

Fe-MnおよびFe-Mn-Si系合金のマルテンサイト変態

龍福 進*, 友田 陽**

(昭和61年9月8日受理)

Martensitic Transformations in Fe-Mn and Fe-Mn-Si Alloys

Susumu RYUFUKU* and Yō TOMOTA**

Abstract – The athermal and stress induced martensitic transformations and their effect on tensile behavior in Fe-14 to 27 wt%Mn binary and Fe-12 to 33 Mn-6Si ternary alloys are examined and discussed by using a regular solution model.

In Fe-Mn system, as-quenched microstructures of Fe-14Mn, 16 to 25Mn, and 27Mn are mixture of fcc austenite (γ) + hcp epsilon martensite (ϵ) + bcc martensite (α'), $\gamma + \epsilon$, and γ single phase, respectively. These results are in good agreement with previous works. On the other hand, those of 12Mn-6Si, 17 to 27Mn-6Si, and 33Mn-6Si, are $\gamma + \epsilon + \alpha'$, $\gamma + \epsilon$, and γ single phase, respectively. Therefore, the Si addition to Fe-Mn system extends the temperature region of $\gamma \rightarrow \epsilon$ transformation.

Tensile properties in Fe-Mn and Fe-Mn-Si alloys are characterized by stress induced martensitic transformations during deformation. The stress induced transformation paths i.e., $\gamma \rightarrow \epsilon$, $\gamma \rightarrow \alpha'$ and $\epsilon \rightarrow \alpha'$, are dependent upon Mn content. In 16 to 20Mn, stress induced $\epsilon \rightarrow \alpha'$ transformation decreases the work hardening rate ($d\bar{\sigma}/d\bar{\epsilon}$) rapidly at the early stage of deformation. However, the accumulated α' laths become obstacles against $\gamma \rightarrow \epsilon$ transformation or slip at the later stage, so that ($d\bar{\sigma}/d\bar{\epsilon}$) increases. In 14Mn which in as-quenched structure contains much α' , α' obstacle extremely increases ($d\bar{\sigma}/d\bar{\epsilon}$) at the early stage. On the other hand, although the shape of ($d\bar{\sigma}/d\bar{\epsilon}$) vs. $\bar{\epsilon}$ curve in 33Mn-6Si alloy is similar to that in 17Mn-6Si, stress induced transformation process in 17Mn-6Si alloy is identical with that in 16 to 20 Mn while only $\gamma \rightarrow \epsilon$ transformation occurs in 33Mn-6Si.

The behavior of martensitic transformation during cooling can be well explained by the regular solution model. It is predictable by this simple model that the transformations which wouldn't occur by cooling (for example, α' formation in 16Mn) will take place easily by small deformation.

1. 緒 言

鉄合金において、NiとMnはともにオーステナイト(γ)安定化元素でありFe-NiとFe-Mnの2元系状態図は類似している。Fe-Ni合金が広く研究され高Niの低温用鋼や強靱鋼の基礎が確立しているのに比べると、

Fe-Mn合金に関する研究は少なく不明な点が多い。経済的理由からNiをMnで代替する試みがステンレス鋼等で古くからなされてきたが、近年ではFe-Mn系合金の低温特性や磁気的特性が注目され種々の新材料開発が進められている。特に、形状記憶合金としてのFe-Mn-Si合金のように構造材料としてのみならず機能材料としても注目されつつある。

* 茨城大学大学院工学研究科金属工学専攻(日立市中成沢町)

Graduate Student, Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

** 茨城大学工学部金属工学科(日立市中成沢町)

Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

Fe-Mn系合金の力学的挙動はマルテンサイト変態の影響を受けることが多い。Fe-Mn系合金において起こりうるマルテンサイト変態には3種類ある。すなわち、 γ (fcc) \rightarrow ϵ (hcp) マルテンサイト、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ (bcc) マルテンサイト、および $\epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態がある⁽¹⁾⁽²⁾。これらマルテンサイト変態は、磁気変態(ネール点)の影響を強く受ける⁽³⁾⁽⁴⁾ ようで、その変態挙動はかなり複雑である。すなわち温度の低下にともない、ネール点で常磁性から反強磁性に変わることが γ の磁気エントロピーを下げ、マルテンサイト変態に必要な自由エネルギー差(駆動力)の増加をとめてしまう。ところがFe-MnにSiやCoを添加するとネール点が下がり、そのMn量では起きなかったマルテンサイト変態を起こすことができる⁽⁴⁾。特にSiの添加は形状記憶現象に必要と考えられる条件、 $\langle 1 \rangle$ 十分低いネール点をもつ、 $\langle 2 \rangle$ γ の積層欠陥エネルギーが低い、 $\langle 3 \rangle$ γ マトリックスの強度が高い、に対して好ましい効果をもたらすと言われている⁽⁵⁾。一方、低温用鋼としての高Mn鋼では、マルテンサイト組織の状態や加工誘起マルテンサイト変態が強度、靱性、疲労特性に大きな影響を及ぼす⁽⁶⁾。

しかしながら、Mn量を変化させたときのFe-Mn 2元系合金の全貌が十分に理解されていないのに加えて、Si添加の影響はあまり詳しく報告されていない。そこで、本研究ではMn量の異なるFe-Mn 2元系の引張性質、金属組織、および熱力学のまとめを試み、その基礎の上にFe-Mn-Si系について調べ検討を加えた。

2. 実験方法

本研究で使用した合金は種々のFe-MnおよびFe-Mn-Si合金であり、各合金を含まれるMnおよびSiの近似量で表現すると、Fe-Mn 2元系は12Mn, 14Mn, 16Mn, 20Mn, 25Mn, 27Mnであり、Fe-Mn-Si 3元系は12Mn 6Si, 17Mn 6Si, 22Mn 6Si, 27Mn 6Si, 32Mn 6Si, 33Mn 6Siである。

