

特別講演

□第179回春季講演大会西山賞受賞記念特別講演

応力誘起とひずみ誘起マルテンサイト変態に関する一考察—鉄鋼材料を中心に—

Stress-Induced and Strain-Induced Martensitic Transformations in Steels

加藤雅治
Masaharu Kato

日本製鉄(株)
顧問



*脚注に略歴

1 はじめに

この度は学会賞(西山賞)を受賞させていただきました。何とかここまでやって来られたのも、先生方や先輩方のお導きはもとより、大学や会社での研究仲間(学生さんを含む)、そして学会活動等を通じてお知り合いになった多くの方々のお蔭です。厚く御礼申し上げます。

私は東工大で森勉教授、佐藤彰一助教授(いずれも当時)にご指導いただき、鉄合金の応力誘起マルテンサイト変態の研究で1978年に工学博士の学位をいただきました¹⁾。それから40年以上が経過しましたが、この機会に原点に戻って、表題のような講演題目でお話させていただきます。「鉄と鋼」に掲載された私の最初の学術記事²⁾がこの内容でしたので、思い入れもあります。今回は話題提供であり、何らかの結論を得ることが目的ではないことをご了承下さい。以下ではマルテンサイトをMと略記し、鉄鋼材料のfcc(γ)母相からbcc(またはbct, α)相へのM変態を念頭に置きます。

2 M変態の温度-応力関係

図1は、M変態では良く知られた一軸外部応力 σ^A と温度 T との関係を示す模式図である^{3,4)}。母相を単純冷却することによってM変態が開始する温度を M_s とする。一般に一軸外部応力を母相に付加すると、M変態開始温度は曲線①のように上昇する。この曲線の傾きから Clausius-Clapeyron の式を用いてM変態の潜熱などが評価できる^{2,5)}。 $M_s < T \leq M_s^c$ の温度域では、Mの潜在核の一部が応力に助けられて成長すると

考えて、応力誘起(stress-inducedまたはstress-assisted)変態という^{3,4)}。応力付加方向に依存して、結晶学的に等価な複数のMバリエントのうち特定のものが優先発生するが、そのバリエント選択を説明するために、熱力学に基づく Patel-Cohen の理論⁶⁾が今でもよく引用される。

曲線②は γ 母相の降伏応力の温度依存性を表す。 $M_s^c < T \leq M_d$ の温度域では、応力増加にともなって、まず母相の降伏と塑性変形が起こり、その後、加工硬化によって応力が曲線③に達したときにM変態が起こる。たとえば温度 T_1 では、曲線①を外挿したときの応力 σ_2 より低い応力 σ_1 で変態が開始される。これを γ 母相の塑性変形によって新たにM変態の核が形成されたためと考えれば、この温度域で起こるM変態はひずみ誘起(strain-induced)変態と理解される^{3,4,7)}。Olson と Cohen は、具体的な新生核として、 γ 母相中で2種類の $\{111\} \langle 112 \rangle$ せん断帯が交わる箇所を提示した^{3,8)}。なお、 $T > M_d$ の温度では、応力を増加してもM変態は起こらない。

3 応力誘起変態が主体とする見方

図1のひずみ誘起M変態については、昔から研究者によって見解が異なっている^{4,9)}。たとえば小野寺らはFe-25Ni-0.65C合金を種々の温度で引張って $\gamma \rightarrow \alpha$ M変態を起こさせた¹⁰⁾。図1の温度 T_1 に相当する243 Kでは、母相の変形双晶同士の交差点や変形双晶が焼鈍双晶や粒界に衝突した応力集中箇所からMが生成していた。この実験結果と詳細な結晶学的解析から、小野寺らは付加応力に加えて変形によって導入された集中応力が Patel-Cohen 理論に従ってM変態の促進に

* 1978年3月東京工業大学博士課程を修了し、同年4月ノースウェスタン大学博士研究員、1979年9月ミシガン州立大学助教授、1983年1月東京工業大学助教授、1995年12月同教授を経て、2016年3月定年退職、同年4月より現職に就任。

