

© 1984 ISIJ

マルテンサイト変態及びその逆変態における可逆性



梶原 節夫*

Reversibilities in Martensitic Transformation and Its Reverse Transformation

Setsuo KAJIWARA

1. はじめに

冷却によつてマルテンサイト変態した相を昇温した場合、昇温速度が十分大きいかあるいは原子の拡散が比較的遅いならば、母相への変態（逆変態）がマルテンサイトの起ることが可能である。実際、近年さかんに研究されている形状記憶効果はこの種の逆変態が起こることによつてもたらされる現象である。非鉄合金の、特に熱弾性型 (thermoelastic) マルテンサイト変態する合金の逆変態は母相とマルテンサイトの相境界の可逆的移動によつて起こる。100% マルテンサイト変態して相境界の存在しない場合には、もとの相境界と平行な晶癖面をもつた板状の高温相（母相）が発生しこれが成長する。このような逆変態モードによつて生じた母相の結晶方位は、もちろんもとの方位と同一で逆変態のときに導入される転位などの格子欠陥は、2, 3 の例^{3)~4)}を除いてはきわめて少量である。すなわち、1サイクルの変態の後には、最初と全く同一の状態の母相が得られるのである。一方、非熱弾性型 (non-thermoelastic) 変態をする鉄系合金では、逆変態の際、既存の γ/α' 相境界 (γ : オーステナイト, α' : マルテンサイト) は後退できず、マルテンサイト晶中に新しい γ 相が発生するというのが従来の定説であつた。その典型的な例としてしばしば引用されるのが、Fe-Ni 合金である⁵⁾。ところが近年、筆者ら⁶⁾⁷⁾は $\gamma \rightarrow \alpha' \rightarrow \gamma$ 変態の熱ヒステリシスが大きく、明らかに非熱弾性型に属する場合でも、 γ/α' 相境界は逆変態によつて可逆的に動き得る例をみいだした。本稿では、母相とマルテンサイトの相境界が可逆的に移動するための条件は何か、そしてその易動度を支配する因子は何かという問題を中心にして、逆変態によつて可逆的に復元する種々の諸性質について述べてみたい。

2. 結晶方位、形状変形及び試料形状の可逆性

マルテンサイト変態の結晶学にとつて、母相とマルテンサイトの結晶方位関係やマルテンサイト晶板の形状変形は重要な意味をもっている。相境界が可逆的に動き得る場合は、逆変態によつてもとの母相と同じ結晶方位にかえり正変態によつて生じた形状変形も消失することは自明のことである。これは thermoelastic なマルテンサイト変態をする合金に共通なことである。この種の合金では、外力を加えたときの試料形状の変形が応力誘起変態のみによつて行われるならば、逆変態終了温度 (A_f) 以上に加熱されたとき 100% もとの形にもどり、完全な形状記憶効果を示すのは当然であらう。ここでは、non-thermoelastic な変態で、逆変態の際母相とマルテンサイトの相境界が後退できないものの好例である Fe-Ni 合金について、筆者の研究⁸⁾⁹⁾ にもとづいて述べてみたい。

Photo. 1 は Fe-33.75Ni (wt%) 合金のオーステナイトの状態で、reference marker にするために 1% の引張変形を加えてすべり線を導入したものである。これらのすべり線は、形状変形の試料面内の変化をとらえるのに役立つ。結晶Aは大きな約 3×3 mm (厚さ 0.4mm)

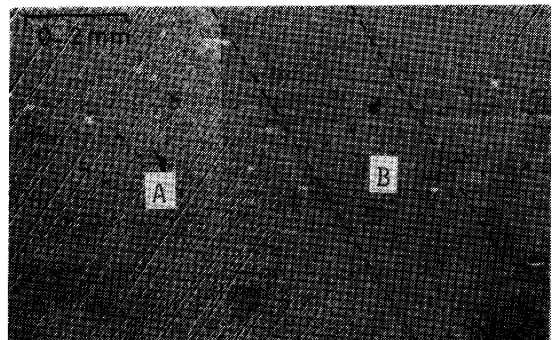


Photo. 1. An initial austenitic state before one cycle of the $\gamma \rightarrow \alpha' \rightarrow \gamma$ transformation in Fe-33.75Ni. Slip lines were introduced by a 1% extension to serve as reference markers⁹⁾.

† 熱弾性型マルテンサイト変態であるための必要十分条件は、変態に伴う形状変形 (shape deformation) が母相の弾性変形によつて緩和され、その際母相中にたくわえられる弾性エネルギーが化学的駆動力 (chemical driving force) と平衡状態を保っていることである¹⁾²⁾。従つてこの種の変態では正逆変態に伴うヒステリシスは小さく、通常 20~30K 程度である。

昭和 58 年 7 月 25 日受付 (Received July 25, 1983) (依頼解説)

* 金属材料技術研究所 理博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku 153)

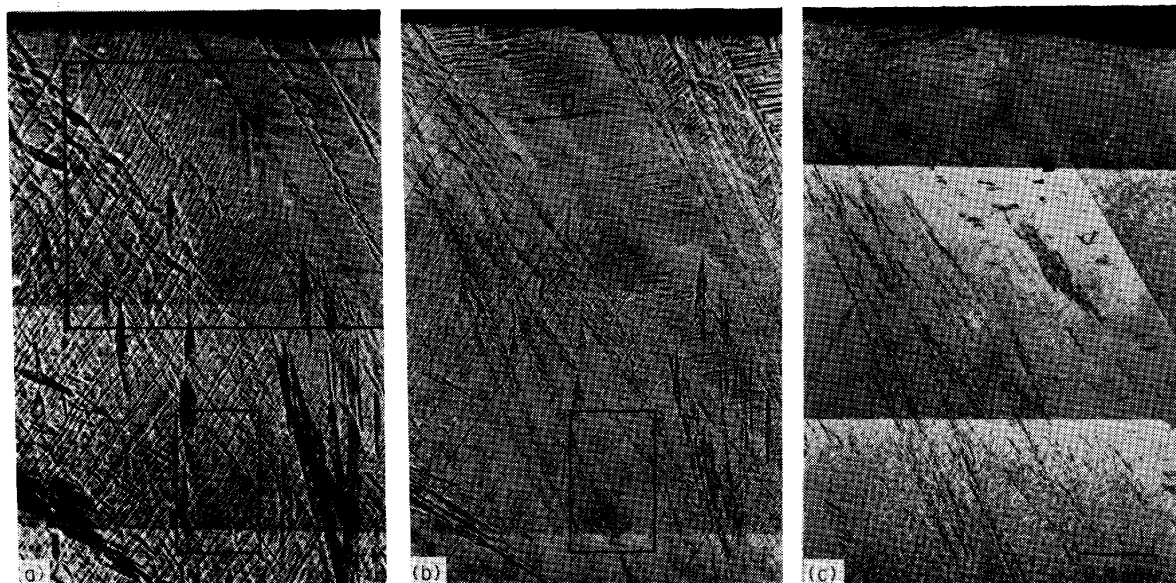


Photo. 2. Three views of the same area. (a) Surface relief after the $\gamma \rightarrow \alpha'$ transformation. Area shown in Photo. 1 is indicated by the frame in the upper region. (b) Surface relief after the subsequent $\alpha' \rightarrow \gamma$ transformation. (c) Etched pattern of reversed γ ⁹⁾.

