



Title	銅合金におけるベイナイト変態の変態機構に関する研究
Author(s)	田淵, 正幸
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第4134号
Issue Date	1997-03-25
DOI	<a href="https://doi.org/10.11501/3122292">https://doi.org/10.11501/3122292</a>
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/51419">https://hdl.handle.net/2115/51419</a>
Type	doctoral thesis
File Information	000000307483.pdf



銅合金におけるベイナイト変態の  
変態機構に関する研究

田 淵 正 幸

目次

銅合金におけるベイナイト変態の  
変態機構に関する研究

田淵正幸

# 目次

## 第1章 序論

1-1 緒言	1
1-2 Cu-Zn合金とCu-Zn-Al合金の $\beta$ 相からの相変態	2
1-3 Cu-Zn合金とCu-Zn-Al合金のマルテンサイト変態	4
1-3-1 マルテンサイト変態の特徴	4
1-3-2 マルテンサイト変態の熱力学	6
1-3-3 母相およびマルテンサイト相の結晶構造	9
1-4 Cu-Zn合金とCu-Zn-Al合金のベイナイト変態	12
1-4-1 ベイナイト変態の特徴と変態機構の問題点	12
1-4-2 ベイナイト変態に関する実験事実	14
1-4-2-1 表面起伏	14
1-4-2-2 形態および結晶学	15
1-4-2-3 ベイナイト変態に伴う溶質濃度変化	15
1-4-2-4 変態速度	16
1-4-2-5 その他	16
1-4-3 これまで提案された変態機構	16
1-4-3-1 剪断変形機構	16
1-4-3-2 ledgewise diffusional growth 機構	17
1-5 本論文の目的と構成	18
参考文献	20

## 第2章 ベイナイト変態の変態速度とそれに及ぼす外部応力の効果

2-1 緒言	22
2-2 実験方法	23
2-2-1 試料作製	23
2-2-2 恒温時効および電気抵抗測定	23

2-2-3	電子顕微鏡観察	26
2-3	実験結果	27
2-3-1	電気抵抗測定によるベイナイト変態過程の追跡	27
2-3-1-1	無応力での時効	27
2-3-1-2	外部応力下での時効	27
2-3-2	電子顕微鏡観察	29
2-4	考察	37
2-4-1	ベイナイト変態の活性化エネルギー	37
2-4-2	ベイナイト変態に及ぼす外部応力の効果	40
2-4-2-1	拡散支配の変態速度と外部応力による変態促進機構モデル	41
2-4-2-2	モデルに基づく計算値との比較	44
2-4-3	ベイナイト変態の機構	48
2-5	結論	49
	参考文献	50
第3章 ベイナイト相から平衡 $\alpha$ 相への変態過程		
3-1	緒言	51
3-2	実験方法	51
3-3	実験結果	52
3-3-1	電気抵抗測定	52
3-3-2	電子顕微鏡観察	58
3-3-3	分析電子顕微鏡による組成分析	59
3-4	考察	64
3-4-1	活性化エネルギー	64
3-4-1-1	ベイナイト相から平衡 $\alpha$ 相への変態	64
3-4-1-2	ベイナイト変態	66
3-4-2	変態進行過程の現象論的検討	66

3-4-2-1	ベイナイト変態過程	68
3-4-2-2	ベイナイト相から平衡 $\alpha$ 相への変態過程	74
3-4-3	9R構造からfcc構造への変態機構	76
3-5	結論	80
	参考文献	81
第4章	ベイナイト変態過程の合金組成依存	
4-1	緒言	82
4-2	実験方法	82
4-3	実験結果	84
4-3-1	電気抵抗測定	84
4-3-1-1	低温域 (443~493K) でのベイナイト変態過程	84
4-3-1-2	高温域 (533K以上) でのベイナイト変態とベイナイト から平衡 $\alpha$ 相への変態過程	86
4-3-1-3	繰り返しマルテンサイト変態後のベイナイト変態過程	90
4-3-2	光学顕微鏡観察	107
4-4	考察	110
4-4-1	活性化エネルギー	110
4-4-2	ベイナイト変態速度の合金組成 ( $M_s$ 点) 依存性の熱力学的考察	111
4-4-3	電気抵抗率の変化量と変態量	121
4-4-4	マルテンサイト変態がベイナイト変態に及ぼす影響	124
4-5	結論	126
	参考文献	127
第5章	ベイナイト変態の結晶学的特徴、変態歪と積層欠陥	
5-1	緒言	128
5-2	実験方法	128

5-3	変態歪に起因する干渉縞の発生原理	129
5-4	実験結果および考察	131
5-4-1	ベイナイトにおける干渉縞の観察	131
5-4-2	干渉縞によるベイナイトの変態歪の測定	132
5-4-3	干渉縞によるベイナイトの先端形状の測定	134
5-4-4	ベイナイト内部の基底面積層欠陥密度	137
5-5	結論	145
	参考文献	146
第6章 総括およびベイナイト変態機構の考察		
6-1	ベイナイト変態の変態機構	147
6-2	総括	152
	謝辞	156

## 第1章 序論

### 1-1 緒言

合金は温度や他の外的条件の変化によって種々の相変態を起こすことがあるが、この変態に伴う物性変化、組織変化は合金材料の利用上極めて重要な要素である。この変化が合金に有益な性質を付与することもあるが、逆に害をもたらすこともある。このような性質の制御のため、相変態は様々な合金系において基礎的立場からも実用的立場からも広範に研究されてきた。本論文で研究対象とした銅合金のベイナイト変態もこのような固相間相変態の一種である。ベイナイトという名は元来、鋼における一つの組織に付けられたもので、これは強度と靱性を兼ね備えた相としてよく知られている。銅合金におけるベイナイトは鋼のベイナイトとの生成条件および形態の類似性から命名された一つの相であって、高温から急冷された準安定  $\beta_1$  相を約400~650Kの温度域で時効することによって得られる板状の析出相である。

合金の相変態はその結晶構造変化の際の原子の挙動から、拡散型変態と剪断変形型変態（マルテンサイト変態）に大きく分類することができる。拡散型変態は個々の原子のランダム移動によって結晶構造が変化する。一方、マルテンサイト変態は拡散を伴わず、多数の原子の連携的移動、つまり剪断変形によって結晶構造が変化する。これは、原子の拡散が起きにくい比較的低温で見られる変態である。ベイナイト変態は鋼においても銅合金においても、形態および結晶学的には剪断変形型変態の特徴を示し、一方、溶質原子濃度の変化を伴い、変態速度論的には拡散型変態の特徴を示す。したがって、ベイナイト変態は剪断変形型変態と拡散型変態の中間的なものとして位置づけられているが、中間的という言葉が示す通りその変態機構は複雑で、現在でもまだ十分明らかになっていない。特に、その結晶構造変化が剪断変形機構によるのか拡散機構によるのかで議論が分かれており[1,2,3]、双方の立場から様々な研究が行われている。1992年にはベイナイト変態機構に関する国際会議が開催され、活発な議論が交わされた[4]。

本研究では、銅合金のベイナイト変態について、その変態機構解明を目的として種々の実験を行った。特に、変態進行過程を電気抵抗測定により追跡し、変態速度に及ぼす種々の要因を明らかにした。さらにこの変態の結晶学的特徴を電子顕微鏡の新しい方法を用いて詳細に調べることにより、変態機構に関する手がかりを得た。本論文はこれらの実験結果を解析し、それに基づいて変態機構を考察した結果をまとめたものである。

## 1-2 Cu-Zn合金とCu-Zn-Al合金の $\beta$ 相からの相変態

本研究で用いたCu-Zn-Al合金はAlの含有量が少なく、Cu-Zn合金においてZn原子の一部をAl原子で置換したものと見なすことができる。3元系Cu-Zn-Al合金の平衡状態図は確立されていないが、Alが少量の場合はCu-Zn合金のものからの類推がある程度可能である。銅合金における各相の出現条件は価電子濃度でよく整理できることが知られているので、しばしば価電子濃度の等しい2元合金を代わりに考えることが行われている。この考えによると、本研究で用いたCu-Zn-Al合金はすべてZn原子濃度が40at%付近のCu-Zn合金に相当する。以下ではCu-Zn合金で見られる各種の相について述べるが、これらはそのままCu-Zn-Al合金で出現する相と考えてよい。

Fig. 1.1はCu-Zn合金の平衡状態図[5]である。Zn濃度が40at%付近では、約1050K以上でbcc構造を持つ $\beta$ 相となる。これより低温ではfcc構造を持つ $\alpha$ 相と $\beta$ 相の2相共存となるが、 $\beta$ 相では730K付近に規則不規則変態の臨界温度 $T_c$ が存在し、この温度以下ではB2構造を持つ $\beta_1$ 相となる。高温で安定な $\beta$ 相は急冷することにより $\alpha$ 相の析出を抑えることが可能であり、低温でも単相状態を得ることができる。しかし、この際に規則化は防ぐことができず、 $T_c$ 以下ではB2構造の準安定 $\beta_1$ 相となる。本研究の対象であるベイナイト変態、および以下で述べる相変態はすべてこの急冷で得られた $\beta_1$ 相が出発点の母相となる。

準安定 $\beta_1$ 相は温度域によりFig. 1.2に示す相へ変態を起こす。以下、それぞれについて簡単に述べる。低温では、ある温度(Ms点)以下になるとマルテンサイト変態を起こす。マルテンサイト変態では既に述べたように、拡散を伴わず格子の剪断変

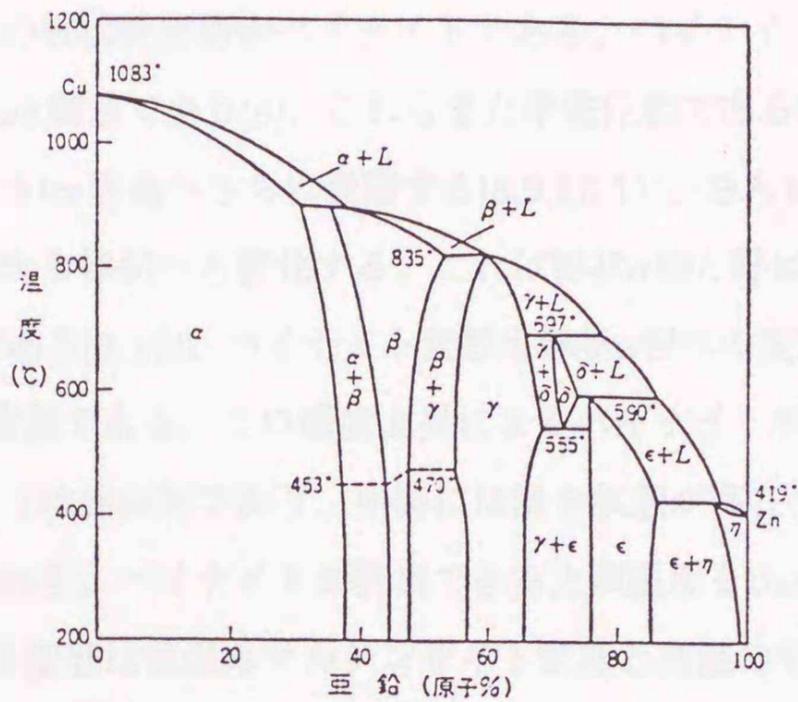


Fig. 1.1 Cu-Zn合金の平衡状態図

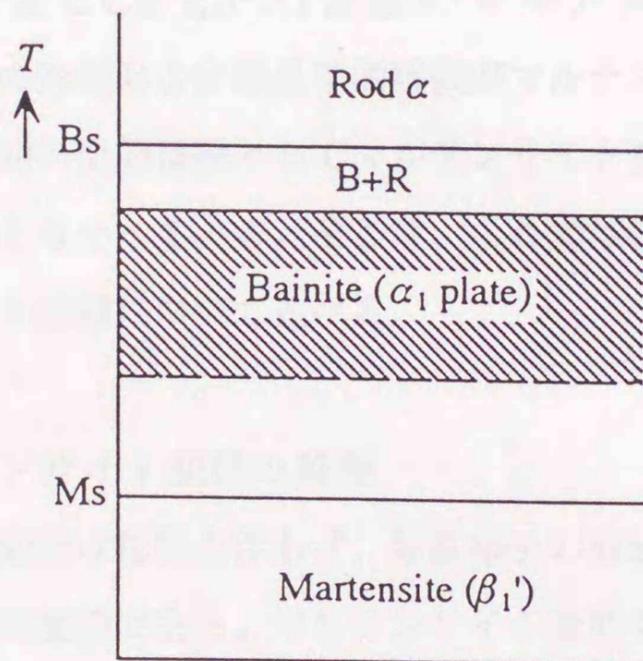


Fig. 1.2 Cu-Zn合金の $\beta$ 相からの相変態。温度により出現する相が異なる。Ms点以下の温度ではマルテンサイト相、高温では平衡 $\alpha$ 相（棒状 $\alpha$ とも呼ばれる）が生じ、その中間でベイナイト相が現れる。

形によって構造が変化する。マルテンサイト相の結晶構造は9R構造と呼ばれる稠密構造であり[6,7]、また、これは準安定相のため平衡状態図には現れない。このマルテンサイト変態はベイナイト変態と深く関わりがあると考えられるので後の1-2-2で詳しく述べる。温度約400K以上まで加熱すると、ある潜伏期間を経て板状の析出物

が生成する。この板状析出物がベイナイトである。ベイナイトの結晶構造はマルテンサイトと同じ9R構造であり[8]、これもまた準安定相であるためベイナイトは最終的に平衡相であるfcc構造へさらに変態する[8,9,10,11]。さらに高温になると、析出物の形態は板状から棒状へと変化する。これは棒状 $\alpha$ 相と呼ばれ、結晶構造は平衡相と同じfcc構造である[8,10]。ベイナイト変態も棒状 $\alpha$ 相への変態も溶質濃度変化を伴う2相分離型の変態である。この温度上昇によるベイナイト相から棒状 $\alpha$ 相への析出形態の移り変わりは連続的であり、中間には混合状態が存在する。この混合領域の上限温度、すなわち、ベイナイトが析出できる上限温度をBs点と呼ぶ場合もある[10]。ベイナイト変態は低温のマルテンサイト変態と高温の平衡相（棒状 $\alpha$ 相）への変態との中間の温度域で起こる相変態である。

### 1-3 Cu-Zn合金とCu-Zn-Al合金のマルテンサイト変態

ベイナイトはその形態および結晶学的特徴がマルテンサイトと共通点が多く、これがベイナイト変態の変態機構としてマルテンサイト変態と同様な剪断変形機構を考えることの根拠ともなっている。そこで、ここではCu-Zn合金とCu-Zn-Al合金におけるマルテンサイト変態について述べる。

#### 1-3-1 マルテンサイト変態の特徴

マルテンサイト変態は拡散を伴わず、結晶格子の剪断変形によって構造が新相のものへと変化する相変態である。マルテンサイト変態もベイナイト変態の場合と同様に、もともと鋼の相変態に付けられた名称であるが、銅合金をはじめ種々の合金系においてもよく似た無拡散型変態が存在することが知られるようになり、名称が流用されるようになった。

マルテンサイト変態は単相から単相への相変態であり、一般に母相試料を冷却して、ある温度に達するとマルテンサイトが生成し始める。この変態開始温度はMs点と呼ばれる。Ms点からさらに温度を下げるにつれて変態量は増加し、Mf点と呼ばれる温度で変態は終了する。Ms点は合金組成に強く依存し、Cu-Zn-Al合金では以下の

経験式が報告されている[12,13]。

$$M_s (K) = 3280 - 80C_{Zn} - 110C_{Al} \quad (1.1)$$

ここで、 $C_{Zn}$ 、 $C_{Al}$  は原子%で表されたZn、Al 原子濃度である。銅合金の場合のマルテンサイト変態は可逆的であり、加熱によりもとの母相へと逆変態する。この逆変態の開始、終了温度はそれぞれAs点、Af点と呼ばれる。Ms、Mf、As、Afの各温度は電気抵抗変化や変態に伴う熱の出入りから測定することができる。Fig. 1.3に変態による電気抵抗変化の一例を示す。Cu-Zn、Cu-Zn-Al合金ではこのような温度変化によるマルテンサイト変態のほか、応力の負荷により起きるマルテンサイト変態があり、応力誘起マルテンサイト変態と呼ばれている[12]。

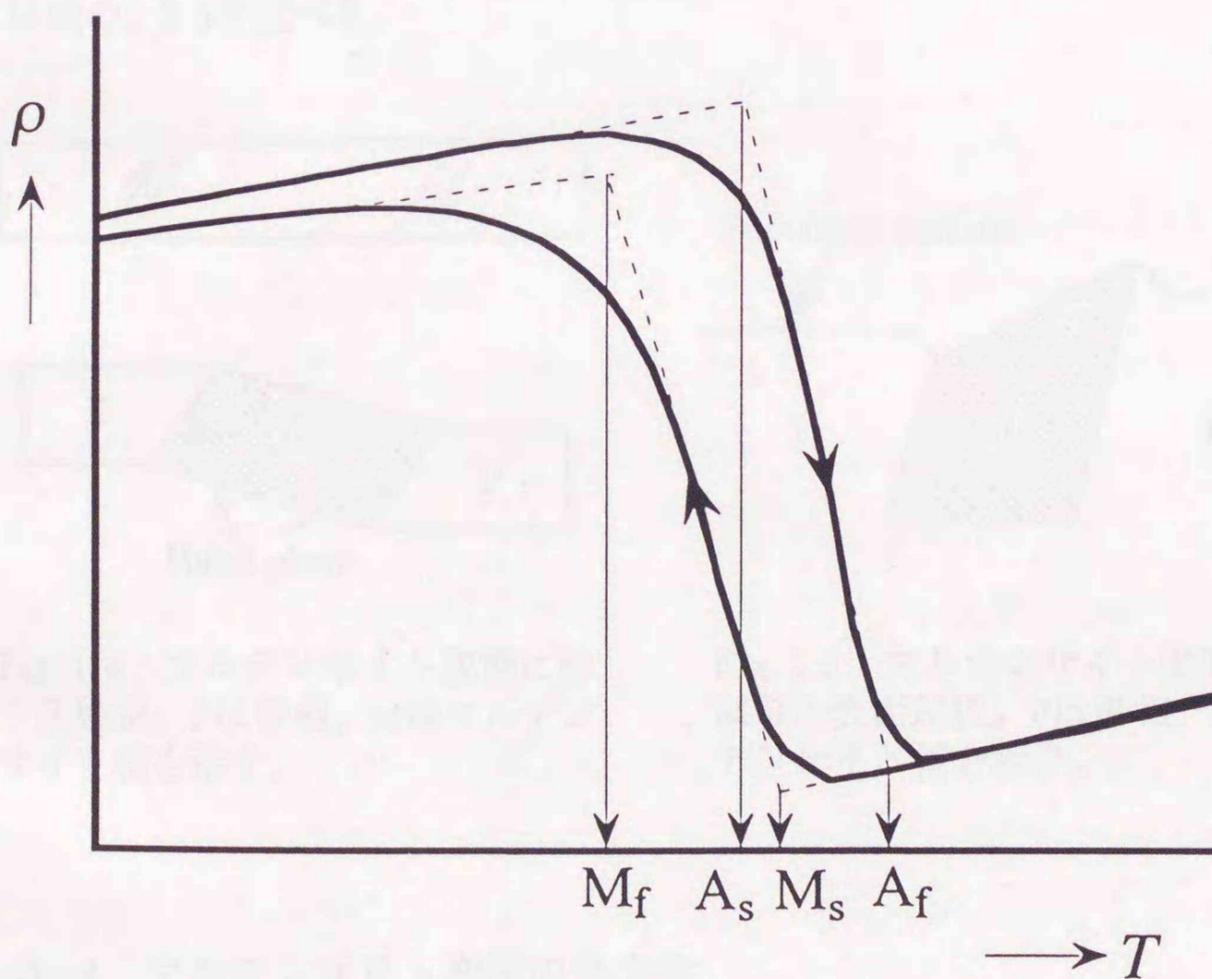


Fig. 1.3 電気抵抗( $\rho$ )の温度変化を手がかりとしたマルテンサイト変態の変態特性温度、Ms、Mf、As、Afの測定。高温の母相から低温でのマルテンサイト相へ変態することにより電気抵抗率が大きく増加する。

マルテンサイト変態は形態、および結晶学的に様々な特徴をもつ。マルテンサイト変態における格子の剪断変形は母相との界面を不変面とし、Fig. 1.4に示すような巨視的剪断歪を伴うものである。この変態歪により試料はマルテンサイト変態によって外形変化を起こし、試料表面にはFig. 1.5のような起伏が生じる。この表面起伏の発生は剪断型変態の重要な性質である。また、このときの母相とマルテンサイトとの界面は無歪でなければならない。この面は特定の結晶面に平行となり晶癖面と呼ばれる。Cu-ZnおよびCu-Zn-Al合金のマルテンサイトでは、この晶癖面は母相の $\{110\}$ 面に近いものとなる。さらにこの晶癖面が無歪面であるという条件からマルテンサイト晶には付加的な変形が生じ、一般にマルテンサイト晶内部には高密度の格子欠陥が導入される[14]。また、マルテンサイトと母相の間には一定の結晶学的な方位関係がある[14]。Cu-ZnおよびCu-Zn-Al合金のマルテンサイトの結晶構造の詳細については後の1-3-3で述べる。

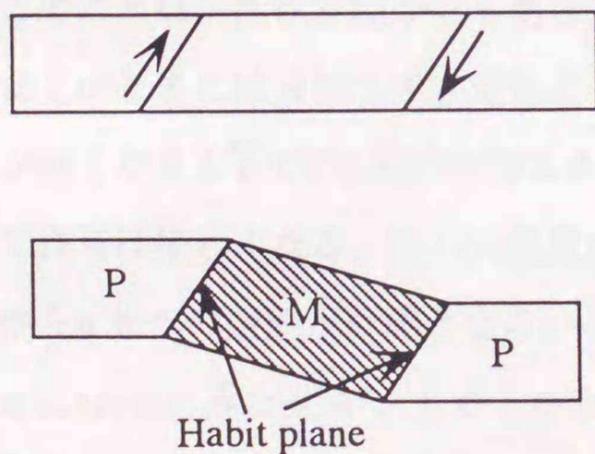


Fig. 1.4 マルテンサイト変態に伴う変態歪。Pは母相、Mはマルテンサイト相を示す。

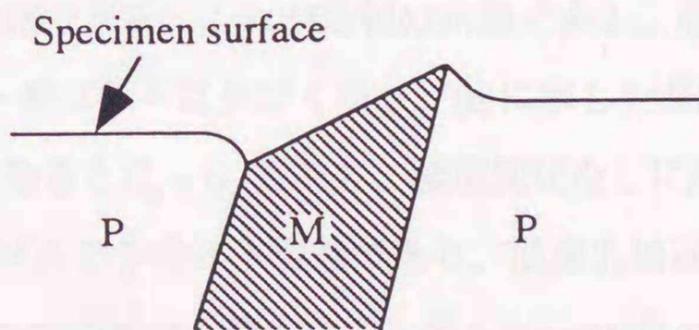


Fig. 1.5 マルテンサイト変態による試料の表面起伏。Pは母相、Mはマルテンサイト相を示す。

### 1-3-2 マルテンサイト変態の熱力学

相変態は常にGibbsの自由エネルギーが低下する方へ進行する。すなわち、相の安定性は自由エネルギーの大小で決まるが、このような観点から相変態を考えることは非常に重要である。

Fig. 1.6はCu-Zn合金の自由エネルギーをZn原子濃度の関数として表した概略図であり、その温度変化を示したものである。図中の $G_\alpha$ がfcc構造の $\alpha$ 相、 $G_\beta$ がB2構造の $\beta_1$ 母相の自由エネルギー曲線である。この合金のマルテンサイトは後で述べるように $\alpha$ 相とは異なり、9R構造であるが、両者はかなり近い構造であるので、その自由エネルギーもそれほど差はないと考えられる。ここではマルテンサイト相の自由エネルギーは $G_\alpha$ に等しいとして説明する。図は $G_\alpha$ と $G_\beta$ の相対位置が温度により少しずつ変化している様子を示している。これは $\alpha$ 相 (fcc相) と $\beta$ 相 (bcc相) のエントロピーの違いに起因するもので、一般に $\beta$ 相は $\alpha$ 相よりエントロピーが高い。このため高温では $\beta$ 相の安定度が増す。

(a)の温度では、試料の平均溶質濃度の位置 $\bar{x}$ で $G_\alpha > G_\beta$ なので、この組成のままでは $\beta$ 相から $\alpha$ 相への変態は起こらない。しかし、2相の自由エネルギーの共通接線的位置を見てわかるように、もし濃度変化を起こし $(\alpha + \beta)$ の2相共存状態となれば最も自由エネルギーが低くなる。つまりこの2相状態が熱力学的に安定な状態である。このことは平衡状態図からも明らかである。しかしこの(a)の温度でも、拡散が起きにくいときには $\beta$ 相は準安定相として存在できる。これが母相の状態である。温度が低くなると $\bar{x}$ での2相の自由エネルギー差は徐々に少なくなり、(b)に示した温度 $T_0$ で両者は等しくなる。さらに温度が低くなると $G_\alpha < G_\beta$ となり、濃度変化なしに $\beta$ 相から $\alpha$ 相への変態が可能となる。これがマルテンサイト変態であり、温度 $T_0$ は近似的に $M_s$ 点とみなせる<sup>†</sup>。しかしながら、この温度でも最も自由エネルギーが低い状態は $(\alpha + \beta)$ の2相共存状態であり、したがってマルテンサイト相は準安定相である。

先に述べたようにCu-Zn、Cu-Zn-Al合金では $M_s$ 点以上の温度でも試料に応力を加えることでマルテンサイト変態を起こすことができる。これを自由エネルギーから説明したものがFig. 1.7で、これはある組成での2相の自由エネルギーを温度の関数として示したものである。この図は温度 $M_s$ 以下ではマルテンサイトの方が自由エネルギーが低いことを示しており、 $M_s$ がマルテンサイトの変態温度に相当している。

<sup>†</sup> 実際の変態では界面エネルギーや歪エネルギーなどが発生するので、 $M_s$ 点は $T_0$ よりも低くなる。ただし、銅合金ではその差は小さい。

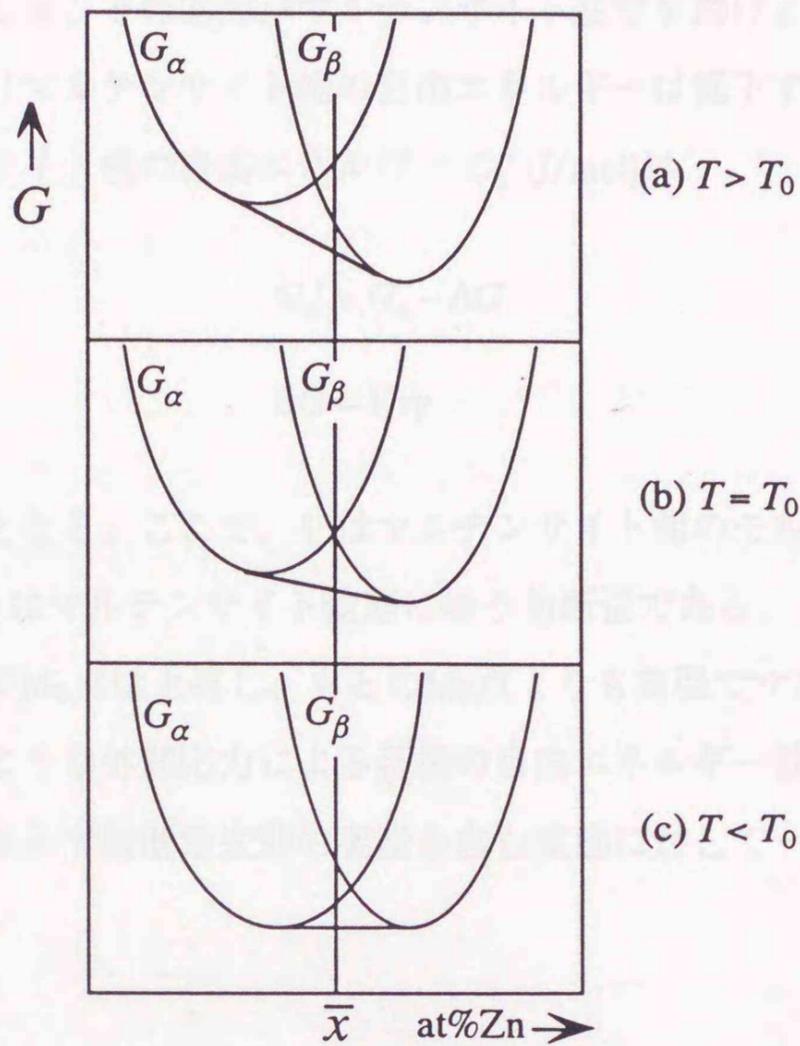


Fig. 1.6 Cu-Zn合金における $\alpha$ 相と $\beta$ 相の自由エネルギー ( $G$ ) 曲線の温度変化の概略図。横軸はZn原子濃度で  $\bar{x}$  は試料の平均濃度である。

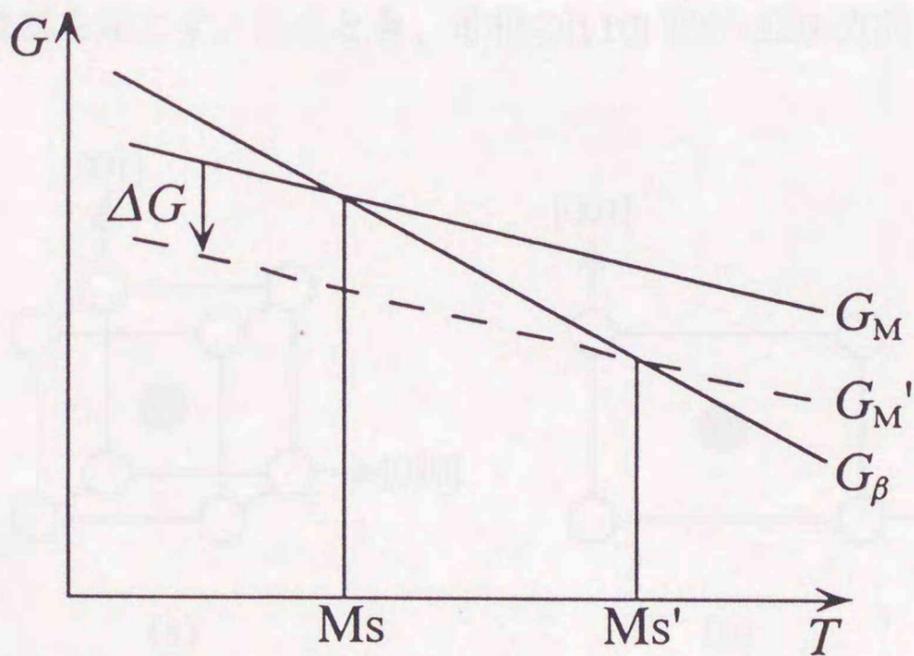


Fig. 1.7 外部応力印加によるマルテンサイト相の自由エネルギー( $G_M$ )の低下とマルテンサイト変態温度( $M_s$ )の上昇。

試料に応力を加えたとき、その応力がマルテンサイト変態を助ける向きならば、それがする仕事の分だけマルテンサイト相の自由エネルギーは低下する[15]。すなわち、応力下でのマルテンサイト相の自由エネルギー  $G'_\alpha$  (J/mol)は

$$G'_\alpha = G_\alpha - \Delta G \quad (1.2)$$

$$\Delta G = V\tau\gamma$$

となり、図中の破線となる。ここで、 $V$ はマルテンサイト相のモル体積、 $\tau$ は外部応力の剪断応力成分、 $\gamma$ はマルテンサイト変態に伴う剪断歪である。このとき図より明らかのように応力下で $M_s$ 点は上昇し、もとの $M_s$ 点よりも高温でマルテンサイト変態が可能となる。このような外部応力による新相の自由エネルギー低下の考えは、マルテンサイト変態に限らず剪断型変態の要素を含む変態に対して一般に適用できるだろう。

### 1-3-3 母相およびマルテンサイト相の結晶構造

既に述べたように、マルテンサイト変態の母相である  $\beta_1$  相はB2構造を持つ。この構造の原子配列をFig. 1.8に示した。この $\beta_1$ 相は $M_s$ 点以下に冷却されるとマルテンサイト相へと相変態を起こす。このとき、母相の $\{110\}$ 面が $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向に伸び、 $\langle 001 \rangle$ 方

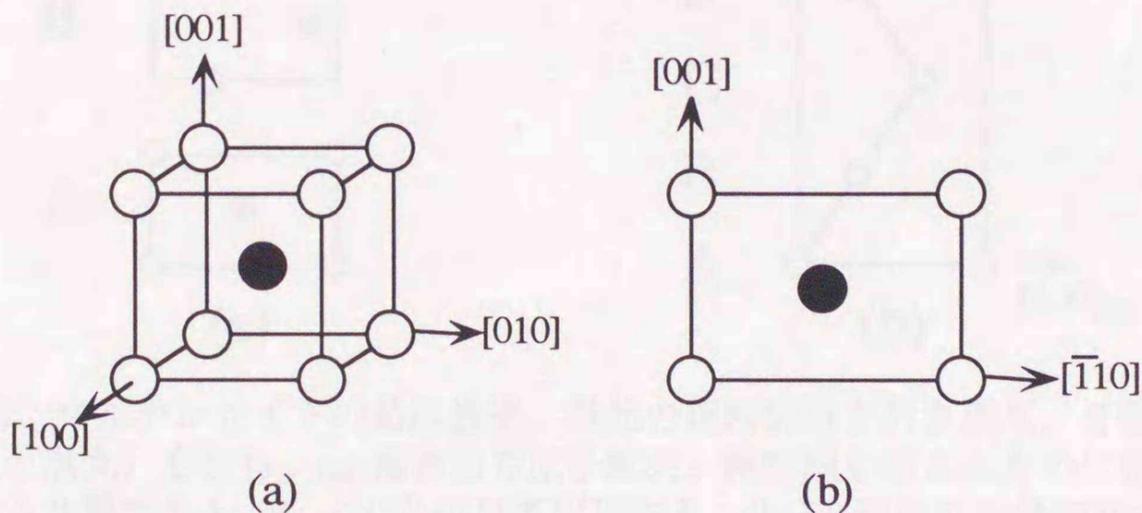


Fig. 1.8  $\beta_1$ 母相の結晶構造、(a) B2構造、2種の原子（白丸と黒丸）から構成される。(b)  $(110)_{B2}$  面上の原子配列。

向に縮んで<sup>†</sup>最密面となるが、マルテンサイト相はこのようにしてできた最密面の積み重ねによって最密構造となる。最密構造では、各最密面はその投影位置により Fig. 1.9(a)に示すようにA、B、Cの3種類に区別できる。Cu-Zn、Cu-Zn-Al合金のマルテンサイトではこれらがFig. 1.9(b)に示すようなABCBCACABの9層周期の積層構造となり、9R構造と呼ばれている[6,7]。この構造はfcc構造にかなり近い構造である。すなわちfcc構造が最密面の規則正しい積層順ABCABC...を持つのに対し、9R構造ではfcc構造の3層ごとに逆ずれ、つまり積層欠陥を入れたものと見なすことができる。なお、マルテンサイト変態は拡散を伴わないので、母相の規則構造が受け継がれマルテンサイト相も規則構造となる。

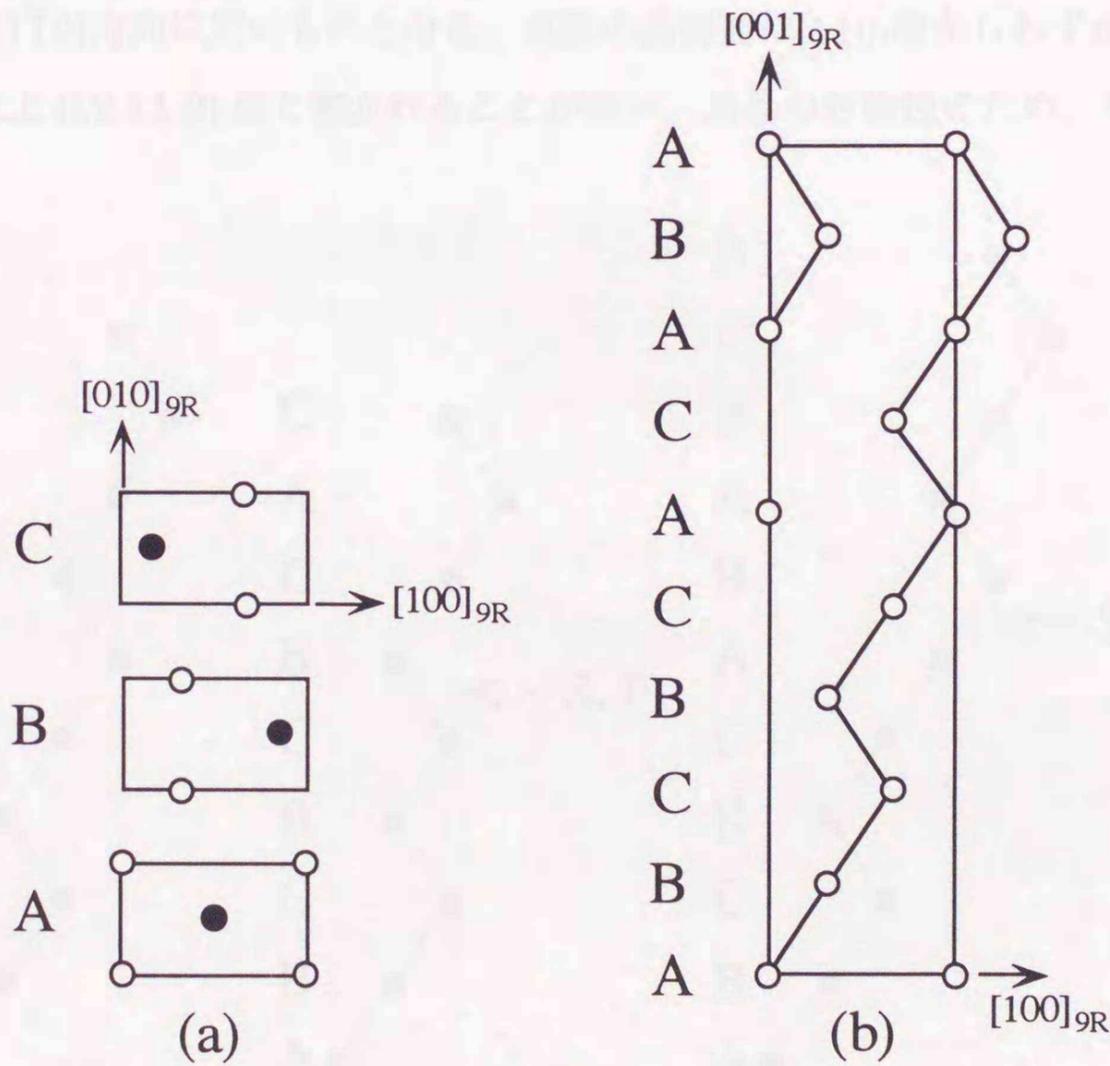


Fig. 1.9 マルテンサイトの結晶構造。母相の規則構造を引き継ぎ、2種の原子（白丸と黒丸）を含む。(a) 最密面の原子配列、積層順を考えるために投影位置の異なる3種類をA、B、Cと名付けて区別する、(b) 9R構造での最密面の積層順（(010)<sub>9R</sub>面上への投影）。

<sup>†</sup>この格子の伸び縮みはBain変形と呼ばれる

マルテンサイト変態は上で述べた結晶構造変化が晶癖面を不変面として剪断変形によって起こる。この晶癖面が無歪面であるという条件から、生成されたマルテンサイト相には格子の伸縮の他に付加的な変形（格子不変変形）が起こり格子欠陥が導入される。Cu-Zn系合金の場合にはこれが基底面（最密面 $(001)_{9R}$ ）上の積層欠陥となる[5,6,7]。したがって、マルテンサイト相内には高密度の基底面積層欠陥が導入される。この積層欠陥は主なものとしてFig. 1.10に示した2種類が存在し、それぞれhexagonal型、cubic型と呼ばれている[7,16,17]。

マルテンサイトの晶癖面は特定の結晶面となるが、一般にこの晶癖面は単純な指数では表すことができない。Cu-Zn系合金では晶癖面と剪断方向はそれぞれ母相の $(110)$ 面、 $[1\bar{1}0]$ 方向に近いものとなる。実際の晶癖面は $(110)$ 面からわずかに傾いており、便宜上 $(12\ 11\ 2)$ 面と書かれることが多い。結晶の対称性のため、等価な晶癖

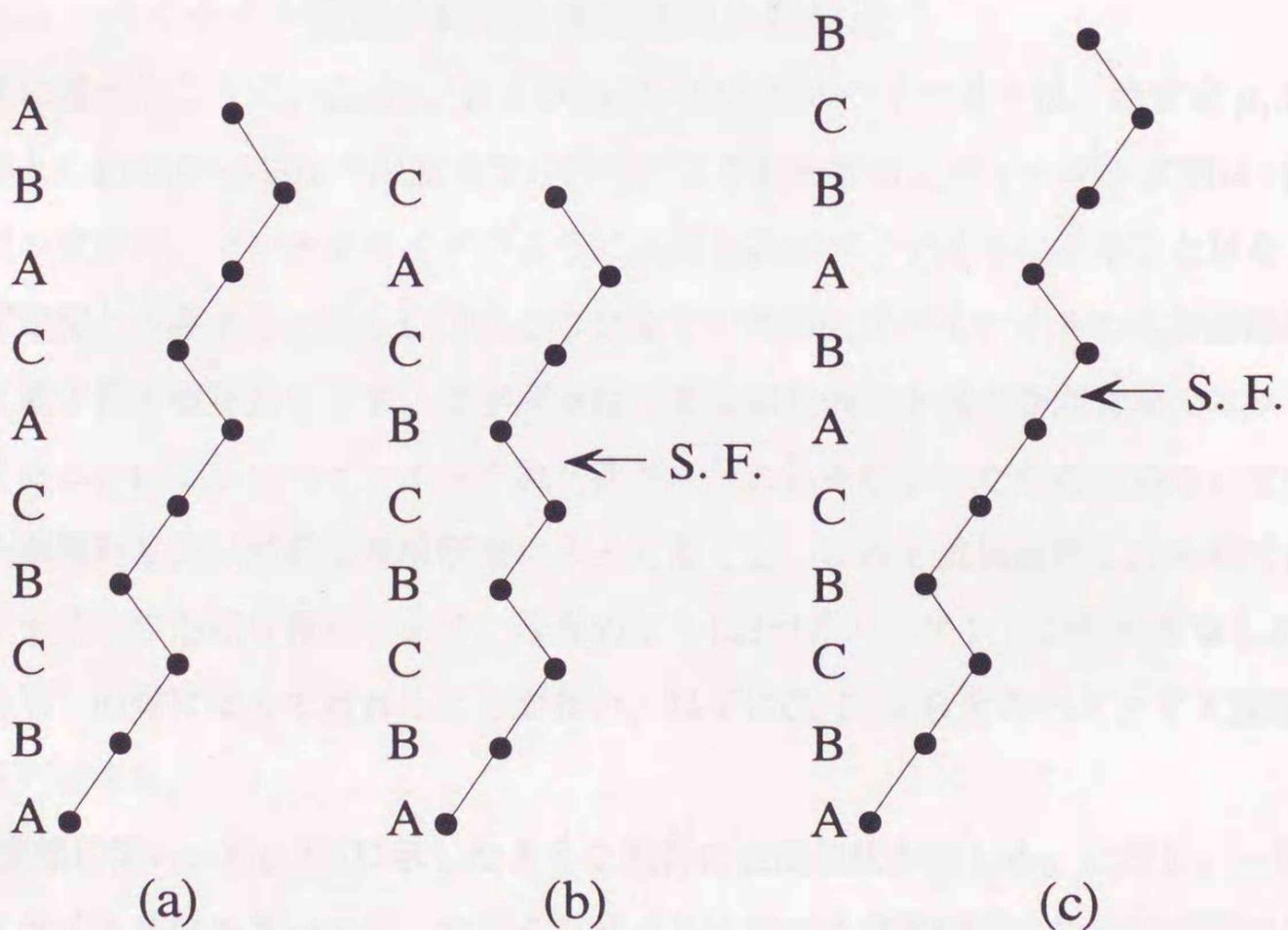


Fig. 1.10 マルテンサイトの主な基底面積層欠陥。(a) 欠陥のない9R構造、(b) hexagonal型積層欠陥を含む9R構造、(c) cubic型積層欠陥を含む9R構造。図はすべて $(010)_{9R}$ 面上への投影である。

面の数は24種類となる。つまり、一つの母相から発生するマルテンサイトは24種類存在する。それぞれはこの母相との関係から兄弟晶（バリエント）と呼ばれ区別される。

なお、マルテンサイト変態に関しては、母相からマルテンサイト相への結晶の変形を扱うための理論として変態現象論と呼ばれるものがある[14,18,19,20]。これは、無歪面としての晶癖面の存在を条件とし、母相およびマルテンサイト相の格子定数だけの入力データから変態に関する種々の量を求めるもので、晶癖面の指数、剪断変形の方法と大きさ、格子不変変形の量などを計算によって求めることができる。Cu-Zn系合金でもこの理論が適用され、実験結果と良い一致を示すことがわかっている[6,7]。

#### 1-4 Cu-Zn合金とCu-Zn-Al合金のベイナイト変態

##### 1-4-1 ベイナイト変態の特徴と変態機構の問題点

先に述べたように、Cu-Zn、およびCu-Zn-Al合金のベイナイトは、準安定 $\beta_1$ 相を母相とし約400~650Kの温度域での時効により析出する。ベイナイト変態は2相分離型の変態で、マルテンサイトのように試料全体がベイナイトになることはなく、必ず母相と共存する。Fig. 1.11にこの合金での典型的なベイナイトの光学顕微鏡写真と電子顕微鏡写真を示す。光学顕微鏡写真は試料表面を適当な腐食液でエッチングすることによってベイナイトを顕在化させ、これを観察したものである。また、電子顕微鏡写真は試料を電解研磨によって薄くし、これを透過観察したものである。ベイナイトの形態は板状であり、写真のように2つのバリエントが鈍角をなした“くの字形”の対になって現れることが多い。以下にCu-Zn系合金のベイナイト変態の特徴を列記する。

- (1) 変態に伴い、Fig. 1.5に示したような試料に表面起伏が生じる。ただし、一般にベイナイト晶は小さいので、マルテンサイトに比べて表面起伏の検出は困難である。
- (2) 形態は板状であり、その板面（晶癖面）の母相に対する方位はマルテンサイトの晶癖面とほぼ一致する。また、ベイナイトの結晶方位は母相と一定の関係にある。

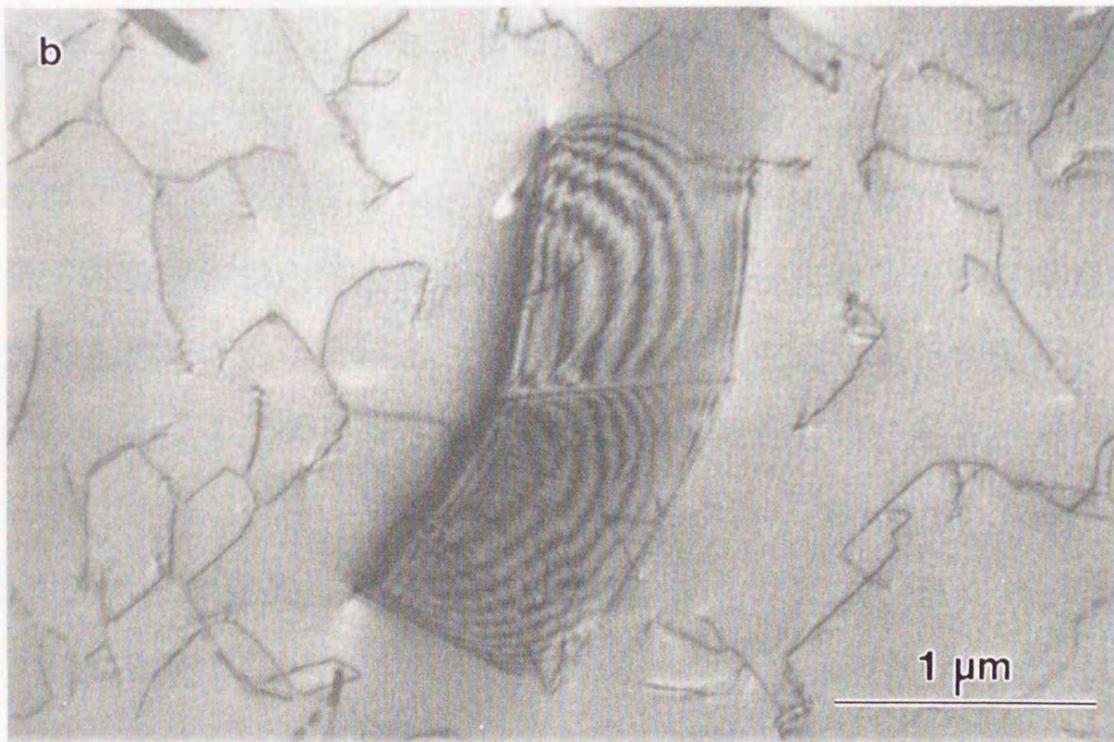
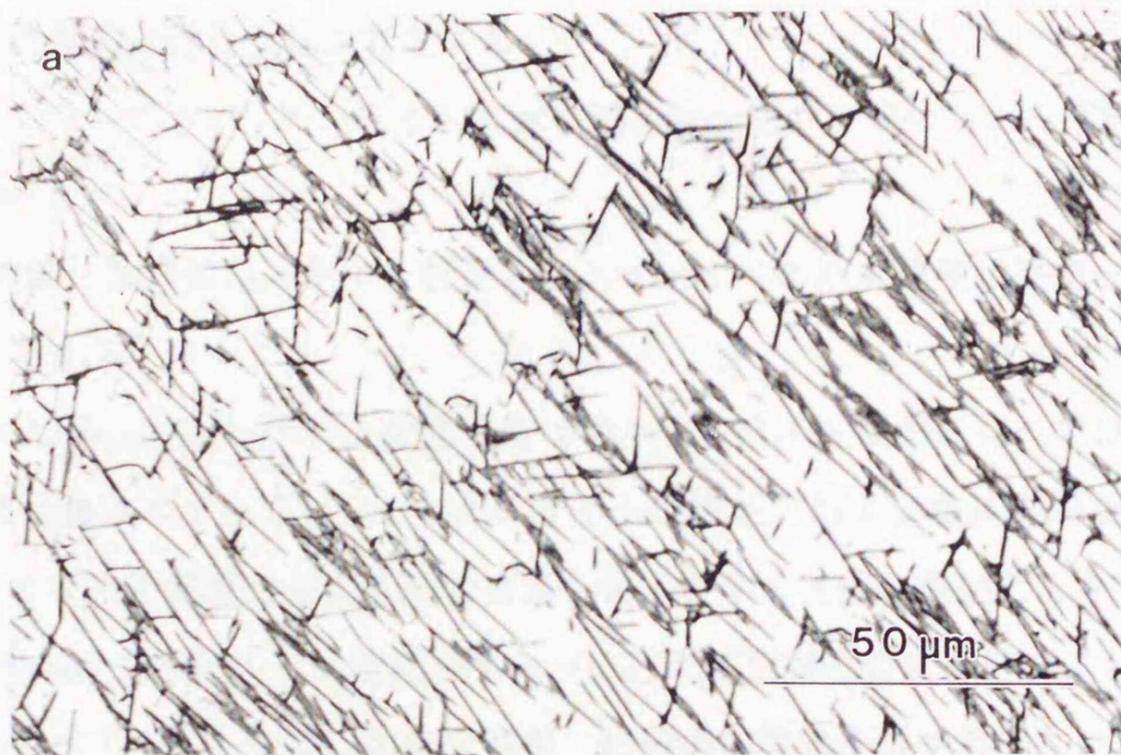


Fig. 1.11 Cu-Zn-Al合金の母相に析出したベイナイト。(a) 光学顕微鏡写真、ベイナイト板と試料表面との交線を化学腐食により観察した。(b) 透過電子顕微鏡写真、2つのバリエントが鈍角をなす対となっているものが多い。

この方位関係もマルテンサイトの場合とほぼ同じである。

(3) 結晶構造はこの合金のマルテンサイトと同じ9R構造であり、ベイナイト晶内部には高密度の基底面積層欠陥が存在する。

(4) 以上の(2)、(3)はマルテンサイト変態の現象論を用いて求められた推測値、推測方位と一致する。

(5) 変態に伴い濃度変化があり、析出したベイナイトの溶質濃度は平衡 $\alpha$ 相のものとはほぼ同じである。

(6) 変態には潜伏時間を伴い、変態速度はマルテンサイト変態に比べてはるかに遅い。

(1)~(4)の特徴はベイナイトとマルテンサイトの形態、および結晶学的な類似点であり、ベイナイトが剪断変形型変態の要素を持つとする主張の根拠ともなっている。

一方、(5)、(6)はベイナイト変態が明らかに拡散型変態の要素を持つことを示す。このことからベイナイト変態は剪断変形型、拡散型の要素を併せ持つこれらの中間的な変態と位置づけられる。しかし、上の(1)~(4)の特徴がすべて拡散型変態機構で説明できると主張する研究者もいる。この研究者たちはベイナイト変態における剪断変形機構の存在を認めてはいない。このようにベイナイト変態に関しては、その変態機構に格子の剪断変形が含まれるか否かについて現在研究者の間で意見が分かれており、大きな論争となっている。これに関して双方の立場から様々な研究がなされているが、本研究もこのような背景の下になされたものである。

## 1-4-2 ベイナイト変態に関する実験事実

### 1-4-2-1 表面起伏

表面を平滑に磨いた試料を時効しベイナイト変態を起こさせると、析出したベイナイトが試料表面に達した部分にFig. 1.5に示したような表面起伏が見られる[21]。これはベイナイト変態が剪断変形機構によることの証拠とみなせると考えられるが、これには反論もある。もともとベイナイトは微小であるため表面起伏の観察は困難であるが、さらに、表面起伏は変態が格子剪断機構によって起こったことの証拠とはならないと主張されている[1]。

#### 1-4-2-2 形態および結晶学

ベイナイトはFig. 1.11に示したように板状であり、その結晶構造はこの合金のマルテンサイトと同じ9R構造である[8]。この9R構造については1-3-3で既に述べたように、Fig. 1.9に示した最密面が9層周期で構成される最密構造である。このベイナイト晶内部にはマルテンサイトと同様に高密度の基底面積層欠陥が存在する[8,9,10,11,22]。また、ベイナイト板面、すなわちベイナイトと母相の界面は非常に平面性がよく、マルテンサイトの場合と同じ母相の(12 11 2)面で表される[8]。したがって、ベイナイト晶もまた24種類のバリエーションが存在する。これらの結晶学的特徴は、変態相が格子剪断変形（さらに正確には不変面変形と呼ばれる変形）によって作られるとの仮定の下に展開される理論（マルテンサイトの変態現象論）で良く説明できるものである[22]。

生成されたベイナイトの分布を見ると、2つのバリエーションが対になって発生している場合が多い。この対は晶癖面が鈍角をなす“くの字形”の形態をとる[8,11,22]。これは、ベイナイト変態が晶癖面での剪断変形によるとすれば、24種のバリエーションのうち剪断方向がほぼ同じものの2種が組み合わされているとして説明される[22]。

ベイナイトの9R構造は熱力学的平衡相ではなく、長時間時効によりfcc構造の平衡 $\alpha$ 相へとさらに変態する。この際初期のベイナイト晶内に存在していた高密度の基底面積層欠陥は徐々に消滅し、晶癖面の平面性も失われて行く[8,9,10,11,22]。

#### 1-4-2-3 ベイナイト変態に伴う溶質濃度変化

ベイナイトは溶質濃度変化を伴う。これに関連して分析電子顕微鏡によるベイナイト相内の組成分析がいくつか行われている[8,23,24,25,26,27]。研究者によって組成分析の目的が異なり、報告されている結果も一致しない部分があるが、いずれの報告においてもベイナイト相内は周辺母相よりも溶質原子濃度が小さくなっている。Cu-Zn合金ではベイナイトの溶質濃度は平衡 $\alpha$ 相の溶質濃度に近い値が報告されてい

る。

#### 1-4-2-4 変態速度

ベイナイトは時効開始からある潜伏時間を経た後で析出が始まる。この変態潜伏時間の温度による変化はいわゆるC曲線を描く[8]。これは拡散型変態でよく見られる特徴である。さらに、ベイナイトの成長速度の測定も長さ方向と厚さ方向にわけてなされている。厚さ方向の成長速度は拡散律速であるが、長さ方向の成長速度は拡散律速であるという結果と、それより速いという結果がありはっきりしない。

#### 1-4-2-5 その他

マルテンサイトが母相の規則構造を引き継ぐ規則構造をとることから、ベイナイトの規則構造を調べることがなされた。これは主に電子線回折像における規則格子反射の有無によって調べられたが、比較的高いAl濃度を持つCu-Zn-Al合金の場合にはベイナイト晶の回折像には規則格子反射が確認され規則構造をとっていることが報告されている[9,22]。また、母相が第2近接原子間も規則化されたL2<sub>1</sub>型の場合、ベイナイトがマルテンサイトと同様この規則構造を引き継ぐ18R構造をとることが報告されている[9,22]。さらに規則構造の逆位相境界(APB)の母相とベイナイト相での連続性も調べられ、最近接原子間の規則構造のAPBは晶癖面で連続的につながっていることが報告されている[9,22]。

#### 1-4-3 これまで提案された変態機構

##### 1-4-3-1 剪断変形機構

ベイナイト変態の機構として剪断変形機構を最初に提唱したのは、侵入型合金Fe-C系のベイナイトに対するKoとCottrell[28,29]である。彼らは拡散支配の剪断変形機構によりベイナイト変態が進行すると考えた。この機構では、侵入型原子である炭素の拡散により自由エネルギーが低下し、これが駆動力となって剪断変形による格子変形が進行する。すなわち、炭素の拡散が変態の律速過程となる。Christian[30]は

この考えを検討し、このモデルは侵入型合金では成立するが置換型合金では成立しないと結論した。その理由は、拡散過程によって格子対応が失われるので剪断変形は不可能であると考えたからである。

Garwood[21]は銅合金のような置換型合金での格子対応の難点を避けるために、以下の二段階説を唱えた。まず、ベイナイト変態の起こる温度は母相とマルテンサイト相との熱力学的平衡濃度 $T_0$ 以下と考える。この温度では何らかの原因、例えば格子欠陥などによって小さな薄いマルテンサイトが発生することがあり得るかもしれない。もしこれが起きれば次の段階としてこれの周辺での拡散過程によりこのマルテンサイトの溶質濃度が増加し、これにより化学的駆動力が大きくなり厚さ方向にも成長が起きる。この二段階説はその後多くの論文に引き継がれた[8,9,22]。

また、逆の二段階説もある。HornbogenとWarlimont[31]はCu-Zn合金のベイナイトの形成においてまずZn原子が拡散によって特定の場所に濃縮されると考えた。そして、この濃度変化による自由エネルギーの変化を駆動力として剪断変形が起こり、格子変態が完了するとした。これに対しTakezawaとSato[25]は、ベイナイト先端の応力場の作用によって溶質原子の濃縮が起こると考えた。

また、Marukawa[32]は剪断変形による変態では生成相と母相との界面が変態転位で表現できることから、これをベイナイトにも適用し、この変態転位の運動が拡散、つまり溶質濃度変化に支配されるとしてベイナイト変態における剪断と拡散の役割を説明した。上記の二段階説とは異なり、この説では剪断と拡散が同時進行的に起こるとしている。

#### 1-4-3-2 ledgewise diffusional growth 機構

ベイナイト変態機構の拡散機構モデルについてはその定義が必ずしも明確ではないが、ここではAaronsonその他の研究者たちの主張しているモデルを表題のように呼ぶことにする。この機構の詳細は述べないが、このモデルでは変態における剪断変形による格子変化を認めておらず、格子変形は界面での個々の原子の拡散型ジャンプによる格子の組み替えによるとされる[33,34]。またHowe[35]はこの機構でも変

態に伴う表面起伏が生じることを示している。

### 1-5 本論文の目的と構成

ベイナイト変態はこれまで様々な研究がなされ、ベイナイト相そのものについての詳細はかなり明らかになってきている。しかしその本質である変態機構は複雑でありまだ解明には至っていない。特に、先に述べたように、ベイナイト変態における結晶構造変化が剪断変形機構によるのか、拡散機構によるのかは大きな問題として残されており、現在でも論争が続けられている。

本研究は、銅合金、特にCu-Zn-Al合金を対象として種々の観点からの実験によりベイナイト変態、およびこれに関連する事項を詳細に調べたものであり、この実験結果およびその熱力学的解析によってベイナイト変態の変態機構を解明することを目的とした。このための実験手段としては電気抵抗測定による変態過程の追跡と光学顕微鏡および電子顕微鏡による組織観察の二種に大別される。

本論文は第1章から第6章で構成される。第2章では電気抵抗測定によりベイナイト変態過程を追跡し変態速度を求める。特に、外部応力の変態速度への効果を調べ、これより変態における格子剪断変形の寄与を明らかにすることを意図した。第3章では比較的高温でのベイナイト変態とそれに続く平衡 $\alpha$ 相への変態を電気抵抗測定により追跡した結果について述べる。ここではベイナイト変態が平衡 $\alpha$ 相への変態に比べてかなり速いことを明らかにする。これに併せて、平衡 $\alpha$ 相への変態における組織変化の電子顕微鏡観察についても述べ、その変態機構を考察する。またここでは、第2章の結果を合わせ両変態過程を現象論的理論式と比べる。第4章ではベイナイト変態とそれに続く変態の過程の合金組成依存性を電気抵抗測定によって調べた結果について述べる。また、これに関連して調べた時効前の繰返しマルテンサイト変態がベイナイト変態過程に及ぼす影響についても述べる。第5章では電子顕微鏡観察によりベイナイト変態の結晶学的特徴を調べた結果について述べる。ここでは特に干渉縞を用いた観察を行い、これより変態歪を測定する。言うまでもなく、変態歪の有無は、変態に格子の剪断変形が寄与しているかどうかを判定する決め手

となるものである。そのほかここではベイナイト晶の先端形状の測定と、基底面積層欠陥密度を調べた結果についても述べる。第6章では、まず、本研究で得られた実験結果に基づいてベイナイト変態の変態機構についての詳細な考察を行い、本研究における考え方を明確にする。そして、最後の節において本研究の総括を与える。

[1] J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2032 (1960).

