

# イプシロン鉄の安定性におよぼす合金元素の影響

石田 清仁\* 西沢 泰二\*\*

Kiyohito Ishida and Taiji Nishizawa : Effect of Alloying Elements on the Stability of Epsilon Iron. A dilatometric experiment has been made on the  $fcc \rightleftharpoons hcp$  martensitic transformation in Fe-Mn-X alloys, and the effects of the alloying elements on the  $M_S^{\epsilon \rightarrow \gamma}$  and  $A_S^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  temperatures have been studied. It was observed that the  $A_S^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  temperature was lowered by additions of Al, Co, Cr, Cu, Mo, Nb, Ni, Si, Ti, V, W and C, while the  $M_S^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  temperature was lowered by alloying of the above elements except Co. The parameter  $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon Fe}$  which represents the effect of alloying element X on the relative stability of  $\gamma$ -iron and  $\epsilon$ -iron near 500°K has been evaluated by thermodynamic analysis of the  $A_S^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  and  $M_S^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  data. It was found that the value of the parameter  $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon Fe}$  changes systematically with the group number in the periodic classification. Another parameter  $\Delta G_X^{\alpha/\epsilon Fe}$  for  $\alpha$ -iron and  $\epsilon$ -iron was obtained from the values of  $\Delta G_X^{\alpha/\gamma Fe}$  and  $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon Fe}$ , and the parameter was found to change in accordance with the periodic table.

(Received August 15, 1972)

## I. 緒 言

よく知られているように純鉄は常圧下で  $hcp$  相となることはない。しかし約 130 kb の高圧で圧縮すると、 $bcc$  構造の  $\alpha$  鉄が  $hcp$  構造の  $\epsilon$  鉄に変態することが Bancroft<sup>(1)</sup> やその他多くの研究者<sup>(2)~(4)</sup> によって確認され、Blackburn<sup>(5)</sup> はそれまでの多くの実測データに熱力学的解析を加えて、Fig. 1 のような 1400°K 以下の温度における純鉄の

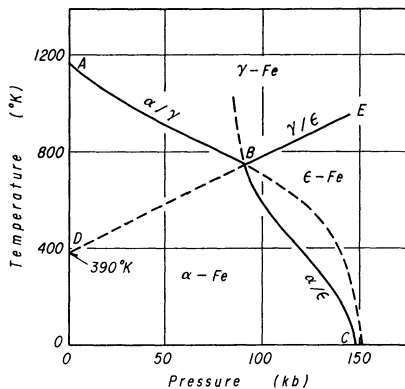


Fig. 1 T-P diagram of iron

T-P 図を発表した。図中の曲線 BE は  $\gamma$  鉄と  $\epsilon$  鉄との平衡関係を意味するから、これを常圧にまで延長した点 D は、 $\alpha$  鉄が存在しないと仮想した場合の  $\epsilon$  鉄から  $\gamma$  鉄への変態点に相当し、その変態温度はおよそ 390°K であると推定されている。

一方 Fe 基 2 元合金あるいは Fe 基 3 元合金にしばしば  $hcp$  相が出現することはかなり古くから知られており、たとえば Fe-Mn 系合金<sup>(6)~(8)</sup>、Fe-Ir 系合金<sup>(9)</sup>、あるいは Fe-Ni-Cr 系合金<sup>(10)</sup> は、ある特定の組成範囲で  $fcc \rightarrow hcp$  型のマルテンサイト変態を起こして  $\epsilon$  マルテンサイトとなる。また近年、Fe-Ru 系状態図が詳細に研究され、 $\epsilon$  相がかなり Fe 側の組成領域でも安定相として存在することが明らかにされた<sup>(5)(11)</sup>。

以上の事実は、純鉄自身が常圧下でも  $\epsilon$  相の状態になる特性を潜在的に具えており、合金元素の添加によって  $\epsilon$  相が安定化されて、現実の安定相として出現することを示している。しかしながら、合金元素がどの程度  $\epsilon$  相を安定化するかを統一的に研究した報告は極めて少なく、 $\alpha \rightarrow \epsilon$  の圧力変態点に対する Ni<sup>(12)</sup>、Cr<sup>(12)</sup>、Mn<sup>(13)</sup> の影響、あるいは Fe-Mn 系合金における  $\epsilon$  マルテンサイトの生成域に対

\* 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University, Sendai)

\*\* 東北大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

- (1) D. Bancroft, E. L. Peterson and S. Minshall : J. Appl. Phys., **27** (1956), 291.
- (2) J. C. Jamieson and A. W. Lawson : J. Appl. Phys., **33** (1962), 776.
- (3) T. Takahashi and W. A. Bassett : Science, **145** (1964), 483.
- (4) R. L. Clendennen and H. G. Drickamer : J. Phys. Chem. Solids, **25** (1964), 865.
- (5) L. D. Blackburn, L. Kaufman and M. Cohen : Acta Met., **13** (1965), 533.

(6) W. Schmidt : Arch. Eisenhütt., **3** (1929/30), 293.

(7) V. N. Krovobok : Trans. Amer. Soc. Steel Treat., **15** (1929), 893.

(8) 石原 : 金属の研究, **7** (1930), 115.

(9) M. Miyagi and C. M. Wayman : Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1966), 806.

(10) B. Cina : J. Iron Steel Inst., **177** (1954), 406.

(11) E. Raub and W. Plate : Z. Metallk., **51** (1960), 477.

(12) C. M. Fowler, F. S. Minshall and E. G. Zukas : Response of Metals to High Velocity Deformation, Interscience, New York, (1961), 275.

(13) P. M. Giles and A. R. Marder : Met. Trans., **2** (1971), 1371.

