

大阪大学産業科学研究所 清水謙一

1. 序論. 焼き入れ鋼の緻密で硬い組織に対してマルテンサイトという名前が付けられてから、約80年の歴史を経過している。その間、そのマルテンサイトが原子の無拡散かつ連携的移動によって母相オーステナイトから同素変態したものであること、ならびに同種の相変態が他の多くの純金属、合金および非金属固体においても生じていることなどが明らかになった。かくして、マルテンサイト変態という言葉は固体物質における相転移現象の一つの型式を意味する名称として広く使用され、その変態がそれら固体物質の性質に大きな影響をもたらししているなどの理由から、物性学的、結晶学的ならびに材料工学的におびただしい数の研究対象とされてきた。しかしながら、80年にわたる研究の歴史を持つ割には不明の点が多く、転位論などのように学問的に整理されていない現状である。特別の合金のものを除いては、一般に変態速度が非常に速くて途中の過程を観測できないこと、母相と変態生成物の結晶構造が異なっていて数学的に統一した取扱いが困難なこと、ならびに変態生成物（周囲の母相内の変化も含めて）が非常に微細で複雑な組織を成していること、などが学問的な整理をおくらしている原因であろうと考えられる。したがって、変態速度をおそくできる熱弾性型マルテンサイト変態を利用してマルテンサイト-オーステナイト境界における格子歪を詳細に調べ、規則格子合金を利用して変態におよぼす原子間相互作用の影響を調べ、また母相内の格子欠陥と変態生成物の核生成との関係も調べるなどして、変態の本質をより直接的に知りうるような材料ならびに研究方法を利用しながら、今後の研究を進めねばならないであろう。

さて、本シンポジウムの標題である「マルテンサイトの格子欠陥」は鉄鋼材料のみならず他の多くの材料の機械的性質に様々な著しい影響を及ぼしている。また一方、これらの格子欠陥が如何にして導入されたかということは、マルテンサイト変態の機構を知る上でも大切な問題である。このような材料学および結晶学的重要性にかんがみ、マルテンサイトの内部格子欠陥あるいは内部微細組織をそのモ-オロジーとの関係で整理および検討をしてみることは、今後のこれらの分野における研究をおし進めてゆく上でも必要なことであろう。

2. 微細組織観察の概要. 一ケのマルテンサイト晶は単一結晶であろうと考えられていた時代もあった。しかしながら、1949年にいたって、Greninger-Troianoは変態の結晶学的性質を詳細に調べて、一ケのマルテンサイト晶内では非常にミクロな双晶変形あるいは変形が起きているはずであると指摘した⁽¹⁾。これが二重歪説のはじまりで、その後Bowles⁽²⁾およびMachlin-Cohen⁽³⁾もその考え方を支持した。やがて、これらの二重歪説は行列代数を駆使したWechsler-Lieberman-Read⁽⁴⁾およびBowles-Mackenzie⁽⁵⁾による現象論的理論へと発展してゆき、マルテンサイト変態の結晶学（晶癖面、結晶方位関係、形状変形量）は計算によって可成りの精度で予測されることが出来るようになった。計算の際に仮定した格子不変変形も電子顕微鏡で内部に双晶、稜層欠陥あるいは転位を見出すことによりその発生が証明された。

Au-Cd および In-Tl合金マルテンサイトの内部変態双晶は早くから電子顕微鏡により証明されていたが、鉄合金、銅および他の金属のものは非常に微細なため電子顕微鏡の発達に俟たねばならなかった。その電子顕微鏡の金属学への利用が盛んになり始めた1953年に、西山と筆者⁽⁶⁾がFe-Ni合金の表面起伏中に100~200 Å 間隔の微細縞があることを最初に見出し、マルテンサイト晶内で上りあるいは双晶の生じていることを実験的に証明した。このことは、その後、竹内-本間

