Fe-30Mn-5Si-1Al 合金における塑性変形様式の連続遷移

小山元道^{1,*} 澤口孝宏² 小川一行²
菊池武丕² 村上雅人¹

¹芝浦工業大学工学研究科材料工学専攻

²独立行政法人物質・材料研究機構

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 3 (2009), pp. 174-179

© 2009 The Japan Institute of Metals

Continuous Transition of Deformation Mode in Fe-30Mn-5Si-1Al Alloy

Motomichi Koyama^{1,*}, Takahiro Sawaguchi², Kazuyuki Ogawa²,
Takehiko Kikuchi² and Masato Murakami¹

¹Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Shibaura Institute of Technology, Tokyo 135-8548

²National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

Deformation modes at various stages of plastic deformation have been investigated at identical locations in an Fe-30Mn-5Si-1Al (mass%) alloy specimen, which exhibits a good shape memory effect associated with FCC(γ) $\rightarrow$ HCP(ϵ) martensitic transformation and relatively high ductility caused by deformation twinning. The surface relief caused by $\gamma\rightarrow\epsilon$ martensitic transformation, deformation twinning and slip band formation has been analyzed by measuring surface tilt angles corresponding to each deformation mode by atomic force microscopy. Although ϵ -martensitic transformation is the dominant deformation mode in the early deformation stage, a part of the ϵ -martensite plates changes to deformation twins with the increase of deformation volume. Slip deformation also occurs inside the same region under excessive strain. The continuous transition of these deformation modes also occurs in the other grains in the same order: ϵ martensite $\rightarrow$ deformation twins $\rightarrow$ slip bands.

(Received October 20, 2008; Accepted November 25, 2008)

Keywords: twinning induced plasticity, shape memory, stress induced martensitic transformation, twinning deformation, slip deformation, atomic force microscope

1. 緒 言

Fe-高Mn基合金の一部は形状記憶合金(SMA)¹⁻³⁾またはTWIP(Twinning Induced Plasticity)鋼^{4,5)}として知られている。前者は ϵ マルテンサイト変態(FCC $\rightarrow$ HCP)に起因して形状記憶効果を、後者は双晶変形によってTWIP効果を発現する。TWIP効果は材料に高い強度-延性バランスを与えることが最近注目されている。SMAの代表的組成であるFe-30Mn-6SiとTWIP鋼の代表的組成であるFe-30Mn-3Si-3Alには組成の類似性があり、後者は前者のSiを一部Alにて置換した組成となっている。

著者らのグループ⁶⁾は、最近、その中間組成を有するFe-30Mn-5Si-1Al合金が ϵ マルテンサイト/変形双晶共存型の合金であり、Fe-30Mn-6Si合金と比較して有意な形状回復特性と高い延性を呈することを見いだした。

FCC構造における3種の変形機構、すなわち、応力誘起 ϵ マルテンサイト変態、双晶変形およびすべり変形は、全て

{111}面上で生じ、表面トレースに起伏をともしう。特に ϵ マルテンサイトと双晶変形は、それぞれ、2層毎の{111}面上および各層の{111}面上で、特定のショックレー部分転位が移動することに起因するため、生じる表面傾斜角は固有の値をもつことになる。また、いずれもFCC系の合金では板状の生成物として現れる。この幾何学的関係から応力誘起 ϵ マルテンサイトや変形双晶の傾斜角理論値を計算し、実測した板状生成物の表面傾斜角と比較することにより生成物の同定を行うことが可能である^{7,8)}。著者らは、同様の手法を用いてFe-30Mn-5Si-1Al合金の変形組織中に変形双晶と ϵ マルテンサイトが共存することについて報告した⁹⁾。本報では、変形量にともしう段階的な表面傾斜角の変化を観察し、 ϵ マルテンサイト、変形双晶およびすべり変形を同定し、各変形段階における変形機構とその連続的遷移過程を調査した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 変形組織観察

供試材として高周波真空溶解により作製したFe-30Mn-

* 芝浦工業大学大学院生(Graduate Student, Shibaura Institute of Technology)