する Ni<sup>(14)</sup>~<sup>(16)</sup>, Cr<sup>(14)</sup>~<sup>(16)</sup>, Co<sup>(14)</sup>, Mo<sup>(17)</sup>, W<sup>(17)</sup> および C<sup>(14)</sup> の影響などが研究されているにすぎない。

本研究は Fe-Mn-X 系合金の  $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$  変態温度を測定し、この結果を熱力学的に解析することによって各合金元素が  $\epsilon$  鉄を安定化する傾向を統一的に把握することを目的としたものであり、実験と解析の手法は前報<sup>(18)</sup> において各種元素のオーステナイト/フェライト安定化パラメーターを定量化した場合とほぼ同様である。

## II. 合金元素の $\epsilon$ 相安定化パラメーターの決定法

ある合金元素 X の添加によって、 $\epsilon$  鉄が  $\alpha$  鉄あるいは  $\gamma$  鉄に比較してどれだけ安定化されるかを表わす目安は、それぞれ

$$\Delta G_X^{\alpha/\epsilon\text{Fe}} = (\bar{G}_X^{\epsilon\text{Fe}} - \bar{G}_X^{\alpha\text{Fe}}) x_{X \rightarrow 0} \quad (1a)$$

$$\Delta G_X^{\gamma/\epsilon\text{Fe}} = (\bar{G}_X^{\epsilon\text{Fe}} - \bar{G}_X^{\gamma\text{Fe}}) x_{X \rightarrow 0} \quad (1b)$$

によって与えられる。すなわち  $\alpha/\epsilon$  安定化パラメーター  $\Delta G_X^{\alpha/\epsilon\text{Fe}}$  の値は、X 元素を  $\alpha$  Fe-X 希薄固溶体中から  $\epsilon$  Fe-X 希薄固溶体中へ移すときの部分モル自由エネルギーの変化で、この値が正のときは X 元素は  $\epsilon$  鉄よりも  $\alpha$  鉄を安定化し、逆に負のときは  $\epsilon$  鉄の方を安定化することを意味する。  $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon\text{Fe}}$  も同様に、 $\gamma$  鉄と  $\epsilon$  鉄間の安定化パラメーターである。二つのパラメーター  $\Delta G_X^{\alpha/\epsilon\text{Fe}}$  と  $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon\text{Fe}}$  との間には次の関係があるから、いずれか一方の値を決定することができれば、すでに知られている  $\alpha/\gamma$  両相間の安定化パラメーター  $\Delta G_X^{\alpha/\gamma\text{Fe}}$  の値<sup>(18)</sup> を用いて他方の値が直ちに求められる。

$$\Delta G_X^{\alpha/\epsilon\text{Fe}} - \Delta G_X^{\gamma/\epsilon\text{Fe}} = \Delta G_X^{\alpha/\gamma\text{Fe}} \quad (2)$$

本研究では、Fe-Mn-X 合金を加熱あるいは冷却した際に生起する  $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$  マルテンサイト変態の変態開始点  $M_S^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  点および  $A_S^{\epsilon \rightarrow \gamma}$  点を測定してこの結果を熱力学的に解析することによって  $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon\text{Fe}}$  の値を決定し、さらに(2)式によって  $\Delta G_X^{\alpha/\epsilon\text{Fe}}$  の値をも求めた。熱力学的解析については前報に詳述したので、ここでは基本事項のみを略記するに止める。まず  $M_S^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  および  $A_S^{\epsilon \rightarrow \gamma}$  の測定値を用いて、 $\gamma$  相と  $\epsilon$  相の自由エネルギーの等しくなる温度  $T_0^{\gamma/\epsilon}$  を Kaufman ら<sup>(19)</sup> の提唱した関係式

$$T_0^{\gamma/\epsilon} = \frac{1}{2} (A_S^{\epsilon \rightarrow \gamma} + M_S^{\gamma \rightarrow \epsilon}) \quad (3)$$

によって各試料について推定する。この  $T_0^{\gamma/\epsilon}$  温度を下降させる元素は  $\gamma$  相を安定化し、逆に上昇させる元素は  $\epsilon$  相を安定化する傾向を有していると考えられるのであり、合

金元素 X を  $x_X$  だけ添加したことによる  $T_0$  点の変化を  $\Delta T_0$  とすれば、次式によって  $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon\text{Fe}}$  の値が決定される。

$$\Delta G_X^{\gamma/\epsilon\text{Fe}} = \Delta G_X^{\text{fcc} \rightarrow \text{hcp}} + \Delta G_{\text{FeX}}^{\gamma \rightarrow \epsilon} \quad (4a)$$

$$\approx \Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \epsilon} - \left( \frac{\partial}{\partial T} \Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \epsilon} \right) \cdot (1 - x_{\text{Mn}} - x_X) \cdot \frac{\Delta T_0}{x_X} \quad (4b)$$

ここで  $\Delta G_X^{\text{fcc} \rightarrow \text{hcp}}$  は X 元素が hcp 結晶および fcc 結晶を構成した場合の自由エネルギー差であり、 $\Delta G_{\text{FeX}}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  は  $\epsilon$  相および  $\gamma$  相における Fe 原子と X 原子との相互作用パラメーターの差を意味している。また  $\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  の値は  $\epsilon$  Fe と  $\gamma$  Fe との自由エネルギー差であって、その値については Blackburn ら<sup>(5)</sup> ならびに Stepakoff ら<sup>(20)</sup> の報告があるが、ここではひろく採用されている前者の値を選んだ。

