

第二相や異相界面の結晶学とエネルギー論*

加藤 雅 治**

1. はじめに

このたびは日本金属学会賞をいただくことになり、身に余る光栄に存じます。これもひとえに恩師、先輩、同僚、友人、後輩、元学生、そして日本金属学会を通じて知り合った多くの方々からの長年にわたるご指導とお力添えのおかげと深く感謝申し上げます。

私事で恐縮ですが、3年前に本会の本多記念講演の講師を仰せつかり、材料強度と熱活性化変形過程についてお話ししました⁽¹⁾。そこで、今回は話題を変えて、表題のような内容で講演させていただくことにしました。母相中に存在する固相第二相(析出物、マルテンサイト、変態生成物、介在物など)や基板/薄膜結晶系を扱います。そして、第二相の形状と方位、界面を挟んだ両側の結晶の方位関係、あるいは応力誘起マルテンサイト変態でのバリエーション選択などを議論の対象とします。話の展開上、大変形理論と微小変形理論⁽²⁾が順不同に使われますが、どうかご容赦下さい。

2. エネルギー論の熱力学的背景

速度論的な要因を除くと、母相に囲まれた固相第二相の形状を決める主要な因子としては、第二相の存在による弾性ひずみエネルギーと、母相と第二相の間の界面エネルギーが挙げられます。前者は第二相のもつミスフィットひずみや変態ひずみ(総称して eigen ひずみ⁽³⁾⁽⁴⁾とよぶことにします)由来します。弾性ひずみエネルギーは第二相の体積に比例するのに対し、界面エネルギーは表面積に比例するので、第二相の形態を決める因子としては、第二相が小さいときは界面エネルギーが優勢であり、大きくなると弾性ひずみエネルギーが優勢になります。

以下、温度一定の下での議論を行います。このとき、熱力

学的には、界面エネルギーや弾性ひずみエネルギーは、母相と第二相からなる物体のもつヘルムホルツエネルギーとして勘定されます⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。一方、物体に外力が作用している状況下での相変態や析出の議論には、物体のギブスエネルギーを考えます。これは、ヘルムホルツエネルギーに外力の位置エネルギーを加えたものです⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。これからの議論では、与えられた環境や状況の下で、これらの自由エネルギーがなるべく小さくなる方が熱力学的に都合がよいという考え方を大前提にしています。

3. 第二相の安定形状と結晶学

まず最初に、ヘルムホルツエネルギーをできるだけ小さくするように第二相の形状が決まっている場合を考えます。ヘルムホルツエネルギーのうち界面エネルギーが支配的な場合では、もし界面エネルギーに異方性がなければ、球状の形態が最も安定であり、異方性がある場合は、いわゆる Wulff の作図⁽⁷⁾から得られる多面体が最も安定であることはよく知られています。一方、弾性ひずみエネルギーが支配的な場合の第二相の安定形状を議論するには、少し考察が必要になります。

今、eigen ひずみをもつ第二相の形状を主軸の長さが $2a$, $2a$, $2\alpha a$ の回転楕円体とし、その主軸座標系を (ξ_1, ξ_2, ξ_3) とします。

$$\frac{\xi_1^2}{a^2} + \frac{\xi_2^2}{a^2} + \frac{\xi_3^2}{(\alpha a)^2} \leq 1 \quad (1)$$

正の実数 α はアスペクト比で、 $\alpha \rightarrow 0$ のときは板状(円盤状)、 $\alpha = 1$ のときは球状、 $\alpha \rightarrow \infty$ のときは針状(棒状)の回転楕円体で、その体積は $\Omega = 4\pi\alpha a^3/3$ になります。また、母相に固定した (x_1, x_2, x_3) 座標系で表した第二相のもつ eigen ひずみを

* 2017年3月15日、首都大学東京南大沢キャンパスにおける本会第160回春期講演大会において講演

** 新日鐵住金株式会社；顧問(〒293-8511 富津市新富20-1)

Crystallography and Energetics of Second Phases and Interfaces; Masaharu Kato (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, Futtsu)
Keywords: crystallography, morphology, precipitate, martensite, thin film, interface, micromechanics, epitaxy, stress effects, orientation relationship

2016年11月8日受理[doi:10.2320/materia.56.331]

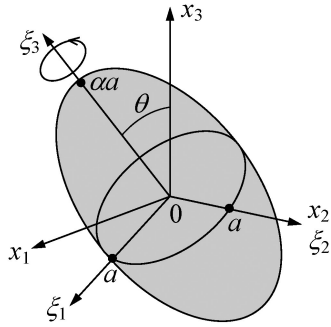


図1 回転楕円体形状の第二相．楕円体の ξ_3 回転軸は、母相座標系の x_3 軸に対して角度 θ 傾いているとする．

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & k\varepsilon \end{pmatrix} \quad (2)$$

