



Title	過共析鋼オーステナイトの相変態に関する研究
Author(s)	岡本, 尚機
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1471
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

過共析鋼オーステナイトの 相変態に関する研究

1989 年 10 月

岡 本 尚 機



過共析鋼オーステナイトの 相変態に関する研究

1989 年 10 月

岡 本 尚 機

目 次

第1章 序 論	1
1.1 緒 論	1
1.2 従来の研究の概要	2
1.2.1 TTT線図と各種恒温変態生成物	2
1.2.2 マルテンサイト変態	7
1.2.3 ベイナイト変態	14
1.3 本研究の目的	21
参 考 文 献	23
第2章 過共析鋼の過冷オーステナイトの変態生成物の概観	26
2.1 緒 論	26
2.2 実 験 方 法	26
2.2.1 試料の溶解および均一化处理	26
2.2.2 M_s 点測定	27
2.2.3 TTT線図の作製	29
2.2.4 光学顕微鏡観察	30
2.3 結果および考察	31
2.3.1 M_s 点	31
2.3.2 TTT線図	31
2.3.3 光学顕微鏡組織	32
2.4 結 論	37
参 考 文 献	39
第3章 高炭素鋼マルテンサイト中の $\{101\}_\alpha$ 双晶の役割	40
3.1 緒 論	40
3.2 実 験 方 法	43
3.3 結果および考察	43

3.3.1	光学顕微鏡組織	43
3.3.2	電子顕微鏡組織	43
3.3.3	WLR現象論による計算	46
3.3.4	観察結果の現象論による検討	46
3.3.5	$\{101\}_\alpha$ 双晶の役割について	48
3.3.6	$\{3\ 15\ 10\}_\gamma \rightarrow \{295\}_\gamma$ 移行について	56
3.4	結 論	60
	参 考 文 献	62
第4章	マルテンサイトの焼戻し過程	64
4.1	緒 論	64
4.2	実 験 方 法	67
4.3	結果および考察	68
4.3.1	ϵ -炭化物の結晶構造解析	68
4.3.2	炭化物の析出場所と種類, 析出形態	72
4.3.3	結晶方位関係	78
4.4	結 論	81
	参 考 文 献	83
第5章	初析セメンタイトの結晶学	84
5.1	緒 論	84
5.2	実 験 方 法	86
5.3	結果および考察	86
5.3.1	恒温変態による初析セメンタイトの析出	86
5.3.2	連続冷却による初析セメンタイトの析出	87
5.3.3	結晶方位関係	89
5.3.4	析出面	90
5.4	結 論	96
	参 考 文 献	98

第 6 章 過共析鋼の上部ベイナイト変態	99
6.1 緒 論	99
6.2 実験方法	101
6.3 結果および考察	101
6.3.1 光学顕微鏡組織	101
6.3.2 速度論	104
6.3.3 電子顕微鏡組織	110
6.3.4 結晶方位関係	115
6.3.5 晶癖面	118
6.3.6 生成機構	120
6.4 結 論	124
参考文献	126
第 7 章 過共析鋼の下部ベイナイト変態	128
7.1 緒 論	128
7.2 実験方法	130
7.3 結果および考察	131
7.3.1 LB_s 点	131
7.3.2 組織観察	132
7.3.3 結晶方位関係	133
7.3.4 晶癖面	136
7.3.5 θ -炭化物の析出面	138
7.3.6 生成機構	140
7.3.7 晶癖面の現象論的考察	147
7.3.8 変態歪の緩和	149
7.4 結 論	151
参考文献	152
第 8 章 過共析鋼の等温マルテンサイト変態	154

8.1	緒 論	154
8.2	実験方法	155
8.3	結果および考察	156
8.3.1	”swing back”	156
8.3.2	”swing back”領域での生成物	158
8.3.3	TIMおよびLBMの本性	160
8.3.4	等温マルテンサイトの結晶学	165
8.3.5	等温マルテンサイトの速度論	170
8.3.6	等温マルテンサイトと下部ベイナイトとの相違点	176
8.4	結 論	177
	参 考 文 献	179
第9章	残留オーステナイトの分解過程	182
9.1	緒 論	182
9.2	実験方法	182
9.3	結果および考察	183
9.3.1	光学顕微鏡組織	183
9.3.2	電子顕微鏡組織	183
9.4	結 論	187
	参 考 文 献	190
第10章	総括と今後の研究課題	191
	謝 辞	195
	付 録	196
	付録1 WLR現象論および数値計算	197
	付録2 兄弟晶を特定する指数付け	204
	付録3 一面トレース解析の平均	209
	参 考 文 献	212

第1章 序 論

第1.1 節 緒 論

鋼のオーステナイトが示す相変態は一般にパーライト、ベイナイト、マルテンサイト変態の三つに大きく分類される。マルテンサイトはもともと焼入れた鋼に見られる緻密な組織に付けられた名称であった。その後このマルテンサイトへの変態は鋼以外の多くの非鉄金属、鉱物中にも観察され、より一般的な変態形式であることが知られるようになった。近年その結晶学的研究が進み、マルテンサイト変態は「無拡散せん断変形による相変態」という定義が確立された。一方、ベイナイトはパーライトとマルテンサイト変態域の中間温度域で生成する。ベイナイトもマルテンサイトと同様に鋼以外の多くの材料中に見出されている。ベイナイトに関しても多くの研究が行われてきたが、これはパーライトの拡散変態的要素とマルテンサイトのせん断変形的要素を合わせ持つ複雑さもあり、生成機構に基づく定義は未だに確立しているとは言えない。さらにマルテンサイト変態開始温度である M_s 点直上温度域での生成物はベイナイトとは形態が異なっているという報告もあるが、これについては研究が進んでいない。

マルテンサイト変態の研究が進んだのは、母相オーステナイトと共存する状態で透過電子顕微鏡による組織観察および電子回折法を用いた結晶学的研究が行われたためである。一方、中・高炭素鋼では中間温度域でベイナイトを一部生成させても、その後室温への冷却時に残留オーステナイトはマルテンサイト変態を起こしてしまい、母相を残すことは困難であるため、ベイナイトの結晶学的研究は進んでいない。合金元素の添加によりオーステナイトを安定化させる試みも二、三行われているが、十分とは言えず、また合金元素の影響があり必ずしも炭素鋼のものと同一視できないという点もある。そこで本研究では過共析鋼(0.8~1.8% C)を試料として主としてベイナイト変態域より低温側で起こる相変態について透過電子顕微鏡による組織観察と電子線回折法を用いた結晶学的研究を進めた。

本章では従来の研究の概要を述べ、最後に本研究の目的と意義について述べる。

第1.2節 従来の研究の概要

1.2.1 TTT線図と各種恒温変態生成物

鋼の小片をオーステナイト化後に一定の温度に保った鉛浴、塩浴あるいは油浴中に急冷してその温度の過冷オーステナイト (γ) を得、その温度に種々の時間保持 (オーステンパー) した後に試料を浴から取り出して水冷すると、その温度でのそれ以上の変態を阻止できる。得られた小片鋼の組織を調べることによりその保持温度での変態開始および終了時間ならびに生成相が分かる。このような試験を種々の温度において行えば、時間・温度・変態 (Time-Temperature-Transformation) の関係図が得られる。このような研究は最初 DavenportとBain⁽¹⁾ によって始められ、当時既に各種の鋼のTTT線図が作製された。しかしまだマルテンサイト (α') がアサーマルな性質を持つことが分からなかったため、彼らの M_s 点近傍での結果はあいまいであった。これにマルテンサイト変態の等温線を書き込んだのはGreningerとTroiano⁽²⁾ であり、これにより現在でも一般に受け入れられているTTT線図が完成した。

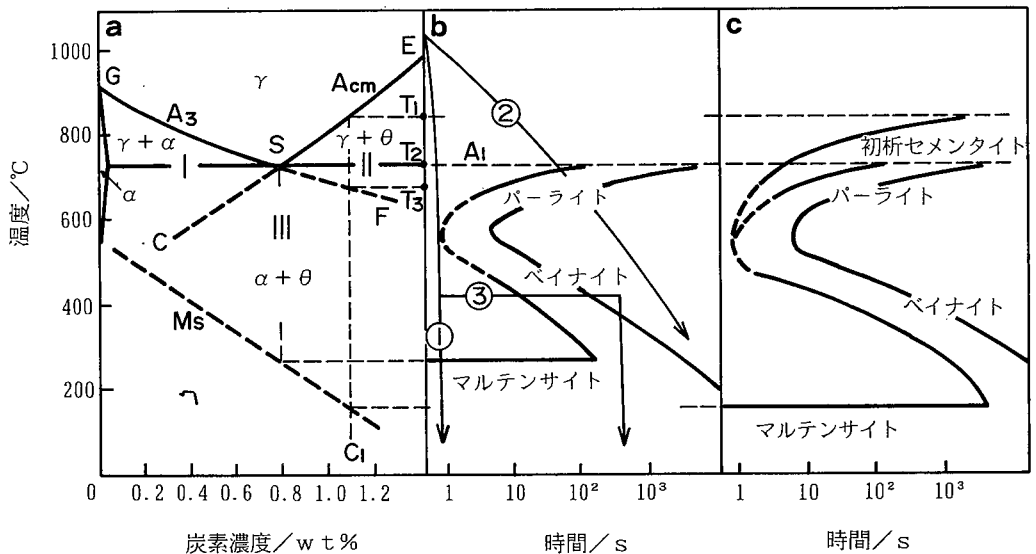


図1.1 (a) 鉄-炭素系平衡状態図, (b) 共析鋼の模式的なTTT線図,
(c) 過共析鋼の模式的なTTT線図。

TTT線図は鋼の熱処理に指針を与える重要なものである。図1.1 (b)は共析鋼の模式的な

TTT線図である。冷却曲線①のように臨界冷却速度以上で急冷すれば M_s 点以下でマルテンサイトが生成し、②のように徐冷すればパーライトが生成する。③のようにパーライトとマルテンサイト変態の中間温度域に急冷し、その温度に保持すればベイナイトが生成することは良く知られている。共析組成からずれた過共析鋼の場合、たとえば図1.1(a)の平衡状態図で組成 C_1 の場合には、 T_1 点で A_{cm} 線にかかり初析セメンタイトを析出する。これはパーライト変態に先行して起こる結果、そのTTT線図は図1.1(c)ようになる。一方、亜共析鋼での初析生成物はフェライト(α)である。

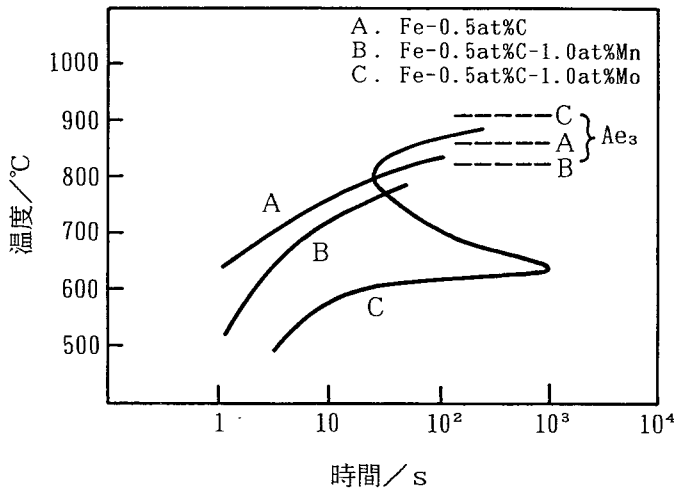


図1.2 添加合金元素のTTT線図への影響。炭化物形成元素であるMoの添加により湾を形成している。Kinsman, Aaronson⁽³⁾ (1967)

炭素鋼の恒温変態開始線は滑らかな一つのC—曲線状であるが、合金鋼のものではパーライトとベイナイトのそれぞれのC—曲線が分離した形となる。図1.2はKinsmanとAaronson⁽³⁾によってその様子が示された一例である。合金元素を含まない鋼種Aや炭化物形成元素でないMnを添加したBでは湾を形成していないが、炭化物形成傾向の強いMoを同量添加したCでは明瞭な湾を形成している。このことより彼らは高温域の初析フェライトと中間温度域のベイナイト・フェライトの生成はもともと連続したもので、鋼種A、Bのように一つのC—曲線状となるが、炭化物形成傾向の強いMoのような元素を含む場合には温度降下にともないそれが γ/α 界面に偏析し、界面の易動度を低下させる (drag効果)。

ついには偏析量は飽和点に達し、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の駆動力がdrag効果を越えると界面の易動度が再び増加し、TTT線図には湾が形成するという"solute drag"効果⁽³⁾を提案した。

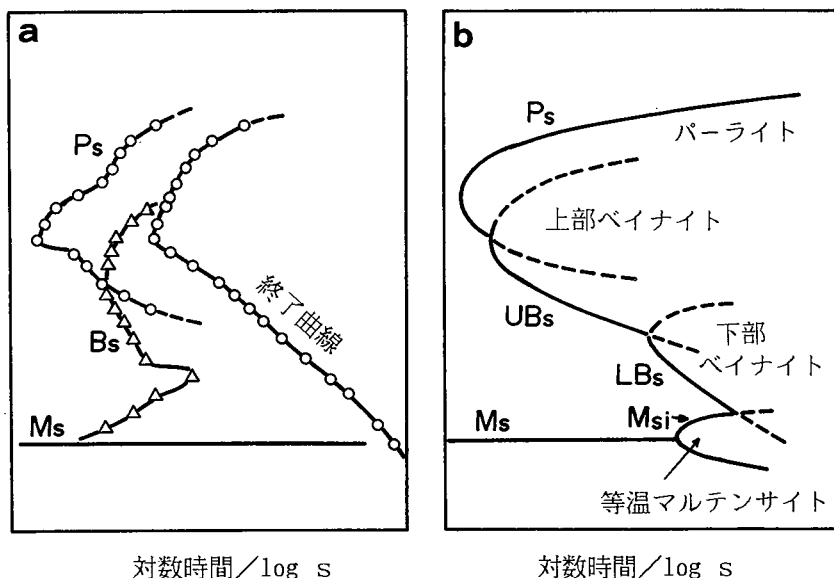


図1.3 (a) 電気抵抗法により決定された0.77%炭素鋼のTTT線図, パーライトとベイナイトの二つのC-曲線からなる, Brown, Mack⁽⁴⁾ (1973),
(b) 1.44%炭素鋼の模式的TTT線図, M_s 点近くに等温マルテンサイトのC-曲線がある. Kennon⁽⁶⁾ (1978)

しかし、炭素鋼のものでも電気抵抗測定法と組織観察法とを併用した精密な測定によると図1.3(a)のように分離することが示されている。⁽⁴⁾ Kennonら⁽⁵⁾もパーライト変態とベイナイト変態とは競合して起こるが、組織観察に基づき各相の変態開始線図を作製すればそれぞれ別のC-曲線を形成することを示し、一つの滑らかなC-曲線状に見える炭素鋼のTTT線図は図1.3(b)に模式的に示す各変態生成物のC-曲線が重なったものであるとした。⁽⁶⁾

過共析鋼の過冷オーステナイトの変態生成物の光学顕微鏡（以後光顕と略す）観察はGreningerとTroiano⁽⁷⁾により0.92および1.78%炭素鋼を用いて系統的に行なわれている。彼らの論文は本研究を開始する契機を与えたものであり、本研究はそれを透過電子顕微鏡（以後TEMと略す）を用いて進めたものと言える。特に1.78%超高炭素鋼の結果は変態生成物をパーライト、ベイナイトおよびマルテンサイトに単純に整理し難い興味深いもので

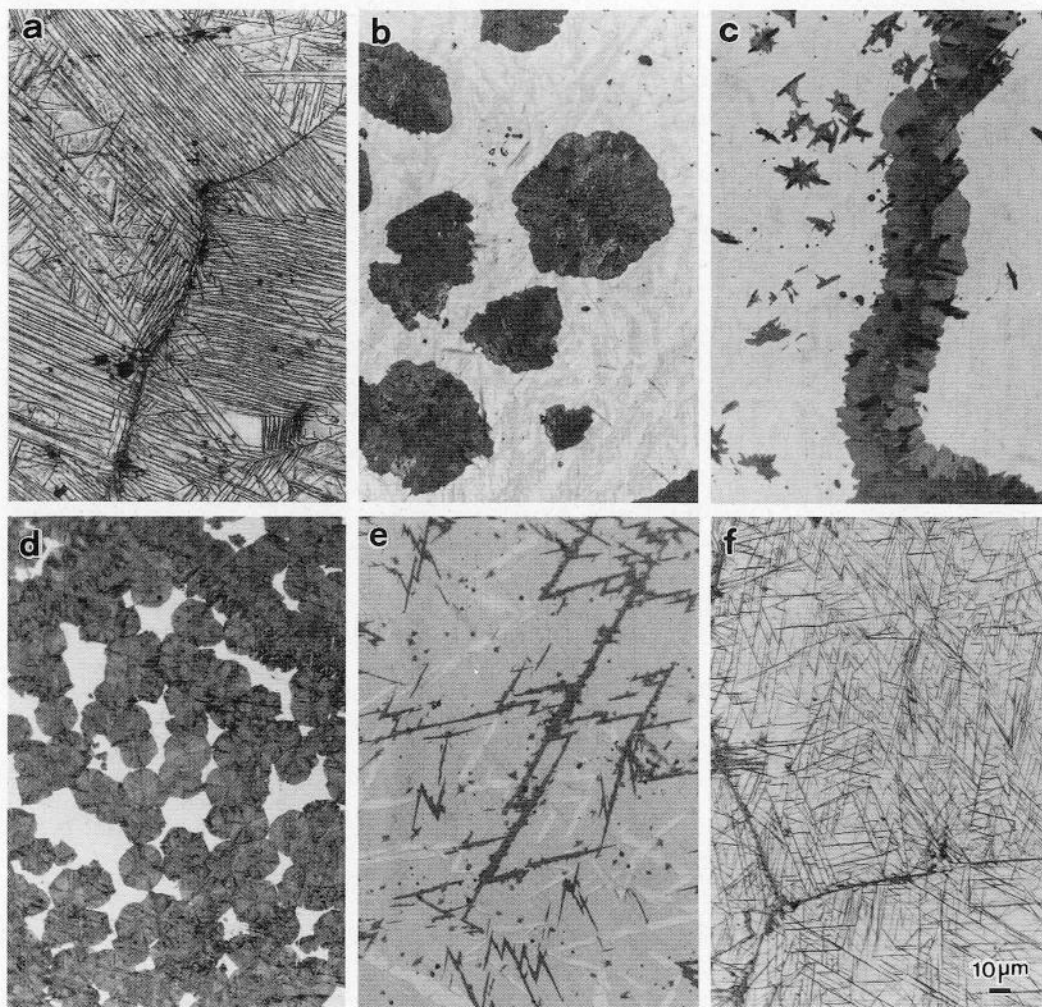


図1.4 1.80%炭素鋼の過冷オーステナイトの各種恒温変態生成物の光顕組織。

(a) 700°C, 4s, (b) 600°C, 2s, (c) 400°C, 40s, (d) 300°C, 15min,
(e) 200°C, 49h, (f), 100°C, 13d, 2%ナイトール腐食。

あった。それらの結果は今後たびたび引用することになるが、今後の理解を容易にするために1.80%炭素鋼 ($M_s = 72^\circ\text{C}$) を用いて再試験した結果を図1.4に示す。彼らの説明によれば、700°Cのものは初析セメンタイトで、それ以下の温度での生成物が何であるのかは300°Cのものを除いて明確にはしていないが、形態は600°Cで結節状となり、450°Cで板状に戻り、300°Cでは再び結節状となり、200°Cで再度板状となり、100°Cでは薄板状と複雑に変化している。図1.4(a)~(f)は彼らと同一結果を示している。

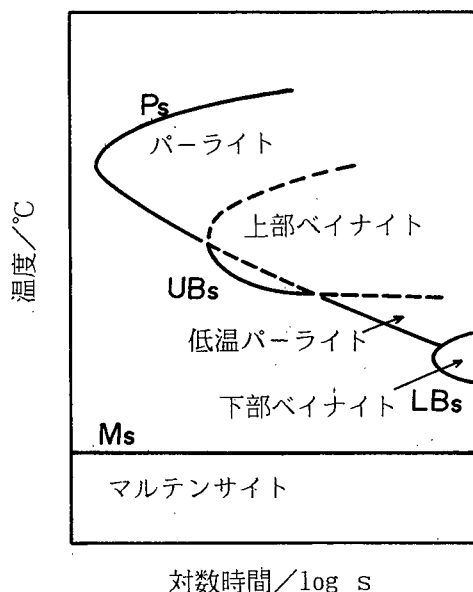


図1.5 1.51%炭素鋼の模式的TTT線図. Schastlivtsevら⁽⁸⁾ (1981)

過共析鋼で初析セメンタイトの析出がパーライト変態に先だって起こるのは図1.1で既に説明したように容易に理解できる. 図1.4(b)の結節状生成物はパーライトである. 図1.3(c)の生成物が上部ベイナイトであるのかどうかについては現在でも研究が進んでいない. GreningerとTroiano⁽⁷⁾は図1.4(d)の300°Cで生成した結節状のものはトルースタイトで、微細パーライトの一種であると述べている. 300°Cというような低温域でもパーライトが生成することについて、Schastlivtsevら⁽⁸⁾は1.51%炭素鋼を用いて同様の観察を行い、図1.5のようにパーライトのC-曲線が低温域にまで広がっているため、他に競合するものがないければこのような低温域でもパーライトが生成可能であるとし、これを低温パーライト (low temperature pearlite) と呼んだ. しかし、これをベイナイトの一種とみなし、"columnar bainite"⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾と呼ぶ人もいる. これと450°C生成物も含めて、それらがベイナイトなのかパーライトなのかという点は議論のあるところである. 図1.4(e)の針状生成物は下部ベイナイトである. 図1.4(f)の100°Cで生成した薄板状のものをGreningerとTroiano⁽⁷⁾は"black line product"と呼び下部ベイナイトと区別したが、これが何であるのかは明らかにしなかった. 同様の生成物は1.35%炭素鋼を M_s 点直上温度域である120°Cでオーステ

ンパーしたときにも見出されている。⁽¹²⁾ 速度論的には、ベイナイト変態の開始線 (B_s) はそのノーズ温度より下では温度低下にともない長時間側に移行するはずであるが、 M_s 点直上温度域では逆に短時間側に反転する。⁽¹³⁾⁻⁽¹⁶⁾ この現象は “swing back”⁽¹³⁾ と呼ばれ、図 1.3 (a)においてもその傾向は現れている。black line productが生成する温度域とswing back現象が起こる温度域とは対応しているように思われる。KennonとEdwards^{(17), (18)} はこのような温度域での生成物を等温マルテンサイトとした(図1.3 (b))が、彼らの見出したものはレンズ状でGreningerとTroiano⁽⁷⁾ の見出したblack line productとは形態が異なっている。swing backの原因として他に炭素原子クラスターがつくりだす炭素濃度勾配が変態を促進しているという考え方^{(15), (16)} もあるが、その後これについての研究は進んでいない。

本論文はこれら種々の恒温変態生成物の本性の解明をめざしたものであるが、以下には本研究の基礎となったマルテンサイト変態およびベイナイト変態に関する従来の研究結果の概要を示す。

1.2.2 マルテンサイト変態

マルテンサイト (α') は鋼をオーステナイト (γ) 状態から急冷した時に得られた硬くて緻密な組織に付けられた名称であった。オーステナイトからマルテンサイトへの変態は熱活性化過程を必要とせず、変態量は冷却温度にのみ依存する。オーステナイトとマルテンサイトの化学自由エネルギー曲線は定性的に温度とともに図1.6のように変化する。⁽¹⁹⁾ 高温から冷却すると γ と α' との化学自由エネルギー(F)が釣り合う T_0 点(熱力学的平衡温度)に到達する。しかし、この温度では変態しない。なぜならマルテンサイトが生成すると、母相との界面エネルギー(σ)およびひずみエネルギー(ϵ)が増大するからである。したがって、マルテンサイトが生成することによって生じる全自由エネルギー変化(ΔF_t)は、化学的自由エネルギーの変化量を ΔF として、

$$\Delta F_t = \Delta F + \sigma + \epsilon \quad [1.1]$$

となる。そのためマルテンサイトは T_0 点から ΔT だけ過冷した M_s 点で、 ΔF (T_0 点以下では負の値)が σ および ϵ (ともに正の値)に打ち勝ったとき開始することになる。マルテンサイト変態においては温度が下がると化学自由エネルギーの駆動力が増加するため、変態は進行する。 $d(\Delta F)$ だけの駆動力の増加により新しく dN だけのマルテンサイト板が生成するとして、すなわち $dN = -\phi d(\Delta F)$ 、としてMagee⁽²⁰⁾ は冷却温度(T_q)に対する変

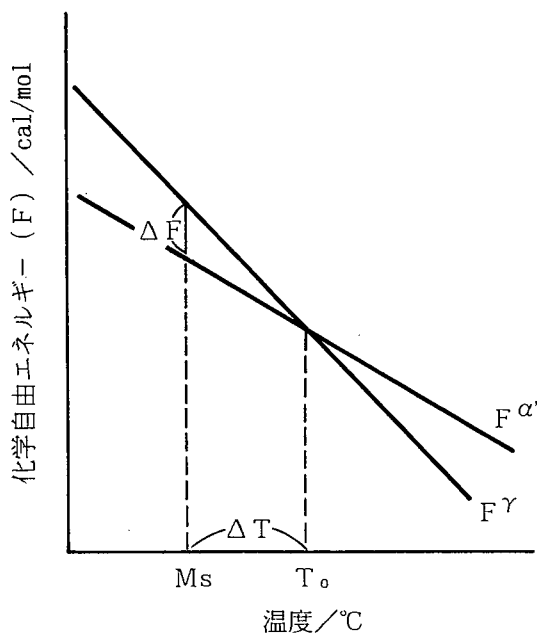


図1.6 γ と α' の化学自由エネルギーの温度依存性, Cohen⁽¹⁹⁾ (1951)

態量 f に関する次式を得た.

$$1 - f = \exp \{ \bar{v} \phi (d \Delta F / dT) (M_s - T_q) \}, \quad [1.2]$$

ここで ϕ は比例定数, $\bar{v}$ は新しく生成したマルテンサイト板の平均体積である. KoistinenとMarburger⁽²¹⁾は図1.7に示したように残留オーステナイト量 $(1 - f)$ の対数を過冷度 $(M_s - T_q)$ に対しプロットすれば直線に乗ることから[1.2]式を実証し, 次の実験式を得ている.

$$1 - f = \exp \{ -1.10 \times 10^{-2} (M_s - T_q) \}, \quad [1.3]$$

このように M_s 点を越えて温度が低下したときにだけ変態量が増えるマルテンサイトは非等温 (Athermal) マルテンサイトと呼ばれ, 炭素鋼のものはこれである.

それとは別にFe—Mn—C,⁽²³⁾ Fe—Ni—Mn合金⁽²⁴⁾等で一定温度に保持すれば時間の経過とともに変態量を増す型のものも見出されており, 等温 (Isothermal) マルテンサイトと呼ばれている. 図1.8はCechとHollomon⁽²⁵⁾によって示されたFe—22.94Ni—3.73Mn合金の等温マルテンサイト変態のTTT線図である. 等温変態の特徴であるC—曲線を描いている. 等温マルテンサイト変態ではエンブリオが熱揺動によって活性化され, 変態が進行すると考えられている.⁽²⁶⁾ 熱活性化過程による核生成速度, $\dot{N}$, は一般に,

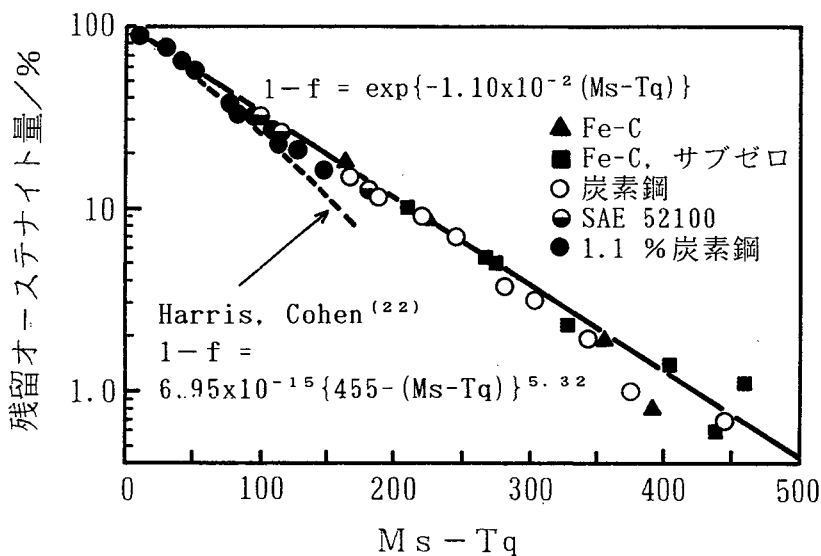


図1.7 マルテンサイトの変態量と過冷度, Koistinen, Marburger⁽²¹⁾ (1959)

$$\dot{N} = A \cdot \exp(-\Delta W/RT)$$

[1.4]

で与えられる。⁽²⁶⁾ ここで A は振動数項であり, ΔW は核生成のための活性化エネルギー, R はガス定数, T は絶対温度である. ΔW は温度の上昇とともに増大する結果, 指数関数項

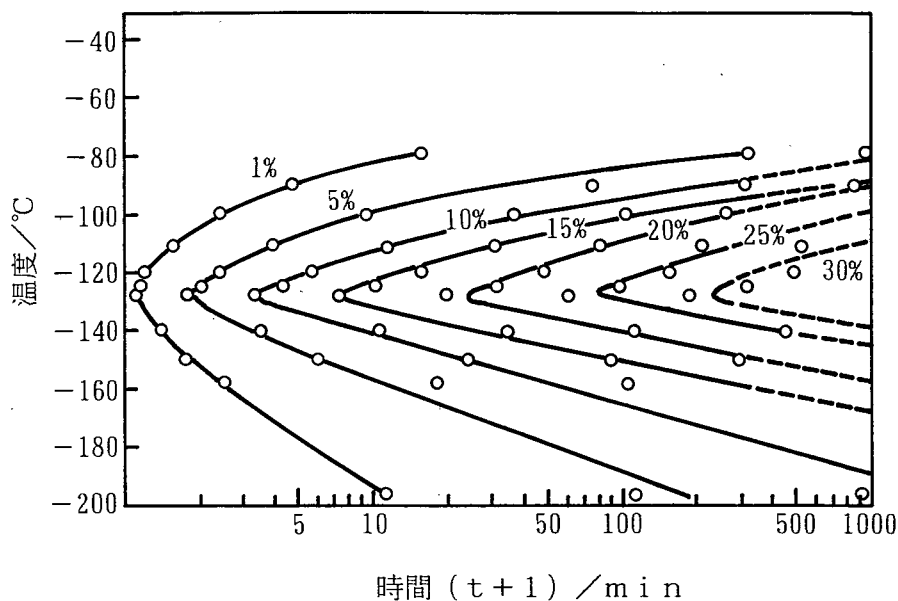


図1.8 Fe-22.94Ni-3.73Mn合金の等温マルテンサイト変態のTTT線図.
Cech, Hollomon⁽²⁵⁾ (1953)

はある温度 T で最大値をとり、それより高温側でも低温側でも小さな値となる。 A を定数項と見なした場合、 $\dot{N}$ が最大となる温度とTTT線図のノーズ温度とが一致することから、等温マルテンサイト変態の律速段階は核生成過程であるとされている。このようにマルテンサイトには非等温のものとそうでないものがあるが、本論文で単にマルテンサイトと言えば非等温のものをさすことにする。

炭素鋼のマルテンサイトの形態は炭素量によって変化し、低炭素鋼では図1.9(a)に示したような塊状(マッシブ)で、中・高炭素鋼では図1.9(b)のような針状あるいはレンズ状である。⁽²⁷⁾ 電子顕微鏡を用いて内部組織を観察すれば、低炭素鋼では図1.10(a)に示したような平行に並んだラスの内部に多数の転位が見られ、中・高炭素鋼では図1.10(b)のように双晶

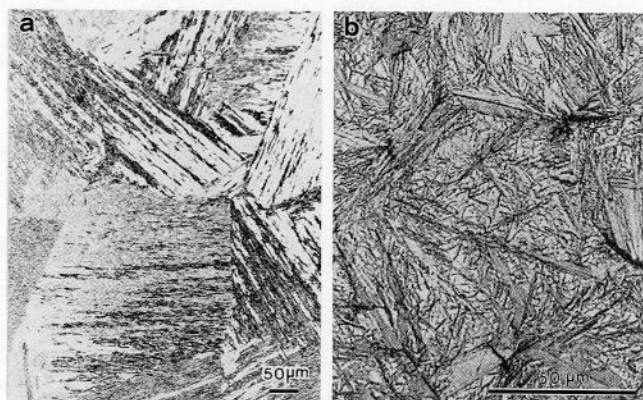


図1.9 炭素鋼のマルテンサイトの光顕組織, (a)0.2% C, (b)1.2% C, Marder, Krauss⁽²⁷⁾ (1967)

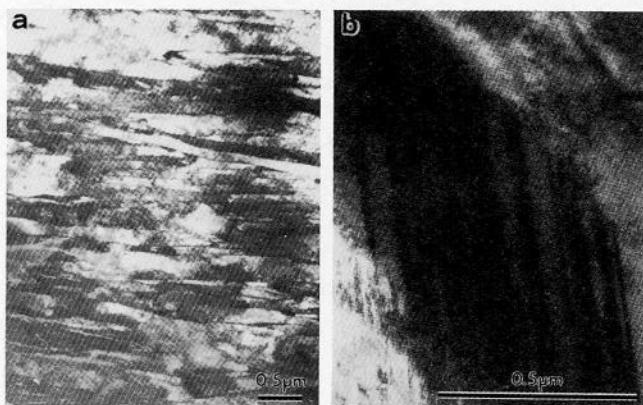


図1.10 炭素鋼のマルテンサイトのTEM組織, (a)0.2% C, (b)1.2% C, Marder, Krauss⁽²⁷⁾ (1967)

が観察される。^{(27), (28)}

炭素鋼のマルテンサイトの晶癖面は一般に非有理数の面であり、炭素濃度とともに図1.11に示したように特異な変化を示し、低炭素鋼では $\{111\}_\gamma$ ⁽²⁷⁾の近くにある、中・高炭素鋼では $\{252\}_\gamma$ であり、⁽⁷⁾ 1.5% C以上の超高炭素鋼では $\{295\}_\gamma$ である。⁽⁷⁾

母相の結晶方位とマルテンサイトの結晶方位との間には一定の関係がある。1.4% C以下の炭素鋼においては、

$$(111)_\gamma // (011)_\alpha; [10\bar{1}]_\gamma // [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha \quad [1.5]$$

の関係があり、Kurdjumov-Sachs (K-S) の関係⁽²⁹⁾と呼ばれている。母相の状態で試料表面を研磨しておきマルテンサイトを生成させると、表面に起伏が生じる。図1.12に示したようにマルテンサイト変態においては、直線は直線に、平面は平面に変換されるような一定の形状の変化が起こる。⁽³⁰⁾ したがって、マルテンサイト変態はパーライト変態などの熱活性化過程により、個々の原子が拡散移動することによってではなく、多くの原子がお互いに連携 (cooperative) を保ちながらせん断変形することによって起こるということができ、これがマルテンサイト変態の定義となっている。⁽³¹⁾

マルテンサイト変態においては直線は直線に、平面は平面に変換されることから、線形

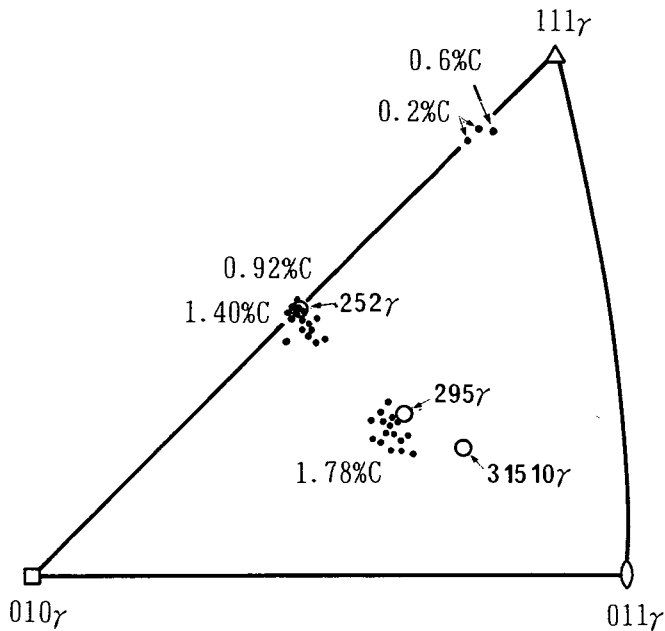


図1.11 炭素鋼マルテンサイトの晶癖面

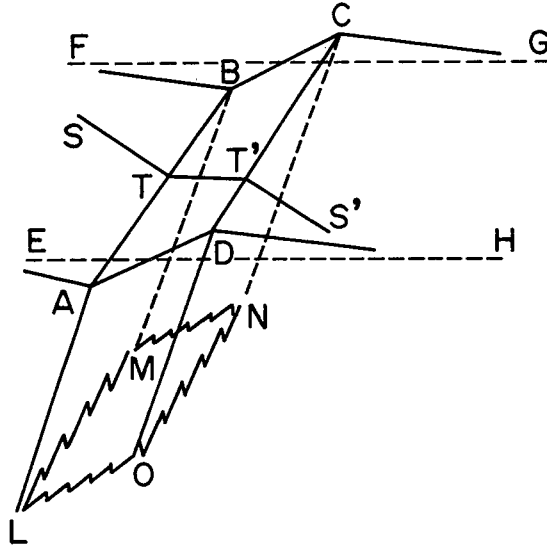


図1.12 マルテンサイト板の形成にともなう形状変化,
Bilby, Christian⁽³⁰⁾ (1961)

代数学を用いてマルテンサイト変態を記述する理論がWechsler, Lieberman, Read (WLR理論)⁽³²⁾とBowles, Mackenzie (BM理論)⁽³³⁾⁻⁽³⁵⁾によってそれぞれ独立に展開された。両理論は表現の仕方は異なっているが、数学的には同等であることが立証されている。⁽³⁶⁾これらの理論の解説書も出版されている。⁽³⁷⁾本論文でもこの理論を用いて解析することがあるので、その概要を述べる。ここでは物理的背景が理解しやすいWLR理論を採用した。

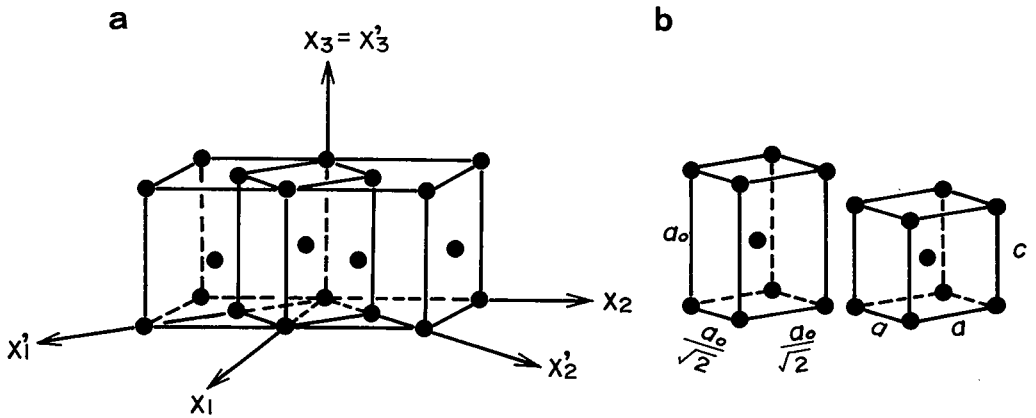


図1.13 fcc→bcc変態の格子対応と格子変形. Bain(38) (1924)

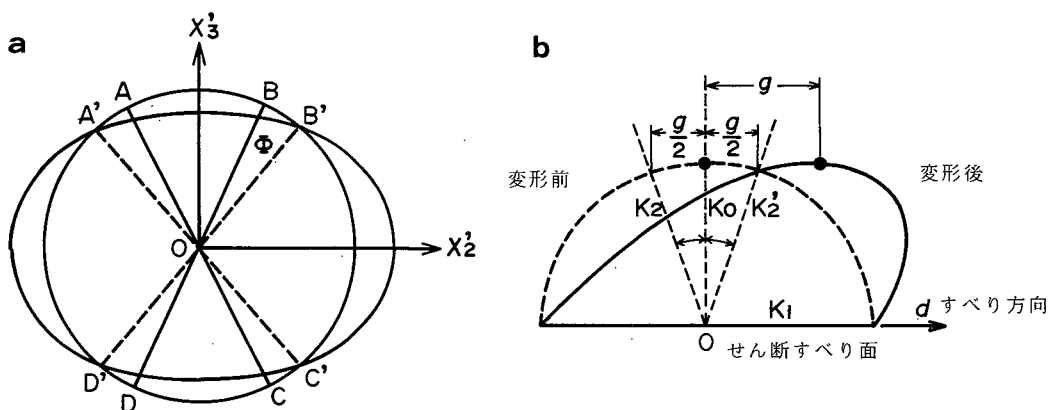


図1.14 (a) 単位球のベイン変形, (b) 単位球の単純せん断変形.

図 Wayman ⁽³⁷⁾ (1969)

図1.13(a)はfccの二つの単位格子を並べたものがあるが、 x'_1 , x'_2 , x'_3 軸をとればbct格子とみなせる．これはBainが提唱したもので、ベインの格子対応⁽³⁸⁾と呼ばれている．今、図1.13(b)に示したように x'_3 軸に沿って a_0 が c となるまで収縮し、これに垂直な面で等方的に $a_0 / \sqrt{2}$ が a となるまで膨脹すれば、 γ から α' への格子変形を起こしたことになる．つまり x'_1 , x'_2 軸に沿っては $\eta_1 = \sqrt{2}a/a_0$, x'_3 軸に沿っては $\eta_3 = c/a_0$ という変形を行えば良いことになる．これはベイン変形と呼ばれ、行列を用いて次のように表される．

$$B = \begin{pmatrix} \eta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \eta_1 & 0 \\ 0 & 0 & \eta_3 \end{pmatrix} \quad [1.6]$$

今、図1.14(a)に示したような半径が1のオーステナイトの単位球にこのベイン変形が作用すると、図のような楕円体となる．この変形においてはベクトル OA' , OB' を含む円錐は長さが不変であるが晶癖面となるべき不変面は存在しない．そこで、マルテンサイト内に観察されているすべりや双晶変形(単純せん断変形)を導入する．図1.14(b)はこれにより単位球が如何に変形するかを示している．すべりあるいは双晶面はここでは K_1 面として表されており、 d がすべり方向を表している． g はすべり量である．この変形により OK_2 より右側にあったベクトルは伸び、左側にあったものは収縮する様子が分かる．したがって、ベイン変形の後に単純せん断変形を加え、 g の値を x'_1 軸に沿う伸び縮みがないように選べば、図1.14(a)で OB' ベクトルと x'_1 軸が決める面は不変面となる．しかしこの面はもともとは

OBベクトルと x'_1 軸が決める面からきたもので、角度 ϕ だけ回転している。したがってこれを元に戻す回転行列を R とし、先の単純せん断変形を表す行列を P としてマルテンサイト変態の全形状変形 S は次式で与えられる。

$$S = RPB \quad [1.7]$$

この理論では母相とマルテンサイト相の格子定数を入力し、単純せん断変形の系を仮定するだけで、晶癖面、方位関係、巨視的せん断変形の方法およびその量等を計算により求めることができる。具体的な数値計算法については第3章において示す。

1.2.3 ベイナイト変態

ベイナイトはパーライトとマルテンサイト変態域との中間温度域で恒温保持した場合に生成する。これは最初Bain⁽¹⁾により研究されたため、彼の功績にちなんでベイナイトと呼ばれるようになった。ベイナイトには形態の異なる二種類のものが知られている。一つは上部ベイナイトと呼ばれるもので、光顕組織では一般に旧 γ 粒界から発達した羽毛状を示す(図1.15(a))。他方、下部ベイナイトと呼ばれるものは図1.15(b)のように針状である。TEM組織⁽³⁹⁾⁻⁽⁴¹⁾では上部ベイナイトはフェライト・ラス界面にセメンタイト(θ)が析出した形態を示す(図1.16(a))のに対し、下部ベイナイトでは α 板内に θ 粒子が α の成長方向に対し約

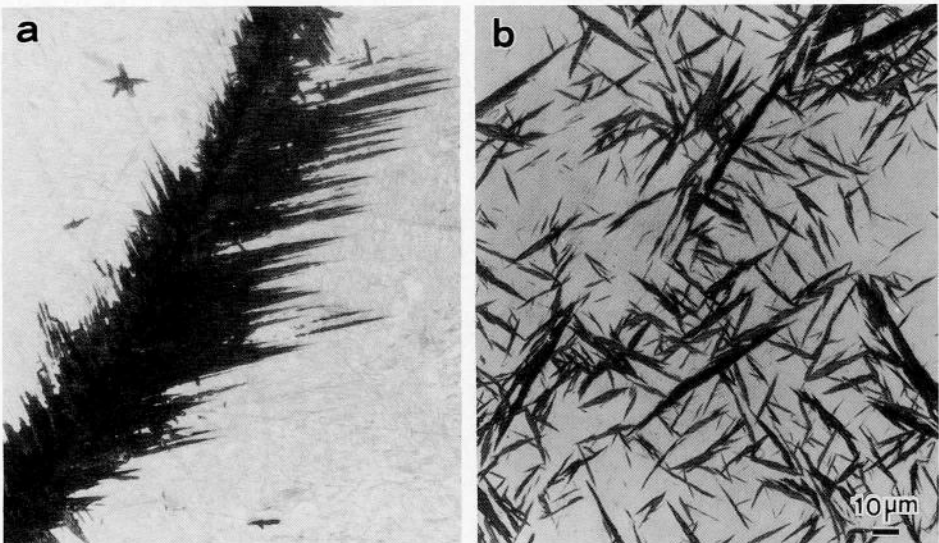


図1.15 1.10%炭素鋼のベイナイトの光顕組織, (a) 上部ベイナイト, 400°C, 50s, (b)下部ベイナイト, 300°C, 13min, 2%ナイトール腐食。

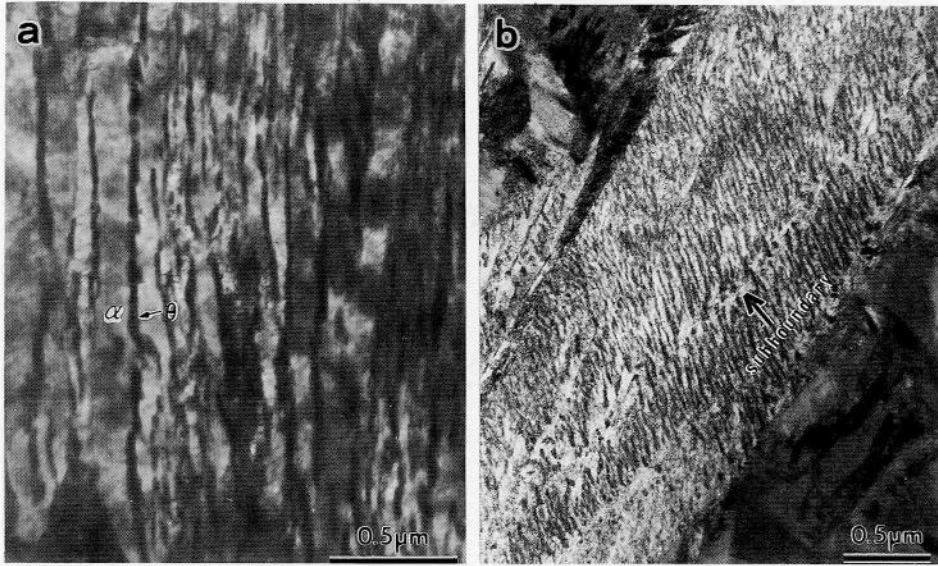


図1.16 バイナイトのTEM組織。(a)0.85%炭素鋼の上部バイナイト, 450°C, 5s, (b)1.10%炭素鋼の下部バイナイト, 300°C, 12min.

60°の角度で一方向に揃って析出した形態を示す (図1.16(b)).

バイナイト変態はある潜伏期の後に始まり, 恒温変態に特有のS字型の速度曲線を与える. 変態量 f と経過時間 t との関係はいわゆるJohnson-Mehlの式,⁽⁴²⁾

$$f = 1 - \exp \{ -(kt)^n \} \quad [1.8]$$

で記述できる. ここで k , n はそれぞれ速度定数および時間指数である. バイナイト変態は熱活性化過程を含み, 総合変態速度 (df/dt) は活性化エネルギー Q とアレニウスの式で関係している.

$$df/dt \propto \exp \{ -(Q/RT) \} \quad [1.9]$$

中・高炭素鋼のバイナイトの総合変態速度は図1.17⁽¹³⁾のアレニウス・プロットに示すように約350°Cを境に折れ曲がった二つの直線となる. アレニウス・プロットの折れ曲がりとは両者で変態モードが異なることを示している. この屈折は350°C以上で上部バイナイトが, 以下で下部バイナイトが組織観察されたことと対応している. 上部バイナイトから下部バイナイトへの遷移温度はPickering⁽⁴³⁾によって調べられ, 中・高炭素鋼では炭素濃度に依存せず350°Cでほぼ一定であるとされている (図1.18). バイナイトはマルテンサイトと同様に表面起伏を示す. これを利用してSpeichとCohen⁽⁴⁴⁾は高温顕微鏡観察によりバイナイト板の

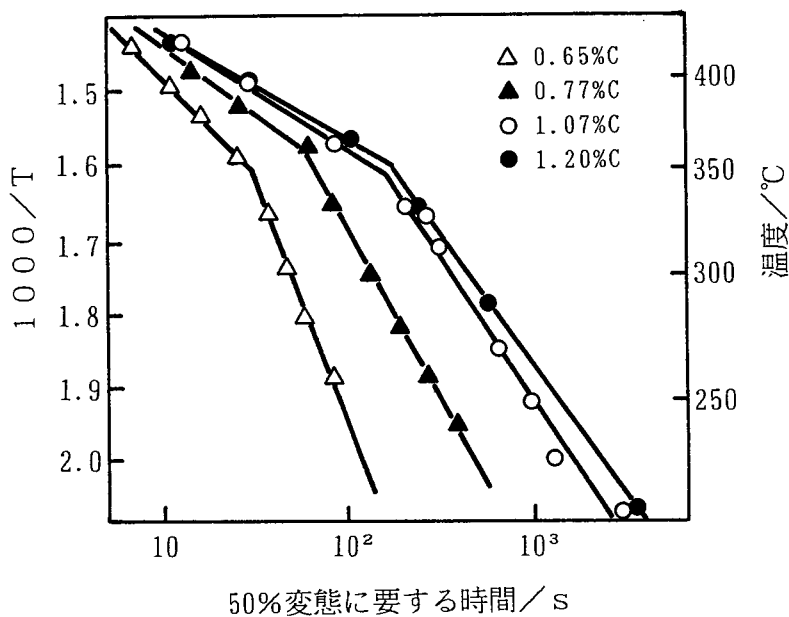


図1.17 バイナイト変態のアレニウス・プロット.
Radcliffe, Rollason⁽¹³⁾ (1959)

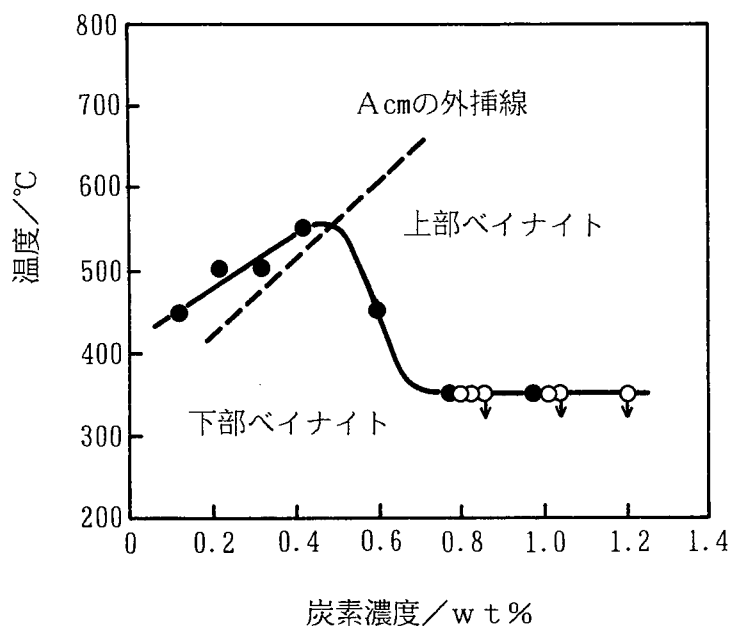


図1.18 上部ベイナイトから下部ベイナイトへの遷移温度.
Pickering⁽⁴³⁾ (1967)

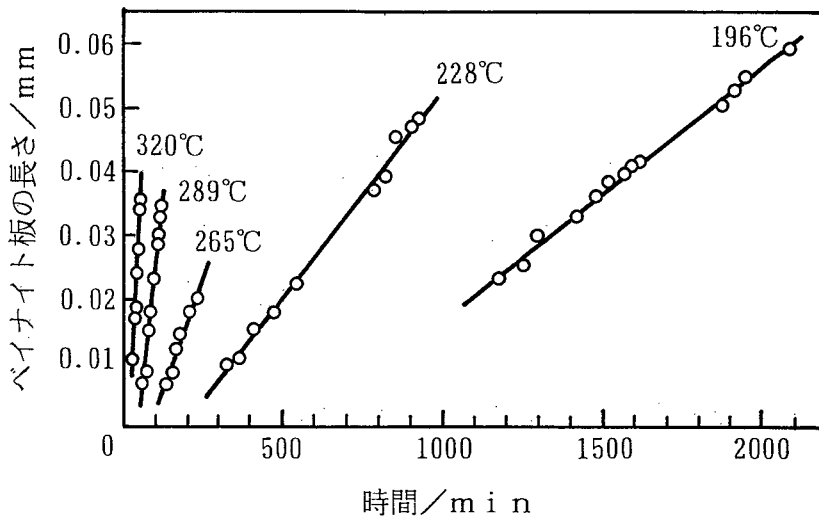


図1.19 ベインナイト板の成長速度. Speich, Cohen⁽⁴⁴⁾ (1944)

成長速度を測定した。図1.19はその結果を示したもので、一定速度で成長している様子が分かる。成長速度は温度に大きく依存しているが、 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ mm/minのオーダーであり、マルテンサイトが音速 (2×10^7 mm/min) に近い速度で成長するのに比べて極めて遅いことがわかる。

表面起伏の性質は上部ベインナイトのものと下部ベインナイトのものとは異なっている。下部ベインナイトのものがマルテンサイトのものに類似した均一な起伏を示すのに対し、上部ベインナイトのものは多重起伏である。⁽⁴⁵⁾ 共析鋼におけるベインナイトの α と γ との方位関係については、SmithとMehl⁽⁴⁶⁾がX線によって350°C以上ではN—関係、⁽⁴⁷⁾ 350°C以下ではK—S関係⁽²⁹⁾があることを示した。

晶癖面は二面解析法を用いてGreningerとTroiano⁽⁷⁾により測定されており、図1.20に示したように0.92%炭素鋼 (●印) では上部ベインナイトは $\{111\}_\gamma$ に近く、下部ベインナイトでは生成温度の低下とともに移動している。1.78%炭素鋼の200°Cで生成したもの (○印) では $(252)_\gamma$ に近い。大森⁽⁴⁸⁾は0.69%炭素鋼の300°Cで生成した下部ベインナイト (□印) の晶癖面を測定し、 $\sim(496)_\gamma$ に近い結果を得ている。上部ベインナイト中の θ と γ との間の方向関係は、 γ から初析セメンタイトが析出する時に成り立つPitschの関係⁽⁴⁹⁾が認められてい

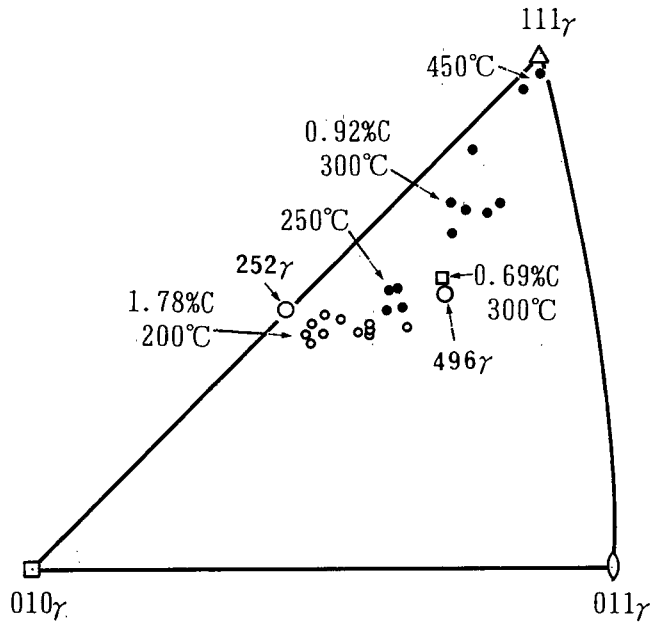


図1.20 炭素鋼のベイナイトの晶癖面。
○, ●Greninger, Troiano⁽⁷⁾ (1940), □大森⁽⁴⁸⁾ (1971)

る。^{(41), (43)} 一方, 下部ベイナイトにおいては, θ とベイナイト・フェライトとの間の方位関係はマルテンサイトの焼戻しにおいて θ と α との間に観察されるものと同一である。^{(41), (43)}

以上に示したようにベイナイトは速度論的におよび結晶学的に研究されてきたが, 無拡散せん断変形的要素と, 拡散律速の熱活性化過程の両者を含むためその生成機構は複雑で現在のところ明確な結論は得られておらず, 大きく分けて対立する二つの考え方がある。以下にはそれらを紹介することにする。

一つは熱平衡相であるフェライトが先導相として生成し, 炭素原子をオーステナイト中に濃縮しながら成長し, γ 中に析出した θ を包み込んでベイナイト組織を形成するというものである。これは最初Hultgren⁽⁵⁰⁾ により提唱されたもので, 「炭素原子拡散説」と呼ばれている。Krisement^{(51), (52)} はHultgren⁽⁵⁰⁾ の言うように炭素原子を γ 中へ遠距離拡散できないような温度では, 炭素原子が濃化した α/γ 界面に θ を核生成・成長し, 今度は炭素原子濃度が低下した θ/γ 界面に α を核生成・成長し, これを繰り返すという「界面析出説」を立てた。

これらの説で共通していることは γ から直接熱平衡相である α と θ が析出するという点

である。これを相反応式で書けば、 $\gamma \rightarrow \alpha + \theta$ となる。これらの説ではベイナイト板の遅い成長速度は説明できるが、マルテンサイトと同様の晶癖面を持つことや、表面起伏を示すことの説明が困難である。ところでHoneycombeとその共同研究者ら⁽⁵³⁾は各種合金鋼のベイナイト組織の観察を行い、その場合には合金炭化物が γ/α 界面に析出しながら成長することを示した。Aaronsonもこの「界面析出説」を支持しており、さらに γ/α 界面にはレッジが存在し、これが界面を掃くことによって界面に垂直な方向に成長できるというレッジ機構⁽⁵⁴⁾⁻⁽⁵⁶⁾を提唱した。レッジを適当に導入することにより非整数の指数を持つ晶癖面を説明できるとしている。⁽⁵⁷⁾

もう一つの考え方はベイナイトの生成前に γ 中の炭素濃度の減少が起こる^{(41), (43)}あるいは起こらない⁽⁵⁸⁾という点は別にして、 γ から炭素原子を過飽和に含んだフェライトがマルテンサイト的に生成し、その後炭素原子が θ として析出するという考えであり、「過飽和フェライト説」と呼ばれている。これは本質的にはオート・テンパーされたマルテンサイトと同一であり、相反応式では $\gamma \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha + \theta$ となる。この説は最初DavenportとBain⁽¹⁾によって提唱されたものであるが、柯とCottrell⁽⁵⁸⁾はこの説に立ち、ベイナイトの成長速度が遅いのは過飽和な炭素を拡散により α 外へ排出するか α 内に炭化物として析出することにより変態ひずみを緩和しながら成長するためであるとした。その上で彼らはマルテンサイトもベイナイトもともに整合性(coherent)のある γ/α' 界面を持っており、それが移動することによって成長するが、ベイナイトではそれが拡散によって律速されているに過ぎないとした。Hehemann⁽⁴⁵⁾はベイナイトの生成初期には ϵ -炭化物が析出し、これは恒温保持中に θ に変化することを見出した。 ϵ -炭化物は焼き戻されたマルテンサイト中に見出されるもので、 γ 中には析出しないことから、過飽和フェライト説を支持している。またベイナイト中にはしばしば図1.16(b)に矢印で示したsubboundaryが観察されるが、これに囲まれたsubstructural unitがマルテンサイト的に生成する単位で、それが不連続に起こることがベイナイトの律速過程であるとしている。

特に 下部ベイナイトの組織が焼戻しマルテンサイトのものに類似していることから過飽和フェライト説に立つ研究者^{(40), (43), (45), (48), (59), (60)}は多い。清水ら⁽⁴⁰⁾はTEM観察により下部ベイナイト中の θ の析出面が $\{112\}_{\alpha}$ であることを見出した。マルテンサイト中には格子不変ひずみとして $\{112\}_{\alpha}$ 双晶が見出されているが、下部ベイナイト中にはそれが見出されないことからそれは $\{112\}_{\alpha}$ 積層欠陥であるとした。一方、上部ベイナイト中の欠陥構造と

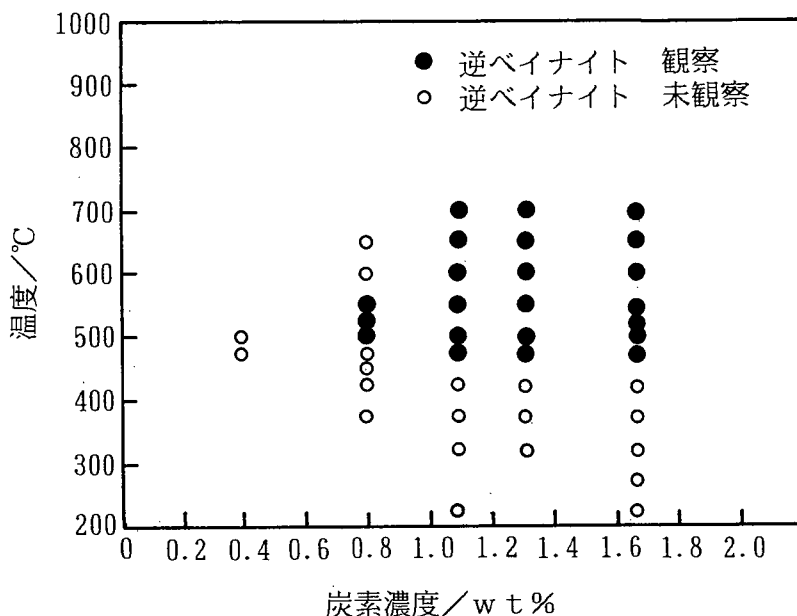


図1.21 逆ベイナイトの生成領域。Kinsman, Aaronson⁽⁶⁴⁾ (1970)

しては転位が観察され、このことが熱平衡フェライトと異なる点で、上部ベイナイト・フェライトもマルテンサイトの的に生成したとしている。マルテンサイト変態の結晶学的理論として展開された現象論をベイナイト変態に適用している例も二、三あり^{(48), (59)-(61)}それにより実験結果を説明できているが、その場合マルテンサイト中に見られる格子欠陥とは異なる格子不変ひずみ系を仮定しなければならず、またそのような格子欠陥がベイナイト中にこれまで見出されていないことが難点である。

以上に述べたことは主として亜共析鋼のベイナイト変態について考えられたものでフェライトを先導相としたものが多い。一方、本研究で扱う過共析鋼ではセメンタイトが先導相となる可能性が強い。この θ の周囲の炭素原子が枯渇した γ は α 化し、これを繰り返すことにより θ と α の集合体であるベイナイトを形成する。これはフェライトを先導相とするベイナイトとはその生成過程が逆転していることから「逆ベイナイト」^{(62), (63)}と呼ばれている。図1.21はAaronsonが逆ベイナイトを観察した炭素濃度、温度範囲を示したものである。⁽⁶⁴⁾これを過共析鋼の上部ベイナイトと考えるのが良いのか、あるいはそれとは別に上部ベイナイトが存在するのか、またAaronsonの結果と図1.4に示したGreningerとTroiano⁽⁷⁾の観察結果とに不一致があることなど、不明な点も多い。

第1.3節 本研究の目的

前節で示したようにマルテンサイトの名称は最初焼入れによって生じた緻密な組織に付けられていたが、結晶学的研究が進んだ結果、その名称は「無拡散せん断変形による変態生成物」全般に対して用いられ、変態機構に基づく定義づけも確立されて、現象論に発展した。しかし、ベイナイトに関してはその変態機構に基づく定義はいまだに確立しているとは言えない。また M_s 点近傍温度での恒温変態に関しても不明な点が多い。これらは鋼の相変態の基本問題であり、その解明は重要であると思われる。これらの研究は1930～1940年代に光学顕微鏡観察により進められたが、ややもすると電子顕微鏡が使用可能となつてからは必ずしも十分顧みられなかった点もあったように思われる。そこで著者はこれらの点に問題点を絞り、主として透過電子顕微鏡を用いて組織・形態学のおよび結晶学的研究を進めることにした。

マルテンサイト変態の結晶学的研究が進んだのは合金元素の添加によりマルテンサイトが一部生成後も母相オーステナイトを残留させることができる合金鋼が容易に見出され、母相と生成相との関係が直接調べられたからである。しかし、このような材料でベイナイト変態を起こさせた場合、炭素鋼のものとはかけ離れた組織となつたり、あるいはオーステナイトが安定化し過ぎて変態しなかったりして、成功していない。したがって本研究では合金元素の影響をできるだけ避けるため鉄-炭素純二元系合金を試料とし、炭素濃度を最高1.87%まで増加することでオーステナイトの安定化を図った。しかしその変態生成物が中・高炭素鋼のものと異なることも考え、炭素濃度が0.85から1.87%まで変化した7種類の過共析鋼を準備し、系統的な組織観察を心がけた。

本論文ではまず第2章で、本研究で用いられた過共析鋼の溶製、実験方法、TTT線図および各種変態生成物の光顕組織の概要を示す。ベイナイトは焼戻しマルテンサイトの組織と類似していることが指摘されている。したがってベイナイトの生成機構を解明するには、マルテンサイトおよびその焼戻し過程についての研究も必要である。第3章で高炭素鋼のマルテンサイトの電子顕微鏡観察結果について、第4章でその焼戻し過程について示し、ベイナイト変態機構の解明の資料とする。過共析鋼ではセメンタイトを先導相とする逆ベイナイトを形成するが、それに関連して第5章では初析セメンタイトの結晶学について述べる。第6、7章では本論文の主題の一つである上部および下部ベイナイトについて述べる。第8章では M_s 点近傍温度で見出された等温マルテンサイトについて述べる。これは本

論文のもう一つの主題である。最後に第 9 章で残留オーステナイトの分解過程について示す。

参考文献

- (1) E.S. Davenport, E.C. Bain: Trans. AIME, **90** (1930), 117.
- (2) A.B. Greninger, A.R. Troiano: Trans. ASM, **28**(1940), 537.
- (3) K.R. Kinsman, H.I. Aaronson: *Transformation and Hardenability in Steels*, Climax Molybdenum Co., (1967), 39.
- (4) P.W. Brown, D.J. Mack: Met. Trans., **4A** (1973), 2639.
- (5) N.F. Kennon, N.A. Kaye, Met. Trans., **13A** (1982), 975.
- (6) N.F. Kennon: Met. Trans., **9A** (1978), 57.
- (7) A.B. Greninger, A.R. Troiano: Trans. AIME, **140** (1940), 307.
- (8) V.M. Schastlivtsev, V.D. Sadovskiy, O. P. Morozov, I. L. Yakovleva: Fiz. Metal. Metalloved., **51** (1981), 991.
- (9) J.R. Vilella: Trans. AIME, **140** (1940), 332.
- (10) G.R. Speich, M. Cohen: Trans AIME, **218** (1960), 1050.
- (11) T.G. Nilan: Trans. TMS-AIME, **239** (1967), 898.
- (12) R.T. Howard, M. Cohen: Trans. AIME, **176** (1949), 384.
- (13) S.V. Radcliffe, E.C. Rollason. J. Iron Steel Inst., **191** (1959), 56.
- (14) M.F. Smith, G.R. Speich, M. Cohen: Trans. AIME, **215** (1959), 528.
- (15) L.W. Graham, H.J. Axon: J. Iron Steel Inst., **191** (1959), 36.
- (16) F.B. Pickering: J. Iron Steel Inst., **194** (1960), 79.
- (17) N.F. Kennon, R.H. Edwards: J. Aust. Inst. Metals, **15** (1970), 195.
- (18) R.H. Edwards, N.F. Kennon: J. Aust. Inst. Metals, **15** (1970), 201.
- (19) M. Cohen: *Phase Transformations in Solids*, John Wiley, (1951).
- (20) C.L. Magee: *Phase Transformation*, ASM (1970) (1970), 115.
- (21) D.P. Koistinen, R.E. Marburger: Acta Met., **7** (1959), 59.
- (22) W.J. Harris, M. Cohen: Trans. AIME, **180** (1949), 447.
- (23) G.V. Kurdjumov, O.P. Maximova: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **61** (1948), 83.
- (24) G.V. Kurdjumov, O.P. Maximova: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **73** (1950), 95.
- (25) R.E. Cech, T.H. Hollomon: Trans. AIME, **197** (1953), 685.

- (26) C.H. Shih, B.L. Averbach, M. Cohen: Trans. AIME, 203 (1955), 183.
- (27) A.R. Marder, G. Krauss: Trans. ASM, 60 (1967), 651, 62 (1969), 957.
- (28) P.M. Kelly, J. Nutting: Proc. Roy. Soc. (A), 259 (1960), 45.
- (29) G. Kurdjumov, G. Sachs: Zeits. f. Phys., 64 (1930), 325.
- (30) B.A. Bilby, J.W. Christian: J. Iron Steel Inst., 197 (1961), 122.
- (31) 西山善次：マルテンサイト変態，基本編，丸善，(1971)。
- (32) M.S. Wechsler, D.S. Lieberman, T.A. Read: Trans. AIME, 197 (1953), 1503.
- (33) J.S. Bowles, J.K. Mackenzie: Acta Met., 2 (1954), 129.
- (34) J.K. Mackenzie, J.S. Bowles: Acta Met., 2 (1954), 138.
- (35) J.S. Bowles, J.K. Mackenzie: Acta Met., 2 (1954), 224.
- (36) J.W. Christian: J. Inst. Metals, 84 (1955/56), 386.
- (37) C.M. Wayman著，清水謙一訳：マルテンサイト変態の結晶学，丸善，(1969)。
- (38) E.C. Bain: Trans. AIME, 70 (1924), 25.
- (39) A. Schrader, F. Wever: Arch. Eisenhüttenw., 23 (1952), 489.
- (40) 清水謙一，康忠熙，西山善次：Trans. JIM, 5 (1964), 225.
- (41) D.N. Shackleton, P.M. Kelly: Iron Steel Inst., Spec. Rep., No. 93 (1965), 126.
- (42) W.A. Johnson, R.F. Mehl: Trans. AIME, 135 (1939), 416.
- (43) F.B. Pickering: *Transformation and Hardenability in Steels*, Climax Molybdenum Co., (1967), 109.
- (44) G.R. Speich, M. Cohen: Trans. AIME, 218 (1960), 1050.
- (45) R.F. Hehemann: *Phase Transformation*, ASM (1970), 397.
- (46) G.V. Smith, R.F. Mehl: Trans. AIME, 150 (1942), 211.
- (47) 西山善次：金属の研究，11 (1934), 561; Sci. Rep. Tohoku Univ., 23 (1934), 637.
- (48) 大森靖也：Trans. ISIJ, 11 (1971), 95.
- (49) W. Pitsch: Acta Met., 10 (1962), 897.
- (50) A. Hultgren: Trans. ASM, 39 (1947), 915. 172 (1952), 307.
- (51) O. Krisement: Arch. Eisenhüttenw., 25 (1954), 489.
- (52) O. Krisement, F. Wever: *The Mechanism of Phase Transformations in Metals*, Inst. Metals Monograph Rep. No. 18 (1956), 253.

