

ミニ特集・強磁場中相変態を利用した組織制御・機能制御 6

強磁場によりマルテンサイト変態の核生成サイトを探る

Search for Nucleation Sites of Martensitic Transformation Using High Magnetic Fields

東京大学
大学院工学系研究科 教授

柴田浩司 Koji Shibata

東京大学
大学院工学系研究科 助手

長崎千裕 Chihiro Nagasaki

室蘭工業大学 工学部 助教授

幸野 豊 Yutaka Kono

物質・材料研究機構
強磁場研究センター 主幹研究員

大塚秀幸 Hideyuki Ohtsuka

東京大学
大学院工学系研究科 学生

平岡 泰 Yasushi Hiraoka

1 はじめに

鉄鋼のマルテンサイト変態においては、通常、マルテンサイト晶の成長速度が早いという、ある大きさで成長が止まるので、変態量は近似的に核生成量と対応する。他方、マルテンサイト変態は、他のほとんどすべての相変態同様、結晶粒界のような欠陥部から不均質核生成することが知られている。しかし、具体的にどのような欠陥部が核生成サイトになるのかというと、詳しいことは分かっていない¹⁾。例えば、Tsuzakiら¹⁾、Uedaら²⁾はFe-32%Ni合金の単結晶および双結晶を用いて、結晶粒界の性格(2つの結晶の方位関係と粒界構造の違い)と核生成サイトとして働く能力の大きさ(核生成サイトのエネルギーと記す)との関係を調べ、興味深い結果を得ている。しかし、多種多様な結晶粒界の性格と核生成サイトのエネルギーの関係についての詳細は、今後さらに明らかにすべき点が残されているように思われる。また、熱処理や前加工によってマルテンサイト変態が抑制されたり促進されたりするが、そうした熱処理や前加工の効果と核生成サイトとの関連についての詳細は不明である。さらに、 α' マルテンサイトの生じ方に及ぼす熱処理や前加工の効果が、ステンレス鋼と高Ni鋼とでかなり異なるが^{3,4)}、こうした鋼種の違いと核生成サイトとの関係も、未解明である。

本解説では、著者らが強磁場を用いることによって探ることができた、マルテンサイト変態の核生成サイトに関する知見の1部を紹介する。

2 強磁場を用いる利点

強磁性である α' 相が生じる鉄鋼のマルテンサイト変態においては、磁場により変態の駆動力が与えられ変態が促進する⁵⁾。これは、磁場下ではエネルギーの低い核生成サイトからもマルテンサイトが核生成できることを意味する。そのため、変態が進んだところではすでに生じたマルテンサイトによる変態誘発効果を見捨てることできないが、磁場の大きさを変えてマルテンサイト量を測定することにより、核生成サイトのエネルギーがどのような分布を持っているかを推察することができる。静水圧は体積膨張を伴う α' マルテンサイトの生成を抑制する⁶⁾ので、このことを利用して同様な推察をおこなうことも可能である。しかし、近年、超電導マ

グネットの開発が進み比較的簡単に強磁場下での実験が可能になったのに対し、大きな静水圧下での実験はそれほど容易ではない。また、応力もマルテンサイト変態を促進させる⁶⁾。しかし、応力の付加方向によって核生成サイトのエネルギーが変わってしまうので、核生成サイトのエネルギーの分布を見るために応力を用いるのは不適當である。

3 熱処理の影響

図1³⁾は、304L鋼の77Kにおける α' マルテンサイト生成量に及ぼす溶体化処理温度からの冷却速度の影響を示したものである。試験片を77Kに154 min (19.1 MA $\cdot$ m⁻¹以上の場合のみ196 min) 保持中、静磁場を1h付加した(1 MA $\cdot$ m⁻¹は1.26 テスラに相当する。また、この冷却・磁場付加条件は、他の実験データの場合も同じである)。冷却速度が速くなると変態量が多くなる。また、付加した外部磁場が大きいと変態量が増すが、飽和する傾向を示す。図2は、図1の結果から推察される、空冷材から水冷材への核生成サイトのエネルギー分布曲線の変化を模式的に示したものである。水冷材のエネルギー分布曲線が(a)と(b)で描かれているが、いずれの場合も、無磁場では空冷材に比べ変態量は多くなる。しかし、空冷材から水冷材への核生成サイトのエネルギー分布曲線の変化は、基本的に(b)のようではなければならない。それは、(a)のように変化すると、外部磁場を大きくした場合の変態量は空冷材の場合と同様になってしまう、図1の結