[2] J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2032 (1960).

[3] J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2032 (1960).

[4] J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2032 (1960).

[5] J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2032 (1960).

[6] J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2032 (1960).

[7] J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2032 (1960).

[8] J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2032 (1960).

[9] J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2032 (1960).

[10] J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2032 (1960).

[11] J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2032 (1960).

[12] J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2032 (1960).

[13] J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2032 (1960).

[14] J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2032 (1960).

[15] J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2032 (1960).

[16] J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2032 (1960).

[17] J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2032 (1960).

[18] J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2032 (1960).

[19] J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2032 (1960).

[20] J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2032 (1960).

## 第1章 参考文献

- [1] H. I. Aaronson and M. G. Hall: Metall. Mater. Trans., **25A**, 1797 (1994)
- [2] J. W. Christian: Metall. Mater. Trans., **25A**, 1821 (1994)
- [3] H. I. Aaronson, J. P. Hirth, B. B. Rath and C. M. Wayman: Metall. Mater. Trans., **25A**, 2655 (1994)
- [4] Proceedings of the Pacific Rim Conference on the Roles of Shear and Diffusion in the Formation of Plate-Shaped Transformation Products: Metall. Mater. Trans., **25A**, No.9 and 12 (1994)
- [5] M. Hansen and K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, 2nd ed., p. 649, McGraw-Hill, New York (1958)
- [6] S. Kajiwara: Trans, JIM, **17**, 435 (1976)
- [7] S. Kajiwara: Trans, JIM, **17**, 447 (1976)
- [8] P. Doig and P. E. Flewitt: Metal Science, **17**, 601 (1983)
- [9] M. H. Wu, J. Perkins and C. M. Wayman: Acta Metall., **37**, 1821 (1989)
- [10] K. Takezawa and S. Sato: Mater. Trans. JIM, **32**, 766 (1991)
- [11] K. Takezawa and S. Sato: Mater. Trans. JIM, **33**, 102 (1992)
- [12] M. Ahlers: Prog. Mater. Sci., **30**, **135** (1986)
- [13] H. Pops: Trans. Am. Inst. Min. Engrs., **236**, 1532 (1966)
- [14] C. M. Wayman (清水謙一 訳) :マルテンサイト変態の結晶学, 丸善 (1969)
- [15] J. R. Patel and M. Cohen: Acta Metall., **1**, 531 (1953)
- [16] M. Andrade, M. Chandrasekaran and L. Delaey: Acta Metall., **32**, 1809 (1984)
- [17] F. C. Lovey: Acta Metall., **35**, 1103 (1987)
- [18] M. S. Wechsler, D. S. Lieberman and T. A. Read: Trans. AIME, **197**, 1503(1953)
- [19] J. S. Bowles and J. K. Mackenzie: Acta Metall., **2**, 129, 138 and 224 (1954)
- [20] C. M. Wayman: Metal. Mater. Trans., **25A**, 1787 (1994)
- [21] R. D. Garwood: Special Report of Iron and Steel Inst. Lond., **93**, 90 (1965)

- [22] M. H. Wu, Y. Hamada and C. M. Wayman: Metall. Mater. Trans., **25A**, 2581 (1994)
- [23] G. Cliff, F. Hasan, G. W. Lorimer and M. Kikuchi: Metall. Trans., **21A**, 831 (1990)
- [24] Y. Nakata, T. Tadaki and K. Shimizu: Mater. Trans. JIM, **30**, 107 (1989)
- [25] K. Takezawa and S. Sato: Metall. Trans., **21A**, 1541 (1990)
- [26] Y. Hamada, M. H. Wu and C. M. Wayman: Mater. Trans. JIM, **32**, 747 (1991)
- [27] K. Takezawa, S. Maruyama, K. Marukawa and S. Sato: Metall. Mater. Trans., **25A**, 2621 (1994)
- [28] T. Ko and S. A. Cottrell: J. Iron Steel Inst., **172**, 307 (1952)
- [29] T. Ko: J. Iron Steel Inst., **175**, 16 (1952)
- [30] J. W. Christian: Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, Interscience Publishers, New York, p. 371 (1962)
- [31] E. Hornbogen and H. Warlimont: Acta Metall., **15**, 1943 (1967)
- [32] K. Marukawa: Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformation, ICOMAT-92, p.821 (1993)
- [33] H. I. Aaronson: Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, Interscience Publishers, New York, p. 387 (1962)
- [34] H. I. Aaronson, C. Laird and K. R. Kinsman: Phase Transformations, ASM, Metals Park, p. 313 (1970)
- [35] J. W. Howe: Metall. Mater. Trans., **25A**, 1917 (1994)

## 第2章 ベイナイト変態の変態速度とそれに及ぼす 外部応力の効果

### 2-1 緒言

第1章で述べたように、ベイナイト変態の機構研究において、この変態にマルテンサイト的な格子の剪断変形が含まれるかどうか大きな問題点として残されてきた[1,2]。従来、剪断変形が含まれていることの根拠として、ベイナイト析出晶における表面起伏の存在[3]や、析出相の規則構造と母相のそれとの連続性[4]などが挙げられていた。しかし、これらには反論[5]もあり、十分な決め手とはなっていない。より直接的な証拠としては外部応力の変態進行過程への効果が考えられる。もしこの変態が格子の剪断変形を伴うならば、変態進行中に外部応力を加えた場合、外部応力がする仕事によって変態が促進されるはずである(Fig. 2.1)。したがって、応力による促進効果があるかないかを調べることによって、剪断変形の有無を判定できるであろうと思われる。このような外部応力の効果を調べた研究としては、WeisnerとHornbogen[6]による硬さ測定を手がかりとした変態潜伏期間の研究や、TakezawaとSato[7]による試料伸び測定を用いた変態追跡研究などがある。これらはいずれも応力による変態促進効果を認めてはいるが、手がかり

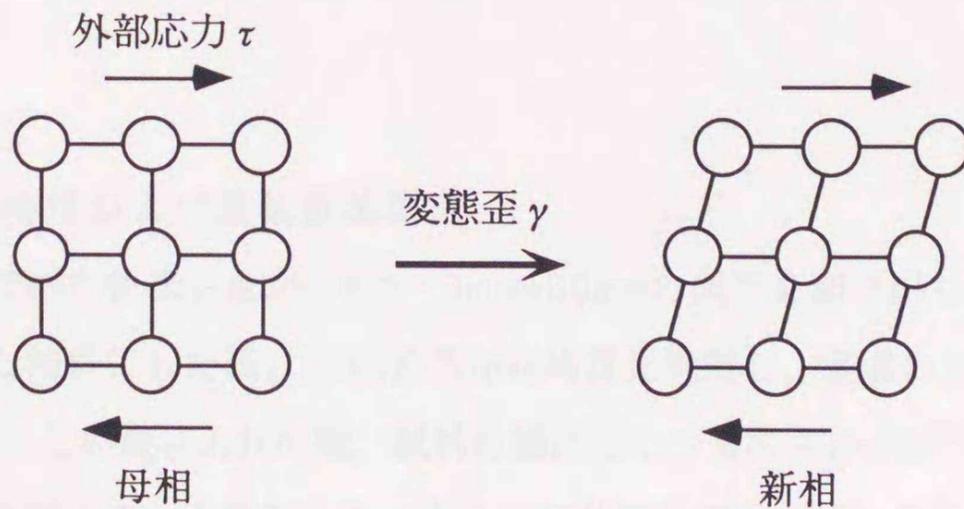


Fig. 2.1 格子の剪断変形による相変態。変態進行中に印加された外部応力は単位体積当たり $\tau\gamma$ の仕事をする。

とした測定量が必ずしも変態生成物の量に対応していないので、その結果の定量的評価といった意味では難点があった。

本章では、試料の電気抵抗変化を精密に測定するという手段を用いることにより、ベイナイト変態の過程を定量的に追跡した結果について述べる。電気抵抗率は変態生成物の量によく対応するものと考えられるので[8]、結果を定量的に評価することができ、また、変態進行中にも連続的に測定できるので、より忠実に変化を追跡することができる。以下では、時効温度、および試料に印加する外部応力をパラメータとして、ベイナイト変態過程の詳細を調べた結果について述べた後、熱力学的考察によって実験結果を評価することを試みる[9]。

## 2-2 実験方法

### 2-2-1 試料作製

実験には、Cu-28.9at%Zn-6.1at%Al合金の多結晶試料を用いた。純度99.99%のCu、Zn、Alを前記の組成になるよう秤量し、1/3気圧Ar雰囲気石英管に封入した。これを1443Kで1h溶解し、1143Kで1h均質化を行った後、室温の水中に焼き入れ、約30gのインゴットを得た。偏析を避けるため、このインゴットを2つ合わせて再度上記と同様の溶解、均質化を行い、最終的に約60gのインゴットを得た。これを熱間鍛造、および熱間圧延により、厚さ0.3~0.35mmの薄板にした。なお、この試料のマルテンサイト変態開始温度 ( $M_s$ 点) は電気抵抗測定の結果、277~279Kであった。

### 2-2-2 恒温時効および電気抵抗測定

前項の手順で得た板状合金から約2~3mm×50mmの試料を切り出した。試料表面を硝酸で溶解し清浄にした後、1123Kで5min均質化焼鈍し、室温の水中に焼き入れ、 $\beta_1$ 単相化した。この焼き入れの際、試料の端にごく少量のマルテンサイトが生じたが、測定には影響がないと判断した。大きな結晶粒を得るため、この焼鈍→焼き入れを3回繰り返した。同じ理由から、焼鈍前に2回目まで冷間圧延により試料に数%

の歪を導入した。試料の厚さは焼き入れ後の硝酸処理により、最終的に約0.2mmにした。電気抵抗測定のため、この試料に電流、電圧端子として4本のCu線（直径0.2mm）をスポット溶接した。

ベイナイト変態を進行させるための恒温時効は423~483Kの温度域で行った。この時効を無応力の場合と43、75MPaの引っ張り応力を印加した場合について行った。時効にはすべてFig. 2.2に示したシリコンオイルバスを用いた。この装置では、滑車を介してつながれたワイヤーに錘を釣り下げることにより、時効中に試料に引っ張り応力を加えることができる。シリコンオイルの温度は熱電対で測定し、PID式温度調節器によって所定の温度から±1K以内で等温になるよう制御した。また、オイルバス内の温度を均一にするため、加熱中にオイルを循環させた。

試料の電気抵抗は、直流4端子法を用いて所定の温度での恒温時効を行いながら測定した。Fig. 2.3に測定回路を示す。直流電流発生器によりAD間に100mAの電流（電流安定度±20μA/day）を流し、分解能0.01μVのデジタル電圧計でBC間の電圧を測定した。電圧測定時には、熱起電力の影響を低減するために電流の極性を反転させた2回の測定を連続的に行い、両者の平均値を測定値とした。測定した電圧値から次に示す(2.1)式により電気抵抗率  $\rho_0$  (Ωm) を求めた。

$$\rho_0 = \frac{V}{I} \times \frac{sw}{l} \quad (2.1)$$

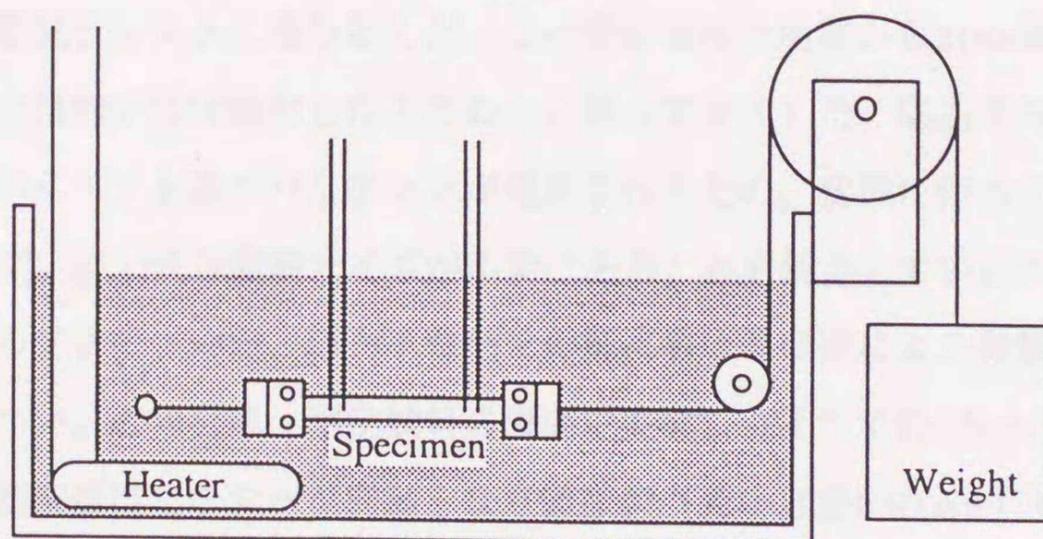


Fig. 2.2 恒温時効に用いたシリコンオイルバス。試料につながれた錘によって引っ張り応力を加えることができる。

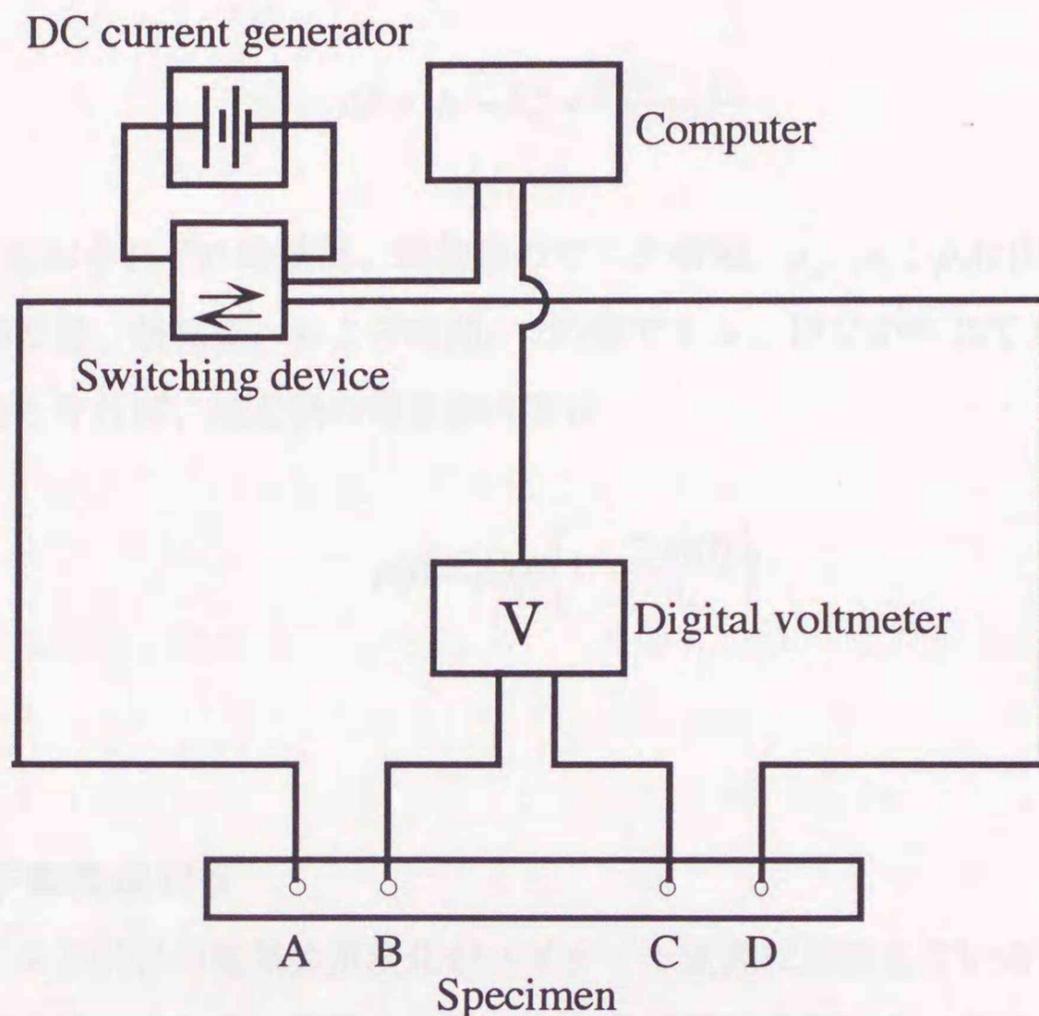


Fig. 2.3 電気抵抗測定回路

ここで、 $V$ は測定電圧、 $I$ は電流値( $=0.1A$ )、 $s$ は試料の幅、 $w$ は試料の厚さ、 $l$ は電圧端子間距離である。 $s$ 、 $l$ はノギスで、 $w$ はマイクロメーターで時効前に測定した。電圧測定、電流反転は共にコンピュータ制御により自動的に行い、測定データはすべて直接、磁気ディスクに取り込んだ。この測定を時効開始から300s間隔で行い、電気抵抗値の増加がほぼ飽和したと思われる時点で終了した。応力下時効の場合には析出するベイナイト晶のバリエーションが選択されるため、変態に伴って試料に伸び歪が生じる[7]。(2.1)式は試料サイズが不変であることを仮定しているので、無応力の場合はこのままでよいが、応力下時効での抵抗値は伸び歪による影響を補正しなければならない。このため、測定試料の表面中央部にナイフで約15mm間隔のマークを付け、時効前後にこのマーク間隔を顕微鏡(最小目盛0.01mm)を用いて測定した。伸びの量がベイナイトの析出量、つまり、電気抵抗率の増加量に比例すると仮定すれば、時間 $t$ における伸び $\Delta h(t)$ は次式で与えられる。

$$\Delta h = (h_f - h_s) \times \frac{\rho_0(t) - \rho_s}{\rho_f - \rho_s} \quad (2.2)$$

ここで、 $h_s$ 、 $h_f$ はそれぞれ時効前、時効後のマーク間隔、 $\rho_s$ 、 $\rho_f$ 、 $\rho_0(t)$ はそれぞれ電気抵抗率の初期値、最終値、および時間 $t$ での値である。伸びが生じても試料の体積が一定であるとすれば、補正後の電気抵抗率は

$$\rho(t) = \rho_0(t) \left\{ 1 - \frac{2\Delta h(t)}{h_s} \right\} \quad (2.3)$$

となる。

### 2-2-3 電子顕微鏡観察

恒温時効による試料の電気抵抗変化がベイナイト変態に対応しているかどうかの確認、およびベイナイト晶の観察のため電子顕微鏡観察を行った。後で示すのは応力を加えずに433Kで時効したもので、(A)変態初期のもの、(B)変態の最終段階のもの2種である。(A)については電気抵抗測定に用いた試料とは別の試料を観察したが、(B)については電気抵抗測定に用いた試料そのものを観察している。

電子顕微鏡観察用の薄膜試料作製に際して、まず、時効終了後の短冊状試料を長さ方向に約4~5mmごとにアシッドカッターで切断した。この後、パンチで直径約3mmのディスク状に切り抜くか、またはニッパーを用いて電子顕微鏡の試料台に収まる形に切断加工した。これらの試料に電解研磨装置(テヌポール3)を用いてジェット研磨を施した。電解液はD-2液(リン酸250ml、蒸留水500ml、エタノール250ml、プロパノール50ml、尿素5gを順次混合したもの)を用いた。この段階では試料に孔をあけず、くぼみを付けるにとどめた。これを流水、およびメタノールで洗浄、乾燥後、仕上げ研磨を施した。仕上げ研磨には電解液として過飽和リン酸クロム酸混合液を用い、数秒~数10秒の電解研磨、洗浄、乾燥を繰り返し行い、小孔が確認できた時点でこの処理を終了した。

上記の手順で作製した薄膜試料を2軸傾斜試料台を用いて観察した。使用した電子顕微鏡はJEM-200CX（加速電圧200kV）である。

## 2-3 実験結果

### 2-3-1 電気抵抗測定によるベイナイト変態過程の追跡

#### 2-3-1-1 無応力での時効

Fig. 2.4は、無応力で423~483Kの温度範囲で恒温時効を行ったときの電気抵抗率を時効時間に対してプロットしたものである。ベイナイト相が析出するとその析出量に対応して試料の電気抵抗率は増加する。この対応は電子顕微鏡観察によって確認したが、詳細は後に述べる。各曲線はいずれの場合も、最初に抵抗率変化がほとんどない変態潜伏期があり、それに続いて抵抗率が急速に増加する成長期があり、最後に飽和に達する。この図に示したように、温度上昇に伴い潜伏期は短く、また成長期の変化率は大きくなり、ベイナイト変態の速度は著しく温度に依存しているのがわかる。このような温度依存性は、ベイナイト変態が熱活性化過程を含むことを示している。なお、測定開始時の抵抗率の差は、母相（ $\beta_1$ 相）の抵抗率の温度変化に対応するものである。

#### 2-3-1-2 外部応力下での時効

Fig. 2.5は無応力、および43、75MPaの外部応力下での電気抵抗測定結果の例で、時効温度は463Kである。初期値の差は試料サイズの測定誤差（約2%）に起因するものでそれほどの意味はない。外部応力を加えると変態曲線は全体的に短時間側へ移動、すなわち変態潜伏期間が短くなり、また、成長期の勾配はやや急になっており、外部応力による変態促進効果は明らかである。

既に述べたように、応力を加えた場合、試料にはかなりの伸びが生じた。応力下の電気抵抗値は(2.3)式によって伸びによる影響を補正した。この伸びはすべり変形によるものではなく、ベイナイトの変態歪によるものであると考えるのが妥当なものであり、ベイナイト変態が格子の剪断変形に基づくものであることの証拠とも言

えるものである[7]。Table 2.1に応力下時効での試料の最終伸び歪の値を示す。時効により析出は飽和に達するので、この伸び歪は各温度での飽和析出量に対応するものと考えられる。しかし、伸びは析出したベイナイトのバリエーションの種類にも関係するので、この対応は正確な比例関係とは言えない。しかし、とにかく伸び歪はいずれの温度でも外部応力が大きくなるほど大きくなっており、応力が大きいほど変態析出量が多くなることを示している。Table 2.2にはこの章で行ったすべての電気抵抗測定について、抵抗率の初期値  $\rho_s$ 、飽和値  $\rho_f$ 、および初期値に対する変化率

Table 2.1 応力下時効での最終伸び歪

	423K	433K	453K	463K	473K
43MPa	3.0	2.2	2.9	2.5	2.8
75MPa	6.6	4.5	3.9	3.8	3.7

Table 2.2 応力下時効での電気抵抗率変化。初期値  $\rho_s$ 、飽和値  $\rho_f$ 、変化率  $(\rho_f - \rho_s) / \rho_s$ 。

Temperature(K)	Stress (MPa)	$\rho_s (10^{-7}\Omega m)$	$\rho_f (10^{-7}\Omega m)$	$(\rho_f - \rho_s) / \rho_s$
423	0	1.008	1.135	0.126
	43	1.011	1.132	0.120
	75	1.038	1.151	0.109
433	0	1.098	1.209	0.101
	43	1.155	1.288	0.115
	75	1.093	1.251	0.145
453	0	1.118	1.230	0.100
	43	1.183	1.298	0.097
	75	1.125	1.247	0.108
463	0	1.127	1.232	0.093
	43	1.147	1.269	0.106
	75	1.144	1.283	0.122
473	0	1.200	1.304	0.087
	43	1.261	1.380	0.094
	75	1.178	1.303	0.106

$(\rho_f - \rho_s) / \rho_s$ をまとめたものを示した。電気抵抗率の変化量を初期値で割ったのは試料サイズの測定誤差を取り除くためである。この変化率は同一温度では変態析出量に比例するはずである。変化率は433、463、473Kで外部応力とともに増加しており、上記の伸び歪の結果とよく合っている。423、453Kではそのような傾向は見られないが、これは試料によるデータのばらつきのためと考えられる。なお、無応力時効の場合の変化率を各温度で比較すると、時効温度が高くなるほど飽和までの変化量が少なくなった。このような時効温度による変化率の違いについては後の第4章で詳しく考察する。

Fig. 2.6には測定結果をすべてまとめて示してある。この図では、結果の比較を容易にするため、変態量を割合 $y(t)$ で示した。電気抵抗率の変化はベイナイトの析出量に対応するので、時間 $t$ での電気抵抗率を $\rho(t)$ として、 $y(t)$ を次のように定義した。

$$y(t) = \frac{\rho(t) - \rho_s}{\rho_f - \rho_s} \quad (2.4)$$

これらの結果から分かるように、いずれの温度でも外部応力を加え、その値が大きくなるほど変態潜伏期間は短くなり、変態速度が大きくなる。すなわち、ベイナイト変態は外部応力の存在によって促進される。この結果はベイナイト変態が格子の剪断変形を含むことの明らかな証拠と言える。

### 2-3-2 電子顕微鏡観察

電気抵抗変化とベイナイトの析出との対応の確認、およびベイナイト晶の形態の観察のため電子顕微鏡観察を行った。Fig. 2.7に観察例を示す。

(a)は時効温度433Kで $6 \times 10^4$ s時効した試料の観察例で、この時点で電気抵抗率の増加量は飽和までの増加量の約5%である。この写真に見られるように、この時点で試料内には析出物が観察された。形状が板状であること、またベイナイトに特徴的な2つのバリエーションが対になって析出しているものがあるなど、この析出物は明らかにベイナイトであった。さらに、ここには示していないが、回折像を解析してそれ

らの析出物の結晶構造が9R構造であることを確認した。ベイナイトの析出以外に試料内に変化は見られず、電気抵抗率の増加がその初期からベイナイトの析出によるものであることが確認された。また、この写真は母相（B2構造）の反射を用いて観察したものであるが、矢印で示したベイナイト板面に干渉縞が生じているのがわかる。この干渉縞は、ベイナイトの変態歪に起因するもので、ベイナイト板の等厚干渉縞の性質を持つものである[10]。この干渉縞については第5章で詳しく述べる。

(b)は時効温度が(a)と同じ433Kで電気抵抗率の増加がほぼ飽和した試料（時効時間 $2 \times 10^5$ s）を観察したものである。多量の板状析出物が生成されていることが明らかであるが、これらは9R構造を持っており、確かにベイナイトである。このように電子顕微鏡観察から、電気抵抗率の増加は確かにベイナイト変態の進行を捕らえていたと言える。なお、電子顕微鏡観察のさらに詳しい結果については第3章および第5章で述べる。

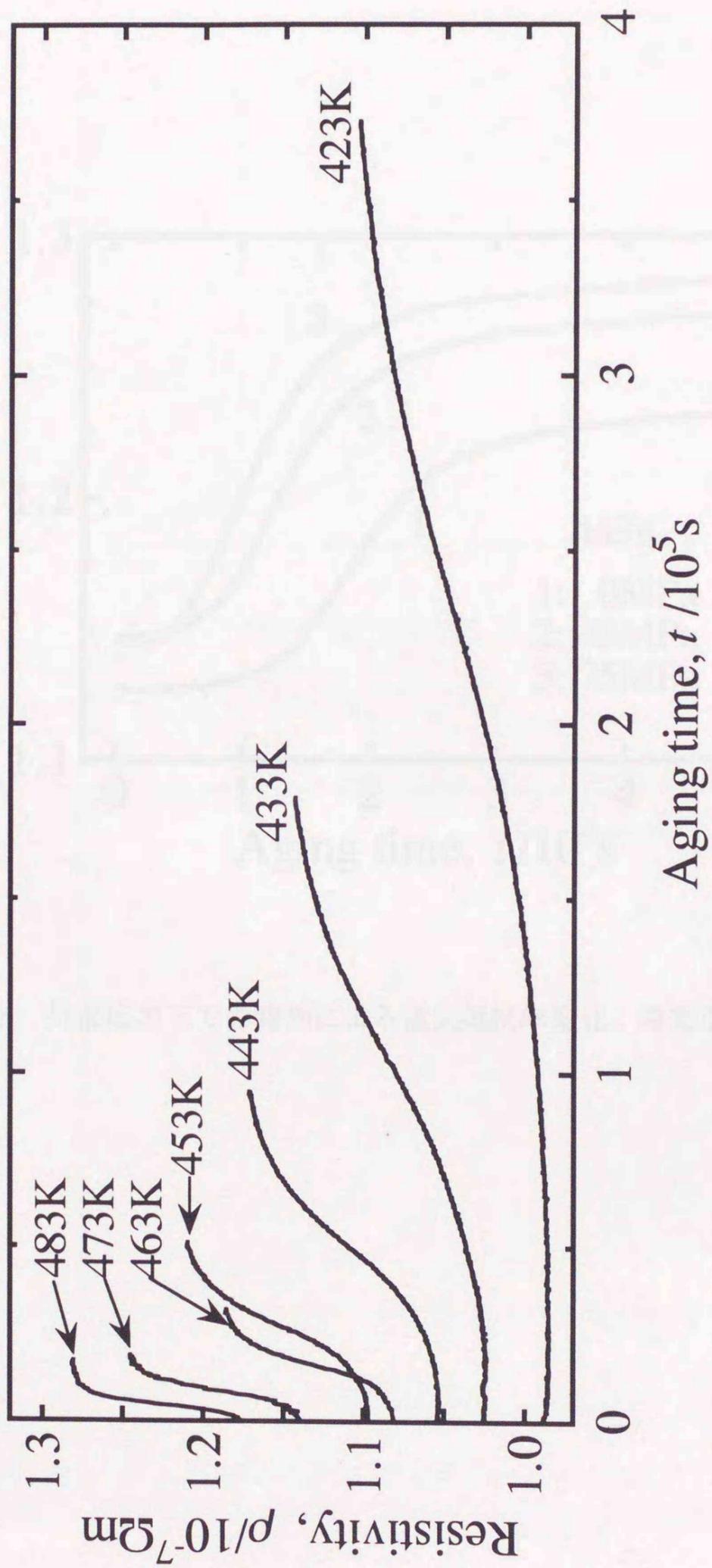


Fig. 2.4 無応力、423~483Kでの時効による電気抵抗率変化

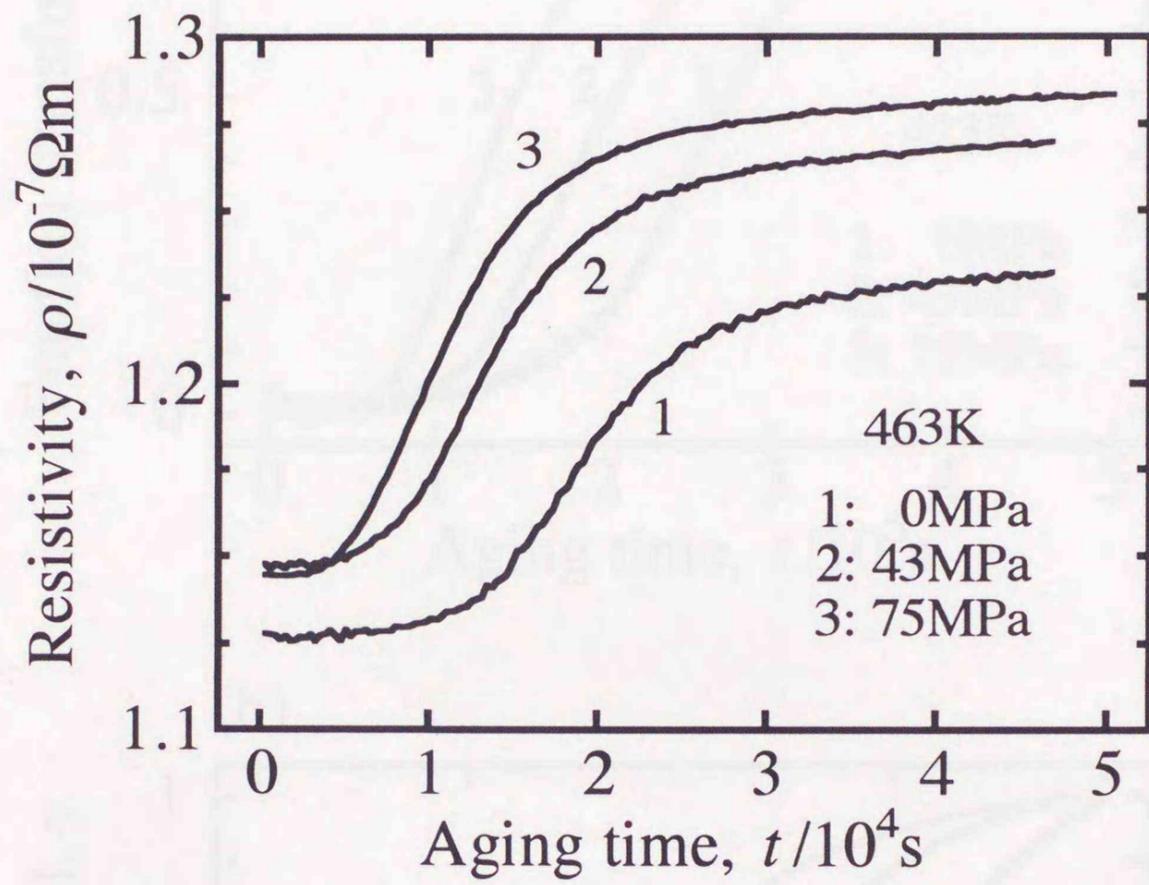


Fig. 2.5 外部応力下での時効による電気抵抗率変化。時効温度は463K。

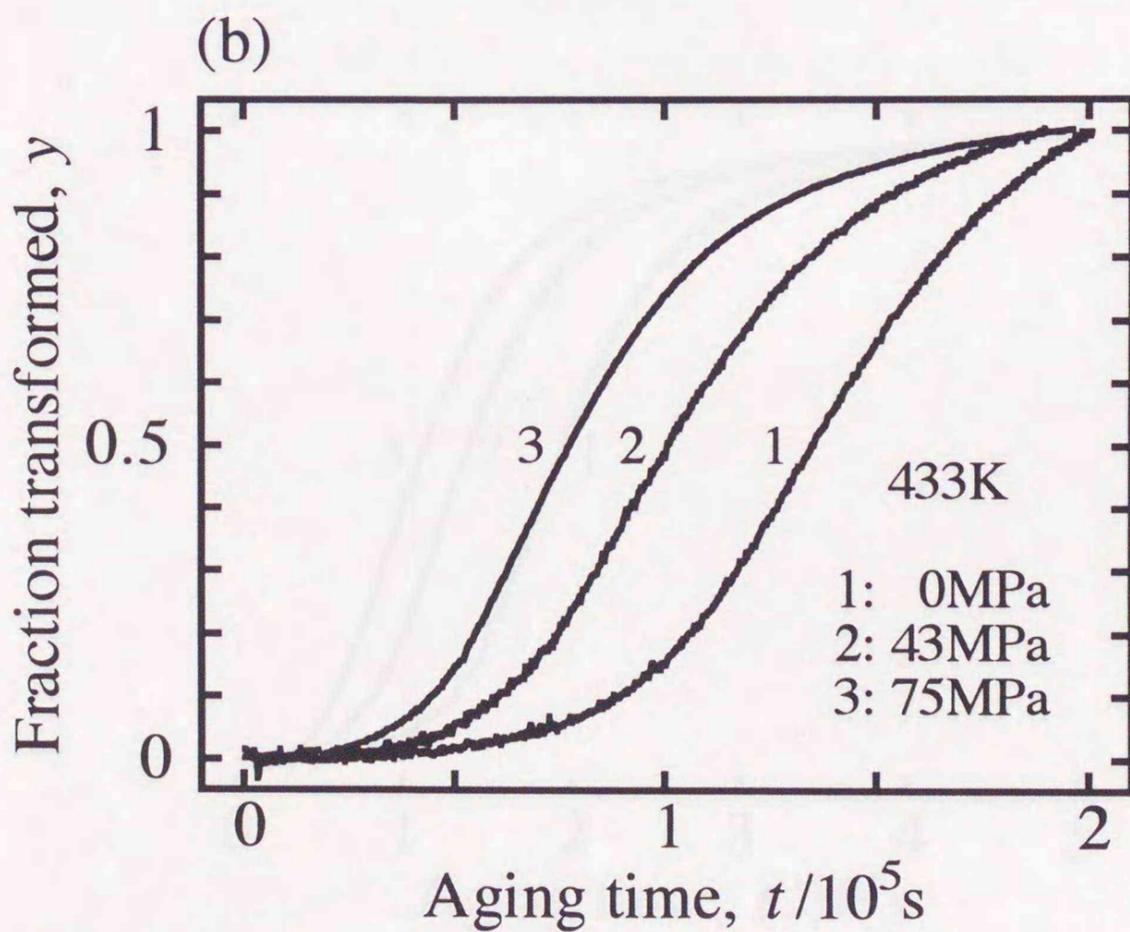
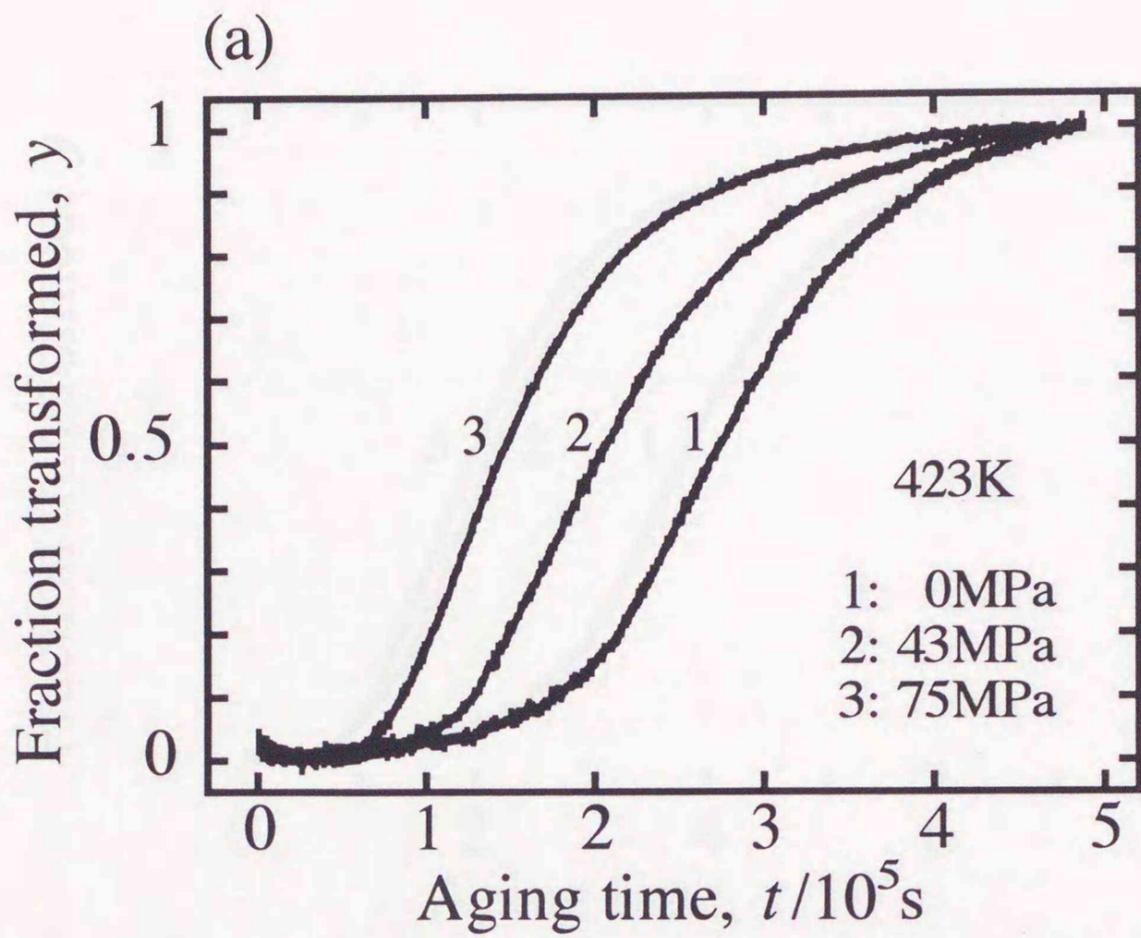


Fig. 2.6 外部応力下での時効による電気抵抗率変化。変化の割合 $y$ による表示 (本文参照)。時効温度は(a)423K、(b)433K、(c)453K、(d)463K、(e)473K。

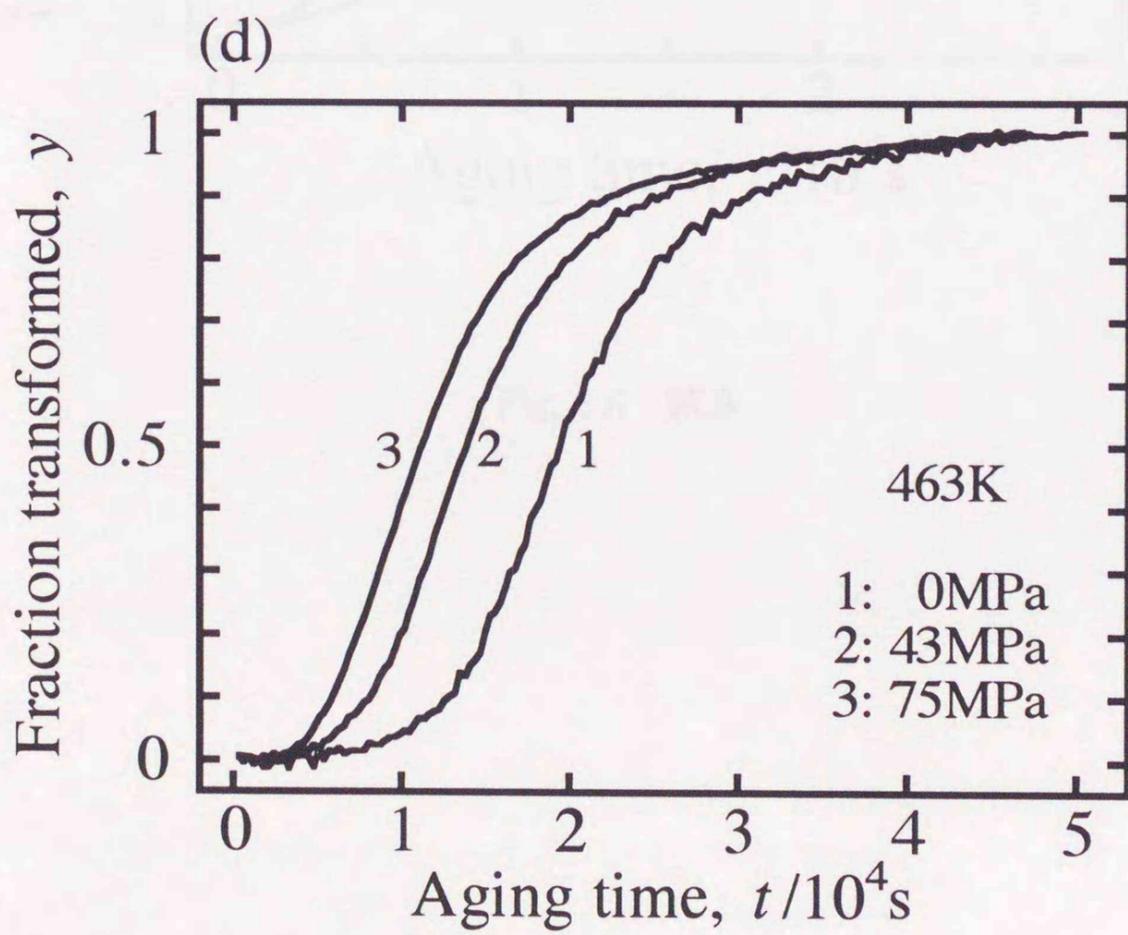
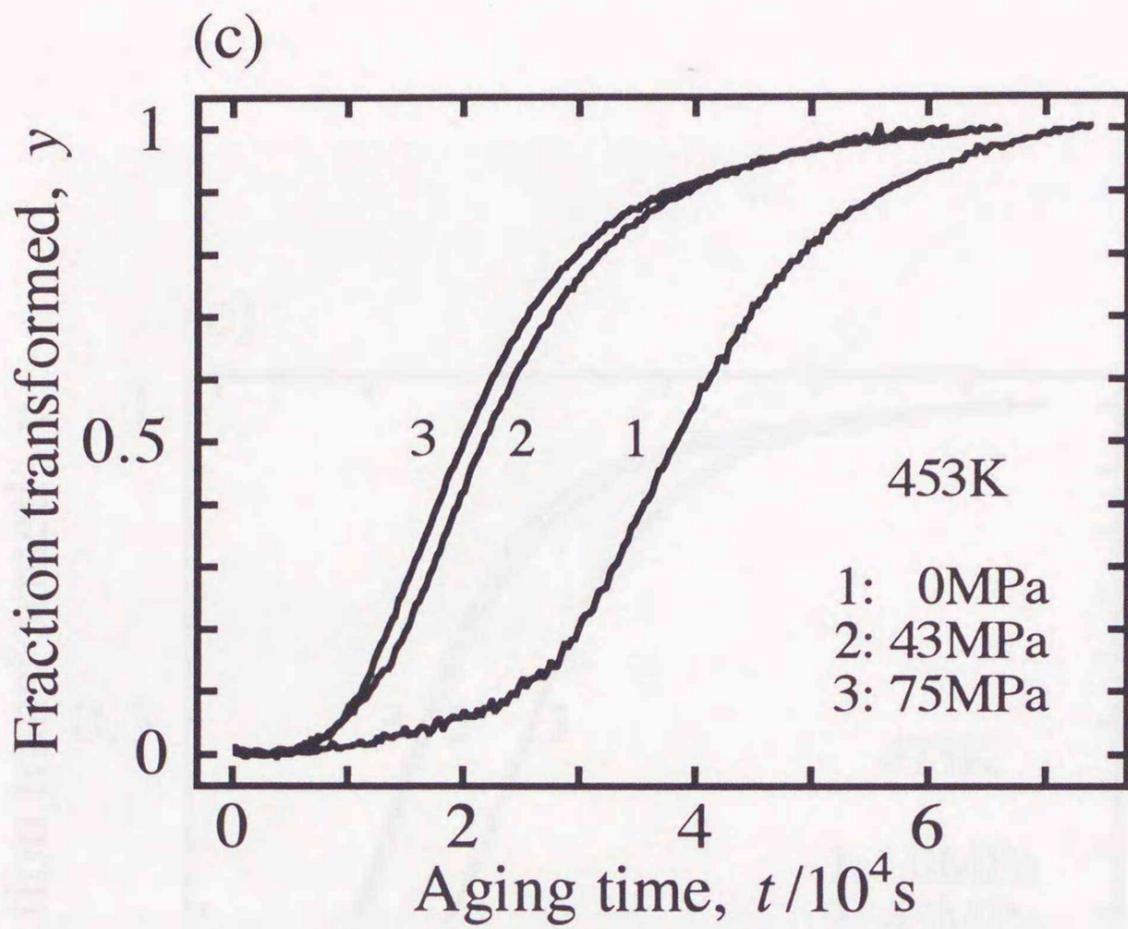


Fig. 2.6 続き

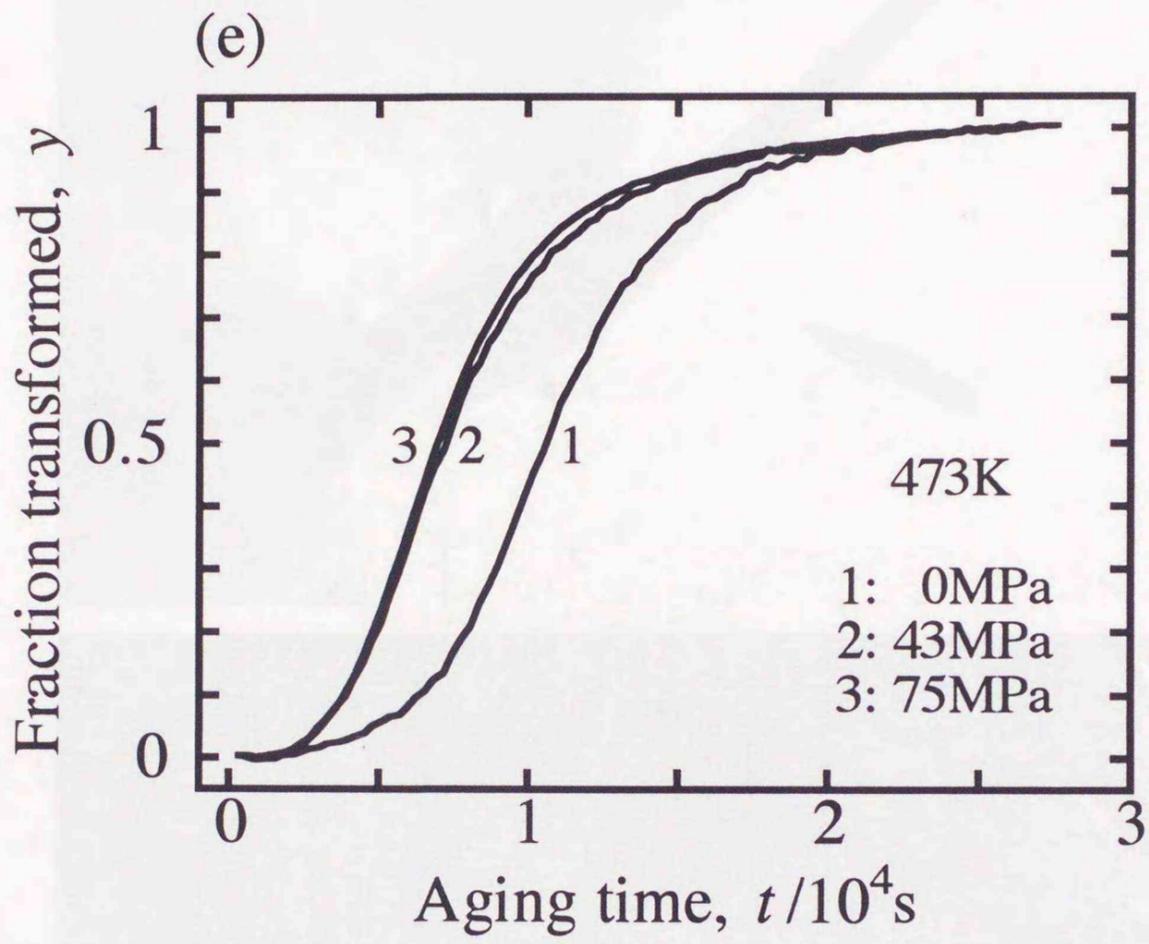


Fig. 2.6 続き



Fig. 2.7 バイナイトの電子顕微鏡写真。時効温度は433Kで、時効時間は(a) $6 \times 10^4$ s ( $y \approx 0.05$ )、(b) $2 \times 10^5$ s ( $y \approx 1$ )。

## 2-4 考察

### 2-4-1 ベイナイト変態の活性化エネルギー

前節の結果から明らかなように、ベイナイト変態は著しい温度依存性を示すので、熱活性化過程を含むと考えられる。ベイナイトとその周辺の母相とでは溶質濃度が異なることが知られているので[11,12,13,14,15]、この熱活性化過程は溶質原子の拡散と関係している可能性が強い。そこで、今回の測定データからベイナイト変態の活性化エネルギーを求め、過去に報告されている拡散の活性化エネルギーとの比較を行う。

活性化エネルギーを求めるには、変態進行の割合がある一定値 $y$ になるまでの時間 $t_y$ の逆数がアレニウス型の式に従うとした次式を用いた。

$$\frac{1}{t_y} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.5)$$

ここで、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度、 $A$ は比例定数である。この関係が正しければ、 $1/T$ に対して $\log(t_y)$ をプロットすれば直線が得られ、その傾きから活性化エネルギーを求めることができる。Fig. 2.8(a)~(d)に $y=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ の場合についてのアレニウスプロットを示す。いずれの場合も直線関係が得られており、(2.5)式がよく成立していることを示している。これらの直線の傾きから得られた活性化エネルギーをTable 2.3に示す。この表から明らかなように、活性化エネルギーは $y$ の値にはほとんど依存しない。さらに注目すべきことに、活性化エネルギーは実験精度の範囲内で外部応力に対しても依存性を示さない。

Table 2.3 ベイナイト変態の活性化エネルギー  
括弧内の数値は最終桁の誤差を示す

Stress (MPa)	(10 <sup>5</sup> J/mol)			
	y=0.1	0.3	0.5	0.7
0	1.09(7)	1.08(4)	1.08(4)	1.07(4)
43	1.15(16)	1.13(12)	1.12(12)	1.10(10)
75	1.06(9)	1.04(8)	1.03(8)	1.03(6)

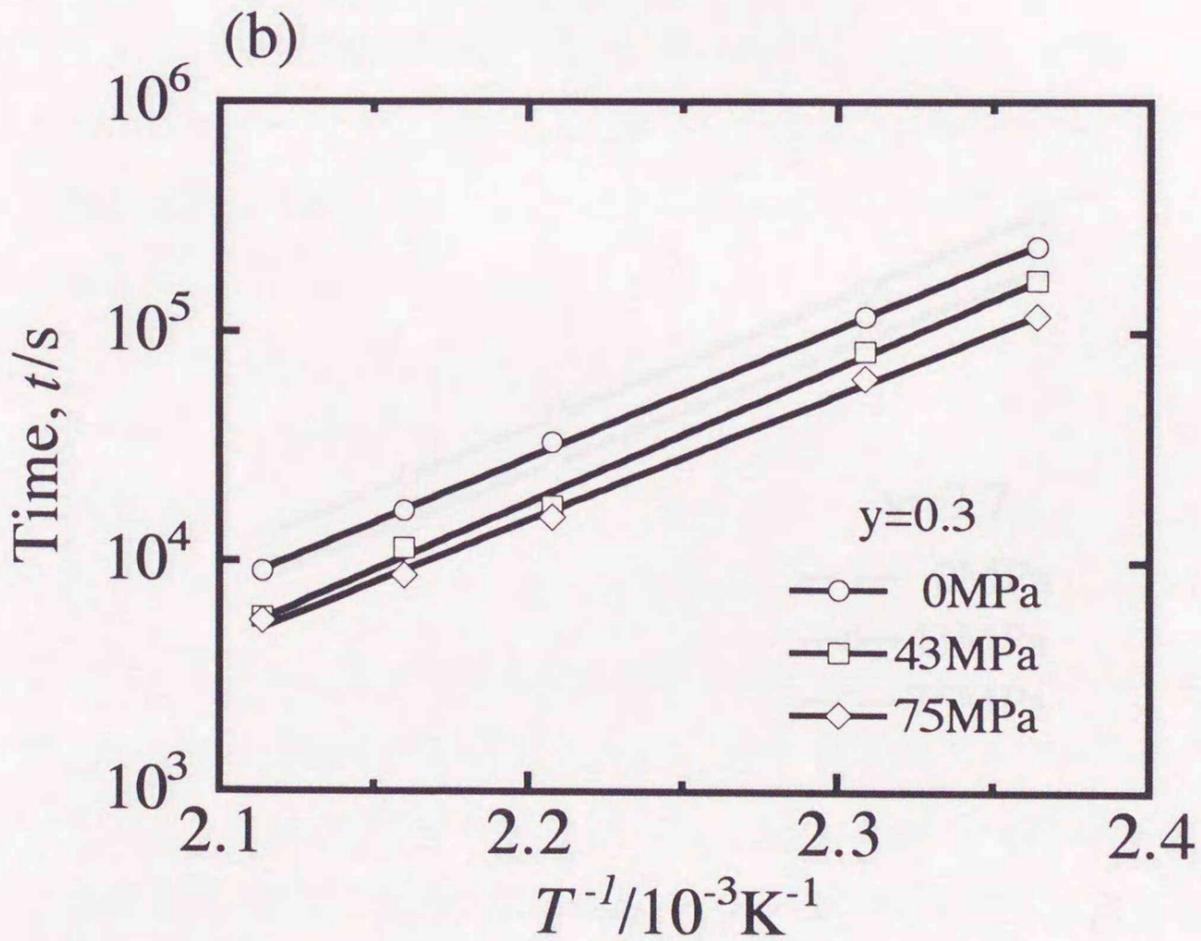
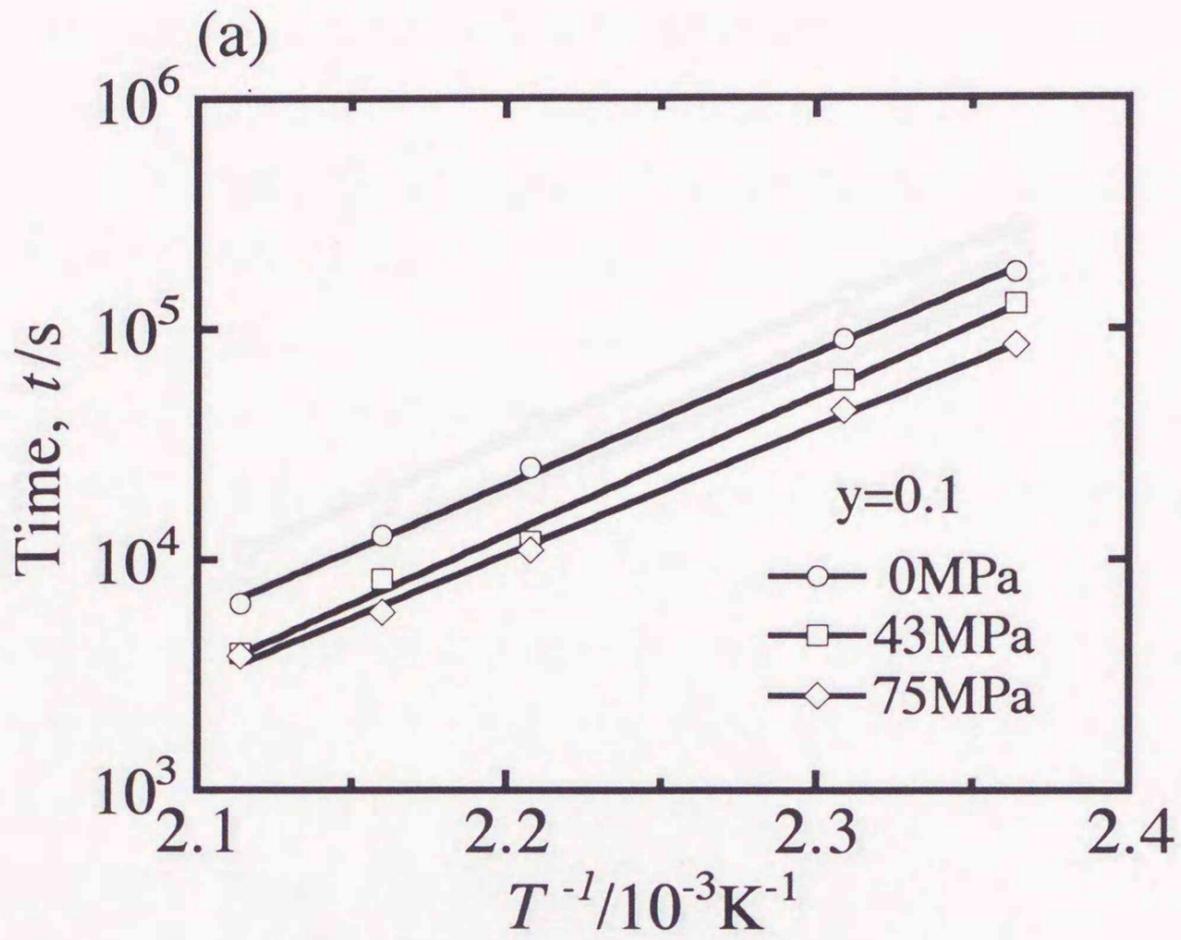


