Cu-Cr 合金における Cr 粒子の転位上優先析出

藤 居 俊 之 小 川 仁 志* 尾 中 晋 加 藤 雅 治

東京工業大学大学院総合理工学研究科物質科学創造専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 10 (2002), pp. 989-996
© 2002 The Japan Institute of Metals

Preferential Precipitation of Cr Particles on Dislocations in a Cu-0.32 mass%Cr Alloy

Toshiyuki Fujii, Masashi Ogawa*, Susumu Onaka and Masaharu Kato

Department of Innovative and Engineered Materials, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8502

Upon precipitation of a second phase from a solid matrix crystal, dislocations frequently act as preferential nucleation sites. It is well known that internal and external stresses promote the formation of preferential variants of precipitates. It is therefore reasonable to consider that stress fields around a dislocation play an essential role on the variant selection of precipitates. The present research is aimed to quantitatively evaluate the role of the stress fields around a dislocation on the preferential formation of specific precipitate variants. Solution-treated Cu-0.32 mass%Cr alloys were deformed in tension by 5%. To form Cr precipitate particles, the deformed specimens were aged at 773 K for 1.8 ks and successively aged at 973 K for 1.8 ks. To characterize variants of Cr particles and dislocations, thin foils sliced from the aged specimens were observed by using a transmission electron microscope. From analysis of selected-area diffraction patterns, it is revealed that only a certain Kurdjumov-Sachs variant of Cr particles among the 24 crystallographically equivalent ones is formed on given dislocations. By considering the interaction between transformation strains upon precipitation and stress fields around dislocations, it is successfully explained that the specific Cr variants are formed preferentially on the given dislocations.

(Received April 19, 2002; Accepted August 6, 2002)

Keywords: precipitation, dislocation, transformation strain, interaction energy, copper-chromium alloy, chromium particle

1. 緒 論

第二相粒子が転位や粒界に優先して析出することはよく知られている。Cahn は転位上での核生成の活性化エネルギーが母相内における均一核生成の活性化エネルギーよりも小さくなることを示し、転位上での核生成が起きやすいことを熱力学的に説明した¹⁾。この議論では、析出粒子が結晶学的に等価なバリエントを持つ場合は考慮されていないため、どのバリエントが優先して転位上析出するかは説明できない。転位上に析出する粒子のバリエントに優先性があることを、粒子の持つ変態ひずみが転位の応力場によって緩和されることに着目して説明しようとする一つの考え方がある。この判断基準は、粒子の最大ミスフィットベクトルの方向と転位のバーガースベクトルの方向が平行となると、最も大きな緩和が生じるとするもので、この 2 方向の平行度が高くなるバリエントが優先析出すると考える^{2,3)}。Furuhara ら⁴⁾はこの判断基準を用いて実験結果の説明を試みた。彼らは β (bcc) 型 Ti 合金において α (hcp) 相の転位上析出を調べ、転位上に特定のバリエントのみが優先析出することを示した。そして、最大ミスフィットベクトルの方向を Luo and Weatherly⁵⁾ の手法にならって求め、この方向と転位のバー

ガースベクトルとの平行度がより高いバリエントほど優先されるとして解析を行った。しかし、この解析では実験結果を完全には説明できず、結論として、最大ミスフィットひずみ以外の変態ひずみ成分も考慮すべきであることを示唆した。

一軸ミスフィットひずみが極めて大きい粒子に対しては、最大ミスフィットひずみの評価が有効であるものの、より等方的なミスフィットを持つ粒子においては、最大ミスフィットひずみ以外の成分も考慮すべきであることは容易に想像できる。最近、Kato ら⁶⁾は、転位の応力場と析出粒子のミスフィットひずみとの相互作用エネルギーをより小さくするバリエントが優先されるという考えに基づいて、Furuhara らの実験結果をより定量的に説明つけた。この考え方では、粒子のすべての変態ひずみ成分が考慮されており、また、線形弾性論の範疇ではあるものの、転位の性質(刃状、らせん、混合)を合理的に取り入れた上でバリエントの優先性を定量評価できるという利点を持つ。

上述の通り、bcc-hcp 系合金における転位上析出バリエントの優先性は実験・理論の両面から研究されているものの、fcc-bcc 系合金で転位上に優先析出するバリエントを定量的に議論した研究は、著者らの知る限り存在しない。そこで本研究では、母相中での析出形態や結晶学がよく知られた Cu-0.32 mass%Cr 合金を用いて、転位上に優先析出するバリエントを実験的に調べ、Cr 粒子が有する変態ひずみと転位の応力場との相互作用エネルギーを算出し、この解析によってバリエントの優先性が定量的に説明できるか否かを考察する。

* 東京工業大学大学院生、現在：富士重工業㈱(Graduate Student, Tokyo Institute of Technology, Present address: Fuji Heavy Industries Ltd.)