(7) および Otte-Read⁽⁸⁾ によっても確認された。また薄膜試料の直接透過観察法が確立された直後の1959年、西山と筆者⁽⁹⁾ は $\{112\}_M$ (Mはマルテンサイト面を意味する) 面に平行な縞がマルテンサイト晶内部にも存在するところを見出し、後にそれらの縞が変態双晶であることを証明した。その後、いろいろな種類の鋼および鉄合金のマルテンサイトが多くの人手によって続々と直接透過観察された。例えば、Fe-Ni合金については清水⁽¹⁰⁾, Warlimont⁽¹¹⁾, Krauss-Pitsch⁽¹²⁾, Patterson-Wayman⁽¹³⁾, Breedis⁽¹⁴⁾ および Speich-Swann⁽¹⁵⁾, Fe-C合金については Kelly-Nutting⁽¹⁶⁾, 西山-清水⁽¹⁷⁾ および 岡-Wayman⁽¹⁸⁾, Fe-Ni-C合金については Wells⁽¹⁹⁾, 田村ら⁽²⁰⁾ および Patterson-Wayman⁽²¹⁾, Fe-Cr-C合金については Morton-Wayman⁽²²⁾ および 清水ら⁽²³⁾ によって研究された。

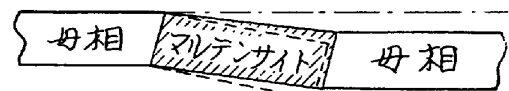
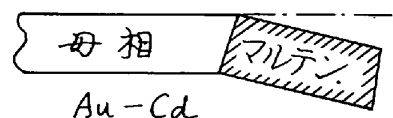
それらの観察結果を要約すると、(1) 板状マルテンサイト晶内には量の違いはあっても必ず $\{112\}$ 双晶が存在する。(2) $\{112\}_M$ 双晶が殆んど存在しない lath 状マルテンサイト晶内および板状マルテンサイト晶のなかの双晶が存在しない領域には、からみあった転位あるいは直線性のよい転位が存在する。更に(3) 立方晶度のかなり大きい高炭素鋼の板状マルテンサイト晶内には $\{112\}_M$ 双晶のほかにも $\{011\}$ 双晶も存在する。

3. 各種微細組織の結晶学的特性

(1) $\{112\}_M$ 双晶面の一義性。bcc結晶には12種類の $\{112\}$ 面があつて、これらが全て双晶面になり得ることは周知のことである。しかし、マルテンサイト晶のなかでは、それら12ヶの $\{112\}$ 面が全て変態双晶の双晶面になるわけではない。現象論によると、マルテンサイトとオーステナイトの間の結晶方位関係が

$(111)_A \parallel (011)_M$, $[\bar{1}01]_A \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_M$ (K.S.関係) または $[\bar{1}\bar{1}2]_A \parallel [0\bar{1}1]_M$ (N) なる特定の Variant のとき、Mirror面である $(101)_A$ から変化した $(112)_M$ が双晶面でなければならず、晶癖面は $(252)_A$ (K.S. のとき), $(295)_A$ あるいは $(3, 15, 10)_A$ (N) でなければならない。原子の規則配列あるいは炭素鋼のc軸などを利用して方位関係を一義的に上記のように規定した結果、変態双晶面は $(112)_M$ であり、晶癖面も上述の通りになっていた。特に規則格子合金の場合、他の $\{121\}$ あるいは $\{211\}$ 面で双晶が起きると双晶部の結晶構造がマルテンサイト地のものとは異なってしまうという不都合も生ずる。

(2) $(112)_M$ 変態双晶の発生と形状変形に対する外部拘束の効果。 $(112)_M$ 双晶が如何にして導入されたかということは吾々が知りたい究極の問題ではあるが、残念ながらそれは未だ解決されていない。現象論的には、マルテンサイトとオーステナイトの境界面、すなわち晶癖面を不変面(無歪かつ無回転)にするために $(112)_M$ 双晶を假走している。このことを少し物理的に解釈してみると、結晶構造の異なる二つの相の境界には当然格子歪が存在し、その格子歪を緩和するためには双晶の導入が必要だと云うことが出来る。したがって、マルテンサイトが核のように小さかつなが、大きく成長していようが、マルテンサイトの境界が存在すること自体によって $(112)_M$ 変態双晶は発生しうるものと考えられる。すなわち、成長の際の周囲の母相からの拘束とは関係なしに変態双晶は生成する。このことは、Au-Cd合金単結晶の単一境界型変態の場合、拘束なしに自由に形状変形できるマルテンサイト晶のなかから最初から変態双晶が存在しているという事実からも肯定できる(右回参照)。一方、鉄鋼のように母晶内に埋めこまれたようにしてマルテンサイト



