

Title	Fe-Ni合金双結晶のマルテンサイト変態挙動とその粒界性格依存性の解明
Author(s)	上田, 正人
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2343
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

**Fe-Ni 合金双結晶のマルテンサイト変態挙動と
その粒界性格依存性の解明**

2002 年

上田 正人

目次

第1章 序論

1-1 背景	1
1-2 結晶粒界と相変態	4
1-3 本論文の構成	7
◇ 参考文献	7

第2章 マルテンサイト変態の行列代数的解析

2-1 現象論による形状歪の計算	11
2-2 粒界相変態への適用	14
◇ 参考文献	17

第3章 Fe-Ni 双結晶の熱誘起マルテンサイト変態

3-1 緒言	19
3-2 実験方法	20
3-3 実験結果	25
3-3-1 マルテンサイト変態挙動に及ぼす粒界性格の影響	26
3-3-2 対称傾角粒界近傍のマルテンサイト変態挙動	30
3-3-3 双結晶を用いた研究の妥当性	34
3-4 考察	38
3-4-1 粒界近傍のバリエーション選択	38
3-4-2 粒界における変態歪の連続性	42
3-4-3 弾性歪エネルギーと優先核生成	49
3-4-4 粒界核生成と粒内核生成	55
3-5 結言	58
◇ 参考文献	59

第4章 予加工を施した Fe-Ni 双結晶の熱誘起マルテンサイト変態

4-1 緒言	61
4-2 実験方法	62
4-3 実験結果	63
4-3-1 マルテンサイト変態開始温度に及ぼす予加工の影響	63
4-3-2 組織とバリエーション選択	64
4-4 考察	67
4-4-1 マルテンサイト変態挙動に対する粒界性格と予加工の重畳効果	67
4-4-2 組織とバリエーション選択に及ぼす予加工の影響	70
4-4-3 層状組織形成機構	72
4-5 結言	76
◇ 参考文献	77

第5章 Fe-Ni 双結晶の応力誘起マルテンサイト変態

5-1 緒言	79
5-2 実験方法	79
5-3 実験結果	81
5-3-1 応力誘起マルテンサイト変態に及ぼす粒界性格の影響	81
5-3-2 粒界相変態に及ぼす応力負荷方向の影響	85
5-4 考察	88
5-4-1 応力誘起変態挙動からみた粒界における優先核生成	88
5-4-2 マルテンサイト組織に及ぼす応力の影響	90
5-4-3 バリエーション選択における粒界と応力の重畳効果	90
5-4-4 双結晶の変態開始応力	95
5-5 結言	100
◇ 参考文献	101

第6章 Fe-Ni 双結晶の逆変態挙動

6-1 緒言	103
6-2 実験方法	104
6-3 実験結果	105
6-3-1 逆変態温度	105
6-3-2 逆変態過程のその場観察	107
6-3-3 逆変態 γ 相の結晶学的特徴	110
6-4 考察	112
6-4-1 粒界における自己調整と逆変態温度	113
6-4-2 傾角粒界近傍の逆変態 γ 相低角粒界形成機構	116
6-5 結言	119
◇ 参考文献	119

第7章 粒界性格制御による機能発現の可能性

7-1 緒言	121
7-2 磁気異方性	121
7-3 マルテンサイト層状組織で発現する磁気異方性	123
7-4 粒界への機能付与の可能性	125
◇ 参考文献	127

第8章 総括

本研究に関する投稿論文	133
本研究に関する学会発表等	134
謝辞	136

第1章 序論

1-1 背景

金属材料の力学・機能特性向上のためには、合金元素、組成の選択に加え、適切に組織を制御することが必要である。現在、用途に応じた望みの性質を得るため、Table1-1^[1]に示すような様々な組織制御が行われている。その中でも、結晶粒の微細化および第二相の均一分散化は、延性や靱性を失うことなく強度を上昇させることができる最も重要な組織制御手法である。特に、鉄鋼材料では、加熱あるいは冷却中にオーステナイト(γ)とフェライト(α)の間で相変態が起こることが最大の特徴であり、これを利用し結晶粒の微細化が図られてきた。普通炭素鋼でもこの相変態を数回繰り返すだけで、平均粒径 3~4 μm の微細粒が得られることが知られている^[2]。一方、不安定な γ 組織を有する鋼種では、調質圧延により一部マルテンサイト(α')を誘起させ、その加工誘起 α' の逆変態により超微細粒を有する γ 単相鋼を得ることに成功した報告もある^[3,4]。このような結晶粒微細化を初めとする組織制御は、相変態、析出、再結晶を基礎としているが、近年、これらを有機的に結合させた様々な加工熱処理が開発されている^[5-7]。その中でも、制御圧延、加速冷却、オースフォームは、特に重要である。

オースフォームは、加工硬化状態の γ 相からマルテンサイト(M)変態させる処理であり、Mを対象にした加工熱処理の中で最も重要である。この手法では、Mの強度が大きく上昇するにもかかわらず、延性・靱性がほとんど低下しないのが特徴である。また、この処理法を併用し、30年以上も前に TRIP(Transformation Induced Plasticity: M変態誘起塑性)鋼が開発された^[8]。TRIP鋼は、加工によって γ 相中に発生した応力集中部にそれを緩和するようなバリエーションのMが優先的に生成し、割れの発生や割れ核の進展を防止するため、大きな均一伸びが得られる。材料にかかる応力を感知して γ 相がM変態し、自ら応力集中を緩和しているわけであり、知能材料の典型的な例といえる。このように、TRIP鋼は非

Table1-1 Microstructure control in metals (after Maki, T.^[4]).

1 Size and Shape of Microstructure	Grain refining or coarsening Aspect ratio control of grain Precipitate refining
2 Quantity and Distribution of Precipitate	Homogeneous dispersion of fine precipitates
3 Grain orientation and Grain boundary character	Texture control Grain boundary character control Grain boundary structure control

常に魅力的な材料であるが、多量の γ 相を残留させなければならぬため、高合金鋼とならざるを得ないことや熱処理プロセスが複雑であるため発展しなかった。しかし近年、高 Si 鋼で比較的少量の残留 γ 相を得ることができる恒温変態処理法(オーステンパー処理)が開発され、その残留 γ 相による TRIP 現象を利用して強度-延性・靱性バランスに優れた材料の開発が進められている^[9-11]。このような、オーステンパー処理以外にも、二相域熱処理など様々なタイプの熱処理が確立され、より複雑で緻密な組織制御が可能となってきた。

現在の加工熱処理法で得られる最も微細な結晶粒は $1\mu\text{m}$ 程度であるが、結晶粒径が $0.1\mu\text{m}$ 程度まで微細化できると理想強度に近い材料が得られると考えられている。それゆえ、結晶粒径 $0.1\mu\text{m}$ を得ることは構造材の組織制御における大きな目標である。上記加工熱処理以外にも、近年、メカニカル・アロイング、超微粒子の焼結、アモルファスの結晶化^[12]など新しい方法によってナノメートルサイズの超微細粒が得られている。Takaki ら^[13]は、工業用鉄粉をメカニカル・ミリングによって微細化した後、焼結、圧延することにより超微細粒を有するバルク鉄を作製し、その機械的特性を調査した。Fig.1-1 はそのバルク鉄の 0.2%耐力の結晶粒径依存性を示している。工業的な加工熱処理で得られる粒径は約 $5\mu\text{m}$ であり、この程度の結晶粒微細化は、必ずしも強度に対して大きく貢献しているとは言えない。それに対し $1\mu\text{m}$ 以下への結晶粒微細化は、高強度化に対して効果的に寄与することがわかる。この場合、 $0.18\mu\text{m}$ まで微細化すると、0.2%耐力は 1.6GPa に到達する。精力的な研究によって組織制御への理解が深まり、様々な加工熱処理等が開発されているが、Fig.1-1 に示した結果は、組織制御にはまだまだ研究の余地があり、さらに発展させる必要があることを示している。

以上、構造材に注目し、組織制御、とりわけ結晶粒微細化について述べたが、機能性材料においても組織制御は非常に重要である。形状記憶合金では、しばしば繰り返し特性が要求される。一般的に、形状記憶合金の破壊・疲労は、結晶粒界における応力集中の緩和が困難であることに起因し、その解決策として結晶粒の微細化が効果的であると考えられている。Fig.1-2^[14]は、Cu-Al-Ni(-Ti)形状記憶合金における疲労破壊寿命の粒径依存性を示している。疲労寿命は、結晶粒の微細化により顕著に改善されていることがわかる。Cu-Al-Ni(-Ti)合金においても粒径を $20\mu\text{m}$ 以下にまで微細化すると、疲労寿命は 10^5 近くまで到達し、Ti-Ni 基形状記憶合金に匹敵する特性が得られることを示している。これは、組織制御による機能特性改善の典型的な例であるといえる。さらに、このような形状記憶合金では、析出物の形態制御や圧延、伸線加工、急冷凝固やスパッタリングによる集合組織の制御などにより、形状記憶特性の制御・改善が図られている^[15-21]。次に、組織制御が必要であると考えられる典型的な例を紹介する。近年、磁場に応答して巨大な歪を生じる形状記憶合金が、Ullakko ら^[22]によって報告され注目を浴びている。この巨大磁歪は、磁壁の移動や磁気モーメントの回転に起因する磁歪とは異なり、強磁性を示す熱弾性型マル

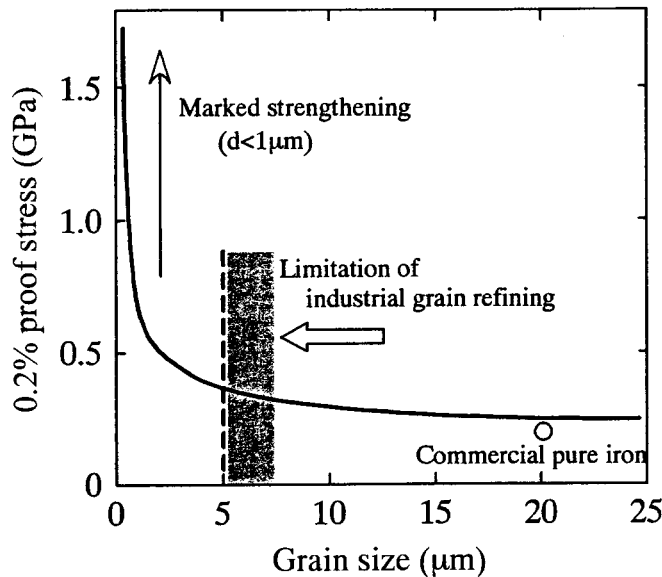


Fig.1-1 Proof stress of bulk iron depending on grain size (after S. Takaki, K. Kawasaki and Y. Kimura^[13]).

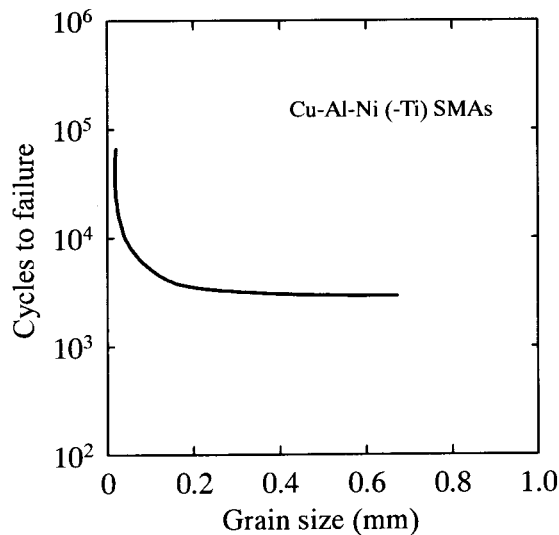


Fig.1-2 Variation in number of stress cycles to failure as a function of grain size in Cu-Al-Ni (-Ti) shape memory alloys (after G.N. Sure and L.C. Brown^[14]).

テンサイトのバリエーションが、磁場によって再配列することで発現する。Ni₂MnGa を初めとするホイスラー合金や Fe-Pd 合金の単結晶では、10⁻² オーダーの磁気誘起歪が得られている^[23,24]。しかし、それらの多結晶では、磁歪は単結晶のそれに比べ、1桁ないし2桁低いのが現状である^[25,26]。結晶粒界の存在がその特性を低下させていることは明らかであるが、実用的な観点からは、多結晶でその特性を向上させることが望ましい。適切な組織制御によって特性向上が可能となれば、磁気センサー、磁気アクチュエーターとして工業的応用が期待される。このように、金属材料の力学・機能特性向上には、結晶粒微細化を初めとする組織制御が重要であり、今までにない新しい特性を得るためには、更なる精緻な組織制御概念の創出が必要である。

先に述べたが、多くの組織制御は相変態、再結晶を基礎とした核生成・成長に関連する

現象を利用している。特に、核生成は重要であり、それは核生成サイトと核発生の駆動力に支配されている。一般的に、優先的な核生成サイトとしては、結晶粒界、変形によって導入された転位、変形帯、介在物などが挙げられる。一方、核生成の駆動力は、臨界核の大きさを決定し、駆動力が大きいほど、臨界サイズは小さくなる。通常、相変態は再結晶に比べ大きな駆動力を有しており、臨界核サイズは相変態では $0.1\mu\text{m}$ 以下になり得るが、再結晶では $1\mu\text{m}$ 程度に留まり、相変態の方が再結晶に比べ、本質的に結晶粒微細化能力が高い。このような核生成、成長を支配する各要素を高次元で制御することにより、更なる精緻な組織制御が可能となる。また、優先核生成サイトにおける相変態挙動の理解・制御が、新たな組織制御手法の開発の鍵を握ることは言うまでもない。

1-2 結晶粒界と相変態

現在、広く使用されている金属材料は、特殊な機能性材料の一部を除いて、すべて多結晶であるといつて過言ではない。それら材料の中には必然的に結晶粒界が存在し、その存在が力学特性を初めとする諸特性に強い影響を及ぼしていることは周知の事実である。相変態もその例外ではなく、結晶粒界の影響が非常に強く現れる。また、前節で述べたように、相変態は再結晶に比べ結晶粒微細化能が高く、その優先核生成サイトとしての結晶粒界は、積極的な利用が期待される。しかしながら、相変態を利用して組織制御する場合、変態相と母相の間の結晶方位関係を考慮しなければならない。**Fig.1-3(a)(b)**^[27]は、それぞれ母相中に変態核が(a)特定の結晶方位(バリエント)を選択せず、ランダムに核生成した場合、(b)限定されたバリエントの変態核が集団を成して形成した場合の変態核成長過程の模式図を示している。**Fig.1-3(b)**^[27]のように変態核が同じバリエントであれば、たとえ多くの微細な核が生成したとしても、それらが成長・合体し、亜粒界を形成するに留まり、微細粒は得られない。一般的に、変態相の優先核生成サイトである結晶粒界や転位などの格子欠陥上に変態核が核生成する場合、それらのバリエントは非常に制限され、単一あるいは非常に限られた数のバリエントの変態核しか生成しないことが知られている。**Fig.1-3(c)**^[27]は、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の β 粒界に析出した α 粒を示す。結晶粒界で生成する変態核は、隣接する母相のいずれか一方と特定の方位関係をもって生成する。そのため、等価なバリエントの変態核が隣接し、さらに成長過程で合体してしまいフィルム状を呈している。結晶粒の超微細化を初めとする高次元の組織制御の達成には、母相の粒界や転位などの格子欠陥を核生成サイトとして最大限に利用せねばならないが、生成相のバリエントが非常に制限されることに注意を払わねばならない。

この現象は、鉄鋼材料にも認められ、結晶粒の粗大化による強度の低下だけでなく、様々な問題を引き起こす。例えば、旧 γ 相粒界にはフィルム状に析出したセメンタイトがしばしば観察され^[28]、粗大化したフィルム状セメンタイトは、旧 γ 相粒界の破壊を引き起こし、

結果として、鉄鋼材料の破壊強度を低下させている^[29]。このような問題の打開策として様々な研究が行われ、粒界に析出するセメントイトをオースフォーミングによって微細化ならびにバリエーションのランダム化に成功した報告などがある^[30]。このように、拡散型相変態では、粒界における優先核生成や変態核のバリエーション選択、更には組織制御の指針について統一した見解が得られつつある。

一方、無拡散型相変態(M 変態)においても、結晶粒界を初めとする格子欠陥に依存した不均一核生成について精力的な研究が行われてきた^[31-35]。Magee^[33]は、Fig.1-4 に示すような、焼鈍双晶境界近傍 (A) で優先核生成しているレンズ状 M 晶を観察した。また、多結晶材料は、同一組成の単結晶材料に比べ高い M 変態開始温度(M_s 点)を示すことから、一般的に結晶粒界は M 変態の優先核生成サイトとして働くと考えられてきた。それに対し、

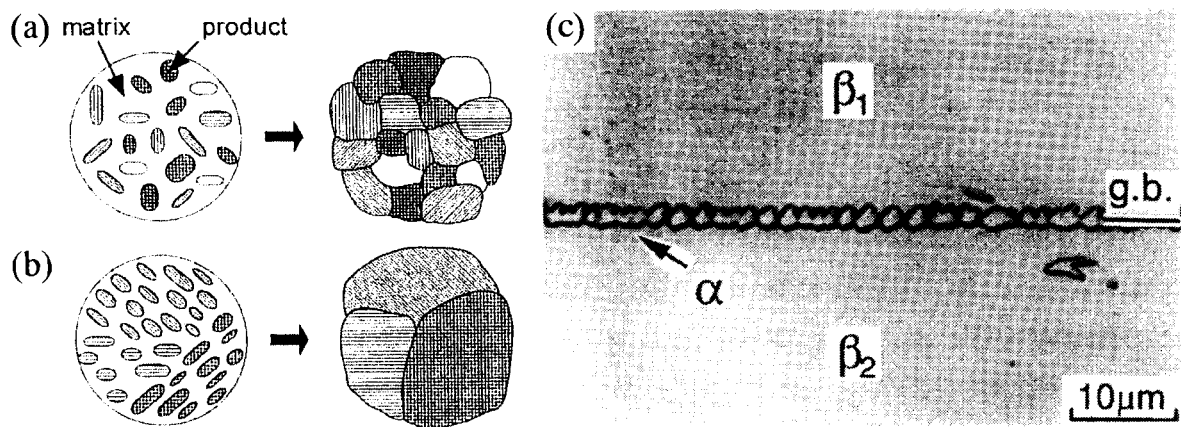


Fig.1-3 Microstructure development by phase transformation: (a) with no variant selection and (b) with severe variant selection which occurs locally, and (c) optical microstructure of precipitates formed at a flat grain boundary of Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy (after Furuhashi, T. and Maki, T.^[27]).

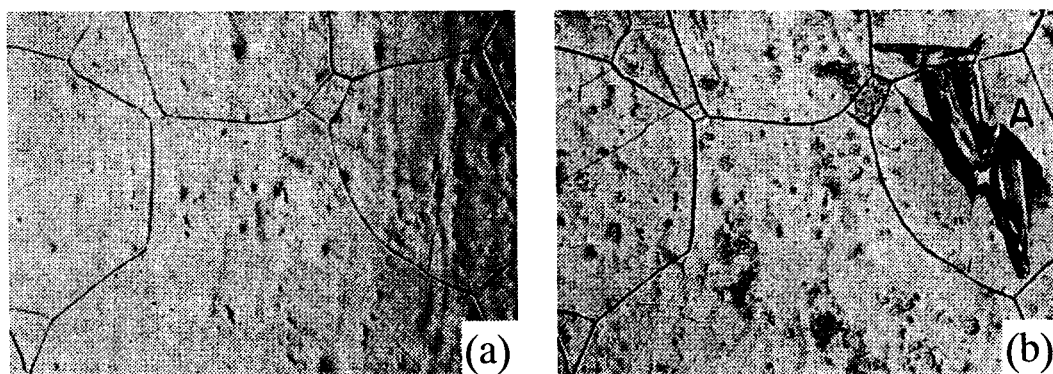


Fig.1-4 Optical micrograph of Fe-33.1Ni before (a) and after (b) cooling to -100°C for 5min (after Magee, C.M.^[33]).

Tsuzaki ら^[34]は、焼鈍双晶、ランダム粒界を含む双結晶と単結晶の M_s 点に顕著な差異が認められないことから、それら粒界の核生成能力は高くないと結論づけた。また、Kajiwara^[35]は、粒界性格の特定には至っていないが、ある種の粒界がマルテンサイト変態の優先核生成サイトとして働くことを指摘した。このような相変態の粒界性格依存性を解明することは、現在の組織制御手法に新たな指針を与え、その結果、優れた構造材料の開発に繋がることは明白である。

結晶粒界近傍の現象としては、本節で述べている相変態挙動以外にも、塑性変形挙動、再結晶挙動なども重要であり、多くの研究が行われてきた。その結果、多結晶金属材料が、塑性変形した場合、粒界近傍では粒界を構成する結晶粒の方位差などに依存し、局所応力の発生や不均一な変形が引き起こされることや、その現象に起因し、粒界近傍の再結晶挙動も変化することが観察されてきた。この分野の研究は、多結晶を用いた複雑な研究から、詳細な情報が得られる双結晶を用いた研究へと推移していった。

双結晶は、結晶粒界を構成する成分結晶の結晶方位を任意に選択することができ、粒界のタイプや相対方位差などを自由に設定することが可能である。よって、粒界近傍で生じる現象に対する粒界性格依存性の検討に適している。さらには、各成分結晶に対する荷重軸、粒界面に対する荷重軸も任意に調整することが可能である。このような制御された結晶粒界を1つだけ含む双結晶を用いた系統的な研究が各分野で盛んに行われ、隣接する結晶粒間のすべり変形の伝達など塑性変形に及ぼす結晶粒界の影響^[36-41]や結晶粒界近傍における優先的な再結晶粒形成ならびに粒界移動機構^[42-46]などが次々と明らかとなった。このように、双結晶を用いた研究は、非常に有益な情報を与えてくれる。また、前節で紹介したような TRIP 現象を利用した強度-延性・韌性バランスに優れた材料の開発には、優先核生成サイトである結晶粒界における相変態およびその変態に対する外部応力の影響が非常に重要になってくる。これらは、相変態、変形ならびに粒界性格などの諸因子が複雑に絡み合っているため、従来の多結晶を用いた研究では、その理解に限界がある。このような複雑多元系の問題に対し、双結晶を用いた研究は非常に有効であり、各支配因子の理解・制御は、優れた構造材の開発のみならず、粒界自身への機能の付与にまで発展させることが可能である。

本研究は、多結晶体の基本単位として双結晶を用い、結晶粒界近傍の相変態挙動に及ぼす粒界性格、負荷応力など諸因子の影響について、それぞれの支配因子を分離し、系統的に理解することを目的とした。特に、鉄鋼材料の組織制御、形状記憶効果を初めとする機能発現に重要な役割を果たす M 変態を取り上げ、M 変態挙動に関する非常に多くの基礎的なデータが蓄積されている Fe-Ni 合金を用いた。また、得られた基礎的知見に基づき、結晶粒微細化を初めとする組織制御、積極的な結晶粒界制御の新たな手法の指針を得ることを最終目的とした。

1-3 本論文の構成

本論文は以下に示す全 8 章より構成されている。

第 1 章は序論であり、本研究を遂行するに至った背景として、「金属材料における組織制御」および「粒界と相変態」について紹介すると共に、「Fe-Ni 合金双結晶を用いて粒界相変態挙動を研究する目的と意義」について述べた。

第 2 章では、M 変態の行列代数学的解析として、M 変態の結晶学的特徴を予測・記述する「現象論」を紹介すると共に、粒界相変態へ適用する際の数学的手法について説明する。

第 3 章では、Fe-Ni 双結晶の熱誘起 M 変態に及ぼす粒界性格依存性を、M 変態開始温度、M 晶の組織ならびに変態核のバリエーション選択に注目し報告する。特に、優先核生成と粒界性格の関連を数学的手法を用いて考察する。また、変態核生成によって発生する弾性歪エネルギーの観点から、粒界における核生成の優位性、粒界近傍のバリエーション選択性など、すべての変態挙動を関連づける。

第 4 章では、室温にて予加工を施した Fe-Ni 双結晶の熱誘起 M 変態挙動について報告する。特に、M 変態の粒界性格依存性と予加工の相乗効果により形成されたマルテンサイト晶層状組織の形成過程について議論する。

第 5 章では、Fe-Ni 双結晶の応力誘起マルテンサイト変態挙動について報告する。バリエーション選択に及ぼす負荷応力の影響を形状変形モデルで評価し、粒界性格との相互作用を考察する。また、M の粒界における優先核生成とそのバリエーションに対する負荷応力の重畳効果により生じる M 変態開始応力(σ_M)の変化を定量的に予測するモデルを提唱する。

第 6 章では、熱誘起 M 変態した Fe-Ni 双結晶の逆変態(M \rightarrow γ)挙動を、逆変態温度、逆変態 γ 相の結晶学的特徴に注目し報告する。逆変態挙動を M 初期組織、M 変態の粒界性格依存性と関連づけて考察する。

第 7 章では、粒界性格制御によって得られた特徴的な M 組織で発現する磁気異方性を紹介すると共に、粒界性格制御の展望について述べる。

第 8 章では、本研究により得られた知見を総括する。

◇ 参考文献

- [1] 牧 正志, 鉄と鋼, 1995, 81, 547.
- [2] Grange, R. A., *Trans. ASM*, 1966, 59, 26.
- [3] Coleman, T. H., West, D. R. F., *Met. Technol.*, 1976, 3, 49.
- [4] Takaki, S. and Tokunaga, Y., *Proc. Innovation Stainless Steel, AIM, Florence*, 1993, 327.
- [5] Niikura, M., Fujioka, M., Adachi, Y., Yokota, T., Shirota, Y. and Hagiwara, Y., *Mater. Proc. Tech.*, 2001, 117, 341.

- [6] Furuhashi, T., Maki, T. and Makino, T., *J. Mater. Proc. Tech.*, 2001, **117**, 318.
- [7] Maki, T., Furuhashi, T. and Tsuzaki, K., *ISIJ Int.*, 2001, **41**, 571.
- [8] Zackay, V. F., Parker, E. R., Farh, D. and Bush, R., *ASM Trans. Quart.*, 1967, **60**, 252.
- [9] Fischer, F. D., Reisner, G., Werner, E., Tanaka, K., Cailletaud, G. and Antretter, T., *Int. J. Plasticity*, 2000, **16**, 723.
- [10] Tsuchida, N. and Tomota, Y., *Mater. Sci. Engng*, 2000, **A285**, 345.
- [11] Nagayama, K., Terasaki, T., Tanaka, K., Fischer, F. D., Antretter, T., Cailletaud, G. and Azzouz, F., *Mater. Sci. Engng*, 2001, **A308**, 25.
- [12] Fan, C. and Inoue, A., *Mater. Trans., JIM*, 1997, **38**, 1040.
- [13] Takaki, S., Kawasaki, K. and Kimura, Y., *J. Mater. Proc. Tech.*, 2001, **117**, 359.
- [14] Sure, G. N. and Brown, L. C., *Scr. Metall.*, 1985, **19**, 401.
- [15] Sawaguchi, T., Sato, M. and Ishida, A., *Mater. Sci. Engng*, 2002, **A332**, 47.
- [16] Shu, Y. C. and Bhattacharya, K., *Acta mater.*, 1998, **46**, 5457.
- [17] Ken Gall, Jesse Lim, T., McDowell, David L., Huseyin Sehitoglu, Chumlyakov, Yuriy I., *Int. J. Plasticity*, 2000, **16**, 1189.
- [18] Miyazaki, S., Otsuka, K. and Suzuki, Y., *Scripta metall.*, 1981, **15**, 287.
- [19] Saburi, T., Tatsumi, T. and Nenno, S., *J. Physique IV*, 1982, **43(C4)**, 261.
- [20] Matsumura, O., Furusako, S., Furukawa, T. and Otsuka, H., *ISIJ Int.*, 1996, **36**, 1103.
- [21] Inoue, H., Miwa, N. and Inakazu, N., *Acta mater.*, 1996, **44**, 4825.
- [22] Ullakko, K., Huang, J. K., Kokorin, V. V. and O'Handly, R. C., *Scripta mater.*, 1997, **36**, 1133.
- [23] Murry, S. J., Marioni, M., Allen, S. M., O'Handley, R. C. and Lograsso, T. A., *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**, 886.
- [24] Koeda, J., Nakamura, Y., Fukuda, T., Kakeshita, T., Takeuchi, T. and Kishio, K., *Trans. MRSJ*, 2001, **26**, 215.
- [25] Tuchiya, K., Ohashi, A., Ohtoyo, D., Nakayama, H., Umemoto, M. and McCormick, P. G., *Mater. Trans., JIM*, 2000, **41**, 842.
- [26] Furuya, Y., Hagood, N. W., Kimura, H., Watanabe, T., *Mater. Trans., JIM*, 1998, **39**, 1248.
- [27] Furuhashi, T. and Maki, T., *Mater. Sci. Engng*, 2001, **A312**, 145.
- [28] Lement, B. S., Averbach, B. L. and Cohen, M., *Trans. ASM*, 1955, **47**, 291.
- [29] Krauss, G. and MacMaho, C. J. Jr, *Metall. Trans.*, 1983, **14A**, 1313.

- [30] Yusa, S., Hara, T., Tsuzaki, K. and Takahashi, T., *Mater. Sci. Engng*, 2001, A273-275, 462.
- [31] Yu, H. Y., Sanday, S. C. and Rath, B. B., *Mater. Sci. Engng*, 1995, B32, 153.
- [32] Gutkin, M. Yu., Mikaelyan, K. N. and Verijenko, V. E., *Acta mater.*, 2001, 49, 3811.
- [33] Magee, C. M., *PHASE TRANSFORMATIONS*, ASM, Metals Park, OH, 1969, p. 115.
- [34] Tsuzaki, K., Harada, N. and Maki, T., *J. Physique IV*, 1995, 5(C8), 167.
- [35] Kajiwara, S., *Metal Trans. A*, 1986, 17A, 1693.
- [36] Clark, R., and Chalmers, B., *Acta met.*, 1954, 2, 80.
- [37] Davis, R.S., Fleisher, R. L., Livingston, J. D. and Chalmers, B., *Trans. AIME*, 1957, 209, 136.
- [38] Livingston, J. D. and Chalmers, B., *Acta met.*, 1957, 5, 322.
- [39] Livingston, J. D. and Chalmers, B., *Acta met.*, 1958, 6, 216.
- [40] Fleisher, R. L., Backofen, W. A., *Trans. Met. Soc. AIME*, 1960, 218, 243.
- [41] Sun, S., Adams, B. L., Shet, C., Saigal, S. and King, W., *Scripta mat.*, 1998, 39, 501.
- [42] Heller, H. W. F., Verbraak, C. A. and Kolster, B. H., *Acta metall.*, 1984, 32, 1395.
- [43] Inoko, F., Kobayashi, M. and Kawaguchi, S., *Scripta met.*, 1987, 21, 1405.
- [44] Inoko, F., Fujita, T. and Akizono, K., *Scripta met.*, 1987, 21, 1339.
- [45] Inoguchi, Y. and Doherty, R. D., *Acta met.*, 1978, 26, 61.
- [46] Theyssier, M. C. and Driver, J. H., M., *Mater. Sci. Engng*, 1999, A272, 73.

第2章 マルテンサイト変態の行列代数的解析

2-1 現象論による形状歪の計算^[1]

一般的に、相変態は拡散型相変態と変位型相変態(マルテンサイト変態)に大別される。前者は個々の原子が長距離拡散によって変態が進行するのに対し、後者は隣り合う原子が連携を保ちながら、せん断的に移動(1原子距離以下)することにより変態が生じる。よって、マルテンサイト(M)変態は線形変換で記述できるので、演算子(operator)としての行列を用いて表現できる。相変態に行列代数的解析が適用できるのはM変態の最大の特徴であり、結晶学的な観点から、晶癖面や結晶方位関係を初めとする結晶学的パラメータを定量的に予測する理論が「現象論」と呼ばれる。その行列代数学による一般解法には、Bowles-Mackenzie (B-M)理論^[2]、Wechsler-Lieberman-Read (W-L-R)理論^[3,4]などがある。解法は異なっているが本質的には等価である^[5]。本節では、M変態の行列代数的取り扱いについて述べる。

本研究では、モデル材料として無拡散型 FCC-BCC 変態を示す Fe-32at.%Ni 合金を用いた。FCC-BCC 変態は、Fig.2-1(a)に示すように、隣接する2つの FCC 格子(母相)中に存在する軸比 $\sqrt{2}$ の BCT が、X、Y 軸に沿って膨張、Z 軸に沿って収縮し、軸比1になることにより生じる。これを Bain 変形(Bain deformation; **B**)^[6]と呼び、FCC 構造を有する γ 相と BCC 構造を有する M 相の方位関係は次のように表される。

$$(001)_{\gamma} // (001)_{\text{M}} \quad [100]_{\gamma} // [110]_{\text{M}} \quad (2.1)$$

M 変態は、このような特定の方向に沿った膨張・収縮とせん断変形を組み合わせることで達成され、この操作を格子変形(lattice deformation)と呼ぶ。FCC、BCC の格子定数をそれぞれ a_{γ} 、 a_{M} とすると、FCC-BCC 変態に伴う格子変形行列は、(x, y, z) 座標系で次のように表される。

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \sqrt{2}a_{\text{M}}/a_{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}a_{\text{M}}/a_{\gamma} & 0 \\ 0 & 0 & a_{\text{M}}/a_{\gamma} \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

また、Fe-Ni 合金における γ 相、M 相の格子定数は、Ni 濃度が 29.0~35.0mass%の範囲において Ni 濃度 X_{Ni} (mass%)の関数として次式^[7]で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} a_{\gamma} &= (0.35553 + 0.00910X_{Ni}) \text{ (nm)} \\ a_{\alpha} &= (0.28846 - 0.00683X_{Ni}) \text{ (nm)} \end{aligned} \right\} \quad (2.3)$$

M 変態は無拡散で生じるので、母相の方向および面と M 相における方向および面は 1:1 に対応している。これを格子対応(lattice correspondence)と呼び、基本的には母相と M 相の座標変換であり、次式で表すことができる。

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

この格子対応に関連し、格子対応兄弟晶(correspondence variant: c.v.)の概念がある。Fig.2-1(a)においては、FCC-BCC 変態における収縮軸を z 軸としているが、それぞれ、Fig.2-1(b)に示すように、x、y 軸に選ぶことも可能であり、それに応じて異なった方位の M 相が形成される。FCC-BCC 変態の Bain 変形においては 3 通りの c.v.が可能であり、本論文では、それぞれ「G1」、「G2」、「G3」と表記する。

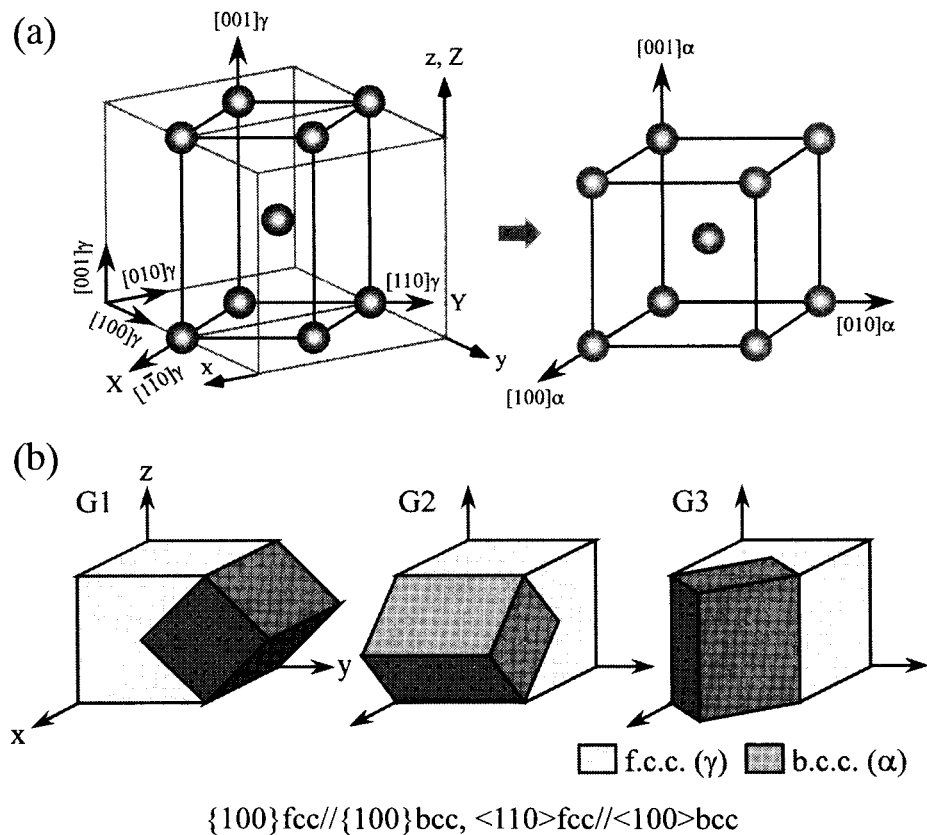


Fig.2-1 Bain deformation ($\gamma \rightarrow \alpha$) and its three modes.

また、M 相と母相との境界は整合であることが必要であるため、その境界は無歪面 (undistorted plane) かつ無回転面 (unrotated plane) でなければならない。この 2 つの条件を満たす平面を不変面 (invariant plane) と呼ぶ。M 変態は、母相と M 相の境界が不変面になるように起こるといふ考え方が現象論の出発点であり、この考えにより方位関係、晶癖面などが決定される。しかしながら、Bain 変形には不変面が存在しないので、別の変形が必要となる。この変形は、格子系を不変にするものでなければならないため、単純シアであり、それを格子不変変形 (lattice invariant shear; \mathbf{P}) と呼ぶ。この格子不変変形は、BCC の塑性変形における電子顕微鏡観察の結果を参考にして、 $\{112\}_{\text{bcc}} \langle 111 \rangle_{\text{bcc}}$ と考えることが可能であり、FCC の座標系に座標変換すると、 $\{101\}_{\text{fcc}} \langle 101 \rangle_{\text{fcc}}$ となる。さらに、その無歪面が無回転面になるだけの格子回転 (Φ) を与えることにより不変面が存在するようになる。このような操作を総合した、M 変態全体を記述する演算子を形状歪 (shape strain; \mathbf{P}_1) と呼び、次式で表される。

$$\mathbf{P}_1 = \Phi \mathbf{P} \mathbf{B} \tag{2.5}$$

M 変態は、Fig.2-2 に示すような母相と M 相境界を不変面とする変態であり、単純なシアと不変面に垂直な方向への伸縮を組み合わせた変形である。従って、不変面変形は、次の行列によって表現できる。

$$\mathbf{P}_1 = \mathbf{I} + m_1 \mathbf{d}_1 \mathbf{p}_1 \tag{2.6}$$

ここで、 \mathbf{I} は単位行列、 m_1 は形状変形の大きさ、 \mathbf{d}_1 は形状変形方向の単位ベクトル、 \mathbf{p}_1 は

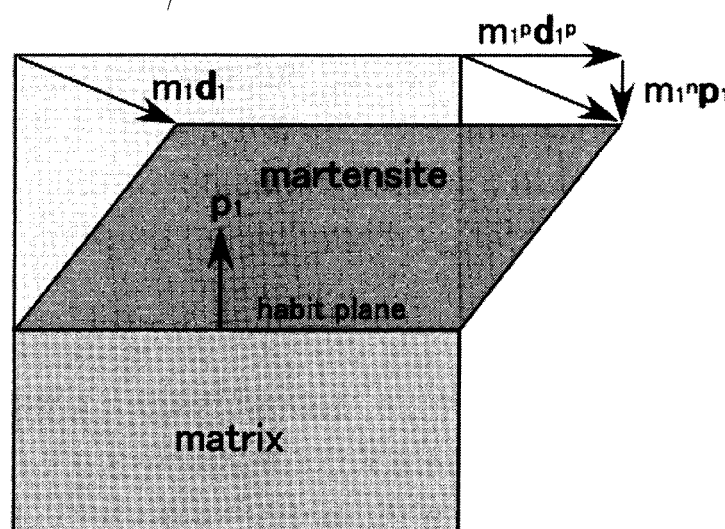


Fig.2-2 Schematic illustration of invariant plane strain in martensitic transformation.

晶癖面法線の単位ベクトルを表す。また、不変面変形は、シア成分(m_1^p)と垂直成分(m_1^n)に分解することが可能であり、 m_1^n は変態に伴う体積変化に相当する。一般的に、熱弾性型 M 変態では、体積変化が小さいので、 $m_1^n \approx 0$ 、 $m_1 \mathbf{d}_1 \approx m_1^p \mathbf{d}_1^p$ として扱うことが多い。

「現象論」を用いれば、晶癖面、形状変形方向などの結晶学的パラメータをすべて求めることが可能であり、本研究で用いる Fe-32at.%Ni 合金の M 変態に対して適用して得られた結果を Table2-1 に示す。

Table2-1 Results based on phenomenological theoretical calculation for martensite of V3.

Solution for V3	
m_2 (magnification of lattice invariant shear)	0.24989
Φ (rotation matrix)	$\begin{pmatrix} 0.99169 & -0.03080 & 0.12494 \\ 0.01694 & 0.99372 & 0.11059 \\ -0.12757 & -0.10756 & 0.98598 \end{pmatrix}$
\mathbf{p}_1 (habitplane normal)	(0.17559 0.70703 0.61304)
\mathbf{d}_1 (direction of shear deformation)	[-0.19822 0.69411 -0.69204]
m_1 (magnification of shape deformation)	0.22777
\mathbf{P}_1 (shape strain)	$\begin{pmatrix} 0.99207 & -0.03478 & -0.027677 \\ 0.02776 & 1.1218 & 0.09692 \\ -0.02768 & -0.12142 & 0.90337 \end{pmatrix}$

現象論に従って M 相が生成するとき、BP の操作後、不変面は 2 通り選択することが可能であり、母相と M 相の結晶方位関係は等価であるが、晶癖面が異なる兄弟晶が生成し得る。これを晶癖面兄弟晶(habit plane variants; h.v.)と呼ぶ。本研究で用いる Fe-Ni 合金では、母相と M 相の間に次の Nishiyama-Wassermann (N-W)方位関係^[8,9]が存在する。

$$\{111\}_\gamma // \{110\}_M \quad \langle 112 \rangle_\gamma // \langle 110 \rangle_M \quad (2.7)$$

この N-W 関係には、12 通りの c.v.が存在し、現象論の立場からは、 $12 \times 2 = 24$ 種類の h.v.が存在する。その 24 通りの h.v.に対する結晶方位関係、現象論によって求められた各パラメータを Table2-2 に示す。本研究では、この定義に基づいて考察を行った。

2-2 粒界相変態への適用

現象論の立場から M 変態の結晶学に対して、晶癖面の理論値と実験値の比較を初めとする多くの研究^[10-15]が行われ、大きな成功を収めた。現象論から求まる結晶学的パラメータは、通常、母相における、ある 1 つの座標系に基づいて表現されている。それに対して、本研究で取り扱う「結晶粒界」ならびに「双結晶」は 2 つの結晶、つまり 2 つの座標系からなるため、現象論を用いて M 変態の結晶学的解析を行う場合、各結晶学的パラメータの

Table2-2 Variant notations and crystallographic parameters such as orientation relationship, habit plane normal and shear direction vector based on the phenomenological theoretical calculation.

Variant notation	Orientation relationship	Habit plane	Shear direction
V1	$(111)_\gamma // (011)_M$	$[2\bar{1}\bar{1}]_\gamma // [0\bar{1}1]_M$	$[\bar{0}.692 \bar{0}.198 \bar{0}.694]_\gamma$
V1'			$[\bar{0}.692 \bar{0}.694 \bar{0}.198]_\gamma$
V2		$[\bar{1}2\bar{1}]_\gamma // [0\bar{1}1]_M$	$[\bar{0}.694 \bar{0}.692 \bar{0}.198]_\gamma$
V2'			$[\bar{0}.198 \bar{0}.692 \bar{0}.694]_\gamma$
V3		$[\bar{1}\bar{1}2]_\gamma // [0\bar{1}1]_M$	$[\bar{0}.198 \bar{0}.694 \bar{0}.692]_\gamma$
V3'			$[\bar{0}.694 \bar{0}.198 \bar{0}.692]_\gamma$
V4	$(\bar{1}\bar{1}1)_\gamma // (011)_M$	$[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]_\gamma // [0\bar{1}1]_M$	$[\bar{0}.692 \bar{0}.198 \bar{0}.694]_\gamma$
V4'			$[\bar{0}.692 \bar{0}.694 \bar{0}.198]_\gamma$
V5		$[\bar{1}2\bar{1}]_\gamma // [0\bar{1}1]_M$	$[\bar{0}.694 \bar{0}.692 \bar{0}.198]_\gamma$
V5'			$[\bar{0}.198 \bar{0}.692 \bar{0}.694]_\gamma$
V6		$[112]_\gamma // [0\bar{1}1]_M$	$[\bar{0}.198 \bar{0}.694 \bar{0}.692]_\gamma$
V6'			$[\bar{0}.694 \bar{0}.198 \bar{0}.692]_\gamma$
V7	$(1\bar{1}1)_\gamma // (011)_M$	$[21\bar{1}]_\gamma // [0\bar{1}1]_M$	$[\bar{0}.692 \bar{0}.694 \bar{0}.198]_\gamma$
V7'			$[\bar{0}.692 \bar{0}.198 \bar{0}.694]_\gamma$
V8		$[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]_\gamma // [0\bar{1}1]_M$	$[\bar{0}.198 \bar{0}.692 \bar{0}.694]_\gamma$
V8'			$[\bar{0}.694 \bar{0}.692 \bar{0}.198]_\gamma$
V9		$[\bar{1}12]_\gamma // [0\bar{1}1]_M$	$[\bar{0}.694 \bar{0}.198 \bar{0}.692]_\gamma$
V9'			$[\bar{0}.198 \bar{0}.694 \bar{0}.692]_\gamma$
V10	$(\bar{1}11)_\gamma // (011)_M$	$[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]_\gamma // [0\bar{1}1]_M$	$[\bar{0}.692 \bar{0}.694 \bar{0}.198]_\gamma$
V10'			$[\bar{0}.692 \bar{0}.198 \bar{0}.694]_\gamma$
V11		$[12\bar{1}]_\gamma // [0\bar{1}1]_M$	$[\bar{0}.198 \bar{0}.692 \bar{0}.694]_\gamma$
V11'			$[\bar{0}.694 \bar{0}.692 \bar{0}.198]_\gamma$
V12		$[\bar{1}\bar{1}2]_\gamma // [0\bar{1}1]_M$	$[\bar{0}.694 \bar{0}.198 \bar{0}.692]_\gamma$
V12'			$[\bar{0}.198 \bar{0}.694 \bar{0}.692]_\gamma$

座標系を適切に変換することが必要である。本節では、座標系の変換を与える回転行列、ベクトル、テンソルの座標変換の法則ならびに双結晶への適用法について述べる。

(回転行列; \mathbf{R})

Fig.2-3 は、2つの座標系、 $O-\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ 、 $O-xyz$ を示し、前者を new 座標系、後者を old 座標系とする。 \bar{x} 軸の old 座標系に対する方向余弦の組(a_{11}, a_{12}, a_{13})は次式で表される。

$$a_{11} = \cos(\bar{x} \wedge x) \quad a_{12} = \cos(\bar{x} \wedge y) \quad a_{13} = \cos(\bar{x} \wedge z) \quad (2.8)$$

また、 \bar{y} 、 \bar{z} 軸についても同様に表すことができる。これら方向余弦の組を元素とする行列を以下に示す。これは回転行列である。

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

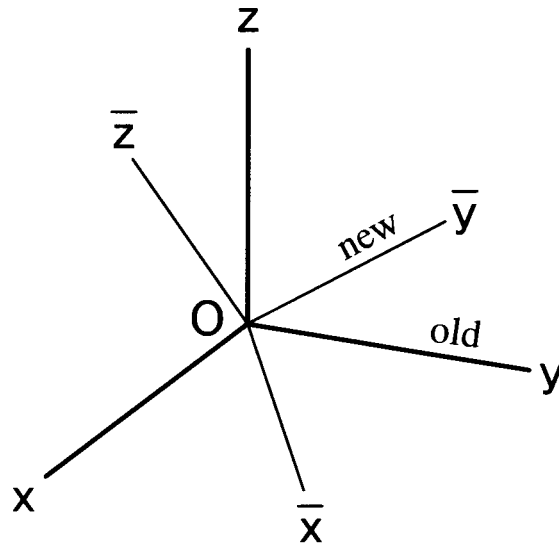


Fig.2-3 Rotation of axis system.

(ベクトル変換)

old 座標系におけるベクトル \mathbf{r} を、new 座標系の表示 $\bar{\mathbf{r}}$ に変換するには、上記、回転行列 \mathbf{R} を作用させて求めることができる。

$$\bar{\mathbf{r}} = \mathbf{R}\mathbf{r} \quad (2.10)$$

(テンソル変換)

old 座標系におけるテンソル \mathbf{A} を、new 座標系の表示 $\bar{\mathbf{A}}$ に変換するには、上記、回転行列 \mathbf{R} を用いて相似変換することにより求めることができる。

$$\bar{\mathbf{A}} = \mathbf{R}\mathbf{A}\mathbf{R}^t \quad (2.11)$$

ここで、 \mathbf{R}^t は \mathbf{R} の転置行列である。

本研究では、Fig.2-4 に示すように、粒界を構成する成分結晶 A、B に対して、それぞれ $O-x_A y_A z_A$ 、 $O-x_B y_B z_B$ 座標系、双結晶に対して $O-xyz$ 座標系を設定する。各座標系では $x_A // x_B // x$ 、 $y_A // y_B // y$ 、 $z_A // z_B // z$ であり、y 軸は粒界面法線に一致する。このように成分結晶の座標系を一致・統一することで、双結晶においても同一の空間で現象論を取り扱うことが可能となる。

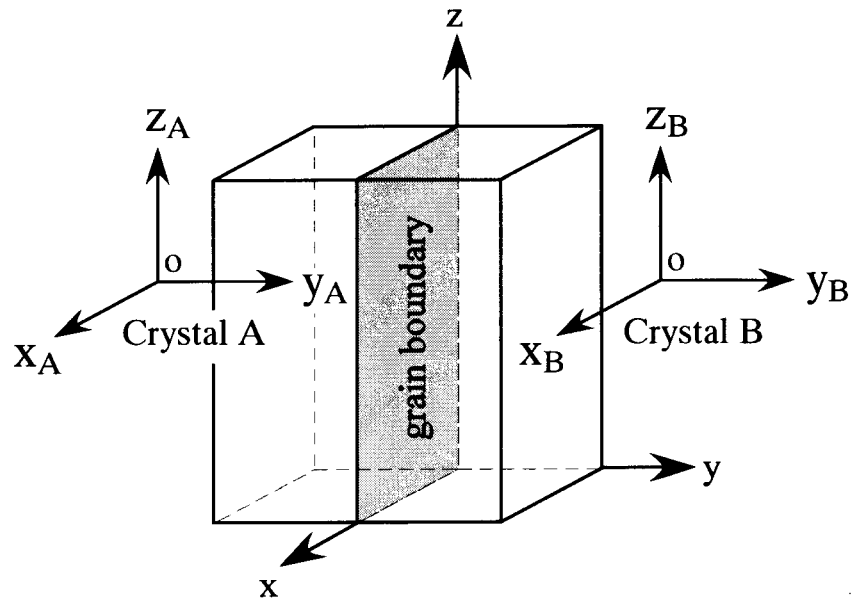


Fig.2-4 Schematic illustration showing bicrystal and definition of axis system for bicrystal or each component crystal.

◇ 参考文献

- [1] 西山 善次, マルテンサイト変態 (基本編), 丸善, 1971.
- [2] Bowles, J. S. and Mackenzie, J.K., *Acta Met.*, 1954, 2, 129, 138, 224.
- [3] Wechsler, M. S., Lieberman, D. S. and Read, T. A., *Trans. AIME*, 1953, 197, 1503.
- [4] Lieberman, D. S., Wechsler, M. S. and Read, T. A., *J. Appl. Phys.*, 1955, 26, 473.
- [5] Christian, J. W., *J. Inst. Metals*, 1955-6, 84, 386.
- [6] Bain, E.C., *Trans. AIME*, 1924, 70, 25.
- [7] Ledbetter, H. M. and Read, R. P., *Mater. Sci. Engng.*, 1970, 5, 341.
- [8] Nishiyama, Z., *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, 1934, 23, 637.
- [9] Wassermann, G., *Mitt. K-W-I Eisenf.*, 1935, 17, 149.
- [10] Chakravorty, S. and Wayman, C. M., *Metall. Trans. A*, 1976, 17A, 555.
- [11] Buchheit, T. E., Kumpf, S. L. and Wert, J. A., *Acta metall. Mater.*, 1995, 43, 4189.
- [12] Kelly, P. M., *Mater. Trans., JIM*, 1992, 33, 235.
- [13] Saburi, T., Nenno, S., Kato, S. and Takata, K., *J. Less-Common Metals*, 1976, 50, 223.
- [14] Murakami, Y., Otsuka, K., Hanada, S. and Watanabe, S., *Met. Trans.*, 1992, 33, 282.
- [15] Murakami, Y., Otsupka, K., Hanada, S. and Watanabe, S., *Mater. Sci. Engng.*, 1994, A189, 191.

第3章 Fe-Ni 双結晶の熱誘起マルテンサイト変態

3-1 緒言

一般的に、マルテンサイト(M)変態は格子欠陥に依存し不均一に起こることが知られている。とりわけ結晶粒界は、M変態の優先核生成サイトであると考えられ、多くの研究者に注目されてきた^[1-3]。この問題に関連し、M変態に及ぼす結晶粒サイズの影響については、特に精力的に研究がなされた^[4-6]。その結果、結晶粒サイズが小さくなると、M変態開始温度(M_s 点)は低下することが次々と報告された。結晶粒が微細化されると、M変態の優先核生成サイトである結晶粒界の存在確率が増大するにも関わらず、 M_s 点が低下するといった、一見矛盾する現象が一般的な常識となっていた。この矛盾する現象に対して、Olsonら^[7]は、非常に興味深い報告をした。Fig.3-1は、様々な粒径を有するFe-32.3Ni-0.004C合金多結晶のM変態開始点を、電気抵抗法ならびにAcoustic emission(AE)法を用いて測定した結果を示している。粒径の減少とともに、電気抵抗法により決定されたM変態開始点(M_b 点)は低下したが、AE法で決定されたM変態開始点(M_s^{AE} 点)は上昇した。それぞれ測定された変態開始温度は、その測定法の特徴に依存し、前者は試料全体としての情報、後者は微視的・局所的な情報が反映される。よって、その結果は、結晶粒界がM変態の優先核生成に対して寄与し、粒界近傍では微視的にM変態が生じているが、試料全体としてのM変態には至っていないことを示している。マクロなM変態挙動に対する結晶粒界の影響については、このような統一した見解が得られてきた。よって、研究の対象は、より微視的な領域へと推移していった。

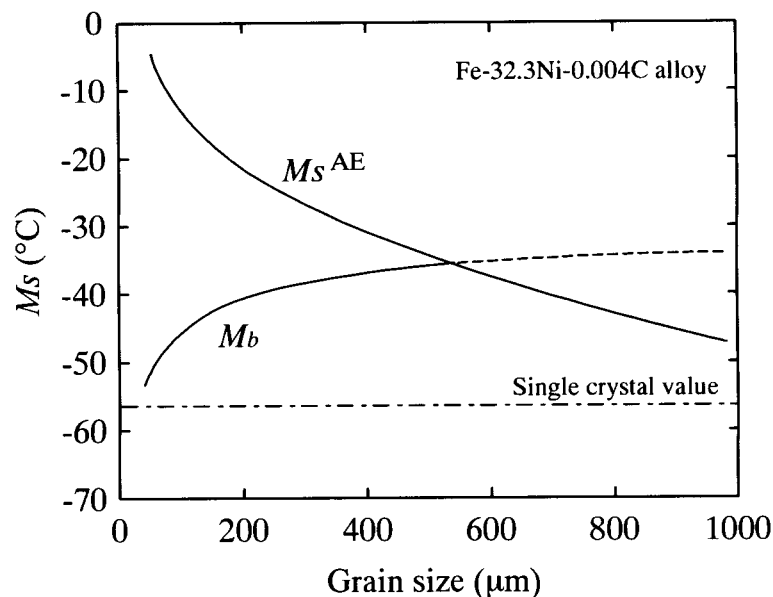


Fig.3-1 Grain-size dependence of martensite start temperature determined by acoustic-emission, M_s^{AE} and electrical-resistivity, M_b (after G. B. Olson et al.^[7]).