2. 実験方法

実験に用いた合金は、溶解鑄造によって作製した Cu-0.32 mass%Cr 合金である。1273 K で 86.4 ks 均質化処理の後、2.5 mm 厚まで圧延した。この圧延材を真空中で 1273 K, 7.2 ks 保持し、水中に焼き入れて過飽和固溶体を得た。試料に優先核生成サイトとなる転位を導入するために、引張試験機を用いて、室温で 5% の引張ひずみを加えた。

続いて 2 段階時効処理により、塑性変形を加えた試料に Cr 粒子を析出させた。本研究で 2 段階時効処理を行った理由は、単純時効処理では、Cr 粒子の転位上優先析出が生じるものの、観察に適した Cr 粒子のサイズと体積率が得られないためである。第 1 段階の時効処理では、転位上の Cr 粒子の体積率が大きくなるように時効温度を 773 K とし、時効時間は 1.8 ks とした。この第 1 段階時効処理によって、転位上に高密度の Cr 粒子が析出することを確認した。第 1 段階時効処理によって転位上に析出した Cr 粒子の平均直径は約 5 nm であった。粒子の成長方向およびバリエーションの同定が容易に行えるように、第 2 段階の時効処理を行い粒子を成長させた。時効温度は 973 K, 時効時間は 1.8 ks とした。この時効により、転位上 Cr 粒子は、直径 100 nm 程度にまで成長し、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察に適した試料を得た。

時効を終えた試料から TEM 観察用の薄膜試料を作製した。試料を厚さ 200 μm まで機械研磨し、直径 3 mm の円板に切り出した。その後、電解研磨により TEM 観察用の薄膜試料とした。日本電子製 JEM-2011 を用いて 200 kV の加速電圧で TEM 観察した。

過去の研究⁷⁻⁹⁾により、fcc 構造をもつ Cu 母相と粒内に均一に析出する bcc 構造をもつ Cr 粒子の間には、不変線条件が満たされており、同時に Kurdjumov-Sachs (KS) の関係がほぼ満たされることが知られている。24 種の KS バリエーションを、Table 1 に示すとおり定義することにする。Cr 粒子の特徴として注目すべきことは、粒子の成長方向が $\langle 110 \rangle_{\text{Cu}}$ 方向から約 9° ずれた不変線方向 ($\langle 651 \rangle_{\text{Cu}}$ 近傍) となることである。すなわち、個々のバリエーションによって成長方向が異なることから、粒子の成長方向を知ることによっても、バリエーションの同定が可能となる。そこで、各バリエーションの成長方向も Table 1 に示してある。

上記の Cr 粒子の結晶学的特徴は粒内に均一に析出した粒子によって得られたものであり、本研究で注目する転位上の Cr 粒子の結晶学的特徴は、均一析出の場合と異なる可能性がある。しかし、後に、転位上粒子の結晶学的特徴が粒内均一粒子のものと同一であると考えても実験結果に矛盾がないことが示される。

3. 実験結果

TEM 観察の目的は、転位の特徴 (転位線方向とバーガースベクトル) を知ることと、その転位上での Cr 粒子のバリエーションの種類を同定することにある。まず転位上析出が見ら

Table 1 24 variants of the Kurdjumov-Sachs orientation relationship between fcc Cu matrix and bcc Cr particle.

KS	Parallel plane Cu $\{111\}$ //Cr $\{110\}$	Parallel direction Cu $\langle 110 \rangle$ //Cr $\langle 111 \rangle$	Invariant line direction Cu $\langle 651 \rangle$
1-1	$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})//(\bar{1}10)$	$[\bar{1}0\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
1-2		$[0\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
1-3		$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
1-4		$[\bar{1}0\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
1-5		$[0\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
1-6		$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
2-1	$(111)//(\bar{1}10)$	$[\bar{1}0\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
2-2		$[0\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
2-3		$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
2-4		$[\bar{1}0\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
2-5		$[0\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
2-6		$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
3-1	$(1\bar{1}\bar{1})//(\bar{1}10)$	$[\bar{1}0\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
3-2		$[0\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
3-3		$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
3-4		$[\bar{1}0\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
3-5		$[0\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
3-6		$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
4-1	$(\bar{1}\bar{1}1)//(\bar{1}10)$	$[\bar{1}0\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
4-2		$[0\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
4-3		$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
4-4		$[\bar{1}0\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
4-5		$[0\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
4-6		$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$

