ラスマルテンサイトの階層組織におよぼす固溶元素の影響

Effect of Alloying Elements on the Morphology of Lath Martensite

森戸 茂一*
Shigekazu MORITO

Key Words: Steels, Crystallography, Morphology, Lath Martensite, Alloying Elements

1. はじめに

鉄鋼材料は社会基盤材料として現代社会に無くてはならない材料である。その要因は価格、大量生産が可能である、リサイクルしやすいなどいくつも存在するが、非常に広い機械強度レベルをカバーできるという点が非常に重要である。例えば、 α -Fe のフェライト単相組織の引張強さは数 100 MPa 程度であるが、 α' -Fe のマルテンサイトにすることで数 GPa 程度まで上昇する。また、このような広範囲の強度レベルを確保できるだけでなく、添加元素や組織の組み合わせにより様々な機械的性質を制御することも鉄鋼材料特有の利点である。

この様な多種多様な機械的性質を得ることが出来る理由は、Fe における特異な相変態にあるといわれている。一般的な相変態では粗な結晶構造を持つ高温相から密な結晶構造を持つ低温相に変態するが、Fe の場合は FCC 構造を持つオーステナイト (γ) から BCC 構造を持つ α という密な構造から粗な構造への相変態が存在する。この相変態が共析組織であるパーライトや急冷により得られるラスマルテンサイトといった組織の多様性を生んでいる。

特異な相変態より現れる鉄鋼材料の組織の中でも、 α' 相つまりマルテンサイト相は特徴的な組織を伴うことが知られている¹⁻³⁾。マルテンサイト変態自体は無拡散かつ原子同士が連携して相が変わる相変態の様式であり鉄鋼特有の相変態というわけではないが、FCC 構造の γ 相から BCC もしくは BCT 構造を持つ α' 相へのマルテンサイト変態には 1) 相変態時に体積膨張を伴う、2) 侵入型固溶元素が存在する場合は α' 相の強度が上昇する、3) 複数の形態を持つという他の合金系には無い特徴がある。この α' 相によって形成される組織の一つであるラスマルテンサイトは複雑に込み入った組織であるが、その基本単位であるマルテンサイト晶は厚さ 0.2 μm 程度の薄い木片 (lath) 状である⁴⁾。マルテンサイトラス (以降、ラス) 自身も他のマルテンサイト晶

と異なり、相変態時の歪みを緩和するために導入される変形 (格子不変変形) を異なるバーガースベクトルを持つ二種類の転位で担っており⁵⁾、高密度の転位を内包するなど特徴的である。

以上のように鉄鋼材料のラスマルテンサイトは鉄鋼特有の結晶構造や相変態様式から特徴的な形態と強度などの機械的特性を持っている。さらにラスマルテンサイトはラスの形態や γ 相との結晶方位関係に依存した組織となっている。このラスマルテンサイトの制御法はオースフォーム⁶⁾や γ 微細粒化⁷⁾ など γ 粒の制御、冷却速度の上昇による組織の微細化⁸⁾、炭素をはじめとする固溶元素による組織の微細化⁹⁾ が使われているが、そもそもなぜこのような組織が現れるのか不明な点が多い。

本稿ではラスマルテンサイトの組織形成の手がかりをつかむにはラスマルテンサイトの形態および結晶学的な特徴および相互関係を理解するところから始まると考え、これらの項目についての最近の知見を含めてまとめた。また、結晶学的観点から組織に対する添加元素の影響について述べていく。

2. マルテンサイトラスの結晶学

最初にラスマルテンサイトの最小構成単位であるラスの結晶学について考えてみる。高温相 (母相) である γ -Fe と低温相 (マルテンサイト相) である α' -Fe の間には最密面平行 $(111)\gamma // (011)\alpha'$ かつ最密方向平行 $[\bar{1}01]\gamma // [\bar{1}\bar{1}1]\alpha'$ の関係が有る。このような結晶方位関係を Kurdjumov-Sachs の結晶方位関係 (KSOR) という。実際の結晶方位関係は KSOR から数度ずれている¹⁰⁾ が、組織を考える上では KSOR であると考えて問題ない。この結晶方位関係はラスの形状と密接な関係が有る。Fig. 1 に示すラスの模式図通りラスは木片状であるが、その長手方向は γ と α' の共通最密方向と同一であり、板面も γ と α' の共通最密面と平行である¹¹⁾。(注: 実際のラスの晶癖面に関する報告は (111) から $(575)\gamma$ まで

* 島根大学大学院 総合理工学研究科 物理・材料科学領域 (〒 690-8504 島根県松江市西川津町 1060)
Shimane University, Department of Materials Science (1060 Nishikawatsu, Matsue, Shimane, 690-8504 Japan)

 Fig. 1 Schematic illustration of martensite lath in Fe-Ni-Mn alloy ¹¹⁾.

