

Ti-Ni-Cu 熱弾性型 マルテンサイトの核生成、成長

大阪大学工学部 佐分利敏雄, 穂野宗次
大阪大学大学院 小松高, 渡辺陽一

1 緒言

電子顕微鏡によりマルテンサイトの核を観察する試み^(1~5),あるいはマルテンサイトの発生、成長を動的に観察する試み^(6~9)は種々の合金についてなされてきたが、それらの中でマルテンサイト核あるいは発生の観察に成功したのは、1層の積層欠陥そのものがマルテンサイト核であるステンレス鋼のfcc-hcp変態の観察^(8,9)およびAu-47.5Cd (at.%)の熱弾性型変態の観察⁽⁶⁾のみである。特に後者はマルテンサイトの発生、成長過程について多くの情報をもたらしたが、発生場所の詳細、発生の機構はいぜんとして明らかでない。また発生初期の晶癖面が最密面であるか否かについても議論が分れている^(5,7,10,11)。本研究ではこれら変態初期に関する適確な情報を得るため、変態を制御しやすいTi-Ni-Cu合金の熱弾性型マルテンサイト変態を電子顕微鏡によりその場観察した。

等原子比組成近傍のTi-Ni合金は形状記憶効果を示すこと⁽¹²⁾がよく知られている。これはB2規則格子構造母相と単斜晶相⁽¹³⁾との間の熱弾性型マルテンサイト変態に付随して起きる現象である。Ti-Ni二元合金ではM_f(マルテンサイト正変態終了温度)とA_f(マルテンサイト逆変態終了温度)の差が50°C以上もあるが、Niの一部をCuで置換していくと、10at.%Cu以上ではマルテンサイトの結晶構造は斜方晶に変わり、M_fとA_fの差は20°C以下になる。しかも変態はいぜんとして不均一変態であるから、Ti-Ni-Cu合金はマルテンサイトの発生、成長を観察するのに適している。

2 実験方法

真空溶解により作成したTi-39.5Ni-10.0Cu (at.%)合金を0.8mm厚の板状に熱間圧延し、850°Cで1時間焼鈍した。この板から電子顕微鏡観察用試料(直径3mm)を切り出し、10%過塩素酸-90%メタノール電解液中でジェット研磨して薄膜を作成した。観察は日立H-800型電子顕微鏡(LaB₆フィラメント使用)を用い加速電圧200kVで行った。マルテンサイトの発生、成長過程は電子顕微鏡カメラ室の下に取りつけたテレビカメラによりビデオテープに記録した。マルテンサイトの発生、成長、収縮、消滅は同一場所で繰り返し起こさせることができたので、ビデオ記録に加えて通常のフィルムによる写真も撮影した。電子顕微鏡中でマルテンサイト変態を起こさせるための、試料の加熱冷却は、入射電子線の強度を変えることによって行った。Ti-39.5Ni-10.0Cu (at.%)合金の変態温度(M_s=30°C, M_f=20°C, A_s=26°C, A_f=37°C)は室温よりわずかに高く、変態開始温度と終了温度の差が小さく(10°C以下)、しかも変態履歴が小さい(約7°C)ため、電子線強度をわずかに変えるだけで、試料の観察領域をM_fからA_fまでの種々の温度にもちきたすことができた。

3 結果

用いた合金の $M_f(20^\circ\text{C})$ は室温とほぼ等しいので、この合金は室温ではほとんど完全にマルテンサイト状態になっている。電子顕微鏡中で試料が電子線に照射されると試料温度は上昇する。電子線強度を徐々に上げていくと、簡単に $A_s(26^\circ\text{C})$ さらには $A_f(37^\circ\text{C})$ を超えるから、普通の観察状態でマルテンサイト逆変態を起こさせることができ、ついには完全に母相状態にすることができる。試料を完全に母相にしたあと、電子線強度を下げていくと、試料温度は M_s 以下に下り、マルテンサイト変態が起き始める。そしてかなり暗くなった状態で試料全体がマルテンサイトになる。このようにこの合金では、観察可能な範囲で電子線強度を制御するだけで、電子顕微鏡中でマルテンサイト変態を制御することができた。