れる領域を選択し、その領域で転位線方向、バーガースベクトル、Cr 粒子の母相との方位関係およびバリエーションを定量解析した。

3.1 転位線の方向、バーガースベクトルの同定

転位のバーガースベクトルの決定には、通常の $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ 法を用い、転位線方向を特定するにあたっては、ステレオ観察と数種の入射方向からの観察を統合して行った。Fig. 1(a) の TEM 写真は、Fig. 1(b) の回折図形に示すとおり、 $[011]_{\text{Cu}}$ に近い方向から、回折ベクトル $\mathbf{g} = 200$ 、励起誤差 $\mathbf{s} > 0$ の条件で観察した明視野像である。写真中央の直線性の高い転位上に、Cr 粒子が優先析出していることがわかる。また、Fig. 1(a) において転位のコントラストは転位の左側に強く現れている。一方、Fig. 1(c) は Fig. 1(a) と同じ領域の明視野像であるが、Fig. 1(d) に示すとおり、励起誤差 $\mathbf{s} > 0$ の条件を保ったまま、回折ベクトルを反転して観察している。Fig. 1(c) では、転位のコントラストは転位の右側に移動していることがわかる。Fig. 1(a) と (d) で観察できる転位線の射影から、転位は $(11\bar{1})_{\text{Cu}}$ や $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Cu}}$ 上には存在していないことがわかる。したがって、転位は $(111)_{\text{Cu}}$ か $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{Cu}}$ のどちらかの面上に存在する。軸傾斜させたときの転位線射影方向の回転の様子とステレオ観察の結果から、転位線は $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{Cu}}$ を貫く方向に伸びていることがわかった。これより、転位は (111) 上に存在し、転位線方向は $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Cu}}$ 方向から約 15° ずれた方向 ($[\bar{5}7\bar{2}]_{\text{Cu}}$ 近傍) であると判定した。ここで得た転位線方向を Fig. 3 の 011 ステレオ投影図上に示した。

Fig. 2 は Fig. 1 と同じ領域を $\mathbf{g} = 11\bar{1}$ の条件で観察した TEM 写真である。この写真では、Fig. 1 で見られた転位のコントラストが非常に弱くなっている。Fig. 1 と Fig. 2 の観察結果を基に、 $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) \cdot \mathbf{s}$ の正負と、転位コントラストの位

3.2 転位線上に優先析出した Cr 粒子のバリエントの同定

転位線方向とバーガースベクトルの解析を行った Fig. 1 の転位に注目し、この転位上に析出した Cr 粒子がどのようなバリエントに属するかを同定する。解析にあたっては、均一析出する Cr 粒子においてこれまでに知られている母相との方位関係と成長方向が、転位上の粒子においても同一か否かに注意する必要がある。ここではまず、転位上の粒子も均一析出する粒子と同様の結晶学的特徴を有すると仮定して解析を進めることにする。すなわち、転位の存在はバリエントの選択制にのみ影響を及ぼし、Cr 粒子と母相との方位関係や成長方向には影響しないものと仮定する。また、Fig. 1 より、転位上には数種類のバリエントが存在することが容易に見てとれるが、数が最も多いバリエントが優先析出したと解釈する。

第 2 章で述べたとおり、Cr 粒子の成長方向は不変線方向となることから、各バリエントごとに異なる方向となる。Fig. 1 より Cr 粒子の成長方向は、 $[0\bar{1}1]_{\text{Cu}}$ に近い方向であることがわかる。Table 1 より $[0\bar{1}1]_{\text{Cu}}$ 近傍の不変線方向を成長方向に持つバリエントは、KS2-2, KS2-5, KS3-2, および KS3-5 の 4 種類となる。これら 4 つのバリエントの成長方向を 011 ステレオ投影図上に表すと Fig. 3 となる。ここで、 $[011]_{\text{Cu}}$ 方向から観察したとき、KS2-2 と KS3-5, および KS2-5 と KS3-2 のそれぞれで成長方向の射影が重なる。Fig. 1 と Fig. 3 を比較して、Cr 粒子の成長方向からバリエントを類推すると、転位上の多くの Cr 粒子は、KS2-5 か KS3-2 バリエントのどちらか、あるいは両方のバリエントであると判断できる。粒子の成長方向を観察することによりバリエントを 2 種類に特定した上で、さらに、 $[011]_{\text{Cu}}$ 以外からの入射による同一視野の観察を行い、個々の粒子がどちらのバリエントに属するかを特定を行った。

