

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Fe-Ni-Cr-C 合金の γ マルテンサイトにおけるバリエーション結合則と幾何学的適合条件に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	高橋希
Author(English)	Nozomi Takahashi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第297号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:稲邑 朋也,中田 伸生,細田 秀樹,曾根 正人,尾中 晋
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第297号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

令和6年度学位論文

Fe-Ni-Cr-C合金の α' マルテンサイトにおける
バリエント結合則と幾何学的適合条件に関する研究
Study on variant pairing and geometric compatibility
condition of α' -martensite in Fe-Ni-Cr-C alloy

高橋希

指導教員：稲邑 朋也 教授
副指導教員：中田 伸生 教授

東京科学大学
物質理工学院
材料系材料コース

—目次—

第1章 序論.....	4
1-1. 鉄鋼材料に対する社会的要請.....	4
1-2. マルテンサイト変態と晶癖面バリエント.....	6
1-3. 鉄合金 α' マルテンサイト組織とバリエント結合則.....	9
1-4. 鉄合金 α' マルテンサイトのバリエント結合則に関する先行研究.....	11
1-5. バリエント結合則に影響を及ぼす因子に関する研究.....	22
1-6. バリエント間の幾何学的不適合性の評価に関する問題点.....	25
1-7. 本論文の構成.....	27
第2章 異なる晶癖面バリエント間の幾何学的適合条件.....	28
2-1. 緒言.....	28
2-2. 180度回転で関連付けられるバリエント間の幾何学的適合条件.....	29
2-2-1. Mallard's law と関連する結果.....	29
2-2-2. 180度回転で関連付けられるバリエント間におけるQの解析解.....	30
2-3. 180度以外の回転で関連付けられるバリエント間の幾何学的適合条件.....	33
2-3-1. Ericksen の定理と関連する結果.....	33
2-3-2. 180度以外の回転で関連付けられるバリエント間におけるQの解析解.....	36
2-4. 考察.....	39
2-5. 結論.....	45
第3章 バタフライマルテンサイト組織におけるバリエント結合則と幾何学的適合条件....	47
3-1. 緒言.....	47
3-2. 実験方法.....	48
3-2-1. 試料作製方法.....	48
3-2-2. X線回折測定.....	48
3-2-3. 電子後方散乱回折測定.....	48
3-2-4. 反射電子像観察.....	49
3-2-5. バリエント同定.....	49
3-2-6. 一面トレースと最小二乗法による面方位の解析.....	50
3-2-7. バリエント結合頻度の解析.....	52
3-3. 実験結果.....	52
3-3-1. XRD 測定結果.....	52
3-3-2. 組織観察結果.....	53
3-3-3. 晶癖面バリエントの変形勾配.....	56
3-3-4. バリエント間の幾何学的適合条件.....	58

3-3-5. 結合面における幾何学的適合条件の妥当性の検証.....	60
3-4. 考察.....	61
3-4-1. V1/2 ペアの幾何学的不適合性.....	62
3-4-2. V1/16 ペアの幾何学的不適合性.....	62
3-5. 結論.....	65
第4章 ラスマルテンサイト組織におけるバリエント結合則と幾何学的適合条件.....	66
4-1. 緒言.....	66
4-2. 実験方法.....	68
4-2-1. 試料作製方法.....	68
4-2-2. 示差走査型熱量測定.....	68
4-2-3. X線回折測定.....	68
4-2-4. 電子後方散乱回折測定.....	68
4-2-5. バリエント同定.....	69
4-2-6. 一面トレースと最小二乗法による面方位の解析.....	69
4-2-7. バリエント結合頻度の解析.....	69
4-3. 実験結果.....	70
4-3-1. DSC 測定結果.....	70
4-3-2. XRD 測定結果.....	70
4-3-3. 組織観察結果.....	71
4-3-4. 晶癖面バリエントの変形勾配.....	74
4-3-5. バリエント間の幾何学的適合条件.....	76
4-3-6. 結合面における幾何学的適合条件の妥当性の検証.....	78
4-4. 考察.....	79
4-4-1. V1/2 ペアの幾何学的不適合性.....	80
4-4-2. V1/4 ペアの幾何学的不適合性.....	80
4-4-3. V1/16 ペアの幾何学的不適合性.....	80
4-5. 結論.....	83
第5章 鉄合金 α' マルテンサイトの結合則全般に共通する普遍的な性質に関する考察.....	84
5-1. 緒言.....	84
5-2. レンズおよび薄板状マルテンサイトのバリエント結合則と幾何学的適合条件の関 係に関する考察.....	85
5-3. 形態遷移に伴う結合則遷移に関する考察.....	87
5-4. 鉄合金 α' マルテンサイトの4形態全てにおいて変態初期に高頻度に発生する V1/16 ペアに関する考察.....	90

5-5. バタフライ結合の形成機構に関する考察.....	91
5-6. 結論.....	92
第6章 結論.....	93
参考文献.....	95
謝辞.....	103
研究業績.....	105

第1章 序論

1-1. 鉄鋼材料に対する社会的要請

鉄鋼は、有史以前から、道具や建造物、工業製品の部材として幅広く使用されてきた代表的な合金であり^[1]、現代社会においても我々の生活基盤を支える重要な構造材料の一つである^[2]。鉄鋼材料が幅広く用いられる理由として広範な強度範囲をカバーできることが挙げられる^[2,3]。図1-1に示すように鉄以外の構造材料として一般的なアルミニウム合金は引張強度が約80MPa~800MPa程度の強度範囲を持つのに対し、現在実用化されている鉄鋼材料は約200MPa程度の軟鋼から4.0GPa程度の橋梁用線材まで20倍程度の広範な強度範囲をカバーできる^[2,3]。このように他の材料と比較して格段に広い強度範囲で作分けられることが、鉄鋼材料が多様な用途で使用される理由である。

近年では省資源・環境負荷低減の観点から鉄鋼材料に対して高強度化のニーズが高まっており^[4-6]、遂にはホットスタンプによって引張強度2GPaを達成する超ハイテン鋼板の開発・実用化が進んでいる^[5,7]。そして今なお持続可能な循環型社会実現に向けて鉄鋼材料に対して更なる高強度化・高機能化が求められている。一般に金属材料の強度と靱性は互いにトレードオフの関係にあり、それゆえ鉄鋼材料のさらなる高強度化を目指す場合には靱性低下の抑制も課題となる^[7]。

鉄鋼材料の高強度化にはマルテンサイト変態が積極的に活用される^[7-9]。マルテンサイト変態は、原子の連携的かつせん断的な変位によって達成される無拡散変態であり^[10]、鉄鋼材料において極めて重要な相変態の一つである。前述したホットスタンプは、図1-2に示すように、高温まで加熱した鋼をプレス成形し、同時に金型内で急冷することでマルテンサイト変態組織を得る工法である^[11]。ホットスタンプで製造される材料の強度は主に硬質相であるマルテンサイトによって確保されており、フェライト分率に応じて強度が低下する。またフェライト混入量が微量であっても、強度への影響は小さいが、靱性を急激に低下させることが知られている^[8]。それゆえ強度だけでなく靱性の観点からも、可能な限りフルマルテンサイト組織が望ましい。また加工硬化オーステナイトからマルテンサイトが発生させる熱処理（オースフォーム）は、鋼の強度が大きく上昇するにもかかわらず靱性や延性がほとんど低下しないことが知られている^[9]。オースフォームにより形成された組織は結晶方位の異なるマルテンサイト晶が入り乱れて生成する傾向が強くなり、その結果マルテンサイト組織が非常に微細化する。オースフォームによる強度上昇に伴う靱性低下が抑制される理由はこのようなマルテンサイト組織の微細化によると考えられており^[9,12]、ホットスタンプも同様の強化が生じていると考えられている^[13,14]。

以上で述べたようにホットスタンプやオースフォームを代表とする鉄鋼材料の高強度化手法にはマルテンサイト組織の活用が求められる。更なる高強度鋼の開発においても、強度および靱性の観点からフルマルテンサイト組織のより高度な組織制御が望ましい。またオースフォームにより形成されるマルテンサイト組織には結晶学的な異方性が生じることも

知られている^[9, 15, 16]. 結晶学的な異方性を正しく制御することで, 異方性を低減した均質かつ高靱性な材料の開発のみならず, 異方性の積極的な活用による曲げ性などの二次加工性の向上が期待できる^[17-19]. 以上で述べた, 鉄鋼材料の更なる高強度化・高機能化を達成する組織制御の指針を得るためには, マルテンサイト変態組織に対する理解の深化が必要不可欠である.

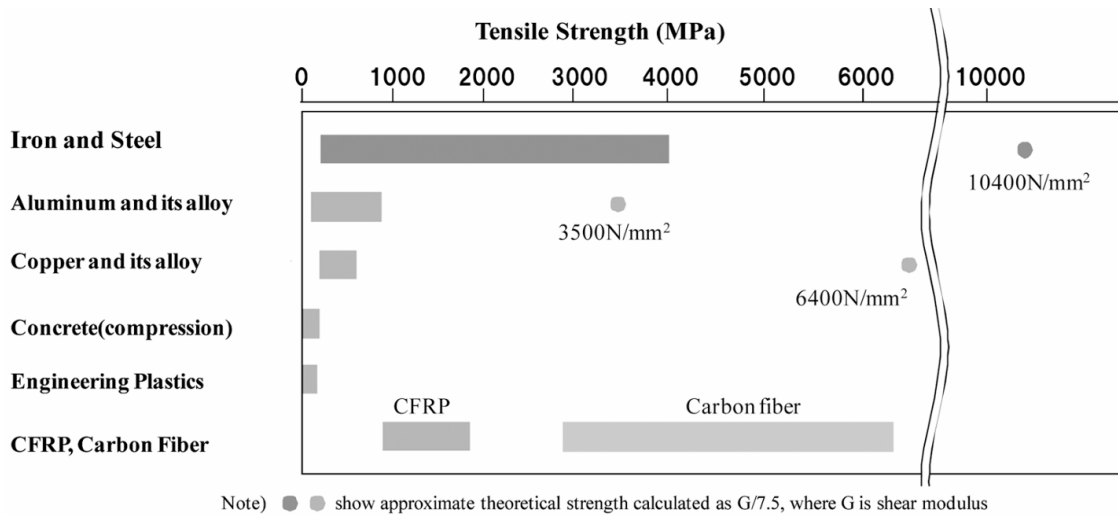


図 1-1 産業に使われる材料の引張強度の比較^[3]

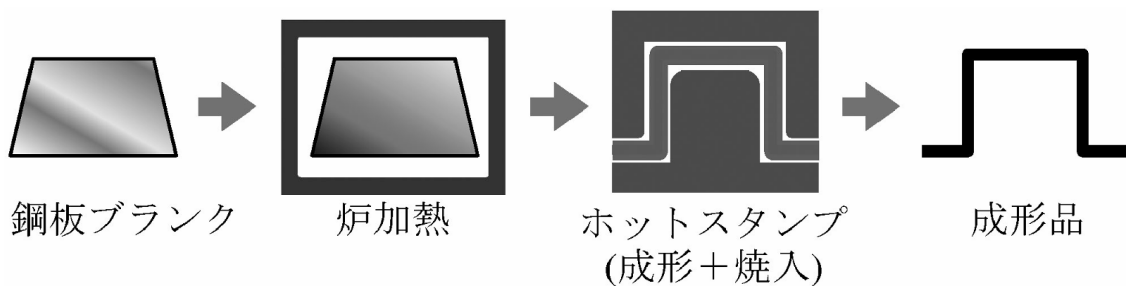


図 1-2 ホットスタンプ工法模式図^[11]

1-2. マルテンサイト変態と晶癖面バリエーション

Cohen, Olson, Clapp らにより定義された COC-classification^[20]によるとマルテンサイト変態は以下に示す3つの性質により定義される。

- (1) 原子の連携運動な変位によって結晶格子の非弾性変形（格子変形）を伴う。
- (2) 相変態時の結晶格子変化を表す格子変形ひずみの主値が正負混合である。
- (3) 相変態挙動と組織形態はひずみエネルギーにより特徴づけられる。

マルテンサイト変態により生じる組織には(1)~(3)の性質に起因する結晶学的な拘束が強く働く。図 1-3 は Cu-Al-Ni 合金単結晶に温度勾配をつけ、左の端にマルテンサイト晶を一つだけ生成させる single interface transformation の実験を示している^[21]。試料をさらに冷却していくと母相とマルテンサイトの界面の傾きは常に一定であり、マルテンサイト晶が母相の一定の結晶面に沿って生成することが示されている。この界面を晶癖面（habit plane）と呼ぶ。図 1-3(c)は晶癖面を走査型電子顕微鏡で観察したものであり、(a)はこれを3次元的に表したものであるが、これらの実験的観察はマルテンサイト晶が内部に高密度の格子欠陥を備えていることを示している。このような格子欠陥は、格子変形ひずみを緩和するためにすべりや双晶などの補足変形が生じることで導入されると考えられている。これらの変形は結晶格子を変化させるものではないので、これらを総称して格子不変変形（Lattice invariant shear, LIS）と呼ぶ^[22]。

上記の晶癖面および格子不変変形に関するマルテンサイト晶の結晶学的特徴はマルテンサイト結晶学の現象論（Phenomenological Theory of Martensite Crystallography, PTMC）^[23-28]により理解されている。PTMC はマルテンサイト変態に伴う試料の表面起伏^[29]に関する研究によって明らかにされた以下の実験事実に基づいている。

- (1) マルテンサイト変態に伴う形状変形は一次変換（線形変換）により表される。
- (2) 母相とマルテンサイト相の界面である晶癖面は無ひずみ・無回転の不変面である。

すなわち、マルテンサイト晶は晶癖面を不変面とするように変形することで、変態に伴う母相/マルテンサイト界面でのひずみを大きく緩和する。PTMC によれば、マルテンサイト晶の全形状ひずみ（変形勾配）行列 \mathbf{U} は次のように表される^[30-32]。

$$\mathbf{U} = \mathbf{JBP}_1\mathbf{P}_2 \quad (1-1)$$

ここで \mathbf{J} は晶癖面が不変面であるために必要な剛体回転、 \mathbf{B} は Bain ひずみ、 $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2$ は格子不変変形である。また晶癖面を不変面とするためにマルテンサイト変態の全形状ひずみ行列 \mathbf{U} が満たすべき条件は次式で表すことができる。

$$\mathbf{U} - \mathbf{I} = g(\mathbf{d} \otimes \mathbf{p}) \quad (1-2)$$

ここで \mathbf{I} は単位行列、 g は形状ひずみの大きさ、 \mathbf{d} は形状変形方向ベクトル、 \mathbf{p} は晶癖面法線ベ

クトルである。式(1-2)は不変面条件と呼ばれる。

式(1-1)は、晶癖面が不変面であるために必要な剛体回転]に起因して、母相とマルテンサイト晶間に特定の結晶方位関係が存在することを示している。一般に結晶の対称性に起因して、母相と等価な結晶方位関係を持ちながら互いに結晶方位が異なるマルテンサイト晶が生成できる。これを兄弟晶（バリエント）と呼ぶ^[2,33]。特に、晶癖面が不変面であるマルテンサイト晶としてのバリエントを晶癖面バリエントと呼ぶ。図 1-4^[34]は鉄合金のレンズマルテンサイト組織を示している。図 1-4 に示すように、マルテンサイト組織は晶癖面バリエントが互いに結合することで形成されている。晶癖面バリエント同士が結合した組織形態を自己調整組織と呼ぶ^[35]。マルテンサイト変態において、バリエントは結晶学的に互いに等価であり、無応力下で変態した場合には各バリエントの生成頻度は等しいと考えられる。しかしバリエント同士の関係は等価ではないため、何らかの理由により特定のバリエントペアが優先的に隣接して生成される。これをバリエント結合則と呼ぶ^[36-42]。鉄合金の α' マルテンサイト組織においても晶癖面バリエントの結合はランダムではなく、特定のバリエントペアが頻出することが報告されている^[36, 40, 43-47]。

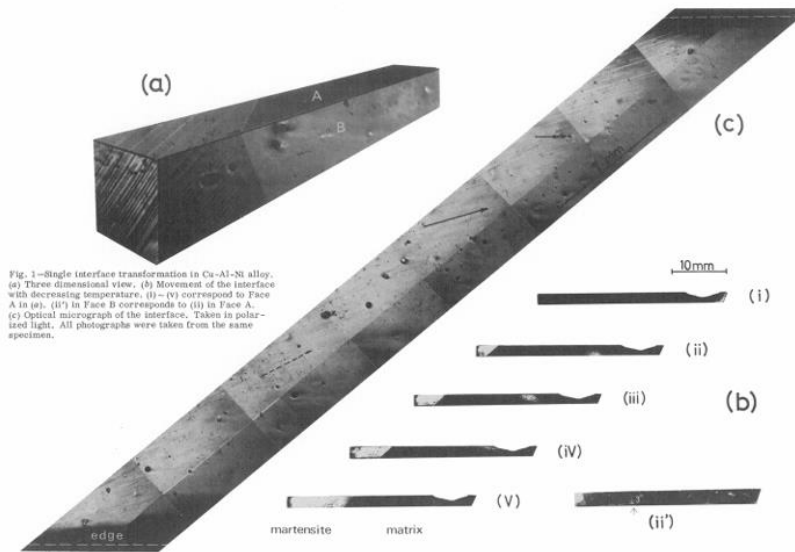


図 1-3 Cu-14.2Al-4.3Ni(wt%)合金単結晶における single interface transformation を示す写真^[21]

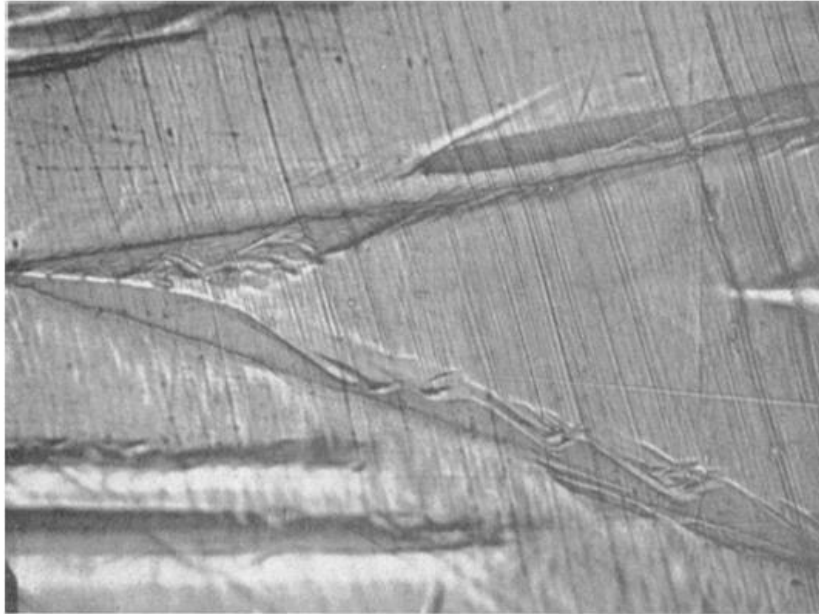


図 1-4 Fe-30Ni(wt%)合金のレンズマルテンサイト組織における光学顕微鏡写真^[34]

1-3. 鉄合金 α' マルテンサイト組織とバリエーション結合則

鉄合金 α' マルテンサイトは合金の組成や生成温度によって組織形態が大きく変化し、図1-5に示すようにラスマルテンサイト、バタフライマルテンサイト、レンズマルテンサイト、薄板状マルテンサイトの4種の形態が存在する^[43, 48]。このうち最も高温で生成するラスマルテンサイトはほとんどの熱処理用鋼に現れることから実用上最も重要な組織であり^[49-53]、マルテンサイト鋼の力学特性はラスマルテンサイト組織に強く依存する^[54-60]。

ラスマルテンサイト組織は、特定の晶癖面バリエーションが配列することで形成される階層組織を示す^[54, 61]。ラスマルテンサイトの階層組織の模式図を図1-6に示す^[48]。まず最小構成組織として1種の晶癖面バリエーションからなる微細なマルテンサイト晶を「ラス」と呼ぶ。このラスの内部微視組織では複雑に絡み合った転位が観察されている。続いて、ほぼ平行な晶癖面かつ同じ結晶方位を持つ多数のラス同士の結合によって「ブロック」が形成される。さらに、ほぼ平行な晶癖面を有する異なるブロックの集合によって「パケット」が構成される。このパケットによって旧オーステナイト粒が分割される。このような階層組織は、最初のラスがオーステナイト粒界で核生成し、その後粒内に向かって同じ晶癖面を持つラスが隣接して次々と核生成することで形成される。

マルテンサイト鋼の力学特性はラスマルテンサイトの階層組織と密接に関連している。Wang ら^[56]はマルテンサイト鋼の靱性がパケットサイズに依存することを報告している。森戸ら^[55]は、ブロック幅が減少するほど、マルテンサイト鋼の強度がHall-Petch則に従って増加することを明らかにした。最近の研究ではブロック境界が転位の運動に対して効果的な障害物として働くことも報告されている^[51, 57, 59, 60]。これらの結果は、パケット境界やブロック境界が方位差の大きな粒界であるため、変形や破壊の抵抗として働いていることを示している。また加工硬化状態のオーステナイトからラスマルテンサイトが生成すると、異なるバリエーションのラスが入り乱れて生成する傾向が強くなり、その結果ブロックが非常に微細化される。オースフォームによる強度上昇に伴う靱性低下の抑制はこのようなブロックの微細化によると考えられている。このようにマルテンサイト鋼の強度と靱性はパケットやブロックのサイズに強く関連しており、その複雑な階層組織は特定の晶癖面バリエーション同士の結合によって構成されている。

多くの熱処理用鋼に現れるラスマルテンサイトの階層組織はマルテンサイト鋼の力学特性と密接に関連している。実用化されているホットスタンプ用鋼板はいずれもラスマルテンサイト組織であり^[5]、更なる高強度鋼の開発においても、強度および靱性の観点から微細なラスマルテンサイト組織の活用が求められる。それゆえ鉄鋼材料の更なる高強度化・高機能化を達成する組織制御の指針を得るためには、ラスマルテンサイト組織の形成機構を知る必要がある。前述したようにマルテンサイト組織は晶癖面バリエーション同士が互いに結合し合った集合体であり、それゆえバリエーション結合則はラスマルテンサイト組織の形成機構と密接に関連している。また1-1節で述べたオースフォームによって生じる結晶学的な異方性はラスマルテンサイト組織における特定バリエーションの優先発生に起因する^[9, 15, 16]。その

ためラスマルテンサイトが呈するバリエーション結合則を明らかにすることはラスマルテンサイト組織の形成機構の解明および鋼のより高度な組織制御指針の開発に寄与することから実用上非常に重要である。

過去の研究を概観すると、ラスマルテンサイト組織で頻出なバリエーションペアは他の形態でも発生している。次節では鉄合金 α' マルテンサイトのバリエーション結合則について実験により明らかにされているバリエーション隣接傾向を概観し、ラスマルテンサイト組織が呈するバリエーション結合則を理解するために種々の形態の結合則を研究する動機を述べる。

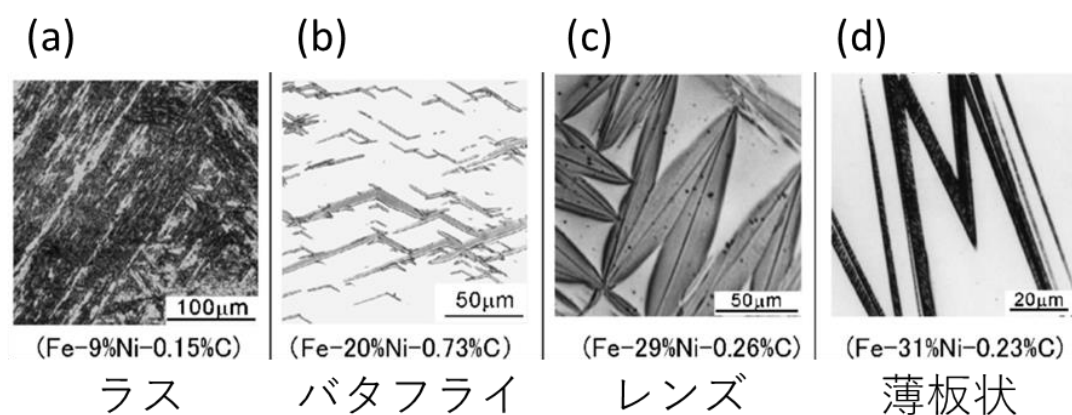


図 1-5 鉄合金 α' マルテンサイトの 4 形態^[62]

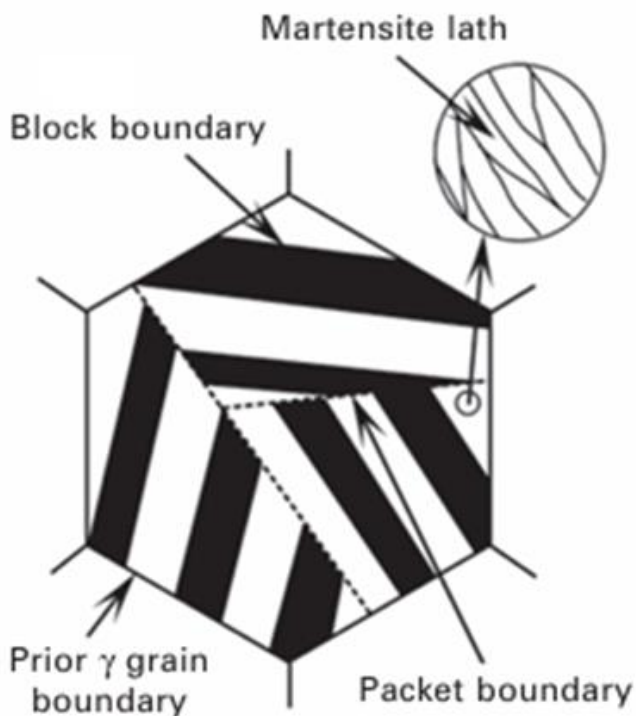


図 1-6 ラスマルテンサイト組織に見られる階層組織^[48]

1-4. 鉄合金 α' マルテンサイトのバリエーション結合則に関する先行研究

鉄合金 α' マルテンサイト (body-centered cubic/bcc or body-centered tetragonal/bct) では、一つの旧 γ 粒から 24 種の晶癖面バリエーションが生成される^[63]。各バリエーションと母相との間の方位関係は Kurdjumov-Sachs (K-S) ($(111)_\gamma \parallel (011)_\alpha, [\bar{1}01]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$) の関係に近いことが知られている^[64-66]。表 1-1 に 24 通りの K-S バリエーションを示す。K-S バリエーションの通し番号は森戸ら^[49]が提唱した表記に従っている。表中の CP (Close-packed Plane parallel, 最密面平行関係) グループ^[67]は K-S バリエーションの中で最密面平行関係 ($(111)_\gamma \parallel (011)_\alpha$) を共有するバリエーショングループのことで、1 つの CP グループには 6 種類の K-S バリエーションが含まれる。同様に Bain グループは^[68]、Bain の方位関係 ($(001)_\gamma \parallel (001)_\alpha, [100]_\gamma \parallel [110]_\alpha$) に近い方位を持つバリエーショングループのことで、1 つのベイニンググループには 8 種類の K-S バリエーションが含まれる。厳密には晶癖面バリエーションと K-S バリエーションの定義は異なるが、一般に晶癖面バリエーションの通し番号と K-S バリエーションの通し番号を統一した表記が用いられており^[49, 50, 68, 69]、本研究も倣うこととする。

ラスマルテンサイト組織におけるバリエーション結合則については多くの報告があり^[40, 49, 50, 70, 71]、高頻度に発生するものは V1/2 および V1/4 ペアである。図 1-7 にラスマルテンサイトの組織構成をまとめた模式図を示す。森戸ら^[49, 50]は、低炭素鋼において、ブロック内部で局所的な結晶方位差が存在し、ブロックが単一の K-S バリエーションだけではなく 2 種の特定の K-S バリエーションの組み合わせで構成されていることを電子後方散乱回折法 (Electron Backscatter Diffraction, EBSD) 分析により明らかにした。各 K-S バリエーションの集合体はサブブロックと呼ばれ、V1 と V4 のサブブロックで一つのブロックが構成されている。またパケットは同一 CP グループに属する 6 つの K-S バリエーションで構成される。森戸らはさらに、炭素濃度が増加するにつれブロックとパケットのサイズが減少し、中炭素鋼においてブロックは単一の K-S バリエーションの集合体であったことも報告している。Stormvinter ら^[40]は、低炭素鋼の鉄マルテンサイトにおけるバリエーション隣接傾向に対する炭素含有量の影響を調査した。図 1-8 は異なる炭素含有量の Fe-C 合金で調査されたバリエーション境界割合を示している。低炭素鋼では V1/4 ペアが優先的に形成されているが、これは炭素含有量の増加につれて減少する。一方、炭素含有量が増加するにつれて V1/2 ペアの形成が促進されることが明らかにされた。これは森戸らの結果と整合する。

形状記憶効果を示す薄板状マルテンサイト^[72-74]は、図 1-5 に示すように晶癖面が平行に近い 4 種類の K-S バリエーションが集団を成して稲妻状に生成する^[36, 47, 75]。このようなバリエーショングループは晶癖面グループと呼ばれており、 $\{110\}_\gamma$ 周りの晶癖面法線を持つような 4 種類のバリエーション (V1, V6, V16, V17) で構成されている。同一晶癖面グループに属するバリエーション同士の結合はくさび型、キック型、槍型に分類され、K-S バリエーションではそれぞれ V1/6, V1/16, V1/17 ペアに対応する。またその結合面はそれぞれ $(144)_\gamma, (100)_\gamma, (011)_\gamma$ である^[36, 47]。これらのバリエーションペアが複合的に結合することで構成されるダイヤモンド型の形態も報告されている^[36]。高炭素鋼に見られるレンズマルテンサイトにおいても同様に同一晶癖

面グループのバリエーションが隣接することが報告されている^[45, 69, 76]。図 1-9 にレンズマルテンサイトのバリエーション境界割合のグラフを示す^[69, 76]。V1/6, V1/16, V1/17 ペアのバリエーション境界が全体の 8 割以上を占めていることがわかる。レンズマルテンサイトのミドリブは本質的に薄板状マルテンサイトと同等であり、それゆえバリエーション隣接傾向も共通の関係にあると考えられている^[75, 77, 78]。

以上に示したラス、レンズ、薄板状マルテンサイトが 1 つの晶癖面バリエーションの形態に関する名称であることに対して、バタフライマルテンサイトは 2 つの晶癖面バリエーションが結合した形態に対する名称である^[44, 79-82]。梅本ら^[44, 79]はバタフライマルテンサイトのシリアルセクション観察を行い、二面解析によりバタフライマルテンサイトの晶癖面方位が $\{225\}_\gamma$ に近いことおよびバタフライマルテンサイトが特定のバリエーションペアで構成されていることを明らかにした。また梅本らは透過型電子顕微鏡を用いてバタフライマルテンサイトの下部組織と結晶学についても調査した。図 1-10 はバタフライマルテンサイトの電子顕微鏡写真を示す。各プレートの中央付近に長手方向に沿って観察されるミドリブが結合面で連続している。また $(100)_\gamma$ 面を結合面として $(252)_\gamma$ 晶癖面バリエーションと $(\bar{2}52)_\gamma$ 晶癖面バリエーションが結合することでバタフライ形態が構成されることが明らかにされた。図 1-11 はバタフライ形態の結晶学的特徴をまとめた概略図である。K-S バリエーション番号で記述するとバタフライ形態には V1/16 ペアが対応する。以降ではバタフライ形態とマルテンサイト組織を区別するため、 $(100)_\gamma$ 面を結合面とする V1/16 ペアをバタフライ結合、V1/16 ペアの発生頻度が特に高いマルテンサイト組織をバタフライマルテンサイト組織と呼ぶこととする。レンズ・薄板状マルテンサイトにおいても V1/16 ペアの結合面は $(100)_\gamma$ であり、バタフライ結合が形成している。Fe-8Cr-1C 合金などで生成する $\{225\}_\gamma$ プレートマルテンサイトは結晶学の研究によく用いられているが、このマルテンサイトは晶癖面および下部構造がバタフライマルテンサイトと非常に類似して居るため、バタフライマルテンサイトの一種であると考えられている^[44, 78, 83]。

バタフライマルテンサイト組織が形成されると言われる合金においては、V1/16 ペア以外に V1/2 ペアも発生することが報告されている^[84-86]。Dunne ら^[84]は Fe-1.2C 合金および Fe-6Mn-1C 合金において、共通の $\{225\}_\gamma$ 晶癖面を持ちながら表面起伏の傾斜が異なる晶癖面バリエーションペアが高頻度に発生することを明らかにした。図 1-12 に Fe-1.2C 合金で観察された晶癖面バリエーションの表面レリーフの顕微鏡写真を示す。表面起伏の傾斜が異なるバリエーションペアが晶癖面とほぼ平行に結合している。Jana ら^[85]は Fe-3Mn-3Cr-1C 合金においても同様に、 $\{225\}_\gamma$ 晶癖面に平行な結合部を持ち、表面起伏の傾斜が異なる晶癖面バリエーションのペアが高頻度で発生したことを報告している。Jana らは干渉顕微鏡と二面解析により複数のペアについてバリエーションの形状ひずみの測定を行い、2 つのペアの形状変形方向は $(\bar{1}01)_\gamma$ 面に関して鏡面对称の関係にあることを明らかにした。 $(\bar{1}01)_\gamma$ 面に関して鏡面对称の関係にあるペアは V1/2 ペアである。図 1-13 は Malet ら^[86]による Fe-8Cr-1C 合金の EBSD 測定結果である。図中、黄色で強調されたバリエーション境界は V1/2 ペアの境界に対応

し、V1/2 ペアが多数発生していることがわかる。

以上から各形態で高頻出なペアをまとめると、ラスマルテンサイトにおいて V1/2, 4 ペア、バタフライマルテンサイトにおいて V1/2, 16 ペア、レンズおよび薄板状マルテンサイトにおいて V1/6, 16, 17 ペアが高頻出なペアである。ラスマルテンサイトを除くバタフライ・レンズ・薄板状マルテンサイトにおいて V1/16 ペアが高頻度に発生しているが、変態初期段階に着目すると、ラスマルテンサイトにおいても V1/16 ペアが高頻度に発生している可能性がある^[46, 87-89]。図 1-14 は室温以下でラスマルテンサイト組織を形成する Fe-20Ni-5Mn 合金の光学顕微鏡写真を示している^[87]。図中に赤い矢印で示されるように、異なる 2 つの晶癖面バリエントが結合しバタフライ形態のペアが形成されている。このペアは晶癖面が平行でないことから、明らかに異なる CP グループに属するバリエント同士のペアであり、ラスマルテンサイトで高頻度に観察される V1/2 および V1/4 ペアとは異なるバリエントペアが生成していることを示している。Zhang ら^[88]は共焦点走査型高温レーザー顕微鏡を用いたその場観察により、低炭素高合金鋼のラスマルテンサイト変態過程を調査した。図 1-15 にその場観察結果を示す。図 1-15(b)において、異なる CP グループに属するバリエント同士のペアが生成していることを示している。Zhang らはさらに同視野において EBSD による結晶方位解析を行い、上記のペアが V1/16 ペアであったことが報告している。Nambu ら^[89]は、合金化によるオーステナイトの高強度化はバリエント選択則に影響を与える可能性があることから、低炭素低合金鋼を用いてその場観察と EBSD による結晶方位解析により変態初期のバリエント選択則を調査した。図 1-16 は変態初期に生成したバリエントのバリエントマップと対応する $\{001\}_{\alpha'}$ 極点図を示している。茶色で示されたバリエント 9 と黄緑で示されたバリエント 19 同士が結合したペアを複数確認できる。ここでバリエント 9 とバリエント 19 のペアは V1/16 ペアと結晶学的に等価である。またその結合面トレースは $(100)_{\gamma}$ 面方位のトレースと一致する。Kohne ら^[46]はラスおよびバタフライマルテンサイトが混合する組成範囲に属する高炭素鋼において、Ms 直下で形成されたマルテンサイトを焼き戻しすることにより初期マルテンサイト変態を調査した。図 1-17 は、それぞれ変態初期および変態後期におけるバリエント結合頻度割合を示している。変態後期に比べ明らかに V1/16 ペアが変態初期で優先的に発生している。これらの事実はラスマルテンサイト組織においてもバタフライ結合が変態初期に形成している可能性を示唆している。

鉄合金 α' マルテンサイトのうちラスマルテンサイトは強靱性に優れた組織であり、高強度鋼の基地組織として多くの実用鋼に用いられている。マルテンサイト鋼の強度と靱性はパケットやブロックのサイズに密接に関連しており、その複雑な階層組織は特定のバリエント同士の結合によって構成されている。ラスマルテンサイト組織で高頻出なペアは V1/2 ペアおよび V1/4 ペアであり、このうち V1/2 ペアはバタフライマルテンサイト組織においても高頻度に発生する。また $(100)_{\gamma}$ 面を結合面とするバタフライ結合はレンズ・薄板状マルテンサイトにおいても高頻度で発生しており、ラスマルテンサイトにおいても変態の初期段階に発生している可能性がある。このように鉄合金 α' マルテンサイトの 4 形態のバリア

ント結合則は互いに共通する特徴を持ちながら遷移する。したがって、鉄合金 α' マルテンサイトのバリエーション結合則全般に共通する普遍的な性質を見出すことはその学術的重要性とともに、ラスマルテンサイトが呈する結合則の解明に寄与することから実用的観点からも重要である。鉄合金 α' マルテンサイトのバリエーション結合則全般に共通する普遍的な性質を見出すためには、各形態の結合則と結合則に影響を及ぼす因子の関係を明らかにし、統一的な観点から鉄合金 α' マルテンサイトの結合則を検討する必要がある。

表 1-1 K-S 関係の 24 通りのバリエーション^[49]

Variant	Plane parallel	Direction parallel	Bain group
V1	$(111)_\gamma \parallel (011)_{\alpha'}$	$[\bar{1}01]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	B1
V2		$[\bar{1}01]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	B2
V3		$[01\bar{1}]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	B3
V4		$[01\bar{1}]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	B1
V5		$[1\bar{1}0]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	B2
V6		$[1\bar{1}0]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	B3
V7	$(\bar{1}\bar{1}1)_\gamma \parallel (011)_{\alpha'}$	$[10\bar{1}]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	B2
V8		$[10\bar{1}]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	B1
V9		$[\bar{1}\bar{1}0]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	B3
V10		$[\bar{1}\bar{1}0]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	B2
V11		$[011]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	B1
V12		$[011]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	B3
V13	$(\bar{1}1\bar{1})_\gamma \parallel (011)_{\alpha'}$	$[0\bar{1}\bar{1}]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	B1
V14		$[0\bar{1}\bar{1}]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	B3
V15		$[\bar{1}0\bar{1}]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	B2
V16		$[\bar{1}0\bar{1}]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	B1
V17		$[110]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	B3
V18		$[110]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	B2
V19	$(11\bar{1})_\gamma \parallel (011)_{\alpha'}$	$[\bar{1}10]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	B3
V20		$[\bar{1}10]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	B2
V21		$[0\bar{1}\bar{1}]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	B1
V22		$[0\bar{1}\bar{1}]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	B3
V23		$[101]_\gamma \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	B2
V24		$[101]_\gamma \parallel [\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$	B1

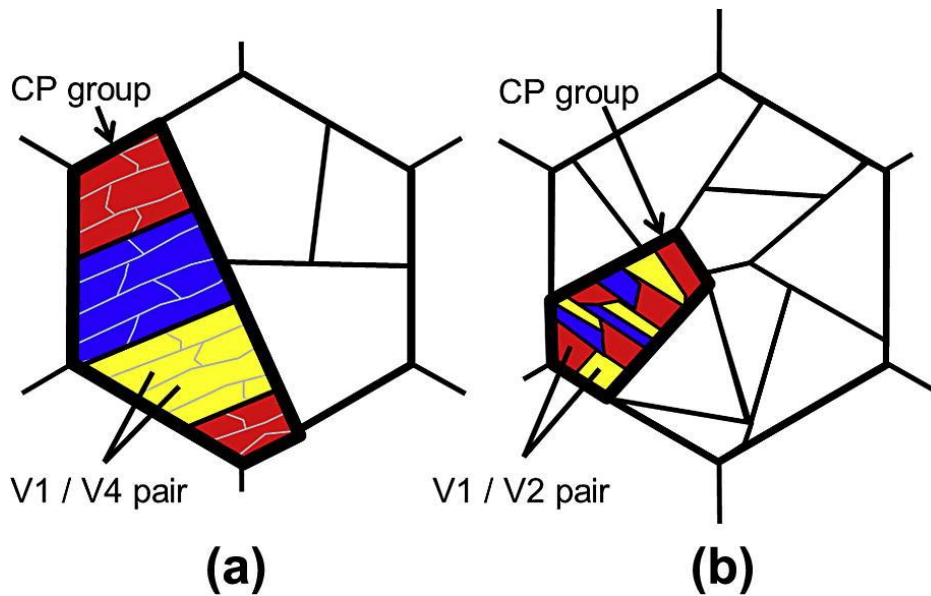


図 1-7 (a)低炭素および(b)中~高炭素鋼のラスマルテンサイトの組織構成^[40, 49, 50]

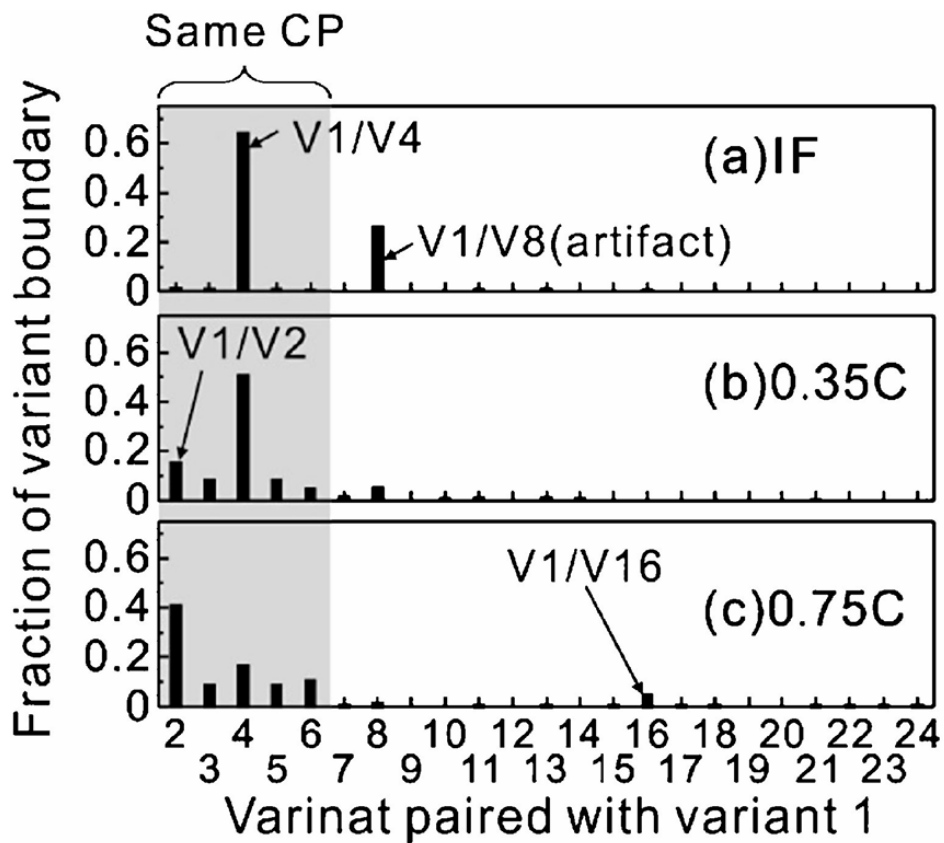


図 1-8 異なる炭素含有量の Fe-C 合金で調査されたバリエーション境界割合^[40]
 (a)極低炭素(IF)鋼, (b)Fe-0.35C, (c)Fe-0.75

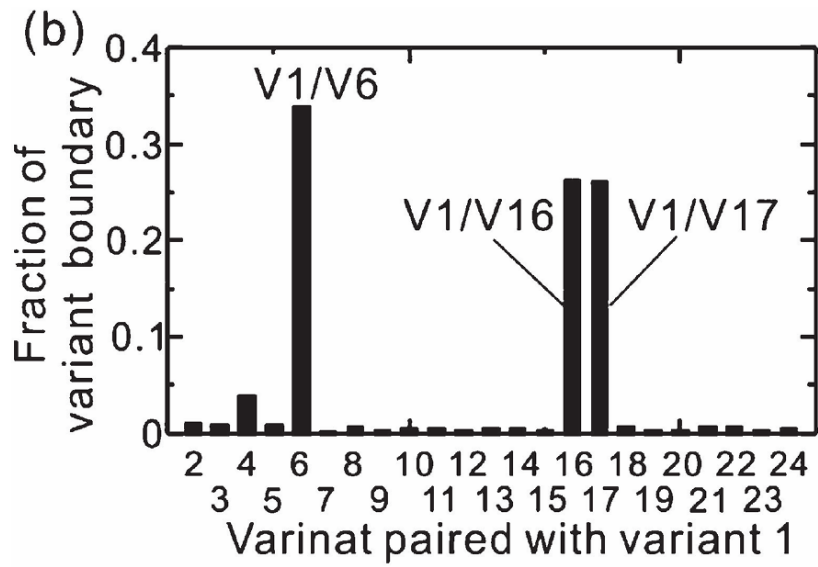


図 1-9 Fe-25Ni-0.5C (wt%)合金のレンズマルテンサイトのバリエント境界割合^[69, 76]



図 1-10 Fe-18Ni-1.0Cr-0.5C (wt%)合金で形成された
バタフライマルテンサイトの電子顕微鏡写真^[44, 79].

