鉄-ニッケル合金のマルテンサイト変態の研究(第1報)*

Umklapp, Schiebung の顕微鏡組織における相違

竹 内 榮** 本間敏夫** 鈴木秀次**

Sakae Takeuchi, Toshio Honma and Hideji Suzuki: Studies on Martensite Transformation in Iron-Nickel Alloys(1st Report). Difference in Microstructure of the "Schiebung" and "Umklapp" Transformations. The difference of the two types of the martensite transformation, namely the "Schiebung" and "Umklapp" transformation in iron-nickel alloys of various compositions, was studied by microscopic observation of the transformation markings and the etched structure. It has been found that the "Umklapp" transformation usually takes place in alloys containing more than about 30 per cent nickel, and the "Schiebung" transformation usually in alloys with nickel content less than 30 per cent. In the "Schiebung" transformation the markings as well as the etched structure depend considerably upon the concentration of the alloys. In alloys containing less than 20 per cent nickel, many parallel striations cover areas of the surface and after etching, such striations disappear and each area containing a single set of striations appears as homogeneous, while the alloys containing 25~30 per cent nickel reveal a Widmanstätten or needle-like structure. The habit plane in the "Schiebung" is close to $\{111\}_\gamma$ and to $\{259\}_\gamma$ in the "Umklapp" transformation.

(Received September 7, 1956)

I. 緒 言

近年格子変態の力学的機構に関して、転位模型を導入した詳細な理論的研究が活潑に行われ、Co 合金の面心立方 $\leftrightarrow$ 稠密六方変態のような比較的単純な格子変態においては、その理論と実験事実とは極めて良く一致した⁽¹⁾けれど、鉄合金の γ (面心立方) $\leftrightarrow \alpha$ (体心立方または正方) 変態のような複雑な格子変態では、未だに理論的にも実験的にも数多くの未解決の問題が残されている。この原因のひとつとして、鉄合金の変態の伝播機構を扱った研究の殆んどが、高炭素鋼とか高ニッケル合金におけるいわゆる「極めてマルテンサイトらしい」変態*のみを取上げてきたため、この変態の全貌を偏つて認識している点が指摘される。

すでに Förster および Scheil⁽²⁾が Fe-Ni 合金の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態過程における電気抵抗の間歇的な変化をオシロスコープで測定した際に見出したように、マルテンサイト変態には変態速度の非常に大きなものと小さなものとの2種類があつて、前者はその不連続的発生過程もその伝播速度も

全く双晶変形に類似していることから "Umklapp" 変態と命名され、後者はより変形に類似すると推測されて "Schiebung" 変態と命名され、さらにそれぞれに対応して顕微鏡組織においても相違のあることが彼等によつて指摘された。しかるにその後の研究においてはこの点に注意が殆んど払われなかつたため、実験の解釈においても理論的研究においても多くの混乱を起している。

いま Scheil らの示唆に従つて、面心立方 $\rightarrow$ 体心立方 (または正方) のマルテンサイト変態に Umklapp と

Table 1 Comparison of various properties associated with the schiebung and umklapp transformation.

Type	Lattice relation	Velocity of propagation	Habit plane	Microstructure	Alloy composition
Schiebung transformation	Kurdjumov-Sachs	Slow	$\{111\}_\gamma$ or $\{225\}_\gamma$	Widmanstätten or needle like obtuse angle between two needles	Fe-Ni alloy: (Ni < 29%) Fe-C alloy: (C < 1.4%)
Umklapp transformation	Nishiyama or Greninger-Troiano	Very rapid ~1100m/sec audible click "Burst"	$\{259\}_\gamma$	Bamboo leaf like acute angle between two leaves	Fe-Ni alloy: (Ni > 30%) Fe-C alloy: (C > 1.5%) Fe-Ni-C alloy: (Ni 22% C 0.8%)

