論 文

鉄-ニッケル合金のマルテンサイト変態の研究 (第2報)* 界面における Schiebung 変態の挙動

本 間 敏 夫**

Toshio Honma: Studies on Martensite Transformation in Iron-Nickel Alloys (2nd Report). Effects of Surface and Interface on "Schiebung" Transformation. "Schiebung" transformation exhibits peculiar behaviour at the free surface of crystal, the twin boundary and the interface between austenite and martensite previously formed by "Umklapp" transformation. The transformation temperature, M_s , at the free surface and the twin boundary is usually higher by about 20° than in the interior. The interface between austenite and martensite is also a preferred site for nucleation of "Schiebung" transformation. These situations may be accounted for in terms of less surface energy and less strain energy of new martensite nucleus in those regions than in the interior of the crystal. The microstructure in the surface zone about 0.1 mm thick differs considerably from that in the interior of the crystal. The martensite in the surface zone does not belong to a family of the definite habit planes.

(Received September 28, 1966)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾において Fe-Ni 合金のマルテンサイト変態にはほぼ Ni 30% を境いとして二つの異なつた型の変態すなわち Umklapp 変態と Schiebung 変態が存在することを主として顕微鏡組織の観察から明らかにした。つぎに, Schiebung 変態の結晶表面とか双晶境界などの特殊な条件の箇所における挙動は, 結晶内部におけるその一般の挙動とかなり異なつてゐるので, 本報ではこの点を中心に検討した結果を報告する。

II. 結晶表面における Schiebung 変態

Umklapp と Schiebung の限界 Ni 濃度近傍の変態の挙動を詳しく調べる目的で, 変態開始温度 (M_s 点) がそれぞれ 5° , -10° にある Ni 29% および 29.5% の試料を作製し, 前報で述べた熱研磨⁽¹⁾を行つて常温に下げた試料表面を鏡検したが, いずれもその M_s 温度より 20° 以上も高温であるに拘らず, 試料表面には相当な量の変態による relief が観察された。Photo. 1a は Ni 29.5% 試料の常温における表面の組織で針状の Schiebung 変態の relief が多数生じており, その面積の割合から変態量を推定すると 20% 程度変

態している。一方上記と同様な熱処理を施した試料を熱膨張計で長さを測りながら常温まで冷却してもほとんど変態による膨張は検出されない (変態量で 1% 以下)。このように熱膨張曲線と顕微鏡組織からそれぞれ算定した変態量について見出された大きな不一致の原因として, 変態が試料

Photo. 1 $\times 140$ Photo. 2
Microstructure change by polishing in 29.5% Ni alloy.

** 東北大学金属材料研究所

* 1950年9月本会札幌大会に一部発表

(1) 竹内, 本間, 鈴木, 本誌, 21 (1957), 51.

表面、もしくはその極く近傍にのみ生じていると考える他はなさそうである。この点を検証するため Photo. 1a の試料を腐蝕がわずかしからぬように電流密度を加減して電解研磨することにより表面の凹凸を取除いてゆきその都度試料の重量減少を精密天秤で測り、除去された表面層の平均厚さを測りながら数回に亘り同じ箇所を撮った顕微鏡写真が Photo. 1 の b, c, d である。写真中の数字は除去した表面層の平均の厚さ(単位 mm)である。これ等の写真から判る通り表面の relief に対応している牙状または針状のマルテンサイトはそのほとんどが表面からわずか 0.02 mm 程度の研磨によって消滅してしまっている。すなわち表面でみられる変態はわずか 0.02 mm 位しか結晶内部に喰入つておらず、結晶の内部では変態していないことが判明し、上記の熱膨張法と検鏡法による変態量の不一致の原因が明らかにされた。このことは換言すれば結晶の表面における変態開始温度は結晶内部のそれに比して 20° 以上の高温であるということになる。Table 1 は種々の Ni 濃度の試料について観測した結果で、試料表面に変態 relief の観測されはじめた温度と熱膨張曲線から求めた Ms 点の比較であつて、これから試料表面では内部に比べて $20\sim 30^{\circ}$ 高温から変態の生じていることが明らかにされた。また上記のように電解研磨を繰返えしていくと、勿論新しい表面が出ることによって別の変態による relief が新たに発生する

Table 1 Ms temperature in surface and interior of crystal.