Fig. 2.8 ベイナイト変態進行の割合 $y$ が一定値に達する時間のアレニウスプロット。(a) $y=0.1$ 、(b) $y=0.3$ 、(c) $y=0.5$ 、(d) $y=0.7$ 。

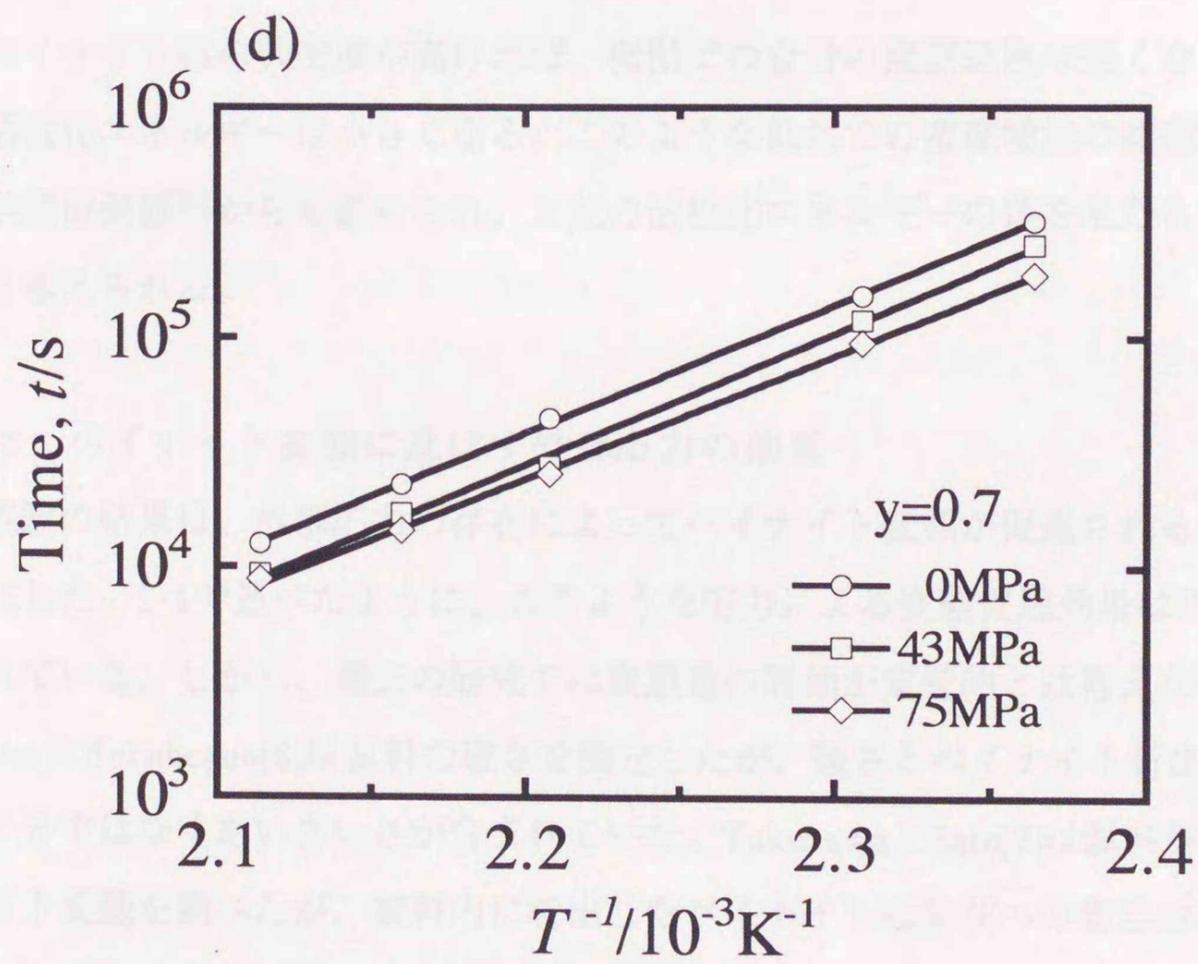
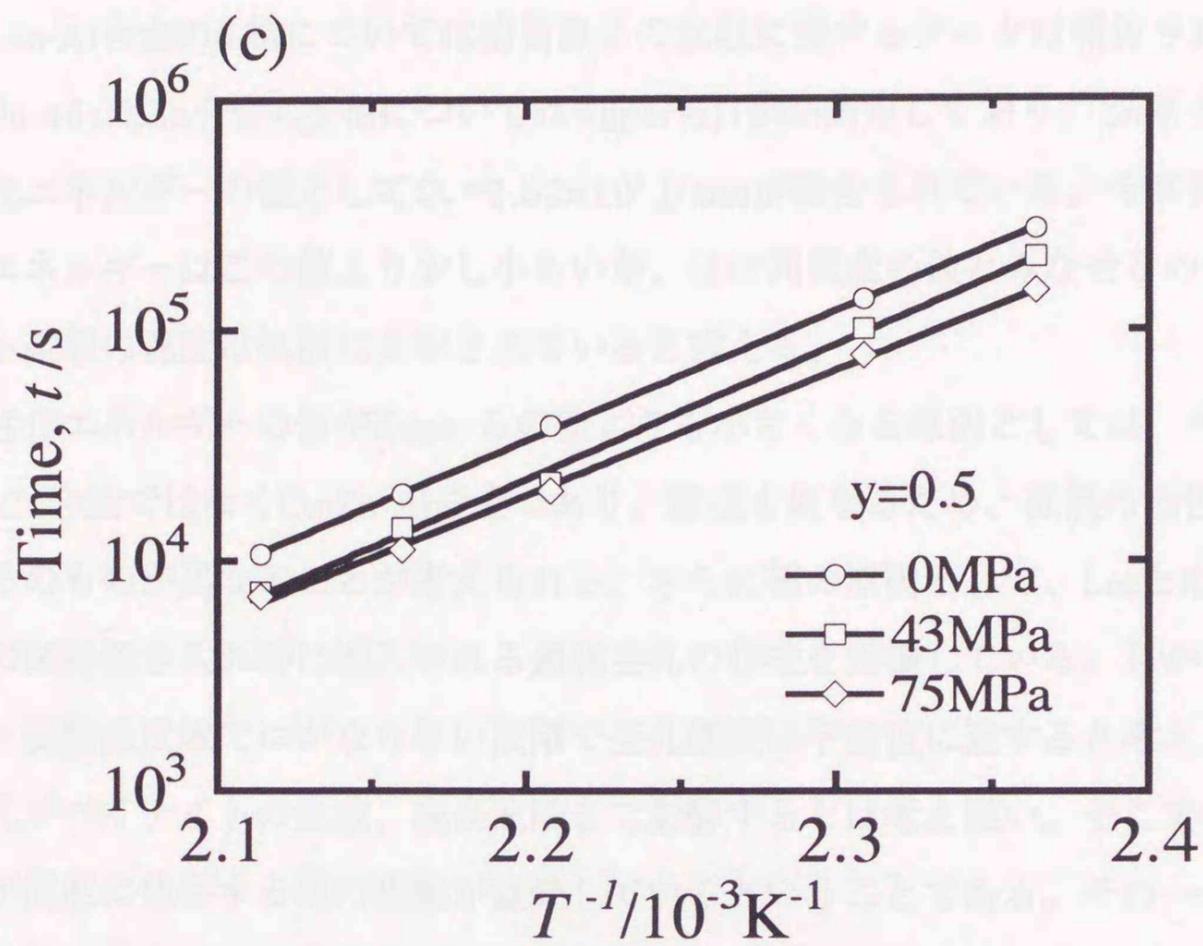


Fig. 2.8 続き

Cu-Zn-Al合金の $\beta$ 相については溶質原子の拡散に関するデータは報告されていないが、Cu-48at%Zn合金の $\beta$ 相についてはKuperら[16]が測定しており、Zn原子の拡散の活性化エネルギーの値として $Q_D=1.52 \times 10^5$  J/molが報告されている。今回得られた活性化エネルギーはこの値より少し小さいが、ほぼ同程度の値とみなせるので、ベイナイト変態の速度は拡散に支配されていると言える。

活性化エネルギーの値がKuperらの値よりも小さくなる原因としては、今回の試料がCu-Zn合金ではなくCu-Zn-Al合金であり、組成も異なるため、拡散の活性化エネルギーそのものが異なることが考えられる。さらに他の原因として、LeeとKim[8]は時効前の試料焼き入れ時に導入される過剰空孔の存在を指摘している。しかし、ベイナイト変態温度域ではかなり早い段階で空孔濃度は平衡値に達すると考えられ、過剰空孔がベイナイトの生成、成長段階まで影響するとは考え難い。そこで考えられるのが温度に依存する他の現象が重畳しているということである。その一つとして、発生するベイナイトの数密度が温度に依存することが考えられる。時効温度が低いときベイナイト核の数密度が高ければ、低温での合計の変態速度は速くなり、見かけの活性化エネルギーは小さくなる。このような低温での密度増加の傾向は別に行った光学顕微鏡観察からも認められ、上記の活性化エネルギーの差をもたらす原因の一つと考えられる。

#### 2-4-2 ベイナイト変態に及ぼす外部応力の効果

本実験の結果は、外部応力の存在によってベイナイト変態が促進されることを明らかにした。2-1で述べたように、このような応力による変態促進効果は以前にも研究されている。しかし、過去の研究では変態量の評価が定量的とは言えなかった。WeisnerとHornbogen[6]は試料の硬さを測定したが、硬さとベイナイト析出量との対応は十分ではなくあいまいさが含まれていた。TakezawaとSato[7]は試料伸びからベイナイト変態を調べたが、試料内に析出したベイナイトの伸びへの寄与は生成されるバリエーションによって異なり、つまり、バリエーションによっては伸びへ全く寄与しないものや、マイナスに寄与するものがあるので、生成したバリエーションの分布がはっ

きりしない限り変態量の定量的評価は無理である。特に、無応力の場合には正負が打ち消し合うので伸びがゼロになり変態が追跡できない。一方、本研究で用いた電気抵抗は変態量によく対応していると考えられるので、定量的な議論が可能であろう。

変態過程は新相の核生成の段階とそれに続く成長の段階とに分けられる。本実験ではTable 2.3に見られるように、変態初期 ( $y=0.1$ ) と後期 ( $y=0.7$ ) とではほとんど同じ活性化エネルギーが得られている。この結果は、核生成および成長段階に共通したメカニズムが関与していることを示唆している。以下、ベイナイト変態が外部応力により促進される機構について考察するが、主として成長段階について考える。しかし、同様な考察は核生成についても適用できるだろう。

#### 2-4-2-1 拡散支配の変態速度と外部応力による変態促進機構モデル

2-4-1で求めた活性化エネルギーの値からベイナイト変態は拡散律速であると言えた。このような拡散支配の板状析出物の成長速度についてはIvantsov[17]やTrivedi [18]によって議論されている。いずれの場合も  $x_\alpha$ ,  $x_\beta$  をそれぞれ析出相、母相の平衡濃度、 $\bar{x}$  を試料の平均濃度とすると、析出相成長端近傍ではFig. 2.9のような溶質濃度プロファイルが存在していると仮定している。ベイナイトの場合もこれと同様の濃度プロファイルを持つと考えられる。この場合、先端の成長速度は以下に示す濃

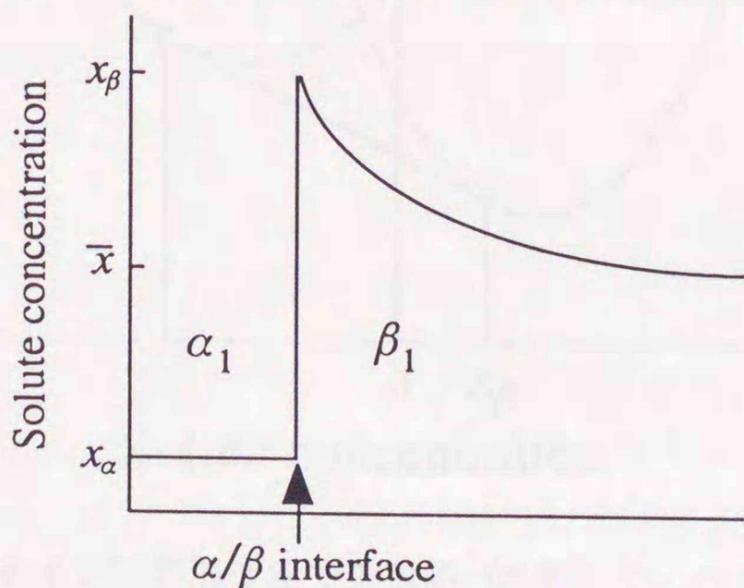


Fig. 2.9 ベイナイト成長端近傍でのベイナイト内部と周辺の母相の溶質濃度プロファイル

度差パラメター $\Theta$ に依存する。

$$\Theta = \frac{x_\beta - \bar{x}}{x_\beta - x_\alpha} \quad (2.6)$$

Fig. 2.10はベイナイト変態温度域での溶質濃度に対する2相の自由エネルギーの概略図で、 $G_\alpha$ はベイナイト相(9R構造)の、 $G_\beta$ は母相(B2構造)の自由エネルギー曲線である。この図に示したように、 $x_\alpha$ 、 $x_\beta$ は2相の自由エネルギー曲線の共通接線の接点で与えられる。ここでは、以下に示すIvantsovによって導出された理論式に従いベイナイトの成長速度について考察する。

$$\Theta = (\pi p)^{0.5} \exp(p) \operatorname{erfc}(p^{0.5}) \quad (2.7)$$

$$p = \frac{V_d r}{2D} \quad (2.8)$$

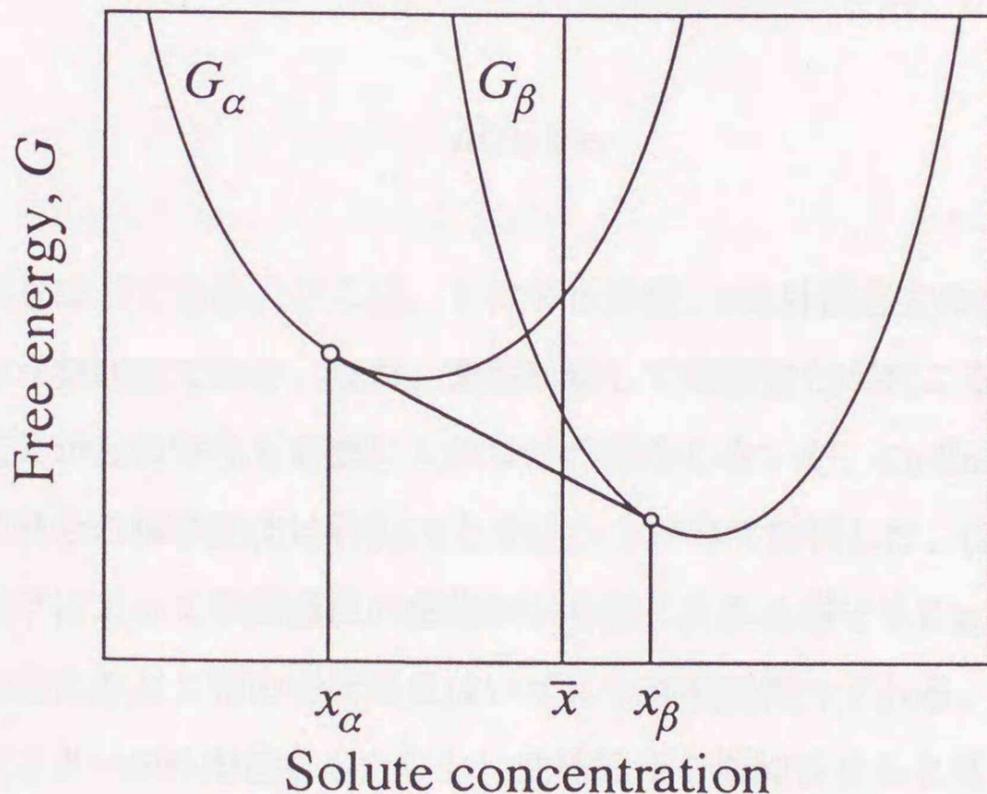


Fig. 2.10 ベイナイト変態温度域での母相( $\beta$ 相)と、ベイナイト相( $\alpha$ 相)の自由エネルギー曲線の概略図。2曲線の共通接線が母相とベイナイト相の平衡濃度、 $x_\beta$ と $x_\alpha$ を与える。 $\bar{x}$ は試料の平均溶質濃度。

ここで、 $V_d$ は先端の成長速度、 $r$ は先端の曲率半径、 $D$ は拡散係数、 $\text{erfc}(x)$ は誤差積分関数である。なお、Ivantsovの式は先端形状が放物面であることを仮定している。(2.6)~(2.8)を簡単に書くと成長速度 $V_d$ は結局、 $\Theta$ の増加関数 $P(\Theta)$ と $D$ に比例する形になる。

$$V_d \propto P(\Theta)D \quad (2.9)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_D}{RT}\right) \quad (2.10)$$

ここで、 $Q_D$ は拡散の活性化エネルギーである。すなわち、先端の成長速度は $\Theta$ が大きくなるほど大きくなる。このような拡散律速過程においては、外部応力は濃度差パラメーター $\Theta$ を変化させる作用を通じて成長速度に影響を与えるであろう。

ベイナイト晶がマルテンサイトのような変態歪を伴ったものであるとすれば、外部応力によって仕事が行なわれるので、応力下での析出相の自由エネルギー $G_a$ は

$$\Delta G = V\tau\gamma \quad (2.11)$$

だけ低下するはずである。ここに、 $V$ はモル体積、 $\tau$ は外部応力の剪断応力成分、 $\gamma$ は変態に伴う剪断歪である。なお、変態に際して体積変化が起こる場合には外部応力の垂直成分からの寄与も考慮に入れなければならないが、Cu-Zn-Al合金のベイナイト変態の場合の体積変化は約0.5%と十分小さいので無視した。(2.11)式の自由エネルギーの低下によって平衡濃度の変化が引き起こされる様子をFig. 2.11に示した。外部応力を加えると2相の平衡濃度はいずれも高濃度側へずれる。この平衡濃度の変化がパラメーター $\Theta$ の増加をもたらし、変態速度を増加させると考えられる。さらに、Ivantsovの式において直接温度に依存する量は拡散係数だけであるので、このような形での外部応力の寄与は活性化エネルギーへは影響を及ぼさないはずである。

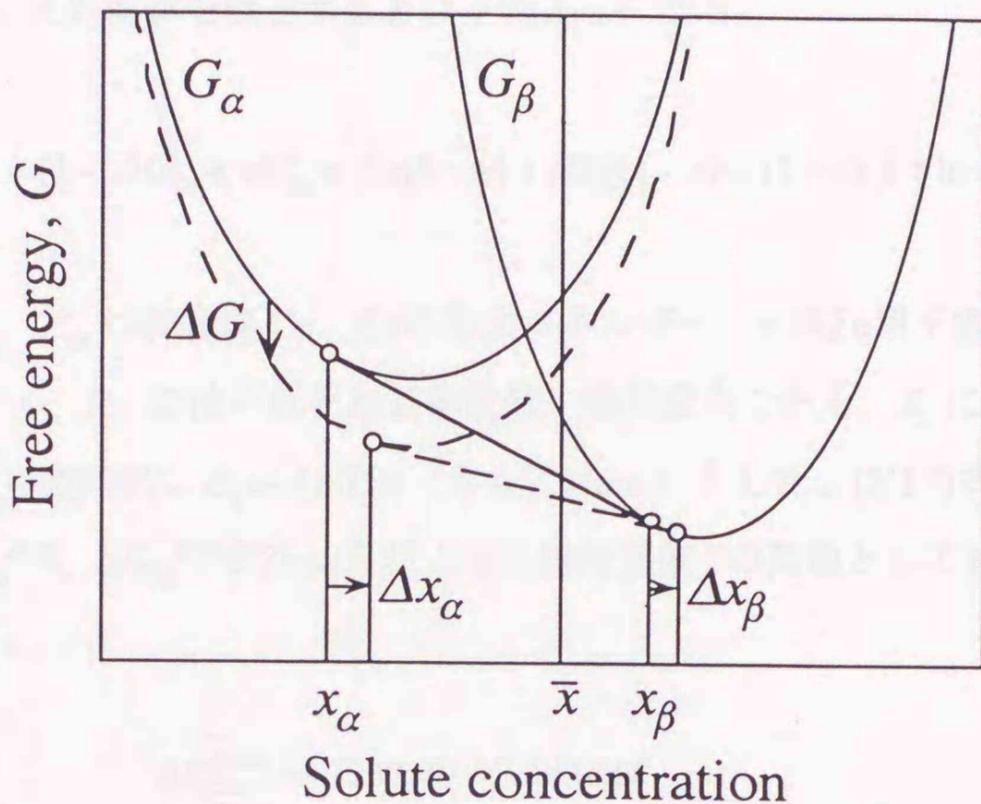


Fig. 2.11 外部応力によるベイナイト相 ( $\alpha$ 相) の自由エネルギーの低下  $\Delta G$  とこれによる 2 相の平衡濃度の変化  $\Delta x_\alpha$ 、 $\Delta x_\beta$

従ってこの点に関しても以上に述べてきた機構は実験結果と矛盾しない。

#### 2-4-2-2 モデルに基づく計算値との比較

上で述べた外部応力による平衡濃度変化を求めるには、2相の自由エネルギー曲線の詳細を知らなければならない。ここでは簡単のため、Cu-Zn 2元合金を考え、これについて2相の自由エネルギー、平衡濃度、さらにこれらの外部応力による変化量の概略値を計算した。自由エネルギーの計算の際には、母相はB2構造としたが、ベイナイト相についてはfcc構造を仮定した。ベイナイト相は既に述べたように9R構造であるが、9R構造とfcc構造とはかなり近い構造であり自由エネルギーにそれほど差がないと考えられること、また、今回は平衡濃度の絶対値ではなく外部応力による変化量だけに注目していることを考えてこのように近似した。計算式、および、熱力学的な種々のパラメーターについてはZhouとHsu[19]に準じ、一部に近似を導入した。以下、計算の詳細について述べる。

Cu-Zn合金の不規則bcc相 ( $\beta$ 相)、fcc相 ( $\alpha$ 相) の1molあたりの自由エネルギー

$G_i(i=\alpha, \beta)$  は、正則溶体を仮定すると以下のようになる。

$$G_i = (1-x)G_{Cu}^i + xG_{Zn}^i + E_i x(1-x) + RT\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\} \quad (2.12)$$

ここに、 $G_{Cu}^i$ 、 $G_{Zn}^i$  は純金属 Cu、Zn の自由エネルギー、 $x$  は Zn 原子濃度、 $E_i$  は相互作用パラメーター、 $R$ 、 $T$  はそれぞれ気体定数、絶対温度である。 $E_i$  については Zhou らに従い、 $E_\alpha = -29047$ 、 $E_\beta = -43014$  (ともに J/mol) とした。(2.12) 式の純金属項は、2 相の差  $\Delta G_{Cu}^{\beta \rightarrow \alpha}$ 、 $\Delta G_{Zn}^{\beta \rightarrow \alpha}$  が Zhou らによって絶対温度  $T$  の関数として以下のように与えられている。

$$\begin{aligned} \Delta G_{Cu}^{\beta \rightarrow \alpha} &= -7232.40 + 3.14348T \\ \Delta G_{Zn}^{\beta \rightarrow \alpha} &= -325.08 + 0.79713T - 8.1704 \times 10^{-4} T^2 \end{aligned} \quad (2.13)$$

$\beta$  相については  $G_{Cu}^\beta = G_{Zn}^\beta = 0$  とし、 $\alpha$  相に  $\Delta G_{Cu}^{\beta \rightarrow \alpha}$ 、 $\Delta G_{Zn}^{\beta \rightarrow \alpha}$  を  $G_{Cu}^\alpha$  に  $G_{Zn}^\alpha$  代入した。 $\beta_1$  母相の B2 構造は規則構造であるので、 $\beta$  相についての (2.12) 式に以下の規則化項  $\Delta G_{ord}$  を加えなければならない。

$$\begin{aligned} \Delta G_{ord} &= \Delta H_{ord} - RT\{2(1-x)\ln(1-x) + 2x\ln x \\ &\quad - (1-x+\eta)\ln(1-x+\eta) - (1-x-\eta)\ln(1-x-\eta) \\ &\quad - (x+\eta)\ln(x+\eta) - (x-\eta)\ln(x-\eta)\} / 1.34 \end{aligned} \quad (2.14)$$

ここに、 $\Delta H_{ord}$  は規則化によるエンタルピー変化、 $\eta$  は Inden[20] により定義されたオーダーパラメーターである。 $\Delta H_{ord}$  は  $\eta$  の関数として以下のように与えられる。

$$\Delta H_{ord} = -18415.5 \eta^2 \quad (2.15)$$

オーダーパラメーター  $\eta$  は Zhou らが実際の状態図に合わせるため設定した以下の式によって決定した。

$$\eta = 0.32\sqrt{1 - (T/T_c)^5} \quad (2.16)$$

$$T_c = 700$$

結局、2相の自由エネルギー $G_{\beta_1}$ 、 $G_\alpha$ は以下のように与えられる。

$$G_{\beta_1} = \Delta G_{\text{ord}} + E_\beta x(1-x) + RT\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\} \quad (2.17)$$

$$G_\alpha = \Delta G_{\text{Cu}^\beta \rightarrow \alpha}^\beta(1-x) + \Delta G_{\text{Zn}^\beta \rightarrow \alpha}^\beta x + E_\alpha x(1-x) + RT\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\} \quad (2.18)$$

また、外部応力下時効の場合は前に述べたように、ベイナイト相の自由エネルギーが(2.11)式の $\Delta G$ だけ低下し、

$$G'_\alpha = G_\alpha - \Delta G \quad (2.19)$$

となる。計算の際には、(2.17)~(2.19)式をそれらの極小値でTaylor展開し、 $x$ の2次式で近似した。この近似は、考察に必要な部分にほとんど影響しない。 $\Delta G$ を求める際のベイナイト晶としては外部応力から最も影響を受けるバリエントを仮定した。すなわち、このバリエントに対してはSchmid因子を0.5とした。このとき、実験の引っ張り応力75MPaに対して剪断応力成分は $\tau=37.5\text{MPa}$ となる。また、変態歪はマルテンサイトと同じ $\gamma=0.193$ [10]とした。これらの値から、外部応力による自由エネルギー変化 $\Delta G=54\text{J/mol}$ を得た。

設定温度473Kに対して、以上の計算によって得られた自由エネルギー曲線と共通接線の外部応力の有無による変化の様子をFig. 2.12に示す。Taylor展開に用いた極小点でのZn濃度( $x_{0i}$ )は $x_{0\alpha}=0.434$ 、 $x_{0\beta}=0.5$ であった。図から明らかなように、2-4-2-1で予測したとおりの応力印加による接点移動が存在する。この接点より得られた2相の平衡濃度をTable 2.4に示した。濃度差パラメータ $\Theta$ を求める際には、今回の実験に用いたCu-28.9at%Zn-6.1at%Al合金に相当するものとして、価電子濃度の等しいCu-41at%Zn合金( $\bar{x}=0.41$ )を仮定した。表の濃度変化により濃度差パラメータ

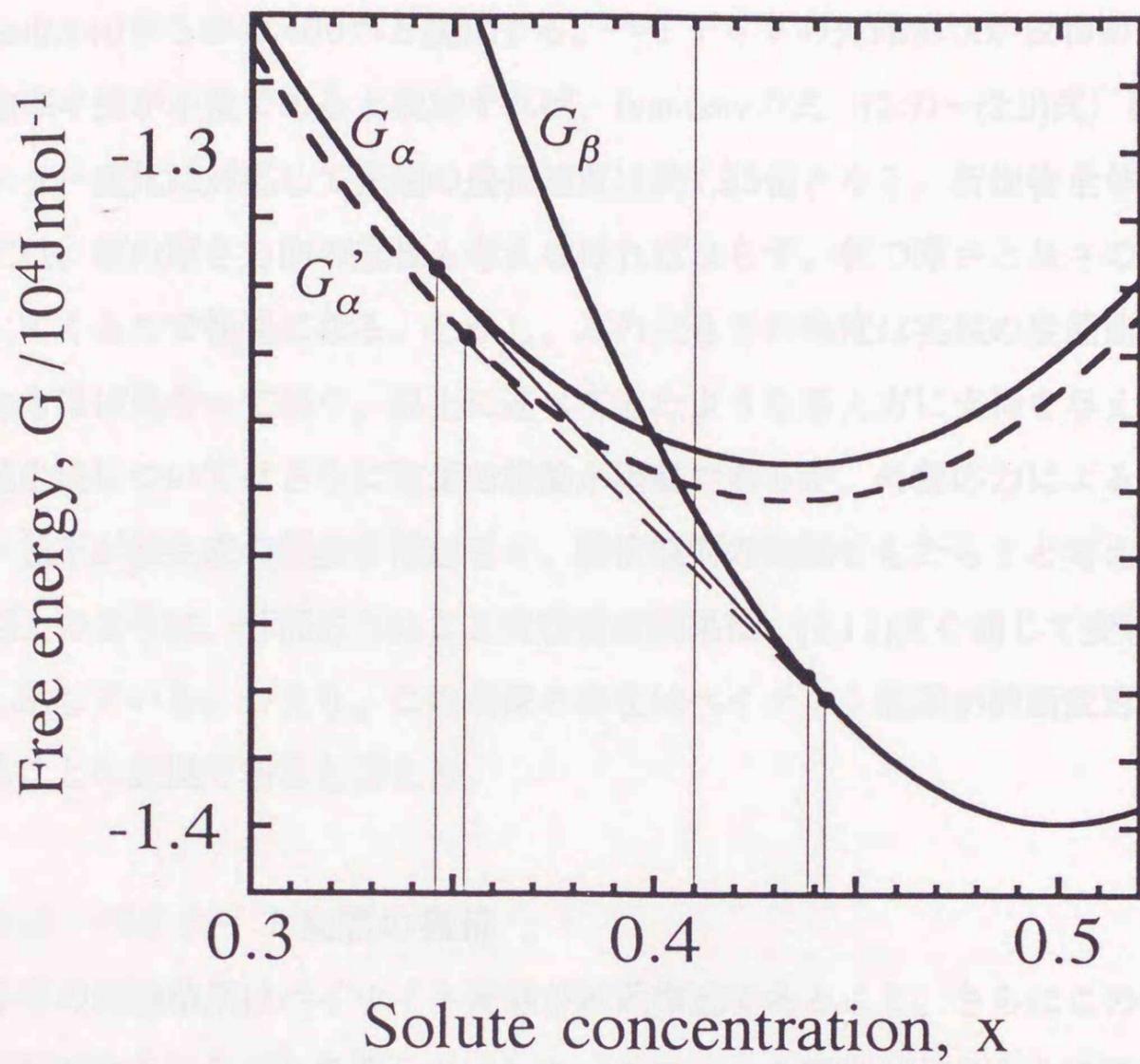


Fig. 2.12 2相の自由エネルギー曲線と共通接線の外部応力による変化。設定温度473Kにおける計算結果。

Table 2.4 473Kでの平衡濃度の計算値。α相濃度  $x_\alpha$  と β相濃度  $x_\beta$ 。

	0MPa	75MPa
$x_\alpha$	0.346	0.353
$x_\beta$	0.443	0.448

は $\Theta=0.340$ から $\Theta=0.400$ へと変化する。ベイナイトの先端形状が放物面であり、その曲率半径が不変であると仮定すれば、Ivantsovの式 ((2.7)~(2.9)式) によりこのパラメータ変化に対応して先端の成長速度は約1.55倍となる。析出物全体を考えると、板の厚さ方向の成長も考えなければならず、板の厚さと長さの比なども関係してくるので複雑になる。しかし、この大きさの程度は実験の変態曲線の勾配変化ともほぼ見合っており、以上に述べてきたような考え方に支持を与えている

核生成についてはさらに定量的議論が困難であるが、外部応力による自由エネルギー低下が核生成の頻度を増加させ、潜伏期間の短縮をもたらすと考えられる。

以上のように、外部応力による変態促進効果は、(2.11)式を通じて変態歪の存在を指し示している。つまり、この効果の存在はベイナイト変態が剪断変形過程で進行することの証拠であると言える。

#### 2-4-3 ベイナイト変態の機構

本章の実験結果はベイナイト変態が拡散律速であること、さらにこの変態には剪断変形が含まれることを明らかにした。この二つの特徴がどのように結びついているかについては、Marukawa [21]によって議論されている。これをさらに発展させた考察を第6章で与えるが、ここではこの章との関連においてその概略を述べる。この議論によると、ベイナイト変態は剪断変形による格子変態という点ではマルテンサイト変態と同じである。従って、析出したベイナイトは応力場を伴うし、表面起伏などの外形変化も伴う。このような剪断変形による格子変態では生成相と母相との界面は変態転位で表現できる。ここで、もう一つの特徴である拡散律速を考慮すれば、この界面転位の運動が拡散、つまり濃度変化に支配されているということになる。従来の議論では、剪断変形、つまり転位の動きによる原子移動と拡散による原子移動とが二者択一的であって、両立し得ないものとして考えられてきた。しかし、転位は平均的格子について定義されるものであるので、その動きは局所的な原子移動とは独立したものと考えることができる。すなわち、転位による原子移動と拡散とは同時に起こり得るのである。この変態モデルによれば、濃度ゆらぎによっ

て局所的に濃度変化があれば、それに伴って変態転位が動き、格子が新相への構造へと変化する。このように拡散過程による濃度変化が転位移動のための必要条件となっており、ベイナイト変態は必然的に拡散変態と剪断型変態の両方の特徴を兼ね備えたものとなる。本章での実験結果はこのような考え方で矛盾なく説明できる。

## 2-5 結論

(1) Cu-28.9at%Zn-6.1at%Al合金のベイナイト変態過程を電気抵抗測定により追跡した。試料の電気抵抗増加と電子顕微鏡観察で調べたベイナイトの析出とはよく対応している。

(2) ベイナイト変態の進行速度は温度上昇により著しく増大する。

(3) ベイナイト変態の温度依存性から求められた活性化エネルギーは、溶質原子の拡散の活性化エネルギーにかなり近い値であった。これはベイナイト変態が拡散律速であることを示す。

(4) ベイナイト変態は外部応力によって促進される。これは、変態が格子の剪断変形によって進行することの明らかな証拠である。

(5) 外部応力の存在によってベイナイト相の自由エネルギーは低下し、この自由エネルギー変化が母相とベイナイト相の平衡濃度を変化させ、変態速度の増加をもたらすと考えられる。

(6) 以上のようにベイナイト変態は格子の剪断変形と拡散過程に支配された析出という二つの特徴を併せ持つものである。このような特徴は最近の変態機構モデルで矛盾なく説明できる。

## 第2章 参考文献

- [1] H. I. Aaronson and M. G. Hall: Metall. Mater. Trans., **25A**, 1797 (1994)
- [2] J. W. Christian: Metall. Mater. Trans., **25A**, 1821 (1994)
- [3] R. D. Garwood: Special Report of Iron and Steel Inst. Lond, **93**, 90 (1965)
- [4] M. H. Wu, J. Perkins and C. M. Wayman: Acta Metall., **37**, 1821 (1989)
- [5] H. I. Aaronson, J. P. Hirth, B. B. Rath and C. M. Wayman: Metall. Mater. Trans., **25A**, 2655 (1994)
- [6] E. L. F. Weisner and E. Hornbogen: Scripta Metall., **3**, 243 (1969)
- [7] K. Takezawa and S. Sato: Trans. JIM, **29**, 894 (1988)
- [8] E. S. Lee and Y. G. Kim: Metal. Trans., **21A**, 1681 (1990)
- [9] 田淵、丸川、武沢: 日本金属学会誌, **60**, 1058 (1996)
- [10] K. Marukawa: Phil. Mag. A, **70**, 35 (1994)
- [11] G. Cliff, F. Hasan, G. W. Lorimer and M. Kikuchi: Metall. Trans., **21A**, 831 (1990)
- [12] Y. Nakata, T. Tadaki and K. Shimizu: Mater. Trans. JIM, **30**, 107 (1989)
- [13] K. Takezawa and S. Sato: Metall. Trans., **21A**, 1541 (1990)
- [14] Y. Hamada, M. H. Wu and C. M. Wayman: Mater. Trans. JIM, **32**, 747 (1991)
- [15] K. Takezawa, S. Maruyama, K. Marukawa and S. Sato: Metall. Mater. Trans., **25A**, 2621 (1994)
- [16] A. B. Kuper, D. Lazarus, J. R. Manning and C. T. Tomizuka: Phys. Rev., **104**, 1536 (1956)
- [17] G. P. Ivantsov: Dokl. Acad. Nalk. SSSR, **58**, 547 (1947)
- [18] R. Trivedi: Metall. Trans., **1**, 921 (1970)
- [19] Zhou Xiaowang and T. Y. Hsu (Xu Zuyao): Acta Metall., **37**, 3085 (1989)
- [20] G. Inden: Z. Metallkd., **66**, 648 (1975)
- [21] K. Marukawa: Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformation, ICOMAT-92, p.821 (1993)

## 第3章 ベイナイト相から平衡 $\alpha$ 相への変態過程

### 3-1 緒言

Cu-ZnやCu-Zn-Alでの準安定 $\beta_1$ 相から時効により析出した9R構造を持つベイナイト相は、熱力学的平衡相ではなく準安定相であり、さらに長時間時効することによってベイナイトからfcc構造の平衡 $\alpha$ 相へ変態することが知られている[1,2,3,4]。つまり、母相から平衡相への変態過程は $\beta_1 \rightarrow$ ベイナイト $\rightarrow \alpha$ と2段階に分かれており、ベイナイト変態はこの一連の変態の前段階とも見ることができる。なぜこのような2段階を経るかは明らかではないが、何らかの理由で平衡 $\alpha$ 相よりベイナイト相の方が生成されやすいためと考えられる。ベイナイト変態の本質を探るにはこのような関連する変態過程も調べておく必要がある。

これまで、ベイナイト変態を電気抵抗測定で調べた研究は本研究の他にも過去にいくつかなされているが[5,6]、平衡 $\alpha$ 相形成過程の定量的研究はまだほとんどなされていなかった。本章では、523~573Kの温度域でベイナイト変態とそれに続く平衡 $\alpha$ 相への変態過程を電気抵抗測定で追跡した結果、およびこれに関連してなされた透過電子顕微鏡観察の結果について述べる。後で詳細に述べるように、ベイナイト析出が電気抵抗増加に対応するのに対して、 $\alpha$ 相への変態過程が電気抵抗減少に対応すること、さらに、これがきれいな指数型減衰曲線に従うことを明らかにした。これらの実験結果と第2章での低温域での結果(423~473K、無応力)をもとに、ベイナイト変態とその後の平衡 $\alpha$ 相への変態の過程を速度論的に検討し、さらに、9R構造からfcc構造への変態機構についての考察を行う。[7]

### 3-2 実験方法

実験には、Cu-28.9at%Zn-6.1at%Al合金の多結晶試料を用いた。これは第2章の実験で作製したものと同一の板状合金から得られたものである(詳細は2-2-1参照)。この板状試料から電気抵抗測定用として約3mm×40mmの試料を切り出した。これを

1123Kで5min均質化し、室温水中に焼き入れることにより $\beta_1$ 単相化した。試料の厚さは硝酸処理により最終的に0.2mmとした。電気抵抗測定のため、この試料に4本のCu線をスポット溶接した。変態を進行させるための恒温時効は523~573Kの温度域で行った。この恒温時効には硝酸カリウム/亜硝酸ナトリウム(1:1)のソルトバスを用い、所定の温度から $\pm 1$ K以内で等温になるよう制御した。電気抵抗率はこの時効処理を行いながら同時に測定した(2-2-2参照)。

電子顕微鏡観察には抵抗測定とは別の試料を用いた。板状合金から切り出した試料を上記と同様に均質化し、所定の温度、時間で時効処理を行った後、室温水中に焼き入れた。これより直径3mmのディスク状試料を切り抜き、ジェット研磨、および仕上げ電解研磨により電子顕微鏡観察用薄膜とした(2-2-3参照)。また、分析電子顕微鏡(JEM-2000ES)を用いて析出相の組成分析を行った。分析時の電子線のビーム径は10nmとした。測定時間は十分な特性X線のカウント数を得るため、測定場所(試料の厚さ)に応じて100~200sとした。

### 3-3 実験結果

#### 3-3-1 電気抵抗測定

Fig. 3.1は時効温度523Kでの電気抵抗測定結果で、時効時間に対して電気抵抗率をプロットしたものである。Fig. 3.1(a)に見られるように時効初期には時間とともに電気抵抗率が増加し、やがて飽和値に達する。この増加は前章で述べたように、9R構造のベイナイト相の生成および成長によるものである。この後さらに時効を続けると、Fig. 3.1(b)に見られるように電気抵抗値は減少した。このような減少段階の存在は過去に報告例がない。今回はじめて見出されたものである。図のスケールを比較すればわかるように、この電気抵抗減少過程は前半の増加過程に比べてはるかに大きな時定数を持っている。後に述べるように、この後半の過程は電子顕微鏡観察によってベイナイトから平衡 $\alpha$ 相、つまり、9R構造からfcc構造への変態過程に対応することが明らかになった。従って、前半のベイナイト変態過程と同様にベイナイトから平衡 $\alpha$ 相への変態過程もまた電気抵抗測定によって追跡できることがわかった。

また、各相の電気抵抗率  $\rho_\beta$  ( $\beta_1$ 母相)、 $\rho_{9R}$  (9R相)、 $\rho_a$  (fcc相) を比べると、 $\rho_\beta < \rho_{9R}$ 、および、 $\rho_{9R} > \rho_a$  の関係があることがわかる。

Fig. 3.2は時効温度が523~573Kの場合についてのベイナイト変態に対応する電気抵抗率の増加部分までの測定結果をまとめたものである。これは第2章の結果と同様であるが、ここではより高温域のデータとなっている。電気抵抗率変化は第2章と同じ(2.4)式で規格化した。縦軸のスケールは523Kでの測定値に合わせてあり、他の温度での曲線は見やすくするため移動してある。この温度域でも第2章の低温域(423~473K)と同様の温度依存性が見られた。Table 3.1に電気抵抗率の初期値  $\rho_s$ 、最大値  $\rho_m$  と初期値に対する変化率  $(\rho_m - \rho_s) / \rho_s$  を示す。変化率は時効温度が高くなるほど小さくなった。この傾向は低温域において無応力時効の場合に見られていたものと同じである (Table 2.2参照)。

Table 3.1 ベイナイト析出段階における電気抵抗率変化。  
初期値  $\rho_s$ 、最大値  $\rho_m$  と変化率  $(\rho_m - \rho_s) / \rho_s$ 。

Temperature (K)	$\rho_s (10^{-7} \Omega m)$	$\rho_m (10^{-7} \Omega m)$	$(\rho_m - \rho_s) / \rho_s$
523	1.319	1.413	0.071
533	1.253	1.336	0.066
543	1.335	1.412	0.058
553	1.259	1.326	0.053
563	1.328	1.390	0.047
573	1.370	1.430	0.044

Fig. 3.3は時効温度が523~573Kの場合についての時効後期の電気抵抗減少過程の測定結果をまとめたものである。この減少過程については規格化した電気抵抗率変化を次式のように定義した。

$$y_2 = \frac{\rho(t) - \rho_f}{\rho_m - \rho_f} \quad (3.1)$$

ここに、 $\rho(t)$ は時間  $t$  における電気抵抗率、 $\rho_m$ は電気抵抗率の極大値、 $\rho_f$ は電気抵抗

率の最終値である。(3.1)式は初期値が1で飽和値が0となるように定義されており、第2章の(2.4)式と定義の仕方が異なることに注意されたい。Fig. 3.3では、前半の抵抗増加過程はこれらの温度域では $2 \times 10^3$ s以内に終了するので、表示を省略してある。しかし、時間軸原点 ( $t=0$ ) は時効開始時刻にとってある。また、縦軸のスケールは523Kでの測定値に合わせてあり、他の温度での曲線は見やすくするため移動してある。この図に示した結果から、後半過程の電気抵抗率の変化が時効温度上昇とともに著しく速くなることが明らかであろう。これは、この電気抵抗変化に対応する現象、すなわち9R構造からfcc構造への変態過程が何らかの熱活性化過程を含むことを示唆する。また、Table 3.2には電気抵抗率の最終値  $\rho_f$  と最大値 (Table 3.1,  $\rho_m$ ) からの変化量を初期値で割った変化率  $(\rho_m - \rho_f) / \rho_s$  を示してある。この表のように、減少過程の変化率は時効温度によらずほぼ同じ値であった。

Table 3.2  $\alpha$ 相への変態段階における電気抵抗率変化。  
最終値  $\rho_f$  と最大値からの変化率  $(\rho_m - \rho_f) / \rho_s$ 。

Temperature (K)	$\rho_f (10^{-7} \Omega m)$	$(\rho_m - \rho_f) / \rho_s$
523	1.293	0.091
533	1.215	0.097
543	1.290	0.091
553	1.206	0.095
563	1.265	0.094
573	1.296	0.098

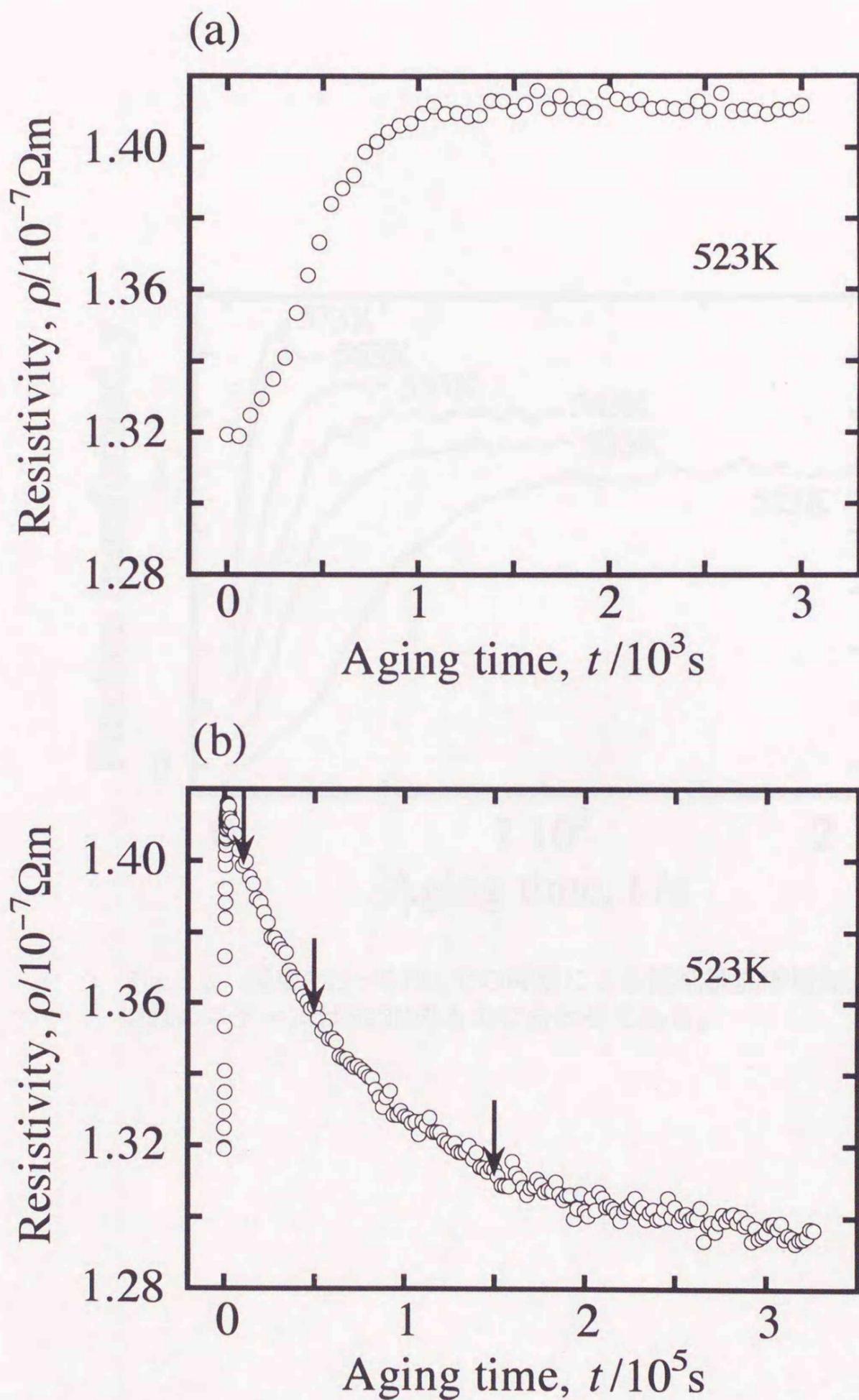


Fig. 3.1 温度523Kでの時効による電気抵抗率の変化。(a)時効時間 $3.5 \times 10^3\text{s}$ までのベイナイト変態に対応する電気抵抗率増加、(b)時効時間 $3.3 \times 10^5\text{s}$ までの全体の変化。矢印は電子顕微鏡観察を行った時点を示す。

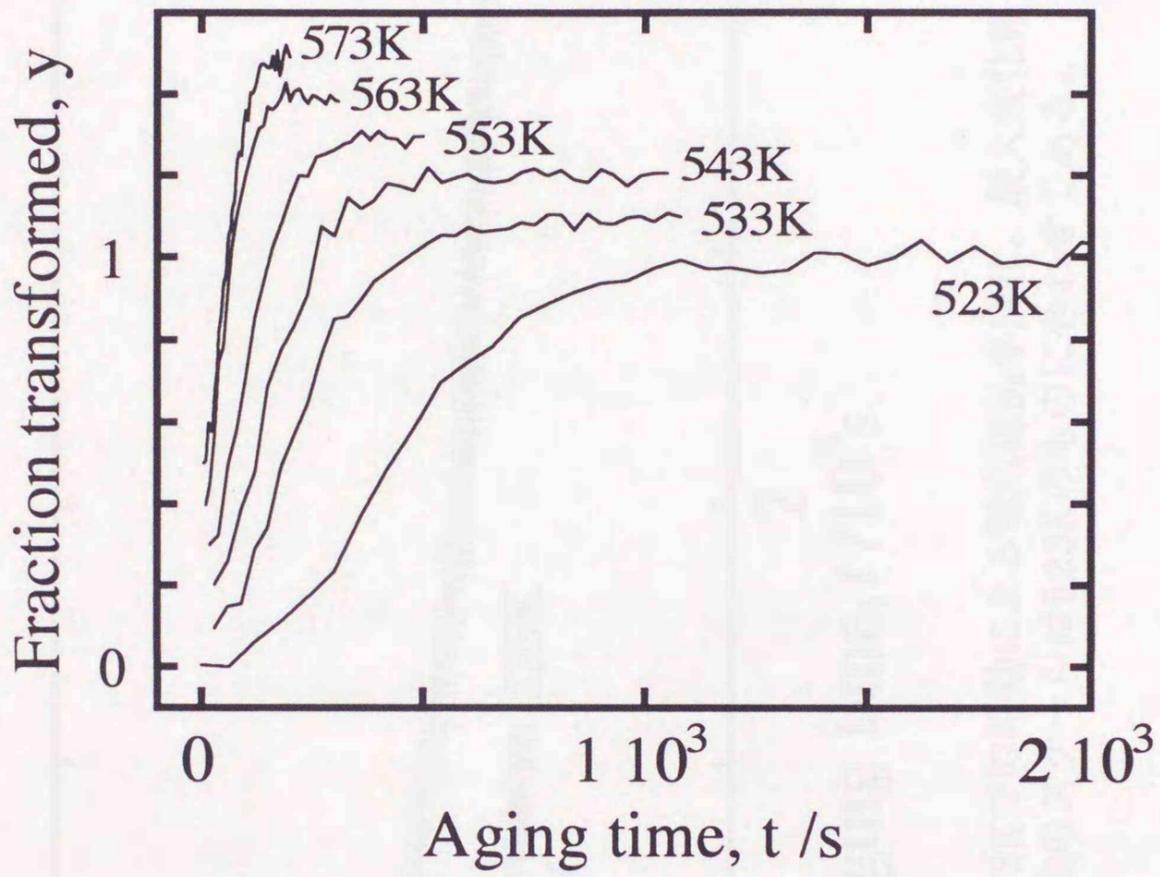


Fig. 3.2 温度523～573Kでの時効による電気抵抗率増加。  
縦軸のスケールは523Kのものに合わせてある。

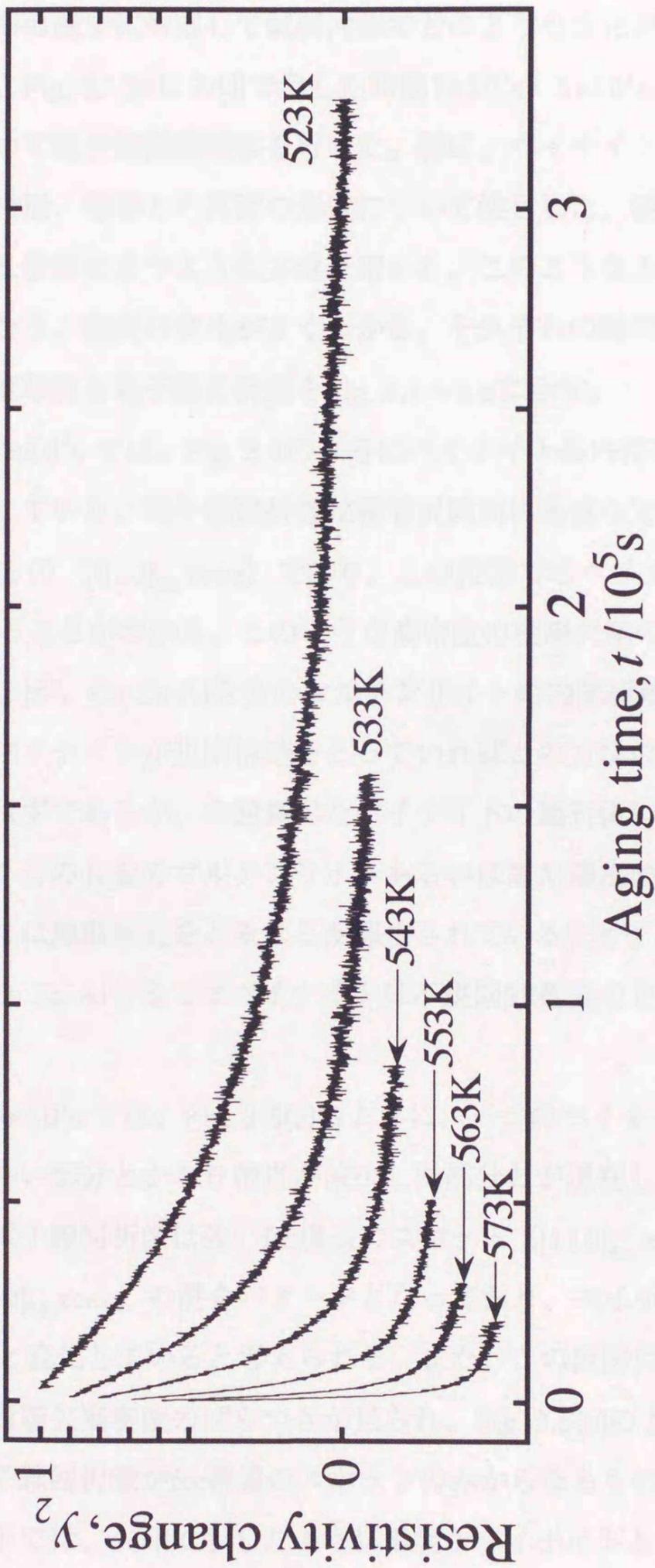


Fig. 3.3 時効温度523~573Kでの時効による電気抵抗率変化。最大変化幅で規格化した値 $y_2$ を表示。縦軸のスケールは523Kのものに合わせてある。

### 3-3-2 電子顕微鏡観察

電気抵抗率の減少に対応して試料内部でどのような変化が起きているかを明らかにするため、Fig. 3.1(b)に矢印で示した時間 $1 \times 10^4$ s、 $5 \times 10^4$ s、 $1.5 \times 10^5$ sまで時効した試料について電子顕微鏡観察を行った。特に、ベイナイト晶の結晶構造、基底面積層欠陥の密度、母相との界面の形状について注目した。観察には基底面積層欠陥が画面に対し垂直に立つような方位を用いた。このような方位を用いると積層欠陥像は線状となり、密度の変化がよくわかる。それぞれの時効時間でのベイナイト晶の電子顕微鏡写真と電子線回折像をFig. 3.4~3.6に示す。