とし、図1のように、楕円体座標系の ξ_3 軸は母相座標系の x_3 軸と角度 θ をなすものとし、式(2)では $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon$ という特別な eigen ひずみを考えていますが、実数 k の値を変化させることによって、種々の型の eigen ひずみを表現することができます．たとえば $k=1$ のときは等方的な eigen ひずみを、 $k=-2$ のときは体積変化がゼロでせん断型の eigen ひずみを表します．さらに、第二相の弾性係数 C_{ijkl}^* は母相の弾性係数 C_{ijkl} の f 倍 ($f \geq 0$) とします．

$$C_{ijkl}^* = f C_{ijkl} \quad (3)$$

そして、簡単のために、まずは等方体の弾性論を使うことにします．

以上のような問題設定をして、任意の α, k, f の組み合わせについて、弾性ひずみエネルギー E_{el} を Eshelby の楕円体介在物理論⁽⁸⁾を使って評価しました．ただし、 E_{el} が方位 θ に依存するときは、与えられた α, k, f で E_{el} が最小値 E_{min} をとるように θ を選びました．図2に(a) $k=1$, (b) $k=-2$ のときの3種の形状の第二相の弾性ひずみエネルギーを弾性係数比 f の関数として示します⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾．よく知られているように、等方的な eigen ひずみ ($k=1$) で、母相と第二相の弾性係数が等しいとき ($f=1$) には、弾性ひずみエネルギーは第二相の形状に依存しません．また、第二相が母相より軟らかいとき ($0 \leq f < 1$) は、eigen ひずみの型 k によらず、板が最も小さな弾性ひずみエネルギーをもち、第二相が母相より硬いとき ($f > 1$) は、硬さや eigen ひずみの型に依存して弾性ひずみエネルギーが最小となる形状が異なることがわかります．

このような評価を種々の α, k, f の組み合わせに対して行い、弾性ひずみエネルギー(ヘルムホルツエネルギー)が最小になる形状を求めました．その結果を図3に示します⁽¹²⁾．第二相が母相より軟らかい ($0 \leq f < 1$) ときは常に板状 ($\alpha \rightarrow 0$) の形態が安定なこと、また、球 ($\alpha=1$) が最も安定なのは、等方的なミスフィットひずみ ($k=1$) をもち、第二相の方が母相より硬い場合 ($f > 1$) だけ(図2(a)参照)であることなど

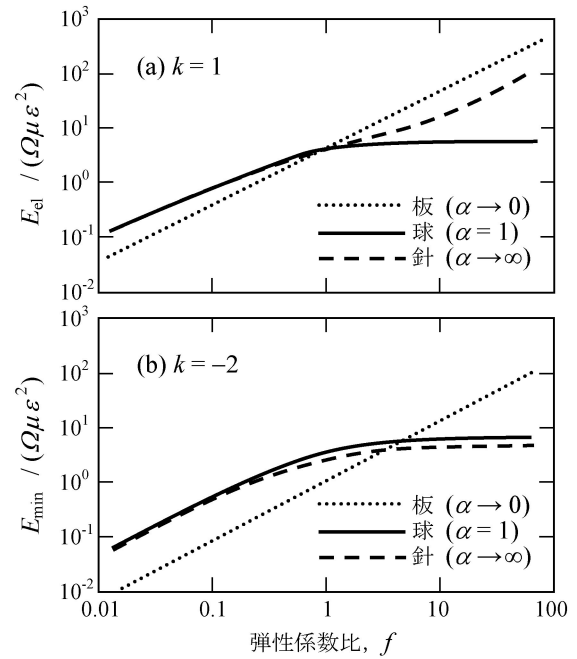


図2 3種の回転楕円体第二相の弾性ひずみエネルギー．(a) 等方的 eigen ひずみ ($k=1$) の場合、(b) せん断型 eigen ひずみ ($k=-2$) の場合． μ は剛性率、ポアソン比は $\nu=1/3$ とした．

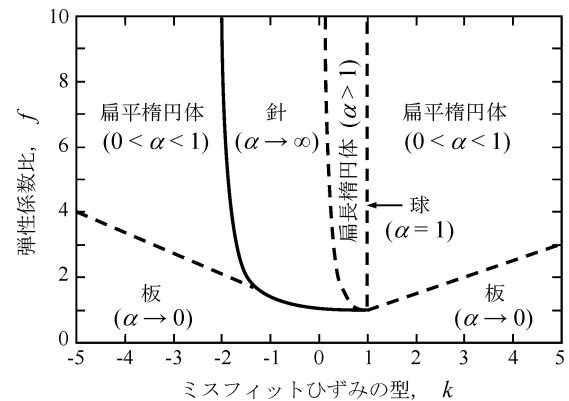


図3 回転楕円体第二相の安定形状図．破線の境界線ではアスペクト比は連続的に変化し、実線の境界線ではアスペクト比は不連続的に変化する．

がわかります．

ここまでは第二相の安定形状を弾性ひずみエネルギーの寄与のみを考慮して論じたものですが、このような研究は、立方晶の弾性異方性や母相との界面エネルギーまで考慮した第二相⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾などへも拡張されています．さらに、母相と整合な第二相のみならず、局所緩和によって非整合化した第二相の弾性状態も明らかにされています⁽¹⁰⁾⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾．とくに、非整合の板状第二相では、弾性ひずみエネルギーがゼロになること⁽¹⁰⁾⁽¹⁷⁾をここで申し添えておきます．このことは後の議論で使います．

