

論 文

UDC 669.112.227.34 : 669.15-194 : 669.15'26-194 : 669.15'782-194

鉄-炭素系合金の高圧下における  $M_s$  温度  
およびマルテンサイト組織\*

藤田 充苗\*\*・内山 郁\*\*\*・鈴木 正敏\*\*\*

The  $M_s$ -Temperature and the Martensite Structure of Fe-C  
Alloys Containing Mn, Si or Cr under High Pressure

Mitsutane FUJITA, Iku UCHIYAMA, and Masatoshi SUZUKI

Synopsis:

The effect of Mn, Si or Cr on the  $M_s$ -temperature and the martensite structure of Fe-0.3%C alloy were examined under hydrostatic pressure up to 41 kbar using a "girdle" type high pressure apparatus.

The results obtained are as follows;

- (1) The  $M_s$ -temperature was lowered approximately 40°C/10 kbar in all alloys and its tendency was not significantly affected by alloying elements.
- (2) The measured  $M_s$ -temperatures at 1 atm ( $\approx 0.001$  kbar), 29 and 38.5 kbar are in reasonable agreement with those calculated by the Predmore's equation concerning the free energy change for  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation.
- (3) The plate-like structure was observed as a result of the martensite transformation above 38.5 kbar. The reason for the appearance of this structure can be explained qualitatively by  $P$ - $T$  diagram of iron.
- (4) The hardness of martensitic structures increases with an increase of pressure. This tendency can be interpreted by the fact that the  $M_s$ -temperature is lowered by pressure, accompanying with the change of martensite structure.

(Received May 11, 1973)

1. 緒 言

著者らは、すでに Fe-C 系合金<sup>1)</sup>および Fe-0.3%C 合金に対して各種の元素を添加した試料を用い<sup>2)</sup>、高圧下で等温変態を行なわせ、どんな元素の添加が高圧下で起こる現象を助長し、また、そこで生じた状態を常圧まで安定に持ちきたせるかを検討してきた。その結果、得られた組織は、KENNEFORD<sup>3)</sup>が報告した常圧下における  $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$  変態の体積変化に対する添加元素の効果により説明できることを示した<sup>2)</sup>。したがって、マルテンサイト変態の場合に、その体積変化量が添加元素によつて変化するならば、その  $M_s$  点などに圧力依存性があらわれることが考えられる。

これまでに、Fe-C<sup>4)5)</sup>、Fe-Ni<sup>4)6)</sup>、Fe-Cr<sup>4)7)</sup>、Fe-Mn<sup>8)</sup>系合金および低合金鋼<sup>9)10)</sup>に対して圧力による  $M_s$  点の変化について測定が行なわれ、各圧力下の自由エネルギー変化 ( $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}(x, T, P)$ ) から計算した  $M_s$  点が実測値と一致することが示されている。各圧力下での  $\gamma \rightarrow \alpha$  変態の際の自由エネルギー変化は常圧下の自由エ

ネルギー変化 ( $\Delta G_0^{\gamma \rightarrow \alpha}(x, T)$ ) と変態における体積変化 ( $\Delta V_0^{\gamma \rightarrow \alpha}(T)$ ) とから、(1) 式のように近似されている。

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}(x, T, P) \approx \Delta G_0^{\gamma \rightarrow \alpha}(x, T) + \int_0^P \Delta V^{\gamma \rightarrow \alpha}(T) dT \dots \dots \dots (1)$$

一方、鉄を常温で 130kbar 以上に加圧すると  $\alpha \rightarrow \epsilon$  の変態が起こることが知られており<sup>11)12)</sup>、また常圧下でも Fe-Mn<sup>13)</sup>、Fe-Ni-Cr<sup>14)</sup> 系などの多くの合金系で  $\epsilon$  相 (hcp) が観察されている。これらのことから、合金元素を添加することによつて、鉄の  $\alpha \rightarrow \epsilon$  変態を起こす圧力を変化させることができよう。なお、この変態圧力と合金元素との関係が調べられており<sup>15)~17)</sup>、Mn, Ni などの元素がその変態圧力を低下させることも知られている。

そこで本実験では、0.3% 程度の炭素を含む Fe-C 合

\* 昭和46年10月本会講演大会にて発表

昭和48年5月11日受付

\*\* 金属材料技術研究所

\*\*\* 金属材料技術研究所 工博

Table 1. Chemical composition of specimens.

	C	Si	Mn	P	S	Cr
A-2	0.28	0.001	0.004	0.001	0.002	—
A-4	0.42	0.001	0.001	0.001	0.003	—
C-1	0.35	0.010	0.003	0.001	0.004	0.54
C-2	0.38	0.009	0.001	0.001	0.005	1.06
C-3	0.37	0.008	0.002	0.001	0.006	1.60
M-1	0.26	0.004	0.32	tr	0.005	—
M-2	0.26	0.001	0.59	tr	0.005	—
M-3	0.23	0.001	1.37	tr	0.005	—
S-1	0.30	0.58	0.02	0.001	0.004	—
S-2	0.30	0.98	0.02	0.001	0.004	—
S-3	0.35	1.51	0.005	0.001	0.004	—

金に、上述のような変態時の体積変化をかえると思われる添加元素として、Cr, Mn および Si をそれぞれ単独に 1.5% までの 3 段階添加した試料を用い、29kbar および 38.5kbar の高圧下で  $M_s$  点を測定してその圧力依存性を調べ、さらに 29, 38.5 および 41kbar の各圧力下で急冷により得られたマルテンサイト組織の観察や硬度の測定などから、マルテンサイト変態挙動の検討を行なった。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

試料としては高圧下の等温変態挙動を調べたとき<sup>2)</sup>と同じものを用いた。すなわち、0.3% 程度の炭素を含む Fe-C 合金およびそれに Mn, Si および Cr をそれぞれ単独に 0.5~1.5% 添加した試料であり、それらの化学組成を Table 1 に示す。

上記 3 種類の添加元素は次のような理由で選択された。すなわち、これらの元素の添加は、いずれも積層欠陥エネルギーを低下させるので、 $\epsilon$  相の出現を助長すると考えられる。とくに Mn は 10% 以上添加すると常圧下で  $\epsilon$  相が観察<sup>18)</sup>され、また前にも述べたように加圧によつて起こる鉄の  $\alpha \rightarrow \epsilon$  変態をより低圧側で起こさせることができる。Si の場合も Fe-Si-C 合金を急冷することにより常圧下で  $\epsilon$  相が観察されることが報告されている<sup>19)</sup>。Fe-Cr 系合金については、高圧下で特異なマルテンサイト組織が観察され、この組織は  $\gamma \rightarrow \epsilon' \rightarrow \alpha'$  の変態過程により現われた組織ではないかと考えられている<sup>7)</sup>。また添加元素によりマルテンサイト変態時の体積変化量が変わるならば、 $M_s$  点の圧力依存性がそれにしたがつてあらわれることが考えられる。しかし、添加元素によりマルテンサイト変態時の体積変化がどのような影響を受けるかについてはまだ知られていない。一方、マルテンサイト変態とはその機構は異なるが、 $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$  の変態に対する添加元素の影響に関する KENNEDY の結

果<sup>3)</sup>と焼われ感受性あるいは焼入れ変形との間に関連があると推察した報告がある<sup>20)</sup>。そこで、添加元素をえらぶ目安として、上記 KENNEDY の結果を参考にした。すなわち、Mn 添加の場合の変態の体積変化は Fe-C 合金の場合のそれとほぼ同じであるが、Cr 添加はその体積変化量を大きくし、Si 添加では小さくなる。また、それらを 1.5% 単独に添加した場合で比較すると、Cr 添加のときには Si 添加の場合の 2 倍程度の体積変化があると推定される。一方、添加元素量を増加してゆくと、高圧下で  $\gamma$  相を急冷したときに、 $M_f$  点が常温以下になる可能性があるので、添加量は 1.5% 程度にとどめた。

### 2.2 $M_s$ 点の測定

常圧下の  $M_s$  点は、3 mm  $\phi$  厚さ 1 mm の試料を高周波加熱し、900°C で 10 min のオーステナイト化後、アルゴンガスを吹きつけ冷却し、その際に得られた冷却曲線の変曲し始める点から決定した。なお冷却速度は  $M_s$  点近傍で最大 1000°C/sec であつた。高圧下の  $M_s$  点は、これまでに報告した<sup>21)</sup>と同様に、ガードル型高圧容器を使用して、29 および 38.5kbar の圧力下で Greninger-Troiano の方法により測定した。すなわち、各圧力下に加圧し、900°C で 15 min のオーステナイト化後、 $M_s$  点近くの種々の温度に急冷し、2~3 sec 保つてから析出したマルテンサイトを 300°C で焼もどし、室温まで冷却したのち、圧力除去を行ない、腐食により最初の冷却で析出したマルテンサイトと焼もどし後の冷却中あるいは圧力除去中に析出したマルテンサイトを区別することで  $M_s$  点を測定した。この方法による  $M_s$  点の決定では、焼もどし温度と保持時間により得られる組織が異なることが報告されている<sup>22)</sup>。RADCLIFFE<sup>3)</sup> は高圧下で同様な方法で  $M_s$  点を測定したが、その際には 250°C で 10 min 焼もどしの条件で行なつている。これらの点を考慮し、また本実験では  $M_s$  点が 200°C より高いことが予想されるので、焼もどし温度を 300°C とし 2 min 保持の条件で行なつた。なお、この条件下ではベイナイト変態な