時効時間 $1 \times 10^4$ sでは、Fig. 3.4のようにベイナイト晶内部には高密度の基底面積層欠陥が存在していた。電子線回折像は積層欠陥面に垂直な方向のストリークを伴った9R構造のもの ( $[010]_{9R}$  zone) であり、この段階でのベイナイトは析出初期と同じ9R構造であることがわかる。このような高密度の積層欠陥の存在は既に報告されている[1,2,3,4,5]が、Cu-Zn-Al合金のマルテンサイトの内部組織とよく似たものである。また、もしベイナイトが規則構造をとっていればこの方位の回折像には規則格子反射が現れるはずであるが、今回調べたベイナイトの回折像には規則格子反射は見られなかった。この合金のマルテンサイトあるいは高Al濃度のCu-Zn-Al合金のベイナイトの場合には規則構造をとることが報告されている[2]が、これらとは異なり、今回の組成のCu-Zn-Al合金ではベイナイトは不規則9R構造をとっていることがわかった。

時効時間 $5 \times 10^4$ sでは、Fig. 3.5(a)のように、一つのベイナイトの中に基底面積層欠陥密度が高い部分とかなり密度が減少した部分とが混在していた。このようなベイナイトの電子線回折像は強いfcc構造のスポット ( $[110]_{fcc}$  zone) と弱い9R構造のスポット ( $[010]_{9R}$  zone) の混合パターンとなっており、ベイナイトの9R構造は部分的にfcc構造へと変化していると考えられる。また、この段階になるとベイナイト相互にかなりの積層欠陥密度のばらつきが見られ、Fig. 3.5(b)のように積層欠陥が非常に少なく、電子線回折像がfcc構造のスポットのみからなるものも見られた。さらにこのベイナイトでは、矢印で示したように母相とベイナイトとの界面が母相側へふく

らみ、平面性が著しく崩れている部分がある。このような積層欠陥消滅と関連していると見られる晶癖面の平面性喪失は過去にも報告されている[1,2,3,4]。

時効時間 $1.5 \times 10^5$ s では、Fig. 3.6のように積層欠陥はさらに少なくなっていた。場所により完全に積層欠陥がなくなっているベイナイトも見られた。この段階での電子線回折像はいずれの場所においてもfcc構造のスポット ( $[110]_{\text{fcc}}$  zone) のみからなっていた。また、母相との界面の平面性は既に失われていた。

以上の電子顕微鏡観察の結果から長時間時効での電気抵抗率の減少がベイナイトから平衡 $\alpha$ 相への変態過程に対応することが明らかになった。また、この9Rからfccへの構造変化と同時に基底面積層欠陥密度が減少することがわかった。電気抵抗率の減少とベイナイト晶の構造変化との対応をFig. 3.7に示す。

### 3-3-3 分析電子顕微鏡による組成分析

電子顕微鏡観察と合わせて、同じく523Kで $1 \times 10^4$ s、 $5 \times 10^4$ s、 $1.5 \times 10^5$ sまで時効した試料について分析電子顕微鏡によるベイナイト相の組成分析を行った。時効時間による濃度変化、また $5 \times 10^4$ s時効試料に見られたようなベイナイト晶内部の局所的な積層欠陥密度の違いによる濃度変化の有無に注目したが、測定誤差（各成分とも約1at%）以上の変化はなかった。つまり、ベイナイト晶の構造の違いや、積層欠陥密度の違いによる溶質濃度の違いは見いだせなかった。Table 3.3に各時効時間での各成分の濃度の平均値を示す。この結果は、ベイナイトにおける9R構造からfcc構造への変態が溶質濃度変化には無関係に起こることを示している。

Table 3.3 分析電子顕微鏡による分析結果。  
時効温度523K、各時効時間でのベイナイト相の組成。

Aging time (s)	Cu	Zn	Al
$1 \times 10^4$	69.9	25.8	4.3
$5 \times 10^4$	70.3	24.9	4.8
$1.5 \times 10^5$	70.2	25.3	4.5

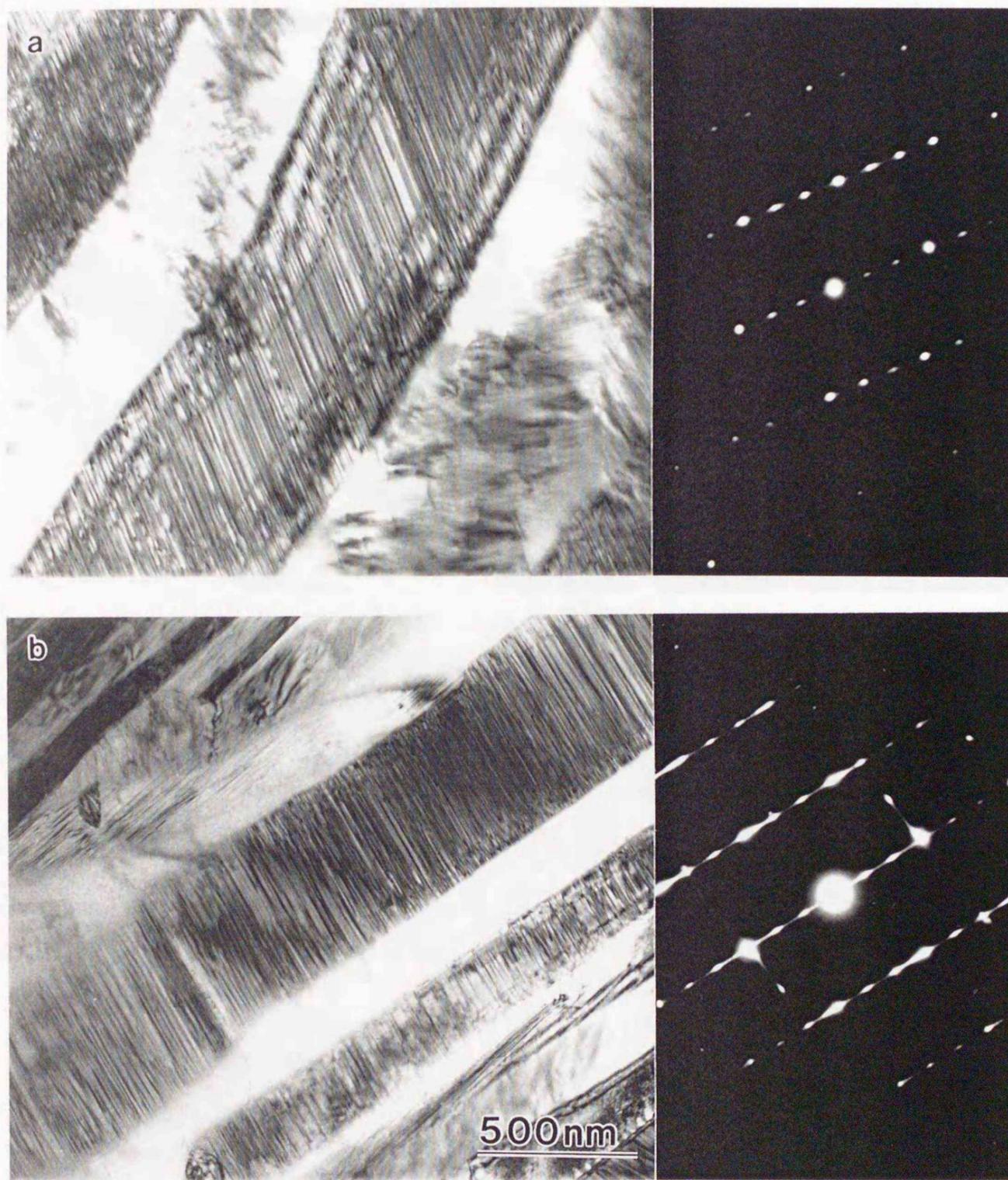


Fig. 3.4 温度523K、時間 $1 \times 10^4$ sの時効後のベイナイトの電子顕微鏡写真と電子線回折像 ( $[010]_{9R}$  zone)。

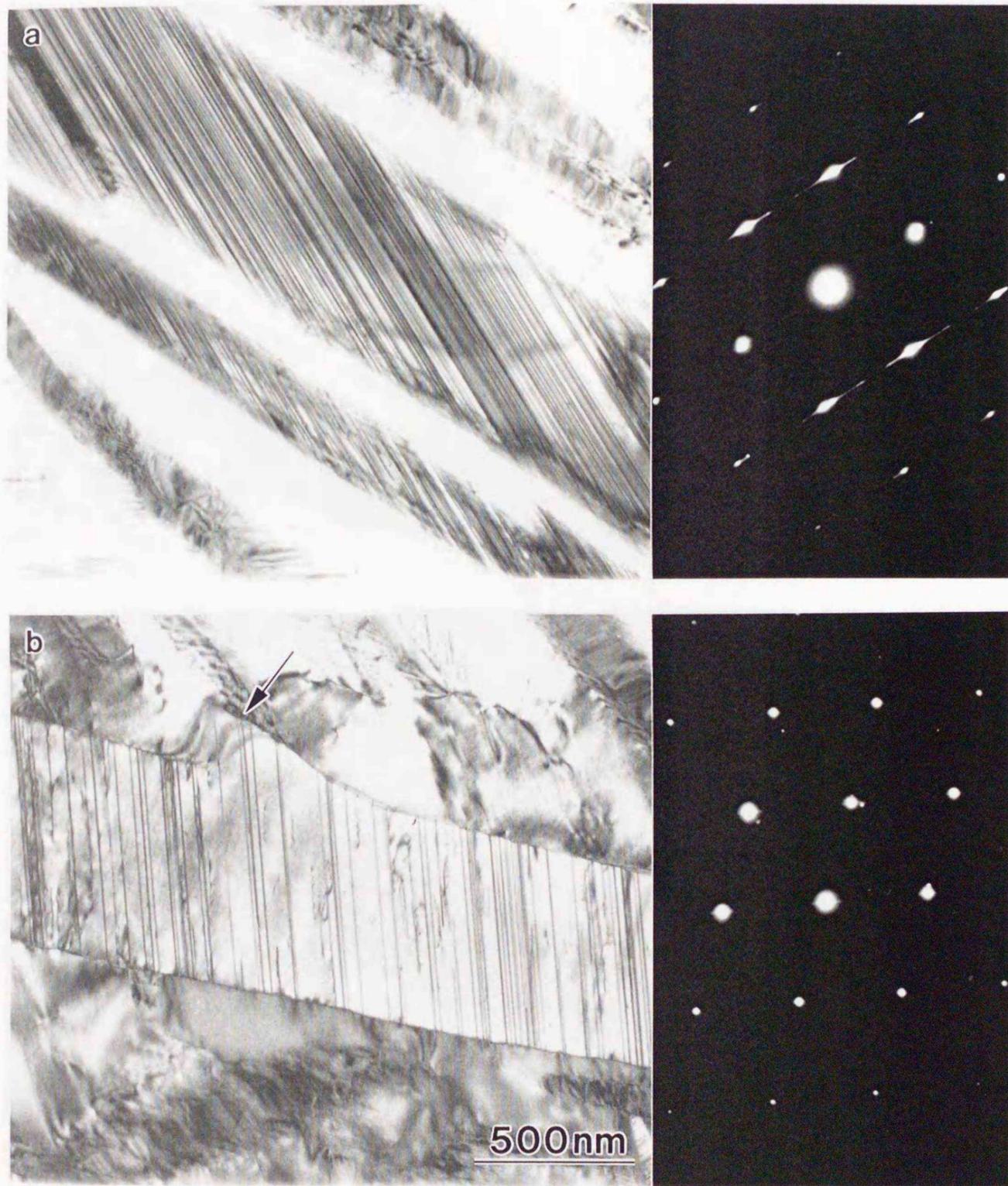


Fig. 3.5 温度523K、時間 $5 \times 10^4$ sの時効後のベイナイトの電子顕微鏡写真と電子線回折像 ( $[110]_{\text{fcc}}$  zone)。

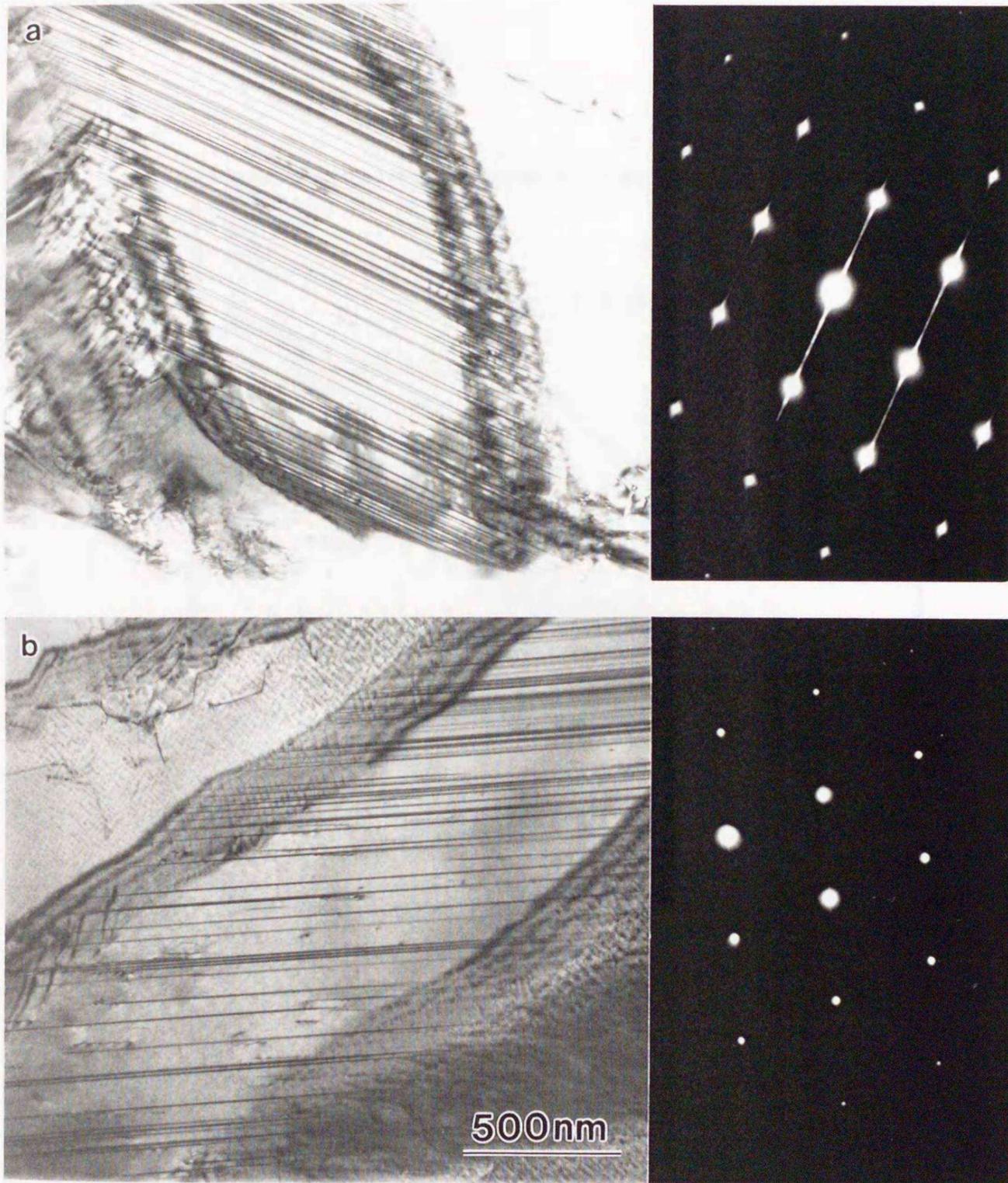


Fig. 3.6 温度523K、時間 $1.5 \times 10^5$ sの時効後のベイナイトの電子顕微鏡写真と電子線回折像 ( $[110]_{\text{fcc}}$  zone)。

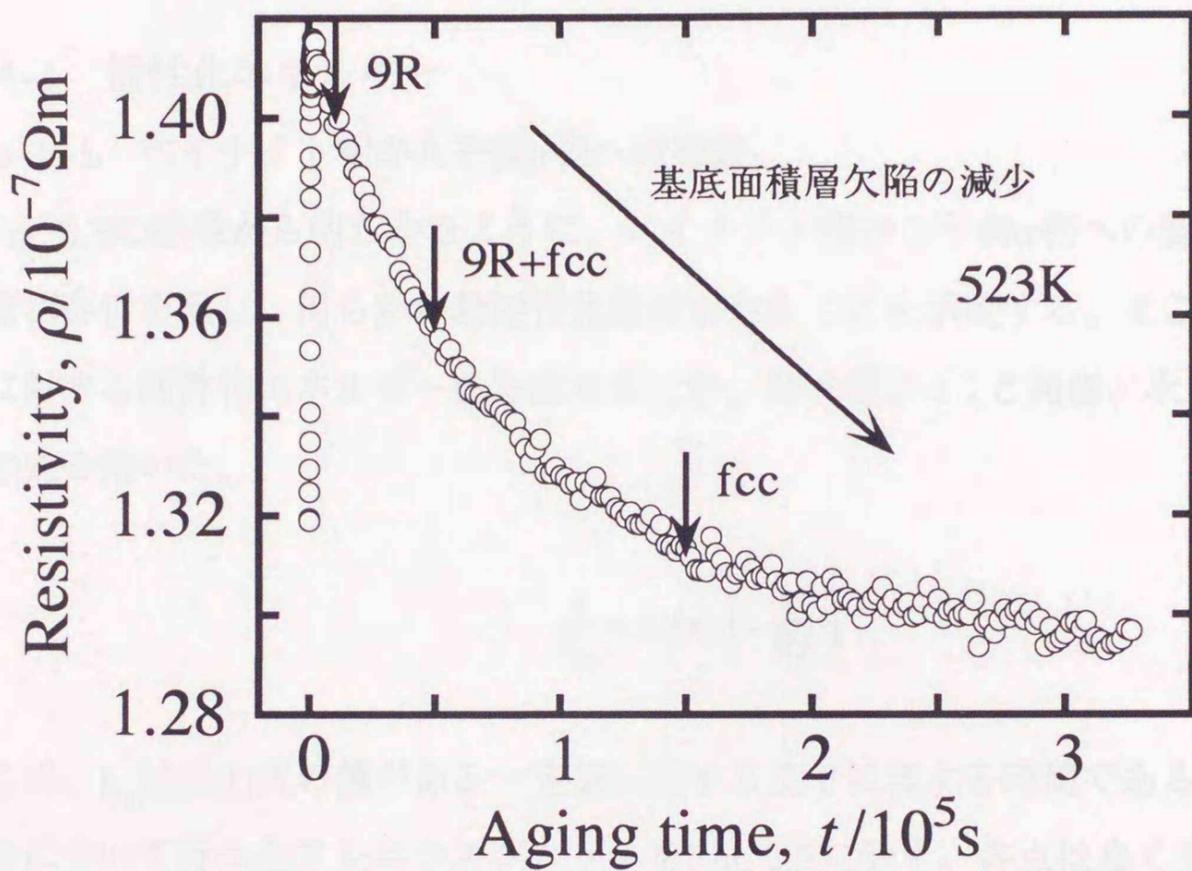


Fig. 3.7 温度523Kでの時効による電気抵抗率変化。  
各時点におけるベイナイト晶の結晶構造変化を表示した。

### 3-4 考察

本章の実験では、時効温度523~573Kでのベイナイト変態、およびそれに続く平衡 $\alpha$ 相への変態について調べた。前半のベイナイト変態過程については第2章で423~473Kの低温域のデータが得られており、これと本章での結果を合わせて考察する。

#### 3-4-1 活性化エネルギー

##### 3-4-1-1 ベイナイト相から平衡 $\alpha$ 相への変態

Fig. 3.3の結果から明らかなように、ベイナイト相から平衡 $\alpha$ 相への変態は著しい温度依存性を示し、何らかの熱活性化過程を含むことを示唆する。そこで、この過程に対する活性化エネルギー $Q$ を求めるため、第2章,2-4-1と同様、次のアレニウス型の式を用いた。

$$\frac{1}{t_{y_2}} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.2)$$

ここに、 $t_{y_2}$ は(3.1)式の値がある一定値に達するまでに要する時間である。 $y_2=0.5$ の場合について行ったアレニウスプロットをFig. 3.8に示す。各点は良く直線に乗っており、上式が成立することを示している。最小二乗法にて得られたこの直線の傾きから求めた活性化エネルギーは $Q=1.88 \times 10^5$  J/molであった。

この活性化エネルギーを与える過程としては9R相内の原子拡散が考えられる。Cu-Zn-Al合金9R相での拡散に関するデータはないが、Cu-31at%Znの $\alpha$ 相 (fcc相) についてはHinoら[8]が拡散係数の測定を行っており、Zn原子拡散の活性化エネルギーとして $Q_D=1.71 \times 10^5$  J/molが報告されている。9R構造とfcc構造はともに稠密構造であり、その拡散速度も同程度であると考えられるが、今回の値はこの拡散の活性化エネルギーにかなり近い値であると言えよう。このことは、電気抵抗減少の原因となる現象、すなわち、ベイナイト相から平衡 $\alpha$ 相への変態速度はベイナイト相内の拡散に支配されていることを示すものと考えられる。

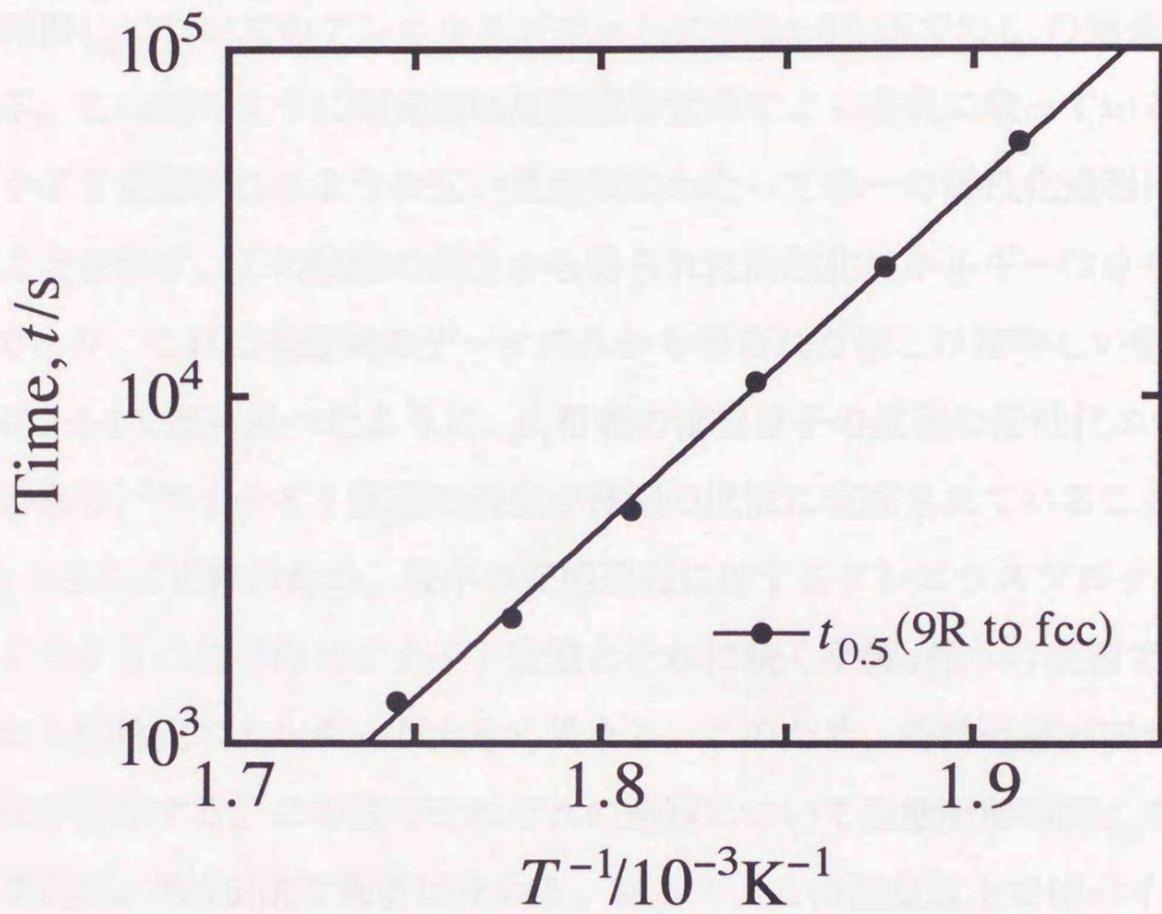


Fig. 3.8 ベイナイト相から平衡 $\alpha$ 相への変態 (9R構造からfcc構造へ) が50%進行する時間のアレニウスプロット

### 3-4-1-2 ベイナイト変態

本章での523~573Kの時効においても、ベイナイト変態過程に対応する前半の電気抵抗率の増加はFig. 3.2のように第2章での低温域(423~473K)での結果と同様の温度依存性を示した。Fig. 3.9は、第2章, Fig. 2.8(c)に示した低温域での $y=0.5$ に達する時間 $t_{0.5}$ についてのアレニウスプロットに523~573Kでの $t_{0.5}$ の結果を加えたものである。この図のように測定値は高温域を含めてよく直線に乗っている。これは、ベイナイト変態がこのような広い温度域にわたって単一の活性化過程に支配されていることを示す。この直線の傾きから得られた活性化エネルギーは $Q=1.20 \times 10^5 \text{ J/mol}$ であり、これは低温域のデータのみから得られた値とほぼ等しい値である。この値は2-4-1で既に述べたように、 $\beta_1$ 母相の溶質原子の拡散の活性化エネルギーに近い値であり、ベイナイト変態の速度が母相の拡散に支配されていることを示す。

Fig. 3.9には比較のため、後半の変態過程に対するアレニウスプロットも示してある。このように前半のベイナイト変態とそれに続く平衡 $\alpha$ 相への変態では直線の傾き、すなわち活性化エネルギーが大きく異なる。このため、時効温度が変われば両者の速度比が変化する。この図でそれぞれの過程について変態所要時間 $t_{0.5}$ を表す直線を延長すれば、 $T=750\text{K}$ で両者は交わる。従って、この温度以上ではベイナイトは生じず、最初から平衡 $\alpha$ 相(fcc相)が生成されることが予想される。

### 3-4-2 変態進行過程の現象論的検討

本章に示した電気抵抗率の測定結果は時効前半のベイナイト析出過程と、後半の平衡 $\alpha$ 相への変態過程とで時定数が大きく異なっていることを示している (Fig. 3.1)。したがってこれら2つの過程は独立に解析することが許されるであろう。また、それぞれの過程において得られた変態曲線は各温度で形がよく似ており、適当な関数においてパラメーターを変化させればすべての場合を表現できるのではないかと考えられる。以下では、それぞれの変態過程について現象論的理論式による説明を試みる。

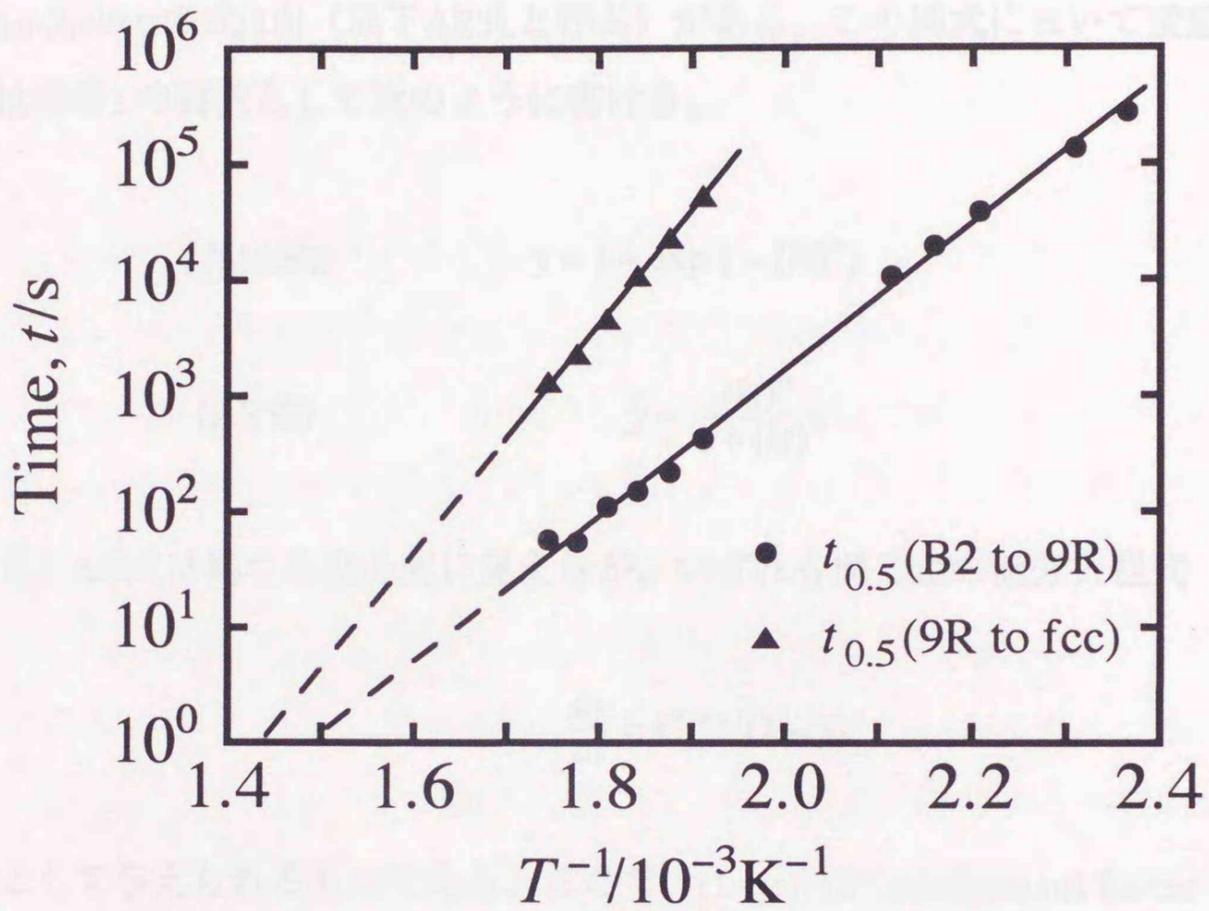


Fig. 3.9 バイナイト変態 (B2構造から9R構造へ) が50%進行する時間のアレニウスプロット。比較のためFig. 3.8の結果も書き入れてある。

### 3-4-2-1 ベイナイト変態過程

従来から、拡散支配の相変態過程がどのような時間則に従って進行するかということについては理論的に、また実験的に多数の研究がなされてきた。これらで用いられる代表は理論式として、Johnson-Mehl-Avramiの式[9] (以下JMA式と呼ぶ) とAustin-Rickettの式[10] (以下AR式と呼ぶ) がある。この両式において変態進行の割合 $y$ は時間 $t$ の関数として次のように書ける。

$$\text{(JMA式)} \quad y = 1 - \exp \{ -(kt)^n \} \quad (3.3)$$

$$\text{(AR式)} \quad y = \frac{(kt)^n}{1 + (kt)^n} \quad (3.4)$$

JMA式、AR式は異なる型の式に見えるが、いずれも同じ型の微分方程式

$$\frac{dy}{dt} = k^n t^{n-1} (1-y)^c \quad (3.5)$$

の解として与えられるものである。ここで、 $(1-y)^c$ は"impingement factor"と呼ばれるもので、析出粒子間の衝突、析出粒子間における溶質原子の奪い合いなどの競合を補正する項である。JMA式、AR式の違いはこのimpingement factorの取り扱い方にあり、 $c=1$ のときJMA式、 $c=2$ のときAR式となる。拡散の熱活性化過程による温度依存は係数 $k$ に含まれ、活性化エネルギーを $Q$ とすると $k$ は次のアレニウス型の式に従う。

$$k = k_0 \exp \left( -\frac{Q}{RT} \right) \quad (3.6)$$

時間指数 $n$ は変態生成物の形状に依存し、Wert [11]は球状粒子の成長は $n=1.5$ 、細い棒状の長さ成長は $n=1$ 、厚さ一定の板状の場合は $n=2$ になるとした。

第2章および本章の実験では電気抵抗測定により、広範囲の時効温度でのベイナ

イト変態の変態曲線が得られた (Fig. 2.6, 3.2) が、これらが JMA 式、あるいは AR 式と整合するかどうかを調べた。この検討の結果、前者の式でよく説明できることがわかった。ただし実際に用いた式は、(3.3) 式に若干の修正を加えた以下の式である。

$$y = 1 - \exp[-\{k(t-t_0)\}^n], n = 2.5 \quad (3.7)$$

ここに  $t_0$  は変態潜伏時間を表す定数である。JMA 式は析出粒子の成長過程を表現する式であるので、主に核生成過程からなる潜伏時間を考慮に入れることは妥当であろう。また、時間指数はベイナイトのような板状の析出物の場合、先に述べたように板面内方向のみを考えたときは  $t^2$  に比例した成長があり、さらに板面垂直方向 (厚さ方向) には  $t^{0.5}$  に比例した成長がある [11] と考えられるので、 $n=2.5$  となるはずである。このような見方に従って  $n=2.5$  と固定し、残りのパラメーター  $k$  と  $t_0$  について最適化を行った。Fig. 3.10 は時効温度が 473K の場合について (3.7) 式と比べたものである。この図のように  $k$  と  $t_0$  を適当に選べば、(3.7) 式はかなりよく実験結果と合わせることができる。他の時効温度の場合についても同様の比較を行ったが、423~573K のすべての場合について (3.7) 式との良い一致が得られた。このことは、式の形が適切であるとともに、時間指数  $n=2.5$  がベイナイト変態過程によく適合していることを示していると言えるだろう。Table 3.4 に各時効温度について得られた  $k$  と  $t_0$  の最適値を示す。(3.6) 式が示すように  $k$  の値からも活性化エネルギーを求めることができる。Fig. 3.11 は各温度で得られた  $k$  についてアレニウスプロットを行ったものである。各点はよく直線に乗っており、この直線の傾きから得られた活性化エネルギー  $Q = 1.10 \times 10^5 \text{ J/mol}$  は  $t_{0.5}$  から得られたものとよく一致した (3-4-1-2 参照)。変態潜伏時間は、高温域 (523~573K) のデータについては  $t_0=0$  となったのに対し、低温域 (423~473K) では  $t_0 \neq 0$  とする必要があった。低温域の解析から得られた  $t_0$  のアレニウスプロットを Fig. 3.12 に示す。この図には比較のため  $t_{0.5}$  の値もプロットしてあるが、2つの直線は傾きがよく一致している。これは、潜伏時間を決める核生

Table 3.4 ベイナイト変態過程にJMA式 ((3.7)式) を適用したときの各時効温度におけるパラメータの最適値。

Temperature (K)	$k$ ( $s^{-1}$ )	$t_0$ (s)
423	$4.7 \times 10^{-6}$	$9.0 \times 10^4$
433	$1.1 \times 10^{-5}$	$5.5 \times 10^4$
453	$3.2 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^4$
463	$5.9 \times 10^{-5}$	$5.1 \times 10^3$
473	$1.0 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^3$
523	$1.9 \times 10^{-3}$	0
533	$3.7 \times 10^{-3}$	0
543	$5.0 \times 10^{-3}$	0
553	$7.1 \times 10^{-3}$	0
563	$1.4 \times 10^{-2}$	0
573	$1.4 \times 10^{-2}$	0

成過程と成長過程が同じ活性化エネルギーを持つこと、すなわち、両者はともに拡散による活性化過程に支配されていることを示している。

なお、Cu-Zn-Al合金におけるベイナイト変態過程の速度論的検討については過去にもいくつか報告されている。TakezawaとSato [12]は荷重下での変態において試料伸び量と変態量とが比例しているとして解析し、AR式によく合うとの結果を得ている。また、LeeとKim [6]は電気抵抗測定によりベイナイト変態過程を調べ、やはりAR式に合うと結論している。これら論文との不一致の原因はよく分からないが、合金組成の違いや、変態量評価の仕方の違いによるのかもしれない。

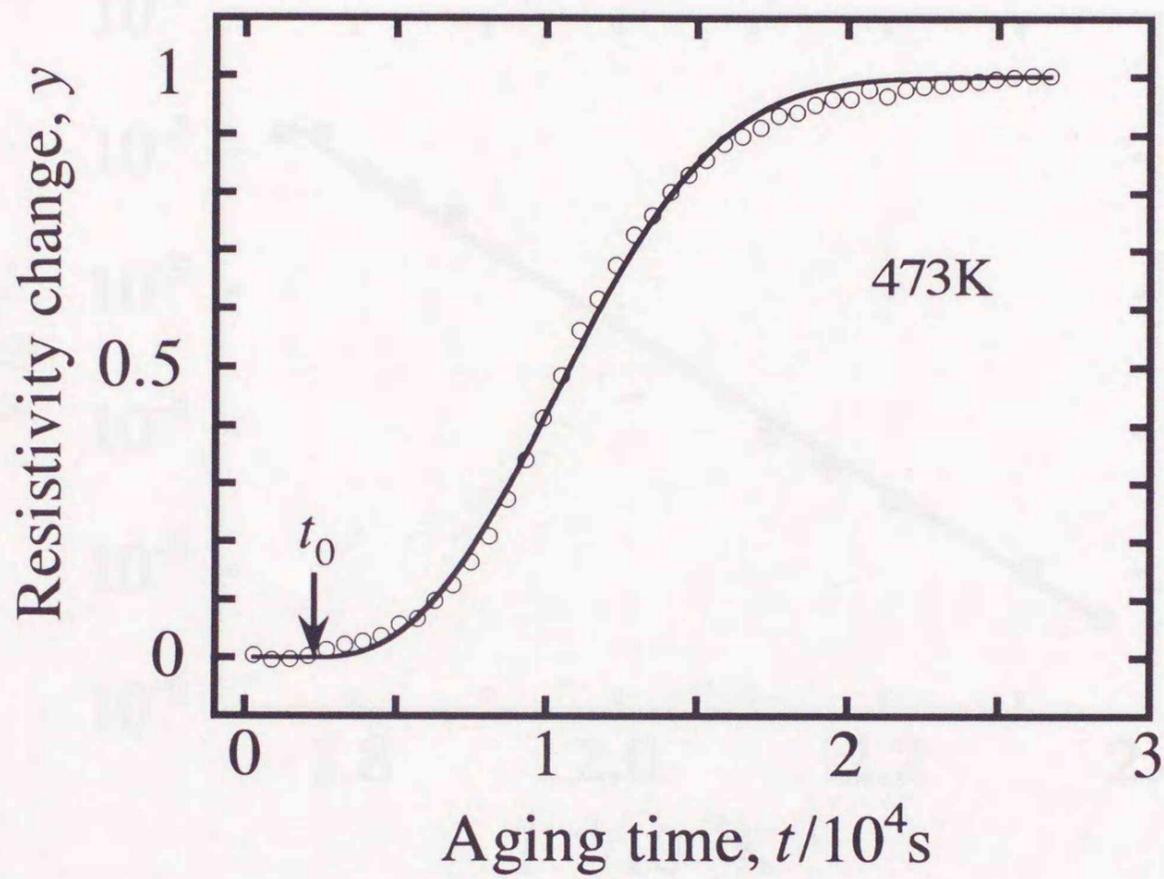


Fig. 3.10 温度473Kでの時効によるベイナイト変態進行過程。小丸は測定値、実線はJMA式による最適化曲線、矢印で示した  $t_0$  は変態潜伏期間の最適値である。

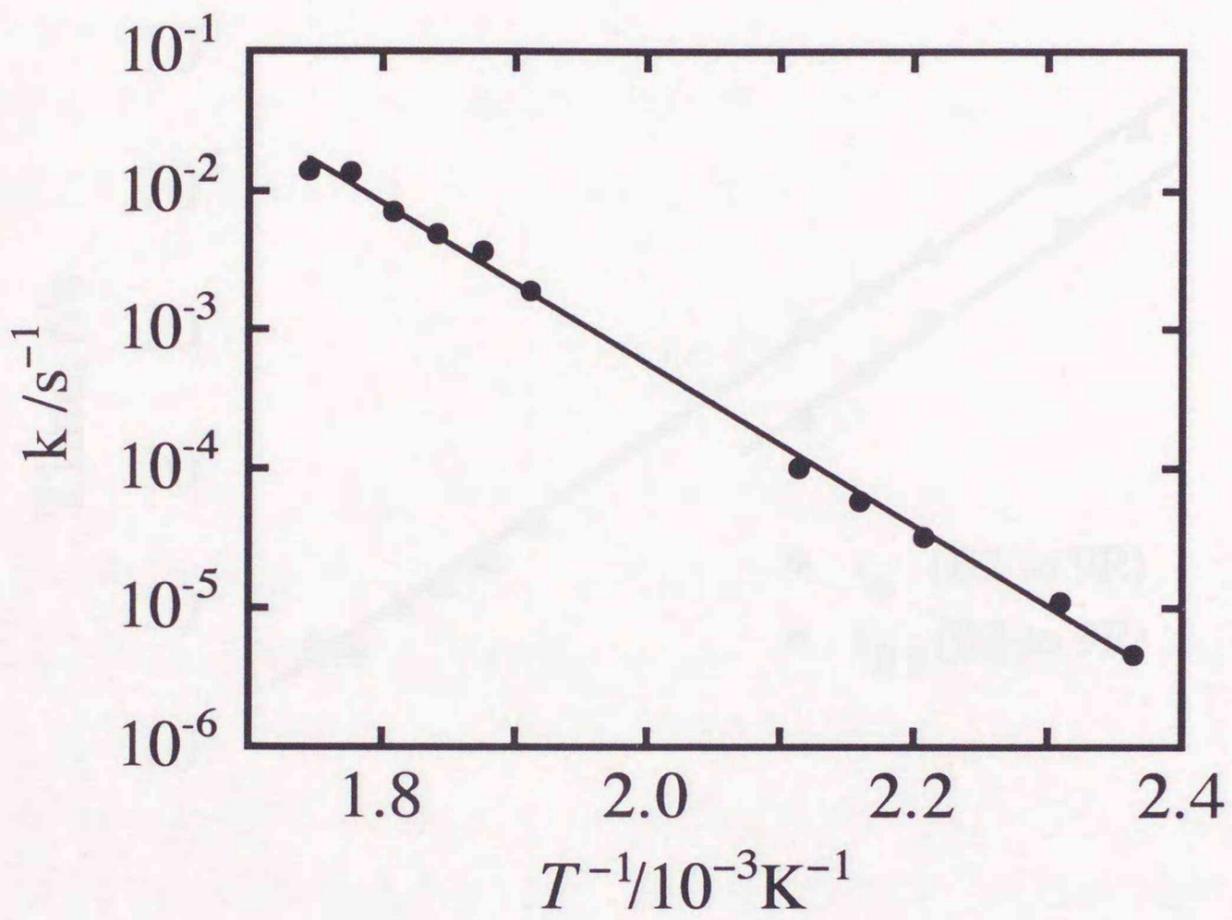


Fig. 3.11 最適化で得られたJMA式 ((3.7)式) における  
 パラメター $k$ のアレニウスプロット

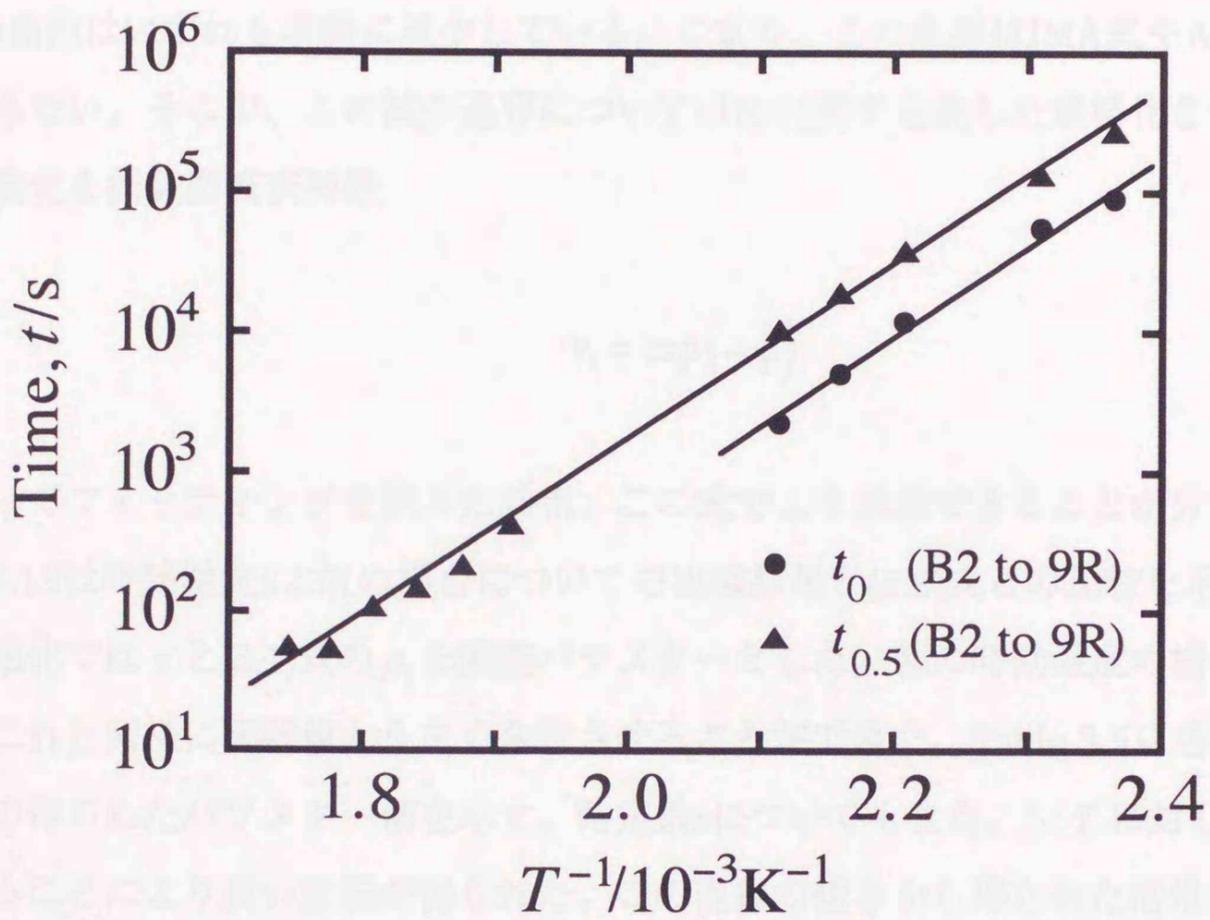


Fig. 3.12 最適化で得られたJMA式 ((3.7)式) におけるパラメター $t_0$ のアレニウスプロット。比較のため $t_{0.5}$ の測定値も書き入れてある。

### 3-4-2-2 ベイナイト相から平衡 $\alpha$ 相への変態過程

Fig. 3.3に示したように時効後期のベイナイト相から平衡 $\alpha$ 相への変態過程に対応する変態曲線は前半のベイナイト変態のものとは形が大きく異なる。ベイナイト変態の変態曲線はS字形、すなわち途中で変曲点を持つようなものであったが、Fig. 3.3の曲線はいずれも単調に減少している。つまり、この曲線はJMA式やAR式では説明できない。そこで、この減少過程については(3.1)式で定義した規格化された電気抵抗変化を指数型減衰関数

$$y_2 = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.8)$$

によってフィッティングを試みた結果、この式でよく表現できることが分かった。Fig. 3.13は時効温度523Kの場合についての実験結果と(3.8)式との比較を示す。実際の最適化では $\tau$ と(3.1)式の $\rho_f$ を調整パラメーターとした。他の時効温度の場合についてもこれと同様に実験値とうまく合致させることができた。Table 3.5に各温度の場合での得られたパラメーター値を示す。時定数 $\tau$ についてもまた、 $1/T$ に対してプロットすることにより良い直線が得られた。この直線の傾きから得られた活性化エネルギーは3-4-1-1で述べた $t_{0.5}$ から得られた値とほぼ同じ値であった。

上記のように、この $\alpha$ 相への変態過程が単純な指数関数に従うことは、この過程に確率過程が含まれることを示唆する。すなわち、(3.8)式に対応する微分方程式

$$\frac{dy_2}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau}\right)y_2 \quad (3.9)$$

が示すように、変化速度はその時点での残存量 $y_2$ に比例するはずである。この点については次節で詳しく検討する。

Table 3.5 ベイナイトから平衡 $\alpha$ 相への変態過程に指数型減衰関数 ((3.8)式) を適用したときの各時効温度でのパラメーターの最適値。

Temperature (K)	$\tau$ (s)	$\rho_f$ ( $10^{-7}\Omega\text{m}$ )
523	$7.5 \times 10^5$	1.296
533	$3.2 \times 10^4$	1.220
543	$1.4 \times 10^4$	1.296
553	$6.4 \times 10^4$	1.212
563	$3.2 \times 10^3$	1.273
573	$1.3 \times 10^3$	1.311

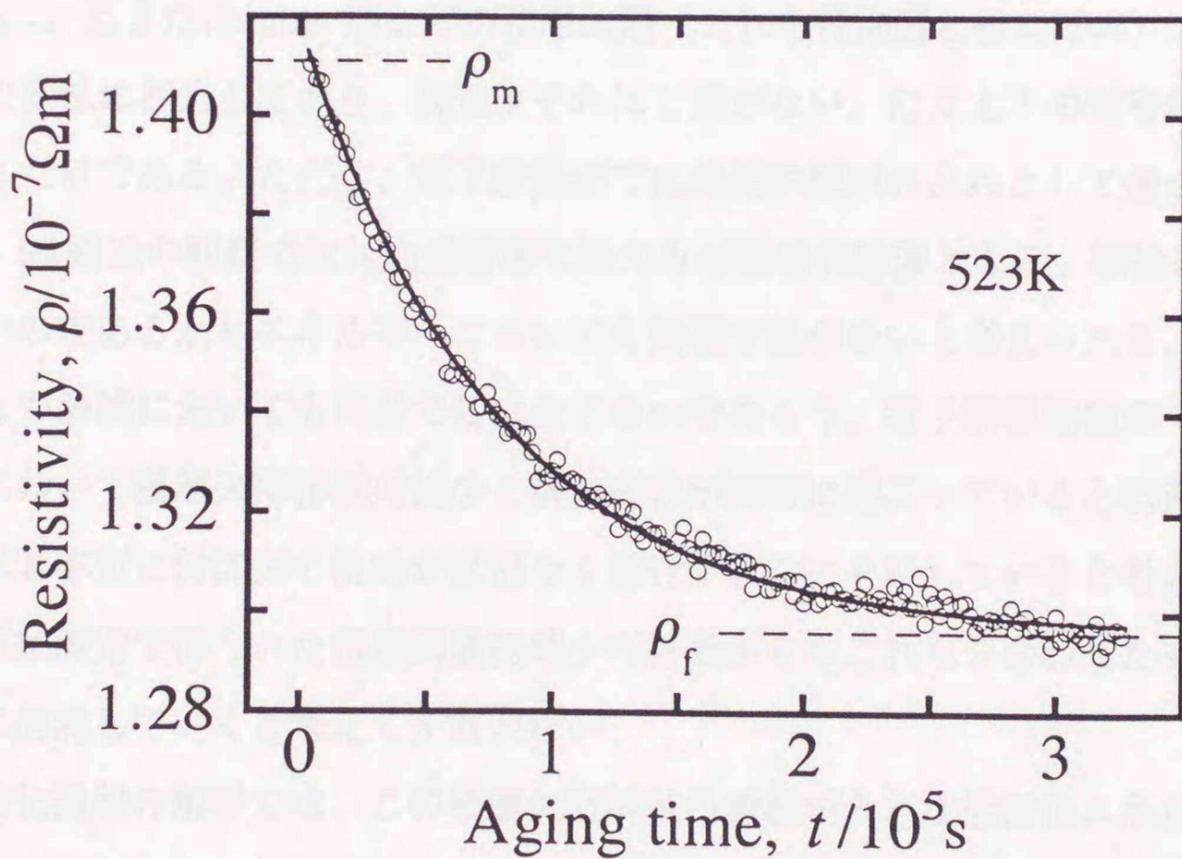


Fig. 3.13 温度523Kでの時効による9R構造からfcc構造への変態に対応する電気抵抗率変化。小丸は測定値、実線は指数型減衰関数による最適化曲線である。 $\rho_m$ は電気抵抗率の最大値（測定値）、 $\rho_f$ は電気抵抗率の最終値（最適値）を示す。

### 3-4-3 9R構造からfcc構造への変態機構

第2章ではベイナイト変態過程が拡散支配の格子剪断変形としてよく説明できることを示した。ここでは、このようにして生成されたベイナイト相から平衡 $\alpha$ 相への変態機構について検討する。

Fig. 3.14にはfcc構造と9R構造、および9R構造でよく見られる積層欠陥の構造を示した。9R構造は稠密原子面の9層からなる積層構造で、fcc構造を基準に考えるとき基底原子面3層につき1枚の積層欠陥を導入したものと見なすことができる。9R構造の中の積層欠陥には主なものが2種類（hexagonal型とcubic型）ある[13,14,15]が、図にはhexagonal型を示してある。図からも分かるように、9R構造が本来含む基底面3枚につき1枚の積層欠陥（これを基本型と仮に呼ぶ）と余分に導入されたhexagonal型またはcubic型などの積層欠陥（これを付加型と仮に呼ぶ）とはfcc構造からの変位に相当しており、構造上それほど差がない。ただ上下の積層順に差が見られるだけである。ただし、電子顕微鏡では周期的配列の乱れとして像が生まれるので、9R構造の観察では付加型積層欠陥のみが積層欠陥像となる。構造において差がないのであるからエネルギーについても両者で差がないと考えられる。従って、これらの消滅においても両者で差は生じないであろう。電子顕微鏡観察では、変態過程において積層欠陥密度の減少と構造変化が同時に起こっていると判断できたが、これは基本型と付加型の消滅が区別なく進行することを示していると考えられる。電気抵抗測定で得られた指数関数的減少の結果からもこれらを合わせたものがランダムに消滅していくと考えて矛盾がない。

活性化過程の解析では、この積層欠陥消滅の過程が大きな活性化エネルギーを伴うこと、すなわち、低温では極めて遅いことを示している。先に述べたように、この活性化エネルギーの値はベイナイト相内の拡散のものにかなり近い値であった。一方、積層欠陥は部分転位のすべり運動で除かれるが、この運動に拡散と同程度の大きな活性化エネルギーを必要とするとは考えられない。よく知られているように、転位の上昇運動は拡散によって支配されている[16]。おそらく、ベイナイトと母相との界面で部分転位が形成され、これが界面に沿って上昇運動する過程がこの積層欠

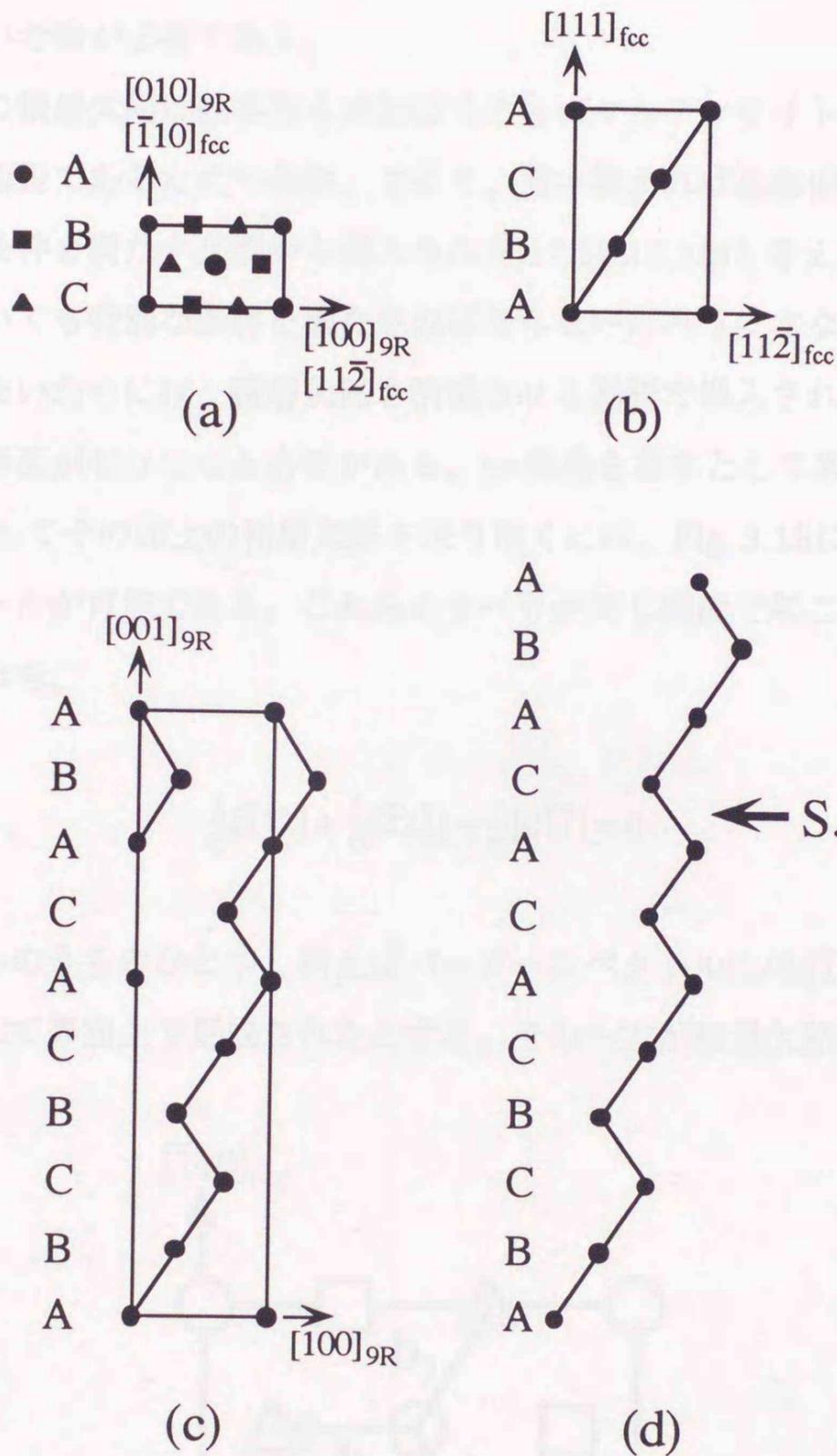


Fig. 3.14 fcc構造と9R構造。(a)基底面  $(001)_{9R}$ 、 $(111)_{fcc}$  上への投影図、(b)fcc構造の  $(\bar{1}10)_{fcc}$  面上への投影図、(c)9R構造の  $(010)_{9R}$  面上への投影図、(d)hexagonal型積層欠陥を含んだ9R構造の  $(010)_{9R}$  面上への投影図。

陥消滅過程の律速過程になり、大きな活性化エネルギーをもたらす原因となるのであろうと考えられる。この部分転位、およびその上昇運動については次に示すようにさらに詳しい考察が必要である。

ベイナイトの積層欠陥は基本型も付加型もともにマルテンサイトの場合と同様に、変態歪が不変面歪であるための条件、つまり、言い換えれば晶癖面が無歪無回転面であるという条件を満たす必要から導入された[17,18,19,20]と考えられる。従って、その消滅においても特別な条件を満たさねばならないだろう。すなわち、不変面歪の条件を崩さないためには、積層欠陥を消滅させる過程で導入されるすべりについての合計の剪断歪がゼロになる必要がある。fcc構造を基本として考えるとき、基底面を(111)面としてその面上の積層欠陥を取り除くには、Fig. 3.15に示すように3つのすべりベクトルが可能である。これらのすべりが同じ頻度で起これば合計がゼロになる。すなわち、

$$\frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}2] + \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{1}{6}[2\bar{1}\bar{1}] = 0 \quad (3.10)$$