(1) 試験片作成

高周波溶解炉においてまず真空中で電解鉄もしくは電磁軟鋼を溶かし、つづいてアルゴンガスを封入してMnやSiを投入、溶解し、数分後に铸込んだ。直方体状のインゴットを熱間圧延で約10mm厚にし、その後1473Kにて1日(86.4ks)均一化処理を行った。さらに引張試験片にするものは、14Mn, 16Mn, 17Mnは冷間、20Mn, 25Mn, 17Mn 6Si, 33Mn 6Siは温間(約400℃, Af点以上)

で圧延した。これは前のグループが室温の加工で加工誘起変態により α' が生成するのに対して後のグループは主に ϵ が生成するためである。 ϵ のみが多量に生成する場合は圧延加工が困難となるために γ 単相域で加工する必要がある。これらより平行部の寸法が約30×5×1(mm)の引張試験片を切り出した。次に各試験片はアルゴンガス雰囲気中で1273K, 3.6ksの溶体処理後水焼入れした。

(2) X線回折による体積率の測定

各試験片は機械的研磨(エメリー紙#400-1000)ののち、電解研磨(過塩素酸:酢酸=1:9)または化学研磨(フッ化水素:過酸化水素=1:9)を施した。光学顕微鏡観察のためのエッチングはナイトールとチオ硫酸ナトリウム過飽和水溶液+ピロ亜硫酸カリウム⁽⁷⁾で行った。機械研磨による加工誘起マルテンサイトが電解研磨で消えたことを光学顕微鏡で確かめたのち、X線測定をした。ここでは、一個の試験片で γ , ϵ , α' それぞれ3種の面の回折ピークを測定し、それらの組み合わせで体積率を算出して単純平均をとった。誤差範囲は約5%である。

(3) 引張試験

引張試験はテンシロンRTM-1T(容量1t)を用いて、室温にて引張速度5mm/minで行った。引張変形中の構成相の体積率変化を知るために引張中に適当な変位量で止めて除荷し、試験片をはずしてX線回折と光学顕微鏡観察を行い、再び試験機に取り付けるという手順を繰り返すことも行った。

3. 実験結果および考察

(1) 熱的(athermal)変態

代表的な組織をFig.1に示す。(a)は16Mnにおける $\gamma + \epsilon$ 2相混合である。灰色が γ 、白が ϵ を表し、その境目は(111) γ (// (0001) ϵ)と試験片断面の交線((111) γ trace)である。(111)には等価な面が4通りあるので組織写真で(111) γ traceも4方向存在し得る。この組織は市街地に似ている。(b)と(c)は16Mnで研磨時に加工誘起により ϵ 中に生成した α' と γ 中に直接生成した α' を示しており、ともにラス状であるが後者の方が大きく成長しており両者の形態は著しく異なっている。14Mnでは冷却のみによってもこれらの2種類のラスが生成することが確認された。このような2種類のラスマルテンサイトについては守護ら⁽²⁾の報告があ

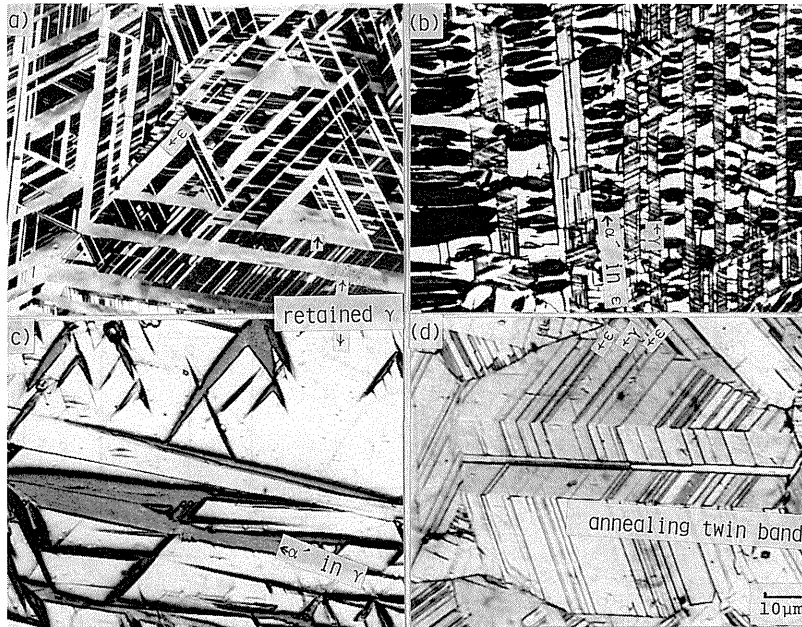


Fig. 1 Typical optical microstructures. (a) Fe-16Mn alloy as quenched, (b) Stress induced α' within ϵ plates in Fe-16Mn alloy, (c) Stress induced α' within γ in Fe-16Mn alloy, (d) Fe-17Mn-6Si alloy as quenched.

る。一方, (d)はFe-17Mn-6Siの焼入状態における $\gamma + \epsilon$ 2相組織であり, Fe-Mn 2元系と比べると ϵ 板の幅が狭く, 一つの結晶粒の中では一方向に並んで生成しているものが多いのが特徴である。

それゆえ, $\gamma + \epsilon + \alpha'$ 3相組織となった時に ϵ 中の α' は ϵ 板が薄いために識別しがたいことがある。これはSiを加えたものは検鏡用の腐食がむつかしくなることも原因している。一方, 広い γ 中に直接生成した α' は, 容易に確認できる。

つぎに, Fe-Mn および Fe-Mn-Si の焼入状態の構成相 (熱的マルテンサイト変態量) の割合と Mn 含有量の関係を Fig. 2 に示す。Fe-Mn では, 12, 14Mn で $\gamma + \epsilon + \alpha'$ 3相, 16から25Mn では $\gamma + \epsilon$ 2相, 27Mn では γ 単相である。 ϵ は 17Mn 付近が, 最も多くなっており, これまでの報告と良く一致している⁽¹⁾⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。著者の一人らの報告⁽⁸⁾によると, $\gamma \rightarrow \epsilon$ の M_s 点は 16Mn, 17Mn, 20Mn, 25Mn でそれぞれ 434, 428, 393, 384K であり, M_f 点は不明である (熱膨張計での測定等では断定が困難なためである)。この点については後で考察する。一方, Fe-Mn-Si では 12Mn6Si は γ