Ni content (wt %)	Ms temperature $^{\circ}\text{C}$ (by dilatometer)	Ms temperature $^{\circ}\text{C}$ (by surface relief)
25	100	110
27.5	50	65
28	32	55
29	5	25
29.5	-10	20

が、これと既存の変態とは腐蝕を受けているか否かで簡単に判別出来る。このような試料をそれぞれの Ms 温度まで冷却すれば勿論結晶の内部にも多量の変態を生じはじめる。結晶表面における変態開始温度の高くなる原因としては、表面では変態に伴う歪みの解消が結晶内部に比べて遙かに容易であるため、比較的小さな変態の駆動力(過冷却度に比例する)で生長し得るので変態温度が高くなると考えられる(これに関する詳細な検討は IV で述べる)。またこの種の変態は結晶表面での特殊な歪みの解消様式に依存している故、結晶内部における通常の Schiebung 変態の性質と種々の点で異なってくるのが容易に想像される。

一般に結晶内部における Schiebung 変態によつて生じた一つのマルテンサイトの形は一方に長い煉瓦状をなし試料の直角な 2 面を研磨して nital 液で腐蝕すると一つのマルテンサイトがその両面に亘っている。これに反し表面に relief の生じている試料を同様な方法で観察しても、2

面に亘っている relief は一つとして見出されない*。これは前記の通り表面の極く近傍で変態が終っているためであり、これが如何なる形で結晶内部には入り込んでいるかを前記の電解研磨を反覆する方法で調べた。

Photo 2 は Ni 29.5% 試料の表面を針先で軽く刺戟して、人工的に非常に小数の変態を起させ、これを表面から

×260×2/3
Photo. 3 Relief and etched structure in Schiebung 29% Ni alloy.

研磨して行つた写真である。細い針状のものは 0.03 mm 位の研磨で消失しており、太い牙状のものも 0.1 mm までは内部に入つておらず、その断面の形はいずれも楔型をなしている。さらに太い牙状のものは内部の組織との対応性は良くなく、小さな葉の集合に変つている例が多数観察される

Fig. 1 Various types of relief in Schiebung.

(Photo. 3). この場合小さな葉の長さ方向と表面の relief の長さ方向は必ずしも一致せず 30° 位も傾いている例が見られ、一般に表面の結晶方向に依存しているようである。

Fig. 1 は結晶内部に入り込んでいる種々の表面変態の断面の形を模式的に示した図であつて、(a) は針状、(b)~(e) は牙状 Schiebung と呼んだものに対応し、(c) (d) は双晶の境界に多く見られるもので 2 個が対になつて生じており (d) はその中間の残留オーステナイトの部分に迂りを伴つていものである。(e) は表面では一つの牙状に見えるが内部では方向の違った多数の小さな変態組織にわかれていもので、いずれも楔のような形をして内部にはいつている。以上の観察結果は前報の干渉顕微鏡から得られた結果と良く一致しており、また逆にいえば干渉計から得た知識は殆んど表面の特殊な変態に関したものであつたことになる。このことは Ni 濃度の低い場合にもいえるのであるが、ただ常温に至るまでに大部分の変態が完了しているため、表面の特殊な変態があまり目立たず、とくに研磨および腐蝕した試料では結晶内部の変態組織だけが見られるわけである。Ni 濃度が高くなり残留オーステナイトが多くなると共に、表面特有の変態が相対的に目立つてくるのであつてこの間の事情は顕微鏡組織だけで変態を研究する際、特に

* よく知られているように Umklapp 変態では一つのマルテンサイト葉は円板状に伸びているが、これは互に直角な 2 面を研磨して変態させると、1 枚の葉が試料を横切つてすなわち 2 面にまたがつて伸びていることから確かめることができる。従つて結晶表面と内部の組織の対応について立入つた実験を必要としない。

注意しなければならぬ事柄である。

Photo. 4 は M_s 温度が 100° で常温までに変態が殆んど完了する Ni 25 % 合金の例で、表面の変態組織が結晶内部に入ると共に変化してゆく過程が見られる。特に矢印の牙状組織が 0.1mm 位内部にはいと傾いた方向をもつ小さなマルテンサイトの集合に変つている。また a で白く

Photo. 4 Change of microstructure by polishing in 25% Ni alloy.

見える組織と黒く見える組織の割合が内部にゆくにつれて逆になり、その断面は Fig. 1 の (f) のようである。

以上のように結晶表面における Schiebung 変態は独特の形状を示すのであるが、この変態の最も大きな特徴はその晶癖面に関する性質である **Fig 2** は Ni 29 % 試料の relief の方向から晶癖面を求めたもので、4 方向の焼鈍双晶が明瞭にあらわれている結晶粒について測定したものである。すなわちこの粒の結晶方向を双晶を利用して決定した後、この粒内の relief の方向を測定して、Bowles⁽²⁾ の

Fig. 2 Determination of the habit plane.