 Table 1 Twenty-four variants in Kurdjumov-Sachs orientation relationship ¹²⁾.

Variant No.	Close-packed plane parallel	Close-packed direction parallel	Rotation from Variant 1 [Axis] / Angle [deg.]
01		[101]γ/[111]α'	[-,-,-]/-
02		[101]γ/[111]α'	[0.577,0.577,0.577]/60.0
03	(111)γ/(011)α'	[011]γ/[111]α'	[0.000,0.707,0.707]/60.0
04	CP1	[011]γ/[111]α'	[0.000,0.707,0.707]/10.5
05		[110]γ/[111]α'	[0.000,0.707,0.707]/60.0
06		[110]γ/[111]α'	[0.000,0.707,0.707]/49.5
07		[101]γ/[111]α'	[0.577,0.577,0.577]/49.5
08		[101]γ/[111]α'	[0.577,0.577,0.577]/10.5
09	(111)γ/(011)α'	[110]γ/[111]α'	[0.615,0.186,0.767]/50.5
10	CP2	[110]γ/[111]α'	[0.739,0.463,0.490]/50.5
11		[011]γ/[111]α'	[0.933,0.354,0.065]/14.9
12		[011]γ/[111]α'	[0.357,0.603,0.714]/57.2
13		[011]γ/[111]α'	[0.354,0.933,0.065]/14.9
14		[011]γ/[111]α'	[0.490,0.463,0.739]/50.5
15	(111)γ/(011)α'	[101]γ/[111]α'	[0.738,0.246,0.628]/57.2
16	CP3	[101]γ/[111]α'	[0.659,0.659,0.363]/20.6
17		[110]γ/[111]α'	[0.659,0.363,0.659]/51.7
18		[110]γ/[111]α'	[0.719,0.302,0.626]/47.1
19		[110]γ/[111]α'	[0.186,0.767,0.615]/50.5
20		[110]γ/[111]α'	[0.357,0.714,0.603]/57.2
21	(111)γ/(011)α'	[011]γ/[111]α'	[0.955,0.000,0.296]/20.6
22	CP4	[011]γ/[111]α'	[0.302,0.626,0.719]/47.1
23		[101]γ/[111]α'	[0.246,0.628,0.738]/57.2
24		[101]γ/[111]α'	[0.912,0.410,0.000]/21.1

幅がある¹⁾。この板面は晶癖面(habit plane)と呼ばれており、マルテンサイト変態における母相とマルテンサイト相の異相界面となる¹⁾。

母相とマルテンサイト相との間に KSOR があることを述べたが、これは一つのγから結晶方位の異なるα'が現れる事を意味している。一つの母相から現れ、γとの結晶方位関係が同じかつ結晶方位が互いに異なるマルテンサイト晶を兄弟晶(variant)と呼ぶ。KSORの場合、最密面平行関係はγの最密面が4通り存在するので4種類となり、各共通最密面内で最密方向平行関係はγが3種類でα'が2種類な

 Fig. 2 Bain lattice corresponding in ferrous system: (a) γ and (b) α' phases ¹³⁾.