まず、 $(\bar{1}11)_{\text{Cu}}$ 面が KS3-1~KS3-6 バリエントの最密面と平行関係を満たす面であることから、KS3-2 バリエントの存在の有無を確認するには、 $[\bar{1}11]_{\text{Cu}}$ 方向から観察を行えばよい。しかし、Fig. 1 と同一の視野から得た $(\bar{1}11)_{\text{Cu}}$ の制限視野回折像には、KS3-1~KS3-6 バリエントに起因する回折斑点は現れなかった。すなわち、転位上の Cr 粒子は KS3-2 バリエントではないと判断した。

残る KS2-5 バリエントの可能性を確認するには、最密面同士の平行関係が得られる $(111)_{\text{Cu}}$ で観察を行うのが最も適している。しかし、試料傾斜可能範囲の限界から $[111]_{\text{Cu}}$ 方向からの観察は行えなかった。ここで、KS2-5 バリエントと Cu 母相との方位関係を表すステレオ投影図を Fig. 4 に示した。試料板面法線方向に近い $[011]_{\text{Cu}}$ 近傍において、Cu 母相と Cr 粒子の間で低指数方位の平行関係が存在するか調べてみると、 $[2\ 15\ 15]_{\text{Cu}} // [121]_{\text{Cr}}$ と $[233]_{\text{Cu}} // [011]_{\text{Cr}}$ の平行関係が成り立つことがわかる。したがって、 $[2\ 15\ 15]_{\text{Cu}}$ や $[233]_{\text{Cu}}$ からの観察によっても、KS2-5 バリエントの存在が確認できる。Fig. 5(a)に $(233)_{\text{Cu}}$ の制限視野回折像を示した。図中円で囲んだ回折斑点は、確かに $(011)_{\text{Cr}}$ で得られる $01\bar{1}$ 斑点であり、斑点の位置は KS2-5 バリエントと Cu 母相との方位関係から予測されるものと一致する。この斑点を

Fig. 4 111 stereographic projection indicating the KS2-5 orientation relationship. Open marks are 100, 110 and 111 poles of the KS2-5 variant.

用いて撮影した暗視野像が Fig. 5(b)である。転位上の多くの粒子が明るく観察できることから、これらの粒子は KS2-5 バリエントに属していると判断しても矛盾が生じないことがわかる。さらに、 $[2\ 15\ 15]_{\text{Cu}}$ 方向からの観察も行い、Fig. 5(c)に示す制限視野回折像を得た。円で囲んだ回折斑点は $(121)_{\text{Cr}}$ の $10\bar{1}$ 斑点と理解でき、この斑点を用いて撮影した Fig. 5(d)に示す暗視野像から KS2-5 バリエントの存在を再確認した。上に述べたとおり、転位上の Cr 粒子は均一析出する場合と同様の結晶学的特徴を有するものとして解析を進めたが、結果として大きな矛盾を生じないことから、上記仮定は妥当なものといえる。

以上より、本実験で観察された転位 ($\mathbf{b} = a_f/2[\bar{1}10]$, 転位線方向が $[572]_{\text{Cu}}$ の混合転位) 上に優先析出した Cr 粒子のバリエントは、 $[\bar{1}56]_{\text{Cu}}$ 不変線方向を成長方向に持つ KS2-5 バリエントであると同定できた。

4. 解 析

実験により得られた析出バリエントの優先性を以下に述べる解析手法に従って調べる。ここでは、観察された KS2-5 バリエントを例に述べるが、相互作用エネルギーの算出は 24 種すべてのバリエントについて行った。

4.1 変態行列とひずみ行列

まず、Cr 粒子と Cu 母相の間に生じる変態ひずみを求める。不変線条件を満たす Cr 粒子と Cu 母相の間の変態ひずみを求めるには、まず両者の格子対応を知る必要がある。fcc と bcc の間では Bain 対応を格子対応として選ぶことが一般的であり、格子の二対二対応がほぼ満たされる Cu と Cr の間で Bain 対応を用いることは合理的であろう。今、 $(111)_{\text{Cu}} // (110)_{\text{Cr}}$, $[01\bar{1}]_{\text{Cu}} // [\bar{1}1\bar{1}]_{\text{Cr}}$ の方位関係を満たす KS2-5 バリエントを例に Bain 対応を考えると、 $\mathbf{x}$: $[\bar{1}01]_{\text{Cu}} \Leftrightarrow [001]_{\text{Cr}}$, $\mathbf{y}$: $[101]_{\text{Cu}} \Leftrightarrow [100]_{\text{Cr}}$, $\mathbf{z}$: $[010]_{\text{Cu}} \Leftrightarrow [010]_{\text{Cr}}$ の格子対応が選択できる。Cu と Cr の格子定数を $a_f = 0.3615$ nm お