我々はまた、一軸応力下での第二相の安定形状も議論しま

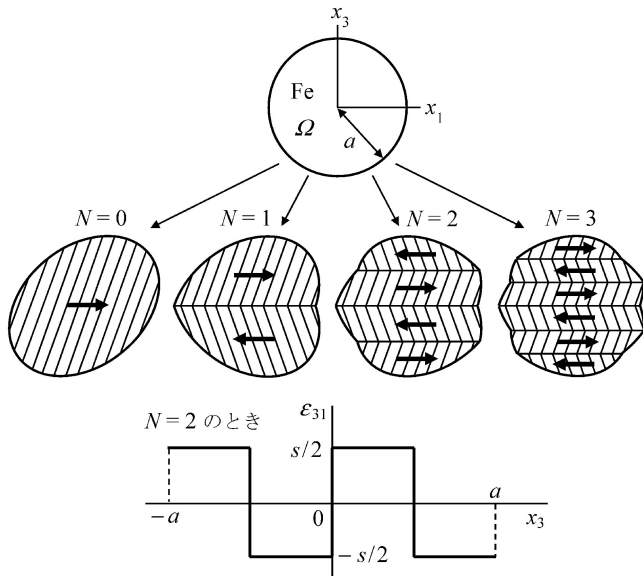


図4 内部に N 対の双晶ペアをもつ球状 Fe マルテンサイトの弾性ひずみエネルギーを評価するための模式図. 双晶対を互いに逆方向のせん断変形と考え、せん断量を $\pm s/2$ とした.

した⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾. この場合は、第2章で述べたように、ヘルムホルツエネルギーではなくギブスエネルギーの最小条件を使うことになります. 詳細は文献にゆづりますが、この議論からは、たとえば Ni 基超合金のクリープ変形で見られる γ' 相のラフト化現象⁽²¹⁾⁽²²⁾を考察することができました.

弾性ひずみエネルギー評価に関して、私にとって思い出深い研究をご紹介します. Cu 中に Fe を少量含む Cu 合金を溶体化処理後に時効すると、Cu 母相中に球状で準安定な整合 γ -Fe 粒子が析出します⁽²³⁾. この場合は $k=1, f>1$ なので、弾性ひずみエネルギーの寄与のみでも球状の形態が都合がよいことがわかります. この合金に一軸外部応力を加えると、 γ -Fe 粒子に $\gamma \rightarrow \alpha$ マルテンサイト変態が起こり、微細双晶を含む球状マルテンサイトが生成します⁽²³⁾. 私が大学院博士課程学生るとき、Eshelby 理論の発展として、内部に周期的な eigen ひずみをもつ楕円体介在物問題の解法が導出されました⁽²⁴⁾. そこで、これを応用して、Cu 母相中にある内部双晶を含む球状 α -Fe マルテンサイト粒子の弾性ひずみエネルギーを計算してみました⁽²³⁾⁽²⁴⁾. 具体的には、図4のように、内部双晶を正負の交互のせん断変形(せん断ひずみ $\epsilon_{31} = \epsilon_{13} = \pm s/2$)で表し、半径 a の球状領域に N 対の双晶が発生したときの弾性ひずみエネルギーを求めました. もともと複雑な理論式である上に、eigen ひずみ分布が図4のようなステップ関数になることもあって、等方かつ均一弾性体の弾性論を用いても、数値計算に頼るしかありません($N=0$ のときは Eshelby 理論そのもので、解析解が得られます.).

コンピューターによる計算結果⁽²³⁾を図5に示します. N が増えるにつれて弾性ひずみエネルギーが小さくなるのは、 α -Fe 粒子の形状が球に近づくことから納得できます. ただし、 N が増えると双晶境界の全面積も増えるので、双晶

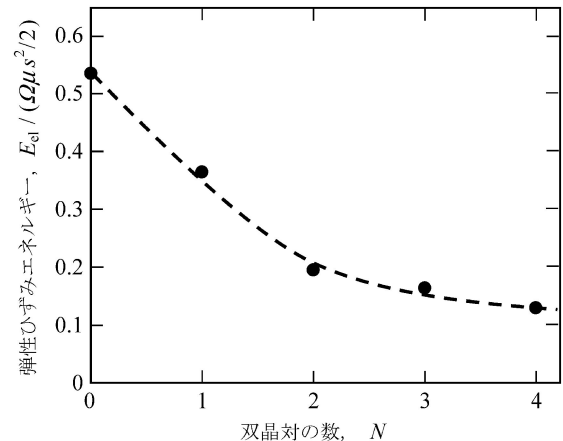


図5 内部双晶対の数 N の関数として、図4のモデルで数値計算した球状マルテンサイトの弾性ひずみエネルギー.