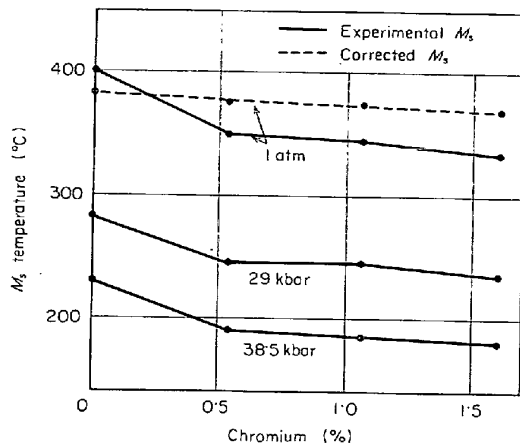


Fig. 1. The  $M_s$  temperature in Fe-C-Cr alloys under various pressures. The broken line shows the  $M_s$  of Fe-C-Cr alloys at 1 atm corrected only as to the carbon level of 0.3% C by the Steven's equation<sup>23)</sup>.

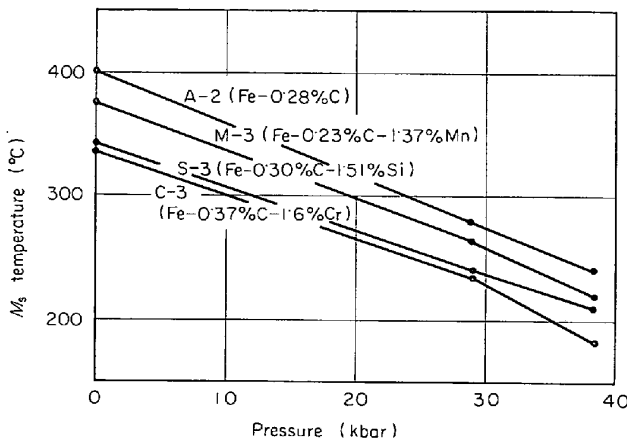


Fig. 2. Effect of pressure on  $M_s$  temperature for various Fe-C base alloys.

どの等温変態が起こらないことは、これらの試料の同じ圧力下での等温変態の結果<sup>1)2)</sup>から明らかである。

### 3. 実験結果

#### 3.1 試料の $M_s$ 点

常圧および高圧下で測定した  $M_s$  点の変化のうちの一部を Fig. 1 および Fig. 2 に示した。Fig. 1 は Cr の添加により各圧力下での  $M_s$  点がどのように変化するかを示した。Cr の添加による  $M_s$  点の低下は各圧力下で同じであり、その勾配は常圧下での Cr 添加による  $M_s$  点の低下と<sup>23)</sup>ほぼ同様である。また他の元素を添加した試料の場合でも同様な挙動を示した。なお、本実験で用いた試料は、その炭素含有量(炭素量は  $M_s$  に影響をおよぼす)が一定していなかつたために、STEVEN らの式<sup>23)</sup>を使って、炭素量が 0.3% の試料になるように  $M_s$  点を修正し、1 atm の場合のものについて Fig. 1 の中に

Table 2. Comparison of calculated and experimental  $M_s$ -temperatures ( $^{\circ}\text{C}$ ) under various pressures.

	1 atm		29 kbar		38.5 kbar	
	cal	exp	cal	exp	cal	exp
A-2	430	400	320	280	280	240
A-4	375	340	270	240	230	210
C-1	395	350	295	245	255	190
C-2	390	340	270	245	230	185
C-3	380	335	260	235	230	180
M-1	430	400	330	290	295	240
M-2	425	385	325	275	290	235
M-3	405	375	305	265	270	220
S-1	425	360	325	275	290	230
S-2	425	360	325	275	290	220
S-3	375	340	270	240	230	210

cal=calculated by Predmore's equation<sup>9)</sup>. exp=experimental

点線で例示した。他の圧力下でも同様な傾向を示す。

Fig. 2 は本実験で使用した試料中で各添加元素量が最大のものについて、 $M_s$  点の圧力による変化を示したもので、 $M_s$  点の圧力による変化すなわちその勾配は各試料についてほぼ同じであり、10kbar あたり約  $40^{\circ}\text{C}$  の低下を示している。Fig. 1 および Fig. 2 の結果から、添加元素の種類やその量によっては、 $M_s$  点の圧力による低下の傾向は大きく影響されることがわかる。

Table 2 には、本実験で使用した試料の各圧力下で測定した  $M_s$  点を PREDMORE<sup>9)</sup> らが提案した  $\gamma \rightarrow \alpha$  変態の自由エネルギー変化の式(付録参照)を使って計算した結果と比較して示した。この表から、測定値と計算値との間で約  $40 \sim 60^{\circ}\text{C}$  程度の差があることがわかる。しかしながら、このような計算によつて 3 元系合金の場合にも  $M_s$  点およびその変化をある程度予想することができよう。この  $M_s$  点の計算に際しては、 $\alpha \rightarrow \gamma$  変態の自由エネルギー変化の式<sup>9)</sup>を使って、この変態の自由エネルギー ( $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ ) が 0 である、すなわち同一組成の  $\alpha$  相と  $\gamma$  相とが平衡する温度から、マルテンサイト変態を起こすに必要な駆動力に相当するだけ  $\alpha$  相が安定になつたときにマルテンサイト変態が生じるという KAUFMAN<sup>24)</sup> らの考えにしたがい、その駆動力を本実験では 300 cal/mol と想定して、 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = 300$  cal/mol が成立する温度を各圧力条件について計算し、その温度を  $M_s$  点とした。この駆動力については、Fe-Ni 系合金では 300~400 cal/mol で Ni 量により異なつた値が示されており<sup>10)</sup>、Fe-C 系合金では 290 cal/mol<sup>25)26)</sup> が示されているが、本実験では 300 cal/mol を用いた。さらに、添加元素による  $M_s$  点の変化を示す種々の実験式<sup>23)</sup> を用いて常圧下の  $M_s$  点を計算したが、それらもほぼ満足できる一致を示した。このことから圧力による  $M_s$  点の低下と常圧にお

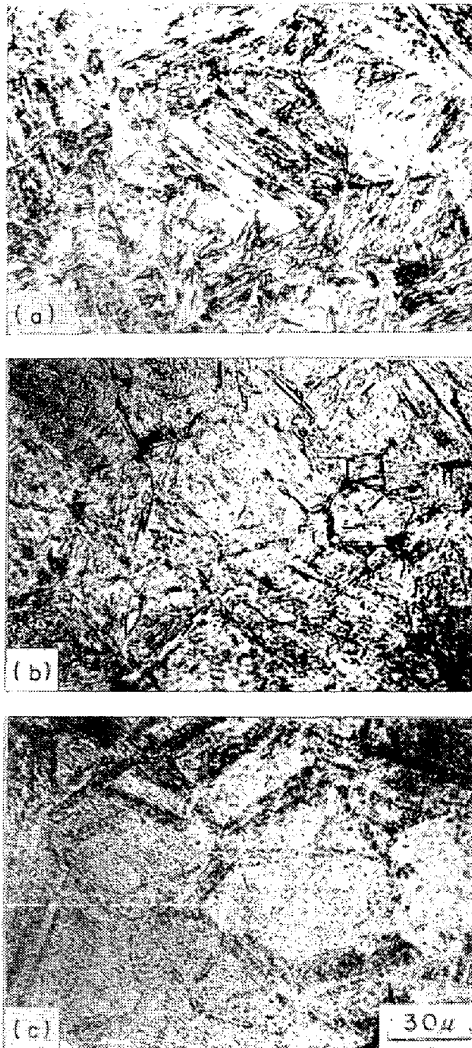


Photo. 1. Effect of pressure on martensite structure in Fe-0.26%C-0.59%Mn alloy (M-2).  
(a) 1 atm (b) 29 kbar (c) 38.5 kbar

