



入門講座

専門用語-鉄鋼材料編-1

マルテンサイト変態とマルテンサイト

津崎兼彰

Kaneaki Tsuzaki

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 助教授

Martensitic Transformation and Martensite

1 はじめに

マルテンサイト変態は鉄鋼材料にとって極めて重要な相変態です。それはいうまでもなく鋼を強く硬くするからです。鉄鋼材料に携わっている人でマルテンサイト変態という言葉聞いたことがない人はまず皆無でしょう。しかし、「マルテンサイト変態とは何ですか?」と問われた場合に、明確に答えるのはなかなか難しいのではないのでしょうか?

ここでは、これまでに筆者が学生諸君から受けた質問を基にしながら、マルテンサイト変態とは何か? またマルテンサイトとは何か? についてまとめてみることにします。

2 マルテンサイト変態

2.1 マルテンサイト変態は無拡散変態ですか?

そのとおり、マルテンサイト変態は無拡散変態(diffusionless transformation)です。炭素鋼を高温の γ 鉄(オーステナイト、fcc)状態から焼き入れすると原子の拡散が関与しないマルテンサイト変態が起こります。ここでオーステナイトは γ 鉄についたニックネームで、fccは面心立方晶のことです。

2.2 無拡散変態とはどんな変態ですか?

熱活性化過程による原子の各個運動(ランダムウォーク)を伴わない相変態が無拡散変態です。原子の各個運動を伴いませんから、試料が合金であっても変態前の母相と変態後の生成相で化学組成は同じです。また規則度も変化しません。さらに、変態前にとりに位置していた原子は変態中もそして変態後もとりに位置します。これを原子の一対一対応(atomic correspondence)があるといいます。

「無拡散変態では、したがってマルテンサイト変態では、原子同士が手をつないだまま結晶構造が変化する」ということができます。「マルテンサイト変態は原子の連携的な運動で起こる」と表現することがありますが、この「連携

的な」は「原子同士が手をつないだまま」という意味です。

2.3 マルテンサイト変態=無拡散変態ですか?

違います。マルテンサイト変態と無拡散変態の関係は図1のようになります。つまり、マルテンサイト変態 $\subset$ 無拡散

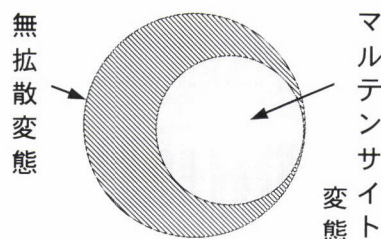


図1 マルテンサイト変態と無拡散変態の集合関係。マルテンサイト変態ではない無拡散変態もあります。

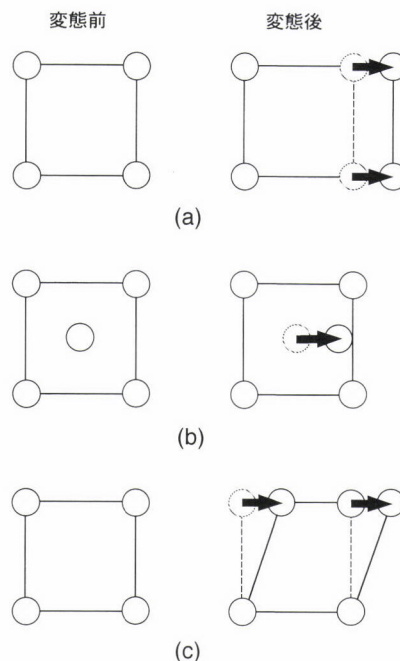


図2 無拡散変態における原子位置の移動の模式図。結晶構造変化に際してせん断(シアー)が起こる(c)がマルテンサイト変態に相当します。

散変態の関係にあります。例えば、図2(a)のような結晶格子が膨張（または収縮）のみを起こす相変態の場合、原子の運動は無拡散であっても、マルテンサイト変態とは呼びません。また図2(b)のように格子内で一部の原子のみがその位置を変えること（シャッフルといいます）によって起こる結晶構造変化も無拡散変態ですが、マルテンサイト変態ではありません。図2(c)のように、原子面の一様なずれ、せん断（シア）、によって結晶構造が変化する相変態がマルテンサイト変態です。

