

# 結晶学・運動学に基づいた レンズマルテンサイトの組織解析

篠原 百合\*

## 1. はじめに

この度はこのような寄稿の機会をいただき、大変光栄です。私は相変態と変形の幾何学を軸に、合金設計、組織解析に関する研究を行っております。今回ご紹介いたします、鉄鋼材料のマルテンサイト組織についての研究成果により、第30回金属学会奨励賞を受賞いたしました。研究を支えてくださった関係者の皆様にこの場をお借りして深く感謝申し上げます。

鉄鋼材料におけるマルテンサイト組織は、材料の強度を担う重要な要素であります。これまでもTEM (Transmission electron microscope, 透過型電子顕微鏡) 観察やEBSD (Electron backscatter diffraction, 電子線後方散乱回折) 法による実験的組織解析とPTMC (Phenomenological theory of martensite crystallography, マルテンサイト変態の現象論) に基づいた理論解析の両側面から膨大な知見が得られております。本稿では、それに加えて運動学に基づいた物体の変形の連続性に関する条件(rank-1接続, kinematic compatibility 条件)を使用した組織解析について紹介します。

## 2. 鉄鋼材料のマルテンサイト組織

本稿では以下のルールに従ってマルテンサイトの結晶学を表記する。(1)森戸らが提案したK-Sバリエント表記<sup>(1)</sup>を使用する、(2)特に添え字の無い場合は $\gamma$ 相の座標系、添え字Mがある場合はマルテンサイト相の座標系を示す。

鉄鋼材料において、高温相である $\gamma$ 相から冷却に伴い $\alpha'$ マルテンサイト相が形成する際には、24種の結晶学的に等

価なバリエントが形成する。しかし実際の組織では、24種のバリエントが特定の組み合わせで結合して発生すること、その傾向はマルテンサイトの4形態(薄板状, レンズ, バタフライ, ラス)によって異なることが報告されている。バリエントの組み合わせをペアとみなすと、高頻度で観察されるバリエントペアは、ラスではV1/V2, V1/V4, バタフライ・レンズ・薄板状ではV1/V16と等価なものである<sup>(2)-(4)</sup>。

以降では薄板状・レンズマルテンサイトに限定して話を進める。形状記憶効果が発現する薄板状マルテンサイトの結晶学は、多くの形状記憶合金と同じく、PTMCに基づいた晶癖面における不変面条件に従う<sup>(4)(5)</sup>。加えてバリエントの結合傾向は、自己緩和(自己調整)の観点から説明されてきた<sup>(4)</sup>。これは、マルテンサイト変態で生じるバリエントの組み合わせは変態で生じる歪みの緩和に有利であるものが優先される、という考え方である。すなわち、マルテンサイト変態で生じるバリエントの全形状変化(変形勾配)を $\mathbf{P}$ としたとき、その相加平均が単位行列 $\mathbf{I}$ に近い組み合わせが優先されると言い換えることができる。レンズマルテンサイトでも変態初期に薄板状マルテンサイトがミドリブとして形成するため<sup>(6)</sup>、同様のコンセプトで結合傾向が説明されている。

しかし、自己緩和の観点からは実際のマルテンサイト組織を完全に説明できないのが実情である。24種のバリエントは $\{110\}$ 近傍に晶癖面を有し、近い晶癖面を持つバリエントごとに6個のグループに分けられる(晶癖面グループ)。例えば、V1/V6/V16/V17の4種のバリエントは(011)の近傍の晶癖面を持つ同一グループに属する(図1)。これら4種のバリエントにおける $\mathbf{P}$ の相加平均は、 $\mathbf{I}$ に非常に近いことが知られており、巨視的には確かにこれらのプレートが群発生する様子が見られる<sup>(7)</sup>。しかし微視的には、4種類のバリア

\* 東京工業大学科学技術創成研究院；助教(〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259-J3-22)  
Microstructure Analysis in a Fe-Ni-C Alloy with Lenticular Martensite Based on Kinematics and Crystallography; Yuri Shinohara (Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)  
Keywords: crystallography, microstructure, martensite, steel, rank-1 connection, kinematic compatibility condition  
2021年7月27日受理[doi:10.2320/materia.60.712]