Kajiwara^[2]は、すべての結晶粒界が常に M 変態の優先核生成サイトとして働くわけではなく、ある種の結晶粒界のみが M 変態に対して効果的に働くことを報告した。しかし、その粒界性格の特定には至らなかった。Magee^[1]は、Fe-33.1Ni 合金多結晶中に存在する焼鈍双晶境界近傍でレンズ状 M 晶が優先的に生成している様子を観察し、その粒界は M 変態の優先核生成サイトとして働くと報告した。一方、Tsuzaki ら^[3]は、焼鈍双晶境界、ランダム粒界を含む Fe-32Ni 合金双結晶、単結晶、多結晶の M_s 点を測定することで、粒界の核生成サイトとしての能力を検証した。焼鈍双晶境界、ランダム粒界を含む双結晶と単結晶の M_s 点には顕著な差異が認められなかったため、それら粒界の核生成能力は高くないと結論づけた。しかし、多結晶試料の M_s 点は単結晶試料に比べ高い値を示したことから、Kajiwara^[2]と同様、ある特定の粒界が M 変態の優先核生成サイトとして働くことを再度指摘した。このように、結晶粒界と M 変態の関連について非常に多くの研究がなされてきたが、粒界における優先核生成のメカニズムなど本質的な問題は未だ解明されていない。その原因として、ほとんどの研究が多結晶を用いて行われてきたことが挙げられる。

本研究では、制御された粒界を 1 つだけ含む双結晶を用いて、M 変態挙動に及ぼす粒界性格の影響を系統的かつ定量的に検討した。本章では、M 変態挙動の粒界性格依存性、粒界における優先核生成のメカニズムについて考察する。

3-2 実験方法

Kaufman ら^[8]によって報告された Fe-Ni 合金(Fig.3-2; 状態図)の M 変態における変態温度、熱力学的平衡温度を、Fig.3-3 に示した。これに基づき、試料作製ならびに M_s 点測定が容易である(M_s 点が 100~200K 程度)合金組成を選択した。本研究で選択した合金は、Fe-32at.%Ni 合金であり、FCC(γ 相) \rightarrow BCC(M 相)変態を示す。

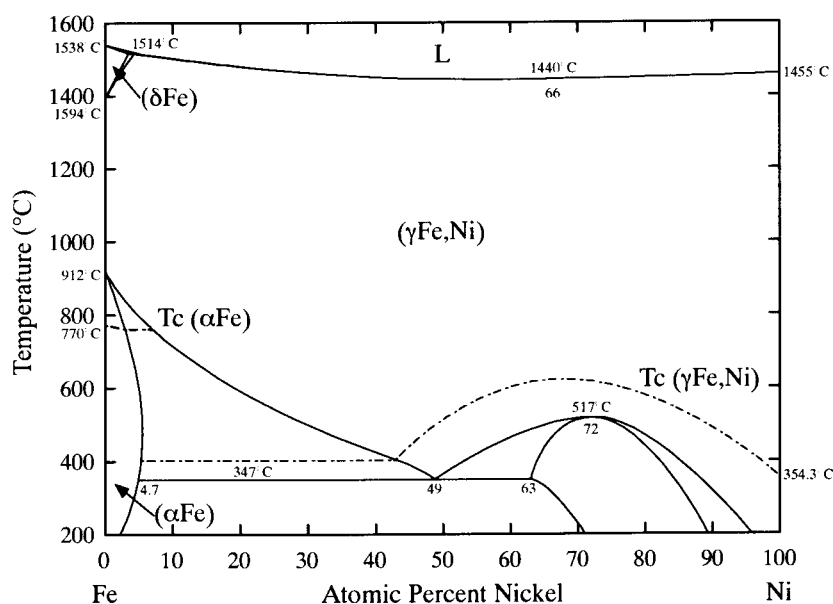


Fig.3-2 Phase diagram of Fe-Ni binary system.

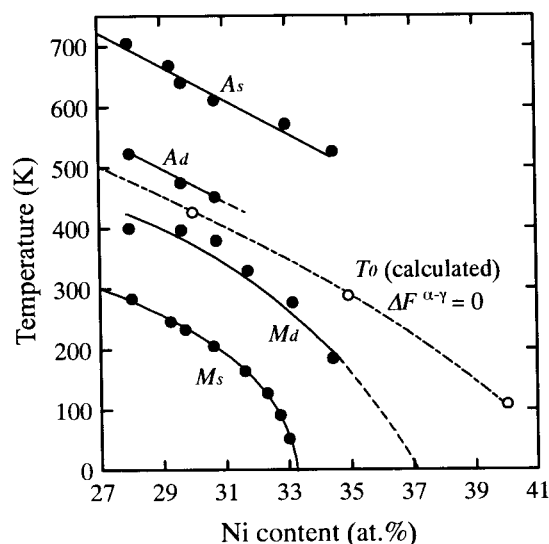


Fig.3-3 Variation in transformation temperatures with Ni content in Fe-Ni alloys.
 Open circle indicates calculated equilibrium temperature
 (after Kaufman, L. and Cohen, M.^[8]).

(1) 拡散接合法を用いた双結晶試料の作製

高純度 Fe ならびに Ni を高純度アルゴン雰囲気中でプラズマアーク溶解することにより、Fe-32at.%Ni 合金を溶製した。この母合金を用いて、光学式帯溶融法(optical Floating Zone melting method: FZ 法)により、NEC SC-35HD 炉において単結晶を作製した。この際、結晶は高純度アルゴン雰囲気中で成長速度 5.0mm/h で育成し、試料中の濃度偏析を防止するために上下のロッドをそれぞれ 2.0rpm の速度で逆方向に回転させた。また、高品質の結晶を得るために、育成終了後には、10 時間かけて室温まで徐冷した。得られた結晶は、Ta 泊で保護した後、石英管にアルゴン封入し、1473K で 48 時間の均質化焼鈍を施した。なお、昇降温速度はそれぞれ 100K/h、200K/h とした。この単結晶から放電加工機を用いて、所定の方位を有する 2 つの板状結晶を切り出した。なお、結晶方位の同定は背面ラウエ法を用いて行った。切り出した結晶はエメリー紙(400~1500 番)による機械研磨を施した後、過塩素酸 10% / 氷酢酸 90%(vol.%)混合溶液を用い、室温にて電解研磨を施した。それら 2 つの結晶を所定の相対方位となるように固定した後、石英管にアルゴン封入し、1273K で 100 時間保持することにより拡散接合し、双結晶を得た。

(検討項目と双結晶の選択)

本研究では、2 つの検討項目に対し、次の双結晶を選択した。

① M 変態挙動に及ぼす粒界のタイプ依存性

この検討項目に対し、Fig.3-4 に示す $90^\circ\langle 211 \rangle$ 対称傾角ならびに $90^\circ\{211\}$ ねじり粒界を有する双結晶を作製した。双結晶の模式図右には、粒界を構成する成分結晶の相対的な結晶方位関係を示すステレオ投影を示した。両双結晶は成分結晶の相対方位関係は等価であるが粒界面が異なるという特徴を有する。よって、この 2 つの粒界は粒界性格依存性を検討するのに適している。

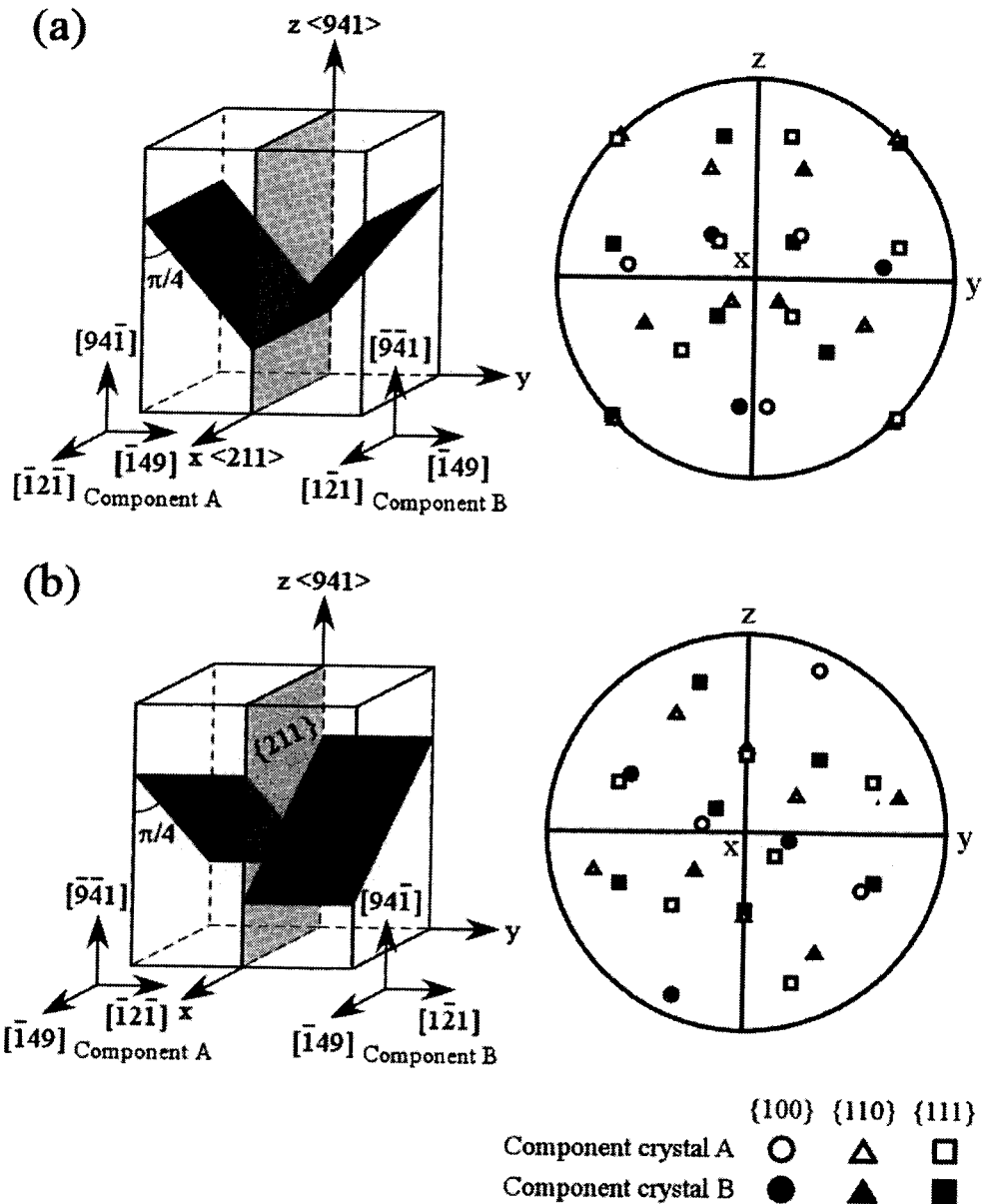


Fig.3-4 Schematic illustration of Fe-Ni bicrystals with (a) a $90^\circ \langle 211 \rangle$ symmetric tilt or (b) a $90^\circ \{211\}$ twist boundary and corresponding pole figures showing the orientation relationships between component crystals A and B.

② 傾角粒界近傍の M 変態挙動に及ぼす傾角の影響

この検討項目に対し、Fig.3-5 に示すように、 $\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界に対して傾角(χ)を定義し、 $\chi=90^\circ$ 、 130° 、 150° 、 180° となる4種の実験試料を作製した。ここで、 $180^\circ \langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界は焼鈍双晶境界と等価である。

これら双結晶から、Fig.3-6 に示すようなゲージ部 $2 \times 0.5 \text{mm}^2 \times 3 \text{mm}$ の引張試験片の形状を有する試料を放電加工機により切り出した。その後、これらの試料を石英管にアルゴン封入し、 1273K で1時間保持後、氷水中に焼き入れた。それら試料は機械・電解研磨を施し、最終試料とした。

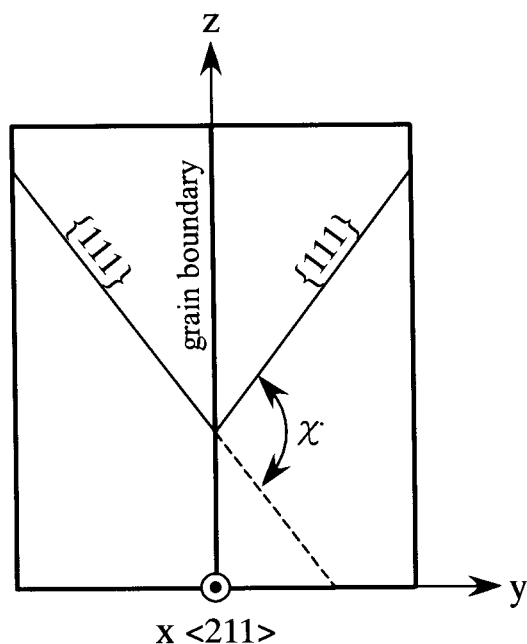


Fig.3-5 Schematic illustration of bicrystal with the $\langle 211 \rangle$ symmetric tilt boundary and definition of the tilt angle (χ).

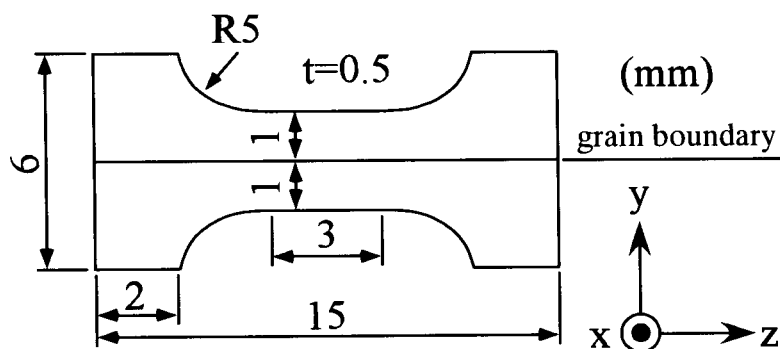


Fig.3-6 Shape and dimensions of specimen.

(2) FZ 法による双結晶の作製、多結晶試料の準備

上記、拡散接合法の他、FZ 法を用いて双結晶を作製した。Fig.3-7 に示すように、所定の方位に切り出した単結晶の中央部を溶融し、上下の成分結晶に対して y 軸(// 粒界面法線)周りの回転を与え、所定の方位関係に調整した後、徐冷することで双結晶を得た。この方法は、粒界部分に非接触で双結晶を作製するため、坩堝からの汚染、残留応力の発生などの悪影響を最も回避できる理想的な双結晶作製法である。この方法で、 $90^\circ\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界双結晶を作製した。

また、単結晶を室温で圧延し、1473K で 2 時間の再結晶処理を施すことにより、焼鈍双晶境界を多量に含む多結晶試料を作製した。焼鈍双晶境界は、自然界に存在する $\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界 ($\chi=180^\circ$) であり、非常に結晶学的対称性が高い粒界である。

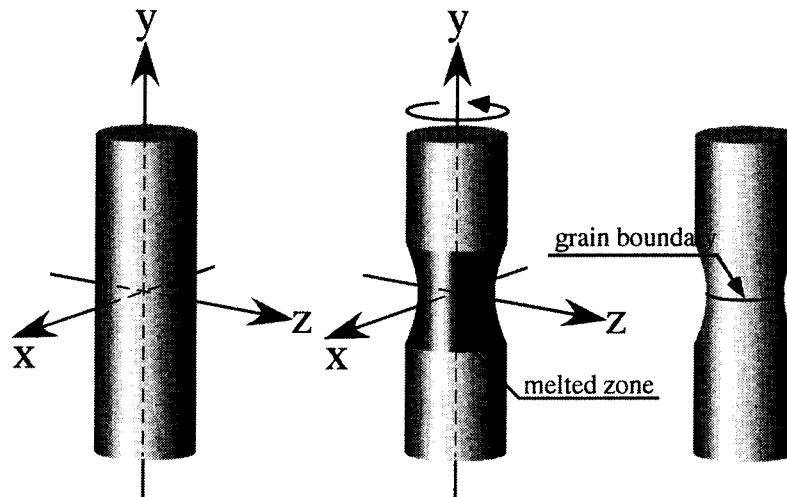


Fig.3-7 Preparation of bicrystal using floating zone method.

(3) 変態温度の測定

M_s 点は、Fig.3-8 に示す装置を用い、直流四端子法で冷却過程における電気抵抗変化を測定し決定した。試料と標準抵抗に直流安定化電源(TakedaRiken)から 100mA の直流電流を通電させ、試料と標準抵抗に生じる起電力を、直流電位差計(TakedaRiken)で測定した。測定回路の浮遊熱起電力の影響を避けるため、通電方向を逆転させ測定した。各電流方向に対し、4回ずつ測定し、最大・最小値を除いた測定値の平均値から電気抵抗値を求めた。また、電気抵抗測定では、電流・電圧端子を試料に直接スポット溶接することが一般的であるが、それによる残留応力の発生、溶接界面の形成などの影響が危惧される。これを回避するため、試料にリード線を弾性的に接触・固定し、接点とした。その際、電圧接点間隔が変化しないように留意した。

Fig.3-9 に室温～77K の温度制御装置の外観を示す。デュワー瓶の底に適当量の液体窒素を充填すると、デュワー瓶の垂直方向に温度勾配が発生する。液体窒素表面から試料の高さを変化させることにより、試料温度を変化させた。また、試料の温度は、試料近傍に位置したアルメルクロメル熱電対の熱起電力を測定し、その温度を試料温度とした。なお、冷却速度は、1K/min とした。

(4) 組織観察

表面組織はノマルスキー型微分干渉式光学顕微鏡により観察した。

(5) 結晶方位解析

M 変態によって生じた表面起伏を機械・電解研磨により試料表面を平滑にし、観察用試料とした。変態核の結晶方位解析は、SEM-EBSP(Electron Back Scattering Pattern / JEOL JSM-840A, 25kV, 3.0×10^{-8} A, TexSEM Laboratories)法を用いた。

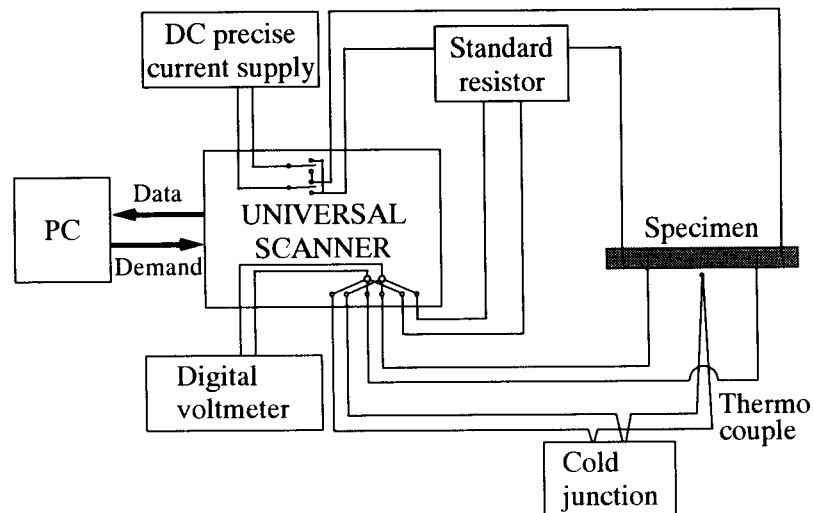


Fig.3-8 Schematic illustration of apparatus for electrical resistivity measurement by DC-4 contact method.

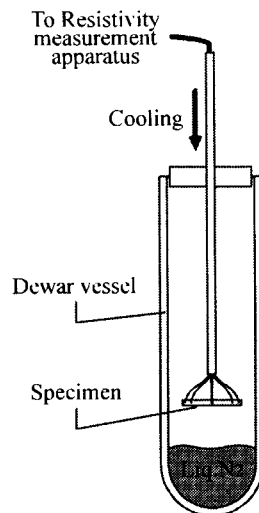


Fig.3-9 Schematic illustration of cooling apparatus in electrical resistivity measurement.

3-3 実験結果

Fig.3-10 は、拡散接合によって得られた双結晶接合界面の透過型電子顕微鏡像である。ポイドも少なく、非常に平滑な結晶粒界が得られていることがわかる。また、変態温度を初めとする、M 変態挙動は組成に非常に敏感であるので、本研究では各検討項目で双結晶の母材となる単結晶インゴットを厳密に区別し使用した。各単結晶インゴットの化学組成を化学湿式法で分析した結果を **Table3-1** に示す。なお、単結晶インゴット 1、2 は、検討項目①(M 変態挙動に及ぼす粒界のタイプ依存性)に対して、単結晶インゴット 3 は、検討項目②(傾角粒界近傍の M 変態挙動に及ぼす傾角の影響)に対して、それぞれ用いた。このような結晶を用いて得られた結果を以下に示す。



Fig.3-10 Grain boundary produced by diffusion bonding.

Table3-1 Chemical compositions for single crystal ingots determined by chemical analysis.

Ingot	Fe	Ni	C	N
1	Bal.	31.8	0.0128	0.00162
2	Bal.	31.8	0.0128	0.00284
3	Bal.	32.0	0.0137	0.00324

3-3-1 マルテンサイト変態挙動に及ぼす粒界性格の影響

M_s 点に及ぼす粒界のタイプの影響を調べるため、 $90^\circ\langle 211 \rangle$ 対称傾角、 $90^\circ\{211\}$ ねじり粒界を含む双結晶ならびに単結晶の冷却過程における電気抵抗変化を測定した。Fig.3-11は、各結晶の電気抵抗変化を温度の関数として示している。すべての結晶において電気抵抗は冷却に伴い徐々に低下し、ある温度で急激に低下した。Fe-Ni合金のM変態は、非熱弾性型であり、パーセント的に生じることが知られている。よって、Fig.3-11における電気抵抗の急激な低下はM変態開始に対応し、その電気抵抗が急激に低下した温度を M_s 点とした。異なる2つの単結晶インゴットからそれぞれ作製した、双結晶、単結晶試料の M_s 点をTable3-2に示す。単結晶インゴットに依存し、全体として M_s 点は変化した(Series1, 2)が、単結晶と双結晶の相対的な M_s 点変化には同様の傾向が認められた。単結晶の M_s 点とねじり粒界双結晶のそれには顕著な差異が認められなかったが、傾角粒界双結晶の M_s 点は単結晶のそれに比べ、50K以上も高い値を示した。これら双結晶、単結晶はそれぞれ同じ単結晶インゴットから作製しているため、この M_s 点の変化は化学組成のずれに起因するものではなく、粒界・粒界性格に依存したものである。このように M_s 点は粒界・粒界

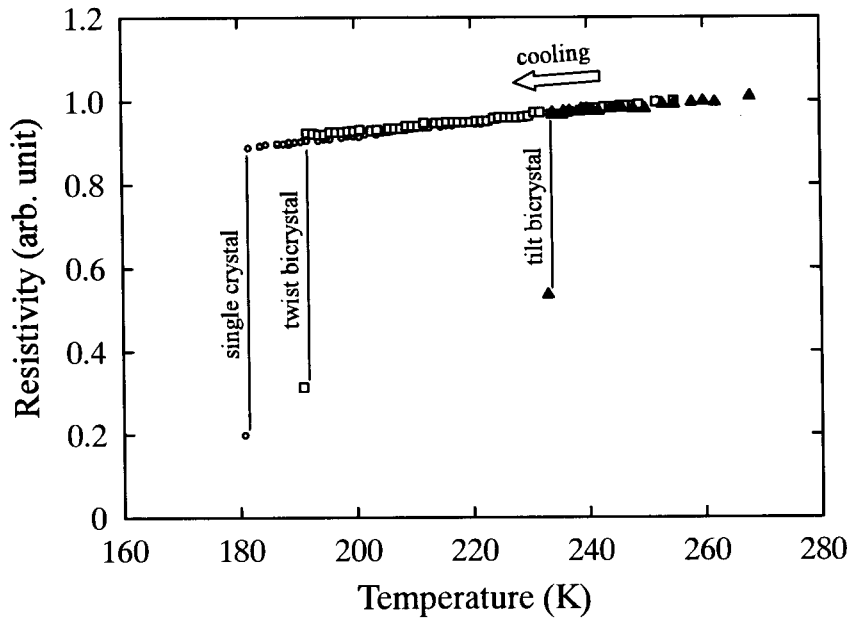


Fig.3-11 Change in electrical resistivity of single (○) crystal and bicrystals with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt (▲) or the $90^\circ\{211\}$ twist (□) boundary as a function of temperature on cooling.

Table3-2 Martensite-start temperature (M_s) in Fe-Ni single crystals and bicrystals with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt or the $90^\circ\{211\}$ twist boundaries.

Series	M_s (K)			Remarks
	Single crystal	Tilt bicrystal	Twist bicrystal	
1	180	234	180	1
2	115	180	118	2

性格の影響を強く受けることが明らかとなった。また、 M_s 点の観点から $90^\circ\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界は、M 変態の優先核生成サイトとして働くことが考えられる。

Fig.3-12 は、単結晶((a),(d))、傾角粒界双結晶((b),(e))、ねじり粒界双結晶((c),(f))で生成した熱誘起 M 晶の組織を示している。冷却中の電気抵抗変化において M 変態開始の検出と同時に冷却を停止し観察しているため、これらは M_s 点直下の組織に相当する。Fe-30at.%Ni 合金で一般的に観察されるレンズ状 M 晶が、すべての結晶において観察された。しかしながら、M 晶のサイズならびに形態は、粒界のタイプに強く依存し、顕著に変化した。単結晶では、微細な M 晶が均一に生成し、 γ 母相はほとんど残留しなかった。それに対して、傾角粒界双結晶では、粒界を起点とした粗大なレンズ状 M 晶が、粒界を挟んで対称に隣接して生成した。また、粒界から離れた領域では、非常に多くの γ 相が残留した。一方、ねじり粒界双結晶では、微細な M 晶が均一に生成し、単結晶のそれと類似した組織を示した。また、粒内で生成した M 晶が、ねじり粒界を貫通しているかのように見受けら

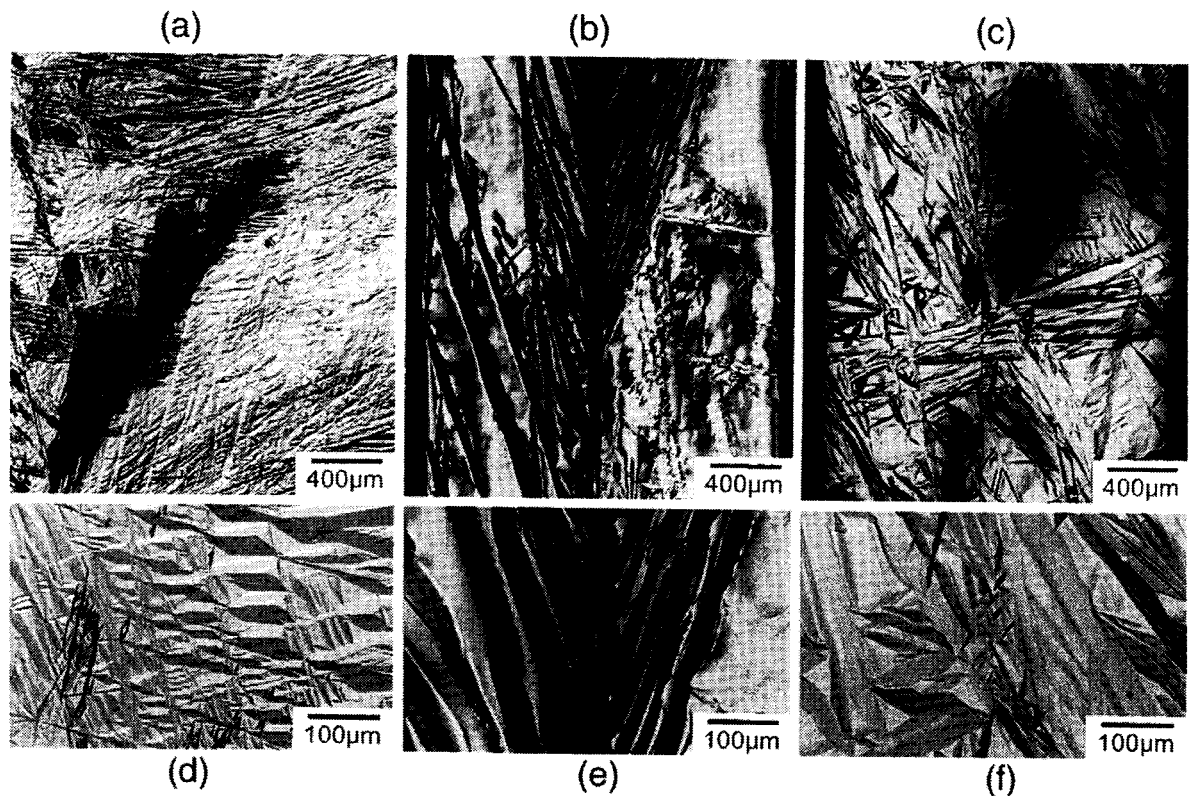


Fig.3-12 Optical micrograph of thermally transformed martensites in single crystal ((a), (d)) and bicrystal with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt ((b), (e)) or the $90^\circ\{211\}$ twist ((c), (f)) boundary.

れる組織も観察された。このように粒界性格は M 晶の組織にも強く反映され、その組織形態から傾角粒界は M 変態の優先核生成サイトとして働くことが考えられる。

以上述べたように、粒界および粒界のタイプに依存し、M 変態挙動は顕著に変化することが明らかになった。その支配因子を解明するため、SEM-EBSP 法を用いて、生成した M 晶の結晶方位解析を行った。なお、結晶学的解析は、第 2 章の Table2-2 に示した定義に基づいて行った。Fig.3-13 は、双結晶座標系(x,y,z)における γ 母相と M 相の(100)理想極点図である。ここで、(a)は $90^\circ\langle 211 \rangle$ 対称傾角、(b)は $90^\circ\{211\}$ ねじり粒界を構成するそれぞれの成分結晶 A、B に対応している。また、同時に N-W バリエントと Bain グループの対応関係についても記した。このマップに従い、N-W バリエント(c.v.)を同定した。また、晶癖面法線ベクトルのステレオ投影は Fig.3-14 に示した通りであり、これを用いた晶癖面の 1 面トレース解析により晶癖面バリエント(h.v.)まで決定した。なお、(a)は $90^\circ\langle 211 \rangle$ 対称傾角、(b)は $90^\circ\{211\}$ ねじり粒界双結晶の成分結晶 A に対応している。Fig.3-15 は、熱誘起 M 変態によって単結晶中に生成した M 晶の EBSP 法による(a)Phase image と(b)(100)極点図である。Fe-Ni 合金が示すような非熱弾性型 M 変態では、M 晶生成に伴って発生す

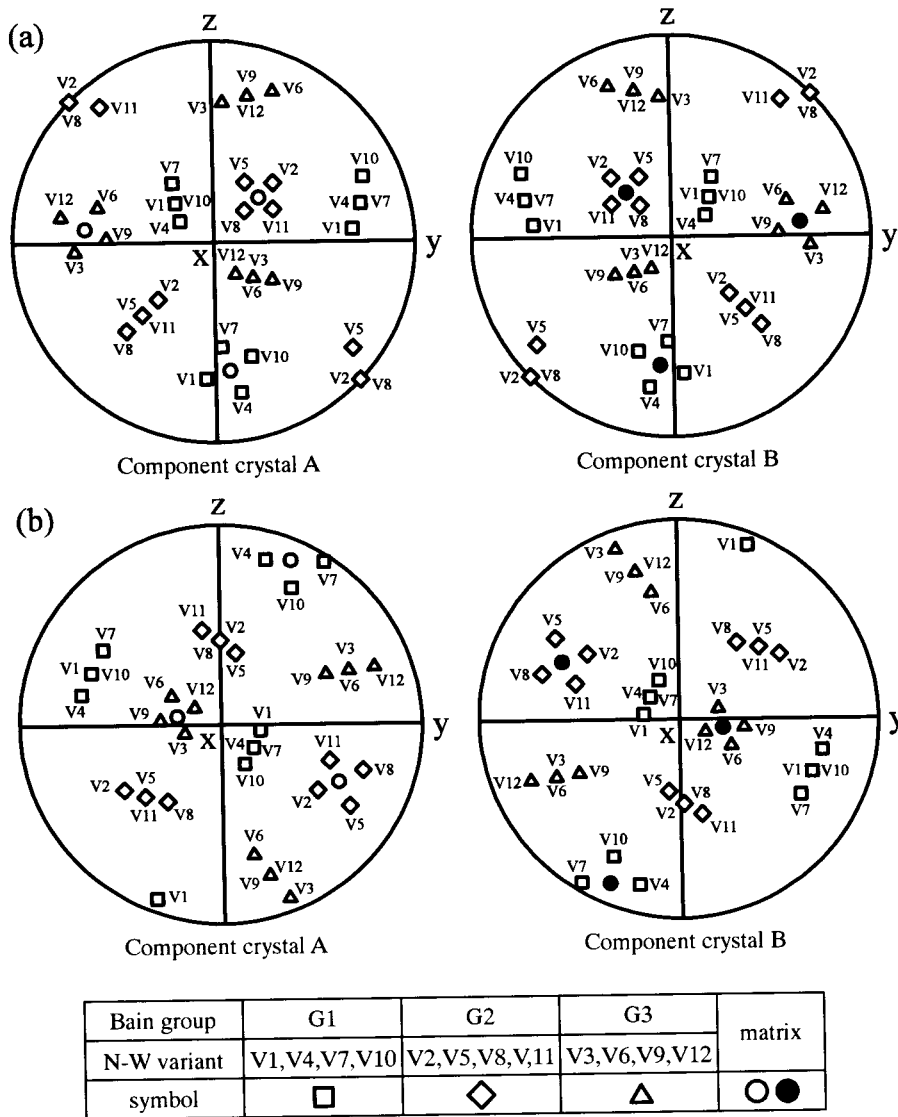


Fig.3-13 Theoretical (100) pole figures of martensite and γ parent phase in component crystals A and B of bicrystal with (a) the $90^\circ \langle 211 \rangle$ tilt or (b) the $90^\circ \{211\}$ twist boundary.

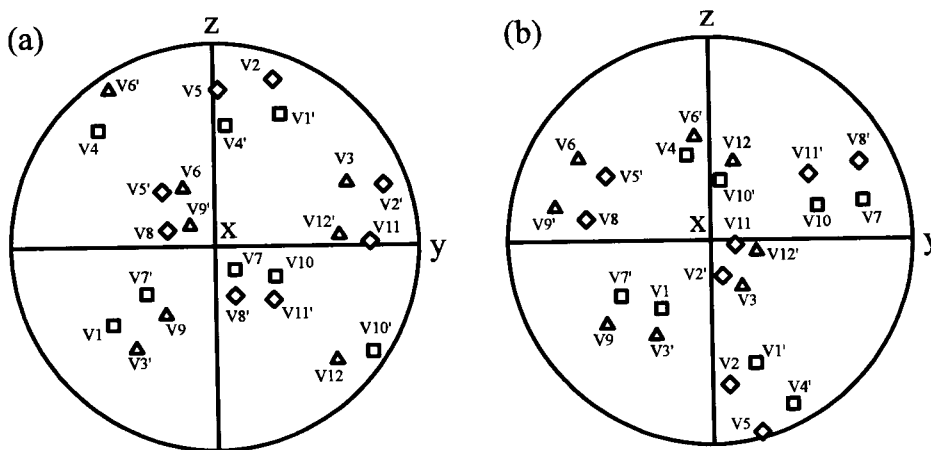


Fig.3-14 Stereographic projections of habit plane normal for component crystal A of bicrystal with (a) the $90^\circ \langle 211 \rangle$ tilt or (b) the $90^\circ \{211\}$ twist boundary.

る内部応力が非常に大きいため Phase image には、それに起因した、いくつかの Dead point が認められたが、レンズ状 M 晶に対応する形態を Phase image 上でも明確に観察することに成功した。また、Fig.3-15 (b)に示す(100)極点図では、 γ 母相の(100)極点の周りに M 相の(100)極点がそれぞれ 4 つずつ位置し、N-W 関係を理論的に再現した Fig. 3-13 と良い一致を示した。よって、実際に生成した M 晶と γ 母相との間に、N-W 関係が成立していることを確認することができた。また、M 相の(100)極点が 12 種類すべて観察されることから、単結晶の熱誘起 M 変態では、すべての N-W バリエントが等価に生成していることがわかった。それに対して、双結晶の粒界近傍で生成する M 晶は、特定のバリエントに限定されていた。Fig.3-16 は、(a) $90^\circ\langle 211 \rangle$ 傾角、(b) $90^\circ\{211\}$ ねじり粒界近傍で生成した M 晶の EBSP 法による Orientation image である。傾角粒界近傍では、V11、V2'といったバリエントが優先的に選択されていた。また、粒界を挟んで対称に生成していた M 晶は、結晶学的に等価なバリエントであることがわかった。一方、ねじり粒界双結晶では、単結晶の場合に類似し、多数のバリエントが認められた。しかし、粒界近傍に限定した場合、V9'、V7、V8'などのバリエントが優先的に選択されていた。ただし、傾角粒界近傍のバリエント選択性とは異なり、等価なバリエントが粒界にて隣接している様子は観察されなかった。

以上述べたように、 M_s 点、M 晶の組織、バリエント選択などの M 変態挙動は粒界・粒界のタイプに強く依存することが明らかとなった。これらの各変態挙動は、互いに影響を及ぼし合っていると考えられる。

3-3-2 対称傾角粒界近傍のマルテンサイト変態挙動

Fig.3-5 で定義した傾角(χ)が $\chi=90^\circ$ 、 130° 、 150° 、 180° である $\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界双結晶を用いて、熱誘起 M 変態に及ぼす傾角(χ)の影響を検討した。まず、それら双結晶の M_s 点を、冷却過程の電気抵抗測定により、各傾角(χ)に対して 3 回ずつ測定した。その測定したすべての M_s 点を傾角(χ)に対してプロットした結果を Fig.3-17 に示す。各傾角(χ)において M_s 点には若干のばらつきが認められたが、全体として M_s 点は傾角(χ)に依存して変化した。 $\chi=90^\circ$ における M_s 点の平均は約 129K であり、 $\chi=150^\circ$ における M_s 点と同程度の値を示した。それに対して、 $\chi=130^\circ$ 、 180° における M_s 点は、 $\chi=90^\circ$ 、 150° におけるそれらに比べ高い M_s 点を示す傾向が認められた。特に、 $\chi=180^\circ$ である傾角粒界双結晶の M_s 点の平均は約 143K であり、 $\chi=90^\circ\sim 180^\circ$ の中で最も高い値を示した。これら双結晶は、同一の単結晶インゴットから作製しているため、この M_s 点の変化は化学組成のずれに起因するものではなく、傾角(χ)に依存したものである。前項で述べたように、 $\chi=90^\circ$ である傾角粒界双結晶は、単結晶に比べ、50~60K 程度高い M_s 点を示す。よって、 M_s 点の観点から $\chi=90^\circ\sim 180^\circ$ である $\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界はすべて M 変態の優先核生成サイトとして働き、さらに M 晶の核生成に対する対称傾角粒界の優位性は、傾角(χ)に依存して変化したと言える。

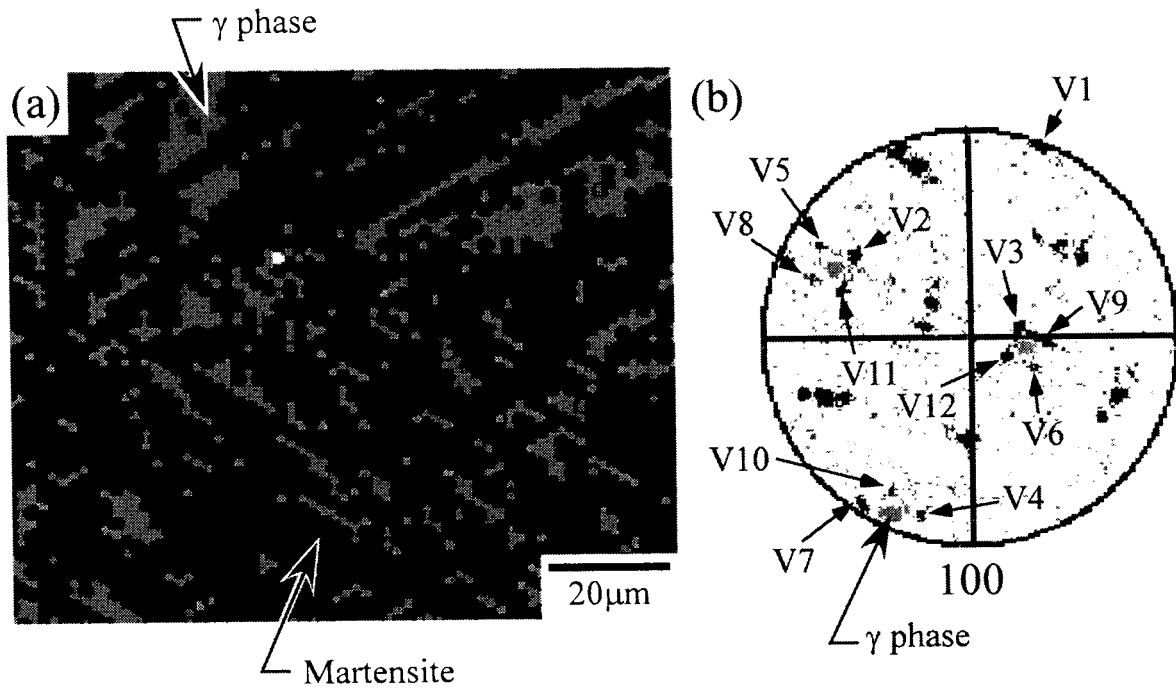


Fig.3-15 Phase image (a) and (100) pole figure (b) of EBSD analysis for thermally transformed martensites in Fe-Ni single crystal.

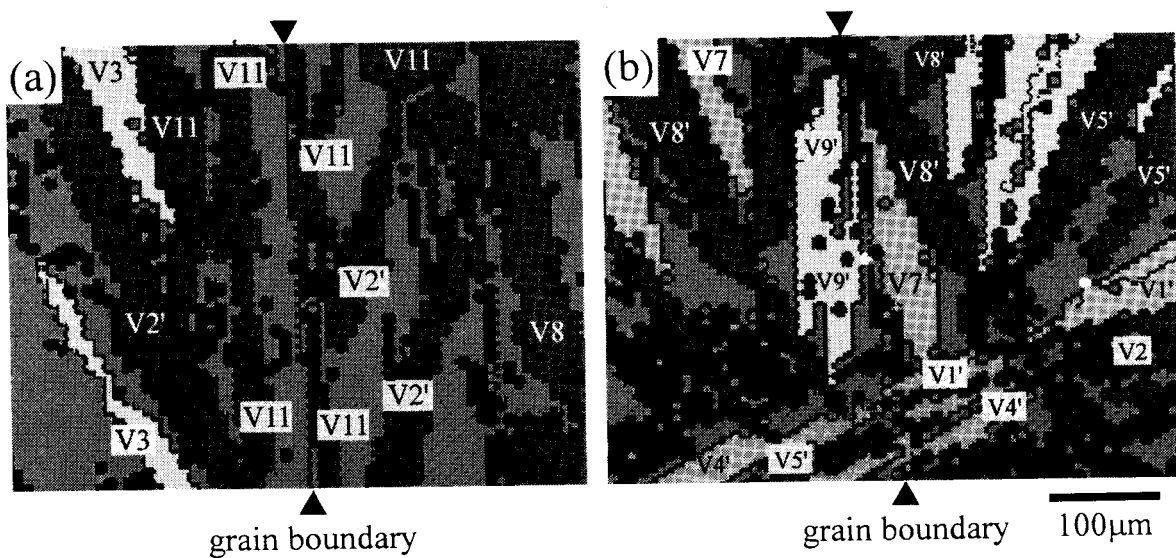


Fig.3-16 Orientation image of EBSD analysis for thermally transformed martensites in bicrystals with (a) the $90^\circ \langle 211 \rangle$ tilt or (b) the $90^\circ \{211\}$ twist boundary.

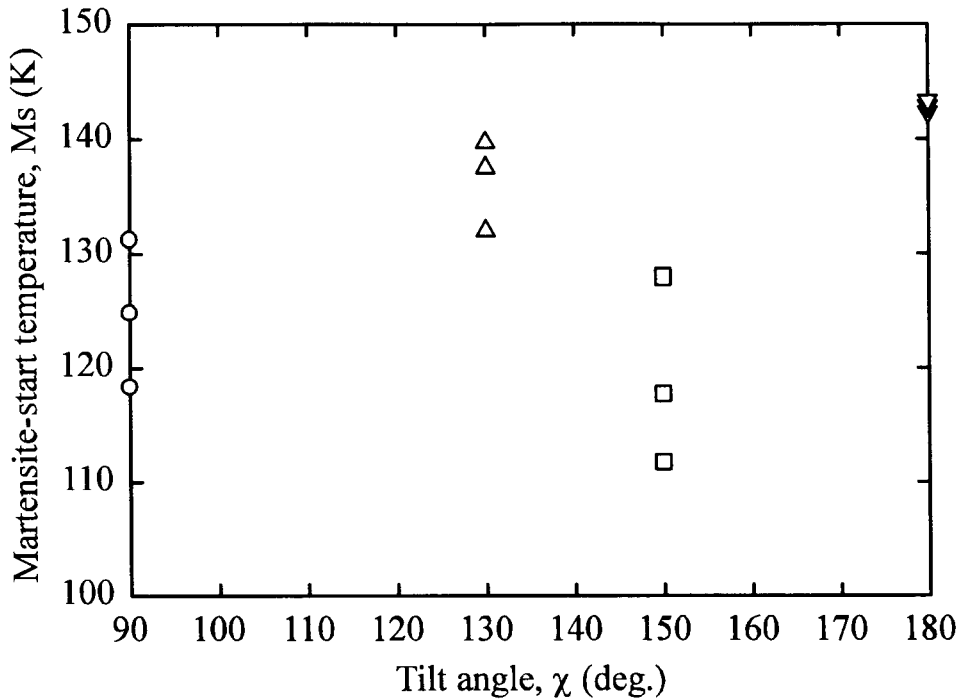


Fig.3-17 The martensite-start temperature (M_s) of bicrystals with the $\langle 211 \rangle$ tilt boundary plotted against tilt angles (χ).

Fig.3-18 は、傾角(χ)が変化した $\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界双結晶の粒界近傍で、熱誘起 M 変態により生成した M 晶の組織を示す。図中(a)は $\chi=90^\circ$ 、(b)は 130° 、(c)は 150° 、(d)は 180° に対応する。傾角(χ)の変化に伴い、粒界近傍で生成したレンズ状 M 晶の長手方向と粒界のなす角は変化した。また、すべての傾角(χ)において、粒界近傍では M 晶が粒界を挟んで対称に隣接する傾向が認められた。一方、粒界から離れた領域では、ランダムに生成した比較的微細な M 晶あるいは残留 γ 相が観察された。

このように、対称傾角粒界近傍の M 変態挙動は、傾角(χ)に依存して顕著に変化することが明らかになった。その支配因子を解明するため、SEM-EBSF 法を用いて、生成した M 晶の方位解析を行った。Fig.3-19 は(a) $\chi=90^\circ$ 、(b) 130° 、(c) 150° 、(d) 180° の傾角(χ)を有する $\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界近傍で生成した M 晶の Orientation image を示す。前項で述べたように、単結晶中には、すべての N-W バリエントが等価に生成するが、 $\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界近傍では、その傾角(χ)に依存し、24 通りのバリエントの中で、特定のバリエントが優先的に生成していた。 $\chi=90^\circ$ では、前項で述べた結果と同様、V11、V2'が選択されていた。また、 $\chi=130^\circ$ 、 150° では、 $\chi=90^\circ$ で選択されていた V11 が認められず、V2'や V3 が支配的であった。一方、 $\chi=180^\circ$ では、V2、V4'など多くのバリエントの生成が観察された。このように、粒界によって選択されるバリエントは、傾角(χ)の変化に伴い連続的に変化した。また、ここで最も注目すべき点は、傾角(χ)に関わらず、粒界を挟んで必ず等価なバリエントが隣接していたことである。また、 $\chi=180^\circ$ の対称傾角粒界近傍では、様々な M 晶の生

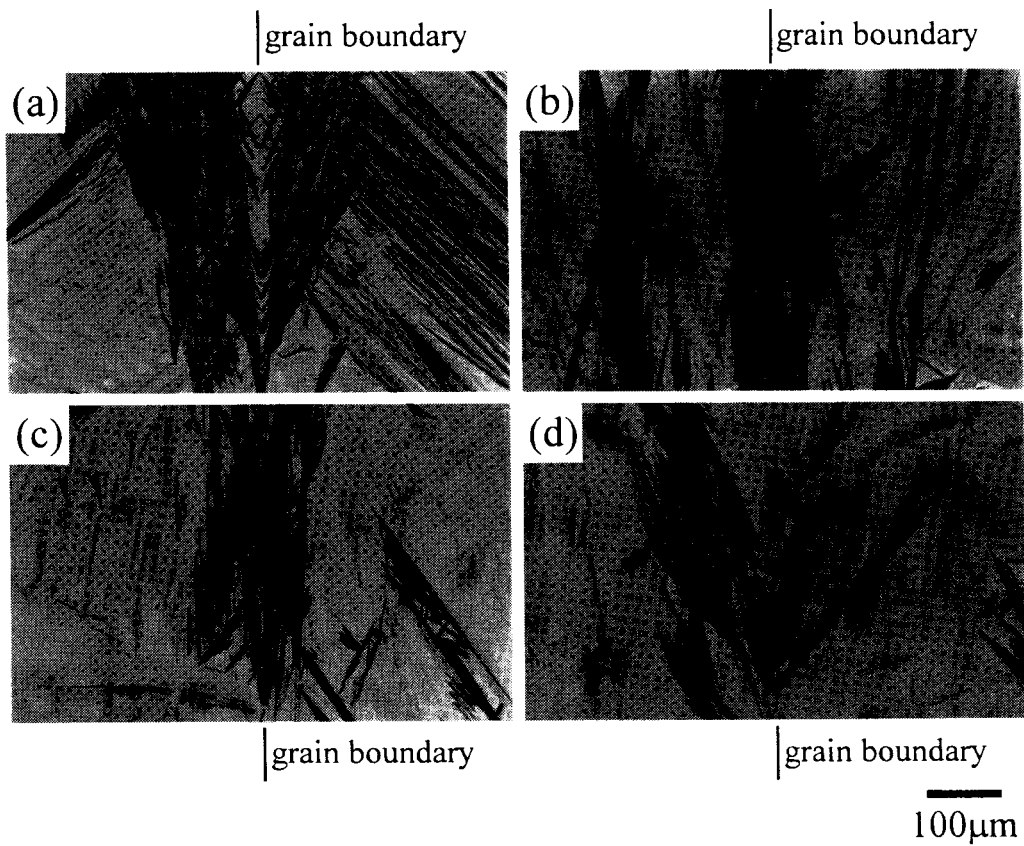


Fig.3-18 Optical micrograph of thermally transformed martensites in Fe-Ni bicrystals with $\langle 211 \rangle$ symmetric tilt boundary at $\chi=90^\circ$ (a), 130° (b), 150° (c) and 180° (d).

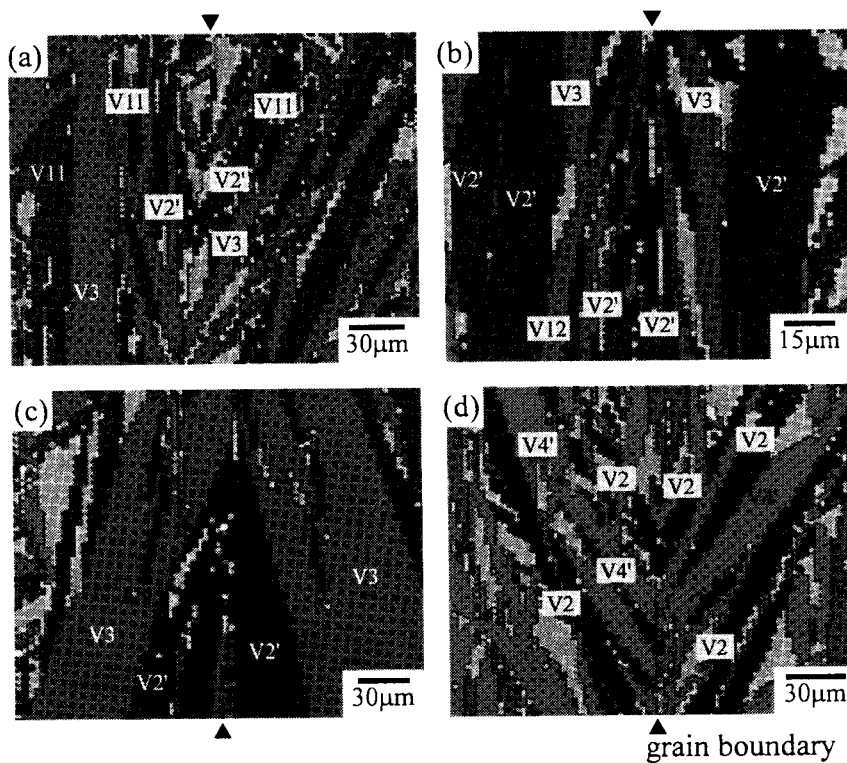


Fig.3-19 Orientation image of EBSD analysis for thermally transformed martensites in Fe-Ni bicrystals with $\langle 211 \rangle$ tilt boundary at $\chi=90^\circ$ (a), 130° (b), 150° (c) and 180° (d).

