

## 論 文

UDC 669.112.227.34 : 548.2

鉄合金における 3 種類の  $\gamma$ - $\alpha'$  マルテンサイト変態の  
相互関係に関する速度論的考察\*

荒木 透\*\*・柴田 浩司\*\*\*・和田 仁\*\*\*

Kinetic Study of the Interrelation among Three Types of  
 $\gamma \rightarrow \alpha'$  Martensite Transformation in Iron Alloys

Toru ARAKI, Kohji SHIBATA, and Hitoshi WADA

## Synopsis:

The  $\gamma$ - $\alpha$  martensitic transformation in iron alloys can be classified into three types: type IA (packet), type IB (lenticular), and type II (isothermal) transformations.

The interrelation among these three types of transformation were investigated using the equation of thermal nucleation rate, and the following conclusions were drawn from the obtained results.

- (1) Using the idea of temperature dependence of the activation energy  $\Delta W$ , it could be shown that the athermal transformation is an extreme case of isothermal transformation.
- (2) Assuming the temperature dependence of  $\Delta W$  is high enough in the calculation, the type I transformation can be obtained, whereas type II appears when the temperature dependence of  $\Delta W$  becomes progressively smaller in the lower temperature range. The larger the value of autocatalytic factor  $c$ , the more burst-like transformation occurs. Physical metallurgical meaning of  $c$  can be discussed from the results of this study and also previous works by other researchers.
- (3) It is also shown that the magnitudes of  $\Delta W$  and  $\bar{v}$  (mean size of martensite lath) markedly shift the transformation temperature range, while they do not appreciably influence the transformation rate.
- (4) Taking into account the temperature dependence of the critical resolved shear stress and that of the shear modulus of alloys, behaviours of those three types of transformation can be explained qualitatively in terms of the temperature dependence of the activation energy.

(Received May 31, 1973)

## 1. 結 言

鉄鋼におけるマルテンサイト変態は鋼の強化法として古くより広く利用されてきた。今日においても、一般鋼材はもちろん、オースフォーム鋼、マルエージ鋼、TRIP鋼などの超強力鋼の主要な強化法の一つとして用いられているように、その利用価値は少しも失なわれていない。

一方、マルテンサイト変態にかんする研究の分野では今日まで膨大な数の研究がなされ、より強力でより靱性に富む鉄鋼材料の開発に多くの貢献をなしてきた。しかし、たとえば核生成や成長のメカニズムなど、変態に関する本質的な問題が、現在なお未解決のまま残されている<sup>1)</sup>。しかも、これらの問題を解決することは、高強度・高靱性材料の一層の発展にとって一つの重要な鍵となつていと考えられ、今後の研究成果が期待されてい

る。

本報告は、上に述べた未解決問題を解く一つのアプローチとして、変態の kinetics の定量的解析がある程度可能な等温マルテンサイト変態と、他の変態様式との相互関係を明らかにすることを目的としてなされた一連の研究のうち、速度論的扱いに焦点をあてて結果をまとめたものである。

## 2. 方 法

2.1 鉄鋼における  $\gamma \rightarrow \alpha'$  マルテンサイト変態の 3 つの type

こうした観点から行なわれた研究は、従来ほとんどな

\* 昭和48年4月本会講演大会にて発表  
昭和48年5月31日受付

\*\* 東京大学 工博

\*\*\* 東京大学

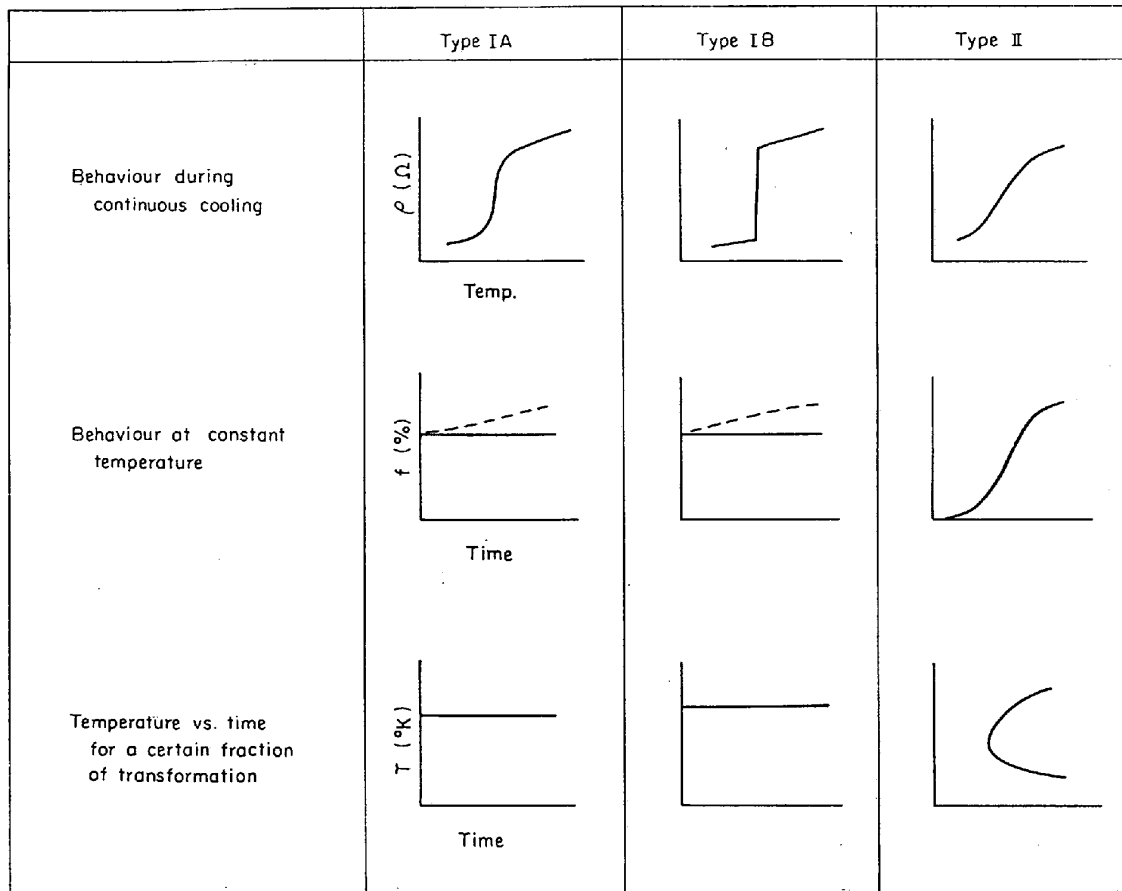


Fig. 1. Three types of  $\gamma \rightarrow \alpha'$  martensitic transformation of iron alloys.  
 type I A : so called packet, massive or dislocation type martensitic transformation  
 type I B : so called lenticular, acicular or twin type martensitic transformation  
 type II : isothermal martensitic transformation

されていないので、はじめに便利のため、鉄鋼におけるおもなマルテンサイト変態を3つの type に分類し、それらの変態挙動の特徴を Fig. 1 に示す。なお、本研究では複雑さを省くために  $f.c.c \rightarrow b.c.c$  マルテンサイト変態だけに焦点をあて、しかも C, N など侵入型原子をほとんど含まない場合について考えることにする。

type I は、いわゆる athermal マルテンサイトと言われるもので、そのうち type I A は、packet マルテンサイト、lath マルテンサイト、massive マルテンサイトあるいは dislocation 型マルテンサイトなどと呼ばれているものである。type I B は、lenticular マルテンサイト、acicular マルテンサイト、twin 型マルテンサイト、あるいは burst マルテンサイトなどと呼ばれているものである。(これらの名称については、たとえば KRAUSS らの論文<sup>2)</sup>にさらにくわしい表がのつている。) type I B のものでも、連続冷却により、なだらかな変態の進行が観察されることがある。しかし、これは、粒径が小さかつたり、欠陥密度が高かつたりして見かけ上そうなるのであ