ける添加元素の  $M_s$  点への影響を考慮すれば圧力下の  $M_s$  点を予想することができよう。

### 3.2 マルテンサイト組織

0.3% C 以下の合金の試料をオーステナイト化温度から急冷することによつて得られる組織は Photo. 1 に示すように、常圧下では packet\* 組織であるが、圧力の増加により板状の組織へと変化する。一方、0.3% 以上の C を含む合金においては、常圧下では packet と lenticular\*\* の混合組織を示すが、29 kbar ではほとんど lenticular の組織となり、さらに 38.5 kbar では lenticular と板状の混合組織となる。電子顕微鏡で観察すると、Photo. 2 に示すように、圧力の増加にともなつてマルテンサイトは lath 型から twin 型に変化し、これは V<sub>V</sub>-

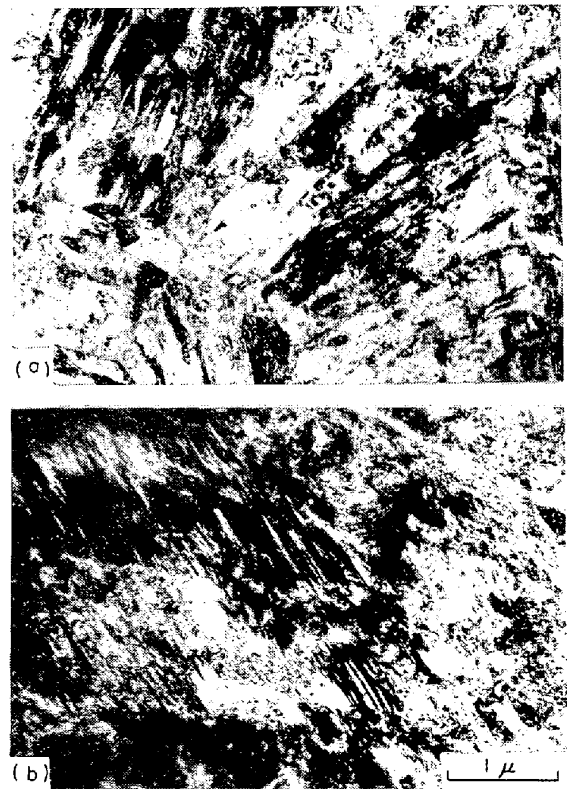


Photo. 2. Transmission electron micrographs of Fe-0.35%C-1.51%Si alloy (S-3).  
(a) Lath martensite, 1 atm  
(b) Internally twinned martensite, 29 kbar

H<sub>NAL</sub><sup>25)</sup> らの結果と一致する。また光学顕微鏡下で板状にみられる組織は、Photo. 3 に示すように、高圧下ですでに Fe-Cr 系合金<sup>7)</sup> で観察された組織あるいは常圧下で Fe-Mn 系合金<sup>28)</sup> など観察されている組織とよく類似している。

Photo. 4 は、0.28% C 合金をその  $M_s$  点近傍の温度に焼入れした際に得られるマルテンサイト組織の圧力による変化を示した。この合金では圧力の増加により、packet 組織から lenticular 組織を経過しないで板状のマルテンサイト組織へと変化する。41 kbar 以上では大部分が板状組織となる。また Photo. 5 は本実験中 Mn を最も多く添加した Fe-0.23%C-1.37%Mn 合金 (試料 M-3) についての組織で、Photo. 4 と同様な組織変化がみられる。この合金では、Mn の添加のため、Mn を添加しない場合よりも低い 36 kbar 程度の圧力で板状組織が得られる。このように Mn の添加により板状組織の出現する圧力が低下するのは Mn による積層欠陥エネルギーの低下に關係する<sup>13)</sup>  $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態の自由エネルギー変化の減少などによると考えられる。Photo. 6 は Fe-0.37% C-1.60%Cr 合金 (試料 C-3) の圧力によるマルテンサイト組織の変化を示し、packet 組織から lenticular と板

\* lath あるいは転位型マルテンサイト。

\*\* acicular あるいは双晶型マルテンサイトと呼ばれるもので、MARDER<sup>27)</sup> らおよび MAGEE<sup>35)</sup> らの提案にしたがった。

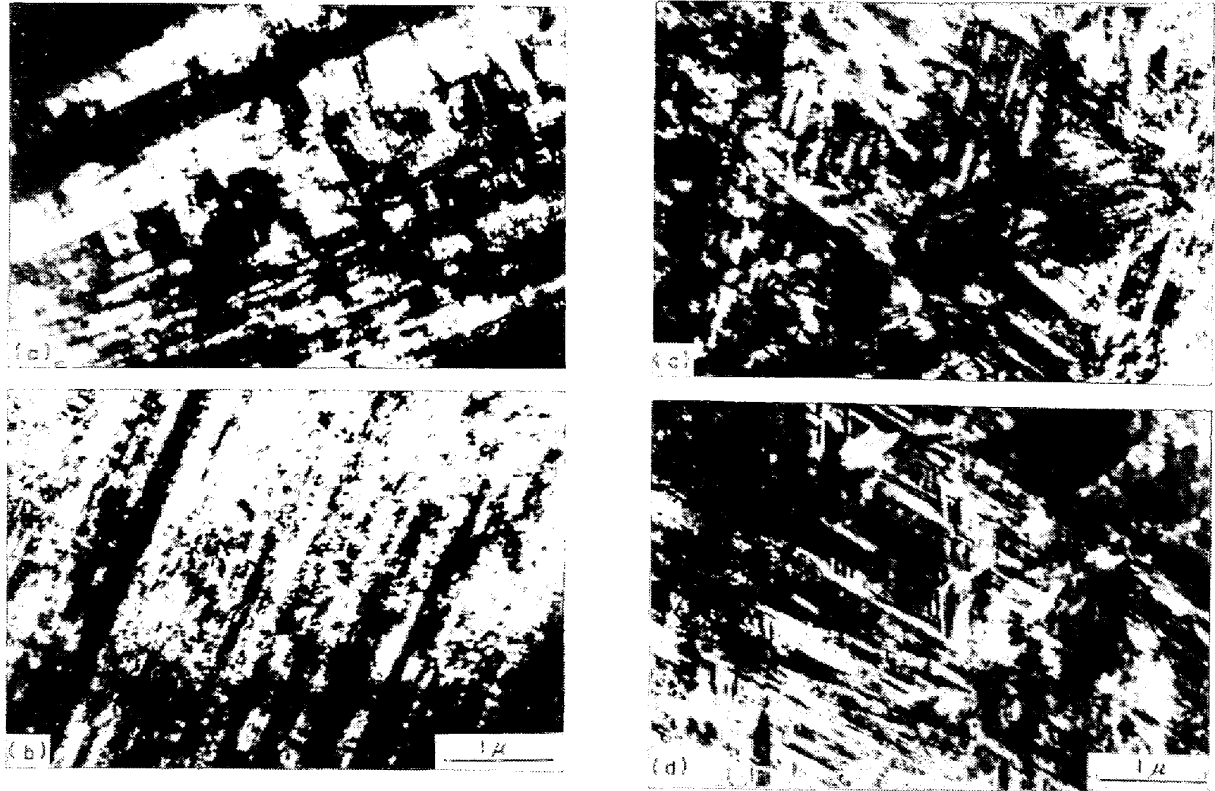


Photo. 3. Transmission electron micrographs of plate-like martensite in Fe-0.23%C-1.37%Mn alloy (M-3) quenched to 200°C and tempered at 300°C for 2 min at 38.5 kbar.  
 (a) and (b) Tempered regions.  
 (c) and (d) : Martensite formed from untransformed austenite.

