

マルテンサイトおよびベイナイトの基地組織の特徴

Matrix Structure of Martensite and Bainite in Steels

古原 忠 _{東北大学 金属材料研究所 教授} Tadashi Furuhara

し はじめに

鉄は固相変態を持つ元素の1つであることから、鉄鋼材料 では相変態を起こさせるための熱処理と様々な温度での塑性 加工を組み合わせた加工熱処理による微細組織および特性制 御が図られている。せん断型変態を通じて形成されるマルテ ンサイトおよびベイナイト組織は、最近のさらなる高強度化 の要求を背景にますます重要性を増している。マルテンサイ トの強度は大まかには炭素量で決まるが、延靭性との両立に は焼もどし処理とともに、オーステナイト粒径の微細化や オースフォーム等に代表されるマルテンサイト基地の組織制 御が重要である。ベイナイトも変態組織がマルテンサイトに 類似しており、ベイナイト鋼の強靱性の追求にはマルテンサ イトと同様の組織制御法が用いられる。

本稿では、強靭性に影響するマルテンサイト/ベイナイト 組織の結晶粒径と転位密度を制御するための重要な因子につ いて、最近進展の著しい局所方位解析技術を応用した研究結 果を交えて考える。

マルテンサイト/ベイナイトの 結晶粒径の支配因子

個々のラスマルテンサイトおよびベイナイト組織のフェラ イト部分(ベイニティックフェライト)の結晶は厚さ1µm以 下でラス状(1つの優先成長方向を持った板状)の微結晶で あり、オーステナイト母相に対して最密面および最密方向の 平行関係(K-S関係)をほぼ満たす。Fig.1は炭素鋼マルテ ンサイトに関する光学顕微鏡レベルでの組織の模式図であ る。K-S関係では24通りの等価な結晶方位(以下バリアン トという)が存在するが、ラスマルテンサイトやベイナイト 組織では、結晶学的に似通った性格を持つラスが集団をなし て生成することで、1つのオーステナイト粒がブロック、パ ケットという特徴的な下部組織の単位に分割される¹⁾。ブ ロックは、一般に同一バリアントのラスの集団である。一方 パケットは、同じ最密面平行関係を満たすラスの集団で、そ の中に最密方向の平行関係が異なる6種類のバリアントのブ ロックが存在する。(b)はFe-0.2%C合金の焼入れままラ スマルテンサイト組織の光学顕微鏡写真である。旧₇粒の内 部は複数の異なる伸長方向を持つ領域(パケットに対応)に 分割されている。また、個々のパケット内にコントラストの 異なる領域(ブロックに相当)が見られる。最近森戸ら²⁾は、 低炭素鋼ラスマルテンサイトにおいて、1つのブロックの中 に小角の方位差を持つ別バリアントのラスのグループ(サブ ブロック)が存在することを、電子線後方散乱回折(Electron Backscatters Diffraction; EBSD)法を用いて明らか にしている。

マルテンサイト変態は、無拡散での結晶格子のせん断変形



Fig.1 Substructure of lath martensite ; (a) schematic illustration, (b) optical micrograph of Fe-0.2mass %C martensite.

によって起こり、個々のマルテンサイト晶は核生成後音速の オーダーで最終形状・サイズまで成長する。また、その後の 温度低下や応力付加により駆動力が上昇しても、ラスマルテ ンサイトやレンズマルテンサイトは成長しない。すなわち、 マルテンサイト晶のサイズは、一般に成長の停止によって決 まる。

OlsonとCohen³⁾はマルテンサイトの成長の停止は変態の 駆動力と弾性歪みエネルギーの釣り合いで起こると考えた。 また、Grujicicら⁴⁾は、この熱弾性的な成長が起こる場合と、 周囲の母相中での塑性変形による応力緩和が起こる場合とに ついて成長を比較した。その考え方に基づくと、母相で塑性 変形が起こると弾性歪エネルギーが減少し、マルテンサイト が大きく成長できる要因が生まれるが、その半面塑性変形の ための仕事および母相中の転位との相互作用による界面移動 時の摩擦力によって駆動力が減少する。またマルテンサイト の厚みはオーステナイトの前加工によって減少するので、界 面移動に必要な駆動力がオーステナイトの加工硬化によって 大きくなるとの提唱もある⁵⁾。

