

圧力除去中にいずれの変態点をも切ることがないためである。また、常圧下で α 相を生成するような合金においては、加圧を行なつて $\alpha \rightarrow \epsilon$ 変態を起させるためには、Fig. 14 からわかるように、 $As^{\alpha \rightarrow \epsilon}$ 以上の圧力を必要とする。しかし、高圧下で加熱することにより γ 相から ϵ 相を生成させれば、より低い圧力でそれが可能であろう。いずれの方法を用いても、高圧下で生成した ϵ 相は圧力除去中に $Ms^{\epsilon \rightarrow \alpha}$ を横切るので、圧力の低下とともに変態が進行し、 α 相が増加する。その結果常圧下で γ 相より冷却した場合と同じ程度の量の α 相になつてしまふと考えられる。したがつて、常圧下で α 相が生成するような試料の場合には、その試料に α 相のほか γ 相が存在している場合にしか加圧および圧力下で加熱冷却を行なうことによつて ϵ 相の増加は望めない。なお、常圧下で α 相が多い試料においても、加圧した後、圧力を除去しても ϵ 相が観察されている報告がある²¹⁾²²⁾が、その場合はおそらく静水圧性が悪くて試料が変形することなどにより、加圧により生成した ϵ 相が安定化されたためではないかと考えられる。したがつて常圧下で γ 相単相か $\gamma + \epsilon$ で、加圧後の圧力除去中に $As^{\alpha \rightarrow \gamma}$ を横切らないような試料の場合に、加圧により増加した ϵ 相を完全に、常圧下まで持ちこたせることになる。それを定性的に考えると Fig. 16 で示すように、常圧下での冷却で生成した ϵ 量は変態温度範囲 a に関係し圧力 P_1 での ϵ 量は b に関係する。したがつて、圧力 P_1 では常圧より少なくとも b の温度範囲で生成した ϵ 量だけ多くの量が圧力除去後でも得られる。

加圧による $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の進行を定量的に考えるために冷却による変態の進行と同様、圧力による自由エネルギー変化 [$\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}(P)$] で整理して Fig. 15 にプロットした。その結果、M-17 および M-19 試料では、変態生成量を $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}(P)$ で整理すると冷却の場合と良い一致を示している。しかし、M-23 および M-28 試料では常圧下で冷却した場合とかなり異なつている。これは、前者 2 つの試料では、常圧下ですでに変態がかなり進行している。これに対し後者 2 つの試料では、常圧下で ϵ 相は生成していないか (M-28 試料)、あるいは 51.7% 生成 (M-23 試料) である。そのために、常圧下の冷却中の変態進行で示した $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}(T)$ では整理できない急速に変態が進行する範囲の挙動 (図中の曲線部分) が加圧のみを行なつても影響し、その結果、 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}(P)$ の変化から期待されるよりも多くの ϵ 相を生成したと考えられる。

4.2.3 引張応力による変態の進行

引張応力によつてもマルテンサイト変態は促進され

る。主として $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態のこの現象を利用して、延性を改善したのが TRIP 鋼である。これと同様に、 $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ 変態を利用することが考えられる。すなわち、加圧により $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態を起こさせて ϵ 相を増加させることにより強度を上昇させ、さらにそれを引張応力を加えることにより $\epsilon \rightarrow \alpha$ 変態を起こさせて延性を増加させることが期待できる。TRIP 鋼で得られる大きな延性が $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態時の体積変化によつてもたらされると考えれば、 $\epsilon \rightarrow \alpha$ 変態の際には 1.3% という $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態のそれより大きい体積の膨脹があるためにその効果は大きいと考えられる。

