鐵-ニッケル合金のマルテンサイト晶の電子顯微鏡組織に現われる微細縞について*

西山善次** 清水謙一** 佐藤進一**

Zenji Nishiyama, Ken'ichi Shimizu, and Shin'ichi Satô: On the Fine Bands appearing in the Electron-Micrograph of a Martensite Crystal of Iron-Nickel Alloy. According to the theory of the mechanism of martensite transformation, slipping or twinning should occur in a martensite crystal during the transformation. With the object of offering some data to the theory, an electron-microscopic examination has been carried out, using Fe-30 % Ni alloys. The results are as follows: In the surface relief of the martensite there have been found fine parallel bands which are parallel to $(112)_M$ and have a spacing of about 0.02μ at the smallest. On the etched surface, however, any such bands have scarcely been found except in the vicinity of the mid-rib.

(Received February 20, 1956)

I. 緒 言

Kurdjumov および Sachs⁽¹⁾ は炭素鋼を用い、著者の一人⁽²⁾は Fe-Ni 合金を用いて、martensite 變態における結晶方位関係を決定し、その結果に基づき變態の機構を shear によるものとした。しかも當時の考えでは一つの martensite 程度の大きさのものが均一な shear をするのであるが、それはあまりに簡単すぎるものが最近明らかになった。すなわち先づ Greninger と Troiano⁽³⁾は變態による表面起伏における martensite 板の表面傾斜を光學的に測定した結果、變態機構を均一な shear によるものでは實測値と計算による豫想値とが一致しないというところを見出し、光學的測定には現われないような不均一な shear を附加しなければならないことを指摘して、いわ

ゆる double strain theory (二重歪説)を提唱した。その後 Bowles⁽⁴⁾ も表面傾斜角を測定し、Machlin と Cohen⁽⁵⁾ は表面に引いた引張線の屈折角を測定して二重歪説を支持し、晶界面および結晶方位関係を説明し得るような解析を行なった。

また Geisler⁽⁶⁾は變態に際して迂りと廻轉が随伴して複雑な結晶學的関係になるのであるという説を出した。また Frank⁽⁷⁾ および鈴木 (秀)⁽⁸⁾は轉位論的理論をたて變態中に martensite 内部に均一な一種の迂りの起こることを推定した。

その他にも多數の理論が出ているが、その何れが妥當であるかを判定するには、さらに極微視的な迂り或いは双晶の如き現象が實際起こっているかどうかを検べそれを基礎にして検討しなければならない。その意味から著者らは X 線並びに電子顯微鏡の研究を始めたのである。その結果の一部はすでに著者の一人が本多記念講演⁽⁹⁾において引用し

** 大阪大學産業科學研究所

* 本報告の一部は 1954 年 7 月パリにおいて開催された國際結晶學連合第 3 回會議の講演のなか、並びに 1955 年 4 月本會東京大會において發表した。

- (1) G. V. Kurdjumov and G. Sachs, Z. Phys., **64** (1930), 325.
- (2) Z. Nishiyama, Sci. Rep. Tohoku Univ., **25** (1936), 79.
- (3) A. B. Greninger and A. R. Troiano, J. Metals, **1** (1949), 590.

(4) J. S. Bowles, Acta Cryst., **4** (1951), 162.

(5) E. S. Machlin and M. Cohen, J. Metals, **3** (1951), 1019.

(6) A. H. Geisler, Acta Met., **1** (1953), 260.

(7) F. C. Frank, Acta Met., **1** (1953), 15.

(8) H. Suzuki, Sci. Rep., RITU, **A 6** (1954), 30.

(9) 西山, 本誌, **19** (1955), M 1.

たが、今回発表するものはさらに実験を追加して解析を行った結果を述べたものである。しかし、なおいまだ研究の手始めのものであつて、実験回数少くかつ技術的困難のために不十分な点もあるが、敢てこれを提示し一日も早く批判を受ける方がよいと思つてこゝに発表する次第である。

II. 試 料

試料は電解鐵および電解ニッケルを材料とする Fe-30% Ni 合金を熔融點直下で長時間加熱することによつて得た大きさ約 3~10 mm の austenite 粒よりなるものである。以下述べる試料 No. 31. GC は著者の一人が前に結晶方位關係を求めたときに用いたのと同じ材料から切取つたもので、初め 0.8 mm 厚さの板を切り取り 0.5 mm 厚さまでエメリペーパーで静かに磨きそのあと腐蝕によつて 0.3 mm 厚さとして電解研磨した。試料 No. 81 G 2 は新たに同様な方法で作つた材料から切り取つた厚さ 3 mm のものである。表面の研磨に對する注意は前述の試料と同様である。電解研磨は何れの場合も通常の過塩素酸、醋酸混合液で行なつた。

