日本金属學會誌

第 17 卷

第 12 號

論

文

侵入型固溶體における格子間隙原子による規則配列に
ついて (第 1 報) 鐵-炭素系における過飽和フェライト
とマルテンサイトとの平衡*

里

洋**

Hiroshi Sato : On the Orderd Arrangement of Interstitial Atoms in Interstitial Solid Solution. I. The Equilibrium between Supersaturated Ferrite and Martensite in Iron-Carbon Alloys.

The concept of superlattice which had generally been considered only in the substitutional solid solution was extended to the case of the interstitial solid solution. What becomes the object of the ordered arrangement here is the distribution of interstitial atoms among the interstitial sites. Since for such an atom not only the scattering power of X-rays is small, but also the solubility range is narrow, the effect of distributional change of interstitial solute atoms cannot easily be detected only with experimental methods and theoretical interpretation is indispensable for such a problem. Here the case of α -Fe including C atoms was treated as an example of the case for b.c.c. lattice. Martensite obtained by quenching Austenite is a sort of superlattice in which all C atoms are existing on only one sort of $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ sites among three sorts of such sites. To discuss the equilibrium between this and supersaturated ferrite with carbon atoms distributed at random among three sorts of sites is important also for the thermodynamics of Martensite and the interpretation of the mechanism of low temperature tempering of Martensite, etc.. The results are as follows. (1) Martensite is more stable than supersaturated ferrite at low temperatures. (2) The transition point between these two states rises lineary with the carbon content and this line meets the room temperature at about 0.2 % C. (3) The preferential distribution of C atoms, and consequently the tetragonality, appear spontaneously. These effects vanish discontinuously at the transition point if no stress is produced. From these results some interesting conclusions were drawn.

(Received June 22, 1953)

I. 緒 論

通常規則格子として取扱われているのは置換型固溶體に限られているが、侵入型固溶體においてもその溶質原子について規則配列を考えることは可能である。しかし一般に格子間隙に入る原子はそう多くなく、通常問題になるのは C および N で實用的には特に鐵との固溶體が重要である。

ところでこのような侵入原子は X 線反射能が小さいばかりでなく、一般に固溶度も小であるので溶質原子の配置に基く影響を實驗的にのみ確認することは容易でなく、理論的な豫測を併用する必要があると認められるので、この線に沿つて Fe の場合を豫想して検討を加えた。この小報は

α 鐵の場合に對する應用結果である。

炭素鋼のオーステナイトを急冷することによつて生ずるマルテンサイトは C 量に比例する軸比を持つ體心立方格子である。マルテンサイトが正方格子になる理由は面心立方格子を有するオーステナイトが、擴散を伴わない格子變態によつて體心立方格子に移る際その格子間隙 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 乃至それと同等の位置)に存在する C が、體心立方格子における 3 種の C 位置 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 乃至それと同等の位置)の一種のみに移されるため正方對稱の配列になるからである⁽¹⁾ 一方 C が $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ などの格子間隙に均等に分布す

(1) 西山, 金屬の研究, 13 (1936), 37; T. Lyman, Discussion to N. J. Petch, J. Iron. Steel Inst., 147 (1943), 221; M. A. Jawson, J. A. Wheeler, Acta Cryst., 1 (1948), 216.

** 東北大學金属材料研究所

* 1953 年 4 月本會東京大會に發表.

れば立方格子である過飽和フェライトになるはずである。従つてマルテンサイトはいわば Fe と C との規則格子とも見做され得る。一方マルテンサイトは平衡関係によつて生じたものではなく、非擴散格子變態によつて生じたものであるから、このいずれが熱力學的により安定であるかということは一概にはいえず、従つてこの間の平衡 (C 量を固定した場合の擬平衡) を論ずることは次の意味において興味がある。

1. 格子間隙に入る原子の作る規則格子問題の一例として

2. マルテンサイトの熱力学を論ずる場合

すなわちオーステナイト、マルテンサイトの自由エネルギーを論ずる場合、その取扱ひの便宜上中間に過飽和フェライトを採る。従つて過飽和フェライト→マルテンサイトの自由エネルギー差が重要である。良く探られているようにこれを立方晶を正方晶へと歪ませる弾性エネルギーで表わす⁽⁴⁾ことはフェライトの安定性を假定することになるが、これはアプリオリには定められない。