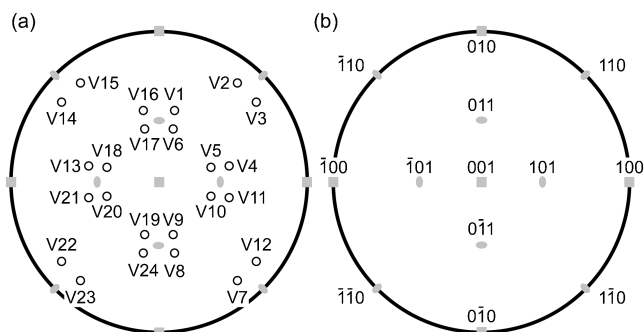


図1 (a) 24個のバリエントの晶癖面 ( $\gamma$  座標系). (b)  $\gamma$  相の 001極, 110極<sup>(21)</sup>.

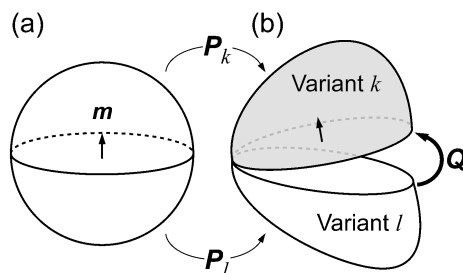


図2 結合面における rank-1 接続の概念. (a) マルテンサイト変態前. (b) バリエント  $k, l$  が晶癖面の不変面条件を満足した状態で, 結合面において変形の連続性を保つためにバリエント  $l$  に要請される剛体回転 ( $Q$ ).

ントが互いに結合した状態で観察されるのはまれである<sup>(4)</sup>.

このような理論と実験結果の乖離をもたらす原因の一つは, 自己緩和の観点からはバリエントの空間分布についての情報が与えられないことにある. 例えば, V1 に対してどのバリエントが近傍に存在することが有利かは議論できるが, どのバリエントの結合が有利かというような情報は与えられない.

以上の背景から, 筆者はマルテンサイト組織をより深く理解するためにバリエント/バリエント結合面(以下, 結合面)に着目した. 近年, 運動学に基づいた物体の連続性に関する条件を解析に用いることによって, マルテンサイト組織における結合面の結晶学・幾何的特徴の評価が進んでいる<sup>(8)-(15)</sup>.

物体に均一な変形勾配  $F, G$  を施したとき, 界面  $n$  において変形の連続性を保つための条件(rank-1 接続, kinematic compatibility 条件)は以下で表される<sup>(16)</sup>.

$$F - G = \alpha \otimes n \quad (1)$$

$\alpha$  は変形勾配の不連続性を表すベクトルである.

式(1)を全形状変化  $P_k, P_l$  を有するバリエント  $k, l$  が結合するとき, バリエントペアが結合面  $m$  において変形の連続性を保つための条件とした場合, 以下のように表される<sup>(17)(18)</sup>.

$$QP_l - P_k = b \otimes m \quad (2)$$

式(2)はバリエント  $l$  に剛体回転  $Q$  を与えることにより, 結合面における変形の連続性が保たれることを意味する(図2).  $b$  はバリエント  $k, l$  における変形勾配の不連続性を表すベクトルである.  $Q=I$  のときは, 晶癖面における不変面条件と結合面における変形の連続性が両立するが, 一般的な合金では  $Q \neq I$  である. 従って剛体回転  $Q$  の大きさ  $\theta$  が大きな程, 結合面における rank-1 接続もしくは晶癖面における不変面条件からの偏差が生じることになり, そのようなバリエントペアの形成は抑制されると考えられる<sup>(8)</sup>.

これまでにも  $\theta$  を結合面における不適合を表す指標(不適合度)として用いることで, 形状記憶合金のバリエントペアやペアが複数組み合わせさせたクラスタの優先形態が議論されている<sup>(10)(11)(14)</sup>. また, 鉄鋼材料のレンズ・バタフライマルテンサイトにおいても高頻度で形成されるバリエントペアの  $\theta$  が小さなことが報告されている<sup>(3)(19)</sup>.

