

技 術 資 料

炭素鋼の拡散変態とセメンタイトの析出*

大 森 靖 也**

The Diffusional Transformation of Plain Carbon Steels and the Precipitation of Cementite

Yasuya OHMORI

1. 緒 言

炭素鋼オーステナイトを十分に大きな冷却速度で急冷すると無拡散剪断変態によつて炭素原子を過飽和に含んだマルテンサイトが生成するが A_{e3} 点と M_s 点の間で変態させると初析フェライト、初析セメンタイト、パーライト、ベイナイトなど何らかの意味で拡散過程を伴う変態組織が得られることはよく知られている。これらの変態の過程、とくにその速度過程、は従来から多くの研究の対象とされており、最近でも主として熱力学的な観点から木下および平野¹⁾によつて集録され詳しく解説されている。

一方、近年、透過電子顕微鏡観察の進歩によつて薄膜の直接観察が可能となり変態組織の結晶学的なデータもかなり蓄積されて変態機構の理解に重要な役割を果たしつつある。とくにマルテンサイト以外の変態過程では純鉄の場合のように単純な $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態だけでなくセメンタイトなどの炭化物析出を伴うことが多くフェライトとオーステナイトの間の結晶学的な関係ばかりでなく、たとえば、フェライトとセメンタイト、オーステナイトとセメンタイト、あるいはこれら3者間の関係を決定することが変態機構を結晶学的に検討する上できわめて重要となる。

一般の低合金鋼ではこのほかに合金炭化物の析出も同時に考慮せねばならないが、それによる解析の複雑さを避けるため本稿ではテーマを合金炭化物形成を含まないオーステナイトの分解過程に限定し主として炭化物反応の観点から従来の変態組織の形態学ないし結晶学的な研究と著者らによる最近の結果を総括することにした。

2. 鋼中の鉄炭化物

鉄の炭化物としてはいずれも準安定なものではあるが ϵ 炭化物、 χ 炭化物およびセメンタイトの存在が知られている。そのうち鋼中に存在するものとしては従来から ϵ 炭化物^{2)~5)}およびセメンタイト³⁾⁴⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾などが確認され

ていたが最近、筆者らによつて χ 炭化物の存在も焼き戻した高炭素マルテンサイト中に透過電子顕微鏡観察および制限視野電子線回折⁹⁾によつて見いだされたので一応これらの結晶構造について簡単にまとめておく。

2.1 ϵ 炭化物

高炭素マルテンサイトを 100 ないし 200°C の低温で焼き戻すと正方性が著しく減少する。これは焼き戻しの第1段階として知られ、はじめ侵入型固溶原子である炭素の位置がかわるためと考えられていた¹⁰⁾が JACK²⁾は X線回折によつてそれまで知られていなかった炭化物の形成によるものであることを示唆した。JACK²⁾によるとこの炭化物は稠密六方晶構造で α' -Fe と整合性をもつた準安定な中間相として形成され HEIDENREICH ら¹¹⁾によつて決定された ϵ 鉄窒化物に類似しているところから ϵ 炭化物と名づけられた。 ϵ 炭化物の格子定数は $a = 2.729$ KX, $c = 4.326$ KX で $c/a = 1.585$ である²⁾。長倉¹²⁾は合成した ϵ 炭化物を電子線回折によつてより正確に研究しそれが $a = 4.767$ Å, $c = 4.354$ Å, $c/a = 0.913$ の格子定数をもつ超格子 (super-lattice) であることを確かめた。しかしながら最近、弘津¹³⁾は高炭素マルテンサイトの低温焼き戻し組織中に現われる炭化物は制限視野電子線回折の結果、正確には稠密六方晶ではなく Co_2N 型の斜方晶で格子定数は $a = 4.70$, $b = 4.32$ および $c = 2.83$ Å であると報告している。

ただし、このような ϵ 炭化物の析出がオーステナイトの等温分解過程で検出されることは後述のように高Si鋼の場合¹⁴⁾をのぞいて極めてまれで炭素鋼のオーステナイト等温分解過程で ϵ 炭化物が析出したという報告はない。

2.2 χ 炭化物

χ 炭化物の結晶構造は X線を用いて DUGGIN ら¹⁵⁾や JACK ら¹⁶⁾によつて研究され Pd_5B_2 型の単斜晶であることが確認された。DUGGIN ら¹⁷⁾はさらに χ 炭化物と同じ

* 昭和46年1月14日受付 (依頼技術資料)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所

結晶構造の $Fe_{3.9}Mn_{1.1}C_2$ 中の C の位置を中性子線回折によつて検討し Pd_5B_2 中の B 原子の位置に比べてわずかにずれていることを見出した。このような γ 炭化物、 Fe_5C_2 の格子定数は $a=11.562$, $b=4.5727$, $c=5.0595$ Å, $\beta=97.74^\circ$ と報告されており¹⁶⁾, そのセメンタイトとの結晶構造上の類似性は DUGGIN¹⁵⁾によつて研究されきわめてわずかな Fe 原子の移動と C 原子の拡散によつて γ からセメンタイトに遷移しうることが示された。

鋼中における γ 炭化物の存在に関する報告はほとんどないが岡田および荒田¹⁹⁾は高 C 焼き戻しマルテンサイト中の炭化物を磁気測定によつて検討しその Curie 点の相違から 400°C に焼き戻したものの中に γ 炭化物が存在することを示唆した。最近、筆者ら⁹⁾も 1.2% C マルテンサイトを 5°C/min で 330 ないし 400°C まで焼き戻した組織の中の変態双晶上に γ 炭化物が析出しているのを透過電子顕微鏡観察と制限視野電子線回折によつて直接的に確認している。しかしながら炭素鋼オーステナイトの恒温分解時の γ 炭化物析出はほとんど知られていない。

2.3 セメンタイト

セメンタイトの結晶構造の決定は歴史的にみれば段階的に明らかにされたといえる。まず WESTGREN ら²⁰⁾は結晶構造が斜方晶であることを決定し、つぎに HENDRICKS²¹⁾が単位胞中の C 原子の位置を決定し最後に LIPSON と PETCH²²⁾が C 原子の位置も含めて完全な結晶構造を決定した。LIPSON ら²²⁾によると単位胞の大きさは 21°C で $a=4.5144$, $b=5.0787$, $c=6.7297$ Å で単位胞中に 12Fe 原子と 4 つの C 原子を含んでいる。その Fe 原子および C 原子の位置は Fig. 1 に示す通りで C 原子は 3 角型プリズムを形成する 6 つの Fe 原子にとりかこまれている。

鋼中のセメンタイト析出に関する報告はきわめて多く焼き戻しマルテンサイト中のみならず過共析オーステナイトの分解によつて形成される初析セメンタイトをはじめとしてパーライト反応、ベイナイト反応などすべてセメンタイトの析出が関与することはよく知られている。

3. 炭素鋼の拡散変態

炭素鋼オーステナイトの分解は変態温度および含有する C 量によつて大きく左右され Fig. 2 に示すように約 550°C 以上ではパーライト変態に先行して亜共析鋼では初析フェライト、過共析の場合は初析セメンタイトが生成しその形態も塊状 (massive), ウィドマンステッテン状や粒界 allotriomorphs などと複雑に変化する。パーライト変態以下の温度でベイナイトが形成されることはよく知られているところである。

3.1 初析フェライト

3.1.1 初析フェライトの形態

亜共析オーステナイトを A_{cs} 点とベイナイト変態の開

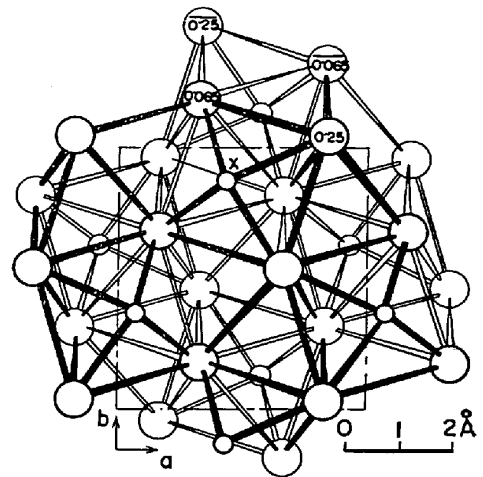


Fig. 1. A portion of the crystal structure of cementite (LIPSON and PETCH²²⁾).

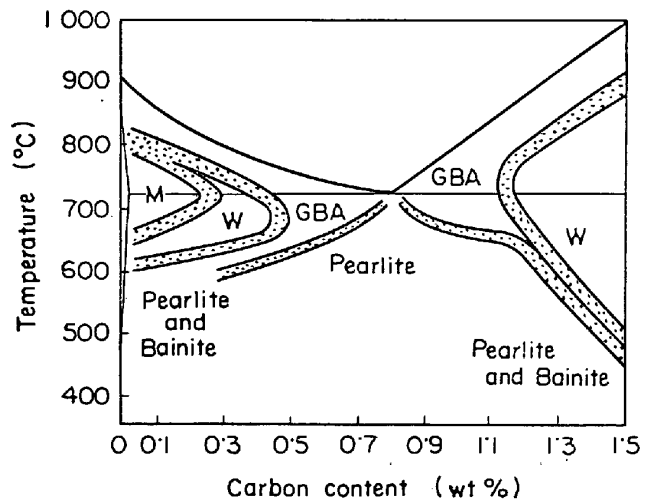


Fig. 2. Temperature-composition regions where the various morphologies are dominant. GBA=grain boundary allotriomorphs; W=Widmanstätten plates; M=Massive ferrite (AARONSON²³⁾).

始温度 (B_s) 点の間の温度領域に保持するとパーライトに先行して初析フェライトが生成する。このような初析フェライトは主としてオーステナイト粒界に核生成するがその原因として粒界における格子欠陥の存在, 拡散の加速などが考えられる。

775°C と 525°C の間で生成した初析フェライトの形態は AARONSON²³⁾が検討し (a) 粒界 allotriomorphs (grain boundary allotriomorphs), (b) sideplate 状初析ウィドマンステッテンフェライト (primary Widmanstätten ferrite sideplates), (c) 鋸刃状初析ウィドマンステッテンフェライト (primary Widmanstätten sawteeth) の 3 つに分類したが, のちにこれを基本として DUBÉ ら²⁴⁾は Fig. 3 に示すようにより詳細な 6 つの形態に分類した。まず, 粒界 allotriomorphs に分類されるフェライトは Fig. 3(a) に示すように初析フェライ

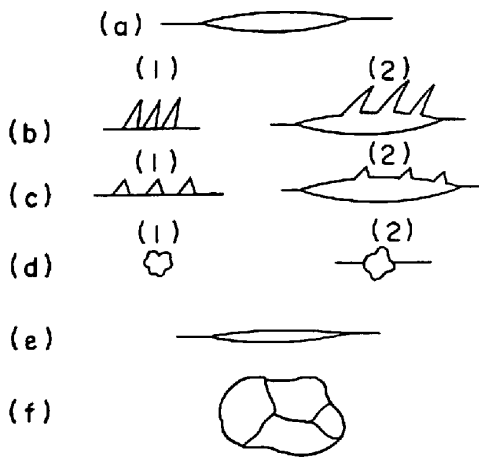


Fig. 3. The DUBÉ morphological classification system²⁴⁾.

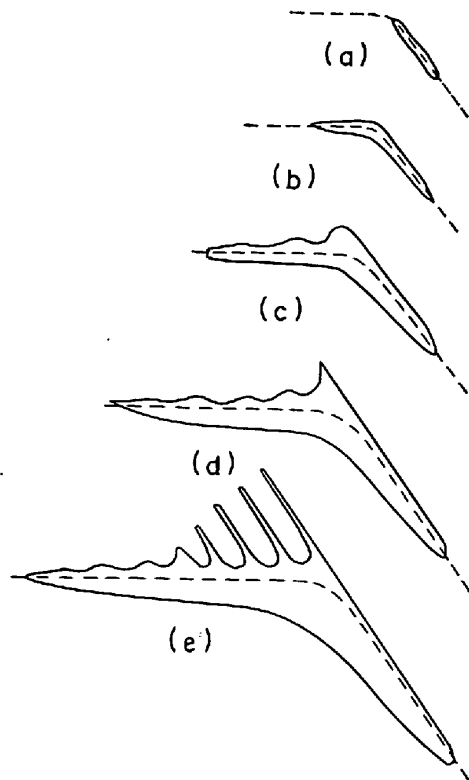


Fig. 4. Profile of developing Widmanstätten plates (TOWNSEND and KIRKALDY²⁵⁾).