3. マルテンサイトの焼戻し機構について

すなわちマルテンサイトはすでに 100° 附近での焼戻しによつて容易に鐵の炭化物を析出して行き、それとともに正方晶→立方晶へと移るが、もしフェライトの方が安定であるならばその途中の段階で立方晶である過飽和フェライトを通過して析出する場合が豫想される。その意味でこの場合には析出量と軸比の關係を見直す必要が出て來よう。以上のような目的の下にこの二つの状態間の平衡を論じた。

II. 二状態の統計論的取扱ひ

緒論で述べた二状態の平衡を論ずるためにまずこれら二

Fig. 1 Two Possible Sites for an Interstitial Atom in the Body Centered Cubic Lattice.

状態における C 位置を知る必要がある。マルテンサイトについて見れば、緒論において述べた如く非擴散格子變態によつて體心立方格子の 3 種の $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ およびそれと同等である格子間隙の一種のみに移されることが豫想されるが、これはまた X 線的にも確認されている⁽³⁾。一方フェライト中においては、この 8 面體位置 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ の他にもつと大きな格子間隙である 4 面體位置 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0)$ を探ることも當然豫想される (Fig. 1)。こ

の何れが安定位置であるかは、 α 鐵の常温における C の固溶度が小であるために未だに X 線の確認は行われていないけれども、 α 鐵における磁氣餘効乃至内部摩擦などの實驗結果より判斷すればやはり $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ を安定位置と考えるのがより妥當であると考えられる⁽⁴⁾。従つてわれわれは $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ なる位置における温度 T に依存する C の配置を求めねばよい。

さて體心立方格子における格子間原子點 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ は 1 Fe 原子について 3 ケあり、これをそれぞれ正方對稱を持つ 3 種の位置 x, y, z に分けることが出来る。(Fig. 2) 面心立方

Fig. 2 Three Kinds of Octahedral Sites.

格子における格子間原子點 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ は 1 Fe 原子について 1 ケであり、これが非擴散變態によつて、體心立方格子における 3 種の中

の 1 種、たとえば x 位置のみに移されることは前に述べた通りである。以後の考察に當つては従つて x 軸を正方對稱軸として選ぶことにする。C 原子を Fe 格子中に導入する時のエネルギーの増加を考えるに當つては、零近似として Fe 格子のみのエネルギーの變化、すなわち C の導入による Fe 格子の膨張、また C の配列に基く對稱性の變化による相互作用のエネルギーの變化はこれを省略する。これは通常の規則格子論で探られていると同様な近似である。従つて Fe-Fe の相互作用は考える必要なく、C-C, C-Fe の相互作用を考えるのみで充分である。C-C, C-Fe の相互作用の計算に當つては、その原子間距離の近さに鑑みて第二近接原子まで採入れることにする。Fig. 2 から明らかなように各 C 原子は最近隣接原子として $a/2$ の距離に 4 ケの C 原子、2 ケの Fe 原子、第二近接原子として $a/\sqrt{2}$ の距離に 8 ケの C 原子、4 ケの Fe 原子を持つ。この相互作用の大きさをそれぞれ Γ_1, Φ_1 および Γ_2, Φ_2 で表わす。

今 C 原子数の Fe 原子数に對する割合を C で表わし、かつ x 位置を占める C 原子の位置數に對する割合を C_x 、同様に C_y, C_z を定義すれば

$$C_x + C_y + C_z = C \dots\dots\dots (1)$$

- (2) 例えば M. Cohen, E. S. Machlin, V. G. Paranjpe; Thermodynamics in Physical Metallurgy. A. S. M. (1950) p. 242.
(3) N. J. Petch, J. Iron & Steel Inst., 147 (1943), 221; H. Lipson, A. M. B. Parker, J. Iron & Steel Inst., 149 (1944), 123.

- (4) J. L. Snoek, Physica, 8 (1941), 711; 9 (1942), 862; D. Polder, Philips Research Rep., 1 (1945), 1; L. J. Dijkstra; Philips Research Rep. 2 (1947), 357; T. S. Kê; Phys. Rev., 74 (1948), 9.