このようにして得た試料を固體炭酸または液體空氣で冷やしたアセトン中に浸してサブゼロ冷却し、適量量の martensite を生成させてそれを觀察に供した。

III 觀察の方法

電子顯微鏡による觀察のためのレプリカ作製は methyl-methacrylate 二段法によつて行なつた。その場合試料の加熱されるのをさけるために重合は常溫で行ない、クロムをシャドウし、鐵またはカーボンを蒸着した。これら檢鏡用レプリカ作製に先立ち、取扱中に試料表面に附着したかも知れないと思われる汚れなどを除く目的で第 1 回目のブラントレプリカとして捨て去つた。

電子顯微鏡によつて觀察される組織には後で示すように微細な縞が見られるが、その縞の結晶學的方向を求めるためには次の如くした。すなわち規準として選んだ試料の稜と所定角度で shadowing を行なうか、または豫め細い引掻線を入れておき、電子顯微鏡寫眞においてその shadow の方向または引掻線を規準にして微細縞との角度を測る。かくして求めた微細縞の方向を母結晶 austenite 坐標系へ stereo 投影して一面解析を行うのである。勿論 austenite の結晶方位並びに規準にした試料の稜の方向は豫め Laue 法、振動法または GM 計數管分光法などによつて X 線的に決めてある。

觀察する表面の至るところで shadow の方向が規準稜と一定角度であるためには、レプリカ膜と shadowing basket との間の距離が觀察表面の大きさに比して出来るだけ大きいことが望ましい。この實驗では觀察面の 2 mm に對して距離を約 11 cm にした。觀察に際してレプリカ膜の表裏を誤つてはいけなないのでそれを確實に區別できるように shadowing に際し上記 shadow と大體直角方向に第二の短い shadow を行なつておき、電顯觀察に際しその向きが長い shadow より右へ 90°にあるか左へ 90°にあるかを

によつてレプリカ膜の表裏の何れの方から觀察しているかを判定した。

細かい引掻規準線を入れるには通常の研磨の際の羅紗磨きと同様にして行なつた。すなわち試料を羅紗の上で靜かに一定方向に亡らした。このとき試料の表面を引掻くものは勿論酸化クロムの細かい粉末である。

規準線を得るための引掻法は試料面がこすられるため多少は損われるけれども、角度測定の精度においては shadow 法以上の利點をもつていると思われる。

IV. 實驗結果

martensite 生成によつて電解研磨面に現われた表面起伏 (surface relief) の電子顯微鏡寫眞の一つはすでに本多記念講演⁽⁹⁾に Photo. 5 として掲げた。その寫眞は勿論 1 個の austenite 結晶の中に生じた數個の martensite 板を示している。Photo. 1 はその中の 1 つの martensite 板だけを引伸したもので、その内部には點線で示した方向に極めて細い平行な縞が一面に認められる。その縞の間隔は

Photo. 1 Surface relief of the martensite formed in an austenite crystal (Sp. No. 31GC) Showing fine parallel bands in a martensite plate. Cr-shadow, evaporated iron-base.

Photo. 2 Surface relief of the martensite formed in an austenite crystal (Sp. No. 81G2) Showing fine parallel bands in each martensite plate and also the scratches inscribed afterwards. Cr-shadow, evaporated carbon-base.

最小のもので 0.02 μ である。なおよく注意して觀察するとこれらの平行な縞は或るところで屈曲しているものがある。

り、その屈曲點は Photo. 1 に太い實線で示す如く直線狀の山の脊 (ridge) のように見える。この直線はほぼ martensite 板の方向になつてゐるので mid-rib に對應するようである。これについては何れ別の機會に報告する積りである。

Photo 2 は縞の方向を求めるために規準線として引揺線を入れた場合の一例であるが (Sp. No. 81GC), この寫眞においても、點線の矢で示した方向に微細縞が認められる。

Table 1 Directions of fine bands in the martensite of Fe-30% Ni Alloy (Sp. No. 81 G 2).