Fig. 5 (a) Selected area diffraction pattern from the $[233]$ direction of Cu matrix. The $01\bar{1}$ reflection spot from the Cr particle belonging to the KS2-5 variant can be observed as circled by the dotted line. (b) Dark-field image taken with the $01\bar{1}$ spot in (a). (c) Selected area diffraction pattern from the $[2\ 15\ 15]$ direction of Cu matrix. The $10\bar{1}$ reflection spot from the Cr particle belonging to the KS2-5 variant can be observed as circled by the dotted line. (d) Dark-field image taken with the $10\bar{1}$ spot in (c).

よび $a_b = 0.2860$ nm とすると, 格子変換行列 $\mathbf{B}$ は,

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \sqrt{2} \frac{a_b}{a_f} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} \frac{a_b}{a_f} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{a_b}{a_f} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.1189 & 0 & 0 \\ 0 & 1.1189 & 0 \\ 0 & 0 & 0.7911 \end{pmatrix} \quad (1)$$

となる. 実際の Cr 粒子と Cu 母相との間には不変線条件が満たされており, 同時に KS 関係(厳密には約 0.5° ずれた方位関係)も満たされる. このことを考慮すると, 式(1)に示した Bain 関係から, KS 関係へは剛体回転操作が必要となる. また, 最終方位関係に至る過程を行列変換で取り扱うとき, 途中の操作として, Bain 関係から Nishiyama-Wassermann(NW)関係, $(111)_{\text{Cu}} // (110)_{\text{Cr}}$, $[\bar{1}01]_{\text{Cu}} // [001]_{\text{Cr}}$ への変換を取り入れると, パリアントごとの格子変換がわかりやすくなる. Bain 関係から NW 関係への回転は, $[\bar{1}01]_{\text{Cu}}$ を回転軸とする回転行列

$$\mathbf{R}_{\text{NW}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(-9.74^\circ) & -\sin(-9.74^\circ) \\ 0 & \sin(-9.74^\circ) & \cos(-9.74^\circ) \end{pmatrix} \quad (2)$$

によって表される. さらにこの NW 関係から KS 関係(厳密には不変線条件を満たす方位関係)への回転は, 途中の座標

変換行列

$$\mathbf{R}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 35.26^\circ & -\sin 35.26^\circ \\ 0 & \sin 35.26^\circ & \cos 35.26^\circ \end{pmatrix} \quad (3)$$

を介して,

$$\mathbf{R}_{\text{KS}} = \begin{pmatrix} \cos 5.76^\circ & 0 & \sin 5.76^\circ \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin 5.76^\circ & 0 & \cos 5.76^\circ \end{pmatrix} \quad (4)$$

で表すことができる. ここで 5.76° の回転角は不変線条件を満たすための回転角であり, Cu と Cr の場合には NW 関係から KS 関係への回転角 5.26° よりわずかに大きな値となる. 式(1)~式(4)より, 最終方位関係における変態行列 $\mathbf{D}$ として,

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \mathbf{R}_{\text{KS}} \mathbf{R}_1^{-1} \mathbf{R}_{\text{NW}} \mathbf{B} \mathbf{R}_1 \\ &= \begin{pmatrix} 1.1132 & -0.0324 & 0.0918 \\ 0 & 0.9690 & 0 \\ -0.1124 & -0.3214 & 0.9089 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5)$$

を得る. ここで, 式(5)で表される変態行列は, 最終方位関係における $x // [\bar{1}01]_{\text{Cu}}$ - $y // [111]_{\text{Cu}}$ - $z // [\bar{1}2\bar{1}]_{\text{Cu}}$ 座標系での表記であることに注意しなければならない. 後に行う転位の応力場との相互作用エネルギーの計算においては, 転位の座標系での議論が必要となるため, 式(5)をあらかじめ標準

座標系 $x//[100]_{\text{Cu}}-y//[010]_{\text{Cu}}-z//[001]_{\text{Cu}}$ に変換しておく方が都合がよい. 式(5)を標準座標系で書きなおすと,

$$D^p = \begin{pmatrix} 1.1141 & 0.0560 & 0.0658 \\ -0.0666 & 0.7774 & -0.1964 \\ -0.0786 & 0.1355 & 1.0995 \end{pmatrix} \quad (6)$$

