

双結晶を用いた粒界相変態機構の解明

大阪大学大学院工学研究科 マテリアル科学専攻 博士後期課程 3 年 上田正人
大阪大学 超高压電子顕微鏡センター 安田弘行
大阪大学大学院工学研究科 マテリアル科学専攻 馬越佑吉

1. はじめに

金属材料の力学的・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。強靱化の観点からは結晶粒の微細化が有効であり、特に鉄鋼材料では、結晶粒界などの格子欠陥を優先核生成サイトとした相変態・再結晶を利用し結晶粒の微細化が図られてきた。また、変態誘起塑性(TRIP)現象を利用した、強度・延性・靱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粒界における相変態およびその変態に及ぼす外部応力の影響が非常に重要である。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。そのような支配因子の理解・制御は、優れた構造材料の開発のみならず、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。

従来の多結晶を用いた研究では相変態挙動に影響を及ぼす因子が多く存在し、その粒界性格依存性を検討することは困難を極める。そこで我々は制御された結晶粒界を一つだけ含む双結晶を用いて相変態挙動に及ぼす粒界性格の影響を系統的に検討した。その中から代表的な結果を報告する。

2. 双結晶の熱誘起変態挙動

2-1 目的

マルテンサイト(M)変態は、鉄鋼材料の組織制御のみならず、形状記憶効果など多くの機能発現に深く関与し、非常に重要である。一般的に結晶粒界は、M 変態の優先核生成サイトであると考えられている⁽¹⁾が、なぜ、結晶粒界が M 晶の核生成サイトとなり得るのか、どのような粒界性格を有する結晶粒界が核生成に対して有利であるのか、など未だ不明な点が多い。本研究では、双結晶を用いて M 変態に及ぼす粒界性格の影響を系統的かつ定量的に解明することを目的とした。

2-2 実験方法

モデル材料として fcc 母相から bcc 変態核を非熱弾性的に生成する Fe-32at.%Ni 合金を選択した。FZ 法により作製した Fe-Ni 単結晶より、図 1 に示す $90^\circ \langle 211 \rangle$ 傾角、 $90^\circ \{211\}$ ねじり粒界を含む典型的な二種類の双結晶を作製した。各双結晶ならびに単結晶の M 変態開始温度(M_s)は、電気抵抗の温度依存性により決定した。光学顕微鏡観察により、粒界近傍、粒内で生成した M 晶の形態的特徴を比較し、さらに各

M 晶の方位解析を SEM-EBSP 法で行った。同手法は従来の X 線回折法を用いたマクロな解析や、透過型電子顕微鏡を用いた微小領域の解析よりも、多数の微小変態核の結晶方位解析が可能であり、粒界相変態の微視的機構解明に優れている。

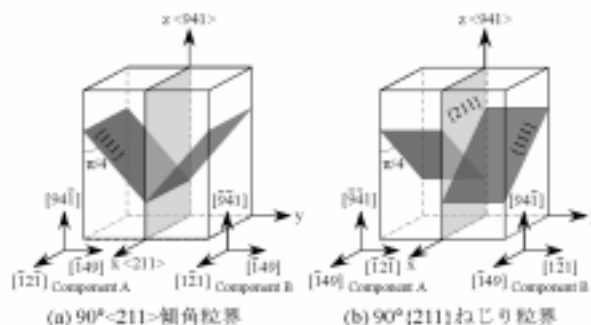


図 1 双結晶の概略図。

2-3 マルテンサイト変態の粒界性格依存性

図 2 は各結晶の冷却過程における電気抵抗変化を示している。Fe-Ni 合金では M 変態がバースト的に進行するため、 M_s 点に到達すると電気抵抗は急激に減少する。 $90^\circ \{211\}$ 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るが、 $90^\circ \langle 211 \rangle$ 傾角粒界双結晶は単結晶に比べ顕著に高い M_s 点を示す。

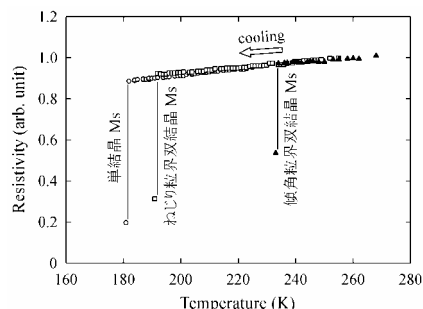


図 2 各結晶の M_s 点。

また、各 M_s 点直下で生成した M 晶の形態にも粒界性格の影響が強く現れる(図 3)。 $90^\circ \{211\}$ ねじり粒界双結晶では、単結晶と同様、微細な M 晶が均一に核生成し、粒界における核生成の優位性は認められない。それに対し、 $90^\circ \langle 211 \rangle$ 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、粒界から離れた領域で

