

氏名(本籍)	花 田 修 治 (愛知県)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工博第 3 0 4 号
学位授与年月日	昭和 4 6 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属材料工学専攻
学位論文題目	鋼の恒温マルテンサイト変態に関する研究

(主査)

論文審査委員	教授 今井勇之進	教授 本間 敏夫
	教授 金子 秀夫	教授 須藤 一

論 文 内 容 要 旨

固体の相変化には拡散変態と無拡散変態とのあることが知られており、析出現象をはじめとする拡散変態、および無拡散変態であるいわゆる athermal マルテンサイト変態に関しては膨大な研究報告があり、次第にそれらの諸性質が明らかにされつつある。ところが両変態の間に位置し、固体の相変化を統一的に理解する上では重要な役割を演じるだろうと思われる恒温マルテンサイトの変態挙動については生起が極く限られた組成のものであるためもあってあまり調べられていない。

そこで恒温マルテンサイト変態に影響を及ぼすと思われる諸因子を変えたときのこの変態の挙動を詳細に調べ、この変態の特徴を明らかにした。本論文はその成果をまとめたもので5章よりなっている。

第1章は緒言であり、固体の相変化における恒温マルテンサイト変態の位置づけと本研究の目的

が述べられている。

第2章には従来の研究状況が述べられている。

第3章は供試材の溶解・加工，熱処理および実験方法について述べている。

第4章は恒温マルテンサイトの組織観察，従来の核生成モデルの検討，恒温マルテンサイト変態におよぼす前時効，結晶粒度および積層欠陥エネルギーの影響について得られ結果およびその考察を詳述したもので本論文の主要な部分をなしている。

恒温マルテンサイト変態したFe - 2.3%Ni - 3%Mn合金の組織観察の結果では核生成は結晶粒界付近または先に生成したマルテンサイトの周囲から優先的に行われており，変態の進行は既存プレート成長というよりはむしろ新しいプレートが次々に生成することによって行われる。また各プレートが独立に存在することは少なく集団的に生成する。そして生成後の組織については athermal マルテンサイトと区別し難い。すなわち athermal マルテンサイト変態した一部のFe - Ni合金に見られるような転位密度の高い lath 状マルテンサイト組織であり，一部に双晶も認められるし，マルテンサイトの周囲のオーステナイトは転位密度が著しく高くなっている。これは両変態の変態速度と機構が同じであることを示している。これらの組織観察の結果，生成相（マルテンサイト）については区別できないことから両変態における本質的な違いはマルテンサイトの核生成の段階にあると考えられる。

従来の核生成モデルの検討についてはFe - 2.3%Ni - 3%Mn合金については核生成の活性化エネルギー ΔW と変態の駆動力 ΔF との関係調べた。恒温マルテンサイトの核生成についてはこれまで二・三の説が唱えられているがオーステナイト中の格子欠陥から核生成するとしているのはCohenらのモデルだけであり，しかも athermal と isothermal の両方の核生成を一応定性的に説明しうることなどから現在のところCohenらのモデルが最も妥当であると考えられている。このモデルは ΔW と ΔF との間に直線関係が成立することを示しているからである。本実験結果から求めた ΔW と最新の熱力学的データを使って新たに計算した三元系の熱力学関数から求めた ΔF についてプロットするとCohenらの予想通り直線関係が得られ，Cohenのモデルが相当の妥当性をもつことを示した。たゞこのモデルによればこの直線の傾きと軸との交点から求められる定数項としての臨界核の大きさは温度に依存しないで約 200 \AA となるが電顕観察により詳細に調べたところでは 200 \AA またはそれ以下の核またはそれに相当するものは認められなかった。このように直接的に核生成を観察することは難しいことが解ったので次に核生成に影響を及ぼすと思われる因子を変えたときの変態挙動を調べた。まずオーステナイト化温度を $750 \sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$ にしてオーステナイト粒径を $0.017 \sim 0.053 \text{ mm}$ の間で変化させたときの恒温マルテンサイトの変態挙動をみると結晶粒界単位面積当りに生成するマルテンサイトプレートの数は粒径の大きいものの