本実験で、圧力処理により ϵ 相の割合が増加するにしたがい強度の上昇がみられた。これについては、複合則では説明できず、引張応力下での各相の安定性を考える必要がある。これまでに、引張などの応力により変態が進行するための条件について $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に関しては種々の報告がなされている³⁸⁾⁴³⁾⁴⁴⁾が、ここで $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態について考えてみる。前節までは、 γ 相からの冷却あるいは加圧により生成した ϵ 相の変化について $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}(x, T, p)$ により説明してきた。これと同様に、まず $a \rightarrow b$ 変態において引張応力を与える前の状態 (このときの自由エネルギー変化を $\Delta G_p^{a \rightarrow b}$) からその応力により変態が進行する条件を考えると次の式で与えられる。

$$\Delta G_p^{a \rightarrow b} + (\Delta G_{pv}^{a \rightarrow b} - \Delta G_t^{a \rightarrow b}) \leq 0 \dots \dots \dots (5)$$

ここで、 $\Delta G_{pv}^{a \rightarrow b}$ は引張応力によらないで変態を進行させるために必要な駆動力、 $\Delta G_t^{a \rightarrow b}$ は引張応力によつて変態変形がなされたときの仕事で、このエネルギーだけ駆動力 ($\Delta G_{pv}^{a \rightarrow b}$) は少なくとも変態は進行すると考える。

$\Delta G_t^{a \rightarrow b}$ については、PATEL⁴⁴⁾ が $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の変態開始温度に対する外部応力の影響について示した関係によつて与えられるとした。すなわち、次式で示される。

$$\Delta G_t^{a \rightarrow b} = V_m \left\{ \frac{1}{2} \gamma_0 \sigma \sin 2\theta + \frac{1}{2} \epsilon_0 \sigma (1 + \cos 2\theta) \right\} \dots \dots \dots (6)$$

ここで、 V_m は分子容、 ϵ_0 は変態による体積ひずみ、 γ_0 はせん断歪、 θ は晶壁面の法線と引張軸とのなす角度 σ は外部応力。

(5)式と(6)式を使用して、加圧して $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態を進行させた試料について、さらにこの変態を進行させるために必要な応力を考えてみよう。 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態では引張応力が 1 kg/mm^2 増加するに従い、最大約 1.2 cal/mol^* の変態を進行させるためのエネルギーが与えられること

* (6)式において、 $\gamma_0 = 1/2\sqrt{2}^{45)}$ 、 $\epsilon_0 = 0.0116^{46)}$ として $\Delta G_{ta}^{a \rightarrow b}$ の最大値を持つような θ を求めて計算した。

が(6)式より計算される。一方、Fig. 13 からわかるように、22 kbar の加圧により常温においては約 30 cal/mol だけ ϵ 相が安定になる (この値は試料によらず一定である)。したがって、加圧した後、常圧下で引張試験を行なうと、22 kbar の加圧では約 25 kg/mm² の降伏応力の上昇が認められることになる。これは Fig. 10 に示した M-23 および M-28 試料の引張試験初期の強度増加とほぼ一致している。

上記のような考えにしたがうと、引張応力により $\epsilon \rightarrow \alpha$ 変態が促進される M-14, 17, 19 の 3 試料では、圧力処理後の引張試験での降伏応力の変化は、その応力によつて最初に起こる変態が $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態であるか $\epsilon \rightarrow \alpha$ 変態であるかによつて決まる。すなわち、 $\epsilon \rightarrow \alpha$ 変態は加圧によつては影響を受けないので、引張応力によつて、 $\epsilon \rightarrow \alpha$ 変態が $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態より先に起こる場合には、処理しないときと同様な引張挙動を示すはずであり、すくなくとも、M-14 試料がこの状態に相当していると考えられる。しかし、このような試料においても、圧力処理で強度の上昇が認められた。これは、加圧によつて起こつた $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の進行による変態歪の増加および γ , ϵ 両相の加工硬化も原因の一つであると考えられる。

5. 結 論

Fe-Mn 系合金の $\gamma \rightleftharpoons \alpha$, $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$, $\epsilon \rightleftharpoons \alpha$ のマルテンサイト変態の A_s と M_s 温度の圧力による変化を検討し、温度、圧力および引張応力の変化の $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の進行に対する影響について熱力学的観点から検討した。

(1) $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の M_s 温度は圧力の増加に従つて約 40°C/10kbar 低下する。一方、 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態は M_s および A_s 温度とともに約 40°C/10kbar の上昇が認められた。

