

討15

マルテンサイト変態と転位

東北大学 金属材料研究所

角野浩二

I. 緒論

マルテンサイト変態(以後M変態と略称する)はその進行機構が原子の拡散に支配されない相転移の形態である。析出や普通の規則-不規則変態などの拡散型の相転移ではその進行過程が莫欠陥の挙動と密接な関係をもっている。それは個々の原子の移動が莫欠陥の運動に支配されるからである。ではM変態の進行を支配するものは何であろうか? M変態では原子はかなり多くの数の集団として協同的に変位し、その配列状態を変える。そして、そのような原子配列の変化は変態の起る領域全体に亘って一時に起きるものではなく、局所的に発生したものがまわりに伝播するという形をとる。すなわち、M変態が進行するとき原子の配列換えは母相との界面において行なわれる。したがって、その機構は本来界面の移動と関係した原子的過程が解明されれば理解されるべき性質のものであるように思われる。ところが、一般にM変態の場合新相の発生に伴ってそのまわりに非常に大きなひずみ場が形成される。したがって、変態が進行するためにはこのひずみ場を解消する過程が必要となってくる。ひずみ場の解消は母相あるいは作られたマルテンサイト領域(以後M領域と略称する)の塑性変形によって達成される。ここでM変態と転位とのかかわり合いが生ずることになる。

M領域が形成された場合、その中や近くで起こるすべり変形や双晶変形の特徴について経験事実を使い、そのまわりのエネルギーが最低となる条件からM変態のさいの結晶学的関係や晶癖面の指数などを理論的に導く立場がある。このような扱いはマルテンサイト変態の現象論とよばれる^{1)~4)}。一方、マルテンサイト相あるいは母相の中での転位の特性を詳しく考察し、そのような特性がM変態の進行にどのような影響をあたえ、ひいてはそれをどのように特徴づけるかについて議論する立場がある。この種の扱いがマルテンサイト変態の転位論とよばれるものである。この後者の考え方はM変態をミクロな立場から扱うさいに不可欠のものであるが、現在の所あまり十分に発展した状態にあるとは云い難い。その原因には種々のものが考えられるが、結局理論なりモデルと直接比較することが可能な測定なり観察が困難で、従来あまり行なわれなかった莫に最大の理由があると考えられる。本講演では対象を鉄鋼のM変態に限り、後者の立場から従来提唱されてきたいくつかの代表的モデルを取り上げ、それらの特徴と問題点について議論することにしたい。

II. マルテンサイト相の核発生の問題

鉄鋼がM変態するさいの化学的自由エネルギーの変化や、M領域とオーステナイト領域との界面のエネルギーなどについてはかなり信用できる値が知られている。したがって、通常の相転移の理論で用いられる核発生の考え方をそのまま適用してみる^{5),6)}ことが可能である。図1に示すような半径r、厚さ2cのレンズ形のM領域が母相の中に形成されるさいの自由エネルギーの変化ΔGは次式で表わされる。

$$\Delta G = (4/3)\pi r^2 c \cdot \sigma_g + (4/3)\pi r c^2 A + 2\pi r c^2 \sigma \quad (1)$$

ここで、 σ_g は形成されたマルテンサイト相の単位体積当りの化学的自由エネルギーの変化であり、温度の関数である。また、AはM領域のまわりのひずみエネルギーと関係した定数、 σ は界面エネルギーである。核発生のための臨界条件は

$$\partial \Delta G / \partial c = 0, \quad \partial \Delta G / \partial r = 0 \quad (2)$$

であたえられる。これを満たすrとcの値を r^* と c^* 、またその大きさに対するΔGの値

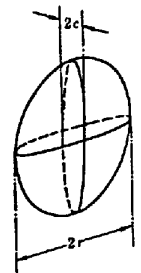


図1 レンズ状のM領域

ΔG^* とする。 $\Delta g, A, \sigma$ に実験値を入れて ΔG^* の値を計算してみると、それは Fe-Ni 合金の M_s 温度で 10^4 eV という途方もなく大きい値になる。その他、実測される M_s 温度の値から A や σ の値を評価してみると、それらも常識とは著しくかけ離れたものとなる。また、以上のような考えでは 0°K 近傍の温度で M 変態が進行するという事実を説明することができない。

