- (7) M. Ron, A. Kidron and H. Schechter : J. Appl. Phys., **38**(1967), 590.
- (8) J. M. Genin and P. A. Flinn : Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968), 1419.
- (9) F. E. Fujita, T. Moriya and H. Ino : *Proceedings ICSTIS*, Suppl. Trans. ISIJ, **11**(1971), 1273.
- (10) L. I. Lysak and Ya. N. Vovk : Fiz. Metal. Metalloved., **20**(1965), 540.
- (11) L. I. Lysak and B. I. Nikolin : Fiz. Metal. Metalloved., **20**(1965), 547.
- (12) L. I. Lysak and Ya. N. Vovk : Fiz. Metal. Metalloved., **19**(1965), 699.
- (13) L. I. Lysak, Ya. N. Vovk and E. L. Khandros : Fiz. Metal. Metalloved., **19**(1965), 933.
- (14) L. I. Lysak, Yu. M. Polishchuk and Ya. N. Vovk : Fiz. Metal. Metalloved., **22**(1966), 275.
- (15) L. I. Lysak and B. I. Nikolin : Fiz. Metal. Metalloved., **22**(1966), 730.
- (16) Yu. N. Koval, P. V. Titov and L. G. Khandros : Fiz. Metal. Metalloved., **23**(1967), 52.
- (17) L. I. Lysak, Ya. N. Vovk, A. G. Drachinskaya and Yu. M. Polishchuk : Fiz. Metal. Metalloved., **24**(1967), 299.
- (18) L. I. Lysak, Ya. N. Vovk and Yu. M. Polishchuk : Fiz. Metal. Metalloved., **23**(1967), 898.
- (19) Yu. L. Al'shevskiy and G. V. Kurdjumov : Fiz. Metal. Metalloved., **25**(1968), 172.
- (20) L. I. Lysak and A. G. Drachinskaya : Fiz. Metal. Metalloved., **25**(1968), 341.
- (21) L. I. Lysak and Yu. M. Polishchuk : Fiz. Metal. Metalloved., **27**(1968), 148.
- (22) L. I. Lysak and L. O. Andrushchik : Fiz. Metal. Metalloved., **28**(1969), 348.
- (23) L. I. Lysak and L. O. Andrushchik : Fiz. Metal. Metalloved., **28**(1969), 478.
- (24) Yu. L. Al'shevskiy : Fiz. Metal. Metalloved., **27**(1969), 716.
- (25) L. I. Lysak, L. O. Andrushchik and Yu. M. Polishchuk : Fiz. Metal. Metalloved., **27**(1969), 827.
- (26) L. I. Lysak and S. A. Artemyuk : Fiz. Metal. Metalloved., **27**(1969), 1122.
- (27) Yu. N. Koval, P. V. Titov and L. G. Khandros : Fiz. Metal. Metalloved., **29**(1970), 649.
- (28) L. I. Lysak and B. I. Nikolin : Fiz. Metal. Metalloved., **20**(1965), 547.
- (29) L. I. Lysak and B. I. Nikolin : Fiz. Metal. Metalloved., **23**(1967), 93.
- (30) V. I. Izotov and L. M. Utevskiy : Fiz. Metal. Metalloved., **25**(1968), 98.
- (31) A. G. Khachaturyan and T. A. Onisimova : Fiz. Metal. Metalloved., **26**(1968), 973.
- (32) P. G. Winchell and M. Cohen : Trans. ASM, **45**(1953), 576.
- (33) 志賀千晃, 木村匡克, 藤田英一 : 金属学会誌, **38**(1974), 1037.
- (34) 志賀千晃, 木村匡克, 藤田英一 : (to be published) 投稿予定.
- (35) A. E. Lord and D. N. Beshers : Acta Met., **14**(1966), 1659.
- (36) 藤田英一 : 金属学会会報, **13**(1974), 713.
- (37) H. Bernas and I. A. Campbell : J. Phys. Chem. Solids., **28**(1967), 17.
- (38) D. N. Pipkorn, C. K. Edge, P. Debrunner, G. Depasquali, H. G. Drickamer and H. Frauenfelder : Phys. Rev., **135**(1964), A 1604.
- (39) 弘津禎彦, 長倉繁磨 : 金属学会講演概要, (1974・4月), 91.

高炭素ニッケル鋼の炭素原子位置と変態機構

志賀千晃* 木村匡克** 藤田英一***

Chiaki Shiga, Masakatu Kimura and F. Eiichi Fujita : Position of Carbon Atoms in the Martensite of Fe-Ni-C Steel and its Transformation Mechanism. Fe^{57} Mössbauer spectra of the martensite of high carbon Fe-6% Ni alloy show that carbon atoms occupy not only the octahedral but also the tetrahedral interstices at low temperatures as well as in the case of plain high carbon steel. In the martensite freshly formed and kept below -80°C , both kinds of the interstitial sites are occupied with equal populations, and the carbon atoms begin to move from the tetrahedral to the octahedral sites by the ageing at room temperature and thorough movement is achieved at 80°C . The equal population occupancy cannot be explained by the direct transformation mechanism from *fcc* to *bcc* with lattice shears, dilatations and contractions, but by the mechanism through the intermediate phase either the hexagonal ϵ phase or the "6 layer shuffled structure" which we propose in this paper.