ので6通りとなる。これらを計算すると全部で24通りの兄弟晶が存在することになる。Table 1に各兄弟晶の結晶方位関係を示す¹²⁾。

次にγとα'の原子間の関係について考えてみる。マルテンサイト変態の特徴として、隣接する原子の関係は変態前後で変わらない事が挙げられる¹⁻³⁾。γからα'に変態する場合も同様で、変態前後でγとα'の単位格子に含まれる原子位置関係は変わらない。Fig. 2にγとα'の単位格子間の関係を示す¹³⁾。Fig. 2(a)と(b)はそれぞれγの単位格子を二つ並べた図とα'の単位格子を示し、Fig. 2(a)中に太線で示した格子がFig. 2(b)に示すα'の単位格子に変化する。また図中ではγおよびα'の単位格子ベクトル $a_\gamma, b_\gamma, c_\gamma$ と $a_{\alpha'}, b_{\alpha'}, c_{\alpha'}$ の方向をそれぞれ x, y, z および X, Y, Z と表記した。また、格子定数を $|a_\gamma|=|b_\gamma|=|c_\gamma|=a_0, |a_{\alpha'}|=|b_{\alpha'}|=a, |c_{\alpha'}|=c$ としている。Fig. 2ではαの格子ベクトル $[100]\alpha', [010]\alpha', [001]\alpha'$ はそれぞれ $1/2[1\bar{1}0]\gamma, 1/2[110]\gamma, [001]\gamma$ に対応する。このような結晶格子の対応を格子対応と呼び、γ-α'における格子対応をBainの格子対応という。Fig. 2で分かるとおりγとα'の格子対応では一つの共通の単位格子ベクトルがあり、その他のγとα'の単位格子ベクトルは共通単位格子ベクトル周りに45°の回転関係がある。この事は一つのγに存在するBainの格子対応の取り方は共通単位格子ベクトルの取り方と同じであることを示し、その数は $[100]\gamma \rightarrow [001]\alpha', [010]\gamma \rightarrow [001]\alpha', [001]\gamma \rightarrow [001]\alpha'$ の3種類となる。同一の格子対応を持つ兄弟晶を格子対応兄弟晶といい、γ-α'ではBainグループと呼称している¹⁴⁾。

3. ラスマルテンサイトの形態と結晶学

ラスマルテンサイトはサイズの異なる組織が階層構造を持って配列されていると解釈されている。Fig. 3に極低炭素鋼のラスマルテンサイトの顕微組織とその模式図¹⁵⁾を示す。ラスマルテンサイトは微細なマルテンサイトラスで構成されている。このラスが規則的に集まることによって階層組織が構成されている。この階層組織は大きい順に旧 γ 粒、パケット、ブロックと呼ばれている。旧 γ 粒は変態前の γ 粒であり、パケットは旧 γ 粒をいくつかの領域に分断する組織で、晶癖面が同じラスの集団である。写真を見ると細かい線状の模様が見えるが、それが晶癖面のトレースであり、このトレースが同じ方向を向いている領域をパケットと呼んでいる。ブロックはパケットを分断する組織で、結晶方位がほぼ同じラスの集団である。顕微鏡上でブロックは同じコントラストの領域として観察される。グレースケールでは判断しにくいときが多いが、カラーエッチングなどを使うと比較的に容易に判別できる¹²⁾。

続いて結晶方位関係と組織との関係を考察する。まず最大の組織単位である旧 γ 粒について見てみる。一つの γ から α' が現れる場合、その結晶方位は24通りしかない。その為、これらの α' 間の結晶方位関係は決まった値を持つ。一つの γ を基準とした標準ステレオ投影図上に $\langle 001 \rangle \alpha'$ を

Fig. 3 (a) Optical micrograph of lath martensite in ultra-low carbon steel and (b) corresponding illustration¹⁵⁾.

記録した図を Fig. 4 に示す。逆に Fig. 4 のような $\langle 001 \rangle \alpha'$ の分布を持つ α' の集団がある場合、それらの α' は一つの γ から生じたことを示している。この関係を使うと旧 γ 粒を同定することが出来る。近年、このような結晶学的な旧 γ 粒解析手法が発表され、様々な用途に応用されている¹⁶⁻¹⁹⁾。

パケットは「晶癖面が同じラスの集団」である。これをラスの結晶学的関係を使って書き直すと「同一最密面平行関係を持つラスの集団」となる。Fig. 5 は γ の標準ステレオ投影図上に $\{011\} \alpha'$ を記録した図である。この図には

Fig. 4 $\langle 001 \rangle \alpha'$ pole figure on γ standard stereo projection. Each number on the pole figure shows the variant number.

Fig. 5 $\{011\} \alpha'$ pole figure on γ standard stereo projection. Each number on the pole figure shows the variant number in CP1.

