

DEC 2 1974

鉄と鋼 第60年第5号 別刷

藤田 充苗・内山 郁

Fe-Mn 合金の高圧処理による $\epsilon$ 相の生成と  
引張応力下でのその相の安定性

論文

## 論 文

UDC 669.15'74-194 : 669.14-987 : 669.112.22

Fe-Mn 合金の高圧処理による  $\epsilon$  相の生成と引張応力  
下でのその相の安定性\*

藤 田 充 苗\*\*・内 山 郁\*\*\*

Formation of  $\epsilon$  Phase in Fe-Mn Alloys Under High Pressure  
and Its Stability Under Tensile Stress

Mitsutane FUJITA and Iku UCHIYAMA

## Synopsis:

The  $A_s$  and  $M_s$  temperature in the martensitic transformation of Fe-Mn alloys under hydrostatic pressures up to 35.5 kbar were measured by the differential thermal analysis. The progresses of  $\gamma \rightarrow \epsilon$  and  $\epsilon \rightarrow \alpha$  transformation as influenced by the pressure and temperature changes and the effect of the tensile stress on them were discussed from a thermodynamical point of view. The main results obtained are as follows:

- 1) The  $A_s$  and  $M_s$  temperatures in the  $\gamma \rightleftharpoons \alpha$  transformation of alloys containing 4.8% or 6.76% of Mn, by increasing the pressure, were lowered at an approximate rate of 40°C/10 kbar, while those in the  $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$  transformation of alloys containing 6.76 to 28.24% of Mn were raised at an approximate rate of 40°C/10 kbar.
- 2) The  $A_s$  and  $M_s$  temperatures calculated on the basis of the free energy changes of the phases were in a good agreement with those observed.
- 3) The  $\gamma \rightarrow \epsilon$  transformation progressed rapidly in the vicinity of the  $M_s \gamma \rightarrow \epsilon$  temperature and then gradually with further decreasing the temperature.
- 4) In order to stabilize at the ambient pressure and temperature, the  $\epsilon$  phase which had been formed by pressurizing, it was required that the  $M_s \epsilon \rightarrow \alpha$  and the  $A_s \epsilon \rightarrow \gamma$  temperatures of the alloy were lower and higher, respectively than the room temperature.
- 5) The increase in the tensile strength was obtained only for the specimens in which the  $\epsilon$  phase had been formed by pressurizing. The reason for the increase in the strength was explained on the basis of the thermodynamics for the  $\gamma \rightarrow \epsilon$  transformation under tensile stress.

(Received Sept. 7, 1973)

## 1. 結 言

常圧下で、鉄に Mn<sup>1)~4)</sup>, Ru<sup>5)6)</sup>, Ir<sup>7)</sup> などを加えた 2 元系合金や Fe-Ni-Cr<sup>8)9)</sup>, Fe-Mn-Cr<sup>10)</sup> などの 3 元系合金あるいは多元系合金<sup>11)12)</sup>において、 $\epsilon$  相 (hcp) が出現することが報告されている。しかし、常圧下では  $\epsilon$  相だけの状態は Fe-Ru などの特殊な合金系でしか得られていない。

一方、純鉄を常温で 130 kbar まで加圧すると  $\epsilon$  相が現われる<sup>13)~16)</sup>。しかし、この高圧下で出現した鉄の  $\epsilon$  相は、圧力を除去してゆくと、51 kbar までにすべて  $\alpha$  相に変態してしまうことが報告されている<sup>17)</sup>。

以上のことから、もし、圧力処理または圧力下で熱処理することと、合金元素添加の 2 つを組み合わせれば、高圧

下で出現する  $\epsilon$  相を常圧まで安定に持ち来たすことができると考えられる。これまでに、鉄の  $\epsilon$  相を出現させる圧力に及ぼす添加元素の影響について実験した 2, 3 の報告がある<sup>18)~20)</sup>。たとえば、Ru<sup>5)</sup>, Mn<sup>18)</sup>あるいはNi<sup>18)</sup>の添加が  $\epsilon$  相の出現圧力を下げるのに有効であることが報告されている。また GILES ら<sup>21)</sup>は Fe-Mn 系合金 (Mn 量 17.7%まで) などを室温で 155 kbar まで加圧し、Mn 量 17.7% の Fe-Mn 合金の場合は圧力除去後でも 100% の  $\epsilon$  相を得ている。一方、CHRISTOU<sup>22)</sup> らは爆圧を利用し、Fe-Mn 合金 (Mn 量 13.62%まで) に

\* 昭和48年10月本会講演大会にて発表

昭和48年9月7日受付

\*\* 金属材料技術研究所

\*\*\* 金属材料技術研究所 工博

90~150 kbar の加圧を行ない、常圧下では $\alpha$ 相があらわれる組成の試料でも $\epsilon$ 相を観察し、その $\epsilon$ 相の量は圧力の増加とともに多くなることを報告している。

また、 $\gamma$ 相からマルテンサイト変態によつて生成した $\epsilon$ 相は非磁性であり<sup>1)23)</sup>、 $\epsilon$ 相の存在は強度の上昇に寄与すると考えられている<sup>3)11)</sup>。

上記のような研究があるにもかかわらず現在まで $\epsilon$ 相からなる鉄合金は工業的にはほとんど使用されていない。しかし $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態を利用することにより強度の高い非磁性鋼が得られること、また $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ 変態によるTRIP現象を利用することによる合金の性能改善が考えられる。

本報告は上記のような $\epsilon$ 相の利用によつて合金の性能の改善を目的として、まずFe-Mn合金に35.5kbarまでの圧力処理と各圧力下で加熱冷却の処理を行なうことにより、 $\gamma \rightarrow \epsilon$ および $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ 変態の変態挙動を調べ $\epsilon$ 相の安定化について熱力学的な観点から検討し、さらにその際に示される引張り性質についても考察したものである。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

本実験では、5~28%Mnを含む8種類のFe-Mn合金を試料とした。まず、電解鉄および電解マンガンを原材料として10kg真空高周波炉で溶解し、各5.6kgの鑄塊を作り、圧延により10mm $\phi$ の丸棒とした。それらを1200°C $\times$ 24hr真空焼鈍した後、スウェーピングにより6mm $\phi$ まで加工し、各種の実験に必要な所定の寸法の試片を切り出した。供試材の化学組成はTable 1のとおりである。なお、これらの試料の常圧下であらわれる相をX線回折で調べたが、その結果を表の中にあわせて示した。

### 2.2 実験方法

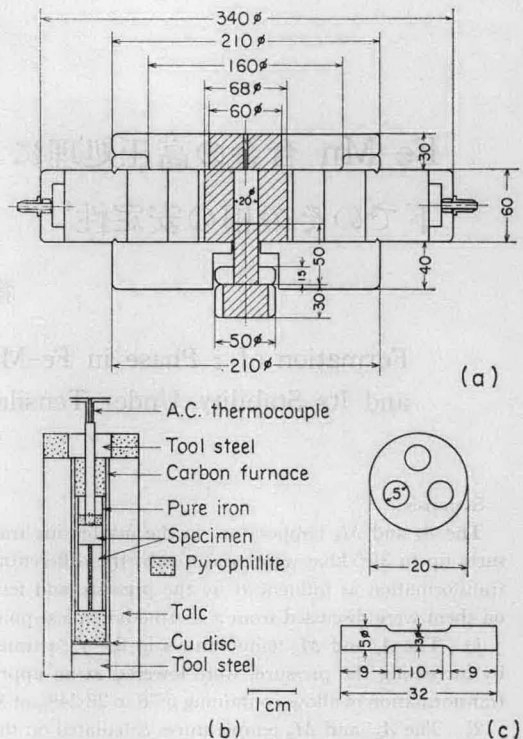
#### 2.2.1 変態点の測定

まず常圧下での各変態点および $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の進行過程

Table 1. Chemical composition of specimens.