(Received May 24, 1974)

* 大阪大学基礎工学部, 現在: 川崎製鉄株式会社技術研究所 (Faculty of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka. Present address: Research Laboratories, Kawasaki Steel Corporation, Chiba)

** 大阪大学基礎工学部, 現在: 三菱金属株式会社 (Faculty of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka. Present address: Mitsubishi Metal Co., Ltd., Saitama)

*** 大阪大学基礎工学部 (Faculty of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka)

I. 緒 言

常温における高炭素マルテンサイト鋼のメスバウアー・スペクトルは純鉄のそれとは種々の点で異なる^{(1)~(10)}。これは格子間にある過飽和固溶C原子の影響による。著者等はスペクトルを精密に解析して、それを格子間八面体位置にあるC原子に最隣接(第1隣接)するFe原子、第2隣接Fe原子、第3隣接Fe原子等々の成分に分解することが出来た^{(1)(6)(8)~(10)}。特に第1隣接Fe原子の成分はC原子の作用を大きく受けて、小さな内部磁場を持った副次ピークとして現われる。

一方、同じ高炭素鋼を *fcc* のオーステナイト相から液体窒素温度に焼入れて、そのままメスバウアー効果を測定すると、さらに異ったスペクトルが得られる^{(7)~(10)}。特に新しい副次ピークが上記の八面体位置(以下O位置と呼ぶ)のC原子の第1隣接Feピークと純鉄ピークの中間に現われ、炭素量の多い程、焼入れ速度の速い程、それが大きくなる。また昇温して焼戻してゆくと、これは 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1.4 wt% 程度より低い場合には完全に消滅する。この際、同時にいわゆる消滅量の半量に相当する分だけ、O位置の第1隣接成分が増加する。これらの現象から見ると、新しいピーク成分は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、我々はこれがマルテンサイト変態過程で格子間四面体位置(以下T位置と呼ぶ)に入ったC原子の第1隣接Fe原子によるものであると解釈してきた^{(7)~(10)}。

前報⁽⁹⁾では、この考えの下に、Fe-1.8 wt% C マルテンサイトを低温領域で段階的に焼戻して得られた試料のメスバウアー・スペクトルを定量解析し、液体窒素温度に焼入れた状態では、C原子がT位置に約40%、O位置に約60%あり、常温での50日間の時効によりC原子が移動してT位置が25%に減り、O位置が75%に増えることを明らかにした。

前報⁽⁹⁾に紹介したように、高炭素合金鋼の低温マルテンサイト相については、ソ連のLysak, Kurdjumov, Khachaturian ら^{(11)~(32)}の研究があり、彼等の得た低温相が軸比 c/a の小さい斜方晶であることと、それが低温焼戻しによって正常の軸比の正方晶に移る挙動とは、上記の我々の解析・解釈とよく一致する。また ϵ カーバイドの析出温度より低温でC原子が移動して、ある種の集合体を作ることが以前から報告されており⁽²⁰⁾⁽²²⁾⁽³³⁾、これもまた我々の前報⁽⁹⁾やその他の報告^{(1)(4)(5)~(8)}と矛盾しないことも明らかとなった。しかしながら、彼等の低温マルテンサイト相および、その焼戻しの研究はFe-Mn-C, Fe-Re-C等の合金鋼を用いたものであり、我々の今までの普通炭素鋼のメスバウアー分光の結果と照合させて議論するのは当を得たものではないかも知れない。また我々の前報⁽⁹⁾のFe-1.8 wt% C 鋼のMs点は室温より高いために、焼入れ

直後のO位置とT位置のC原子の量比に問題があったかも知れない。

そこで我々も合金炭素鋼のメスバウアー分光を行なつて、彼等の研究結果と対比させて問題の一般化を計るとともに、Ms点を室温以下に下げてO位置、T位置の量比を厳密に決めることを試みた。この報告はFe-6% Ni-1.8% C合金について、低温相の構造と焼戻しによるその変化をメスバウアー効果と電気抵抗の測定によって調べたものであり、同時に、その結果によってO位置、T位置の問題が一般化されたので、それを通じて鋼のオーステナイトからマルテンサイトへの変態機構に対して基本的な考察を加え、新しい提案を行なったものである。

