

鋼のマルテンサイト—構造材料から機能材料まで—*

牧 正 志**

1. はじめに

この度は、日本金属学会賞を受賞することになり、この上なく光栄に思うとともに有り難く感謝しております。これも、長年にわたりご指導いただきました諸先輩、そして共同研究者である同僚や研究室の卒業生の皆さん達のおかげであり、お世話になりました多くの方に心からお礼申し上げます。

私は大学卒業以来一貫して鉄鋼材料に携わり、鋼の熱処理の基礎となる組織制御とそれに伴う様々な特性の発現・向上が主な研究テーマでした。相変態、析出、再結晶が組織制御のための重要な手段であり、これらについて主として組織学的、結晶学的観点から研究をおこなってきました。いずれの現象も研究対象として大変面白いものでしたが、私よりも長く取り組んできたのはマルテンサイト(以下M)です。

強く硬いMは、構造材料としての鋼の高強度化になくてもならない重要な変態組織です。一方、機能材料としては、外形変化を伴うというM変態の特性を利用した形状記憶合金がありますが、これはTi-Ni合金を中心とした非鉄合金が中心で、当初、鉄鋼材料はこの分野とは無縁のものと思われていました。しかし、今では、形状記憶効果を示すいくつかの鉄合金が見出されています。

ここでは、鉄合金Mの形態と内部微視組織に関する約40年間の研究を振り返りながら、鋼のMに対する理解の進展と、構造材料および機能材料の両面からみた鋼のMの工業的重要性について、述べてみたいと思います。

2. 鉄合金のMの形態と内部微視組織

図1⁽¹⁾は恩師の田村今男先生が45年前に撮られたFe-30%Ni-0.42%C合金のMの透過電顕組織です。この合金のMs点(M変態開始温度)は室温以下にあります。母相との界面

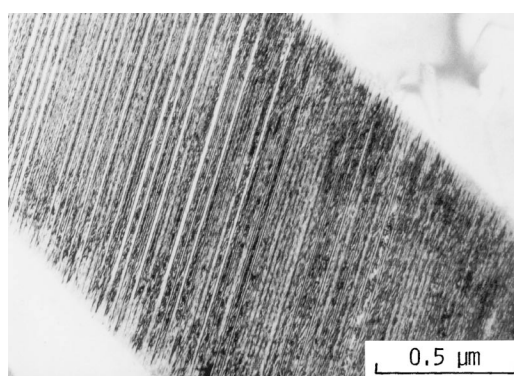


図1 薄板状Mの透過電顕組織(Fe-30%Ni-0.42%C).

は平滑で、M晶には変態双晶が貫通しています。当時は鉄合金のMには形態がラス(lath)状とレンズ(lenticular)状の2種類のMがあることが知られており、Fe-Ni-(C)合金ではMs点が室温以上の場合にはラスMが生成し、Ms点が室温以下の場合にはレンズMが生成すると考えられていました^{(2)~(4)}。レンズMには後述するように中央部にミドリブ(midrib)とよばれる直線的な芯が存在し変態双晶が部分的に存在するのが特徴ですが、図1のMは完全双晶でミドリブがありません。このMの正体について当時いろいろ議論されましたが、不明のままでした。それにもかかわらず、図1の写真は、M変態の現象論的理論⁽⁵⁾⁽⁶⁾から予想される内部組織を示す典型的な例として、解説や教科書にしばしば引用されていました。

私の学位論文の研究テーマはマルテンサイト変態誘起塑性(TRIP)で、その研究のためにMs点が異なる種々の組成のFe-Ni-C合金を数多く作成しました。そのとき、いくつかの合金で図1に示すようなMが生成していることに気がつき、鉄合金のMの形態に関心を持ち詳細な研究に着手しま

* 2009年3月28日、東京工業大学大岡山キャンパスにおける第144回本会春期大会において講演

** 新日本製鐵株式会社顧問(〒293-8511 千葉県富津市新富20-1)

Martensite in Steels for Structural and Functional Materials; Tadashi Maki(Nippon Steel Corporation, Futtsu)