図2(a)に相当する無拡散変態は多くありませんが、すず(Sn)の体心立方正方晶(bct)からダイヤモンドキュービックへの変態が挙げられます。図2(b)に相当するものとしては、チタン合金の β 母相(体心立方晶;bcc)から ω 相への変態があります。ただし、鋼の場合に限ると図2(a)、(b)に相当する無拡散変態はありませんから、「鋼ではマルテンサイト変態＝無拡散変態である」といつてかまいません。

2.4 マルテンサイト変態はなぜせん断で起こるのですか？

じっくりと物事を考える丸暗記のきらいな学生諸君の質問です。講義の後で、「せん断で起こる無拡散変態がマルテンサイト変態であると習いましたが、ではなぜせん断を必要とするのですか？」と疑問を投げかけてくれます。次のように鋼を例にあげて説明して一応納得してもらいます。

鋼で現れるマルテンサイト変態における結晶構造変化はfcc→bcc(or bct)およびfcc→hcpで原子の積層の変化をとまいません。両者とも最密面がABCABCからABABABと変化します。2.2で示したように、無拡散変態では「原子同士が手をつないだまま」結晶構造が変化しなければなりません。原子同士が手をつないだまま原子の積層を変えようとすると図3に示すように原子面の一様なずれ、つまりせ

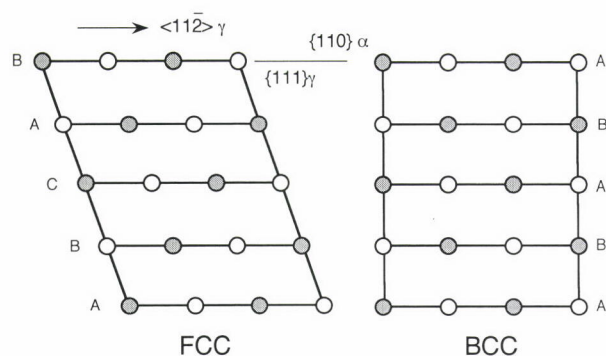


図3 面心立方晶(FCC)および体心立方晶(BCC)の原子の配列と積層の様子を示す模式図。紙面に垂直な方向はFCCでは $\langle 110 \rangle$ 方向、BCCでは $\langle 001 \rangle$ 方向となっています。FCCの $\{110\}$ 面の積層およびBCCの $\{001\}$ 面の積層はともにABAB・・・となっており、白丸と黒丸がそれぞれAとBの積層位置の原子を示しています。

ん断、が必要不可欠なことが容易に想像できませんか？このように「積層の変化を伴う無拡散変態は必然的にせん断を伴いますが、これがマルテンサイト変態である」ということができます。ご納得頂けたでしょうか。

2.5 マルテンサイト変態に大きな過冷却が必要なのはなぜですか？

図4の模式図のように同じ化学組成をもつ高温相と低温相の化学自由エネルギーが等しくなる温度を T_0 温度といいます。 T_0 温度よりも低温では低温相が安定に存在できるわけです。例えば0.4 mass%炭素鋼の T_0 温度は660℃程度ですが、マルテンサイト変態の開始温度(M_s 点)は430℃程度で200度以上の過冷却が必要です。

相変態に際しては、結晶構造の変化による化学自由エネルギーの減少(ΔG_c)に加えて、新たに形成される界面エネルギー(ΔG_s)および弾性歪みエネルギー(ΔG_e)の増加が起こります。マルテンサイト変態が進行するためには、この界面エネルギーと弾性歪みエネルギーの増加分に打ち勝つだけの化学自由エネルギーの減少が必要であり、

$$\Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e \leq 0$$

が変態開始の条件となります。(ここでは相界面の移動に必要なエネルギーは無視しています。)