II. 実験方法

実験試料は99.99%の高純度電解鉄と99.9%電解ニッケルを溶解し、10 kgの鋼塊を作り、その上層部と下層部を切り捨て、鍛造・熱延・冷延の順序で0.4 mmの厚さにしたものである。その化学成分(wt%)は、Ni: 5.83%, Mn, Cu, Si: <0.006%, N: <0.0010%である。この冷延板の一部を幅3.0 mm、長さ100 mmに切断し、電気抵抗測定用の試料とした。メスバウアー効果測定用の試料は、この冷延板をさらに80 μ mに圧延し、過酸化水素と弗酸の混合液で化学研磨し、25 μ mの厚さにしたものを30 mm角に切り出したものである。これらの試料は1150°Cでメタンと水素の混合ガスを流して30 min浸炭した後、-20°Cの食塩水に落下させ、続いて直ちに液体窒素に焼入れて、マルテンサイト変態させ、そのまま測定まで保存した。化学分析の結果、浸炭量は1.78%である。この試料のMs点が-50°C以下であるため、マルテンサイト生成後のC原子の移動は十分に抑制されていると考えられる。電気抵抗およびメスバウアー効果の測定は、すべて高炭素マルテンサイト鋼の研究⁽⁹⁾の場合と同じ方法を用いた。

III. 結 果

Fig.1は液体窒素温度に焼入れた試料について10°Cごとに5 min等時焼鈍したときの電気抵抗および、その微分曲線を示す。右上の図は-100°Cから100°Cまでの微分曲線の縦軸を2倍に拡大したものである。微分曲線が約100, 170, 260°C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、セメントタイトの析出⁽⁶⁾に相当する。 ϵ カーバイドが析出する以前の低温領域においても、(1)-100°Cから-60°Cまでの間で電気抵抗の増加するステージ、(2)-60°Cから0°Cまでの減少するステージ、(3)抵抗が再び増加し、その大きさが焼入れ直後より増大し、その増大速度が50°Cで最大になるステージがあり、これらをそれぞれステージ1, 2, 3と標示した。このような変化はFe-C系と類似しているが、ステージ2の微分曲線のピークが約30°C低温

側にずれていること⁽⁹⁾と、ステージ3が焼入れ直後の値よりかなり大きく増加することが、この系の特徴である。

Fig. 2 は電気抵抗用試料と全く同じ焼入れを施した一つ

Fig. 1 The isochronal annealing curve of electrical resistivity and its derivative for Fe-6 wt% Ni-1.8 wt% C alloy quenched from 1150°C to -197°C. The derivative curve between -100°C and 100°C is enlarged in the small square.

Fig. 2 Change in the Mössbauer spectra of Fe^{57} during the tempering of freshly quenched Fe-6 wt% Ni-1.8 wt% C alloy. (i) as quenched to -190°C, (ii) tempered for 30 min at -60°C, (iii) at 20°C, (iv) at 60°C, (v) at 80°C and (vi) at 100°C

の試料を、徐々に種々の温度で焼戻し測定したメスbauer・スペクトルである。それらは各々、(i) 焼入れ状態、(ii) -60°C, 30 min, (iii) 20°C, 30 min, (iv) 60°C, 30 min, (v) 80°C, 30 min, (vi) 100°C, 30 min の焼戻し状態に対応する。各々の吸収曲線を測定データーからバックグラウンドを引き去り、面積が一定になるように規格化されている。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に起因している。焼入れ状態から -60°C で 30 min 焼戻した状態、すなわち Fig. 2 の (i) から (ii) へ移行したとき、残留オーステナイトがさらにマルテンサイトに一部変態するためオーステナイトのピークが減少し、マルテンサイトのピークが増加するが、続く 170°C までの焼戻しでは、オーステナイトのピークは著しい変化を示さない。マルテンサイトに起因する I ~ VI の各ピークを観察してみると、その幅、対称性からして単一のローレンツ分布式で表わされるものでなく、いくつかのピークが重なって構成されていることがわかる。比較のために、この試料を脱炭して得られる Fe-6 wt% Ni 合金の示す 6 本のピーク位置を、純鉄のそれとともに図の上部に実線で示す。脱炭された合金の 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幅は純鉄の半値幅の約 1.4 倍の大きさであり、ほぼ対称である。ゆえに Fig. 2 の I ~ VI ピークの副次ピークと非対称性は明らかに Ni 原子によるものでなく格子間C原子の影響によるものである。今までのいくつかの報告^{(1) (4) (5) (7) ~ (10)}からわかっているように、注目しているO位置の第1隣接 Fe 原子、T位置の第1隣接 Fe 原子による副次ピーク位置は、C原子を含有していない Fe-6% Ni 合金のピーク位置の内側にあり、第2, 第3, 第4の隣接 Fe 原子によるピーク位置は外側にある。Fig. 3 は Fig. 2 のスペクトル (iv) から I, II ピーク群だけを取り出し、解析結果を例示し、これらのピーク位置の関係を明らかにしたものである。解析法およびスペクトル全体の解析結果については Fig. 4 の所で述べる。Fig. 2 の (i) ~ (vi) のスペクトルから分るように、焼入れ直後の状態から -60°C まではT位置の第1隣接 Fe ピークは比較的明瞭に認められるが、20°C の焼戻しでは、このピークが減少し、代りにO位置の第1隣接 Fe ピークが増加しているのがわかる。さらに 60°C で焼戻したものには、この傾向は顕著に現われ、100°C の焼戻しでは、T位置の第1隣接 Fe ピークは完全に消失している。一方、O位置の第1隣接 Fe ピークは幅広く、ぼけて残存するのが観察される。