成形態が認められた。Fig.3-20 に、その代表的な 2 種類の形態を示す。Fig.3-20(a)に示した組織は、レンズ状 M 晶の長手方向と粒界のなす角が鋭角であり、他の傾角(χ)で観察された組織と類似している。それに加え、Fig.3-20(b)に示すように、レンズ状 M 晶の長手方向と粒界が垂直である M 晶組織も観察された。また、粒界に対する M 晶の生成形態が変化したとしても、その M 晶の形態は粒界に対して必ず対称であった。

Fig.3-21(a)(b)は、 $\chi=180^\circ$ の $\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界近傍で生成した M 晶の EBSP 法による Orientation image を示し、それぞれ Fig.3-20(a)(b)の組織に対応する。粒界近傍ではその形態に依存し選択されるバリエーションは変化した。Fig.3-20(a)では、V1'、V5、V4'、Fig.3-20(b)では、V7、V10、V11'のバリエーションが認められた。また、どちらの生成形態においても必ず等価なバリエーションが粒界にて隣接していたことは、非常に興味深い。

一方、 $\chi=180^\circ$ の対称傾角粒界近傍では、さらに特徴的な形態が認められた。Fig.3-22 に、その(a)光学顕微鏡観察による M 晶組織と(b)EBSP 法による Orientation image を示す。Fig.3-20(a)、Fig.3-21(a)に示した形態を基本単位とした複数のレンズ状 M 晶のペアが粒界に沿って生成し、結果として、M 晶が'diamond 型'あるいは'X 型'に配列したように見えた。また、その M 晶のグループは、Fig.3-22(b)に示したように、V2、V1'、V3、V2'といった非常に限定されたバリエーションから構成されていた。

このように、傾角粒界近傍の M 変態挙動は、傾角(χ)に依存して変化し、特に、結晶学的対称性が高い $\chi=180^\circ$ では様々な M 晶の形態が観察された。また、対称傾角粒界では等価なバリエーションが粒界を挟んで対称に隣接する特徴的な核生成形態が常に認められた。これは、対称傾角粒界近傍の M 変態挙動を特徴づける重要な現象である。

3-3-3 双結晶を用いた研究の妥当性

以上、述べた結果は拡散接合法により作製した双結晶から得られたものである。拡散接合法でも、Fig.3-10 に示した通り理想的な界面状態を得ることができたが、その結晶粒界は人工的に作製されているため、その影響が危惧される。FZ 法を用いて作製した双結晶の粒界は、多結晶中に存在するそれとほとんど同じである。そこで、成分結晶が $90^\circ\langle 211 \rangle$ 傾角粒界を構成するように FZ 法を用いて双結晶を作製した。FZ 法で双結晶を作製した場合、粒界面が若干湾曲する部分があり、正確に粒界を表記することは不可能であるが、本論文では、便宜上、理想的な粒界が得られたとしてその粒界を表記する。

まず、FZ 法で作製した $90^\circ\langle 211 \rangle$ 傾角粒界双結晶とその双結晶の単結晶部分から採取した単結晶試料の M_s 点を電気抵抗測定により決定した。単結晶、傾角粒界双結晶の M_s 点は、それぞれ 128K、168K であり、傾角粒界双結晶は単結晶に比べ高い M_s 点を示した。また、Fig.3-23 は、FZ 法で作製した $90^\circ\langle 211 \rangle$ 傾角粒界双結晶の粒界近傍で熱誘起 M 変態によって生成した M 晶の組織を示している。粒界近傍では、レンズ状 M 晶が粒界を挟んで対称

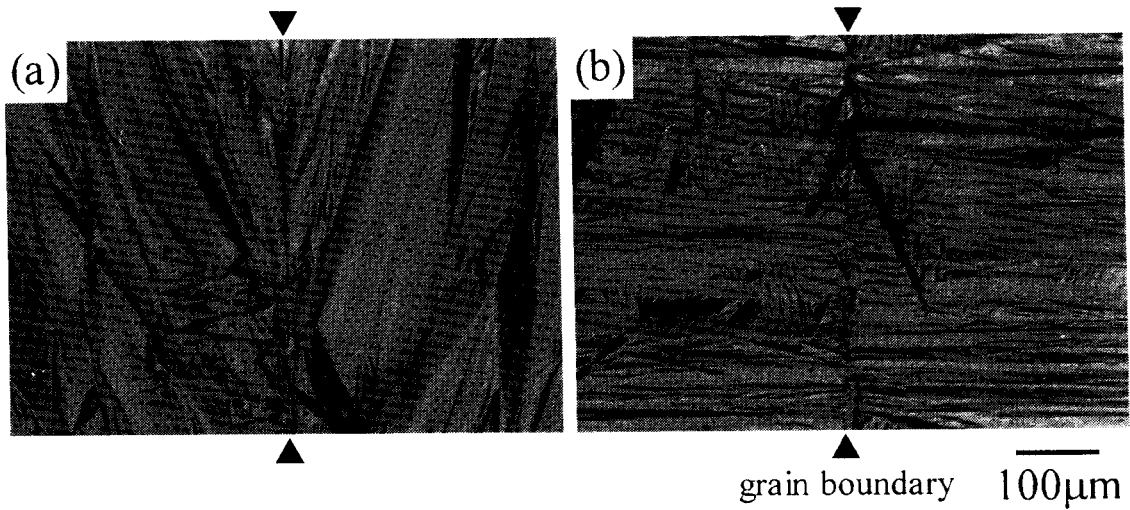


Fig.3-20 Optical micrographs of thermally transformed martensites in Fe-Ni bicrystals with the $\langle 211 \rangle$ tilt boundary at $\chi=180^\circ$. Two types of morphology are observed.

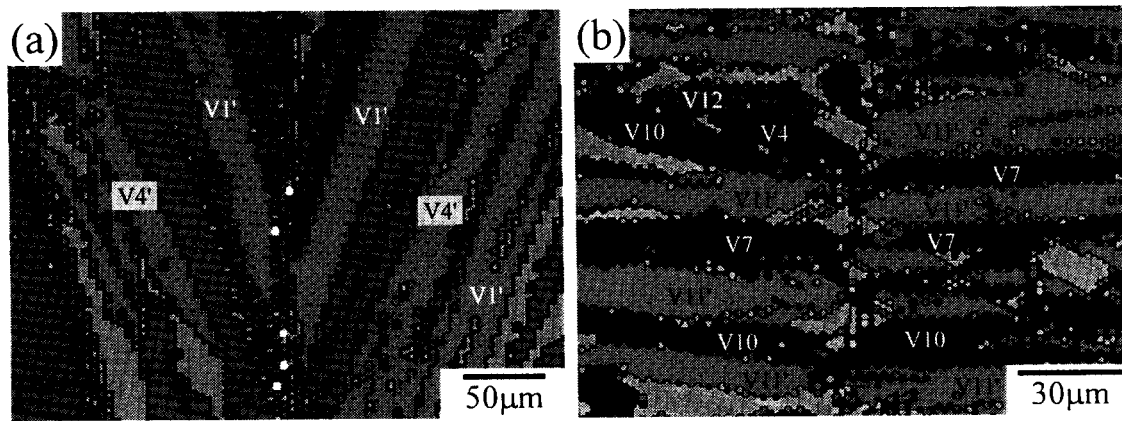


Fig.3-21 Orientation image of EBSD analysis for thermally transformed martensites in Fe-Ni bicrystals with $\langle 211 \rangle$ tilt boundary at $\chi=180^\circ$.

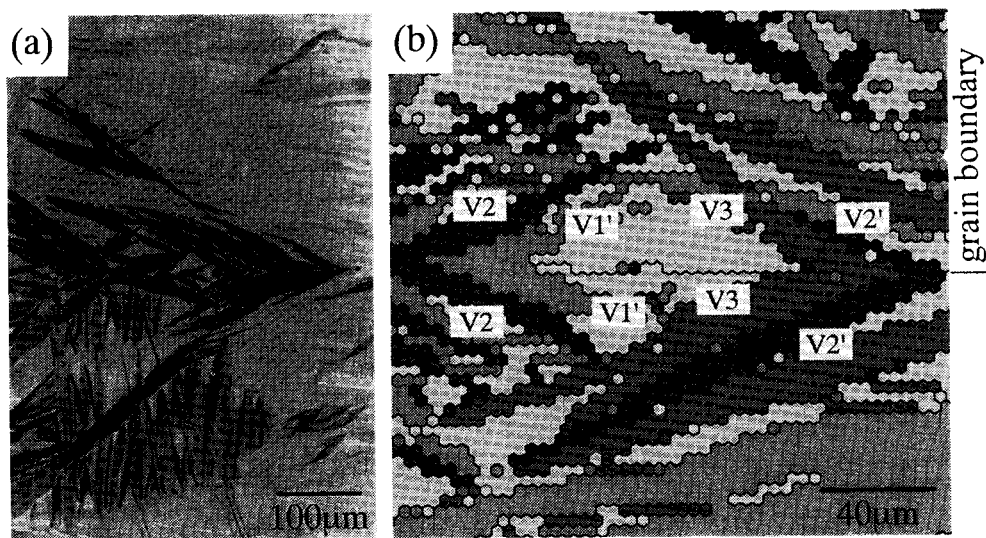


Fig.3-22 Optical micrograph (a) and orientation image of EBSD analysis (b) for characteristic morphology of martensites observed in the vicinity of $\langle 211 \rangle$ symmetric tilt boundary at $\chi=180^\circ$.

に隣接していた。一方、粒界が湾曲した部分では、必ずしも粒界に対して対称に M 晶が生成していなかった。さらに、EBSP 法を用いて粒界近傍に生成した M 晶の結晶方位解析を行った。Fig.3-24 は、その(a)Orientation image と(b)(100)極点図を示している。(100)極点図から、様々なバリエーションの生成が認められたが、粒界近傍では、V11 が優先的に選択され、さらにそれらは粒界を挟んで隣接していた。また、粒界が湾曲した部分では、選択されるバリエーションが変化していた。これらの結果は、基本的に、拡散接合法で作製した双結晶における結晶粒界近傍の M 変態挙動と酷似しており、拡散接合法で作製した双結晶による研究に問題がないことを示す。さらに、粒界を構成する成分結晶の相対的な方位関係に加え、粒界面が非常に重要な因子であることも明らかとなった。

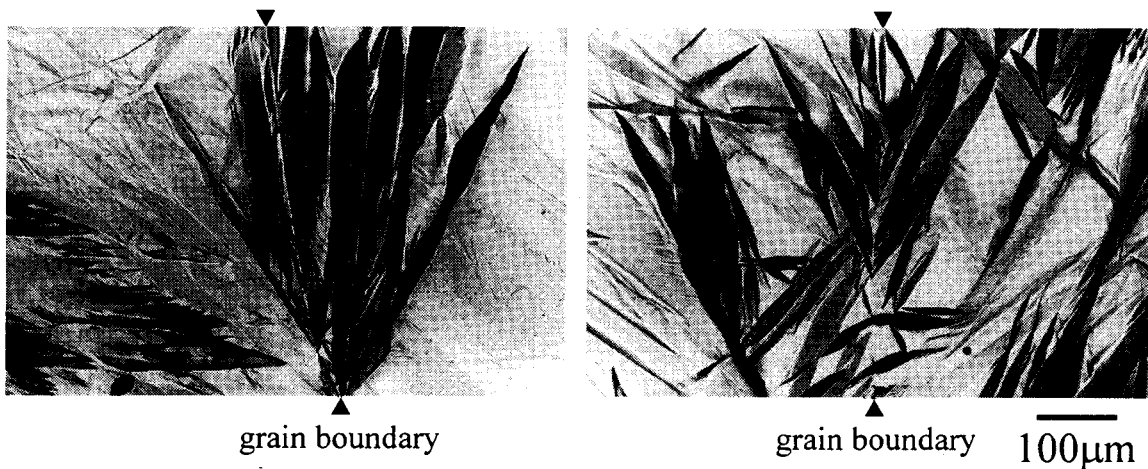


Fig.3-23 Optical micrographs of thermally transformed martensites in Fe-Ni bicrystal

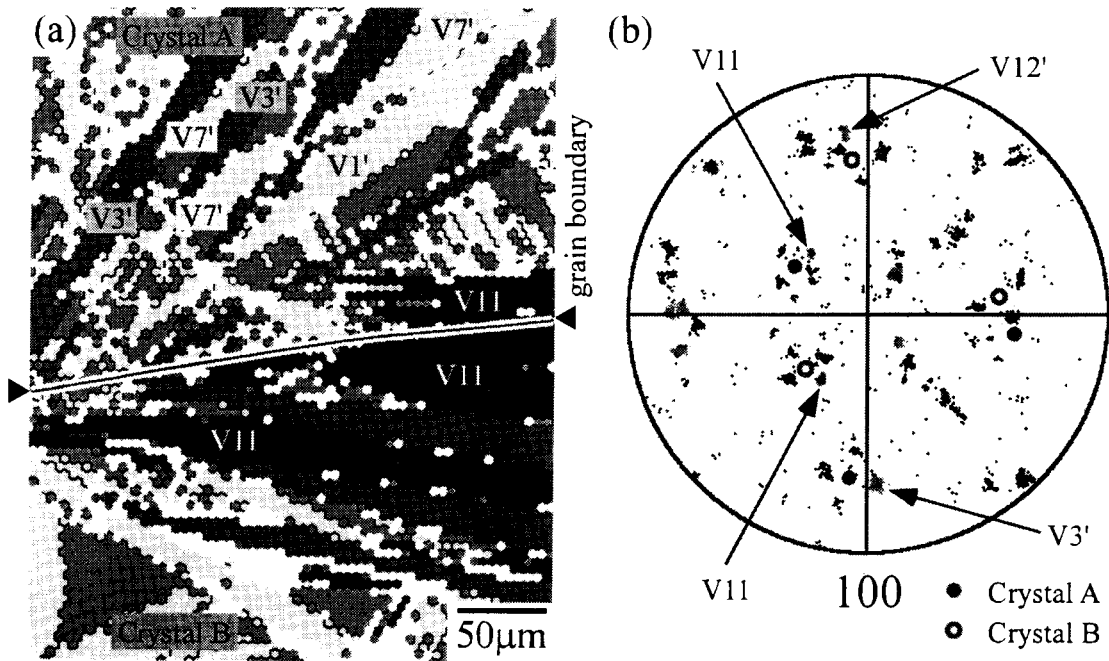


Fig.3-24 Orientation image (a) and (100) pole figure (b) of EBSP analysis for thermally

さらに、多結晶中に存在する焼鈍双晶境界近傍の M 変態挙動を観察した。単結晶を室温にて数%圧延し、1473K で 2 時間焼鈍することにより再結晶させ、多量の焼鈍双晶境界を含む多結晶試料を得た。その多結晶ならびに元の単結晶試料の M_s 点は、それぞれ 193K、135K であり、多結晶試料中に存在するいずれかの結晶粒界が M 変態の優先核生成サイトとして働いたことを意味している。Fig.3-25 は、多結晶中の焼鈍双晶近傍で生成した M 晶の組織を示している。焼鈍双晶境界を起点とした粗大なレンズ状 M 晶が粒界を挟んで対称に生成していた。また、粒界から離れた領域では、 γ 相が安定に残留していた。多結晶中の焼鈍双晶近傍でも、レンズ状 M 晶の長手方向と粒界の関係が鋭角あるいは垂直である 2 種類の組織形態が観察され、これらの形態は、拡散接合法で作製した $\chi=180^\circ$ の対称傾角粒界近傍でも認められた。さらに、EBSP 法を用いて焼鈍双晶近傍で生成した M 晶の方位解析を行った。Fig.3-26 は、Fig.3-25(a) に示した領域の EBSP 法による (a) Orientation image と (b) その領域の (100) 極点図である。Orientation image 中に、“M1”、“M2” と記した M 晶の (100) 極点は、(b) の極点図に示した通りであり、焼鈍双晶界面のトレースに対して、対称に位置していることがわかる。これは、“M1”、“M2” と記した M 晶が、粒界面を基準とした場合、結晶学的に等価なバリエーションであることを意味する。すなわち、多結晶中に存在する焼鈍双晶においても、等価なバリエーションが粒界を挟んで対称に隣接することが明らかとなった。これらの結果は、拡散接合法にて作製した $\chi=180^\circ$ の対称傾角粒界近傍で認められた変態挙動と良い一致を示している。

このように、FZ 法で作製した双結晶の粒界、多結晶中に実在する焼鈍双晶境界近傍の M 変態挙動は、拡散接合法で作製した粒界近傍のそれと良い一致を示した。これは、拡散接合法で作製した双結晶を用いた検討が本質的な情報を与えてくれることを意味している。また、拡散接合法は、非常に平滑な粒界面が得られる点でも有効な手段であるといえる。

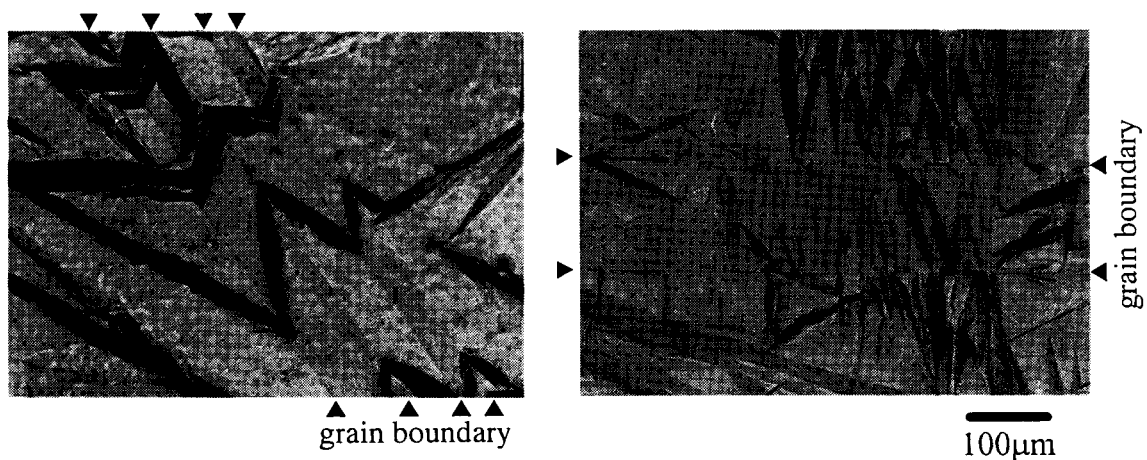


Fig.3-25 Optical micrographs of martensite formed at annealing twin boundaries in polycrystal.

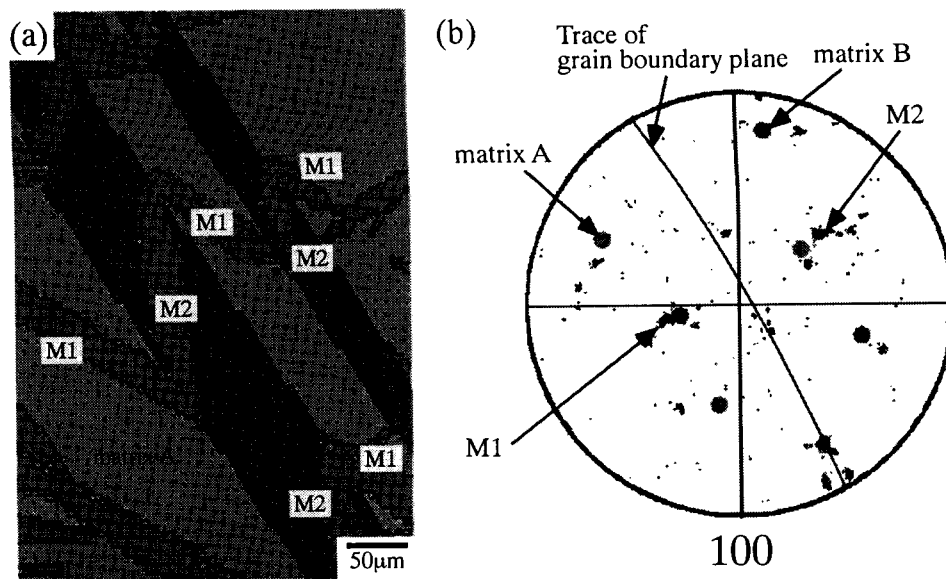


Fig.3-26 Phase image (a) and (100) pole figure (b) of EBSP analysis for thermally transformed martensites (M1, M2) in the vicinity of annealing twin boundaries in polycrystal.

3-4 考察

本研究により、Fe-Ni 双結晶における M 変態挙動は粒界性格の影響を非常に強く受けることが明らかとなった。本節では、この M 変態の粒界依存性について、粒界近傍におけるバリエーション選択、粒界における変態歪の連続性の観点から系統的に整理する。また、M 晶生成に伴う弾性歪エネルギーも考慮に入れ、粒界における優先核生成のメカニズムについて考察する。

3-4-1 粒界近傍のバリエーション選択

結晶粒界を初めとする格子欠陥で変態核が生成する場合、単一あるいは非常に限られたバリエーションが生成することが知られている。第 1 章でも述べたが、高次元での組織制御の達成には、優先核生成サイトである結晶粒界のバリエーション選択則を理解することが必要不可欠である。拡散型相変態においては、非常に多くの研究がなされ、粒界析出物は、片側の母相と特定の結晶学的方位関係を保ち、両隣接母相とできるだけ整合に析出することが既に解明されている^[9-12]。しかしながら、M 変態の粒界におけるバリエーション選択性に対する粒界性格の影響についての報告は皆無に等しい。

本研究では制御された粒界を有する双結晶と EBSP 法を用いた変態核の方位解析の結果、粒界近傍の M 変態では、その粒界性格に依存して、非常に限定されたバリエーションしか生成しない現象を観察することに成功した。そこで、現象論から求めた結晶学的パラメータに注目し、粒界におけるバリエーション選択則について考察した。

(粒界のタイプとバリエーション選択)

現象論から求めた 24 通りの晶癖面バリエーションに対する晶癖面法線ベクトル、シアー方向の双結晶座標系におけるステレオ投影を、それぞれ Fig.3-27、Fig.3-28 に示す。ここで、(a)は $90^\circ\langle 211 \rangle$ 傾角粒界、(b)は $90^\circ\{211\}$ ねじり粒界双結晶の成分結晶 A の座標系に対応し、y 軸が粒界面法線に一致する。 $90^\circ\langle 211 \rangle$ 傾角粒界近傍で選択されていた V11 や V2'、 $90^\circ\{211\}$ ねじり粒界近傍で選択されていた V7 や V9' 等に注目すると、それらバリエーションの晶癖面法線ベクトルの極は y 軸近く、シアー方向の極は (x-z) 面近くに位置することがわかる。すなわち、粒界近傍では粒界のタイプに依存せず、粒界面に対して平行関係に近い晶癖面、シアー方向を有するバリエーションが優先的に選択されることが明らかとなった。このような特徴を有するバリエーションが粒界近傍で選択されると、M 晶の生成に伴って発生するシアーを粒界が拘束しにくいため、核生成に対して有利であったと考えられる。また、現象論によると晶癖面とシアー方向は一定の関係にあるので、以降、晶癖面のみ注目し考察を進める。

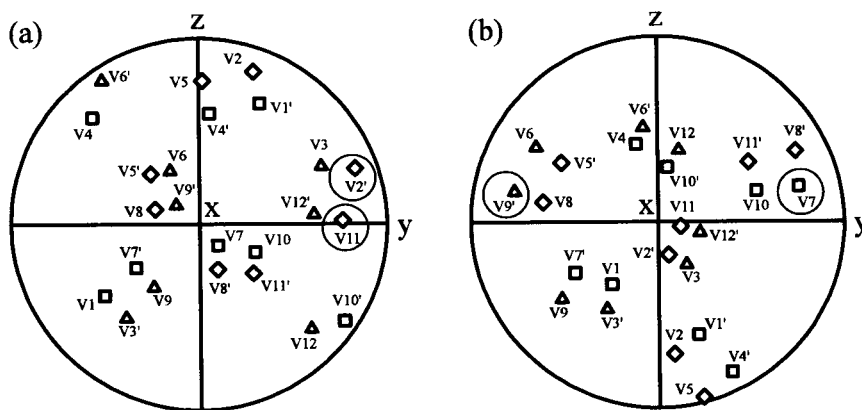


Fig.3-27 Stereographic projections of habit plane normal for component crystal A of bicrystals with (a) the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt or (b) the $90^\circ\{211\}$ twist boundary. Open circles indicate the observed variants.

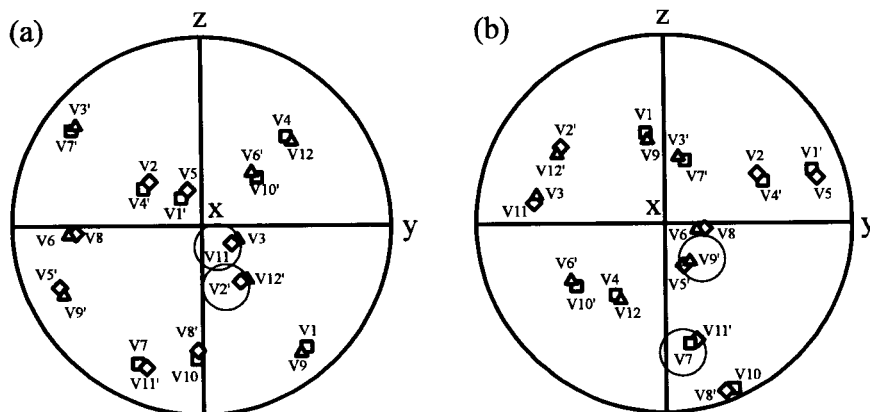


Fig.3-28 Stereographic projections of shear direction for component crystal A of bicrystals with (a) the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt or (b) the $90^\circ\{211\}$ twist boundary. Open circles indicate the observed variants.

($\langle 211 \rangle$ 傾角粒界近傍のバリエント選択)

$\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界近傍で選択されたバリエントは、傾角(χ)の変化に伴って次に示すように連続的に変化した。

V11 (at $\chi=90^\circ$) \rightarrow V3 (at $\chi=130^\circ, 150^\circ$) \rightarrow V1', V2, V3 (at $\chi=180^\circ$)

なお、V2'は、すべての傾角(χ)で観察された。上述した通り、 $90^\circ < 211 \rangle$ 傾角粒界ならびに $90^\circ \{211\}$ ねじり粒界近傍では、晶癖面が粒界面に対して平行関係に近いバリエントが優先的に選択されていた。粒界近傍のバリエント選択では、晶癖面と粒界面の相対的な関係が重要な役割を果たすと考えられ、 $\langle 211 \rangle$ 傾角粒界近傍のバリエント選択においてもその相対関係に注目した。Fig.3-29は、 $\langle 211 \rangle$ 傾角粒界双結晶座標系($\chi=90^\circ, 130^\circ, 150^\circ, 180^\circ$)における晶癖面法線ベクトルのステレオ投影図である。この晶癖面と粒界面の関係を厳密に評価するため、晶癖面法線(\mathbf{p}_1)と粒界面法線(\mathbf{y})とのなす角を δ と定義し、傾角(χ)の変化に対する δ 値の変化をすべての晶癖面バリエントについて計算した。その結果を Fig.3-30に示す。ここで、 $\delta=0^\circ, 90^\circ$ はそれぞれ晶癖面が粒界面と平行、垂直であることに対応する。 $90^\circ < 211 \rangle$ 傾角、 $90^\circ \{211\}$ ねじり粒界近傍におけるバリエント選択則に基づくと、それぞれの傾角(χ)において、 δ 値が最も 0° に近いバリエントが粒界近傍で優先的に選択されることが予想された。実際に、すべての傾角(χ)において δ 値が最小のバリエントが支配的であった。例えば、 $\chi=90^\circ$ において最小 δ 値を示すバリエントはV11であり、 $\chi=130^\circ, 150^\circ$ においては、V2'がそれに相当する。また、傾角が $\chi=90^\circ$ から増加すると、V2'は常に観察されたが、 $\chi=90^\circ$ で支配的であったV11は $\chi=130^\circ$ で消滅するといった選択されるバリエントの連続的な変化は、 $\chi-\delta$ 曲線と良い一致を示した。このように、この $\chi-\delta$ 曲線を用いれば、様々な傾角(χ)の $\langle 211 \rangle$ 傾角粒界において選択されやすいバリエントが予測できる。

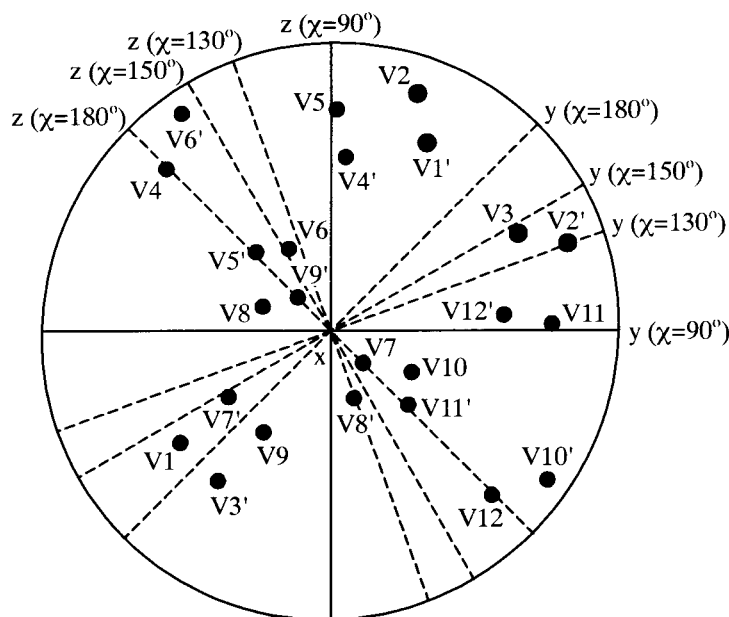


Fig.3-29 A stereographic projection of habit plane normal for component crystal of bicrystals with the $\langle 211 \rangle$ tilt boundary at $\chi=90^\circ, 130^\circ, 150^\circ$ and 180° .

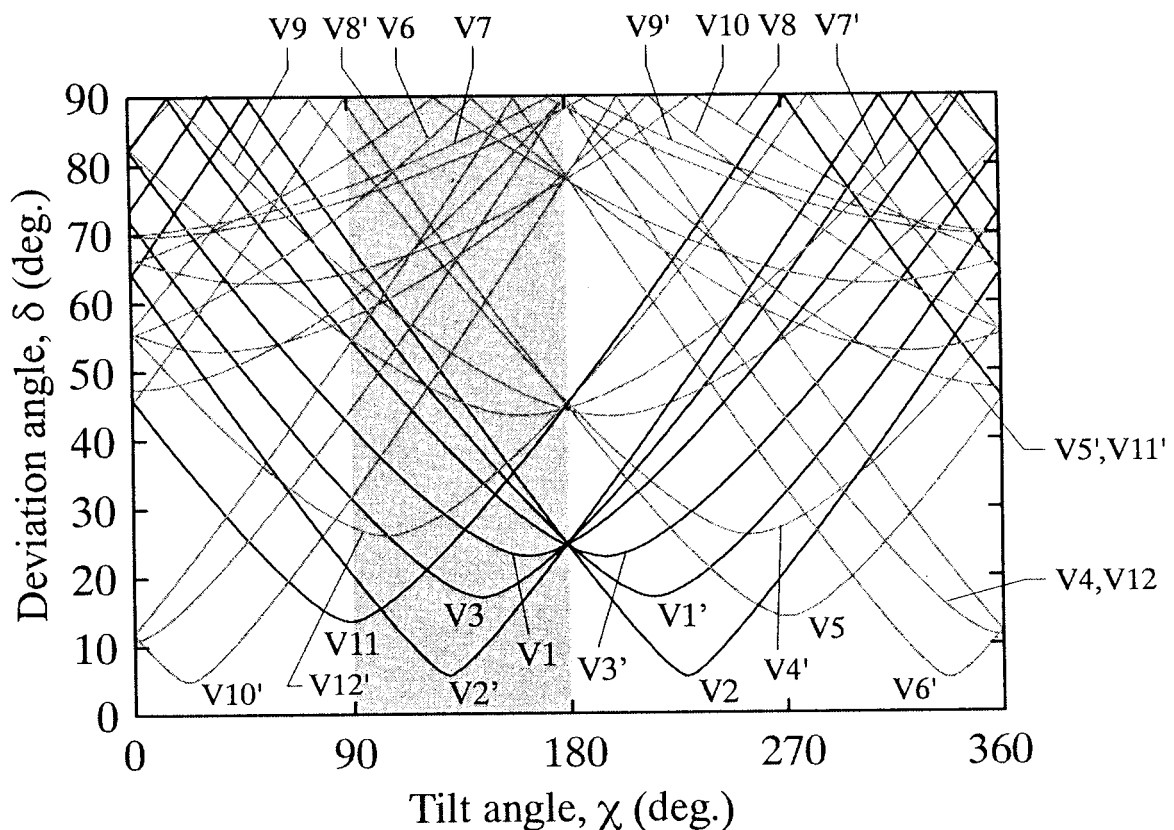


Fig.3-30 Change in deviation angle (δ) between the habit plane of all variants and the grain boundary with the tilt angle χ .

一方、Fig.3-22 で示したように $\chi=180^\circ$ の場合、粒界近傍では $\chi=90^\circ\sim 150^\circ$ に比べ、多数のバリエントが観察された。 $\chi=180^\circ$ 以外の $\langle 211 \rangle$ 傾角粒界では、Fig.3-30 に示した $\chi-\delta$ 曲線から最小の δ 値を示すバリエント、すなわち粒界によって選択されやすいバリエントが一義的に限定された。それに対し、 $\chi=180^\circ$ では、その粒界の結晶学的対称性が高いことに起因し、V1, V2, V3, V1', V2', V3'といった複数のバリエントが同じ最小 δ 値($\delta=26^\circ$)を示した。この観点から、 $\chi=180^\circ$ の $\langle 211 \rangle$ 傾角粒界で多くのバリエントが選択されたことが容易に理解できた。

一方、 δ 値の観点からでは説明できないバリエントもいくつか観察された。 $\chi=180^\circ$ では、Fig.3-21 で示したように晶癖面と粒界面が垂直関係に近いバリエントの生成が認められた。このバリエント選択性については、3-4-3 で詳しく述べる。また、 $\chi=90^\circ$ で認められたV3、 $\chi=180^\circ$ で認められたV4'などは、それぞれの粒界で比較的大きな δ 値をとるにも関わらず生成していた。V3はV2'に、V4'はV2に必ず隣接していたことから、それらは粒界性格に依存して生成したバリエント(V2', V2)によって誘発された、付加的なバリエントであると考えられた。この現象の詳細については、4-4-2 で詳しく述べる。

以上、対称傾角粒界($\chi=90^\circ$ 、 130° 、 150° 、 180°)、ねじり粒界近傍で生成する M 晶の結晶方位解析を行い、粒界近傍のバリエーション選択則について考察した結果、粒界近傍では、特殊な場合を除き、粒界面に対し晶癖面が平行関係に近いバリエーションが優先的に選択されることが明らかとなった。

3-4-2 粒界における変態歪の連続性

双結晶の M 変態挙動は、粒界のタイプ(傾角、ねじり)に強く依存することが明らかとなった。ねじり粒界双結晶の M_s 点は単結晶のそれとほとんど同じであったが、対称傾角粒界双結晶は単結晶に比べ顕著に高い M_s 点を示した。また、その対称傾角粒界双結晶では、粒界を起点とした粗大なレンズ状 M 晶が、粒界に対して対称に隣接して生成した。さらに、それらは結晶学的に等価なバリエーションであった。このような M 晶の形態、バリエーション選択は、傾角粒界における M 変態を効果的に助長しているはずである。本項では、 $90^\circ\langle 211 \rangle$ 傾角粒界、 $90^\circ\{211\}$ ねじり粒界を取り上げ、M 変態挙動の粒界のタイプ依存性について考察する。

Fe-Ni 合金の M 変態は、FCC \rightarrow BCC 変態であり、非常に大きな変態歪が発生するので変態挙動に与えるその影響は無視できない。また、第 2 章で述べたように、M 変態は行列代数的取扱いが可能であり、現象論^[13,14]を用いれば、M 変態は形状歪行列として記述できる。このような形状歪を粒界における M 変態に適用するためには、式(2.11)を用いて双結晶の座標系に相似変換する必要がある。ここで、 $90^\circ\langle 211 \rangle$ 傾角粒界、 $90^\circ\{211\}$ ねじり粒界双結晶に対する座標変換行列は、Table3-3 に示した通りである。この操作により得られた双結晶座標系における形状歪行列 \mathbf{P}_1 の一般表示を次に示す。

$$\mathbf{P}_1 = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \gamma_{xy} & \gamma_{xz} \\ \gamma_{yx} & \varepsilon_{yy} & \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} & \gamma_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

また、Table3-4 に各双結晶で実際に認められたバリエーションの形状歪を示す。

Livingston と Chalmers^[15]によると、粒界近傍が変形する際、粒界で割れや粒界すべりを起こさないためには、以下の粒界適合性が満足されなければならない。

$$\varepsilon_{xx}^A = \varepsilon_{xx}^B \quad \varepsilon_{zz}^A = \varepsilon_{zz}^B \quad \gamma_{xz}^A = \gamma_{xz}^B \quad (3.2)$$

ここで、A、B は粒界を構成する成分結晶を表している。このような粒界適合性は、従来、粒界近傍の塑性変形、粒界破壊を議論する際に注目されてきた^[16-19]。Miyazaki ら^[18,19]は、

Table3-3 Coordinate transformation matrices for component crystals of bicrystals with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt and the $90^\circ\{211\}$ twist boundary.

Axis system	Crystal A	Crystal B
Tilt g.b.	${}^{\text{tilt}}\mathbf{R}_A = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ 1 & 4 & 9 \\ \frac{7\sqrt{2}}{9} & \frac{7\sqrt{2}}{4} & \frac{7\sqrt{2}}{1} \\ \frac{7\sqrt{2}}{7\sqrt{2}} & \frac{7\sqrt{2}}{7\sqrt{2}} & -\frac{7\sqrt{2}}{7\sqrt{2}} \end{pmatrix}$	${}^{\text{tilt}}\mathbf{R}_B = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ 1 & 4 & 9 \\ \frac{7\sqrt{2}}{9} & \frac{7\sqrt{2}}{4} & \frac{7\sqrt{2}}{1} \\ -\frac{7\sqrt{2}}{7\sqrt{2}} & -\frac{7\sqrt{2}}{7\sqrt{2}} & \frac{7\sqrt{2}}{7\sqrt{2}} \end{pmatrix}$
Twist g.b.	${}^{\text{twist}}\mathbf{R}_A = \begin{pmatrix} -\frac{1}{7\sqrt{2}} & \frac{4}{7\sqrt{2}} & \frac{9}{7\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{9} & \frac{2}{4} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{\sqrt{6}}{9} & \frac{\sqrt{6}}{4} & \frac{\sqrt{6}}{1} \\ -\frac{7\sqrt{2}}{7\sqrt{2}} & -\frac{7\sqrt{2}}{7\sqrt{2}} & \frac{7\sqrt{2}}{7\sqrt{2}} \end{pmatrix}$	${}^{\text{twist}}\mathbf{R}_B = \begin{pmatrix} -\frac{1}{7\sqrt{2}} & \frac{4}{7\sqrt{2}} & \frac{9}{7\sqrt{2}} \\ \frac{1}{9} & -\frac{2}{4} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{\sqrt{6}}{9} & \frac{\sqrt{6}}{4} & \frac{\sqrt{6}}{1} \\ \frac{7\sqrt{2}}{7\sqrt{2}} & \frac{7\sqrt{2}}{7\sqrt{2}} & -\frac{7\sqrt{2}}{7\sqrt{2}} \end{pmatrix}$

Table3-4 Shape strain matrices in the bicrystal system (x, y, z) for observed variants in the vicinity of the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt and the $90^\circ\{211\}$ twist boundary.

Type of boundary	Crystal A	Crystal B
$90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt	${}^{\text{tilt}}\mathbf{P}_{1A}^{V11} = \begin{pmatrix} 0.9454 & -0.2044 & -0.0022 \\ 0.0195 & 1.0729 & -0.0196 \\ -0.0100 & -0.0577 & 0.9996 \end{pmatrix}$	${}^{\text{tilt}}\mathbf{P}_{1B}^{V11} = \begin{pmatrix} 0.9454 & 0.2044 & -0.0022 \\ -0.0195 & 1.0729 & 0.0196 \\ -0.0100 & 0.0577 & 0.9996 \end{pmatrix}$
$90^\circ\{211\}$ twist	${}^{\text{twist}}\mathbf{P}_{1A}^{V7} = \begin{pmatrix} 0.9573 & 0.1927 & -0.0229 \\ -0.0106 & 1.0440 & -0.099 \\ 0.0407 & -0.0846 & 1.0190 \end{pmatrix}$	${}^{\text{twist}}\mathbf{P}_{1B}^{V7} = \begin{pmatrix} 1.0190 & -0.0846 & -0.0407 \\ -0.0099 & 1.0440 & 0.0106 \\ 0.0229 & -0.1972 & 0.9537 \end{pmatrix}$
		${}^{\text{twist}}\mathbf{P}_{1B}^{V8} = \begin{pmatrix} 0.9989 & 0.0059 & -0.0175 \\ 0.0137 & 0.9268 & -0.0359 \\ -0.0556 & 0.1880 & 1.0922 \end{pmatrix}$

Cu-Al-Ni 形状記憶合金の双結晶を作製し、粒界破壊に及ぼす粒界性格の影響について検討した。双結晶を変形した場合、粒界適合性の条件を満足する粒界で破壊することはなかったが、それを満足しない粒界では粒界破壊した。粒界適合性条件を満足していない粒界では、弾性異方性による弾性歪差や変態歪差に基づく応力集中が発生し、粒界破壊に繋がるということが指摘された。また、Miura ら^[20]は Cu-Zn-Si 合金双結晶を用いた研究により、形状記憶特性に対しても粒界適合性が影響を及ぼすことを報告した。

本研究では、粒界における変態核生成の難易を粒界適合性の観点から考察した。Table3-4 に示した形状歪行列において、式(3.2)の粒界適合性条件($\epsilon_{xx}, \epsilon_{zz}, \gamma_{xz}$)成分に注目すると、傾角粒界を挟んでV11が隣接した場合、M 晶の形状歪は粒界にて連続していることがわかる。それに対し、ねじり粒界ではその形状歪が連続していない。さらに、すべての晶癖面バリエーションに対して、各双結晶座標系における形状歪も求めた。その結果、対称傾角粒界では、等価なバリエーションが隣接した場合、必ず粒界における変態歪の連続性を維持できるが、ねじり粒界では、いずれのバリエーションが隣接したとしても、粒界における変態歪の連続性を維持することができないことが明らかとなった。このような粒界適合性に対する粒界性格

依存性は、成分結晶の相対関係、つまり座標変換行列に支配されている。よって、対称傾角粒界は、本質的に粒界適合性を満足できる粒界であり、逆に、ねじり粒界は、それを本質的に満足できない粒界であるといえる。

粒界のタイプに依存した粒界における変態歪の連続性に関して、連続か不連続かを議論するのであれば、適当な形状歪行列を座標変換し、粒界適合条件に注目するだけで十分である。しかしながら、Table3-4に示したような形状歪行列は各双結晶の特定の座標系に基づいて記述されたものであり、不連続の程度までは評価できない。完全にそれを評価するには、粒界面上に形成される歪場を求めなければならない。ここで、24種類のN-Wバリエーションは、Fig.3-13に示したように、3種類のBainグループに分類することが可能である。歪場も座標変換行列を反映したものであるため、24通りのバリエーションに対して、すべての変態歪場を求めることは非常に無駄が多く、3種類のBainグループに対し考察するだけで十分である。粒界面上の歪場を求める前に、各双結晶座標系におけるBain歪行列を計算した。その結果をTable3-5に示す。この場合も、粒界適合性の条件(3.2)に注目すると、傾角粒界では、等価なグループが隣接した場合、粒界における変態歪の連続性は維持され、逆に、ねじり粒界ではいずれのグループが隣接したとしても変態歪の連続性は維持されないことがわかる。このようなBain歪行列から、以下の操作により、各粒界面上の歪場を

Table3-5 Bain distortion matrices in the bicrystal coordinates (x, y, z).

Type of boundary	Crystal A	Crystal B
90° < 211 > tilt	$\text{tilt } \mathbf{B}_A^{G1} = \begin{pmatrix} 1.077 & 0.0137 & 0.123 \\ & 1.129 & -0.00735 \\ \text{sym.} & & 0.858 \end{pmatrix}$	$\text{tilt } \mathbf{B}_B^{G1} = \begin{pmatrix} 1.077 & -0.0137 & 0.123 \\ & 1.129 & 0.00735 \\ \text{sym.} & & 0.858 \end{pmatrix}$
	$\text{tilt } \mathbf{B}_A^{G2} = \begin{pmatrix} 0.911 & 0.109 & -0.109 \\ & 1.078 & 0.0772 \\ \text{sym.} & & 1.078 \end{pmatrix}$	$\text{tilt } \mathbf{B}_B^{G2} = \begin{pmatrix} 0.911 & -0.109 & -0.109 \\ & 1.078 & -0.0772 \\ \text{sym.} & & 1.078 \end{pmatrix}$
	$\text{tilt } \mathbf{B}_A^{G3} = \begin{pmatrix} 1.077 & -0.123 & -0.0137 \\ & 0.858 & -0.00735 \\ \text{sym.} & & 1.129 \end{pmatrix}$	$\text{tilt } \mathbf{B}_B^{G3} = \begin{pmatrix} 1.077 & 0.123 & -0.0137 \\ & 0.858 & 0.00735 \\ \text{sym.} & & 1.129 \end{pmatrix}$
90°{211} twist	$\text{twist } \mathbf{B}_A^{G1} = \begin{pmatrix} 1.129 & -0.0137 & -0.00735 \\ & 1.077 & -0.123 \\ \text{sym.} & & 0.858 \end{pmatrix}$	$\text{twist } \mathbf{B}_B^{G1} = \begin{pmatrix} 1.129 & 0.0137 & 0.00735 \\ & 1.077 & -0.123 \\ \text{sym.} & & 0.858 \end{pmatrix}$
	$\text{twist } \mathbf{B}_A^{G2} = \begin{pmatrix} 1.078 & -0.109 & 0.0772 \\ & 0.911 & 0.109 \\ \text{sym.} & & 1.078 \end{pmatrix}$	$\text{twist } \mathbf{B}_B^{G2} = \begin{pmatrix} 1.078 & 0.109 & -0.0772 \\ & 0.911 & 0.109 \\ \text{sym.} & & 1.078 \end{pmatrix}$
	$\text{twist } \mathbf{B}_A^{G3} = \begin{pmatrix} 0.858 & 0.123 & -0.00735 \\ & 1.077 & 0.0137 \\ \text{sym.} & & 1.129 \end{pmatrix}$	$\text{twist } \mathbf{B}_B^{G3} = \begin{pmatrix} 0.858 & -0.123 & 0.00735 \\ & 1.077 & 0.0137 \\ \text{sym.} & & 1.129 \end{pmatrix}$

計算した。Fig.3-31 に示すように、各成分結晶の粒界面上に座標軸 \mathbf{S} を設定する。その座標軸 \mathbf{S} 、粒界面法線(\mathbf{y})ならびにそれらの外積($\mathbf{S} \times \mathbf{y}$)からなる座標系への座標変換行列 \mathbf{R} は次式で表される。

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \mathbf{S} \\ \mathbf{y} \\ \mathbf{S} \times \mathbf{y} \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

この \mathbf{R} を用い、さらに \mathbf{S} を粒界面内の任意の方向にとることで、粒界面を基準とした形状歪行列を求めることができる。粒界適合性の条件(3.2)の行列成分($\epsilon_{xx}, \epsilon_{zz}, \gamma_{xz}$)に注目すると、 \mathbf{S} 方向の主歪成分は ϵ_{xx} として、($\mathbf{S} \times \mathbf{y}$) 方向の主歪成分は ϵ_{zz} として表れる。また、 \mathbf{S} と ($\mathbf{S} \times \mathbf{y}$) は互いに直交しているため、 ϵ_{zz} は \mathbf{S} が 90° 回転した際の ϵ_{xx} に相当する。よって ϵ_{xx} 、 γ_{xz} 成分を評価することが、粒界面上の歪場を評価することに対応する。Fig.3-32、Fig.3-33 は、それぞれ $90^\circ \langle 211 \rangle$ 傾角粒界、 $90^\circ \{211\}$ ねじり粒界における ϵ_{xx} 、 γ_{xz} 成分の方位依存性を示している。傾角粒界において、成分結晶 A、B で生じる歪場は、等価な Bain グループが隣接した場合、完全に一致している。それに対し、ねじり粒界では、いずれの Bain グループ

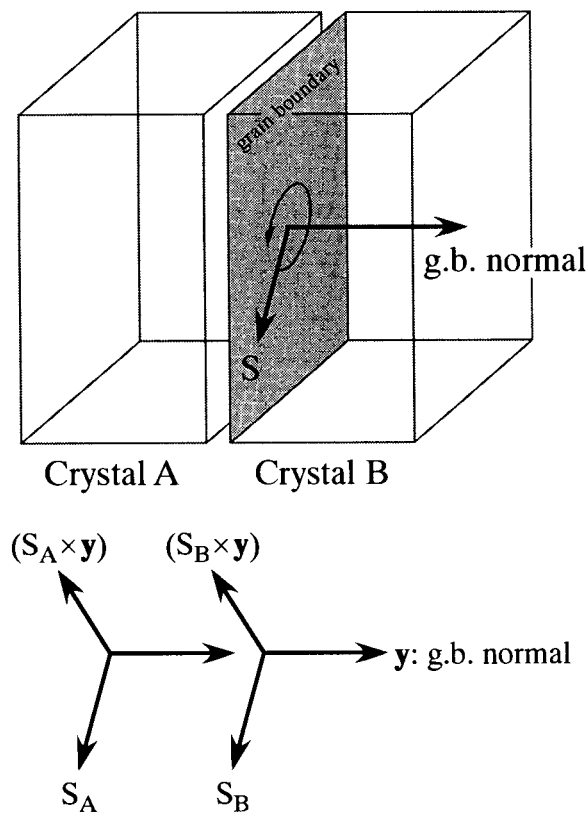


Fig.3-31 Schematic illustration showing the rotation of axis system around the grain boundary normal to calculate strain field in the boundary due to the formation of martensite.

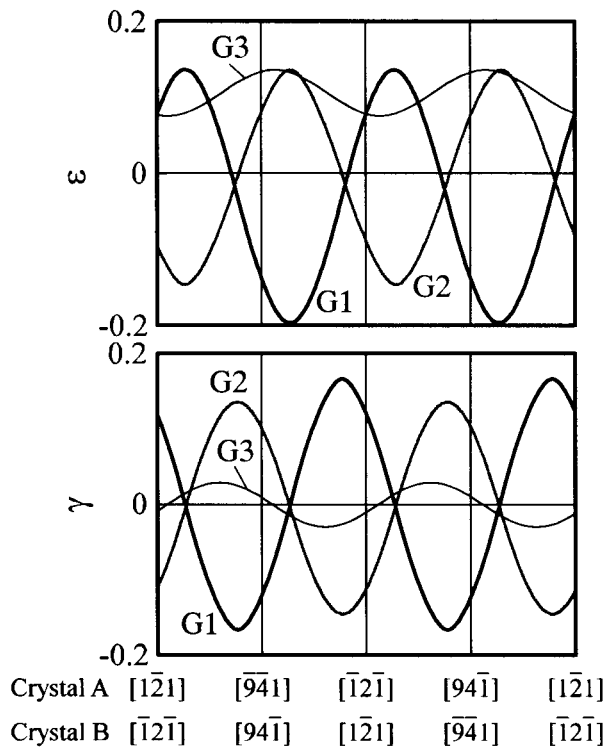


Fig.3-32 Change in shape deformation matrix components of ϵ and γ for Bain distortion in crystal A and B depending on the orientation of γ parent phase on the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt boundary.

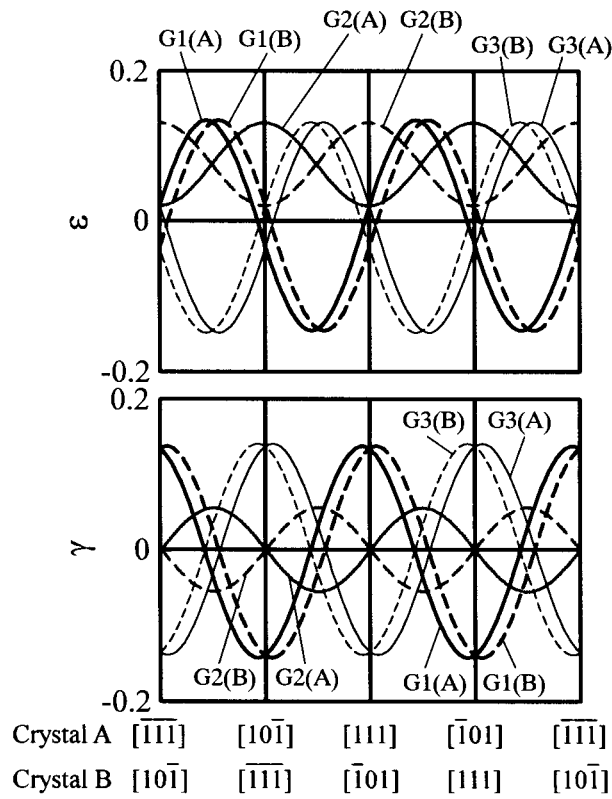


Fig.3-33 Change in shape deformation matrix components of ϵ and γ for Bain distortion in crystal A and B depending on the orientation of γ parent phase on the $90^\circ\{211\}$ twist boundary. Solid and broken are corresponding to the component crystal A and B, respectively.

プが隣接したとしても、その歪場にずれが生じてしまう。しかし、ねじり粒界を介して G1 と G1 あるいは G3 と G3 が隣接した場合には、その歪場のずれが非常に小さいことがわかる。傾角粒界と同様、等価な Bain グループが粒界にて隣接しても不思議ではないが、実際には観察されなかった。これは、粒界における歪の連続性が非常に繊細な因子であることを示唆するとともに、粒界における歪の連続性が厳密に保たれた場合、初めて表面的な M 変態挙動に反映されることを示している。ここでは、Bain 変形に対して考察したが、この結論は、上述した通り、粒界のタイプに依存した座標変換行列の性質を反映したものであり、N-W バリエーションに対して計算しても等価な結論に行き着く。

このように、粒界適合性の観点から、結晶粒界を大きく 2 つに分類できた。

- ① 粒界適合性を満足できる粒界 (傾角粒界)
- ② 粒界適合性を満足できない粒界 (ねじり粒界)

前者は、M 変態において、適当なバリエーションが粒界で隣接することにより、粒界における変態歪の連続性が維持され、後者は M 変態だけでは、粒界における歪の連続性を維持することができないことを示す。すなわち、後者は、粒界近傍で M 晶が生成した場合、粒界適合条件を満足させるため、粒界近傍が塑性変形しなければならないことを意味する。これを模式的に表すと Fig.3-34 となる。粒界における変態歪の連続性が、(a)維持されている場

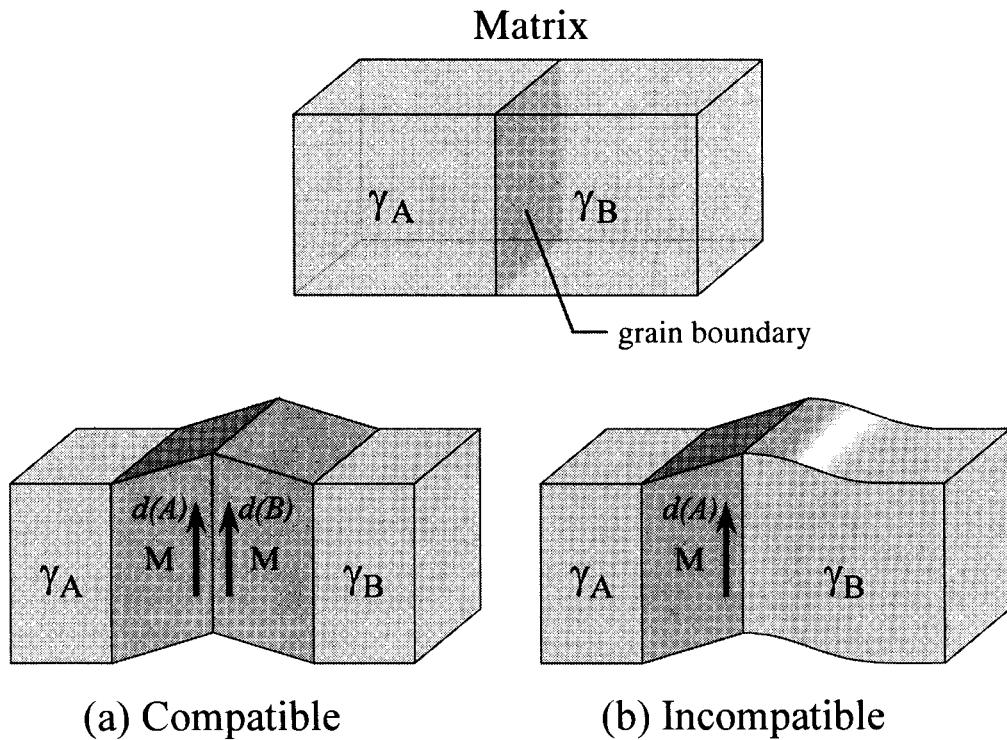


Fig.3-34 Schematic illustration showing compatibility of displacements (d) on a grain boundary in bicrystal. The displacements in component A and B crystals are compatible (a) or not (b).