Keywords: martensite, steel, transformation, morphology and substructure, thin plate martensite, lenticular martensite, lath martensite, midrib, shape memory effect, TRIP(transformation-induced plasticity)

2008年12月18日受理

した。その結果、図1のMはレンズMと生成温度域が異なる全く別なものであることを明らかにし^{(7)~(9)}、立体的形状をもとに薄板状(thin plate)Mと名付けました。今ではこの呼び名は定着し、世界で用いられています。

現在では、鉄合金の α' (bccまたはbct構造)Mには、ラス、バタフライ、レンズ、薄板状という4つの形態のMが存在し、それぞれが異なる生成温度域を有することが知られています。図2⁽¹⁰⁾は、Fe-Ni-C合金でのMの生成温度と形態の関係について調べた一連の研究^{(11)~(13)}をまとめたものです。最も高温で生成するのがラスMで、低温になるにつれて、バタフライ、レンズ、薄板状へと形態が変化します。図3はラス、レンズ、薄板状Mの光顕組織とそれぞれの内部組織および結晶学的特徴をまとめたものです。高温で生成するラスMは、内部組織は高密度の転位からなり、結晶方位関係はK-S関係、晶癖面は $\{111\}_A \sim \{557\}_A$ であり、最も低温で生成する薄板状Mは内部組織が図1のように完全双晶、結晶方位関係はG-T関係、晶癖面は $\{3\ 10\ 15\}_A$ です。

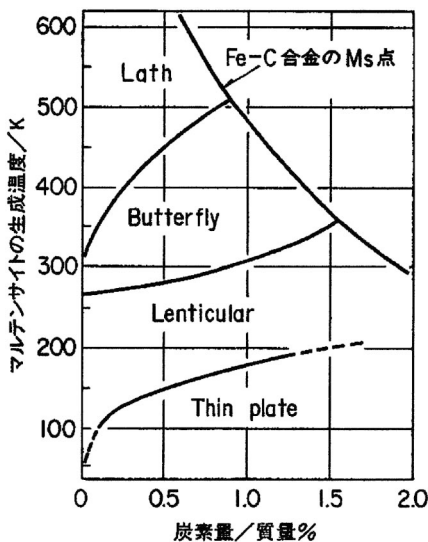


図2 Fe-Ni-C合金において生成するMの形態と生成温度および炭素量の関係。

両者の中間の温度域で生成するレンズMは、内部組織や結晶学的特徴は後述するようにラスMと薄板状Mの両方の特徴を持っています。

これらのうち、ラスMは大半の熱処理用鋼(Fe-(0~0.8%)C, Fe-(0~28%)Ni合金など)に現れるもので、実用上最も重要なMです。一方、薄板状Mは生成する合金は限られていますが、他の形態のMには見られない変態挙動を示し、形状記憶効果を示すMとして重要です。

3. 薄板状Mの特徴と形状記憶合金への発展

我々は薄板状MがラスMやレンズMとは異なる独立したMであることを明らかにしましたが、古い論文を見直すといくつかの合金で薄板状Mと判断される組織写真が載っている論文が見つかります。例えば、M変態の二重シア機構確立のもととなり、精密な結晶学的研究がなされた有名なGreningerとTroianoの研究⁽¹⁴⁾に用いられたFe-22%Ni-0.8%C合金のMは今から見れば薄板状Mで、このMの結晶方位関係、晶癖面、変態シアの量と方向、などは現象論的理論から予想されるものと良く一致します^{(14)~(16)}。現象論的理論がよく合うのは、鉄系Mの中ではこの薄板状Mだけです。薄板状Mが生成する合金として、Fe-Ni-C以外にFe-Ni-Co-Ti⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾、Fe-Pt⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾などが報告されています。

薄板状Mは界面が平滑で、その内部は薄い $(112)_M$ 双晶(約10~20nm厚)が貫通した完全双晶Mです。このMに特徴的なことは、図1からも分かるように、M晶の周囲の母相オーステナイト(以下A)にほとんど転位が存在しないことです。つまり、変態歪が母相では弾性変形によって緩和されています。ラスMやレンズMでは変態歪により周囲のAは塑性変形をうけ⁽²¹⁾、多くの転位が存在します。母相での変態歪の緩和の様相が、薄板状Mと他の形態のMで大きく異なるのです。

薄板状Mは、図4に示すように冷却時に温度低下とともに界面が移動して厚さを増し、加熱すると界面の移動によって収縮し母相にもどります。このような、冷却・加熱により

| | ラスM (Fe-9%Ni-0.15%C) | レンズM (Fe-29%Ni-0.26%C) | 薄板状M (Fe-31%Ni-0.23%C) |
|--------|----------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 内部微視組織 | | | |
| 内部組織 | 転位 | 双晶 + 転位、 | 双晶 |
| 晶癖面 | $\{111\}_A \sim \{557\}_A$ | $\{259\}_A \sim \{3\ 10\ 15\}_A$ | $\{3\ 10\ 15\}_A$ |
| 結晶方位関係 | K-S関係 | N-W関係、G-T関係 | G-T関係 |
| Ms点 | 高温 ← | | → 低温 |

図3 鉄合金の α' (bccまたはbct)Mの形態と結晶学的特徴。

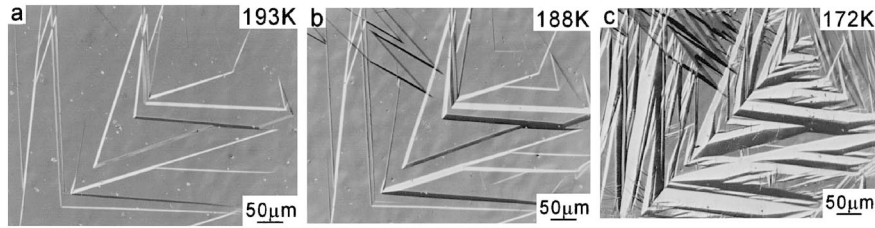


図4 薄板状Mの冷却時の成長挙動(光学顕微鏡による同一視野表面起伏観察)(Fe-31%Ni-10%Co-3%Ti, 873 K, 3.6 ks オースエージ材($M_s=193$ K)).

界面が可逆的に移動して成長・収縮が起こるのは薄板状Mのみで、他の形態のMには見られない特徴です。母相との界面が移動度(mobility)を保持している理由は、正変態・逆変態時に界面の整合性が維持されているためで、それには母相が塑性変形しないことが関与していると思われます。この界面の移動によりMが成長・収縮するという性質は、非鉄の形状記憶合金での熱弾性Mの特徴と同じで、薄板状Mを使えば鉄合金でも形状記憶合金になる可能性があることを意味します。一方、ラスMやレンズMは瞬時に最終の大きさに達し、その後は界面は移動度を失ってしまいます。そのため、通常の鋼は形状記憶効果を示さないのです。

非鉄形状記憶合金の熱弾性Mは、冷却・加熱時の熱ヒステリシス(M_s 点と A_s 点(Aへの逆変態開始温度)の差)が数K~数10Kと小さいのが特徴ですが、鉄合金の薄板状Mは150K程度とかなり大きい(レンズMの300K~400Kに比べれば小さい)のが普通です。しかし、我々はFe-33%Ni-10%Co-4%Ti合金で母相中に γ' -Ni₃Ti(L1₂規則構造)を析出させることにより、熱ヒステリシスが24Kと小さい熱弾性Mを得るのに成功しました⁽²²⁾。これは、DunneとWayman⁽¹⁹⁾によって発見されたFe-25 at%Pt合金につぐ2番目の熱弾性M鉄合金です。