焼戻し過程中的格子間C原子のT位置からO位置への移動量を定量的に把握するため解析を行なった。解析方法また、その考え方は前報⁽⁹⁾の Fe-1.8 wt% C 系の場合と全く同じである。焼入れた状態と -60°C で 30 min 焼戻した状態 (Fig. 2 の (i), (ii)) では、常磁性成分が少し異るだけでマルテンサイトのスペクトルの形状は変わらないので、-60

Fig. 3 The enlarged left side part of the Mössbauer spectrum in Fig. 2 (iv) 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.

°C で 30 min 焼戻した状態, 続いて 20°C で 30 min 焼戻した状態, さらに 60°C で 30 min 焼戻した状態, の三つの焼戻し状態 (Fig. 2 の (ii), (iii), (iv)) についてのみ解析を行った。60°C, 30 min の焼戻し状態について解析された個々の成分ピークとその総和値を実測データと比較して Fig. 4 に示す。総和値と実測値はよく一致している。格子間 C 原子の効果はそのまわりはかなり局在しており、影響が最も強いのは第 1 隣接 Fe 原子である⁽¹⁾⁽³⁴⁾。そのうえ O 位置と T 位置とでは第 1 隣接 Fe 原子数も異なり、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。Fig. 5 は O 位置の C 原子の第 1 隣接 Fe 原子に起因するピーク (O_1) と T 位置の第 1 隣接 Fe 原子のピーク (T_1) とを残し、他の隣接 Fe に起因するピーク群を測定された吸収曲線から引き去った残りのスペクトルである。実線は理論曲線である。前報⁽⁹⁾に述べたが、内側の III, IV ピークは解析しなくても、内部磁場、四重極効果、アイソマー・シフトについての完全な情報が得られる。焼入れ状態では O_1 と T_1 のピーク高さは 1 対 2 で T_1 ピークが高い。-60°C で 30 min 時効してもこの比率は変わらないが、20°C まで焼戻すと T_1 ピークが減り O_1 ピークが増し、高さの比率は 2 対 3 となる。続いて 60°C の焼戻しでは、その高さの比率は 4 対 3 になり逆

Fig. 4 The whole spectrum in Fig. 2 (iv) and the analytical Lorentz curves. The best fit between the experimental points and synthetic curve is obtained by computer calculation. The six line positions for pure iron and the carbon free Fe-6 wt% Ni alloy are indicated with solid lines.

転する。Table 1 はこの解析から得られた焼戻し過程の O_1 と T_1 ピークの高さの比率、ならびに原子数に換算した両者の比率について、まとめたものである。以上の解析結果から次のことがいえる。全格子間 C 原子のうちで O 位置と T 位置を占める割合は、焼入れ直後で 1 対 1 の等量である。焼戻し温度を上げるに従って、C 原子は前報⁽⁹⁾と同じように T 位置から O 位置へ移動し、60°C, 30 min の焼戻しでは、 T 位置に約 25% しか残らない。Fig. 2 から分るように、80°C では T 位置の C 原子はほとんど認められない。

Fig. 6 はこの解析で得られた各々の隣接 Fe 原子の内部磁場を C 原子からの距離に対してプロットしたものである。C 原子を含まない Fe-6 wt% Ni 合金では、Fe の内部磁

Fig. 5 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 of Fig. 2.

Table 1 The peak intensity ratios and carbon population ratios at various aging stages for the octahedral and tetrahedral interstices in martensite. Calculated from the first neighbor components of the Mössbauer spectra.

Fe-6 wt% Ni-1.8 wt% C alloy		
Tempering conditions	Peak height ratio	Atom ratio
	$O_1 : T_1$	O : T
Quenched	1 : 2	1 : 1
20°C × 30 min	2 : 3	4 : 3
60°C × 30 min	4 : 3	8 : 3

Fig. 6 The internal field of iron atoms vs the distance from the interstitial carbon atoms in the Fe-6 wt% Ni-1.8 wt% C martensite. "a" denotes the lattice constant.