## III. 実験試料

再電解鉄 (99.95%) と電解マンガン (99.98%) および 12 種類の合金元素 (99.9% 以上) を素材として、各種組成の Fe-Mn-X 合金をアルゴン雰囲気中で高周波溶解炉で作成した。これを直径 4.5 mm、長さ 70 mm の丸棒に切削加工した後、C を合金元素とする以外の試料については C および N を除去するために 900°C で 3 日間湿水素処理をほどこした。二、三の試料を分析したところ、C と N の濃度はそれぞれ 0.006% 以下であった。以上の試料を 1100°C で 5 hr 十分に溶体化して塩水中に焼入れ、さらに液体窒素中に 1 hr 深冷処理をした後に  $\epsilon \rightarrow \gamma$  マルテンサイト変態の開始点  $A_S^{\epsilon \rightarrow \gamma}$  を熱膨張計によって測定した。ついで 900°C で 30 分オーステナイト化処理したものを冷却して、 $\gamma \rightarrow \epsilon$  マルテンサイト変態の開始点  $M_S^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  を求めた。加熱および冷却の速度は 5~10°/min であり、温度測定の精度は  $\pm 5^\circ$  と見積られた。

## IV. 実験結果および考察

### 1. Fe-Mn 2 元系における $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$ 変態の $T_0$ 線

Fig. 2 に Fe-Mn 2 元系合金の  $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$  変態点の測定結果を、従来の  $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$  ならびに  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  変態点についての報告値と<sup>(21)~(24)</sup> ともに示す。

以上の測定値から  $\gamma$  相と  $\epsilon$  相の自由エネルギーが等しくなる温度  $T_0^{\gamma/\epsilon}$  を(3)式によって求め、さらに熱力学的解析を行なう。いま Fe-Mn 2 元合金の  $\gamma$  相と  $\epsilon$  相の自由エネルギー  $G^\gamma$ ,  $G^\epsilon$  を正則溶体近似で表わすと次のようになる。

$$G^\gamma = G_{\text{Fe}}^\gamma \cdot x_{\text{Fe}}^\gamma + G_{\text{Mn}}^\gamma \cdot x_{\text{Mn}}^\gamma + \Omega_{\text{FeMn}}^\gamma \cdot x_{\text{Mn}}^\gamma \cdot x_{\text{Fe}}^\gamma + RT (x_{\text{Fe}}^\gamma \cdot \ln x_{\text{Fe}}^\gamma + x_{\text{Mn}}^\gamma \cdot \ln x_{\text{Mn}}^\gamma) \quad (5)$$

(20) G.L. Stepakoff and L. Kaufman : Acta Met., 16 (1968), 13.

(21) F.M. Walters and M. Gensamer : Trans. Amer. Soc. Steel Treat., 19 (1931/32), 608.

(22) A.R. Troiano and F.T. McGuire : Trans. ASM, 31 (1943), 340.

(23) 本間 : 電気製鋼, 30 (1959), 319.

(24) H. Schumann : Arch. Eisenhütt., 38 (1967), 647.

(14) B. Cina : Acta Met., 6 (1958), 748.

(15) I.N. Bogachev and L.S. Malinov : Fiz. Metal. Metalloved., 14 (1962), No. 6, 828.

(16) H. Schumann : Arch. Eisenhütt., 41 (1970), 1169.

(17) I.N. Bogachev and V.F. Yegolayev : Fiz. Metal. Metalloved., 16 (1963), No. 5, 710.

(18) 石田, 西沢 : 金属学会誌, 36 (1972), 270.

(19) L. Kaufman and M. Cohen : Trans. AIME, 206 (1956), 1393.

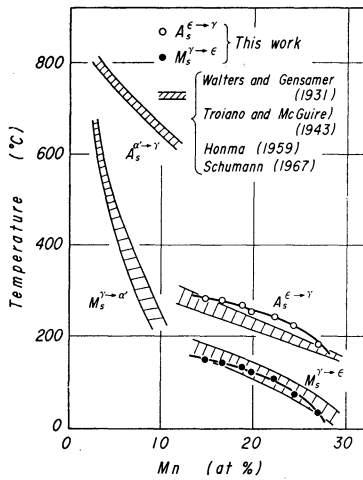


Fig. 2 Transformation temperature in Fe-Mn alloy

$$G_{\epsilon} = G_{Fe}^{\epsilon} \cdot x_{Fe}^{\epsilon} + G_{Mn}^{\epsilon} \cdot x_{Mn}^{\epsilon} + \Omega_{FeMn}^{\epsilon} \cdot x_{Mn}^{\epsilon} \cdot x_{Fe}^{\epsilon} + RT(x_{Fe}^{\epsilon} \cdot \ln x_{Fe}^{\epsilon} + x_{Mn}^{\epsilon} \cdot \ln x_{Mn}^{\epsilon}) \quad (6)$$

ここで  $G_{Fe}^{\gamma}$  と  $G_{Fe}^{\epsilon}$ , あるいは  $G_{Mn}^{\gamma}$  と  $G_{Mn}^{\epsilon}$  は, Fe 原子あるいは Mn 原子が fcc 結晶または hcp 結晶を構成する場合の 1 モル当りの自由エネルギーであり,  $\Omega_{FeMn}^{\gamma}$  および  $\Omega_{FeMn}^{\epsilon}$  は各相における Fe 原子と Mn 原子の相互作用パラメーター, また  $x_{Fe}$  および  $x_{Mn}$  は各相中での Fe 原子および Mn 原子のモル分率である.  $\gamma$  相と  $\epsilon$  相の自由エネルギーが等しい組成  $x_{Mn}^0$  と温度  $T_0$  との関係曲線は,  $T_0$  線または allotropic phase boundary と呼ばれており, この線上では (5) 式と (6) 式が等しくなければならないから次の式が成立する.