鉄合金の薄板状Mによる形状記憶効果は、熱ヒステリシスの大小に関わらずおこります⁽²²⁾⁽²³⁾。非鉄形状記憶合金では、通常、M相を変形しその後加熱しますが、鉄合金の薄板状Mで形状記憶効果をおこさせるには、準安定Aからの加工誘起M変態によって変形させることが必要です。この場合、変形が加工誘起M変態のみでおこること、つまり母相のすべり変形がおこらないことが、完全な形状記憶効果出現のための必要条件です。そのためには、Aの強度が出来るだけ高いことが重要になります。今までに、薄板状Mを利用した形状記憶合金としてFe-Pt, Fe-Ni-Co-Ti, Fe-Ni-Nb, Fe-Ni-Si合金などが開発されています⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾が、いずれも母相Aの強度が大きいという共通点があります。

本稿では紙面数の関係で、鉄合金のbccまたはbct構造の α' Mに絞って述べていますが、実は鉄系形状記憶合金に関しては、hcp構造の ϵ Mを利用したFe-Mn-Siという安価な素晴らしい合金が開発されています。この合金の形状記憶効果は、佐藤ら⁽²⁶⁾によるFe-30%Mn-1%Si合金の単結晶を用いた研究によって世界で初めて見出されたもので、その後、多結晶材料そして耐食性を改善したFe-Cr-Mn-Siへと

開発が進みました⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。 ϵ Mも形状は薄板状で、界面の移動により成長収縮します。この合金の場合も、応力誘起M変態により生じた ϵ 相を逆変態させた時に形状記憶効果が発現します。我々も、このFe-Mn-Si系合金について一連の研究を行い、形状記憶特性の向上に母相の強化が重要であること、などを明らかにしました⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。

4. レンズMのミドリブの起源

薄板状Mは界面が平滑で内部組織も完全双晶と極めて単純です。一方、レンズMは図5に示すように母相との界面が平滑ではなく、生成温度(M_s 点)が高くなるほど凹凸を呈し不規則になります⁽³⁾。内部組織も複雑で、図5の模式図に示したように、中央部の完全双晶のミドリブ(通常0.5~1.0 μ m程度の幅)、その周囲に部分的に変態双晶が存在する双晶領域、さらにその外側の界面近くでは転位のみが存在する非双晶領域、の三つの領域から成っています。レンズMの界面は平滑でないので、習慣的に、中央のミドリブを晶癖面とみなして解析されています。

このミドリブはM生成の開始したところと一般に考えられていますが、その本性は明らかではありませんでした。我々は最近、このミドリブの起源を明らかにするための研究をおこないました。その実験結果のひとつを模式的に示したのが図6⁽³¹⁾です。Fe-31%Ni-10%Co-3%Ti合金($M_s=83$ K)を77 Kに冷却するとわずかに薄板状Mが生成します。引き続き77 Kで引張変形すると、冷却によって生成した薄板状Mが成長し厚さを増します。一方、77 Kに冷却した試験片を200 Kで引張変形を施すと(この試料を77 Kに冷却せずに直接200 Kで引張変形すると、レンズMが生成します)、77 Kでの冷却によって生成していた薄板状Mを核としてレンズMが生成し、中央のミドリブは最初の薄板状Mが取り残されたものであることを確認しました⁽³¹⁾。

つまり、レンズMの場合でも変態初期にはまず薄板状Mが生成し(これがミドリブになる)、その後瞬時に側面への成長がおこるが、変態時の発熱による局所的な温度上昇によってM内の格子不変変形の様式が双晶からすべりへと変化するため変態双晶の生成頻度が減少し、徐々に双晶を含まないMへと変化すると考えられます。

5. ラス M の転位組織の起源

図5の模式図に示したように、レンズ M の外周部にはラス M と同様に高密度の転位が存在しますが、その転位組織

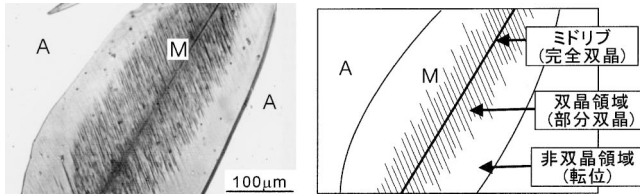


図5 レンズ M の光学顕微鏡組織とその内部組織の模式図 (Fe-31%Ni-0.28% C, Ms=193 K, 5% ナイタール腐食).