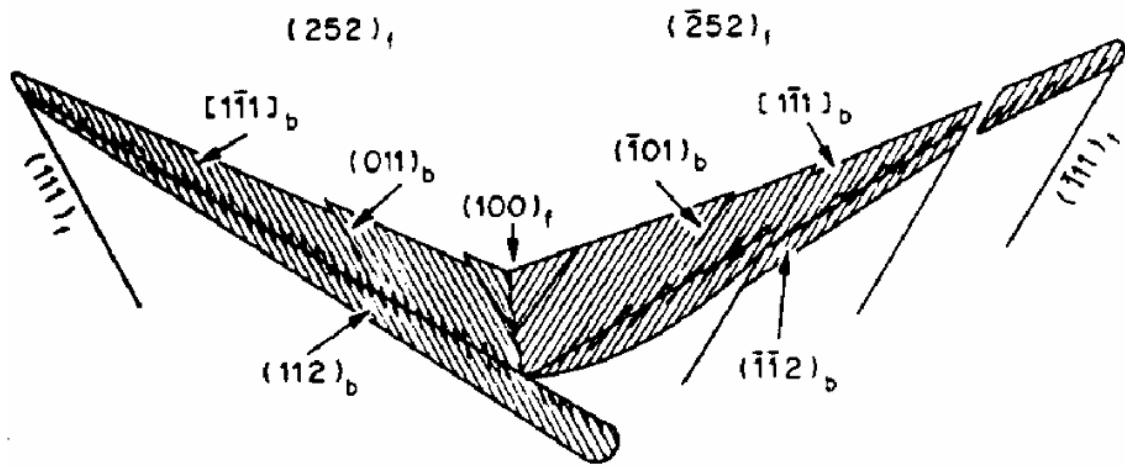


図 1-11 バタフライマルテンサイトの下部組織の模式図^[44]

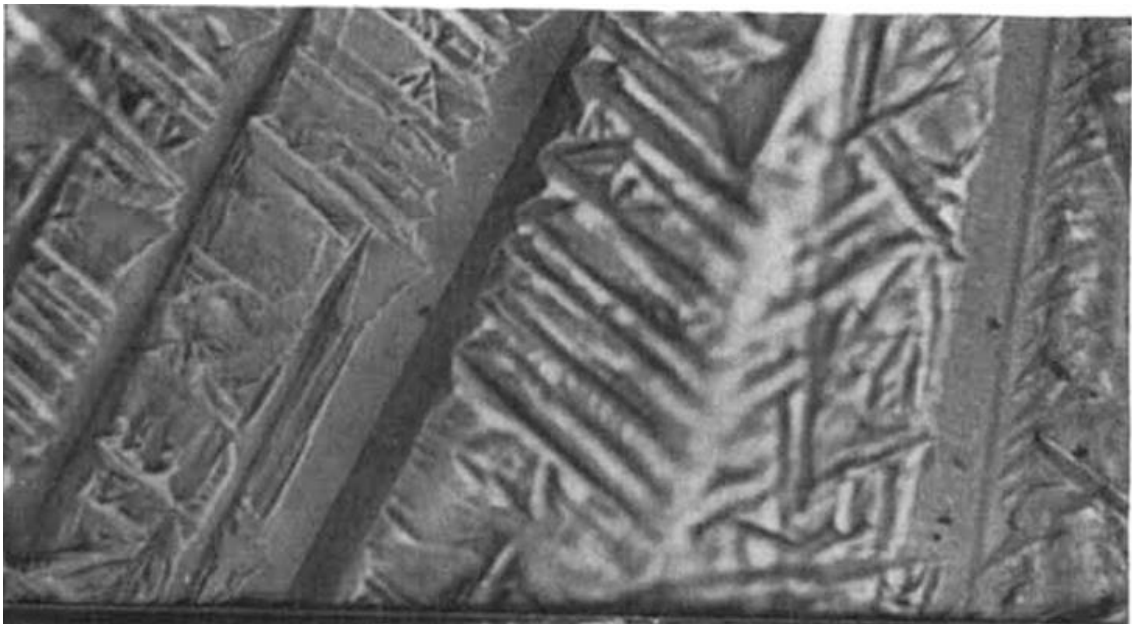


図 1-12 Fe-1.2C(wt%)合金のマルテンサイト組織で観察された表面起伏の顕微鏡写真^[84]

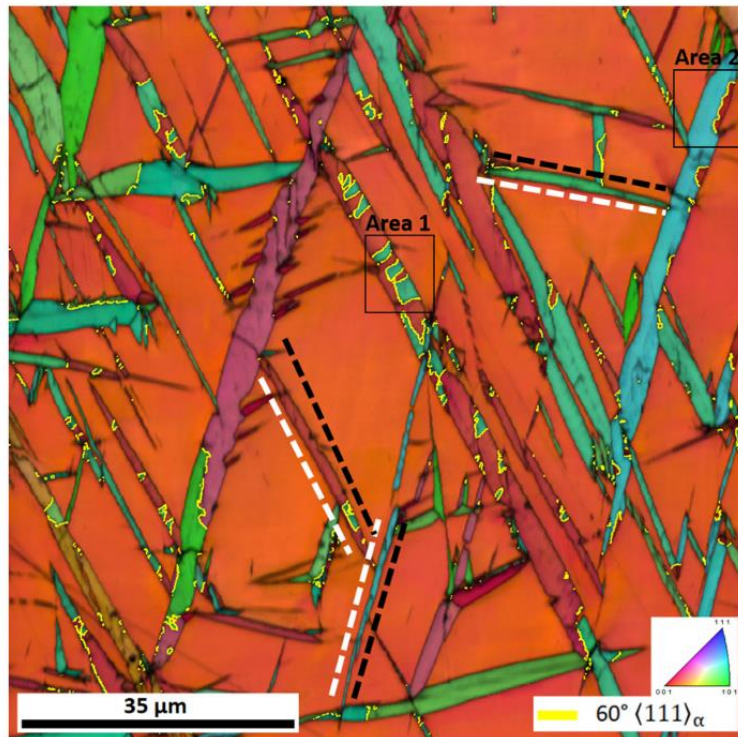


図 1-13 Fe-8Cr-1C(wt%)合金の $\{225\}_\gamma$ プレートマルテンサイトにおける IPF マップ^[86]

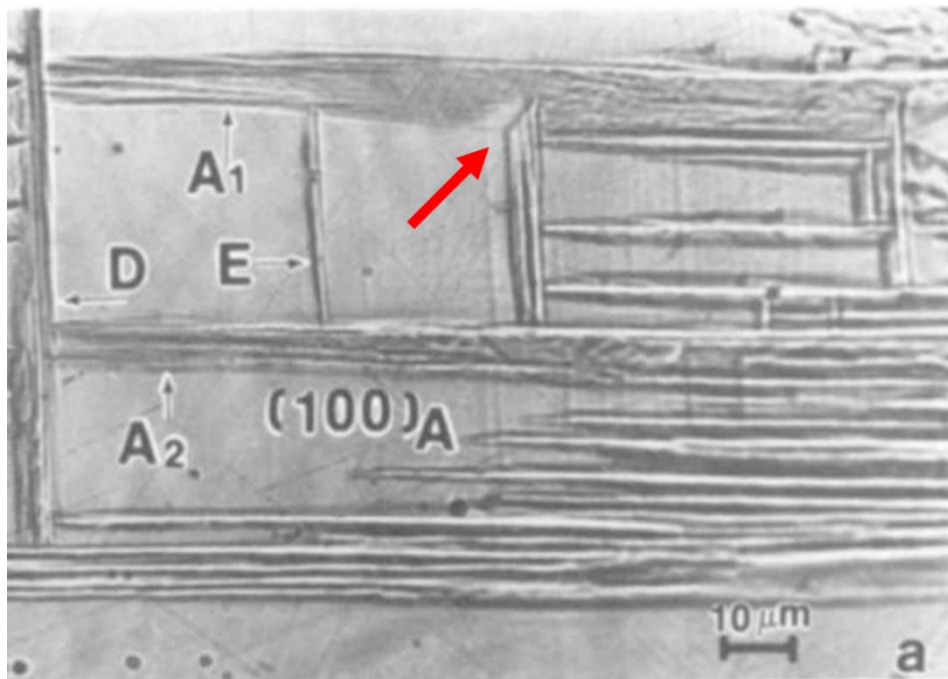


図 1-14 室温以下でラスマルテンサイトを呈する Fe-20Ni-5Mn 合金の光学顕微鏡写真^[87]

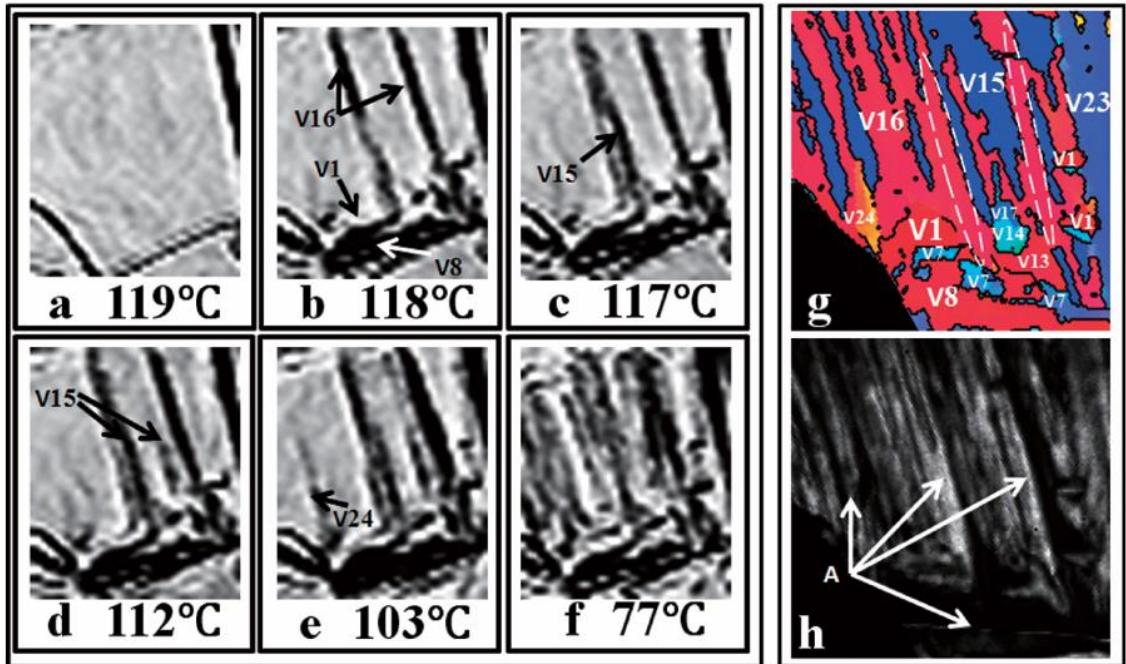


図 1-15 低炭素高合金鋼のラスマルテンサイト変態過程のその場観察と EBSD 測定結果^[88]

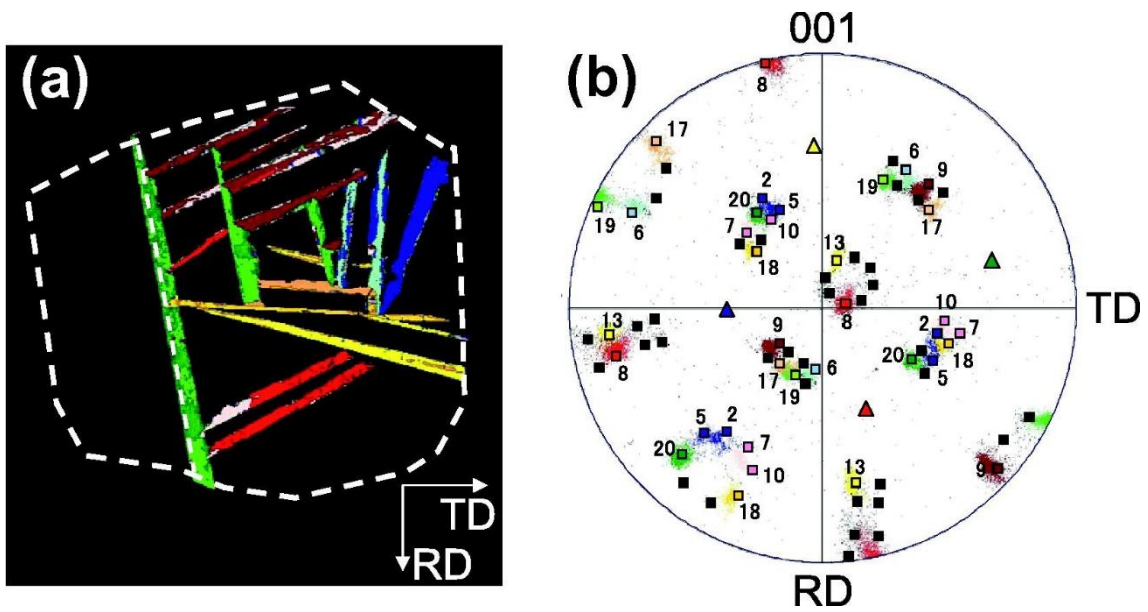
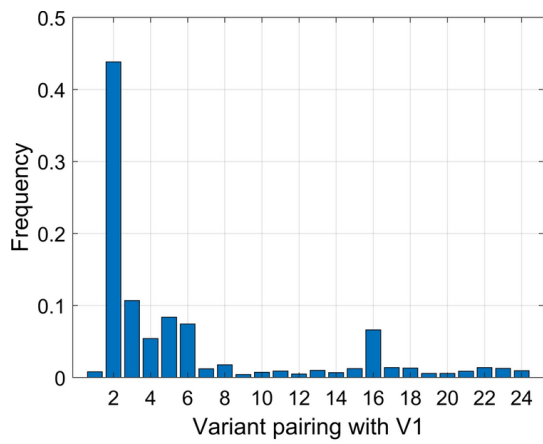


図 1-16 変態初期に生成したバリエントのバリエントマップと対応する $\{001\}_{\alpha}$ 極点図^[89]



(a)



(b)

図 1-17 Fe-0.74C-1.15Mn-1.08Cr(wt%)合金のマルテンサイト組織におけるバリエント結合頻度割合^[46]. (a)変態後期および(b)変態初期

1-5. バリエント結合則に影響を及ぼす因子に関する研究

1-1節で述べたように、マルテンサイト変態の組織形成はひずみエネルギーによって特徴づけられる。鉄合金 α' マルテンサイトにおける形状変形は母相の弾塑性変形によって緩和される^[90]。この弾塑性ひずみ場が個々のマルテンサイトの成長限界を決めると共に、周囲の母相中での新たなマルテンサイト晶の核生成に影響を及ぼす^[91]。バリエント結合はこれらのひずみ場の緩和と密接に関連しており、マルテンサイト組織の全自由エネルギーを減少させるようにバリエント結合が発生すると考えられている^[92-97]。それゆえバリエント結合に伴うひずみエネルギーの観点から、鉄合金 α' マルテンサイトのバリエント結合則に影響を及ぼす因子に関して議論がなされている。以下にその因子を示す。

(1) マルテンサイト変態に伴う変態ひずみの自己緩和

マルテンサイト変態に伴う変態ひずみ(変形勾配)の相加平均が単位行列に近づくように晶癖面バリエントが複数結合する現象を自己緩和と呼ぶ^[36, 49, 50, 98, 99]。岡本ら^[36]はPTMCを用いて薄板状マルテンサイトの変態ひずみを計算し、同一晶癖面グループに属する4つのバリエントの変態ひずみの相加平均が最も単位行列に近くなり自己緩和を起こることを報告している。森戸ら^[49, 50]はラスマルテンサイト組織について同様の計算を行い、ポケットを構成する同一CPグループに属する6つのバリエントが生成することで自己緩和が起こることを示した。表1-2は同一CPグループに属する6つのバリエントにおいて、各ペアにおける巨視的な平均変態ひずみを示している。6つのバリエントの平均変態ひずみが最も小さく、最も自己緩和に有利である。一方、ラスマルテンサイト組織で高頻出なV1/2ペアおよびV1/4ペアは他のペアに比べ平均ひずみが比較的大きいため自己緩和の観点からは不利である。バタフライマルテンサイト組織で高頻出なV1/16ペアにおいても自己緩和は不利なペアであると考えられている^[44]。梅本ら^[79]はFe-18Ni-1Cr-0.5C合金における透過型電子顕微鏡観察の結果、バタフライを形成するペアは同一Bainグループに属する晶癖面バリエントであったことを報告している。同一Bainグループ同士のペアは同じBainひずみを有するため変態ひずみの緩和に不利なペアである。また梅本ら^[44]は $(252)_\gamma$ 晶癖面バリエントと $(252)_\gamma$ 晶癖面バリエントの形状ひずみ方向は互いに $[01\bar{1}]_\gamma$ に近く^[84, 85]、それゆえ自己緩和による形成は生じないと指摘している。レンズおよび薄板状マルテンサイトにおけるバタフライ結合においても同様の傾向を示している^[36]。

Khachatryan^[94, 100, 101]らは、旧母相粒内の巨視的な平均ひずみは存在するバリエントの体積分率に依存すると考え、それゆえ鉄合金 α' マルテンサイトの結合則を自己緩和の観点から合理化することは難しいと主張している。これは同じ体積分率を持つバリエント構造において巨視的な平均ひずみが等しいことを意味する。それゆえ同じ体積分率かつ複雑なバリエント構造ほど、バリエント結合に伴う界面エネルギーに起因してマルテンサイト組織の全自由エネルギーを増加させる。したがって、バリエント結合を促進する熱力学的要因は微視的な局所ひずみに対する効果に起因すると主張している。

(2) 異なる晶癖面バリエーション間の幾何学的適合条件

近年、異なる晶癖面バリエーション間の幾何学的適合条件が、バリエーション隣接傾向およびバリエーション同士の結合状態に大きく影響することが形状記憶合金を中心に明らかにされている^[102-104]。異なる晶癖面バリエーション間の幾何学的適合条件 (図 1-18) は以下の式で表される。

$$\mathbf{QV} - \mathbf{U} = \mathbf{b} \otimes \mathbf{m} \quad (1-3)$$

ここで、 \mathbf{U}, \mathbf{V} は異なる晶癖面バリエーションの変形勾配行列、 \mathbf{b} は形状変形の不連続性に関連するベクトル、 \mathbf{m} は結合面法線ベクトル、 \mathbf{Q} はバリエーション間の結合面が変形の連続性を保つために必要な剛体回転であり、結合部での変形の不連続性を表す。式(1-3)は rank-1 接続, Kinematic Compatibility, Hadamard hump condition などと呼ばれており、式(1-2)の不変面条件は式(1-3)において \mathbf{U} が単位行列である特殊なケースに該当する。ここで \mathbf{U}, \mathbf{V} が不変面条件を満たす場合、 \mathbf{Q} は不変面条件を必然的に破る。つまり、結合面または晶癖面のいずれかにおいて幾何学的な不適合性が生じることとなる。マルテンサイト組織内の幾何学的不適合性が弾性的に緩和される場合、その弾性ひずみエネルギーは \mathbf{Q} の回転角 θ の二乗に比例する^[105]。つまり、 θ が大きいほど晶癖面バリエーション間のひずみエネルギーは高くなり、 \mathbf{Q} の回転角 θ は幾何学的不適合性の指標として理解できる。このような背景から幾何学的不適合性 θ が小さいバリエーションペアが優先的に形成されると考えられている^[41, 45, 47, 69, 97]。篠原ら^[45]は Fe-Ni-C 合金のレンズマルテンサイト組織において幾何学的適合条件に基づきバリエーションペアの結合状態を解析した。レンズマルテンサイトでは V1/6, V1/16, V1/17 ペアが高頻度に形成されており、その結合面は幾何学的適合条件から予測される結合面と一致した。また V1/6, V1/16, V1/17 ペアの \mathbf{Q} の大きさ (回転角 θ) はそれぞれ 0.55°, 4.95°, 0.01°であり、これら 3 つは最も \mathbf{Q} が小さい結合であり、確かに \mathbf{Q} の小さな結合が支配的に発生していることを明らかにした。篠原ら^[47]は薄板状マルテンサイトにおいても同様の結果を報告している。宮本ら^[69]はラスマルテンサイトの結晶学的特徴を再現できる 2 種類の PTMC モデルを用いて V1/2~24 の 23 通りのペアについて \mathbf{Q} の回転角 θ を求めた。ラスマルテンサイトで高頻度に形成される V1/2, V1/4 ペアの θ は高々 3.3°であり、これら 2 つのペアは幾何学的に有利な上位 5 つのバリエーションペアに含まれていることから、V1/2, 4 ペアの優先的な形成を合理化できると提案した。

バリエーション間の幾何学的適合条件は、母相/マルテンサイト間の不変面条件と同様に、バリエーション結合部でのひずみを大きく緩和するために幾何学的に優位な結合状態を記述する。この結合状態からの偏差が大きいほど結合部のひずみエネルギーは大きくなることを考慮すると、バリエーション結合部に必然的に生じる幾何学的不適合性が微視的な局所ひずみに影響を与えることは明らかである。また幾何学的適合条件の観点では、各形態における晶癖面バリエーション同士の結合を、各形態固有の変形勾配行列を持つ板状マルテンサイト同士の理想的な結合として統一的に扱うことが可能である。

以上から各形態の結合則と幾何学的適合条件の関係を明らかにし、幾何学的不適合性の観点から鉄合金 α' マルテンサイトの結合則について検討することで、鉄合金 α' マルテンサイトのバリエント結合則全般に共通する普遍的な性質を見出すことが期待できる。しかし鉄合金 α' マルテンサイトのうちラスマルテンサイト組織およびバタフライマルテンサイト組織について、バリエント結合則と幾何学的適合条件の関係を調査した研究はこれまでほとんど行われていない。唯一、完全変態したラスマルテンサイト組織の頻出バリエントペアについて幾何学的不適合性の調査が行われているが、格子不変変形を限定した定性的な理解しか得られていない。特に、バタフライマルテンサイトについてバリエント結合頻度と幾何学的適合条件の関係を調査した研究は全くない。そこで本研究では、バタフライマルテンサイト組織およびラスマルテンサイト組織の結合則および幾何学的適合条件の関係を明らかにし、幾何学的不適合性の観点から鉄合金 α' マルテンサイトの結合則に共通する普遍的な性質を明らかにすることを目的とする。この目的を達成するための着眼点について次節で述べる。

表 1-2 同一 CP グループ内の各バリエントの組み合わせにおける平均変態ひずみ^[49]

Combination of variants	V1	V1+V2	V1+V3	V1+V4	V1+V5	V1+V6	All 6 variants
Shape strain	0.242	0.228	0.123	0.186	0.123	0.049	0.024

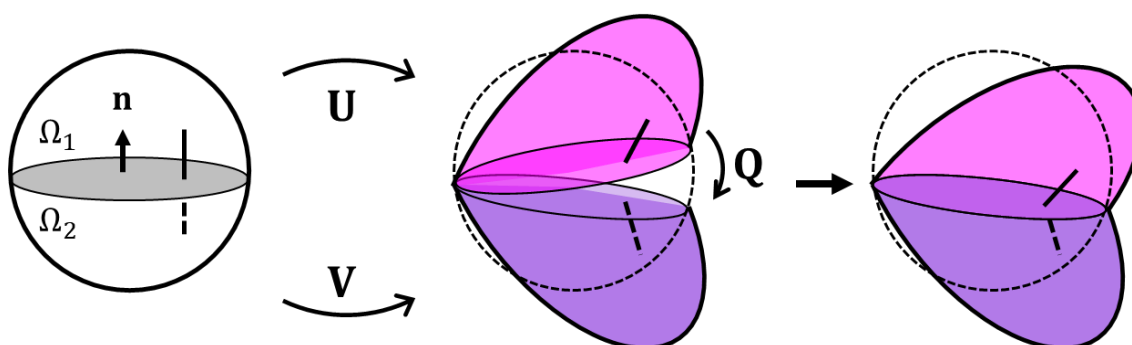


図 1-18 バリエント間の幾何学的適合条件の模式図。異なる変形勾配 \mathbf{U}, \mathbf{V} を持つバリエント同士が変形の連続性を保つために必要な条件を表している。

1-6. バリエーション間の幾何学的不適合性の評価に関する問題点

バリエーション間の幾何学的不適合性は晶癖面バリエーションの変形勾配行列に依存する。すなわち、幾何学的不適合性を評価するためには変形勾配行列の正確な入力が必要と求められる。一般に、晶癖面バリエーションの変形勾配行列は PTMC によって求められる。

PTMC の単一格子不変変形モデルはレンズおよび薄板状マルテンサイトの $\{259\}_\gamma$ または $\{3\ 10\ 15\}_\gamma$ 晶癖面やその他の結晶学的特徴に関して高精度の予測に成功している^[29, 36, 84, 106, 107]。一方、バタフライやラスマルテンサイトに見られる $\{225\}_\gamma$ および $\{557\}_\gamma$ 晶癖面に関しての説明を合理化できず、それゆえ単一格子不変変形モデルに関して種々の拡張が行われてきた^[30, 32, 108]。Ross and Crocker^[30]は式(1-1)に示すように2種の格子不変変形 $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2$ を仮定した PTMC の一般化理論を提案し、さらに \mathbf{P}_1 が $(112)[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$ 双晶せん断、 \mathbf{P}_2 が $(\bar{1}12)[1\bar{1}1]_{\alpha'}$ せん断であるならばバタフライマルテンサイトの $\{225\}_\gamma$ 晶癖面を再現できることを明らかにした。Kelly^[32]は Sandvik ら^[31, 65, 109]の実験的な観察に基づき \mathbf{P}_1 が $(hll)[0\bar{1}1]_\gamma$ せん断、 \mathbf{P}_2 が $(hlh)[10\bar{1}]_\gamma$ せん断であるとして、格子不変変形を適切に選択することで $\{557\}_\gamma$ 晶癖面を持つラスマルテンサイトの結晶学的特徴の説明に成功している。

以上に示した現象論モデルの妥当性を検証するためには実験的に得られた測定値との比較が有効である。柴田ら^[83]は $\{225\}_\gamma$ 晶癖面を呈する Fe-31Ni 合金の Martensite/Austenite (M/ γ) 界面構造を透過型電子顕微鏡によって詳細に調査し、Ross and Crocker によって提案された格子不変変形モデルと同じ格子不変変形が活動していることを明らかにした。また彼らは Eshelby の介在物理論^[110]によってバリエーションの弾性ひずみエネルギーを計算し、Ross and Crocker の格子不変変形が弾性ひずみエネルギーを最も減少させるすべり系であることを報告している。宮本ら^[90]は Fe-20Ni-5Mn 合金を用いてラスマルテンサイト形成時に隣接するオーステナイト母相に導入された塑性ひずみ分布を電子後方散乱回折 (EBSD) によって測定し、ラスマルテンサイトに隣接する母相に導入された結晶回転の軸が Kelly によって提唱された現象論モデルから予測された回転軸とよく一致することを明らかにした。Hou ら^[111]はデジタルホログラフィック顕微鏡 (DHM) を用いて低炭素合金鋼におけるラスマルテンサイトの組織形成過程をその場観察し、表面起伏の傾斜の実験値が Kelly によって提唱された現象論モデルから予測された傾斜と一致することを報告している。

以上で示したように、バタフライおよびラスマルテンサイトの変形勾配行列はそれぞれ Ross and Crocker および Kelly の格子不変変形モデルによって求められる。このような2種の格子不変変形が活動する場合、晶癖面バリエーションの変形勾配行列は格子不変変形のせん断量によって大きく変化する。Kelly や Ross and Crocker のモデルにおいてこのせん断量は理論的には自由度のあるパラメータとして扱われ、実験的に一意な値を測定することは困難であると考えられている^[112-115]。またラスマルテンサイトに見られる結晶方位の分散はせん断量の変動によって説明されるとの報告もある^[52]。したがって、バタフライおよびラスマルテンサイトの格子不変変形による変形勾配行列への寄与を一意に決定することは難しく、それゆえ幾何学的不適合性の評価の妥当性に関して問題が生じる可能性がある。

以上で述べた，格子不変変形に起因した幾何学的不適合性の評価に関する問題を解決するためには，格子不変変形に依存しない形式で晶癖面バリエーションの変形勾配行列を表現し，バリエーション間の幾何学的不適合性を包括的に評価できる解析解を導出することが有効である。

1-7. 本論文の構成

1-4節で述べたように、鉄合金 α' マルテンサイトの各形態の結合則と幾何学的適合条件の関係を明らかにし、幾何学的不適合性の観点から鉄合金 α' マルテンサイトの結合則について検討することで、鉄合金 α' マルテンサイトのバリエーション結合則全般に共通する普遍的な性質を見出すことが期待できる。しかしながら、鉄合金 α' マルテンサイトのうちラスマルテンサイト組織およびバタフライマルテンサイト組織について、バリエーション結合則と幾何学的適合条件の関係を明らかにした研究はこれまでほとんど行われていない。1-6節では、ラスおよびバタフライマルテンサイトのバリエーション結合則と幾何学的適合条件の関係を明らかにするために、格子不変変形に依存しない形式で幾何学的適合条件の評価を行う必要があることを述べた。そこで本論文では、バリエーション間の幾何学的不適合性を包括的に評価できる解析解を導出し、解析解を用いてラスマルテンサイト組織およびバタフライマルテンサイト組織の結合頻度および幾何学的不適合性の関係を明らかにし、幾何学的適合条件の観点から鉄合金 α' マルテンサイトのバリエーション結合則に共通する普遍的な性質を明らかにすることを目的とする。本論文の構成は以下の通りである。

第1章は序論であり、本論文の目的を述べた。

第2章では格子不変変形に依存しない形式で晶癖面バリエーションの変形勾配行列を表現し、バリエーション間の幾何学的不適合性を包括的に評価できる解析解を導出する。

第3章ではバタフライマルテンサイト組織の形成が多く報告されている^[43, 44]Fe-18Ni-0.7Cr-0.5C合金を用いて、変態初期から変態後期にかけてバタフライマルテンサイト組織の結合頻度および結合状態を解析し、バタフライマルテンサイト組織の結合則と幾何学的適合条件の関係を明らかにする。

第4章では室温以下でラスマルテンサイト組織を形成するFe-22.8Ni-2.1Cr-0.18C合金を用いて、変態初期から変態後期にかけてラスマルテンサイト組織の結合頻度および結合状態を解析し、ラスマルテンサイト組織の結合則と幾何学的適合条件の関係を明らかにする。

第5章では第2～4章で得たバタフライおよびラスマルテンサイトの結合則と幾何学的適合条件の関係に関する知見をもとに、幾何学的不適合性の観点から鉄合金 α' マルテンサイトの結合則について検討し、鉄合金 α' マルテンサイトのバリエーション結合則全般に共通する普遍的な性質を抽出する。

第6章では、各章で得られた結果を総括する。

第2章 異なる晶癖面バリエーション間の幾何学的適合条件

2-1. 緒言

本章の目的は、格子不変変形に依存しない形式で晶癖面バリエーションの変形勾配行列を表現し、異なる晶癖面バリエーション間の幾何学的適合条件を包括的に評価できる解析解を導出することである。

バリエーション間の幾何学的適合条件は晶癖面バリエーションの変形勾配行列に依存する。すなわち、幾何学的適合条件を評価するためには変形勾配行列の正確な入力が必要と求められる。晶癖面バリエーションの変形勾配行列はPTMCによって求められる。PTMCではマルテンサイト晶の変形勾配行列 \mathbf{U} は次式で表される。

$$\mathbf{U} = \mathbf{JBP}_1\mathbf{P}_2 \quad (2-1)$$

ここで \mathbf{J} は晶癖面が不変面であるために必要な剛体回転、 \mathbf{B} は Bain ひずみ、 $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2$ は格子不変変形である。レンズおよび薄板状マルテンサイト組織では、 $(112)_\alpha'$ 双晶が単一の格子不変変形として活動する PTMC モデルによって、 $\{259\}_\gamma$ または $\{3\ 10\ 15\}_\gamma$ 晶癖面やその他の結晶学的特徴に関して高精度の予測に成功している^[29, 36, 84, 106, 107]。一方、バタフライやラスマルテンサイト組織では2種のすべり変形が格子不変変形として活動すると考えられている。一般にすべり変形が活動する格子不変変形の実験的な同定は非常に困難であり、それゆえ格子不変変形の実験的に一意な値を決定することは難しい。したがって、バタフライおよびラスマルテンサイト組織のバリエーション結合則と幾何学的適合条件の関係を明らかにするためには、格子不変変形に依存しない形式で幾何学的適合条件の評価を行う必要がある。

一般にマルテンサイト晶で生じる格子変形や格子不変変形は合金系に依存するが、晶癖面が不変面を形成することは多くの合金において共通している。晶癖面が不変面条件を満たすとして、マルテンサイト晶の変形勾配行列 \mathbf{U} が次式で表される。

$$\mathbf{U} = \mathbf{I} + g(\mathbf{d} \otimes \mathbf{p}) \quad (2-2)$$

ここで \mathbf{I} は単位行列、 g は形状ひずみの大きさ、 \mathbf{d} は形状変形方向ベクトル、 \mathbf{p} は晶癖面法線ベクトルである。式(2-2)の変形勾配行列 \mathbf{U} を用いてバリエーション間の幾何学的適合条件を評価する解析解を導出できれば、格子不変変形に依存しない形式で幾何学的適合条件の評価が可能になる。以上を踏まえ、晶癖面バリエーション間の幾何学的適合条件を $g, \mathbf{d}, \mathbf{p}$ の関数として包括的に評価できる解析解を導出する。

2-2. 180度回転で関連付けられるバリエーション間の幾何学的適合条件

2-2-1. Mallard's law と関連する結果

異なる晶癖面バリエーション間の幾何学的適合条件は次式で表される。

$$\mathbf{QV} - \mathbf{U} = \mathbf{a} \otimes \hat{\mathbf{n}} \quad (2-3)$$

ここで、 \mathbf{U}, \mathbf{V} は2つの晶癖面バリエーションの変形勾配行列、 $\mathbf{Q} \in \text{SO}(3)$, $\mathbf{a}, \hat{\mathbf{n}} \in \mathbb{R}^3$ である。一般に、2つの異なるバリエーションの変形勾配行列は、 $\mathbf{V} = \mathbf{R}^T \mathbf{U} \mathbf{R}$ を満たす座標変換行列 \mathbf{R} を通じて関連付けられる。この場合、式(2-3)は次式に書き換えられる。

$$\mathbf{QR}^T \mathbf{UR} - \mathbf{U} = \mathbf{a} \otimes \hat{\mathbf{n}} \quad (2-4)$$

もし \mathbf{R} が180度の回転である場合、 $\mathbf{R}^T \mathbf{UR} = \mathbf{RUR}$ であり、式(2-4)は常に解を持ち次の定理(Mallard's law)から求めることができる。

定理1 (Mallard's law) [93, 116]

$\mathbf{U} \in \mathbb{R}^{3 \times 3}$, $\det \mathbf{U} > 0$, $\hat{\mathbf{e}} \in \mathbb{R}^3$, $|\hat{\mathbf{e}}| = 1$, $\mathbf{R} = (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}} \otimes \hat{\mathbf{e}})$ であるとする。このとき $\mathbf{QRUR} - \mathbf{U} = \mathbf{a} \otimes \hat{\mathbf{n}}$ を満たす $\mathbf{Q} \in \text{SO}(3)$, $\mathbf{a}, \hat{\mathbf{n}} \in \mathbb{R}^3$ が存在し、 $(\mathbf{Q}, \mathbf{a}, \hat{\mathbf{n}})$ はそれぞれ、

$$\hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{e}}, \quad \mathbf{a} = 2 \left(\frac{\mathbf{U}^T \hat{\mathbf{n}}}{|\mathbf{U}^T \hat{\mathbf{n}}|^2} - \mathbf{U} \hat{\mathbf{n}} \right), \quad \mathbf{Q} = \left(-\mathbf{I} + 2 \frac{\mathbf{U}^T \hat{\mathbf{e}} \otimes \mathbf{U}^T \hat{\mathbf{e}}}{|\mathbf{U}^T \hat{\mathbf{e}}|^2} \right) \mathbf{C} \quad (2-5)$$

もしくは

$$\hat{\mathbf{n}} = \frac{2}{\rho} \left(\hat{\mathbf{e}} - \frac{\mathbf{U}^T \mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}}{|\mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}|^2} \right), \quad \mathbf{a} = \rho \mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}, \quad \mathbf{Q} = \left(-\mathbf{I} + 2 \frac{\mathbf{U} \hat{\mathbf{e}} \otimes \mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}}{|\mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}|^2} \right) \mathbf{C} \quad (2-6)$$

で与えられる。ここで ρ は $|\hat{\mathbf{n}}| = 1$ を満たすために必要な定数である。以降、式(2-5)と(2-6)の解をそれぞれ Type I 解および Type II 解と呼ぶこととする。式(2-5)および(2-6)において剛体回転 \mathbf{Q} が2つの180度回転の積であることは明らかである。この場合、次の結果が得られる。

結果1

$\bar{\mathbf{e}}, \tilde{\mathbf{e}} \in \mathbb{R}^3$, $|\bar{\mathbf{e}}| = |\tilde{\mathbf{e}}| = 1$, $\bar{\mathbf{R}} = (-\mathbf{I} + 2\bar{\mathbf{e}} \otimes \bar{\mathbf{e}})$, $\tilde{\mathbf{R}} = (-\mathbf{I} + 2\tilde{\mathbf{e}} \otimes \tilde{\mathbf{e}})$ であるとする。この時、 $\mathbf{Q} = \bar{\mathbf{R}} \tilde{\mathbf{R}}$ の場合、 \mathbf{Q} の回転角 θ は $\theta = \cos^{-1}(2(\bar{\mathbf{e}} \cdot \tilde{\mathbf{e}})^2 - 1)$ を満たし、回転軸は $(\bar{\mathbf{e}} \times \tilde{\mathbf{e}})$ と平行である。

証明

定義より \mathbf{Q} は次式で表される。

$$\mathbf{Q} = (-\mathbf{I} + 2\bar{\mathbf{e}} \otimes \bar{\mathbf{e}})(-\mathbf{I} + 2\tilde{\mathbf{e}} \otimes \tilde{\mathbf{e}}) = \mathbf{I} - 2\bar{\mathbf{e}} \otimes \bar{\mathbf{e}} - 2\tilde{\mathbf{e}} \otimes \tilde{\mathbf{e}} + 4(\bar{\mathbf{e}} \cdot \tilde{\mathbf{e}})\bar{\mathbf{e}} \otimes \tilde{\mathbf{e}} \quad (2-7)$$

\mathbf{Q} のトレースに着目すると、

$$\text{Tr } \mathbf{Q} = 3 - 2 - 2 + 4(\bar{\mathbf{e}} \cdot \tilde{\mathbf{e}})^2 = 4(\bar{\mathbf{e}} \cdot \tilde{\mathbf{e}})^2 - 1 \quad (2-8)$$

であるので、 \mathbf{Q} の回転角 θ は

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{\text{Tr } \mathbf{Q} - 1}{2} \right) = \cos^{-1}(2(\bar{\mathbf{e}} \cdot \tilde{\mathbf{e}})^2 - 1) \quad (2-9)$$

で与えられる. ある正規直交基底 $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$ において $\mathbf{e}_1 = \bar{\mathbf{e}}$ であるとする. また $\bar{\mathbf{e}}$ を, \mathbf{e}_3 を軸として反時計回りに角度 ϕ だけ回転させると $\tilde{\mathbf{e}}$ に一致するとする (ただし $0 < \phi < \pi$). つまり,

$$\tilde{\mathbf{e}} = \mathbf{M}\bar{\mathbf{e}} \quad (2-10)$$

である. ただし

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2-11)$$

である. このとき正規直交基底 $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$ において \mathbf{Q} は次式で表現される.