である。これらのうちのひとつ、例えばバーガースベクトル $(1/6)[\bar{1}\bar{1}2]$ の部分転位が正負の対として界面上で形成されたとする。その一方が積層欠陥に沿ってすべり

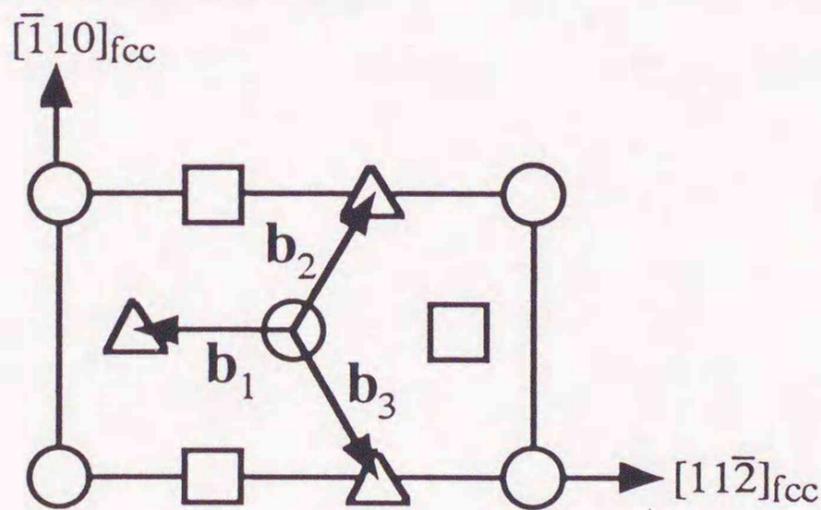


Fig. 3.15 fcc構造の(111)面上への投影図 (9R構造の基底面投影図もこれと同じ)。積層欠陥を消滅させる3つのすべりベクトルを記入してある。 $b_1=(1/6)[\bar{1}\bar{1}2]$ 、 $b_2=(1/6)[\bar{1}2\bar{1}]$ 、 $b_3=(1/6)[2\bar{1}\bar{1}]$ 。

運動すれば積層欠陥を消滅させることができるが、他方の部分転位は界面上に残り、そこには歪が生じる。もし、この部分転位が界面に沿って上昇運動し、上式にあるような他のバーガスベクトルの部分転位と合体し消滅すれば歪は無くなり、余分の剪断歪を導入することなく積層欠陥を消滅させたことになる。結局、このような部分転位の上昇運動が変態の律速過程ではないかと考えられる。このモデルに従えば、当然拡散と同じ活性化エネルギーが必要となり、今回の実験結果が説明できる。なお、上式のようなバーガスベクトルは不規則構造の場合に限られることを注意しておきたい。規則9R構造では格子ベクトルが大きくなるのでより大きなバーガスベクトルの組み合わせを考える必要がある。すなわち、規則9R構造の方がfcc構造への変態が困難であろうと考えられる。

なお、拡散によるベイナイト内部の濃度変化がこの変態過程に関与している可能性を検討してみる。Hinoら[8]の結果によれば、523KでのCu-Zn合金 $\alpha$ 相の拡散係数は $D_{Zn}=7.06 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$ であるので、例えばこの温度で時効時間 $t=1.5 \times 10^5 \text{ s}$ に相当する拡散距離の概略値は $x=\sqrt{Dt}=1.03 \times 10^{-8} \text{ m}$ である。これはベイナイト晶の厚さに比べてかなり小さいので、この時間内にベイナイト全域において濃度が増加することは不可能である。従って、溶質濃度変化が9R構造からfcc構造への変態の原因になることは考えられない。なお、この変態過程において濃度変化がないという予測は分析電子顕微鏡による測定結果とも合っている。

### 3-5 結論

(1) Cu-28.9at%Zn-6.1at%Zn合金のベイナイト変態過程とそれに続く平衡 $\alpha$ 相への変態過程を電気抵抗測定により追跡した。ベイナイト(9R構造)の析出が試料の電気抵抗増加をもたらすのに対し、ベイナイトから平衡 $\alpha$ 相(fcc構造)への変態は電気抵抗を減少させる。

(2) 電気抵抗測定から得られたベイナイト析出の変態曲線は、時間指数を $n=2.5$ としたJohnson-Mehl-Avramiの式とよく一致する。また、9R構造からfcc構造への変態曲線は指数型減衰曲線とよく一致する。

(3) 9R構造からfcc構造への変態の速度は極めて強く温度に依存する。この温度依存性から求めた活性化エネルギーは、fcc構造の溶質原子拡散の活性化エネルギーにかなり近い値であった。これは、この変態過程がベイナイト相内の拡散に支配されていることを示す。

(4) 9R構造はfcc構造に高密度の積層欠陥を導入したものと見なすことができるが、この構造のfcc構造への変態は積層欠陥がランダムに消滅する過程として矛盾なく説明できる。なお、この変態に伴うベイナイト相内の溶質濃度変化はない。

(5) 上記の積層欠陥の消滅はベイナイトと母相との界面上で形成される部分転位のすべり運動が担う。このとき生じた歪を解消するため、界面に残った部分転位は界面に沿った上昇運動が必要となり、その過程がfcc構造への変態の律速過程であると考えられる。

### 第3章 参考文献

- [1] P. Doig and P. E. L. Flewitt: *Metal Science*, **17**, 601 (1983)
- [2] M. H. Wu, J. Perkins and C. M. Wayman: *Acta Metall.*, **37**, 1821 (1989)
- [3] K. Takezawa and S. Sato: *Mater. Trans. JIM*, **32**, 766 (1991)
- [4] K. Takezawa and S. Sato: *Mater. Trans. JIM*, **33**, 102 (1992)
- [5] E. S. Lee and Y. G. Kim: *Metall. Trans.*, **21A**, 1681 (1990)
- [6] E. S. Lee and Y. G. Kim: *Acta Metall. Mater.*, **38**, 1669 (1990)
- [7] 田淵、丸川、佐藤: *日本金属学会誌*, 61 (1997) 印刷中
- [8] J. Hino, C. Tomizuka and C. Wert: *Acta Metall.*, **5**, 41 (1957)
- [9] W. A. Johnson and R. F. Mehl: *Trans. Am. Inst. Min. Engrs*, **135**, 415 (1939)
- [10] J. B. Austin and R. L. Rickett: *Trans. Am. Inst. Min. Engrs*, **135**, 396 (1939)
- [11] C. Wert: *J. Appl. Phys.*, **20**, 943 (1949)
- [12] K. Takezawa and S. Sato: *Trans. JIM*, **29**, 894 (1988)
- [13] Z. Nishiyama, J. Kakinoki and S. Kajiwara: *J. Phys. Soc. Japan*, **20**, 1192 (1965)
- [14] S. Kajiwara: *J. Phys. Soc. Japan*, **22**, 795 (1967)
- [15] M. Andrade, M. Chandrasekaran and L. Delaey: *Acta Metall.*, **32**, 1809 (1984)
- [16] J. P. Hirth and J. Lothe: *Theory of Dislocations*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 562 (1982)
- [17] S. Kajiwara: *J. Phys. Soc. Japan*, **30**, 768 (1971)
- [18] S. Kajiwara: *Trans. JIM*, **17**, 435 (1976)
- [19] S. Kajiwara: *Trans. JIM*, **17**, 447 (1976)
- [20] F. C. Lovey: *Acta Metall.*, **35**, 1103 (1987)

## 第4章 バイナイト変態過程の合金組成依存

### 4-1 緒言

第2章、第3章では合金組成を1種に固定したバイナイト変態、およびそれに続く平衡 $\alpha$ 相への変態を調べたが、この章ではさらに合金組成を変化させた場合についての変態速度および生成相組織などを調べる。用いた合金は3元系であるので、組成変化にはかなりの自由度があるが、ここではマルテンサイト変態温度 ( $M_s$ 点) が系統的に変わるように一連の合金組成を選ぶことにする。これはバイナイト変態とマルテンサイト変態の類似性に基づく選択である。すなわち、第2章で明らかにしたように、バイナイト変態はマルテンサイト変態と同じように格子の剪断変形を伴うものであるから、マルテンサイト変態の起こりやすい合金ではバイナイト変態も起こりやすいのではないかと予想される。このような予想に基づいて、本章では試料の組成、特に $M_s$ 点の違いによるバイナイト変態過程の違いを調べることを目的とした。なお、Cu-Zn-Al合金では第1章の(1.1)式のように合金組成と $M_s$ 点との関係が経験式として与えられている[1]。

バイナイト変態過程の組成依存を電気抵抗測定によって調べた研究は過去にLeeとKim [2]によって行われている。しかし、彼らは $\beta$ 単相の下限温度の違いに注目し、室温より高い同程度の $M_s$ 点を持つ試料を用いて変態過程の組成依存を調べており、本章の研究とは主旨が異なる。このほか組成依存性に注目した研究としては、光学顕微鏡観察によって変態潜伏時間、析出したバイナイトのサイズ、発生密度などを調べた例があり[3,4]、 $M_s$ 点が高い試料では潜伏時間が短く、サイズが小さく、また発生密度が高くなることが報告されている。しかし、変態過程の $M_s$ 点による違いを詳細に調べた例はない。

本章では価電子濃度が一定で $M_s$ 点の異なる様々な組成のCu-Zn-Al合金についてバイナイト変態進行過程、およびバイナイトから平衡 $\alpha$ 相への変態過程をこれまで同様電気抵抗測定により追跡し、試料の $M_s$ 点の違いがそれぞれの変態過程にどのように

反映されるかについて調べた結果について述べる。さらに、これに関連して時効前の繰り返しマルテンサイト変態がベイナイト変態過程に及ぼす影響についても調べたので、これについても報告する。[5]

## 4-2 実験方法

実験には、Table 4.1に示した価電子濃度が一定 ( $e/a=1.41$ ) でMs点の異なる6種類の組成を持つCu-Zn-Al、およびCu-Zn合金を用いた。ここで価電子濃度はCuが1価、Znが2価、Alが3価であるとして計算している。

Table 4.1 各試料の組成 (at%) とMs点

Alloy	Cu	Zn	Al	Ms (K)
A	65.0	28.9	6.1	292
B	64.7	29.6	5.7	263
C	64.0	31.0	5.0	238
D	63.0	33.0	4.0	189
E	62.0	35.0	3.0	147
F	59.0	41.0	—	< 77

純度99.99%のCu、Zn、Alを所定の組成になるよう秤量し、1/3気圧Ar雰囲気中の石英管に封入した。これをCu-Zn-Al合金の場合には1443Kで1.5h溶解し、1143Kで1.5h凝固、均質化を行った後、室温の水中に焼き入れて約30gのインゴットを得た。Cu-Zn合金の場合はZnの急激な気化による石英管の破裂を防ぐため、まず1193Kで1h保持した後1443Kで12h溶解し、1143Kで3h凝固および均質化を行った。偏析を防ぐため、このようにして得られた約30gのインゴットを2つ合わせて上記と同じ条件で溶解、均質化、焼き入れを計2回行い、最終的に約60gのインゴットを得た。これらのインゴットを熱間鍛造、および熱間圧延により、厚さ約0.3~0.35mmの薄板とした。また、Table 4.1に示した各試料のMs点は電気抵抗測定により調べた。なお、合金Fは液体窒素温度でもマルテンサイト変態を起こさなかった。

上記の手順で得られた板状合金から電気抵抗測定用として約3mm×50mmの試料を

切り出した。これを1123Kで5min均質化し、室温の水中に焼き入れることにより $\beta_1$ 単相化した。試料の厚さは硝酸処理により最終的に約0.2mmとした。電気抵抗測定のためこの試料に電流、電圧端子として、4本のCu線をスポット溶接した。変態を進行させるための恒温時効には493K以下の場合にはシリコンオイルバス、それ以上の温度域では硝酸カリウム/亜硝酸カルシウム (1:1) ソルトバスを用い、測定回路に接続した試料をオイルまたは溶解塩に直接浸した。電気抵抗率はこの時効処理を行いながら同時に測定した (詳細は2-2-2を参照)。また、時効前の繰り返しマルテンサイト変態がその後のベイナイト変態過程に及ぼす影響を調べるため、合金C ( $M_s=238K$ ) を上記の手順で $\beta_1$ 単相化した後、液体窒素と室温のメタノール (約295K) に交互に浸しマルテンサイト変態、および母相への逆変態を繰り返した試料を用意した。この試料についても上記と同様の恒温時効および電気抵抗測定を行った。

光学顕微鏡による組織観察には電気抵抗測定とは別な試料を用いた。板状合金から約4mm×25mmの試料を切り出し、抵抗測定用試料と同様に $\beta_1$ 単相化した。この試料を所定の温度、時間で時効処理をした後、室温の水中に焼き入れた。これを過飽和リン酸クロム酸混合液で電解研磨を行い観察面を平滑にした後、腐食液に数秒浸して化学腐食したものを光学顕微鏡で観察した。なお、用いた腐食液の組成は塩化第2鉄5g、塩酸15ml、水60mlである。

### 4-3 実験結果

#### 4-3-1 電気抵抗測定

##### 4-3-1-1 低温域 (443~493K) でのベイナイト変態過程

ここでは443~493Kの比較的低温域での各合金のベイナイト変態過程を電気抵抗測定によって調べた結果について述べる。これまでの実験結果で示した (Fig. 2.4, 3.1(a)) ように、時効によりベイナイトが析出するとその析出量に対応して試料の電気抵抗値は増加する。これまで同様、電気抵抗率の変化量を次式で変態進行の割合 $y$ に規格化した。

$$y(t) = \frac{\rho(t) - \rho_s}{\rho_m - \rho_s} \quad (4.1)$$

ここに、 $\rho(t)$ は時効時間 $t$ での電気抵抗率、 $\rho_s$ 、 $\rho_m$ はそれぞれ電気抵抗率の初期値、増加の飽和値である。Fig. 4.1(a)~(e)は合金A~Eそれぞれについて時効時間に対して $y$ をプロットしたものであり、時間軸は対数をとっている。Ms点が高い試料ほどデータのばらつきが大きくなっているが、これは後で述べるようにMs点が高いものほど $(\rho_m - \rho_s)$ が少なくなるため、規格化後にばらつきが相対的に大きくなるためである。合金Fについては、この理由によりばらつきが非常に大きく、変態曲線を求めるのが困難であったため473Kでの測定のみを行った。これまでの結果と同様に、いずれの組成でもベイナイト変態は時効温度が高くなるほど著しく変態速度が大きくなった。しかし、これらの図のように時間軸を対数にとると同一試料では時効温度によらず変態曲線はほぼ同じ形となった。

Fig. 4.2は時効温度463Kおよび473Kでの各合金のベイナイト変態の変態曲線をまとめたものである。同一温度での変態曲線の形を比べると合金B~Eはほぼ同じ形をしているが、合金Aの曲線は成長段階の $y$ がほぼ直線的に増加する部分の傾きが他とは明らかに異なっている。合金AはMs点が292Kと室温に近く、時効前の焼き入れや水洗時にマルテンサイト変態、逆変態を繰り返して起こしており、これがその後のベイナイト変態過程に何らかの影響を及ぼしたものと考えられる（後の4-3-1-3でこの影響について詳しく調べた結果を述べる）。したがって、合金Aの結果は他とは直接比較することはできない。他の合金についてはこのような履歴はなく、これらの結果を比較すると、Ms点が高い組成の試料ほど変態曲線は短時間側にある。473Kの結果には参考のため合金Fの結果もプロットしてあるが、Ms点の最も低いこの合金ではばらつきが大きいものの最も長時間側に来ている。今回調べた他の時効温度の場合でも全く同じ結果が得られた。この実験結果を試料のMs点に注目してまとめれば、Ms点の高い試料ほどベイナイト変態速度が大きいとすることができる。

次に電気抵抗率の変化量そのものに注目する。Fig. 4.3は時効時間に対して電気抵抗率の増加量を初期値で割った変化率をプロットしたものであり、(a)は合金Cにおけ

る時効温度による違い、(b)は時効温度473Kでの合金組成による違いを比較したものである。(a)に示したように、同じ組成の試料では時効温度が高くなるほど変化率は小さくなった。この傾向は第2章、第3章において423~573Kの広範囲の時効温度にわたって既に見られたものであり、他の組成の合金についても同様の結果が得られている。また、(b)に示したように時効温度が同じ場合、Ms点の低い試料ほど変化率は小さくなった。他の時効温度の場合でも同様の傾向が見られた。Table 4.2に各組成、各時効温度での電気抵抗率の初期値  $\rho_s$ 、飽和値  $\rho_m$ 、変化率  $(\rho_m - \rho_s)/\rho_s$  を示す。このような各合金、条件での電気抵抗率の変化量の違いについては、後の4-4-3で考察する。

#### 4-3-1-2 高温域 (533K以上) でのベイナイト変態とベイナイトから平衡 $\alpha$ 相への変態過程

第3章では、ベイナイトの析出による電気抵抗の増加が飽和した後、ベイナイトから平衡 $\alpha$ 相への変態過程に対応して試料の電気抵抗値が減少することを示した。ここでは533K以上の高温域での各合金のベイナイト変態およびベイナイトから平衡 $\alpha$ 相への変態過程を電気抵抗測定によって調べた結果について述べる。

Fig. 4.4は合金B、Eの時効温度が533と573Kでの測定結果で、時効時間に対して電気抵抗率の変化をプロットしたものである。この図の縦軸は1目盛を $2 \times 10^{-9} \Omega m$ にとってあり、各曲線を見やすくするために縦軸方向に移動してある。前段のベイナイト変態、および後段のベイナイトから平衡 $\alpha$ 相への変態はともに、時効温度上昇により変態速度が著しく増大した。この点はこれまでの第2章、第3章の結果と同様である。次に、それぞれの過程に対する電気抵抗値の変化量に注目する。前段のベイナイト変態に対しては低温域での傾向と同様に、時効温度が高くなるほど、またMs点が低くなるほど飽和までの増加量が減少した。一方、後段の平衡 $\alpha$ 相への変態過程に対応する減少量は同一試料では時効温度による系統的な違いは見られなかったが、Ms点が低い試料ほど少なくなった。

Fig. 4.5は合金Cについて533~723Kと広い温度域にわたって測定を行った結果を

Table 4.2 低温域時効における電気抵抗の初期値  $\rho_s$ 、飽和値  $\rho_m$  と変化率  $(\rho_m - \rho_s) / \rho_s$ 。

Alloy	Temperature (K)	$\rho_s (10^{-7} \Omega m)$	$\rho_m (10^{-7} \Omega m)$	$(\rho_m - \rho_s) / \rho_s$
A	443	1.0480	1.1810	0.1269
	453	1.0830	1.2150	0.1219
	463	1.0820	1.2010	0.1100
	473	1.1320	1.2500	0.1042
	483	1.1410	1.2490	0.0947
	493	1.1870	1.2930	0.0893
B	443	1.1000	1.2180	0.1073
	453	1.1370	1.2550	0.1038
	463	1.1680	1.2750	0.0916
	473	1.2000	1.3040	0.0867
	483	1.1830	1.2740	0.0769
	493	1.2410	1.3330	0.0741
C	443	1.0220	1.1170	0.0930
	453	1.1100	1.2020	0.0829
	463	1.0600	1.1430	0.0783
	473	1.1355	1.2155	0.0705
	483	1.1215	1.1977	0.0679
	493	1.1765	1.2445	0.0578
D	443	0.9850	1.0510	0.0670
	453	1.0070	1.0690	0.0616
	463	1.0190	1.0770	0.0569
	473	1.0520	1.1060	0.0513
	483	1.1040	1.1580	0.0489
	493	1.1175	1.1695	0.0465
E	443	0.9580	1.0020	0.0459
	453	0.9790	1.0220	0.0439
	463	0.9950	1.0360	0.0412
	473	1.0310	1.0680	0.0359
	483	1.0455	1.0815	0.0344
F	473	0.9815	0.9915	0.0102

まとめたものであり、時効時間に対して電気抵抗率の変化をプロットしたものがある。この図の縦軸は1目盛を $5 \times 10^{-9} \Omega m$ にとってあり、各曲線は見やすくなるよう縦軸方向に移動してある。前段のベイナイト変態による電気抵抗の増加は623Kまでは見ら

れるが673K以上では見られなかった。しかし、光学顕微鏡観察では、673Kで時効した試料には板状組織が成長した形態が見られ、この温度では平衡 $\alpha$ 相への変態がベイナイト変態を経由していると考えられる。673Kでベイナイトの析出を電気抵抗測定で検出できなかった原因としては、(1)測定装置の最短測定間隔の2s以内に変態が終了した、(2)後の4-3-3で考察するように高温になるとベイナイト析出により抵抗変化がない場合や、減少する場合がある、の2つの可能性がある。723Kで時効した試料は光学顕微鏡観察で673Kまでとは異なる組織が見られ、この温度ではベイナイトは析出せずに最初から平衡 $\alpha$ 相が析出したと思われる。このように高温になると上の(1)、(2)の可能性から、特に初期の変化があいまいになるため、電気抵抗測定の結果からだけではベイナイト変態を経由して平衡 $\alpha$ 相へ変態する場合と直接平衡 $\alpha$ 相へ変態する場合の区別は難しい。

Table 4.3に533K以上の高温域で行った測定について、Table 4.2と同様の電気抵抗率の初期値、最大値（増加飽和値）、増加の変化率のほか、最小値 $\rho_f$ と減少の変化量を初期値で割った変化率 $(\rho_m - \rho_f) / \rho_s$ を示す。なお、合金C、Dの673、723Kについては増加が見られなかったので初期値を $\rho_m$ とした。電気抵抗率の変化量の違いについては、後の4-4-3で考察する。

各合金での変態過程を比較するため、前段のベイナイト変態については低温域と同じ(4.1)式を、後段の平衡 $\alpha$ 相への変態過程については第3章で用いたものと同じ次式を用いて電気抵抗変化を規格化した。

$$y_2(t) = \frac{\rho(t) - \rho_f}{\rho_m - \rho_f} \quad (4.2)$$

Fig. 4.6は合金B～Eの時効温度533Kでの前段のベイナイト変態の変態曲線をまとめたものである。合金BとCの曲線の違いははっきりしないが、合金D、Eと $M_s$ 点が低くなるほど曲線は長時間側へ移動しており、低温域での結果と同じ組成依存性を示した。また、Fig. 4.7には合金Cについて533Kの変態曲線と前節での低温域のものを並べて示したが、この温度でも時間軸を対数にとると変態曲線は低温域でのもの

Table 4.3 高温域時効における電気抵抗率の初期値  $\rho_s$ 、最大値  $\rho_m$ 、増加率  $(\rho_m - \rho_s) / \rho_s$ 、  
最小値  $\rho_f$ 、減少率  $(\rho_m - \rho_f) / \rho_s$

Alloy	Temperature (K)	$\rho_s$ ( $10^{-7} \Omega m$ )	$\rho_m$ ( $10^{-7} \Omega m$ )	$(\rho_m - \rho_s) / \rho_s$	$\rho_f$ ( $10^{-7} \Omega m$ )	$(\rho_m - \rho_f) / \rho_s$
B	533	1.3420	1.4080	0.0492	1.2880	0.0894
	573	1.3480	1.3915	0.0323	1.2760	0.0857
C	533	1.2580	1.3110	0.0421	1.2050	0.0843
	573	1.3330	1.3740	0.0308	1.2620	0.0840
	623	1.4190	1.4357	0.0118	1.3175	0.0833
	673		1.5116		1.3850	0.0914
723			1.5851		1.4610	0.0849
	533	1.2980	1.3380	0.0308	1.2430	0.0732
D	573	1.2835	1.3100	0.0206	1.2180	0.0717
	623	1.4768	1.4896	0.0087	1.3870	0.0695
E	673		1.6599		1.5340	0.0821
	723		1.6514		1.5500	0.0654
E	533	1.1570	1.1835	0.0229	1.1010	0.0713
	573	1.2220	1.2425	0.0168	1.1600	0.0675

のとほぼ同じ形になった。合金C、D、Eでもこれと同様の結果が得られた。なお、時効温度573Kでは電気抵抗の増加量が少なく、(4.1)式により規格化するとばらつきが大きくなり以上のような比較ができなかった。

Fig. 4.8は後段のベイナイトから平衡 $\alpha$ 相への変態の変態曲線を時効温度ごとにまとめたものである。(a)の533K、(b)の573Kでは $M_s$ 点が一番高い合金Bが若干長時間側に来ているが、合金C、D、Eのものはほぼ同じ曲線となった。(c)の623K、673Kは合金C、Dのみの結果であるが、いずれの温度でもほぼ同じ曲線が得られた。このように、後段の平衡 $\alpha$ 相への変態過程は前段のベイナイト変態のような合金組成による顕著な違いは見られなかった。この点の変態機構を考える上で極めて重要な結果であろうと思われる。すなわち、前段のベイナイト変態では合金組成による自由エネルギーの差が重要であるのに対し、後段の $\alpha$ 相への変態では合金組成によらない共通の機構に支配されると考えられる。第3章で述べた積層欠陥のランダムな消滅による変態モデルは合金組成依存は無いと思われるので、ここでの実験結果と矛盾はなく妥当なものである。

#### 4-3-1-3 繰り返しマルテンサイト変態後のベイナイト変態過程

4-3-1-1では、時間軸を対数にとったとき合金Aのベイナイト変態の変態曲線の形が他のものとは異なり、その原因として時効前のマルテンサイト変態の影響が考えられることを指摘した。ここでは、このマルテンサイト変態の影響をさらに詳しく調べるために行った実験について述べる。試料として室温付近ではマルテンサイト変態を起こさない合金C ( $M_s=238K$ ) を用い、時効前にマルテンサイト変態および逆変態を繰り返した後にベイナイト変態を進行させた。このときの変態進行過程を通常の場合の結果 (Fig. 4.1 (C)) と比較した。

Fig. 4.9は10回マルテンサイト変態を繰り返した後のベイナイト変態の変態曲線である。4-3-1-1での結果と同様、時間軸を対数にとると時効温度によらずほぼ同じ形の変態曲線が得られた。Table 4.4に(4.1)式による規格化に用いた  $\rho_s$ 、 $\rho_m$  と飽和までの増加率を示す。電気抵抗の増加率は各時効温度で通常のベイナイト変態の場合の

Table 4.4 繰り返しマルテンサイト変態後のベイナイト変態における電気抵抗率の初期値、飽和値と変化率。473(20)は20回マルテンサイト変態後のものである。

Temperature (K)	$\rho_s$ ( $10^{-7} \Omega\text{m}$ )	$\rho_m$ ( $10^{-7} \Omega\text{m}$ )	$(\rho_m - \rho_s) / \rho_s$
443	1.1040	1.2050	0.0915
453	1.1340	1.2300	0.0847
463	1.1070	1.1930	0.0777
473	1.1350	1.2170	0.0722
483	1.1630	1.2400	0.0662
493	1.1715	1.2445	0.0623
473 (20)	1.1310	1.2120	0.0716

の (Table 4.2参照) とほぼ同じであり、同様の温度依存性を示した。

Fig. 4.10に時効温度443、473Kでの繰り返しマルテンサイト変態後と通常の場合のベイナイト変態曲線の比較を示す。(a)は時効温度が443、473Kのもので、時間軸を対数にとってある。いずれの温度でも時効前にマルテンサイト変態を繰り返すと、その後のベイナイト変態の変態潜伏時間は減少した。また、変態曲線は直線的増加部分の傾きが小さくなった。(b)はこのうち443Kのものを時間軸を線形にとってプロットし直したものである。この図で両者の最大勾配を比較するとほとんど差がなく、つまり成長速度には差がないことがわかった。したがって、繰り返しマルテンサイト変態の効果は主にベイナイト変態の潜伏時間を短くすることにあると言える。他の時効温度の場合についてもこれらと同じ結果が得られた。また、(a)には473Kについて時効前に20回マルテンサイト変態させた場合の結果も示したが、10回の場合からの変化は少なかった。

Fig. 4.10 (a)に見られた時効前のマルテンサイト変態の有無による変態曲線の形の違いは、Fig. 4.2に見られた合金Aの曲線とその他の合金での曲線の違いによく似ている。そこで、合金Aの変態曲線と合金Cでのマルテンサイト変態後の変態曲線を比較すると、両者はFig. 4.11に示したようにほぼ同じ形の曲線であった。したがって、4-3-1-1で指摘したように、合金Aについて得られた変態曲線はベイナイト変態前のマルテンサイト変態によって変化したものであったと言える。

以上の結果から、時効前の繰り返しマルテンサイト変態はその後のベイナイト変態の変態曲線を変化させるが、それは変態潜伏時間の短縮によるものであり、成長速度に変化はないと結論できる。この変態潜伏時間短縮の原因については後節で考察する。



Fig. 1. Fraction of bainite transformed vs. aging time for specimens aged at 500°C for various times before transformation. The aging times are: (○) 10 min, (●) 100 min, (△) 1000 min, (□) 10000 min.

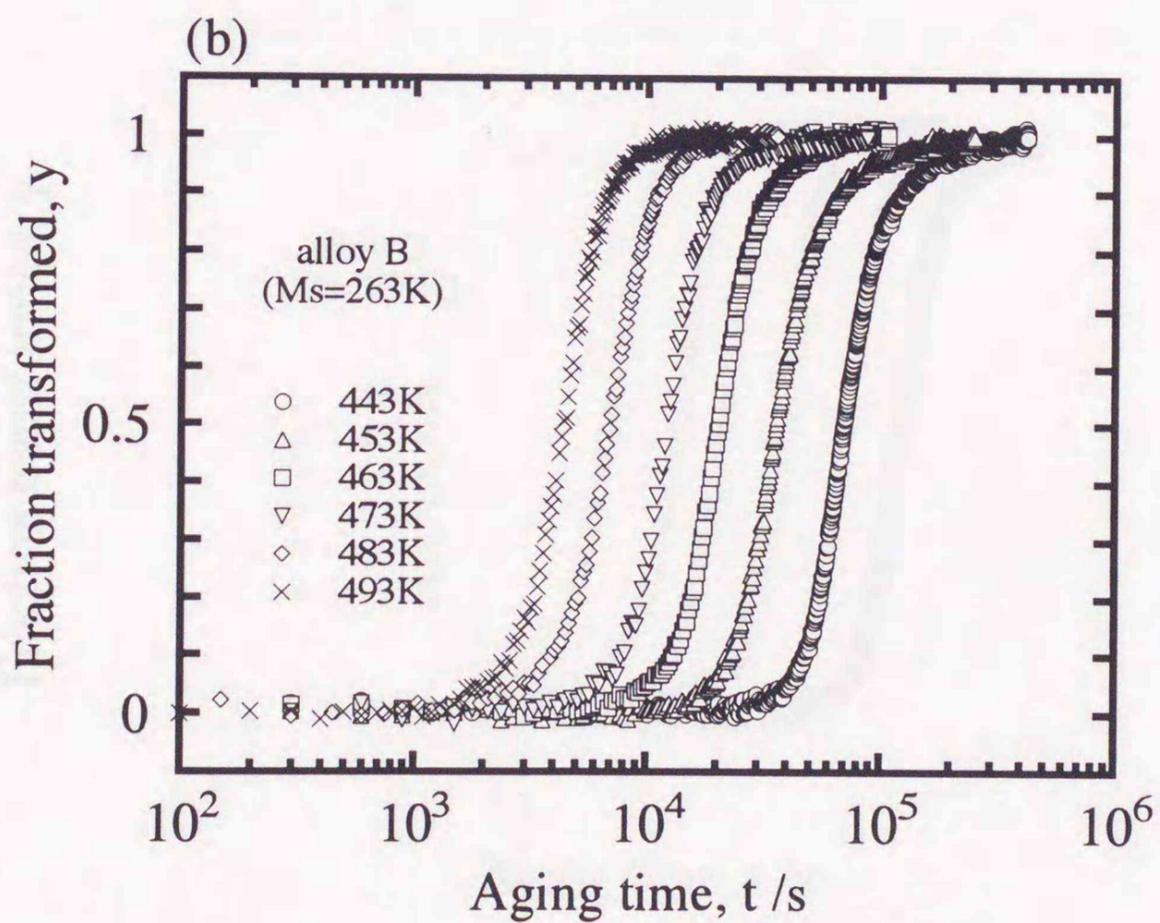
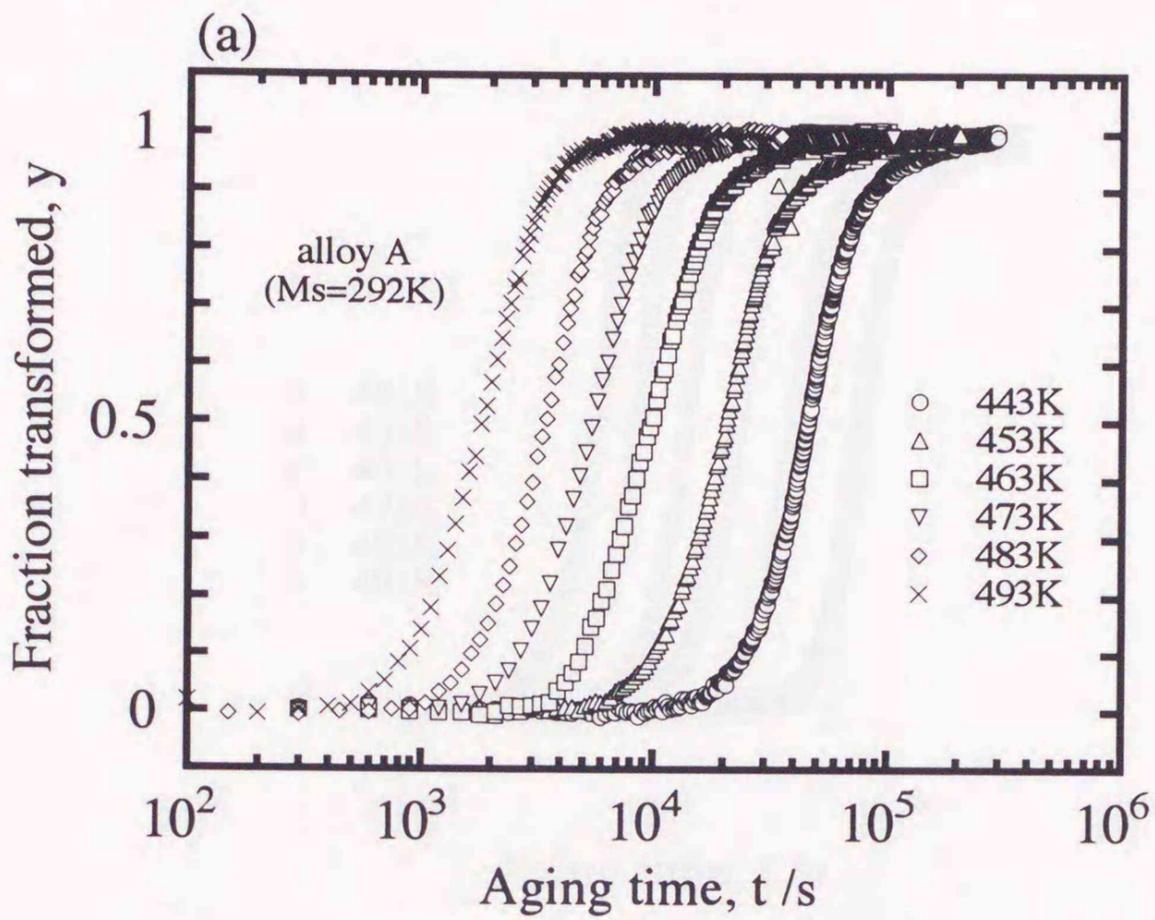


Fig. 4.1 各合金、各時効温度でのベイナイト変態に対応する規格化された電気抵抗率変化。(a)合金A、(b)合金B、(c)合金C、(d)合金D、(e)合金E。

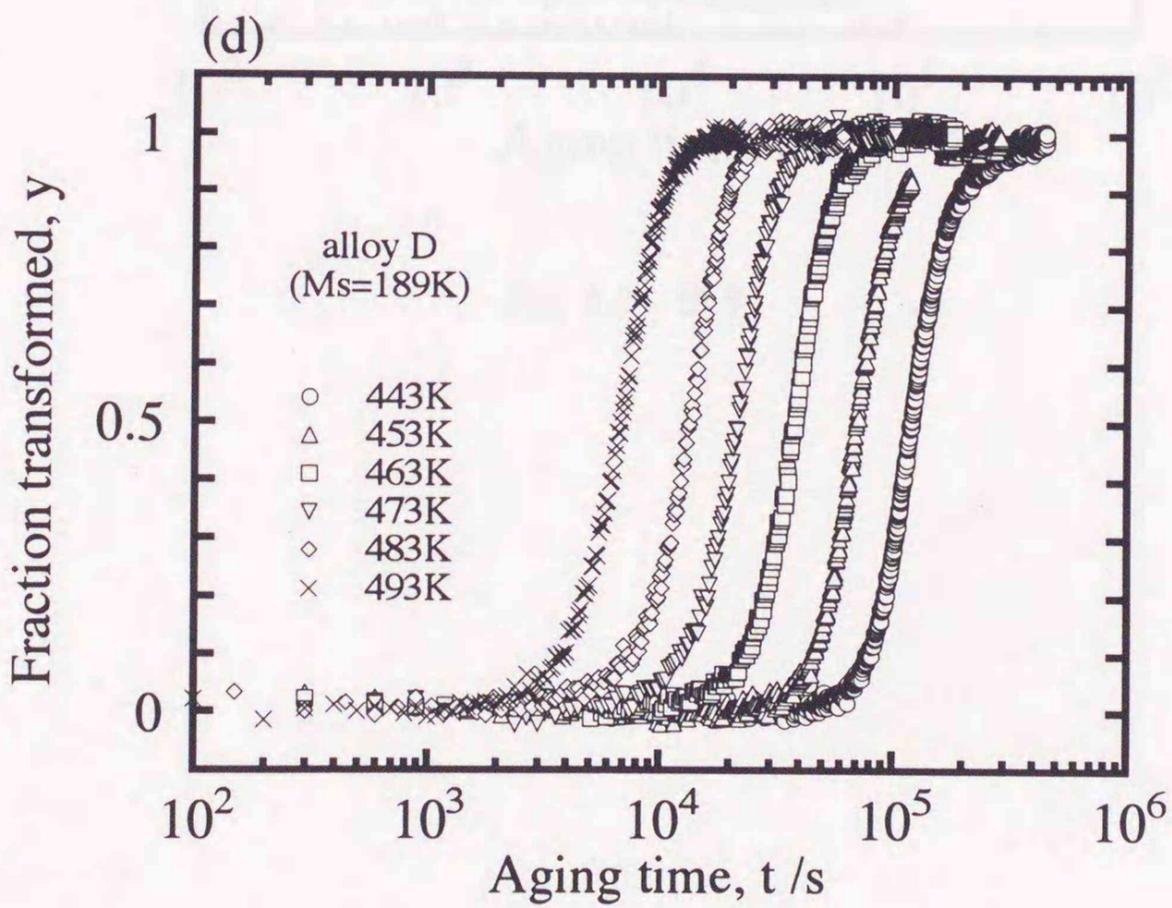
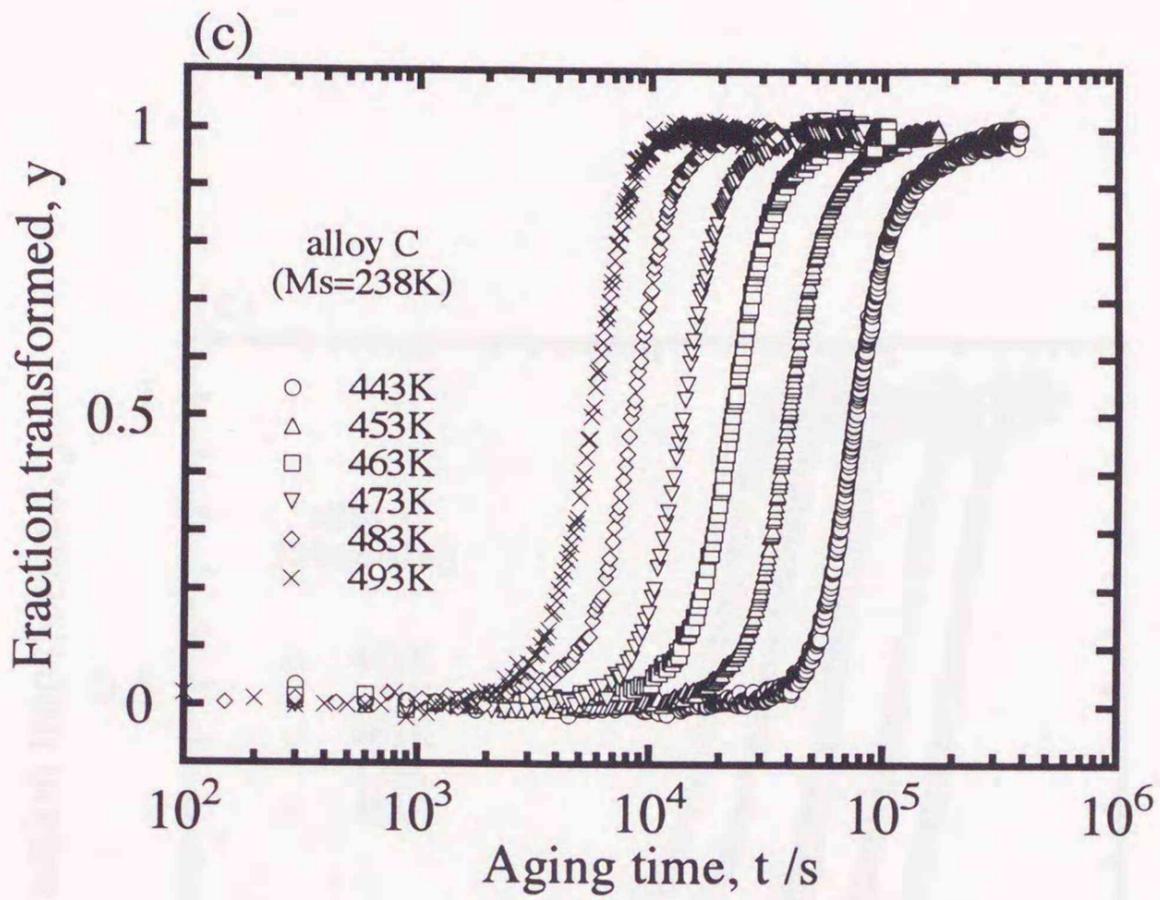


Fig. 4.1 続き

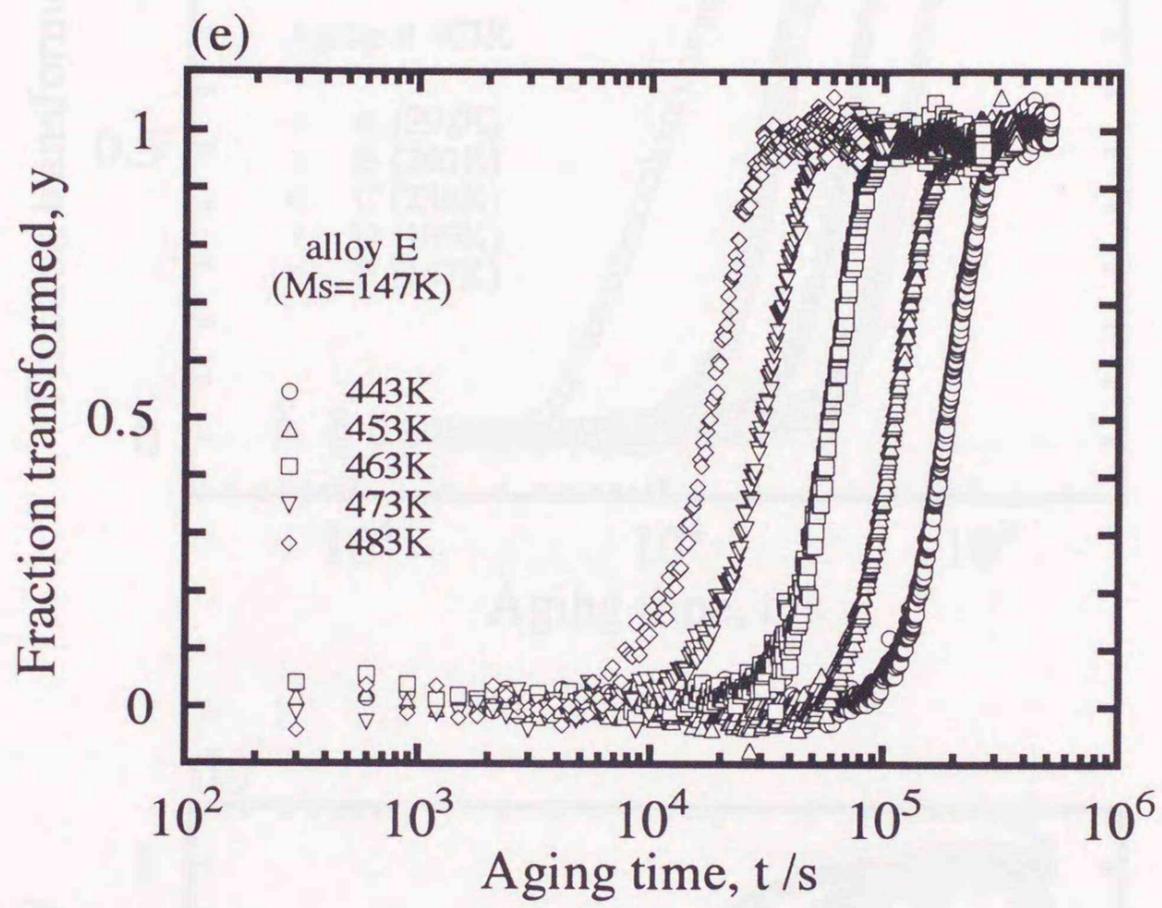


Fig. 4.2 続き

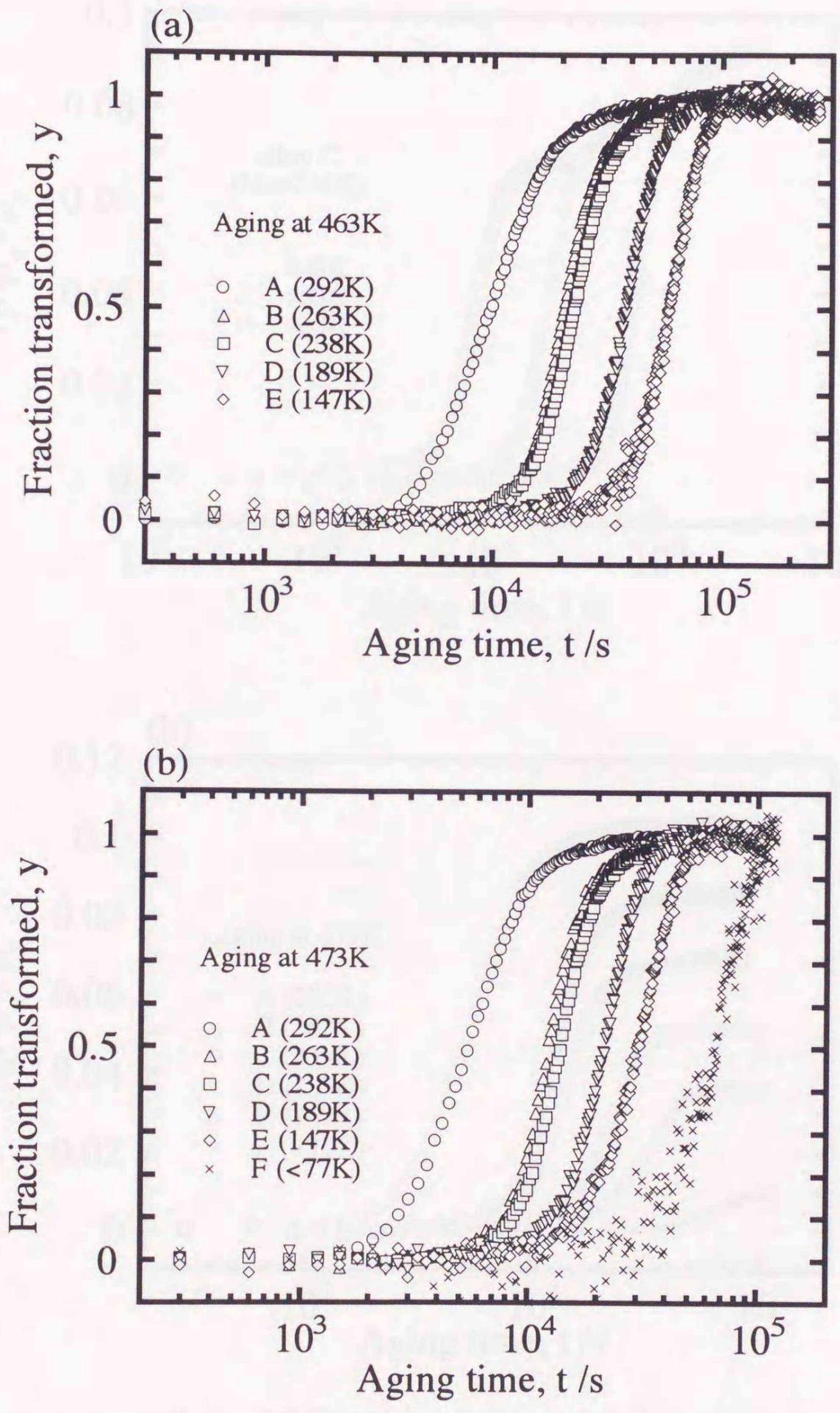


Fig. 4.2 同一時効温度での各合金のベイナイト変態の変態曲線の比較、括弧内の数字は各合金のMs点を示す。時効温度は(a)463K、(b)473K。

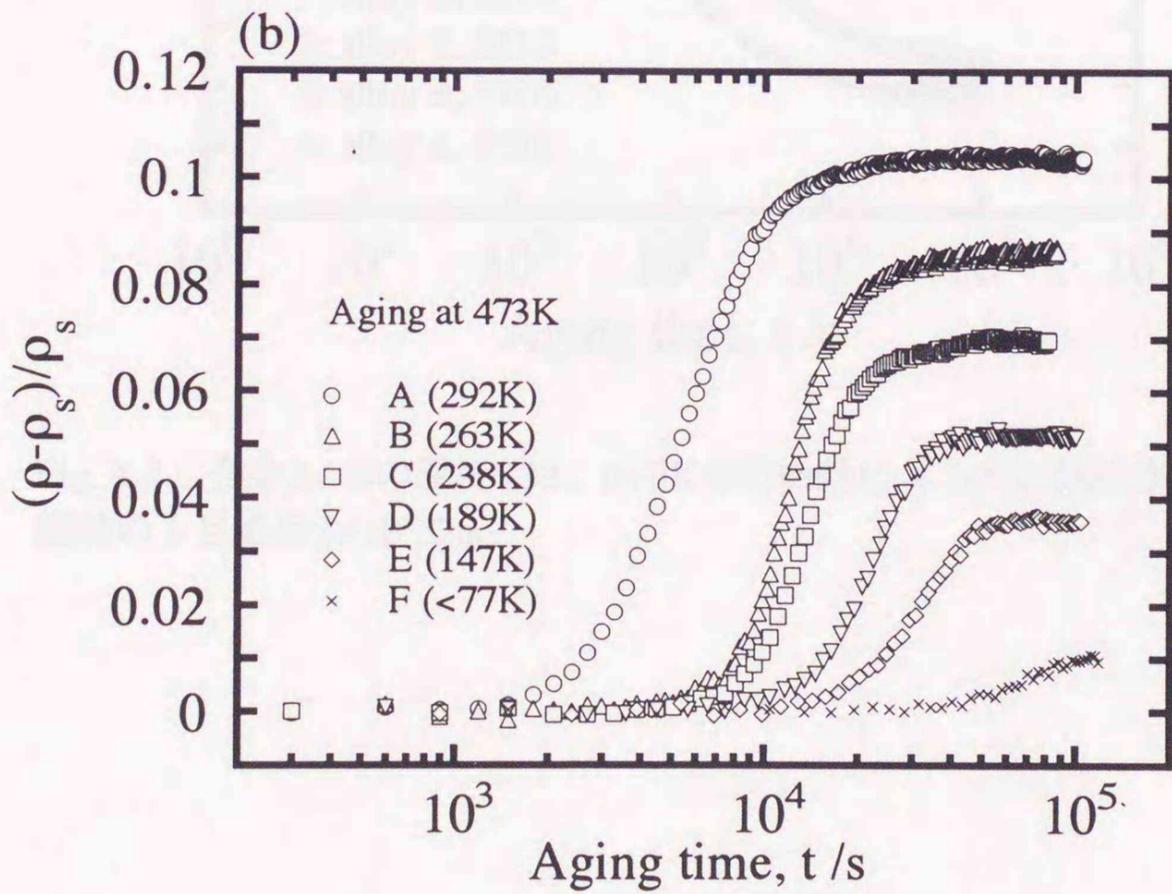
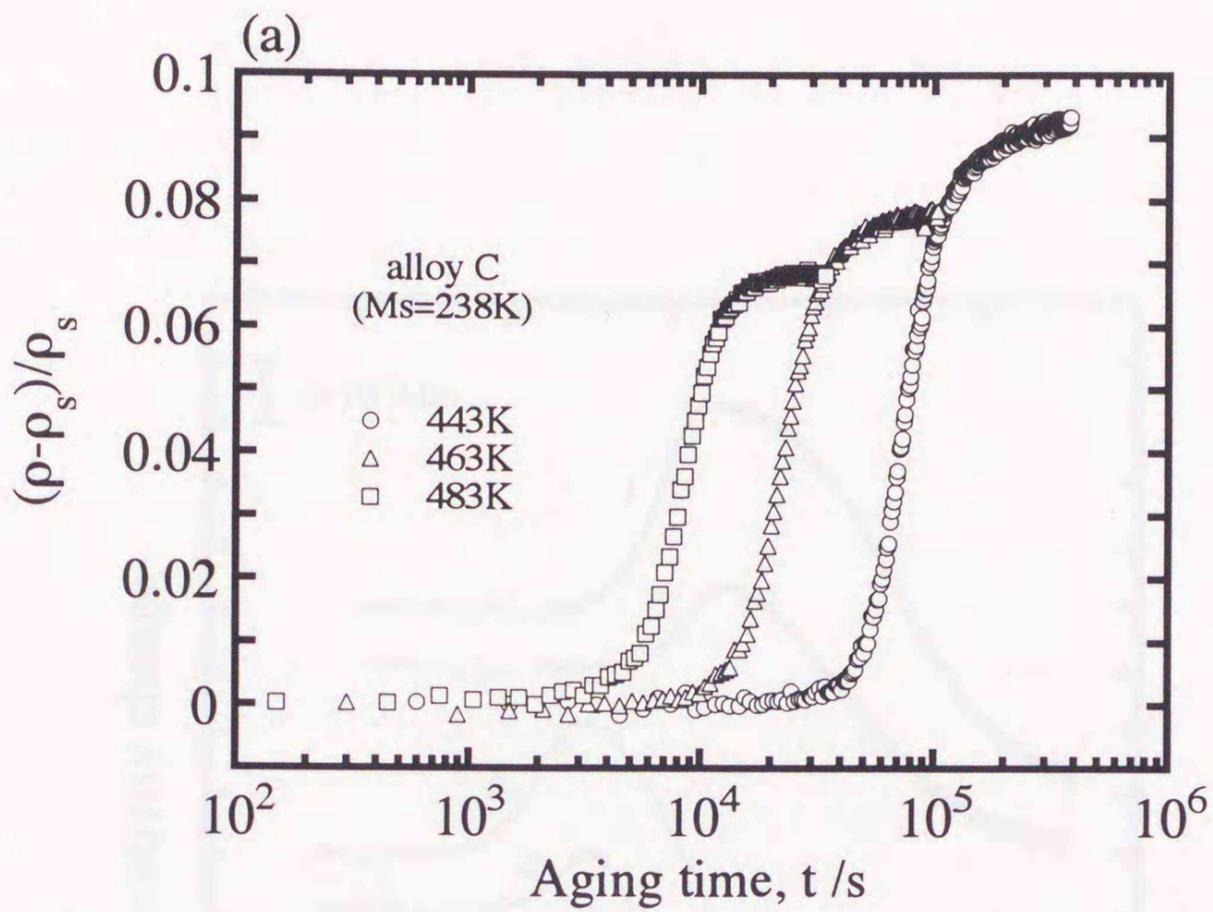


Fig. 4.3 ベイナイト変態に対応する電気抵抗変化率の比較。(a)合金Cでの時効温度による比較、(b)時効温度473Kでの合金組成による比較、括弧内の数字は $M_s$ 点を示す。