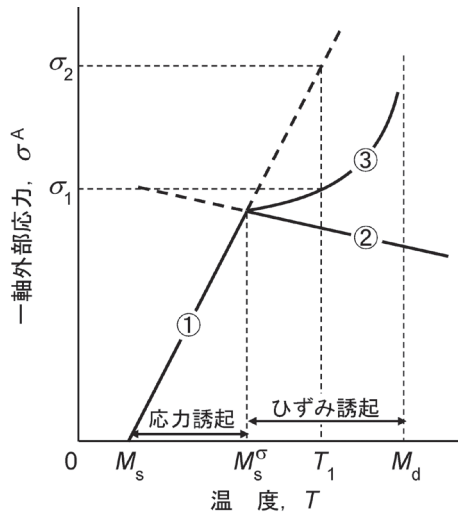


図1 一軸外部応力とマルテンサイト変態開始温度との関係を表す模式図

重要な役割を果たしたと結論した。さらに、Olson-Cohenが提唱したせん断帯の交点のようなM変態の核形成は非常に起こりにくいことも指摘した。

さて、Patel-Cohen理論⁶⁾は晶癖面をもつ板状Mを議論の対象にしている。M変態の全形状変形Tを表す全変態ひずみは晶癖面上のせん断成分 γ_0 と晶癖面に垂直な膨張・収縮成分 ϵ_0 からなる。このとき、一軸外部応力 σ^A と全形状変形Tとの単位体積のMあたりの相互作用エネルギー G_T は

$$G_T = -(\tau \gamma_0 + \sigma \epsilon_0) \quad (1)$$

と表される。 G_T はPatel-Cohenが定義した仕事 U にマイナスを付した量である。 τ は晶癖面上のせん断成分への σ^A の分解せん断応力、 σ は晶癖面に垂直な σ^A の分解垂直応力である。応力誘起M変態の熱力学では、変態に対する化学的駆動力に(1)の力学的駆動力が加算されると理解する。結晶学的には等価な複数のMバリエントのそれぞれは、 σ^A の方向や向きに応じて異なる G_T の値をもつ。Patel-Cohenによれば、 G_T が負でその絶対値が最も大きなバリエントが σ^A によって優先発生することになる。

Dasらは十数編の過去の文献に報告されている各種オーステナイト系ステンレス鋼でのひずみ誘起M変態の実験結果を解析した結果、式(1)に基づく熱力学的応力効果の方が母相の塑性ひずみ効果より本質的であると結論した¹¹⁾。このように、 $M_s^0 < T \leq M_d$ の温度域でも、応力誘起M変態と考えるべきであると主張する人達もいる^{10,11)}。

一方、とくに鉄鋼材料では、応力誘起変態と理解される図1の曲線①についても、注意すべきことがある。牧らは、 M_s が室温以下にあるFe-30Ni-0.2C合金を用いて、応力誘起 $\gamma \rightarrow \alpha$ M変態を調査した¹²⁾。その結果、 γ 母相の結晶粒径が大きくな

るにつれて、図1での温度差 $M_s^0 - M_s$ が小さくなることを見出した。彼らの結果を結晶粒径無限大の単結晶母相へと外挿すると、この温度差はゼロになりそうである。実際に、単結晶の母相を用いた応力誘起 $\gamma \rightarrow \alpha$ M変態の研究の中には、応力が正の温度依存性を示す曲線①の領域が見られなかったものもある^{13,14)}。換言すれば、曲線①の領域の存在は、応力誘起M変態に対する十分条件ではあっても必要条件ではないということになる。

4 M変態にともなう全形状変形と格子変形

M変態の結晶学的理論(いわゆる現象論)¹⁵⁻¹⁸⁾によると、M変態の全形状変形Tは格子形を変えないせん断変形(格子不変変形)P、格子形を変える変形(格子変形)B、そして剛体回転Rの3つの要素からなる。これらの各要素を大変形理論¹⁹⁾の行列表現で表すと、Tは3つの要素の行列積として

$$T = RBP \quad (2)$$

と表される。鉄鋼材料の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態では、Bはよく知られたBain変形、Pはすべりまたは双晶によるせん断変形で、現象論ではTが無ひずみ・無回転の晶癖面をもつ不変面変形となるようにPのせん断量とRの回転軸や回転角が決まる。晶癖面法線方向を z とし、晶癖面内にとった互いに垂直な方向を x と y とすれば、この (x, y, z) 直交座標系で全形状変形Tは大変形理論で

$$T = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \gamma_0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \epsilon_0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

と表される。また、それに対応する小変形理論¹⁹⁾の全形状変形ひずみ(全変態ひずみ) ϵ_{ij}^T は

$$\epsilon_{ij}^T = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \gamma_0/2 \\ 0 & 0 & 0 \\ \gamma_0/2 & 0 & \epsilon_0 \end{pmatrix}, \text{ (板状M)} \quad (4)$$