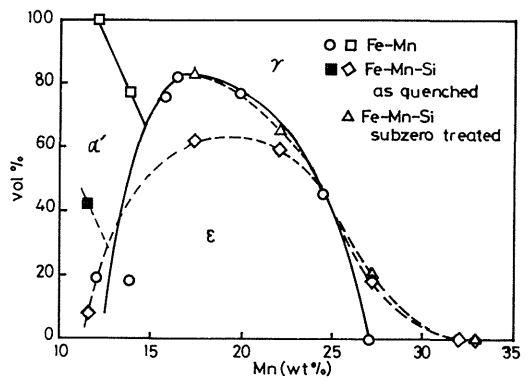


Fig. 2 Relationships between constituent phases and Mn content in Fe-Mn and in Fe-Mn-Si system.

+ $\epsilon + \alpha'$ 3相, 22Mn6Siから27Mn6Siまで $\gamma + \epsilon$ で33Mn6Siは γ 単相である。Si添加による室温における ϵ 量の変化はあまり大きくない。また77Kにサブゼロ処理をしたところ, ϵ 量はFe-Mn 2元系ではほとんど変化しないのに対して, Fe-Mn-Si 3元系では低

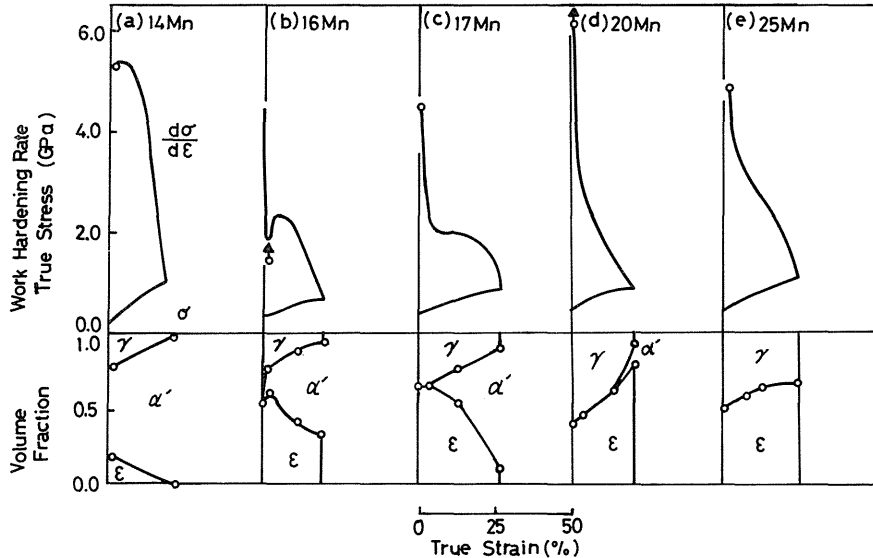


Fig. 3 True stress - true strain curves, work hardening rate - true strain curves and the changes in constituent phases of deformed specimens in Fe-Mn alloys.

Mn側で増加がみられた。これによって ϵ マルテンサイトの M_f 点は2元系では室温以上、27Mn以下の3元系では室温以下であると予想される。Si添加によって M_s 点は、ほとんど変化しないことがわかっている⁽¹⁰⁾ので、Siは γ - ϵ の変態温度域を広げることになる。

(2) 加工誘起マルテンサイト変態と引張特性

Fe-Mn 2元系とFe-Mn-Si 3元系の引張試験の結果をFig.3と4に示す。変形にともなう組織の変化の例として16Mnと33Mn6Siの場合をそれぞれFig.5と6に示す。Fig.3, 4のそれぞれの図において上側は真応力($\bar{\sigma}$)-真ひずみ曲線と加工硬化率($d\bar{\sigma}/d\bar{\epsilon}$)曲線、下は変形中の加工誘起変態による構成相の変化を表している。Fe-Mn系における変形量と構成相体積率の関係は、一部すでにHoldenら⁽⁹⁾により報告されている。 $(d\bar{\sigma}/d\bar{\epsilon})$ 線上の丸印は真ひずみ1%の点である。ここで、 $(d\bar{\sigma}/d\bar{\epsilon})$ と $\bar{\sigma}$ の交点はネッキング開始点を示し、ここまでのひずみが均一伸びに対応する。

さて、Fig.3で、16Mnの加工硬化率曲線を見ると、加工硬化率は初期に大きく減少し凹部を作って上昇続いて凸部(極大値: 2.4 GPa)を作り再び減少する。このような特異な挙動は次のような原因で現れると考えられる⁽⁸⁾。まず、すべり転位もしくは加工誘起 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態で

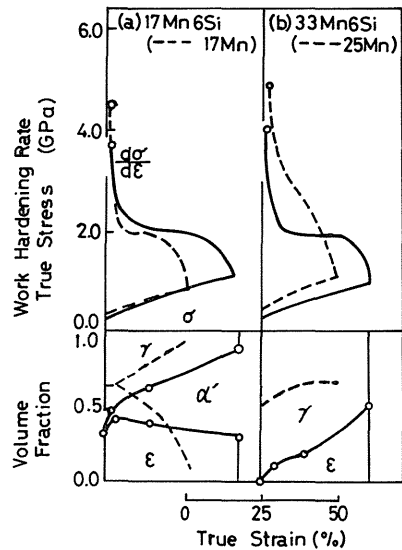


Fig. 4 True stress - true strain curves, work hardening rate - true strain curves and the changes of constituent phases of deformed specimens in Fe-Mn-Si alloys.