せん断変形で結晶格子が変化するマルテンサイト変態では、この弾性歪みエネルギー ΔG_e が大きいため大きな過冷却が必要となるのです。ちなみに炭素鋼での M_s 点における化学自由エネルギーの減少量(化学的駆動力)は1200J/mol程度です。鉄のモル体積約7cm³を使って単位体積当たりの駆動力に直すと1200J/mol = 170MJ/m³ = 170MPaとなり、大きな力であることがわかります。

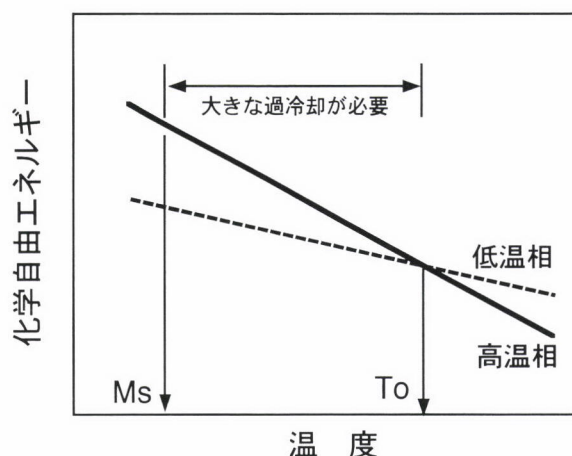


図4 同じ化学組成をもつ高温相と低温相の化学自由エネルギーの温度にともなう変化の模式図。両者の一致する温度が T_0 であり、 M_s と T_0 の差は200度以上にもなります。

2.6 マルテンサイト変態はどのように定義すればよいですか？

正面からずばっと聞かれるとうろたえてしまう質問です。学生諸君からのこの質問に答えるのにいつも四苦八苦してきました。なるべく短い言葉でと要求された場合は「マルテンサイト変態とはせん断型無拡散変態である」と答えています。それで納得してもらえない場合には、大先生方の力をお借りすることになっています。

次はM.Cohen 先生とG.B.Olson先生が良く用いられる表現で、“Martensitic transformation is defined as shear-dominant, lattice distortive, diffusionless transformation occurring by nucleation and growth”。清水謙一先生は「原子の連携運動によって引き起こされる原子無拡散のせん断変形による構造相転移」と定義されています。これらを参考にして、「マルテンサイト変態とは、核生成・成長によって起こる(1)せん断シアーが主体で(膨張収縮のみが起こるのではなく)、(2)結晶格子が変形する(シャッフルのみが起こるのではない)、(3)無拡散変態である」と理解しておけば良いのではないのでしょうか。

3 マルテンサイト

3.1 マルテンサイトとマルテンサイト変態の違いは何ですか？

マルテンサイト変態は相変態につけられた名称です。これに対してマルテンサイトとは、マルテンサイト変態によって生じた生成物につけられた名称です。炭素鋼の場合、 γ 鉄(オーステナイト)からの焼き入れつまり冷却によってマルテンサイトが生成します(図5)。一方、Fe-Ni合金などでは、加熱によって低温相から高温相へのマルテンサ