方が多くなっている。(78℃に1分間保持したときの変態量と比較)。これは粒の大きいものの方が冷却に際して粒界に加わる歪が大きいことに帰因すると思われる。この点に関してはマルテンサイトプレートが集団的に生成することすなわち最初に生成したマルテンサイトプレートの体積膨張により周囲に生じた歪が次々と新たな核生成を促すという結果と一致するものである。このことはオーステナイト中の歪が恒温マルテンサイトの核生成に関与していることを示している。そこで焼入れ後オーステナイト中に存在している歪が核生成とどのように関連するかを調べる目的で溶体化焼入れ後オーステナイト一相である試料を再び室温以上の600℃までの各温度に加熱時効してから-78℃で恒温マルテンサイト変態を行かせたときの時効の影響を調べた。すなわちオーステナイト中の歪の状況は時効によって変化するし、炭素を含んだ合金では時効によって炭素原子も動くから歪と炭素原子との相互作用も生ずるだろうと予想されるからである。その結果炭素を0.018%含むFe-2.3%Ni合金では-78℃に一定時間保持したとき恒温変態するマルテンサイト量は時効温度により変化するが解った。この傾向が顕著に現われるのは時効時間が100分を越える場合で、約100℃までの時効では変態量が時効温度の上昇とともに増加し(不安定化現象)、それ以上の温度では変態量が減少する(安定化現象)、これに対して約0.009% Cを含んだFe-2.3%Ni-3%Mn合金には不安定化はほとんど認められない。さらにこの二つの合金を水素焼鈍により脱炭しC量を0.001および0.002%まで落したものについては不安定化は全く認められず約200℃以上で僅かに安定化現象が現われた。これから同一時効条件(室温で100分保持)で時効した各試料について-78℃に1分間保持したとき変態する恒温マルテンサイト量を0.001~0.018%の炭素量に対してプロットすると炭素量が減少するにつれ急激に変態量が増加する。一方急冷実験でこれまで求められている結果によればFe-C二元合金の低炭素側におけるathermalマルテンサイト変態点は微量原子によって著しい影響を受ける。このことからみてathermalでもisothermalでもマルテンサイト変態に対しては極微量の固溶炭素が大きな作用を及ぼしていることが解る。そして炭素量の僅かな減少が変態を促進することからみて、0.018% Cを含むFe-2.3%Ni-3%Mn合金を時効したときに100℃付近に現れる不安定化は時効によって部分的に炭素濃度の低いところが出来、その部分が変態しやすくなるためではないかと思われる。この時効温度はこの合金では炭素の固溶限内であるから時効によって過飽和の炭素が拡散集會するだろう。それ以上の温度で認められた安定化は従来athermalマルテンサイトのオーステナイト安定化と同じ機構、すなわちマルテンサイトの核生成に関与するオーステナイト中の格子欠陥が固溶炭素によって固着させることその他、炭素量の少ない合金でも安定化は起ることから、核生成に関与する焼入れ時に生じた粒界近傍の微視的な歪(多結晶の場合各粒がもつ熱収縮に対する異方性から生ずる)が高温側の時効によって解放され核生成が困難になるためと考え

られる。

このように変態の初期段階では時効による僅かな濃度の変化、歪エネルギーの解放などが変態速度に影響を及ぼしているように思われる。さらに変態が進行するとオーステナイトは先に生成したマルテンサイトによって歪をうけ次第に変態しにくくなっていくがこの段階では残留オーステナイトが先に生成したマルテンサイトによってどのように歪をうけているかによって核生成が支配されるものと考えられる。そこで -78°C に長期間恒温保持して変態させたところ時効の影響は予想通り消失していずれの時効を行なった試料でも変態量がある一定値に近づいていく。

これまでオーステナイト中の歪がisothermalマルテンサイトの核生成に重要な影響を及ぼすという立場から核生成を考察してきたが、次にオーステナイト中に積層欠陥又は ϵ 相が存在する場合について調べた。