生成した ϵ が以前からあった ϵ 板に衝突すると変形の進行が妨げられる(大きい加工硬化の原因)⁽¹¹⁾。その交差部の応力集中に助けられて $\epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態が起こると応力緩和を招き硬化率が大きく低下する⁽¹²⁾⁽¹³⁾。さらに変形

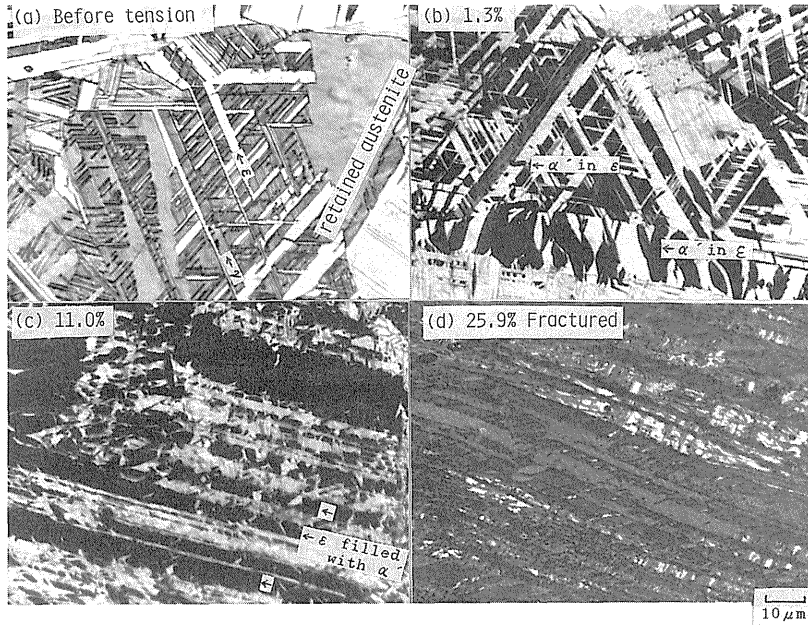


Fig. 5 The change in microstructure by deformation in Fe-16Mn.

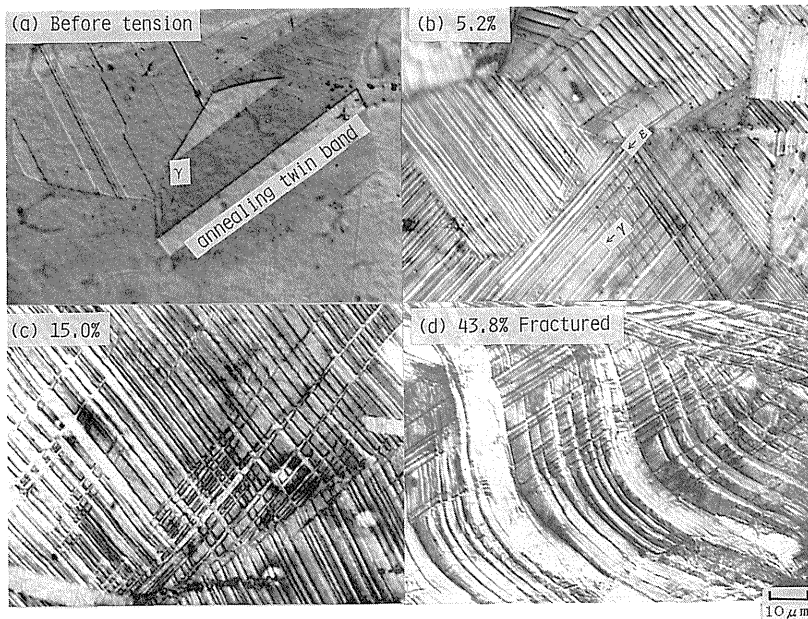


Fig. 6 The change in microstructure by deformation in Fe-33Mn-6Si.

が進んで、すでに生成した α' に新たな ϵ やすべり転位が衝突すると今度は α' は障害物になって加工硬化率を上昇させる⁽⁸⁾。この過程は変形中の構成相の変化 (Fig. 3 (b)下図) とそれに対応する組織変化 (Fig. 5) を対比

させることで裏付けられるであろう。すなわち、Fig. 5において引張前 (焼入状態) (a) は大部分が $\gamma + \epsilon$ 2相の市街地状で部分的に ϵ の生成しなかった広い γ 領域がある。変形初期 (真ひずみ 1.3%) の (b) では加工誘起で ϵ

が増加するとともに α' も生成し始める。変形中期(11.0%)の(c)になると加工誘起 $\epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態が活発となり生成した α' が ϵ を埋めつくすほどに増加する。 ϵ の減少は $\epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態のためであり、 γ の減少は $\gamma \rightarrow \epsilon$ と $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態のためである。破断後(25.9%)の(d)では α' の大量生成と大変形のために市街地の形跡は薄れ、旧(111) γ も湾曲している。つぎに、17Mnの加工硬化率曲線では凹部は16Mnのそれよりも変形が進んでから現れ、凸部の極大値は16Mnのそれほど高くない。組織の変化を観察したところ焼入れ状態では ϵ が増えて広い γ 領域が少なくなりFig.2の結果を裏付けている。構成相の変化をみると、 α' が増加しはじめるのは変形中期で、凹部が現れる時点と一致している。20Mnの加工硬化率曲線は、凹部のみ現れたところで破断し凸部は現れない。構成相の変化では ϵ が増加し続け α' は変形後期になって少し現れる。25Mnの加工硬化率曲線は凹部、凸部とも顕著ではない。この合金では $\gamma + \epsilon$ の市街地に ϵ が増加し続けて市街地模様に変形するだけである。 α' の生成はほとんどみられない。最後に、14Mnの加工硬化率曲線は、変形初期に急に落ち込むことはなく凸部が現れ、しかもその極大値は5GPaと高い。これは焼入れ状態で59%と多量の α' をすでに含み変形初期から $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態やすべりの進行が妨害されるためであろう。このように、Fe-Mn 2元系では金属組織の変化がMn量に敏感に依存するために、力学的挙動も少しのMn量の相違によって大きく変化することがFe-Ni系と異なる点である。