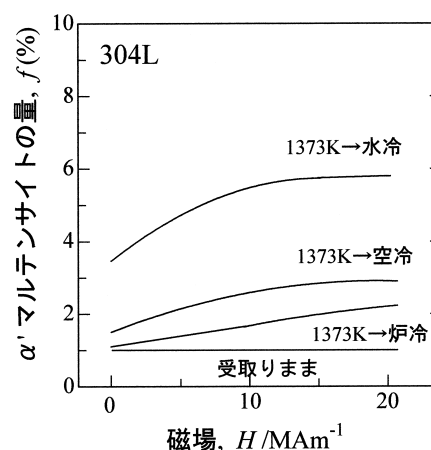


図1 304L鋼の77Kにおける α' マルテンサイト生成量に及ぼす溶体化処理温度からの冷却速度の影響

果と一致しないからである。

図3³⁾は、26%Ni-4%Cr鋼の77Kにおける α' マルテンサイト生成量に及ぼす溶体化処理温度からの冷却速度の影響を示したものである。外部磁場が小さい範囲では、わずかに空冷材の変態量のほうが多いように見えるが、304L鋼と比較すれば、冷却速度の影響はほとんど見られない。また、磁場を強くするにしたがって変態量は増し飽和傾向は見られない。

溶体化処理温度の影響についても、304L鋼と26%Ni-4%Cr鋼とで大きく異なり、冷却速度を高めた場合の効果が溶体化処理温度を高めた効果に対応する³⁾。

さらに、溶体化処理後再加熱の影響も、304L鋼と26%Ni-4%Cr鋼とで大きく異なる。304L鋼では800K付近の温度で再加熱すると、再加熱しなかった場合無磁場でも発生した α' マルテンサイトが、77K保持中に16 MA/mの強磁場を付加しても生じなくなる。その理由は、溶体化処理時の水冷によって生じた内部応力あるいは歪みが、再加熱によって

消滅することによって考えられる⁷⁾。26%Ni-4%Cr鋼の場合、再加熱の効果は見られない³⁾。

4 前歪みの影響

図4³⁾は、304L鋼(図1, 図2で用いたものと異なる)を溶体化処理(1573K×5h, WQ)後、室温での引張りにより前歪みを与えた後、77Kで磁場を付加したときの、マルテンサイト生成量と前歪み量の関係を示したものである。水冷材の無前歪み材では、無磁場でも77Kにおいて α' マルテンサイトが生成するが、室温で5%より大きな前歪みを与えると、20.7 MA/mの強磁場を付加しても α' マルテンサイトが生じなくなる。このように前歪みによりマルテンサイトが生じなくなる現象は、オーステナイトの加工安定化現象として知られている。しかし、その理由に関しては、これまで、前歪みにより核生成サイトが破壊されるという説⁸⁾と、オーステナイトの加工硬化によるという説⁹⁻¹¹⁾とがあって定まっていない。図5は、図4から推察される前歪みによる核生成

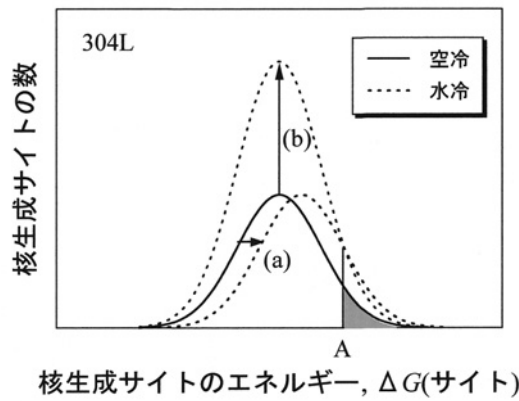


図2 304L鋼の空冷材から水冷材への核生成サイトのエネルギー分布曲線の変化(模式図)
(a)のような変化だと、大きな磁場を付加したときのマルテンサイト変態量が空冷材と同じになってしまう図1の実験結果と合わない。