5Si-1Al を用いた．本報では合金組成を mass% で表記する．1000℃ で熱間鍛造・圧延した後，溶体化処理 (1000℃ で 3 時間保持後水冷) を施した．放電加工により，ゲージ部サイズ幅 4.0 mm × 厚さ 1.0 mm × 長さ 30.0 mm で両端につかみ部を設けた引張試験片を切り出し，AFM 観察用試料とした．AFM 観察に適した表面状態を得るため，片面を機械研磨後，さらに電解研磨を施した．変形速度 $\dot{\epsilon} = 1.7 \times 10^{-4} (\text{s}^{-1})$ で，引張応力 $\sigma = 200, 300, 400 \text{ MPa}$ までの段階的引張変形と，各段階除荷後の AFM 変形組織観察を行った．Fe-30Mn-5Si-1Al 合金の応力-ひずみ (S-S) 曲線を Fig. 1 に示す．この S-S 曲線から今回の観察段階である変形応力約 200 MPa, 300 MPa ならびに 400 MPa はそれぞれ降伏点直前，直後，および十分に塑性変形させた状態に対応していることが分かる．上記各応力で段階的引張変形後の残留ひずみ

Fig. 1 Stress-strain curve for Fe-30Mn-5Si-1Al alloy.

Fig. 2 Schematic illustration of the formation of a surface relief due to ϵ -martensitic transformation (In the case of deformation twins, the intermediate $\{111\}$ plane moves).

はそれぞれ 0.2%，2.1% および 7.4% であった．以下，変形段階は残留ひずみ値で表す．

2.2 表面解析方法

双晶変形および ϵ マルテンサイト変態はともに $\{111\}_\gamma$ $\langle 112 \rangle$ (以下 3 指数系のミラー指数および方向指数はすべて FCC のものとする．) ショックレー部分転位の規則的な発生によって表面起伏を伴い，その固有の表面傾斜角を計算することにより実際に観察される板状析出物の同定が可能であることが報告されている．表面結晶方位さえ既知であれば，Fig. 2 の幾何学的関係より，全部で 12 種類ある $\{111\}_\gamma$ $\langle 112 \rangle$ シアーに対応する変形双晶 (γ_T) および ϵ マルテンサイト (ϵ) の表面傾斜角は，それぞれ以下の式で計算される⁷⁾．

$$\tan \theta(T) = (\sin \gamma \sin^2 \beta) / (\sqrt{2} + \sin \gamma \cos \beta \sin \beta) \quad (1)$$

$$\tan \theta(\epsilon) = (\sin \gamma \sin^2 \beta) / (2\sqrt{2} + \sin \gamma \cos \beta \sin \beta) \quad (2)$$

β は試料表面と $\{111\}$ との面間角度， γ はバーガースベクトルと $\{111\}$ 表面トレースのなす角をそれぞれ表している．表面結晶方位の決定と $\{111\}$ トレースの同定，および各 $\{111\}$ 面の γ, β の値は，試料表面に現れた 4 種の $\{111\}$ のトレースがなす角度がわかれば，幾何学的関係より算出することができる¹⁰⁾．得られた値を用いて 12 種類の $\{111\}_\gamma$ $\langle 112 \rangle$ シアによって生成する ϵ マルテンサイトと変形双晶の表面傾斜角理論値を式 (1)，(2) によって求め，実測値と対比させることにより，変形生成物の同定を行った．従って，本研究では 4 種全ての $\{111\}$ トレースが観察された粒内を選んで AFM 観察を行った．

3. 結果および考察

3.1 変形様式の遷移

Fig. 3(a)～(c) は各変形応力に対応する 0.2，2.1，7.4% 引張の各状態における AFM 像である．引張方向は水平方向であり，観察箇所はすべて同一である．コントラストの差異は表面傾斜角の差に対応している．本実験では表面起伏の詳細な解析のため Fig. 3(a) 中央に現れている比較的太く白いコントラストの板状生成物 (以下リーフ X と呼称する) に注目した．ライトブラウンのコントラストは FCC 構造の母相を表している．トレース解析をする上で必要とされる表面

Fig. 3 Atomic force micrographs for Fe-30Mn-5Si-1Al alloy: images were taken after tensile deformation at (a) 0.2%, (b) 2.1%, and (c) 7.4%.

