

銅合金におけるベイナイト変態の変態機構に関する研究

学位論文内容の要旨

合金の相変態はその結晶構造変化の際の原子の挙動から、拡散型変態と剪断変形型変態(マルテンサイト変態)に大きく分類することができる。拡散型変態は個々の原子のランダム移動によって結晶構造が変化する。一方、マルテンサイト変態は拡散を伴わず、多数の原子の連携的移動、つまり剪断変形によって結晶構造が変化する。本論文で研究対象としたベイナイト変態は形態および結晶学的には剪断変形型変態の特徴を示し、一方、溶質原子濃度の変化を伴うという点では拡散型変態の特徴を示す。したがって、ベイナイト変態は剪断変形型変態と拡散型変態の中間的なものとして位置づけられているが、中間的という言葉が示す通りその変態機構は複雑で、現在でもまだ十分明らかになっていない。特に、その結晶構造変化が剪断変形機構によるのか拡散機構によるのかで議論が分かれており、双方の立場から様々な研究が行われている。

本研究では、銅合金のベイナイト変態について、その変態機構解明を目的として種々の実験を行った。特に、変態進行過程を電気抵抗測定により追跡し、変態速度に及ぼす種々の要因を明らかにした。さらにこの変態の結晶学的特徴を電子顕微鏡の新しい方法を用いて詳細に調べることにより、変態機構に関する手がかりを得た。本論文はこれらの実験結果を解析し、それに基づいて変態機構を考察した結果をまとめたものであり、第1章から第6章で構成される。以下に各章を要約する。

第1章では本研究の背景を述べ、ベイナイト変態とこれに関連するマルテンサイト変態について解説した。

第2章では423~483Kの比較的低温域での加熱によりベイナイト変態を進行させ、その過程を電気抵抗測定により追跡した。特に無応力、および外部応力下での変態速度に注目した。この実験によりベイナイト変態は時効温度上昇により著しく変態速度が大きくなること、さらに、外部応力によって促進されることが明らかになった。後者はベイナイト変態が格子の剪断変形機構によって進行することを示す確かな証拠となるものである。また、ベイナイト変態速度の温度依存性から求めた活性化エネルギーは、母相中の溶質原子拡散の活性化エネルギーの値に近いものであった。この結果はベイナイト変態が拡散律速であることを示す。以上の結果から、ベイナイト変態は格子の剪断変形と拡散支配の析出という2つの特徴を合わせ持つものであると結論できる。

第3章では523~573Kの比較的高温域でのベイナイト変態とそれに続く平衡 α 相への変態の過程を電気抵抗測定により追跡した。前段と後段の変態過程は時定数が大きく異なるので、それぞれ独立に解析することができた。両変態はともに時効温度上昇により著しい速度増加が見られたが、活性化エネルギーの値は両者で大きく異なっていた。ベイナイト変態については第2章と同じであるが、後段の平衡 α 相への変態の活性化エネルギーはベイナイト変態のものより大きく、fcc構造での溶質原子拡散の活性化エネルギーとほぼ同じであった。これは、後段の変態がベイナイト相内の拡散に支配されていることを示す。

また、ここでは各変態の変態曲線を現象論的理論式で説明することを試みた。ベイナイト変態の変態曲線はJohnson-Mehl-Avramiの式とよい一致が得られた。一方、後段の平衡 α 相への変態、すなわち9R構造からfcc構造への変態曲線は指数型減衰曲線とよく一致した。さらに α 相変態の過程を電子顕微鏡観察により調べ、この過程がベイナイト晶内部の積層欠陥のランダムな消滅過程に対応することを明らかにした。

第4章では各変態過程の合金組成依存性を調べた。特に合金組成によるマルテンサイト変態開始温度 (M_s 点) の違いに注目し、この M_s 点の値による変態過程の違いを調べた。 M_s 点が高い試料ほどベイナイト変態速度は大きくなるが、ベイナイトから平衡 α 相への変態速度には顕著な差は見られなかった。また、時効前にマルテンサイト変態を繰り返すと変態潜伏時間が短縮されることを見出した。同時に行った光学顕微鏡観察の結果と合わせ、その原因はマルテンサイト変態によって母相内で増殖された転位がベイナイト核生成を促進するためであると推論した。

第5章では、変態初期のベイナイト晶の電子顕微鏡観察を行い、ベイナイト変態の結晶学的特徴を調べた。母相の反射を用いた観察では、ベイナイト板面に変態歪に起因する干渉縞が見られた。これはベイナイトにおいてもマルテンサイトと同様の剪断歪が存在すること、つまり、これが格子の剪断変形によって生成したことの証拠である。この干渉縞を用いてベイナイトの変態歪を測定し、その大きさ $S=0.17$ を得た。この値は同じ合金のマルテンサイトの変態歪の値とほとんど等しいものであった。なお、ベイナイト晶内部の基底面積層欠陥についても詳細な観察を行い、これがマルテンサイトの場合と同程度の密度で存在する等の結果を得た。