$$0 = \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \epsilon} = \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \epsilon} \cdot (1 - x_{Mn}^0) + \Delta G_{Mn}^{fcc \rightarrow hcp} \cdot x_{Mn}^0 + \Delta \Omega_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \epsilon} \cdot x_{Mn}^0 \cdot (1 - x_{Mn}^0) \quad (7)$$

ここで  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon} = G^{\epsilon} - G^{\gamma}$  である. 上式中の係数  $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  の値としては, 前記のように Blackburn ら<sup>(5)</sup> の報告値を用い, また  $\Delta G_{Mn}^{fcc \rightarrow hcp}$  の値としては Breedis ら<sup>(25)</sup> によって与えられたものを採用した.  $\Delta \Omega_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  は  $\gamma$  相と  $\epsilon$  相における Fe 原子と Mn 原子の相互作用パラメーターの差であり, Breedis ら<sup>(25)</sup> は濃度によらない一定値と仮定して  $\Delta \Omega_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \epsilon} = -1600 \text{ cal/mol}$  としている. しかしこの値を使って (7) 式によって  $T_0$  線を計算すると本研究で実験的に求めたものとかかなりの相異を生ずるので, ここでは  $\Delta \Omega_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  を濃度の 1 次式であると考えて実験値によく適合するように係数を定め, 下記のようにその値を決定した.

$$\Delta \Omega_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \epsilon} = -2590 + 5470 x_{Mn} \quad (8)$$

Fig. 3 はこのようにして計算した  $T_0^{\gamma/\epsilon}$  と, 実測によるものとを比較したものであるが, Breedis らの推定したものに比べて,  $\gamma/\epsilon$  の境界線がかなり低 Mn 側に片寄っており, このことは約 30% Mn 以上では  $\epsilon$  相が観察されてい

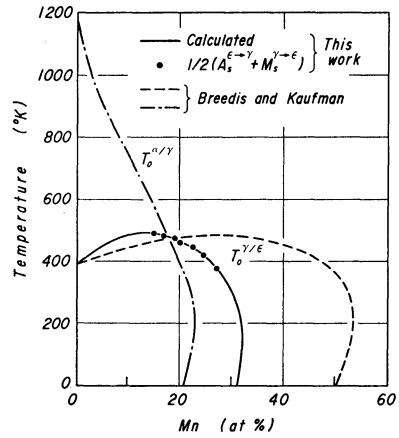


Fig. 3 Allotropic phase boundary in Fe-Mn system

ない事実とよく一致する. なお, Mn % = 0 における  $T_0^{\gamma/\epsilon}$  の温度は 390°K であり, さきに示した Fig. 1 の D 点に相当する.

また低 Mn 濃度範囲では  $T_0^{\gamma/\epsilon}$  点が Mn の添加とともに上昇しているが, これは Mn が  $\epsilon$  鉄を安定化することを意味するのであり, 後に示す Fig. 5 中の  $\Delta G_{Mn}^{\gamma/\epsilon Fe}$  の値は,  $T_0^{\gamma/\epsilon}$  線の低 Mn 領域における勾配から求めたものである.

2.  $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$  変態の  $T_0$  点に対する合金元素の影響

Fe-17 at% Mn 合金を基本組成として, これに種々の合金元素を少量添加した際の  $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$  変態点を測定した結果を Table 1 に示す.

$\epsilon$  マルテンサイトから  $\gamma$  オーステナイトへ変態する  $A_s^{\epsilon \rightarrow \gamma}$  点は, いずれの合金元素の添加によっても低下し, 特に Cu, W, Ti, Nb などの影響が著しかった. また  $\gamma$  オーステナイトから  $\epsilon$  マルテンサイトが生成される  $M_s^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  点は, Co のみがわずかに上昇させるがその他の元素はいずれも  $M_s$  点を低下させた. これら Fe-Mn 合金の  $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$  変態に対する合金元素の影響は, 従来報告されているものと<sup>(15)(17)</sup> 比較的よく一致している. 以上の結果より  $T_0 = 1/2(A_s + M_s)$  の関係によって求めた  $T_0$  点を示したものが Fig. 4 であり, 本実験に使用した合金元素はいずれも  $T_0$  点を降下させることが知られる.

3.  $\epsilon/\gamma$  ならびに  $\epsilon/\alpha$  安定化パラメーター

合金元素 X が fcc  $\gamma$  相を安定にするか, hcp  $\epsilon$  相を安定にするかを定量的に表わすパラメーター  $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon Fe}$  は, 前述した (4b) 式に上記の実験で得られた  $\Delta T_0/x_X$  の値を入れることによって得られる. その結果は, Table 1 の右欄に示してあるが, 本実験で用いた合金元素はいずれも  $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon Fe}$  の値が正となり, fcc 安定化元素であることを示しており, とくに Cu, Ti, C, Nb などの元素は著しくオーステナイトを安定化する.

(25) J. F. Breedis and L. Kaufman : Met. Trans., 2 (1971), 2359.

Table 1 Effect of alloying elements on  $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$  transformation in Fe-17%Mn alloy