の粗大結晶粒の一部で、板状の結晶B（今後バンドBと呼ぶ）はその中に生じた焼鈍双晶である。これを液体窒素に浸すと、バースト的にマルテンサイト変態し、Photo. 2 (a)のようになる。この合金のマルテンサイト変態温度 (M_s) は結晶粒の十分大きいもので約 130 K であつた。上側の枠をした部分が Photo. 1 に対応する部分である。写真でみられるように直線状であつたすべり線はじぐざぐになり、表面起伏による種々なコントラストの違いが生じている。Photo. 2 (b), (c) は 700K に熱して逆変態させたものであり ($A_f=680$ K), (b) は surface relief の写真, (c) は腐食写真で, (a), (b), (c) とともに同一領域である。この場合マルテンサイトの変態量はほぼ 100% に近く, (a) でバンドB及びその近くの領域のすべり線があまり変化していないようなところも実はマルテンサイト変態している。このことは写真(a)の上部にみられる試料 edge のクニックや, (b)にみられる逆変態時に生じた γ 相による細かな表面起伏などの存在によつて分かる。

さて、まずマルテンサイト変態に伴う形状変形の可逆性についてであるが、表面起伏の程度が逆変態によつて減少しているらしいことが、Photo. 2 (a) でコントラストの強い部分が Photo. 2 (b) ではかなり弱まっていることから推測できる。実際、表面起伏の大きいものについて傾角顕微鏡を使つて傾きの角度を測定してみると、マルテンサイト変態 ($\gamma \rightarrow \alpha'$) によつて表面と 12° の傾きが生じたものが逆変態によつて $7\sim 8^\circ$ の傾きにもどっている例が観測された⁹⁾。また試料 edge はマルテンサイト変態によつて Photo. 2 (a) にみられるようにバンドBのところクニックしていたのが、逆変態によつてもとの直線状に近づいている (Photo. 2 (b))。さらに、

形状変形の試料面内の成分の変化は、Photo. 2 (a) と (b) のすべり線の比較から分かるわけであるが、一見して逆変態によつてもとの直線状のすべり線に近づいていることは明らかである。Photo. 3 (a), (b) はこの点を詳細に調べるために Photo. 2 (a), (b) の下の枠の部分を拡大したものである。(b) で点線で示したところは、(a) との対応から分かるようにもとのマルテンサイトのバリエーションとバリエーションの境界面を境としてすべり線は鋭く折れ曲がついていたのが、逆変態後は比較的スムーズにつらなり、旧バリエーション間の境界面近くではほぼ直線状になつている。このように形状変形は、Fe-Ni 合金の場合でもある程度は逆変態により回復することができるのである。

次に、結晶方位の可逆性についてであるが、Photo. 2 (c) の腐食写真で島状結晶の部分を除いてはすべてもとの結晶方位にもどつていることが、ラウエ回折写真及びマイクロラウエ写真をとることによつて明らかとなつた。島状の結晶方位は、もとの方位に対して双晶の関係にあることがすべり線とマイクロラウエ法を併用することによつて証明された⁸⁾。注目すべきことは、バンドBとその周辺の領域（大きなマルテンサイトの結晶に変態したと思われる領域）には島状結晶がほとんど認められない。このことは単結晶の γ 相から単一バリエーションのマルテンサイトに変態することができるならば、Fe-Ni 合金のような場合でも、試料全体が完全にもとの結晶方位にもどり得ることを示唆している。もとのオーステナイトの結晶粒が Photo. 1 のような単結晶状のものでなくともつと小さい場合でも、 $\gamma \rightarrow \alpha' \rightarrow \gamma$ の変態サイクルの後にはもとの結晶方位にもどることが indentation によつて現れるすべり線を用いて示された⁸⁾。ただし、こ

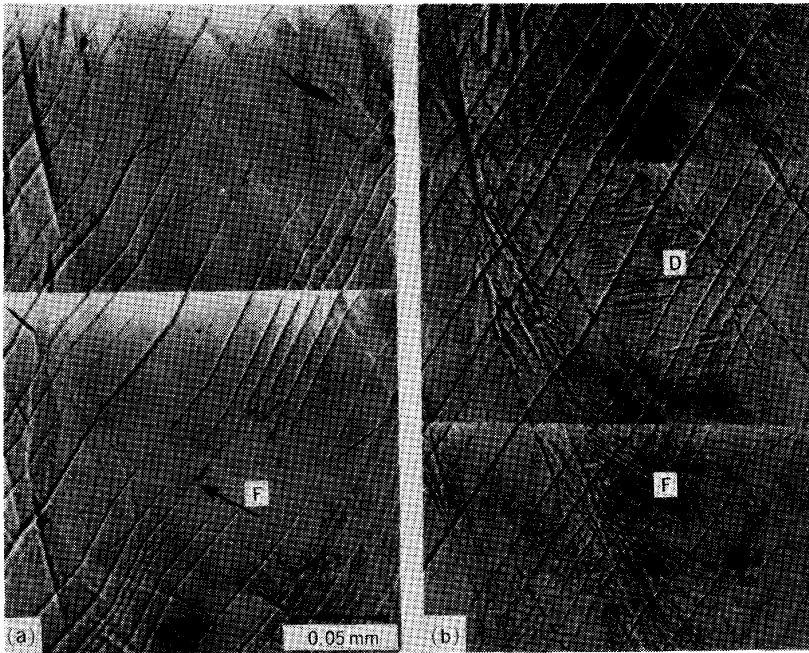


Photo. 3. (a), (b); High magnification photographs of the framed areas in Photo. 2(a) and (b), respectively. The dotted lines in (b) indicate the location of the boundaries of martensite variants before the $\alpha' \rightarrow \gamma$ transformation⁹⁾.

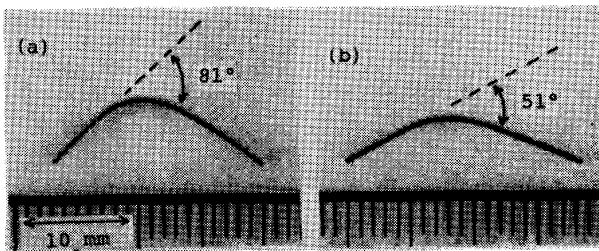


Photo. 4. Shape memory effect of Fe-33.75Ni. (a) bent at 77K, (b) after the reverse transformation⁹⁾.