最近筆者らは, 薄板状・レンズマルテンサイトのバリエント結合傾向を rank-1 接続に基づいた理論と実験の両側面から明らかにしつつある<sup>(20)(21)</sup>. 本稿ではレンズマルテンサイトを有する組織に対して解析を行った結果を紹介する. 更に, 得られた晶癖面と結合面の情報から, 従来議論が困難であったバリエントペアやクラスタの 3D 形態を幾何的に考察した.

### 3. レンズマルテンサイト組織のバリエント結合則

#### (1) レンズマルテンサイトのバリエント結合面における rank-1 接続の評価

レンズマルテンサイトが形成する Fe-30Ni-0.3C(mass%) 合金を使用した.  $\gamma$  相・マルテンサイト相の格子定数と, 晶癖面の不変面条件より, 24種類のバリエントについて全形状変化  $P_k (k=V1 \sim V24)$ ,  $P_l (l=V1 \sim V24)$  を算出した. レンズマルテンサイトの形成初期に薄板状マルテンサイトがミドリブとして形成されることから<sup>(6)</sup>, 格子不変変形は薄板状マルテンサイトと同じく  $\{112\}_M$  双晶とした.

表1 V1 に対して rank-1 接続の解を有するバリエントとその結合種.

	V2	V4	V6	V7	V9·19	V11·13	V15·23	V16	V17	V21	V24
結合種	V	VI	II	IX	XI	VIII	VII	III	I	IV	X

表2 結合種 I~III の不適合度  $\theta$  と結合面  $m$ . rank-1 接続の解として与えられる二つの  $\theta$  のうち小さな方を  $\theta^S$ , 大きな方  $\theta^L$  とする.  $m^S, m^L$  はそれぞれ  $\theta = \theta^S, \theta = \theta^L$  のときの  $m$ .

結合種	$\theta^S$	$\theta^L$	$m^S$	$m^L$
V1/V17	I	0.01° 25.2°	(0, 0.707, 0.707)	(0.155, 0.699, 0.699)
V1/V6	II	0.55° 25.3°	(0.155, 0.699, 0.699)	(0, 0.707, 0.707)
V1/V16	III	4.51° 4.95°	(00 $\bar{1}$ )	(100)

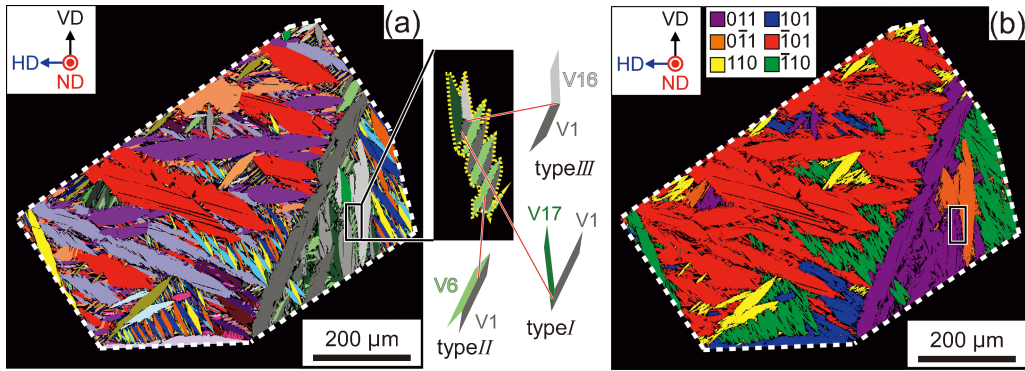


図3 Fe-30Ni-0.3C合金のマルテンサイト組織. (a) バリエントマップ, (b) 晶癖面グループマップ. 材料座標系をND(Normal direction)-VD(Vertical direction)-HD(Horizontal direction)で示す<sup>(21)</sup>.

得られた  $P_k$ ,  $P_l$  と式(2)を用いて, 24種のK-Sバリエントがペアを成す全ての場合 ( $24 \times 23 = 552$ 通り)について結合面におけるrank-1接続を評価した. V1に対して残りの23種のバリエントが結合する場合, 14種類のバリエントがrank-1接続の解を有することが判明した(表1). rank-1接続の解として, バリエントペアごとに  $\theta$  と  $m$  の組み合わせが二組得られる. この二組を1種類の結合種と定義すると, 解は11種類の結合種に分類される. 結合種の命名規則は以下のようにした. rank-1接続の観点からは  $\theta$  の小さなバリエントペアが優先的に形成されと考えられる. よって二つの  $\theta$  のうち小さな方を  $\theta^S$ , 大きな方を  $\theta^L$  として,  $\theta^S$  が小さな順に結合種を  $I$  から  $XI$  とした.