境界エネルギーは増加します. したがって、弾性ひずみエネルギーの減少と双晶境界エネルギーの増加のバランスで決まる平衡な双晶対の数 N_{eq} があり、それは粒子の大きさ a の増加関数になるということがいえ、実験結果を少なくとも半定量的に説明できました⁽²³⁾.

しかし、残された問題もあります. たとえば、図5で N を無限大にすると、弾性ひずみエネルギーがゼロになるのか、あるいはある値に漸近するのかが未解明です. 昔と違って今なら数値計算も格段に進歩しているので、やってみて、その結果の意味を科学的に明らかにする意義はあるように思います.

4. 平面状界面の結晶学とエネルギー論

板状マルテンサイトの晶癖面や基板結晶上にエピタキシャル成長した異種薄膜結晶など、平面状界面の結晶学を論じることがよくあります. ここでは、界面を挟んだ両側の結晶の間に特定の結晶方位関係が存在する場合、その方位関係がどのようにして決まるかについて考えてみます.

界面の結晶学を幾何学的に考察する理論の一つに、大変形理論⁽²⁾に基づく Bollmann の O 格子理論⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾があります. それによると、二つの結晶格子 I と II で形成される三次元 O 格子ベクトル \mathbf{X}^0 は次式で定義されます.

$$(\mathbf{I} - \mathbf{T}^{-1})\mathbf{X}^0 = \mathbf{b}^L \quad (4)$$

ここで、 \mathbf{I} は 3×3 単位行列、 \mathbf{T} は格子 I から格子 II への変換を表す行列、 \mathbf{T}^{-1} は \mathbf{T} の逆行列、 \mathbf{b}^L は格子 I の任意の並進ベクトルです.

二つの結晶格子の間の幾何学的なマッチングは、O 格子の単位胞サイズが大きいほどよいといわれています⁽²⁷⁾. これは、 $\mathbf{I} - \mathbf{T}^{-1}$ の行列式の絶対値、すなわち、 $|\det(\mathbf{I} - \mathbf{T}^{-1})|$ が小さいほどよいことと等価で、最もマッチングがよいのは $|\det(\mathbf{I} - \mathbf{T}^{-1})| = 0$ のときです. 数学的には、三次元行列 $\mathbf{I} - \mathbf{T}^{-1}$ の階数(rank)が 0, 1, 2 のいずれかのときです. ただ

し階数0の場合は \mathbf{T} が単位行列なので、格子Iと格子IIが同じ格子となってしまっ、ここでは興味がありません。一方、階数が1の場合は、 \mathbf{T} で表される変形はいわゆる不変面変形になり、階数が2の場合は不変線変形になります⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。不変面変形を扱う理論としては、マルテンサイト変態の結晶学的理論(現象論)⁽³⁰⁾⁻⁽³³⁾が有名で、解析によって得られる晶癖面は不変面(無ひずみ・無回転面)です。不変線変形としては、不変線方向のマッチングが結晶方位関係を決めているとする考え方があります⁽³⁴⁾。

次に微小変形理論に戻り、格子Iと格子IIの間のミスフィット eigen ひずみを考えます。eigen ひずみは、通常は式(2)のように母相の (x_1, x_2, x_3) 座標系で記述されますが、ここでは不変面に垂直な方向を ξ_3 軸とった (ξ_1, ξ_2, ξ_3) 座標系(式(1)で $\alpha \rightarrow 0$ の板状第二相の座標系に相当)で ϵ_{ij}^{ξ} と記述することにします。このとき、不変面変形の定義から、不変面内の全ての eigen ひずみ成分はゼロ、すなわち

$$\epsilon_{11}^{\xi} = \epsilon_{22}^{\xi} = \epsilon_{12}^{\xi} = \epsilon_{21}^{\xi} = 0 \quad (5)$$

と書けるはずですが。一方、楕円体介在物理論によると、式(1)で板状介在物($\alpha \rightarrow 0$)の場合、単位体積あたりの弾性ひずみエネルギー E_0 は μ を剛性率、 ν をポアソン比として

$$E_0 = \left(\frac{\mu}{1-\nu} \right) \{ (\epsilon_{11}^{\xi})^2 + (\epsilon_{22}^{\xi})^2 + 2\nu(\epsilon_{11}^{\xi}\epsilon_{22}^{\xi}) + 2(1-\nu)(\epsilon_{12}^{\xi})^2 \} \quad (6)$$

