

Title	高炭素マルテンサイト鋼の炭素原子位置と変態機構
Author(s)	志賀, 千晃
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/301">https://hdl.handle.net/11094/301</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

高炭素マルテンサイト鋼の  
炭素原子位置と変態機構

志 賀 千 晃

昭和 49 年 8 月

# 目 次

1. 概 況 .....	1
2. 実 験 方 法 .....	5
3. 結 果 .....	7
3.1 焼戻し過程の電気抵抗ならびにメスbauer効果の測定 .....	7
3.2 メスbauer解析 .....	19
3.3 内部磁場、四重極効果ならびにアイソマー・シフト .....	29
4. 考 察 .....	34
4.1 格子間C原子の四面体位置と変態機構 .....	34
4.2 X線回折による軸比 $c/a$ とメスbauer・スペクトルの対応 .....	44
5. 結 言 .....	48
付 録           変態に伴うC原子の軌跡 .....	50
謝 辞 .....	52
参 考 文 献 .....	53

# 論文目録

大阪大学

報告番号 乙第1095号 氏名 志賀 千 晃

## 主論文

高炭素マルテンサイト鋼の炭素原子位置と  
変態機構。

## 参考論文

高炭素マルテンサイト鋼の格子間炭素位置

原稿51枚

日本金属学会誌・第38巻11号

昭和49年11月掲載の予定

藤田英一他2名と共著

高炭素ニッケル鋼の炭素原子位置と変態機構

原稿50枚

日本金属学会誌・第38巻11号

昭和49年11月掲載の予定

藤田英一他1名と共著

高炭素マンガノ鋼の低温焼入れマルテンサイト相のメスバウアー  
効果

原稿35枚

日本金属学会誌・投稿中

藤田英一他1名と共著

# 1 概 況

体心立方構造の $\alpha$ -Feにおいて、侵入固溶C原子が占める隙間の比較的広い位置としては、Fig. 1 (a) の  $O_x$ 、 $O_y$ 、 $O_z$  で示される八面体位置 (Octahedralの意味から以後O位置と呼ぶ) と、同図(b)の  $T_x$ 、 $T_y$ 、 $T_z$  で示される四面体位置 (Tetrahedralの意味でT位置と呼ぶ) の二種類が考えられる。C原子が $O_z$ 位置にあるときの八面体構造と  $T_x$ 位置にあるときの四面体構造をそれぞれの図の中央に示す。 $T_x$ 位置は4つのFe原子からなる正四面体の中心で各原子から  $1.60 \text{ \AA}$  の等距離にある。一方、 $O_z$ 位置は6つのFe原子からなる八面体の中心でXY面内の4つのFe原子からは  $2.02 \text{ \AA}$  の距離にあり、 $T_x$ 位置の最隣接Fe原子に対するよりも遠い距離にあるが、上下 (Z方向) の2つの最隣接Fe原子とは  $1.43 \text{ \AA}$  しか隔てず近い位置関係にあるといえる。C原子が格子間に侵入するとき、それともっとも近い距離にあるFe原子との間隔が支配的と考えるなら四面体位置がもっとも広く、そこに納まるはずであるが、実際にはそうでなく八面体位置を占め、最隣接のFe原子を押しやり双極子歪をなしている。

鋼の組織の中の面心立方のオーステナイトにおいても侵入C原子はまたO位置を占め、それが変態して生ずる体心正方のマルテンサイトにおいてもやはりO位置にある。ただし、このときC原子は一つの主軸で特性づけられるO位置、例えば Fig. 1(a) で示した  $O_z$  のみを占め、他の  $O_x$ 、 $O_y$  の位置は占めない。すなわち、一軸方向のみに規則配列し、その方向に格子を伸ばしている。したがって、鋼のマルテンサイト変態機構は面心立方オーステナイトにおいて無秩序にO位置を占めたC原子が変態後も依然として体心正方マルテンサイトのO位置に受け継がれ、しかも  $O_z$  位置のみを占めるような無拡散の均質剪断機構がこれまでに考えられ、Bain<sup>(1)</sup>、Kurdjumov-Sacks<sup>(2)</sup>、西山の変態機構<sup>(3)</sup> といわれるものが提唱されている。

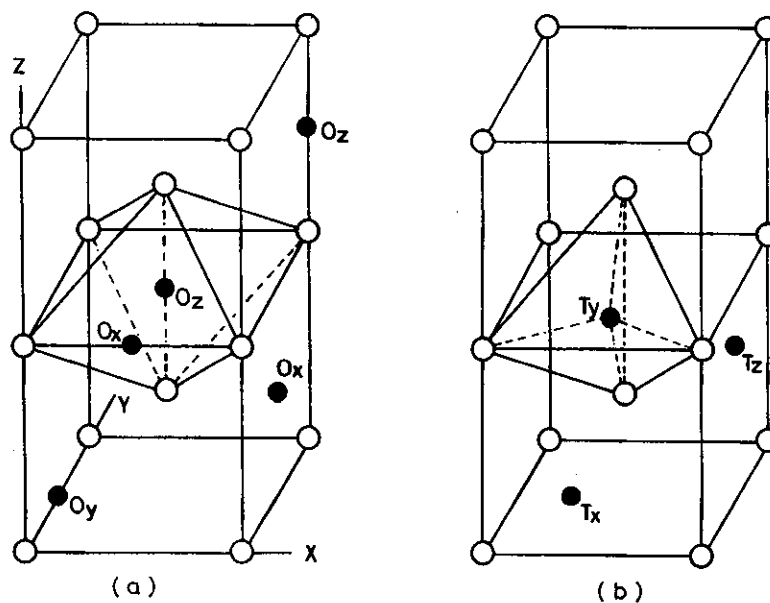


Fig. 1 Octahedral (a) and tetrahedral (b) interstitial site in  $\alpha$ -iron lattice.

一方、近年メスbauer効果を用い、侵入型C原子のFe原子におよぼす影響についていくつかの研究がなされて来ている。藤田らは焼入れて得られる高炭素マルテンサイト鋼のメスbauer・スペクトルについて、格子間O位置にあるC原子に最隣接するFe原子、第二隣接Fe、第三隣接Fe等々に起因する成分に分解することを試み、その結果第一隣接Fe成分が純鉄よりも20%も小さな内部磁場を持つ副次ピークとして明瞭に現れること、ならびに第二、第三、それ以遠の隣接Fe成分が純鉄よりも大きな内部磁場を持ち、純鉄ピークの外側にあつて巾広い主ピークを混成していることを明らかにした<sup>(4)</sup>。そして得られた内部磁場をO原子から各隣接Fe原子までの距離に対しプロットしFig.2に示す一つの曲線に乗ることを示した。ところで、同じ高炭素鋼を面心立方オーステナイト相から液

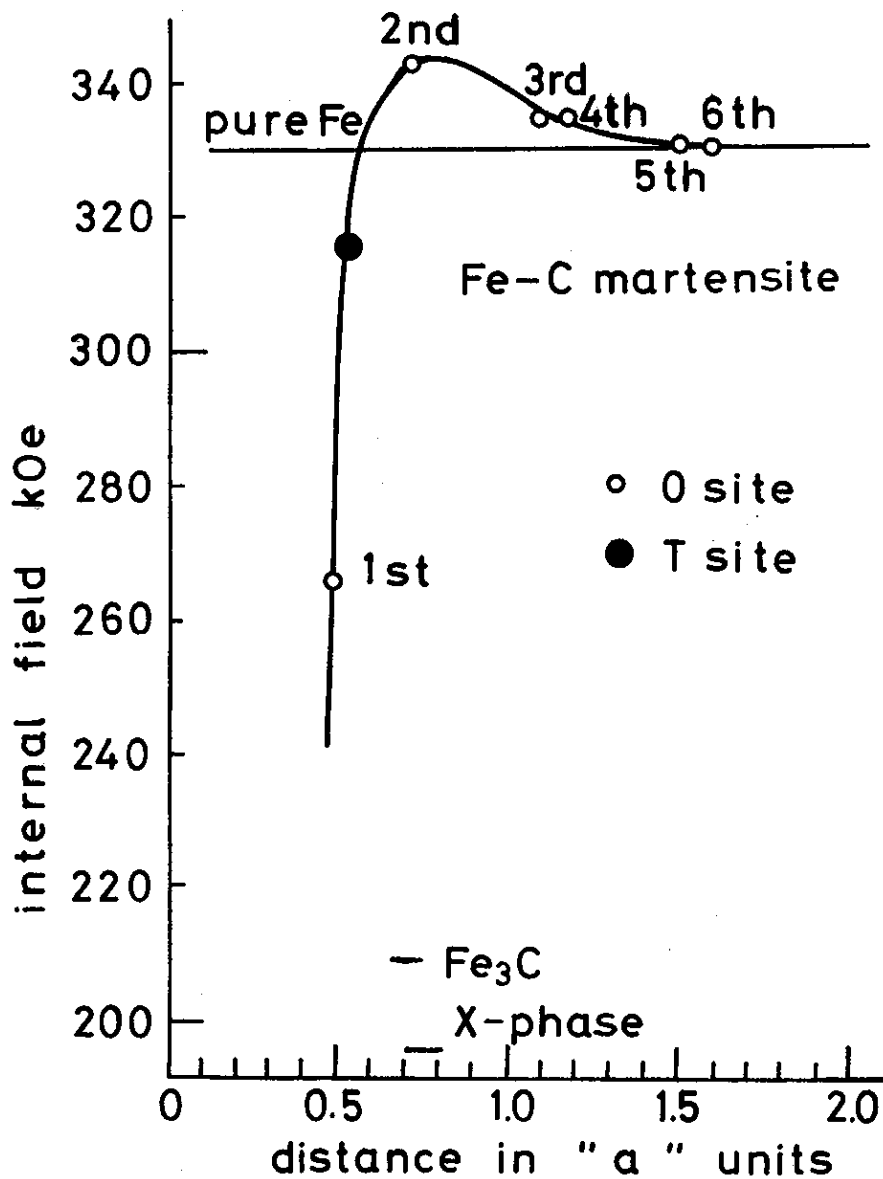


Fig. 2 The internal field vs. the distance between the interstitial carbon and surrounding iron atoms in the iron-carbon martensite<sup>(4)</sup>.

体窒素温度に焼入れて、そのまま液体窒素温度でメスbauer効果を測定すると常温に焼入れて得られるメスbauer・スペクトルと異なったものが観察される。なかでも新しい副次ピークが上記のO位置の第一隣接Feピーク位置と純鉄ピーク位置の間に現れ、炭素量の多い程また焼入れ速度の速い程それが大きくなる。また焼戻すと、この副次ピークはεカーバイドが形成される温度領域より低温側で減少し、特に炭素量が1.2%程度より低い場合には完全に消滅する。この際、同時にその減少量すなわち消滅量の半量に相当する分だけO位置の第一隣接成分が増加する。Fig.3はメスbauer・スペクトルがこのような変化を示す低炭素マルテンサイト鋼(0.94 wt % C)の一例であり、黒丸は鋼を液体窒素温度に焼入れた状態に、白丸はこれを昇温して常温で36 hr時効した状態に相当する。この図で矢印aは純鉄ピーク成分を、矢印cはO原子がO位置にあるときの第1隣接Feピーク成分を、また矢印bは上記の新しいピーク成分を示す<sup>(10)</sup>。

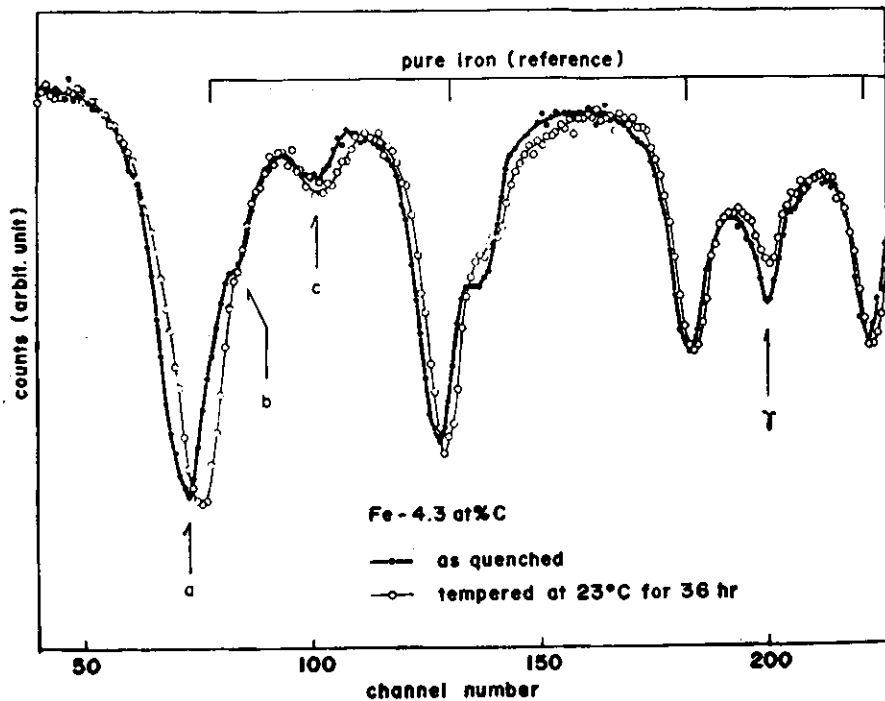


Fig.3 Change of the Mössbauer pattern from the low temperature quenched 0.94 wt % C carbon steel by the room temperature annealing.

この新しいピーク成分の内部磁場を Fig. 2 に示した "内部磁場とC原子から各隣接Fe原子までの距離との関係" を示す曲線に当てはめてみると、得られる横軸のC原子からの距離は、Fig. 1 の四面体構造の中心にあるC原子から4個の隣接Fe原子まで

の距離にほぼ相当することがわかった。これらの現象と考察から、新しいピーク成分がマルテンサイト形成と同時にC原子に起因して生じたことは明らかであり、しかもより直接的に表現するならばマルテンサイト変態過程でT位置に入ったC原子の第一隣接Feによるという解釈が成り立つ。すなわち、低温に焼入れて得られるマルテンサイト相には強制固溶したC原子がかなりの割合でT位置に存在し、これが常温付近でより安定なO位置に移ると考えられる。マルテンサイト生成直後にC原子の一部がT位置に存在することは、今までに考えられて来たすべてのC原子がf. c. c. 相のO位置からb. c. c. 相のO位置へ受けつがれるということを前提としたマルテンサイト変態機構を根底から否定することになる。

合金鋼の低温マルテンサイト相の研究は、ソ連のL. I. Lysak, G. V. Kurdjumov, A. G. Khachaturian等が、Fe-Mn-C, Fe-Re-Cなどの系について行っており、X線回折および電気抵抗変化により低温相が通常のマルテンサイト相よりも軸比c/aが小さく、かつ単位格子の体積 $a \times b \times c$ が大きい斜方晶であること、 $-80^{\circ}\text{C}$ から $50^{\circ}\text{C}$ の間のある範囲でこの $\epsilon'$ 相が通常の正方晶マルテンサイト $\alpha_m$ と低炭素マルテンサイト $\epsilon$ とに移行分解すること、すなわち、 $\epsilon' \rightarrow \alpha_m + \epsilon$ の変化があることなどを見出した<sup>(15~36)</sup>。一方、 $\epsilon$ カーバド析出以前の低温時効によって、C原子が単独のO位置固溶状態ではなくて、 $\text{Fe}_4\text{C}$ または類似の集合体を形成するという報告もいくつかある<sup>(25) (35~37)</sup>。

この論文は1.8% Cの普通鋼、1.8% Cを含有する6% Ni鋼、1.6% Cを含有する3% Mn鋼の三種の高炭素鋼を用いてオーステナイト領域から低温に焼入れて得られるマルテンサイト相とその焼戻し状態を電気抵抗およびメスバウアー効果によって観察し、C原子のO位置、T位置の関係を定量的に求めるとともに、低温相からその常温相への移行分離過程ならびにC原子の集合過程を明らかにしようとしたものである。6%のNiを加えたのは、これによりMs点を十分に下げマルテンサイト生成後のCの移動を抑制し、O, T位置の量的関係をより精密に求めるためである。また3%のMnを加えたのは、X線回折によるソ連の研究者達の合金鋼におけるマルテンサイト相の低軸比の観察がFe-Mn-C系、Fe-Re-C系に限られているので、それらと比較対応させるためである。また、本論文はメスバウアー・スペクトルの解析の結果から明らかにされたマルテンサイト生成直後のC原子のO, T位置の量比を基に、これを満足するf. c. c. 相からb. c. c. 相への変態機構について新しい提案を行う。前に述べたBain, KurdjumovとSacksおよび西山の機構ではT位置のC原子の出現は全く考えることはできない。一方、Venable'sはf. c. c. 相から一度h. c. p.を経てb. c. c. に至る変態経路を提案している。これはO, T両位置に等量にC原子が出現するという好都合な機構であるが、マルテンサイト変態においてh. c. p. 相を経由することは必ずしも一般的ではない。この論文の提案はこれらを補い、かつ鋼のマルテンサイト変態の機構を一般化して論じたものである。



## 2 実験方法

本研究に用いた試料は普通鋼、Fe—6% Ni合金鋼、Fe—3% Mn合金鋼の三鋼種であり、これらは9999%の高純度電解鉄、999%電解ニッケル、ならびに電解マンガンを原材料として高周波真空溶解炉で溶製されたものである。得られた10 kgの鋼塊の上層部と下層部を切り捨て、鍛造、熱延、冷延の順序で作製した厚さ0.4 mmの板から巾30 mm、長さ100 mmの形状の電気抵抗用試料を切り出した。この冷延板をさらに80  $\mu$ に強圧延したものを過酸化水素と弗酸の混合液で25  $\mu$ の厚さまで化学研磨し、そこから30 mm角に切り出したものをメスbauer用試料とした。このようにして得られた実験試料を、メタンと水素の混合ガスを縦炉で流して1050~1150  $^{\circ}$ C間の温度で10~30分間浸炭し、-20  $^{\circ}$ Cの食塩水に落下させた。続いて直ちに液体窒素に焼入れてマルテンサイト変態を起こさせ、そのまま測定まで保存した。Table. 1に実験に供した材料の名称と化学成分を示す。これらの供試材のMs点は試料Aで常温近傍、試料B, Cで-90  $^{\circ}$ C以下である。

電気抵抗は電位差計法により液体窒素温度で測定された。メスbauer効果の測定はマルチ・チャンネル方式により、やはり液体窒素温度で行なわれた。測定装置のブロック・ダイアグラムをFig. 4に示す。マルチ・チャンネル波高分析器は1024 chのNorthern Scientific社製を、ファンクション・ジェネレーター、トランスデューサー、ドライビング・ユニットはElron Inc.社製を用いた。線源としてCu中に拡散された30 m CiのCo<sup>57</sup>を用い、 $\gamma$ 線の検出はXeガスを封入した比例計数管を使用した。試料の測定の前後に純鉄の標準試料を挟み時間変動がない事を確認した。電気抵抗用試料を液体窒素温度に浸しながらリード線だけを取り出して点熔接し、またメスbauer用低温容器への焼入れ後の試料の取付けを試料ホルダーに液体窒素を溜め冷却しながら行なうなど、いずれの測定の際にも最初に試料の温度が上がらないように十分注意をはらった。

Table. 1 Chemical composition of the materials used (wt%).

Composition Mark	C	Ni	Mn	Cu	Si	S	N
A	1.80	<0.001	<0.001	<0.005	<0.01	<0.005	<0.0010
B	1.78	5.83	<0.01	<0.01	<0.01	<0.005	<0.0010
C	1.58	<0.01	2.94	<0.01	<0.01	<0.005	<0.0010

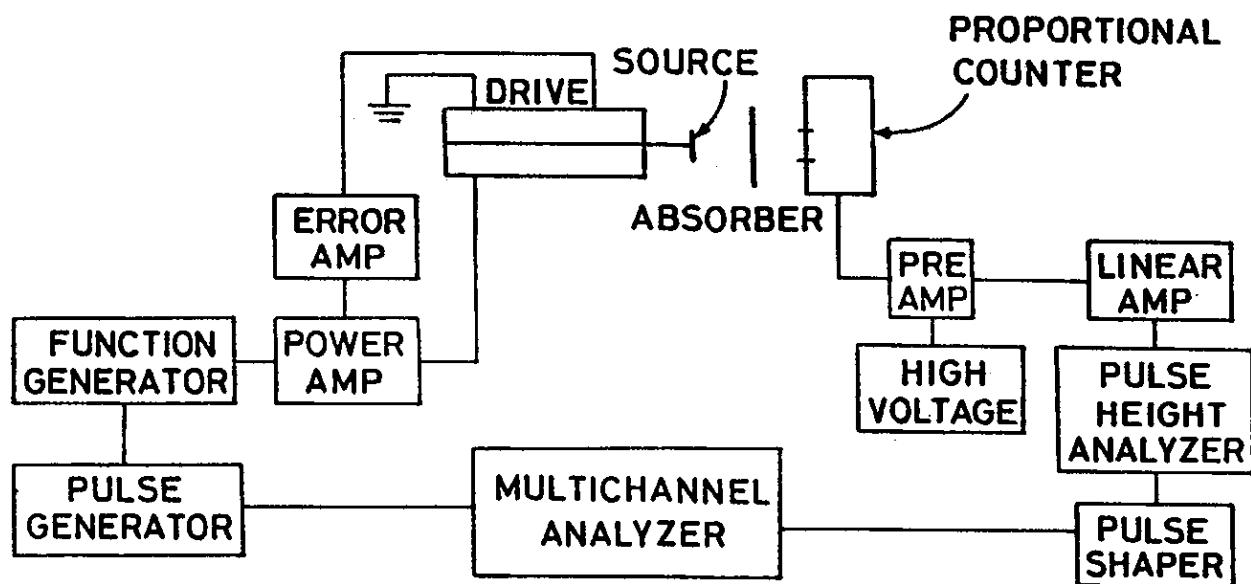


Fig. 4 Constant acceleration motion and data collection system.