Element X	Mn (at%)	X (at%)	$A_s$ (°C)	$M_s$ (°C)	Converted to 17%Mn		$T_0$ (°C)	$\Delta G_X^{\gamma/\epsilon Fe}$ (cal/mol)	
					$A_s$	$M_s$			
Al	1	16.77	0.62	261	122	260	121	191	2710
	2	16.00	1.48	239	90	236	87	162	2920
	3	17.21	2.51	216	57	217	58	138	2580
Co	1	16.33	0.92	269	142	267	140	204	610
	2	17.55	1.90	257	143	259	145	202	450
	3	17.46	2.84	255	146	256	147	202	340
Cr	1	17.32	0.96	265	143	266	144	205	490
	2	17.21	2.02	261	128	262	129	196	690
	3	17.40	3.10	254	120	255	121	188	710
Cu	1	17.36	0.91	246	92	247	93	170	3930
	2	17.58	1.84	209	60	211	62	137	3560
	3	17.50	2.71	176	11	178	13	96	3740
Mo	1	17.34	0.90	257	113	258	114	186	2390
	2	17.35	1.81	227	91	228	92	160	2500
	3	17.15	2.64	213	68	214	69	142	2330
Nb	1	17.16	0.25	257	116	258	117	188	7630
	2	17.29	0.51	253	103	254	104	179	5370
	3	17.52	0.73	247	93	249	95	172	4630
Ni	1	17.34	0.94	252	122	253	123	188	2110
	2	17.45	1.43	241	96	242	97	170	2530
	3	17.45	2.01	228	76	229	77	153	2560
Si	1	17.25	1.01	272	136	273	137	205	480
	2	17.17	1.96	268	136	269	137	203	390
	3	16.98	2.93	271	135	271	135	203	300
Ti	1	17.52	0.67	246	100	248	102	175	4640
	2	17.00	1.39	216	62	216	62	139	4560
	3	17.28	1.99	178	6	179	7	93	5230
V	1	16.92	0.78	258	112	258	112	185	2860
	2	17.41	1.66	238	94	239	95	167	2350
	3	17.60	2.40	218	78	220	80	150	2270
W	1	17.41	0.44	254	124	255	125	190	3980
	2	17.60	0.93	232	116	234	118	176	3270
	3	18.10	1.40	217	88	221	92	157	3400
C	1	15.56	0.46	265	112	260	107	184	4970
	2	15.71	0.83	254	80	250	76	163	5040
	3	15.76	1.29	240	56	236	52	144	4570

Fig. 5は以上のようにして求めた  $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon Fe}$  の中で遷移金属についての値を周期律表にそってプロットしたもので、 $\Delta G_X^{\alpha/\gamma Fe}$  の値の場合<sup>(26)(27)</sup>と同様に原子番号とともに周期的に変わっており、Feを中心とするⅧA族から離れた元素ほどfcc相を安定化する傾向が強いことが知られる。この結果を各元素固有の特性と対比すると、かなり著しい食い違いがあることがわかる。すなわちFig. 6に、▲印で示した各種元素の500°Kにおけるfcc相とhcp相間の自由エネルギー差  $\Delta G_X^{fcc \rightarrow hcp}$  の値<sup>(28)</sup>から知られるよう

(26) R.A.Buckley and W.Hume-Rothery: J.Iron Steel Inst., 201(1963), 227.

† Fig.5で白丸で表わしたRuとIrについては、Breedisら<sup>(25)</sup>によって求められた値を用いた。なおFeの値は500°Kにおける  $\Delta G_{Fe}^{\gamma/\epsilon}$  の値に相当する。

に、周期律表上でFeよりも左側にあるTi, V, Cr, Mo, Wなどは本来、hcpである方がfcc結晶の状態にあるよりも安定な金属であると推定されているにもかかわらず、本研究の結果ではfccの $\gamma$  Fe相の方を安定にしている。また純粋なCoが500°Kではfccよりもhcp結晶の状態の方が安定であることは周知の事実であるのに、 $\epsilon$  Fe相よりも $\gamma$  Fe相の方を安定化している。

しかしながら $\gamma/\epsilon$ 安定化パラメーターは、すでに(4a)式に示したように  $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon Fe} = \Delta G_X^{fcc \rightarrow hcp} + \Delta Q_{FeX}^{\gamma/\epsilon}$  であるから、 $\Delta G_X^{fcc \rightarrow hcp}$  の値の正負だけから  $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon Fe}$  の値の正負を推定

(27) A.K.Sinha, R.A.Buckley and W.Hume-Rothery: J.Iron Steel Inst., 207(1969), 36.

(28) L.Kaufman and H.Bernstein: Computer Calculation of Phase Diagrams, Academic Press, (1970).

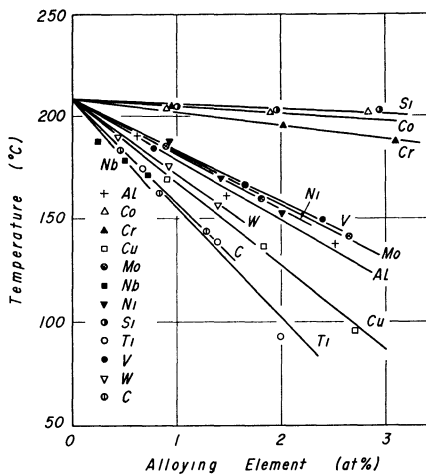


Fig. 4 Effect of alloying elements on  $T_0$  temperature in Fe-17% Mn alloy

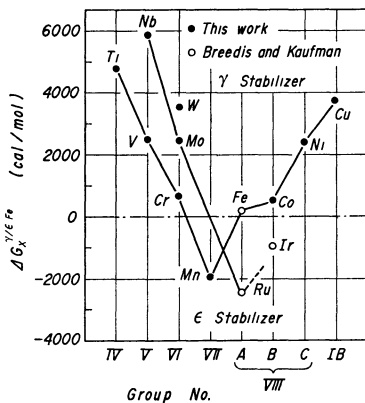


Fig. 5  $\gamma/\epsilon$  stabilizing parameter of alloying elements at 500°K

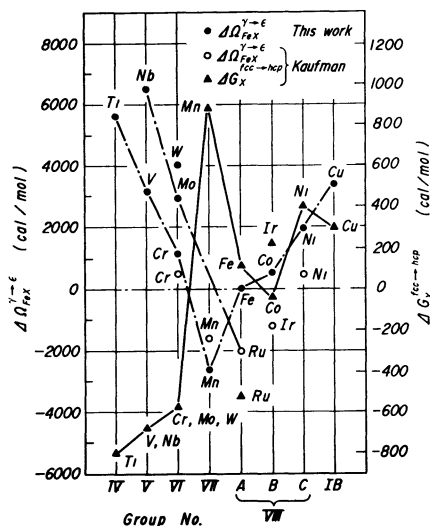


Fig. 6 Difference of free energy and of interaction parameter between  $fcc$  phase and  $hcp$  phase at 500°K