は多くの γ 母相が残留する．これらすべての結晶は，同じ単結晶バルクから拡散接合法により作製しているため，変態挙動の変化は組成のずれによるものではなく，粒界性格に起因した変化であるといえる．以上の M_s 点，組織の観点から， $90^\circ \langle 211 \rangle$ 傾角粒界は M 晶の優先核生成サイトといえる．

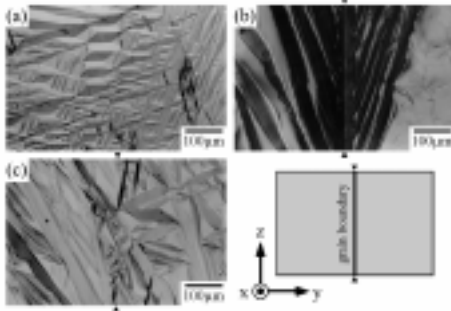


図3 熱誘起マルテンサイト組織；(a) 単結晶，(b) 傾角粒界双結晶，(c) ねじり粒界双結晶．

さらに，EBSP法を用いて M 晶の方位解析を行った．本合金では M 晶と γ 母相の間にNishiyama-Wassermann(N-W)の関係が成立するので， $V1 \sim V12$ ， $V1' \sim V12'$ のバリエーションに分類することが可能である．単結晶ではすべてのバリエーションの生成が認められるが，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．さらに $90^\circ \langle 211 \rangle$ 傾角粒界では，粒界を挟んで $V11-V11$ といった等価なバリエーションが隣接して生成する特徴的な形態を示す．一方， $90^\circ \{211\}$ ねじり粒界ではそのような形態は認められない．このように M 変態挙動は極めて強い粒界性格依存性を示す⁽²⁾．以下に，その原因について述べる．

2-4 粒界における優先核生成

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．まず，双結晶に対して粒界面法線方向に y 軸，粒界面内に x, z 軸を有する $[x, y, z]$ 直交座標系を設定する(図1)．この双結晶座標系における $90^\circ \langle 211 \rangle$ 傾角粒界双結晶で認められたバリエーション($V11$)に対する形状歪 $\mathbf{P}$ を以下に示す．ただし， A, B は粒界を構成する成分結晶を区別している．

$$\mathbf{P}_{V11}^A = \begin{pmatrix} 0.9454 & -0.2044 & -0.0022 \\ 0.0194 & 1.0729 & -0.0196 \\ -0.0100 & -0.0577 & 0.9996 \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$\mathbf{P}_{V11}^B = \begin{pmatrix} 0.9454 & 0.2044 & -0.0022 \\ -0.0194 & 1.0729 & 0.0196 \\ -0.0100 & 0.0577 & 0.9996 \end{pmatrix} \quad (2)$$

ここで，LivingstonとChalmers⁽³⁾によると，界面にて変態歪の連続性が保たれるためには，以下の条件が満足されなければならない．

$$\varepsilon_{xx}^A = \varepsilon_{xx}^B \quad \varepsilon_{zz}^A = \varepsilon_{zz}^B \quad \gamma_{xz}^A = \gamma_{xz}^B \quad (3)$$

行列(1)(2)は式(3)を満足していることから， $V11$ が $90^\circ \langle 211 \rangle$ 傾角粒界で隣接した場合， M 晶の変態歪は粒界にて連続している．ここでは $V11$ の形状歪を示したが， $90^\circ \langle 211 \rangle$ 傾角粒界を含む対称傾角粒界にて等価なバリエーションが隣接した場合，必ず変態歪の連続性を維持できる．我々は，このような核生成のタイプを『Cooperative nucleation(C-N)』と呼び，対称傾角粒界で現れる独特の自己調整であると考えている．これに対して $90^\circ \{211\}$ 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．よって， $90^\circ \langle 211 \rangle$ 傾角粒界の高い M_s 点はC-Nに由来しているといえる．この観点からは，すべての対称傾角粒界が M 晶の優先核生成サイトになるはずである．そこで，これを確かめるべく図4に示すような $\chi^\circ \langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界を含む双結晶を作製した．選択した傾角 χ は $90, 130, 150, 180$ であり， $\chi=180$ は結晶学的に焼鈍双晶と等価である．双晶境界は M 変態のみならず拡散変態，再結晶の優先核生成サイトになると考えられ，以前から注目されている粒界である．