### 3 結 果

#### 3.1 焼戻し過程の電気抵抗ならびにメスbauer効果の測定

Fig. 5~7 は、普通鋼(A)、6%Ni鋼(B)、3%Mn鋼(C)の3鋼種を液体窒素温度に焼入れ、10℃ごとに5分間の等時焼鈍をしたときの電気抵抗ならびに、その微分曲線を示す。それぞれの右上の図は、約-100℃から100℃までの温度領域の微分曲線について、縦軸を2倍に拡大したものである。微分曲線が約120℃、180℃、270℃の温度で明瞭なピークを示しているのは、それぞれεカーバイドの析出、残留オーステナイトの分解、セメンタイトの析出に相当し、これらのステージに関する挙動は3鋼種とも全く同じであるといえる。一方、εカーバイドが析出する以前の低温領域においても、図に1, 2と標示した(1)-120℃から-100℃までの電気抵抗の増加するステージ、(2)-100℃から-60℃までの減少するステージが三鋼種A, B, Cに共通して観察される。ただし、6%Ni鋼においてはステージ2の微分曲線のピークが約30℃低温側にずれることと、電気抵抗が焼入れ直後の値よりかなり大きく増加するステージ3が余分に存在することが他と異なるところである。3鋼種共通に存在し、より明確に観察されるステージ2については、すでに普通鋼(A)と同種の材料に対して-15℃から40℃までの温度領域について等温焼鈍の実験が藤田等<sup>10)</sup>によって行なわれている。その結果をFig. 8に示す。クロスカット法によって、このステージの活性化エネルギーを求めると $23000 \pm 3000 \text{ cal/mole}$ の値が得られる。体心立方格子のFe中における固溶C原子の拡散の活性化エネルギーが約 $20000 \text{ cal/mole}$ であるので、これに比べて上に求めた値は少し大きな値を示すといえる。しかし高濃度のCを含有しているマルテンサイト相であり、C原子間の相互作用、正方晶歪を考慮すると妥当な値かもしれない。この値をもとに計算されるこのステージの原子飛離数は10~50の程度であり、短範囲のC原子の移動と考えられる。これはLysakらの提唱した $\epsilon' \rightarrow \alpha_m + \epsilon$ の相分離過程に対応しているように思われる。しかし同時にこの過程が固溶C原子のT位置からO位置への移動にも直接関係していることが後で明らかになるであろう。

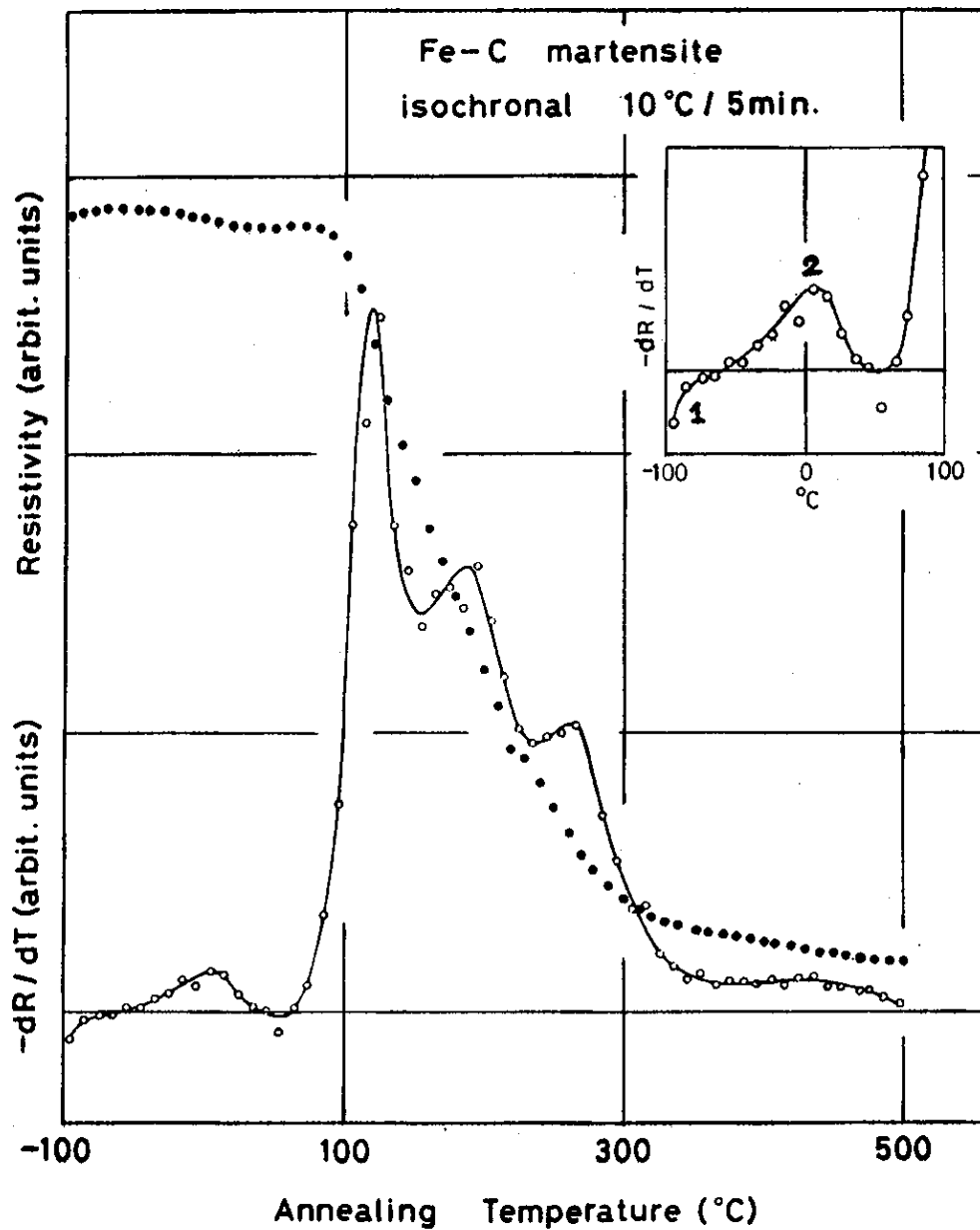


Fig. 5 The isochronal curve of electrical resistivity and its derivative for the low temperature quenched Fe-1.8w%C alloy. Its derivative between  $-100^{\circ}\text{C}$  and  $100^{\circ}\text{C}$  is enlarged in the small square.

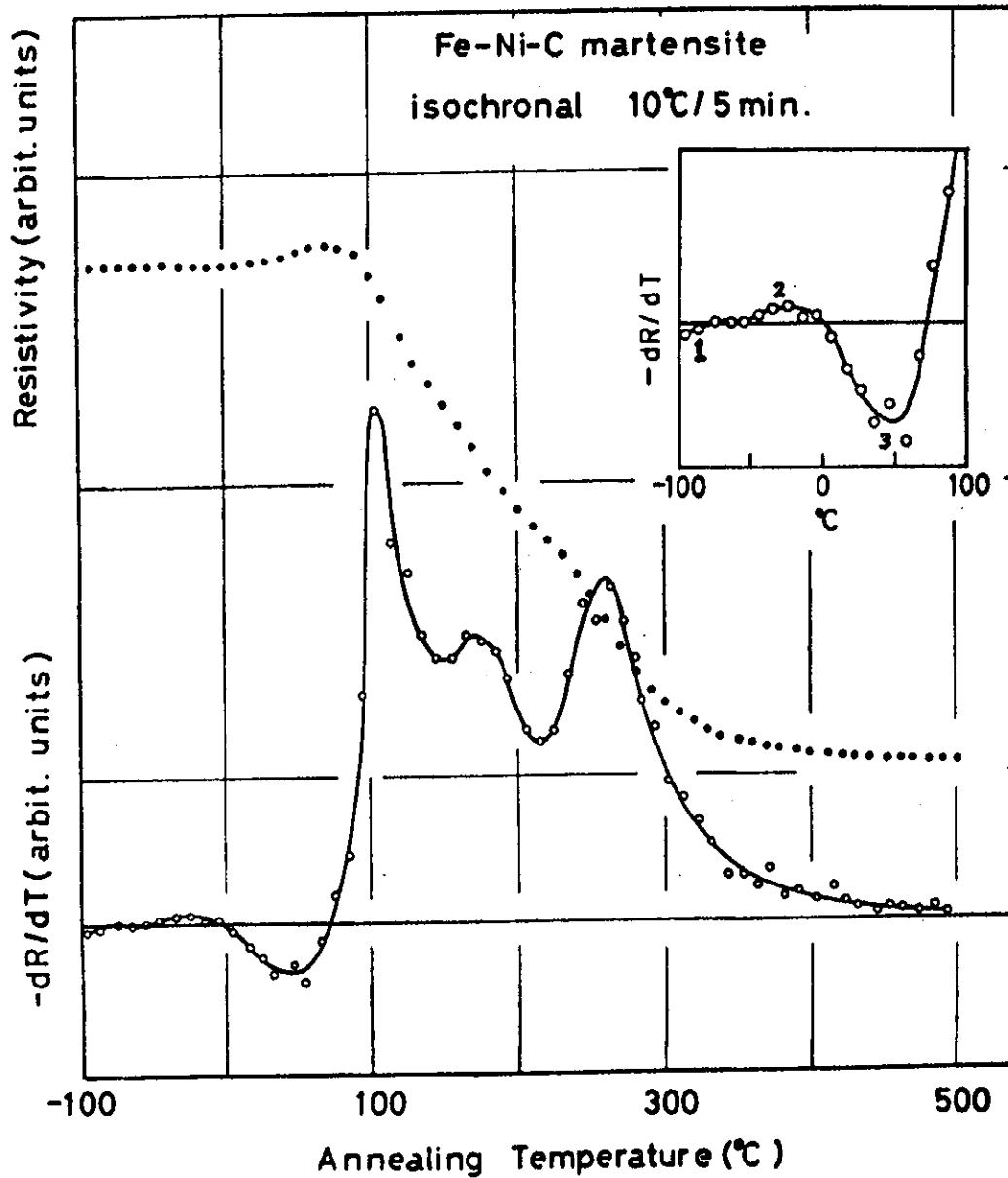


Fig. 6 The isochronal curve of electrical resistivity and its derivative for the low temperature quenched Fe-6w%Ni-1.8w%C alloy. Its derivative curve between  $-100^{\circ}\text{C}$  and  $100^{\circ}\text{C}$  is enlarged in the small square.

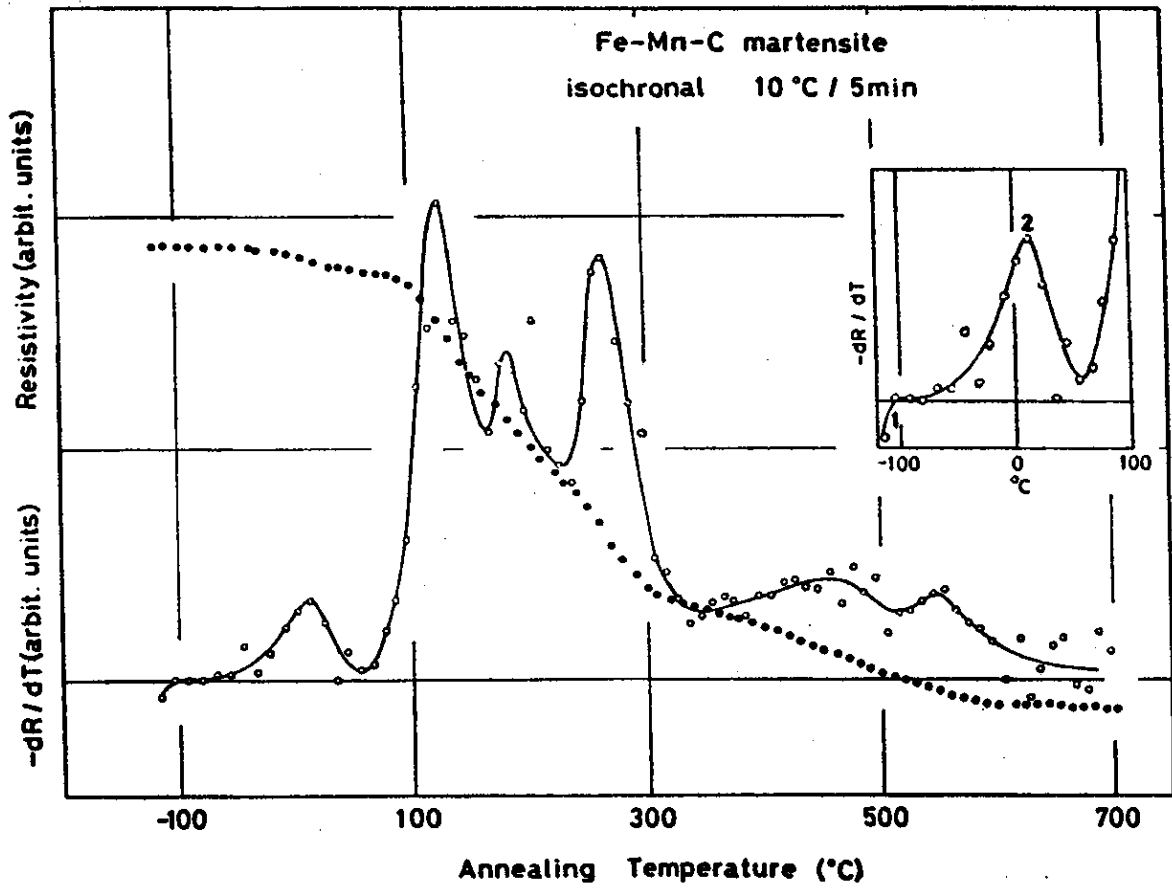


Fig. 7 The isochronal curve of electrical resistivity and its derivative for the low temperature quenched Fe-3w%Mn-1.6w%C alloy. Its derivative curve between -120°C and 100°C is enlarged in the small square.

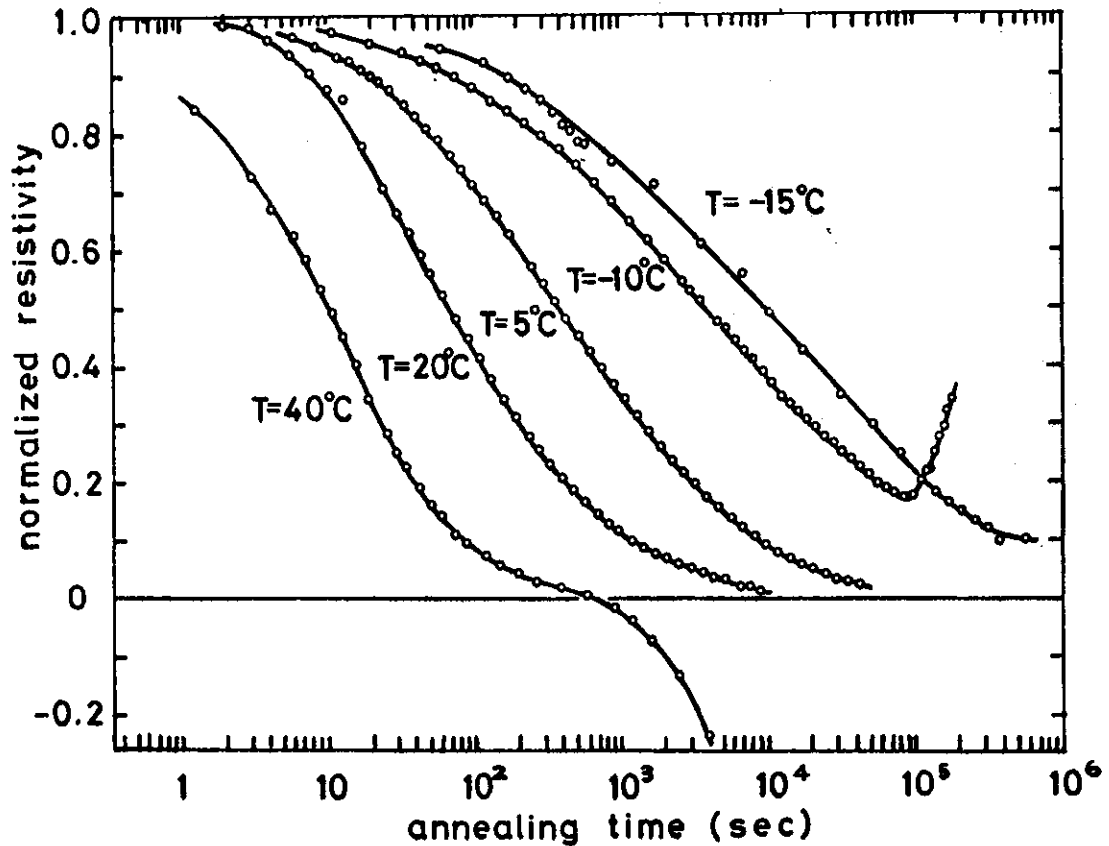


Fig. 8 Isothermal annealing curves for the stage 2 of the electrical resistivity decay of the low temperature quenched 1.0w% carbon steel<sup>(10)</sup>

普通鋼(A)について電気抵抗用試料と全く同じ焼入れを施しメスバウアー効果を測定した結果をFig.9(a)に、また、この試料を電気抵抗用試料とともに0℃まで焼戻したものを同図の(b)に、その後常温で50日間時効したものを同図の(c)に示す。横軸はエネルギーの大きさを表わすチャンネル番号を、縦軸は透過された $\gamma$ 線のカウント数を表わす。これらの吸収曲線は吸収カウントがほぼ同じになるまで蓄積された測定データから、バックグラウンドを引き去ったものである。図の上部に標示した6本の実線は、試料と同じ厚さの純鉄試料が示すピーク位置である。中央の大きな常磁性ピークPは残留オーステナイトに、I~VIピークはマルテンサイト起因している。これらI~VIの個々のピークを詳細に観察してみると、純鉄ピークで見られるそれとは異なり、その中、対称性、副次ピークの存在からして単一のローレンツ函数で表わされるものでなく、いくつかのピークが重さなって構成されていることがわかる。スペクトルの副次ピーク、非対称性こそ格子間C原子の影響によるものである。今までいくつか報告<sup>(4)(7-14)</sup>さ

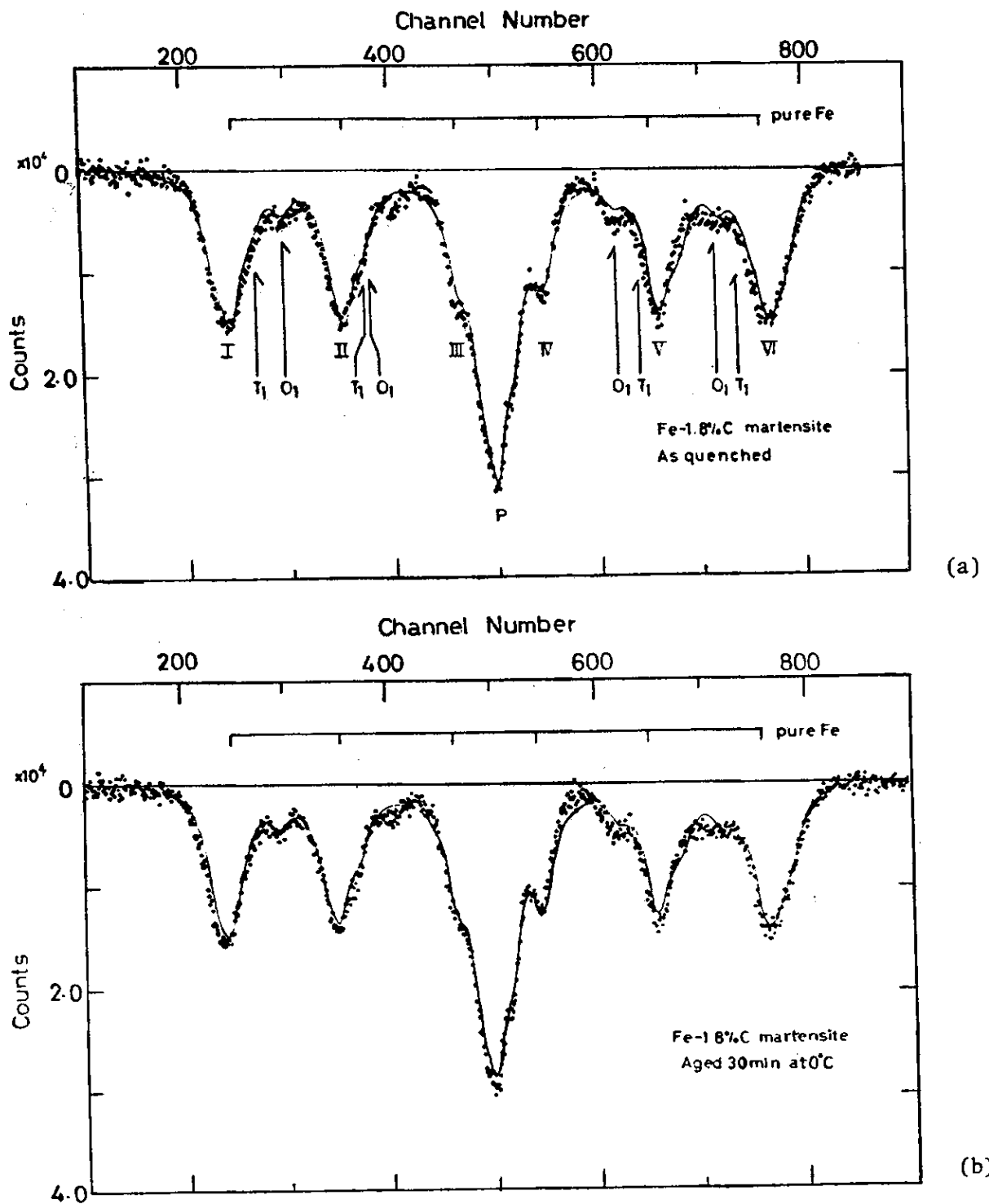


Fig.9 (a),(b) The Mössbauer spectra of the Fe-1.8w%C martensite as quenched to  $-196^{\circ}\text{C}$  (a) and after tempering to  $0^{\circ}\text{C}$  by 5 minutes pulse annealing with 10 degrees steps (b).

The group I, II, III, IV, V and VI of the spectrum are arising from the martensite and the central peak is arising from the retained austenite.



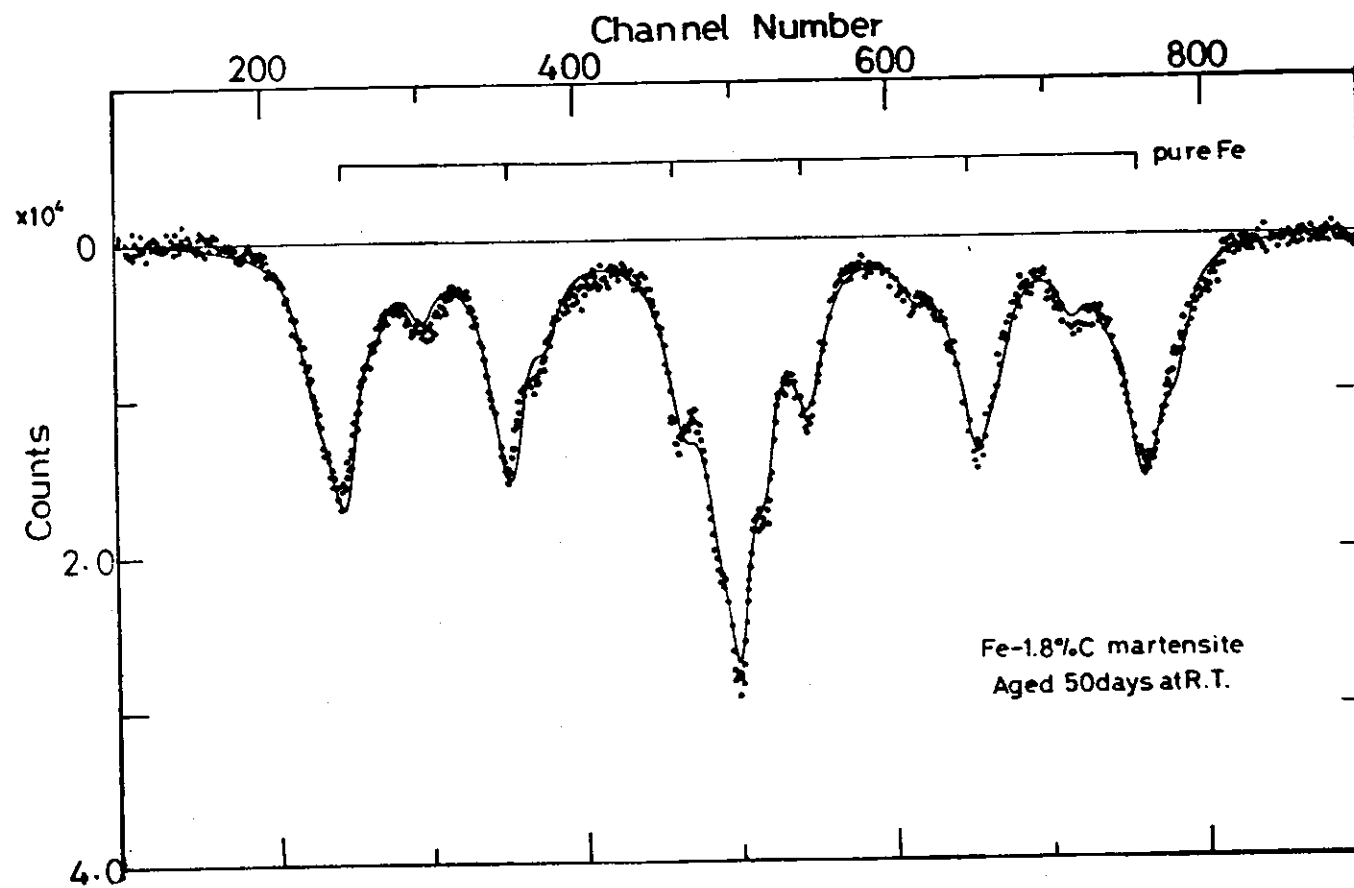


Fig.9 (c) The Mössbauer spectrum of the same specimen tempered for 50 days at room temp. The spectrum was taken at room temp.

