焼き入れ鋼硬化の古典論 とマルテンサイト命名の 真相

清水 謙一* Rolf Gotthardt**

1. はじめに

筆者の一人は以前に「マルテンサイト変態結晶学の歴史—西山とクルデュモフの業績を中心に」と題して本誌に小文⁽¹⁾を書いたことがある。その中でマルテンサイト(以下、Mと略す)の名称が使われ始めた経緯についても簡単に触れた。その経緯を幾つかの古い文献でもう少し詳しく調べて見ると、その名称の最初の対象物は本邦で一般に知られているものとは異なっており、また筆者の小文の経緯の中でも正確を欠く記述をしていたことが分かった。この命名に係わる経緯の真相は、現在のMおよびM変態を研究している研究者にも参考になると思われるので、表題に関して再び筆を執ることにした。

Mの名称は、焼き入れ鋼の硬化に関する19世紀後半の古典論の進展過程で、ドイツの金属組織学者 Adorf Martens の業績を顕彰するためにフランスの金属学者 Floris Osmond によって導入されたものであるが、現在では、鋼に限らず高温相(鋼の場合はオーステナイト(以下、Aと略す))から変位型無拡散変態した生成相がMであり、その時の変態がM型変態であると広く知られている。しかし、Osmond が付けた元々の名称は、C. M. Wayman の著書⁽²⁾の中の[The name martensite was originally suggested by Osmond in 1895 to describe the microstructure found in hardened steels]の記述からも分かるように、焼き入れ鋼の中の微細組織に対するものとして知られている。西山の有名な大著⁽³⁾にもそのように紹介されている。ところが、AからMへの変態機構を最初に提案した E. C. Bain の論文⁽⁴⁾には、[By quenching into

iced brine, the austenite has changed to a material with twice the Brinell hardness number of the annealed alloy. Higher carbon content gives increasingly greater hardness by this treatment: to such material the name martensite has been given]と書かれていて、物としての焼き入れ鋼に対するものとも解釈されていた。組織と物とは大違いなので、Mの名称が本当は何を対象に付けられたのかを調べてみることにした。その結果、「硬化をもたらす相」に対するものであることが分かったので、それらの経緯について以下に述べる。

2. 焼き入れ鋼硬化に関する研究の始まり⁽⁵⁾

鋼の硬化技術は紀元前から知られていたが⁽⁶⁾⁽⁷⁾、学問として研究対象になったのは1722年に Reaumur が鋼の驚くべき焼き入れ硬化を指摘したことに始まると言われている。1865年になって、Rinman が一方は赤熱状態から水焼き入れして硬化させ、他方は空気中で徐冷して軟らかい、同一炭素濃度の鋼を酸液に浸したところ、前者は何の残滓もなく完全に溶け、後者は非常に硬い炭素濃度の高い滓(1883年に Abel によって Fe_3C と同定された)を残した。そこで、彼は前者の鋼の中の目に見えない硬化の原因物を 'hardening carbon' (これがその後の硬化に関する古典論の中で一役を担った)、後者の残滓のなかの炭素を 'cement carbon' と呼んだ。この頃(1863年)、英国の H. C. Sorby が反射光で鉄や鋼を顕微鏡で観察する画期的な方法を開発したが、始めは同僚から冷やかな目で見られたようである。