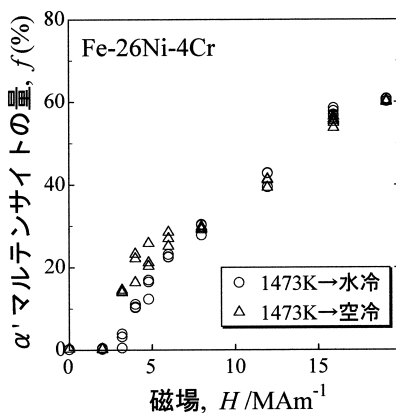


図3 26%Ni-4%Cr鋼の77Kにおける α' マルテンサイト生成量に及ぼす溶体化処理温度からの冷却速度の影響

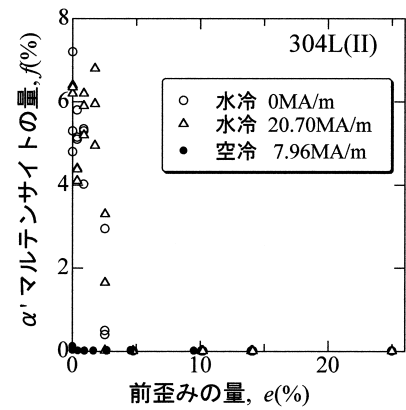


図4 304L鋼(図2, 図3で用いたものと異なる)を溶体化処理後、室温で前歪みを与えてから77Kに保持したときの、マルテンサイト生成量と前歪み量の関係

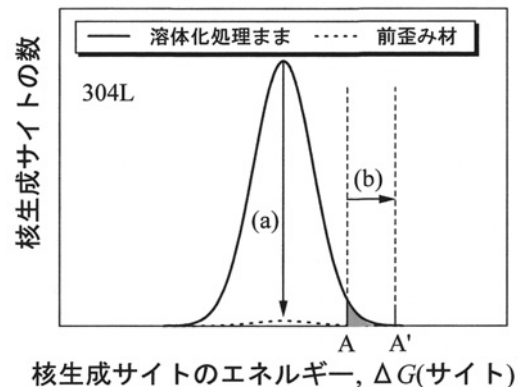


図5 304L鋼における前歪み(室温)による核生成サイトのエネルギー分布曲線の変化(模式図)
(a)は前歪みにより核生成サイトが破壊されるとする考え、(b)は前歪みによる加工硬化が核生成に要するエネルギーを大きくするとする考えに対応する。(b)だと大きな磁場を付加するとマルテンサイトが生じることになるので図4の実験結果と合わない。

サイトのエネルギー分布曲線の変化を模式的に描いたものである。(a)は前者の説に対応するもので、加工硬化の影響を上回るエネルギーの強磁場を付加しても、マルテンサイトはほとんど生じない。(b)は後者の説に対応するもので、加工硬化の影響を上回るエネルギーの強磁場を付加すれば、マルテンサイトは生じるようになる。20.7 MAm⁻¹付加による磁気エネルギーと加工硬化の効果を比較すると、磁気エネルギーのほうが大きい³⁾ので、前者の説が正しいことが分かる。

図6³⁾は、26%Ni-4%Cr鋼を溶体化処理(1573K×5h, WQ)後、室温での引張りにより前歪みを与えた後、77Kで磁場を付加したときのマルテンサイト生成量と前歪み量の関係を示したものである。5.97 MAm⁻¹程度の磁場を付加した場合に明かなように、10%程度までの前歪みによりマルテンサイト変態は抑制され、前歪み量が10%より大きくなると再びマルテンサイト量が増加する。このことから、26%Ni-4%Cr鋼の場合、304L鋼の場合とは異なり、前歪みはマルテンサイト変態を抑制する効果と促進する効果を有することが分かる。また、付加する磁場が7.96 MAm⁻¹より大きい場合、前歪み量が大きいと前歪みを与えない場合よりも多くのマルテンサイトが生成している。変態量におよぼす前歪みの効果に関して、Uedaら²⁾は前歪みによりマルテンサイト量が増えることはないとしているが、Strifeら¹²⁾は、25%Ni-0.3%C鋼において10%以上の前歪みにより変態量が増えるとしている。