V01 から V06 の兄弟品の番号を記載している。Table 1 に示されるとおり $(111)\gamma$ に V01 から V06 までの $\{011\}\alpha'$ が集積している事が分かる。ここで α' に着目すると、この関係を持つ兄弟品群は同一最密面平行関係を持つ兄弟品の集団ということになる。Takayama らはこれを最密面グループ (Close-packed Plane group, CP group) と呼び、全てのパケットを CP グループで分類している¹⁴⁾。注意点としては、同一 CP グループに属していてもパケットは異なる場合がある事である。実際にパケットを同定する場合は、まず CP グループごとに観察領域を抜き出し、次に独立したパケットを同定することになる。

ブロックは結晶方位のほぼ同じラスの集団である。兄弟品の集団で「結晶方位のほぼ同じ」という事を考えると、どこまでを同じ結晶方位ととるかという問題が生じてくる。一般的には大角粒界は結晶粒間の結晶方位差が 15° 以上の粒界を指し、ブロックも同様に定義すると光顕でブロックと判断していた板状の組織がそれと対応する。ただ、この定義では一つのブロック中に 2 種類の兄弟品が含まれる可能性がある。実際に低炭素鋼ラスマルテンサイトではブロック内にこの 2 種類の兄弟品が含まれており、ブロック内で同じ兄弟品を持つラスが集積する傾向にある。このブロック内に現れる同一兄弟品に属するラスの集団をサブブロックと定義している¹²⁾。

最後に兄弟品間の結晶学的関係について考えてみる。一つのパケット内の兄弟品とブロックおよびサブブロックの結晶方位関係を Fig. 6 に示す。Fig. 6 の立体は α' の単位格子を示し、灰色で示された面は γ との共通最密面を示しており、矢印は γ との共通最密方向を示している。この兄弟品は CP グループ $l((111)\gamma//\{011\}\alpha')$ に属しており、各兄弟品間の結晶方位差は、太線で示す V01-02、V03-04、V05-06 が双晶の結晶方位関係 ($[1\bar{1}1]\alpha'/60.0^\circ$ もしくは $[011]\alpha'/70.5^\circ$)、破線で示す V01-03、V03-05、V05-01、V06-02、V02-04、V04-06 が双晶関係から 10° ずれた結晶方位関係 ($[011]\alpha'/60.0^\circ$)、細線で示す V06-01、V02-03、V04-05 が双晶関係から 20° ずれた結晶方位関係 ($[011]\alpha'/49.5^\circ$) そして一点鎖線で示す V01-04、V03-06、V05-02 が小角の結晶方位差を持つ組み合わせ ($[011]\alpha'/10.5^\circ$) となる。この中で小角の結晶方位差を持つ組み合わせは同一 Bain グループに属しており、ブロックはパケット内に存在する同一 Bain グループに属するラスの集団として理解することが出来る。実は、同一 Bain グループに属する兄弟品間の結晶方位差は大きくとも 20° 程度であり結晶方位差は小さい。特に V01-08 は V01-04 と同じく小角の結晶方位差を持ち、ラスマルテンサイトの組織成長過程で顕著に現れる傾向がある²⁰⁾。(注：この組み合わせは上部ベイナイトでも良く現れる。その為、同一 Bain グループに属するラスの集団は crystallographic packet²¹⁾ とも呼ばれている。) 同じ α' 相でもレンズや薄板状マルテンサイトの場合、パケットのような

Fig. 6 Schematic illustration showing the orientations of KS variants in CP1. Cube shows unit cell of martensite and grey plane and arrow in the cube indicate common close-packed plane and direction with austenite, respectively.

集団を作らず、V01-06-16-17 といった 4 種類の兄弟品で組織が構成される^{22,23)}。これらの 4 種類の組み合わせはマルテンサイト変態時に生じる変態歪みをもっとも効果的に緩和できる兄弟品の組み合わせになっている。

4. ラスマルテンサイトと炭素

ラスマルテンサイトは合金元素によって組織が大きく変化する。特に侵入型固溶元素による組織変化は顕著で機械的性質にも大きくかわるため多くの研究がされている。まず、結晶構造に関する知見を示す¹⁾。Fe-C 合金の場合、 γ 中には 2 mass% 程度まで C を固溶させることができるが、 α には 0.02 mass% 程度しか C を固溶出来ない。マルテンサイト変態では γ に固溶している C を格子間位置に固溶させたまま α' に変態する。このとき、FCC 構造の八面体位置にある C は Bain の格子対応を持ったまま BCC 構造の八面体位置に入ることになるので、歪み異方性の関係で α' の結晶構造は c 軸が伸びた BCT 構造になる。この BCT 構造は不安定になりそうだが、格子間の C による応力場により規則化が起こりこの構造は安定化する²⁴⁾。ただ、炭素量が 0.2 mass% 以下の場合、規則化が崩れ BCT から BCC 構造に変化する。はき出された C は転位や粒界に固着²⁵⁾ したりラス境界にある残留 γ に固溶²⁶⁾ したりする。