の場合にも前述の島状微結晶が多少混在している。この合金の結晶方位の可逆性については、西山が¹⁰⁾すでに1934年に γ 単結晶のラウエ回折写真をとることによって、 $\gamma \rightarrow \alpha' \rightarrow \gamma$ 変態の後にはもとの結晶方位にもどるとの結論を出している。しかし、彼は前述の島状微結晶の存在を見落している。一方、KESSLERとPITSCH⁵⁾は電子顕微鏡の制限視野回折法を用いて研究した結果、 $\gamma \rightarrow \alpha' \rightarrow \gamma$ 変態サイクルの後には γ は別の結晶方位になってしまうと報告した。そしてこの後者の研究の方が、近年、thermoelasticなマルテンサイト変態と比較してnon-thermoelasticなものの特徴であるがごとくに数多くの論文に引用されている。しかし、PITSCHらの観察したのは上述の島状微結晶にほかならないと思われ、大部分の γ 晶はもとの結晶方位と同じ方位にもどっている。ところで、この合金の各バリエーション内には微細な変態双晶があり、逆変態の際 γ 相はこの双晶面とも $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態のときの晶癖面とも異なつた面にそつて発生し成長するが(Photo. 2 (b)及びPhoto. 3 (b)のDの表面起伏はこれら γ 晶によるものである。)、それにもかかわらず、すべてのバリエーションからもと同一な γ の方位が生じるといふことはきわめて驚くべきこと

である。

Photo. 4はこのFe-Ni合金の試料形状の復元性を示したものである。結晶粒を調節して M_s 温度を液体窒素温度より少し上にした試料を液体窒素に浸して曲げたものが(a)で、曲げの部分に応力誘起マルテンサイトが生じた。これを923 Kにまで急熱したものが(b)でももちろん逆変態は完了している。この写真にみられるように、完全ではないがかなりの程度試料形状は復元する。

以上を要約すると、Fe-Ni合金の場合のように相境界の後退できないようなものでも、結晶方位については試料の大部分(80~90%)がもとの方位にもどり、形状変形及び試料形状もある程度復元すると言える。ここでその原因について考察してみたい。マルテンサイト変態においては、相境界が巨視的にみて無歪み、無回転の面であるということ(invariant plane strain condition)が成立していなければならないが、現象論的理論(Phenomenological theory)^{11)~13)}の示すところによれば、これが成立するためには格子変形 B 、格子不変々形 P 及び剛体回転 R の三つの変形が必要である。すなわち、マルテンサイト晶全体の変形 F は $F = RBP$ で表される。ここで B は母相の結晶構造からマルテンサイトの結晶構造をつくるための変形で、 P はマルテンサイト晶内における均一なすべり変形または双晶変形である。上に述べたFe-Ni合金の場合は、正変態($\gamma \rightarrow \alpha'$)と逆変態($\alpha' \rightarrow \gamma$)の場合とで晶癖面が異なつているので、上記の P 及び R は $\gamma \rightarrow \alpha' \rightarrow \gamma$ 変態において可逆的ではあり得ない。しかし、 B は可逆的であると考えられ¹²⁾、これが観察された結晶方位の可逆性の要因と思われる。もつとも現象論的理論によれば γ/α' の結晶方位関係は B のみならず R に

¹²⁾ 一般には逆変態のとき別のバリエーションの母相にもどる可能性はある。

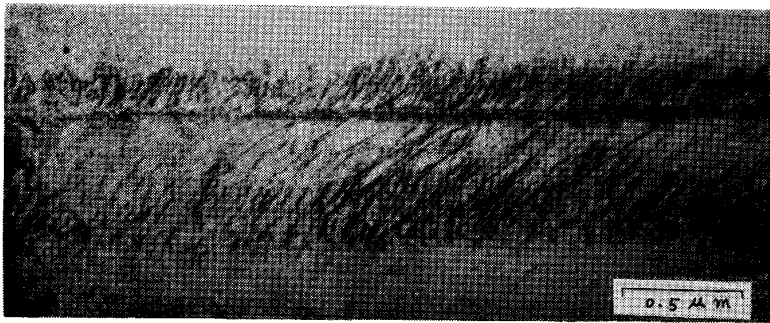


Photo. 5. Dislocation structure of the reversed austenite of disordered Fe-27 at%Pt⁶⁾.

も依存するので、**B**の可逆性即結晶方位の可逆性というわけにはいかないはずである。しかし、最近、方位関係が格子変形を直接反映しているとの考え方¹³⁾が現れており¹⁴⁾¹⁵⁾、上述の結晶方位の可逆性という実験事実もこのことを示唆するものともとれる。

形状変形の可逆性は、**F**の各因子が可逆的でなければ実現せず、今の場合**P**と**R**は明らかに不可逆であるので**F**は可逆性を示さない。しかし、**B**が可逆的であれば**F**はある程度の可逆性を示すわけで観察された形状変形の部分的回復はこのことにもとづくと考えられる。また、正変態のとき生じた形状変形がバリエーション間で十分に相互緩和されず内部応力が生じ、これが逆変態時に逆方向の形状変形を起こさせやすくしていると思われる。

試料形状の部分的な復元は、形状変形がある程度回復することによって当然予測されることである。ただ、 γ 相状態の試料を変形した場合、応力誘起マルテンサイトのみならず塑性変形も生じる可能性があり、このことが復元性を低下させるもう一つの要因となる。

3. 相境界の可逆的移動とそれに伴う転位の発生

3.1 室温以下における逆変態

非鉄系合金では室温以下で逆変態する例が数多くあるが、鉄系合金ではその数は限られている。ここでは、まずよく知られている Fe-Pt 合金について述べる。この合金系の Pt が 25 at% 近くのもの、適当な熱処理により γ 相が LI_2 型 (Cu_3Au 型)の規則格子となり、規則度が進むにつれてマルテンサイト変態 ($fcc \rightarrow bct$) は thermoelastic になる^{6)16)~18)}。そしてこの場合の逆変態はもちろん既存の相境界の後退によって起こる。ところが筆者ら⁷⁾は M_s 温度さえ十分低くすれば、不規則状態¹⁴⁾の γ 相でも相境界は可逆的に移動することを見いだした。その際用いた試料の一つは Fe-27 at%Pt で 1220 K から室温に急冷したものである。 M_s は 140 K、 A_s

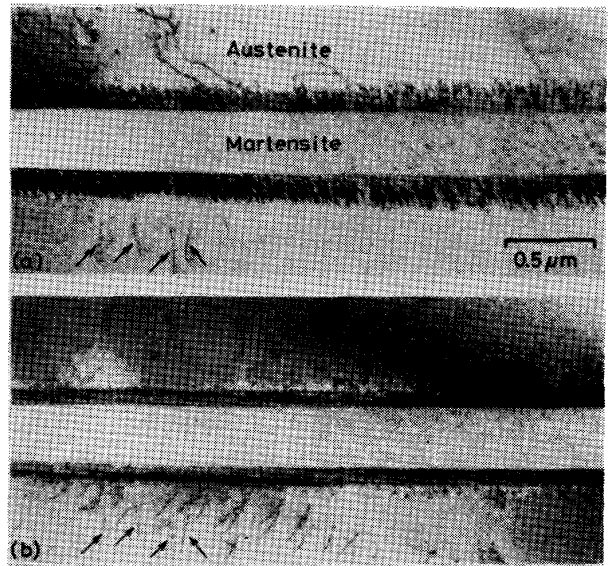


Photo. 6. (a) Dislocations associated with martensite plate, (b) same area as (a), but at a different diffraction condition. Arrows indicate identical dislocations observable with both the diffracting conditions⁷⁾. (Fe-31Ni-0.3C)

