## 鉄合金マルテンサイト ~組織形成機構と力学特性発現機構~

伸\* 柴 Ħ 膮

### 1. はじめに

鉄合金マルテンサイト組織は高強度の源となる組織であ り、日本刀に代表されるような刃物、自動車などの輸送機 器、更には高層ビルなどの巨大建造物に用いられる等、我々 の社会に最も寄与している金属組織であると言っても過言で はない.鉄合金マルテンサイトは古くから使用されてきてい るがゆえに、過去から現在に至るまで膨大な研究の蓄積があ る.しかし残念ながらその組織形成機構や力学特性発現機構 の理解は未だ十分であるとは言えない. 今後, マルテンサイ ト組織を利用した新たな材料開発を行う上で、マルテンサイ トの組織形成機構や力学特性発現機構を把握しておくことは 不可欠である.本稿では著者が行ってきた鉄合金マルテンサ イトの組織形成機構および力学特性発現機構に関する研究を 紹介する.

### 2. 鉄合金マルテンサイト

鉄合金マルテンサイトのうち,結晶構造が bcc 構造もし くは bct 構造である α'マルテンサイトは合金の組成や生成 温度によって形態が大きく変化し、図1に示すようにラスマ ルテンサイト,バタフライマルテンサイト,レンズマルテン サイト,薄板状マルテンサイトと様々な形態が存在する.こ のように様々な形態が存在するのは鉄合金マルテンサイトの みで報告されている特徴である. これらのマルテンサイトは 形態が異なるだけでなく、内部微視組織や結晶学的特徴もそ れぞれ異なっている<sup>(1)</sup>.図1に示す4つのマルテンサイト のうち、ラスマルテンサイトは高強度鋼に現れる組織であ

り、多くの実用鋼に用いられている組織である.一方、薄板 状マルテンサイトはマルテンサイト/オーステナイト界面が 可逆的に移動できるため、形状記憶効果や超弾性効果が発現 する.このように鉄合金マルテンサイトは多様な力学特性を 示し、その力学特性はマルテンサイトの形態と密接に関連し ている.

著者は図1に示した4つの形態のマルテンサイトのう ち、レンズマルテンサイト(図1(c))を用いてマルテンサイ ト組織の形成機構を内部微視組織や異相界面構造の観点から 調べ, ラスマルテンサイト(図1(a))を用いてマルテンサイ トの力学特性発現機構を粒界強度の観点から調べた.

\* 京都大学助教;工学研究科材料工学専攻(〒606-8501 京都市左京区吉田本町) Martensite in Iron-based Alloy ~ the Formation Mechanism of Microstructure and the Origin of Mechanical Property~; Akinobu Shibata (Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto) Keywords: steel, martensitic transformation, microstructure, interphase boundary, micromechanical characterization, mechanical property 2011年2月28日受理

# 20µm

図1 鉄合金マルテンサイトの4つの形態を表した光 学顕微鏡写真,(a)ラスマルテンサイト,(b)バ タフライマルテンサイト, (c) レンズマルテンサ イト, (d) 薄板状マルテンサイト.

## 50µm





shinshinkiei



図2 レンズマルテンサイトの(a) 光学顕微鏡写真,(b)-(f) 内部微視組織を表した TEM 像<sup>(3)</sup> ((b) ミドリブ,(c) 双晶領域,(d) 非双晶領域(双晶領域近傍),(e) 非双晶領域(界面近傍),(f) 周囲のオーステナイト).

### 3. 鉄合金マルテンサイトの内部微視組織

通常,マルテンサイトは格子不変変形に由来した転位や双 晶などの格子欠陥,つまり内部微視組織を有している.この 内部微視組織は図1に示した4つのマルテンサイトでそれ ぞれ異なっており,特に図1(c)に示したレンズマルテンサ イトの内部微視組織は他のマルテンサイトに比べて非常に複 雑である.この複雑な内部微視組織の成因を解明するため に,レンズマルテンサイトの内部微視組織を詳細に観察した.