れているように、注目しているO位置の第一隣接Fe原子、T位置の第一隣接Fe原子による副次ピーク位置は純鉄ピーク位置の内側に有り、第二、第三、第四の隣接Fe原子によるピーク位置は外側にある。これらのピークの位置関係を明らかにするために、分解成分をFig. 10に凶示する。これは後で述べるFe-6%Ni-1.8%C系について行われた解析結果の一つで、I、IIピーク群だけを取り出したものである。解析法および全体の解析結果は、次章で説明される。Fig. 9のスペクトルからわかるようにT位置の第一隣接Feピーク( $T_1$ )が最も明瞭に現れるのは焼入れ状態であり、0℃、常温へと高温に焼戻すにつれてTiピークが減少し、O位置の第一隣接Feピーク( $O_1$ )が増加しているのが観察される。

Fig. 11は電気抵抗用試料と全く同じ焼入れを施したNi添加鋼(B)の一つの試料を、次々に種々の温度で焼戻し測定したメスバウアー・スペクトルである。それぞれは(i)焼入れ状態、(ii)60℃、30min、(iii)200℃、30min、(iv)60℃、30min、(v)80℃、30min、(vi)100℃、30minの焼戻し状態に対応する。Mn添加鋼(C)についても同様の熱処理を施してメスバウアー・スペクトルを求めた。Fig. 12は焼入れ状態の全スペクトルである。この試料を昇温し焼戻して測定した吸収曲線のそれぞれからI、II、V、VIピーク群だけを取り出し比較したものをFig. 13(I)~(V)に示す。それぞれのスペクトルは(i)焼入れ状態、(ii)0℃、30min、(iii)50℃、30min、(iv)70℃、30min、(v)100℃、30minの焼戻し状態に対応する。Fig. 11~13に凶示されたスペクトルは、測定データからバックグラウンドを引き去り、全吸収面積が一定になるように規格化されている。また上部に標示された6本の実線は、それぞれの試料を脱炭して観察される吸収曲線のピーク位置である。

Niを6%、あるいはMnを3%添加することによりマルテンサイト生成温度( $M_s$ 点)が-90℃以下に下がり、マルテンサイト生成後のCの拡散が十分

されるため、それぞれの焼入れ状態の吸収曲線では $T_1$ ピークが普通鋼に比べより明瞭な副次ピークとしてあらわれるが、それに比べ $O_1$ ピークは弱く観察される。この試料を昇温すると常温より低い温度で $T_1$ ピークが減少し $O_1$ ピークが増加し始め、さらに高温に焼戻すと、やがて、このピークは巾広くぼけて残存する。一方、 $T_1$ ピークは100℃までに消失している。メスバウアー効果でとらえられる-70℃以下の変化は、常磁性ピークが減少し、6本の強磁性ピークが増加する挙動だけである。この事から考えると電気抵抗で観察されたステージ1は残留オーステナイトの一部がさらにマルテンサイトに変態することによると思われる。また電気抵抗でステージ2としてあらわれる段階は温度範囲の一致から考えて格子間C原子のT位置からO位置への移動に関連するものであるといえる。

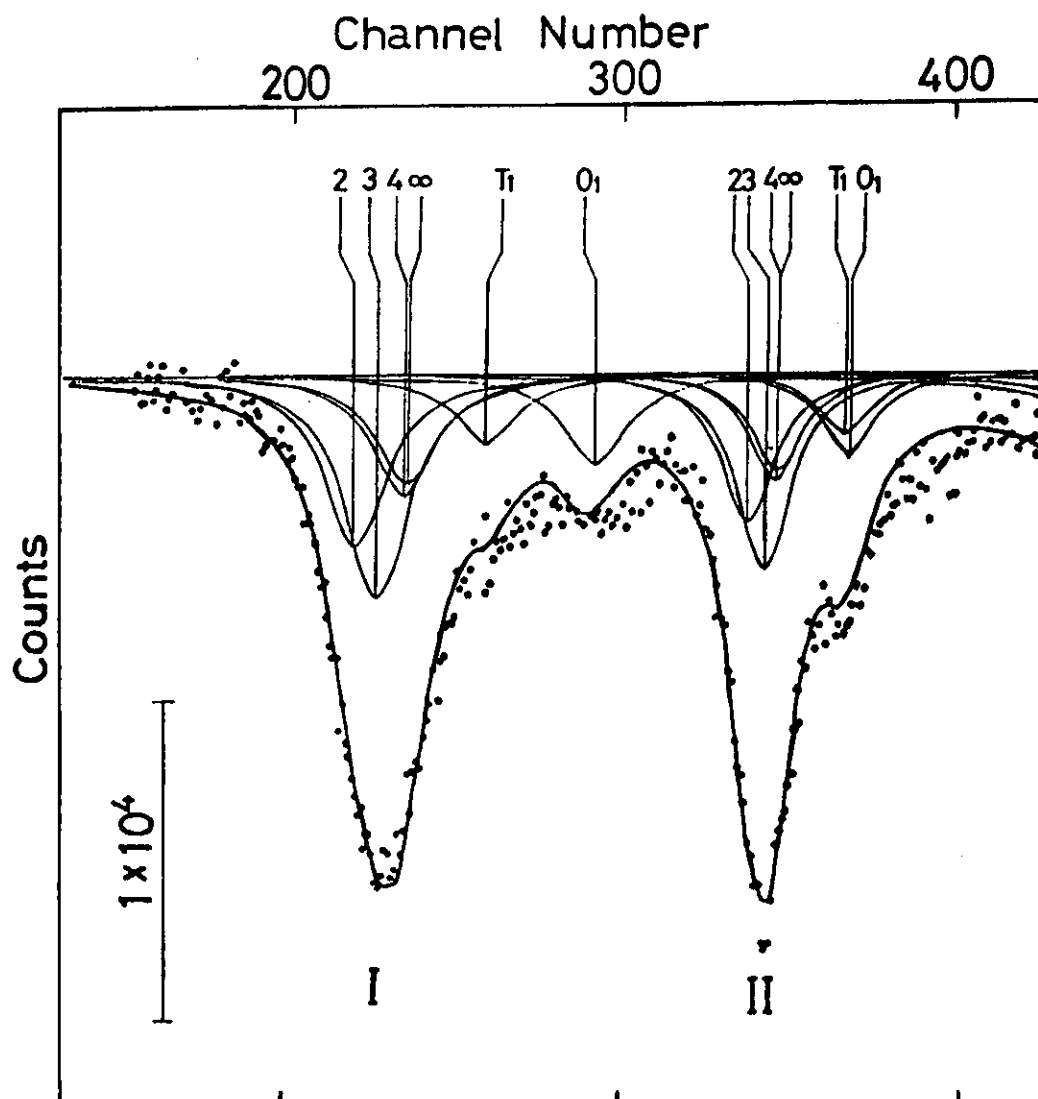


Fig. 10 The enlarged left side part of the Mössbauer spectrum and its analytical curves.

The notations,  $O_1$  and  $T_1$ , indicate the components arising from the first neighboring iron atoms for the octahedral and tetrahedral interstitial carbon atoms, respectively. The other notations indicate farther components.

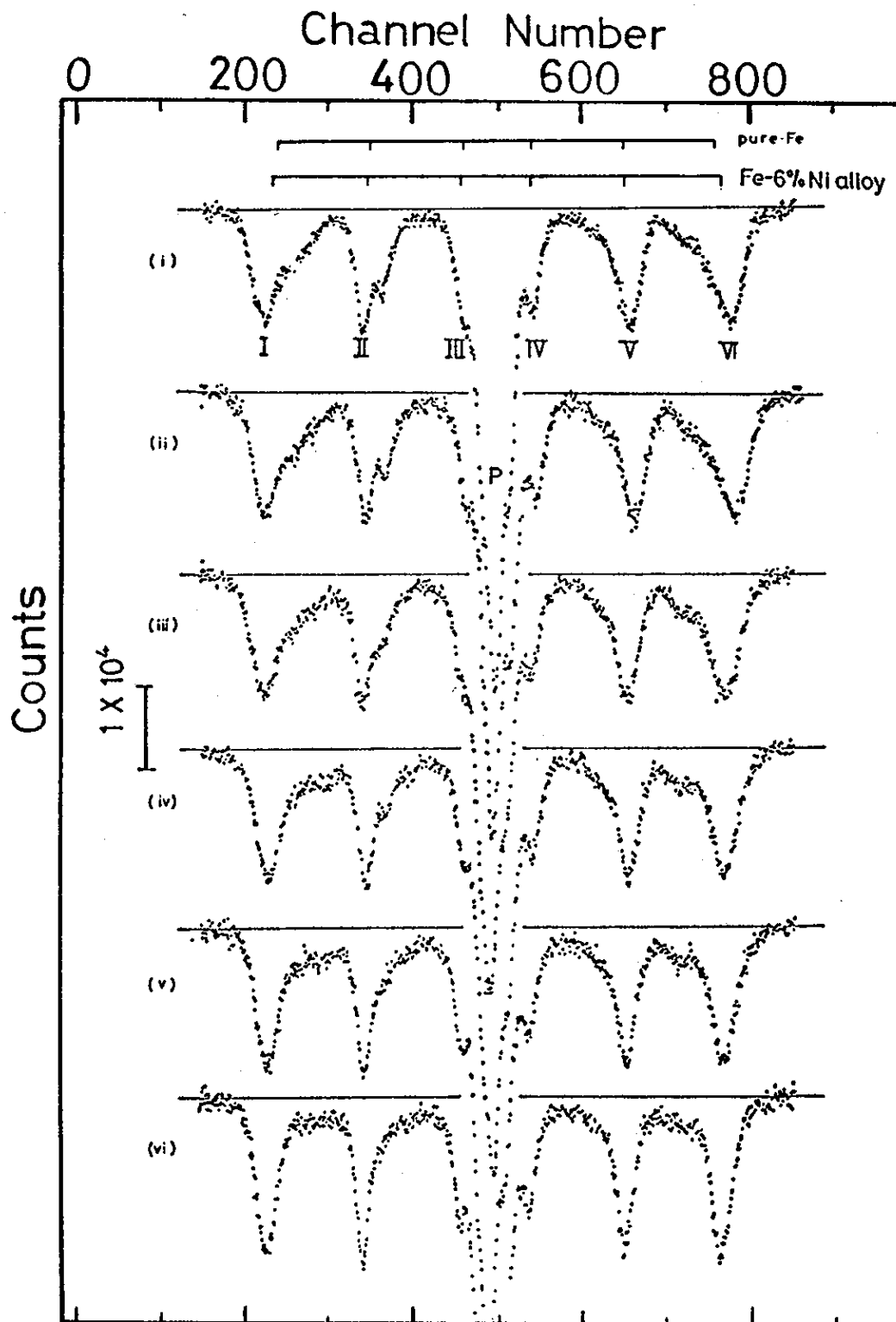


Fig.11 Change in the Mössbauer spectra of  $Fe^{57}$  during the tempering of freshly quenched Fe-6w%Ni-1.8w%C alloy : (i) as quenched to  $-196^{\circ}C$ , (ii) tempered for 30 min at  $-60^{\circ}C$ , (iii) at  $20^{\circ}C$ , (iv) at  $60^{\circ}C$ , (v) at  $80^{\circ}C$  and (vi) at  $100^{\circ}C$ .

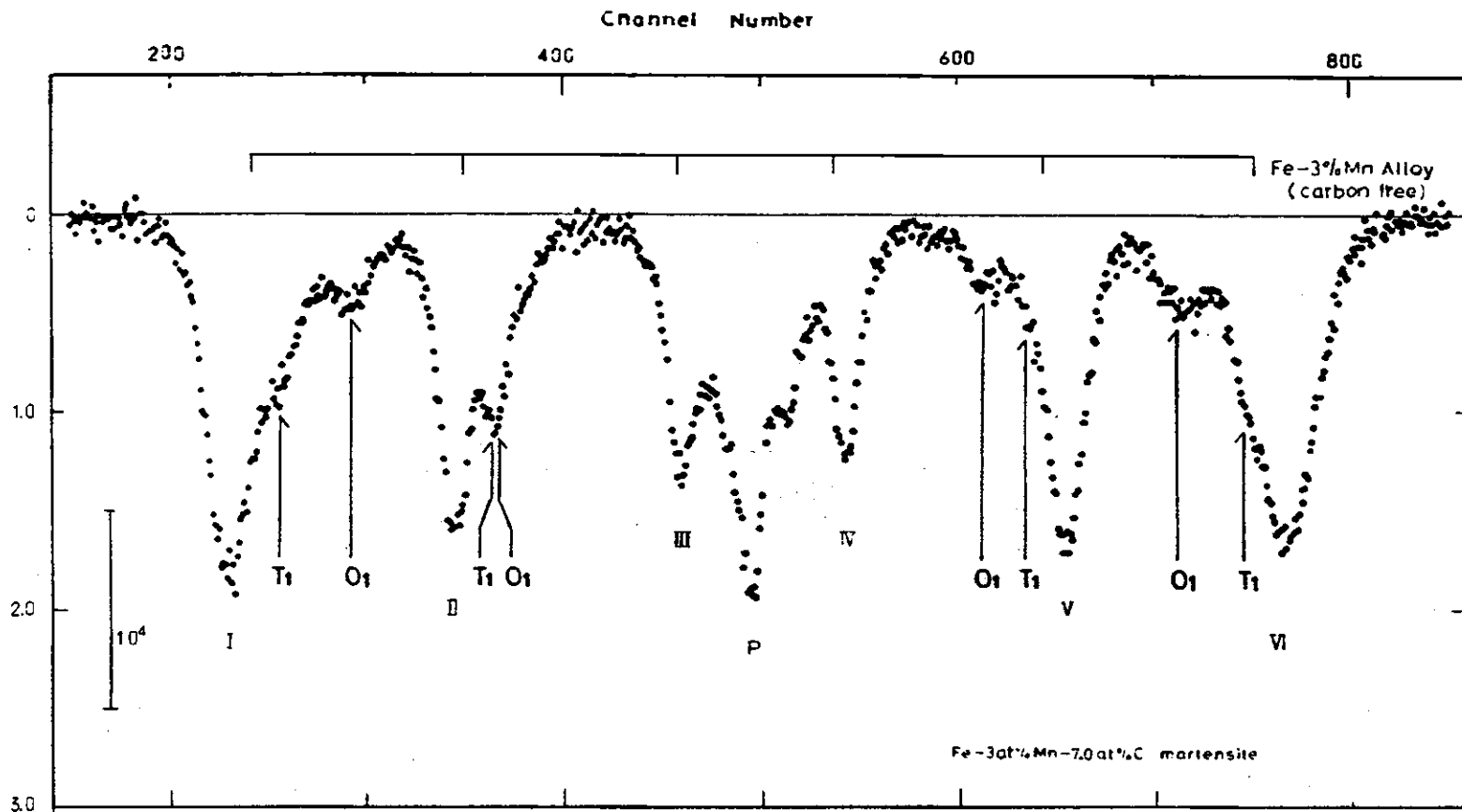


Fig.12 The Mössbauer spectrum of the freshly quenched Fe-3w%Mn -1.6w%C alloy. The group I, II, III, IV, V and VI of the spectrum are arising from the martensite and the central peak is arising from the retained austenite. The six line positions for the carbon free Fe-3w%Mn alloy are indicated with solid lines.

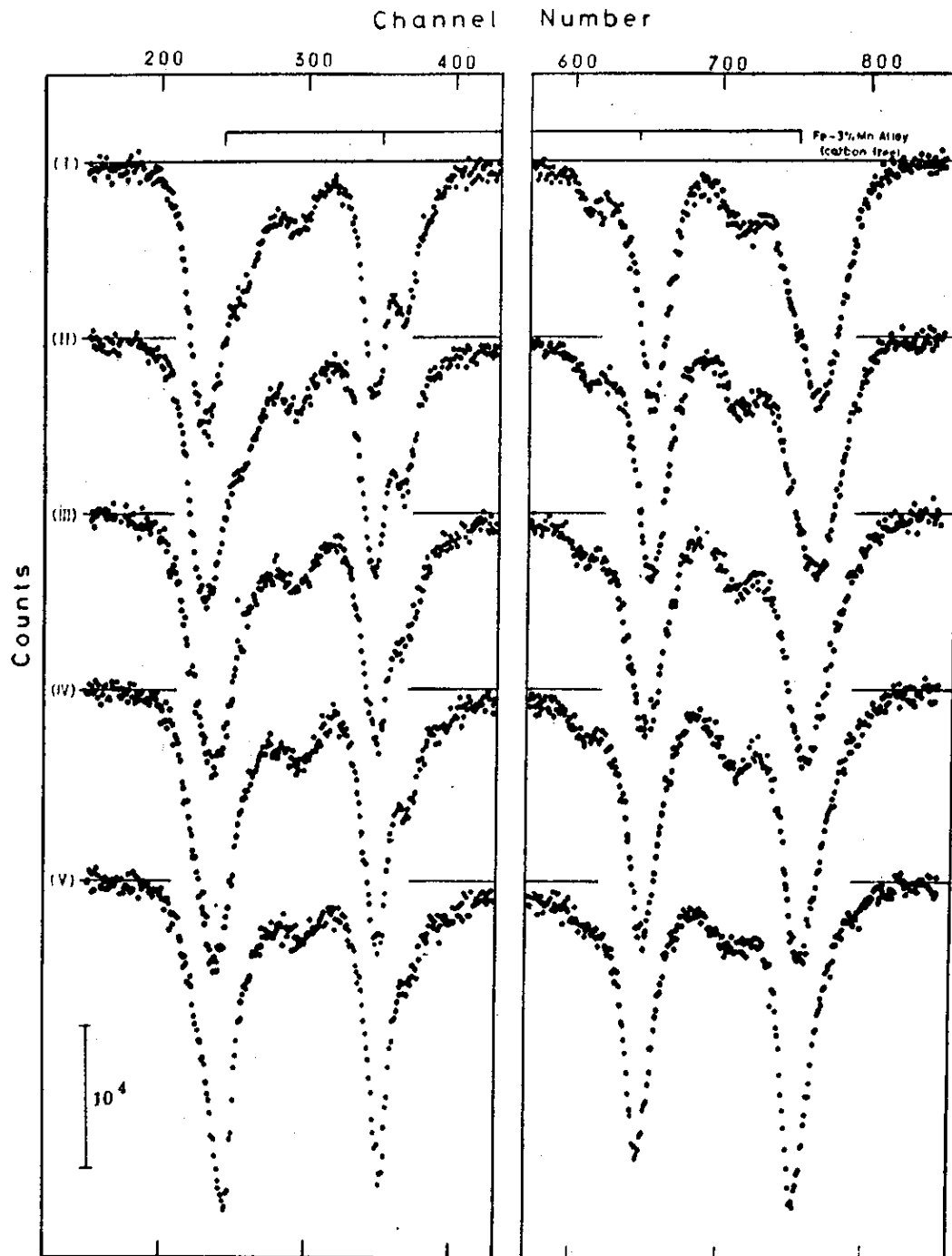


Fig.13 Change in the group I, II, V and VI of the Mössbauer spectra during the tempering of the freshly quenched Fe-3w%Mn -1.6w%C alloy: (i) as quenched to  $-196^{\circ}\text{C}$ , and (ii) tempered for 30 min at  $0^{\circ}\text{C}$ , (iii) at  $50^{\circ}\text{C}$ , (iv) at  $70^{\circ}\text{C}$  and (v) at  $100^{\circ}\text{C}$ .

## 8.2 メスバウアー解析

鉄あるいは合金中に無秩序に固溶しているC原子の濃度を $P$ とし、Fe原子から $i$ 番目の隣接C原子位置数を $C_i$ 個とすると、その隣接位置に $N_i$ 個のC原子が存在する確率は

$$W_i(N_i) = \binom{C_i}{N_i} P^{N_i} (1-P)^{C_i - N_i} \quad \dots\dots\dots (1)$$

で表わされる。C原子がFe原子の第一隣接位置に $N_1$ 個、第二隣接位置に $N_2$ 個、……、第 $k$ 隣接位置に $N_k$ 個存在する確率は、

$$W(N_1, N_2, \dots, N_k) = W_1(N_1)W_2(N_2), \dots, W_k(N_k) \quad \dots\dots\dots (2)$$

となる。体心構造の鉄中で侵入C原子がO位置あるいはT位置に一軸方向のみに規則配列しているなら、Fe原子とC原子を入れ換えた配置について同じように取り扱うことが出来る。体心立方格子間のFe中のT, O両位置の各々について、Fe原子からの第一、第二、……、第五隣接数 $C_1, C_2, \dots, C_5$ と、そこまでの距離をTable 2に、その配置構造をFig. 14 (a), (b)に示す。図(a)はO位置に、図(b)はT位置にC原子が存在する構造に対応するもので、丸の中の番号はC原子から見たFeの隣接番号を表わす。

この解析では(2)式で $k=4$ すなわち第四隣接C原子の配置までを考慮し、それぞれの配置をもつFe原子の割合をT, O両位置について電子計算機にて求めた。ただし、 $i$ 番目、 $j$ 番目等に隣接C原子が同時に存在する配置は最も近い隣接C原子(例えば $i$ 番目)が最も強い影響を及ぼすと考えて $i$ の組に含めた。例としてC濃度が4および8at%の場合をTable 3に示す。表中の $k$ th n. n. Feの標示は第 $k$ 隣接C原子から主として影響を受けているFeの意味を表わす。この表から分るように第四隣接とそれ以遠の隣接Fe原子の量は、C原子がT, Oいずれの位置に存在しても同じ値になり、またC濃度が低くなると第一隣接Fe原子の量はC濃度に第一隣接Fe原子数を乗じた値に近づく。

C原子の効果は自分自身の周りにかかなり局在しており<sup>(3)(37)(39)</sup>、その影響を最も強く受けるのは第一隣接Fe原子である。そのうえC原子がO位置かT位置かによって第一隣接Fe原子数は2個か4個かになり、内部磁場、四重極効果、アイソマー・シフトに顕著な差が期待される。これに対して第二隣接以降ではFig. 2の距離と内部磁場の関係から予測して、O位置、T位置による差ははるかに小さいはずである。これらの理由により実際の解析では第一隣接Feに起因する成分のみ、C原子がO位置、T位置にあるときに分け、第二隣接以降は各々一つのピークとして扱い、O, Tの多少の差異は半値巾をわずかに広げることによって考慮した。また第二、第三隣接Feの存在割合は、C原子のO, Tいずれの位置にあるかによってTable 3の如く異ってくるが、両位置に存在するC量に比例配分してそれぞれを求めた。

解析はまず残留オーステナイトによる中央の常磁性ピークから始めた。固溶C原子は全部O

Table. 2 The numbers and distances of iron neighbors viewed from the octahedral and tetrahedral interstitial carbon atom in Fig. 14 (a), (b).

	Octahedral Site		Tetrahedral Site	
	number (atoms)	distance ("a" units)	number (atoms)	distance ("a" units)
1st n.n.	2	0.50	4	0.56
2nd n.n.	4	0.71	4	0.90
3rd n.n.	8	1.12	8	1.15
4th n.n.	8	1.23	12	1.35
5th n.n.	10	1.50	4	1.44

Table. 3 The probabilities of finding the 1st...., 4th nearest neighboring iron atom for an octahedral and tetrahedral interstitial atom.