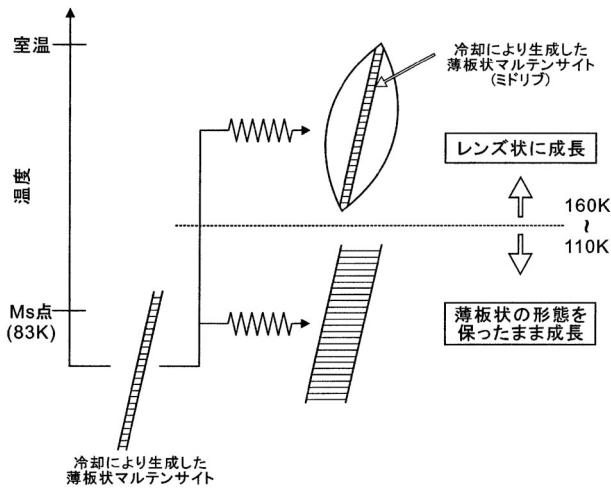


図6 レンズ M のミドリブが薄板状 M そのものであることを示す実験結果の模式図 (Fe-31%Ni-10% Co-3%Ni (Ms=83 K) を 77 K に冷却後、200 K と 77 K で引張変形したときの加工誘起マルテンサイトの形態を観察).

は図7に示すように両者で全く異なります。ラス M ではセル状の転位ですが、レンズ M では直線的な転位が均一に分布しています。なぜ両者の転位組織がこんなに違うのかは不明でした。そこで我々は最近、Ms 点の異なる種々の Fe-Ni 合金を用いてレンズ M の内部微視組織を詳細に観察しました⁽³²⁾⁽³³⁾。得られた観察結果をもとに、レンズ M の成長に伴う内部組織変化を模式的にまとめたのが図8⁽³³⁾です。レンズ M の非双晶領域を詳細に観察した結果、2種類の転位組織があることが分かりました。レンズ内部の双晶領域に近いところでは図7(b)のような直線的な転位が存在していますが、界面近傍の M 部ではレンズ M にもかわらず図7(a)のラス M と同様に高密度のセル状の転位が存在します。ここで強調すべきことは、周囲の母相 A にも高密度の絡み合った転位が存在していることです。この母相中の転位は、変態歪を緩和するために塑性変形が導入されたものです。母相中のセル状転位はそのままの形で M に受け継がれることは、以前から分かっています⁽³⁴⁾。このような観察結果から、図7(a)に示したラス M の転位組織は、M の格子不変変形であるすべりによって生じる比較的均一に分布するらせん転位と母相から受け継がれたセル状の転位から成っていると、結論できます。

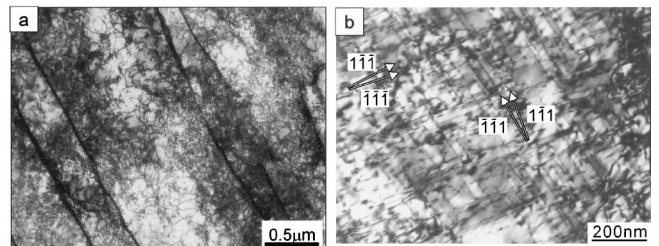


図7 (a)ラス M (Fe-1.5%Mn-0.0026% C) および (b) レンズ M (Fe-33%Ni) の転位組織の比較 (透過電顕組織).

