour.

There are circumstances where it is necessary to study pure austenite in iron at temperatures well below ambient. Austenite is not at all stable when pure iron is cooled below about 910 °C. Pure iron can be retained in its austenitic state to very low temperatures by coherent precipitation inside copper. Copper has a face-centred cubic crystal structure and hence prevents the coherent particles of austenitic iron from transforming during cooling. This technique has been used to establish the antiferromagnetic nature of the austenite with a Néel temperature of about -190 °C (the austenite is ferromagnetic at high temperatures, with a Curie point of some 1525 °C).

Fine particles of iron also tend to be strong because the chances of finding defects such as dislocations diminishes as the size is reduced. The theoretical tensile strength of iron single-crystals which are free from defects is about 21 GPa. A strength of 10 GPa was achieved in fine whiskers of iron some 60 years ago by Brenner and others. However, the strength collapses when the size is increased. The same lesson has recently been learnt by those involved in the manufacture of carbon nanotubes, where the theoretical strength is 130 GPa, but drops sharply to about 2 GPa once the length is increased. There is therefore, no carbon nanotube rope which is stronger than steel once a size of 2 mm is exceeded.

## Nanostructured Steel

Modern technologies allow steels to be made routinely and in large quantities with grain sizes of about 1  $\mu$  m. Limited processes, generally involving severe thermomechanical processing, have been developed to achieve nanostructured ferrite grains in steel, with a size in the range 20-100 nm. Experiments have revealed that the Hall-Petch equation holds down to some 20 nm, confirming that enormous strengths can be achieved by refining the grain size. The equation begins to fail at grain sizes less than about 20 nm, possibly because other mechanisms of deformation, such as grain boundary sliding, begin to play a prominent role. About 40 % of all the atoms are located at the surface for a grain which is 1 nm in size!

Although the nanostructured steels are strengthened as expected from the Hall-Petch equation, they tend to exhibit unstable plasticity after yielding. The plastic instability occurs in both tension and compression testing, with shear bands causing failure in the latter case. It is as if the capacity of the material to work harden following yielding diminishes. The consequence is an unacceptable reduction in ductility as the grain size is reduced in the nanometer range. At very fine grain sizes, the conventional mechanisms of dislocation multiplication fail because of the proximity of the closely-space boundaries. It then becomes impossible to accumulate dislocations during deformation. Grain boundaries are also good sinks for defects. This would explain the observed inability of nanostructured materials to work harden.

However, a new invention in which a mixture of bainitic ferrite and austenite has been produced by transformation at temperatures as low as 125 °C has changed the scenario for nanostructured steels. Here the plates of bainite are just 20 nm in thickness and separated by films of austenite. The bainite obtained by transformation at very low temperatures is the hardest ever, has considerable ductility (almost all of it uniform), does not require mechanical processing, does not require rapid cooling, the steel after heat-treatment therefore does not have long-range residual stresses, it is very cheap to produce and has uniform properties in very large sections. In effect, the hard bainite has achieved all of the essential objectives of structural nanomaterials which are the subject of so much research. Furthermore, it can be used for making items which are large in all three dimensions.

Once again, steel leads the way in all things exciting.

## Acknowledgments

I am grateful to Daido Steel for giving me this opportunity to write a general article. Naturally, this is not the sort of article where detailed references are presented, but the author will be happy to make these available on request. (March 1, 2006)

## [参考訳]

現代は、微細であるもの全てに関心が寄せられ、また微細であるものを待望する時代であるように思われる。鉄や鉄合金も例外ではなく、“ナノ”という形容詞をふんだんに使った論文は数多い。鋼のサイズを小さくしたら何が起きるか、多結晶合金の結晶粒度を減少させたらどうなるか、考察することとする。

## 薄膜

鉄はさまざまな方法で微細にすることができるが、その一つとして、下地金属に薄膜を蒸着する方法がある。よく知られているように、鉄の結晶形態には、体心立方構造（フェライト）、面心立方構造（オーステナイト）および六方稠密構造（ $\epsilon$  鉄）の3種類がある。そのほかに、薄膜の形で作ることができる2種類の同素体がある。そのひとつ、面心正方晶鉄は、鉄とは不整合である銅のような下地金属の  $|100|$  面に鉄を薄膜として整合的に蒸着させて得られる。この場合、最初の蒸着層の原子位置は、下地金属の原子位置に引き継がれる。数原子層は、下地金属の直角方向に対する相ひずみを持ったまま強制的に下地金属の指数面に整合するように成長する。これにより蒸着した面心正方晶構造が得られる。一方、面心立方下地金属のミスフィットな  $|111|$  表面上で鉄を成長させると、三方晶構造が得られる。

鉄の超薄膜は強磁性を保持するが、寸法が小さいことから特殊な作用を有する。原子あたりの磁気モーメントが非常に大きく、バルクのフェライト鉄が2.2 ボア磁子に対して、3.1 ボア磁子である。これは薄膜中の原子配位数が、バルクフェライト鉄に比べて小さいからである。2つめの作用としては、スピンの表面に対して垂直に整列される傾向があるために、薄膜の場合磁気異方性が非常に大きくなる。同様に、キュリー温度も配位の変化のために大きく低下する。鉄の単位層の場合、その温度は  $\cong 280$  °C程度である。