となる. 変態行列が求められると, この対称成分から, ひずみ行列を求めることができる. すなわち, ひずみ行列の第 (i, j) 成分 ε_{ij} は, 変態行列の第 (i, j) 成分と第 (j, i) 成分より

$$\varepsilon_{ij} = \frac{D_{ij}^p + D_{ji}^p}{2} - \delta_{ij} \quad (7)$$

で求められる¹⁰⁾. ここで, δ_{ij} はクロネッカーデルタである. KS2-5 バリエントの場合, ひずみ行列は式(6)と式(7)より

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} 0.1141 & -0.0053 & -0.0064 \\ -0.0053 & -0.2226 & -0.0304 \\ -0.0064 & -0.0304 & 0.0995 \end{pmatrix} \quad (8)$$

となる. これによって Cu 母相と KS2-5 バリエントの Cr 粒子との間に生じる変態ひずみが得られた. 他のバリエントについても同様の計算を行えば, 各バリエントごとの変態ひずみを求めることができる.

4.2 転位の周りの応力場

混合転位の応力場は, 刃状転位とらせん転位の応力場の重ね合わせから求めることができる. 直線刃状転位と直線らせん転位の応力場はすでに求められている¹¹⁾ので, 転位線方向を考慮して刃状転位の応力成分 σ_{ij}^r とらせん転位の応力成分 σ_{ij}^s を足し合わせればよい. すなわち, 混合転位の応力場 σ_{ij}^m は,

$$\sigma_{ij}^m = \sigma_{ij}^r \sin \varphi + \sigma_{ij}^s \cos \varphi \quad (9)$$

として求められる. ここで φ は混合転位の転位線方向と純粋らせん転位の転位線方向とのなす角である. 観察された混合転位の場合, 転位の応力場を表す座標系は, $x//[3\bar{1}4]_{\text{Cu}}$ -

$y//[111]_{\text{Cu}}-z//[57\bar{2}]_{\text{Cu}}$ にとる. ここでは, z 軸方向が転位線方向となるように座標系を選んだ. この座標系を用いると, x - y 平面において転位の応力場の値は, 転位芯からの距離 r (ただし r は転位芯半径 r_0 より十分大きいものとする) と x 軸からの回転角 θ によって与えられる.

4.3 相互作用エネルギーの算出

Cr 粒子が持つ変態ひずみと転位の周りの応力場がそれぞれ求められたため, これらを用いて, 相互作用エネルギーを求める. 相互作用エネルギーを求める際には, 変態ひずみと転位の応力場を同一の座標系で取り扱う必要があるため, 標準座標系で表した変態ひずみを上で定義した転位の座標系に変換すればよい. 式(8)で表される KS2-5 バリエントの変態ひずみを転位の座標系で表現しなおすと,

$$\varepsilon_{ij}^* = \begin{pmatrix} 0.1047 & 0.0259 & 0.0421 \\ 0.0259 & -0.0310 & -0.1594 \\ 0.0421 & -0.1594 & -0.0826 \end{pmatrix} \quad (10)$$

となる. 変態ひずみと応力場の相互作用エネルギーは, 粒子の単位体積あたり

$$E_{\text{int}} = -\sigma_{ij} \varepsilon_{ij}^* \quad (11)$$

によって求められる¹⁰⁾. ここで, σ_{ij} は均一物体中に転位がもたらす応力の粒子中心位置における値である. 式(11)の相互作用エネルギーが正となるときは, 転位の周りの応力場が析出を阻害し, 逆に負となるときは, 析出を助けると判断する. したがって, 各バリエントについて相互作用エネルギーを計算し, 負で絶対値が大きくなるものほど優先析出すると考える. この判断基準に従って優先発生するバリエントを特定する.

転位の応力場が転位芯からの距離 r と転位周りの位置 θ の関数となっているので, 式(11)で表される相互作用エネルギーも r と θ に依存したものとなる. 転位線方向と Cr 粒子の幾何学的位置関係を Fig. 6(a)に模式的に示した. 転位芯から一定距離のもとで KS2-5 バリエントの変態ひずみと混

Fig. 6 (a) Schematic illustration of a straight dislocation and a Cr particle. The dislocation line is on the z axis. The stress fields around the dislocation were chosen at various points (r, θ) on the circle of radius r . (b) Interaction energy between the stress fields around a straight mixed dislocation and the transformation strains of the KS2-5 variant. Dimensionless interaction energy was plotted as a function of θ in (a). The Poisson ratio $\nu=0.3$.