$\theta^S$  が小さなバリエントペア上位三種について ( $I \sim III$  型結合), 一例として V1/V17, V1/V6, V1/V16 の不適合度  $\theta$ , 結合面指数  $m$  を表2に示す. これらと等価なバリエントペアが実際の組織でも高頻度に形成されることが予測される. V6, V17, V16 はいずれも V1 と同じ晶癖面グループに属するバリエントである. また,  $I$  型・ $II$  型は自己緩和の観点からも有利なペアであることが報告されている<sup>(4)</sup>.

## (2) 実際の組織との比較

図3は77 Kで処理したサブゼロ処理材におけるマルテンサイト組織である(ND//[001]). 24種のバリエントごとに色分けしたマップを図3(a)に示す. 枠線で囲って拡大した領域のように特定のバリエント同士が結合している様子が観察された. 更に, 従来の報告通り同一晶癖面グループに属するバリエントごとに群発生している様子が観察されたが, 観察頻度は晶癖面グループごとに偏りがあった(図3(b)).

図4(a)は図3(a)のバリエントペアに対して形成頻度をカウントした結果である. 24種のバリエントがランダムに形成・結合したと仮定した場合の比率を図4(b)に併せて示した. 両者を比較すると,  $I \sim III$  型の実際の形成頻度はランダム形成を仮定した場合の値(4%)を大幅に上回り, その合計は70%を超えることが判明した. 以上より,  $\theta$  の小さなバリエントペアが実際に高頻度で観察されることが明らかになった. この結果は, これまでに報告されているレンズマルテン

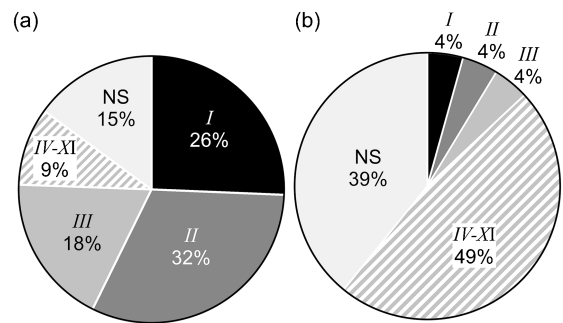


図4 バリエントペアの観察頻度. (a) 77 Kサブゼロ処理材, (b) 全てのバリエントが均等に形成・結合した場合の頻度<sup>(21)</sup>. NSはrank-1接続の解を持たないバリエントペアを示す.

サイトのバリエント結合傾向と一致する<sup>(19)</sup>.

## 4. マルテンサイト組織の3D形態に関する考察

前章で晶癖面・結合面指数が得られたことにより, バリエントペアやクラスタの3D形態を幾何的に考察することが可能になる. 以下では, 高頻度に観察された  $I \sim III$  型のバリエントペアについて, 幾何的に可能な形態を議論したのち, ペアが組み合わせられて構成されるクラスタの3D形態について考察する. 簡単のため1個のバリエントを, 晶癖面と結合面, およびそれぞれに平行な計4面+任意の2面から構成される平行六面体のプレートとみなす.

### (1) バリエントペアの3D形態

前述の通り1種類の結合種につき, rank-1接続の解として二組の  $m$  と  $\theta$  ( $m^S$  と  $\theta^S$ ,  $m^L$  と  $\theta^L$ ) が存在するが, 表2に示すように  $I \cdot II$  型結合の  $\theta$  は  $\theta^S$  と比較して極端に大きい. 本稿では議論しない. バリエントペアの3D形態は, 晶癖面と結合面から一意に決定される場合と, 二つのバリエントの晶癖面交線方向から見た時の形態が鋭角か鈍角かで二通り考えられる場合がある. 図5(a), (b)は  $\theta = \theta^S$  を有する  $I$  型ペアにおいて考えられる二つの3D形態である. 二つ