状との混合組織を経過して全面が板状組織となる。

加圧圧力を増加したときに得られる板状マルテンサイト組織とほかの形のマルテンサイト組織とを区別するのは0.3%以上Cを含んでいる試料においては容易である。すなわち、炭素量によりマルテンサイト組織がpacketからlenticular組織に変化する<sup>26)</sup>とともに、晶癖面が変化<sup>29)</sup>することを考慮すると、0.3%以上Cを含む場合は、Photo. 7に示すように、lenticularと板状組織の成長方向が異なっていることから、これら2つの組織が容易に区別できるわけである。packet組織と板状組織との区別は、晶癖面が同じであると思われるために困難であった。また、Photo. 7からわかるように、板状組織がlenticular組織のまわりから成長していることから、lenticular組織が生成するときあるいは生成したのちに、板状組織が生成したものと考えられる。

$M_s$  点近くの温度でlenticular組織の周囲に板状組織が認められるような圧力下で、変態温度を段階的に低下させて、マルテンサイト変態をそれらの温度に対応するところまで進行させた場合の組織はPhoto. 8に示すごとくである。すなわち変態温度の低下にともなうて、しだいに板状組織が増加するがlenticular組織は増加しないことがわかる。

マルテンサイト組織の圧力による変化は、炭素量に大きく影響される。これは、まえに述べたように晶癖面の関係による観察上の問題のためかもしれないが、0.42%C合金(試料A-4)の場合38.5kbarで板状組織があらわれるが、41kbarの圧力下でも全面が板状組織にはならない。一方、炭素量の少ない0.28%C合金(試料A-2)では、板状組織が出現し始める圧力は明確ではないが、41kbarでは大部分が板状組織であり、炭素量により板状組織の出現挙動が異なるようである。また、組織変化に対する添加元素の影響としては、いずれの元素の添加によっても、大部分が板状組織となる圧力を低下するように思われる。とくに、Mnの添加の場合はほかの元素よりこの傾向が強いようである。

圧力によるこの組織変化を、添加量の多い合金についてFig. 3に図示した。なお、1atmの場合はGreninger-Troiano法の処理ができなかつたので、試料を水冷した際の組織の光学および電子顕微鏡観察の結果から判断した。

### 3.3 硬度の変化

上記のように、圧力の増加とともにマルテンサイト組織が変化する。したがって、同一試料においてマルテンサイト組織を変えた場合、その組織の機械的性質も異な



Photo. 4. Effect of pressure on martensite microstructure in Fe-0.28%C alloy (A-2).  
 (a) Packet structure (P), quenched to 230°C at 29kbar.  
 (b) Packet (P) and plate-like (E) structure, quenched to 220°C at 38.5 kbar.  
 (c) Plate-like structure (E), quenched to 180°C at 41kbar.

つてくると予想されるが、本実験では機械的諸性質を測定するのに十分な大きさの試料を用いることができなかつたので、各圧力下で急冷した試料の硬度のみを測定した。それぞれの試料の各圧力下で測定された  $M_s$  点とその圧力下で得られた硬度との関係を Fig. 4 に示した。ある一つの試料についての硬度と  $M_s$  点との関係をみると、 $M_s$  点の低下すなわち圧力の増加とともに硬度は上昇している。硬度の上昇はマルテンサイト組織の圧力による変化と同様に 2 つの傾向を示す。すなわち、0.3% 以下の炭素を含む試料では、常圧から 29 kbar の加圧により、350°C 以上にあつた  $M_s$  点が 280°C まで低下し、それとともに常圧で 530 Hv 近くの硬度が約 700

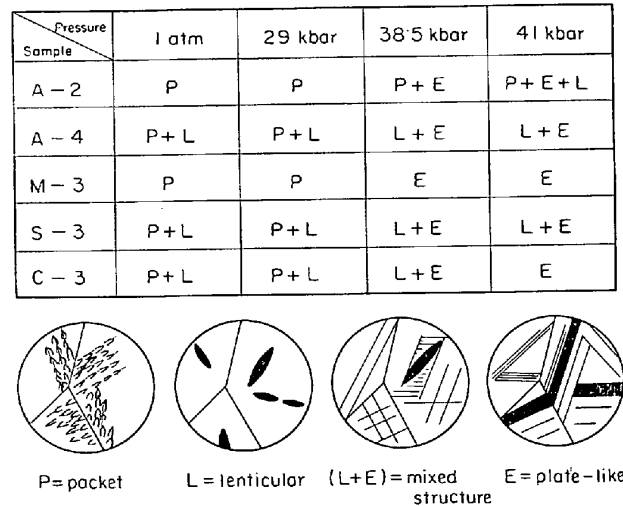


Fig. 3. Effect of pressure on martensite structure in some alloys.

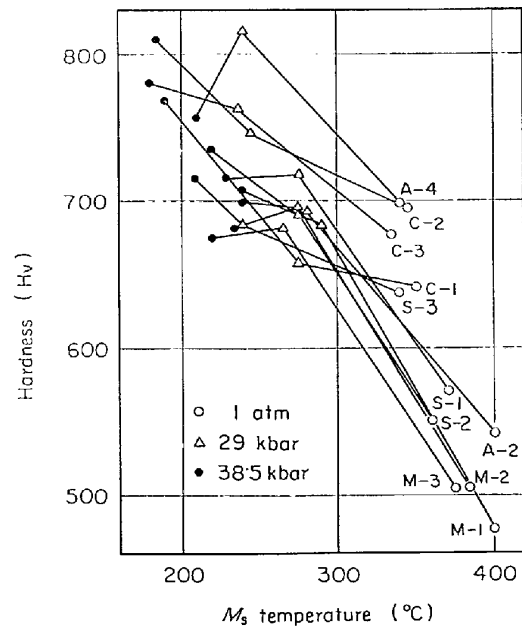


Fig. 4. Effect of  $M_s$  temperature on the microhardness of martensite formed in low alloys (Fe-0.3%C-X).

Hvになるという急激な硬度上昇がみられるが、38.5kbar に加圧しても硬度上昇はほとんどみられない。一方、0.3% 以上の炭素を含む試料では  $M_s$  点の低下とともにほぼ 38.5kbar まで直線的に 10 kbar あたり約 25 Hv の硬さ上昇がみられる。このように、圧力の増加による  $M_s$  点の低下とマルテンサイト組織および硬度の変化との間には密接な関連があることが、同一試料の実験からも明白にされた。

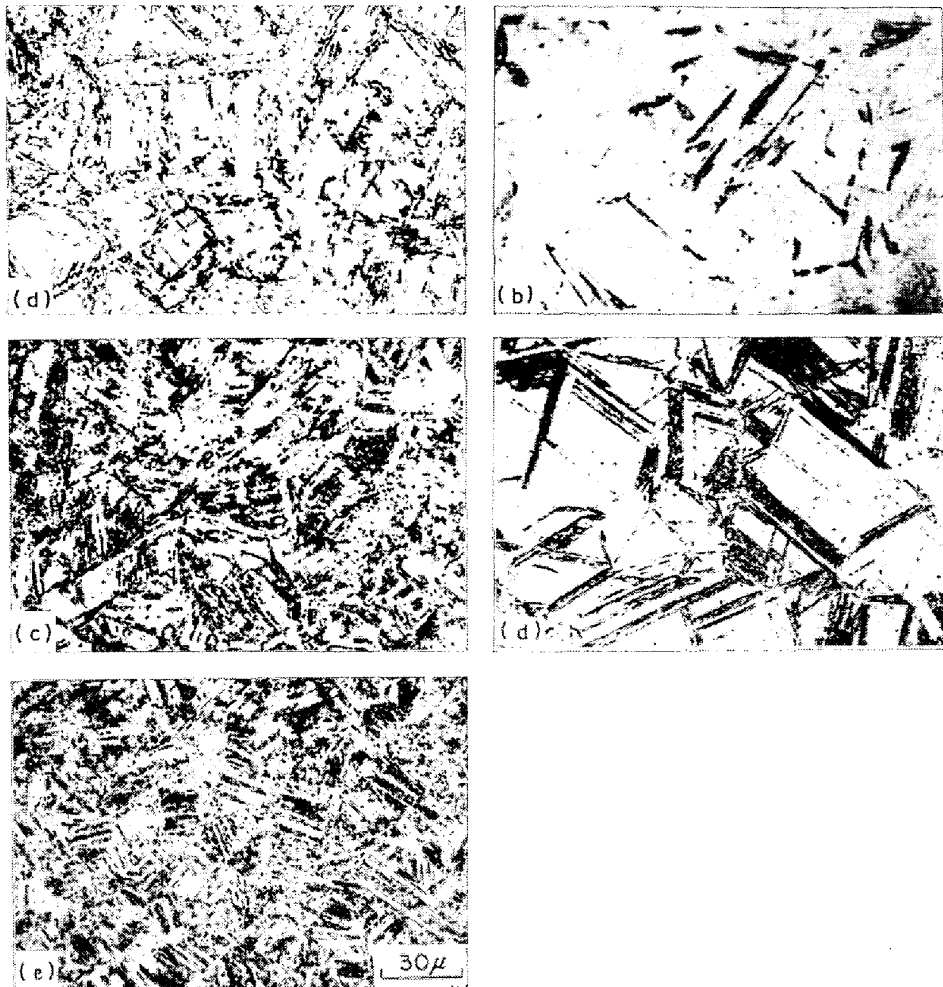


Photo. 5. Change of martensite structure in Fe-0.23%C-1.37%Mn alloy (M-3) quenched to temperatures within an expected range of martensitic transformation and tempered at 300°C under high pressure.

(a) quenched to 225°C at 29kbar, (b) 230°C, 33kbar, (c) 180°C, 36kbar, (d) 200°C, 38.5kbar, (e) 150°C, 41kbar.