トが生成するほぼ全温度域で最初に析出するもの²²⁾で、オーステナイトの界面は不整合 (incoherent) であり針状組織のような直線的でない、いわゆるパンケーキ型の γ/α 界面を示す。次に sideplate 状初析ウイドマンステッテンフェライトは平行な板状フェライトの束からなるものでオーステナイト粒界から独立に (Fig. 3 (b-1)) あるいは粒界 allotriomorphs が成長 (Fig. 3 (b-2)) して形成される。Townsend ら²⁵⁾はこのようなウイドマンステッテン状フェライトの形成過程を検討し SMITHの仮説²⁶⁾すなわち、フェライトの核生成の自由エネルギーを下げ

るためにオーステナイト粒界で cusp として生成するという説、C濃度のゆらぎに関する SEKERKA の理論²⁷⁾および CAHN²⁸⁾による界面の形状変化に伴う拡散の変化の理論などを考慮して Fig. 4 に示す模型を考えた。すなわち、まず (a) オーステナイト粒界に沿ってフェライトの粒界 allotriomorphs が形成され、(b) それらが曲がった粒界に沿って成長する。(c) しかしながらこの曲がりによる張力の異方性によつて cusp が形成され²⁶⁾さらに (d) このような尖つた不整合な界面では拡散が容易になるためフェライトは平衡な形状を overshoot して板状になる²⁸⁾とともに (e) C 濃度のゆらぎ²⁷⁾によつて sideplates が形成される。一方、このようなウイドマンステッテン状のフェライトの晶癖面はオーステナイトの特定面に平行、すなわち、 $\{110\}_\alpha \parallel \{111\}_\gamma$ であることが MEHL ら²⁹⁾によつて報告されており結晶学的な検討の重要性を示唆している。これに対して鋸刃状初析ウイドマンステッテンフェライトと分類されるものは一般に粒界 allotriomorphs と sideplate 状初析ウイドマンステッテンフェライトの中間的な組織で Fig. 3(c-1) のようにオーステナイト粒界から直接形成される三角形のフェライトの集合組織の場合、一見して鋸刃状に見えるところからこの名がつけられた²³⁾。ここで注意すべき点は個々の三角形の形状がほぼ相似であること、その粒内に存在する一つの頂点は常に一方のオーステナイト粒内に限定されることで、その生成は特定の型のオーステナイト粒界によるものであろう²³⁾と考えられている。DUBÉらの分類ではこのほかに塊状に生成するもの (Fig. 3 (d)), 粒界にフィルム状に析出するもの (Fig. 3 (e)) さらには塊状析出物の集合 (Fig. 3 (f)) などが加えられている。

しかしながら、これらの光学顕微鏡観察を主体にした分類で同じ sideplate 状ウイドマンステッテンフェライトされるものでも 700°C 近傍の高温で析出したものと 525°C といった低温で生成し界面に炭化物析出を伴った組織の間には本質的な差異、すなわちフェライトが Fe 原子の拡散で形成されたか剪断変形によつて生成したか、があるはずでこれらは最近の透過電子顕微鏡観察による成果を考慮して再検討の要があろうかと考えられる。

3.1.2 初析フェライトの結晶学

初析フェライトとオーステナイトの結晶方位関係については、いまだ十分に解明されているとはいえないが、ウイドマンステッテン状の初析フェライトおよび、これより小さな C の過飽和度のときに形成される粒界 allotriomorphs (鋸刃状初析ウイドマンステッテンフェライトを含む) について、それぞれ一例ずつ報告がある。

まず後者に関する Co-20% Fe を用いた RYDER ら³⁰⁾の研究によるとオーステナイト粒界に生成したフェライトは少なくともそのいずれかの側のオーステナイト粒と近似的に BAIN の関係³²⁾

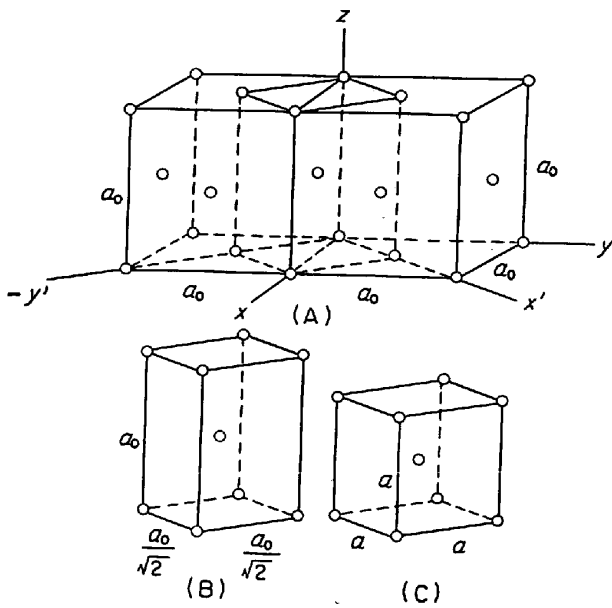


Fig. 5. Bain distortion for a face-centred cubic lattice transforming to a body-centred cubic structure (WECHSLER, LIEBERMAN, and READ⁴⁹).

$$\begin{aligned} [001]_r &\parallel [001]_\alpha \\ [110]_r &\parallel [100]_\alpha \\ [\bar{1}10]_r &\parallel [010]_\alpha \end{aligned}$$

を示すことが制限視野電子線回折によつて確認されている。この結晶方位関係あるいは格子の対応関係はFig. 5に示すようにオーステナイトの $[001]_r$ 方向が収縮し $[110]_r$, $[\bar{1}10]_r$ 方向が膨張するだけでフェライト格子が生成するところから求められるもので $r \rightarrow \alpha$ 変態の場合の原子移動を最小にするという条件から当然予想されるものである³³。RYDER ら³³は鋸刃状初析ウィドマンステッテンフェライトの場合 cusp の尖端の存在する側のオーステナイト粒とフェライトの間に上述の BAIN の関係³²を認めているが適切な結晶方位関係の存在しない他の一方のオーステナイト粒中へもわずかながらこのフェライトの成長を観察している。この事実はフェライトの epitaxial な成長を示すものとして興味深い。

一方、sideplate 状初析ウィドマンステッテンフェライトは MEHL ら²⁹が X線を用いて研究しオーステナイトとは KURDJUMOW-SACHS の関係³⁴

$$\begin{aligned} (011)_\alpha &\parallel (111)_r \\ [1\bar{1}\bar{1}]_\alpha &\parallel [10\bar{1}]_r \\ [\bar{2}1\bar{1}]_\alpha &\parallel [\bar{1}2\bar{1}]_r \end{aligned}$$

を示しフェライトの晶癖面は $(011)_\alpha \parallel (111)_r$ であると報告している。この方位関係は BAIN の関係³²から若干ずれてはいるものの当然同じ Fe 原子の対応関係から出発したものであり $(111)_r$ と $(011)_\alpha$ 面における Fe 原子の配列の類似性からみてもつともらしいものである。

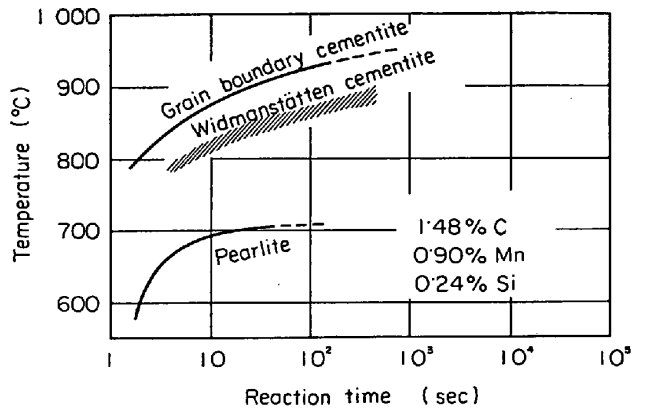


Fig. 6. Isothermal transformation diagram for the hyperentectoid steel austenitized at 1185°C for 30 min (HECKEL AND PAXTON³⁵).

3.2 初析セメンタイト

3.2.1 初析セメンタイトの形態

C原子を共析成分以上に含有する鋼のオーステナイトを変態させると多くの場合フェライトの生成に先行して初析セメンタイトが生成する。HECKEL ら³⁵は初析セメンタイトの析出においても DUBÉ の分類²⁴が成立つことを示し Fig. 6 のように粒界 allotriomorphs の形成がウィドマンステッテン状セメンタイトの析出に先行している。

3.2.2 初析セメンタイトの結晶学

セメンタイトの粒界 allotriomorphs とオーステナイトの間の結晶方位関係を直接的に決定した実験は現在のところ知られていないがウィドマンステッテン状セメンタイトがこの粒界 allotriomorphs から成長し偏光顕微鏡によつてその間に粒界が観察されないでウィドマンステッテン状セメンタイトとオーステナイトの間の結晶方位関係がそのまま成立つものと考えられている³⁶。

一方、ウィドマンステッテンセメンタイトはその形態からもわかるように一定の晶癖面をもつことは明らかであるが MEHL ら²⁹はそれが唯一のものでなく $(312)_r$, $(521)_r$, および $(722)_r$ の3つのグループに大別されることを示した。ほぼ同じ結果はのちに GRENINGER と TROIANO³⁷また HECKEL ら³⁸によつて確められており HECKEL ら³⁸の結果を Fig. 7 に示す。このようなセメンタイト晶癖面のばらつきの原因を彼らはセメンタイトの結晶構造の複雑さに求めようとしている。PITSCH^{39,40}は透過電子顕微鏡観察による制限視野電子線回折によつて Fe-C-Mn 合金中に析出した板状セメンタイトを検討し次の結晶方位関係を得た。すなわち、それらは析出温度によつて異なり、350°C で析出したものは

$$\begin{aligned} (100)_c &\parallel (554)_r \\ (010)_c &\parallel (110)_r \\ (001)_c &\parallel (\bar{2}25)_r \end{aligned}$$

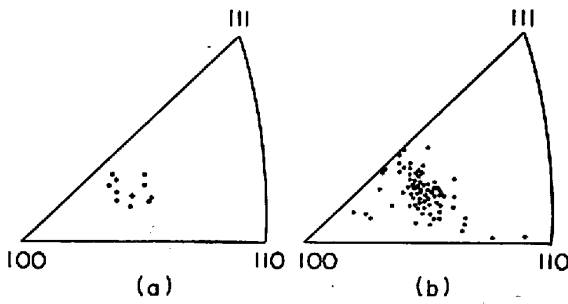


Fig. 7. The habit planes of cementite plates, determined in specimens transformed during cooling at (a) 1/4°C/sec and (b) 5°C/sec (HECKEL and PAXTON³⁶⁾).

で晶癖面は $\{227\}_r$ で $[1.850\ 1]_c$ に垂直になっているのに対し、600°Cで析出したものは

$$\begin{aligned} (100)_c &\parallel (5.1\ 7.3\ 4.5)_r \\ (010)_c &\parallel (8.2\ 5.7\ 0)_r \\ (001)_c &\parallel (2.6\ 3.7\ 8.9)_r \end{aligned}$$

となり晶癖面は $\{118\}_r$ に近く $[1.1\ 0\ 1]_c$ に垂直になっている。PITSCH⁴⁰⁾はまた 715°Cで析出した Fe-1.3% C 2元合金における初析セメンタイト板と焼き入れによつて生成したマルテンサイトとの方位関係を用い、このマルテンサイトとオーステナイトの間に KURDJUMOW-SACHS の関係³⁴⁾を仮定してセメンタイトとオーステナイトの間に

$$\begin{aligned} (100)_c &\parallel (4.25\ 7.70\ 4.75)_r \\ (010)_c &\parallel (8.55\ 5.15\ 0)_r \\ (001)_c &\parallel (2.25\ 4.20\ 8.95)_r \end{aligned}$$

なる方位関係およびその晶癖面が $\{125\}_r$ に近くほぼ $[001]_c$ に垂直であろうと推定している。

これらの結晶学的関係を説明するために MEHLら²⁹⁾はセメンタイトとオーステナイトの結晶構造を比較しセメンタイトの $(001)_c$ 面上の Fe 原子の配列がオーステナイトの隣接する2つの $\{113\}_r$ 面上のそれに著しく類似していることを指摘した。これに対し LÖHBERG⁴¹⁾はオーステナイトの 1/4 の Fe 格子点が C と置換することによつてセメンタイトに近い構造になることを示した。この仮説を採用すると

$$\begin{aligned} [100]_c &\parallel [1\bar{1}0]_r \\ [010]_c &\parallel [110]_r \\ [001]_c &\parallel [001]_r \end{aligned}$$

なる結晶方位関係が予想される⁴²⁾がこのような関係は鋼中で認められていないし、また、セメンタイトの形成に C と同時に Fe 原子の拡散も必要でセメンタイトが低温できわめて速く析出することを考えるとこの仮説は疑問と言わざるを得ない⁴³⁾。一方、ANDREWS⁴⁴⁾と PITSCH⁴²⁾はフェライトとセメンタイトの結晶構造の類似性に着目しフェライト中の Fe 原子位置の小さな shuffling と相互に垂直な3軸、たとえば、 $[0\bar{1}1]_a$ 、 $[1\bar{1}\bar{1}]_a$ および $[211]_a$