	Mn	C	S	P	Si	Phase*
M-5	4.80	0.002	0.003	0.001	0.006	$\alpha$
M-7	6.76	0.004	0.003	0.001	0.007	$\alpha$
M-10	9.57	0.003	0.005	0.002	0.031	$\alpha + \epsilon$
M-14	14.06	0.004	0.006	0.002	0.013	$\alpha + \epsilon + \gamma$
M-17	16.90	0.005	0.008	0.002	0.010	$\epsilon + \gamma$
M-19	18.58	0.004	0.006	0.002	0.010	$\epsilon + \gamma$
M-23	22.65	0.005	0.008	0.002	0.012	$\epsilon + \gamma$
M-28	28.24	0.007	0.009	0.002	0.007	$\gamma$

\* at room temperature and atmospheric pressure.



(a) Piston-cylinder type apparatus.  
(b) Pressure cell for measuring transformation temperatures of specimens.  
(c) Dimension of tensile test piece and a talc column for treating the test pieces under high pressure.

Fig. 1. Schematic diagram of high pressure apparatus.

を熱膨脹の変化から測定した。なお、M-10試料およびM-14試料の場合は、変態過程が複雑で熱膨脹の測定ではその観察が困難なために、示差熱分析法も採用した。常圧下の示差熱分析は、真空中で約100°C/minの速度で冷却しながら鉄と試料との温度差の変化を測定する方法で行なつた。

高圧下での変態点の測定には、Fig. 1(a)に示すようなピストン・シリンダー型高圧容器を使用し、Fig. 1(b)に示したように5mm $\phi$  $\times$ 4mmの試料と5mm $\phi$ 中に2mm $\phi$ の穴をあけた長さ4mmの純鉄試料を容器の中に組込み、35.5kbarまでの各圧力に加圧し、示差熱分析法で行なつた。

なお、示差熱分析用の試料の下に、5mm $\phi$  $\times$ 14mmの試料を縦に2分して組込み、圧力下で加熱冷却した際に得られる相を、X線回折により定量するための試料とした。



## 2.2.2 高圧下での処理と圧力の測定

試料の引張り諸性質に対する圧力処理の影響を調べるために、圧力だけあげて試料を加熱しない場合は、Fig. 1 (c) に示すように、20 mm  $\phi$   $\times$  32 mm の円柱タルクに 5 mm  $\phi$  の穴を 3 カ所あけて、そこに引張試験用、硬度測定用および X 線回折用の 3 個の試料を組込んだ。その際、引張試験用試験片の平行部のまわりには鉛箔を巻きつけ、試料の変形を防止した。また、圧力下で引張試験片を加熱する場合は、上記と同様な寸法の試験片を Fig.

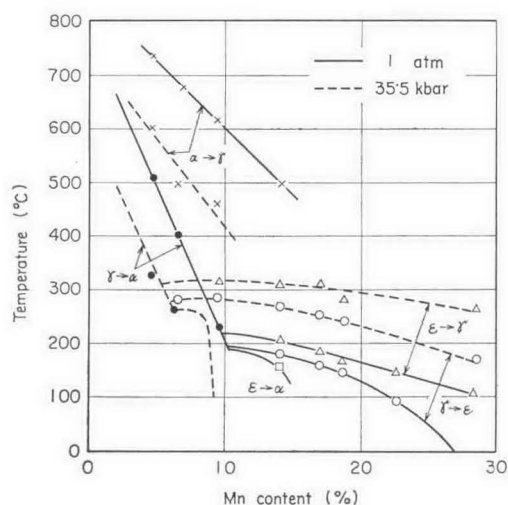


Fig. 2. Effect of Mn content on the  $\gamma \rightarrow \alpha$ ,  $\gamma \rightarrow \epsilon$  and  $\epsilon \rightarrow \alpha$  transformation temperatures in Fe-Mn alloys at 1 atm and 35.5 kbar.

1 (b) に示した方法で処理した。

圧力室内の圧力は、別報<sup>24)</sup>と同様、Bi および T1 の変態圧力とピストンにかかる荷重との関係をあらかじめ求めておき、それから求めた。

## 3. 実験結果

## 3.1 高圧下での Fe-Mn 合金の変態点

常圧下と 35.5 kbar の圧力下での Fe-Mn 系合金の各変態点を Fig. 2 にまとめて示した。加圧することにより  $\gamma \rightarrow \alpha$  および  $\epsilon \rightarrow \alpha$  の変態開始温度は低下し、 $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態の場合は上昇することがわかる。以下に、Fig. 2 の結果およびこれまでに報告されている結果<sup>1)~3)</sup> をもとにして分類した常圧下の変態過程に対応させて、高圧下の変態過程の変化について述べる。

3.1.1 常圧下で  $\gamma \rightarrow \alpha$  変態を起こす合金 (M-5 および M-7 試料)

Fig. 3 に各圧力下で M-7 試料をオーステナイト相から冷却した際の示差熱分析曲線を示した。この試料においては、圧力が低い場合には、発熱を示す山は 1 つであるが、22 kbar 以上の圧力下では、その山は 2 つ見られるようになる。低圧での山は  $\gamma \rightarrow \alpha$  変態を、22 kbar 以上で認められる山は、 $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$  変態を示すものと考えられる。

Fig. 4 に M-5 および M-7 試料の各変態点の圧力による変化を示した。圧力を加えると、 $\gamma \rightarrow \alpha$  変態点は両

\* マルテンサイト変態であるので、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ ,  $\epsilon' \rightarrow \alpha'$ ,  $\gamma \rightarrow \epsilon'$  と ' をつけるべきであるが、本報告ではすべて省略した。

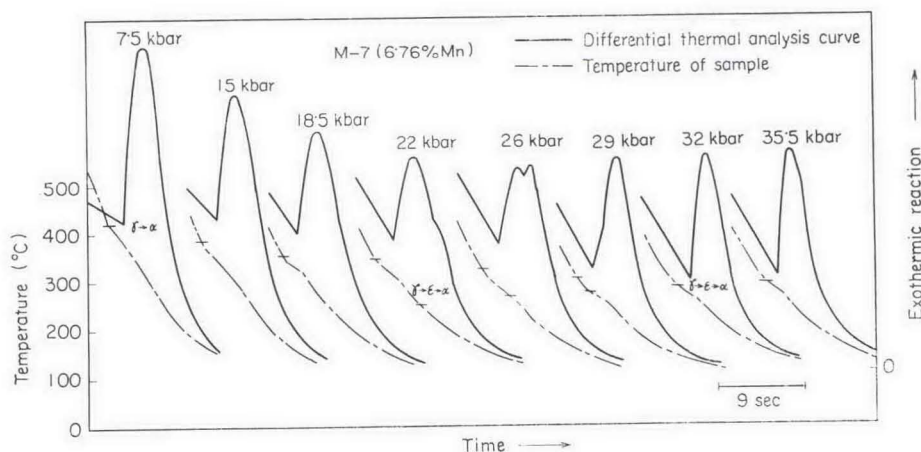


Fig. 3. The differential thermal analysis curves obtained in M-7 (6.76% Mn) specimen during cooling from 900°C under various high pressures. Two exothermic reactions of  $\gamma \rightarrow \alpha$  and  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$  martensite transformation are recognized on the three curves at 22 to 29 kbar.

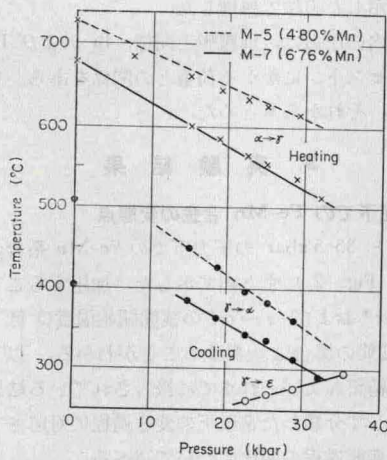


Fig. 4. Effect of pressure on transformation temperatures of M-5 and M-7 specimens.