#### 4. 考 察

##### 4.1 $M_s$ 点の圧力依存性について

本実験では、前述のようにKENNEFORDの結果などを目やすとして、マルテンサイト変態における体積変化量が変わるように添加元素をえらんで加えてみた。しかし、本実験では、加圧した際の  $M_s$  点の変化をみると、添加元素の種類と量の相違にもかかわらず、各試料ともほぼ 40°C/10kbar の低下を示した。これについては次のようなことが考えられる。すなわち変態の際の体積変化を考える場合、その合金元素による効果と同時に、圧力によって  $M_s$  点が低下するので、その変化の温度依存性も考慮する必要がある。しかし、これについてのデータは発表されていないので、純鉄の温度低下による  $\gamma$  および

$\alpha$  相の体積変化と同様な変化を示すと仮定すれば、 $M_s$  点が低下するに従って、温度によるその影響が大きくなってくるため、たとえ予想のように添加元素によって体積変化量が変わるとしても、温度が低下するにしたがつて添加元素の効果はそれほど大きな割合を占めないようになると考えられる。そのために、添加元素による  $M_s$  点の圧力依存性が顕著にみられなかつたと思われる。

##### 4.2 マルテンサイト変態過程について

純鉄の安定相は温度と圧力によって定まり、Fig. 5 に示した  $\gamma$ 、 $\alpha$  および  $\epsilon$  相の相境界は、熱力学的な解析にもとづいて  $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ 、 $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$  および  $\epsilon \rightleftharpoons \alpha$  で示した線として報告され<sup>30)31)</sup>、実験値とかなりよい一致を示している。この境界線は、マルテンサイト変態反応を考える場合、2つの相が等しい自由エネルギーを持つ条件を示してい

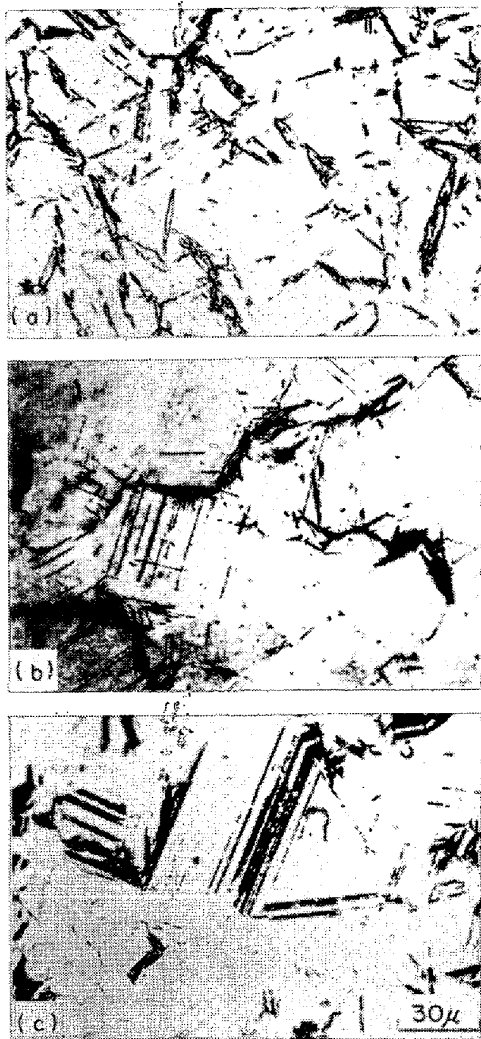


Photo. 6. Effect of pressure on microstructure of martensite in Fe-0.37%C-1.60%Cr alloy (C-3) quenched to various temperatures and then tempered under high pressure. (a) quenched to 210°C at 29kbar, (b) 160°C, 38.5kbar. (c) 150°C, 41kbar

る。したがって、温度について示せば  $T_0^{23)*}$ 、圧力の観点からは  $P_0^{12)16)**}$ 線を意味している。そこで、これを利用すれば純鉄の各変態の  $M_s$  点を仮定することができ、したがって純鉄のマルテンサイト変態開始温度あるいは圧力を仮定することができる。すなわち、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 、 $\gamma \rightarrow \epsilon'$  および  $\epsilon \rightarrow \alpha'$  のマルテンサイト変態を起こすための駆動力を 300, 100 および 200 cal/mol と見積つて示し

\*  $\gamma \rightarrow \alpha$  変態において、反応の自由エネルギー変化が、ある圧力下で  $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}(x, T, P) = 0$  になる温度、すなわち  $\gamma$  および  $\alpha$  相の自由エネルギーが等しくなる温度で定義される。実験的には一定圧力下で測定した  $M_s$ ,  $A_s$  により、 $T_0 = (M_s + A_s)/2$  で示される<sup>24)</sup>。

\*\* 一定温度で、加圧および降圧中に変態が生じる場合についても上記の温度と同様な定義ができる。すなわち、2つの相の自由エネルギーが等しくなる圧力として定義される。たとえば、鉄の  $\alpha \rightleftharpoons \epsilon$  変態に対して  $P_0 = (P^{\alpha \rightarrow \epsilon} + P^{\epsilon \rightarrow \alpha})/2$  として GILES<sup>16)</sup>らは報告している。

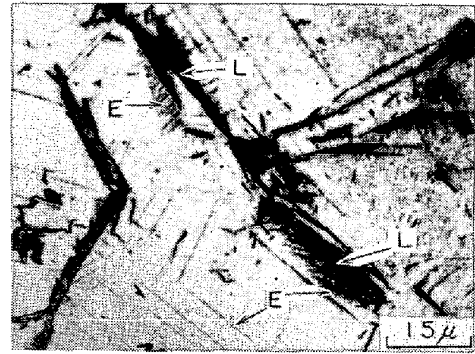


Photo. 7. Mixed structure of lenticular (L) and plate-like (E) martensite in Fe-0.35%C-1.51%Si alloy (S-3) quenched to 150°C and tempered for 2 min at 300°C at 41kbar.

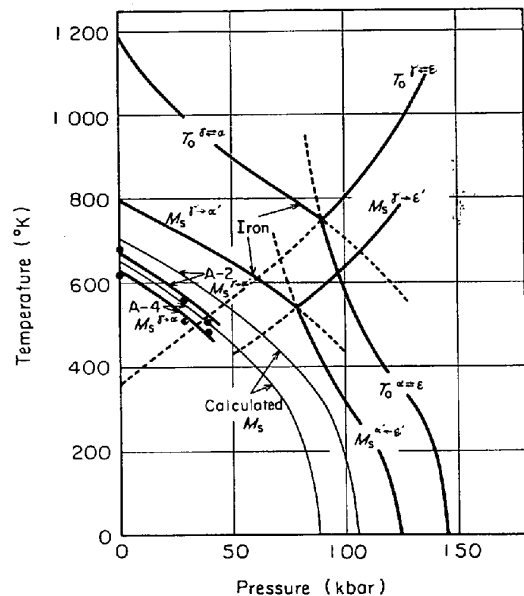


Fig. 5.  $P$ - $T$  phase diagram of iron and effect of pressure on  $M_s$  temperature of Fe-0.28%C (A-2) and Fe-0.42%C (A-4) alloys and iron.

たのが  $M_s^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ 、 $M_s^{\gamma \rightarrow \epsilon'}$  および  $M_s^{\epsilon \rightarrow \alpha'}$  の各線である。上記の各変態の駆動力はこれまでに報告されている<sup>4)~9)12)16)30)~32)</sup>駆動力から推定するとともに、これら駆動力の間にはつぎの関係が成立すると考えて  $M_s$  点を計算した。
$$\Delta G^{\epsilon \rightarrow \alpha'} + \Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon'} = \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'} \quad \dots \dots \dots (2)$$

(2)式が成り立つに際しては、マルテンサイト変態を起こす場合にも3重点が存在すること、その相の持っている自由エネルギーは変態経路によらないことを仮定している。なお、駆動力については、合金組成<sup>28)</sup>、変態温度および変態機構すなわち得られる組織などによつて異なることが考えられるが<sup>32)</sup>、それらについては詳細にわかっていないので、第一次近似として上記の値を使用した。Fig. 5には、純鉄の  $M_s$  線のほかに、Fe-0.28%C