多数の試料について、上にのべたような動的観察を行った結果、マルテンサイトの発生場所として次のような種々のものが見出された。

介在物と母相との界面における応力集中：図1にその例を示す。図1(a)は電子線加熱により完全に母相に逆変態した状態での電子顕微鏡写真である。球形の介在物(A, B)は T_c の酸化物か炭化物と考えられるが同定はしていない。球形であることはステレオ観察により確かめられている。球をとりまく帯状のコントラストは、高温からの冷却中に介在物と地(母相)との間の熱膨張係数の差によって生じた内部歪みであると考えられる。そしてマルテンサイトはこれら帯状歪みの一部から発生する。例えば図1(b)にみられるように、マルテンサイト板(1)は介在物(A)の矢印の部分(図1(a)に示す)から発生し、マルテンサイト板(2)は介在物(B)の矢印の部分から発生する。いずれにおいてもマルテンサイト板が成長するとともに、それと接触している介在物界面の黒い帯状コントラストは消失する。これはマルテンサイトの形状変化が介在物界面の帯状歪みを解消するようなものであることを示しており、マルテンサイトの発生は介在物界面の歪み、すなわちそこに存在する局部応力の作用のもとに起きることを示している。マルテンサイト内部の同心円状フリッジ・コントラストは、マルテンサイト板が中央部で最も厚く、レンズ状であることを示している。これらレンズ状の板は試料表面に達するまでは、図1(b), (c)にみられるように同心円状に成長し、表面に達したあとは表面との交線方向に成長する(図1(d))。

結晶粒界転位：結晶粒界におけるマルテンサイト発生の例を図2に示す。図2(a)は完全に母相状態であり、右上から左下にかけて粒界が存在する。粒界には多数の平行な粒界転位があるほか、それらと交差する転位D(細い矢印で示す)がみられる。冷却するとマルテンサイトは太い矢印で示した最も歪みコントラストの強い部分に発生し、粒界にそって成長する(図2(b)~(d))。この際マルテンサイトの成長とともに転位Dのコントラストは消失し、粒界の平行な転位群のコントラストも弱くなる。このことはこれらの転位の歪みとマルテンサイトの形状変化の間に相互作用のあることを示している。

試料表面：試料はマルテンサイト状態で電解研磨してあるから、試料表面はマルテンサイト状態では平滑になっているが、温度を上げて母相に逆変態させると、その際の形状変化により表面起伏を生じる。これはマルテンサイトのバリエーションがそれぞれ違った形状変化