は 240 K でこの場合の $\gamma \rightarrow \alpha' \rightarrow \gamma$ 変態の熱ヒステリシスは 100 K 以上あり、明らかに non-thermoelastic といえる。相境界が移動したあとには、Photo. 5 に示したような特異な転位配列をした転位群が形成される。この写真で転位のみみられるバンド状の領域が低温でマルテンサイト晶であつたところで、相境界は両側から後退したと考えられる。バンドのなかの転位密度の高いところ(水平の黒いコントラストの部分)が相境界が合体したところと思われる。この種の転位配列は、 γ 相の規則化が十分進んだ試料ではしだいに観察されなくなる⁶⁾¹⁹⁾。

さて、数年前 牧と WAYMAN²⁰⁾ は Fe-Ni-C 合金の plate 状マルテンサイトの周辺に長細い loop 状の転位が多数存在している例を報告した。そして彼らは、これらの転位が前述の Fe-Pt 合金の場合と同様、室温に昇温する間に逆変態によって生じたものであろうと推論した。ごく最近、筆者ら⁷⁾はこの問題を詳細に研究したので、以下これを紹介する。Photo. 6 は Fe-31Ni-0.3C 合金のマルテンサイト ($M_s \approx 120$ K) とその周辺の転位を示したもので、(a)、(b)は電子線の反射条件が異なる

¹³⁾ 実はこの考え方は現象論的理論の現れる以前の変態理論の主導原理をなしていたのである。

¹⁴⁾ 正確にいえば、この場合完全な不規則状態ではなく、規則不規則変態温度よりはるかに上の温度より急冷しても多少の規則化はまぬがれなかつた。ただし、電子回折像に現れる規則反射点はきわめて弱く、十分露出時間をかけてやつと観測される程度で、実質的には不規則状態と同じであると考えられる。

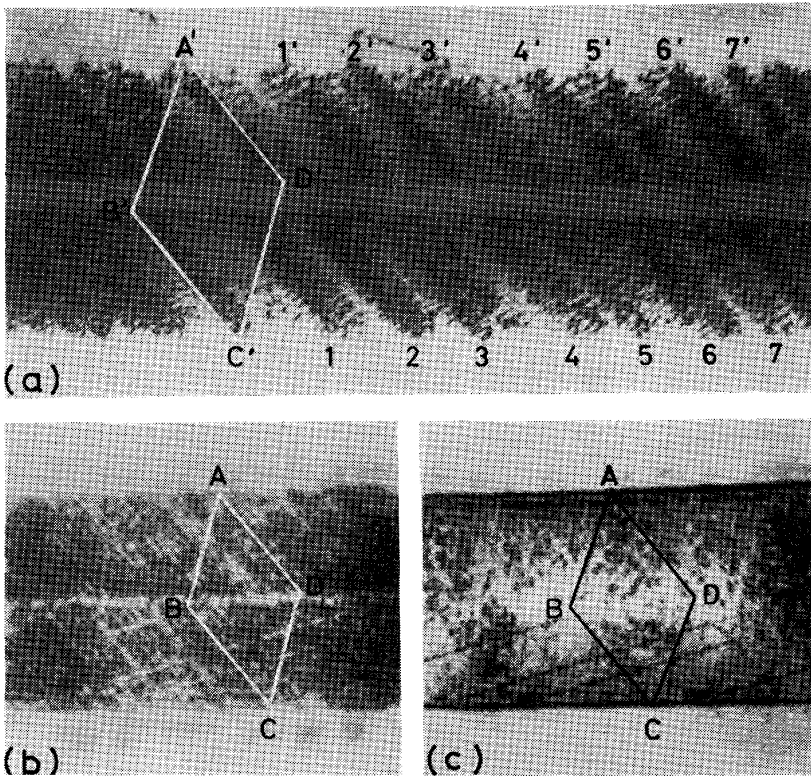


Photo. 7. (a) Dislocations in austenite adjacent to martensite plate. The γ/α' interface is considerably inclined to the specimen surface. (b) Dislocations at the γ/α' interface of the same martensite plate. (c) Same area as (b), but martensite plate is at the Bragg reflection, showing striations due to the transformation twins⁷⁾. (Fe-31Ni-0.3C)

る。(a)にみられるようなマルテンサイト晶板に隣接した高密度の転位が問題の転位である。(a), (b)を比較してみるとこれらの転位は明らかにオーステナイト相中にある。(マルテンサイト晶中には 10~30 nm 幅の変態双晶が存在しているが、この写真では適当な反射条件でないためにみえていない。)これらの転位がマルテンサイトの生成した低温 (120 K 以下) から室温に昇温する間に生じたものであるということを直接的に証明することはきわめて難しい。しかし、次のような理由から、これらの転位は γ/α' 相境界が昇温中に後退し、そのあとに生じたものと考えざるを得ない。

1) 観察された転位群は γ/α' 相境界に平行な領域にのみ限られている (Photo. 6)。もしこれらの転位がマルテンサイト晶板の形状変形 (体積膨張をも含めたもの) を緩和するために生じたものならば、転位の存在はそのような範囲に限られないはずである。

2) 牧-WAYMAN の研究²⁰⁾によれば、転位は loop 状であり、バーガスベクトルは高密度の転位にもかかわらず一つのマルテンサイト晶のまわりのものについては一つのベクトルである。

このような転位構造は前述の Fe-Pt 合金の場合によく似ている。Photo. 7 はこれらの転位の配列を知る上に好都合な例である。この写真の(a), (b), (c)はそれぞれ入射電子線の反射条件が異なるものであるが、いずれも同一マルテンサイト晶板についての写真である。(a), (b)はオーステナイト相の反射、(c)はマルテンサイト相の反射によるものである。これらの写真と制限

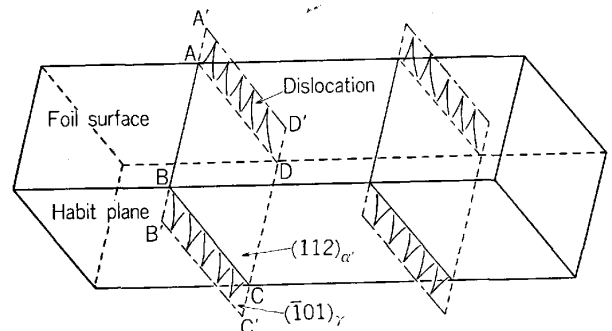


Fig. 1. Schematic picture showing dislocation structure in Photo. 7 (a). Plane ABCD is $(112)_{\alpha'}$ twinning plane in martensite and planes $ADD'A'$ and $BCC'B'$ are $(\bar{1}01)_{\gamma}$ plane which has been transformed from $(112)_{\alpha'}$ ⁷⁾.

