

# 鉄鋼の相変態 — マルテンサイト変態編 II

## — 鉄合金マルテンサイトの内部微視組織

### および加工誘起変態 —

牧 正 志\*

#### 2. 鉄合金マルテンサイトの内部微視組織

##### 2.1 はじめに

前号の図1・3で示したように、鉄合金の $\alpha'$ マルテンサイトには、ラス、バタフライ、レンズ、薄板状の4つの形態のマルテンサイトが存在し、それぞれが異なった生成温度範囲を持っている<sup>(1)-(3)</sup>。図2・1<sup>(2)</sup>はFe-Ni-C合金で生成するマルテンサイトの形態と生成温度の関係をまとめたもので、生成温度が高温から低温になるにつれて、ラス→バタフライ

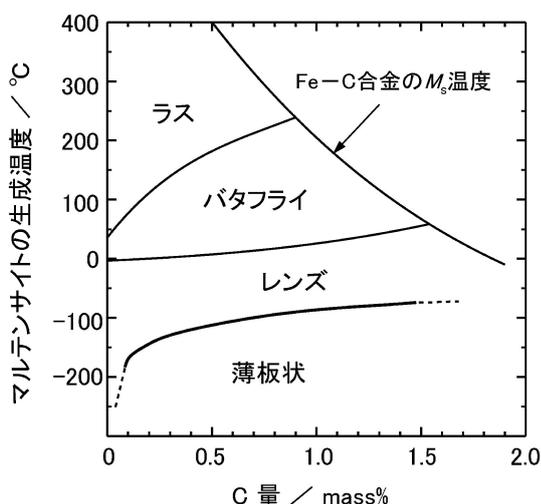


図2・1 Fe-Ni-C合金において生成する $\alpha'$ マルテンサイトの形態と生成温度およびC量の関係。

→レンズ→薄板状と変化していく。この図では、各マルテンサイトの生成温度を炭素(C)量で整理してあり、同じC量ではNi量が増すほどマルテンサイトの生成温度( $M_s$ 点)が低下する。

これらのうち、ラスは熱処理用鋼に現れる実用上最も重要なマルテンサイトであり、薄板状マルテンサイトは形状記憶効果を示すものとして重要である。また、レンズマルテンサイトは内部微視組織や結晶学的特徴がラスと薄板状の両方の特徴をもっているため、 $\alpha'$ マルテンサイトの形態変化がおこる理由を解明するための情報が得られる。ここでは、これらのマルテンサイトの内部微視組織について最近の知見を含めて述べる。

#### 2.2 ラスマルテンサイト

##### 2.2.1 ラスマルテンサイトの生成挙動と組織の特徴

ラス(lath)マルテンサイトの形態は図2・2(a)に示したように一方向(矢印方向)に伸びた幅のせまい薄い板状であり、板面が晶癖面である。個々のラスは厚さが約0.2  $\mu\text{m}$ 程度と極めて微細である。一般に、母相とK-S関係を満たし、晶癖面は最密面平行関係の $\{111\}_\gamma$ 近傍、ラスの長手方向は最密方向平行関係の $\langle 111 \rangle_\gamma$ である。ただし最近のEBSD法による詳細な観察により、結晶方位関係は厳密にK-S関係ではなく、それより数度ずれており、ラス間でもばらつきがあることが報告されている<sup>(4)</sup>。

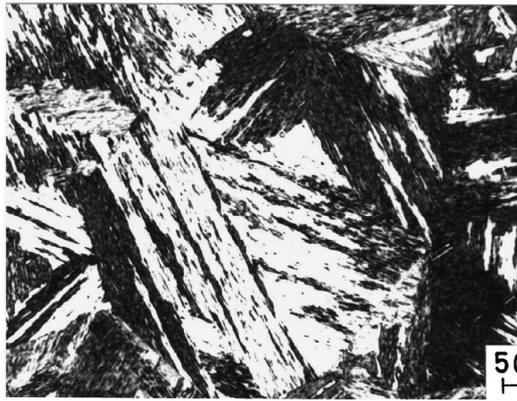
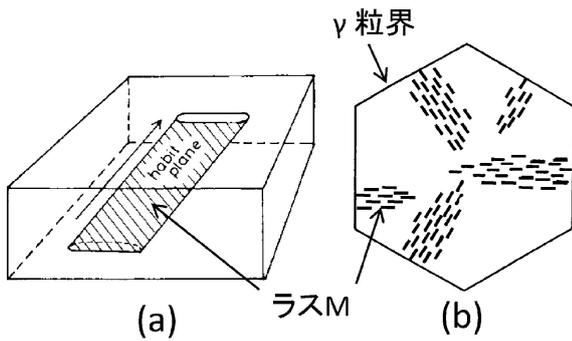
ラスマルテンサイトは、図2・2(b)のようにオーステナイト粒界で核生成し、その後粒内に向かって同じ晶癖面を持つラスが隣接し次々と核生成して平行なラスの集団を形成す

\* 京都大学；名誉教授

Phase Transformations in Steel — Martensite Transformation II: Substructure of Martensite and Deformation-Induced Transformation in Ferrous Alloys—; Tadashi Maki (Emeritus Professor, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: martensitic transformation, ferrous alloy, substructure, lath martensite, variant, deformation-induced transformation, transformation-induced plasticity (TRIP), shape memory effect

2014年11月7日受理[doi:10.2320/materia.54.626]



(c)

図2・2 (a)一つのラスの3次元的形態, (b)個々のラスの生成挙動, (c)ラスマルテンサイトの光顕組織(Fe-0.2%C).