ラスマルテンサイトのサイズは炭素量によって大きく変化 する。SpeichとWarlimont⁶⁾は、低炭素Fe-C合金での透過 型電子顕微鏡 (TEM) 観察より、マルテンサイトラスの厚み は炭素量の増加に伴い0.05 mass %Cまで急速に減少する が、それ以上では0.2 μm程度でほぼ一定であると報告して いる。先の変態駆動力と歪みエネルギーのバランスという観 点から見ると、Fe-C合金のMs点での変態駆動力は、炭素 量に依存せずほぼ300J/molで一定である⁷⁾ことから、ラス のサイズ変化は歪みエネルギーによって大きく影響されると 考えられる。炭素量が増加すると、塑性緩和は炭素の固溶強 化およびMs点の低下により起こりにくくなるので、歪みエ ネルギーが大きくなりラスのサイズは小さくなる。Speich とWarlimontの結果では、炭素量が0.2 mass%C以上では ラスのサイズは変化していないが、その一方で、高炭素にな るほどラスサイズが連続的に減少する観察結果もある⁸⁾。後 者の方が前述の考察により合致するが、系統的な研究は少な く、今後種々の合金系でのさらなる検証が望まれる。

ベイニティックフェライトは、ラス状あるいはプレート状の形状を示すが、これらはより小さな結晶単位(サブユニット)の合体によって形成されている⁹⁾。ベイニティックフェ ライトのサイズについては、HoneycombeとPickering¹⁰⁾が Gradmanによるラスのサイズの測定データを紹介し、サブ ユニットのサイズはSinghとBhadeshia¹¹⁾が変態温度依存 性について調べており、ともに低温で生成したベイナイトほ ど結晶サイズが小さくなることを報告している。その理由と しては、変態温度が低温ほど、オーステナイト母相が強くな るので塑性緩和が困難になり弾性歪エネルギーが増加すると ともに、変態駆動力が大きく核生成後の合体が早く起こるた めと考えられている¹¹⁾。この考え方に基づいて、最近、変態 温度を200℃近傍にまで下げることで数十nmの厚さのベイ ニティックフェライトと残留オーステナイトの層状二相組織 からなる超高強度と高延性を兼ね備えたベイナイト鋼 (ハー ドベイナイト、スーパーベイナイト)が開発されている¹²⁾。

ラスマルテンサイト組織のブロックやパケットの境界はほ とんどが大角粒界であり、すべり変形やクラック進展の障害 となる。従って、ブロックやパケット径が強靭性を考える際 の有効結晶粒径であり^{13,14)}、これらの微細化がマルテンサ イト/ベイナイト鋼の強靭化のために必須である。それには、 オーステナイト粒径の微細化¹⁵⁾が最も効果的であるが、他 にもオーステナイトを加工後マルテンサイト変態させるオー スフォームも用いられる。

マイクロメカニクス理論を用いたマルテンサイトプレート の周囲の応力場解析¹⁶⁾では、エッジ部分の応力場は同一バ リアントのプレートのAutocatalytic な核生成を誘起しやす い。清水とWayman¹⁷⁾はマルテンサイトプレートのエッジ 部分で生成した積層欠陥が同じバリアントのプレートが生成 することを報告したが、この実験事実はエッジ部分の応力場 計算の妥当性を示している。同じ計算では、プレート面に 沿った弾性応力場は元のプレートに平行な別バリアントのプ レートの生成によって減少する。この異なるバリアントの組 み合わせによる応力/歪の緩和機構 (self accommodation) は、一つのパケット内で方位の異なるブロックが形成される 主な要因と考えられる。

先に述べたマルテンサイト晶のサイズの炭素量依存性に関 する議論は、ブロックのサイズについても当てはまる。それ は、1つのブロックは同一バリアントのラスの集団であり、 ブロック単位での歪みは1つのラスとさほど変わらないから である。Fe-C合金では旧オーステナイト粒径が同じでも、 炭素量が増すことでパケットおよびブロックは小さくな る^{2,8)}。Fig.2は炭素量を変化させたFe-C-2Mn (mass%) 合金のラスマルテンサイト組織についてEBSD法により測 定したマルテンサイトの方位マップである¹⁸⁾。太い実線で 表される大角粒界 (方位差が15°以上)で囲まれた領域 (ブ ロック)が、炭素含有量の増加に伴って微細になっていくの がわかる。