合転位の相互作用エネルギーが θ に対してどのように変化するかを計算した．この結果を Fig. 6(b) に示した．縦軸の相互作用エネルギーの値は， $2\pi r/\mu b$ を乗じて無次元化して示してある．ここで， μ は剛性率である．この図より，相互作用エネルギーは $x//[3\bar{1}4]$ 方向から $\theta=207.8^\circ$ 回転した位置で最小になることがわかる．同様の計算を，他のバリエーションについても実行し，結果を Table 2 にまとめた．表中で $(2\pi r/\mu b)E_{\text{int}}^{\text{m}}$ の値が小さいバリエーションほど優先析出しやすいことを意味する．また，転位線周りで相互作用エネルギーが最小となる析出バリエーションの位置 θ_{m} もあわせて示した．

5. 考 察

Table 2 に示した解析結果より，24 種全てのバリエーションに対して相互作用エネルギーは負の値を持つことがわかる．したがって，混合転位の応力場はいずれのバリエーションに対しても析出を促す働きを持つといえる．また，混合転位と 24 種のバリエーションの間では結晶学的な等価性が生じないため，求めた相互作用エネルギーは，全て異なる値となっている．実験により優先析出が観察された KS2-5 バリエーションに注目すると，相互作用エネルギーの評価による優先性は，24 種あるバリエーションのうち最も出現しやすいものから 2 番目に相当することがわかる．相互作用エネルギーの評価は，必ずしも単一のバリエーションのみの優先析出を予測するものではないことを考慮すれば，本研究結果は妥当なものといえる．すなわち，相互作用エネルギーが最も小さくなるバリエーション数種が同一転位上に析出する可能性も否定できない．

本研究における相互作用エネルギー評価による予測が妥当であることは，エネルギー算出にあたって用いた仮定や近似の度合いを考慮することによっても判断できる．転位の応力場と粒子の変態ひずみの相互作用を考える時，転位芯の部分

は除外している．Fig. 1 からわかるように，Cr 粒子は転位に密着して析出していることから，実際には Cr 粒子が析出することによって転位芯構造が変化するか否かの議論も必要になる．しかし本研究では弾性論の範疇を越えた議論は行っていない．また，転位の応力場を簡単に求めるために転位線は直線であると仮定したが，実際にはわずかに湾曲している．これらを踏まえれば，Table 2 に挙げた相互作用エネルギーの値から予測される優先析出バリエーションと実験結果の一致は十分であるといえる．すなわち，いくつかの強引な仮定をおいた弾性論計算でも，実験結果を説明することが可能であると結論できる．もちろん，バリエーションの優先性に寄与する他の因子，例えば転位の存在による界面エネルギーの変化，も存在するであろう．しかし，定量化の手法は本研究の手法に比べ複雑になることは容易に想像でき，この点からも本研究の簡便な計算手法の利点は大きいといえる．

Cahn¹⁾ は非整合粒子が転位上に核生成するときのエネルギー障壁を定量的に見積り，均一核生成するときの値に比べて小さくなることを示した．しかし，核生成のエネルギー障壁の大きさを議論したこれまでの研究では，転位が優先核生成サイトになることの説明にとどまっており，等価なバリエーションが存在するとき，どのバリエーションが優先析出しやすいかは議論されていない．したがって，Cahn の定量評価によって Cr 粒子が転位上に優先析出することは示されても，KS2-5 バリエーションの優先性まで示すことはできない．また，Kelly and Nicholson³⁾ は析出粒子の“ミスフィットベクトル”を定義して，このミスフィットベクトルが転位のバーガースベクトルと平行となるとときに，最もミスフィットが緩和されることを示した．Furuhara ら⁴⁾ はこの考え方に基いて， β 型 Ti 合金で転位上析出する α 相バリエーションの優先性を考察した．しかし，ミスフィットベクトルの評価のみによってはバリエーションの等価性が生じて，実験結果が完全には説明できないと結論づけている．この結論が極めて当然であることは，例えば式 (8) に示す変態ひずみの形式を見ればわかる．特定のミスフィットのみの評価は，一軸ミスフィットが大きな析出粒子には有効であるが，一般には，変態ひずみの全成分を考慮すべきである．本研究における相互作用エネルギーの計算では，変態ひずみの全ての成分を考慮しているため，変態ひずみの形式，すなわち析出粒子の種類によらずバリエーションの優先性を定量評価できる．

これまでの転位上析出の議論では，転位の種類は純粋刃状転位もしくは純粋らせん転位に限定されており，混合転位の場合での定量的議論はなされてこなかった．混合転位の応力場は刃状転位とらせん転位の応力場の重ね合わせによって得られることから，本研究では，混合転位の応力場と析出粒子の変態ひずみとの相互作用エネルギーを求めた．そして，混合転位上でも析出するバリエーションの優先性を弾性論によるエネルギーの定量評価によって議論可能であることを示し，Kato ら⁶⁾ のバリエーション優先性の判定基準が転位の種類に依存せず適用可能であることを明確にした．

Furuhara ら⁴⁾ の研究では，結晶学的対称性から等価なバリエーションが全て分離できないという実験的制約が存在した．また，転位のバーガースベクトルは明確にされているもの

Table 2 Minimum interaction energy $(2\pi r/\mu b)E_{\text{int}}^{\text{m}}$ and the position θ_{m} around the mixed dislocation at which the minimum interaction energy is realized for 24 KS variants.