の僅かな膨張によつてセメンタイト格子中の Fe 原子位置を満足し BAGARYATSKII の関係⁸⁾

$$\begin{aligned} [100]_c &\parallel [0\bar{1}1]_a \\ [010]_c &\parallel [1\bar{1}\bar{1}]_a \\ [001]_c &\parallel [211]_a \end{aligned}$$

が得られることを示したが直接オーステナイトからセメンタイトが生成することは不可能であるとした。したがつて、まず中間段階として KURDJUMOW-SACHS の関係³⁴⁾をもつてオーステナイトからフェライトが析出しこのフェライトが上述の BAGARYATSKII の関係⁸⁾でセメンタイトに変態するという過程を提唱している。しかしながら SLEESWYK⁴³⁾はこのような中間段階のフェライトを設定せず MEHLら²⁹⁾によつて示されたセメンタイトの $(001)_c$ 面とオーステナイトの $\{113\}_r$ 面の類似性という観点から出発し Fe 原子についてオーステナイトからセメンタイトへの直接的な変換を試み次の2つの対応関係を示す変換マトリックスを得た。

$$\begin{aligned} (a\ \vec{D}\ c)_1 &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \bar{1} & 2 & 1 \\ 2 & 2 & \bar{2} \\ \bar{1} & 0 & \bar{3} \end{bmatrix} \dots\dots\dots (1) \\ (a\ \vec{D}\ c)_2 &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \bar{1} & 2 & 2 \\ 2 & 2 & \bar{1} \\ \bar{1} & 0 & \bar{3} \end{bmatrix} \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

ここにオーステナイト中の格子ベクトル \vec{a} はセメンタイトの格子ベクトル \vec{c} を用いて $\vec{a} = (a\ \vec{D}\ c) \cdot \vec{c}$ と表わすことができる。この変換マトリックスから求める一組の面と方向の平行関係を固定してオーステナイトとセメンタイトの Fe 原子の対応関係を求めると Table 1 に示す結果となる。これによつて Fe-C-Mn 合金⁴⁰⁾で 350°C で析出したセメンタイトには mode I および II のいずれも2番目の関係、600°C で析出したものおよび Fe-

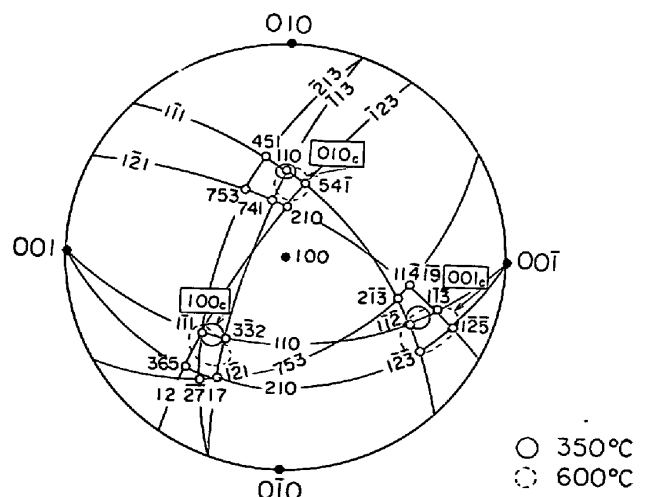


Fig. 8. Comparison between the orientation relationships found by PITSCH between cementite and austenite in an Fe-Mn-C alloy, and those predicted by the model (SLEESWYK⁴³⁾).

Table 1. Table of crystallographic directions.

Fe ₃ C	Austenite							
	Mode 1				Mode 2			
[100]	[1̄21]	[3̄3̄2]	[1̄1̄1]	[3̄6̄5]	[1̄21]	[3̄3̄2]	[1̄1̄1]	[12 2̄7 17]
[010]	[741]	[110]	[541]	[210]	[741]	[110]	[451]	[7 5 3]
[001]	[11̄3]	[11̄2]	[12̄3]	[12̄5]	[11̄3]	[11̄2]	[21̄3]	[11 4 19]

1.3% C 合金⁴⁰⁾で 715°C で析出したセメンタイトに対しては mode II の 4 番目の関係として説明できることが示された (Fig. 8). ただし, これらは mode 内での対応関係の選択に対する物理的な説明を与えるものではない. とくに 600°C 以上の高温と 350°C 近傍のセメンタイト析出を比べると当然 Fe 原子の拡散という点で大きな差異があるはずで, その意味では低温度域におけるセメンタイト析出に対し OTTE と MASSALSKI⁴⁵⁾ によるフェライト中での窒化物や燐化物の生成に対する模型のように Fe 原子の変位に対しマルテンサイト変態における現象論^{46)~49)}の適用が必要であるかもしれない. もつともこれは晶癖面が無回転の不変面であるとか形状変形が格子変形と格子不変歪からなる不変面変形であるという基本的仮説が満たされている保証がないところから疑問視されている⁴³⁾が, より詳細な検討も無意味ではないと考えられる.

3.3 パーライト

3.3.1 パーライトの形態

亜(過)共析鋼を徐冷するか A_{e1} 点以下の比較的高温で変態させると初析フェライト(初析セメンタイト)の生成につづいてセメンタイトとフェライトが交互に層状をなして析出したパーライトが核生成および成長の機構で形成される. パーライトの核生成位置は温度依存性を示し高温では球状パーライトコロニーが均一分散して生成するのに対し比較的低温ではオーステナイト粒界に限定されこれらのコロニーが近傍のコロニーと接するまで成長をつづけると考えられてきた⁵⁰⁾. しかしながら CAHN⁵¹⁾によると高温で生成した球状のパーライトコロニーでもていねいに研磨しその切断面を連続的に観察するとどこかでオーステナイト粒界に接しておりパーライトの核生成位置はその形成温度にかかわらず主としてオーステナイト粒界であることが確認されておりまた RATHENAU と BAAS⁵²⁾によるとこのようなパーライトコロニーは容易にオーステナイト粒界を横切つて成長すると報告されている.

一方, パーライト生成の核は古くにはセメンタイトと考えられていた⁵³⁾⁵⁴⁾がその後 MODIN⁵⁵⁾⁵⁶⁾や HILLERT⁵⁷⁾および HULTGREN⁵⁸⁾の研究によつてフェライトもセメンタイト同様パーライト生成の核になりうるということが明らかにされ現在では亜共析鋼ではフェライト, 過共析鋼

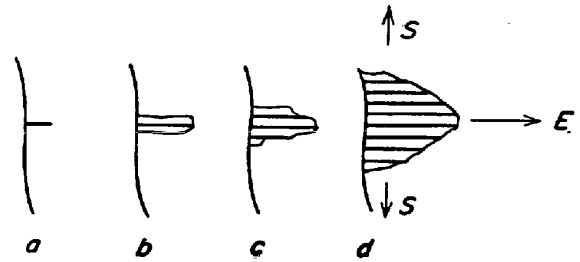


Fig. 9. Nucleation and growth of pearlite. Edgewise growth (E) and sidewise growth by repeated nucleation (S). (HULL and MEHL⁵⁴⁾).

ではセメンタイトがその生成核と考えられている³⁶⁾.

このようなパーライトコロニーの成長は HULL と MEHL⁵⁴⁾が検討し Fig. 9 のような模型を提案した. 彼らは edgewise と sidewise の成長速度が大差ない結果, 球状のパーライトコロニーが形成されると報告しているが HILLERT³⁶⁾によると edgewise 成長が支配的で sidewise 成長が 2 次的な意味しかもたないとされている. edgewise 成長に関しては ZENER の論文⁵⁹⁾をはじめとして多くの速度論的研究^{60)~63)}があり γ/α 界面と γ/θ 界面のオーステナイト中での C 濃度の差による C 原子の拡散による過程としてその成長が説明されている. ZENER⁵⁹⁾によるとパーライト中のセメンタイトの層間間隔はその成長速度に依存する結果, A_{e1} 点と実際の変態温度の差, すなわち過冷温度, の逆数との間に直線関係

$$S - S_0 \propto \frac{1}{T_e - T} \dots\dots\dots (3)$$

があると報告している. ここに S は層間間隔, T_e は A_{e1} 点の温度, T は実際の温度で S₀ は定数である. しかし MEHL^{64)~66)}によつても類似の関係が種々与えられいづれも実験誤差内で良好な一致を示すよう(3)式が絶対的なものという保証はない. このような edgewise 成長の先端でのフェライトおよびセメンタイトの形状に関する実験は比較的小さいがセメンタイト層の形成がフェライトをひきずつているようにみえるもの⁶⁷⁾やフェライトがセメンタイト層の先端をおおつてしまったもの⁶⁸⁾などいろいろな形状のもの存在が知られておりまた, 理論的には HILLERT³⁶⁾⁶⁰⁾⁶⁹⁾や JACKSON と HUNT⁷⁰⁾によつて検討されている. ここでは HILLERT⁶⁹⁾による結果を Fig. 10 に示す. ここで V は edgewise 成長の速度,

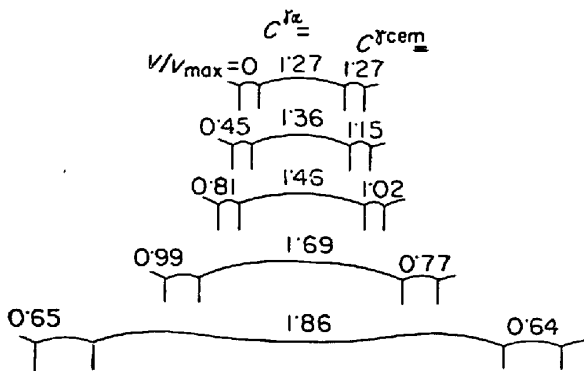


Fig. 10. Calculated shape and growth rate of pearlite with different interlamellar spacings (HILLERT⁶⁹).

V_{max} はその最大値, $C_{r\alpha}$ は γ/α 界面でのオーステナイト中でのC濃度, $C_{r\theta}$ は γ/θ 界面におけるオーステナイト中でのC濃度で成長速度とともにフェライトの形状や層間間隔が変化する様相がわかる。

一方, sidewise 成長はパーライトコロニーの形成の初期段階で重要な意味をもつ⁵⁰⁾ようであるがオーステナイト粒界に独立に生成したウィドマンステッテン状セメンタイトがそのままパーライトコロニー中のセメンタイト層と形成する (Fig. 9 参照) という仮説に対しては多くの場合否定的である。このようなパーライトコロニーの sidewise 成長を示す観察はわずかに一例ではあるものの HILLERT⁶⁹⁾によつてなされ, 一つのパーライトコロニーを連続的に研磨した結果セメンタイト層が一つのセメンタイトの幹から枝分かれていることが確かめられた。これは sidewise 成長過程の説明と同時に一つのパーライトコロニー中のセメンタイト層がいずれも同じ結晶方位を与える事実の説明として重要視されている。

3-3-2 パーライトの結晶学

パーライト中では主として2種類のフェライトとセメンタイトの結晶方位関係が認められる。それらは前述の BAGARYATSKII の関係⁹⁾(これは後に PITSCH と SCHRADER⁷¹⁾によつて確かめられたところから PITSCH と SCHRADER の関係と呼ばれることもある) と次に示す PITSCH⁷²⁾の関係 (これは PITSCH による実験的な確認以前に PETCH⁷³⁾によつて理論的に予想されたので PETCH の第2の関係とも呼ばれる) である。

$$(001)_c \parallel (\bar{2}\bar{1}5)_\alpha$$

$$(100)_c \text{ 2.6}^\circ \text{ from } (3\bar{1}1)_\alpha$$

$$(010)_c \text{ 2.6}^\circ \text{ from } (131)_\alpha$$

これら2種の結晶方位関係のいずれが支配的であるかは研究者によつて異なり BOWDEN と KELLY⁷⁴⁾ や ANDREWS と DYSON⁷⁵⁾によると後者が多いとのことであるが MORGAN と RALPH⁷⁶⁾によると BAGARYATSKII の関係⁹⁾のみ観察されたとのことである。筆者⁷⁷⁾の共析成分の Fe-C 合金を用いた実験ではこれらはほぼ同確率で観察

されている。BAKER⁷⁷⁾はこれに対し一つのセメンタイト層とそれを取りかこむフェライトの間に次のような結晶方位関係を認めた。

$$(011)_\alpha \parallel (001)_c$$

$$[\bar{1}00]_\alpha \parallel [100]_c$$

$$[0\bar{1}1]_\alpha \parallel [010]_c$$

ただし, この結晶方位関係はその後, 確認されていないので層状パーライト組織に一般的なものではないように思われる。しかも, 通常のきれいに発達したパーライト組織の制限視野回折を行なう場合, 小さな制限視野絞りをを用いてもまずセメンタイト層一枚の回折をとることは困難 (幾何学的にもそうであるがこのほかに電子線のまわり込みを考慮する必要がある) であり BAKER⁷⁷⁾のパーライトが完全な層状であつたかどうかは疑問である。事実, 筆者⁷⁷⁾の実験においても BAGARYATSKII⁹⁾か PITSCH⁷²⁾の關係に一致しないものは Photo. 1 に示すようにセメンタイトが層状に発達しておらず, 逆に層状パーライトはすべて上記2種のいずれかの關係に一致している。

ANDREWS⁷⁵⁾の実験でも13枚の電子線回折像のうち3枚にこのような特殊な結晶方位関係がみつかつているがこのうちの2つはオーステナイト中のフェライトとセメンタイトの独立な生成を仮定することによつて説明できることが示された。したがつて, これらはオーステナイト, フェライトおよびセメンタイトの3相が相互に影響し合つて成長する層状パーライトとは異なつた機構で生成するフェライトとセメンタイトの混合組織であろう。このほか, DARKEN⁷⁸⁾によつても

$$(111)_\gamma \parallel (110)_\alpha \approx (001)_c$$

$$[110]_\gamma \parallel [111]_\alpha \parallel [010]_c$$

なる結晶方位関係が報告されているがこれは薄膜の直接観察の結果と抽出レプリカにおける制限視野電子線回折の結果を組み合わせて間接的に求められたもので疑問と言わざるを得ないし, また KOEPKE⁷⁹⁾によつてもこれと同じ関係が透過電子顕微鏡によつて決定されたものの, その指数づけは誤まりで正確に解析すれば BAGA-



Photo. 1. The 0.81% C-Fe alloy transformed at 650°C⁷⁷⁾.