場は Ni 原子の影響で純鉄より平均的に 10 kOe 増大する。この合金に C 原子が固溶すると C 原子から見た第 2, 第 3, 第 4 隣接 Fe 原子は, C, Ni 原子の歪場⁽³⁵⁾と電子構造上の影響を受け, Fe-C 系⁽⁹⁾に比べ大きな値を示す。ところが O 位置の第 1 隣接 Fe, T 位置の第 1 隣接 Fe は Ni 原子の影響を受けず, それぞれ 274 kOe, 311 kOe の値を示し Fe-C 系と全く同じである。この理由は Fe 原子の 3d 電子と C 原子の 2s および 2p 電子との共有結合が強固で, 少量の Ni 原子のその Fe 原子に対する付加的影響は顕著にあらわれないからと考えられる。C 原子の 2s, 2p 軌道と Fe 原子の 3d 軌道が共有結合を作ると, Fe の 3d 不対電子数が減り磁気モーメントが小さくなる⁽³⁶⁾。この電子状態がどうなっているか, またそれが内部磁場, アイスナー・シフト, 四重極効果にどう反映するかについては, 既に前報⁽⁹⁾に述べたが, 今回の結果もそれらに良く一致している。この基本的一致と Fig. 6 の異なる三つの焼戻し状態について解析した結果が相互によく一致していることは, 我がが行ってきた解析全体の正当性を示すものである。

IV. 考 察

前報⁽⁹⁾では, 低温相が O 位置と T 位置の C 原子をほぼ等

量含む理由としていくつかの考えを挙げ, それがマルテンサイト変態の機構そのものに起因することを推論したが, Ms 点の低い今回の合金試料において, C 原子が O, T 位置に等量存在することは, この推論の正しさを裏付けるとともに, これが鋼のマルテンサイトにおいて一般的な事実であることを示しているように思われる。実際に Fe-Mn-C 鋼も同じ挙動を示すことを統報⁽¹⁰⁾で述べる。fcc(γ) から bct(α')への変態機構として古くは Bain の変形⁽³⁷⁾があり, 確かに, fcc における格子間 C 原子が, そのまま bcc の c 軸を伸ばすような O 位置(O_T)に入る。しかし両格子の方位関係は実測の結果を満足しない。そこで, より妥当な格子関係とそれを満足する変態機構として提唱された Kurdjumov-Sacks (K-S)⁽³⁸⁾および西山(N)⁽³⁹⁾の機構に基づき, 格子間 C 原子の位置を追求する。K-S の関係では母相の fcc(γ)相と生成した bct(α')相との間に,

$$(111)_\gamma // (011)_\alpha,$$

$$[10\bar{1}]_\gamma // [1\bar{1}1]_\alpha$$

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。fcc(γ)の(111) γ 面で[112]方向に19°28'の剪断歪を加え, 次に(121) γ 面で[101] γ 方向に10°32'の剪断歪を加えると同時に, [101] γ 軸を1.7%, [111] γ 軸を1.7%収縮させ, [121] γ 軸を7.0%膨張させて bct(α')格子を得る。fcc 相の(111) γ 面を水平にとって積み重ねた原子面が上記の[112] γ および[101] γ 剪断によって, bcc(α)に変態する過程を Fig. 7 の(a), (b)図に別けて示す。(a)図には fcc(γ), (b)図には bcc(α)の指数を付けてある。図の中で太線で示したのが bcc(α)の単位格子であり, ⇨は剪断変形, ⇐⇨は軸の収縮, ⇐⇨は膨張を意味する。これに対して西山は Fe-30 wt% Ni に対し, K-S と異なる N の関係,

$$(111)_\gamma // (011)_\alpha,$$

$$[112]_\gamma // [01\bar{1}]_\alpha$$

を得た。その機構として, やはり(111) γ 面の[112] γ 方向に19°28'の剪断, 次に[112] γ 軸の7.3%収縮, [111] γ 軸の1.7%収縮, および[110] γ 軸の13.5%膨張をもって

Fig. 7 Lattice deformation in the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation according to the K-S mechanism.

$bct(\alpha')$ 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 $bcc(\alpha)$ 格子に受け継がれる $fcc(\gamma)$ の軸方位が $[10\bar{1}]_f$ 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炭素位置がどう変わるかを図解したのが Fig. 8 である。Fig. 7(a)と同様に $fcc(\gamma)$ 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 × 印で C 原子を図示してある。図から C 原子は太線で示した fcc 単位格子の中心 O_γ の位置にあることがわかる。 $(111)_f$ 面を $[11\bar{2}]_f$ 方向へ $19^\circ 28'$ の剪断変形を行なうと、注目している × 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 $C_4C_4^*$ の $\frac{3}{4}$ の大きさで、その位置は $bcc(\alpha)$ の原型である $C_4^*C_2^*B_2^*B_4^*A_8A_6B_6B_8$ 単位格子の $B_2^*B_4^*C_4^*C_2^*$ 面の中央である。すなわち $bcc(\alpha)$ 相の O 位置(以後 O_α と表示する)である。続く、以後の正確な $bcc(\alpha)$ 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。つまり $fcc(\gamma)$ の O_γ 位置は正に変態後も $bcc(\alpha)$ の O_α 位置であることがわかる。したがって K-S の関係、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_γ からは $bcc(\alpha)$ 相の O 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。