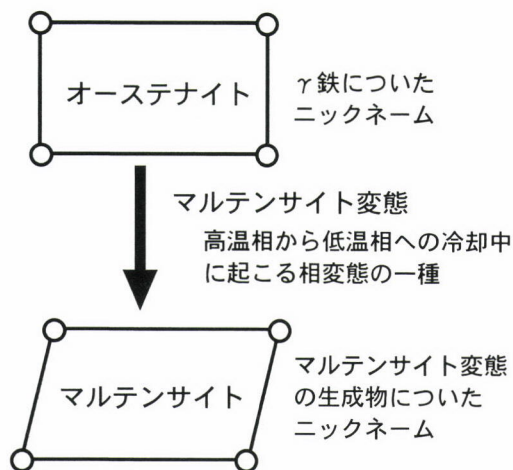


図5 マルテンサイト変態とマルテンサイトの違いは？マルテンサイトは変態生成物についたニックネームです。

イト変態も起こりますが、この場合の生成物(高温相)はマルテンサイトと呼ばないようです。

ちなみにマルテンサイト変態屋さんは、鋼に限らずまたそれがfccでないにもかかわらずマルテンサイトの母相(高温相)をオーステナイトと呼ぶことがあります。

3.2 炭素鋼におけるマルテンサイトは炭素過飽和の固溶体ですか？

そのとおりです。 α 鉄(フェライト、bcc)は室温でごくわずかの炭素しか固溶しません。したがって炭素鋼におけるマルテンサイトは炭素過飽和の固溶体です。また、炭素鋼において炭素濃度が約0.2mass%までは結晶構造はbccですが、それ以上の炭素濃度ではbct構造となります。マルテンサイト変態は過飽和度の大きな固溶体をつくる有効な相変態です。

3.3 炭素過飽和な α 鉄は全てマルテンサイトと呼んでいいですか？

いいません。図6の鉄—炭素の状態図中に示すように炭素濃度0.01mass%の試料を727℃で溶体化処理して α 鉄固溶体とした後、室温へ焼き入れしたとします。室温での試料は炭素過飽和な α 鉄固溶体となっています。しかし、焼き入れによって試料の結晶構造は変化していない、つまり相変態は起こっていないのですから、これをマルテンサイトと呼ぶことは出来ません。

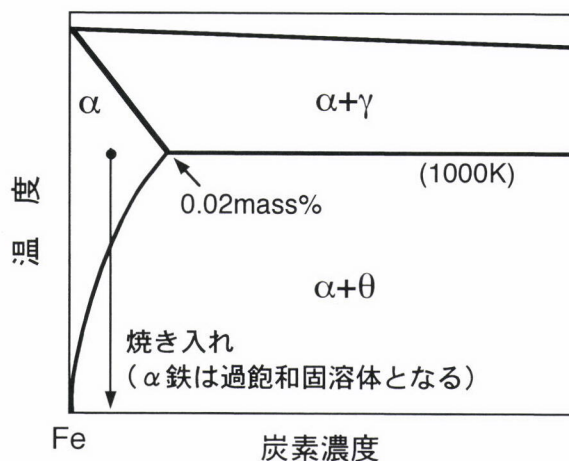


図6 炭素濃度0.01mass%の鋼を1000Kから焼き入れた場合の熱処理と状態図との関係を示す模式図。固溶体は温度によって過飽和固溶体へと変化します。

3.4 合金鋼のマルテンサイトで過飽和固溶体でないものがありますか？

あります。図7は鉄—ニッケル(Ni)の状態図にMs点を書き込んだ模式図です。試料(b)は室温で $\alpha + \gamma$ 二相域に入り

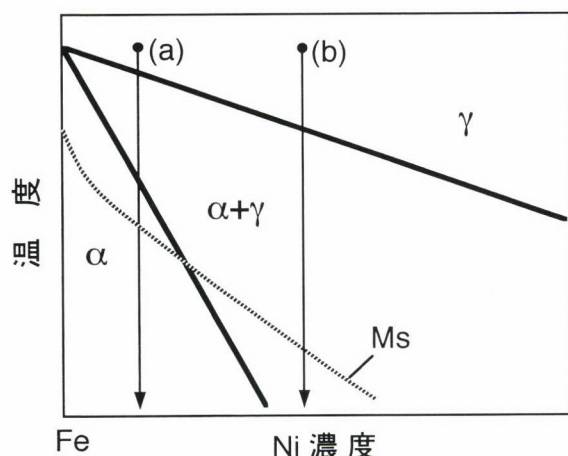


図7 ニッケル濃度の異なる試料のマルテンサイト変態と状態図の関係を示す模式図。
合金のマルテンサイトでも過飽和固溶体でないものが存在します（試料(a)の場合）。

ますので、生じたマルテンサイトはNi過飽和なbcc相です。しかし、試料(a)のNi量は室温での固溶限（ $\alpha/\alpha+\gamma$ 境界）以下ですから、マルテンサイトは過飽和固溶体ではありません。従って、試料(a)のマルテンサイトを焼き戻しても析出などは起こりません。