次に3元系について調べてみる。Fig.4において17Mn6Siと33Mn6Siの加工硬化率曲線の形状は変形中期に平らになるところが似ているがその原因は異なる。すなわち、構成相対積率の変化からわかるように前者は $\epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態によるもので後者は $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態によるものと考えられる。変形後期になると $d\bar{\sigma}/d\bar{\epsilon}$ は17Mn6Siでは緩やかに低下するのに対して33Mn6Siでは急激に落ちる。17Mn6Siの構成相の変化は変形初期に ϵ が若干増加し α' が生成し、その後は α' が増加しつつ ϵ と γ は減少する。組織をみると変形初期には ϵ が増加したように見えるが α' は ϵ 板が細いので確認しがたい。変形中期には γ 中に直接生成した α' も見られた。17Mn6Siを17Mnと比較すると α' の増加と ϵ の減少が緩やかなのでTRIP現象に有効に作用して伸びが大きくなっている。一方、33Mn6Siの構成相の変化は焼入れ状態の γ 単相が加工誘起 ϵ を増加させるのみである。こ

の場合の組織の変化をFig.6に示す。焼入状態(a)では γ 単相だったのが、変形初期(b)には一方に並んだ ϵ 板を多量に生成している。この $\gamma \rightarrow \epsilon$ にともなう形状変化によって加工硬化率は急に下がる。約5%変形した(b)ではすでに ϵ 板は結晶粒によっては(111) γ に添って2方向に生成している。 $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$ による形状記憶現象を発現させるにはこのあたりが変形量の限界となるものかと思われる。変形が進むと別の方向に並んだ ϵ が生成して先に生成した方向の ϵ と(c)のように交差して加工硬化率の減少を妨げるものと考えられる。(d)では ϵ 板が変形によって大きく湾曲している。これを同じ $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態しか起こらない25Mnと比較すると、25Mnは焼入状態で ϵ が生成しうる4方向に無作為に生成する市街地組織なので加工誘起 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態によって $d\bar{\sigma}/d\bar{\epsilon}$ が停滞する現象はみられない。最終的な ϵ 量は両者であり差がなく引張強さもほとんど同じであるが、変形にともない刻々と ϵ の生成する33Mn6SiのほうがTRIP現象に有利であり均一伸びがかなり大きくなっている。

Fe-Mn 2元系では30wt% Mn以上になると焼入状態はほぼ γ 相となり、引張破断させても生成する ϵ 量はたかだか10%である⁽⁶⁾。従ってSiの添加が高Mn側で加工誘起 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態を促進させていることがわかる。

最後に引張諸特性値とMn含有量の関係をFig.7と8にまとめた。Fig.7は引張強さとMn含有量の関係を表しており、2元系の曲線は16Mnのところまで谷をつくる。

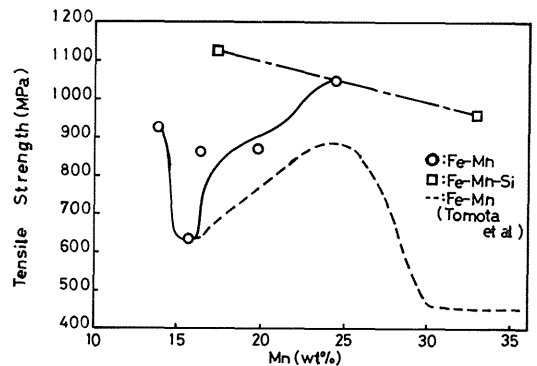


Fig. 7 Relationships between tensile strength and Mn content in Fe-Mn and in Fe-Mn-Si alloys.

16から25Mnまでの今回のデータは先に報告した著者の一人らの結果⁽⁶⁾と傾向がよく似ている。3元系は両合金とも2元系より高く、17と33では17のほうが高い。

次に Fig.8 に伸びと Mn 含有量の関係を示す。ここでは均一 (Uniform) 伸びと全 (Total) 伸びを示す両曲線とも 17Mn で山を作っている。この原因は以下のように考えられる。14Mn 以下では変形の早い時点で α' 主体の組織となる。 α' は一般に均一伸びが小さいのでこれを反映したものであろう。これに対し ϵ も延性が低いので 25Mn 近傍の伸びも小さい。17Mn あたりでは $\epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態が変形にともない刻々と進行し、これが伸びの向上に寄与したものと考えられる。図中に破線で示したように 25Mn 以上では伸びは再び上昇し、31Mn 付近を頂上にまた減少することがわかる。この山の原因は $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態による TRIP 現象である。33Mn6Si ではより多量に ϵ が加工誘起で生成するのにその伸びは 31Mn よりかなり小さいものとなっている。このことは $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態による TRIP によって $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態による場合のように 100% 以上もの伸びを発生させること⁽¹⁴⁾ はかなり困難であることを示唆しているといえよう。一方、17Mn6Si は前に述べたように変形量に対する加工誘起 α' の増加が 17Mn より緩やかなので 17Mn より伸びるようである。

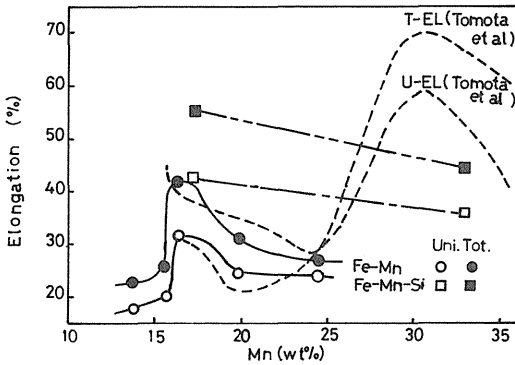


Fig. 8 Relationships between elongation and Mn content in Fe-Mn and in Fe-Mn-Si alloys.