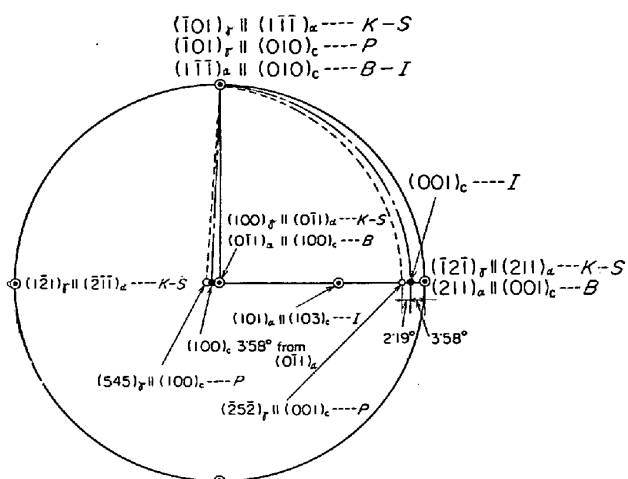


Fig. 11. Stereogram showing the KURDJUMOW-SACHS, PITSCH θ/γ , BAGARYATSKII, and ISAICHEV orientation relationships with a common close packed direction.

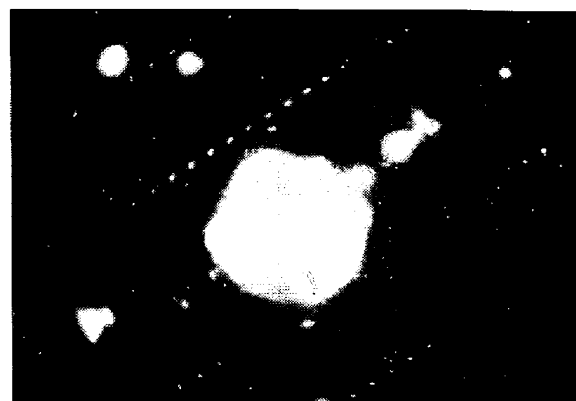
RYATSKII⁸⁵⁾ の関係になることが容易にわかる。したがって、ここではパーライトにおける結晶方位関係を一応、上記2種、すなわち BAGARYATSKII の関係⁸⁵⁾と PITSCH の関係⁷²⁾に限定する。

まず BAGARYATSKII の関係⁸⁵⁾においてはセメンタイト中の Fe 原子の位置がフェライトのそれのわずかな移動によつて満たされることは ANDREWS⁴⁴⁾や PITSCH⁴²⁾による詳細な研究によつて明らかにされておりフェライト格子とセメンタイト格子の一致はきわめてよいと考えられる。しかもオーステナイト、フェライトおよび、セメンタイト格子の最稠密方向が一致すると仮定してオーステナイトとフェライトの間、オーステナイトとセメンタイトの間にそれぞれ KURDJUMOW-SACHS の関係³⁴⁾, PITSCH の関係³⁰⁾を仮定すると Fig. 11 に示すようにフェライトとセメンタイトは BAGARYATSKII の関係⁸⁵⁾から約 5° ずれた結晶方位関係が得られる。しかしながら、この場合 ISAICHEV の関係⁸⁰⁾

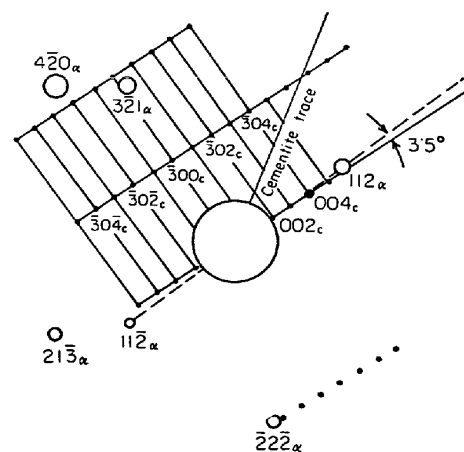
$$[010]_c \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_\alpha$$

$$(103)_c \parallel (101)_\alpha$$

により近くそのずれはわずかであり同一のオーステナイトからフェライトとセメンタイトが協調して (co-operative に) 生成したと仮定すれば ISAICHEV⁸⁰⁾ の関係⁸⁰⁾になるほうが BAGARYATSKII の関係⁸⁵⁾より都合がよい。事実、パーライトの制限視野電子回折, Photo. 2⁸¹⁾, もこれを支持している。すなわち、もし BAGARYATSKII の関係⁸⁵⁾を満すならば $[001]_c$ と $[112]_\alpha$ は平行になるはずであるがこの回折像では約 3.5° ずれており ISAICHEV の関係⁸⁰⁾から予想される値に一致している。BAGARYATSKII の関係⁸⁵⁾を示すパーライトの晶癖面に関しては BOWDEN と KELLY⁷⁴⁾および筆者ら^{77,81)}による透過電子顕微鏡観察, MORGAN と RALPH⁷⁶⁾によるフィールドイオン顕微鏡による研究がある。BOWDEN ら⁷⁴⁾は晶癖面が $(001)_c$, 筆者



(a)



(b)

Photo. 2. (a) Selected area electron diffraction pattern from the lamellar pearlite showing the ISAICHEV orientation relationship. (b) Its schematic representation.⁸¹⁾

ら^{77,81)}は $(101)_c$, MORGAN ら⁷⁶⁾は $[010]_c$ に平行で $(103)_c$ のまわりにばらついていると報告し一致した結果は得られていない。しかしながら薄膜を用いて制限視野電子線回折を行なう場合、電子線の入射方向がパーライトのある種の結晶面、すなわち BAGARYATSKII の関係⁸⁵⁾では $(3\bar{3}1)_\alpha$ 7° from $(332)_c$, PITSCH の関係⁷²⁾では $(111)_\alpha$ 4° from $(213)_c$, に垂直になるときこれら2つの結晶方位関係の区別が困難になる事実がある。これはセメンタイトとフェライトの2つの結晶のステレオ面上での相対的回転方向の任意性に起因するものである。この点のあいまいさは MORGAN ら⁷⁶⁾の場合、フィールドイオン顕微鏡による直接的な決定のため避けられてはいるが反面この型式の顕微鏡下で観察可能な程度に微細なパーライト層間間隔を得るためにはかなり低温でパーライトを生成する必要があり、この点でセメンタイトとフェライトが十分に協調しはつきりした晶癖面上に成長していたかどうか疑問がある。これは彼らの実験結果にかなりのばらつきがあることから予想されよう。これに対し筆者ら⁷⁷⁾は 650°C 近傍の高温で層状組織が十分に発達したパーライトを用い電子線回折における上述のあいまいな方位に近いものはすべて除去した上で BAGARYA-

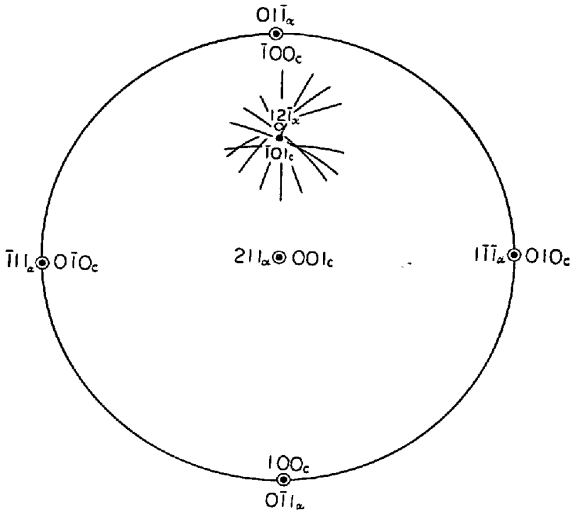


Fig. 12. Habit plane of the pearlitic cementite lamellae with the BAGARYATSKII relationship⁷⁷⁾.

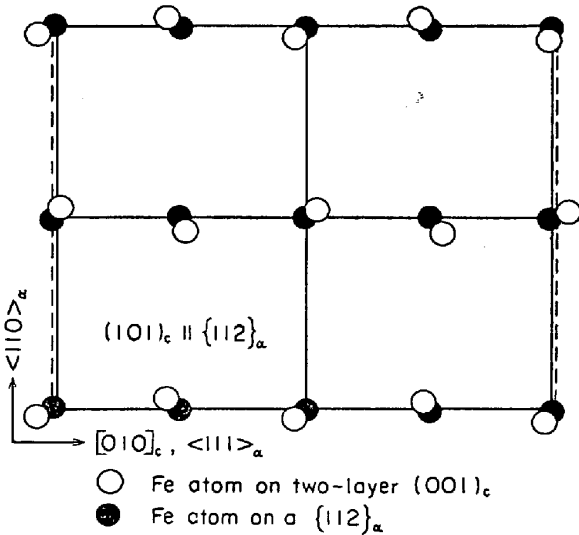


Fig. 13. Locations of iron atoms on the $(101)_c \parallel \{112\}_\alpha$ plane separating ferrite and cementite with the ISAICHEV orientation relationship⁷⁷⁾.

TSKII の関係⁸⁾を示すもののみについてトレース解析しセメンタイト層の晶癖面を決定した。結果は Fig. 12 に示すとおりで若干のばらつきはあるものの前述のように $(101)_c \sim \parallel \{112\}_\alpha$ を中心に収斂することがわかる。これは MORGAN ら⁷⁶⁾の結果に比較的近いがパーライトの生成温度から考えてより精度の高いものとする。また BAGARYATSKII の関係⁸⁾において dimension 的に最もよく一致するセメンタイトとフェライトの面は $(101)_c \sim \parallel \{112\}_\alpha$ の近傍になることは容易に計算できるし $(101)_c$ の最近接の2面上の原子の配列は Fig. 13 に示すように $\{112\}_\alpha$ ときわめて類似した原子配列でこの両面が一致すれば低い幾何学的界面エネルギーをもつた面としてパーライトの成長に好都合で晶癖面となる可能性がよい

⁷⁷⁾⁷⁸⁾。しかもこの2面の完全な平行関係が成立する場合、フェライトとセメンタイトは BAGARYATSKII の関係⁸⁾でなく正確には $[010]_c$ のまわりに相対的に約 $3 \cdot 5^\circ$ ずれた ISAICHEV の関係⁸⁰⁾になり Photo. 2 の回折像から得られる結果に一致している。

これに対し PITSCH の関係⁷²⁾においてもフェライトはセメンタイトときわめて類似した Fe 原子の配置を示すことが知られている⁸²⁾。この場合のオーステナイトとセメンタイトの間の結晶方位関係も SLEESWYK によつて BAGARYATSKII の関係⁸⁾の場合と本質的な差異がないことが示唆されているがいまだ十分に解明されているとはいえず BAGARYATSKII の関係の場合のようにオーステナイト、フェライト、セメンタイトの3相の間の協調関係からパーライトの生成が必然的に期待できるというものではない。したがつて PITSCH の関係⁷²⁾を示すパーライトのオーステナイト中での成長端で同時にフェライト、セメンタイト、オーステナイト3相の結晶方位関係が精密に決定されるまではその生成機構の検討は困難であろう。ただ、ANDREWS⁸²⁾も指摘しているようにこの方位関係におけるフェライトの $\{125\}_\alpha$ 面とセメンタイトの $(001)_c$ 面の Fe 原子の配列がきわめて類似している (Fig. 14) ので、たとえば初析フェライトがオーステナイト粒界に存在するときその $\{125\}_\alpha$ 面上に epitaxial にセメンタイトが生成しパーライトを構成することも予想され⁸¹⁾必ずしも BAGARYATSKII の関係⁸⁾のときのような機構で生成したと考えなくてもよいのではなからうか。晶癖面に関

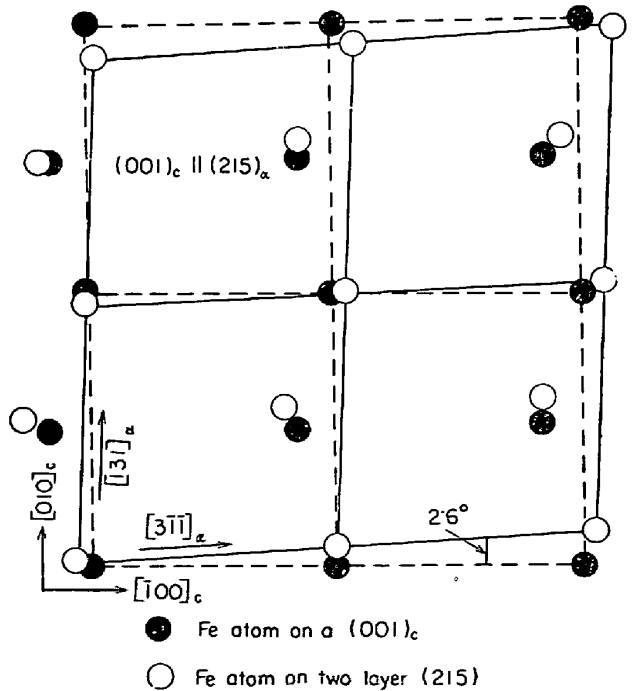


Fig. 14. Locations of iron atoms on the $(001)_c \parallel \{125\}_\alpha$ plane separating ferrite and cementite with the PITSCH orientation relationship⁷⁷⁾.