3.5 球状または塊状の形をしたマルテンサイトは存在しますか？

存在しません。マルテンサイト変態は原子面の一樣なせん断で起こり、大きな弾性歪みエネルギーが生じます。弾性歪みエネルギーはマルテンサイトの形状によって変化し、実際に観察されるマルテンサイトは弾性歪みエネルギーの小さくなる板状またはラス状をしています。

3.6 マルテンサイトにするのにどうして急冷（焼き入れ）が必要なのですか？

例えば0.4mass%炭素鋼をオーステナイトにした後ゆっくり冷却すると、Ae3点以下でフェライトが析出し、Ae1点以下でパーライト変態が起こり、Ms点（約430℃）に到達したときにはもはやマルテンサイトの母相であるオーステナイトは存在しません。従って、マルテンサイトを得ることはできません。マルテンサイトを得るためには、Ms点以上で起こり得る初析フェライト変態やパーライト変態などの拡散変態が起こらないような冷却速度で、鋼をオーステナイト状態のままMs点に持ち来す必要があります。このために急冷が必要となるのです。

100%オーステナイトのままMs点に到達させるための臨界の冷却速度を上部臨界冷却速度といいます。そして上部臨界冷却速度の小さな鋼を焼き入れ性の良い鋼といいます。上部臨界冷却速度の小さい鋼ではマルテンサイトを得

るために急冷を必要としません。例えば、Fe-18mass%Ni合金ではAe3点が600℃程度ですが、 α 鉄の析出には拡散速度の小さい置換型元素Niの分配を必要としますので上部臨界冷却速度は極めて小さく、空冷または炉冷といったゆっくりとした冷却でもマルテンサイトが得られます。

マルテンサイトにするためには、常に急冷を必要とするのではなく、マルテンサイト変態と競合する拡散変態の速度が大きい場合に急冷が必要となると考えるべきでしょう。

3.7 マルテンサイトはなぜ硬いのですか？

炭素や窒素を含む鋼のマルテンサイトは大きな硬さを示します。0.4mass%炭素鋼の場合、フェライトーパーライト組織のビッカース硬さが200を越えないのに対してマルテンサイトの硬さは700程度と大きな値を示します。

金属材料の強化の素機構には、転位間相互作用強化（加工硬化）、結晶粒微細化強化、析出・分散強化、固溶強化、および複合組織強化の5つがあります。炭素鋼のマルテンサイトの強度には、このうちの複合組織強化を除く素機構がすべて働いています。

0.4mass%炭素鋼を例にとると、転位密度は $10^{12}/\text{cm}^2$ 程度と高く、組織は厚さ約0.2 μm の微細なセル（マルテンサイトラス）から構成されています。また炭素の多くは固溶しているとともに、微細なクラスターなどを形成しています。

ここまで説明すると、「マルテンサイトは無拡散変態による生成物であるのになぜ炭素クラスターなどがあるのですか？」という質問が必ず出ます。これには、相変態は無拡散変態なのだけでも、変態温度が比較的高くマルテンサイト変態した後の室温までの冷却中に拡散速度の大きい炭素の拡散が起こってクラスターなどが形成されると説明します。勝手に焼き戻しされていることから、この様な状態のマルテンサイトをオートテンパード・マルテンサイトということがあります。また、これと区別するために、変態後も原子の拡散が起こっていない状態のマルテンサイトをバージン・マルテンサイトと呼ぶことがあります。

このようにして4つの素機構によってマルテンサイトの硬さが担われているのですが、固溶強化の大きな炭素などの侵入型元素を含まない鋼のマルテンサイト（例えばマルエージ鋼のマルテンサイト；時効処理前）はあまり硬くありません。従って、炭素鋼のマルテンサイトの硬さには炭素による固溶強化と析出強化の寄与が大きいということがわかります。

3.8 マルテンサイトはどんなところで使われていますか？

鋼のマルテンサイトの魅力はその強さと硬さにあります。従って、高い強度・硬度を必要とするところでは必ず

といってよいほどマルテンサイトが登場します。機械構造用鋼や工具鋼ではマルテンサイトにして強度・硬度を確保します。しかし、これらのマルテンサイトは脆いので必ず焼き戻し処理を施して一定の靱性を得るようにします。

