

論 文

UDC 669.15'24-192 : 669.112.227.34-177 : 669.112.227.34-151

鉄合金における $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態におよぼす
微少前歪とオーステナイト化条件の効果*

荒 木 透**・柴 田 浩 司***

Effects of Small Pre-Strain and Austenitizing Condition on the
 $\gamma \rightarrow \alpha'$ Martensitic Transformation of Iron Alloys

Toru ARAKI and Kohji SHIBATA

Synopsis:

Grain refining and plasticity induced by martensitic transformation are thought to be important for developing high strength steels with ductility. The phenomena are connected with the nucleation process of martensite, although the nucleation mechanism of martensite has been still obscure.

In order to get some informations of the nucleation effects of small pre-strain and austenitizing conditions on $\gamma \rightarrow \alpha'$ martensitic transformation of iron alloys have been investigated by measuring electric resistivity and hardness, and by optical-and electron-microscopy. A part of experimental results have been analyzed numerically by reaction rate equation. Merits and demerits of hitherto suggested models of martensitic nucleation are discussed comparing with the results of this work and a direction of future investigation is proposed.

1. 結 言

現在高強度高靱性鋼としてオースフォーム鋼, TRIP 鋼などがあるが, これらの鋼をより発展させる方向においても, また新しいアイディアによる鋼種の開発の方向においても, 結晶粒の微細化およびマルテンサイト変態による誘起塑性は強靱化の重要な手段と考えられる。一方, これら結晶粒の微細化, 変態誘起塑性はマルテンサイト変態の核生成の問題と密接に関連しているが, マルテンサイト変態の核生成の細かい機構については今なお未解決の問題が多く残されている。本研究の目的は, 以上の点をふまえ, 鉄合金におけるマルテンサイト変態の核生成を, 微少前歪の効果, オーステナイト化条件の効果から検討し, 新たな知見を得ようとするものである。

2. 試 料

純度のよい電解金属より真空誘導炉にて試料を溶製した。インゴット表面のスケールを削つた後 1200°C で十分な均質化処理を行ない, 鍛造, 熱間圧延, 冷間圧延により約 0.4 mm 厚の薄板を作製した。冷間圧延度は板

厚比で 10~15 分の 1 であつた。化学成分分析 結果を Table 1 に示す。

3. 等温マルテンサイト変態におよぼす
微少前歪の効果

3.1 はじめに

等温マルテンサイト変態は, 変態が比較的ゆつくり生じ電顕内での直接観察が可能なことや¹⁾, ある程度の仮定を許せば定量的な解析ができることなど^{2)~5)}, マルテンサイト変態の詳しい研究に適した性質を有している。等温マルテンサイト変態におよぼす前歪の効果を調べた研究は従来いくつかあるが^{6)~13)}, 等温マルテンサイト変態であることや ε マルテンサイト発生の有無に注意しつ

Table 1. Chemical composition of alloys investigated in weight percentage.

Alloy	Ni	Cr	Mn	C	N
1	25.7	2.76	2.17	0.001	0.0016
2	25.4			0.001	0.0010
3	32.5			0.004	0.0012
4	26.9			0.002	0.0008

* 昭和 49 年 10 月 8 日受付 (Received Oct. 8, 1974)

** 東京大学工学部 工博 (The University of Tokyo)

*** 東京大学工学部 (The University of Tokyo, 3-1, 7chome Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113)

つ、微少な前歪の範囲にわたって研究したものは見当らない。そこで $\gamma \rightarrow \alpha'$ 等温マルテンサイト変態を行なう最も標準的な合金¹⁴⁾において、とくに 1% 以下の微少前歪の効果の詳細を調べてみた。

3.2 実験方法

3.2.1 試料および熱処理

Table 1 の alloy 1 および 2 を用いた。薄板より平行部の長さ 60 mm、幅 3 mm の引張試験片を作製した。前歪を与えない試験片は長さ 50 mm、幅 3 mm のたんざく状にした。

alloy 1 においては後に述べる脱炭脱窒の効果を比較するため、これらの試験片を 800°C で 22hr 加熱し室温まで空冷したのち 1200°C で 1hr 溶体化した。その後 -78°C で深冷処理してから 900°C で 30 min オーステナイト化し空冷した。

alloy 2 においては冷間圧延のまま試験片を 900°C で 30 min オーステナイト化し空冷した。以上の加熱はすべて 1 気圧に保った静止アルゴンガス中にて行なった。

3.2.2 前歪の導入

前歪は TENSILON を用いクロスヘッド速度 5 mm/min にて導入した。歪誘起変態が生じないように歪導入中試料は加熱され、試験片のごく近くに取付けた熱電対の温度が設定温度に達してから 1 min 保持して前歪を導入した。加熱速度は約 20°C/sec であった。前歪を導入しない試料においても加熱による効果を調べるためヒーター内に試験片をセットして上と同じ条件で加熱した。歪量は試験片の平行部に記した標線間隔をコンパレータにて測定して求めた。

3.2.3 等温マルテンサイト変態曲線の作製

変態曲線は電気抵抗変化より求めた。前歪を導入した試験片はつかみ部を切断してから、弗化水素+過酸化水素液により表面研磨し、両端に高純度インジウムを盛ってリード線を取りつけた。電気抵抗変化は定電流装置、定電圧装置を用い温度とともに 2 ペンレコーダーに記録した。

試験片をまず 0°C に設定したエチルアルコールに浸し電気抵抗を測定しその値を 100% とした。つぎに試験片を恒温槽に浸し電気抵抗の時間変化を測定した。恒温槽の温度変動は $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内におさえることができたが、各々の測定において恒温槽温度の絶対値を一定にそろえることは難しく、何回もの測定の中から測定中の温度が等しかったものを選んで前歪の影響を比較した。

3.3 結果

Fig. 1 に alloy 1 の場合の前歪 (100°C) の効果を示す。0.1% の前歪により変態が促進されること、100°C

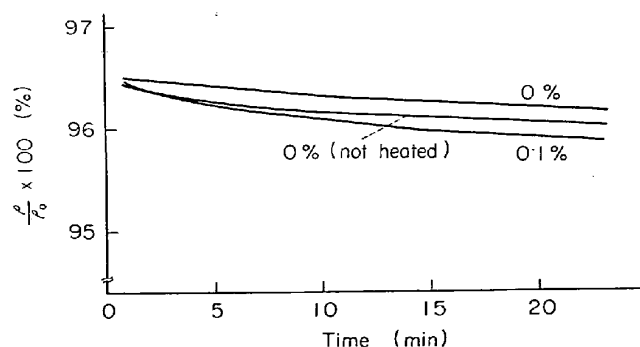


Fig. 1. Effect of pre-strain on the isothermal martensitic transformation of alloy 1, strained at 100°C and transformed at -32°C.

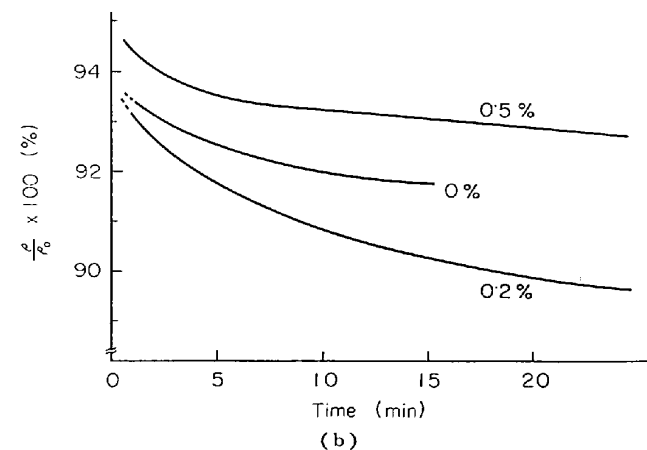
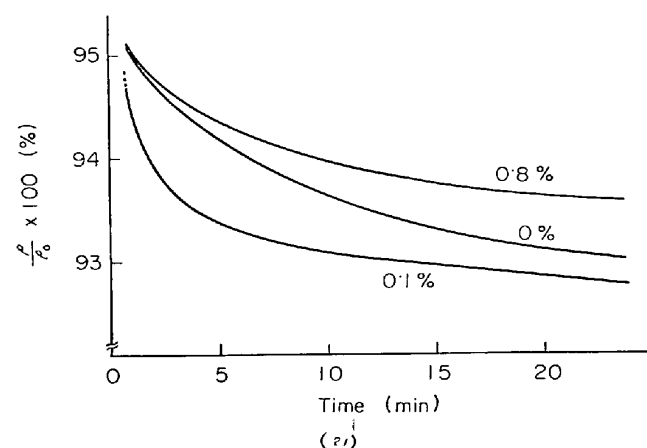


Fig. 2. Effect of pre-strain on the isothermal martensitic transformation of alloy 2, strained at 100°C and transformed at (a) -41°C and (b) -44°C.

