

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656440

研究課題名(和文) ナノオーステナイトからのマルテンサイト変態

研究課題名(英文) Martensitic Transformation from nanocrystalline austenite

研究代表者

柴田 暁伸 (Shibata, Akinobu)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60451994

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では合金電析とその後の焼鈍により、34 $\mu\text{m}$ ～290nmの粒径を有するFe-22Ni合金オーステナイト単相組織を作製し、ナノ結晶オーステナイトからのマルテンサイト変態挙動を調べた。粒径34 $\mu\text{m}$ の粗大粒オーステナイトからは室温以上の温度でラスマルテンサイトが生成したが、粒径290nmのナノオーステナイトから生成したマルテンサイトは、内部に変態双晶を含んだプレート状の形態を呈しており、1つのナノオーステナイト粒から複数のバリエーションが生成していることがわかった。また、オーステナイト粒径の減少に伴って、バリエーション選択則などの結晶学的特徴は大きく変化した。

研究成果の概要(英文)：We fabricated austenite structures with grain sizes ranging from 34  $\mu\text{m}$  to 290 nm in an Fe-22Ni (wt%) alloy by electrodeposition and subsequent annealing, and investigated microstructure and crystallographic features of martensite transformed from nanocrystalline austenite. Typical lath martensite formed from the coarse-grained austenite with a mean grain size of 34  $\mu\text{m}$ . With decreasing the austenite grain size below 4.0  $\mu\text{m}$ , the morphology of martensite changed from lath to plate shapes. Through crystallographic orientation analysis, we found that several martensite plates formed within one austenite grain even when the austenite grain size was 290 nm. In addition, crystallographic features, such as variant selection, of martensite transformed from the nanocrystalline austenite were completely different from those of the typical plate-type martensite transformed from coarse-grained austenite.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 材料加工・処理

キーワード：金属材料 マルテンサイト ナノ組織 電子顕微鏡法

### 1. 研究開始当初の背景

マルテンサイト変態においては、その変態挙動が母相オーステナイトの結晶粒径に強く影響されることが報告されている。Umamoto らは、Fe-Ni および Fe-Ni-C 合金オーステナイト組織のマルテンサイト変態開始温度 (Ms 点) が、粒径の減少に伴って低下することを明らかにしている (M. Umamoto et al. Metall Trans., 5 (1974) 2041.)。また、Takaki らは Fe-Cr-Ni 合金準安定オーステナイト鋼において、オーステナイトの結晶粒径が 1  $\mu\text{m}$  以下に減少すると、マルテンサイトバリエーションの数が減少することを見出し、これまでに鉄合金マルテンサイトの形態、内部微視組織、結晶学的特徴に関して多くの研究がなされてきているが、これらの過去の研究は結晶粒径 10  $\mu\text{m}$  以上の粗大粒オーステナイトからのマルテンサイト変態に限られていた。ナノメートルオーダーの微細結晶粒径を有するオーステナイト組織からのマルテンサイト変態は、これまで研究されてきた粒径 10  $\mu\text{m}$  以上の粗大粒オーステナイト組織からのものとは大きく異なる可能性がある。しかし、ナノ粒径オーステナイトからのマルテンサイト変態に関しては、系統的に研究されてきていないのが現状であった。

### 2. 研究の目的

ナノスケールの結晶粒径を有するオーステナイト組織を持った材料を作製することができる手法の 1 つに合金電析法がある。合金電析法は等軸粒で構成されたナノオーステナイト組織を比較的容易に作製することができる。そこで本研究では、合金電析法とその後の熱処理を用いてナノメートルオーダーからマイクロメートルオーダーまでの種々の結晶粒径のオーステナイト組織を有する Fe-Ni 合金試料を作製し、そこから生成するマルテンサイトの形態、内部微視組織、結晶学的特徴を調べ、ナノ結晶オーステナイトのマルテンサイト変態挙動を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$  を含む水溶液を用いた合金電析により、Fe-22wt%Ni 合金電析箔を作製した。合金電析まま材は fcc 相と bcc 相が混在した組織であった。合金電析時に生成した bcc 相と変態により生成したマルテンサイト相 (bcc 構造) を区別することが困難であるため、650 ~ 1000  $^{\circ}\text{C}$  で 120 min の焼鈍処理を行い、34  $\mu\text{m}$  ~ 290 nm の種々の結晶粒径を有するオーステナイト単相組織を得た。組織観察は光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電

