強磁場を用いることによって 鉄鋼材料のマルテンサイト変態の 核生成サイトについて何が分かったか？

柴田 浩 司*

1. はじめに

マルテンサイトは何らかの格子欠陥上で核生成すると考えられている。しかし、どのような格子欠陥がどのように核生成に関与しているかは、ほとんど分かっていない⁽¹⁾。ここで、仮に甲という格子欠陥がマルテンサイト変態の核生成サイトとなる場合のことを考える。小角粒界、大角粒界、対応粒界等々で結晶粒界のエネルギーが異なるように、甲のマルテンサイト変態を助けるエネルギー(本解説では核生成サイトのエネルギーと呼ぶ)は単一な値ではなく、小さなものから大きなものまで、分布をもって存在しているのに違いない。図1はそうした核生成サイトのエネルギー分布の1つの例を模式的に示したものである。横軸が核生成サイトのエネルギーで、右に行くほどエネルギーが大きくなり、小さな駆動力で核生成できるサイトである。実際の分布曲線はもっと複雑な形状をしているものと考えられる。何故ならば、種類の異なる格子欠陥である乙や丙は、他の形の分布曲線を示す可能性もあり、これら甲、乙、丙などのエネルギー分布曲線が重なって核生成に寄与すると考えられるからである。

いま、図1に示されるようなエネルギー分布を示す格子欠陥を有する鋼を、変態点以下の温度 T に冷却したときある量のマルテンサイトが生成したとする。この時、図中のAで示される値より大きなエネルギーを有するサイトからマルテンサイトが核生成したと考えられる。もし、外部から磁場をかけてやると、磁場は磁気エネルギー $\Delta G(\text{磁場})$ だけ変態の駆動力を大きくする⁽²⁾ので、Aよりも $\Delta G(\text{磁場})$ だけ小さな値のBより大きな核生成エネルギーを有するサイト

図1 単純化した核生成サイトのエネルギー $\Delta G(\text{サイト})$ の分布の例。

から核生成出来るようになる。そのためマルテンサイトの生成量が増す。したがって、いろいろな値の外部磁場の下で変態量を測定すれば、核生成サイトのエネルギー分布がどのような形をしているかを知ることができると考えられる。

本解説では、市販の304Lステンレス鋼と研究用に溶解した26Ni-4Cr鋼を用いて得られた研究⁽³⁾⁻⁽⁵⁾結果について紹介する。304L鋼と比べ26Ni-4Cr鋼は積層欠陥エネルギーが高い。また、304L鋼では体心立方晶の α' マルテンサイト(以下 α' と記す)以外に稠密六方晶の ϵ マルテンサイトも生じるが、26Ni-4Cr鋼では ϵ マルテンサイトは生じない。両鋼とも、室温に長時間保持しても、また室温で加工しても α' の生成は無視できる。77 Kに一定時間保持する間に一定時間磁場を付加し、その間生じた α' の量を測定した。

* 東京大学教授；大学院工学系研究科金属工学専攻(〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1)

What were Known about Nucleation Sites of Martensitic Transformation of Steels by Using High Magnetic Fields?; Koji Shibata (Department of Metallurgy, Univ. of Tokyo, Tokyo)

Keywords: martensite, fraction of transformation, steel, nucleation site, high magnetic field, solution treatment temperature, cooling rate, pre-strain, re-heating