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} 2\cos^2 \phi - 1 & 2\cos \phi \sin \phi & 0 \\ -2\cos \phi \sin \phi & 2\cos^2 \phi - 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos 2\phi & \sin 2\phi & 0 \\ -\sin 2\phi & \cos 2\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2-12)$$

式(2-10)より明らかに, \mathbf{Q} は \mathbf{e}_3 を軸として反時計回りに角度 (-2ϕ) 回転させる行列であることがわかる. \mathbf{e}_3 は $(\bar{\mathbf{e}} \times \tilde{\mathbf{e}})$ と平行を満たすので, \mathbf{Q} の回転軸は $(\bar{\mathbf{e}} \times \tilde{\mathbf{e}})$ に平行である. ■

2-2-2. 180度回転で関連付けられるバリエーション間における \mathbf{Q} の解析解

2-1節に従いマルテンサイトプレートの晶癖面が不変面であると仮定して, 式(2-5)および(2-6)における剛体回転 \mathbf{Q} を $g, \mathbf{d}, \mathbf{p}$ の関数として導出する.

結果 2

$\mathbf{U} \in \mathbb{R}^{3 \times 3}, \det \mathbf{U} > 0, g \in \mathbb{R}, \mathbf{d}, \mathbf{p} \in \mathbb{R}^3, \mathbf{U} = \mathbf{I} + g(\mathbf{d} \otimes \mathbf{p}), \hat{\mathbf{e}} \in \mathbb{R}^3, \mathbf{R} = (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}} \otimes \hat{\mathbf{e}})$ であるとする (ただし $g > 0, |\mathbf{d}| = |\mathbf{p}| = |\hat{\mathbf{e}}| = 1$). \mathbf{R} は180度回転であるので, $\mathbf{Q}\mathbf{R}\mathbf{U}\mathbf{R} - \mathbf{U} = \mathbf{a} \otimes \hat{\mathbf{n}}$ は一般に二つの解を持ち, Type I 解の回転角 θ_I および回転軸 \mathbf{v}_I , Type II 解の回転角 θ_{II} および回転軸 \mathbf{v}_{II} がそれぞれ

$$\theta_I = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2(1 - (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2)}{|\mathbf{U}^{-T}\hat{\mathbf{e}}|^2(1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p}))^2} \right) \quad (2-13)$$

$$\mathbf{v}_I = \frac{\mathbf{p} \times \hat{\mathbf{e}}}{|\mathbf{p} \times \hat{\mathbf{e}}|}$$

もしくは

$$\theta_{II} = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2(1 - (\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2)}{|\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}|^2} \right) \quad (2-14)$$

$$\mathbf{v}_{II} = \frac{\mathbf{d} \times \hat{\mathbf{e}}}{|\mathbf{d} \times \hat{\mathbf{e}}|}$$

で与えられる. 式(2-13)より, \mathbf{d} と $\hat{\mathbf{e}}$ が垂直, または \mathbf{p} と $\hat{\mathbf{e}}$ が平行の場合に限り $\theta_I = 0$ である. 同様に式(2-14)より, \mathbf{d} と $\hat{\mathbf{e}}$ が平行, または \mathbf{p} と $\hat{\mathbf{e}}$ が垂直の場合に限り $\theta_{II} = 0$ である.

証明

初めに, Type I 解について示す. 式(2-5)および結果 1 から回転角 θ_1 は

$$\theta_1 = \cos^{-1} \left(2 \frac{(\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2}{|\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}|^2} - 1 \right) = \cos^{-1} \left(1 - 2 \frac{|\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}|^2 - (\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2}{|\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}|^2} \right) \quad (2-15)$$

である. \mathbf{U} が不変面変形である場合, \mathbf{U}^{-T} に関して次式が成立する.

$$\mathbf{U}^{-T} = \mathbf{I} - \frac{g(\mathbf{p} \otimes \mathbf{d})}{1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p})} \quad (2-16)$$

したがって, $|\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}|^2$ が次のように計算される.

$$\begin{aligned} |\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}|^2 &= \left(\hat{\mathbf{e}} - \frac{g(\mathbf{p} \otimes \mathbf{d})}{1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p})} \hat{\mathbf{e}} \right) \cdot \left(\hat{\mathbf{e}} - \frac{g(\mathbf{p} \otimes \mathbf{d})}{1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p})} \hat{\mathbf{e}} \right) \\ &= 1 - 2 \frac{g(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})}{1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p})} + \frac{g^2((\mathbf{p} \otimes \mathbf{d}) \hat{\mathbf{e}}) \cdot ((\mathbf{p} \otimes \mathbf{d}) \hat{\mathbf{e}})}{(1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p}))^2} \\ &= 1 - \frac{2g(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})}{1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p})} + \left(\frac{g(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})}{1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p})} \right)^2 \end{aligned} \quad (2-17)$$

同様に, $(\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2$ が次式で計算される,

$$\begin{aligned} (\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2 &= \left(\left(\hat{\mathbf{e}} - \frac{g(\mathbf{p} \otimes \mathbf{d})}{1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p})} \hat{\mathbf{e}} \right) \cdot \hat{\mathbf{e}} \right)^2 = \left(1 - \frac{g(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})}{1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p})} \right)^2 \\ &= 1 - \frac{2g(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})}{1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p})} + \left(\frac{g(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})}{1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p})} \right)^2 \end{aligned} \quad (2-18)$$

式(2-17)および(2-18)の結果から $|\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}|^2 - (\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2$ が次式で計算される.

$$\begin{aligned} |\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}|^2 - (\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2 &= \left(\frac{g(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})}{1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p})} \right)^2 - \left(\frac{g(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})}{1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p})} \right)^2 \\ &= \frac{g^2(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2(1 - (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2)}{(1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p}))^2} \end{aligned} \quad (2-19)$$

式(2-19)の結果を式(2-15)に代入することにより回転角 θ_1 は

$$\begin{aligned} \theta_1 &= \cos^{-1} \left(1 - 2 \frac{|\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}|^2 - (\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2}{|\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}|^2} \right) \\ &= \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2(1 - (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2)}{|\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}|^2(1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p}))^2} \right) \end{aligned} \quad (2-20)$$

である. また式(2-5)および結果 1 から回転軸 \mathbf{v}_1 は

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_1 &= \frac{(\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}) \times \hat{\mathbf{e}}}{|(\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}) \times \hat{\mathbf{e}}|} = \frac{1}{|(\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}) \times \hat{\mathbf{e}}|} \left(\hat{\mathbf{e}} - \frac{g(\mathbf{p} \otimes \mathbf{d})}{1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p})} \hat{\mathbf{e}} \right) \times \hat{\mathbf{e}} \\ &= \frac{-g(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})}{|(\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}) \times \hat{\mathbf{e}}|(1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p}))} (\mathbf{p} \times \hat{\mathbf{e}}) \end{aligned} \quad (2-21)$$

である。 $(-g(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})) > 0$ であるように $\hat{\mathbf{e}}$ を取るとして、回転軸 \mathbf{v}_I は

$$\mathbf{v}_I = \frac{\mathbf{p} \times \hat{\mathbf{e}}}{|\mathbf{p} \times \hat{\mathbf{e}}|} \quad (2-22)$$

で与えられる。

同様に、Type II 解について示す。式(2-6)および結果 1 から回転角 θ_{II} は

$$\theta_{II} = \cos^{-1} \left(2 \frac{(\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2}{|\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}|^2} - 1 \right) = \cos^{-1} \left(1 - 2 \frac{|\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}|^2 - (\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2}{|\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}|^2} \right) \quad (2-23)$$

である。 $|\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}|^2$ は次のように計算される。

$$\begin{aligned} |\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}|^2 &= (\hat{\mathbf{e}} + g(\mathbf{d} \otimes \mathbf{p})\hat{\mathbf{e}}) \cdot (\hat{\mathbf{e}} + g(\mathbf{d} \otimes \mathbf{p})\hat{\mathbf{e}}) \\ &= 1 + 2g(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}) + g^2((\mathbf{d} \otimes \mathbf{p})\hat{\mathbf{e}}) \cdot ((\mathbf{d} \otimes \mathbf{p})\hat{\mathbf{e}}) \\ &= 1 + 2g(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}) + (g(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}))^2 \end{aligned} \quad (2-24)$$

同様に、 $(\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2$ が次式で計算される。

$$\begin{aligned} (\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2 &= ((\hat{\mathbf{e}} + g(\mathbf{d} \otimes \mathbf{p})\hat{\mathbf{e}}) \cdot \hat{\mathbf{e}})^2 = (1 + g(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}))^2 \\ &= 1 + 2g(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}) + (g(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}))^2 \end{aligned} \quad (2-25)$$

式(2-24)および(2-25)の結果から $|\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}|^2 - (\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2$ が次式で計算される。

$$|\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}|^2 - (\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2 = (g(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}))^2 - (g(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}))^2 = g^2(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2(1 - (\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2) \quad (2-26)$$

式(2-26)の結果を式(2-23)に代入することにより回転角 θ_{II} は

$$\theta_{II} = \cos^{-1} \left(1 - 2 \frac{|\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}|^2 - (\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2}{|\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}|^2} \right) = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2(1 - (\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2)}{|\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}|^2} \right) \quad (2-27)$$

である。また式(2-6)および結果 1 から回転軸 \mathbf{v}_{II} は

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{II} &= \frac{(\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}) \times \hat{\mathbf{e}}}{|(\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}) \times \hat{\mathbf{e}}|} = \frac{1}{|(\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}) \times \hat{\mathbf{e}}|} (\hat{\mathbf{e}} + g(\mathbf{d} \otimes \mathbf{p})\hat{\mathbf{e}}) \times \hat{\mathbf{e}} \\ &= \frac{g(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})}{|(\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}) \times \hat{\mathbf{e}}|} (\mathbf{d} \times \hat{\mathbf{e}}) \end{aligned} \quad (2-28)$$

で与えられる。 $(g(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})) > 0$ であるように $\hat{\mathbf{e}}$ を取るとして回転軸 \mathbf{v}_{II} は

$$\mathbf{v}_{II} = \frac{\mathbf{d} \times \hat{\mathbf{e}}}{|\mathbf{d} \times \hat{\mathbf{e}}|} \quad (2-29)$$

である。 ■

2-3. 180度以外の回転で関連付けられるバリエーション間の幾何学的適合条件

2-3-1. Ericksen の定理と関連する結果

座標変換行列 \mathbf{R} が 180 度以外の回転である場合、次の定理によって式(2-4)が解を持つための条件が示される。

定理 2 (Ericksen's Criterion) ^[117, 118]

$\mathbf{U} \in \mathbb{R}^{3 \times 3}$, $\det \mathbf{U} > 0$, $\mathbf{C} = \mathbf{U}^T \mathbf{U} \neq \mathbf{I}$ であるとする。 \mathbf{C} の固有値が $0 < \lambda_1 \leq 1$, $\lambda_2 = 1$, $\lambda_3 \geq 1$, λ_i に対応する \mathbf{C} の固有ベクトルが $\hat{\mathbf{e}}_i$, $\mathbf{R} \in \text{SO}(3)$ の回転角 θ が $\theta \neq m\pi$ ($m \in \mathbb{Z}$) であるとする。このとき、 $\mathbf{QUR} - \mathbf{U} = \mathbf{a} \otimes \hat{\mathbf{n}}$ が解を持つための必要十分条件は次の二つのうちどちらかを満たすことである。

- (1) $\mathbf{U}^T \mathbf{U}$ の固有値が重解である。
- (2) $\mathbf{U}^T \mathbf{U}$ の固有値が 3 つの単純固有値であり、かつ、 $\mathbf{U}^T \mathbf{U}$ の固有ベクトルの一つが \mathbf{R} の回転軸と垂直である。

晶癖面が不変面となった場合に形成されるバリエーションの変形勾配行列 \mathbf{U} は $\mathbf{U} = \mathbf{I} + g(\mathbf{d} \otimes \mathbf{p})$ (\mathbf{I} : 単位行列, g : 形状ひずみ, \mathbf{d} : 形状変形方向, \mathbf{p} : 晶癖面法線) で表される。ここで、 $\mathbf{U}^T \mathbf{U}$ の固有値が重解である場合は $\mathbf{d} = \mathbf{p}$ を満たす場合のみである。 $\mathbf{d} = \mathbf{p}$ を満たす場合、バリエーションの変形は単軸圧縮 or 単軸膨張という非常に限定的な変形に対応する。このような変形がマルテンサイト変態において起こりうるという報告は一切ない。そこで以降の解析では $\mathbf{U}^T \mathbf{U}$ の固有値が 3 つの単純固有値であるものとする。この場合 $\mathbf{U}^T \mathbf{U}$ の固有ベクトルについて次の結果が得られる。

結果 3

$\mathbf{U} \in \mathbb{R}^{3 \times 3}$, $\det \mathbf{U} > 0$, $g \in \mathbb{R}$, $\mathbf{d}, \mathbf{p} \in \mathbb{R}^3$, $\mathbf{U} = \mathbf{I} + g(\mathbf{d} \otimes \mathbf{p})$ であるとする (ただし $g > 0$, $|\mathbf{d}| = |\mathbf{p}| = 1$, $\mathbf{d} \neq \mathbf{p}$)。 $\mathbf{C} = \mathbf{U}^T \mathbf{U}$ の固有値 λ_i に対応する固有ベクトルが $\hat{\mathbf{e}}_i$ であるとする。この時、任意の $\hat{\mathbf{e}}_i$ に対して次式を満たす $\mathbf{R}'_i \in \text{SO}(3)$ が存在する。

$\mathbf{R}'_i \mathbf{U} = (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i) \mathbf{U} (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i)$ $\mathbf{R}'_i = (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i) \frac{(-\mathbf{I} + 2\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}_i)}{ \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}} ^2}$	(2-30)
--	--------

証明

$\mathbf{d} \neq \mathbf{p}$ より \mathbf{C} の固有値が $0 < \lambda_1 < 1$, $\lambda_2 = 1$, $\lambda_3 > 1$ を満たすことから、 $\mathbf{R}_\kappa \mathbf{U} - \mathbf{I} = g(\mathbf{d}_\kappa \otimes \mathbf{p}_\kappa)$ を満たす $\mathbf{R}_\kappa \in \text{SO}(3)$, $g \in \mathbb{R}$, $\mathbf{d}_\kappa, \mathbf{p}_\kappa \in \mathbb{R}^3$, $\kappa \in \{\pm 1\}$ が存在し、 $(\mathbf{R}_\kappa, g, \mathbf{d}_\kappa, \mathbf{p}_\kappa)$ はそれぞれ

$\mathbf{d}_\kappa = \sqrt{\frac{\lambda_3(1-\lambda_1)}{\lambda_3-\lambda_1}} \hat{\mathbf{e}}_1 + \kappa \sqrt{\frac{\lambda_1(\lambda_3-1)}{\lambda_3-\lambda_1}} \hat{\mathbf{e}}_3$ $\mathbf{p}_\kappa = \frac{1}{\sqrt{\lambda_3-\lambda_1}} (-\sqrt{1-\lambda_1} \hat{\mathbf{e}}_1 + \kappa \sqrt{\lambda_3-1} \hat{\mathbf{e}}_3)$ $g = \sqrt{\lambda_3} - \sqrt{\lambda_1}$ $\mathbf{R}_\kappa = (\mathbf{I} + \mathbf{d}_\kappa \otimes \mathbf{p}_\kappa) \mathbf{U}^{-1}$	(2-31)
--	--------

で与えられる。ただし $|\mathbf{d}_\kappa| = |\mathbf{p}_\kappa| = 1$ 。ここで式(2-31)の \mathbf{d}_κ および \mathbf{p}_κ の項に着目すると次式が成立することがわかる。

$\begin{aligned} \mathbf{I} + \mathbf{d}_{+1} \otimes \mathbf{p}_{+1} &= (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_1 \otimes \hat{\mathbf{e}}_1)(\mathbf{I} + \mathbf{d}_{-1} \otimes \mathbf{p}_{-1})(-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_1 \otimes \hat{\mathbf{e}}_1) \\ &= (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_2 \otimes \hat{\mathbf{e}}_2)(\mathbf{I} + \mathbf{d}_{+1} \otimes \mathbf{p}_{+1})(-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_2 \otimes \hat{\mathbf{e}}_2) \\ &= (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_3 \otimes \hat{\mathbf{e}}_3)(\mathbf{I} + \mathbf{d}_{-1} \otimes \mathbf{p}_{-1})(-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_3 \otimes \hat{\mathbf{e}}_3) \end{aligned}$	(2-32)
--	--------

$\mathbf{U} = \mathbf{I} + g(\mathbf{d} \otimes \mathbf{p})$ から、明らかに \mathbf{R}_κ のうち一つは単位行列である。 $\mathbf{R}_{+1} = \mathbf{I}$ として式(2-32)に代入すると次式が成立する。

$\begin{aligned} \mathbf{U} &= (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_1 \otimes \hat{\mathbf{e}}_1) \mathbf{R}_{-1} \mathbf{U} (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_1 \otimes \hat{\mathbf{e}}_1) \\ &= (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_2 \otimes \hat{\mathbf{e}}_2) \mathbf{U} (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_2 \otimes \hat{\mathbf{e}}_2) \\ &= (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_3 \otimes \hat{\mathbf{e}}_3) \mathbf{R}_{-1} \mathbf{U} (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_3 \otimes \hat{\mathbf{e}}_3) \end{aligned}$	(2-33)
--	--------

ここで任意の $i = 1, 2, 3$ に対して $\mathbf{R}'_i \in \text{SO}(3)$ を次のように定義する。

$\mathbf{R}'_i = (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i) \mathbf{U} (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i) \mathbf{U}^{-1}$	(2-34)
--	--------

式(2-33)に代入することにより任意の $\hat{\mathbf{e}}_i$ に対して次式が成立する。

$\mathbf{R}'_i \mathbf{U} = (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i) \mathbf{U} (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i)$	(2-35)
---	--------

$\mathbf{M} = \mathbf{U}(-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i) \mathbf{U}^{-1}$ が $\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}_i$ を軸とする 180 度回転であることを示す。 \mathbf{C} の固有ベクトルが $\hat{\mathbf{e}}_i$ であることから

$\begin{aligned} (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i) \mathbf{U}^T \mathbf{U} (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i) &= \mathbf{U}^T \mathbf{U} \\ \Leftrightarrow \mathbf{U} (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i) \mathbf{U}^{-1} &= \mathbf{U}^{-T} (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i) \mathbf{U}^T \end{aligned}$	(2-36)
--	--------

である。 $\mathbf{U}(-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i) \mathbf{U}^{-1}$ と $\mathbf{U}^{-T}(-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i) \mathbf{U}^T$ が転置の関係にあることから \mathbf{M} は 180 度回転の行列である。 $\hat{\mathbf{e}}_i$ に垂直な任意のベクトルを $\hat{\mathbf{e}}_i^\perp$ とする。 $(\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}_i^\perp)$ を式(2-37)の両辺に右側から掛けると

$\mathbf{M}(\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}_i^\perp) = \mathbf{U}^{-T} (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i) \hat{\mathbf{e}}_i^\perp$	(2-37)
--	--------

である。 $\hat{\mathbf{e}}_i$ と $\hat{\mathbf{e}}_i^\perp$ の内積は 0 であるから次式が成立する。

$\mathbf{M}(\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}_i^\perp) = -\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}_i^\perp$	(2-38)
--	--------

式(2-38)から明らかに \mathbf{M} は、 \mathbf{U}^{-T} による変形後の面 $\hat{\mathbf{e}}_i$ 上、すなわち $\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}_i$ 上で $\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}_i^\perp$ を 180 度回転させる行列であることがわかる。したがって \mathbf{M} は次式で表される。

$\mathbf{M} = \mathbf{U}(-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i) \mathbf{U}^{-1} = \frac{(-\mathbf{I} + 2\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}_i)}{ \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}} ^2}$	(2-39)
---	--------

式(2-39)の結果を(2-34)に代入することより、任意の $\hat{\mathbf{e}}_i$ に対して

$\mathbf{R}'_i = (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i) \frac{(-\mathbf{I} + 2\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}_i)}{ \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}_i ^2}$	(2-40)
--	--------

が与えられる. ■

以上の結果をまとめると, 座標変換行列 \mathbf{R} が 180 度以外の回転である場合に, 次の結果から式(2-4)の解を求めることができる.

結果 4

$\mathbf{U} \in \mathbb{R}^{3 \times 3}, \det \mathbf{U} > 0, g \in \mathbb{R}, \mathbf{d}, \mathbf{p} \in \mathbb{R}^3, \mathbf{U} = \mathbf{I} + g(\mathbf{d} \otimes \mathbf{p})$ であるとする (ただし $g > 0, |\mathbf{d}| = |\mathbf{p}| = 1, \mathbf{d} \neq \mathbf{p}$). $\mathbf{C} \in \text{SO}(3)$ の回転角 θ が $\theta \neq m\pi$ ($m \in \mathbb{Z}$) であるとする. このとき $\mathbf{Q}\mathbf{R}^T\mathbf{U}\mathbf{R} - \mathbf{U} = \mathbf{a} \otimes \hat{\mathbf{n}}$ が解を持つならば $\mathbf{C} = \mathbf{U}^T\mathbf{U}$ の固有ベクトルの 1 つが \mathbf{R} の回転軸 \mathbf{r} と直交する. また $(\mathbf{Q}, \mathbf{a}, \hat{\mathbf{n}})$ は \mathbf{R} の回転軸 \mathbf{r} に直交する固有ベクトル $\hat{\mathbf{e}}_j$ に依存し, $(\mathbf{Q}, \mathbf{a}, \hat{\mathbf{n}})$ はそれぞれ

$\hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{e}}, \quad \mathbf{a} = 2 \left(\frac{\mathbf{U}^{-T}\hat{\mathbf{n}}}{ \mathbf{U}^{-T}\hat{\mathbf{n}} ^2} - \mathbf{U}\hat{\mathbf{n}} \right), \quad \mathbf{Q} = \left(-\mathbf{I} + 2 \frac{\mathbf{U}^{-T}\hat{\mathbf{e}} \otimes \mathbf{U}^{-T}\hat{\mathbf{e}}}{ \mathbf{U}^{-T}\hat{\mathbf{e}} ^2} \right) \bar{\mathbf{R}}\mathbf{R}^T\mathbf{R}'_j\mathbf{R}$	(2-42)
--	--------

もしくは

$\hat{\mathbf{n}} = \frac{2}{\rho} \left(\hat{\mathbf{e}} - \frac{\mathbf{U}^T\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}}{ \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}} ^2} \right), \quad \mathbf{a} = \rho\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}, \quad \mathbf{Q} = \left(-\mathbf{I} + 2 \frac{\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}} \otimes \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}}{ \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}} ^2} \right) \bar{\mathbf{R}}\mathbf{R}^T\mathbf{R}'_j\mathbf{R}$	(2-43)
--	--------

で与えられる. ただし $\hat{\mathbf{e}} = \pm \cos \frac{\theta}{2} \hat{\mathbf{e}}_j \pm \sin \frac{\theta}{2} (\hat{\mathbf{e}}_j \times \mathbf{r})$, $\bar{\mathbf{R}} = (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}} \otimes \hat{\mathbf{e}})$, $\mathbf{R}'_j\mathbf{U} = (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_j \otimes \hat{\mathbf{e}}_j)\mathbf{U}(-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_j \otimes \hat{\mathbf{e}}_j)$.

証明

$\hat{\mathbf{e}} = \pm \cos \frac{\theta}{2} \hat{\mathbf{e}}_j \pm \sin \frac{\theta}{2} (\hat{\mathbf{e}}_j \times \mathbf{r})$, $\bar{\mathbf{R}} = (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}} \otimes \hat{\mathbf{e}})$ であるとする. $\bar{\mathbf{R}}$ は 180 度の回転行列であるため, 定理 1 より次式を満たす $\mathbf{Q}' \in \text{SO}(3)$, $\mathbf{a}', \hat{\mathbf{n}}' \in \mathbb{R}^3$ が存在する.

$\mathbf{Q}'\bar{\mathbf{R}}\mathbf{U}\bar{\mathbf{R}} - \mathbf{U} = \mathbf{a}' \otimes \hat{\mathbf{n}}'$	(2-44)
--	--------

正規直交基底 $\{\hat{\mathbf{e}}_j \times \hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{e}}_j, \hat{\mathbf{r}}\}$ において $\bar{\mathbf{R}}$ は次式で表現される.

$\bar{\mathbf{R}} = \begin{pmatrix} -\cos \theta & \sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	(2-45)
---	--------

これは $\mathbf{R} = (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_j \otimes \hat{\mathbf{e}}_j)\mathbf{R}$ を満たすことを意味する. 式(2-44)に代入して

$\mathbf{Q}'\bar{\mathbf{R}}\mathbf{U}\bar{\mathbf{R}} - \mathbf{U} = \mathbf{a}' \otimes \hat{\mathbf{n}}' \leftrightarrow \mathbf{Q}'\mathbf{R}^T(-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i)\mathbf{U}(-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i)\mathbf{R} - \mathbf{U} = \mathbf{a}' \otimes \hat{\mathbf{n}}'$	(2-46)
---	--------

結果 3 より $\mathbf{R}'_i\mathbf{U} = (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i)\mathbf{U}(-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i)$ を代入して

$\mathbf{Q}'\bar{\mathbf{R}}\mathbf{U}\bar{\mathbf{R}} - \mathbf{U} = \mathbf{a}' \otimes \hat{\mathbf{n}}' \leftrightarrow \mathbf{Q}'\mathbf{R}^T\mathbf{R}'_i\mathbf{U}\mathbf{R} - \mathbf{U} = \mathbf{a}' \otimes \hat{\mathbf{n}}'$	(2-47)
--	--------

式(2-4)と(2-47)を比較すると

$\mathbf{Q} = \mathbf{Q}'\mathbf{R}^T\mathbf{R}'_i\mathbf{R}, \mathbf{a} = \mathbf{a}', \mathbf{n} = \hat{\mathbf{n}}'$	(2-48)
---	--------

であることがわかる. 定理 1 より式(2-44)は常に Type I 解と Type II 解を持ち, $(\mathbf{Q}', \mathbf{a}', \hat{\mathbf{n}}')$

はそれぞれ

$$\hat{\mathbf{n}}' = \hat{\mathbf{e}}, \quad \mathbf{a}' = 2 \left(\frac{\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{n}}}{|\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{n}}|^2} - \mathbf{U} \hat{\mathbf{n}} \right), \quad \mathbf{Q}' = \left(-\mathbf{I} + 2 \frac{\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}} \otimes \mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}}{|\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}|^2} \right) \bar{\mathbf{R}} \quad (2-49)$$

もしくは

$$\hat{\mathbf{n}}' = \frac{2}{\rho} \left(\hat{\mathbf{e}} - \frac{\mathbf{U}^T \mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}}{|\mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}|^2} \right), \quad \mathbf{a}' = \rho \mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}, \quad \mathbf{Q}' = \left(-\mathbf{I} + 2 \frac{\mathbf{U} \hat{\mathbf{e}} \otimes \mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}}{|\mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}|^2} \right) \bar{\mathbf{R}} \quad (2-50)$$

である。ただし、 $\hat{\mathbf{e}} = \pm \cos \frac{\theta}{2} \hat{\mathbf{e}}_j \pm \sin \frac{\theta}{2} (\hat{\mathbf{e}}_j \times \mathbf{r})$ である。式(2-48)にそれぞれ代入して、

$$\hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{e}}, \quad \mathbf{a} = 2 \left(\frac{\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{n}}}{|\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{n}}|^2} - \mathbf{U} \hat{\mathbf{n}} \right), \quad \mathbf{Q} = \left(-\mathbf{I} + 2 \frac{\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}} \otimes \mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}}{|\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}|^2} \right) \bar{\mathbf{R}} \mathbf{R}^T \mathbf{R}'_j \mathbf{R} \quad (2-51)$$

もしくは

$$\hat{\mathbf{n}} = \frac{2}{\rho} \left(\hat{\mathbf{e}} - \frac{\mathbf{U}^T \mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}}{|\mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}|^2} \right), \quad \mathbf{a} = \rho \mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}, \quad \mathbf{Q} = \left(-\mathbf{I} + 2 \frac{\mathbf{U} \hat{\mathbf{e}} \otimes \mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}}{|\mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}|^2} \right) \bar{\mathbf{R}} \mathbf{R}^T \mathbf{R}'_j \mathbf{R} \quad (2-52)$$

が与えられる。■

式(2-51)および(2-52)はそれぞれ式(2-5)と(2-6)から導出されることから、解をそれぞれ Type I' 解および Type II' 解と呼ぶこととする。Type I' 解および Type II' 解の剛体回転 \mathbf{Q} は 2 つの回転行列の積として次式で表される。

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_1 &= \left(-\mathbf{I} + 2 \frac{\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}} \otimes \mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}}{|\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}|^2} \right) \bar{\mathbf{R}}, & \mathbf{Q}_2 &= \left(-\mathbf{I} + 2 \frac{\mathbf{U} \hat{\mathbf{e}} \otimes \mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}}{|\mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}|^2} \right) \bar{\mathbf{R}} \\ \mathbf{Q}_3 &= \mathbf{R}^T \mathbf{R}'_j \mathbf{R} = \mathbf{R}^T \left(-\mathbf{I} + 2 \hat{\mathbf{e}}_j \otimes \hat{\mathbf{e}}_j \right) \frac{(-\mathbf{I} + 2 \mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}_j \otimes \mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}_j)}{|\mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}|^2} \mathbf{R} \\ \mathbf{Q}_{I'} &= \mathbf{Q}_1 \mathbf{Q}_3 \\ \mathbf{Q}_{II'} &= \mathbf{Q}_2 \mathbf{Q}_3 \end{aligned} \quad (2-53)$$

ただし $\hat{\mathbf{e}} = \pm \cos \frac{\theta}{2} \hat{\mathbf{e}}_j \pm \sin \frac{\theta}{2} (\hat{\mathbf{e}}_j \times \mathbf{r})$ である。

2-3-2. 180度以外の回転で関連付けられるバリエーション間における \mathbf{Q} の解析解
式(2-53)における剛体回転 \mathbf{Q}_i ($i = 1, 2, 3$) を $g, \mathbf{d}, \mathbf{p}$ の関数として導出する。

結果 5

$\mathbf{U} \in \mathbb{R}^{3 \times 3}, \det \mathbf{U} > 0, g \in \mathbb{R}, \mathbf{d}, \mathbf{p} \in \mathbb{R}^3, \mathbf{U} = \mathbf{I} + g(\mathbf{d} \otimes \mathbf{p})$ であるとする (ただし $g > 0, |\mathbf{d}| = |\mathbf{p}| = 1, \mathbf{d} \neq \mathbf{p}$). $\mathbf{R} \in \text{SO}(3)$ の回転角 θ が $\theta \neq m\pi$ ($m \in \mathbb{Z}$) であり、 $\mathbf{Q} \mathbf{R}^T \mathbf{U} \mathbf{R} - \mathbf{U} = \mathbf{a} \otimes \hat{\mathbf{n}}$ が解を持つとする。このとき Type I' 解および Type II' 解の剛体回転 \mathbf{Q} は 2 つの回転行列の積 $\mathbf{Q}_1 \mathbf{Q}_3$ および $\mathbf{Q}_2 \mathbf{Q}_3$ として表され、これら剛体回転 \mathbf{Q}_i ($i = 1, 2, 3$) の回転角 θ_i および回転軸 \mathbf{v}_i はそれぞれ以下で表される。

$\theta_1 = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2(1 - (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2)}{ \mathbf{U}^{-T}\hat{\mathbf{e}} ^2(1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p}))^2} \right)$ $\mathbf{v}_1 = \frac{\mathbf{p} \times \hat{\mathbf{e}}}{ \mathbf{p} \times \hat{\mathbf{e}} }$	(2-54)
$\theta_2 = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2(1 - (\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2)}{ \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}} ^2} \right)$ $\mathbf{v}_2 = \frac{\mathbf{d} \times \hat{\mathbf{e}}}{ \mathbf{d} \times \hat{\mathbf{e}} }$	(2-55)
$\theta_3 = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)^2(1 - (\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)^2)}{ \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}_j ^2} \right)$ $\mathbf{v}_3 = \mathbf{R}^T \frac{\mathbf{d} \times \hat{\mathbf{e}}_j}{ \mathbf{d} \times \hat{\mathbf{e}}_j }$	(2-56)

ただし \mathbf{R} の回転軸 \mathbf{r} に直交する $\mathbf{U}^T\mathbf{U}$ の固有ベクトルを $\hat{\mathbf{e}}_j$ として $\hat{\mathbf{e}} = \pm \cos \frac{\theta}{2} \hat{\mathbf{e}}_j \pm \sin \frac{\theta}{2} (\hat{\mathbf{e}}_j \times \mathbf{r})$.

証明

初めに \mathbf{Q}_1 および \mathbf{Q}_2 の回転角および回転軸について示す. 式(2-53)より,

$\mathbf{Q}_1 = \left(-\mathbf{I} + 2 \frac{\mathbf{U}^{-T}\hat{\mathbf{e}} \otimes \mathbf{U}^{-T}\hat{\mathbf{e}}}{ \mathbf{U}^{-T}\hat{\mathbf{e}} ^2} \right) \bar{\mathbf{R}}, \quad \mathbf{Q}_2 = \left(-\mathbf{I} + 2 \frac{\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}} \otimes \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}}{ \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}} ^2} \right) \bar{\mathbf{R}}$	(2-57)
---	--------

である. ただし $\bar{\mathbf{R}} = (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}\hat{\mathbf{e}})$. 式(2-57)を式(2-5)および(2-6)の剛体回転 \mathbf{Q} と比較すると, 全く同じ形で回転角および回転軸を導出できることがわかる. すなわち結果2と同様に,

$\theta_1 = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2(1 - (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2)}{ \mathbf{U}^{-T}\hat{\mathbf{e}} ^2(1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p}))^2} \right)$ $\mathbf{v}_1 = \frac{\mathbf{p} \times \hat{\mathbf{e}}}{ \mathbf{p} \times \hat{\mathbf{e}} }$	(2-54)
$\theta_2 = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2(1 - (\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2)}{ \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}} ^2} \right)$ $\mathbf{v}_2 = \frac{\mathbf{d} \times \hat{\mathbf{e}}}{ \mathbf{d} \times \hat{\mathbf{e}} }$	(2-55)

である.

次に \mathbf{Q}_3 の回転角及び回転軸について示す. 式(2-53)より,

$\mathbf{Q}_3 = \mathbf{R}^T \mathbf{R}'_j \mathbf{R} = \mathbf{R}^T (-\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{e}}_j \otimes \hat{\mathbf{e}}_j) \frac{(-\mathbf{I} + 2\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}_j \otimes \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}_j)}{ \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}_j ^2} \mathbf{R}$	(2-56)
---	--------

式(2-56)より, \mathbf{Q}_3 は \mathbf{R} によって座標変換された \mathbf{R}'_j と捉えることができる. これは \mathbf{Q}_3 の回転角は \mathbf{R}'_j の回転角と等しいことを意味する. また式(2-6)において $\hat{\mathbf{e}} = \hat{\mathbf{e}}_j$ とおくと, \mathbf{R}'_j と(2-6)の

剛体回転 \mathbf{Q} が転置の関係にあることがわかる。それゆえ \mathbf{R}'_i の回転角 θ'_i と回転軸 \mathbf{v}'_j は式(2-14)より求めることができる。

$\theta'_i = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)^2 (1 - (\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)^2)}{ \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}_j ^2} \right)$ $\mathbf{v}'_j = \frac{\mathbf{d} \times \hat{\mathbf{e}}_j}{ \mathbf{d} \times \hat{\mathbf{e}}_j }$	(2-57)
---	--------

\mathbf{Q}_3 は \mathbf{R} によって座標変換された \mathbf{R}'_j であるので、その回転軸 \mathbf{v}_3 も \mathbf{R}'_j の回転軸 \mathbf{v}'_j と座標変換の対応関係を持つ。すなわち、

$\mathbf{v}_3 = \mathbf{R}^T \mathbf{v}'_j$	(2-58)
---	--------

以上をまとめると、 \mathbf{Q}_3 の回転角 θ_3 及び回転軸 \mathbf{v}_3 はそれぞれ

$\theta_3 = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)^2 (1 - (\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)^2)}{ \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}_j ^2} \right)$ $\mathbf{v}_3 = \mathbf{R}^T \frac{\mathbf{d} \times \hat{\mathbf{e}}_j}{ \mathbf{d} \times \hat{\mathbf{e}}_j }$	(2-59)
--	--------

で与えられる。 ■

2-4. 考察

座標変換行列 \mathbf{R} が 180 度の回転であるならば, $\mathbf{QRUR} - \mathbf{U} = \mathbf{a} \otimes \hat{\mathbf{n}}$ を満たす $\mathbf{Q} \in \text{SO}(3)$, $\mathbf{a}, \hat{\mathbf{n}} \in \mathbb{R}^3$ が存在し, $(\mathbf{Q}, \mathbf{a}, \hat{\mathbf{n}})$ として特定の解が与えられることは Mallard's law によってすでに示されている. 以下では Mallard's law の必要十分性について議論する.

結果 6

$\mathbf{U} \in \mathbb{R}^{3 \times 3}$, $\det \mathbf{U} > 0$, $\mathbf{R} \in \text{SO}(3)$ であるとする. このとき $\mathbf{QRUR} - \mathbf{U} = \mathbf{a} \otimes \hat{\mathbf{n}}$ を満たす $\mathbf{Q} \in \text{SO}(3)$, $\mathbf{a}, \hat{\mathbf{n}} \in \mathbb{R}^3$ が存在し, \mathbf{Q} はそれぞれ

$$\mathbf{Q} = \left(-\mathbf{I} + 2 \frac{\mathbf{U}^{-\text{T}} \hat{\mathbf{n}} \otimes \mathbf{U}^{-\text{T}} \hat{\mathbf{n}}}{|\mathbf{U}^{-\text{T}} \hat{\mathbf{n}}|^2} \right) \quad (2-60)$$

もしくは

$$\mathbf{Q} = \left(-\mathbf{I} + 2 \frac{\mathbf{a} \otimes \mathbf{a}}{|\mathbf{a}|^2} \right) \quad (2-61)$$

で与えられるとする. このとき, \mathbf{R} は 180 度の回転行列である.

証明

Ericksen によって次の定理が証明されている.

定理 3 (Ericksen's Criterion) ^[117, 118]

$\mathbf{U} \in \mathbb{R}^{3 \times 3}$, $\det \mathbf{U} > 0$, $\mathbf{R} \in \text{SO}(3)$ であるとする. $\mathbf{QRUR} - \mathbf{U} = \mathbf{a} \otimes \hat{\mathbf{n}}$ を満たす $\mathbf{Q} \in \text{SO}(3)$, $\mathbf{a}, \hat{\mathbf{n}} \in \mathbb{R}^3$ が存在するならば

$$\mathbf{QRUR} = \tilde{\mathbf{Q}}\mathbf{U}\tilde{\mathbf{R}} = \mathbf{U} + \mathbf{a} \otimes \hat{\mathbf{n}} \quad (2-62)$$

を満たす 2 つの 180 度回転 $\tilde{\mathbf{Q}}, \tilde{\mathbf{R}} \in \text{SO}(3)$ が必ず存在する.