26%Ni-4%Cr鋼の10%前歪み材を577K、623K、677Kで種々の時間再加熱してから、77Kで5.97 MAm⁻¹の磁場を付加し、マルテンサイト生成量と再加熱時間の関係を調べると、再加熱時間とともにマルテンサイト量が増える。すなわち、10%前歪みによる変態抑制効果が再加熱により減少する。変態量が10.0%まで回復するまでの時間と再加熱温度との関係をアレニウスプロットして、回復の活性化エネルギーを求めると112 kJ/molとなり、炭素のオーステナイト鋼における拡散の活性化エネルギーの値(126 kJ/mol)¹³⁾に近いものとなる。このことと無歪み材では再加熱がマルテ

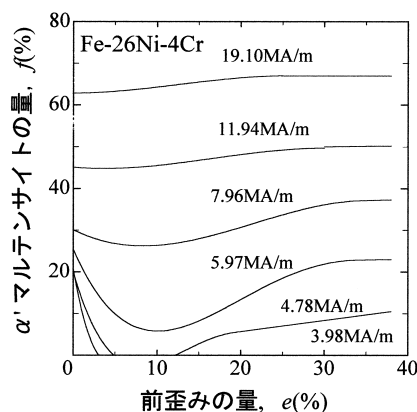


図6 26%Ni-4%Cr鋼を溶体化処理後、室温で前歪みを与えてから77Kに保持し、静磁場を付加したときのマルテンサイト生成量と前歪み量の関係

ンサイト変態量に影響を及ぼさないことから、10%前歪みによる変態抑制効果には、前歪みにより導入された転位と炭素(あるいは窒素も)が関係しているものと考えられる。10%を越える前歪みによって変態量が増加する現象に関しては、727K、775K、828Kでの同様な再加熱により効果が徐々に弱まり変態量が増加しなくなること、その際の活性化エネルギーは置換型原子の拡散の活性化エネルギーに対応することが分かっている。そのため、10%を越える前歪みによって変態量が増加する現象は、前歪みによる局所的残留応力が核生成サイトを生じさせることによると推察される。

5 おわりに

いくつかの例により、強磁場を用いることによって、マルテンサイト変態の核生成サイトに関する知見が得られることを示した。しかし、マルテンサイト変態に限っても、核生成サイトに関する知見はまだ不十分である。相変態全体の核生成サイトに関する詳細を明らかにすることを考えると、ゴールがさらに遠くに見えるが、一步一步前進することが必要と思われる。

参考文献

- 1) K. Tsuzaki, N. Harada and T. Maki : Supplement au J. de Physique 3, 5 (1995), C8-167-172.
- 2) M. Ueda, H. Yasuda and Y. Umakoshi : Sci. and Tech. of Advanced Materials, 3 (2002), 171.
- 3) K. Shibata, T. Shimozono, Y. Kohno and H. Ohtsuka : Materials Transactions, 41 (2000), 893.
- 4) 柴田浩司 : までりあ, 40 (2001), 548.
- 5) T. Kakeshita, T. Saburi and K. Shimizu : Materials Science & Engineering, 273-275 (1999), 21-39.
- 6) J. R. Patel and M. Cohen : Acta Met., 1 (1953), 531.
- 7) Y. Kohno, H. Konishi, K. Shibata, K. Watanabe and S. Awaji : Materials Science & Engineering, 273-275 (1999), 333.
- 8) R. Lagneborg : Acta Metall., 12 (1964), 823.
- 9) G. Ghosh and G. B. Olson : Acta Metall. mater., 42 (1994), 3371.
- 10) H. C. Fiedler, B. L. Averbach and M. Cohen : Trans. ASM, 47 (1955), 267.
- 11) P. M. Kelly and J. Nutting : J. Iron St. Inst., 197 (1961), 199.
- 12) J. R. Strife, M. J. Carr and G. S. Ansell : Met. Trans., 8A (1977), 1471.
- 13) Y. Iijima, K. Hirano : Diffusion Process in Nuclear Materials, ed. by R. P. Agarwala, Elsevier Science publishers B.V., (1992), 169.

(2002年12月10日受付)