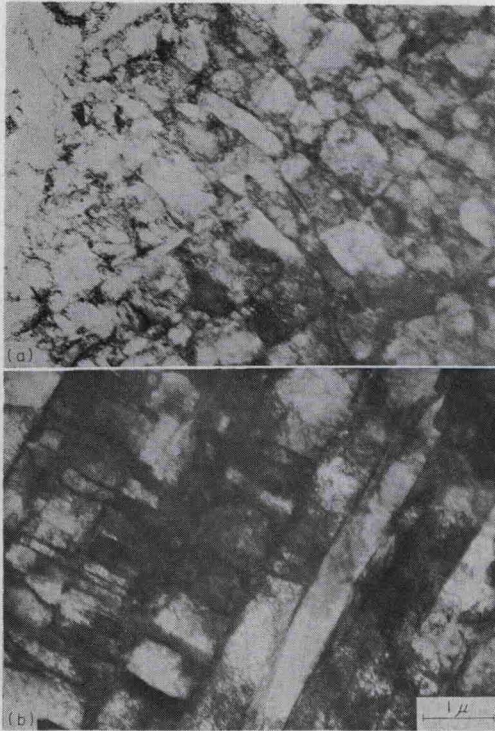


Photo. 1. Electron micrographs showing martensite structure obtained at 1 atm (a) and 35.5 kbar (b) in M-7 (6.76%Mn) specimens.

試料とも約 40°C/10kbar 低下する。なお、M-7 試料 (6.76%Mn) 程度の Mn 量を含む試料では、常圧下でも  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$  変態が起こっているということが、電顕による組織観察の結果をもとにして報告されている<sup>3)</sup>。本実験では、Fig. 3 および 4 に示したように、22 kbar 以上

の圧力下で  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$  変態が認められた。

Photo. 1 に常圧および 35.5 kbar で得られた M-7 試料の組織を示す。常圧では lath 状の組織である。一方、35.5 kbar では、 $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態により、まず  $\epsilon$  相が生成し次に起こる  $\epsilon \rightarrow \alpha$  変態によつて、 $\alpha$  相がその  $\epsilon$  相に対して平行あるいは直角に生成したと考えられる。また同様な変態過程と考えられる Fe-Mn<sup>25)</sup> および Fe-Cr<sup>26)</sup> 系合金などでも、同様のはしご状組織が観察されている。なお、M-5 試料では 35.5 kbar の示差熱分析曲線上に、 $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$  変態の山が認められなかつたが、Photo. 1 (b) と同様のはしご状組織が観察された。組織観察の結果と示差熱分析曲線の結果とが一致していない。これは、示差熱分析曲線に変化が認められるためには、大部分の  $\gamma$  相が  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$  の変態過程をとる場合であると考えられる。そのために、M-5 試料では 35.5 kbar で  $\gamma$  相から冷却するとごく一部が  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$  変態したと考えられる。

### 3.1.2 常圧下で $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ 変態を起こす合金 (M-10 および M-14 試料)

M-10 試料の場合、常圧下の示差熱分析曲線において、Fig. 3 の 22 kbar で認められるような 2 つの山が観察された。したがつて、この試料の場合も常圧下ではまず  $\gamma \rightarrow \alpha$  変態が起こり、つぎに  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$  変態が生じると考えた。35.5 kbar までの圧力を加えたときの変態点の変化を示した Fig. 5 から明らかなように、高压下の  $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態の延長上に常圧下の  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$  変態の開始温度と考へた点 (190°C) が一致している。これまで  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$  変態として示してきたが、この変態は  $\gamma \rightarrow \epsilon$  と  $\epsilon \rightarrow \alpha$

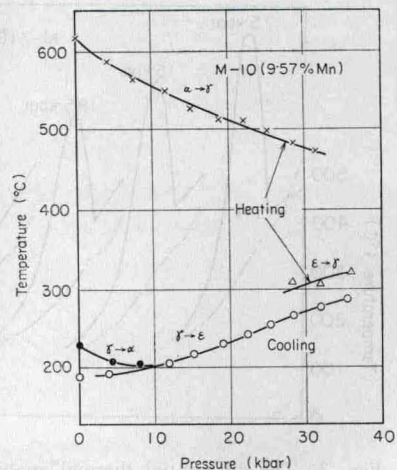


Fig. 5. Effect of pressure on transformation temperatures of M-10 specimen. No  $\alpha \rightarrow \gamma$  transformation is observed at 35.5 kbar.

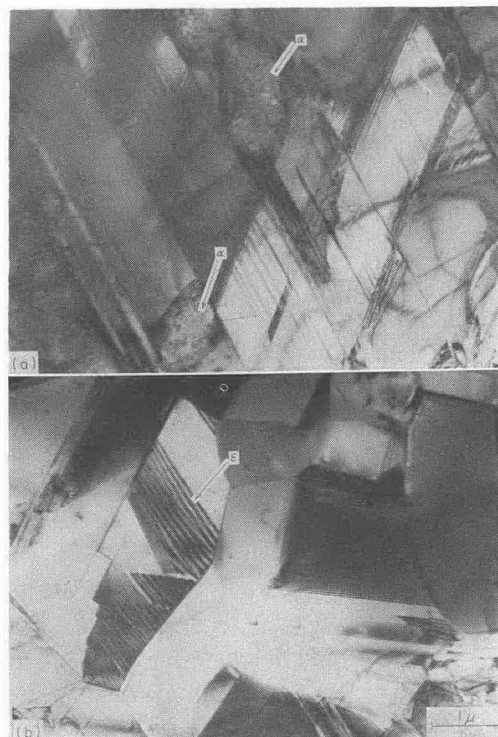


の変態が独立に生じており、圧力の増加とともにそれぞれの変態開始温度は $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の場合は上昇し、 $\epsilon \rightarrow \alpha$ 変態の場合は低下すると考えられる。この点については、加熱の際の変態挙動を観察することで、明らかにすることができる。圧力の増加とともに、加熱の際の $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態を示す、示差熱分析曲線の吸熱を示す山は小さくなり、そして28 kbarから $\epsilon \rightarrow \gamma$ 変態の吸熱反応が認められるようになり、圧力の増加とともにその山は大きくなる。このことから、冷却の際の $\epsilon \rightarrow \alpha$ 変態はしだいに困難になり、 $\epsilon$ 相が安定になると思われる。そして、35.5 kbarでは、Fig. 5中に示すように $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態が認められなくなることから、ほぼ $\epsilon$ 相のみが存在すると考えられる。

一方、M-14試料(14.06%Mn)ではM-10試料(9.57%Mn)よりMn量が多いため $\epsilon$ 相がさらに安定になる。たとえば、Fig. 2に示すように、常圧下でM-14試料を900°C×10 min加熱してオーステナイト化後冷却すると、 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態が183°Cで起こり、175°Cで $\epsilon \rightarrow \alpha$ 変態がはじまる。しかし、150°C/minの加熱速度で800°Cまで加熱してオーステナイト化後、ただちに冷却すると熱膨脹曲線からは $\epsilon \rightarrow \alpha$ 変態の膨張反応は認められず、 $\gamma \rightarrow \epsilon$ の収縮反応のみとなる。したがって、この試料においては、上記のようにオーステナイト化条件をかえることによっても $\epsilon$ 相の安定性は異なってくる。また圧力下においても、わずか5 kbarの加圧で $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$ 変態のみが観察され、 $\alpha$ 相の生成は認められなかった。

$\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態に続いて起こる $\epsilon \rightarrow \alpha$ 変態の挙動を知るために、前述のオーステナイト化条件をかえたときに起こる、 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態と $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ 変態の示差熱分析曲線を比較してみた。その結果、 $\epsilon \rightarrow \alpha$ 変態が起こる場合は、 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態による発熱の山にのこぎり状の小さな発熱の山が認められた。したがって、M-14試料に現われる $\epsilon \rightarrow \alpha$ 変態は、発熱反応で突発的に起こるものと思われる。しかし、この変態は発熱量が少ないために、高圧下で $\epsilon \rightarrow \alpha$ 変態が生じていると思われる試料でも、高圧下の示差熱分析曲線上に $\epsilon \rightarrow \alpha$ 変態を示す変化が認められなかったものと思われる。

Photo. 2は、M-14試料にあらわれる2つの異なった変態過程によつて得られる組織の電顕写真の1例である。この写真から $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態のみが起こる場合の組織は(b)のようにセル状を示しており、その大きさは $\epsilon \rightarrow \alpha$ 変態が起こる場合の組織(a)の $\alpha$ 相の大きさとほぼ同じであることがわかる。それで、この $\alpha$ 相が加熱により $\gamma$ 相に変態し、それが成長する前に冷却されたので、微細化された $\gamma$ 相から変態した $\epsilon$ 相は安定となり、そのため



(a) The specimen was cooled after austenitizing at 900°C for 10min. Both  $\gamma \rightarrow \epsilon$  and  $\epsilon \rightarrow \alpha$  transformations took place.  
(b) The specimen was cooled immediately after reached to austenitizing temperature of 800°C. Only  $\gamma \rightarrow \epsilon$  transformation occurred.