固溶 C 量の増加に伴い、格子定数だけでなく組織も変化する。Fig. 7 に固溶 C 量順に並べた Fe-C 合金ラスマルテンサイトの光顕組織を示す¹²⁾。Fig. 7(a) に示す Fe-0.2 mass% C 合金のラスマルテンサイトでは明瞭にパケットやブロックといった組織が観察できるが、Fig. 7(b) の Fe-0.4

Fig. 7 Optical micrographs of lath martensite in (a) Fe-0.18 mass%C, (b) Fe-0.38 mass%C and (c) Fe-0.61 mass%C alloys ¹²⁾.

mass%C 合金ではそれらが微細化していることが分かる。さらに **Fig. 7(c)** に示す Fe-0.6 mass%C 合金ではパケットやブロックといった組織が判別できなくなっている。

光顕では組織の判別が困難になっているが、走査型電子顕微鏡法 (Scanning Electron Microscopy, SEM) に後方散乱電子回折図形解析法 (Electron BackScatter Diffraction, EBSD) を組み合わせた観察手法で組織を判別することが可能である。変態集合組織解析用のソフトウェア ¹⁶⁾ も存在し、近

いうちに完全自動化された組織解析システムが現れると思うが、ここではあえて手動の解析方法について記載する。**Fig. 8** は高炭素ラスマルテンサイトを SEM/EBSD で測定した結果を示している。この試料は Fe-0.78 mass%C 合金で、熱処理は 1073 K で 0.6 ks の γ 化処理後に水中に焼入れ処理を施している。**Fig. 8(a)** 観察領域から一つの旧 γ 粒を抽出した図で、カラー表記の結晶方位図 (Orientation Imaging Map, OIM) 上にグレースケールで菊池図形明瞭度 (Image Quality, IQ) をのせている。この OIM は試料面法線方向と平行な結晶方位を色で示しており、結晶方位と色の関係は図中の標準ステレオ三角形で示している。**Fig. 8(b)** は **Fig. 8(a)** に示す領域を CP グループごとに色分けした図である。図中では CP1、2、3、4 をそれぞれ青、緑、黄、赤で示している。CP グループの抽出は **Fig. 8(c)** に示す **Fig. 8(a)** に対応する $\{011\}\alpha'$ 極点図を用いる。**Fig. 8(c)** の矢印で示した箇所が γ の $\{111\}\gamma$ 法線に対応するので、矢印で示した箇所を抽出して像を作成すると CP マップになる。(注：同一兄弟晶を持つラス間にも $1 \sim 5^\circ$ の方位差が存在する¹⁵⁾。この方位差により共通最密面に分布が生じる。その為、共通最密面を選択してデータを抽出すると同一 CP グループ以外の領域を選択することが多々ある。その際は $\langle 001 \rangle \alpha'$ 極点図や IQ マップを使ってデータの調整する必要がある。) パケットは独立した CP グループなので後で市販もしくはフリーの画像解析ソフトウェアで独立した領域を抽出することになる。**Fig. 8(d)** は **Fig. 8(a)** に示す領域を Bain グループごとに色分けした図である。図中では $[100]\gamma \rightarrow [001]\alpha'$ 、 $[010]\gamma \rightarrow [001]\alpha'$ 、 $[001]\gamma \rightarrow [001]\alpha'$ の Bain グループをそれぞれ青、緑、赤で示している。Bain グループの抽出は **Fig. 8(e)** に示す **Fig. 8(a)** に対応する $\langle 001 \rangle \alpha'$ 極点図を用いる。**Fig. 8(e)** の青、緑、赤の円で示した $\langle 001 \rangle \alpha'$ が γ の $\langle 001 \rangle \gamma$ 方位に対応するので、円で示した箇所を抽出して像を作成すると Bain マップになる。ブロックはパケット内に存在する同一 Bain グループに属するラスの集団なので、**Fig. 8(c)** で示した CP マップを使って単一 CP グループだけデータを取り出して Bain マップを作成すればブロックを抽出できる。**Fig. 8(f)** は CP2 グループを兄弟晶ごとに色分けした図 (Variant マップ) である。図中の強調色はそれぞれ V07 = 赤、V08 = 水色、V09 = 緑、V10 = 桃色、V11 = 青、V12 = 薄緑を示す。極低炭素鋼や低炭素鋼の場合、V07-10、V11-08、V09-12 の兄弟晶もしくはサブブロックの組み合わせが板状のブロックとして認識できるが、この試料のような中・高炭素鋼の場合はサブブロックの組み合わせは目立たず、板状の形態も認識できなくなっている²⁷⁾。