結晶方位を Fig. 3(b) で現れている 4 種の $\{111\}$ トレースから求めた結果, (001) 標準投影図上の経度 ξ , 緯度 η を用いて $\xi = 13.5^\circ$, $\eta = 7^\circ$, レリーフ X は $(\bar{1}11)$ と特定された. この表面結晶方位を用いて, 全 4 種類の $\{111\}$ 晶癖面に対する β, γ の各値と, 全 12 種類の $\{111\}\langle 112 \rangle$ シアー系に対する $\theta(\epsilon)$ ならびに $\theta(\gamma_T)$ を計算した結果を Table 1 に示す.

Fig. 3(a) 中のレリーフ X の表面傾斜角実測値は 10.5° である. 尚, 本論文で示す表面レリーフの傾斜角は, 全て, 試料の回転や粒の回転による影響を除去するため, トレースに垂直な方向の角度について母相の傾斜角を足し引きしてもとめた相対的傾斜角である. レリーフ X の傾斜角実測値は, Table 1 に示される $(\bar{1}11)$ 面上の 3 種のシアー系のうち $(\bar{1}11)[\bar{1}\bar{1}2]$ の ϵ マルテンサイト変態により生じる表面傾斜角 10.1° とよく一致することから, レリーフ X は ϵ マルテンサイトと同定される. ここで, $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方位に対応する $\gamma, \theta(\epsilon)$ ならびに $\theta(\gamma_T)$ の符号は正であり, AFM 図中では右上がりの傾斜(母相より淡いコントラスト)として現れる. 一方 Table 1 において, $[2\bar{1}\bar{1}]$, $[12\bar{1}]$ 方位に生成する ϵ あるいは双晶の $\gamma, \theta(\epsilon)$ ならびに $\theta(\gamma_T)$ の各値は負であり, $[\bar{1}\bar{1}2]$ とは反対方向に右下がりの傾斜(AFM 図中濃いコントラスト)を生じるものであるが, このようなせん断変形は, 外部応力が反対向き, すなわち圧縮応力である場合にしか起こりえない. Fig. 3(a) 中レリーフ X の左側沿いには, ダークブラウンのコントラストがレリーフ X に密着して現れている様子が観察される. 表面傾斜角の実測値は 10.1° であり Table 1 より $[2\bar{1}\bar{1}]$ の ϵ マルテンサイト変態による表面起伏であると同定される. これは, 粒内の局所的な圧縮応力場により誘起された ϵ マルテンサイトであると考えられる.

Table 1 Theoretical value of surface relief angle on $(\bar{1}11)$ (in degrees).

(111)	$[\bar{1}12]$	$[12\bar{1}]$	$[2\bar{1}1]$
β	40.4	40.4	40.4
γ	-83.1	23.1	143.1
$\theta(T)$	-10.1	5.9	8.4
$\theta(\epsilon)$	-24.3	3.1	4.6
$(\bar{1}11)$	$[2\bar{1}\bar{1}]$	$[12\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}2]$
β	51.6	51.6	51.6
γ	-131.4	-11.4	108.6
$\theta(T)$	-23.7	-2.5	17.3
$\theta(\epsilon)$	-10.6	-5.3	10.1
$(\bar{1}\bar{1}1)$	$[2\bar{1}1]$	$[\bar{1}21]$	$[\bar{1}\bar{1}2]$
β	-69.3	-69.3	-69.3
γ	154.8	34.8	-85.2
$\theta(T)$	16.3	22.2	-26.6
$\theta(\epsilon)$	7.9	10.7	-15.4
$(1\bar{1}1)$	$[21\bar{1}]$	$[\bar{1}2\bar{1}]$	$[\bar{1}12]$
β	-60.4	-60.4	-60.4
γ	-13.3	-133.3	73.3
$\theta(T)$	-6.6	-17.7	35.8
$\theta(\epsilon)$	-3.4	-9.9	16.7

局所的な圧縮応力場は, 多結晶体における粒の拘束下, 先に生成した ϵ マルテンサイト板が周辺に及ぼす弾性応力場, あるいは周囲の粒の影響によって生じたものと考えられる. すなわち, 引張変形であるにも関わらず局所的に生成した圧縮応力誘起 ϵ マルテンサイトは, 一種の自己調節機構の結果であるとみなすことが出来る.