No. of Replica	Ridge	Fine Band		Remarks
		Direction	No.	
I	80°	37°	1	P
II	89°	39°	2	
III	87°	38°	3	
	80°	38°	4	
IV	~ 80°*	{ 42° 71°	{ 5 5'	P
V	152°	27°	6	
VI	~ 70°*	{ 97° 58°	{ 7 7'	
VII	~ 160°	27°	8	
VIII	152°	33°	9	R
IX	~ 160°	29°	10	
X	158°	35°	11	
XI	—	67°	12	
XII	—	67°	13	
XIII	157°	35°	14	
XIV	85°	38°	15	

P: Nearly parallel to the boundary

R: Rough band

* Boundary

の第一列はレブリカの番號を示し、第三列は第二列に示した方向に ridge を持つてゐる martensite 板内の微細縞の方向を示している。備考欄の R は粗い縞を表し、P は ridge に平行に近い場合の縞であることを示しているが、これらはこゝで問題にしている微細縞と幾分異なるけれども

これらの微細縞は martensite 板内における或る格子面による變形が表面に現われたものと思われるので、前述の觀察方法によつて縞の結晶學的方向を求めた。**Table 1** は引揺規準線の方法によつた場合の試料 No. 81 G 2 の結晶粒による測定結果である。この表

便宜上同じ表に入れた。この表の測定結果を元の austenite 結晶軸に stereo 投影し、理論から豫想される變態による面または双晶面と比較した。

より或いは双晶面として先ず考えられるのは $\{112\}_M$ と $\{110\}_M$ である。これらの面を元の austenite 晶の坐標軸からみたときの方向は、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 變態に關する「西山」の方位關係⁽²⁾

$$(111)_A \parallel (101)_M, [\bar{1}21]_A \parallel [10\bar{1}]_M$$

を假定して計算することが出来る。**Table 2** はその計算結果である。この表の第 2 列および第 3 列は第 1 列に示した面の法線方向の經度および緯度を示したものである。また第 4 列は變態を均一な shear によると假定したときに第 1 列の原子面を生んだ筈の元の austenite 原子面を表わしてゐる。すなわち第 1 列の martensite 原子面は第 4 列の austenite 原子面より生じたものと解釋することのできるものである。

Table 2 Corresponding planes in the martensite and the parent austenite, assuming Nishiyama orientation relationship;

$$(111)_A \parallel (101)_M, [\bar{1}21]_A \parallel [10\bar{1}]_M$$

Plane of martensite			Plane of parent austenite
Index	Longitude†	Latitude†	
$(112)_M$	42°22'	5°23'	$(011)_A$
$(11\bar{2})_M$	28°34'	5°50'	$(0\bar{1}1)_A$
$(121)_M$	20°06'	14°07'	$(\bar{1}31)_A$
$(12\bar{1})_M$	30°06'	19°59'	$(\bar{1}3\bar{1})_A$
$(211)_M$	91°57'	15°20'	$(131)_A$
$(2\bar{1}1)_M$	33°45'	13°23'	$(\bar{3}11)_A$
$(110)_M$	6°52'	< 30'	$(010)_A$
$(011)_M$	39°59'	24°33'	$(\bar{1}11)_A$
$(101)_M$	45°00'	35°16'	$(111)_A$
$(10\bar{1})_M$	26°34'	24°05'	$(11\bar{1})_A$

† Orientations are referred to the parent austenite crystal axes.

Table 3 Angles of deviation of the planes of fine bands from the assumed slip planes in the martensite.

Figures given in the table show the number of band in the 4th column of Table 1. The other bands not found in this table have a larger angle of deviation than 4°.

Angles of deviation	(112) _M	(112) _M	(121) _M	(121) _M	(211) _M	(211) _M	(110) _M	(011) _M	(101) _M	(101) _M
4.0°			11, 14	9		9		6, 8	5	9
3.5°			6, 8							
3.0°				5, 10	6, 8, 9			7, 10		
2.5°		9		6, 8		11, 14				10
2.0°		6, 8	9, 10			2, 6, 8				6, 8
1.5°	9	3, 4, 5, 7, 11, 14						2, 3, 4, 15		
1.0°	1, 5, 10, 11, 14	2, 15			10	5		1		
0.5°	2, 3, 4, 6, 7, 8, 15	1, 10	7		7	1, 3, 4, 15		5, 9, 11, 14		