で与えられます⁽⁴⁾。したがって、もし式(5)が成り立てば、式(6)の弾性ひずみエネルギーはゼロになります。このように、マルテンサイト変態の現象論をエネルギー論の立場で見ると、板状マルテンサイトが不変面晶癖面をもつことは、マルテンサイト変態を起こしても弾性ひずみエネルギーが発生しないという最も都合のよい状況にあることを意味しています。これは、現象論を微小変形理論によって解析的に書き換えた一連の仕事⁽³⁵⁾⁻⁽³⁸⁾でも明らかにされています。さらに、第3章で述べたことを思い出すと、不変面晶癖面をもつ板状マルテンサイトは、非整合第二相であるという理解も可能になります。

式(6)からもわかりますが、式(1)で $\alpha \rightarrow 0$ の板状第二相では、 $\epsilon_{31}^{\xi}, \epsilon_{32}^{\xi}, \epsilon_{33}^{\xi}$ はたとえ存在しても応力を作らず、弾性ひずみエネルギーにも寄与しません⁽⁶⁾。また、板状第二相内の応力成分は必ず $\sigma_{31}^{\xi} = \sigma_{32}^{\xi} = \sigma_{33}^{\xi} = 0$ の平面応力状態になります⁽³⁾⁽⁴⁾。このことは、式(6)は ξ_3 軸に垂直な基板/薄膜界面での弾性ひずみエネルギー評価にも適用できることを意味しています。

さて、対称行列であるひずみ行列は、適当な座標変換によって必ず対角化できますが、対角成分のみになったひずみ成分を主ひずみとよびます。格子Iと格子II(母相/第二相や基板/薄膜など)の平面状界面での主 eigen ひずみを、ここで改めて $\epsilon_{11}^P = \epsilon_1^P, \epsilon_{22}^P = \epsilon_2^P$ と書くことにします。これらは主ひずみですので、式(6)は

$$E_0 = \left(\frac{\mu}{1-\nu} \right) \{ (\epsilon_1^P)^2 + (\epsilon_2^P)^2 + 2\nu(\epsilon_1^P\epsilon_2^P) \} \quad (7)$$

と簡略化されます。ここでポアソン比 ν は多くの物質で1/3

程度の値なので、

$$M \equiv (\epsilon_1^P)^2 + (\epsilon_2^P)^2 + \frac{2}{3} \epsilon_1^P \epsilon_2^P \quad (8)$$

で定義される M は、弾性ひずみエネルギーに近似的に比例する量になります。

我々は母相/第二相の界面や、基板/薄膜の界面など、種々の平面状異相界面のマッチングの程度と結晶方位関係を不変線形成条件と M パラメーターを用いて評価してきました⁽³⁹⁾⁻⁽⁴⁴⁾。そのときに使ったクライテリアは次のようなものです。

- (i) まず、界面を挟んだ二つの結晶間に適当な格子対応(面対応と方向対応)を定める。
- (ii) 格子対応から得られる二次元の主ひずみ $\epsilon_1^P, \epsilon_2^P$ が不変線形成条件⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾⁽³⁴⁾

$$\epsilon_1^P \epsilon_2^P \leq 0 \quad (9)$$

を満たすなら、不変線が形成されるように方位関係が決まる。式(9)を満たさないときは、格子対応する方向同士が平行になるように方位関係が決まる。

- () もしクライテリオン(ii)でも一義的に決まらない格子対応が複数あるときは、式(8)の M 値がより小さい界面が優先的に実現する。

以下にこのクライテリアを用いて基板/薄膜系の実験結果を説明した例を二つご紹介します。

室温まで外挿された γ -Feの格子定数に非常に近い格子定数をもつfcc Cu-47 at%Ni固溶体合金の $(112)_f$ 基板面上に真空蒸着によって α -Fe薄膜を形成させました⁽⁴⁵⁾。以下、添え字のfはfcc、添え字のbはbccを表します。

クライテリオン(i)として図6のBain対応⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾を考えます。これによると、 $(hkl)_f$ 面と $(pqr)_b$ 面のBain対応関係は

$$(p \ q \ r)_b = (h \ k \ l)_f \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (10)$$

で、また、 $[abc]_f$ 方向と $[uvw]_b$ 方向のBain対応関係は

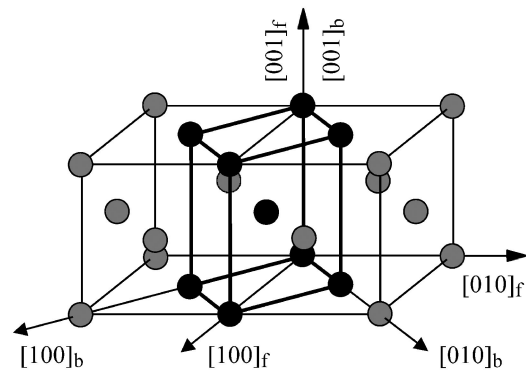


図6 fccとbccのBain対応。添え字のfとbはそれぞれfccとbccを表す。図で $[001]_f$ 方向に圧縮、 $[100]_f$ および $[010]_f$ 方向に引張変形を与えれば、黒丸と太線で結んだbcc格子をbcc格子に変換できる。