定理 1 および定理 3 より, $\tilde{\mathbf{R}}$ は 180 度回転であるので

$$\tilde{\mathbf{Q}} = \left(-\mathbf{I} + 2 \frac{\mathbf{U}^{-\text{T}} \hat{\mathbf{n}} \otimes \mathbf{U}^{-\text{T}} \hat{\mathbf{n}}}{|\mathbf{U}^{-\text{T}} \hat{\mathbf{n}}|^2} \right) \quad (2-63)$$

もしくは

$$\tilde{\mathbf{Q}} = \left(-\mathbf{I} + 2 \frac{\mathbf{a} \otimes \mathbf{a}}{|\mathbf{a}|^2} \right) \quad (2-64)$$

で与えられる $\tilde{\mathbf{Q}}$ が存在する. すなわち, $\mathbf{Q} = \tilde{\mathbf{Q}}$ を満たす $\tilde{\mathbf{Q}}$ が必ず存在する. 以上より $\mathbf{QRUR} = \tilde{\mathbf{Q}}\mathbf{U}\tilde{\mathbf{R}}$ および $\mathbf{Q} = \tilde{\mathbf{Q}}$ を満たす $\tilde{\mathbf{Q}}, \tilde{\mathbf{R}} \in \text{SO}(3)$ が必ず存在し, どの場合においても $\mathbf{R} = \tilde{\mathbf{R}}$ を満たす $\tilde{\mathbf{R}}$ が必ず存在する. したがって, \mathbf{R} は 180 度の回転行列である. ■

鉄合金 α' マルテンサイト変態では単一の旧オーステナイト粒から 24 種の晶癖面バリエーションが生成される. 格子不変変形は合金ごとに異なり, 変形勾配行列の個々の成分は合金に

依存する。しかし、バリエーション間の関係は常に母相の対称性によって決まる。表 2-1 は K-S バリエーションの V1 と他の晶癖面バリエーションを関連付ける座標変換行列 \mathbf{R} をまとめている。180 度回転で関連づけられるバリエーションペアは V1/2, 4, 6, 7, 8, 16, 17, 21, 24 の 9 種であり、これらのペアはマルテンサイトの変形勾配行列 \mathbf{U} に依存せず必ず式(2-3)の解を持つ。180 度以外の回転で関連づけられるペアは 14 種あるが、これらのペアが式(2-3)において解を持つためには $\mathbf{U}^T \mathbf{U}$ の固有ベクトルと \mathbf{R} の回転軸が直交する特殊な条件を満たさなければならない。

$\mathbf{U}^T \mathbf{U}$ の固有値 λ_i に対応する固有ベクトル $\hat{\mathbf{e}}_i$ は形状変形方向 \mathbf{d} および晶癖面法線 \mathbf{p} と以下の関係式を満たす。

$\hat{\mathbf{e}}_1 = \frac{(\mathbf{d} - \sqrt{\lambda_1} \mathbf{p})}{ \mathbf{d} - \sqrt{\lambda_1} \mathbf{p} }$ $\hat{\mathbf{e}}_2 = \frac{\mathbf{d} \times \mathbf{p}}{ \mathbf{d} \times \mathbf{p} }$ $\hat{\mathbf{e}}_3 = \frac{(\mathbf{d} + \sqrt{\lambda_3} \mathbf{p})}{ \mathbf{d} + \sqrt{\lambda_3} \mathbf{p} }$	(2-60)
--	--------

式(2-60)から固有ベクトル $\hat{\mathbf{e}}_1$ と $\hat{\mathbf{e}}_3$ は固有値 λ_3 と λ_1 に依存する。ここで固有値 λ_3 と λ_1 は \mathbf{d} および \mathbf{p} と以下の関係式を満たす。

$\sqrt{\lambda_3 \lambda_1} = 1 + (\sqrt{\lambda_3} - \sqrt{\lambda_1})(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p})$	(2-61)
---	--------

ここで $(\sqrt{\lambda_3} - \sqrt{\lambda_1})$ は形状ひずみ g の大きさに相当し、それゆえ固有値 λ_3 と λ_1 は g に依存して一意に決まる。以上より、固有ベクトル $\hat{\mathbf{e}}_i$ は $g, \mathbf{d}, \mathbf{p}$ から一意に定まる。

過去に $\{225\}_\gamma$ マルテンサイトで報告されている形状ひずみ g 、形状変形方向 \mathbf{d} 、晶癖面法線 \mathbf{p} の測定値^[84, 85]を用いてバタフライマルテンサイト組織における固有ベクトルを求めた。解析結果を図 2-1 に示す。表 2-1 より 180 度以外の座標変換行列 \mathbf{C} の回転軸が $\langle 001 \rangle_\gamma$ および $\langle 111 \rangle_\gamma$ であることから $\langle 001 \rangle_\gamma$ および $\langle 111 \rangle_\gamma$ の大円が実線で描かれている。いずれの固有ベクトルも $\{001\}_\gamma$ および $\{111\}_\gamma$ の大円上に位置しないことから、バタフライマルテンサイト組織において 180 度以外の回転で関連づけられるペアは幾何学的適合条件の解を持たないと考えられる。

ラスマルテンサイトでは、ラスのサイズが小さいために形状変形方向の精密な測定が困難であることが知られており^[87]、バタフライマルテンサイトと同様の手順で固有ベクトルを求めることができない。ここでは式(2-60)において $\hat{\mathbf{e}}_2$ が形状変形方向 \mathbf{d} および晶癖面法線 \mathbf{p} の外積方向と一致することに着目する。これはマルテンサイト晶形成時に隣接するオーステナイト母相に導入される結晶回転の軸と一致すると考えられている^[90]。宮本ら^[90]は Fe-20Ni-5Mn 合金を用いてラスマルテンサイト形成時に隣接する母相に導入された結晶回転の軸を電子後方散乱回折 (EBSD) によって測定し、PTMC によって求められた理論的な結晶回転軸と一致したことを報告している。図 2-2 に結晶回転軸における理論と実験の比較を示す。図中、PTMC(DS-K)と記載された四角のプロットが Kelly の格子不変変形モデル

から予測された理論的な結晶回転軸である。Lath-a と記載された実験的な結晶回転軸とよく一致していることがわかる。そこで Kelly の格子不変変形モデルから予測された \mathbf{d} および \mathbf{p} を用いて、ラスマルテンサイトの固有ベクトルを求める。鉄合金マルテンサイトで実験的に測定されている形状ひずみはおよそ 0.2~0.3 であることから^[84, 85, 87]、この範囲でラスマルテンサイトの固有ベクトルがどのように変化するか調べた。図 2-3 に解析結果を示す。180 度以外の回転で関連付けられるペアの \mathbf{R} の回転軸は $\{001\}_\gamma$ および $\{111\}_\gamma$ であることから $\{001\}_\gamma$ および $\{111\}_\gamma$ の大円が実線で描かれている。いずれの固有ベクトルも $\{001\}_\gamma$ および $\{111\}_\gamma$ の大円上に位置しておらず、それゆえラスマルテンサイトにおいても 180 度以外の回転で関連付けられるペアは幾何学的適合条件の解を持たないと考えられる。

表 2-1 バリアントの形状変形方向 \mathbf{d} , 晶癖面法線 \mathbf{p} , V1 との座標変換行列 \mathbf{C}

Variant	Shape-change direction \mathbf{d}	Habit plane \mathbf{p}	\mathbf{C} $\theta^\circ, [h, k, l]_\gamma$
V1	$[d_1, d_2, d_3]$	(p_1, p_2, p_3)	-
V2	$[-d_3, -d_2, -d_1]$	$(-p_3, -p_2, -p_1)$	$180^\circ, [\bar{1}01]_\gamma$
V3	$[d_2, d_3, d_1]$	(p_2, p_3, p_1)	$120^\circ, [111]_\gamma$
V4	$[-d_2, -d_1, -d_3]$	$(-p_2, -p_1, -p_3)$	$180^\circ, [\bar{1}10]_\gamma$
V5	$[d_3, d_1, d_2]$	(p_3, p_1, p_2)	$120^\circ, [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_\gamma$
V6	$[-d_1, -d_3, -d_2]$	$(-p_1, -p_3, -p_2)$	$180^\circ, [0\bar{1}\bar{1}]_\gamma$
V7	$[d_3, -d_2, d_1]$	$(p_3, -p_2, p_1)$	$180^\circ, [101]_\gamma$
V8	$[-d_1, d_2, -d_3]$	$(-p_1, p_2, -p_3)$	$180^\circ, [010]_\gamma$
V9	$[d_1, -d_3, d_2]$	$(p_1, -p_3, p_2)$	$90^\circ, [\bar{1}00]_\gamma$
V10	$[-d_3, d_1, -d_2]$	$(-p_3, p_1, -p_2)$	$120^\circ, [11\bar{1}]_\gamma$
V11	$[d_2, -d_1, d_3]$	$(p_2, -p_1, p_3)$	$90^\circ, [001]_\gamma$
V12	$[-d_2, d_3, -d_1]$	$(-p_2, p_3, -p_1)$	$120^\circ, [1\bar{1}\bar{1}]_\gamma$
V13	$[-d_2, d_1, d_3]$	$(-p_2, p_1, p_3)$	$90^\circ, [00\bar{1}]_\gamma$
V14	$[d_2, -d_3, -d_1]$	$(p_2, -p_3, -p_1)$	$120^\circ, [\bar{1}\bar{1}1]_\gamma$
V15	$[-d_3, d_2, d_1]$	$(-p_3, p_2, p_1)$	$90^\circ, [010]_\gamma$
V16	$[d_1, -d_2, -d_3]$	$(p_1, -p_2, -p_3)$	$180^\circ, [100]_\gamma$
V17	$[-d_1, d_3, d_2]$	$(-p_1, p_3, p_2)$	$180^\circ, [011]_\gamma$
V18	$[d_3, -d_1, -d_2]$	$(p_3, -p_1, -p_2)$	$120^\circ, [1\bar{1}1]_\gamma$
V19	$[d_1, d_3, -d_2]$	$(p_1, p_3, -p_2)$	$90^\circ, [100]_\gamma$
V20	$[-d_3, -d_1, d_2]$	$(-p_3, -p_1, p_2)$	$120^\circ, [\bar{1}\bar{1}1]_\gamma$
V21	$[d_2, d_1, -d_3]$	$(p_2, p_1, -p_3)$	$180^\circ, [110]_\gamma$
V22	$[-d_2, -d_3, d_1]$	$(-p_2, -p_3, p_1)$	$120^\circ, [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_\gamma$
V23	$[d_3, d_2, -d_1]$	$(p_3, p_2, -p_1)$	$90^\circ, [0\bar{1}0]_\gamma$
V24	$[-d_1, -d_2, d_3]$	$(-p_1, -p_2, p_3)$	$180^\circ, [001]_\gamma$

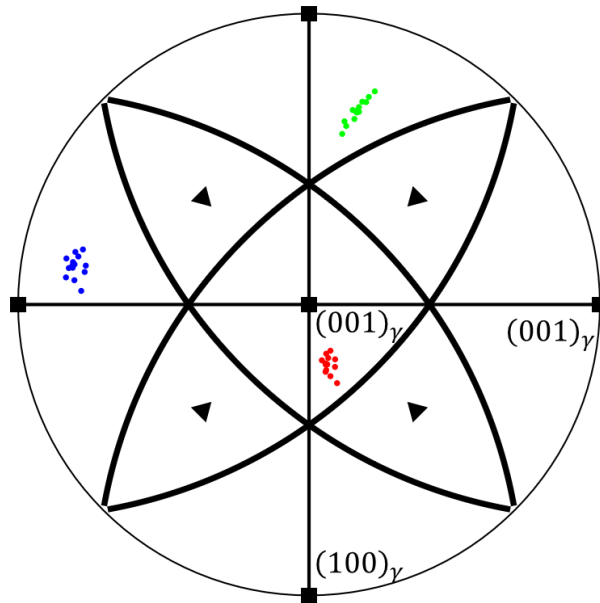


図 2-1 $\{225\}_\gamma$ マルテンサイトで報告されている形状ひずみ g , 形状変形方向 d , 晶癖面法線 p の測定値^[84, 85] から求められた, バタフライマルテンサイトにおける $U^T U$ の固有ベクトル. $U^T U$ の固有値 $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ に対応する固有ベクトル $\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3$ はそれぞれ赤, 緑, 青でプロットされている.

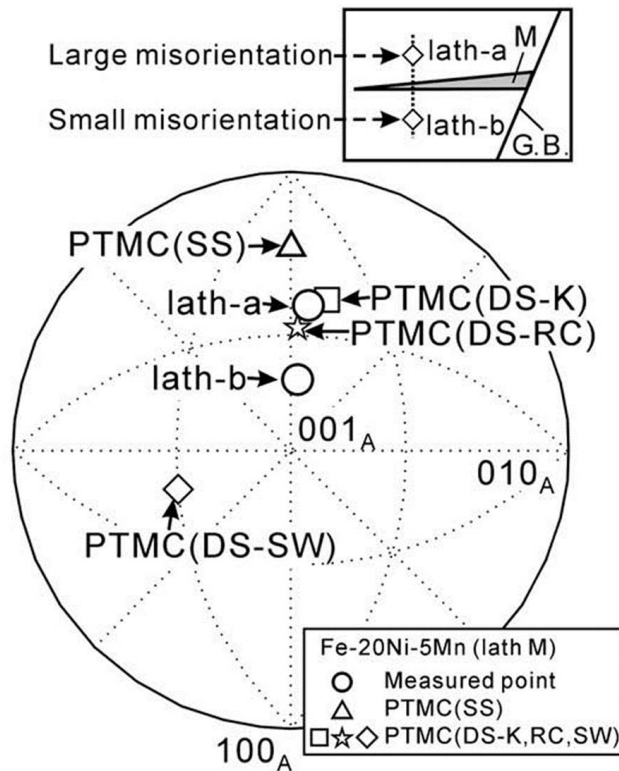


図 2-2 Fe-20Ni-5Mn 合金におけるラスマルテンサイトに隣接するオーステナイトに導入された結晶回転軸と PTMC によって予測された理論的な結晶回転軸の比較^[90].

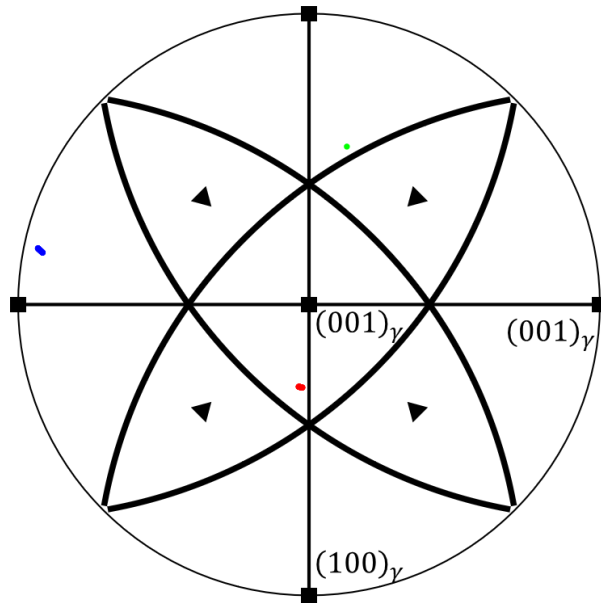


図 2-3 形状ひずみの変化に伴うラスマルテンサイトにおける $\mathbf{U}^T\mathbf{U}$ の固有ベクトルの変化.
 $\mathbf{U}^T\mathbf{U}$ の固有値 $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ に対応する固有ベクトル $\hat{\mathbf{e}}_1, \hat{\mathbf{e}}_2, \hat{\mathbf{e}}_3$ はそれぞれ赤, 緑, 青でプロット
 されている.

2-5. 結論

鉄合金 α マルテンサイトの幾何学的不適合性 θ について包括的な理解を得るために、マルテンサイトプレートの晶癖面が不変面であるとしてバリエントの変形勾配を $\mathbf{U} = \mathbf{I} + g(\mathbf{d} \otimes \mathbf{p})$ の形式で表し、晶癖面バリエント間の幾何学的適合条件における剛体回転 \mathbf{Q} の解析解を導出した。これにより、以下の結果が得られた。

(1)

二つのバリエントを関連付ける座標変換行列 \mathbf{C} が 180 度回転である場合、 $\mathbf{QRUR} - \mathbf{U} = \mathbf{a} \otimes \hat{\mathbf{n}}$ は一般に二つの解を持ち、Type I 解の回転角 θ_I および回転軸 \mathbf{v}_I 、Type II 解の回転角 θ_{II} 回転軸 \mathbf{v}_{II} はそれぞれ

$\theta_I = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2(1 - (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2)}{ \mathbf{U}^{-T}\hat{\mathbf{e}} ^2(1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p}))^2} \right)$ $\mathbf{v}_I = \frac{\mathbf{p} \times \hat{\mathbf{e}}}{ \mathbf{p} \times \hat{\mathbf{e}} }$	(2-13)
---	--------

もしくは

$\theta_{II} = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2(1 - (\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2)}{ \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}} ^2} \right)$ $\mathbf{v}_{II} = \frac{\mathbf{d} \times \hat{\mathbf{e}}}{ \mathbf{d} \times \hat{\mathbf{e}} }$	(2-14)
--	--------

と与えられる。式(2-13)より、 \mathbf{d} と $\hat{\mathbf{e}}$ が垂直、または \mathbf{p} と $\hat{\mathbf{e}}$ が平行の場合に限り $\theta_I = 0$ である。同様に式(2-14)より、 \mathbf{d} と $\hat{\mathbf{e}}$ が平行、または \mathbf{p} と $\hat{\mathbf{e}}$ が垂直の場合に限り $\theta_{II} = 0$ である。

(2)

座標変換行列 \mathbf{C} が 180 度以外の回転である場合、 $\mathbf{d} \neq \mathbf{p}$ の不変面変形を伴うバリエント同士において $\mathbf{QR}^T\mathbf{UR} - \mathbf{U} = \mathbf{a} \otimes \hat{\mathbf{n}}$ が解を持つならば剛体回転 \mathbf{Q} は 2 つの回転行列の積 $\mathbf{Q}_{II'} = \mathbf{Q}_1\mathbf{Q}_3$ または $\mathbf{Q}_{II'} = \mathbf{Q}_2\mathbf{Q}_3$ として表される。これら \mathbf{Q}_i の回転角 θ_i および回転軸 \mathbf{v}_i は以下で表される。

$\theta_1 = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2(1 - (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2)}{ \mathbf{U}^{-T}\hat{\mathbf{e}} ^2(1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p}))^2} \right)$ $\mathbf{v}_1 = \frac{\mathbf{p} \times \hat{\mathbf{e}}}{ \mathbf{p} \times \hat{\mathbf{e}} }$	(2-54)
---	--------

$\theta_2 = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2(1 - (\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2)}{ \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}} ^2} \right)$ $\mathbf{v}_2 = \frac{\mathbf{d} \times \hat{\mathbf{e}}}{ \mathbf{d} \times \hat{\mathbf{e}} }$	(2-55)
--	--------

$\theta_3 = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)^2 (1 - (\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)^2)}{ \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}_j ^2} \right)$ $\mathbf{v}_3 = \mathbf{R}^T \frac{\mathbf{d} \times \hat{\mathbf{e}}_j}{ \mathbf{d} \times \hat{\mathbf{e}}_j }$	(2-56)
--	--------

ただし \mathbf{R} の回転軸 \mathbf{r} に直交する $\mathbf{U}^T\mathbf{U}$ の固有ベクトルを $\hat{\mathbf{e}}_j$ として $\hat{\mathbf{e}} = \pm \cos \frac{\theta}{2} \hat{\mathbf{e}}_j \pm \sin \frac{\theta}{2} (\hat{\mathbf{e}}_j \times \mathbf{r})$.

(3)

180度以外の回転で関連付けられるペアは14種あるが、これらのペアの座標変換行列 \mathbf{R} の回転軸は、バタフライおよびラスマルテンサイト組織における $\mathbf{U}^T\mathbf{U}$ の固有ベクトルといずれも直交せず、それゆえ幾何学的適合条件において解を持つことはない。

第3章 バタフライマルテンサイト組織におけるバリエーション結合則と幾何学的適

合条件

3-1. 緒言

本章の目的は、バタフライマルテンサイト組織のバリエーション結合頻度および結合状態を解析し、バタフライマルテンサイト組織の結合則と幾何学的適合条件の関係を明らかにすることである。

鉄合金 α' マルテンサイトのうちバタフライマルテンサイトは2つの晶癖面バリエーションが結合した形態に対する名称である。梅本ら^[44, 79]はバタフライマルテンサイトの詳細な観察を行い、晶癖面方位が $\{225\}_\gamma$ 近傍の方位であること、および $(100)_\gamma$ 面を結合面として $(252)_\gamma$ 晶癖面バリエーションと $(\bar{2}52)_\gamma$ 晶癖面バリエーションが結合することでバタフライ形態が構成されることを明らかにした。バタフライ形態はK-Sバリエーション番号ではV1/16ペアに対応する。以降ではバタフライ形態とマルテンサイト組織を区別するため、 $(100)_\gamma$ 面を結合面とするV1/16ペアをバタフライ結合、V1/16ペアの発生頻度が特に高いマルテンサイト組織をバタフライマルテンサイト組織と呼ぶこととする。レンズ・薄板状マルテンサイトにおいてもV1/16ペアの結合面は $(100)_\gamma$ であり、バタフライ結合が高頻度に形成している。

鉄合金 α' マルテンサイトのバリエーションの隣接傾向は自己緩和の観点から理解されてきた。しかし、バタフライマルテンサイト組織で高頻出なV1/16ペアは自己緩和において形成に有利なペアではないと考えられている。梅本ら^[79]はFe-18Ni-1Cr-0.5C合金における透過型電子顕微鏡観察の結果、バタフライを形成するペアは同一Bainグループに属する晶癖面バリエーションであったことを報告している。同一Bainグループ同士のペアは同じBainひずみを有するため変態ひずみの緩和に不利なペアである。また梅本ら^[44]は $(252)_\gamma$ 晶癖面バリエーションと $(\bar{2}52)_\gamma$ 晶癖面バリエーションの形状ひずみ方向は互いに $[01\bar{1}]_\gamma$ に近く^[84, 85]、それゆえ自己緩和による形成は生じないと指摘している。

篠原ら^[45]はFe-Ni-C合金のレンズマルテンサイト組織のバリエーション結合頻度および結合状態を解析し、レンズマルテンサイト組織の結合則と幾何学的適合条件の関係を明らかにした。レンズマルテンサイトではV1/6, V1/16, V1/17ペアが高頻度に形成されており、その結合面は幾何学的適合条件から予測される結合面と一致した。またV1/6, V1/16, V1/17ペアの Q の大きさ(回転角 θ)はそれぞれ 0.55° , 4.95° , 0.01° であり、これら3つは最も Q が小さい結合であり、確かに Q の小さな結合が支配的に発生していることを明らかにした。この結果は、バタフライマルテンサイト組織においても、バリエーション間の幾何学的適合条件がバリエーション結合則に影響を与える可能性を示唆している。しかしながら、これまでバタフライマルテンサイト組織のバリエーション結合則と幾何学的適合条件の関係に関する研究は全く行われていない。

以上を踏まえ、本章では、バタフライマルテンサイト組織の形成が多く報告されている^{[43,}

^{44, 79]} Fe-18Ni-0.7Cr-0.5C 合金を用いてバタフライマルテンサイト組織のバリエーション結合頻度および結合状態を解析し、バタフライマルテンサイト組織の結合則と幾何学的適合条件の関係を明らかにする。

3-2. 実験方法

3-2-1. 試料作製方法

本研究では、バタフライマルテンサイト組織の形成が多く報告されている Fe-18Ni-0.7Cr-0.5C (wt)%合金を使用した。真空溶解で溶製後、50mm 厚まで 1173K 以上で熱間鍛造し、1473K, 50hr の均質化処理後、熱間圧延を施した供試材を使用した（日本製鉄株式会社製）。供試材のサイズは 5×10×85mm の棒状である。圧延歪みを除去するために供試材の酸化層を研磨で取り除き、Ar 雰囲気、1273K, 1hr の再熱処理後、常温水または 263K の氷塩水を用いて急冷を行った。その後、放電加工機を用いて供試材を 2×10×10mm の大きさに切断した。梅本らの報告^[44]に従いマルテンサイト変態開始温度 M_s が 263K であるとして氷冷材を M_s 点直下温度の変態初期組織として扱うこととした、また水冷材を液体窒素とエタノールの混合液を使用して 233K にてサブゼロ処理(1min)を行うことで変態後期の組織を得た。

3-2-2. X線回折測定

試料の相同定と格子定数を得るために、 θ - 2θ 法による X 線回折 (X-Ray Diffraction : XRD) 測定を行った。試料表面を平坦かつ鏡面にするために機械研磨と電解研磨を行った。表面マルテンサイトを観察から除外するために、サブゼロ材の中心部から 8×10×2mm の板状試料を切り出した。試料表面はエメリー紙 (#400, 800, 1200, 2000) で湿式研磨を施した後、アルミナ研磨剤 (砥粒度 3 μ m, 0.1 μ m) およびコロイダルシリカを用いてバフ研磨を行った。その際、砥粒度が大きいものから研磨を行い、研磨痕に対して垂直に砥粒が作用するように工夫した。機械研磨による加工層を除去するために、電解液 (HClO₄:CH₃COOH = 1:9)、電圧 20V、液温 273K~283K、加工時間 2min の条件で電解研磨を行った。XRD 測定装置は Rigaku 製 SmartLab SE を用いた。測定条件は、X 線源 : CuK α 線、測定温度 : 室温、測定範囲 : 30° < 2 θ < 120° とした。Si を使用した外部標準試料法による系統誤差の補正を行った。

3-2-3. 電子後方散乱回折測定

結晶方位測定および組織形態観察を目的として、電子後方散乱回折 (Electron Back-Scattered Diffraction : EBSD) 測定を行った。試料表面を平坦かつ鏡面にするために機械研磨と電解研磨を行った。表面マルテンサイトを観察から除外するために、サブゼロ材の試料

中心部から $8 \times 10 \times 2$ mm の板状試料を切り出した。試料表面はエメリー紙(#400, 800, 1200, 2000) で湿式研磨を施した後、アルミナ研磨剤(砥粒度 $3 \mu\text{m}$, $0.1 \mu\text{m}$) およびコロイダルシリカを用いてバフ研磨を行った。その際、砥粒度が大きいものから研磨を行い、研磨痕に対して垂直に砥粒が作用するように工夫した。機械研磨による加工層を除去するために、電解液 ($\text{HClO}_4 : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 9$)、電圧 20V、液温 273K~283K、加工時間 2min の条件で電解研磨を行った。測定装置は電界放出形走査型電子顕微鏡 (Field-Emission gun-type Scanning Electron Microscope : FE-SEM, SU5000, Hitachi 製) を用いた。検出器には TSL OIM DVC5 を用いた。測定条件として加速電圧 : 15kV, スポット強度 : 70, Working Distance : 15mm, 測定点間隔 : $0.30 \sim 0.50 \mu\text{m}$ の条件で行った。

3-2-4. 反射電子像観察

観察した組織と理論計算で求めた結晶学的特徴を比較するために、反射電子像 (Back-Scattered Electron : BSE) 観察を行った。FE-SEM 付属の BSE 検出器を使用した。測定条件として加速電圧 : 15kV, スポット強度 : 40, Working Distance : 5mm の条件で行った。

3-2-5. バリエーション同定

EBSD 測定によって得られた方位データを用いて各測定点におけるバリエーションの同定を行った。以下にその手順を示す。

EBSD 測定データは試料座標系と結晶座標系間のオイラー角で表現される。オイラー角とは2つの異なる直交座標を完全に一致させるために必要な3つの回転角のことであり、本研究でのオイラー角の表現は Bunge の定義に従うものとする。測定したオイラー角を (ϕ_1, Φ, ϕ_2) とすると、試料座標系と測定点の結晶座標系間の関係は以下の式で表される。

$\mathbf{R}_{\phi_1} = \begin{pmatrix} \cos \phi_1 & \sin \phi_1 & 0 \\ -\sin \phi_1 & \cos \phi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	(3-1)
$\mathbf{R}_{\Phi} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \Phi & \sin \Phi \\ 0 & -\sin \Phi & \cos \Phi \end{pmatrix}$	(3-2)
$\mathbf{R}_{\phi_2} = \begin{pmatrix} \cos \phi_2 & \sin \phi_2 & 0 \\ -\sin \phi_2 & \cos \phi_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	(3-3)
$\mathbf{R}_{X \rightarrow x} = \mathbf{R}_{\phi_2} \mathbf{R}_{\Phi} \mathbf{R}_{\phi_1}$	(3-4)
$\mathbf{x} = \mathbf{R}_{X \rightarrow x} \mathbf{X}$	(3-5)

ここで、 \mathbf{x} は結晶座標系でのベクトル、 \mathbf{X} は試料座標系でのベクトルである。 \mathbf{Q} は試料座標系と結晶座標系を結びつける回転行列、すなわち結晶方位を示す回転行列である。この式を用いて母相座標およびマルテンサイト相座標と試料座標のベクトルはそれぞれ以下のように表される。

$\mathbf{x}_\gamma = \mathbf{Q}_{X \rightarrow \gamma} \mathbf{X}$	(3-6)
$\mathbf{x}_{\alpha'} = \mathbf{Q}_{X \rightarrow \alpha'} \mathbf{X}$	(3-7)

ここで、 \mathbf{x}_Y は母相座標系でのベクトル、 $\mathbf{x}_{\alpha'}$ はマルテンサイト相座標系でのベクトル、 $\mathbf{Q}_Y, \mathbf{Q}_{\alpha'}$ は各相の結晶方位を示す回転行列である。2つの式より、母相座標とマルテンサイト相座標間の方位関係はそれぞれ以下の式で表される。

$\mathbf{x}_Y = \mathbf{Q}_Y(\mathbf{Q}_{\alpha'})^{-1} \mathbf{x}_{\alpha'}$	(3-8)
$\mathbf{Q}_{Y/\alpha'} = \mathbf{Q}_Y(\mathbf{Q}_{\alpha'})^{-1}$	(3-9)

本研究で扱うサブゼロ処理組織は母相とマルテンサイト相が共存しているため、直接、結晶方位を測定することができる。測定した母相とマルテンサイト相のオイラー角を入力することによって母相とマルテンサイト相の実験的な結晶方位関係 $\mathbf{Q}_{Y/\alpha'}$ を導くことができる。母相のオイラー角を一意に定め、着目するマルテンサイト相のオイラー角を抽出、式(3-9)から得られた回転行列と各バリエーションの方位関係を示す回転行列を比較することによってバリエーションを同定できる。本研究では K-S の方位関係を用いて各バリエーションを同定した。K-S バリエーションの通し番号は森戸ら^[49]が提唱した表記に従う。

3-2-6. 一面トレースと最小二乗法による面方位の解析

幾何学的適合条件の観点に基づいた解析を進める前に、実際に観察された個々のマルテンサイト晶の結晶学的特徴が理論計算から予測される結果と一致しているか検証する必要がある。本研究では晶癖面やバリエーション結合界面からトレース方向を抽出し、全てのバリエーションが V1 になるように母相方位を対称変換することで実験的な面方位を決定した。以下に解析方法を示す。

面トレース方向の抽出方法として、図 3-1 に示すように抽出したい界面の最近接ピクセルを界面(1)として抽出した。界面(1)では入り組んだ形状をした界面が多数観察されたので、図 3-2 に示すように界面(1)を楕円と見立てた時のアスペクト比（長軸と短軸の比）が 5 倍以上である結晶粒界を界面(2)として抽出し、界面(2)の長軸方向をトレース方向とした。

得られたトレース方向に垂直に引かれた大円（トレース・ノーマル）上のどこかに界面の極が存在する。一つのステレオ上に多数のトレース・ノーマルを引くことによりトレース・ノーマルが収束する 1 つの極が求めたい面の極を示す。今 n 個のデータのうち i 番目のトレース・ノーマルの極を \mathbf{T}_i 、求めたい面の極を $\bar{\mathbf{p}}$ とする。ここで \mathbf{T}_i と $\bar{\mathbf{p}}$ 間のずれ角 δ_i は次のように表される。

$\delta_i = \arccos(\mathbf{T}_i \cdot \bar{\mathbf{p}}) - \frac{\pi}{2}$	(3-10)
---	--------

ここで $\mathbf{T}_i \cdot \bar{\mathbf{p}}$ はベクトル \mathbf{T}_i と $\bar{\mathbf{p}}$ の内積を表す。最小二乗法の原理に従い、 δ_i の二乗の和が最小となる $\bar{\mathbf{p}}$ を実験的な面方位として求めた。上記の手法は岡本ら^[5]によって提案された One-Surface Trace 解析手法に相当する。

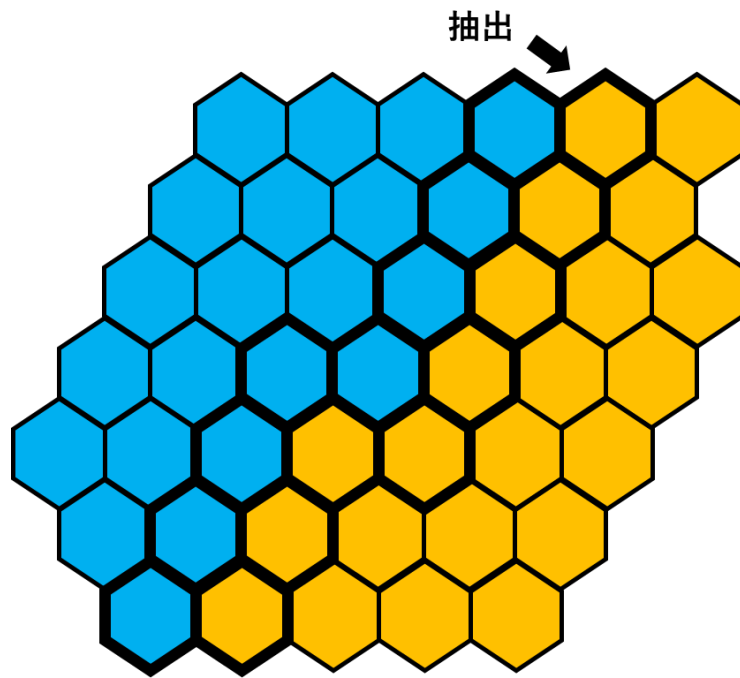


図 3-1 抽出される界面の最近接ピクセル

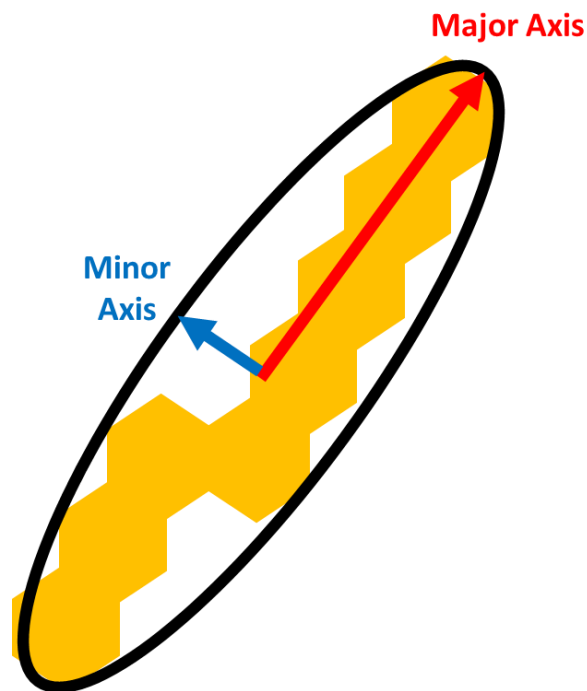


図 3-2 界面を楕円と見立てた時の長軸(Major Axis)と短軸(Minor Axis)

3-2-7. バリエント結合頻度の解析

バリエント結合の発生頻度を、異なるバリエント粒同士が隣接する頻度を数え上げることによって評価した。数え上げは OIM Analysis の Grain File 機能と自作のプログラムを併用して行った。以下、解析方法を示す。

まず隣接する同じバリエント方位を有する測定点をグループ化して一つのバリエント粒を定義する。OIM Analysis の Grain File 機能を利用して、各バリエント粒に Grain ID を割り当て、同時に隣接する別バリエント粒の Grain ID を紐づける。各バリエント粒と隣接するバリエント粒を数え上げることで発生頻度の解析を行った。検出されたバリエントペア (V_i/V_j) は、結晶学的に等価な V_l/V_k ペアに変換することで集計した ($i,k,j=1\sim 24$)。

3-3. 実験結果

3-3-1. XRD 測定結果

図 3-3 に本実験で用いた試料の XRD 測定の結果を示す。解析の結果、オーステナイト相とマルテンサイト相が共存していることを確認した。XRD プロファイルから決定したオーステナイトの格子定数は $a_\gamma = 0.35914 \pm 0.000053\text{nm}$ であった。また、マルテンサイトが bct 構造であると仮定した時の格子定数は $a = 0.287146 \pm 0.00300\text{nm}$, $c = 0.287691 \pm 0.003153\text{nm}$, $c/a = 1.001898 \pm 0.000909$ であった。一般に炭素量が 0.6(wt%) 以上から正方晶性を示し、 c/a 比は最小でおよそ 2% を示すことが知られている^[1]。本合金は炭素量が 0.6(wt%) 以下であり、 c/a 比は 0.2% 以下であることから bcc 構造として扱った。マルテンサイトが bcc 構造であると仮定した時の格子定数は $a = c = 0.28717 \pm 0.000207$ であった。これらの格子定数を理論解析に用いた。

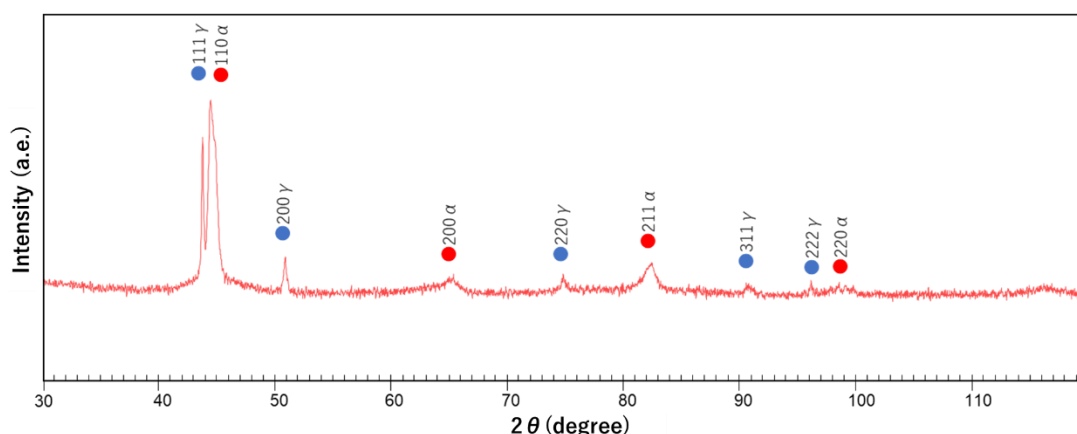


図 3-3 XRD 測定結果

3-3-2. 組織観察結果

図 3-4(a)は 233K でサブゼロした試料において、EBSD 測定によって得られた単一 γ 粒中のバリエーションマップを示している。図中のカラーバーは各バリエーションのバリエーション番号とバリエーションカラーの対応を示している。残留オーステナイトはマップ内でグレーの領域に対応している。図 3-4 (b)では実験で決定した $\{001\}_{\alpha}$ 極点図と残留オーステナイトから計算された K-S OR の $\{001\}_{\alpha}$ 極が比較されており、両者はよい一致を示している。よって、各バリエーションは K-S OR を保持しているとみなし、各 K-S OR から 7° 以内を同一バリエーションと定義してバリエーションマップを作成した。バリエーション同定によって単一 γ 粒内で 24 種全てのバリエーションを確認した。検出したバリエーション粒の総数は 2413 個だった。各相の面積分率は α' 相 : 49%, γ 相 : 51% だった。図 3-4(c)は一面トレース解析で決定された晶癖面方位をプロットしたステレオ投影図である。実験的な晶癖面方位と $(252)_{\gamma}$ 面方位間の偏差角 $\Delta\phi$ を評価した結果、 $\Delta\phi=5.7^{\circ}$ であった。この結果は、本研究で観察されたマルテンサイト組織の晶癖面方位がこれまで報告されてきたバタフライマルテンサイトの晶癖面方位として報告されていた $\{225\}_{\gamma}$ と良好に一致したことを示している。図 3-4(a)のバリエーションマップでは、図中矢印で示すようにバタフライに特徴的な V 字型のバリエーション結合が頻出している。これらはいずれもバタフライ結合と結晶学に等価な V1/16 ペアであった。

図 3-5 に典型的なバタフライ結合の BSE-SEM 像とその模式図を示す。(b)の図中に記載されている格子面方位は旧 γ 結晶方位から計算された面トレースを示している。 $(252)_{\gamma}$ 面、 $(100)_{\gamma}$ 面トレースはそれぞれ、晶癖面、内部双晶面とよく一致した。これらの結果は梅本らが報告したバタフライ結合と形態学および結晶学的に一致する。またプレート中心部に見られる面欠陥のトレースは $(112)_{\alpha'}$ 面と一致した。バタフライ結合ではミドリブに $(112)_{\alpha'}$ 内部双晶が観察されることから^[1-3,6]、本合金においても $(112)_{\alpha'}$ 内部双晶が形成されたと考えられる。

図 3-6(a)は 263K でサブゼロした試料において図 3-4(a)と同様に取得された単一 γ 粒中のバリエーションマップを示している。図 3-6(b)および(c)では、図 3-4 と同様に、実験で決定した $\{001\}_{\alpha}$ 極点図と残留オーステナイトから計算された K-S OR の $\{001\}_{\alpha}$ 極の比較、一面トレース解析で決定された晶癖面方位をプロットしたステレオ投影図を示している。バリエーション同定によって単一 γ 粒内で 24 種全てのバリエーションが確認された。検出されたバリエーション粒の総数は 1387 個だった。各相の面積分率は α' 相 : 24%, γ 相 : 76% だった。一面トレース解析によって 263K でサブゼロした試料の実験的な晶癖面方位が $\{0.3923, 0.8394, 0.3762\}_{\gamma}$ であると決定された。各バリエーションと母相 γ との OR を V1/ γ の OR を示す回転行列に変換し、その平均方位を求めた。平均方位のオイラー角は $(\phi_1, \Phi, \phi_2) = (121.6^{\circ}, 9.1^{\circ}, 195.1^{\circ})$ 、平均方位からの Orientation Spread が 1.3° と決定された。これらの実験的なデータは PTMC によって計算された晶癖面方位および V1/ γ の OR と比較される。

図 3-7 に各サブゼロ温度におけるバリエーション結合頻度の解析結果を示す。解析では複数の γ 母相粒においてバリエーションマップを作成し、バリエーション結合の数え上げを行った。解析

されたバリエント結合の総数は 263K と 233K に対してそれぞれ 2572 個と 4836 個であった。すべての結合は V1/i ペアに変換されている。V1/2 ペアおよび V1/16 ペアは変態初期から後期にわたって高頻度で発生しており、両方のペアはそれぞれ全結合の約 20% を占めた。ここで V1/2 ペアはラスマルテンサイトにおいて高頻度で発生するバリエントペアである。