に加熱するだけで変態が抑制されることがわかる。Fig. 1 は保持時間 1 min 以内ですでに各曲線に差が生じることを示しているが、本研究で用いた測定法によつては、1 min 以内の曲線の様子を正確に知ることはできない。

Fig. 2 (a), (b) に alloy 2 の場合のそれぞれ -41°C, -44°C における前歪の効果を示す。(a) は、0.1% の前

歪は変態を促進するが、0.8% の前歪は変態を抑制することを示している。(b)は0.2% の前歪は変態を促進するが、0.5% の前歪は抑制することを示している。

3.4 考 察

以上の結果、微少前歪により $\gamma \rightarrow \alpha'$ 等温マルテンサイト変態が促進されること、変態の抑制は FIEDLER⁶⁾ らや KURDJUMOV⁷⁾⁸⁾ らの報告にあるよりもずっと小さい前歪で生じることが分かった。この違いが彼らの用いた合金では $\gamma \rightarrow \epsilon$ が生じることによるものなのか他の原因によるものなのか今のところ明らかではない。

本研究で用いた試料は C, N を極わずかししか含んでいない。しかし極低い C, N 量でも時効硬化現象の生じることが知られている^{15)~18)}。Fig. 1 において前歪を与えない場合でも加熱すると変態が抑制されているのは、そのような C, N の効果を示しているものと考えられる。そこでこの点を確認するために alloy 1 において湿水素処理をほどこし C, N 量を下げて同様な実験を行なった。湿水素処理は 800°C で 22hr 行ない、その後試験片を真空に封じて 1200°C で 1hr 溶体化した。-78°C で 6hr 深冷処理した試験片を 900°C で 30 min オーステナイト化して前歪を導入した。

結果を Fig. 3 に示す。湿水素処理を行なうと加熱だけによつて変態が抑制されるようなことは見られない。したがって C, N が 100°C の加熱でオーステナイトを安定化すると結論される。

一方、前述したように等温マルテンサイト変態はある程度の仮定を許せば反応速度式を用いて定量的な解析が可能である^{2)~5)}。以下この手法を用いて等温マルテンサイト変態におよぼす微少前歪の効果を検討する。

通常こうした目的のためには試料表面の効果を除くため、メッキをほどこした試験片の変態曲線が解析され

る⁵⁾。そこで変態曲線の測定前に Ni メッキした alloy 1 において前歪の効果を解析した。Ni メッキは高 PH-Watts 液を用い 70~80°C にて行なつた。メッキ時間は 100 mA で 5 min 間、その後 400 mA で 10 min 間であつた。この場合メッキ層の厚さは約 33 μm となり表面の効果が無視できる⁵⁾。

反応速度式を用いて解析を行なうためには、電気抵抗変化とマルテンサイト量との関係を知らなくてはならない。そこで数多くの光学顕微鏡写真よりマルテンサイトの体積比を求め(1)式を得た。

$$f(\text{マルテンサイトの体積比: \%}) = 4.67 \times (\text{電気抵抗変化: \%}) \dots\dots\dots (1)$$

計算は反応速度式を積分して得られる

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

を用いて行なつた。(2)式の説明は著者らの別報⁴⁾に詳しいので省略するが、 f はマルテンサイトの体積比、 ΔW は活性化エネルギー、 ν は振動数、 n_i は変態前のオーステナイト中に存在するマルテンサイトの生成場所となり得るサイトの数、 c は生じたマルテンサイトが周囲にどれだけサイトを提供するかをあらわす係数 (autocatalysis factor) である。 t sec 後のマルテンサイト・ラスの体積は短時間の測定なので平均値 $\bar{V}$ でおき換え、また $\nu = 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ と仮定した⁴⁾。 $f = 0.06$ のときの時間を基準にとり基準化時間 t_n を導入し、 n_i , c , $\bar{V}$ として様々な値を代入して 6% までの t_n を 6/20% ごとに計算し、実測値との差の 2 乗の和が最小となるような n_i , c , $\bar{V}$ の値の組合せを見出した。ただし $\bar{V}$ は前歪によつて増加することはないという仮定を用いた。つぎにそのような n_i , c , $\bar{V}$ 値のを (2) 式に代入し 6/20% ごとに 6% までの ΔW を求め平均値を計算した。

結果を Fig. 4 に示す。実線は実際測定された曲線でプロットされた点は計算により得られた値である。 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 等温マルテンサイト変態が微少前歪によつて促進される場合 n_i の増加が見られ、抑制される場合 $\bar{V}$ の減少が見られる。 c , ΔW の変化は小さい。この結果は次章の考察において再びとりあげる。

以上のような反応速度式による解析はいくつかの仮定があつてどれだけ忠実に実際の現象を表わしているかは現在のところ問題があると思われるが、マルテンサイト変態における核生成の問題を定量的に扱える可能性を有していることは確かで、今後理論をさらに厳密化するこ

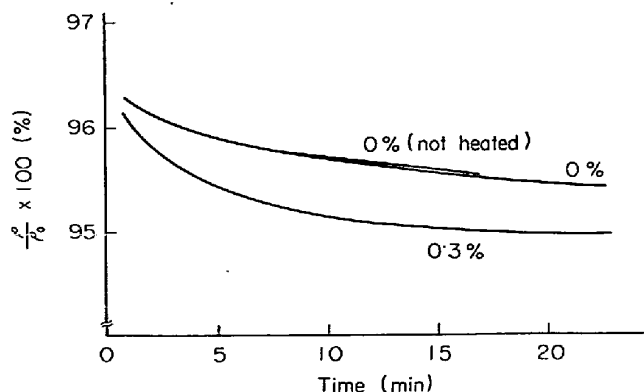


Fig. 3. Effect of pre-strain on the isothermal martensitic transformation of decarburized and denitrified alloy 1, strained at 100°C and transformed at -33°C.

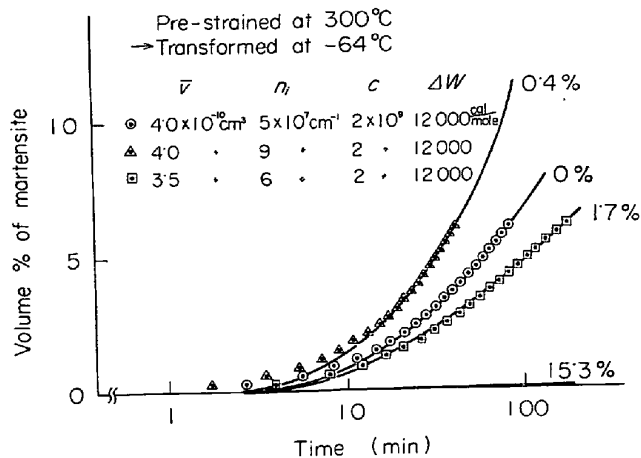


Fig. 4. Comparison of results of calculation (plotted) and experiment when the best fitting between them is gotten.