り、十分なオーステナイト化処理を行なうと、type I B の特徴的な挙動を示すようになる。

type II が、いわゆる等温マルテンサイト変態である。等温的にマルテンサイト変態が進行するものの中には、本質は type I A あるいは type I B であるが、すでに生じているマルテンサイトからの応力によつて変態のさらなる進行が妨げられているオーステナイトが、その応力の何らかの原因による緩和のため、徐々に変態が進行すると考えられるもの (Fig. 1 の破線) や、いわゆる表面マルテンサイト変態<sup>3)4)</sup> などがあるので注意しなくてはならない。Table 1 は、鉄鋼における等温マルテンサイト変態にかんする研究報告のうち、おもなものをまとめたものである。A は、かなりの量の type I B マルテンサイトが出たあとで、等温的に変態が連行するものである。この種の等温変態は、上に述べたように変態による内部応力の緩和による効果がかかり混入しているものと考えられる。B は、冷却につれ、はじめにマルテンサイト変態が等温的にあらわれ、ついで type I A あるいは type I

Table 1. Classification of iron alloys which are possible to exhibit isothermal transformation.

A group: Type I martensitic transformation occurs before isothermal transformation during continuous cooling.

B group: Martensitic transformation occurs "isothermally" before type I martensitic transformation during continuous cooling. (Sometimes surface martensite is mistaken for isothermal martensite.)

C group: Martensitic transformation occurs only isothermally during continuous cooling down to  $-196^{\circ}\text{C}$ .

No	Composition (w/o)	$M_s$ temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Nose temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Morphology	References
A1	14.84Cr-0.73C	$-65 \pm 5$	-110	Acicular <sup>a)</sup>	5)
A2	30Ni		-143	b)	6)
A3	1.43C-2.55Cr	25	b)	b)	7)
A4	4.00Ni-17.0Cr-0.10C-0.005N	b)	-80	b)	8)
A5-1	2.23Mn-23.47Ni-0.016C-0.003N	b)	-10	b)	8)
A5-2	2.40Mn-23.04Ni-0.008C-0.003N	b)	-25	b)	8)
A5-3	2.71Mn-22.94Ni-0.010C-0.001N	b)	-50	b)	8)
A5-4	2.85Mn-23.34Ni-0.005C-0.002N	b)	-35	b)	8)
A6-1	29.3Ni-0.015C	0	b)	} $\{111\}_r$ habit <sup>a)</sup> lenticular or lamella	9)
A6-2	30.4Ni-0.02C	-20	b)		9)
A6-3	31.6Ni-0.02C	-40	b)		9)
A7	27Ni-0.27C	-25	b)		9)
B1	14Cr-9Ni-0.08C-0.034N	b)	-35	Lath <sup>e)</sup>	10)
B2	30.8Ni-0.007C	-30	b)	b)	12)
B3-1	24.9Ni-0.01C-0.26Al-1.58Ti-0.15Cb	57	b)	b)	13)
B3-2	28.8Ni (decarburized)	13	b)	b)	13)
B3-3	22.7Ni ( " )	165	b)	b)	13)
B4-1	7.25Ni-15.6Cr-0.11C-0.005N	b)	$\sim -50$	Lath <sup>e)</sup>	8)
B4-2	8.18Ni-16.93Cr-0.11C-0.005N	b)	$\sim -110$	Lath <sup>e)</sup>	8)
B5	25.7Ni-2.95Cr	-150	-130	b)	14) 15)
B6	28.8Ni	$\sim 0$	b)	Not acicular	16)
B7	29.2Ni-0.2Mn-0.006C	$\sim -20$	b)	Midrib is not observed	16)
B8	21.3Ni-5.2Mo	-185	b)	Midrib is observed <sup>d)</sup>	17)
C1	23Ni-3.4Mn	—	b)	b)	18)
C2	6Mn-0.6C	—	b)	b)	19)
C3	22.9Ni-3.7Mn-0.05C-0.015N	—	-130	b)	20)
C4	22.4Ni-3.48Mn	—	b)	b)	21)
C5	23~25Ni-2~3Mn	—	$\sim -100$	b)	22)
C6	25Ni-3Cr	—	b)	b)	11)
C7	23.2Ni-3.6Mn	—	-140	b)	23)
C8	5.24Mn-1.1C	—	b)	b)	23)

a) Observed by optical microscopy. b) Not observed. c) Speculated from works of J. F. BREEDIS<sup>11)</sup>.

d) Observed by electron microscopy.

B マルテンサイトが発生するものである。注意しなくてはならないのは、表面マルテンサイトが、この種の等温的に生じるマルテンサイトに混入する恐れがあることである。たとえば、Ye<sup>18)</sup>の観察したものの大部分が表面マルテンサイトであると言っている報告もある<sup>15)</sup>。Cは液体窒素温度まで急冷しても type I マルテンサイトが生じないものである。したがって本研究においては、type II マルテンサイトという場合、それは B のうち表面マルテンサイトとは明確に区別される等温的に生じるマルテンサイト、およびCにおけるマルテンサイトを指す。

Table 1を見ると等温マルテンサイトを組織学的観点から調べた研究がきわめて少ないことがわかるが、組織学的研究は、本報告において述べる速度論的研究と相補

の関係を有して、鉄鋼における各種マルテンサイト変態様式間の相互関係を考察するのに重要な情報を与えてくれる。われわれは、等温マルテンサイトの微細組織を観察し、いくつかの新しい知見を得た<sup>24)</sup>がそれらは別に報告することにして、本報告では、まず各種マルテンサイト変態間の相互関係を、核生成速度式を用いて考察した結果について述べ、つぎにその結果が妥当なものかどうか、今日まで多くの人々によつて得られた観察事実を照らして検討する。

## 2.2 実験研究の方法

等温マルテンサイト変態における成長速度は、析出現象などにくらべれば非常に速い<sup>21)</sup>ということから、変態量と時間との関係を反応速度論的に数式化することができる。こうした試みは、1953年、FISHER<sup>25)</sup>によつてはじ

められたが、それ以来、より正確に現象を数式化しようという努力がなされ、今日までにいくらかの改良が加えられている。その方法を概説すると次のようである。すなわち、等温マルテンサイト変態の反応速度式を

$$df/dt = n_t(1-f)v_t \nu \exp(-\Delta W/RT) \dots (1)$$

とあらわす。ここで  $f$  はマルテンサイトの体積比である。 $n_t$  は反応開始時から時間  $t$  たつた時点で、単位体積のオーステナイト中に存在する核生成サイト（核生成しうるサイトの意味。以後、単にサイトと記す。）の数で一般に、

$$n_t = n_i + cf - N_t \dots (2)$$

とあらわされる。 $n_i$  は反応開始前に存在していたサイトの数で、たとえば、RAGHAVAN<sup>26)</sup>、PATI and COHEN<sup>22)</sup>らは  $10^7$ コ/cm<sup>3</sup>、MAGEE<sup>27)</sup>は  $10^5$ コ/cm<sup>3</sup> という値を用いている。われわれは、Fe-25.7Ni-2.76Cr (0.001C, 0.0016N) において実際に等温変態曲線を求め、 $n_i$ ,  $c$ ,  $\Delta W$  の値をいろいろ変えて(1)式より求めた曲線と比較し、両者がもつともよく一致する  $n_i$ ,  $c$ ,  $\Delta W$  の値を求めた。その結果  $n_i$  として  $10^6$ コ/cm<sup>3</sup> より  $10^7$ コ/cm<sup>3</sup> の方が妥当であることが分つた<sup>28)</sup>。 $N_t$  は反応開始時から時間  $t$  の間に核生成したサイトの数である。 $c$  はいわゆる autocatalytic factor で、生成されたマルテンサイトによつてどれだけの核生成サイトがオーステナイト中につくり出されるかをあらわす係数である。一般には(2)式のように、生成されたマルテンサイト量に比例する数のサイトがつくり出されるとして扱われる。