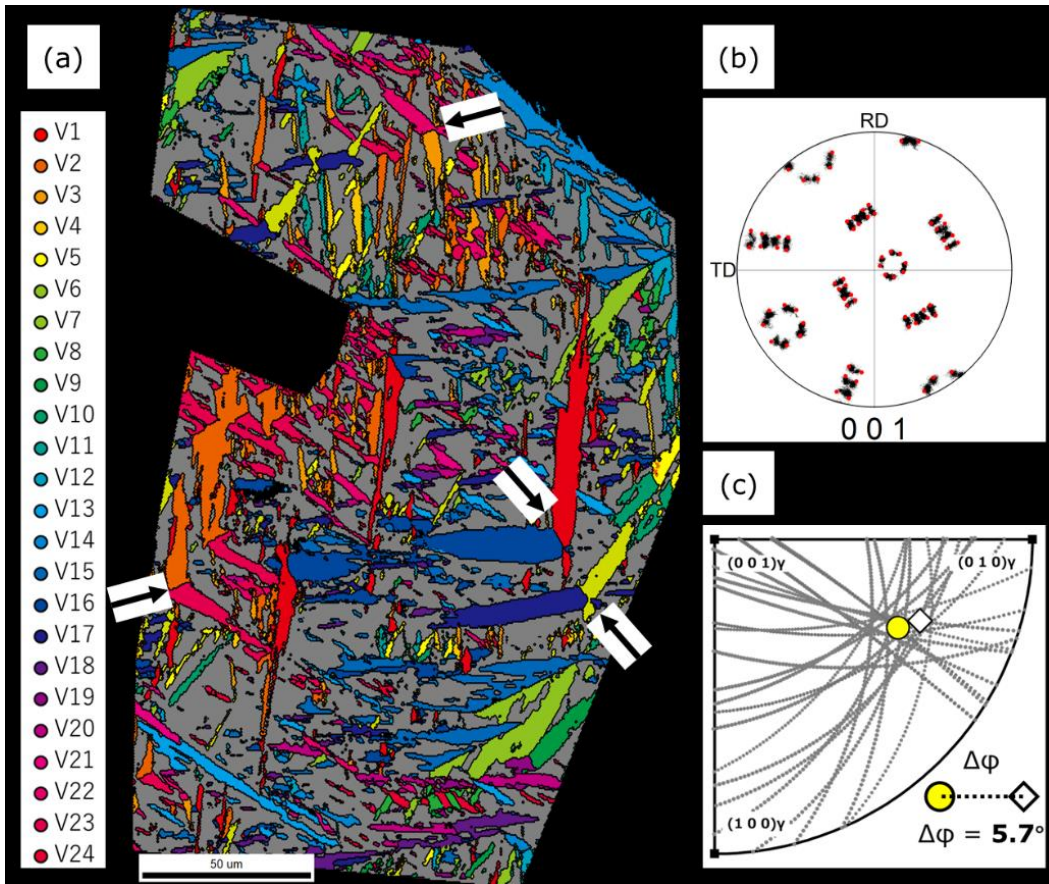


図 3-4

(a) 233K でサブゼロした試料において、EBSD 測定によって得られた単一 γ 粒中の α' -マルテンサイトのバリエントマップ。図中のカラーバーは各バリエントのバリエント番号とカラーの対応を示している。グレーの領域は残留 γ に対応している。

(b) (a) 領域から得られた $\{001\}_{\alpha'}$ 極点図 (black) と残留オーステナイトから計算された K-S OR の $\{001\}_{\alpha'}$ 極 (red) の比較。

(c) 実験的な晶癖面のトレース解析結果。一面トレース解析によって決定された平均晶癖面方位 (黄色) と $(575)_{\gamma}$ 面方位 (白) がプロットされている。 $\Delta\phi$ は実験的な晶癖面方位と $(252)_{\gamma}$ 面方位の偏差角を示す。

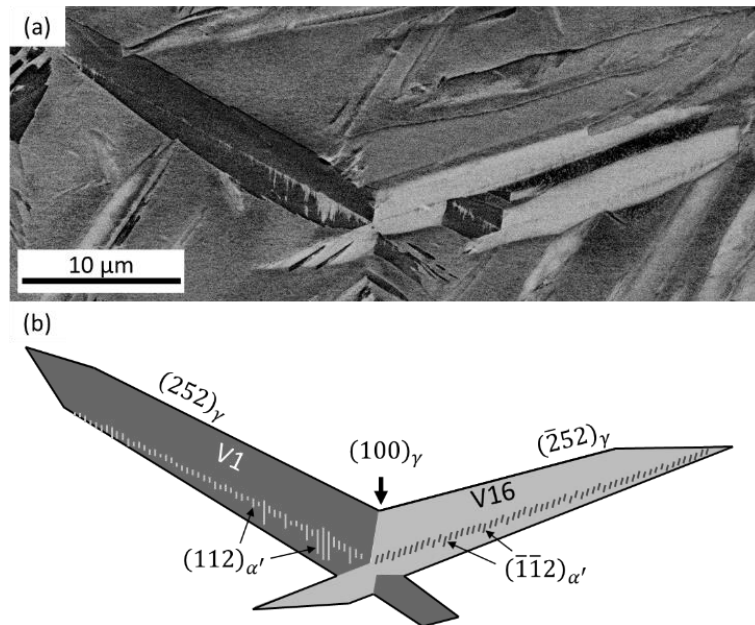


図 3-5 (a)典型的なバタフライ結合の BSE-SEM 画像と(b) その概略図

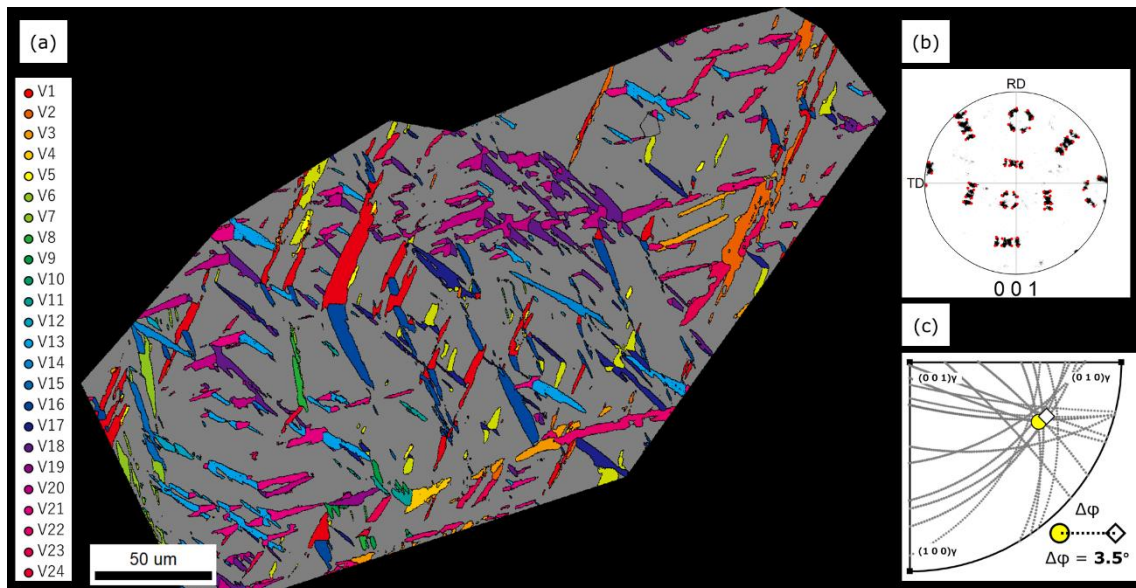


図 3-6

(a)263K でサブゼロした試料において、EBSD 測定によって得られた単一 γ 粒中の α' -マルテンサイトのバリエントマップ。図中のカラーバーは各バリエントのバリエント番号とカラーの対応を示している。グレーの領域は残留 γ に対応している。

(b) (a)領域から得られた $\{001\}_{\alpha'}$ 極点図(black)と残留オーステナイトから計算された K-S OR の $\{001\}_{\alpha'}$ 極(red)の比較。

(c) 実験的な晶癖面のトレース解析結果。一面トレース解析によって決定された平均晶癖面方位 (黄色)と $(575)_{\gamma}$ 面方位 (白)がプロットされている。 $\Delta\varphi$ は実験的な晶癖面方位と $(252)_{\gamma}$ 面方位の偏差角を示す。

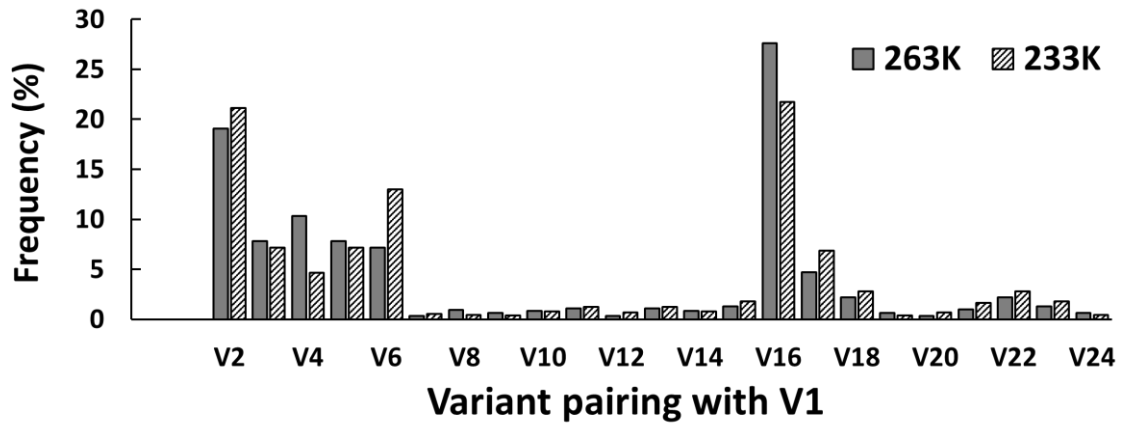


図 3-7 各サブゼロ温度におけるバリエント結合頻度の解析結果

3-3-3. 晶癖面バリエントの変形勾配

{225}_γ晶癖面方位と K-S OR を再現する変形勾配行列を評価するために、Ross and Crocker^[30]によって提唱された2種の格子不変変形を仮定した PTMC モデルによって変形勾配行列を求めた。晶癖面バリエントの変形勾配行列は以下の式で表される。

$$\mathbf{U} = \mathbf{JBP}_2\mathbf{P}_1 \quad (3-11)$$

ここで \mathbf{J} は晶癖面が不変面であるために必要な剛体回転、 \mathbf{B} は Bain ひずみ、 $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2$ は格子不変変形であり、そのすべり系は $\mathbf{P}_1: (\bar{1}12)[1\bar{1}1]_{\alpha}' (= (011)[0\bar{1}1]_{\gamma})$ および $\mathbf{P}_2: (112)[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}' (= (101)[\bar{1}01]_{\gamma})$ である。晶癖面が不変面条件を満たすことが可能な \mathbf{P}_1 のせん断量 g_1 の範囲を、最小値 $g_1 = 0$ から最大値 $g_1 = 0.0855$ であるとした。形状変形方向および晶癖面方位の g_1 依存性を図 3-8 に示す。赤の丸およびひし形のプロットはそれぞれ $g_1 = 0$ および $g_1 = 0.0855$ に対応する。晶癖面方位は g_1 の増大に伴い $(295)_{\gamma}$ から $(252)_{\gamma}$ 近傍の方位へ遷移した。一方、形状変形方向は g_1 の増大に伴い $[143]_{\gamma}$ から $[2\bar{3}2]_{\gamma}$ 近傍の方位へ遷移した。

PTMC によって計算された晶癖面方位および V1/ γ の OR を、実験で決定された晶癖面方位および V1/ γ の OR と比較した。図 3-9 は g_1 の値に対して理論と実験の晶癖面方位間の偏差角と V1/ γ の OR 間の Misorientation 角度がそれぞれ左右の軸に対応してプロットされている。 g_1 の値が 0.0853 近傍でどちらも最小値を示している。したがって、バタフライマルテンサイトの変形勾配を最もよく再現できる first shear の大きさが $g_1 = 0.0853$ であるとして、解析を行った。表 3-1 に計算に用いたパラメータを示す。

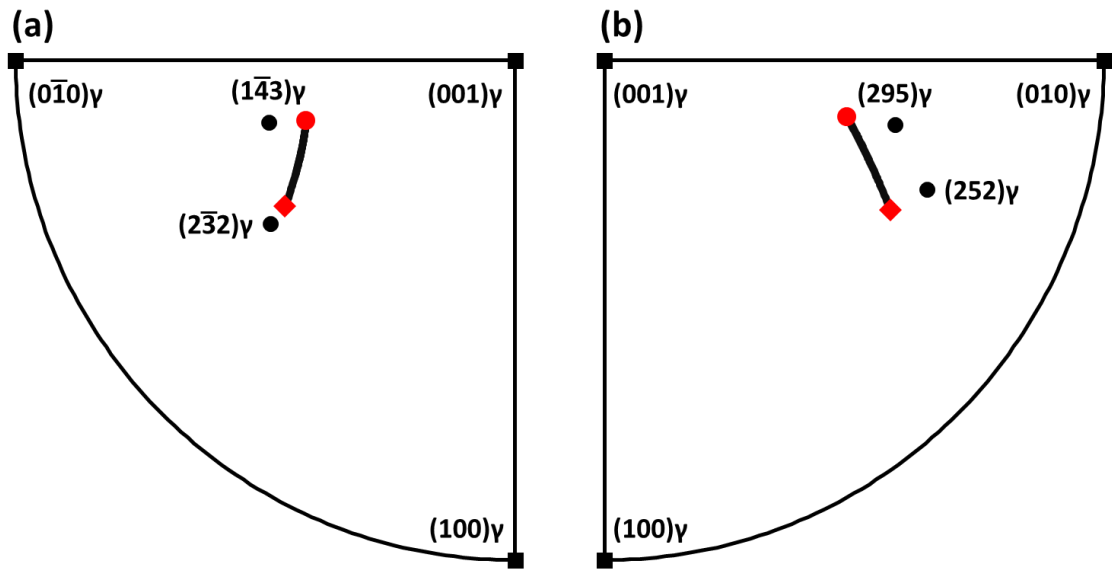


図 3-8 (a)形状変形方向の g_1 依存性 (b)晶癖面方位の g_1 依存性.
赤の丸およびひし形のプロットはそれぞれ $g_1 = 0$ および $g_1 = 0.0855$ に対応する.

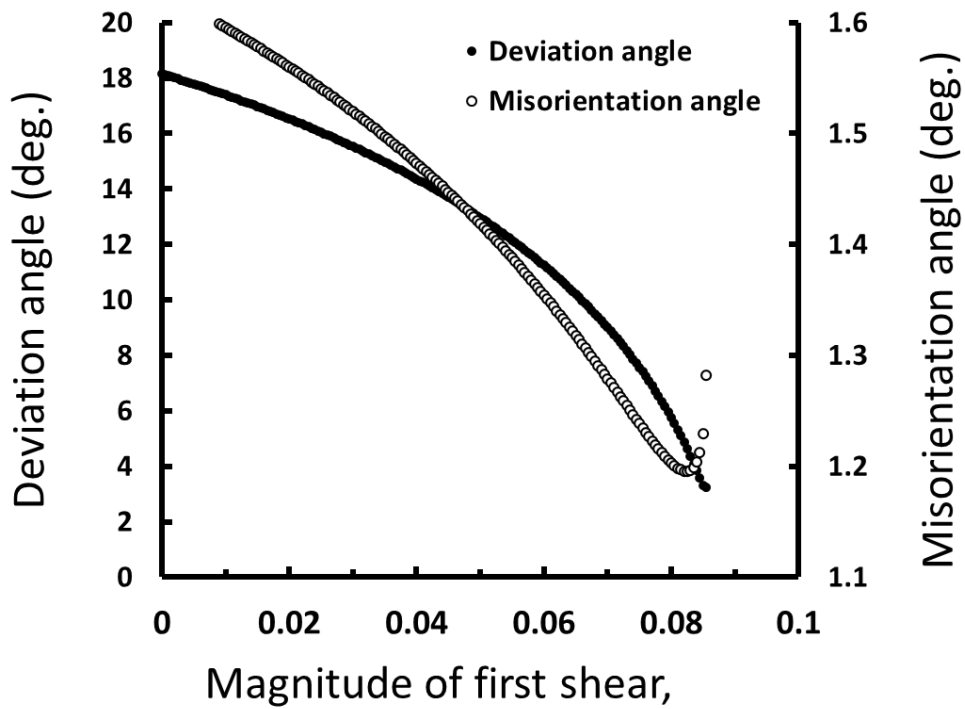


図 3-9 晶癖面方位および $V1/\gamma$ OR に関する理論と実験の比較.
 g_1 の値に対して、晶癖面方位間の偏差角が左軸に対して白色、 $V1/\gamma$ の OR 間の Misorientation 角度が右軸に対して黒色でプロットされている。

表 3-1 Ross and Crocker の格子不変変形モデルを仮定した PTMC モデルから導出された V1 の結晶学的パラメータ.

Input	Lattice parameter (nm)	$a_\gamma = 0.35914$ $a_{\alpha'} = c_{\alpha'} = 0.28717$
		Ross and Crocker
	Shear system of \mathbf{P}_1	$(\bar{1}12)[1\bar{1}1]_{\alpha'} (= (011)[0\bar{1}1]_\gamma)$
	Shear system of \mathbf{P}_2	$(112)[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'} (= (101)[\bar{1}01]_\gamma)$
	Magnitude of \mathbf{P}_1	0.0853
Output	Magnitude of \mathbf{P}_2	0.2866
	Habit plane normal	$(0.4163, 0.8079, 0.4170)_\gamma$
	Deviation angle from experimental HP	3.3°
	Shape deformation direction	$[\bar{0}.4438, 0.7097, \bar{0}.5472]_\gamma$
	Magnitude of shape strain	0.1401
	Euler angle of V1/ γ OR	$(124.3^\circ, 10.2^\circ, 192.92^\circ)$
	Misorientation angle from experimental OR	1.2°

3-3-4. バリエーション間の幾何学的適合条件

異なる晶癖面バリエーション間の幾何学的適合条件は次式で表される.

$$\mathbf{QV} - \mathbf{U} = \mathbf{a} \otimes \hat{\mathbf{n}} \quad (3-12)$$

ここで、 \mathbf{U}, \mathbf{V} は 2 つの晶癖面バリエーションの変形勾配行列、 $\mathbf{Q} \in \text{SO}(3)$ 、 $\mathbf{a}, \hat{\mathbf{n}} \in \mathbb{R}^3$ である. 一般に、2 つの異なるバリエーションの変形勾配行列は、 $\mathbf{V} = \mathbf{R}^T \mathbf{U} \mathbf{R}$ を満たす座標変換行列 \mathbf{R} を通じて関連付けられる. この場合、式(3-12)は次式に書き換えられる.

$$\mathbf{QR}^T \mathbf{U} \mathbf{R} - \mathbf{U} = \mathbf{a} \otimes \hat{\mathbf{n}} \quad (3-13)$$

PTMC によって計算された晶癖面バリエーションの変形勾配行列を用いて、各バリエーションペアの幾何学的適合条件を評価した. Rank-1 接続可能な結合グループは全部で 9 種類 (V1/V2, V4, V6, V7, V8, V16, V17, V21, V24) 存在し、これらは 180° 回転で関連付けられるバリエーション同士のペアだった. 2 章の結果を用いると、180 度回転で関連付けられるペアは式(3-13)において必ず Type I 解 ($\mathbf{Q}_I, \mathbf{a}_I, \hat{\mathbf{n}}_I$) と Type II 解 ($\mathbf{Q}_{II}, \mathbf{a}_{II}, \hat{\mathbf{n}}_{II}$) を持ち、それぞれ、

$$\hat{\mathbf{n}}_I = \hat{\mathbf{e}}, \quad \mathbf{a}_I = 2 \left(\frac{\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{n}}}{|\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{n}}|^2} - \mathbf{U} \hat{\mathbf{n}} \right), \quad \mathbf{Q}_I = \left(-\mathbf{I} + 2 \frac{\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}} \otimes \mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}}{|\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}|^2} \right) \mathbf{C} \quad (3-14)$$

もしくは

$$\hat{\mathbf{n}} = \frac{2}{\rho} \left(\hat{\mathbf{e}} - \frac{\mathbf{U}^T \mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}}{|\mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}|^2} \right), \quad \mathbf{a} = \rho \mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}, \quad \mathbf{Q} = \left(-\mathbf{I} + 2 \frac{\mathbf{U} \hat{\mathbf{e}} \otimes \mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}}{|\mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}|^2} \right) \mathbf{c} \quad (3-15)$$

で与えられる。ここで ρ は $|\hat{\mathbf{n}}| = 1$ を満たすために必要な定数である。幾何学的適合条件が解を持つグループについて、剛体回転 \mathbf{Q} の回転角 θ および回転軸 \mathbf{v} 、結合面 $\hat{\mathbf{n}}$ を表 3-2 に示す。

各結合グループの回転角 θ を比較すると、バタフライマルテナイト組織で高頻度に観察された V1/2 ペアの Type I と Type II の回転角 θ_I 、 θ_{II} はそれぞれ 1.2° および 0.01° であり、他の結合グループと比べて非常に小さい回転角で幾何学的適合条件を保持することが明らかになった。一方、V1/V2 ペアと同程度の頻度で観察された V1/V16 ペアの Type I と Type II の回転角 θ_I 、 θ_{II} はどちらも 6.2° と比較的大きい。

表 3-2 幾何学的適合条件を満たすバリエーションペアの回転角 θ 、回転軸 \mathbf{r} 、結合面 $\hat{\mathbf{n}}$ 。

U	V	Solution type	Rotation angle θ	Rotation axis \mathbf{r}	Junction plane $\hat{\mathbf{n}}$
V1	V2	Type I	1.2°	$[\overline{0.571}, 0.589, \overline{0.571}]_Y$	$(\overline{1}01)_Y$
		Type II	0.01°	$[\overline{0.503}, \overline{0.703}, \overline{0.503}]_Y$	$(\overline{0.420}, \overline{0.805}, \overline{0.420})_Y$
	V4	Type I	12.7°	$[\overline{0.307}, \overline{0.307}, 0.901]_Y$	$(\overline{1}10)_Y$
		Type II	2.5°	$[\overline{0.669}, \overline{0.669}, \overline{0.325}]_Y$	$(0.685, 0.685, 0.250)_Y$
	V6	Type I	13.8°	$[\overline{0.901}, 0.306, 0.306]_Y$	$(0\overline{1}1)_Y$
		Type II	2.0°	$[0.251, 0.685, 0.685]_Y$	$(\overline{0.301}, \overline{0.674}, \overline{0.674})_Y$
	V7	Type I	8.4°	$[\overline{0.707}, \overline{0.001}, 0.707]_Y$	$(101)_Y$
		Type II	7.2°	$[\overline{0.703}, 0.103, 0.703]_Y$	$(0.333, \overline{0.882}, \overline{0.333})_Y$
	V8	Type I	7.1°	$[\overline{0.708}, 0.000, 0.707]_Y$	$(0\overline{1}0)_Y$
		Type II	8.5°	$[\overline{0.777}, 0.000, 0.630]_Y$	$(0.158, 0.000, 0.987)_Y$
	V16	Type I	6.2°	$[0.000, \overline{0.459}, 0.889]_Y$	$(\overline{1}00)_Y$
		Type II	6.2°	$[0.000, 0.611, 0.792]_Y$	$(0.000, 0.041, 0.999)_Y$
	V17	Type I	0.91°	$[0.553, \overline{0.589}, 0.589]_Y$	$(011)_Y$
		Type II	13.6°	$[\overline{0.895}, \overline{0.316}, 0.316]_Y$	$(0.324, \overline{0.669}, 0.669)_Y$
	V21	Type I	1.5°	$[\overline{0.589}, 0.589, \overline{0.553}]_Y$	$(110)_Y$
		Type II	13.3°	$[\overline{0.394}, 0.394, 0.830]_Y$	$(0.648, \overline{0.648}, 0.399)_Y$
V24	Type I	7.6°	$[\overline{0.889}, 0.458, 0.000]_Y$	$(001)_Y$	
	Type II	5.8°	$[\overline{0.848}, \overline{0.530}, 0.000]_Y$	$(\overline{0.969}, \overline{0.247}, 0.000)_Y$	

3-3-5. 結合面における幾何学的適合条件の妥当性の検証

結合部の理論解析結果の妥当性を検証するために、実験で観察された結合部の結合面方位との比較を行った。結合が高頻度に発生していた V1/2, 16 ペアの結合面方位を一面トレース解析によって決定した。図 3-10 は 233K でサブゼロした試料についての解析結果を示す。赤色および水色のプロットはそれぞれ Type I と Type II の解に対応する結合面方位である。晶癖面と同様に実験的な結合面と理論的な結合面間の偏差角 $\Delta\theta$ を評価し、図中に挿入している。各ペアにおいてそれぞれ幾何学的適合条件を満たすことが可能な結合面は 2 つあり、そのうち一つの理論的な結合面は実験的な結合面と誤差が高々 2.4° であり良好な一致を示している。この結果は各バリエーション結合面が幾何学的適合条件を保持するように形成することを示している。一方、もう片方の解に対応する理論的な結合面は実験的な結合面とほぼ直角を成している。このことは幾何学的に可能なバリエーション結合のうち、片方だけが実際のマルテンサイト変態で出現していることを意味している。この傾向は形状記憶合金のマルテンサイトでも観察されており、結合に伴う弾性ひずみエネルギーの評価などによって説明されるものと思われる^[119]。

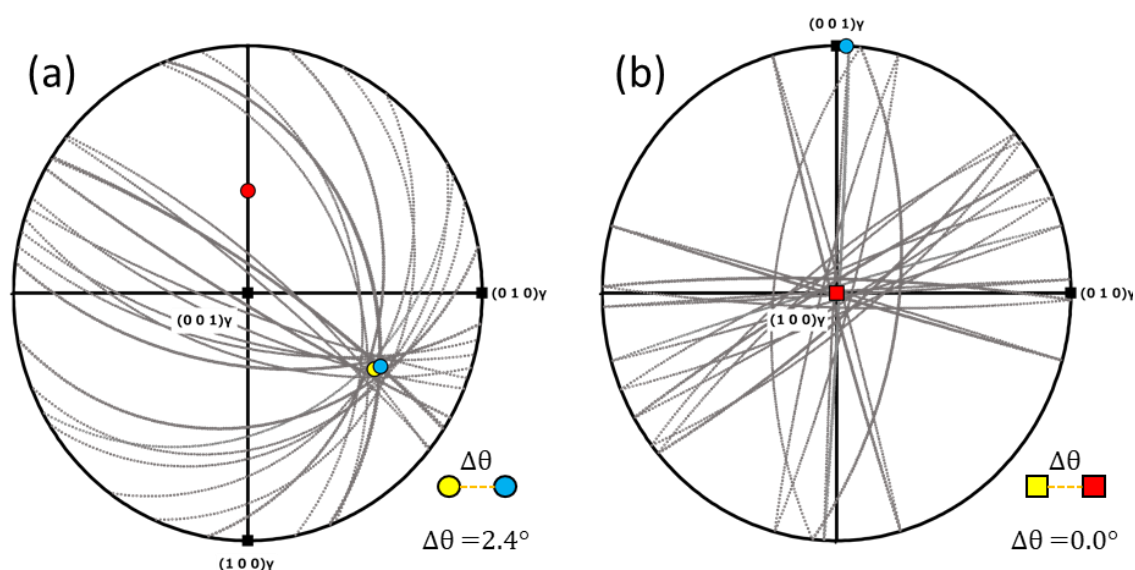


図 3-10 実験における結合面の決定. (a)V1/2, (b)V1/16 の理論的な結合面 (赤と水色のプロットはそれぞれ Type I と Type II の解に対応している) と、一面トレース解析によって決定された平均的な結合面(黄色)がプロットされている。解析に使用されたトレース・ノーマルはグレーでプロットされている。 $\Delta\theta$ は実験と理論の結合面方位同士の偏差角を示す。

3-4. 考察

本章では、Fe-18Ni-0.7Cr-0.5C 合金のバタフライマルテンサイト組織において、変態初期から変態後期にかけてバリエーション結合頻度および結合状態の解析を行った。本合金においては、バタフライ結合である V1/16 ペアとラスマルテンサイトで頻出する V1/2 ペアが変態初期から変態後期にかけて高頻度で観察された。V1/2, 16 ペアの実験的な結合面は幾何学的適合条件から予測された結合面と良い一致を示し、したがって、これらのバリエーション結合は幾何学的適合条件を保持するように発生している。バリエーション間の幾何学的適合条件はバリエーション結合部でのひずみを大きく緩和するために幾何学的に優位な結合状態を記述する。この結合状態からの偏差が大きいほど結合部のひずみエネルギーは大きくなり、それゆえ結合部に必然的に生じる幾何学的不適合性 θ が大きなペアほど結合部のひずみエネルギーが高くなる。

本合金における V1/2 ペアの結合面は Type I 解の $\hat{\mathbf{n}}_I$ とほぼ垂直かつ Type II 解の $\hat{\mathbf{n}}_{II}$ と概ね一致した。これは V1/2 ペアが Type II 解の幾何学的不適合性を持つことを示している。V1/2 ペアの幾何学的不適合性 θ_{II} は 0.01° と全ての結合グループの中で最も小さい。一方 V1/16 ペアの結合面は Type II 解とほぼ垂直でかつ Type I 解と完全に一致した。これは本合金で発生した V1/16 ペアがバタフライ結合であり、Type I 解の幾何学的不適合性を持つことを示している。V1/16 ペアの幾何学的不適合性 θ_I は 6.2° であり、V1/2 と比較して一桁以上も大きい。

2章の結果から、幾何学的不適合性 θ_I は \mathbf{d} と $\hat{\mathbf{e}}$ が垂直、または \mathbf{p} と $\hat{\mathbf{e}}$ が平行に近いほど小さくなることが明らかにされている。V1/16 ペアにおいて $[100]_\gamma$ が $\hat{\mathbf{e}}$ に対応する。本合金で決定された実験的な晶癖面方位 $\{0.3923, 0.8394, 0.3762\}_\gamma$ は $[100]_\gamma$ と明らかに平行関係を満たさない。また本研究で仮定した Ross and Crocker の格子不変変形モデルにおいて、図 3-8 に示すように、晶癖面バリエーションの形状変形方向は、 \mathbf{P}_1 のせん断量 g_1 の増加に伴い $[100]_\gamma$ と平行に近くなる。それゆえ \mathbf{d} と $\hat{\mathbf{e}}$ が垂直関係を満たすことはない。以上をまとめると、V1/16 ペアの幾何学的不適合性 θ_I は格子不変変形に依存せず常に大きい可能性がある。

V1/2 ペアの幾何学的不適合性は最も小さい。幾何学的不適合性が小さいほどバリエーション結合に必要なエネルギーは小さくなると考えられ、それゆえ本合金以外のバタフライマルテンサイト組織においても V1/2 ペアが高頻度で発生している可能性がある。一方で、V1/16 ペアの幾何学的不適合性は格子不変変形に依存せず、本合金以外のバタフライマルテンサイト組織においても大きい可能性がある。そこで以下では 2章の結果を用いて、一般的なバタフライマルテンサイト組織に発生する V1/2, 16 ペアの幾何学的不適合性について考察を行う。

3-4-1. V1/2 ペアの幾何学的不適合性

先で述べたように V1/2 ペアでは Type II 解の幾何学的不適合性が生じる。第 2 章で導出されたように、Type II 解における幾何学的不適合性 θ_{II} の解析解は以下で表される。

$\theta_{II} = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2(1 - (\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2)}{ \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}} ^2} \right)$	(3-16)
--	--------

ここで、 \mathbf{U} はバリエーションの変形勾配、 g は形状ひずみ、 \mathbf{d} は形状変形方向、 \mathbf{p} は晶癖面方位、 $\hat{\mathbf{e}}$ は座標変換行列 \mathbf{C} の回転軸である。式(3-16)から明らかなように、 \mathbf{d} と $\hat{\mathbf{e}}$ が平行、または \mathbf{p} と $\hat{\mathbf{e}}$ が垂直に近いほど θ_{II} は小さくなる。V1/2 ペアでは $[\bar{1}01]_{\gamma}$ が $\hat{\mathbf{e}}$ に対応する。本合金で観察されたように多くのバタフライマルテンサイト組織は $(252)_{\gamma}$ 近傍の晶癖面方位を示し、これは $[\bar{1}01]_{\gamma}$ とほぼ垂直な関係にある。したがってバタフライマルテンサイト組織において V1/2 ペアに生じる幾何学的不適合性は常におよそ 0° であると結論付けられる。

3-4-2. V1/16 ペアの幾何学的不適合性

先で述べたようにバタフライ結合では Type I 解の幾何学的不適合性が生じる。第 2 章で導出されたように、Type I 解における幾何学的不適合性 θ_I の解析解は以下で表される。

$\theta_I = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2(1 - (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2)}{ \mathbf{U}^{-T}\hat{\mathbf{e}} ^2(1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p}))^2} \right)$	(3-17)
--	--------

式(3-16)と同様に、 \mathbf{U} はバリエーションの変形勾配、 g は形状ひずみ、 \mathbf{d} は形状変形方向、 \mathbf{p} は晶癖面方位、 $\hat{\mathbf{e}}$ は座標変換行列 \mathbf{C} の回転軸である。式(3-17)から明らかなように、 \mathbf{d} と $\hat{\mathbf{e}}$ が垂直、または \mathbf{p} と $\hat{\mathbf{e}}$ が平行に近いほど θ_I は小さくなる。V1/16 ペアでは $[100]_{\gamma}$ が $\hat{\mathbf{e}}$ に対応する。本合金における実験的な晶癖面方位と同様に、バタフライマルテンサイト組織の $(252)_{\gamma}$ 晶癖面方位が $[100]_{\gamma}$ と平行な関係を満たすことはない。したがって θ_I が小さくなるためには、形状変形方向が $[100]_{\gamma}$ と垂直に近い関係を満たす必要がある。

Zhang ら^[120]は 2 種の格子不変変形を仮定した PTMC モデルにおいて、形状変形方向 \mathbf{d} および晶癖面 \mathbf{p} と格子不変変形のすべり系の間以下関係が存在することを見出した。

$\mathbf{d} = \rho(\mathbf{J}\mathbf{B} - \mathbf{I})(\mathbf{p}_1 \times \mathbf{p}_2)$	(3-18)
--	--------

$\mathbf{p} = \rho(\mathbf{d}_1 \times \mathbf{d}_2)(\mathbf{I} - ((\mathbf{R}\mathbf{B})^{-1}))$	(3-19)
---	--------

ここで、 \mathbf{J} は晶癖面が不変面であるために必要な剛体回転、 \mathbf{B} は Bain ひずみ、 ρ はスカラー量、 \mathbf{d}_i と \mathbf{p}_i は各格子不変変形のせん断方向およびせん断面である。式(3-18)と(3-19)は、 $\mathbf{J}\mathbf{B}$ が一定であるならば、 \mathbf{d} は $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ 間の方位関係、 \mathbf{p} は $\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2$ 間の方位関係のみに依存することを示している。これらの関係式を利用してバタフライマルテンサイト組織が取りうる \mathbf{d} の範囲を推定する。

本合金でも観察されたように、一般にバタフライマルテンサイトの $\{225\}_{\gamma}$ 晶癖面方位は Ross and Crocker が提唱した 2 種の格子不変変形 $\mathbf{P}_1: (\bar{1}12)[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}' (= (011)[0\bar{1}1]_{\gamma})$ および $\mathbf{P}_2: (112)[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}' (= (101)[\bar{1}01]_{\gamma})$ によって再現できる。式(3-19)から、Ross and Crocker モデルと同様の剛体回転 \mathbf{J} かつ $[01\bar{1}]_{\gamma}$ と $[\bar{1}01]_{\gamma}$ せん断の格子不変変形が働く PTMC モデル

は(252) $_{\gamma}$ 晶癖面を再現できることがわかる。

バタフライマルテンサイト組織では(112) $_{\alpha}$ 内部双晶が頻繁に観察されていることから^[44, 79], 2種の格子不変変形のうち一つは(112)[$\bar{1}\bar{1}1$] $_{\alpha}$ (= (101)[$\bar{1}01$] $_{\gamma}$)せん断が活動していると考えられる。また変態双晶を形成するためには(112)[$\bar{1}\bar{1}1$] $_{\alpha}$ せん断は他の格子不変変形に後続する必要があると考えられるため, (112)[$\bar{1}\bar{1}1$] $_{\alpha}$ が second shear として活動すると考えることは合理的である。

ラスマルテンサイト^[109, 121]およびレンズマルテンサイト^[83]の M/ γ 界面では[$\bar{1}\bar{1}1$] $_{\alpha}$ らせん転位が観察されており, それゆえ[$\bar{1}\bar{1}1$] $_{\alpha}$ (= [0 $\bar{1}1$] $_{\gamma}$)せん断を持つ格子不変変形が活動していると考えられている^[32, 83, 109, 121]。ラスとレンズの中間形態と考えられるバタフライマルテンサイト組織においても[$\bar{1}\bar{1}1$] $_{\alpha}$ と平行な転位線が高頻度で観察されており, これは[$\bar{1}\bar{1}1$] $_{\alpha}$ らせん転位を示唆すると考えられている^[44, 79]。以上を総合的に考えると, バタフライマルテンサイト組織においても[$\bar{1}\bar{1}1$] $_{\alpha}$ らせん転位による(uvv)[0 $\bar{1}\bar{1}$] $_{\gamma}$ せん断が活動していると考えerことは合理的である。

以上の議論から Ross and Crocker モデルと同様に(112)[$\bar{1}\bar{1}1$] $_{\alpha}$ せん断を second shear とし, 種々のせん断面において(hlh) $_{\gamma}$ 晶癖面を再現する(uvv)[0 $\bar{1}\bar{1}$] $_{\gamma}$ のせん断量 g_1 を求めた。表は(hlh) $_{\gamma}$ 晶癖面を再現可能なすべり面と付随するパラメータを示す。(hlh) $_{\gamma}$ 晶癖面を再現可能な(uvv)せん断面は(011) $_{\gamma}$ から($\bar{2}\bar{1}\bar{1}$) $_{\gamma}$ の範囲で変化した。(011) $_{\gamma}$ を越える範囲では(hlh) $_{\gamma}$ 晶癖面を再現することはできなかった。反対に, ($\bar{2}\bar{1}\bar{1}$) $_{\gamma}$ を越える範囲では形状ひずみ値が1を超える大きな値を示したため除外した。各せん断面において(hlh) $_{\gamma}$ 晶癖面を再現するせん断量 g_1 とそれに対する剛体回転 \mathbf{J} を計算し, Ross and Crocker モデルで求められる剛体回転 \mathbf{J} との方位差を求めた。さらに全形状変形における形状ひずみの値も求めた。表に示すように, RC モデルからの方位差は高々0.4° であることから任意のせん断面で \mathbf{J} はほぼ等しいと考えられる。また取りうる形状ひずみは0.15~0.34であり, {225} $_{\gamma}$ マルテンサイトで報告されている値と概ね一致する^[84, 85]。

以上より式(3-18)において RC モデルの \mathbf{J} を用いて, (uvv)せん断面を(011) $_{\gamma}$ から($\bar{2}\bar{1}\bar{1}$) $_{\gamma}$ まで変化させたときに形状変形方向 \mathbf{d} がどのように変化するか調べた。図 3-10 に解析結果を示す。赤の実線は形状変形方向 \mathbf{d} が取りうる範囲を示している。赤のひし形プロットは(011) $_{\gamma}$, 赤の丸プロットは($\bar{2}\bar{1}\bar{1}$) $_{\gamma}$ に対応する。黒の三角プロットは過去に{225} $_{\gamma}$ マルテンサイトで報告されている形状変形方向の測定値^[84, 85], 黄色のプロットは測定値から算出された平均の形状変形方向を示している。[100] $_{\gamma}$ 方向と最も垂直に近い \mathbf{d} は(uvv)せん断面が($\bar{2}\bar{1}\bar{1}$) $_{\gamma}$ の時に得られた。また($\bar{2}\bar{1}\bar{1}$) $_{\gamma}$ での形状変形方向は過去の実験値と概ね一致していることがわかる。この時の全形状ひずみ行列 \mathbf{U} を用いて計算された V1/16 ペアの幾何学的不適合性 θ_1 は6.7°だった。以上よりバタフライマルテンサイト組織の形状変形方向 \mathbf{d} が[100] $_{\gamma}$ と垂直の関係を満たすことはなく, バタフライマルテンサイト組織においてバタフライ結合の幾何学的不適合性は常に6°以上であると結論付けられる。

表 3-3 $(h_l h)_\gamma$ 晶癖面を再現可能な (uvv) せん断面と付随する計算パラメータ

(uvv) せん断面	$(h_l h)_\gamma$ 晶癖面を再現するせん断量 g_1	剛体回転]の RC モデルからの方位差	形状ひずみ
$(011)_\gamma = (\bar{1}12)_{\alpha'}$	0.0853	0.0°	0.14
$(\bar{1}33)_\gamma = (\bar{2}13)_{\alpha'}$	0.06	0.4°	0.16
$(\bar{1}11)_\gamma = (\bar{1}01)_{\alpha'}$	0.05	0.2°	0.18
$(\bar{2}11)_\gamma = (\bar{3}12)_{\alpha'}$	0.05	0.2°	0.24
$(\bar{3}11)_\gamma = (\bar{2}11)_{\alpha'}$	0.05	0.2°	0.21
$(\bar{5}11)_\gamma = (\bar{3}21)_{\alpha'}$	0.05	0.2°	0.22
$(\bar{1}00)_\gamma = (\bar{1}10)_{\alpha'}$	0.06	0.2°	0.23
$(\bar{5}1\bar{1})_\gamma = (\bar{2}3\bar{1})_{\alpha'}$	0.08	0.3°	0.26
$(\bar{3}1\bar{1})_\gamma = (\bar{1}2\bar{1})_{\alpha'}$	0.10	0.2°	0.28
$(\bar{2}1\bar{1})_\gamma = (\bar{1}3\bar{2})_{\alpha'}$	0.15	0.3°	0.34

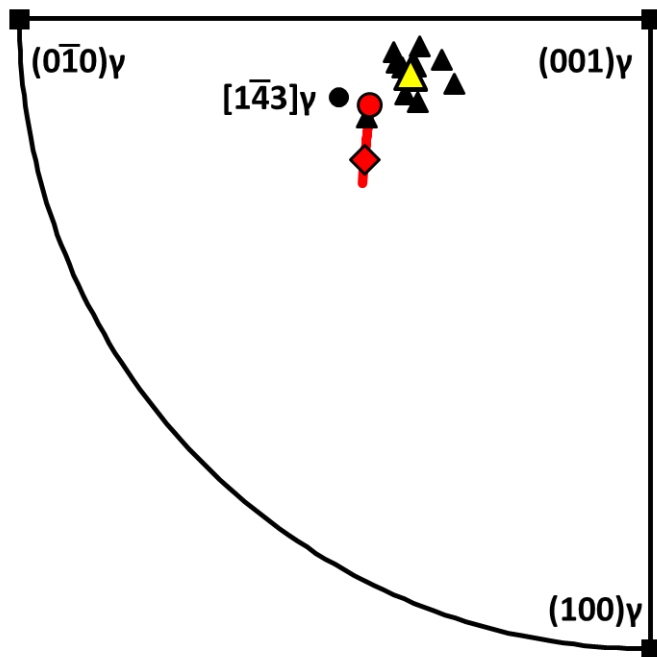


図 3-10 (uvv) せん断面の変化に伴う形状変形方向の変化 (赤の実線). 赤丸のプロットは $(\bar{2}11)_\gamma$ せん断面, ひし形のプロットは $(011)_\gamma$ せん断面 (RC モデル) に対応する. 黒の三角プロットは $\{225\}_\gamma$ マルテンサイトで報告されている形状変形方向の測定値^[84, 85], 黄色の三角プロットは測定値から算出された平均の形状変形方向を示している.