図2(a)はFe-33Ni合金におけるレンズマルテンサイトの 光学顕微鏡写真であり,界面が滑らかに湾曲している.レン ズマルテンサイトはプレート中央部のミドリブ(強く腐食さ れた線状の組織),その周囲の双晶領域(周囲に比べてコント ラストが暗い組織),界面付近の非双晶領域の異なる3つの 領域から構成されていることがわかる.

図2(b)-(f)はFe-33Ni 合金におけるレンズマルテンサイトの成長に伴う内部微視組織変化を示したTEM像である. 図2(a)の光学顕微鏡写真にそれぞれの観察領域を模式的に示してあり,図2(b)-(f)はそれぞれミドリブ,双晶領域, 非双晶領域(双晶領域近傍および界面近傍),界面付近のオー ステナイトの内部微視組織である.図2(b),(c)より,ミド

ま て り あ 第50巻 第6号(2011) Materia Japan リブは高密度の双晶で構成されており,双晶領域にはミドリ ブから部分的に成長した双晶と1種類のらせん転位が存在 していることがわかる.また非双晶領域は転位のみで構成さ れているが,図2(d)と(e)に示すように,マルテンサイトプ レートの内側では複数種類のらせん転位のみが観察されるの に対し,界面近傍では湾曲し,複雑に絡み合った転位が観察 され,非双晶領域内でも場所によって転位組織が異なってい る.

このように成長に伴って内部微視組織が双晶から転位へと 変化するのは、マルテンサイト変態に伴う潜熱によってマル テンサイトプレート内部の局所温度が上昇したために、格子 不変変形の様式が成長途中に双晶変形からすべり変形に変化 したことに起因していると著者は考えている<sup>(2)</sup>. また図2 (e)に示したように界面近傍にのみ湾曲し絡み合った転位組 織が観察されるが、これは界面近傍のオーステナイト中に導 入された転位(図2(f))がマルテンサイト内に受け継がれた ためであると考えられる. レンズマルテンサイトプレートの 場所ごとの転位密度を測定した結果<sup>(3)</sup>,界面近傍の非双晶領 域(図2(e))の転位密度は双晶領域近傍の非双晶領域の転位 密度(図2(d))と周囲のオーステナイト(図2(f))の転位密度 の和とほぼ等しい値になっていたことも、オーステナイト中 の転位が界面近傍でマルテンサイトに受け継がれているとい う事実を裏付けている.

図2で示したようにレンズマルテンサイトの内部微視組 織は成長に伴って大きく変化し,一つのマルテンサイト内部 で均一ではない.そのためオーステナイトとの結晶方位関係 などの結晶学的特徴も一つのマルテンサイト内部で均一では ないと考えられる.そこでレンズマルテンサイト内部の精密 な結晶方位解析のために電子線後方散乱回折(EBSD)を適用 し,一つのマルテンサイトプレート内部の局所結晶方位を調 べた.その結果,ミドリブ近傍の領域はオーステナイトと Greninger-Troiano(G-T)関係を満たしているが,界面に向 かうにつれて結晶方位関係がKurdjumov-Sachs(K-S)関係 に変化するということが明らかとなった<sup>(4)</sup>.これまで結晶方 位関係に関して多くの研究があるが,一つのマルテンサイト 内部で結晶方位関係が変化するという知見は著者らが初めて 得たものである.

### 4. 鉄合金マルテンサイトの異相界面構造

異相界面構造は界面の移動度やひずみの緩和機構と密接に 関連しており,変態生成物の変態機構を解明する上で非常に 重要な情報を含んでいる.マルテンサイトとオーステナイト 間の界面には母相からマルテンサイトへの格子変形(結晶構 造の変化)を担う転位(変態転位)と格子変形によって生じる 長範囲のひずみを緩和する転位(緩和転位)の2種類が存在 する.そこで著者は格子不変変形の様式を正確に同定するた めに,オーステナイト/マルテンサイト異相界面構造,特に 界面上に存在する緩和転位を詳細に観察した.以下で示すバ ーガースベクトル(すべり方向)やせん断面の方位はすべてマ ルテンサイトとオーステナイトの結晶方位関係が[Ī01]<sub>A</sub>// [ĪĪ1]<sub>M</sub>,(111)<sub>A</sub>//(011)<sub>M</sub>であるバリアントを基準にして指 数付けしたものである.