4. 熱力学的検討

まず簡単のため正則溶体近似によって、Fe-Mn 2 元系の α (bcc), γ (fcc), および ϵ (hcp) の自由エネルギー差を求めてみる。正則溶体近似とは理想溶体の $G = H - TS$ に過剰自由エネルギー項 ΔG_E を加えたものである⁽¹⁵⁾。すなわち、

$$G = H - TS + \Delta G_E \quad (1)$$

$$H = x_{Fe} H_{Fe} + x_M H_M \quad (2)$$

$$S = x_{Fe} S_{Fe} + x_M S_M + \Delta S_{con} \quad (3)$$

$$\Delta S_{con} = -R (x_{Fe} \ln x_{Fe} + x_M \ln x_M) \quad (4)$$

ここで、

x_{Fe} , x_M : 鉄と合金元素 M の原子分率, G : 自由エネルギー, H : エンタルピー, S : エントロピー, ΔS_{con} : 配置 (configuration) エントロピー, R : 気体定数 (1.987 cal/mol), および, ΔG_E : 過剰 (excess) 自由エネルギーである。

(1)式に(2), (3), (4)式を代入すると、

$$G = x_{Fe} G_{Fe} + x_M G_M + \Delta G_E + RT (x_{Fe} \ln x_{Fe} + x_M \ln x_M)$$

$\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の駆動力を示す $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ については G^r , G^α の差を求めればよい。従って、

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = G^\alpha - G^r = x_{Fe} \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x_M \Delta G_M^{\gamma \rightarrow \alpha} + \Delta G_E^\alpha - \Delta G_E^r \quad (5)$$

ここで

$$\Delta G_E^\alpha - \Delta G_E^r = x_{Fe} x_M \Omega_{FeM}^{\gamma \rightarrow \alpha} \quad (6)$$

$\Omega_{FeM}^{\gamma \rightarrow \alpha}$: 相互作用パラメータ

$x = x_M = (1 - x_{Fe})$ とおくと、(5)式は次のように表される。

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = G^\alpha - G^r = (1-x) \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x \Delta G_M^{\gamma \rightarrow \alpha} + x(1-x) \Omega_{FeM}^{\gamma \rightarrow \alpha} \quad (7)$$

従って、Fe-Mn 2 元系の α (bcc), γ (fcc), および ϵ (hcp) の自由エネルギー差は次のように表される。

$$\Delta G_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \alpha} = (1-x) \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x \Delta G_{Mn}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x(1-x) \Omega_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \alpha} \quad (8)$$

$$\Delta G_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \epsilon} = (1-x) \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \epsilon} + x \Delta G_{Mn}^{\gamma \rightarrow \epsilon} + x(1-x) \Omega_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \epsilon} \quad (9)$$

ここで、 x は Mn の原子分率, $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$, $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$,

$\Delta G_{\text{Mn}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$, $\Delta G_{\text{Mn}}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ は、各々 Fe と Mn の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態および $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の自由エネルギー差を表し Breedis と Kaufman による値を用いることにする。相互作用パラメータ $\Omega_{\text{FeMn}}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ について Kaufman は -1600 cal/mol 一定と与えているが、石田と西沢にならって変態点の測定値を利用して算出したものを用いた。すなわち、 $(M_s + A_s)/2$ より T_0 (両相の G が等しくなる温度) を推定し組成 (x) 依存性を考慮する方法である。本研究室のデータを使うと、 $\Omega_{\text{FeMn}}^{\gamma \rightarrow \epsilon} = -2130 + 4587.5x$ (cal/mol) となり、石田-西沢による $-2590 + 5470x$ とほぼ一致した。当然のことながら、この方が実際の変態挙動の Mn 依存性に良く合う。最近になって、非常に微細な ϵ 板が 37wt% 以上の高 Mn 合金で観察され、 γ と ϵ の磁気変態の寄与を主体に考えるべきだとする主張がなされており⁽⁴⁾、今後議論を呼ぶものと思われる。一方、 $\Omega_{\text{FeMn}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ については Breedis と Kaufman による $-6500 + 3.7T$ (cal/mol , T は絶対温度) を用いた。常圧では α が安定相となるので、 $\Delta G_{\text{FeMn}}^{\gamma \rightarrow \epsilon}(x, T)$ と $\Delta G_{\text{FeMn}}^{\gamma \rightarrow \alpha}(x, T)$ に上記の熱力学パラメータを入れて共通接線の法則 (エネルギー最小) に基づき Fe-Mn 状態図を計算してみたところ、既存のもの⁽¹⁷⁾ とよい一致が得られた。 $T = T_0$ では $\Delta G_{\text{FeMn}}^{\gamma \rightarrow \alpha}(x, T_0) = 0$ となり、 $T_0 - x$ 曲線を描くことができる (Fig. 9)。

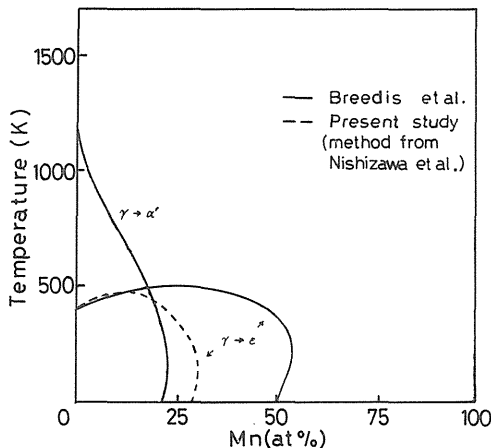


Fig. 9 T_0 - x curves of $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ and $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$ in Fe-Mn.

$\gamma \rightarrow \epsilon$ の $T_0 - x$ 曲線については Breedis と Kaufman のものと西沢の方法を用いたものの両方を示す。これら曲線の最大の x は前者では $x = 0.53$ 、後者では $x = 0.30$ である。

さて、 $\Delta G_{\text{FeMn}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ と $\Delta G_{\text{FeMn}}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ の温度および Mn 量依

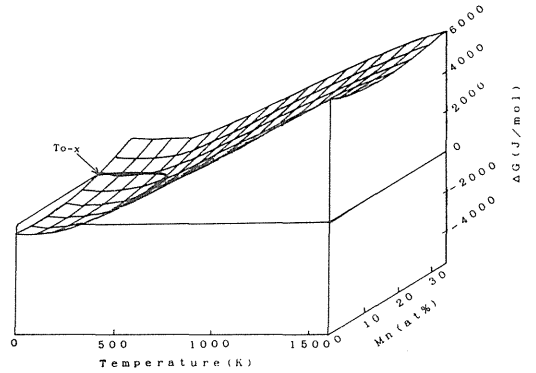


Fig. 10 Relationship among free energy difference ($\gamma \rightarrow \epsilon$), temperature and Mn content in Fe-Mn alloys.