することは誤りであり、各元素が  $\gamma$  鉄あるいは  $\epsilon$  鉄に固溶した状態における Fe 原子との相互作用パラメーターの差  $\Delta\Omega_{FeX}^{\gamma/\epsilon}$  の値の方が、 $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon Fe}$  の値を大きく支配すると考えるべきであることがわかる。

なお、Dulieu ら<sup>(29)</sup> はオーステナイト鋼の積層欠陥エネルギーに対する各種合金元素の影響を報告しているが、その値の周期的な変化は本研究で Fig. 5 に示した  $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon Fe}$  の値の変化とよく対応している。このことは、積層欠陥エネルギーの変化と  $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon Fe}$  の値との関連を示すものであり注目すべきことであろう。

つぎに  $bcc$   $\alpha$  相と  $hcp$   $\epsilon$  相との安定性に対する各元素の影響をさきに示した (2) 式によって求める。このためには 500°K 付近の温度における  $\Delta G_X^{a/\epsilon Fe}$  の値が必要であり、前報<sup>(18)</sup> で報告した各種合金元素の  $\Delta G_X^{a/\epsilon Fe}$  についての研究結果から 500°K 付近の温度での値を求めて、(2) 式によって各元素の  $\Delta G_X^{a/\epsilon Fe}$  の値を計算した結果を Fig. 7 に示す。この場合にも原子番号とともに周期的に変化しており、VII 族ならびに VIII A 族の元素がとくに  $\epsilon$  鉄を安定化することが知られる。まえと同様に  $\Delta G_X^{a/\epsilon Fe} = \Delta G_X^{bcc \rightarrow hcp} + \Delta\Omega_{FeX}^{a/\epsilon Fe}$  の関係によって、 $a/\epsilon$  安定化パラメーターの値を  $\Delta G_X^{bcc \rightarrow hcp}$  と  $\Delta\Omega_{FeX}^{a/\epsilon Fe}$  とに分解して示すと Fig. 8 のようになり、 $\alpha$  鉄あるいは  $\epsilon$  鉄に固溶した状態における Fe 原子との相互作用パラメーターの差  $\Delta\Omega_{FeX}^{a/\epsilon Fe}$  の値を強く支配すると考えるべきことがわかる。たとえば純粋な Ti 自身は、500°K では明らかに  $bcc$  相よりも  $hcp$  相の方が安定であるが、 $\alpha$  鉄に固溶した状態では Fe 原子との相互作用エネルギーが大きくて、 $\Omega_{FeTi}^{a/\epsilon Fe}$  は負の値をとると推定されている<sup>(30)</sup> ので、 $\Delta\Omega_{FeTi}^{a/\epsilon Fe}$  の値が大きな正の値となるために Ti の  $a/\epsilon$  安定化パラメーター  $\Delta G_{Ti}^{a/\epsilon Fe}$  の値が正となると考えられる。しかしこの種の問題についてのより厳密な解析は、各相中における相互作用エネルギーを決定する因子についての理論的研究の発展にまたなければならない。

4.  $hcp$  相の安定性についての関連事項

Fig. 5 ならびに Fig. 7 で示した各元素についてのパラメーター  $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon Fe}$  および  $\Delta G_X^{a/\epsilon Fe}$  の値が、鉄の  $\alpha, \gamma, \epsilon$  各相におよぼす合金元素の影響を正しく評価しているかどうかを検証するために、ここで Co-Fe 合金における  $fcc \rightleftharpoons hcp$  変態、Ti-Fe 合金における  $bcc \rightleftharpoons hcp$  平衡、さらに鉄の  $bcc \rightleftharpoons hcp$  変態圧力に対する合金元素の影響を考えてみることにする。

(1) Co-Fe 系における  $T_0$  線

純粋な Co は約 730°K に  $fcc \rightleftharpoons hcp$  変態点をもつこと

(29) D. Dulieu and J. Nutting : Metallurgical developments in high-alloy steels, The Iron and Steel Institute of London, Special Report No. 86, (1964), 140.

(30) 西沢, 千葉 : 金属学会誌, 34 (1970), 632.

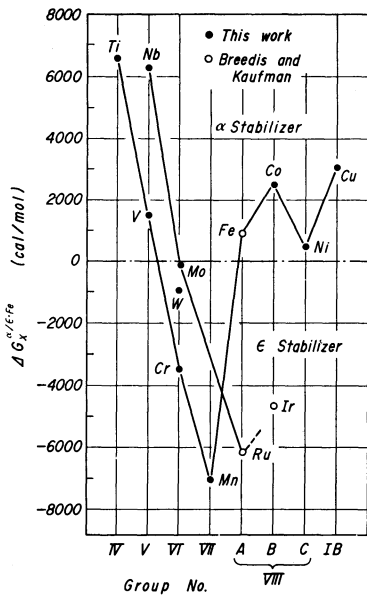


Fig. 7  $\alpha/\epsilon$  stabilizing parameter of alloying elements at 500°K

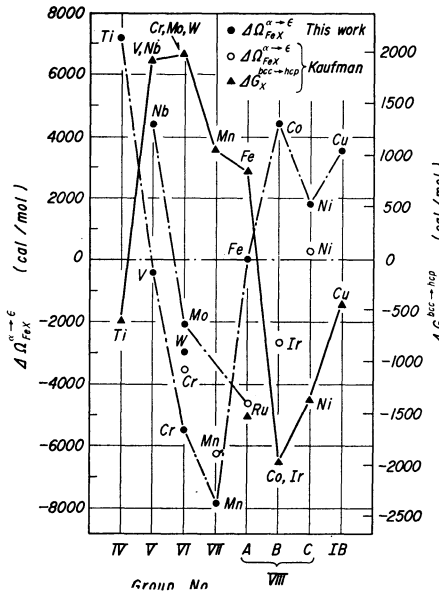


Fig. 8 Difference of free energy and of interaction parameter between  $bcc$  phase and  $hcp$  phase at 500°K