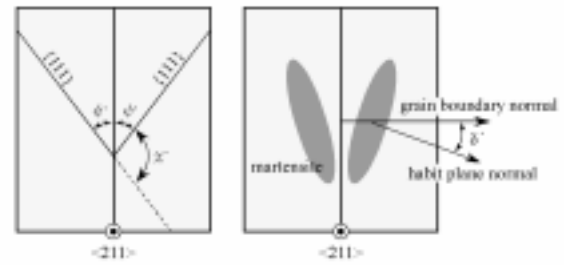


図4 $\chi^\circ \langle 211 \rangle$ 対称傾角粒界と δ の定義．

粒界近傍では傾角 χ が変化しても，その粒界に対して晶癖面が最も平行関係に近いバリエーションによるC-Nが必ず認められ，単結晶に比べ高い M_s 点を示す．この結果は $90^\circ \langle 211 \rangle$ 傾角粒界から得られた知見と矛盾せず， M 晶の核生成に対して傾角粒界が有利に働く主因が粒界独特の自己調整であることを裏付ける．また，複数のバリエーションによる自己調整は形状歪の平均を用いて評価することができる⁽⁴⁾．C-Nに対して平均の形状歪を求めると次のようになる．

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

行列(4)は行列(1)(2)で示す単独で生成した M 晶の形状歪に比べ単位行列に近くなり，変態歪はC-Nによって確かに緩和されている．これは M 晶が単独に生成するよりC-Nの方が容易であることを意味する．また， M 変態は熱力学的平衡温度で起こるのではなく， M 晶生成に伴う弾性・塑性歪などに要する非化学的エネルギーに起因した過冷が必要である．ここで， M 晶形成で発生する弾性歪エネルギーが自己調整など

により低下すると、それは M_s 点の上昇に繋がる。この M 晶の生成によって発生する弾性歪エネルギー U は形状歪行列から回転成分を除去し、次式を用いて求めることができる。

$$U = \frac{\nu G}{1 - 2\nu} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})^2 + G(\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2 + \epsilon_{zz}^2) + 2G(\gamma_{xy}^2 + \gamma_{yz}^2 + \gamma_{zx}^2) \quad (5)$$

4 種類の χ ，24 種類のバリエントに対して C-N の U を計算し、各バリエントの晶癖面法線と粒界面法線のなす角 δ (図 4) を用いて整理した結果を図 5 に示す。 M 晶が単独に生成した場合の $U=1500\text{J/mol}$ に比べ、C-N の U はバリエント、 χ に関わらず、必ず低い値を示す。さらに C-N の U は δ に強く依存し、 δ が小さくなるほど U が低くなる。これ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ントによる C-N が粒界における M 変態に対して有利であることを意味する。また、 $\chi=180$ では結晶学的対称性が高いが故、粒界によって選択されるバリエントが複数存在し、それらがさらに自己調整し顕著に U を低下させることが可能である。以前から双晶境界が M 変態の核生成サイトに対して有利に働くことが観察されてきたが、この現象は粒界における自己調整の観点から容易に理解できる。このように、対称傾角粒界における M_s 点の上昇ならびに粒界近傍で認められたバリエント選択則は粒界における粒界独特の自己調整機構で説明可能である。

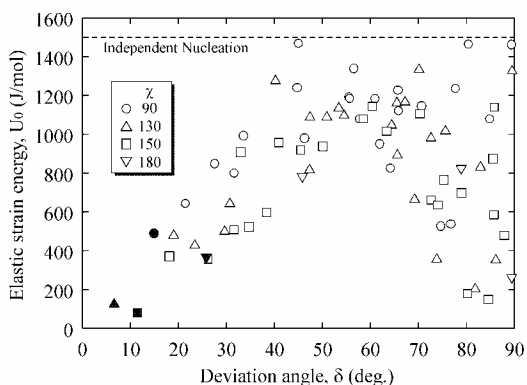


図 5 C-N の歪エネルギー。

3. 双結晶の応力誘起変態挙動

3-1 目的

M 変態は応力、磁場といった外場の影響を強く受けることが知られている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。例えば、応力誘起 M 変態では、応力無負荷状態とは異なる温度で変態を開始するとともに、生成する M 晶は特定のバリエントを選択する⁽⁵⁾⁽⁷⁾。これらの現象は単結晶を用いた多くの研究によって、実験的、理論的に解明されている。しかしながら、粒界から不均一に核生成する M 晶に対する外場の効果については、ほとんど理解が進んでいないのが現状である。本研究では、双結晶を用いて、 M 変態挙動に及ぼす粒界性格と負荷応力の重畳効果について系統的に解明することを目的とした。