鉄合金および鋼

か生ずる場合には自由に形状変形できない。本来は前頁の図の矢印のように変形するはずのものが周囲の拘束のために実線のようにしか変形できない。したがって、変態自身に伴う $(112)_M$ 双晶の生成以外にも変形現象が起きていなければならない。 $(112)_M$ 以外の $\{011\}$ 双晶および転位の一部は、このような附加的変形によって形成された格子欠陥であろうと考えられている。マルテンサイト晶の方位・形状および周囲のオーステナイトの状況はマルテンサイト晶毎に異なるから、この周囲の拘束による附加的変形、したがって内部欠陥はマルテンサイト晶毎に異なるにちがいない。しかも、これらの附加的変形も結晶方位関係・晶癖面・形状変形量に寄与するはずであるから、當然現象論的計算のなかで考慮されねばならない。しかし、前述したように、附加的変形はマルテンサイト晶毎に異なるから統一的に計算に組み入れることは困難であって、細かな矢印の計算値と実験値との食い違いは当然ありうることである。若し、内部組織と他の結晶学（方位関係・晶癖面・形状変形量）とを厳密に対応づけようとするれば、これらの全てを一つのマルテンサイト晶について観察・測定する必要がある。しかし、このような実験は現段階では不可能に近い。

(3) $\{011\}_M$ 双晶と転位。上では高炭素鋼マルテンサイト晶内に見出された $\{011\}_M$ 正方晶双晶を変態双晶ではなく、成長のさいの周囲の母晶からの拘束によって生じた附加的変形現象として説明した。それは $\{011\}_M$ の Bain 変形前のオーステナイト晶での面 $\{111\}_A$ が Mirror 面でないからである。しかし、一方では、この高炭素鋼マルテンサイト晶から撮った電子回折図形に現われる異状散漫散乱効果を説明するために $\{011\}_M$ 双晶を變態双晶と考えている研究者もある。母相の $\{111\}_A$ 面で双晶を起こさせたあと、Bain 変形による格子変形が起きたとして現象論的計算を適用している。この解釈には問題点が多いように思うが、何れにしても $\{011\}_M$ 双晶の存在は機械的性質ならびにその後の熱処理に伴う析出現象に大きな影響を及ぼさると思うので、より詳細に研究してみる必要がある。

lath 状マルテンサイト晶の全面および板状マルテンサイト晶の一部に見出されている転位については、その存在だけが報告されていて、そのバーカース・ベクトルなどについては余り詳しく調べられていない。したがって、何故 lath 状のものでは転位がかうみ合っていて、板状のものでは比較的直線性がよいかなどの理由については殆んど分っていない。転位の分布は機械的性質に大きく寄与するから材料工学的にも、そのような分布をもたらしめた原因は興味がある問題である。かうみ合った転位の全てが前項で述べたような周囲からの拘束にもとづく変形現象の結果であるとすれば、変態自身によって何んらの欠陥も導入されなかったことになる。しかし、結晶構造の異なる相境界における格子歪の緩和という観点からは、欠陥の存在するのが自然である。そこで、かうみ合っているのは、変態の際に導入された直線性のよい転位と附加的変形によって生じた直線性のよい転位とが相互作用したためと考えられる。その真疑は兎も角として、バーカース・ベクトルを決定するなど、今後に残された大きな課題の一つとして、その研究の発展を期待したい。

(4) $(112)_M$ 変態双晶の分布と板状マルテンサイト晶の形態。 $(112)_M$ 双晶は lath 状マルテンサイト晶中には存在せず、主として板状のものの中に見出されている。この変態双晶がマルテンサイト-オーステナイト境界の変態格子歪を緩和するためのものであれば、常にその境界のすぐ近傍にも存在していて、Au-Cd 合金マルテンサイトのように全体を貫いて変態双晶が存在するはずである。実際には必ずしもそうはなっていない。例えば、Fe-30%Ni 合金ではマルテンサイト板の中央部のミッド・リブの近傍だけにしか存在していない。Ni 濃度が増加するにしたがって双晶の存在領域は幅を増し、ほぼ 33% Ni 濃度にいたるとマルテンサイト-オーステナイトの一方の境界から他の境界までマルテンサイト晶を貫いて存在するようになる。33% Ni 濃度以下で貫いていないの