KS variant	$(2\pi r/\mu b)E_{\text{int}}^{\text{m}}$	$\theta_{\text{m}}/\text{deg}$
1-1	-0.1719	297.8
1-2	-0.1796	291.8
1-3	-0.3372	22.6
1-4	-0.3493	15.9
1-5	-0.3264	219.6
1-6	-0.3019	211.8
2-1	-0.1624	298.0
2-2	-0.1039	293.8
2-3	-0.3153	16.9
2-4	-0.3393	16.4
2-5	-0.3416	207.8
2-6	-0.3356	215.8
3-1	-0.0857	291.0
3-2	-0.0984	292.8
3-3	-0.3312	27.2
3-4	-0.3358	28.2
3-5	-0.3380	204.7
3-6	-0.3043	207.4
4-1	-0.1041	290.3
4-2	-0.1721	290.3
4-3	-0.3205	17.0
4-4	-0.3365	24.9
4-5	-0.3298	219.4
4-6	-0.3307	216.8

の、転位線方向が明らかにされておらず、解析においては転位の種類を仮定した議論がなされている。特に、らせん転位に非常に近い混合転位の場合には、刃状成分のみを抽出した解析がなされている。本研究で行った解析手法を純粋刃状転位や純粋らせん転位の場合に適用してみると、どちらの場合にも、やはり結晶学的対称性により優先順位が全く等しくなるバリエーションが数組現れ、実験結果の検証が不明瞭となることが予想できる。本研究では、転位線方向とバーガースベクトルをともに同定した混合転位上での優先析出を調べたことにより、結晶学的対称性に起因するバリエーションの等価性を解消し、24 種全てのバリエーションの優先性が完全に独立なものとして明らかにできた。

6. 結 論

Cu-0.32 mass%Cr 合金を用いて、転位上に析出する粒子のバリエーションを調べ、以下の結論を得た。

(1) 転位上に析出した Cr 粒子のバリエーションを実験により調べた結果、24 種ある Kurdjumov-Sachs バリエーションの内、特定のバリエーションの優先析出が観察された。

(2) 析出するバリエーションの優先性は、粒子が持つ変態ひずみと転位の周りの応力場との相互作用エネルギーを定量評価することにより説明できる。

(3) 相互作用エネルギーに基づく転位上優先析出バリエーションの解析手法は、bcc-hcp 系合金のみならず、fcc-bcc 系合金に対しても適用可能である。また、この手法により、純粋刃状転位や純粋らせん転位以外の混合転位の場合にも容易に優先性が議論できる。

本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金、若手研究(B)13750648 によったことを記し、謝意を表します。

文 献

- 1) J. W. Cahn: *Acta Metall.* **5**(1957) 169.
- 2) G. Thomas and J. Nutting: *The mechanism of Phase Transformations in Metals*, (Institute of Metals, London, 1956) pp. 57-66.
- 3) A. Kelly and R. B. Nicholson: *Prog. Mater. Sci.* **10**(1963) 151.
- 4) T. Furuhashi, H. Nakamori and T. Maki: *J. Japan Inst. Metals* **56**(1992) 1020.
- 5) C. P. Luo and G. C. Weatherly: *Acta Metall.* **35**(1987) 1963.
- 6) M. Kato, S. Onaka and T. Fujii: *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2**(2001) 375.
- 7) C. P. Luo, U. Dahmen and K. H. Westmacott: *Acta Metall. Mater.* **42**(1994) 1923.
- 8) C. P. Luo and U. Dahmen: *Acta Mater.* **46**(1998) 2063.
- 9) T. Fujii, H. Nakazawa, M. Kato and U. Dahmen: *Acta Mater.* **48**(2000) 1033.
- 10) T. Mura: *Micromechanics of Defects in Solids*, 2nd Edition, (Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1982) pp. 99-101.
- 11) M. Kato: *Introduction to the Theory of Dislocations*, (Shokabo, Tokyo, 1999) pp. 36-42.