視野電子回折などの詳細な検討から、マルテンサイトの幾何学と転位配列の関係は Fig. 1 に示したようなものであるとの結論を得た。この図で面 ABCD はマルテンサイト中の変態双晶面で、 \overline{AB} , \overline{CD} は双晶面と試料表面との交線、 \overline{AD} , \overline{BC} は晶癖面との交線である。 $\overline{A'D'}$, $\overline{B'C'}$ は γ/α' 相境界の後退前の双晶面と晶癖面との交線であり、面 $ADD'A'$ 及び面 $BCC'B'$ は $(112)_{\alpha'}$ 面が変態によつて変換された面 $(\bar{1}01)_{\gamma}$ である。対応する記号を Photo. 7 に記入してある。Photo. 7 (a) の転位群がバンド状になり、 $A'D'$ 方向にそつて並んでいること及びこれらのバンドは γ/α' 相境界の両側で対応した様相をしている (ダッシュのついた数字とつかない数字で示してある。) ことから、これらの転位は Fig. 1 に示



Photo. 8. Dislocations lying at the γ/α' interface. Direction of dislocation lines coincides with the intersection of transformation twin plane with the habit plane⁷⁾. (Fe-31Ni-0.3)

したように $(\bar{1}01)_\gamma$ についでいると結論できる。バンドの幅が異なっているのは、転位群が一枚の $(\bar{1}01)_\gamma$ 面についでいる場合と数枚の近接した $(\bar{1}01)_\gamma$ についでいる場合との相異であると考えられる。転位線は原理的に結晶中で途切れることはないから $A'D'$ 及び $B'C'$ に接したところでは Fig. 1 に示したような hairpin 型をしていなければならない。Photo. 7 (a) ではこのような形は 2, 3 の例を除いては判別できないが、これは転位密度が高いためであろう。

Photo. 7 (b) の AD 方向にそつての線状コントラストは γ/α' 相境界にある転位線であると思われる。また (c) の AB 方向に平行な縞模様はマルテンサイト晶中の変態双晶による fringe contrast である。

Photo. 8 は γ/α' 相境界に並んでいる転位のもう一つの例で、この場合電子線の反射条件が低次の Bragg 反射に近いために強いコントラストを示している。これらの転位線の間隔は約 15 nm である。

Photo. 9 は γ/α' 相境界の易動度 (mobility) と発生する転位密度との関係を示唆する写真である。このマルテンサイト晶板は形成されたときは平行な plate であつたに違いないが、逆変態時に相境界の易動度の差のために写真にみられるように plate の幅に差ができたものと考えられる。写真の矢印の方向は変態双晶面と試料表面との交線の方向であるが、マルテンサイト晶板の幅の広いところは相境界の両側の γ 相中の転位密度が高く、幅のせまいところは転位密度が低くなつていゝ。すなわち、相境界が移動したあとに転位をあまり残さなくてもよいものが易動度が高い。また、反射条件を変えて、マルテンサイト晶中の変態双晶の幅を調べてみると、転位密度の低いところでは幅約 10 nm できわめて微細な双晶であることが分かつた。なお、Fe-Ni-C 合金の場合、低温から室温に昇温中に起こる γ/α' 相境界の移動はわずかであり、また必ずしもすべてのマルテンサイト晶板

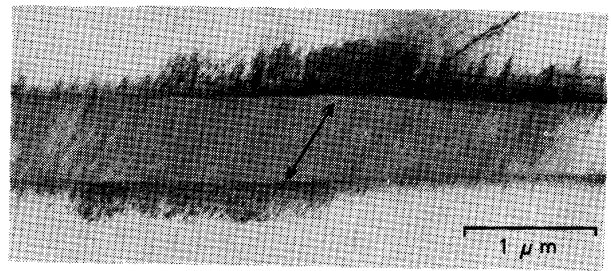


Photo. 9. Partially reverse-transformed martensite plate, indicating a difference in mobility of the γ/α' interface. Direction indicated with arrow is parallel to the intersection of transformation twins with the specimen surface⁷⁾. (Fe-31Ni-0.3C)

にこの種の逆変態が起こるわけではない。

3.2 室温以上における逆変態

Fe-Ni-C 合金を高温に急熱すると、ある程度の炭化物の折出をまぬがれないものの、母相 (γ) への逆変態がマルテンサイト的に起こる。以下、この場合の逆変態を筆者ら⁷⁾ が最近行つた実験に基づいて述べる。試料は、前節の合金の他、もつと炭素量の多い Fe-30 Ni-0.4 C 及び Fe-28Ni-0.6 C も用いた。これらの合金では、Ni 量を減らして M_s 温度を前述の Fe-31 Ni-0.3 C とほぼ同じの 120 K になるようにした。なお、転位構造の観察は主として Fe-31 Ni-0.3 C について行つた。

Photo. 10 は、(a) がマルテンサイト変態した試料の surface relief, (b) がこれを 673 K (A_f 点以上) に急熱したもので同一視野である。細かい平行な線は、Photo. 2 (a) の場合と同様に変態前に導入されたすべり線である。(a) で $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態時にじくじくになつたすべり線は (b) でもどのように直線になつていて、 $\gamma \rightarrow \alpha' \rightarrow \gamma$ 変態において変態に伴う形状変形が完全に可逆的であることを示している。このことは、 γ/α' 相境界が可逆的に移動したことを示唆している。Photo. 11 は A_f 点よりやや低い温度にまで加熱したものの電子顕微鏡写真で、中央の黒いコントラストの部分はまだ逆変態していないマルテンサイト、その両側の平行なバンドが逆変態によつて生じた γ 相である。さらに外側のうすいコントラストの領域がもとの γ 相である。制限視野電子回折によつて、逆変態によつて生じた γ 相はもとの γ 相と同じ結晶方位をもつていゝことが確認された。(逆変態した部分のコントラストが未変態 γ 相のものと異なつてみえるのはその中に微細な炭化物が存在するためである。) 前述の形状変形の可逆性とこの事実から、逆変態は既存の γ/α' 相境界の後退によつて起こつたと結論できる。Photo. 12 は Photo. 11 と同様部分的に逆変態したものであるが、2つのマルテンサイトのバリエーションが交つたところを示す²¹⁾。 γ/α' 相境界は thermoelastic な変態にみられるように、両バリエーションできわめて連携よく移動している。これら部分的に逆変態したものを再び冷却すると、 γ/α' 相境界は再び前進しもとのような位置

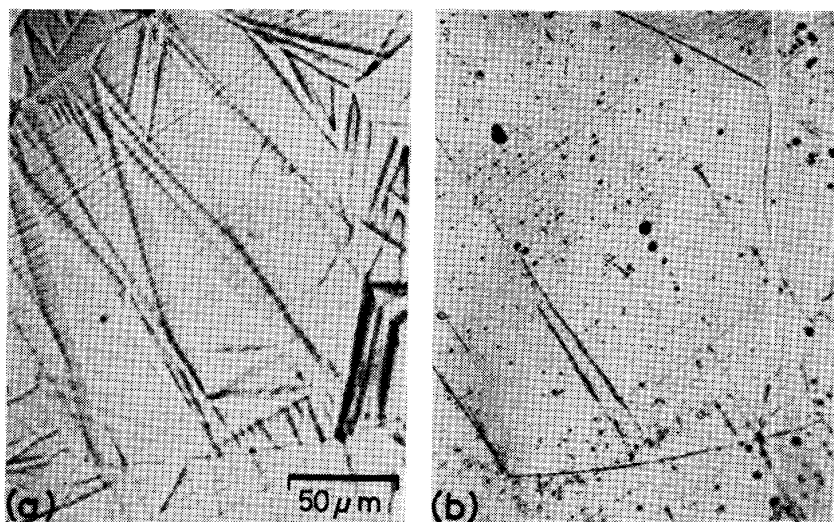


Photo. 10. (a) Surface relief of martensite plates formed upon immersing in liquid nitrogen. Fine parallel lines are slip lines which had been introduced in austenite before cooling. (b) Same area as (a) after heating to 673 K (above A_f), showing a complete reversal of the shape deformation of martensite plates on the reverse transformation⁷⁾. (Fe-31Ni-0.3)