子顕微鏡 (TEM) を用いて行った。またオーステナイトおよびマルテンサイトの結晶方位は TEM により得られる菊池回折図形を用いて解析した。

### 4. 研究成果

Figure 1 に 1000 $^{\circ}\text{C}$ , 825 $^{\circ}\text{C}$ , 775 $^{\circ}\text{C}$ , 650 $^{\circ}\text{C}$  で焼鈍処理を施した合金電析箔の SEM 像および TEM 像を示す。測定したオーステナイト粒径はそれぞれ、35  $\mu\text{m}$ , 4.0  $\mu\text{m}$ , 1.6  $\mu\text{m}$ , 290 nm であった。粒径 35  $\mu\text{m}$  の粗大オーステナイト粒材では室温でラスマルテンサイト単相組織となっていたが、粒径が 4.0  $\mu\text{m}$  以下になると室温でオーステナイト単相組織が観察されるようになり、オーステナイトの結晶粒径を微細化すると Ms 点が大きく低下することがわかった。

Figure 2 は粒径 4.0  $\mu\text{m}$ , 1.6  $\mu\text{m}$ , 290 nm のオーステナイトをサブゼロ処理した後の組織を観察した TEM 像である。Figure 2 より、粒径 4.0  $\mu\text{m}$  以下のオーステナイトからは、内部に  $\{112\} \langle 111 \rangle_{\text{M}}$  変態双晶を含んだプレート状のマルテンサイトが生成するようになることがわかる。これは Ms 点の低下に伴ってマルテンサイトの形態がラス状からプ

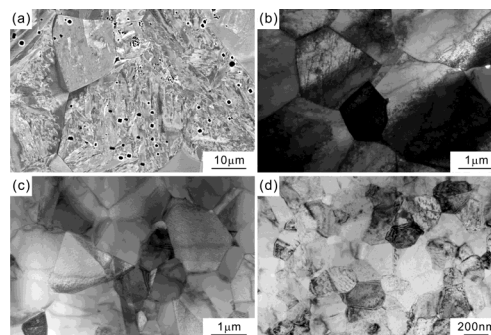


Figure 1 SEM (a) and TEM (b) - (d) images of the specimens annealed at 1000  $^{\circ}\text{C}$ , 825  $^{\circ}\text{C}$ , 775  $^{\circ}\text{C}$ , and 650  $^{\circ}\text{C}$ , respectively.

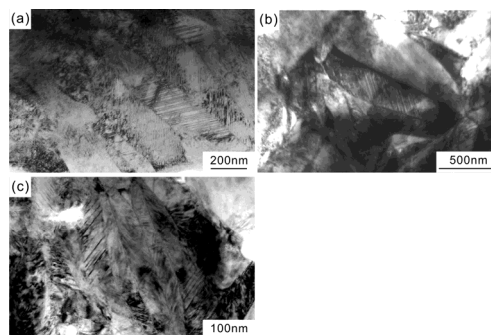


Figure 2 TEM images of martensite transformed from austenite with grain size of (a) 4.0  $\mu\text{m}$ , (b) 1.6  $\mu\text{m}$ , and (c) 290 nm, respectively.