- (53) R.W.K. Honeycombe, F.B. Pickering: Met. Trans. 3 A (1972), 1099.
- (54) C. Laird, H.I. Aaronson: Acta Met., 15 (1967), 73.
- (55) H.I. Aaronson, C. Laird, K.R. Kinsman: *Phase Transformations*, ASM (1970), 313.
- (56) H. I. Aaronson: *Phase Transformations*, Instit. Metall. London, 1 (1979), 1.
- (57) J.M. Rigsbee, H.I. Aaronson: Acta Met., 27 (1979), 351.
- (58) 柯俊, S.A. Cottrell: J. Iron Steel Inst., 172 (1952), 307.
- (59) G.R. Srinivasan, C.M. Wayman: Trans. AIME, 242 (1968), 79.
- (60) G.R. Srinivasan, C.M. Wayman: Acta Met., 16 (1968), 609, 621.
- (61) J.S. Bowles, N.F. Kennon: J. Aust. Inst. Met., 5 (1960), 106.
- (62) M. Hillert: Jernkontorets Ann., 141 (1957), 757.
- (63) M. Hillert: *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*, Interscience Publishers, (1962), 197.
- (64) K.R. Kinsman, H.I. Aaronson: Met. Trans., 1 A (1970), 1485.

第2章 過共析鋼の過冷オーステナイトの変態生成物の概観

第2.1節 緒 論

共析鋼の恒温変態生成物は、過冷度の小さいものから順に結節状パーライト、羽毛状上部ベイナイト、針状下部ベイナイトとなる。しかし、炭素濃度が1.4%を越えるような超高炭素鋼では、これらとは様相が少し異なる。第1.2.1節で述べたように、いわゆる典型的な羽毛状上部ベイナイトが見られなくなり、⁽¹⁾ 300°Cというような低温域でパーライトが見られたり、^{(1),(2)} M_s 点直上温度域では下部ベイナイトとは異なる薄板状生成物が見出されている。^{(1),(3)} また断片的ではあるが、このような温度域ではTTT線図上にswing back現象が現われるという報告⁽³⁾⁻⁽⁷⁾もある。さらに逆ベイナイト⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾がどのような位置を占めるのかも明瞭でない。

このような超高炭素鋼の恒温変態生成物およびTTT線図については不明な点が多い。そこでこの章では、本研究で用いた主たる4種類の過共析鋼(0.85, 1.10, 1.45および1.80% C)のTTT線図と A_{e1} 点から室温までの種々の温度で生成した各種変態生成物の光顕組織を示す。これら生成物の本性はここでは必ずしも明らかににはならないものもあるが、次章以降の各論の理解を容易にするものと思われたため短い本章を設けた。なお、ここでは本研究で用いた試料の作製方法および実験方法を詳述し、次章以降では必要のない限りそれを繰り返さないことにする。

第2.2節 実験方法

2.2.1 試料の溶解および均一化处理

合金元素や不純物元素の過冷オーステナイトの相変態への影響をできるだけ避けるために、鉄-炭素純二元合金を試料とした。電解鉄とグラファイトを所定量配合し、高周波真空溶解法により溶製した。溶解は日立金属安来工場に委託して行った。溶解量はそれぞれ2 kgとした。各々の鋳塊はアルゴンガス気流中で1000°Cに加熱し、30 mm角棒に熱間鍛造により形成した。このようにして得た各鋼の化学組成は表2.1に示したとおりである。以後各鋼をその炭素濃度で、たとえば鋼種1は「0.79%炭素鋼」等と呼ぶことにする。なお、鋼種1

と2および5～7は炭素濃度が僅かに異なるだけで本質的な違いはなく，それぞれを区別することなく使った場合もあった．熱間鍛造材表面の酸化および脱炭層を除去するために表面層1mmを研削除去の後，石英管中に真空封入し，1180℃で20時間均一化を行いその後の各実験に供した．

表2.1 供試鋼の化学組成 (wt%) と M_s 点 (°C)

鋼 種	C	Si	Mn	P	S	M_s
1	0.79	0.05	0.02	0.004	0.006	……
2	0.85	0.027	0.001	……	……	250
3	1.10	0.01	Tr.	0.006	0.006	175
4	1.45	0.02	Tr.	0.005	0.005	100
5	1.78	0.02	0.01	0.006	0.011	75
6	1.80	0.05	0.01	0.003	0.011	72
7	1.87	0.02	0.00	0.005	0.003	74

2.2.2 M_s 点測定

各鋼の M_s 点を膨脹測定法により決定した．図2. 1 は用いた膨脹計の概略図である．マルテンサイト変態の進行にともなう試験片の長さ変化は石英製プッシュ・ロッドにより1/100 mm目盛りの付いたダイヤルゲージに伝達される．膨脹計の試料室は加熱した油浴中につけられてあり，油浴は温度が均一になるように十分攪拌した．均一化処理材より $1 \times 1 \times 40$ mm寸法の試験片を切出し，真空中1150℃で30分間オーステナイト化の後，予想される M_s 点より数十度高い温度に加熱した油浴中に焼入れ，図2. 1 に示す試料室に速やかに装着した．その後，油浴を外部から冷却し，そのときの試験片長さの変化を測定した．油浴材には三菱スピンドル油#60を用いた．

図2. 2 は0.85%炭素鋼についての M_s 点測定の一例である．冷却開始後の直線状の収縮段階（A—B）はオーステナイトの熱収縮過程であり，その勾配はオーステナイトの線膨脹係数に相当する．B点以降の膨脹はマルテンサイト変態に伴うものである．膨脹曲線が直線ABからずれ始める点を M_s 点とした．他の鋼種についても同様の実験を行い，それぞれの M_s を決定した．また M_s 点以下の各温度でのマルテンサイトの変態量 (f_A) は以下の方法で決定した．図2. 2 でオーステナイトの収縮線ABの外挿と膨脹曲線との差を Δl とし，

測定終了点であるC点でのそれを Δl_c としたとき、 $f_A = f_{AC} (\Delta l / \Delta l_c)$ として算出し

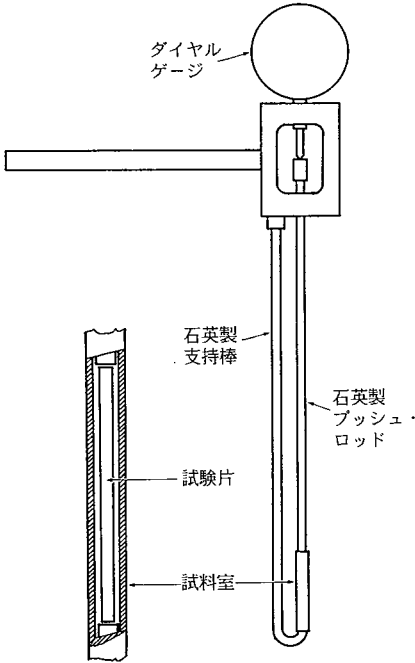


図2.1 プッシュ・ロッド型膨脹計

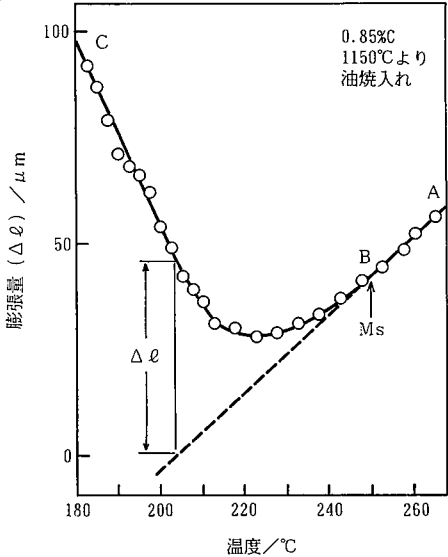


図2.2 0.85%炭素鋼のマルテンサイト変態にともなう膨脹。

た．ここで f_{AC} は測定終了点であるC点での変態量で，その値は線分析法により測定した．

2.2.3 TTT線図の作製

M_s 点測定に用いたものと同寸法の試験片を用い同様のオーステナイト化を行い，その後350～60℃の間の種々の温度に保った塩浴あるいは油浴中に焼入れ，焼入れ後の経過時間に対する試験片伸びを測定した．用いた塩浴材は硝酸カリウムと亜硝酸ナトリウムを重量

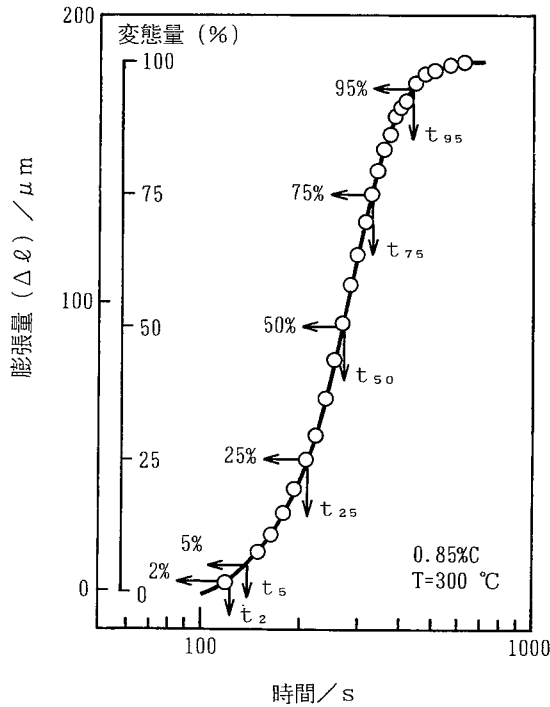


図2.3 0.85%炭素鋼の恒温変態にともなう膨脹．

比で55.2：44.8の割合で混合した低温用塩浴で，その溶融点は140℃のものである．これより低温域では三菱スピンドル油を用いた．

図2.3は0.85%炭素鋼の300℃での恒温変態にともなう膨脹曲線の一例である．ある時刻 t での膨脹量 (Δl_t) からその時刻での恒温変態率 (f_t) への換算は両者の間に正比例関係を仮定して行った．すなわち，変態終了時の伸びを Δl_{max} とすると， $f_t = \Delta l_t / \Delta l_{max}$ である．本研究では， M_s 点以下での残留オーステナイトの恒温変態についても調査した．その場合には， M_s 点から恒温保持温度まで冷却する間に幾らかのマartenサイトが生成

する。この時生成したマルテンサイトの体積率を f_A とすると、残留オーステナイト量は $(1-f_A)$ である。また恒温変態温度が低下すると、残留オーステナイトの分解が終了するのに要する時間は長くなり、遂には 10^6 秒(約12日)で変態が終了しなくなる。このような場合には測定はおおよそ12日で中止した。その時点での末変態オーステナイトの体積率を f_R とすると、測定停止時の残留オーステナイトの恒温変態率は $(1-f_A-f_R)/(1-f_A)$ である。したがって、任意の恒温保持温度における残留オーステナイトを100%とした時の任意の時刻 t における恒温変態率は、

$$f_t = \left(1 - \frac{f_R}{1-f_A}\right) \cdot \left(\frac{\Delta l_t}{\Delta l_{max}}\right) \quad [2.1]$$

で与えられる。ここで Δl_{max} は測定停止時における総伸び量である。 f_R の値は線分析法を用いて求めた。また f_A の値については前節の方法で求めた値を用いた。恒温保持温度が M_s 点以上にあつて恒温変態が終了するまで測定した場合には、式[2.1]で $f_A=f_R=0$ となり、 $f_t = \Delta l_t / \Delta l_{max}$ と簡単な式となる。

このようにして各鋼に対する種々の温度での変態時間－変態率曲線を作製した。この変態率曲線から、各温度で変態率が2, 5, 25, 50, 75および95%に達するのに要する時間($t_2, t_5, t_{25}, t_{50}, t_{75}, t_{95}$)を読み取り、TTT線図を作製した。

2.2.4 光学顕微鏡観察

光学顕微鏡観察用試験片寸法は $7 \times 5 \times 1$ mmとした。このように小さな寸法を選んだのは以下の理由による。一般に過共析鋼では A_{cm} 線付近での冷却速度が不十分な場合には図1.1に示したように初析セメンタイトが析出し易く、これが析出すれば、地のオーステナイト中の炭素濃度が低下する。試験片寸法を小さくすることによりそれを避け、過冷されたオーステナイトの炭素濃度を公称濃度のままに保ち、その過冷オーステナイトの恒温変態組織を調べることができるからである。均一化処理材よりこの寸法の試験片を切り出し、真空下1150℃で30分間オーステナイト化の後、水焼入れあるいは前述と同様の種々の温度に保った恒温浴に焼入れ、所定の時間保持(オーステンパー)し、その後水冷してそれ以上の変態を阻止した。一面をエメリー紙で研磨し、バフ研磨の後2%ナイトール液で腐食し、光学顕微鏡観察を行った。用いた顕微鏡はユニオン光学株式会社製バーサメット顕微鏡である。

第2.3節 結果および考察

2.3.1 M_s 点

M_s 点の測定結果は表2.1に示したとおりである。1.4%炭素量までの炭素鋼の M_s 点は従来多くの研究者により測定されており、その結果はMarderとKrauss⁽¹⁾によりまとめられている。図2.4はそれに今回の測定結果を重ねたものである。 M_s 曲線は超高炭素域では従来の測定値の外挿線(破線)よりやや高温側に曲がり、鉄-炭素二元合金では M_s 点を室温以下にすることはできないことが分かる。

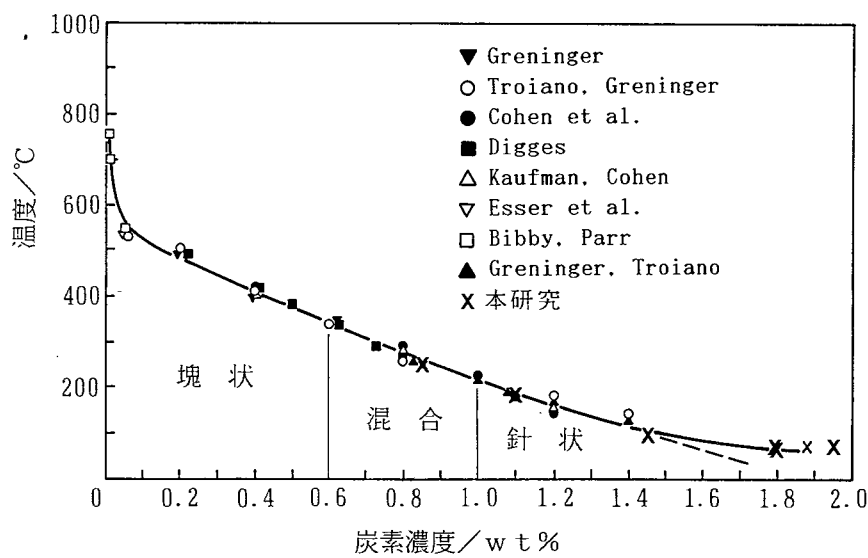


図2.4 M_s 点の炭素濃度依存性, Marder, Krauss⁽¹¹⁾ (1967)

2.3.2 TTT線図

図2.5から図2.8はそれぞれ0.85, 1.10, 1.45および1.80%炭素鋼の膨脹測定法により決定したTTT線図である。図が煩雑になるため2, 5, 25および95%変態ラインのみを示した。一般に炭素濃度の増加に伴い変態開始線および終了線は共に長時間側に移行している様子が分かる。図中左下隅に書き込んだ水平ラインはマルテンサイトの M_s 点を示している。このような低温域でのTTT線図で注目すべき点は何れの鋼においても M_s 点直上温度域で”swing back”⁽³⁾⁻⁽⁷⁾しているのみならず明瞭なC-曲線を形成している点である。この

「低部C—曲線」は等温マルテンサイト変態によるものであるが、その詳細は第8章で述べる。350°C以上の温度では変態速度が速いため本研究で用いたような膨脹測定法では変態の様相を追跡できなかった。図中の×印は次節に述べる組織観察を行った点をプロットしたものである。これより350°C以上の温度での恒温変態速度についても概略は推測でき、500~600°Cにパーライト・ノーズが存在する様子が分かる。

2.3.3 光学顕微鏡組織

図2.5から図2.8の各鋼のTTT線図には各種変態生成物の光顕組織も合わせて示した。図2.5の共析成分に近い0.85%炭素鋼のものでは従来から一般的に言われているように A_{e1} 点から500°Cの間で結節状パーライトが観察され、それより低温域ではベイナイトとなっている。しかも350°Cを境にそれ以上では羽毛状、以下では針状ベイナイトとなっている。図2.6の1.10%炭素鋼のものもほぼ0.85%炭素鋼のものと同様の組織となっている。しかし図2.7および2.8に示した1.45および1.80%炭素鋼のものでは様相が異なる。 A_{e1} 点直下では板状初析セメンタイトが見られ、その下に結節状パーライトが現れ、~400°Cで針状組織となり、~300°Cで再び結節状となり、200°Cで初めて針状下部ベイナイトが現れる。いわゆる典型的な羽毛状上部ベイナイトは観察されない。さらに M_s 点直上温度域でblack line product⁽¹⁾が現れている。これらは第1.2.1節で述べたようにGreningerとTroiano⁽¹⁾の1.78%炭素鋼での観察結果と一致している。この生成と低部C—曲線の形成とは良く対応していることが分かる。一方、KinsmanとAaronson⁽¹⁰⁾によれば図1.21に示したように0.8~1.7%の炭素濃度および700~500°Cの温度範囲で逆ベイナイトが生成するとしているが、本観察結果はそれと必ずしも一致しているとは言えない。しかし、本観察結果は光顕によるものであり、詳細は次章以降で述べることにする。

本観察結果を温度／炭素濃度／生成相図としてまとめると図2.9のようになる。 A_{cm} 線以下 A_3 の外挿線以上の領域では初析セメンタイトの析出が起り、その詳細は第5章で述べる。 A_3 の外挿線よりも下でかつ A_{cm} 線よりも下、つまりフェライトに対してもセメンタイトに対しても過冷状態にある温度域では結節状パーライトが生成する。 UB_s 線（上部ベイナイトのスタート温度）と LB_s 線（下部ベイナイトのスタート温度）で囲まれた領域では、種々の組織が現れるが、これらは上部ベイナイトの一種であることを第6章で述べる。第7章で LB_s 線と M_{si} 線（等温マルテンサイトのスタート温度）で囲まれた領域で生成する

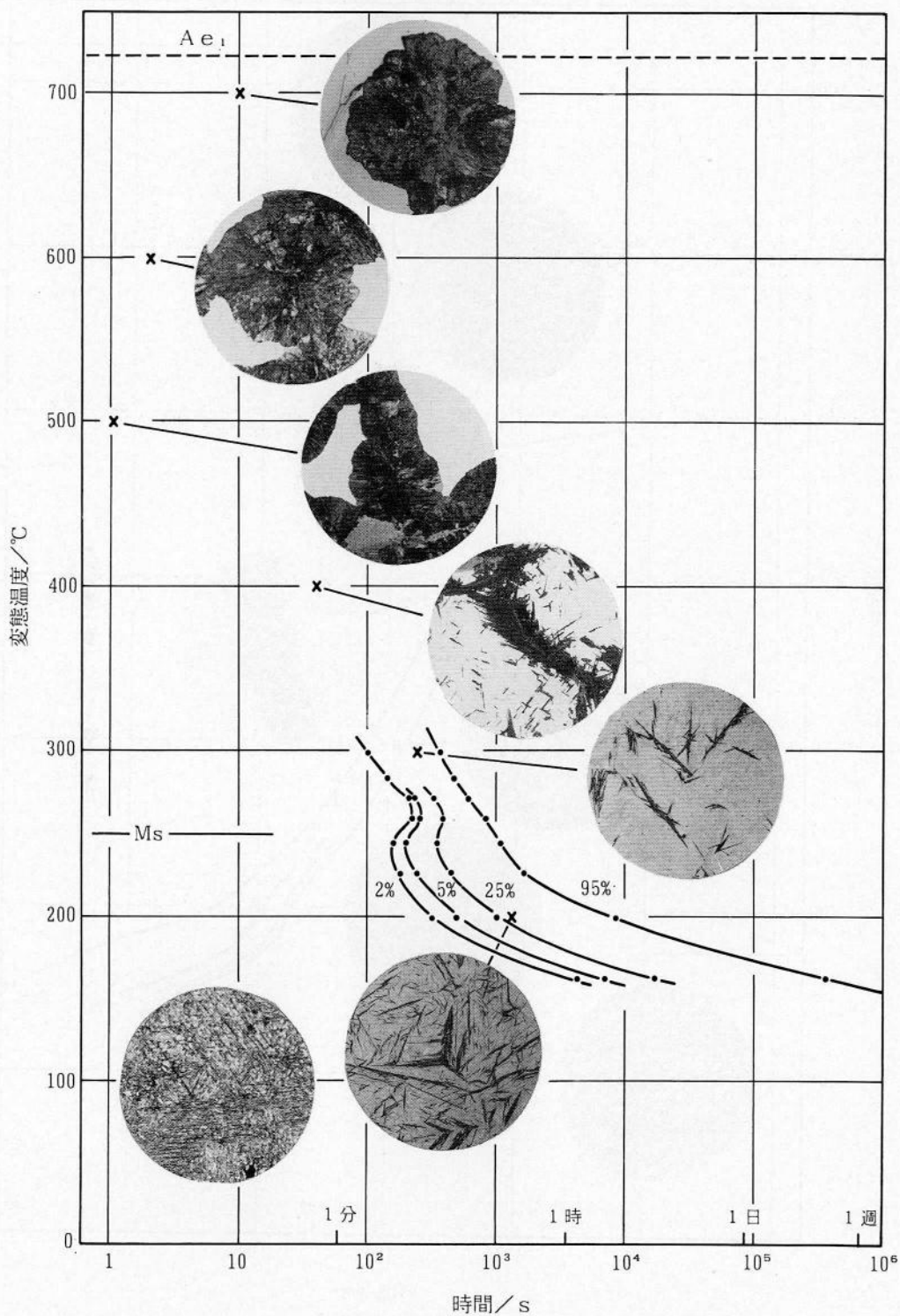


図2.5 0.85%炭素鋼のS曲線とその組織

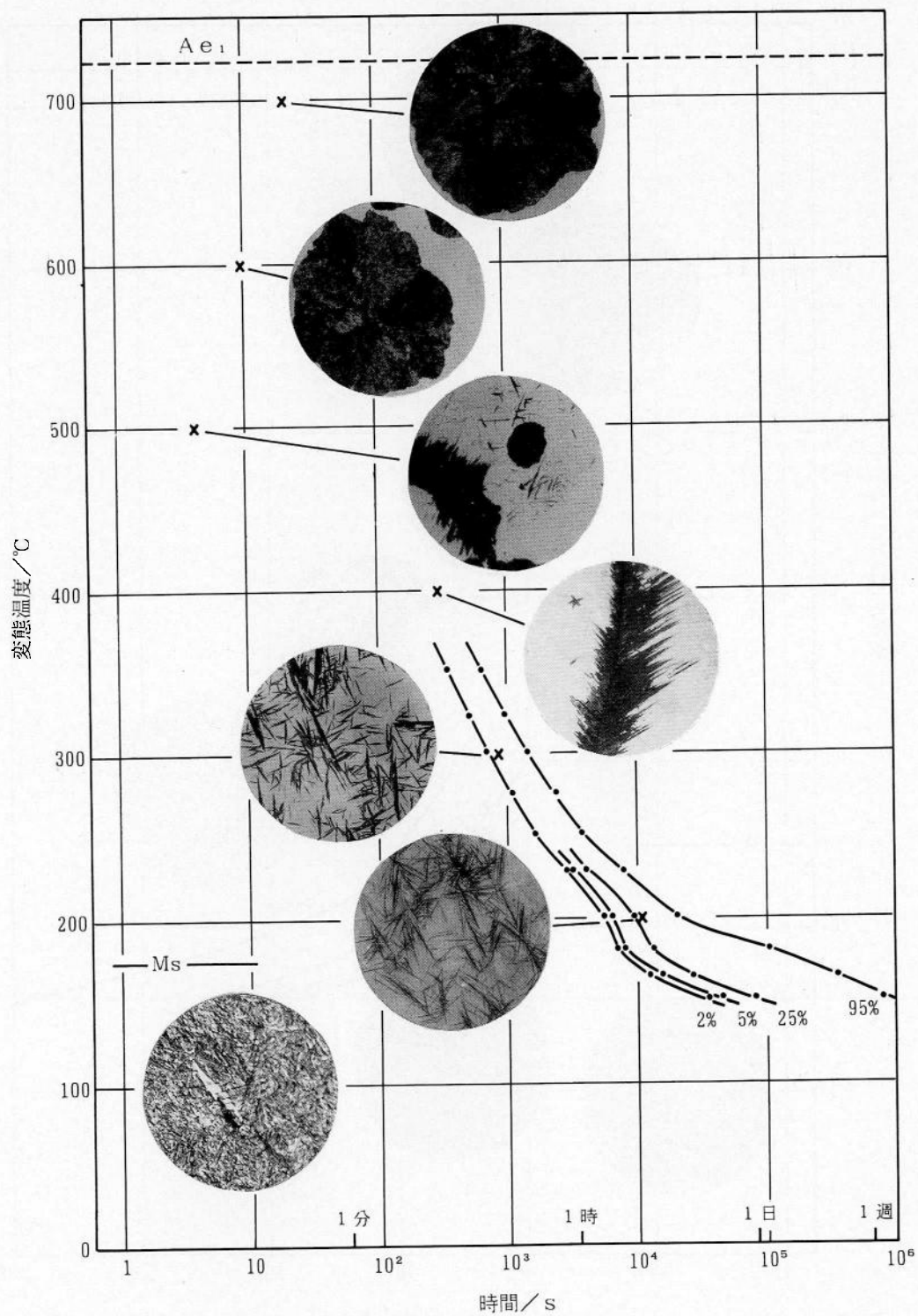


図2.6 1.10%炭素鋼のS曲線とその組織

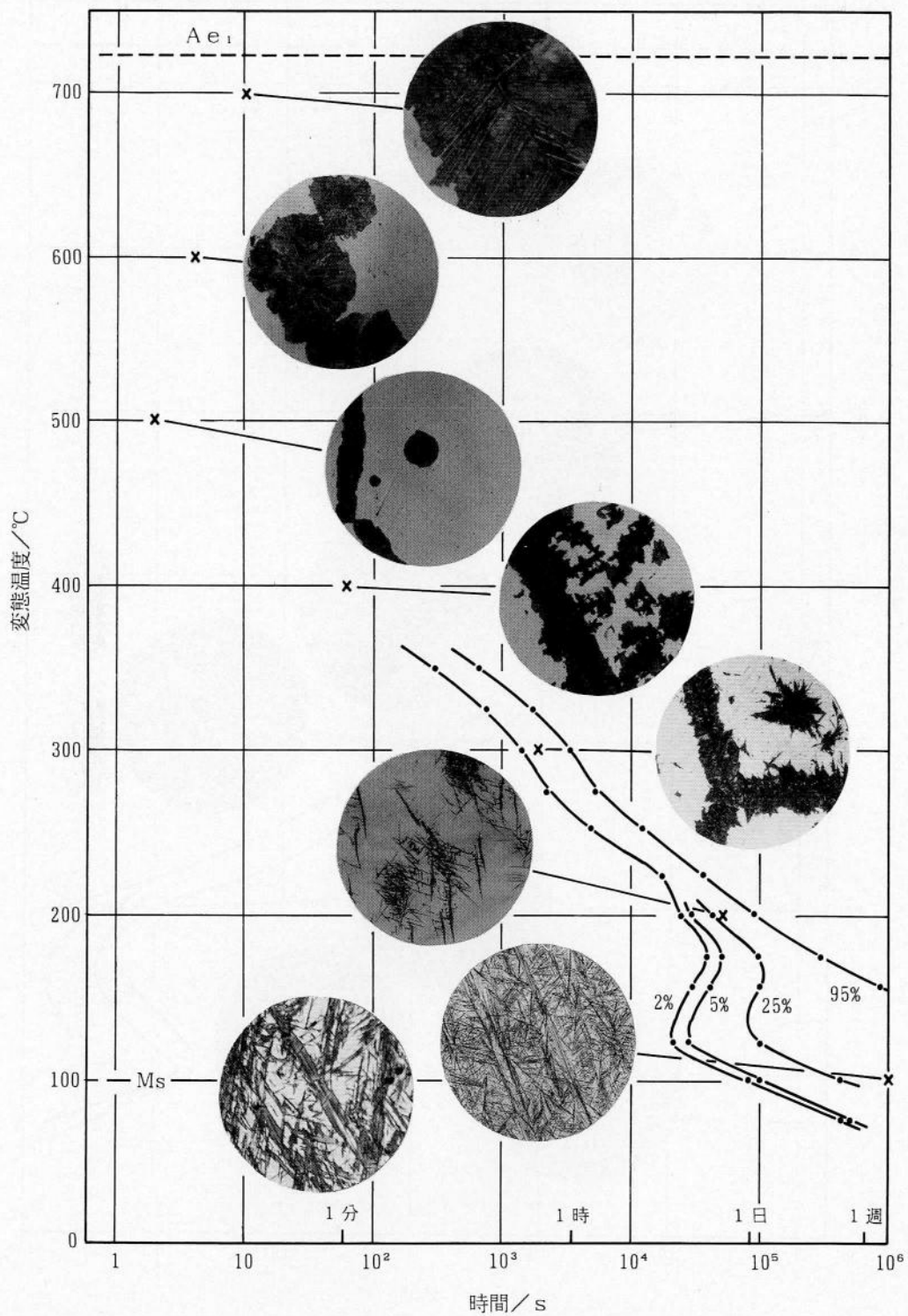


図2.7 1.45%炭素鋼のS曲線とその組織

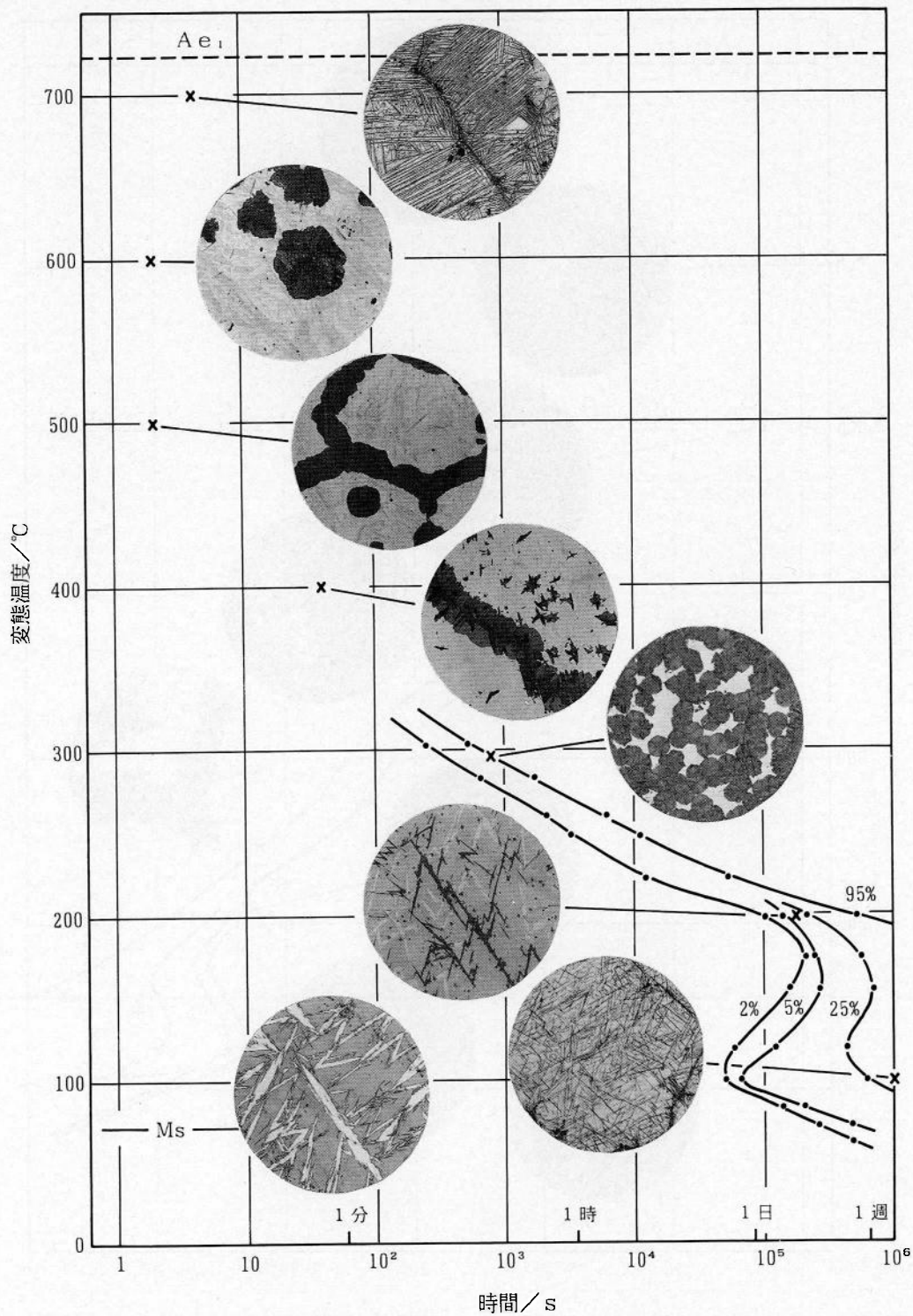


図2.8 1.80%炭素鋼のS曲線とその組織

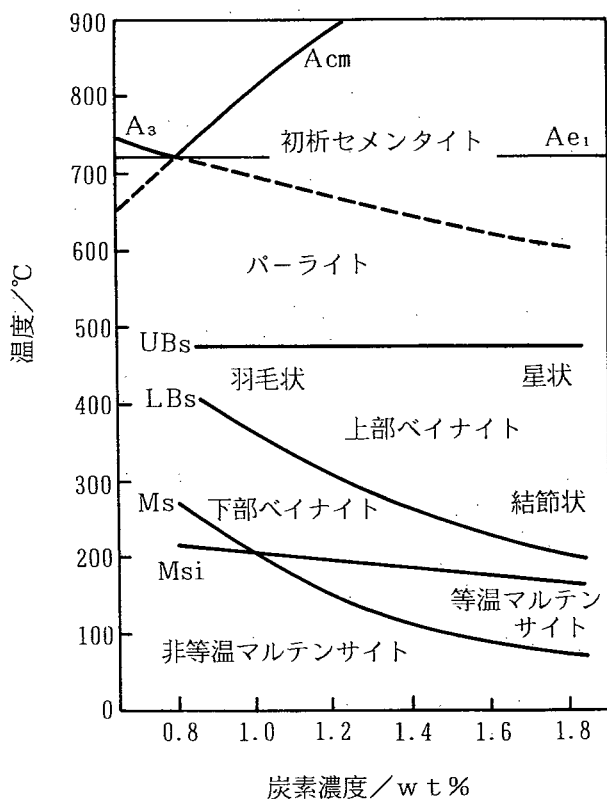


図2.9 過共析鋼の過冷オーステナイトの変態生成物の分類.

下部ベイナイトについて述べる．組織観察法により決定した上部ベイナイトから下部ベイナイトへの遷移温度 (LB_s) は炭素濃度の増加にともないほぼ M_s 点が降下するのと並行して変化し、Pickering⁽¹²⁾ の炭素濃度に依存せず 350°C で一定であるという結果とは異なっていた．第8章では M_{si} 線以下の温度で恒温保持した時に生成する等温マルテンサイトについて述べる．第3章および第4章では急冷により生じる非等温マルテンサイトおよびその焼戻し過程について述べる．第9章では室温への焼入れ後の残留オーステナイトの焼戻しにともなう分解過程について示す．

第2.4節 結 論

1. 本研究で用いた7種類の共析および過共析鋼の試料準備ならびに実験方法 (M_s 点測定, TTT線図の作製, 光学顕微鏡観察) について述べた．

2. 代表的な 4 鋼 (0.85, 1.10, 1.45 および 1.80% C) の TTT 線図を示した。何れの鋼種においても M_s 点直上温度域に swing back 現象が現れ、それは低部 C 一曲線を形成する。これは black line product の生成が原因していることを示した。
3. 各鋼の TTT 線図上に 700°C から 100°C おきに観察した各種恒温変態生成物ならびに焼入れにより生成したマルテンサイトの光学顕微鏡組織を示した。
4. 過共析組成範囲で初析セメンタイト、パーライト、上部ベイナイト、下部ベイナイト、等温マルテンサイトならびに非等温マルテンサイトが生成する温度領域を明らかにした。
5. 過共析組成範囲では上部ベイナイトから下部ベイナイトへの遷移温度は 350°C 一定ではなく炭素濃度の増加にともない M_s 点の降下とほぼ並行して変化することが分かった。

参考文献

- (1) A. B. Greninger, A. R. Troiano : Trans. ATME, 140 (1940), 307.
- (2) V. M. Schastlivtsev, V. D. Sadovskiy, O. P. Morozov, I.L. Yakovleva: Fiz. Metal. Metalloved., 51 (1981), 991.
- (3) M.F. Smith, G. R. Speich, M. Cohen: Trans. AIME, 215 (1959), 528.
- (4) S.V. Radcliffe, E.C. Rollason: J. Iron Steel Inst., 191 (1959), 56
- (5) L.W. Graham, H.J. Axon: J. Iron Steel Inst., 191 (1959), 36.
- (6) F.B. Pickering: J. Iron Steel Inst., 194 (1960), 79.
- (7) N.F. Kennon: Met. Trans., 9A (1978), 57.
- (8) M. Hillert: Jernkontorets Ann., 141 (1957), 757.
- (9) M. Hillert: *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*, Interscience Publishers, (1962), 197.
- (10) K.R. Kinsman, H.I. Aaronson: Met. Trans., 1A (1970), 1485.
- (11) A.R. Marder, G. Krauss: Trans. ASM, 60 (1967), 651.
- (12) F.B. Pickering: *Transformation and Hardenability in Steels*, Climax Molybdenum Co., (1967), 109.

第3章 高炭素鋼マルテンサイト中の $\{101\}_\alpha$ 双晶の役割

第3.1節 緒 論

マルテンサイト変態は鋼の強靱化の重要な一方法として利用されており、古くから多くの研究が行われてきた。炭素鋼 (plain carbon steel) のマルテンサイトに限定した場合、以下に述べるような代表的研究を挙げることができる。光顕組織に関しては第1.2.2節に示したように、MarderとKrauss⁽¹⁾により炭素濃度を0.02~1.39%まで種々に変えて系統的に調査され、0.6%以下では塊状 (massive) で、1.0%以上では針状 (acicular) で (図1.9)、その中間では両者の混合組織となることが示されている (図2.4)。TEM観察はそれが金属の組織観察に利用され始めた当初にKellyとNutting⁽²⁾によって行われ、0.6%以下ではラス状で内部には高密度のタングルした転位があり、1.0%以上の針状マルテンサイトの内部組織は $\{112\}_\alpha$ 双晶であることが示された (図1.10)。晶癖面の測定は1940年にGreningerとTroiano⁽³⁾により二面解析法を用いて行われ、図3.1に示したように0.92および1.40%Cでは $\{225\}_\gamma$ で、1.78%Cでは $\{259\}_\gamma$ であるとされている。また、0.2および0.6%CについてはMarderとKrauss⁽¹⁾により測定され、 $\sim\{111\}_\gamma$ に近いという結果が得られている。マルテンサイトの外部形状、内部組織と晶癖面とは互いに関連しており、形態の違いに基づいて鉄合金のマルテンサイトは次のように分類されている。^{(4),(5)}

形 態	内部欠陥	晶癖面
1) 薄板状	$\{112\}_\alpha$ 完全双晶	$\{3\ 15\ 10\}_\gamma$
2) レンズ状	$\{112\}_\alpha$ 部分双晶	$\{295\}_\gamma$
3) バタフライ状	$\{112\}_\alpha$ 部分双晶	$\{252\}_\gamma$
4) ラス状	タングルした転位	$\{111\}_\gamma$

この内、炭素鋼で観察されているものは、2) から 4) の形態である。

薄板状の形態をもつ $\{3\ 15\ 10\}_\gamma$ 型マルテンサイトの結晶学的性質 (晶癖面、方位関係、形状ひずみ等) はWLR理論⁽⁶⁾あるいは $\delta=0$ としたBM理論⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾で良く説明できることが知られている。その理由は、このマルテンサイトの場合、プレートの一端から他端まで $\{112\}_\alpha$ 双晶が貫いており、格子欠陥の種類が一つで、理論が想定しているモデルに一致す

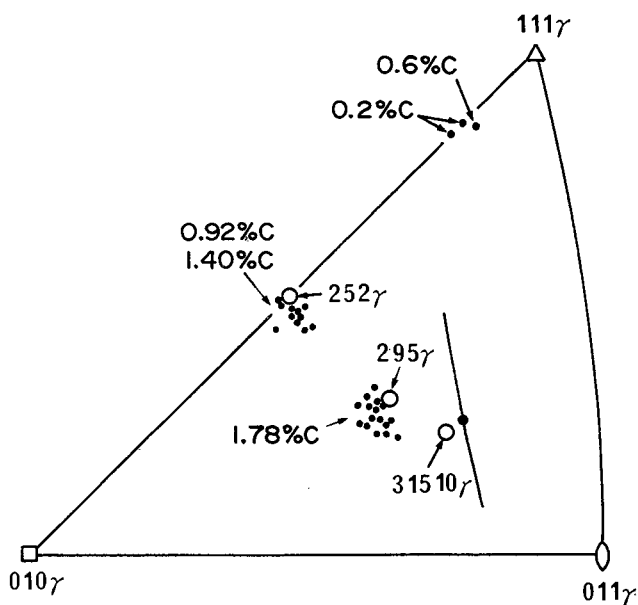


図3.1 炭素鋼のマルテンサイトの晶癖面。
 0.92, 1.40および1.78%C ; Greninger, Troiano.⁽³⁾ (1940)
 0.2および0.6%C ; Marder, Krauss.⁽¹⁾ (1967)

るためである。

一方、他の晶癖面を持つマルテンサイトは一般に複数面上の格子欠陥を含み、現象論的説明は現在のところ不十分である。 $\{295\}_\gamma$ 晶癖面を持つ1.82%炭素鋼のマルテンサイトのTEM観察は岡ら^{(10),(11)}により行われ、ミッドリブ部には高密度の $(112)_\alpha$ 双晶が存在するが、ミッドリブ以外の領域には $\{101\}_\alpha$ 双晶が存在することが示された。Izotovら⁽¹²⁾も1.63%炭素鋼のマルテンサイト中に $\{101\}_\alpha$ 双晶を見出している。 $\{295\}_\gamma$ 型マルテンサイトには複数面上の格子欠陥が存在したため、現象論的計算に $(112)_\alpha$ 双晶以外の格子不変ひずみ系を採用したり、第二の格子不変ひずみを導入した二重すべり機構 (double shear mechanism) が展開された。CrockerとBilby⁽¹³⁾は337種類の格子不変ひずみ系について計算し、 $\{295\}_\gamma$ 晶癖面を与えるのは $\{\bar{3}42\}\langle 211 \rangle$ 系であることを見出した。しかし、このようなすべり系が未確認であることや方位関係が合わない点に問題がある。ActonとBevis⁽¹⁴⁾は岡ら⁽¹¹⁾の観察結果に基づき、 $(112)[\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$ 系と $\{011\}\langle 01\bar{1} \rangle_\alpha$ 系との二重すべり機構による計算を行った。その結果、晶癖面は $\{011\}\langle 01\bar{1} \rangle_\alpha$ のシアー量とともに図3.1内に示した曲線のように変化し、 $\{295\}_\gamma$ 晶癖面の説明には成功していない。RossとCrocker⁽¹⁵⁾は $(112)[\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$ 双晶変形の後

$\{hkl\}[111]_{\alpha}$ すべりが起こるとして図3.2の結果を得た。この内 $\{295\}_{\gamma}$ 晶癖を説明できたのは $(1\bar{3}2)[111]_{\alpha}$ すべりであるが、その実験的裏付けはない。

一方、 $\{101\}_{\alpha}$ 双晶の役割について次のような議論がなされている。マルテンサイトの変

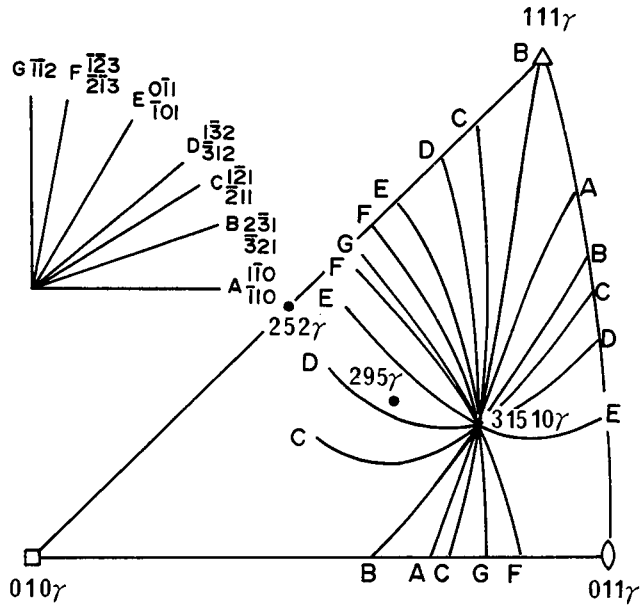


図3.2 二重すべり機構による晶癖面の移動。Ross, Croker⁽¹⁵⁾ (1970)
第一すべり系, $(112)[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$; 第二すべり系, $\{hkl\}[111]_{\alpha}$ 。

態双晶面は母相の鏡映面から生成する⁽⁸⁾とされているが、 $\{101\}_{\alpha}$ 双晶面はペインの格子対応⁽¹⁶⁾から母相の $\{111\}_{\gamma}$ 面に対応する。この面は鏡映面ではないので、変態双晶ではなく、マルテンサイト変態後に導入された変形双晶の一種であるという考え方がある。しかし、 $(112)_{\alpha}$ 双晶はミッドリブ領域にのみ見出され、それ以外の領域では見られず、それに代わって $\{101\}_{\alpha}$ 双晶が見出される事実は、変態に必要な格子不変ひずみの系が $(112)_{\alpha}$ 双晶から $\{101\}_{\alpha}$ 双晶に代わったにすぎないとも解釈できる。⁽¹⁷⁾ 正方晶格子での $\{101\} \langle 10\bar{1} \rangle_{\alpha}$ 双晶には結晶学的に4種類の互いに兄弟晶の関係となるものが存在するが、それらが何れも同等の役割を担っているのか現在のところその役割については十分に検討されてはいない。

本章では $\{295\}_{\gamma}$ 型晶癖面をもつ高炭素鋼のマルテンサイト中の $\{101\}_{\alpha}$ 双晶の種類とその役割について検討した結果を示す。

3.2節 実験方法

1.45, 1.80および1.87%炭素鋼の均一化处理材より $20 \times 15 \times 0.3\text{mm}$ の試験片を切出し、真空中 1150°C で30分間オーステナイト化の後室温の水に焼入れ、マルテンサイトを生成させた。このような薄い試験片を用いた理由は第2.2.4節で述べたとおりである。 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2 = 5:10:85$ の混合液を用いて約 $5/100\text{mm}$ 厚まで化学研磨し、続いて、三酸化クロム一水一酢酸液を用いて窓枠法による電解研磨により薄膜を作製し、TEM観察を行った。用いた電子顕微鏡は日本電子株式会社製JEM-200A型で、加速電圧は 200kV とした。

第3.3節 結果および考察

3.3.1 光学顕微鏡組織

図3.3は1.80%炭素鋼を 1150°C で30分間オーステナイト化の後水焼入れし、表面をバフ研磨仕上げの後2%ナイトール液により腐食し、光顕観察したものである。このマルテンサイトはレンズ状で、幅が約 $10\mu\text{m}$ 、長さが $200\mu\text{m}$ にも達するものがあるが、分割効果(partitioning effect)により後から生成したものは小さくなっている。プレートは互いに鋭角に交わっており、これは $\{295\}_{\gamma}$ 型マルテンサイトの特徴で、 $\{252\}_{\gamma}$ 型のものでは鈍角に交わるとされている。⁽³⁾ マルテンサイト板の中央にはミッドリブが観察される。灰色の地は残留オーステナイトである。

図3.4は1.87%炭素鋼をオーステナイト化の後 M_s 点(74°C)以上の 90°C に保った油浴中に焼入れ、その温度で表面を化学研磨し、その後室温まで冷却しマルテンサイトを生成させ光学顕微鏡のノマルスキー干渉モードで撮影したものである。マルテンサイト変態特有の表面起伏が現れている。

3.3.2 電子顕微鏡組織

図3.5(a)は、1.80%炭素鋼に生成した比較的大きなマルテンサイト板のTEM組織であ

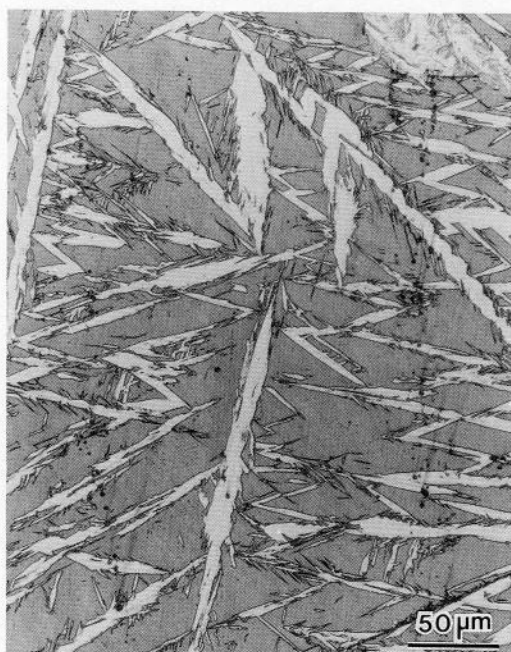


図3.3 1.80%炭素鋼のマルテンサイトの
光顕組織。2%ナイトール腐食。



図3.4 1.87%炭素鋼のマルテンサイトの
表面起伏。ノマルスキー干渉。

る。ミッドリブ中の細かな筋は $(112)_\alpha$ 変態双晶である。その回折図形3.5(d)の各斑点はストリークを伴っていることから、双晶面は電子線に平行であることが分かる。ミッドリブ以外の領域から撮った回折図形3.5(c)では少し方位がずれているがそのような双晶による伸びは見られない。回折図形3.5(b)は母相オーステナイトから撮ったもので、試料面方位は $\{123\}_\gamma$ であることが分かるが、この内特定の $(23\bar{1})_\gamma$ を選んで指数付けした(括弧を付けていないもの)。そのようにした理由については後に述べる。(b),(c)図より $(\bar{1}11)_\gamma$ と $(\bar{1}01)_\alpha$ および $(204)_\gamma$ と $(114)_\alpha$ とはそれぞれ 12° および 1.5° 離れていることが分かった。図3.5(e)は $(001)_\gamma$ 標準ステレオ投影図に解析結果を示したものである。 $(\bar{1}11)_\gamma$ と $(\bar{1}01)_\alpha$ とはK-S関係⁽¹⁸⁾では 12° 、N関係⁽¹⁹⁾では 9° 離れることになり、 $(204)_\gamma$ と $(114)_\alpha$ とはK-Sでは 1° 、Nでは 3.5° 離れることが分かる。したがって、図3.5はN関係よりK-S関係に近いことを示している。また、晶癖面、ミッドリブ中の双晶面およびミッドリブ外の筋(T_h , T_t , T_x)のトレース解析の結果、それぞれ $(295)_\gamma$ 晶癖面、 $(112)_\alpha$ 双晶面および $(101)_\alpha$ 双晶面の近くを通ることが分かった。

3.3.3 WLR現象論による計算

fcc→bct変態の結晶学は現象論⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾により良く説明できることが知られている。ここではその物理的背景が理解しやすいWLR理論⁽⁶⁾による計算を行った。計算の入力データである1.80%炭素鋼の母相オーステナイトと生成相マルテンサイトの格子定数はX線ディフラクトメーター法を用いて室温で測定した。用いたX線はCok_α線である。立方晶構造をもつオーステナイトの正確な格子定数を求めるために、各反射から求めた格子定数を $\cos\theta\cot\theta$ に對しプロットし、 $\theta=90^\circ$ に外挿することにより系統的な誤差を除去した。⁽²⁰⁾ マルテンサイト（正方晶）に対しては、Cohen^{(21),(22)}の提案した最小二乗法を用いて決定した。それらの値は次のとおりである。

オーステナイトの格子定数： $a_0 = 3.6302 \text{ \AA}$

マルテンサイトの格子定数： $a = 2.8494$, $c = 3.0717 \text{ \AA}$, $c/a = 1.0780$

現象論では格子定数以外にマルテンサイトの格子不変ひずみの系を仮定しなければならない。⁽⁶⁾ 高炭素鋼のマルテンサイトの場合、それは $(112)[\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$ 双晶であることは良く知られている。^{(1),(2),(11)} これはバインの格子対応⁽¹⁶⁾より、 $(101)[\bar{1}01]_\gamma$ となる。これを格子不変せん断系とした。これらを入力データとして得られたWLR理論計算結果は次のとおりである。なお具体的な数値計算方法については付録1に示した。

晶癖面： $p_1 = (0.16992, 0.81460, 0.55457)_\gamma \sim // (3 \ 15 \ 10)_\gamma$

せん断変形方向： $d_1 = [-0.18861, 0.76514, -0.61561]_\gamma$

方位関係： $(011)_\alpha \cdots \cdots 0.1^\circ \cdots \cdots (111)_\gamma$

$\{\bar{1}\bar{1}1\}_\alpha \cdots \cdots 2.5^\circ \cdots \cdots [\bar{1}01]_\gamma$

$[\bar{1}\bar{1}2]_\alpha \cdots \cdots 1.6^\circ \cdots \cdots [0\bar{1}1]_\gamma$

晶癖面の理論予測値は、 $(3 \ 15 \ 10)_\gamma$ と僅か 0.6° しか離れておらず、方位関係も $[\bar{1}\bar{1}2]_\alpha$ と $[0\bar{1}1]_\gamma$ とが 1.6° で $[\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$ と $[\bar{1}01]_\gamma$ との 2.5° よりも小さいことを示している。したがって、本マルテンサイトは理論的には $\{3 \ 15 \ 10\}_\gamma$ 晶癖面をもち、N—方位関係を示す型であると結論できる。これらはWLR理論の導く結果であることは良く知られている。⁽²³⁾ またBM理論でも $\delta = 0$ としたときにこれと同じ結果が得られる。⁽²³⁾

3.3.4 観察結果の現象論による検討

前節に示した特定の $(3 \ 15 \ 10)_\gamma$ 兄弟晶に対する計算結果と観察結果とを直接比較しよう

とする場合、観察されたマルテンサイトが計算に用いた兄弟晶となるように指数付けする必要がある。図3.5はそうになっている。それは試料面方位として24種ある $\{123\}_\gamma$ 方位の中から特定の $(23\bar{1})_\gamma$ 方位を選んだためであり、他の方位を選べば別の兄弟晶指数となる。図3.5のような指数付けを以後「兄弟晶を特定した指数付け」と呼び、通常の兄弟晶を特定しないものと区別する。その指数付けの具体的方法については付録2に記載した。なおこのような指数付けはベイナイトの結晶学的解析においても行った。

図3.5と同様の写真を多数撮り、兄弟晶を特定した指数付けを行い、その晶癖面トレース解析の結果をまとめると図3.6のようになった。18個のトレース・ノーマルは特定の $(295)_\gamma$ 極の周りに分散しているが、その中心位置($p_{1-obs.}$)の指数を付録3に述べる最小二乗法を用いて計算したところ $(0.1844, 0.8363, 0.5164)_\gamma$ となった。これは現象論による予測($p_{1-calc.}$)とは 2.6° 離れていた。

なお、破線で示した半径 10.4° の小円は測定標準偏差領域を表しており、あまり正確なものとは言えないが、GreningerとTroiano⁽³⁾の二面解析結果(図3.1)を参照すれば本鋼のマルテンサイトの晶癖面は実験的には $(295)_\gamma$ であると結論され、理論予測値である

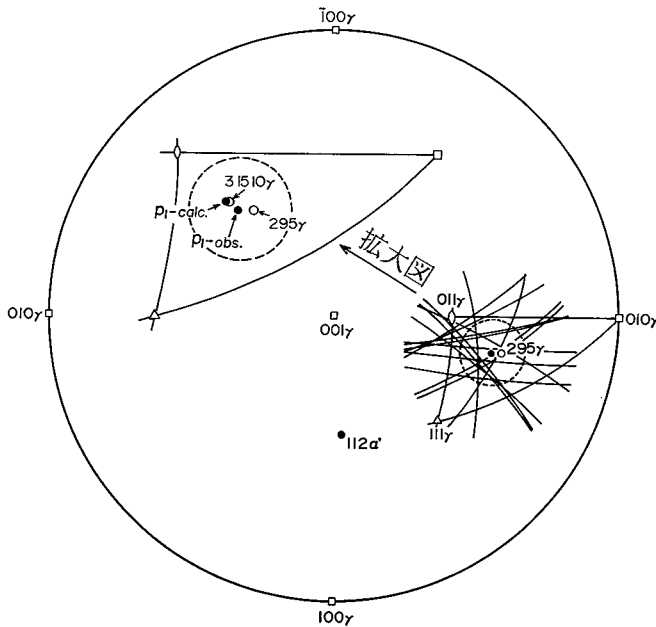


図3.6 兄弟晶を特定した指数付けをして行ったマルテンサイトの晶癖面の一面トレース解析。晶癖面は $(295)_\gamma$ であるが、 10.4° の標準偏差(破線の小円)を含む。

(3 15 10) $_{\gamma}$ とは僅かな食い違いがある。

一方、方位関係に関しては(111) $_{\gamma}$ と(011) $_{\alpha}$ とが平行であるという面平行関係を示す回折図形は得られたが、K-SかNかを決定付ける方向の平行性を直接示す回折図形を得ることはできなかった。しかし、第3.3.2節で示したように本鋼のマルテンサイトのオーステナイトに対する結晶方位関係は実験的にはK-S関係であると結論され、理論計算結果のN—関係とは若干異なっている。

炭素鋼のマルテンサイトの晶癖面は図3.1に示したように1.78%Cで{295} $_{\gamma}$ ，0.92～1.40%Cで{252} $_{\gamma}$ であり、途中の炭素濃度については測定されていないが1.5%C付近で不連続に変化すると考えられている。⁽²³⁾そこで1.45%炭素鋼を用いてその不連続性を検討した結果を以下に示す。

図3.7(a)は1.45%炭素鋼のマルテンサイトのTEM組織である。ミッドリブ以外の領域には1.80%炭素鋼のものと同様の(101) $_{\alpha}$ 双晶が見られる。オーステナイトおよびマルテンサイトから撮った回折図形(b)および(c)に兄弟晶を特定した指数付けをし、晶癖面のトレース解析を行ったところ、(d)に示したように(295) $_{\gamma}$ の近くを通ることが分かった。

図3.8は1.45%炭素鋼の4個のマルテンサイト板について同様の解析を行った結果をまとめたものである。一面解析による結果であり、解析例も少ないことから断定的なことは言えないが、晶癖面は(295) $_{\gamma}$ 、ミッドリブ上の変態双晶面は(112) $_{\alpha}$ 、ミッドリブ外の双晶は(101) $_{\alpha}$ であり、1.80%炭素鋼のものと同質的に同一であると言える。このことは両鋼のマルテンサイトの内部組織が類似していることから容易に理解することができる。一方、1.45%炭素鋼には、図1.10(b)に示したような内部組織((112) $_{\alpha}$ 部分双晶領域と転位領域を含む)を示す{252} $_{\gamma}$ 型マルテンサイトも観察された。したがって、晶癖面が{295} $_{\gamma}$ から{252} $_{\gamma}$ へ移行するのは～1.5%Cの狭い炭素濃度範囲で不連続に起こるのではなく、両者が混在している組成範囲がある程度広がっているものと推定される。

3.3.5 {101} $_{\alpha}$ 双晶の役割について

高炭素鋼マルテンサイトのミッドリブ以外の領域にはしばしば{101} $_{\alpha}$ 双晶あるいは面欠陥が見出されている。^{(10)～(12)}図3.5(a)および3.7(a)中の筋、T_xはそれぞれのトレース解析図に示すように{101} $_{\alpha}$ 双晶によるものであった。{101} $_{\alpha}$ 双晶は正方晶格子における一般的な双晶モードであり、正方晶金属であるIn⁽²⁴⁾およびIn-Tl合金⁽²⁵⁾等で知られている。図3.9

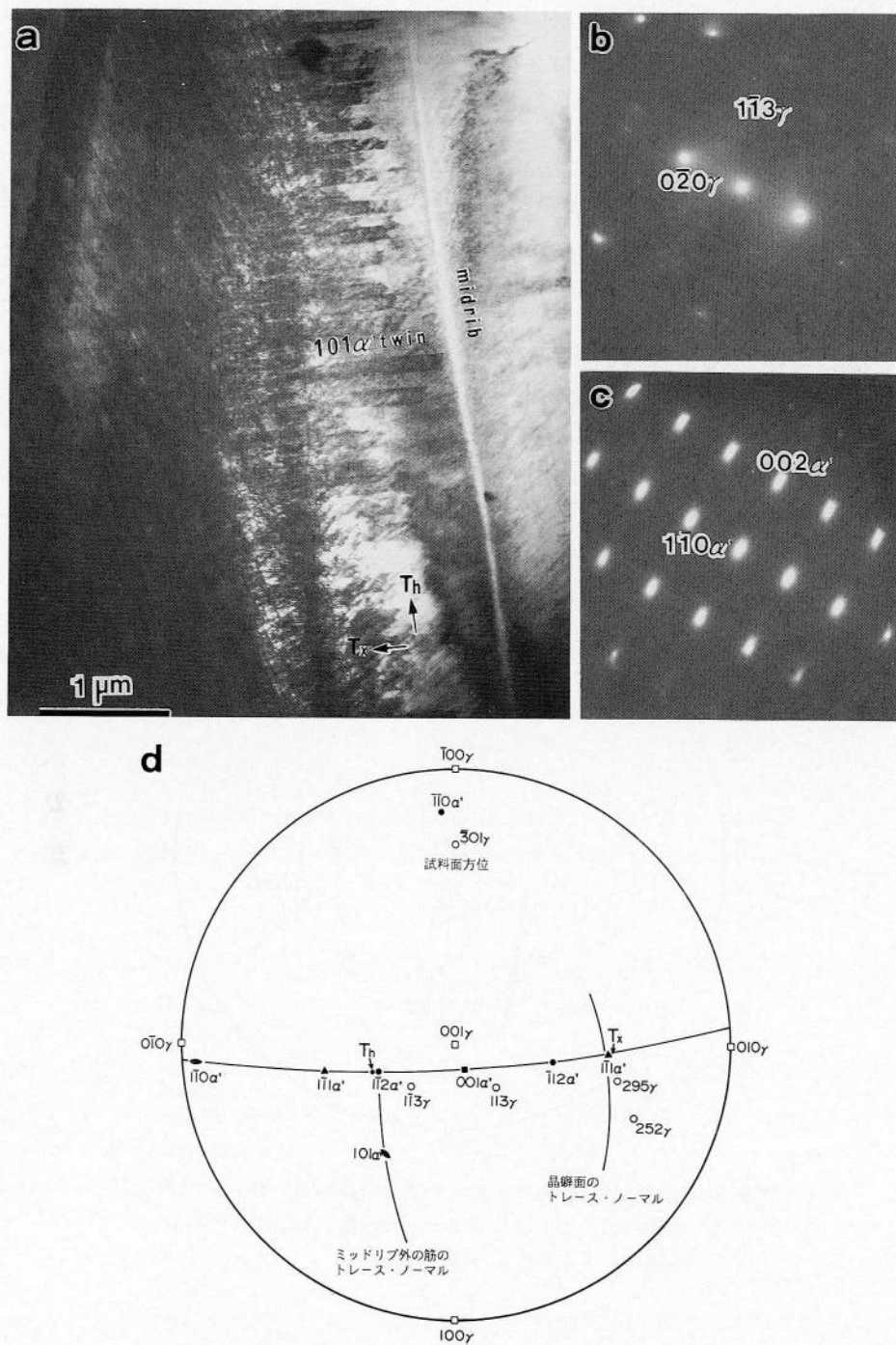


図3.7 1.45%炭素鋼のマルテンサイトのTEM観察, (a)TEM像, (b) γ の回折図形, (c) α' の回折図形, (d)晶癖面, 双晶面のトレース解析.