3-5. 結論

本章では、バタフライマルテンサイト組織の形成が多く報告されている Fe-18Ni-0.7Cr-0.5C 合金を用いて、変態初期から変態後期にかけてバタフライマルテンサイト組織のバリエーション結合頻度および結合状態を解析し、バタフライマルテンサイト組織の結合則と幾何学的適合条件の関係を明らかにした。得られた結果は以下のとおりである。

(1). 本合金のマルテンサイト晶は $\{252\}_\gamma$ 晶癖面と K-S OR を示し、Ross and Crocker の Double lattice invariant shear モデルによって理論的に再現された晶癖面および結晶方位関係と良い一致を示した。

(2). ラスマルテンサイト組織で高頻度な形成が報告されている V1/2 ペアとバタフライ結合である V1/16 ペアが変態初期から後期にわたって高頻度で発生しており、両方のペアはそれぞれ全結合の約 20%を占めた。

(3). 一面トレース解析によって決定した V1/2, 16 ペアの結合面は幾何学的適合条件から予測された結合面と良い一致を示した。V1/2 ペアは Type I 解の \hat{n}_I とほぼ垂直かつ Type II 解の \hat{n}_{II} と概ね一致し、V1/16 ペアは Type II 解とほぼ垂直かつ Type I 解と完全に一致した。このことから、V1/2 ペアは Type II 解、V1/16 ペアは Type I 解の幾何学的不適合性が生じると考えられる。

(4). V1/2 ペアの幾何学的不適合性 θ_{II} は 0.01° と全ての結合グループの中で最も小さい。一方で V1/16 ペアの幾何学的不適合性 θ_I は 6.2° と大きく、V1/16 ペアが高頻度に発生するバタフライマルテンサイト組織においてもバタフライ結合は幾何学的に不利な形態であると考えられる。

(5). 一般的なバタフライマルテンサイト組織に発生する V1/2, 16 ペアの幾何学的不適合性について、2 章で導出された解析解を用いた議論から、V1/2 ペアの幾何学的不適合性が常におよそ 0° であること、およびバタフライ結合である V1/16 ペアの幾何学的不適合性が常に 6° 以上であることが結論付けられた。

第4章 ラスマルテンサイト組織におけるバリエーション結合則と幾何学的適合条件

4-1. 緒言

本章の目的は、ラスマルテンサイト組織のバリエーション結合頻度および結合状態を解析し、ラスマルテンサイト組織の結合則と幾何学的適合条件の関係を明らかにすることである。

ラスマルテンサイト組織におけるバリエーション結合則については多くの報告があり^[40, 49, 50, 70, 71]、高頻度に発生するものはV1/2およびV1/4ペアである。図4-1にラスマルテンサイトの組織構成をまとめた模式図を示す。森戸ら^[49, 50]は、低炭素鋼において、ブロック内部で局所的な結晶方位差が存在し、ブロックが単一のK-Sバリエーションだけではなく2種の特定のK-Sバリエーションの組み合わせで構成されていることをEBSD分析により明らかにした。各K-Sバリエーションの集合体はサブブロックと呼ばれ、V1とV4のサブブロックで一つのブロックが構成されている。またパッケージは同一CPグループに属する6つのK-Sバリエーションで構成される。森戸らはさらに、炭素濃度が増加するにつれブロックとパッケージのサイズが減少し、中炭素鋼においてブロックは単一のK-Sバリエーションの集合体であったことも報告している。Stormvinterら^[40]は、低炭素鋼の鉄マルテンサイトにおけるバリエーション隣接傾向に対する炭素含有量の影響を調査した。図4-2は異なる炭素含有量のFe-C合金で調査されたバリエーション境界割合を示している。低炭素鋼ではV1/4ペアが優先的に形成されているが、これは炭素含有量の増加につれて減少する。一方、炭素含有量が増加するにつれてV1/2ペアの形成が促進されることが明らかにされた。これは森戸らの結果と整合する。

宮本ら^[69]はラスマルテンサイトの結晶学的特徴を再現できる2種類のPTMCモデルを用いてV1/2~24の23通りのペアについて幾何学的不適合性 θ の解析を行った。ラスマルテンサイトで高頻度に形成されるV1/2, V1/4ペアの θ は高々3.3°であり、これら2つのペアは幾何学的に有利な上位5つのバリエーションペアに含まれていることから、V1/2, 4ペアの優先的な形成を合理化できると提案した。この結果は、ラスマルテンサイト組織においても、バリエーション間の幾何学的適合条件がバリエーション結合則に影響を与える可能性を示唆している。しかしながら、これまでラスマルテンサイト組織のバリエーション結合則と幾何学的適合条件の関係に関する研究はほとんど行われていない。唯一、完全変態したラスマルテンサイト組織の頻出バリエーションペアについて幾何学的不適合性の解析が行われているが、結合状態と幾何学的適合条件の比較は行われておらず、限定的かつ定性的な理解しか得られていない。

以上を踏まえ、本章では、室温以下でラスマルテンサイト組織を形成するFe-22.8Ni-2.1Cr-0.18C合金を用いて、変態初期から変態後期にかけてラスマルテンサイト組織の結合頻度および結合状態を解析し、ラスマルテンサイト組織の結合則と幾何学的適合条件の関係を明らかにする。

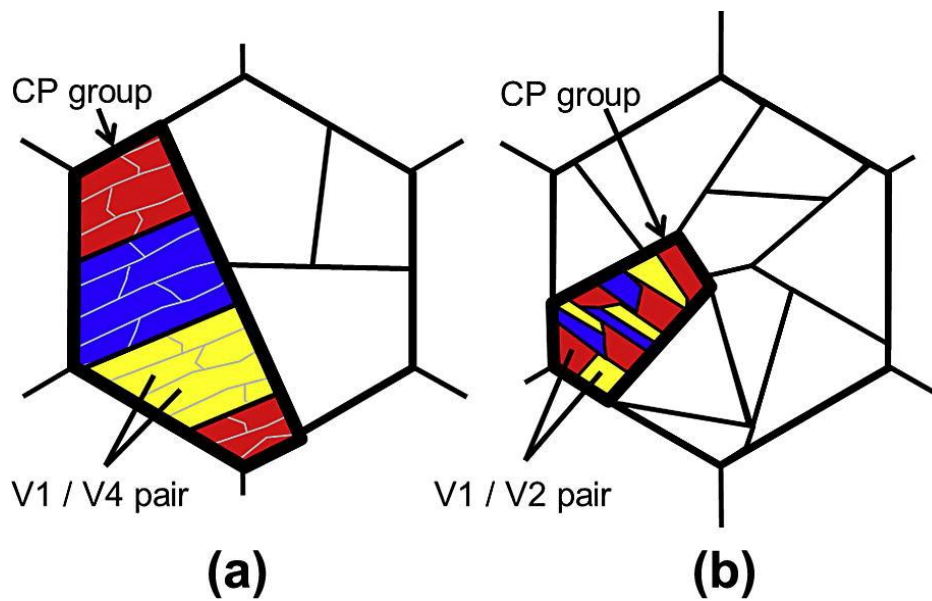


図 4-1 (a)低炭素および(b)中~高炭素鋼のラスマルテンサイトの組織構成^[40, 49, 50].

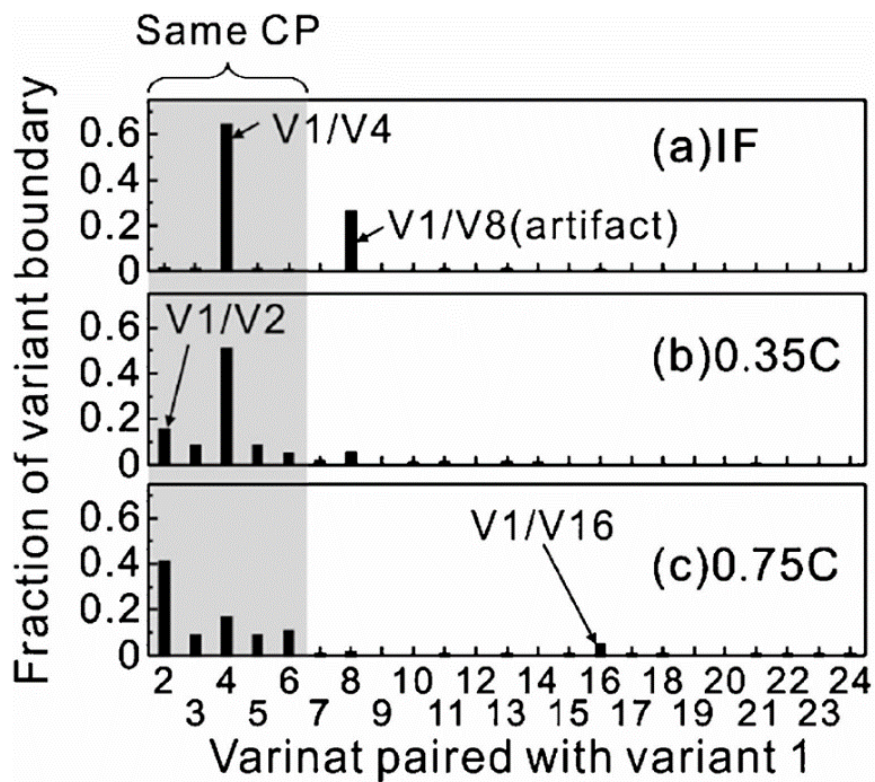


図 4-2, 異なる炭素含有量の Fe-C 合金で調査されたバリエント境界割合^[40]

(a)極低炭素(IF)鋼, (b)Fe-0.35C, (c)Fe-0.75.

4-2. 実験方法

4-2-1. 試料作製方法

本研究では、室温以下でラスマルテンサイト組織を形成する Fe-22.8Ni-2.1Cr-0.18C (wt)%合金を使用した。真空溶解で溶製後、50mm厚まで1173K以上で熱間鍛造し、1473K、50hrの均質化処理後、熱間圧延を施した供試材を使用した（日本製鉄株式会社製）。供試材のサイズは5×10×85mmの棒状である。圧延歪みを除去するために供試材の酸化層を研磨で取り除き、Ar雰囲気、1273K、1hrの再熱処理後、常温水で急冷を行った。その後、放電加工機を用いて供試材を2×10×10mmの大きさに切断した。

4-2-2. 示差走査型熱量測定

マルテンサイト変態開始温度 M_s の測定を目的として示差走査熱量（Differential Scanning Calorimetry : DSC）測定を行った。作製した供試材から放電加工および機械研磨によって3×3×1mmの板状試料を作製した。機械研磨はSiC研磨紙（#120）を用いた湿式研磨により行った。測定装置は示差走査熱量計（DSC-60, 島津製作所製）を用いた。測定はAr雰囲気下で、昇降温速度：20K/min、温度範囲：193K~473Kの条件で行った。

4-2-3. X線回折測定

試料の相同定と格子定数を得るために、 θ - 2θ 法によるX線回折（X-Ray Diffraction : XRD）測定を行った。試料表面を平坦かつ鏡面にするために機械研磨と電解研磨を行った。表面マルテンサイトを観察から除外するために、冷材の中心部から8×10×2mmの板状試料を切り出した。試料表面はエメリー紙（#400, 800, 1200, 2000）で湿式研磨を施した後、アルミナ研磨剤（砥粒度3 μ m, 0.1 μ m）およびコロイダルシリカを用いてバフ研磨を行った。その際、砥粒度が大きいものから研磨を行い、研磨痕に対して垂直に砥粒が作用するように工夫した。機械研磨による加工層を除去するために、電解液（HClO₄:CH₃COOH=1:9）、電圧20V、液温273K~283K、加工時間2minの条件で電解研磨を行った。XRD測定装置はRigaku製SmartLab SEを用いた。測定条件は、X線源：CuK α 線、測定温度：室温、測定範囲：35° < 2θ < 155°とした。SmartLab付属の冷却ステージ（Anton Paar TTK600）を用いて、サブゼロ処理（193Kまで20°C/minで冷却後2hr保持）の後に室温にて測定した。

4-2-4. 電子後方散乱回折測定

結晶方位測定および組織形態観察を目的として、電子後方散乱回折（Electron Back-Scattered Diffraction : EBSD）測定を行った。変態初期および変態後期の組織を得るために、TTK600を用いて243K（ M_s 点直下温度）または177Kまで1°C/minで冷却後1hr保持のサブゼロ処理を施した。その後試料表面を平坦かつ鏡面にするために機械研磨と電解研磨を行った。試料表面はエメリー紙（#400, 800, 1200, 2000）で湿式研磨を施した後、アルミナ

研磨剤（砥粒度 $3\mu\text{m}$, $0.1\mu\text{m}$ ）およびコロイダルシリカを用いてバフ研磨を行った。その際、砥粒度が大きいものから研磨を行い、研磨痕に対して垂直に砥粒が作用するように工夫した。機械研磨による加工層を除去するために、電解液（ $\text{HClO}_4 : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 9$ ）、電圧 20V 、液温 $273\text{K} \sim 283\text{K}$ 、加工時間 2.0m の条件で電解研磨を行った。測定装置は電界放出形走査型電子顕微鏡（Field-Emission gun-type Scanning Electron Microscope : FE-SEM, SU5000, Hitachi 製）を用いた。検出器には TSL OIM DVC5 を用いた。測定条件として加速電圧： 15kV 、スポット強度： 70 、Working Distance： 15mm 、測定点間隔： $0.20\mu\text{m}$ の条件で行った。

4-2-5. バリエーション同定

EBSD 測定によって得られた方位データを用いて、各測定点におけるバリエーションの同定を 3 章と同様の手順で行った。

4-2-6. 一面トレースと最小二乗法による面方位の解析

幾何学的適合条件の観点に基づいた解析を進める前に、実際に観察された個々のマルテンサイト晶の結晶学的特徴が理論計算から予測される結果と一致しているか検証する必要がある。本研究では 3 章と同様の手順で晶癖面やバリエーション結合界面の実験的な面方位を決定した。

4-2-7. バリエーション結合頻度の解析

3 章と同様に、バリエーション結合の発生頻度を異なるバリエーション粒同士が隣接する頻度を数え上げることによって評価した。

4-3. 実験結果

4-3-1. DSC 測定結果

図 4-3 に供試材の DSC 測定結果を示す。接線法より M_s 点を -40.0°C であると決定した。

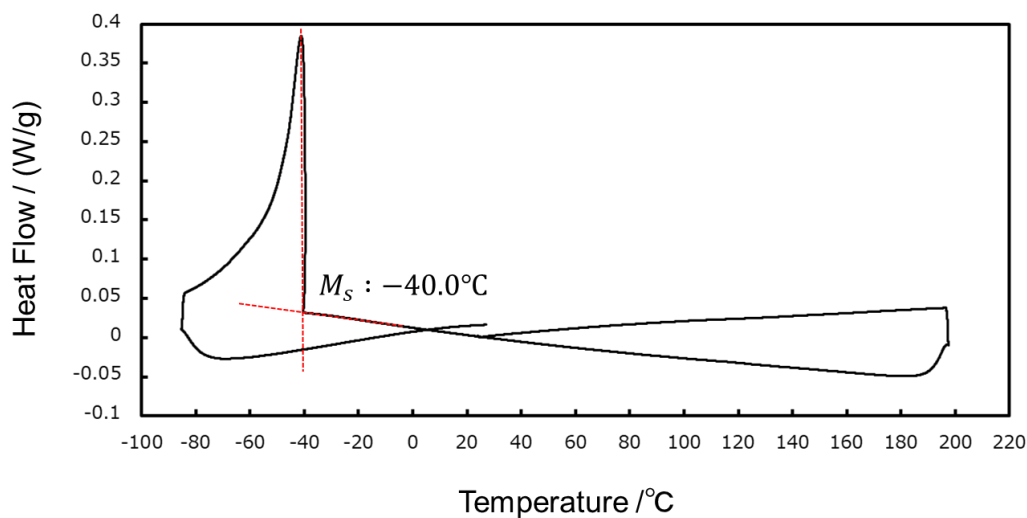


図 4-3 DSC 測定結果.

4-3-2. XRD 測定結果

図 4-4 に XRD 測定結果を示す。解析の結果、オーステナイト相とマルテンサイト相が共存していることを確認した。また、マルテンサイトの結晶構造は bct に由来するピークスプリットが見られなかったため、bcc 構造であると判断した。回折ピークから決定した両相の格子定数は、 $a_\gamma = 0.35489 \text{ nm}$, $a = c = 0.28705 \text{ nm}$ であった。この格子定数を理論解析に用いた。

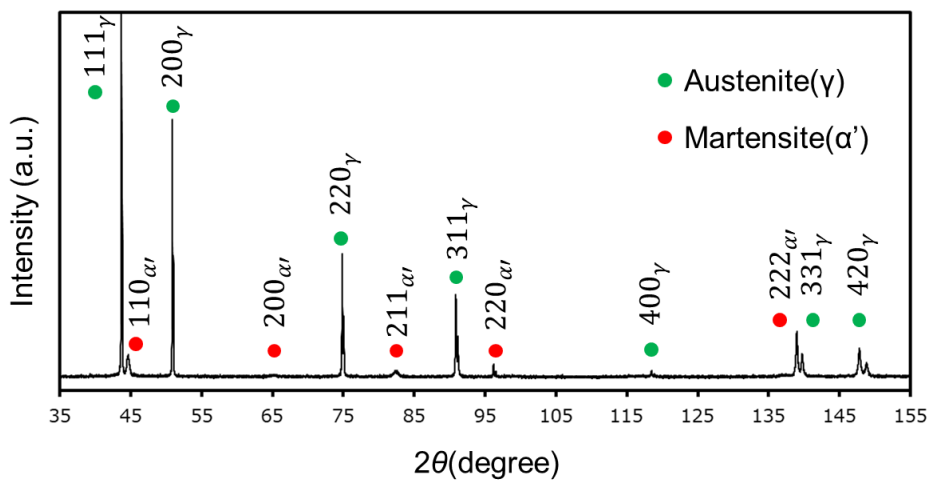


図 4-4 XRD 測定結果.

4-3-3. 組織観察結果

図 4-5(a)は 173K でサブゼロした試料において、EBSD 測定によって得られた単一 γ 粒中のバリエントマップを示している。図中のカラーバーは各バリエントのバリエント番号とバリエントカラーの対応を示している。残留オーステナイトはマップ内でグレーの領域に対応している。図 4-5 (c)では実験で決定した $\{001\}_{\alpha}$ 極点図と残留オーステナイトから計算された K-S OR の $\{001\}_{\alpha}$ 極が比較されている。両者はよい一致を示している。よって、各バリエントは K-S OR を保持しているとみなし、各 K-S OR から 7° 以内を同一バリエントと定義してバリエントマップを作成した。バリエント同定によって単一 γ 粒内で 24 種全てのバリエントが確認された。検出されたバリエント粒の総数は 6722 個だった。各相の面積分率は α' 相：61%， γ 相：39%だった。図 4-5 (b)は(a)の白い鎖線で囲まれた領域の拡大図を示しており、共通 CP グループに属する V1~V6 のバリエントが集団で形成している。これは 1つのパッケージが形成されていることを意味する。図 4-5(d)は一面トレース解析で決定された晶癖面方位をプロットしたステレオ投影図である。実験的な晶癖面方位と $(575)_{\gamma}$ 面方位間の偏差角 $\Delta\varphi$ を評価した結果、 $\Delta\varphi=5.6^{\circ}$ であった。この結果は、本研究で観察されたマルテンサイト組織の晶癖面方位がこれまで報告されてきたラスマルテンサイトの晶癖面方位として報告されていた $\{557\}_{\gamma}$ と良好に一致したことを示している。

図 4-6(a)は 233K でサブゼロした試料において図 4-5(a)と同様に取得された単一 γ 粒中のバリエントマップを示している。図 4-6(b)および(c)では、図 4-5 と同様に、実験で決定した $\{001\}_{\alpha}$ 極点図と残留オーステナイトから計算された K-S OR の $\{001\}_{\alpha}$ 極の比較、一面トレース解析で決定された晶癖面方位をプロットしたステレオ投影図を示している。この γ 粒では 12 種のバリエントが確認された。検出されたバリエント粒の総数は 656 個であった。各相の面積分率は α' 相：17%， γ 相：83%だった。図 4-6(a)中の矢印で示されるように、赤色の V1 バリエント粒と青色の V16 バリエント粒の結合が多数散見された。ここで V1/16 ペアは異なる CP グループかつ同じ Bain ひずみを有するバリエント同士の結合であり、バタフライ結合と結晶学的に等価なペアである。一面トレース解析によって 233K でサブゼロした試料の実験的な晶癖面方位が $\{0.4387, 0.7824, 0.4420\}_{\gamma}$ であると決定された。各バリエントと母相 γ との OR を V1/ γ の OR を示す回転行列に変換し、その平均方位を求めた。平均方位のオイラー角は $(\phi_1, \Phi, \phi_2) = (123.8^{\circ}, 9.4^{\circ}, 192.5^{\circ})$ 、平均方位からの Orientation Spread が 1.4° と決定された。これらの実験的なデータは PTMC によって計算された晶癖面方位および V1/ γ の OR と比較される。

233K でサブゼロした試料において、1つの γ 母相粒はバリエント結合頻度の解析や一面トレース解析に十分な数のバリエントを含んでいない。そのため複数の γ 母相粒においてバリエントマップが作成され、解析に使用された。図 4-7 は各サブゼロ温度におけるバリエント結合頻度を示している。解析されたバリエント結合の総数は 233K と 173K に対してそれぞれ 2609 個と 8245 個であった。すべての結合は V1/ i ペアに変換されている。233K では 173K と比較して、V1/16 ペアが優先的に発生していた。V1/2 ペアおよび V1/4 ペアは

変態初期から後期にわたって高頻度で発生していた。V1/2 および V1/4 ペアは共通 CP グループ同士のバリエーション結合であり、変態初期に優先的に発生していたペアの中で異なる CP グループに属するペアは V1/16 ペアのみであった。

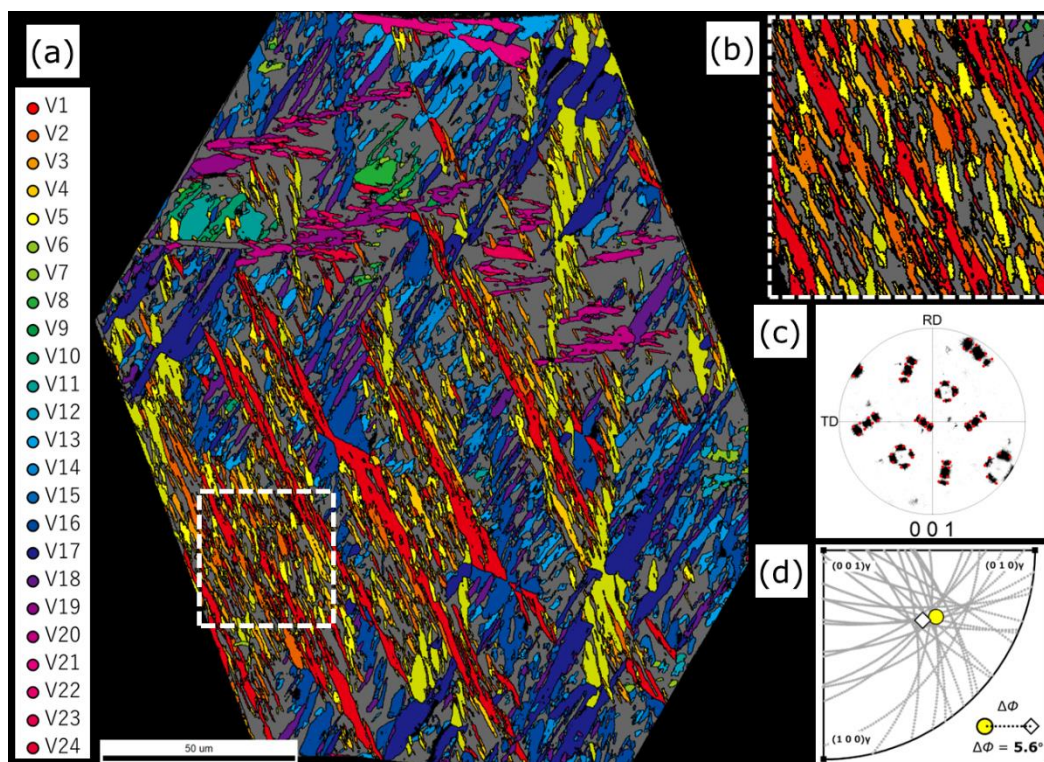


図 4-5

(a) 173K でサブゼロした試料において、EBSD 測定によって得られた単一 γ 粒中の α' -マルテンサイトのバリエーションマップ。図中のカラーバーは各バリエーションのバリエーション番号とカラーの対応を示している。グレーの領域は残留 γ に対応している。

(b) (a) の白い鎖線で囲まれた領域の拡大図。V1~V6 の同一 CP グループに属するバリエーションの集団で構成されている。

(c) (a) 領域から得られた $\{001\}_{\alpha'}$ 極点図 (black) と残留オーステナイトから計算された K-S OR の $\{001\}_{\alpha'}$ 極 (red) の比較。

(d) 実験的な晶癖面のトレース解析結果。一面トレース解析によって決定された平均晶癖面方位 (黄色) と $(575)_{\gamma}$ 面方位 (白) がプロットされている。 $\Delta\phi$ は実験的な晶癖面方位と $(575)_{\gamma}$ 面方位の偏差角を示す。

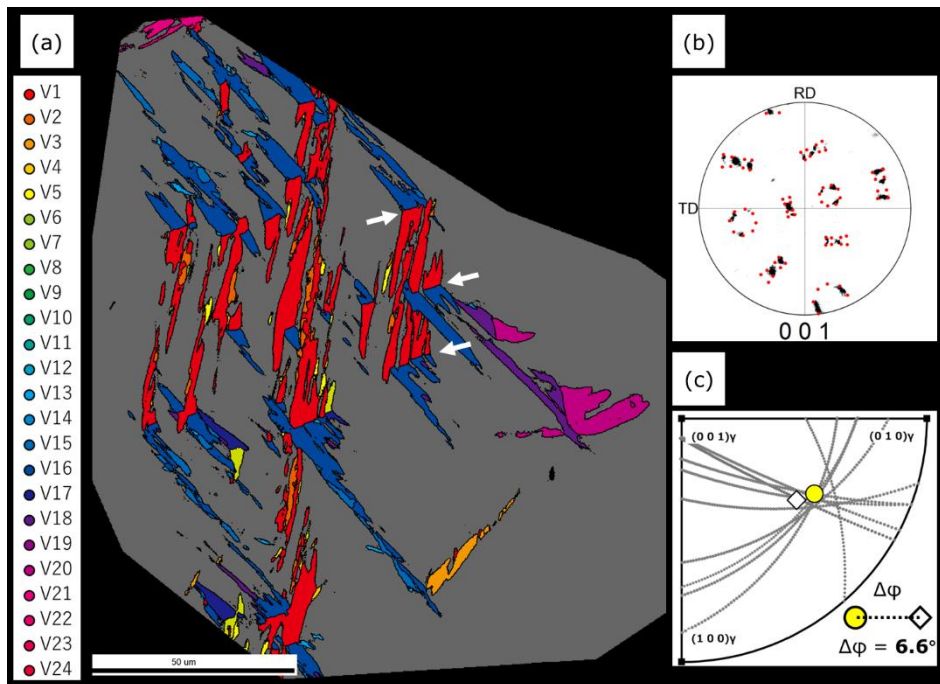


図 4-6

(a) 233K でサブゼロした試料において、EBSD 測定によって得られた単一 γ 粒中の α' -マルテンサイトのバリエントマップ。図中のカラーバーは各バリエントのバリエント番号とカラーの対応を示している。グレーの領域は残留 γ に対応している。白の矢印は V1/16 ペアを示している。

(b) (a)領域から得られた $\{001\}_{\alpha'}$ 極点図(black)と残留オーステナイトから計算された K-S OR の $\{001\}_{\gamma}$ 極(red)の比較。

(c) 実験的な晶癖面のトレース解析結果。一面トレース解析によって決定された平均晶癖面方位 (黄色) と $(575)_{\gamma}$ 面方位 (白) がプロットされている。 $\Delta\phi$ は実験的な晶癖面方位と $(575)_{\gamma}$ 面方位の偏差角を示す。

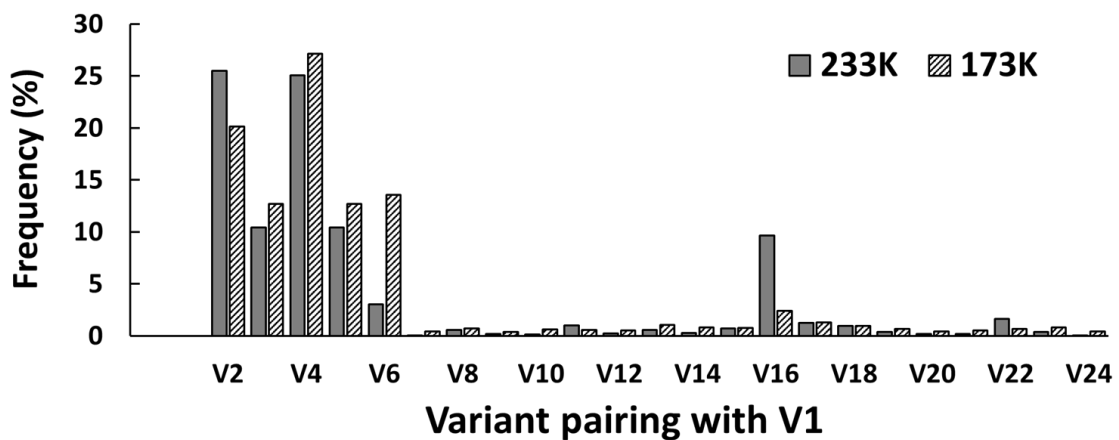


図 4-7 各サブゼロ温度におけるバリエント結合頻度の解析結果

4-3-4. 晶癖面バリエーションの変形勾配

{557}_γ晶癖面方位と K-S OR を再現する変形勾配行列を評価するために、Kelly^[32]によって提唱された2種の格子不変変形を仮定した PTMC モデルによって変形勾配行列を求めた。晶癖面バリエーションの変形勾配行列は以下の式で表される。

$$\mathbf{U} = \mathbf{JBP}_2\mathbf{P}_1 \quad (4-1)$$

ここで \mathbf{J} は晶癖面が不変面であるために必要な剛体回転、 \mathbf{B} は Bain ひずみ、 $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2$ は格子不変変形であり、そのすべり系は $\mathbf{P}_1: (112)[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$ (= $(101)[\bar{1}01]_{\gamma}$) および $\mathbf{P}_2: (110)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\alpha'}$ (= $(100)[01\bar{1}]_{\gamma}$) である。晶癖面が不変面条件を満たすことが可能な \mathbf{P}_2 のせん断量 g_2 の範囲を、最小値 $g_2 = 0$ から最大値 $g_2 = 0.1108$ であるとした。形状変形方向および晶癖面方位の g_2 依存性を図 4-8 に示す。赤の丸およびひし形のプロットはそれぞれ $g_2 = 0$ および $g_2 = 0.1108$ に対応する。晶癖面方位は g_2 の増大に伴い $(295)_{\gamma}$ から $(575)_{\gamma}$ 近傍を通過し、 $g_2 = 0.1108$ では $(774)_{\gamma}$ 方位へ遷移した。一方、形状変形方向は g_2 を増大させても大きく変化せず、常に $[\bar{1}\bar{4}3]_{\gamma}$ 近傍の方位だった。これは g_2 が変動しても形状変形方向は概ね一定であることを示している。

PTMC によって計算された晶癖面方位および $V1/\gamma$ の OR を、実験で決定された晶癖面方位および $V1/\gamma$ の OR と比較した。図 4-10 は g_2 の値に対して理論と実験の晶癖面方位間の偏差角と $V1/\gamma$ の OR 間の Misorientation 角度がそれぞれ左右の軸に対応してプロットされている。 g_2 の値が 0.07 から 0.08 の間で、偏差角および Misorientation 角がどちらも最小値を示す。これはラスマルテンサイトの変形勾配を最もよく再現できる second shear の大きさが 0.07 から 0.08 の間で存在することを意味している。よって以降では second shear の大きさが $g_2 = 0.075$ であるとして解析を行った。表 4-1 に計算に用いたパラメータを示す。

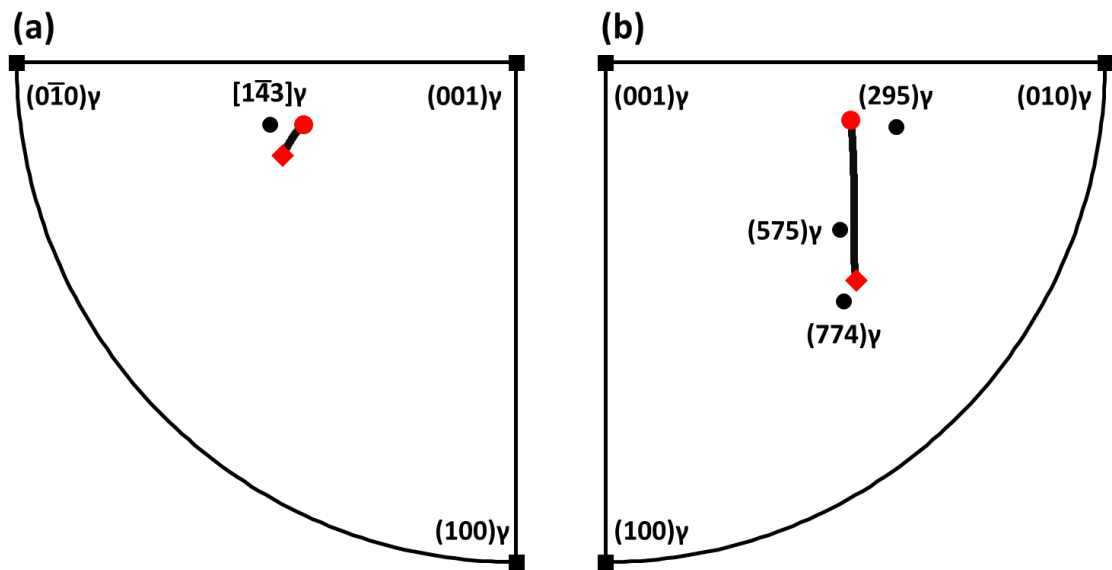


図 4-8 (a)形状変形方向の g_2 依存性 (b)晶癖面方位の g_2 依存性.
赤の丸およびひし形のプロットはそれぞれ $g_2 = 0$ および $g_2 = 0.1108$ に対応する.

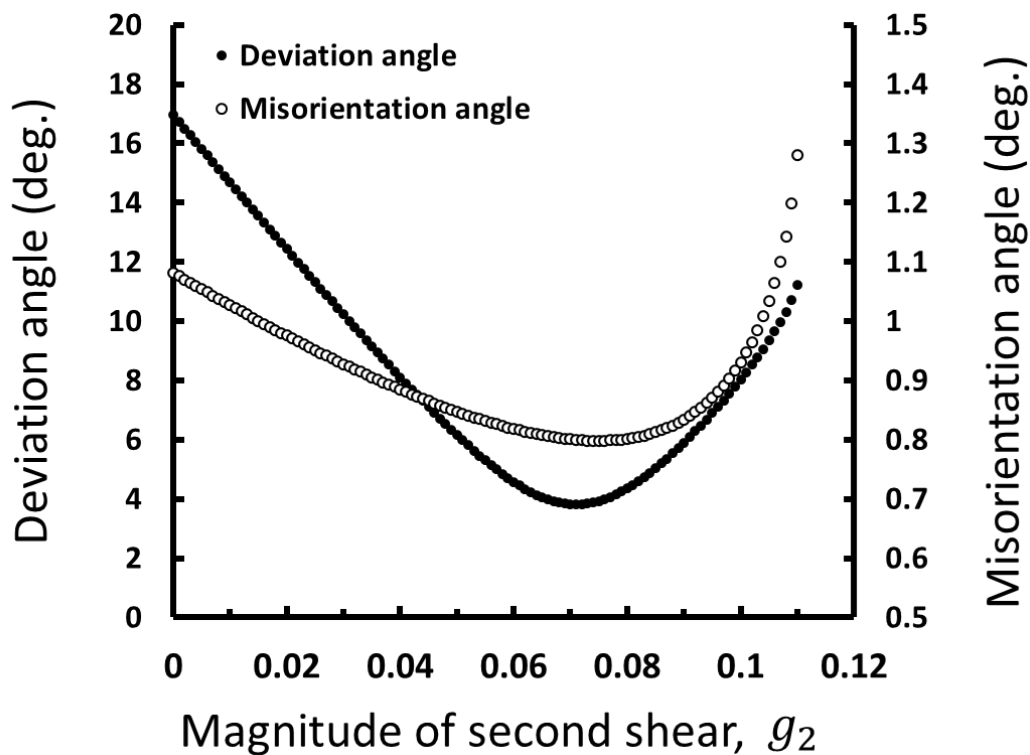


図 4-9 晶癖面方位および $V1/\gamma$ ORに関する理論と実験の比較.
 g_2 の値に対して、晶癖面方位間の偏差角が左軸に対して白色、 $V1/\gamma$ のOR間の Misorientation 角度が右軸に対して黒色でプロットされている.

表 4-1 Fe-22.8Ni-2.1Cr-0.18C 合金において Double lattice invariant shear の PTMC モデルによって計算された V1 の結晶学的パラメーター.