2001年2月6日受理

図2 304L(I)鋼における、77 Kでの α' マルテンサイトの生成量に及ぼす磁場の強さと溶体化処理温度の影響。

図3 304L(I)鋼における、77 Kでの α' マルテンサイトの生成量に及ぼす磁場の強さと溶体化処理温度からの冷却速度の影響。

図4 304L 鋼の場合、核生成サイトのエネルギーの分布に及ぼす溶体化処理温度からの冷却速度の影響を表す模式図。

図5 26Ni-4Cr 鋼における、77 Kでの α' マルテンサイトの生成量に及ぼす磁場の強さと溶体化処理温度の影響。

図6 26Ni-4Cr 鋼における、77 Kでの α' マルテンサイトの生成量に及ぼす磁場の強さと溶体化処理温度からの冷却速度の影響。

2. 溶体化処理温度と溶体化処理温度からの冷却速度の影響

図2, 3に304L鋼における、77 Kでの α' 生成量に及ぼす溶体化処理温度、その温度からの冷却速度の影響を示す。溶体化処理温度が高くなるほど、冷却速度が速くなるほど α' 量が多くなる。外部磁場を大きくしていくと、初めのうちは α' 量が増えるが、磁場が大きくなると α' 量が飽和する傾向が見られる。図4は、図3の結果を参考にして描いた304L鋼の核生成サイトのエネルギー分布とその分布に及ぼす冷却速度の影響を表す模式図である。空冷を低い溶体化処理温度、水冷を高い溶体化処理温度に置き換えると、溶体化処理温度の影響を見ることができる。図5, 6に26Ni-4Cr鋼における、77 Kでの α' の生成量に及ぼす溶体化処理温度、その温度からの冷却速度の影響を示す。磁場が比較的小

さいところでは、304L鋼とは逆に、冷却速度が遅い空冷の場合、水冷の場合より α' がわずかに多く生じるように見られるが、304L鋼と比べ全体に溶体化処理温度、冷却速度の影響はずっと小さい。また、磁場を強くするとともに α' 量は増し、 α' 生成量が飽和するようには見られない。図7は、図6の結果を参考にして描いた26Ni-4Cr鋼の核生成サイトのエネルギー分布とその分布に及ぼす冷却速度の影響を表す模式図である。304L鋼の場合と比べて分布曲線の形がかなり異なる。溶体化処理温度の影響についても同様な図を描くことができる。

3. 室温における加工(前歪みの導入)の影響

図8に304L鋼の結果を示す(図2, 3の場合と異なる304L鋼を用いた)。室温で5%より大きい前歪みを与えると、77 Kに冷却・保持しても α' は生じなくなる。このことは、77

図7 26Ni-4Cr 鋼の場合、核生成サイトのエネルギーの分布に及ぼす溶体化処理温度からの冷却速度の影響を表す模式図。

図8 304L(II) 鋼における、77 K での α' マルテンサイトの生成量に及ぼす室温での前歪み量の影響。

K での保持中に 20.7 MA/m の強磁場を付与しても変わらない。マルテンサイト変態に及ぼす前歪みの影響に関しては、これまで多くの研究⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾がなされているが、Lagneborg⁽⁶⁾が、加工により核生成サイトが破壊されるためにマルテンサイト変態が生じにくくなるとしているのに対して、多くは⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾マトリックスが加工硬化することによりマルテンサイト変態が抑制されるからとしている。図9は、これらの考えを核生成サイトのエネルギー分布曲線上に模式的に表したものである。前者の考えが正しければ、図中の(a)のように、前歪みを与えた場合の変態量は、どんなに強い磁場をかけても前歪みを与えない場合より少い。一方、後者の理由により変態が抑えられるのであれば、図中の(b)のように、前歪みによって変態が抑えられても、磁場をかけることによって変態量はもとにもどるはずである。Shibata ら⁽⁵⁾は磁気エネルギー $\Delta G(\text{磁場})$ と加工硬化の効果の大きさを比較検討して、加工硬化によって変態が抑制されているのであれば、20.7 MA/m もの強磁場をかけることによってマルテンサイト変態が生じ得ることを示した。しかし、実際は図8に示され

図9 304L 鋼の核生成サイトのエネルギー分布に及ぼす前歪みの影響を表す模式図。(a)は前歪みによって核生成サイトが消滅するとする場合。(b)は、加工硬化により余計な駆動力が必要になるとする場合。

図10 磁場の大きさを変えたときの、77 K での α' マルテンサイトの生成量に及ぼす室温での前歪み量の影響(26Ni-4Cr 鋼)。

るように、20.7 MA/m もの強磁場をかけても α' は生じない。したがって、304L 鋼における前歪みによるマルテンサイト変態抑制は、加工硬化によるものではなく、核生成サイトが消滅する(核生成サイトとしての能力を失う)ことによるものであることが分かる。

しかし、26Ni-4Cr 鋼では図10に示すように様子が大きく異なる。すなわち、前歪みを大きくしていくとはじめは α' 量が減るが、さらに前歪み量を大きくすると α' 量が再び増加することが分かった。図11は、核生成サイトのエネルギーの分布を推察しやすいように、図10の結果を横軸を磁場にとって整理しなおしたものである。図12は、図11から推察される核生成サイトのエネルギー分布曲線である、溶体化処理ままの状態では、図7で示されるような分布曲線を示すサイトに加えて高い核生成のエネルギーを有する何らかのサイトが共存していること、このサイトはごく小さな前歪みに

図11 26Ni-4Cr 鋼における, 77 K での α' マルテンサイト生成量に及ぼす磁場の大きさと室温での前歪み量の影響.