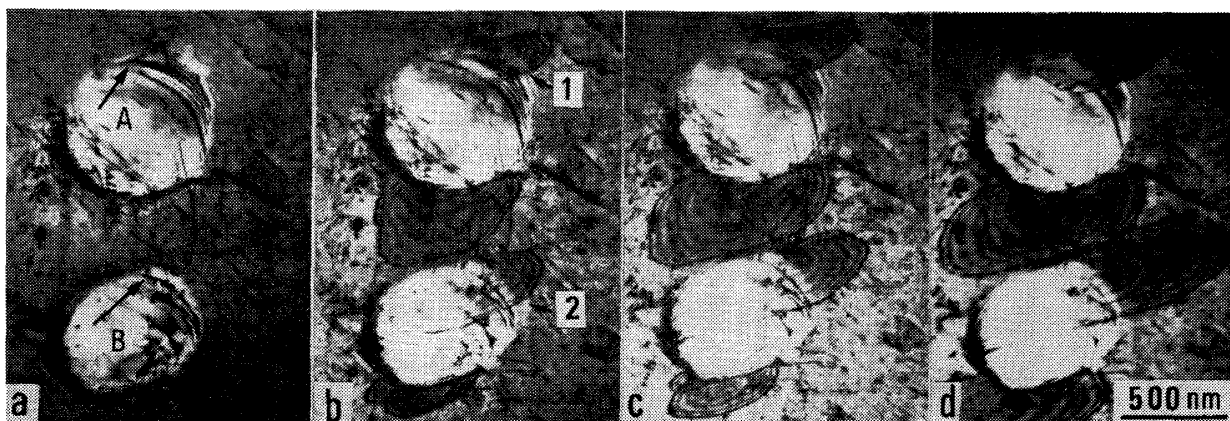


図1 介在物と母相の界面におけるマルテンサイトの発生



図2 結晶粒界転位におけるマルテンサイトの発生

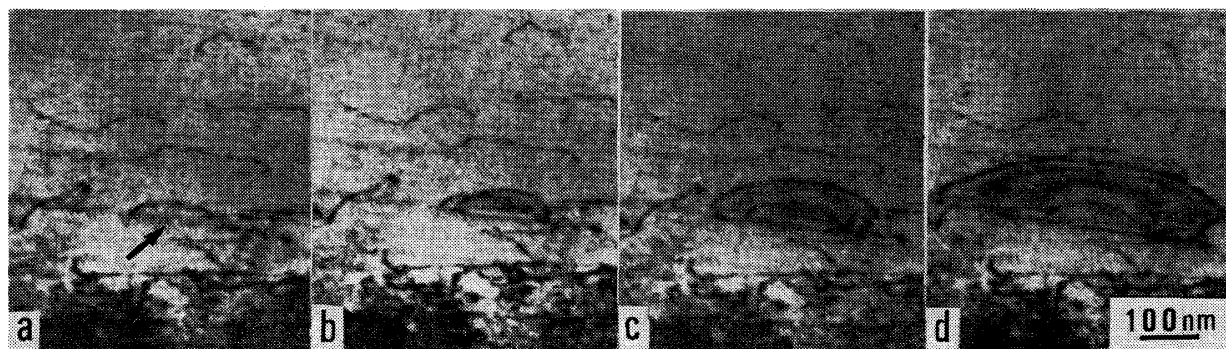


図3 試料表面におけるマルテンサイトの発生

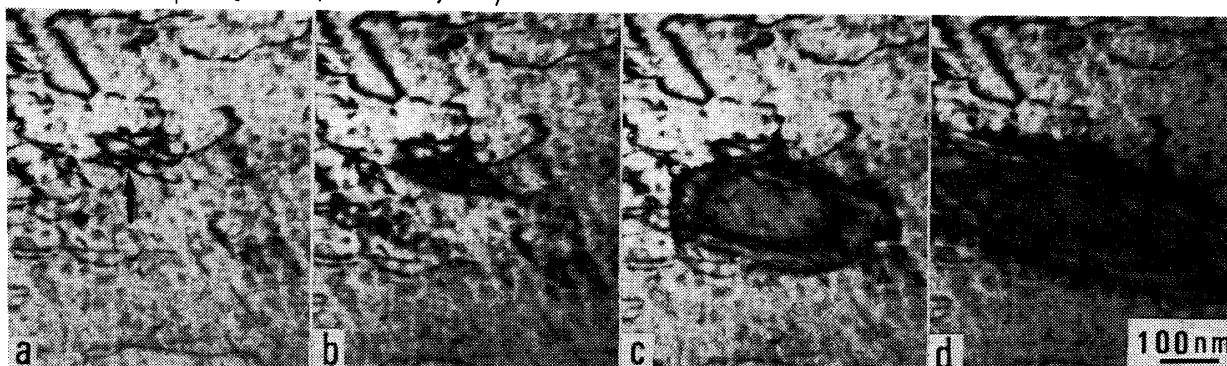


図4 母相中の転位のタンゲルにおけるマルテンサイトの発生

を示すため、母相状態では表面は平滑でありえなくなることを意味する。表面には酸化膜が存在し、酸化膜は変態をしないから、内部と同じ形状の変化を自発的にはせず、内部の形状変化に対して逆応力がかかることになる。このようにして逆変態で生じた表面起伏(段)が、試料を再び冷却する際に優先的なマルテンサイトの発生場所となる。その例を図3に示す。図3(a)の矢印で示す帯状コントラストは表面起伏による歪みであり、図3(b)~(d)にみられるように、ここにマルテンサイトが発生、成長する。この表面起伏はかなり強固で、加熱冷却にともない何度でもマルテンサイトの発生、消滅を同じ場所で繰り返す。