用いた合金は $\text{Fe}-1.8\%\text{Ni}-7.5\%\text{Cr}-0.16\%\text{C}$ 合金で 1100°C で溶体化した後 -78°C に1分間保持して恒温変態させた。組織観察した結果、光学顕微鏡では $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Mn}$ 合金では集団的にプレートが生成していたのに対し、この場合にはそのような傾向はあまり見られないうで、一つ一つのプレートが独立に離れて存在している場合がしばしばあること、生成相が焼鈍双晶面に現われることが多いことまたマグネタイトによる粉末図形観察からhcpマルテンサイト(ϵ 相)は主に変態の初期に見られること、さらに電顕観察によればbccマルテンサイト(α' 相)は ϵ のところ生成していることなどが観察された。これから α' は ϵ から生成する可能性が極めて強くまた一部にはオーステナイトから直接 α' に変態するものもあるように思われる。この点については ϵ と焼鈍双晶はともに $(111)_{\gamma}$ にできるということを使って一面解析法によって晶癖面を求めると α' の晶癖面には $(111)_{\gamma}$ の他に $(225)_{\gamma}$ のあることが解る。これはこの合金で恒温的に生成するマルテンサイトに $(111)_{\gamma}$ と $(225)_{\gamma}$ の二つの晶癖面をもつものがあり $(111)_{\gamma}$ を晶癖面として生成したマルテンサイトは ϵ を経由して α' に、 $(225)_{\gamma}$ を晶癖面としたマルテンサイトは γ から直接生成しているとする矛盾なく実験結果を説明できる。いずれにしても α' ができた結果として ϵ ができていないのではない。また $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Mn}$ 合金ではマルテンサイトプレートが集団的に発生しており一つのプレートの生成によって生じた応力が次々と変態を促進させるのに対し、 $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Ni}$ 合金ではそういう傾向があまり認められなかったがこの原因の一つにこの合金のマルテンサイト変態が ϵ から起るためということが考えられる。

第5章は総括である。マルテンサイトの発見の歴史的な経過からこの変態のathermalな性質が強調されてきたためその後発見されたisothermalなマルテンサイトについては十分な説

明が与えられていない。しかしこの変態に isothermal な成分があるということは固体の相変化を一般的に見た場合、例えば拡散支配における相変化におけるように極めて自然のことと言える。ただマルテンサイトの場合相変化による原子の移動が Cooperative であり、一度に沢山の原子が動かなければならないために十分に過冷されなければならないという事情から熱的活性化の起きる温度範囲は非常に狭く athermal な成分だけによって変態が進行しているように見えるものと思われる。このような立場から恒温マルテンサイト変態の挙動を詳細に調べこの変態の特徴を明らかにしている。

審査結果の要旨

固体の相変化には拡散変態と無拡散変態とのあることが知られており、析出現象をはじめとする拡散変態、および無拡散変態である所謂 athermal マルテンサイト変態に関しては、膨大な研究報告があり、次第にそれらの諸性質が明らかにされつつある。ところが両変態の間に位置し、固体の相変化を統一的に理解する上では、重要な役割を演じるだろうと思われる恒温マルテンサイトの変態挙動については、生起が極く限られた組成のものであるためもあって、あまり調べられていない。

そこで著者は、恒温マルテンサイト変態に影響を及ぼすと思われる諸因子を変えたときのこの変態の挙動を詳細に調べ、この変態の特徴を明らかにした。本論文はその成果をまとめたもので5章よりなっている。

第1章は緒言であり、固体の相変化における恒温マルテンサイト変態の位置づけと、本研究の目的が述べられている。

第2章には、従来の研究状況が述べられている。

第3章は、供試材の溶解、加工、熱処理および実験方法について述べている。

第4章は、従来の核生成モデルの検討、恒温マルテンサイト変態におよぼす前時効、結晶粒度および積層欠陥エネルギーの影響について得られた結果およびその考察を詳述したもので本論文の主要な部分をなしている。すなわち、従来の核生成モデルの検討については、Fe-2.3%Ni-3%Mn合金について、核生成の活性化エネルギーと変態の駆動力との関係を検討し、Cohenのモデルが相当の妥当性を持つことを示した。

次に組織観察の結果、核生成は結晶粒界付近または先に生成したマルテンサイトの周囲から優先的に行なわれており、生成後の組織については、athermal マルテンサイトと区別し難いことを観察している。また、オーステナイト状態で時効した後の恒温マルテンサイト変態を調べている。そこで現れた100℃付近の時効による不安定化とそれ以上の時効温度における安定化現象のうち前者は時効によって固溶炭素濃度が部分的に不均一になること、後者は、粒界付近の微視的な歪が除去されることに主な原因があると考察している。さらに積層欠陥エネルギーが低くて、六方晶のε相を伴うようなFe-1.8%Cr-7.5%Ni-0.16%C合金の恒温マルテンサイト変態については、晶癖面に(111)_rと(225)_rの二つがあり、変態の初期ではεを通して(111)_rを晶癖面として、マルテンサイトが生成する。変態が進むにつれて(225)_rを晶癖面とするマルテンサイトも、オーステナイトから直接に生成し、変態の進行につれて後者の生成が主となることを組織的、および結晶学的に確認した。

第5章は総括である。

以上要するに本論文は、恒温マルテンサイト変態について重要な新知見を得たもので、固体の相変化を統一的に理解する上で極めて重要であり、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。