ベイナイト組織における有効結晶粒径に関しての研究は少 ないが、松田ら¹⁴⁾は焼もどしベイナイト(炭化物がラス内部 にあり、MatasとHehemanの定義¹⁹⁾での下部ベイナイト、 大森らの定義²⁰⁾でのB-III型上部ベイナイトに相当)につい て変態温度による有効結晶粒径の変化を調べ、変態温度の低 下に伴って粒径が減少し、Hall-Petch型の依存性を持って 遷移温度が低下することを示した。ただし、彼らの観察した

11

粒径は、レプリカ法でトレースした破面上のテアラインの間 隔に基づくもので、ブロックとパケットの区別やブロックの 異方性等の考慮はされていない。著者らは最近EBSD法を 用いてFe-9Ni-C合金のベイナイトのパケット径およびブ ロック厚の炭素量依存性を測定した²¹⁾。その結果、ベイナ イトのパケット径は、マルテンサイトと比較して炭素量依存 性が小さいが、低炭素鋼では変態温度の低下に伴って小さく なること、マルテンサイトではブロック厚は炭素量の増加に 伴い減少するのに対して、ベイナイトでは同じ変態温度で逆 に増加することを見出している。

高い炭素量および高温での変態で比較的粗大なベイナイト ブロックが形成される主な原因としては、ベイニティック フェライトの核生成時のバリアント規制が挙げられる。拡散 変態・析出における格子欠陥上核生成においては、粒界核生 成について粒界エネルギー、転位上核生成について転位の歪 みエネルギーが、それぞれ有効に消費されるバリアントが優 先的に核生成する^{22,23)}。低炭素鋼ベイナイトでも、オーステ ナイト粒界からベイニティックフェライトが核生成すること で変態が開始する。Fig.3はFe-9Ni-0.15C合金で723K変態 初期にオーステナイト粒界に生成したベイニティックフェラ イトのSEM写真と方位マップである。オーステナイト粒界 から生成したラスはほぼ同一の結晶方位を持っているが、こ れはオーステナイト粒界性格により核生成するベイニティッ クフェライトのバリアントが規制されるためである。具体的 には(1) ベイニティックフェライトは成長するオーステナイ ト母相側にK-S関係を満たすとともに、反対側のオーステ ナイト粒に対してもできるだけK-S関係からの方位差を小



Fig.2 α orientation maps of lath martensite in Fe-C-2Mn alloys; (a) 0.1C, (b) 0.2C and (c) 0.35C alloys. Thick and thin lines represent high-angle and low-angle boundaries, respectively

さくする、(2) ラスの成長方向は粒界面に平行に近くなる、 というバリアント選択が起こる傾向が強い²⁴⁾。このような オーステナイト粒界によるバリアント規制のために、粒界か ら特定方位のラスが優先的に生成して粗大なベイナイトブ ロックが形成されると考えられる。Fig.1 (b) のラスマルテ ンサイトの光学顕微鏡組織でも、1つの旧オーステナイト粒 界から1つのマルテンサイトパケットが優先的に発達してい るように見える。後述するFe-Ni-Mn合金の等温ラスマル テンサイト組織でもオーステナイト粒界から同じバリアント のマルテンサイトラスが生成しており、ベイナイトと同様に 母相粒界によるバリアント規制が観察されている²⁵⁾。変態温 度の低下および炭素量の減少によるブロックサイズの減少 は、過冷度(駆動力)が上昇して核生成時のバリアント規制 の影響が相対的に小さくなり、ベイナイトパケット内での別 バリアントがより多く生成するため²¹⁾と理解できる。以上よ り、ラスマルテンサイトおよびベイナイトのブロックサイズ の制御にはオーステナイト粒界性格が重要な因子であること が強く示唆される。