Photo. 2. Electron micrographs of martensite structure in M-14 (14.06%Mn) specimens austenitized at latm.

に、 $\epsilon \rightarrow \alpha$ 変態が阻止されたと考えられる。

### 3.1.3 常圧下で $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態を起す合金(M-17, M-19およびM-23試料)および $\gamma$ 単相の合金(M-28試料)

常圧下で $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態を起すM-17, 19, 23の各試料、および $\gamma$ 単相のM-28試料で、高圧下で起こる $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$ 変態の変態開始温度は、圧力の増加とともに上昇する。その結果をFig. 6に示す。M-19試料についてのデータも同じ傾向を示したが、煩雑になるため省略した。その上昇度合は約40°C/10 kbarであり、M-7, 10, 14試料において観察された結果と同程度であつた。なお、M-28試料においては22 kbarの加圧下で、示差熱分析曲線に $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態による発熱の山が観察され始める。しかし、M-28試料では $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態開始温度が低く変態量が少ないために、発熱の山は小さくて測定は困難であつた。

Fig. 6をみると、各圧力下で測定した $\epsilon \rightarrow \gamma$ 変態の



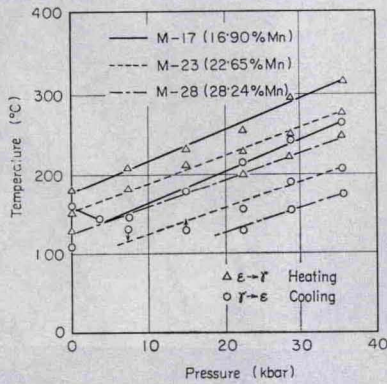


Fig. 6. Effect of pressure on  $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$  transformation temperature of M-17, M-23 and M-28 specimens.

$A_s$  温度と常圧下の  $A_s^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  温度はほぼ一直線上にのる。しかし、冷却時の  $M_s^{\epsilon \rightarrow \gamma}$  温度の場合、常圧下の  $M_s$  温度は直線上にのらない。これは、圧力下で  $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態を起こすに必要な駆動力が常圧の時のそれよりも大きくなるためと考えられる。

### 3.2 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の進行

#### 3.2.1 冷却による進行

常圧下で  $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態のみが起こる試料を  $M_s^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  からそれより低い温度に冷却していった場合に、 $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態の進行がどうなるかを、熱膨脹計を用いて変態による収縮量の測定をもとにして調べた。すなわち M-17, 19, 23 の各試料を  $900^\circ\text{C} \times 10 \text{ min}$  加熱してオーステナイト化後、1.25, 12.5, および  $75^\circ\text{C}/\text{min}$  の速度で冷却し、冷却温度と  $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態の変態生成量との関係を調べた。なお、 $\gamma \rightarrow \epsilon$  および  $\epsilon \rightarrow \alpha$  の両変態を起こす M-14 試料については、冷却中に  $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態のみが起こるような処理、すなわち、 $150^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $800^\circ\text{C}$  に加熱し、ただちに冷却を行なった後、他の試料と同様な条件で測定した。変態生成量の測定に際しては、 $M_s^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  から室温までの収縮量と X 線により定量した  $\epsilon$  相の量とが比例していることおよび  $\gamma$  相と  $\gamma + \epsilon$  相の熱膨脹係数が同じであったことから、変態による収縮量と変態生成量の間には比例関係があるとして、行なった。Fig. 7 にそれらの結果の一部として、各試料を  $12.5^\circ\text{C}/\text{min}$  で冷却した場合の変態生成量と冷却温度の関係を示し、M-23 試料については冷却速度をかえた場合の結果も示した。 $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態は  $M_s^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  近傍で急速に進行するが、その後の冷却ではこの変態はゆるやかに進行する。そして、 $M_s^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  が高い試料ほど急速に変態が進行する程度が大きい。したがって、

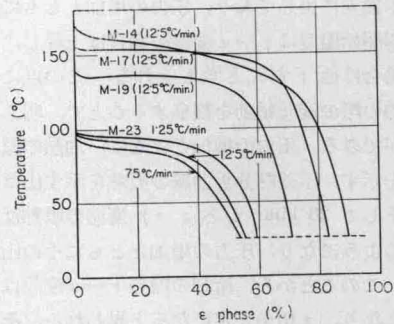


Fig. 7. Effect of Mn content and cooling rate from austenitization temperature on the shape of  $\gamma \rightarrow \epsilon$  martensite transformation curves. M-14 specimen was austenitized to stabilize  $\epsilon$  phases, so that no  $\epsilon \rightarrow \alpha$  transformation was observed.

Fe-Mn 合金の  $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態は、 $\gamma \rightarrow \alpha$  変態にも観察されている<sup>27)</sup>ように、まず連鎖的誘発作用\* (autocatalytic effect) によつて急速に進行し、つぎに変態生成物による分割作用\*\* (geometrical partitioning effect of austenite) および変態歪を受けた未変態の  $\gamma$  相が温度の低下とともにゆるやかに  $\epsilon$  相へと変態する過程をとると考えられる。

また Fig. 7 に示した M-23 試料についての結果からわかるように、冷却速度が遅いほど  $\epsilon$  相の量が多くなっている。しかし、 $M_s^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  が高い試料ほどその傾向は、みられなくなる。これは、変態が急速に進行する温度域では、等温マルテンサイト変態によつていること、あるいは変態による歪が冷却中に緩和されるためではないかと考えられる。なお、ゆるやかに変態が進行する温度域内で、試料を一定温度に保持しても変態の進行は観察されなかつた。

#### 3.2.2 加圧による進行

$\epsilon$  相は、Mn を添加する場合のほか加圧することによつても安定化され、量的にも多くなる。

Fig. 8 に、各種 Mn 量の試料について、圧力処理を行なったときに得られた  $\epsilon$  相の量と圧力との関係を示した。そして、同時に、 $35.5 \text{ kbar}$  の圧力下で  $900^\circ\text{C}$  に加熱後冷却した場合のデータも付記した。常圧下で  $\epsilon + \alpha$  相である M-10 (9.57%Mn) および  $\gamma + \epsilon + \alpha$  相である M-14 (14.06%Mn) の両試料では、各圧力まで加圧した後、圧力を除去して常圧下で X 線回折により相

\* 先に生成したマルテンサイトの周囲から優先的にその後のマルテンサイトが生成する作用。

\*\* 生成したマルテンサイトによりオーステナイト結晶粒が分割される作用。



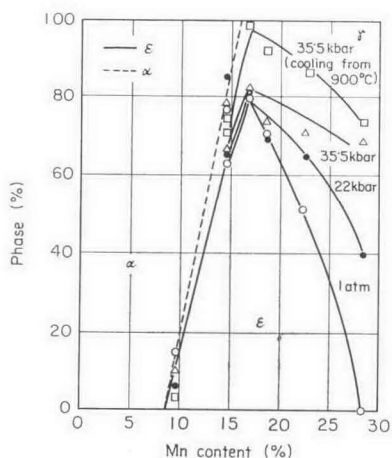
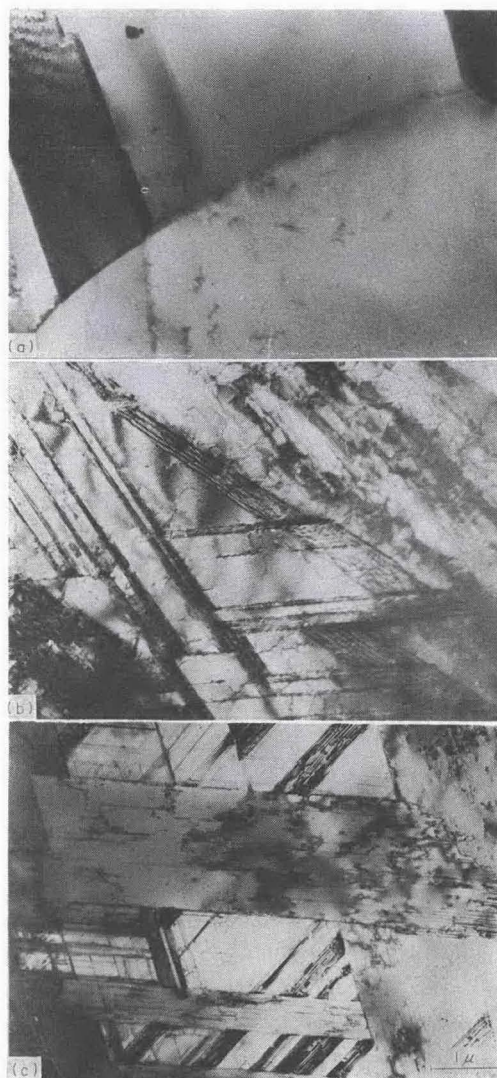