Schiebung の2種類があるという観点から、多くの鉄合金の変態に関する現在までの実験⁽³⁾⁻⁽⁹⁾ 事実を整理してみる

- (3) E. S. Machlin, M. Cohen, J. Metals, **3**(1951), 746.
- (4) R. F. Bunshah, R. F. Mehl, J. Metals, **5**(1953), 1251.
- (5) R. F. Mehl, C. Barrett, D. Smich, Trans. AIME, **105**(1933), 215.
- (6) R. F. Mehl, G. Derge, Trans. AIME, **125**(1937).
- (7) Z. Nishiyama, Sci. Rep. Tohoku Univ., **23**(1934), 637.
- (8) G. Kurdjumov, G. Sachs, Z. Phys., **64**(1930), 325.
- (9) A. B. Greninger, A. R. Troiano, Trans. AIME, **140**(1940), 307; **185**(1949), 590.

** 東北大学金属材料研究所

* 1949年4月 本会東京大会に一部発表

(1) 竹内, 本間, 本誌, **19**(1955), 652.(2) F. Förster, E. Scheil, Z. Metallk., **32**(1940), 165.

* 本論文における Umklapp 変態を意味する。

と、二三の不明確な点はあるが概ね **Table 1** のように二つの型に分類され、合金の濃度とも密接な関係のあることが明らかである。このように鉄合金のマartenサイト変態には、変態の速度、晶癖面、格子関係、組織などの重要な諸性質のすべてについて、二つの異なつた型のものがあるらしいということは非常に重大な事実であり、マartenサイト変態の機構を解明する上に大きな手掛りを与えるものと考えられる。

われわれはこの両種の変態の起きる条件や機構の相違を調べる目的で、拡散速度が遅く従つて徐冷によつても容易に格子のみの変態を生ぜしめることが出来る Fe-Ni 合金について、詳細な実験を行った。

第 1 報では Ni 濃度が変わると如何に変態組織が変化してゆくかという点を系統的に観察した結果を報告する。

II. 観 察 方 法

用いた試料は Ni 2, 5, 10, 15, 20, 25, 27, 28, 29, 29.5, 30, 30.5, 31, 33, 35 (各 wt%) の 15 種の Fe-Ni 合金で、電解ニッケルと電解鉄を高周波炉で 1.5 kg 宛熔解し径 10 mm の丸棒に鍛造後、真空中 1000° で長時間加熱し均一化処理を施したものから目的に応じて角柱または丸棒型の試料を製作した。

よく知られているようにマartenサイト型変態は原子の拡散を伴わずに結晶構造を変える変態であるから、試料の表面を平滑にしておけば変態した部分の表面が傾き山脈のような凹凸を生ずる。一般にこれを surface relief または relief marking と呼んでいる。Fe-Ni 合金でも $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態温度が常温以下にある Ni 30% 以上の合金では、 γ の状態ですなわち常温で研磨した後常温以下に冷却することにより変態させることが出来るので、これまでもこのような観察が数多くなされているが、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態点が常温以上に存在する Ni 29% 以下の合金では relief の観察された例が殆んどない。しかし Ni 29% 以下の合金の冷却中に起る $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態も格子のみの変態であることが知られているから、 γ の状態で試料の表面を平滑にすることが出来れば、同様に変態の際の relief を観察することが出来る。高温で平滑かつ歪みのない表面を得るためには、著者らが⁽¹⁰⁾ Co合金の relief の研究で行なつたと同様な熱研磨法を用いた。変態の腐蝕組織を得るには磷酸・グリセリン溶液を用いた電解腐蝕と 5% nital による腐蝕を併用した。また試料表面の凹凸の測定はオリンパス製干渉顕微鏡を使用し、変態の晶癖面は母相 γ の焼鈍双晶の底跡を利用して測定した。