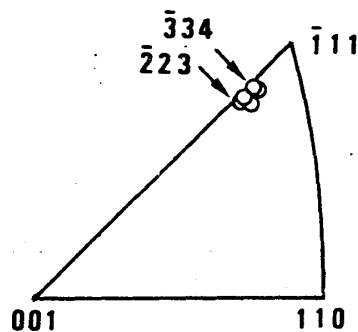


図5 晶癖面の観測結果
○印で示す6例

母相中の転位のタングル: 試料内部の転位のタングルした部分においてもマルテンサイトが発生する。その例を図4に示す。図4(a)の矢印で示した転位のタングル付近にマルテンサイトが発生、成長することがわかる(図4(b)~(d))。この場所においてもマルテンサイトの発生消滅はくり返し起きる。

以上にのべた4種類の発生場所はいずれも局所的な応力集中箇所であり、それらの局所応力を解消するようにマルテンサイトが発生していることがわかる。局所応力の性格をそれぞれ詳細に検討すれば、発生の機構をさらに解明できるであろう。

レンズ状マルテンサイトの晶癖面を電子線回折にもとづくトレース解析により決定した。1面解析ではあるが、マルテンサイトの近くにはたまたま存在するすべり線対(上下表面で1対)の間隔を利用して試料の厚さを求め、マルテンサイト板の中から晶癖面を一義的に決めることができた。得られた結果(6例)を図5に示す。晶癖面は全て(334)母相面に近く、結晶学的理論^(15,16)により予測される(3.0, 3.0, 3.9)母相とよく一致する。母相とマルテンサイトの格子定数をもとに検討すると、(334)母相は(112)母相あるいは(111)母相が階段状につらなつたものとみなせることがわかる。晶癖面の遷移はマルテンサイト板が表面に達したあと(直径200nm以上)では観察されなかった。遷移の有無を確かめるには直径10nm以下の詳細な観察が必要であろう。

文献

- 1) M. H. Richman, M. Cohen and H. G. F. Wilsdorf, Acta Metall., 7, 819 (1959).
- 2) J. Gaggero and H. Hull, Acta Metall., 10, 995 (1962).
- 3) S. Dash and N. Brown, Acta Metall., 14, 595 (1966).
- 4) K. Shimizu, M. Oka and C. M. Wayman, Acta Metall., 18, 1005 (1970).
- 5) S. Kajiwara, Proc. International Conf. on Martensitic Transformations (Cambridge, U.S.A., 1979), p. 362.
- 6) P. L. Ferraglio and K. Makherjee, Acta Metall., 22, 835 (1974).
- 7) T. Kikuchi and S. Kajiwara, J. de Physique, 43, C4-109 (1982).
- 8) J. W. Brooks, M. H. Lorretto and R. E. Smallman, Acta Metall., 27, 1929 (1979).
- 9) J. W. Brooks, M. H. Lorretto and R. E. Smallman, Acta Metall., 27, 1939 (1979).
- 10) G. B. Olson and M. Cohen, Metall. Trans. 7A, 1905 (1976).
- 11) G. B. Olson and M. Cohen, J. de Physique, 43, C4-75 (1982).
- 12) W. J. Buehler, J. V. Gilfrich and K. C. Wiley, J. Appl. Phys., 34, 1467 (1963).
- 13) K. Otsuka, T. Sawamura and K. Shimizu, Phys. Status Solidi (A), 5, 457 (1971).
- 14) 守護嘉朗, 長谷川文紀, 本間敏夫, 遷移量報 37, 79 (1981).
- 15) M. S. Wechsler, D. S. Lieberman and T. A. Read, Trans. Metall. Soc. AIME., 197, 1503 (1963).
- 16) J. S. Bowles and J. K. Mackenzie, Acta Metall., 2, 129, 138, 224 (1954).