(2) 各相の自由エネルギー変化と、各変態が起こるに必要な駆動力を考慮して計算した、 M_s および A_s 温度はそれらの実験値とかなりよく一致した。

(3) $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態は、 M_s 温度近傍で急速に進行し、その後の温度低下にしたがいゆるやかに進行する。急速に変態が進行する温度域での ϵ 相の量は、 M_s 温度が高い試料ほど多い。ゆるやかに進行する温度域での ϵ 相は、 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の自由エネルギー変化と関連して変化する。

(4) 加圧および圧力下で加熱冷却の処理によつて生成した ϵ 相が、常温常圧でも安定であるためには、常圧下で、 $M_s^{\epsilon \rightarrow \alpha}$ が常温以下にあることおよび $A_s^{\epsilon \rightarrow \gamma}$ が常温以上にあることが必要である。そして、加圧によつて生成する ϵ 相の増加は $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の自由エネルギー変化と関連づけて説明される。

(5) 加圧によつて ϵ 相が生成する場合に、硬度および引張強度の上昇が認められた。この強度上昇は、加圧による $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の自由エネルギー変化に等しい仕事による引張応力によつてなされると仮定することによつて、説明された。

終わりに本実験を遂行するにあたり、有意義な助言をいただいた当研究所鈴木正敏博士はじめ関係諸氏に深く感謝します。

文 献

- 1) H. SCHUMANN: Arch. Eisenhüttenw., 38(1967) 8, p. 647
- 2) J. D. BOLTON and E. R. PETTY: Metal Sci. J., 5(1971), p. 167
- 3) A. HOLDEN, J. D. BOLTON, and E. R. K. PETTY: JISI, 209(1971)9, p. 721
- 4) C. H. WHITE and R. W. K. HONEYCOMBE: JISI, 200(1962)6, p. 457
- 5) L. D. BLACKBURN, L. KAUFMAN, and M. COHEN: Acta. Met., 13(1965), p. 533
- 6) G. L. STEPANOFF and L. KAUFMAN: Acta. Met., 16(1968)1, p. 13
- 7) M. MIYAGI and C. M. WAYMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966)5, p. 806
- 8) 今井, 泉山, 佐々木: 日本金属学会誌, 27(1963) 10, p. 513
- 9) J. F. BREEDIS: Trans. Met. Soc. AIME, 230(1964)12, p. 1583
- 10) G. P. SANDERSON and R. W. K. HONEYCOMBE: JISI, 200(1962)11, p. 934
- 11) H. SCHUMANN: Arch. Eisenhüttenw., 41(1970) 12, p. 1169
- 12) Bi CIAN: Acta. Met. 6(1958)12, p. 748
- 13) D. BANCROFT, E. L. PETERSON, and S. MINSHALL: J. Appl. Phys., 27(1956)3, p. 291
- 14) J. C. JAMIESON and A. W. LAWSON: J. Appl. Phys. 33(1962)3, p. 776
- 15) W. A. BASSETT and T. TAKAHASHI: ASME Paper 64-WA/RT-24, (1964), New York, ASME
- 16) R. L. CLENDENEN and H. G. DRICKAMER: J. Phys. Chem. Solids, 25(1964)8, p. 865
- 17) P. M. GILES, M. H. LONGENBACH, and A. R. MARDER: J. Appl. Phys., 42(1971)11, p. 4290
- 18) T. R. LOREE, P. H. WARNES, E. G. ZUKAS, and C. M. FOWLER: Science, 153(1966), p. 1277
- 19) T. R. LOREE, C. M. FOWLER, E. G. ZUKAS, and F. S. MINSHALL: J. Appl. Phys., 37(1966)12, p. 1918
- 20) 藤田, 内山, 鈴木: 鉄と鋼, 60(1974)1, p. 58
- 21) P. M. GILES and MARDER: Met. Trans., 2(1971)5, p. 1371
- 22) A. CHRISTOU and N. Brown: J. Appl. Phys. 42(1971)11, p. 4160
- 23) 斎藤: 日本金属学会誌, 27(1963)10, p. 467