とが必要であろう。

4. burst-like マルテンサイト変態におよぼす微少前歪の効果

4.1 はじめに

burst-like マルテンサイト変態におよぼす前歪の効果に関しては、マルテンサイト変態の核生成機構の解明といった基礎的観点からも、オースフォーム、微細結晶粒生成といった実用的観点からも、従来比較的多くの研究がなされている^{11)12)19)~24)}。これらの研究は BREEDIS らのもの¹¹⁾を別にすればすべて前歪が M_s 点を上昇させたり変態量を増加させたりすると結論している。しかし変態を促進する前歪の量についてみるとそれぞれの研究によつてかなり異なっている。我々は前章で等温マルテンサイト変態の場合前歪が少くとも 1% を越すと変態は抑制されることを見たが、burst-like マルテンサイト変態と等温マルテンサイト変態とにおいて、微少前歪の効き方にももしも大きな差があるならば、2つのマルテンサイト変態様式の核生成の機構に重要な相違が存在することになる。この点を確認するため、burst-like マルテンサイト変態を行なう alloy 3 を用いて、 M_s 点におよぼす微少な前歪の効果を調べてみた。

4.2 実験方法

4.2.1 試料および熱処理

用いた alloy 3 の成分は Table 1 に示す。1200°C で 1hr 溶体化したのを室温まで空冷してから液体窒素中にて深冷した。その後試験片の半数を 1100°C、あと半数を 560°C で 30 min オーステナイト化した。以上の熱処理はすべて試験片を石英管に真空封入して行なつた。試験片の形状および前歪の導入方法は前章で用いたものと

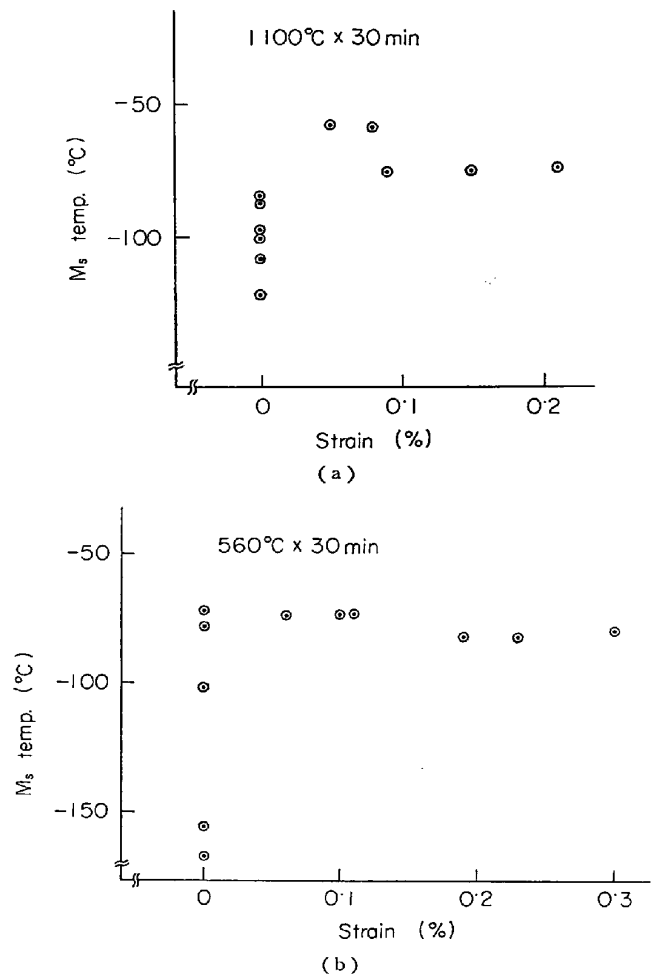


Fig. 5. Effect of pre-strain on M_s temperature of alloy 3, austenitized at (a) 1100°C and (b) 560°C and strained at 300°C.

同じである。

4.2.2 M_s 点の測定

冷却速度が 10°C/min 程度になるように設計された冷却筒に試料を挿入し、周囲から液体窒素で冷却しながら電気抵抗を測定してその急激な変化から M_s 点を決定した。

4.3 結果

Fig. 5 に (a) 1100°C でオーステナイト化、(b) 560°C でオーステナイト化した場合の結果を示す。前歪はいずれも 300°C にて導入した。

1100°C でオーステナイト化した試料の M_s 点は微少な前歪により上昇すると言える。一方、560°C オーステナイト化の場合は、300°C に加熱しただけの試料の M_s 点が大きくバラついていて、微少前歪が M_s 点を上昇させるとは言えないが、前歪を与えると無歪の試料で観察された低い M_s 点は見られなくなる。前歪によつて M_s 点のバラつきが小さくなることは BOCROS らも報告している²¹⁾。

4.4 考 察

次章で詳しく述べるが 560°C という温度は逆変態後の欠陥の回復がまだ十分行なわれていない温度であり、 1100°C という温度は再結晶がすでに済みオーステナイトは転位をほとんど含んでいない温度である。 560°C オーステナイト化の場合、前歪の効果は明瞭ではないこと、前歪を与えない場合バラつきが大きいことは、歪を導入する以前のオーステナイトの高い欠陥密度と大きい不斉質性によると考えられる。前歪を与えるとバラつきが小さくなる理由として、安定化されている核生成サイトが前歪によつて解放されること、前歪が核生成サイトをつくり出すことなどが考えられるが、 560°C オーステナイト化の場合には歪を導入しなかつたものの最高 M_s 点が歪を与えたものの M_s 点とほぼ等しいことから前者の可能性が強い。安定化の具体的内容については明らかでないが、 560°C オーステナイト化の場合でも加熱しないものではバラつきが小さいこと(次章 Fig. 7, 9)は、C, N の効果を示唆している。

さらに大きな前歪 (15% まで) を与えた場合の測定も行なつたが、前述の Gooch and West²⁰⁾、田村¹²⁾ らの結果と同様前歪を大きくすると M_s 点は 1 度下がつて約 7% の前歪から再び上昇する結果が得られた。この場合の M_s 点の上昇は炭化物の析出と関連していることが分かっている¹²⁾²⁰⁾。本研究で用いた alloy 3 は炭素濃度が低いけれどもそうした効果があることが考えられる。

なぜ微少前歪により M_s 点が増えるのかは簡単に述べられることではなく、本報告の最後でも考察を加えるが、本章では等温マルテンサイト変態における前章の結果を用いて検討する。著者らは別報⁴⁾ で等温マルテンサイト変態と burst-like マルテンサイト変態との反応速度論的な相互関係を考察し、burst-like マルテンサイト変態を等温マルテンサイト変態の延長としてとり扱えること、両者の変態様式の差は式の上では活性化エネルギー ΔW の温度依存性の形、および autocatalysis factor c の大きさによつて生じることを示した。そこで Fig. 4 の $\bar{V}$ と n_i の値を用いて M_s 点の変動を計算して見た。ただし別報⁴⁾ の結果から $c = \exp(39.1 - 0.0541T)$ を、また別報⁴⁾ の結果および前章の結果から $T = 64^{\circ}\text{K}$ で $\Delta W = 12000 \text{ cal/mol}$ となるように、 $\Delta W = 400T - 71600$ を用いた。

結果を Fig. 6 に示す。確かに 0.2%, 1.7% 前歪によつて M_s 点 ($f = 0.002$) がそれぞれ上昇、低下している。しかし、実際に観察される前歪による M_s 点の変化はずつと大きい。burst-like マルテンサイト変態の場合、 M_s 点におよぼす $\bar{V}$ の効果は非常に小さく⁴⁾、また Fig.