合、(b)維持されていない場合を示す。傾角粒界では、M 変態によって粒界面上に生じる変位を完全に一致させることができるので、Fig.3-34(a)に相当し、粒界は M 晶の生成を抑制しない。それに対して、ねじり粒界では、粒界面上に生じる変位を変態歪だけでは完全に一致させることができないので、Fig.3-34(b)に相当する。この場合、成分結晶 B は、成分結晶 A から生じる M 晶の形状変化の抵抗となり、成分結晶同士が互いに粒界近傍で生じる M 変態を抑制すると考えられる。このように、粒界における変態歪の連続性の観点から、傾角粒界は M 変態の優先核生成サイトとして働くことができるが、ねじり粒界は M 晶の核生成に対して効果的に寄与することができないことが概念的に説明できた。また、傾角粒界で認められた、等価なバリエーションが粒界を挟んで相補的に核生成する様式を、「Cooperative Nucleation (C-N)」と定義した。

一方、ねじり粒界では、粒界にて変態歪の連続性を維持できないにも関わらず、特定のバリエーションが粒界を挟んで特定の組合せで隣接している形態がしばしば認められた。例えば、Fig.3-16(b)の V4' と V1' などである。ねじり粒界双結晶の M_s 点は、単結晶のそれとほとんど同じであり、粒界が M 晶の優先核生成サイトとして働かない。その結果、粒内で核生成した M 晶(V4')が、成長過程で粒界に衝突し、そのシア応力が粒界を介して M 晶(V1')の生成を誘発したと考えられる(Fig.3-35)。詳細は次章で述べるが、粒界を介した応力の伝達は、Livingston と Chalmers^[15]によって導入された応力伝達係数(N_{ij})を用いて評価できる。粒内で生成し、粒界に衝突した V4'が $90^\circ\{211\}$ ねじり粒界を介して、24通りの晶癖面バリエーションと隣接した場合、シア応力がどれだけ効果的に伝達されているかを示すパラメータ N_{ij} 値を計算した。その結果を Table3-6 に示す。この N_{ij} 値は、1 に近い方が効果的

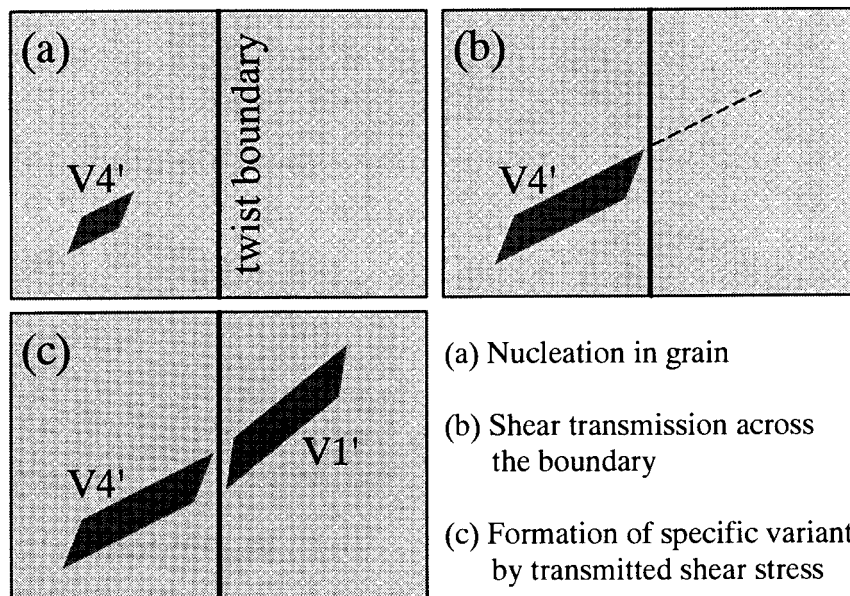


Fig.3-35 Schematic illustration showing formation of martensite by shear transmission beyond the boundary.

Table3-6 The stress transmission factors, N_{ij} , for the combinations of variants against $V4'$ across the $90^\circ\{211\}$ twist boundary.

	V4'		V4'
V1	0.756	V1'	0.638
V2	-0.324	V2'	0.346
V3	0.123	V3'	-0.425
V4	0.621	V4'	0.451
V5	-0.658	V5'	0.108
V6	-0.201	V6'	-0.825
V7	0.474	V7'	0.538
V8	-0.024	V8'	-0.744
V9	-0.759	V9'	-0.117
V10	0.407	V10'	0.521
V11	0.164	V11'	-0.468
V12	-0.553	V12'	-0.032

にシア一応力を伝達できる。また M 晶の形状変形は、晶癖面に沿って生じる。すなわち、結晶粒界でシア一応力が効果的に伝達されるには、粒界を介しての晶癖面の関係が近い方が好ましい。この 2 つの条件を満足したバリエントは、この場合 V1'であり、実際に認められたバリエントと良い一致を示した。よって、Fig.3-35 に示したような、粒内で生成した M 晶が粒界に衝突することで隣接粒に特定のバリエントの M 晶を誘起したという組織形成プロセスは妥当であるといえる。この現象が生じた結果、ねじり粒界双結晶では、しばしば粒界を M 晶が貫通したような組織が観察されたと考えられる。

このように、粒界適合性は M 変態挙動を支配する非常に重要な因子であることが明らかとなった。また、双結晶で認められた様々な M 晶の形態・組織は、偶然形成されたわけではなく、粒界・粒界性格を反映した結果であることを数学的解析により証明できた。

3-4-3 弾性歪エネルギーと優先核生成

$\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界双結晶は、単結晶に比べ高い M_s 点を示すだけでなく、粒界で等価なバリエントが隣接して生成する Cooperative nucleation(C-N)と定義した特徴的な核生成形態を示す。本項では、対称傾角粒界にて、特定のバリエントによる C-N が優先的に生じる機構について考察する。

(粒界を介した自己調整; Cooperative nucleation)

M 変態では、不変面を作ることにより変態に伴う歪を大幅に緩和することができるが、形状歪のシア一成分は残留してしまう。しかし、複数のバリエントを組み合わせることに

より、その歪を緩和することが可能である。この第 2 段目の歪緩和機構が「マルテンサイトの自己調整(Self-accommodation)」と呼ばれる。Saburi、Wayman ら^[21-23]は、自己調整している晶癖面バリエーション組に対して、現象論によりそれぞれの形状歪 \mathbf{P}_i を計算し平均をとると、単位行列に極めて近くなることを示し、適切なバリエーションの組み合わせにより、効率良く歪を緩和できることを示した。この自己調整は、様々なタイプの熱弾性型 M 変態で認められ^[24,25]、形状記憶効果発現に重要な役割を果たしている。

形状歪行列を用いた自己調整の記述は、単結晶あるいは粒内における M 変態に対して適用されてきたが、本研究では、粒界近傍の M 変態に対してその適用を試みた。例として、 $90^\circ\langle 211 \rangle$ 傾角粒界で観察された V11 の C-N を取り上げる。成分結晶内でそのバリエーション (V11) が単独で生成した場合の形状歪行列は Table 3-4 に示した通りである。V11 の C-N が生じた場合の形状歪行列 (\mathbf{P}_{1CN}^{V11}) は、次に示すようにそれらの平均となる。

$$\mathbf{P}_{1CN}^{V11} = \frac{1}{2}(\mathbf{P}_{1A}^{V11} + \mathbf{P}_{1B}^{V11}) = \begin{pmatrix} 0.9454 & 0 & -0.0022 \\ 0 & 1.0729 & 0 \\ -0.0100 & 0 & 0.9996 \end{pmatrix} \quad (3-4)$$

γ_{xy} , γ_{yx} , γ_{yz} , γ_{zy} 成分が 0 となり、元の形状歪行列に比べ、単位行列に近づいている。この C-N による形状歪の減少は、粒界を介した一種の自己調整であるといえる。また、歪が緩和されているので、粒内に単独で核生成する場合に比べ、傾角粒界での C-N による核生成は有利である。しかしながら、自己調整前後の形状歪行列を比較するだけでは、自己調整がどの程度達成されているか不明である。

一般的に、M 変態に必要な駆動力は、化学的エネルギー項、非化学的エネルギー項からなる。後者は M 晶生成に伴う (M 相/母相) 界面エネルギー、弾性・塑性歪エネルギーなどからなる。その存在により、M 変態は熱力学的平衡温度で起こるのではなく、過冷が必要となる。C-N を含む自己調整は、M 晶生成に伴う非化学的エネルギーを低下させ、それは M_s 点の上昇に繋がると考えられる。

(弾性歪エネルギーの計算)

Eshelby^[26]は、母相内に整合な界面を有する介在物が形成された際、発生する弾性歪エネルギーを計算する、いわゆる「介在物モデル」を提唱した。その後、多くの研究者が相変態を初めとする様々な現象に対して、この Eshelby 理論を適用し大きな成功を収めた^[27-33]。M の自己調整は明らかに M 晶形成の全歪エネルギーを減少させるために起こっているため、弾性歪エネルギーの計算は重要な情報を与えてくれるはずである。そこで、次の操作により形状歪行列から M 晶形成に伴う弾性歪エネルギー (U_0) を求めた。

形状歪行列は、回転成分を含むため非対称である。そこで次式を用いて対称歪行列 ϵ_{ij}^T に変換した。

$$\epsilon_{ij}^T = \frac{\mathbf{P}_{1ij} + \mathbf{P}_{1ji}}{2} - \delta_{ij} \quad (3-5)$$

ここで、 δ_{ij} は Kronecker delta である。弾性体中に ϵ_{ij}^T なる歪が発生した場合に生じる弾性歪エネルギー (U_0) は次式で表される。

$$U_0 = \int_0^{\epsilon_{ij}^T} \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} \quad (3-6)$$

等方弾性体においては Hook's law が成立するので、弾性歪エネルギー (U_0) は ϵ_{ij}^T の歪成分を用いて次式で表される。

$$U_0 = \frac{\nu G}{1-2\nu} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})^2 + G(\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2 + \epsilon_{zz}^2) + 2G(\gamma_{xy}^2 + \gamma_{yz}^2 + \gamma_{zx}^2) \quad (3-7)$$

ここで、 G は剛性率、 ν は Poisson's ratio である。

(弾性歪エネルギーから観た粒界におけるバリエーション選択と優先核生成)

C-N によって発生する弾性歪エネルギー (U_0) を 24 種類の晶癖面バリエーション、4 種類の $\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界 ($\chi=90^\circ, 130^\circ, 150^\circ, 180^\circ$) に対して計算した。その結果を **Table3-7** に示す。また、各バリエーションの晶癖面と粒界面のなす角 (δ) も同時に示した。**Fig.3-36** は、**Table3-7** に示したすべての歪エネルギー (U_0) を晶癖面と粒界面のずれ角 (δ) を用いて整理した結果を示す。M 晶が粒内に単独で核生成 (Independent nucleation) した場合の歪エネルギー (U_0) は約 1500 J/mol であり、図中に破線で示した。一方、C-N に対する歪エネルギー (U_0) は、バリエーションに関わらず、単独核生成のそれより必ず低い値を示した。これは単独核生成に比べて C-N が有利であり、その U_0 の減少は M_s 点の上昇に繋がることを示唆している。また、興味深いことに、歪エネルギー (U_0) は、傾角 (χ) にほとんど依存せず、晶癖面と粒界面のずれ角 (δ) に強く依存した。 δ 値が $0^\circ, 90^\circ$ に近づくほど C-N の歪エネルギー (U_0) は効果的に減少することがわかった。これは、そのような δ 値のバリエーションによる C-N が傾角粒界において有利であることを示唆している。実際に、各 $\langle 211 \rangle$ 傾角粒界近傍では、最小 δ 値を示すバリエーションの C-N が観察され、さらに $\chi=180^\circ$ の $\langle 211 \rangle$ 傾角粒界では、晶癖

Table3-7 Values of deviation angle (δ) between the habit plane and grain boundary, and calculated elastic strain energy (U_0) for cooperative nucleation of 24 habit plane variants in Fe-Ni bicrystals with various tilt angles.

Variant notation	$\chi=90^\circ$		$\chi=130^\circ$		$\chi=150^\circ$		$\chi=180^\circ$	
	δ	U_0	δ	U_0	δ	U_0	δ	U_0
V1	44.8	1238	30.7	642	26.2	356	25.8	368
V1'	65.8	1226	47.3	817	38.4	595	25.8	368
V2	70.7	1144	50.9	1089	41.0	954	25.8	368
V2'	21.5	641	6.6	125	11.5	80	25.8	368
V3	31.7	799	19.0	479	18.2	369	25.8	368
V3'	56.6	1339	40.2	1276	33.1	907	25.8	368
V4	46.3	979	65.6	893	75.4	762	89.4	264
V4'	84.9	1078	67.2	1166	58.6	1078	45.8	783
V5	89.4	1461	70.1	1334	60.5	1143	45.8	783
V5'	62.0	950	73.8	356	80.3	176	89.4	264
V6	74.7	525	86.1	352	88.0	477	78.9	825
V6'	55.7	1184	75.6	1017	85.6	873	78.9	825
V7	77.7	1234	82.9	831	85.8	583	89.4	264
V7'	55.5	1190	47.4	1088	45.5	916	45.8	783
V8	64.2	823	69.2	664	72.7	659	78.9	825
V8'	80.5	1463	89.5	1326	85.9	1137	78.9	825
V9	65.9	1121	54.5	1097	50.1	936	45.8	783
V9'	76.8	538	81.8	204	84.6	147	89.4	264
V10	57.8	1079	65.5	1162	70.4	1104	78.9	825
V10'	33.6	992	53.4	1135	63.4	1014	78.9	825
V11	15.0	488	23.4	428	31.7	506	45.8	783
V11'	61.0	1182	72.6	980	79.0	695	89.4	264
V12	45.0	1468	64.4	1047	74.1	635	89.4	264
V12'	27.6	847	29.6	500	34.8	522	45.8	783

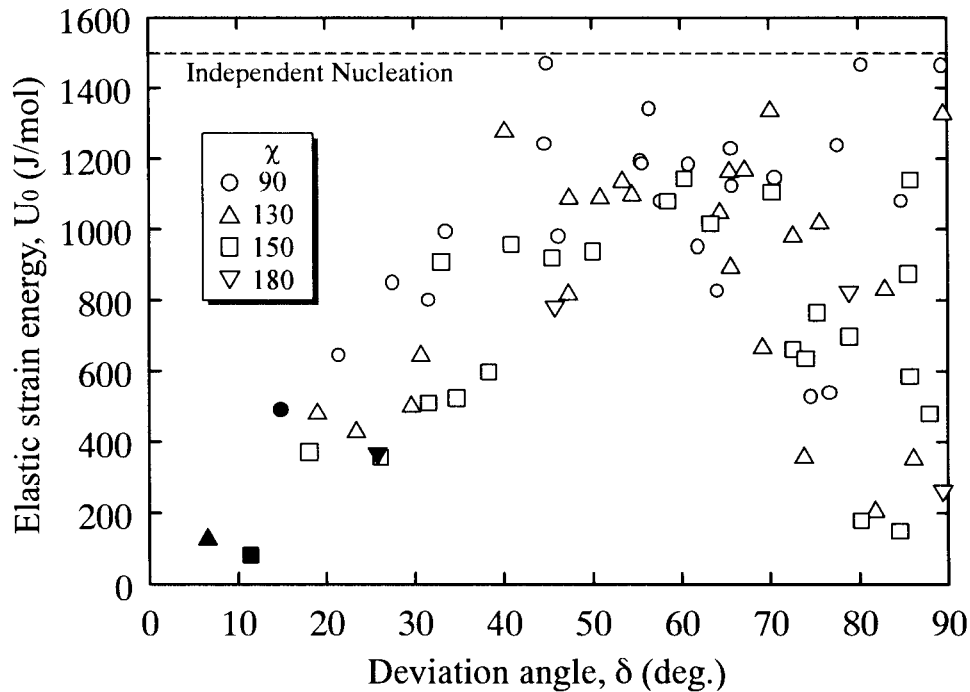


Fig.3-36 Calculated elastic strain energy for cooperative nucleation of 24 habit plane variants against deviation angle (δ) between the habit plane and the grain boundary. Solid marks indicate the strain energy for actually observed variant at each tilt angle χ .

面と粒界面が垂直関係に近いバリエントによる C-N も同時に観察された。しかしながら、晶癖面が粒界面に対して平行関係に近いほど、粒界が形状変形のシア成分を拘束しないため、そのようなバリエントの C-N が支配的であったと考えられる。

このように、粒界における優先核生成、特徴的な M 晶組織の形成は、形状歪の緩和に密接に関連し、粒界における M 変態挙動、優先核生成は、全エネルギーの最小化に支配されている現象といえる。

(自己調整と M_s 点変化)

対称傾角粒界近傍では、その粒界において最小の δ 値を示すバリエントが優先的に選択され、さらに C-N を示した。その C-N が双結晶の M 変態開始のトリガーになり、 M_s 点を支配していたはずである。一方、 $\langle 211 \rangle$ 傾角粒界双結晶の M_s 点、M 晶の組織ならびにバリエント選択は傾角 (χ) に強く依存した。Fig.3-37 は、傾角 (χ) に対する、(a) 弾性歪エネルギー (U_0)、(b) 晶癖面と粒界面とのずれ角 (δ)、(c) M_s 点の変化を主要なバリエントに関して示している。上述した通り、 U_0 値と δ 値は互いに関連しているため、それらパラメータは χ 値に対して類似した傾向を示した。しかしながら、V2' の U_0 値は $\chi=150^\circ$ 近傍で最小値

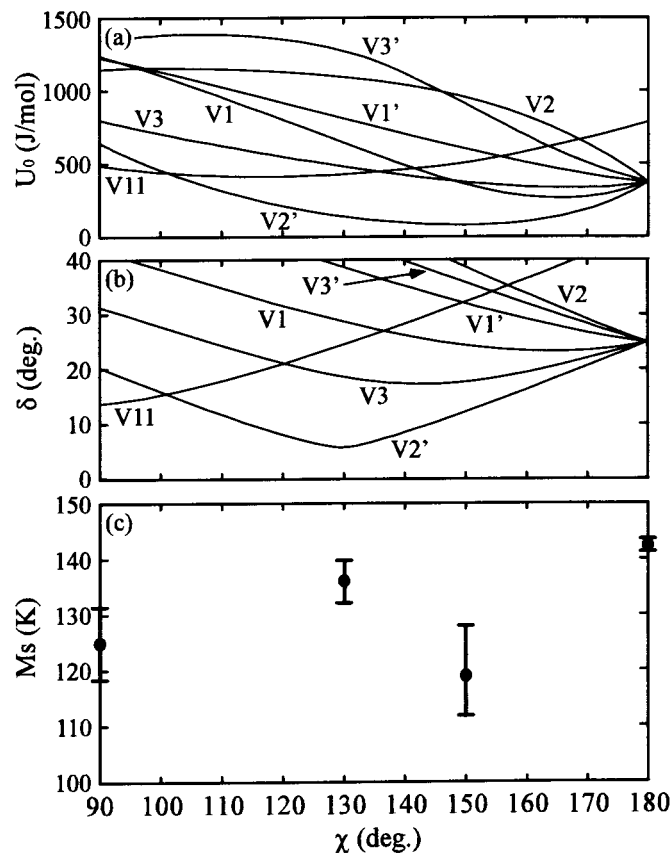


Fig.3-37 Changes in calculated elastic strain energy due to the cooperative nucleation (a), deviation angle between habit plane and boundary (b) and M_s (c) of Fe-Ni bicrystals with the tilt angles. The error bars in the M_s correspond to the scatter in measured values.

を示すが、 δ 値は $\chi=130^\circ$ 近傍で最小値を示すなど、それらパラメータの χ 依存性は完全には一致しなかった。基本的に、 M_s 点はM晶の生成に伴って発生する弾性歪エネルギー(U_0)に強く依存すると考えられるので、そのエネルギーが減少すると、 M_s 点は上昇するはずである。しかしながら、弾性歪エネルギー(U_0)の最小値を示す $\chi=150^\circ$ より、晶癖面と粒界面のずれ角(δ)の最小値を示す $\chi=130^\circ$ である傾角粒界双結晶の方が高い M_s 点を示し、 U_0 値の観点からだけでは、傾角(χ)に依存した M_s 点変化を説明できなかった。また、ほとんど同じ最小 δ 値を示す $\chi=90^\circ$ と $\chi=150^\circ$ では、ほとんど同じ M_s 点を示したので、 δ 値も U_0 値と同様、 M_s 点変化に影響を及ぼしていると考えられる。上述した通り、 U_0 値と δ 値は互いに関連しているが、 M_s 点変化は U_0 値より δ 値の変化に良い相関関係を示した。3-4-1では、晶癖面が粒界面に対して平行関係に近いバリエントが選択された1つの原因として、M晶形成のシア成分を粒界が拘束しないことを挙げた。この M_s 点変化も、 δ 値に強く依存したことから粒界の拘束効果も U_0 値の最小化と同様、重要であることを示唆している。

一方、 $\chi=180^\circ$ の傾角粒界は、粒界で生成したバリエントの最小 δ 値ならびに U_0 値が、 $\chi=90^\circ\sim 150^\circ$ に比べ大きいにも関わらず、最も高い M_s 点を示した。Fig.3-22で示したように、 $\chi=180^\circ$ の傾角粒界では、その粒界の高い結晶学的対称性に起因し、複数のバリエントのC-Nが同時に生じた。そこで、実際に観察されたバリエントに対し、形状歪行列の平均を算出した。

$$\frac{1}{4}(\mathbf{P}_{1CN}^{V2} + \mathbf{P}_{1CN}^{V1'} + \mathbf{P}_{1CN}^{V3} + \mathbf{P}_{1CN}^{V2'}) = \begin{pmatrix} 1.0223 & 0 & 0 \\ 0 & 0.9762 & 0 \\ 0 & 0 & 1.0177 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

この4つのC-Nが同時に生じた場合の形状歪行列は、1つのC-Nが生じた場合の行列(3.4)比べ、極めて単位行列に近くなる。すなわち、粒界を介した高度な自己調整が行われたことを意味する。Fig.3-38には、Fig.3-36から $\chi=180^\circ$ に対するプロットを抜粋した弾性歪エネルギー(U_0)とそれに対応するバリエントを示した。この粒界は結晶学的対称性が非常に高く、等価な δ 値を有するバリエントが複数存在し、それらは等価な U_0 値を示すことがわかった。また、4種のC-Nが同時に生じることで、弾性歪エネルギー(U_0)は顕著に減少し、この場合89J/molまで低下する。 $\chi=180^\circ$ の $\langle 211 \rangle$ 傾角粒界は、粒界で選択されたバリエントの最小 δ 値ならびに U_0 値の観点からでは、低い M_s 点を示すことが期待されるが、粒界の結晶学的対称性が非常に高いことに起因し、粒界を介して高度な自己調整が生じ、その結果、非常に高い M_s 点を示したと考えられる。

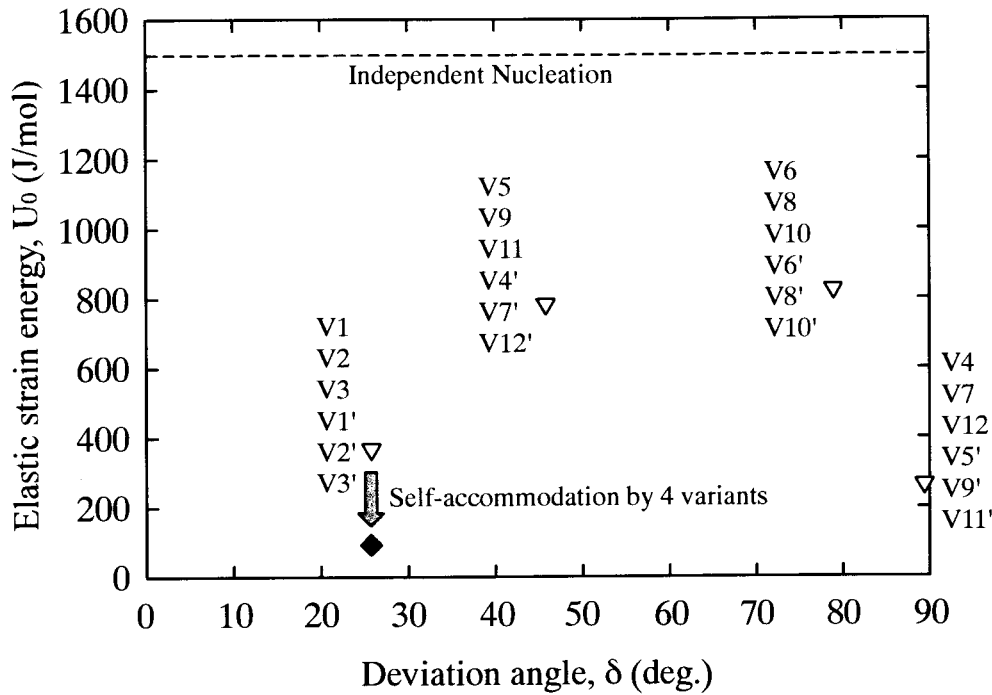


Fig.3-38 Calculated elastic strain energy for the cooperative nucleation of 24 habit plane variants against deviation angle (δ) between the habit plane and the tilt boundary in the bicrystals with the tilt boundary at $\chi=180^\circ$. Solid diamond indicates strain energy for self-accommodating group of 4 observed variants.

3-4-4 粒界核生成と粒内核生成

前項まで、「単結晶、傾角粒界双結晶の M 変態開始は、M 晶の単独核生成、粒界における Cooperative nucleation に、それぞれ支配されている」という仮定に基づき、M 変態に対する傾角粒界の優位性を議論してきた。現在までに、M 変態の組織、自己調整、 M_s 点に関して非常に多くの研究がそれぞれなされてきたが、それら相関関係を議論した報告は皆無である。

Tanaka ら^[34]は、非熱弾性型 M 変態で生成する M 晶はそれぞれ単独で生成し、自己調整が起りにくいことを指摘しているが、Okamoto ら^[35]は、鉄基合金において M プレートが自己調整している様子を観察している。本研究においても、単結晶ならびに粒内において自己調整した M 晶グループを観察した。ここで、自己調整と M 変態開始を議論する際、問題になるのは、それらの自己調整がどの段階で行われたか？である。

Fig.3-39 は、2 つのバリエーションが粒内にて隣接した場合、言い換えると、粒内で自己調整が生じた場合に発生する弾性歪エネルギーをすべての晶癖面バリエーションの組合せに対して計算した結果を示す。いずれのバリエーションを基準にしても構わないが、ここでは V2' を基準のバリエーションとした。また、粒内にて単独で生成した場合、また、 $90^\circ < 211 >$ 対称傾角粒界で V11 の C-N が生じた場合に対する弾性歪エネルギーも同時に破線で示した。確かに、C-N が生じると、粒内における単独核生成に比べ、顕著に弾性歪エネルギーが減少し、傾

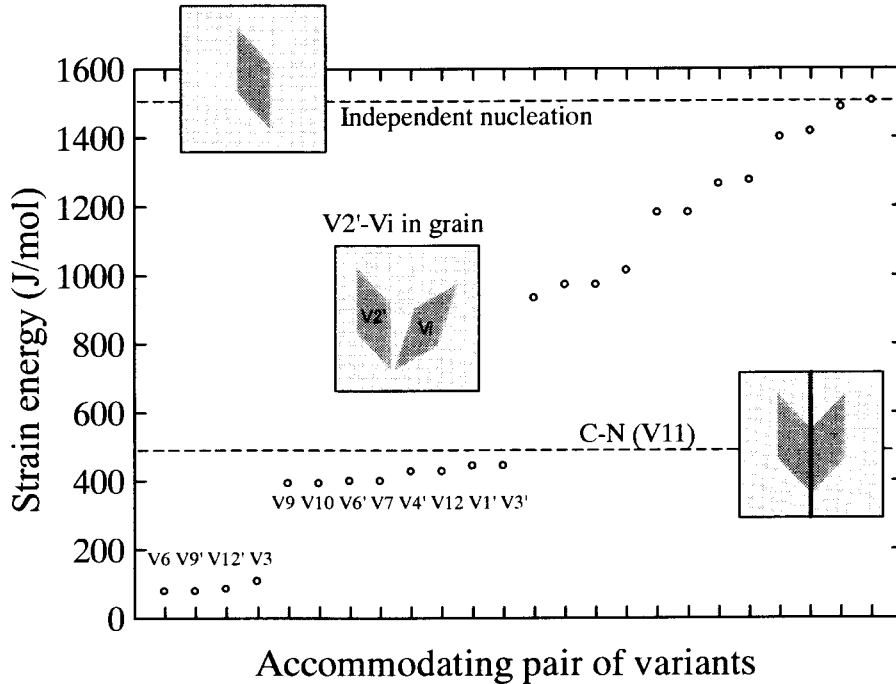


Fig.3-39 Calculated strain energy for variant pairs in grain. Strain energy for C-N of V11 at the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt boundary and the independent nucleation are also indicated by broken lines.

角粒界が M 変態に対して有利に働くことは容易に理解できる。しかしながら、C-N に対する U_0 値よりも、さらに弾性歪エネルギーを減少させるバリエーションの組合せが粒内に存在することがわかった。

実験による事実として、傾角粒界双結晶は、単結晶に比べ顕著に高い M_s 点を示しただけでなく、粒界を起点とした特徴的な M 晶の形態を示した。これは、C-N が傾角粒界双結晶の M 変態開始のトリガーになっていることを意味する。また、逆に単結晶あるいは粒内において自己調整が効果的に起こり、それが M 変態開始を支配しているのならば、単結晶と双結晶、さらには粒界性格に応じて M_s 点は変化しないはずである。

以上のことを考慮すると、傾角粒界双結晶においては、モデルとして Fig.3-40 に示すようなプロセスを経て M 変態が生じていると考えられる。ここで、エンブリオ(Embryo)とは、古典核生成理論における臨界サイズ以下の生成物を指す。

Stage I

冷却に伴い、エンブリオが均一に生成する。この時、エンブリオは生成・消滅を繰り返す。

Stage II

ここで、結晶粒界がエネルギーを開放するサイトであると仮定する。粒界近傍で、生成・消滅を繰り返しているエンブリオは、ある確率で粒界に接触する。そのエンブリオは、粒界に接触した分エネルギーが減少し、その結果、粒界にトラップされる。この時も、粒界にトラップされていないエンブリオは、生成・消滅を繰り返す。

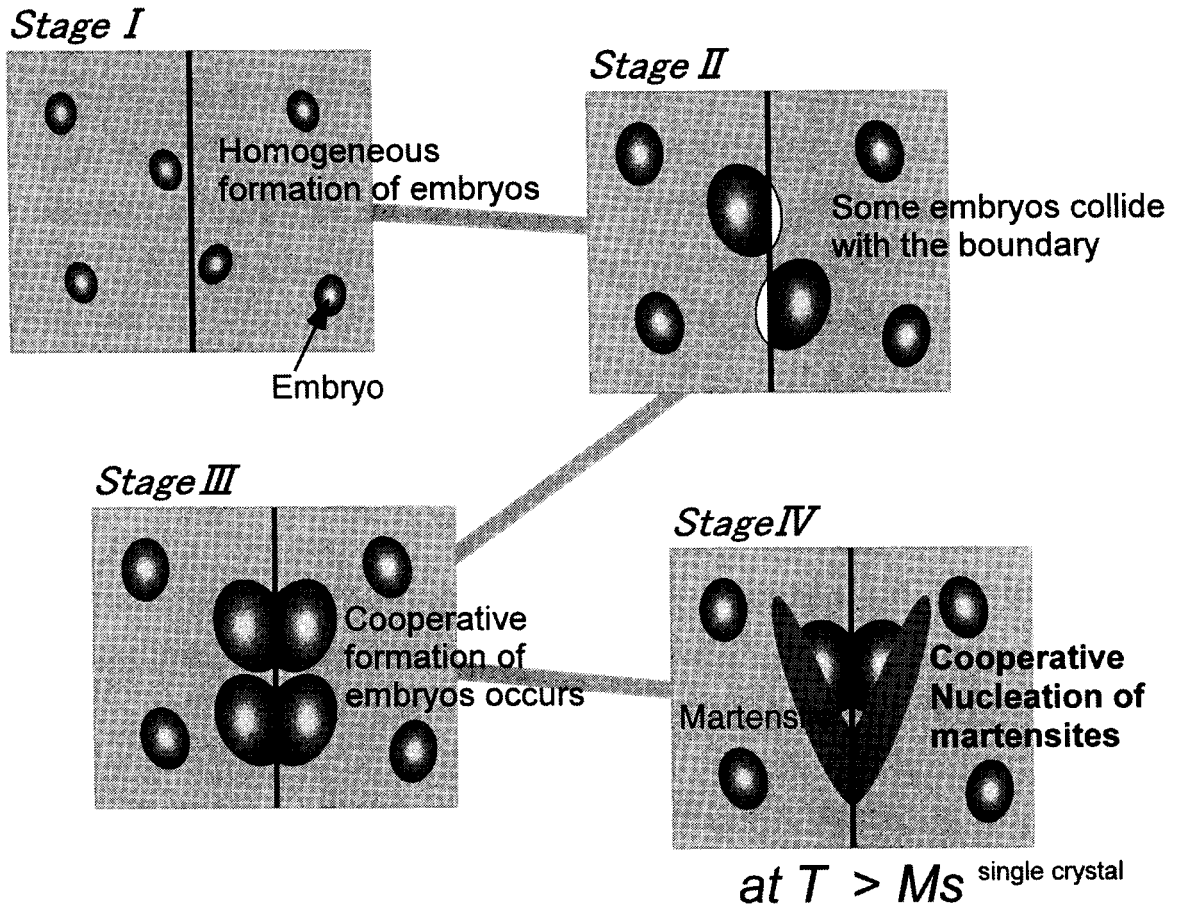


Fig.3-40 Schematic illustration showing formation process of cooperative nucleated martensites at the boundary prior to the nucleation in grain.

Stage III

粒界にトラップされたエンブリオの周囲に存在する歪場は粒界を介して隣接粒に伝わり、エンブリオが相補的に誘起される。それらはエンブリオの自己調整に相当し、単独で生成しているエンブリオに比べ、エネルギーが減少する。粒内におけるエンブリオは互いの歪場を感じ合い、全変形を打ち消すように、一定の距離、一定の周期を保って生成すると考えられる。よって、粒内ではペアあるいはグループを形成する必然性はまったくない。

Stage IV

粒内においてエンブリオは自己調整しないので、粒内(単結晶)の M_s 点は、単独で存在するエンブリオが臨界サイズを越える温度に相当する。粒界でペアを形成したエンブリオは、エネルギーが減少しているため粒内(単結晶)の M_s 点以上の温度でも臨界サイズを越えることが可能である。そして、傾角粒界で生成していたエンブリオ対は粒内に存在する単独エンブリオに先駆けて M 晶へ成長する。その結果、傾角粒界双結晶は高い M_s 点と C-N といった特徴的な M 晶組織を呈する。

このように、実験事実を説明するには、核生成の段階において粒内では自己調整が生じず、粒界でのみ生じる必然性をもたせることが必要である。この Fig.3-40 で示したモデルは、M 変態が弾性歪エネルギーに支配されているということと、実際認められた M 変態の粒界性格依存性を同時に矛盾なく説明できる。また、このモデルは粒内で自己調整が起こらないことを指摘しているのではなく、単結晶の M 変態開始は M 晶の単独核生成に依存することを主張している。粒内で認められた自己調整は、後天的に形成されたと考えられ、詳細は 4-4-2 で述べる。このエンブリオから M 晶への核生成過程にも、粒界における歪の連続性ならびに自己調整の概念が重要であり、C-N が粒界における優先核生成を支配していると言える。

3-5 結言

対称傾角粒界、ねじり粒界を含む Fe-32at.%Ni 合金双結晶を用いて、 M_s 点、M 晶の組織ならびにバリエーション選択に注目し、M 変態挙動に及ぼす粒界性格の影響について検討した。得られた主要な知見を以下に列記する。

- (1) M_s 点、M 晶の組織ならびにバリエーション選択は粒界のタイプに強く依存した。
- (2) 対称傾角粒界双結晶の M_s 点は単結晶のそれに比べ顕著に高く、その粒界が M 変態の優先核生成サイトとして働くことが明らかとなった。一方、ねじり粒界は、M 変態の優先核生成に寄与しなかった。
- (3) 粒界近傍では、粒界面に対して平行関係に近い晶癖面を有するバリエーションが、優先的に選択された。
- (4) 対称傾角粒界では、等価なバリエーションが隣接して核生成する、C-N が必ず認められた。C-N は、粒界を介した一種の自己調整であり、粒界における優先核生成に寄与した。
- (5) C-N は、M 晶生成に起因する弾性歪エネルギーを顕著に減少させた。その際、晶癖面が粒界面に対して平行関係に近いバリエーションが選択されると、さらに効果的に弾性歪エネルギーを減少させることができた。
- (6) 傾角粒界の M_s 点は、晶癖面と粒界面の相対関係に強く依存し、晶癖面が粒界面に対して平行関係に近くなるほど M_s 点は上昇した。一方、傾角が $\chi=180^\circ$ の場合、粒界の結晶学的対称性が高いことに起因し、複数のバリエーションによる高度な自己調整が誘起され、顕著に高い M_s 点を示した。
- (7) 粒界における優先核生成、バリエーション選択は、M 変態が生じる際に発生する全エネルギーの最小化に支配されていることが明らかとなった。また、M 晶の形状変形に対する粒界の拘束効果も重要な役割を果たした。

◇ 参考文献

- [1] Magee, C. M., *Phase Transformations (ASM, Metals Park, Ohio)*, 1969, p.115.
- [2] Kajiwara, S., *Metal. Trans. A*, 1986, 17A, 1693.
- [3] Tsuzaki, K., Harada, N. and Maki, T., *J. Physique IV*, 1995, 5 (C8), 167.
- [4] Umemoto, M. and Owen, W. S., *Metall. Trans.*, 1974, 5, 2041.
- [5] Nichol, T. J., Judd, G. and Ansell, G. S., *Metall. Trans.*, 1977, 8A, 1877.
- [6] Brofman, P. J. and Ansell, G. S., *Metall. Trans.*, 1983, 14A, 1929.
- [7] Olson, G. B., Tsuzaki, K. and Cohen, M., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1987, 57, 129.
- [8] Kaufman, L. and Cohen, M., *Trans. AIME*, 1956, 206, 1393.
- [9] Smith, C. S., *Trans. ASM*, 1953, 45, 533.
- [10] Furuhashi, T. and Aaronson, H. I., *Acta Metall. Mater.*, 1991, 39, 2873.
- [11] Furuhashi, T. and Maki, T., *Mater. Trans., JIM*, 1992, 33, 734.
- [12] Nie, J. F., Muddle, B. C., Furuhashi, T. and Aaronson, H. I., *Scripta Mater.*, 1998, 39, 637.
- [13] Wechsler, M. S., Liberman, D. S. and Read, T. A., *Trans. AIME*, 1953, 197, 1503.
- [14] Bowles, J. S. and Mackenzie, J. D., *Acta Metall*, 1954, 2, 129.
- [15] Livingstone, J. D. and Chalmers, B., *Acta metall.*, 1957, 5, 322.
- [16] Hauser, J. J. and Chalmers, B., *Acta Metall.*, 1961, 9, 802.
- [17] Gemperlová, J., Paidar, V. and Kroupa, F., *Czech. J. Phys. B*, 1989, 39, 427.
- [18] Miyazaki, S., Kawai, S. and Otsuka, K., *Scripta metall.*, 1982, 16, 431.
- [19] Miyazaki, S., Kawai, S. and Otsuka, K., *J. Phys.*, 1982, 43, C4-813.
- [20] Miura, S., Hamashima, K., Hashimoto, S. and Nakanishi, N., *Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ.*, 1985, 47, 101.
- [21] Saburi, T., Nenno, S., Kato, S. and Takata, K., *J. Less-Common Metals*, 1976, 50, 233.
- [22] Saburi, T. and Wayman, C. M., *Acta metall.*, 1979, 27, 979.
- [23] Saburi, T. and Nenno, S., *Proc. Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations, AIME, NY*, 1982, 1455.
- [24] Adachi, K., Perkins, J. and Wayman, C. M., *Acta metall.*, 1986, 34, 2471.
- [25] Murakami, Y., Otsuka, K., Hanada, S. and Watanabe, S., *Mater. Sci. Engng.*, 1994, A189, 191.
- [26] Eshelby, J., *Proc. R. Soc.*, 1957, A241, 376.
- [27] Christian, J., *Acta Metall.*, 1958, 6, 377.
- [28] Shibata, M. and Ono, K., *Acta Metall.*, 1975, 23, 587.

- [29] Kato, M., Miyazaki, T. and Sunaga, Y., *Scripta Metall.*, 1977, **11**, 915.
- [30] Hayakawa, M. and Oka, M., *Acta Metall.*, 1984, **32**, 1415.
- [31] Ledbetter, H. and Dunn, M. L., *Mater. Sci. Engng.*, 2000, **A285**, 180.
- [32] Kato, M., Onaka, S. and Fujii, T., *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 2001, **2**, 375.
- [33] Kato, M., *Mater. Trans., JIM*, 1992, **33**, 89.
- [34] Tanaka, K. and Oshima, R., *Mater. Trans., JIM*, 1991, **32**, 325.
- [35] Okamoto, H., Oka, M. and Tamura, I., *Trans., JIM*, 1978, **19**, 674.

第4章 予加工を施した Fe-Ni 双結晶の熱誘起マルテンサイト変態

4-1 緒言

一般的に、マルテンサイト(M)変態は格子欠陥に依存し、不均一に起こることが知られている。とりわけ「結晶粒界」や「転位」は、M変態の優先核生成サイトであると考えられ、多くの研究者に注目されてきた^[1-6]。しかしながら、従来の研究は、多結晶試料を用いて行われてきたため、得られる情報には限界があった。そこで、第3章では、制御された結晶粒界を1つだけ含む Fe-Ni 双結晶を用いて熱誘起 M 変態挙動に及ぼす「結晶粒界」の影響について系統的に考察した。その結果、M 変態開始温度(M_s 点)、M 晶の組織、バリエーション選択などの M 変態挙動は、粒界性格に強く依存することが明らかとなった。対称傾角粒界は、粒界で等価なバリエーションが隣接した場合、粒界における変態歪の連続性を維持できるため M 晶の優先核生成サイトとして働くが、ねじり粒界は、いずれのバリエーションが隣接したとしても粒界適合性の条件を満足できないため、M 変態に対して有利に働かない。このように、今まで不明であった M 変態の優先核生成に対して有利な粒界性格、粒界近傍のバリエーション選択則など、M 変態挙動の粒界性格依存性が明らかとなった。

また、結晶粒界と同様、不均一核生成を誘発すると考えられている「転位」に関しても、M 変態挙動に及ぼす予加工の影響を研究する一環として多くの研究がなされてきた。一般的に、オーステナイト(γ)相をその相が安定な温度域で加工すると、 γ 相は安定化し、M 変態が困難になると考えられている。このような現象を「 γ 相の加工安定化」という。この加工安定化現象は、特に Fe-Ni (C)合金、Fe-Ni-Al 合金を初めとする Fe 基合金多結晶を用いて精力的に観察・研究がなされた^[6-10]。その結果、 M_s 点の観点から、予歪導入は M 変態を抑制する場合(M_s 点低下)、促進する場合(M_s 点上昇)、あるいはその予歪量に依存し抑制・促進する場合があることが報告された。その複雑な M_s 点の変化は、積層欠陥エネルギー、それに関連した γ 相の加工組織、加工硬化などの観点から考察されてきた。

一方、母相の予加工は、このように変態温度を変化させるだけでなく、M 晶の形態、バリエーション選択にも影響を及ぼす。Maki ら^[11]は、予加工を施した γ 母相からラス M が生成する場合、平行に並んだラス M の中に、周囲とは異なるバリエーションのラス M が生成する傾向を観察した。また、加工によって M_s 点低下し、 γ 相が安定化したと考えられる場合においても、M 相の変態量の観点からは、必ずしも安定化したとはいえない場合があることも指摘されている^[12]。このように予歪導入後の M 変態挙動は非常に複雑である。

先に述べた通り、粒界・粒界性格は M 変態挙動に強い影響を及ぼすことが明らかとなり、その支配因子については既に考察を行った。一方、粒界と同様、M 変態挙動に強い影響を及ぼす「転位」の効果については、これまで多くの研究が積み重ねられている。予加工を施した多結晶の M 変態挙動は、その「結晶粒界」と「転位」の効果が共存するため、非常

に複雑な挙動を示すと予想されるが、現在まで M 変態挙動に対する結晶粒界自身の振る舞いが不明であったため、結晶粒界と転位の共存効果は解明されていない。予加工された結晶粒界が M_s 点、M 晶組織やバリエーション選択に対して、どのように振舞うのか非常に興味深い点である。実用的な面からも、最近注目を集めているオースフォームは予加工後の M 変態を利用した加工熱処理法であり、結晶粒界と予加工の重畳効果を理解することは、非常に重要である。そこで、本章では、既に M 変態挙動に及ぼす粒界性格依存性が明らかとなっている Fe-Ni 合金双結晶を用いて、粒界性格の影響と予加工の影響が重畳した場合の M 変態挙動を系統的に考察する。

4-2 実験方法

90°<211>対称傾角粒界、90°{211}ねじり粒界を有する Fe-32at.%Ni 双結晶を拡散接合法で作製した。試料形状は前章の Fig.3-6 に示した通りである。また、双結晶と同じ荷重軸方位(<941>)を有する単結晶試料も作製した。それら試料に対して、引張試験機(TENSIRON, UTM-1T)を用い、粒界に対して平行方向(T.A.//<941>)の引張変形を室温にて与えることにより予歪を導入した。Fig.4-1 に示すように、変形途中で所定の歪量に達すると速やかに引張応力を除荷し、応力無負荷の状態、冷却過程の電気抵抗測定により M_s 点を決定した。なお、変形温度は室温、初期歪速度は $2.78 \times 10^{-4}/s$ 、塑性予歪量は 0~約 35%の条件で試験を行った。試料作製、電気抵抗測定、組織観察、M 晶の結晶方位解析等の詳細は、第 3 章 3-2 に示した通りである。

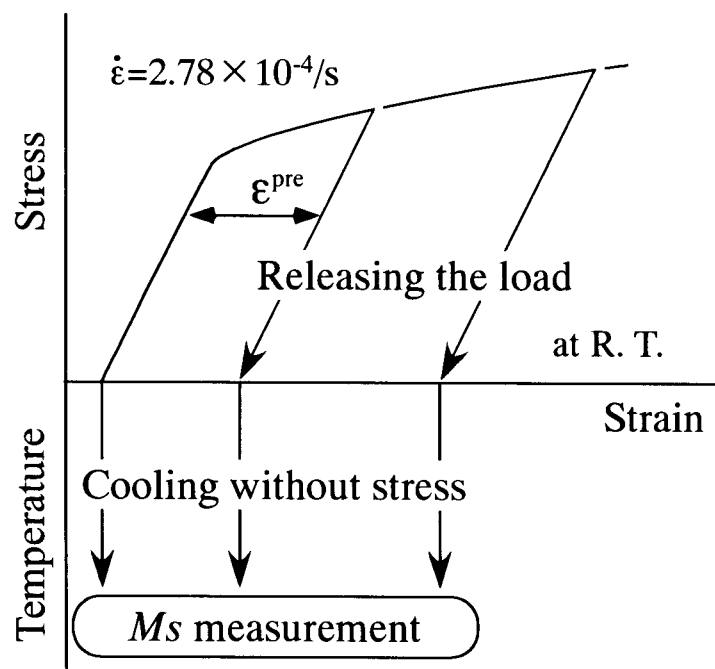


Fig.4-1 Schematic illustration showing M_s measurement process in pre-deformed specimens.

4-3 実験結果

4-3-1 マルテンサイト変態開始温度に及ぼす予加工の影響

変態温度を初めとする、M 変態挙動は組成に非常に敏感であるので、本研究では単一の単結晶インゴットから、すべての単結晶、双結晶試料を作製した。用いた単結晶インゴットの化学組成を化学湿式法で分析した結果を **Table4-1** に示す。

第3章で示した通り、Fe-Ni 単結晶、双結晶の熱誘起 M 変態挙動は、粒界・粒界性格の影響を強く受け、顕著に変化した。ねじり粒界双結晶の M_s 点は単結晶のそれとほとんど同じであったが、傾角粒界双結晶はそれらに比べ 50K 以上高い M_s 点を示した。このような M_s 点変化の粒界性格依存性に対する予加工の影響を調べるため、 $90^\circ\langle 211 \rangle$ 対称傾角、 $90^\circ\{211\}$ ねじり粒界を含む双結晶ならびに単結晶に、室温にて 0~約 35%の予歪を導入し、その後の M_s 点変化を電気抵抗測定により決定した。なお、いずれの結晶の M_s 点も室温から十分に低く、室温における応力負荷によって M 変態が誘起されることはなく、 γ 母相が塑性変形した。また、予加工後も、予加工なしの場合と同様、冷却によって M 変態はバースト的に起こり、それに伴って電気抵抗は急激に低下した。**Fig.4-2** は、Fe-Ni 単結晶、双結晶の予加工後の M_s 点を、予歪量の関数として示している。すべての結晶において、弾性域内の変形によるわずかな予歪を導入することによって M_s 点は急激に低下した。このように、すべての結晶の M_s 点が顕著に変化した。この場合においても、単結晶とねじり粒界双結晶に比べ、傾角粒界双結晶は、依然高い M_s を示し、熱誘起変態における M_s 点の序列を保っていた。さらに予歪量を増加させると、結晶に依存して M_s 点の変化傾向が異なった。予歪量の増加に伴い、単結晶の M_s 点は徐々に上昇したが、双結晶の M_s 点は粒界のタイプに依存せず、ほとんど変化しなかった。その結果、予歪量が約 10%以上では、ねじり粒界双結晶の M_s 点より単結晶のそれが上回った。このように、粒界・粒界のタイプと予加工の相互作用により、Fe-Ni 単結晶、双結晶の M_s 点は複雑に変化した。ここで最も注目すべき点は、傾角粒界双結晶の M_s 点が、測定した全予歪範囲で他の結晶より常に高い値を示した点である。

Table4-1 Chemical compositions for single crystal ingot determined by chemical analysis.

Fe	Ni	C	N
Bal.	31.8	0.0128	0.00162

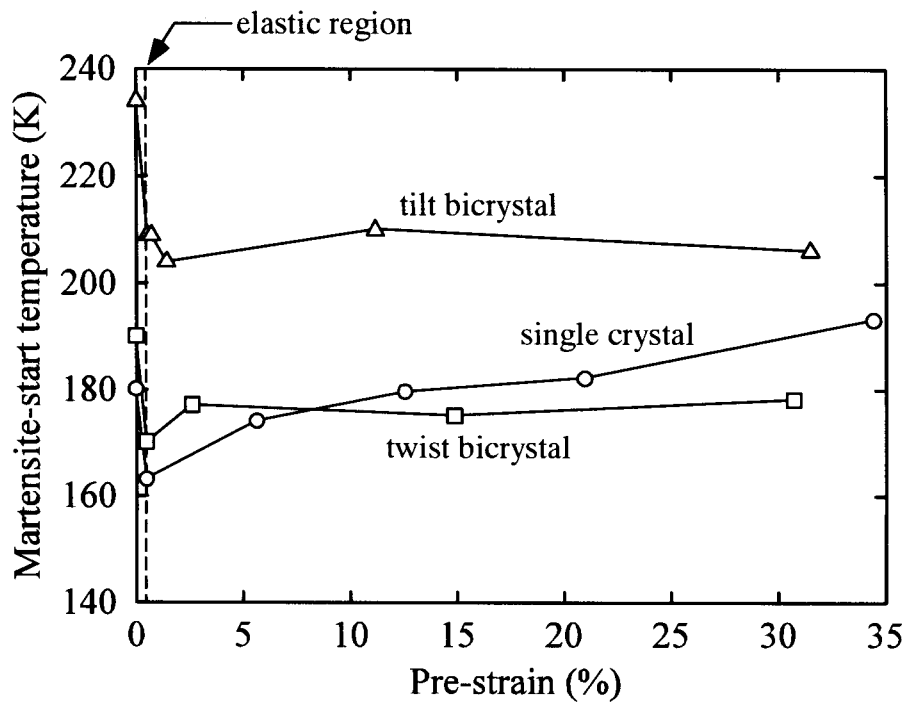


Fig.4-2 Variation of martensite-start temperatures in Fe-Ni single crystal (○) and bicrystals with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt (△) or the $90^\circ\{211\}$ twist (□) boundary with pre-strain.

4-3-2 組織とバリエーション選択

Fig.4-3 は、0.1%の予歪を与えた Fe-Ni 単結晶、双結晶が熱誘起 M 変態した際の光学顕微鏡観察による M 晶組織を示す。非常に小さな予歪量にも関わらず、予加工を施すことで M 晶組織は顕著に変化した。単結晶では、粗大なレンズ状 M 晶が観察された。また、予加工なしの場合、ほとんどの γ 母相が M 変態したが、わずか 0.1%の予歪を導入することで、非常に多くの γ 母相が残留した。一方、傾角粒界双結晶では、非常に興味深い M 組織が観察された。微細なレンズ状 M 晶が傾角粒界に沿って配列し、ラメラ組織を呈した。また、予加工なしの場合は非常に多くの γ 相が残留したが、予歪導入後は、試料全体が M 晶ラメラ組織で覆われ、ほとんど残留 γ 相が観察されなかった。ねじり粒界双結晶では、微細な M 晶が均一に生成していた。これは、予歪なしの熱誘起 M 変態で得られる M 晶組織と大差なく、ねじり粒界双結晶の M 晶組織には、予加工の効果が明瞭には現れなかった。ここでは、予歪量が 0.1%の M 晶組織を示したが、予歪量が増加しても、これら M 組織の傾向には大きな変化が認められなかった。

このように、予歪導入により、Fe-Ni 単結晶、双結晶で生成する M 晶組織は顕著に変化した。その原因を解明するため、SEM-EBSP 法を用いて M 晶の結晶方位解析を行った。Fig.4-4 は、(a) 単結晶、(b) ねじり粒界双結晶において 0.1%の予歪導入後、熱誘起変態により生成した M 晶の EBSP 法による Orientation image である。単結晶中では、V1, V2, V4, V5, V8, V11 等のバリエーションの生成が観察された。その中で、V1 と V2 のバリエーションは、

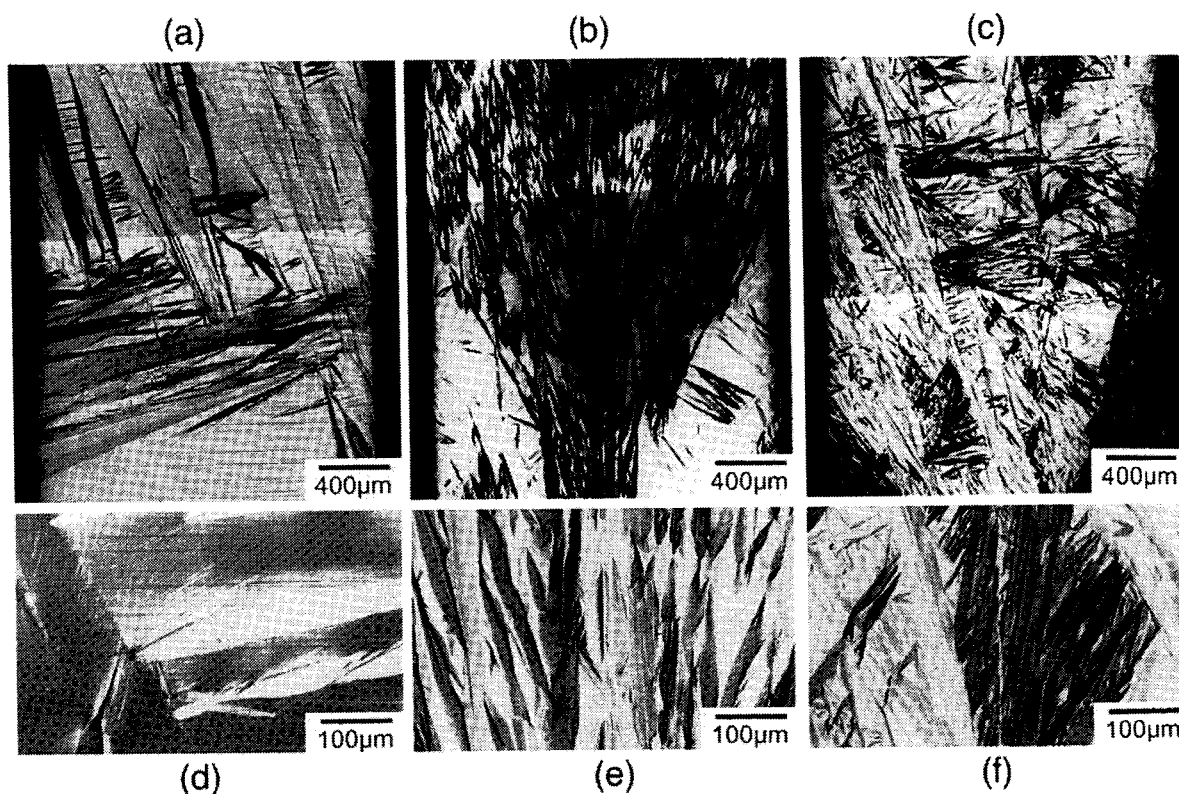


Fig.4-3 Optical micrograph of thermally transformed martensites in 0.1% pre-deformed Fe-Ni single crystal ((a), (d)) and bicrystal with the tilt ((b), (e)) or the twist ((c), (f)) boundary.