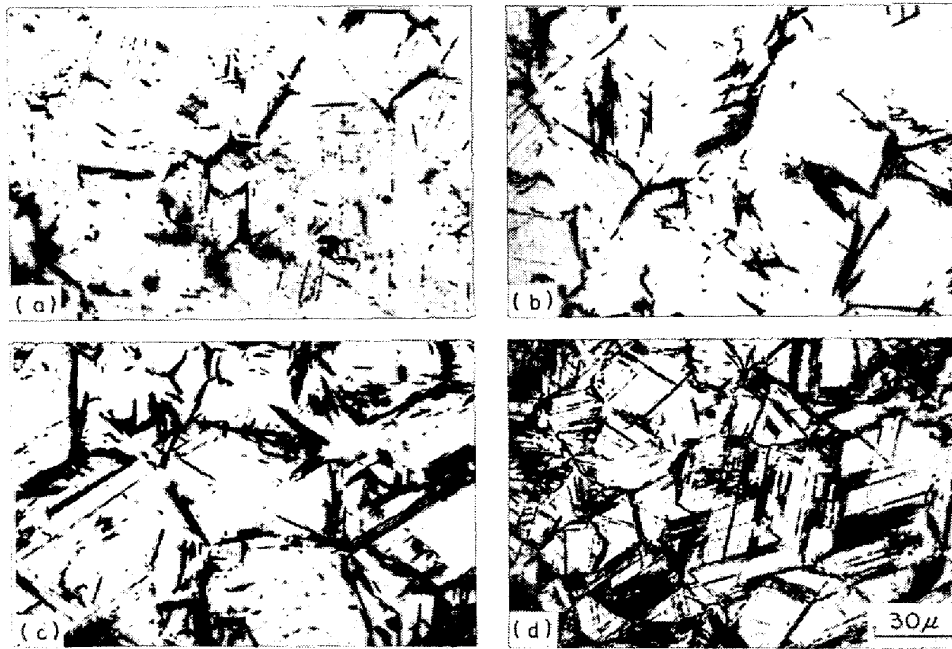


Photo. 8. Change of martensite structure in Fe-0.42%C (A-4) [(a) and (b)] and Fe-0.35%C-1.51%Si (S-3) [(c) and (d)] alloys at 38.5kbar, quenched to (a) 160°C, (b) 140°C, (c) 200°C and (d) 160°C.

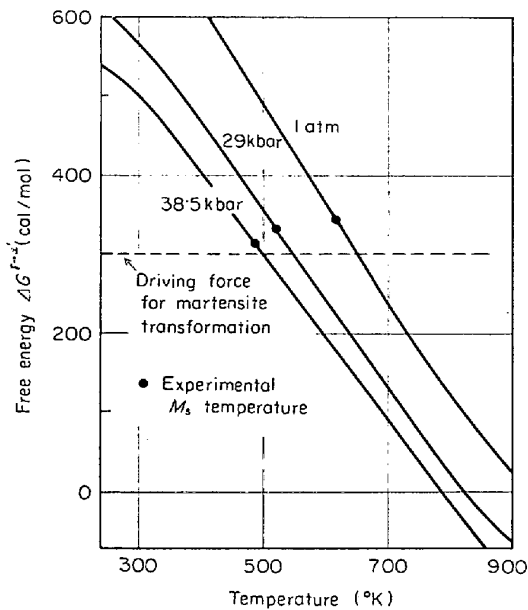


Fig. 6. Effect of pressure on free energy curve ( $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ ) of Fe-0.42%C alloy (A-4). Experimental  $M_s$  points were also plotted.

および Fe-0.42%C の 2 つの合金について、計算による  $\gamma \rightarrow \alpha'$  変態の  $M_s$  線と実験値とを合わせて示した。なお、この計算値は前にのべた PREDMORE<sup>9)</sup> の式を使用して、Fig. 6 に示すような自由エネルギー曲線からもとめたものである。 $\gamma \rightarrow \alpha'$  以外の 2 つの変態については熱力学データがないので純鉄の変態を延長して考えてみた。もちろん、鉄中に炭素が含まれると  $\gamma \rightarrow \epsilon'$  の  $M_s$  線は低温

側にずれると考えられる<sup>10)</sup>。しかし、GILES<sup>12)</sup> が示すように、 $\epsilon' \rightarrow \alpha'$  の駆動力が 265 cal/mol であるとすればその他の変態の駆動力にもよるが、図に示す  $\gamma \rightarrow \epsilon'$  より高温側にずれることが予想できるので、純鉄の  $\gamma \rightarrow \epsilon'$  の  $M_s$  線を延長して考えてみた。38.5kbar の圧力下で、 $\gamma$  相からの冷却では、純鉄の  $\gamma \rightarrow \epsilon'$  の  $M_s$  線の延長と 2 つの合金の  $\gamma \rightarrow \alpha'$  変態の  $M_s$  線が交差する点すなわち 3 つの変態反応の開始が共存する三重点が近くにあることが想像できる。したがって、Fig. 5 から、三重点近くの圧力下で  $\gamma$  相から急冷した場合に起こるマルテンサイト変態では  $\gamma \rightarrow \alpha'$ 、 $\gamma \rightarrow \epsilon'$  および  $\epsilon' \rightarrow \alpha'$  の 3 つの反応が起こることが示される。

#### 4.3 組織変化

変態過程と組織変化との関係を検討するために、Fig. 7 のような各変態の  $M_s$  と  $M_f$  の略図を使って定性的な説明を試みた。常圧下で  $\gamma \rightarrow \alpha'$  に変態する合金でも、それを加圧下で  $\gamma$  相から冷却すると、圧力により図中の 1, 2, 3 の諸挙動をとると考えられる。1 の圧力下では  $\gamma$  相は  $M_s^{\gamma \rightarrow \alpha'}$  点 (a) で  $\alpha'$  を析出しはじめ、温度の低下とともに変態量は増加し、 $M_f^{\gamma \rightarrow \alpha'}$  点 (b) で変態反応は完了する。加圧により、 $M_s$  点が低下することおよび加圧することが常圧下で冷却速度を速くしたのと同じような効果をもつ<sup>25)</sup> ことの 2 つの影響のために、電顕でマルテンサイト組織を観察すると lath から twin に変化するとと思われる。その場合、光学顕微鏡下では packet か

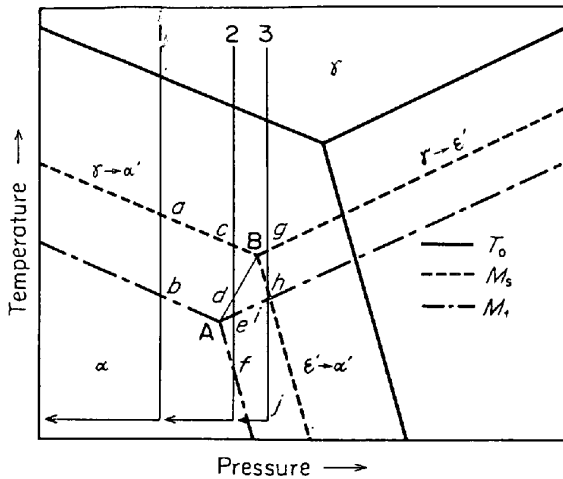


Fig. 7. A schematic illustration of  $P$ - $T$  diagram on martensitic transformation in iron alloy.

ら lenticular への組織変化として観察される。

圧力 2 では、 $\gamma$  相が  $M_s^{\gamma \rightarrow \alpha'}$  点 (c) まで冷却されると  $\alpha'$  相を析出することは圧力 1 の場合と同じであるが、さらに温度が低下して  $M_s$  と  $M_f$  の三重点をむすんだ  $AB$  線を横切る温度 (d) になると、未変態の  $\gamma$  相は  $\gamma \rightarrow \epsilon'$  の変態を開始する。その後、温度の低下とともに析出した  $\epsilon'$  相はさらに  $\epsilon' \rightarrow \alpha'$  の変態を起こす。そして、 $M_f^{\gamma \rightarrow \epsilon'}$  点 (e) に達すると未変態の  $\gamma$  相はなくなり、その後の温度低下で、未変態の  $\epsilon'$  相は  $\epsilon' \rightarrow \alpha'$  の変態を  $M_f^{\epsilon' \rightarrow \alpha'}$  点 (f) まで引続き進行すると考えられる。したがって、実験圧力 2 の場合が 41kbar の圧力に相当し、Photo. 7 に示すように、最初 packet あるいは lenticular の  $\gamma \rightarrow \alpha'$  の変態をおこし、その後  $\alpha'$  のまわりに板状組織として観察される  $\gamma \rightarrow \epsilon' \rightarrow \alpha'$  の変態が生ずると思われる。lenticular などのまわりに板状組織があらわれやすいのは、最初  $\gamma \rightarrow \alpha'$  の変態により生じた  $\alpha'$  の膨張により、その界面近傍の圧力が短時間局部的に高くなると考えられ<sup>33)</sup>、圧力が上昇すると、 $\gamma \rightarrow \epsilon'$  変態が起こらないような圧力および温度でも、Fig. 7 からわかるように、 $M_s^{\gamma \rightarrow \epsilon'}$  線を横切ることにより  $\gamma \rightarrow \epsilon'$  の変態をおこし、その後  $\alpha'$  に変態したためと思われる。しかし、Photo. 8 に示したように、焼入れる温度が低くなつた場合に、板状組織のみが増えることから、lenticular などのまわりの局所的な圧力は  $600 \text{ kg/mm}^2$ <sup>33)</sup> というような高い圧力ではなくて、前述の圧力 2 の経過から大きくはずれることはないと考えられる。すなわち、この板状組織の増加は、Fig. 7 の  $AB$  線以下の温度での  $\gamma \rightarrow \epsilon' \rightarrow \alpha'$  変態のみが進行するためと考えられる。