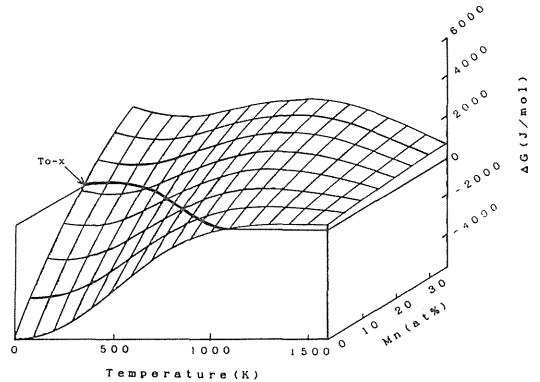


Fig. 11 Relationship among free energy difference ($\gamma \rightarrow \alpha$), temperature and Mn content in Fe-Mn alloys.

存性を計算した結果を Fig. 10 と 11 に示す。Fig. 10 は $\Delta G_{\text{FeMn}}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ についてのものので矢印で示された $T_0 - x$ 曲線は Fig. 9 の点線で示された $\gamma \rightarrow \epsilon$ の $T_0 - x$ 曲線と同じものである。この曲線より上では γ が安定、下では ϵ が安定である。約 27% Mn 以上ではすべての温度で γ が安定であり、実験結果と一致する。また約 5at% Mn, 100 K 付近が $\Delta G_{\text{FeMn}}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ 最小である。Fig. 11 は $\Delta G_{\text{FeMn}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ についてのものので Fig. 10 と同様 $T_0 - x$ 曲線は Fig. 9 のそれと同じものである。 γ 安定域は Mn 量が増加すると低温側に広がり約 22% 以上ではすべての温度で γ 安定となる。純鉄の 100 K 付近が $\Delta G_{\text{FeMn}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 最小である。

Fig. 12 は、14 Mn と 16 Mn の室温付近の詳細である。 $\Delta G_{\text{FeMn}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$, $\Delta G_{\text{FeMn}}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ ともに温度の低下にともない減少するが、その割合が次第に緩やかになり 100 K 近傍で最小値を示す。ネール点 T_N は 100 K より少し高温あた

りに存在するようである⁽¹⁸⁾。 $\gamma \rightarrow \epsilon$ に関する Ms と As 点の実測値より $\gamma \rightarrow \epsilon$ の駆動エネルギーを求めてみると、約 90 J/mol である。室温以下に冷却しても ϵ 量は増えないという事実は、この駆動エネルギー ($\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$) の温度低下にともなう増加率の鈍化と関連していると思われるが、Fig.12 によれば、鈍化が室温付近から顕著になっている。前述の $\gamma \rightarrow \epsilon$ の Mf が不明瞭な事実はこのような $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ の温度依存性によるものであろう。つきに、計算結果より、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態について、文献(19)による As 点を基に駆動エネルギーを推測すると、おおよそ 1000 J/mol となる。そこで、16Mn の $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態に必要な $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ が 14Mn のそれとほとんど同じで Fig.12 の最小値 (-1280 J/mol) よりごく少し小さい(図中の破線参照)と仮定すると、実験結果を都合良く説明できる。

すなわち、 α' は 16Mn では 77K まで冷却しても生成しない(以前に、4.2K に冷却したことがあるがやはり認められなかった)が、14Mn では室温 (-1410 J/mol) ですでに存在していた。また、14Mn を 77K に冷却した結果では約 10% の α' の増加があった。つきに、 $\epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態について考えるには、Fig.12 の $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ と $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ の差をみれば良い。

少し読み取りにくいだが、計算値によると自由エネルギー差の最大値は 16Mn で 530 J/mol (17 以上の Mn ではこれより小さい)であり、14Mn では室温ですでにこの値より大きくなっている。

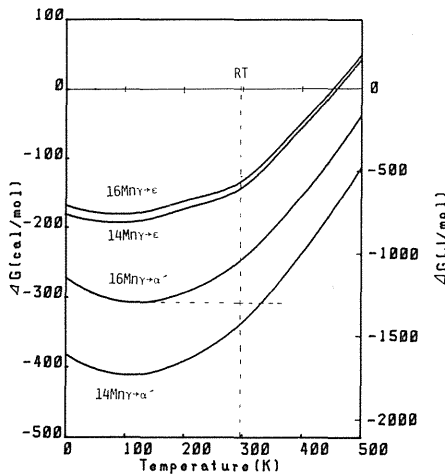


Fig. 12 Relationships between free energy difference and temperature in 14Mn and 16Mn.

このように、冷却によるマルテンサイト変態の挙動はこのような単純な取り扱いでもかなりよく説明できることがわかった。さらに、冷却によってはまったく起こらない変態でも、その自由エネルギー差より少量の加工により容易に起こる場合のあること(例えば、16Mn における α' の発生)も予測できる。

石田和西沢は、Fe-17Mn の $\gamma-\epsilon$ 変態に対する種々の第三元素の影響を調べている。それによると、Si は Ms, As (従って、 T_0) をほとんど変化させない。従って、Fe-Mn に Si を加えると、自由エネルギーが変化するが、その影響はかなり小さいと思われる。一方、Si は先に述べたように T_N を大きく低下させる効果をもつことが知られている。それゆえ、Fig.12 において、Si の添加は鈍化のみられる温度を低温側へと移動させると期待される。17Mn 6Si において室温から 77K への冷却によって変態が進行するのはこのためであろう。このような Mf 点の問題や T_N が Ms 点より高温になった時の現象を熱力学的に解析するためには、Rabinkin⁽²⁰⁾ や Miodownik⁽²¹⁾ らが進めているように磁気変態にかかわるスピンの状態とエントロピーの関係を定量化して自由エネルギーを表現することが必要となろう。