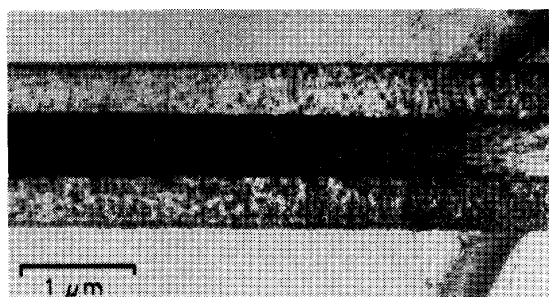


Photo. 11. Martensite plate partially reverse-transformed on heating above room temperature (573K)⁷⁾. (Fe-30Ni-0.4C)

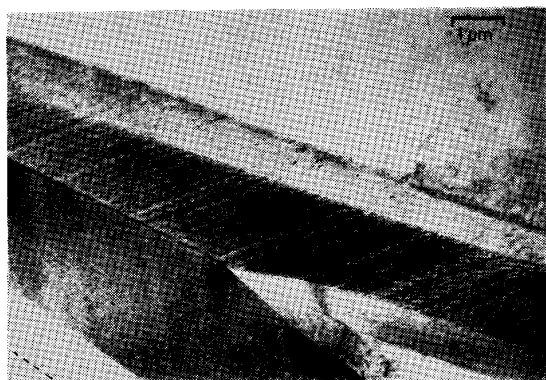


Photo. 12. Two variants of martensite plates partially reverse-transformed. Dotted line in the lower left indicates an initial location of the interface of the lower variant. Note the coordinated reverse-movement of the interface at the junction²¹⁾. (Fe-30Ni-0.4C)

にもどることが光学顕微鏡観察から確認された⁷⁾.

Photo. 13 は A_f 点以上に熱して、完全に逆変態させたもので、試料の反射条件は、plate B は転位がみえる条件であるが、plate A にとっては析出物が観察される条件になっている。反射条件を適当に変えると、逆に plate A に転位、plate B に析出物のコントラストにすることができる。析出物は高倍率写真でみると直径約

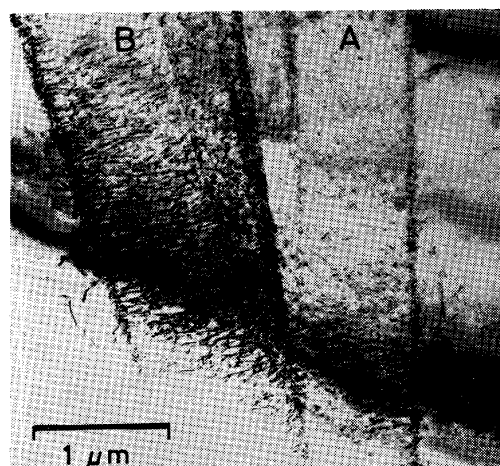


Photo. 13. Completely reverse-transformed plates, showing fine carbide precipitates (plate A) and high density of dislocations (plate B). Specimen was heated to 673K⁷⁾. (Fe-31Ni-0.3C)

20 nm の球状で、電子回折により η -炭化物²²⁾ (以前、 ϵ -炭化物といわれていたもの)であることが分かった。これらの析出物は、加熱途中 γ/α' 相境界が後退する前に α' 相中に析出したもので、それが γ 相に受けつがれたものと考えられる。逆変態によつて生じた γ 相中には、このように析出物と高密度の転位が存在するが、転位の配列はかなり特異なものである。Photo. 14(a)はその配列の様子を示す高倍写真であるが、 \overline{AB} がもとの γ/α' 相境界のあつた位置で \overline{CD} はもとのマルテンサイト晶板のちょうど中線の位置に対応している。(左端の薄いコントラストの部分は別のバリエントである。)これら \overline{AB} , \overline{CD} の位置に特に高密度の転位があり、Photo. 5 に示した Fe-Pt 合金の場合とよく似ている。また転位線は一般にある一定の方向(写真では矢印の方向)にそつてのびた形となつて、hairpin 状のものがしばしば観察される。このような転位構造も、920 K に熱するときわめて短時間(約 15 s)で、Photo. 14 (b) のようなも

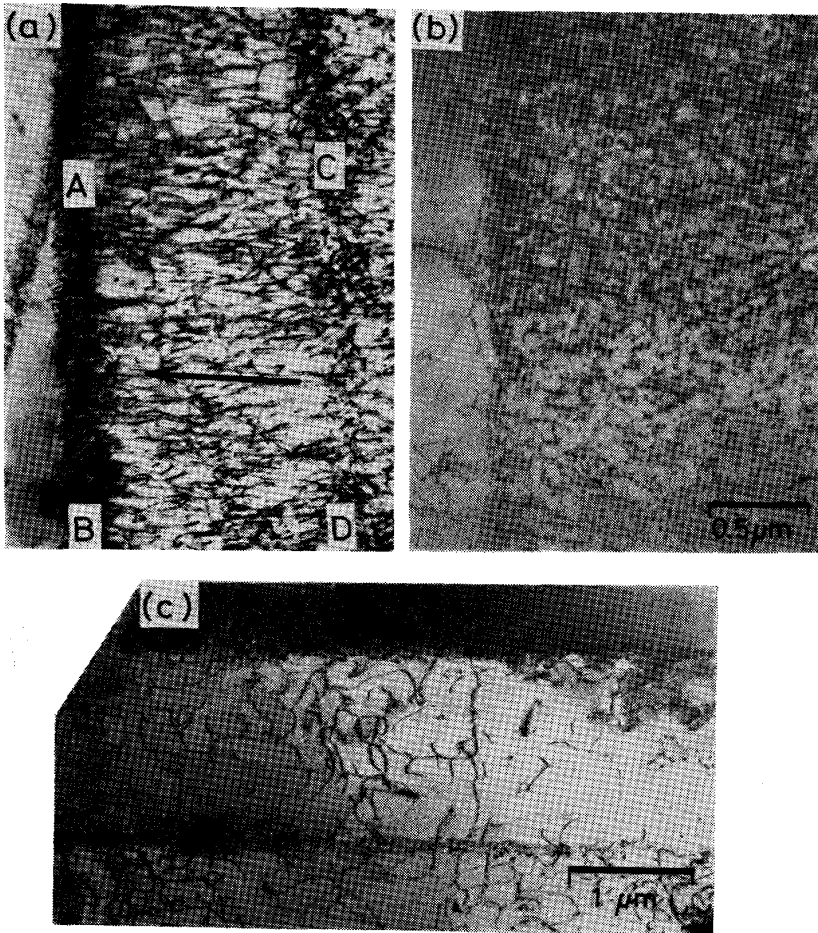


Photo. 14. (a) High density of dislocations in reversed austenite. \overline{CD} corresponds to the central plane of the original martensite plate. Specimen was heated to 673K. (b) Dislocation structure in reversed austenite heated to 923K. (c) Dislocation structure in a reversed austenite plate (horizontal band) annealed at 923K for 90 min. Micrographs (a) and (b) are at the same magnification. (Fe-31Ni-0.3C)