Fig. 3(b) および (c) では, 引張ひずみが段階的に増加したことにより, レリーフ X の表面傾斜角および幅が増加していることがわかる. Fig. 3(a) ~ (c) 中の黒線沿いの断面プロファイルの内, Fig. 3(a) にて丸で囲んだ範囲に対応する部分を Fig. 4 に示す. 傾斜角の実測値は, 引張ひずみ 0.2% ではほぼ一定値 10.1° であるが, 引張ひずみ 2.1% になると, 傾斜部の幅が増加するとともに, 一部で表面傾斜を増し, おおよそ四つの一定傾斜領域を生じる. 各領域の傾斜角は Fig. 4 に示したとおり, 9.2° , 16.7° , 11.0° , 17.4° となっており, Table 1 との比較から $(\bar{1}11)[\bar{1}\bar{1}2]$ の ϵ マルテンサイトと変形双晶が交互に現れている組織となっていることがわかる. Fig. 3(a) では ϵ マルテンサイト単独であったことから, これらの変形双晶の一部は ϵ マルテンサイト中に ϵ マルテンサイトが双晶に変化する形で生じたことになる. つまり Fig. 3(a) から (b) までの変形において ϵ マルテンサイト変態 $\rightarrow$ 双晶変形の連続的な変形機構の遷移が起こったと考えられる. Fig. 3(a) でレリーフ X 左側に沿って現れていた圧縮応力誘起 ϵ と考えられるダークブラウンの表面起伏の幅は Fig. 3(b), (c) と変形の進行に伴い明らかに狭くなっている. ϵ マルテンサイトは, 加熱によって可逆的に逆変態することがよく知られているが, 同様に誘起応力と逆方向に応力を加えることによっても逆変態することが報告されている¹¹⁾. つまり, 局所的な圧縮応力により生じた ϵ マルテンサイトが, さらに引張応力の増加によって逆変態し, その幅を減じたと考えられる. これら一定傾斜角を有する表面起伏の他に, レリーフ X の断面プロファイルの右側, Fig. 4 中矢印で示した箇所に曲線状のプロファイルが現れている. これは, すべり変形によるものと考えられる. FCC 結晶のすべり変形は, ϵ マルテンサイトや変形双晶と同様に $\{111\}$ 面上に生じ, 転

Fig. 4 Cross-sectional profiles corresponding to the black lines shown in Fig. (a) ~ (c).

位が試料表面に抜ける場合には ϵ マルテンサイトや変形双晶と同様に直線上の $\{111\}$ トレースを生じるが、積層欠陥が規則的に積み重なった ϵ マルテンサイト変態や双晶変形とは異なり、複数のすべり面の間隔は不規則であるため、その表面傾斜角は一定にならない。また、すべり変形のバーガーズベクトルは $a/2n\langle 110 \rangle$ であり、マルテンサイト変態や双晶変形を担うショックレー半転位のバーガーズベクトルよりも大きなシアを生じることや、転位の増殖機構により特定の $\{111\}$ 面上で大きなすべり変形を生じうるために、双晶よりも大きな表面傾斜角が得られる可能性がある。以上の考察より、レリーフ X の右側に現れたプロファイルの傾斜角が一定でないことや、双晶による表面傾斜角理論値より大きい傾斜角を示す部分を含むことは、すべり変形によると考えられる。