する実験はいずれも $(001)_c \parallel \{125\}_\alpha^{72)74)77)}$ であることを示しており上述の仮説に矛盾せずこの場合フェライトとセメンタイトの間のくい違いの小さい、すなわち界面エネルギーの低い面としてその晶癖が説明できよう。

3.4 擬似パーライト

3.4.1 擬似パーライトの形態

ここで擬似パーライトという言葉は degenerate pearlite⁸³⁾, pseudo pearlite⁸⁴⁾⁸⁵⁾ divorced pearlite⁸⁶⁾ semi-pearlite⁸⁶⁾などの日本語訳として筆者が用いているものでセメンタイト層が十分に発達せずきれぎれに分散した組織を指すものとする。ただし、GRANGE⁸⁶⁾らによつて報告されまた筆者⁷⁷⁾によつても確認された Photo. 1 に示したような組織は層状パーライトと同温度かまたはより高温で生成するもので HILLERT³⁶⁾によつて協調度の低い析出の結果として説明されているが、ここでは一応このような場合は除外しいわゆるパーライト変態より過冷された状態で形成される Photo. 3 に示すような組織に限定する。この組織も層状パーライトの場合と同じくオーステナイト粒界に沿つてほぼ球状の塊状組織として核生成し通常その内部の特定のフェライト面上に析出した微細セメンタイト板を含んでいる⁷⁷⁾。層状セメンタイト



Photo. 3. The degenerate pearlite in the 0.7% carbon steel transformed at 525°C.

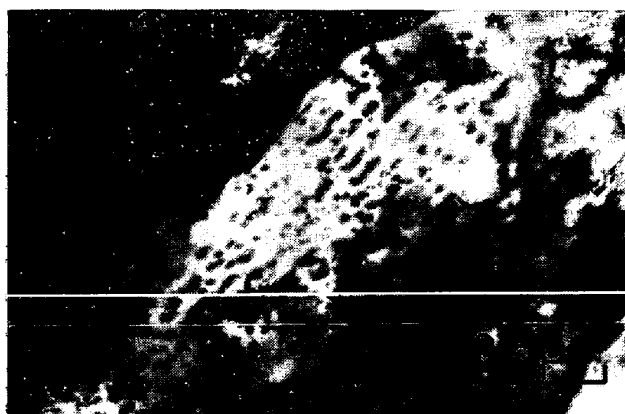


Photo. 4. The 0.81% C-Fe alloy transformed for 10 sec at 450°C⁷⁷⁾.

が未発達である原因は低温変態のためパーライト生成に必要なCの拡散が十分でないことに起因すると筆者らは考えている⁷⁷⁾⁸¹⁾。このようなセメンタイト板は時として微小な粒状で Photo. 4 に示すように α/γ 界面に沿つて点列状に析出することもありその生成は Mo_2C ³⁷⁾ や V_4C_3 ⁸⁸⁾の析出にみられる α/γ 界面反応と同様のものと推定される。

3.4.2 擬似パーライトの結晶学

擬似パーライト中のセメンタイトとフェライトの結晶方位関係は層状パーライトの場合と同じく BAGARYATSKII⁸⁾(ISAICHEV⁸⁰⁾および PITSCH の関係⁷²⁾である⁸¹⁾。またセメンタイトが板状のときは前者が $(101)_c \parallel \{112\}_\alpha$ 、後者が $(001)_c \parallel \{125\}_\alpha$ であり⁸¹⁾この点からも層状パーライトと同じく拡散機構によつて生成するものと考えられる。

3.5 上部ベイナイト

オーステナイトをパーライトノーズと Ms 点の間で恒温変態させると針状フェライトとセメンタイトの混合組織(正確にはフェライトは針状ではないが光学顕微鏡で観察すると針状に見える)が得られその発見者の1人である BAIN⁸⁹⁾を記念してベイナイトと名づけられた。ベイナイトの一般的な性質は次のようにまとめられる⁹⁰⁾。

(a) ベイナイトは一定の晶癖をもつウィドマンステッテン状フェライトと微細に分散したセメンタイトからなる⁸⁹⁾⁹¹⁾。

(b) ベイナイト反応の開始は上部の平坦なC曲線を示し臨界温度、Bs 点が、存在する⁹²⁾。

(c) ベイナイト反応はマルテンサイトの生成と同様な表面起伏(surface relief)を伴う⁹³⁾。

(d) ベイナイトは一般に 350°C を境に形態が異なり上部および下部ベイナイトに分類される⁸⁹⁾。

3.5.1 上部ベイナイトの形態

一般に上部ベイナイトと分類されるものは約 350°C 以上で生成し lath 状または針状フェライトとその界面に平行なセメンタイト層の混合組織で羽毛状を呈するものである^{37)56)77)81)94)~97)}。(Photo. 5 参照)。このような組織はまずオーステナイト粒界から針状フェライトが生成する³⁶⁾³⁴⁾とその α/γ 界面にセメンタイトが析出しつづいて再びフェライトという具合に交互に (AARONSON らはこれを sympathetic と表現している⁹⁵⁾⁹⁹⁾) 形成される結果 Photo. 6 に示すような組織となる。この上部ベイナイトは高温で焼戻した低Cマルテンサイトにきわめてよく似ており¹⁾¹⁰⁰⁾、この点からもCの拡散は別としてフェライトは無拡散的に生成するものと考えられる⁹³⁾。

一方、フェライトが針状でなく塊状の上部ベイナイトの存在も HABRAKEN¹⁰¹⁾ や SHACKLETON ら¹⁰²⁾¹⁰³⁾によつて報告されておりその内部に微細なセメンタイトの分散が観察されているが、この組織の形状や炭化物の析出形態がともに前述の擬似パーライトに類似しているの



×1 100 (5/7)

Photo. 5. The upper bainite in the 0.5% carbon steel transformed at 400°C for 10 sec.



Photo. 6. The 0.81% C-Fe alloy transformed at 450°C for 10 sec.

れをベイナイトとするのは疑問であろう。

3.5.2 上部ベイナイトの結晶学

上部ベイナイトを構成するフェライトの形状は前述のように lath 状であるがその晶癖は $\langle 111 \rangle_{\alpha} \parallel [110]_{\alpha}$ で低 C lath マルテンサイトに一致することが確認されている⁷⁷⁾⁸¹⁾⁹⁵⁾⁹⁶⁾。このオーステナイト中での晶癖面は $\{111\}_{\gamma}$ ³⁷⁾¹⁰⁴⁾で OBLAK ら¹⁰⁰⁾によつても $\{110\}_{\alpha} \parallel [111]_{\gamma}$ が確認されている。フェライトとオーステナイトの結晶方位関係は十分に解明されているとはいえないが、SMITH ら¹⁰⁵⁾によると西山の関係¹⁰⁶⁾、

$$(\bar{1}11)_{\gamma} \parallel (\bar{1}10)_{\alpha}$$

$$[211]_{\gamma} \parallel [110]_{\alpha}$$

とのことである。

また上部ベイナイト中に認められる炭化物としてはセメンタイトのみが知られており⁷⁷⁾⁷⁷⁾⁸¹⁾⁹⁵⁾⁹⁶⁾⁹⁷⁾¹⁰⁰⁾¹⁰²⁾¹⁰³⁾¹⁰⁷⁾

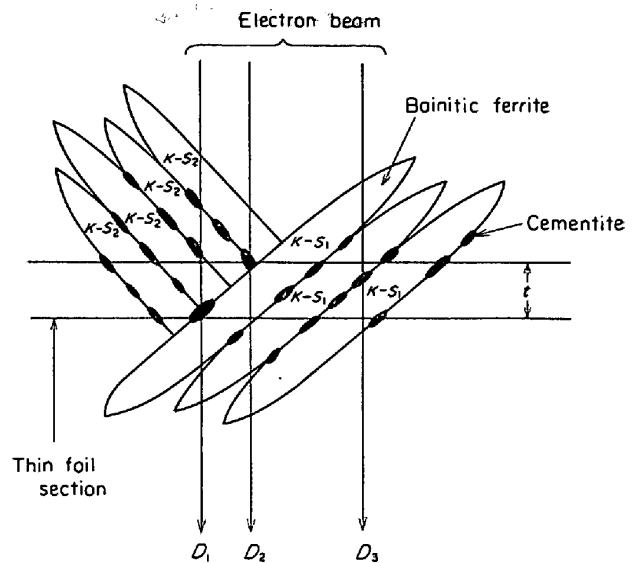


Fig. 15. Schematic representation of the selected area electron diffractions from upper bainite laths. The diffractions from D_1 and D_2 will not show a specific ferrite/cementite orientation relationship⁸¹⁾.

¹⁰⁸⁾¹⁰⁹⁾、 γ 炭化物や ϵ 炭化物の存在の証拠はない。フェライト lath の界面の析出したセメンタイトとフェライトの間の結晶方位関係は BAGARYATSKII の関係で⁷⁷⁾⁸¹⁾⁹⁵⁾⁹⁶⁾ある。セメンタイトが $\{110\}_{\alpha} \parallel [111]_{\gamma}$ 晶癖面上に生成することを考えると、この面とセメンタイトの特定面が一致することが当然予想されるが実験結果は必ずしもこれを支持していない⁷⁷⁾⁸¹⁾⁹⁵⁾⁹⁶⁾。ただし、このような結果はすべて電子顕微鏡による薄膜の透過観察によつて得られていることは注意すべきで、あるいは薄膜作成時の切断の効果によるもので(Fig. 15)、実際にはセメンタイトの特定面がフェライトの晶癖面に平行であるかもしれない⁷⁷⁾⁸¹⁾。したがつてこの点に関するより詳細な検討が必要であろう。

これに対して SHACKLETON と KELLY¹⁰²⁾¹⁰³⁾は Mo-B 鋼を用いてフェライトとセメンタイトの方位関係を検討しそのうちの約 2/3 は BAGARYATSKII の関係⁹⁾であるがこれらを含めて残りはセメンタイトとフェライトが同一のオーステナイトからそれぞれ PITSCH の関係³⁹⁾⁴⁰⁾および KURDJUMOW-SACHS の関係³⁴⁾で生成するとして解析できることを示し上部ベイナイトではセメンタイトがオーステナイト中で析出する点で下部ベイナイトと異なっていると結論した。しかしこの鋼が Mo-B 鋼という特殊性もありしかもベイナイト自身が塊状で“classical”上部ベイナイトでなくむしろ擬似パーライトに似ているのでこの方位関係を一般的なものとして考えるには問題がある。

3.6 下部ベイナイト

3.6.1 下部ベイナイトの形態

下部ベイナイトは高炭素の焼き戻しマルテンサイトに

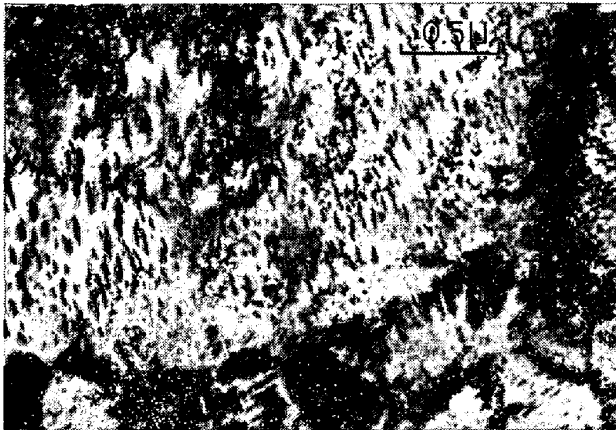


Photo. 7. The lower bainite formed in the 0.7% carbon steel at 300°C⁽¹⁴⁾.