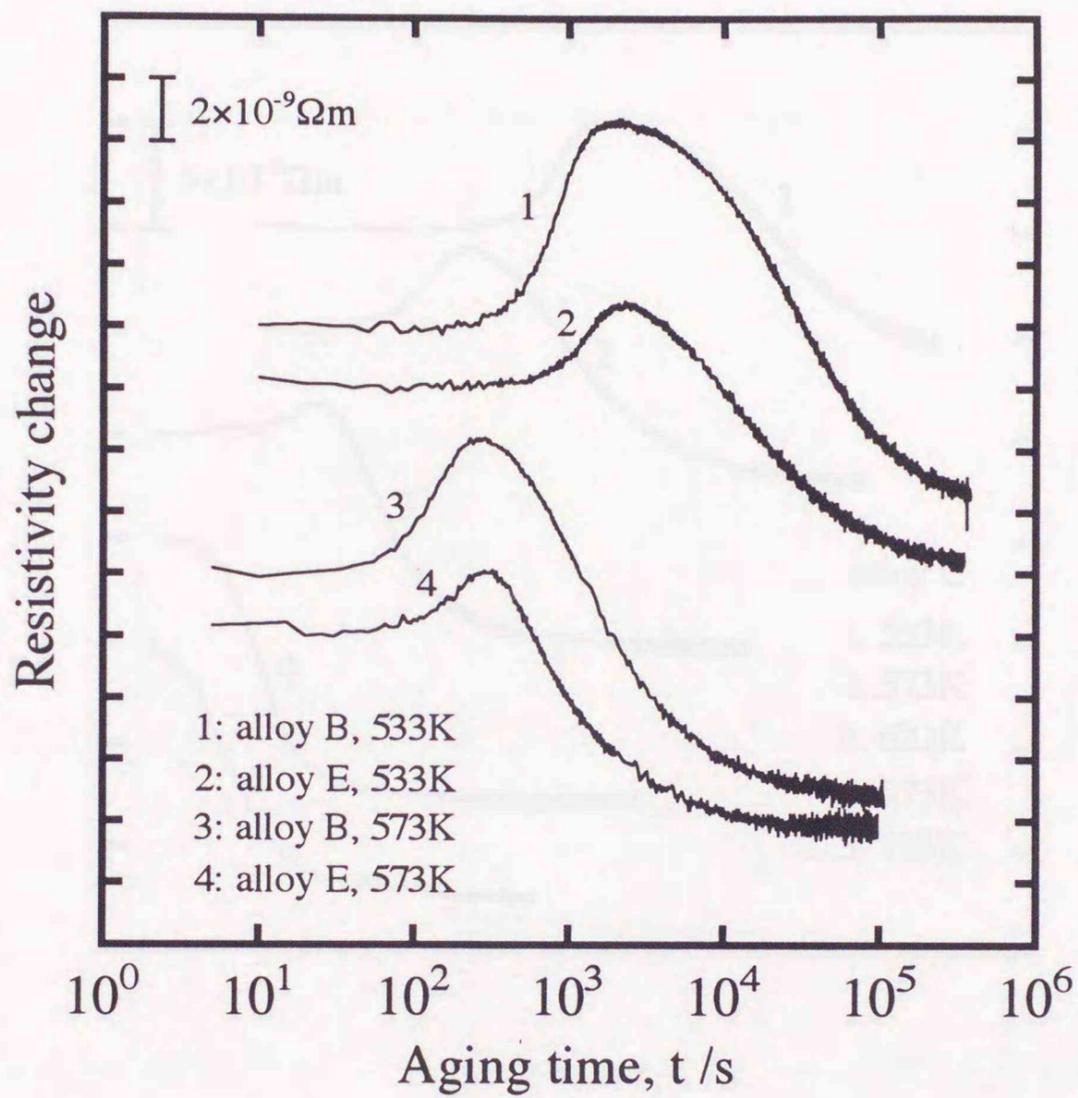


Fig. 4.4 合金B、Eの温度533、573Kでの時効による電気抵抗率変化。  
縦軸の1目盛は $2 \times 10^{-9} \Omega m$ 。

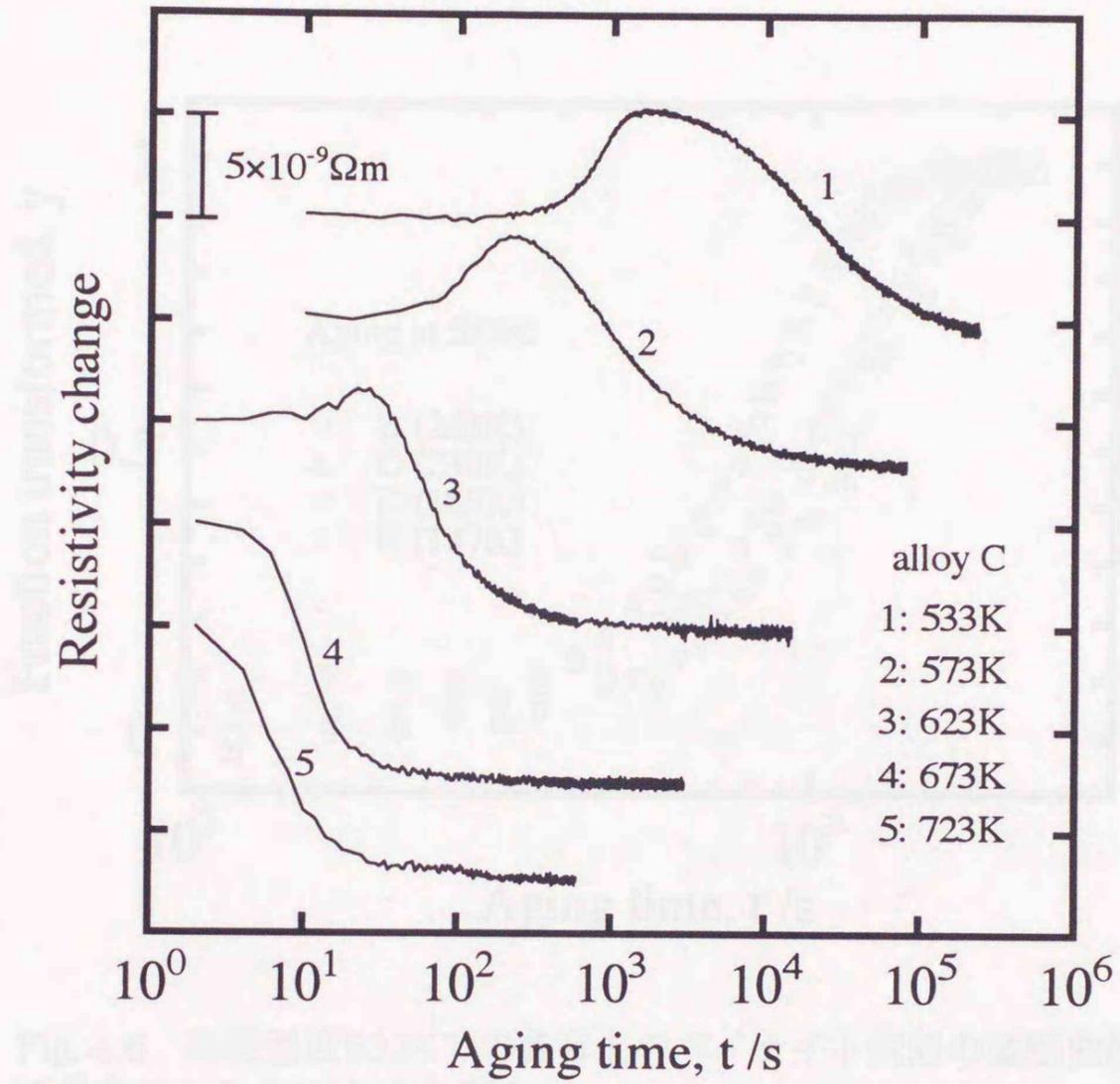


Fig. 4.5 合金Cの温度533~723Kでの時効による電気抵抗率変化。  
縦軸の1目盛は $5 \times 10^{-9} \Omega \text{m}$ 。

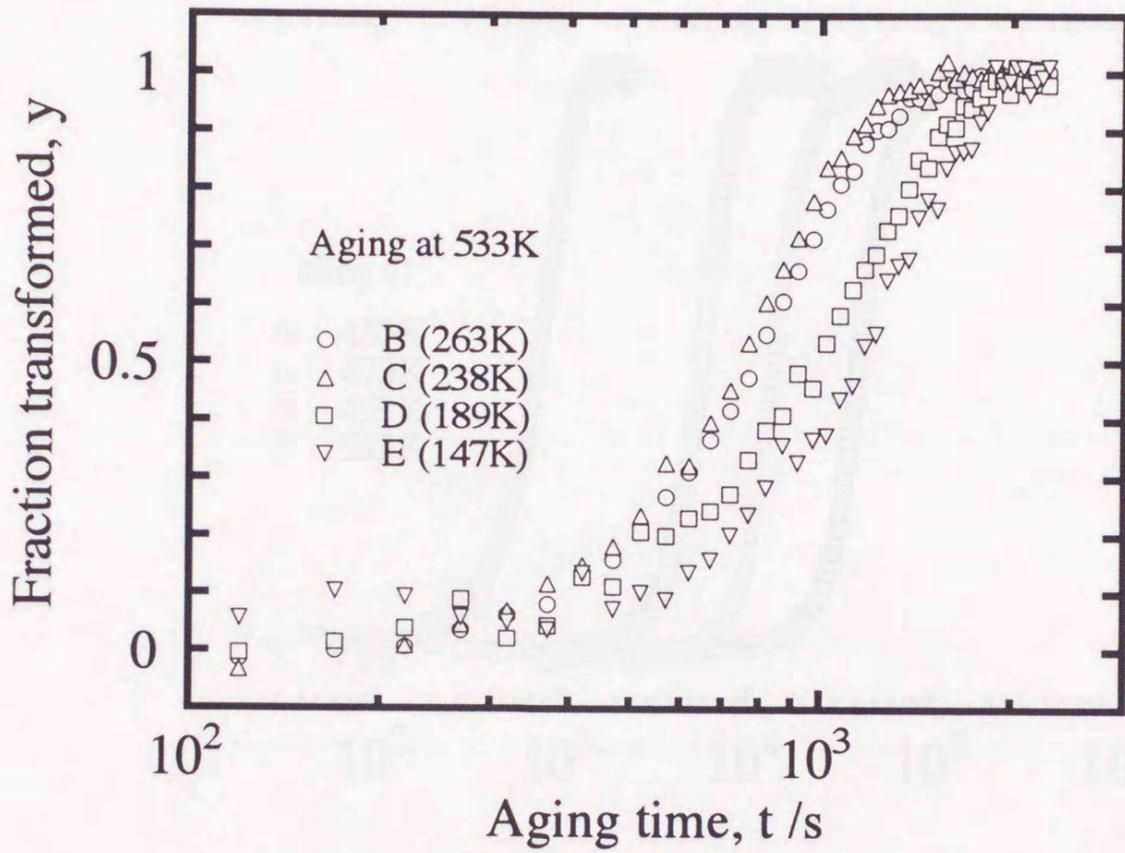


Fig. 4.6 時効温度533Kでの各合金のベイナイト変態の変態曲線。括弧内は各合金のMs点を示す。

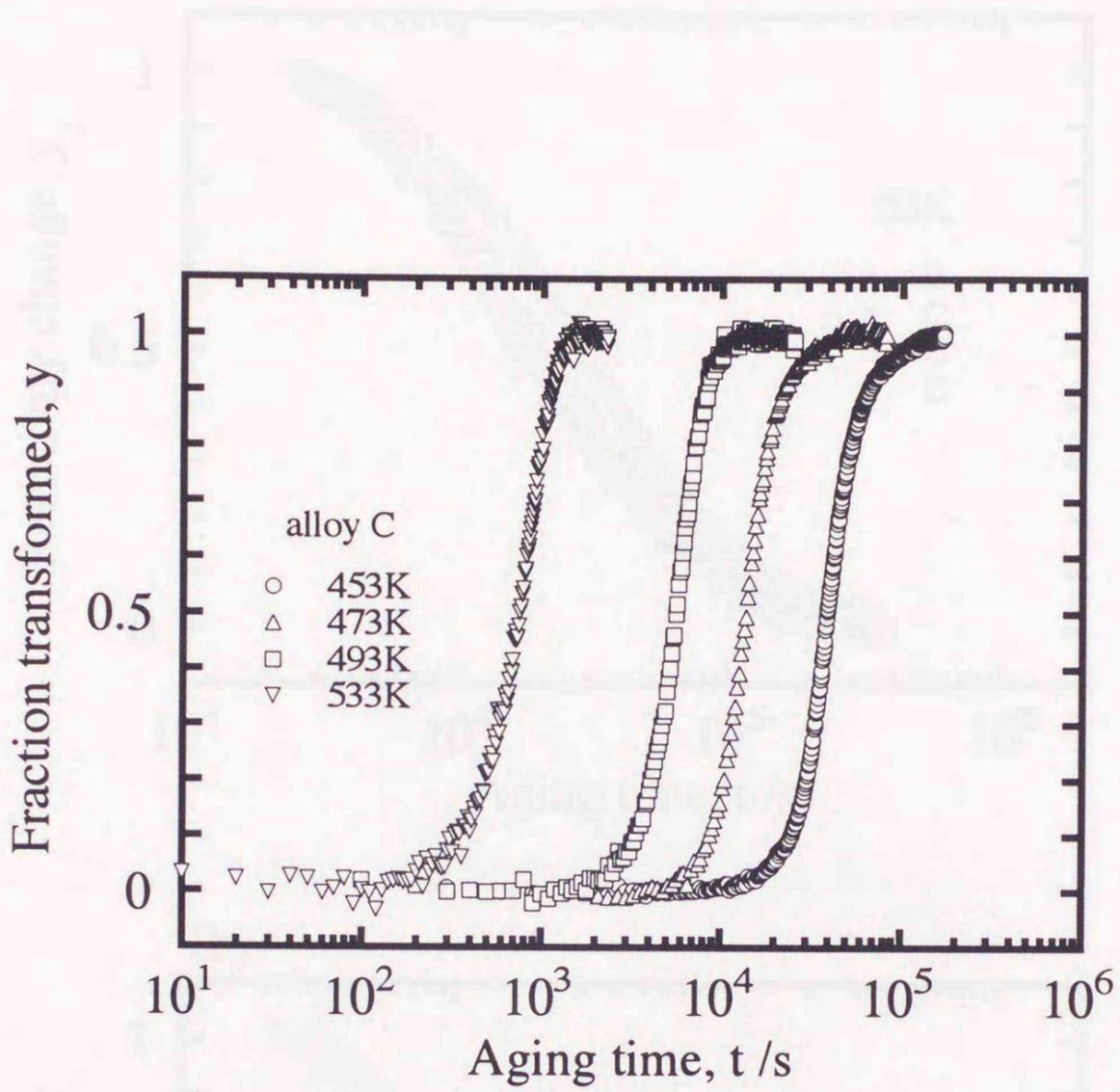


Fig. 4.7 合金Cのベイナイト変態曲線。時効温度533Kのものと低温域(493K以下)のものとの比較。

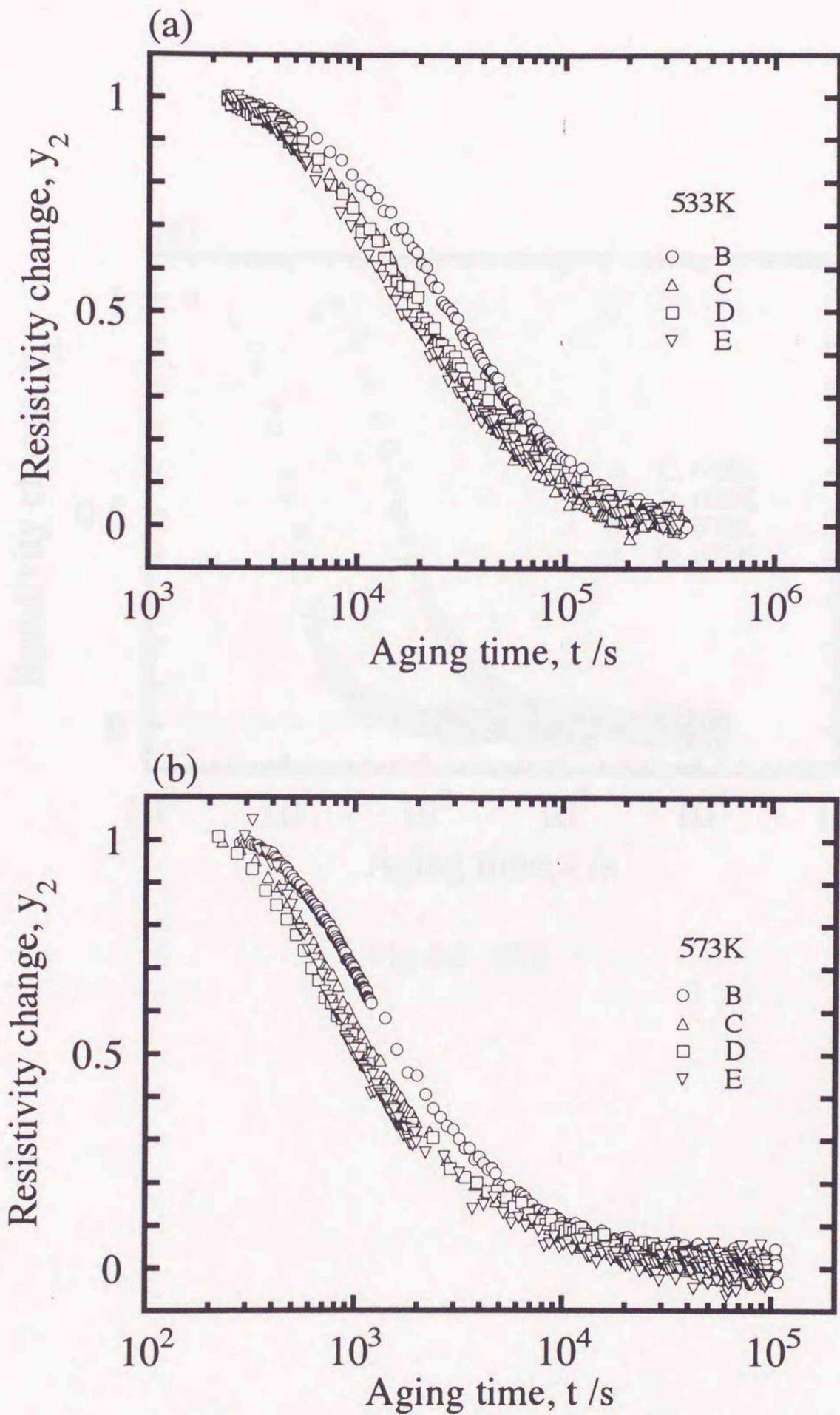


Fig. 4.8 各合金のベイナイトから平衡 $\alpha$ 相への変態の変態曲線。  
時効温度は(a)533K、(b)573K、(c)623Kと673K。

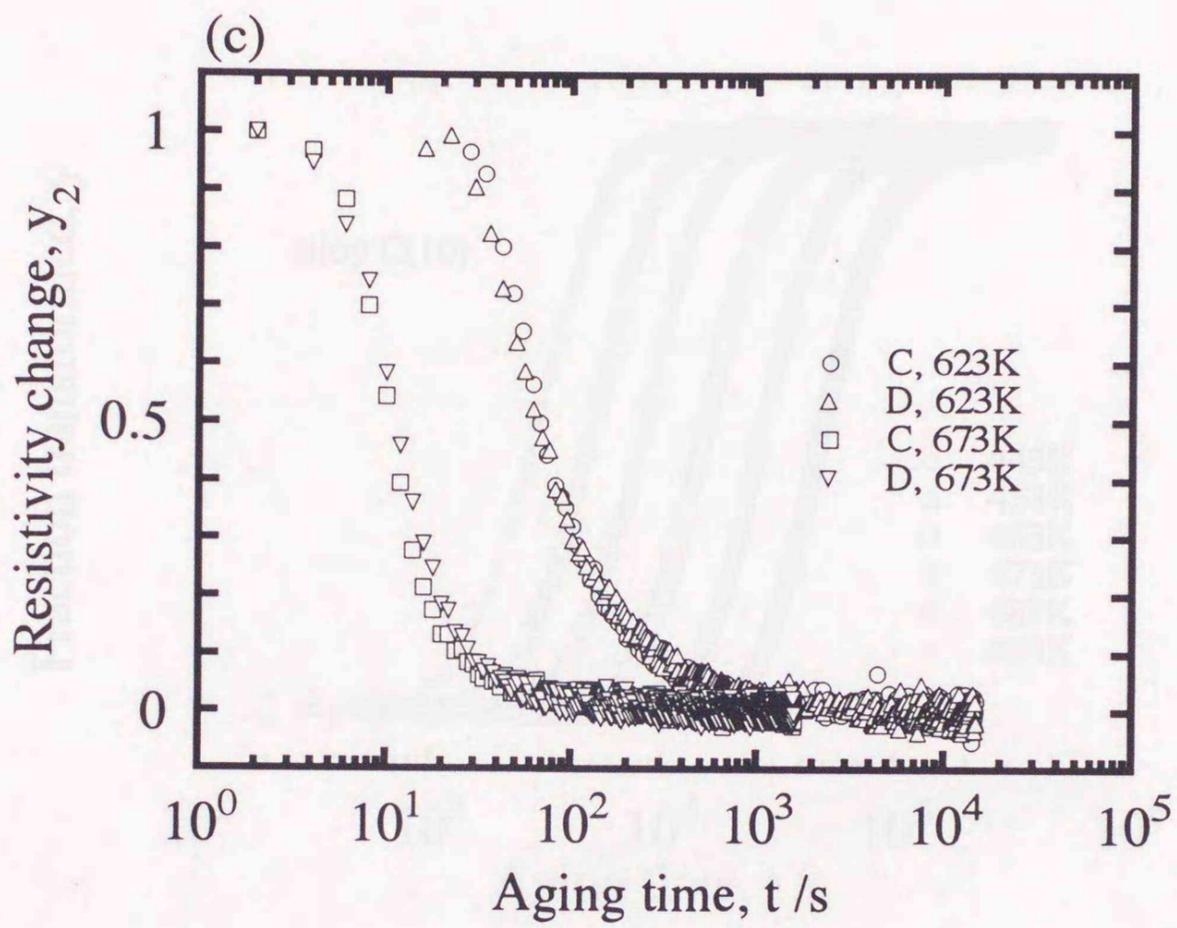


Fig. 4.8 続き

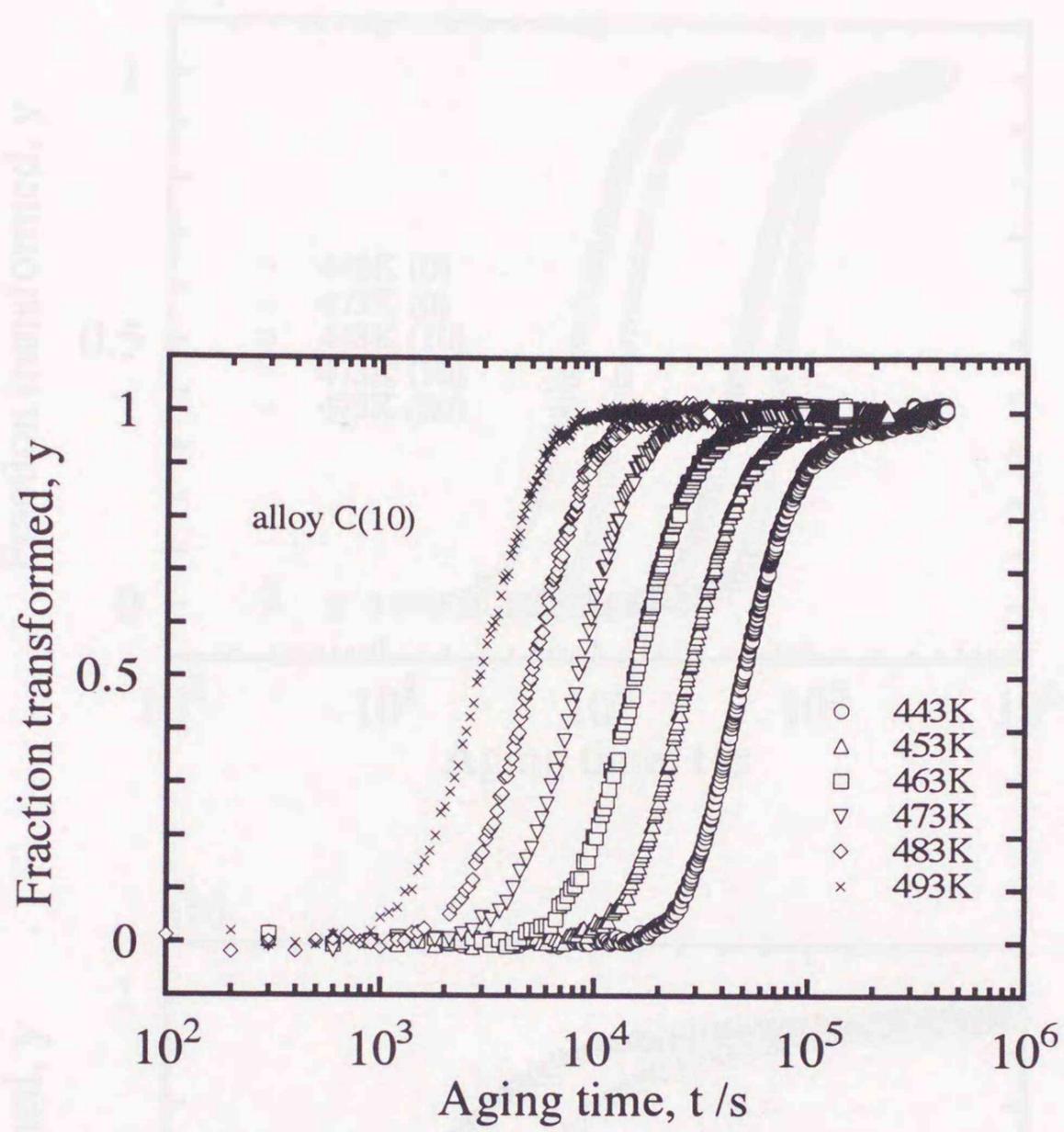


Fig. 4.9 時効前に10回マルテンサイト変態を繰り返した後のベイナイト変態の変態曲線（合金C）。各曲線に対する時効温度は記入のとおり。

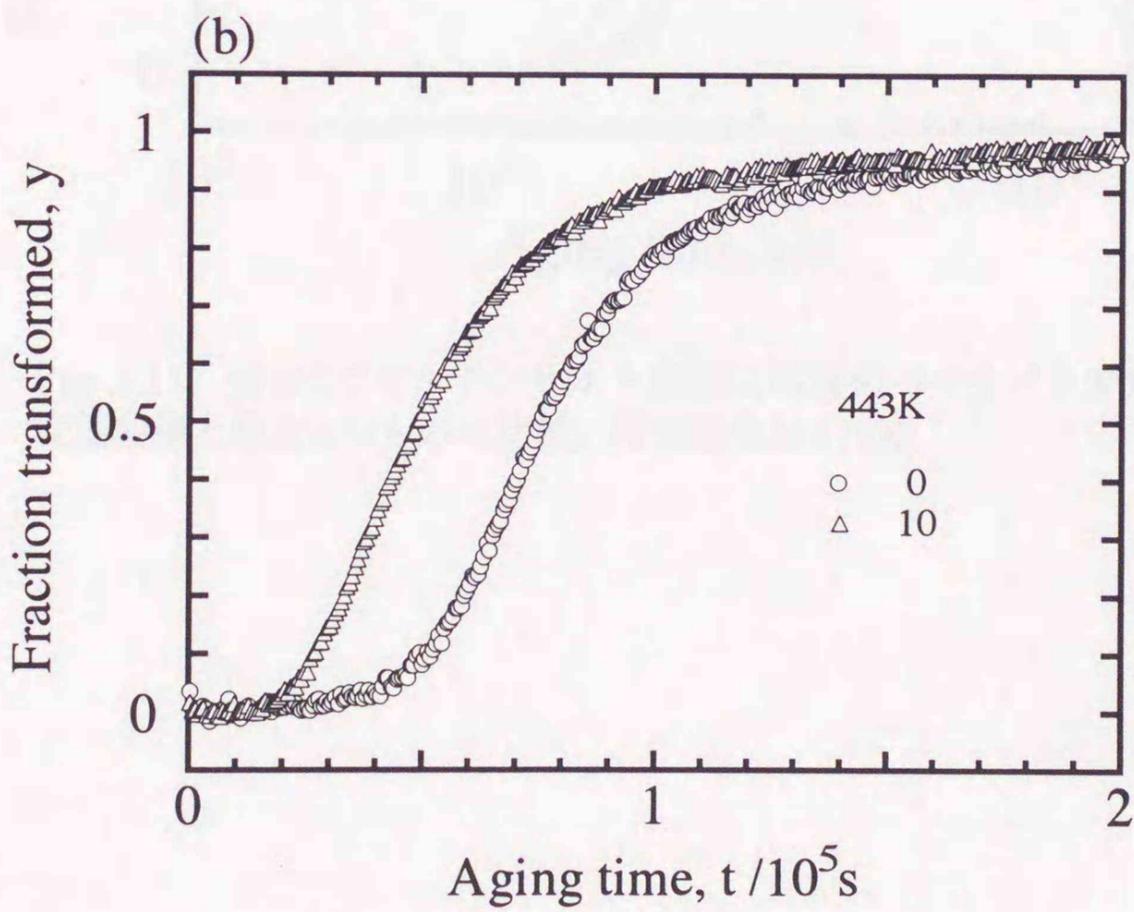
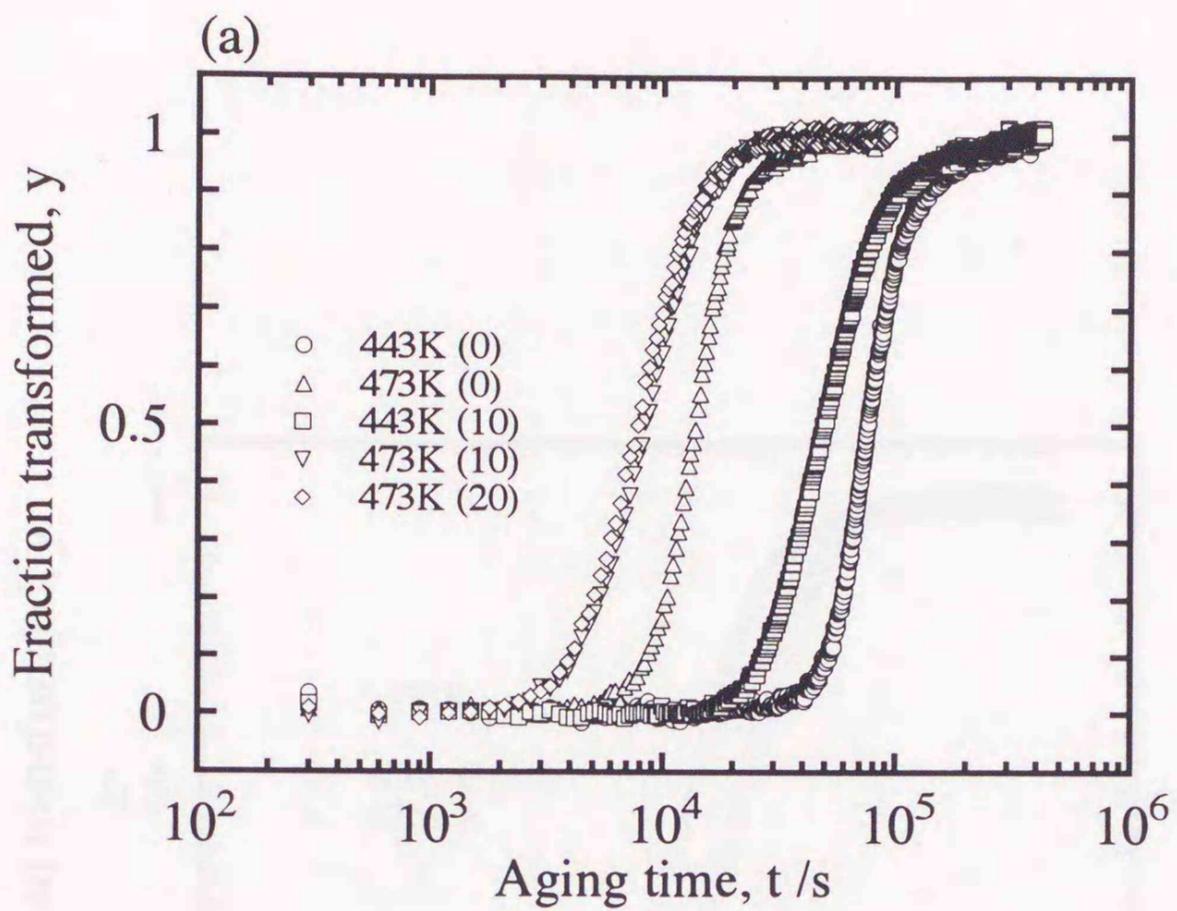


Fig. 4.10 繰り返しマルテンサイト変態後と通常のベイナイト変態の比較 (合金C)。(a)時効温度443K、473K、時間軸は対数スケール。括弧内数字はマルテンサイト変態の繰り返し回数を示す。(b)時間軸は線形、時効温度443Kでの0回と10回の比較。

4-2-1. 変態曲線の比較

マルテンサイト変態の速度は、合金組成、温度、変態温度との差などに大きく影響を受ける。合金組成の影響は、変態温度に依存する。変態温度が低い合金ほど、変態速度は速くなる。また、変態温度との差が大きいほど、変態速度は速くなる。変態速度は、変態温度との差の関数として表すことができる。変態速度は、変態温度との差の関数として表すことができる。変態速度は、変態温度との差の関数として表すことができる。

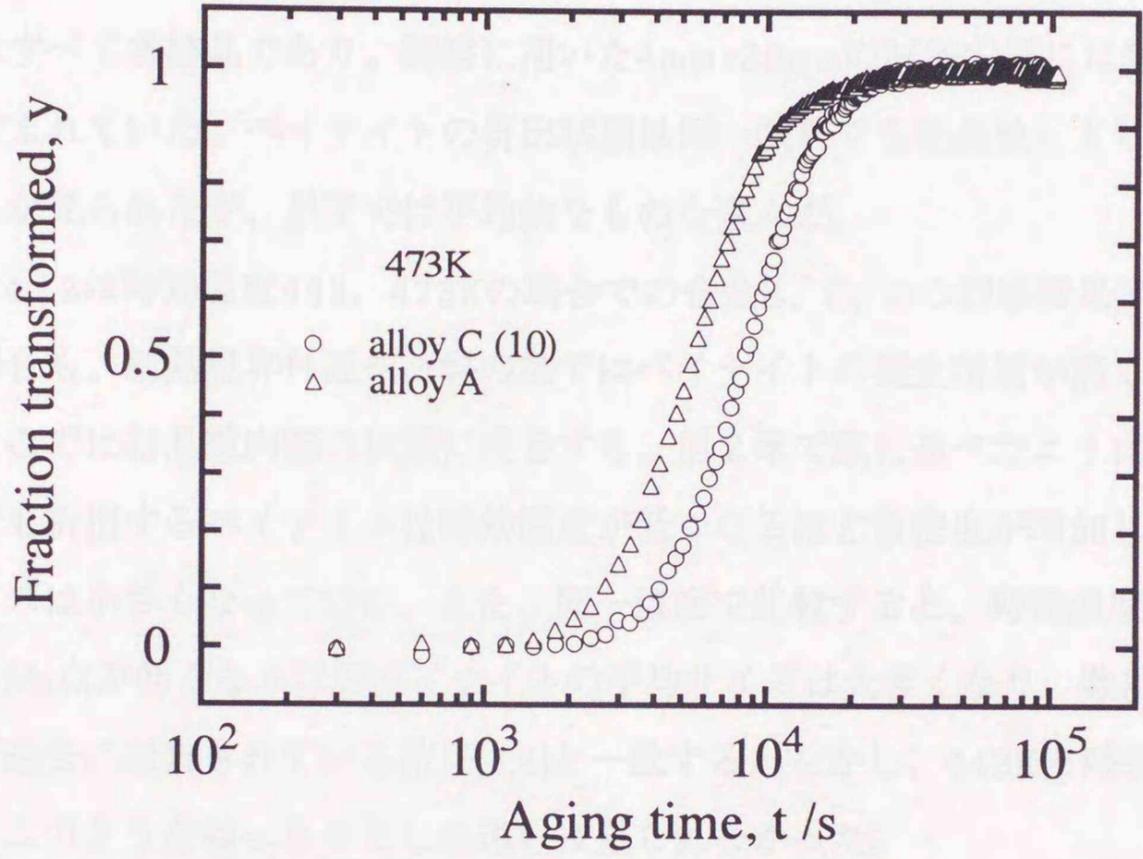


Fig. 4.11 合金Cでマルテンサイト変態10回後のベイナイト変態の変態曲線と合金Aのものとの比較。時効温度は473K。

#### 4-3-2 光学顕微鏡観察

時効温度や合金組成、また、時効前のマルテンサイト変態の有無によるベイナイトの析出状態の違いを調べるため、光学顕微鏡による組織観察を行った。各合金、各時効温度について電気抵抗測定によって得られた変態曲線から変態進行の割合が $y=0.2$ に達する時間を求め、その時点まで時効を行った試料を観察した。今回用いた試料はすべて多結晶であり、観察に用いた4mm×20mmの試料内部には数10個の結晶粒が含まれていた。ベイナイトの析出状態は同一試料でも結晶粒によりかなりのばらつきが見られたが、以下では平均的なものを選んだ。

Fig. 4.12は時効温度443、473Kの場合での合金B、C、Dの観察結果である。いずれの場合も、結晶粒界付近や試料の端ではベイナイトの発生密度が高くなっていたが、ここでは結晶粒内部の状態に注目する。第2章で既に述べたように、いずれの合金でも析出するベイナイトは時効温度が低くなるほど数密度が増加し、また、平均サイズは小さくなっていた。また、同一温度で比較すると、時効温度が473Kでは試料の $M_s$ 点が低くなるほどベイナイトの平均サイズは大きくなり、数は減少した。これは過去に報告されている結果[3,4]と一致する。しかし、443Kと時効温度が低くなるとこのようなはっきりとした違いは見られなかった。

Fig. 4.13は時効温度473Kでの合金Aと時効前にマルテンサイト変態を10回繰り返した合金Cの観察結果である。変態曲線の場合同様、これらの試料ではFig. 4.13に示した通常のベイナイト変態の場合とは明らかに析出の様子が異なっている。Fig. 4.13では結晶粒内部ではほぼ均質にベイナイトが発生している様子が見られたが、時効前にマルテンサイト変態を起こした試料ではベイナイトが密集して発生している部分と全く析出のない部分の違いが目立った。さらに、これらの試料では(b)のようにベイナイトの発生場所がある方位に並んでいる部分や、(d)のように粒界から三角形に密集して析出している部分が見られた。これらの観察結果から、時効前にマルテンサイト変態を繰り返すと、その後のベイナイトの析出過程において結晶粒内部での不均質核生成が顕著になるといえる。このような不均質分布をもたらす原因として、マルテンサイト変態で転位が導入されることが考えられる。これについ

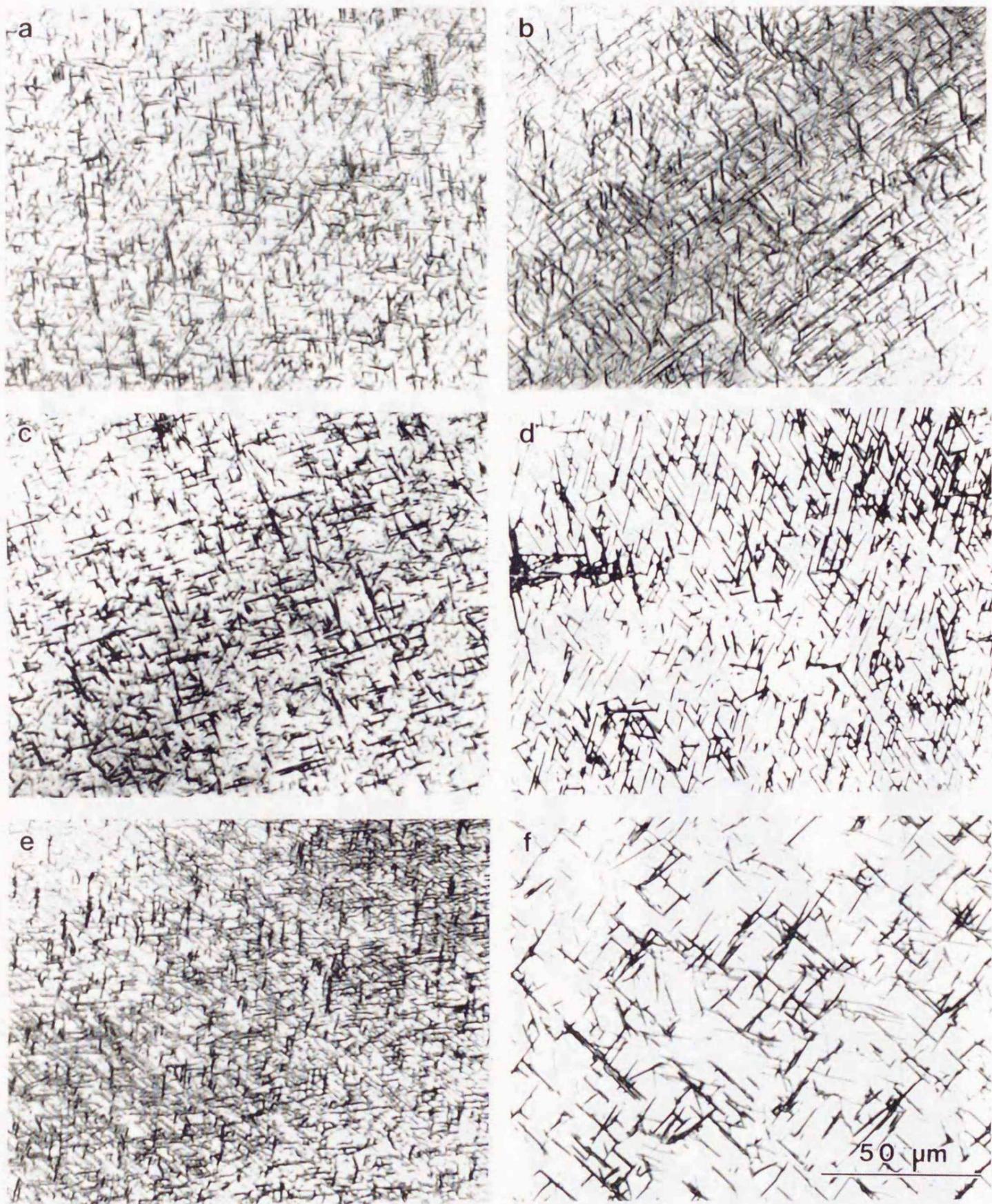


Fig. 4.12 母相中に析出したベイナイトの光学顕微鏡写真。いずれも変態進行が約20%の時点のものである。合金B(a)443K、 $5.6 \times 10^4$ s、(b)473K、 $9.5 \times 10^3$ s、合金C(c)443K、 $6.0 \times 10^4$ s、(d)473K、 $9.0 \times 10^3$ s、合金D(e)443K、 $9.3 \times 10^4$ s、(f)473K、 $1.6 \times 10^4$ s。

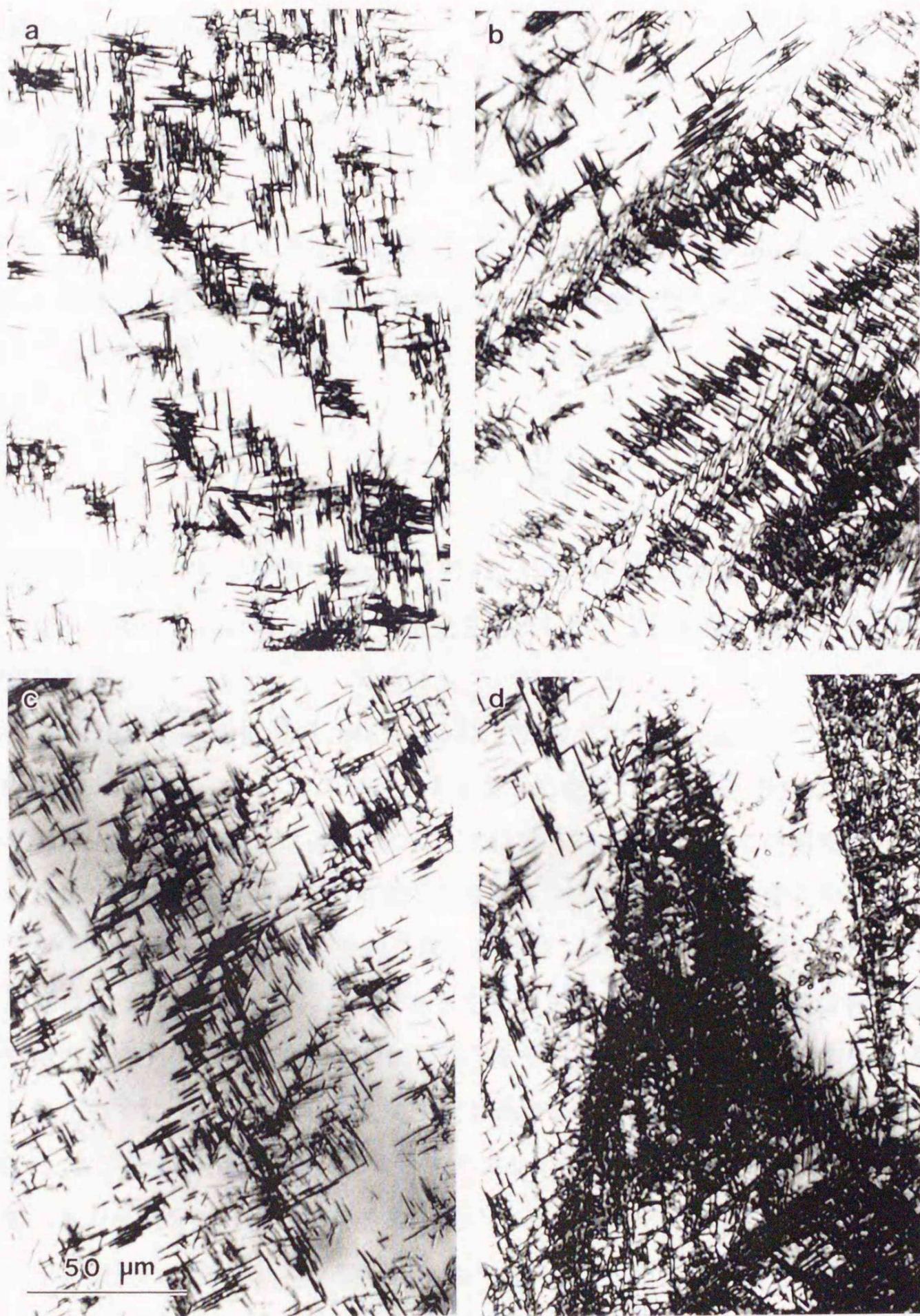


Fig. 4.13 繰り返しマルテンサイト変態後のベイナイトの析出。  
(a)および(b)合金A、473K、 $3.4 \times 10^3$ s、(c)および(d)合金C、10回  
マルテンサイト変態後473K、 $5.3 \times 10^3$ s。

ては後の4-4-4でさらに検討する。

## 4-4 考察

### 4-4-1 活性化エネルギー

第2、3章で述べたベイナイト変態、およびベイナイトから平衡 $\alpha$ 相への変態速度の著しい温度依存性は本章の実験結果でもすべての合金で見られた。これらの結果についても2-4-1、3-4-1と同様に、次のアレニウス型の式

$$\frac{1}{t_y} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4.3)$$

が成立するとしてアレニウスプロットを行い、得られた直線の傾きから活性化エネルギー $Q$ を求めた。ここに、 $t_y$ は $y$ で指定されるレベルまで変態が到達するのに要する時間である。

Fig. 4.14(a)は合金Cの低温域(443~493K)でのベイナイト変態について $y=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ でのアレニウスプロットをまとめたものである。各点はよく直線に乗っており、それらの傾きは $y$ の値によらずほぼ一定であった。この組成でも2-4-1で述べたように $Q$ は $y$ の値によって変化しないことがわかる。他の合金や合金Cで時効前に10回マルテンサイト変態を繰り返したもの(以下、これを合金C(10)と呼ぶ)でも同様に $Q$ は $y$ によらずほぼ一定であった。つまり、ベイナイト変態は合金組成や時効前のマルテンサイト変態の有無に関わらず、変態初期の核生成段階から成長段階にわたって単一の熱活性化過程に支配されていると言える。Fig. 4.14(b)は合金A~E、および合金C(10)の $y=0.5$ についてのアレニウスプロットをまとめたものである。得られた直線がほぼ同じ傾きを持っていることから分かるように、各合金でのベイナイト変態の活性化エネルギーはTable 4.5に示すようにほぼ同じ値であった。また、これらは2-4-1で得られた値ともよく一致した。したがって、ベイナイト変態の速度は合金組成により異なったが、その温度依存性は変化しないといえる。2-4-1で既に述べたように、今回得られたベイナイト変態の活性化エネルギーは $\beta_1$ 母相で

Table 4.5 各合金のベイナイト変態の活性化エネルギー。  
括弧内の数値は最終桁の誤差を示す。

Alloy	( $\times 10^5$ J/mol)					
	A	B	C	D	E	C (M10)
$Q$	1.15 (11)	1.00 (4)	0.95 (7)	1.03 (8)	1.06 (11)	1.03 (3)

の溶質原子拡散の活性化エネルギーに近い値である。これはベイナイト変態の速度が母相の拡散に支配されていることを示している。

Fig. 4.15は合金B~Eの高温域 (533~623K) でのベイナイトから平衡 $\alpha$ 相への変態についてのアレニウスプロット ( $y_2=0.5$ ) である。合金C、Dについては3点、合金B、Eについては2点と測定点が少ないが、得られた直線は傾きがほぼ等しく、この傾きに相当する活性化エネルギーは $1.74 \times 10^5 \sim 1.79 \times 10^5$  J/molとなった。これは3-4-1で得られた値よく一致した。3-4-1で既に述べたように、この値はfcc構造での溶質原子の拡散の活性化エネルギーにかなり近い値であり、ベイナイト相から平衡 $\alpha$ 相への変態の速度はベイナイト相内の拡散に支配されていることを示す。

#### 4-4-2 ベイナイト変態速度の合金組成 ( $M_s$ 点) 依存性の熱力学的考察

4-3-1ではマルテンサイト変態開始温度 ( $M_s$ 点) が高い試料ほどベイナイト変態の速度は大きくなるという実験結果を得た。ここでは、このようなベイナイト変態速度の合金組成依存性について熱力学的に考察する。

ベイナイト変態はその活性化エネルギーの値が示すように拡散律速である。2-4-2-1で述べたように拡散支配の板状析出物の場合、成長端近傍ではFig. 2.9に示した濃度プロファイルが存在し、先端の成長速度は次の濃度差パラメター $\Theta$ に依存する。

$$\Theta = \frac{x_\beta - \bar{x}}{x_\beta - x_\alpha} \quad (4.4)$$

ここに、 $x_\alpha$ 、 $x_\beta$ はそれぞれ析出相、母相の平衡溶質濃度、 $\bar{x}$ は試料の平均濃度であ

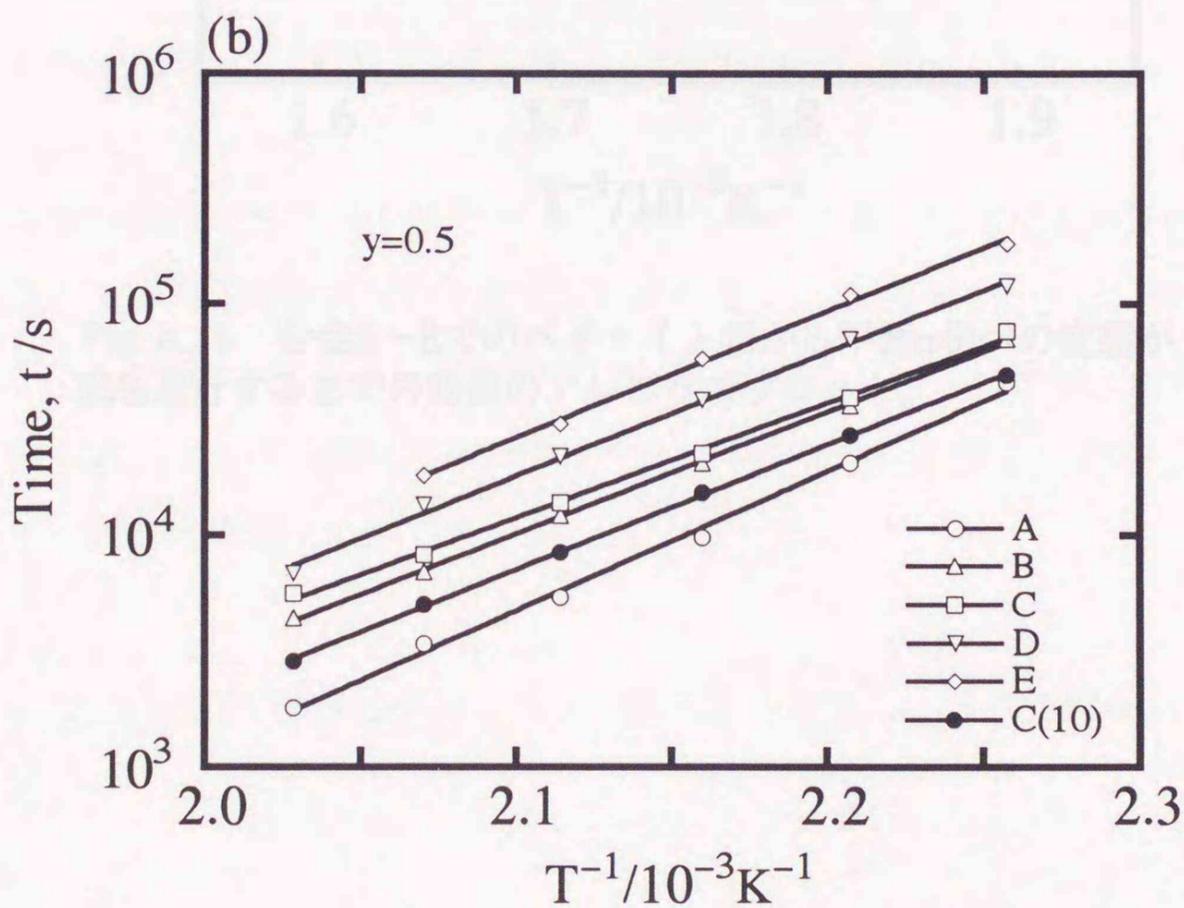
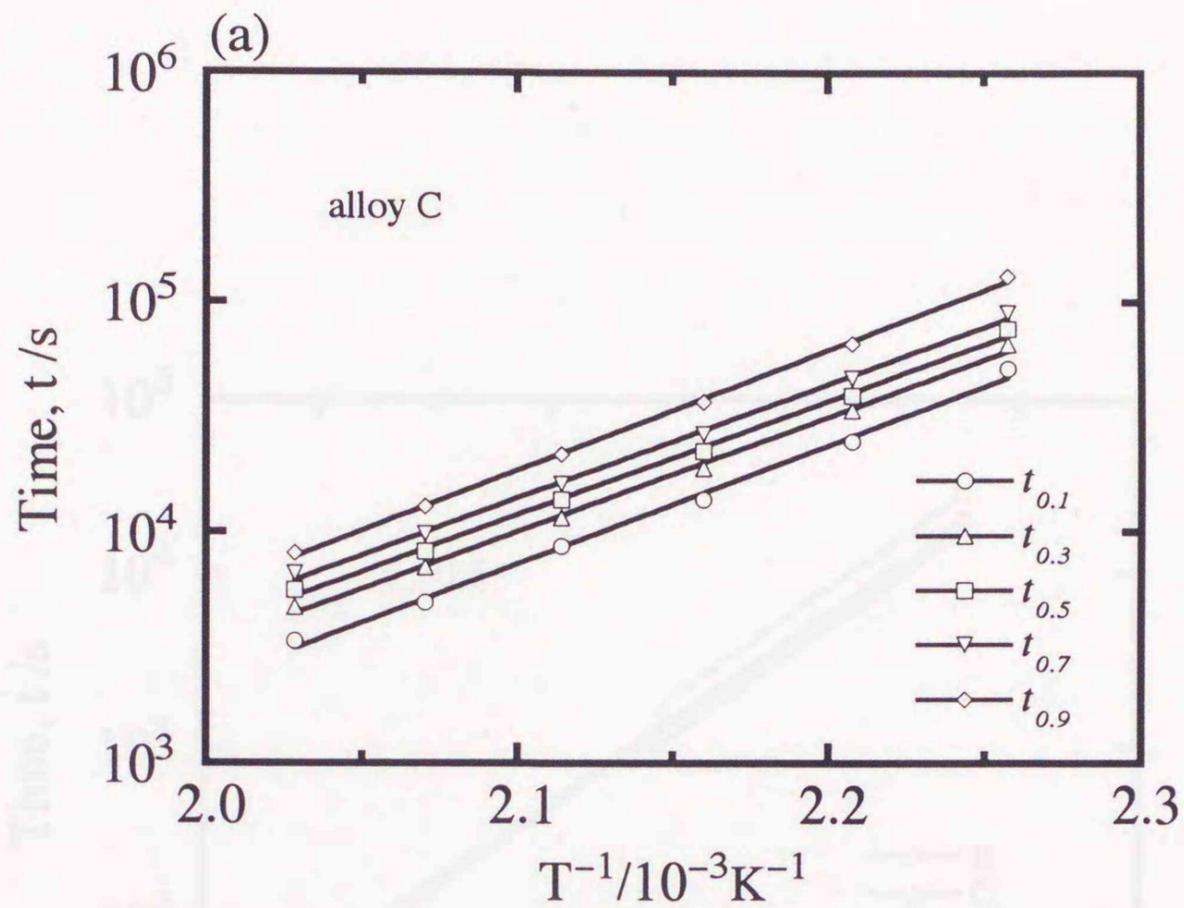


Fig. 4.14 ベイナイト変態の変態時間 ( $t_y$ ) についてのアレニウスプロット。  
 (a)合金C、変態率 $y=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ に達する時間。(b)合金A~E、  
 および合金C(10)、変態率 $y=0.5$ に達する時間。

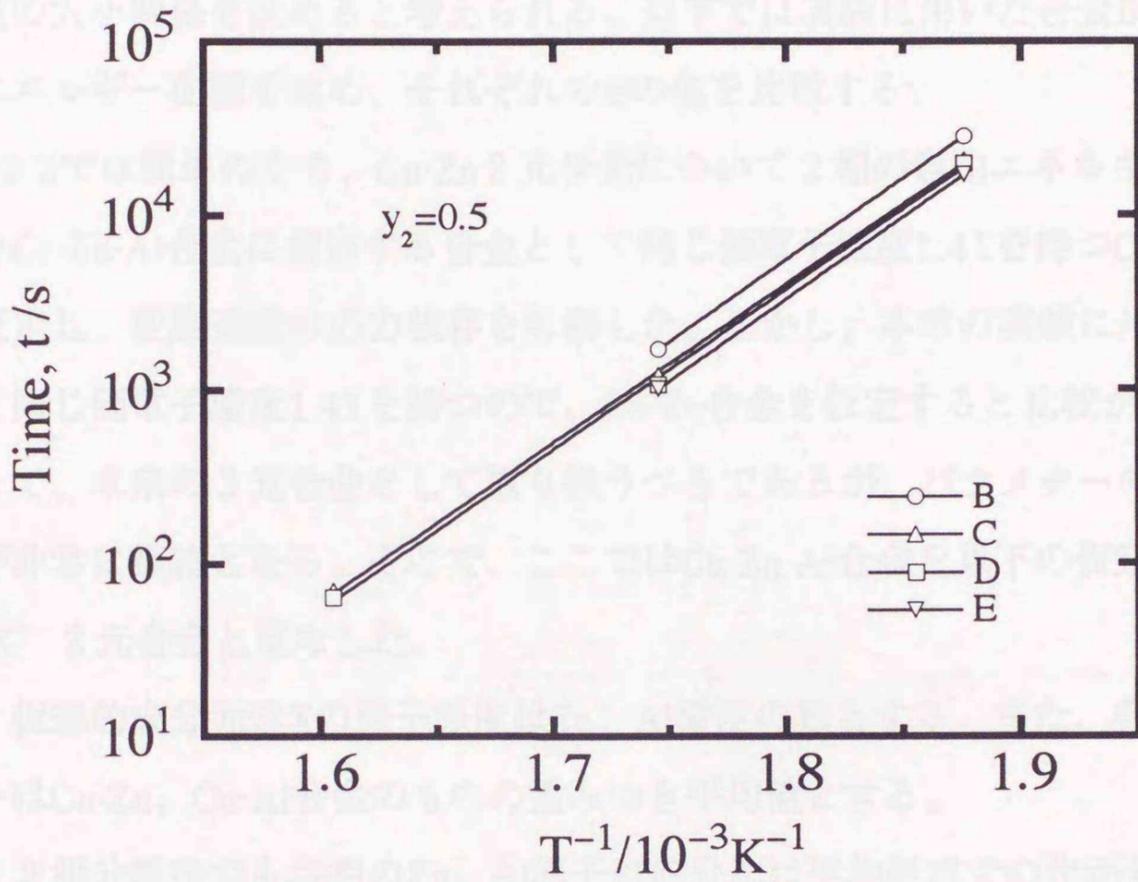


Fig. 4.15 合金B~Eでのベイナイト相から平衡 $\alpha$ 相への変態が50%進行するまでの時間のアレニウスプロット。

る。この  $x_\alpha$ 、 $x_\beta$  は Fig. 2.10 に示したようにこれら 2 相の自由エネルギー曲線の共通接線の接点で与えられる。ベイナイトのような拡散支配の板状の析出物の場合、Ivantsov[6]が導出した式によれば、先端の成長速度  $V_0$  は  $\Theta$  の増加関数と拡散係数  $D$  に比例する ((2.7)~(2.10)式)。すなわち、時効温度が同じ場合は、 $\Theta$  の大小関係が変態速度の大小関係を決めると考えられる。以下では実験に用いた合金 B~E について自由エネルギー曲線を求め、それぞれの  $\Theta$  の値を比較する。