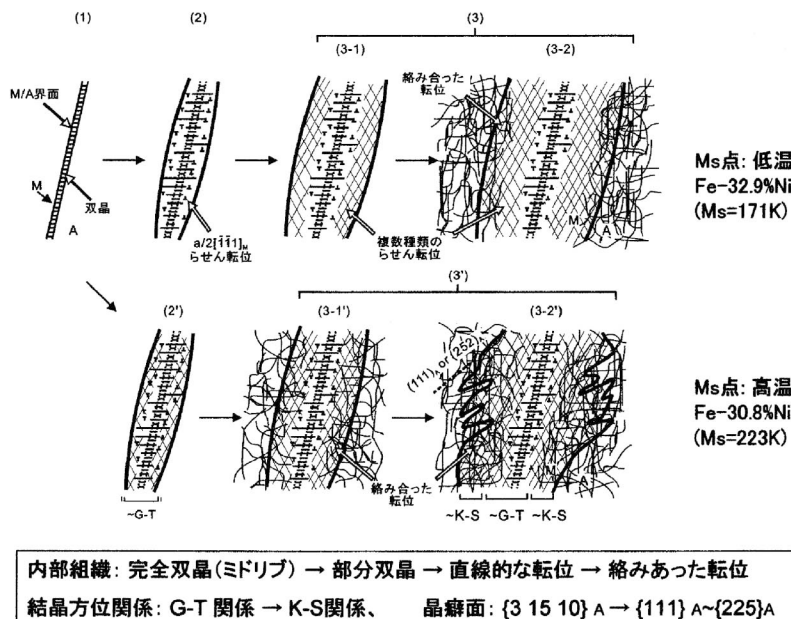


図8 Fe-Ni 合金のレンズ M の生成・成長時の内部組織変化を示す模式図.

内部組織: 完全双晶(ミドリブ) → 部分双晶 → 直線的な転位 → 絡みあった転位
結晶方位関係: G-T 関係 → K-S 関係、 晶癖面: {3 15 10} A → {111} A ~ {225} A

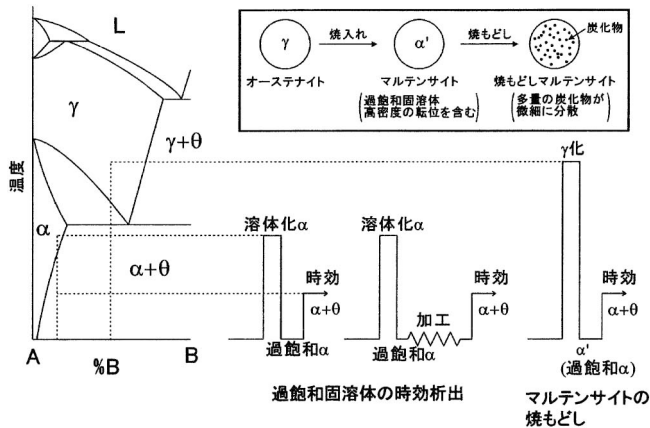


図9 溶体化処理材の時効と焼入れ材(M組織)の焼もどしの析出の比較。

図8に示したように、レンズMは最初にミドリブ(完全双晶の薄板状M)が生成し、その後成長していくときに、格子不変変形が双晶変形からすべり変形に変化して、図5のような3つの領域が形成されます。このような内部組織の変化に対応して、ひとつのレンズMでも、ミドリブから界面に移るにつれて結晶方位関係がG-T関係からK-S関係に徐々に変化していくことを見出しました⁽³²⁾。また、Ms点が高いレンズMの界面はラスMの晶癖面と同じ $\{111\}_A \sim \{225\}_A$ のフェセットを持つようになります。このような結晶学的特徴の変化と内部組織の変化とあわせて考えますと、一つのレンズMは、変態初期(ミドリブ)は薄板状Mの特徴を示し、変態の後期(界面近傍)ではラスMの性質を持つようになる、と結論できます。