は正方晶格子の $\{101\}[\bar{1}01]_{\alpha}$ 双晶の幾何学を示したものである。せん断変形の量 s_{101} はマルテンサイト晶の軸比, c/a , を用いて,

$$s_{101} = \frac{(c/a)^2 - 1}{c/a} \quad [3.1]$$

で与えられる。1.80%炭素鋼のマルテンサイトの c/a は1.0780であったから, $s_{101}=0.15$ となる。一方, 正方晶格子の $\{112\} \langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle_{\alpha}$ 双晶のそれ s_{112} は $\sqrt{2 + 2(a/c)^2 + (c/a)^2} / 2 / 3$ で与えられ, 0.73となる。これは $\{101\}_{\alpha}$ 双晶によるものよりはるかに大きく, 正方晶格子では $\{101\} \langle 10\bar{1} \rangle_{\alpha}$ 双晶が容易に起こることが分かる。

図3.9から分かるように, 正方晶格子の $\{101\}_{\alpha}$ 双晶は面指数 l が1となるものでのみ可能であり, l が0のものではそれ自身が鏡映面であり双晶面とはなり得ない。事実, 正方度を検出してマルテンサイト晶の方位を一義的に固定し $\{101\}_{\alpha}$ 双晶面のvariantをトレース解

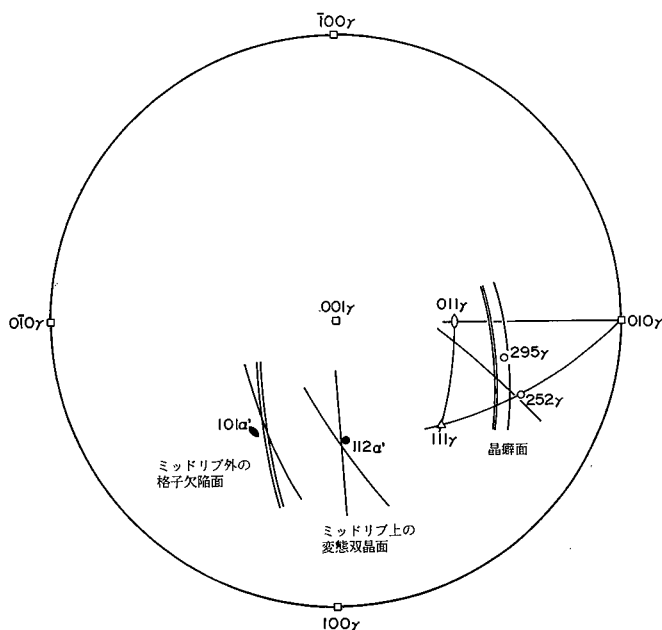


図3.8 1.45%炭素鋼のマルテンサイトの晶癖面。ミッドリブ上の変態双晶面およびミッドリブ外の格子欠陥面の一面トレース解析のまとめ。

析すると, 何れも c 軸に1の指数を持った $(011)_{\alpha}$, $(101)_{\alpha}$ および $(\bar{1}01)_{\alpha}$ のうちの何れかであったと報告されている。⁽¹¹⁾ しかし, これらの $\{101\}_{\alpha}$ 双晶がどのような役割を果たしているのか, また $\{101\}_{\alpha}$ 双晶のvariantは何れもが同等の役割を果たすのかどうかという点につい

ては不明である。これらを解明するために、ミッドリブ以外の領域のTEM観察を行ったところ、 $\{101\}_\alpha$ 双晶あるいは面欠陥の中には形態的に異なる二つの種類が見いだされた。

一つは図3.10に示したような比較的太くまばらに存在し、しばしば γ/α' 界面にステップ（矢印）を形成するものである。着目するマルテンサイト母相が特定の $(295)_\gamma$ 兄弟晶となるように兄弟晶を特定する指数付けを行い、この双晶面のトレース解析を行ったところ、

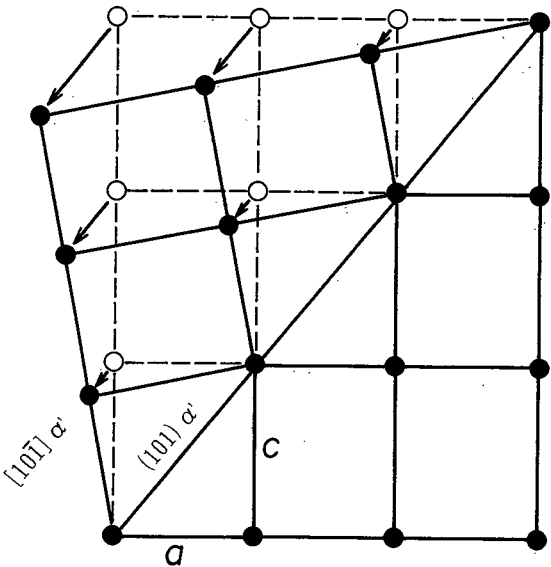


図3.9 正方晶格子における $(101)[101]_\alpha$ 双晶の幾何学。

特定の $(011)_\alpha$ であることが分かった。同様の形態を示す面欠陥についてもトレース解析を行ったところ、図3.11に示すように何れも特定の $(011)_\alpha$ となった。この面はK-S関係で $(111)_\gamma$ と平行である。しばしば大きく成長したマルテンサイトではこの面に平行にsub-boundary⁽²⁶⁾が見出されており、これは変態ひずみを緩和するために導入されたすべりであると考えられている。このような組織からは明瞭な双晶斑点は得られなかったことや、 γ/α' 界面にステップが形成していることもこれらと符合する。これらのことから、これは $(011)_\alpha$ 双晶というよりは面欠陥としたほうが良いと思われる。

他の一つは図3.12に示したようにマルテンサイトのミッドリブ以外の領域全面に高密度に入ったものである。図3.5(a)および3.7(a)中の T_x トレースも同様のものである。前と同様に兄弟晶を特定した指数付けを行い、トレース解析を行ったところ、それらは特定の



図3.10 1.80%炭素鋼のマルテンサイト中の $(011)_{\alpha'}$ 欠陥

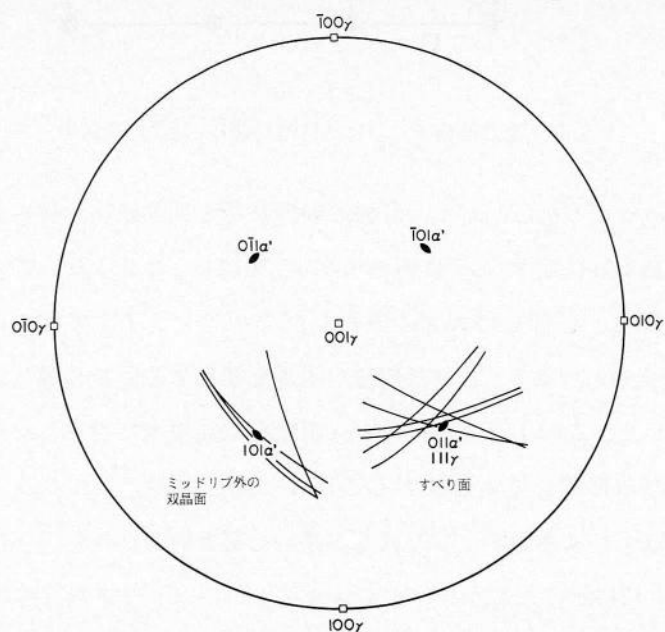


図3.11 1.80%炭素鋼のマルテンサイト中の $\{101\}_{\alpha'}$ 双晶あるいは面欠陥のトレース解析。

$(101)_\alpha$ であることが分かった(図3.11)。これからは図3.13に示したような $(101)_\alpha$ 双晶斑点を得ることができた。

これらの双晶あるいは面欠陥は(i)マルテンサイトの成長にともない増大する形状変形ひずみを緩和するために、あるいは(ii) $(112)[\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$ 格子不変ひずみの替わりに導入されたので

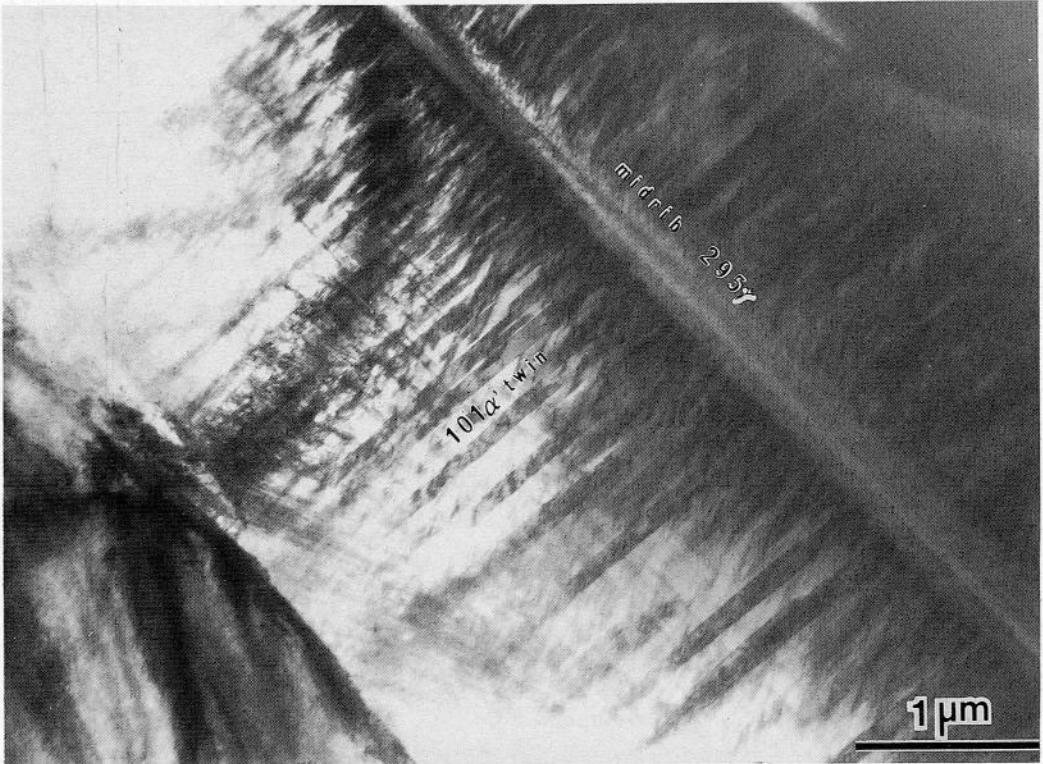


図3.12 1.80%炭素鋼のマルテンサイト中の $(101)_\alpha$ 双晶

はないか、という二つの考え方ができる。

今 $\{101\}_\alpha$ 双晶あるいはすべりは形状変形ひずみを緩和するために導入された変形双晶であると仮定する。このときの形状変形ひずみの各 $\{101\} \langle 101 \rangle_\alpha$ 双晶変形への分解せん断ひずみを計算してみる。便宜上、双晶変形方向をx軸、双晶面法線方向をy軸とするようなすべり座標系を考えた場合、双晶のせん断変形量をsとすれば、双晶変形ひずみは、

$$T = \begin{pmatrix} 1 & s & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad [3.2]$$

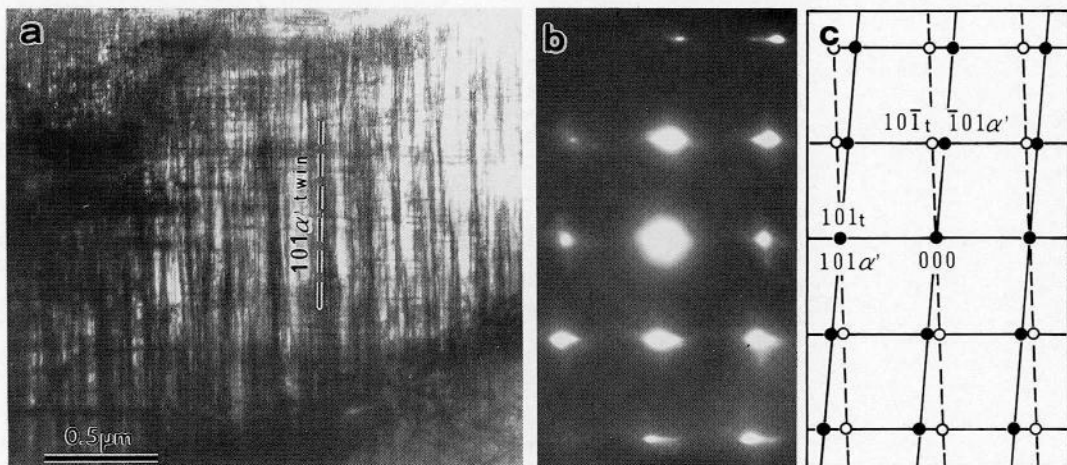


図3.13 1.80%炭素鋼のマルテンサイト中の $(101)_{\alpha'}$ 双晶。
(a)TEM像, (b)双晶斑点, (c)(b)の説明図。

と表せる。一方、マルテンサイト変態による形状ひずみは現象論⁽⁶⁾によれば、

$$S = \begin{pmatrix} 0.994904 & -0.025103 & -0.017631 \\ 0.021224 & 1.104560 & 0.073439 \\ -0.017631 & -0.086860 & 0.938993 \end{pmatrix} \quad [3.3]$$

と計算される(付録1参照)。これをすべり座標系で表示するには、次の相似変換⁽²³⁾が必要である。

$$\bar{S} = R'BSB'R \quad [3.4]$$

ただし、 B ：オーステナイト座標からマルテンサイト座標への回転行列(方位関係を表す行列)。'の付いたものはその転置行列である。

R ：マルテンサイト座標からすべり座標への回転行列。

このすべり座標系で表示された形状ひずみの(1, 2)要素が求める値である。方位関係を与える B 行列は現象論⁽⁶⁾により次式のように求められる。

$$B = \begin{pmatrix} 0.718991 & -0.694724 & -0.020254 \\ 0.686958 & 0.714775 & -0.131093 \\ 0.105550 & 0.080341 & 0.991163 \end{pmatrix} \quad [3.5]$$

そこで考えられる4つの $\{101\}_{\alpha'}$ 双晶系、すなわち(i) $(011)[\bar{0}11]_{\alpha'}$, (ii) $(101)[\bar{1}01]_{\alpha'}$, (iii) $(\bar{0}11)[011]_{\alpha'}$, (iv) $(\bar{1}01)[101]_{\alpha'}$ についてそれぞれ $\bar{S}$ を計算した。結果は以下のとおりである。

$$\bar{S}_{(011)} = \begin{pmatrix} 0.997333 & -0.116399 & -0.059405 \\ -0.000208 & 0.991061 & -0.000456 \\ 0.002250 & 0.098101 & 1.050070 \end{pmatrix} \quad [3.6]$$

$$\bar{S}_{(101)} = \begin{pmatrix} 1.005850 & 0.001007 & 0.004628 \\ -0.115184 & 0.980119 & -0.091223 \\ 0.011442 & 0.066283 & 1.052500 \end{pmatrix} \quad [3.7]$$

$$\bar{S}_{(0\bar{1}1)} = \begin{pmatrix} 0.991000 & 0.000000 & 0.005000 \\ -0.116000 & 0.997000 & 0.059000 \\ -0.098000 & -0.002000 & 1.050000 \end{pmatrix} \quad [3.8]$$

$$\bar{S}_{(\bar{1}01)} = \begin{pmatrix} 0.980000 & -0.115000 & 0.091000 \\ 0.001000 & 1.006000 & -0.005000 \\ -0.011000 & -0.066000 & 1.053000 \end{pmatrix} \quad [3.9]$$

以上の計算により、マルテンサイト変態にともなう形状ひずみが各 $\{101\}_\alpha$ 双晶に及ぼす分解せん断ひずみは、 $(011)_\alpha$ 双晶のとき $s = -0.116$ 、 $(101)_\alpha$ 双晶のとき $s = 0.001$ 、 $(0\bar{1}1)_\alpha$ 双晶のとき $s = 0.000$ 、 $(\bar{1}01)_\alpha$ 双晶のとき $s = -0.115$ であることが分かった。 $(011)[0\bar{1}1]_\alpha$ および $(\bar{1}01)[101]_\alpha$ 系の分解せん断ひずみがマイナスで大きな値を持っていることから、これらの系の双晶（プラスのせん断ひずみを持つ）を導入すれば、形状ひずみは緩和できることが分かる。この内、観察されたのは $(011)[0\bar{1}1]_\alpha$ 系であるが、これは方位関係より母相オーステナイトの $(111)_\gamma$ 面と平行であるため、すべり易いためと考えられる。したがって、前節で観察された $(011)_\alpha$ 面欠陥は形状ひずみを緩和するために導入されたすべり変形であると考えられる。一方、高密度で観察された $(101)_\alpha$ および $(0\bar{1}1)_\alpha$ 双晶は形状ひずみを緩和できないことは明らかである。

次に $\{101\}_\alpha$ 双晶は何等かの理由で $(112)[\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$ 格子不変ひずみ（晶癖面を無ひずみにするために必要なせん断変形）の替わりとして導入されたものと仮定する。今便宜上 $[\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$ 方向をx軸とし、 $(112)_\alpha$ 面法線方向をy軸とするようなすべり座標系を考えれば $(112)[\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$ 双晶変形ひずみは、

$$\bar{T} = \begin{pmatrix} 1 & s & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad [3.10]$$

となる．ここで前と同様に4つの考えられる $\{101\} \langle 101 \rangle_{\alpha}$ 双晶が持つ $(112) [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$ 双晶への分解せん断ひずみを求めた．

$$T = A\bar{A}' \quad [3.11]$$

ここで A は各 $\{101\} \langle 101 \rangle_{\alpha}$ 双晶座標系から $(112) [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$ 双晶座標系への回転行列である．各 $\{101\}_{\alpha}$ 双晶の $s_{1,2}$ を書き出せば，

$$\begin{aligned} (011)_{\alpha} &\cdots \cdots \cdots 0.106 \\ (101)_{\alpha} &\cdots \cdots \cdots 0.106 \\ (0\bar{1}1)_{\alpha} &\cdots \cdots \cdots 0.000 \\ (\bar{1}01)_{\alpha} &\cdots \cdots \cdots 0.000 \end{aligned}$$

となる．したがって $(112)_{\alpha}$ 変態双晶に替わり得るものは $(011)_{\alpha}$ および $(101)_{\alpha}$ 双晶である．ところで $\{101\}_{\alpha}$ 双晶のせん断変形量はこの節の始めに述べたように $s=0.15$ で小さいため， $(112)_{\alpha}$ 双晶に替わるためには相当量の $\{101\}_{\alpha}$ 双晶を導入する必要がある．この内 $(011)_{\alpha}$ 双晶は図3.6に示したようにまばらであった．その点 $(101)_{\alpha}$ 双晶は図3.5(a)および図3.7(a)に示したように高密度に入っている．以上のことから，高密度で観察された $(101) [\bar{1}01]_{\alpha}$ 双晶は $(112) [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$ 変態双晶に替わるものとして導入された変態双晶であると結論することができる．

3.3.6 $\{3 \ 15 \ 10\}_{\gamma} \rightarrow \{295\}_{\gamma}$ 移行について

$\{295\}_{\gamma}$ 型マルテンサイトはしばしば $\{3 \ 15 \ 10\}_{\gamma}$ 型マルテンサイトと同一視され，現象論的説明に何等問題は無いとも考えられてきた．しかし第3.3.2節から第3.3.4節で示したように1.80%炭素鋼のマルテンサイトの晶癖面および方位関係が，測定値は $\{295\}_{\gamma}$ およびK-S関係であったが，WLR現象論の計算結果はそれぞれ $\{3 \ 15 \ 10\}_{\gamma}$ および $\sim N$ 関係で，両者に少し食い違いがあった．さらに第3.3.5節でマルテンサイトのミッドリブ以外の領域に観察された $(101) [\bar{1}01]_{\alpha}$ 双晶が $(112)_{\alpha}$ 変態双晶の代替作用をしていることを示した．そこでこの節では $(101) [\bar{1}01]_{\alpha}$ 双晶変形を第二のすべりとした二重すべり機構を導入し，実測値と計算値の一致を試みる．

$\{295\}_{\gamma}$ 型マルテンサイト変態を現象論的に説明しようという試みは第3.1節に述べたようにこれまでいくつかなされてきた．⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾ CrockerとBilby⁽¹³⁾は格子不変ひずみとなりそのような系を組合わせ，337種のすべり系について計算し，その内 $\{295\}_{\gamma}$ 晶癖面を説明できるの

は $\{342\} \langle 211 \rangle_\gamma$ 系であることを見出した。この系で(295)variantを予測するものは $(3\bar{4}2) [\bar{2}\bar{1}1]_\gamma$ 系であり、これを用いて計算し直してみると、晶癖面は $(0.20000, 0.85986, 0.46972)_\gamma$ となり $(295)_\gamma$ から僅か 0.7° しか離れていないという結果が得られたが、方位関係は $(011)_\alpha$ と $(111)_\gamma$ とが 5.9° も離れるという結果となった。 $(3\bar{4}2) [\bar{2}\bar{1}1]_\gamma$ シアアの現実性については同一方向のシアアを持つ $(1\bar{1}1) [\bar{2}\bar{1}1]_\gamma$ と $(011) [\bar{2}\bar{1}1]_\gamma$ 型シアアのある組み合わせによって実現できると述べている。⁽¹³⁾ この内前者は格子対応より $(101) \{101\}_\alpha$ となりミッドリブ外の領域に見出された双晶系であるが、後者、 $(111) [\bar{1}01]_\alpha$ はこれまで見出されておらず、現実性に欠けると考えられる。また、ミッドリブ以外の領域はマルテンサイトの全体積からすれば圧倒的領域を占めるが、その領域に観察された $(101) [10\bar{1}]_\alpha$ 双晶のみを格子不変ひずみ系とする単一すべり機構では解を持たないと報告されている。⁽²⁷⁾ しかし本研究ではすべり量 g の値を逐次代えて固有値の一つが1となるようにコンピュータ計算をした結果、解は得られたが、実験結果と一致するものではないことが分った。ActonとBevis⁽¹⁴⁾は実験的に観察⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾されている $(112)_\alpha$ 双晶と $(011)_\alpha$ 双晶との組み合わせについて検討している。しかし、 $(101)_\alpha$ 双晶は前節で示したように変態ひずみを緩和するために導入されたもので、格子不変ひずみとして用いるのは適当でないと考えられる。そこでここでは変態双晶の代替作用をしている $(101)_\alpha$ 双晶を第二のシアアとして二重すべり機構に基づき計算を行った。

今、 $(112) [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$ すべりを第一のシアアとし、それを P_1 とする。第二のシアアを $(101) [\bar{1}01]_\alpha$ 系とし、それを P_2 とし、全体の格子不変ひずみ、 P 、を、

$$P = (1-x)P_1 + x P_2 \quad [3.12]$$

と表す。ここで x は0～1まで変化するパラメータで、 $x=0$ のときは $(112)_\alpha$ 双晶の単一シアアに相当し、 $x=1$ のときは $(101)_\alpha$ 単一シアアとなる。これを付録1に示した[11.6]式の P に代入し、パラメータ x を変化させたときの計算結果は図3.14の点線で示したとおりである。晶癖面は $x=0$ で $(3\ 15\ 10)_\gamma$ であり、 $x=0.2$ で $(295)_\gamma$ の近くを通り $x=1$ で $(111)_\gamma$ に近づくことが分かる。方位関係に関しては $(011)_\alpha$ と $(111)_\gamma$ 間の角度が $x=0.2$ で 1.3° 、 $x=1$ では 6.8° も開くという結果となり、実験結果と一致しなかった。

一方、ミッドリブ以外の領域には $(101)_\alpha$ 双晶以外に図3.15(a)のような長い転位組織も観察された。このような組織はFe-29.8%Ni合金のマルテンサイト中에서도見出されており、 $\langle 111 \rangle_\alpha$ 方向に沿ったらせん転位と推測されている。⁽²⁸⁾ 図3.15(a)の転位線の方角をトレース解析すると図3.15(d)に示したように $[\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$ であることが分かった。すべり面は $[\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$ を含

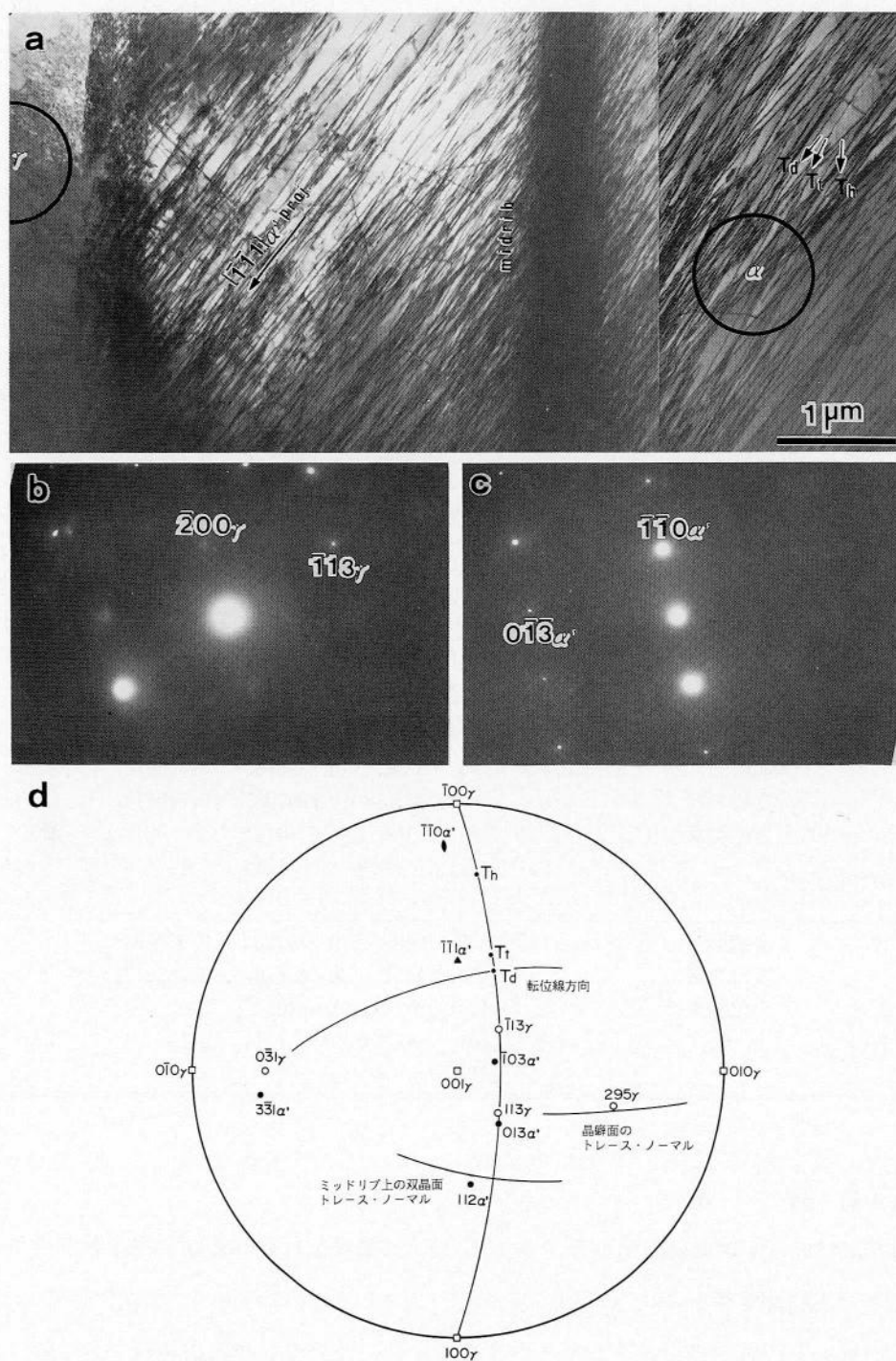


図3.15 1.80%炭素鋼のマルテンサイト中の転位組織。(a)TEM組織,(b) γ の回折図形,(c) α' の回折図形,(d)トレース解析を示すステレオ投影図。

表3.1 二重すべりによる理論計算結果

$x=0$	晶癖面	(0.169916, 0.814600, 0.554577) $_{\gamma}$
	変位方向	[-0.188616, 0.765144, -0.615612] $_{\gamma}$
	方位関係	(111) $_{\gamma}$0.1°..... (011) $_{\alpha'}$
		$[\bar{1}01]_{\gamma}$2.6°..... $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$
$x=0.2$	晶癖面	(0.227803, 0.827680, 0.512886) $_{\gamma}$
	変位方向	[-0.114456, 0.739748, -0.663079] $_{\gamma}$
	方位関係	(111) $_{\gamma}$0.1°..... (011) $_{\alpha'}$
		$[\bar{1}01]_{\gamma}$1.9°..... $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$
$x=0.4$	晶癖面	(0.267228, 0.834501, 0.481869) $_{\gamma}$
	変位方向	[-0.025844, 0.701849, -0.711857] $_{\gamma}$
	方位関係	(111) $_{\gamma}$0.1°..... (011) $_{\alpha'}$
		$[\bar{1}01]_{\gamma}$1.4°..... $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$
$x=0.6$	晶癖面	(0.292336, 0.837899, 0.460939) $_{\gamma}$
	変位方向	[0.061874, 0.656435, -0.751841] $_{\gamma}$
	方位関係	(111) $_{\gamma}$0.1°..... (011) $_{\alpha'}$
		$[\bar{1}01]_{\gamma}$1.1°..... $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$
$x=0.8$	晶癖面	(0.308596, 0.839686, 0.446874) $_{\gamma}$
	変位方向	[0.139426, 0.609702, -0.780272] $_{\gamma}$
	方位関係	(111) $_{\gamma}$0.1°..... (011) $_{\alpha'}$
		$[\bar{1}01]_{\gamma}$0.9°..... $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$
$x=1.0$	晶癖面	(0.319625, 0.840705, 0.437098) $_{\gamma}$
	変位方向	[0.204347, 0.565670, -0.798912] $_{\gamma}$
	方位関係	(111) $_{\gamma}$0.1°..... (011) $_{\alpha'}$
		$[\bar{1}01]_{\gamma}$0.8°..... $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$
$x=1.2$	晶癖面	(0.319625, 0.840705, 0.437098) $_{\gamma}$
	変位方向	[0.204347, 0.565670, -0.798912] $_{\gamma}$
	方位関係	(111) $_{\gamma}$0.1°..... (011) $_{\alpha'}$
		$[\bar{1}01]_{\gamma}$0.8°..... $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$

第3.4節 結 論

1.80および1.45%炭素鋼のマルテンサイトのTEM観察を行い、それに現象論的考察を加えたような結論を得た。

1. 両鋼とも $\{295\}_{\gamma}$ 型マルテンサイトを生成する。ただし1.45%炭素鋼では $\{252\}_{\gamma}$ 型のものも混在する。
2. オーステナイトとマルテンサイト間の結晶方位関係はK-S関係である。

$$(111)_\gamma // (011)_{\alpha'}; [\bar{1}01]_\gamma // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$$

3. 上の方位関係を満足するとき、晶癖面、変態双晶面はそれぞれ特定の $(295)_\gamma$ および $(112)_{\alpha'}$ である。
4. このときミッドリブ以外の領域には $(101)_{\alpha'}$ 双晶が観察され、これは $(112)_{\alpha'}$ 双晶の代替作用をする変態双晶である。
5. 現象論により予測される $\{3\ 15\ 10\}_{\alpha'}$ 晶癖面が実験的に観察された $\{295\}_\gamma$ に移行するのは4. で結論した $(101)_{\alpha'}$ あるいは $(101)_{\alpha'}$ すべりが導入されたためであり、 $(112)[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$ 系と $(101)[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$ 系の二重すべり機構をWLR現象論に導入することにより説明することができる。
6. マルテンサイト板をしばしば斜めに貫く $(011)_{\alpha'}$ subboundaryはマルテンサイトの形状ひずみを緩和するために導入されたすべり変形によるものである。

参考文献

- (1) A.R. Mader, G.Kraus: Trans. ASM, **60** (1967), 651
- (2) P.M. Kelly, J.Nutting: Proc. Roy. Soc. (A), **259** (1960), 45.
- (3) A.B. Greninger, A.R. Troiano: Trans. AIME, **140** (1940) 307.
- (4) V.I. Izotov, P.A. Khandarov: Fiz. Metal. Metalloved., **34** (1972), 332.
- (5) G.V.Kurdjumov, L.M. Utevskij, P.Y.Entin著, 江南和幸訳: 鉄鋼の相変態, アグネ, (1983).
- (6) M.S. Wechsler, D. S. Lieberman, T.A. Read: Trans, AIME, **197** (1953), 1503.
- (7) J.S. Bowles, J.K. Mackenzie: Acta Met., **2** (1954), 129.
- (8) J.K. Mackenzie, J.S. Bowles: Acta Met., **2** (1954), 138.
- (9) J.S. Bowles, J.K. Mackenzie: Acta Met., **1** (1954), 224.
- (10) 岡宗雄, C.M.Wayman: Trans. AIME, **242** (1968), 337.
- (11) 岡宗雄, C.M.Wayman: Trans. ASM, **62** (1969), 370.
- (12) V.I. Izotov, L.M. Utevsky: Fiz. Metal. Metalloved., **25** (1968), 90.
- (13) A.G. Crocker, B.A. Bilby: Acta Met., **9** (1961), 678.
- (14) A.F. Acton, M.Bevis: Mater. Sci. Eng., **5** (1969/70), 19.
- (15) N.D.H. Ross, A.G. Croker: Acta Met., **18** (1970), 405.
- (16) E.C. Bain: Trans. AIME, **70** (1924), 25.
- (17) 清水謙一: 日本結晶学会誌, **11** (1969), 90.
- (18) G.Kurdjumov, G. Sachs: Zeits. f. Phys., **64** (1930), 325.
- (19) 西山善次: 金属の研究, **11** (1934), 561; Sci. Rep. Tohoku Univ., **23** (1934), 637.
- (20) カリテイ: X線回折要論, 第2版, アグネ (1977), p. 328.
- (21) M.U. Cohen: Rev. Sci. Instr., **6** (1935). 68.
- (22) M.U. Cohen: Rev. Sci. Instr., **7** (1935). 155.
- (23) C.M.Wayman著, 清水謙一訳: マルテンサイト変態の結晶学, 丸善, (1964).
- (24) M.V. Neklyudova: *Mechanical Twinning of Crystals, Consultants Bureau*, New York, (1964).
- (25) L.Guttman: Trans. AIME., **188** (1950), 1472.

- (26) 梶原節夫：Phil. Mag., **43** (1980), 1483.
- (27) A.G. Crocker: Acta Met., **10** (1962), 113.
- (28) R.P. Patterson, C.M. Wayman: Acta Met., **14** (1966), 347

第4章 マルテンサイトの焼戻し過程

第4.1節 緒 論

マルテンサイトは硬化組織であるため耐摩耗性を良くするという半面、脆いという欠点を持つ。そのため鋼の実際の熱処理⁽¹⁾においては焼戻し操作を行い靱性を増す方法がとられる。マルテンサイトを等時加熱 (isochronal heating) し、試験片の長さを測定すれば図4.1に示すように3段の異常変化が現れる。⁽²⁾ この変化は低炭素鋼では微弱であるが炭素濃度の増加とともにしだいに明瞭に現れるようになる。2の曲線についてみるならば、70°C付近に収縮段階、200°C付近に膨脹段階および300°C付近に大きな収縮段階が認められる。この他に比熱測定⁽³⁾や電気抵抗測定⁽⁴⁾等では室温付近にも僅かな変化が現れることが知られている。

室温から60°Cの間の変化はマルテンサイトの焼戻し予備段階と呼ばれ、炭素原子クラス

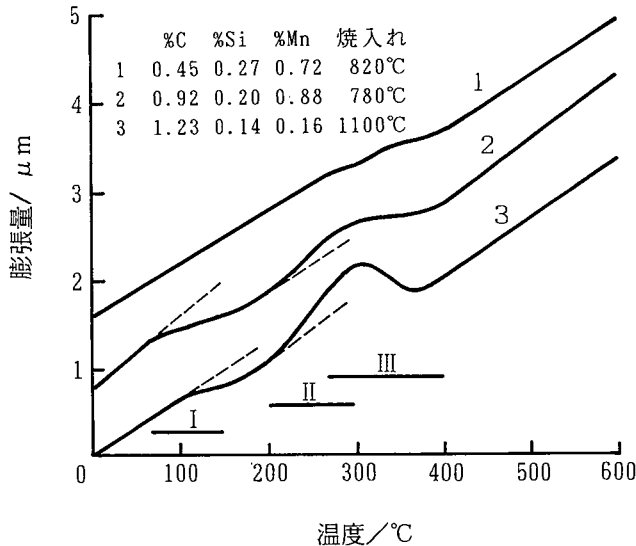


図4.1 マルテンサイトの等時焼戻しにともなう試験片長さ変化.
Houdremont⁽²⁾ (1956)

ターが生成する過程である。IzotovとUtevskiy⁽⁵⁾は、1.63%炭素鋼のマルテンサイトを室温時効した場合に、各逆格子点が4つの $\langle 102 \rangle_{\alpha^*}$ 方向に伸びた角状の散漫散乱をともなう電

子回折図形を得た。彼らはその角状の散漫散乱は炭素原子の微細な板状クラスターが4つの $\{102\}_{\alpha'}$ 面に沿って生成したためと解釈した。長倉ら⁽⁶⁾はそのクラスターサイズが径10 Å程度であることを散漫散乱を用いた暗視野像のTEM観察により明らかにした。

等時焼戻し曲線に現れる70～150°Cでの収縮変化はマルテンサイトの焼戻し第I段階と呼ばれ、炭素原子を過飽和に含むマルテンサイト (α') から ϵ -炭化物(準安定炭化物)が析出する段階である。この炭化物は最初Jack⁽⁷⁾によってX線回折法により見出されたもので、 $a = 2.729$, $c = 4.326 \text{ \AA}$, $c/a = 1.585$ のhcp構造であるとされた。 ϵ -炭化物が析出した残りの地は軸比の小さい正方晶低炭素マルテンサイト (α'') となる。その析出地と ϵ -炭化物との方位関係は両格子の整合性から、

$$(01\bar{1})_{\alpha''} // (0001)_{\epsilon} ; (101)_{\alpha''} // (10\bar{1}1)_{\epsilon} \quad [4.1]$$

であろうと推測されていた。⁽⁷⁾ その後TEMが金属材料の組織観察に一般に用いられるようになってから、 ϵ -炭化物はTEM観察⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾によっても検出され、Jackの推測した方位関係が成立していることが確認されている。 ϵ -炭化物を構成する鉄原子はhcp構造を持つとされた⁽⁷⁾が、炭素原子のX線散乱因子が小さいため、hcp格子中で炭素原子が占める位置は未決定であった。そのため ϵ -炭化物の化学組成も $\text{Fe}_2\text{C} \sim \text{Fe}_4\text{C}$ と明確ではなかった。弘津ら⁽¹²⁾は1.13%炭素鋼のマルテンサイトを120°Cで1～100日間焼戻し、散乱因子が小さくても散乱波を検出しやすい電子回折法により ϵ -炭化物の構造解析を行った。その結果、炭素原子が Co_2N 型(斜方晶、図4.2参照)に規則配列したことによる規則格子反射を見出した。さらに彼らはその格子定数を $a = 4.704$, $b = 4.318$, $c = 2.830 \text{ \AA}$ と決定し、名称も η -炭化物と呼び変えた。析出地との方位関係は、

$$(010)_{\alpha''} // (110)_{\eta} ; [100]_{\alpha''} // [001]_{\eta} \quad [4.2]$$

であるとした。

焼戻し第II段階は200～300°Cで起こり、試験片長さ測定(図4.1)では膨脹を示す。X線回折で調べてみるとオーステナイトのピークが消失していることから、この過程は残留オーステナイトの分解過程であることが分かる。⁽¹³⁾ その分解生成物はベイナイトである⁽¹⁴⁾とされているがこれに関しては十分な研究は行われていない。Jellinghaus⁽¹⁵⁾はオーステンパー処理の場合とは異なり、部分的にマルテンサイトが存在するため、それがオーステナイトの分解の核として作用することを指摘した。Kichteliya⁽¹⁶⁾は炭素濃度が1.6%にも達するような高炭素鋼の残留オーステナイトは150°Cのような低温焼戻しでも γ/α' 界面からベ

イナイトが成長する様子をTEM観察している。この残留オーステナイトの分解過程については第9章で別に取り上げるので、本章では詳しくは述べない。

焼戻し第Ⅲ段階は270～400℃で起こり、安定炭化物であるセメントナイト (θ -炭化物) が析出する過程である。 θ -炭化物の析出場所および形態は、地のマルテンサイトの内部欠陥構造に大きく依存する。マルテンサイト組織での θ -炭化物の析出場所を大別すると、i) 結晶粒界(ラス界面)、ii) 粒内転位、iii) 内部双晶境界、の三種がある。低炭素鋼ではi) とii) が多く、高炭素鋼ではiii) が多い。基地と θ -炭化物との間には、iii) に属するものでは、

$$[101]_{\alpha''} // [100]_{\theta} ; [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha''} // [0\bar{1}0]_{\theta} ; (\bar{1}21)_{\alpha''} // (001)_{\theta} \quad [4.3]$$

のBagaryatskiiの関係⁽¹⁷⁾が成立し、 θ -炭化物の析出面は $(112)_{\alpha''}$ である。⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾ ii) ではIsaichevの関係⁽¹⁸⁾

$$(011)_{\alpha''} // (103)_{\theta} ; [11\bar{1}]_{\alpha''} // [010]_{\theta} \quad [4.4]$$

が成り立つが、 θ -炭化物板の析出面は双晶面と60°の角をなして現れる⁽¹¹⁾とされている。

ところで、弘津ら⁽¹²⁾の示した η -炭化物の電子回折図形は通常制限視野電子回折法によるもので、制限視野内(1 $\mu\text{m}\phi$)には多数の炭化物粒子(析出方位が異なる兄弟晶を含む)が存在する。その結果、それらの異なる兄弟晶からの回折斑点を炭素原子の規則配列(Co_2N 型)による規則格子反射と見誤った可能性もある。一般に対物レンズの像面位置で視野制限を行っている通常制限視野電子回折法では、対物レンズが球面収差を持つために、一部制限視野領域外からも回り込んで回折図形を形成することになる。そのまわり込み量、 r_s は、

$$r_s = C_s \cdot \alpha^3 \quad [4.5]$$

で与えられる。⁽¹⁹⁾ ここで C_s は対物レンズの球面収差係数であり、 α は回折角度である。式

[4.5]より、電子顕微鏡の加速電圧を上げ、回折角 α を小さくすれば、まわり込み量は急激に小さくなることが分かる。加速電圧が500～1000kVの超高压電子顕微鏡でのまわり込み量は加速電圧が100kVの通常のもの数100分の1程度、すなわち、0.02～0.05 μm となる。⁽²⁰⁾ ϵ -炭化物の粒度は丁度この程度である。したがって、超高压電子顕微鏡を用いれば、まわり込みなしに一個の ϵ -炭化物からの制限視野電子回折図形が得られ、より厳密な解析が可能となる。⁽²⁰⁾ そこで、本章では最初に超高压電子顕微鏡の極微小領域制限視野電子回折法を用いて再検討した ϵ -炭化物の結晶構造解析結果⁽²¹⁾について述べる。^{*} ϵ あるいは

は η -炭化物と析出母相である低炭素化したマルテンサイト間の方位関係については、既に示したように[4.1]あるいは[4.2]式が提唱されているが、これらの方位関係はもともと正方晶であったマルテンサイトのc-軸と特別の関係があるのか、ないのかについては明かでない。本章ではマルテンサイト(過飽和フェライト)から析出した ϵ -炭化物の結晶方位関係を前章で説明したマルテンサイトへの兄弟晶を特定した指数付けをした上で解析し、その解明を図った。その結果は後にベイナイト中の析出炭化物の解析を行う上での資料とする。さらに安定炭化物である θ -炭化物は析出基地の格子欠陥の種類によって析出形態が異なり、内部双晶領域では、双晶面に沿って析出してBagaryatskiiの関係⁽¹³⁾を取り、一方転位領域では、双晶面と60°の角をなして現れてIsaichevの関係⁽¹⁴⁾をとることは既に述べた。この方位関係、析出形態もベイナイトの生成機構を知る上で重要な鍵となる。本章の最後には1.80%炭素鋼のマルテンサイト中の格子欠陥の種類と θ -炭化物の析出形態について調べた結果を示す。

第4.2節 実験方法

実験には二種類の鋼を用いた。一つは0.79%炭素鋼であり、これは ϵ -炭化物の結晶構造解析に用いた。均一化处理材より熱間圧延および冷間圧延にて0.3mm厚の板を作製し、これより20×15mm寸法の試験片を切出した。真空中1000°Cで1時間オーステナイト化の後、氷水中に焼入れマルテンサイトを生成させ、その後150°Cに保った油浴中で3日間焼戻し ϵ -炭化物を析出させた。結晶構造解析には加速電圧が500kVの日立製作所製HU-650型超高压電子顕微鏡を用い、極微小領域制限視野電子回折⁽²⁰⁾を行った。この方法では有効直径0.05 μ mの円内から実質的にまわり込みなしの制限視野電子回折図形を得ることができる。この方法で得られる回折図形には、析出地以外には一つの ϵ -炭化物粒子だけからのものしか含まず、微細析出物の構造解析が極めて容易となる。⁽²⁰⁾

一方、 ϵ -炭化物および θ -炭化物の方位関係、析出形態の調査は、1.80%炭素鋼を用いて行った。均一化处理材より20×15×0.3mmの試験片を切出し、真空中1150°Cで30分間オー

*現在では極微小領域から電子回折図形を得る方法として、対物レンズの像面位置で視野制限を行う代りに、入射ビーム自体を絞って目的物にだけあてるダイバージェンス・ビーム法も開発され、応用されている。この方法では回り込みは完全に除外されている。

ステナイト化の後、50～300℃の種々の温度に焼戻して、TEM観察を行った。これには日本電子株式会社製JEM-200A電子顕微鏡を用い、加速電圧は200kVで使用した。薄膜の作製は、何れもHF:H₂O:H₂O₂ = 5:10:85の混合液を用いて約5/100mm厚まで化学研磨し、続いて三酸化クロム-水-酢酸液にて窓枠法による電解研磨により行った。

第4.3節 結果および考察

4.3.1 ε-炭化物の結晶構造解析

ε-炭化物の結晶構造にはhcp⁽⁷⁾と斜方晶⁽¹²⁾の二つが提唱されているが、両者の違いは炭

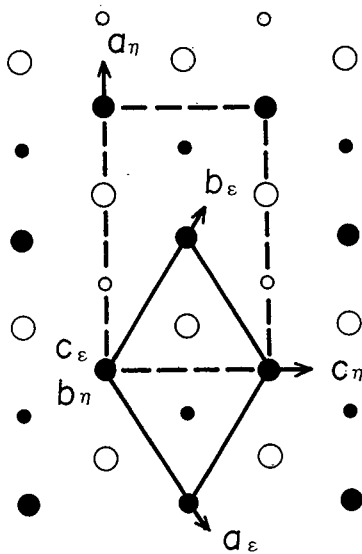


図4.2 ε-炭化物とη-炭化物の結晶格子対応。

● Fe (紙面内) ○ Fe ($\frac{1}{2}b_\eta$)
● C ($\frac{1}{4}b_\eta$) ○ C ($\frac{3}{4}b_\eta$)

表4.1 ε-炭化物とη-炭化物の対応する面指数と面間隔 (Å)

ε-炭化物 (hkl) _ε	d _ε	η-炭化物 (hkl) _η	d _η
(10 $\bar{1}$ 0)	2.368	(110)	3.181 S
		(101)	2.425 F
		(011)	2.367 S
		(200)	2.352 F
(0002)	2.167	(020)	2.159 F
(10 $\bar{1}$ 0)	2.078	(111)	2.114 F
		(210)	2.065 F
(10 $\bar{1}$ 2)	1.599	(120)	1.962 ×
		(211)	1.668 S
		(121)	1.613 F
		(220)	1.591 F
(11 $\bar{2}$ 0)	1.367	(310)	1.474 ×
		(002)	1.415 F
		(221)	1.387 ×
		(130)	1.376 S
		(301)	1.372 F

素原子の規則配列を考慮しているかないかの違いである。図4.2にはε-炭化物とη-炭化物の格子対応を示した。ε-構造では実線のように単位格子をとり、c_ε軸は紙面に垂直である。鉄原子が(0, 0, 0)と(1/3, 2/3, 1/2)位置を占めるhcp構造を構成し、炭素原子位置は不明である。η-構造では破線のように単位格子をとり、b_η軸が紙面に垂直である。鉄原子は(0, 0, 0), (1/2, 0, 1/2), (1/6, 1/2, 1/2), (2/3, 1/2, 0)位置を占

め、炭素原子は $(5/6, 3/4, 1/2)$, $(1/3, 1/4, 0)$ 位置に規則配列している。表4.1には両構造の面指数を面間隔の大きなものから順に示した。この表でたとえばhcp構造の $(10\bar{1}0)_\epsilon$ は斜方晶では $(101)_\eta$ と $(200)_\eta$ とに分離することになる。 η -炭化物の欄で ϵ -炭化物の面に対応していないもの、たとえば $(110)_\eta$, $(011)_\eta$, $(211)_\eta$, …等は炭素原子の Co_2N 型規則配列による規則格子反射面で、右端の欄にSと表示した。対応しているものは基本格子反射面でFと表示した。×は禁制反射を意味している。両構造間の面指数の変換は式[4.6]を用いて行うことができる。

$$\begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix}_\eta = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_\epsilon, \quad \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_\epsilon = \begin{pmatrix} -1/2 & 1 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix}_\eta \quad [4.6]$$

図4.3は超高压電子顕微鏡の極微小領域制限視野電子回折の一例である。図4.3(a)の黒い粒子が ϵ -炭化物である。図中央の白い円内($0.1\mu\text{m}\phi$)の一つの ϵ -炭化物粒子から取った制限視野電子回折図形が(b)であり、その説明図が(c)である。通常の電子顕微鏡(加速電圧が 100kV)による制限視野回折では、第4.1節で述べた理由により制限可能な最小領域は $1\mu\text{m}\phi$ 程度である。その中には多数の析出物が含まれる結果、析出方位の異なる兄弟晶から異なる晶帯の回折図形が現れ、全体として複雑なものとなる。本方法では図4.3(b), (c)図から分かるように母相と一つの析出物からの二組の回折図形しか現れておらず、解析が容易に行える。また、通常の方法に比べ、制限視野領域内で析出物の占める体積が相対的に大きくなるため、通常の方法に比べ析出物からの回折強度が強いのが特徴である。これらは微細析出物の解析には有利な点と言える。

ところで、図4.3(b)の ϵ -炭化物からの回折斑点p, q, rの面間隔を $d=L\lambda/r$ ($L\lambda$:電子顕微鏡のカメラ長, r :スポット間の距離)より求めた測定値は、表4.2に示したようにそれぞれ $2.43, 2.13, 2.08\text{\AA}$ となった。これらは表4.1を参照すれば、Jackのhcp構造ではそれぞれ $\{10\bar{1}0\}_\epsilon$, $\{10\bar{1}1\}_\epsilon$, $\{10\bar{1}\bar{1}\}_\epsilon$ のものに相当することになるが、最大のずれは 2.67% にも達する。これは電子線回折法において、エwald球が伸びた逆格子点を切って、net patternを与えているとしても、誤差の範囲を越えたものである。一方、 η -炭化物とすれば表4.1よりp, q, rはそれぞれ $\{101\}_\eta$, $\{111\}_\eta$, $\{210\}_\eta$ となり、最大のずれは 0.8% におさまる。

弘津ら⁽¹²⁾はこのようにhcp構造のものからずれた原因は、図4.2に示したように炭素原

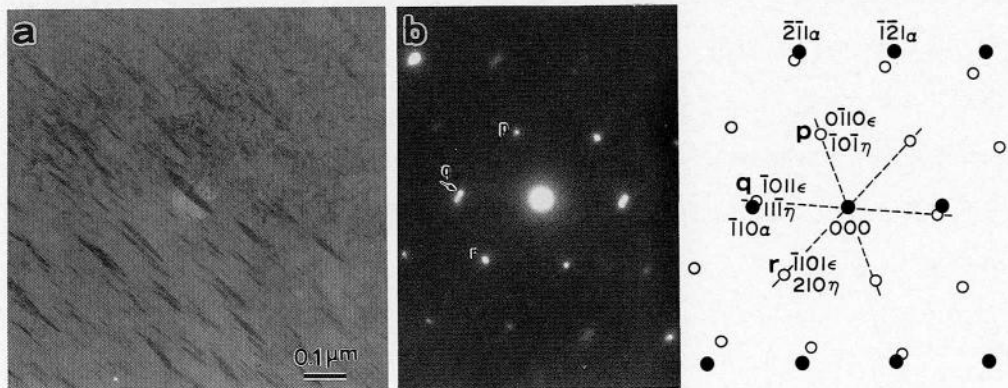


図4.3 0.79%炭素鋼のマルテサイト中に析出した ϵ -炭化物の超高压電子顕微鏡による極微小領域制限視野電子回折の一例(150°C, 3日間焼戻し).
(a) TEM像, (b) 回折図形, (c) (b)の説明図.

表4.2 ϵ -炭化物の面間隔の実測値と計算値との比較

スポット	d_{obs}	$hkil$	ϵ —炭化物			η —炭化物	
			d_{calc}	Δd	hkl	d_{calc}	Δd
p	2.43	$\{10\bar{1}0\}$	2.368	2.6%	$\{101\}$	2.425	0.2%
q	2.13	$\{10\bar{1}1\}$	2.078	2.5%	$\{111\}$	2.114	0.8%
r	2.08	$\{10\bar{1}1\}$	2.078	0%	$\{210\}$	2.065	0.7%

子が Co_2N 型規則配列をし、それが六回対称性を持たないためと考えた。その証拠として、図4.4(b)のような回折図形を示し、 $(\bar{1}10)_\eta$ 、 $(\bar{2}11)_\eta$ といった Co_2N 型の規則格子反射(表4.1参照)を見出したとした。しかしスポットp, q, r, s, t間の距離をマイクロフォトメーターで測定してみると図4.4(d)のように明瞭に異なっていた。仮にスポットq, sが規則格子反射なら、逆格子ベクトル間のこれらの距離は正確に等しいはずである。ところで、図4.4(b)は図4.4(a)の広い視野($1\mu\text{m}\phi$)から撮ったものである。一方、図4.4(a)の白い円内の一つの炭化物粒子だけからの極微小領域制限視野電子回折を行ってみると、図4.4(c)のような回折図形となり、スポットq, sが消滅した。このことは弘津らの解析のように一つおきに規則格子斑点と見なすのではなく、図4.4(e)に説明するように、互いに兄弟晶の関係にある二つの ϵ -炭化物粒子の $[\bar{2}421]_{\epsilon_1}$ および $[2421]_{\epsilon_2}$ 晶帯より生じたものと解釈した

方がよさそうである。⁽²¹⁾ しかし、このことだけから炭素原子の Co_2N 型規則配列が存在しないと断定することはできない。⁽²²⁾

そこで、hcp構造からのずれを説明できるような規則格子反射を見出すために、多数の極

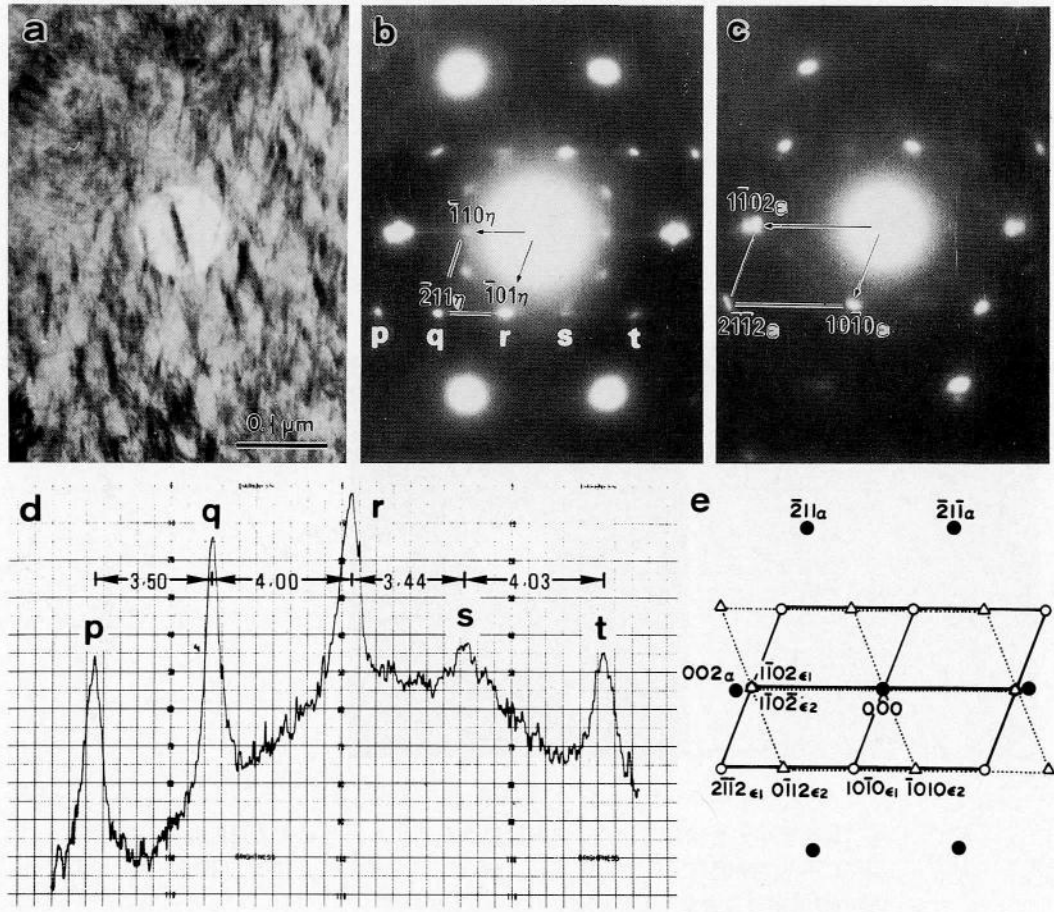


図4.4 η -炭化物の規則格子反射と解釈⁽¹²⁾されたスポットが ϵ -炭化物の兄弟晶からのものであることを立証した極微小領域制限視野電子回折。
 (a) TEM像, 0.79%炭素鋼, 150°C, 3日焼戻し, (b) 通常の制限視野電子回折図形, (c) 極微小領域制限視野電子回折図形, (d) 回折図形(b)のスポットp~t間のマイクロフォトメーターによるトレース, (e) 回折図形(b)の説明図。

微小領域制限視野電子回折図形を撮影した。その結果、図4.5 (b)中の矢印で示したように、

兄弟晶からの反射であるという疑念なく、 CO_2 N型の規則格子反射として指数付けできる斑点が唯一例だけ見いだされた。その規則格子反射 $(110)_\eta$ の強度は極めて弱いため、観測された例も少なかったと考えられるが、基本格子反射 $(220)_\eta$ に対する構造因子の大きさの比は弘津ら⁽¹²⁾の計算によれば $\sim 1/3.5$ であるので、妥当なものと言える。

以上のように、格子がhcp構造のものからはずんでおり、hcp構造では説明できない規則格子反射が見出されたが、それは CO_2 N型斜方晶として説明できた。したがって、その名称も ϵ -炭化物ではなく η -炭化物とすべきであるが、本研究では従来の習慣にしたがって ϵ -炭化物と呼ぶことにし、 ϵ -炭化物に関する従来の研究⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾との比較が容易なように面指数も六方晶系のものを用いる。

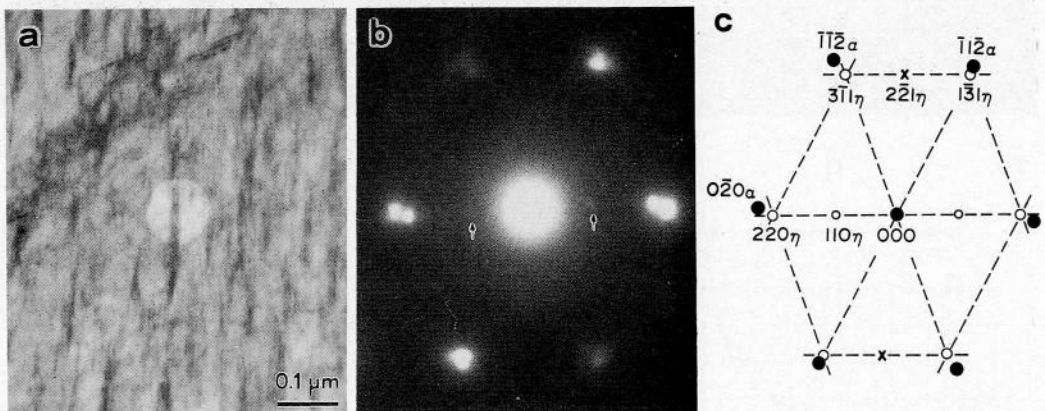


図4.5 ϵ -炭化物中の炭素原子が CO_2 N型に規則配列することによる規則格子反射の出現(0.79%炭素鋼のマルテンサイト, 150°C, 3日焼戻し). (a) TEM像, (b) 極微小領域制限視野電子回折図形, (c) その説明図.

4.3.2 炭化物の析出場所と種類, 析出形態

第4.1節で述べたように、炭化物の析出形態は析出基地であるマルテンサイト中の格子欠陥の種類に依存する。ところで、1.80%炭素鋼のマルテンサイト中の格子欠陥には第3章で示したように次の三種類のものが観察された。

- i) ミッドリブ領域…………… $(112)_\alpha$ 双晶
- ii) ミッドリブ外領域……… $(101)_\alpha$ 双晶あるいは転位
- iii) α'/γ 相界面……………半整合相界面

本節では1.80%炭素鋼の格子欠陥の種類と炭化物の析出形態、析出過程の違いを示す。用いた電子顕微鏡は加速電圧が200kVの日本電子製JEM-200Aで、 $0.5\mu\text{m}\phi$ の領域からの制限視野電子回折が可能である。

図4.6は250°Cで17分間焼戻した1.80%炭素鋼のマルテンサイトのTEM組織である。ミッドリブ領域には $(112)_{\alpha'}$ 双晶面に沿って炭化物が析出している。マルテンサイトのミッドリブ以外の領域には微細な炭化物の析出が見られ、 γ/α' 界面からはパーライト状組織が残留オーステナイト中に発達している。各領域は同一温度で同一時間焼戻されたにもかかわらず、析出場所により炭化物の析出形態がそれぞれ異なることは明かである。

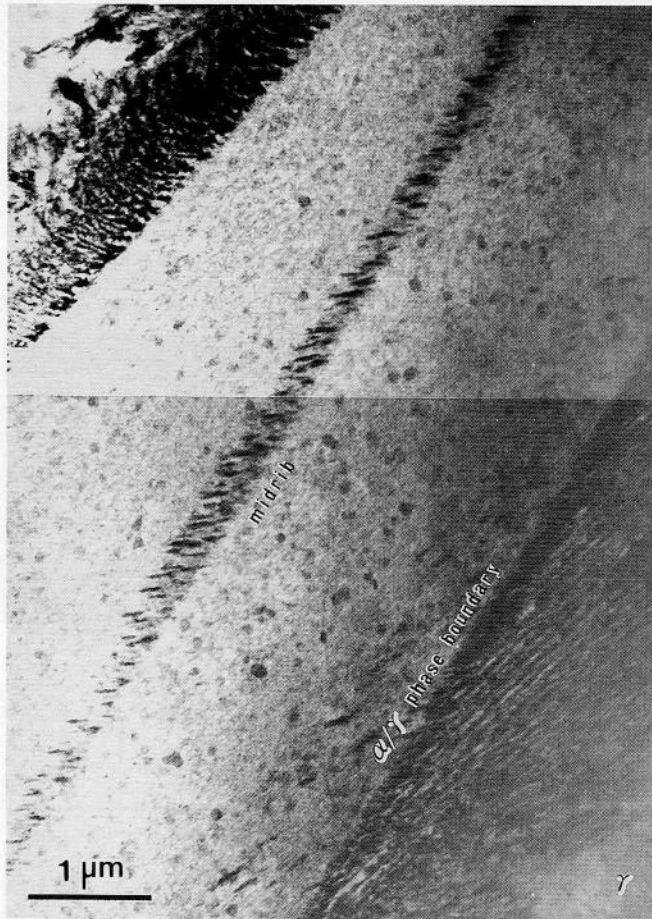


図4.6 1.80%炭素鋼のマルテンサイトの焼戻し (250°C, 17min) 組織 (TEM像)。ミッドリブ、ミッドリブ外および γ/α' 界面で炭化物の析出形態がそれぞれ異なっている。

これら各領域に析出した炭化物の種類を調べるために、以下の制限視野電子回折実験を行った。図4. 7 (a)は250°Cで1時間焼戻したものの組織で、図4. 7 (b)および(c)はそれぞれミッドリブ (α_m) およびミッドリブ外 (α) から撮った回折図形である。図4. 7 (b)の説明図(d)に示すように、この回折図形はマルテンサイトの $[010]_{\alpha'}$ 晶帯のものと、 θ -炭化物の

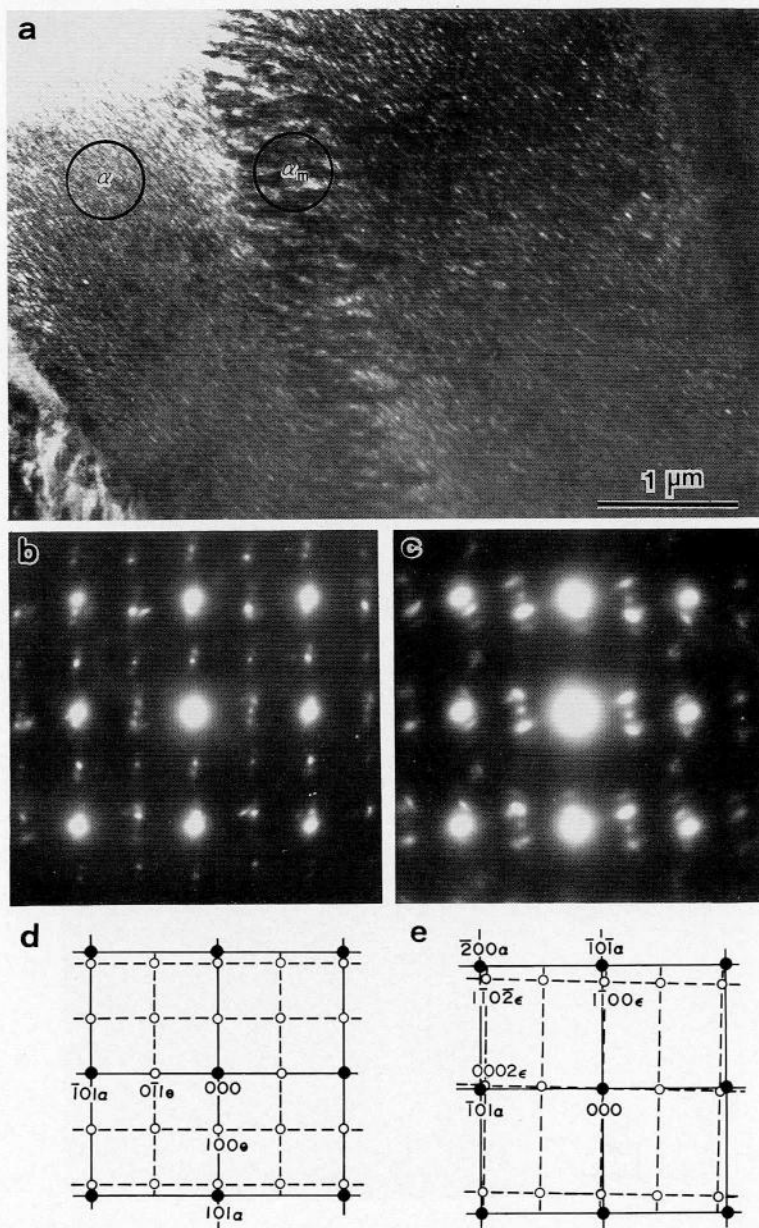


図4. 7 1.80%炭素鋼のマルテンサイトの250°C、1時間焼戻し組織、(a)TEM像、ミッドリブには θ が、ミッドリブ以外の領域には ϵ -炭化物が析出している、(b)ミッドリブからの回折図形、(c)ミッドリブ外からの回折図形、(d)(b)の説明図、(e)(c)の説明図。

$[011]_g$ 晶帯のものから構成されており、ミッドリブ上の析出物は θ -炭化物である。一方、ミッドリブ外の析出物は図4.7(c)およびその説明図(e)から分かるように ε -炭化物である。 ε -炭化物の析出は焼戻し第Ⅰ段階で起こるものであり、 θ の析出は第Ⅲ段階のものである。このように析出基地により炭化物の析出挙動は異なる。また、焼戻し時間を図4.7と同様に1時間とし、焼戻し温度を150°Cに下げた場合には、図4.8のようにミッドリブ領域でもまだ ε -炭化物の析出段階であり、300°Cに上げればミッドリブ外の領域でも θ -炭化物の析出段階となり（図4.9）、焼戻し温度や時間によっても析出挙動は異なる。

図4.10は種々の焼戻し温度、時間での炭化物の種類についての観察結果を温度—時間線

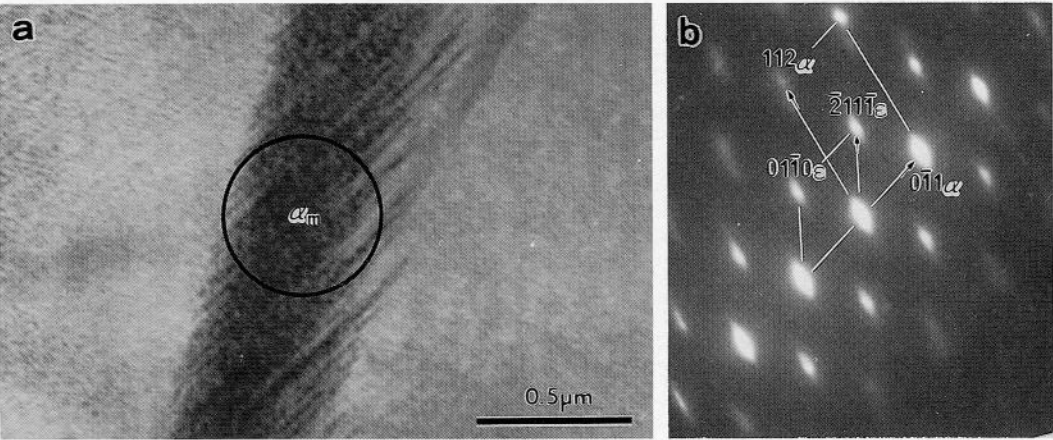


図4.8 (a) 1.80%炭素鋼のマルテンサイトの150°C, 1時間焼戻し組織, ミッドリブ領域も ε -炭化物の析出段階である, (b) ミッドリブから撮った回折図形.

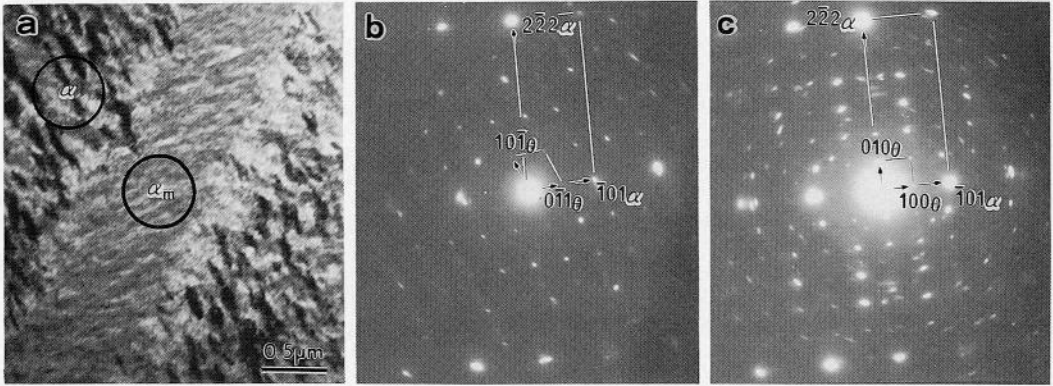


図4.9 (a) 1.80%炭素鋼のマルテンサイトの300°C, 1時間焼戻し組織, ミッドリブ領域もそれ以外の領域もセメンタイトの析出段階である, (b) ミッドリブ外から撮った回折図形, (c) ミッドリブから撮った回折図形.