$v_t$  は時間  $t$  に生成されるマルテンサイト plate (あるいは lath) の体積である。 $v_t$  をどのようにあらわすかは、研究者によつてそれぞれ異なっている。たとえば、FISHER<sup>25)</sup>は、遅れて生成された plate は、それ以前に生成された plate によつて成長を妨害されて体積が小さくなるという、いわゆる partitioning effect を考慮している。RAGHAVAN and ENTWISLE<sup>29)</sup>、RAGHAVAN and COHEN<sup>16)</sup>、JONES and ENTWISLE<sup>14)</sup> らの扱いも同様である。一方、PATI and COHEN<sup>22)</sup> は

$$f = \bar{v}_t N_t \dots (3)$$

の両辺を微分して得た

$$df/dt = (dN_t/dt) \times \{\bar{v}_t + N_t(d\bar{v}_t/dN_t)\} \dots (4)$$

に、いくつかの反応温度、反応時間において組織観察より統計的に求めたマルテンサイト plate の平均体積を代入して、 $f$  vs.  $t$  曲線を得ている。 $\bar{v}_t$  は時間  $t$  までに生成されたマルテンサイト plate の平均体積である。 $\bar{v}_t$  が反応の進行とともに変化せず一定値  $\bar{v}$  をとる場合、(3)(4)は

$$f = \bar{v} N_t \dots (5)$$

$$df/dt = (dN_t/dt) \times \bar{v} \dots (6)$$

となる。われわれの行なつた組織観察の結果<sup>24)28)</sup>では、 $f$  の小さい範囲では FISHER らの partitioning は認められず、また、RAGHAVAN and COHEN<sup>16)</sup> の結果も、 $f$  が 0.1 以下のところでは  $\bar{v}$  はほぼ一定と見てよいことを示している。

$\nu$  はいわゆる frequency factor で、一般には Debye の振動数  $10^{13}$  sec<sup>-1</sup>、あるいは、転位の移動が核生成と関係するという考えから  $10^{11}$  sec<sup>-1</sup> など<sup>27)</sup> という値が用いられている。

$\Delta W$  は活性化エネルギー（詳しくは考察参照）であるが、(1)式は反応前に存在していたサイトから核生成する場合も、生じたマルテンサイトによつて二次的に作られたサイトから核生成する場合も、 $\Delta W$  は等しいという仮定にもとづいている。しかし、実際にこれらがまったく同じであるとは考えにくく、また、1つ1つの核生成サイトに活性化エネルギーの分布が存在することも考えられる<sup>27)</sup>。ただ、このようなことを考慮して式を立てることはいまのところ困難で、本研究でも、反応速度式として

$$df/dt = (n_i + cf - N_t)(1-f)\bar{v}\nu \exp(-\Delta W/RT) \dots (7)$$

を用いざるをえなかつた。

(7)式に  $n_i$ ,  $c$ ,  $\bar{v}$ ,  $\Delta W$  の値を代入してやれば、ある温度での  $f$  vs.  $t$  曲線が得られる。従来この種の研究では、 $\Delta W$  および  $c$  の大小だけが考察の対象とされてきた。しかし、4章で詳しく述べるように、それだけでは鉄鋼における各種マルテンサイト間の相互関係を統一的に把握することが困難で、われわれは、今までの研究では考慮されてこなかつた  $\Delta W$  の温度依存性というファクターを導入し、 $c$  および  $\bar{v}$  の大小とともに、それらが変態曲線にどのような影響をおよぼすかを検討した。実際の計算は(7)式を(5)式に代入し積分して得られる

$$t = \frac{1}{\bar{v}\nu \exp(-\Delta W/RT)} \times \frac{1}{|c-1/\bar{v}+n_i|} \times \log \frac{\{(c-1/\bar{v})f+n_i\}^2}{-(c-1/\bar{v})f^2+(c-1/\bar{v}-n_i)f+n_i} \times n_i$$

にて、電子計算機(東京大学計算センター)を用いて行なつた。

### 3. 結 果

#### 3.1 $\Delta W$ の温度依存性の効果

Fig. 2 に示すような  $\Delta W$  vs.  $T$  のそれぞれの場合について(8)式より、温度対 0.2% 反応時間曲線が計算に

より求まる。(Fig. 2 には参考のため, PATI and COHEN<sup>22)</sup>による等温マルテンサイト変態の研究により得られた結果も示してある。他の研究者の結果も彼らの結果と大差ない。)

PATI and COHEN の研究によると  $c$  も温度依存性をもつ。本研究では彼らの結果を参考にして得た近似式

$$c = \exp(39.1 - 0.0541T) \dots\dots\dots (9)$$

(193°K で  $3 \times 10^{12}$ , 158°K で  $20 \times 10^{12}$ ) を  $c$  の大きい場合に用い,  $c$  の小さい場合にはそれより各温度で約  $10^3$  小さい

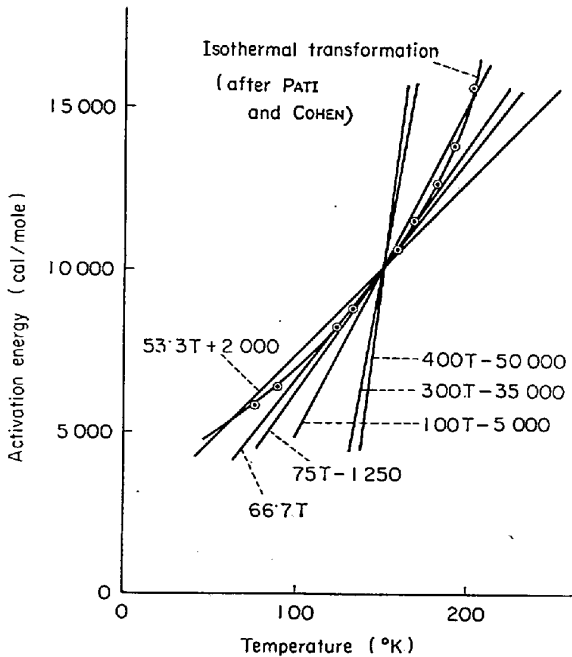


Fig. 2. Temperature dependence curves of activation energy which are used in calculation. A plotting curve is a result by PATI and COHEN<sup>22)</sup> in the case of isothermal transformation of Fe-24Ni-3Mn alloy.

$$c = \exp(32.5 - 0.0541T)$$

を用いた。

得られた結果を Fig. 3, Fig. 4 に示す。なお, 本研究では他の研究との比較に便利のため,  $\nu$  の値として  $10^{13} \text{ sec}^{-1}$  を用いた。Fig. 3, Fig. 4 は

①  $c$  が大きくても小さくても,  $\Delta W$  の温度依存性が大きければ, いわゆる  $M_s$  点がほぼ水平となる type I の変態様式に近づく。

②  $\Delta W$  の温度依存性を小さくしていくと, いわゆる  $c$  曲線的となるが, この曲線は高温側で傾きが急である。実際の等温マルテンサイト変態 (type II) で観察されるような  $c$  曲線は, 高温部での温度依存性を大きくしてやると得られる。(実際の等温マルテンサイトの  $\Delta W$  の温度依存性は Fig. 2 に示すように, その通りになっていることを示している。)