よく似た組織⁽¹¹⁰⁾で定めた晶癖面を示す板状フェライト中に微細な炭化物が分散しているがマルテンサイトの場合と異なつて炭化物の形状は微細板状でその晶癖面はフェライトの晶癖面に対し 55~60° の角度をなし変態双晶も存在しない⁽⁸¹⁾⁽⁹⁵⁾⁽⁹⁶⁾⁽¹⁰²⁾⁽¹⁰³⁾⁽¹¹¹⁾⁽¹¹²⁾。このような炭化物の配列は炭化物が棒(rod)状または lath 状でその成長方向がフェライトの成長方向と約 60° の角度をなすと表現されている場合もあるが⁽¹¹³⁾これは電子顕微鏡を用いると組織が平面上への投影としてのみ観察される結果によるもので正確なトレース解析⁽¹¹⁴⁾によればフェライトおよびセメンタイトの晶癖面による表現が正しいと考えられる。またフェライト晶癖面の垂線方向から観察すると炭化物は Photo. 7 のように平行な列状をなして観察されその edgewise 成長と関連をもつことがわかる⁽¹¹⁴⁾。SRINIVASAN と WAYMAN⁽¹¹²⁾による Fe-C-Cr 合金の下部ベイナイト観察ではこれら微細な板状炭化物のほかにフェライトの晶癖に平行な炭化物層の存在も認めており、ベイナイトの sidewise 成長との関連が推定されている。

このような炭化物は主としてセメンタイトである⁽⁷⁷⁾⁽⁹¹⁾⁽⁹⁵⁾⁽⁹⁶⁾⁽¹⁰²⁾⁽¹⁰³⁾⁽¹¹¹⁾が Si 鋼の下部ベイナイトでは ϵ 炭化物⁽¹¹⁵⁾や λ 炭化物の存在⁽¹¹⁶⁾が知られており炭素鋼や Fe-C 合金の場合に観察されるセメンタイトも ϵ 炭化物が焼戻しをうけて変態したものとする説⁽¹⁴⁾⁽¹⁰⁰⁾もある。しかし ϵ 炭化物からセメンタイトが in-situ に変態する可能性は少なく⁽⁴⁾、逆に ϵ とは独立に変態後にセメンタイトが ϵ 炭化物と入れかわつて析出すれば下部ベイナイト中のセメンタイトの規則的な配列の説明が困難⁽⁷⁷⁾⁽⁹¹⁾⁽¹¹⁴⁾であり、はじめからセメンタイトとして特定面上に析出したものである。

3.6.2 下部ベイナイトの結晶学

下部ベイナイトとオーステナイトの結晶方位関係は SMITH と MEHL⁽¹⁰⁵⁾によつて X 線極点図法を用いて決定され KURDJUMOW-SACHS の関係⁽³⁴⁾であることが確かめられた。その後 SRINIVASAN ら⁽¹¹²⁾も微小焦点 X 線回折装置を用いて一つのオーステナイト粒とその中の 1 枚のベイナ

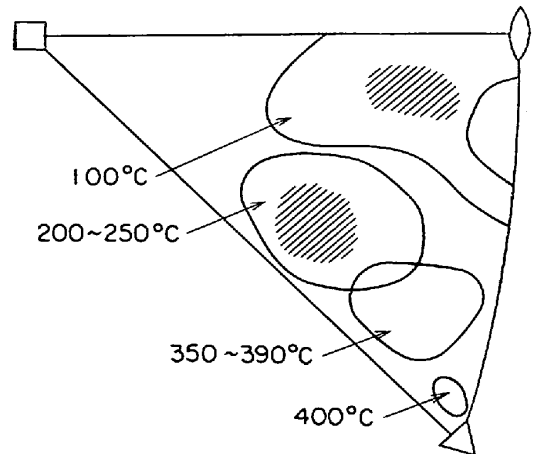


Fig. 16. Results of bainite habit plane determinations made at 100°C and 200-250°C (BOWLES and KENNON⁽¹⁰⁴⁾).

イト板からのラウエ写真をとり両者の結晶方位関係を精密に決定し同じく KURDJUMOW-SACHS⁽³⁴⁾ にかなり近い方位関係であることを示した。また下部ベイナイトの晶癖面は最初 GRENINGER と TROIANO⁽³⁷⁾によつて研究され 1.78% C 鋼に対しては X 線回折法を用い 0.92% C 鋼に対しては焼鈍双晶のトレースとの相対関係を比較して決定され晶癖面の変態温度依存性が確かめられた。その後 SMITH と MEHL⁽¹⁰⁵⁾も同じような結果を得たがこれらは BOWLES と KENNON⁽¹⁰⁴⁾によつてまとめられている (Fig. 16)。この図の中では 100~250°C に相当する領域が下部ベイナイトに対応している。BOWLES ら⁽¹⁰⁴⁾はベイナイトの晶癖面の説明にマルテンサイトの現象論^{(46)~(48)}を適用し格子不変歪面を $[1\bar{1}0]_r$ なる格子不変歪方向のまわりに回転し適当な伸長パラメータを用いて実験と理論がよく一致することを示した。SRINIVASAN と WAYMAN⁽¹¹²⁾は C-Cr-Fe 合金の下部ベイナイトで KURDJUMOW-SACHS⁽³⁴⁾に近い結晶方位関係、 $(0.29277, 0.72391, 0.62469)_r$ なる方向余弦をもつベイナイトの晶癖面、および変態に伴う形状変形量を決定した。彼らは BOWLES と KENNON⁽¹⁰⁴⁾の解析にしたがつて BOWLES-MACKENZIE の理論^{(46)~(48)}および WECHSLER-LIEBERMAN-READ の理論⁽⁴⁹⁾との一致を検討し、その結果両理論とも方位関係 (Table 2) と晶癖面 (Fig. 17) は都合よく説明しうるものの形状変形の大きさのみは理論値よりかなり小さいことを見出し、その原因を Fig. 18 に示すフェライト晶癖面に平行な炭化物層の生成に求めている。

この場合、格子不変歪としては共通の $[\bar{1}01]_r$ 方向に沿つた $(1\bar{1}1)_r$, $(101)_r$ 面上での 2 重すべりを仮定している。筆者ら⁽⁷⁷⁾⁽⁸¹⁾⁽¹¹⁴⁾も 0.7% C の炭素鋼や 0.81% C-Fe 合金のオーステナイトを下部ベイナイトを生成温度で部分変態させたのち未変態オーステナイトを水焼入れによつてマルテンサイトとしてその組織を検討した。このような試料の直角な 2 面上でのベイナイトのトレースから晶癖面の面間角度を測定し晶癖面が唯一であるという仮

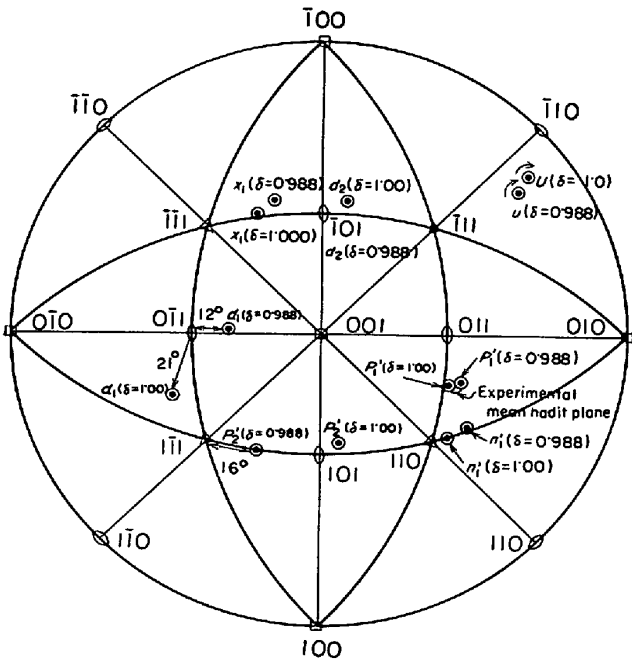


Fig. 17. Stereographic summary of the two crystallographic solutions for the bainite transformation. Note for $\delta=0.988$ and $d_2=[101]_T$, the shear plane normal lies midway between $(1\bar{1}1)_T$ and $(101)_T$. (SRINIVASAN and WAYMAN¹⁰²).

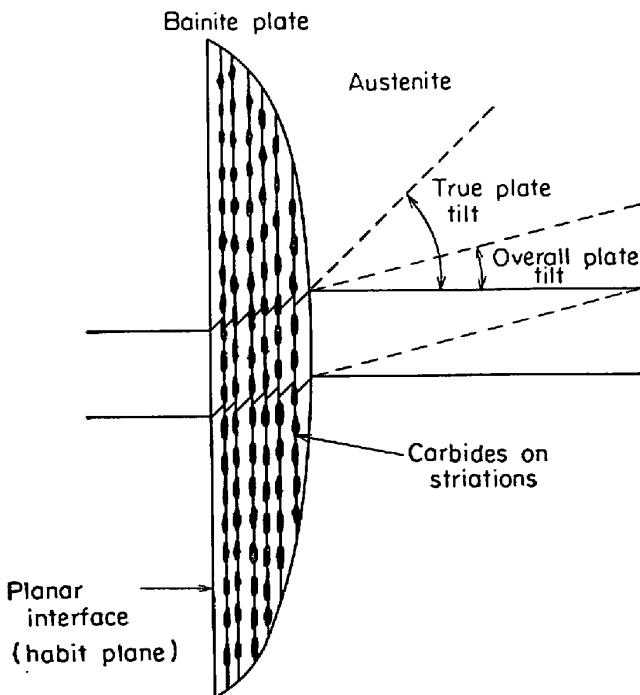


Fig. 18. Schematic representation of shape inhomogeneities in the interface pattern of a bainite plate caused by the carbides along the striations (SRINIVASAN and WAYMAN¹⁰²).

Table 2. Comparison of the experimental and theoretical orientation results¹⁰².

Vectors and plane normals Austenite	Bainite	Interplanar angles (deg)		
		Theoretical $\delta=1.000$	$\delta=0.988$	Experimental
(111)	(001)	0.39	0.75	0.5
(133)	($\bar{1}23$)	3.53	3.28	3.2
(011)	($\bar{1}12$)	6.20	6.00	6.0
(021)	($\bar{1}11$)	3.85	3.60	3.6
(131)	($\bar{1}21$)	1.60	1.4	2.9
[$\bar{1}01$]	[$\bar{1}\bar{1}1$]	3.50	2.90	~4.0
[$\bar{0}11$]	[$\bar{1}\bar{1}1$]	7.01	7.69	~6.5

定のもとにその角度分布からオーステナイトにおける晶癖面を推定しいずれも $\{964\}_T$ に近く SRINIVASAN ら¹¹²) と同じように $(1\bar{1}1)_T$ と $(111)_T$ 面上の 2 重すべり¹¹³)あるいは $(1\bar{1}1)_T$ 面上の単純すべり¹¹⁴)と適当な伸長パラメータ(収縮)を与えることによつて説明できることを示した。

一方、下部ベイナイト中の炭化物としては前述のように ϵ あるいは λ 炭化物という報告もあるが多くの場合セメンタイトである。セメンタイト粒子はいずれも同じ方位を示しフェライトとは通常 BAGARYATSKII の関係⁹⁹)になつてゐる^{105,106,111})。しかしながら種々の方向から制限視野電子線回折像をとりフェライトとセメンタイトの回折点の間の角度を調べると BAGARYATSKII よりもむしろ ISAICHEV の関係⁸⁰)によく合う¹¹⁴)のでパーライトの場合と同様にセメンタイトはオーステナイト中で析出するのではなからうかと考えられる。これらセメンタイトの晶癖面に関する実験は必ずしも同一の結果を示しておらず BAKER ら¹⁰⁷)がセメンタイトは $\{112\}_\alpha$ なる晶癖面をもち $[010]_c \parallel \langle 111 \rangle_\alpha$ なる成長方向をもつ lath 状 (彼らは $\{112\}_\alpha \parallel (001)_c$ なる晶癖面を implicit に仮定している) であるとしているのに対し SHACKLETON ら^{102,103}) (Mo-B 鋼) や筆者^{114,117}) (炭素鋼, Fe-C 合金) は 1 表面トレース解析によつて $(100)_c$ と $(101)_c$ の間にあることを示し、さらに SRINIVASAN ら¹¹¹)は Fe-C-Cr 合金の場合 $(101)_c \parallel \{112\}_\alpha$ が晶癖面であるとしている。したがつて、セメンタイトの晶癖は鋼種や変態温度によつてかなり変化するようであるが解析の一例として 0.7% C の炭素鋼の場合の結果を Fig. 19 に示す。この図はフェライトをセメンタイトの結晶方位関係を ISAICHEV の関係⁸⁰)の一つの variant に固定しフェライトとセメンタイトのトレースを同時に一つのステレオ投影図上に記録したものでセメンタイトの晶癖面が $(201)_c \parallel (213)_\alpha$, フェライトのそれが $(\bar{1}22)_\alpha$ で両者の間に約 60° のずれがあることがわかりこれまでの結果^{81,95,96,102,103,111,112}) に一致している。このような結果と前述のオーステナイトとフェライトの関係^{112,114})を考慮するとセメンタイトの晶癖面はベイナイト変態における格子変歪面 (lattice invari-