6. 鋼のMによる強硬化と工業的重要性

鉄鋼材料は他の金属材料には見られない非常に広範囲の強度レベルをカバーできますが、それは硬くて強いMがあるからです。鋼のMが強くて硬い主な理由は、焼入れ状態では炭素による固溶強化、焼もどしMでは析出強化です。析出強化という観点から眺めてみると、鋼のMは素晴らしい組織であることを再認識します。図9⁽³⁵⁾に示したように、通常の溶体化処理後に時効する場合には溶体化時の固溶合金量に制限があるため、析出物の量はそれほど多く出来ません。この場合、時効前に加工を施して転位を導入し、析出物をできるだけ細かく均一に分散させることによって、より高強度化が図られます。ところが、M変態の場合は、母相Aが合金元素を多量に固溶するため著しい過飽和固溶体を得ることができます。しかも、Mには高密度の格子欠陥(転位)が存在しているので、焼入れたままで加工熱処理を施した状態になっているとみなせます。つまり、Mは、多量の析出物を均一微細に分散させるための好ましい条件を自然に備えており、析出強化を最大限に利用できる、優れた組織なのです。

このように、鋼のMは超高強度化には欠かせない重要な

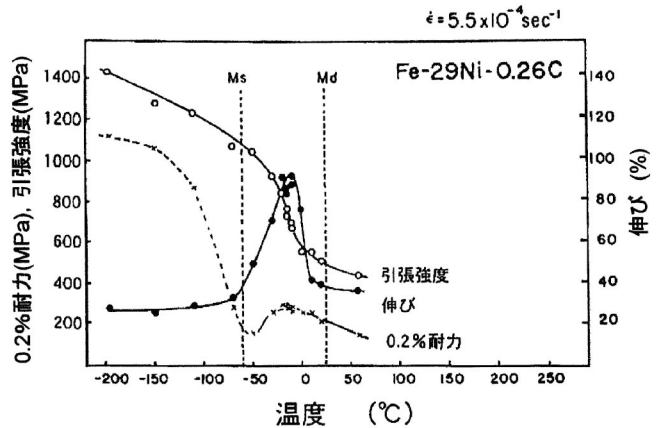


図10 Fe-29%Ni-0.26%合金(Ms = 213 K)の引張特性と試験温度の関係。

<マルテンサイトの有用性>

- ① 変態生成物が硬くて強い組織
(鉄鋼材料)
 - ・強靱鋼の基地
 - ・TRIP (均一伸びの増大)
(Transformation-Induced Plasticity)
- ② 変態時に外形変化を生じる
 - ・形状記憶効果
 - ・TRIP (靱性向上)

図11 鋼のMの工業的有用性。

変態生成物なのですが、加工誘起変態をうまく利用すると材料の延性や靱性が向上します。これをTRIP (Transformation-Induced Plasticity: 変態誘起塑性)現象といいます。準安定Aに引張変形をほどこすと変形中にM変態が起こりますが、生成したMが硬いので加工硬化が大きくなり、その結果くびれの進展が抑制されて大きな均一伸びが得られます。TRIPによる伸びの増大の例を図10⁽¹¹⁾に示します。さらに、変形中にMが生成すると靱性も向上します。これは、クラック先端の応力集中部に適当なバリエーションのMが生成することにより変態時の外形変化によって応力集中が緩和されるからです。このように、TRIP現象を伴う材料は、材料にかかる応力を感知して準安定AがM変態を起こし、変形中に発生する破断や割れの原因を自ら取り除いているわけで、まさしく知能材料の典型的な例と言えるでしょう。

図11に、鋼のMの有用性をまとめます。その有用性は、硬くて硬いという性質に由来するものと、外形変化を伴うという特性に由来するものの2つがあります。硬くて硬い性質は、強靱鋼の基地組織として重要ですが、応力によって生成する(加工誘起M変態)という特性や形状変化を伴うという特徴をうまく利用することにより、TRIP現象や形状記憶効果という面白い機能を発現させる事が出来るのです。なお、TRIPと形状記憶はともに準安定Aの加工誘起M変態を利