Fig. 8. Effect of Mn content on the amounts of  $\gamma$ ,  $\epsilon$  and  $\alpha$  phases in Fe-Mn alloys which was air-cooled from 900°C at 1 atm and then pressurized.

を定量した結果、加圧せずに常圧下で  $\gamma$  相から急冷した場合と同程度の  $\epsilon$  相が検出された。一方、常圧下で  $\gamma + \epsilon$  相あるいは  $\gamma$  相単相である M-17, 19, 23, 28 の各試料では、加圧によつて  $\epsilon$  相は増加する。そして、M-17 (16.90%Mn) 試料を 35.5 kbar の圧力下で加熱冷却した場合に、Fig. 8 に示すように、98% という最も多い量の  $\epsilon$  相が得られた。35.5 kbar の圧力下で加熱冷却した場合と単に加圧のみの場合を比較すると、前者の方が多くの  $\epsilon$  相が得られる。これは、 $M_{15}^{I \rightarrow \epsilon}$  が加圧により上昇すること、その結果変態温度域が広がってくることおよび加圧のみの場合では変態が常圧で進行するため、変態歪の回復が少ないことなどによると思われる。

Photo. 3 は、常圧下で  $\gamma$  単相である M-28 (28.24% Mn) 試料 (a) とこの試料を 35.5 kbar に加圧した際に  $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態を生じた組織 (b) とを示す。また、比較のために、(c) に常圧下で  $\gamma + \epsilon$  相である M-17 試料の組織を示した。加圧のみにより  $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態を起こさせた組織 (b) と常圧下の冷却中の変態で得られる組織 (c) を比較すると、非常ににているが、前者 (b) の組織には、未変態の  $\gamma$  相部分に多くの転位が観察されている。したがって、前述のような  $\epsilon$  相の生成量に差が生じたものと考えられる。Photo. 4 に M-28 試料を 35.5 kbar の加圧によつて生じた表面起伏を示す。このように、加圧によつて生じるマルテンサイト変態においても、表面起伏が観察されることから、常圧下で冷却中に起こる変態と高圧下での変態はほぼ同じような挙動をするものと思われる。



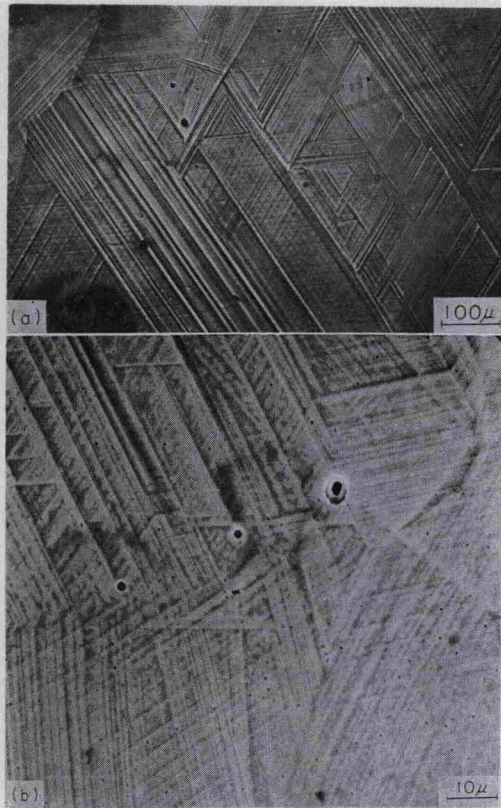
(a) The structure of  $\gamma$  phase formed during air-cooling from 900°C at 1 atm. (M-28)  
 (b) The structure of  $\epsilon$  phase formed during pressurizing up to 35.5 kbar at room temperature. (M-28)  
 (c) The structure of  $\epsilon$  phase formed during air-cooling from 900°C at 1 atm. (M-17)

Photo. 3. Electron micrograph of the structure with  $\epsilon$  phase obtained in M-28 (28.24% Mn) specimens.

### 3.2.3 引張応力による進行

Fe-Mn 系合金の機械的性質は Mn 量によつて変化し、それは存在する相の種類および安定性によることが報告されている<sup>3)4)28)29)</sup>。そこで、加圧により  $\epsilon$  相の割合を常圧の場合より多くして引張特性などの変化を調べ、さらに引張試験後の相の変化と加圧しなかつた試料のそれとを比較することにより各変態の引張応力による





(a) By optical microscopy.  
(b) By scanning electron microscopy.

Photo. 4. Surface relief appeared in M-28 (28.24%) specimen by pressurizing to 35.5 kbar at room temperature.

進行を検討した。なお、引張試験はいずれも常圧下で行なつた。

硬度および引張特性の圧力処理および 35.5 kbar の圧力下で加熱冷却を行なうことによる変化を Fig. 9 に示した。M-10 (9.57%Mn) 試料以下の Mn を含む 3 試料については、圧力処理の前に、950°C × 15 min 加熱しオーステナイト化後、水冷した。それ以上の Mn 量の 5 試料については、空冷の処理を行なつた。Fig. 9 において、加圧によつて M-10 以下の試料では、硬度の変化は認められないが、それ以上の試料では硬度の上昇がみられる。これは、加圧による  $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態の進行によつて、 $\epsilon$  相の増加および  $\gamma$  相に存在する変態歪によるものと思われる。なお、35.5 kbar の圧力下で 900°C に加熱し冷却した試料についての硬度も示したが、この硬さの上昇は生成する  $\epsilon$  相が加圧のみの場合より多くなるためと考えられる。しかし、M-14 (14.06%Mn) 試料では、常圧の場合よりも低い硬度を示した。この試料では、

Fig. 8 に示したように、いずれの方法によつても  $\epsilon$  相はほとんど増加していない。それゆえ、硬度の低下は、 $M_s^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  が 35.5 kbar では 300°C と高温にあるために、 $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態における未変態の  $\gamma$  相および圧力除去中に生じる  $\epsilon \rightarrow \alpha$  変態における未変態の  $\epsilon$  相がそれぞれ変態歪をそれほど受けなかつたためと考えられる。

Fig. 9 中の 1% 流動応力の変化は硬度の結果と同様で、加圧によつて  $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態が進行する試料において上昇が認められる。しかし、引張り変形が進み、すなわち引張応力による変態が進行するにつれて、圧力処理の効果は減少する。このことは、Fig. 9 中の抗張力の変化では、まだ圧力処理の効果が認められるが、破断応力では差がほとんど認められなくなることから言えよう。ただ M-28 (28.24%Mn) 試料の場合には圧力を増加すると、断面収縮率は減少するにもかかわらず破断応力が上昇している。このことから圧力処理の効果はまだ残つていると考えられる。Fig. 10 に、各種の圧力処理後常圧で引張つたときに得られた Stress-Strain 曲線の例として M-28 試料について示した。