なお,  $\Delta W$  の温度依存性が全温度領域で大きい場合,

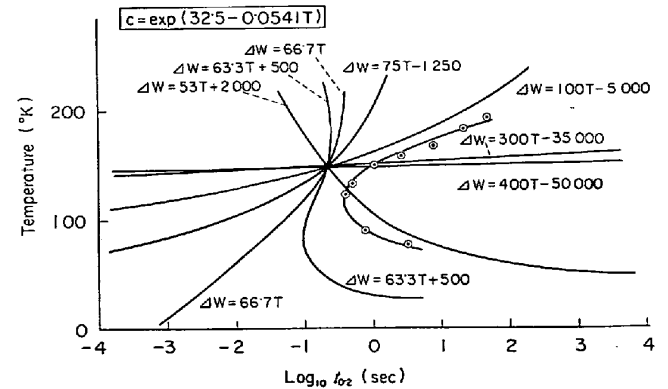


Fig. 4. Effect of the temperature dependence of the activation energy on temperature vs.  $\log_{10} t_{0.2}$  curves in the case of a low value of  $c$ . A plotting curve is a calculation curve using a result by PATI and COHEN (Fig. 2). ( $\nu = 4.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3$ )

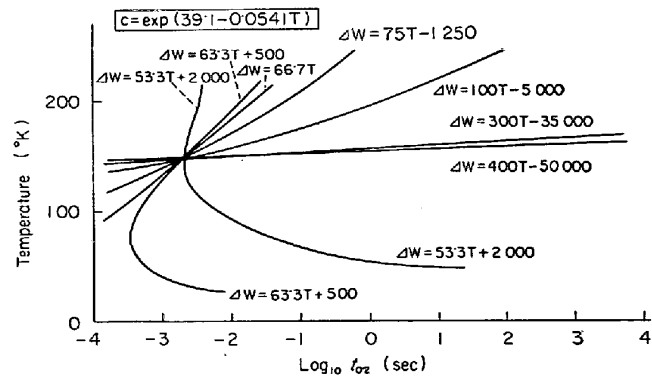


Fig. 3. Effect of the temperature dependence of the activation energy on temperature vs.  $\log_{10} t_{0.2}$  curve in the case of a high value of  $c$ . ( $\nu = 4.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3$ )

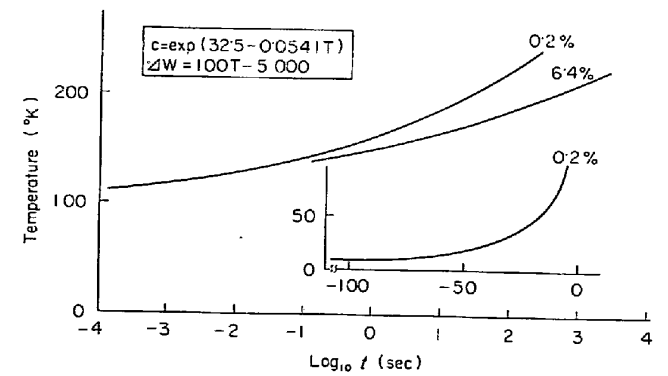


Fig. 5. Temperature vs.  $\log_{10} t$  curves showing a so-called C-curve is not gained in the case of a large temperature dependence of the activation energy.

$c$  曲線的とはならないことを Fig. 5 に示す.

### 3.2 $\Delta W$ と $c$ の大きさの効果

Fig. 6 は,  $\Delta W$  の大きさを変えた場合, 温度対 0.2% 反応時間曲線がどのように変化するかを示したものである.  $\Delta W$  が大きくなると曲線は全体に低温側に移行することがわかる.

Fig. 7 は,  $c$  の大きさが温度対反応時間曲線にどのような影響を及ぼすかを詳しく示したものである. Fig. 7 の(a)(b)を比較すると

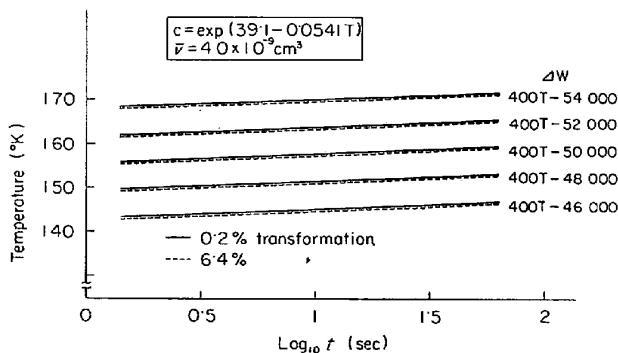


Fig. 6. Effect of the absolute value of  $\Delta W$  on temperature vs.  $\log_{10} t$  curves. ( $\bar{v} = 4.0 \times 10^{-9} \text{cm}^3$ ) The lower the value of  $\Delta W$ , the upper the curves.

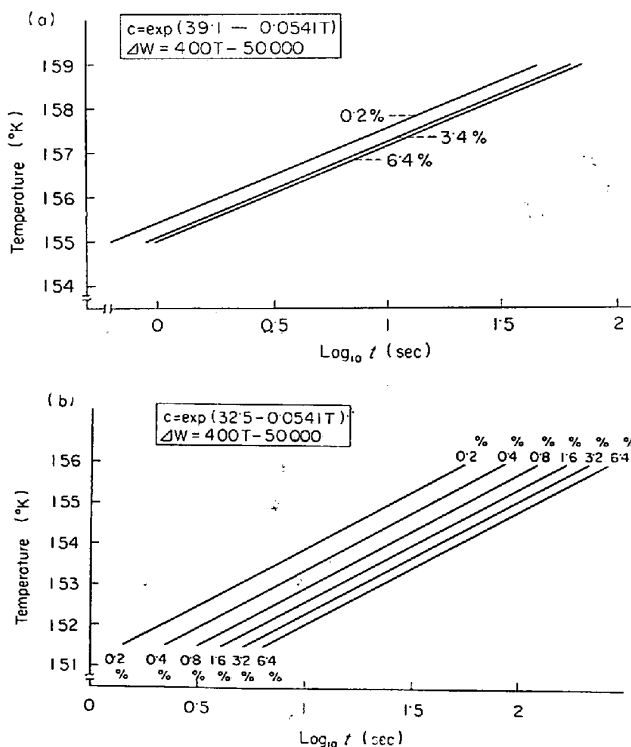


Fig. 7. Effect of the value of  $c$  on temperature vs.  $\log_{10} t$  curves. ( $\bar{v} = 4.0 \times 10^{-9} \text{cm}^3$ ) The higher is the value of  $c$ , the faster the transformation occurs and the closer to horizontal the curves behave.

①  $c$  が大きいと曲線はより水平に近づく

②  $c$  がよほど大きくならないかぎり, 狭い温度範囲ではあるが等温マルテンサイト変態が incubation time を伴って観察される.

Fig. 8 は, 等温変態曲線におよぼす  $c$  の効果を 2 レベルの大きさの  $\Delta W$  について示したものである.  $c$  が大きいと  $\Delta W$  の大きさによらず変態速度が急になることがわかる.

### 3.3 $\bar{v}$ の大きさの効果

Fig. 9 は,  $\bar{v}$  の大きさを変化させたときの温度対 0.2% 反応時間曲線である. この図から,  $\bar{v}$  が大きくなると曲線は全体に高温側に移行するが, 0.2% から 6.4%までの反応速度はほとんど変化しないことがわかる.