る。光学顕微鏡では、個々のラスは細かいのでその一つひとつを識別することはできないが、特定の配列をして生成するために、図2・2(c)のように平行な白黒のコントラストから成る特徴的な組織(パケットやブロック)を示す。

図2・3は図2・2(c)に対応する低炭素鋼のラスマルテンサイトの組織構成を模式的に示したものである。一つのオーステナイト粒は数個のパケットに分割される。パケットは平行な(つまり同じ晶癖面)ラスの集団からなる領域である。各パケットはさらにいくつかの帯状のブロックに分割されている。ブロックは同じ晶癖面でかつ結晶方位が同じ(つまり、後述するバリエントが同じ)ラスの集団である。ただし、低炭素鋼の場合には、ブロック内に小角をなすサブブロックを含むようになる<sup>(5)</sup>。このように、ラスマルテンサイト組織は、いくつかの階層組織から構成されており、旧オーステナイト粒界、パケットおよびブロック境界は大角(方位差が15°以上)をなし、サブブロックとその中の個々のラス境界の方位差は小さい。それ故、大角粒界の中の最小の組織単位であるブロックが、ラスマルテンサイトの变形や破壊を支配する有効結晶粒と考えられている。

### 2・2・2 結晶方位関係とバリエント

パケットやブロック内の隣接するラス間の方位関係を考える場合には、マルテンサイトとオーステナイトの結晶方位関係のバリエントの理解が必要である。

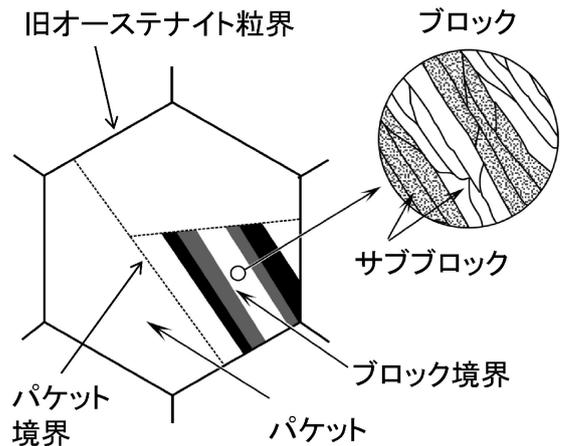


図2・3 低炭素ラスマルテンサイトの光顕組織の組織構成。

K-S関係の場合には、最密面平行関係になる母相{111}面には等価な面が4つあり、それぞれの面内にある最密方向平行関係の組み合わせが6通りあるので、K-S関係には表2・1に示すような24通りの結晶学的に等価な組み合わせが存在する。つまり、一つのオーステナイトから、同じ結晶方位関係(この場合はK-S関係)を持って生成しても、24通りの結晶方位が異なるマルテンサイトが生成するわけで、これらをバリエント(兄弟晶)という。図2・4には、K-S関係の24通りのバリエントの相対的な方位関係を示してある。表2・1中のCPは最密面平行関係を共有するバリエントグループでCP1~CP4の4種類あり、例えばCP1にはV1~V6が属する。この表には参考までにBainグループも示されている。ベイングループはBainの方位関係に近い方位(図2・4の<001><sub>γ</sub>近傍にあるもの)を持つバリエントグループのことで、B1~B3の3種類ある<sup>(4)</sup>。たとえば、B1には、図2・4の[001]<sub>γ</sub>近傍のV1, V4, V8, V11, V13, V16, V21, V24が属し、それぞれの方位差は小さい。

パケットは同じ晶癖面つまり同じ最密面平行関係を共有するCPグループに属する6つのバリエントのラスにより構成される。図2・5に(111)<sub>γ</sub>を最密面平行関係にもつCP1グループに属するV1~V6のバリエントの相対的な方位の関係を示す。図2・4と図2・5から分かるように、V1~V4, V3~V6, V5~V2間の方位差は小角(10.5°)であり、それ以外の組み合わせは大角をなす。パケット内のブロックは単一のバリエントまたは互いに小角をなすV1~V4のようなバリエントから成っている。ブロック内の小角をなすラスの集団をサブブロックと呼ぶ。

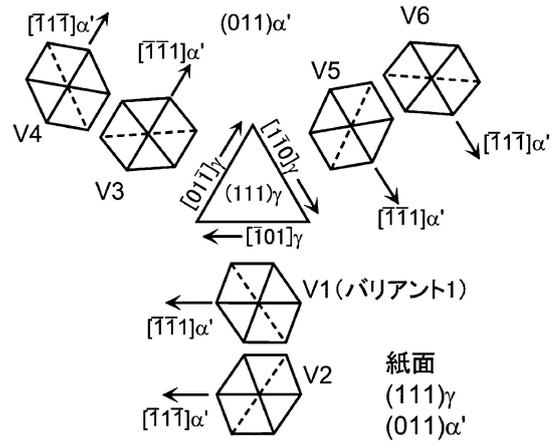
なお、この様に同一CPグループの6つのバリエントのラスが隣接して生成する理由は、マルテンサイト生成に伴い導入される周囲母相の弾性エネルギーをなるべく低下させるようなバリエントが集団で生成する自己緩和機構が働くためである。