必ず隣接して生成する傾向が認められた。一方、ねじり粒界双結晶では、V4, V6, V8, V9, V10等のバリエーションの生成が観察された。熱誘起M変態では、晶癖面と粒界面の相対関係に依存して、粒界近傍では特定のバリエーションが選択されたが、予歪導入後のM変態では、粒界近傍においても特定のバリエーションが選択されている様子は認められず、M晶はランダムに生成していた。このように、ねじり粒界双結晶では、光学顕微鏡組織観察において予加工の効果を捉えることができなかつたが、EBSP法による方位解析では、その効果を捉えることができた。

Fig.4-5は、傾角粒界双結晶において0.1%の予歪導入後、熱誘起変態により生成したM晶のEBSP法によるOrientation imageである。傾角粒界双結晶の予歪導入熱誘起M変態で形成された、粒界面に平行なM晶層状組織は、非常に限られたバリエーションから構成されていた。粒界近傍では、熱誘起M変態と同様、V11のバリエーションが優先的に選択されていた。さらに、それら等価なバリエーションが粒界を挟んで隣接して核生成する、いわゆるV11のC-Nが認められた。また、そのM晶を起点として、粒界から粒内へ向かって、V11-V12'-V11-V12'、あるいはV2'-V3-V2'-V3といったように特定のバリエーションが交互に生成していた。また、予歪導入後のM変態においても、粒界に対してM晶組織は全体とし

て対称性を保っていた。このように、予歪を導入することによって、Fe-Ni 単結晶、双結晶は、予歪なしの熱誘起 M 変態挙動とはまったく異なる M 晶組織、バリエント選択性を示した。

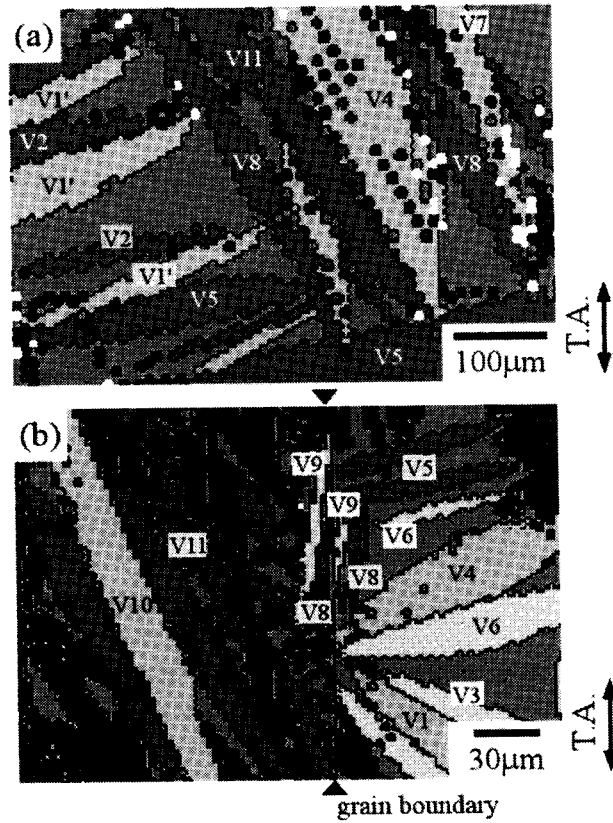


Fig.4-4 Orientation images of EBSD analysis for thermally transformed martensites in 0.1% pre-strained single crystal (a) and bicrystal with the $90^\circ\{211\}$ twist boundary (b).

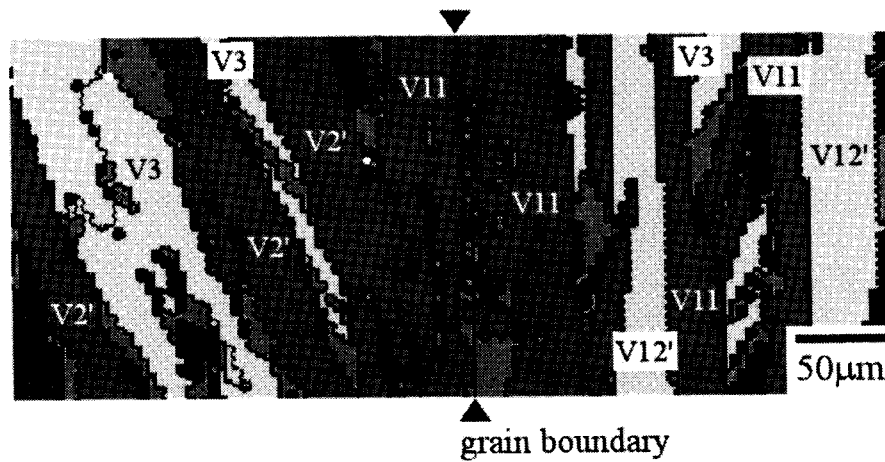


Fig.4-5 Orientation image of EBSD analysis for the lamellar-like morphology in 0.1% pre-deformed Fe-Ni bicrystal with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt boundary.

4-4 考察

4-4-1 マルテンサイト変態挙動に対する粒界性格と予加工の重畳効果

Fe-Ni 単結晶、双結晶の M 変態挙動は、予加工の影響を強く受けることが明らかとなった。すべての結晶の M_s 点は、わずかな予歪を導入することで急激に低下した。さらに予歪量を増加させると、その急激に低下したそれぞれの M_s 点から、単結晶では M_s 点が徐々に上昇したが、双結晶ではほとんど一定の M_s 点を示した(Fig.4-2)。

Fig.4-6 は、室温にて Fe-Ni 合金単結晶、傾角粒界双結晶、ねじり粒界双結晶を引張変形した際の応力-歪曲線を示している。単結晶、双結晶の降伏応力には顕著な差異が認められなかったが、約 35% までの変形に対して各結晶の加工硬化挙動が異なった。単結晶ではほとんど加工硬化を示さなかったが、双結晶では単結晶に比べ大きな加工硬化が認められた。なお、加工硬化挙動に対する粒界のタイプの影響はほとんど認められなかった。

M 変態挙動に及ぼす予加工の影響について、多くの研究者がその M_s 点変化に注目し検討してきた。Tokizane^[7]は、Fe-31Ni-0.1C 合金を用いて、引張変形により予歪を導入し、その予歪量と M_s 点の関係を調べた。 M_s 点は、予歪量が 2% までは低下し、それ以上で上昇することを報告した。その予加工による M_s 点の低下の原因として、母相の加工硬化を挙げた。また、Jost ら^[8]は、Fe-31Ni-4Al 合金を用いて、 M_s 点と圧延率の関係を調べた。 M_s 点は、圧延率が 20% まで低下し、それ以上で一定値を示した。一方、ビッカース硬度は、圧延率が 20% まで上昇し、それ以上で飽和したことから、母相の加工硬化と M_s 点変化には対応関係があると報告した。本研究結果においても、単結晶、双結晶における M_s 点の予歪量依存性と加工硬化挙動には対応関係が認められた。加工硬化が非常に小さい単結

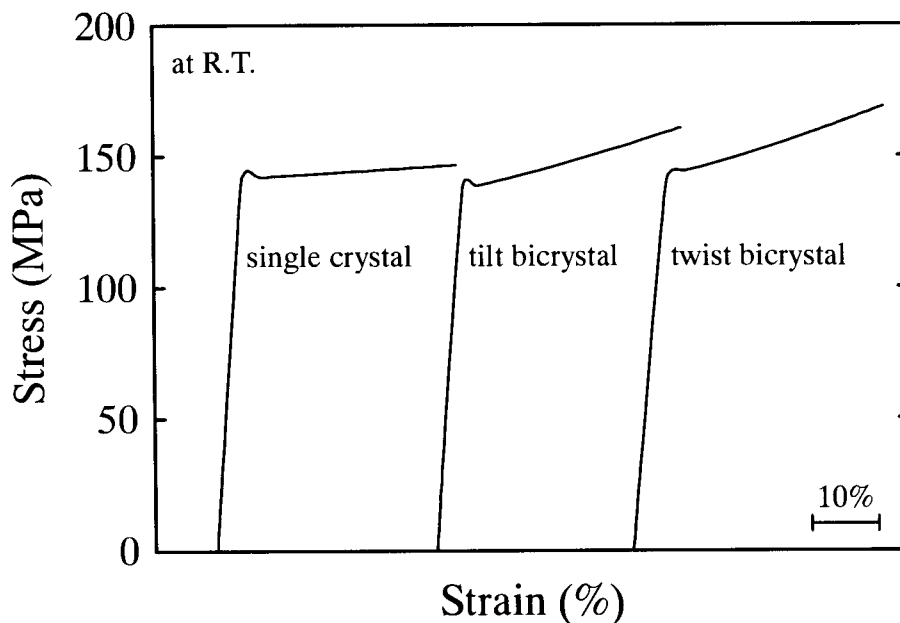


Fig.4-6 Typical stress-strain curves in Fe-Ni single crystal, bicrystals with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt or the $90^\circ\{211\}$ twist boundary.

晶では、予歪量の増加に伴って M_s 点は連続的に上昇した。それに対して、顕著な加工硬化が認められた双結晶では、予歪量が増加したとしても、 M_s 点はほとんど変化せず一定値を示した。

一方、35%までの全歪域で、傾角粒界双結晶が単結晶、ねじり粒界双結晶より常に高い M_s 点を示した。この結果は、予歪導入により、傾角粒界自身の核誘発能力が低下するが、依然、傾角粒界がM変態の優先核生成サイトとして働いたことを示している。また、転位自身の変態核誘発能力は、傾角粒界のそれに比べ、それほど高くないことを示唆している。もし、導入された転位がM晶の最も優先的な核生成サイトとして働くのならば、すべての結晶で等価な M_s 点を示したはずである。但し、単結晶では予歪量の増加に伴い M_s 点が連続的に上昇したので、このことは、導入された転位がM変態の核生成サイトとして働いたことを示唆していると考えられる。

以上述べた M_s 点変化に対応する予加工の効果を、Fig.4-7に示す模式図で総括する。予加工は、(a)母相の加工硬化、(b)核生成サイトの導入、それぞれに寄与すると考えられる。加工硬化は、過去の報告からも、M変態を抑制する因子として働くことが予想される。よって、加工硬化の顕著な双結晶では、予歪量の増加に伴い、単結晶に比べてM変態を抑制する効果が強く現れる。一方、わずかな予加工は、すべての結晶で M_s 点を低下させるが、

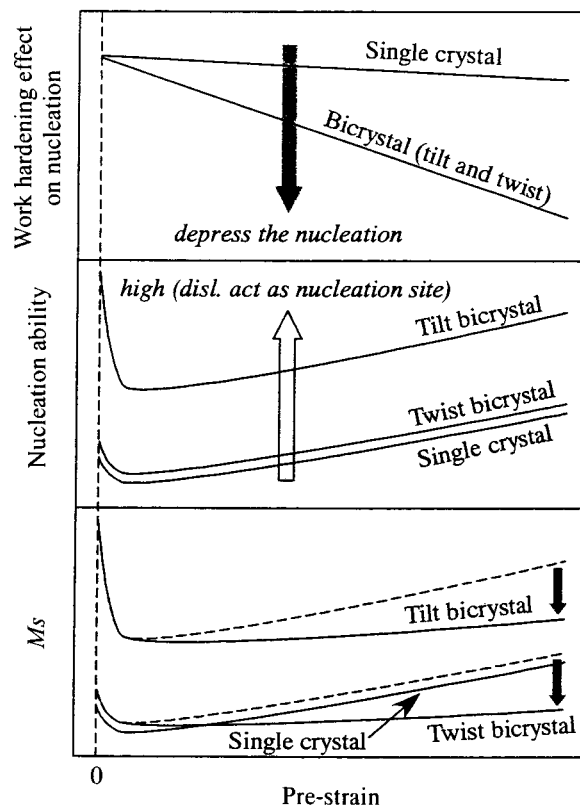


Fig.4-7 Schematic illustration of each controlling factor for the change in the M_s for pre-strained single crystals and bicrystals; work hardening behaviour depending on the crystals leads to the change in the M_s .

単結晶における M_s 点の予歪量依存性から、導入された転位はある密度以上になると各結晶内で粒界、粒内を問わず、核生成能力を上昇させると考えられる。このように、導入された転位は、加工硬化によって M_s 点を低下させる効果と核生成サイトとして働き M 変態を助長する効果を併せもつ。単結晶、双結晶における予歪導入後の M_s 点変化は、その兼ね合いによって決定されることが考えられる。前章で述べたように、ねじり粒界自身の核生成能力は本質的に低く、結晶内部の核誘発能力は、予加工後も単結晶とほとんど同じ傾向を示すはずである。しかしながら、ねじり粒界双結晶では粒界の存在により、加工硬化による M_s を低下させる効果が単結晶に比べ強く現れたため、 M_s 点は予歪量が増加しても、 M_s を上昇させる効果と抑制する効果が相殺し、ほとんど一定値を示したと推測される。一方、単結晶は加工硬化による M 変態の抑制効果が小さいため、粒内に導入された転位が効果的に M 変態を誘発したため、 M_s 点は予歪量の増加に伴い上昇し、その結果、単結晶とねじり粒界双結晶の M_s 点は予歪量が約 10% を境界として逆転したと考えられる。一方、傾角粒界双結晶では、加工硬化による M_s 点低下が生じるが、粒界自身の核生成能力が本質的に高いため、粒界における優先核生成が M 変態のトリガーとなり、常に高い M_s 点を示したと考えられる。このように、予加工による加工硬化、転位自身の核誘発能力を同時に考慮することで単結晶と双結晶の複雑な M_s 点変化を説明することができた。

予加工による M 変態挙動の変化については、上述したような母相の加工硬化に着眼した考察のほか、変形下部組織が影響しているという報告も多い。Kajiwara^[1]は、転位自身が M 変態の核生成サイトとして働くことはできないが、M 晶の形状変形には寄与し、この観点からは M 変態を助長する可能性があることを指摘している。さらに、多量に導入された転位は、M 変態を抑制すると報告している。一方、Breedis^[13]は、転位の pile-up、三次元セルなど転位構造が、M 変態に影響を及ぼすと報告している。

結晶粒界では、転位が止められ、pile-up することにより、粒界近傍と粒内では変形下部組織がしばしば異なり、予加工後の M 変態では、その粒界と転位の重畳効果を考慮に入れなければならない。そこで、単結晶、双結晶の透過型電子顕微鏡による変形下部組織観察を行った。Fig.4-8 は、室温にて 1% 塑性変形した (a) 単結晶ならびに (b) 傾角粒界双結晶の転位組織を示している。傾角粒界近傍では、粒界適合性を満足させるための付加的なすべりが観察された。傾角粒界は本質的に高い核生成能力を有しているが、わずかな予歪の導入で、その能力が低下した。粒界で生じる付加的なすべりが粒界における核生成を阻害する一因であると考えられる。あるいは、わずかな転位の存在が、結晶内部の局所的な応力場を効果的に緩和し、 γ 母相を安定化させた可能性も考えられる。また、予歪導入後も単結晶と傾角粒界双結晶に顕著な M_s 点の差が認められたが、この差を引き起こすことができる変形下部組織の差異は、Fig.4-8 から観察できなかった。すなわち、予歪導入後の傾角粒界双結晶における高い M_s 点は、結晶粒界近傍に形成された変形下部組織によるものではな

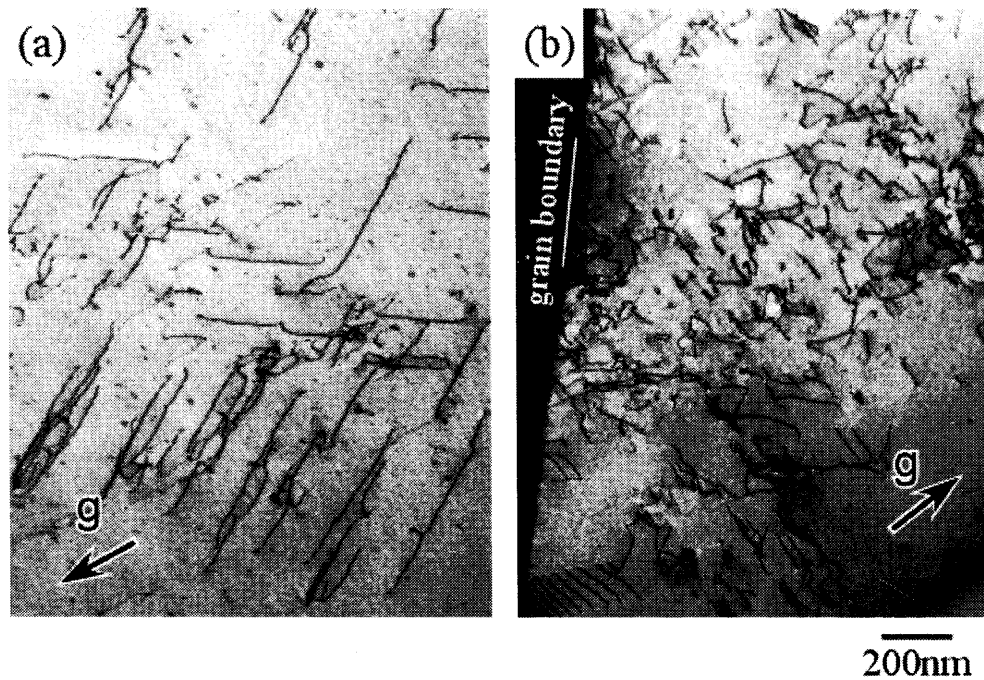


Fig.4-8 Dislocation substructure in (a) single crystal and (b) bicrystal with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt boundary deformed at R.T.. $B//[121]$, $g//[111]$.

く、熱誘起 M 変態の場合と同様の粒界性格に依存した挙動であると言える。

なぜ、巨視的降伏応力以下の变形でより導入されたわずかな転位の存在が強く M 変態を抑制するのか？については、まだ検討する必要があるが、以上述べたように、 M_s 点に及ぼす予歪と粒界性格の重畳効果について、非常に明瞭な情報を得ることに成功した。特に、予歪導入後の M 変態においても、粒界性格の影響が非常に強く現れることは特筆すべき点である。

4-4-2 組織とバリエーション選択に及ぼす予加工の影響

予加工は、Fe-Ni 単結晶ならびに双結晶の M_s 点を変化させるだけではなく、M 晶の組織、バリエーション選択にも強い影響を及ぼした。単結晶では予加工を施すことで、生成する M 晶は顕著に粗大化し、多くの γ 母相が残留した。これは、予加工が核生成サイトの増加には直接寄与しなかったことを示す。しかしながら、予加工により、均一核生成から不均一核生成へ遷移し、優先的な核生成サイトが形成されたと解釈することも可能である。なぜなら、対称傾角粒界双結晶では、周囲と核生成能力が顕著に異なる核生成サイトが存在したため、非常に不均一な M 晶組織形態を示したからである。一方、ねじり粒界双結晶で生成する M 晶のサイズには、予加工の影響がほとんど認められず、そのサイズは熱誘起 M 変態の場合とほとんど同じであった。また、これらの結晶では、さらに予歪量が増加しても、生成する M 晶のサイズに顕著な変化は認められなかった。これは、単結晶の場合と同様、予歪の導入が必ずしも M 晶の核生成サイトの増加に寄与してないことを示す。これに

対し、予加工を施した傾角粒界双結晶で生成する M 晶のサイズは非常に小さくなった。さらに、その微細なレンズ状 M 晶は粒界に沿って規則正しく生成し、特徴的な層状組織を呈した。この層状組織形成機構に関しては、次項で詳しく述べる。

このような予歪導入による M 晶の形態変化の原因を調べるため、まず、変形後の表面組織との関連を検討した。Fig.4-9 は、室温にて引張変形した Fe-Ni 単結晶((a),(d))、傾角粒界双結晶((b),(e))、ねじり粒界双結晶((c),(f))の光学顕微鏡観察による表面組織を示している。なお、(a),(b),(c)は弾性変形、(d),(e),(f)は 30%塑性変形後の表面組織である。応力-歪曲線においては弾性変形であったとしても、試料表面には既にすべり線が明確に観察され、変形が進行していることがわかる。前項で述べたように、予加工が微小な変形であったとしても、 M_s 点が顕著に低下することと良い対応を示す。しかし、M 晶がすべり線に依存して生成している傾向などは認められず、M 晶組織とすべり系等に相関はないと考えられる。

バリエーション選択は応力場の影響を強く受けることが知られている^[14,15]。詳細は次章で述べるが、その応力場によって選択されるバリエーションは、形状変形モデル等^[14]を用いて定量的に予測できる。予歪の導入は、引張変形により行ったので、引張応力除荷後は試料内部に圧縮方向の残留応力場が生じることが予想される。予加工を施した単結晶ならびにねじり粒界双結晶では、その圧縮応力場を反映したバリエーションが選択されていた。しかしながら、形状変形モデルの観点から、その圧縮応力場に対して最も有利なバリエーションが必ずしも選択されていたわけではなかった。実際は、複雑な残留圧縮応力場が形成され、さらには、変形下部組織の効果も同時に反映されるためであると考えられる。

このように予歪導入は、その後の熱誘起 M 変態で生成する M 晶の形態やバリエーション選択に影響を及ぼし、その挙動はわずかな転位や残留応力場の影響を強く受けることが明らかとなった。

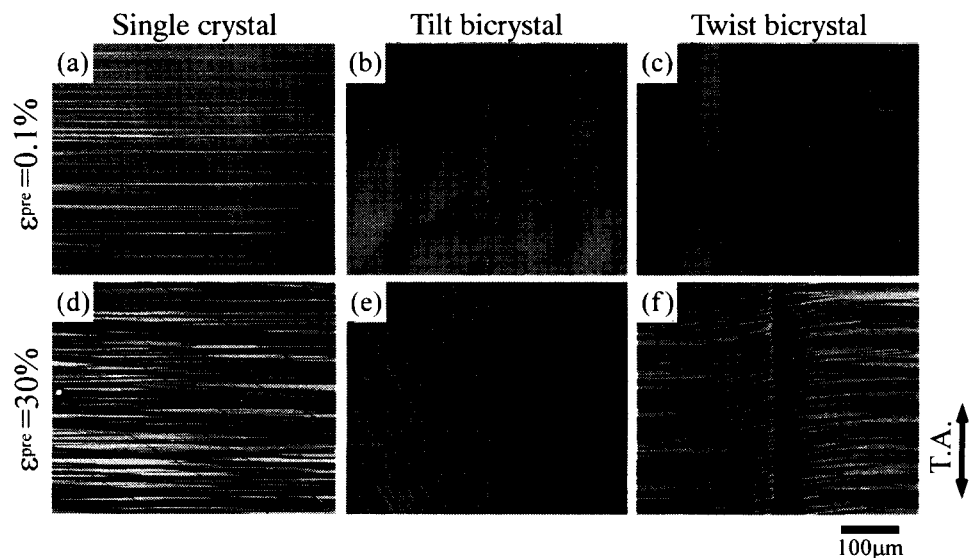


Fig.4-9 Optical micrograph of surfaces of single crystal ((a), (d)) and bicrystal with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt ((b), (e)) or the $90^\circ\{211\}$ twist ((c), (f)) boundary deformed

4-4-3 層状組織形成機構

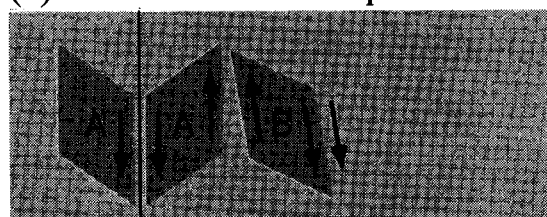
予加工を施した傾角粒界双結晶では、熱誘起 M 変態により微細な M 晶層状組織が形成された。このような特徴的な組織形成は、上述したような残留応力を考慮に入れても説明できない。しかし、非常に規則正しい M 晶の配列を呈していることから、非常に単純なメカニズムにより M 晶層状組織が形成されていると考えられる。

傾角粒界双結晶は、予歪導入後も 35%までの全予歪域において、単結晶よりも常に高い M_s 点を示した(Fig.4-2)。また、予歪導入後も粒界近傍では V11 の C-N が観察された(Fig.4-5)。これらの結果は、熱誘起 M 変態と同様、粒界における V11 の C-N が粒内の核生成に先駆けて生じていることを示す。よって、M 晶層状組織は、Fig.4-10 に示すプロセスを経て形成されたと考えられる。まず、(a)傾角粒界で特定のバリエントによる C-N が生じる。(b)粒界で優先核生成した M 晶と母相界面で生じるシア成分によって、隣接する母相の M 変態を誘起する。この時、発生したシア成分によって特定のバリエントが選択される。(c)その M 晶の誘起が連鎖的に生じることで M 晶層状組織が形成される。ここで、「界面で生じるシア成分」とは M 相と母相の局所的な界面ではなく、形状歪全体として発生するシア成分のことである。この M 晶層状組織形成プロセスの妥当性を検証するため、層状組織を構成しているバリエント界面の歪適合性を定量的に評価することを試みた。

(a) Cooperative Nucleation



(b) Transmission of shape strain



(c) Lamellar structure

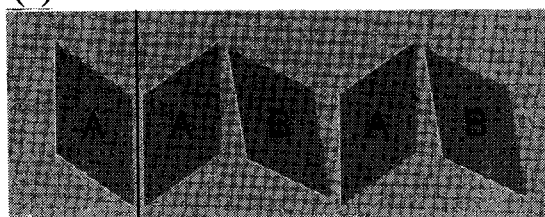


Fig.4-10 Schematic illustration showing the formation process of lamellar-like morphology in bicrystal with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt boundary.

Livingston と Chalmers^[16]は、結晶の変形が粒界を介して隣接結晶に伝達される場合、その難易を示すパラメータとして応力伝達係数を導入した。ここで、成分結晶 A、B からなる双結晶を設定する。成分結晶 A において、すべり系(すべり面： \mathbf{e}_A 、すべり方向： \mathbf{g}_A)の転位が活動して粒界に集積した場合に生じるせん断応力は、 $(\mathbf{e}_A, \mathbf{g}_A, (\mathbf{e}_A \times \mathbf{g}_A))$ 座標系において次式で表すことができる。

$$\boldsymbol{\sigma}^A = \begin{pmatrix} 0 & b & 0 \\ b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

ここで、 b は変形量である。この応力テンソルを、成分結晶 B のすべり系(すべり面： \mathbf{e}_B 、すべり方向： \mathbf{g}_B)に座標変換すると

$$\boldsymbol{\sigma}^B = \mathbf{R}\boldsymbol{\sigma}^A\mathbf{R}^t = \begin{pmatrix} * & N_{ij} \cdot b & * \\ N_{ij} \cdot b & * & * \\ * & * & * \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

となる。ここで、

$$N_{ij} = a_{12}a_{21} + a_{11}a_{22} \quad (4.3)$$

$$a_{11} = \cos(\mathbf{e}_A \mathbf{e}_B), \quad a_{22} = \cos(\mathbf{g}_A \mathbf{g}_B), \quad a_{12} = \cos(\mathbf{e}_B \mathbf{g}_A), \quad a_{21} = \cos(\mathbf{e}_A \mathbf{g}_B) \quad (4.4)$$

である。よって、 N_{ij} は次式で表現できる。

$$N_{ij} = (\mathbf{e}_A \mathbf{e}_B)(\mathbf{g}_A \mathbf{g}_B) + (\mathbf{e}_A \mathbf{g}_B)(\mathbf{e}_B \mathbf{g}_A) \quad (4.5)$$

この N_{ij} を応力伝達係数(The stress transmission factor)として定義した。この N_{ij} 値が 1 に近いほど、せん断応力が粒界を介して隣接粒のすべり系に伝達されやすいことを示す。

一般的に、この N_{ij} 値は粒界を介した塑性変形の伝達や粒界における付加的なすべりの活性化を見積もる場合に用いられる^[17]。塑性変形以外の分野で、この N_{ij} 値を用いることは非常に少ない。その中で、Miura^[18]は、Cu-Zn-Si 合金双結晶における粒界を介した応力誘起 M プレート形状変形の伝達を評価する際、この N_{ij} 値を用いた。この合金は熱弾性型 M 変態を示し、晶癖面垂直方向の形状歪成分が非常に小さく、すべり変形に非常に近い。

そこで、すべり面、すべり方向をそれぞれ M 相の晶癖面、形状変形方向とみなすことにより適用した。

本研究で用いた Fe-Ni 合金の M 変態では、晶癖面垂直方向への形状歪成分も存在するが、晶癖面平行方向のシアー成分がそれに比べ顕著に大きいので、式(4.5)における e_B 、 g_B を晶癖面、形状変形方向と定義し、M 相の形状歪伝達の評価に用いた。本来は、粒界における応力あるいは歪の伝達に対して用いられるが、ここでは、粒内で隣接して生成したバリエントの界面における形状変形の伝達を N_{ij} 値で評価する。言い換えると、M 晶の周囲に発生するシアー成分が、その周囲で効果的に M 変態を誘起する時、どのバリエントを優先的に選択するか？を見積もることに相当する。

バリエント界面で効果的に形状変形が伝達されるためには、次の 2 つの条件を満足する必要がある。

- ① 晶癖面、形状変形方向ができるだけ平行
- ② バリエント界面上に発生する変位ができるだけ連続

Fig.4-11 は、粒内で隣接するバリエント界面の歪適合性と N_{ij} 値の符号の関係を示す模式図である。Fig.4-11 (a) は、バリエント界面上の形状歪が連続の場合を示し、この場合、 N_{ij} 値は負の値をとる。逆に、バリエント界面上のシアー成分が Fig.4-11 (b) に示すように、互いに逆方向を示す場合、 N_{ij} 値は正の値をとる。すなわち、 N_{ij} 値が -1 に近い値をとるほど、粒内に存在するバリエント界面では形状歪が効果的に伝達されることに相当する。

予加工を施した傾角粒界双結晶の粒界近傍では V11 あるいは V2' の C-N が必ず優先的に生じた。そこで、それらを基準のバリエントとし、それらと 24 通りの晶癖面バリエントの

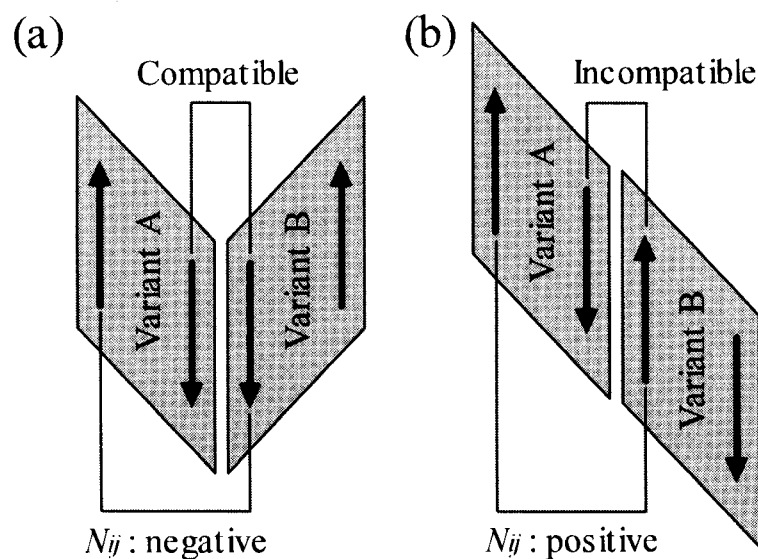


Fig.4-11 Schematic illustration of relationship between the compatibility of shape strain at variants interface and the sign of N_{ij} value.

組合せに対して N_{ij} 値を求めた。その結果を **Table4-2** に示す。実際に層状組織を構成していたバリエント対の N_{ij} 値は、V11-V12'で、 $N_{ij}=-0.828$ 、V2'-V3 で、 $N_{ij}=-0.816$ であり、いずれも $N_{ij}=-1$ に近い値を示す組合せであった。しかしながら、V11-V6($N_{ij}=-0.923$)、V11-V9'($N_{ij}=-0.922$)、V11-V3($N_{ij}=-0.874$)といった V11 に対してさらに $N_{ij}=-1$ に近い値を示すバリエントの組合せが存在する。それらバリエントの組合せについて晶癖面の相対関係に注目すると、そのずれ角が V11-V6 では 75° 、V11-V9'では 77° と非常に大きい。それに対し、実際に認められたバリエント対の晶癖面の関係は、**Fig.4-12** に示した通り平行関係に近いことが明らかとなった。よって、 N_{ij} 値が -1 に近く、晶癖面が平行関係に近いバリエントの組合せで層状組織が形成されていると結論づけられた。このように粒界で優

Table4-2 The stress transmission factors, N_{ij} , for the combinations of variants against V11 and V2' formed near the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt boundary.

	V11	V2'	V11	V2'
V1	0.479	0.625	V1'	-0.489
V2	0.330	0.434	V2'	0.852
V3	-0.874	-0.816	V3'	-0.423
V4	0.486	0.596	V4'	-0.490
V5	0.237	0.330	V5'	0.797
V6	-0.923	-0.918	V6'	-0.510
V7	-0.417	-0.485	V7'	0.601
V8	0.929	0.795	V8'	0.331
V9	-0.490	-0.490	V9'	-0.922
V10	-0.383	-0.500	V10'	0.645
V11	—	0.852	V11'	0.437
V12	-0.387	-0.426	V12'	-0.828

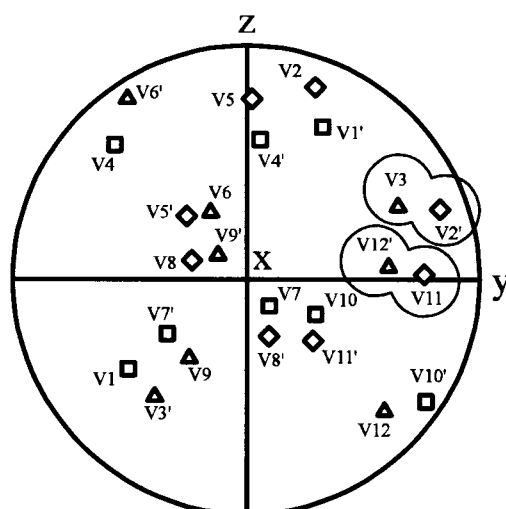


Fig.4-12 Stereographic projections of habit plane normal for component crystal A of bicrystals with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt boundary. Observed paired variants are indicated by large open circles.

先核生成した M 晶が、粒内に形状歪を伝達することによって適当なバリエーションを誘起し、さらにその形状歪が隣接バリエーションを選択するといった連鎖的な M 変態の誘起により層状組織が形成されたという Fig.4-10 で示したプロセスが定量的に証明できた。また、この層状組織は、傾角粒界で優先核生成が起こらない限り形成されないの、対称傾角粒界が優先核生成サイトとして働いた 1 つの証拠である。

一方、予加工を施していない傾角粒界双結晶では、粒界で V11 の C-N が優先的に生じるが、層状組織は形成されなかった。確かに、上記メカニズムにより特定のバリエーションが隣接し自己調整している M 晶グループも観察されたが、それらは非常に局所的であった。よって、予歪の導入が、形状変形の伝達による M 変態の連鎖的な誘起を助長していることは明らかであり、粒内に導入された転位は、傾角粒界に比べ核生成能力が高くないが、核生成サイトとして働いたことを意味している。このように、非常に高い核生成能力を有する傾角粒界とそれに比べ低い核生成能力を有する転位の相互作用により層状組織が形成されたと結論づけられた。また、予歪導入によって粒界における核生成頻度が上昇し、粒界で生成する M 晶が微細化されたことも、非常に整然としたラメラ組織を形成した一因であると思われる。このように、今まで不明であった、M 変態に及ぼす転位と粒界・粒界性格の相互作用について、非常に系統的な知見が得られた。

4-5 結言

90°<211>対称傾角粒界、90°{211}ねじり粒界を含む Fe-32at.%Ni 合金双結晶に室温にて予加工を施した後の熱誘起 M 変態挙動について、 M_s 点、M 晶の組織ならびにバリエーション選択に注目し、粒界近傍の M 変態挙動に予加工の影響について検討した。得られた主要な知見を以下に列記する。

- (1) 室温において予加工を施すと Fe-Ni 単結晶、双結晶の M_s 点は低下した。その傾向は、弾性変形によるわずかな予歪導入でも顕著に認められた。
- (2) わずかな予歪導入により急激に低下した M_s 点から、予歪量の増加に伴い、単結晶の M_s 点は上昇したが、双結晶の M_s 点は、ほとんど変化しなかった。これは、導入された転位による母相の加工硬化の結晶のタイプ依存性に起因した。しかしながら、35%までの予歪域では、常に傾角粒界双結晶の M_s 点が、単結晶、ねじり粒界双結晶に比べ顕著に高い値を示した。
- (3) 予加工は、各結晶で生成する M 晶の組織を顕著に変化させた。熱誘起変態において均一核生成を示す単結晶では、予加工を施すことで、粗大な M 晶が不均一に生成し、多くの γ 母相が残留した。また、熱誘起変態において多くの γ 母相が残留した傾角粒界では、予歪を導入することで、粒界に沿った微細な M 状層状組織が形成された。

- (4) 予歪を施した単結晶、ねじり粒界双結晶で生成する M 晶のバリエーションは、引張変形で予加工を施した結果生じる圧縮残留応力に依存したバリエーションが選択された。
- (5) 傾角粒界双結晶の微細な M 状層状組織は、非常に限られたバリエーションから構成されていた。粒界で優先核生成した M 晶の形状歪が粒内へ連続的に伝達されることによって形成された。その層状組織形成プロセスは、バリエーション界面の応力伝達係数、晶癖面の相対関係を用いて定量的に妥当性を証明することができた。

◇ 参考文献

- [1] Kajiwara, S., *Metal. Trans. A*, 1986, 17A, 1693.
- [2] Guimarães, J. R. C. and Gomes, J. C., *Acta Metall.*, 1978, 26, 1591.
- [3] Olson, G. B. and Cohen, M., *Metall. Trans. A*, 1976, 7A, 1897.
- [4] Cech, R. E., and Turnbull, *Trans. AIME*, 1956, 206, 124.
- [5] Machlin, E. S. and Cohen, M., *Trans. AIME*, 1951, 191, 746.
- [6] Fiedler, H. C., Averbach, B. L. and Cohen, M., *Trans. ASM*, 1955, 47, 267.
- [7] Tokizane, M., *Scripta Metall.*, 1976, 10, 459.
- [8] Jost, N. and Hornborg, E., *J. Met. Sci. Letter*, 1987, 6, 491.
- [9] Wollmann, D. R. and Guimarães, J. R. C., *Scripta Metall.*, 1973, 7, 355.
- [10] McReynolds, A. W., *J. Appl. Phys.*, 1949, 20, 896.
- [11] Maki, T. and Tamura, I., *Proc. Of Int. Conf. on Physical Metallurgy of Thermo-mechanical Processing of Steel and Other Metals, ISIJ*, 1988, 458.
- [12] 田村 今男, 牧 正志, 中西 睦夫, 岡 裕, *水曜会誌*, 1970, 17, 70.
- [13] Breedis, J. F., *Acta Metall.*, 1965, 13, 239.
- [14] Patel, J. F. and Cohen, M., *Acta metall.*, 1953, 1, 531.
- [15] Onodera, H., Oka, H. and Tamura, I., *J. Jpn. Inst. Metals*, 1978, 42, 898.
- [16] Livingstone, J. D. and Chalmers, B., *Acta Metall.*, 1957, 5, 322.
- [17] Hauser, J. J. and Chalmers, B., *Acta Metall.*, 1961, 9, 802.
- [18] Miura, S., Hamashima, K., Hashimoto, S. and Nakanishi, N., *Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ.*, 1985, 47, 101.

第5章 Fe-Ni 双結晶の応力誘起マルテンサイト変態

5-1 緒言

これまで述べたように、Fe-Ni 合金双結晶の熱誘起マルテンサイト(M)変態挙動は、粒界・粒界性格の影響を強く受けることが明らかとなった。粒界近傍では、晶癖面と粒界面の相対関係に依存した強いバリエーション選択性が認められた。さらに、粒界における変態歪の連続性に依存し、M 変態開始温度(M_s 点)が顕著に変化した。特に、傾角粒界双結晶における M_s 点上昇は、「Cooperative nucleation(C-N)」と定義した特徴的な核生成形態に起因すると結論づけた。このように本研究により粒界近傍における熱誘起 M 変態の支配因子を特定することができた。

一方、M 変態挙動は、負荷応力、磁場など外的因子の影響を強く受けることが知られている^[11-20]。特に、一軸応力の負荷は、 M_s 点を変化させるだけではなく、特定のバリエーションの生成を助長することは実験的、理論的に説明され、そのようなバリエーション選択を説明するモデルは今までにいくつも提唱されてきた^[14-20]。しかしながら、それらはいずれも単結晶あるいは粒内における M 変態を対象にしたものである。

現在まで、結晶粒界などの格子欠陥に依存した変態核の不均一核生成メカニズムそのものが不明であった。それゆえ、不均一核生成に対する外的因子の影響について詳細な検討は行われていない。しかし、双結晶を用いた本研究により、粒界近傍の熱誘起 M 変態挙動が明らかになった(第3章)。さらに、この「双結晶」を用いれば、粒界ならびに各成分結晶に対する応力負荷方向などが任意に調整可能であり、粒界性格と応力負荷の重畳効果を検討することが可能である。そこで、各種双結晶を用いて、粒界近傍の応力誘起 M 変態挙動を系統的に調べた。

本章では、双結晶の応力誘起 M 変態について、次の2点に注目し系統的に考察する。

- ① M 変態に及ぼす粒界性格と負荷応力の重畳効果
- ② 粒界近傍の M 変態に及ぼす応力負荷方向の影響

5-2 実験方法

(1) 試料の作製

上記二つの検討項目に対して、それぞれ Fe-32at.%Ni 合金単結晶インゴットを用意した。各インゴットの化学組成を化学湿式法で分析した結果を **Table5-1** に示す。M 変態挙動は組成に敏感であるため、それらインゴットを厳密に区別し使用した。これらインゴットから各種双結晶を拡散接合法で作製し、放電加工機を用いて引張試験片に加工した。試験片サイズは、**Fig.3-6** に示した通りである。また、**Fig.5-1** に示すように、粒界面と応力負荷方向(T.A.)のなす角を ϕ と定義した。次に各検討項目に対して用いた双結晶の詳細を記す。

Table5-1 Chemical compositions for single crystal ingots determined by chemical analysis.

Ingot	Fe	Ni	C	N
1	Bal.	31.8	0.0128	0.00284
2	Bal.	31.4	0.0236	0.00243

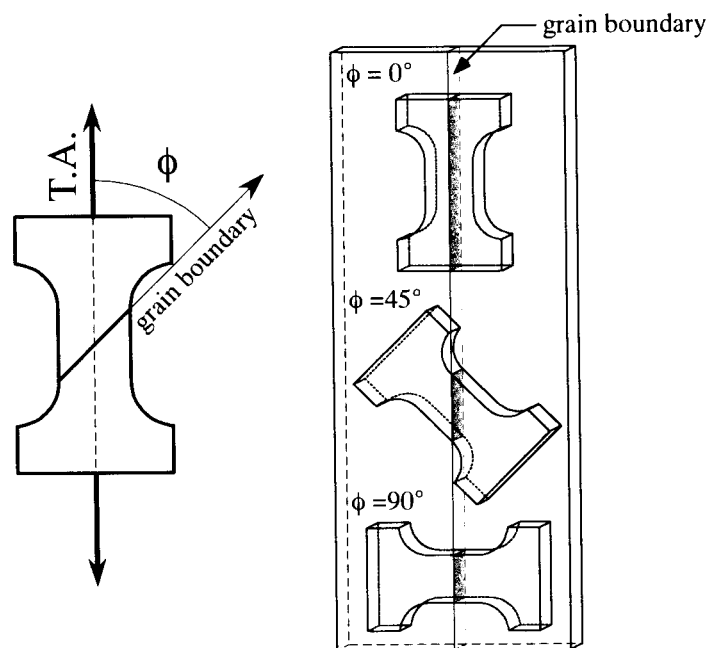


Fig.5-1 Definition of the angle, ϕ between tensile axis and grain boundary plane in tensile specimen. The angle is selected to be $\phi=0, 45$ and 90° .

① M 変態に及ぼす粒界性格と負荷応力の重畳効果

単結晶インゴット 1 から、 $90^\circ\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界、 $90^\circ\langle 211 \rangle$ ねじり粒界を有する双結晶(Fig.3-4)を作製した。このような粒界性格が異なる 2 つの双結晶から、荷重軸が粒界に平行となる引張試験片を切り出した。応力負荷方向が $\phi = 0^\circ$ の場合、両双結晶の各成分結晶に対する荷重軸方位が等価になる。よって、これら双結晶は M 変態に及ぼす粒界性格と負荷応力の重畳効果の検討に適している。また、双結晶と同じ荷重軸を有する単結晶試料も作製した。

② 粒界近傍の M 変態に及ぼす応力負荷方向の影響

単結晶インゴット 2 から、 $90^\circ\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界を有する双結晶を作製した。この双結晶から、 $\phi = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ となる引張試験片を切り出した。粒界における M 変態の優先核生成が認められた傾角粒界双結晶を用いて、粒界に対する応力負荷方向を変化させ、粒界相変態と応力負荷方向の重畳効果を検討した。

(2) 変態開始応力の測定

応力無負荷時の M_s 点以上の γ 母相が安定な温度域において、引張試験機(TENSIRON,

UTM-1T)を用いて引張応力を負荷し、M 変態を誘起した。Fig.5-2 に引張試験機の一部と温度制御装置の概略図を示す。温度制御は 77~180K の場合、ステンレス製のデュワーの底に適量の液体窒素を充填し、デュワー垂直方向に温度勾配を発生させ、液体窒素表面から試料の高さを調整することにより、試料温度を変化させた。180K~室温の場合、デュワーにメタノールを充填し、液体窒素を用いて所定の温度まで冷却した。

引張試験機の一部と治具は、試験温度で 30 分間保持し、収縮を飽和させた。その後、速やかに試料をセットし、再び元の温度雰囲気へ戻した。その際、所定の温度より冷却されないように留意した。所定の温度で 30 分間保持した後、試験を開始した。なお、初期歪速度は $2.78 \times 10^{-4}/s$ とした。温度は試料近傍に位置したアルメルクロメル熱電対で測定し、その温度を試料温度とした。温度変化は保持中 $\pm 2K$ 、試験中 $\pm 1K$ であった。

応力負荷中に M 変態が誘起されると、その応力-歪曲線に急激な応力降下が認められる。応力降下が最初に認められた応力を、その温度における変態開始応力(σ_M)とした。また、M 変態が誘起される前に降伏した場合、0.2%耐力($\sigma_{0.2}$)も同時に求めた。

試料作製、組織観察、M 晶の結晶方位解析等の詳細は、第 3 章 3-2 に示した通りである。

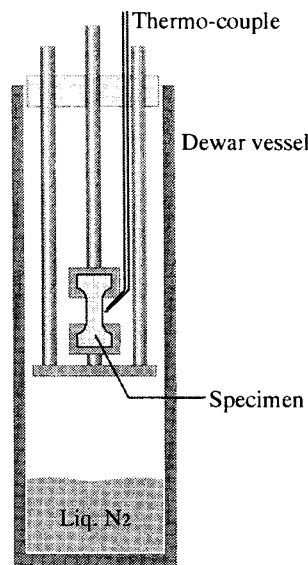


Fig.5-2 Schematic illustration of cooling apparatus in tensile deformation.

5-3 実験結果

5-3-1 応力誘起マルテンサイト変態に及ぼす粒界性格の影響

γ 母相が安定な温度域で、双結晶に対して粒界面平行方向($\phi=0^\circ$)の引張応力を負荷することで M 変態を誘起した。また、双結晶と同じ荷重軸を有する単結晶に対しても同試験を行った。その際、得られた典型的な応力-歪曲線を Fig.5-3 に示す。 M_s 点直上($T=177K$)で引張応力を負荷すると、 γ 母相の弾性変形域で M 変態に起因する急激な応力降下が認められた。変形温度が少し上昇すると、 γ 母相の弾性変形域では M 変態が誘起されず、まず γ

母相が降伏し、その後、M 変態に伴う急激な応力降下が現れた($T=185\text{K}$)。さらに変形温度が上昇すると、応力を負荷し続けても、M 変態は誘起されなかった($T=218\text{K}$)。一方、M 変態が誘起される温度域では、変形を続けると、M 変態に起因する応力降下が数回現れたが、最初に応力降下が認められた応力を σ_M とした。なお、例として傾角粒界双結晶で得られた応力-歪曲線を示したが、ねじり粒界双結晶、単結晶でも同様の結果を示した。

このようにして得られた、Fe-Ni 単結晶、傾角粒界双結晶、ねじり粒界双結晶の各変形温度(T)における σ_M 、 $\sigma_{0.2}$ を Fig.5-4 に示す。各結晶の $\sigma_{0.2}$ には明確な変化が認められなかったが、 σ_M は結晶のタイプに依存し顕著に変化した。なお、これらすべての結晶は同一

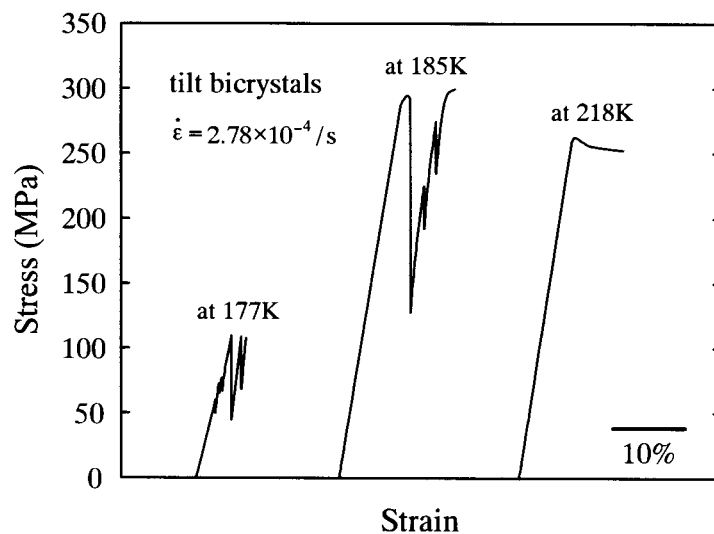


Fig.5-3 Typical stress-strain curves at several temperatures in Fe-Ni bicrystals with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt boundary.

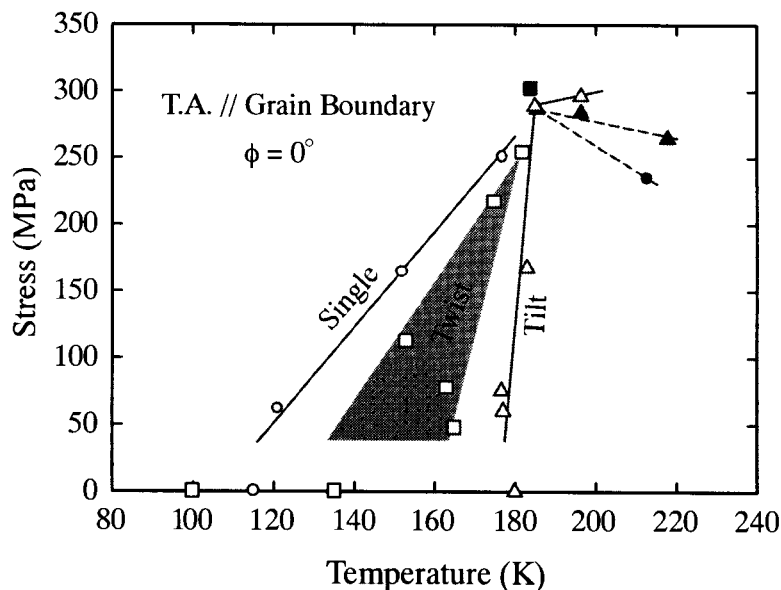


Fig.5-4 Change in martensite-start stress(σ_M) in Fe-Ni single crystals (O) and bicrystals with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt (Δ) or the $90^\circ\{211\}$ twist (\square) boundary as a function of temperature. Solid marks indicate yield stress($\sigma_{0.2}$).