Carbon Content	Class	Probability	
		Octahedral Site	Tetrahedral Site
4 at %	1st n.n. Fe	8.0 %	15.0 %
	2nd n.n. Fe	13.8 %	12.8 %
	3rd n.n. Fe	21.8 %	15.8 %
	4th n.n. Fe	15.7 %	15.7 %
	pure Fe	40.7 %	40.7 %
8 at %	1st n.n. Fe	15.3 %	26.5 %
	2nd n.n. Fe	22.5 %	19.4 %
	3rd n.n. Fe	29.1 %	21.0 %
	4th n.n. Fe	15.1 %	15.1 %
	pure Fe	18.0 %	18.0 %



(a)

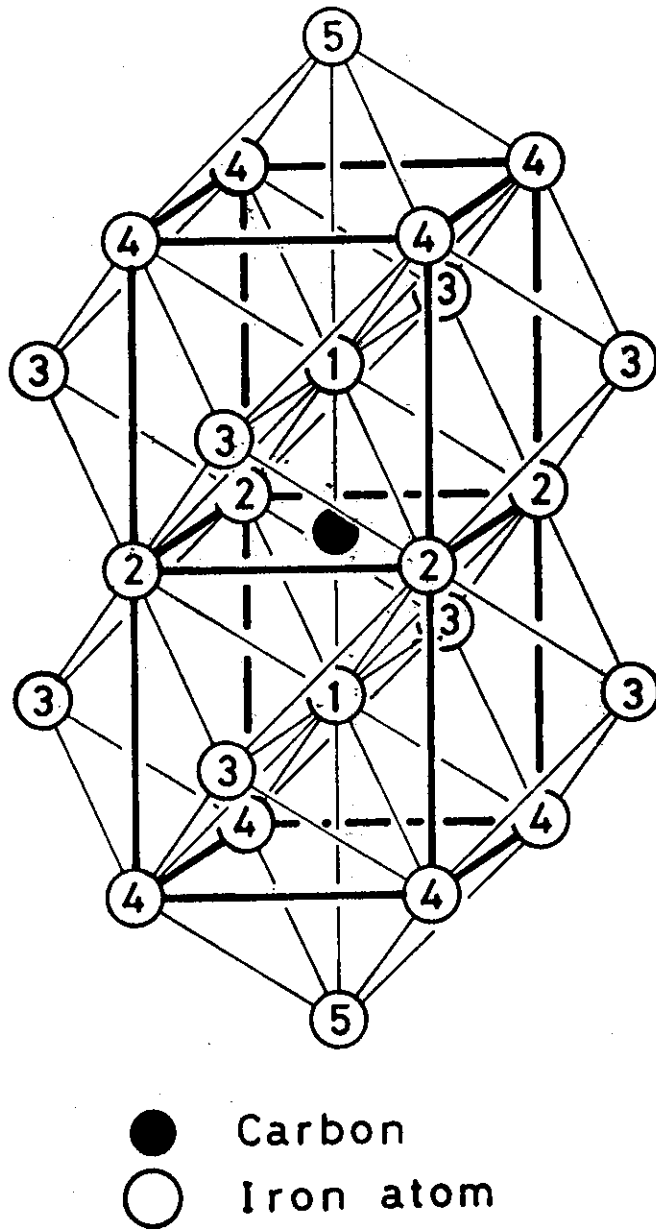
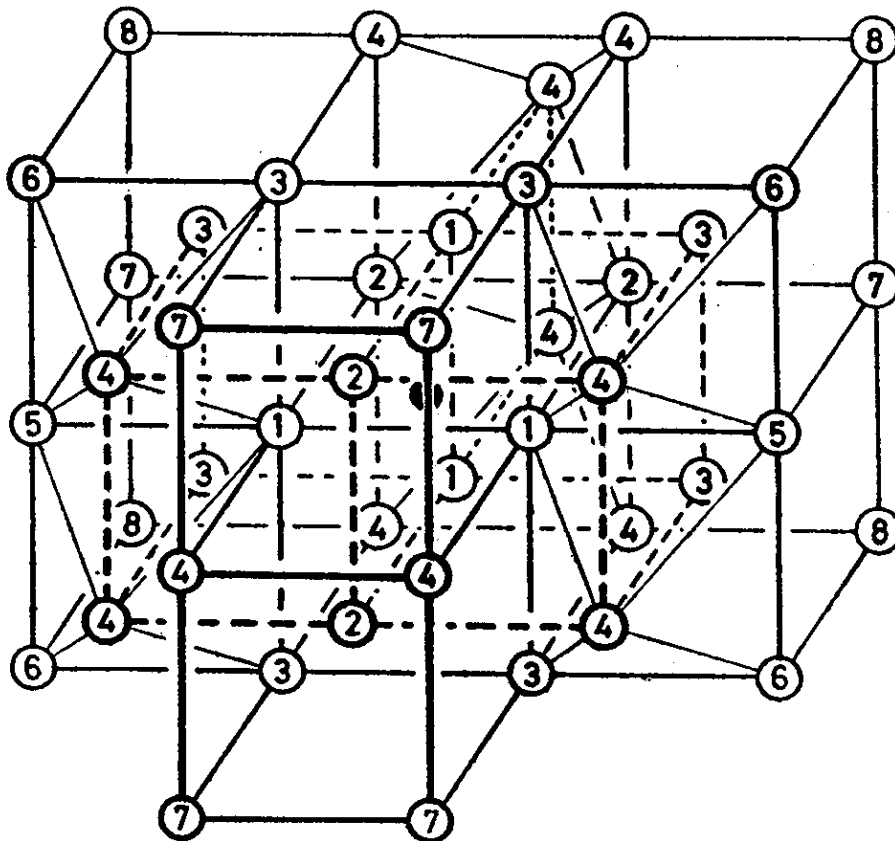


Fig.14 Crystal structure of b.c.t. iron-carbon martensite around a carbon atom in octahedral (a)<sup>(4)</sup> and tetrahedral (b) interstitial site. Numbers indicate near-neighbor shells according to the distance to the carbon atom at the origin (see Table. 2).

(b)



位置にあると仮定し、その6個の第一隣接 Fe 原子は四重極相互作用を受け ( $4E = 0.651$   $\text{meV/sec}$ ) ダブル・ピークに分裂するが、他の隣接 Fe 原子は相互作用を受けず中央の単一ピークを示すとしてこれを解析することが出来た。この常磁性ピークをさらに試謬法によりマルテンサイトの III、IV ピークと分離したが、マルテンサイト相の内部磁場、四重極効果、アイソマー・シフトは外側の I、II、V、VI のピーク群だけの解析で正しく求められるので III、IV ピークは利用しなかった。各々の分解成分は次式のローレンツ分布式

$$f(X) = H_i \Gamma^2 / \{ (X - X_i)^2 + \Gamma^2 \} \quad \dots\dots\dots (3)$$

によって計算した。  $X_i$ 、  $H_i$  は  $i$  と名づけたピーク  $i$  の位置と高さ、  $\Gamma$  は半値巾を表わす。試料 A、B、C を脱炭して得られる純鉄、 Fe-6% Ni 合金、 Fe-3% Mn 合金から観察されるピーク位置、半値巾を基に解析を行なった。 Fe-6% Ni 合金の6本のピークは純鉄より外側に位置し、各々のピークの半値巾は純鉄のそれの約1.4倍の大きさでは  $\sphericalangle$  対称であるのに対し、 Fe-3% Mn 合金の各ピークは Fig. 15 にその一部を示したように純鉄より少し内側に位置し、各々のピークは非対称で(3)式の単一のローレンツ分布式では表わせない。

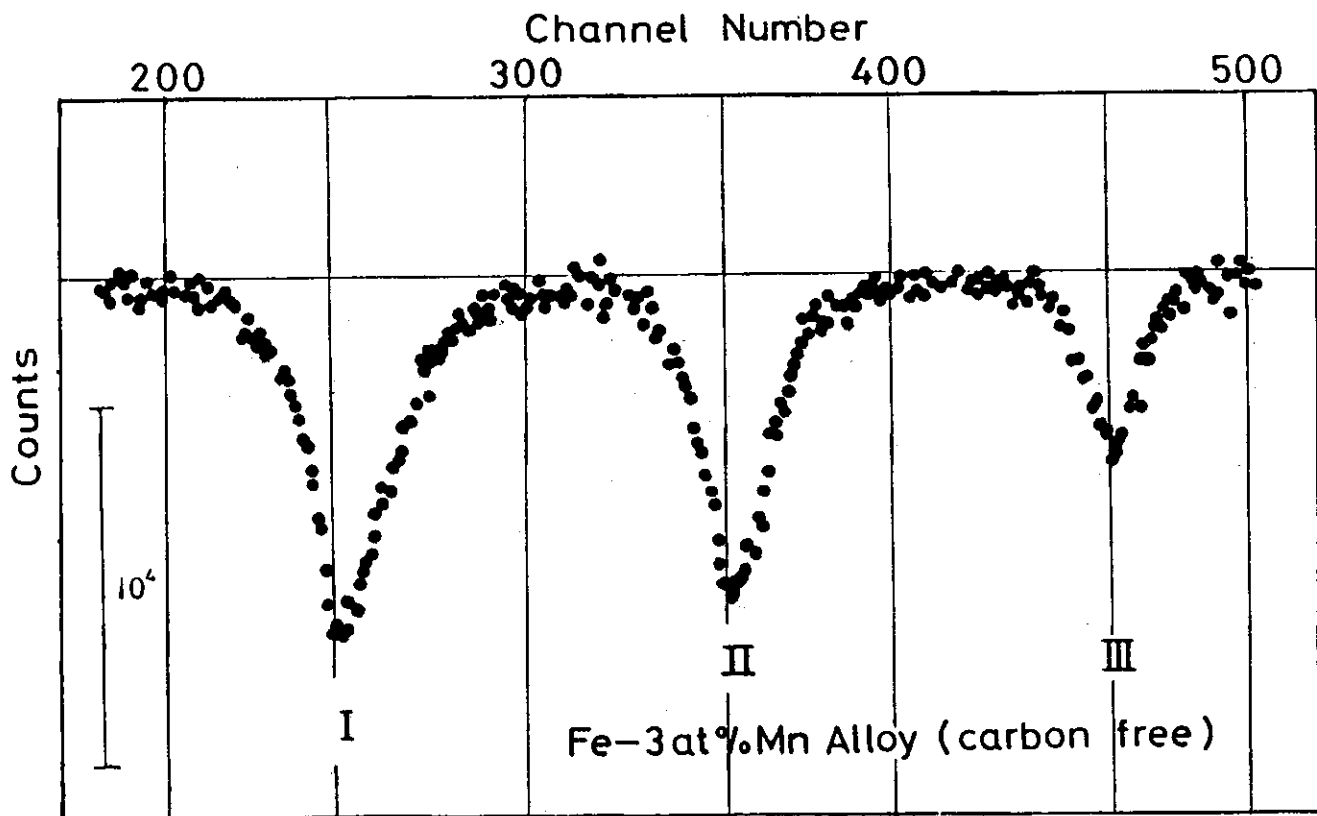


Fig. 15 The peak I, II and III of the Mössbauer spectrum of the decarburized Fe-3w%Mn alloy. It can be seen that each peak is not a single Lorentz shape.

そこで吸収曲線の解析は普通鋼(A)と6% Ni 鋼(B)についてのみ行い、3% Mn 鋼(C)については試みなかった。Fig. 16は6% Ni 鋼(B)を焼入れ後、60℃まで焼戻した状態のスペクトル ( Fig. 11 (V) ) の解析の実例であり、矛盾のないように、また実測値からのずれが極小になるように求めた各成分とその合成曲線を示す。 Fig. 9 (a), (b), (c) の実線もまた同様にして求められた各成分の合成曲線である。解析法における任意性の少なさに較べて、実測値と計算値がよく一致することはO位置、T位置およびその混在の仮説、解析法における仮定等の妥当性を示すものである。O位置のみを考えたり、C原子の集合体のようなものを考えたりした場合にはこのような定量的な解析は不可能である。

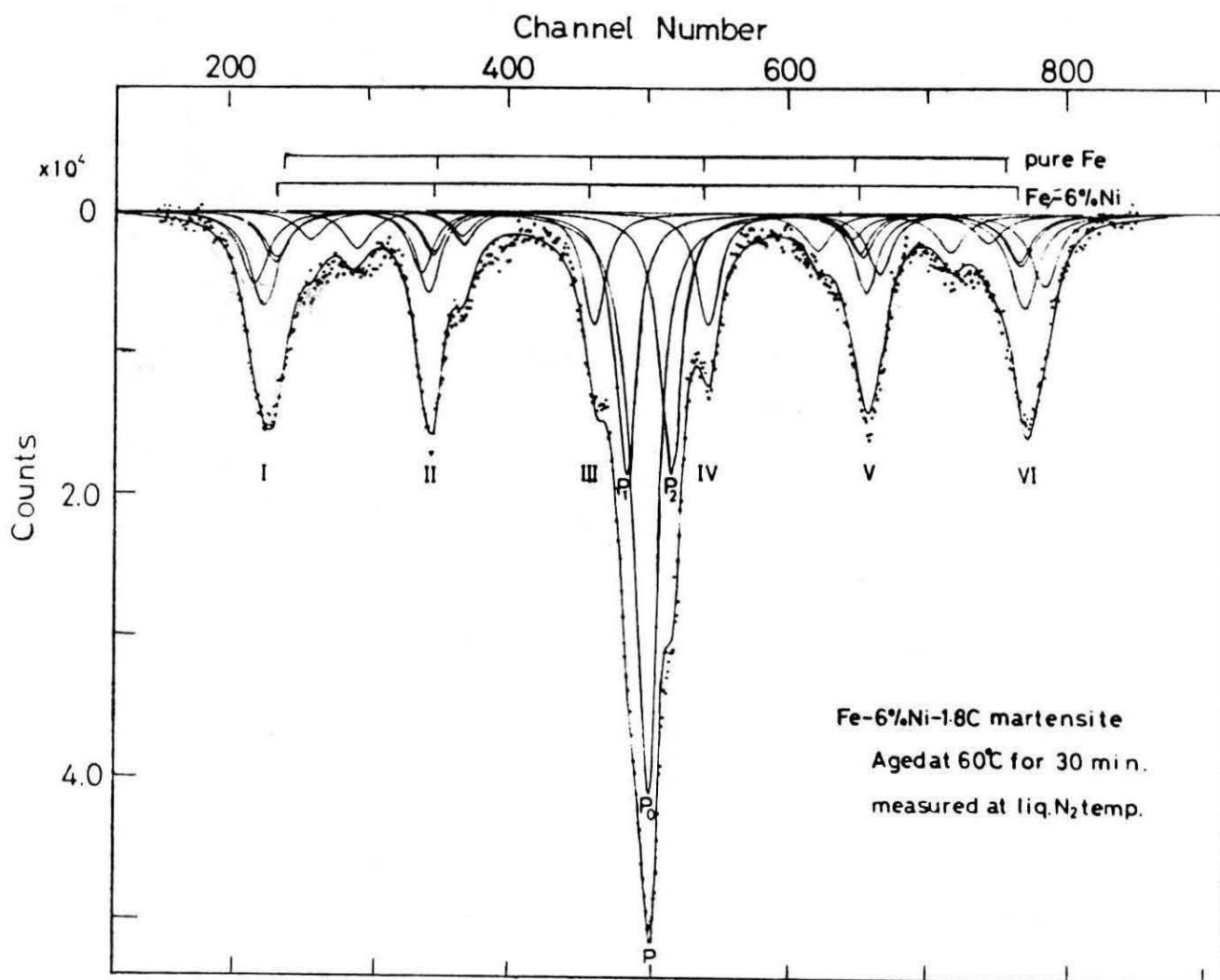


Fig. 16 The whole spectrum in Fig. 11 (iv) and the analytical Lorentz curves. The best fit between the experimental points and synthetic curve was obtained by computer calculation. The six line positions for pure iron and the carbon free Fe-6w%Ni alloy are indicated with solid lines.

マルテンサイト中の格子間C原子の挙動を詳しく知るには、第一隣接 Fe 原子に起因するピーク  $O_1$ 、 $T_1$  のみを取り出してみるのが有効である。そのために  $O_1$  と  $T_1$  ピークを除く他の隣接 Fe 原子に起因するピークの理論成分を実測の吸収曲線から次々に引き去った。その結果が Fig. 17 と Fig. 18 である。前者は普通鋼(A)について、後者は 6% Ni 鋼(B)についてのものであり、実線は理論的に求めた  $O_1$  と  $T_1$  の分解成分である。焼入れ状態では  $T_1$  ピークの方が高いが、普通鋼(A)では常温時効で、6% Ni 鋼(B)では 60℃、30分の時効で両者の高さが逆転することがわかる。Table 4 にこの解析から得られた焼戻し過程中的  $O_1$  と  $T_1$  ピークの大きさの比率、ならびに C 原子に換算した両者の比率をまとめて示す。普通鋼(A)の場合、焼き入れ状態では全格子間 C 原子のうちで O 位置と T 位置を占める原子数の比率は 3 対 2 であるが、0℃まで昇温すると T 位置から O 位置への移動がおこり 2 対 1 になる。続いて常温で 50 日間置くときさらに移動し 3 対 1 となる。焼入れ状態に比べ T 位置の C 原子数の約半量が O 位置へ移動したことになる。一方、6% Ni 鋼(B)の場合、焼入れ状態では全格子間 C 原子のうちで O 位置と T 位置を占める原子数の比率は 1 対 1 である。これは 6% の Ni を含有することにより、Ms 点が -90℃以下に下がり、マルテンサイト生成後の T 位置にある C 原子の移動が十分抑制されたためと考えられる。20℃まで昇温し 30 分間放置すると T 位置の C 原子数の 14% に相当する量が O 位置へ移動し、続いて 60℃で 30 分間時効させると約半量の C 原子が O 位置へ移動したことになる。<sup>(4)(10)</sup> 藤田等の報告によると C 濃度が 1.2% 以下では、常温時効で T 位置からすべて O 位置に移ることがわかっているから、不安定であるべき T 位置に C 原子が残るのは、それより高濃度の時の特徴であるといえる。3% Mn 鋼については定量解析は出来なかったが、焼入れ状態での  $O_1$ 、 $T_1$  副次ピークの存在ならびに焼戻し過程の  $O_1$ 、 $T_1$  ピークの相対的な強度変化の挙動は他の二鋼種の結果と変るものでなく、定量的にも焼入れ直後の C 原子が O 位置、T 位置を占める比率はピークの高さからして 1 対 1 の程度であると考えられる。

以上の結果を考察すると次のように低温現象をまとめることが出来る。実験に供した鋼種のすべてにおいて、一般にマルテンサイト変態によって、C 原子はオーステナイト (f. c. c.) 中の格子間  $O_T$  位置からマルテンサイト (b. c. t.) 中の格子間 T 位置および O 位置に 1 対 1 の割合で必然的に移行する。この中、T 位置はより不安定なので温度を上げて行く (あるいは時効させる) につれて C 原子の飛躍が許されると安定な O 位置に移って行く。ただし C 濃度が 1.2% 程度以上では常温近傍になっても、ある事情で T 位置からの移動が制限されて一部分が残ることになる。ただし、80℃程度まで焼戻すと、 $\epsilon$  相が析出する以前の恐らく C 原子の集合体が著しく発達形成される段階で、すべての T 位置の C 原子が O 位置に移るのであろう。

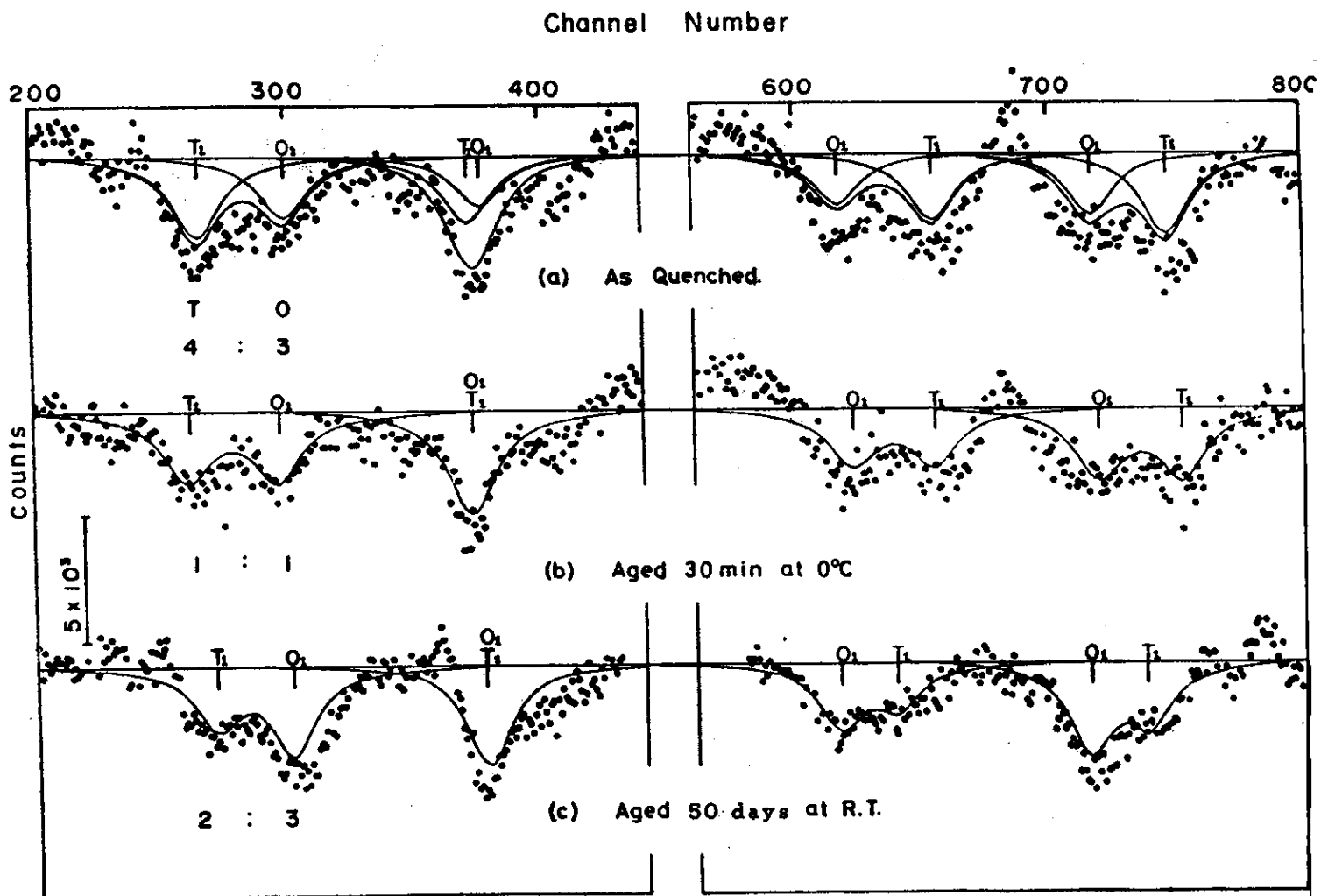


Fig. 17 The  $O_1$  and  $T_1$  component after quenching (a) and tempering (b and c). The black dots are obtained by subtracting all the calculated components from the experimental points in Figs 9 (a), (b), and (c). Solid lines are the estimated  $O_1$  and  $T_1$  component.