図にまとめたものである。○はミッドリブ領域に ϵ -炭化物が見出された点を示しており、●は θ -炭化物が見出された点である。同様に△および▲はミッドリブ外領域で ϵ および θ -炭化物が見出された点を示している。実線はミッドリブ領域、破線はミッドリブ外の領域で ϵ -炭化物から θ -炭化物へ遷移する温度を示している。このように全温度範囲にわたって $\epsilon \rightarrow \theta$ 遷移点はミッドリブ領域の方がミッドリブ外領域より約100°C低いことが分かる。

Krasevecら⁽²³⁾は $(112)_\alpha$ 双晶領域に θ -炭化物が優先析出し易い理由について次のように考察している。図4.11(a)は θ -炭化物格子中の鉄原子の配列を $(001)_\theta$ 面に、(b)および(c)はそれぞれ $(010)_\theta$ および $(100)_\theta$ に投影した図である。一方、図4.12(a)、(b)および(c)はbcc格子に

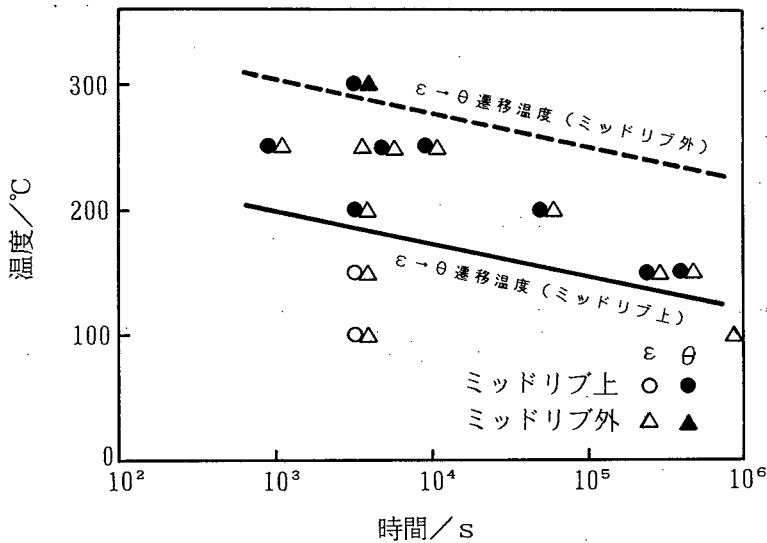


図4.10 1.8%の炭素鋼のマルテンサイトの焼戻しによる析出炭化物の種類。実線および破線はミッドリブ上およびミッドリブ外領域での $\epsilon \rightarrow \theta$ 遷移温度を示している。

$(112)_\alpha$ 双晶せん断変形を加えた後の双晶境界の原子配列を $(\bar{1}21)_\alpha$ 、 $(11\bar{1})_\alpha$ および $(101)_\alpha$ に投影した図である。これらの各面は[4.3]式のBagaryatskiiの関係で θ -炭化物の $(001)_\theta$ 、 $(010)_\theta$ および $(100)_\theta$ に互いに平行関係にあるものである。図4.11と図4.12との比較より、双晶境界の鉄原子の配列が θ -炭化物のものに類似していることが分かる。これが $(112)_\alpha$ 双晶面に θ -炭化物が核生成しやすい理由である。⁽²³⁾一方、 ϵ -炭化物の原子配列は $(112)_\alpha$ 双晶境界のものと類似しておらず、 $(112)_\alpha$ 双晶が高密度に存在するミッドリブ領域に優先析出する傾向を持たない。むしろ ϵ -炭化物の核生成場所は転位線である。⁽²²⁾

θ -炭化物はKrasevecら⁽²³⁾の説明のように $(112)_{\alpha}$ 双晶領域では双晶面に沿って一方向に並んで析出する。しかし、転位線領域では、 θ -炭化物が析出するように300°Cに焼戻した場

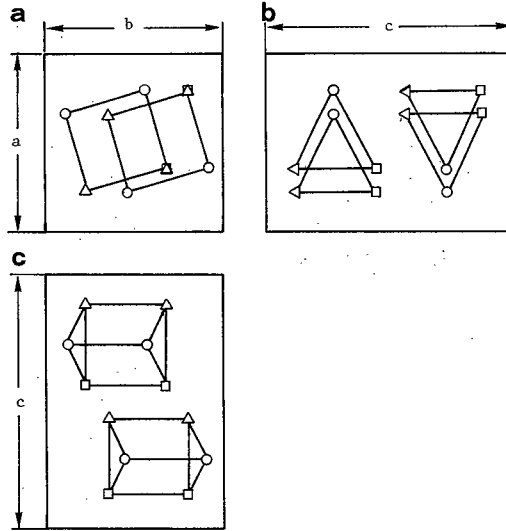


図4.11 θ -炭化物格子中の鉄原子配列の(a) $(001)_{\theta}$ 、(b) $(010)_{\theta}$ および(c) $(100)_{\theta}$ への投影図。

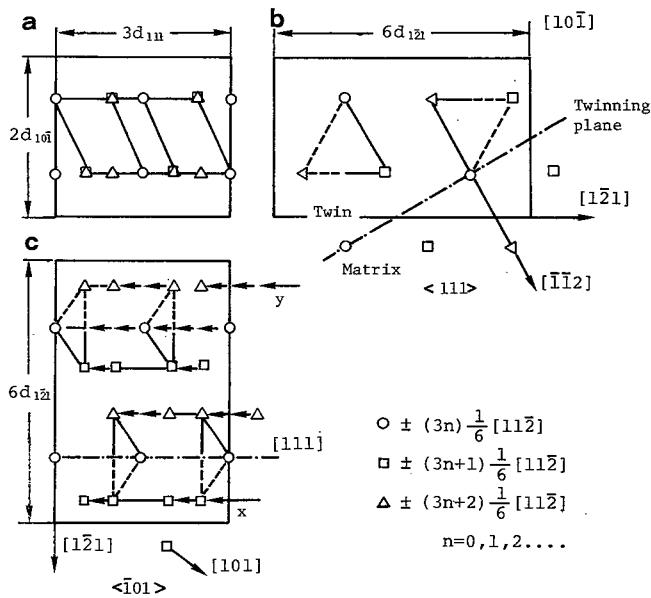


図4.12 マルテンサイトの $(112)_{\alpha}$ 双晶境界の原子配列の(a) $(\bar{1}21)_{\alpha}$ 、(b) $(11\bar{1})_{\alpha}$ および(c) $(101)_{\alpha}$ への投影図。

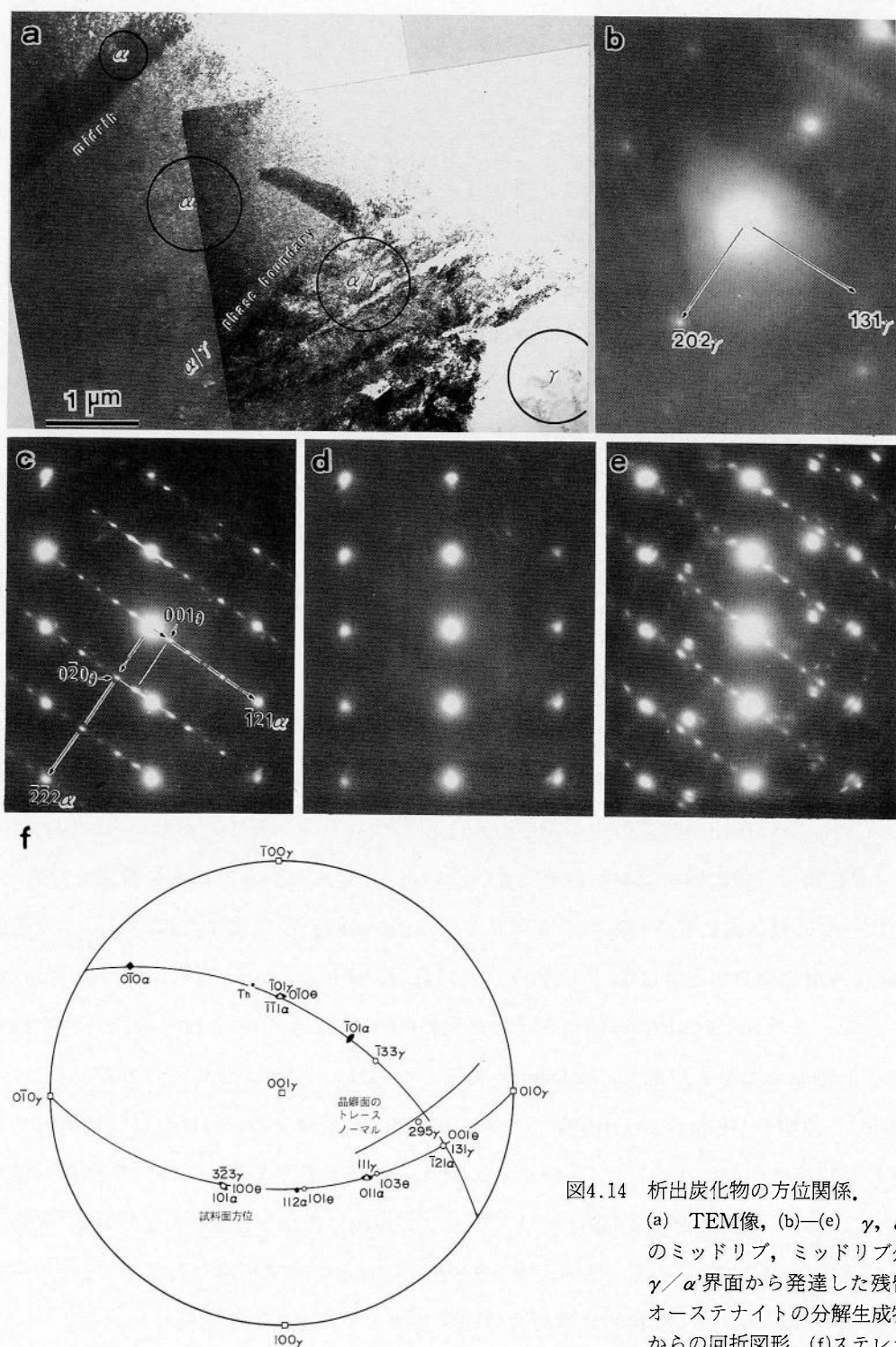
合、それが一方向に並ぶのではなく、多くの互いに兄弟晶の関係にある面に沿って析出する。図4.13はその様子を示したものである。今後このような形態を「多重バリエーション形態」と呼ぶこととする。一方、下部ベイナイト中の θ -炭化物は一方向にそろって析出し、焼戻しマルテンサイトのものと異なる形態をとる。TekinとKelly⁽²⁴⁾はFe—20Ni—0.8C鋼のマルテンサイトの焼戻し組織についてTEM観察し、 θ -炭化物の析出面が二種類あることを示した。一つは $\{112\}_{\alpha}$ 双晶面で、他は双晶領域以外で観察された $\{101\}_{\alpha}$ である。しかし、本研究では $\{112\}_{\alpha}$ 双晶があるミッドリブ以外の領域に析出した θ -炭化物の析出面を特定することはできなかった。この析出面はベイナイトの θ -炭化物の生成機構を考える上で重要な点で、今後に残された問題点の一つである。

4.3.3 結晶方位関係

次に析出基地と炭化物間の方位関係について調べた結果を示す。その結果はベイナイト



図4.13 1.87%炭素鋼の300°C, 1時間の焼戻し組織, セメントライトはミッドリブ領域では $\{112\}_{\alpha}$ 双晶面に沿って一方向析出するが、ミッドリブ以外の領域では多重バリエーション形態をとる。



の生成機構を議論する上で重要な鍵の一つとなる。図4.14(a)は1.80%炭素鋼のマルテンサイトを250°Cで1.4時間焼戻した時の組織で、図4.14(b)~(e)はそれぞれオーステナイト(γ)、マルテンサイトのミッドリブ(α_m)、ミッドリブ外(α)、および γ/α' 界面(α/γ)に近い γ から撮った回折図形である。析出基地であるマルテンサイトには第3章で説明した方法で(295) γ 兄弟晶となるように指数付けした。図4.14(f)のステレオ投影図に示したように、試料面方位として(323) γ をとることにより、マルテンサイトの晶癖面のトレース・ノーマルが(295) γ 極の近くを通っているのが分かる。この方位は(112) α' 変態双晶面方位に近く、双晶トレースがTEM像には明瞭には現れていない。しかし、方位関係の調査にはうってつけの方位である。 γ およびミッドリブ領域から撮った回折図形4.14(b)および(c)より、 $[\bar{1}01]_\gamma // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'} // [0\bar{1}0]_\theta$; $[131]_\gamma // [\bar{1}21]_{\alpha'} // [001]_\theta$ 、であることが分かる。図4.13(f)はこれらの関係をオーステナイトの(001) γ 標準ステレオ投影図に示したものである。これより、 γ/α' 間には、

$$(111)_\gamma // (011)_{\alpha'} ; [\bar{1}01]_\gamma // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'} \quad [4.7]$$

というK-S関係の中の特定のvariantが成立していることが分かる。これは(295) γ 兄弟晶の持つ方位関係の特定のvariantであり、当然の結果である。図4.14(c)の晶帯軸は $[\bar{1}0\bar{1}]_{\alpha'}$ と $[\bar{1}00]_\theta$ である。これより α'/θ 間には、

$$(101)_{\alpha'} // (100)_\theta ; [1\bar{1}\bar{1}]_{\alpha'} // [010]_\theta ; [\bar{1}21]_{\alpha'} // [001]_\theta \quad [4.8]$$

というBagaryatskiiの関係の中の特定のvariantが成立していることが分かる。図4.14(c)に、 θ -炭化物の一組の回折図形しか現れていないことは、ミッドリブ領域に析出した θ -炭化物は一つの兄弟晶に限られることを示している。Krasevecら⁽²³⁾によれば、(112) α' 双晶面上への θ -炭化物の析出は(112) $\alpha' // (101)_\theta$; $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\alpha'} // [0\bar{1}0]_\theta$ という方位関係を持つといわれている。これはBagaryatskiiの関係を示した図4.14(f)で $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\alpha'}$ 軸のまわりに、 θ -炭化物の各極を4°回転したものであり、Isaichevの関係⁽¹⁸⁾ $(011)_{\alpha'} // (103)_\theta$ に近いものである。 α'/θ 間の方位関係がBagaryatskiiの関係なのかIsaichevの関係なのかは図4.14では断定できず、それを明確にするには $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\alpha'}$ 晶帯からの回折図形が必要である。ここでは両者の僅かな違いは別にして、(112) α' 双晶をもつミッドリブ領域に析出した θ -炭化物は α'/θ 間に式[4.8]の特定の関係を持つこと、また θ -炭化物は α' の中に析出したもので γ とは直接方位関係を持たないが、間接的に次の方位関係を持っていることを指摘しておく。

$$(3\bar{2}3)_\gamma // (100)_\theta ; [\bar{1}01]_\gamma // [0\bar{1}0]_\theta ; [131]_\gamma // [001]_\theta \quad [4.9]$$

(112)_α 双晶領域以外のマルテンサイト中にθ-炭化物が析出した場合、図4.9(c)に示すように、 $(\bar{1}01)_{\alpha''} // (100)_{\theta}$; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha''} // [010]_{\theta}$ となっており、Bagaryatskiiの關係のvariantの一つとなっていることが分かる。

一方、ε-炭化物と析出地との方位關係は図4.7から分かる。図4.7(c)は $[0\bar{1}0]_{\alpha''}$ 晶帯の回折図形と $[\bar{1}10]_{\epsilon}$ 晶帯のものが重なったものである。 $(200)_{\alpha''}$ 反射と $(1\bar{1}02)_{\epsilon}$ 反射とが平行であることと、晶帯軸の平行性からα''とε-炭化物との間の方位關係は、

$$(\bar{1}00)_{\alpha''} // (\bar{1}\bar{1}02)_{\epsilon} ; [0\bar{1}0]_{\alpha''} // [\bar{1}\bar{1}00]_{\epsilon} \quad [4.10]$$

であることが分かる。これはη-炭化物の指数で表示すれば、

$$(100)_{\alpha''} // (110)_{\eta} ; [010]_{\alpha''} // [001]_{\eta} \quad [4.11]$$

となり、弘津ら⁽¹²⁾の報告したものと結晶学的に同等な兄弟晶の關係になっていることが分かる。

最後にγ/α'相界面近傍での組織変化について簡単に述べることにする。γ/α'相界面では図4.14(e)から分かるようにミッドリブ領域から撮ったもの(図4.14(c))と同様の回折図形を与えていることが分かる。しかしこれは図4.6に示したようにミッドリブに析出したθ-炭化物とは析出面が異なっている。したがって、γ/α'界面へのθ-炭化物の析出はミッドリブでのθ-炭化物の析出と同一の方位關係を持つが、その析出機構は異なるものと考えられる。α'相の炭素原子の固溶限がγ相のそれに比べて小さいため、焼戻し初期にα'→γへの炭素原子の排出が急速に起こり、γ/α'界面に不連続な炭素濃度分布を形成する。Zener⁽²⁵⁾の熱力学的解析によればγ/α'界面のγ側では炭素濃度が平均より高いことが報告されている。その結果、γ/α'界面に炭素原子が濃縮しθ-炭化物を析出し、低炭素化したγはフェライト化する。これは残留オーステナイトの分解過程に相当する。第4.1節で述べたように、この過程はマルテンサイトの焼戻し第二段階であり250~300℃で起こるものとされているが、本研究で扱ったような超高炭素鋼ではさらに低温でも分解が起こり、しかも分解様式は温度により異なることが分かった。この残留オーステナイトの分解過程については別に第9章を設けることにする。

4.4 節 結 論

1. 0.79%炭素鋼の焼戻しマルテンサイト中に析出したε-炭化物の結晶構造は、超高压

電子顕微鏡の極微小領域制限視野電子回折法により解析した結果、弘津ら⁽¹²⁾の提唱した Co_2N 型斜方晶であることが分かった。

2. 1.80%炭素鋼のマルテンサイトの焼戻しでは、析出基地の格子欠陥の種類により炭化物の析出段階が異なる。ミッドリブ領域で θ -炭化物が析出し始める温度はミッドリブ以外の領域でのものより約 100°C 低い。
3. ミッドリブ領域に θ -炭化物が析出し易いのは、 $(112)_{\alpha'}$ 双晶境界の原子配列が θ -炭化物の鉄原子のものに類似しているためである。
4. $(295)_{\gamma}$ 兄弟晶 (γ/α' 間には、K-S関係の中の特定のvariant, $(111)_{\gamma} // (011)_{\alpha'}$; $[\bar{1}01]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$ が成立している) の $(112)_{\alpha'}$ 変態双晶面上には θ -炭化物がその面に沿って一方向に析出し、 θ -炭化物は地とBagaryatskiiの関係の内、次の特定のvariantを持つ。

$$(101)_{\alpha'} // (100)_{\theta}; [11\bar{1}]_{\alpha'} // [010]_{\theta}; [\bar{1}21]_{\alpha'} // [001]_{\theta}$$

5. ϵ -炭化物と焼戻しマルテンサイトとの方位関係は、

$$(\bar{1}00)_{\alpha'} // (1\bar{1}02)_{\epsilon}; [0\bar{1}0]_{\alpha'} // [1\bar{1}00]_{\epsilon}$$

である。

6. 非双晶領域では θ -炭化物は多重バリエーション形態をとる。
7. γ/α' 界面では焼戻し初期に炭素原子を過飽和に含むフェライトからオーステナイト中に炭素原子の排出が起こり、そこには θ -炭化物が析出し易く、残留オーステナイトの分解の核となる。

参考文献

- (1) 日本鉄鋼協会編：鋼の熱処理，丸善，(1969)。
- (2) E. Houdremont : *Handbuch der Sonderstahlkunde*, Bdl (1956), 186.
- (3) 桶谷繁雄，人見茂，長倉繁麿：日本金属学会誌，26 (1962)，494.
- (4) P. G. Winchell and M. Cohen : Trans. AIME, 65 (1962)，347.
- (5) V. I. Izotov, L. M. Utevskiy : Fiz. Metal. Metalloved, 25 (1968)，98.
- (6) 長倉繁麿，白石和男，弘津禎彦：Trans. JIM, 16 (1975)，601.
- (7) K. H. Jack : J. Iron Steel Inst., 169 (1951)，26.
- (8) M. G. H. Wells : Acta Met., 12 (1964)，389.
- (9) E. Tekin, P. M. Kelly : AIME Met. Soc. Conference, 28 (1965)，173.
- (10) B. Murphy, J. A. Whiteman : Met. Trans., 1A (1970)，843.
- (11) 大森靖也，A. T. Davanport, R. W. K. Honeycombe : Trans. ISIJ, 12 (1972)，112.
- (12) 弘津禎彦，長倉繁麿：Acta Met., 20 (1972)，645.
- (13) 松田明教：日本金属学会誌，36 (1972)，787.
- (14) M. Cohen : Trans. ASM, 41 (1949)，35.
- (15) W. Jellinghaus : Arch. Eisenhüttenw., 23 (1952)，459.
- (16) E R. Kchteliya : Fiz. Metal. Metalloved., 28 (1969)，853.
- (17) Y. A. Bagaryatskii : Dokl. Akad. Nauk SSSR, 13 (1959)，1160.
- (18) I. L. Isaichev : Zh. Tekhnicheskii Fiziki, 17 (1947)，853.
- (19) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan : *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworths, (1965)，7.
- (20) 是枝敦夫，岡本尚機，清水謙一：Rev. Sci. Instr. 42 (1971)，1671.
- (21) 清水謙一，岡本尚機：Trans. JIM, 15 (1974)，193.
- (22) 西山善次：マルテンサイト変態応用編，丸善 (1974)，102.
- (23) V. Krasevec, M. Maacek, J. Rodic : Acta Met., 28 (1980)，223.
- (24) E. Tekin, P. M. Kelly : *Precipitation from Iron-base Alloys*, Metallurgical Society Conferences, 28 (1963)，173.
- (25) C. Zener : Trans. AIME, 167 (1946)，550.

第5章 初析セメンタイトの結晶学

第5.1節 緒 論

過共析鋼の焼鈍組織は旧オーステナイト (γ) 粒界に沿って初析セメンタイト (初析 θ あるいは θ) が析出したもので、網状セメンタイト組織と呼ばれる。しかし、焼鈍操作より幾分冷却速度を速くした場合には、初析 θ はアシキュラーな形態をとり、粒内にも生成するようになる。特に1.80%炭素鋼のような高炭素鋼の肉厚試片の場合には、水焼入れによっても初析 θ の析出を阻止することはできない。ところで本論文の主題であるベイナイトはフェライト (α) とセメンタイト (θ) の層状でない集合体である⁽¹⁾と形態上から定義されており、ベイナイトの変態過程で α と θ のどちらが先に生成するのかが議論⁽²⁾の的となっている。一般には亜共析鋼では α が、過共析鋼では θ が先導相である⁽³⁾と考えられている。したがって、過共析鋼のベイナイトの変態機構を知る上からも初析 θ の研究を行うことは重要なことと考えられる。

初析 θ の形態、晶癖面および方位関係については古くから二、三の研究⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾が行われてきた。Mehlら⁽⁴⁾およびHeckelら⁽⁵⁾は1.78%炭素鋼の初析 θ の形態はウィッドマンシュテッテン状あるいは板状であり、その晶癖面は図5.1に示したように二面解析法を用いて測定してもバラツキが大きくて一義的に決定できなかったと報告している。一方、Greningerら⁽⁶⁾は1.78%炭素鋼の初析 θ の形態は針状であるとし、その成長方向は $\langle 431 \rangle_\gamma$ であるとした。Pitsch⁽⁷⁾は、1.3%炭素鋼の初析 θ の晶癖面をTEM観察により測定し、 $\{125\}_\gamma$ であると報告している。この様に初析 θ の形態と晶癖面はいまだ確定的でない。

初析 θ と母相オーステナイトとの方位関係についてはPitsch⁽⁷⁾が高Mn鋼(Fe—12.8%Mn—1.28%C, M_s 点は室温以下) のオーステナイトを350°Cで100時間焼き戻すことにより初析 θ を析出させ、TEM観察により次のように決定した。

$$[\bar{4}55]_\gamma // [100]_{\theta p} ; (011)_\gamma // (010)_{\theta p} : [5\bar{2}2]_\gamma // [001]_{\theta p} \quad [5.1]$$

これはPitschの関係⁽⁷⁾と呼ばれている。彼はさらに1.3%炭素鋼 (M_s 点は室温以上) についても γ 化後715°Cで恒温処理を行い、初析 θ を析出させた後水焼入れし、初析 θ とマルテンサイト (α') の方位関係をTEM観察により求めた。その方位関係から α' と γ とがK-S関係⁽⁸⁾にあると仮定して間接的に初析 θ と γ の間方位関係を次のように決定している。

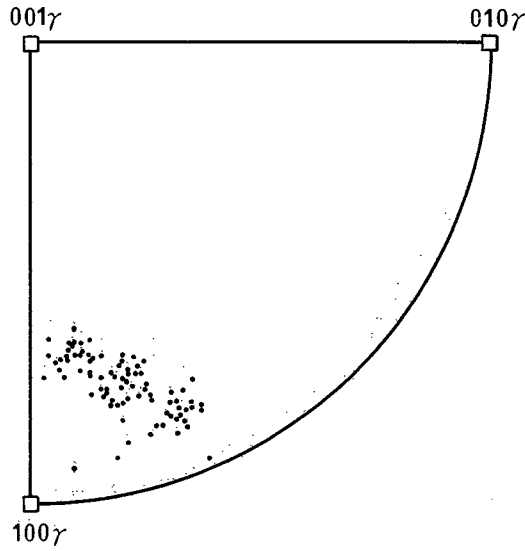


図5.1 二面解析法により求められた初析 θ の晶癖面. Mehlら⁽⁴⁾(1933)

$$(\bar{4}.2\bar{5}, \bar{4}.7\bar{5}, 7.70)_\gamma // (100)_{\theta p}$$

$$(0, 8.55, 5.15)_\gamma // (010)_{\theta p}$$

[5.2]

$$(8.95, \bar{2}.2\bar{5}, 4.20)_\gamma // (001)_{\theta p}$$

しかし、これは高Mn鋼で得たPitschの関係 [5.1]とは異なっていた。方位関係 [5.2] は間接的に導かれたものであり、誤差を含んでいる可能性もある。そこで本章ではMn等の合金元素を含まない超高炭素鋼の初析 θ の形態、晶癖面および方位関係を直接求めることを目的とした。ところで、初析 θ が析出した周辺の γ 中の炭素濃度は低下する結果、そこに α が生成し易くなる。この初析 θ がさや (spine) となりその両側に α が付いたものは逆ベイナイト (inverse bainite) と呼ばれている。⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾ これは最初Hillert⁽⁹⁾ によって見出されたものであり、その生成機構は正 (normal) ベイナイトの逆 (すなわち θ が先導相となる) になると考えられている。この逆ベイナイトの結晶学を明らかにすることは α が先導相と考えられている亜共析鋼の正ベイナイトの生成機構を知る上でも重要である。

第5.2節 実験方法

焼入れ状態でも残留 γ を多量に含む1.80%炭素鋼を試料とした。真空下1150°Cで30分間 γ 化の後、初析 θ を析出させるため次の二種類の熱処理を行った。第一は700あるいは600°Cに保った鉛浴中で恒温変態させたものであり、第二は A_{cm} 線直下の1050°Cまで炉中冷却し、その間に初析 θ を析出させ、その後水焼入れによりそれ以上の析出を阻止したものである。TEM観察用薄膜試片は氷酢酸―クロム酸系電解液を用い、窓枠法による電解研磨により作製した。用いた電子顕微鏡は日本電子株式会社製JEM-200A型で、加速電圧は200kVで使用した。

第5.3節 結果および考察

5.3.1 恒温変態による初析セメンタイトの析出

図5.2(a)は1.80%炭素鋼を1150°Cで30分間 γ 化の後700°Cで4分間恒温保持することにより初析 θ を析出させた試料の光顕組織である。旧 γ 粒界より直線状(板状)の初析 θ が析出している。TEMではそれが約1 μ m幅の板状に観察され、その周りがパーライト(図5.2(b))およびマルテンサイト(図5.2(c))となっているのが分かる。過共析鋼で初析 θ が析出する理由は図2.9で A_3 の外挿線以上の温度であることより理解できる。しかし一度初析 θ が析出すればその周辺の γ 中の炭素濃度の低下が起こり、恒温処理後期には図1.1(c)に示したようにパーライト変態が起こる(図5.2(b))。パーライト変態を起こさなかった場合には、室温への冷却時にマルテンサイト化する(図5.2(c))。そのマルテンサイトの組織は第3章で示した1.80%超高炭素鋼のものとは異なり、共析組織に近い鋼のものと類似している。初析 θ が析出した近辺でのこの程度の炭素濃度低下は状態図(図1.1(a))より十分予測することができる。恒温処理温度を600°Cに下げた場合、TTT線図(図1.1(c))が示すように、初析 θ の析出後ただちにパーライト変態が開始する。その結果、今度は初析 θ の周りをパーライトが取り囲んだ組織を形成する(図5.3(a))。図5.3(b)はそのTEM組織で、初析 θ の周りがパーライトになっている様子が分かる。初析 θ の幅は700°Cのものより細くなり、 $\sim 0.2\mu$ m程度となっている。このように1.80%炭素鋼を用いて恒温変態により初析 θ を析出させ、周りを γ 状態に保つことは困難であった。したがって、恒温変態した試料を用いて方位関係、析出面を直接決定することはできなかった。

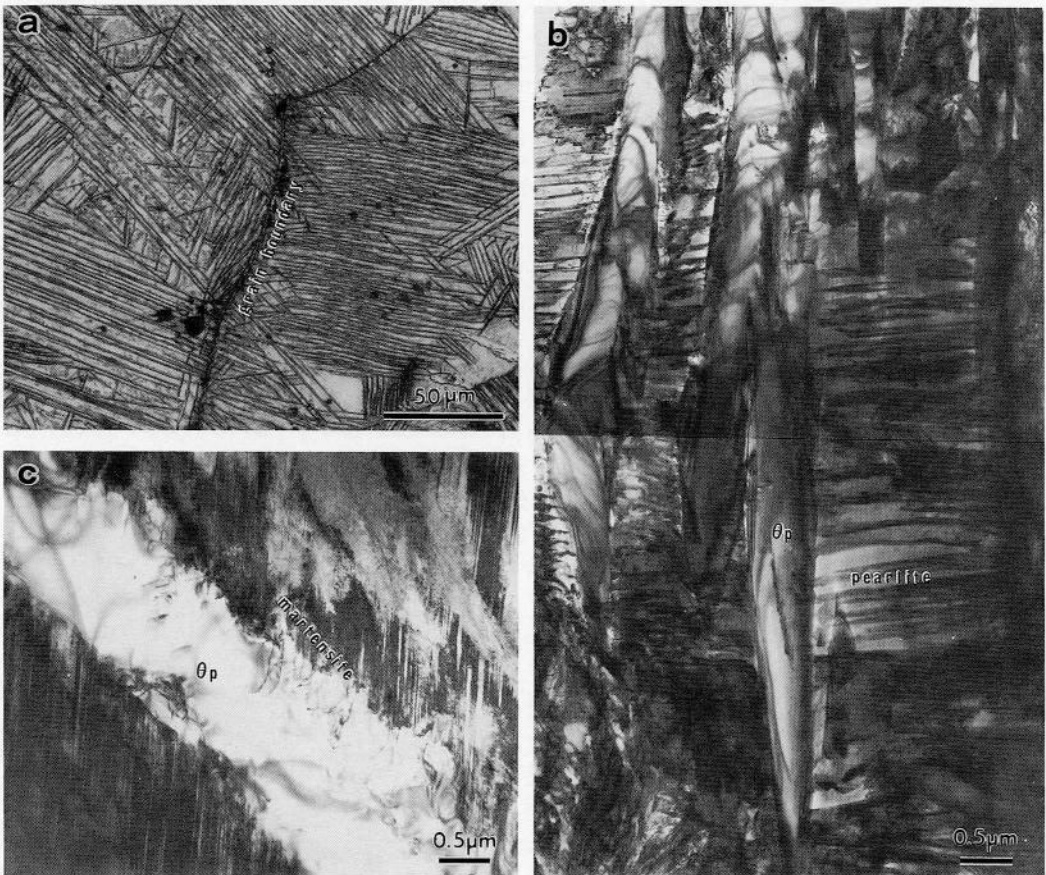


図5.2 恒温処理 (700°C, 4s) により析出した初析 θ (1.80%炭素鋼).
 (a)光顕組織, (b)TEM組織, 周りはパーライトとなっている,
 (c)TEM組織, 周りはマルテンサイトとなっている.

5.3.2 連続冷却による初析セメンタイトの析出

前節に述べたように恒温処理によって初析 θ を析出させた後, その周りを γ 状態に保つことができなかったため, γ 化後, 状態図における A_{cm} 線付近の温度領域を連続冷却する方法を試みた. 1150°Cで γ 化の後, 1050°Cまで炉冷し, 初析 θ を析出させ (この温度は A_1 点より上なのでパーライト変態は起こらない), その後水焼入れを行った. このようにして得た初析 θ の光顕組織およびTEM組織を図5.4 (a)および(b)に示す. 初析 θ の形態は恒温処理で得たものと同様に板状である. 初析 θ はしばしば薄いフェライト層に取り囲まれているが, そ

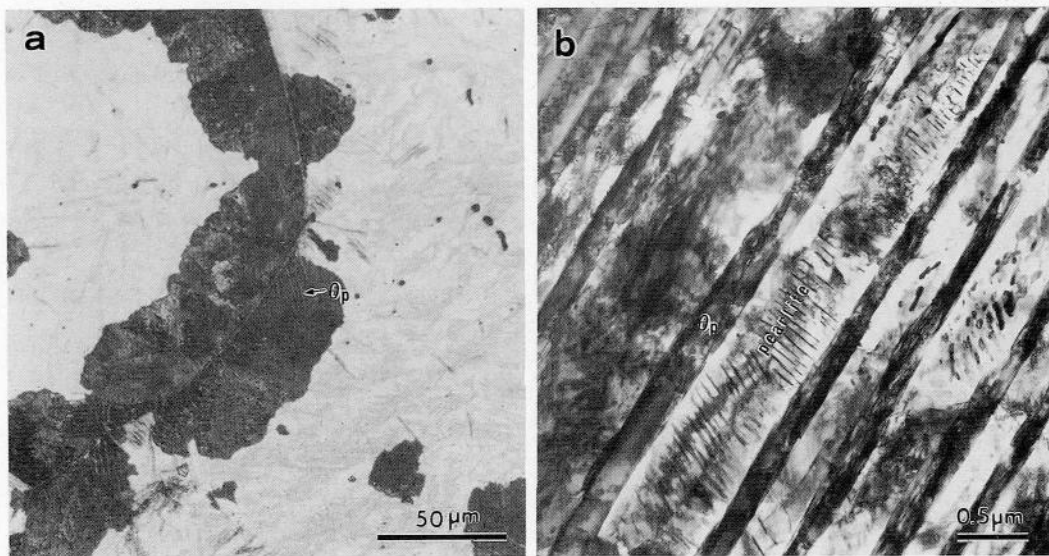


図5.3 恒温処理 (600°C, 2s) により析出した初析 θ (1.80%炭素鋼).
(a)光顕組織, 初析 θ を結節状パーライトが取り囲んでいる,
(b)TEM組織.

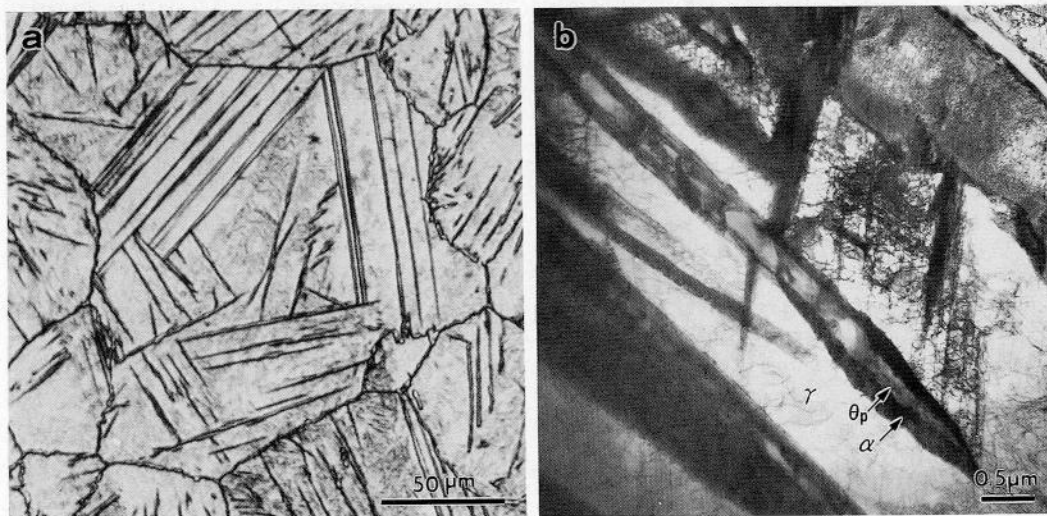


図5.4 連続冷却 (1150→1050°C) により析出した初析 θ (1.80%炭素鋼).
(a)光顕組織, (b)TEM組織.

の周りは残留 γ であり, γ/θ_p 間の結晶方位関係を直接決定することは可能である.

5.3.3 結晶方位関係

図5.5(b)および(c)は(a)中の γ と連続冷却により得た初析 θ から撮った $[1\bar{1}0]_\gamma$ 晶帯と $[011]_{\theta_p}$ 晶帯の電子回折図形である。この2枚の回折図形から $(111)_\gamma$ と $(0\bar{1}1)_{\theta_p}$ が平行関係にあることが分かる。また $[\bar{2}24]_\gamma$ と $[100]_{\theta_p}$ とも平行関係にある。これより、次のような方位関係が得られた。

$$(111)_\gamma // (0\bar{1}1)_{\theta_p} ; [\bar{1}\bar{1}2]_\gamma // [100]_{\theta_p} \quad [5.3]$$

この方位関係を $(001)_\gamma$ 標準ステレオ投影図に記入したものが図5.6である。これには本研究で得た方位関係(□印)以外にPitsch⁽⁷⁾の1.3%炭素鋼の結果(●印)も比較のために示した。両者には数度のずれがある。また高Mn鋼について得られたPitschの関係(○印)とは大きくずれている。本研究で方位関係の表示に用いた $(0\bar{1}1)_\theta$ 面は後に示す図5.10(a)から分かるように θ -炭化物格子の稠密面の一つであり、 $(111)_\gamma$ 面はもちろんオーステナイト格子の稠密面である。しかも両相のこれらの面での原子配列も類似していることから本研究で得た結果は方位関係として物理的に合理性のあるものである。以上の諸点を考慮すると、式[5.3]の関係は[5.1]とは明らかに異なった新しい方位関係⁽¹²⁾であると結論される。

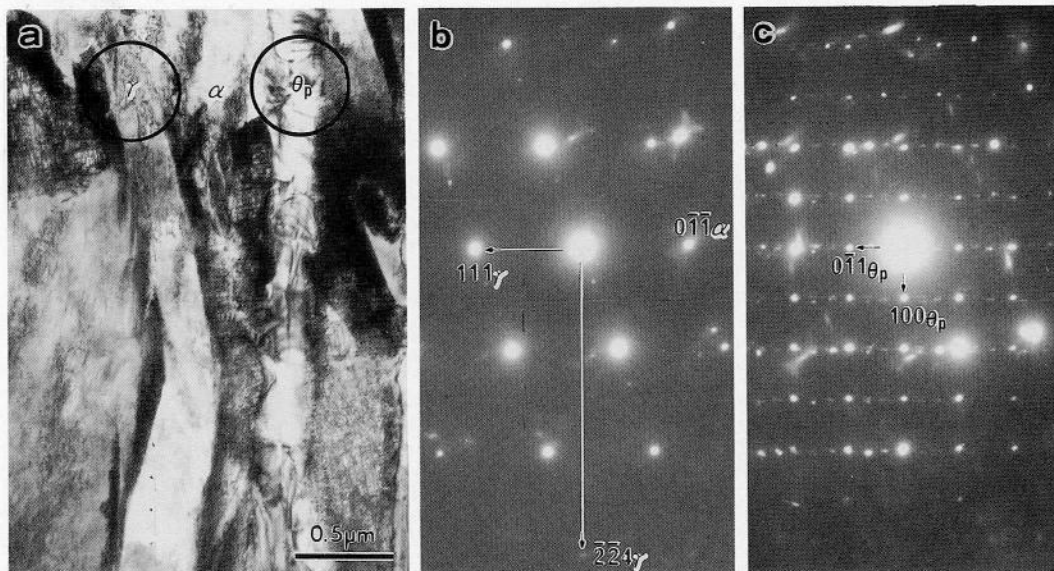


図5.5 残留 γ と初析 θ との方位関係。(a)TEM像、(b) γ の回折図形、(c)初析 θ の回折図形。

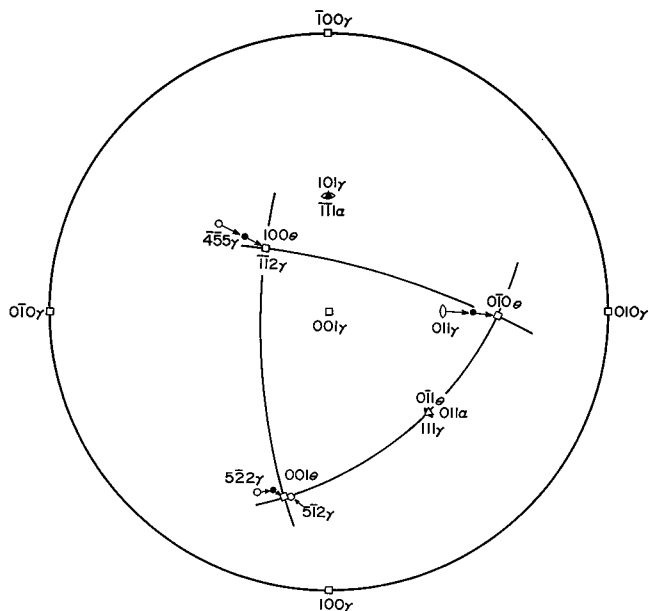


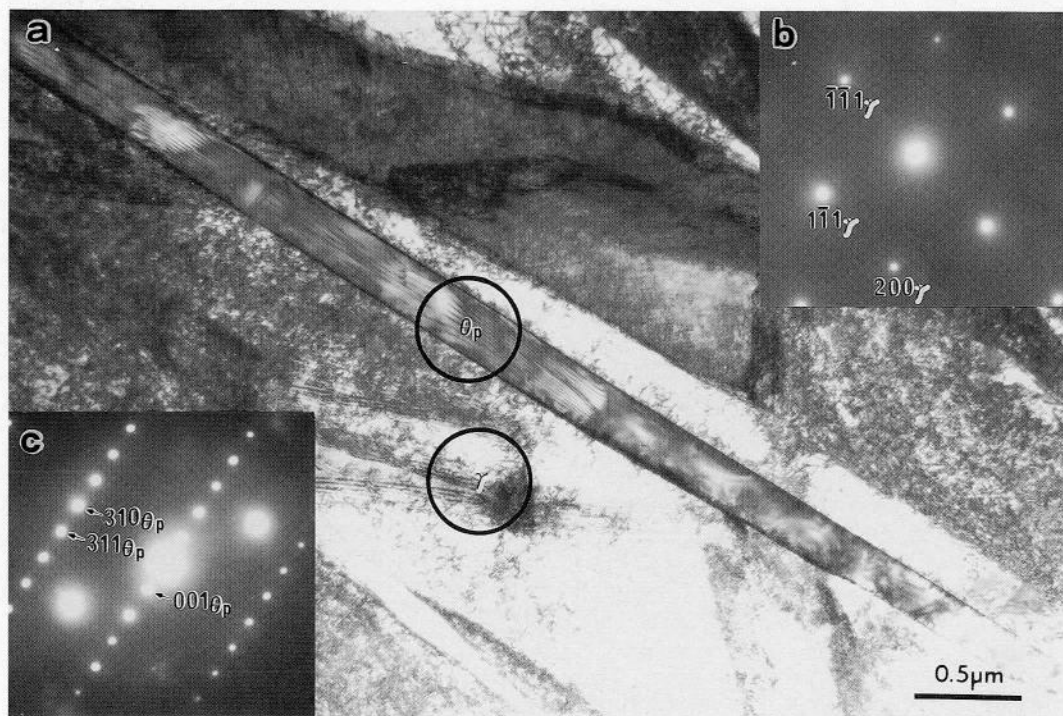
図5.6 残留 γ と初析 θ との方位関係を示すステレオ投影図。

□：本実験結果（1.80%炭素鋼），

●：Pitsch⁽⁷⁾の結果（1.3%炭素鋼），○：Mn鋼。

5.3.4 析出面

図5.7は連続冷却によって得た初析 θ の析出面の一面トレース解析の一例を示したものである。(a)はTEM像，(b)および(c)は残留 γ および初析 θ から撮った電子回折図形である。これらの回折図形には前述の方位関係[5.3]を満足するように指数付けしてある。図5.7(d)は初析 θ の析出面のトレース解析を示すステレオ投影図である。これより初析 θ の析出面の一面トレース(T_{θ_p})のノーマルは $(001)_{\theta_p}$ の近くを通っていることが分かる。図5.7と同様に方位関係を[5.3]に固定して初析 θ の析出面のトレース解析を多数行いそれらの結果をまとめたものが図5.8である。この結果から初析 θ のトレース・ノーマルはすべて $(001)_{\theta_p}$ 面の近くに集まっていることが分かる。なお、恒温処理によって初析 θ を析出させた場合には、 γ を残留させることができなかったが、 θ -炭化物格子基準でトレース解析を行ったところ、この場合にもそれは全て $(001)_{\theta_p}$ となった。以上のことから恒温処理、連続冷却とにかかわらず初析 θ の析出面は $(001)_{\theta_p}$ であると結論される。図5.8で $(001)_{\theta_p}$ から僅かに 2° 離れた位置に $(5\bar{1}2)_\gamma$ 極があり、Pitsch⁽⁷⁾が1.3%炭素鋼の初析 θ の晶癖面として報告した $\{125\}_\gamma$ と本実験結果とは良い一致を示している。しかし1.3%炭素鋼の場合には、前



d

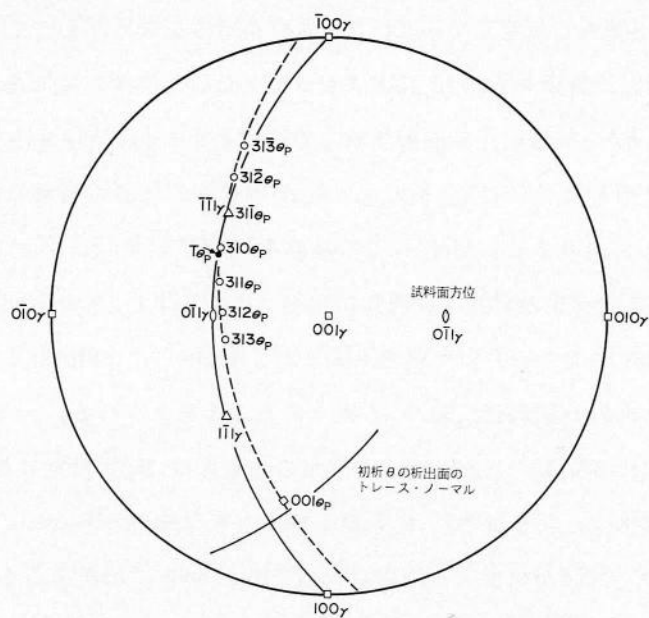


図5.7 初析 θ の析出面の一面トレース解析の一例。(a)TEM像, (b) γ の回折図形, (c)初析 θ の回折図形, (d)トレース解析を示すステレオ投影図。

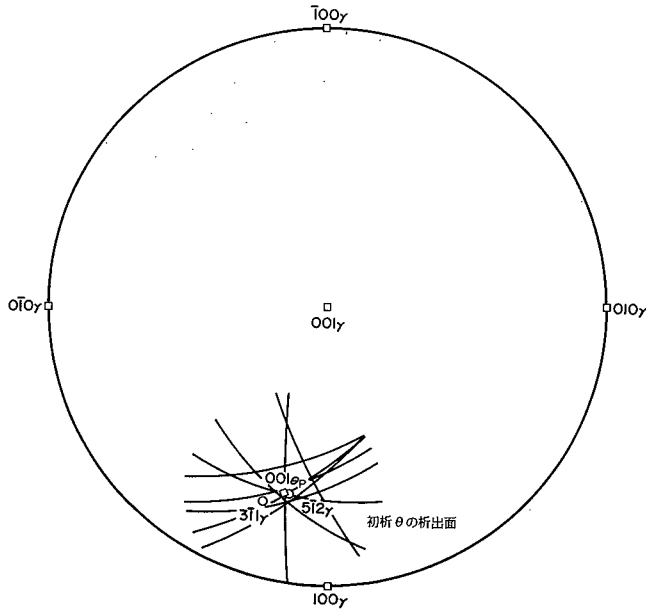


図5.8 1.80%炭素鋼の初析 θ の析出面の一面トレース解析.

述の方位関係を決定したときと同様にマルテンサイトでもまず初析 θ の晶癖面を求め、それから γ/α 間にK-S関係を仮定して γ 基準での晶癖面指数を求めたものである。

Heckel⁽⁵⁾は1.72%炭素鋼を0.25, 0.75および5°C/secの3種類の冷却速度で1150°Cから冷却し、生成した初析 θ の晶癖面を二面解析法により求めた。その結果は冷却速度の違いによる晶癖面の移動は殆どなく、(125) γ 極の周り約5°の範囲内に測定結果の約80%が収まっていたという報告とも一致する。Mehlら⁽⁴⁾の晶癖面の測定結果は、図5.1に示したように(001) γ 極の周り約20~25°の範囲内に円弧状にバラツキを示し、またGreningerら⁽⁶⁾の初析 θ の成長方向が、 $\langle 431 \rangle_\gamma$ であるという報告もあるが、Heckelら⁽⁵⁾、Pitsch⁽⁷⁾および本実験の結果から炭素鋼の初析 θ の晶癖面は $\{5\bar{1}2\}_\gamma$ の近くであると考えられる。一方、Pitsch⁽⁷⁾の測定した高Mn鋼(Fe—12.8%Mn—1.28%C)の初析 θ の晶癖面は、350°C焼鈍で得たものは $\{227\}_\gamma$ 、600°C焼鈍では $\{118\}_\gamma$ となっており、炭素鋼とでは大きな違いのあることが明かとなった。

(001) θ に沿って初析 θ が析出する理由についてSleeswyk⁽¹³⁾が興味ある提案をしている。初析 θ の析出速度は、1.8%炭素鋼のような高炭素鋼の肉厚試片では水焼入れによっても阻止できないほど速く、その速度は純粋な拡散機構だけでは説明できない。彼はそれを説明するために初析 θ の鉄原子はfcc格子からせん断変形により変態し、炭素原子は拡散により

炭素位置を占めると考えた。事実初析 θ 板は単なる拡散変態では考えられないように交叉部でずれを生じるような交叉形態を示す(図5.9)。Sandvik⁽¹⁴⁾もSi鋼で炭化物がこのような交叉したものを観察している。このような形態はせん断変形により生成するマルテンサイトが互いに交叉する時にしばしば見られているもの⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾と酷似している。



図5.9 初析 θ 板の交叉。交叉部でずれを生じている。

図5.10は θ -炭化物の単位格子を $[100]_{\theta}$ 方向から見た結晶モデルで θ -炭化物格子を二層構造の $(001)_{\theta}$ 面がABCABC…と積層した構造と見なすことができる。⁽¹³⁾一方、図5.11(a)はオーステナイトを $[0\bar{1}\bar{1}]_{\gamma}$ 方向から見た結晶モデルで、 $(3\bar{1}1)_{\gamma}$ 面が二層構造を持つことを示している。図5.10(b)は二層構造を持つ $(001)_{\theta}$ 面の鉄原子配列を示したもの(○は紙面より上にある鉄原子、○は下にある鉄原子)で、六角形のモザイク構造のラスが $[100]_{\theta}$ 方向に配列した構造であることが分かる。一方、図5.11(b)は $(3\bar{1}1)_{\gamma}$ 面の原子配列を示したもので、やはり六角形のモザイク構造よりできている。ただしラスを構成する六角形のモザイクは γ では全て同一方向を向いているが、 θ -炭化物ではラス一つ置きに異なる方向を向いている。図5.11(b)の六角形ラスの一つおきの破線で示した結合をはずし、矢印で示した $1/6[11\bar{2}]_{\gamma}$ のせん断変位を行えば図5.11(c)のようになる。⁽¹³⁾この原子配列は $(001)_{\theta}$ 面のものと極めて類似している。 $(001)_{\theta}$ と $\{113\}_{\gamma}$ の原子配列が類似しているということはもともと Mehlら⁽⁴⁾によって指摘されていた。したがって、 $(3\bar{1}1)_{\gamma}$ 面と $(001)_{\theta}$ 面とは格子対応関係に

あり、初析 θ の(001)面はオーステナイトの $(3\bar{1}1)$ 面から生成すると考えられる。これが初析 θ の析出面が(001) $_{\theta}$ 面となる理由である。

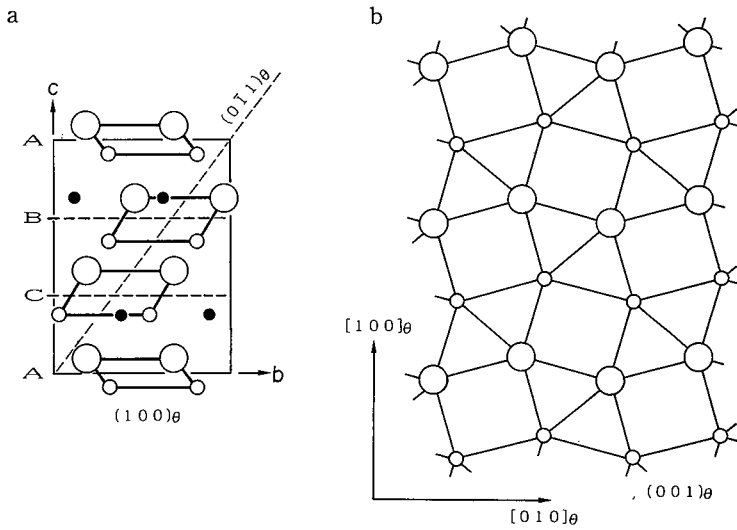


図5.10 (a) θ -炭化物の単位格子内の原子配列の(100) $_{\theta}$ 面への投影図。
○、●は鉄原子、●は炭素原子、(b)(001) $_{\theta}$ 面の原子配列。

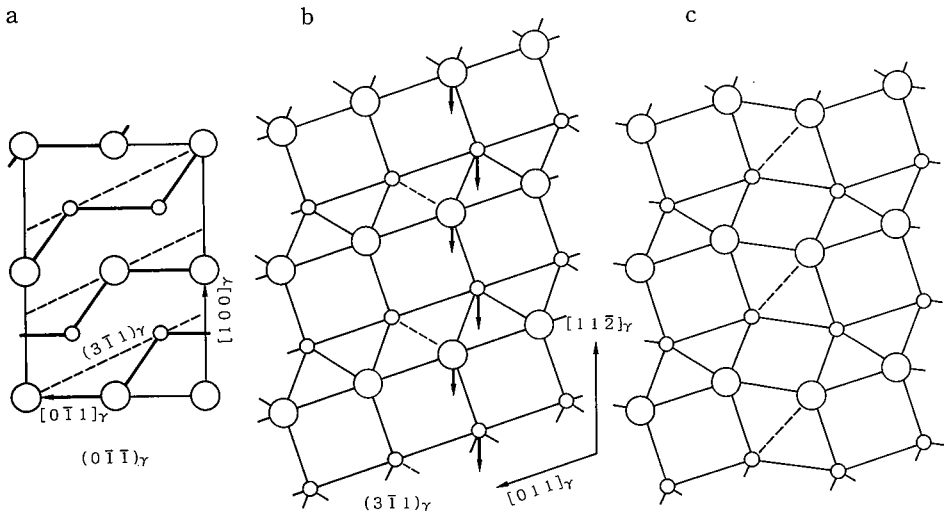


図5.11 (a) γ 結晶の原子配列の $(0\bar{1}\bar{1})_{\gamma}$ 面への投影図、(b) $(3\bar{1}1)_{\gamma}$ 面の原子配列、
(c)(b)図の六角形ラスの一つおきの破線で示した結合をはずし、 $1/6[11\bar{2}]_{\gamma}$ のせん断変位を加えると(001) $_{\theta}$ 面の原子配列に類似する。

のK-S関係をとる α の各極を重ねたものである。試料面方位として $(124)_\gamma$ をとることにより、 γ/θ_p 間は[5.3]の関係、 γ/α 間は[5.4]のK-S関係として矛盾なく説明できることが分かる。ところで、 $(100)_{\theta_p}$ 、 $(0\bar{1}0)_{\theta_p}$ および $(001)_{\theta_p}$ 各極の近くにはそれぞれ $(0\bar{1}1)_\alpha$ 、 $(\bar{1}11)_\alpha$ 、および $(211)_\alpha$ 極を見出すことはできるが、いずれも数度のずれがある。したがって α/θ_p 間には焼戻しマルテンサイト中の θ -炭化物の方位関係として知られているBagaryatskiiの関係⁽¹⁸⁾は成立していない。

初析 θ の周りがマルテンサイト化した組織（図5.2(c)）は擬態（pseudomorphic）マルテンサイト⁽⁶⁾と呼ばれ、1.78%炭素鋼⁽⁶⁾やFe-5.1%Mn-1.15%C鋼⁽¹⁹⁾で見出されている。図5.5(c)には初析 θ の周辺がマルテンサイト化した領域からの回折図形も含まれており、 $(111)_\gamma$ と $(011)_\alpha$ とが平行関係にあることが分かる。方向の平行性についてはこの図から結論できないが、この図および他の同様の回折図形についてもK-S関係として矛盾なく説明できた。

第5.4節 結 論

1.80%炭素鋼の初析 θ の形態、析出面およびオーステナイトとの方位関係について、主としてTEM法を用いて調べ以下の結果を得た。

1. 初析 θ は γ 化の後700～600℃での恒温処理によっても、あるいは A_{cm} 線以下の温度に連続冷却することによっても生成する。
2. A_{cm} 線直下の1050℃まで連続冷却の後水焼入れすることにより、初析 θ の周りを残留オーステナイト状態に保つことができた。
3. 初析 θ の形状は厚さ0.2～1 μ mの板状晶であった。
4. 初析 θ とオーステナイトとの方位関係として

$$(111)_\gamma // (0\bar{1}1)_{\theta_p} ; [\bar{1}\bar{1}2]_\gamma // [100]_{\theta_p}$$

が得られた。

5. 初析 θ の析出面は $(001)_{\theta_p}$ であり、オーステナイト指数表示では $(5\bar{1}2)_\gamma$ となった。
6. 初析 θ と隣接するフェライト（逆ベイナイト）はオーステナイトとK-S関係、

$$(111)_\gamma // (011)_\alpha ; [\bar{1}01]_\gamma // [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$$

を持つ。擬態マルテンサイトも逆ベイナイトと同一の結晶学的性質($\gamma/\alpha/\theta$ 間の方位

関係)を持っていた。

参考文献

- (1) E.S. Davenport, E.C. Bain: Trans, AIME, **90** (1930), 117.
- (2) R.F. Hehemann, K.R. Kinsman, H.I. Aaronson: Met, Trans., **3A** (1972), 1077.
- (3) O.Krisement, F.Weaver: Inst. Metals Monograph, No. 18 (1955), 253.
- (4) R.F. Mehl, C.S. Barrett, D.W. Smith: Trans. AIME, **105** (1933), 215.
- (5) R.W. Heckel, J.H. Smith, H.W. Paxton: Trans. AIME, **218** (1960), 566.
- (6) A.B. Greninger, A.R. Troiano: Trans. AIME, **140** (1940), 307.
- (7) W.Pitsch: Arch Eisenhüttenw., **34** (1963), 381.
- (8) G.Kurdjumov, G.Sachs: Zeits. f. Phys., **64** (1930), 325.
- (9) M.Hillert: Jernkontorets Ann., **141** (1957), 757.
- (10) H.Warlimont: *Physical Properties of Martensite and Bainite*, ISI Spec, Rep. No. 93, (1965), 149.
- (11) K.R. Kinsman, H.I. Aaronson: Met, Trans., **1A** (1970), 1485.
- (12) 岡本尚機, 岡宗雄: 鳥取大学工学部研究報告, **8** (1977), 39.
- (13) A.W. Sleeswyk: Phil. Mag., **13** (1966), 1223.
- (14) B.P.J. Sandvik: Met. Trans., **13A** (1982), 789.
- (15) 牧正志, 下岡貞正, 有本健夫, 田村今男: Trans. JIM, **14** (1973), 62.
- (16) D.S. Sarma, S.R. Keown: Met. Trans. **6A** (1975), 934.
- (17) 岡本尚機, 岡宗雄, 田村今男: Acta Met., **27** (1979) 1789.
- (18) Y.A. Bagaryatskii: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **13** (1959), 1160.
- (19) H. Warlimont: Trans. AIME, **224** (1962), 495.

第6章 過共析鋼の上部ベイナイト変態

第6.1節 緒 論

中・高炭素鋼の上部ベイナイトはパーライト・ノーズ ($\sim 550^{\circ}\text{C}$) と 350°C の間の温度域で恒温処理した時に生成する。⁽¹⁾ 光顕観察^{(2),(3)}によれば, 上部ベイナイトは旧オーステナイト (γ) 粒界より羽毛状に発達した組織を呈し (図1.15), 電顕レベルでは, 幅約 $0.5\mu\text{m}$ のフェライト (α)・ラス界面にセメンタイト (θ -炭化物) が析出したものである^{(4),(5)} (図1.16).

このような上部ベイナイトの生成機構として提唱されたものの一つに炭素原子拡散説がある. これは最初Hultgren⁽⁶⁾によって示されたもので, 熱平衡相である α が先導相として核生成し, 炭素原子を γ 中に排出しながら成長し, γ 中に析出した θ -炭化物を包み込んでベイナイト組織を形成するというものである. Aaronsonら⁽⁷⁾は上部ベイナイトの生成機構として α ラスと θ ラスとが交互に隣接して核生成を繰り返すというsympathetic nucleation説を唱えている. 後にAaronsonら⁽⁸⁾はこの考えをさらに進めて, ベイナイトを連携的運動を伴わない共析分解の一種とみている. 以後これらの説⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾を「共析分解説」と呼ぶことにする. もう一つの考え方は γ から炭素原子を過飽和に含んだ α がマルテンサイトの的に生成し, その後炭素原子を γ 中に排出し, ついには θ -炭化物として析出するという考えであり, 「過飽和フェライト説」⁽²⁾と呼ばれている. 柯とCottrell⁽⁹⁾はこの説にたち, 上部ベイナイトの生成速度がマルテンサイトのものに比べ遅いのは過飽和な炭素を拡散により α 外に排出することに時間を要するためであるとした. Kurdjumovら⁽¹⁰⁾もこの説に立っているが, 柯とCottrell⁽⁹⁾とは異なりまず γ 中で炭素原子の局所的拡散が起こり, 低炭素化した領域がマルテンサイトの的に α 相に変態すると考え, ベイナイト変態を溶質原子の遠距離拡散を伴う基質原子の連携移動⁽¹⁰⁾と定義している.

大森ら⁽¹¹⁾は詳細なTEM観察を行い, 亜共析鋼の上部ベイナイトには形態の異なる三種類のものが存在することを示した. 図6.1(a)~(c)はS55C (炭素濃度0.52~0.58%)を用いてそれを示したものである. (a)図のI型と分類されたものは低炭素低合金鋼に現れるベイナイトで, 炭化物を含まない. その周りはマルテンサイト化している. (b)図のII型と分類されるものは α ラス界面に θ -炭化物がラス状に析出した典型的な上部ベイナイト組織で,

500～450℃で生成するとしている。(c)図のIII型と分類されるベイナイトの生成温度領域は500～ M_s 点の間であり、II型のものの一部重複するが、II型より低温の M_s 点に近い温度域で生成する。III型の形態はII型のものとは基本的に同じであるが、 α ラス部があたかも下部ベイナイト状を呈し、 θ -炭化物粒子が α ラス内に一方向析出した形態をとったものである。一方、過共析鋼の場合にも、第2章で既に示したように、上部ベイナイト変態域で三種の形態のものが観察された。0.85および1.10%炭素鋼では典型的な羽毛状であったが1.45および1.80%炭素鋼ではそのような形態をとらず、パーライト変態域に近い高温で生成したものは星状で、下部ベイナイト変態域に近い低温で生成したものは結節状であった。これらのものがベイナイトの一種⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾なのか、パーライトの一種^{(15),(16)}なのかは1.2.1節で述べたように種々議論されている。また過共析鋼の上部ベイナイトの場合、先導相は θ -炭化物である⁽¹⁾とされているが、その場合逆ベイナイト⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾との関連、初析セメンタイトとの関連等不明な点も多い。これらは過共析鋼の上部ベイナイトに関する資料が未だに不足していることを意味している。本研究では最初に典型的な羽毛状上部ベイナイトを生成する

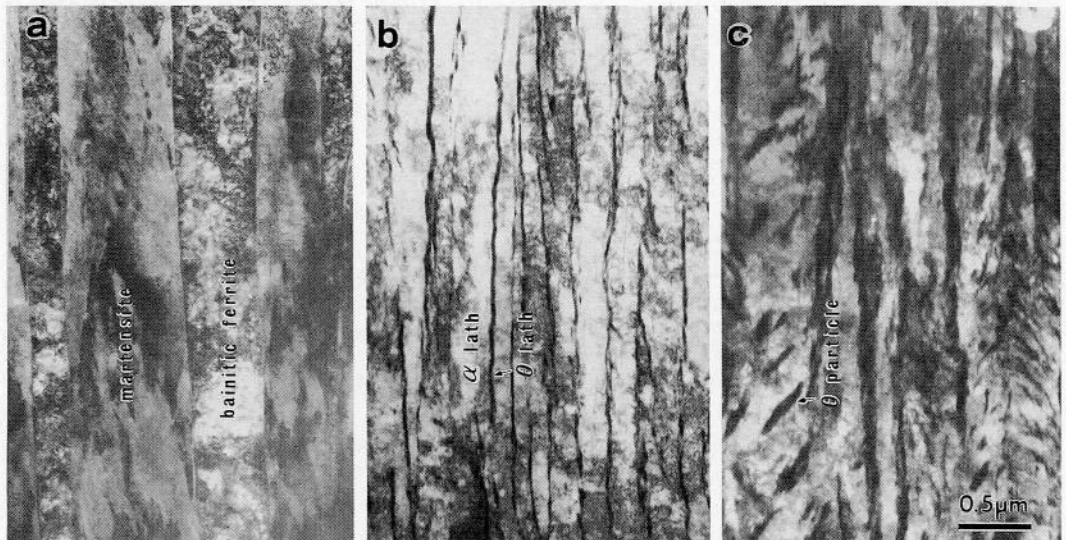


図6.1 亜共析鋼の上部ベイナイトの三種の形態⁽¹¹⁾ (S55C, TEM組織).
 (a) I型, 600℃, 7 s, バイニティック・フェライト, 地は残留オーステナイトがマルテンサイト化したもの, (b) II型, 500℃, 11 s, 典型的な上部ベイナイト, (c) III型, 450℃, 7 s, フェライト部が一見下部ベイナイト状に見える。

共析鋼を用いてTEM観察によりその微細組織を明らかにする。次に一部上部ベイナイトが生成後も γ を残留させることができるような高炭素鋼を用いて $\gamma/\alpha/\theta$ 三相間の結晶方位関係、晶癖面および θ -炭化物の析出面を直接決定し、過共析鋼の上部ベイナイトの生成機構を明らかにする。

第6.2節 実験方法

炭素濃度が異なる6種類の過共析鋼(0.85~1.87% C)，(表2.1の中のNo.1を除いたもの)を試料として用いた。均一化处理材より $7 \times 5 \times 1$ mm寸法の試験片を切り出し、真空下1150°Cで30分間オーステナイト化の後700~200°Cの種々の温度に保った鉛浴あるいは塩浴中に投入し、所定の時間保持後水冷した。表面研磨の後2%ナイトール液で腐食し、光学および走査電子顕微鏡(以後SEMと略す)観察を行った。用いたSEMは日立-650Xで、加速電圧は15~20kVで使用した。TEM観察には均一化处理材より $15 \times 12 \times 0.3$ mm寸法の試験片を切り出し、上記と同様の熱処理を行った。HF:H₂O₂:H₂O=5:85:10の混合液で50 μ m厚まで化学研磨し、続いて酢酸-クロム酸-水液を用いて窓枠法による電解研磨により薄膜を作製し検鏡した。用いたTEMは日本電子JEM-200Aで、加速電圧は200kVであった。

第6.3節 結果および考察

6.3.1 光学顕微鏡組織

0.85, 1.10, 1.45および1.80%炭素鋼の上部ベイナイト変態域近くの温度で恒温変態した生成物の光顕組織を図6.2~6.5に示す。第6.1節、緒論で述べたように、0.85および1.10%炭素鋼では結節状パーライトと針状下部ベイナイト変態の中間温度域(450~350°C)で典型的な羽毛状上部ベイナイトが観察された(図6.2および6.3)。しかし、1.45および1.80%炭素鋼では、その温度域で観察されたものは星状および結節状のものであった(図6.4および6.5)。特に図6.4(c)および6.5(c)に示した結節状のものについては、Greninger⁽¹⁵⁾は微細パーライトの一種とし、「結節状トルースタイト」と呼んでいる。最近ソ連の研究者ら⁽¹⁶⁾は1.51%炭素鋼で同様の観察を行い、図1.5のTTT線図を示し、他に競合するも

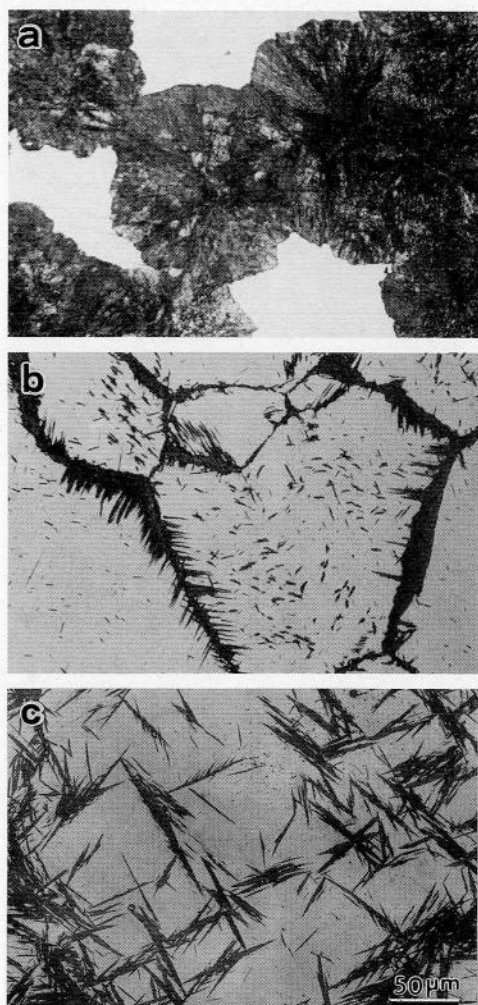


図6.2 0.85%炭素鋼の上部ベイナイト
変態温度近辺での恒温変態生成
物の光顕組織。

- (a) 600°C, 2s, 結節状パーライト,
- (b) 400°C, 5s, 羽毛状上部ベイナイト,
- (c) 300°C, 4 min, 針状下部ベイナイト。

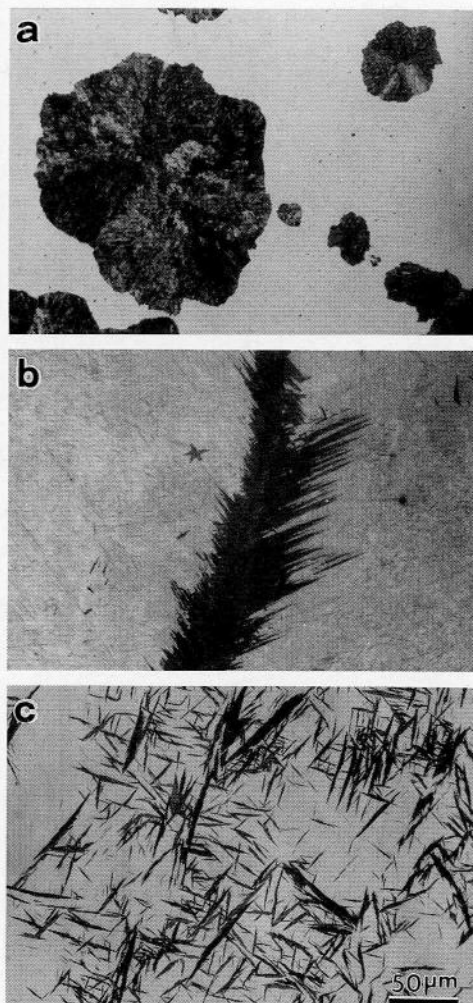


図6.3 1.10%炭素鋼の上部ベイナイト
変態温度近辺での恒温変態生成
物の光顕組織。

- (a) 600°C, 10s, 結節状パーライト,
- (b) 400°C, 50s, 羽毛状上部ベイナイト,
- (c) 300°C, 13min, 針状下部ベイナイト。

のが無ければこのような低温域でもパーライト変態が可能であるとし、このような組織を「低温パーライト」と呼んでいる。しかし、それをベイナイトの一種とみなし、“columnar bainite”⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾と呼ぶグループもある。これらのものが上部ベイナイトの一種なのかどうかについては問題のあるところである。この問題はこの章を通して判断していくことにして、

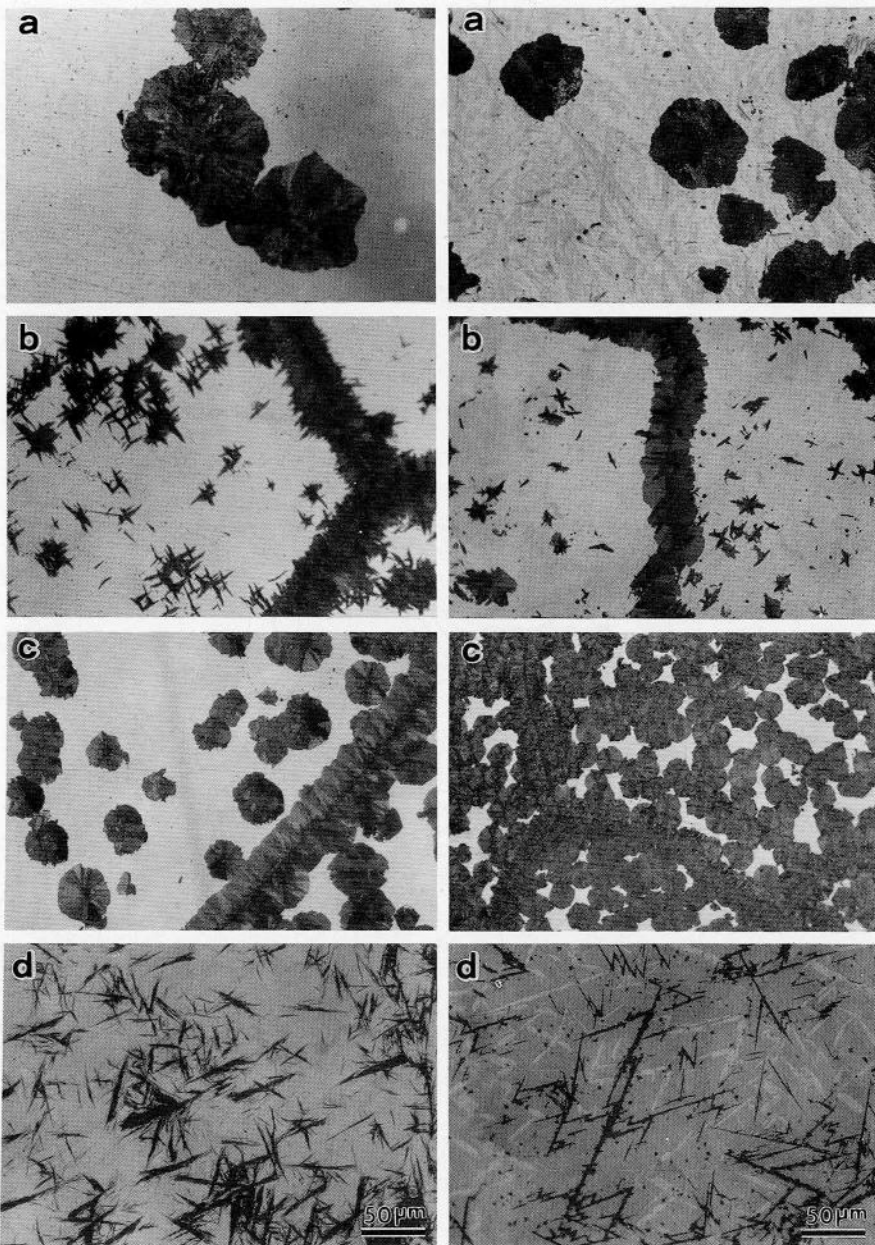


図6.4 1.45%炭素鋼の上部ベイナイト
変態温度近辺での恒温変態生成
物の光顕組織。

- (a) 600°C, 4 s, 結節状パーライト,
- (b) 450°C, 15s, 星状上部ベイナイト,
- (c) 350°C, 7 min, 結節状上部ベイナイト,
- (d) 250°C, 2 h, 針状下部ベイナイト

図6.5 1.80%炭素鋼の上部ベイナイト
変態温度近辺での恒温変態生成
物の光顕組織。

- (a) 600°C, 2 s, 結節状パーライト,
- (b) 400°C, 40s, 羽毛状上部ベイナイト,
- (c) 300°C, 15min, 針状下部ベイナイト,
- (d) 200°C, 49h, 針状下部ベイナイト。

ここでは、仮にこれらを上部ベイナイトの一種とみなし、炭素濃度／生成温度／生成相図にまとめたものが図6.6である。それによるとパーライトの生成する最低温度は炭素濃度によらずほぼ一定の475°Cである。一方、針状下部ベイナイトが生成する最高温度 (LB_s) は炭素濃度に依存して大きく変化し、0.85%炭素鋼の $\sim 350^\circ\text{C}$ から1.80%炭素鋼の $\sim 225^\circ\text{C}$ にまで低下していた。パーライトと針状下部ベイナイト変態域の中間温度域で生成したものを上部ベイナイトとみなしたため、475°Cの水平線は上部ベイナイトの生成開始温度 (UB_s) となる。上部ベイナイトの形態は0.85および1.10%炭素鋼では典型的な羽毛状であるが、1.45および1.80%炭素鋼では UB_s に近い温度域では星状であり、 LB_s に近い温度

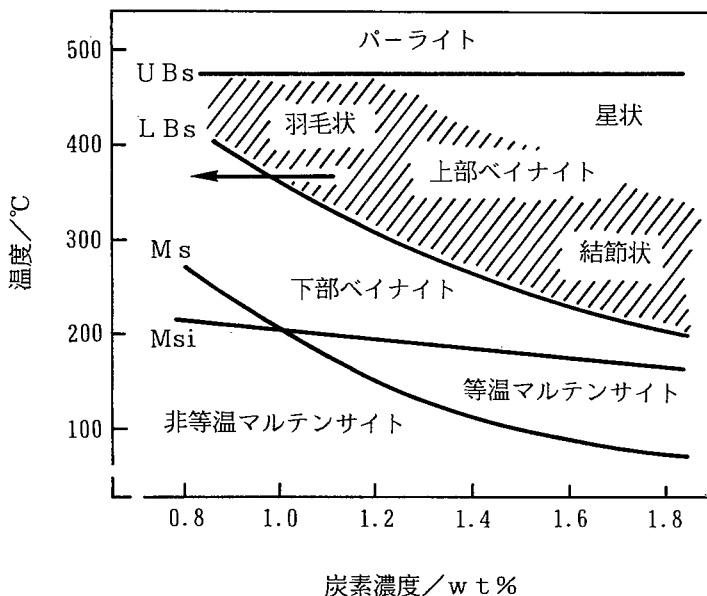


図6.6 過共析鋼の上部ベイナイトの生成温度領域。

域では結節状である。これらの星状および結節状のものが羽毛状のものと同一の上部ベイナイトであるのかどうかを調べるために、以下に速度論的考察およびTEM観察を行った。

6.3.2 速度論

図6.7は膨脹測定法により決定した0.85%炭素鋼の400 $\sim$ 272°Cの間の総合的恒温変態率—時間曲線である。膨脹量から恒温変態率への換算は第2.2.3節で述べた方法で行った。各曲線はS字型をしており、温度の低下にともない長時間側に移行していく様子が分かる。ベイナイト変態の総合変態率がJohnson-Mehlの式⁽²⁰⁾で記述できることは良く知られている。