結局、マルテンサイト相の核発生に関しては現在次のようなモデルが提唱されている^{53,7)}。まず、母相の中にはマルテンサイト相の微細な胚芽 (embryo) が最初から含まれており、その領域は変態のための駆動力がある特定の値に達し次第、熱エネルギーの助けを借りることなく自発的にマルテンサイトの構造になる。このようにして作られたマルテンサイトの小領域は、変態の駆動力がその成長に対する抵抗力よりも大きいならば、一挙にその最終的な大きさにまで成長する。この抵抗力は M 領域の成長の素過程と関係したものであると考える。母相中に存在する胚芽がマルテンサイトの構造に変換される条件は胚芽の単位体積当りの自由エネルギーの変化

$$\Delta g' = \Delta g + (3\sigma/2c) + (Ac/r) \tag{3}$$

が零になることであると考える。模式的に示すと、通常の核発生の考えではマルテンサイトの核が熱的に発生して、その大きさが図 2 の r^* の値を超えたときに変態が起きるとするのに対して、上の考えは母相中に最初から種々の大きさの胚芽が存在しており、その大きさが図の r_0 よりも大きなものは自発的にマルテンサイトの構造に変換するとする。そして、熱活性化過程はこれらの成長と関係した段階で現われると考えるのである。

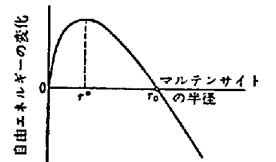


図 2 M 領域の成長に伴う自由エネルギーの変化

勿論、ここで当然胚芽の正体に関して疑問が生じてくる。それは母相の中のあらゆる程度の転がりをもった構造欠陥である。オーステナイトの中で転位集団がある種の配置をとると、そのまわりの原子配列がマルテンサイトのそれと類似したものになることが指摘されている。しかし、何故そのようなものが存在しなければならないかについては現在の所説明が行なわれていない。

III. マルテンサイト・オーステナイト界面の構造

M 領域と母相がわずかにエネルギーが低くなるように結びつけられるためには、それらの中ですべり変形や双晶変形が起こることが必要である。 M 領域と母相の界面はこのようすべりや双晶変形の起きた領域の終端であるので、そこには転位や双晶境界が含まれなければならない。まず、界面に含まれるものが完全転位のみであるとしてマルテンサイトの格子とオーステナイトの格子の接合を考える Frank の模型⁸⁾について述べる。

図 3 の (a) に示すようにオーステナイトの結晶を晶癖面 $(522)_A$ 面にそって 2 つに切り離し、前方の部分にのみ M 変態による均一な格子変形を行なわせ、実際に観察されている格子関係を満たすように再びそれを後方の結晶に接合する。(なお、以後結晶学的指数につける添字 A および M はその指数がそれぞれオーステナイト格子あるいはマルテンサイト格子に関するものであることを示す)すると (b) からわかるように界面にそって非常に大きなはずみが誘起される。ここで (c) に示すように界面にそって 6 枚の $(011)_A$ 原子面ごとにはバーガス・ベクトル $(a/2)[011]_A$ のラセン転位を 1 本ずつ平行に導入すると上のはずみは大