が成立つであろう。さらに C_x, C_y, C_z はそれぞれ 1 に對して非常に小さな数であるから、C 原子のそれぞれの位置への分布は Bragg-Williams の近似⁽⁶⁾に相當するもので取扱つて差支えなからう。この近似によれば各原子間の相互作用は以下の如く簡単に表わされる。すなわち

C-C 相互作用

$$N(2\Gamma_1 + 4\Gamma_2)(C_x C_y + C_y C_z + C_z C_x) \dots (2)$$

C-Fe 相互作用

$$N(2\Phi_1 + 4\Phi_2)(C_x + C_y + C_z) = N(2\Phi_1 + 4\Phi_2)C \dots (3)$$

を得る。N は Fe 原子数である。従つて C の配置に基づく Fe 格子の正方歪みを考えない限り C-Fe 間の相互作用は C の位置に無關係となるが、これは直観的に明らかなことである。

次に C 原子の配置によるエネルギー差を考える。C の配置が不規則であれば

$$C_x = C_y = C_z = 1/3, C = C_{\text{rand}} \dots (4)$$

C が完全に x 位置に来ている場合には

$$C_x = C = C_{\text{max}}, C_y = C_z = 0 \dots (5)$$

(4) が過飽和フェライト、(5) がマルテンサイトに相當し、この 2 状態間のエネルギー差は (2) にそれぞれの値を入れ

$$N(2\Gamma_1 + 4\Gamma_2)\{3(C/3)^2 - 0\} = N/3 \cdot (2\Gamma_1 + 4\Gamma_2)C^2 \dots (6)$$

となる。従つて $(2\Gamma_1 + 4\Gamma_2) > 0$ ならばマルテンサイトの方がエネルギーが低い。こゝで Γ_1, Γ_2 の符號が問題となるが、小さい格子間隙に C が入り込むために大きな歪エネルギーが生ずる譯で、従つて C 原子同士は出来るだけ離れていた方がエネルギーが小であることは明らかである。従つて互いに斥力をおよぼし合うことになるから、共に正と考えることが妥當であらう。かくしてマルテンサイトはフェライトよりも低温ではより安定であると結論される。

次に C 配置の温度依存性を計算する。このためのエントロピー ϕ も B-W 近似によれば簡単に

$$\phi = -kN[C_x \log C_x + (1-C_x) \log (1-C_x) + C_y \log C_y + (1-C_y) \log (1-C_y) + C_z \log C_z + (1-C_z) \log (1-C_z)] \dots (7)$$

と得られる。問題の性質上 $C_y = C_z$ とし、かつ、

$$\frac{C_x - C_{\text{rand}}}{C_{\text{max}} - C_{\text{rand}}} = S \dots (8)$$

なる S を定義すると

$$C_x = C/3(2S+1), C_y = C_z = C/3(1-S) \dots (9)$$

となる。 S は不規則の時に 0、完全規則配列の時に 1 となり、規則格子の長範囲規則度に相當する。また S は正方歪度 ϵ に比例するものであることは後に示す。この S を用いてエネルギー E 、エントロピー ϕ を書直すと

$$E = 1/3 \cdot N \Gamma C^2 (1-S^2), \Gamma = 2\Gamma_1 + 4\Gamma_2 \dots (10)$$

$$\phi = -kN[1/3 C(2S+1) \log 1/3 C(2S+1) + \{1 - 1/3 C(2S+1)\} \log \{1 - 1/3 C(2S+1)\} + 2/3 C(1-S) \log 1/3 C(1-S) + 2\{1 - 1/3 C(1-S)\} \log \{1 - 1/3 C(1-S)\}] \dots (11)$$

を得る。かくして S の温度に對する依存性はこれから作つた自由エネルギー F について

$$\frac{\partial F}{\partial S} = 0$$

を計算することにより求められる。(10) と (11) よりこれは

$$rCS = kT \log \frac{(2S+1)\{1 - 1/3 C(1-S)\}}{(1-S)\{1 - 1/3 C(2S+1)\}} \\ \approx kT \log \frac{(2S+1)}{(1-S)} (C \ll 1) \dots (12)$$

Fig. 3 Preferential Distribution of Carbon Atoms or Tetragonal Strain Versus Temperature.