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}_b = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}_f \quad (11)$$

で表されます⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁸⁾. 式(10)から, $\{112\}_f$ 面に Bain 対応する bcc の面としては, $\{123\}_b$ 面と $\{012\}_b$ 面があることがわかります. 各々の対応する面上で互いに垂直な主ひずみの方向 $\mathbf{x}_f, \mathbf{y}_f, \mathbf{x}_b, \mathbf{y}_b$ ($\mathbf{x}_f \perp \mathbf{y}_f, \mathbf{x}_b \perp \mathbf{y}_b$ で, \mathbf{x}_f と $\mathbf{x}_b, \mathbf{y}_f$ と \mathbf{y}_b は互いに Bain 対応関係(式(11))にある.)が一義的に決まるので, ここから各々の Bain 対応についての主 eigen ひずみ $\varepsilon_f^1, \varepsilon_f^2$ が求められます⁽⁴⁵⁾. 得られた主 eigen ひずみに対してクライテリオン(ii)を適用すると, $\{112\}_f // \{123\}_b$ 対応と $\{112\}_f // \{012\}_b$ 対応のうち, 不変線形成条件である式(9)を満たすのは $\{112\}_f // \{123\}_b$ 対応だけであることがわかります. 以上のことから, Cu-Ni 合金の $(112)_f$ 基板面上には α -Fe の $(123)_b$ 面薄膜が優先的に形成されることが予想できますが, これは実際の実験結果と一致していました. さらに, 二つの結晶間の方位関係も不変線理論で非常によく説明できるものでした⁽⁴⁵⁾.

二番目の例は, 基板として α -Fe の $(001)_b, (101)_b, (111)_b$ 面を用い, その上に Cu 薄膜を蒸着した実験です⁽⁴⁹⁾. その結果, Fe $(001)_b$ 面上には Cu $(001)_f$ 面が, Fe $(101)_b$ 面上には Cu $(111)_f$ 面が, そして Fe $(111)_b$ 面上には Cu $(021)_f$ 面が形成されました. これらの基板/薄膜面同士はすべて Bain 対応関係にあるものです. また, 解析の結果, Fe $\{001\}_b //$ Cu $\{001\}_f$ 界面は不変線形成条件は満たしませんが, クライテリオン(i)の M 値によってよく説明できました. さらに, Fe $\{101\}_b //$ Cu $\{111\}_f$ 界面は不変線形成条件と M 値によって方位関係まで含めてよく説明でき, Fe $\{111\}_b //$ Cu $\{021\}_f$ 界面は不変線形成条件によってよく説明できるものでした⁽⁴⁹⁾. 他の研究者もコメントしています⁽⁵⁰⁾が, このように単純な幾何学とエネルギー論に基づくクライテリアで異種金属界面の構成と結晶学がよく説明できることは非常に興味深いと思っています.

なお, 不変線形成条件である式(9)と類似の不変面形成条件を議論することもできます. この議論は, 微小変形理論に基づくマルテンサイト変態の現象論の理解にも役立つものですが, これについては, 森による最近の講義ノート⁽⁵¹⁾を参照して下さい.

5. マルテンサイト変態に及ぼす応力効果

大学院生時代に恩師の森 勉先生と佐藤彰一先生(お二人とも現東工大名誉教授)からいただいた研究テーマは, 鉄合金の $\gamma \rightarrow \alpha$ 応力誘起マルテンサイト変態に関するものでした. Fe-23Ni-5Cr⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾, Cu-1Fe⁽²³⁾, Fe-30Ni-0.5C⁽⁵⁴⁾(数字はいずれも mass%)の3種の fcc 合金単結晶を用い, 同一方向から引張または圧縮応力を付加することによって優先発生する bcc 応力誘起マルテンサイトのバリエーションを調べるといふ研究です. 外部応力の方向と向きに依存して特定のマルテンサイトバリエーションが優先的に発生すること(いわゆるバリエ-

ーション選択)は, それまでにもよく知られていました. ただ, 多くの研究は多結晶試料で行われていたので, 我々は単結晶試料を用いて, より単純化された状況で行おうとしました. 手先も不器用なために苦労しましたが, 実験に使える大きさの単結晶が育成できたときの喜びは, 今でもよく憶えています.

我々の研究より以前に, Fe-18Ni-14Cr 単結晶を用いたラス状マルテンサイトに関する Higo らの研究⁽⁵⁵⁾がありました. これも含めて上記4種の合金でのマルテンサイト変態は, fcc から bcc への格子変化という点は共通ですが, 形成されるマルテンサイトの形状は, それぞれ針状, 球状, 板状, ラス状と大きく異なります. ところが, 電子顕微鏡や X線回折(Weissenberg 写真)で調べた結果, ほぼ Kurdjumov-Sachs の方位関係⁽⁵⁶⁾で表される優先発生バリエーションは, 驚くことに, マルテンサイトの形状には依存せずに, どの合金でも同じでした.