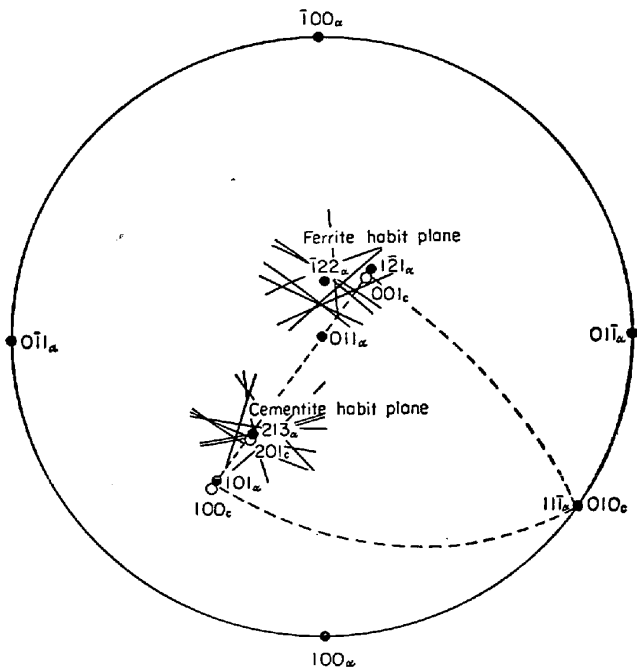


Fig. 19. The habit planes of the lower bainite plates and cementite platelets¹¹⁴⁾.

ant shear plane) に一致しているものと推定され¹¹¹⁾¹¹²⁾¹¹⁴⁾¹¹⁷⁾ しかもセメンタイト粒子がすべて同一の結晶方位を示すことはこの晶癖面と同時に α/γ 界面でのセメンタイト生成を仮定すれば説明できるのではないかと考えられる¹¹¹⁾¹¹²⁾¹¹⁴⁾¹¹⁷⁾.

3.7 ベイナイト変態の機構

ベイナイト変態の機構はまだ十分に解明されているとは言いが次の3つの説が一般的である。

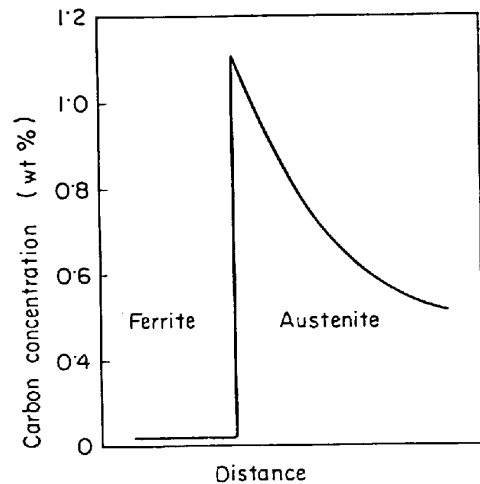
3.7.1 過飽和フェライト説

過飽和フェライト説は最初 DAVENPORT と BAIN⁸⁹⁾ によつて提唱されたものでオーステナイトからCを過飽和に含んだフェライトがマルテンサイトの生成し、それにつづく過程でC原子がセメンタイトとして析出すると仮定するもので本質的には auto-temper されたマルテンサイトと同一である。この模型は理論的にはZENER⁵⁹⁾ によつて、のちに FISHER¹¹⁸⁾ や AARONSON¹¹⁹⁾ によつてさらに詳しく展開されたもので下部ベイナイトの生成機構として WEVER ら¹⁰⁷⁾、最近では OBLAK ら¹¹⁸⁾ や PICKERING¹²⁰⁾ によつて支持されている。この模型で問題になるのはマルテンサイトに比べてきわめて遅いベイナイトの成長である。KO と COTTRELL⁹³⁾ はベイナイトが表面起伏 (surface relief) を示すところからマルテンサイトの變態するが、變態の進行に伴う歪エネルギーをセメンタイト析出によつて緩和しなければならぬとしてこの問題を避けようとした。しかし COHEN¹²¹⁾ も指摘しているように最初の過飽和フェライトが形成されたときに十分な駆動力があることとその後セメンタイトを析出せねばならないということは本来両立しえない。すな

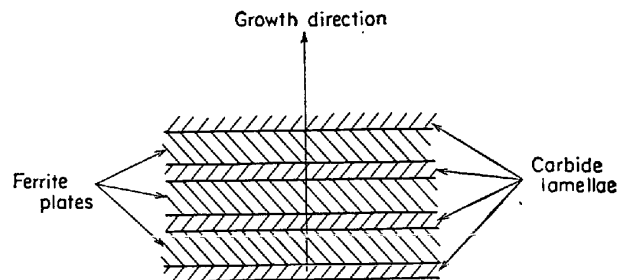
わち、フェライト粒内にセメンタイトを析出してそれがどの程度未變態オーステナイトがマルテンサイトの過飽和フェライトに變態するための駆動力をますかという点を考えるときわめて疑問と言わざるを得ない。また結晶学的にも下部ベイナイト中のセメンタイト粒子がすべて同一方位をもっていること¹¹¹⁾¹¹⁴⁾ や ISAICHEV の関係⁸⁰⁾を示す¹¹⁴⁾ことも焼き戻しマルテンサイトの場合、すなわち 12 の等価なセメンタイトの方位の存在⁷⁷⁾¹²²⁾ や BAGARYATSKII⁸⁰⁾の関係⁷⁾、と異なり $\gamma \rightarrow \alpha'$ 變態後にセメンタイトが析出するという仮定には無理があるのではなからうかと考えられる。

3.7.2 C原子拡散説

この説は HULTGREN¹²³⁾ によつて提案されたもので炭化物のない平衡状態のフェライトが形成され (このフェライトの生成における Fe 原子のみに関しては無拡散と仮定してよい) C原子はフェライトの周囲のオーステナイトに濃縮されるとするものである。この模型においては Fig. 20 のようにC原子が α/γ 界面からオーステナイト地の中に拡散されていく過程を考えることによつてベイナイトの遅い成長速度が理解でき¹²⁴⁾、ZENER⁵⁹⁾ および HILLERT⁶⁰⁾ によつて理論的に詳しく解析された



20. Schematic representation of the edge-wise growth of bainite (ZENER⁵⁹⁾).



21. Schematic representation of mechanism of double-reaction growth of ferrite plates and carbide lamellae (KRISEMENT and WEVER¹²⁵⁾).

ころから ZENER-HILLERT 模型と呼ばれ上部ベイナイト生成の機構として一般に受け入れられている。しかし後述するように低C低合金高張力鋼のベイナイトの連続冷却変態挙動を調べると必ずしもすべての上部ベイナイトがこの機構によるものではないと考えられる¹²²⁾。

3.7.3 炭化物界面析出説

炭化物の α/γ 界面析出説は本質的には前述のC原子拡散説と同等であるが、 γ/α 界面のオーステナイト側に build-up されたC原子がオーステナイト地の中に拡散されてしまう程度には変態温度が高くない場合、C原子は γ/α 界面でセメンタイトとして析出しつついてセメンタイトとオーステナイトの界面でフェライトが生成すると考えるもので最初に KRISEMENT¹²⁵⁾ によつて提唱されたものである。すなわち、過冷された状態での γ/α , γ /セメンタイト界面でのC濃度を考え Fig. 21 のようにフェライトとセメンタイトが交互に積重つて析出していく過程で同じような stepwise 成長は津谷¹²⁵⁾も提案している。このような機構で生成する典型的な変態組織としては炭素鋼中にしばしば認められるフェライト lath とセメンタイト層が交互に束になつて生成した上部ベイナイト (Photo. 6 参照) があるが下部ベイナイトでもセメンタイトとフェライトの方位関係が唯一の variant のみを示す事実やその晶癖面から SRINIVASAN ら¹¹¹⁾¹¹²⁾ や筆者ら⁷⁷⁾⁹¹⁾¹¹⁴⁾¹¹⁷⁾ はこの場合も同様にセメンタイトの微小板が α/γ 界面で析出したものと考えている。この場合、ベイナイト変態の駆動力は析出したセメンタイトの近傍のオーステナイトにおける局所的なC濃度の低下である¹¹¹⁾。

したがつて生成したベイナイトの分類において上部ベイナイトとすべきか下部ベイナイトとすべきかという問題は炭化物の析出過程でなくフェライトが lath 状か板状かという違い、すなわち、低炭素マルテンサイトか高炭素マルテンサイトかの違いに類似の γ/α 間の結晶学的な関係によるものであろう。ただし、このような分類では同じ上部ベイナイトでも炭化物の析出を伴わないもの、lath 状フェライトの側面に析出したもの、下部ベイナイトのように lath の成長端でセメンタイト粒子を析出しながら成長するようなものがあつていずれもその成長速度に差異を生じ、とくに炭化物の析出を伴わない場合 3.7.2 で述べたようにオーステナイト中でのCの拡散によつて律速される結果、炭化物析出を伴う場合とかなり変態速度が異なることが予想される。事実、これは Fig. 22 に示すように低C低合金高張力鋼を 1200°C から 150°C/min で冷却したときに変態が2段に分かれはじめの徐々に膨張する過程は炭化物反応のないベイナイトの形成、490°C 以下での雪崩れのような変態は lath 状フェライトとセメンタイト層が交互に形成される界面反応であることが確かめられている¹²²⁾。

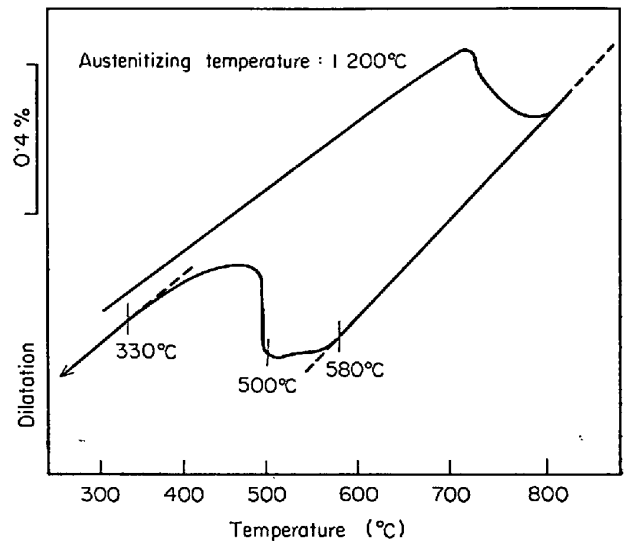


Fig. 22. The dilatation curve for the Cu-Ni-Cr-Mo-V steel with cooling rate of 150°C/min¹²²⁾.

