

MAN によるとした計算には、BREEDIS ら³¹⁾、KAUFMAN ら³⁴⁾および BLACKBURN ら⁵⁾の数値を使用した。この場合、実験値とはよく一致しない。そこで、本実験では前記の計算にしたがって、各変態の自由エネルギー変化を求めた。そこで M_S および A_S 温度を予想するために、(1)式の各変態の駆動力を、 $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ 、 $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$ および $\epsilon \rightleftharpoons \alpha$ 変態についてそれぞれ 250, 50 および 200 cal/mol とし、各試料の M_S および A_S 温度を求めた。 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の駆動力は本実験では Fe-Mn 合金の常圧下での 50 cal/mol よりも少ない 15~25 cal/mol で変態が起こることが認められた。しかし、この変態の駆動力は、これまでに試料は異なるが 22⁹⁾あるいは 70 cal/mol⁵⁾ という値が報告されている。また、Fe-Mn 系合金において、Mn 量によっても変化することが報告されている³⁾ こと、および圧力下では常圧よりもより多くの駆動力が必要であると考えられることから、50 cal/mol とした。なお、各変態の駆動力間には別報²⁰⁾と同様な関係があるとした。Fig. 13 に、M-17 (16.9% Mn) 試料の各変態の自由エネルギー変化曲線と $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$ 変態の各圧力下の変態開始温度との関係を示した。また、Fig. 14 は本実験の圧力範囲内で種々の変態が観察された M-10 (9.57% Mn) 試料について各変態開始温度の計算値を示したもので、図中には測定値もプロットした。本実験で採用した駆動力は、圧力、組成および温度によらず一定としたが、計算値と実験値が比較的良好に一致することから、第一次近似として駆動力は一定と考えてもさしつかえないといえよう。

4.2 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の進行について

4.2.1 冷却中での $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の進行

マルテンサイト変態が起こるための条件については、前節で述べたが、変態がさらに進行するについても、温度³⁵⁾³⁶⁾、時間⁸⁾²⁷⁾、圧力²¹⁾²²⁾および応力状態³⁷⁾³⁸⁾などによって異なることが知られている³⁹⁾。

Fig. 7 に示したように温度の低下とともに、 ϵ 相の量は増加する。そこで、 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の場合も $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の進行と同様な挙動をとると考え、以下に考察してみる。

MAGEE³⁵⁾ は変態の進行について次の式を提案している。

$$\ln(1-f) = \bar{V}\phi \left(\frac{d\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}}{dT} \right) (M_S - T_q) \dots \dots (3)$$

ここで、 f は変態生成相の割合、 \bar{V} は新しく生成するマルテンサイト plate の平均体積、 ϕ は定数、 $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ は $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態を起こすに必要な駆動力、 T_q は M_S 温度以下に冷却したときの温度。

変態生成量と変態温度の関係については、ほかにも報

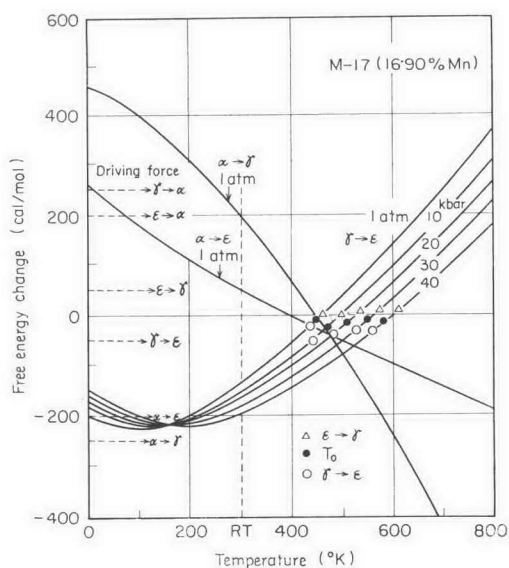


Fig. 13. Relation between free energy change for $\alpha \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \epsilon$ and $\alpha \rightarrow \epsilon$ transformations under various pressures, and M_S and A_S in M-17 specimen.

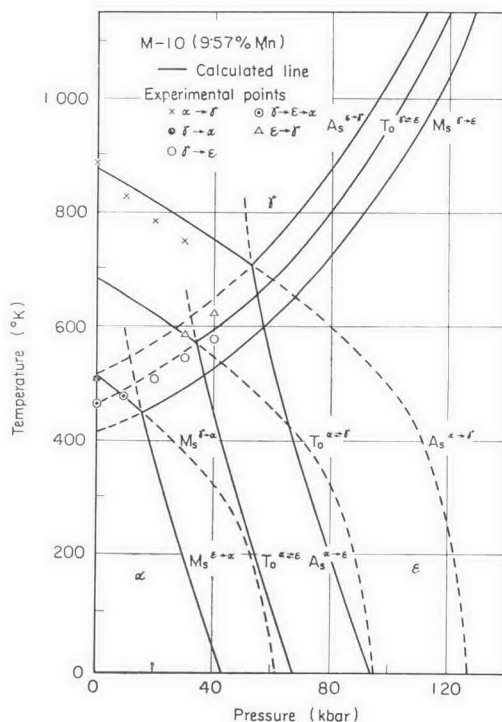


Fig. 14. P - T phase diagram for M-10 specimen.