### 3.4 まとめ

以上の結果を総括すると

① type I のいわゆる athermal マルテンサイトに見られる変態挙動は,  $\Delta W$  の温度依存性が大きい場合に実現し,  $c$  が大きいほどその burst-like な性質が強まる.

② 実際に観察される type II の等温マルテンサイト

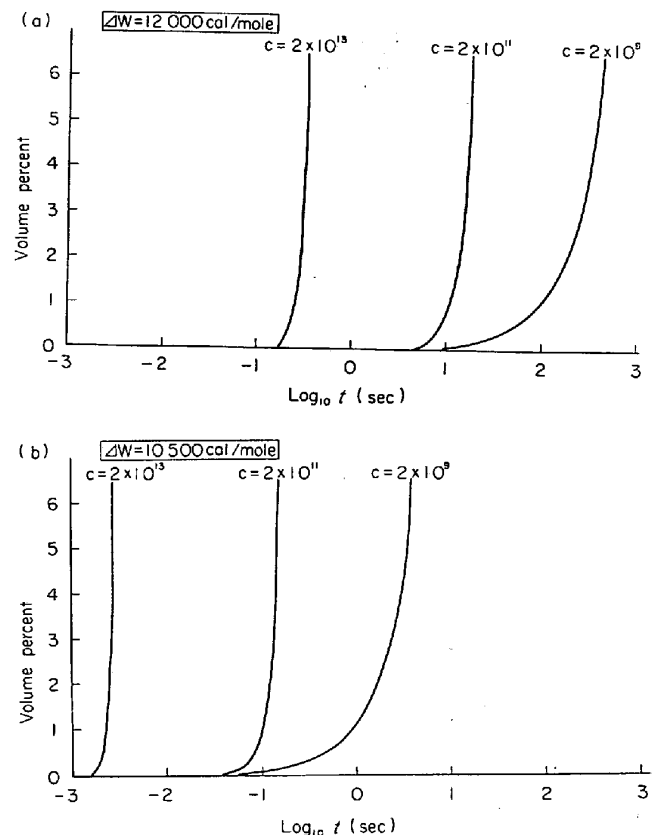


Fig. 8. Effect of the value of  $c$  on the isothermal transformation curves. ( $T = 160^\circ \text{K}$ ,  $\bar{v} = 4.0 \times 10^{-9} \text{cm}^3$ ) The higher is the value of  $c$ , the faster transformation occurs.

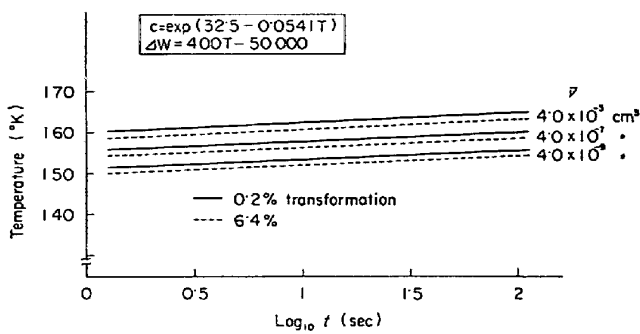


Fig. 9. Effect of the value of  $\bar{v}$  on temperature vs.  $\log_{10} t$  curves. The larger the mean size of martensite lath, the upper the curves.

変態の  $c$  曲線は、 $\Delta W$  の温度依存性曲線が下に凸の形をとつたとき実現される。また、等温に保つたときの変態速度は、 $c$  が小さいほどゆるやかになる。

③  $\Delta W$  および  $\bar{v}$  の大きさは、温度対反応時間曲線を上下させるが、反応速度にはあまり影響しない。

#### 4. 考 察

本章では、前章で得られた結論の妥当性を検討し、type I A, type I B および type II マルテンサイト変態間のさらに詳しい相互関係の考察を行なうが、その前に従来の研究と比較してわれわれのとつた立場を明らかにしておきたい。

type I, type II マルテンサイト変態間の速度論的相互関係にかんしては、KAUFMAN and COHEN<sup>30)</sup>の有名なモデルがある。このモデルの特徴は、第一に、オーステナイト中にフェライト構造あるいはマルテンサイト構造をもつた、いわゆるエンブリオの存在を考えていること、第二に、エンブリオ界面で新たに転位ループが形成されるときエネルギーが 0 以下となつたとき type I のマルテンサイト変態が、0 以上のとき type II のマルテンサイト変態が実現するとしていることである。

第 1 の特徴に関係して述べると、KAUFMAN and COHEN のモデル以外に、完全なフェライト構造あるいはマルテンサイト構造ではなく、それらに近い構造をもつた欠陥、あるいはマルテンサイト変態に有利なような内部応力、組成のゆらぎをもつた場所などを考える、いわゆるストレーンエンブリオモデル<sup>30)31)</sup> やある種の欠陥上で核生成すると、変態の際の界面エネルギー、歪エネルギーが緩和されるというモデル<sup>27)</sup>がある。われわれは、エンブリオの存在を直接証明するような実験結果が今日まで皆無であることから、あとの 2 者をより妥当なモデルであると考えている。PATI and COHEN<sup>22)</sup>は、KAUFMAN and

COHEN のエネルギー計算式と等温マルテンサイト変態をあらわす (1) 式に類似の反応速度式をむすびつけて、エンブリオのサイズが大きいとき type I の、小さいとき type II の変態曲線が得られることを示した。しかし前述のように、実在性のあいまいなエンブリオのサイズというものを考えること自体問題で、彼ら自身も、エンブリオの大きさは、物理的な大きさを示すものではなく、変態のポテンシャルを示すものであると考えざるを得ないという矛盾におちいつている。

第二の特徴に関しては、従来の研究のうち KAUFMAN and COHEN のモデルに従った考えがほとんどで、いわゆる athermal 変態といえは活性化エネルギーが 0 と見なされ、熱活性化過程は考察されなかつた。それに反し type I の変態を type II の変態の延長として扱つたものは少なく、前述の PATI and COHEN<sup>22)</sup>の研究や、 $c$  (antocatalysis factor) の大きさが、type I, type II でそれぞれ異なることを述べた MAGEE<sup>27)</sup>の研究がある程度である。われわれの研究は、この後者の立場に立ち、しかも  $\Delta W$  の温度依存性という新しいファクターを導入して活性化エネルギーが 0 でなくても type I のマルテンサイト変態が実現しうることを示した点に特徴がある。

一方、本研究の第 3 章では、説明ぬきで (1) 式が成り立つとして議論をすすめたが、実は type II のマルテンサイト変態の律速過程は、周囲のオーステナイト中に生じた転位あるいはマルテンサイト・オーステナイト界面に存在する転位 (FRANK<sup>32)</sup>のモデルのような単純ならせん転位であるのか、BILBY and CHRISTIAN<sup>33)</sup>らのいうようないわゆる変態転位であるのか詳しいことは不明であるが)の伝播のためのエネルギー、またはそうした転位を界面で 1 つずつ形成するためのエネルギー、をあらわす波長の短い小さなポテンシャルの山を熱活性により越えて行く成長過程であるという考えもある<sup>27)30)34)35)</sup>。そのように考えた場合は、(1) 式は成り立たなくなる。しかし、われわれは等温マルテンサイトのラスの平均体積が時間の経過に対して減少しても増加することはないという RAGHAVAN and COHEN<sup>16)</sup>の実験結果や、この種のマルテンサイト変態の成長速度が析出現象などくらべればずっと速いということから、それを越えればスムーズに転位の移動あるいは形成が行なわれてマルテンサイトが成長するような、臨界の状態における活性化過程が律速段階であるということ、すなわち (1) 式が、近似的に成り立つと考えて議論をすすめる。