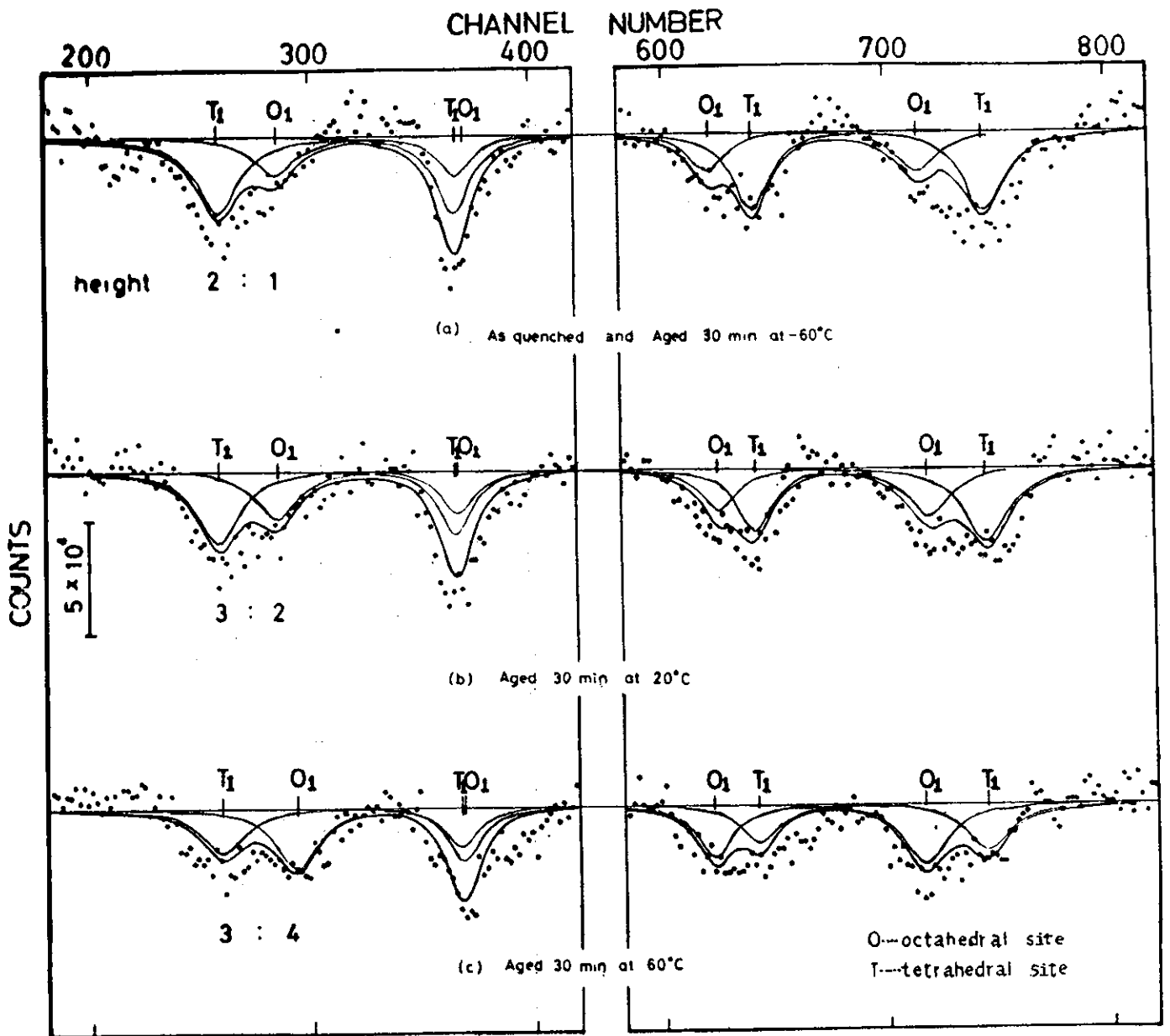


Fig. 18 Change of the peak I, II, V and VI of the component  $O_1$  and  $T_1$  at various tempering stages. The points are obtained by subtracting the calculated values for the other components from the experimental data in Fig. 11.

Table. 4 Change in the intensity ratio of the Mössbauer peaks arising from the first neighbor iron atoms for the octahedral and tetrahedral interstitial carbon atoms and in the population ratio of the both sites during the tempering of the freshly formed martensite.

\* Isochronal tempering by 5 minutes pulse annealing with 10 degree steps.

Fe-1.8 wt % C alloy			Fe-6 wt % Ni -1.8 wt % C alloy		
Tempering Conditions	Peak Height Ratio	Atom Ratio	Tempering Conditions	Peak Height Ratio	Atom Ratio
	$O_1 : T_1$	$O : T$		$O_1 : T_1$	$O : T$
Quenched	3 : 4	3 : 2	Quenched	1 : 2	1 : 1
* 0°C	1 : 1	2 : 1	20°C x 30 min	2 : 3	4 : 3
R.T. x 50 days	3 : 2	3 : 1	60°C x 30 min	4 : 3	8 : 3



## 8.8 内部磁場、四重極効果ならびにアイソマー・シフト

分解成分のピーク位置が決まると内部磁場  $H_e$  (kOe)、四重極効果  $\Delta E$  (mm/sec)、アイソマー・シフト  $\delta$  (mm/sec) は次式によって決定される。

$$H_e = 3.096 (X_{VI} - X_I) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\Delta E = \frac{1}{4} \{ X_{VI} - X_V \} - \{ X_{II} - X_I \} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\delta = \frac{1}{4} (X_I + X_{II} + X_V + X_{VI}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで  $X_I$ 、 $X_{II}$ 、 $X_V$ 、 $X_{VI}$  は I、II、V、VI ピーク群における分解成分のピーク位置 (単位 mm/sec) を表わす。普通鋼と 6% Ni 添加鋼について得られた各々の隣接 Fe 原子の内部磁場を C 原子までの距離に対してプロットし、それぞれを比較したものを Fig. 19 の (a)、(b) に示す。両者とも C 原子を含まない純鉄 (pure Fe) あるいは Fe-6% Ni 合金の内部磁場 (図中の実線の水平線) に比べ、O、T 位置に対する第二、第三、第四隣接 Fe のそれは大きく、第一隣接 Fe は小さくあらわれ、これらが一つのなめらかな曲線に乗った挙動をしている。これが前述したように格子間 T 位置を立証する一つの事実である。格子間 C 原子が存在しないとき、6% の Ni の添加は Fe の内部磁場を 10 kOe 増大する。この増大は Slater-Pauling 曲線で示される合金による磁気モーメントの増大に合致したものである。ところで Fig. 19 では格子間 C 原子が O、T 位置にあるとき、6% Ni の添加の有無にかかわらずその第一隣接 Fe は普通鋼でもニッケル鋼でもそれぞれ同じく 275 kOe と 310 kOe、その第二隣接 Fe は 360 kOe のかなり共通した内部磁場の値を示す。3% Mn 鋼においても O<sub>1</sub> ピーク位置から内部磁場を簡単に計算してみると約 275 kOe となる。Fig. 2 ではそれらが多少異なる値を持つが、C 濃度が低く、O、T 位置に共存していない場合でもあり、今回の測定と僅かの差があるのは止むえない。これらの値を論ずるとき当然 C 原子の侵入および Ni 原子の存在による電子構造ならびに歪場<sup>(40)</sup> の変化について考慮しなければならないが、特に第一隣接 Fe 原子については内部磁場の大巾な減少に対してその 3d 電子と C 原子の 2s および 2p 電子の共有結合が考えられ、その影響が他の例えば近傍の Ni 原子の存在や配置状況などの影響に対して遙かに優先しているとすれば、共通した内部磁場の値<sup>(41)</sup> となることも理解できる。ここに言う共有結合とは C 原子の 2s、2p と Fe の 3d との軌道混成を通して結果的には Fe の 3d 不対電子が減少し、したがって磁気モーメントが減少し内部磁場は小さくなるとするのである。ところで C 原子が O 位置にあるか T 位置にあるかで、最隣接 Fe 原子の個数も、配位の方法も、そこまでの距離も Table 2 に示した通り異ってくるため、C 原子と Fe 原子との間の混成軌道のあり方、したがって共有結合性の強さも違ってくるであろう。その結果が内部磁場に反映してきているといえる。O 位置の第一隣接 Fe 原子の内部磁場の値が純鉄に比べ 17% 減少しているのに対し、T 位置の第一隣接 Fe 原子の値は約 6% の減少である。C 原子が O 位置にある方がそ

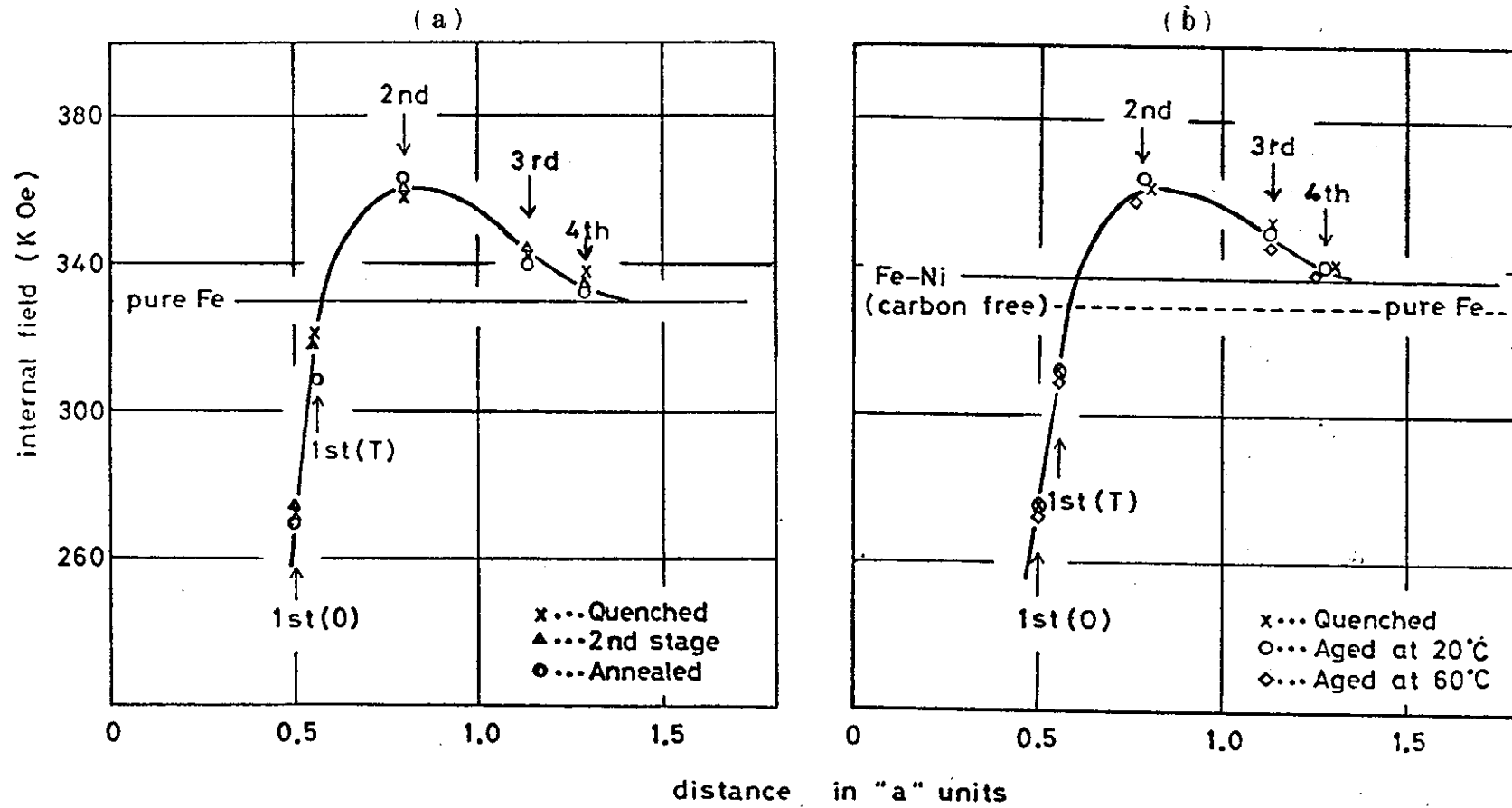


Fig. 19 The internal field vs. the distance between the interstitial carbon and surrounding iron atoms in the (a) Fe-1.8w%C and (b) Fe-6.w%Ni-1.8w%C martensite.

の減少量が約3倍違う点からO原子とFe原子の共有結合はO位置にある方がより強固であるといえる。

Fig. 20 (a), (b) は同じく普通鋼(A)と6%Ni鋼(B)について得られた各々の隣接 Fe 原子の四重極効果、アイソマー・シフトと C 原子までの距離との関係を示す。これらの物理量は多少分散しているが、C 原子のないときの純鉄あるいは Fe-6% Ni 合金に対する C 原子の各隣接 Fe 原子におよぼす影響は両鋼種とも同じ傾向にある。この図から明らかなのは、O, T 位置の第一隣接 Fe 原子の四重極効果、アイソマー・シフトの値は互いに異付号である点である。ここにも O, T 位置の最隣接 Fe 原子に及ぼす電子構造の違いを裏付けるものがある。線源および吸収体の核位置における電子密度を  $|\varphi_s(0)|^2$  および  $|\varphi_a(0)|^2$  とすれば、アイソマー・シフトは

$$\delta = \frac{2}{5} \pi Z e^2 (R_{is}^2 - R_g^2) \times (|\varphi_a(0)|^2 - |\varphi_s(0)|^2) \dots\dots\dots (7)$$

で表わされる。  $R_{is}$  および  $R_g$  は励起状態および基底状態の核の半径である。すなわち、アイソマー・シフトは吸収体と線源の核位置における s 電子密度の差に比例し、符号は逆で、吸収体(試料)の電子密度が増加するとアイソマー・シフトは減少する。s 電子密度の増減は外殻の s、特に伝導電子の密度の増減によるが、Fe の核位置では 3d 殻の遮蔽効果が強いので、伝導帯における電子の増減と特に 3d 電子の増減とを考えなければならない。しかしそのような詳細は不明であるが C 原子が O 位置にあるときはその第一隣接 Fe 原子の核位置における s 電子密度が増加しているのに対し、T 位置にあるときはその密度が減少していることになる。第二隣接以降では純鉄に比べてアイソマー・シフトが増大し、したがって s 電子密度が減少しているので T 位置の第一隣接 Fe 原子は第二隣接以降の Fe 原子と同じような状態にあると言えよう。O 位置の第一隣接 Fe 原子について、特に強い共有結合性があるとして s 電子密度の増加が説明できるかも知れないが、理論的な詳細は判っていない。

四重極効果  $\Delta E$  は次のように表わされる。

$$\Delta E = \frac{1}{4} e^2 q Q \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \dots\dots\dots (8)$$

ここで  $e$  は電子の電荷、 $q$  は核位置の電場勾配、 $Q$  は核の四重極モーメント、 $\theta$  は核スピンの電場勾配の主軸とのなす角である。一般に、立方対称の置換型の強磁性合金では容易磁化方向は対称性の高い軸に沿い、電場勾配を与えるような異種原子の隣接配位も立方対称をもち、かつ原子間距離も遠いので四重極効果を明白に得た例がない。これに対して、マルテンサイトでは結晶の対称性が正方晶系になり、磁化方向が c 軸か a 軸に固定しているであろうし、炭素位置も  $O_z$  のように特定の配置をもつために、はっきりした四重極効果が現れる。しかし磁化軸が a 軸か c 軸か、また電場勾配が隣接距離によってどう変化するのか、よくわからないので詳しい解析や説明は行えない。いま電場勾配が隣接距離によって付号を変えず、磁化方向が a 軸

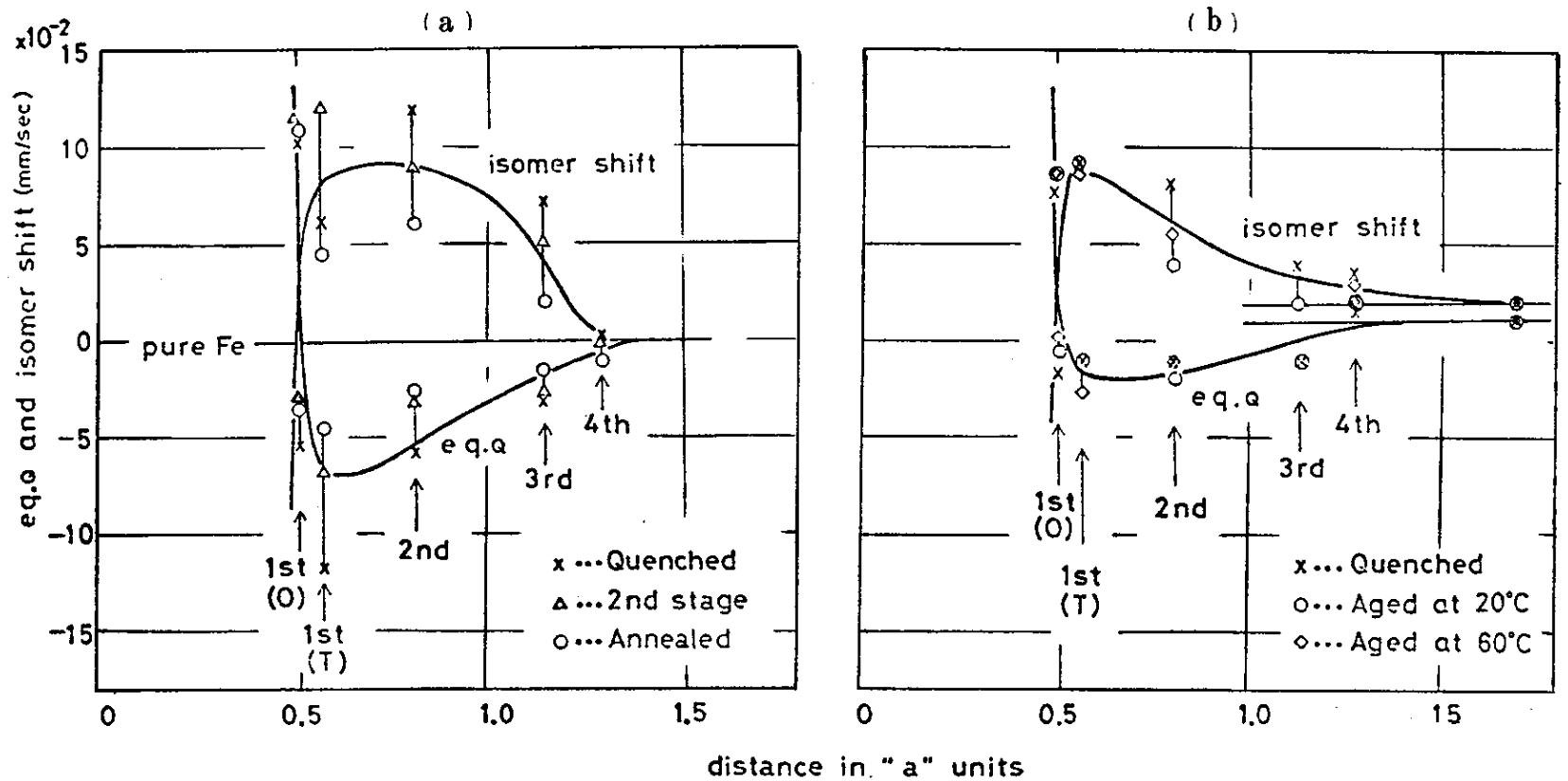


Fig. 20 The electric quadrupole interaction and isomer shift vs. the distance between the interstitial carbon and surrounding iron atoms in the (a) Fe-1.8w%C and (b) Fe-6w%Ni-1.8w%C martensite.

に沿うものとするれば、O位置の第一隣接とT位置のそれとが異付号を持つことが角度 $\theta$ の関係から導かれる(第二、第三隣接の付号はT位置の第一隣接に組する)。しかしこのことと先の共有結合の存在との関係は現在の段階では論じることができない。

格子間C原子がO位置にある方がT位置にあるより第一隣接Fe原子は近接している。それ故に歪エネルギーの点からは、一見、空間の大きいT位置の方がより安定な位置であるように思えるが、実際にはO位置が安定位置であるのは内部磁場、アイソマー・シフト、四重極効果の物理量からわかるように電子構造の違いのためであろう。例えば、O位置の上下の第一隣接Fe原子との共有結合があれば、T位置にある場合よりより強いから結合エネルギーで有利になるとともに、Fe原子がC原子に引き寄せられc軸の方向の大きな変位を緩和するため歪エネルギーにおいてもあまり不利にならないからと考えられる。

#### 4 考 察

##### 4.1 格子間C原子の四面体位置と変態機構

マルテンサイトの低温相がO位置とT位置のC原子を等量含む理由としていくつかの考え方が挙げられる。例えば、元の $\gamma$ 相のf.c.c.構造中にすでに格子間C原子がO位置ばかりでなくT位置にも存在しており、それらが変態してマルテンサイトになってもT位置として受け継がれるとする考えや、変態中の両相境界面における格子整合のための局部応力あるいは変態に伴う双晶や転位のために、O位置に入るべきC原子の一部がT位置へ押し出されるとする考えである。しかし、前者は残留オーステナイトのメスbauer・スペクトルの解析がO位置のみで説明されることから否定され、後者もO位置とT位置のC原子数が1対1になるほど多量にT位置へ押し出されるとは考えにくい点に難がある。ゆえにO,T位置に格子間C原子が等量に存在することは、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の機構上持ち込まれたと考えねばならない。

f.c.c. ( $\gamma$ ) から b.c.t. ( $\alpha'$ ) への変態の機構としては、古くは Fig. 21 に示す Bain<sup>(1)</sup> の変形がある。すなわち f.c.c. のある主軸  $(001)_\gamma$  方向に収縮し、これに垂直な面では一様に膨張して、結晶格子全体が均一に格子変形し、b.c.t. になるというものである。確かにこれによると f.c.c. における格子間C原子がそのまま b.c.t. の  $c$  軸上の中点 ( $O_\gamma$ ) に入り、変態前後の原子の対応は明確である。しかし、両格子の方位関係は実測の結果を満足しない。

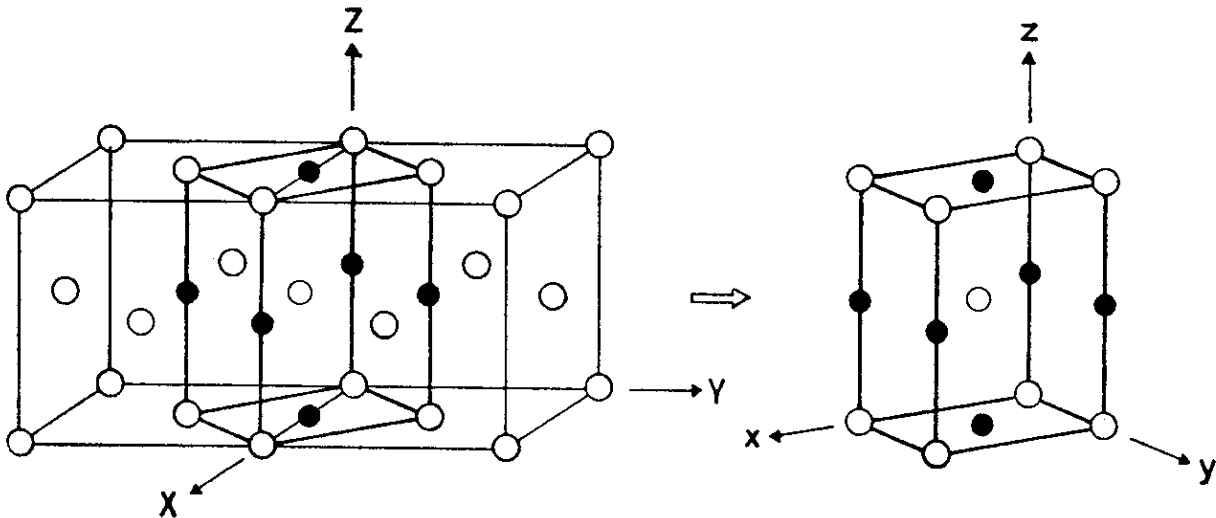


Fig. 21 The Bain deformation in the  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation.