を得る。かくして計算された $S-T$ 關係を T/T_c の函數として Fig. 3 に示す。

$S \approx 0.38$ で不連続的に 0 となる。正方歪度も同様な傾向を示すはずである。臨界点 T_c の大體の目安は解

析的には

$$\frac{\partial^2 F}{\partial S^2} = 0, S=0 \text{ (正確には } S \text{ の不連続があるから正しくはない)} \text{ で與えられるから}$$

$$kT_c^* = rC \times 1/3 \cdot (1 - 1/3 C) \dots (13)$$

が得られる。 T_c^* としたのはこれは T_c とは幾分異なる値であるからである。 $C \ll 1$ であるからこの式は

$$T_c^* \sim \frac{rC}{3k} \dots (14)$$

を得る。數値計算によれば $T_c \approx \frac{rC}{2.743k}$ である。かくしてフェライト-マルテンサイトの轉移點は C の増加とともに直線的に上昇することが明らかになった。

さてこれで序論で述べた (1) の問題の本質には一應解答が與えられたが、(2)、(3) の問題については Γ の評價を必要とする。 Γ の評價については、純理論的にこれを求めることは正確を期し得ないし、また實驗的に (たとえば Activity 測定により) 求めることも α 鐵における C の固溶度が小さいため未だ信すべき値は得られていない。従つて觀點を少し變え、C の規則配列により生ずる正方歪を利用して大凡の値を推測することにする。すなわち C の規則配列によるエネルギーの減少と、正方歪の生起による彈

(5) W. L. Bragg, H. J. Williams, Proc. Roy. Soc., A 145 (1934), 699.

性エネルギーの増加が釣合つて實驗的に求められる tetragonality に止まると考える。この二つの原因に基く全エネルギーは単位體積につき

$$1/2 \cdot E_{100}e^2 + 1/3 N' r C^2 (1-S^2) \dots (15)$$

で表わされる。 E_{100} は鐵の $[100]$ 方向の彈性係數、 e は正方歪、 N' は単位體積中の Fe 原子數である。平衡状態では従つて

$$E_{100}e - 2/3 \cdot N' r C^2 S \frac{\partial S}{\partial e} = 0 \dots (16)$$

を得る。 e は C 原子の x 位置への不均衡配列から生ずるものとし、1 原子が x 位置へ移つたために生ずる歪を λ とすれば

$$e = 2/3 \cdot N' C \lambda S \dots (17)$$

と置ける。 λ はマルテンサイト (すなわち $S=1$) の tetragonality の組成に對する關係から決められる。

(17) から S および $\frac{\partial S}{\partial e}$ が算出され

$$r = 2/3 \cdot N' \lambda^2 E_{100} \dots (18)$$

が得られる。 $E_{100} = 1.3 \times 10^{12}$ dyne/cm², $\lambda = 1.2 \times 10^{-23}$ なる觀測値を代入すれば

$$r = 1.06 \times 10^{-11} \text{ erg} \dots (19)$$

を得る。これから $r_1 \approx 0.5 \times 10^{-11}$ erg あるいはそれ以下の値となり、 γ 鐵中におけるこれに相當する値⁽⁶⁾ に比較すれば可成り大きくはあるが α 鐵における格子間位置が γ 鐵のそれに比しはるかに窮屈であることを考えれば大體合理的な値であると思う。

この値を基にして轉移點と組成との關係を表わすと Fig.

Fig. 4 Transition Point between Martensite and Supersaturated Ferrite Versus Carbon Content.

従つてマルテンサイトは過飽和フェライトよりも安定の領域である。低温におけるマルテンサイトの焼戻しの問題はこの點よりみて、C の析出はマルテンサイトより直接起り、立方晶の過飽和フェライトを経由しないと考えることがより妥當であらう。従つて焼戻しによるマルテンサイトの立方晶化は C の析出によるものであらう。たゞ完全に

(6) 竹内, 可知, 本誌, 14 (2) (1950), 1.

立方晶になるのは從來考えられていたように α の安定領域に達してからではなくて 0.2 % C 附近で起つてしまふと云ふ差異は注目してよからう。またマルテンサイトの自由エネルギーの計算に當つても、過飽和フェライトを弾性的かつ等温的に歪ませるエネルギーを加えるべきではなくて、逆にマルテンサイトに移ることによつて幾何かのエネルギーを省いて減少せしめることに注意すべきである。その量は今までの式を使うことによつて簡単に計算される。