マルテンサイト変態の活性化エネルギーは

$$\Delta W = \Delta G(\text{chemical}) + \Delta G(\text{elastic}) + \Delta G(\text{surface}) + G(\text{plastic}) + \Delta G(\text{hetero}) \text{ とあらわされる }^{34)35)}.$$

ここで、 $\Delta G(\text{chemical})$  はオーステナイト $\rightarrow$ フェライトの化学的自由エネルギー変化、 $\Delta G(\text{elastic})$  は変態にともなう弾性エネルギーで格子変形に由来する。 $\Delta G(\text{surface})$  は界面エネルギー、 $\Delta G(\text{plastic})$  は格子不変変形に必要なエネルギーである。 $\Delta G(\text{hetero})$  は、ストレーンエンブリオあるいは格子欠陥上での核発生の場合のエネルギー低下である<sup>27)</sup>。それぞれはマルテンサイト・ラス(あるいはプレート)の体積の関数であるとともに、温度の関数でもある。

鉄鋼におけるマルテンサイト変態は体積変化が大きく  $\Delta W$  の非化学的自由エネルギー項の中で  $\Delta G(\text{plastic})$  の果たす役割が大きいと一般に言われている<sup>34)</sup>。この考えはたとえば、 $\Delta G(\text{plastic})$  に相当するものがほとんど必要ない Co-Ni 合金における  $f.c.c. \rightarrow h.c.p.$  マルテンサイト変態においては、 $A_s - M_s \approx 20^\circ\text{C}$  と過冷却が非常に小さいこと<sup>36)</sup> や、type I における  $M_s$  点がオーステナイトの巨視的な強度に対応して変化する<sup>34)37)</sup> ということから妥当とも思われるが、 $f.c.c. \rightarrow h.c.p.$  でも Fe-Mn, Co-Fe では  $A_s - M_s$  がかなり大きいこと<sup>36)</sup> や、Fe-Mn-C 鋼, Fe-Ni 鋼の 50~1000Å 厚の薄膜における  $M_s$  点が、bulk 材にくらべ約 40~90°C しか上昇しないという WARLIMONT<sup>38)39)</sup> の結果、さらに、 $f.c.c. \rightarrow b.c.c.$  の格子変形が  $f.c.c. \rightarrow h.c.p.$  の格子変形のように単純ではな

いこと<sup>40)~42)</sup> など考えると、結論を断定することはできない。したがって、本研究では、 $\Delta G(\text{elastic})$ ,  $\Delta G(\text{plastic})$  両者を考えに入れて考察する。

以上述べてきたことをふまえたうえで、第3章で得られた結論の妥当性を検討することにする。

まず、 $\Delta G(\text{plastic})$  の温度依存性についてであるが、Fig. 10 の(a)は、転位と双晶の臨界分解せん断応力(以下 *c.r.s.s.* と記す)の温度依存性を模式的に描いたものである。この図で、range I, range II は転位の *c.r.s.s.* が双晶の *c.r.s.s.* より低い領域であるが、range II では温度の低下とともに thermal 成分が大きくなっている。range III は温度の低下にしたがい転位の *c.r.s.s.* が急激に上昇し、双晶の *c.r.s.s.* の方が低くなっている領域である。*b.c.c.* において、*c.r.s.s.* 対温度曲線がこのような形となることは従来の研究より明らかにされている<sup>43)44)</sup>。しかし、実は(1)式の説明のところですこしふれたが格子不変変形が *f.c.c.* で生じるのか *b.c.c.* で生じるのか、あるいは格子変形と格子不変変形といったように分けて考えることが正しいのか、ということについて現在のところ明らかでない。したがって *f.c.c.* の塑性挙動の温度依存性についても上に述べたことが言えるかどうかを示さなくてはならない。(格子変形と格子不変変形が区別できない変態転位のようなものが動く場合には、その抵抗応力の温度依存性は一般の転位の变形抵抗の温度依存性と類似しているであろうと考えると、Fig. 10 による説明が適用できる。) Fig. 11 は、本研究において考察している type I B, type II の変態挙動を示す代表的鋼種における 0.2% 耐力対温度曲線である。組成(w/o)は図中に示す通りで、C, N は 0.001 w/o のオーダーになるよう極力低くおさえている。引張試験はインストロンにてチャック速度 1 mm/min で行なつた。これらの試料の  $M_s$  点は磁気測定から約 30°C であることがわかっている<sup>24)53)</sup>。また、 $M_d$  点は Fe-Ni 合金では約 50°C, Fe-Ni-Mn 合金, Fe-Ni-Mo 合金では約 100°C である。これらを見ると歪誘起変態が生じていない温度範囲 (*f.c.c.* 単相)でも、thermal 成分が認められること(非鉄合金の単結晶を用いた研究によると、*b.c.c.* ほどではないが方位によつてさらに明りょうな温度依存性を示す<sup>45)46)</sup>。鉄合金のオーステナイトの場合でも、単結晶を用いれば、thermal 成分がもつと顕著になることも考えられる。)しかし、その温度範囲の thermal 成分は、type II の変態を示す Fe-25.4Ni-2.17Mn, Fe-25.3Ni-4.52Mo の場合はあまり大きくなく、type I B の変態を示す Fe-29.7Ni の場合は温度の低下とともに急激に大きくなっている。 $M_d$  点以下の温度で得られる 0.2% 耐

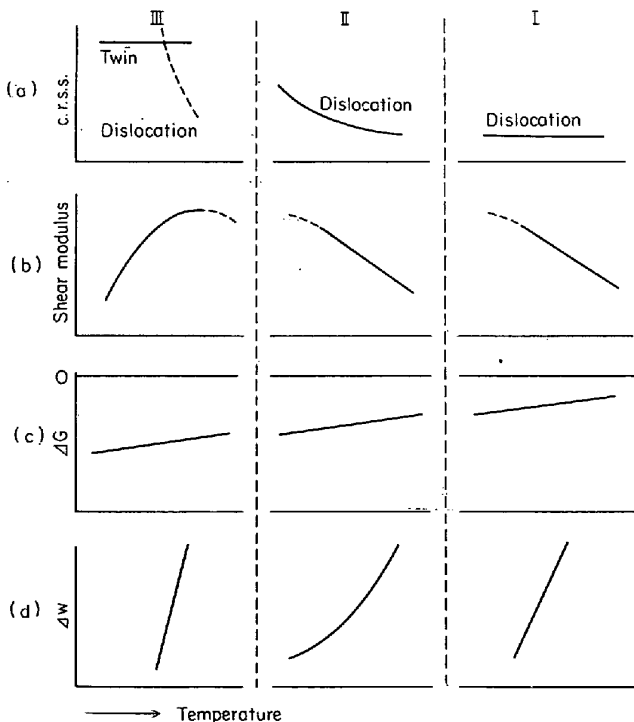


Fig. 10. Schematic curves showing temperature dependence of (a) critical resolved shear stress, (b) shear modulus, (c) chemical free energy change and (d) activation energy.