Co⁽⁴⁰⁾および Co-(~31%)Ni⁽⁴¹⁾等の合金や、Fe-(13~25%)Mn 合金⁽⁴²⁾では $fcc \rightarrow hcp$ の変態をする。また Li, Ti, Zr, Hf 金属では $bcc \rightarrow hcp$ の変態をし、その格子関係は Burgers の関係⁽⁴³⁾として知られている。また、鋼のマルテンサイト変態は、 $fcc \rightarrow hcp \rightarrow bct$ 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 $hcp(\epsilon)$ 相と $bct(\alpha')$ 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⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾, Otte⁽⁴⁶⁾, Venables⁽⁴⁷⁾ その他の人々^{(48)~(52)}が、また Fe-Mn 合金につい

ては Sanderson⁽⁵³⁾, Lysak⁽¹²⁾⁽²⁵⁾ らが見出している。また Dash⁽⁵⁴⁾, Voloshenich⁽⁵⁵⁾ 等は Fe-Ni, Fe-Ni-C, Fe-Mn-C 系においては、積層欠陥が α' 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 hcp 相を経由する場合の格子間 C 原子の位置を追求してみる。 $fcc \rightarrow hcp \rightarrow bcc$ の連続変態過程の金属原子の移動を $fcc(\gamma)$ 相の $(111)_f$ 平面上で図解したものが Fig. 9(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. 10(a)(b)(c) である。各々の (a)(b)(c) 図は fcc, hcp, bcc 相にそれぞれ対応する。但し Fig. 10(c) は Fig. 9(c) の

Fig. 8 The K-S mechanism in the $\gamma \rightarrow \alpha'$ transformation. The carbon atom (X) moves from the octahedral interstice in the γ lattice, O_γ to the octahedral interstice in the α lattice, O_α during the transformation.

Fig. 9 The atomic movements required in the sequential transitions $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ viewed from the $[111]_\gamma$ direction.

Fig. 10 The atomic movements in the sequential transitions $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ by dislocation mechanism.

実線の構造に対応する。Fig.9, 10 の(a)図で示した $fcc(\gamma)$ 相の $(111)_\gamma$ 原子面は ABC ABC のくり返し面で構成されている。Fig.10(b) の矢印で示したようにこの $(111)_\gamma$ 原子層間において 2 相ごとに $a/6[112]_\gamma$ のバーガース・ベクトルを持った半転位を走らす、すなわち 2 相ごとに同じ方向に $a/\sqrt{6}$ だけずらすことにより、ABAB の構造の $hcp(\epsilon)$ 相が形成される。その構造は Fig.9, 10 の(b)図に対応する。この $(111)_\gamma$ 面すなわち $(0001)_\epsilon$ 面を、さらに Fig.12(c) の矢印で図示された方向に各原子層ごとに $a/12[112]_\gamma$ のバーガース・ベクトルを持つ半転位を交互に逆方向に走らすと、つまり逆ずれ(shuffling)の操作をすると AB' AB' AB' の構造が形成される。続く少量の $(1\bar{2}1)_\gamma$ 面の剪断変形および膨張、収縮の変形により Fig.9(c) の点線で示す $bcc(\alpha)$ 相が形成される。このときの原子層間に存在する C 原子位置の移動を考える。Fig.11 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.9, 10 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 と B 面の B_2, B_4, B_5 の 6 個の Fe 原子で囲まれた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_ϵ で標示) になる。これは C 面のずれの際炭素原子がいっしょに移動しないときの位置であるが、もし、C 面の Fe 原子とともに移動したとしても、 $hcp(\epsilon)$ 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.12 は逆ずれが起き $hcp(\epsilon)$ 相から $bcc(\alpha)$ 相へ変態したときの原子の移動を示す。この変形は Fig.9, 10 の(b)図から(c)図への移動に対応する。Fig.12 で示した $hcp(\epsilon)$ 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、 $bcc(\alpha)$ 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。但し Fig.9(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° から 110° まで変化し、C 原子は T_{a1}, T_{a2} で示した b 軸上の $b/4$ の位置に安定する。ゆえに $fcc(\gamma) \rightarrow hcp(\epsilon)$ 変態のとき、ずれの起きる層間の O_{r1} 位置にあった C 原子は T 位置に移り、続いて $bcc(\alpha)$ 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.11 の A 原子面と B 原子面の層間にはずれが起らず、その間の O_{r2} に位置する C 原子は $hcp(\epsilon)$ 相では勿論のこと、 $bcc(\alpha)$ 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、 $fcc(\gamma)$ 相中での C 原子の分布が無秩序であれば、最後の $bcc(\alpha)$ 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。

Fig.13 は $fcc(\gamma)$ 相から $bcc(\alpha)$ 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過は $19^\circ 28'$ 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、T 位置を与えない。下廻りの経路は、中間相として hcp 相を経由するもので、2 原子層ごとの $a/6[112]_\gamma$ 方向へのずれの操作と各原子層ごとの $a/12[112]_\gamma$ と $a/12[1\bar{2}1]_\gamma$ の逆向きに交互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

Fig.11 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 γ lattice appears in the tetrahedral interstice in the ϵ lattice, T_ϵ .