行つた方法で晶癖面を求めた。測定結果は図に示した如くで、relief の方向は特定の晶癖面が試料表面を切つた方向とはなっていないという重要な性質が見出された。これは前に述べたように結晶表面では変態に伴う歪みを容易に

避け得るような方向に伸びることができるため、結晶内部の Schiebung 変態の晶癖面 $\{111\}_\gamma$ からずれると考えられ、表面の結晶方向によつて異なつてくることが予想され、目下晶癖面のずれと結晶粒の方向との関係について測定を進めている。

II. 双晶境界における Schiebung 変態

前述の如く試料表面の Schiebung 変態は特定の結晶面に沿つて生長してないことが明らかにされたが、焼鈍双晶の境界のような特殊なところでは事情が異なつてくる。

Photo 5 に見られるように (1) 双晶の境界においても結晶表面におけると同様に、結晶内部に比して 20° 程度高温から変態が生じている例が多数観察される。(2) しかしその生長の仕方や形状は結晶表面における変態とは大いに異なり、双晶境界すなわちオーステナイトの $\{111\}$ 面に沿つて 1μ 以下の極めて薄い板状に生長する。したがつて普通の表面変態よりは幾分深く結晶内部に侵入しており、0.2 mm 位の研磨では消失しない例も観察される。

Photo. 5 Schiebung at twin boundary. (unetched)

Photo. 6 Schiebung at twin boundary. (etched)

これから察せられる如く比較的歪みの解消の容易な表面附近では変態が $\{111\}_\gamma$ 面に沿つて生長することは可能であるが、これはすべて 1μ 以下の極めて薄い層の形成で終焉し、 $\{111\}_\gamma$ 方向へ厚みを増す生長が極めて困難である。この事実は Schiebung 変態の機構を考える上に重要な問題であり、第 1 報で述べた Ni 20~25 % の Widmanstätten マルテンサイトの晶癖面が数度以内で $\{111\}_\gamma$ に一致するという結果をさらに詳細に検討する必要がある。すなわち晶癖面が $\{111\}_\gamma$ には非常に近いが、しかし必ずそれから数度傾くことが必要であるか否かという疑問であつてこの解決はまだついていない。

マルテンサイトに関する現在までの膨大な組織写真を詳細に観察すると、オーステナイトの焼鈍双晶の境界が異常に明瞭に腐蝕されて見えるものが多数あるが、これらはすべて上記の Schiebung 変態のためと考えられる。**Photo. 6** は Ni 30 % 合金を液体空気に浸して Umklapp 変態させた写真であつて、中央を縦に走っている四つの双晶境界のうち矢印で示した二つに沿つて 0.3μ 厚さの上記 Schiebung 変態が生じている。

III. その他の界面における Schiebung 変態

マルテンサイト変態においても、結晶粒界は他の界面と

(2) J. S. Bowles, Trans. AIME, **133**(1951), 44.

同様に変態の核発生に対して有利な場所ではあるが、変態の伝播を容易にする条件は見出されない。従つて結晶表面

×400×2/3

Photo. 7 Schiebung at grain boundary.

や双晶境界で見られる変態の特異な挙動は観察されない。Photo 7 は一見すると結晶粒界に沿つて一つの Schiebung 変態が生長しているような組織であるが、これは数個の変態がつながつて一つに見えてるだけのことで、粒界に沿う特殊な変態は観察されなかった。

つぎに Umklapp 変態で生じた笹の葉状マartenサイトの境界およびその近傍も Schiebung 変態の核となり得る*。Photo 8 は Ni 29.5% 合金を -30° まで冷却して Umklapp 変態させ、電解研磨した後腐蝕した組織で、mid rib のある笹の葉マartenサイトの周辺から多数の Schiebung 変態が生長している。この写真からも明らかなように Schiebung マartenサイトの伸びている方向はいずれの Umklapp マartenサイトの方向、すなわち mid rib の方向

×370×2/3

Photo. 8 Schiebung accompanied by Umklapp 29.5% Ni alloy.