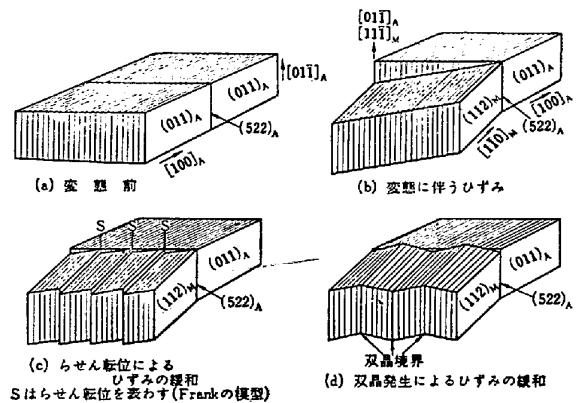


図 3 マルテンサイト・オーステナイト界面の構造

幅に解消される。これがFrankの模型である。

ところで(b)に示したような(522)_A界面にどういずかを解消する方法は必ずしも以上のようなラセン転位の配列によらなくてもよい。ラセン転位の代りにマルテンサイト相が(d)に示すような双晶構造をとっていてもいずかは同じように解消される。⁹⁾

IV. マルテンサイト胚芽の成長に関するモデル

KnappとDehlinger⁷⁾およびRaghavanとCohen¹⁰⁾は図3(c)のFrankの模型を基礎にして胚芽の成長に関する議論を行なっている。図4に示すようにマルテンサイトの胚芽がレンズ形であるとし、それをFrankが考えたような転位が等間隔に並んでふちどっていると考え。レンズの腹の部分ではこれらの転位はラセン状である。このような転位を界面転位とよび、胚芽の厚さ方向への成長は界面転位ループのラセン部分の運動によって進行するのに対して、それに垂直な方向への成長は双晶部分の運動、およびレンズの[554]方向の2つの端での新しい界面転位ループの核発生を媒介として進行する。これらの界面転位の運動あるいは核発生にもとづく胚芽の成長によって系の自由エネルギーがどれだけ減少するかということから、界面転位に働く化学的力を評価することができる。そして、この力がオーステナイト格子の及ぼす抵抗力を凌駕するとき胚芽はM領域に成長すると考える。

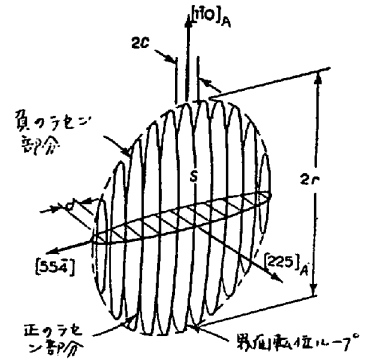


図4 マルテンサイトの胚芽のモデル

まず、胚芽の厚さに垂直な方向の成長が界面転位ループの核発生によって支配されると考える。この核発生のための活性化エネルギーは胚芽の大きさと化学的駆動力(すなわち温度)の関数として計算することができる。Fe-Ni-Mn合金を例にとって数値計算を行なうと、最初母相中に含まれる胚芽の半径が590Åであれば計算される活性化エネルギーの絶対値およびその温度依存性が、実験的に測定されているM変態の活性化エネルギーのそれらと一致することが示される。この活性化エネルギーの値は高温におけるほど高く、また胚芽の大きさが大きいほど低い。したがって、以上のモデルからは低温におけるほどM変態は急速に進行し、一度胚芽が成長を開始するとその成長速度は大きさの増加につれて急激に加速されることが予言される。これらの事実は実験観察と一致する。また、胚芽の厚さ方向の成長は、胚芽がそれに垂直な方向にある程度の大きさまで成長したときに開始することも示される。

この種の考えは古典的な核発生の理論の行きづまりを打開する試みとして興味深いが、胚芽の起源に関しては触れないこと、また界面転位の運動学的特性を通常のすべり転位のそれと同様に考えているところに問題があると思われる。

V. マルテンサイト変態の諸特性を支配する機構に関するモデル

鈴木はM変態のさいの晶癖面や母相とM相の間の結晶学的関係を、M領域の成長に伴って起こるそれ自身のすべり変形や双晶変形^{11)~13)}の特性から議論している。M領域が成長するさい界面のみが運動すると、図2(b)にみられるように、それにまつて大きなひずみが生ずるので結晶のエネルギーが増大する。πのモデルでは、界面転位は本来界面と一体となっているものであって、界面と一緒に運動するのでこのようなエネルギー増加は避けられると考えている。それに対して鈴木はM領域の体積の増加によって生ずるひずみエネルギーの増大は常にM領域の中で起きるすべりあるいは双晶変形によって緩和されると考えた。結果的には、このモデルでも変形に関する完全転位や双晶境界が界面の移動についていくことになるが、それらのマルテンサイト相の中での運動特性がM変態の特徴を支配するという点でπで述べた考えとは根本的に異なる。