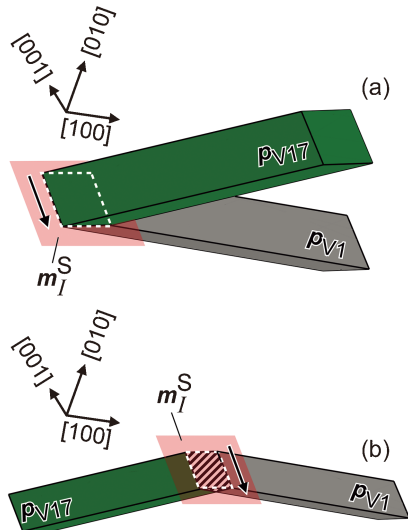


図5 I型ペアの形態.  $\theta = \theta^S$  の場合の(a) 鋭角結合, (b) 鈍角結合.  $p$  は晶癖面(添字はK-Sバリエント番号),  $m$  は結合面(添字は結合種と $\theta$ の大小関係), 矢印は二つの晶癖面の交線方向を示す<sup>(21)</sup>.

のペアの $\theta$ は同じであるため不適合度の点では差がないが、鈍角結合の場合、結合面において二つのバリエントプレートが斜線部で干渉するため形成に不利であると考えられる。よって幾何的に可能なペアの形態はIとII型( $\theta = \theta^S$ )では鋭角形態である。III型の場合 $\theta = \theta^S$ (鋭角鈍角の区別なし)と、 $\theta = \theta^L$ の鈍角形態が幾何的に可能である<sup>(21)</sup>。III型の $\theta^S$ と $\theta^L$ の差は $0.44^\circ$ と僅かなため、 $\theta^L$ を有するペアの形成は抑制されないと判断した。

本研究の組織解析はEBSDやTEMを用いた2Dの情報に基づいているため、バリエントペアの実際の形成頻度と2D観察頻度にどのような乖離があるのかも考慮する必要がある。3.(2)で述べたように観察されたバリエントごとに観察比率に大きな差があることも、2D解析に起因する情報の欠落を示唆している。

実際の形成頻度と2D解析による観察頻度のずれを生む因子として、例えば結合面の面積が考えられる。2D観察面上にバリエントが「ペア」として現れるためには、二つのバリエントの境界が観察面上に存在する必要がある。すなわち観察面が結合面と交差していなければならず、結合面の面積が大きくなると2Dにおける観察頻度が高くなると考えられる。バリエントペアの晶癖面交線と結合面の方位関係は結合面の面積に影響を与える。レンズマルテンサイトの成長速度<sup>(22)</sup>やアスペクト比に関する報告<sup>(23)</sup>より、晶癖面は、他の面と比較して十分大きいと考えられる。よって、図5(a), (b)のように二つのバリエントプレートの晶癖面交線方向が結合面上にあるペアの場合は、結合面面積が大きくなる傾向があり、2D観察においても高頻度で観察されると考えられる。反対に、二つのバリエントプレートの晶癖面交線方向が結合面と垂直に近いペアほど、結合面面積が小さくなる傾向があり、実際には形成されていても2D解析では観察頻度が低くなる可能性がある。前述した幾何的に可能な形態のペアのうち、

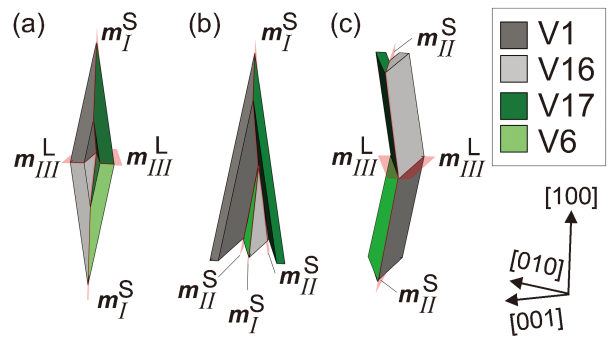


図6 (011)晶癖面グループに属する4種のバリエントで形成されるクラスター. (a) Diamond型, (b) CS型, (c) CK型.  $m$  は結合面(添字は結合種と $\theta$ の大小関係)<sup>(21)</sup>.