図3(a)はFe-33Ni合金におけるレンズマルテンサイトの 界面構造を weak beam 法により観察した TEM 像である. 界面上に規則正しく配列した転位が存在していることがわか る. また図3(b)は異相界面の原子構造を観察した高分解能 電子顕微鏡(HREM)像である.これらの観察結果から、マ ルテンサイトの異相界面上にはバーガースベクトルがa/2  $[\bar{1}\bar{1}1]_{M}(=a/2[\bar{1}01]_{A})$ と $a/2[1\bar{1}1]_{M}(=a/2[0\bar{1}1]_{A})$ である2 種類の界面転位が存在していることが明らかとなった(以 後,これらの界面転位を b<sub>1</sub> および b<sub>2</sub> と呼ぶ).転位線方向 から推定される $b_1 \ge b_2$ のせん断面はそれぞれ(112)<sub>M</sub>(=  $(101)_{A}$ ),  $(\overline{1}12)_{M}(=(011)_{A})$ でありせん断量はそれぞれ 0.25, 0.12 と見積もられる. ここで特筆すべきことは b1の 界面転位のバーガースベクトルおよびせん断面はミドリブに おいて観察された変態双晶の双晶方向および双晶面と一致し ていることである. そのため, レンズマルテンサイトの生成 初期段階であるミドリブ(図2(b))では、格子不変変形は双 晶変形のみであり、せん断方向は b<sub>1</sub> に平行であるが、成長 していく過程でb2のすべり変形が新たな格子不変変形とし て導入されるということが明らかとなった. この b2 のすべ





図3 (a), (b) レンズマルテンサイトの異相界面構造を 表した TEM 像および HREM 像<sup>(11)</sup>, (c) 種々の 格子不変変形が働いた場合のマルテンサイトプ レートの弾性ひずみエネルギーとアスペクト比 の関係<sup>(11)</sup>.

り変形が成長途中に新たな格子不変変形として導入される要 因を明らかにするために、マルテンサイト変態の現象 論<sup>(5)-(8)</sup>とマイクロメカニックス<sup>(9)(10)</sup>を組み合わせた解析を 行った.図3(c)はその結果であり、マルテンサイトのアス ペクト比と弾性ひずみエネルギーの関係を表したものであ る.太実線は格子不変変形がb1のみの場合、太点線はb1と b2の2つのすべり変形が格子不変変形として働いている場 合,他の点線はb1に加えてb2以外のすべり系が格子不変変 形として働いた場合の弾性ひずみエネルギーを表している. 生成初期段階のミドリブの領域ではb1による格子不変変形 (双晶変形)のみが働いている方が弾性ひずみエネルギーが小 さい.しかしアスペクト比が0.02以上になるとb2のすべり 変形が導入されることによってマルテンサイト変態に伴う弾 性ひずみエネルギーが大きく減少する.つまりレンズマルテ ンサイトは成長途中に弾性ひずみエネルギーを減少させるた めに b<sub>2</sub>のすべり変形が新たな格子不変変形として導入され ると言える.詳細な解析は原論文<sup>(11)</sup>を参照されたい.

また詳細は省略するが,格子不変変形がb<sub>1</sub>とb<sub>2</sub>の2種類 のすべり変形が働く場合,マルテンサイト変態の現象 論<sup>(5)-(8)</sup>から求められるオーステナイトとの結晶方位関係は K-S関係に近い.つまりレンズマルテンサイトの成長に伴 う内部徴視組織や結晶学的特徴の変化は成長に伴う格子不変 変形の様式の変化によってうまく説明することができる.