である。ここで、 γ_0 と ϵ_0 は式(1)で定義されたものである。なお、式(1)の相互作用エネルギーの一般形を外部応力テンソル σ_{ij}^A と全形状変形ひずみテンソル ϵ_{ij}^T を用いて表すと

$$G_T = -\sigma_{ij}^A \epsilon_{ij}^T \quad (5)$$

となる²⁰⁾。右辺では、添え字の i と j については1から3までを代入して和をとるというEinsteinの縮約表記を用いた。

式(1)、(4)、(5)に基づくPatel-Cohen理論は晶癖面をもつ板状のMに対してのみ使え、他の形状のMには使えない。

たとえばCu中に析出した球状Fe微粒子の $\gamma \rightarrow \alpha$ M変態²¹⁾では、変態によってもFe微粒子は球状を保ったままである。すなわち、変態ひずみのせん断成分は、M内で交互に発生する双晶変形によって打ち消され、全形状変形としては体積膨張成分のみが残存する。この球状Mの場合は晶癖面をもたないが、式(4)に対応する全形状変形ひずみは座標系によらず

$$\varepsilon_{ij}^T = \begin{pmatrix} \varepsilon_0/3 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_0/3 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_0/3 \end{pmatrix}, (\text{球状M}) \dots\dots\dots (6)$$

と表せる。

いずれにせよ、相互作用 G_T を基本とするPatel-Cohen流の考え方をさまざまな形状のMに適用するときには、それぞれのMの形状に依存する ε_{ij}^T を用いなくてはならない。

式(2)のようにTは3つの要素からなるが、実際にはまず格子変形Bが起これと考えるのが自然であろう。Bも起これないのに、Bによる弾性ひずみを緩和するためのPやRが先に起これる理由はないからである²⁾。

鉄鋼材料の $\gamma \rightarrow \alpha$ M変態のBainひずみBを小変形理論で表した ε_{ij}^B はfcc結晶の主軸座標系上では次式のように書ける¹⁹⁾。

$$\varepsilon_{ij}^B = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 γ 母相の格子定数を a_γ 、 α M相の格子定数を a_α とすれば、 $\varepsilon_1 = (\sqrt{2}a_\alpha/a_\gamma) - 1$ 、 $\varepsilon_2 = (a_\alpha/a_\gamma) - 1$ 、 $2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_0$ である。

5 Patel-Cohenとは異なる 応力効果の考え方

次に式(8)のように、外部応力 σ_{ij}^A と格子変形 ε_{ij}^B の相互作用エネルギー(単位体積のMあたり) G_B を考えてみよう²⁰⁾。

$$G_B = -\sigma_{ij}^A \varepsilon_{ij}^B \dots\dots\dots (8)$$

G_T とは異なり、 G_B は外部応力 σ_{ij}^A とBain変形(7)のみに依存し、Mの形状には依存しない。

ε_{ij}^B は同一(式(7))で ε_{ij}^T は大きく異なる種々の鉄合金の単結晶母相を用いて、引張または圧縮の一軸外部応力によって優先発生した応力誘起Mバリエントを調べた一連の研究がある^{14,21-24)}。Mの形状はラス状、針状、球状、板状と合金系によって大きく異なるが、母相の同一方向からの引張または圧縮によって優先発生したKurdjumov-Sachsバリエントは合金系によらず同じであった。

このバリエント選択の同一性を外部応力と全形状変形との相互作用 G_T (式(5))から説明することは不可能である。

一方、 ε_{ij}^B はどの合金系でも同じなので、式(8)の G_B からは合理的な説明が可能である。したがって、この一連の研究によって、M変態における応力効果は、Patel-Cohen理論のようなM変態の全形状変形ではなく、変態初期に起こるはずの格子形を変えるBain変形、あるいはそれをさらに素過程に分解したBogers-Burgers機構²⁵⁾の $\{111\} \langle 112 \rangle$ せん断系、に顕著に発現するという結論が得られた²⁾。

同様な考え方は三代らも採用している²⁶⁾。彼らは低合金鋼を γ 母相から冷却中に降伏応力以下の圧縮応力を加え、優先発生した α ラスMバリエントを調査した。その結果、バリエント選択は、Patel-Cohen流の全形状変形Tではなく、式(2)でPを除いたRBを通じて理解できると結論した。変形RBがもつ小変形理論でのひずみ成分は式(7)と同一なので、三代らの研究²⁶⁾と上記一連の研究^{14,21-24)}の応力効果の解釈は同じであると考えてよい。

なお、力学的エネルギー極小の物理学から、応力誘起Mは単純冷却Mとは異なる晶癖面や内部組織をもつことを主張した文献もある²⁷⁾。このように、バリエント選択のみならず、Mの形態や内部組織を変える応力効果もあり得ることは認識しておくべきであろう。