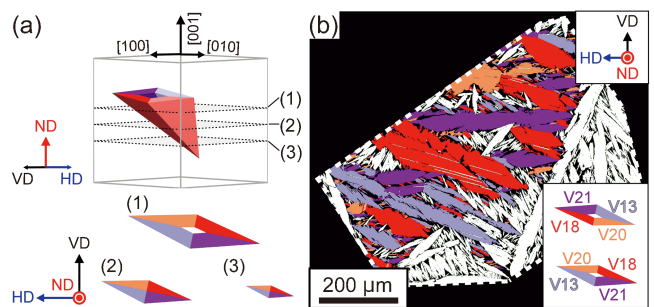


図7 (a) (1)-(3) ( $\bar{1}01$ )晶癖面グループに属するバリエントがDiamondクラスターを形成した場合に、図3と同様の $\gamma$ 相方位から観察が予想される2D断面形態. (b) 図3(a)において( $\bar{1}01$ )晶癖面グループに属するバリエント<sup>(21)</sup>.

III型( $\theta = \theta^S$ )以外はバリエントプレートの晶癖面交線方向が結合面上にあり、観察頻度が高くなる条件を満たす。高頻度で観察される条件を満たすバリエントペアはIV型など他にも存在する<sup>(21)</sup>。それに関わらず、観察されたペアの大部分がI~III型であったことから、I~III型が高頻度で形成されていることは確かである。しかし、2D解析ではバリエントペアの形成頻度を定量的に評価するのは困難である。

## (2) バリエントクラスターの3D形態

次に、バリエントが二つ以上組み合わさってクラスターを形成する場合の3D形態と形成・観察頻度を考察する。バリエントの組み合わせには膨大な候補が存在するが、同一晶癖面グループに属する4種のバリエントが構成するクラスターに候補を絞り込んで解析を行った。その根拠として、(1)同一晶癖面グループに属する4種のバリエントが実際の組織で群発生すること、(2)これら4種のバリエントがペアをなすときI~III型結合を形成すること、かつ自己緩和にも有利であること、が挙げられる。条件を満たすDiamondクラスター、Composite Spear (CS)クラスター、Composite Kink (CK)クラスターの形態を図6に示す。

本稿ではDiamondクラスターの解析結果を述べる。他の二種の詳細な解析結果については原著論文を参照いただきたい<sup>(21)</sup>。Diamondクラスターは、実際に高頻度で観察されたI

## 文 献

型 ( $\theta = \theta^S$ ) の鋭角形態と *III* 型 ( $\theta = \theta^L$ ) の鈍角形態から構成される (図 6 (a))。クラスタが形成されるときに、クラスタを構成するペアの不適合度が蓄積されるか相殺されるかを、積算回転  $Q_D$  (不適合度  $\theta_D$ )<sup>(18)</sup> によって評価した。V1 が属する晶癖面グループの場合  $Q_D$  は以下で表される。

$$Q_D = Q_{V1/V17} Q_{V17/V6} Q_{V6/V16} Q_{V16/V1} \quad (3)$$

解析の結果、 $\theta_D$  は  $9.84^\circ$  であり Diamond クラスタの構成要素である *III* 型結合の不適合度 ( $\theta_L = 4.95^\circ$ ) より大きかった。そのため、Diamond クラスタの形成はバリエントペアの形成と比較して、自己緩和の観点からは有利であるが、結合面の不適合性の観点からは不利であると考えられる。

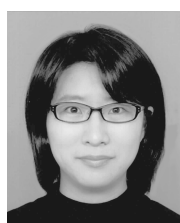
実際の組織で Diamond クラスタが形成しているかを検証するため、図 3 (a), (b) において最も高頻度で観察された ( $\bar{1}01$ ) 晶癖面グループについて解析を行った。( $\bar{1}01$ ) 晶癖面グループのバリエントが Diamond クラスタを形成する場合に、予想される 2D 観察形態を図 7 に示す。図 3 (a), (b) と同条件で観察した場合、実際に Diamond クラスタが形成されているのであれば、2D で観察する場合には図 7 (a) (1)–(3) に示すように常にバリエントが菱形形状に組み合わせられて観察されるはずである。しかし、図 7 (b) に示す ( $\bar{1}01$ ) 晶癖面グループのバリエントマップを見ると、菱形の組み合わせは観察されなかったため、Diamond クラスタの形成は実際の組織でも抑制されていることは明らかである。