Fig.12 Possible positions (T_{a1}, T_{a2}) of C atoms between A and B planes of the α lattice formed according to the dislocation mechanism.

の操作の順序を入れ替えても、やはり T 位置が生ずる。その時の経路を上廻りで示した。最初の逆ずれの操作で現われる中間相は六層構造 (6 layer structure) である。Fig. 14 に *fcc* (γ) 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 C 原子は O 位置のみを占め、次の操作で *bcc* (α) 相に移るとき、C 原子の半量が T

Fig. 13 Diagram of processes for the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation.

Fig. 14 "6 layer structure" formed by shuffling of the austenite (111) planes. The arrows indicate the directions and amounts of shuffling.

位置に変わる。Fig. 13 の下廻り経路中に示した ϵ' 相は、Lysak 達が観察しているものであるが⁽¹²⁾⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁷⁾、十八層構造であるので、我々の提唱したものとは別物であり、 ϵ 相に至る途中の段階にすぎない。Fe-C 系をはじめとする ϵ 相の見られないマルテンサイトには、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 C 原子を等量を含む事実は、我々の考えた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 ϵ 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、その詳細については、近い将来発表する予定である。現在、六層構造の存在は最近まで見出されていなかったが、大島、Wayman 等⁽⁵⁸⁾は Fe-Mn-C 系のマルテンサイト低温相において、一種の六層構造を発見している。我々の構造との関係はまだ完全には解明されていないが、我々の考え方にはば合っているようである。変態前後の格子の方位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、実験的にも理

論的にも認められている⁽⁵⁹⁾が、それらは上述の議論を本質的に変えるものではない。

終わりに、本研究の実験ならびにメスバウアー吸収曲線の解析に従事された佐野芳明氏 (神電気株式会社) にお礼申し上げるとともに、有益な助言をいただきました井野博満氏 (東京大学生産技術研究所)、守屋 健 (東京大学物性研究所)、桐谷道雄 (大阪大学)、大嶋 隆一郎 (大阪大学) の諸氏に感謝いたします。またこの報告をまとめるに当り大きな便宜と励ましをいただきました川崎製鉄株式会社研究所長三本木貢治氏、同次長藤元克己氏、同研究室長鶴岡一夫氏に深謝いたします。

文 献

- (1) T. Moriya, H. Ino, F. E. Fujita and Y. Maeda : J. Phys. Soc. Japan, **24** (1968), 60.
- (2) J. M. Genin and P. A. Flinn : Phys. Letters, **22** (1966), 392.
- (3) J. M. Genin and P. A. Flinn : Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968), 1419.
- (4) P. M. Gielen and R. Kaplow : Acta Met., **15** (1967), 49.
- (5) M. Ron, A. Kidron and H. Schechter : J. Appl. Phys., **38** (1967), 590.
- (6) H. Ino, T. Moriya, F. E. Fujita, Y. Maeda, Y. Ono and Y. Inokuti : J. Phys. Soc. Japan, **25** (1968), 88.
- (7) 藤田英一 : 金属学会会報, **13** (1974), 713.
- (8) F. E. Fujita, T. Moriya and H. Ino : Proceedings ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ, **11** (1971), 1273.
- (9) 藤田英一, 志賀千晃, 守屋 健 : 金属学会誌, **38** (1974), 1030.
- (10) 志賀千晃, 木村匡克, 藤田英一 : 金属学会誌 (to be published) 投稿予定.
- (11) L. I. Lysak and Ya. N. Vovk : Fiz. Metal. Metalloved., **20** (1965), 540.
- (12) L. I. Lysak and B. I. Nikolin : Fiz. Metal. Metalloved., **20** (1965), 547.
- (13) L. I. Lysak and Ya. N. Vovk : Fiz. Metal. Metalloved., **19** (1965), 699.
- (14) L. I. Lysak, Ya. N. Vovk and E. L. Khandros : Fiz. Metal. Metalloved., **19** (1965), 933.
- (15) L. I. Lysak, Yu. M. Polishchuk and Ya. N. Vovk : Fiz. Metal. Metalloved., **22** (1966), 275.
- (16) L. I. Lysak and B. I. Nikolin : Fiz. Metal. Metalloved., **22** (1966), 730.
- (17) Yu. N. Koval', P. V. Titov and L. G. Khandros : Fiz. Metal. Metalloved., **23** (1967), 52.
- (18) L. I. Lysak, Ya. N. Vovk, A. G. Drachinskaya and Yu. M. Polishchuk : Fiz. Metal. Metalloved., **24** (1967), 299.
- (19) L. I. Lysak, Ya. N. Vovk and Yu. M. Polishchuk : Fiz. Metal. Metalloved., **23** (1967), 898.
- (20) V. I. Izotov and L. M. Utevskiy : Fiz. Metal. Metalloved., **25** (1968), 98.
- (21) Yu. L. Al'shevskiy and G. V. Kurdjumov : Fiz. Metal. Metalloved., **25** (1968), 172.
- (22) L. I. Lysak and A. G. Drachinskaya : Fiz. Metal. Metalloved., **25** (1968), 341.
- (23) A. G. Khachatryan and T. A. Onisimova : Fiz. Metal. Metalloved., **26** (1968), 973.
- (24) L. I. Lysak and Yu. M. Polishchuk : Fiz. Metal. Metalloved., **27** (1968), 148.