の単結晶インゴットから作製したため、 σ_M は化学組成のずれによる変化を含まない。単結晶と傾角粒界双結晶では、変形温度の上昇とともに σ_M は直線的に上昇した。また、傾角粒界双結晶における $\sigma_M - T$ 関係の勾配($d\sigma_M / dT$)は、単結晶のそれの約7倍であった。それに対して、ねじり粒界双結晶では、 σ_M と変形温度の間には直線関係が認められず、単結晶と傾角粒界双結晶の $\sigma_M - T$ 関係の間で、大きなばらつきをもってM変態が誘起された。また、それぞれの結晶に依存した $\sigma_M - T$ 関係を $\sigma_M = 0$ へ外挿すると、各結晶の M_s 点とほぼ一致した。

各結晶の $\sigma_M - T$ 関係は、単結晶、ねじり粒界双結晶、傾角粒界双結晶の順に全体として高温側へシフトした。但し、単純に平行移動したわけではなく、上述した通り $\sigma_M - T$ 関係の勾配も同時に変化した。その結果、応力無負荷時は結晶に依存して非常に大きな M_s 点の差が認められたが、 σ_M が高くなるにつれて、各結晶間の $\sigma_M - T$ 関係は収束していった。

Fig5-5は、(a)Fe-Ni単結晶、(b)傾角粒界双結晶、(c)ねじり粒界双結晶において生成した応力誘起M晶の光学顕微鏡観察による組織を示す。すべての結晶において熱誘起M変態と同様、レンズ状M晶の生成が観察された。しかし、それらM晶のサイズと生成形態は結晶に強く依存し変化した。単結晶では、比較的微細なM晶が均一に生成し、 γ 母相はほとんど残留しなかった。それに対して、傾角粒界双結晶では粗大なレンズ状M晶が粒界を

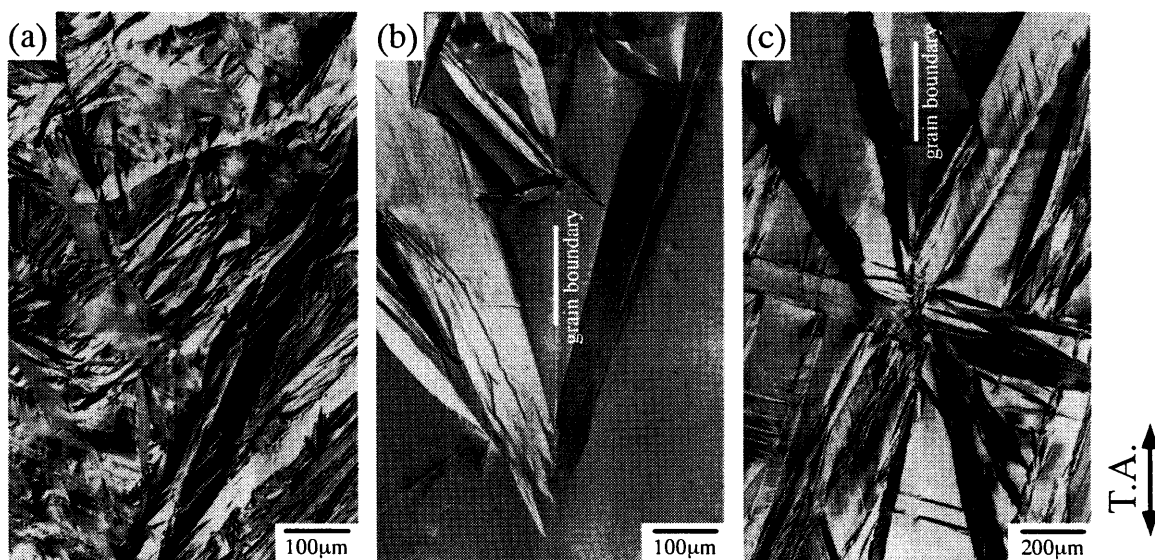


Fig.5-5 Optical micrographs of stress-induced martensites in Fe-Ni (a) single crystal at $\sigma_M = 164\text{MPa}$, (b) bicrystal with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt boundary at $\sigma_M = 60\text{MPa}$ and (c) bicrystal with the $90^\circ\{211\}$ twist boundary at $\sigma_M = 113\text{MPa}$.

挟んで対称に隣接して生成していた。さらに、粒界から離れた領域では、非常に多くの γ 母相が残留した。これは、対称傾角粒界が応力負荷条件下においても M 変態の優先核生成サイトとして働いたことを意味する。これら単結晶、傾角粒界双結晶の応力誘起 M 変態における M 晶組織形態は、第 3 章で示した熱誘起 M 変態におけるそれと類似していた。しかしながら、それぞれの M 晶は応力負荷により顕著に粗大化した。一方、ねじり粒界双結晶では、応力負荷により生成する M 晶の形態が劇的に変化した。熱誘起 M 変態では、微細 M 晶が均一に核生成し、単結晶における組織と類似した傾向を示したが、応力誘起変態では、M 晶がねじり粒界を起点として生成した。さらに、非常に多くの γ 母相が残留した。これは応力負荷が、ねじり粒界における M 晶の核生成を効果的に助長したことを意味する。

このように、双結晶の応力誘起 M 変態でも、強い粒界のタイプ依存性が認められた。その支配因子を解明するため、SEM-EBSP 法を用いて、応力誘起 M 変態で生成した M 晶の結晶方位解析を行った。Fig.5-6(a)(b)は、それぞれ Fe-Ni 単結晶に生成した応力誘起 M 晶の Phase image と(100)極点図を示している。熱誘起変態と応力誘起変態では、M 相と γ 母相の結晶方位関係が変化するという報告^[21,22]もあるが、本研究で得られた(100)極点図か

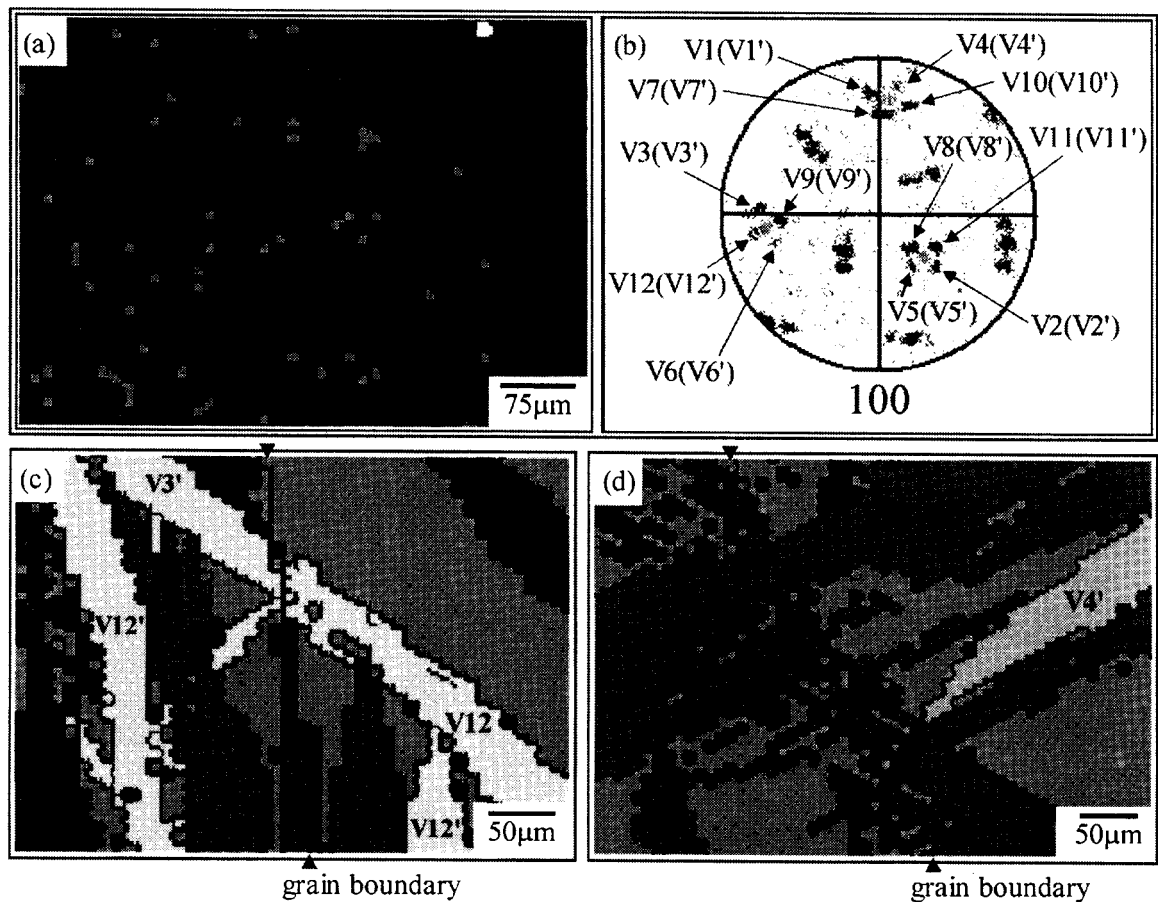


Fig.5-6 Phase image (a) and (100) pole figure (b) of EBSD analysis for stress-induced martensites in Fe-Ni single crystals. Orientation images for bicrystal with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt (c) and the $90^\circ\{211\}$ twist boundary.

らは、生成した応力誘起 M 相は母相と Nishiyama-Wasserman(N-W)関係を満足していることがわかった。また、M 相の(100)極が 12 種類すべて認められることから、すべての N-W バリエントが生成していた。なお、各バリエントの定義は、第 2 章の Table2-2 に示した通りである。一方、双結晶で生成した M 晶のバリエントは非常に限定されていた。Fig.5-6(c)は、傾角粒界双結晶の粒界近傍で応力誘起 M 変態により生成した M 晶の Orientation image を示す。熱誘起 M 変態と同様、粒界近傍では、晶癖面が粒界面に対して最も平行関係に近いバリエント V11 が、24 通りのバリエントの中で優先的に選択されていた。さらに、そのバリエントは粒界を挟んで隣接し生成し、応力誘起 M 変態においても、V11 の C-N が認められた。V11 の他、V3'、V12、V12'のバリエントの生成が認められた。ここで、V3'と V12 は粒界にて連結していた。一方、V12'のバリエントは、粒内にて V11 に必ず隣接して生成していた。Fig.5-6(d)は、ねじり粒界双結晶の粒界近傍で応力誘起 M 変態により生成した M 晶の Orientation image を示す。熱誘起 M 変態では、粒界近傍で晶癖面が粒界面に対して最も平行関係に近いバリエントが選択されたが、応力を負荷することによって、選択されるバリエントは顕著に変化した。応力誘起 M 変態では、V5、V4'、V8'のバリエントの生成が観察された。

このように、単結晶、双結晶の σ_M 、M 晶の組織、バリエント選択性は結晶のタイプに依存し顕著に変化した。また、その依存性は熱誘起 M 変態の場合と異なった。

5-3-2 粒界相変態に及ぼす応力負荷方向の影響

対称傾角粒界は熱誘起 M 変態において M 変態の優先核生成サイトとして働くだけではなく、応力負荷条件下($\phi=0^\circ$)でも有利に働くことが明らかとなった。さらに、傾角粒界近傍では粒界面に対して晶癖面が平行関係に近いバリエントが選択され、そのバリエントによる C-N が必ず認められた。本項では、M 変態挙動に対して強い粒界性格依存性を示す $90^\circ\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界双結晶に対して、さらに、応力負荷方向を変化させた場合の応力誘起 M 変態挙動について述べる。

γ 相が安定な温度域で、傾角粒界と荷重軸のなす角が $\phi=0^\circ$ 、 $\phi=45^\circ$ 、 $\phi=90^\circ$ である引張応力を負荷することにより M 変態を誘起した。Fig.5-7 は σ_M の粒界面に対する応力負荷方向依存性を示している。ここで用いた双結晶も単一の単結晶インゴットから作製しているため、 σ_M の変化は化学組成に起因したずれを含まない。 σ_M は、強く応力負荷方向に依存した。 $\phi=0^\circ$ の場合、変形温度の上昇とともに σ_M は急激に上昇し、変形温度が 200~220K の範囲では約 300MPa に留まった。この $\sigma_M - T$ 関係ならびに $(d\sigma_M / dT)$ 値の傾向は前項で示した結果と良い一致を示している。一方、 $\phi=45^\circ$ 、 $\phi=90^\circ$ の場合、変形温度の上昇に伴い、それぞれ 210K、215K までの温度範囲で σ_M は徐々に上昇した。それ以上の温度では、それぞれの降伏応力($\sigma_{0.2}$)程度まで、変形温度の上昇に伴い σ_M は急激に上昇した。その結果、

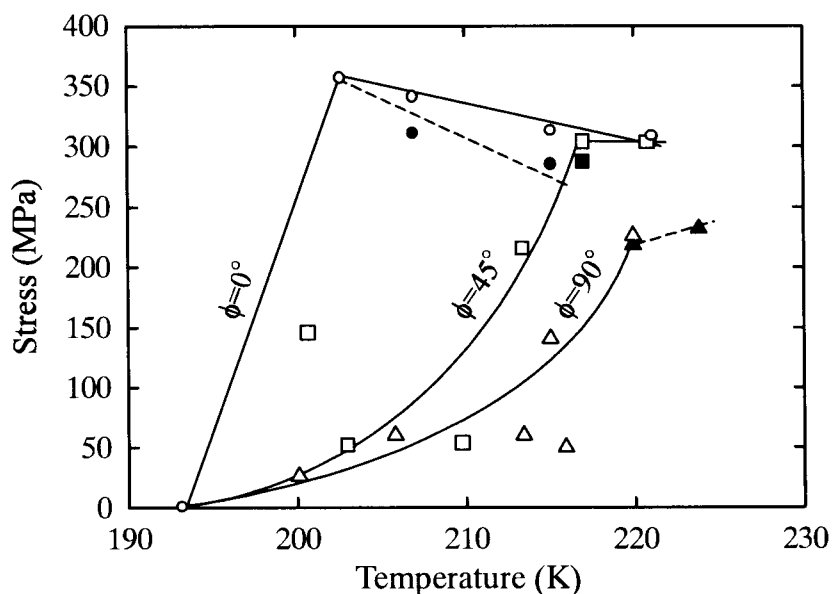


Fig.5-7 Change in martensite-start stress (σ_M) in bicrystals with the tilt boundary depending on the loading axis at $\phi=0$ (○), 45 (□) and 90°(△). Solid marks indicate yield stress ($\sigma_{0.2}$).

放物線状の $\sigma_M - T$ 関係を示した。また、全試験温度域で $\phi=45^\circ$ の $\sigma_M - T$ 関係が、 $\phi=90^\circ$ のそれに比べ高応力側に位置した。

Fig5-8 は、傾角粒界近傍で生成した応力誘起 M 晶の光学顕微鏡観察による組織を示す。ただし、応力負荷方向は、(a) $\phi=45^\circ$ 、(b) $\phi=90^\circ$ である。なお、 $\phi=0^\circ$ の引張応力で M 変態を誘起した場合の組織は **Fig.5-5(b)** に相当する。傾角粒界近傍では、いずれの応力負荷方向で M 変態を誘起した場合でも、粒界を起点とした粗大なレンズ状 M 晶が観察され、さらにそれらは粒界を挟んで対称に隣接して生成していた。また、粒界から離れた領域では、非常に多くの γ 相が残留した。これらの M 晶形態は熱誘起 M 変態のそれとほとんど同じであった。

さらに、**Fig.5-8** で示した領域に生成していた応力誘起 M 晶の方位解析を EBSP 法にて行った。**Fig.5-9** は、傾角粒界近傍に生成した応力誘起 M 晶の EBSP 法による Orientation image を示す。ただし、応力負荷方向は、(a) $\phi=45^\circ$ 、(b) $\phi=90^\circ$ である。なお、 $\phi=0^\circ$ の引張応力で M 変態を誘起した場合の Orientation image は **Fig.5-6(c)** に示した通りである。応力負荷方向に依存せず、傾角粒界近傍では、V2' や V11 のバリエントが優先的に選択されていた。さらに、粒界では等価なバリエントが隣接して生成していた。応力負荷条件下においても、粒界近傍で生成する M 晶のバリエント選択性には粒界性格の影響が強く反映された。

$\phi=0^\circ$ と $\phi=90^\circ$ の応力負荷方向は、双結晶を構成する各成分結晶に対して等価である。それに対して、 $\phi=45^\circ$ の応力負荷方向では、各成分結晶に対しての荷重軸が異なる。それに起因し、 $\phi=45^\circ$ の応力負荷方向では、**Fig.5-10** に示すように粒界の両側で、生成した M 晶の

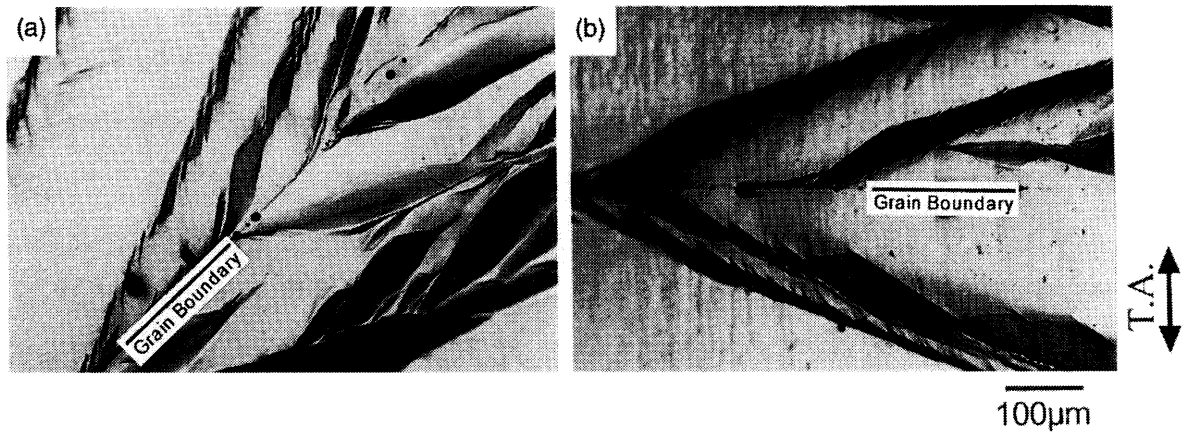


Fig.5-8 Optical micrograph of stress-induced martensites near the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt boundary of Fe-Ni bicrystals. (a) $\phi=45^\circ$, $\sigma_M=304\text{MPa}$; (b) $\phi=90^\circ$, $\sigma_M=224\text{MPa}$.

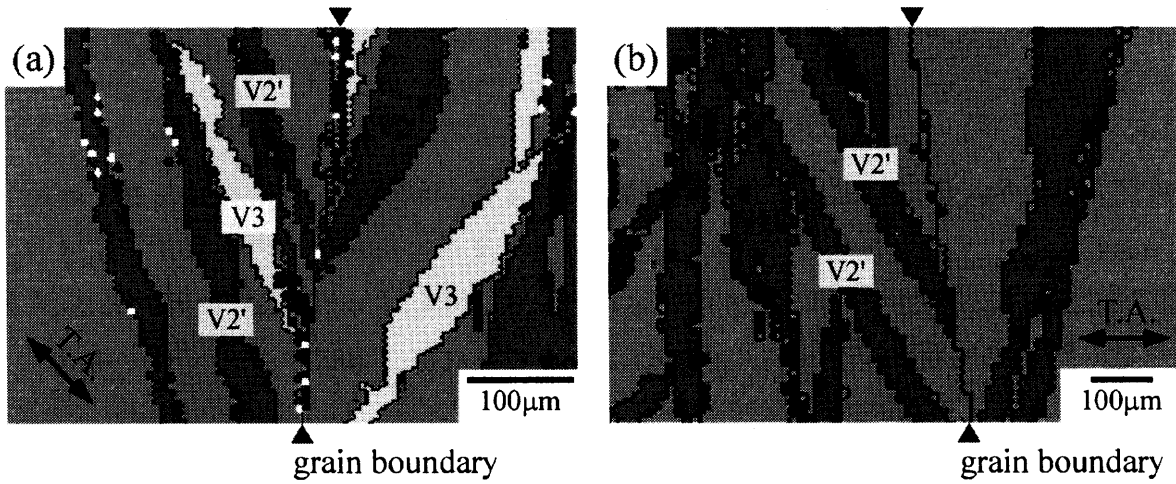


Fig.5-9 Orientation image of EBSD analysis for stress-induced martensites in Fe-Ni bicrystals with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt boundary. (a) $\phi=45^\circ$; (b) $\phi=90^\circ$.

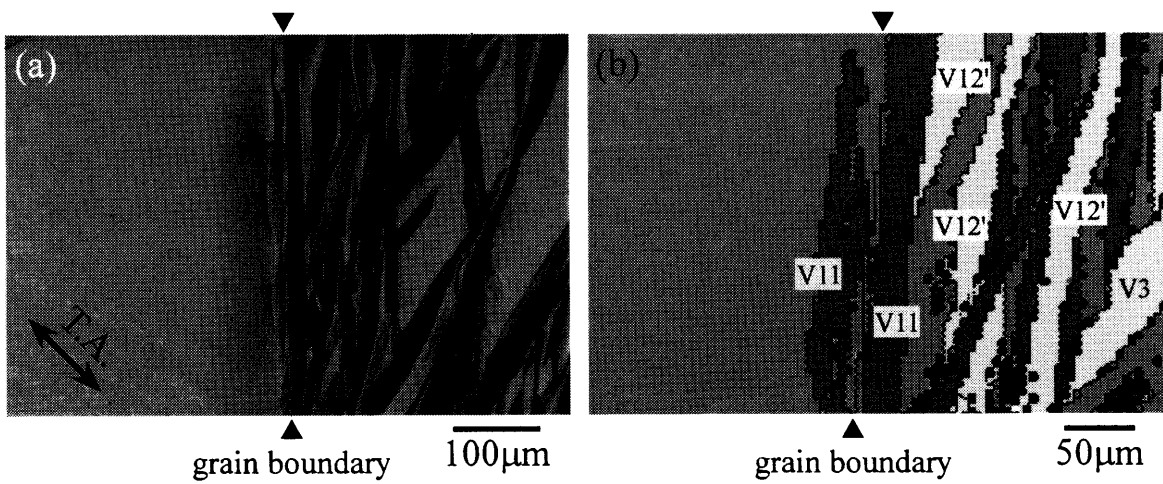


Fig.5-10 Optical micrograph (a) and orientation image (b) of EBSD analysis for martensites induced by tensile stress at $\phi=45^\circ$ in the vicinity of the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt boundary.

体積率が異なる非対称な組織も観察された。図(a)は光学顕微鏡組織、(b)は EBSD 法による Orientation image である。M 晶組織は粒界に対して非対称であるが、粒界近傍では粒界面に対して晶癖面が平行なバリエント V11 が選択され、さらに等価なバリエントが粒界にて隣接し、V11 の C-N が観察された。また、粒界から離れた領域では、多くの γ 母相が残留した。特に、成分結晶 A(粒界左側)では、粒界で優先核生成した M 晶以外の M 晶は観察されなかった。

このように、傾角粒界近傍の応力誘起 M 変態では、その応力負荷方向に依存せず、晶癖面が粒界面に対して平行関係に近いバリエントが選択された。さらに等価なバリエントが粒界にて隣接して生成する、いわゆる C-N が必ず認められた。応力を負荷しているにも関わらず、M 晶の組織、バリエント選択には、粒界性格の影響が強く反映された。一方、 σ_M は応力負荷方向に依存し、顕著に変化した。

5-4 考察

本研究により、Fe-Ni 双結晶における応力誘起 M 変態挙動は、粒界性格の影響が非常に強く反映されることが明らかとなった。また、その粒界性格と負荷応力の重畳効果により、双結晶では、様々な M 変態挙動が引き起こされた。本節では、 σ_M 、応力負荷による M 晶の組織変化、バリエント選択など各変態挙動について系統的に考察する。

5-4-1 応力誘起変態挙動からみた粒界における優先核生成

Fe-Ni 単結晶、双結晶の応力誘起 M 変態挙動は、粒界性格の影響を強く反映した。特に傾角粒界における C-N は重要な役割を果たしていると考えられる。そこで、応力誘起 M 変態で得られた結果から、この C-N について再び考察する。Fig.5-11 は、Fig.5-4 に示した単結晶、傾角粒界双結晶における $\sigma_M - T$ 関係の一部である。熱誘起 M 変態では、傾角粒界双結晶が単結晶に比べ 50K 以上高い M_s 点を示した。この M_s 点変化を応力負荷によって生じさせるための応力レベルを、単結晶の $\sigma_M - T$ 関係を用いて見積もった。 M_s 点を 50K 程度上昇させるためには、約 250MPa の負荷応力が必要であることがわかる。これは、非常に高い応力レベルであり、傾角粒界双結晶における M_s 点の上昇が、粒界に存在する内部応力などに起因した現象ではないことを示唆する。つまり、第 3 章で述べたような、粒界そのものに起因する intrinsic なメカニズムにより生じているものと考えられる。

熱誘起 M 変態では、粒界近傍でレンズ状 M 晶の C-N が認められた。さらに、応力誘起変態では、レンズ状 M 晶に加え、Fig.5-12 に示すような、形態の異なる M 晶の生成が観察された。なお、図(b)の矢印で指す M 晶は、図(a)で示す M 晶と形態は同じであるがサイズが異なる。応力負荷により M 晶の形態が変化した結果、M 晶が粒界で完全に連結していることが明確に観察できた。また、形態の異なる M 晶が粒界にて隣接することはなく、常

に粒界に対して対称の M 晶組織を呈した。Fig.5-12 に示した M 晶の C-N は、粒界面と晶癖面の相対関係により特定のバリエントが粒界近傍で選択され、偶然、等価なバリエントが粒界にて隣接し、結果として粒界における変態歪の連続性が維持されているように見えたのではないことを強く示唆する。また、その M 晶組織は、バリエント選択よりも粒界における変態歪の連続性が重要であることを意味する。

このように、応力誘起変態挙動で得られた実験結果から、第 3 章で述べた C-N の特徴をさらに明確に捉えることができた。また、粒界における歪の連続性が重要な役割を果たし、C-N が極めて本質的な現象であることが明らかとなった。

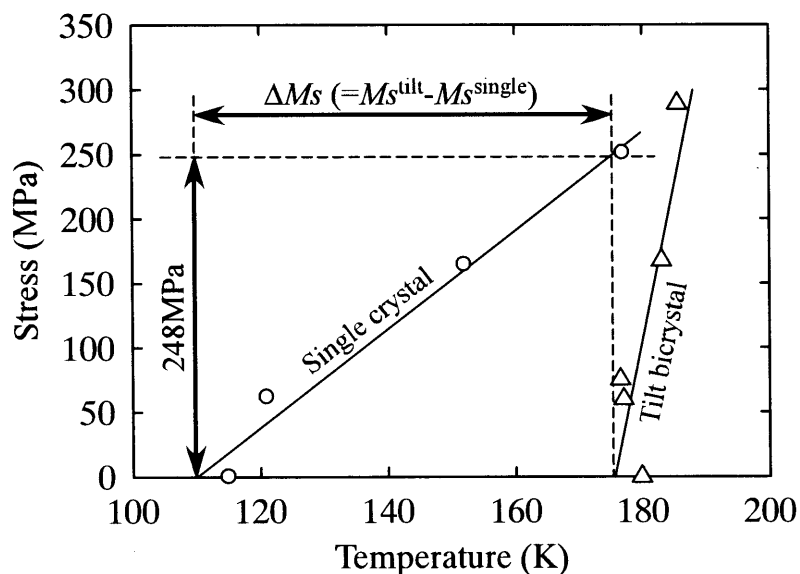


Fig.5-11 Change in martensite-start stress (σ_M) in Fe-Ni single crystals (O) and bicrystals with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt boundary (Δ) as a function of temperature. The necessary stress producing the difference of M_s between single crystal and bicrystal with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt boundary is estimated from the $\sigma_M - T$ relation in single crystals.

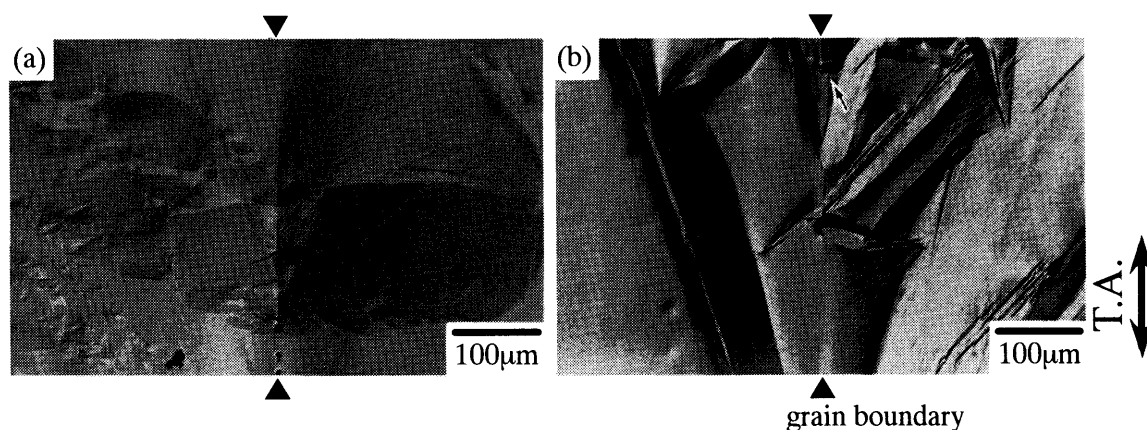


Fig.5-12 Optical micrographs of stress induced martensites in the vicinity of the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt boundary. Both micrograph (a) and (b) show similar morphology though the size of martensites is different.

5-4-2 マルテンサイト組織に及ぼす応力の影響

90°<211>対称傾角粒界双結晶の $\sigma_M - T$ 関係が単結晶のそれに比べ高温側へシフトしていたこと、また、粒界を起点とした特徴的な応力誘起 M 晶組織の形成は、傾角粒界が応力負荷条件下においても、M 変態の優先核生成サイトとして働いたことを示している。傾角粒界双結晶では、応力負荷により粒界近傍で生成する M 晶の形態が大きく変化することはなかったが、応力誘起 M 晶は、熱誘起 M 変態のそれに比べ、顕著に粗大化していた。これは、負荷応力が M 変態を効果的に助長していることを意味する。また、熱誘起ならびに応力誘起 M 変態で均一核生成を示す単結晶においても、応力を負荷することで M 晶は粗大化した。よって、応力負荷は、M 晶の組織形態に依らず M 晶の生成を助長するといえる。

一方、ねじり粒界双結晶では、応力負荷によって組織が劇的に変化した。熱誘起変態では、ねじり粒界が本質的に M 変態の優先核生成サイトとして働かないため、単結晶と同様の均一核生成を示した。それに対して、応力誘起変態では、ねじり粒界を起点とした粗大な M 晶が生成し、多量の γ 相が残留した。粒界における M 変態の優先核生成を支配する変態歪の粒界適合性などの粒界性格は、応力の負荷により変化しない。よって、ねじり粒界は、応力負荷時に応力集中を引き起こす一種の格子欠陥として働き、M 晶の不均一核生成を誘発したものと思われる。このように、ねじり粒界双結晶は、優先的核生成サイトを含まない単結晶のように振る舞う場合、M 晶の核生成サイトとなる格子欠陥を含む多結晶のように振舞う場合があると考えられる。その結果、単結晶と傾角粒界双結晶の $\sigma_M - T$ 関係の中間領域で、最初に生成した M 晶の核生成サイトに依存し、ねじり粒界双結晶の σ_M は大きなばらつきを示したと考えられる。

このように、存在する結晶粒界が本質的に優先核生成サイトとして働く場合、働かない場合、どちらにおいても応力負荷は粒界における M 晶の核生成を助長した。また、粒界性格は、負荷応力と強い相互作用を示すことが明らかとなった。

5-4-3 バリエーション選択における粒界と応力の重畳効果

M 変態挙動は、負荷応力、磁場など外的因子の影響を強く受ける^[1・20]。特に、一軸応力の負荷は、 M_s 点を変化させるだけではなく、特定のバリエーションの生成を助長することが知られている^[14・20]。ここで、バリエーション選択に及ぼす負荷応力の効果を定量的に評価する代表的なモデルを紹介する。

第 2 章で述べた通り、現象論によると M 変態の全形状変形は、格子変形、格子不変変形、回転から成り立っている。その中で、負荷した応力が、

- ① 全形状変形に寄与する
- ② 格子変形のみ寄与する

というモデルが提唱されている。また、負荷応力が核生成説の 1 つである

③ 二重せん断機構の各せん断変形に寄与するというモデルもある。以下にその詳細を記す。

① 負荷した応力が全形状変形に寄与する；形状変形モデル

Patel と Cohen^[1]は、単軸負荷応力(σ)による M 相を形成する機械的仕事量が、M 相の形成を助長する駆動力(U)になると考え、これを次式で表現した。

$$U = \tau^d \gamma + \sigma^p \varepsilon \quad (5.1)$$

ここで、 τ^d は形状歪せん断成分方向のせん断応力、 γ は形状歪のせん断成分、 σ^p は晶癖面法線方向の応力、 ε は形状歪の晶癖面法線方向の膨張・収縮成分である。

これを Fig.5-13 で定義した M 相の形状変形と負荷応力の幾何学関係に基づき、M 相の形成を助長する駆動力(U)を負荷応力(σ)に対する割合で表現すると次式となる。

$$U / \sigma = \gamma \cos \theta \cdot \cos \lambda + \varepsilon \cos^2 \theta \quad (5.2)$$

ここで、 θ は晶癖面法線と応力軸のなす角、 λ は形状変形方向と応力軸のなす角である。

応力負荷は (U / σ) 値が正で大きな値を示すバリエントに対して効果的に寄与し、そのバリエントの生成が助長されると考えられる。

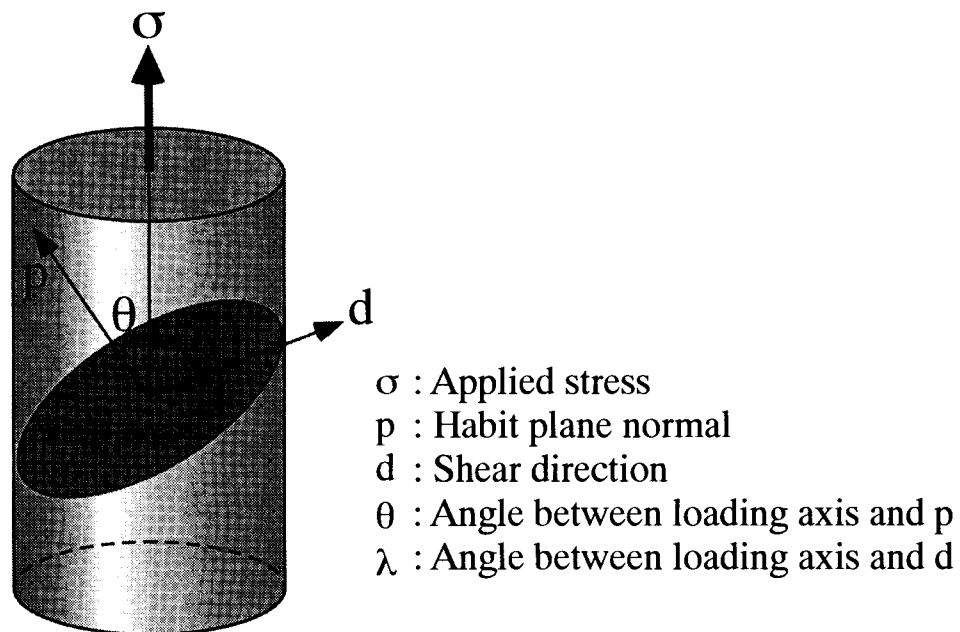


Fig.5-13 Relationship between applied stress and shear deformation of martensite.

② 負荷した応力が格子変形に寄与する；格子変形モデル

Olson と Jesser^[20]は、stress free の FCC 球体が BCC 回転楕円体へ変態する際に発生する変態歪 e_{ij}^T に対する負荷応力の寄与の大きさを Eshelby 理論^[23]に基づく E_{int} (effective interaction energy) を求め評価した。

$$E_{int} = -\int_V p_{ij}^A e_{ij}^T dV \quad (5.3)$$

ここで、 p_{ij}^A は応力成分、 e_{ij}^T は変態歪成分、 V は変態核の体積である。

また、応力負荷時の変態の駆動力 $\Delta G'$ は、応力無負荷時のそれ ΔG を用いて次式で表される。

$$\Delta G' = \Delta G + E_{int} \quad (5.4)$$

E_{int} が負の場合、変態核の生成が助長されると考える。

一方、FCC→BCC の Bain 変形は、Fig.5-14 に示す FCC 直交座標系(x, y, z)において、各座標軸に沿った歪成分 ϵ_{xx} 、 ϵ_{yy} 、 ϵ_{zz} で表現できる。また、荷重軸と各座標軸のなす角をそれぞれ θ_x 、 θ_y 、 θ_z とすると E_{int} は次式となる。ここで、バリエーション選択に及ぼす負荷応力の寄与を表すパラメータを統一するため、M の形成を助長する駆動力 (E_{int}) を負荷応力(σ)に対する割合で表現し、 E_{int} を U で置換した。

$$(U/\sigma)_{LD} = \epsilon_{xx} \cos \theta_x + \epsilon_{yy} \cos \theta_y + \epsilon_{zz} \cos \theta_z \quad (5.5)$$

なお、LD は lattice deformation を意味し、形状変形モデルによるパラメータと区別するため記した。

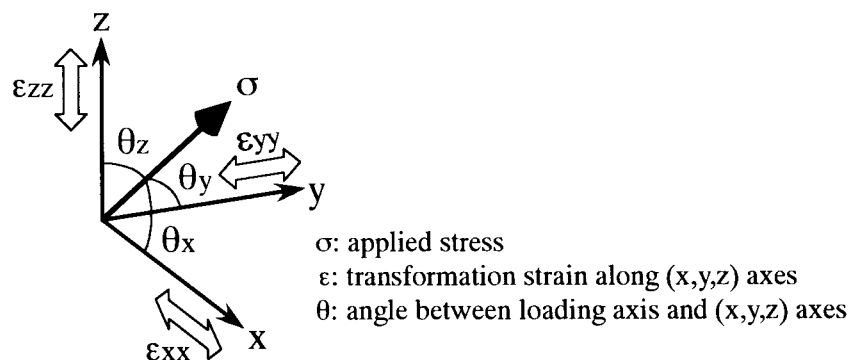


Fig.5-14 Relationship between applied stress and transformation strain components in lattice deformation model.

③ 負荷した応力が二重せん断説の各せん断変形に寄与する

Borgers と Burgers^[24]は、核生成説の 1 つである二重せん断説(double shear mechanism)を提唱した。FCC 母相中のある $\{111\}_\gamma$ 面上で $a_\gamma/18 \langle 112 \rangle_\gamma$ のせん断が生じ、さらに他の $\{111\}_\gamma$ 面上で $a_\gamma/12 \langle 112 \rangle_\gamma$ のせん断が生じることで、FCC 格子が BCC 格子になるという説である。この異なる 2 つのすべり系に対する Schmid factor を求めることにより、核生成に対する応力負荷の効果を評価するのがこのモデルである。核生成メカニズムは多くの研究者によって注目された^[25]が、2 つのせん断が、ある一定の関係にあるため、これらのすべり系を同時に活性化させる荷重軸方位は非常に限定されるため、このモデルを適応した例は少ない。

一方、全形状変形がせん断変形に近い熱弾性型 M 変態では、その変形に対する Schmid factor を求め、バリエーション選択性を整理する場合がある^[17]。Schmid factor を求める点で類似しているが、本質的には①負荷応力が全形状変形に寄与するというモデルに等価である。

モデル③は上述した理由により適用例が非常に少ないので、本研究では取り扱わず、モデル①②を本研究に適用した。

まず、形状変形モデルに従い、式(5.2)より 24 通りの晶癖面バリエーションに対する (U/σ) 値を求めた。その結果を Table5-2 に示す。この計算には Table2-2 で示した結晶学的パラメータを用いた。ここで形状変形モデルからは、引張応力の負荷により、この (U/σ) 値が正で大きな値を有するバリエーションの生成が助長される。

M 変態挙動に及ぼす粒界性格と負荷応力の効果を分離するため、粒界のタイプを変化させ、応力負荷方向を一定とした場合のバリエーション選択性に注目した。それは $90^\circ \langle 211 \rangle$ 傾角粒界、 $90^\circ \{211\}$ ねじり粒界双結晶に対し、 $\phi=0^\circ$ の引張応力で M 変態を誘起した場合のバリエーション選択性に相当する。ねじり粒界双結晶の応力誘起変態では、V5、V8' のバリエーションが観察され、それらバリエーションの (U/σ) 値はそれぞれ、0.0729、0.0922 であり、正で大きな値を示した。第 3 章で述べたように、熱誘起 M 変態では、晶癖面が粒界面に対して平行関係に近いバリエーションが粒界近傍では選択される。しかしながら、ねじり粒界では、いずれのバリエーションが隣接しても、粒界にて形状歪の連続性が維持されないため、バリエーション選択に及ぼす粒界の効果はそれほど強くないと考えられる。よって、応力誘起変態において、ねじり粒界は一種の応力集中サイトとしてのみ働き、バリエーション選択には粒界性格よりも負荷応力の効果が強く反映されたと考えられる。

一方、対称傾角粒界双結晶では、V3'、V11、V12 のバリエーションが選択されていた。その中で V3'、V12 の (U/σ) 値はそれぞれ、0.101、0.100 であり、正の大きな値を示した。それらバリエーションの生成は熱誘起 M 変態で認められなかったため V3'、V12 は、負荷した応

Table5-2 Contribution of applied stress to work done for phase transformation from austenite to martensite using (U/σ) values.

Variant notation	U/σ value			
	$\phi = 0^\circ$	$\phi = 45^\circ$		$\phi = 90^\circ$
	Crystal A or B	Crystal A	Crystal B	Crystal A or B
V1	-0.0977	-0.0232	0.0248	0.1003
V1'	-0.0637	-0.0232	-0.0246	0.0159
V2	0.0787	-0.0232	0.0604	-0.0397
V2'	-0.0397	-0.0232	0.0604	0.0787
V3	0.0159	-0.0232	-0.0246	-0.0637
V3'	0.100	-0.0232	0.0248	-0.0977
V4	-0.103	-0.0022	0.0003	0.1009
V4'	-0.0745	0.0183	-0.0799	0.0108
V5	0.0729	0.0183	0.0535	-0.0004
V5'	-0.0430	-0.0022	0.0535	0.0954
V6	0.00374	0.0300	-0.0799	-0.0559
V6'	0.0913	0.0300	0.0003	-0.0616
V7	-0.0468	-0.0022	-0.0246	0.0190
V7'	-0.0577	0.0183	0.0248	0.1009
V8	-0.00113	0.0300	0.0604	0.0922
V8'	0.0922	0.0300	0.0604	-0.0011
V9	0.101	0.0183	0.0248	-0.0577
V9'	0.0190	-0.0022	-0.0246	-0.0463
V10	-0.0599	0.0300	-0.0799	0.0037
V10'	-0.0616	0.0300	0.0003	0.0913
V11	-0.0004	0.0183	0.0535	0.0729
V11'	0.0954	-0.0022	0.0535	-0.0430
V12	0.101	-0.0022	0.0003	-0.1028
V12'	0.0108	0.0183	-0.0799	-0.0745

力によって誘起されたといえる。しかしながら、これらバリエントの起点は粒界面上で完全に一致していることから、負荷応力の効果のみを反映したバリエント選択ではないと考えられる。対称傾角粒界は、等価なバリエントが粒界にて隣接した場合、粒界適合性が満足される。一見、異なるバリエントが粒界で隣接していることから、粒界適合性を満足していないように思われる。しかしながら、両バリエントは、Bain グループに分類すると同じ G3 に属する。すなわち、Bain グループとしての粒界適合性は満足していることになる。よって、ねじり粒界のように応力集中サイトとしてのみ働いたわけではなく、粒界性格の影響もバリエント選択に反映されていたといえる。また、格子変形モデルに基づき、各グループに対する応力の寄与も算出した。その結果を Table5-3 に示す。この $(U/\sigma)_{LD}$ から G3 が応力負荷によって助長されることがわかり、先に述べた形状変形モデルから得られる結果と矛盾する点はない。このように、これらの結果は古林^[26]も指摘しているように、M 変態をすべて晶癖面バリエントに細分化し扱うのではなく、Bain グループに分類し扱うことも重要であることを示唆している。また、対称傾角粒界近傍では、正で大きな (U/σ) 値を有するバリエントに加え、熱誘起変態で認められたバリエント V11 の生成も常に観察された。そのバリエントの (U/σ) 値は、-0.0004 であり負の値を示す。形状変形モデルの概

Table5-3 $(U/\sigma)_{LD}$ values for each Bain group based on the lattice deformation model. $\sigma // \langle 941 \rangle$.

Bain group	$(U/\sigma)_{LD}$
G1	-0.115
G2	0.0530
G3	0.153

念からは、そのような負の (U/σ) 値を有するバリエントは応力負荷により、その生成が抑制される。それにも関わらず、傾角粒界近傍では、晶癖面が粒界面に対して平行関係に近いバリエントによる C-N が認められた。さらに、傾角粒界に対する応力負荷方向を変化させた場合も、その粒界性格によって選択されるバリエントによる C-N が必ず生じた。このように、傾角粒界近傍のバリエント選択性には、晶癖面と粒界面の関係、ならびに粒界における歪適合性の影響が非常に強く現れ、応力負荷条件下においても、粒界の M 変態挙動は、その強い粒界性格依存性に支配されることが明らかとなった。

以上述べたように、応力負荷条件下における M 変態について、粒界近傍のバリエント選択性を粒界性格の影響と負荷応力の効果として分離し、理解することができた。

5-4-4 双結晶の変態開始応力

σ_M 、M 晶の組織、バリエント選択などの応力誘起変態挙動は、結晶のタイプに強く依存した。また、荷重軸が等価であったとしても $\sigma_M - T$ 関係は粒界・粒界のタイプに依存して変化した (**Fig.5-4**)。ここで、Fe-Ni 単結晶、ねじり粒界双結晶、傾角粒界双結晶における $\sigma_M - T$ 関係の勾配を最小二乗法で求めた結果を **Table5-4** に示す。ただし、 γ 相弾性限内で M 変態が誘起された場合のみを対象とした。また、Fe-Ni 系合金の多結晶における結果 [27,28] も同時に示した。傾角粒界双結晶の $(d\sigma_M / dT)$ 値が、他の結晶に比べ極端に大きな値を示した。また、傾角粒界双結晶では、粒界に対する応力負荷方向 (ϕ) に依存し、 $\sigma_M - T$ 関係が顕著に変化した。応力誘起 M 変態が生じる温度域の一定温度条件下では、 σ_M が ϕ に依存し次の関係を示した。

$$\sigma_M (at \phi = 0^\circ) \gg \sigma_M (at \phi = 45^\circ) > \sigma_M (at \phi = 90^\circ) \quad at \ constant \ T \quad (5.6)$$

このように σ_M は ϕ に依存して変化した。一方、粒界近傍で選択されるバリエントは、 ϕ に依存せず晶癖面が粒界面に対して平行関係に近い V11 あるいは V2' が必ず選択され、粒界性格の影響が強く反映された。傾角粒界双結晶の応力誘起変態では、傾角粒界にて M 晶が優先的核生成するので、試料全体の M 変態開始は、その M 晶の核生成に支配される。

Table5-4 The $(d\sigma_M/dT)$ values for Fe-Ni single crystals, bicrystals and polycrystals.

Type of crystal	$d\sigma_M/dT$	Remarks
Single crystal	3.8	Present study
Twist bicrystal	4.6 - 12	Present study
Tilt bicrystal	23	Present study
Polycrystal	6.3	Fe-31.72Ni, $M_s+5K \sim$ ^(*)
Polycrystal	8.1	Fe-25.3Ni-0.65C ^(**)

(*) Hosoi *et al.* [27]

(**) Onodera *et al.* [28]

従って、 $\sigma_M - T$ 関係の変化は粒界における優先核生成に支配されているといえる。

一般的に、 M_s 点に及ぼす外部応力の影響は Clausius-Clapeyron の式あるいはそれを拡張した式で記述されてきた^[29,30]。Fig.5-15 は、母相と M 相の自由エネルギーの温度依存性と M 変態の駆動力の関係を示す模式図である。M 変態は、熱力学的平衡温度(T_0)で起こるのではなく、変態に必要な駆動力($\Delta G(M_s)$)を得るための過冷が必要である。また、熱力学的な観点からも、応力は温度と同様の熱力学的変数の 1 つであるので、応力負荷で M 変態を誘起できる。つまり M_s 点以上の温度でも、冷却による化学自由エネルギー変化で不足している駆動力を機械的駆動力(W)で補うことが可能である。M 変態を誘起するために必

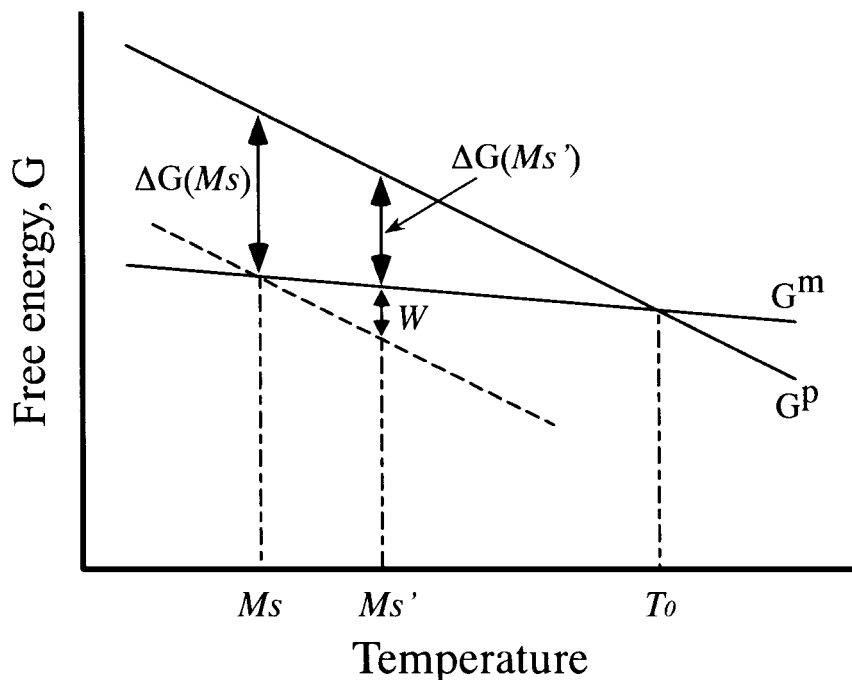


Fig.5-15 Temperature dependence of free energy for parent phase (G^P) and martensite (G^M). $\Delta G(M_s)$ indicates the driving force of martensitic transformation and T_0 the equilibrium temperature of both phase. $\Delta G(M_s')$ indicates the driving force above M_s and W the driving force by external factor except for temperature.

要な駆動力は次式で表すことができる。

$$\Delta G^M(x, Ms) = \Delta G^{ch}(x, T) + W \quad (5.7)$$

ここで、 $\Delta G^M(x, Ms)$ は応力無負荷時の M_s 点における化学駆動力、 $\Delta G^{ch}(x, T)$ は温度(T)における化学駆動力、 W は機械的駆動力である。また、 $\Delta G^M(x, T)$ と $\Delta G^{ch}(x, T)$ はNiモル濃度(x)と温度(T)の関数として次式で与えられる^[31]。

$$\begin{aligned} \Delta G^{ch}(x, T) = & (1-x)(1202 - 2.63 \times 10^{-3} T^2 + 1.54 \times 10^{-6} T^3) \\ & + x(-3700 + 7.09 \times 10^{-4} T^2 + 3.91 \times 10^{-7} T^3) \\ & + x(1-x)\{3600 + 0.58T(1 - \ln T)\} \times 4.2 \quad (\text{J/mol}) \end{aligned} \quad (5.8)$$

機械的駆動力 W は、 M の形成を助長する駆動力(U)に比例していると考えられるので、次式で表すことができる。

$$W = b \cdot (U / \sigma) \cdot \sigma \quad (5.9)$$

ここで、 b はモル体積に関連する定数である。このように、式(5.7)における W 項は、 σ と (U / σ) 値の関数として表すことができたので、応力負荷時の各バリエント形成に対する機械的駆動力は容易に求めることができる。そこで、式(5.9)を式(5.7)に代入すると、外部応力は次式で表される。

$$\sigma_M^{single} = \frac{\Delta G^M(x, Ms^{single}) - \Delta G^{ch}(x, T)}{b \cdot (U / \sigma)} \quad (5.10)$$

ここで、 σ_M^{single} と Ms^{single} はそれぞれ単結晶における M 変態開始応力、 M 変態開始温度である。このように、 σ_M^{single} は T 、 b 、 (U / σ) 値の関数として表すことができた。**Fig5-6(a)(b)**で示したように、Fe-Ni単結晶の応力誘起 M 変態ではすべてのバリエントの生成が観察されたが、応力を負荷することにより、正で大きな (U / σ) 値を有するバリエントの生成が最初に引き起こされたと考えるのが妥当である。その M 晶の形成がトリガーとなり、周囲で様々なバリエントが連鎖的に誘起されたと考えられる。よって、式(5.10)の (U / σ) 項には、0.101(V9 or V12)を代入することができる。この仮定は、PatelとCohen^[1]によって提唱された形状変形モデルの概念と矛盾しない。また、細井ら^[27]は、Fe-Ni-C合金の応力誘起変態における $\sigma_M - T$ 関係の勾配、 $(d\sigma_M / dT)$ 値について、形状変形モデルを用いて考察した。

その結果、 M_s 点直上の温度域では、 $(d\sigma_M/dT)$ の理論計算値と実験値は良い一致を示すと報告した。ここで、式(5.10)で与えられる理論的な $\sigma_M - T$ 関係と Fig.5-4 に示した実測 $\sigma_M - T$ 関係を比較した。定数 b を10.5とすると、式(5.10)が実測 $\sigma_M - T$ 関係を精度よく再現した。

熱誘起変態ならびに応力誘起変態において、傾角粒界近傍では必ず特定のバリエーションによるC-Nが生じた。第3章では、このC-Nにより傾角粒界双結晶の M_s 点が単結晶に比べ上昇したと結論づけた。これは、M変態開始に必要な駆動力が単結晶と傾角粒界双結晶の間で異なっていることを意味する。その駆動力の差は、傾角粒界で認められるC-Nに起因していることは疑う余地がなく、C-Nが生じることで ΔG^{coop} だけ変態に必要な駆動力が減少したといえる。よって、 ΔG^{coop} は次式で示すように、単結晶と傾角粒界双結晶の M_s 点の差から見積もることができる。

$$\Delta G^{coop} = \Delta G^{ch}(x, M_s^{single}) - \Delta G^{ch}(x, M_s^{tilt}) \quad (5.11)$$

ここで、 M_s^{single} 、 M_s^{tilt} は、それぞれ単結晶、傾角粒界双結晶の実測した M_s 点である。Fig.5-16は、KaufmanとCohenが報告したFe-Ni合金のM変態に必要な化学駆動力を温度の関数として示している。また、実測した単結晶と傾角粒界双結晶の M_s 点も示した。

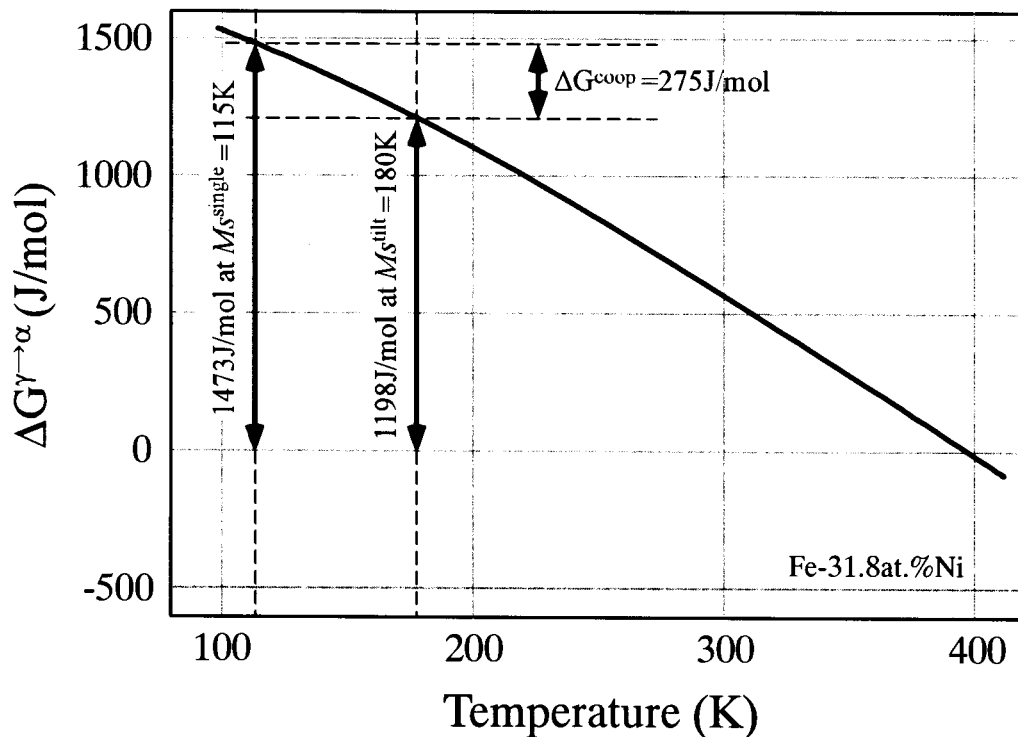


Fig.5-16 Temperature dependence of the driving force for martensitic transformation, ΔG calculated by Kaufman and Cohen^[31] in Fe-Ni binary system. The calculated values of ΔG at measured M_s of single crystal and bicrystal with the tilt boundary are shown.