Breedis らは $\Omega_{\text{FeMn}}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ を -1600 cal/mol の定数としたが、この値を用いて T_0-x 曲線を描くと 50% 付近まで ϵ が存在することになり現実にそぐわない (Fig.9)。そこで西沢らは現実に合わせるために合金の原子分率に依存するパラメータを採用したわけである。これは結果的にネール点の効果を補正したことになっている。Fig.13 に西沢らの方法で決定した Ω と Breedis らの Ω のそ

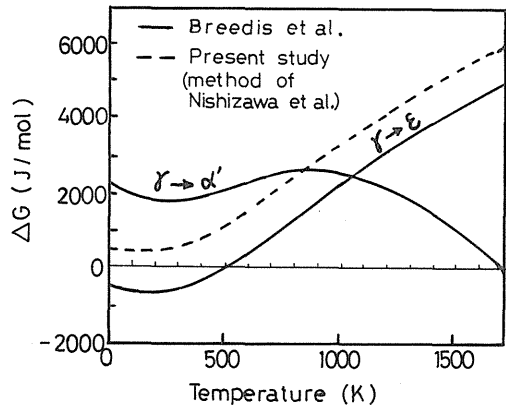


Fig. 13 Relationship between free energy difference and temperature in Fe-35 at%Mn.

れぞれをもちいて計算した $x = 0.35$ のときの $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ - T 曲線を示す。Breedis の曲線を西沢らの方法による曲線に合理的の根拠をもって近付けるには上述のように磁気状態にまつわるスピンの状態とエントロピーの関係を定量化して自由エネルギーを表現することが必要であり、現在検討中である。

5. 結 論

この研究で得られた主な結論を次にまとめる。

- (1) Fe-Mn 合金の焼入状態の組織は 14Mn は $\gamma + \epsilon + \alpha'$ 3相, 16-25Mn で $\gamma + \epsilon$ 2相, 27Mn では γ 単相であった。一方, Fe-Mn-Si 合金では Fe-Mn 合金より少し高 Mn 域でも ϵ が現われた。またこれらをサブゼロ処理すると 2 元系ではほとんどかわらなかったのに対して, 3 元系では ϵ が増加した。よって, Fe-Mn 系合金に Si を添加すると $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態温度域が広がるといえる。
- (2) Fe-Mn, Fe-Mn-Si 系合金の引張特性は変形にともなって起こる加工誘起変態によって特徴づけられ, 加工誘起変態過程の違いは Mn 含有量に依存する。すなわち, 16-20 Mn の変形初期の加工誘起 $\epsilon \rightarrow \alpha'$ 変態は加工硬化率を大きく低下させるが, 変形が進んで増加した α' は $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態やすべり転位の進行の障害物となり加工硬化率を上昇させる。14Mn では焼入状態で多量の α' を含みそれが変形初期から障害物となるので加工硬化率が非常に高い。17Mn6Si と 33Mn6Si の加工硬化率曲線の形状は似ているが, 前者は上述の 16Mn などと同じ原因で, 後者は $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態しか起こらないからである。引張強さや伸びは変形中に生成する加工誘起 α' や ϵ の延性が強く影響する。
- (3) 冷却によるマルテンサイト変態の挙動は前述の単純な取り扱いでもかなりよく説明できることがわかった。Fe-Mn 合金の $\gamma \rightarrow \epsilon$ の駆動エネルギーは約 90 J/mol, $\gamma \rightarrow \alpha'$ の駆動エネルギーは約 1000 J/mol と推定される。さらに, 冷却によってはまったく起こらない変態でも, その自由エネルギー差より少量の加工により容易に起こる場合のあること (例えば, 16Mn における α' の発生) も予測できる。

金の一部はカリフォルニア大学ローレンス・バークレイ研究所および九州大学工学部で溶解されたものである。試料ならびに御指導をいただいた Morris, Jr 教授 (UCB) と高木助教授 (九大), 化学分析をしていた天川氏 (日鉱) にそれぞれお礼申し上げます。また, 本実験に協力していただいた卒研究生綱川昌明, 吉沢一晃両君に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) 西山, マルテンサイト変態基本編, 丸善, (1971), p.40
- (2) 守護, 他, 東北大学選鉱錬鉄研究所報告, 第 719号, 32-2 (1979) p.109
- (3) A.Sato et al., Acta Metall vol. 32, No.4 (1984), p. 539
- (4) E. Gartstein and A. Rabinkin, Acta Metall 27 (1979), p. 1053
- (5) 村上, Boundary 1985年 12月号 p.47
- (6) たとえば J.W. Morris, Jr and E. N. C. Daldar, R&D 神戸製鋼技報 vol. 34, No.3 (1984), p. 1
- (7) H. Shuman, Arch. Eisenhutt, vol. 38 (1967), p. 647, vol. 40 (1969), p. 1027
- (8) Y. Tomota et al., Metall Trans A, vol. 17A (1986), p. 537
- (9) A. Holden et al., Journal of The Iron and Steel Institute Sept. (1979), p. 721
- (10) 石田, 西沢, 日本金属学会会誌, 第 36巻, (1972), p. 1233
- (11) A. Sato et al., Acta Metall vol. 30 (1982), p. 1901
- (12) T. Suzuki et al., Acta Metall vol. 25 (1977), p. 1151
- (13) A. Sato et al., Acta Metall vol. 28 (1980), p. 1223
- (14) I. Tamura, Metal Science vol. 16 (1982), p. 245
- (15) 西沢, 日本金属学会会報, 第 12巻, (1973), p. 189
- (16) J. F. Breedis and L. Kaufman, Metall Trans vol. 2 (1972), p. 2359
- (17) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, 昭和 49年, p. 444

謝 辞

本実験で用いた Fe-Mn 合金および Fe-Mn-Si 合

- (18) A. P. Miodownik, Bull of Alloy Phase Diagrams vol. 2, No 4 (1982), p. 406
- (19) J. W. Morris, Jr, Advance in Cryogenic Engineering vol. 24(1978), p. 91
- (20) A. Rabinkin, Calphad vol. 3, No 2 (1979), p. 77
- (21) A. P. Miodownik 私信, (シンポジウム予稿)