- (25) L.I.Lysak and L.O.Andrushchik : Fiz. Metal. Metalloved., **28**(1969), 348.
- (26) L.I.Lysak and L.O.Andrushchik : Fiz. Metal. Metalloved., **28**(1969), 478.
- (27) Yu.L.Al'shevskiy : Fiz. Metal. Metalloved., **27**(1969), 716.
- (28) L.I.Lysak, L.O.Andrushchik and Yu.M.Polishchuk : Fiz. Metal. Metalloved., **27**(1969), 827.
- (29) L.I.Lysak and S.A.Artemyuk : Fiz. Metal. Metalloved., **27**(1969), 1122.
- (30) Yu.N.Koval', P.V.Titov and L.G.Khandros : Fiz. Metal. Metalloved., **29**(1970), 649.
- (31) L.I.Lysak and B.I.Nikolin : Fiz. Metal. Metalloved., **20**(1965), 547.
- (32) L.I.Lysak and B.I.Nikolin : Fiz. Metal. Metalloved., **23**(1967), 93.
- (33) P.G.Winchell and M.Cohen : Trans. ASM, **45**(1953), 576.
- (34) H.Bernas and I.A.Campbell : J.Phys. Chem. Solids., **28**(1967), 17.
- (35) D.N.Pipkorn, C.K.Edge, P.Debrunner, G.Depasquali, H.G.Drickamer and H.Frauenfelder : Phys.Rev., **135**(1964), A 1604.
- (36) W.Marshall : Phys.Rev., **110**(1958), 1280.
- (37) E.C.Bain : Trans.AIME, **70**(1924), 25.
- (38) G.Kurdjumov and G.Sachs : Z.Phys., **64**(1930), 325.
- (39) 西山 : Sci. Rep., Tohoku Univ., **23**(1934), 637; **25**(1936), 79.
- (40) 例えば庄司彦六 : Z.Krist., **77**(1931), 381 ; 西山 : 金属の研究, **13**(1936), 300.
- (41) 例えば, 竹内 栄, 本間敏夫 : 金属学会誌, **19**(1955), 652.
- (42) 例えば, H.Schuman : Arch. Eisenhüttenw., **3**(1929), 293.
- (43) W.G.Burgers : Physica, **1**(1934), 561.
- (44) B.Cina : J.Iron Steel Inst., **177**(1954), 406.
- (45) B.Cina : Acta Met., **6**(1958), 748.
- (46) H.Otte : Acta Met., **5**(1957), 614.
- (47) J.A.Venables : Phil.Mag., **7**(1962), 35.
- (48) C.J.Gunter and R.P.Reed : Trans. ASM, **55**(1962), 399.
- (49) R.P.Reed : Acta Met., **10**(1962), 865.
- (50) J.F.Breeds and W.D.Robertson : Acta Met., **10**(1962), 1077.
- (51) R.Lagneborg : Acta Met., **12**(1964), 823.
- (52) K.Shimizu, M.Oka and C.M.Wayman : Acta Met., **189**(1970), 1005.
- (53) G.P.Sanderson and R.W.K.Honeycombe : J.Iron Steel Inst., **200**(1962), 934.
- (54) S.Dash and N.Brown : Acta Met., **14**(1966), 595.
- (55) P.Yu.Voloshenich, V.N.Gridnev and Yu.N.Petrov : Fiz. Metal. Metalloved., **34**(1972), 788.
- (56) L.I.Lysak, Yu.N.Makogon and B.I.Nikolin : Fiz. Metal. Metalloved., **29**(1970), 512.
- (57) Yu.N.Makogon and B.I.Nikolin : Fiz. Metal. Metalloved., **32**(1971), 1284.
- (58) R.Oshima and C.M.Wayman : Script. Met., **8**(1974), 223.
- (59) 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)).