ここで図1に示した4つのマルテンサイトのうち薄板状 マルテンサイトとラスマルテンサイトに注目する.薄板状マ ルテンサイトは内部微視組織に高密度の双晶を含んでお り<sup>(12)</sup>,オーステナイトとの結晶方位関係はG-T関係である と報告されている<sup>(13)(14)</sup>.一方,ラスマルテンサイトは内部 微視組織は転位であり<sup>(15)(16)</sup>,オーステナイトとの結晶方位 関係はK-S関係に近い<sup>(17)-(20)</sup>.そのため,レンズマルテン サイトにおいて観察された双晶から転位への内部微視組織の 変化およびG-T関係からK-S関係へのオーステナイトとの 結晶方位関係の変化は薄板状マルテンサイトからラスマルテ ンサイトへの形態遷移に対応していると言える.つまり,鉄 合金マルテンサイトの形態遷移は格子不変変形の様式の変化 に起因していると結論付けることができる.

### 5. 鉄合金マルテンサイトの粒界強度評価

図1に示した4つの形態のマルテンサイトのうち、ラス マルテンサイト組織はほとんどの高強度鋼に現れる組織であ るため、実用上非常に重要な組織である. これまでラスマル テンサイト全体の強度に対して最も寄与率が高い強化因子は 炭素による固溶強化および析出強化であると考えられてき た<sup>(21)</sup>.しかし近年のナノインデンテーションを用いた一連 の研究<sup>(22)-(25)</sup>により、ラスマルテンサイトの全体の強度に 対する粒界強化の寄与率は過去の研究で見積もられていた値 よりも非常に大きいということが明らかとなってきている. 母相オーステナイト粒はラスマルテンサイト変態によって種 々の異なるスケールの微視組織に分割され、ラスマルテンサ イト組織は内部にラス境界、サブブロック境界、ブロック境 界,パケット境界,旧オーステナイト粒界といった結晶学的 に異なる粒界が多数存在する. これらのどの境界がラスマル テンサイトの全体の強度に対する有効結晶境界であるかは不 明である. そこで著者はマイクロサイズ試験片を用いた微小 領域力学特性評価によりラスマルテンサイトの粒界強度を正 確に評価した.

図4(a),(b)はFe-23Ni合金におけるラスマルテンサイト の粒界マップであり、この粒界マップに示す領域からサブブ ロック境界のみを含む片持梁型マイクロサイズ試験片および 一つのブロック境界のみを含む片持梁型マイクロサイズ試験 片を集束イオンビーム(FIB)加工によりそれぞれ作製した.



図4 (a), (b) ラスマルテンサイトの粒界マップ<sup>(26)</sup>, (c), (d) 作製した片持梁型マイクロサイズ試験片の SIM 像<sup>(26)</sup>.



図5 作製した片持梁型マイクロサイズ試験片のマイ クロ曲げ試験における荷重-変位曲線<sup>(26)</sup>.

図4(c),(d)に作製した試験片の走査型イオン顕微鏡(SIM) 像を示す.SIM像のコントラストは図4(a),(b)の粒界マッ プと一致しており,図4(c)の試験片がサブブロック境界の みを含み,図4(d)の試験片が一つのブロック境界のみ含ん でいることがわかる.また参照試料としてフェライト粒内か ら単結晶フェライトである片持梁型マイクロサイズ試験片も 作製した.

図5は作製したマイクロサイズ試験片のマイクロ曲げ試験 によって得られた荷重-変位曲線である.サブブロック境界 やブロック境界の存在によって強度が大きく上昇しているこ とがわかる.この荷重-変位曲線に基づいた強度解析<sup>(26)</sup>によ り、大角境界であるブロック境界の強化能は小角境界である サブブロック境界に比べて非常に高いことが明らかとなっ た.変形後の組織観察結果もブロック境界の高い強化能を示 唆するものであり、ラスマルテンサイトの強度に対する有効 結晶境界はブロック境界であると結論付けることができた.

### 6. 終わりに

本稿では著者が行ってきたマルテンサイト組織の形成機構 および力学特性発現機構に関する研究を駆け足で説明してき た.近年の高強度化のニーズにより,マルテンサイト組織の 重要性は従来にも増して強まってきている.しかし冒頭でも 述べたが,マルテンサイトの組織形成機構や力学特性発現機 構の理解は未だ十分であるとは言えない.鉄合金マルテンサ イトの分野はその起源は古いが,大きなブレイクスルーには やはり恒常的な基礎研究の積み重ねが不可欠であると著者は 考えている.著者が行ってきた研究が鉄合金マルテンサイト の組織形成機構や力学特性発現機構の解明への一助となれば 幸いである.