上記に示した解析結果から、**Fig. 9** に示すラスマルテンサイトの模式図を得ている¹²⁾。極低炭素鋼や低炭素鋼の場合、**Fig. 9(a)** に示すようにまず旧 γ 粒があり、それを分割するように晶癖面が同じラスの集団であるパケットが存在する。また、パケットを分割するように板状で結晶方位

Fig. 8 (a) Orientation imaging, (b) CP, (d) Bain and (f) variant maps in the prior austenite grain and corresponding (c) $\{011\}\alpha'$ and (e) $\langle 001 \rangle \alpha'$ pole figures in Fe-0.8 mass% C alloy.

Fig. 9 Schematic illustrations showing lath martensite structure in (a) ultra-low and low carbon and (b) high carbon steels¹²⁾.

がほぼ同じラスの集団であるブロックが存在する。そのブロックを同じ兄弟晶の集団であるサブブロックが分割している。Fig. 9(b) に示す中・高炭素鋼の場合も極低・低炭素鋼と同様に旧 γ 粒、パケット、ブロックが存在しているが、パケットやブロックは微細になっている。サブブロックは観察できないため模式図から省いている。これにより、中・高炭素鋼のブロックの定義は単一兄弟晶を持つラスの集団としている。

Fig. 9 の定義では中・高炭素鋼のラスマルテンサイトに含まれるブロックを同一兄弟晶を持つラスの集団としているが、どの炭素量で低炭素と高炭素マルテンサイトを分けるかははっきり定義されていない。その意味ではラスマルテンサイトにおいても炭素量にかかわらずブロックを「パケット内の同一 Bain グループを持つラスの集団」と再定義すべきと考えている。その他にもベイナイトの解析などから Bain グループが機械的特性を評価する上で重要であるという報告や²⁷⁾、Bain グループと CP グループの組織サイズが逆転するといった報告¹⁴⁾ がされており、マルテンサイト、ベイナイト含めて組織全体の定義を再考する必要があると考えている。

5. 侵入型固溶元素の影響についての定量評価

前章に示したように局所結晶方位解析技術により C 量が増加しても組織サイズを正確に測定することが出来るようになった。これにより組織サイズの定量評価が容易に行えるようになり、組織とそれを制御する諸因子の関係を調べることが出来るようになった。Fig. 10 は Fe-C と Fe-N 合

Fig. 10 Effect of carbon and nitrogen contents on (a) packet size and (b) block thickness²⁸⁾. The packet size and block thickness are divided by the prior austenite grain size.

金のパケット径およびブロック厚と固溶元素の濃度のグラフ²⁸⁾である。一般に同じ侵入型固溶元素である C と N は、原子分率濃度に対する変態点や格子定数の変化は同じであると報告されている¹⁾。また組織に関しても大きな差はないという報告が有る²⁹⁾。実際に Fig. 10(a) に示すパケット径を見る限り C および N の増加と共にパケット径は減少しており、C と N の間に大きな差は見られない。一方、Fig. 10(b) に示すブロックも同様に侵入型固溶元素の増加と共に減少しているが、N の方がより微細化している事が分かる。この原因は母相における N の固溶強化能が高く³⁰⁾ ブロックが発達しにくくなるためと考えている。ただ、マルテンサイト系ステンレス鋼では 0.1 mass%C に 0.3 mass% の N を添加してもブロック厚に大きな変化はないという結果が報告³¹⁾ されており、今後 C と N の複合添加も含めたより詳細な研究が必要である。

最近では C 量による兄弟晶の配列についての研究も行われている。Fig. 5 で述べたとおり、パケット内の兄弟晶の結

Fig. 11 Variant pairing tendency vs. the carbon content based on the experimental results from Ref. 33.