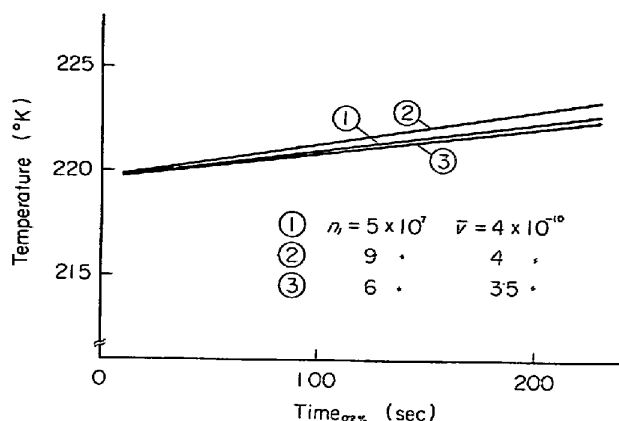


Fig. 6. Results of calculation using the values showing in this figure for each parameter. Time_{0.2%} means the time necessary to get 0.2% martensite.

6 の曲線 ①, ② から分かるように n_i の効果も小さい。それに対し c , ΔW の効果は大きい⁴⁾ ので burst-like マルテンサイト変態の場合は等温マルテンサイト変態と異なり、前歪により c , ΔW が変化することが考えられる。

5. burst-like マルテンサイト変態におよぼすオーステナイト化温度とオーステナイト化時間の効果

5.1 はじめに

オーステナイト化条件がマルテンサイト変態にどう影響するかは実用上大切な問題でもあり古くから調べられているが²⁵⁾²⁶⁾、今日でも高強度高靱性材料の開発の要求により微細結晶粒の生成、歪誘起変態の安定度の問題などと関連して、マルテンサイト変態におよぼすサイクル加熱²⁷⁾²⁸⁾、二相共存域加熱^{29)~32)} などのオーステナイト化条件の効果が研究されている。またオーステナイト化条件の効果からマルテンサイト変態の核生成のメカニズムを追及しようとする基礎的な研究もなされている。

しかし、これらの研究結果^{33)~40)} を比較してみると、たとえばオーステナイト化温度を高くするとあるものは M_s 点が増え、またあるものは下がるとしているように、結論が一定していない。一方、オーステナイト化処理を真空ポンプで引きながら行なつたり、アルゴンガスを流しながら行なつたりするとマルテンサイト変態温度が極端に変化するが、従来の報告のほとんどがオーステナイト化処理方法を明記していない。

そこで著者らは、オーステナイト化の方法に十分留意して、オーステナイト化条件のマルテンサイト変態におよぼす効果を調べてみた。

5.2 実験方法

前章で用いた alloy 3 において実験を行なった。試験片は 3 mm 幅, 50 mm 長さのたんざく状であつた。溶体化処理は試験片を内径 5 mm の細い石英管に真空封じして行なうか, 1 気圧の静止アルゴンガス中に行なつた。オーステナイト化は上記石英管中に真空封じして行なつた。1200°C で 1 hr 溶体化してから室温まで空冷し液体窒素中で深冷した。その後いくつかの温度で 30 分間オーステナイト化した。また別の試験片においてオーステナイト化時間の効果を見るため 1100°C および 550°C (あるいは 560°C) で等温的にオーステナイト化を行つた。M_s 点は前章と同様な方法で測定した。

5.3 結果

Fig. 7 にオーステナイト化温度の効果を示す。オーステナイト化温度の上昇とともに M_s 点は 1 度上昇し再び低下する。Fig. 8 (a), (b) にそれぞれ 550°C, 1100°C におけるオーステナイト化時間の効果を示す。(溶体化は, Fig. 7 の場合真空封じして行ない, Fig. 8 の場合 1 気圧の静止アルゴンガスで行なつた。) いずれのオーステナイト化温度においても時間が長くなると M_s 点は低下している。

5.4 考察

SASTRI ら³³⁾, ENTWISLE ら³⁴⁾, 牧ら³⁷⁾, ANKARA³⁸⁾らの結果ではオーステナイト化温度の上昇に伴い M_s 点は上る一方であつた。また SASTRI らの結果³³⁾では 850°C 以上のオーステナイト化時間の効果は認められなかつた。本研究の結果はこれらと異なっている。

本研究では試験片を細い石英管に封じてオーステナイト化したのであるが, なお成分元素が蒸発して M_s 点を

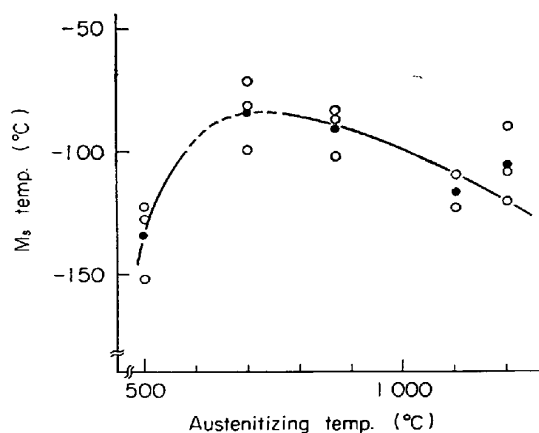


Fig. 7. Effect of austenitizing temperature on M_s temperature of alloy 3. Specimens were vacuum-sealed into the small volume silica tube and austenitized. Filled circles are showing mean values.

変化させることも考えられるので, 今度は熱処理をすべて 1 気圧の静止アルゴンガス中に行なつて見た。結果を Fig. 9, Fig. 10(a), (b) に示す。Fig. 9 のオーステナイト化温度の効果は Fig. 7 と同様な傾向を示すが, M_s 点の上昇, 低下の幅が小さくなっている。オーステナイト化時間の効果は 560°C, 1100°C いずれにおいてもほ

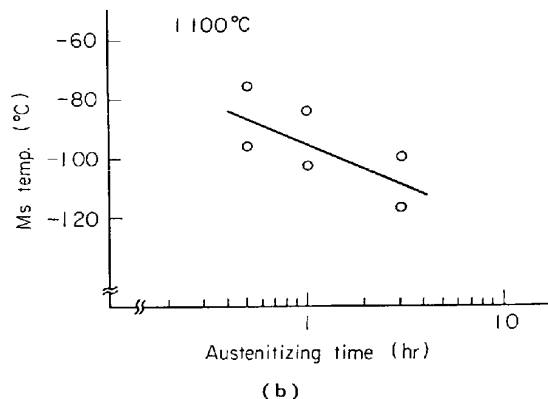
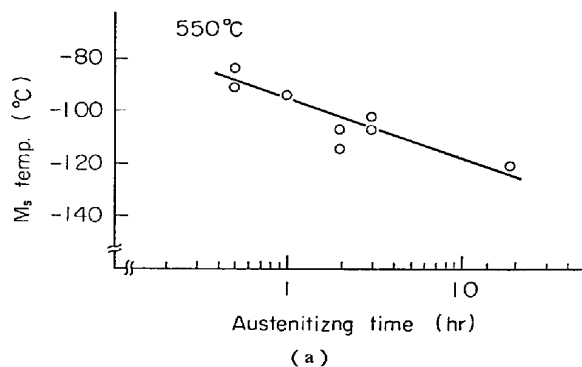


Fig. 8. Effect of austenitizing time on M_s temperature of alloy 3. Austenitizing temperature is (a) 550°C and (b) 1100°C. Specimens were vacuum-sealed into the small volume silica tube.