以上の議論はしかしマルテンサイトが外部より何等の抵抗を受けずに生成した場合を假想している。しかし實際は體積ならびに對稱性變化のために周囲から大きな歪力を與えられている。このために轉移點の移動が起るし、また S の不連続性も消失し得ることは簡単な考察から定量的にも計算出来る。従つて今までの結果は可成り定性的なものではある。この意味で興味ある實驗結果を引用しておきたい。0.5 % 以下の合金ではそれ以上のものと通常の冷却速度ではマルテンサイトの出來方が異り麻の葉狀ではなく針狀であり、かつ晶癖面 (225) から (111) に變化して來ている。晶癖面が (225) から (111) に移る理由はエネルギー的考察からのみでは判斷出來ぬが⁽⁷⁾の明らかに生成機構の變化に對應し、しかもそれ以下の組成では活性化エネルギーを伴つた變態である。このような事實より考えるとあるいはこの變化は生成されたものが正方晶のマルテンサイトではなくて立方晶の過飽和フェライトに移ること、すなわち轉移點-組成直線が 0.5 % C 附近で常温を切ることに對應するとも考えられる。Fig. 4 に點線でこれに相當するものを書き加えた。これによつても今までの議論には何の變化もないが、このことから低炭素合金においては立方晶のマルテンサイト (厳密に言えばマルテンサイトから炭素の移動によつて過飽和フェライトに移つたもの) の存在が豫想されることは興味ある問題である。事實 X 線的には 0.5 % C 以上のところまでしか c/a の測定が行われておらず、かつ c/a の組成に對する關係も 0.5 % 附近で心持中に彎曲しているようであるのはますます興味を引くことである。

内部摩擦の測定結果より考えれば、常温における C 原子の各位置間の移動は相當早く行われ、従つて低炭素合金で轉移點が常温附近以下にくるものではこのエネルギー差が異常比熱として C の析出以前に觀測されるはずである。假に全部がマルテンサイトになつていたとして、その異常比熱の大きさを當つてみると (4) および (14) から轉移點が 300°K のもの全變態熱は

$$E = 0.915 \cdot R T_c C = 546 \text{ Ccalories/mol}$$

となりこれが 0.2 wt. % すなわち約 0.9 at. % 炭素の合金では約 5 cal/mol たらざる値となるから、實際の場合には測定にかゝるかどうかの境目位になるものと思われる。

體心立方格子における格子間隙原子のこの種の自發的な

(7) M. A. Jawson, J. A. Wheeler, Acta Cryst., 1 (1948), 216.

配列の問題は何も Fe-C 系あるいは Fe-N 系におけるマルテンサイトの問題に限らず、種々の金属たとえば Ta 中の C, N, O などの存在に基づく内部摩擦の異常⁽⁸⁾、さらにまた Ta 中における H の存在に基づく異常比熱の問題⁽⁹⁾などに主要な役割を果たしているものと思われる。これらの問題のあるものについてはさらに立入った考察を必要とするが、これは必要とする場合にゆずりこみでは以上の現象論的な取扱いに止めておく。

III. 結 論

C 量を固定せる場合の過飽和フェライトとマルテンサイト間の平衡を零近似ながら統計論的に取扱い、次の結論を

(8) T. S. Ká, Phys. Rev., **74** (1948), 9.

(9) K. K. Kelly, J. Chem. Phys., **8** (1940), 316. 木戸, 九州工大研究報告, **1** (1951), 61.

校正の際の補筆：この論文に非常に良く似た内容のものが既に Zener に依って發表されてゐることを知つた。(Trans. A. I. M. E., **197** (1946) 550) この雑誌は當時入手出来ずその論文の存在に気がつかず引用出来なかつた事を御詫びしたい。

得た。

(1) マルテンサイトは過飽和フェライトよりも低温で安定である。

(2) 兩状態の轉移點は C 量の増加とともに直線的に上昇し、その直線は低炭素合金の組成 (0.2~0.5 % C) のところすでに常温を切る。

(3) 炭素配置の規則化、従つて正方歪は自發的に起り、これと温度との関係は歪力のない場合には轉移點で不連続的に消失する。

かくして通常われわれが問題とする組成ではマルテンサイトの焼戻し變化は少くも C の析出で始まることが結論されるが、 c/a が 1 になるのは必ずしも C の固溶範囲に達してからではないこと、また低炭素合金では立方晶のマルテンサイトに相當するものの存在が豫想され、これらの點について再検討の要があることが結論された。

以上の研究費は昭和 27 年度文部省綜合科學研究費「金屬の相轉移」によるものであることを附記する。