晶方位関係には特徴があり、方位差を (011) α' 周りに固定すれば V01 に対する V02、V03 か 05、V04、V06 の隣接率を測定することが出来る³²⁾。この方法でパケット内のブロック配列について解析した結果を以下に記載する。まず、極低炭素鋼の場合は V01-04 の割合は他の組み合わせより 6 倍程度高い。その他の高角ブロック境界を見ると V01 の隣に現れる兄弟晶はほぼ V02: V03+05: V06=1: 2: 1 となり、ほぼ等価になる。この割合で兄弟晶が現れる事は、サブブロックを含むブロックが特定の結晶方位を持つ兄弟晶を選択せずランダムに存在する事を示している。炭素量の増加によりこのバランスは崩れ、V01-04 の割合の低下および V01-02 の割合上昇が観察される。最近、結晶方位データから全ての兄弟晶の番号を特定することが出来るようになりパケット間の関係も含めた解析結果が出てきた。Fig. 11 は固溶 C 量の増加に伴う兄弟晶の隣接傾向の変化を示した図である³³⁾。従来の報告通り C 量の増加に伴い V01-04 の割合の低下および V01-02 の割合上昇が観察されるが、V01-02 の組み合わせは 1.2 mass%C を頂点にそれ以降低下している。一方、V01-16 の頻度が 0.8 mass%C 以降上昇している。この組み合わせはレンズマルテンサイトにおける兄弟晶の組み合わせであり、実際にレンズマルテンサイトが観察されている。他にも上部ベイナイトで良く現れる V01-08 の組み合わせが極低炭素鋼ラスマルテンサイトで見られているなど、新しい知見が得られている。

6. 置換型固溶元素の効果

ラスマルテンサイトの組織におよぼす置換型固溶元素の影響についても多くの研究がされているが 1970 年代のものが多く、合金元素の組成を系統的に変えるような研究は少

Fig. 12 Relationship between the prior austenite grain size and the block thickness in quenched martensite in Fe-0.2 mass%C and Fe-0.2 mass%C-2 mass%Mn alloys³⁶⁾.

ない。その理由として侵入型固溶元素と比べ組織におよぼす影響が少ないため、再度系統的に測定する必要がないと考えられていることある。実際に 1.5 mass% と 3.1 mass%³⁴⁾ の Mn を添加した極低炭素鋼のパケット、ブロック、サブブロックおよびラスのサイズに大きな差はなく、兄弟晶の並びや結晶方位関係も大きな違いはなかった。Ni に関してはマルエージング鋼の研究のため多くの研究がされており、ブロックが発達した組織であることや細かいパケットが観察されることが報告されている³⁵⁾。ただ、ブロックの並び方などの結晶学的には大きな違いは見られていない³⁴⁾。

前節で Mn は組織に大きな影響を与えないと記したが、それは極低炭素鋼のときで、炭素が添加されるとその組織は大きく変化する。Fig. 12 は Fe -0.2 mass%C と Fe -0.2 mass%C -2 mass%Mn 合金ラスマルテンサイトの旧 γ 粒径とブロック厚の関係を示した図である³⁶⁾。この図を見ると、Mn を添加した合金の方が明らかにブロック厚の微細化が起こっていることが分かる。同様な図をパケットサイズで作成しても全く差が無く、パケットサイズには殆ど影響を与えていないことが分かる^{35,36)}。この様なブロックの微細化は C と Mn の相互作用による母相の硬化が原因ではないかと考えている。

7. おわりに

ラスマルテンサイトは鉄鋼材料に現れる組織としてだけでなくマルテンサイト変態により現れる組織の中でも特にユニークな組織である。鉄鋼材料の α' 相は、多量の C や N を固溶した γ 相からマルテンサイト変態することで、本来なら固溶出来ない量の C や N を格子間に配列させて固溶させる事が出来、C や N によって組織も微細化されるため、強度と靱性に恵まれている。しかし、ラスマルテンサイトの組織と固溶元素との関係だけ見ても不明な点が多く、こ