III. 観 測 結 果

1. 変態の腐蝕組織の Ni 濃度による相違 Ms 点 (変態開始温度) 以下の温度に冷却して

$\gamma \rightarrow \alpha$ 変態を起させた種々の Ni 濃度の試料を nital 腐蝕した組織を系統的に観察した結果、ほぼ Ni 30% を境いとして変態の腐蝕組織が非常に違ってくるが見出された。

低ニッケル合金では変態によつて生じた α 晶は **Photo. 1a** の如く結晶方向の異なつた数個の α 晶が地の γ の結晶粒を分割した組織で、従つて明瞭な形を持たないが、Ni 濃度が高くなると共にこの α 晶の巾が次第に狭くなつて (**Photo. 2a**)、ほぼ Ni 25% 合金では **Photo. 3a** のように樹枝状の α 晶が入り組んだ典型的な Widmanstätten 組織を形成する。さらに Ni 濃度が高くなると残留オーステナイト量が多くなるため、上記の樹枝状の α 晶が孤立してくると共にその形も針状または一端の尖つた細長い三角形 (便宜上牙状と呼ぶことにする) となる (**Photo. 4a**)。以上は変態温度が常温以上のすなわち Ni 29% 以下の合金の変態組織であつて、変態によつて生じた α 相の組織は Ni 濃度によつて非常に違つてはくるが、何れも Widemannstätten をなしている各々の α 晶の巾の相違であつて、本質的な相違は認められない。これらは Scheil らのいう Schiebung 変態に対応する組織と考えられる。

これに反し変態点が常温以下のすなわち Ni 30% 以上の合金の変態組織は **Photo. 5a** に示される如く、上記の組織とは明らかに異つてくる。変態により生ずる α 晶は笹の葉のような外形をもち、1 枚づつ孤立して生じ結晶粒界や既存の葉に出合うまで真直ぐ伸びている。さらに電光型をなして連鎖的に発生してることや 2 枚の葉が鋭角をなして交つていることなど高炭素鋼のマartenサイトと全く同じ

Photo. 1 10% Ni alloy. (a) etched structure
(b) relief markings

(a) (×200) (b)
Photo. 2 20% Ni alloy.

(10) 竹内、本間、本誌、19(1955)、428.

Photo. 3 25 % Ni alloy.

Photo. 4 28 % Ni alloy.

Photo. 5 31 % Ni alloy.

Photo. 6 Interferogram of relief markings.

組織であつて、この組織は Ni 濃度がさらに高くなつても変化はしない。これは Umklapp 変態に対応する組織である。

2. relief marking の Ni 濃度による相違

relief marking はマルテンサイト変態の際の原子群の運動そのものを示すものであつて、非常に重要な意味を持つものである。Photo. 5 b は Ni 31% 合金の Umklapp 変

態をした試料表面の写真で、relief は腐蝕した場合の個々の笹の葉状マルテンサイトに 1 対 1 の対応をして現れ、笹の葉の長さ方向に沿つて断層を形成している。この断面構造を明らかにするため干渉顕微鏡写真を撮つたのが Photo. 6 a であり、縦に走っているのが Umklapp 変態による relief で、水平に並んで見える平行線が干渉縞である (干渉縞の間隔は約 0.3μ に対応する)。relief の部分で干渉縞が一様に屈折していることから、この部分で試料表面が一定の角度で傾斜していることが示された。中央の relief を例にとると、巾 10μ 、高さの違いが 1.5μ であるからこの部分で約 9° の傾斜をしている。したがつて Umklapp 変態では relief の両側の表面ではその高さが違ってくる。写真の左方の表面と中央の表面では干渉縞の変位から示されるように 4.2μ も高さが違っている。これは Umklapp 葉が結晶内部から表面までつき抜けているためと考えられ、その断面の模型図は Fig. 1 a のようである。