レート状に変化したものと考えられる。

Figure 3 に粒径  $4.0 \mu\text{m}$  の微細オーステナイトから生成したマルテンサイトの TEM 像を示す。これらのマルテンサイトの晶癖面は  $\{3\ 10\ 15\}$  面のトレースとほぼ平行であった。通常、鉄合金のマルテンサイトは母相オーステナイトと Kurdjumov - Sachs の結晶方位関係 ( $\{111\}_A // \{011\}_M$ ,  $\langle 011 \rangle_A // \langle 111 \rangle_M$ ) を満たすため、24 個の結晶学的に等価なマルテンサイトバリエントが存在する。これら 24 個のマルテンサイトバリエントのうち、晶癖面がほぼ平行であり、かつ形状ひずみ方向がお互いに逆方向であるバリエントが隣接して生成すると、マルテンサイト変態により導入される変態ひずみを緩和することができる。この変態ひずみの緩和機構は自己緩和機構と呼ばれている。Figure 3(a) では、方位解析によって同定したそれぞれのマルテンサイトのバリエント番号を同時に示してある。これらのマルテンサイトバリエントに関して、マルテンサイト変態の現象論を用いて算出した形状ひずみ方向をステレオ投影図上にプロットしたものを Fig. 3(b) に示す。Fig. 3(b) から、(a) で隣接して生成したマルテンサイトバリエントの形状ひずみ方向はお互いに逆方向であることがわかる。そのため、粒径  $4.0 \mu\text{m}$  の微細オーステナイトからマルテンサイト変態では自己緩和機構が働

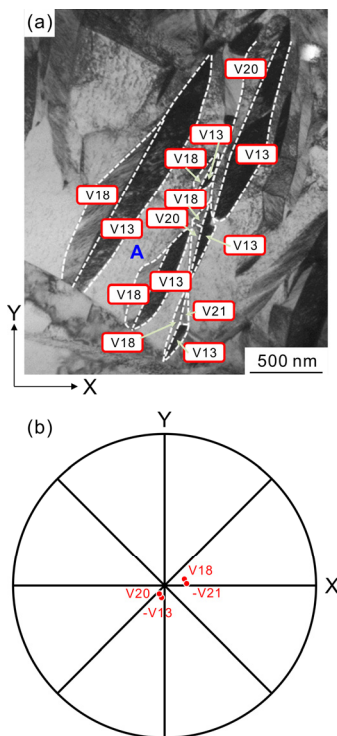


Figure 3 (a) TEM image of martensite transformed from austenite with grain size of  $4.0 \mu\text{m}$ , (b) stereographic projection showing the shape deformation directions of martensite variants observed in (a).

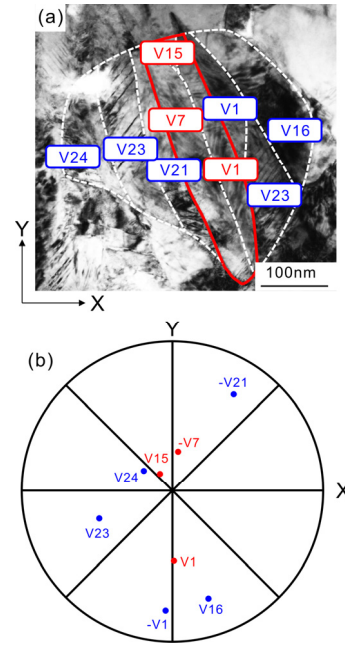


Figure 4 (a) TEM image of martensite transformed from austenite with grain size of  $290 \text{ nm}$ , (b) stereographic projection showing the shape deformation directions of martensite variants observed in (a).