Fig. 3(c) に示されるように降伏点を大きく超えた引張ひずみが 7.4% になると、曲線状の起伏が広い範囲に渡って観察された。表面傾斜角が比較的一定となっている箇所ではその値を測定すると、例えば Fig. 4 中に示した箇所では 33.6° であり、その他の箇所についても 30° を上回る値が多く、双晶変形の傾斜角理論値 17.3° を大きく上回ることから、すべり変形が生じていることがわかる。すべり変形によって生じる最大の傾斜角は Fig. 5 に示す Rosenhain らの提案するすべり帯モデル¹²⁾によって得られる。このモデルでは、同一の $\{111\}$ 上で転位の増殖が生じ、表面傾斜角はその $\{111\}$ 面が表面となす角 β に等しくなる。観察対象の粒内 ($\xi=13.5^\circ$, $\eta=7^\circ$) で $(\bar{1}11)$ トレースがこのメカニズムによって生じた場合、その理論傾斜角は 51.6° となる。Fig. 4 中、引張ひずみ 7.4% に対応する断面プロファイルの傾斜角は全領域でこの値より小さく、傾斜は曲線的であることから、複数の $\{111\}$ 面上のすべりが集合したタイプのすべり帯であると考えられる。尚、このすべり帯のバーガーズベクトルについては次節で解析する。ここで、注目すべき点として、このプロファイルの一部には変形双晶に対応する 18° の一定傾斜角も残っている。この結果は、Fig. 3(b) に示す引張ひずみ 2.1% の状態において ϵ と双晶の混合領域であったレリーフ X が、Fig. 3(c) に示す 7.4% 引張ひずみの状態では双晶領域とすべり帯の混合領域へと変化したことを示すものである。以上の解析結果を基に、同一箇所を観察された Fig. 3(a)~(c) の AFM

像と、Fig. 4 に示した三変形段階の表面起伏プロファイルと比較することにより次の結論が得られる。すなわち、双晶/ ϵ マルテンサイト共存型である本合金中では、塑性変形の進行に伴い、同一箇所において、 γ 母相からの応力誘起 ϵ マルテンサイト変態 $\rightarrow \epsilon$ マルテンサイト中における γ 変形双晶の生成 $\rightarrow$ 変形双晶中のすべり帯の生成と、変形機構の連続的な遷移を生じる。

3.2 ϵ マルテンサイトの交差

Fig. 6 は Fig. 3(b) の矢印で示した箇所を拡大した AFM 像である (引張ひずみ 2.1%)。Fig. 6 中 $(\bar{1}11)$ と $(\bar{1}\bar{1}1)$ トレースの交差部には、板状生成物内に a と b 二種のトレースが現れている。 $(\bar{1}\bar{1}1)$ トレースに沿って生じている表面起伏は Table 1 と表面傾斜角の実測値 6.9° から ϵ マルテンサイトであると特定された。前節にて Fig. 3(b) に現れた $(\bar{1}11)$ トレース (トレース X) は、この変形量において ϵ マルテンサイトの一部に変形双晶の導入が認められることをのべたが、その大部分は ϵ マルテンサイトであること、および後述の解析結果の整合性より、この交差部はおおむね ϵ マルテンサイト同士の交差と見なして以下の考察を行う。 ϵ マルテンサイトは HCP 構造であり、 $\{111\}_\gamma // (0001)_\epsilon$ の関係 (以下 4 軸系のミラー指数および方向指数は全て HCP のものとする。) を常に保っている。HCP のすべり面は基底面 (0001) であり、これは母相との晶癖面に他ならないので、Fig. 6 中の交差部に現れたトレース a, b はすべり面とは考えにくい。 ϵ マルテンサイト同士の交差部に α' マルテンサイト¹³⁾ または HCP 双晶¹⁴⁾ が生じることを TEM 観察によって確認されている。FCC 合金のうち、室温引張変形で α' マルテンサイトが誘起される成分系では α' マルテンサイトが、されない成分系では HCP 双晶が生じる。Fe-30Mn-5Si-1Al 合金は室温引張変形で α' マルテンサイトを生じない系であるので、その交差部では HCP 双晶が生じている可能性がある。交差部で生じる HCP 双晶としては、Matsumoto らが $\{10\bar{1}1\}$ または $\{10\bar{1}2\}$ を報告している¹⁴⁾。等価な面も考慮すると双晶面は $(10\bar{1}1)$ ($0\bar{1}11$) ($\bar{1}101$) ($10\bar{1}2$) ($0\bar{1}12$) ($\bar{1}102$) の 6 種類が存在する。S-N 関係¹⁵⁾ に則り $[1-100] // [\bar{2}\bar{1}\bar{1}]$ とし、母相との対応関係を求め、双晶面のトレースが表面に出た場合の $(\bar{1}11)$ および $(\bar{1}\bar{1}1)$ トレースとのトレース間角度を求めた結果が Table 2 である。実際の Fig. 6 中のトレース a と $(\bar{1}11)$ トレースのなす角は 75° 、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ トレースとなす角は 5° であった。またトレース b と $(\bar{1}11)$ トレースのなす角は 73° 、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ となす角は 29° であった。Table 2 との比較よりトレース a は $(0\bar{1}11)$ 、トレース b は $(10\bar{1}1)$ であると特定された。 $(\bar{1}11)$ トレース中には一部変形双晶も含まれており、そこでは ϵ と双晶の交差による相互作用も生じていると考えられるが、その領域は狭く、AFM にて観察された交差部のトレース a および b は、このように ϵ 同士の交差によって生じた HCP 双晶によってほぼ説明出来る。以上の結果、異なる $\{111\}$ 晶癖面上の ϵ マルテンサイトが交差する箇所では、主バリエーションに二次バリエーションが衝突した箇所を起点として、主バリエーション中に異なる $\{10\bar{1}1\}$ 双晶面上の二種類の HCP 双晶バリエーションが形成されることが判明した。二種類の HCP 双晶バリエ