## 微粒子

従来、多くの核生成理論の研究において、非均質核生成の原因となる欠陥を回避するための対象として鉄の微粒子（5-1000 nm）を取り上げてきた。こうした粒子はカーボンナノチューブの製造に活用されることで、新たな重要性をもつようになってきた。ナノチューブ成長に必要な成分を含む化学混合物質の中で、フェロセンが分解される際に、鉄の微粒子は生成する。

より粗い粒子はフェライトの体心立方結晶構造をもつと考えられるが、5 nm の粒子では、その原子の約半分が表面にあるということに注意しなければならない。金属表面は多様な二次元的構造に再構成されやすく、そのために粒子全体の構造の解釈が複雑になっている。表面自体も粒子の自由エネルギーを変えるという働きをし、そのため熔融温度が低下する。5 nm 径の鉄粒子は500 °C程度の温度で熔融できると見積られており、事実、カーボンナノチューブ内の鉄粒子を調べると、熔融したと思われる形跡をみることができる。

さらに1~5 nmの範囲の大きさの金属微粒子は、金属/絶縁体の変移点に近い。走査電子顕微鏡でカーボンナノチューブの先端を観察すると、鉄粒子がチャージする傾向がみられている。これは、おそらく金属として挙動しなくなることを示唆しているのだろう。

オーステナイト変態域を十分下回った温度で、純粋なオーステナイトを調査することが必要になる場合がある。純鉄において、オーステナイトは約910 °C未満まで冷却すると、全く安定して存在しない。しかし、鉄は銅中に整合析出させることによって、非常に低温までそのオーステナイト状態を維持することができる。これは、銅は面心立方結晶構造をもち、それによって冷却中にオーステナイト鉄の整合粒子が変態することを防止しているためである。この方法は、Néel 温度を約-190 °Cにしてオーステナイトの反強磁性を安定させるため利用されてきた（オーステナイトは高温では強磁性をもち、キュリー点は約1525 °Cになる）。

鉄の微細粒は、サイズの減少と共に転位のような欠陥を生じる可能性が低下するため、強度が高くなる傾向にある。欠陥のない鉄の単結晶の理論的引張強さは約21 GPaである。10 GPaという強度は、約60年も前に、Brennerらが鉄ウイスキーで実現している。なお、強度はサイズの増大につれて低下する。カーボンナノチューブの製品化に携わる方々は、最近になって、同じような教訓を再認識したところで、長さを増やすとカーボンナノチューブの理論的強度130 GPaが約2 GPa程度に急激に低下することが明らかになってきた。このように、現在のところ、鋼材を超える強度をもつカーボンナノチューブロープでサイズが2 mmを超えるものはない。

## ナノ鉄鋼

最新技術では、結晶粒径が約  $1\mu\text{m}$  の鋼材の量産が可能になっている。さらに通常は難しいサーモメカニカルプロセスを伴うが、特殊なプロセスで  $20\sim 100\text{nm}$  というナノサイズのフェライト粒からなる鋼材を実現している。これまでの実験で Hall-Petch の式は約  $20\text{nm}$  まで有効であり、粒径を微細化することで大きな強度が得られることが実証されてきた。この式は粒径が約  $20\text{nm}$  未満になると有効性を失いはじめるが、これは粒界すべりなどの他の変形メカニズムが律速となってくるからと思われる。なお、サイズ  $1\text{nm}$  の結晶粒では、全ての原子の内の約  $40\%$  が結晶粒表面に存在することになる！

ナノ鉄鋼は Hall-Petch 式から予想されるように強化されるが、降伏後は塑性不安定を示す傾向がある。塑性不安定は引張試験および圧縮試験の両方で発生しており、圧縮試験では剪断帯で破壊している。これは材料の加工硬化能があたかも降伏後低下したかのように見える。この結果、ナノオーダーの範囲まで結晶粒径が減少すると、延性の減少が許容できないほどになる。超微細粒径では、粒界が接近しすぎていることで、従来の転位増殖メカニズムが機能しなくなっており、変形中に転位を蓄積することができなくなっている。また粒界にも多くの欠陥が集まりやすくなる。このような事実から、ナノ構造材料が加工硬化できないと説明されている。

しかし、ベイナイトとオーステナイトの2相組織を  $125^\circ\text{C}$  という低温で変態させて得る新しい発明がなされ、ナノ鉄鋼の状況が変わってきた。この場合、ベイナイトのプレートは厚さがたった  $20\text{nm}$  であり、フィルム状のオーステナイトで隔てられている。超低温変態で得たベイナイトはこれまでで最も硬いものであり、十分な延性を有しており（ほぼ全部が均一）、機械的な工程が必要なく、また急冷するような熱処理も必要ないため、熱処理後の鋼材にマクロ的な残留応力を残さない。生産コストも低く、非常に大きな断面でも特性が均一になっている。事実、このハードベイナイトは、多くの研究課題となっていた構造用ナノ材料に関する全ての基本目標を実現したことになる。さらに、大きなサイズ（長さ、幅、厚さ）の製品の製造にも利用できる。

このように、鉄鋼材料はエキサイティングな全ての事柄で、主導的地位を取り戻している。

## 謝辞

このような随想を書く機会を与えてくれた大同特殊鋼㈱に感謝する。文中に詳細な参考データを掲載していないが、リクエストしていただければ、もちろん著者は喜んで提供するつもりである。（March 1, 2006）

訳文責：清水哲也，植田茂紀