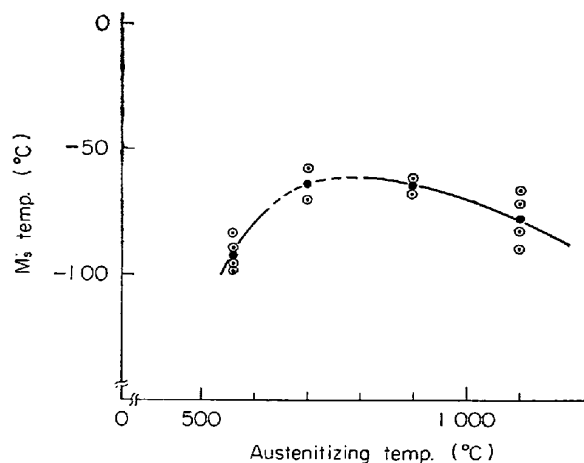


Fig. 9. Effect of austenitizing temperature on M_s temperature of alloy 3, austenitized in the static 1 atm Ar gas.

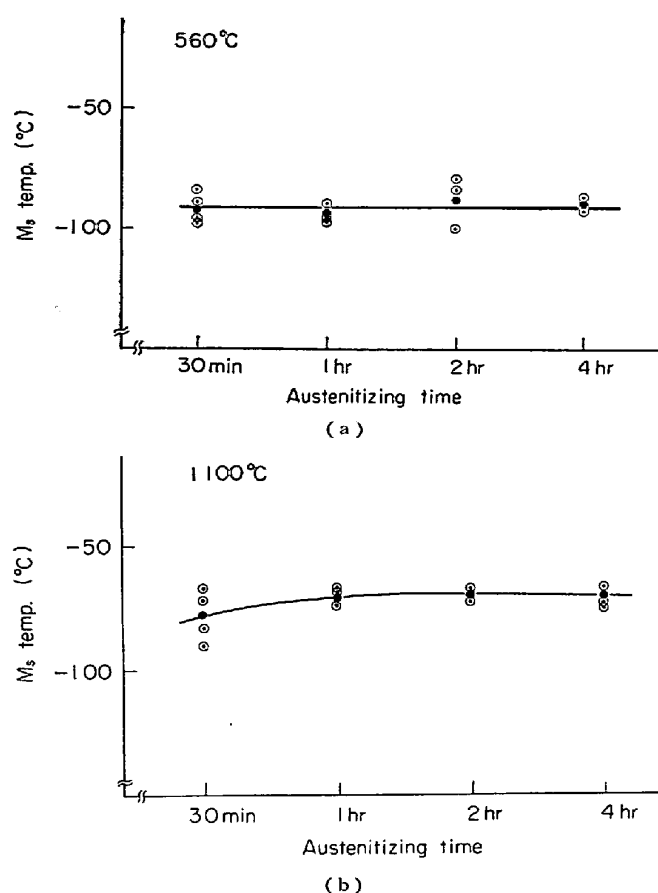


Fig. 10. Effect of austenitizing time on M_s temperature of alloy 3. Austenitizing temperature is (a) 560°C and (b) 1100°C. Specimens were austenitized in the static 1 atm Ar gas.

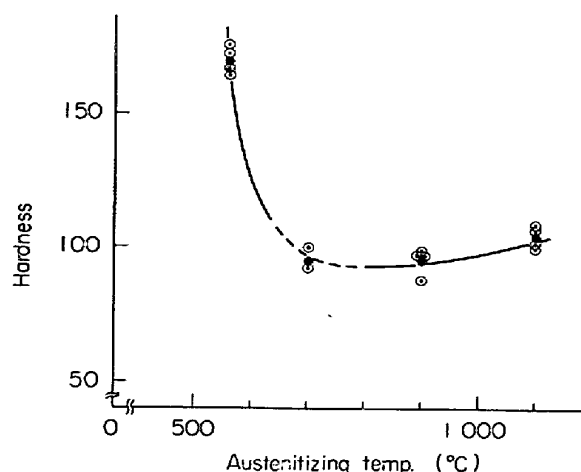


Fig. 11. Effect of austenitizing temperature on Vickers hardness of alloy 3 in the condition of austenitization.

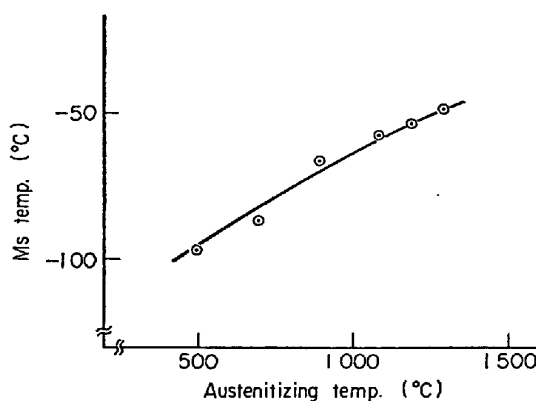


Fig. 12. Effect of austenitizing temperature on M_s temperature of alloy 3 which was sub-zero treated and austenitized without solution treatment.

とんど認められない。

このように細い石英管でも真空封じすればオーステナイト化中に成分変動することが分かったので、以下静止アルゴン中でオーステナイト化した場合に得られた結果において、オーステナイト化条件の効果を考察する。

Fig. 11, Photo. 1 に Fig. 9 に対応するオーステナイト化状態における硬度変化と組織変化を示す。これらを見ると 560°C においては逆変態後の欠陥がまだ回復していないことが分かる。高い密度の欠陥がマルテンサイト変態を抑制することは前章で述べられた。オーステナイト化温度が 560°C より高くなると M_s 点は上昇するがこれはそうした欠陥の回復によるものと考えられる。Photo. 1 の 700°C オーステナイト化の組織は明らかに再結晶がはじまっていることを示している。さらに温度を高くするとオーステナイト粒は次第に整粒になる。この間硬度がわずかに上昇し M_s 点はわずかに低下する。硬度がなぜ上昇するのか確かでないがオーステナイト粒径の分散と関係あるのかも知れない。

MACHLIN ら¹⁹⁾, MAXIMOVA ら⁴¹⁾ はオーステナイト粒径は M_s 点に影響をおよぼさないが M_b 点 (バースト変態開始温度) には影響をおよぼすとしている。LESLIE ら⁴²⁾ もオーステナイト粒が小さいと深冷したとき残留オーステナイト量が増えるとしている。本研究においては M_s 点と M_b 点の差は見られず、また Photo. 1 に示されるようにオーステナイト化温度が高くなると最大オーステナイト粒径は整粒によりむしろ小さくなるので、粒径が分散している場合大きい粒が M_s 点を決定する考えるとオーステナイト化温度の高い領域での M_s 点の低下が説明される。しかしオーステナイト化条件と M_s 点との関係を結晶粒度だけから説明する考えは、次に述べるような事実を説明できない。すなわちこの種の合金を強加工して加熱すると二次再結晶粒が高温側で小さくなることが知られている⁴³⁾、Photo. 2, Fig. 12 は alloy 3 を冷間圧延状態から直接深冷し、細い石英管に真空封じ