実験圧力が 3 であるような場合には、 $\gamma$  相を冷却すると  $M_s^{\gamma \rightarrow \epsilon'}$  点 (g) で  $\epsilon'$  相を析出しはじめ、 $M_s^{\epsilon' \rightarrow \alpha'}$

点 (h) において  $\gamma$  相より析出した  $\epsilon'$  相は  $\alpha'$  相に変態する。その後の冷却では  $M_f^{\gamma \rightarrow \epsilon'}$  点 (i) まで  $\gamma \rightarrow \epsilon'$  の変態と  $\epsilon' \rightarrow \alpha'$  の変態が進行する。そして、高圧下で常温まで冷却しても  $M_f^{\epsilon' \rightarrow \alpha'}$  に達しない場合は、高圧から常圧に低下する際に  $M_f^{\epsilon' \rightarrow \alpha'}$  点 (j) を横切るので、 $\epsilon'$  相は常圧までもちきたすことはできない。ここで 41kbar の圧力はほとんどの試料にとって Fig. 7 の圧力 3 に相当し、したがって組織としては板状組織のみとなる。常圧下でのこのような変態は、Fe-Mn 系合金<sup>18)</sup><sup>28)</sup> や Fe-Ni-Cr 系合金<sup>34)</sup> などの  $\gamma$  から  $\epsilon'$  を経て  $\alpha'$  に変態するような場合に当たる。すなわち、高合金で起こるような現象を高圧下で低合金にも起こさせることができる。たとえば、Fe-Mn 系合金の場合、Mn 量の増加とともに  $M_s^{\gamma \rightarrow \alpha'}$  は低下し、10~28% Mn 量で  $\gamma \rightarrow \epsilon'$  変態がみられる。また、10~15% Mn 量では  $\gamma \rightarrow \epsilon'$  変態の後  $\epsilon' \rightarrow \alpha'$  変態が起こる。これは Mn の添加と圧力の増加とでは、鉄の変態過程を変える方向が同じであることを意味している。相違点は、 $\gamma \rightarrow \epsilon'$  の変態に対して Mn の添加量の増加は変態開始温度を低下するのに対して、圧力の増加はそれを上昇することである。また、Fig. 5 および Fig. 7 に示した  $M_s$  点の圧力による変化と Fe-Mn 系合金の  $M_s$  点の変化を比較すると、前述の相違点のほか、Fe-Mn 系について示される  $M_s^{\gamma \rightarrow \alpha'}$  線を Mn 量が 10% 以上まで延長した場合、 $M_s^{\gamma \rightarrow \alpha'}$  のほうがその延長線よりも高温にあるが、Fig. 5 と 7 では  $M_s^{\gamma \rightarrow \alpha'}$  を高圧側まで延長すると  $M_s^{\epsilon' \rightarrow \alpha'}$  のほうが低温側に示されている点も異なっている。しかし、この相異は、 $\epsilon' \rightarrow \alpha'$  変態への駆動力は、(2) 式で示したように、各変態反応と関連しており、本計算ではその駆動力が圧力によつて変化せず  $200 \text{ cal/mol}$  としたために生じたと考えられる。もしも、 $M_s$  の三重点近くの圧力ではこのような駆動力ではなくて少ない駆動力であるならば、Fe-Mn 系合金のような  $M_s$  点の図になるかもしれない。

高圧下で急冷したマルテンサイト組織の板状組織は、 $\gamma \rightarrow \epsilon' \rightarrow \alpha'$  と変態することによつて生じたものと考えられると述べてきた。しかし、板状組織が生じるその他の原因として次の二つの場合が考えられる。

その一つは、高圧下で所定の温度へ急冷する際に  $\gamma \rightarrow \epsilon'$  の変態が起こり、板状の  $\epsilon$  相が得られ、それを  $300^\circ\text{C}$  の焼もどしのための加熱を行なつた場合である。すなわち急冷中に  $\gamma \rightarrow \epsilon'$  変態のみで  $\epsilon' \rightarrow \alpha'$  変態が起こっていないとする考え方である。この場合には続いて行なう  $300^\circ\text{C}$  の焼もどし処理により  $\epsilon' \rightarrow \alpha'$  の逆変態が起こつて、その処理温度においては  $\gamma$  相の単一相となると考え

られる。この  $\gamma$  相は、急冷した温度において未変態の  $\gamma$  相とその後の処理（冷却、圧力徐去）においては同じような挙動をされると考えられる。それゆえ、この場合には焼もどし処理を行なった試料にみられる板状組織たとえば Photo. 8 は得られないであろう。もちろん、この場合でも、焼もどし処理のための  $300^\circ\text{C}$  の加熱によつて  $\epsilon' \rightarrow \gamma$  の逆変態が生じない場合も考えられる。しかし、Fe-Mn 系合金の  $M_s^{\gamma \rightarrow \epsilon'}$  と  $A_s^{\epsilon' \rightarrow \gamma}$  との温度差は  $100^\circ\text{C}$  以下<sup>13)</sup> と少なく、急冷した温度と焼もどしの  $300^\circ\text{C}$  との温度差はそれ以上あることから、逆変態が生じる可能性は大きいと考えられる。

もう一つの板状組織が得られる場合は次のように考えられる。すなわち、lenticular 組織の周囲から板状組織が出はじめて増加していくと見られるから、 $\gamma \rightarrow \alpha'$  の変態による体積膨張のために生ずる歪を緩和するために  $\gamma$  相が変形双晶を起こすことによつて、板状組織が観察されるという考え方であろう。この変形双晶ではないかという考えについては、双晶は体積変化を起こさないので圧力によつて双晶が起こりやすくなるとは考えられないこと、および圧力によつて  $M_s$  点が増加するなどの点から否定されよう。またたとえ歪緩和のために双晶が起こりやすい温度域であつたとしても、前に述べたように、 $38.5\text{kbar}$  から  $41\text{kbar}$  というわずかの圧力増加、あるいは同じ圧力下で変態温度を低下させたときに板状組織が多くなることから、 $\gamma \rightarrow \alpha'$  変態の際の変態歪を緩和するために起こる  $\gamma$  の変形双晶とは考えられない。

以上板状組織が生じる二つの可能性について述べてきたがいずれも可能性が少ないと思われることより、板状組織は高圧下で  $\gamma \rightarrow \epsilon' \rightarrow \alpha'$  の変態によつて生じたと考えられる。

なお、本実験で使用したいずれの試料においても、高圧下で得られる板状組織（焼もどしの処理はしていない）のマルテンサイト中には  $\gamma$  および  $\epsilon'$  相の存在は X 線による測定からは認められなかつたことから、圧力除去中に  $M_f^{\gamma \rightarrow \epsilon'}$  および  $M_f^{\epsilon' \rightarrow \alpha'}$  を通過して  $\alpha'$  単相となつたと考えられる。

得られた結果および圧力による変態過程の変化の考察などからマルテンサイト組織の変化について述べてきた。その変化を  $P$ - $T$  相図上に模式的にまとめて Fig. 8 に示した。ある低炭素合金鋼に圧力をかけていくと、常圧下では packet 組織であつても、 $M_s$  あるいは  $M_f$  点の低下により、その合金にとつて lenticular 組織があらわれるような温度でマルテンサイト変態反応が生じるようになると、lenticular 組織が混在し、さらに圧力をあげると lenticular 組織のみとなるような場合も考えられ

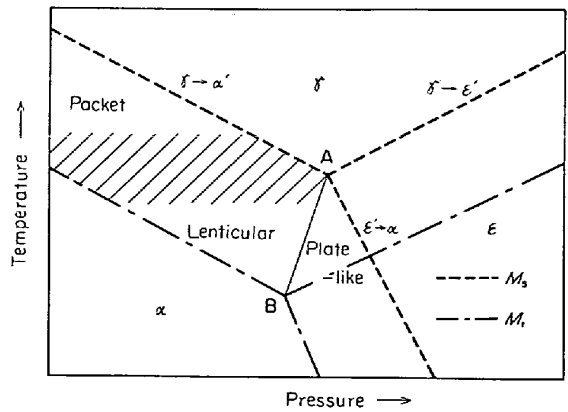


Fig. 8. A schematic illustration of the region with various types of martensite on  $P$ - $T$  diagram for a low carbon alloy.