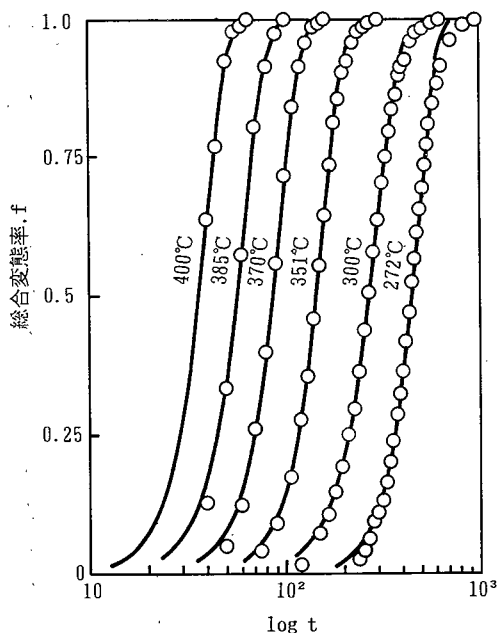


図6.7 0.85%炭素鋼の400～272°Cの間の
恒温変態率—時間曲線。

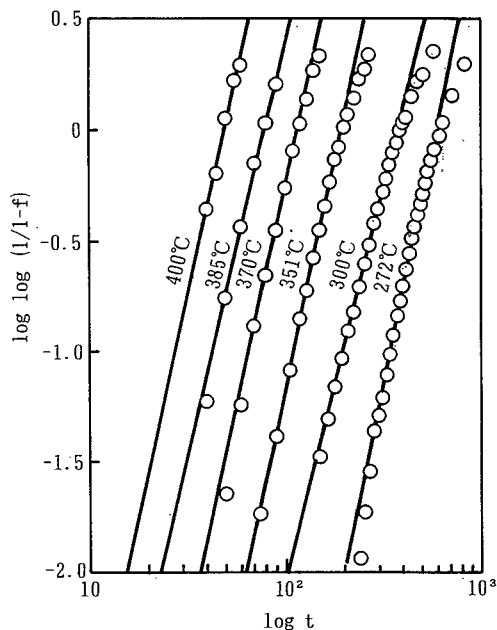


図6.8 $\log \cdot \log \{1/(1-f)\}$ 対 $\log t$ の
プロット。

$$f = 1 - \exp\{-(kt)^n\} \quad [6.1]$$

ここで k は温度に依存する速度定数であり、 n は時間指数である。それゆえにこの式を満足するような実験値は $\log \cdot \log \{1/(1-f)\}$ 対 $\log t$ のプロットを行えば、勾配 n の一直線上に乗るはずである。図6.8はこのようなプロットを行ったもので、実測値は変態率が約10～90% ($\log \cdot \log \{1/(1-f)\}$ の値では $-1.35 \sim 0$) の範囲内では式 [6.1] に良く一致することが分かった。このようにして $f=0.1 \sim 0.9$ の範囲の直線から最小二乗法を用いて速度定数 k および時間指数 n の値を種々の温度について決定した。一方、変態速度、 df/dt 、は総合的活性化エネルギー、 Q 、とアレニウス⁽²¹⁾の式で関係している。

$$df/dt = C \cdot \exp\{-Q/RT\} \quad [6.2]$$

ここで f は総合的変態率、 t は変態時間、 C は比例定数、 T は絶対温度、 R はガス定数 ($1.987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$) である。変態速度、 df/dt 、の値は以下に述べるような方法で決定した。式 [6.1] の微分形は、

$$df/dt = kn(kt)^{n-1} \exp\{-(kt)^n\} \quad [6.3]$$

となる。変態率が50%における変態速度、 $(df/dt)_{50}$ 、は式 [6.3] に k 、 n および50%変態

表6.2 0.85%炭素鋼の恒温変態の速度論的データ

$T, \text{K}(^{\circ}\text{C})$	$1/T, \times 10^{-3}$	k	n	t_{50}	$\log(df/dt)$
673(400)	1.4859	0.025030	3.9082	36	-1.4290
658(385)	1.5198	0.015906	3.7529	57	-1.6418
643(370)	1.5564	0.010580	4.0083	86	-1.7930
624(351)	1.6026	0.006316	4.0777	145	-2.0103
597(324)	1.6739	0.004176	3.7544	217	-2.2225
574(301)	1.7410	0.003476	4.2017	264	-2.2578
573(300)	1.7449	0.003336	3.5173	270	-2.3455
558(285)	1.7921	0.002695	4.2293	340	-2.3657
545(272)	1.8342	0.002050	4.2116	447	-2.4863
532(259)	1.8786	0.001576	3.5988	573	-2.6623
518(245)	1.9313	0.001504	2.5896	577	-2.8084
500(227)	1.9984	0.001135	2.4008	756	-2.9586

表6.3 1.10%炭素鋼の恒温変態の速度論的データ

$T, \text{K}(^{\circ}\text{C})$	$1/T, \times 10^{-3}$	k	n	t_{50}	$\log(df/dt)$
694(421)	1.4416	0.008734	5.8209	108	-1.7267
674(401)	1.4837	0.007814	4.9585	119	-1.8399
656(383)	1.5256	0.003958	5.7475	237	-2.0755
652(379)	1.5349	0.003740	5.7739	251	-2.0983
646(373)	1.5480	0.005588	3.3441	160	-2.1411
633(360)	1.5803	0.002235	5.6798	420	-2.3286
624(351)	1.6039	0.001770	6.9687	536	-2.3464
597(324)	1.6739	0.001237	6.1178	761	-2.5551
574(301)	1.7419	0.000826	4.8374	1122	-2.8255
573(300)	1.7455	0.000843	5.3584	1107	-2.7755
549(276)	1.8218	0.000512	5.1666	1818	-3.0067
548(275)	1.8235	0.000769	4.5843	1200	-2.8781
526(253)	1.9019	0.000383	4.4511	2404	-3.1927
523(250)	1.9110	0.000339	5.7695	2769	-3.1413
501(228)	1.9980	0.000177	5.6101	5296	-3.4352

表6.4 1.45%炭素鋼の恒温変態の速度論的データ

$T, \text{K}(^{\circ}\text{C})$	$1/T, \times 10^{-3}$	k	n	t_{50}	$\log(df/dt)$
701(428)	1.4265	0.016738	4.4256	55	-1.5546
682(409)	1.4656	0.010408	5.0598	89	-1.7072
681(408)	1.4684	0.011370	4.5326	81	-1.7130
665(392)	1.5038	0.006998	5.2636	133	-1.8637
635(362)	1.5753	0.002779	3.8943	328	-2.3850
623(350)	1.6062	0.001894	4.4107	486	-2.5023
597(324)	1.6750	0.000760	4.6805	1216	-2.8749
572(299)	1.7498	0.000399	5.2000	2336	-3.1126
548(275)	1.8245	0.000231	5.3623	4048	-3.3381
525(252)	1.9059	0.000095	4.4354	9661	-3.7983
510(237)	1.9623	0.000053	6.6499	17947	-3.8914
499(226)	2.0060	0.000034	5.9538	27829	-4.1299
497(224)	2.0129	0.000032	4.5834	29683	-4.1937
485(212)	2.0640	0.000022	5.0882	42983	-4.3869
473(200)	2.1142	0.000016	3.3750	57016	-4.6879

表6.5 1.78%炭素鋼の恒温変態の速度論的データ

$T, \text{K}(^{\circ}\text{C})$	$1/T, \times 10^{-3}$	k	n	t_{50}	$\log(df/dt)$
605(332)	1.6534	0.002865	5.4157	326	-2.2400
596(323)	1.6770	0.001755	5.9209	536	-2.4166
589(316)	1.6990	0.001313	4.8279	706	-2.6253
573(300)	1.7452	0.000608	4.8713	1525	-2.9559
563(290)	1.7765	0.000389	3.7069	2332	-3.2589
549(276)	1.8225	0.000164	2.8592	5353	-3.7326
523(250)	1.9106	0.000050	2.7617	17418	-4.2600
499(226)	2.0056	0.000009	2.4200	91935	-5.0399
473(200)	2.1142	0.000004	3.0488	245083	-5.3654
449(176)	2.2282	0.000001	2.9715	590446	-5.7584
429(156)	2.3337	0.000001	1.6503	1234617	-6.3342

表6.6 1.80%炭素鋼の恒温変態の速度論的データ

$T, \text{K}(^{\circ}\text{C})$	$1/T, \times 10^{-3}$	k	n	t_{50}	$\log(df/dt)$
579(306)	1.7262	0.002273	5.1157	410	-2.3637
557(284)	1.7953	0.000652	4.0909	1402	-2.9952
535(262)	1.8688	0.000190	3.7832	4782	-3.5620
522(249)	1.9150	0.000106	4.3773	8639	-3.7555
497(224)	2.0105	0.000022	3.3993	40383	-4.5350
472(199)	2.1204	0.000003	3.5705	264077	-5.3292
447(174)	2.2371	0.000002	2.3638	550134	-5.8271
427(154)	2.3441	0.000001	1.7988	1223470	-6.2928

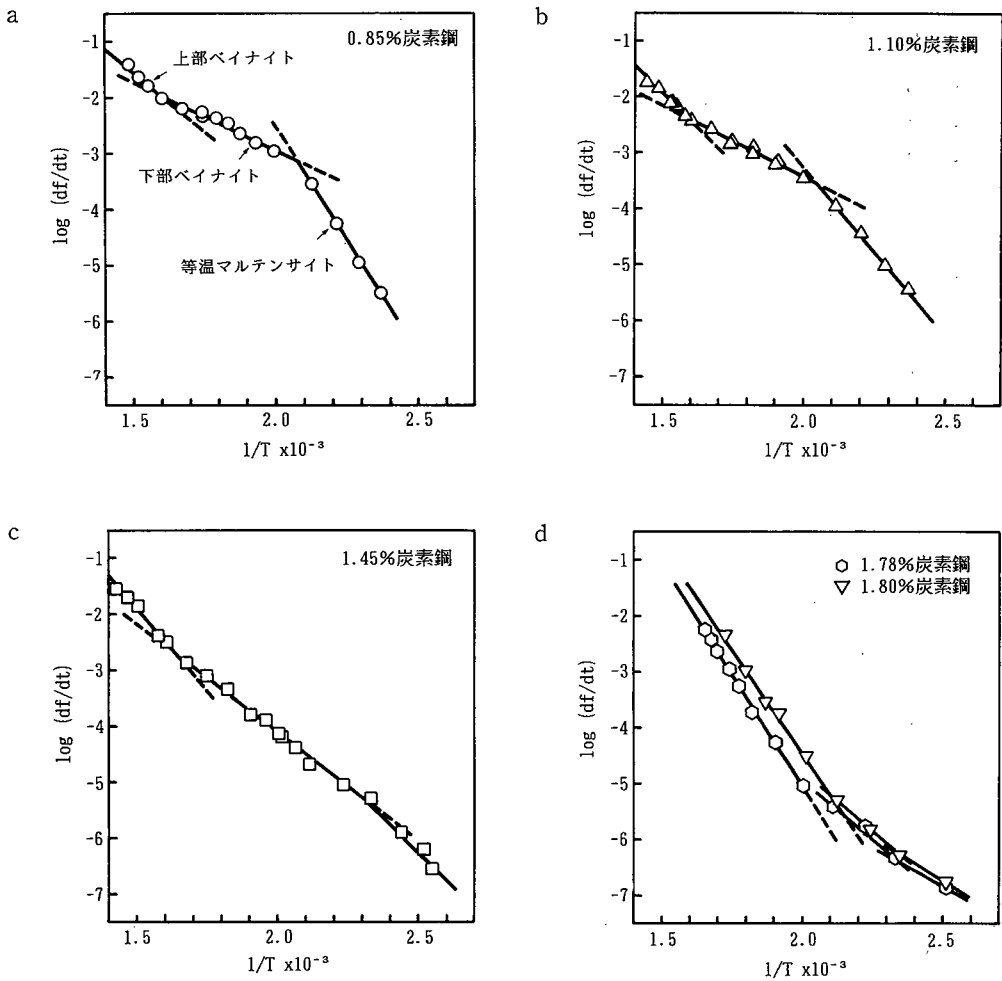


図6.9 恒温変態データのアレニウス・プロット

- (a) 0.85%炭素鋼, (b) 1.10%炭素鋼,
(c) 1.45%炭素鋼, (d) 1.78および1.80%炭素鋼

に要した時間 t_{50} を代入することにより算出した。表6.2～6.6には本実験で用いた0.85～1.80%炭素濃度の6種類のうちの5種類の炭素鋼についてこのようにして得た速度論的データをまとめた。この表には上部ベイナイト変態領域以外に下部ベイナイト領域および第8章で述べる等温マルテンサイト領域のデータも併せて示してある。

図6.9(a)～(d)はそれぞれ0.85, 1.10, 1.45および1.80%炭素鋼についてのこのようにして得たアレニウス・プロットである。1.78%炭素鋼のものについては、1.80%炭素鋼のものに重ねて示した。いずれも折れ曲がった三本の直線から構成されている。このプロットでは、一つの変態様式に従うものは一つの直線に乗ることが知られている。最低温度側のものは等温マルテンサイト変態に関係しており、そのことは第8章で述べる。高温側の二つの直線のそれぞれの屈折点は0.85%炭素鋼で350°C, 1.10%炭素鋼で325°C, 1.45%炭素鋼で280°C, 1.78および1.80%炭素鋼で220および210°Cとなっており、これらは光学顕微鏡観察で決定した上部ベイナイトから下部ベイナイトへの遷移温度、すなわち LB_s 点と一致している。したがって、図6.9で最高温度域の直線は上部ベイナイト変態に対応し、中間温度域のそれは下部ベイナイト変態に対応すると言える。

アレニウス・プロットの直線の勾配から変態の総合的活性化エネルギーを求めることができる。それらの結果は表6.7に示したとおりである。亜共析鋼あるいは中・高炭素鋼のベイナイト変態の活性化エネルギーの値は既にRadcliffeとRollason⁽²²⁾やHawkinsとBarford⁽²³⁾らによって測定されている。それらを炭素濃度に対してプロットしたものが図6.10である。これに今回の測定結果も併せてプロットした。下部ベイナイトのものは従来のものの延長線上に乗っていることが分かる。一方、上部ベイナイトのものは実線のように従来の点線からは少しずれている。しかし本実験結果における0.85～1.10%炭素鋼の典型的な羽毛状上部ベイナイトのものも1.45～1.80%炭素鋼の星状および結節状のものも一つの

表6.7 過共析鋼のベイナイト変態の総合的活性化エネルギーの測定値, kcal/mol

wt.% C	UB	LB
0.85	18.8	11.2
1.10	22.7	11.7
1.45	27.2	17.9
1.78	36.4	20.1
1.80	34.1	19.7

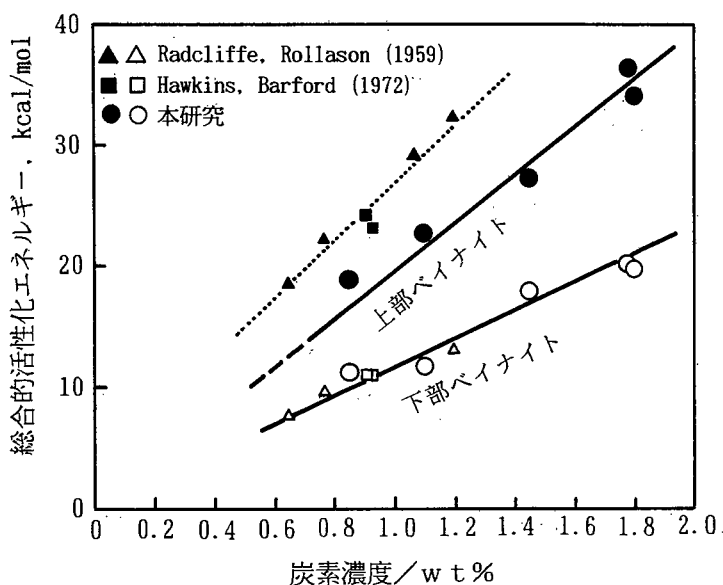


図6.10 ベイナイトの総合的活性化エネルギーの炭素濃度依存。

直線上にあることから、何れの生成物も速度論的観点からは同一機構により生成した上部ベイナイトであると考えられる。

6.3.3 電子顕微鏡組織

A. 羽毛状上部ベイナイト

図6.11(a)は0.85%炭素鋼を γ 化後450°Cで5秒間恒温処理したときに旧 γ 粒界から生じた典型的な羽毛状上部ベイナイトの光顕組織である。典型的な上部ベイナイトのTEM組織として知られているものは図6.1(b)のような α ラス界面に θ -炭化物がラス状に析出した形態^{(4),(5)}であるが、それと図6.11(a)の羽毛状組織との対応が必ずしも明らかでなかったので、図6.11(a)の黒枠部をSEMにより高倍率で観察した、図6.11(b)がそれであり、その一部をさらに拡大した図(c)より、羽毛状上部ベイナイトは旧 γ 粒界から θ ラス (SEM像では白く見えている) が葉脈のように発達し、それを取り囲むように α ラス (黒く見えている) が発達した組織となっていることが分かる。この θ ラスはパーライトを構成するもののような波打ったものと異なり非常に直線性が良いのが特徴である。また α ラス内にはラスの発達方向とは別の方向に沿っても微細な θ -炭化物粒子 (θ -particle) が析出している様子が分かる。

図6.12(a)は同一熱処理をした試料から撮ったTEM組織であり、SEM観察結果を裏付けている。 α ラス（TEM像では白く見えている）界面に θ ラス（黒く見えている）が析出した大森ら⁽¹¹⁾のII型上部ベイナイトと思われる領域（旧 γ 粒界の右側）も見られるが、左側では α ラス部が一見下部ベイナイトのように見えるIII型領域も混在している。以後この二種類の θ -炭化物を区別して α ラス界面に析出したものを θ ラス、 α ラス内に一方向析出したものを θ 粒子と呼ぶことにする。なお、図6.11(a)および(b)中には、旧 γ 粒界から発達した羽毛状上部ベイナイト以外の粒内に、一見針状下部ベイナイトと思える組織が見える。しかし、その拡大像、図6.11(d)には長さ方向に平行な θ ラスと思われる筋が見られ、通常の下部ベイナ

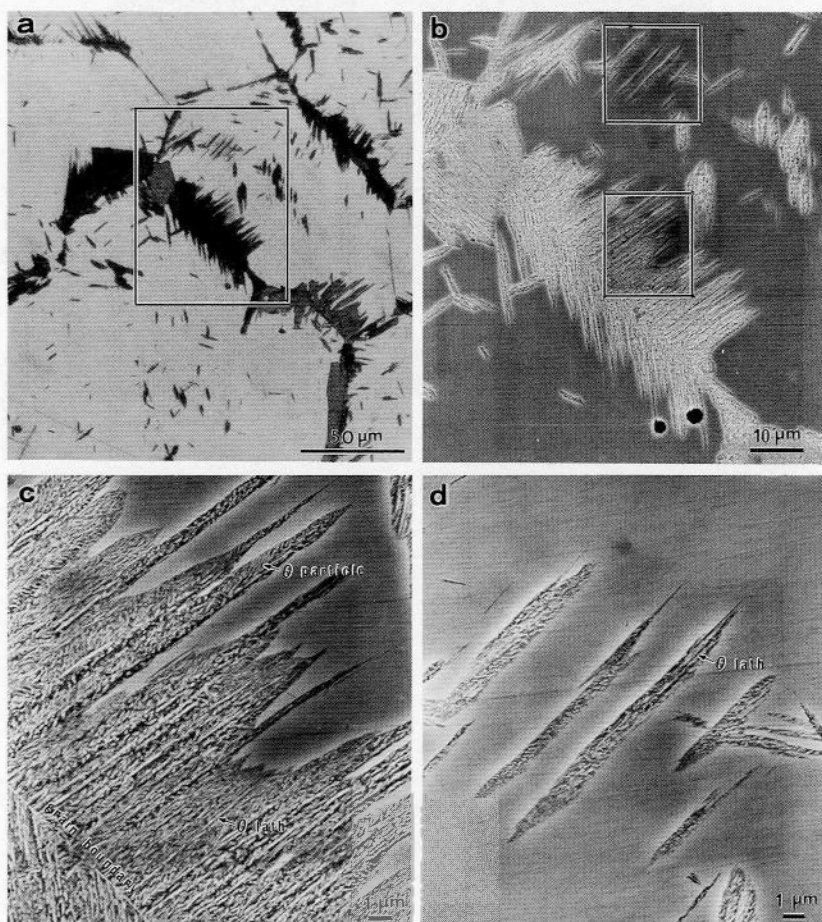
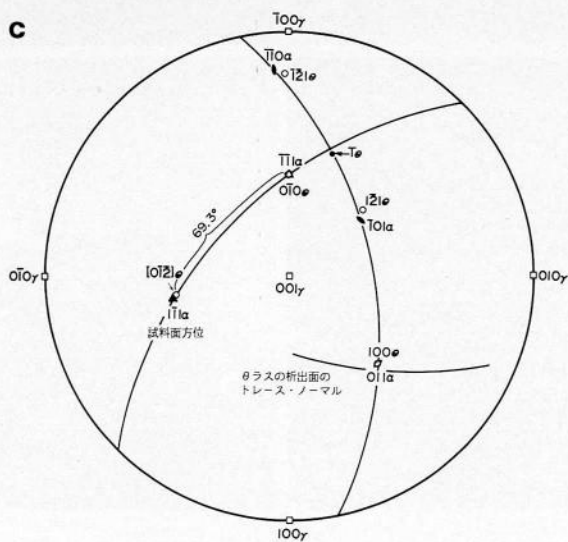


図6.11 0.85%炭素鋼の羽毛状上部ベイナイトのSEM組織（450°C，5 s，2 %ナイトール腐食）。(a)光顕組織，(b)(a)の黒枠部のSEM像，(c)(b)の羽毛状上部ベイナイトの拡大像，(d)(b)の粒内生成物の拡大像。



— 112 —

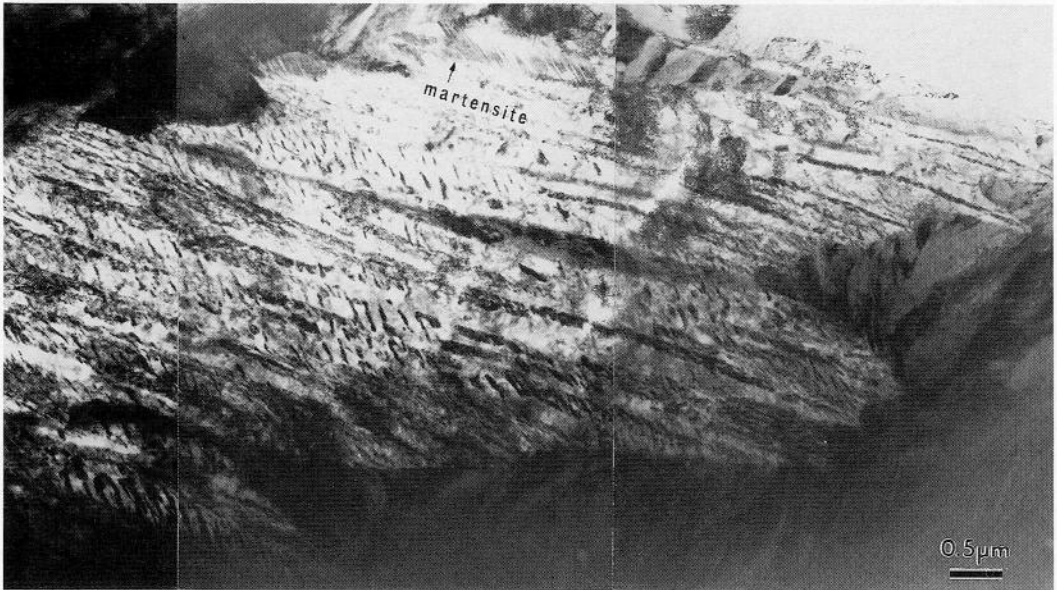


図6.13 0.85%炭素鋼の γ 粒内に生成した針状上部ベイナイトのTEM組織。 α ラス部は下部ベイナイト状となっており、一部マルテンサイト化した領域もある。

B. 星状上部ベイナイト

図6.14(a)は1.80%炭素鋼を400°Cで恒温処理した時に生成した星状生成物のSEM像である。粒界反応が顕著であるが、羽毛状上部ベイナイトのアシキュラーな性質は弱まっている。粒内に生成したものは星状である。しかし γ 粒界および粒内生成物の何れも θ ラスと α ラスの非常に直線性の良い層状組織から構成されていることが分かる。このことは1.87%炭素鋼の星状生成物の一部を拡大したTEM組織の図6.14(b)を見ればより明らかで、 α/θ 層間隔が非常に狭く直線性の良い束状組織になっている。羽毛状上部ベイナイトのものに比べ、 α/θ 層間隔が極めて狭いのは、そうすることによって多量の炭素原子の遠距離拡散を避けているためである。さらに異なる点は α ラス内に θ 粒子が見られない点で、大森ら⁽¹¹⁾の分類によればII型となるが、その点については後に述べる。それ以外は基本的には羽毛状上部ベイナイトと同一組織であると考えられる。

C. 結節状上部ベイナイト

図6.15(a)は、1.80%炭素鋼を γ 化後300°Cで21分間恒温処理した時に生成した結節状生成

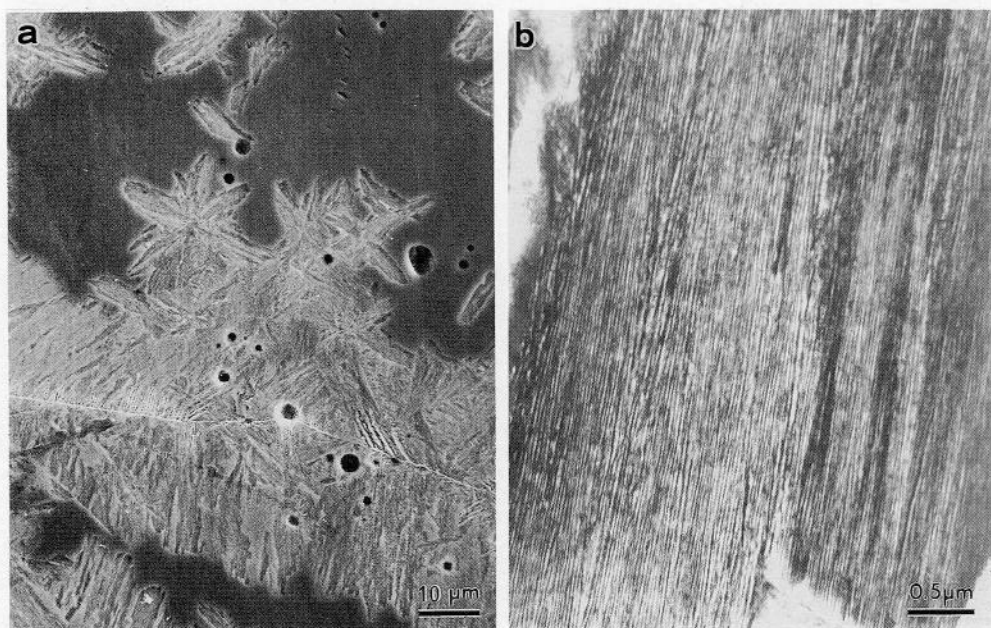


図6.14 星状上部ベイナイトの電顕観察, (a)SEM像(1.80%炭素鋼, 400°C, 40s), (b)TEM像 (1.87%炭素鋼, 400°C, 40s).

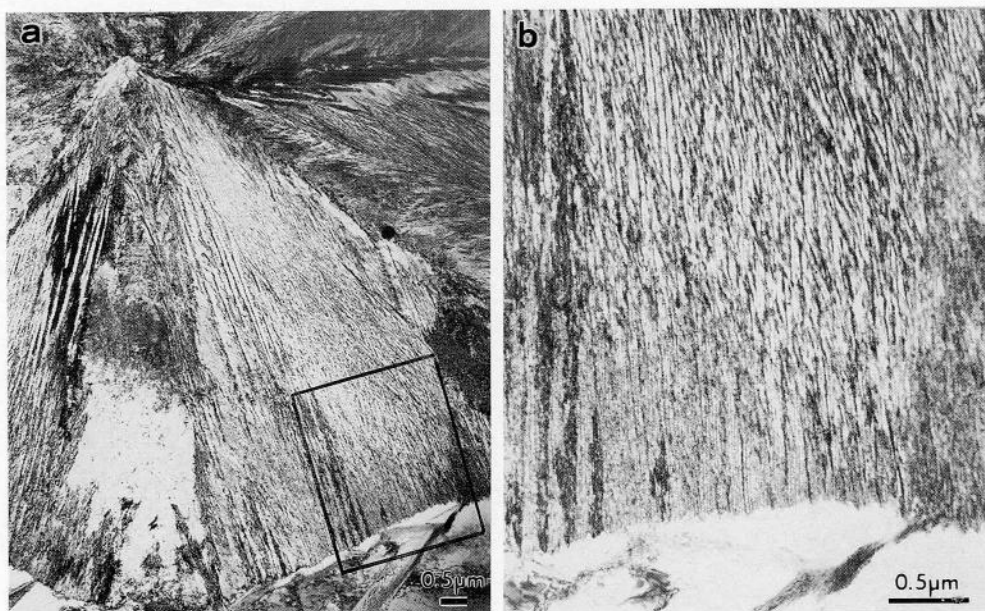


図6.15 (a)結節状上部ベイナイトのTEM組織 (1.80%炭素鋼, 300°C, 21min), (b)(a)の黒枠部の拡大像.

物のTEM像で、図(b)はその一部の拡大像である。これも羽毛状のものや星状のものと外形は異なるが、内部組織は同じで直線性の良い θ ラスと α ラスの層状組織となっている。これには θ ラスとは別方向に析出した微細な θ 粒子が観察される。

以上の観察結果から0.85%炭素鋼の羽毛状上部ベイナイトも1.80~1.87%炭素鋼の星状や結節状のものも、さらに0.85%炭素鋼の粒内に生成した針状のものも何れも基本的には α ラスと θ ラスの直線性の良い層状集合体であることが分かった。異なる点はこれらの生成温度領域を示した図6.6でLB_s点より比較的高温域で生成する星状のものが α ラス内に θ 粒子を含まず、大森ら⁽¹¹⁾の分類によればII型上部ベイナイトであるのに対し、羽毛状や結節状のものはLB_s点直上温度域で生成し、 α ラス内に θ 粒子を含むIII型上部ベイナイト組織となっていることである。速度論的考察からは0.85~1.10%炭素鋼のものと1.45~1.80%炭素鋼のものとで生成機構が異なるような点は見出されなかった。以上のことから星状および結節状のものも上部ベイナイトと呼ぶことにする。ところで、パーライトは「 α と θ —炭化物との層状集合体」と形態上から定義されている。しかし、パーライトでの層は直線性が悪く、褶曲しているのに対し、上部ベイナイトのそれは非常に直線性が良いのが特徴である。これは第6.3.5節で示すが、上部ベイナイトの θ ラスは結晶学的に明確な晶癖面、 $\{111\}_\gamma$ をとるのに対し、パーライトではそれが無いためである。また次節で示すように $\gamma/\alpha/\theta$ 三相間に特定の結晶方位関係を持つこともパーライトと識別される点である。したがってベイナイトを「 α と θ の層状ではない集合体」^{(2),(24)}と形態上から定義していることには問題があると言える。

6.3.4 結晶方位関係

図6.12(b)は0.85%炭素鋼を450°Cで5s間恒温処理することにより生成した典型的な羽毛状上部ベイナイトから撮った回折図形で、 $[0\bar{1}2]_\theta$ 晶帯と $[1\bar{1}1]_\alpha$ 晶帯のものが重なったものである。 $(100)_\theta$ と $(011)_\alpha$ とが平行関係にあることが分かる。これをステレオ投影図に移したものが図6.12(c)である。 $(0\bar{1}1)_\theta$ 極は $(100)_\theta$ の大円上にあり、 $[0\bar{1}2]_\theta$ から69.33°離れていることから、図のようにプロットできる。その点は $(\bar{1}\bar{1}1)_\alpha$ 極と平行である。したがって、羽毛状上部ベイナイトの α と θ との方位関係は、

$$(011)_\alpha // (100)_\theta ; [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha // [0\bar{1}0]_\theta \quad [6.4]$$

と表わすことができる。

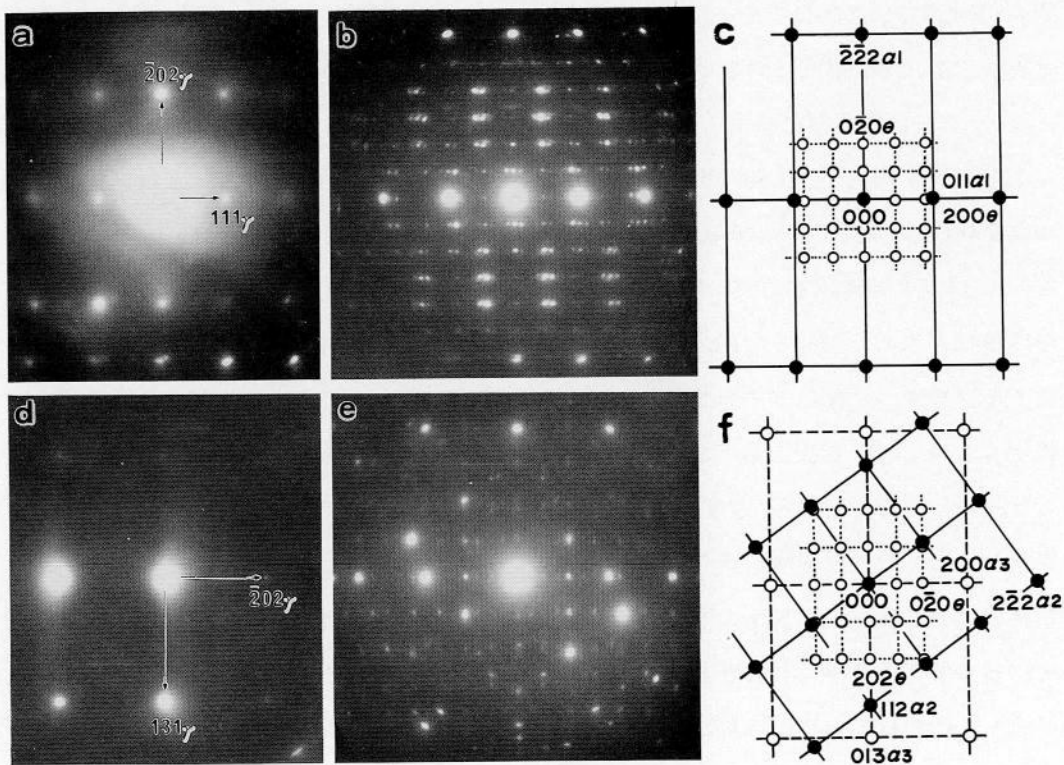


図6.16 1.87%炭素鋼の星状上部ベイナイトと γ 間の方位関係を示す二組の回折図形。(a)と(b) γ および上部ベイナイトの回折図形, (c)(b)の説明図, (d)と(e) γ および上部ベイナイトの回折図形, (f)(e)の説明図。

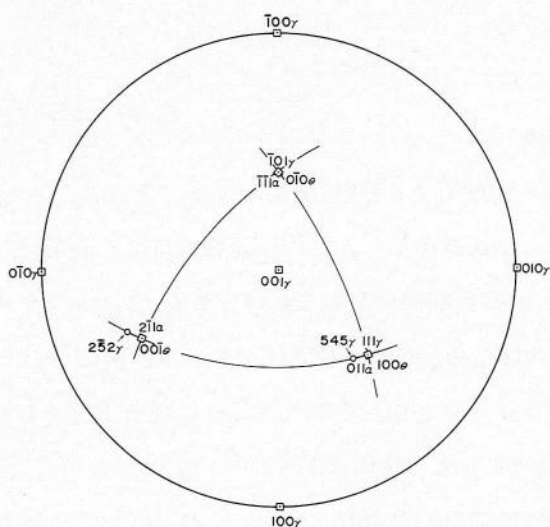


図6.17 上部ベイナイトの $\gamma/\alpha/\theta$ 三相間の結晶方位関係。

0.85%炭素鋼の場合、残留 γ が存在しなかったため、オーステナイトとの方位関係を直接求めることはできなかった。しかし、1.45, 1.80および1.87%炭素鋼では上部ベイナイトが一部生成後も母相 γ が残留した。したがって、これらの鋼を用いて $\gamma/\alpha/\theta$ 三相間の結晶方位関係を直接求めることができる。図6.16(a)は1.87%炭素鋼の残留 γ より撮った回折図形であり、図6.16(b)はその粒内に生成した星状上部ベイナイトの電子回折図形で、図6.16(c)は(b)の説明図である。これより、

$$\begin{aligned} (111)_{\gamma} // (011)_{\alpha} // (100)_{\theta} \\ [\bar{1}01]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [0\bar{1}0]_{\theta} \end{aligned} \quad [6.5]$$

という方位関係が得られる。 α/θ 間の関係は0.85%炭素鋼の羽毛状上部ベイナイトで得られたものと同一である。0.85%炭素鋼においても、 γ/α 間にK-S関係⁽²⁵⁾、 $(111)_{\gamma} // (011)_{\alpha}$ ； $[\bar{1}01]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$ 、を仮定すれば、[6.5]の関係を導くことができる。したがって星状のものも羽毛状のものも同一の方位関係を持つと結論される。図6.17は $\gamma/\alpha/\theta$ 三相間の方位関係をステレオ投影図に示したものである。 γ/θ 間はこれまでに報告されているPitsch⁽²⁶⁾あるいはIsaichev⁽²⁷⁾等の関係とは合わないが、本研究結果では両相の稠密面どうし、稠密方向どうしが平行関係になっており、物理的には妥当な結果と言える。 γ/α 間はK-S関係⁽²⁵⁾であり、 α/θ 間はBagaryatskii⁽²⁸⁾の関係である。

羽毛状、星状および結節状の何れの上部ベイナイトの方位関係も[6.5]の関係で矛盾なく説明できた。しかしパーライト変態域に近い領域で生成する星状のものには一部この関係では説明できないものも見出された。図6.16(d)および(e)ならびに(e)の説明図(f)がそれを示している。(d)と(e)図中の γ/θ 間は[6.5]の関係で矛盾なく説明できる。しかし、 γ/α 間は説明できない。説明図6.16(f)より分かるように、これは α の $\langle 110 \rangle$ 晶帯のものと $\langle 310 \rangle$ 晶帯の2組のパターンより構成されている。これらは単結晶ならば最も近いものでも26.6°離れている。したがって近くのゾーンをエwald球が切ったものではなく、 γ/α 間に[6.5]の関係以外に他に2つの関係が存在することを意味する。図6.18(a)は γ と θ -炭化物とが[6.5]の関係を満足したときの $(111)_{\gamma}$ および $(100)_{\theta}$ 面の鉄原子の配列を示したものである。図6.18(b)は α 相の (011) 面の鉄原子の配列を示したものである。 $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$ 方向を $[\bar{1}01]_{\gamma}$ 方向と平行に重ねれば、それは[6.5]の関係であり、 $\gamma/\alpha/\theta$ 三相間の適合性の良さが分かる。一方 $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$ の代わりに $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$ を平行にしても、あるいは $[100]_{\alpha}$ を平行にとっても物理的状況は大きくは変化しない。図6.16(d), (e)および(f)は丁度そのような関係になってい

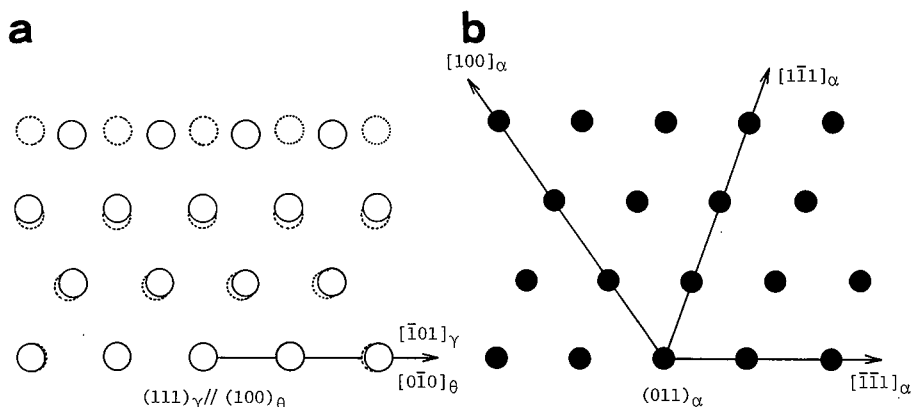


図6.18 $\gamma/\alpha/\theta$ 三相の稠密面の原子配列の比較。(a)○； γ の(111)面の原子配列，○； θ の(100)面の鉄原子配列，(b)●； α の(011)面の原子配列。

る。したがってパーライト変態域に近いような高温域で生成する上部ベイナイトは[6.5]以外に一部、

$$\begin{aligned} (111)_\gamma // (011)_\alpha // (100)_\theta \\ [\bar{1}01]_\gamma // [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha // [0\bar{1}0]_\theta \end{aligned} \quad [6.6]$$

$$\begin{aligned} (111)_\gamma // (011)_\alpha // (100)_\theta \\ [\bar{1}01]_\gamma // [100]_\alpha // [0\bar{1}0]_\theta \end{aligned} \quad [6.7]$$

という三相関の方位関係をとることがあることが分った。

6.3.5 晶 癖 面

図6.19(a)は1.80%炭素鋼の400°Cで生成した星状上部ベイナイトの一部のTEM像で、(b)および(c)はそれぞれ γ および上部ベイナイトから撮った回折図形である。 γ/θ 間に一義的な方位関係[6.5]が存在したので、それを満足するように γ 、 θ に指数付けを行い、 α ラスの晶癖面の一面トレース解析を行った結果が図6.19(d)である。 θ ラスのトレース・ノーマルは $(111)_\gamma$ 極の近くを通っていることが分かる。同様の解析を数多く行い、それらをまとめたものが図6.20である。これには0.85%炭素鋼の場合にも γ/α 間にK-S関係が成立するものと仮定して行った一面トレース解析の結果も破線で示した。これらの結果によれば0.85%炭素鋼のものも1.80%炭素鋼のものも同一で晶癖面は $(111)_\gamma$ の近くであることが分かる。

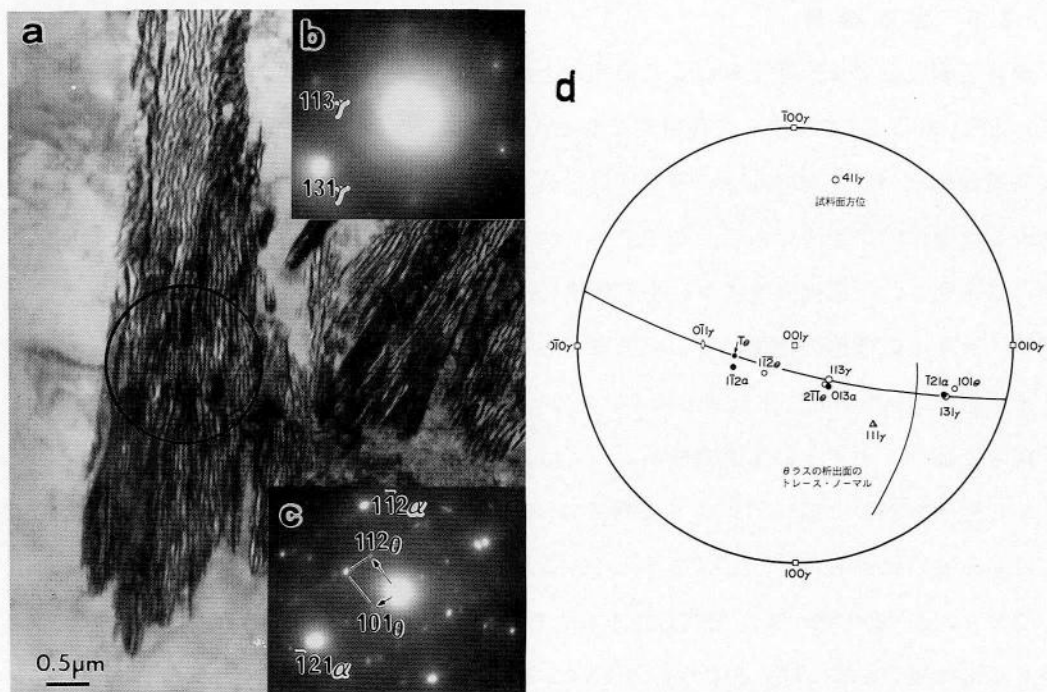


図6.19 1.80%炭素鋼の星状上部ベイナイトの晶癖面トレース解析の一例。(a) TEM像, (b) γ からの回折図形, (c) 上部ベイナイトの回折図形, (d) 上部ベイナイトの晶癖面のトレース解析。

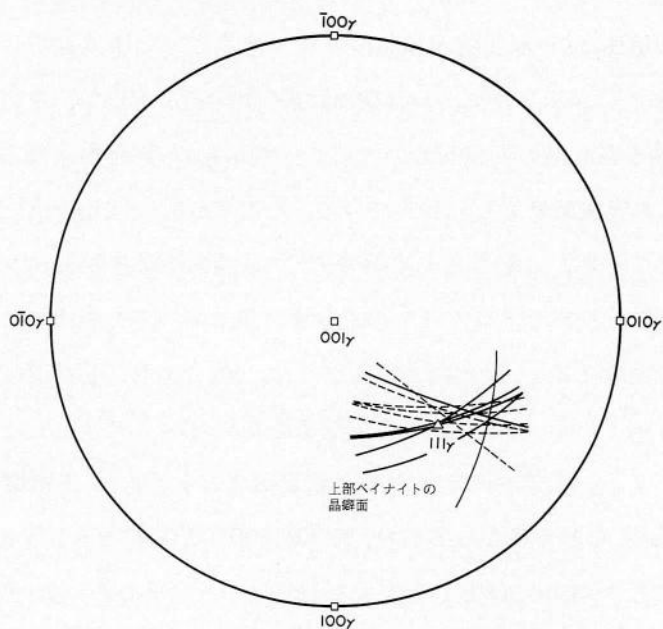


図6.20 上部ベイナイトの晶癖面の一面トレース解析のまとめ。実線, 1.80および1.87%炭素鋼, 破線, 0.85%炭素鋼。

6.3.6 生成機構

過共析鋼成分では形態上異なる三種類の上部ベイナイトが見出された。第一は低炭素側 (0.85~1.10% C) で生成した典型的な羽毛状上部ベイナイトと呼ばれてきたもので、第二は高炭素側 (1.45~1.87% C) の高温域で生成した星状のもの、第三は高炭素側の低温域で生成した結節状のものである。ここではこれらの過共析鋼の上部ベイナイトの生成機構について考察し、上部ベイナイトの生成機構に基づく定義について議論し、最後に三種の上部ベイナイトの形態の相違について考察する。

まず第一は α 相が先に生成するのか、あるいは θ -炭化物が先かという問題である。亜共析鋼の上部ベイナイトの生成機構については、従来 α 相が先に生成すると考えられてきた。しかし過共析鋼の上部ベイナイト変態では、 α 相が先に生成するとは考えにくい。図6.13、6.14(b)あるいは図6.19(a)の上部ベイナイトの成長先端を見ればわずかに θ -炭化物が突出しており、 θ -炭化物が先に生成したものと判定できる。これは過共析鋼では θ -炭化物に対する過冷度が α 相に対するよりも大きいことから当然のことと考えられる。 γ/θ 間には常に一義的な方位関係 [6.5] が成立したのに対し、 γ/α 間では三つの方位関係 [6.5] ~ [6.7] をとったこともこのことを裏付けている。過共析鋼の上部ベイナイトの生成機構について Pickering⁽¹⁾ は、最初 θ -炭化物が長いラスあるいは板状に生成し、その側面に α 相が核生成し、その側面に θ -炭化物が核生成を繰り返すことにより進行すると述べている。KinsmanとAaronson⁽¹⁹⁾ が示したモデルは個々に θ -炭化物が析出し、その周りの低炭素化した γ が θ -炭化物を取り囲むというものである。何れも θ -炭化物が先に生成したとしており、このことは本実験結果とも一致している。ところが θ ラスが α ラスとは無関係に単独で先に生成したとすれば、上部ベイナイトの θ ラスの晶癖面は初析セメンタイトのものと一致するはずである。初析セメンタイトの晶癖面は第5章で示したように(001) _{θ} であった。上部ベイナイトの晶癖面は θ -炭化物の軸基準では(100)であり、初析セメンタイトのそれとは明らかに異なっている。 γ/θ 間の方位関係も初析セメンタイトと上部ベイナイトでは異なっていた。また、上部ベイナイトの晶癖面および $\gamma/\alpha/\theta$ 三相間の結晶方位関係は、逆ベイナイトのものとも異なっていた。第5章で扱った初析セメンタイトは A_{cm} 線付近で析出したものであり、450~300°Cで生成する上部ベイナイトの θ ラスは初析セメンタイトとは異なる析出面をとったものと考えられる。以上のように過共析鋼の上部ベイナイト変態では θ -炭化物が先に生成したと結論される。

第二点は上部ベイナイトの α 相は拡散支配によって生成するのか、それともせん断変形によって生成するのかという点である。この点が共析分解説⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾と過飽和フェライト説^{(9),(10)}との分かれるところである。共析分解説では最初から炭素を含まない熱平衡の α 相が生成するとしており、過飽和フェライト説では炭素を過飽和に含んだ α 相が生成すると考えている。過飽和フェライト説の中でも過飽和度により二つに分かれ、柯とCottrell⁽⁹⁾は α 相中の炭素濃度は母相のものと同じであると考え、Kurdjumovら⁽¹⁰⁾は α 相が生成する前に炭素原子の拡散が起こり、低炭素化した領域が α 相に変態するとしている。 α 相への変態前に母相 γ 中で炭素原子の拡散が起こっていることは、合金鋼での上部ベイナイト変態で残留 γ 中の炭素濃度がベイナイトの変態量とともに変化することからうかがい知ることができる。^{(29),(30)} この点についてはKurdjumovら⁽¹⁰⁾の「鉄鋼の相変態」に比較的詳しく書かれている。それによると炭化物形成元素であるCrやMnを添加した場合、上部ベイナイト変態の進行と共に残留 γ 中の炭素濃度は、亜共析鋼では増大し、過共析鋼では減少する。炭化物形成元素でないSi添加⁽³¹⁾では、亜共析、過共析にかかわらず残留 γ 中の炭素濃度は著しく増大する。このような残留 γ 中での炭素濃度変化は炭素鋼ではあまり明白に現れないが、これは残留 γ 中の炭素富化の過程と θ -炭化物の形成過程が引続き起こるためと考えられる。⁽³²⁾ しかし、過共析鋼では α 相が生成する前に局所的に炭素濃度変化が起こっていることは、 θ ラスを析出することで容易に行えることである。Kurdjumovら⁽¹⁰⁾が過飽和フェライト説をとる根拠は、1) 表面起伏がある、2) α の軸比を正確に測定すると1.006~1.008となり、これは0.12~0.17%炭素を含んでいることになる、3) ベイナイト変態は炭素原子の拡散のみではなく鉄原子の自己拡散にも関係しており、500~450°C以下では α 相はせん断変形により変態する方が容易であるという計算結果⁽³³⁾があること、4) 合金鋼のパーライト変態では特殊な炭化物、 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 、 $(\text{Fe}, \text{Mo}, \text{W})_{23}\text{C}_6$ 、VC等が生成する場合でもベイナイト中に析出した炭化物は $(\text{Fe}, \text{M})_3\text{C}$ のみで、またそのセメンタイト中の金属原子の化学組成は合金組成と等しく、炭化物の生成時に合金元素の分配が無いこと、である。これらの点からKurdjumovら⁽¹⁰⁾はベイナイト変態を緒言で述べたように、溶質原子の遠距離拡散を伴う基質原子の連携移動、と定義している。

本研究結果では図6. 6に示したように、 UB_s 温度は炭素濃度に依存せず、ほぼ475°Cで一定であった。 M_s 点が475°Cとなる炭素濃度は図2. 4より約0.15%であり、0%ではない。このことは過共析鋼の上部ベイナイト変態では θ -炭化物が析出し、その周りの γ 中の炭素濃

度が0.15%まで低下し、 α 相がせん断変形により生成することを意味している。上部ベイナイトの α 相がこの程度の過飽和度で生成するならば、欠陥組織は転位であり、元々の炭素濃度のマルテンサイトの(112)_a双晶欠陥組織と異なることも理解できる。またKurdjumovら⁽¹⁰⁾が挙げた3)については、次のように考えられる。拡散係数、 D 、は通常実験的に、

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad [6.8]$$

で表され、振動数項、 D_0 、ならびに活性化エネルギー、 Q 、の値は実験的に測定されている。 γ 相の鉄原子のそれらは $0.49\text{cm}^2/\text{s}$ および 67.9kcal/mol であり、 γ 中での炭素原子のそれらは $0.15\text{cm}^2/\text{s}$ および 32.0kcal/mol である。⁽³⁴⁾ これらの値を[6.8]式に代入し、鉄原子の拡散係数に対する炭素原子のその比の対数、 $\log(D_C/D_{Fe})$ 、を温度に対してプロットすれば、図6.21のように滑らかな一つの曲線となる。しかし、組織観察により決定したパーライ

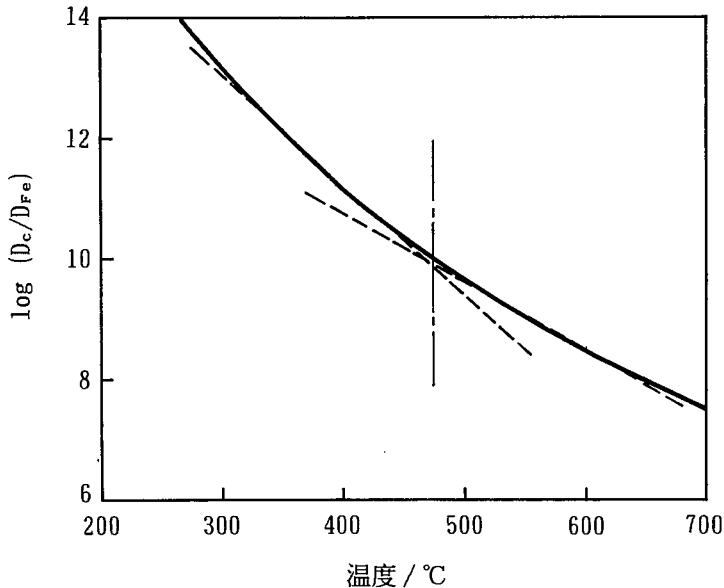


図6.21 鉄に対する炭素の拡散係数の比の温度依存性。

トからベイナイトへの遷移温度、 475°C 、を境に二つの傾きの異なる直線に当てはめることができる。そうすると、パーライト変態域では鉄原子の拡散係数に対する炭素原子のそれが小さく、鉄原子も炭素原子も拡散機構により変態（共析分解）するのに対し、ベイナイト変態域では D_C/D_{Fe} が大きく、炭素原子は拡散機構で、鉄原子はせん断機構により変態するものと解釈することができる。以上のことから過共析鋼の上部ベイナイトの α 相はせん断変形によって生成し、過飽和フェライト説を支持することになる。しかし、 α 相がせん断

変形を起こす前提として、炭素原子の大部分(たとえば1.80%炭素鋼では0.15%まで低下するに1.65%の炭素を拡散しなければならない)が遠距離拡散をしていることを強調しておく必要がある。その意味では緒言で共析分解説に含めたHultgren⁽⁶⁾の炭素原子拡散説も完全に否定されるものではなく、 α 相が完全な熱平衡相として生成するのではなく僅かな過飽和度をもって生成する点が異なっているだけである。以上のことから一般的に上部ベイナイトを変態機構に基づいて定義すると、Kurdjumovら⁽¹⁰⁾が行ったように、溶質原子の遠

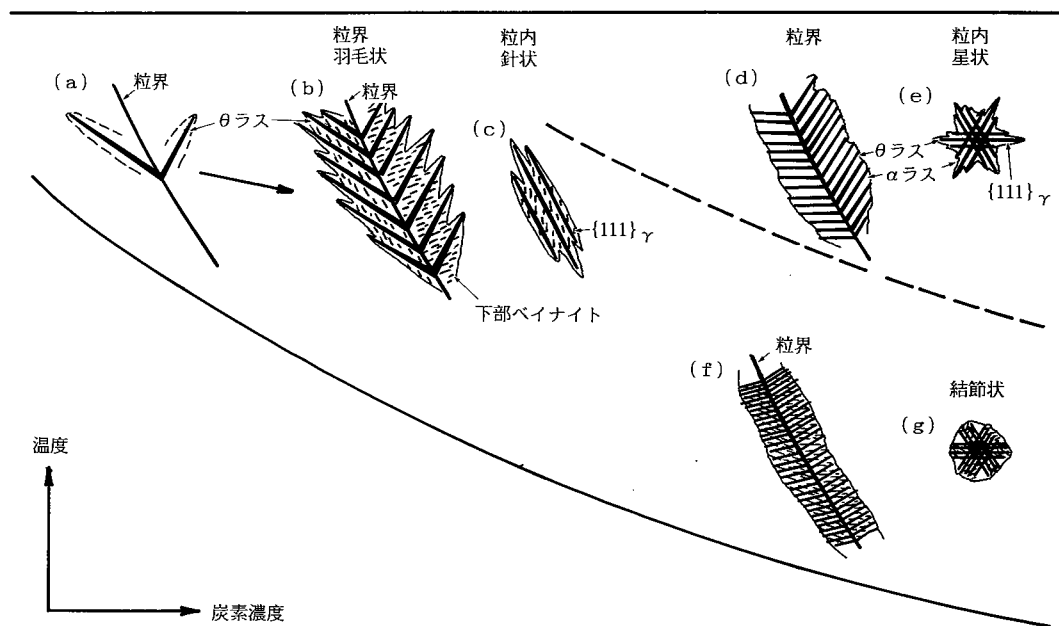


図6.22 過共析鋼の上部ベイナイトの三種の形態と生成温度、生成炭素濃度

距離拡散を伴う基質原子の連携移動，で良いと結論される。

第三点は上部ベイナイトの α ラス中になぜ θ -炭化物粒子が析出するのかという点である。図6.13の α ラス部は下部ベイナイト組織^{(4),(5)}に酷似している。さらに α ラスと平行に一部には双晶をともなったマルテンサイトが生成している領域もある。しかもその双晶面と θ 粒子の析出面とは互いに平行に近い関係にある。このことは下部ベイナイトの生成機構を強く示唆するものであり、それについては次章で述べるが、それと同時に羽毛状上部ベイナイトの α ラス部の生成機構をも示唆するものである。この上部ベイナイト中の α 生成時における炭素濃度はマルテンサイトの内部組織より判断して熱平衡にある α 組成ではなく

中・高炭素濃度であったことが分かる。つまり図6.6のLB_s線の直上温度域で初めに平均炭素濃度を持っていた γ 中に θ ラスが生成すると、その周辺の γ 中の炭素濃度は低下し、その図の矢印で示したように下部ベイナイトの変態領域に入る。その結果、 α ラス部は θ 粒子を含んだ下部ベイナイト組織となると考えられる。このような組織(大森⁽¹¹⁾)の分類ではIII型)が図6.6の下部ベイナイト変態域に近い斜線を入れた領域でのみ観察されたことがこのことを裏付けている。

最後に本研究で観察された三種類の上部ベイナイトの形態について考察する。まず粒界反応について述べる。図6.22に示したように、最初 θ ラスが先導相として γ 粒界から $\{111\}_{\gamma}$ 面に沿って析出する((a)図)。比較的高温域では炭素原子の θ -炭化物への拡散が容易に進み、続いて θ ラスに接する低炭素化した γ 領域はある程度炭素原子を過飽和に含んで α 化すると同時に過飽和な炭素原子を γ 側に排出し、今度は炭素富化した α/γ 界面に θ -炭化物を析出し、この過程を繰り返すことによって典型的な羽毛状上部ベイナイトを形成する。一方、比較的低温域で下部ベイナイト変態域に近い温度では、 θ ラスが析出することによって γ 中の炭素濃度が僅かに低下するだけで図6.6に示したように下部ベイナイト変態領域に入るため、 α ラス部は下部ベイナイト組織となる。大森ら⁽¹¹⁾によりIII型と分類された上部ベイナイトの α ラス中に θ 粒子が一方向に沿って析出していたのは下部ベイナイト変態によるものであり((b)図)、III型上部ベイナイトは θ ラスと下部ベイナイトの複合体ということになる。次に γ 粒内では(c)図のように最初 θ ラスが生成し、針状組織となり、比較的低温域では(b)図の場合と同様に α ラス部が下部ベイナイト変態を起こす。高炭素側(1.45~1.87% C)では低炭素側(0.85~1.10% C)のものに比べ炭素原子の拡散距離を短くするため α/θ ラス間の層間距離が短くなる((d)図)。また星状に見えるのは(e)図に示したように θ/α ラスの束が $\{111\}_{\gamma}$ 晶癖面を持ち、その兄弟晶が互いに結合した形態をとったからである。温度低下にともない γ から θ -炭化物および α 相への変態の駆動力が増大すれば、星状((e)図)から結節状((g)図)に容易に成長できるものと考えられる。

第6.4節 結 論

過共析鋼(0.85~1.87% C)のパーライトと下部ベイナイト変態の中間温度域で生成した恒温変態生成物について、光顕、SEM、TEM観察および速度論的研究を行い、以下の結論

を得た。

1. 三種類の形態が異なる生成物が観察された。一つは低炭素側 (0.85~1.10% C) で 450~350°C の温度域で見出された典型的な羽毛状上部ベイナイトである。第二のものは高炭素側 (1.45~1.87% C) の高温域 (450~400°C) で生成した星状生成物、第三は同じく高炭素側の低温域 (350~300°C) で生成した結節状のものである。
2. 形態は異なるが、三種とも θ ラスと α ラスとの層状組織により構成されており、何れも過共析鋼の上部ベイナイトであることが判明した。
3. 過共析鋼の上部ベイナイトの生成上限温度、 UB_s は炭素濃度に依存せず一定で、約 475°C であった。
4. 膨脹測定により得た速度論的データをアレニウス・プロットすることにより、過共析鋼の上部ベイナイトおよび下部ベイナイト変態領域を明確にし (図 6.9), 各活性化エネルギーを求めた (表 6.7)。
5. 過共析鋼の上部ベイナイトの晶癖面を直接測定し、 $\{111\}_\gamma$ であることが分かった。
6. $\gamma/\alpha/\theta$ 三相間の方位関係を直接測定し、次の関係が常に成立していることが分かった。

$$(111)_\gamma // (011)_\alpha // (100)_\theta ; [\bar{1}01]_\gamma // [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha // [0\bar{1}0]_\theta$$

γ/α 間は K-S 関係⁽²⁵⁾, α/θ 間は Bagaryatskii の関係⁽²⁸⁾ であったが、 γ/θ 間は従来報告されてきた Pitsch⁽²⁶⁾ あるいは Isaichev⁽²⁷⁾ の関係ではなく、新しい関係である。

7. 過共析鋼の上部ベイナイトは、 γ 中で炭素原子の拡散により θ ラスが先に生成して、続いて θ/γ 界面の低炭素化した γ 領域がせん断変形により α 化し、ある程度炭素を過飽和に含んだ α 相は γ 中に炭素を排出し炭素富化した α/γ 界面に接した γ 領域が θ ラスになるという過程で生成する。
8. LB_s に近いような比較的低温域では低炭素化した γ 領域は下部ベイナイト変態を起こす結果、 θ ラスと下部ベイナイトの複合体となる。
9. 上部ベイナイトの変態機構に基づく定義は、溶質原子の遠距離拡散を伴う基質原子の連携移動、である。
10. 星状および結節状上部ベイナイトは $\{111\}_\gamma$ 晶癖面を持つ上部ベイナイトの兄弟晶が結合形態をとったものである。

参考文献

- (1) F.B. Pickering: *Transformation and Hardenability in Steel*, (1967), 109.
- (2) E.S. Davenport, E.C. Bain: Trans. AIME, **90**(1930), 117.
- (3) G.V. Smith, R.F. Mhel: Trans. AIME, **150**(1942), 211.
- (4) 清水謙一, 康忠熙, 西山善次: Trans. JIM, **5**(1964), 225.
- (5) D.N. Shackleton, P.M. Kelly: *Physical Properties of Martensite and Bainite*, ISI Spec. Rep., **93**(1965), 126.
- (6) A. Hultgren: Trans. ASM, **39**(1947), 915.
- (7) H.I. Aaronson: *Decomposition of Austenite by Diffusional Proceresses*, Interscience, New York, (1962), 387.
- (8) H.I. Aaronson, H.J. Lee: Scripta Met., **21**(1987), 1011.
- (9) 柯俊, S.A. Cottrell: J. Iron Steel Inst., **172**(1952), 307.
- (10) クルデュモフ, ウテフスキー, エンティン: 鉄鋼の相変態, アグネ技術センター, (1977).
- (11) 大森靖也, 大谷恭夫, 那武立郎: Trans. ISIJ, **11**(1971), 250.
- (12) J.R. Vilella: Trans. AIME, **140**(1940), 332.
- (13) W. Jellinghaus: Arch. Eisenhüttenw., **28**(1957), 469.
- (14) T.G. Nilan: *Transformation and Hardenability in Steel*, (1967), 57.
- (15) A.B. Greninger, A.R. Troiano: Trans AIME, **140**(1940), 307.
- (16) V.M. Schastlivtsev, V.D. Sadoyskiy, O.P. Morozov, I.L. Yakovleva: Fiz. Metal. Mrtal-
loved., **51**(1981), 991.
- (17) M. Hillert: Jernkontorets Ann., **141**(1957), 757.
- (18) M. Hillert: *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*, Interscience Pub-
lishers, (1962), 197.
- (19) K.R. Kinsman, H.I. Aaronson: Met. Trans., **1A**(1970), 1485.
- (20) W.A. Johnson, R.F. Mehl: Trans. AIME, **135**(1939), 416.
- (21) S. Arrhenius: Z. Phys. Cheim., **4**(1889), 226.
- (22) S.V. Radcliffe, E.C. Rollason: J. Iron Steel Inst., **191**(1959), 56.

- (23) M.J. Hawkins, J. Barford: J. Iron Steel Inst., **210**(1972), 97.
- (24) H.I. Aaronson: *The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids*, Institute of Metals, London, (1969), 270.
- (25) G.V. Kurdjumov, G. Sacks: Z. Phys., **64**(1930), 325.
- (26) W. Pitsch: Acta Met., **10**(1963), 79.
- (27) I.V. Isaichev: Zhur. Tekhn. Fiz., **11**(1941), 412.
- (28) A. Bagaryatskii: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **73**(1950), 1161.
- (29) R.I. Entin: *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*, Interscience Publishers, (1962), 295.
- (30) G.R. Speich: *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*, Interscience Publishers, (1962), 353.
- (31) J. Matas, R. Hehemann: Trans. AIME, **221**(1961), 179.
- (32) F. Werner, B. Averbach, M. Cohen: J. Metals, **8**(1956), 1484.
- (33) E. Houdremont, O. Krisement: Arch. Eisenhüttenw., **24**(1953), 53.
- (34) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善株式会社, (1974).

第7章 過共析鋼の下部ベイナイト変態

第7.1節 緒 論

ベイナイトはパーライトとマルテンサイトの間温度域で生成する。⁽¹⁾ 中・高炭素鋼のベイナイトは350°Cより高温側で生成する羽毛状上部ベイナイトと低温側で生成する針状下部ベイナイトとに大別されてきた。^{(2),(3)} 第6章では過共析鋼の上部ベイナイトが、基本的には直線性の良いセメンタイト (θ -炭化物)・ラスとフェライト (α)・ラスの層状組織であることから、母相オーステナイト (γ) 中での炭素原子の拡散により θ ラスをまず析出し、続いて θ/γ 界面の低炭素化した γ 領域にせん断変形によって α 相を形成することにより生成することを明らかにした。本章では過共析鋼の下部ベイナイト変態に焦点を絞り、主としてTEM観察結果からその生成機構を調査した結果について述べる。

TEM観察^{(4),(5)}によれば、下部ベイナイトは α プレート内にその成長方向と約60°の角度をなす方向に揃って微細な θ -炭化物が析出した内部組織を持っているので、その変態に拡散が関与していることは明かである。一方、下部ベイナイトはマルテンサイトと同様の表面起伏⁽⁶⁾、晶癖面⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾および結晶方位関係⁽²⁾を持っているので、この変態にせん断変形が関与していることもうかがわせる。これまでに提唱されてきた下部ベイナイトの生成機構については、荒木⁽¹⁰⁾ および大森⁽⁹⁾らにより要約されており、大きく分けて次の二つになる。一つは拡散説⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾に立つもので、最初Hultgren⁽¹¹⁾によって提唱されたものである。この説によると、 γ から炭素原子を含まない α 相が炭素原子を周囲の地に排出しながら生成し、炭素富化した α/γ 界面に θ -炭化物が析出し、成長を続けた α 相が θ -炭化物を包み込むようにしてベイナイト組織を形成するとするもので、炭素原子拡散説と呼ばれている。この説は後にAaronson⁽¹⁵⁾により支持され、彼はこの考えをさらに進めてベイナイトを、連携的運動を伴わない共析分解の一種⁽¹⁶⁾と定義している。以後これらの説を「共析分解説」と呼ぶことにする。なお、この説と基本的には同じであるが、炭素原子が遠方にまで拡散移動できないような低温域では、炭素富化した γ/α 界面に θ -炭化物が析出し、つづいて炭素貧化した θ/γ 界面に α 相を析出し、これを繰り返すという「交番析出説」⁽¹⁷⁾も提唱されている。他は「過飽和フェライト説」^{(3)-(6),(8),(9),(18)-(22)}と呼ばれるもので、 γ から炭素原子を過飽和に含んだ α 相がマルテンサイト的に生成し、その後 α 相内に θ -炭化物を析出するというもの

である。本質的には焼き戻されたマルテンサイトと同一である。かなりの数の研究者がこの説を支持しているが、この説はさらに α 相が生成する前に γ 中での炭素濃度変化が無い^{(6), (18)}とする考え方と、ある^{(3), (5), (19)-(22)}とするものとに細分される。柯とCottrell⁽⁶⁾は前者に立っており、後者に立つKurdjumovら⁽²²⁾はペイナイト変態を、長い距離におよぶ溶質原子の拡散的再配列を伴った基質原子の連携的移动、と定義している。

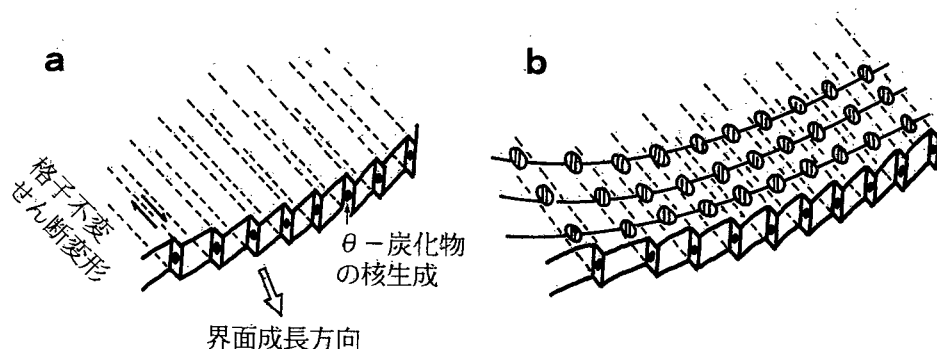


図7.1 下部ペイナイトの成長と θ -炭化物析出の模式図。大森⁽³⁰⁾ (1988)

過飽和フェライト説に立つ研究者らは、マルテンサイトの結晶学（晶癖面，方位関係，形状ひずみ等）を予測するのに展開された現象論⁽²⁴⁾⁻⁽²⁷⁾を下部ペイナイト変態にあてはめ、一応の成果を得ている。^{(8), (9), (28)-(30)} それらの結果は後に引用するが、特に大森^{(8), (9), (30)}の結果は生成機構にも深く関係しているので、それをここで要約しておく。彼の説ではある程度低炭素化した γ 領域がマルテンサイトの格子不変せん断歪を伴って生成し、図7.1 (a)に示したような γ/α 界面にステップを形成する。そこに θ -炭化物が γ から直接析出し、 α 相中の過飽和炭素は界面析出したその θ -炭化物を成長させることによって消費される。続いて α 相が成長し、結果として図7.1 (b)に示したように格子不変歪面(すべり変形を仮定している)上に θ -炭化物が一行に並んで析出した形態をとると説明している。したがって、大森^{(8), (9), (30)}の説は過飽和フェライト説と炭化物界面析出説とを融合したものと言える。

このように下部ペイナイトの生成機構について種々の説が提唱されてきたが、共析分解説では下部ペイナイトが表面起伏や晶癖面等マルテンサイトと同様のせん断変形的要素を持つこと、過飽和フェライト説では下部ペイナイトの組織が焼き戻マルテンサイトのものと異なっていることの説明が困難で、両説とも一長一短があって、下部ペイナイト変態を十分に説明できていない。

ベイナイト変態の機構解明がマルテンサイト変態のものに比べて遅れている理由は、マルテンサイト変態が無拡散せん断変形のみで単純であるのに対しベイナイト変態は θ -炭化物析出時の炭素原子の拡散的要素と α 生成時のせん断変形的要素を合わせ持つ複雑さによる。それ以外に、マルテンサイト変態では部分変態させることができ、母相が残留した状態で結晶学的研究が進められたためである。ベイナイト変態の場合はそのような状態を満たす材料が容易に見つからず、⁽⁵⁾結晶学的研究が立ち遅れた。亜共析鋼や中・高炭素鋼のベイナイトの結晶学的研究^{(4), (5), (8), (9), (23)}はこれまでにいくつか行われているが、それらでは残留 γ が無かったのでベイナイトの晶癖面、方位関係などを直接決定することができなかった。本研究では、ベイナイトが一部生成後も残留 γ が存在する1.80%超高炭素鋼を用いてTEMによる微細組織観察および電子回折法により、晶癖面、方位関係などを直接決定する。その上で上記二説の何れが妥当であるのか、あるいは他に新たな機構が存在するのかを検討し、下部ベイナイトの生成機構の定義づけを行う。また、前章で述べた上部ベイナイトと本章で取り上げる下部ベイナイトとの変態機構上の相違点を明らかにする。

第7.2節 実験方法

表2.1に示した試料のうち、0.85, 1.10, 1.45, 1.80および1.87%炭素鋼を用いた。均一化処理材より $7 \times 5 \times 1$ mm寸法の試験片を切り出し、真空下1150°Cで30分間オーステナイト化の後種々の温度(350~190°C)に保った塩浴中に投入し、所定の時間保持(オーステンパー)して下部ベイナイトを部分変態させた後、それ以上の変態を阻止するために水冷した。表面研磨の後2%ナイトール液にて腐食し、光顕観察を行った。TEM観察には $15 \times 12 \times 0.3$ mm寸法の試験片を均一化処理材より切り出し、上記と同様の熱処理を行なった。HF: H_2O_2 : H_2O = 5:85:10の溶液を用いて50 μm 厚まで化学研磨し、続いて酢酸-クロム酸-水溶液を用いて窓枠法による電解研磨により薄膜を作製し検鏡した。用いたTEMは日本電子製JEM-200Aで、加速電圧は200kVであった。

7.3.1 LB_s 点

— 131 —

図7.2の LB_s 点の変化は M_s 点の変化とほぼ並行して100~150°C上を推移している。このことは下部ベイナイト変態前に何等かの理由で γ 中の炭素濃度が局所的に低下し、 M_s 点が上昇した場所で下部ベイナイトの α 相がマルテンサイト的に生成するという過飽和フェライト説の可能性を示唆している。この点については後に考察する。

7.3.2 組織観察

図7.3(a)~(d)はそれぞれ0.85, 1.10, 1.45および1.80%炭素鋼の部分変態した下部ベイナイトの光顕組織である。下部ベイナイトの形状は針状（三次元的には板状）であり、炭素濃度の増加にともない細長くなっていく様子が分かる。なお、ベイナイト以外の

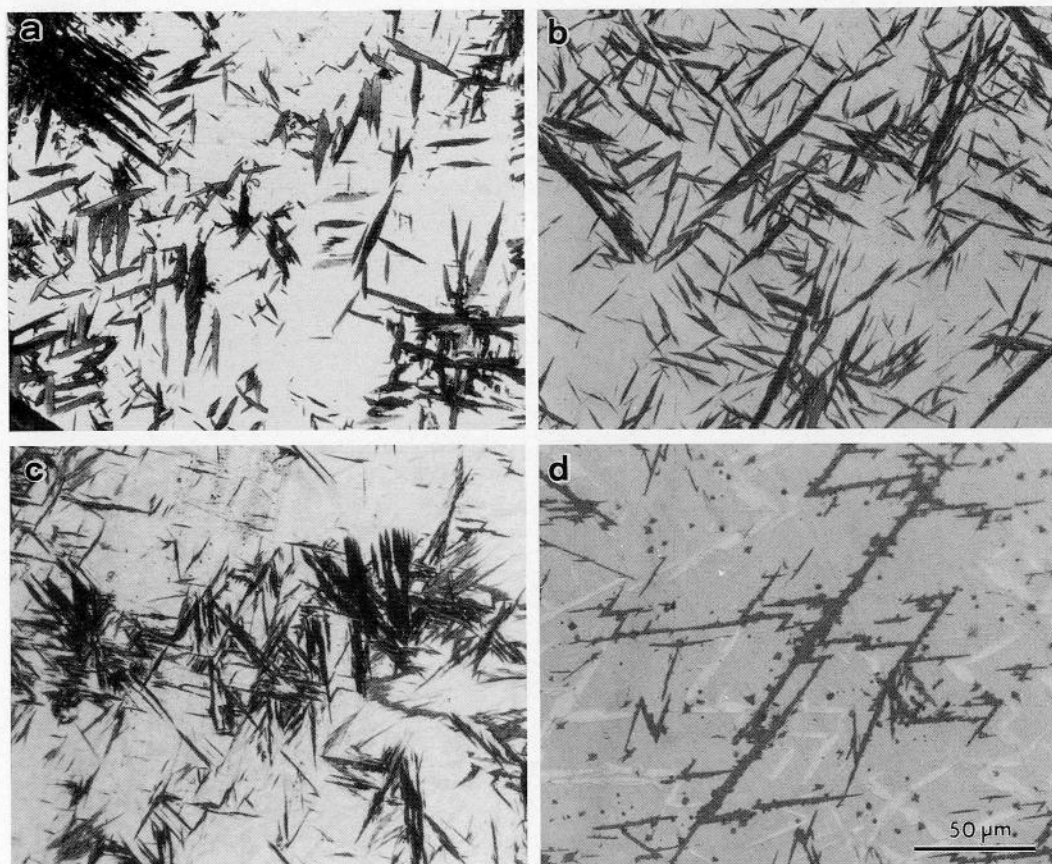


図7.3 下部ベイナイトの光顕組織。炭素濃度の増加にともない細長くなる。
(a)0.85%C, 350°C, 155s, (b)1.10%C, 300°C, 13min, (c)1.45%C, 250°C, 140min, (d)1.80%C, 200°C, 49h, 2%ナイトール腐食。

地は、(a)～(c)では恒温処理後の室温への冷却時にマルテンサイト化しており、(d)では白く見える針状組織がマルテンサイト（炭化物を含まないため下部ベイナイトに比べ腐食されにくく、白く見えている）で、灰色の領域は残留 γ である。(c)では一部残留 γ を含んでいる。(d)図で下部ベイナイトの晶癖面がマルテンサイトのものに極めて近いことも、過飽和フェライト説の可能性を暗示するものである。

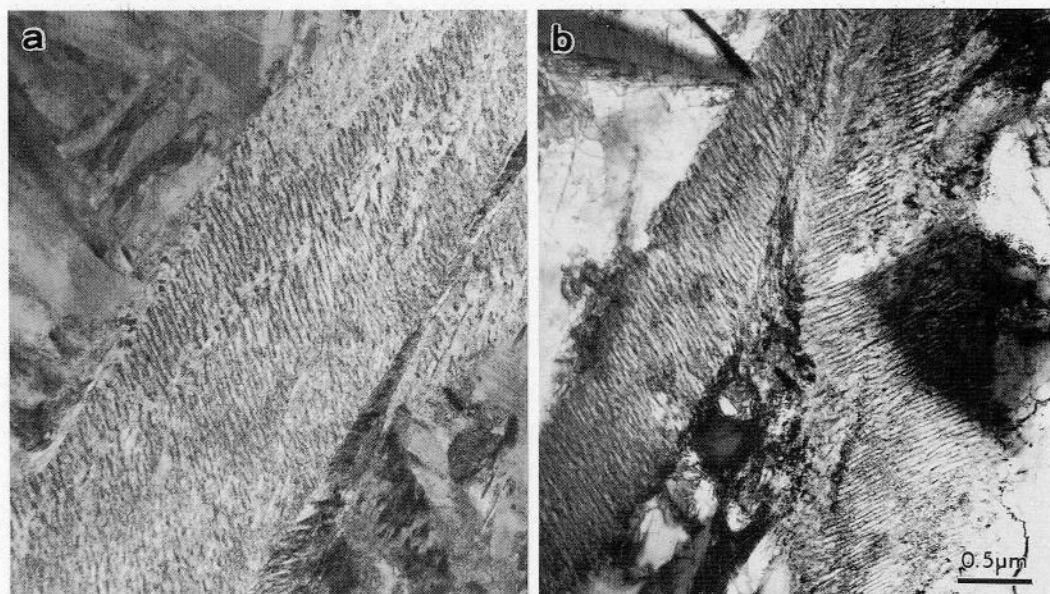


図7.4 下部ベイナイトのTEM組織。(a)1.10%炭素鋼, 300°C, 12min, (b)1.80%炭素鋼, 200°C, 1d.