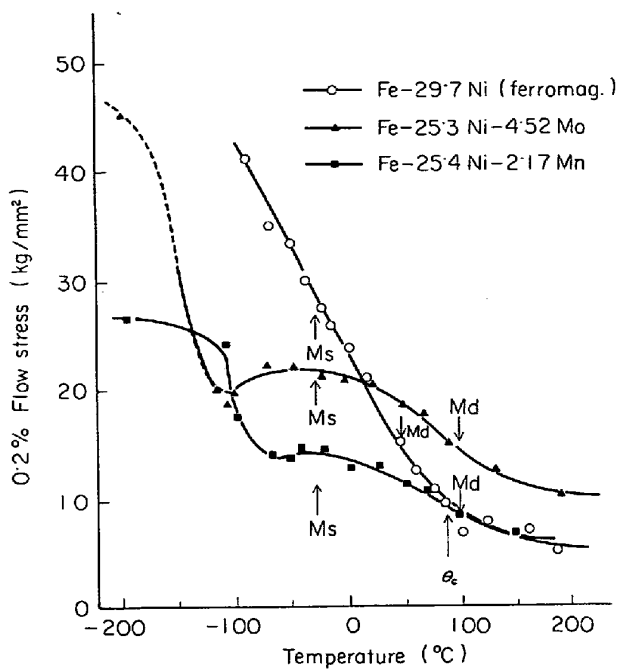


Fig. 11. 0.2% flow stress vs. temperature curves in the case of typical alloys showing type I B (Fe-29.7Ni) and type II (Fe-25.4Ni-2.17Mn, Fe-25.3Ni-4.52Mo) transformation.

力の値は、Fe-29.7Ni の場合オーステナイトとマルテンサイトとの複合組織のものであつて、マルテンサイト相の体積比が大きくなる低温ほど高い値となつている。(Fe-25.4Ni-2.17Mn, Fe-25.3Ni-4.52Mo の場合、 $M_s$  点以下で 0.2% 耐力が減少しているのは、変態が引張中に旺盛に生じ、その変態速度と引張速度とのかねあいから見かけ上そのようになるのである。) この種の合金系においては、 $M_d$  点以下で *f.c.c.* 単相の *c.r.s.s.* を求めることはできないのだが、 $M_d$  点以上の温度で転位の *c.r.s.s.* が温度の低下とともに急激に上昇していること、一般に *f.c.c.* における変形双晶の *c.r.s.s.* は *b.c.c.* 同様温度依存性が小さいと考えられていることから、*f.c.c.* における格子不変変形を考える場合でも Fig. 10 の (a) の分類が適用可能である。

さらに、アンバー合金に近い組成で、オーステナイトが強磁性になるのに対応して、特定方位の剛性率 (ステイフネス定数) が変態点に向つて急激に低下する現象 (格子のソフトニング) が見い出されている。<sup>47)~51)</sup> type I B 変態を示す合金の変態前のオーステナイトはすべて強磁性であること<sup>52)</sup>、典型的な type I 変態を示す Fe-Ni-Cr, Fe-Ni-Mn, Fe-Ni-Mo 三元系合金のオーステナイトはすべて非強磁性であること<sup>53)</sup>、およびこの種の剛性率はおもに  $\Delta G(\text{elastic})$  と対応関係があると考えられることから、各変態様式と剛性率の温度依存性の傾向と

を Fig. 10 の (b) のようにむすびつけることができる。type I A 変態を示す合金の多くは、変態前のオーステナイトが非強磁性であるが、強磁性であるものも存在する<sup>52)</sup>。それらの比較を詳しく行なつた研究はまつたくないが、強磁性でしかもキュリー点以下で剛性率が低下してもマルテンサイト変態点とキュリー点との差は小さいので剛性率の低下する度合も小さいと考えられる。

$\gamma \rightarrow \alpha$  変態の自由エネルギー変化 (駆動力に対応) については、Fig. 10 の (c) に示すように、温度が下がるにつれ負の方向に大きくなるので次のようなことが言える。すなわち、変態の生じる温度範囲が range I にある場合、温度が下がるにつれ駆動力は大きくなるのに、転位の *c.r.s.s.* はほとんど変化しないので、Fig. 10 の (d) に示すように変態の活性化エネルギーの温度依存性は大きい。この事情は range III においても同様であるが、この温度範囲では剛性率が大きく低下するので、活性化エネルギーの温度依存性がさらに大きくなる可能性が考えられる。変態が range II で生ずる場合は、温度の低下とともに転位の *c.r.s.s.* が大きくなり、(あまり大きくなりすぎると双晶変形へ移行してしまう) 剛性率も低下しないので、活性化エネルギーの温度依存性は、図に示すように低温側で小さくなる。

以上の考察と、3章での結果とを考え合わせると、変態が range I で生じる場合が type I A, range II で生じる場合が type II, range III で生じる場合が type I B であると対応づけることができる。このような考えに従うと、type II のマルテンサイトの内部欠陥が転位であるというわれわれの研究結果<sup>24)</sup> および type I A, type I B マルテンサイトの内部欠陥に関する従来の観察結果など組織学的分野との対応関係もうまくつけることができる。

つぎに、*c* (autocatalysis factor) の大小についての考察を行なう。

type I B においては、type I A, type I にくらべ格子不変変形が双晶で生じるという特殊性を考えなくてはならない。すなわち双晶変形の衝撃波的性質<sup>64)</sup> から周囲のオーステナイトの変形が促進されることが考えられる。さらに前述のように、この変態様式では変態点でオーステナイトの格子が著しく不安定となつている。これらとともに、type I B における *c* の値を大きくするように効く。

type I B と type I A とでは、格子不変変形の様式が異なること、type I A 変態は温度が比較的高いので、低濃度といつても *C*, *N* などの不純物原子の効果や、剛性率の低下があつたとしてもそれほど大きく低下しないこ

となどから, type I A における  $c$  の大きさの方が小さいと考えられる。

type I A と type II とでは, morphology, orientation, habit plane, 増殖の機構などが類似して<sup>24)</sup>,  $c$  の相違の主要な原因をこれらに帰すことは考えにくい. type II の方が転位の *c.r.s.s.* の大きい領域で生じているという本研究の考えからすれば, type I A, type II のラスが同じ応力場を周囲に発生させたとしても, type II におけるほうが, 周囲のオーステナイトにおよぼされる影響は小さい. さらに, type II の変態を示す典型的鋼種は, オーステナイトの積層欠陥エネルギーを下げる元素と言われている, Cr<sup>55)56)</sup>, Mn<sup>55)56)</sup>, Mo を含んでいる. もし, 低温においても, これらの元素がオーステナイトの積層欠陥エネルギーを下げておくとすれば, 転位が運動しにくくなり type II の挙動をうまく説明することができる. 事実, type II におけるラスの転位のもつれの度合は type I A におけるそれよりも小さいというわれわれの観察結果<sup>24)</sup>は, このような積層欠陥エネルギーの効果を示唆しているように思われる. (積層欠陥エネルギーに関する他の効果として, 有利な核生成の場所を提供する可能性が考えられ<sup>14)40)</sup>, 積層欠陥の高温における挙動も重要である. また積層欠陥そのものの成長がマルテンサイト変態の進行であるというモデル<sup>59)</sup>もある.)

しかし, 鉄合金の積層欠陥に関する信頼できるデータはそのほとんどが, 高クロムオーステナイト系ステンレス鋼に対して得られたものであり (Fe-Ni2元素の高温における積層欠陥エネルギーについての数少ない研究に, 30%Ni 付近で critical point が存在するという CHARNOCK and NUTTING<sup>59)</sup>の研究があるが), しかもその場合 Cr, Mn, Mo など第3元素の効果については, 評価が必ずしも一致していない<sup>60)</sup>. また, 低温における積層欠陥エネルギー, および Cr, Mn, Mo の効果についての情報は何もない. したがって, 積層欠陥エネルギーと  $c$  の大小あるいは  $\Delta W$  との関係を厳密に議論することは現状ではむずかしい.

以上述べてきたように, 厳密な議論は今後の研究を待たなくてはならないが,  $\Delta W$  の温度依存性および  $c$  の大きさと, type I A, type I B, type II の各種マルテンサイト変態様式との関連は, 現在までに得られている観察事実と矛盾することなく説明され, 3章で得られた結論が妥当なものであることがわかる. したがって, 鉄鋼における各種マルテンサイト変態様式間の相互関係を統一的に把握しようとする意図で行なった本研究の結論から, 鉄鋼におけるマルテンサイト変態の本質解明に関する少なからずの指針を得ることができる.