Input	Lattice parameter (nm)	$a_\gamma = 0.35849$ $a_{\alpha'} = c_{\alpha'} = 0.28705$
		Kelly
	Shear system of \mathbf{P}_1	$(112)[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'} (= (101)[\bar{1}01]_\gamma)$
	Shear system of \mathbf{P}_2	$(110)[\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'} (= (100)[01\bar{1}]_\gamma)$
	Magnitude of \mathbf{P}_2	0.075
Output	Magnitude of \mathbf{P}_1	0.2763
	Habit plane normal	$(0.4688, 0.7383, 0.4845)_\gamma$
	Deviation angle from experimental HP	3.93°
	Shape deformation direction	$[\bar{0}.2338, 0.7269, \bar{0}.6457]_\gamma$
	Magnitude of shape strain	0.2350
	Euler angle of V1/ γ OR	$(126.5^\circ, 10.0^\circ, 190.2^\circ)$
	Misorientation angle from experimental OR	0.80°

4-3-5. バリエーション間の幾何学的適合条件

異なる晶癖面バリエーション間の幾何学的適合条件は次式で表される.

$$\mathbf{QV} - \mathbf{U} = \mathbf{a} \otimes \hat{\mathbf{n}} \quad (4-2)$$

ここで, \mathbf{U}, \mathbf{V} は 2 つの晶癖面バリエーションの変形勾配行列, $\mathbf{Q} \in \text{SO}(3)$, $\mathbf{a}, \hat{\mathbf{n}} \in \mathbb{R}^3$ である. 一般に, 2 つの異なるバリエーションの変形勾配行列は, $\mathbf{V} = \mathbf{R}^T \mathbf{U} \mathbf{R}$ を満たす座標変換行列 \mathbf{R} を通じて関連付けられる. この場合, 式(4-2)は次式に書き換えられる.

$$\mathbf{QR}^T \mathbf{UR} - \mathbf{U} = \mathbf{a} \otimes \hat{\mathbf{n}} \quad (4-3)$$

PTMC によって計算された変形勾配行列を用いて, 各バリエーションペアの幾何学的適合条件を評価した. 幾何学的適合条件が解を持つグループは全部で 9 種類 (V1/V2, V4, V6, V7, V8, V16, V17, V21, V24) 存在し, これらは 180 度回転の座標変換行列 \mathbf{R} で関連付けられるバリエーション同士のペアだった. 2 章の結果を用いると, 180 度回転で関連付けられるペアは式(4-3)において必ず Type I 解 ($\mathbf{Q}_I, \mathbf{a}_I, \hat{\mathbf{n}}_I$) と Type II 解 ($\mathbf{Q}_{II}, \mathbf{a}_{II}, \hat{\mathbf{n}}_{II}$) を持ち, それぞれ,

$$\hat{\mathbf{n}}_I = \hat{\mathbf{e}}, \quad \mathbf{a}_I = 2 \left(\frac{\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{n}}}{|\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{n}}|^2} - \mathbf{U} \hat{\mathbf{n}} \right), \quad \mathbf{Q}_I = \left(-\mathbf{I} + 2 \frac{\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}} \otimes \mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}}{|\mathbf{U}^{-T} \hat{\mathbf{e}}|^2} \right) \mathbf{C} \quad (4-4)$$

もしくは

$$\hat{\mathbf{n}} = \frac{2}{\rho} \left(\hat{\mathbf{e}} - \frac{\mathbf{U}^T \mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}}{|\mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}|^2} \right), \quad \mathbf{a} = \rho \mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}, \quad \mathbf{Q}_{II} = \left(-\mathbf{I} + 2 \frac{\mathbf{U} \hat{\mathbf{e}} \otimes \mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}}{|\mathbf{U} \hat{\mathbf{e}}|^2} \right) \mathbf{C} \quad (4-5)$$

で与えられる。ここで ρ は $|\hat{\mathbf{n}}| = 1$ を満たす規格化定数である。幾何学的適合条件が解を持つグループについて、剛体回転 \mathbf{Q} の回転角 θ および回転軸 \mathbf{v} 、結合面 $\hat{\mathbf{n}}$ を表4-2に示す。

共通 CP グループに属するバリエーション同士で幾何学的適合条件が解を持つペアはV1/V2, V4, V6である。V1/V2, V4, V6のType II solutionの回転角 θ_{II} はそれぞれ 0.3° , 3.7° , 1.1° であり、他の結合グループと比べて小さい回転角で幾何学的適合条件を保持することが明らかになった。一方、変態初期で多数観察されたV1/V16ペアのType IとType IIの回転角 θ_I , θ_{II} はそれぞれ 5.3° , 12.5° と比較的大きい。

表 4-3 幾何学的適合条件を満たすバリエーションペアの回転角 θ 、回転軸 \mathbf{r} 、結合面 $\hat{\mathbf{n}}$ 。

U	V	Solution type	Rotation angle θ	Rotation axis \mathbf{r}	Junction plane $\hat{\mathbf{n}}$
V1	V2	Type I	7.6°	$[\overline{0.522}, 0.674, \overline{0.522}]_Y$	$(10\bar{1})_Y$
		Type II	0.3°	$[\overline{0.537}, \overline{0.650}, \overline{0.537}]_Y$	$(0.496, 0.712, 0.496)_Y$
	V4	Type I	17.9°	$[\overline{0.349}, \overline{0.349}, 0.869]$	$(1\bar{1}0)_Y$
		Type II	3.7°	$[\overline{0.622}, \overline{0.622}, \overline{0.475}]_Y$	$(0.671, 0.671, 0.316)_Y$
	V6	Type I	25.6°	$[\overline{0.879}, 0.337, 0.337]_Y$	$(01\bar{1})_Y$
		Type II	1.1°	$[0.239, 0.687, 0.687]_Y$	$(0.439, 0.635, 0.635)_Y$
	V7	Type I	11.0°	$[\overline{0.707}, \overline{0.016}, 0.707]_Y$	$(101)_Y$
		Type II	15.7°	$[\overline{0.656}, 0.372, 0.656]_Y$	$(0.570, 0.592, \overline{0.570})_Y$
	V8	Type I	14.6°	$[\overline{0.719}, 0.0, 0.695]_Y$	$(010)_Y$
		Type II	12.1°	$[\overline{0.940}, 0.0, 0.341]_Y$	$(0.987, 0.0, \overline{0.158})_Y$
	V16	Type I	5.3°	$[0.0, \overline{0.549}, 0.836]_Y$	$(100)_Y$
		Type II	12.5°	$[0.0, 0.664, 0.748]_Y$	$(0.0, \overline{0.567}, 0.824)_Y$
	V17	Type I	0.8°	$[0.357, \overline{0.661}, 0.661]_Y$	$(011)_Y$
		Type II	22.7°	$[\overline{0.972}, \overline{0.166}, 0.166]_Y$	$(0.090, \overline{0.704}, 0.704)_Y$
	V21	Type I	5.1°	$[\overline{0.658}, 0.658, \overline{0.366}]_Y$	$(110)_Y$
		Type II	19.9°	$[\overline{0.487}, 0.487, 0.725]_Y$	$(0.653, \overline{0.653}, 0.384)_Y$
V24	Type I	13.8°	$[\overline{0.844}, 0.536, 0.0]_Y$	$(001)_Y$	
	Type II	10.7°	$[\overline{0.952}, \overline{0.306}, 0.0]_Y$	$(0.994, 0.110, 0.0)_Y$	

4-3-6. 結合面における幾何学的適合条件の妥当性の検証

結合部の理論解析結果の妥当性を検証するために、実験で観察された結合部の結合面方位との比較を行った。233K で高頻度に発生していた V1/2, 4, 16 ペアの結合面方位を一面トレース解析によって決定した。図 4-11 に解析結果を示す。赤色および水色のプロットはそれぞれ Type I と Type II の解に対応する結合面方位である。晶癖面と同様に実験的な結合面と理論的な結合面間の偏差角 $\Delta\psi$ を評価し、図中に挿入している。V1/2 ペアと V1/16 ペアにおける偏差角 $\Delta\psi$ は高々 2.2° であり良好な一致を示している。一方、V1/4 ペアの偏差角は 12.6° と比較的大きい誤差を有している。これは V1/4 ペアの結合面トレースが明確でないことに起因する可能性がある。V1/4 境界に近づくほど V1/4 同士の方位差は減少し、最近傍での方位差は 1 度未満に達する^[77]。したがって、V1/4 境界近傍の測定点がどちらのバリエーションに属するかを判別することが困難となり、これは V1/4 ペアの結合面トレースが分散することへつながる。それにもかかわらず、図 4-11(b)において、V1/4 ペアの各トレース・ノーマルは理論的な結合面とおおむね一致している。したがって V1/4 ペアにおいてもバリエーション結合面は幾何学的適合条件を保持するように形成していると考えられる。特に V1/16 ペアは $(100)_\gamma$ の結合面を持つことからバタフライ結合であることが分かった。各バリエーションペアでは幾何学的適合条件を保持する結合面のうち一つだけが結合時出現している。この傾向は形状記憶合金のマルテンサイトでも観察されており、結合に伴う弾性ひずみエネルギーの評価などによって説明されるものと思われる^[119]。

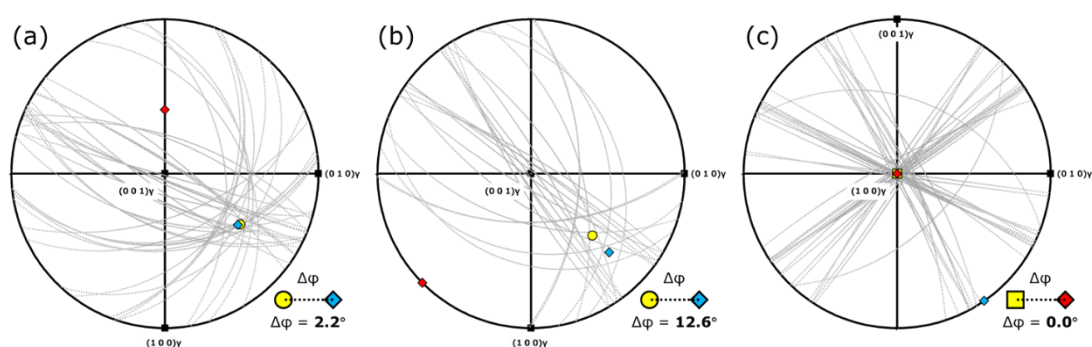


図 4-10 バリエーション結合面の実験と理論の比較。(a)V1/2, (b)V1/4, (c)V1/16 の理論的な結合面（赤と水色のひし形、それぞれ Type I と Type II の解に対応している）と、一面トレース解析によって決定された平均的な結合面（黄色の丸）がプロットされている。解析に使用されたトレース・ノーマルはグレーでプロットされている。 $\Delta\psi$ は実験と理論の結合面方位同士の偏差角を示す。

4-4. 考察

本章では、Fe-22.8Ni-2.1Cr-0.18C合金のラスマルテンサイト組織において、変態初期から変態後期にかけてバリエーション結合頻度および結合状態の解析を行った。本合金においては、ラスマルテンサイト組織で高頻度な形成が報告されているV1/2ペアとV1/4ペアが変態初期から後期にわたって高頻度で発生していた。また(100)_γを結合面とするV1/16ペア、すなわちバタフライ結合が変態の初期段階において後期よりも高頻度で発生していた。V1/2, 4, 16ペアの実験的な結合面は幾何学的適合条件から予測された結合面と概ね一致し、したがって、これらのバリエーション結合は幾何学的適合条件を保持するように発生している。バリエーション間の幾何学的適合条件はバリエーション結合部でのひずみを大きく緩和するために幾何学的に優れた結合状態を記述する。この結合状態からの偏差が大きいほど結合部のひずみエネルギーは大きくなり、それゆえ結合部に必然的に生じる幾何学的不適合性 θ が大きなペアほど結合部のひずみエネルギーが高くなる。

本合金におけるV1/2ペアおよびV1/4ペアの結合面はType I解の $\hat{\mathbf{n}}_I$ とほぼ垂直かつType II解の $\hat{\mathbf{n}}_{II}$ と概ね一致した。これはV1/2ペアおよびV1/4ペアがType II解の幾何学的不適合性を持つことを示している。V1/2およびV1/4ペアの幾何学的不適合性 θ_{II} はそれぞれ0.3°および3.7°と比較的小さい。一方V1/16ペアの結合面はType II解とほぼ垂直であり、かつType I解と完全に一致した。これは本合金で発生したV1/16ペアがバタフライ結合であり、Type I解の幾何学的不適合性を持つことを示している。V1/16ペアの幾何学的不適合性 θ_I は5.3°であり、V1/2と比較して一桁以上も大きい。

2章の結果から、幾何学的不適合性 θ_I は \mathbf{d} と $\hat{\mathbf{e}}$ が垂直、または \mathbf{p} と $\hat{\mathbf{e}}$ が平行に近いほど小さくなることが明らかにされている。V1/16ペアにおいて $\hat{\mathbf{e}}$ は[100]_γに対応する。本合金で決定された実験的な晶癖面方位{0.4387, 0.7824, 0.4420}_γは[100]_γと明らかに平行関係を満たさない。また本研究で仮定したKellyの格子不変変形モデルにおいて、図4-8に示すように、晶癖面バリエーションの形状変形方向は \mathbf{P}_2 のせん断量 g_2 が変動しても概ね一定であり、 \mathbf{d} と $\hat{\mathbf{e}}$ が垂直関係を満たすことはない。以上をまとめると、V1/16ペアの幾何学的不適合性 θ_I は格子不変変形に依存せず常に大きい可能性がある。

V1/2およびV1/4ペアの幾何学的不適合性は比較的小さい。幾何学的不適合性が小さいほどバリエーション結合に必要なエネルギーは小さくなると考えられ、それゆえ本合金以外のラスマルテンサイト組織においてもV1/2およびV1/4ペアが高頻度で発生している可能性がある。一方で、V1/16ペアの幾何学的不適合性は格子不変変形に依存せず、本合金以外のラスマルテンサイト組織においても大きい可能性がある。そこで以下では2章の結果を用いて、一般的なラスマルテンサイト組織に発生するV1/2, 4, 16ペアの幾何学的不適合性について考察を行う。

4-4-1. V1/2 ペアの幾何学的不適合性

先で述べたように V1/2 ペアでは Type II 解の幾何学的不適合性が生じる。第 2 章で導出されたように、Type II 解における幾何学的不適合性 θ_{II} の解析解は以下で表される。

$\theta_{II} = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2(1 - (\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2)}{ \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}} ^2} \right)$	(4-6)
--	-------

ここで、 \mathbf{U} はバリエーションの変形勾配、 g は形状ひずみ、 \mathbf{d} は形状変形方向、 \mathbf{p} は晶癖面方位、 $\hat{\mathbf{e}}$ は座標変換行列 \mathbf{C} の回転軸である。式(4-6)から明らかなように、 \mathbf{d} と $\hat{\mathbf{e}}$ が平行、または \mathbf{p} と $\hat{\mathbf{e}}$ が垂直に近いほど θ_{II} は小さくなる。V1/2 ペアでは $[\bar{1}01]_Y$ が $\hat{\mathbf{e}}$ に対応する。本合金で観察されたように多くのラスマルテンサイト組織は $(575)_Y$ 近傍の晶癖面方位を示し、これは $[\bar{1}01]_Y$ とほぼ垂直な関係にある。したがってラスマルテンサイト組織において V1/2 ペアに生じる幾何学的不適合性は常におよそ 0° であると結論付けられる。

4-4-2. V1/4 ペアの幾何学的不適合性

V1/2 ペアと同様に、V1/4 ペアにおいても Type II 解の幾何学的不適合性が生じる。V1/4 ペアでは $[\bar{1}10]_Y$ が式(4-6)の $\hat{\mathbf{e}}$ に対応する。図 4-9(b)に示すように、PTMC に予測される晶癖面方位は g_2 が増加するほど $(774)_Y$ 方位へ遷移する。これは、 $(774)_Y$ 方位が $[\bar{1}10]_Y$ と垂直をなすことから、 g_2 の増大に伴い V1/4 ペアの幾何学的不適合性が小さくなることを意味している。本合金で採用されたすべり系以外の格子不変変形においても同様に $(hhl)_Y$ 方位への遷移が報告されている。Kelly^[32]は格子不変変形 $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2$ のすべり系について、 $\mathbf{P}_1: (h1h)[\bar{1}01]_Y$ および $\mathbf{P}_2: (uvv)[01\bar{1}]_Y$ の形式を満たす 35 の組み合わせについて数値計算を行った。図は種々の格子不変変形の組み合わせにおいて g_2 の増大に伴う晶癖面方位の遷移を示している。いずれの格子不変変形を採用しても、 g_2 の増大に伴い $(hhl)_Y$ 方位へ遷移している。このことから、他の格子不変変形が活動していても同様に、 g_2 の増大に伴い V1/4 ペアの幾何学的不適合性は小さくなると考えられる。したがってラスマルテンサイト組織において V1/4 ペアの幾何学的不適合性がレンズ・薄板状よりも小さくなることは妥当であると結論付けられる。

4-4-3. V1/16 ペアの幾何学的不適合性

先で述べたようにバタフライ結合では Type I 解の幾何学的不適合性が生じる。第 2 章で導出されたように、Type I 解における幾何学的不適合性 θ_I の解析解は以下で表される。

$\theta_I = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2(1 - (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2)}{ \mathbf{U}^{-T}\hat{\mathbf{e}} ^2(1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p}))^2} \right)$	(4-7)
--	-------

式(4-6)と同様に、 \mathbf{U} はバリエーションの変形勾配、 g は形状ひずみ、 \mathbf{d} は形状変形方向、 \mathbf{p} は晶癖面方位、 $\hat{\mathbf{e}}$ は座標変換行列 \mathbf{C} の回転軸である。式(4-7)から明らかなように、 \mathbf{d} と $\hat{\mathbf{e}}$ が垂直、または \mathbf{p} と $\hat{\mathbf{e}}$ が平行に近いほど θ_I は小さくなる。V1/16 ペアでは $[100]_Y$ が $\hat{\mathbf{e}}$ に対応する。本合金における実験的な晶癖面方位と同様に、ラスマルテンサイトの $(575)_Y$ 晶癖面方位が $[100]_Y$ と平行な関係を満たすことはない。したがって θ_I が小さくなるためには、形状変形方向と

$[100]_{\gamma}$ が垂直に近い関係を満たす必要がある。

一般に、 \mathbf{d} と \mathbf{p} は垂直に近い関係にあることが知られている^[111]。これは変形勾配 \mathbf{U} の体積変化が Bain ひずみ \mathbf{B} の体積変化と一致するという条件から、 \mathbf{d} と \mathbf{p} が以下の関係を満たす必要があるためである。

$\det \mathbf{U} = \det \mathbf{B} \leftrightarrow 1 + g(\mathbf{d}, \mathbf{p}) = \frac{2a^3}{a_{\gamma}^3}$	(4-8)
---	-------

ここで a_{γ} , a はオーステナイトおよびマルテンサイトの格子定数である。本合金の格子定数を用いると $2a^3/a_{\gamma}^3 = 1.02635$ が求められる。式(4-8)から \mathbf{d} と \mathbf{p} のなす角度は g の関数として求められる。ラスマルテンサイトの形状ひずみは 0.2~0.4 程度と考えられており^[32, 87]、この範囲で \mathbf{d} と \mathbf{p} のなす角度はおよそ $82^{\circ} \sim 86^{\circ}$ である。図 4-13 は実験的な晶癖面に対し存在可能な形状変形方向を赤色でプロットしている。また図中の黒の実線は $(\bar{1}01)_{\gamma}$ 方位を極とする大円を描いている。これまでラスマルテンサイトにおいて形状変形方向 \mathbf{d} の正確な測定は行われていないが、Wakasa と Wayman の実験的観察^[87]からラスの長手方向 $[\bar{1}01]_{\gamma}$ に対し垂直に近い方向であると考えられている^[31, 32, 87]。したがって図 4-13 において赤のプロットと黒の実線が重なる領域の近傍にラスマルテンサイトの形状変形方向 \mathbf{d} が存在すると考えられる。図 4-13 より、ラスの形状変形方向形状変形方向 \mathbf{d} は $[100]_{\gamma}$ と垂直に近い関係を満たすことはないことがわかる。また $[100]_{\gamma}$ 方向と最も垂直に近い \mathbf{d} における幾何学的不適合性は 5.1° であった。それゆえラスマルテンサイト組織においてバタフライ結合の幾何学的不適合性は 5° 以上であると結論付けられる。

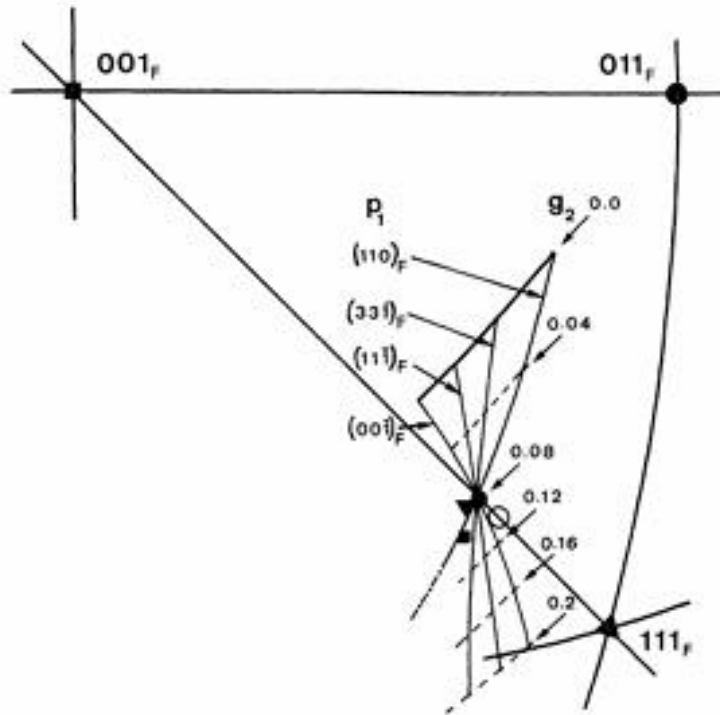


図 4-11 種々の格子不変変形の組み合わせにおいて g_2 の増大に伴う晶癖面方位の遷移^[32].
 いずれの格子不変変形を採用しても, g_2 の増大に伴い $(hhl)_\gamma$ 方位へ遷移している.

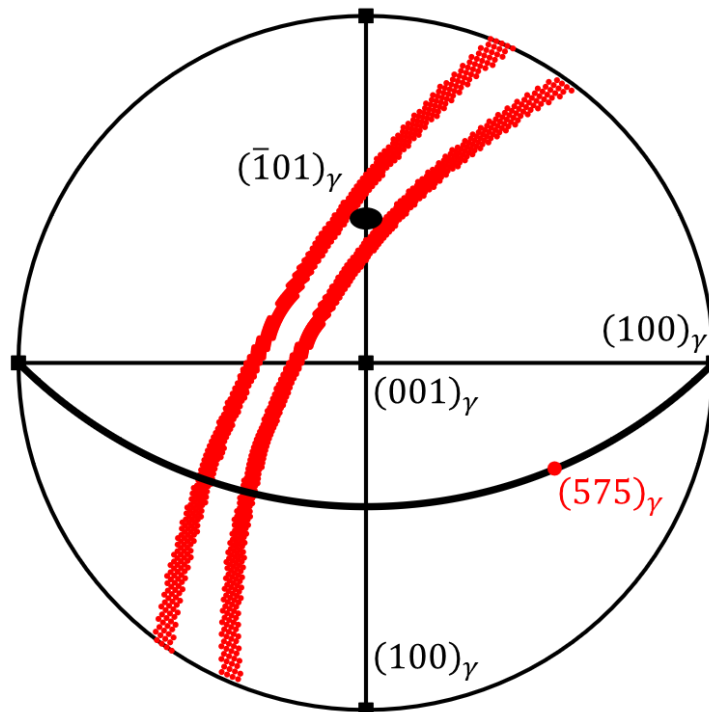


図 4-12 ラスマルテンサイトの形状変形方向の推定. 赤のプロットと黒の実線が重なる領域の近傍にラスマルテンサイトの形状変形方向 \mathbf{d} が存在すると推定される.

4-5. 結論

本章では室温以下でラスマルテンサイト組織を形成する Fe-22.8Ni-2.1Cr-0.18C 合金を用いて、変態初期から変態後期にかけてラスマルテンサイト組織のバリエーション結合頻度および結合状態を解析し、ラスマルテンサイト組織の結合則と幾何学的適合条件の関係を明らかにした。得られた結果は以下のとおりである。

(1). 本合金のマルテンサイト晶は $\{557\}_\gamma$ 晶癖面と K-SOR を示し、Kelly の Double lattice invariant shear モデルによって理論的に再現された晶癖面および結晶方位関係と良い一致を示した。

(2). ラスマルテンサイト組織で高頻度な形成が報告されている V1/2 ペアと V1/4 ペアが変態初期から後期にわたって高頻度で発生していた。またバタフライ結合と結晶学的に等価な V1/16 ペアが変態の初期段階において後期よりも高頻度で発生していた。

(3). 一面トレース解析によって決定した V1/2, 4, 16 ペアの結合面は幾何学的適合条件から予測された結合面と良い一致を示した。特に V1/16 ペアは $(100)_\gamma$ の鏡面对称性を持つことからバタフライ結合であることが分かった。V1/2 および V1/4 ペアは Type I 解の \hat{n}_I とほぼ垂直かつ Type II 解の \hat{n}_{II} と概ね一致し、V1/16 ペアは Type II 解とほぼ垂直かつ Type I 解と完全に一致した。このことから、V1/2, 4 ペアは Type II 解、V1/16 ペアは Type I 解の幾何学的不適合性が生じると考えられる。

(4). V1/2 および V1/4 ペアの幾何学的不適合性 θ_{II} はそれぞれ 0.3° と 3.7° と比較的小さい。一方で V1/16 ペアの幾何学的不適合性 θ_I は 5.3° と大きく、ラスマルテンサイト組織においてもバタフライ結合は幾何学的に不利な形態であると考えられる。

(5). 一般的なラスマルテンサイト組織に発生する V1/2, 4, 16 ペアの幾何学的不適合性について、2 章で導出された解析解を用いた議論から、V1/2 ペアの幾何学的不適合性が常におよそ 0° であること、V1/4 ペアの幾何学的不適合性がレンズ・薄板状マルテンサイトよりも小さくなること、およびバタフライ結合の幾何学的不適合性が 5° 以上であることが結論付けられた。

第5章 鉄合金 α' マルテンサイトの結合則全般に共通する普遍的な性質に関する考察

考察

5-1. 緒言

本章の目的は、幾何学的適合条件の観点から鉄合金 α' マルテンサイトの結合則について検討し、鉄合金 α' マルテンサイトの結合則全般に共通する普遍的な性質を見出すことである。

鉄合金 α' マルテンサイトは合金の組成や生成温度によって組織形態が大きく変化し、ラスマルテンサイト、バタフライマルテンサイト、レンズマルテンサイト、薄板状マルテンサイトの4種の形態が存在する^[43, 48]。このうち最も高温で生成するラスマルテンサイトはほとんどの熱処理用鋼に現れることから実用上最も重要な組織であり^[49-52, 57]、マルテンサイト鋼の力学特性はラスマルテンサイトの自己調整組織に強く依存する^[54-60]。鉄鋼の機械的性質を向上させるためにはラスマルテンサイト組織のより高度な組織制御が必要であり、そのためにはラスマルテンサイト組織の形成機構を知る必要がある。マルテンサイト組織はバリエーション同士が互いに結合し合った集合体であり、それゆえバリエーション結合則はラスマルテンサイト組織の形成機構と密接に関連している。そのためラスマルテンサイトのバリエーション結合則を支配する因子の解明はマルテンサイト組織のより高度な組織制御に寄与することから実用上非常に重要である。

3章および4章の結果から、ラスマルテンサイト組織ではV1/2, 4, 16ペア、バタフライマルテンサイト組織ではV1/2, 16ペアが高頻度に形成されることが明らかになった。またレンズおよび薄板状マルテンサイト組織ではV1/6, 16, 17ペアが高頻度に形成される^[36, 45, 47, 69]。これらをまとめると、鉄合金 α' マルテンサイトの4形態全てにおいてV1/16ペアが高頻度に発生し、その他の頻出ペアは形態に依存して異なると考えられる。このように鉄合金 α' マルテンサイトの4形態のバリエーション結合則は互いに共通する特徴を持ちながら遷移する。したがって、鉄合金 α' マルテンサイトのバリエーション結合則全般に共通する普遍的な性質を見出すことはその学術的重要性とともに、ラスマルテンサイト組織の結合則の解明に寄与することから実用的観点からも重要である。鉄合金 α' マルテンサイトのバリエーション結合則全般に共通する普遍的な性質を見出すためには、各形態の結合則と結合則に影響を及ぼす因子の関係を明らかにし、統一的な観点から鉄合金 α' マルテンサイトの結合則を検討する必要がある。

バリエーション間の幾何学的適合条件は、母相/マルテンサイト間の不変面条件と同様に、バリエーション結合部でのひずみを大きく緩和するために幾何学的に優位な結合状態を記述する。この結合状態からの偏差が大きいほど、結合部のひずみエネルギーは大きくなることを考慮すると、バリエーション結合部に必然的に生じる幾何学的不適合性は結合則に影響を与えると考えられる。また幾何学的適合条件の観点では、各形態における晶癖面バリエーション同士の

結合を、各形態固有の変形勾配行列を持つ板状マルテンサイト同士の理想的な結合として統一的に扱うことが可能である。

以上を踏まえ、本節では、幾何学的適合条件の観点から鉄合金 α' マルテンサイトの結合則について検討することで鉄合金 α' マルテンサイトのバリエーション結合則全般に共通する普遍的な性質を見出すことを目的とする。

5-2. レンズおよび薄板状マルテンサイトのバリエーション結合則と幾何学的適合条件の関係に関する考察

レンズおよび薄板状マルテンサイトで高頻度に形成される V1/6, 16, 17 ペアはそれぞれ、V1/6 ペアは Type II 解の幾何学的不適合性 θ_{II} 、V1/16, 17 ペアは Type I 解の幾何学的不適合性 θ_I が結合部に生じる。2章の結果から、 θ_I および θ_{II} の解析解は以下で表される。

$$\begin{aligned} \theta_I &= \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2(1 - (\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2)}{|\mathbf{U}^{-T}\hat{\mathbf{e}}|^2(1 + g(\mathbf{d} \cdot \mathbf{p}))^2} \right) \\ \theta_{II} &= \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2(1 - (\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2)}{|\mathbf{U}\hat{\mathbf{e}}|^2} \right) \end{aligned} \quad (5-1)$$

ここで、 \mathbf{U} はバリエーションの変形勾配、 g は形状ひずみ、 \mathbf{d} は形状変形方向、 \mathbf{p} は晶癖面方位、 $\hat{\mathbf{e}}$ は座標変換行列 \mathbf{R} の回転軸である。V1/6, 16, 17 ペアではそれぞれ $[0\bar{1}1]_y$, $[100]_y$, $[011]_y$ が $\hat{\mathbf{e}}$ に対応する。

一般に、レンズおよび薄板状マルテンサイトの変形勾配行列は $(112)[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$ 双晶せん断を単一の格子不変変形と仮定する PTMC モデルによって求められる。この場合、晶癖面バリエーション V1 の形状変形方向 \mathbf{d} および晶癖面方位 \mathbf{p} は次の式で解析的に求めることができる。

$$\begin{aligned} \mathbf{d} &= \frac{1}{\rho_1} \begin{bmatrix} -\delta + \tau \\ -2\beta \\ \delta + \tau \end{bmatrix}, \quad \mathbf{p} = \frac{1}{\rho_2} \begin{bmatrix} -\delta + \tau \\ 2 \\ \delta + \tau \end{bmatrix} \\ \delta &= \sqrt{\frac{\alpha^2 + \beta^2 - 2}{1 - \alpha^2}}, \quad \tau = \sqrt{\frac{2\alpha^2\beta^2 - \alpha^2 - \beta^2}{1 - \alpha^2}} \end{aligned} \quad (5-2)$$

ここで ρ_1, ρ_2 は $|\mathbf{d}| = |\mathbf{p}| = 1$ を満たす規格化定数、 α, β は Bain ひずみ \mathbf{B} の固有値である。晶癖面バリエーション V1 において Bain ひずみ \mathbf{B} と α, β は次式の関係を持つ。

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{2}a/a_y & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}a/a_y & 0 \\ 0 & 0 & c/a_y \end{pmatrix} \quad (5-3)$$

ここで a_y はオーステナイトの格子定数、 a, c はマルテンサイトの格子定数である。式(5-2)と(5-3)をまとめると、形状変形方向 \mathbf{d} および晶癖面方位 \mathbf{p} は格子定数に依存することがわかる。レンズおよび薄板状マルテンサイトの形成が報告されている種々の合金の格子定数を使用し、形状変形方向 \mathbf{d} および晶癖面方位 \mathbf{p} を求めた。図 5-1 に解析結果を示す。形状変形方向は赤、晶癖面方位は青のプロットが対応する。図中では $[0\bar{1}1]_y$, $[011]_y$ の大円が黒の実線、そ

の他の $\langle 011 \rangle$ の大円が灰色の実線で描かれている。まず格子定数が変動しても形状変形方向および晶癖面方位は大きく変化しないことから、全てのペアの幾何学的不適合性は常に同程度の大きさをもつことがわかる。薄板状マルテンサイトの形状変形方向は $[011]_{\gamma}$ の大円近傍に位置しており、これは V1/17 ペアの θ_I が0に近くなることを意味している。また晶癖面方位は $[0\bar{1}1]_{\gamma}$ の大円近傍に位置しており、これは V1/6 ペアの θ_{II} が0に近くなることを意味している。一方でバタフライ結合の幾何学的不適合性は最も低い値で 4° 程度であった。以上の議論から、レンズおよび薄板状マルテンサイトにおいて V1/6, 17 ペアの幾何学的不適合性が常におよそ 0° であり、またバタフライ結合の幾何学的不適合性が 4° 以上であると結論付けられる。

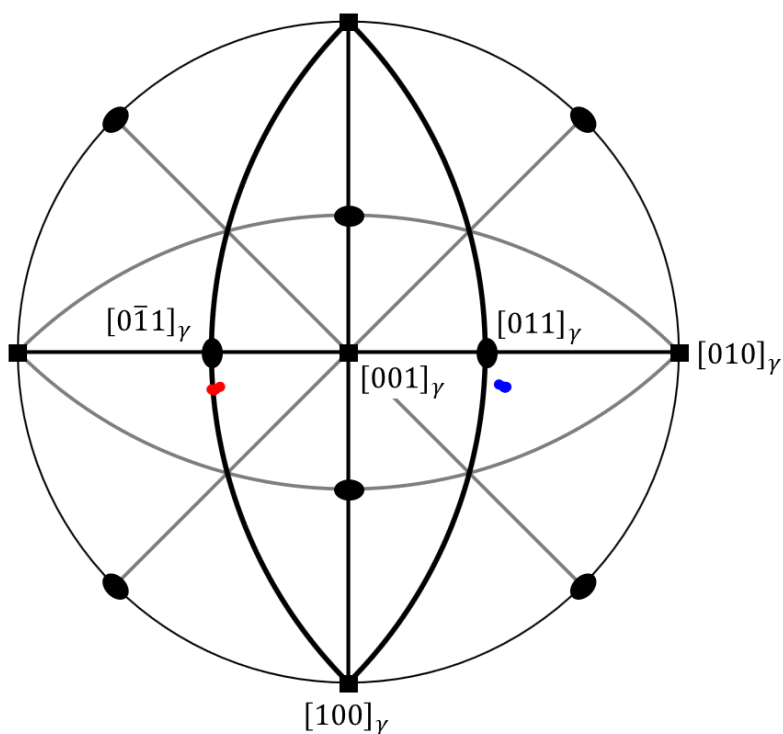


図 5-1 薄板状マルテンサイトの形成が報告されている種々の合金系の格子定数を使用して求められた理論的な形状変形方向および晶癖面方向

5-3. 形態遷移に伴う結合則遷移に関する考察

3章および4章の結果から、ラスマルテンサイト組織ではV1/2, 4, 16ペア、バタフライマルテンサイト組織ではV1/2, 16ペアが高頻度に形成されることが明らかになった。またレンズおよび薄板状マルテンサイト組織ではV1/6, 16, 17ペアが高頻度に形成される^[36, 45, 47, 69]。図5-2に各形態におけるペアの発生頻度と不適合性 θ の関係を示す。これらをまとめると4形態全てにおいて共通に高頻度で発生するペアは、バタフライ結合であるV1/16ペアを除き、不適合性 θ が 4° より小さいペアであることが分かった。各形態固有の頻出ペアは、ラスマルテンサイトではV1/2, 4ペア、バタフライマルテンサイトではV1/2ペア、レンズおよび薄板状マルテンサイトではV1/6, 17ペアであることがわかる。したがって形態遷移に伴う結合則の遷移は、上述した各形態固有の頻出ペアの結合頻度が変化することで生じる。形態遷移に伴い結合則が遷移する理由について以下で考察する。

V1/2, 6, 17ペアは異なるBainグループに属する晶癖面バリエーション同士のペアである。異なるBainグループに属するバリエーションは異なるBainひずみを有するため変態ひずみの緩和に有利なペアである。それにもかかわらずV1/2ペアはレンズおよび薄板状マルテンサイトにおいてほとんど形成せず、またV1/6, 17ペアバタフライおよびラスマルテンサイトでもほとんど形成しない。これはV1/2, 6, 17ペアの発生が巨視的な平均ひずみではなく微視的な局所ひずみに起因することを示唆している。

レンズおよび薄板状マルテンサイトにおいてV1/2ペアの幾何学的不適合性は 5.0° と比較的大きい、一方バタフライおよびラスマルテンサイトでは高々 0.3° と一桁以上も小さくなる。このように形態遷移に伴いV1/2ペアの幾何学的不適合性が小さくなる理由は、形態遷移に伴う晶癖面方位の遷移に起因していると考えられる。3章および4章の結果から、バタフライおよびラスマルテンサイトにおいて観察された結合面はType I解とほぼ垂直かつType II解と概ね一致した。これはV1/2ペアがType II解の幾何学的不適合性 θ_{II} を持つことを示している。第2章で導出されたようにType II解の幾何学的不適合性 θ_{II} は以下で表される。

$\theta_{II} = \cos^{-1} \left(1 - \frac{2g^2(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2(1 - (\mathbf{d} \cdot \hat{\mathbf{e}})^2)}{ \mathbf{U}\hat{\mathbf{e}} ^2} \right)$	(5-1)
--	-------

ここで、 \mathbf{U} はバリエーションの変形勾配、 g は形状ひずみ、 \mathbf{d} は形状変形方向、 \mathbf{p} は晶癖面方位、 $\hat{\mathbf{e}}$ は座標変換行列 \mathbf{C} の回転軸である。式(5-1)から明らかなように、 \mathbf{d} と $\hat{\mathbf{e}}$ が平行、または \mathbf{p} と $\hat{\mathbf{e}}$ が垂直に近いほど θ_{II} は小さくなる。V1/2ペアにおいて $\hat{\mathbf{e}}$ は $[\bar{1}01]_\gamma$ に対応する。ここでV1の晶癖面方位が $(h1h)_\gamma$ で表される場合、明らかに \mathbf{p} と $\hat{\mathbf{e}}$ は垂直の関係を満たし、それゆえV1/2ペアの幾何学的不適合性 θ_{II} が0となることを意味している。レンズおよび薄板状マルテンサイトのV1晶癖面は $(295)_\gamma$ または $(3\ 15\ 10)_\gamma$ 近傍の方位を示すことが知られている^[36, 45, 47, 69]。一方、3章および4章の結果からバタフライおよびラスマルテンサイトのV1晶癖面はそれぞれ $(252)_\gamma$ および $(575)_\gamma$ 近傍の方位を示すことが明らかになった。すなわちレンズまたは薄板状マルテンサイトからバタフライまたはラスマルテンサイトへ形態が遷移するにつ

れて、晶癖面方位も $(295)_\gamma$ または $(3\ 15\ 10)_\gamma$ 方位から $(252)_\gamma$ または $(575)_\gamma$ 方位へ遷移する。バタフライおよびラスマルテンサイトのV1の晶癖面方位は $(hll)_\gamma$ で表され、それゆえバタフライおよびラスマルテンサイトにおけるV1/2ペアの幾何学的不適合性はレンズおよび薄板状マルテンサイトよりも小さくなる。これは、レンズ・薄板状マルテンサイトよりもバタフライ・ラスマルテンサイトにおいてV1/2ペアが高頻度に発生した理由を合理化すると考えられる。

V1/4ペアにおいてもV1/2ペアと同様に考察することができる。4章の結果から、ラスマルテンサイトにおいて観察されたV1/4ペアの結合面はType I解とほぼ垂直かつType II解と概ね一致した。これはV1/4ペアがType II解の幾何学的不適合性 θ_{II} を持つことを示している。V1/4ペアにおいて $\hat{\mathbf{e}}$ は $[\bar{1}10]_\gamma$ に対応する。ここでV1の晶癖面方位が $(hll)_\gamma$ で表される場合、明らかに \mathbf{p} と $\hat{\mathbf{e}}$ は垂直の関係を満たし、それゆえV1/4ペアの幾何学的不適合性 θ_{II} が0となることを意味している。バタフライおよびラスマルテンサイトの $(252)_\gamma$ または $(575)_\gamma$ 方位はレンズおよび薄板状マルテンサイトの $(295)_\gamma$ または $(3\ 15\ 10)_\gamma$ 方位よりも $(hll)_\gamma$ に近い方位である。これはレンズおよび薄板状マルテンサイトよりもバタフライおよびラスマルテンサイトの方がV1/4ペアの幾何学的不適合性が小さくなることを示している。それゆえレンズ・薄板状マルテンサイトよりもバタフライおよびラスマルテンサイトでV1/4ペアが高頻度に発生したと考えられる。

V1/6ペアにおいても同様に考察する。篠原らの結果からV1/6ペアはType II解の幾何学的不適合性 θ_{II} を持つ。V1/6ペアでは $[0\bar{1}1]_\gamma$ が $\hat{\mathbf{e}}$ に対応する。レンズ・薄板状マルテンサイトの晶癖面方位は $[0\bar{1}1]_\gamma$ の大円近傍に位置しており、これはV1/6ペアの θ_{II} が0に近くなることを意味するのであった。一方、バタフライおよびラスマルテンサイトの $(252)_\gamma$ または $(575)_\gamma$ 方位はレンズおよび薄板状マルテンサイトよりも $[0\bar{1}1]_\gamma$ の大円から遠く位置することとなる。これはバタフライおよびラスマルテンサイトよりもレンズおよび薄板状マルテンサイトにおいてV1/6ペアの幾何学的不適合性が小さくなることを示している。それゆえバタフライおよびラスマルテンサイトよりもレンズ・薄板状マルテンサイトでV1/6ペアが高頻度に発生したと考えられる。

以上をまとめると、格子不変変形の変化に伴い不変面である晶癖面が遷移し、幾何学的不適合性 θ の減少したために、V1/2, 4, 6ペアの結合頻度が増加したと考えられる。

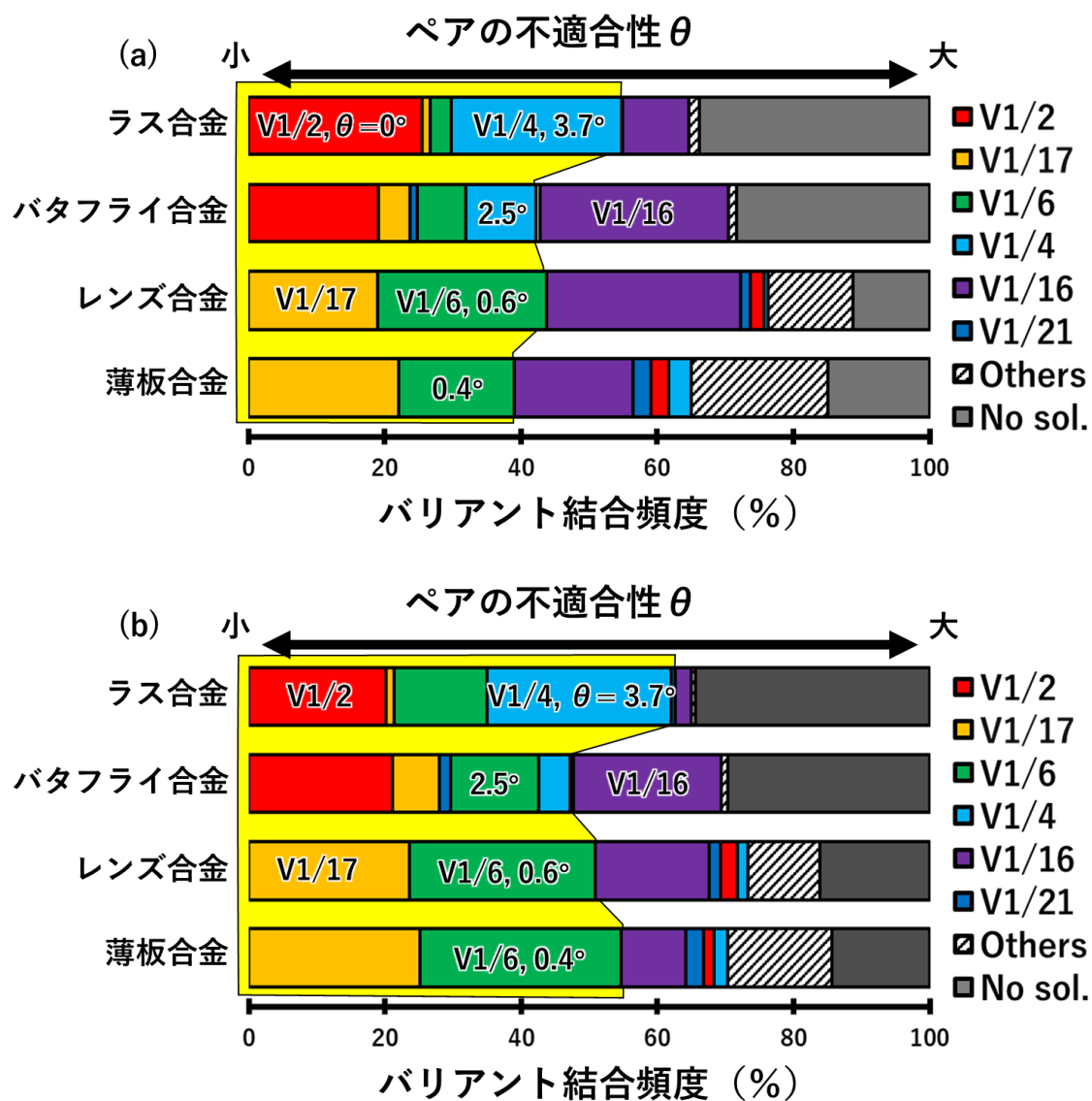


図 5-2 各形態におけるペアの発生頻度と不適合性 θ の関係, (a)変態初期と(b)変態後期

5-4. 鉄合金 α' マルテンサイトの 4 形態全てにおいて変態初期に高頻度に発生する V1/16 ペアに関する考察

3 章および 4 章の結果から、バタフライマルテンサイトおよびラスマルテンサイト組織において高頻度に形成される V1/16 ペアは $(100)_\gamma$ 面を結合面とするバタフライ結合であり、どちらの形態においてもその幾何学不適合性は比較的大きいことを明らかにした。また前節ではレンズおよび薄板状マルテンサイトにおいても同様の傾向を示すことが示された。