### 2・2・3 内部微視組織

ラスマルテンサイトの内部には高密度の転位(転位密度は

表2・1 K-S関係の24通りのバリエント，CPグループ：同じ最密面平行関係を持つグループ，Bainグループ：同じベイン対応を持つグループ。

バリエント番号	最密面平行関係	最密方向平行関係	Bainグループ
1	(111) $\gamma$ //(011) $\alpha'$ 最密面グループ1 CP 1	$[\bar{1}01]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B1
2		$[\bar{1}01]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B2
3		$[0\bar{1}\bar{1}]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B3
4		$[0\bar{1}\bar{1}]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B1
5		$[\bar{1}\bar{1}0]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B2
6		$[\bar{1}\bar{1}0]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B3
7	(1 $\bar{1}\bar{1}$ ) $\gamma$ //(011) $\alpha'$ CP 2	$[10\bar{1}]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B2
8		$[10\bar{1}]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B1
9		$[\bar{1}\bar{1}0]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B3
10		$[\bar{1}\bar{1}0]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B2
11		$[011]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B1
12		$[011]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B3
13	(1 $\bar{1}\bar{1}$ ) $\gamma$ //(011) $\alpha'$ CP 3	$[0\bar{1}\bar{1}]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B1
14		$[0\bar{1}\bar{1}]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B3
15		$[\bar{1}0\bar{1}]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B2
16		$[\bar{1}0\bar{1}]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B1
17		$[\bar{1}10]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B3
18		$[\bar{1}10]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B2
19	(11 $\bar{1}$ ) $\gamma$ //(011) $\alpha'$ CP 4	$[\bar{1}\bar{1}0]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B3
20		$[\bar{1}\bar{1}0]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B2
21		$[0\bar{1}\bar{1}]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B1
22		$[0\bar{1}\bar{1}]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B3
23		$[101]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B2
24		$[101]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	B1



バリエント番号： $\gamma$ との結晶方位関係	V1との方位差
V1: (111) $\gamma$ //(011) $\alpha'$ , $[\bar{1}01]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	双晶関係 双晶関係から10.53° 小角(10.53°) 双晶関係から10.53° 双晶関係から21.06°
V2: (111) $\gamma$ //(011) $\alpha'$ , $[\bar{1}01]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	
V3: (111) $\gamma$ //(011) $\alpha'$ , $[0\bar{1}\bar{1}]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	
V4: (111) $\gamma$ //(011) $\alpha'$ , $[0\bar{1}\bar{1}]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	
V5: (111) $\gamma$ //(011) $\alpha'$ , $[\bar{1}\bar{1}0]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	
V6: (111) $\gamma$ //(011) $\alpha'$ , $[\bar{1}\bar{1}0]\gamma//[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\alpha'$	

図2・5 K-S関係において同じ最密面平行関係を持つバリエント(CP1グループのV1~V6)間の相対的方位関係(紙面は(111) $\gamma$ //(011) $\alpha'$ )。

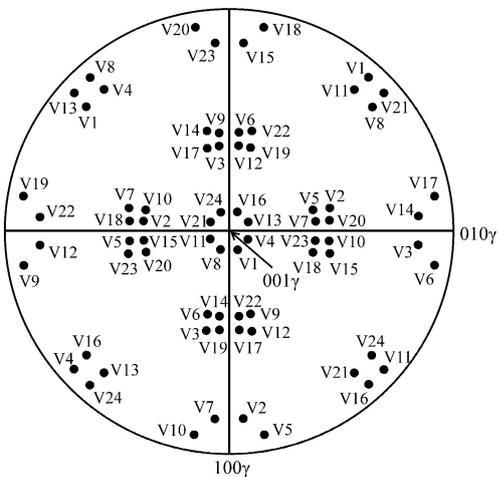


図2・4 オーステナイトの001標準投影図に示したK-S関係の24通りのバリエント(各バリエントの<001>方向を表示)。

$10^{15} \sim 10^{16} \text{ m}^{-2}$ のオーダー)が存在し、図2・6に示すように絡み合ったセル状の転位組織を呈するのが特徴である。図2・7<sup>(6)</sup>は転位密度に及ぼすC量の影響を示しており、C量が増すにつれて転位密度が大きくなる。なお、転位密度の測定法には、X線回折法と透過電顕観察があるが、一般に、前者の方が大きい値が得られる傾向がある。また、C量が増えると、ラス内転位以外に変態双晶が局在して存在するよ