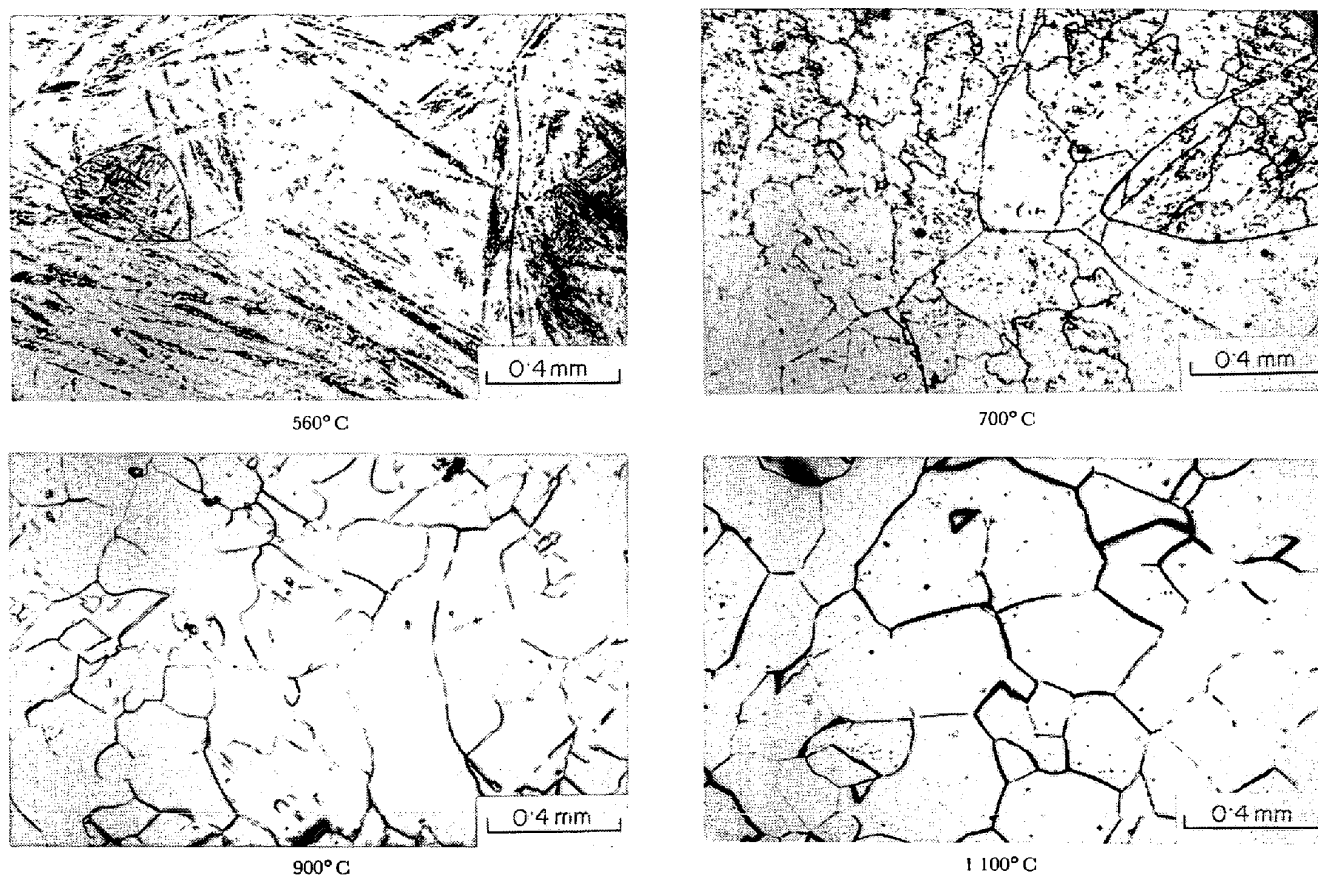


Photo. 1. Photo-micrographic pictures corresponding to each austenitizing condition of Fig. 9.

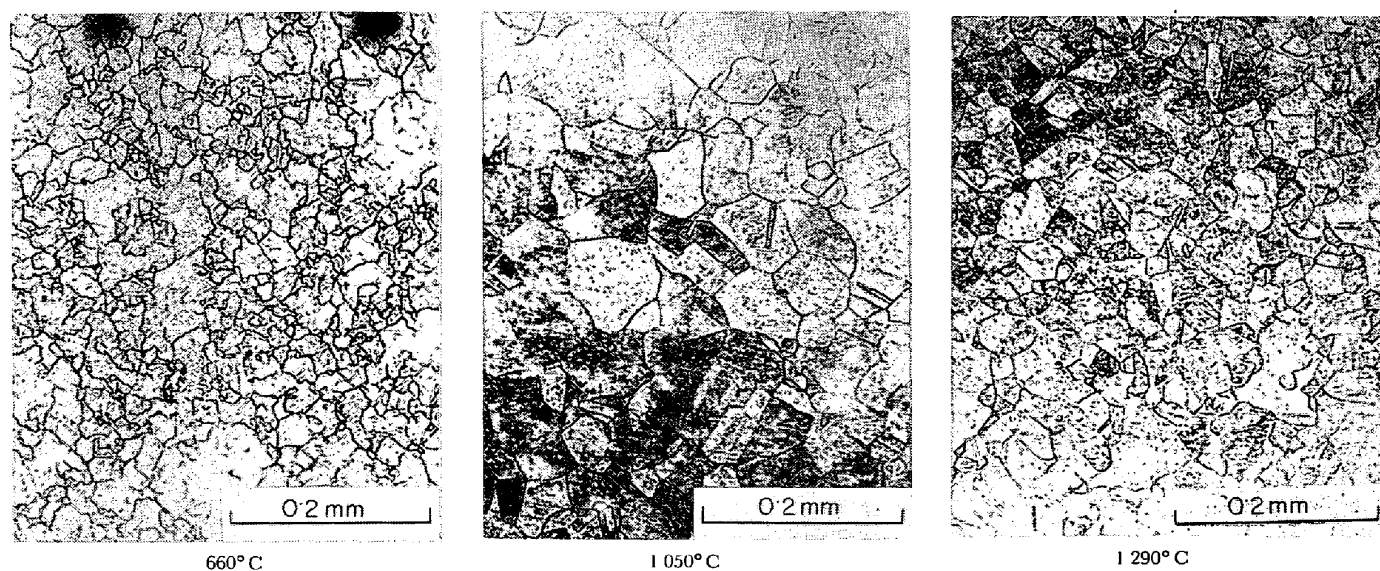


Photo. 2. Photo-micrographic pictures corresponding to each condition of Fig. 12.

してオーステナイト化した場合の結果である。この場合オーステナイト粒径が小さくなくても M_s 点の低下は見られない。

JONES ら²⁾ はオーステナイト粒径の効果をも考えに入れて等温マルテンサイト変態曲線を解析し、オーステナイト化の温度が高くなると n_i , ΔW が小さくなること、

時間が長くなると n_i は小さくなるが ΔW は変わらないことを導き、計算からオーステナイト化による n_i の低下を転位密度の低下と結びつけている。オーステナイト化条件による n_i , ΔW の変化がもし burst-like マルテンサイト変態の場合にも生じるとすれば、著者らの計算結果から⁴⁾ オーステナイト化温度の上昇とともに M_s 点が上

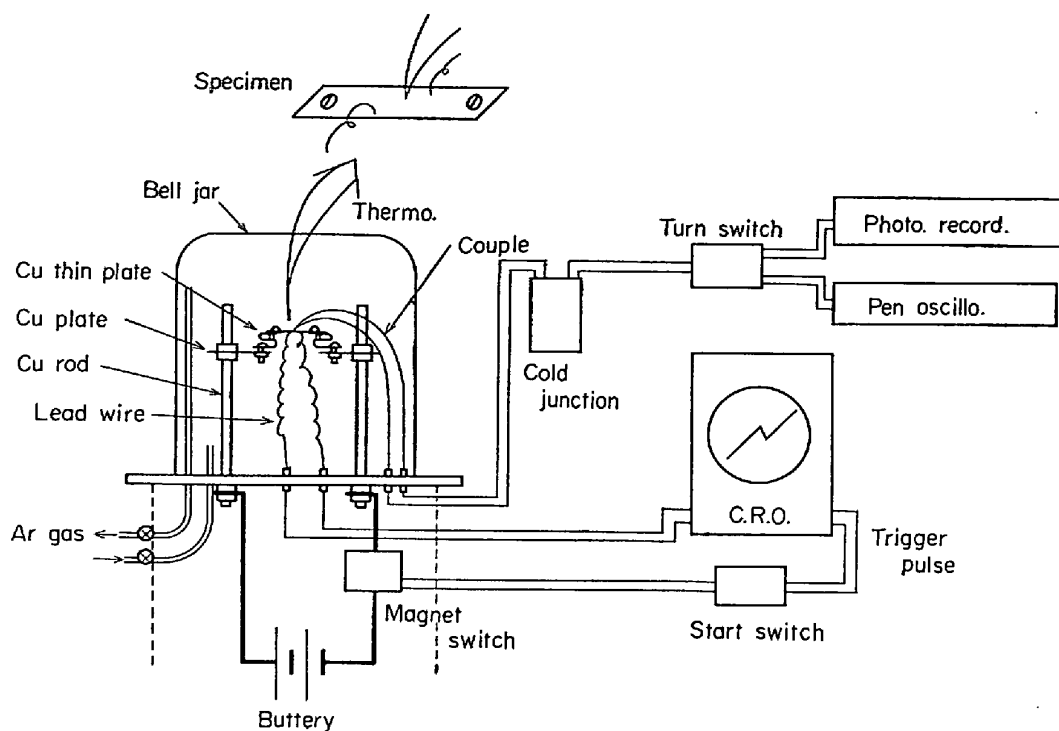
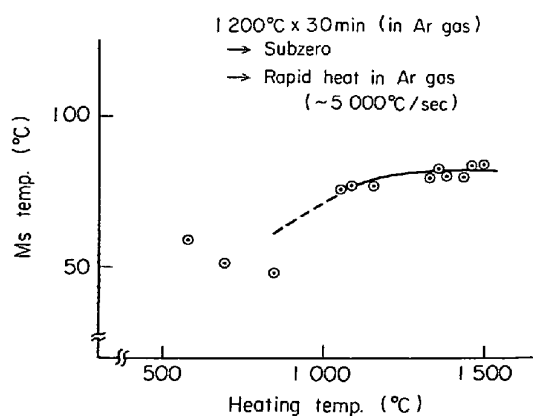