まず、M領域の中ですべり変形のみが起こる場合を考え、このさい働く転位のバーガース・ベクトル

は $(a/2)[111]_M$, すべり面は $(112)_M$ 面であるとする。レンズ形の M 領域が厚さに垂直な方向に広がるとき転位がそれと一緒に運動するという条件と、晶癖面が最もひずまないように母相と M 領域を結びつけるという条件から、晶癖面の指数や変態のさいの母相と M 領域との格子関係、それに転位が $(112)_M$ 面上を 6 原子間ごとに 1 本ずつ運動して M 領域を変形させるという結論が導かれる。求められる晶癖面の指数は大体 $\{422\}_A$ となり、実測されている $\{522\}_A$ に近いものになる。また、計算される格子関係も実測されるものと大体一致する。

ところで、マルテンサイト格子中のラセン転位は非常に大きなパイエルス力をもっていると考えられている。そのため、温度が低下すると転位が格子中を運動するさいの抵抗力が著しく増大し、その結果 M 領域が成長してもすべり変形が起きず、転位が界面について行けなくなる。こうなると双晶変形がすべり変形にとって代るようになる。界面の移動にともなって M 領域が成長していくにつれて変形双晶が周期的に作られ、その結果 M 領域の中には双晶層がサンドイッチ状に形成される。双晶が形成される頻度が決ると M 領域の形状変化が決められるが、晶癖面に含まれる任意の方向の格子ベクトルの長さが変態の前後で変らないとすると、逆にそれから双晶の頻度が決定され、晶癖面の指数が求められる。そのようにして求められる晶癖面の指数は $\{259\}_A$ に近いものになる。このように、鈴木 の考えにしたがえば、鉄鋼の M 変態には条件によって晶癖面を $\{225\}_A$ にする場合と $\{225\}_A$ にする場合とがあることになる。前者は比較的高温で、比較的遅い伝播速度で進行するのに対して、後者は低温で非常に高速度で進行する。鉄鋼の M 変態には伝播機構から云って実際にこのような 2 種類のものがあることが報告されている。

以上の鈴木 の考えは転位論的立場からみて極めて興味深いものであるが、変態の進行に伴って解放される化学的自由エネルギーの果す役割に対する考慮の仕方に若干問題があるように思われる。

参考文献

1. M. S. Wechsler, D. S. Lieberman and T. A. Read : *J. Metals* 5 (1953) 1503
2. D. S. Lieberman, M. S. Wechsler and T. A. Read : *J. Appl. Phys.* 26 (1955) 473
3. J. S. Bowles and J. K. Mackenzie : *Acta Met.* 2 (1954) 129
4. J. K. Mackenzie and J. S. Bowles : *Acta Met.* 2 (1954) 138
5. L. Kaufman and M. Cohen : *Progress in Metal Physics* vol. 7 (1958) 165
6. M. Cohen : *Trans. AIME* 212 (1958) 171
7. H. Knapp and U. Dehlinger : *Acta Met.* 4 (1956) 289
8. F. C. Frank : *Acta Met.* 1 (1953) 15
9. J. W. Christian : *The Theory of Transformation in Metals and Alloys* (1965) 903
10. V. Raghavan and M. Cohen : *Acta Met.* 20 (1972) 333
11. H. Suzuki : *Sci. Rep. RITU* A6 (1954) 34
12. 鈴木秀次 : 日本金属学会論, 転位論の金属学への應用 (1957) 310
13. 鈴木秀次 : 日本物理学会論, 金属の物理的性質 (1968) 394