マルエージ鋼もマルテンサイトを利用して強化をはかっていますが、その手法が炭素鋼とは異なります。侵入型元素を含まないマルエージ鋼のマルテンサイトは硬くないのですが過飽和度の極めて大きな固溶体です。これを時効すると微細な金属間化合物の析出が起こって高い強度が得られます。

鋼のマルテンサイト変態にも形状記憶効果を担うものがあります。高Mn鋼で現れるfcc→hcp変態はその代表例です。Ms点が室温近傍にあるこのような鋼において室温で外力を加えると応力誘起マルテンサイト変態が起こって試料形状が変化し(形状変化)、これを加熱すると高温相へのマルテンサイト変態(逆変態)が起こって試料形状がもとに戻ります(形状回復)。形状が回復するのは逆変態時の原子の動き(せん断)が応力誘起マルテンサイト変態(正変態)のそれと全く逆方向であるためです。このような形状記憶効果は、マルテンサイトの強さを利用したものではなく、マルテンサイト変態により生じる変態歪み(せん断歪み)を利用しており、変態歪みが大きいほど回復歪みが大きくなります。

その強さを生かした応力誘起マルテンサイトの利用もあります。TRIP効果(変態誘起塑性)がその例です。オーステナイトが残存した鋼を変形してネッキングが起こった部分に応力誘起マルテンサイトが生成するように条件を調整しておく、生成したマルテンサイトが強いためにネッキングが進行せず均一伸びが増大します。

4 おわりに

問答風にマルテンサイト変態とマルテンサイトについてまとめてみました。どんなことでも厳密に定義しようとすると難しいものです。「マルテンサイト」については、マルテンサイト変態が定義されれば問題ありません。しかし、「マルテンサイト変態」についてはそれに近い特徴をもつ相変態が種々あるためなかなか明確に定義することが難しいようです。最近のマルテンサイト変態の国際会議(ICOMAT-95)でも「マルテンサイト変態とは何か？

What is a Martensitic Transformation?」を討議するセッションがもたれていました。本稿の執筆をお引き受けする際、定義集ではなく用語集であることを編集委員の方(MU)に確認したのですが、このような事情があったからです。

マルテンサイト変態およびマルテンサイトの利用法には、(1) マルテンサイト変態時の変態歪みを利用するものと(2) 生成物であるマルテンサイトの性質を利用するものがあります。強度に関連した利用法は後者で、形状記憶効果などは前者の利用法です。現在、マルテンサイト変態とマルテンサイトは広く利用されていますが、筆者はもっと他の有効な利用法があるはずと考えています。

本稿について疑問を持たれるところがありましたら、どうかご遠慮なく筆者もしくは編集委員会へご連絡下さい。

参考文献

マルテンサイト変態とマルテンサイトについてより深くお知りになりたい方は以下の文献をご参照下さい。

「図書」

- 1) マルテンサイト変態—基本編—：西山善次著，丸善，(1971)
マルテンサイト変態一般に関する詳細がまとめられている名著。
- 2) マルテンサイト変態—応用編—：西山善次著，丸善，(1974)
マルテンサイトの焼き戻しや鋼の強化に対するマルテンサイト変態の役割などがまとめられている。
- 3) 形状記憶合金：船久保編，産業図書，(1984)
マルテンサイト変態と形状記憶効果の関係および種々の形状記憶合金とその応用がまとめられている。

「解説」

- 4) マルテンサイト変態—研究と利用法の現状と課題—：清水謙一，金属，66(1996)，pp.459—484
基礎から応用にわたる最も最近の解説。研究の現状を知るのに最適。
- 5) 鉄合金マルテンサイトの強度因子：今井勇之進，沢田昇龍，日本金属学会会報，8(1969)，pp. 820—832
マルテンサイトはなぜ強いのか、その強度因子についての集録。

(1996年8月28日受付)