る。もし、lenticular 組織があらわれるような温度で  $\gamma \rightarrow \epsilon'$  変態をも可能にするような圧力であれば、packet から lenticular 組織を経ないで、Photo. 7 および 8 のように lenticular 組織のまわりに板状組織がみられるようになる。なお、図中の packet と lenticular 組織の出現境界の温度は、合金組成に依存すると考えられる<sup>25)27)35)</sup>。また、 $M_s$  と  $M_f$  のマルテンサイト変態を起こす温度範囲も、その組成などによつて決まってくると思われる。本実験では、主として、 $M_s$  点近くの温度で得られるマルテンサイト組織の変化について述べたが、組織とその合金の機械的性質との関係を考えるに際しては、 $M_s$  から  $M_f$  までの温度範囲でどのようなマルテンサイト変態が行なわれているかをさらに詳細に検討する必要があるであろう。

## 5. 結 論

(1)  $M_s$  点は、本実験で使用した試料および圧力条件においては、 $10\text{kbar}$  あたり約  $40^\circ\text{C}$  の低下が認められた。その低下は合金元素によつては大きく影響されない。

(2) 各圧力下で得られた  $M_s$  点の計算値と実験値との間には  $30\sim 60^\circ\text{C}$  程度の差が認められたが、PRED-MORE らの式を使用することにより三元系低合金鋼の場合でも高圧下の  $M_s$  点を予想できる。したがつて、 $M_s$  点は、本実験で使用した試料の組成範囲では、常圧下の組成による変化に圧力の影響を加味して推定すれば良い。

(3)  $M_s$  点の低下すなわち圧力の増加にしたがつて硬度上昇が認められ、その傾向はマルテンサイト組織変化と関連がある。

(4) マルテンサイト組織の圧力による変化は各試料

の圧力-温度相図から定性的に説明できる。その変化は 0.3% C 以下の合金では packet から板状組織, 0.3% C 以上の合金 (常圧下で packet と lenticular との混合組織) では, 圧力の増加にしたがって lenticular と板状の混合組織を経て板状組織を示す。板状組織は  $\gamma \rightarrow \epsilon' \rightarrow \alpha'$  の変態過程によつて生じるものと考えられる。また, 合金元素の影響としては, Mn, Cr, Si の順で板状組織が低圧側であられ, とくに Mn を 1.37% 含む合金においては 36kbar 以上の圧力下ですべて板状組織を示す。

## 文 献

- 1) 藤田, 鈴木: 鉄と鋼, 57(1971)10, p. 1676
- 2) M. SUZUKI and M. FUJITA: Proceedings of ICSTIS, Part II (1971), p. 1165
- 3) A. S. KENNEDY: JISI, 189(1958)7, p. 135
- 4) L. KAUFMAN, A. LEYENAAR, and J. S. HARVY: "Progress in Very High Pressure Research", ed. by F. P. BUNDY, et al., (1961), p. 90 [Wiley]
- 5) S. V. RADCLIFFE and M. SCHATZ: Acta Met. 10(1962)3, p. 210
- 6) E. SCHEIL and W. NORMAN: Arch. Eisenhüttenw., 30(1959)12, p. 751
- 7) J. S. PASCOVER and S. V. RADCLIFFE: Acta Met., 17(1969)3, p. 321
- 8) T. P. YERSHOVA and E. G. PONYATOVSKIY: Russian Metallurgy, 4(1967), p. 81
- 9) R. E. PREDMORE and E. P. KLER: Trans. ASM (1969), p. 768
- 10) W. F. CLAUSSEN: "High Pressure Measurement", ed by A. A. GIARDINI and E. C. LLOYD, (1963), p. 125 [Butterworth]
- 11) たとえば, W. A. BASSETT and T. TAKAHASHI: ASME Paper, 64-WA/PT-24, (1964), New York ASME
- 12) P. M. GILES, M. H. LONGENBACH, and A. R. MADER: J. Appl. Phys., 42(1971), 11, p. 4290
- 13) たとえば, 石田, 西沢: 日本金属学会誌, 36, (1972)12, p. 1238
- 14) たとえば, 今井, 花田: 日本金属学会誌, 37 (1973)4, p. 422
- 15) T. R. LOREE, R. H. WARNES, E. G. ZUKAS, and M. FOWLER: Science, 153(1966), p. 1277
- 16) P. M. GILES and A. R. MARDER: Met. Trans., 2(1971)5, p. 1371
- 17) T. R. LOREE, C. M. FOWLER, E. G. ZUKAS, and F. S. MINSHALL: J. Appl. Phys., 37(1966) 12, p. 1918
- 18) H. SCHUMAN: Arch. Eisenhüttenw., 38(1967)8, p. 647
- 19) R. C. RUHL and M. COHEN: Acta Met., 15 (1967)2, p. 159
- 20) 学振製鋼19委員会: 鉄鋼と合金元素(上), (1971), p. 310
- 21) 鈴木, 藤田: 鉄と鋼, 53(1967)7, p. 912
- 22) 中島, 荒木: 鉄と鋼, 51(1965)11, p. 2130
- 23) W. STEVEN and A. G. HAYNES: JISI, 183 (1956)8, p. 349
- 24) L. KAUFMAN and M. COHEN: Trans. AIME 206(1956)10, p. 1393
- 25) R. F. VYHNAL and S. V. RADCLIFFE: Acta Met., 15(1967)9, p. 1475
- 26) L. KAUFMAN, S. V. RADCLIFFE, and M. COHEN: "On Decomposition of Austenite by Diffusional Process" in AIME Symp., (1960), p. 313
- 27) A. R. MARDER and G. KRAUSS: Trans. ASM, 60(1967), p. 651
- 28) A. HOLDEN, J. D. BOLTON, and E. R. PETTY: JISI, 209(1971)9, p. 721
- 29) P. M. KELLY and J. NUTTING: JISI, 197 (1961)3, p. 199
- 30) L. D. BLACKBURN, L. KAUFMAN, and M. COHEN: Acta Met., 13(1965)5, p. 533
- 31) G. L. STEPANOFF and L. KAUFMAN: Acta Met., 16(1968)1, p. 13
- 32) J. S. PASCOVER and S. V. RADCLIFFE: Met. Trans., 2(1971)9, p. 2387
- 33) L. HYSPECKÁ and K. MAZANEC: Arch. Eisenhüttenw., 41(1970)4, p. 339
- 34) たとえば, 今井, 泉山, 佐々木: 日本金属学会誌 27(1963)10, p. 513
- 35) C. L. MAGEE and R. G. DAVIES: Acta Met., 19(1971)4, p. 345

## [付録] PREDMORE の式

PREDMORE は鉄の  $\alpha \rightarrow \gamma$  変態の自由エネルギー変化に対する添加元素の効果を集録し, つぎのような式を提案している。式中の記号は最後にまとめて示した。なお, 下記の式は, PREDMORE の式から, 本実験に関係のない項目は除外してある。

$$\begin{aligned} \Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma} = & 1 - (X_{Cr} + X_C + X_{Si} + X_{Mn}) \\ & (1202 - 2.63 \times 10^{-3} T^2 + 1.54 \times 10^{-6} T^3) \\ & + X_{Cr}(460 + 1.0T) + X_{Cr}(1 - X_{Cr})(-2800 + 0.75T) \\ & + 450X_{Si} \\ & - 2700X_{Mn} \\ & + RT \left[ X_C \ln \left( \frac{3 - X_C(3+z)}{1 - 6X_C} \right) + \left( \frac{1 - X_C}{5} \right) \ln \left( \frac{1 - 6X_C}{1 - X_C} \right) \right. \\ & \left. - \frac{3(1 - X_C)}{z} \ln \left( \frac{3 - X_C(3+z)}{3(1 - X_C)} \right) \right] \\ & - 24 \cdot P [\Delta V_{293K}^{\alpha \rightarrow \gamma} - 2 \times 10^{-4}(T - 293)] \dots \dots \dots (1) \end{aligned}$$

上記式の最後の項は, 圧力による自由エネルギーの変化を示しており, 本実験の場合には  $\alpha'$  と  $\gamma$  の格子定数を用いて<sup>5)</sup>  $\Delta V_{293K}^{\alpha' \rightarrow \gamma}$  をもとめた。

## 記 号

- $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}$  Free energy change for  $\alpha \rightarrow \gamma$   
 $T$  Temperature ( $^{\circ}$ K)  
 $P$  Pressure (kbar)  
 $X_{Cr}$  Atomic fraction of solute (Cr)

---

$X_C$	Atomic fraction of solute (C)	$s$	Number of neighboring sites excluded by the occupancy of a given interstitial site
$X_{Si}$	Atomic fraction of solute (Si)		
$X_{Mn}$	Atomic fraction of solute (Mn)	$\Delta V_{293K}^{\alpha \rightarrow \gamma}$	Change in molar volume for $\alpha \rightarrow \gamma$
$R$	Gas constant		
$z$	Exclusion parameter ( $z=s-1$ )		

---