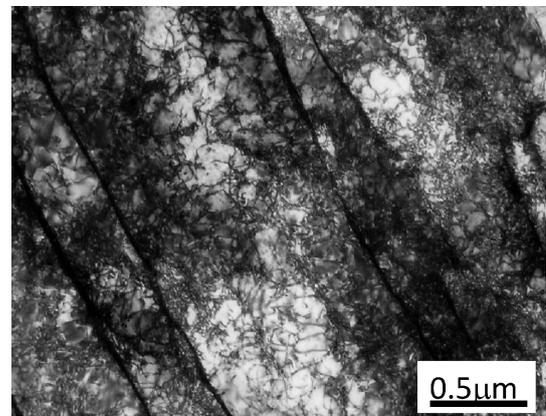


図2・6 ラスマルテンサイトの透過電顕組織(Fe-1.5%Mn)。

うになるが、その量は少なく主要な欠陥ではない。

図1・11(前号)で述べたように、C量が約0.6%以上の高炭素になると残留オーステナイトが存在するようになる。約0.4%C以下の低炭素鋼では、X線測定ではほとんど残留オーステナイトは検出されないが、ラスの境界にCが濃縮した非常に薄いフィルム状の残留オーステナイトが存在することがある。その成因は、ラスの変態温度が高温にあるのでCの拡散が容易におこり、変態後マルテンサイト中のCが周囲のオーステナイトに拡散して濃化し安定になったためである。

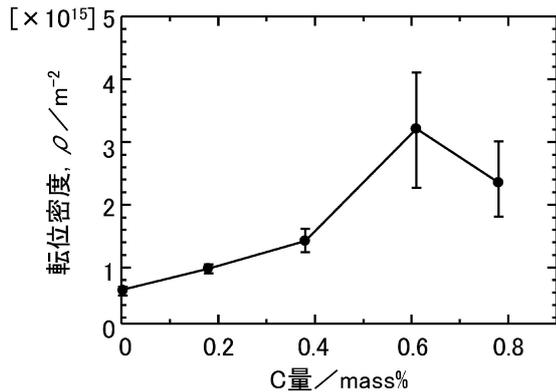


図2.7 Fe-C ラスマルテンサイトの転位密度におよぼすC量の影響(透過電顕による測定結果).

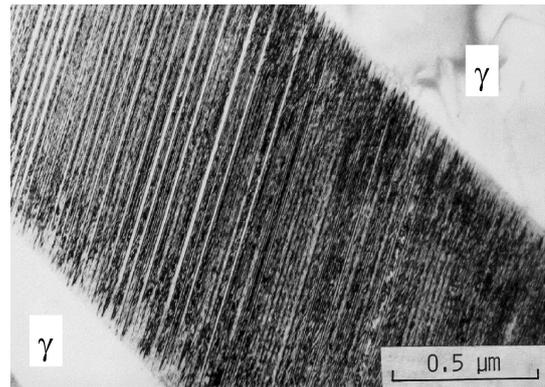


図2.8 薄板状マルテンサイトの透過電顕組織(Fe-30% Ni-0.42% C).

## 2.3 薄板状マルテンサイト

### 2.3.1 内部微視組織

薄板状マルテンサイトは、図2.8に示すように、界面が平滑で、その内部は薄い(112)双晶(約10~20 nm厚)が貫通した完全双晶マルテンサイトである。このマルテンサイトに特徴的なことは、マルテンサイトの周囲のオーステナイトに転位が存在していないこと、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ることである。ラスやレンズマルテンサイトでは、周囲のオーステナイトは変態歪により塑性変形を受け、多くの転位が存在する。

薄板状マルテンサイトは、晶癖面が $\{3\ 15\ 10\}_\gamma$ 、母相との結晶方位関係はG-T関係であり、現象論的理論から予想されるものとよく一致する。現象論的理論が合うのは、鉄合金の $\alpha'$ マルテンサイトの中では薄板状マルテンサイトだけである。このマルテンサイトが生成する合金としては、Fe-Ni-C、Fe-Ni-Co-Ti、Fe-Pt合金などが報告されており、いずれの合金でもbcc構造である。

### 2.3.2 薄板状マルテンサイトの変態挙動

レンズやラスマルテンサイトは核生成後最終の大きさまで瞬時に成長し、その後さらに冷却しても界面の移動度を失っているため成長しない(前号の図1.10参照)。しかし、薄板状マルテンサイトは、図2.9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る<sup>(2)</sup>。母相とマルテンサイトの界面が移動度を保持している理由は、界面の整合性が維持されているためで、それにはマルテンサイト変態時に母相が塑性変形しないことが関与していると考えられる。この界面の可逆的な移動によりマルテンサイトが成長・収縮するという性質は、Ti-Niなどの非鉄の形状記憶合金の熱弾性マルテンサイトの特徴と同じで、薄板状マルテンサイト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する。

## 2.4 レンズマルテンサイト

### 2.4.1 レンズマルテンサイトの生成挙動

レンズマルテンサイトは $M_s$ 点で一度に多量のマルテンサ

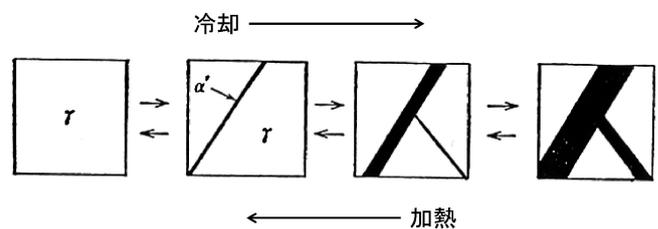


図2.9 薄板状マルテンサイトの冷却・加熱時の正変態・逆変態挙動。

イトが爆発的に生成し、図1.3(前号)に示したように稲妻状を呈する。これをバースト現象といい、 $M_s$ 点の代わりに $M_b$ 点と呼ばれることもある。また、図1.10(前号)に示したように、 $M_s$ 直下で生成したものはオーステナイトの粒界から粒界まで瞬時に成長するので、マルテンサイトの大きさはオーステナイトの粒径に支配される。ところが温度低下によって変態が進行すると、最初のマルテンサイトによって分割されたオーステナイト内で変態が次々とおこる。このような分割効果のために変態の後期に生成するマルテンサイトは非常に小さくなる。ラスマルテンサイトの場合には、図2.2(b)に示したように、一つのラスの近傍に次々と新しいラスが生成し、オーステナイトの分割効果がないので、ラスの大きさはオーステナイト粒径に依存しない。