2-4-2-2では簡単のため、Cu-Zn 2 元合金について 2 相の自由エネルギーを求め、用いた Cu-Zn-Al 合金に相当する合金として同じ価電子濃度 1.41 を持つ Cu-41at%Zn 合金を仮定し、変態速度の応力依存を考察した。しかし、本章の実験に用いた試料はすべて同じ価電子濃度 1.41 を持つので、Cu-Zn 合金を仮定すると比較ができない。したがって、本来の 3 元合金として取り扱うべきであるが、パラメーターの数が増加し計算が非常に複雑となる。そこで、ここでは Cu-Zn-Al 合金を以下の仮定のもとに“Cu-X” 2 元合金と見なした。

- (1) 仮想的成分元素 X の原子濃度は Zn、Al 濃度の和とする。また、各熱力学パラメーターは Cu-Zn、Cu-Al 合金のもの重みつき平均値とする。
- (2) 2 相分離後も各相の Zn、Al 原子の成分比は平均組成での比から変化しない。この仮定の下での各合金における成分 X の原子濃度を Table 4.6 に示す。実際の自由エネルギーの計算では 2-4-2-2 と同様、母相を B2 構造、ベイナイト相を fcc 構造とした。また、計算式、および各熱力学的パラメーターについては Zhou と Hsu[7,8,9,10] に従った。以下、計算の詳細について述べる。

Table 4.6 各合金での成分 X の原子濃度と Zn、Al 原子の成分比

Alloy	$\bar{x}$	$x_{Zn} / x_{Al}$
B	0.353	5.19
C	0.360	6.20
D	0.370	8.25
E	0.380	11.70

Cu-X合金の不規則bcc相 ( $\beta$ 相)、fcc相 ( $\alpha$ 相) の1molあたりの自由エネルギー  $G_i$  ( $i=\alpha, \beta$ ) は正則溶体を仮定すると以下のようになる。

$$G_i = (1-x)G_{Cu}^i + xG_X^i + E^i x(1-x) + RT\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\} \quad (4.5)$$

ここに、 $x$  は溶質Xの原子濃度、 $G_{Cu}^i$ 、 $G_X^i$  は純金属Cu、Xの1molあたりの自由エネルギー、 $E^i$  は相互作用パラメーター、 $R$ 、 $T$  はそれぞれ気体定数 ( $=8.31\text{J/mol K}$ )、絶対温度である。純金属の自由エネルギーはCu、Zn、AlについてCu-Zn、Cu-Al合金での2相の差としてZhouらによって以下のように与えられている (単位はすべてJ/mol)。

$$\begin{aligned} \text{Cu-Zn合金について[7]} \quad \Delta G_{Cu1}^{\beta \rightarrow \alpha} &= -7232.4 + 3.14348T \\ \Delta G_{Zn}^{\beta \rightarrow \alpha} &= -325.08 - 0.79713T - 8.1704 \times 10^{-5} T^2 \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} \text{Cu-Al合金について[8]} \quad \Delta G_{Cu2}^{\beta \rightarrow \alpha} &= -1221.81 - 0.11418T + 8.837 \times 10^{-5} T^2 \\ \Delta G_{Al}^{\beta \rightarrow \alpha} &= 8212.38 + 2.75113T \end{aligned}$$

(4.6)式からCu-X合金における純金属Cu、Xの自由エネルギーの2相の差が

$$\begin{aligned} \Delta G_{Cu}^{\beta \rightarrow \alpha} &= \frac{x_{Zn} \Delta G_{Cu1}^{\beta \rightarrow \alpha} + x_{Al} \Delta G_{Cu2}^{\beta \rightarrow \alpha}}{x} \\ \Delta G_X^{\beta \rightarrow \alpha} &= \frac{x_{Zn} \Delta G_{Zn}^{\beta \rightarrow \alpha} + x_{Al} \Delta G_{Al}^{\beta \rightarrow \alpha}}{x} \end{aligned} \quad (4.7)$$

と得られる。ここに、 $x_{Zn}$ 、 $x_{Al}$  は仮定(2)にもとづいた成分Xの原子濃度  $x$  に対応するZn、Al原子濃度である。(4.5)式において $\beta$ 相については $G_{Cu}^{\beta} = G_X^{\beta} = 0$  とし、 $\alpha$ 相については $G_{Cu}^{\alpha}$ 、 $G_X^{\alpha}$  にそれぞれ(4.6)、(4.7)式から求めた $\Delta G_{Cu}^{\beta \rightarrow \alpha}$ 、 $\Delta G_X^{\beta \rightarrow \alpha}$  を代入した。相互作用パラメーター $E^i$ についてはZhouらによって与えられたCu-Zn[7]、Cu-Al合金[8]についての以下の値 (J/mol)

$$E_{\text{CuZn}}^{\alpha} = -29047, \quad E_{\text{CuZn}}^{\beta} = -43014 \quad (4.8)$$

$$E_{\text{CuAl}}^{\alpha} = -72781, \quad E_{\text{CuAl}}^{\beta} = -65306$$

から、Cu-X合金に対するものとして以下の値とした。

$$E^{\alpha} = \frac{x_{\text{Zn}}E_{\text{CuZn}}^{\alpha} + x_{\text{Al}}E_{\text{CuAl}}^{\alpha}}{x} \quad (4.9)$$

$$E^{\beta} = \frac{x_{\text{Zn}}E_{\text{CuZn}}^{\beta} + x_{\text{Al}}E_{\text{CuAl}}^{\beta}}{x}$$

今回取り扱う $\beta_1$ 母相のB2構造は規則構造であるので、不規則 $\beta$ 相についての(4.5)式に以下の規則化項 $\Delta G_{\text{order}}$ を加えなければならない。

$$G_{\beta_1} = G_{\beta} + \Delta G_{\text{order}} \quad (4.10)$$

$$\Delta G_{\text{order}} = \Delta H_{\text{order}} - RT\{2(1-x)\ln(1-x) + 2x\ln x$$

$$- (1-x+\eta)\ln(1-x+\eta) - (1-x-\eta)\ln(1-x-\eta) \quad (4.11)$$

$$- (x+\eta)\ln(x+\eta) - (x-\eta)\ln(x-\eta)\} / 2\lambda$$

ここに、 $\Delta H_{\text{order}}$ は規則化によるエンタルピー変化、 $\eta$ はInden[11]によって定義されたオーダーパラメーター、 $\lambda$ は短範囲規則を考慮したときの補正因子[11]である。 $\Delta H_{\text{order}}$ は第2近接原子対まで考慮すると、

$$\Delta H_{\text{order}} = N_0(4W_{\text{CuX}}^{(2)} - 3W_{\text{CuX}}^{(1)})\eta^2 \quad (4.12)$$

となる。ここに、 $N_0$ はアボガドロ数 ( $=6.0221 \times 10^{23}$ )、 $W_{\text{CuX}}^{(1)}$ 、 $W_{\text{CuX}}^{(2)}$ はそれぞれボルツマン定数 $k$  ( $=1.3807 \times 10^{-23}$ )で規格化されたCu-X対の第1、第2近接の対交換エネルギーである。この対交換エネルギーについては、Cu-Zn対、Cu-Al対の値[11,12]

$$W_{\text{CuZn}}^{(1)} = 955k, \quad W_{\text{CuZn}}^{(2)} = 535k \quad (4.13)$$

$$W_{\text{CuAl}}^{(1)} = 1345k, \quad W_{\text{CuAl}}^{(2)} = 825k$$

を用い、Cu-X対に対して、

$$W_{\text{CuX}}^{(1)} = \frac{x_{\text{Zn}} W_{\text{CuZn}}^{(1)} + x_{\text{Al}} W_{\text{CuAl}}^{(1)}}{x} \quad (4.14)$$

$$W_{\text{CuX}}^{(2)} = \frac{x_{\text{Zn}} W_{\text{CuZn}}^{(2)} + x_{\text{Al}} W_{\text{CuAl}}^{(2)}}{x}$$

とした。ここでの対交換エネルギーの定義は、ij原子対のボンドエネルギーを $\epsilon_{ij}$ とするとAB原子対に対して

$$W_{\text{AB}} = \epsilon_{\text{AA}} + \epsilon_{\text{BB}} - 2\epsilon_{\text{AB}} \quad (4.15)$$

としたものである。オーダーパラメータ $\eta$ はZhouら[7]がCu-Zn合金に対して設定した以下の式によって決定した。

$$\eta = 0.32\sqrt{1 - (T/700)^5} \quad (4.16)$$

補正因子 $\lambda$ はCu-Zn合金に対して0.67 [11]、Cu-Al合金に対して0.78 [10]が報告されており、Cu-X合金については

$$\lambda = \frac{0.67x_{\text{Zn}} + 0.78x_{\text{Al}}}{x} \quad (4.17)$$

とした。(4.5)~(4.17)式をまとめると、2相の自由エネルギー $G_{\beta_1}$ 、 $G_{\alpha}$ は以下のようになる。

$$G_{\beta_1} = \Delta G_{\text{order}} + E^{\beta}x(1-x) + RT\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\} \quad (4.18)$$

$$G_{\alpha} = (1-x)\Delta G_{\text{Cu}}^{\beta \rightarrow \alpha} + x\Delta G_{\text{Zn}}^{\beta \rightarrow \alpha} + E^{\alpha}x(1-x) + RT\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\} \quad (4.19)$$

設定温度  $T=473\text{K}$  での、合金B、Eについて(4.18)、(4.19)式から計算した溶質濃度  $x$  に対する2相の自由エネルギーをFig. 4.16に示す。平均濃度  $\bar{x}$  での2相の自由エネルギー差 ( $G_{\alpha} - G_{\beta_1}$ ) は合金Bの場合より合金Eの方が大きくなっており ( $G < 0$  に注意)、これがMs点の違いに対応するものである<sup>†</sup>。図中に示した2曲線の共通接線およびその接点は、まず2曲線を  $x$  の2次関数としてフィッティングを行い、これより得られた2次式について求めたものである。

このようにして得られた合金B~Eの473Kでの2相の平衡濃度 ( $x_{\alpha}$ ,  $x_{\beta}$ ) の計算値をTable 4.7に示す。合金組成によって2相の平衡濃度の差 ( $x_{\beta} - x_{\alpha}$ ) はほとんど変化しないが、母相の平衡濃度と平均濃度の差 ( $x_{\beta} - \bar{x}$ ) は合金B→C→D→EとMs点が低くなるほど小さくなった。これは(4.4)式の濃度差パラメーターがMs点が低い合金ほど小さくなること、つまり、変態速度が小さくなることを示しており、4-3-1で得られた実験結果とよく一致している。また、Ms点が低い合金ほどベイナイト相の平衡濃度と平均濃度の差 ( $\bar{x} - x_{\alpha}$ ) が大きくなるという計算結果は、Tadakiら[4]によるCu-Zn-Au合金での分析電子顕微鏡による組成分析の結果とも一致する。さらに、析出相と残留母相の体積比を決める梹子の関係に注目すると、今回の計算結果はMs点が低い合金ほどベイナイト析出量が少なくなることを示している。

Table 4.7 2相の平衡濃度の計算値

Alloy	$\bar{x}$	$x_{\alpha}$	$x_{\beta}$	$(x_{\beta} - x_{\alpha})$	$(x_{\beta} - \bar{x})$	$\Theta$
B	0.353	0.327	0.424	0.097	0.071	0.732
C	0.360	0.330	0.427	0.097	0.067	0.691
D	0.370	0.333	0.430	0.097	0.060	0.619
E	0.380	0.336	0.434	0.098	0.054	0.551

<sup>†</sup> マルテンサイト相は母相の規則度を受け継ぐ規則構造を持つのでその自由エネルギー  $G_M$  は  $G_{\alpha}$  とは異なるが、 $(G_M - G_{\alpha})$  も同じ傾向を示す。

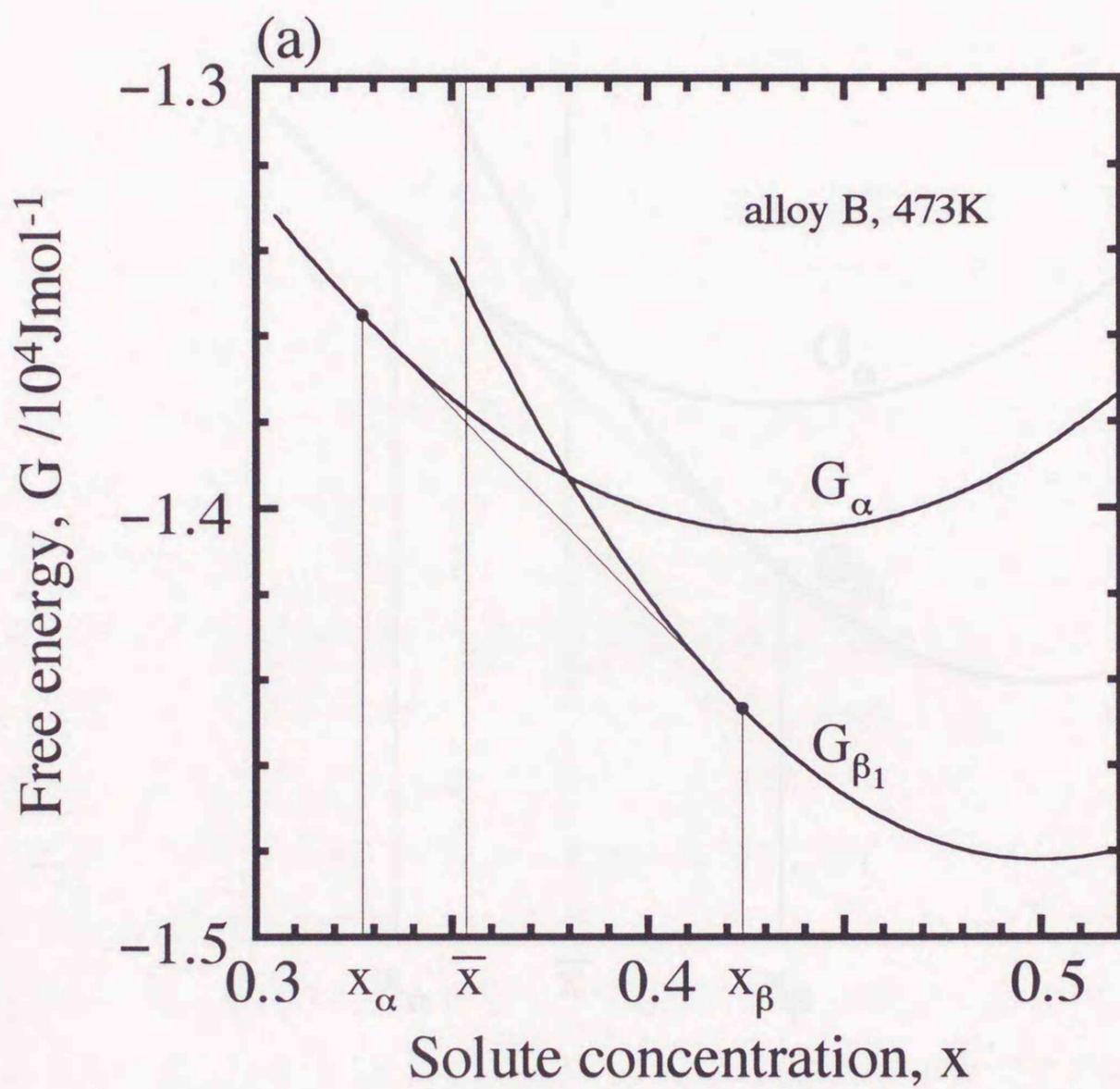


Fig. 4.16 設定温度473KでのCu-X合金の溶質濃度に対する自由エネルギーの計算値。(a)合金Bに対応するもの、(b)合金Eに対応するもの。

4.4.3 電気伝導率の増加量と濃度

これまでの考察から、濃度が増えるに従って各変数に対応する電気伝導率の増加量は次の傾向があることが示された。

1) 濃度の増加に伴って電気伝導率の増加量は、同一濃度では低濃度よりも高濃度のほうが

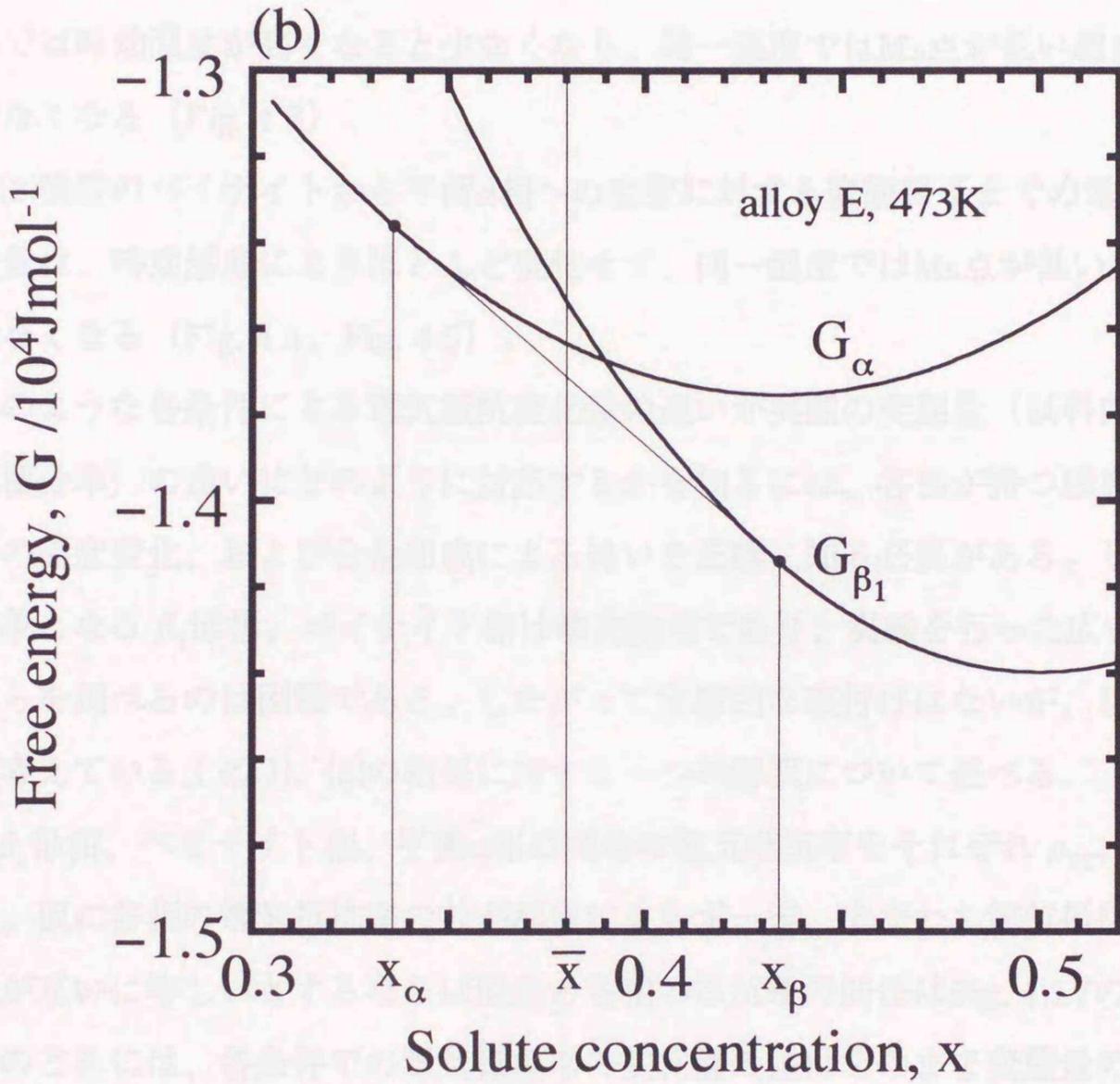


Fig. 4.16 続き

#### 4-4-3 電気抵抗率の変化量と変態量

これまでの実験結果では、実験を行った温度域で各変態に対応する電気抵抗率の変化量には次の傾向があることを指摘した。

(1)前段のベイナイト変態に対する変態終了までの電気抵抗率の増加量は、同一試料では時効温度が高くなると少なくなり、同一温度ではMs点が低い組成の試料ほど少なくなる (Fig. 4.3)。

(2)後段のベイナイトから平衡 $\alpha$ 相への変態に対する変態終了までの電気抵抗率の減少量は、時効温度によりほとんど変化せず、同一温度ではMs点が低い試料ではやや少なくなる (Fig. 4.4, Fig. 4.5)。

このような各条件による電気抵抗変化量の違いが実際の変態量 (試料内での新相の体積分率) の違いにどのように対応するかを知るには、各相が持つ固有の電気抵抗率の温度変化、および合金組成による違いを正確に知る必要がある。しかしながら、対象となる $\beta_1$ 母相、ベイナイト相は準安定相であり、実験を行った広い温度域でこれらを調べるのは困難である。したがって実験的な裏付けはないが、以下では筆者が考えている上の(1)、(2)の結果に対する一つの解釈について述べる。

$\beta_1$ 母相、ベイナイト相、平衡 $\alpha$ 相の固有の電気抵抗率をそれぞれ $\rho_{B2}$ 、 $\rho_{9R}$ 、 $\rho_{fcc}$ とする。仮に各相の電気抵抗率の差が温度によらず一定、すなわち電気抵抗率の温度係数が互いに等しいとするならば温度と各相の抵抗率の関係はFig. 4.17のようになる。このときには、各条件での電気抵抗率の変化量の差はそのまま変態量の差と見なすことができる。まず、この図の妥当性を検討する。9R構造はfcc構造の稠密面に3層おきの積層欠陥を導入した構造である。一般に格子欠陥の電気抵抗に対する寄与は残留抵抗の増加であり、温度によらない。したがって、 $(\rho_{9R} - \rho_{fcc})$ は温度によらず一定と考えられ、 $\rho_{9R}$ と $\rho_{fcc}$ の温度係数は同じとしてよいだろう。しかし、B2構造とfcc構造は全く異なる構造であり、同じ温度係数を持つとは考え難い。つまり、Fig. 4.17は誤りであると考えられる。そこで、筆者は今回の実験結果を説明するため、温度と各相の抵抗率の関係がFig. 4.18に示すようなものであると考えた。すなわち、上に述べた理由から $\rho_{9R}$ と $\rho_{fcc}$ の温度係数は同じであり、 $\rho_{B2}$ の温度係数はこれらのもの

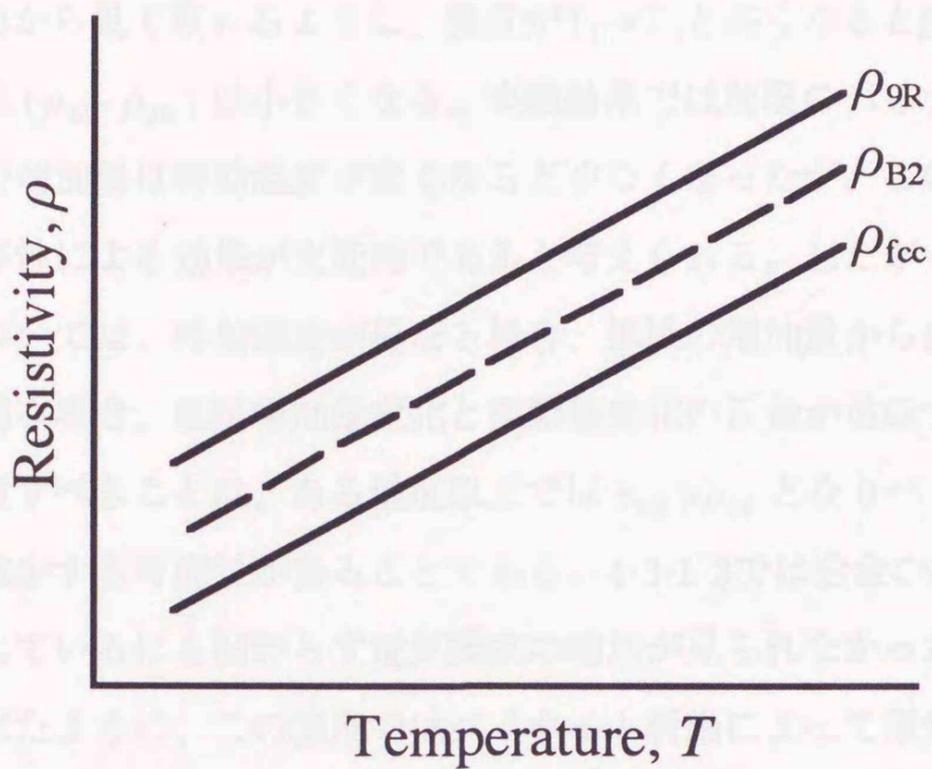


Fig. 4.17  $\beta_1$ 母相、ベイナイト相、平衡 $\alpha$ 相の電気抵抗率 $\rho_{B2}$ 、 $\rho_{9R}$ 、 $\rho_{fcc}$ の温度変化。温度係数が等しいと想定した図であるが、この想定は正しくない。

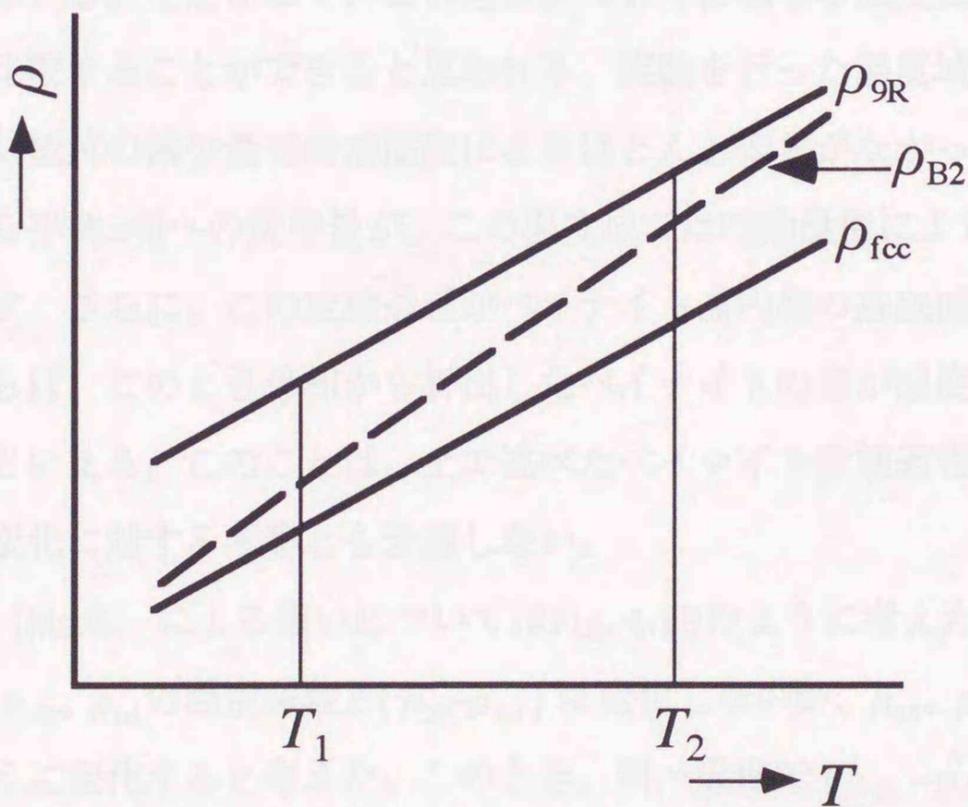


Fig. 4.18  $\beta_1$ 母相、ベイナイト相、平衡 $\alpha$ 相の電気抵抗率 $\rho_{B2}$ 、 $\rho_{9R}$ 、 $\rho_{fcc}$ の温度変化。 $\beta_1$ 母相の温度係数は他のものと異なる。

より大きいと考えた。以下、この関係が正しいとして実験結果の解釈を行う。

Fig. 4.18から見て取れるように、温度が $T_1 \rightarrow T_2$ と高くなると $\beta_1$ 母相とベイナイト相の抵抗差( $\rho_{B2} - \rho_{9R}$ )は小さくなる。実験結果では前段のベイナイト変態による電気抵抗率の増加量は時効温度が高くなると少なくなったが、この変化は( $\rho_{9R} - \rho_{B2}$ )の温度依存性による効果が支配的であると考えられる。したがって前段のベイナイト変態については、時効温度が異なる場合、抵抗の増加量から変態量の比較はできない。極端な場合、抵抗増加量変化と変態量変化の正負が逆転することもあり得る。さらに注意すべきことは、ある温度以上では $\rho_{B2} > \rho_{9R}$ となりベイナイト析出により抵抗値が減少する可能性があることである。4-3-1-2では合金Cの673Kではベイナイトが析出しているにも関わらず電気抵抗の増加が見られなかったことを述べた。そこでも述べたように、この温度ではベイナイト析出によって電気抵抗の増加がなかったか、あるいは減少した可能性もある。

次に、後段のベイナイトから平衡 $\alpha$ 相への変態による抵抗変化について考察する。上に述べたように、ベイナイト相と平衡 $\alpha$ 相の抵抗差( $\rho_{9R} - \rho_{fcc}$ )は温度により変化しないと考えられる。したがって、この過程については異なる温度間で抵抗変化量から変態量を比較することができると思われる。実験を行った温度域ではこの過程に対応する電気抵抗の減少量は時効温度によりほとんど変化がなかった。これはベイナイト相から平衡 $\alpha$ 相への変態量が、この温度域では時効温度によらずほぼ一定であることを示す。さらに、この変態過程がベイナイト晶内部の基底面積層欠陥の消失過程のみならば、このとき母相から析出したベイナイトの量が温度によらずほぼ一定であったといえる。このことは、上で述べたベイナイト変態過程に対する抵抗増加量の温度変化に対する考察とも矛盾しない。

合金組成(Ms点)による違いについてはFig. 4.19のように考えた。つまり、合金により $\rho_{B2}$ 、 $\rho_{9R}$ 、 $\rho_{fcc}$ の温度係数と( $\rho_{9R} - \rho_{fcc}$ )は変化しないが、 $\rho_{9R}$ 、 $\rho_{fcc}$ と $\rho_{B2}$ の相対位置が図のように変化すると考えた。このとき、同一温度で( $\rho_{9R} - \rho_{fcc}$ )は等しいが、( $\rho_{9R} - \rho_{B2}$ )はMs点が低い合金ほど小さくなる。後段の減少量の差は上で述べたように析出量の差に対応するので、実験結果から析出量はMs点が低い試料ではやや少な

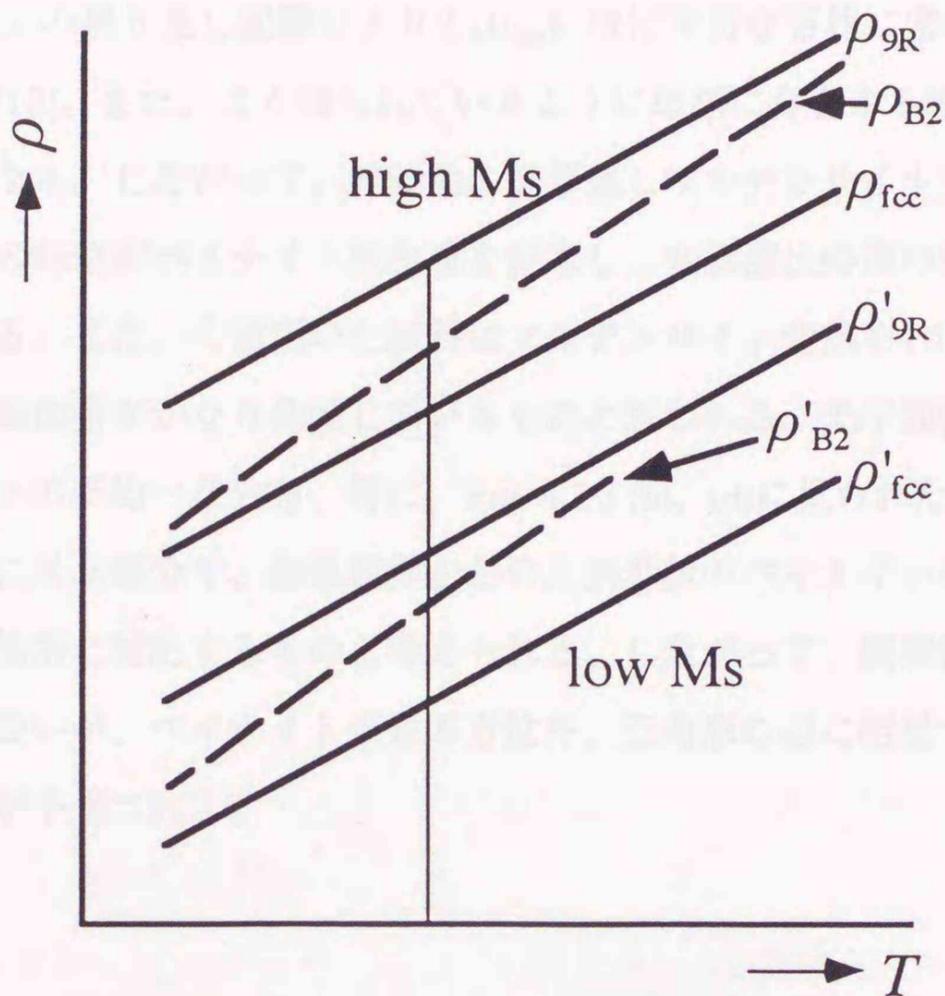


Fig. 4.19  $\beta_1$ 母相、ベイナイト相、平衡 $\alpha$ 相の電気抵抗率 $\rho_{B2}$ 、 $\rho_{9R}$ 、 $\rho_{fcc}$ の温度変化。合金組成の異なる2つの合金に対応するもの。2つの合金は高いMs点のものと低いMs点のものとする。

くなると言える。これは4-4-2の計算結果と傾向が一致する。一方、前段の抵抗増加量の合金組成による変化は、 $(\rho_{9R} - \rho_{B2})$ の変化による効果の主であると思われる。

#### 4-4-4 マルテンサイト変態がベイナイト変態に及ぼす影響

本章では、繰り返しマルテンサイト変態がその後のベイナイト変態に及ぼす影響として、変態潜伏時間が短縮されることと、また、生成されるベイナイトの分布が著しく不均質になることを明らかにした。この結果から、繰り返しマルテンサイト変態はベイナイト変態の特に核生成段階に影響を与えると結論できる。ここではその機構について考察する。

銅合金の $\beta_1$ 相はマルテンサイト変態を繰り返すと転位が導入され、またこの転位

は約10回以上の繰り返し変態により $\{110\}_{B2}$ にほぼ平行な帯状に密集することが報告されている[13]。また、よく知られているように母相に存在する転位は析出の優先核生成場所になる。したがって、時効前の繰り返しマルテンサイト変態によって導入された多数の転位がベイナイト核生成を促進し、変態潜伏時間の短縮をもたらしたと考えられる。また、今回用いた試料はマルテンサイト変態を10回繰り返しており、上に述べた転位帯がかなり発達しているものと思われる。光学顕微鏡観察で見られたベイナイトの不均一な分布、特に、Fig. 4.13 (b)、(d)に見られた、ベイナイト析出がある方位に並ぶ部分や、結晶粒界からの三角形のベイナイトの密集は、この転位帯の存在場所に対応するものと考えられる。したがって、観察試料の方位の解析は行っていないが、ベイナイトが並ぶ方位や、三角形の辺に相当する方位は $\{110\}_{B2}$ に近いことが予想される。

## 4-5 結論

(1) 価電子濃度が等しく $M_s$ 点の異なる数種のCu-Zn-Al合金についてベイナイト変態とそれに続く平衡 $\alpha$ 相への変態の過程を電気抵抗測定により追跡した。合金組成は $M_s$ 点が系統的に変わるように選んだ。 $M_s$ 点の高い試料ほどベイナイト変態の速度は大きくなった。一方、平衡 $\alpha$ 相への変態は合金組成による顕著な違いが見られなかった。

(2) 合金組成によるベイナイト変態速度の違いは、拡散律速の析出速度式を考えたとき、試料の平均溶質濃度と2相の平衡濃度で決まる濃度差パラメターの違いとして説明できる。

(3) ベイナイト変態の変態曲線は時間軸を対数にとると、合金組成や時効温度の違いによってその形は変化しない。

(4) 時効前に繰り返しマルテンサイト変態を行わせた試料ではベイナイト変態の変態潜伏時間が短くなり、析出物の分布が不均質になった。これはマルテンサイト変態によって母相に多数の転位が導入され、これらがベイナイトの核生成を促進させるためと考えられる。

(5) ベイナイト変態の活性化エネルギーは合金組成や時効前のマルテンサイト変態の有無によらず一定である。また、ベイナイトから平衡 $\alpha$ 相への変態の活性化エネルギーも合金組成によらず一定である。これらの活性化エネルギーの値は第2章、第3章で得られた値とよく一致した。

(6) ベイナイト変態の変態量を電気抵抗率から正しく推定するためには各相の固有抵抗の温度係数を正しく知る必要がある。しかし、9R相とfcc相の電気抵抗の温度係数は等しいと考えられるので、ベイナイトから平衡 $\alpha$ 相への変態については変態量の比較が可能である。このような比較によれば、 $M_s$ 点の低い試料ではベイナイトの析出量が少ないと結論できる。

#### 第4章 参考文献

- [1] M. Ahlers: Prog. Mater. Sci., **30**, 135 (1986)
- [2] E. S. Lee and Y. G. Kim: Metall. Trans., **21A**, 1681 (1990)
- [3] K. Takezawa and S. Sato: Mater. Trans. JIM, **33**, 102 (1992)
- [4] T. Tadaki and K. Shimizu: Metall. Mater. Trans., **25A**, 2569 (1994)
- [5] 田淵、丸川: 日本金属学会1996年度春季大会講演概要, p. 343 (1996)
- [6] G. P. Ivantsov: Dokl. Acad. Nalk. SSSR, **58**, 547, (1947)
- [7] Zhou Xiaowang and T. Y. Hsu (Xu Zuyao): Acta Metall., **37**, 3085 (1989)
- [8] X. W. Zhou and T. Y. Hsu (Xu Zuyao): Acta Metall. Mater., **39**, 1041 (1991)
- [9] X. W. Zhou and T. Y. Hsu (Xu Zuyao): Acta Metall. Mater., **39**, 1045 (1991)
- [10] T. Y. Hsu (Xu Zuyao) and X. W. Zhou: Acta Metall. Mater., **39**, 2615 (1991)
- [11] G. Inden: Z. Metallkd., **66**, 648 (1975)
- [12] R. Rapacioli and M. Ahlers: Scripta Metall., **11**, 1147 (1977)
- [13] K. Marukawa and S. Kajiwara: Philos. Mag. A, **55**, 85 (1987)

## 第5章 ベイナイト変態の結晶学的特徴、変態歪と積層欠陥

### 5-1 緒言

ベイナイト変態は第1章で述べたように研究の歴史は長く、その結晶学的特徴についてはかなり詳しく調べられている。それについては第1章でまとめたように結晶構造のほか、晶癖面、形態、バリエーションの種類、内部欠陥などが挙げられる。しかし、変態機構に関する論争の争点である格子剪断変形の有無については確実な根拠は得られていなかった。第2章においてはベイナイト変態への外部応力による促進効果の存在から剪断変形の存在を結論したが、結晶学的観点からも更なる裏付けが望まれるところである。従来のベイナイトの研究においては光学顕微鏡、あるいは電子顕微鏡による組織観察によって、例えば表面起伏などのように剪断変形機構の証拠とされた現象もあるが、これらに対しては反論もあって十分な決め手とはなっていない[1]。このような現状の中、最近、電子顕微鏡観察から直接的に剪断歪の有無を直接判定する方法が見出された[2]。これについては、後の節で詳しく述べるが、マルテンサイトのように剪断歪を伴う結晶が母相の中に存在するとき生じる干渉縞を利用する方法である。この干渉縞はベイナイトでも見られており[2]、これはベイナイト変態が格子の剪断変形を含むことの証拠となるものである。

本章では変態初期のベイナイトにおけるこの干渉縞の観察結果を示し、さらに、この干渉縞を利用したベイナイトの変態歪の測定結果と先端形状の測定結果について述べる[3,4]。また、これとは別にベイナイト晶内の基底面積層欠陥密度を調べた結果について述べる。これも、剪断変形機構の有無の判定に手がかりを与えるものである[5]。

### 5-2 実験方法

実験にはCu-28.9at%Zn-6.1at%Al合金の多結晶試料を用いた。これは第2、3章の実験で用いたものと同じの板状合金から得られたものである（詳細は2-2-1参照）。

この板状合金から約4mm×50mmの試料を切り出した。これを1123Kで5min均質化した後、室温水中に焼き入れ、 $\beta_1$ 単相化した。これをオイルバス中において433K、60ksの時効を行いベイナイトを析出させた。この時効処理は第2章の電気抵抗測定結果から推定すれば、ベイナイト変態の進行が約5%の時点に相当する。時効後の試料から直径3mmのディスク状試料を切り抜き、ジェット研磨、および仕上げ電解研磨により電子顕微鏡観察用薄膜試料とした（詳細は2-2-3参照）。干渉縞の観察には母相の反射を、ベイナイト晶の積層欠陥観察にはベイナイト晶の反射を用い、電子顕微鏡で観察した。

### 5-3 変態歪に起因する干渉縞の発生原理

薄い板状のマルテンサイトあるいはベイナイトを含む試料を電子顕微鏡で観察するとき、しばしば独特の干渉縞がその板面に現れる。Marukawa [2]はこの干渉縞が等厚干渉縞の性質を持つものであり、マルテンサイトあるいはベイナイトの変態歪に起因するものであることを明らかにした。さらに、(1)マルテンサイト（ベイナイト）の厚さが既知であれば変態歪が測定できること、(2)逆に、変態歪が既知の場合には厚さの測定ができることを明らかにした。本章の実験ではベイナイト晶でこの干渉縞を観察し、ベイナイトの変態歪、先端形状の測定を行った。以下ではまず、この干渉縞の発生原理について簡単に述べる。

この干渉縞はベイナイト晶自身のブラッグ反射を用いた観察では現れず、これを取り巻く母相のブラッグ反射の条件下でのみ現れる。Fig. 5.1はベイナイト板を含む試料を示している。Fig. 5.1(a)に示したようにベイナイト板の上下の母相には、その変態歪（剪断歪）のため相対変位 $R$ が生じる。このため母相の反射を用いるとき、積層欠陥の場合と同じようにベイナイトの上下で反射波には次式の $\alpha$ で表した位相差が生じる。

$$\alpha = 2\pi g \cdot R \quad (5.1)^\dagger$$

†正確にはブラッグ条件からのずれを考慮する項が加わるが、これは小さいので無視できる。

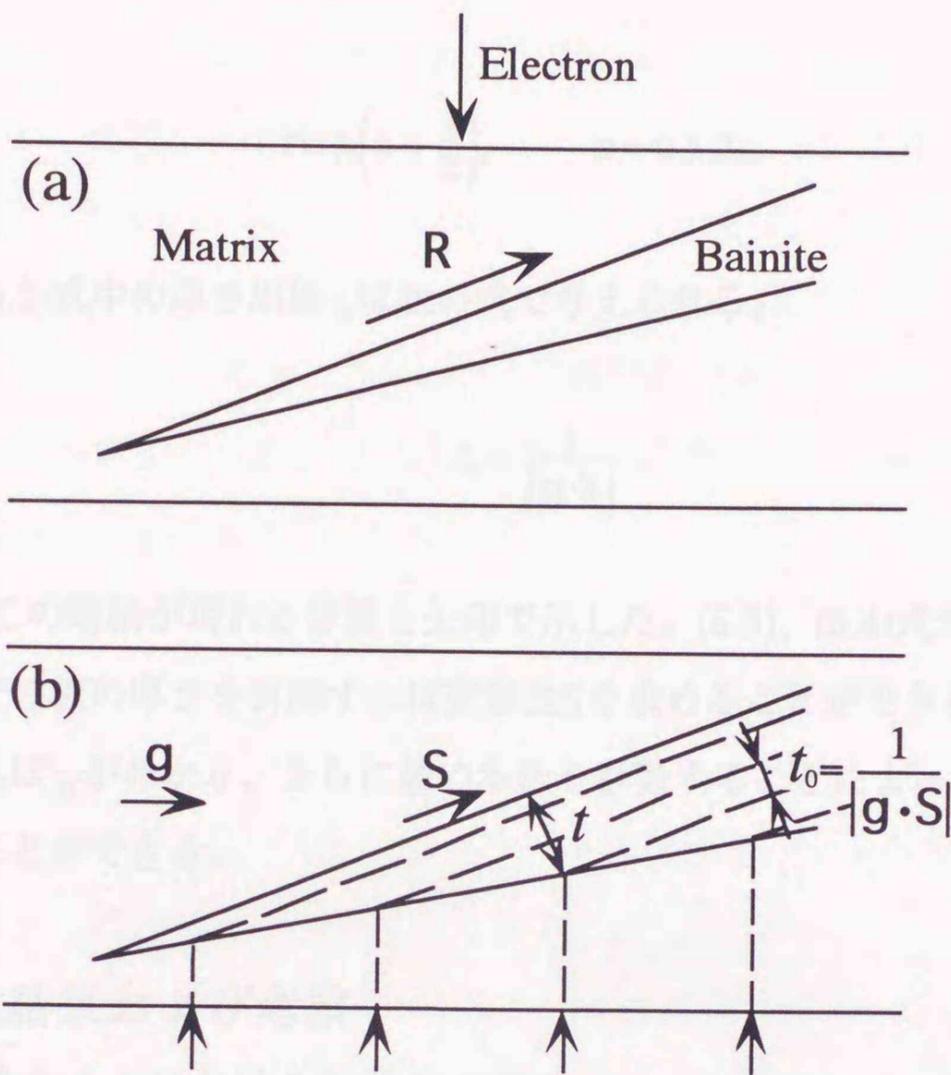


Fig. 5.1 ベイナイトを含む試料の断面図。(a)ベイナイト板の上下の母相には相対変位 $R$ が存在する。(b)母相の反射 $g$ で観察すると厚さ周期 $t_0$ に対応する矢印の位置に暗縞が現れる。 $S$ はベイナイト変態の変態歪を表すベクトルである。

ここに、 $g$ は反射ベクトルである。また、ベイナイトの変態歪、すなわち剪断歪の大きさと方向を表すベクトルを $S$ 、ベイナイト板の厚さを $t$ とすると、変位 $R$ は以下のように書ける。

$$R = tS \quad (5.2)$$

電子顕微鏡による明視野観察では(5.1)式の位相差が最大、つまり $\alpha$ が $\pi$ の奇数倍になるとき暗縞が生じる。(5.1)、(5.2)式からこの暗縞が生じる位置でのベイナイト板の

厚さは、

$$t = t_0 \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (5.3)$$

で表され、(5.3)式中の厚さ周期 $t_0$ は次の式で与えられる。

$$t_0 = \frac{1}{|\mathbf{g} \cdot \mathbf{S}|} \quad (5.4)$$

Fig. 5.1(b)にこの暗縞が現れる位置を矢印で示した。(5.3)、(5.4)式から明らかなように、縞位置での板の厚さを計測すれば変態歪 $S$ を求めることができる。また逆に、 $S$ が既知であれば $t_0$ がわかり、さらに縞の本数を計数することによって板の局所的厚さを求めることができる。

## 5-4 実験結果および考察

### 5-4-1 ベイナイトにおける干渉縞の観察

Fig. 5.2(a)~(e)は電子顕微鏡で同一のベイナイトを反射を変えて観察した結果である。用いた反射はすべて母相のもので、それぞれの観察方位（電子線入射方向）と反射は図の説明文中に示した。Fig. 5.2(f)に簡単な説明図を示すが、これは2つのバリエーションが対になって生成した典型的な変態初期のベイナイトであり、薄い板状の形態をしている。バリエーションA、Bは方位解析の結果、晶癖面がそれぞれ母相の(2 12 11)、 $(\bar{2} 12 11)$ 面のものであった。(a)~(d)にはベイナイト板面に板厚に対応すると思われる干渉縞が現れている。これが5-3で述べた変態歪による干渉縞である。この干渉縞の出現はベイナイト板上下で母相の相対変位があること、すなわちベイナイト変態における変態歪の存在を示す。

この干渉縞は等厚干渉縞の性質を持ち、縞の間隔に対応する厚さ周期 $t_0$ は(5.4)式で与えられる。縞の間隔は反射ベクトル $\mathbf{g}$ の大きさと、 $\mathbf{g}$ と剪断歪ベクトル $\mathbf{S}$ のなす角 $\theta$ で決まり、また $\mathbf{g}$ と $\mathbf{S}$ が直交する場合には $t_0 = \infty$ となり干渉縞は現れない。このよ

うな反射による干渉縞の間隔の変化、およびその消滅はFig. 5.2の写真でも見られている。写真のベイナイトの晶癖面上での剪断方向（S の方向）はバリエントA、Bともに母相の $[01\bar{1}]$  方向にはほぼ平行である。S// $[01\bar{1}]$ とみなしたときの(a)~(e)の反射ベクトル $g$ とSのなす角 $\theta$ および $|g| \cos \theta$ をTable 5.1に示す。(5.4)式から明らかなように、 $|g| \cos \theta$ が大きくなるほど $t_0$ は小さくなり、縞間隔は狭くなる。Fig. 5.2で(a)、(b)と(c)、(d)の縞間隔を比較すると、 $|g| \cos \theta$ の値の大きい(c)、(d)では干渉縞の間隔が狭くなっているのがわかる。また、(a)と(b)は観察方位も $|g| \cos \theta$ も同じであり縞間隔は等しくなるはずであるが、(b)は(a)に比べてバリエントAでは縞間隔が広くなり、バリエントBでは狭くなっている。この差は、両バリエントの剪断方向が実際には $[01\bar{1}]$ からわずかに離れている†ためである。さらに(e)では $\theta$ が $90^\circ$ となり干渉縞は消滅している。

続く節では、この干渉縞を用いたベイナイトの変態歪、および先端形状の測定を行った結果について述べる。

Table 5.1 Fig. 5.2の縞間隔に関するパラメーター。 $|g|$ は格子定数をかけた値である。

Fig.	$g$	$ g (1/a)$	$\theta$	$ g  \cos \theta (1/a)$
(a)	110	$\sqrt{2}$	$60^\circ$	$\sqrt{2}/2$
(b)	$\bar{1}10$	$\sqrt{2}$	$60^\circ$	$\sqrt{2}/2$
(c)	020	2	$45^\circ$	$\sqrt{2}$
(d)	$01\bar{1}$	$\sqrt{2}$	$0^\circ$	$\sqrt{2}$
(e)	$\bar{2}00$	2	$90^\circ$	0

#### 5-4-2 干渉縞によるベイナイトの変態歪の測定

前節で観察例を示した干渉縞からベイナイトの変態歪を求めるには、5-3で述べたようにベイナイト板の厚さが既知でなければならない。ベイナイト板の厚さを測定

†ベイナイトの剪断方向が同じ晶癖面を持つマルテンサイトのものと同じとすれば、バリエントAは $[0.041, 0.698, -0.716]$ 、バリエントBは $[-0.041, 0.698, -0.716]$ となる[6]。

するには、電子顕微鏡の2軸傾斜試料台を用いてベイナイト板が画面に対して直立するまで試料を傾ける必要があるが、傾斜角度には限界があり測定可能なものは限られる。そこでこの条件を満たすFig. 5.3に示したベイナイトを用い変態歪を測定した。Fig. 5.3(a)は2つのバリエーションが対になった変態初期のベイナイトの電子顕微鏡写真で、母相の $g=1\bar{1}0$ 反射によりベイナイト板面には干渉縞が現れている。(b)にこの簡単な説明図を示す。この写真のベイナイトとFig. 5.2のものではかなり見かけが異なるが、これはベイナイト板の試料表面での切られかたによる違いである。このベイナイトは試料の傾斜により、Fig. 5.3(c)のように画面に対して直立させることができ、ベイナイトの厚さを測定することができた。

実際の変態歪測定はFig. 5.3(a)のバリエーション1で行った。写真に示した母相の $g=1\bar{1}0$ 反射の場合、ベイナイト板上に現れた干渉縞の数は14本であった。また、ベイナイトの先端から14本目の干渉縞の場所に対応するベイナイトの厚さは31nmであった。この厚さ測定の際には正確な直立位置での測定を行うため、その付近で1°きざみに試料傾斜角を変化させた写真撮影を行い、ベイナイト板の投影像が最も薄くなる傾斜位置での写真を用いた。これらの結果から、(5.3)式に $t=31\text{nm}$ 、 $n=13$ を代入し、この場合の干渉縞の間隔に対応する厚さ周期 $t_0=2.3\text{nm}$ を得た。また、母相(B2構造)の格子定数 $a=0.294\text{nm}$  [7]を用い、切断歪ベクトル $S$ の方向 $S_0$  ( $|S_0|=1$ ) がこれと同じ晶癖面を持つマルテンサイトのバリエーションのもの[6]と同じであると仮定すると、 $g$ と $S$ は以下のようなになる。

$$g = \frac{1}{a}[1, -1, 0], \quad S = |S|S_0 = |S|[0.698, -0.041, -0.716] \quad (5.5)$$

上で求めた厚さ周期 $t_0$ と(5.5)式を(5.4)式に代入することによって、ベイナイト変態の変態歪の大きさ $|S|=0.17\pm 0.01$ が得られた。誤差はベイナイトの厚さの測定誤差に起因するものである。今回得られたベイナイトの変態歪は、この合金のマルテンサイトの変態歪0.18~0.19とほとんど等しい値であると言える。なお、ベイナイトについてこのような変態歪の測定は過去に例がない。

以上の結果からベイナイト変態は変態初期から剪断歪を伴うことが明らかである。しかも、その剪断歪の大きさはこの合金のマルテンサイトのものとほとんど同じである。これは、ベイナイト変態における結晶構造変化がマルテンサイトと同じ格子の剪断変形機構によることの証拠となると考えられる。

### 5-4-3 干渉縞によるベイナイトの先端形状の測定

母相の反射でベイナイト板面に現れる干渉縞はベイナイト板の等厚干渉縞であり、5-3で述べたようにベイナイトの変態歪 $S$ がわかっているならば縞の本数を数えることで、縞の位置での局所的な厚さを知ることができる。さらに、先端から縞の位置までの距離を計測すれば、先端からの距離に対する厚さのプロファイルを描くことができ、ベイナイト板先端の形状を知ることができる。前節の結果からベイナイトの変態歪の大きさ $S=0.17$ が得られたので、この値を用いてベイナイトの先端形状を調べた。

ベイナイトの先端形状を測定する際に注意しなければならないのは、電子顕微鏡で観察される像は画面への投影像だということである。したがって、ベイナイト板（晶癖面）が画面に対し傾いている場合にはFig. 5.4に示すように画面上の縞間隔 $D$ とベイナイト板上の縞間隔 $D_0$ は当然異なり、ベイナイト板上の縞間隔測定方向と画面が $\phi$ の角度をなすときは

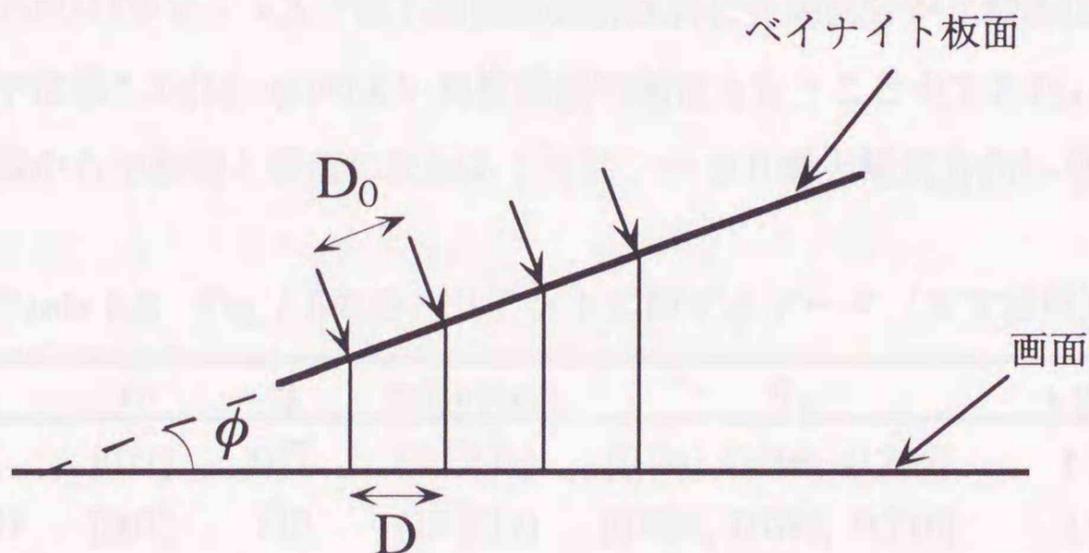


Fig. 5.4 画面上の縞間隔とベイナイト板上の縞間隔の関係

$$D_0 = D / \cos \phi \quad (5.6)$$

となる。

Fig. 5.5に先端形状測定に用いたベイナイトの電子顕微鏡観察写真とその測定方向を示す。これらは既にFig. 5.2、5.3で示したベイナイトと同じものであり、(a)については上側のバリエントで4方向、(b)については2つのバリエントで1方向ずつ測定を行った。以下、(a)の上側のバリエントをA、(b)の2つのバリエントは左側のものをB1、右側のものをB2と呼ぶことにする。Table 5.2にそれぞれの写真のベイナイトの観察方位（電子線入射方向） $n$ 、用いた母相の反射 $g$ 、バリエントの種類（晶癖面指数）、切断方向 $S_0$ 、(5.4)式から得られた干渉縞の間隔に相当する厚さ周期 $t_0$ を示す。なお、切断歪の大きさは前節で得られた $|S|=0.17$ を用い、その方向は同じ晶癖面を持つマルテンサイトのもの[3]と同じとした。また、母相の格子定数は $a=0.294\text{nm}$ [4]とした。それぞれのバリエントに対する $t_0$ の値は表に示したように1~2nmであり、干渉縞によって場所によるこの程度の厚さの差を分解できる。このことは非常に薄いベイナイトの先端部の形状測定にこの干渉縞の利用が非常に効果的であることを示す。以下、表に示した各バリエントの $t_0$ と干渉縞の位置からベイナイトの先端形状を調べた結果について述べる。

Fig. 5.5(a)のバリエントAは電子顕微鏡観察試料に先端部分が比較的広く残っており、写真中に示した(1)~(4)の広い角度範囲で測定を行うことができた。それぞれの方向は先端から干渉縞と垂直に交わるように、つまり最大傾斜方向になるように決

Table 5.2 Fig. 5.5の各バリエントに関するデータ（本文参照）

Fig.	$n$	$g$	habit plane	$S_0$	$t_0$ (nm)
(a)-A	[011]	$01\bar{1}$	(2 12 11)	[0.041, 0.698, -0.716]	1.22
(b)-B1	[001]	$\bar{1}\bar{1}0$	(12 $\bar{2}$ 11)	[0.698, -0.041, -0.716]	2.63
B2			(12 2 11)	[0.698, 0.041, -0.716]	2.34

めた。また、測定方向とバリエーションAの剪断方向 $S_0$ とのなす角は、それぞれ(1)79°、(2)52°、(3)16°、(4)7°である。実際の測定は、写真上で先端から干渉縞までの距離を測定し、そこまでの縞の本数とTable 5.2に示した $t_0$ から(5.3)式によりその位置での厚さを求める、という手順で行った。Fig. 5.5(a)は、観察画面が母相の(011)面に平行で、これとバリエーションAの晶癖面(2 12 11)は7°しか離れておらず、晶癖面上のどんな方位も(5.6)式における $\phi$ は7°以下である。 $\cos 7^\circ=0.992$ であるから、この場合では画面上の距離とベイナイト板面上の距離の違いは1%以下で、この違いは距離の測定誤差より小さく無視することができる。したがって、バリエーションAの測定では写真上の距離をそのままベイナイト板上の距離とした。Fig. 5.6にバリエーションAでの測定結果を示す。この図は横軸に先端からの距離、縦軸に厚さをとってあり、図中の直線は、同じ合金中に生成した薄いくさび形マルテンサイトの先端角 $2^\circ[2]$ を書き込んだものである。ベイナイト先端はいずれの方位でもマルテンサイトの先端と同程度に鋭くともがっているのがわかった。また、(1)→(4)と方向がこのバリエーションの剪断方向に近づくほど先端の角度はやや小さくなっていった。ベイナイト変態は格子の剪断変形によって進行するのでその先端は転位と同等にみなせるが、このような見方をすると(1)のような成長方向が剪断方向と垂直に近い“らせん転位的先端”よりも(4)のような成長方向が剪断方向と平行に近い“刃状転位的先端”の方がやや鋭くなっていると言える。

Fig. 5.5(b)のベイナイトについてはバリエーションB1、B2それぞれ1方向ずつ測定を行った。これは画面が母相の(001)面に平行であり、B1、B2の晶癖面とは45°程度離れている。したがって、写真上での測定距離から(5.6)式により晶癖面上の距離に変換する必要があった。方位解析の結果、(5.6)式の $\phi$ はB1、B2でそれぞれ22°、19°であった。また、測定方向と剪断方向とのなす角はB1が57°、B2が68°であり、これらの先端はいずれも“らせん転位的先端”に近い。Fig. 5.7にバリエーションB1、B2での測定結果を示す。これらのバリエーションでもバリエーションAと同様、マルテンサイトと同程度の鋭い先端となっているのがわかった。

以上の結果から、ベイナイトがマルテンサイトと同程度の鋭い先端を持っている

こと、また、先端の方位によって鋭さに若干差があることが明らかになった。特に後者はこの干渉縞による厚さ測定の分解能が1~2nmと非常に小さいことによる成果であり、この干渉縞の利用がこの種の測定に非常に有効であることを示すものである。

#### 5-4-4 ベイナイト内部の基底面積層欠陥密度

Cu-Zn-Al合金のベイナイト晶は先に述べたように9R構造を持つが、その内部には基底面（最密面 $(009)_{9R}$ ）上の積層欠陥が高密度に導入されている。この高密度の積層欠陥の存在は同じ9R構造を持つこの合金のマルテンサイトでも見られている。マルテンサイト変態の場合には、これが晶癖面を無歪無回転にするという条件から格子不変変形として導入されたもの[8]とされており、マルテンサイトの現象論から説明される。ベイナイト変態の場合もこれまでの結果からも明らかなように、マルテンサイトと同様の晶癖面での剪断変形により構造変化が進行するので、上と同じ条件から基底面積層欠陥が導入されたと考えられる。したがって、その密度もマルテンサイトのものと同程度であることが予想される。ここでは、これまでの干渉縞の観察とは異なり、ベイナイト晶をそれ自身の9R構造の反射を用いて電子顕微鏡で観察し、基底面積層欠陥密度を調べた結果について述べる。

Fig. 5.8は2つのバリエーションが対になったベイナイトの電子顕微鏡写真で、電子線入射方向は $[010]_{9R}$ である。この方位で観察すると基底面は画面に対して直立し、基底面積層欠陥像は線状となるので積層欠陥密度を調べるのに都合がよい。(a)は上側のバリエーションの $g=\bar{2}05$ の反射が、(b)は下側のバリエーションの $g=205$ の反射が励起された条件での観察結果である。上で述べたように積層欠陥像はベイナイト内部に線状となって現れており、この写真から積層欠陥密度を求めた。ここでは積層欠陥密度 $\alpha$ を $\alpha = (\text{積層欠陥の枚数}) / (\text{基底面の枚数})$ と定義する[8]。積層欠陥の枚数は写真からその数を計数し、基底面の枚数はベイナイトの格子定数 $c = 1.92\text{nm}$ （基底面9枚積層の長さ）から積層欠陥の計数領域に含まれる数を算出した。この結果、上側のバリエーションについて $\alpha = 2.4 \times 10^{-2}$ 、下側のバリエーションについて $\alpha = 1.8 \times 10^{-2}$ が得られた。Cu-

Zn-Al合金のマルテンサイトについては積層欠陥密度 $\alpha=2.71 \times 10^{-2}$  [8]が報告されており、今回の値はこれと同程度の値であるといえる。この結果はベイナイト内部の基底面積層欠陥がマルテンサイトと同様に格子不変変形として導入されたことを示唆する。すなわち、この高密度の積層欠陥の存在も、ベイナイトが格子剪断変形によって生成されたことを示す重要な証拠であると言える。なお、今回の観察ではマルテンサイトにおいてしばしば報告されている非基底面積層欠陥は見られなかった。



Fig. 5.2 TEM micrographs of martensite lamella in Zn-Al alloy. The scale bar is 500 nm. The schematic diagram shows the lamella thickness and the basal plane.