圧力処理の効果があるか、あるいは引張試験後までもその効果が残つているかどうかについては、Fig. 11 に示す、引張り試験前後の常圧および圧力処理後の各試料に存在する相の割合から推察できよう。なお、引張試験後の試料中の相の割合は、破断した引張り試験片をたてに切断した後、X線回折により測定した。したがつて、この場合の各相の割合は引張試験末期の状態を示しているものと考えられる。Fig. 11 からわかるように、M-19 (18.58%Mn) 試料以下の Mn 量を含む試料においては  $\epsilon \rightarrow \alpha$  の変態が進行する。そして、それ以上の Mn 量を含む試料では、圧力処理せずに常圧下で引張試験した場合、 $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態が進行し  $\epsilon$  相の割合が増加している。35.5 kbar で加圧した場合と処理しない場合の試料において引張試験後に得られる  $\epsilon$  相の量は、M-23 (22.65%Mn) 試料ではほとんど変化が認められない。しかし M-28 (28.24%Mn) 試料では 35.5 kbar の圧力処理の方が処理しない場合より多くなつている。この結果からも、M-28 試料に対しては引張試験末期まで圧力処理の効果が残されていることが説明されよう。

なお、Fig. 9 中に、35.5 kbar に加圧した後、常圧で 250°C に 2hr 保持した試料の引張特性も示した。この処理は加圧によつて生じた  $\epsilon$  相の量を常圧下の冷却によつて得られる量まで下げるために行なつた。しかし、この処理によつて、強度は加圧しないときの値までは低下しなかつた。この場合、250°C という加熱温度は、いずれの試料においても  $M_s^{\gamma}$  を越えた温度である。したがつて

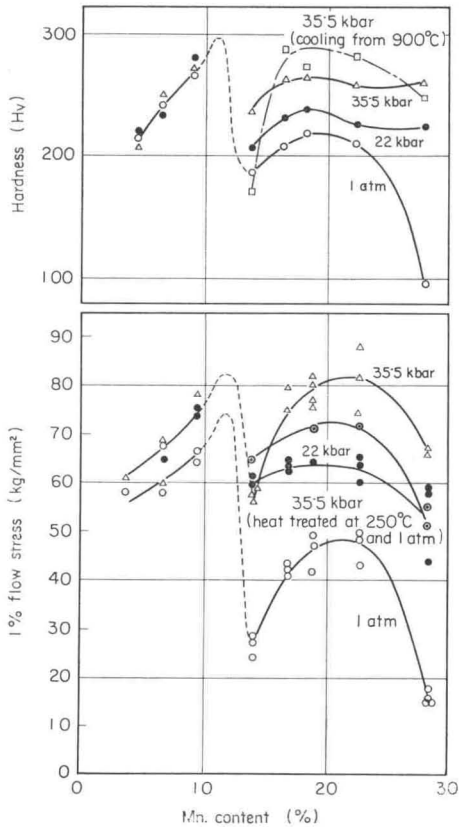


Fig. 9. Effect of pressure on hardness and tensile properties in Fe-Mn alloys. The marks ( $\square$ ) show the results obtained in specimens, which were quenched from 900°C at 35.5kbar. The marks ( $\odot$ ) are the results obtained after pressure treatment at 35.5kbar, followed by heat treatment at 250°C and 1 atm to control the amount of  $\epsilon$  phase to the same extent in specimens which were cooled at 1 atm.

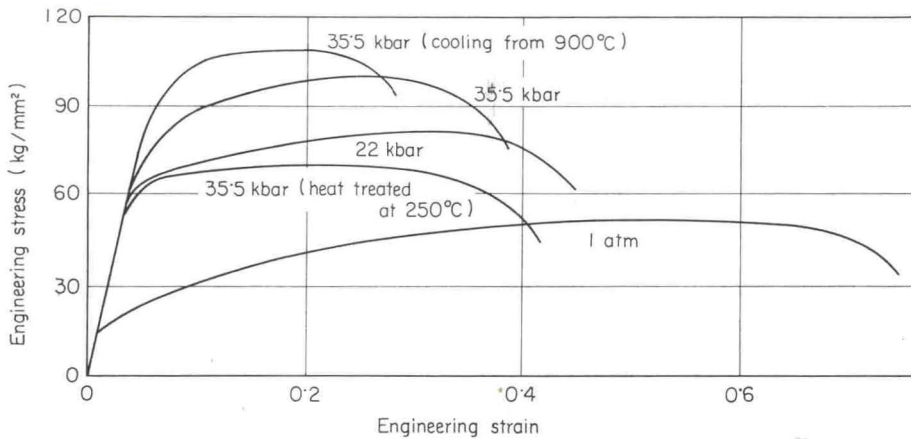
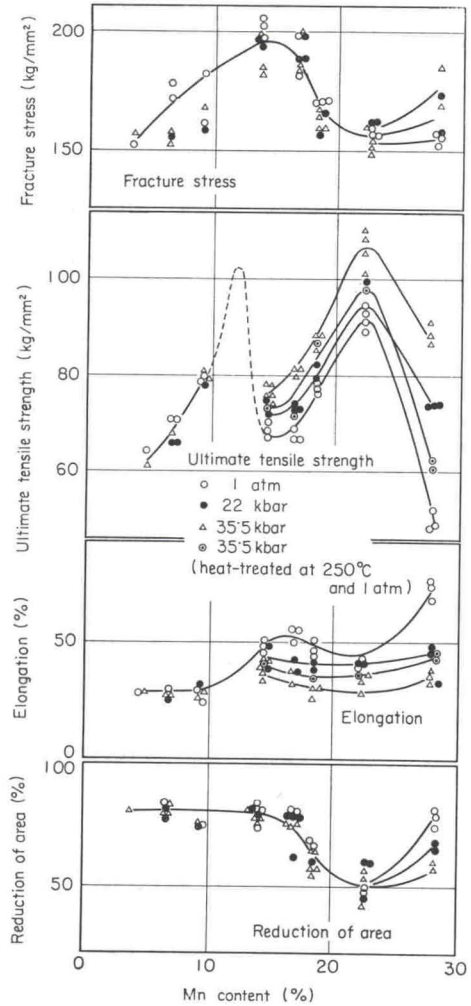


Fig. 10. Stress-strain curves for M-28 specimens which were treated at various pressures.



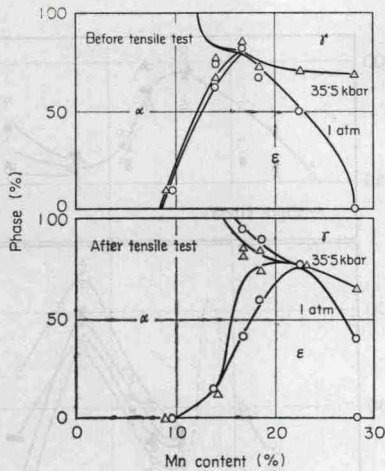


Fig. 11. Changes in the amounts of  $\gamma$ ,  $\epsilon$  and  $\alpha$  phases due to tensile testing on Fe-Mn alloys treated at 1 atm and 35.5 kbar.

加圧しないときの強度まで低下しなかつたのは、加圧によつて変態が進行したため、変態歪の増加あるいは加圧によつて生じた加工硬化が 250°C 程度の加熱では緩和されなかつたためと考えられる。実際に、加圧した試料を電顕中で 400°C 程度まで加熱し、組織観察した結果、圧力処理をしなかつた試料よりも  $\gamma$  相の双晶あるいは転位などが多く観察された。

#### 4. 考 察

##### 4.1 圧力による各変態開始温度の変化

これまでに報告されている熱力学データから各相間の自由エネルギー変化を求め、下記条件にしたがつて変態開始温度を予想し、実験値と比較してみた。

マルテンサイト変態が a, b の 2 相間で起こるためには、両相が平衡に存在する条件よりも、変態を起こすに必要な駆動力 ( $\Delta G_v$ ) だけ生成相が安定になることが必要である<sup>30)</sup>。すなわち、次式が満足されなければならない。

$$\Delta G^{a \rightarrow b}(x, T, P) + \Delta G_v^{a \rightarrow b}(x, T, P) \leq 0 \dots (1)$$

ここで、 $\Delta G^{a \rightarrow b}(x, T, P)$  は a $\rightarrow$ b 変態にともなう自由エネルギー変化で、組成 (x)、温度 (T) および圧力 (P) の関数である。この自由エネルギー変化は、次式

$$\Delta G^{a \rightarrow b}(x, T, P) \approx \Delta G_0^{a \rightarrow b}(x, T) + 23.9 \int_0^P \Delta V^{a \rightarrow b}(T) dP \dots (2)$$