図7.4(a)は1.10%炭素鋼の下部ベイナイトのTEM組織である。多くの観察者^{(4), (5), (8), (9)}が指摘しているように下部ベイナイトの α 相はプレート状で、その成長方向に対し約60°の角度をなして θ -炭化物粒子が一方向析出している。周りはマルテンサイト組織である。(b)は1.80%炭素鋼のもので、1.10%炭素鋼のものと同様の組織であるが、それに比べ θ -炭化物粒子の密度が高い。地は残留 γ である。

7.3.3 結晶方位関係

下部ベイナイトの γ と α との結晶方位関係については従来 γ が残留する材料が見つからずこれまでほとんど調べられていないが、SmithとMehl⁽²⁾は共析鋼についてX線極点図法を用いてK-S関係⁽³¹⁾であることを示した。一方、 α 相と θ -炭化物との間の方位関係について

は多数の研究が行われており，Bagaryatskii⁽³²⁾の関係，^{(3), (5), (23)} それと $[010]_\theta$ 軸のまわりに 3.7° 回転した Isaichev⁽³³⁾ の関係^{(8), (9)} あるいはこれらに近いが原子配列の類似性から別の表現を用いているもの⁽⁴⁾ もある．しかし，これらでは残留 γ がなかったため， $\gamma/\alpha/\theta$ 三相間の方位関係を直接決定することはできていなかった．本研究で扱った 1.45～1.87% 炭素鋼では γ が残留したためそれが可能である．図 7.5 (a) および (b) は 1.80% 炭素鋼のそれぞれ γ および下部ベイナイトから撮った制限視野電子回折図形であり， $(111)_\gamma // (011)_\alpha$ となっていることが分かる．また (c) および (d) は別の視野のそれぞれ γ および下部ベイナイトから撮ったもので， $[\bar{1}01]_\gamma // [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$ となっていることが分かる．したがって γ と下部ベイナイトの α 相との間には，

$$(111)_\gamma // (011)_\alpha ; [\bar{1}01]_\gamma // [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha \quad [7.1]$$

の K-S 関係⁽³¹⁾ が成立していると結論される．一方， α 相と θ -炭化物との間の方位関係は (b)

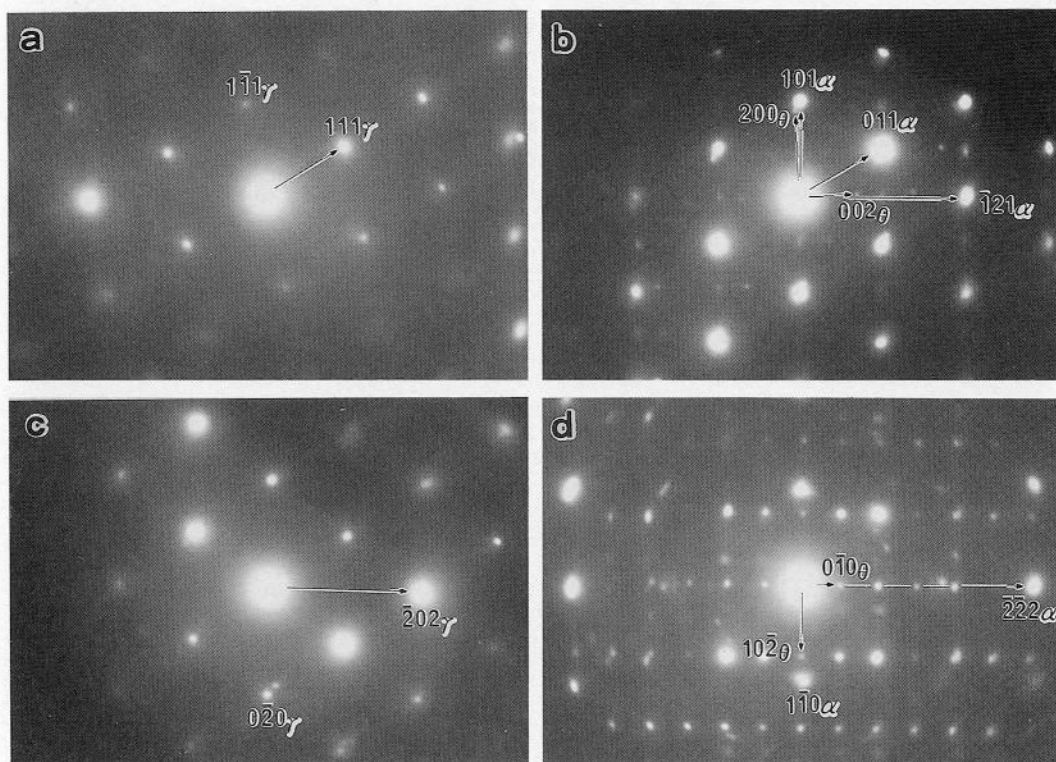


図 7.5 1.80% 炭素鋼の下部ベイナイトの $\gamma/\alpha/\theta$ 三相間の結晶方位関係．(a) および (b) γ および α の回折図形，(c) および (d) 別の視野の γ および α の回折図形．

図より $(100)_\theta$ と $(011)_\alpha$ 間は 2.5° , $(001)_\theta$ と $(\bar{1}21)_\alpha$ 間は 2° 傾いており, (d) 図より $[\bar{1}\bar{1}1]_\alpha // [0\bar{1}0]_\theta$ となっていることが分かる.

以上の関係を $(001)_\gamma$ の標準ステレオ投影図で表したものが図7.6である. $(103)_\theta$ は $(001)_\theta$ と 26.4° 傾いていることから $(011)_\alpha$ に重なる. したがって, 下部ベイナイトの α/θ 間の方位関係は,

$$(011)_\alpha // (103)_\theta ; [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha // [0\bar{1}0]_\theta \quad [7.2]$$

という Isaichev の関係⁽³³⁾であることが分かる. 下部ベイナイトの α/θ 間の方位関係が Bagaryatskii のものから僅かにずれており Isaichev の関係となっていることは既に大森ら^{(8),(9)}によって指摘されていたが, 本研究では $\gamma/\alpha/\theta$ 三相間の方位関係を直接測定し, それを確認できた. 三相間の関係を書き出せば次のようになる.

$$(111)_\gamma // (011)_\alpha // (103)_\theta ; [\bar{1}01]_\gamma // [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha // [0\bar{1}0]_\theta \quad [7.3]$$

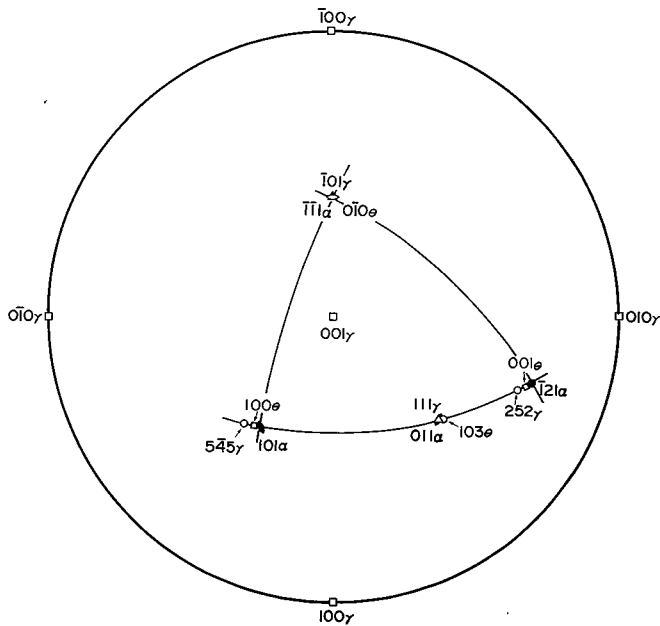


図7.6 下部ベイナイトの $\gamma/\alpha/\theta$ 三相間の結晶方位関係を示すステレオ投影図

Isaichev の関係⁽³³⁾は θ -炭化物が γ から直接析出した時に見出された関係であり, 上記の結果は下部ベイナイトの θ -炭化物が γ から直接析出したことを示唆している. なお, Pitsch の

関係⁽³⁴⁾なら $(545)_\gamma // (100)_\theta$; $[\bar{1}01]_\gamma // [0\bar{1}0]_\theta$; $(252)_\gamma // (001)_\theta$ であり, $[7.3]$ とは $[010]_\theta$ 軸のまわりに, 5° 回転した関係となっている。

7.3.4 晶癖面

炭素鋼の下部ベイナイトの晶癖面は二面トレース解析法を用いて二, 三測定が行われている。⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾ 図7.7はそれらをまとめたものである。1.78および0.92%炭素鋼についてはGreningerとTroiano⁽⁷⁾により測定され, それぞれ○印および△印で示したように $(252)_\gamma$ の近くである。0.69および0.81%炭素鋼については大森^{(8),(9),(30)}により測定され, それぞれ□および◇印で示した所にあり, その指数を $(496)_\gamma$ としている。この図により下部ベイナイトの晶癖面は炭素濃度の低下に伴い $(252)_\gamma$ 付近から $(496)_\gamma$ に移行する傾向があると言える。

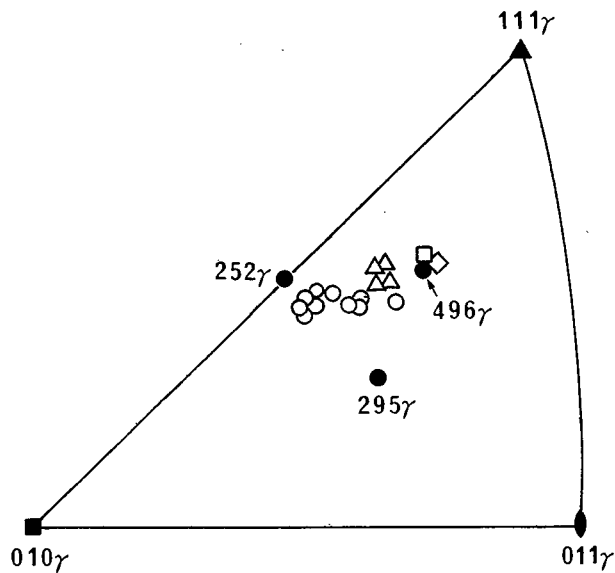


図7.7 下部ベイナイトの晶癖面の二面解析結果。

- Greninger, Troiano⁽⁷⁾ 1.78%炭素鋼, 200°C
- △ Greninger, Troiano⁽⁷⁾ 0.92%炭素鋼, 250°C
- ◇ 大森^{(8),(9),(30)} 0.81%炭素鋼,
- 大森^{(8),(9),(30)} 0.69%炭素鋼, 300°C.

下部ベイナイトの晶癖面は上述のように測定が行われているが, その生成機構を考察する上では, 特定の方位関係 $[7.3]$ を満足している時, 晶癖面の特定のバリエーションおよび θ -炭化物の析出面の特定のバリエーションを同時に決定することが重要である。本研究では $\gamma/$

α/θ 三相間に一義的な方位関係 [7.3] が成立していたので、それを満足するように γ 、 α 、 θ 相からの回折図形に指数付けを行い、下部ベイナイトの晶癖面の一面トレース解析を行った。こうすることにより、第3章で述べた「マルテンサイトの兄弟晶を特定した指数付け」と同等の結果を得ることができる。図7.8にその一例を示す。(a)は1.80%炭素鋼を190°Cで3日間オーステンパーすることにより生成した下部ベイナイトのTEM像である。(b)および(c)はそれぞれ γ および下部ベイナイトから撮った回折図形である。(d)は解析結果を示したステレオ投影図である。(d)に示したように下部ベイナイトの晶癖面のトレース・ノーマルは(496) γ の近くを通っていることが分かる。同様の解析を数多くおこない、それ

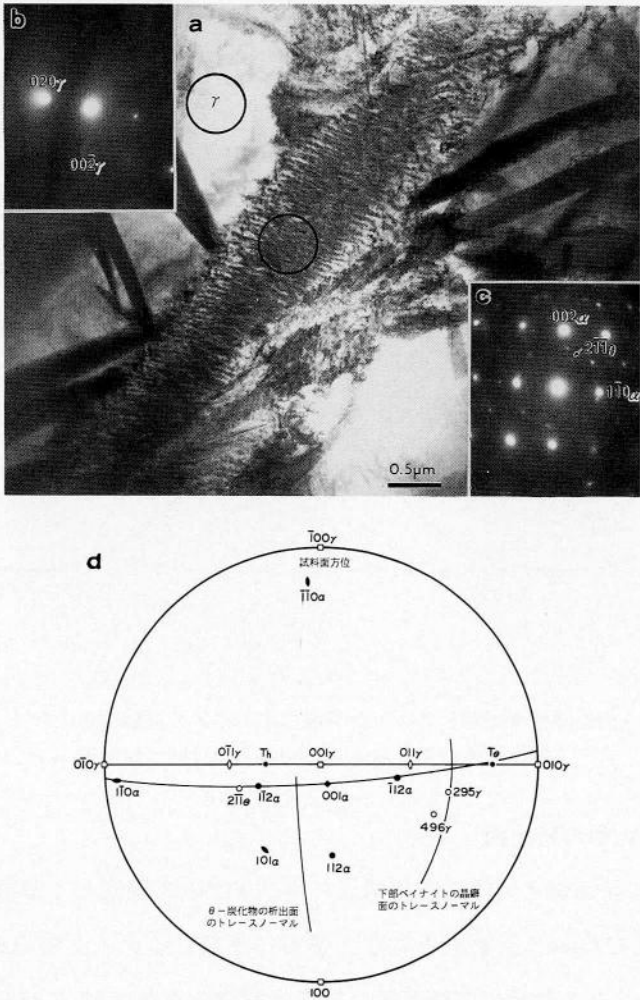


図7.8 方位関係を固定して行った下部ベイナイトの晶癖面の一面トレース解析の一例 (1.80%炭素鋼, 190°C, 3日)。(a)TEM像,(b)および(c) γ および下部ベイナイトから撮った回折図形,(d)解析結果を示したステレオ投影図。

らをまとめたものが図7.9(a)である。実線および破線はそれぞれ1.80および1.87%炭素鋼の結果である。これらの結果によれば1.80および1.87%炭素鋼の下部ベイナイトの晶癖面はおよそ $(496)_\gamma$ の近くであることが分かった。一方、図7.9(b)は1.10%炭素鋼の下部ベイナイトについて、 γ/α 間に $[7.1]$ のK-S関係が成立しているものと仮定して行った解析結果を示したものである。図7.9(a)および(b)を比較することにより、両者で晶癖面が僅かに異なっており、1.10%炭素鋼では $(111)_\gamma$ 側に近付いていることが分かる。何れにしても、過共析鋼の下部ベイナイトはマルテンサイトと同じ特定の方位関係のバリエーションの $[7.1]$ をとる時、マルテンサイトの $(295)_\gamma$ 兄弟晶の晶癖面の近くの $(496)_\gamma$ の特定のバリエーションの近くにあると結論される。

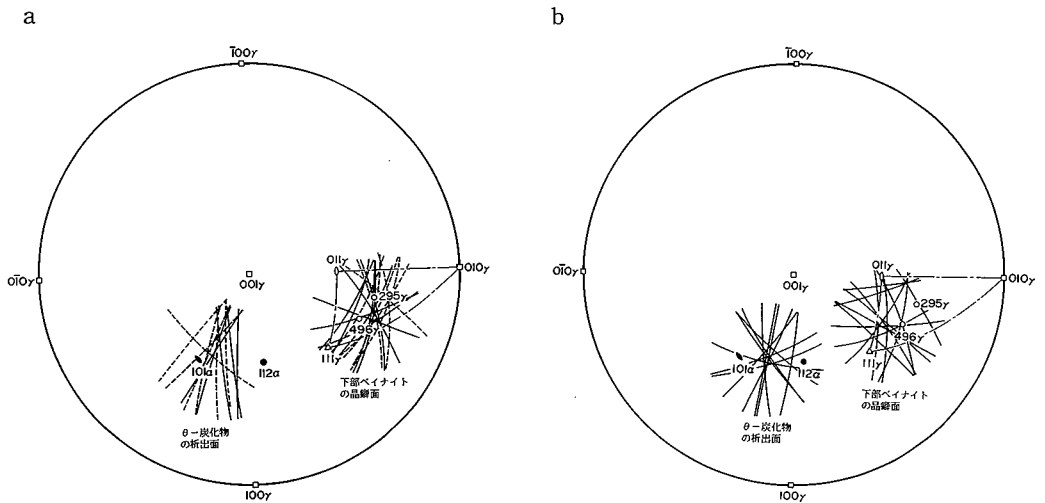


図7.9 方位関係を固定して行った下部ベイナイトの晶癖面および θ -炭化物の析出面のトレース解析結果のまとめ、(a)1.80および1.87%炭素鋼、(b)1.10%炭素鋼。

7.3.5 θ -炭化物の析出面

これについても晶癖面と同様に方位関係のバリエーションを固定して解析を行った。その結果は図7.9(a)および(b)にまとめたとおりである。下部ベイナイト中の θ -炭化物のトレースは短いため、トレース解析での精度良い結果は期待できないが、1.87%炭素鋼では $(101)_\alpha$ の近く、1.80%炭素鋼では $(101)_\alpha$ から $(112)_\alpha$ 側に少しずれ、1.10%炭素鋼では $(101)_\alpha$ と $(112)_\alpha$ の間となった。従来下部ベイナイト中の θ -炭化物の析出面は $(112)_\alpha$ とされてき

た⁽²³⁾が、図7.9の結果はそれらとは少し異なっている。図7.10は下部ベイナイトの先端部にマルテンサイトが生成したときのTEM組織である。(b)および(c)はそれぞれ下部ベイナイトおよびマルテンサイトから撮った回折図形である。これらより両者の α 相の結晶方位が同じで、晶癖面も近いことが分かる。したがってこれらの α 相は同一兄弟晶である。それにもかかわらず、下部ベイナイト中の θ -炭化物の析出面はマルテンサイトの格子不変歪面である $(112)_{\alpha}$ 双晶面とは約 10° 傾いていることが分かる。したがって下部ベイナイトの θ -炭化物の析出面はマルテンサイト変態の格子不変歪面である $(112)_{\alpha}$ とは明らかに異なっていると言える。下部ベイナイト中の θ -炭化物の析出面が $(101)_{\alpha}$ と $(112)_{\alpha}$ の間にくる

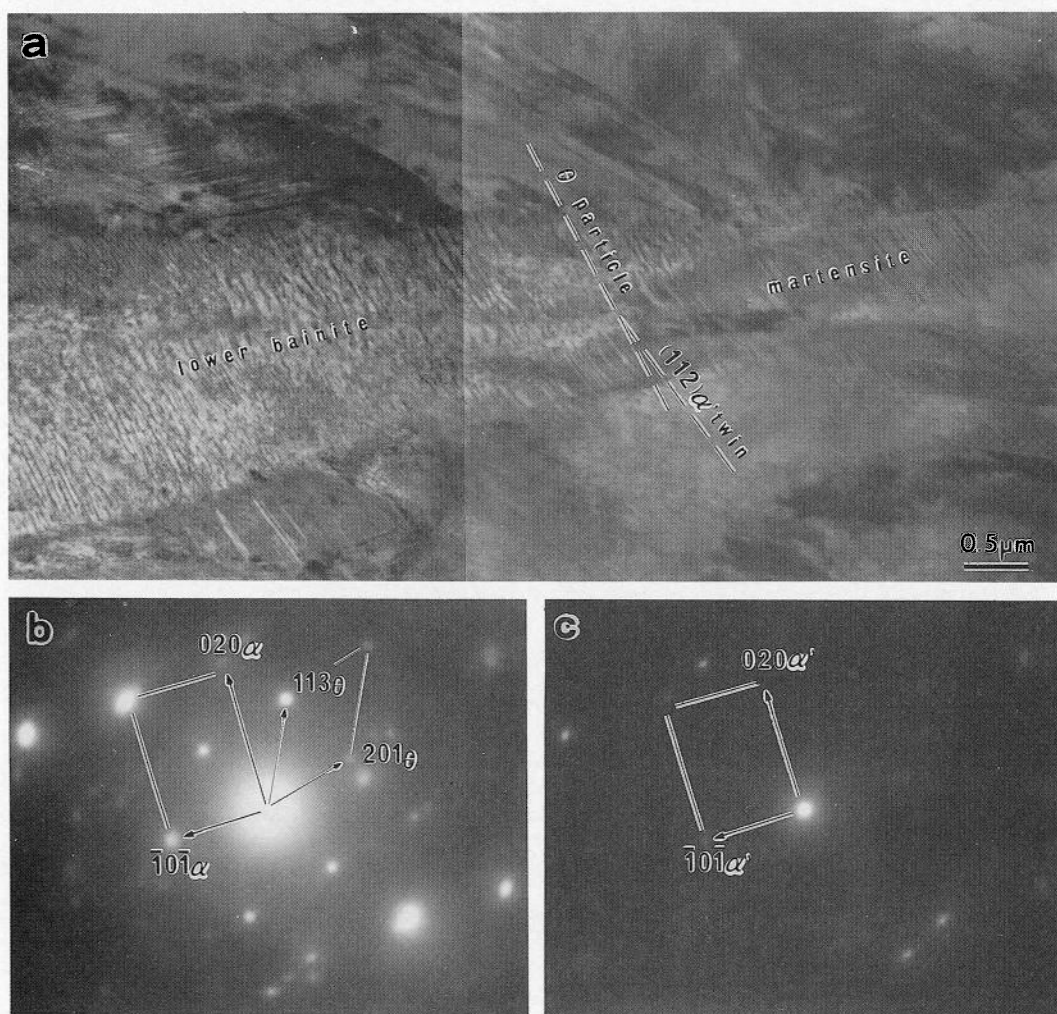


図7.10 下部ベイナイト中の θ -炭化物の析出面とマルテンサイト中の $(112)_{\alpha}$ 双晶面との傾斜。

ことは大森ら^{(8),(9)}によって既に指摘されていたが、本研究では、1.10%炭素鋼ではそうであるが炭素濃度の増加とともに(101)_α側へ移行し、1.87%炭素鋼では(101)_αとなることが分かった。

7.3.6 生成機構

最初に θ -炭化物が析出する母体について考察する。Hultgren⁽¹¹⁾の炭素原子拡散説やAaronson⁽¹⁵⁾の共析分解説、および大森^{(8),(9),(31)}の炭化物界面析出説では θ -炭化物は γ から直接析出するとしている。一方、過飽和フェライト説の中でも炭素濃度不変説に立つ柯とCottrell⁽⁶⁾は θ -炭化物は過飽和フェライト中に析出すると考えている。したがって θ -炭化物の母体を探ることは下部ベイナイトの生成機構を知る上から重要である。

下部ベイナイト中の α 相と θ -炭化物との結晶方位関係が焼戻しマルテンサイト中に観察されているBagaryatskii⁽³²⁾の関係であったことから、下部ベイナイトの θ -炭化物は過飽和フェライトから析出したと考えている研究者ら^{(3),(23)}と、 γ から直接析出したときに見られるIsaichev⁽³³⁾の関係であったことから、 γ から直接析出したと考えている研究者^{(8),(9),(31)}がいる。BagaryatskiiとIsaichevの両方位関係は $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [0\bar{1}0]_{\theta}$ 軸の回りに僅か3.7°回転しただけの相違で、通常の電子回折の実験で両者を区別することは困難であるが、本研究では図7.5(b)に示したようにこの軸方位からの回折図形が得られ、Isaichevの関係であることを明確にできた。したがって結晶方位関係からは下部ベイナイトの θ -炭化物は γ から直接析出したものと考えられる。

次に下部ベイナイトと焼戻しマルテンサイト中の θ -炭化物の析出形態から炭化物の母体を検討してみる。1.80%炭素鋼の焼戻しマルテンサイトのTEM組織は、図4.13に示したように複数の兄弟晶の関係にある θ -炭化物が異なる方向に沿って析出した多重バリエーション形態をとっており、下部ベイナイトの一方向析出したものとは析出形態が明らかに異なっていた。図7.11は1.10%炭素鋼でその様子を示したものである。このマルテンサイトは部分双晶型であり、(112)_α双晶領域ではそれに沿って θ -炭化物が析出しているが、非双晶領域では多重バリエーション形態をとっている。過飽和フェライト説に立つ研究者は下部ベイナイト中の θ -炭化物が一方向に揃って析出するのは、過飽和フェライトが生成したときに導入された格子欠陥面上に析出するためである^{(3)-(5),(8),(9),(18)-(23)}と説明しているが、下部ベイナイト中にそのような格子欠陥はこれまで見出されていない。

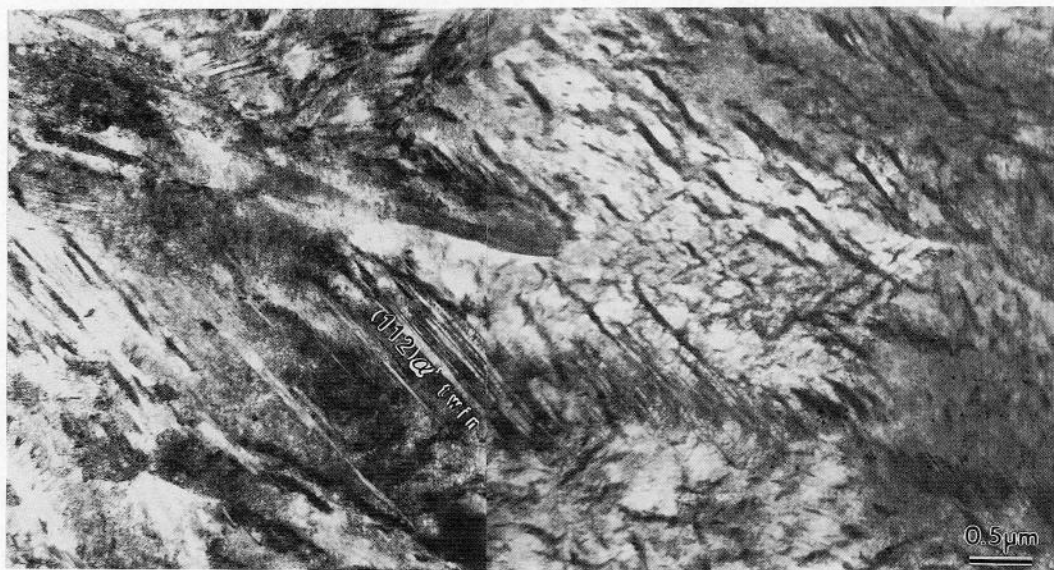


図7.11 1.10%炭素鋼のマルテンサイトの焼戻し組織(250°C, 3日). 非双晶領域では θ -炭化物は多重バリエーション形態をとっている。

さらに、図4.10に示したように、1.80%炭素鋼を200°Cで3日 (2.6×10^5 秒) 焼戻した場合には、ミッドリブ以外の領域での析出物は ϵ -炭化物であった。しかし、ほぼ同一温度で同一時間オーステンパーすることにより生成した下部ベイナイト中の析出物は図7.4(b)および7.8(a)に示したように θ -炭化物であった。これらのことはマルテンサイトの焼戻し過程と下部ベイナイト変態とで、析出炭化物の母体が異なることを意味している。前者ではもちろん θ -炭化物は過飽和フェライトを経由してその中に析出し、 $\gamma \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha + \theta$ と表される。一方、後者では θ -炭化物は γ から直接析出することになり、 $\gamma \rightarrow \alpha + \theta$ と書くことができる。

以上が下部ベイナイトが表面起伏を持ち、その晶癖面指数がマルテンサイトのものに近いにもかかわらず、柯とCottrell⁽⁶⁾が考えたような炭素濃度不変とする過飽和フェライト説が否定されねばならない理由である。

次に下部ベイナイト変態を、連携的運動を伴わない共析分解の一種、とみる共析分解説⁽¹⁶⁾について検討する。炭素原子の拡散によって生成する θ -炭化物の析出過程が律速過程となるこの説では、下部ベイナイトの成長速度が遅いことは容易に説明できる。 θ -炭化

物の析出方位が一方向に揃うことも、 θ -炭化物の析出場所が γ/α 界面であることより明らかである。また前節で示したように同一温度、同一時間恒温処理したにもかかわらず、焼戻したマルテンサイト中の炭化物が ϵ -炭化物であったのに対し、下部ベイナイト中の析出物が θ -炭化物であることも、この説では θ -炭化物が γ から直接析出すると考えるから容易に理解できる。しかし、Kurdjumov⁽²²⁾が指摘しているように、この説では1) 表面起伏があること、2) マルテンサイトと同様の晶癖面を持つこと、3) 生成直後の α 相中の炭素濃度が0.15%程度あり、過飽和であること、4) θ -炭化物の生成時に金属元素の分配が

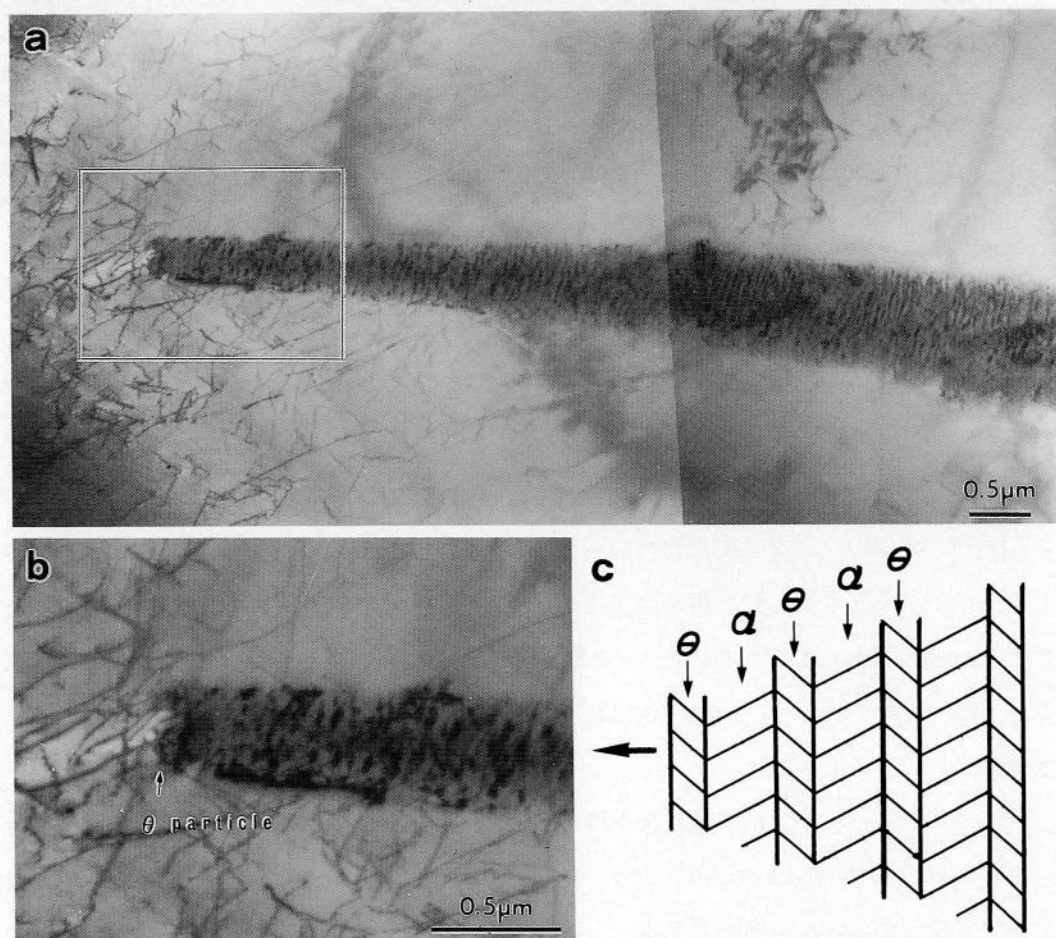


図7.12 下部ベイナイトの成長先端組織。(a)TEM像、(b)先端部の拡大像、先端は θ -炭化物の析出面に平行であり、先端には既に θ -炭化物が析出している、(c)Krisement⁽¹⁷⁾の交番析出モデル。

起こらないこと、の説明が困難である。したがって共析分解説⁽¹⁶⁾も除外されねばならない。

図7.12(a)は下部ベイナイトの成長先端をとらえたTEM像である。その成長先端を拡大した図7.12(b)から分かるように、成長先端は θ -炭化物の析出面に平行であり、しかも θ -炭化物がその先端に析出している。図7.12(c)はKrisement⁽¹⁷⁾により提唱された交番析出説のモデルを示している。このモデルでは、炭素原子を遠方にまで拡散移動できないような低温域で炭素富化した α/γ 界面に θ -炭化物が析出し、今度は炭素貧化した θ/γ 界面に α 相を析出し、これを繰り返すと考えている。このような交番析出が実際に起こっているという直接的証拠はこれまで提供されていなかったが、図7.12(a)および(b)はその交番析出説を裏付けているものと考えられる。ここで、交番析出により生成する個々の α 相および θ -炭化物を上部ベイナイトの時と同様にそれぞれ α ラスおよび θ ラスと呼ぶことにする。ただし、生成直後の α 相は炭素原子を含まない熱平衡相とは考え難く、その炭素過飽和度については後に考察する。大森⁽³⁰⁾も炭化物界面析出説を提唱し、図7.1の模式図を示している。しかし、その図は下部ベイナイトの横幅方向の成長の説明には良いが、図7.12に示したような長さ方向の成長の説明には適さないと考えられる。

しかし、交番析出説では下部ベイナイトが表面起伏すなわちマルテンサイトと同様のせん断変形的要素を持つこと、およびマルテンサイトと同様の晶癖面を持つことの説明ができていなかった。以下ではその問題について考えることにする。

図7.13は本実験で直接決定することができた $\gamma/\alpha/\theta$ 三相間の結晶方位関係を基に、各相の最稠密方向 ($[\bar{1}01]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [0\bar{1}0]_{\theta}$) から見た鉄原子の配列を示したものである。○印は母相オーステナイトの元の原子位置であり、○および●印はそれぞれ下部ベイナイトの α 相および θ -炭化物の変態後の鉄原子位置を、×は θ -炭化物の炭素原子位置を示している。 α 相の鉄原子位置はそれぞれに対応した元の γ の鉄原子位置を矢印で示したように 10° のせん断変形をさせたところに変位している様子が分かる。 θ -炭化物は拡散機構によって生成するものであるが、図7.13より θ -炭化物の鉄原子も α 相の鉄原子と同様にせん断変形的変位をしているように見える。 θ -炭化物の生成時に金属元素間の分配が起こらない⁽²²⁾ことも、 θ -炭化物の鉄原子がせん断変形的変位をしていると考えられる一つの根拠である。以上のことから、下部ベイナイト変態では、炭素原子は拡散移動し、鉄原子は α 相でも θ -炭化物でも 10° のせん断変形的移動により生成し、そのためにマルテンサイト

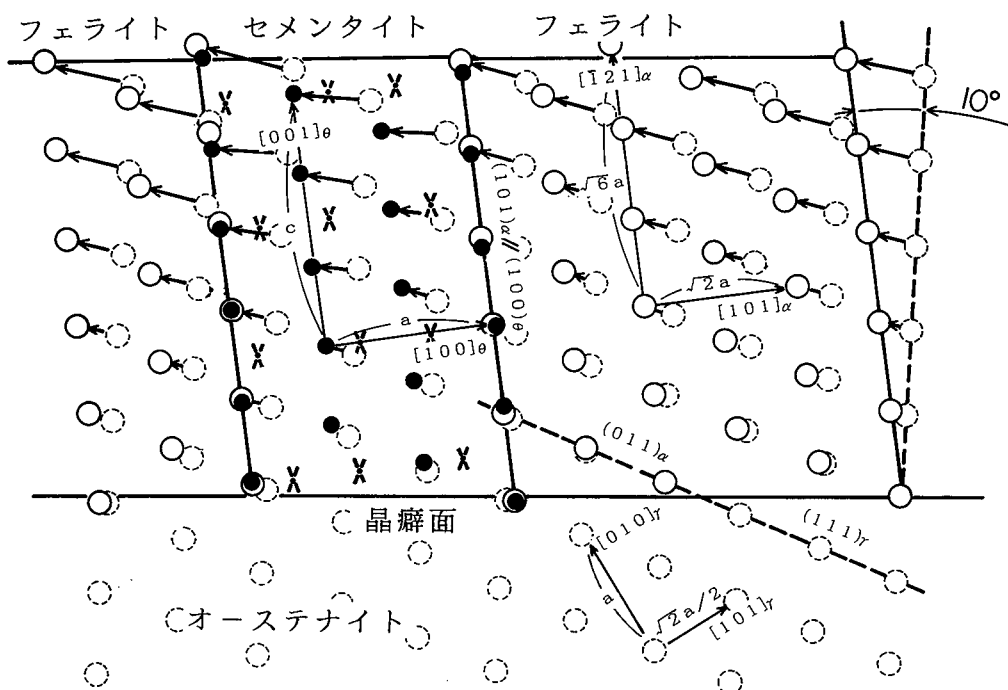


図7.13 下部ベイナイト変態時の α 相および θ -炭化物中の鉄原子の移動, 鉄原子に着目すれば α 相も θ -炭化物もせん断変形している様子を示している。○; γ の鉄原子位置, ○; α の鉄原子位置, ●; θ -炭化物の鉄原子位置, ×; θ -炭化物の炭素原子位置。

と同様の表面起伏を示すものと考えられる。

次に界面析出説で生じた下部ベイナイトがなぜマルテンサイトと同様の晶癖面を持つのかという点について考察する。図7.12(a)および(b)の微細組織ならびにそれを模式化した(c)図は、双晶マルテンサイトのものに酷似している。つまり下部ベイナイト中での θ -炭化物の析出はマルテンサイトの双晶領域の役割を果していると考えられる。したがって下部ベイナイトの晶癖面は α ラスと θ ラスの帯構造からなり、微視的な歪は存在するが、巨視的な歪は消滅しているものと考えられる。これはマルテンサイトの晶癖面と同じ性質（不変面変形的一种）のものである。下部ベイナイトの晶癖面の現象論⁽²⁴⁾⁻⁽²⁷⁾による検討結果については後に述べる。なお、下部ベイナイト中にマルテンサイトと同様の格子不変歪が見出されないのも、 θ -炭化物の析出が双晶領域の役割を果しているためで、マルテンサイトの一つの双晶バンド内に格子不変歪を必要としないことと同一である。

次に下部ベイナイト中の α 相の炭素過飽和度について考察する。炭素原子は鉄原子に比

べ拡散速度が速く、 α 相中を γ/α 界面側に向かって拡散移動し、また γ/α 界面付近の γ 中の炭素原子は γ/α 界面に集中し、 θ -炭化物を界面析出する。再び γ/θ 界面の炭素濃度が稀薄になった領域が α 化し、 α 相、 θ -炭化物の交番析出を繰り返す。このようにして下部ベイナイトは成長すると考えられる。ところで、どの程度 γ 中の炭素濃度が低下すれば α 化するのかという点が問題となる。図7.2に示したように LB_s 線は炭素濃度の増加とともに M_s 点の変化とはほぼ並行して低下した。この図より分かるように、たとえば0.85%炭素鋼の LB_s 点は350°Cで、 θ/γ 界面で炭素濃度が ΔC だけ低下し、0.47%になれば M_s 点に達し α 化が可能となる。したがって必ずしも熱平衡組成まで炭素濃度が低下する必要はない。一点鎖線はZener⁽³⁵⁾によって計算されたFe-C系の $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態に対する熱力学的平衡温度、 T_0 であり、 M_s 点の約200~250°C上にある。仮に下部ベイナイト変態で炭素原子の拡散による局部的炭素低下が起こらないとすれば、1.80%炭素鋼等では T_0 点以上の温度で変態することになり矛盾が生じる。しかし、この T_0 曲線で炭素濃度が0.85%から ΔC だけ低下すれば T_0 点は ΔT だけ上昇することが分かる。それと同様にして θ/γ 界面での M_s 点も0.85%炭素鋼のものから同じ ΔT だけ上昇したとすると370°Cとなる。△印の破線はこのようにして決定した M_s' 点である。これと実測により求めた LB_s 点とは比較的良好一致を示している。これは、ベイナイトは炭素原子が拡散することにより局所的に低炭素化した領域の M_s 点が浴温度に達した時点で開始すると述べているKurdjumov⁽²²⁾ の考えを実証しているものと思われる。

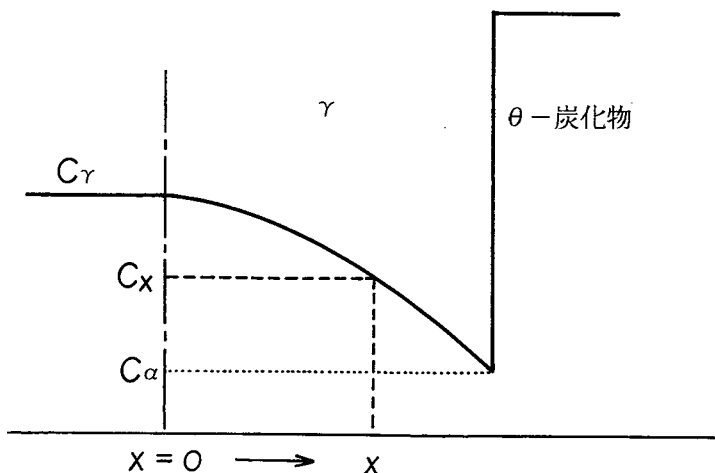


図7.14 θ -炭化物の周囲の γ 中の炭素原子濃度の分布。

次に炭素原子の拡散距離および方向について考察し、下部ベイナイトと上部ベイナイトとの本質的相違について検討する。図7.14は θ -炭化物の周囲の γ 中の炭素濃度分布を示したものである。 γ 中の平均炭素濃度を C_γ とし、熱平衡にある α 相中の炭素濃度を C_α とし、 C_γ の濃度を持つ界面からの距離 x における濃度を C_x としてフィックの第2拡散方程式を解けば、

$$\frac{C_\gamma - C_x}{C_\gamma - C_\alpha} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad [7.4]$$

となる。 erf は誤差関数の記号で、 t は時間、 D は γ 中での炭素原子の拡散係数であり、

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad [7.5]$$

で与えられる。ここで、 D_0 は振動数項、 Q は活性化エネルギーであり、それぞれ $0.15\text{cm}^2/\text{s}$ および 32.0kcal/mol である。⁽³⁶⁾ これらの値を式[7.5]に代入し、下部ベイナイトが生成した典型的な温度 300°C の時の拡散係数を求めると、 $9.33 \times 10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$ となる。ところで、図7.4等から α ラスの幅は約 $0.05\mu\text{m}$ と見積ることができる。図7.14で C_γ の濃度を持つ界面から $x=0.05\mu\text{m}$ の距離だけ離れた位置での炭素濃度が 0.47% ($M_s=300^\circ\text{C}$)まで低下するのに必要な時間を計算すると、 303s となった。一方、典型的な上部ベイナイトを生成した 450°C で同量炭素低下するのに必要な時間は 0.9s と顕著に短くなる。仮に 450°C で 303s の間に 0.47% まで炭素濃度が低下する距離を計算すると約 $1\mu\text{m}$ まで遠くなることが分かる。前章では上部ベイナイトの定義を、長い距離におよぶ溶質原子の拡散的再配列を伴った基質原子の連携的移動、というKurdjumovら⁽²²⁾のものを採用した。上の計算から長い距離とは $1\mu\text{m}$ 程度と考えれば良いこととなるが、下部ベイナイト変態ではそのような遠距離拡散はできず、TEM観察結果からその距離はせいぜい $0.05\mu\text{m}$ 程度となる。したがって、Kurdjumovら⁽²²⁾が示した上部ベイナイトの定義の中の長い距離という所を下部ベイナイトに対しては短い距離に変更する必要がある。また、 α ラスと θ ラスとが交番生成することから、下部ベイナイトの定義として、溶質原子の近距離拡散と基質原子の連携移動の逐次変態、を提唱する。

ところで、上部ベイナイトは θ ラスと α ラスとの束状組織で、その成長方向と炭素濃度の粗密方向（拡散方向）とは直行していた。一方、下部ベイナイトではそれは平行であった。これらを波の伝播方向と振動方向とにあてはめれば、上部ベイナイトは横波的、下部ベイナイトは縦波的溶質原子の拡散を伴う基質原子の連携移動と表すことができる。速度論的

測定により得られた上部ベイナイトの成長のための活性化エネルギーは下部ベイナイトのものの約倍の値を持っていた。上部および下部ベイナイト変態の何れにおいても、母相オーステナイト中での炭素原子の拡散が素過程の一つであるが、活性化エネルギーの違いは拡散方向の相違に基づくものと考えられる。

7.3.7 晶癖面の現象論的考察

下部ベイナイト変態に現象論を適用した例は、二、三ある。最初の例はBowlsとKennon⁽²⁸⁾のものである。彼らは格子不変歪面を $\{112\}_\alpha$ としたのでは晶癖面の実測値を説明できないことを示した。SrinivasanとWayman⁽³⁷⁾はFe-Cr-C系合金の下部ベイナイトの晶癖面を二面解析法により求め、 $\{254\}_\gamma$ であることを示し、⁽²⁹⁾それに格子不変歪面を $\{112\}_\alpha$ とした現象論をあてはめたが、計算結果は実測値と一致しなかった。⁽²⁹⁾ 彼らの観察した組織はベイナイト板の長さ方向 ($\{254\}_\gamma$) に平行に炭化物が析出しており、丁度前章でLB_s 直上温度域で生成した上部ベイナイト組織 (図6.11(d)および6.13) に酷似している。したがって彼らが観察したものは下部ベイナイトではなく上部ベイナイトと考えられる。上部ベイナイトの晶癖面が現象論的に説明できないのは、その晶癖面が下部ベイナイトのような α ラスと θ ラスの帯状構造を持たず、巨視的無歪面でないと考えられるからである。大森^{(8),(9)}は θ -炭化物の析出面が図7.9(b)に示したように $(112)_\alpha$ と $(101)_\alpha$ の中間に位置することを見出し、それを格子不変歪面として現象論による計算を行い、0.69および0.81%炭素鋼の下部ベイナイトの晶癖面の実測値、□および◇印、の説明に成功している (図7.15)。後に大森⁽³⁰⁾はすべり方向を $[\bar{1}01]_\gamma$ に固定し、すべり面としてそれを含む大円上を移動させた現象論による計算を行い、図7.15を得た。ここで $\delta=1.00$ の曲線上の角度は $(101)_\gamma$ と格子不変歪面との間の角度である。さらに格子不変歪面が γ 軸基準で表した場合 $(1\bar{1}1)_\gamma$ と $(101)_\gamma$ の中間にくる理由を説明するため梶原⁽³⁸⁾が指摘しているように、ベイナイト変態にともなう形状変形の緩和の重要性に着目し、形状変形方向と γ の $\langle 110 \rangle$ すべり方向のなす角度を計算した。それは $(1\bar{1}1)_\gamma$ と $(101)_\gamma$ の間で極小値をとり、この間に格子不変歪面があれば変態に伴う歪は γ のすべり変形によって容易に緩和されることを示した。さらに均一膨張係数、 $\delta=0.990\sim 0.980$ を導入することによってさらに良い一致を見ることを示した。 δ を導入した理由は、変態の過程で炭素原子が γ に部分的に排出されベイナイトの界面近傍に1.5~3.0%の高炭素濃度層が生成する結果、見かけ上、 γ の格子常数が大きくなったためとしている。

となり、実測値の $(496)_\gamma$ に非常に近い。さらに γ/α 間の方位関係についても $(111)_\gamma$ と $(011)_\alpha$ 間の角度は、 0.1° 、 $[\bar{1}01]_\gamma$ と $[\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$ の間のそれは 0.8° となり、実測値であるK-S関係を予測できた。しかしながら、巨視的なせん断方向は $[0.2038, 0.5643, -0.7999]_\gamma$ となり、通常マルテンサイト変態に採用されているせん断系 $(101)[\bar{1}01]_\gamma$ の場合の $[-0.1886, 0.7651, -0.6156]_\gamma$ とは 27.6° も異なっていた。したがって、このような計算が妥当なものかどうかは下部ベイナイトのせん断変形方向を測定する必要がある。

表7.1 現象理論による計算結果

格子不変歪系	$(111)[\bar{1}01]_\gamma$	$(101)[\bar{1}01]_\gamma$
晶癖面	$(0.3171, 0.8335, 0.4523)_\gamma$	$(0.1699, 0.8146, 0.5545)_\gamma$
せん断方向	$[0.2038; 0.5643, -0.7999]_\gamma$	$[-0.1886, 0.7651, -0.6156]_\gamma$
方位関係		
$(111)_\gamma \sim (011)_\alpha$	0.1°	0.1°
$[\bar{1}01]_\gamma \sim [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$	0.8°	2.6°
すべり量	0.22	0.17

入力データ： γ の格子定数 $a_0 = 3.63016 \text{ \AA}$
 α の格子定数 $a = 2.84942, c = 3.0717 \text{ \AA}$

7.3.8 変態歪の緩和

下部ベイナイト中にはしばしば図7.16に示したようなsubboundaryが観察される。このようなsubboundaryの存在はHehemann⁽³⁹⁾により既に指摘されていた。そのトレース解析を方位関係のバリエーションを固定して行ったところ、図7.17に示したように $(111)_\gamma$ となった。ところで、図7.16の左下の組織はマルテンサイトで、その中に $(011)_\alpha$ すべり帯が見える。これは第3章で示したようにマルテンサイト変態時の形状歪を緩和するために導入されたものである。このすべり帯は母相 γ の (111) に平行であり、マルテンサイトではしばしば観察されるものである。下部ベイナイトがマルテンサイトと同様にせん断変形を伴って生成することが明らかなことから考えて、図7.16のsubboundaryの役割は変態ひずみを緩和するために導入されたものと理解できる。



図7.16 下部ベイナイトのSubboundary.

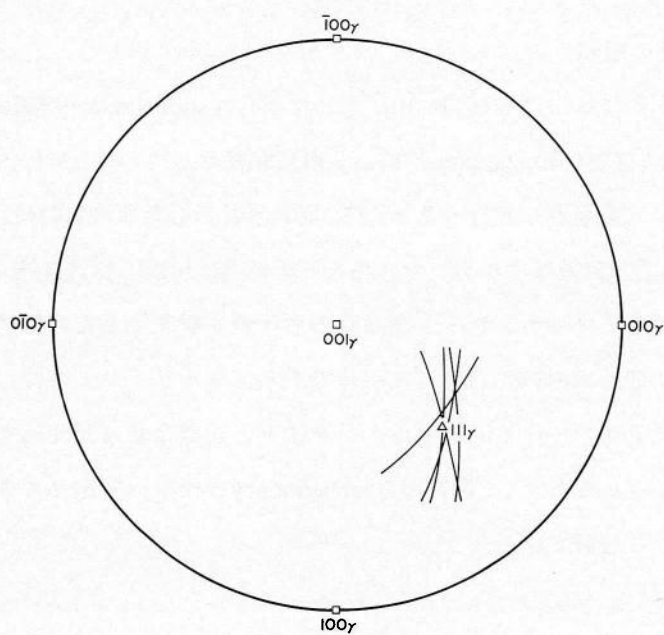


図7.17 下部ベイナイトのSubboundaryのトレース解析.

第7.4節 結 論

過共析鋼 (0.85~1.87%C) の下部ベイナイトのTEM観察を行い、以下の結論を得た。

1. 下部ベイナイトを一部生成させて母相 γ を残留させることができる1.80%超高炭素鋼等を用いて結晶方位関係、晶癖面および θ -炭化物の析出面を直接同時に決定した。 $\gamma/\alpha/\theta$ 三相間の方位関係は $(111)_{\gamma} // (011)_{\alpha} // (103)_{\theta}$; $[\bar{1}01]_{\gamma} // [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [0\bar{1}0]_{\theta}$ であり、この特定のバリエーションをとる時晶癖面は特定の $(496)_{\gamma}$ であり、また θ -炭化物の析出面は $(101)_{\alpha}$ の近くであった。この γ/α 間の結晶方位関係はK-S関係、 α/θ 間の結晶方位関係はIsaichevの関係であった。
2. 下部ベイナイト中の θ -炭化物は炭素原子の過飽和な α 相から析出するのではなく、 γ から直接 γ/α 界面に析出することを実証した。
3. LB_s 点が炭素濃度の増加と共に低下することを示し、 LB_s 点は局所的に低炭素化した領域の M_s' 点とほぼ一致することを示した。
4. 過共析鋼の下部ベイナイトの成長先端は θ -炭化物の析出面に平行であり、成長先端に既に θ -炭化物が析出していることを示し、 α ラスおよび θ ラスが交番生成することにより成長することを示した。
5. 交番生成機構においても鉄原子に着目した α の生成はせん断変形的であり、 θ -炭化物の生成も鉄原子のそれはせん断変形的で、表面起伏を伴うことと矛盾しないことを示した。
6. 下部ベイナイト変態ではマルテンサイト変態時の $(112)_{\alpha}$ 双晶の代わりに θ -炭化物の $(101)_{\alpha}$ 面析出が起こり、この面を格子不変歪面とすれば現象論により晶癖面、方位関係を説明することができた。
7. 以上のことから、過共析鋼の下部ベイナイト変態は、溶質原子の近距離拡散と基質原子の連帯移動の逐次変態、として定義できることを提唱した。
8. ベイナイトの成長方向と炭素原子の拡散方向とを波の伝播方向と振動方向とにあてはめれば、上部ベイナイトは横波的、下部ベイナイトは縦波的溶質原子の拡散を伴う基質原子の連携移動によって生成すると考えることができる。

参考文献

- (1) E.S. Davenport, E.C. Bain: Trans. AIME, **90** (1930), 117.
- (2) G.V. Smith, R.F. Mehl: Trans. AIME, **150** (1942), 211.
- (3) F.B. Pickering: *Transformation and Hardenability in Steels*, Climax Molybdenum Co., (1967), 109.
- (4) 清水謙一, 康忠熙, 西山善次: Trans. JIM, **5** (1964), 225.
- (5) D.N. Shackleton, P.M. Kelly: *Physical Properties of Martensite and Bainite*, ISI Spec. Rep., No. 93, (1965), 126.
- (6) 柯俊, S.A. Cottrell: J. Iron Steel Inst., **172** (1952), 307.
- (7) A.B. Greninger, A.R. Troiano: Trans. AIME, **140** (1940), 307.
- (8) 大森靖也: Trans. ISIJ, **11** (1971), 95.
- (9) 大森靖也: 大阪大学学位论文, (1976).
- (10) 荒木透: 鉄鋼材料学, 丸善株式会社, (1970), 178.
- (11) A. Hultgren: Trans. ASM, **39** (1947), 915.
- (12) G.R. Speich, M. Cohen: Trans. AIME, **218** (1960), 1050.
- (13) M. Hillert: *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*, Interscience Publishers, (1962), 197.
- (14) L. Kaufman, S.V. Radcliffe, M. Cohen: *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*, Interscience Publishers, (1962), 313.
- (15) H.I. Aaronson: *The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids*, Inst. of Metals, (1969), 270.
- (16) H.I. Aaronson, H.J. Lee: Scripta Met. **21** (1987), 1011.
- (17) O. Krisement, F. Wever: Inst. Metals Monograph, No. 18 (1955), 253.
- (18) J.M. Oblak, R.F. Heheman: *Transformation and Hardenability in Steels*, Climax Molybdenum Co., (1967), 15.
- (19) R.I. Entin: *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*, Interscience Publishers, (1962), 313.
- (20) G.R. Speich: *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*, Interscience Pub-

- lishers, (1962), 353.
- (21) J.W. Christian: *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, Pergamon Press, (1965), 824.
 - (22) クルデュモフ, ウテフスキー, エンティン: 鉄鋼の相変態, アグネ技術センター, (1977).
 - (23) D.N. Shackleton, P.M. Kelly: *Acta Met.* **15** (1967), 979.
 - (24) M.S. Wechsler, D.S. Lieberman, T.A. Read: *Trans. AIME*, **197** (1953), 1503.
 - (25) J.S. Bowles, J.K. Mackenzie: *Acta Met.*, **2** (1954), 129.
 - (26) J.K. Mackenzie, J.S. Bowles: *Acta Met.*, **2** (1954), 138.
 - (27) J.S. Bowles, J.K. Mackenzie: *Acta Met.*, **2** (1954), 224.
 - (28) J.S. Bowles, N.F. Kennon. *J. Aust. Inst. Metals* **5** (1960), 106.
 - (29) G.R. Srinivasan, C.M. Wayman: *Acta Met.* **16** (1968), 621.
 - (30) 大森靖也: 日本金属学会分科会シンポジウム資料, マルテンサイトの新しい観点, (1988), 44.
 - (31) G.V. Kurdjumov, G. Sacks: *Z. Phys.*, **64** (1930), 325.
 - (32) A. Bagaryatskii: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **73** (1950), 1161.
 - (33) I.V. Isaichev: *Zhur. Tekhn. Fiz.*, **11** (1941), 412.
 - (34) W. Pitsch: *Acta Met.*, **10** (1963), 79.
 - (35) C. Zener: *Trans. AIME*, **167** (1946), 550.
 - (36) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善株式会社, (1974).
 - (37) G.R. Srinivasan, C.M. Wayman: *Acta Met.* **16** (1968), 609.
 - (38) 梶原節夫: *Phil. Mag.*, **A43** (1981), 1483.
 - (39) R.F. Hehemann: *Phase Transformations*, ASM, Metals Park, OH (1970), 397.

第8章 過共析鋼の等温マルテンサイト変態

第8.1節 緒 論

過共析鋼のTTT線図における恒温変態開始線はパーライト・ノーズより温度が低下するのに伴い次第に長時間側に移行するが、 M_s 点直上温度域では図1. 3 (a)に示したように逆に短時間側に移行する。⁽¹⁾ M_s 点直上温度域でオーステナイトの変態が急激に促進されるこの現象は“swing back”⁽²⁾と呼ばれ、電気抵抗測定法、^{(1),(2)} 膨張測定法、⁽³⁾ 磁気測定法⁽³⁾ および光顕組織観察⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾ による速度論的研究等で報告されている。

このような異常な変態挙動を示す温度領域では、従来、形態の異なる二つの恒温変態生成物が観察されている。一つは薄板状で他はレンズ状である。薄板状のものはGreningerとTroiano⁽⁸⁾が1.78%炭素鋼 ($M_s = 75^\circ\text{C}$) を 100°C でオーステンパーした時に見出し、“black line product”と呼んだものである。HowardとCohen⁽⁴⁾も1.35%炭素鋼中に同様の恒温変態生成物を見出し、彼らはそれをベイナイトとは形態が異なる“new thin plate-like product”と呼んでいる。レンズ状のものはKennonとEdwards^{(6),(7)}が1.44%炭素鋼を M_s 点近傍温度で恒温処理した時に見出したもので、その晶癖面が同鋼の非等温マルテンサイトのものと同じ $\{252\}_\gamma$ であったことからそれを等温マルテンサイトであるとした。Kennon⁽⁹⁾はさらに滑らかな一つのC-曲線状に見える炭素鋼のTTT線図がパーライト、上部ベイナイト、下部ベイナイトおよび等温マルテンサイトのそれぞれ独立したC-曲線が合わさったものであることを図1. 3 (b)に示した模式図を用いて説明し、 M_s 点直上温度域での変態挙動の異常は等温マルテンサイト変態によると述べている。

等温マルテンサイトは最初KurdjumovらによりFe-6Mn-2Cu-0.6C,⁽¹⁰⁾ Fe-23Ni-3.4Mn,⁽¹¹⁾ Fe-2.3Mn-0.8C⁽¹²⁾ 合金において見出されたもので、等温保持中に時間の経過と共に変態量を増す。等温マルテンサイトは非等温のものと異なり急冷することにより変態を阻止できる。これらの点はベイナイトと似ている。等温マルテンサイトの変態挙動は、図1. 8⁽¹³⁾に示したようにTTT線図では等温変態の特徴であるC-曲線を描く。Kurdjumovら⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾の発見の後、等温マルテンサイトはFe-Cr-Ni系、⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾ およびFe-Ni-C系⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾ 合金でも生成することが知られるようになり、またKurdjumovらにより見だされたFe-Mn-C系⁽²⁰⁾ およびFe-Ni-Mn系⁽²¹⁾⁻⁽²⁶⁾ 合金でも観察が続けられた。

等温マルテンサイトは非等温のものに比べ変態速度が遅いため、速度論的測定が容易である。それから得られる情報（たとえば核生成および成長の活性化エネルギー等）も多いため主として速度論に重点を置いた研究が進められた。その結果現在では詳細な等温マルテンサイトの速度論式が提唱されている。^{(21), (27)-(30)} それらについては後に引用することにする。

しかしながら、鉄-炭素系の過共析鋼について見た場合、等温マルテンサイト変態が一般に起こるのかどうか、等温マルテンサイト変態によるC-曲線がM_s点近傍に必ず存在するのかどうか、Greninger⁽⁸⁾やHoward⁽⁴⁾が見出したものとKennonら^{(6), (7)}が見出したものとは形態が異なっている点、また典型的な等温マルテンサイト変態を示すFe-Ni-Mn合金について展開された速度論式⁽²⁷⁾⁻⁽³⁰⁾が炭素鋼のものに適合するのかどうか等、研究例が少なく未だ不明な点も多い。また、前章で示したように炭素原子の拡散により局所的に低炭素化した領域がせん断変形的移動により生成する下部ベイナイトと等温マルテンサイトとの本質的相違についても明かでない。本研究はこれらの点の解明を目的とした。

第8.2節 実験方法

炭素濃度が異なる5種類の過共析鋼（0.85, 1.10, 1.45, 1.78および1.80%炭素鋼）を試料として用いた。

恒温変態量の測定は第2章で述べたプッシュ・ロッド型膨張計を用いて行った。均一化处理材より40×1×1mm寸法の試験片を切り出し、真空下1150°Cで30分間オーステナイト化の後350~60°Cの種々の温度に保った塩浴あるいは油浴中に熱浴焼入れした。その後試験片を熱浴中で膨張計に取付け、焼入れ時からの経過時間に対する膨張量を測定した。膨張量から変態量への換算は第2章で述べた方法により行った。すなわち、測定停止時の変態量を線分析法により求め、途中の時間での変態量はその時間の膨張量に比例配分することにより求めた。

恒温変態生成物の同定はTEM観察にて行った。均一化处理材より15×12×0.3mmの寸法の試験片を切り出し、膨張測定用試験片と同様のオーステナイト化および熱浴焼入れの後、種々の時間保持後水焼入れし、一部恒温変態させた試験片について組織観察を行った。TEM観察用薄膜は5%HF, 10%H₂O, 85%H₂O₂混合液で5/100mmまで化学研磨し、続い

て25gクロム酸，7ml水，135ml酢酸液を用いて窓枠式電解研磨法により仕上げた。用いた電子顕微鏡はJEM-200Aで加速電圧は200kVであった。

第8.3節 結果および考察

8.3.1 “swing back”

図8.1は膨張測定法により求めた1.80%炭素鋼の恒温変態率—時間曲線である。各温度での変態開始時間は温度低下と共に長くなるが，199°C以下ではその遅延は緩慢となり， M_s 点（72°C）に近づく154°Cから100°Cの間では恒温変態開始時間が逆に短くなるという速度論的異常⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾を確認することができた。このような異常は他の鋼種（0.85，1.10，1.45および1.78%炭素鋼）についても同様に現れることが分かった。⁽³¹⁾

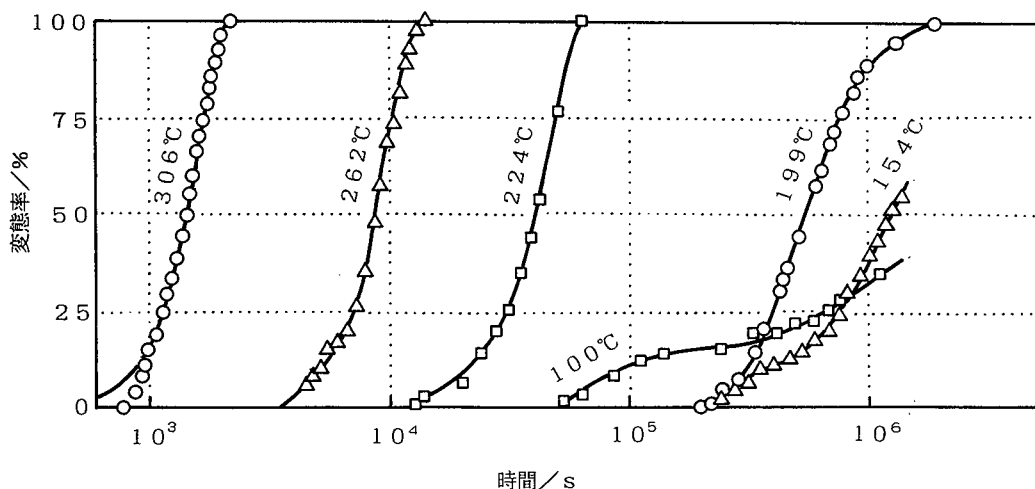


図8.1 1.80%炭素鋼の恒温変態率—時間曲線。⁽³¹⁾ 速度論的異常を示す。
154°C以下では二段階的変態を示す。

さらに，306～199°Cの間では恒温変態率—時間曲線の形がJohnson-Mehlの式⁽³²⁾に従ういわゆるS字型であるのに対し，速度論的異常を示した温度域では二段階的に変化している様子が分かる。同様の二段変化は電気抵抗測定法により数種の低合金鋼の M_s 点直上温度域での変態挙動を調査したSchaaber⁽³⁾によっても報告されている。彼は組織観察は行わなかったが，第二段階であるベイナイト変態に先行して起こる第一段階が等温マルテンサイト変態過程であろうと推測した。

図8. 1 に示したような恒温変態率曲線から 2, 5, 25, 50, 75 および 95% 変態に要する時間を読み取り, TTT 線図を作製した. 図8. 2 (a)~(d) はその結果である.⁽³¹⁾ 何れの線図においても M_s 点直上温度域で swing back を起こし, M_s 点近傍にノーズを持つ C-曲線を形成している. 以後これらを「低部 C-曲線」と呼ぶことにする. 炭素濃度の増加と共に M_s 点は比較的顕著に低下するが, 低部 C-曲線のノーズ温度は M_s 点のものほど顕著に低下しないため, 1.45 および 1.80% 超高炭素鋼のものではノーズ温度が M_s 点よりも高温側に位置するようになる. なお, 図8. 2 の左下の各線は非等温マルテンサイトの M_s 点および変態量がそれぞれ 2, 5, 25 および 50% となる温度を示している. また M_s 点以下での恒温変態曲線は, 膨張測定データを用いて式 [2. 1] より求めたもので, その温度に熱浴焼入れした時の残留オーステナイト量を 100% とした時のものである. そのため本研究では M_s 点以下でも非等温マルテンサイトの水平線 (isotherm) に隠されることなく連続した低部 C-曲線が得られている.