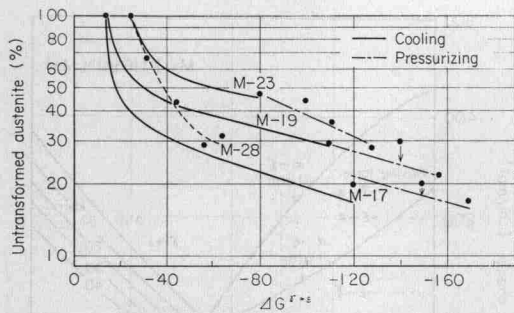


Fig. 15. Relation between the amounts of ϵ phase formed and the free energy change accompanying $\gamma \rightarrow \epsilon$ transformation at cooling temperature at 1 atm or treated pressure.

告はある³⁹⁾が, KOISTINEN ら³⁵⁾が Fe-C 系合金について次の式を報告している.

$$\ln(1-f) = -0.011(M_S - T_q) \quad (M_S > T_q > -80^\circ\text{C}) \quad (4)$$

(4)式の関係は, (1), (3)式より次のように説明される. (3)式中の $\left(\frac{d\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}}{dT}\right)$ は $\Delta S^{\gamma \rightarrow \alpha}$ であり³³⁾⁴⁰⁾, $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の $\Delta S^{\gamma \rightarrow \alpha}$ は常温付近まではほぼ一定であるので⁴¹⁾, (3)式が(4)式のようなつたと考えられる. (3)式からマルテンサイト変態の進行は, M_S 温度で変態が始まり, 温度が T_q まで低下すると M_S 温度のときよりも α 相がより安定となり, その安定となつたエネルギーに相当する量の α 相が新しく生成されたと考えられる. 高圧下の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の進行にも(4)式のような関係が応用されている⁴²⁾.

そこで, $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態についても $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態と同様に変態が進行するとするならば, $\ln(1-f_\epsilon)$ と冷却温度あるいは $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}(x, T)$ との間に直線的な関係が成立するはずである. Fig. 15 に各試料の $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}(T)$ と変態生成量との関係を示した. なお, 図中には後で述べる加圧による ϵ 量の関係をも示した. この場合, 実験で求めた常圧の T_0 と前に計算した T_0 とが一致するように, $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}(T)$ の値をそれぞれの試料について, 温度に対して平行移動して求め, その値で整理した. また冷却温度 (T_q) に対して整理しても同様な結果が室温までの温度範囲で得られた.

整理した結果は, Fig. 15 でわかるように, $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態とは異なつて, 各試料とも一本の直線で示されず, 曲線部分と直線部分とからなつてゐる. 直線部分については, 各試料とも同様な勾配であり, これは $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態と同様な考え方で整理できる範囲と考えられる. 曲線部分は変態が急速に進む範囲で, 変態開始温度に依存すると考

えられる部分である. この $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態で連鎖的誘発作用によると考えた進行範囲が支配的となるのは, $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の駆動力が $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態と比較して非常に少ないことも一つの原因と考えられる. 駆動力が少ない場合には, 組織的には板状に生成し, 変態量も少ないと考えられる. また, 連鎖的誘発作用も大きいとすると, $M_S^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ 温度からわずかの冷却によつて ϵ 相が安定になると, 変態は急速に促進されると考えられる.

ただ, M-14 試料については, 他の3試料と異なつた挙動を示した. この原因としては, γ 相の結晶粒あるいは内部組織によると考えられ, $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の進行についてさらに詳細に知るためには, これらの関係をさらに検討する必要がある.

なお, 各試料を常温以下 -196°C まで冷却すると ϵ 相の増加の傾向が認められた. しかし, Fig. 15 に示した M-17 試料の $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の自由エネルギー変化からもわかるように, 温度の低下によつて, ϵ 相は安定化されがたくなるので, 常温までの冷却の場合ほどには ϵ 相は増加しない. そして, M-21 (28.24%Mn) 試料では -196°C に冷却しても ϵ 相は検出されなかつた.

4.2.2 加圧による $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の進行

加圧した際の変態の $\gamma \rightarrow \epsilon$ 進行は, 常圧下の冷却におけると同様に, 加圧によつて ϵ 相が常圧よりどれだけ安定にされるかによつて決まると考えられる.

まず, 加圧により ϵ 相が増加する条件について検討した. Fig. 16 は, 説明のために示した $P-T$ 相図で, この図のような試料においては, 加圧により増加した ϵ 相を $\epsilon \rightarrow \alpha$ あるいは $\epsilon \rightarrow \gamma$ の変態が起こることなく, 常温常圧まで持ちきたしうる. それは, この生成した ϵ 相は,

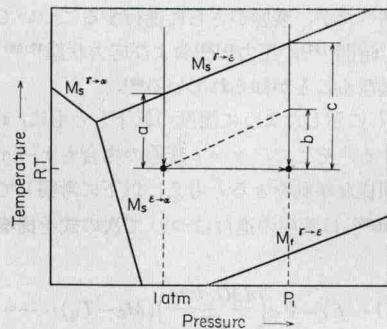


Fig. 16. A schematic illustration of $\gamma \rightarrow \epsilon$ transformation point in Fe-Mn alloy on $P-T$ diagram. By increasing the pressure from 1 atm to P_1 , ϵ phase increases by an amount formed during the relative change of temperature, b .