4. 結 言

以上、何らかの意味で拡散が関与する炭素鋼オーステナイトの変態を主として結晶学的な観点から炭化物反応との関連においてとりまとめたが、オーステナイト中でのセメンタイトの析出やベイナイト反応などまだまだ解明されねばならぬ点が多い。さらに合金元素を添加すれば現象がより複雑になることも衆知の事実でありとくにベイナイトではセメンタイト以外の炭化物、すなわち、 ϵ 炭化物や χ 炭化物の析出によつて律速される場合もあるようで、これらは今後の研究にまたねばならぬと思われる。また、筆者の独断的な解釈も多々あることと思われる。その点ご指導ご批判いただければ幸いである。

終わりに臨み本技術資料作成に当たりご指導いただいた住友金属工業株式会社中央技術研究所邦武立郎博士に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 木下修司, 平野賢一: 日本金属学会会報, 8 (1969), p. 194 および 268
- 2) K. H. JACK: JISI, 169(1951), p. 26
- 3) M.G.H. WELLS: Acta Met., 12(1964), p. 389
- 4) E. TEKIN and P. M. KELLY: Precipitation from Iron-base Alloys, [Gordon and Breach Science Publishers] London, (1965)
- 5) S. MURPHY and J. A. WHITEMAN: Met. Trans., 1(1970), p. 843
- 6) K. H. JACK: JISI, 170(1951), p. 248
- 7) A. J. BAKER, P. M. KELLY, and J. NURTING: Electron Microscopy and Strength of Crystals, Interscience, (1961), p. 899
- 8) A. BAGARYATSKII: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 73 (1950), p. 1161
- 9) Y. OHMORI and S. SUGISAWA: Trans. JIM,

- 12(1971), p. 170
- 10) K. HONDA and Z. NISHIYAMA: Sci. Rep. Tohoku Univ., 21(1932), p. 299
- 11) R. D. HEIDENREICH, L. STURBY, and H. L. WOODS: Nature, 157(1946), p. 518
- 12) S. NAGAKURA: J. Phys. Soc. Japan, 14(1959), p. 186
- 13) Y. HIROTSU, S. NAGAKURA, and S. OKETANI: Proc. Int. Conf. Sci. Tech. Iron and Steel, Tokyo (1970)
- 14) S. J. MATAS and R. F. HEHEMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 221(1961), p. 179
- 15) M. J. DUGGIN and L. J. E. HOFER: Nature, 212(1966), p. 248
- 16) M. J. DUGGIN, D. COX, and L. ZWELL: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 1342
- 18) M. J. DUGGIN: Trans. Met. Soc. AIME, 242(1968), p. 1091
- 19) M. OKADA and Y. ARATA: Tech. Rept. Osaka Univ., 2(1952), p. 223
- 20) A. WESTGREN and G. PHRAGMÉN: JISI, 105(1922), p. 24
- 21) S. HENDRICKS: Z. Kristallographie, 74(1930), p. 534
- 22) H. LIPSON and N. J. PETCH: JISI, 142(1940), p. 95
- 23) H. I. AARONSON: Symposium on the Mechanism of Phase Transformations in Metals, Institute of Metals, London, (1955), p. 47
- 24) C. A. DUBÉ, H. I. AARONSON, and R. F. MEHL: Rev. Mét., 55(1958), p. 201
- 25) R. D. TOWNSEND and J. S. KIRKALDY: Trans. ASM, 61(1968), p. 605
- 26) C. S. SMITH: Trans. ASM, 45(1953), p. 533
- 27) R. F. SEKERKA: J. Phys. Chem. Solids, 28(1967), p. 983
- 28) J. W. CAHN: J. Phys. Chem. Solids, 28(1967), p. 681
- 29) R. F. MEHL, C. S. BARRET, and D. W. SMITH: Trans. Met. Soc. AIME, 105(1953), p. 215
- 30) P. L. RYDER and W. PITSCH: Acta Met., 14(1966), p. 1437
- 31) P. L. RYDER, W. PITSCH, and R. F. MEHL: Acta Met., 15(1967), p. 1431
- 32) E. C. BAIN: Trans. Met. Soc. AIME, 70(1924), p. 25
- 33) M. A. JASWON and J. A. WHEELER: Acta Cryst., 1(1948), p. 216
- 34) G. V. KURDJUMOW and G. SACHS: Z. Phys., 64(1930), p. 325
- 35) R. W. HECKEL and H. W. PAXTON: Trans. ASM, 53(1961), p. 539
- 36) M. HILLERT: Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, Interscience, (1962), p. 197
- 37) A. B. GRENINGER and A. R. TROIANO: Trans. Met. Soc. AIME, 140(1940), p. 307
- 38) R. W. HEDKEL, J. H. SMITH, and H. W. PAXTON: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 566
- 39) W. PITSCH: Acta Met., 10(1963), p. 79
- 40) W. PITSCH: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963), p. 381
- 41) K. LÖHBERG: Arch. Eisenhüttenw., 32(1961), p. 409
- 42) W. PITSCH: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963), p. 641
- 43) A. W. SLEESWYK: Phil. Mag., 15(1966), p. 1223
- 44) K. W. ANDREWS: Acta Met., 11(1963), p. 939
- 45) M. H. OTTE and T. B. MASALSKI: Acta Met., 6(1958), p. 494
- 46) J. S. BOWLES and J. K. MACKENZIE: Acta Met., 2(1954), p. 129
- 47) J. K. MACKENZIE and J. S. BOWLES: Acta Met., 2(1954), p. 138
- 48) J. S. BOWLES and J. L. MACKENZIE: Acta Met., 2(1954), p. 224
- 49) M. S. WECHSLER, D. S. LIEBERMEN, and T. A. READ: Trans. Met. Soc. AIME, 197(1953), p. 1503
- 50) R. F. MEHL and C. HAGEL: Progress in Metal Physics, (1956), p. 74
- 51) J. W. CAHN and W. C. HAGEL: Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, Interscience, (1962), p. 131
- 52) G. W. RATHENAU and G. BAAS: Acta Met., 2(1954), p. 875
- 53) A. DUBÉ: Ph. D. Thesis, Carnegie Inst. of Technology, (1948)
- 54) F. C. HULL and R. F. MEHL: Trans. ASM, 30(1942), p. 381
- 55) S. MODEN: Jernkont. Ann., 135(1951), p. 169
- 56) S. MODIN: Jernbont. Ann., 142(1958), p. 37
- 57) M. HILLERT: Varmländska Bergsm. Fören. Ann. (1958), p. 29
- 58) A. HULTGREN and H. ÖHLIN: Jernkontorets Ann. 144(1960), p. 356
- 59) C. ZENER: Trans. Met. Soc. AIME, 167(1946), p. 550
- 60) M. HILLERT: Jernkont. Ann., 141(1957), p. 757
- 61) W. H. BRANDT: J. Appl. Phys., 16(1945), p. 139
- 62) E. SCHEIL: Z. Metallk., 37(1946), p. 123
- 63) B. J. LIUBOV: J. Tech. Phys. USSR, 20(1950), p. 872
- 64) G. E. PELLIER, M. F. HAWKES, W. A. JOHNSON, and R. F. MEHL: Trans. ASM, 29(1942), p. 1049
- 65) M. F. HAWKES and R. F. MEHL: Trans. Met. Soc. AIME, 172(1947), p. 467

- 66) R. W. PARCEL and R. F. MEHL: *Trans. Met. Soc. AIME*, 194(1952), 771
- 67) A. SCHRADER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 25 (1954), p. 465
- 68) R. M. FISHER and L. S. DARKEN: *Proc. 4th Int. Conf on Electron Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin, (1960), p. 579
- 69) M. HILLERT: *The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids*, Institute of Metals, (1969), p. 231
- 70) K. A. JACKSON and J. D. HUNT: *Trans. Met. Soc. AIME*, 236(1966), p. 1129
- 71) W. PITTSCH and A. SCHRADER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 29(1958), p. 485
- 72) W. PITTSCH: *Acta Met.*, 10(1962), p. 79
- 73) N. J. PETCH: *Acta Cryst.*, 6(1953), p. 96
- 74) H. G. BOWDEN and P. M. KELLY: *Acta Met.*, 15(1967), p. 105
- 75) K. W. ANDREWS and D. J. DYSON: *Iron Steel*, 40(1967), p. 40, 93
- 76) R. MORGAN and B. RALPH: *JISI*, 206(1968), p. 1138
- 77) Y. OHMORI: Ph. D. THESIS, University of Cambridge, (1969)
- 78) L. S. AARSEN and R. M. FISHER: *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*, Interscience(1962), p. 249
- 79) B. G. KOEPKE, R. P. JEWETT, and W. T. CHANDLER: *Trans. ASM*, 58(1965), p. 510
- 80) I. V. ISAICHEV: *Zhur. Fiziki*: 17(1947), p. 835
- 81) Y. OHMORI and R. W. K. HONEYCOMBE: *Proc. Int. Con. Sci. Tech. Iron and Steel*, Tokyo, (1970)
- 82) K. W. ANDREWS: *Acta Met.*, 12(1964), p. 921
- 83) H. HANEMANN and A. SCHRADER: *Atlas Metallographicus*, Bd. 1, Verlag von Gebrüder Borntraeger, Berlin, (1927~33)
- 84) Ya. S. FINKEL'SHTEIN, et al.: *Metall. Term. Metallov.*, 3(1963), p. 33
- 85) J. J. IRANI and G. TITHER: *Strong Tough Structural Steels*, ISI Special rep. No 104 (1967), p. 135
- 86) R. A. GRANGE: *Trans. ASM*, 37(1947), p. 879
- 87) D. RAYNOR, J. A. WHITEMAN, and R. W. K. HONEYCOMBE: *JISI*, 204(1966), p. 1114
- 88) F. G. BERRY, A. T. DAVENPORT, and R. W. K. HONEYCOMBE: *The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids*, Inst. Metals, (1969), p. 288
- 89) E. S. DAVENPORT and E. C. BAIN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 90(1930), p. 117
- 90) H. I. AARONSON: *The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids*, Inst. Metals(1969), p. 270
- 91) J. M. ROBERTSON: *JISI*, 119(1929), p. 391
- 92) K. R. KINSMAN and H. I. AARONSON: *Transformation and HARDENABILITY in Steel*, Climax Molybdenum Co., (1967), p. 39
- 93) T. KO and S. A. COTTRELL: *JISI*, 172(1952), p. 307
- 94) A. SCHRADER and F. WEVER: *Arch. Eisenhüttenw.*, 23(1952), p. 489
- 95) K. SHIMIZU and Z. NISHIYAMA: *Mem. Inst. Sci. Ind Res. Osaka Univ.*, 20(1963), p. 43
- 96) 清水謙一, 康忠熙, 西山善次: *日本金属学会誌*, 27(1963), p. 506
- 97) K. J. IRVINE and F. B. PICKERING: *Physical Properties of Martensite and Bainite*, ISI Special Rep. 93, (1965), p. 110
- 98) H. I. AARONSON and C. WELLS: *Trans. Met. Soc. AIME*, 206(1956), p. 1216
- 99) H. I. AARONSON: *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*, Interscience (1962), p. 387
- 100) J. M. OBLAK and R. F. HEHEMANN: *Transformation and Hardenability in Steels*, Climax Molybdenum Co.,(1967), p. 15
- 101) L. HABRAKEN: *Comt. Rend. Rech. Trav. du Centre National de Recherches Metallurgiques*, Nov., (1957), No 19
- 102) D. N. SHACKLETON and P. M. KELLY: *Physical Properties of Martensite and Bainite*, ISI Special Rep. 93, (1965), p. 126
- 103) D. N. SHACKLETON and P. M. KELLY: *Acta Met.*, 15(1967), p. 979
- 104) J. S. BOWLES and N. F. KENNON: *J. Australian Inst. Metals*, 5(1960), p. 106
- 105) G. V. SMITH and R. F. MEHL: *Trans. Met. Soc. AIME*, 150(1942), p. 211
- 106) Z. NISHIYAMA: *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, 23 (1934~5), p. 638
- 107) F. WEVER and H. LANGE: *Mitt Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforschung*, 14(1932), p. 71
- 108) F. WEVER and W. JELLINGSHAUS: *Mitt Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforschung*, 14(1032), p. 85
- 109) T. MURAKAMI and Y. IMAI: *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. Series A*, 1(1949), p. 87
- 110) F. G. WILSON: Ph. D. Thesis, UNIVERSITY of Liverpool, (1962)
- 111) G. R. SRINIVASAN and C. M. WAYMAN: *Acta Met.*, 16(1968), p. 607
- 112) G. R. SRINIVASSAN and C. M. WAYMAN: *Acta Met.*, 16(1968), p. 621
- 113) G. R. SPEICH: *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*, Interscience (1962), p. 353
- 114) Y. OHMORI: *Trans. ISIJ*, 11(1971), p. 95
- 115) A. E. AUSTIN and C. M. SCHWARZ: *Proc.*

- ASTM, 52(1952), p. 592
- 116) *J. DELIRY*: Mem. Sci. Rev. Met.,(Paris), 62 (1965), p. 527
- 117) *Y. OHMORI, A. T. DAVENPORT, and R. W. K. HONEYCOMBE*: JISI, 投稿予定
- 118) *J. C. FISHER*: Thermodynamics in Physical Metallurgy, ASM (1950), p. 201
- 119) *H. I. AARONSON, H. A. DOMAIN, and G. M. POUND*: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 768
- 120) *F. B. PICKERING*: Transformation and Hardenability in Steels, Climax Molibdenum Co., (1967), p. 109
- 121) *M. COHEN*: Transformation and Hardenability in Steels, Climax Molibdenum Co., (1967), p. 131
- 122) *Y. OHMORI, H. OHTANI, and T. KUNITAKE*: Trans. ISIJ, 11(1971), No. 6 掲載予定
- 123) *A. HULTGREN*: Trans. ASM, 39(1937), p. 915
- 124) *L. KAUFMAN, S. V. RADCLIFFE, and M. COHEN*: Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, Interscience(1962), p. 313
- 125) *O. KRISEMENT and F. WEVER*: Mechanism of Phase Transformation in Metals, Inst. Metals, (1955), p. 253
- 126) *K. TSUYA*: J. Mech. Lab., (Tokyo), 2(1956), p. 20
-