くようなバリエント選択則が働くことが明らかとなった。

Figure 4 (a) は粒径  $290 \text{ nm}$  のナノ結晶オーステナイトから生成したマルテンサイトの TEM 像である。方位解析の結果、赤色で示したマルテンサイトと青色で示したマルテンサイトはそれぞれ同じオーステナイト粒から生成したマルテンサイトバリエントであることがわかった。そのため、粒径  $290 \text{ nm}$  のナノ結晶オーステナイトからのマルテンサイト変態においても、一つのオーステナイト粒から複数のマルテンサイトバリエントが生成することが明らかとなった。しかし、粒径  $4.0 \mu\text{m}$  の微細粒オーステナイトから生成したマルテンサイトとは異なり、粒径  $290 \text{ nm}$  のナノ結晶オーステナイトから生成したマルテンサイトの晶癖面は  $\{3\ 10\ 15\}$  面のトレースとは一致していなかった。マルテンサイト変態の現象論を用いて、これらのマルテンサイトバリエントの形状ひずみ方向を算出した結果、形状ひずみ方向がお互いに逆方向であるようなバリエントが隣接して生成する傾向を観察することができなかった (Fig. 4(b)). つまり、粒径  $290 \text{ nm}$  のナノ結晶オーステナイトからのマルテンサイト変態では、自己緩和機構が働くようなバリエント選択則は生じず、オーステナイト粒径の減少に伴って、バリエント選択則が大きく変化することが明らかとなった。ナノ結晶オーステナイトからのマルテンサイト変態では、マ

ルテンサイト変態に伴うひずみを一つのオーステナイト粒内のバリエーションだけで緩和しているのではなく、隣接する複数のオーステナイト粒で生成したバリエーションによって変態に伴うひずみを緩和していると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① A. Shibata, S. Daido, D. Terada, N. Tsuji, “Microstructures of pearlite and martensite transformed from ultrafine-grained austenite fabricated through cyclic heat treatment in medium carbon steels”, *Materials Transactions*, 54 (2013) 1570-1574. (査読有り)
- ② F. Ichikawa, A. Shibata, H. Adachi, T. Yamasaki, N. Tsuji, “Martensitic transformation from nanocrystalline austenite in Fe-Ni alloys fabricated by electrodeposition”, *Proceedings of the 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials Processing*, (2013), 3315-3322. (査読有り)

[学会発表] (計 7 件)

- ① 市川文崇, 柴田暁伸, 足立大樹, 山崎徹, 辻伸泰, 「ナノ結晶オーステナイト組織を有する Fe-Ni 合金電析箔のマルテンサイト変態挙動」, 日本金属学会秋期講演大会, 金沢大学, 2013/9/17-19
- ② Shuai Chen, Akinobu Shibata, Nobuhiro Tsuji : 「Mechanical properties of nanocrystalline austenite in Fe-24Ni-0.3C alloy prepared by high pressure torsion and subsequent heat treatment」, 日本金属学会秋期講演大会, 金沢大学, 2013/9/17-19
- ③ F. Ichikawa, A. Shibata, H. Adachi, T. Yamasaki, N. Tsuji, 「Martensitic transformation from nanocrystalline austenite in Fe-Ni alloys fabricated by electrodeposition」, *The 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing*, Waikoloa, USA, 2013/8/4-9.
- ④ Shuai Chen, Akinobu Shibata, Nobuhiro Tsuji : 「Formation of Nanocrystalline Austenite in Fe-24Ni-0.3C Alloy through High-Pressure Torsion and Subsequent Heat Treatment」, 日本金属学会春期講演大会, 東京理科大学, 2013/3/27-29
- ⑤ 市川文崇, 柴田暁伸, 足立大樹, 山崎徹,

辻伸泰, 「電析により作製した Fe-Ni ナノ結晶オーステナイトから生成するマルテンサイトの特徴」, 日本金属学会春期講演大会, 東京理科大学, 2013/3/27-29.

- ⑥ 市川文崇, 柴田暁伸, 足立大樹, 山崎徹, 辻伸泰, 「電析により作製した Fe-Ni 合金ナノ結晶オーステナイトから生成したマルテンサイトの微視組織」, *材料開発研究科第4回研究会*, 関西大学, 2012/12/21.
- ⑦ 市川文崇, 柴田暁伸, 足立大樹, 山崎徹, 辻伸泰, 「合金電析により作製した Fe-Ni 合金ナノ結晶オーステナイトからのマルテンサイト変態」, 日本金属学会秋期講演大会, 愛媛大学, 2012/9/17-19

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

柴田 暁伸 (SHIBATA Akinobu)  
京都大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：60451994