1868年に至って、ロシアの D. Tschernoff は、硬度計も熱電対も無い時代だったため、硬さや温度はそれぞれやすりがけの度合いおよび色の変化により判定して、鋼の熱処理に伴う変態挙動や硬度変化を観察した。その結果、鋼を硬化させるには、ある臨界温度(現在の A_1 , A_3 点)以上に加熱し、ある臨界温度(現在の M_s 点)以下に急冷することが必要であることを見いだした(Tschernoff は加熱時の臨界温度を 'a' で表示した)。1885年、スウェーデンの Brinell はより定量的に鋼の硬化を確認した。そして1889年、フランスの H. Le Chatelier は Pt-10% Rh/Pt 熱電対を発明したが、彼の共同研究者 F. Osmond はその熱電対を使って種々な炭素濃度の鋼を徐々に冷却したときの冷却曲線を記録し、それに幾つかの変曲点が現れること、加熱曲線にも僅かに違った温度にそれら変曲点が再び現れること、すなわち加熱曲線と冷却曲線の対応する変曲点の間に温度ヒステリシスがあることなどを明らかにし、それらの変曲点の一つが Tschernoff の臨界温度に対応していることを定量的に確認することが出来た⁽⁸⁾。Osmond は加熱時と冷却時の臨界温度 'a' を区別するとともに、ロシアとフランスの研究者による研究成果であることを示すため、それぞれの 'a' に 'chauffage' (heating) および 'refroidissement' (cooling) のフランス語頭文字を添字した。1894年、'a' は大文字の 'A' に改められ、 A_{1c} および A_{1r} のような記号になって現在も使われている。

* 金沢工業大学教授；物質システム工学科高度材料科学研究開発センター・大阪大学名誉教授(〒924-0838 松任市八東穂3-1)

** Ecole Polytechnique Federale de Lausanne 教授
Classical Theories on Hardening of Quenched Steels and The Truth in Martensite Naming; *Kenichi Shimizu, **Rolf Gotthardt (*Department of Materials Science and Engineering, Research and Development Center of Advanced Materials Science, Kanazawa Institute of Technology, Kanazawa. **Institute de Genie Atomique, Department de Physique, CH-1015, Lausanne, Switzerland)
Keywords: martensitic transformation, history, crystallography, hardening mechanism, martensite naming
1999年10月28日受理

3. 焼き入れ鋼硬化に関する論争と M の命名⁽⁵⁾⁽⁹⁾

加熱時に α 鉄から γ 鉄へ同素変態が起きることなどが知られていなかった1890年頃、米国の金属学者 H. Howe は 'The Metallurgy of Steel'⁽¹⁰⁾ を刊行し、そのなかで「ある臨界温度(現在の A_1 点)以上に加熱した鋼の中の炭素は鉄と結合して 'Hardenite' と命名する相を生成する。すなわち、'hardenite' は鉄と 'hardening carbon' の化合物であるが、室温への焼き入れ中にそれが保持されるために鋼は硬化する」と述べている。しかし、硬化機構の詳細までは言及されなかった。

その後、間もなく鉄に同素体のあることが分かり、それが鋼の硬化に関与しているという説が Osmond らによって提案され、硬化を巡って活発な論争が展開された。すなわち、その論争は上記の Howe らによる 'hardening carbon' を硬化の原因とする 'carbonists' と、Osmond らの同素体を硬化の原因とする 'allotropists' の間で行われた。同素体硬化派は、低温の α 鉄あるいはフェライトが加熱時に β 鉄と呼ばれる硬くて非磁性の同素体に変態するが、その後の冷却時に冷却速度が十分速ければ、高温の β 鉄中に溶解した炭素が軟らかい α 鉄への逆変態を阻止するため、硬い β 鉄が室温にまで保持されて硬化に寄与すると考えた。ここでも β 鉄が硬い理由については述べられていない。文献(5)(9)によると、1895年、Osmond はこの高温の硬い β 鉄に対して Martens の顕微鏡組織学における業績を顕彰して M の名称を付したとされている。しかし、Osmond の原論文⁽¹¹⁾によると、「I will call this observed constituent the MARTENSITE」と述べたあと、「The name martensite was given for the phase which Osmond observed when steel containing carbon was quenched into a cooling liquid at -20°C 」とだけ書かれていて、必ずしも高温の β 鉄に対して命名されたものでもなさそうである。その辺りにまだ疑問は残るが、M の名称は「硬化をもたらし相」に対するものであることは間違いないなさそうである。