これに対して Ni 29% 以下の合金で見られる Schiebung 変態の relief は写真に示したように Ni 濃度によつて相当変つてくる。Photo. 4 b は Ni 28% 合金の relief で Ko⁽¹¹⁾ が炭素鋼のペーナイト変態で見出した relief と非常に良く似ており、Photo. 6 b の干渉顕微鏡写真から判るように、relief の断面は Umklapp のような一方向の傾斜面ではなく嶺型構造を示す。従つて地の γ 相の表面は relief の左右で殆んど高さは変わらない。

これは互に歪みを打消するような二つのマルテンサイトが対をなして生じているのか、或いは Ti の変態に⁽¹²⁾ おけるように塑性歪りが随伴しているためと考えられ、その断面模型を Fig. 1 の b および c に示し

た。実際にこの種の relief を研磨して腐蝕してみると、1 本の relief が一つの牙 (針) 状マルテンサイトに対応しているとは限らず、二つ以上のマルテンサイトに対応している場合も観察される。さらにこの組織で重要なことは relief

(11) T. Ko, S. A. Cottrell, J. Iron & Steel Inst., **172** (1952), 307.

(12) A. J. Williams, R. W. Cahn, C. S. Barrett, Acta Met., **2** (1954), 117.

の長さ方向が内部のマartenサイトの長さ方向と一致しない場合があるということで、この点に関する詳細は次報⁽¹³⁾に報告する予定である。

Fig. 1 Schematic representation of the cross section of relief.

(a): in umklapp, (b) (c): in schiebung.

Ni 濃度が減つて 25%Ni 合金になると Photo. 3b のように牙型に対応する relief が減少してくると共に、迂り帯に似た細い relief が平行に多数集団をなして生じてくる。この平行な迂り帯状 relief は腐蝕であられる α 組織とは 1 対 1 の対応ではなく、一つの樹枝状 α 晶は多数の平行な迂り帯状 relief の一群に対応している。Ni 濃度がさらに減少してゆくと一つの α 晶の巾が増す故、これを形成している同一方向の迂り帯状 relief の数も Photo. 2b および 1b に見られる如く増加してゆく。

このように比較的 Ni 濃度の低い範囲では変態で生じた一つの α 晶は同一方向の多数の relief に対応しており、丁度 Ti⁽¹²⁾や Co 合金⁽¹⁾ で変態によつて生じた一つの六方晶が多数の薄層から形成されているのと非常に良く類似している。従来 Ni 20% 以下の合金はマartenサイト組織（笹の葉状または Widemanstätten）を示さぬので、マartenサイト変態を行うか否かについて疑問を持たれていたが、上記の relief の観察から平行なマartenサイト葉の集団が化学的腐蝕で分離出来ない同じ結晶方向を持つ塗りつぶされた α の組織を形成していることが判明し、この疑問は氷解した。Photo. 6c は 20%Ni 合金の迂り帯状 relief の干渉顕微鏡写真で、高さ 0.1~0.3 μ の嶺形の断面を持つ relief が平行に並んでおり、一般に左右の傾斜は等しくない。

以上の如く relief の外形、断面構造および腐蝕組織との対応性において Umklapp 変態と Schiebung 変態では明瞭な相違のあることが認められたと共に、Schiebung 変態では薄層の α 晶が次々と形成される機構*で生成していることが明らかにされ、鉄合金のマartenサイト変態に関する従来の考えとは異つた挙動を示すことが見出された。

3. mid rib の有無

Umklapp マartenサイトを nital 液で腐蝕すると Photo. 5a に見られるように笹の葉の芯のような直線が長

さ方向に貫通している。これは Umklapp マartenサイトでは腐蝕の条件さえ悪くなければ例外なく現われるもので、以前から midrib と呼ばれてマartenサイトの重要な特徴の一つとして指摘されてきたものである。midrib の本性とその生因に関しては未だ不明な点があるが、変態の伝播機構と密接な関聯のあることはすでに著者の一人⁽¹⁴⁾によつて指摘されている。

ところが Photo. 1a~4a に見られるように Schiebung 変態ではたといその組織が針（または牙）状であろうと Widemanstätten であろうと、この mid rib に対応するものは全く観察されない。このように mid rib の有無は Umklapp と Schiebung の変態組織における明瞭な相違点である。