の組織を使いこなしていないというのがよく分かる。今後、ラスマルテンサイトに関して理論的な解析が進む事を期待する。

引用文献

- 1) 西山善治：“マルテンサイト変態 基本編”、丸善、(1979).
- 2) C.M. Wayman、清水謙一訳：“マルテンサイト変態の結晶学”、丸善、(1969).
- 3) J.W. Christian: "The theory of transformations in metals and alloys", Elsevier Science, UK, (2002).
- 4) A.R. Marder, G. Krauss: Trans. ASM, 62 (1969) 957-964.
- 5) T. Moritani, N. Miyajima, T. Furuhashi, T. Maki: Scripta Mater., 47 (2002) 193-199.
- 6) V.F. Zackay: Mater. Sci. Eng., 25 (1976) 247-261.
- 7) S. Morito, H. Saito, T. Ogawa, T. Furuhashi, T. Maki: ISIJ Int., 45 (2005) 91-94.
- 8) 津崎兼彰、牧正志：日本金属学会誌、45 (1981) 126-134.
- 9) 牧正志、田村今男：鉄と鋼、67 (1981) 852-866.
- 10) P.M. Kelly, A. Jostons, R.G. Blake: Acta Metall.Mater., 38 (1990) 1075-1081.
- 11) K. Wakasa, C.M. Wayman: Acta Met., 29 (1981) 973-990.
- 12) S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhashi, T. Maki: Acta Mater., 51 (2003) 1789-1799.
- 13) 大塚和弘：“合金のマルテンサイト変態と形状記憶効果”、内田老鶴園、(2012).
- 14) N. Takayama, G. Miyamoto, T. Furuhashi: Acta Mater., 60 (2012) 2387-2396.
- 15) S. Morito, X. Huang, T. Furuhashi, T. Maki, N. Hansen: Proc. of 25th Risø Int. Symp. on Mater. Sci., (2004) 453-458.
- 16) C. Cayron: J. Appl. Cryst., 40 (2007) 1183-1188.
- 17) G. Miyamoto, N. Iwata, N. Takayama, T. Furuhashi: Acta Mater., 58 (2010) 6393-6403.
- 18) M. Abbasi, T.W. Nelson, C.D. Sorensen, L. Wei: Mater. Char., 66 (2012) 1-8.
- 19) H.A. Pham, T. Ohba, S. Morito, T. Hayashi: submitted to Mater. Trans.
- 20) 張朔源、森戸茂一、小溝裕一：鉄と鋼、97 (2011) 399-405.
- 21) A. Lambert-Perlade, A.F. Gourgues, A. Pineau: Acta Mater., 52 (2004) 2337-2348.
- 22) H. Okamoto, M. Oka, I. Tamura: Trans. JIM, 19 (1978) 674-684.
- 23) J.C. Bokros, E.R. Parker: Acta Metall., 11 (1963) 1291-1301.
- 24) C. Zener: Phys. Rev., 74 (1948), 639-647.
- 25) G. Krauss: Mater. Sci. Engin. A, 273-275 (1999) 40-57.
- 26) S. Morito, K. Oh-ishi, K. Hono, T. Ohba: ISIJ Int., 51 (2011) 1200-1202.
- 27) S. Morito, Y. Edamatsu, K. Ichinotani, T. Ohba, T. Hayashi, Y. Adachi, T. Furuhashi, G. Miyamoto, N. Takayama: J. Alloys and Comp., (2012) doi:10.1016/j.jallcom.2012.02.004.
- 28) 森戸茂一：“平成 19 年度材料科学研究助成報告書”、材料科学研究助成基金、(2009).
- 29) A. Van Gent, F.C. Van Doorn, E.J. Mittemeijer: Metall. Trans. A, 16A (1985), 1371-1384.
- 30) 村田威雄ら：“鋼の物性と窒素”、アグネ技術センター、(2005).
- 31) ゴフィンキンルアン、中島孝一、土山聡宏、高木節雄：鉄と鋼、98 (2012) 25-31.
- 32) 森戸茂一、古原忠、牧正志：2005 年第 136 回日本金属学会講演概要集 (2005) 386.
- 33) A. Stormvinter, G. Miyamoto, T. Furuhashi, P. Hedströma, A. Borgenstam: Acta Mater., 60 (2012) 7265-7274.
- 34) S. Morito, X. Huang, T. Furuhashi, T. Maki, N. Hansen: Acta Mater., 54 (2006) 5323-5331.
- 35) 牧正志、津崎兼彰、田村今男：鉄と鋼、65 (1979) 515-524.
- 36) S. Morito, H. Yoshida, T. Maki, X. Huang: Mater. Sci. Eng. A, 438-440 (2006) 237-240.