### 2.4.2 内部微視組織

レンズマルテンサイトは、図2.10(a)のように界面は凸レンズ状に湾曲しており、生成温度( $M_s$ 点)が高くなるほど凹凸を呈して不規則になる。内部微視組織はラスや薄板状に比べて非常に複雑で、図2.10(b)に示したように中央部の完全双晶から成るミドリブ(通常0.5~1.0 μm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、さらにその外側の転位が存在する非双晶領域、の3つの領域から構成されている。レンズマルテンサイトの界面は平滑でないので、習慣的に中央の薄い板状のミドリブを晶癖面とみなして解析されている。

双晶領域(図2.10(c))では、ミドリブから外周部に行くにつれて双晶密度が徐々に小さくなる。非双晶部では、図2.

10(d)に示すように、複数種類の直線的な転位(らせん転位)が存在し、絡み合ったセル状の転位が存在するラスマルテンサイト(図2・6)とはその様相が大きく異なる。

レンズマルテンサイトの、成長に伴う内部組織の変化は図2・11<sup>(7)</sup>のように考えられる。レンズマルテンサイトでも変態初期にはまず薄板状マルテンサイトが生成し、その後瞬時に側面への成長がおこる。このとき、変態時の発熱による局所的な温度上昇によって格子不変変形の様式が双晶からすべりに変化して、双晶領域および非双晶領域が形成される。さらに非双晶領域の転位組織も変化する。双晶領域に近いところでは図2・10(d)のような直線的な複数組のらせん転位が存在する。一方、界面近傍になるとラスと同様の湾曲し絡み合った転位が存在するようになり、これは周囲のオーステナイトに導入された転位がマルテンサイト内に受け継がれたものである<sup>(7)</sup>。この結果は、ラスマルテンサイトの絡み合ったセル状の転位組織(図2・6)の本性は、変態歪を緩和するために母相に導入された転位が受け継がれたものであることを示唆するものである。

図2・11に示したような成長に伴う内部微視組織の変化に対応して、ひとつのレンズマルテンサイトでもミドリブ近傍

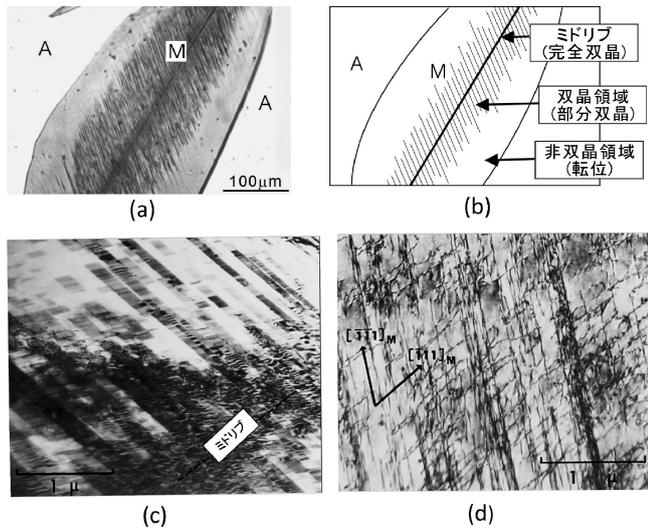


図2・10 レンズマルテンサイト：(a), (b)光顕組織(Fe-31%Ni-0.28%C, 5%ナイトール腐食)とその説明図, (c), (d)透過電顕組織(Fe-33%Ni)。

では結晶方位関係がG-T関係を満たしているが、界面に向かうにつれてK-S関係に徐々に変化していく<sup>(8)</sup>。また、 $M_s$ 点が高いレンズマルテンサイトの界面は不規則な凹凸状を呈し、ラスマルテンサイトの晶癖面に近い $\{111\}_\gamma \sim \{225\}_\gamma$ のファセットを持つようになる<sup>(7)</sup>。このような観察結果より、鉄合金の $\alpha'$ マルテンサイトの形態を支配する本質的な因子は格子不変変形の様式であり、双晶変形がおこれば薄板状が、すべり変形が起こればラスの形態になると結論できる<sup>(9)</sup>。

### 3. 加工誘起マルテンサイト変態と関連現象

#### 3・1 加工誘起マルテンサイト変態

##### 3・1・1 準安定オーステナイトと加工誘起マルテンサイト変態

マルテンサイト変態は $M_s$ 点まで冷却されて開始する。しかし、図2・12に示した様に、 $T_0$ 以下の温度ではマルテンサイトの方がオーステナイトよりも安定でありマルテンサイト変態の駆動力は発生しているが、 $T_0 \sim M_s$ の間では変態の駆動力が変態をおこさせるに必要な駆動力( $\Delta G_{M_s}^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ )よりも小さいため、変態はおこらない。このような熱力学的に不安定な状態のオーステナイトを準安定オーステナイトという。例えば、18-8オーステナイト系ステンレス鋼(18%Cr-8%Ni)