とも全く異なつており、 $\{259\}_\gamma$ 晶癖面を持たぬことは直ちに知られる。また交わっている2枚の Umklapp 葉から生長している多数の Schiebung 葉の方向がいずれも正確に一致しており、非常に対称度の高い面であつて、恐らくこの種の Schiebung マartenサイトの晶癖面として $\{111\}_\gamma$ 乃至 $\{11x\}_\gamma$ が予想される。

IV. 考 察

結晶表面の変態温度が結晶内部に比べてほぼ 20° も高い原因として、大雑把につきのように考えられる。変態が表面から 20 μ 程度で停止して内部に続いていないということは、上記の現象の主因が表面と内部における変態核の生成の難易によるものではなく、変態が伝播し得るか否かの条件の相違に基づいていることを示している。

γ から α に変態するに際しては、結晶学的に見れば約 0.17 の剪断と 1% の膨張を伴う変形⁽³⁾を必要とすることが知られている。従つて γ 結晶の中に体積 V の小さな板状のマartenサイトが生起する際には、この変形により周囲の γ および生成マartenサイトに対して歪みを生ぜしめるこ

とになる。それ故変態に際してはマartenサイト自身の生起に必要なエネルギー E の外に周りの γ に対してマartenサイト板に沿う剪断歪み s_1 を、マartenサイト内部に対する γ に対する γ s_2 を生ぜしめるに要するエネルギー $\varepsilon = f_\gamma s_1 + f_\alpha s_2$ を必要とする。ここに $f_\gamma f_\alpha$ は γ およびマartenサイトの臨界剪断応力である。しかるに結晶表面にマartenサイトが形成される時の ε は、内部に形成される場合のそれに比して小さく一応無視してもよいと仮定出来よう。またマartenサイト形成のエネルギー E は表面と内部とでは多少違うかも知れぬがその差は無視するものとする。結晶表面と内部とでマartenサイト形成に必要な全エネルギーの差は ε で与えられる。 ε を見積ると $s_1 = 0.17$, $s_2 = 2 \times \Delta l = 0.02$, f_γ, f_α は妥当な値として 6 および 10 kg/mm² とすると $\varepsilon = 1.2 \times 10^8$ erg/cc = 20 cal/mol となる。一方マartenサイトが生起するに要するエネルギーは過冷により蓄えられた過剰の自由エネルギー $\Delta G = Q(1 - T/T_0)$ によつて供給せられ⁽⁴⁾、結晶内部と表面との差はそれぞれの変態温度を T_i, T_s 、とすれば $\Delta G_i - \Delta G_s = Q(T_s - T_i/T_0)$ となり、これが結局 ε に等しい。ここに Q は変態熱、 T_0 は同一濃度の γ, α 両相の自由エネルギーが等しい温度である。30% Ni の実験によると $\Delta G_i = 200$ cal/mol, $T_0 - T_i = 200^\circ$ と与えられている故、 $T_s - T_i = \varepsilon / \Delta G_i (T_0 - T_i) = 20^\circ$ となり、表面におけるマartenサイト生起の温度は内部のそれよりも 20° 高いことが示めされ、実測値を一応説明することが出来る。しかしこの議論は表面における ε は内部のそれに比して無視し得るほど小さいとした場合で、この ε に関する項だけでは変態温度のずれを説明するには幾分小さいように思われる。

V. 総 括

Schiebung 変態は歪みの解消や核生成の容易な結晶表面や他の界面では、結晶内部における通常の Schiebung 変態とは異なつた挙動を示す。

(1) 結晶表面では通常の Ms 温度より 20° 位高温から変態が生じている。これらの変態は楔型に結晶内部に侵入しているが、いずれもその生長は 0.1mm 以下で停止している。さらにこの種の変態は特定の晶癖面を持っていない。

(2) 双晶境界においても通常の Ms 温度より 20° 位高温から変態が生じているが、この場合 $\{111\}_\gamma$ に沿つた厚さ 1 μ 以下の極めて薄い変態層を形成する。

(3) Umklapp 変態の境界からも Schiebung 変態は多数発生する。この Schiebung 変態の晶癖面は大体 $\{111\}_\gamma$ に近い。

(4) 結晶表面などで Ms 温度が高くなることを変態に伴う歪みを解消するに要するエネルギーの考察から説明することが出来た。

終りに御指導を賜つた東北大学竹内教授および鈴木助教に感謝の意を表す。

* 同じ Ni 濃度の試料においても変態する温度が異なれば Schiebung と Umklapp の両種の変態が共に発生し得るのであつて、これに関しては次報に詳しく述べる予定である。

(3) 鈴木, Sci. Rep. RITU, A-6(1954), 30.

* 膨張による歪みを隣接する γ 内の γ によりよつて解消すると考えると、マartenサイトの厚さを増す生長が非常に困難になる。

(4) 竹内, 本誌, 6(1942), 497.