$$\Delta\Omega_{FeCo}^{T\rightarrow\epsilon} \cdot (x_{Co}^0)^2 - (\Delta G_{Co}^{T\rightarrow\epsilon Fe} - \Delta G_{Fe}^{T\rightarrow\epsilon}) \cdot x_{Co}^0 - \Delta G_{Fe}^{T\rightarrow\epsilon} = 0 \quad (9)$$

本実験で求めた  $\Delta G_{Co}^{T\rightarrow\epsilon Fe}$  の値は、(4a)式によって  $\Delta G_{Co}^{fcc\rightarrow hcp}$  と  $\Delta\Omega_{FeCo}^{T\rightarrow\epsilon}$  とに分割されるが、この中で  $\Delta G_{Co}^{fcc\rightarrow hcp}$  の値は Kaufman ら<sup>(29)</sup>によって  $\Delta G_{Co}^{fcc\rightarrow hcp} = -110 + 0.15T$  と与えられているから、 $\Delta\Omega_{FeCo}^{T\rightarrow\epsilon}$  の値は 500°K で約 500 cal/mol と見積られる†。これらの値を用いて(9)式より計算した  $T_0$  線を、橋本<sup>(31)</sup>による実測値と比較して Fig. 9(a)に示したが計算値と実測値は極めてよく一致している。また Fig. 9(b)に Co-Fe 系全域における、 $\alpha/\gamma$  および  $\gamma/\epsilon$  平衡状態と  $T_0$  線を示した

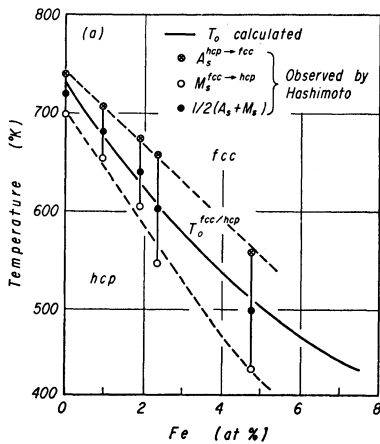
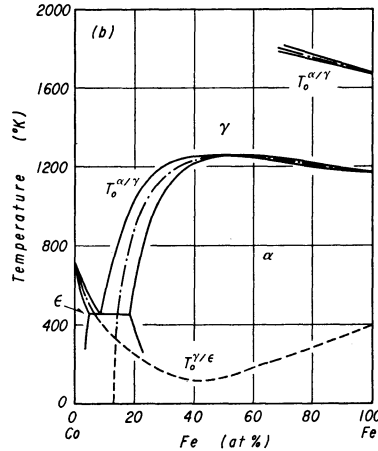


Fig. 9  $\alpha/\gamma/\epsilon$  phase equilibria and  $T_0$  curves in Co-Fe system



(2) Ti-Fe 系における  $bcc/hcp$  平衡

上と同様の取り扱いを Ti-Fe 合金における  $bcc/hcp$  平衡に適用してみる。Ti-Fe 系における  $bcc$  の  $\alpha$  相††と  $hcp$  の  $\epsilon$  相††との平衡組成の間には、次の関係が成立しなければならない。

$$RT \ln \frac{1-x_{Fe}^{\alpha}}{1-x_{Fe}^{\epsilon}} \approx \Delta G_{Ti}^{bcc\rightarrow hcp}$$

$$RT \ln \frac{x_{Fe}^{\alpha}}{x_{Fe}^{\epsilon}} \approx \Delta G_{Fe}^{\alpha\rightarrow\epsilon} + \Delta\Omega_{FeTi}^{\alpha\rightarrow\epsilon} \quad (10)$$

上式中の  $\Delta G_{Ti}^{bcc\rightarrow hcp}$  の値は、

Kaufman ら<sup>(28)</sup> によって  $\Delta G_{Ti}^{bcc\rightarrow hcp} = -1040 + 0.9T$  と与えられている。また  $\Delta\Omega_{FeTi}^{\alpha\rightarrow\epsilon}$  の値は、さきに求めた  $\Delta G_{Ti}^{\alpha\rightarrow\epsilon Fe}$  (=6600 cal/mol) の値を用いて(4a)式により  $\Delta\Omega_{FeTi}^{\alpha\rightarrow\epsilon} = \Delta G_{Ti}^{\alpha\rightarrow\epsilon Fe} - \Delta G_{Ti}^{bcc\rightarrow hcp} \approx 7200$  cal/mol と推定される。これらの値を用いて(10)式によって計算した Ti-Fe 系における  $bcc/hcp$  平衡は、Fig. 10に示した様に実測値<sup>(32)</sup>と非常に良く一致した。