Fig. 13. Diagram of the equipment for rapid heating.

昇し低下することが分かる。またオーステナイト化時間により M_s 点が変わり変化する事実も、 n_i より ΔW の効果の方が大きいという前章と別報⁴⁾の考察から説明される。Photo. 2, Fig. 12 のように溶体化処理を行わない場合は、高温オーステナイト化でも n_i , ΔW が減少しにくく、 M_s 点の低下が遅れるのであろうと考えられる。

しかし、さらに厳密な議論を行なうにはどうしても単結晶での実験結果が必要である。しかしそのような研究はほとんどなく、Fe-17Cr-14Ni(C<0.001) 合金単結晶の $M_{s\alpha'}$, $M_{s\alpha}$ におよぼす焼鈍温度の効果を調べた Higo らの報告⁴⁴⁾がある程度で、さらに多くの研究が必要であらう。

最後に比較のため室温以上に M_s 点のある alloy 4 においてオーステナイト化温度と M_s 点との関係を調べた結果について述べる。オーステナイト化による成分変化をできるだけ小さくするために Fig. 13 に示すような装置をつくり実験を行なった。加熱は直接通電法で行ない最高加熱温度および M_s 点は、試料にスポット溶接された 0.1 mm ϕ のアルメル・クロメルによつてフォトレコーダーおよびペンオシロに記録した温度対時間曲線より求めた。結果を Fig. 14 に示す。この場合も、Fig. 12 や SASTRI ら³³⁾の結果とくらべ高温側で曲線の勾配が減少し M_s 点が低下する傾向が見られる。

Fig. 14. Effect of austenitizing temperature on M_s temperature of alloy 4. Specimens were heated rapidly by using the equipment shown in Fig. 13.

6. 総 括

本研究の結果をもとにして従来のマルテンサイト変態の核生成にかんする研究を整理すると以下ようになる。

マルテンサイト変態が homogeneous nucleation⁴⁵⁾を行わずに heterogeneous nucleationを行なうということは今日明らかとされているがその実体についてはいまだ明確ではない。従来 heterogeneous nucleus として考えられたものを分類すると Table 2 のようになる。

Table 2. Various hitherto suggested models of nucleus.

A compositional fluctuation		
a	chemical effect FISHER, <i>et al.</i> ⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾	(C-free γ region)
b	strain effect CECH, <i>et al.</i> ⁽⁴⁷⁾	(strain site by impurities)
c	short range ordering DOUGLASS, <i>et al.</i> ⁽⁴⁸⁾	
d	small magnetic cluster VONCHIKNIN, <i>et al.</i> ⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾	
B structural heterogeneities		
a	displacement of lattice MACHLIN, <i>et al.</i> ⁽¹⁹⁾	
b	embryo (FRANK ⁽⁵¹⁾ , KNAPP-DEHLINGER ⁽⁵²⁾) KAUFMAN and COHEN ⁽⁵³⁾ MAGEE ⁽⁵⁴⁾	(dislocation-loop generation model) (dislocation propagation model)
c	dislocation configuration JONES, <i>et al.</i> ⁽²⁾	
d	dislocation-stacking fault configuration SUZUKI, <i>et al.</i> ⁽⁵⁵⁾	
e	stress field by defects BREEDIS ⁽⁵⁶⁾ KURDJUMOV ⁽⁸⁾	(long range stress field by pile-up dislocations) (high local stress by cold rolling or irradiation)
f	defects decreasing strain energy of transformation MAGEE ⁽⁵⁴⁾	(twin boundaries, stacking faults)

Aのうちa, b, c, dは本研究で述べた前歪による効果から本質的ではないと考えられる。Bのうち、オーステナイト中にフェライト格子をもつたいわゆるエンブリオが存在するという Kaufman and Cohen のモデルは、たとえばフェライトが安定となる T_0 温度以下で試料を長時間保つてもそのようなモデルから予想される変態挙動の変化は見られなかったという MAGEE の結果や、エンブリオの存在を直接証明するような実験結果が皆無であることから妥当なモデルとは考えられない。JONES らは等温マルテンサイト変態曲線を解析して、エンブリオは転位の configuration から成るとし、また ΔW がオーステナイト化時間によらないのは積層欠陥エネルギーと関係あることを示唆している。転位が核生成と関連があることは、本研究の結果からも示唆された。SUZUKI らのモデルは拡張転位と格子の不安定性とが考慮されている点に特徴がある。格子の不安定性は熱弾性マルテンサイト変態のように2次相変態として扱えるものにおいて、剛性率の異方性の増大⁽⁵⁷⁾、回折斑点の特定方向へのストリーク^{(58)~(60)}として観察されている。一方、Fe-29.7% Ni 合金においても Au-47.5% Cd 合金同様、変態点直上で異常な磁気抵抗が観察されている⁽⁵⁸⁾。また著者らはこうした格子の不安定性を考えると、burst-like マルテンサイト変態、等温マルテンサイト変態など鉄合金にお

ける $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態様式間の相互関係がうまく説明できることを示した⁽⁴⁾。このように SUZUKI らのモデルは JASWON⁽¹¹⁾らの dislocation generation モデルと結びつけることもでき従来のモデルの限界を越える可能性を有するものと考えられるが、前歪、オーステナイト化条件、irradiation⁽⁸⁾⁽⁶²⁾ の効果などさまざまな実験事実との関係が明らかでない点が今後の課題と思われる。

BREEDIS は前歪により転位のパイルアップによる長範囲応力場が変態を促進すること、転位がセル構造をつくると促進効果は小さくなること、歪がさらに大きくなると長範囲応力が緩和されたり転位の構造が成長を妨げたりして変態を抑制することを報告している。また KURDJUMOV は冷間加工、中性子照射によるマルテンサイト変態の促進は室温でもその効果がゆつくり消滅することから小体積の高い局所応力が核生成サイトになるとして、本研究では0.1%程度の前歪で変態が促進されることを見出したが、この程度の歪で高い局所応力が生じかどうかという疑問が残る。しかし彼らの研究はマルテンサイト変態におよぼす欠陥の効果の内容を具体的に述べている点で注目される。