本稿の内容の3,4節は京都大学の牧正志教授(現名誉教 授),東北大学の古原忠教授,島根大学の森戸茂一准教授の ご指導の下,そして5節は東京工業大学の肥後矢吉教授の ご指導の下に行った研究である.また現在所属する研究室の 教授である京都大学の辻伸泰教授には日々多くの事を勉強さ せて頂いている.先生方にこの場を借りて心より感謝を申し 上げる.最後にまてりあ「新進気鋭」に寄稿する機会を与え ていただいた関係者各位に感謝の意を表する.「新進気鋭」 とは著者には今は不釣り合いな言葉であると感じるが,本物 の「新進気鋭」な研究者になるべく,日々努力を積み重ねて いく所存である.

### 文 献

- (1) T. Maki: Mater. Sci. Forum, 56–58(1990), 157–168.
- (2) A. Shibata, T. Murakami, S. Morito, T. Furuhara and T. Maki: Mater. Trans., 49(2008), 1242–1248.
- (3) A. Shibata, S. Morito, T. Furuhara and T. Maki: Acta Mater., **57**(2009), 483–492.
- (4) A. Shibata, S. Morito, T. Furuhara and T. Maki: Scr. Mater., **53**(2005), 597–602.
- (5) M. S. Wechsler, D. S. Lieberman and T. A. Reed: Trans. AIME, **197**(1953), 1503–1515.
- (6) J. S. Bowles and J. K. Mackenzie: Acta Metall., 2(1954), 129– 137.
- (7) J. K. Mackenzie and J. S. Bowles: Acta Metall., 2(1953), 138– 147.
- (8) M. S. Wechsler: Acta Metall., 7(1959), 793-802.
- (9) T. Mura: Micromechanics of Defects in Solids, 2nd ed, Dordrecht, Martinus Nijhoff, (1982).
- (10) 村外志夫,森 勉:マイクロメカニックス,培風館, (1976).
- (11) A. Shibata, T. Furunara and T. Maki: Acta Mater., **58**(2010), 3477–3492.
- (12) T. Maki, S. Shimooka and I. Tamura: Metall. Trans., 2(1971), 2944–2945.
- (13) M. Watanabe and C. M. Wayman: Metall. Trans., 2(1971), 2229–2236.
- (14) D. P. Dunne and C. M. Wayman: Metall. Trans., 4(1973), 137– 145.
- (15) G. Krauss and A.R. Marder: Metall Trans., 2(1971), 2343– 2357.
- (16) T. Maki and I. Tamura: Tetsu-to-Hagane, 67 (1981), 852– 866.
- (17) A. R. Marder and G. Krauss: Trans. ASM, 62(1969), 957–964.
- (18) K. Wakasa and C. M. Wayman: Acta Metall., 29 (1981), 973– 990.
- (19) B. P. J. Sandvik and C. M. Wayman: Metall. Trans. A, 14A (1983), 809–822.
- (20) P. M. Kelly, A. Jostsons and R. G. Blake: Acta Metall. Mater., 38 (1990), 1075–1081.
- (21) G. Krauss: Mater. Sci. Eng. A, 273-275(1999), 40-57.
- (22) T. Ohmura, K. Tsuzaki and S. Matsuoka: Scr. Mater., 45 (2001), 889–894.
- (23) T. Ohmura, K. Tsuzaki and S. Matsuoka: Philos. Mag. A, 82 (2002), 1903–1910.
- (24) T. Ohmura, T. Hara and K. Tsuzaki: J. Mater. Res., 18(2003), 1465–1470.
- (25) T. Ohmura, T. Hara and K. Tsuzaki: Scr. Mater., 49(2003), 1157–1162.
- (26) A. Shibata, T. Nagoshi, M. Sone, S. Morito and Y. Higo: Mater. Sci. Eng. A, 527 (2010), 7538–7544.



柴田曉伸