3-2 実験方法

$90^\circ \langle 211 \rangle$ 傾角、 $90^\circ \{211\}$ ねじり粒界双結晶に γ 相が安定な温度域で粒界に対して平行方向の引張応力を負荷することで M 変態を誘起した。その際、急激な応力降下より M 変態開始応力 (σ_M) を求めた。生成した M 晶の形態観察、結晶方位解析は、2-2 で述べた通りである。さらに、 $90^\circ \langle 211 \rangle$ 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、同様の検討を行った。

3-3 応力誘起変態の粒界性格依存性

図 6 は、各変形温度における単結晶、双結晶の σ_M を示している。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 は直線的に上昇する。それに対して、ねじり粒界双結晶では、 σ_M と変形温度 (T) の間に明確な直線関係が認められず、単結晶と傾角粒界双結晶の σ_M - T 関係の間で、大きなばらつきをもって M 変態が誘起される。図 7 は、単結晶、双結晶において生成した応力誘起 M 晶の組織を示す。単結晶、傾角粒界双結晶における M 晶組織形態は、熱誘起変態のそれとほとんど同じである。応力負荷条件下においても、傾角粒界は M 変態の優先核生成サイトとして働くことがわかる。一方、ねじり粒界双結晶では、応力を負荷することによって、粒界を起点とした M 晶の生成が認められ、核生成形態が顕著に変化する。核生成が粒内であるか粒界であるかに依存して、 σ_M - T 関係が大きくばらついたと考えられる。

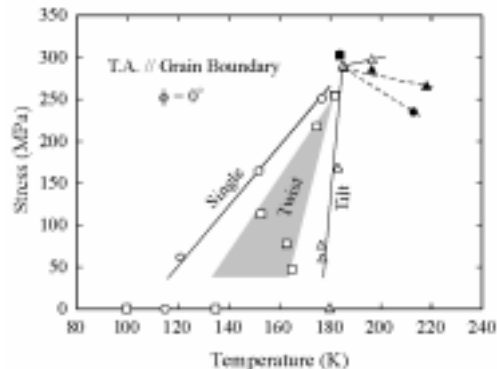


図 6 単結晶、双結晶の σ_M 。

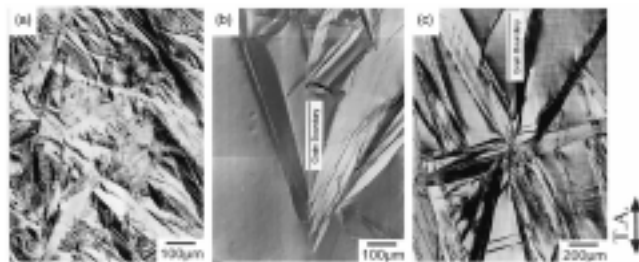


図 7 単結晶、双結晶の応力誘起 M 晶組織；

- (a) 単結晶，(b) 傾角粒界双結晶，
(c) ねじり粒界双結晶。

3-4 粒界相変態に対する応力負荷方向の影響

粒界面と荷重軸のなす角 ϕ を $0, 45, 90^\circ$ と変化させると、**図 8** に示すように変態開始応力 (σ_M) は ϕ に強く依存し変化する。変形温度が上昇すると $\phi=0^\circ$ では σ_M が急激に上昇するが、 $\phi=45, 90^\circ$ では徐々に上昇し、M 変態が誘起される温度域では、任意の温度で次の関係が成立する。

$$\sigma_M(\phi=0^\circ) \gg \sigma_M(\phi=45^\circ) > \sigma_M(\phi=90^\circ) \quad (6)$$