に示すように、常圧におけるその変態の自由エネルギー変化 ( $\Delta G_0^{a \rightarrow b}(x, T)$ ) を正則溶体近似により求め、圧力下で変態する際の仕事として、常圧下の変態による体積変化 ( $\Delta V_0^{a \rightarrow b}(T)$ ) と圧力との積の項を加えて近似した。

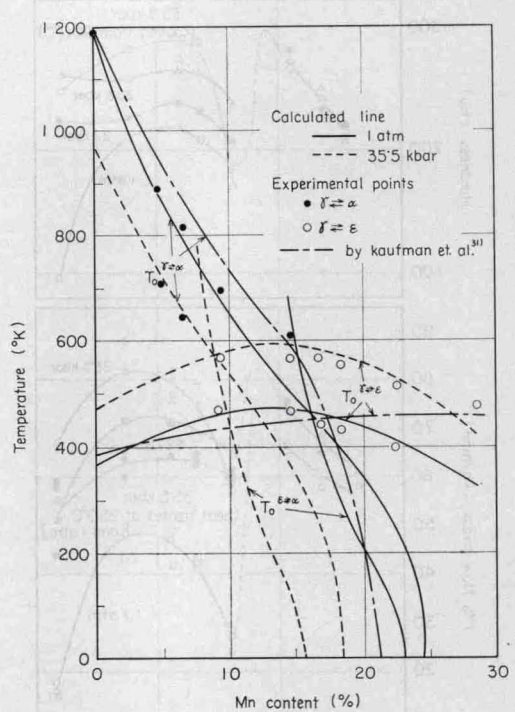


Fig. 12. The equilibrium temperature ( $T_0$ ) for  $\gamma \rightarrow \alpha$ ,  $\gamma \rightarrow \epsilon$  or  $\epsilon \rightarrow \alpha$  transformations in Fe-Mn alloys.

(2) 式を計算するための熱力学データおよび計算方法の詳細は付録として示したので、ここでは簡単に述べる。熱力学データとしては  $\gamma \rightarrow \alpha$  変態については BREEDIS<sup>31)</sup> らおよび今井ら<sup>32)</sup> の値を、 $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態については BLACKBURN ら<sup>5)</sup>、STEPAKOFF ら<sup>6)</sup>、BREEDIS<sup>31)</sup> および石田<sup>33)</sup> の値を種々組合わせて用い検討した。また、各変態による体積変化については、KAUFMAN ら<sup>34)</sup> の値を使用した。Fig. 12 は、各変態の  $\Delta G^{a \rightarrow b}(x, T, P) = 0$  となる温度 ( $T_0$ ) が実験値と比較的によく一致する場合について示したものである。Fig. 12 に示した、実験値の  $T_0$  温度は、 $\gamma \rightarrow \alpha$  変態において  $\gamma \rightarrow \alpha$  と  $\alpha \rightarrow \gamma$  の変態を起こすに必要な駆動力が等しいと仮定して、求めた温度である。他の  $\gamma \rightarrow \epsilon$ 、 $\epsilon \rightarrow \alpha$  変態などについても同じであると考えられる。したがって、 $T_0$  の実験値は  $A_S^{b \rightarrow a} / 2$  として求めた。その結果、 $\gamma \rightarrow \alpha$  変態に関しては、今井ら<sup>32)</sup> の式で  $\Delta G_{Mn}^{\gamma \rightarrow \alpha}$  の第 2 項を省略し  $\Delta G_{Mn}^{\gamma \rightarrow \alpha} = -2390 - 2.723T$  として計算し、 $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態については、 $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  は STEPAKOFF ら<sup>6)</sup>、 $\Delta G_{Mn}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  は BREEDIS ら<sup>31)</sup>、 $\Delta Q_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  は石田ら<sup>33)</sup> の数値を使用すると実験値と計算値とよく一致した。Fig. 12 中の KAUF-

MAN によるとした計算には, BREEDIS ら<sup>31)</sup>, KAUFMAN ら<sup>34)</sup>および BLACKBURN ら<sup>5)</sup>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,  $\gamma \rightarrow \alpha$ ,  $\gamma \rightarrow \epsilon$  および  $\epsilon \rightarrow \alpha$  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 22<sup>8)</sup>あるいは 70 cal/mol<sup>5)</sup> 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<sup>3)</sup> 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<sup>20)</sup>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  $\gamma \rightarrow \epsilon$  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よく一致することから, 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<sup>35)36)</sup>, 時間<sup>8)27)</sup>, 圧力<sup>21)22)</sup>および応力状態<sup>37)38)</sup>などによつて異なることが知られている<sup>39)</sup>.

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.

MAGEE<sup>35)</sup> 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,  $\phi$  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

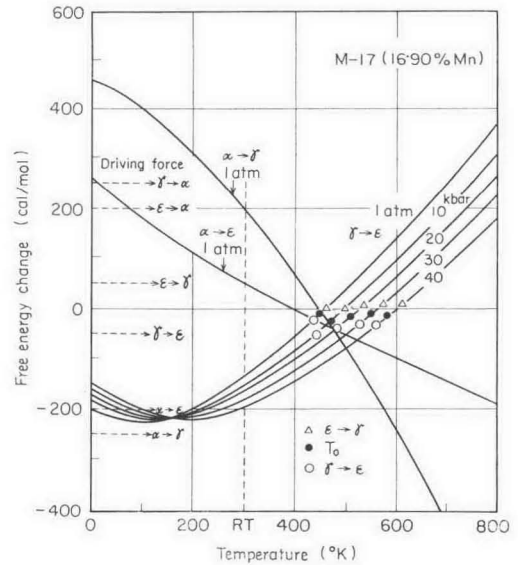


Fig. 13. Relation between free energy change for  $\alpha \rightarrow \gamma$ ,  $\gamma \rightarrow \epsilon$  and  $\alpha \rightarrow \epsilon$  transformations under various pressures, and  $M_S$  and  $A_S$  in M-17 specimen.

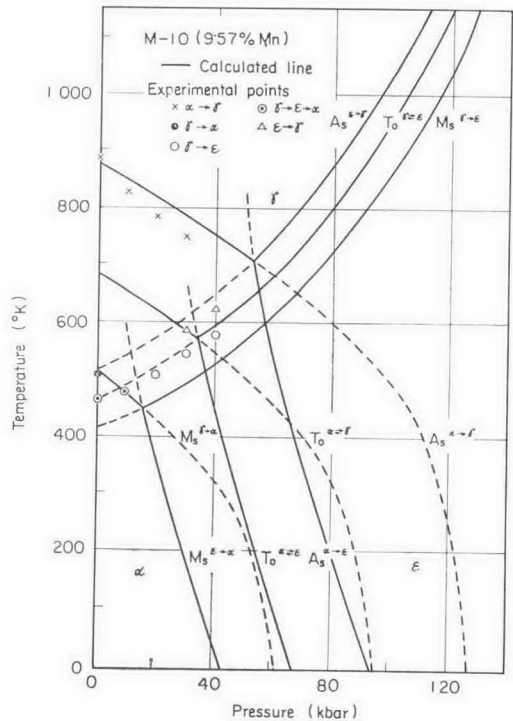


Fig. 14. P-T phase diagram for M-10 specimen.



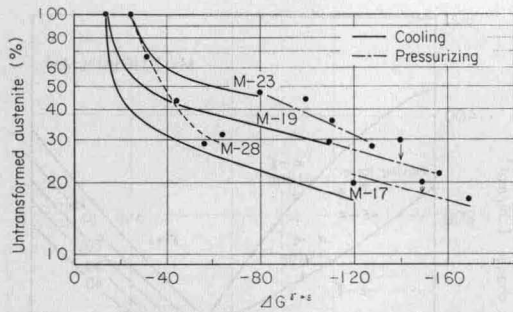


Fig. 15. Relation between the amounts of  $\epsilon$  phase formed and the free energy change accompanying  $\gamma \rightarrow \epsilon$  transformation at cooling temperature at 1 atm or treated pressure.