## 5. 今後の展望

バリエント/バリエント結合面の rank-1 接続を評価することによって、不適合度の観点からレンズマルテンサイト組織の解析を行った。その結果、従来の自己緩和の理論からは説明できないバリエントペアやクラスタの形態について理解を深めることに成功した。しかし今回のような 2D における組織解析では、ペアやクラスタの形成頻度を定量的に評価することは困難であることも明らかになった。本質的なマルテンサイト組織の情報を得るためには、シリアルセクショニングなどの 3D 解析による、結合面の面積を尺度とした結合頻度の定量評価や、クラスタ構造の 3D 可視化が必須である。

本稿で紹介した研究は東京工業大学、稲邑朋也教授のご指導、ご助言のもと院生の赤羽里夢氏 (現 武蔵エンジニアリング) と共同で遂行されました。また、日本製鉄の田中泰明氏から有用な助言をいただきました。本研究は科学研究費補助金 (若手 20K15046, 基盤 A 21H04613) の支援により実施されました。ここに深く感謝の意を表します。

- (1) S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhashi and T. Maki: Acta Mater., **51** (2003), 1789–1799.
- (2) A. Stormvinter, G. Miyamoto, T. Furuhashi, P. Hedström and A. Borgenstam: Acta Mater., **60** (2012), 7265–7274.
- (3) T. Niho, S. Nambu, K. Nagato and M. Nakao: ISIJ Int., **60** (2020), 2075–2082.
- (4) H. Okamoto, M. Oka and I. Tamura: Trans. Jpn. Inst. Met., **19** (1978), 674–684.
- (5) T. Maki, S. Furutani and I. Tamura: ISIJ Int., **29** (1989), 438–445.
- (6) A. Shibata, S. Morito, T. Furuhashi and T. Maki: Acta Mater., **57** (2009), 483–492.
- (7) J. C. Bokros and E. R. Parker: Acta Metall., **11** (1963), 1291–1301.
- (8) J. M. Ball and D. Schryvers: J. Phys. IV France, **112** (2003), 159–162.
- (9) K. F. Hane and T. W. Shield: Acta Mater., **47** (1999), 2603–2617.
- (10) M. Nishida, E. Okunishi, T. Nishiura, H. Kawano, T. Inamura, S. Ii and T. Hara: Philos. Mag., **92** (2012), 2234–2246.
- (11) T. Inamura, T. Nishiura, H. Kawano, H. Hosoda and M. Nishida: Philos. Mag., **92** (2012), 2247–2263.
- (12) T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki: Philos. Mag., **93** (2012), 618–634.
- (13) D. Schryvers: Philos. Mag. A, **68** (1993), 1017–1032.
- (14) T. Teramoto, M. Tahara, H. Hosoda and T. Inamura: Mater. Trans., **57** (2016), 233–240.
- (15) X. Balandraud, D. Delpueyo, M. Grédiac and G. Zanzotto: Acta Mater., **58** (2010), 4559–4577.
- (16) J. M. Ball and R.D. James: Arch. Ration. Mech. Anal., **100** (1987), 13–52.
- (17) K. Bhattacharya: Acta Metall. Mater., **39** (1991), 2431–2444.
- (18) K. Bhattacharya: Microstructure of Martensite: Why it Forms and how it Gives Rise to the Shape-memory Effect, OUP Oxford, (2003).
- (19) G. Miyamoto, T. Furuhashi, T. Kaneshita and T. Chiba: J. Jpn. Inst. Met., **79** (2015), 339–347.
- (20) Y. Shinohara, S. Akabane and T. Inamura: CAMP-ISIJ, **32** (2019), 854.
- (21) Y. Shinohara, S. Akabane and T. Inamura: Scientific Reports, **11** (2021), 14957.
- (22) M. Umemoto, K. Minoda and I. Tamura: Metallography, **15** (1982), 177–191.
- (23) R. Datta and V. Raghavan: Mater. Sci. Eng., **55** (1982), 239–246.



篠原百合

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 2015年3月 東京工業大学大学院物質科学創造専攻  
 博士課程修了  
 2015年4月 東京工業大学 精密工学研究所 助教  
 2016年4月– 現職  
 専門分野：金属組織学、結晶学  
 ◎鉄鋼材料を中心にマルテンサイト変態を有する材料  
 の組織解析に従事。  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★