このように見てくると、Bのc, d, eおよびfなど格子欠陥に関係する効果に変態点近傍における格子の不安定性を考慮すれば、鉄合金におけるマルテンサイト変態

における核生成の条件は A とか B の a , b などのモデルを考えなくとも説明されるように思われる。ただしどのような格子欠陥がどのように働くのかといった細かい機構を明らかにするためには、たとえば純度のよい単結晶における研究などがさらに十分なされなければならない。その際、本報告で述べたようにオーステナイト化中の成分変化には十分注意しなくてはならない。また、格子欠陥の効果を直接知るためには、薄膜であるという制約があるとしても電顕内でのマルテンサイト変態の直接観察¹⁾がさらに追及されても良いように思われる。

7. 結 論

鉄合金における $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態におよぼす微少前歪、オーステナイト化条件の効果を調べ以下のような結果を得た。

1) 等温マルテンサイト変態, burst-like マルテンサイト変態ともに 1% 以下の微少前歪により変態が促進される。

2) 前歪が少くとも 1% を越えると変態は抑制される。

3) 等温マルテンサイト変態において反応速度式を用いてこれらの結果を解析すると、前歪の効果は n_i , $\bar{V}$ の変化から説明される。

4) burst-like マルテンサイト変態の場合、 M_s 点におよぼす前歪の効果を反応速度式を用いて検討すると等温マルテンサイト変態の場合よりも c , ΔW の変化の大きいことが示唆された。

5) 前歪の効果には低濃度であつても C, N の効果が重なることを示す結果が得られた。

6) 高温におけるオーステナイト化により M_s 点が低下する現象が見られた。この原因を明らかにするためには単結晶を用い、さらにオーステナイト化中の成分変化を無くすような条件で実験がなされなければならないことが考察された。

7) M_s 点におよぼすオーステナイト化時間の効果は小さいことが分かった。

8) 本研究の結果を参考にしてマルテンサイト変態の核生成に関する従来のモデルを整理することにより、濃度変動モデル、エンブリオモデルの問題点が指摘された。

文 献

- 1) T. ARAKI, K. SHIBATA, K. ASAKURA, and H. WADA: J. of ISIJ, 15 (1975), p. 175
- 2) W. K. C. JONES and A. R. E. TWISLE: JISI, 209 (1971), p. 739
- 3) S. R. PATI and M. COHEN: Acta Met., 17

- (1969), p. 189
- 4) 荒木, 柴田, 和田: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 257
- 5) V. RAGHAVAN and M. COHEN: Met. Trans., 2 (1971), p. 2409
- 6) H. C. FIEDLER, et al.: Trans. ASM, 47(1955), p. 267
- 7) G. V. KURDJUMOV, et al.: Fiz. Metal. Metalloved., 6 (1958), p. 95
- 8) G. V. KURDJUMOV: JISI, (1960), p. 26
- 9) 今井, 泉山, 佐々木: Sci. Rep. RITU, A18 (1966), p. 39
- 10) H. SCHUMAN, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), 561
- 11) J. F. BREEDIS, et al.: Acta Met., 11 (1963), p. 547
- 12) 田村ら: 水曜会誌, 17 (1970), p. 75
- 13) 肥後ら: 鉄と鋼, 59 (1973) 11, S668
- 14) 荒木, 柴田, 和田, 鉄と鋼, 60 (1974), p. 647
- 15) P. G. WINCHEL and M. COHEN: Trans. ASM, 55 (1962), p. 347
- 16) S. FLOREEN: Trans. AIME, 236 (1966), p. 1426
- 17) M. J. ROBERT and W. S. OWEN: JISI, 206 (1968), p. 347
- 18) 荒木, 柴田: 鉄と鋼, 57 (1971) 11, S554
- 19) F. S. MACHLIN and M. COHEN: Trans. AIME, 191 (1951), p. 746
- 20) T. G. GOOCH and D. R. F. WEST: JISI, 205 (1967), p. 555
- 21) J. C. BOGROS and E. R. PARKER: Acta Met., 11 (1963), p. 1291
- 22) I. Ya. GEORGIYEVA, et al.: Fiz. Metal. Metalloved., 23 (1967) 6, p. 101
- 23) 今井ら: 日本金属学会春期講演大会概要集, (1969), p. 192
- 24) 細井ら: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1780
- 25) 今井ら: 日本金属学会誌, 21 (1957), p. 437
- 26) 今井ら: Sci. Rep. RITU, 11 (1959), p. 393
- 27) L. F. PORTER, et al.: in "Ultrafine-Grain Metals" ed. by J. J. BURKE and V. Weiss, (1970), p. 133 [Syracuse Univ. Press]
- 28) A. GOLDBERG: Trans. ASM, 61 (1968), p. 26
- 29) W. C. LESLIE, et al.: Trans. AIME, 218(1960), p. 699
- 30) 長島ら: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 128
- 31) 矢野ら: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 752
- 32) T. WADA, et al.: Met. Trans., 5 (1974), p. 231
- 33) A. S. SASTRI and D. R. F. WEST: JISI, 203 (1965), p. 138
- 34) A. R. ENTWISLE and I. T. FEENEY: Inst. Metals Monograph and Report Series, 33 (1969), p. 156
- 35) M. R. MEYERSON and S. J. ROSENBERG: Trans. ASM, 56 (1954), p. 1225
- 36) M. G. H. WELLS: JISI, 198 (1961), p. 173
- 37) 牧ら: 日本金属学会誌, 11 (1971), p. 1073
- 38) A. ANKARA: JISI, 208 (1970), p. 819

- 39) L. N. ROMASHEV, et al.: Fiz. Metalloved, 25 (1968) 6, p. 1128
- 40) L. D. VORONCHIKNIN, et al.: ibid, 26 (1968) 5, p. 948
- 41) O. P. MAXIMOVA, et al.: Dokl. Acad. Nauk. SSSR, 77 (1967) 1, p. 81
- 42) W. C. LESLIE and P. L. MILLER: Trans. ASM, 57 (1964), p. 972
- 43) J. PLUHAR, et al.: JISI, 207 (1969), p. 58
- 44) Y. HIGO, et al.: J. of ISIJ, 13 (1973), p. 409
- 45) J. C. FISHER and D. TURNBULL: Acta Met., 1 (1953), p. 310
- 46) J. C. FISHER, J. H. HOLLOMON, and D. TURNBULL: Metals Trans., 185 (1949), p. 691
- 47) R. E. CECI and D. TURNBULL: J. Metals, (1956), p. 124
- 48) D. L. DOUGLASS, et al.: Corrosion, 20 (1964), 15 t
- 49) I. G. FAKIDOV, et al.: Fiz. Metal. Metalloved, 19 (1965), p. 852
- 50) L. D. VORONCHIKNIN, et al.: ibid, 20 (1965), p. 793
- 51) F. C. FRANK: Acta Met., 1 (1953), p. 15
- 52) H. KNAPP and U. DEHLINGER: ibid, 4 (1956), p. 289
- 53) L. KAUFMAN and M. COHEN: Prog. Met. Phys., (1958), p. 165
- 54) C. L. MAGEE: in "Phase Transformation", (1969), p. 116 [ASM]
- 55) T. SUZUKI and M. WUTTIG: Met. Trans, 3 (1972), p. 1555
- 56) J. F. BREEDIS: Acta Met., 13 (1965), p. 239
- 57) 中西: 日本金属学会報, 11 (1972), p. 435
- 58) H. LIVINGSTON and K. MUKHERJEE: J. Appl. Phys., 43 (1972), p. 4944
- 59) L. C. CHANG, et al.: Acta Crystallogr., 6 (1953), p. 567
- 60) H. K. BIRNBAUM: Trans. AIME, 215 (1959), p. 786
- 61) M. A. JASWON: in "The Mechanism of Phase Transformation" Inst. of Metals Monograph and Report Series, 18 (1955), p. 173
- 62) L. F. PORTER and G. J. DIENES: Trans. AIME, 215 (1959), p. 854