Fig. 5 Schematic illustration of a slip band.

トの形成は、応力緩和のための一種の自己調節組織であると考えられる。

また、Fig. 3(c)で確認されたすべり帯のバーガーズベクトルも Fig. 6 の交差部を詳細に観察することによって決定することが出来る．このすべり帯の原因として、HCP の (0001) 上でのすべり変形と FCC の {111} 上のすべりが考えられる．Kajiwara らはミクロ組織中に ϵ 板の内部組織を TEM 観察すると、厚さ数 nm の微細な γ/ϵ ラメラ構造が観察されることを報告している¹⁶⁾．FCC {111} 上のすべりはこの γ/ϵ ラメラ構造中に含まれる残留 γ 相から生じているというのが一つの可能性である．また、 ϵ や双晶を形成している leading 半転位の後を追うように trailing 半転位が試料表

Fig. 6 Magnified image of the crossover site of Fig. 3(b).

Table 2 Theoretical angle between HCP-Twin trace and {111} trace (in degrees).			
HCP TWIN	FCC {111}	($\bar{1}11$)	($\bar{1}\bar{1}1$)
	(10 $\bar{1}1$)	75	26
	(0 $\bar{1}11$)	87	7
	($\bar{1}101$)	12	67
	(10 $\bar{1}2$)	55	45
	(0 $\bar{1}12$)	58	22
	($\bar{1}102$)	10	69

面に抜ければ、FCC 母相の完全転位によるすべりが表面に抜けたのと同じ結果となる．FCC と HCP のすべり方向とシア量は完全に一対一対応しているので表面観察から判別は不可能である．FCC のすべり系に注目すれば ($\bar{1}11$) 上で引張変形にて生じ得る方向は [101][110]ならびに [0 $\bar{1}1$] である．Fig. 6 で観察された交差部では Fig. 3(c) で見られるように ($\bar{1}\bar{1}1$) トレースが ($\bar{1}11$) トレースを挟んで離れる方向に移動している．この事実を考慮すると Fig. 3(c) では ($\bar{1}11$) [0 $\bar{1}1$] すべり変形が起こったと考えられる．これに対応する HCP のすべり系は (0001) [$\bar{1}210$] である．

3.3 形状記憶効果との対応

著者ら¹⁷⁾は、Fe-30Mn-5Si-1Al 合金の形状回復特性についてすでに報告した．この合金の形状回復特性は、約 4% のひずみを付与して加熱した場合の回復ひずみが約 1.8% と、従来の SMA (例えば、Fe-28Mn-6Si-5Cr 合金の場合約 2.1%) と比較して低いが、8% 程度のひずみを付与して加熱した場合、従来 SMA では回復ひずみが低付与ひずみの場合よりも若干低下してしまうのに対し、Fe-30Mn-5Si-1Al 合金では約 2.2% とむしろ上昇するという特徴がある．すなわち、得られる最大の回復ひずみで比較した場合、従来 SMA と同等の値を示すことが明らかとなっている．Fig. 3(c) では 7.4% 引張の段階ですべり変形が支配的であったが、同程度の引張ひずみを付与した状態から加熱することによって、良好な形状記憶特性が得られることを考えると、この変形段階でも形状記憶効果を発現させる ϵ マルテンサイト変態が多く起きているはずである．