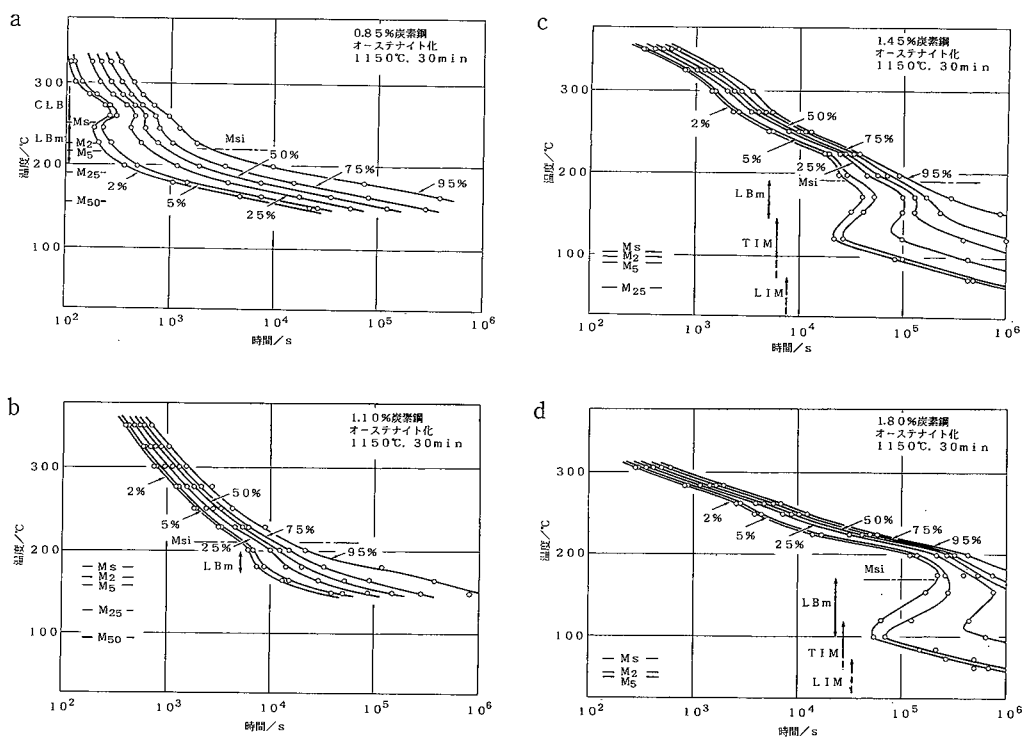


図8. 2 過共析鋼の低温部のTTT線図, 何れの線図においても低部C-曲線が現れている.⁽³¹⁾ (a)0.85%C, (b)1.10%C, (c)1.45%C, (d)1.80%C.

8.3.2 “swing back” 領域での生成物

低部C-曲線を形成している恒温変態生成物が何であるのかを明らかにするために、0.85%炭素鋼を用いてその低部C-曲線よりも高温側の300°Cとノーズ温度付近での生成物の光顕およびTEM組織の比較を行った。図8.3 (a)および(b)は300°Cで生成したものの光顕(4 min)およびTEM組織(14min)である。これらは従来より観察されてきた通常の下部ベイナイト (Conventional Lower Bainite, CLB) である。CLBのTEM組織の特徴は幅が1~5 μm の板状晶で、その中にセメントライト (θ -炭化物) 粒子がベイナイト板の長さ方向に対し約60°の角度で一方向に沿って析出している点である。^{(33), (34)} 一方、図8.3 (c)および(d)は0.85%炭素鋼のC-曲線のノーズ温度より下の200°Cで21min間の恒温処理により生成したものの光顕組織であり、多数の針状恒温変態生成物を観察することができる。図中の太くて大きな生成物は恒温処理温度が M_s 点以下であるためその温度への焼入れ時に一部生成して焼き戻された非等温マルテンサイトである。(c)の生成物は(a)のCLBと比較して極めて細い(1 μm 以下)。これが低部C-曲線を形成している生成物の特徴である。この組織はHowardとCohen⁽⁴⁾が1.35%炭素鋼をその M_s 点直上温度でオーステンパーした時に見出し、それが下部ベイナイトとは形態が異なることから“new thin plate-like product”と呼んだものと同様である。図8.3 (d)はそのTEM組織(220°C, 30min)である。CLBと同様に θ -炭化物粒子が一方方向に沿って析出しているが、ベイナイト板の中央に θ -炭化物が析出していない領域を観察することができる。これはマルテンサイトのミッドリブに類似している。このようなミッドリブを持った下部ベイナイトは他の鋼についても低温域で生成した下部ベイナイトに共通した性質であることが分かった(図8.4 (a), (b)および図8.5 (a'))。以後このような下部ベイナイトをCLBと区別してミッドリブを持った下部ベイナイト (Lower Bainite with Midrib, LBM)⁽³⁵⁾と呼ぶことにする。ミッドリブ以外の領域では θ -炭化物はフェライト板の成長方向に対し60°の角度で一方向析出している点はCLBと同じである。LBMが観察された温度域を今回作製したTTT線図中に矢印で示したが、LBMの生成域は何れもswing back領域に対応していることが分かる。⁽³¹⁾ したがって、swing backの原因はLBMの生成によると結論することができる。

図8.5は1.80%炭素鋼の低部C-曲線の高・中・低温部に相当する150, 100および60°Cで生成した恒温変態生成物の光顕組織 ((a)~(c)) およびTEM組織 ((a')~(c')) である。図8.5 (a)および(a')はswing back領域である150°Cで生成したLBM⁽³⁵⁾であり、これについては既に

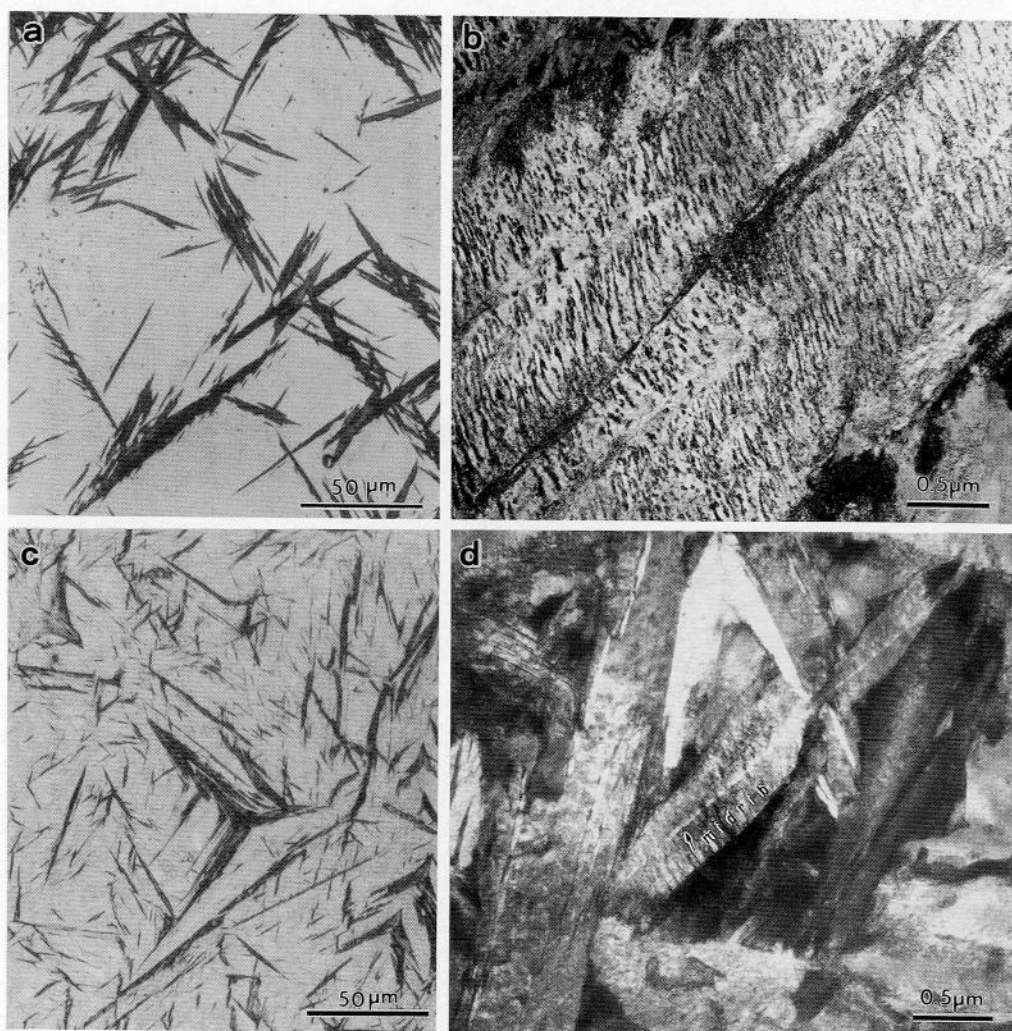


図8.3 0.85%炭素鋼の通常の下部ベイナイト (CLB) の(a)光顕組織 (300°C, 4 min) および (b)TEM組織 (300°C, 14min) と、ミッドリブ付き下部ベイナイト (LBM) の(c)光顕組織 (200°C, 21min) および(d)TEM組織 (220°C, 30min)。

述べた．恒温処理温度をC-曲線のノーズ温度である100°Cに低下した場合，図8.5 (b)に示すように針状組織となった．これはGreningerとTroianoが1.78%炭素鋼を100°Cでオーステンパーしたときに見出したものと同様の組織で，彼らはこれをblack line状生成物⁽⁸⁾と呼んだ．しかしながらこの生成物のTEM観察は従来行われておらず，これが等温マルテンサイトであるのか下部ベイナイトであるのか不明であった．本研究ではそのTEM観察を行い，black line状生成物が薄板状等温マルテンサイトであることを後に明らかにする．この生成

物を（Thin-plate Isothermal Martensite, TIM）⁽³⁶⁾と呼ぶことにする。恒温処理温度をさらに60°Cにまで低下させた場合、生成物の形態は薄板状からレンズ状になることが分かった（図8.5(c)および(c')）。図8.5(c')に示したTEM組織では(112)_α双晶を観察することができ、しかも双晶がプレートの端にまで達した完全双晶型マルテンサイトであることが分かる。以後この生成物を（Lenticular Isothermal Martensite, LIM）と呼ぶことにする。図8.5(c)の中央の大きなプレートは恒温処理温度がM_s点直下であるためその温度への焼入れ時に生じた非等温マルテンサイトであり、LIMは同鋼の非等温マルテンサイトに比べ、極めて小さいことが特徴である。

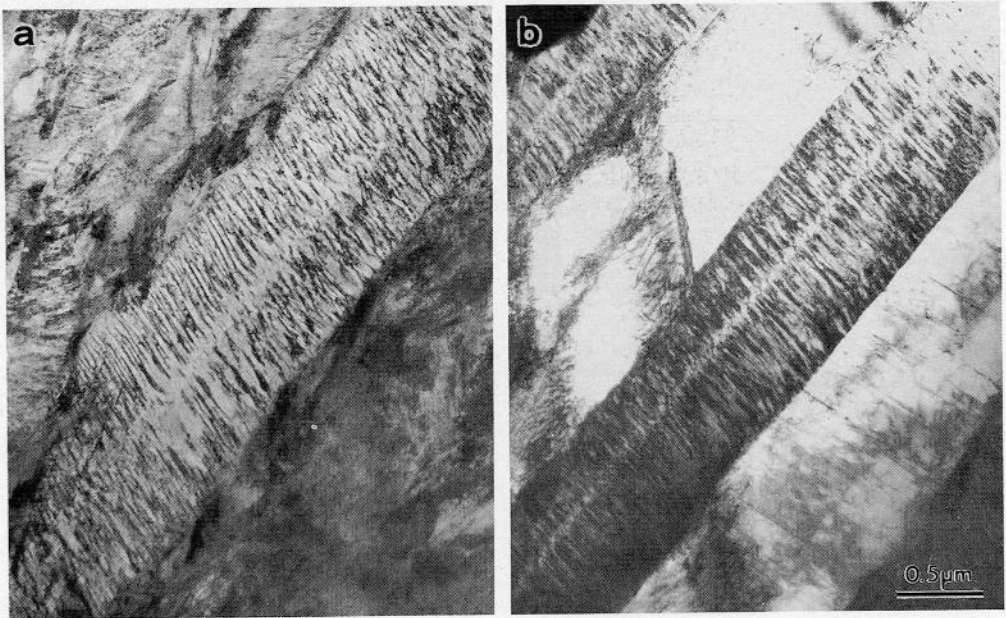


図8.4 過共析鋼のミッドリブ付き下部ベイナイト（LBM）のTEM組織。
(a)1.10%C, 190°C, 5 h, (b)1.45%C, 150°C, 2 d.

以上に述べたように低部C-曲線の高・中・低温部で生成した恒温変態生成物はそれぞれLBM, TIM, LIMと形態が異なったが、これらが一つの滑らかなC-曲線を形成することが分かった。

8.3.3 TIMおよびLBMの本性

図8.5(c')に示したTEM組織からLIMが等温マルテンサイトであることは明らかである。しかし、TIM, LBMの本性は明らかでない。そこでこれらの本性を明らかにするために、

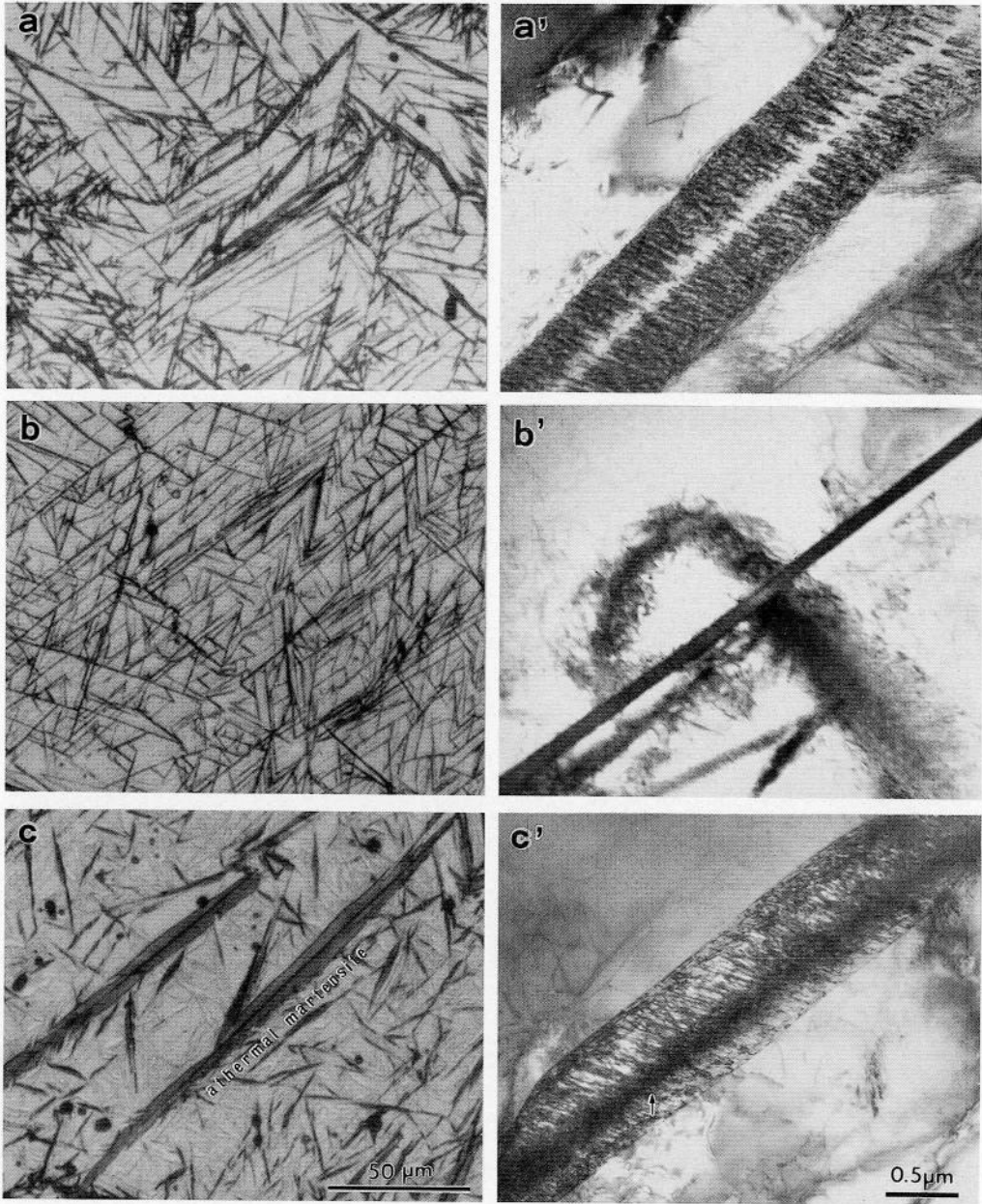


図8.5 1.80%炭素鋼の等温マルテンサイトの三形態, (a)および(a') LBMの光顕およびTEM組織, 150°C, 3 d, (b)および(b') TIMの光顕およびTEM組織, 100°C, 10d, (c)および(c')LIMの光顕およびTEM組織, 60°C, 21d.

以下の調査を行った。

マルテンサイト変態に関する現象論⁽³⁷⁾⁻⁽⁴¹⁾によれば、晶癖面が無歪面であるためには Bain⁽⁴²⁾の格子変形以外に双晶変形やすべり変形といった格子不変歪を導入しなければならないことが知られている。したがって、TIMがマルテンサイトであるならば、必ず格子不変歪である変態双晶あるいは変態転位等が含まれている筈である。一方、前章で述べたように炭素鋼中のベイナイト中には現在のところその様な欠陥は検出されていない。そこでTIM中の欠陥構造のTEM観察を行った。

一般には図8. 5(b')に示したように恒温保持中の焼戻しのためTIMの内部組織は不鮮明であったが、中には格子不変歪が観察されるものもあった。図8. 6はその一例で、(112)_α双晶が観察され、しかもそれがプレートの端まで貫いている様子が分かる。したがってTIMはマルテンサイトであるということになる。この様な薄板状でしかも完全双晶型のマルテンサイトはFe-Ni-C,⁽⁴³⁾ Fe-Al-C,^{(44), (45)} Fe-Pt⁽⁴⁶⁾合金等の非等温マルテンサイトで観察されており、牧らはこれを部分的に双晶化したレンズ状マルテンサイトと区別して「薄い板状マルテンサイト (Thin Plate-like Martensite)」⁽⁴³⁾と呼んでいる。そこで本研究でもそれにならってこの等温マルテンサイトを前述のようにTIM⁽³⁶⁾と呼んだ。TIMがマルテンサイトと考えられる他の理由は、次節で示すが晶癖面が(3 15 10)_γで薄板状マルテンサイト⁽⁴³⁾⁻⁽⁴⁶⁾で報告されているものと一致し、下部ベイナイトの(496)_γ⁽⁴⁷⁾とは異なる点である。なお、図8. 6のように頻繁に交叉することも薄板状マルテンサイトの特徴であり、⁽⁴⁸⁾その交叉機構に関する結晶学的研究⁽⁴⁹⁾も行われている。

LIMの内部組織を詳細に観察すると、図8. 5(c')には矢印で示したミッドリブ部と周辺部との境界に弱いコントラストが付いていることが分かる。等温マルテンサイトに関するものではないが、レンズ状マルテンサイトの成長過程について調べた以下の論文によると、そのコントラストはLIMが二段階成長をしたためと思われる。Sadovskiyら^{(50), (51)}は液体窒素温度以下にM_s点を持つFe-23.5Ni-1.9Cr-0.52C合金に液体窒素中でパルス磁場をかけて誘起させたマルテンサイトの形態は薄板状であったが、その温度で保持するとレンズ状にまで成長したと述べている。掛下ら⁽⁵²⁾はFe-30.4Ni-0.39C合金をM_s点直下に冷却した時に生成したマルテンサイトは薄板状のミッドリブ部のみであったが、さらに冷却を続けるとレンズ状にまで成長したと述べている。これらの報告から類推して、LIMのミッドリブ部と周辺部との間に見られた弱いコントラストは上述の二段階成長過程の痕跡と考えられる。温

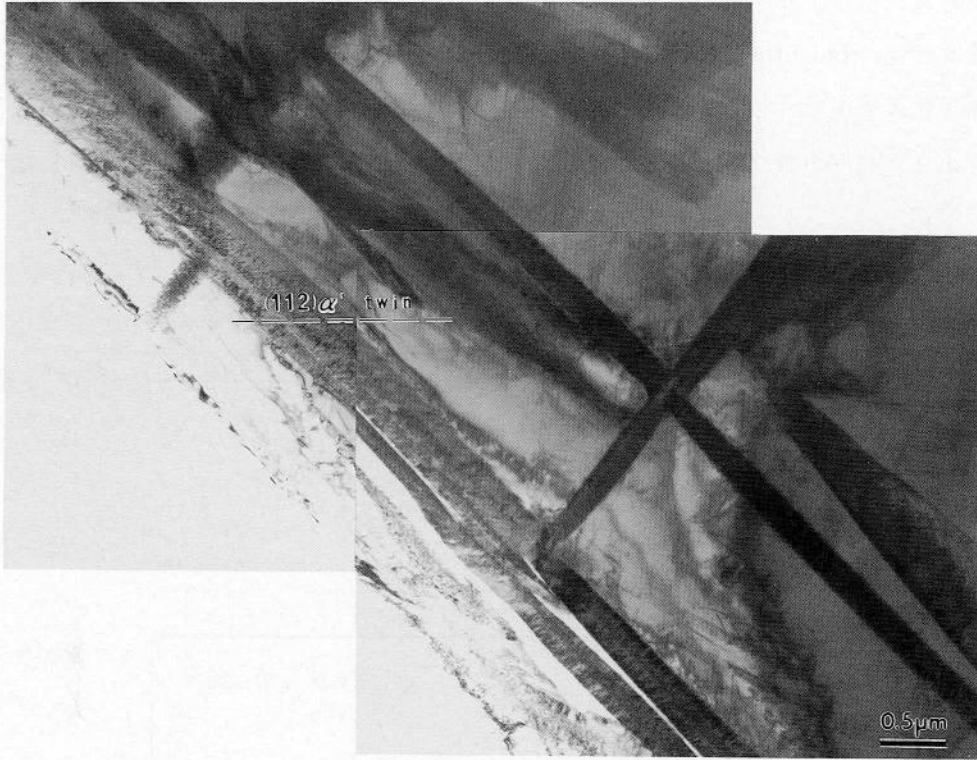


図8.6 TIMは(112) α' 完全双晶型マルテンサイトであることを示すTEM組織. 1.80%炭素鋼, 100°C, 10d.

度降下に伴い薄板状からレンズ状に成長し得る理由については、温度降下に伴い化学的駆動力が増大するためである。⁽⁵²⁾ さらに、次節で示すがTIMとLIMの晶癖面が実験誤差の範囲内で同一の $(3\ 15\ 10)_\gamma$ であることもLIMの第一段階生成物がTIMであることを裏付けている。

LBMについてもLIMと同様にその晶癖面が $(3\ 15\ 10)_\gamma$ であったことから、このような二段階成長機構が考えられる。LBMがLIMと異なる点は、生成温度が高いために第一段階で生成したミッドリブ部を構成するTIMの γ/α' 界面から下部ベイナイトが誘起されたことである。非等温マルテンサイトを焼戻した場合、 γ/α' 界面から下部ベイナイトを生成している様子は図4.6に示した。その詳細は次章で述べるが、これはマルテンサイトの焼戻し第二段階に相当する。図6.9に示したベイナイトの総合的変態速度のアレニウス・プロット⁽⁵³⁾の最低温度域の直線の勾配から変態の総合的活性化エネルギーを求めた(表8.1)。図8.7はそれを炭素濃度に対しプロットしたものである。CLBのものについても比較のため

に示した。

それらは、RadcliffeとRollason,⁽²⁾ WhiteとOwen⁽⁵⁴⁾ およびHawkinsとBarford⁽⁵⁵⁾ らの求めた活性化エネルギーを炭素濃度に対しプロットした直線上にのっている。一方、LBMの活性化エネルギーの値は炭素濃度の増加にともない減少し、明らかにCLB変態のものと異

表8.1 CLBとLBMの総合的活性化エネルギーの測定値

wt.%C	下部ベイナイト (CLB)	等温マルテンサイト (LBM)
0.85	11.0	35.5
1.10	12.8	27.1
1.45	15.3	20.4
1.78	18.4	10.2
1.80	18.8	14.7

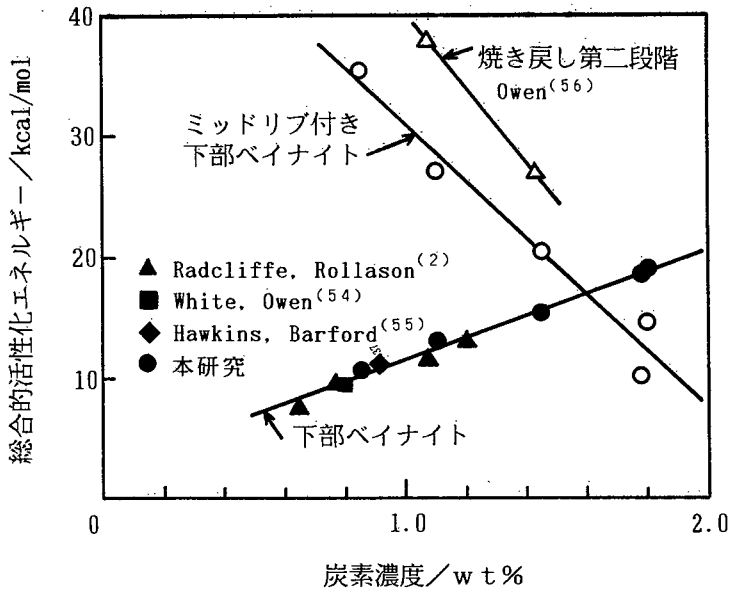


図8.7 CLBとLBMの総合的活性化エネルギーの炭素濃度依存。

なっている。この傾向は図8.7に示したようにOwen⁽⁵⁶⁾がマルテンサイトの焼戻し第二段階の活性化エネルギーとして求めた値の傾向と一致していた。このような総合的活性化エネルギーの値を変態機構の素過程に直接結び付けることはできないが、⁽⁵⁶⁾ アレニウス・プロットの最低温度域の変態様式はマルテンサイトの焼戻し第二過程と同様の変態機構を含

むことが推論される。以上のことより、LBM中のミッドリブはせん断変形機構で生成した第一段階生成物（TIM）であり、続いて第二段階として横幅方向へのベイナイトへの分解によりLBMが形成されるものと推論することができた。⁽³⁵⁾

したがって、低部C-曲線を形成した生成物は生成温度の降下に伴いLBM、TIMおよびLIMと形態的に変化した。これらの第一段階生成物は何れもTIMであると言える。これが律速過程であるため、等温マルテンサイトの形態が上述のように変化しても一つの滑らかなC-曲線を形成したものと考えられる。また、図6.9に示したアレニウス・プロットにおいて、下部ベイナイトの直線から最低温度域の直線への屈折点は0.85, 1.10, 1.45および1.80%炭素鋼でそれぞれ220, 210, 190および170°Cであった。これらの各温度は図8.2の低部C-曲線の上限温度とそれぞれ一致しており、上述の屈折点が等温マルテンサイトの生成上限温度、 M_{si} 、であると結論される。ただし、0.85%炭素鋼については必ずしも一致していない。この鋼では M_s 点が高く低部C-曲線のノーズは M_s 点以下にあり、 M_s 点直下で急激にswing backしている。一般にswing backは亜共析鋼では M_s 点以下で、過共析鋼では M_s 点以上の温度で起こるとされている。⁽²⁾ 荒木ら⁽⁵⁷⁾はCr-Mo鋼(0.5C-1.0Cr-0.2Mo)を用いてベイナイト変態が M_s 点以下においてはマルテンサイト変態によって促進されることを示した。したがって、0.85%炭素鋼のswing backの原因は M_s 点以上の温度でswing backする1.10~1.80%炭素鋼のものとは異なり、一部生成したマルテンサイトの γ/α' 界面がベイナイト変態を促進したためと、LBMの生成が加わったためと考えられる。図7.2の□印は上述のアレニウス・プロットの屈折温度を炭素濃度に対しプロットしたものである。この図よりCLBからLBMへの遷移は比較的狭い温度範囲（220°C~170°C）で起こり、等温マルテンサイトは下部ベイナイトの生成上限温度である LB_s 点より約100°C低温域で開始することが分かる。

8.3.4 等温マルテンサイトの結晶学

LBMやTIMは生成温度が高く生成直後直ちに焼き戻され、その内部組織を観察し難い。その点60°Cで生成する1.80%炭素鋼のLIMはその焼き戻し効果は少なく、等温マルテンサイトの結晶学を調査するのに都合が良い。

図8.8は1.80%炭素鋼の残留 γ とLIM間の結晶方位関係を調べた制限視野電子線回折図形である。図8.8(a)および(b)は1組の γ およびLIMのもので、 $(111)_\gamma$ と $(011)_{\alpha'}$ とが平行であ

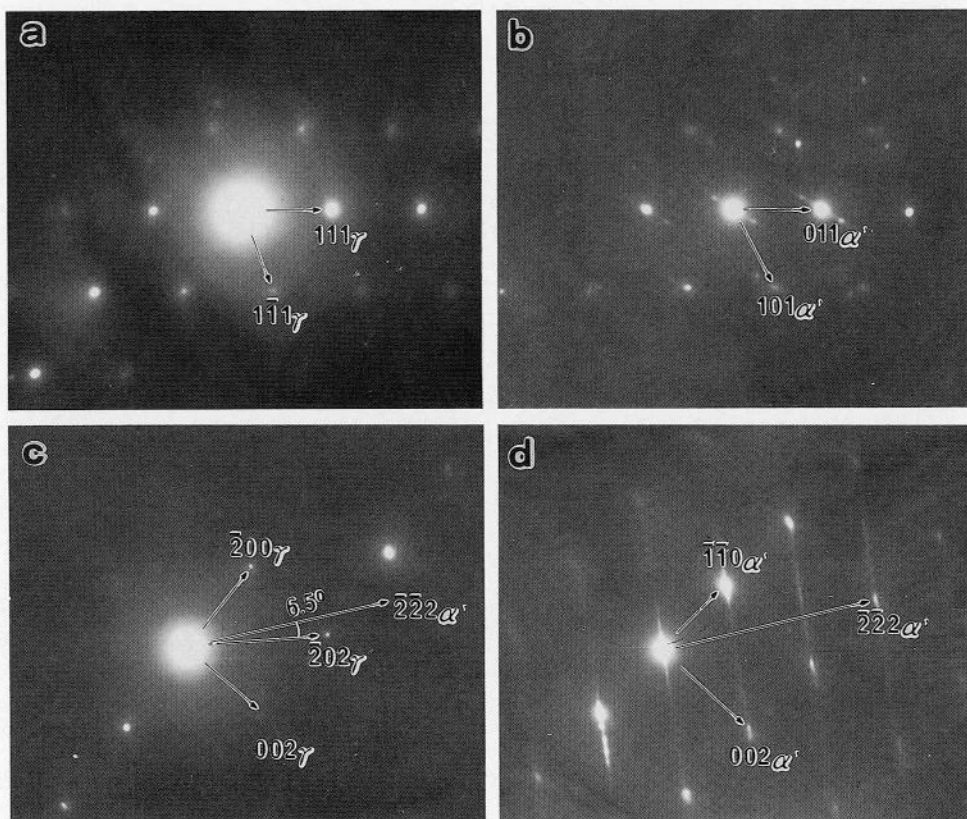


図8.8 1.80%炭素鋼のLIMの結晶方位関係。(a)および(b)一組の γ およびLIMの回折図形。(c)および(d)他の一組の γ およびLIMの回折図形,

ることが分かる。図8.8(c)および(d)は別の場所の γ およびLIMのもので、 $(\bar{1}01)_\gamma$ と $(\bar{1}\bar{1}1)_{\alpha'}$ とは 6.5° と傾いている。しかし、LIMが立方晶ではなく正方晶であって、面法線方向と格子ベクトル方向とは一般には等しくないため、 $[\bar{1}01]_\gamma$ と $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$ とが 6.5° 傾いていることにはならない。今、LIMの格子定数が非等温マルテンサイトのそれ、 $a = 2.8494 \text{ \AA}$, $c/a = 1.0780$, と同一であると仮定した場合、 $[\bar{1}01]_\gamma$ と $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$ とが平行関係にあるK-S関係⁽⁵⁸⁾では $(\bar{1}01)_\gamma$ と $(\bar{1}\bar{1}1)_{\alpha'}$ とは 4° 傾くことが分かる。一方、 $[\bar{1}\bar{1}2]_\gamma$ と $[0\bar{1}1]_{\alpha'}$ とが平行なN-関係⁽⁵⁹⁾ではこれらの角度は 7.5° となる。したがって、図8.8(c)および(d)の結果はK-S関係とN-関係の中間のG-T関係⁽⁶⁰⁾であることを示している。なお、G-T関係は、

$$(111)_\gamma // (011)_{\alpha'}, [\bar{1}01]_\gamma 2.5^\circ [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'} \quad [8.1]$$

と表されている。

図8.9は1.80%炭素鋼のLIMの晶癖面および変態双晶面の一面トレース解析結果である。

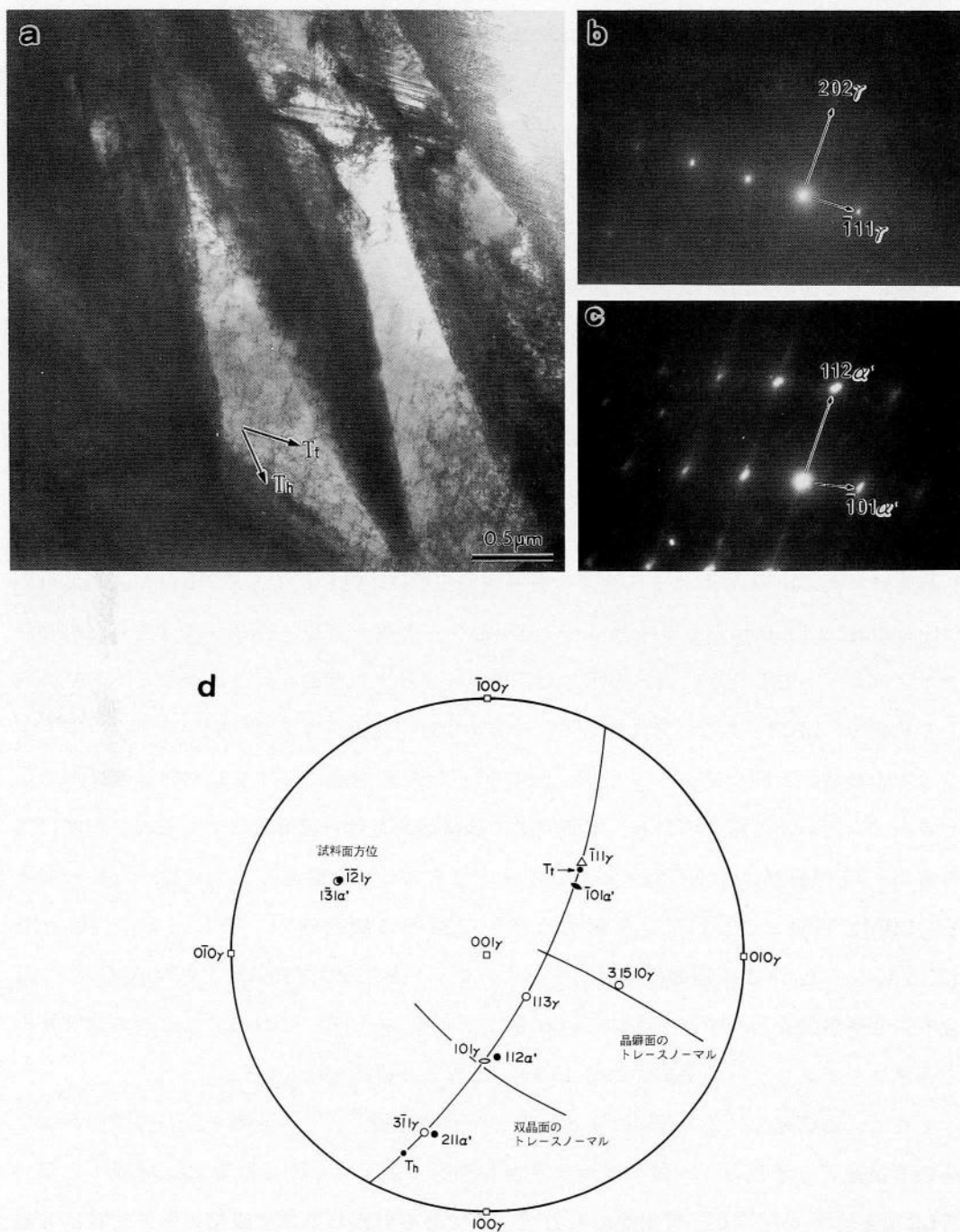


図8.9 1.80%炭素鋼のLIMの方位関係を固定して行った晶癖面および変態双晶面の一面トレース解析. (a) TEM像, (b) γ の回折図形, (c) LIMの回折図形, (d) トレース解析を示すステレオ投影図.

(a)はTEM像、(b)および(c)は γ およびLIMから撮った回折図形である。これらはG-T関係[8.1]を満足するように指数付けられてある。晶癖面のトレース方向を T_h 、変態双晶面のトレース方向を T_t として一面トレース解析を行った結果が図8.9(d)のステレオ投影図に示してある。図より、特定の方位関係[8.1]を満足する様に指数付けを行えば、晶癖面指数は特定の $(3\ 15\ 10)_\gamma$ であり、変態双晶面は特定の $(101)_\gamma$ より生ずる $(112)_\alpha$ 面であることが分かる。

同様に10個のLIMについて晶癖面の一面トレース解析を行った。そのトレース・ノーマルの平均値を付録3に述べる方法で決定した。その値は $(0.1294, 0.7831, 0.6083)_\gamma$ で図8.10に△印で示した。図8.10には1.45および1.80%炭素鋼（それぞれ□および△印）のLBM⁽³⁵⁾およびTIM⁽³⁶⁾の晶癖面の一面トレース解析の平均値も合わせて示した。図中の●印はGreningerとTroiano⁽⁸⁾が二面解析法を用いて測定した1.78%炭素鋼のTIM (black line product)の晶癖面である。また○印はKennonとEdwards^{(6),(7)}が二面解析法により測定した1.44%炭素鋼の100°Cにおける二種類の恒温変態生成物の晶癖面である。KennonとEdwardsはGreningerとTroianoのものに近いものを下部ベイナイトとし、 $(252)_\gamma$ に近いものを等温マルテンサイトとしたが、彼らの示した下部ベイナイトは図8.4(b)のようなミッドリブのある組織で、LBMであると考えられる。一方、 $(252)_\gamma$ に近いものは同鋼の非等温マルテンサイトの晶癖面と同一であることより、 M_s 点近傍で熱揺動により生じた非等温マルテンサイトではないかと考えられる。本研究での晶癖面測定は一面解析によるもので精度は落ちるが、TEM観察により等温マルテンサイトであることを確認した上で行ったものである。LBM、TIMおよびLIMの晶癖面は測定の誤差の範囲内で一致しており、何れも $(3\ 15\ 10)_\gamma$ である。この指数は薄板状マルテンサイトを生成するFe-Pt⁽⁶¹⁾やFe-Al-C^{(44),(45)}合金で二面解析法を用いて測定されているものに一致している。これらのことから過共析鋼の等温マルテンサイトの晶癖面は $(3\ 15\ 10)_\gamma$ であると結論される。

そこで、本研究ではこの等温マルテンサイトが現象論⁽³⁷⁾⁻⁽⁴¹⁾が予測する方位関係および晶癖面指数等と矛盾なく一致するかどうかを調べることにした。計算には付録1に示すWLR現象論⁽³⁷⁾を用いた。現象論の入力データである母相および生成相の格子定数はX線回折法により求めたオーステナイトおよび非等温マルテンサイトの値を用いた。各々の値は表8.2に示したとおりである。格子対応は通常採用されている γ の z -軸をベイン収縮軸とするものを採用した。その計算結果は表8.2の計算値の欄に示したとおりであり、晶癖面指

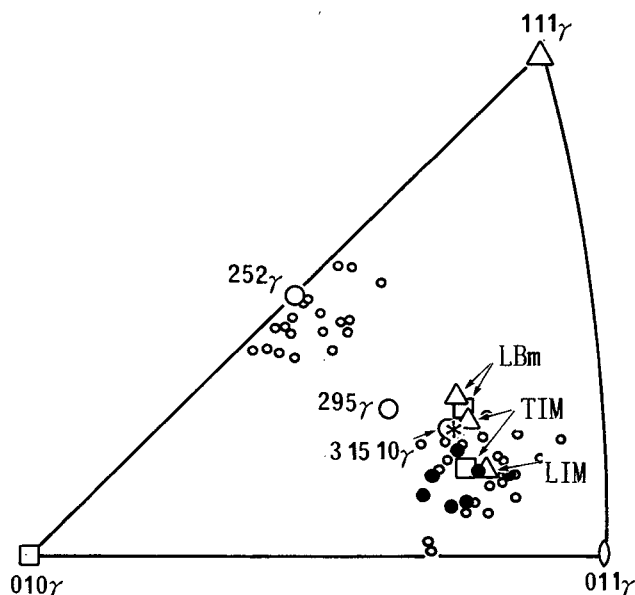


図8.10 過共析鋼の等温マルテンサイトの晶癖面.

- Greninger, Troiano⁽⁸⁾ 1.78%炭素鋼, 100°C
- Kennon, Edwards^{(6), (7)} 1.44%炭素鋼, 100°C,
- 本研究, 1.45%炭素鋼, 100~150°C,
- △ 本研究, 1.80%炭素鋼, 60~150°C.

数は $(0.1699, 0.8146, 0.5546)_\gamma$ となり, 図8.10中に*印で示した. これは $(3\ 15\ 10)_\gamma$ と 0.6° しか傾いていない. 方位関係は $(111)_\gamma$ と $(011)_{\alpha'}$ 間の角度が 0.1° で, $[\bar{1}01]_\gamma$ と $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$ とは 2.6° , $[\bar{1}\bar{1}2]_\gamma$ と $[0\bar{1}1]_{\alpha'}$ とは 1.6° で K-S と N-関係の中間の G-T 関係に近い. 実測値との比較は面間の角度でしか直接行えないので, 表8.2の最後の行に $(\bar{1}01)_\gamma$ と $(\bar{1}\bar{1}1)_{\alpha'}$ 間の角度の計算値を示した. それは, 6.5° で図8.8に示したように実測値と一致することが分かった.

表8.2 等温マルテンサイトの現象論による計算値と測定値との比較

	計算値		実測値	
晶癖面	$(0.1699, 0.8146, 0.5546)_\gamma$		$(0.1715, 0.8052, 0.5677)_\gamma$	
格子不変歪	$(112)_{\alpha'}$ 双晶		$(112)_{\alpha'}$ 双晶	
方位関係	$(111)_\gamma$	0.1°	$(111)_\gamma$	0°
	$[\bar{1}01]_\gamma$	2.6°	$[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$	$(011)_{\alpha'}$
	$[\bar{1}\bar{1}2]_\gamma$	1.6°	$[0\bar{1}1]_{\alpha'}$	
	$(\bar{1}01)_\gamma$	6.5°	$(\bar{1}\bar{1}1)_{\alpha'}$	

入力データ: γ の格子定数 $a_0 = 3.6302 \text{ \AA}$

α' の格子定数 $a = 2.84942, c = 3.0717 \text{ \AA}$

以上のように、晶癖面および方位関係についての計算値と実測値とは極めて良い一致が見られた。したがって、過共析鋼の等温マルテンサイトの結晶学は現象論⁽³⁷⁾により良く説明できると結論することができる。非等温マルテンサイトよりも等温マルテンサイトの方が現象論による計算値により近い晶癖面および方位関係を示すのは、等温マルテンサイトの形状が薄い板状で完全双晶型であることが現象論⁽³⁷⁾で仮定したマルテンサイトのモデルにより近いためと考えられる。

8.3.5 等温マルテンサイトの速度論

マルテンサイトの変態様式は速度論的には三つに分類されている。⁽⁶²⁾ 第一は非等温型、第二はバースト型、第三は等温型である。炭素鋼のマルテンサイトは典型的な非等温型として分類されてきた。しかし、本研究では過共析鋼 (0.85~1.80% C) を M_s 点近傍温度域で恒温処理したときの生成物が等温マルテンサイトであることをTEM観察により明らかにした。^{(31), (35), (36)}

等温マルテンサイト変態は非等温のものに比して変態速度が遅く、マルテンサイト変態の核生成過程を解明できる可能性が持たれ、主としてFe-Ni-Mn系合金について速度論に重点を置いた研究が進められた。その結果現在では詳細な等温マルテンサイトの速度論式が提唱されている。⁽²⁷⁾⁻⁽³⁰⁾ しかしながら、炭素鋼の等温マルテンサイト変態についてはFe-Ni-Mn系合金について行われてきたような定量的な速度論的解析がこれまで行われていない。そこで過共析鋼の等温マルテンサイト変態がこれまでに提唱された速度論式に適合するかどうかを調査した。

図8.11(a)および(b)はそれぞれ1.45および1.80%炭素鋼の M_s 点近傍温度における等温マルテンサイトの変態量を時間に対してプロットしたものである。等温マルテンサイト変態は $\sim 10^5$ 秒の潜伏期の後急速に立ち上がり、その後比較的短時間で終了する。この第一段階の後、比較的高温では破線で示した第二段階が続くが、これは下部ベイナイト変態の開始を意味している。図8.11から0.2, 2, 5, 10, 25, 50, 75および95%変態に要した時間を読み取り、TTT線図としたものが図8.12(a)および(b)である。これらは図8.2(c)および(d)の低部C-曲線部分を詳細に描いたものである。何れも M_s 点直上温度域にノーズを持つC-曲線状となっている。ノーズ温度は1.45および1.80%炭素鋼でそれぞれ150および110°Cである。⁽⁶³⁾

等温マルテンサイト変態の速度論はShihら,⁽²¹⁾ RaghavanとEntwisle⁽²⁷⁾ およびPatiとCohen^{(28),(29)}により展開され、Fe-Ni-Mn系合金での測定値が旨く説明できることが実証されている。しかし、それらの速度論式は一般には馴染みが薄いものであるため、以下にその概要を述べる。

今、オーステナイトの単位体積中に最初から存在するエンブリオ数を n_i とし、そのどれ

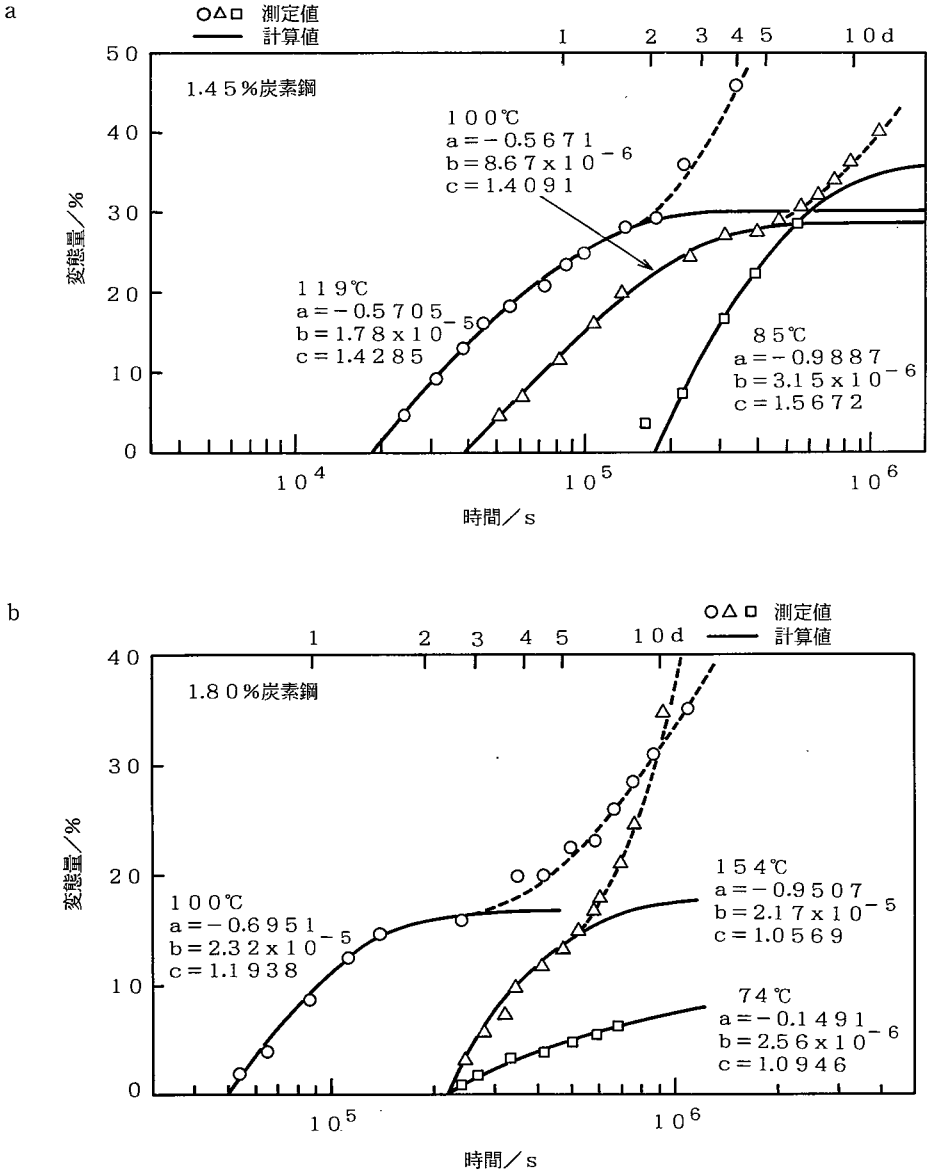


図8.11 等温マルテンサイトの変態率曲線, (a)1.45%C, (b)1.80%C.

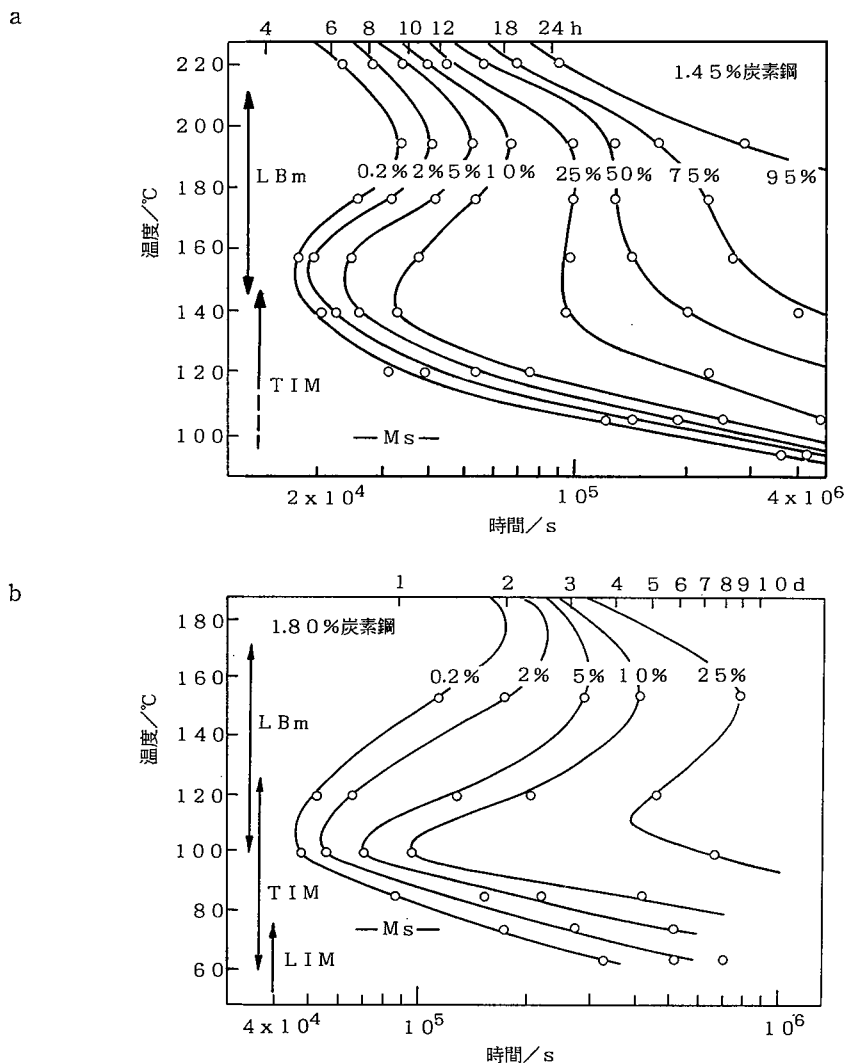


図8.12 等温マルテンサイトのC-曲線, (a)1.45%C, (b)1.80%C.

かが活性化されてマルテンサイト変態を起こすとそれらが新たにエンブリオを生み出すと考える。1 cm³ のマルテンサイトが生成したときに生み出すエンブリオの数を p とし、これを自触因子 (autocatalytic factor) とすると、等温マルテンサイトの体積変態率が f のときには pf/cm^3 だけ自触作用によってエンブリオを増加することになる。それと同時に N_v (単位体積中に存在するマルテンサイトの数) 個のエンブリオが活性化され消費される。したがって、時刻 t に単位体積中に潜在的に存在するエンブリオの数は $(n_i + pf - N_v)$ である。しかし体積変態率が f の時点では上記のエンブリオ数のうち f の割合だけは掃き取

られる。その結果、時刻 t に単位体積中に実際に存在するエンブリオ数は、

$$n_t = (n_i + pf - N_v) (1 - f) \quad [8.2]$$

となる。

Shihら⁽²¹⁾によれば、単位体積のエンブリオが活性化される速度は

$$dN_v/dt = n_t \nu \exp(-\Delta W_a/RT) \quad [8.3]$$

である。ここで ν は格子振動数であり、 ΔW_a は1モルのエンブリオを活性化するのに必要な活性化エネルギーである。したがって等温マルテンサイトのエンブリオが活性化される速度は、

$$dN_v/dt = (n_i + pf - N_v) (1 - f) \nu \exp(-\Delta W_a/RT) \quad [8.4]$$

となる。ところで、 f と N_v との間にはマルテンサイト板の平均体積を $\bar{v}$ とすれば、

$$f = N_v \cdot \bar{v} \quad [8.5]$$

という関係式が成立する。PatiとCohen⁽²⁹⁾は $\bar{v}$ がマルテンサイトの分割効果により f と共に大きく変化することを考慮したが、本合金の場合、図8.5に示したようにオーステナイトの結晶粒径（約200 μm ）に比べ非常に小さく、 $\bar{v}$ は f に依存しない。⁽⁶³⁾このとき、

$$\begin{aligned} df/dt &= \bar{v} \cdot dN_v/dt \\ &= [n_i \bar{v} + f(p\bar{v} - 1)](1 - f) \nu \exp(-\Delta W_a/RT) \end{aligned} \quad [8.6]$$

となり、積分が可能な形となる。

GuptaとRaghaven⁽³⁰⁾は無有限大時間における最大変態率 f_{lim} を求めるため、変態の終了段階では $\bar{v}$ は一定であるという上と同じ仮定を行い、 $f = 1 - (1/\phi)$ と置き換えることにより[8.6]式を積分し、次式を得ている。

$$\phi = a \cdot \exp(-bt) + c \quad [8.7]$$

ここで、 $a = \exp(n_i \bar{v} + p\bar{v} - 1)$

$$b = - (n_i \bar{v} + p\bar{v} - 1) \nu \exp(-\Delta W_a/RT)$$

$$c = (p\bar{v} - 1) / (n_i + p\bar{v} - 1)$$

Fe-Ni-Mn系合金の等温マルテンサイト変態曲線は[8.7]式で記述できることが実証されている。^{(29),(30)}しかし炭素鋼の等温マルテンサイト変態についてのこのような解析はこれまで行われていない。そこで本鋼の等温マルテンサイト変態が[8.7]式で説明できるかどうかを調査した。

図8.11の実線は測定値に非線型最小二乗法を用いて決定した[8.7]式の係数 a 、 b 、 c を用いて計算した理論曲線である。これにはデミングの曲線あてはめ法⁽⁶⁴⁾を採用し、残差平

方和の絶対値が 1×10^{-4} より小さくなるまで繰り返し計算を行った。測定値と理論曲線が非常に良く一致することから、炭素鋼の等温マルテンサイト変態も [8.7] 式で記述できることが分かった。⁽⁶³⁾ 表8.3には他の温度での測定値に対する係数も併せて示した。

式 [8.7] の係数 a, b, c が決定すれば n_i および ν の値には通常用いられている値,^{(29), (30)} $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, および $1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ を用い、また $\bar{v}$ は組織観察より決定した値 $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3$ を用いることにより核生成のための活性化エネルギー (ΔW_a) を計算することができる。それらの結果は表8.3に示したとおりである。図8.13は活性化エネルギーを温度に対しプロットしたものである (○印は1.45%炭素鋼, □印は1.80%炭素鋼)。これにはFe-Ni-Mn系^{(21), (28), (65)-(67)} およびFe-Ni系⁽¹⁸⁾ 合金を用いて得られた他の研究者らの結果も併せて示した。それらの値は文献(30)に収録されている。図8.13の直線は従来の測定値を基に最小二乗法により決定したもので、 ΔW_a を kcal/mol の単位で、温度に絶対温度を用いれば、 $\Delta W_a = 0.064 T$ と表せる。本研究で得た炭素鋼の値はその直線から少しずれているが、 ΔW_a の値は合金系に依存せず変態温度に対し直線関係にあると言える。

さらに ΔW_a の値は生成温度の低下にともない低下すること、またFe-Ni-Mn系合金等で求められている値に対し、今回求めたFe-C系合金ではノーズ温度付近で約3倍の値になっ

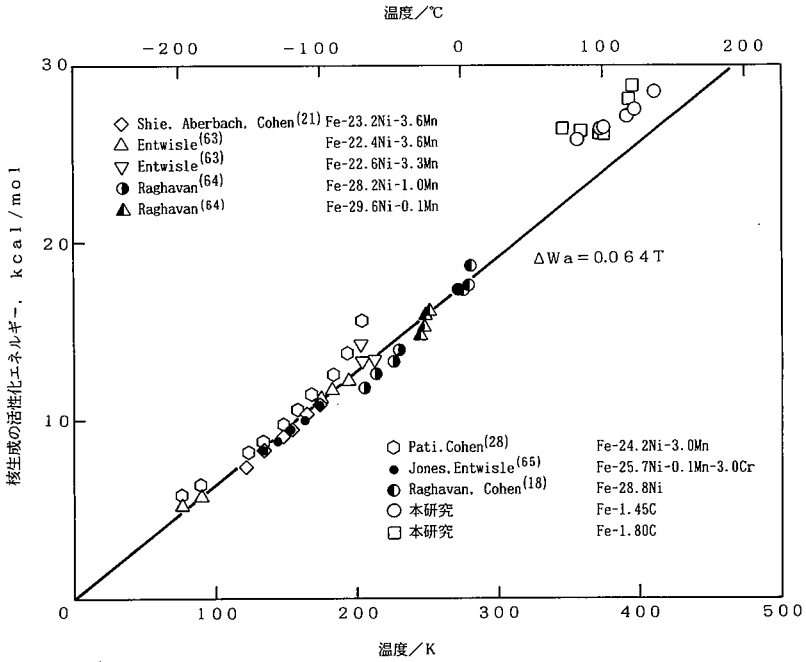


図8.13 核生成の活性化エネルギーの温度依存性。

表8.3 1.45および1.80%炭素鋼の等温マルテンサイト変態の活性化エネルギー
および初期核生成速度

鋼種	温度 °C	a	b	c	ΔW_a kcal/mol	$\dot{N}_i$ 1/cm ³
1.45%C	136	-0.4878	1.773×10^{-5}	1.365	28.5	6.48×10^4
	124	-0.6077	1.546×10^{-5}	1.462	27.5	7.15×10^4
	119	-0.5705	1.781×10^{-5}	1.428	27.1	7.63×10^4
	102	-0.9166	1.318×10^{-5}	1.271	36.5	3.57×10^4
	100	-0.5670	8.672×10^{-6}	1.409	26.5	3.55×10^4
	84	-0.9887	3.146×10^{-6}	1.567	25.8	1.78×10^4
1.80%C	123	-0.1217	1.500×10^{-5}	1.088	28.8	1.32×10^4
	120	-0.4080	3.890×10^{-5}	1.057	28.1	2.21×10^4
	102	-1.0231	9.501×10^{-6}	1.587	26.1	5.58×10^4
	100	-0.6951	2.320×10^{-5}	1.194	26.2	4.50×10^4
	85	-0.3082	6.972×10^{-6}	1.125	26.3	8.72×10^3
	74	-0.1491	2.560×10^{-6}	1.095	26.4	2.42×10^3

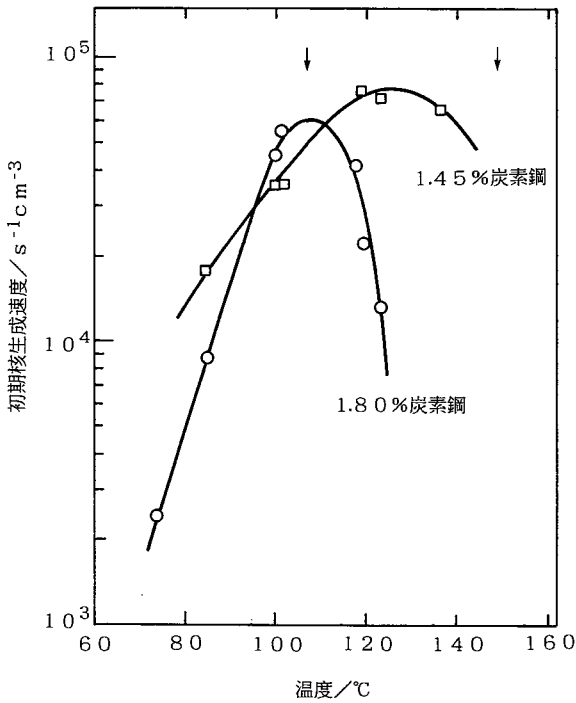


図8.14 初期核生成速度の温度依存性。

ていることが分かる。これは炭素鋼の等温マルテンサイト変態の潜伏期がFe-Ni-Mn系合金等のものに比べ著しく長いことから理解することができる。

活性化エネルギーが求まれば、初期核生成速度、 $\dot{N}_i$ ，は次式により求めることができる。⁽²⁹⁾

$$\dot{N}_i = n_i \nu \exp (-\Delta W_a / RT) \quad [8.8]$$

その値は表8.3の右端の欄に示したとおりである。 $\dot{N}_i$ を変態温度に対しプロットしたものが図8.14であり、初期核生成速度が最大となる温度はTTT線図におけるノーズ温度（矢印）とほぼ一致していることが分かる。これより炭素鋼における等温マルテンサイト変態もFe-Ni-Mn系合金の場合と同様に律速段階は成長過程ではなく核生成段階であると結論される。⁽⁶³⁾

8.3.6 等温マルテンサイトと下部ベイナイトとの相違点

前章では下部ベイナイト変態が起こる前に γ 中で炭素原子の拡散が起こっていることを示した。等温マルテンサイト変態前にこのような局所的な低炭素化が起こっているのかどうかを最初に検討する。マルテンサイト中の過飽和炭素量は c/a の値から推定できる。1.80%炭素鋼のLIMの c/a を図8.8(d)の(002)斑点と $(\bar{1}\bar{1}0)$ 斑点の原点からの長さの比より求めたところ、1.094となった。多くの回折図形から求めた c/a の平均値は1.079であった。X線回折法により測定した1.80%炭素鋼の非等温マルテンサイトの元々の c/a は1.07801であり、上記の結果はLIM変態前に炭素原子の拡散が起こっていないことを意味している。LIMは M_s 点以下で生成するため当然の結果かもしれない、 M_s 点以上の温度で変態するLBMやTIMでは変態後直ちに焼き戻されてしまい、生成時の c/a の測定はできなかった。しかし、図7.2に示したように M_{si} は LB_s と同様の炭素濃度依存性を持っていたことから、下部ベイナイト変態のときほどではないが多少の炭素原子拡散が変態前に起こっているものと考えられる。

次に等温マルテンサイト変態時に拡散が関与するかどうかという点であるが、これについては上述のようにLIMが母相と同じ炭素含有量を持っていたことから無拡散であると言える。内部組織もマルテンサイトそのものであった。以上のことから変態時には拡散は関与しないと結論される。これに反し下部ベイナイト変態では、 α 相が生成する時にも炭素原子を母相中に排出している点が大きな相違点である。

M_s 点以上の温度でなぜマルテンサイト変態が可能なのかという問題が残る。図7.2で T_0 曲線はZenerの式⁽⁶⁸⁾によって計算したオーステナイトとマルテンサイトの化学自由エネルギーが等しい点を示している。 M_{si} が T_0 より低温であることはまちがいない、マルテンサイトの生成により発生する界面エネルギー (σ) および歪エネルギー (ϵ) の増分は熱的に活性化されることでおぎなえると考えられる。⁽⁶⁹⁾ したがって、 T_0 よりも下で、しかも適当な熱活性と核生成が行われれば、たとえ典型的な非等温型に分類されているFe-C合金でも、等温マルテンサイト変態が可能であると考えられる。

第8.4節 結 論

M_s 点直上温度域で恒温変態速度が急激に早くなるというswing back現象の原因について過共析鋼 (0.85~1.80% C) を用いて研究し、以下の結論を得た。

1. 過共析鋼の M_s 点近傍ではベイナイト変態に先行して等温マルテンサイト変態が起こり、その変態速度はTTT線図上では低部C-曲線を形成することを示した。これがswing back現象の原因である。ノーズ温度は炭素濃度が0.85から1.80%に増加するのに伴い150°Cから110°Cに低下した。
2. 過共析鋼の等温マルテンサイトの形態は生成温度に依存し、比較的高温域ではミッドリブ付き下部ベイナイト (LBM) となり、ノーズ点付近では薄板状であり (TIM)、低温域ではレンズ状 (LIM) であった。
3. LBMは二段階成長機構により生成する。最初TIM変態が起こり、これが θ -炭化物の析出していないミッドリブを構成し、続いて γ/α' 界面から残留 γ がベイナイト変態を起こし、LBMとなることが分かった。
4. LIMも二段階成長機構により生成する。最初TIM変態が起こり、これがミッドリブを構成し、化学的駆動力が大きいためレンズ状に成長することが分かった。
5. 焼戻し効果の比較的小さいLIMやTIMを用いて等温マルテンサイトの結晶学を調査し、晶癖面は $(3\ 15\ 10)_\gamma$ 、内部欠陥は $(112)_\alpha$ 双晶でプレートの端まで貫いた完全双晶型であり、方位関係はG-Tであることが分かった。LBMの結晶学 (晶癖面、方位関係等) はその生成第一段階であるTIM変態時に決定されるため、TIMのものと同一であった。

6. 等温マルテンサイト変態は現象論⁽³⁷⁾により矛盾なく説明できた。
7. 総合的変態速度のアレニウス・プロットより下部ベイナイト変態から等温マルテンサイト変態への遷移温度（等温マルテンサイトの生成上限温度， M_{si} ）を決定した。
8. 過共析鋼の等温マルテンサイトは $\sim 10^5$ 秒の潜伏期の後急速に変態が進行し，その後徐々に変態速度を減じた。これらにはPatiとCohenの速度論式^{(28), (29)}の適用が可能であった。
9. 核生成のための活性化エネルギーは26～29kcal/molであった。
10. 初期核生成速度が最大値を示す温度はTTT線図のノーズ温度とほぼ一致したことから，等温マルテンサイト変態の律速過程は核生成過程であることが分かった。
11. 下部ベイナイト変態では α 相の生成時にも炭素原子の拡散を伴うのに対し，等温マルテンサイト変態時には炭素原子の拡散は関与しない，

参考文献

- (1) P.W. Brown, D. Mack: Met. Trans., **4A** (1973), 2639.
- (2) S.V. Radcliffe, E.C. Rollason: J. Iron Steel Inst., **191** (1959), 56.
- (3) O. Schaaber: Trans. AIME, **203** (1955), 559.
- (4) R.T. Howard, M. Cohen: Trans. AIME, **176** (1949), 384.
- (5) M.F. Smith, G.R. Speich, M. Cohen: Trans. AIME, **215** (1959), 528.
- (6) N.F. Kennon, R.H. Edwards: J. Aust. Inst. Metals, **15** (1970), 195.
- (7) R.H. Edwards, N.F. Nennon: J. Aust. Inst. Metals, **15** (1970), 201.
- (8) A.B. Greninger, A.R. Troiano: Trans. AIME, **140** (1940), 307.
- (9) N.F. Kennon: Met. Trans., **9A** (1978), 57.
- (10) G.V. Kurdjumov, O.P. Maximova: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **61** (1948), 83.
- (11) G.V. Kurdjumov, O.P. Maximova: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **73** (1950), 95.
- (12) G.V. Kurdjumov, O.P. Maximova: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **81** (1951), 565.
- (13) R.E. Cech, J.H. Hollomon: Trans. AIME, **197** (1953), 685.
- (14) S.A. Kulin, G.R. Speich: Trans. AIME, **194** (1952), 258.
- (15) 今井勇之進, 泉山昌夫: 日本金属学会誌, **27** (1963), 170.
- (16) 今井勇之進, 泉山昌夫: 佐々木香: 日本金属学会誌, **27** (1963), 513.
- (17) I.Y. Georgiyeva, O.P. Maksimova: Fiz. Metal. Metalloved., **32** (1971), 364.
- (18) V. Raghavan, M. Cohen: Met. Trans., **2A** (1971), 2409.
- (19) D.S. Sarma, J.A. Whiteman, S.R. Keown: J. Mat. Sci., **14** (1979), 693.
- (20) V.E. Schmidtmann, K. Vogt, H. Schenck: Arch. Eisenhüttw., **38** (1967), 639.
- (21) C.H. Shih, B.L. Averbach, M. Cohen: Trans. AIME, **203** (1955), 183.
- (22) 梶原節夫: Phil. Mag., **43** (1980), 1483.
- (23) K. Wakasa, C.M. Wayman: Metallography, **14** (1981), 37.
- (24) D.Z. Yang, B.P.J. Sandvik, C.M. Wayman: Met. Trans., **15A**(1984), 1555.
- (25) D.Z. Yang, C.M. Wayman: Acta Met., **32** (1984), 949.
- (26) 梶原節夫: Acta Met., **32** (1984), 407.
- (27) V. Raghavan, A.R. Entwisle: *Physical Properties of Martensite and Bainite*, ISI, Spec.

- Rep. No. 93, (1965), 30.
- (28) S.R. Pati, M. Cohen: *Acta Met.*, **17** (1969), 189.
 - (29) S.R. Pati, M. Cohen; *Acta Met.*, **19** (1971), 1327.
 - (30) S.K. Gupta, V. Raghavan: *Acta Met.*, **23** (1975), 1239.
 - (31) 岡宗雄, 岡本尚機, : *Met. Trans.*, **19A** (1988), 447.
 - (32) W.A. Johnson, R.F. Mehl: *Trans. AIME*, **135** (1939), 416.
 - (33) 清水謙一, 康忠熙, 西山善次 : *Trans. JIM*, **5** (1964), 225.
 - (34) D.N. Shckleton, P.M. Kelly: *Physical Properties of Martensite and Bainite*, ISI Spec. Rep. No. 93, (1965), 126.
 - (35) 岡本尚機, 岡宗雄 : *Met. Trans.*, **17A**(1986), 1113.
 - (36) 岡本尚機, 岡宗雄 : *Met. Trans.*, **16A**(1985), 2257.
 - (37) M.S. Wechsler, D.S. Lieberman, T.A. Read: *Trans. AIME*, **197** (1953), 1503.
 - (38) J.S. Bowles, J.K. Mackenzie: *Acta Met.*, **2** (1954), 129.
 - (39) J.K. Mackenzie, J.S. Bowles: *Acta Met.*, **2** (1954), 138.
 - (40) J.S. Bowles, J.K. Mackenzie: *Acta Met.*, **2** (1954), 224.
 - (41) C.M. Wayman: *Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformation*, Macmillan, New York, (1964).
 - (42) E.C. Bain: *Trans. AIME*, **79** (1924), 25.
 - (43) 牧正志, 下岡貞正, 田村今男 : *Met. Trans.*, **2A** (1971), 2944.
 - (44) M. Watanabe, C.M. Wayman: *Met. Trans.*, **2A** (1971), 2221.
 - (45) M. Watanabe, C.M. Wayman: *Met. Trans.*, **2A** (1971), 2229.
 - (46) 梅本実, C.M. Wayman: *Acta Met.*, **26** (1978), 1529.
 - (47) 大森靖也 : *Trans. ISIJ*, **11** (1971), 95.
 - (48) 牧正志, 下岡貞正, 有本健夫, 田村今男 : *Trans. JIM.*, **14** (1973), 62.
 - (49) 岡本尚機, 岡宗雄, 田村今男 : *Acta Met.*, **27** (1979), 1789.
 - (50) V.D. Sadovskiy, L.N. Romashev: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **238** (1978), 342.
 - (51) V.M. Schastlivtsev, L.N. Romashev, I.L. Yakovleva, V.D. Sadovskiy: *Phys. Metal. Metalloved.*, **51** (1981), 84.
 - (52) 掛下知行, 清水謙一, 牧正志, 田村今男 : *Scripta Met.*, **14** (1980), 1067.