そこでより妥当な格子関係とそれを満足する変態機構である Kurdjumov-Sacks (K-S)<sup>(2)</sup> および西山 (N)<sup>(3)</sup> の機構に基づき格子間C原子の位置を追求する。K-Sの関係は母相の *f.c.c.* ( $\gamma$ ) 相と生成した *b.c.c.* ( $\alpha'$ ) 相との間に

$$\begin{aligned} (111)_f &\parallel (011)_b, \\ (\bar{1}01)_f &\parallel (\bar{1}11)_b \end{aligned}$$

の方位関係がある。これを満足する格子変換として次の機構が考えられている。*f.c.c.* ( $\gamma$ ) の  $(111)_f$  面で  $(11\bar{2})_f$  方向に  $19^\circ 28'$  の剪断歪みを加え、次に  $(1\bar{2}1)_f$  面で  $(\bar{1}01)_f$  方向に  $10^\circ 32'$  の剪断歪を加えると同時に、 $(10\bar{1})_f$  軸を 1.7%、 $(111)_f$  軸を 1.7% 収縮させ、 $(1\bar{2}1)_f$  軸を 7.0% 膨張させて *b.c.c.* ( $\alpha'$ ) 格子を得る。*f.c.c.* 相の  $(111)_f$  面を水平にとって積み重ねた原子面が上記の  $(11\bar{2})_f$  および  $(\bar{1}01)_f$  剪断によって、*b.c.c.* ( $\alpha$ ) 相に変態する過程を Fig. 22 の (a)、(b) 図に別けて示す。(a) 図

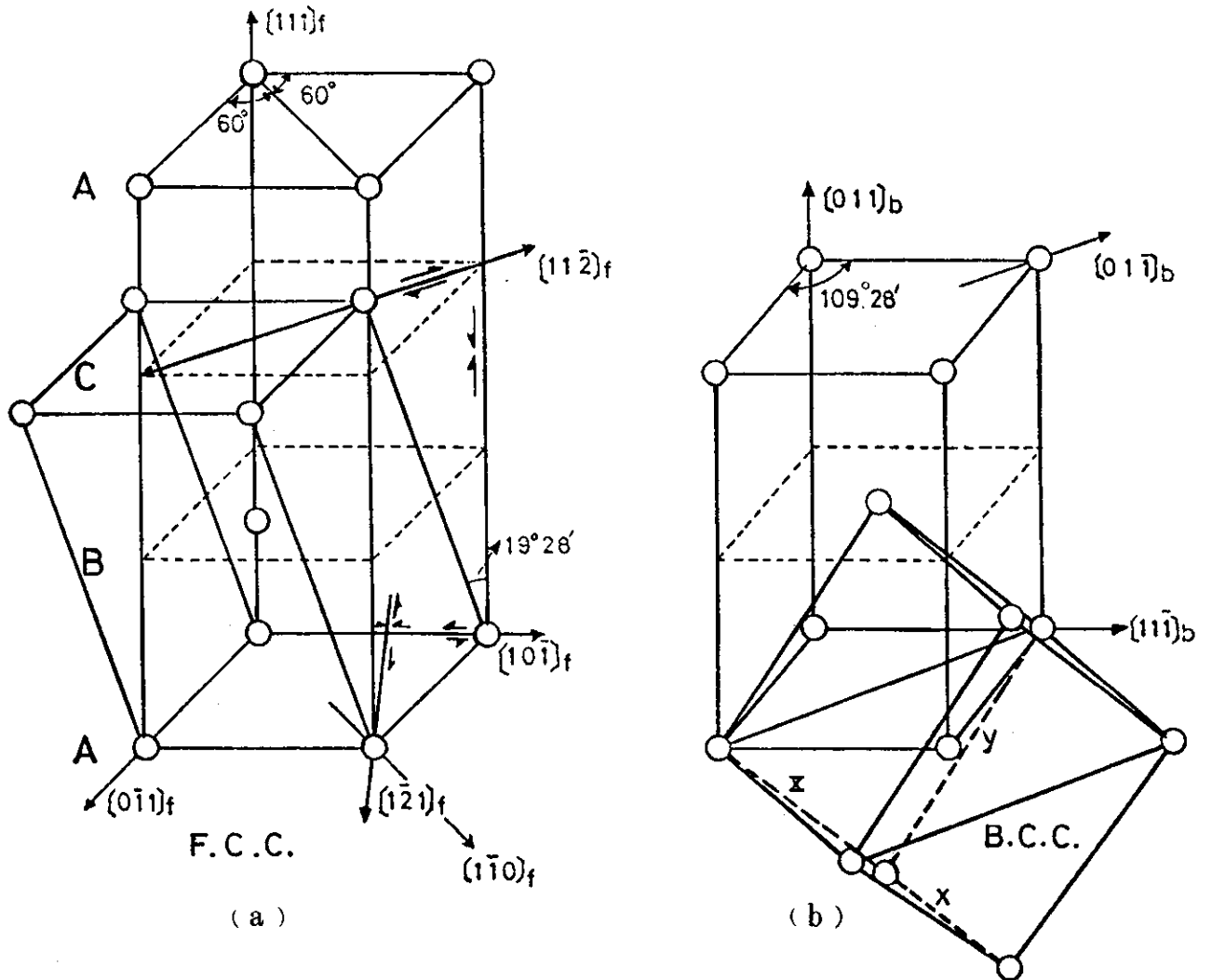


Fig. 22 Lattice deformation in the  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation according to the K-S or N mechanism.

には  $f. c. c. (\gamma)$ 、(b)図には  $b. c. c. (\alpha)$  の指数を付けている。図の中で太線で示したのが  $b. c. c. (\alpha)$  の単位格子であり、 $\rightleftharpoons$  は剪断変形、 $\rightarrow\leftarrow$  は軸の収縮、 $\leftarrow\rightarrow$  は膨張を意味す。これに対して西山は  $Fe-30\%Ni$  について、 $K-S$  と異なるいわゆる  $N$  の関係

$$(111)_f // (011)_b,$$

$$[11\bar{2}]_f // [01\bar{1}]_b$$

を得た。その機構としてやはり  $(111)_f$  面の  $[11\bar{2}]_f$  方向に  $19^\circ 28'$  の剪断、次に  $[11\bar{2}]_f$  軸の  $73\%$  収縮、 $[111]_f$  軸の  $1.7\%$  収縮、および  $[1\bar{1}0]_f$  軸の  $135\%$  の膨張をもって  $b. c. c. (\alpha')$  に至る過程を唱えた。両者の関係の差は軸方向の関係式が示すように、(b)図の  $b. c. c. (\alpha)$  格子に受け継がれる  $f. c. c. (\gamma)$  の軸方位が  $[1\bar{1}0]_f$  方向であるか  $[11\bar{2}]_f$  方向であるかである。

上述の二つの変態機構において格子間  $C$  原子位置がどう変るか、図解したのが Fig. 23 である。Fig. 22 (a) と同様に  $f. c. c. (\gamma)$  の  $(111)_f$  面の積み重ねを水平面に、また  $B$  面と  $C$  面の中央に  $\times$  印で  $C$  原子を図示してある。図から  $C$  原子は  $f. c. c.$  単位格子の中心  $O_\gamma$  の位置にあることがわかる。 $(111)_f$  面を  $[11\bar{2}]_f$  方向へ  $19^\circ 28'$  の剪断変形を行うと、注目している  $\times$  印の  $C$  原子は矢印の方向へ移動する。この移動距離は  $C$  面の  $Fe$  原子の移動距離例えば  $C_4, C_4^*$  の  $3/4$  の大きさで、その位置は  $b. c. c. (\alpha)$  の原型である  $C_4^*, C_2^*, B_2^*, B_4^*, A_8, A_6, B_6^*, B_8^*$  単位格子の  $B_2^*, B_4^*, C_4^*, C_2^*$  面の中点である。すなわち  $b. c. c. (\alpha)$  の  $O$  位置 (以後  $O_\alpha$  と標示) である。続く以後の正確な  $b. c. c. (\alpha)$  をとるべきすべての格子変形はこの状況を変えるものではない。図には変態機構に伴う 1 つの  $C$  原子位置の移動だけを示したが、他の  $C$  原子位置の移動をも同様に調べると変態後には同軸方向の  $O$  位置に規則配列する。つまり  $f. c. c. (\gamma)$  の  $O_\gamma$  位置は正に変態後も  $b. c. c. (\alpha)$  の  $O_\alpha$  位置であることがわかる。したがって  $K-S$  関係でも、 $N$  の関係でも、このような単純な剪断機構では Bain の関係と同じく、 $O_\gamma$  からは  $b. c. c. (\alpha)$  相中には  $O_\alpha$  配置しか生れない。結局、 $T$  位置の出現の可能性がないことになる。



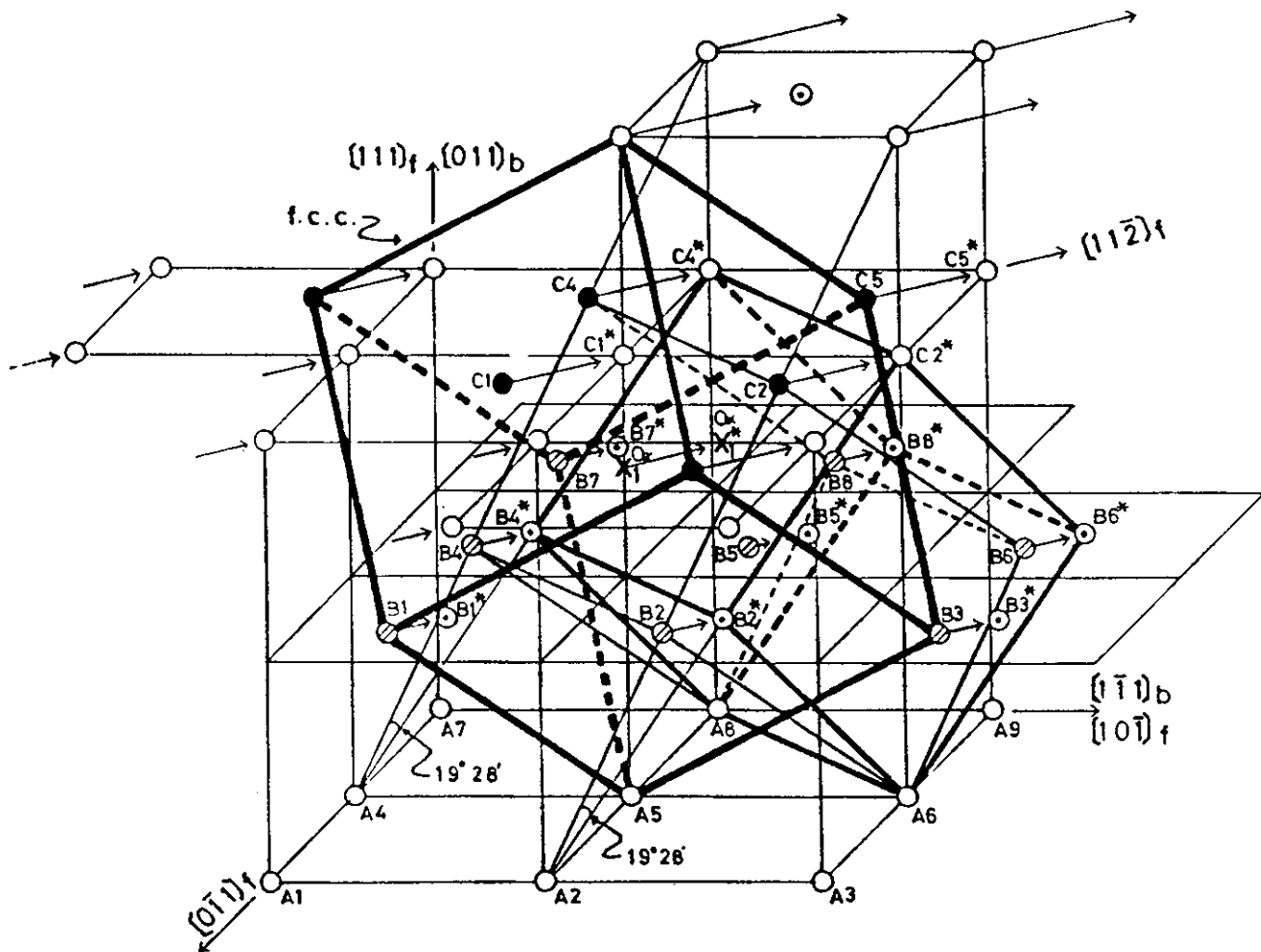


Fig. 23 The K-S mechanism in the  $\gamma \rightarrow \alpha'$  transformation.

The carbon atom (X) moves from the octahedral interstice in the  $\gamma$  lattice,  $O_\gamma$ , to the octahedral interstice in the  $\alpha$  lattice,  $O_\alpha$ , during the transformation.

$\text{Co}^{(42)}$  および  $\text{Co}-(\sim 31)\% \text{Ni}^{(43)}$  の合金や  $\text{Fe}-(13 \sim 25)\% \text{Mn}$  合金<sup>(44)</sup> では  $f. c. c. \rightarrow h. c. p.$  への変態をする。また  $\text{Li}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$  金属では  $h. c. c. \rightarrow h. c. p.$  への変態をし、その格子関係は Burgers の関係<sup>(45)</sup> として知られている。また鋼のマルテンサイト変態は  $f. c. c. \rightarrow h. c. p. \rightarrow b. c. c.$  の経過で解することも幾何学的には可能である。実際に、変形あるいは焼入れによるマルテンサイト変態のときに  $h. c. p. (\epsilon)$  相と  $h. c. t. (\alpha')$  相とが同時に形成されることを、クロム・ニッケル・ステンレス鋼については Cina<sup>(46)</sup>、Otte<sup>(48)</sup>、Venables<sup>(49)</sup>、その他の人々<sup>(50~54)</sup> が、また  $\text{Fe}-\text{Mn}$  合金については Sanderson<sup>(55)</sup>、Lysak<sup>(16)(27)</sup> が見出ししている。また Dash<sup>(56)</sup>、Voloshenich 等<sup>(57)</sup> は、 $\text{Fe}-\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{C}$ 、 $\text{Fe}-\text{Mn}-\text{C}$  合金において、積層欠陥が  $\alpha'$  相形成の核になることを実験的に結論している。このような  $h. c. p. (\epsilon)$  相を経由する場合の格子間 C 原子の位置の移り変りを追ってみる。 $f. c. c. \rightarrow h. c. p. \rightarrow b. c. c.$  の連続変態過程の金属原子の移動を  $f. c. c. (r)$  の  $(111)_f$  平面上で図解したものが Fig. 24 (a)、(b)、(c) であり、これらを側面の  $(1\bar{1}0)_f$  面から図解したものが Fig. 25 (a)、(b)、(c) である。各々の (a)、(b)、(c) 図は  $f. c. c.$ 、 $h. c. p.$ 、 $b. c. c.$  相にそれぞれ対応する。ただし Fig. 25 (c) は Fig. 24 (e) の実線の構造に対応する。Fig. 24、25 の (a) 図で示した  $f. c. c. (r)$  相の  $(111)_f$  原子面は、 $\text{ABCABC} \cdots \cdots \text{ABC}$  のくり返し面で構成されている。Fig. 25 (b) において矢印で示したように、この  $(111)_f$  原子層間において二層ごとに  $\frac{a}{6} [11\bar{2}]_f$  のバーガス・ベクトルを持った半転位を走らせる、すなわち二層ごとに同じ方向に  $a/6$  だけずらすことにより、 $\text{ABAB} \cdots \cdots$  構造の  $h. c. p. (\epsilon)$  相が形成される。その構造は Fig. 24、25 の (b) 図に対応する。この  $(111)_f$  面すなわち  $(0001)_h$  面をさらに Fig. 25 (c) の矢印で図示された方向に各原子層ごとに  $\frac{a}{12} [11\bar{2}]_f$  のバーガス・ベクトルを持つ半転位を交互に逆方向に走らせる、つまり、逆ずれ (shuffling) の操作をすると  $\text{AB}'\text{AB}'\text{AB}' \cdots \cdots$  の構造が形成される。続く少量の  $(1\bar{2}1)_f$  面の剪断変形および膨張、収縮の変形により Fig. 24 (c) の点線で示す  $b. c. c. (\alpha)$  相が形成される。このときの原子層間に存在する C 位置の移動を考える。Fig. 26 は B 面と C 面、A 面と B 面のそれぞれの中央である  $O_{r1}$ 、 $O_{r2}$  に格子間 C 原子があるとき、B 面と C 面の間に半転位が走り、すなわち Fig. 24、25 の (a) 図から (b) 図へ変形し、C 面が A 面になったときの  $O_{r1}$  にあった C 原子  $\times$  と隣接原子の変化を示したものである。ずれが起きる前は C 原子は C 面の  $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_4$  Fe 原子と、B 面の  $B_2$ 、 $B_4$ 、 $B_5$  の 6 個の Fe 原子とで囲まれたところの八面体位置に存在するが、ずれが起き  $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_4$  原子が A 面に相当する  $C_1^*$ 、 $C_2^*$ 、 $C_4^*$  位置に移動すると、炭素原子は  $C_1^*$ 、 $B_2$ 、 $B_4$ 、 $B_5$  の 4 個の Fe 原子に囲まれた四面体位置 (T<sub>e</sub> で標示) に変わる。これは C 面のずれの

際C原子と一緒に移動しないときの位置であるが、もし、一緒にC面のFe原子とともに移動したとしても  $h.c.p.(\epsilon)$  相では  $B_5, C_1^*, C_2^*, C_4^*$  の Fe 原子によって囲まれたところの T 位置に、やはり変わったことになる。Fig. 27 は逆ずれが起き  $h.c.p.(\epsilon)$  相から  $b.c.c.(\alpha)$  相へ変態したときの原子の移動を示す。この変形は Fig. 24, 25 の (b) 図から (c) 図への移動に対応する。Fig. 27 で示した  $h.c.p.(\epsilon)$  相における  $C_1^*, B_2, B_4, B_5$  の 4 個の Fe 原子で囲まれた C 原子は  $b.c.c.(\alpha)$  相へ変態してもやはり同じ  $C_1^*, B_2, B_4, B_5$  の 4 個の Fe 原子で囲まれた T 位置に存在する。ただし、Fig. 24(c) に実線と点線で図解したように B 面の Fe 原子が中央にずれ、かつ軸間が図示した如く  $120^\circ$  から  $110^\circ$  まで変化し、C 原子は  $T\alpha_1, T\alpha_2$  で示した b 軸上の  $b/4$  の位置に安定する。

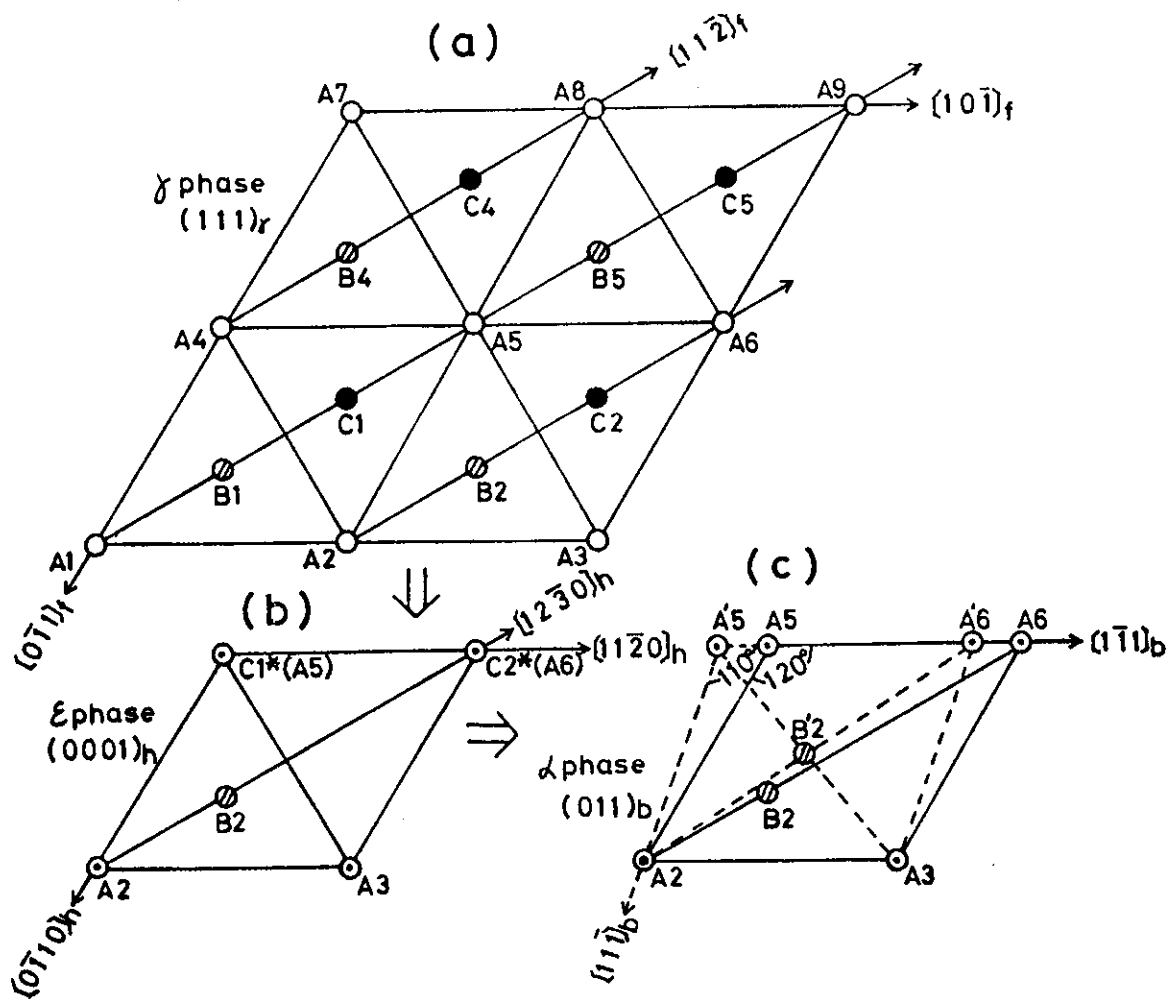


Fig. 24 The atomic movements required in the sequential transitions  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$  viewed from the  $(111)_f$  direction.