いままでも観測されている mid rib の主な性質を挙げると、(1) mid rib はレンズ形のマartenサイトのほぼ中央にサンドイッチされている厚さ 1 μ 程度の板状領域であつて、化学的に非常に腐蝕され易く、従つて変態の腐蝕組織では 1 本の溝として観測される。(2) mid rib の面は後述するように地のオーステナイトおよびマartenサイトの何れの迂り面および双晶面とも一致しない⁽⁷⁾。このことは Umklapp マartenサイト葉の形成される過程で mid rib が同時に生じていることを支持するものであり、腐蝕されやすいのはこの部分の結晶が非常に歪んでおり、転位とか空孔が密集しているためと考えられる。すなわち Umklapp 変態が伝播する際には、必ず転位や空孔の密集した領域をその中央部に形成するような機構であるに反し、Schiebung 変態ではそのような領域は形成されないという大きな相違のあることが推測される。

4. 変態の晶癖面

すでに良く知られているように、Umklapp 変態の晶癖面は Fe-C、Fe-Ni 共に大体 {259} γ である。これに対して Fe-C 合金において Schiebung 変態に対応するであろうと思われる組成の晶癖面は Greniger と Troiano⁽⁹⁾ の測定によれば {225} γ である。したがつて Fe-Ni 合金においても大体 {225} γ に近い晶癖面をもつことが期待される。しかし Ni 25% および 20% の樹枝状 α の長さ方向を 4 方向の γ の双晶の痕跡を利用して測定した結果によれば、母相の迂り面 {111} に数度以内で一致してゐる。一方、25~30% の Schiebung 変態の晶癖面の決定が非常に興味をもたれるが、この範囲では方向を決めるような長い葉はほとんど自由表面でしか観測されず、これが次報に述べる如く表面の極く近傍で終つて、内部の葉の長さ方向と正確に対応していないということのために、未だ {111} γ であるか {225} γ かまたはその何れにも属さぬか結論を下し得ない。とにかく Umklapp の晶癖面が {259} γ であるに反し、Schiebung では {111} γ に近く、両者の伝播機構の相違はさらに明確にされた。

V. 結 語

Fe-Ni 合金の $\gamma \rightarrow \alpha$ マartenサイト変態において、ほぼ

(13) 竹内、本間、鈴木、本誌、21(1957). No. 4.

* 最近著者⁽¹⁵⁾が電子顕微鏡によつて Schiebung 変態の relief の微細構造を観察した結果、Ti の変態における relief と同様に変態による剪断歪みを隣接する母相内の塑性迂りによつて解消していることが確認された。

(15) 竹内、本間、日本物理学会春季分科会講演予稿集、(1955), 88

(14) 鈴木、Sci. Rep. RITU, 6(1954), 30.

Ni 30 % 境いとして二つの異つた型の変態, すなわち **Umklapp** および **Schiebung** 変態の存在することを顕微鏡組織の詳細な観察から確認し, **Schiebung** 変態は鉄合金のマルテンサイトに関する従来の概念から著しく外れた挙動を示すことを明らかにした. すなわち **Umklapp** 変態では高炭素鋼のマルテンサイトの如く **mid rib** をもつ笹の葉形の組織を示し, 試料表面にはこの組織に 1 対 1 の対応

をして断層型の **relief** を生じ, Ni 濃度が変つても組織の変化はない. **Schiebung** 変態では Ni 濃度の減少と共に針状 (または牙状), **Wideman stätten**, 不規則な形の順に組織は変化し, それに対応する **relief** の形も巾も変化して, 一般に内部組織と 1 対 1 の対応はない. また **mid rib** は何れの組織においても観察されない. 変態の晶癖面は前者では $\{259\}_\gamma$ であるに反し後者では大体 $\{111\}_\gamma$ である.