当時, マルテンサイト変態に及ぼす応力効果は, おもに Patel と Cohen の熱力学的考察⁽⁵⁷⁾によって理解されていました. これは, 応力はマルテンサイト変態の全形状変形を助けるように作用すると考えるものです. 第4章で述べた大変形理論に基づくマルテンサイト変態の現象論⁽³⁰⁾⁻⁽³³⁾によると, 変態に伴う全形状変形を表す行列 \mathbf{T} は, fcc から bcc への格子変形(Bain 変形) \mathbf{B} , 格子形を変えないすべりや双晶による塑性変形(格子不変変形) \mathbf{P} , そして剛体回転 \mathbf{R} の行列積として,

$$\mathbf{T} = \mathbf{R}\mathbf{P}\mathbf{B} \quad (12)$$

と表せます. 上記4種の合金での応力誘起マルテンサイトでは, Bain 変形 \mathbf{B} は同一ですが, マルテンサイトの形状は全く違うので, \mathbf{T} はそれぞれのマルテンサイトで大きく異なります. それにもかかわらず, どの合金でも優先発生したマルテンサイトの方位関係バリエーションが同一であったという事実は, 外力は \mathbf{T} ではなく \mathbf{B} に大きな効果を及ぼすこと, すなわち, 外力効果はマルテンサイト変態の初期段階の格子形を変える変形に顕著に現れることを意味する, というのがこの一連の研究での我々の結論です.

fcc \rightarrow bcc 変態の場合, 大変形理論での Bain 変形は, fcc と bcc の格子定数 a_f, a_b を用いて, 図6の fcc 座標系で

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \sqrt{2}a_b/a_f & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}a_b/a_f & 0 \\ 0 & 0 & a_b/a_f \end{pmatrix} \quad (13)$$

と表されます. 一方, 微小変形理論⁽²⁾では, 式(13)に対応する Bain ひずみ ε_{ij}^B を下記のように書きます.

$$\varepsilon_{ij}^B = \begin{pmatrix} (\sqrt{2}a_b/a_f) - 1 & 0 & 0 \\ 0 & (\sqrt{2}a_b/a_f) - 1 & 0 \\ 0 & 0 & (a_b/a_f) - 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11}^B & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22}^B & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}^B \end{pmatrix} \quad (14)$$

実際の γ -Fe と α -Fe の格子定数 a_f, a_b を用いれば,

$$\varepsilon_{11}^B = \varepsilon_{22}^B > 0, \quad \varepsilon_{33}^B < 0 \quad (15)$$

であることがわかります. マイクロメカニクス⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁸⁾に

よると、外部応力 σ_{ij} と Bain ひずみの相互作用の単位体積あたりのギブスエネルギー G_1 は、

$$G_1 = - \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}^B \quad (16)$$

と表されます。実験結果とその解析から得られた我々の結論は、規格化された応力あたりで見積もった G_1 が負で最も小さいようなバリエーションが優先発生するというものです。Bain ひずみをさらに二つの $\{111\}_f \langle 211 \rangle_f$ せん断系の組み合わせで近似した Bogers–Burgers 機構⁽⁵⁹⁾を用いて、各せん断系のシュミット因子を調べても本質的には同じ結論が得られます。なお、Patel–Cohen の考え方⁽⁵⁷⁾は、式(16)で Bain ひずみ ε_{ij}^B の代わりに全形状変形 \mathbf{T} を記述するひずみを使うことに対応しています。

相変態や析出において、応力が初期段階(マルテンサイト変態の場合は格子形を変える変形、時効・析出の場合は核生成の段階)に顕著な効果を及ぼすという結論に至った研究は他にもあります^{(60)–(63)}。さらに、転位上析出の現象では、式(16)の σ_{ij} を転位の周りの内部応力場、 ε_{ij}^B を析出物がもつ eigen ひずみと読み替えれば、式(16)によって転位上での優先析出バリエーションがよく説明できると結論した研究もあります^{(64)–(66)}。

この章で述べたマルテンサイト変態に及ぼす外力効果とは、外力があってもなくても発生するマルテンサイトの形状そのものには変化がなく(あるいは形状そのものの変化は無視できるほど小さく)、特定のバリエーションの優先発生のみにより外力が顕著な効果を及ぼすというものでした。すなわち、ギブスエネルギーのうちのヘルムホルツエネルギーでマルテンサイトの形状が決まってしまう、外力の位置エネルギーはバリエーションの選択だけに寄与するという、いわばバイアスとしての外力効果です。

一方、第二相の出現に及ぼす外力効果には、ここでのバリエーション選択よりさらに顕著なものもあります。ギブスエネルギーをなるべく小さくする第二相の形状がヘルムホルツエネルギーをなるべく小さくする形状とは大きく異なるようなときです。今回の例では、第3章で述べたラフト化現象などがその例ですが、応力誘起マルテンサイトにもあり得ます。単純冷却によって生じるマルテンサイトと応力誘起マルテンサイトの形状が異なる場合です。ラフト化についても⁽⁶⁷⁾、応力誘起マルテンサイトについても⁽⁶⁸⁾、すでに森によって詳細に論じられています。