V1/16 ペアは同一 Bain グループに属する晶癖面バリエーション同士のペアである。同一 Bain グループに属するバリエーションは同じ Bain ひずみを有するため変態ひずみの緩和に不利なペアである。さらに最も V1/16 ペアが高頻度で発生するバタフライマルテンサイト組織においてバリエーションの形状ひずみ方向は互いに $[01\bar{1}]_\gamma$ に近く、それゆえ自己緩和による形成は生じないと指摘されている^[44]。レンズおよび薄板状マルテンサイト組織における V1/16 ペアにおいても同様の傾向を示している^[36]。したがって、バタフライ結合は自己緩和の観点から見て形成に有利なペアではない。これはバタフライ結合の発生が巨視的な平均ひずみではなく微視的な局所ひずみに起因することを示唆している。

バリエーション結合部に必然的に生じる幾何学的不適合性は微視的な局所ひずみに影響を与える。バタフライおよびラスマルテンサイトで高頻度に発生した V1/2 ペアの幾何学的不適合性 θ が高々 0.3° であるのに対してバタフライ結合の θ は 5.0° 以上の値であり一桁以上も大きい。したがってバタフライ結合の発生には他のペアより大きな駆動力が必要であることから、 M_s 点直下では発生が低頻度であることが予想される。しかしながら 3 章および 4 章の結果は明らかに、バタフライおよびラスマルテンサイト組織においてバタフライ結合はエネルギー的に不利な幾何学を持っているにも関わらず、過冷却度が低く小さな駆動力しか得られない温度域でも高頻度に発生していることを示している。

バタフライ結合に関して、レンズマルテンサイトおよび薄板状マルテンサイト組織においても興味深い実験結果が報告されている^[45, 47]。レンズマルテンサイトおよび薄板状マルテンサイトでは V1/6 および V1/17 ペアの θ が 0.55° および 0.01° であることに対してバタフライ結合の θ は常に 4.0° 以上であり一桁以上も大きい。したがってバタフライおよびラスマルテンサイトと同様に、バタフライ結合の発生にはより大きな駆動力が必要になることから M_s 点直下では発生が低頻度であることが予想される。ところが驚くべきことに、篠原らはレンズおよび薄板状マルテンサイトにおいて、77K まで冷却した組織に比べて M_s 直下である 231K まで冷やした組織の方が V1/16 の形成頻度が高いことを報告している^[45, 47]。したがって、レンズおよび薄板状マルテンサイトにおいてもバタフライ結合はエネルギー的に不利な幾何学を持っているにも関わらず、過冷却度が低く小さな駆動力しか得られない温度域でも高頻度に発生している。

以上をまとめると、全ての形態においてバタフライ結合の幾何学的不適合性は常に 4° 以上であるにもかかわらず、変態初期において後期よりも高頻度で発生していると結論付けられる。この事実はバタフライ結合の形成機構が他のペアとは異なる可能性を示している。

5-5. バタフライ結合の形成機構に関する考察

バタフライ結合の形成機構を考察するうえで、鉄合金 α' マルテンサイトのうちまず初めにレンズおよび薄板状マルテンサイトの共通する性質に着目する。前述したようにレンズマルテンサイトは薄板状マルテンサイトと同様のバリエーション隣接傾向を示す。レンズマルテンサイトが薄板状マルテンサイトと同様のバリエーション隣接傾向を示す理由として、レンズマルテンサイトのミドリブが本質的に薄板状マルテンサイトと同等であるためと考えられている。レンズマルテンサイトは複雑な内部微視組織を有しており、ミドリブ、双晶領域、非双晶領域から成っている。レンズマルテンサイトは生成初期段階にミドリブが生成し、その後瞬時に側面への成長が起こる。このとき、変態時の発熱によるマルテンサイト内部の局所的な温度上昇によって格子不変変形の様式が双晶変形からすべり変形に変化して、双晶領域および非双晶領域が形成されると考えられている。またレンズマルテンサイトは冷却時に核生成後、瞬時に最終の大きさに成長し、さらに冷却しても成長せず、新しいマルテンサイト晶が次々と生成することにより変態が進行していく。これは双晶領域および非双晶領域の形成後に新たなバリエーション結合が形成されないことを示唆しており、それゆえバリエーション結合はレンズマルテンサイトの生成初期段階に発生していると考えられている。以上より、レンズマルテンサイトでは、マルテンサイト晶の生成初期段階、すなわち薄板状マルテンサイトの段階でバリエーション結合が発生し、このためレンズマルテンサイトと薄板状マルテンサイトは同様のバリエーション隣接傾向を示すと考えられている。

バタフライマルテンサイト組織においても、マルテンサイト晶の生成の初期段階には $(112)_{\alpha'}$ 双晶で構成されるミドリブが発生し、追加の格子不変変形が生じることで側面への成長が起こると考えられている。これはレンズマルテンサイトと同様にバタフライマルテンサイト組織の結合則も薄板状マルテンサイトと同様の傾向を示す可能性を示唆するが、V1/6, 16, 17 ペアのうち生成の初期段階で発生するバリエーション結合がバタフライ結合である V1/16 に限定されることは3章の結果から明らかである。

バタフライ結合のみに限定される理由として追加の格子不変変形が $(112)_{\alpha'}$ 双晶の結合に及ぼす影響を考察する。レンズマルテンサイト組織では変態双晶の密度と厚さがミドリブ全体でほぼ均一であるのに対し、バタフライマルテンサイト組織のミドリブでは不規則かつ不均一な双晶が観察されている。これはバタフライマルテンサイト組織において、レンズマルテンサイトの生成機構よりも早い段階で双晶変形と異なる第二の格子不変変形が生じる可能性を示唆している。一般に $(112)_{\alpha'}$ 双晶は二つの異なる Bain 格子対応バリエーションで構成されている。それゆえマルテンサイト晶の生成の初期段階に異なる Bain グループに属する晶癖面バリエーションの $(112)_{\alpha'}$ 双晶同士が結合する場合、結合部において異なる Bain 変形が新たに生じる必要がある。ここで $(112)_{\alpha'}$ 双晶と異なる追加の格子不変変形が異なる Bain 変形よりも早く生じる場合、格子不変変形は新たな Bain 格子対応バリエーションの形成を妨げる可能性がある。

マルテンサイト晶の生成の初期段階に発生するペアが同一 Bain グループに属するバリエ

ントに限定される場合，レンズおよび薄板状マルテンサイトに最も幾何学的不適合性が小さいペアはバタフライ結合となる．バタフライマルテンサイト組織では最も幾何学的不適合性が小さいペアは V1/21 であるが，晶癖面バリエーションの全変形勾配行列ではなく $(112)_{\alpha'}$ 双晶同士の結合と捉えると，その幾何学的不適合性はレンズおよび薄板状マルテンサイトと同じ傾向を示すと考えられる．

5-6. 結論

鉄合金 α' マルテンサイトのバリエーション結合則全般に共通する普遍的な性質を見出すために，幾何学的適合条件の観点から鉄合金 α' マルテンサイトの結合則について検討し，以下の結論が得られた．

(1)．レンズおよび薄板状マルテンサイトにおいて V1/6, 17 ペアの幾何学的不適合性が常におよそ 0° であり，またバタフライ結合の幾何学的不適合性が 4° 以上であると結論付けられる．

(2)．鉄合金 α' マルテンサイトの 4 形態全てにおいて共通に高頻度で発生するペアは V1/16 ペアと，V1/16 ペアを除いて幾何学的不適合性 θ が 4° より小さいペアである．

(3)．形態変化に伴い結合則が変化する理由として，格子不変変形の変化に伴い不変面である晶癖面が遷移し，幾何学的不適合性 θ の減少したために，V1/2, 4, 6 ペアの結合頻度が増加したと考えられる．

(4)．鉄合金 α' マルテンサイトの 4 形態全てにおいてバタフライ結合は常に 4° 以上であるにもかかわらず，変態初期において後期よりも高い頻度で形成する．この事実はバタフライ結合の形成機構が他のペアとは異なる可能性を示唆している．

第6章 結論

本論文では、晶癖面バリエーション間の幾何学的不適合性を包括的に評価できる解析解を導出し、解析解を用いてラスマルテンサイト組織およびバタフライマルテンサイト組織の結合頻度および幾何学的不適合性の関係を明らかにし、幾何学的適合条件の観点から鉄合金 α' マルテンサイトのバリエーション結合則に共通する普遍的な性質を抽出した。各章での結果を以下に示す。

第1章では、本研究の目的とその背景について述べた。

第2章では、鉄合金 α' マルテンサイトの幾何学的不適合性 θ について包括的な理解を得るために、マルテンサイトプレートの晶癖面が不変面であるとしてバリエーションの変形勾配を $\mathbf{U} = \mathbf{I} + \mathbf{g}(\mathbf{d} \otimes \mathbf{p})$ の形式で表し、晶癖面バリエーション間の幾何学的適合条件における剛体回転 \mathbf{Q} の解析解を導出した。

第3章では、バタフライマルテンサイト組織の形成が多く報告されている Fe-18Ni-0.7Cr-0.5C 合金を用いて、変態初期から変態後期にかけてバタフライマルテンサイト組織の結合頻度および結合状態を解析し、バタフライマルテンサイト組織の結合則と幾何学的適合条件の関係を明らかにした。また一般的なバタフライマルテンサイト組織に発生する V1/2, 16 ペアの幾何学的不適合性について、2章で導出された解析解を用いた議論から、V1/2 ペアの幾何学的不適合性が常におよそ 0° であること、およびバタフライ結合である V1/16 ペアの幾何学的不適合性が常に 6° 以上であることが結論付けられた。

第4章では、室温以下でラスマルテンサイト組織を形成する Fe-22.8Ni-2.1Cr-0.18C 合金を用いて、変態初期から変態後期にかけてラスマルテンサイト組織の結合頻度および結合状態を解析し、ラスマルテンサイト組織の結合則と幾何学的適合条件の関係を明らかにした。また一般的なラスマルテンサイト組織に発生する V1/2, 4, 16 ペアの幾何学的不適合性について、2章で導出された解析解を用いた議論から、V1/2 ペアの幾何学的不適合性が常におよそ 0° であること、V1/4 ペアの幾何学的不適合性がレンズ・薄板状マルテンサイトよりも小さくなること、およびバタフライ結合の幾何学的不適合性が 5° 以上であることが結論付けられた。

第5章では、第2章から第4章の結果を踏まえて、幾何学的適合条件の観点から鉄合金 α' マルテンサイトのバリエーション結合則を検討し、鉄合金 α' マルテンサイトのバリエーション結合則全般に共通する普遍的な性質を明らかにした。その結果、鉄合金 α' マルテンサイトの4形態全てにおいて共通に高頻度で発生するペアは V1/16 ペアと、V1/16 ペアを除いて幾何学的不適合性 θ が 4° より小さいペアであること、形態変化に伴い結合則が変化する理由として、格子不変変形の変化に伴い不変面である晶癖面が遷移し、幾何学的不適合性 θ の減少したために、V1/2, 4, 6 ペアの結合頻度が増加すること、4形態全てにおいてバタフライ結合は常に 4° 以上であるにもかかわらず、変態初期において後期よりも高い頻度で形成することを明らかにした。

以上を総括するならば、本研究により、晶癖面バリエーション間の幾何学的不適合性を包括的に評価できる解析解を導出し、幾何学的適合条件の観点から鉄合金 α' マルテンサイトのバリエーション結合則に共通する普遍的な性質を明らかにした。これらの成果は鉄合金 α' マルテンサイトのバリエーション結合則解明に大きく寄与するとともに、鉄鋼材料において重要な基組織であるラスマルテンサイト組織の形成機構解明において大きな役割を果たすと考えられる。

参考文献

- [1] 柳岡法篤, 鋼板の進化が止まらない: 期待に応える, その重みと喜び, 日本製鉄技報 (419) (2022) 2-14.
- [2] 牧正志, 鉄鋼の組織制御: その原理と方法, 内田老鶴圃, 2015.
- [3] 辻井正人, 菅野良一, 鋼構造と鋼材開発への取組みと今後の展望, 新日鉄住金技報/新日鉄住金株式会社技術開発本部, 技術開発企画部 編 (403) (2015) 3-12, 図巻頭 2.
- [4] 藤田展弘, 楠見和久, 松村賢一郎, 野中俊樹, 友清寿雅, 自動車用超高強度鋼板の開発状況と今後の動向, 新日鉄技報/新日本製鐵株式会社技術開発本部, 技術開発企画部 編 (393) (2012) 99-103.
- [5] 上西朗弘, NSafe®-AutoConcept における自動車用高強度鋼板の開発, 日本製鉄技報 (412) (2019) 8-13.
- [6] 曾根英彰, 加藤雄一郎, 熊倉誠治, 製鋼技術の進展と今後の展望, 日本製鉄技報 (414) (2019) 3-14.
- [7] 中田匡浩, ホットスタンプ技術開発動向, ぶらすとす 3(27) (2020) 141-145.
- [8] 匹田和夫, 革新材料開発への道しるべ-薄板鋼板 (ホットスタンプ), 溶接学会誌 84(2) (2015) 133-138.
- [9] 牧正志, 古原忠, 辻伸泰, 森戸茂一, 宮本吾郎, 柴田曉伸, 鋼の加工熱処理の変遷と今後の動向, 鉄と鋼 100(9) (2014) 1062-1075.
- [10] J.W. Christian, G.B. Olson, M. Cohen, Classification of Displacive Transformations : What is a Martensitic Transformation ?, J. Phys. IV 05 (1995) C8-3 - C8-10.
- [11] 匹田和夫, 西畑敏伸, 菊地祐久, 鈴木貴之, 中山伸之, TS1800MPa 級ホットスタンプ用鋼板の開発, まてりあ 52(2) (2013) 68-70.
- [12] S. Morito, I. Kishida, T. Maki, Microstructure of ausformed lath martensite in 18% Ni maraging steel, Journal de Physique IV (Proceedings), EDP sciences, 2003, pp. 453-456.
- [13] T. Maeno, K.-i. Mori, H. Homma, A. Talebi-Anaraki, R. Ikeda, Corner strengthening by local thickening and ausforming using planar compression in hot stamping of ultra-high strength steel parts, Metals 11(12) (2021) 1977.
- [14] T. MAENO, Y. IKEDA, A. HANADA, K.-i. MORI, Hot local compression and die quench ausforming of quenchable steel sheet, Materials Research Proceedings 44 (2024).
- [15] G. Miyamoto, N. Iwata, N. Takayama, T. Furuhashi, Quantitative analysis of variant selection in ausformed lath martensite, Acta Mater. 60(3) (2012) 1139-1148.
- [16] T. Chiba, G. Miyamoto, T. Furuhashi, Comparison of variant selection between lenticular and lath martensite transformed from deformed austenite, ISIJ Int. 53(5) (2013) 915-919.
- [17] 井上博史, 集合組織の三次元方位解析, 軽金属 42(6) (1992) 358-367.
- [18] 伊川慎吾, 浅野峰生, 黒田充紀, 吉田健吾, アルミニウム合金板の曲げ加工性に及ぼす板

- 厚方向の集合組織分布の影響, 軽金属 61(2) (2011) 53-59.
- [19] 富田俊郎, 鋼の変態集合組織とその予測計算, まてりあ 53(6) (2014) 253-259.
- [20] M. Cohen, G. Olson, P. Clapp, On the classification of displacive phase transformations, Proceedings of the international conference on martensitic transformations, 1979.
- [21] K. Otsuka, M. Takahashi, K. Shimizu, Single interface martensitic transformation in Cu-Al-Ni alloy, Metallurgical Transactions 4 (1973) 2003-2006.
- [22] M. Wechsler, On the theory of martensitic transformations. The generalized lattice invariant shear and the degeneracy of solutions for the cubic to tetragonal transformation, Acta Metall. 7(12) (1959) 793-802.
- [23] M.S. Wechsler, On the theory of the formation of martensite, Trans Aime 197 (1953) 1503-1515.
- [24] J. Bowles, J. Mackenzie, The crystallography of martensite transformations I, Acta Metall. 2(1) (1954) 129-137.
- [25] J. Bowles, J.K. Mackenzie, The crystallography of martensite transformations III. Face-centred cubic to body-centred tetragonal transformations, Acta Metall. 2(2) (1954) 224-234.
- [26] J. Mackenzie, J. Bowles, The crystallography of martensite transformations II, Acta Metall. 2(1) (1954) 138-147.
- [27] D.S. Lieberman, M. Wechsler, T. Read, Cubic to orthorhombic diffusionless phase change—experimental and theoretical studies of AuCd, J. Appl. Phys. 26(4) (1955) 473-484.
- [28] J. Mackenzie, J. Bowles, The crystallography of martensite transformations—IV body-centred cubic to orthorhombic transformations, Acta Metall. 5(3) (1957) 137-149.
- [29] E. Efsic, C. Wayman, Crystallography of the fcc to bcc martensitic transformation in an iron-platinum alloy, AIME MET SOC TRANS 239(6) (1967) 873-882.
- [30] N.D.H. Ross, A.G. Crocker, A generalized theory of martensite crystallography and its application to transformations in steels, Acta Metall. 18(4) (1970) 405-418.
- [31] B.P.J. Sandvik, C.M. Wayman, Characteristics of lath martensite: Part III. Some theoretical considerations, Metall. Trans. A 14(4) (1983) 835-844.
- [32] P.M. Kelly, Crystallography of lath martensite in steels, Mater. Trans., JIM 33(3) (1992) 235-242.
- [33] 大塚和弘, 合金のマルテンサイト変態と形状記憶効果, 内田老鶴圃, 2012.
- [34] E. Machlin, M. Cohen, Habit phenomenon in the martensitic transformation, JOM 3 (1951) 1019-1029.
- [35] K. Otsuka, K.i. Shimizu, Morphology and crystallography of thermoelastic Cu-Al-Ni martensite analyzed by the phenomenological theory, Transactions of the Japan Institute of Metals 15(2) (1974) 103-108.
- [36] H. Okamoto, M. Oka, I. Tamura, Couplings of Thin-plate Martensites in an Fe-Ni-C Alloy,

- Transactions of the Japan Institute of Metals 19(12) (1978) 674-684.
- [37] J.M. Ball, D. Schryvers, The analysis of macrotwins in NiAl martensite, *J. Phys. IV* 112 (2003) 159-162.
- [38] T. Inamura, H. Hosoda, H. Kanetaka, H.Y. Kim, S. Miyazaki, Self-Accommodation Morphology in Ti-Nb-Al Shape Memory Alloy, *Mater. Sci. Forum* 654-656 (2010) 2154-2157.
- [39] M. Nishida, E. Okunishi, T. Nishiura, H. Kawano, T. Inamura, S. Ii, T. Hara, Self-accommodation of B19' martensite in Ti-Ni shape memory alloys – Part II. Characteristic interface structures between habit plane variants, *Philosophical Magazine* 92(17) (2012) 2234-2246.
- [40] A. Stormvinter, G. Miyamoto, T. Furuhashi, P. Hedström, A. Borgenstam, Effect of carbon content on variant pairing of martensite in Fe-C alloys, *Acta Mater.* 60(20) (2012) 7265-7274.
- [41] T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, Incompatibility and preferred morphology in the self-accommodation microstructure of β -titanium shape memory alloy, *Philosophical Magazine* 93(6) (2013) 618-634.
- [42] Y. Soejima, S. Motomura, M. Mitsuhashi, T. Inamura, M. Nishida, In situ scanning electron microscopy study of the thermoelastic martensitic transformation in Ti-Ni shape memory alloy, *Acta Mater.* 103 (2016) 352-360.
- [43] M. Umemoto, E. Yoshitake, I. Tamura, The morphology of martensite in Fe-C, Fe-Ni-C and Fe-Cr-C alloys, *Journal of Materials Science* 18(10) (1983) 2893-2904.
- [44] M. Umemoto, T. Hyodo, T. Maeda, I. Tamura, Electron microscopy studies of butterfly martensite, *Acta Metall.* 32(8) (1984) 1191-1203.
- [45] Y. Shinohara, S. Akabane, T. Inamura, Analysis of variant-pairing tendencies in lenticular martensite microstructures based on rank-1 connection, *Scientific Reports* 11(1) (2021) 14957.
- [46] T. Kohne, T. Maimaitiyili, A. Winkelmann, E. Maawad, P. Hedström, A. Borgenstam, Early Martensitic Transformation in a 0.74C-1.15Mn-1.08Cr High Carbon Steel, *Metallurgical and Materials Transactions A* 53(8) (2022) 3034-3043.
- [47] Y. Shinohara, M. Hishida, Y. Tanaka, T. Inamura, Analysis of thin-plate martensite microstructure in steel focusing on incompatibility and its visualization, *Acta Mater.* 259 (2023) 119275.
- [48] T. Maki, Morphology and substructure of martensite in steels, *Phase transformations in steels* (2012) 34-58.
- [49] S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhashi, T. Maki, The morphology and crystallography of lath martensite in Fe-C alloys, *Acta Mater.* 51(6) (2003) 1789-1799.
- [50] S. Morito, X. Huang, T. Furuhashi, T. Maki, N. Hansen, The morphology and crystallography of lath martensite in alloy steels, *Acta Mater.* 54(19) (2006) 5323-5331.
- [51] H. Shirazi, G. Miyamoto, S. Hossein Nedjad, T. Chiba, M. Nili Ahmadabadi, T. Furuhashi,

Microstructure evolution during austenite reversion in Fe-Ni martensitic alloys, *Acta Mater.* 144 (2018) 269-280.

[52] T. Hayashi, S. Morito, T. Ohba, Local distribution of orientation relationship and microstructure evolution of lath martensite in an ultra-low-carbon steel, *Scripta Mater.* 180 (2020) 1-5.

[53] A. Shibata, G. Miyamoto, S. Morito, A. Nakamura, T. Moronaga, H. Kitano, I. Gutierrez-Urrutia, T. Hara, K. Tsuzaki, Substructure and crystallography of lath martensite in as-quenched interstitial-free steel and low-carbon steel, *Acta Mater.* 246 (2023).

[54] S. MATSUDA, T. INOUE, H. MIMURA, Y. OKAMURA, Toughness and effective grain size in heat-treated low-alloy high strength steels, *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* 12(5) (1972) 325-333.

[55] S. Morito, H. Yoshida, T. Maki, X. Huang, Effect of block size on the strength of lath martensite in low carbon steels, *Materials Science and Engineering: A* 438 (2006) 237-240.

[56] C. Wang, M. Wang, J. Shi, W. Hui, H. Dong, Effect of microstructural refinement on the toughness of low carbon martensitic steel, *Scripta Mater.* 58(6) (2008) 492-495.

[57] A. Shibata, T. Nagoshi, M. Sone, S. Morito, Y. Higo, Evaluation of the block boundary and sub-block boundary strengths of ferrous lath martensite using a micro-bending test, *Materials Science and Engineering: A* 527(29-30) (2010) 7538-7544.

[58] A. Shibata, T. Nagoshi, M. Sone, Y. Higo, Micromechanical characterization of deformation behavior in ferrous lath martensite, *J. Alloys Compd.* 577 (2013) S555-S558.

[59] C. Du, J. Hoefnagels, R. Vaes, M. Geers, Block and sub-block boundary strengthening in lath martensite, *Scripta Mater.* 116 (2016) 117-121.

[60] K. Kwak, T. Mayama, Y. Mine, K. Takashima, Anisotropy of strength and plasticity in lath martensite steel, *Materials Science and Engineering: A* 674 (2016) 104-116.

[61] J. Marder, The morphology of iron-nickel massive martensite, *Trans. ASM* 62 (1969) 1-10.

[62] T. Maki, Microstructure and mechanical behaviour of ferrous martensite, *Mater. Sci. Forum*, Trans Tech Publ, 1990, pp. 157-168.

[63] Z. Nishiyama, *Martensitic transformation*, Elsevier 2012.

[64] K. Wakasa, C. Wayman, Crystallography and morphology of ferrous lath martensite, *Metallography* 14(1) (1981) 49-60.

[65] B. Sandvik, C. Wayman, Characteristics of lath martensite: Part I. Crystallographic and substructural features, *Metall. Trans. A* 14(4) (1983) 809-822.

[66] P. Kelly, A. Jostsons, R. Blake, The orientation relationship between lath martensite and austenite in low carbon, low alloy steels, *Acta metallurgica et materialia* 38(6) (1990) 1075-1081.

[67] T. Furuhashi, T. Maki, Variant selection in heterogeneous nucleation on defects in diffusional phase transformation and precipitation, *Materials Science and Engineering: A* 312(1-2) (2001)

145-154.

[68] N. Takayama, G. Miyamoto, T. Furuhashi, Effects of transformation temperature on variant pairing of bainitic ferrite in low carbon steel, *Acta Mater.* 60(5) (2012) 2387-2396.

[69] G. Miyamoto, T. Kaneshita, T. Chiba, T. Furuhashi, Crystallographic restriction in martensite and bainite transformations in steels, *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Metals* 79(7) (2015) 339-347.

[70] B. Wu, Z. Wang, Y. Yu, X. Wang, C. Shang, R. Misra, Thermodynamic basis of twin-related variant pair in high strength low alloy steel, *Scripta Mater.* 170 (2019) 43-47.

[71] M. Li, S. Wang, T. Jia, X. Zhao, Variant Pairing of Lath Bainite and Martensite in an Ultra-High-Strength Steel, *Metals* 12(11) (2022) 1896.

[72] T. Maki, S. Shimooka, S. Fujiwara, I. Tamura, Formation temperature and growth behavior of thin plate martensite in Fe–Ni–C alloys, *Transactions of the Japan Institute of Metals* 16(1) (1975) 35-41.

[73] T. Maki, K. Kobayashi, M. Minato, I. Tamura, Thermoelastic martensite in an ausaged Fe–Ni–Ti–Co alloy, *Scr. Metall.:(United States)* 18(10) (1984).

[74] S. Kajiwara, T. Kikuchi, Reversible movement of the austenite-martensite interface and dislocation structures in reverse-transformed austenite in Fe–Ni–C alloys, *Philos. Mag. A* 48(4) (1983) 509-526.

[75] A. Shibata, T. Murakami, S. Morito, T. Furuhashi, T. Maki, The origin of midrib in lenticular martensite, *Materials transactions* 49(6) (2008) 1242-1248.

[76] T. Chiba, G. Miyamoto, T. Furuhashi, Variant selection of lenticular martensite by ausforming, *Scripta Mater.* 67(4) (2012) 324-327.

[77] A. Shibata, S. Morito, T. Furuhashi, T. Maki, Local orientation change inside lenticular martensite plate in Fe–33Ni alloy, *Scripta Mater.* 53(5) (2005) 597-602.

[78] A. Shibata, S. Morito, T. Furuhashi, T. Maki, Substructures of lenticular martensites with different martensite start temperatures in ferrous alloys, *Acta Mater.* 57(2) (2009) 483-492.

[79] M. Umemoto, I. Tamura, The morphology and substructure of butterfly martensite in ferrous alloys, *Le Journal de Physique Colloques* 43(C4) (1982) C4-523-C4-528.

[80] G. Hai, Butterfly martensite in industrial steels, *Metallography* 20(3) (1987) 263-275.

[81] H. Gong, N.J. Gu, The compound formation mechanism of butterfly martensite, *Metallography* 21(1) (1988) 1-10.

[82] Q. Chen, X. Wu, J. Ke, A growth manner of butterfly martensite, *Science in China Series E: Technological Sciences* 40 (1997) 631-636.

[83] A. Shibata, T. Furuhashi, T. Maki, Interphase boundary structure and accommodation mechanism of lenticular martensite in Fe–Ni alloys, *Acta Mater.* 58(9) (2010) 3477-3492.

[84] D. Dunne, J. Bowles, Measurement of the shape strain for the (225) and (259) martensitic

transformations, *Acta Metall.* 17(3) (1969) 201-212.

[85] S. Jana, C. Wayman, Crystallography of the $\{225\}$ F martensite transformation in an Fe–Mn–Cr–C alloy, *Metallurgical Transactions* 1 (1970) 2815-2823.

[86] L. Malet, S. Godet, Revisiting the Crystallography of $\{225\}$ γ Martensite: How EBSD Can Help to Solve Long-Standing Controversy, *Crystals* 14(3) (2024) 287.

[87] K. Wakasa, C. Wayman, The morphology and crystallography of Ferrous lath martensite. Studies of Fe-20% Ni-5% Mn—III. Surface relief, the shape strain and related features, *Acta Metall.* 29(6) (1981) 1013-1028.

[88] S. Zhang, S. Morito, Y.-i. Komizo, Variant selection of low carbon high alloy steel in an austenite grain during martensite transformation, *ISIJ Int.* 52(3) (2012) 510-515.

[89] S. Nambu, N. Shibata, M. Ojima, J. Inoue, T. Koseki, H.K.D.H. Bhadeshia, In situ observations and crystallographic analysis of martensitic transformation in steel, *Acta Mater.* 61(13) (2013) 4831-4839.

[90] G. Miyamoto, A. Shibata, T. Maki, T. Furuhashi, Precise measurement of strain accommodation in austenite matrix surrounding martensite in ferrous alloys by electron backscatter diffraction analysis, *Acta Mater.* 57(4) (2009) 1120-1131.

[91] 古原忠, マルテンサイト・ベイナイト組織の形成メカニズムに関する現状の理解, ふえらむ = Bulletin of the Iron and Steel Institute of Japan:(一社) 日本鉄鋼協会会報/日本鉄鋼協会 編 14(2) (2009) 97-102.

[92] J.M. Ball, R.D. James, FINE PHASE MIXTURES AS MINIMIZERS OF ENERGY, *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 100(1) (1987) 13-52.

[93] X. Chen, V. Srivastava, V. Dabade, R.D. James, Study of the cofactor conditions: Conditions of supercompatibility between phases, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 61(12) (2013) 2566-2587.

[94] C. Kinney, K. Pytlewski, A. Khachaturyan, J. Morris Jr, The microstructure of lath martensite in quenched 9Ni steel, *Acta Mater.* 69 (2014) 372-385.

[95] Y. Tsukada, Y. Kojima, T. Koyama, Y. Murata, Phase-field Simulation of Habit Plane Formation during Martensitic Transformation in Low-carbon Steels, *ISIJ Int.* 55(11) (2015) 2455-2462.

[96] Y. Murata, Formation mechanism of lath martensite in steels, *Materials Transactions* 59(2) (2018) 151-164.

[97] F.D. Porta, A. Heima, Y. Shinohara, H. Akamine, M. Nishida, T. Inamura, Triplet condition: A new condition of supercompatibility between martensitic phases, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 169 (2022) 105050.

[98] T. Saburi, C. Wayman, Crystallographic similarities in shape memory martensites, *Acta Metall.* 27(6) (1979) 979-995.

- [99] T. Saburi, C. Wayman, K. Takata, S. Nenno, The shape memory mechanism in 18R martensitic alloys, *Acta Metall.* 28(1) (1980) 15-32.
- [100] A.G. Khachaturyan, *Theory of structural transformations in solids*, Courier Corporation 2013.
- [101] J. Morris Jr, The Khachaturyan theory of elastic inclusions: Recollections and results, *Philosophical Magazine* 90(1-4) (2010) 3-35.
- [102] T. Inamura, J.I. Kim, H.Y. Kim, H. Hosoda, K. Wakashima, S. Miyazaki, Composition dependent crystallography of α'' -martensite in Ti-Nb-based β -titanium alloy, *Philosophical Magazine* 87(23) (2007) 3325-3350.
- [103] X. Balandraud, D. Delpueyo, M. Grédiac, G. Zanzotto, Almost compatible microstructures in shape memory alloys, *Acta Mater.* 58(14) (2010) 4559-4577.
- [104] T. Teramoto, M. Tahara, H. Hosoda, T. Inamura, Compatibility at Junction Planes between Habit Plane Variants with Internal Twin in Ti-Ni-Pd Shape Memory Alloy, *Materials Transactions* 57(3) (2016) 233-240.
- [105] A. Romanov, *Mechanics and physics of disclinations in solids*, *European Journal of Mechanics-A/Solids* 22(5) (2003) 727-741.
- [106] D. Lieberman, Martensitic transformations and determination of the inhomogeneous deformation, *Acta Metall.* 6(11) (1958) 680-693.
- [107] J. Breedis, C. Wayman, The martensitic transformation in Fe-31 wt.% Ni, *Trans. AIME* 24 (1962) 1128-1133.
- [108] J. Bowles, J. Mackenzie, The crystallography of the (225) F-transformation in steels, *Acta Metall.* 10(6) (1962) 625-636.
- [109] B. Sandvik, C. Wayman, Characteristics of lath martensite: Part II. The martensite-austenite interface, *Metall. Trans. A* 14 (1983) 823-834.
- [110] J.D. Eshelby, The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems, *Proceedings of the royal society of London. Series A. Mathematical and physical sciences* 241(1226) (1957) 376-396.
- [111] R. Hou, J.A. Guevara, J. Inoue, In-situ observation of variant pair formation in bainite of low carbon steel by digital holographic microscopy, *Acta Mater.* 277 (2024) 120212.
- [112] X. Gu, W. Zhang, Application of the O-line model to martensite crystallography, *Science China Technological Sciences* 55 (2012) 464-469.
- [113] F. Maresca, W. Curtin, The austenite/lath martensite interface in steels: Structure, athermal motion, and in-situ transformation strain revealed by simulation and theory, *Acta Mater.* 134 (2017) 302-323.
- [114] K. Koumatos, A. Muehlemann, A parameter-free double-shear theory for lath martensite, *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances* 75(6) (2019) 866-875.

- [115] A. Zisman, Predictive micromechanical model for plastic accommodation and crystallography of martensite embryo, *International Journal of Engineering Science* 150 (2020) 103245.
- [116] K. Bhattacharya, Self-accommodation in martensite, *Archive for rational mechanics and analysis* 120 (1992) 201-244.
- [117] J. Ericksen, On kinematic conditions of compatibility, *Journal of elasticity* 26 (1991) 65-74.
- [118] B. Ou, On a kinematic compatibility equation related to elastic stress-free joints and crystal twins, *Journal of elasticity* 45 (1996) 73-89.
- [119] T. Teramoto, K. Nagahira, K. Tanaka, Geometry and energy barrier of martensite in the initial stage martensitic transformation in B19' TiNi shape memory alloy, *Acta Mater.* 201 (2020) 94-101.
- [120] W.-Z. Zhang, G. Weatherly, Why do the solutions of the habit plane of lath martensite converge?—An application of decomposition of the transformation displacement field, *Scripta Mater.* 37(10) (1997) 1569-1574.
- [121] T. Moritani, N. Miyajima, T. Furuhashi, T. Maki, Comparison of interphase boundary structure between bainite and martensite in steel, *Scripta Mater.* 47(3) (2002) 193-199.

謝辞

本論文は、東京科学大学 物質理工学院 稲邑研究室に在籍し、主指導教員である東京科学大学 教授 稲邑朋也先生、副指導教員である東京科学大学 教授 中田伸生先生のご指導の下で行われた研究成果を学位論文としてまとめたものです。特に稲邑先生には、修士課程より迎え入れていただき、これまで長きにわたって暖かく丁寧なご指導を頂きました。研究の進め方はもとより、研究に対する姿勢や社会人としての心構え、また一個人の精神的な成長の面でも惜しみないご助言を賜りました。心より感謝申し上げます。また、中田先生には、学会や研究会の場において数多くのご助言を賜りました。深く感謝申し上げます。御両名の先生方に賜りました五年間のご指導を糧とし、これからも日々精進してまいります。

東京科学大学 教授 細田秀樹先生、東京科学大学 教授 曾根正人先生、東京科学大学 教授 尾中晋先生、東京科学大学 教授 中田伸生先生には、本論文の審査にあたり、貴重なご助言ご指導を賜りました。深く感謝申し上げます。

日本製鉄株式会社 諏訪嘉宏様、田中泰明様、川田裕之様には、本研究におきまして、試料を作製・提供して頂きましたことを深く感謝申し上げます。

東京工業大学 助教授（現 電気通信大学 准教授） 篠原百合先生、東京科学大学 助教授 松村隆太郎先生には、日々のディスカッションを通じて多くのご助言とお力添えを頂きました。心より感謝申し上げます。

名古屋大学 教授 小山敏幸先生、名古屋大学 准教授 塚田祐貴先生には、シミュレーション解析研究室の国内留学先として暖かく受け入れていただき、Phase-field 法を学ぶ貴重な機会を賜りました。心よりお礼申し上げます。

本研究は、JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2106 および物質・情報卓越教育院プログラムのリサーチ・アシスタント制度のご支援の下に行われました。ここに深く感謝いたします。

稲邑研究室秘書の湯澤敬子さん、川島未帆さんには事務手続きなど様々な面で助けていただき、大変お世話になりました。深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、稲邑研究室の卒業生、在校生の皆様からも多大なご支援を賜りました。同輩の篠崎翔さんと北尾崇郎さんとは、同じ鉄マルテンサイトの研究に取り組む中で互いに励ましあい、切磋琢磨できたことに深く感謝いたします。また博士課程の同志として、先輩の平間慧さんには実験面で、後輩の張雪禹さん、彦坂元さんには理論面で多くの助言とご助力を頂きました。心より感謝いたします。さらに、その他の稲邑研究室の卒業生、在校生の皆様にも、多くの力添えを頂きました。心より感謝いたします。

横浜国立大学の同輩である東京大学 李孝範さんには、良き友人として楽しい時間を共有すると共に、同じマルテンサイトの研究に励む同志として、博士課程進学の際に契機を与えていただきました。心より感謝いたします。

最後に、これまで惜しみなく支えてくれた両親、祖父母に深く感謝いたします。そして、

今日に至るまで絶えず励ましと応援を送り続けてくれた友人, 深山りのに, 心からの感謝をここに記します.

2025年2月21日
東京科学大学
物質理工学院
材料系・材料コース
稲邑研究室
高橋 希

研究業績

【投稿論文（査読有り）】

[1] **N. Takahashi**, S. Shinozaki, Y. Shinohara, Y. Tanaka, H. Kawata, T. Inamura, Geometry of butterfly martensite in Fe-18Ni-0.7 Cr-0.5 C alloy, *ISIJ Int.* 64(2) (2024) 202-211. (3章に対応)

【国際会議 proceedings（査読有り）】

[1] **N. Takahashi**, Y. Shinohara, H. Kawata, T. Inamura, Magnitude of incompatibility between habit plane variants related by 180° rotation, *Proceedings of International Symposia on Steel Science Proceedings of the 7th International Symposium on Steel Science (ISSS 2024)*, The Iron and Steel Institute of Japan, 2024, pp. 43-48. (2章に対応)

【国際会議発表】

[1] **N. Takahashi**, S. Shinohara, Y. Tanaka, H. Kawata, T. Inamura, Geometrical aspects of variant pairing in lath martensite of Fe-Ni-Cr-C alloy, *The 17th European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes – FEMS EUROMAT 2023*, 2023/11/7.

[2] **N. Takahashi**, S. Shinohara, H. Kawata, T. Inamura, Change in variant pairs with progression of transformation in lath martensite, *The 13th European Symposium on Martensitic Transformations – ESOMAT 2024*, 2024/8/27.

[3] **N. Takahashi**, S. Shinohara, H. Kawata, T. Inamura, Change in variant pairs with progression of transformation in lath martensite, *The 7th International Symposium on Steel Science 2024 – ISSS 2024*, 2024/11/12.

【国内会議発表】

[1] **高橋希**, 篠原百合, 田中泰明, 稲邑朋也, 鉄合金マルテンサイトのバリエーション結合則に及ぼす格子不変変形の影響, *日本金属学会 2021 年春季第 168 回講演大会*, 2021/3/16.

[2] **高橋希**, 篠原百合, 田中泰明, 諏訪嘉宏, 稲邑朋也, Fe-Ni-Cr-C 合金におけるラスマルテンサイトのバリエーション結合則, *日本金属学会 2021 年秋季第 169 回講演大会*, 2021/9/17.

[3] **高橋希**, 篠原百合, 川田裕之, 稲邑朋也, α' -マルテンサイトバリエーションが rank-1 接続可能な γ 粒界方位差, *日本鉄鋼協会第 185 回春季講演大会*, 2023/3/10.

[4] **高橋希**, 篠崎翔, 篠原百合, 川田裕之, 稲邑朋也, α' -マルテンサイトにおける $(100)_\gamma$ 面を結合面とするバタフライ型バリエーションペアの普遍性, *日本鉄鋼協会第 186 回講演大会*, 2023/9/20.

[5] **高橋希**, 篠原百合, 川田裕之, 稲邑朋也, ラスマルテンサイトにおける変態の進行に伴うバリエーション結合則の変化, *日本金属学会 2024 年春季第 174 回講演大会*, 2024/3/13.

[6] **高橋希**, 松村隆太郎, 篠原百合, 川田裕之, 稲邑朋也, 晶癖面バリエーションペアの rank-1 接続条件に対する包括的な理解, *日本鉄鋼協会第 188 回講演大会*, 2024/9/18.

【受賞】

[1] 日本金属学会 2021 年春期講演大会 第 36 回優秀ポスター賞, 2021 年 3 月