告はある<sup>39)</sup>が, KOISTINEN ら<sup>35)</sup>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  $(\frac{d\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}}{dT})$  は  $\Delta S_{\gamma \rightarrow \alpha}$  であり<sup>33)40)</sup>,  $\gamma \rightarrow \alpha$  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<sup>41)</sup>, (3) 式が (4) 式のような関係が成ると考えられる. (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  $\alpha$  相がより安定となり, その安定となったエネルギーに相当する量の  $\alpha$  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<sup>42)</sup>.

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,  $\ln(1-f)$  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  $\epsilon$  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っている. 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  $\epsilon$  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,  $\gamma$  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  $-196^\circ\text{C}$  まで冷却すると  $\epsilon$  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,  $\epsilon$  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  $\epsilon$  相は増加しない. そして, M-21 (28.24% Mn) 試料では  $-196^\circ\text{C}$  に冷却しても  $\epsilon$  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  $\epsilon$  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  $\epsilon$  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  $\epsilon$  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  $\epsilon$  相は,

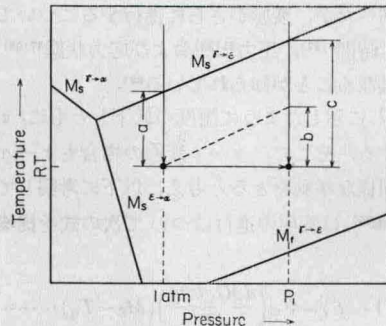


Fig. 16. A schematic illustration of  $\gamma \rightarrow \epsilon$  transformation point in Fe-Mn alloy on  $P-T$  diagram. By increasing the pressure from 1 atm to  $P_1$ ,  $\epsilon$  phase increases by an amount formed during the relative change of temperature,  $b$ .



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  $\alpha$  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  $\gamma$  相から  $\epsilon$  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  $\epsilon$  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、 $\alpha$  相が増加する。その結果常圧下で  $\gamma$  相より冷却した場合と同じ程度の量の  $\alpha$  相になつてしまふと考えられる。したがつて、常圧下で  $\alpha$  相が生成するような試料の場合には、その試料に  $\alpha$  相のほか  $\gamma$  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  $\epsilon$  相の増加は望めない。なお、常圧下で  $\alpha$  相が多い試料においても、加圧した後、圧力を除去しても  $\epsilon$  相が観察されている報告がある<sup>21)22)</sup>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  $\epsilon$  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  $\gamma$  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  $\epsilon$  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  $\epsilon$  量は変態温度範囲  $a$  に関係し圧力  $P_1$  での  $\epsilon$  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  $\epsilon$  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  $\epsilon$  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  $\epsilon$  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  $\epsilon$  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  $\epsilon$  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<sup>38)43)44)</sup>が、ここで  $\gamma \rightarrow \epsilon$  変態について考えてみる。前節までは、 $\gamma$  相からの冷却あるいは加圧により生成した  $\epsilon$  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、PATEL<sup>44)</sup> 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、 $\epsilon_0$  は変態による体積ひずみ、 $\gamma_0$  はせん断歪、 $\theta$  は晶壁面の法線と引張軸とのなす角度  $\sigma$  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  $1 \text{ kg/mm}^2$  増加するに従い、最大約  $1.2 \text{ cal/mol}^*$  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  $\theta$  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  $\epsilon$  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/mm<sup>2</sup> 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  $\gamma$ ,  $\epsilon$  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  $\epsilon$  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  $\epsilon$  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  $\epsilon$  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  $\epsilon$  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  $\epsilon$  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

- 24) 鈴木, 藤田: 鉄と鋼, 53(1967)7, p. 912
- 25) R. L. GRUNES, C. D'ANTONIO, and K. MUKHERJEE: Mater. Sci. Eng., 10(1972), p. 175
- 26) J. S. PASCOVER and S. V. RADCLIFFE: Acta. Met., 17(1969)3, p. 321
- 27) V. RAGHAVAN: Acta. Met., 17(1969)10, p.1299
- 28) A. CHRISTOU and N. BROWN: Met. Trans., 3(1972)4, p. 867
- 29) I. N. BOGACHEV, V. F. YEGOLAYEV, and T. L. FROLOVA: Fizika Metal., Metalloved., 33(1972)4, p. 808
- 30) L. KAUFMAN and M. COHEN: Trans. Met. Soc. AIME., 206(1956)10, p. 1393
- 31) J. F. BREEDIS: Met. Trans., 2(1971)9, p. 2359
- 32) 今井, 泉山: 日本金属学会誌, 27(1963)4, p.170
- 33) 石田, 西沢: 日本金属学会誌, 36(1972)4, p.1238
- 34) L. KAUFMAN, E. V. CLOUGHETY, and R. J. WEISS: Acta Met., 11(1963)5, p. 323
- 35) C. L. MAGEE: Phase Transformation, in ASM Seminar, (1968), p. 115
- 36) D. P. KOISTINEN and R. E. MARBURGER: Acta. Met., 7(1959), p. 59
- 37) D. BHANDARKER, V. F. ZACKAY, and E. R. PARKER: Met. Trans., 3(1972), 10, p. 2619
- 38) 小口, 吉田: 日本金属学会誌, 36(1972)6, p. 550
- 39) A. R. ENTWISLE: Met. Trans., 2 (1971)9, p. 2395
- 40) W. S. OWEN and A. GILBERT: JISI, 196(1960)10, p. 142
- 41) R. BROOK, A. R. ENTWISLE, and E. F. IBRAHIM: JISI, 195(1960)7, p. 292
- 42) S. V. RADCLIFFE and M. SCHATZ: Acta. Met., 10(1962)3, p. 201
- 43) J. C. FISHER and D. TURNBULL: Acta. Met., 1(1953)5, p. 310
- 44) J. R. PATEL and M. COHEN: Acta. Met., 1(1953)9, p. 531
- 45) 西山: マルテンサイト変態 (基本編), (1971), p. 304, [丸善]
- 46) W. B. PEARSON: A Hand Book of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys (1958), p. 629 [Pergamon Press]

## [付録]

(2)式で示した各相の自由エネルギー変化を, これまでに知られている熱力学データを次のように使用して計算した.

まず, 次式のように常圧下の自由エネルギー変化を正則溶体近似した.

$$\Delta G_0^{a \rightarrow b}(x, T) = \Delta G_{Fe}^{a \rightarrow b} \cdot (1-x) + \Delta G_{Mn}^{a \rightarrow b} \cdot x + \Delta \Omega_{FeMn}^{a, b} \cdot x \cdot (1-x)$$

それぞれの項については, Table 1 に示した文献の数値を用いた.

本実験で採用した数値の組合わせは次のようである.

$\alpha \rightarrow \gamma$  変態 I - III V, ただし, III は (-2390-2,723 T) とした.

$\gamma \rightarrow \epsilon$  変態 V III - XI - X

Fig. 1 に示した KAUFMAN による計算での数値の組合わせは次のようである.

$\alpha \rightarrow \gamma$  変態 II - VI - VII

$\gamma \rightarrow \epsilon$  変態 V - IX - XI

なお, いずれの計算においても,  $\alpha \rightarrow \epsilon$  変態の自由エネルギー変化は,  $\Delta G^{\alpha \rightarrow \epsilon}(x, P, T) = \Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha}(x, P, T) + \Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}(x, P, T)$  として求めた.

Table 1. References of various parameters used to calculate free energy differences between  $\alpha$ ,  $\gamma$  and  $\epsilon$  phase in Fe-Mn alloy by the regular solution model.

Transformation	Parameter	Reference	Number
$\alpha \rightarrow \gamma$	$G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$	30	I
		34	II
	$G_{Mn}^{\alpha \rightarrow \gamma}$	32	III
		31	IV
	$\Omega_{Fe \cdot Mn}^{\alpha \rightarrow \gamma}$	32	V
31		VI	
$\gamma \rightarrow \epsilon$	$G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$	5	VII
		6	VIII
	$G_{Mn}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$	31	IX
	$\Omega_{Fe \cdot Mn}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$	33	X
		31	XI