このように、 ϕ に依存して同一温度においても変態の誘起に必要な応力が顕著に変化する。また、バリエーション選択に対する負荷応力の寄与について、Goodchild ら⁽⁸⁾は、Patel とCohen⁽⁵⁾によって導出された式をもとに、荷重軸と晶癖面法線のなす角 θ ならびに荷重軸と shear 方向のなす角 λ を用いて、一軸応力 σ が M 晶の形成を助長するエネルギー U を以下の式で与えた。

$$U/\sigma = \gamma \cos \theta \cos \lambda + \varepsilon \cos^2 \theta \quad (7)$$

ここで、 ε と γ はそれぞれ晶癖面に垂直ならびに平行に生じる変態歪である。この (U/σ) 値について、正で大きな値を有するバリエーションは一軸引張応力により核生成が助長され、逆に負であれば抑制される。しかしながら、粒界近傍では (U/σ) 値に基づいたバリエーションが必ずしも選択されず、いずれの応力負荷方向においても、晶癖面が粒界面に対して平行関係に近いバリエーションが優先的に選択される。このように粒界近傍のバリエーション選択に対しては負荷応力の効果より粒界の効果が強く反映される。また、応力負荷条件下においても $90^\circ < 211$ 傾角粒界を起点とした M 晶の C-N が認められることから、粒界近傍で優先核生成した M 晶の形成が試料全体の σ_M を決定していることは明らかであり、そのバリエーション形成に対する負荷応力の寄与、(U/σ) 値は以下の関係を示す。

$$U/\sigma(\phi=0^\circ) < U/\sigma(\phi=45^\circ) < U/\sigma(\phi=90^\circ) \quad (8)$$

(U/σ) 値が正で大きな値を示すほど、負荷した応力はそのバリエーションの形成に対して効果的に寄与し、 σ_M の低下に繋がる。これは、(6)で示した σ_M の関係と良い一致を示し、粒界における不均一核生成が σ_M に強い影響を及ぼすことを示唆

する。また、粒界で生成したバリエーションに対する (U/σ) 値を用いて、 ϕ に依存した σ_M と温度の関係を定量的に評価するも可能である。このように粒界近傍の M 変態挙動と外場は興味深い相互作用を示す。

4. おわりに

双結晶を用いた系統的な研究により、粒界近傍の M 変態挙動は粒界性格の影響を強く受けることが明らかとなった。とりわけ対称傾角粒界は、粒界独自の自己調整機構により M 変態の優先核生成サイトとして働く。また、粒界における優先核生成を利用して、同一組成合金においても変態開始温度、変態開始応力などの変態挙動を変化させることが可能である。このような M 変態への強い粒界性格依存性を利用すれば、粒界自身に機能を持たせることが可能であり、粒界設計により様々な用途に対応し得る機能特性制御が可能となるだろう。

5. 文献

- (1) C. L. Magee: *in Phase Transformations* ASM, Metals Park, Ohio, (1968), pp.115- 156.
- (2) M. Ueda, H. Y. Yasuda and Y. Umakoshi: *Acta Mater.*, **49**(2001),3421-3432.
- (3) J.D. Livingston and B. Chalmers: *Acta Metall.*, **5**(1957), 322-327.
- (4) T. Saburi and C. M. Wayman: *Acta metal.*, **27**(1979), 979-995.
- (5) J. R. Patel and M. Cohen: *Acta metal.*, **1**(1953), 531-538.
- (6) T. Kakeshita, K. Shimizu, R. Tanaka, S. Nakamichi, S. Endo and F. Ono: *Mater. Trans, JIM*, **32**(1991), 1115-1119.
- (7) M. Kato and T. Mori: *Acta Metall.*, **24**(1976), 853-860.
- (8) D. Goodchild, W. T. Roberts and D. V. Wilson: *Acta Metall.*, **18** (1970), 1137-114.

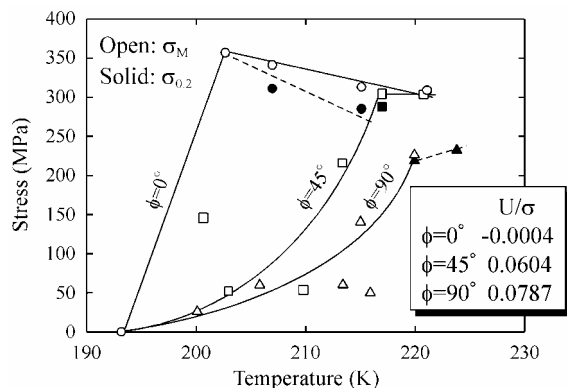


図 8 σ_M -T の ϕ 依存性と粒界で生成したバリエーションに対する (U/σ) 値。