3 ラスマルテンサイトの転位組織

炭素鋼の焼入れままラスマルテンサイトでは、結晶粒微細 化強化、転位強化、固溶強化(主に炭素)、析出強化(クラス ターや炭化物による)という4つの強化機構がすべて働いて、 高い硬度を示す。低炭素鋼では炭素の固溶強化量が少なくな る分、結晶粒微細化強化と転位強化の割合が相対的に高くな るため、転位組織の制御の重要性が増してくる。Fig.4 (a) は、極低炭素鋼ラスマルテンサイトのTEM写真であるが、 ラスマルテンサイトは強加工したフェライトと大変似通った 高密度転位組織を示す。ラスマルテンサイト中の転位は焼も どし時の炭化物析出の核生成サイトとして働いて、析出強化 にも寄与する。よって、ラス中の転位密度を知ることは大変 重要である。

金属中の転位密度の測定にはX線回折やTEMが用いられる。ラスマルテンサイトについての転位密度測定は、広い炭



Fig.3 Bainitic ferrite formed at a γ grain boundary in the early stage of transformation in Fe-9Ni-0.15C (mass%) at 723K; (a) SEM and (b) the corresponding orientation map. Thick and thin lines represent high angle boundaries (θ >15 degrees) and low angle boundaries (5 degrees < θ < 15 degrees), respectively ²¹.

素量の範囲については行われていなかったが、最近森戸らは、 収束電子線回折(convergent beam electron diffraction: CBED)を用いた観察領域の試料厚さを見積もることでラス マルテンサイト内部の転位密度を測定している²⁶⁾。その結 果をFig.4 (b)に示すが、炭素量が0.6%程度までは炭素量 の増加に伴い、転位密度も増加している。Fe-Ni合金では 転位密度の組成依存性は小さいことから、単なるMs点の低 下ではなく、炭素含有量の増加そのものがラスマルテンサイ トにおける転位強化を増加させることがわかる。炭素量が 0.8%の場合に見られる転位密度の減少は、双晶変形による 歪緩和がより多くなって、すべり変形の寄与が相対的に低下 したためと考えられる。

マルテンサイト中の転位密度に影響する因子には、母相や マルテンサイト相の強度、変態温度、変態歪、マルテンサイ ト相の正方晶性、緩和変形の種類、合金元素による歪み時効、 冷却速度等が考えられる。しかし、それらは独立に作用しな いため何が支配因子かを見出すのは困難である。同様の因子 はマルテンサイトの形態や結晶粒径にも複雑に影響すること から、今後も系統的な研究が必要である。

マルテンサイト/ベイナイトの さらなる組織制御に向けて

以上、マルテンサイトおよびベイナイト組織の有効結晶粒 径および転位組織の影響因子について炭素量と温度の影響を 中心に簡単に紹介したが、未だに不明な点が多く残されてい るのは明らかである。

マルテンサイト周囲の応力/ 歪場は、Autocatalytic な核 生成や個々のマルテンサイト晶の成長挙動を理解する上でも 重要である。今まで局所的な応力場の実験的測定は困難で あったが、ごく最近著者らは、EBSD 法の画像解析を用いた 新しい手法27)を応用してマルテンサイト周囲の局所的な歪 み分布の測定に成功している²⁸⁾。Fig.5はFe-Ni-Mn合金で 等温変態により生成したラスマルテンサイトについての測定 例である。(a)、(b)を見ると粒界から集団をなして生成し たマルテンサイトのバリアントが同じであり、先述した粒界 でのバリアント規制の存在が示唆される。(c)の方位差マッ プ中では、マルテンサイトの周囲の明るくなっている部分 (図中の矢印参照)で、母相が局所的に変形を受けて方位回 転を起こしている。また、回折図形の詳細な画像解析によっ てマルテンサイト周囲の応力場を推定することが可能であ る。このような新しい組織解析技術を用いた情報の蓄積が、 相変態の組織制御には重要である。

さらなる有効結晶粒径の微細化に向けては、母相粒径の微 細化に加えて粒内の核生成サイトの活性化が重要である。粒 内核生成サイトが少ないと、Autocatalytic な核生成による ブロックの発達が強くなり、結果的に有効結晶粒径の粗大化 につながる。特に、ラスマルテンサイト/ベイナイト変態は せん断型変態であるので、核生成サイトとなり得る局所的な 応力場をオーステナイト粒内に如何に微細に分散させるかが 重要である。一例として、オースフォームのような前加工に よる高密度の転位の導入があるが、母相の強化や転位による バリアント規制による粗大化要因もあり、実際には複雑な変 化を示す²⁹⁾。その他にも微細析出物の利用等も考えられる が、今後核生成の制御という観点からの研究の進展を期待し たい。



Fig.4 (a) Dislocation structure of lath martensite in an ultralow carbon steel (TEM) , (b) Dislocation density of Fe-C lath martensite ²⁶.