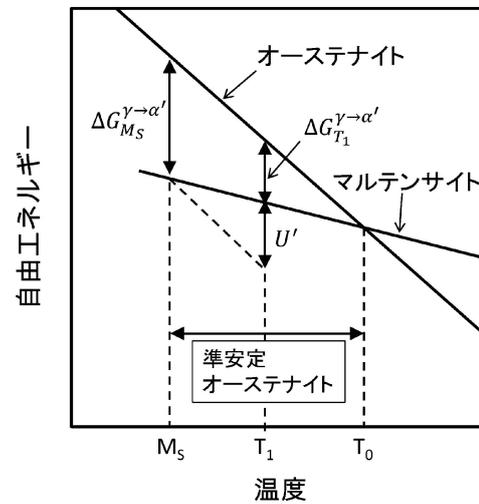


図2・12 オーステナイトとマルテンサイトの自由エネルギーと駆動力の説明図。

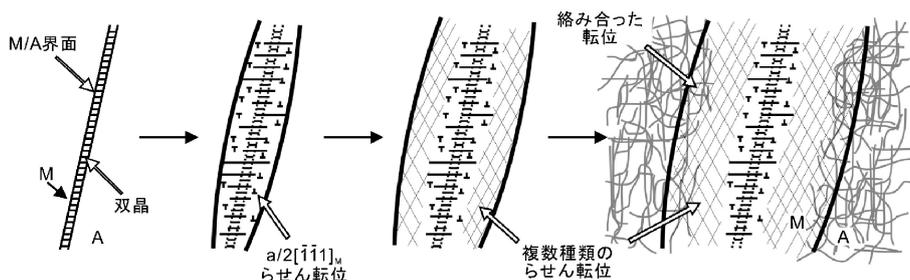


図2・11 Fe-Ni レンズマルテンサイトの生成・成長時の内部組織変化。

は室温では準安定オーステナイトである。

準安定オーステナイトに引張または圧縮によるせん断応力がかかると、これが一種の駆動力として作用し、変態がおこる。この様な応力の作用による駆動力を力学的駆動力という。これに対して図2・12に示したような自由エネルギー差によって発生する駆動力を化学的駆動力という。M<sub>S</sub>点以上の温度でも、例えば図2・12の温度 T<sub>1</sub> では、化学的駆動力 ΔG<sub>T<sub>1</sub></sub><sup>γ→α</sup> と力学的駆動力 U' の和が ΔG<sub>M<sub>S</sub></sub><sup>γ→α</sup> に等しくなると、マルテンサイト変態が加工によっておこる。この現象を加工誘起マルテンサイト変態と呼ぶ。

### 3・1・2 力学的駆動力

力学的駆動力は、付加応力がマルテンサイト変態時に発生するせん断変形になした仕事と等しいと考え、次のようにして見積もることができる<sup>(10)</sup>。

図2・13(a)に示すように、マルテンサイト変態によるせん断ひずみ量 P を、晶癖面での変態せん断量 γ<sub>0</sub> と晶癖面に垂直方向の膨張量 ε<sub>0</sub> に分解し、単純引張または圧縮時の変態誘起に寄与する力学的駆動力(U)をせん断応力による仕事(τγ<sub>0</sub>)と静水圧的応力による仕事(σε<sub>0</sub>)の和と考え、

$$U = \tau\gamma_0 + \sigma\varepsilon_0 \quad (1)$$

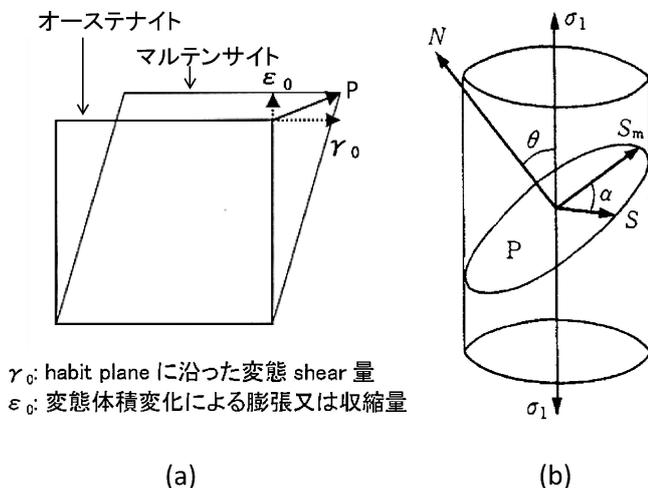
で示す。ここに、τは晶癖面において変態せん断方向にかかるせん断応力、σは晶癖面法線方向に働く応力である。なお、Fe-Ni合金のマルテンサイトでは、変態せん断量 γ<sub>0</sub> は約0.20、膨張量 ε<sub>0</sub> は0.04程度である<sup>(10)</sup>。

図2・13(b)に示すように σ<sub>1</sub> 方向に外力 σ<sub>1</sub> が作用したとき、τ および σ は

$$\tau = \frac{1}{2} \sigma_1 \sin 2\theta \cos \alpha \quad (2)$$

$$\sigma = \pm \frac{1}{2} \sigma_1 (1 + \cos 2\theta) \quad (3)$$

で与えられる。式(3)で σ<sub>1</sub> が引張応力のとき+、圧縮のとき-である。θは晶癖面(図2・13(b)のP)法線(N)と応力軸のなす角、αは晶癖面上の最大せん断応力の方向(S<sub>m</sub>)と変態せ