のに変わる。ここでは hairpin 状の転位はあまりみられず、その代わり転位 loop などがみられ、全体として relax した転位構造となっている。さらにこの温度で 90 min 保持すると Photo. 14(c) のように転位密度はいちじるしく減少する。(写真(c)は(a), (b)より低倍率であることに注意。) (c)で水平なバンドは低温でもマルテンサイトであつたところである。この写真にみられる残留転位は、逆変態によつて導入されたものでなく、正変態 (γ/α') のとき形状変形を緩和するために生じたすべり転位であると考えられる。また、920 K で 90 min 焼なましすると前述の析出物も完全に消失していることが、電顕像の反射条件を種々に変える実験によつて確かめられた。このように、(c)では逆変態した γ 相はほぼ完全にもとの状態にもどつたのである。

4. 相境界の可逆的移動の条件とその易動度を決定する因子

はじめに述べたように同じ non-thermoelastic なマルテンサイト変態をするものでも、逆変態 ($\alpha' \rightarrow \gamma$) で γ/α' 相境界が可逆的に後退できるものとそうでないものがある。可逆的に移動可能なものの例として、前節で Fe-Ni-C 合金について詳しく述べた。本節ではまず相

境界が可逆的に移動し得る条件は何かということを検討してみたい。Fe-Pt 合金の例から、規則格子の存在が必要条件であるとする説があるが、これは前述の Fe-Ni-C 合金の例によつて完全に否定される。また HAUSCH²³⁾は磁気的効果による母相 (fcc) の格子軟化(弾性定数の低下)が可逆性の要因であるとしているが、Invar 効果が著しく、低温で大きな格子軟化が認められる²⁴⁾ Fe-Ni 合金で γ/α' 相境界は可逆的に移動できないのでこの考え方も否定される。種々の逆変態モードを検討の結果、筆者ら⁷⁾は「マルテンサイト晶板が巨視的にも微視的にも plate 状であること」が相境界の可逆的移動のための必要十分条件であるとの結論に達した。(詳細な議論は原論文⁷⁾を参照していただきたい。) 鉄系合金の fcc \rightarrow bcc または bct 変態では、plate 状マルテンサイトが生じるためにはマルテンサイト晶内の格子不変変形が双晶変形でなくてはならず、しかもその双晶が相境界面まで完全に到達していなければならない。前に述べた Fe-Pt 合金及び Fe-Ni-C 合金の例はいわゆる “completely twinned martensite” でこの条件を満たしているが、Fe-Ni 合金の場合は M_s 温度が低い場合でも “partially twinned martensite” であり、変態双晶は相境界まで達していない。

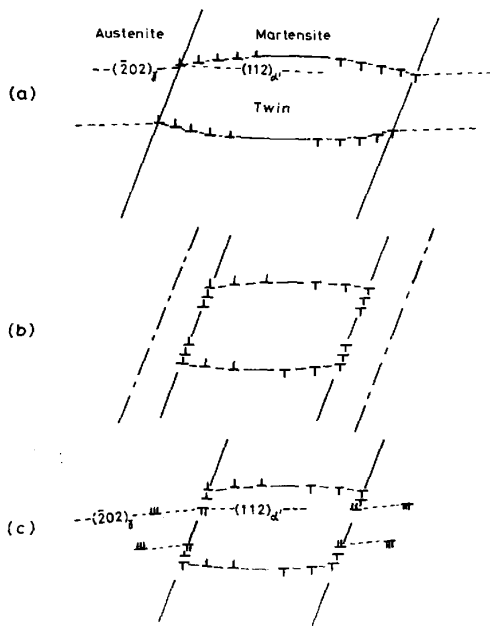


Fig. 2. Schematic representation of the formation mechanism of dislocations in austenite on the reverse transformation. (a) As-formed martensite plate, (b) and (c) partially reversed plate. In (c) "emissary" dislocations are emitted into austenite to reduce the strain field at the interface⁷⁾.

次に、相境界の易動度についてであるが、前節で述べたように (Photo. 9), γ/α' 相境界が後退するときに γ 相中に発生する転位の密度が少なれば相境界は動きやすい。このことは、Fe-Pt 合金についてもいえることで、規則格子の規則度が高くなつてくるとしだいに thermoelastic になつてくるわけであるが、それとともに γ 相に発生する転位の数も少なくなつてくる⁶⁾¹⁹⁾。従つて、相境界の易動度を論ずることはこの種の転位の発生機構を論ずることに帰着する。筆者ら⁴⁾は、最近 Cu-Zn 合金の bcc \rightarrow fct マルテンサイト変態の逆変態における転位の発生機構として、fct マルテンサイト晶中の変態双晶上にある双晶転位が相境界の後退の際、一種の Emissary 転位となつて母相中に放出されるといふモデルを提唱した。そして前節で述べた Fe-Ni-C 合金の場合にも、この機構が適用できることを示した⁷⁾。Fig. 2 はこの機構を図示したもので、(a)はマルテンサイト晶が形成されたときの状態、(b)は相境界面が逆変態によつて後退し、双晶境界面上の双晶転位 $\frac{1}{6}\langle 111 \rangle$ が相境界面上に溜つた様子を示してある。この状態では相境界で高い歪みエネルギーが蓄積されるので、(c)のように Emissary 転位²⁵⁾を放出して安定配列となる。この際の転位の反応は次のとおりである。

$$\frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}1] \rightarrow \frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}1] + \frac{1}{3}[11\bar{1}] \dots\dots\dots (1)$$

変態の際、Bain の格子対応によつて双晶面 $(112)_{\alpha'}$ は $(202)_\gamma$ に、双晶の shear 方向 $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$ は $[101]_\gamma$ に変換



Photo. 15. Dislocations at martensite-parent phase interface, involved in the reaction of the dissociation to produce lattice dislocations in parent phase⁴⁾. (Cu-37.65at%Zn)