第6章では、全体の締めくくりとして、ベイナイト変態の変態機構についての考察を行うとともに総括を与えた。まず、第5章までの結果としてベイナイト変態が“拡散支配の格子剪断変形機構”によって進行すると結論できることを確認した上で、さらに原子的レベルでの変態機構を検討した。この結果、格子剪断変形は変態転位の動きによって進行すると考えるのが妥当であること、この転位の駆動力は拡散によってもたらされた濃度変化による自由エネルギー変化であること、転位の運動は濃度揺らぎによって濃度変化と結びついていることを結論した。このように、ベイナイト変態は格子剪断変形というマルテンサイトの要素と合金濃度変化という拡散変態的要素とが緊密に結び合った変態であると言える。最後の節において全体の結果を要約し、総括とした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 丸 川 健三郎
副 査 教 授 前 晋 爾
副 査 教 授 堤 耀 広
副 査 教 授 大 貫 惣 明

学 位 論 文 題 名

銅合金におけるベイナイト変態の変態機構に関する研究

金属や合金の相変態はその結晶構造変化の際の原子の挙動から、拡散型変態と剪断型変態（マルテンサイト型変態）とに分類することが出来る。拡散型変態では個々の原子のランダム移動によって結晶構造が変化するが、一方、剪断型変態では多数の原子の連携的移動、つまり剪断変形によって結晶構造が変化する。本論文で研究対象としたベイナイト変態は拡散型変態と剪断型変態との中間的なものとして位置づけられているが、中間的という言葉が示す通りその変態機構は複雑で、十分解明されてはいなかった。

本研究は銅合金のベイナイト変態についてその変態機構解明を目的として、種々の実験を行ったものである。特に、変態進行過程を電気抵抗測定により追跡して変態速度に及ぼす種々の要因を明らかにしており、さらに電子顕微鏡を用いた詳細な観察によりこの変態の結晶学的特徴を調べて変態機構に関する新しい手がかりを得ている。また、これらの実験結果の解析に基づいて変態機構を検討している。

本論文は6章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的を明らかにしている。

第2章では、比較的低温域での加熱によりベイナイト変態を進行させ、その過程を電気抵抗測定により追跡している。特に外部応力下での変態速度を調べ、この変態が外部応力により促進されることを明らかにしている。また、時効温度の上昇により変態速度が著しく大きくなることを示し、この温度依存性から求めた活性化エネルギーが母相の溶質拡散の活性化エネルギーに近い値であることを明らかにしている。これらの結果から、この変態が格子の剪断変形と拡散支配の変態という2つの特徴を合わせ持つものであることを結論している。

第3章では比較的高温域での加熱によりベイナイト変態とそれに続く平衡 α 相への変態過程を調べて比較している。ベイナイト変態は平衡 α 相への変態に比べて著しく速いこと、後者の変態の活性化エネルギーはベイナイト相での拡散の活性化エネルギーとほぼ等しく、ベイナイト相内部での積層欠陥の密度減少過程と良く対応していること、等の結果を得ている。

第4章では変態過程の合金組成依存性を調べている。特にマルテンサイト変態との関連

に注目し、マルテンサイト変態の起こり易い合金ほどベイナイト変態も起こり易いことを明らかにしている。また、前もってマルテンサイト変態を起こさせた試料についての実験により、低温で予備的に与えたマルテンサイト変態が高温でのベイナイト変態を促進させることを見いだしている。

第5章では変態初期のベイナイト晶について電子顕微鏡観察を行い、ベイナイト変態の結晶学的特徴を調べている。母相反射を用いた観察により変態歪に起因する特異な干渉縞を見いだしており、この干渉縞の解析からベイナイトが剪断歪を伴うこと、さらにその歪の大きさがマルテンサイトの場合とほぼ同じであることを示している。この結果は変態機構を考える上での重要な手がかりを与えている。

第6章では全体の締めくくりとして、ベイナイト変態の変態機構についての考察を行っている。まず5章までの結果に基づいてベイナイト変態が「拡散支配の格子剪断変形機構」によって進行するものであることを結論し、さら原子的レベルでの変態機構を検討している。この結果、格子剪断変形は変態転位の動きによること、この転位運動の駆動力は拡散によってもたらされる溶質濃度変化による自由エネルギー変化であること、転位の運動は濃度揺らぎによって濃度変化と結びついていること、などを結論している。最後に論文全体の総括を行っている。

以上のように、本論文はベイナイト変態に関して変態速度測定ほかの実験を系統的に行うことによって変態機構を調べたものであり、この変態についての数々の新しい知見を得ている。これらの知見は相変態研究に有益なものであり、応用物理学、金属物性学の進歩に寄与するところ大である。

よって、著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。