(112)_M (112)_M (121)_M (121)_M (211)_M (211)_M (110)_M (011)_M (101)_M (101)_M
Assumed slip planes in martensite.

stereo 圖形に記入し、それらの點と、Table 1 に示した微細縞の方向を極とする大圓からの偏差の角を求めた。その結果は Table 3 に示す如くで、(R および P で示した縞は一應除いてある) $(112)_M$ からのが最も小さく、最大偏差が僅かに 1.5° である。従つて平行な微細縞は $(011)_A$ から變つた $(112)_M$ における變形現象によるものであらうと考えられる。この指數は多くの理論の想定するところのものと一致する。

$(112)_M$ は體心立方格子における双晶面でありまた迂り面でもあり得る。従つて微細縞がその何れによるものかを検べる必要があるが、もし双晶面ならば腐蝕しても現われる筈である。そこで試料 No. 81 G 2 と同じ材料から切り取つて martensite を生成せしめた試料を半分に切断し、その切断面をエメリー紙および羅紗で磨いてから電解研磨し、カチオン活性劑 zephiranchloride を加えた Nital で軽く腐蝕した面についても観察した。Photo 3 (Sp No. 62) はその面の電子顕微鏡寫眞である。この寫眞では Photo. 1 の變態による表面起伏に見られたような微細な縞は mid-rib の近傍を除いては認められない。Photo 4 は

Photo. 3 Etched surface of the martensite (Sp. No. 62)
Showing a mid-rib with neighbouring short bands.
Cr-shadow, evaporated iron-base.

Photo. 4 Etched surface of the martensite (Sp. No. 62)
Showing a mid-rib without any bands.
Cr-shadow, evaporated iron-base.

研磨および腐蝕を別に行なつたもので、これでは mid-rib の近傍にすら認められない*。これらの事實は問題にしている縞が martensite 變態中の迂りによるものであることを肯定している。

V. 考 察

この實驗において認められたものと類似した縞は Greninger および Troiano のニッケル鋼による報告⁽³⁾の中にも見られる。しかしながらその縞の間隔はかなり廣く光學顯微鏡でも觀察出来る程度のものである。従つてそれらは吾々が認めた微細縞とは本性の異なるものであらう。もつとも何かの関係はあるかも知れない。

次に本實驗で見出した微細縞の再現性であるが、Photo. 1 は比較的顯著に生じた場合の組織であつて、一般には Photo. 2 に示す程度に現われることが多い。また時にはその存在が見逃されるほどに不明瞭な場合がある。それは試料面の結晶方位またはレプリカ技術によるものと考えられる。

さて微細縞の本性については、それが腐蝕面には觀察されなかつたので、双晶によるものでなく迂りによるものと考えられることは前に述べた通りである。ところで微細縞はその方向が各 martensite 板毎に異つていたので、もとの austenite 状態のときに生じた迂りの痕跡とは考えられない。また變態後に迂りを生じたものとするれば、通常の塑性變形において實際觀察されているように、 $(112)_M$ だけでなく $(110)_M$ および $(123)_M$ でも迂りを生じて波狀の線を生ずるか或いはそれほどなくとも多少複雑な模様を生じそうであるが、寫眞の示す如く直線性が極めてよく方向が單一的である。従つて變態後に單なる歪除去だけのために迂りを生じたとも考えにくく、結局この微細縞は martensite 變態中に生じた特殊の變態迂りによりものと考えられる。

變態に際して迂りの起ることは今まで報告された理論のほとんどが豫期している事は緒言で述べた如くであるが、この實驗において觀測した縞の間隔から判斷すると、六原子層またはその程度の間隔で迂りを生ずると考えた Frank⁽⁷⁾ または鈴木 (秀)⁽⁸⁾ の理論で云つてゐる迂りと何らかの關連があるかも知れないが、その迂りそのものではない。本實驗結果を取り入れて理論を立て直す必要を痛感する。

微細縞の結晶學的方位を確實に求めるには二面解析が望ましいがそれが出来る程にレプリカ技術が發達していないので、今回はやむを得ず信頼度の劣る一面解析によつたけれども、以上の結論を確かめるためにはさらに多くの試料について實驗を行う必要がある。

終りに本研究は文部省科學研究費によつて行なつたものであることを附記する。

* Photo. 3 と Photo. 4 の差異は腐蝕度の違いによるものと思われる。