この場合、 $\Delta G^{coop} = 275(\text{J/mol})$ と見積もられた。これに類似した考察を第3章でも行ったが、弾性定数の温度依存性^[32]や変態核の周囲に生じる塑性変形などは考慮していない。それらの効果を考慮して歪エネルギーを計算することは理想的であるが非常に複雑である。そこで、本項では、実測した M_s 点から、 ΔG^{coop} を算出した値を用いた。式(5.11)を式(5.10)に代入すると、傾角粒界双結晶の理論的なM変態開始応力 σ_M^{tilt} は次式で表わされる。

$$\sigma_M^{tilt} = \frac{\Delta G^M(x, M_s^{single}) - \Delta G^{ch}(x, T) - \Delta G^{coop}}{b \cdot (U/\sigma)} \quad (5.12)$$

傾角粒界近傍では、特定のバリエントによるC-Nが必ず優先的に生じ、その形成が傾角粒界双結晶の σ_M^{tilt} を決定していると考えられる。よって、式(5.12)の (U/σ) 項は粒界にて優先核生成するバリエントに対する値を用いる。傾角粒界近傍では、応力負荷方向に依らず、必ずV11、V2'のバリエントが選択され、それらバリエントに対する (U/σ) 値は、応力負荷方向 ϕ に依存し次のように変化した。例としてV11に対する (U/σ) 値の ϕ 依存性を示す。

$$-0.0004 (\phi = 0^\circ) \rightarrow 0.0535 (\phi = 45^\circ) \rightarrow 0.0729 (\phi = 90^\circ) \quad \text{for V11} \quad (5.13)$$

$\phi=0^\circ$ では、負の (U/σ) 値を示した。これは、負荷応力がそのバリエントの形成を抑制することに相当するが、ここでは $(U/\sigma)=0$ とみなす。一方、 $\phi=45^\circ$ では、双結晶の各成分結晶に対する荷重軸が異なるため、両成分結晶で (U/σ) 値が異なる。この場合、大きな (U/σ) 値を有するバリエントの形成がC-Nを誘発すると考え、その値を用いる。

このような粒界で優先核生成するバリエントV11、V2'に対する (U/σ) 値を式(5.12)に代入し、応力負荷方向に依存した傾角粒界双結晶の理論的な $\sigma_M - T$ 関係を求めた。Fig.5-17に、理論的に求めた $\sigma_M - T$ 関係と実験によって得られた結果を同時に示す。理論的に求めた $\sigma_M - T$ 関係は、 $\phi=45^\circ, 90^\circ$ で認められた放物線状の $\sigma_M - T$ 関係は再現できなかったものの、応力負荷方向に依存した σ_M の相対関係、応力レベルなど、実験結果を良く再現していると思われる。

このように、双結晶の $\sigma_M - T$ 関係は、粒界で優先核生成するM相に対する負荷応力の寄与の大きさに支配されているといえ、本研究により、粒界における優先核生成と負荷応力の相互作用を明瞭に解明することができた。

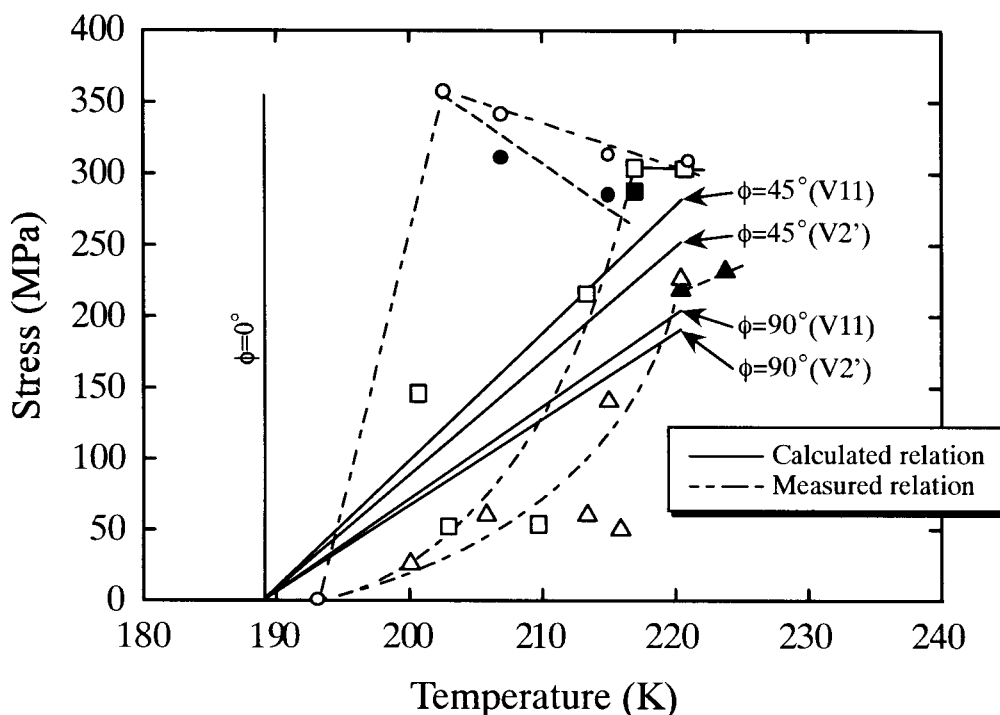


Fig.5-17 Calculated and measured image for martensite-start stress (σ_M)-temperature relations in Fe-Ni bicrystals with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt boundary for $\phi=0, 45$ and 90° . Measured values for $\phi=0, 45$ and 90° are represented by the symbols (○), (□) and (△), respectively. Solid marks indicate yield stress ($\sigma_{0.2}$).

5-5 結言

$90^\circ\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界、 $90^\circ\{211\}$ ねじり粒界を含む Fe-32at.%Ni 合金双結晶を用いて、 σ_M 、M 晶の組織ならびにバリエント選択に注目し、粒界における不均一核生成に対する負荷応力の効果について検討した。得られた主要な知見を以下に列記する。

- (1) 応力誘起 M 変態における、 σ_M 、M 晶の組織ならびにバリエント選択は、粒界のタイプに強く依存した。
- (2) 応力の負荷は、 $90^\circ\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界、 $90^\circ\{211\}$ ねじり粒界における核生成を助長した。
- (3) $\sigma_M - T$ 関係にも強い粒界・粒界性格依存性が認められた。傾角粒界双結晶の ($d\sigma_M / dT$) 値は、単結晶のそれに比べ非常に大きな値を示した。ねじり粒界双結晶の σ_M は、単結晶、傾角粒界双結晶の $\sigma_M - T$ 関係の間で大きなばらつきを示した。その σ_M のばらつきは、核生成サイトに起因するものであると結論づけた。
- (4) $90^\circ\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界近傍のバリエントの選択性は、応力負荷の影響をほとんど受けなかった。応力負荷条件下においても、晶癖面が粒界面に対して平行関係に近いバリエントが選択され、さらに粒界にて等価なバリエントが隣接して生成する C-N が認められた。それに対して、ねじり粒界近傍のバリエント選択性は、粒界性格より負荷応力の効果が強く反映され、正で大きな (U / σ) 値を有するバリエントが選択された。

- (5) $90^\circ\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界双結晶の σ_M は粒界面に対する応力負荷方向(ϕ)に強く依存し変化した。応力誘起変態が生じる温度域において、 $\phi=0^\circ$ の σ_M は、 $\phi=45^\circ$ 、 90° のそれに比べ、顕著に高い値を示した。この σ_M の変化は、傾角粒界における優先核生成とそれに対する負荷応力の重畳効果によると結論づけた。
- (6) $90^\circ\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界双結晶の $\sigma_M - T$ 関係は、粒界によって選択されるバリエーションに対する負荷応力の寄与、すなわち負荷した応力が粒界におけるC-Nに与える変態の機械的駆動力を考慮することによって、理論的に再現できた。

◇ 参考文献

- [1] Patel, J. R. and Cohen, M., *Acta Metall.*, 1953, 1, 531.
- [2] Machlin, E. S. and Weinig, S., *Acta Metall.*, 1953, 1, 480.
- [3] Goodchild, D., Roberts, W. T. and Wilson, D. V., *Acta Metall.*, 1970, 18, 1137.
- [4] Richeman, R. H. and Bolling, G. F., *Metal. Trans.*, 1971, 2, 2451.
- [5] Olson, G. B. and Cohen, M., *J. less-common Metals*, 1972, 28, 107.
- [6] Meyers, M. A. and Guimarães, J. R. C., *Mater. Sci. Engng*, 1976, 24, 289.
- [7] Chang, S. N. and Meyers, M. A., *Acta Metall.*, 1988, 36, 1085.
- [8] Kakeshita, T., Shimizu, K., Funada, S. and Date, M., *Acta Metall.*, 1985, 33, 1381.
- [9] Kakeshita, T., Yoshimura, Y., Shimizu, K., Endo, S., Akahama, Y. and Fujita, F. E., *Mater. Trans. JIM*, 1988, 29, 781.
- [10] Kakeshita, T., Shimizu, K., Tanaka, R., Nakamichi, S., Endo, S. and Ono, F., *Mater. Trans., JIM*, 1991, 32, 1115.
- [11] Otsuka, K., Sakamoto, H. and Shimizu, K., *Acta Metall.*, 1979, 27, 585.
- [12] Satyanaryan, K. R., Elias, W. and Midownik, A. P., *Acta Metall.*, 1968, 16, 877.
- [13] McReynolds, A. W., *J. Appl. Phys.*, 1949, 20, 896.
- [14] Buchheit, T. E., Kumpf, S. L. and Wert, J. A., *Acta Metall. Mater.*, 1995, 43, 4189.
- [15] Kato, M. and Mori, T., *Acta Metall.*, 1976, 24, 853.
- [16] Kato, M. and Mori, T., *Acta Metall.*, 1977, 25, 951.
- [17] Murakami, Y., Otsuka, K., Hanada, S. and Watanabe, S., *Mater. Sci. Engng.*, 1994, A189, 191.
- [18] Higo, Y., Lacroisey, F. and Mori, T., *Acta Metall.*, 1974, 22, 313.
- [19] Onodera, H., Oka, H. and Tamura, I., *J. Jpn. Inst. Metals*, 1978, 42, 898.
- [20] Olsen, G. H. and Jesser, W. A., *Acta Metall.*, 1971, 19, 1299.
- [21] Kakeshita, T., Watanabe, K., Tadaki, T. and Shimizu, K., *Trans. JIM*, 1982, 23, 535.

- [22] Zhang, X. M., Gautier, E. and Simon, A., *Acta Metall.*, 1989, 37, 487.
- [23] Eshelby, J., *Proc. R. Soc.*, 1957, A241, 376.
- [24] Borgers, A. J. and Burgers, W. G., *Acta Met.*, 1964, 12, 255.
- [25] Sato, A., Kasuga, H. and Mori, T., *Acta Metall.*, 1980, 28, 1223.
- [26] 古林栄一, *鉄と鋼*, 1985, 71, 91.
- [27] Hosoi, Y. and Kawakami, Y., *Iron and Steel*, 1963, 12, 1780.
- [28] 小野寺秀博, 岡弘, 田村今男, *日本金属学会誌*, 1978, 42, 898.
- [29] Ortin, J. and Planes, A., *Acta metal.*, 1989, 37, 1433.
- [30] Anderson, M., Stalmans, R. and Ågren, J., *Acta metal.*, 1998, 46, 3883.
- [31] Kaufman, L. and Cohen, M., *Trans. AIME*, 1956, 206, 1393.
- [32] Hausch, G. and Warlimont, H., *Acta Metall.*, 1973, 21, 401.

第6章 Fe-Ni 双結晶の逆変態挙動

6-1 緒言

粒界近傍のマルテンサイト(M)変態挙動の支配因子を解明するため、Fe-Ni 双結晶を用いて系統的な研究を行った。第3章では、M 変態挙動に及ぼす結晶粒界の影響について、第4、5章では、その粒界近傍の変態挙動に及ぼす外的因子の影響について考察した。粒界近傍では特徴的なバリエーション選択性が認められ、M 変態開始温度(M_s 点)、M 晶の形態は粒界・粒界性格の影響を強く反映し顕著に変化した。特に、対称傾角粒界では、等価なバリエーションが粒界を挟んで対称に隣接して生成する Cooperative nucleation(C-N)が必ず認められ、この特徴的な核生成様式が M_s 点の上昇に繋がることが明らかとなった。また、このC-Nは、予加工や負荷応力と相互作用し、様々なM 変態挙動を引き起こすことが見出された。このように、双結晶を用いた系統的な研究によりM 変態挙動の粒界性格依存性に関して多くの知見が得られた。しかしながら、実用的な観点からは、このM 変態挙動に加え、逆変態挙動も把握する必要があることはいうまでもない。

例えば、鉄鋼材料では、オーステナイト(γ)相とM相の相変態を利用し、結晶粒の微細化が図られてきた^[1,2]。超微細粒組織では、低角粒界の出現頻度が増す傾向が認められ、これはバリエーション選択の問題に起因していると考えられている^[3,4]。第3章で述べた通り、粒界近傍で生成するM相のバリエーションは、粒界によって非常に制限されることが明らかとなっている。M 変態と同様、M相から γ 相への逆変態においても、粒界性格が粒界近傍のバリエーション選択に影響を及ぼすことが予想される。超微細粒形成を初めとする精緻な組織制御の達成には、結晶粒界などの格子欠陥上に核生成する変態相のバリエーション選択性を逆変態においても十分に把握する必要がある。

一方、熱弾性型M 変態を示す多くの合金では、形状記憶効果や超弾性(変態擬弾性)が発現する。前者は、逆変態開始温度(A_s 点)以下の温度で任意に変形したとしても、これを逆変態終了温度(A_f 点)以上の温度に加熱すれば元の形状に戻る現象である。また、後者は、 A_f 点以上の適当な温度で変形すると、応力誘起M 変態が生じることでその変形を担い、応力を除荷すると逆変態が生じることで元の形状に戻る現象である。このような機能特性を向上させるためにも、M 変態挙動に加え、逆変態挙動を理解することが非常に重要である。

様々な金属材料における逆変態挙動は、M相と逆変態 γ 相の結晶学、速度論など様々な観点から考察されてきた^[5-12]。低炭素鋼等では、 $\alpha \leftrightarrow \gamma$ 変態によって形成される集合組織についての報告^[13,14]も非常に多い。また、 $M \leftrightarrow \gamma$ 変態による変態下部組織の変化や、それに伴う機械的特性の変化なども調べられてきた^[15,16]。しかしながら、変態核の核生成サイトである粒界、粒界近傍に着目し、逆変態挙動を系統的に整理した例は皆無である。そこで本研究では、粒界近傍のM 変態挙動に対して非常に多くの知見を得ることに成功したFe-Ni

双結晶を用いて、粒界近傍の逆変態挙動を調査した。本章では、逆変態挙動に及ぼす粒界・粒界性格の影響を、逆変態温度、逆変態 γ 相の組織、結晶学的特徴に注目して考察する。

6-2 実験方法

90°<211>対称傾角粒界、90°{211}ねじり粒界を有する Fe-32at.%Ni 双結晶を拡散接合法で作製した。試料形状は第 3 章の Fig.3-6 に示した通りである。その双結晶を 1K/min で冷却することにより M 変態を誘起した。なお、M 変態開始は冷却中の電気抵抗変化により検出し、M 変態直後に冷却を止め、速やかに室温まで試料温度を上昇させた。これを本実験の初期状態とした。

Fig.6-1 は電気抵抗測定における室温～873K の温度制御装置の外観を示す。試料は、図に示すような石英管内部で、873K まで 2K/min の昇温速度で加熱した。なお、加熱には電気炉を用いた。この加熱過程における試料の電気抵抗変化により逆変態開始(A_s 点)ならびに終了温度(A_f 点)を求めた。試料の温度は、試料近傍に位置したアルメルークロメル熱電対の熱起電力を測定し、その温度を試料温度とした。

室温～673K の加熱過程における表面組織変化は、M 変態によって生じた表面起伏を機械・電解研磨により除去した後、光学顕微鏡ならびに温度制御ステージ(INSTEC/STC200D, HCS400)を用いて逐次観察した。電気抵抗測定の結果から M 相が安定な 473K 以下の温度域では、10K/min で加熱し、それ以上の温度では、表面組織観察を容易にするため、昇温速度は、1K/min とした。

試料の加熱はすべてアルゴン雰囲気で行った。また、単結晶についても同様の試験を行い、双結晶の結果と比較した。試料作製、電気抵抗測定、組織観察、逆変態 γ 相の結晶方位解析等の詳細は、第 3 章 3-2 に示した通りである。

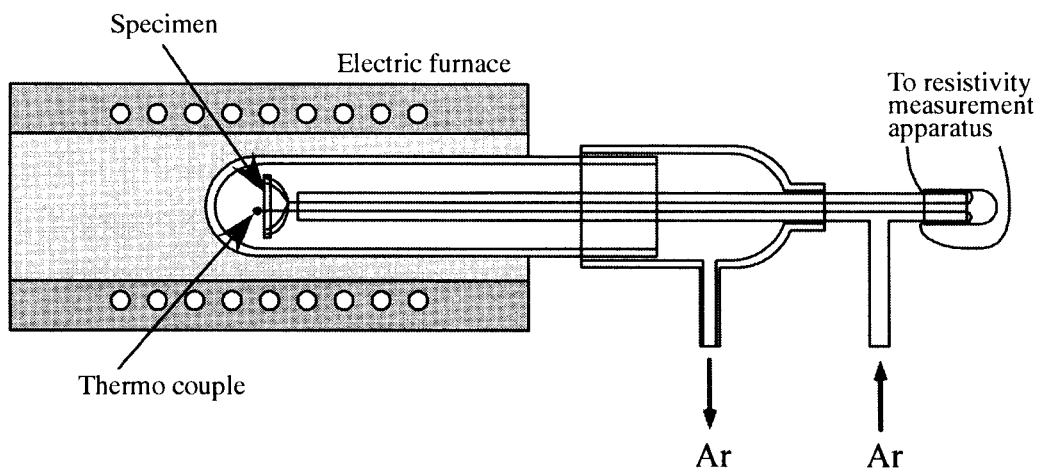


Fig.6-1 Schematic illustration of heating apparatus in electrical resistivity measurement.

6-3 実験結果

6-3-1 逆変態温度

Fe-Ni 単結晶、双結晶をそれぞれの M_s 点直下まで冷却し、熱誘起 M 変態を誘起した。この初期状態において、単結晶、ねじり粒界双結晶では微細な M 晶の均一核生成、傾角粒界では、粒界を起点とした粗大な M 晶が粒界に対して対称に隣接し生成する C-N が観察された。そのような試料を 2K/min で加熱し、M \rightarrow γ 逆変態を誘起した。逆変態温度を調べるため、その加熱過程の電気抵抗変化を測定した。Fig.6-2 は、Fe-Ni 単結晶、双結晶の加熱過程における電気抵抗変化を示している。いずれの結晶においても、温度上昇に伴い電気抵抗は直線的に上昇したが、600K 近傍でその勾配が変化した。さらに加熱すると、700K 近傍で再び電気抵抗曲線に変曲点が見られた。その後、773K までの加熱に対して電気抵抗は直線的に上昇した。この Fe-Ni 合金では、 γ 相の電気抵抗が M 相のそれより高いため、低温側(600K 近傍)で認められた電気抵抗曲線の変曲点は逆変態開始に、高温側(700K 近傍)で認められたそれは逆変態終了にそれぞれ対応する。このように、すべての結晶は、逆変態過程で認められる典型的な温度-電気抵抗曲線を示したが、それに現れる変曲点の位置は結晶に依存して変化した。Fig.6-3 に一般的な接線法による A_s 点、 A_f 点の定義を示す。この定義に基づき、Fig.6-2 に示した電気抵抗の温度依存性曲線から各結晶の A_s 点、 A_f 点を決定した。その結果を Fig.6-4 に示す。図中には、それぞれの結晶の M_s 点も同時に示した。逆変態温度は M_s 点と同様、結晶に依存して変化した。 M_s 点は、単結晶、ねじり粒界

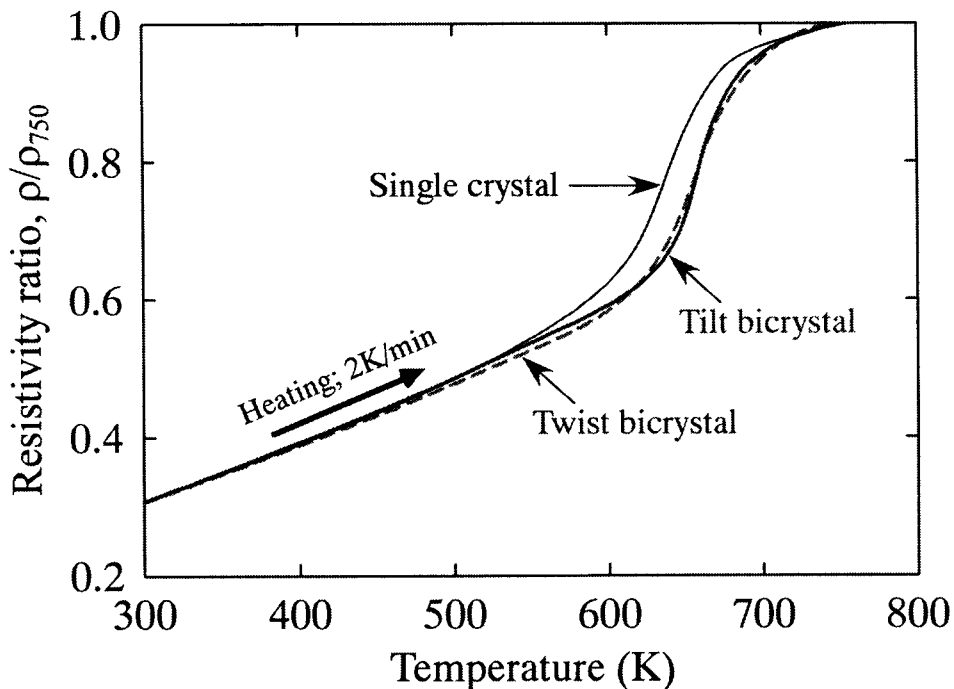


Fig.6-2 Change in electrical resistivity of single crystal and bicrystals with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt or the $90^\circ\{211\}$ twist boundary as a function of temperature on heating. The specimens which were transformed to martensite just below each M_s were used.

双結晶、傾角粒界双結晶の順に高い値を示した。 A_s 点も M_s 点の傾向と同様、単結晶、ねじり粒界双結晶、傾角粒界の順に高い値を示した。一方、 A_f には、顕著な結晶依存性は認められなかった。しかしながら、双結晶の A_f 点が単結晶のそれに比べ、若干高い傾向が認められた。

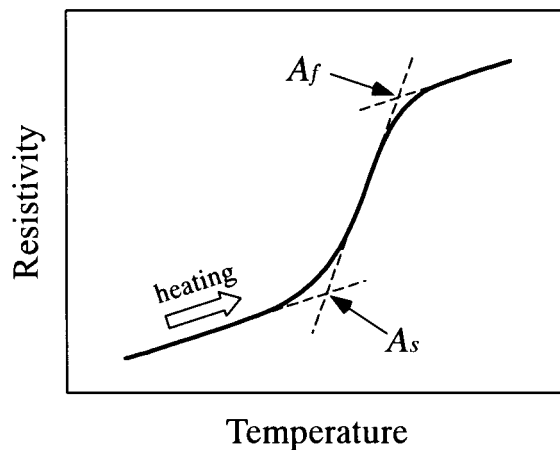


Fig.6-3 Definition of the reverse transformation start (A_s) and finish (A_f) temperature based on tangent method.

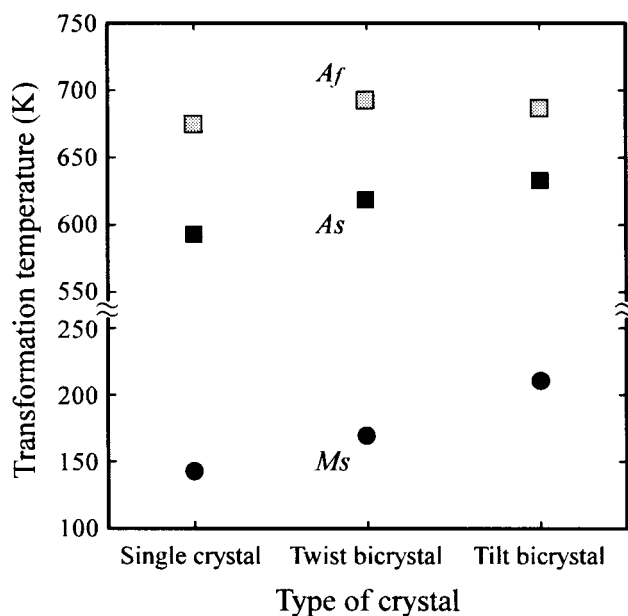


Fig.6-4 Martensite-start (M_s), reverse transformation start (A_s) and finish (A_f) temperature of single crystal and bicrystals with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt or the $90^\circ\{211\}$ twist boundary. The specimens which were transformed to martensite just below each M_s were used.

傾角粒界双結晶は単結晶に比べ 50K 以上高い M_s 点を示すとともに、粒界で不均一に核生成し多くの γ 母相が残留する。そこで、その残留 γ 相を M 変態させるため、傾角粒界双結晶を M 変態終了温度(M_f 点)以下に冷却した。その結果、粒界における C-N に加え、粒界から離れた粒内にも多数の M 晶が生成した。そのような 2 種類の M 晶を含む傾角粒界双

結晶を加熱すると、Fig.6-5 に示すように特徴的な電気抵抗曲線を示した。その加熱過程の電気抵抗曲線には、約 530K、640K で逆変態開始に相当する 2 つの変曲点が認められた。また、約 680K で逆変態終了に伴う変曲点が認められ、それ以上の温度では電気抵抗が温度上昇に伴い直線的に上昇した。

以上述べたように、逆変態温度も M 変態温度と同様、結晶依存性が認められた。特に、 M_f 点以下に冷却した傾角粒界双結晶では、加熱過程の電気抵抗変化において逆変態開始に伴う 2 つの変曲点が認められるといった非常に特徴的な逆変態挙動を示した。

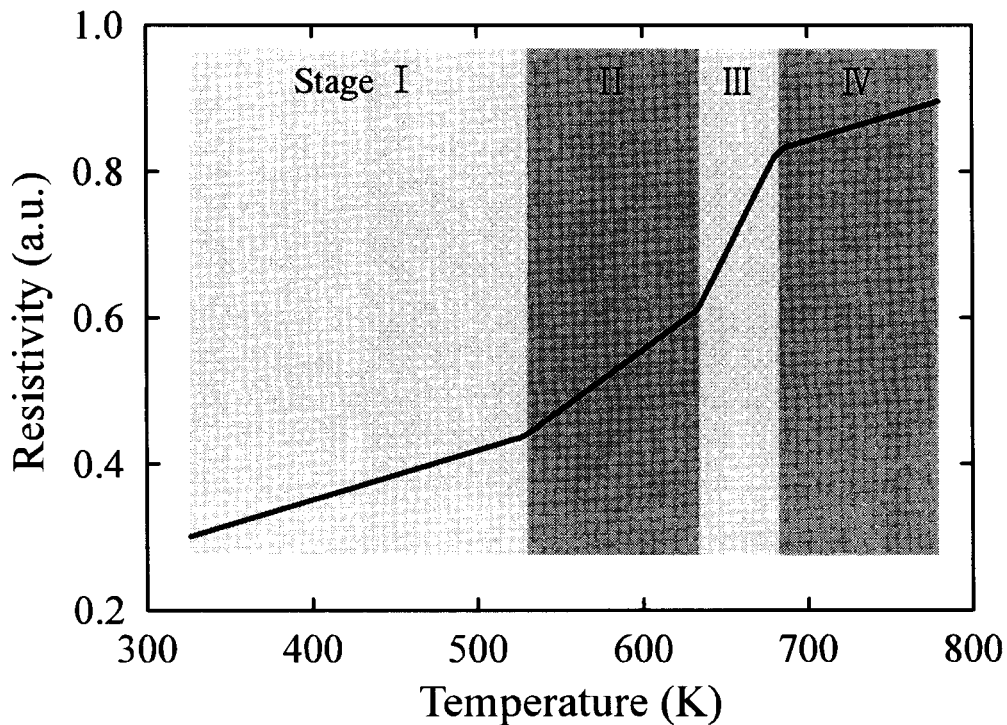


Fig.6-5 Change in electrical resistivity of bicrystal with the 90°<211> tilt boundary as a function of temperature on heating. The specimens which were fully transformed to martensite by cooling below martensite-finish temperature were used.

6-3-2 逆変態過程のその場観察

Fe-Ni 合金の逆変態は、昇温速度にも依存するが、基本的には M 変態的に起こることが知られている^[17]。M 変態の特徴的な性質として、「表面起伏の発生」が挙げられる。この特徴を利用すれば、逆変態が生じている様子を光学顕微鏡で容易に観察できる。Fig.6-6 は、その原理を示す模式図である。M 変態によって生じた表面起伏を除去し表面を平滑にした後、逆変態を誘起すると残留 γ 相と逆変態 γ 相の間に M 変態的な形状変形が生じ、試料表面に表面起伏が生じる。そこで、Fe-Ni 単結晶を用いてその現象を検証した。Fig.6-7(a)は、単結晶に M 変態を誘起した後、M 変態によって生じた表面起伏を機械・電解研磨によって平滑にした表面組織を示す。その試料を A_f 点より十分に高い 773K で 2 時間保持し、逆変

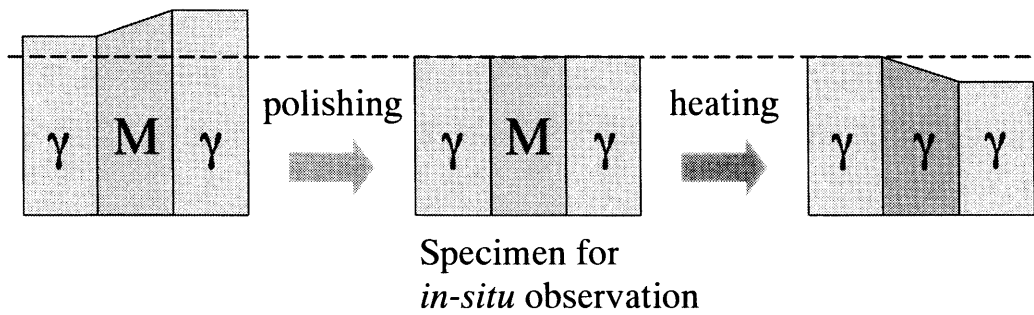


Fig.6-6 Preparation of specimen for *in-situ* observation of change in surface relief on heating.

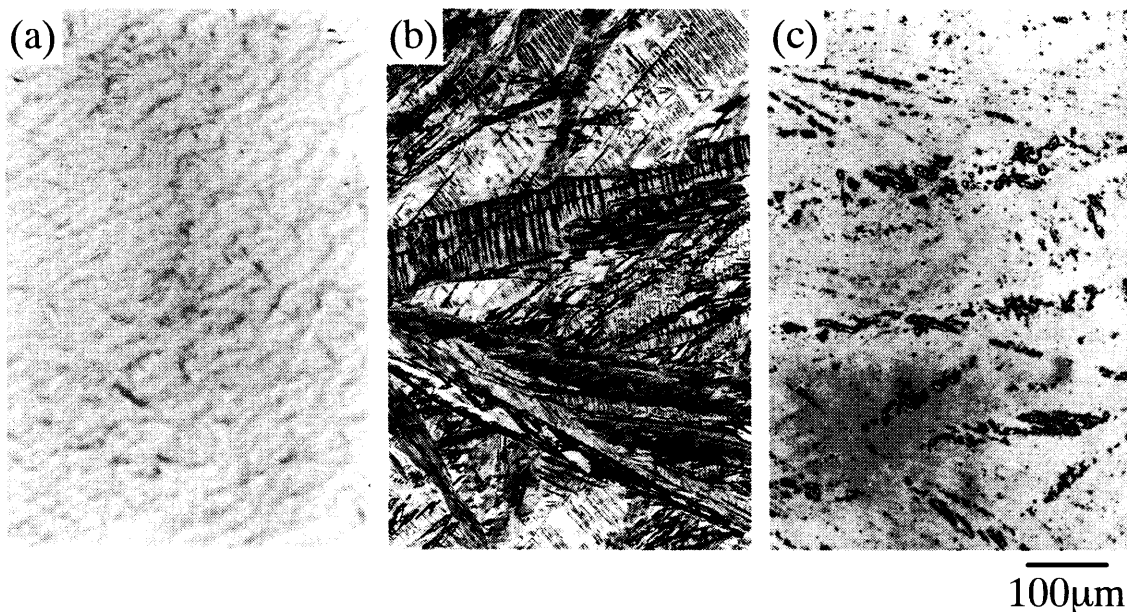


Fig.6-7 Optical micrograph of Fe-Ni single crystals containing thermally induced martensites whose surface relief was removed (a) and reversed austenite by annealing at 773K for 2hr (b). The crystal was annealed again at 773K for 2hr after the surface relief due to reverse transformation was removed (c).

態を誘起した。**Fig.6-7(b)**に示すように、試料表面には逆変態に起因した表面起伏が明瞭に観察できた。その逆変態によって生じた表面起伏を再び除去し、さらに 773K で 2 時間保持し、表面観察を行った。その組織を **Fig.6-7(c)**に示す。試料表面には酸化によるコントラスト変化が多少認められたが、表面起伏は観察されなかった。この結果は、一度目の焼鈍で逆変態が完全に終了していたことを示すとともに、**Fig.6-7(b)**で認められた表面組織の変化は、試料表面の酸化によるコントラスト変化ではなく、逆変態に起因した表面起伏の発生によるものであることを意味する。このように、逆変態は表面起伏の発生からも観察可能であり、この原理を利用して、逆変態過程の逐次観察を行った。

M_s 点直下で M 変態を誘起した傾角粒界双結晶は、同条件の単結晶、ねじり粒界双結晶に比べ高い A_s 点を示した(**Fig.6-4**)。また、その傾角粒界双結晶を M_f 点以下に冷却した場

合、加熱過程の電気抵抗曲線には、逆変態開始に相当する変曲点が2箇所認められた。このように、傾角粒界双結晶は、非常に特徴的な逆変態挙動を示した。その原因を解明するため、 M_f 点以下に冷却した傾角粒界双結晶を用いて逆変態過程の逐次観察を行った。Fig.6-8は、(a)R.T、(b)493K、(c)513K、(d)533K、(e)553K、(f)573Kにおける傾角粒界双結晶の表面組織を示している。513K以下(Fig.6-8(a)-(c))では、表面状態に顕著な変化は認められなかった。しかし、温度が533Kに到達すると、微細なM晶において逆変態に伴うコントラスト変化が認められた(Fig.6-8(d))。さらに温度が上昇し、553Kに到達すると、微細なM晶の逆変態はさらに進行していた。一方、粗大なM晶は、 M/γ 相界面にコントラスト変化が認められたが、依然、M相の状態を保っていた(Fig.6-8(e))。さらに温度が上昇し、573Kに到達すると、微細なM晶はほとんど逆変態が完了していた。それに対して、粗大なM晶、特に粒界でC-Nにより生成したM晶、粒内で自己調整していたと考えられるM晶のグループは、この温度においても安定に残留していた。

このように、逆変態の難易はM晶のサイズ、形態に依存し、非常に不均一に生じることが明らかとなった。また、レンズ先端、 M/γ 相界面から逆変態が生じている様子が観察された。

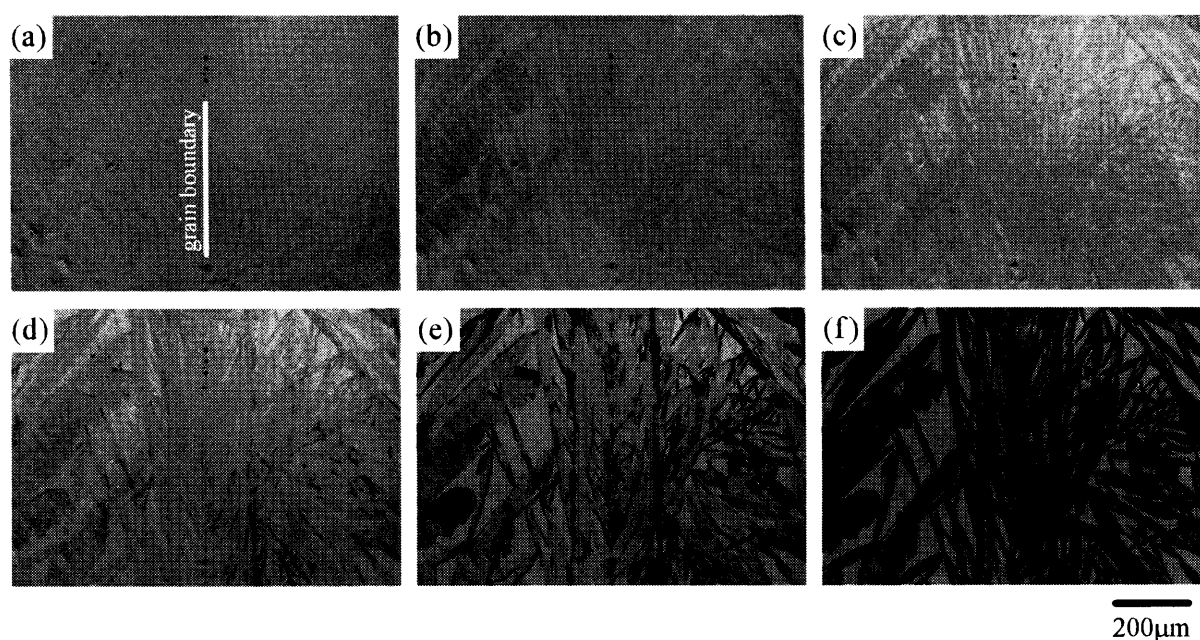


Fig.6-8 Change in surface due to the reverse transformation of martensites on heating in fully transformed Fe-Ni bicrystal with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt boundary;
 (a) R.T., (b) 493K, (c) 513K, (d) 533K, (e) 553K and (f) 573K.

6-3-3 逆変態 γ 相の結晶学的特徴

第3章で述べたように、双結晶のM変態では、粒界近傍で特徴的なバリエーションの選択性が認められた。逆変態においても、M変態と同様、逆変態 γ 相にも、粒界性格に起因した結晶学的な特徴が現れることが期待される。

773Kまで2K/minで加熱し、逆変態を誘起した各結晶に対して、EBSP法を用いて結晶方位解析を行ったところ、非常にdead pointが多く、解析が不可能であった。その原因を調べるため、EBSP法におけるImage Quality(IQ)値を用いて、歪分布の状態を観察した。IQ値は、EBSP法における反射電子回折パターンコントラストとシャープさを反映したパラメータであり、パターンが鮮明であればIQ値は高くなる。IQ値の低下には、様々な要因があるが、すべり線や転位セル境界等の格子欠陥、弾性歪場による結晶性の低下もその中の1つである。このような、EBSPの歪感受性を利用して、IQ値による微小歪分布の測定も行われている^[18-21]。しかしながら、このIQ値は、ビーム焦点のずれや結晶方位にも依存するので、IQ値を用いての統一・定量的な解釈は困難である。本研究では、これらの特徴を認識し、エラー因子を極力排除した上で、歪状態を理解するためIQ値を使用した。

まず、Fig.6-9は、Fe-Ni多結晶試料を M_s 点直下まで冷却し、M変態を誘起した試料の(a)Image Quality (IQ) mapを示している。IQ値は、ステップ毎に1~100の数値で評価され、IQ mapには、高いIQ値の場合は明るい、逆に低いIQ値の場合は暗いコントラ

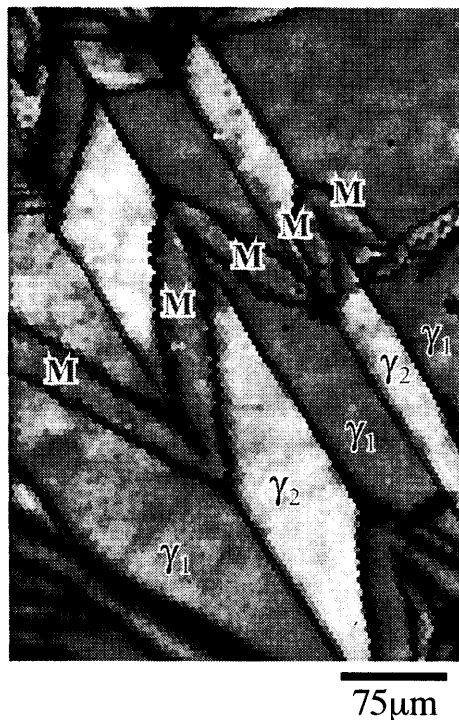


Fig.6-9 Image quality (IQ) map by EBSP analysis for polycrystal containing martensites, which was cooled just below the M_s . Dark grey shades in the image denote lower IQ value.

ストで表わされる。M 変態後の Fe-Ni 合金では、M 相、 γ 母相、いずれの相においても比較的、高い IQ 値が得られていることがわかる。また、図中には異なる 2 つの γ 母相が存在しているが、結晶方位に依存した IQ 値の変化も非常に小さいことがわかる。

Fig.6-10(a)(c)(e)は、 M_f 点以下に冷却した傾角粒界双結晶を 773K まで加熱し、逆変態を誘起した試料の IQ map を示している。一方、Fig.6-10(b)(d)(f)は、同様の試料に対して、さらに、873K で 3 時間の焼鈍を施した試料の IQ map を示している。ここで、IQ の最大値を IQ max=100 ((a),(b))、IQ max=50 ((c),(d))、IQ max=30 ((e),(f))と変化させた。IQ max 値を低くすることにより、IQ 値が低い領域の情報を得ることができる。M 変態直後 (Fig.6-9)に比べ、Fig.6-10 に示す逆変態 γ 相の IQ map は、全体として IQ 値が顕著に低下していることがわかる。多くの研究者^[16,17]が指摘しているように、Fe-Ni 合金の逆変態で生じた逆変態 γ 相には多量の転位が残留し、逆変態が M 変態的に生じていることを示唆している。また、Fig.6-10 から、773K までの加熱により逆変態を誘起した後、873K で 3 時間の熱処理を施すことによって、IQ map のコントラストは全体として明るくなり、結晶内部に蓄積された歪が開放されたことがわかる。この条件の焼鈍を施すことによって、dead point が減少し、EBSP 法による結晶方位解析が可能となった。さらに、焼鈍温度を高くすると蓄積されていた歪は開放されたが、再結晶が生じたため、逆変態 γ 相の結晶学的特徴を捉えることができなかつた。よって、逆変態 γ 相の結晶方位解析用試料には、歪除去処理として、873K で 3 時間の焼鈍を施した。

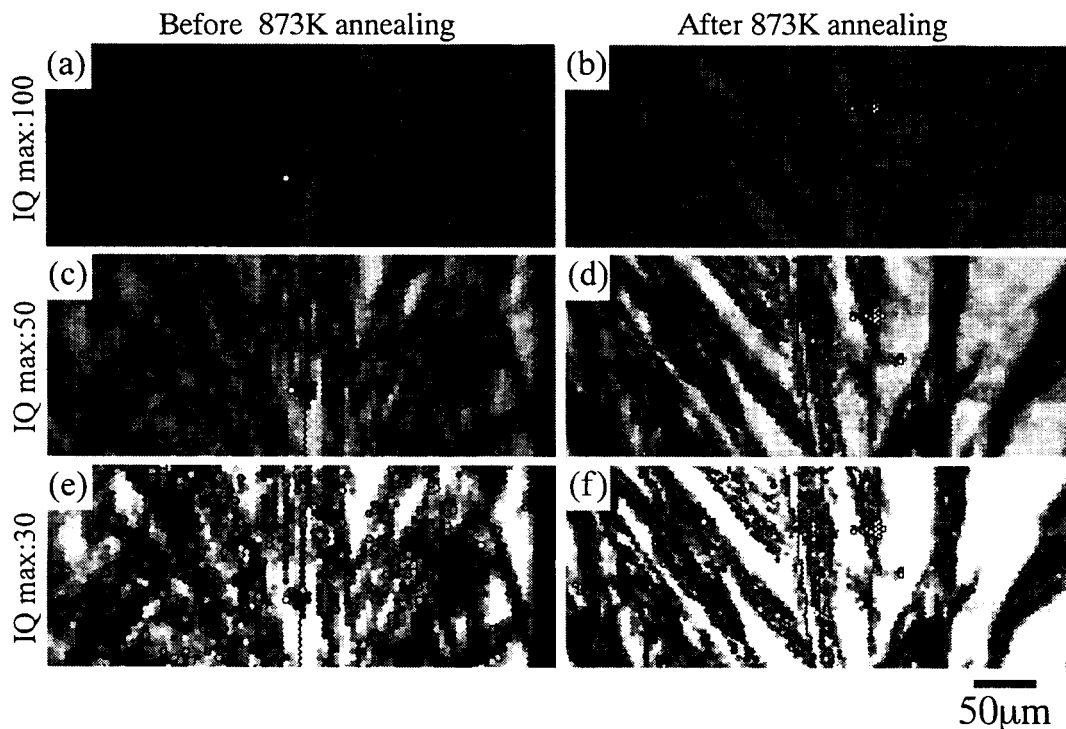


Fig.6-10 Image quality (IQ) maps by EBSD analysis for reversed γ phase induced by just heating up to 773K at 2K/min ((a),(c),(e)) and reversed γ phase whose strain was released by additional annealing at 873K for 3hrs ((b),(d),(f)).

各双結晶に、上記条件の熱処理を施し、逆変態 γ 相の結晶学的な特徴をEBSP法にて調べた。Fig.6-11は、(a)傾角粒界、(b)ねじり粒界近傍における逆変態 γ 相のInverse pole figure mapである。いずれの結晶においても、ほとんどのM晶が元の γ 相の結晶方位へ戻っていた。この結果からも、Fe-Ni合金における逆変態がM変態的に生じていることがわかる。但し、傾角粒界近傍では、レンズ状M晶の形状に対応するような非常に多くの低角粒界が残留した。このように、逆変態は基本的にM変態の逆の過程を経て生じているが、傾角粒界近傍で生成したM晶は、完全には元の γ 相方位へ戻っていないことを示唆している。以上述べたように結晶粒界性格は、逆変態 γ 相の結晶学的な特徴にも影響を与えることが明らかとなった。

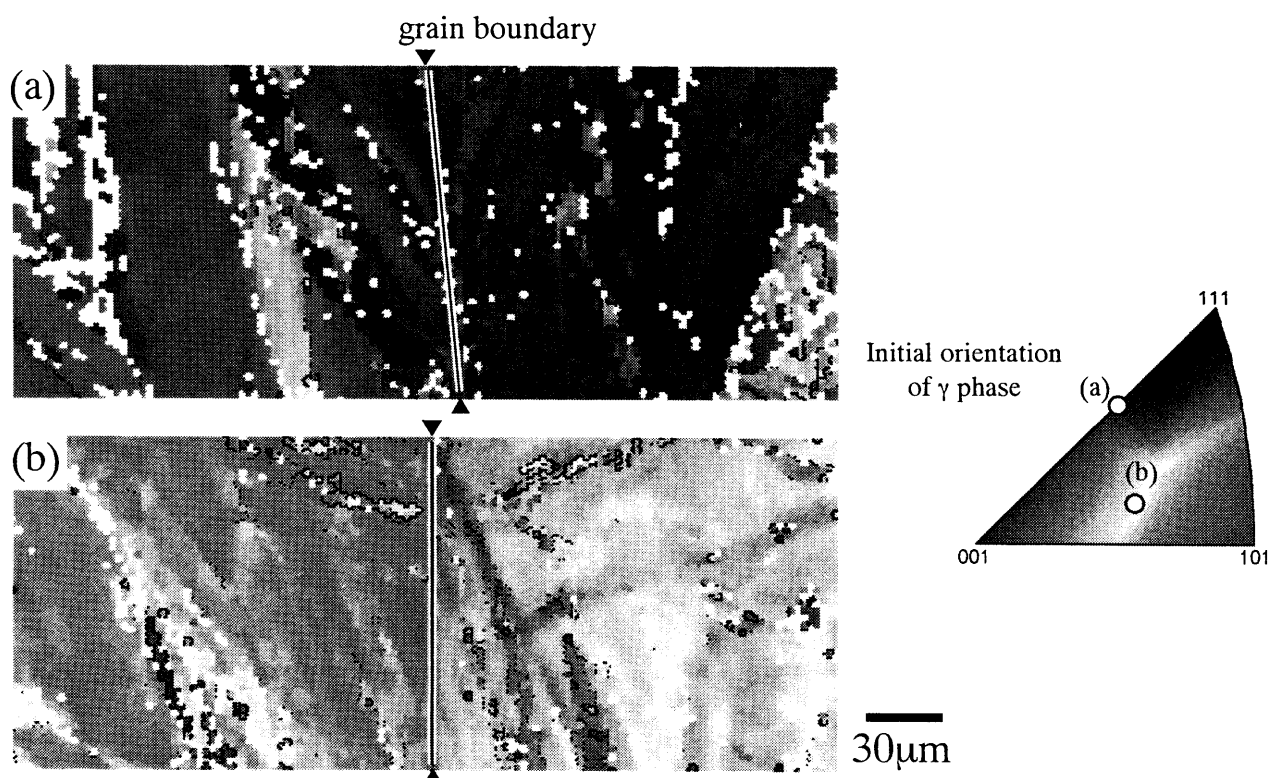


Fig.6-11 Inverse pole figure maps of EBSP analysis for reversed austenite in Fe-Ni bicrystals with (a) the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt or (b) the $90^\circ\{211\}$ twist boundary.

6-4 考察

本研究により、Fe-Ni双結晶における逆変態挙動は、M変態挙動と同様、粒界性格の影響を強く受けることが明らかとなった。本節では、結晶のタイプに依存した逆変態温度の変化、逆変態過程において傾角粒界近傍で形成された低角粒界の形成機構について、各結晶のM変態の粒界性格依存性を考慮に入れ考察する。

6-4-1 粒界における自己調整と逆変態温度

逆変態挙動は結晶のタイプに依存し顕著に変化した。特に、傾角粒界双結晶では、単結晶、ねじり粒界双結晶に比べ高い A_s を示し、逆変態の遅延が認められた。さらに、その傾角粒界近傍では、逆変態 γ 相に多量の亜粒界が残留した。このような、結晶に依存した逆変態温度変化、逆変態 γ 相の結晶学的特徴は密接に関連していると考えられる。

M 変態は M_s 点以上の温度においても、 γ 母相と M 相の化学自由エネルギー変化で不足した駆動力を、外場による仕事で補い、誘起することが可能である。一般的に、 M_s 点に及ぼす外場の効果は、Clausius-Clapeyron の式などで表現されてきた^[22]。本研究で用いた Fe-Ni 双結晶における逆変態は M 変態的に生じているので、同様の取扱いを試みた。Fig.6-12 は、 γ 母相と M 相の自由エネルギーの温度依存性と逆変態の駆動力の関係を示す模式図である。逆変態が M 変態的に起こる場合、逆変態も熱力学的平衡温度(T_0)で起こるのではなく、ある一定の駆動力が必要である。逆に A_s 点以下の温度でも、加熱による化学自由エネルギー変化で不足している駆動力を機械的駆動力で補うことが可能であることを意味する。すなわち、逆変態を誘起するための駆動力は次式で表すことができる。

$$\Delta G^{rev} = \Delta G^{ch}(T) + W^{rev} \quad (6-1)$$

ここで、 ΔG^{rev} は逆変態の誘起に必要な駆動力、 $\Delta G^{ch}(T)$ は温度 T における化学駆動力、 W^{rev} は機械的駆動力である。このような応力誘起 M 変態と等価な概念に基づき、以降の考察を行う。

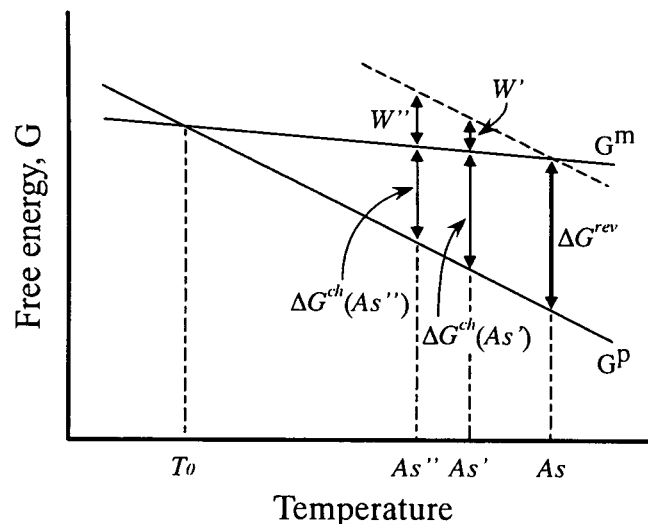


Fig.6-12 Temperature dependence of free energy for parent phase (G^P) and martensite (G^M). ΔG^{rev} indicates the driving force for reverse transformation and T_0 the equilibrium temperature of both phases. $\Delta G^{ch}(T)$ indicates the chemical driving force and W the driving force by external factor.

Fig.6-13 は、 M_f 点以下に冷却した傾角粒界双結晶の IQ map を Phase image 上に重ねた像を示している。上述したが、IQ map において暗いコントラストは IQ 値が低いことに対応し、歪場が形成されていること示す。歪場は局所的に形成され、ランダムに生成した微小な M 晶、あるいはその周囲に歪が蓄積されていることがわかる。特に、レンズ状 M 晶先端部はその傾向が強い。このように M 変態では、M 相が生成した際、その周囲には必然的に歪場が形成される。すなわち、式(6-1)に含まれている W^{rev} 項は外場を印加しなくても、潜在的に M 相の周囲に存在していると考えられる。この観点から考えると、実際の逆変態は Fig.6-12 に示した A_s よりも低温で起こっていることになる。

Fig.6-8 で示した逆変態過程のその場観察の結果と、Fig.6-13 で示した IQ map を比較すると、暗いコントラストで示された微小な M 晶、特にレンズ先端から逆変態していることがわかった。つまり、それは式(6-1)における W^{rev} 項が大きいことに相当し、その結果、その領域の A_s が低温側へシフトしたといえる。一方、M 状態で加工を施すと A_s 点が上昇することも報告されており^[23-26]、一見、本研究における A_s 点変化に対する考察と矛盾していると思われる。しかしながら、これは加工硬化により、M 変態的に生じる逆変態が抑制されたためであり、基本的には、蓄積された歪エネルギーは逆変態を助長すると考えられている^[27-32]。

また、M/ γ 相界面から逆変態が生じることは過去に報告されていた^[33]が、本研究により、局所的に歪場が形成された領域から不均一に逆変態が生じることが明瞭に観察できた。一方、逆変態を助長するのは、M 相の形状変形に対して発生する Back stress であると指摘

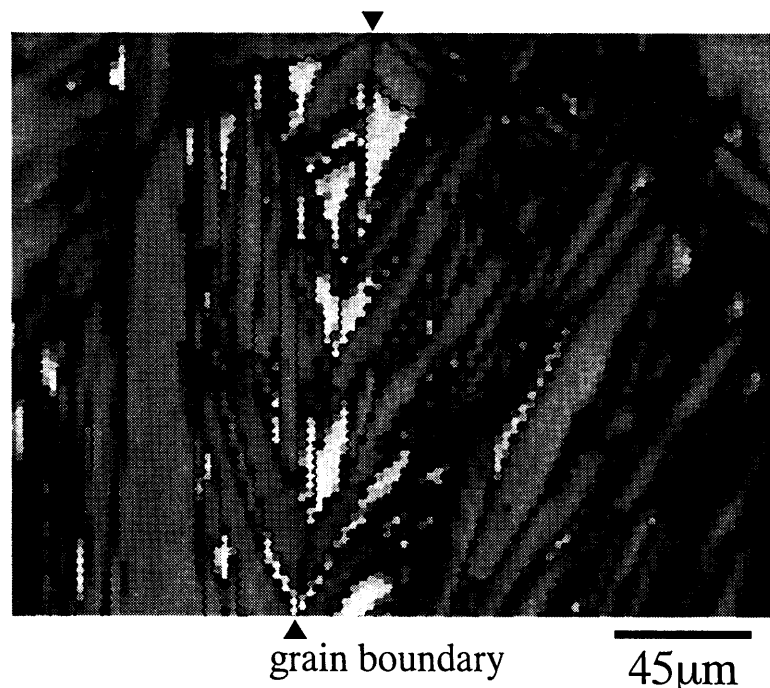


Fig.6-13 Image quality (IQ) map on phase image by EBSP analysis. Dark grey shades in the image denote lower IQ values.