このことを確かめるために、同様の段階的変形後の AFM 像のうち、ひずみの大きい領域で ϵ マルテンサイトの生成状況が AFM によって観察された典型的な例を Fig. 7(a)～(c) に示す．右斜めに走っているトレースは焼鈍双晶界面 (TB) である．上から母相と焼鈍双晶が交互に現れており、母相、焼鈍双晶それぞれの晶内に特定の {111} 晶癖面トレースが観察される．左下に見える 4 本のトレースから母相の表面結晶方位は $\xi = 38^\circ$, $\eta = -10^\circ$ と決定された．双晶内のトレースのミラー指数やその他各理論値は、双晶と母相の方位関係が双晶界面を挟んで鏡面对称であることを利用して算出した

Fig. 7 Atomic force micrographs for a different grain from Fig. 3: images were taken after tensile deformation at (a) 0.2%, (b) 2.1%, and (c) 7.4%.

ものである。(111)TB を介して双晶内に主に現れている(111)トレースに着目する。変形双晶および ϵ マルテンサイトの理論表面傾斜角を求めると、引張で生じ得るシア方位は $[\bar{2}11]$ および $[1\bar{1}2]$ であり、 $[\bar{2}11]$ の理論表面傾斜角は $\theta(\epsilon) = 3.2^\circ$, $\theta(\gamma_T) = 6.4^\circ$, $[1\bar{1}2]$ では $\theta(\epsilon) = 14.5^\circ$, $\theta(\gamma_T) = 26.5^\circ$ であった。Fig. 7(a) にて白矢印で示した起伏はそれぞれ 3.3° , 3.9° と $[\bar{2}11]$ シア方位の ϵ マルテンサイトであることが分かった。また、黒矢印で示した箇所は 1.8° , 2.3° といずれの理論値よりも明らかに低い値であった。これは Fe-Mn-Si 基 SMA で見いだされた ϵ/γ ナノ・ラメラ構造¹⁶⁾と同様に、 $[\bar{2}11]$ シア方位の ϵ マルテンサイトが残留 γ 相と層厚ナノオーダーの微細な積層構造を形成しているためであると推察される。

Fig. 7(b) では白矢印の箇所は傾斜角 5.9° および 5.7° まで増加し、変形双晶による表面傾斜角の値に近くなっている。二つの黒矢印で示されたレリーフのうち、右側の板状析出物は幅も太く、表面傾斜角が 5.3° と変形双晶に近い角度になっている。一方左側黒矢印の板状析出物は 3.1° と ϵ マルテンサイトの理論傾斜角と等しい値になっている。以上より、引張ひずみ 0.2% において ϵ または γ/ϵ ラメラと同定されたレリーフは、引張ひずみ 2.1% においては、それぞれ変形双晶と ϵ に変化していることがわかる。しかし、変形双晶と同定された領域の表面傾斜角は、いずれも理論値より若干小さく、完全な変形双晶 γ_T ではなく内部に残留 γ 相や ϵ 相を含む微細ラメラ構造を形成していることが推察される。また、赤矢印で示した箇所には、傾斜角 3.4° のトレースが出現しており、新たに ϵ マルテンサイトが生成している様子が観察されている。

Fig. 7(c) では多くのトレースが現れ、その厚さを増しているとともに、白矢印の箇所で傾斜角 6.5° の双晶が観察されることを初めとして初期段階で現れていた表面レリーフの多くは双晶変形やすべり変形によって傾斜角を大きなものとしている。一方、赤矢印で示した箇所には新たな ϵ マルテンサイト(それぞれ傾斜角は 3.8° , 3.4° , 3.7°)の生成が観察される。

以上の結果、塑性変形の進行に伴い、変形様式が応力誘起 ϵ マルテンサイト→変形双晶→すべり帯と連続的に遷移することは、複数の粒内に共通の現象であることがわかった。また、その中間過程で微細ラメラ構造に起因すると考えられる中間の表面傾斜角が観察された。Fig. 3 に示される粒内では、0.2% 程度の微小塑性変形領域において ϵ マルテンサイトであった領域は、7.4% のひずみ領域では変形双晶やすべり帯へと変化することも判明した。この領域は、加熱しても形状記憶特性には寄与しないと考えられるが、その一方で、残留 γ 相から新たな ϵ 板が随時発生している。約 8% の大きな付与ひずみに対して得られた良好な形状回復ひずみは、こうした後半の塑性変形で生成した ϵ 相が担っているものと考えられる。