同じ年の直後に、炭素硬化派の Howe は炭素硬化説と同素体硬化説は矛盾するものではないとして 'carbo-allotropic' 説を提唱した。この説では、 β 鉄も β 鉄と 'hardening carbon' との化合物もともに室温への焼き入れ時に保持されて鋼の硬化に寄与するが、低濃度炭素鋼では β 鉄あるいは同素体効果が、高炭素濃度鋼では化合物あるいは炭素効果が顕著に作用しているに過ぎないとした。その上で、彼は自分が命名した高温相の 'hardenite' の代わりに 'martensite' の名称を使い始めた。Howe は Osmond の同意のもとで、1893年に鋼の中の幾つかの代表的な組織構成物に対し 'ferrite', 'cementite' および 'pearlite' の名称を付した。これらの名称は現在も生きているが、皮肉なことに 'hardenite' だけは現在に生き残れなかった。

その一方で、Howe および弟子の A. Sauveur は高温で非磁性の硬化相が焼き入れたら何故強い磁性を持つのかについ

て疑問を持ち、翌年の1896年に高温相は急冷したときセメントタイトと強磁性の α 鉄に分解するのではないかと発表した。これは僅か9ページの論文であったが、それに対して40ページにのぼる討論論文が寄せられたとのことである。同年、Sauveur は長い論文を発表して、高温相の M は化合物ではなくて固溶体であり、それが室温に焼き入れ時に硬化するのは、 α 鉄地の中に細かく分散析出した炭化物によるとして、 α 鉄と炭化物の混合物をも M と呼んだ。

1897年、英国の W. Roberts-Austen は Fe-C 系の半定量的な平衡状態図を発表し、 A_3 点より上の温度では鉄が固溶体を形成することを示した。Osmond はこの高温固溶体を Roberts-Austen の状態図に関する業績を顕彰すべく A と改名する一方、低温の焼き入れ硬化相を M と明確に命名し直した。鋼の硬化に関しては Roberts-Austen も Osmond と同じ同素体硬化論者であった。なお、Roberts-Austen は1885年までは Roberts の姓だけで仕事をしていていたが、その後叔父 Austen の希望で両方の性をハイフンでつないだ性にしたようである。

ところで、それから数年経って20世紀に入った1903年に、Howe は Sauveur が書いた著書⁽¹²⁾の中で、炭素を固溶した高温の鉄は Osmond が命名した A であって、 β 鉄ではなく非磁性同素体の γ 鉄であると推論した。'carbonists' と 'allotropists' の間の論争は1926年頃までは熾り続けた⁽⁵⁾ようであるが、この Howe の推論が M は A 固溶体からの変態生成物であると集約されるに至る道を拓いたと言えるだろう。一方、その1926年頃までには、筆者が以前の小文⁽¹⁾にも書いたように、鋼の A および M は炭素や他の元素との固溶体であり、後者は前者から変位型無拡散変態した体心正方結晶の生成物であることが磁気的手法や X 線回折により明確に示された。硬化機構についても、次第に解明されて行った⁽⁹⁾。

文 献

- (1) 清水謙一：日本金属学会，まてりあ，**37**(1998)，655.
- (2) C. M. Wayman: Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformation, Macmillan Series in Materials Science, (1964), 清水謙一訳：マルテンサイト変態の結晶学，丸善，(1969).
- (3) 西山善次：マルテンサイト変態・基本編，丸善，(1971).
- (4) E. C. Bain: Trans. AIME, **70**(1924), 25.
- (5) J. Stubbles: Adv. Mater. & Proc., **154**(1989), No.2, 80, No.3, 82.
- (6) R. Maddin: Martensite, Ed. by G. B. Olson & W. S. Owen, ASM Intern., (1992), 11.
- (7) C. S. Smith: ibid., 21.
- (8) F. Osmond: Comptes Rend. Acad. Sci. (Paris), **103**(1886), 743.
- (9) M. Cohen: Trans. Metall. Soc. AIME, **224**(1962), 638.
- (10) H. M. Howe: The Metallurgy of Steel, The Scient. Publ. Co., (1890).
- (11) F. Osmond: Bull. Soc. d 'Encour. pour l' Ind. Nation., **10**(1895), 480.
- (12) H. M. Howe: Iron, Steel and Other Alloys, Ed. by A. Sauveur, Cambr. Mass., (1903).