は、変態格子歪を緩和するための変形様式が成長の途中において(112)_M双晶の生成から(112)_Mよりへ変化したからと一部では考えられている。このFe-Ni合金の場合、(112)_M変態双晶の存在領域はNi濃度に依存して変化する、その存在領域の変化とは関係なしに常にミッド・リップが存在していた。しかし、最近、変態双晶の存在領域が合金元素の濃度に依存せず、かつ変態双晶を有するのにミッド・リップを持たないマルテンサイトがあることが田村ら⁽²⁴⁾により報告されている。彼らによると、Fe-Ni-C合金はNiおよびC濃度が一定でもオーステナイト化処理によってMs点を覆へることが出来、そのMs点の違いによって変態双晶の存在領域が変わり、またマルテンサイトの形態も変わる。すなわち、Msが-20°~-150°では生成するマルテンサイトは常にレンズ状でミッド・リップを有し、Ms点の低下にしたがって変態双晶の存在領域が場を場して遂には貫通するようになる。ところが、Ms点が一50°以下ではマルテンサイトは薄い板状でミッド・リップを有せず、しかも変態双晶は薄板を貫通して存在している。このような変化に対して、田村らはMs点そのものの変化によるものと考えた。

(5) その他 (112)_M変態双晶が板状マルテンサイト晶に主として存在することは上述してきた通りであるが、板状のものも大別すると晶癖面が{225}型および{259} (あるいは{3,15,10,})型のものがある。この晶癖面の違いの原因は変態核溝上の重要な課題とされてきた。以前は、ディラレーション・パラメータδを導入して説明していたが、最近では、このδの導入は妥當ではないと考えられるようになった。そして晶癖面の違いは格子不変形の様相がその両者で異なるのであろうと考えられ、(112)_M系以外のいろいろな系の変形を假定して現象論的に取扱われている。しかし、電子顕微鏡で観察した限りにおいて、どちらの晶癖面のものでも(112)_M双晶、{011}_M双晶あるいは転位が存在していて、決定的な差異を見出すのは甚だ困難な状態である。

4 結語 以上において、鉄鋼材料のマルテンサイト内格子欠陥の結晶学的性質について、日頃考えていた問題点を大雑把に説明した。講演会当日は以上のことならびに他の問題点についても実例を示しながら詳細に説明する予定である。鉄鋼以外の他の合金(例えば、Ti-Ni, Au-Cd, In-Tl, Cu-Al-Ni, Cu-Zn, Fe-Pt, Ni-Al)のマルテンサイト内格子欠陥は形状記憶効果という全く奇妙な興味ある性質と直接に関係しているので、マルテンサイト内格子欠陥は材料の強度および熱処理上の重要性以外にも、もっと広範に利用しうる要素をもっている。したがって、時間の余裕があれば、鉄鋼材料以外における同様の問題点についても言及したいと思っている。なお、以上の問題に関しては、筆者らの最近の解説⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾を参照して頂きたい。

5 文献 (1) Trans. AIME, 185 (1949), 590, (2) Acta Cryst., 4 (1951), 162, (3) Trans. AIME, 191 (1951), 1019, (4) Trans. AIME, 197 (1953), 1503, (5) Acta Met., 2 (1954), 129, 138, 224, (6) IJCr. 3rd Congr. Symp. (1954), 5, (7) Ann. Meet. of Phys. Soc. Japan (1955), (8) J. Metals, 9 (1957), 412, (9) Acta Met., 7 (1959), 432, (10) J. Phys. Soc. Japan, 17 (1962), 508, (11) Proc. Int. Conf. Electr. Micros, 5th, 1, HH6 (1962), (12) Trans. AIME, 233 (1965), 919, (13) Acta Met., 14 (1966), 347, (14) Trans. AIME, 230 (1964), 1583, (15) J. Iron Steel Inst., 203 (1965), 480, (16) Proc. Roy. Soc., A259 (1960), 45, J. Iron Steel Inst., 197 (1961), 199, (17) Bull. Jap. Inst. Metals, 2 (1963), 153, (18) Trans. ASM, 62 (1969), 370, (19) Acta Met., 12 (1964), 389, (20) Trans. JIM, 5 (1964), 47, (21) (13)と同じ, (22) Acta Met., 14 (1966), 1567, (23) Acta Met., 18 (1970), 1005, 19 (1971), 1, (24) 日本金属学会誌, 35 (1971), 1073. (25) 日本金属学会報, 11 (1972), 12, (26) Met. Trans., 3 (1972), No. 5.