4. 結 論

変形双晶/ ϵ マルテンサイト共存型合金である Fe-30Mn-5Si-1Al 形状記憶合金に段階的な塑性変形を施し、原子間力顕微鏡観察により各塑性変形段階の変形様式を解析した結果、以下の知見を得た。

- (1) 塑性変形の進行に伴い、 γ 母相からの応力誘起 ϵ マルテンサイト変態→ ϵ マルテンサイト中における γ 変形双晶の生成→変形双晶中のすべり帯の生成と、同一箇所における変形機構の連続的遷移が生じる。
- (2) 異なる $\{111\}$ 晶癖面上の ϵ マルテンサイトが交差する箇所では、主バリエーションに二次バリエーションが衝突した箇所を起点として、主バリエーション中に異なる $\{101\}$ 双晶面上の二種類の HCP 双晶バリエーションが形成されることが判明した。
- (3) 0.2% 程度の微小ひずみ領域で ϵ マルテンサイトであった領域は、引張ひずみが 2.1%→7.4% と増加するに従い変形双晶やすべり帯へと変化するが、同時に新しい ϵ マルテンサイト板が残留 γ 相から生成する。

本研究の一部は、鈿日本学術振興会(JSPS)科学研究費補助金基盤研究(B)および鈿新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)産業技術研究助成事業の支援により行われたものである。また、本研究の遂行に当たり、鈿物質・材料研究機構材料創製ステーションの多大なご尽力をいただきました。

文 献

- 1) A. Sato, E. Chishima, K. Soma and T. Mori: Acta Metall. **30**(1982) 1177-1183.
- 2) H. Otsuka, H. Yamada, T. Maruyama, H. Tanahashi, S. Matsuda and M. Murakami: ISIJ Int. **30**(1990) 674-679.
- 3) M. Murakami, H. Otsuka, G. Suzuki and M. Matsuda: Proc. ICOMAT, (1986) pp. 985-990.
- 4) O. Grassel and G. Frommeyer: Mater. Sci Technol. **14**(1998) 1213-1217.
- 5) S. Vercammen, B. C. Cooman, N. Akdut, B. Blanpain and P. Wollants: Steel Res. **74**(2003) 370-375.
- 6) M. Koyama, M. Murakami, K. Ogawa, T. Kikuchi and T. Sawaguchi: Mater. Trans. **48**(2007) 2729-2734.
- 7) N. Bergeon, S. Kajiwarra and T. Kikuchi: Acta Mater. **48**(2000) 4053-4064.
- 8) D. Z. Liu, S. Kajiwarra, T. Kikuchi and N. Shinya: Philos. Mag. **83**(2003) 2875-2897.
- 9) M. Koyama, M. Murakami, K. Ogawa, T. Kikuchi and T. Sawaguchi: Mater. Trans. **49**(2008) 812-816.
- 10) S. Takeuchi, T. Homma and S. Ikeda: J. Japan Inst. Metals **22**(1958) 320-323.
- 11) T. Sawaguchi, L. Bujoreanu, T. Kikuchi, K. Ogawa, M. Koyama and M. Murakami: Scr. Metall. **59**(2008) 826-829.
- 12) A. Ewing and W. Rosenhain: Phil. Trans. A **195**(1900) 279.
- 13) A. Sato, K. Soma and T. Mori: Acta Metall. **30**(1982) 1901-1907.
- 14) S. Matsumoto, A. Sato and T. Mori: Acta Metall. Mater. **42**(1994) 1207-1213.
- 15) Z. Nishiyama: Kinzoku no kenkyuu **11**(1934) 561.
- 16) S. Kajiwarra and K. Ogawa: Mater. Trans. JIM **34**(1993) 1169-1176.
- 17) M. Koyama, M. Murakami, K. Ogawa, T. Kikuchi and T. Sawaguchi: Proc. SMST, (2007) (accepted).