## 5. 結 論

鉄鋼における  $\gamma \rightarrow \alpha'$  マルテンサイト変態を3つの type に分類し, 核生成速度式を用いてそれらの相互関係を考察して以下のような結論を得た.

(1) 活性化エネルギー  $\Delta W$  の温度依存性をパラメーターに導入すると, いわゆる athermal 変態を isothermal 変態の延長として示すことができる.

(2)  $\Delta W$  の温度依存性が大きいとき, type I の変態が実現し, 低温側で  $\Delta W$  の温度依存性が小さくなると type II が実現する. autocatalytic factor  $c$  が大きくなるほど, 変態はより burst-like になる.  $c$  の物理的意味は, 本研究および他の研究者の結果を用いて考察することができる.

(3)  $\Delta W$  と  $\bar{v}$  (マルテンサイトラスの平均体積) の大きさは, 変態の生じる温度範囲を上下させるが, 変態速度には大した影響をおよぼさない.

(4) 臨界分解せん断応力, 剛性率の温度依存性を考慮に入れると, 各変態の挙動は,  $\Delta W$  の温度依存性および  $c$  の大きさから説明することができる.

本研究の遂行にあたり御援助いただいた金属材料技術研究所の金尾室長はじめ特殊鋼第2研究室の諸氏に心から感謝いたします.

## 文 献

- 1) 角野: 鉄と鋼, 58(1972), p. 59
- 2) G. KRAUSS and A. R. MARDER: Met. Trans., 2(1971), p. 2343
- 3) J. A. KLOSTERMANN and W. G. BURGERS: Acta Met., 12(1964), p. 355
- 4) J. A. KLOSTERMANN: Mechanism of Phase Transformation in Crystalline Solids, (1969), p. 143
- 5) S. C. D. GUPTA and B. S. LEMENT: Trans. AIME, 191(1951), p. 727
- 6) E. S. MACHLIN and M. COHEN: Trans. AIME, 194(1952), p. 489
- 7) J. PHILIBERT and C. CRUSSARD: JISI, (1955), p. 39
- 8) 泉山: 日本金属学会誌, 27(1963), p. 170
- 9) V. V. NEMIROVSKY: Fiz. Metal. Metalloved, 25(1968), p. 900
- 10) KULIN and SPEIGH: Trans. AIME, 194(1952), p. 258
- 11) J. F. BREEDIS: Trans. AIME, 230(1964), p. 1583
- 12) WOODILLA, et al. Trans. AIME, 215(1959), p. 849
- 13) R. B. G. YEO: Trans. AIME, 224(1962), p. 1222

- 14) *W.K.C. JONES and A. R. ENTWISLE*: JISI, (1971), p. 739
- 15) *A. R. ENTWISLE*: Met. Trans., 2(1971), p. 2395
- 16) *V. RAGHAVAN and M. COHEN*: Met. Trans., 2(1971), p. 2409
- 17) *I. Ya. GEORGIYEVA, et al.*: Fiz. Met. Metalloved., 27(1969), p. 1129
- 18) *G. V. KURDYMOV and O. P. MAXMOVA*: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 61(1948), p. 83
- 19) *G. V. KURDYMOV and O. P. MAXMOVA*: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 81(1951), p. 565
- 20) *R. E. CECH and J. H. HOLLOMON*: J. of Metals, (1953), p. 685
- 21) *G. V. KURDYMOV*: JISI, 195(1960), p. 26
- 22) *S. R. PATI and M. COHEN*: Acta Met., 17 (1969), p. 189
- 23) *C. H. SHIH, et al.*: Trans. AIME, 203(1955), p. 183
- 24) 荒木, 柴田, 和田: 日本鉄鋼協会48年度春期講演会にて発表, 鉄と鋼 (投稿中)
- 25) *J. FISHER*: Trans. AIME, 197(1953), p. 918
- 26) *V. RAGHAVAN*: Acta. Met., 17(1969), p. 1299
- 27) *C. L. MAGEE*: Phase Transformations (ASM) (1969), p. 116
- 28) 荒木, 柴田, 武: 日本金属学会47年度秋期大会にて発表
- 29) *V. RAGHAVAN and A. R. ENTWISLE*: Physical Properties of Martensite and Bainite (1965), p. 30
- 30) *L. KANFMAN and M. COHEN*: Progress in Metal Phys., 7(1958), p. 165
- 31) *M. COHEN, et al.*: Thermodynamics in Physical Metallurgy (1949), p. 242
- 32) *F. C. FRANK*: Acta Met. 1(1952), p. 15
- 33) *B. A. BILBY and J. W. CHRISTIAN*: JISI, (1961), p. 122
- 34) *E. HORNFOGEN*: Archiv., 43(1972), p. 307
- 35) 鈴木(秀): 転位論 (丸善), p. 373
- 36) 西山: マルテンサイト変態—基礎編— (丸善), p. 36
- 36') 石田, 西沢: 日本金属学会誌, 36 (1972), p. 1238
- 37) *E. M. BREINAN and G. S. ANSELL*: Met. Trans., 1(1970), p. 1513
- 38) *H. WARLIMONT*: Trans. AIME, 221 (1961), p. 1270
- 39) *H. WARLIMONT*: Met. Trans., 2(1971), p. 1847
- 40) *JASWAN*: The Mechanism of Phase Transformation, Inst. of Metals, No 18, p. 173
- 41) *W. PITSH*: Acta Met., 10(1962), p. 894
- 42) *A. J. BOGERS and W. G. BURGERS*: Acta Met., 12(1964), p. 255
- 43) *D. F. STEIN and J. R. LOW*: Acta Met., 14 (1966), p. 1183
- 44) 竹内(伸): 日本金属学会報, 7(1968), p. 14
- 45) 鈴木(秀): 日本金属学会報, 8(1969), p. 90
- 46) 鈴木(平): 日本金属学会報, 8(1969), p. 449
- 47) *G. A. ALERS, J. R. NEIGHBOUR and H. SATO*: JAP, 30(1959), p. 2315
- 48) *Y. SHIRAKAWA, et al.*: Sci. Rep. RITU, A21 (1969), p. 187
- 49) *Y. TANJI, et al.*: Sci. Rep. RITU, A22(1970), p. 84
- 50) *G. HAUSCH and H. WARLIMONT*: Phys. Letters 41A(1972), p. 437
- 51) *G. HAUSCH and H. WARLIMONT*: Z. Metallk., 63(1972), p. 547
- 52) *R. G. DAVIS and C. L. MAGEE*: Met. Trans. 1(1970), p. 2927
- 53) 荒木, 和田, 金尾: 鉄鋼協会, 日本金属学会合同シンポ“鋼の組織と強度・靱性”前刷(1973), p. 15
- 54) *T. TAKEUCHI*: J. of Phys. Soc. of Japan, 21 (1966), p. 2616
- 55) *H. OTTE*: Acta Met. 5(1957), p. 614
- 56) 田村: 鉄鋼材料強度学 (日刊工業新聞社) p. 46
- 57) *P. M. KELLEY*: Acta Met., 13(1965), p. 635
- 58) *T. SUZUKI and M. MUTTIG*: Met. Trans., 3 (1972), p. 1555
- 59) *W. CHARNOCK and J. NUTTING*: Metal Soc J., 1(1967), p. 123
- 60) *D. DULIEN and J. NUTTING*: ISI Spc. Rep., 86 (1964), p. 140