γ<sub>0</sub>: habit plane に沿った変態 shear 量  
ε<sub>0</sub>: 変態体積変化による膨張又は収縮量

図2・13 (a)マルテンサイト変態に伴う変態歪, (b) 応力と変態せん断変形の関係。

ん断の方向(S)のなす角である。式(2), (3)を式(1)に代入して、外力 σ<sub>1</sub> による力学的駆動力は、

$$U = \frac{1}{2} \sigma_1 \{ \gamma_0 \sin 2\theta \cos \alpha \pm \varepsilon_0 (1 + \cos 2\theta) \} \quad (4)$$

となる。多結晶試片はランダムな方位の結晶粒から成るので、変態開始時には U が最大になる方位のマルテンサイト晶が生成すると考えられる。U が最大になるのは、α=0, θ=θ' (θ'は dU/dθ=0 を満たす θ の値)の時であるから、

$$U' = \frac{1}{2} \sigma_1 \{ \gamma_0 \sin 2\theta' \pm \varepsilon_0 (1 + \cos 2\theta') \} \quad (5)$$

が、多結晶の場合の力学的駆動力とみなせる。γ<sub>0</sub>=0.2, ε<sub>0</sub>=0.04 の場合には、引張変形するとき θ'=39.5°, 圧縮変形するとき θ'=50.5°となる<sup>(10)</sup>。

### 3・1・3 変態開始応力と温度の関係

図2・12に示したように、マルテンサイト変態の駆動力 ΔG<sub>M<sub>S</sub></sub><sup>γ→α</sup> は T<sub>0</sub> より温度が低下するにつれて、ほぼ直線的に増加するので、M<sub>S</sub>点以上で加工誘起変態を起こさせるに必要な力学的駆動力 U' は、M<sub>S</sub>点より温度が上昇するにつれて直線的に大きくなる。式(5)に示したように U' は外部応力 σ<sub>1</sub> の1次の関数であるので、変態開始に必要な応力は加工温度上昇に伴い直線的に大きくなる。

図2・14に、マルテンサイト変態開始応力および母相オーステナイトの降伏応力と加工温度の関係を示す。マルテンサイト生成に必要な応力は M<sub>S</sub>点から温度上昇と共に直線的に上昇していくのに対して、オーステナイトの降伏応力は低温になるほど大きくなるので、両者はある温度で交差する。両者の応力が等しくなる温度を M<sub>S</sub><sup>σ</sup> と呼ぶ。M<sub>S</sub>-M<sub>S</sub><sup>σ</sup>間の温度では、オーステナイトが降伏する前に、つまり母相が弾性変形状態でマルテンサイトが生成するのに対し、M<sub>S</sub><sup>σ</sup>-M<sub>d</sub>間で変形すれば、最初にオーステナイトの降伏がおこり、塑性変形により加工硬化して変態開始応力に達すると、マルテンサイトが生成することになる。前者を応力誘起変態、後者をひずみ誘起変態、と呼んで区別している。後述するように、鉄合金の形状記憶効果は M<sub>S</sub>-M<sub>S</sub><sup>σ</sup>間の応力誘起変態により、マルテンサイト変態誘起塑性(TRIP)現象は M<sub>S</sub><sup>σ</sup>-M<sub>d</sub>間のひずみ誘起変態により発現する。

M<sub>S</sub><sup>σ</sup>-M<sub>d</sub>間のマルテンサイト変態開始応力は図2・14に示し

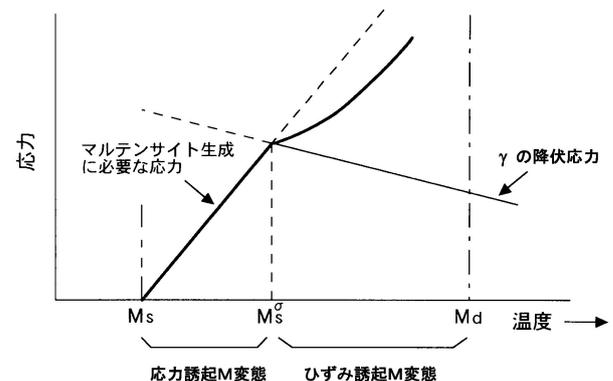


図2・14 マルテンサイト変態開始応力の温度による変化。

たように直線関係からずれて少し小さくなることが実験的に確かめられている。これは、オーステナイトが塑性変形することにより、マルテンサイトの核が形成されたり、局部的に応力集中がおこるためと考えられている。

加工誘起変態がおこる上限の温度  $M_d$  点は、原理的には図2・12の  $T_0$  温度に一致すべきであるが、実際には  $T_0$  よりも低い温度にある。それは、 $T_0$  近傍で変形すると変態開始に必要な応力が非常に大きくなるので、マルテンサイトが生成する前に材料が破断してしまうからである。このように  $M_d$  点は与えるひずみ量や加える応力によって変化し、 $M_s$  点のように一義的に決まるものではない。