している研究者もいる^[34]。本研究においても Fig.6-11 からわかるように、M 相はほとんど元の γ 相の方位へ戻っていたことから、M 相には M 変態と逆の形状変化を促すような変態応力が存在すると考えるのが適切であるといえる。

C-N を含む自己調整された M 晶は、高温まで安定に残留した。自己調整は、複数のバリエーションが全形状歪をできるだけ小さくするように配列する現象である。第 3 章で述べた通り、C-N を含む自己調整は M 相形成に起因する歪エネルギーを顕著に減少させる。また、Fig.6-14 は、C-N により生成した M 晶周囲に発生する変態応力の模式図を示している。C-N では、粒界における変態歪が連続しているため、その連続性を維持している界面上の変態応力は小さくなると考えられる。自己調整による逆変態を促す駆動力の減少はこのように概念的にも説明することができる。自己調整が生じるとその分だけ変態応力は減少し、それは式(6-1)における W^{rev} 項の減少に相当する。つまり自己調整された M 晶では、潜在的に W^{rev} が小さいため、その M 相の逆変態には、その減少分を補うだけの化学自由エネルギーを加熱によって、さらに獲得しなければならない。よって、C-N を示す M 晶は、 W^{rev} の減少に起因して、 A_s が高温側へシフトすると考えられ、このことが自己調整された粗大な M 晶が高温まで安定に存在した理由であると理解できる。このように、M 晶の逆変態は、M 晶の形態、自己調整が強く影響することが明らかとなった。

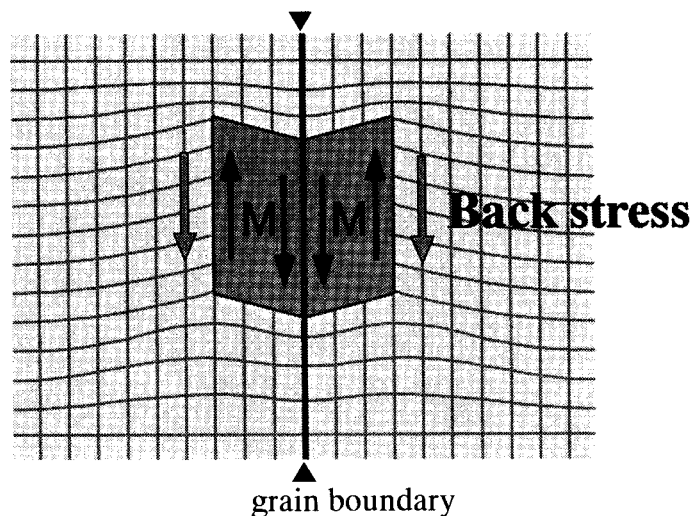


Fig.6-14 Schematic illustration of back stress for martensites showed cooperative nucleation.

M_s 点直下に冷却した単結晶、ねじり粒界相結晶では、微細な M 晶が均一核生成していた。それに対して、傾角粒界双結晶では、粗大な自己調整された M 晶が生成していた。その自己調整された M 晶の A_s 点は、微細な M 晶のそれに比べ高温側にシフトしているので、その個々の M 晶の A_s 点変化が試料全体の A_s 点に反映されたと考えられる。また、このことから、Fig.6-5 に示した M_f 点以下に冷却した傾角粒界双結晶で認められた加熱過程における特徴的な電気抵抗曲線は、次のように説明できる。傾角粒界双結晶は M_f 点以下に冷

却することで、粒界にて自己調整された M 晶(M^{CN})と粒内でランダムに生成した微細な M 晶(M^{fine})の典型的な 2 種類の M 相を同時に含む。それら M 相は、Fig.6-15 に示すようにそれぞれ独立して、それぞれの A_f 点で逆変態する。ここで、Stage I ~ IV は、Fig.6-5 に示したそれぞれの温度域に対応する。Stage I では、すべての M 相が安定に存在する。温度が上昇し、Stage II に入ると M^{fine} の逆変態が生じるが、 M^{CN} は依然、安定に存在する。Stage III まで昇温すると、 M^{CN} の逆変態も誘起される。そのため Stage III に入ると電気抵抗の上昇率がさらに増加したと考えられる。このように、逆変態開始に相当する電気抵抗曲線の変曲点が 2 つ認められた現象は、2 種類の異なる A_f 点を示す M 晶が混在したからであると結論づけることができる。

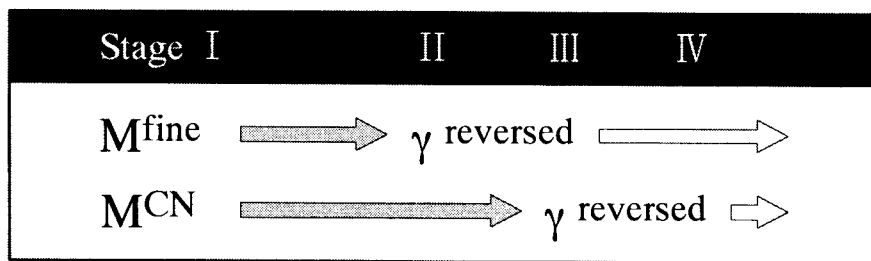


Fig.6-15 Change in constituent phase in stages I ~ IV on heating in fully transformed Fe-Ni bicrystals with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt boundary, which contain fine and cooperative nucleated martensites.

一方、 A_f 点は顕著な結晶のタイプ依存性を示さなかった。これは以下のように理解できる。上述したように個々の M 晶はその歪場、応力場に依存し、それぞれ独立して逆変態する。本研究の逆変態は 2K/min の一定昇温速度で行い、逆変態開始から終了まで十分な時間があった。逆変態が終了に近づくにつれ、内在する歪場は緩和されていくはずである。よって、式(6-1)において、 ΔG^{rev} に及ぼす W^{rev} 項の影響が、各結晶間で小さくなったと考えられる。その結果、 A_f 点には、結晶のタイプの影響が明瞭に反映されなかったと考えられる。

このように、結晶のタイプに依存した逆変態開始温度の変化は、結晶のタイプに強く依存した M 晶初期組織の差異に起因して生じることが明らかとなった。

6-4-2 傾角粒界近傍の逆変態 γ 相低角粒界形成機構

Fe-Ni 双結晶の逆変態において、M 相は基本的に元の γ 母相の結晶方位へ戻った。しかしながら、逆変態後、傾角粒界近傍では非常に多くの低角粒界が形成されていた(Fig.6-11(a))。本項では、その γ 相亜粒界形成メカニズムについて考察する。

低角粒界の形成が認められた傾角粒界近傍の逆変態 γ 相の結晶学的な特徴をさらに詳し

く調べた。Fig.6-16 は、亜粒界を形成している逆変態 γ 相の Orientation image とそれに対応する(100)極点図である。傾角粒界双結晶における逆変態 γ 相は非常に特徴的な(100)極点図を示した。この(100)極点図からも逆変態 γ 相は基本的に元の γ 相の方位に戻っていることがわかる。しかしながら、各成分結晶に対して3つずつ存在する逆変態 γ 相(100)極点の内、特定の(100)極点を中心として、残りの(100)極点が帯状の広がりを示した。また、その(100)極の広がり、元の γ 相(100)極点を中心としていた。

傾角粒界双結晶では、単結晶に比べ高い A_s 点を示し、それは、粒界を介した自己調整、C-Nに起因すると前項で結論づけた。この低角粒界を形成する現象も、C-Nに深く関連しているものと考えられる。

傾角粒界双結晶における $\gamma \rightarrow M \rightarrow \gamma$ 相変態は、Fig.6-17に示すプロセスを経て生じていると考えられる。まず、図(a)に示すように、元の γ 相の各成分結晶にそれぞれ $(\mathbf{V}_1^A, \mathbf{V}_2^A, \mathbf{V}_3^A)$ 、 $(\mathbf{V}_1^B, \mathbf{V}_2^B, \mathbf{V}_3^B)$ で表記した $\langle 100 \rangle$ 直交軸を想定する。90° $\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界は、粒界面近傍に \mathbf{V}_1^A 、 \mathbf{V}_1^B で示した1つの $\langle 100 \rangle$ 軸が位置するといった特徴をもつ。そのような γ 相がM変態すると、図(b)に示すように γ 相の $(\mathbf{V}_1^A, \mathbf{V}_2^A, \mathbf{V}_3^A)$ 、 $(\mathbf{V}_1^B, \mathbf{V}_2^B, \mathbf{V}_3^B)$ 軸系は、それぞれM相の $(\bar{\mathbf{V}}_1^A, \bar{\mathbf{V}}_2^A, \bar{\mathbf{V}}_3^A)$ 、 $(\bar{\mathbf{V}}_1^B, \bar{\mathbf{V}}_2^B, \bar{\mathbf{V}}_3^B)$ 軸系にそれぞれ変換されるとともに、それら軸に沿った変態歪が生じる。対称傾角粒界では必ずC-Nが生じ、その性質からそれぞれのベクトルは粒界に対して互いに鏡像の関係にある。言い換えると、それぞれのベクトルの粒界面への投影はいずれも常に連続している。中でも、 $\bar{\mathbf{V}}_1^A$ と $\bar{\mathbf{V}}_1^B$ は、粒界面近傍に位置しているため、その軸に沿って生じる変位は、他の二軸のそれに比べ、互いに強く影響を及ぼし合っていると考えられる。そのようなM相が、さらに γ 相へ逆変態すると、再び、M相の $(\bar{\mathbf{V}}_1^A, \bar{\mathbf{V}}_2^A, \bar{\mathbf{V}}_3^A)$ 、 $(\bar{\mathbf{V}}_1^B, \bar{\mathbf{V}}_2^B, \bar{\mathbf{V}}_3^B)$ 軸系は、 γ 相の $(\mathbf{V}_1^{A(R)}, \mathbf{V}_2^{A(R)}, \mathbf{V}_3^{A(R)})$ 、 $(\mathbf{V}_1^{B(R)}, \mathbf{V}_2^{B(R)}, \mathbf{V}_3^{B(R)})$ 軸系へ変換されるとともに、それら軸に沿った逆変態の変位が生じる。

M相形成の際、M相周囲に発生した形状歪に対する反力、いわゆる変態応力は、逆変態時に元の γ 相結晶方位へ戻るための記憶の源として働く。傾角粒界にてC-Nにより生成したM晶は自己調整されているので、その歪が緩和され、M晶周囲の歪場は変化しているはずである。そのため、C-Nにより生成したM晶は、元の γ 相の結晶方位に関する情報が欠損してしまっている。しかしながら、 \mathbf{V}_1^A 、 $\bar{\mathbf{V}}_1^A$ 、 $\mathbf{V}_1^{A(R)}$ ならびに \mathbf{V}_1^B 、 $\bar{\mathbf{V}}_1^B$ 、 $\mathbf{V}_1^{B(R)}$ の軸は $\gamma \rightarrow M \rightarrow \gamma$ 相変態過程において、常に粒界面近傍に位置したため、それらの軸に沿った変態歪は互いに強く影響を及ぼし合い、そのためそれらの変態歪は完全に可逆となり、粒界面近傍に位置する軸のみ正確に保存されたと考えられる。それに対して、他の二軸はC-NによってM晶周囲の歪場が変化し、完全にもとの方位へ戻ることができず、 $\mathbf{V}_1^{A(R)}$ 、 $\mathbf{V}_1^{B(R)}$ を基準とした回転が生じたと考えられる。また、広がりを示した帯状(100)極点は元の γ 相の(100)極を中心としていたことから、傾角粒界近傍の逆変態 γ 相には、2種類の回転が生じていたことになる。これは、M変態時、異なる2つのバリエーションがそれぞれ粒界を介して自

己調整し、逆変態の際、それぞれの方位へ完全に戻れなかったことに対応する。この $\gamma \rightarrow M \rightarrow \gamma$ 相変態プロセスは、上述した M 変態時の C-N に起因した高い A_1 点を示すメカニズムとも矛盾しない。

以上のように、M 変態時の C-N は、逆変態 γ 相の組織にまで影響を及ぼすことが明らかとなった。また、粒界を介した自己調整の観点から、傾角粒界双結晶で認められた多量の亜粒界形成メカニズムを説明することができた。

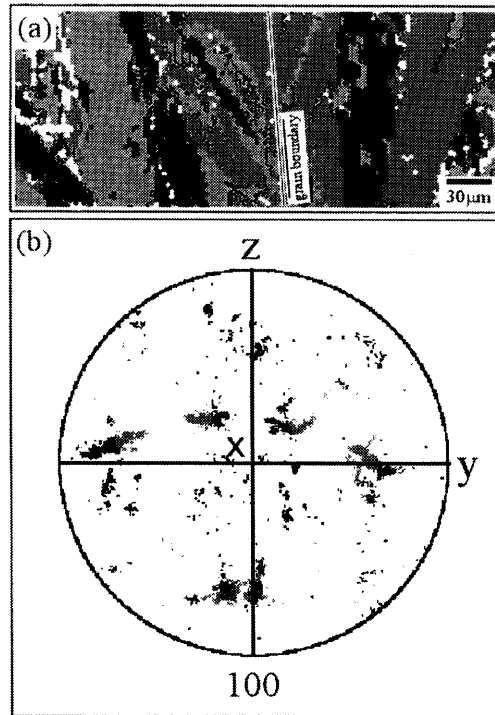


Fig.6-16 Orientation image (a) and (100) pole figure (b) of EBSD analysis for reversed austenite in Fe-Ni bicrystals with the $90^\circ \langle 211 \rangle$ tilt boundary.

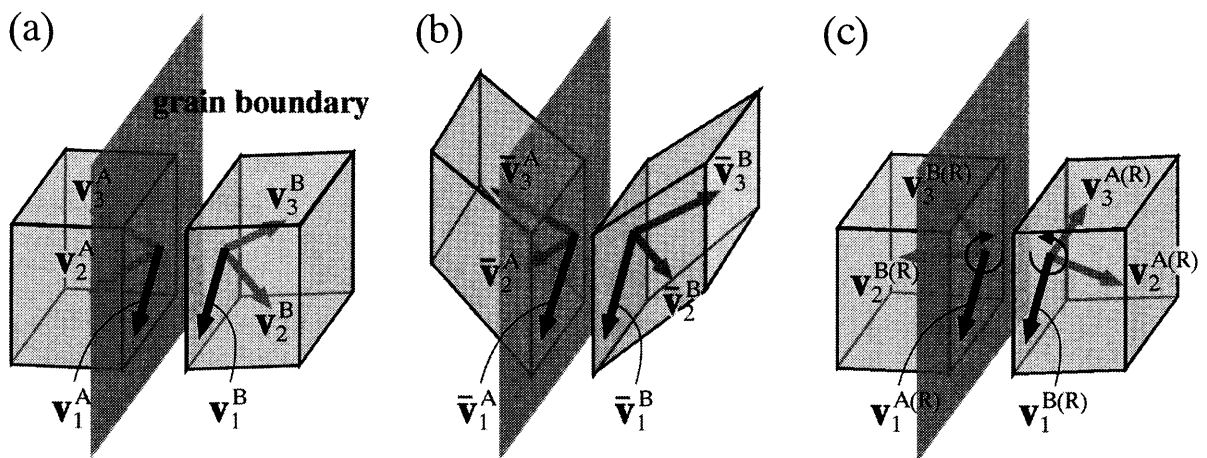


Fig.6-17 Schematic illustration showing rotation of crystals around specific axis on the boundary during γ -M- γ transformation in the vicinity of the tilt boundary; original matrix (a), cooperative nucleated martensites (b) and reversed austenite (c).

6-5 結言

90°<211>対称傾角粒界、90°{211}ねじり粒界を含む Fe-32at.%Ni 合金双結晶の逆変態挙動について、 A_s 点、逆変態 γ 相の組織ならびに結晶学的特徴に注目し検討した。得られた主要な知見を以下に列記する。

- (1) A_s 点は結晶に依存し顕著に変化した。それに対して、 A_f 点には結晶のタイプ依存性が認められなかった。
- (2) M 晶の A_s 点は、そのサイズ、形態、自己調整に依存し変化した。逆変態の駆動力の一部は、M 晶周囲の歪場によって補われるため、自己調整していない微細な M 晶は比較的低い温度で逆変態を開始した。それに対して、粗大で自己調整された M 晶は、逆変態の駆動力の一部である変態応力の効果が小さいため、高温まで M 相の状態が安定に保たれた。
- (3) M 変態時、単結晶とねじり粒界双結晶では、微細な M 晶がランダムに生成する。それに対し、傾角粒界双結晶では、粗大で自己調整された M 晶が生成する。それぞれの M 晶が示す固有の A_s 点の差異が試料全体の A_s 点の変化に繋がった。
- (4) ねじり粒界双結晶では、M 晶が周囲の変態応力の寄与によって完全に元の γ 相の方位へ戻ることができたが、傾角粒界近傍では、M 晶が C-N によって生成するため、周囲の変態応力場が変化し、完全には元の方位へ戻ることができなかった。その結果、傾角粒界近傍の逆変態 γ 相には多くの低角粒界が形成された。
- (5) C-N において、粒界面近傍に位置する(100)軸に沿った変態歪は、粒界を介して密接に影響を及ぼし合っていたため、逆変態時も互いに影響を及ぼし合いながら、元の方位へ戻ることができた。その結果、傾角粒界近傍で逆変態した γ 相の(100)極は、粒界面近傍に位置する(100)軸周りに他の(100)軸が回転した。

◇ 参考文献

- [1] Grange, R. A., *Trans. ASM*, 1966, 59, 26.
- [2] Sagaradze, V. V., *NanoStructured Materials*, 1997, 9, 201.
- [3] 高木節雄, *鉄と鋼*, 1994, 80, 530.
- [4] Furuhashi, T. and Maki, T., *Mater. Sci. Engng.*, 2001, A312, 145.
- [5] Shapiro, S. and Krauss, G., *Trans. AIME*, 1967, 239, 1408.
- [6] Jana, S. and Wayman, C. M., *Trans. AIME*, 1967, 239, 1187.
- [7] Hälbig, H., Kessler, H. and Pitsch, W., *Acta Metall.*, 1967, 15, 1894.
- [8] Rohde, R. W., Holland, J. R. and Graham, R. A., *Trans. AIME*, 1968, 242, 2017.
- [9] Shapiro, S. and Krauss, G., *Trans. AIME*, 1968, 242, 2020.

- [10] Stalder, M., Vogel, S., Bourke, M. A. M., Maldonado, J. G., Thoma, D. J. and Yuan, V. W., *Mater. Sci. Engng.*, 2000, A280, 270.
- [11] Tavares, S. S. M., Fruchart, D. and Miraglia, S., *J. Alloy and Compounds*, 2000, 307, 311.
- [12] Guy, K. B., Butler, E. P., West, D. R. F., *Met. Sci.*, 1983, 17, 167.
- [13] Brückner, G., Pospiech, J., Seidl, I. and Gottstein, G., *Scripta Metall.*, 2001, 44, 2635.
- [14] Ray, R. K. and Jonas, J. J., *Int.Mater. Rev.*, 1990, 35, 1.
- [15] Krauss, G. and Cohen, M., *Trans. AIME*, 1962, 224, 1212.
- [16] Sagaradze, V. V., Danilchenko, V. E., L'Heritier, Ph. and Shabashov, V. A., *Mater. Sci. Engng.*, 2002, A337, 146.
- [17] Kajiwara, S., *Phil. Mag. A*, 1980, 41, 403.
- [18] Wardle, S. T., Lin, L. S., Cetel, A. and Adams, B. L., Proc. 52nd Annual Meeting of the Microscopy Society of America, eds. Baoley, G. W. and Garratt-reed, A. J., San Francisco Press: San Francisco, 1994, 680.
- [19] Wilkinson, A. J. and Dingley, D. J., *Acta Metall. Mater.*, 1991, 39, 3047.
- [20] Wilkinson, A. J. and Dingley, D. J., *Acta Metall. Mater.*, 1992, 40, 3357.
- [21] Wilkinson, A. J., Gonzales, B. and Dingley, D. J., *J. of Microscopy*, 1993, 169, 255.
- [22] Anderson, M., Stalmans, R. and Ågren, J., *Acta metall.*, 1998, 46, 3883.
- [23] Seo, S. B., Jun, J. H. and Choi, C. S., *Scripta Metall.*, 2000, 42, 123.
- [24] Rohde, R. W. and Graham, R. A., *Trans. AIME*, 1969, 245, 2441.
- [25] Rohde, R. W. and Albright, C. E., *Scripta Metall.*, 1971, 5, 151.
- [26] Pope, L. E., *Metall. Trans.*, 1972, 3, 2151.
- [27] Olson, G. B. and Cohen, M., *Scripta Metall.*, 1975, 9, 1247.
- [28] Olson, G. B. and Cohen, M., *Scripta Metall.*, 1977, 11, 345.
- [29] Tadaki, T., Otsuka, K. and Shimizu, K., *A. Rev. Mater. Sci.*, 1988, 18, 25.
- [30] Ortin, J. and Planes, A., *Acta Metall.*, 1988, 36, 1873.
- [31] Ortin, J. and Planes, A., *Acta Metall.*, 1989, 37, 1433.
- [32] Zhang, S. and McCormick, P. G., *Acta Mater.*, 2000, 48, 3081.
- [33] Kessler, H. and Pitsch, W., *Acta Metall.*, 1967, 15, 401.
- [34] Nishimura, F., Watanabe, N. and Tanaka, K., *Mater. Sci. Engng.*, 1998, A247, 275.

第7章 粒界性格制御による機能発現の可能性

7-1 緒言

本研究では、Fe-Ni 双結晶を用いて、マルテンサイト(M)変態、その逆変態に及ぼす結晶粒界の影響について系統的に調べた。その結果、粒界による変態核のバリエーション選択性や粒界が優先核生成サイトとして働く条件などが明らかとなった。このような相変態の強い粒界性格依存性は、組織制御を初めとする様々な分野への応用が期待される。

90°<211>対称傾角粒界双結晶に予加工を施し、冷却することで M 変態を誘起すると、粒界面に対して平行に微細なレンズ状 M 晶が非常に規則正しく配列した M 晶層状組織が形成された(Fig.4-3(b)(e))。これは、傾角粒界が M 変態の優先核生成サイトとして働き、粒界近傍では晶癖面が粒界面に対して平行関係に近いバリエーションが優先的に選択されるといった M 変態挙動の粒界性格依存性に起因する。

本章では、そのような粒界性格の影響を受け形成された M 晶層状組織の磁気特性について考察する。また、「機能発現」の観点から M 変態の粒界性格依存性を再び見直し、粒界性格制御による機能発現の可能性について述べる。

7-2 磁気異方性

磁気異方性とは、磁氣的性質が方向によって異なることをいう。この磁気異方性は磁性体の磁化の難易に著しく影響し、磁性材料の特性を左右する重要な因子である。本節では、何らかの操作によって、その異方性の大きさのみならず、その対称性までも制御した誘導磁気異方性に注目する。現在、その磁気異方性の発現には、磁界中冷却効果、圧延による組織制御などが利用されている。例えば、アルニコ磁石は磁界中冷却し、その磁界方向に多くの長細い析出物を生成させ、磁気異方性を誘導することにより、その特性を著しく改善した^[1]。また、強圧延・再結晶処理により集合組織を形成し、磁気異方性を誘導することも可能であり^[2]、この手法を利用して、Isoperm(イソパーム)という磁性合金が創られた。これを圧延方向に磁化するとき、一軸異方性に抵抗し回転磁化が生じるので、直線的に傾斜した磁化曲線が得られる。この直線的な特性は、波形の歪を嫌う弱電用変圧器には有用な特性であり、すでに実用化されている。このように、組織制御により磁気異方性を発現・改善させ、実用化に至った例が多数報告されている。本章では磁性体の形状によって発現する「形状磁気異方性」に起因する現象について言及するので、その発現機構について説明する。

磁性体は形状によって磁気異方性を示す。これを形状磁気異方性^[3]という。有限の大きさの磁性体が磁化されると磁極ができる。それによって磁性体には磁化の方向と反対に反磁場が生じる。反磁場の強さ H_d は次式で表わされる。

$$H_d = -\frac{N_d}{\mu_0} I_s \quad (7-1)$$

ここで、 N_d は I_s 方向の反磁場係数である。 H_d は磁化を減少するように働く。このように磁極と反磁場との間に働くエネルギーを自己エネルギーあるいは静磁エネルギーと呼ぶ。一般に自己エネルギー E_d は、次のように磁化の強さ I と磁場の強さ H のスカラー積で表わされる。

$$E_d = -\frac{1}{2} \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} \quad (7-2)$$

ここで、 H_d は I_s 方向の磁場であるから、式(7-1)より自己エネルギーは次式となる。

$$E_d = \frac{N_d}{2\mu_0} I_s^2 \quad (7-3)$$

球以外の形状の磁性体では方向によって N_d が異なる。よって磁化の方向が変われば自己エネルギーは変化し、それに異方性が生じる。

(x, y, z)直交座標系において、磁化が方向余弦($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$)で示される方向へ向いているとする。また、 x, y, z 方向への反磁場係数をそれぞれ N_x, N_y, N_z とすれば、それぞれの方向の磁化の強さの成分(I_x, I_y, I_z)および反磁場の成分(H_x, H_y, H_z)は次のように表わされる。

$$\begin{aligned} I_x &= I_s \alpha_1 & H_x &= -N_x I_x / \mu_0 = -N_x I_s \alpha_1 / \mu_0 \\ I_y &= I_s \alpha_2 & H_y &= -N_y I_y / \mu_0 = -N_y I_s \alpha_2 / \mu_0 \\ I_z &= I_s \alpha_3 & H_z &= -N_z I_z / \mu_0 = -N_z I_s \alpha_3 / \mu_0 \end{aligned} \quad (7-4)$$

これらを用いて自己エネルギーを表示すると

$$E_d = -\frac{1}{2} \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} = \frac{I_s^2}{2\mu_0} (N_x \alpha_1^2 + N_y \alpha_2^2 + N_z \alpha_3^2) \quad (7-5)$$

となり、3軸の反磁場係数 N_x, N_y, N_z がわかれば、磁化方向の変化による自己エネルギー

変化が求められる。

回転軸が z 軸の回転体では、 $N_x = N_y$ であり、さらに α_1 、 α_2 、 α_3 を極座標表示すると、式(7-5)は次式となる。

$$\begin{aligned} E_d &= \frac{I_s^2}{2\mu_0} \{N_x(\cos^2\theta\cos^2\varphi + \sin^2\theta\sin^2\varphi) + N_z\cos^2\theta\} \\ &= \frac{I_s^2}{2\mu_0} (N_x\sin^2\theta + N_z\cos^2\theta) \end{aligned} \quad (7-6)$$

ここで、z 軸方向に伸びた針状の磁性体を考えると、 $N_z \approx 0$ である。また、

$$N_x + N_y + N_z = 1 \quad (7-7)$$

の関係から、 $N_x = 1/2$ となる。従って、式(7-6)は次のようになる。

$$E_d = \frac{I_s^2}{4\mu_0} \sin^2\theta \quad (7-8)$$

このように、 E_d は θ の関数となる。z 軸では $\theta = 0$ であるから $E_d = 0$ となり、自己エネルギーが最小となって、これが磁化容易軸となる。このように針状の磁性体には磁気異方性が生じる。

7-3 マルテンサイト層状組織で発現する磁気異方性

(実験方法)

90°<211>対称傾角粒界双結晶を拡散接合法により作製した。試料形状は第3章 Fig.3-6 に示した通りである。粒界に対して平行方向の引張変形を室温にて与えることにより予歪を導入した。なお、予歪量は0.1%とした。その後、応力無負荷の状態での冷却することにより M 変態を誘起した。この一連の操作により、粒界に対して平行に微細なレンズ状 M 晶が配列した M 晶層状組織を得た。この詳細は、第4章を参照していただきたい。この試料から Fig.7-1 に示すような、<121>_{fcc} 軸を回転軸とする円盤状の磁気測定試料を作製した。ここで、M 晶層状組織に平行である <941>_{fcc} 方向と磁場印加方向のなす角を ξ とした。また、この試料の重量を測定し、理論密度より試料の体積を算出した。

磁気測定は、室温で、振動試料型磁気力計(VSM; 東英工業 VSM-5-18S auto)を用いて、<121>_{fcc} 軸に垂直な方向から 10kOe の磁場を印加し、 $\xi = 0^\circ$ から 90° まで、 22.5° 刻みで行つ

た。測定によって得られたデータに対して MKSA 単位系への変換を行った後、反磁界補正を行い、磁化曲線を得た。なお、反磁界補正は次式を用いて行った。

$$H_{eff} = H_{ext} - N_d M \quad (7-9)$$

ここで、 H_{eff} は有効磁場の強さ、 H_{ext} は外部磁場の強さ、 N_d は反磁界係数、 M は磁化の強さである。また、反磁界係数 N_d は、試料の厚さ (L) 及び直径 (D) を測定し、そのアスペクト比 $m = L/D$ から、Fig.7-2 に示す反磁界係数とアスペクト比の関係^[4]から求めた。

M 晶層状組織を有する傾角粒界双結晶試料と同じ母相方位を有する単結晶を用意し、冷却することにより M 変態を誘起した。この操作により、微細な M 晶がランダムに生成した試料を得た。この試料に対しても同試験を行い、M 層状組織における結果と比較した。

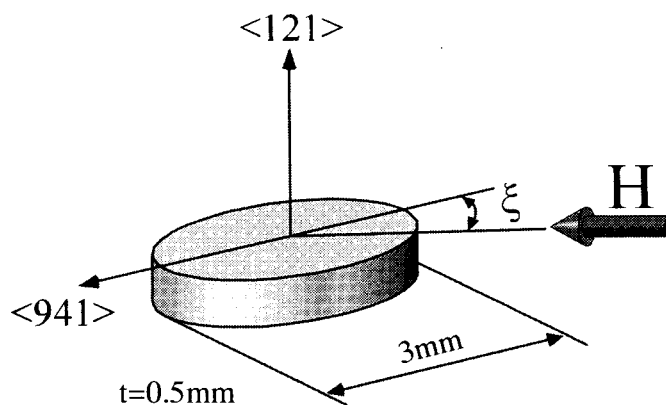


Fig.7-1 Orientation and dimensions of specimen for VSM and definition of the angle ξ .

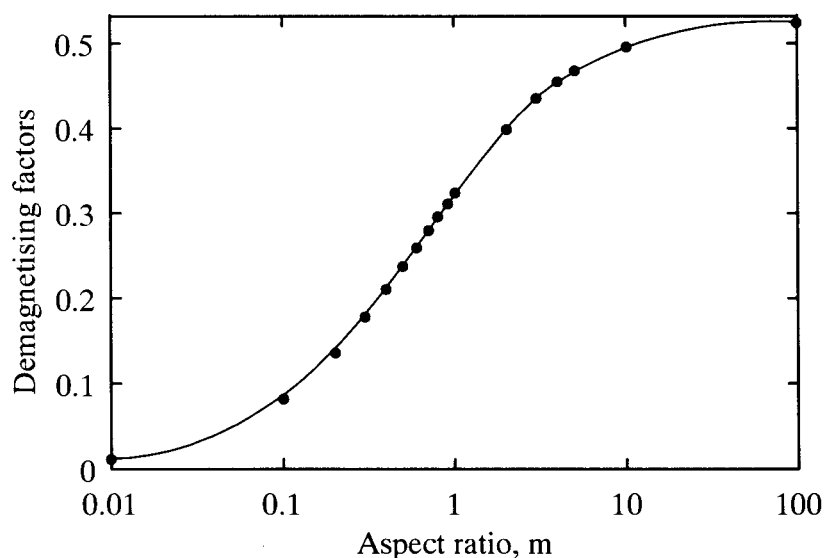


Fig.7-2 Demagnetizing factors depending on the aspect ratio (after Kobayashi et al.^[4]).

個々のレンズ状 M 晶を、一軸に伸びた磁性体であると考え、形状磁気異方性により M 晶長軸方向が磁化容易軸となる。すなわち、そのレンズ状 M 晶組織を適切に制御することにより、個々の M 晶の磁気異方性が試料全体としての磁気異方性として反映されることが期待される。

(結果及び考察)

粒界性格依存性ならびに外的因子を適切に利用することによって、レンズ状 M 晶が規則正しく配列した M 晶層状組織を人為的に形成させた。一方、単結晶を冷却することによりランダムに M 晶が生成した試料も作製した。このように M 晶組織を制御した典型的な 2 種類の試料に対して磁気測定を行った。その結果、いずれの試料においても強磁性体における典型的な磁化曲線を示した。

Fig.7-3 は、 γ 相単結晶中に微細なレンズ状 M 晶をランダムに生成させた試料の磁化曲線である。なお、図中には磁場印加方向を $\xi = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ と変化させた場合についてのみ示した。磁場印加方向を変化させても磁化曲線には顕著な変化が認められなかった。それに対し、M 晶層状組織を有する試料では、磁化曲線に磁場印加方向依存性が認められた。Fig.7-4 は、M 晶層状組織に対する磁場印加方向を変化させた際の磁化曲線を示す。図(b) は(a)における領域 A の拡大図である。各磁場印加方向(ξ)の磁化曲線において、磁化率 $\chi (= I / H)$ には顕著な変化は認められなかったが、飽和磁化に到達させるために必要な印加磁場の大きさには変化が認められた。 $\xi = 0^\circ$ の場合、小さな磁場で飽和磁化に到達したが、 $\xi = 90^\circ$ では、それに比べ大きな磁場が必要であることがわかった。 $\xi = 0^\circ \sim 90^\circ$ の間で 22.5° 刻みで磁化測定を行ったが、飽和磁化に到達させるための磁場の大きさは、 $\xi = 0^\circ$ から $\xi = 90^\circ$ へ連続的に大きくなった。すなわち、M 晶層状組織に対して平行方向には磁化が容易で、逆に垂直方向には磁化が困難であることがわかった。さらに、その間の方向では磁化の難易が連続的に変化した。このように M 晶層状組織では、レンズ状 M 晶固有の形状磁気異方性が、その方向を揃えることにより試料全体の磁気異方性に反映された。

7-4 粒界への機能付与の可能性

前節では、個々の M 晶の磁気異方性を組織制御することによって試料全体の磁気異方性に反映させることができたことについて述べた。この磁気異方性は、予歪を導入した傾角粒界双結晶を冷却し M 変態を誘起することで発現した。すなわち、M 変態前後で磁気特性を変化させることができることを示唆する。また、この磁気異方性は粒界性格制御によって発現したといえる。

磁気異方性の発現以外にも、粒界性格制御によって様々な機能発現が期待される。ここで、前章まで述べた M 変態の粒界性格依存性について、「機能発現」の観点から再び見直

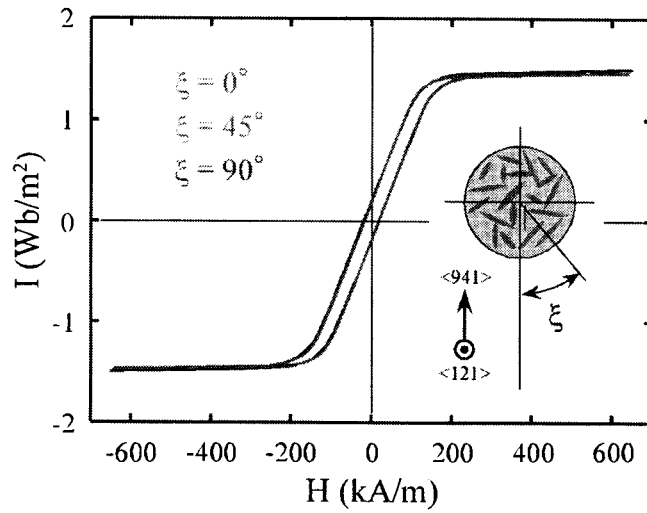


Fig.7-3 Orientation dependence of I - H curves in Fe-32at.%Ni single crystal containing randomly distributed martensites.

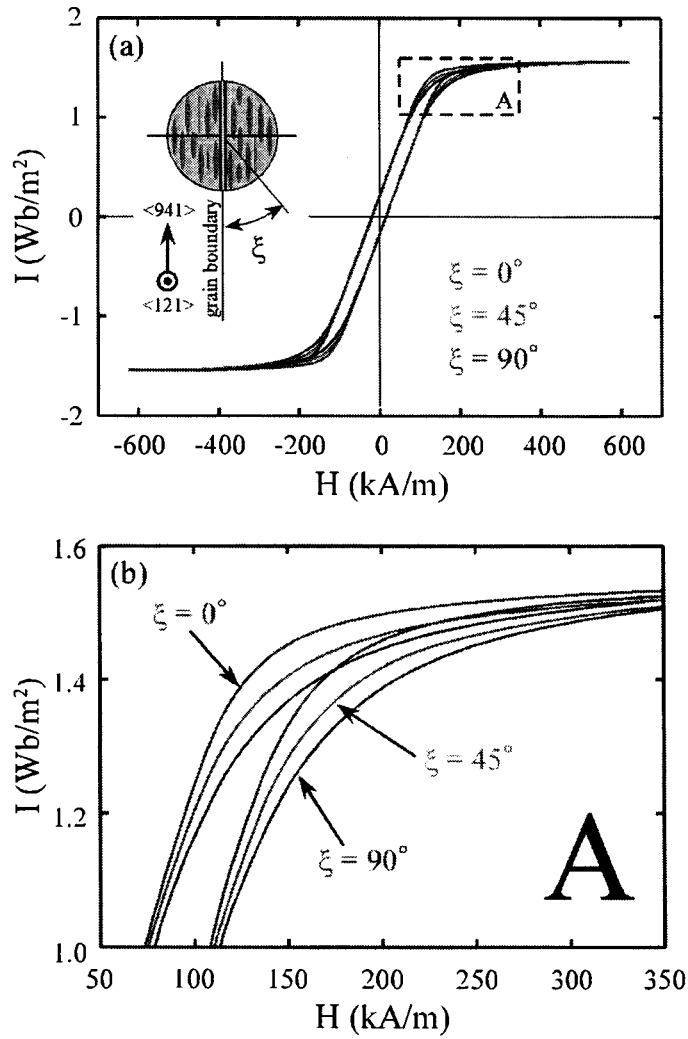


Fig.7-4 (a) Orientation dependence of I - H curves in Fe-32at.%Ni bicrystals with the $90^\circ\langle 211 \rangle$ tilt boundary showing lamellar-like morphology of martensites and (b) a magnified image of region A.

してみる。まず、第 3 章で述べた M 変態開始温度(M_s 点)は粒界性格に強く依存し変化した。これは、合金組成を変化させることなく、粒界性格制御によって M_s 点を変化させることができることを意味する。また、第 5 章では、傾角粒界における特徴的な核生成、Cooperative nucleation と負荷応力の相互作用によって、変態開始応力(σ_M)が顕著に変化した。さらにその σ_M は定量的に予測できることも示した。これも粒界性格制御によって達成された結果である。また、その他にも、M 変態が生じると電気抵抗が変化することなどを考慮に入れ、それらを組み合わせることにより、様々な機能が発現するといえる。このように、本研究で得られた知見を総括すると、粒界性格を考慮に入れた高度な組織制御により粒界自身に機能を付与するといった新しい観点からの機能性材料の創成の可能性が見出された。

◇ 参考文献

- [1] Oliver, D. A. and Shedden, J. W., *Nature*, 1938, **142**, 209.
- [2] Six, W. H., Snoek, J. L. and Burgers, W. G., *Ingenieur*, 1934, **49**, E195.
- [3] 金子秀雄, 本間基文, 磁性材料, 日本金属学会
- [4] Kobayashi, M., Ishikawa, Y. and Kato, S., *IEEE Transactions on Magnetism*, 1996, **32**, 254.

第 8 章 総括

本研究は、相変態の優先核生成サイトとして考えられている結晶粒界に注目し、モデル材料として Fe-32at.%Ni 合金を取り上げ、制御された粒界を有する「双結晶」を用いて、マルテンサイト(M)挙動に及ぼす粒界性格の影響を明らかにした。さらに、結晶粒界近傍の相変態挙動に対する外的因子の影響についても検討した。以下に本研究により得られた成果を総括する。

第 1 章では、本研究を遂行するに至った背景として、金属材料の力学・機能特性向上に対する組織制御の重要性、「結晶粒界」近傍の相変態挙動について説明し、双結晶を用いて粒界相変態挙動を研究する意義と目的について述べた。

第 2 章では、M 変態で広く用いられている「現象論」について説明し、本研究でモデル材として採用した Fe-32at.%Ni 合金の M 変態における晶癖面、形状変形方向を初めとする各結晶学的パラメータならびに M 変態全体を記述する演算子としての形状歪(Shape strain)を求めた。さらに、その現象論を双結晶における M 変態に対して適用するための座標変換についても簡単に触れ、本研究で用いた一連の行列代数的解析手法を説明した。

第 3 章では、Fe-32at.%Ni 合金双結晶の熱誘起 M 変態挙動に及ぼす粒界・粒界性格の影響について考察した。傾角(χ)が $90^\circ \sim 180^\circ$ の $\langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界、 $90^\circ \{211\}$ ねじり粒界を有する双結晶を用いて、M 変態開始温度(M_s 点)、M 晶の組織、バリエーションの選択性に注目し、粒界近傍の M 変態挙動を観察したところ、M 変態挙動は粒界性格に強く依存することを見出した。対称傾角粒界を含む双結晶は、単結晶に比べ顕著に高い M_s 点を示したが、ねじり粒界を含む双結晶は単結晶のそれと明確な差異が認められなかった。また、傾角粒界では、粒界を起点とした粗大なレンズ状 M 晶が粒界を挟んで対称に隣接して生成し、粒界から離れた領域では多量の γ 母相の残留を観察した。一方、ねじり粒界を含む双結晶では、微細な M 晶が均一に生成し、単結晶に類似した組織を示した。この M_s 点と組織の観点から、対称傾角粒界は M 変態の優先核生成サイトとして働くことを指摘した。また、粒界近傍で生成した M 晶の結晶方位解析を行ったところ、粒界近傍では、粒界のタイプに依存せず粒界面に対して平行関係に近い晶癖面を有するバリエーションが優先的に選択されることが明らかになった。さらに、対称傾角粒界では、等価なバリエーションが粒界にて隣接した場合、M 晶の生成で生じる形状歪が粒界にて連続するが、ねじり粒界ではいずれのバリエーションが隣接したとしても、その連続性を維持できないことを、行列代数的解析により指摘した。また、その傾角粒界で認められた特徴的な核生成様式は、粒界を介した一種の自己調整であること証明し、これを「Cooperative nucleation(C·N)」と定義し、傾角粒界が M 変態の優先核生成サイトとして働く主因であることを示した。この C·N は、M 晶の生成に起因する弾性歪エネルギーを顕著に減少させ、粒界近傍で認められるバリエーション選択則もこの

観点から説明できた。粒界性格に依存した M_s 点、M 晶の組織、バリエント選択の変化は互いに連携し、それら変態挙動は M 晶の生成に起因する全エネルギーの最小化に支配されていることを指摘した。

第 4 章では、室温にて予加工を施した Fe-Ni 双結晶の熱誘起 M 変態挙動について述べた。単結晶、双結晶の M_s 点はわずかな予歪を導入することで急激に低下し、いわゆる母相の加工安定化現象が認められた。また、予歪量の増加に伴い、単結晶の M_s 点は上昇したが、双結晶のそれには明確な変化が認められなかった。予加工により導入された転位は本質的に核生成サイトとして働く可能性を有しているが、同時に加工硬化も誘発し、双結晶では、単結晶に比べ加工硬化が顕著に現れたため、それが双結晶における M_s 点の上昇を抑制したと結論づけた。このように M_s 点は予歪量に依存して変化したが、約 35% までの予歪域では、常に傾角粒界双結晶の M_s 点が他の結晶より高い値を示し、予加工後も傾角粒界は M 変態の優先核生成サイトとして働くことを見出した。また、予加工後に M 変態を誘起した傾角粒界双結晶では、微細なレンズ状 M 晶が粒界に対して平行に規則正しく配列した M 晶層状組織が形成され、それは非常に限定されたバリエントから構成されていた。C-N によって粒界で優先核生成した M 晶の形状歪が粒内へ連鎖的に M 晶形成を誘発したことにより形成されることを、隣接バリエント間の応力伝達係数と晶癖面の関係によって定量的に示した。

第 5 章では、Fe-Ni 双結晶の応力誘起 M 変態挙動を調べ、粒界性格と負荷応力の重畳効果について考察した。各結晶の M_s 点以上の γ 相が安定な温度域で引張応力を負荷し、変態開始応力 (σ_M) を測定した結果、 γ 相の弾性域で M 変態が誘起された場合、単結晶、傾角粒界双結晶の $\sigma_M - T$ 関係は、応力無負荷時の M_s 点を起点とした直線関係を示した。また、傾角粒界双結晶の $(d\sigma_M/dT)$ 値は単結晶のそれに比べ顕著に大きな値を示し、応力誘起 M 変態においても傾角粒界は優先核生成サイトとして働くことが明らかとなった。また、ねじり粒界双結晶の σ_M は、核生成サイトが粒内であるか粒界であるかに依存し、単結晶と傾角粒界双結晶の $\sigma_M - T$ 関係の間で大きなばらつきを示した。このことから、応力負荷が本質的に核誘発能力の低いねじり粒界でさえも、粒界での不均一核生成を効果的に助長することを見出した。ねじり粒界近傍で生成した M 晶のバリエントは、形状変形モデルから予測されるバリエントと良い一致を示したが、傾角粒界近傍では、晶癖面と粒界面の関係に依存したバリエントが常に選択され、負荷応力より粒界性格の効果が強く反映されることが明らかとなった。さらに、傾角粒界に対する応力負荷方向を変化させたとしても、粒界近傍では粒界性格に依存したバリエントによる C-N が必ず認められ、そのバリエントに対する負荷応力の寄与の大きさに依存し σ_M が変化した。その特徴を利用し $\sigma_M - T$ 関係を理論的に算出する方法を提唱した。

第 6 章では、Fe-Ni 双結晶の逆変態挙動に及ぼす粒界性格の影響について、M 変態挙動

の粒界性格依存性に関する知見に基づき考察した。逆変態過程の逐次観察において、微細でランダムに生成した M 晶は比較的低温で γ 相へ逆変態したが、傾角粒界における C-N を含む自己調整された粗大な M 晶では、逆変態開始温度 (A_s) が高温側へシフトする現象が認められた。このことに関して M 変態時に発生した形状変形に反する変態応力が自己調整により緩和されることが、 A_s 点の上昇に繋がったと結論づけた。傾角粒界では、粗大な C-N による M 晶が支配的であるため、微細な M 晶のみを含む単結晶試料より、高い A_s 点を示した。また、C-N を示す M 晶は、自己調整により周囲の変態応力場が変化したため、完全に元の γ 母相方位へと戻ることができず、傾角粒界近傍では多量の低角粒界が形成された。このように、逆変態挙動は、M 変態の初期組織に強い影響を受けることが明らかとなった。

第 7 章では、粒界性格制御による機能発現の可能性を探索した。特に、予加工を施した傾角粒界双結晶で認められた微細 M 晶層状組織に注目し、磁気特性を調べた。M 晶層状組織の平行方向では、磁化が容易であり、垂直方向は、磁化が困難であった。M 晶を一方向に揃えたことで、レンズ状 M 晶の形状磁気異方性を試料全体としての磁気異方性に反映させることができた。

本研究により、M 変態に及ぼす結晶粒界、粒界性格の影響を系統的かつ定量的に整理することができた。この一連の研究により相変態は粒界性格の影響を強く反映することが明らかとなった。これは、力学・機能特性向上のための精緻な組織制御に対して、粒界性格制御が非常に重要な役割を担うことを明瞭に示唆している。本研究で得られた知見が、新たな組織制御手法の開発に生かされ、さらには粒界自身への機能の付与といった、界面制御工学とも呼ぶべき新たなマテリアルデザイン構築手法の確立に繋がることを期待する。

本研究に関する投稿論文

- [1] Ueda, M., Yasuda, H. Y. and Umakoshi, Y., Controlling factor for nucleation of martensite at grain boundary in Fe-Ni bicrystals, *Acta Mater.* in press.
- [2] Ueda, M., Yasuda, H. Y. and Umakoshi, Y., Effect of grain boundary on martensitic transformation behaviour in Fe-32at.%Ni bicrystals, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **3**, 171-179, 2002.
- [3] Yasuda, H. Y., Komoto, N., Ueda, M. and Umakoshi, Y., Microstructure control for developing Fe-Pd ferromagnetic shape memory alloys, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **3**, 165-169, 2002.
- [4] Ueda, M., Yasuda, H. Y. and Umakoshi, Y., in: Chandra, T., Higashi, K., Suryanarayana, C., Tome, C. (editors), Effect of grain boundary character on the martensitic transformation in Fe-Ni bicrystals, THERMEC 2000, Elsevier Science, UK 117/3, CD Rom, G6, 2001.
- [5] Ueda, M., Yasuda, H. Y. and Umakoshi, Y., Stress-induced martensitic transformation in Fe-Ni bicrystals, *Acta Mater.*, **49**, 4251-4258, 2001.
- [6] Ueda, M., Yasuda, H. Y. and Umakoshi, Y., Effect of grain boundary character on the martensitic transformation in Fe-32at.%Ni bicrystals, *Acta Mater.*, **49**, 3421-3432, 2001.

本研究に関する学会発表等

1.学会発表

- [1-1] 上田正人, 安田弘行, 馬越佑吉, 双結晶を利用した複合機能化のための界面制御に関する研究, 科学研究費「特定領域研究(B)」複合機能化への材料協調設計 最終研究報告会, 仙台, 2002年11月29日.
- [1-2] 上田正人, 安田弘行, 馬越佑吉, Fe-Ni 双結晶のマルテンサイト変態機構, 日本金属学会, 大阪, 2002年11月3日.
- [1-3] 上田正人, 安田弘行, 馬越佑吉, Fe-Ni 双結晶の逆変態挙動に及ぼす粒界の影響, 日本金属学会, 東京, 2002年3月28日.
- [1-4] 上田正人, 安田弘行, 馬越佑吉, 粒界相変態の制御による複合機能化, 科学研究費「特定領域研究(B)」複合機能化への材料協調設計 研究報告会, 仙台, 2002年2月22日.
- [1-5] 上田正人, 安田弘行, 馬越佑吉, “Fe-Ni 合金における双晶境界近傍のマルテンサイト変態挙動”, 日本金属学会, 福岡, 2001年9月30日.
- [1-6] 上田正人, 安田弘行, 馬越佑吉, Fe-Ni 双結晶におけるマルテンサイト変態挙動の支配因子, 日本金属学会, 福岡, 2001年9月30日.
- [1-7] 上田正人, 安田弘行, 馬越佑吉, 粒界相変態を利用した複合機能化, 日本学術会議, 東京, 2001年9月18日.
- [1-8] 上田正人, 安田弘行, 馬越佑吉, Fe-Ni 双結晶のマルテンサイト変態における粒界の役割, 日本金属学会宿題テーマ研究会, 大阪, 2001年5月25日.
- [1-9] 上田正人, 安田弘行, 馬越佑吉, 双結晶を利用した複合機能化のための界面制御に関する研究, 日本金属学会, 千葉, 2001年3月28日.
- [1-10] 上田正人, 安田弘行, 馬越佑吉, Fe-Ni 傾角粒界双結晶のマルテンサイト変態に及ぼす傾角の影響, 日本金属学会, 千葉, 2001年3月28日.
- [1-11] 上田正人, 安田弘行, 馬越佑吉, 双結晶を利用した複合機能化のための界面制御に関する研究, 科学研究費「特定領域研究(B)」複合機能化への材料協調設計 公開シンポジウム, 大阪, 2001年2月9日.
- [1-12] Ueda, M., Yasuda, H. Y., Umakoshi, Y., Effect of grain boundary character on the martensitic transformation in Fe-Ni bicrystals, Thermec 2000 in Las Vegas, 6th December, 2000.
- [1-13] 上田正人, 安田弘行, 馬越佑吉, Fe-Ni 傾角粒界双結晶のマルテンサイト変態に及ぼす応力負荷モードの影響, 日本金属学会, 名古屋, 2000年10月1日.

- [1-14] 上田正人, 安田弘行, 馬越佑吉, Fe-Ni 双結晶のマルテンサイト変態のバリエーションに及ぼす応力負荷の影響, 横浜, 日本金属学会, 2000年3月29日.
- [1-15] 上田正人, 安田弘行, 馬越佑吉, Fe-Ni 双結晶のマルテンサイト変態に及ぼす粒界性格依存性, 日本鉄鋼協会, 金沢, 1999年11月21日.
- [1-16] 上田正人, 安田弘行, 馬越佑吉, Fe-Ni 双結晶の応力誘起マルテンサイト変態, 日本金属学会, 金沢, 1999年11月21日.
- [1-17] 上田正人, 安田弘行, 馬越佑吉, Fe-Ni 双結晶のマルテンサイト変態に及ぼす粒界性格依存性, 日本鉄鋼協会, 東京, 1999年3月30日.

2. その他

- [2-1] 馬越佑吉, 安田弘行, 上田正人, 坂田利弥, 双結晶を利用した複合機能化のための界面制御, まてりあ, **41**, 178-181, 2002.

謝辞

本研究の遂行と本論文の作成にあたり、この上ない研究環境と、終始親切な御指導、御鞭撻を賜りました大阪大学大学院教授 馬越佑吉博士に深く感謝し、御礼申し上げます。

また、本論文の作成にあたり、有益な御助言を賜りました大阪大学超高压電子顕微鏡センター教授 森博太郎博士、大阪大学大学院教授 掛下知行博士に深く感謝し、御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、懇切丁寧な御指導と叱咤激励を下さいました大阪大学超高压電子顕微鏡センター講師 安田弘行博士に深く感謝の意を表します。また、本研究の遂行にあたり、御助言、御指導をいただきました大阪大学大学院助教授 中野貴由博士、大阪大学大学院助手 萩原幸司博士、技官 藤谷渉氏に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり御援助いただいた馬越研究室の皆様、現大阪大学大学院助手 小泉雄一郎博士、現住友金属工業株式会社 林宏太郎博士を初めとする諸先輩方に厚く御礼申し上げます。

最後に、関西大学在学中、御指導を賜りました関西大学教授 小松伸也博士、関西大学教授 池田勝彦博士に深く感謝いたします。