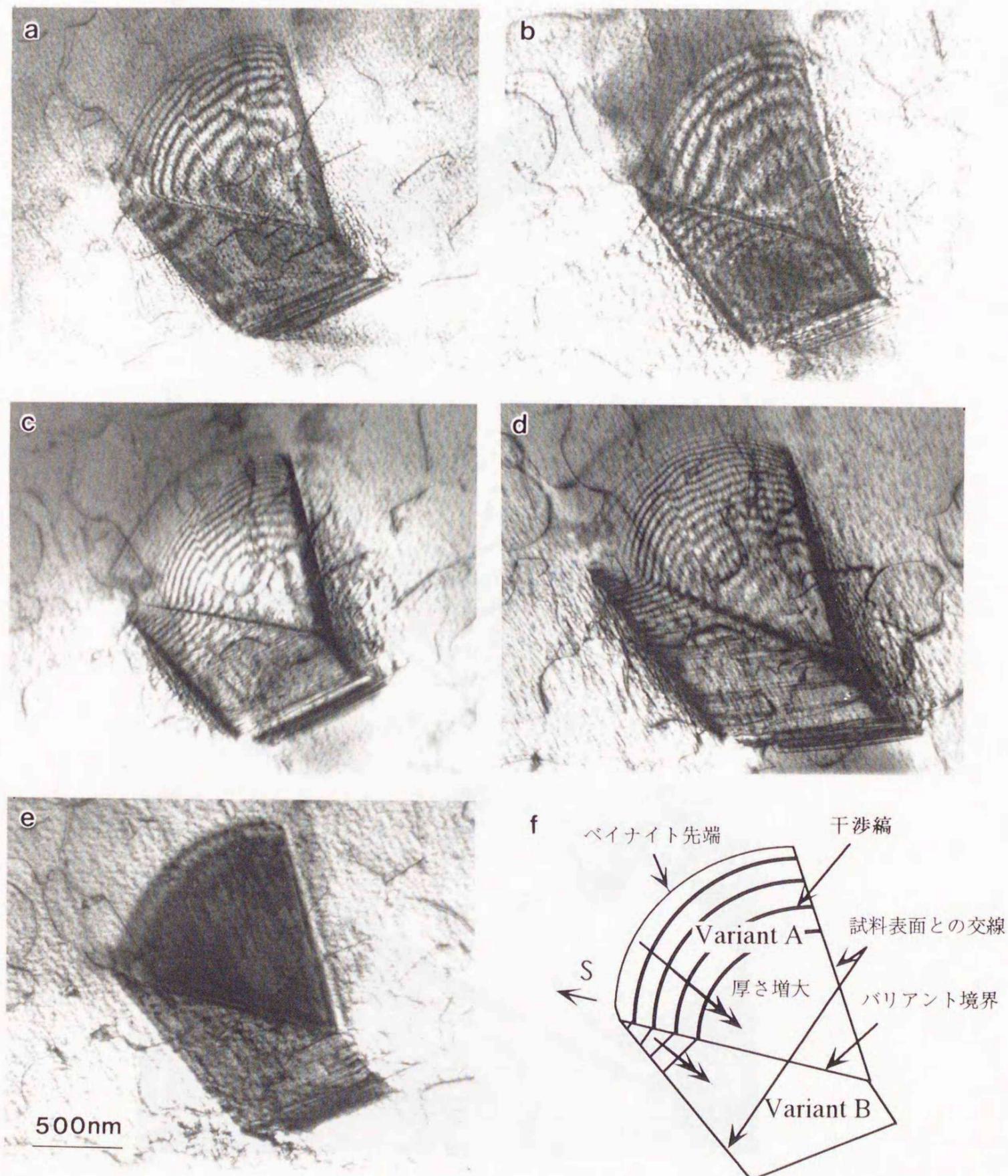


Fig. 5.2 母相の反射 $g$ で観察したベイナイトの電子顕微鏡写真。  
 (a) $g=110$ 、電子線入射方向 $n=[001]$ 、(b) $g=\bar{1}10$ 、 $n=[001]$ 、(c) $g=020$ 、 $n=[001]$ 、(d) $g=0\bar{1}1$ 、 $n=[011]$ 、(e) $g=200$ 、 $n=[001]$ 、(f)説明図。

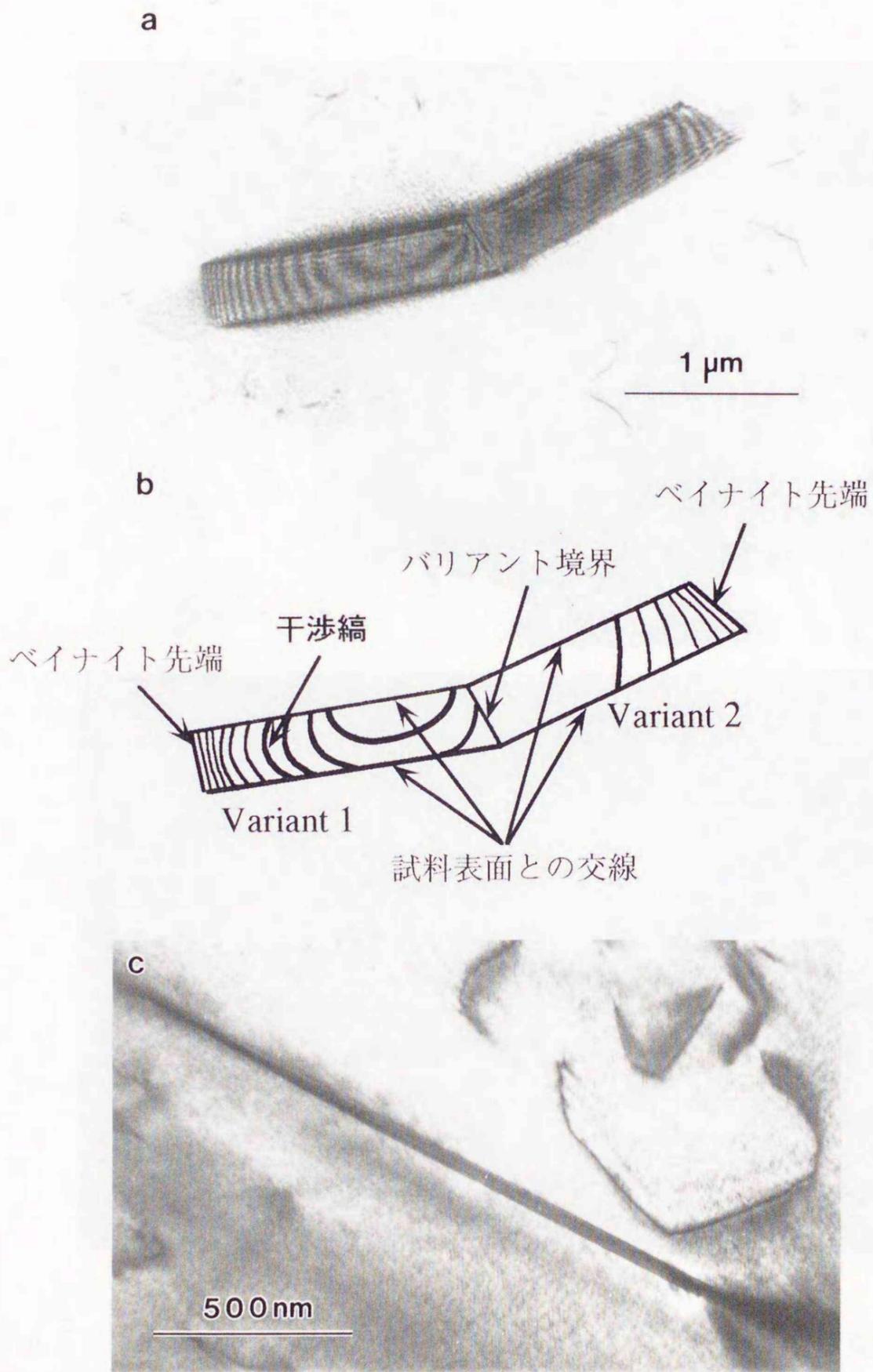


Fig. 5.3 変態歪測定に用いたベイナイトの電子顕微鏡写真。  
 (a)干渉縞の様子、 $g=1\bar{1}0$ 、(b)図(a)の説明図、(c)ベイナイト板を  
 画面に対して直立させた写真。厚さを測定した。

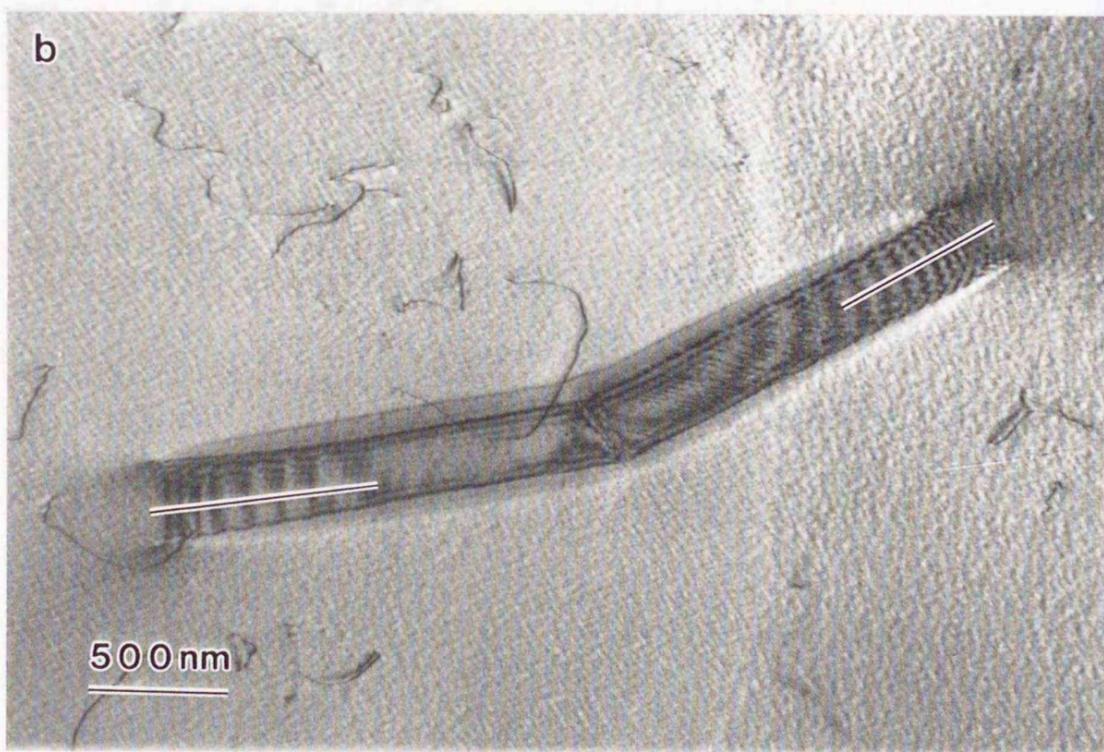
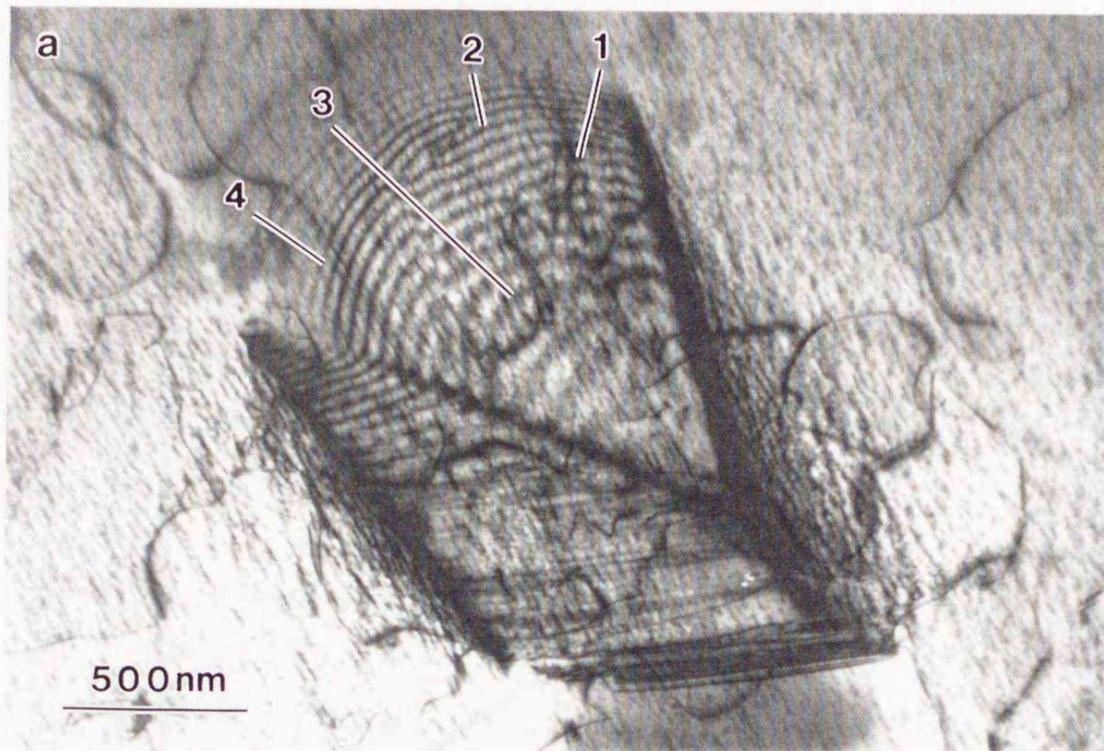


Fig. 5.5 先端形状の測定を行ったベイナイトの電子顕微鏡写真。  
測定方向は図中に書き込んだ。(a) $g=011$ 、 $n=[011]$ 、(b) $g=\bar{1}\bar{1}0$ 、 $n=[001]$ 。

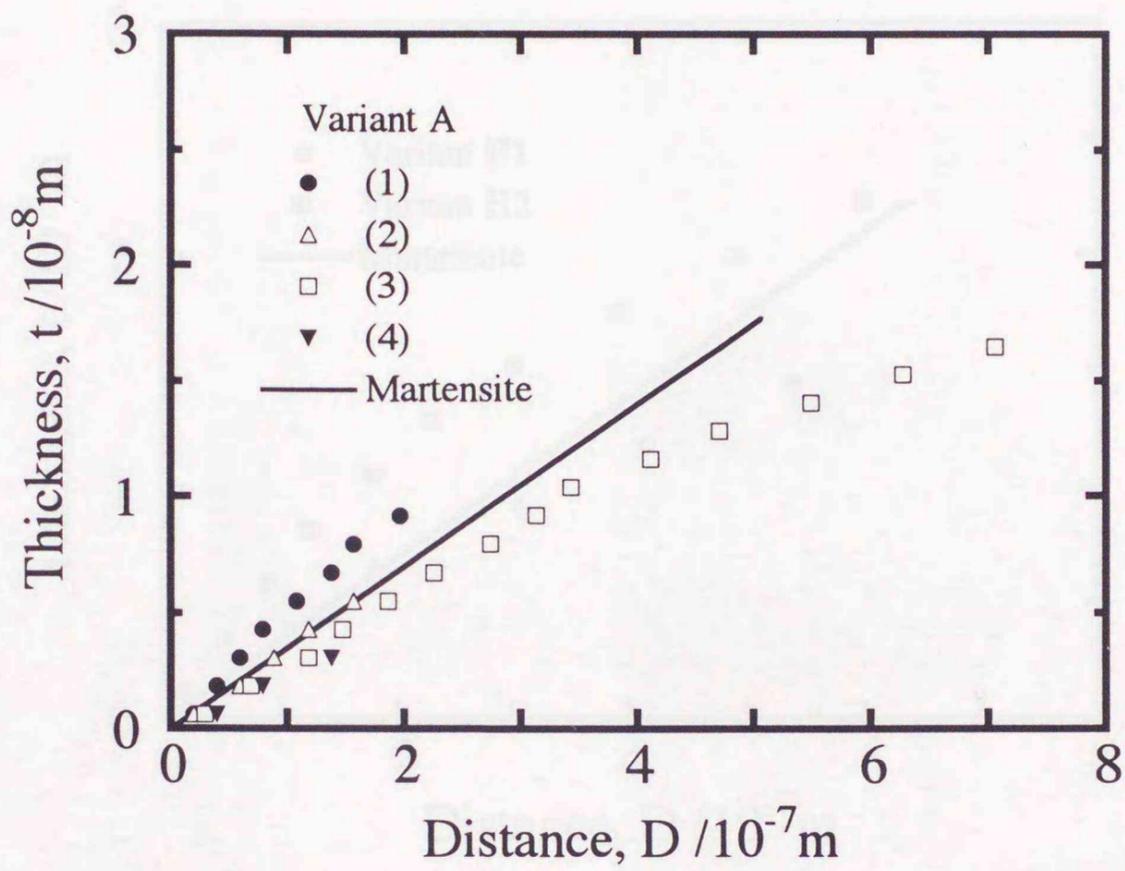


Fig. 5.6 バリエントA (Fig. 5.5(a)) の先端形状測定結果。  
実線は先端角 $2^\circ$ に相当する。

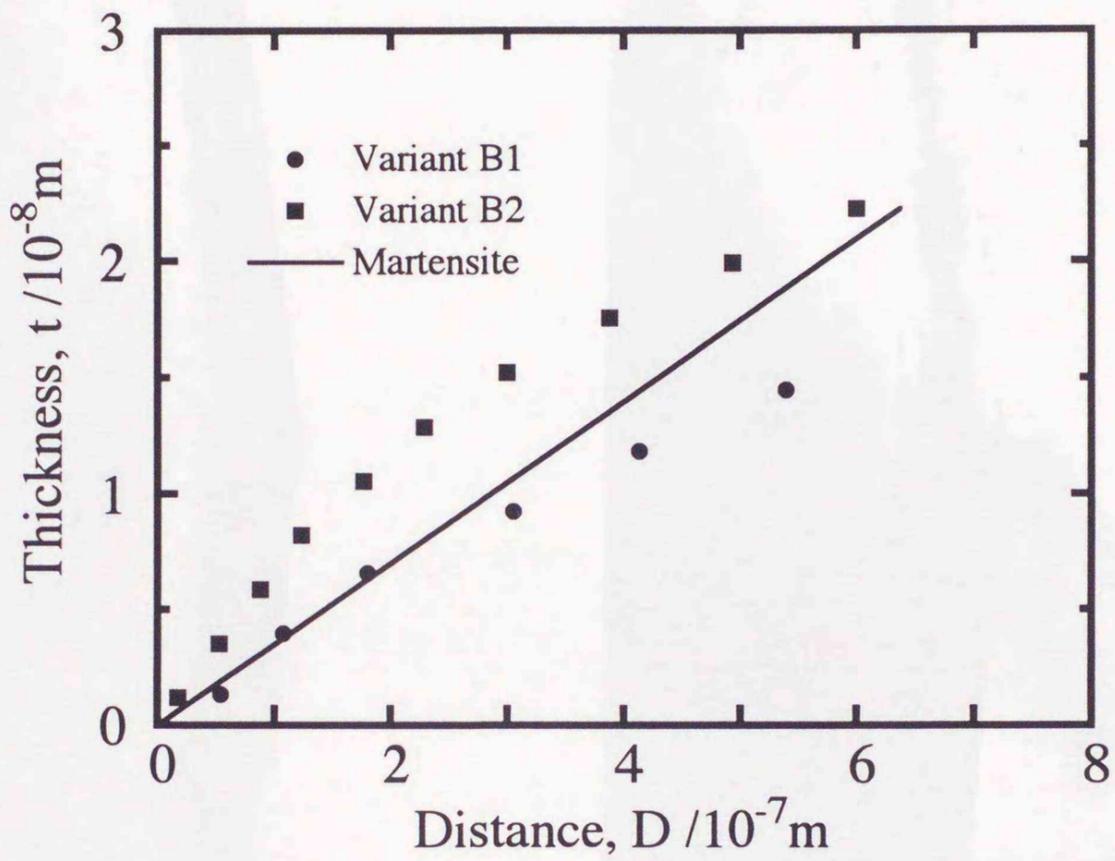


Fig. 5.7 バリエントB1、B2 (Fig. 5.5(b)) の先端形状測定結果。  
実線は先端角 $2^\circ$ に相当する。

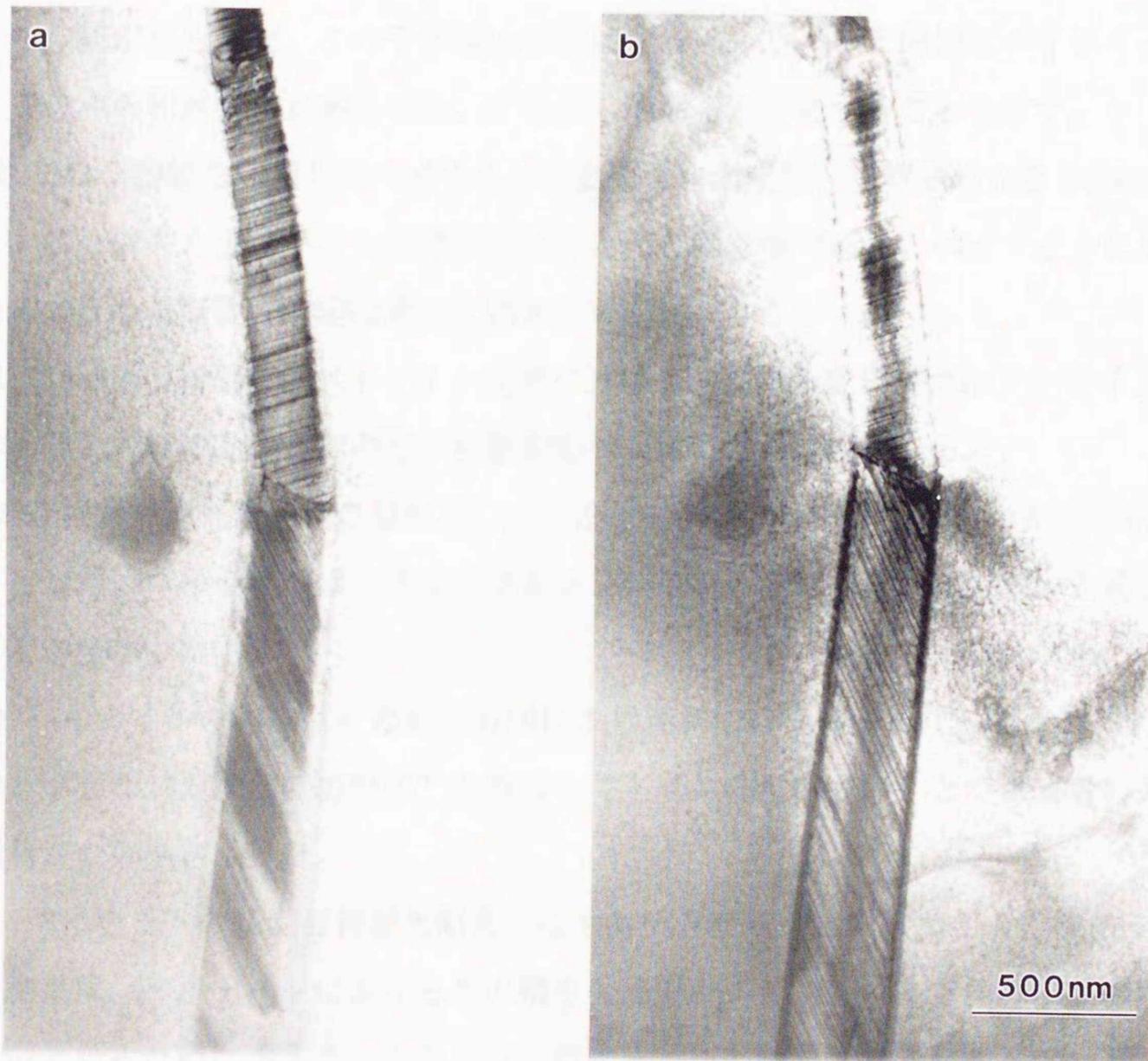


Fig. 5.8 ベイナイト内部の基底面積層欠陥像。  
(a)上側のバリエントの $g=205$ 反射、(b)下側のバリエントの $g=205$ 反射が励起されている。

## 5-5 結論

(1) 母相の反射による電子顕微鏡観察において、ベイナイト板面には変態歪に起因する干渉縞が見られた。この干渉縞の出現はマルテンサイトと同様にベイナイト晶上下で母相の相対変位があること、すなわち剪断歪が存在することを示す。

(2) この干渉縞を利用してベイナイトの変態歪を測定し、変態歪の大きさ $S=0.17$ を得た。これはマルテンサイトの変態歪とほとんど同じ値である。ベイナイトにおけるこのような剪断歪の測定は過去に例がない。

(3) (1)、(2)の結果は、ベイナイト変態における結晶構造変化がマルテンサイト変態の場合と同様の晶癖面での格子剪断変形によることの証拠となる。

(4) 今回得られた変態歪の値を用い、干渉縞を利用してベイナイトの先端形状の測定を行った。ベイナイトはくさび形マルテンサイトの先端と同程度の鋭い先端を持つことが分かった。

(5) ベイナイトの先端はその成長方向により鋭さに若干差があり、成長方向が剪断方向と平行な“刃状転位的先端”と垂直な“らせん転位的先端”とでは前者の方が先端角がやや小さかった。

(6) ベイナイトの基底面積層欠陥密度はマルテンサイトと同程度のものではあった。この結果は、ベイナイトにおけるこの積層欠陥がマルテンサイトと同様に晶癖面が無歪面となるために導入されたことを示唆する。この積層欠陥の存在も(1)と同様、ベイナイトが格子剪断変形により生じたものであることの証拠である。

## 第5章 参考文献

- [1] H. I. Aaronson, J. P. Hirth, B.B. Rath and C. M. Wayman: Metall. Mater. Trans., 25A, 2655 (1994)
- [2] K. Marukawa: Phil. Mag. A, **70**, 35 (1994)
- [3] K. Marukawa and M. Tabuchi: Proc. Int. Congress on Electron Microscopy, vol. 2A, p. 501 (1994)
- [4] K. Marukawa, K. Takezawa and M. Tabuchi: Proc. Int. Symposium on Shape Memory Materials, p. 112 (1994)
- [5] 田淵、武沢、丸川: 日本金属学会1994年度秋季大会講演概要, p. 72 (1994)
- [6] R. D. Garwood and D. Hull, Acta Metall., **6**, 98 (1958)
- [7] 武沢和義: 北海道大学学位論文 (1984)
- [8] F. C. Lovey: Acta Metall., **35**, 1103 (1987)

## 第6章 総括およびベイナイト変態機構の考察

### 6-1 ベイナイト変態の変態機構

第5章までの結果に従ってベイナイト変態機構を簡潔に表現すれば、この変態は“拡散支配の格子剪断変形機構によって進行する”と行うことができる。以下ではこの結論をさらに微視的な観点から検討する。ここでは、ベイナイトと母相の界面を変態転位と呼ばれる転位で表現し、この転位の運動でベイナイトの成長を説明する。また、ベイナイトのもう一つの特徴である拡散律速は、この転位の運動が拡散に支配されることで説明される。

本研究で明らかになった重要なことは、ベイナイトは剪断変形による格子変態という点ではマルテンサイトと同じであるということである。したがって、母相とベイナイトの界面は整合性がよく、もとの母相格子と新相の格子は1対1の対応が保たれているはずである。さらに、析出したベイナイトは応力場を伴い、また表面起伏などの外形変化を伴うべきである。このような剪断変形による格子変態では、生成相と母相との界面はFig. 6.1に示すような変態転位で表現できる。この図で母相と新相の境界は $XX'$ であり、これより上側が母相、下側が新相である。そして、この境界の階段部分に変態転位がある。この転位が右方に移動すれば転位で掃かれた領域にある原子はその変態歪の大きさに相当するバーガスベクトルの分だけ移動し、その部分は新相の構造へと変化する。この転位の運動による原子の移動は明らかに連携的な集団移動であり、もとの格子と新相の格子の1対1の対応は保存される。このように、剪断型変態は変態転位の運動で説明できる。

ベイナイトは板状であり、その板面（晶癖面）での剪断変形によって生成する。Fig. 6.2にレンズ状にベイナイトが生じたときのベイナイトと母相との界面での変態転位分布を示す。この図のように、ベイナイトを板面に平行な厚さ $d$ の層に分けるとき、それぞれの層は同じバーガスベクトルを持つ転位ループに囲まれているとみなせる。この転位ループが変態転位であり、これの運動によってベイナイトは成長

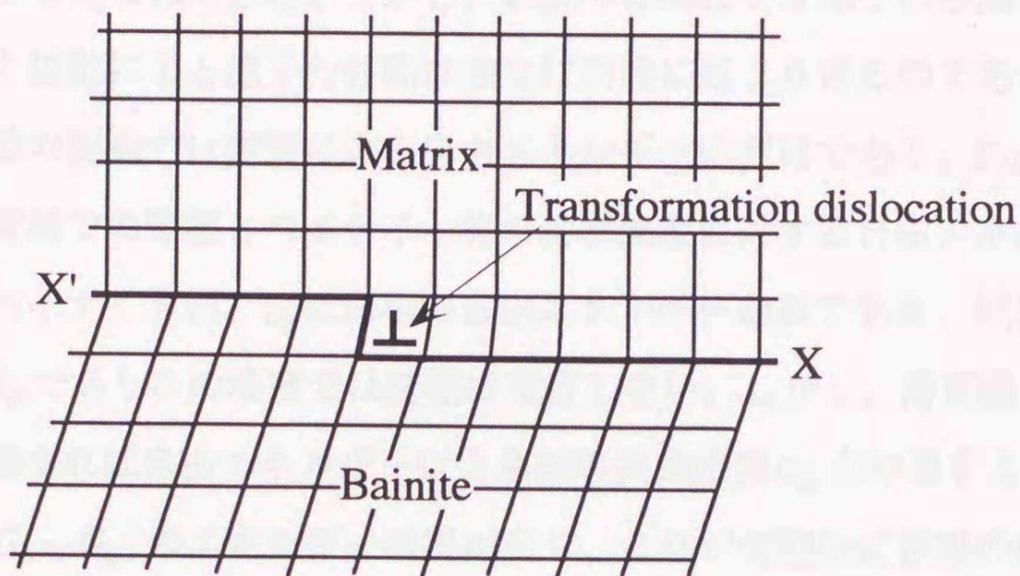


Fig. 6.1 変態転位とその周辺の原子配列。母相と新相の界面はXX'である

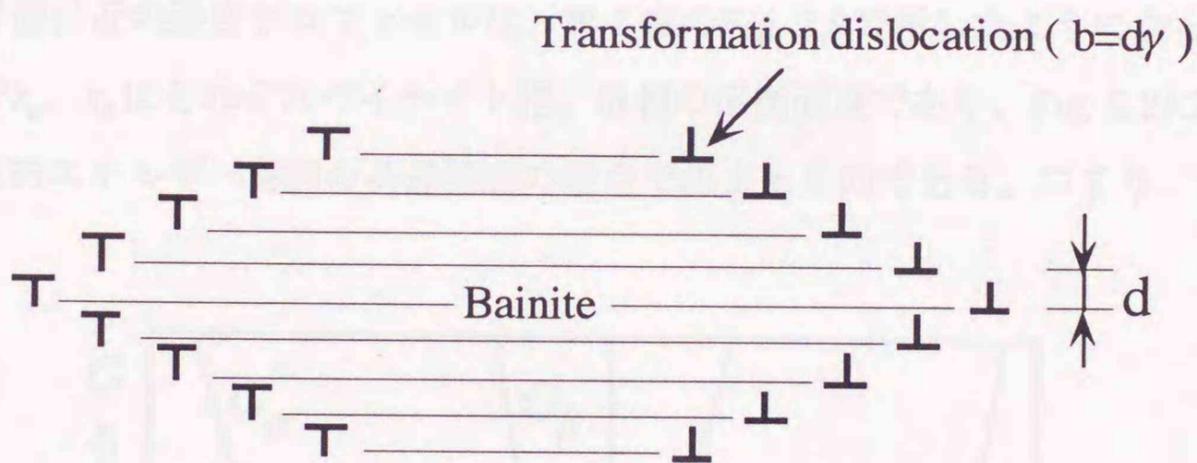


Fig. 6.2 レンズ状のベイナイトとその界面上の変態転位。各層の厚さはdである。

する。この転位のバーガスベクトルの大きさ $b$ は、 $\gamma$ を変態歪の大きさとするとき  $b = d\gamma$  となる。Cu-Zn-Al合金のベイナイトでは第5章の結果から  $\gamma = 0.17$  である。

次に、原子の拡散について考える。銅合金は置換型合金であり、原子の拡散は簡単には隣り合わせの原子の交換によって起きると考えることができる。Fig. 6.1を見て分かるように、この原子の交換はたとえ2相の界面を横切ったり、変態転位の付近であっても原子配列を乱すことなく行うことができる。つまり、転位の存在やその運動に関わらず原子の拡散は起こる。従来の理論では格子の剪断変形と拡散が二

者択一的なものと考えられてきた。しかし、転位の移動による原子の移動、つまり格子の剪断変形と拡散による原子の移動は独立に同時に起こり得るのである。

変態転位の運動の駆動力は変態による自由エネルギーの利得である。Fig. 6.3はベイナイト変態温度域での母相とベイナイト相の溶質濃度に対する自由エネルギーの概略図で、 $G_\alpha$ はベイナイト相、 $G_\beta$ は母相の自由エネルギー曲線である。試料の平均濃度 $\bar{x}$ では $G_\alpha > G_\beta$ でありこの濃度では変態は進行しない。しかし、溶質濃度変化が起こり2相に分離すれば自由エネルギーは2曲線の共通接線 $G_M$ 上の値をとることになり、この結果 $(G_\beta - G_M)$ のエネルギー利得が生じ、これが変態転位移動の駆動力となって変態は進行できる。逆にこの拡散による濃度変化がなければ変態転位は運動できない、つまり拡散がこの転位移動の律速過程となる。

さらに、具体的に変態転位の運動を考える。変態転位が存在するベイナイトと母相との界面付近の濃度プロファイルは、第2章のFig. 2.9で示したようになっている。この図で $x_\alpha$ 、 $x_\beta$ はそれぞれベイナイト相、母相の平衡濃度であり、Fig. 6.3に示した2相の自由エネルギー曲線の共通接線の接点で決まるものである。つまり、Fig. 6.1

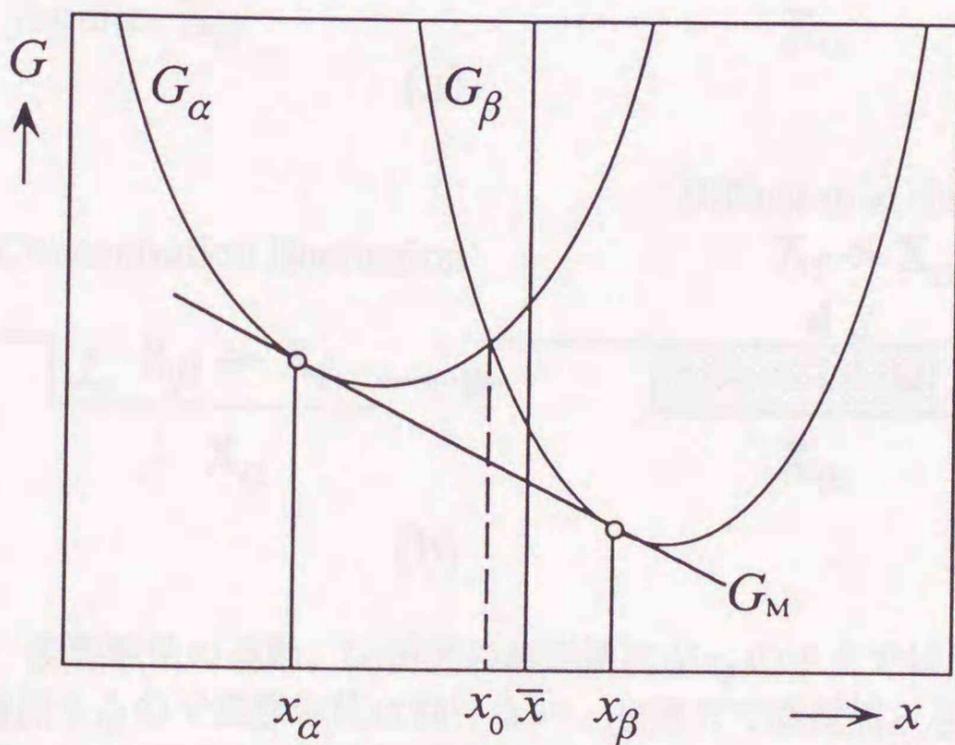


Fig. 6.3 ベイナイト変態温度域での母相( $\beta$ )とベイナイト相( $\alpha$ )の溶質濃度に対する自由エネルギー( $G$ )曲線の概略図。 $G_M$ は共通接線。 $x_\alpha$ 、 $x_\beta$ はベイナイト相と母相の平衡濃度、 $\bar{x}$ は合金の平均濃度、 $x_0$ は2相の自由エネルギーが等しくなる濃度。

の変態転位前方の母相の溶質濃度はほぼ $x_\beta$ となっている。もし、Fig. 6.4(a)のように変態転位が右方へ移動すれば母相が新相へと変態するが、溶質濃度が $x_\beta$ のままでは自由エネルギー増加を伴うので変態転位は動けない。しかし、ここで濃度揺らぎを考慮する。もしFig. 6.4(b)のように変態転位前方で濃度揺らぎによって溶質濃度がFig. 6.3に示した $x_0$ 以下の $x_f$ になれば、 $G_\alpha < G_\beta$ となり転位は移動することができる。さらに、この図のように転位の移動と同時または転位が通り過ぎた直後に界面で拡散が起こり平衡濃度に達すれば、この領域は新相への変態が完了する。ベイナイトの成長は、このような濃度揺らぎによる変態転位の移動と界面での拡散という過程で進行すると思われる。濃度揺らぎによって転位が移動しても拡散により平衡濃度に達することがなければ、続いて起きる揺らぎによって転位は逆応力を受け元の位置に戻り成長は起きない。また、ベイナイトの厚さ成長は界面での新たな転位ループの生成およびその運動によるが、新たな転位ループの核生成にはその領域全体で

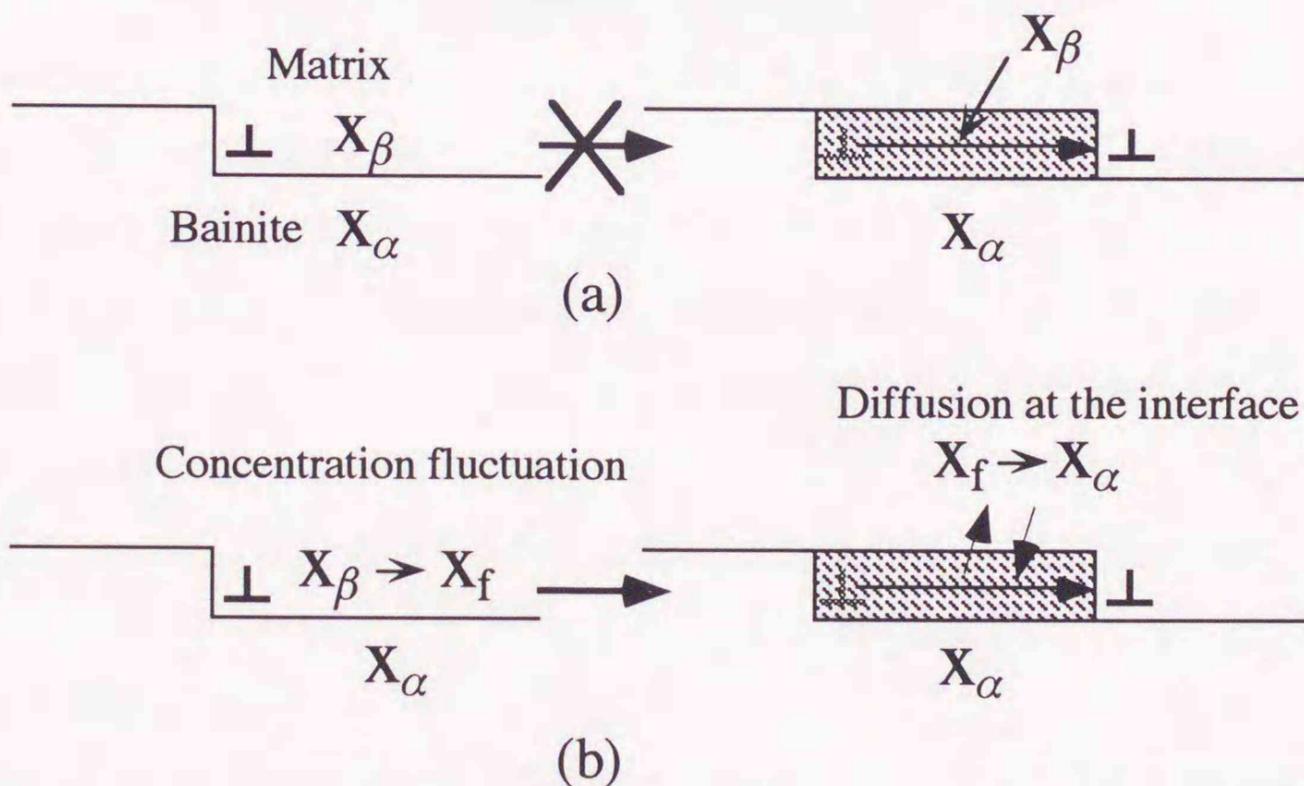


Fig. 6.4 変態転位の運動。(a)前方の溶質濃度が $x_\beta$ のままでは自由エネルギーが増加するので変態転位は動けない。(b)前方で濃度揺らぎが起き、溶質濃度が $x_f (< x_0)$ になれば変態転位は移動できる。その直後に界面での拡散により溶質濃度が $x_\alpha$ になれば転位で掃かれた領域は新相への変態が完了する。

の濃度揺らぎが必要であり、より多くの時間が必要となるがその過程は上で述べたものと同じである。

ベイナイト変態は以上のように濃度揺らぎによる変態転位の運動と界面での拡散により記述できると考えられる。本研究における第2章での外部応力による変態促進効果は、見方を変えれば、この変態転位に応力が作用した結果と考えることもできる。

ここで述べたベイナイト変態の機構は成長過程のもので、その核生成には言及していない。本研究では、第4章でベイナイトの核生成過程における母相中の転位の関与を示唆したが、その詳細はまだ不明である。今後は、ベイナイト変態の核生成過程についての詳細な研究が望まれる。

## 6-2 総括

本研究ではベイナイト変態の変態機構解明の手がかりを得ることを目的とし、Cu-Zn-Al合金を用いて種々の観点から実験を行い、その結果を検討した。実験手段は電気抵抗測定による変態過程の追跡、および電子顕微鏡によるベイナイト晶の直接観察に大別され、その対象はベイナイト変態のみならず、これに関連するベイナイトから平衡 $\alpha$ 相への変態にもおよんだ。これらの結果に基づいて、前節では現在最も妥当と考えられるベイナイト変態機構を説明した。以下、本研究の締めくくりとして全体の総括を行う。

第2章では423~483Kの比較的低温域で無応力、および外部応力下でのベイナイト変態過程を電気抵抗測定により追跡した。これは、試料内にベイナイトが析出するとその量に対応して試料の電気抵抗値が増加することを利用したものである。

ここではベイナイト変態は時効温度上昇により著しく変態速度が大きくなること、さらに、外部応力によって促進されることが明らかになった。特に後者は、ベイナイト変態が格子の剪断変形機構によって進行することの証拠となるものである。また、ベイナイト変態の温度依存性から求めた活性化エネルギーは、応力の有無や変態の初期、後期によらず一定で、母相中の溶質原子拡散の活性化エネルギーの値に近いものであった。この結果はベイナイト変態が拡散律速であることを示す。以上の実験結果から、ベイナイト変態は格子の剪断変形と拡散支配の析出という2つの特徴を合わせ持つものであると結論できる。

また、外部応力によるベイナイト変態促進効果は、外部応力がする仕事がベイナイト相の自由エネルギーを低下させることによる平衡濃度の変化を考えたモデルでうまく説明できた。

第3章では523~573Kの比較的高温域でのベイナイト変態とそれに続く平衡 $\alpha$ 相への変態の過程を電気抵抗測定により追跡した。前段のベイナイト変態は電気抵抗の増加をもたらすものであるのに対し、後段の平衡 $\alpha$ 相への変態は電気抵抗の減少に対応することを明らかにした。

前段と後段の変態過程は時定数が大きく異なるので、それぞれ独立に解析するこ

とができた。両変態はともに時効温度上昇により著しい速度増加が見られたが、活性化エネルギーの値は両者で大きく異なっていた。ベイナイト変態については低温域の結果を合わせてもアレニウスプロットは一つの直線に乗っており、その傾きから得られた活性化エネルギーは第2章で得られたものとはほぼ同じ値であった。一方、ベイナイトから平衡 $\alpha$ 相への変態の活性化エネルギーはベイナイト変態のものより大きく、fcc構造での溶質原子拡散の活性化エネルギーにかなり近いものであった。これは、後段の変態がベイナイト相内の拡散に支配されていることを示す。

また、ここでは各変態の変態曲線を現象論的理論式で説明することを試みた。ベイナイト変態の変態曲線については第2章の低温域での結果と合わせて解析を行い、時間指数を拡散支配の板状析出物の成長に対する値 $n=2.5$ としたJohnson-Mehl-Avramiの式と整合させ、良い一致が得られた。一方、後段の平衡 $\alpha$ 相への変態、すなわち9R構造からfcc構造への変態曲線は指数型減衰曲線とよく一致した。

後段の9R構造からfcc構造への変態は電子顕微鏡観察結果と変態曲線が指数型減衰曲線で説明できることから、ベイナイト晶内部の基本型、付加型積層欠陥が区別なくランダムに消滅する過程と考えられる。この積層欠陥の消滅は母相との界面で生成した部分転位のすべり運動によると考えられるが、さらに界面に残った歪を解消するために転位の上昇運動も必要となる。転位の上昇運動は拡散律速なので、これが後段の変態の律速過程となると考えられる。

第4章では各変態過程の合金組成依存性を調べた。特に合金組成によるマルテンサイト変態開始温度 ( $M_s$ 点) の違いに注目し、この $M_s$ 点の値による変態過程の違いを調べた。

$M_s$ 点が高い試料ほどベイナイト変態速度は大きくなるが、ベイナイトから平衡 $\alpha$ 相への変態速度には顕著な差は見られなかった。ベイナイト変態速度の実験結果は各合金での母相とベイナイト相の自由エネルギー曲線を検討した結果、合金組成による濃度差パラメター $\Theta$ の違いから説明することができた。また、各変態過程の温度依存性から得られた活性化エネルギーの値は合金組成によらずほぼ一定で、第2、3章で得られた値とよく一致した。

ベイナイト変態の変態曲線は、時間軸を対数にとると時効温度や合金組成に関わらずほぼ同じ形となった。ただし、時効前にマルテンサイト変態を繰り返すと変態潜伏時間が短縮され、その形は変化した。さらに、このときの光学顕微鏡観察によって析出したベイナイトの分布が著しく不均一となることが分かった。この原因はマルテンサイト変態により母相内で増殖された転位がベイナイトの優先核生成場所となり、核生成を促進するためと考えられる。

第5章では、変態初期のベイナイト晶の電子顕微鏡観察を行った。

母相の反射を用いた観察では、ベイナイト板面に変態歪に起因する干渉縞が見られた。これはベイナイトにおいてもマルテンサイトと同様の剪断歪が存在すること、つまり、これが格子の剪断変形によって生成したことの証拠である。この干渉縞を用いてベイナイトの変態歪を測定し、その大きさ $S=0.17$ を得た。この値は同じ合金のマルテンサイトの変態歪の値とほとんど等しいものであった。なお、このようなベイナイトの変態歪の測定は過去に例がない。また、この変態歪の値から干渉縞を利用してベイナイトの先端形状を測定し、これがマルテンサイトと同程度の鋭い先端を持つことがわかった。さらに、ベイナイト先端は成長方向により鋭さが若干異なり、成長方向が剪断方向と平行に近くなるほど先端角が小さくなることがわかった。

また、干渉縞の観察とは別に、ベイナイト晶内部の基底面積層欠陥密度を調べたが、これはマルテンサイトと同程度であった。この結果からベイナイトの基底面積層欠陥はマルテンサイトと同様に格子不変変形として導入されたと考えられる。

以上、第2章から第5章までの結果を要約した。さらにこれらをベイナイト変態の変態機構に関して整理すると次のようになる。すなわち、第2章で述べた外部応力による変態促進効果、および第5章で述べた変態歪による干渉縞の出現からこの変態が格子の剪断変形によることが明らかになった。さらに第2章～第4章で調べた変態過程の温度依存性はベイナイト変態の速度がその初期から母相の溶質原子拡散に支配されていることを示している。したがって、これら2つの結果を総合すればベイナイト変態は“拡散支配の格子剪断変形機構”によって進行すると結論でき

る。

第6章ではこのような結論に基づいて、変態機構をさらに原子的レベルで検討した。この結果、格子剪断変形は変態転位の動きによって進行すると考えるのが妥当であること、この転位の駆動力は拡散によってもたらされた濃度変化による自由エネルギー変化であること、転位の運動は濃度揺らぎによって濃度変化と結びついていることを結論した。このように、ベイナイト変態は格子剪断変形というマルテンサイトの要素と合金濃度変化という拡散変態的要素とが緊密に結び合った変態であると言える。

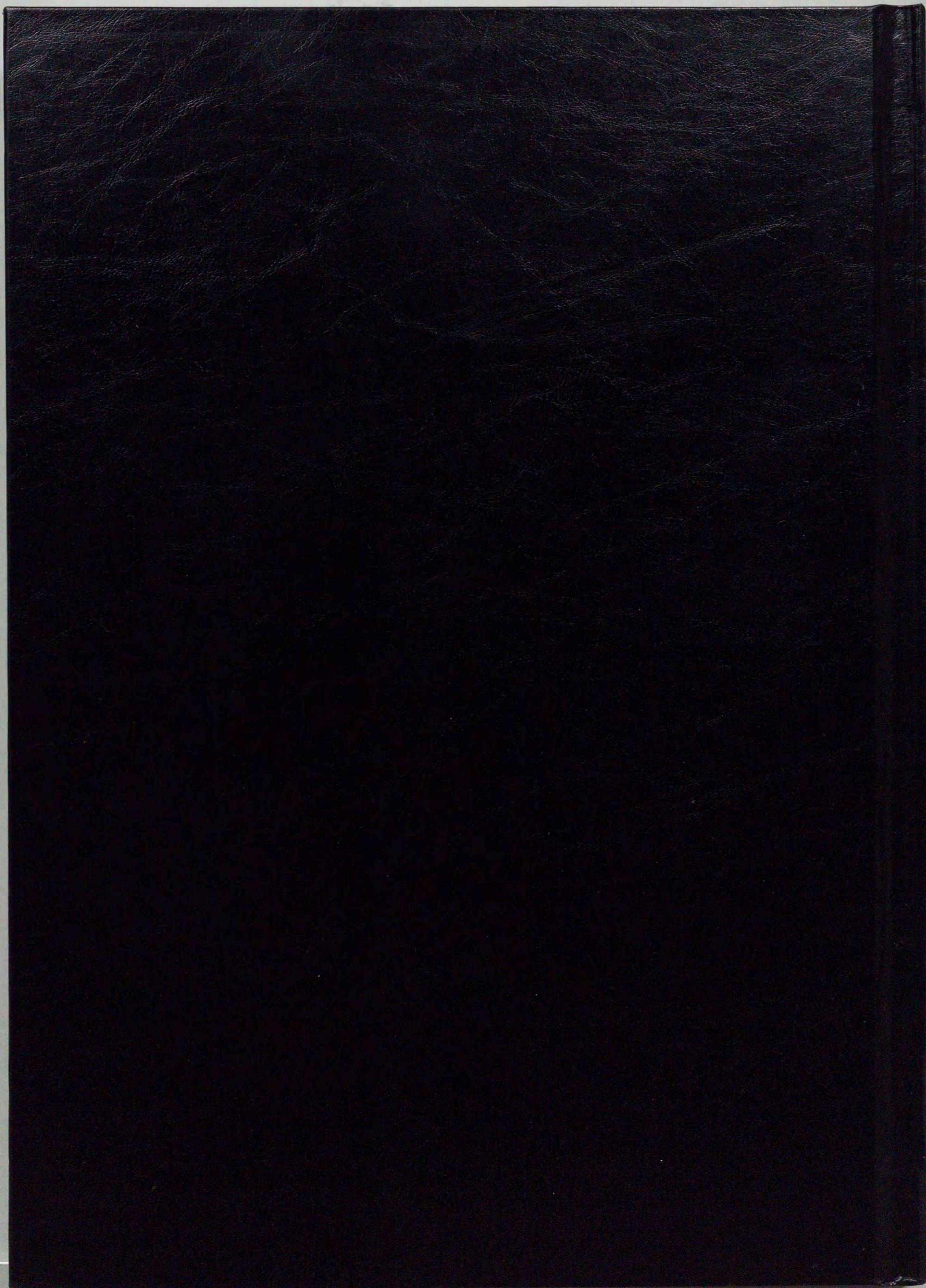
## 謝 辞

本研究の遂行および本論文をまとめるにあたり、終始懇切丁寧な御指導を賜りました丸川健三郎教授に深く感謝いたします。

研究上、また実験を行うにあたり多くの御助言、御援助を戴きました武沢和義助手、土谷浩一助手に感謝いたします。また、日頃、激励の言葉を戴いた高間俊彦助教授、藤田昌久技官に感謝いたします。

本論文の図、写真の整理などにおいて御協力いただいた高橋正史君に感謝いたします。また、日頃、多くの便宜をはかってくださった応用X線粒子線講座（現、物質理工学講座、結晶理工学分野）の皆様にも感謝いたします。

最後に、学生生活全般を支えてくれた両親に感謝いたします。



inches  
cm  
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 8

# Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue	Cyan	Green	Yellow	Red	Magenta	White	3/Color	Black

# Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

**A** 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