Fig.5 Strain accumulated in γ matrix (A) surrounding lath martensite (M) formed at a grain boundary (GB) in Fe-20Ni-5Mn (mass%) after isothermal holding at 223K for 28.8ks; (a) optical micrograph (b) orientation map and (c) misorientation map ²⁸⁾.

参考文献

- 1) 牧正志,田村今男:鉄と鋼,67 (1981),852.
- S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhara and T. Maki : Acta Mater., 51 (2003), 1789.
- G.B. Olson and M. Cohen : Scripta Metall., 9 (1975), 1247.
- 4) M. Grujicic, H.C. Ling, D.M. Haezebrouck and W.S. Owen: Martensite A Tribute to Morris Cohen -, ed. by G.B. Olson and W.S. Owen, ASM International, (1992), 175.
- 5) R. Datta, G. Ghosh and V. Raghavan : Scripta Metall., 20 (1986), 559.
- G.R. Speich and H. Warlimont : J. Iron Steel Inst., 206 (1968), 385.
- L. Kaufman and M. Cohen : Progress in Metal Physics, 7 (1958), 165.
- 8) T. Furuhara, S. Morito and T. Maki : Proc. 1 st Int. Symp. Steel Science, (2007), 49.
- 9) H.K.D.H. Bhadeshia : Bainite in Steels, 2nd eds, IOM Communications, (2001), 19.
- 10) R.W.K. Honeycombe and F.B. Pickering : Metall. Trans., 3 (1972), 1099.
- S.B. Singh and H.K.D.H. Bhadeshia : Mater. Sci. Engng. A, A245 (1998), 72.
- 12) F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia, K.J.A. Mawella, D.G. Jones and P. Brown : Mater. Sci. Technol., 17 (2001), 512, 123.
- 13) G. Krauss : Steels, Processing, Structure and Performance, ASM International, (2005), 301.
- 14) 松田昭一,井上泰,三村宏,岡村義弘:鋼の強靱性, 日本鉄鋼協会/日本金属学会,(1971),47.
- 15) S. Morito, H. Saito, T. Ogawa, T. Furuhara and T.

Maki : ISIJ Int., 45 (2005), 91.

- H.C. Ling and W.S. Owen : Acta Metall., 29 (1981), 1721.
- K. Shimizu, M. Oka and C.M. Wayman : Acta Metall., 18 (1970), 1005.
- B. Poorganji, Ph.D thesis, Tohoku University, (2007)
- S.J. Matas and R.F. Hehemann : Trans. AIME, 221 (1961), 179.
- 20) Y. Ohmori, H. Ohtani and T. Kunitake : Trans. ISIJ, 11 (1971), 250.
- 21) T. Furuhara, H. Kawata, S. Morito and T. Maki : Mater. Sci. Engng. A, 431 (2006), 228.
- 22) T. Furuhara and T. Maki : Mater. Sci. Engng. A, A312 (2001), 145.
- 23) 古原忠, 牧正志:まてりあ, 39 (2000), 220.
- 24) T. Furuhara, H. Kawata, G. Miyamoto, S. Morito and T. Maki: Metall. Mater. Trans. A., 投稿中.
- 25) 西川潤,森戸茂一,牧正志:未発表研究,京都大学, (2002)
- 26) S. Morito, J. Nishikawa and T. Maki : ISIJ Int., 43 (2003), 1475.
- 27) A.J. Wilkinson, G.B. Meaden and D.J. Dingley : Ultramicroscopy, 106 (2006), 307.
- 28) G. Miyamoto, A. Shibata, T. Furuhara and T. Maki : Proc. 1 st Int. Symp. on Steel Science, (2007), 177.
- H. Kawata, K. Sakamoto, T. Moritani, S. Morito, T. Furuhara and T. Maki : Mater. Sci. Engng. A, 431 (2006), 228.

(2007年10月9日受付)