される。従つて、放出される転位のバーガスベクトルはマルテンサイト晶中の変態双晶の twinning shear の方向と一致しているはずである。このことは牧と WAYMAN²⁰⁾によつてすでに報告されている実験事実と一致する。また、 γ 相中に放出された転位はすべり面ではない $(101)_\gamma$ 面につているので、すべることはできず hairpin 型の転位を形成する。そして、この hairpin 型転位は dipole の性質をもつているので比較的低温の焼なましで容易に loop となつて消滅する。このモデルから予測されるこれらのことは前節で述べた実験事実とよく一致する。さらにこの機構の直接的な証拠が Photo. 15 にみられる。これは Cu-37.65 at% Zn 合金の逆変態 (fct \rightarrow bcc) で相境界が後退したときの転位のふるまいを示したものである⁴⁾。斜方向にみえる直線状コントラストは相境界につてい転位であるが、これらのうちコントラストの強い転位が境界面上で途切れて母相中の転位につながつていのがみえる(矢印で示したところ)。これが前述の Emissary 転位である。なお、前節の Photo. 7 (b) 及び Photo. 8 の相境界面上の転位は、 $(112)_{\alpha'}$ 双晶面上にある $\frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}1]$ 双晶転位が相境界面上に現れたもの (Fig. 2(a))か、あるいはこれらの集団 (Fig. 2(b)) であると考えられる。

さて、この機構によれば γ 相中に放出される転位の数はマルテンサイト相中の双晶界面の曲率に依存している (Fig. 2(a))。すなわち、曲率が大きいほど双晶界面上の転位密度は高く、従つて γ 相に放出される転位数は多くなる。逆に曲率がゼロ (完全に平面) ならば、転位は全く放出されず、相境界の易動度はきわめて高くなる。牧と WAYMAN²⁶⁾は、Fe-Ni-C 合金中の変態双晶の幅がC濃度の増加と共に小さくなること、及び逆にC濃度ゼロに外挿したときの値が Fe-Ni 合金の midrib のところの双晶幅とほぼ一致していることを示した。また彼らは Fe-Ni 合金の場合、midrib のところの双晶幅が一番大きく、相境界に近づくにつれて幅が小さくなつており、双晶界面の曲率が大きいことを示した。この二

つの実験事実から変態双晶の幅が小さいほど双晶界面の曲率は小さいと推論される。一方、変態双晶の幅が小さくなるためには、双晶変形が起りやすい条件が必要となる。これには 1) 双晶面の界面エネルギーを低くすること、2) マルテンサイト中のすべりによる降伏応力を上げる(双晶変形応力が相対的に下がる)ことの二つが要求される。1) はマルテンサイトの tetragonality (c/a) を高めることによつてもたらされることが筆者ら²⁷⁾によつて指摘された。2) は C の濃度の増加、 M_s 温度を下げる、あるいは析出硬化などによつてもたらされる。結局のところ、鉄合金の場合の相境界の易動度はどの程度この二つの条件を満たすかによつて決められる。前節で述べた Fe-Ni-C 合金の場合、かなりの程度この条件を満たしていると思われるが、 γ/α' 相境界の室温以下での移動はごくわずかの距離に限られている。これは、おそらく C 原子の易動度 (mobility) が低温でもかなり高いので、C 原子が相境界に cluster しこれを動きにくくしているためと思われる。最近、小林ら²⁸⁾は、Fe-31Ni-10Co-3Ti 合金で適当に ausage した試料はきわめて小さい thermal hysteresis (~ 40 K) で $\gamma \rightarrow \alpha' \rightarrow \gamma$ 変態を行うことを示したが、これは C 原子を含まず上記二つの条件をよく満たしているために γ/α' 相境界の易動度が非常に高くなつたものと思われる。

5. お わ り に

以上述べたことから、相境界の可逆的移動という現象が非鉄合金系のいわゆる thermoelastic なマルテンサイト変態に限られるものでないことが理解されたと思う。ある種の条件さえそなわれれば、母相の格子軟化現象のない鉄合金でもきわめて動きやすい相境界の実現が可能であることを示したが、このことは鉄合金でも高性能の形状記憶合金をつくり得る可能性を示唆している。また、従来の形状記憶合金の研究では、thermoelastic なマルテンサイトの相境界の動きやすさをただ漠然と母相の格子軟化のためであるとしてきたようであるが、今後は相境界の構造にまで立入つた議論が必要となるであろう。

文 献

- 1) G. V. KURDJUMOV: J. Met., 11 (1959), p. 449
- 2) G. B. OLSON and M. COHEN: Scripta Met., 9 (1975), p. 1247
- 3) S. KAJIWARA: Proc. JIMIS-1, New Aspects of Martensitic Transformation, Kobe, Japan (1976), p. 81
- 4) S. KAJIWARA and T. KIKUCHI: Acta Metall., 30 (1982), p. 589
- 5) H. KESSLER and W. PITSCH: Arch. Eisenhüttenwes., 38 (1967), p. 321
- 6) S. KAJIWARA and W. S. OWEN: Metall. Trans., 4 (1973), p. 1988; 5 (1974), p. 2047
- 7) S. KAJIWARA and T. KIKUCHI: Phil. Mag., A 48 (1983), p. 509
- 8) S. KAJIWARA: Phil. Mag., A 39 (1979), p. 325
- 9) S. KAJIWARA: Phil. Mag., A 40 (1980), p. 403
- 10) Z. NISHIYAMA: Sci. Rep. Tohoku Univ., Series 1, 23 (1934), p. 637
- 11) M. S. WECHSLER, D. S. LIEBERMAN, and T. READ: Trans. AIME, 197 (1953), p. 1503
- 12) J. S. BOWLES and J. K. MACKENZIE: Acta Metall., 2 (1954), p. 129, 138, 224
- 13) C. M. WAYMAN: Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformation (1964) [The Macmillan company]
- 14) A. G. BOGERS and W. G. BURGERS: Acta Metall., 12 (1964), p. 255
- 15) G. B. OLSON and M. COHEN: Metall. Trans., 7A (1976), p. 1897, 1905, 1915
- 16) D. P. DUNNE and C. M. WAYMAN: Metall. Trans., 4 (1973), p. 137, 147
- 17) M. UMEMOTO and C. M. WAYMAN: Metall. Trans., 9 A (1978), p. 891
- 18) M. UMEMOTO and C. M. WAYMAN: Acta Metall., 26 (1978), p. 1529
- 19) M. UMEMOTO and C. M. WAYMAN: Trans. JIM, 19 (1978), p. 281
- 20) T. MAKI and C. M. WAYMAN: Proc. JIMIS-1, New Aspects of Martensitic Transformation, Kobe, Japan (1976), p. 75
- 21) 梶原節夫, 菊池武丕児: 未発表
- 22) H. HIROTSU and S. NAGAKURA: Acta Metall., 20 (1972), p. 645
- 23) G. HAUSCH, E. TÖRÖK, and H. WARLIMONT: Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations (ICOMAT-77), Kiev, USSR (1977), p. 185
- 24) G. HAUSCH and H. WARLIMONT: Acta Metall., 21 (1973), p. 401
- 25) A. W. SLEESWYK: Acta Metall., 10 (1962), p. 705
- 26) T. MAKI and C. M. WAYMAN: Proc. JIMIS-1, New Aspects of Martensitic Transformations, Kobe, Japan (1976), p. 69
- 27) S. KAJIWARA and W. S. OWEN: Scripta Met., 11 (1977), p. 137
- 28) 小林薫平, 牧 正志, 田村今男: 日本金属学会 1982 年秋期大会講演概要集, p. 216