- (53) S. Arrhenius: Z. Phys. Chem., 4 (1889), 226.
- (54) J.S. White, W.S. Owen: J. Iron Steel Inst., 195 (1960), 79.
- (55) M.J. Hawkins, J.B. Barford: J. Iron Steel Inst., 210 (1972), 97.
- (56) W.S. Owen: Trans. ASM, 46 (1954), 812.
- (57) 中島宏興, 荒木透: 金材技研報告, 10 (1967), 499.
- (58) G. Kurdjumov, G. Sachs: Zeits. f. Phys., 64 (1930), 325.
- (59) 西山善次: 金属の研究, 11 (1934), 561; Sci. Rep. Tohoku Univ., 23 (1934), 637.
- (60) A.B. Greninger, A.R. Troiano: Trans. AIME, 145 (1941), 289.
- (61) E.J. Efsic, C.M. Wayman: Trans. AIME, 239 (1967), 873.
- (62) A.R. Entwisle: Met. Trans., 2A (1971), 2395.
- (63) 岡本尚機, 岡宗雄: Proc. ICOMAT-86, (1986), 276.
- (64) 本間仁, 春日屋伸昌: 次元解析・最小 2 乗法と実験式, コロナ社 (1956).
- (65) A.R. Entwisle: MIT報告, (1961).
- (66) V. Raghavan: Ph. D. Thesis, Sheffield大学, (1964).
- (67) W.K.C. Jones, A.R. Entwisle: Metal Sci. J., 5 (1971), 190.
- (68) C. Zener: Trans. AIME, 167 (1946), 550.
- (69) 鈴木哲朗: 日本金属学会会報, 21 (1982), 332.

第9章 残留オーステナイトの分解過程

第9.1節 緒 論

高炭素鋼を焼き入れるとマルテンサイト (α') 組織となり、一部オーステナイト (γ) が残留するが、焼き戻しによりその残留 γ が分解してベイナイトに変わることはCohen⁽¹⁾により指摘されている。その時の残留 γ の格子定数の変化はX線回折法により調査されている。MatasとHehemann⁽²⁾は、0.6C—2.0Si—0.9Mn—0.3Cr鋼では炭素濃度がベイナイトの生成とともに上昇し、最高で元の1.4倍にも達すると報告している。Entin⁽³⁾は残留 γ 中の炭素濃度が0.48C—4.3Mn中炭素鋼では上昇し、1.2C—3.6Mn高炭素鋼では逆に下降することを示した。この減少はベイナイト変態の進行中に γ 地に炭化物が析出し固溶炭素量が減少したためである。その後も同様の研究が行われているが、ベイナイト変態の後期には残留した γ 内に炭化物の析出が起こり、固溶炭素量は一般に低下に転ずると報告されている。⁽⁴⁾

焼戻し時の残留 γ の分解過程は基本的にはオーステンパー処理によるものと変わりはないとされている。⁽⁴⁾しかし、残留 γ 中の炭素濃度が元のものとは変わっている結果、変態速度は著しく変化する。⁽⁴⁾Kuteliya⁽⁵⁾は1.6%炭素鋼を150°Cで100h焼戻した時の残留 γ の分解組織として γ/α' 界面から成長したベイナイトを観察している。しかし、分解組織の観察は十分に行われておらず、不明な点も多い。特に第4章で示したように、 γ/α' 界面が分解の核生成位置となり易く、オーステンパー処理とは異なることも予測されている。本章では、1.80%炭素鋼における残留 γ の分解過程について、主としてTEM観察をした結果について簡単に述べる。

第9.2節 実験方法

1.80%炭素鋼の均一化処理材より $7 \times 5 \times 1$ および $20 \times 15 \times 0.3\text{mm}$ の光顕およびTEM観察用試験片を切出し、真空下1150°Cで30分間オーステナイト化の後水焼入れを行い、その後100~300°Cの種々の温度に焼戻した。その後光顕およびTEM観察を行った。用いた電子顕微鏡は日本電子株式会社製JEM-200Aで、加速電圧は200kVであった。薄膜の作製はHF:H₂O:H₂O₂ = 5 : 10 : 85の混合液を用いて約5/100mm厚まで化学研磨し、続いて三酸化ク

ロム—水—酢酸液にて電解研磨により行った。

第9.3節 結果および考察

9.3.1 光学顕微鏡組織

図9.1 (a)～(f)は1.80%炭素鋼のそれぞれ焼入れ状態および100, 150, 200, 250ならびに300℃で焼戻した状態の光顕組織である。(a)の焼入れ状態では、白色のマartenサイト以外に γ が約70%残留している。(b)の100℃で焼戻したものでは、第4章で示したようにマartenサイト中に ϵ -炭化物が析出し、腐食され易くなる結果マartenサイトは黒色となっている。それ以外に残留 γ 中に黒い針状組織が生成している。これは1.78%炭素鋼を同温度でオーステンパーした時にGreningerとTroianoが見出し、“black line product”⁽⁶⁾と呼んだ組織と同一である。前章ではこれが薄板状等温マartenサイト(TIM)⁽⁷⁾であることを明らかにした。150℃での焼戻し組織((c)図)では、マartenサイトの側面から黒い針状組織がヒゲ状に発達している。これは(b)のものより太く、直線性が悪い。200℃焼戻しの(d)ではそれがさらに顕著となっている。150および200℃でのオーステンパーによる生成物はそれぞれミッドリブ付き下部ベイナイト(LBM)⁽⁸⁾および通常の下部ベイナイト(CLB)⁽⁸⁾であったが、図9.1(c)および(d)の組織はそれらと類似している。250および300℃焼戻しの(e)および(f)では、マartenサイトの側面より不定形の分解生成物が観察されるようになる。300℃でのオーステンパー処理により生成したものは図6.5(c)に示したように結節状上部ベイナイトであったため、この温度でのオーステンパーと焼戻しとでは γ の分解生成物の形態が異なると言える。

9.3.2 電子顕微鏡組織

図9.1(c)～(f)の残留 γ の分解生成物が何であることを明らかにするためにTEM観察を行った。図9.2(a)および(b)は150および200℃での焼戻し組織である。マartenサイト中の微細析出物は ϵ -炭化物である。 γ/α' 界面からはKuteliya⁽⁵⁾が観察したようなベイナイトらしき組織が成長している。また、マartenサイトの側面から分岐しているものはマartenサイトの兄弟晶であり、このような結合形態はブランチ型⁽⁹⁾あるいはキンク型^{(9),(10)}と呼ばれている。このようなマartenサイト兄弟晶の結合は焼戻しには関係なく、焼入れ状態から存

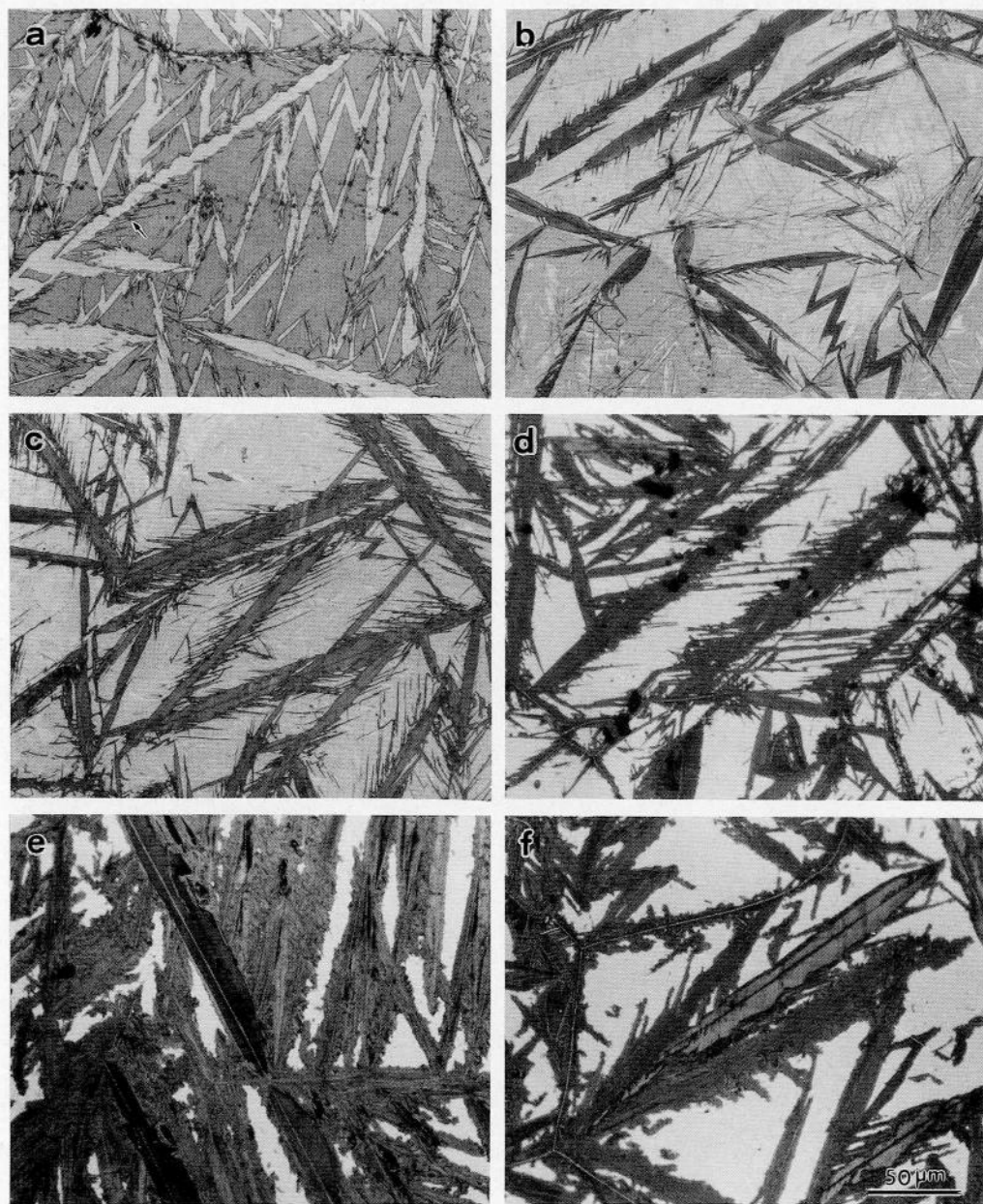


図9.1 1.80%炭素鋼の残留 γ の分解生成物の光顕組織，2%ナイトール腐食。(a)焼入れ状態，(b)100°C，2 d焼戻し状態，(c)150°C，4 d焼戻し状態，(d)200°C，15h焼戻し状態，(e)250°C，2h焼戻し状態，(f)300°C，10min焼戻し状態。

在する(図9.1(a)の矢印の領域)。焼戻しによっては図9.2(b)の矢印で示したようにその先端からLBMに類似した組織が伸びている様子が見える。これが図9.1(c)でヒゲ状に見えた組織と考えられる。

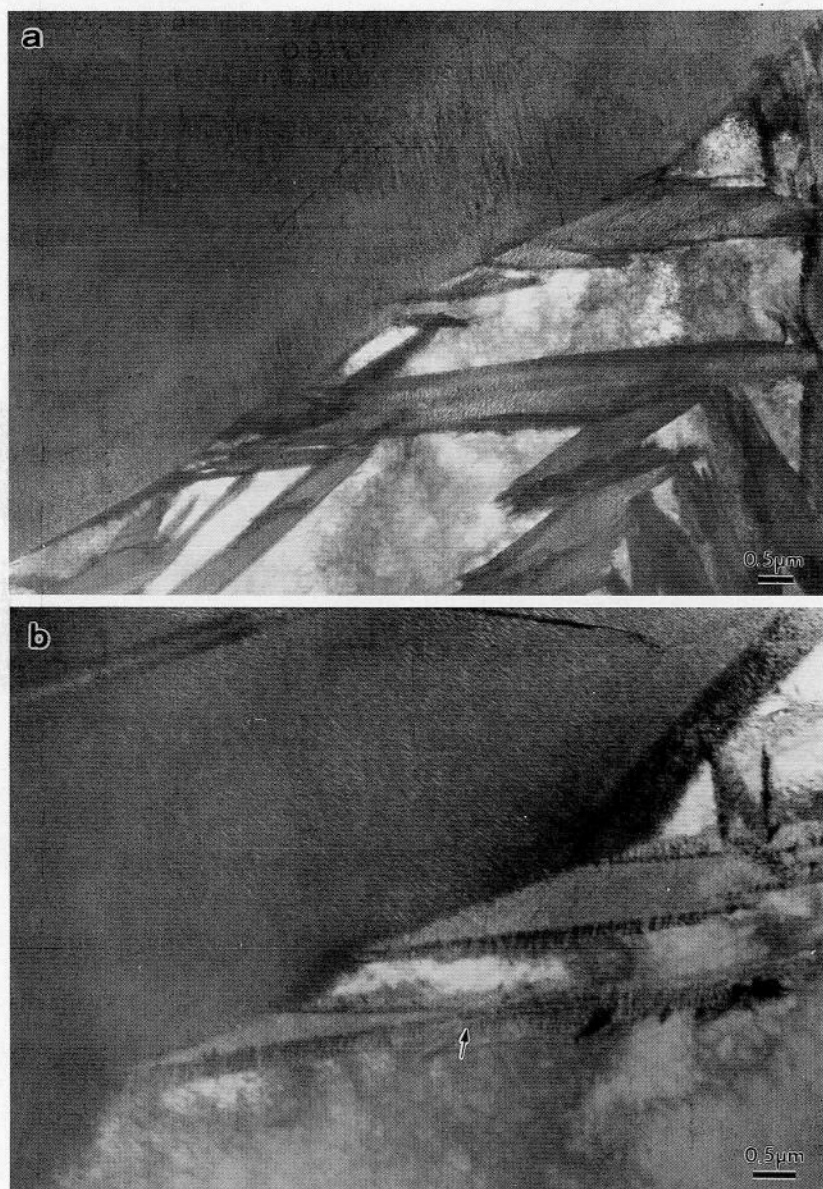


図9.2 1.80%炭素鋼の残留 γ の分解生成物のTEM組織。 γ/α' 界面から下部ベイナイトが成長しており、分岐した兄弟晶の先端からミッドリブ付き下部ベイナイトが成長している。(a)150°C, 4d焼戻し状態, (b)200°C, 15h焼戻し状態。

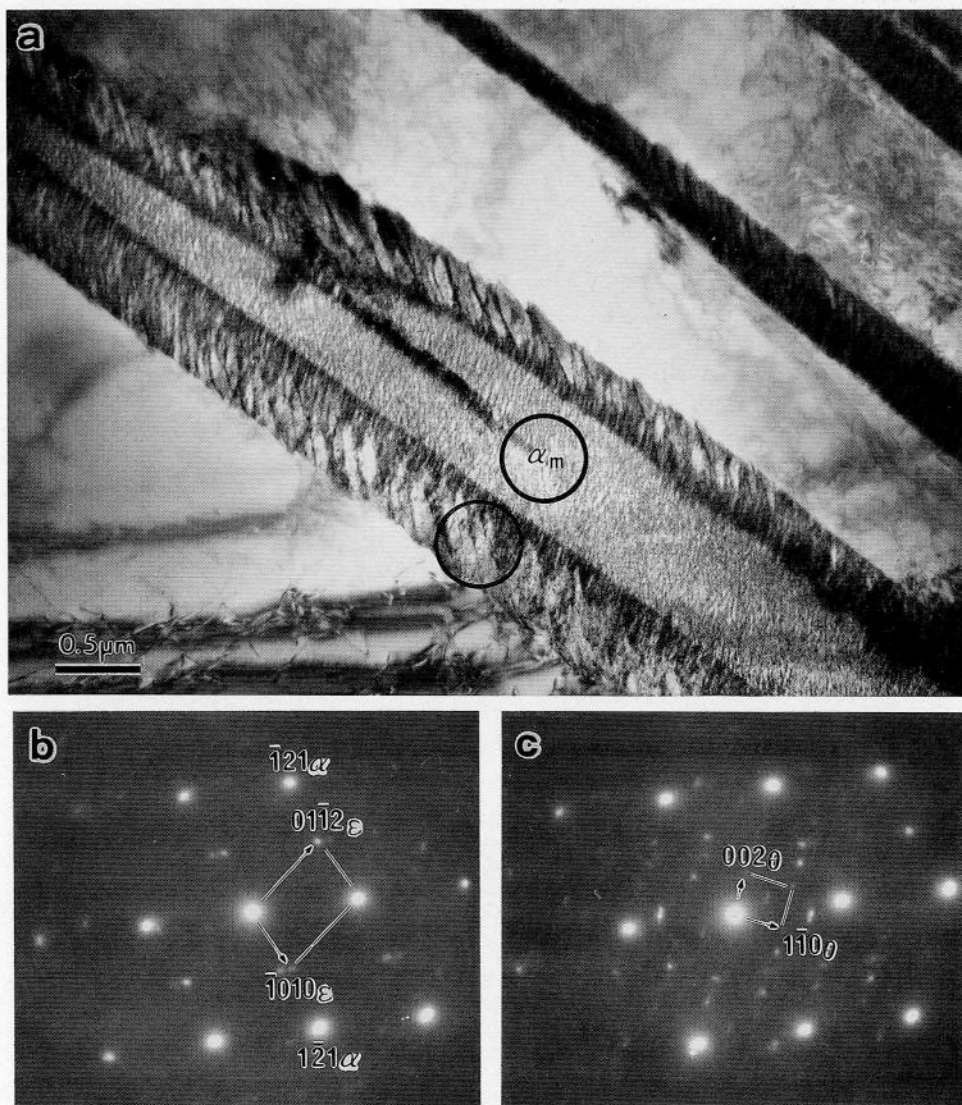


図9.3 1.80%炭素鋼のマルテンサイトの側面よりヒゲ状に成長した残留 γ の分解生成物。150°C, 5 d焼戻し状態。(a)TEM組織, (b)および(c)芯部および下部ベイナイト状領域から撮った回折図形。

図9.3はマルテンサイトの側面から発達したヒゲ状組織の構成体を調査した結果である。(a)はTEM組織で, (b)および(c)はそれぞれ芯およびベイナイト様領域から撮った回折図形である。これらを解析することにより, 芯部の析出物は ϵ -炭化物で, 周辺の析出物は θ -炭化物であることが分かった。これらの領域が同一温度で焼き戻されているにもかかわらず, 析出炭化物の種類が異なることは, その母体が異なっていることを意味している。芯部の ϵ -炭化物はマルテンサイト(過飽和フェライト)から析出したものであり, 周辺部の θ -炭

化物は γ から直接析出したものである。図9. 3 (c)の回折図形は第7章で示した下部ベイナイトの α/θ 間の方位関係,

$$(011)_{\alpha} // (103)_{\theta} ; [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [0\bar{1}0]_{\theta} \quad [9.1]$$

というIsaichevの関係⁽¹¹⁾で矛盾なく説明できた。以上のことから、マルテンサイトの側面から成長した組織は下部ベイナイトであると結論される。また、図9. 3 (a)の組織は丁度前章で議論したLBMの生成過程を再現したことになる。ただし、この場合の芯部は焼入れ時に生成したマルテンサイトの兄弟晶であり、LBMでは等温的に生成した薄板状マルテンサイト、TIM、であった点が異なっている。しかし、図9. 1 (b)の矢印で示したように兄弟晶の先端より成長しているのはLBMそのものである。非等温マルテンサイトの兄弟晶と成長方向が僅かに異なっているのは、前者の晶癖面が $\{295\}_{\gamma}$ で後者のものが $\{3 \ 15 \ 10\}_{\gamma}$ であったためである。以上のことから、マルテンサイトの側面より発達したヒゲ状組織はLBMであると結論される。

一方、200°Cで短時間 (15h) 焼戻した組織は図9. 2 (b)のようにLBMであったが、長時間 (1d) 焼戻したときに図9. 4 に示したようにCLBが生成し、その周りを不定形の分解生成物を取り囲んだ組織となった。焼戻し温度が250°Cとなれば、図9. 5 に示したように γ/α' 界面にはベイナイトが生成したが、その外側は不定形のものとなった。この不定形生成物内には微細な炭化物が種々の方向に沿って析出しており、それから撮った回折図形は複雑なもので、それが何であるのかを決定することはできなかった。炭素鋼を400°C付近に焼戻した状態はフェライトと θ -炭化物よりなっており、焼戻しトルースタイトまたは二次トルースタイトと呼ばれている。さらに焼戻し温度が500°C付近になれば θ -炭化物粒子が成長し、二次ソルバイトと呼ばれている。⁽¹²⁾ これらと本研究で観察した不定形生成物との関連は今後の問題である。

第9. 4 節 結 論

1.80%炭素鋼を室温へ焼入れ、多量に残留したオーステナイトが種々の温度に焼き戻された時にどのような分解を起こすかについて、主としてTEM観察を行い以下の結果を得た。

1. 基本的にはオーステンパー処理によるものと変わりはなかったが、炭素濃度が上昇した γ/α' 界面が分解の重要な核生成場所であった。

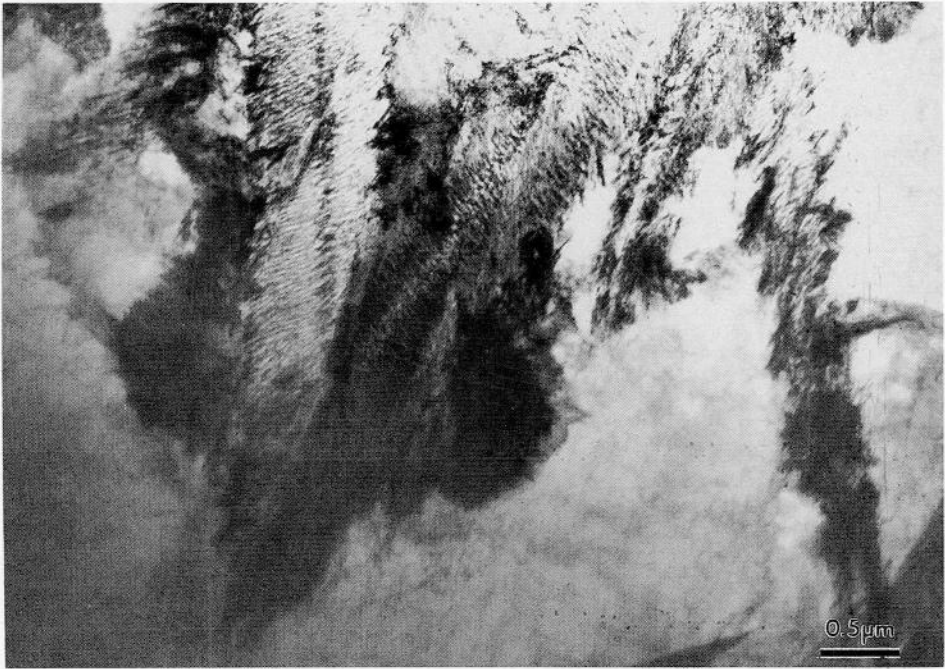


図9.4 1.80%炭素鋼の残留 γ の200°C, 1dの焼戻しによる分解生成物のTEM組織. 下部ベイナイトの周りを不定形生成物を取り囲んでいる.



図9.5 1.80%炭素鋼の残留 γ の250°C, 1.5hの焼戻しによる分解生成物のTEM組織. γ/α' 界面より成長した下部ベイナイトの周りを不定形生成物を取り囲んでいる.

2. 100°Cでの分解生成物はTIMで、これは γ/α' 界面とは無関係に γ 粒内に生成した。
3. 150および200°Cでは、 γ/α' 界面から下部ベイナイトが成長し、また、マルテンサイトの分岐した兄弟晶の先端からLBMがヒゲ状に成長した。
4. 200°Cでの分解生成物は短時間ではヒゲ状に伸びたLBMであったが、長時間では γ/α' 界面より成長したCLBおよび不定形分解生成物であった。
5. 250, 300°Cでの分解生成物是不定形のもので、この温度でのオーステンパーによる生成物が結節状上部ベイナイトであった点と異なっていた。不定形生成物内には微細な炭化物が種々の方向に沿って析出しており、その正体を解明することはできなかった。

参考文献

- (1) M. Cohen: Trans. ASM, 41(1949), 35.
- (2) S.J. Matas, R.F. Hehemann: Trans. AIME, 221(1961), 179.
- (3) R.I. Entin: *Decomposition of Austenite by Diffusional Process*, (1962), 295.
- (4) クルヂュモフ, ウテュフスキー, エンティン: 鉄鋼の相変態, アグネ技術センター, (1977).
- (5) E.R. Kuteliya: Phys. Met. Metall. 28(1969), 853.
- (6) A.B. Greninger, A.R. Troiano: Trans. AIME, 140(1940), 307.
- (7) 岡本尚機, 岡宗雄: Met. Trans. 16A(1985), 2257.
- (8) 岡本尚機, 岡宗雄: Met. Trans. 17A(1986), 1113.
- (9) 牧正志, 下岡貞正, 有本健夫, 田村今男; Trans. JIM, 14(1973), 62.
- (10) 岡本尚機, 岡宗雄, 田村今男; Trans. JIM, 19(1978), 674.
- (11) I.V. Isaichev: Zhur. Tekhn. Fiz., 11(1941), 412.
- (12) 日本鉄鋼協会編: 鋼の熱処理, 丸善, (1969).

第10章 総括と今後の研究課題

本研究では拡散的要因とせん断変形的（無拡散的）要因を併せ持ち，学問的にも統一的認識を持つに至っていないベイナイト変態に着目し，主として透過電子顕微鏡を用いて組織学的研究を進めた。

マルテンサイト変態の理解が進んだ一因は結晶学的研究の成果にある。すなわち，マルテンサイトと残留オーステナイトとが共存する状態で母相オーステナイトを基礎にマルテンサイトの形状変形，晶癖面，結晶方位関係等が直接測定できたため現象論にまで発展したと言える。しかし，通常のベイナイト鋼では，部分変態させても残留オーステナイトは室温への冷却時にマルテンサイト化してしまうため残留しない。オーステナイトを残留させようとして合金元素を相当量添加した場合，炭素鋼のベイナイトとは形態が変わってしまったり，オーステナイトが安定化し過ぎてベイナイト変態を起こさなくなったりする。そこで，本研究では合金元素の影響を避けるため，鉄—炭素二元系の炭素量を極力増加することによってベイナイトが部分変態後もオーステナイトを残留させることに成功した。本研究では，ベイナイト変態以外に初析セメンタイトの析出や等温マルテンサイト変態等も扱ったが，一貫していたことは，オーステナイトを残留させてそれを基準に結晶学的研究を進めたことである。

第1章では，マルテンサイトおよびベイナイト変態に関して従来明らかにされてきたことを記述し，過共析鋼のオーステナイトの相変態における問題点を指摘して本研究の目的を述べた。

第2章では，本研究を通して用いた7種類の共析および過共析鋼の溶製，化学組成，熱処理および各種実験方法をまとめて述べた。また，以後の熱処理の指針とすべく代表的な4種の過共析鋼のS曲線を示し，それに700～100℃の各温度で生成した恒温変態生成物の光学顕微鏡組織を対応させて，過共析鋼におけるオーステナイトの相変態の概観を示した。

第3章では，1.80%炭素鋼の非等温マルテンサイトの内部欠陥構造について透過電子顕微鏡観察を行い，ミッドリブ領域には高密度の $(112)_\alpha$ 変態双晶があり，ミッドリブ以外の領域には $(101)_\alpha$ 双晶と $(011)_\alpha$ 欠陥があることを示した。さらに $(101)_\alpha$ 双晶が変態双晶の代替作用をしていること， $(011)_\alpha$ 欠陥は変態歪を緩和するために導入されたすべり変形で

あることを明らかにした。また、通常採用されている $(112)_{\alpha}$ 双晶以外に $(101)_{\alpha}$ すべりを WLR 現象論に取り入れることにより $(295)_{\gamma}$ 晶癖面の説明ができることを示した。

第 4 章では、マルテンサイトの焼戻し第 1 段階で析出する ϵ -炭化物の結晶構造を超高圧電子顕微鏡の極微小領域制限視野電子回折法により解析し、炭素原子が Co_2N 型に規則配列した斜方晶構造であることを確認した。また、 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲で焼戻した場合、 $(112)_{\alpha}$ 双晶が密に入ったミッドリブ領域と $(101)_{\alpha}$ 双晶あるいは転位からなるミッドリブ以外の領域とで炭化物の析出挙動が異なり、ミッドリブ上の方が θ -炭化物の析出が速まることを示した。また、 γ/α' 界面はベイナイト変態の格好の核生成場所となることを示した。

第 5 章では、初析セメンタイトの析出面と方位関係について調査した。また、初析セメンタイトの周りをフェライトが取り囲んだ逆ベイナイトの晶癖面や方位関係は正ベイナイトとは異なることを示した。

本論文の主たるテーマである正ベイナイト変態については第 6, 7 章で扱った。第 6 章では、過共析鋼の上部ベイナイトには形態的に異なる三種類のものがあり、低炭素領域 ($0.85\sim 1.10\%\text{C}$) では典型的な羽毛状に、そして高炭素領域 ($1.45\sim 1.80\%\text{C}$) では高温で星状、低温で結節状となることを示した。このように外部形態は異なっている、内部組織は何れも基本的には同一で、 $(111)_{\gamma}$ に沿ったセメンタイト・ラスとフェライト・ラスの層状組織であった。生成機構としては、炭素原子の拡散によりセメンタイト・ラスが先に生成し、それに隣接したオーステナイト中の炭素濃度が $\sim 0.2\%$ まで低下して M_s 点が上昇することによってフェライト化することを示した。その上で、上部ベイナイトの生成は kurdjumov が提唱した「溶質原子の遠距離拡散を伴う基質原子の連携移動」によるという変態機構の定義を支持した。

第 7 章では、下部ベイナイト変態においてもセメンタイトがオーステナイトから直接析出すること、フェライトが生成する前に炭素原子の拡散があり、局所的に低炭素化した領域の M_s' 点が浴温度より上になった時点でフェライト化することを示した。下部ベイナイトの成長先端はセメンタイトの析出面に平行で、セメンタイト・ラスとフェライト・ラスとが交番生成することにより成長することを明らかにした。この交番生成機構においても、フェライトはもちろんのことセメンタイト中の鉄原子の移動はともにせん断変形的であり表面起伏を伴うことと矛盾しないことを示した。下部ベイナイト変態ではマルテンサイト変態時の $(112)_{\alpha}$ 双晶の代りにセメンタイトの $(101)_{\alpha}$ 面析出が起こり、これを格子不変歪

($(101)_{\alpha'}$ すべり)とすれば現象論により下部ベイナイトの晶癖面, 方位関係を説明することができた. これらのことから, 過共析鋼の下部ベイナイトの生成は「溶質原子の近距離拡散と基質原子の連携移動の逐次変態」によるという変態機構の定義を提唱した.

第8章では, swing backの原因が等温マルテンサイト変態にあることを述べ, 過共析鋼で一般に等温マルテンサイト変態が起こることを示した. 等温マルテンサイトの組織は基本的には薄板状の $(112)_{\alpha'}$ 完全双晶型 (TIM) であるが, 比較的高温域ではその側面より下部ベイナイトが成長してミッドリブ付き下部ベイナイト (LBM) となり, 比較的低温域では化学的駆動力の増大に伴い無拡散的にレンズ状 (LIM) に成長することを示した. 等温マルテンサイトの方位関係はG-T, 晶癖面は $(3\ 15\ 10)_{\gamma}$ であり, 現象論の予測と完全に一致した. また, 過共析鋼の等温マルテンサイト変態もPatiとCohenらにより提唱されているFe-Ni-Mn系合金の等温マルテンサイト変態の速度論式に適合することを示し, その核生成の活性化エネルギーを測定した. また, 律速段階が核生成段階であることを示した.

第9章では, 1.80%炭素鋼の残留オーステナイトの100~300°Cでの分解過程の組織観察結果を示した. この過程はベイナイト変態であるとされてきたが, 150~300°Cの範囲では下部ベイナイト変態が γ/α' 界面からマルテンサイトを取り囲むように起こることを明らかにした. また, 100°CではTIM変態が起こり, 150~200°Cではマルテンサイトの側面からヒゲ状にLBMが生成することを示した.

本研究では, パーライト変態を除いて高温側から順に上部, 下部ベイナイトおよび等温マルテンサイト変態について調査した. 何れも変態前に炭素原子の拡散が起こっていたが, 生成温度の影響でその拡散が上部ベイナイトでは長距離におよび, 下部ベイナイトでは近距離に制約され, 等温マルテンサイトでは殆ど熱揺動の範囲にとどまるものであった. 晶癖面の性質について見れば, 上部ベイナイトでは整数の $(111)_{\gamma}$ で拡散的要素が強く, 下部ベイナイトでは非整数 (近い整数表示をすれば $(496)_{\gamma}$ となる) で, あたかもマルテンサイトの双晶構造のようにセメンタイト・ラスとフェライト・ラスとの帯構造をとり, 巨視的には無歪面となっていた. 等温マルテンサイトでは $(3\ 15\ 10)_{\gamma}$ で, 現象論で言う完全な不変面になっていて, 少なくとも変態時には無拡散せん断変形による生成物であった. γ/α 間の方位関係について見れば, 上部ベイナイトでは特にパーライト変態域に近い様な高温域で生成したもので三種類の関係を示したが, それ以外は総てK-S (上部および下部ベイナイト) およびG-T (等温マルテンサイト) であった. これも高温域で拡散的要素が一部働き,

低温域ではせん断機構が支配していることを示している。

今後の問題点としては、1) ベイナイトの形状変形の測定を行い、ベイナイト変態の現象論を構築すること、2) ベイナイト生成時の微視的な炭素濃度分布を調べ、炭素原子の拡散の様相を明らかにすること、3) ベイナイトの成長のその場観察により成長機構の理解を深めること、4) 炭化物形成元素であるCr, Mo, Vを添加した合金鋼および炭化物を形成しないSiを添加した合金鋼でのベイナイトについても研究し、ベイナイト変態の統一的解釈を行うこと、等である。また実用化され工業上重要な低炭素鋼のベイナイトについて種々の組織が観察されているが、それについての研究も重要である。

謝 辞

この種の研究に従事する契機を与えて頂き、本研究の一部では直接御指導を賜り、本論文をまとめるに際し種々御指導を賜りました大阪大学産業科学研究所、清水謙一教授に心から感謝の意を表します。

鳥取大学工学部に移籍後、本研究テーマを与えて頂き、終始御親切な御指導と御鞭撻を賜りました鳥取大学工学部岡宗雄教授に心から感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、幾多の有益な御教示を賜りました大阪大学工学部、山根壽己教授、佐分利敏雄教授に心から感謝の意を表します。

日頃から種々有益な御助言を頂いている鳥取大学、早川元造助教授をはじめ、ともに研究に当たって頂いた大学院終了生、武田達志氏、石田耕二氏、福井了氏、ならびに多くの学部卒業生の方々に感謝の意を表します。

本研究の試料溶製および化学分析を快く引き受けて頂いた日立金属株式会社、安来工場冶金研究所清永欣吾所長に感謝の意を表します。

走査電子顕微鏡の取り扱いについて御指導頂いた鳥取大学医学部田中敬一教授および満嶋明助手に感謝の意を表します。

付 録

付録 1 WLR現象論および数値計算

付録 2 兄弟晶を特定する指数付け

付録 3 一面トレース解析の平均

付録1 WLR現象論および数値計算

1953年にWechsler, Lieberman, Read⁽¹⁾によって発表されたWLR現象論はfcc→bct変態の結晶学を解析的に解いたものである。その後、現象論の解説書⁽²⁾が出され、ここに述べる数値計算法はそれに基づいている。ただし、ここで用いた方法は固有方程式の解の一つが1となるようにすべり量 g の値を逐次変えて g の値を決定するというコンピュータ計算法である。さらに格子不変ひずみの項に二重すべり機構を導入した。

マルテンサイトの全形状変形 S は、

$$S = RBP \quad [11.1]$$

で表される。ここで R は剛体回転、 B はベイン変形、 P は格子不変ひずみである。 a_0 をオーステナイトの格子定数、 a および c をマルテンサイトのそれとし、 $\eta_1 = \sqrt{2}a/a_0$ 、 $\eta_3 = c/a_0$ としたとき、ベイン変形は

$$B = \begin{pmatrix} \eta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \eta_1 & 0 \\ 0 & 0 & \eta_3 \end{pmatrix} \quad [11.2]$$

で与えられることは第1.2.1節で述べたとおりである。

ここで格子不変ひずみのせん断方向を $x_d = [u_1, u_2, u_3]_\gamma$ 軸、格子不変ひずみ面法線方向を $y_d = [v_1, v_2, v_3]_\gamma$ 軸、 $z_d = x_d \times y_d = [w_1, w_2, w_3]_\gamma$ 軸（ $\times$ はベクトル外積）となるような d -基底を導入する。この基底では格子不変ひずみ P_d はそのひずみ量を g としたとき、

$$P_d = \begin{pmatrix} 1 & g & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad [11.3]$$

という簡単な形式となる。これとオーステナイト座標系（ γ -基底）との間の回転行列は、

$$R_1 = \begin{pmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{pmatrix} \quad [11.4]$$

であり、格子不変ひずみを γ -基底に関して表示するには次の相似変換を行えばよい。

$$P = R_1 P_d R_1' \quad [11.5]$$

ここではさらに第一および第二の格子不変ひずみをそれぞれ P_1 および P_2 とし、スカラー

量であるパラメーター x を用いて全格子不変ひずみを,

$$P = (1 - x) P_1 + x P_2 \quad [11.6]$$

とした二重すべり機構を導入した. $x = 0$ とすれば単一すべり機構となる.

B と P の積を F とおく. F は非特異行列 ($\det F \neq 0$) である.

$$F = BP \quad [11.7]$$

ここで次のような対称行列 J をつくる.

$$J = J' = F'F \quad [11.8]$$

対称行列は適当な直行変換 (R_3) により対角化することができる. それを J_d とすれば,

$$\begin{aligned} J &= R_3 J_d R_3' \\ &= (R_3 J_d^{1/2} R_3') (R_3 J_d^{1/2} R_3') \\ &= J^{1/2} J^{1/2} \end{aligned} \quad [11.9]$$

$$J^{-1} = J^{-1/2} J^{-1/2} \quad [11.10]$$

したがって次式を得る.

$$\begin{aligned} I_3 &= J^{-1} J = J^{-1/2} J^{-1/2} J \\ &= J^{-1/2} J' J^{-1/2} \\ &= J^{-1/2} F' F J^{-1/2} \end{aligned}$$

J は対称行列であるから $(J^{-1/2})' = J^{-1/2}$ が成立ち, 上式は次のようになる.

$$I_3 = (FJ^{-1/2})' (FJ^{-1/2})$$

明らかに行列 $(FJ^{-1/2})$ はその転置が反転に等しいから直交行列である. そこで次のように書くことができる.

$$R_4 = FJ^{-1/2} \quad [11.11]$$

あるいは

$$F = R_4 J^{1/2} \quad [11.12]$$

である.

そこで行列 F の ひずみの主軸は次のようにして求められる.

- (1) 対称行列 $J = F'F$ をつくる.
- (2) J を対角化して $J^{1/2}$ を求める.
- (3) $J^{1/2}$ の固有ベクトルが主軸を決める.

主ひずみ (principal strain) は $J^{1/2}$ の固有値 λ によって求められる. これは固有方程式,

$$\det (F'F - \lambda^2 I) = 0 \quad [11.13]$$

を解くことと等しい。

ここで、単一すべり機構に基づいて行ったこれまでの数値計算結果を示しておく。

入力データ：

オーステナイトの格子定数： $a_0 = 3.6302 \text{ \AA}$

マルテンサイトの格子定数： $a = 2.8494$, $c = 3.0717 \text{ \AA}$

格子不変ひずみの系： $(101) [\bar{1}01]_\gamma$

主軸ひずみ $\eta_1 = \sqrt{2} a/a_0 = 1.110058$

$\eta_3 = c/a_0 = 0.846161$

ベインひずみ：

$$B = \begin{pmatrix} 1.110058 & 0 & 0 \\ 0 & 1.110058 & 0 \\ 0 & 0 & 0.846161 \end{pmatrix}$$

g の値が決まらなければ F 行列は決定できないが、[11.13] 式に $g = 0$ から 0.4 まで 0.02 刻みで逐次代入し、 $F'F$ 行列の固有値の一つが 1 となるような g の値を捜した、表11. 1はその計算結果を示したもので、 $g = 0.2$ と 0.22 の間で $\lambda_1 = 1$ を通ることが分かる。この間で g の刻み値をさらに小さくし、 $\lambda_1 = 1$ となる g の正確な値を求めたところ、

$$g = 0.2149196$$

を得た。この値を各式に代入し、後に必要なものを書き出せば以下のとおりである。なお、具体的な数値計算はN₈₈-BASIC言語を用いたパーソナルコンピュータにて行った。

表11. 1 g の値と固有値

g	λ_1	λ_2	λ_3
0.00	1.110058	1.110058	0.846161
0.02	1.099014	1.110058	0.854665
0.04	1.088084	1.110058	0.863249
0.06	1.077274	1.110058	0.871911
0.08	1.066592	1.110058	0.880644
0.10	1.056047	1.110058	0.889438
0.12	1.045654	1.110058	0.898278

0.14	1.035439	1.110058	0.907140
0.16	1.025440	1.110058	0.915985
0.18	1.015732	1.110058	0.924740
0.20	1.006458	1.110058	0.933261
0.22	0.997936	1.110058	0.941230
0.24	0.990929	1.110058	0.947887
0.26	0.987143	1.110058	0.951522
0.28	0.988492	1.110058	0.950223
0.30	0.994178	1.110058	0.944789
0.32	1.002088	1.110058	0.937331
0.34	1.011045	1.110058	0.929027
0.36	1.020562	1.110058	0.920364
0.38	1.030428	1.110058	0.911551
0.40	1.040542	1.110058	0.902691

$$F = \begin{pmatrix} 0.990771 & 0 & -0.119287 \\ 0 & 1.110058 & 0 \\ 0.090928 & 0 & 0.937089 \end{pmatrix}$$

$$J = \begin{pmatrix} 0.989896 & 0 & -0.032978 \\ 0 & 1.232229 & 0 \\ -0.032978 & 0 & 0.892366 \end{pmatrix}$$

$$\lambda_1 = 1.000000, \lambda_2 = 1.110059, \lambda_3 = 0.939288$$

$$J_d^{1/2} = \begin{pmatrix} 1.000000 & 0 & 0 \\ 0 & 1.110058 & 0 \\ 0 & 0 & 0.939288 \end{pmatrix}$$

$$J^{1/2} = \begin{pmatrix} 0.994790 & 0 & -0.017005 \\ 0 & 1.110058 & 0 \\ -0.017005 & 0 & 0.944498 \end{pmatrix}$$

$$J^{-1/2} = \begin{pmatrix} 1.005547 & 0 & 0.018104 \\ 0 & 0.900854 & 0 \\ 0.018104 & 0 & 1.059089 \end{pmatrix}$$

$$R_3 = \begin{pmatrix} 0.956129 & 0 & 0.292946 \\ 0 & 1 & 0 \\ -0.292946 & 0 & 0.956129 \end{pmatrix}$$

$$R_4 = \begin{pmatrix} 0.994108 & 0 & -0.108398 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0.108398 & 0 & 0.994108 \end{pmatrix}$$

晶癖面指数の決定

式 [11.1] で R はベクトルの大きさに変化をもたらさないから、晶癖面内にあるベクトル z は BP の変形後もその長さは不変である。

$$z'P'B'BPz = z'z \quad [11.14]$$

この式が無ひずみ面を決定することになる。この関係を d -基底で表示すれば、

$$z'F_d^2 z = z'z \quad [11.15]$$

となる。これを展開すると、

$$(\lambda_1^2 - 1)x_d^2 + (\lambda_2^2 - 1)y_d^2 + (\lambda_3^2 - 1)z_d^2 = 0 \quad [11.16]$$

ここで x_d, y_d, z_d は d -基底を基準にしている。固有値の一つ (λ_1^2) は 1 であったから、

$$(\lambda_2^2 - 1)y_d^2 + (\lambda_3^2 - 1)z_d^2 = 0 \quad [11.17]$$

いま、 $z_d = 1$ とおくと、

$$y_d = \delta_k K \quad [11.18]$$

ただし δ_k はクロネッカーのデルタであり、 K は次式となる。

$$K = \sqrt{\frac{1 - \lambda_3^2}{\lambda_2^2 - 1}} \quad [11.19]$$

こうして無ひずみベクトルは、

$$[0, \delta_k K, 1]_d \quad [11.20]$$

となる。 $\lambda_1^2 = 1$ のとき、 $x_d = c, y_d = 0, z_d = 0$ は式 [11.15] を満足するから、固有値 $\lambda_1^2 = 1$ に付随した規格化固有ベクトルは $[1, 0, 0]_d$ である。 $[1, 0, 0]_d$ は無ひずみ面内にあるから、無ひずみ面の法線はベクトル積、 $[1, 0, 0]_d \times [0, \delta_k K, 1]_d$ により与えられる。したがって晶癖面は、

$$(p_1; d) = \frac{1}{\sqrt{1 + K^2}} (0, -1, \delta_k K)_d \quad [11.21]$$

となる。 d -基底と γ -基底との間の回転行列は、 R_3 で与えられる。晶癖面を γ -基底で表示するためには次の演算を行えばよい。

$$(p_1; \gamma) = (p_1; d) R_3^{-1} \quad [11.22]$$

式 [11.20] で $\delta_k = -1$ を選んだ数値計算の結果は、次のとおりである。

$$(p_1; \gamma) = (-0.169916, -0.814600, -0.554577)_\gamma$$

方位関係の決定

晶癖面内にある二つのベクトル ν および σ は、

$$\underline{\nu} = \underline{p}_1 \times [0, 1, 0]$$

$$\underline{\sigma} = \underline{p}_1 \times \underline{\nu}$$

によって与えられる。これらに F が作用し、それぞれ $\underline{\nu}$ および $\underline{\sigma}$ となったとすると、

$$\underline{\nu} = F \underline{\nu}$$

$$\underline{\sigma} = F \underline{\sigma}$$

F の作用により $\underline{\nu}$ が $\underline{\nu}$ に、 $\underline{\sigma}$ が $\underline{\sigma}$ に変位するが、これらのベクトルは無ひずみ面上にあるためその長さは変わらない。剛体回転を表す行列 R は $\underline{\nu}$ を $\underline{\nu}$ に、 $\underline{\sigma}$ を $\underline{\sigma}$ に戻すための回転として求めることができる。

回転の軸および量を求めるために、オイラーの定理が用いられる。

$$\frac{[\underline{\nu} - \underline{\nu}] \times [\underline{\sigma} - \underline{\sigma}]}{[\underline{\sigma} - \underline{\sigma}] \cdot [\underline{\nu} + \underline{\nu}]} = \underline{u} \cdot \tan \frac{\theta}{2} \quad [11.23]$$

このベクトルの大きさが回転角 (θ) の半分の正接である。上のベクトルを規格化すると、求める回転軸に平行な単位ベクトル $\underline{u}$ が得られる。 $\underline{u} = [p, q, r]$ のまわりの角度 θ の回転に対して必要な回転は、次式で与えられる。

$$R = \begin{pmatrix} p^2(1 - \cos\theta) + \cos\theta, & pq(1 - \cos\theta) - r \cdot \sin\theta, & pr(1 - \cos\theta) + q \cdot \sin\theta \\ qp(1 - \cos\theta) + r \cdot \sin\theta, & q^2(1 - \cos\theta) + \cos\theta, & qr(1 - \cos\theta) - p \cdot \sin\theta \\ rp(1 - \cos\theta) - q \cdot \sin\theta, & rq(1 - \cos\theta) + p \cdot \sin\theta, & r^2(1 - \cos\theta) + \cos\theta \end{pmatrix} \quad [11.24]$$

数値計算の結果、行列 R の成分は次のように求めることができた。

$$R = \begin{pmatrix} 0.993928 & -0.023637 & 0.107460 \\ 0.015135 & 0.996740 & 0.079254 \\ -0.108983 & -0.077147 & 0.991046 \end{pmatrix}$$

格子不変ひずみは本理論ではすべり変形を仮定しており（双晶変形もすべり変形で置き換えている）、この変形では結晶方位は変わらない。そのため式 [11.1] で格子不変ひずみである P を除いた RB が面法線あるいはベクトルに作用した前後を調べれば方位関係を求めることができる。通常方位関係は $(111)_\gamma$ 面と $(011)_\alpha$ 面との平行性、および $[\bar{1}01]_\gamma$ 方向と $[\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$ 方向の平行性あるいは $[\bar{1}\bar{1}2]_\gamma$ 方向と $[0\bar{1}1]_\alpha$ 方向との平行性で表わされている。 $(111)_\gamma$ 、 $[\bar{1}01]_\gamma$ および $[\bar{1}\bar{1}2]_\gamma$ は RB が作用した後は以下のようになる（規格化してある）。

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{3}} (111) (RB)^{-1} &= (0.576086, 0.578461, 0.577502) \\ (RB) \frac{1}{\sqrt{2}} [\bar{1}01] &= [-0.725319, 0.036009, 0.687470] \end{aligned}$$

$$(RB) \frac{1}{\sqrt{2}} [\bar{1}\bar{1}2] = [-0.387822, -0.428497, 0.816079]$$

これらと元の方位との差を調べれば方位関係が求まる。その結果は以下のとおりである。

$$(111)_\gamma \cdots \cdots (011)_\alpha = 0.1^\circ$$

$$[\bar{1}01]_\gamma \cdots \cdots [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha = 2.6^\circ$$

$$[\bar{1}\bar{1}2]_\gamma \cdots \cdots [0\bar{1}\bar{1}]_\alpha = 1.6^\circ$$

不変面変形の変位方向の決定

マルテンサイト変態は図11.1に示すように晶癖面に沿う単純せん断変形とそれに垂直な膨脹を含む一般的な不変面変形である。⁽²⁾ その変位方向 d_1 は、晶癖面法線ベクトルの全形状変形を受けた後のベクトルから元のベクトルを引いたもので与えられる。

$$d_1 = S \cdot p_1 - p_1 \quad [11.25]$$

数値計算を行い、規格化して次の値を得た。

$$d_1 = [0.188616, -0.765144, 0.615612]_\gamma$$

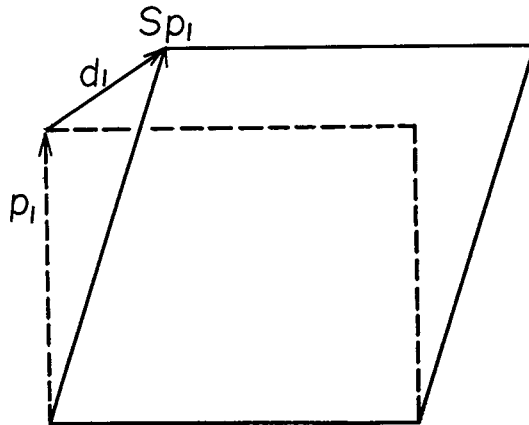


図11.1 一般の不変面変形

付録2 兄弟晶を特定する指数付け

ここではTEM観察により得られたマルテンサイトの電顕像とオーステナイトおよびマルテンサイトから撮った回折図形にマルテンサイト板の晶癖面が特定の $(295)_\gamma$ となるように指数付ける方法について述べる。従来現象論の計算結果と矛盾しないように指数付けを行ったのはFe-29.8%Ni合金に関するPattersonとWayman⁽³⁾の研究が最初のように思われる。しかし彼らは特定の試料面方位についてその方法を示しているに過ぎない。ここでは晶癖面および双晶面のトレース解析に基づきマルテンサイトの晶癖面指数を決定するより一般的な方法を示すとともに、それに必要な結晶学的資料を提示する。

24兄弟晶の結晶学的性質の算出

付録1で求めた一つの兄弟晶の結晶学的性質(晶癖面指数, 変態双晶面指数, 結晶方位関係等)から他の23兄弟晶のそれらを求める方法についてまず述べる。それには母相であるオーステナイトの持つ対称要素を用いて以下のようにして求めることができる。

いま対称要素が変換行列 T で表されるととき, 列ベクトル(方向指数) v , 行ベクトル(面指数) p' はそれぞれの変換後のベクトル $\underline{v}$, $\underline{p}'$ と次の関係にある。

$$\underline{v} = Tv \quad [11.26]$$

$$\underline{p}' = p'T^{-1} \quad [11.27]$$

立方対称の変換行列 T の成分(t_{ij})は良く知られており, 表11.2はJaswon⁽⁴⁾のものから引用したものを示してある。ここでたとえば $(100)^{1/4}$ は $[100]_\gamma$ 軸のまわりの1/4回転操作を意味している。この表にはこれらの対称操作により $(295)_\gamma$ から変換された後の晶癖面指数を書き加えてある。表11.3は変換後の各兄弟晶の結晶学的資料であり, 第一および第二欄は各兄弟晶番号および記号を示してある。また以後の解析ではオーステナイトの $(001)_\gamma$ 標準ステレオ投影図上で行うので, 双晶面も $(112)_\alpha$ 面とバインの格子対応関係にある $\{101\}_\gamma$ 指数で表示した。図11.2は24兄弟晶の晶癖面をオーステナイトの $(001)_\gamma$ 標準ステレオ投影図上に示したもので, これらは表11.3とともに次に述べる解析に用いる。

表11.2 立方晶の対称要素と変換後の晶癖面指数

対 称 要 素	変 換 行 列 の 成 分									晶 癖 面
	t_{11}	t_{12}	t_{13}	t_{21}	t_{22}	t_{23}	t_{31}	t_{32}	t_{33}	
$(100)^{1/4}$	1	0	0	0	0	-1	0	1	0	$(2\bar{5}9)_\gamma$
$(100)^{1/2}$	1	0	0	0	-1	0	0	0	-1	$(2\bar{9}5)_\gamma$
$(100)^{3/4}$	1	0	0	0	0	1	0	-1	0	$(25\bar{9})_\gamma$
$(010)^{1/4}$	0	0	1	0	1	0	-1	0	0	$(59\bar{2})_\gamma$
$(010)^{1/2}$	-1	0	0	0	1	0	0	0	-1	$(\bar{2}9\bar{5})_\gamma$
$(010)^{3/4}$	0	0	-1	0	1	0	1	0	0	$(\bar{5}9\bar{2})_\gamma$
$(001)^{1/4}$	0	-1	0	1	0	0	0	0	1	$(\bar{9}25)_\gamma$
$(001)^{1/2}$	-1	0	0	0	-1	0	0	0	1	$(\bar{2}95)_\gamma$
$(001)^{3/4}$	0	1	0	-1	0	0	0	0	1	$(9\bar{2}5)_\gamma$
$(110)^{1/2}$	0	1	0	1	0	0	0	0	-1	$(92\bar{5})_\gamma$
$(101)^{1/2}$	0	0	1	0	-1	0	1	0	0	$(59\bar{2})_\gamma$
$(011)^{1/2}$	-1	0	0	0	0	1	0	1	0	$(\bar{2}59)_\gamma$
$(1\bar{1}0)^{1/2}$	0	-1	0	-1	0	0	0	0	-1	$(9\bar{2}\bar{5})_\gamma$
$(10\bar{1})^{1/2}$	0	0	-1	0	-1	0	-1	0	0	$(\bar{5}9\bar{2})_\gamma$
$(01\bar{1})^{1/2}$	-1	0	0	0	0	-1	0	-1	0	$(\bar{2}\bar{5}9)_\gamma$
$(111)^{1/3}$	0	0	1	1	0	0	0	1	0	$(529)_\gamma$
$(\bar{1}\bar{1}1)^{1/3}$	0	0	-1	1	0	0	0	-1	0	$(\bar{5}2\bar{9})_\gamma$
$(1\bar{1}\bar{1})^{1/3}$	0	0	-1	-1	0	0	0	1	0	$(\bar{5}\bar{2}9)_\gamma$
$(\bar{1}1\bar{1})^{1/3}$	0	0	1	-1	0	0	0	-1	0	$(5\bar{2}\bar{9})_\gamma$
$(111)^{2/3}$	0	1	0	0	0	1	1	0	0	$(952)_\gamma$
$(\bar{1}\bar{1}1)^{2/3}$	0	1	0	0	0	-1	-1	0	0	$(9\bar{5}\bar{2})_\gamma$
$(1\bar{1}\bar{1})^{2/3}$	0	-1	0	0	0	1	-1	0	0	$(\bar{9}5\bar{2})_\gamma$
$(\bar{1}1\bar{1})^{2/3}$	0	-1	0	0	0	-1	1	0	0	$(9\bar{5}2)_\gamma$

表11.3 24兄弟晶の結晶学的性質

番号	記号	晶 癖 面	双 晶 面	方 位 関 係
1	A ₁	(295) _γ	(101) _γ	(011) _α // (111) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [\bar{1}01]_{\gamma}$
2	B ₁	(2 $\bar{9}$ 5) _γ	(10 $\bar{1}$) _γ	(011) _α // (1 $\bar{1}\bar{1}$) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [\bar{1}0\bar{1}]_{\gamma}$
3	C ₁	($\bar{2}$ 59) _γ	($\bar{1}$ 10) _γ	(011) _α // ($\bar{1}$ 11) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [110]_{\gamma}$
4	D ₁	($\bar{2}$ 5 $\bar{9}$) _γ	($\bar{1}\bar{1}$ 0) _γ	(011) _α // ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [1\bar{1}0]_{\gamma}$
5	A ₂	(9 $\bar{2}$ 5) _γ	(0 $\bar{1}\bar{1}$) _γ	(011) _α // ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [01\bar{1}]_{\gamma}$
6	B ₂	(9 $\bar{2}$ 5) _γ	(0 $\bar{1}$ 1) _γ	(011) _α // (1 $\bar{1}\bar{1}$) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [011]_{\gamma}$
7	C ₂	(5 $\bar{2}$ 9) _γ	($\bar{1}$ 10) _γ	(011) _α // ($\bar{1}$ 1 $\bar{1}$) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\gamma}$
8	D ₂	(529) _γ	(110) _γ	(011) _α // (111) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [1\bar{1}0]_{\gamma}$
9	A ₃	($\bar{2}$ 95) _γ	($\bar{1}$ 0 $\bar{1}$) _γ	(011) _α // ($\bar{1}$ 1 $\bar{1}$) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [10\bar{1}]_{\gamma}$
10	B ₃	($\bar{2}$ 95) _γ	($\bar{1}$ 01) _γ	(011) _α // ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [101]_{\gamma}$
11	C ₃	(259) _γ	(110) _γ	(011) _α // (11 $\bar{1}$) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\gamma}$
12	D ₃	(2 $\bar{5}$ 9) _γ	(1 $\bar{1}$ 0) _γ	(011) _α // (1 $\bar{1}$ 1) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\gamma}$
13	A ₄	(925) _γ	(01 $\bar{1}$) _γ	(011) _α // (11 $\bar{1}$) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [0\bar{1}\bar{1}]_{\gamma}$
14	B ₄	(925) _γ	(011) _γ	(011) _α // ($\bar{1}$ 11) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [0\bar{1}1]_{\gamma}$
15	C ₄	(5 $\bar{2}$ 9) _γ	($\bar{1}$ 10) _γ	(011) _α // (1 $\bar{1}\bar{1}$) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [110]_{\gamma}$
16	D ₄	(5 $\bar{2}$ 9) _γ	($\bar{1}\bar{1}$ 0) _γ	(011) _α // ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\gamma}$
17	A ₅	(59 $\bar{2}$) _γ	($\bar{1}$ 0 $\bar{1}$) _γ	(011) _α // ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [\bar{1}01]_{\gamma}$
18	B ₅	(59 $\bar{2}$) _γ	(10 $\bar{1}$) _γ	(011) _α // (11 $\bar{1}$) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [101]_{\gamma}$
19	C ₅	(952) _γ	(0 $\bar{1}\bar{1}$) _γ	(011) _α // ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [0\bar{1}\bar{1}]_{\gamma}$
20	D ₅	(952) _γ	(011) _γ	(011) _α // (111) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [01\bar{1}]_{\gamma}$
21	A ₆	(592) _γ	(101) _γ	(011) _α // (1 $\bar{1}\bar{1}$) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [10\bar{1}]_{\gamma}$
22	B ₆	(592) _γ	($\bar{1}$ 01) _γ	(011) _α // ($\bar{1}$ 11) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [\bar{1}0\bar{1}]_{\gamma}$
23	C ₆	(95 $\bar{2}$) _γ	(0 $\bar{1}\bar{1}$) _γ	(011) _α // (1 $\bar{1}\bar{1}$) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [0\bar{1}1]_{\gamma}$
24	D ₆	(95 $\bar{2}$) _γ	(01 $\bar{1}$) _γ	(011) _α // ($\bar{1}$ 1 $\bar{1}$) _γ ; $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [011]_{\gamma}$

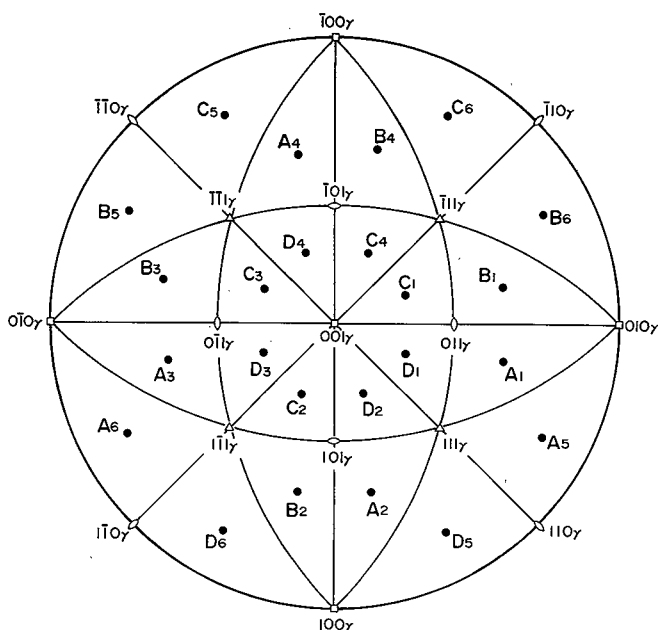
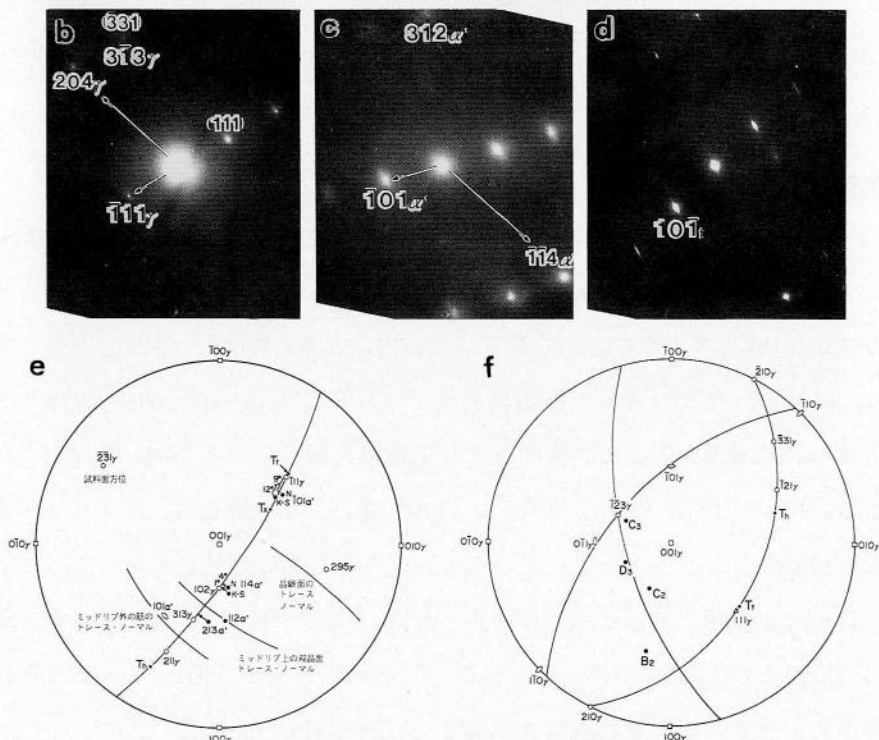


図11.2 24兄弟晶の晶癖面のステレオ投影図

兄弟晶を特定する指数付け

図11.3は図3.5と同一のものであり、これを用いてこのマルテンサイトが $(295)_\gamma$ 兄弟晶となるように指数付けする方法を説明する。母相オーステナイトの回折図形11.3(b)より試料面方位は $\{123\}_\gamma$ であることが分かる。この内、任意に特定の $(\bar{1}\bar{2}3)_\gamma$ 方位を選んだ場合、図11.3(b)の()でくくった指数が付く。これを図11.3(f)の $(001)_\gamma$ 標準ステレオ投影図上に移し、試料面大円上に晶癖面および変態双晶面トレース方向、 T_h および T_t をプロットする。 T_t の大円は $(1\bar{1}0)_\gamma$ 、 $(0\bar{1}1)_\gamma$ 、 $(\bar{1}01)_\gamma$ 極の近くを通るが、ミッドリブ領域から得た回折図形(d)がストリークを伴っていることから双晶面は試料面に対し立っていると判断され、 $(1\bar{1}0)_\gamma$ が変態双晶面と考えられる。表11.3より $(1\bar{1}0)_\gamma$ を双晶面とする兄弟晶は C_1 、 C_2 、 D_3 および C_4 であることが分かる。 T_h の大円を描き、図11.2と重ね合わせることでマルテンサイトの兄弟晶指数は C_2 であることが分かる。

次に C_2 兄弟晶から A_1 兄弟晶への変換は、表11.2に示した変換行列 T を用いて $p' = pT$ により容易に行うことができる。たとえば $(111)_\gamma$ 、 $(\bar{1}21)_\gamma$ および $(\bar{3}31)_\gamma$ はそれぞれ $(1\bar{1}\bar{1})_\gamma$ 、 $(2\bar{1}1)_\gamma$ および $(3\bar{1}3)_\gamma$ となり、図11.3(b)の()でくくっていない指数に変換さ



— 208 —

付録3 一面トレース解析の平均

前節に述べた方法により全てのマルテンサイト板に A_1 兄弟晶となるように指数付けを行い、そのトレース・ノーマルの中心位置を最小二乗法を用いて決定する方法を説明する。図11.4はその原理を示したものである。今データ数を n とし、 i 番目の晶癖面トレースの方位を T_i とし、晶癖面法線ベクトルの平均値を p_1 とすれば、そのずれ角 δ_i (T_i のトレース・ノーマルと p_1 のなす角)は、

$$\delta_i = \arccos (T_i \cdot p_1) - 90^\circ \quad [11.28]$$

である。ここで $(T_i \cdot p_1)$ は T_i と p_1 のベクトル内積を表す。 T_i の成分は図11.4に示したようにウルフネットの大円に沿って方向角 ρ_i 、 σ_i を測定することによって求めた。 τ_i は ρ_i, σ_i に従属しているので測定はしなかった。表11.4に1.80炭素鋼についての測定値を示した。

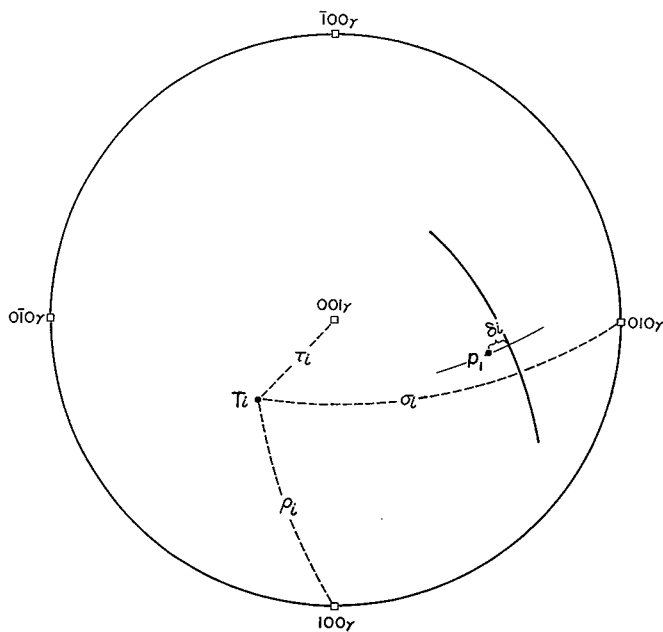


図11.4 一面トレース解析の平均値を求める最小二乗法の原理。

表11.4 一面トレース解析により1.80%炭素鋼のマルテンサイトの晶癖面の平均値を求めたデータ

No.	ρ	σ	($\cos\rho$	$\cos\sigma$	$\cos\tau$)	δ	δ^2
1	153.5	105	(-0.89493	-0.25882	0.36347)	11.133	123.945
2	166.5	80.5	(-0.97237	0.16505	0.16510)	-2.564	6.575
3	170	83	(-0.98481	0.12187	0.12370)	0.862	0.742
4	144.5	111.5	(-0.81411	-0.3665	0.45044)	12.908	166.614
5	25	108.5	(0.90631	-0.31730	0.27915)	-2.593	6.722
6	116	102	(-0.43837	-0.20791	0.87442)	-11.376	129.407
7	105	106	(-0.25882	-0.27564	0.92576)	-11.542	133.228
8	33	118	(0.83867	-0.46947	0.27610)	5.511	30.367
9	161	76	(-0.94552	0.24192	0.21787)	-8.119	65.913
10	165.5	103	(-0.96815	-0.22495	0.10995)	18.008	324.286
11	164	103	(-0.96126	-0.22495	0.15930)	16.403	269.07
12	80	127.5	(0.17365	-0.60876	0.77412)	4.441	19.719
13	139	72	(-0.75471	0.30902	0.57873)	-24.757	612.883
14	139.5	101.5	(-0.76041	-0.19937	0.61809)	-0.737	0.543
15	15	104.5	(0.96593	-0.25038	0.06556)	-0.105	0.011
16	43	123	(0.73135	-0.54464	0.41048)	6.269	39.301
17	44.5	121	(0.71325	-0.51504	0.47541)	3.109	9.6641
18	109	114	(-0.32557	-0.40674	0.85357)	-2.344	5.494

最小二乗法の原理にしたがえば晶癖面の最確値 p_1 は、ずれ角 δ_i の二乗の和、

$$\delta^2 = \sum \delta_i^2 \quad [11.29]$$

が最小となるような値であり、それはコンピュータ計算法により求めた。その結果、 $p_{1-\text{obs}} = (0.1844, 0.8363, 0.5164)_\gamma$ となり、これは図11.5（図3.6と同一）に○印で示してある。これはトレース・ノーマルの分散の中心に位置している。この方法の測定精度は平均二乗誤差 $\bar{\delta}$ を用いて評価することができる。

$$\bar{\delta} = (\sum \delta_i^2 / n)^{1/2} \quad [11.30]$$

δ は10.4°となり、図11.5中の破線の小円はその範囲を示している。

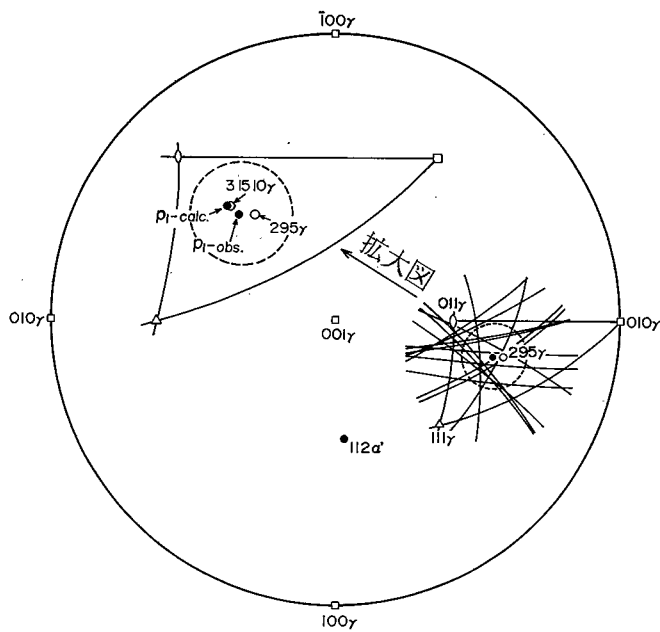


図11.5 一面トレース解析法により決定した1.80%の炭素鋼のマルテンサイトの晶癖面。

参 考 文 献

- (1) M.S. Wechsler, D.S. Lieberman, T.A. Read: Trans. AIME, 197(1953), 1503.
- (2) C.M. Wayman著, 清水謙一訳: マルテンサイト変態の結晶学, 丸善, (1964).
- (3) R.L. Patterson, C.M. Wayman: Acta Met., 14(1966), 347.
- (4) M.A. Jaswon: *An Introduction to Mathematical Crystallography*, American Elsevier Publishing Co. Inc., New York, (1965).