6. おわりに

1973年に学部の物理学科から大学院の金属工学専攻へと進学してから四十数年が経ちました。その間に起こった実験、解析、計算の手法の発達には、目を見張るものがあります。私が在籍している会社でも、研究者たちは最先端の装置や手法を難なく使いこなして、昔では不可能であったような研究を行い、素晴らしい成果をどんどん出しています。それに比べて、本講で扱った実験や解析は、いささか旧態依然の

感があります。

しかしながら、金属学を支える基礎学問については、昔からそれほど大きくは変わっていないようにも思います。ある学問を深く理解するためには、自分で問題を作ることが大切とのことです⁽⁵⁾⁽⁵¹⁾。その意味では、本講演の内容の多くは、「問題を作って、それを解こうと努力した」結果の産物です。

応用研究や実用化研究とはかけ離れていて、あまり世の中のお役に立てる研究ではなかったにもかかわらず、今回の内容をまとめる機会を与えて下さった関係各位と日本金属学会の懐の深さに対して、今一度、厚く御礼申し上げます。

文 献

- (1) 加藤雅治：まてりあ, **53**(2014), 209–214.
- (2) 加藤雅治：まてりあ, **47**(2008), 256–261.
- (3) 村外志夫, 森 勉：マイクロメカニクス, 破壊力学と材料強度講座 5, 培風館, 東京, (1976).
- (4) T. Mura: *Micromechanics of Defects in Solids*, second, revised edition, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, The Netherlands, (1987).
- (5) 加藤雅治：まてりあ, **47**(2008), 317–322.
- (6) 森 勉：まてりあ, **55**(2016), 416–420.
- (7) T. L. Einstein: *Handbook of Crystal Growth*, IA, Fundamentals, second edition, ed. by T. Nishinaga, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, (2015), Chapter 5.
- (8) J. D. Eshelby: *Proc. Roy. Soc.*, **A241**(1957), 376–396.
- (9) J. D. Eshelby: *Prog. Solid Mech.*, **2**(1961), 89–140.
- (10) M. Kato, T. Fujii and S. Onaka: *Mater. Sci. Eng. A*, **211**(1996), 95–103.
- (11) M. Kato, T. Fujii and S. Onaka: *Mater. Trans. JIM*, **37**(1996), 314–318.
- (12) T. Fujii, S. Onaka and M. Kato: *Scripta Metall.*, **34**(1996), 1529–1535.
- (13) S. Onaka, N. Kobayashi, T. Fujii and M. Kato: *Intermetallics*, **10**(2002), 343–346.
- (14) N. Kobayashi, S. Onaka, T. Fujii and M. Kato: *Mater. Sci. Eng. A*, **392**(2005), 248–253.
- (15) C. Kanno, K. Aoyagi, T. Fujii and M. Kato: *Philos. Mag. Lett.*, **90**(2010), 589–598.
- (16) T. Mori, M. Okabe and T. Mura: *Acta Metall.*, **28**(1980) 319–325.
- (17) M. Kato and T. Fujii: *Acta Metall. Mater.*, **42**(1994), 2929–2936.
- (18) M. Kato, T. Fujii and S. Onaka: *Acta Mater.*, **44**(1996), 1263–1269.
- (19) S. Onaka, Y. Suzuki, T. Fujii and M. Kato: *Scripta Metall.*, **38**(1998), 783–788.
- (20) S. Onaka, T. Fujii, Y. Suzuki and M. Kato: *Mater. Sci. Eng. A*, **285**(2000), 246–252.
- (21) A. Pineau: *Acta Metall.*, **24**(1976), 559–564.
- (22) F. R. N. Nabarro: *Met. Mater. Trans. A*, **27A**(1996), 513–530.
- (23) M. Kato, R. Monzen and T. Mori: *Acta Metall.*, **26**(1978), 605–613.
- (24) T. Mura, T. Mori and M. Kato: *J. Mech. Phys. Solids*, **24**(1976), 305–318.
- (25) W. Bollmann: *Philos. Mag.*, **16**(1967), 363–381.
- (26) W. Bollmann: *Philos. Mag.*, **16**(1967), 383–399.
- (27) 橋本 敏：日本金属学会会報, **22**(1983), 151–157.
- (28) 加藤雅治：鉄と鋼, **78**(1992), 209–214.
- (29) M. Kato: *Mater. Trans. JIM*, **33**(1992), 89–96.
- (30) M. S. Wechsler, D. S. Lieberman and T. A. Read: *Trans. AIME*, **197**(1953), 1503–1515.
- (31) J. S. Bowles and J. K. Mackenzie: *Acta Metall.*, **2**(1954), 129–