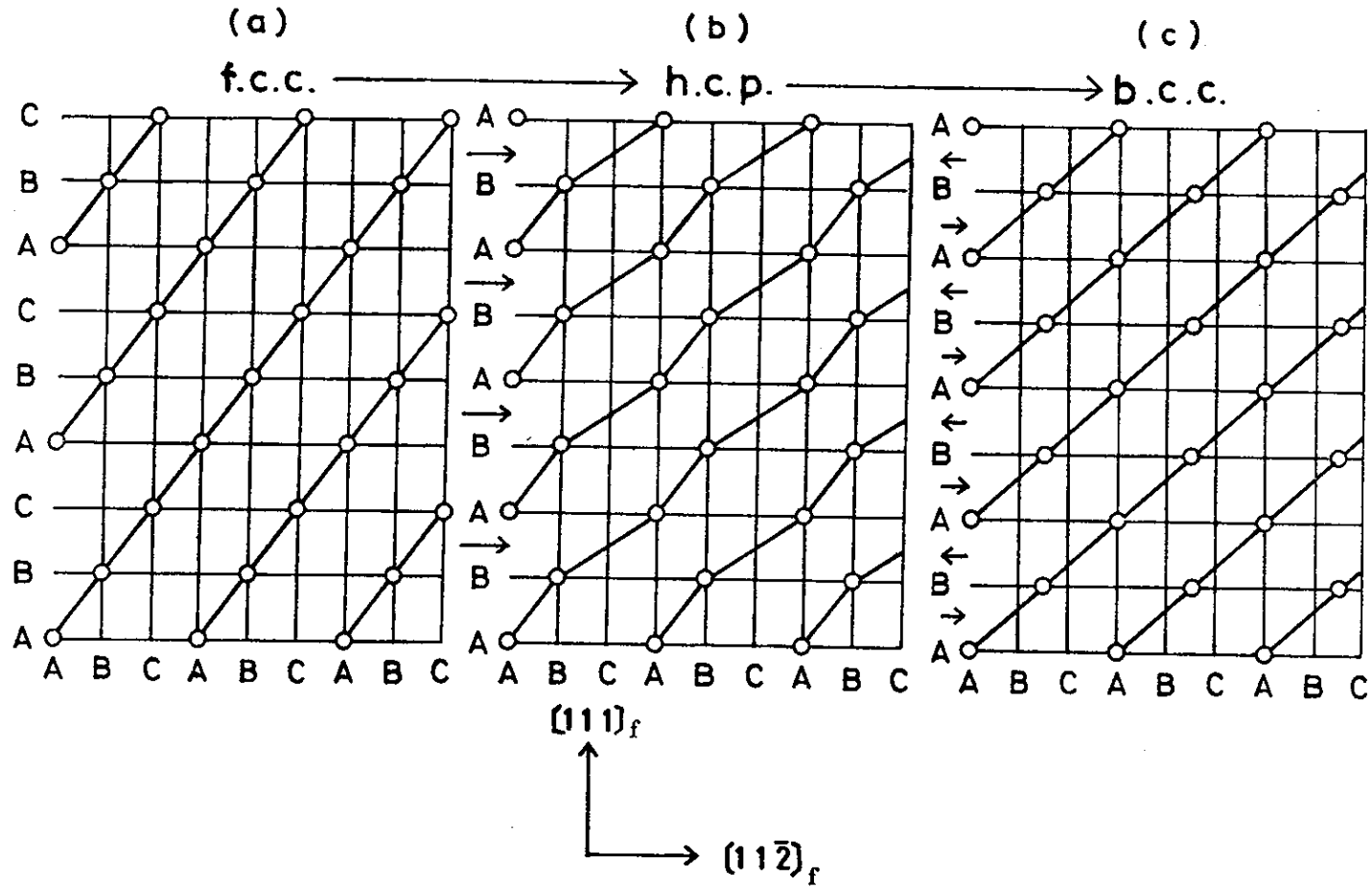


Fig. 25 The atomic movements in the sequential transitions  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$  by dislocation mechanism.

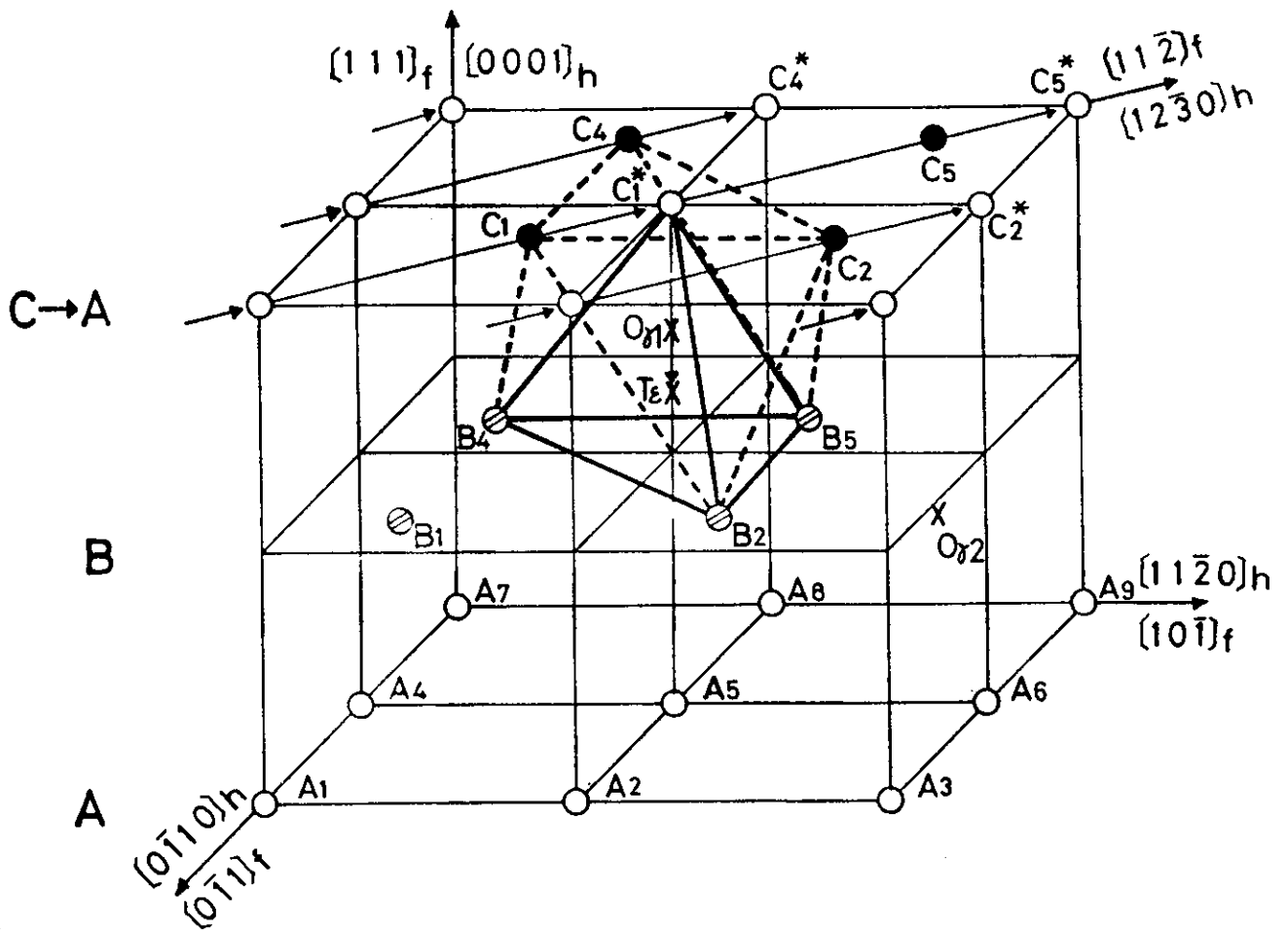


Fig. 26 Lattice deformation in the  $\gamma \rightarrow \epsilon$  transformation by dislocation mechanism. The arrows indicate the directions and amounts of slip. The carbon atom (X) in the  $\gamma$  lattice appears in the tetrahedral interstice in the  $\epsilon$  lattice,  $T_\epsilon$ .

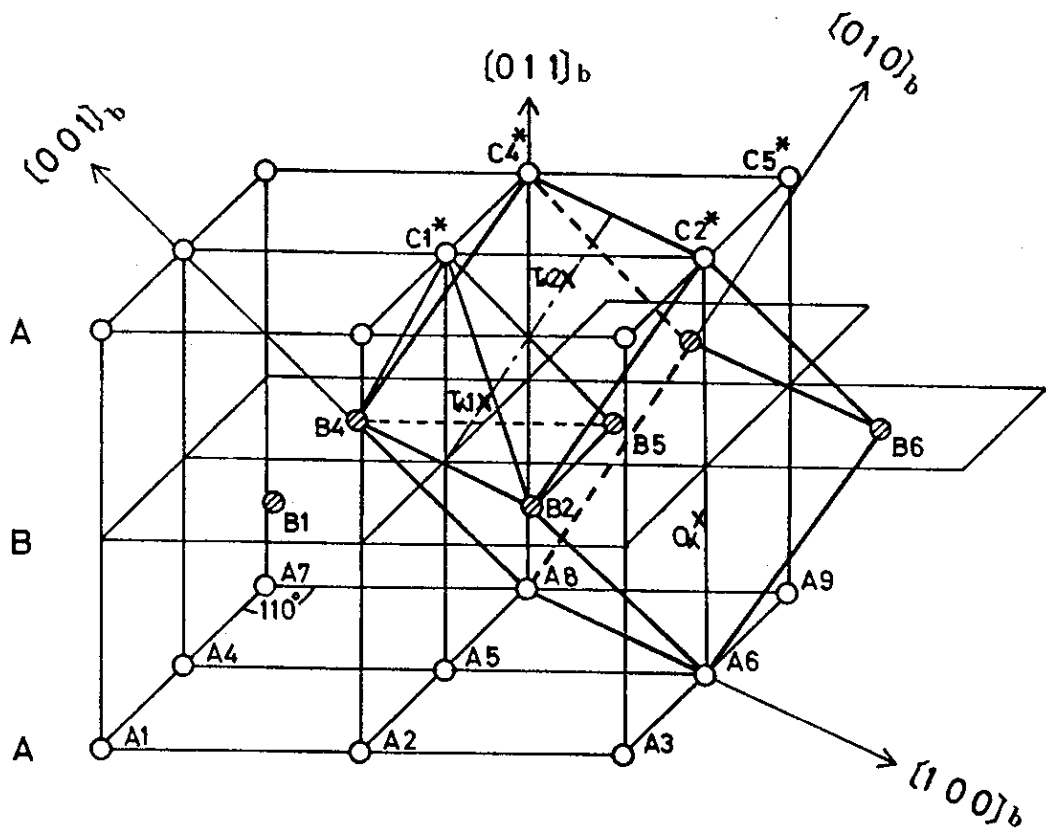


Fig. 27 Possible positions ( $Ta_1, Ta_2$ ) of C atoms between A and B planes of the  $\alpha$  lattice formed according to the dislocation mechanism.

$f.c.c.(\gamma) \rightarrow h.c.p.(\epsilon)$ 変態のとき、ずれの起きる層間の $O_{\alpha 1}$ 位置にあったC原子はT位置に移り、続いて $b.c.t.(\alpha')$ へ変態しても、それはやはりT位置にあることになる。一方Fig. 26のA原子面とB原子面の層間はずれが起らず、その間の $O_{\gamma 2}$ に位置するC原子は $\epsilon$ 相では勿論のこと、 $\alpha'$ 相においても八面体位置にあることがわかる。半転位のずれが起きる層間と起きない層間の比率は1対1であり、 $\gamma$ 相中でのC原子の分布が無秩序であれば最後の $\alpha'$ 相におけるO位置とT位置のC原子の割合は1対1となる。また、ずれの起きる層間にあるC原子はb軸上のT位置に、ずれの起きない層間にあるものはc軸上のO位置に規則化するので、変態後の構造は体心斜方晶であるといえる。この事は高炭素鋼についてのLysak達による実験事実と<sup>(23)(29)</sup>一致する。

Fig. 28は $f.c.c.(\gamma)$ 相から $b.c.t.(\alpha')$ 相に至る変態過程を線図で示したものである。真横に直接に結んだ経路は $19^\circ 28'$ の均質剪断変形を中心とするいわゆるK-SやNの機構で前述のようにT位置を与えない。この剪断変形は転位によって表現するならば、各原子層ごとの $\frac{2}{6} [11\bar{2}]_f$  転位の操作に相当する。下廻りの経路は中間相として $h.c.p.$ 相を経由するもので、二原子層ごとの $[11\bar{2}]_f$ 方向への半転位に相当するずれの操作と、各原子層ご

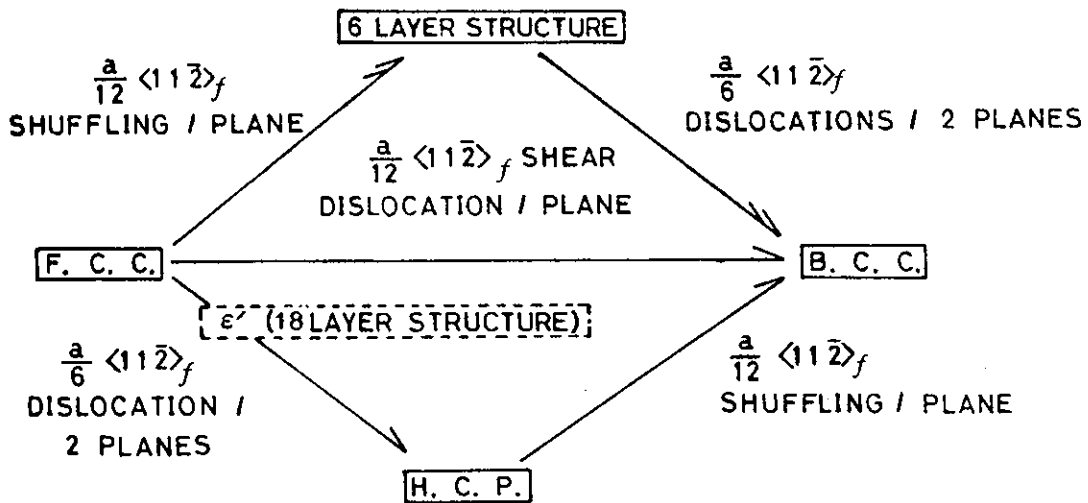


Fig. 28 Diagram of processes for the  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation.

との  $\frac{a}{12} \langle 11\bar{2} \rangle_f$  方向と  $\frac{a}{12} \langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle_f$  方向とに、交互に、逆向きのずれを加えたものである。その結果 O 位置と T 位置の割合は 1 対 1 となる。ところで、これら二つの操作の順序を入れ換えてもやはり T 位置が生ずる。その時の経路を上廻り<sup>\*</sup>で示した。最初の逆ずれ操作で現れる中間相は六層構造 (6 layer structure) である。Fig. 29 に f. c. c. ( $\gamma$ ) 相に対する逆ずれ操作とその結果生ずる六層構造を示す。この構造においては O 原子は O 位置のみを占め、次の操作で h. c. p. ( $\alpha'$ ) 相に移るとき O 原子の半量が T 位置に変わる。

Fig. 28 の下廻り経路中に示した  $\epsilon'$  相は Lysak 達が観察しているもの<sup>(16), (58)(59)</sup>で、それは十八層構造であつて我々の提唱したものは別物であり、 $\epsilon'$  相に至る途中の段階にすぎない。Fe-O 系をはじめとする  $\epsilon'$  相の見られないマルテンサイトに T 位置が多く存在し、しかもその低温相が O 位置と T 位置の O 原子を等量に含む事実は、ここに新しく提唱する上廻りの経路によって説明される。上廻りを選ぶか、下廻りを選ぶかは、その合金系の積層欠陥エネルギーの大小による、あるいは  $\epsilon'$  相と六層構造との安定性の大小によると一応考えられるが、その<sup>(60)</sup>については検討中である。現在、六層構造の存在は証明されていないが、大島、Wayman 等<sup>(60)</sup>は Fe-Mn-O 系のマルテンサイト低温相において、 $\epsilon'$  相と異なる一種の六層構造を発見している。この構造はマルテンサイトの h. c. p. 相の与える回折斑点の中に  $\frac{1}{6}$  点として現れたもので、上に述べた f. c. c. の変形 (modification) というよりは h. c. p. の変形である。したがって上に予測した六層構造と合致させるためには逆ずれの操作のとき、すでに、h. c. p. に至るためにさらに必要な剪断変形や格子の膨脹、収縮が同時におきて格子型としてはむしろ h. c. p. の変形に属すると考えなければならない。大鳴らの構造の解析がまだ行われていないので、こ

\* 付録参照

に提唱した六層構造との関係はまだわからないが、いずれにしても鋼のマルテンサイト変態の経路が従来いわれてきたような単純なものでないことは明らかである。変態前後の格子の方位

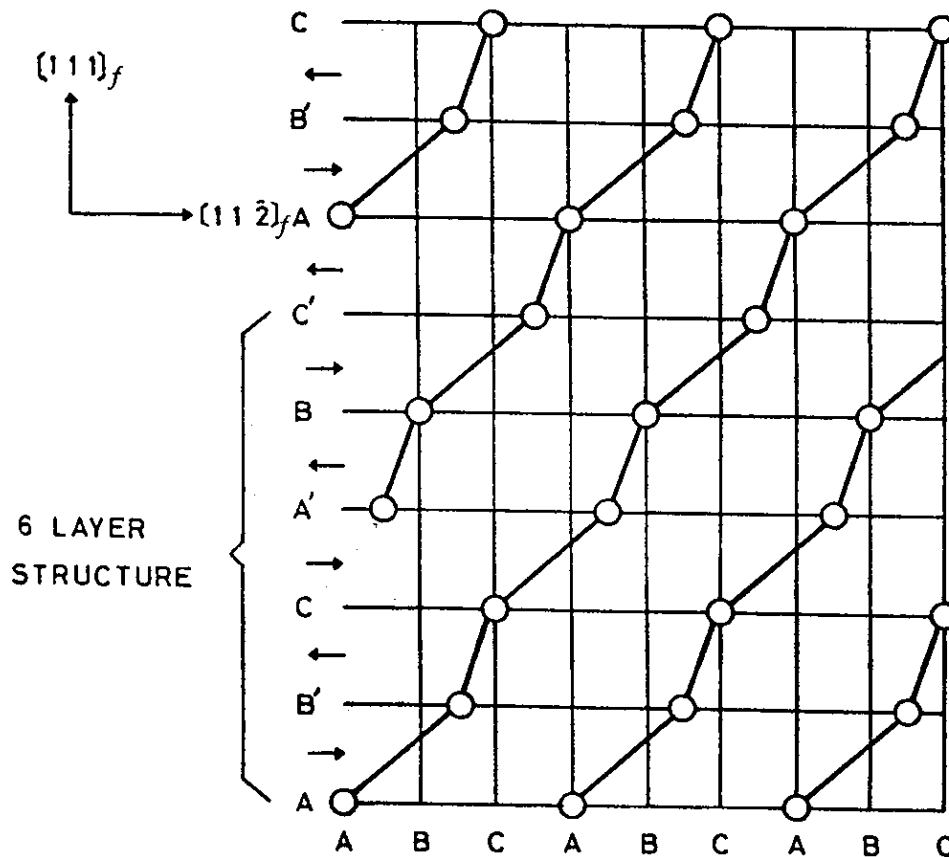


Fig. 29 "6 layer structure" formed by shuffling of the austenite  $(III)_f$  planes. The arrows indicate the directions and amounts of shuffling.

関係や晶癖面に到達するために必要な格子不変変形の存在は<sup>(61)</sup>、実験的にも理論的にも認められるが、それらは上述の議論を本質的に変えるものではない。

#### 4.2 X線回折による軸比 $c/a$ とメスバウアー・スペクトルの対比

Lysakらは $\gamma$ 相から液体窒素温度に焼入れた高炭素マンガン鋼、高炭素レニウム鋼のX線回折を行い、常温に焼入れて得られるマルテンサイトとは異なる新相 $\epsilon'$ を見出している。この $\epsilon'$ 相の特徴は(i)  $c/a$ 軸比が正常なものに比べ小さいこと、(ii) 正方晶構造でなく斜方晶であること、(iii) 常温以下の温度で分解して正方晶のマルテンサイト( $\alpha_m$ )と炭素マルテンサイト( $\epsilon$ )に分かれることである<sup>(15)(22)(23)(25)(27)(28)</sup>。その後 Al'shevskiy と Kurdjumov がやはり高炭



素合金鋼について液体窒素温度でこの $\epsilon'$ 相を観察し、またこの低軸比の $\epsilon'$ 相を生成温度より高い温度に保持し、規準の軸比に漸次近づく現象<sup>(24)(29)</sup>を見い出している。この $\epsilon'$ 相のずる理由として二つの考え方がある。その一つがRoytboundとKhachaturian<sup>(62)</sup>が提唱し、その後Kurdjumov<sup>(63)</sup>が支持しているもので、変態過程で形成される $(011)\alpha'$ 双晶によりC原子の一軸上の規則配列が乱れ不規則配列のC原子が混ざるためとする考え方である。他の一つがLysak達のもので、C原子がO位置ばかりでなくT位置にも存在することによるものである。これらどちらが正しいか判然としなかったが、このメスbauer効果の測定によって、焼入れ状態において格子間C原子がT、O両位置に共存することを示すピークが観察されたことは、高炭素マンガン鋼、レニウム鋼に顕著に観察される低軸比の低温相は、格子間C原子がT位置に存在することに起因するとする考え方を支持することになる。

T位置に格子間C原子が入るとa、b、c、3軸ともに膨張を受け、その変化量 $\Delta a$ 、 $\Delta b$ 、 $\Delta c$ には

$$\Delta c = \Delta a - 2 \Delta b \quad \dots\dots\dots (9)$$

の関係が成り立ち、C原子がT位置に存在する状態は、c軸上のO位置だけに規則配列している状態に比べ、c/a軸比の減少をもたらす。

Table. 5は高炭素マンガン鋼のマルテンサイトの低温相について、これまでにX線回折によって測定された液体窒素温度と常温における軸比 $(c/a)_{-190^\circ\text{C}}$   $(c/a)_{20^\circ\text{C}}$ <sup>(22)(29)</sup>をまとめたものである。これらの測定軸比を基に、格子間C原子が全部O位置にあると仮定し、

$$w\% \text{C} = (c/a - 1) / 0.045 \quad \dots\dots\dots (64)(65) \quad (10)$$

に従って換算したC量をも付記してある。カッコの値は化学分析から出した全C量に対する(10)式による換算C量のパーセンテージを表わす。この表からわかるように、 $-196^\circ\text{C}$ で測定された軸比から換算されるC量が全C量の50~70%に相当し、分析値に比べ非常に少く、Roytbound等の考える $(110)\alpha'$ 双晶によるC原子の不規則配列を主因とする考え方は到底量的な面で満足しない。ところで高炭素鋼、6% Ni添加鋼の焼入れ状態についてのメスbauer・スペクトルの解析結果から明らかとなったT位置とO位置の格子間C原子の比率は、前者で2対3、後者で1対1である。3% Mn添加鋼のメスbauer・スペクトルについては定量解析こそは出来なかったが、T位置、O位置の両者の比率は他の鋼種とさほど変るものでないことは視察から分る。これだけのC原子のT位置の占有は、これらの低軸比を説明するのに十分の量である。一方、T位置はその格子中での隣接配置状態と従ってまわりの歪み状態からO<sub>x</sub>、O<sub>y</sub>、O<sub>z</sub>に類似してT<sub>x</sub>、T<sub>y</sub>、T<sub>z</sub>の3種類に分類され、前記の上または下の経路による変態機構においてはその中のただ一つ、例えばT<sub>y</sub>のみを生じることが証明できるので変態直後にa軸、b軸、c軸の異なる斜方晶が得られることも容易に説明できる。以上のように、T位置の

Table. 5 The axial ratio of the martensite lattice for three compositions of manganese steels with different amounts of carbon and manganese.  $(c/a)_{-196^{\circ}\text{C}}$  and  $(c/a)_{20^{\circ}\text{C}}$  indicate the axial ratio observed at  $-196^{\circ}\text{C}$  and  $20^{\circ}\text{C}$ , respectively after L. I. Lysak <sup>(16)</sup> and Yu. L. Al'shevskiy <sup>(10)</sup>.

\* "Carbon content from  $(c/a)_{-196^{\circ}\text{C}}$ " and "Carbon content from  $(c/a)_{20^{\circ}\text{C}}$ " indicate the carbon content calculated from the relation  $c/a=1+0.045w\%C$ , assuming that all of the carbon atoms occupy the octahedral interstitial sites.

\*\* The value in bracket indicates the rate of the calculated carbon content to the carbon content obtained by the chemical analysis.