6 おわりに

M変態は、無拡散の固相→固相変態のため、力学的エネルギーの寄与が非常に大きな相変態である。もし母相の一部に発生したM相が周囲の未変態母相を弾性的にひずませて内部応力を発生させるとしたら、今度はその内部応力を緩和するために別のM相バリエントが元のM相近傍に発生することもあるだろう。M変態では特徴的な自己調整形態^{19,28)}をとることがよくあるが、これは複数の異なるバリエントの集団発生によって内部応力を緩和した結果の形態である。

内部応力効果で発生したMバリエントは、外部応力とは無関係、あるいは、外部応力では優先発生が期待できないバリエントである可能性が高い。そうであれば、応力を加えて発生させたはずのM相の中には、外部応力効果によって優先発生したバリエントのみならず、内部応力効果によって発生したバリエントも混在することになる。バリエント選択の実験結果を解釈するには、この点も考慮する必要がある²⁾。最近の放射光を用いた内部応力測定法の発展によって、外部応力付加時に試料に発生する実際の局所的内部応力がわかるようになったそうである²⁹⁾。そのような解析手法とバリエント選択に関する実験を組み合わせれば、過去には得られなかったような新発見が得られるかもしれない。

私事で恐縮ですが、亡き父は1950年代後半、川鉄千葉に勤務していました。あるとき、西山彌太郎社長(当時)が父の職

場に来て、平社員の父に「加藤君、調子はどうかね」と声をかけてくれたそうです。感激した父は、小学生の私に、このことを何度も何度も話してくれました。このたび図らずも西山賞を受賞させていただき、大変光栄に思っております。

参考文献

- 1) 加藤雅治：ふえらむ, 24 (2019) 3, 164.
- 2) 佐藤彰一, 加藤雅治：鉄と鋼, 69 (1983) 14, 1531.
- 3) G.B.Olson and M.Cohen：J. Less-Common Met., 28 (1972), 107.
- 4) 田村今男：日本金属学会会報, 15 (1976) 8, 517.
- 5) M.Kato and H-r.Pak：Phys. Stat. Sol. (b), 130 (1985), 421.
- 6) J.R.Patel and M.Cohen：Acta Metall., 1 (1953), 531.
- 7) G.N.Haidemenopoulos, G.B.Olson, M.Cohen and K.Tsuzaki：Scr. Metall., 23 (1989), 207.
- 8) G.B.Olson and M.Cohen：Metall. Trans. A, 6 (1975), 791.
- 9) 田村今男：日本金属学会会報, 18 (1979) 4, 239.
- 10) 小野寺秀博, 岡弘, 田村今男：日本金属学会誌, 42 (1978) 9, 898.
- 11) A.Das, P.C.Chakraborti, S.Tarafder and H.K.D.H.Bhadeshia：Mat. Sci. Technol., 27 (2011) 1, 366.
- 12) 牧正志, 友田陽, 田村今男：日本金属学会誌, 38 (1974) 9, 871.
- 13) J.F.Breedis and W.D.Robertson：Acta Metall., 11 (1963), 547.
- 14) M.Kato and T.Mori：Acta Metall., 24 (1976), 853.
- 15) M.S.Wechsler, D.S.Lieberman and T.A.Read：Trans. AIME, 197 (1953), 1503.
- 16) J.S.Bowles and J.K.Mackenzie：Acta Metall., 2 (1954), 129.
- 17) J.K.Mackenzie and J.S.Bowles：Acta Metall., 2 (1954), 138.
- 18) J.S.Bowles and J.K.Mackenzie：Acta Metall., 2 (1954), 224.
- 19) 加藤雅治：鉄と鋼, 78 (1992) 2, 209.
- 20) 加藤雅治：まてりあ, 47 (2008) 7, 375.
- 21) M.Kato, R.Monzen and T.Mori：Acta Metall., 26 (1978), 605.
- 22) Y.Higo, F.Lecroisey and T.Mori：Acta Metall., 22 (1974), 313.
- 23) M.Kato and T.Mori：Acta Metall., 25 (1977), 951.
- 24) A.Sato, M.Kato, Y.Sunaga, T.Miyazaki and T. Mori：Acta Metall., 28 (1980), 367.
- 25) A.J.Bogers and W.G.Burgers：Acta Metall., 12 (1964), 255.
- 26) 三代大和, 南部将一, 井上純哉, 小関敏彦：鉄と鋼, 98 (2012) 8, 425.
- 27) 森勉：まてりあ, 42 (2003) 5, 351.
- 28) M.Nishida, T.Nishiura, H.Kawano and T.Inamura：Philos. Mag., 92 (2012), 2215.
- 29) A.Matsumoto, M.Chen, A.Shibata, T.Miyazawa, M.Sato and N.Tsuji：Mater. Today：Proceedings, 2S (2015), S945.

(2020年3月11日受付)