図12 26Ni-4Cr 鋼の溶体化処理まま材(水冷)と前歪み材(室温)の核生成サイトのエネルギー分布を表す模式図.

より消滅することが分かる.

4. 溶体化処理後の再加熱の影響

304L 鋼では溶体化処理温度からの水冷により何らかの核生成サイトが導入されることを上に述べた. この水冷材をいろいろな温度で再加熱してから 77 K に冷却・保持して α' の量を測定すると, 図13に示すように再加熱温度によって α' 量に変化することが分かった. とくに 800 K 付近で再加熱すると, 77 K で 15.9 MA/m の強磁場をかけても α' が生成しなくなってしまう. 再加熱の温度と時間を変えて α' 量の変化を詳しく調べたところ, この現象は溶体化処理温度からの水冷によって生じた内部歪みあるいは内部応力が, 鉄, クロムあるいはニッケル原子の拡散によって消滅することによって生じることが分かった⁽³⁾. 一方, 26Ni-4Cr 鋼の場合は, 再加熱しても α' 量はほとんど変わらない. この鋼の場合も, 304L 鋼同様に溶体化処理温度からの水冷によって内部歪みあるいは内部応力は生じるとされるし, それらは再加熱によって消滅するであろう. しかし, 2章ですでに述べたように, 26Ni-4Cr 鋼の場合, 溶体化処理温度やその温度

図13 304L(II) 鋼における, 77 K での α' マルテンサイト生成量に及ぼす溶体化処理後の再加熱の影響(再加熱後水冷).

からの冷却速度が核生成サイトのエネルギー分布にほとんど影響を及ぼさないことが分かっている. そのため, そうした内部歪みあるいは内部応力が再加熱によって無くなっても, α' の核生成には影響を及ぼさない.

5. おわりに

相変態の核生成に関しては, マルテンサイト変態に限らず今なお不明な点が多く残されている. 本稿で述べたように, 強磁場を用いることによって, これまで分からなかったマルテンサイト変態の核生成サイトに関するいくつかの情報を得ることができた. しかし, 各種格子欠陥と核生成サイトのエネルギーとの間の定量的な対応関係や, 304L 鋼と 26Ni-4Cr 鋼とで核生成サイトのエネルギー分布の形が低エネルギー側で異なっている理由などについては不明なままである. 強磁場を用いてさらに精緻な研究を行うことによって, 一層詳しい情報が得られ, 相変態の核生成に関する知識がさらに深まることが期待される.

文 献

- (1) K. Tsuzaki, N. Harada and T. Maki: Supplement au J. de Physique 3, **5**(1995), C8-167-172.
- (2) T. Kakeshita, T. Saburi and K. Shimizu: Mater. Sci. Eng., **273-275**(1999), 21-39.
- (3) Y. Kohno, H. Konishi, K. Shibata, K. Watanabe and S. Awaji: Mater. Sci. Eng., **273-275**(1999), 333-336.
- (4) 村上善明, 柴田浩司, 渡辺和雄, 淡路 智: 熱処理, **35**(1995), 335-340.
- (5) K. Shibata, T. Shimozono, Y. Kohno and H. Ohtsuka: Mater. Trans., **41**(2000), 893-901.
- (6) R. Lagneborg: Acta Metall., **12**(1964), 823-843.
- (7) G. Ghosh and G. B. Olson: Acta Metall. Mater., **42**(1994), 3371-3379.
- (8) H. C. Fiedler, B. L. Averbach and M. Cohen: Trans. ASM, **47**(1955), 267-290.
- (9) P. M. Kelly and J. Nutting: J. Iron Steel Inst., **197**(1961), 199-211.