## 3・2 TRIP 現象と形状記憶効果

### 3・2・1 TRIP 現象

加工誘起変態を利用すると材料の延性(均一伸び)や靱性が大きくなる。これを TRIP (Transformation-induced Plasticity: マルテンサイト変態誘起塑性)現象という<sup>(11)</sup>。準安定オーステナイトに引張変形を施すと、加工誘起マルテンサイトによって加工硬化が大きくなるため、くびれ(ネッキング)の進展が抑制され大きな均一伸びが得られる。また、クラック先端の応力集中部に適当なバリエーションのマルテンサイトが生成すると、変態時の外形変化によって応力集中が緩和されるため、靱性が向上する。

室温で TRIP 現象をおこさせるには、室温での変形中に適当な量のマルテンサイト変態がおこることが必要で、加工誘起変態に対するオーステナイトの安定度を最適に調整することが大切である。準安定オーステナイトの加工誘起変態に対する安定度を評価する指標として、 $M_d^{30}$  がよく用いられる。これは、オーステナイト単相の試料に0.30の引張真ひずみ(慣用ひずみで0.35)を与えた時に、組織の50%がマルテンサイトに変態する温度で、この温度が高温であるほど準安定オーステナイトが不安定であることを示す。一例として、オーステナイト系ステンレス鋼を対象にした下記のような式が提唱されている<sup>(12)</sup>。

$$M_d^{30}(^{\circ}\text{C}) = 551 - 462(\% \text{C} + \% \text{N}) - 9.2(\% \text{Si}) - 8.1(\% \text{Mn}) \\ - 13.7(\% \text{Cr}) - 29.0(\% \text{Ni} + \% \text{Cu}) - 18.5(\% \text{Mo}) \\ - 68.0(\% \text{Nb}) - 1.42(2.68 - 6.64 \times \log D)$$

ここに、 $D$  はオーステナイト結晶粒径( $\mu\text{m}$ )である。

### 3・2・2 形状記憶効果

様々な形態の鉄合金の  $\alpha'$  マルテンサイトの中で、薄板状マルテンサイトのみが、図2・9に示した様に冷却・加熱時の

界面の可逆的移動により成長、収縮がおこる。このような変態挙動は、Ti-Ni や Cu-Al-Ni 合金などの非鉄形状記憶での熱弾性マルテンサイトと同じであり、薄板状マルテンサイトが生成する Fe-Pt, Fe-Ni-C, Fe-Ni-Co-Ti, Fe-Ni-Si 合金は形状記憶効果を示す。同様に、形態が薄板状の  $\epsilon$  マルテンサイトも、図2・9のような正変態・逆変態挙動を示し、Fe-Mn-Si 合金が形状記憶効果を示すことが見いだされている。非鉄形状記憶合金の熱弾性マルテンサイトは冷却・加熱時の熱ヒステシス( $M_s$  点と  $A_s$  点の温度差)が数 $^{\circ}\text{C}$ ~数10 $^{\circ}\text{C}$ と小さいが、鉄系形状記憶合金では150 $^{\circ}\text{C}$ 程度とかなり大きいものから数10 $^{\circ}\text{C}$ という小さいものまで様々である。

非鉄形状記憶合金では、通常、室温でマルテンサイトを変形しその後加熱して逆変態をおこさせるが、鉄系形状記憶合金では準安定オーステナイトでの加工誘起マルテンサイト変態(図2・14の応力誘起変態)によって変形させることが必要である。この時、加工誘起変態と同時に母相のすべり変形がおこると完全な形状記憶効果は得られない。それゆえ完全な形状記憶効果出現のためには、母相の変形がおこらないこと、つまり母相オーステナイトの降伏強度ができるだけ大きいことが重要になる。今までに報告されている鉄系形状記憶合金は、いずれも母相の強度が大きいという共通点がある。形状記憶合金全般に関しては文献(13)を、鉄系形状記憶合金に関しては文献(14)を参照されたい。(完)

## 文 献

- (1) 牧 正志, 田村今男: 鉄と鋼, **67**(1981), 852-866.
- (2) 牧 正志, 田村今男: 日本金属学会会報, **23**(1984), 229-237.
- (3) 牧 正志: あたりあ, **48**(2009), 206-211.
- (4) 宮本吾郎: あたりあ, **49**(2010), 332-336.
- (5) 森戸茂一: ふえらむ, **14**(2009), 90-96.
- (6) S. Morito, J. Nishikawa and T. Maki: ISIJ Int., **43**(2003), 1475-1477.
- (7) A. Shibata, S. Morito, T. Furuhashi and T. Maki: Acta Mater., **57**(2009), 483-492.
- (8) A. Shibata, S. Morito, T. Furuhashi and T. Maki: Scr. Mater., **53**(2005), 597-602.
- (9) 柴田暁伸: あたりあ, **50**(2011), 254-258.
- (10) J. R. Patel and M. Cohen: Acta Met., **1**(1953), 531-538.
- (11) 田村今男: 鉄と鋼, **56**(1970), 429-445.
- (12) 野原清彦, 小野 寛, 大橋延夫: 鉄と鋼, **63**(1977), 772-782.
- (13) 大塚和弘: 合金のマルテンサイト変態と形状記憶効果, 内田老鶴圃, (2012).
- (14) 貝沼亮介: ふえらむ, **4**(1999), 230-237.