Composition (wt %)		$(c/a)_{-196^{\circ}\text{C}}$	* Carbon content from $(c/a)_{-196^{\circ}\text{C}}$ (wt %)	$(c/a)_{20^{\circ}\text{C}}$	* Carbon content from $(c/a)_{20^{\circ}\text{C}}$ (wt %)
C	Mn				
1.25	4.0	1.034	0.74 (59.2 <sup>**</sup> )	1.048	1.04 (83.2 <sup>**</sup> )
1.52	2.0	1.048	1.04 (68.6%)	1.057	1.24 (81.5%)
1.75	3.0	1.043	0.93 (53.1%)	1.056	1.22 (67.7%)

等量占有はX線回折の事実とよく合っている。

Table 5の軸比( $c/a$ )の結果から分るもう一つの興味深い現象は、常温時効で到達される軸比( $c/a$ ) $_{20^{\circ}\text{C}}$ に関するものである。これらの軸比の値は、続いて高温に焼戻してもこれ以上の増加は観察されないと報告されている。この到達軸比の値は、確かにT位置にあるC原子が全部O位置へ移動したと仮定した値より小さい。表中のカッコの値が示すパーセンテージからわかるように、O位置と仮定しての換算C量は分析値の67~85%に相当するので、T位置にあるC原子が全部O位置へ移動し終るまでに軸比は飽和してしまっていることになる。この焼戻し過程をこのメスbauer効果の実験事実からみると、高炭素鋼については常温で50日間焼戻した状態でT位置に全C原子の2.5%相当量の存在が認められ、また6% Ni添加鋼についても常温で30分焼戻した状態で全C原子の4.3%のC原子がT位置に認められることが解析により明らかとなったし、勿論3% Mn添加鋼についても、常温で30分焼戻すと、T位置のシグナルは減少するがまだ十分存在していることがわかる。引き続き60 $^{\circ}\text{C}$ 、80 $^{\circ}\text{C}$ 、100 $^{\circ}\text{C}$ と高温へ焼戻すとT位置の第一隣接Fe原子のピークは減少して行くが、またそれと同時にO位置の第一隣接Fe原子のピーク巾が広がりほけて観察されるのが注目される。このピークのほけの現象をC原子の集合体に起因すると考えるとマルテンサイトの低温相 $\epsilon'$ の焼戻し過程に対し、次の解釈が成り立つ。焼入れ状態ではC原子はO位置とT位置とに1対1の割合で固溶して存在し、常温以下の温度でT位置のC原子はO位置へ移動し始める、常温領域でもなおこの移動は続くが、同時にC原子の集合体もまた形成され始める。この変化はメスbauer・スペクトルにおいてはT位置の第一隣接Feピークの減少と集合体の形成を示すところのO位置の第一隣接Feピークの広がりとして観察されるが、X線軸比においては大きくなりず一定の値を示す挙動で現れる。

メスbauer効果の観察からは、高炭素鋼、Ni添加鋼、Mn添加鋼、これらいずれの鋼のマルテンサイトの低温相も、C原子がT位置に存在することを示すシグナルが認められる。

一方、X線回折の観察からは、高炭素鋼、Ni添加鋼、Cu添加鋼、Mn添加鋼、Re添加鋼のマルテンサイト低温相は正方晶でなく斜方晶であるというC原子のT位置の存在を証拠づける実験事実がある。これらの点から、高炭素鋼、合金鋼、いずれの鋼も $f. c. c. (r)$ 相から $b. c. t. (\alpha')$ 相へ直接変態するのではなく、 $h. c. p. (\epsilon)$ 相あるいは新しく提唱した“六層構造”の中間相を経由して変態する、ただMn鋼、Re鋼以外の鋼では、これらの中間相を安定相として捕えにくいだけであるという結論になる。

## 5 結 言

(1) 高炭素を含有する鋼を $\gamma$ 領域から極低温に焼入れたとき、常温近傍に焼入れた場合と異なるメスbauer効果のシグナルが出現する。このシグナルは、6%のNiあるいは3%のMnを添加してMs点をさらに下げるとますます顕著に観察される。メスbauer・スペクトルをC原子の周りの6種の隣接Fe原子成分に分解した結果、低温で余分に現われるこのシグナルは鋼中のC原子の四面体位置に起因するものであることがわかった。

(2) これらの鋼のマルテンサイトの低温相を $\epsilon$ カーバイドが析出するまで焼戻し次の事を明らかにした。

焼入れ状態では全C原子数の60%が八面体位置に、40%が四面体位置に存在する。6%のNi等を添加しMs点を下げると両位置に等量存在するようになる。常温以下の温度で四面体位置のC原子は八面体位置へ移動し始め、例えば6%のNiを添加した鋼では20℃で30分焼戻すと四面体位置にあるC原子の14%に相当する量が八面体位置へ、続いて60℃で30分焼戻すと46%のC原子が八面体位置へ移動する。さらに、引き続き高温に焼戻すと前者のC原子は後者へ移動し続けるが、それと併行して炭素原子が集合体を形成し始める。この集合体の形成後、 $\epsilon$ カーバイドの析出となる。

(3) C原子の四面体位置は*f. c. c.*( $\tau$ )相から*b. c. t.*( $\alpha'$ )相へ変態する過程に生じるものであるが、前者から後者へ直接変態する均質剪断機構では四面体位置は形成されない。

(4) C原子が四面体位置と八面体位置に等量に存在することは、*f. c. c.*( $\tau$ )相から*b. c. t.*( $\alpha'$ )相までの変態途中に、中間相として*b. c. p.*( $\epsilon$ )相、あるいは、ここに新しく提唱した“六層構造”を考慮すると説明される。

(5) C原子がその周辺のFe原子におよぼす影響は、およそ第四隣接Feまでの局所的な領域であり、特に最隣接Fe原子はC原子の八面体位置、四面体位置にかかわらず6%程度のNi原子、あるいはMn原子を添加してもその影響をほとんど受けない。これは最隣接Fe原子がその3*d*電子とC原子の2*s*、2*p*電子とで強固な共有結合を作るなどの特別な相互作用を持つからと考えられる。

(6) 格子間C原子の位置として、歪エネルギーの点からは空間の広い四面体位置が安定位置と考えられるが、実際には八面体位置に存在するのは、後者の方がその上下に位置する最隣接Fe原子との共有結合が強いために結合エネルギーの点で有利になるためと、その結果としてFe原子がC原子に引き寄せられ $\epsilon$ 軸方向の変位が緩和し、歪エネルギーの点においても、あまり不利にならないためであろう。

- (7) Fe-Mn-C系、Fe-Re-C系のX線回折で、顕著に観察されるマルテンサイトの低温相の軸比に関して次の事が明らかとなった。
- (i) マルテンサイト低温相が低軸比を示すのは、C原子の一部が四面体位置にも存在するためである。
  - (ii) この低軸比のマルテンサイト相を焼戻すと軸比が増加するが、それは四面体位置にあるC原子が八面体位置へ移動するためである。
  - (iii) この軸比の増加現象は常温領域まで続き、依然まだ低軸比のままに飽和し一定軸比になるが、それは四面体位置のC原子の八面体位置への移動に併行して、C原子の集合体が形成され始めることによる。

## 6 付録 変態に伴うC原子の軌跡

Fig. 30は  $f.c.c.$  の  $(111)_f$  面であるC、B原子面に垂直に交わる面、すなわちFig. 26の  $C_1$ 、 $C_5$ 、 $B_5$ 、 $B_1$  原子を結んで得られる面内の炭素原子Xの軌跡を、Fig. 28に示した二経路の変態過程に従って図示したものである。 $f.c.c.$  相では、炭素原子Xは図から明らかなようにC原子面とB原子面の中央に位置する八面体位置( $O_7$ )にあるとする。まず中間相として  $h.c.p.$  相を経る経路からC原子を追跡してみる。C原子面のFe原子が  $C_1$  から  $C_1^*$  へ移動し、つまり  $h.c.p.$  相になったとき、C原子がC原子面に固定されて動かなければ、 $O_7$ にあったC原子は四面体を構成する4個のFe原子(Fig. 26における  $C_1^*$ 、 $B_2$ 、 $B_4$ 、 $B_5$ )から等距離にある  $T_{e1}$  位置へ  $O_7$  から移動する。もし、C原子面とともにC原子と一緒に移動するとP位置に来る。やはり、 $T_{e2}$  が四面体構造(Fig. 26の  $B_5$ 、 $C_1^*$ 、 $C_2^*$ 、 $C_4^*$ )の安定位置であるため  $P \rightarrow T_{e2}$  と移動する。長さ  $\overline{O_7 T_{e1}}$ 、 $\overline{P T_{e2}}$  はC面とB面の原子層間の長さの  $1/4$  の大きさである。

$h.c.p.$  相から  $h.c.c.$  相になったときつまりB原子面のFe原子が  $B_1$ 、 $B_5$ 位置から  $B_1^*$ 、 $B_5^*$ 位置へそれぞれ  $a/2\sqrt{6}$ だけ移動する( $a$ は面心立方格子相の格子定数)。この変形ですれ面をB面とC面の中央にあるとすると  $T_{e1}$ 位置のC原子はB原子と一緒にQ位置へ移動する。 $h.c.c.$  相での八面体位置、四面体位置を  $O_\alpha$ 、 $T_{\alpha 1}$ 、 $T_{\alpha 2}$  と標示すると、 $O_\alpha$ はNMの中点、 $T_{\alpha 1}$ 、 $T_{\alpha 2}$ はNMの  $1/4$ の位置に相当する。距離  $\overline{Q T_{\alpha 1}}$  は  $\overline{Q O_\alpha}$  より  $5a/8\sqrt{6}$ だけ短いためC原子は  $Q \rightarrow T_{\alpha 1}$  と安定位置へ移動する。一方、 $T_{e2}$ 位置のC原子は、この  $h.c.p. \rightarrow h.c.c.$  の変形によっては動かない。距離  $\overline{T_{e2} T_{\alpha 2}}$  は  $\overline{T_{e2} O_\alpha}$  よりやはり  $5a/8\sqrt{6}$ だけ短いため  $T_{\alpha 2}$  の位置に移動する。

中間相として“6 layer structure”を経る経路をとる場合、図で  $O_6$  で標示した位置が、この構造の八面体位置の安定位置である。八面体を構成する6個のFe原子は  $f.c.c.$  相における原子と同じである。B原子面のFe原子が  $B_1$  から  $B_1^*$  へ、 $B_5$  から  $B_5^*$  へ  $a/2\sqrt{6}$ だけ移動するとともにC原子と一緒に移動するとRの位置へ移り、一緒に移動しないならば  $O_7$ の位置に留まることになる。“6 layer structure”では、いずれにしても等距離動いて  $O_6$ の安定位置に納まる。“6 layer structure”から  $h.c.c.$  相に変態するとき、C原子面のFe原子は  $C_1$  から  $C_1^*$  へ移動する。もし、この原子面と一緒にC原子が移動すると  $O_6$  からSの位置に移るが、一緒に移動しないならば  $O_6$ 位置に留まる。 $h.c.c.$  相の八面体位置、四面体位置は上記したとおり  $O_\alpha$ 、 $T_{\alpha 1}$ 、 $T_{\alpha 2}$  の位置である。距離  $\overline{O_6 T_{\alpha 1}}$  は  $\overline{O_6 O_\alpha}$  より  $a/8\sqrt{6}$ だけ短い、だから  $O_6$ 位置のC原子は  $T_{\alpha 1}$  へ移る。全く同様の関係によりS位置のC原子は  $T_{\alpha 2}$  へ移る。ここに示した  $h.c.c.$  の構造は実際の  $h.c.c.$  より少し歪んでいる。すなわちここに示した  $h.c.c.$  構造の以降、剪断、膨張、収縮が起り、実際の  $h.c.c.$  構造が得られる。しかし、C原子とFe原子の相対的な関係は、以降の変形で変わるものでない。

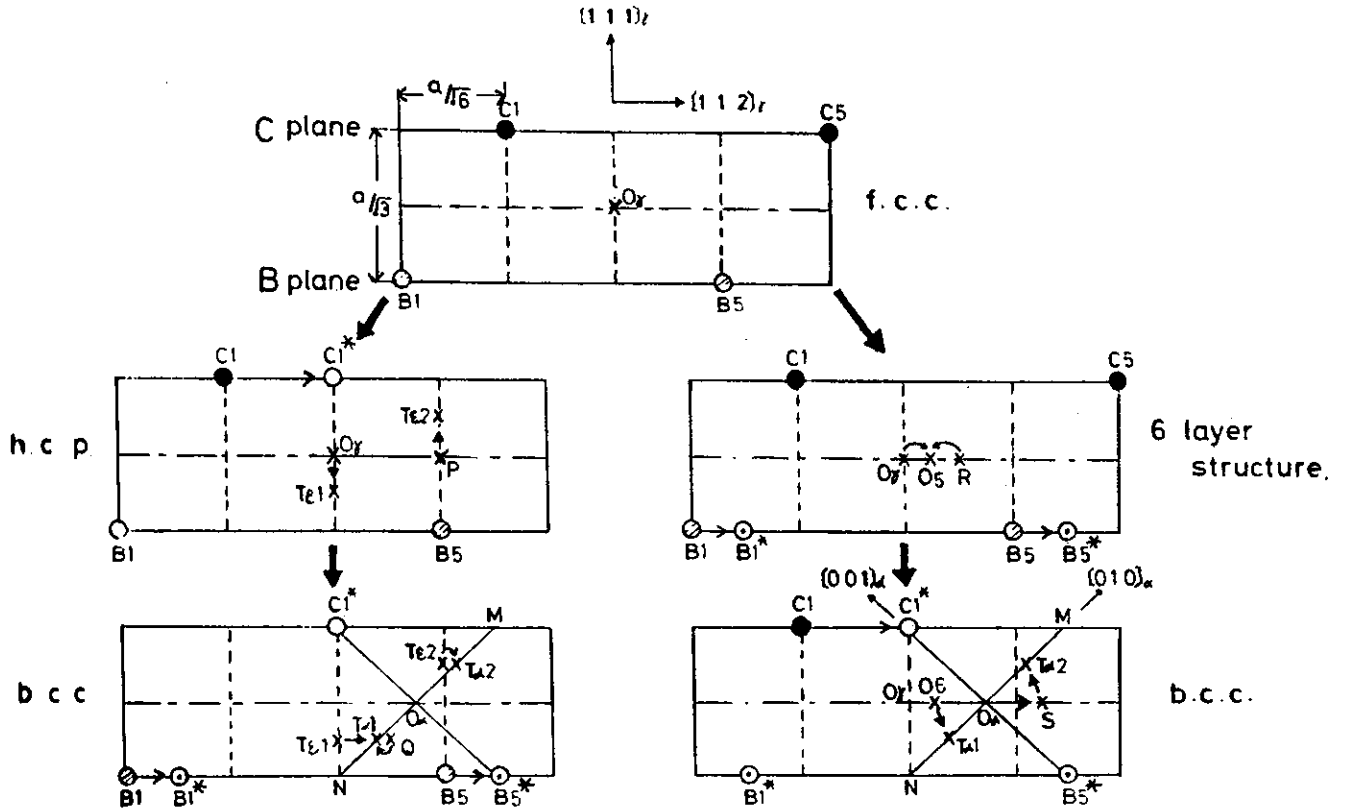


Fig. 30 The path of C atom in the re-arrangement of the f.c.c. to b.c.c. lattice via intermediate phase. The denotation of  $O_\gamma$ ,  $O_6$  and  $O_\alpha$  indicates the octahedral position of f.c.c., "6 layer structure" and b.c.c. phase, respectively. The denotation of  $T_{\epsilon 1}$  and  $T_{\epsilon 2}$  indicates the possible tetrahedral positions of  $\epsilon$  phase, and the one of  $T_{\alpha 1}$  and  $T_{\alpha 2}$ , of  $\alpha$  phase.

本研究を遂行するにあたり終始御指導を賜わった大阪大学藤田英一教授に深甚の謝意を表す。

本研究は川崎製鉄株式会社の社命により昭和46年4月から昭和48年3月まで大阪大学基礎工学部物性教室 藤田英一教授の下に留学し、行なわれたものである。留学中、本実験とともに従事された現三菱金属榑木村匡克、現沖電気榑佐野芳明氏にお礼を申し上げるとともに、有益な御助言をいただいた同教室の桐谷道雄助教授、大嶋隆一郎助手、山川浩二助手、東京大学生産技術研究所 井野博満講師、東京大学物性研究所 守屋健助手の諸氏に厚く感謝する。

また研究結果の発表について特別の御配慮を下さった藤本一郎社長に厚く御礼申し上げるとともに、本論文の取りまとめにあたり心暖まる励まし、御助言をいただいた研究所長 三本木貢治博士、同次長 藤元克己博士、前室長 鶴岡一夫氏に感謝の意を表す。



参 考 文 献

- (1) E.C. Bain : Trans. AIME, 70(1924)25.
- (2) G. Kurdjumov and G. Sachs : Zeits. Phys., 64(1930)325.
- (3) Z. Nisiyama : Sci. Rep., Tohoku Univ., 23(1934)637; 25(1936)79.
- (4) T. Moriya, H. Ino, F. E. Fujita and Maeda : J. Phys. Soc. Japan, 24(1968)60.
- (5) J. M. Genin and P. A. Flinn : Phys. Letters, 22(1966)392.
- (6) J. M. Genin and P. A. Flinn : Trans. AIME, 242(1968)1419.
- (7) P. M. Gielen and R. Kaplow : Acta Met., 15(1967)49.
- (8) M. Ron, A. Kidron and H. Schechter : J. Appl. Phys., 38(1967)590.
- (9) H. Ino, T. Moriya, F. E. Fujita, Y. Maeda, Y. Ono and Y. Inokuti : J. Phys. Soc. Japan, 25(1968)88.
- (10) F. E. Fujita, T. Moriya and H. Ino : Proceedings ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ, 11(1971)1273.
- (11) 藤田英一, 志賀千晃, 守屋 健, 井野博満 : 日本金属学会誌, 38, NO.11 (1974)掲載予定
- (12) 志賀千晃, 木村匡克, 藤田英一, : " "
- (13) 志賀千晃, 木村匡克, 藤田英一, : " 投稿中
- (14) 藤田英一, : 日本金属学会報, 43, NO.10 (1974)掲載予定
- (15) L. I. Lysak and Ya. N. Vovk : Fiz. Metal. Metalloved., 20(1965)540.
- (16) L. I. Lysak and B. I. Nikolin : Fiz. Metal. Metalloved., 20(1965) 547.
- (17) L.I. Lysak and Ya. N. Vork : Fiz. Metal. Metalloved., 19(1965)699.
- (18) L. I. Lysak, Ya. No. Vovk and E.L. Khandros : Fiz. Metal. Metalloved., 19(1965)933.
- (19) L. I. Lysak, Yu. M. Polishchuk and Ya. N. Vovk: Fiz. Metal. Metalloved., 22(1966)275.

- (20) L. I. Lysak and B. I. Nikolin : Fiz. Metal. Metalloved., 22(1966) 730.
- (21) Yu. N. Koval', P. V. Titov and L. G. Khandros : Fiz. Metal. Metalloved., 23(1967)52.
- (22) L. I. Lysak, Ya. N. Vovk, A. G. Drachinskaya and Yu. M. Polishchuk : Fiz. Metal. Metalloved., 24(1967)299.
- (23) L. I. Lysak, Ya. N. Vovk and Yu. M. Polishchuk : Fiz. Metal. Metalloved., 23(1967)898.
- (24) Yu. L. Al'shevskiy and G. V. Kurdjumov : Fiz. Metal. Metalloved., 25(1968)172.
- (25) L. I. Lysak and A. G. Drachinskaya : Fiz. Metal. Metalloved., 25(1968)341.
- (26) L. I. Lysak and Yu. M. Polishchuk : Fiz. Metal. Metalloved., 27(1968)148.
- (27) L. I. Lysak and L. O. Andrushchik : Fiz. Metal. Metalloved., 28(1969)348.
- (28) L. I. Lysak and L. O. Andrushchik : Fiz. Metal. Metalloved., 28(1969)478.
- (29) Yu. L. Al'shevskiy : Fiz. Metal. Metalloved., 27(1969)716.
- (30) L. I. Lysak, L. O. Andrushchik and Yu. M. Polishchuk : Fiz. Metal. Metalloved., 27(1969)827.
- (31) L. I. Lysak and S. A. Artemyuk : Fiz. Metal. Metalloved., 27(1969) 1122.
- (32) Yu. N. Koval', P. V. Titov and L. G. Khandros : Fiz. Metal. Metalloved., 29(1970)649.

- (33) L. I. Lysak and B. I. Nikolin : Fiz. Metal. Metalloved., 20(1965) 547.
- (34) L. I. Lysak and B. I. Nikolin : Fiz. Metal. Metalloved., 23(1967)93.
- (35) V. I. Izotov and L. M. Utevskiy : Fiz. Metal. Metalloved., 25(1968) 98.
- (36) A. G. Khachaturyan and T. A. Onisimova : Fiz. Metal. Metalloved., 26(1968)973.
- (37) P. G. Winchell and M. Cohen : Trans. Am. Soc. Metals., 45(1953)576.
- (38) A. E. Lord and D. N. Beshers : Acta Met., 14(1966)1659.
- (39) H. Bernas and I. A. Campbell : J. Phys. Chem. Solids., 28(1967)17.
- (40) D. N. Pipkorn, C. K. Edge, P. Debrunner, G. Depasquali, H. G. Drickamer and H. Frauenfelder : Phys. Rev., 135(1964)A1604.
- (41) W. Marshall : Phys. Rev., 110(1958)1280.
- (42) 例えは 庄司彦六 : Zeits. Krist., 77(1931)381.  
西山善次 : 金属の研究 , 13(1936)300.
- (43) 例えは 竹内 栄, 本間敏夫 : 日本金属学会誌, 19(1955) 652
- (44) 例えは H. Schuman : Arch. Eisenhüttenw., 3(1929)293.
- (45) W. G. Burgers : Physica, 1(1934)561.
- (46) B. Cina : J. Iron St. Inst., 177(1954)406.
- (47) B. Cina : Acta Met., 6(1958)748.
- (48) H. Otte : Acta Met., 5(1957)614.
- (49) J. A. Venables : Phil. Mag., 7(1962)35.
- (50) C. J. Gunter and R. P. Reed : Trans. Am. Soc. Metals., 55(1962)399.
- (51) R. P. Reed : Acta Met., 10(1962)865.
- (52) J. F. Breeds and W. D. Robertson : Acta Meta., 10(1962)1077.

- (53) R. Lagneborg : Acta Met., 12(1964)823.
- (54) K. Shimizu, M. Oka and C. M. Wayman : Acta Met., 189(1970)1005.
- (55) G. P. Sanderson and R. W. K. Honeycombe : J. Iron St. Inst., 200  
(1962)934.
- (56) S. Dash and N. Brown : Acta Met., 14(1966)595.
- (57) P. Yu. Volosevich, V. N. Gridnev and Yu. N. Petrov : Fiz. Metal.  
Metalloved., 34(1972)788.
- (58) L. I. Lysak, Yu. N. Makogon and B. I. Nikolin : Fiz. Metal.  
Metalloved., 29(1970)512.
- (59) Yu. N. Makogon and B. I. Nikolin : Fiz. Metal. Metalloved., 32  
(1971)1284.
- (60) R. Oshima and C. M. Wayman : Script. Met., 8(1974)223.
- (61) C. M. Wayman : Introduction to the crystallography of martensitic  
transformations, 清水謙一訳：マルテンサイト変態の結晶学, 丸善, (1969)
- (62) A. L. Roytbourd and A. G. Khachaturian : Fiz. Metal. Metalloved.,  
30(1970)1189.
- (63) G. V. Kurdjumov and A. G. Khachaturian : Met. Trans., 3(1972)1069.
- (64) C. S. Roberts, B. L. Averbach and M. Cohen : Trans. ASM, 45(1953)  
576.
- (65) P. G. Winchell and M. Cohen : Trans. ASM, 55(1962)347.