(3)  $\alpha$  鉄  $\rightleftharpoons$   $\epsilon$  鉄の変態圧力に対する合金元素の影響

$\alpha/\epsilon$  安定化パラメーター  $\Delta G_x^{\alpha/\epsilon Fe}$  の値がわかると鉄の

が知られているが、さきに求めた  $\Delta G_{Co}^{T\rightarrow\epsilon Fe}$  の値を用いて Co の  $fcc\rightleftharpoons hcp$  変態温度に対する Fe の影響を推定してみる。まず Co-Fe 合金の  $fcc/hcp$   $T_0$  線は、(7)式と同様の意味をもつ(9)式によって与えられる。

† このようにして推定した  $\Delta\Omega_{FeCo}^{T\rightarrow\epsilon}$  の値は、本来 Fe に Co を少量添加した場合の相互作用パラメーターを意味しており、その値が Co 基の Co-Fe 合金にも適用できるという考え方は厳密には正しくない。  
 $\Delta\Omega_{FeX}^{\alpha\rightarrow\epsilon}$  の値は、一般には温度や濃度に依存するからである。しかしながら、このような低い温度でそれぞれの相の活量を測定して  $\Delta\Omega_{FeCo}^{T\rightarrow\epsilon}$  の値を正確に求めることは極めて困難であるので、ここでは Co-Fe 合金が単純な正則溶体であると仮定して計算を行っており、次に述べる Ti-Fe 合金の場合も同様である。

(31) 橋本：金属学会誌, 1(1937), 177.

(32) R.J. Van Thyne, H.D. Kessler and M. Hansen: Trans. ASM, 44(1952), 974.

†† Ti 合金では  $bcc$  相を  $\beta$ ,  $hcp$  相を  $\alpha$  と表わすが、ここでは鉄の場合の表わし方と同様に  $bcc$  相を  $\alpha$ ,  $hcp$  相を  $\epsilon$  と書くことにする。

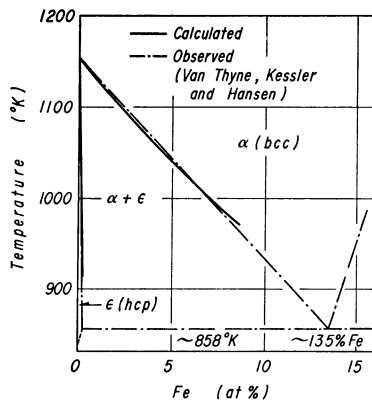


Fig. 10  $\alpha$  (bcc)/ $\epsilon$  (hcp) phase equilibrium in Ti-Fe system

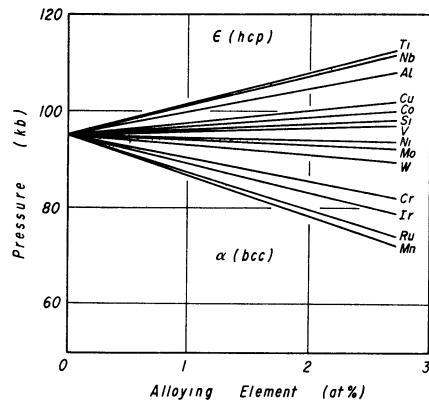


Fig. 11 Effect of alloying elements on  $\alpha \rightleftharpoons \epsilon$  transformation pressure of iron at 500°K

$bcc/hcp$  変態におよぼす合金元素の影響を予想することができる。ここでは、純鉄を 500°K で圧縮した場合に、 $\alpha$  鉄から  $\epsilon$  鉄へ変態する変態圧力におよぼす合金元素の影響を計算した結果を示そう。

いま圧力  $P$  のもとの Fe-X 2 元合金の  $\alpha$  Fe 相と  $\epsilon$  Fe 相の自由エネルギー差を考えると次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \Delta G^{\alpha \rightarrow \epsilon}(T, P, x) &= \Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \epsilon} \cdot (1-x) + \Delta G_X^{bcc \rightarrow hcp} \cdot x + \\ &\Delta Q_{FeX}^{\alpha \rightarrow \epsilon} \cdot x(1-x) + 23.9 P \cdot \Delta V_{FeX}^{\alpha \rightarrow \epsilon} \\ &\approx \Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \epsilon} \cdot (1-x) + \Delta G_X^{\alpha/\epsilon Fe} \cdot x + 23.9 P \cdot \Delta V_{FeX}^{\alpha \rightarrow \epsilon} \quad (x \ll 1) \end{aligned} \quad (11)$$

ここで  $P$  は圧力 (kb),  $\Delta V_{FeX}^{\alpha \rightarrow \epsilon}$  は Fe-X 合金の  $\alpha$  相と  $\epsilon$  相間のモル容量 ( $cm^3/mol$ ) の差であり、また係数 23.9 は  $kb \times cm^3$  を cal の単位にするための換算係数である。

Fe-X 合金が  $\alpha$  相から  $\epsilon$  相へ変態する圧力は、(11) 式が 0 になる圧力に他ならないから次のように表わせる†。

$$P = \frac{\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \epsilon} \cdot (1-x) + \Delta G_X^{\alpha/\epsilon Fe} \cdot x}{23.9 \Delta V_{FeX}^{\alpha \rightarrow \epsilon}} \quad (12)$$

500°K においては、 $\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \epsilon} = 864 \text{ cal/mol}^{(5)(28)}$  であり、また Giles ら<sup>(33)</sup> によれば、 $\Delta V_{FeX}^{\alpha \rightarrow \epsilon} \approx -0.38 \text{ cm}^3/mol$  であることがわかっているので、さきに求めた各元素についての  $\Delta G_X^{\alpha/\epsilon Fe}$  の値を用いて  $\alpha \rightleftharpoons \epsilon$  平衡圧を計算し Fig. 11 のような結果が得られた。これからわかるように、Ti, Nb, Al などは  $\epsilon$  Fe 相よりも  $\alpha$  Fe 相を安定化するので変態圧力は上昇し、逆に Cr, Ir, Ru, Mn などは  $\epsilon$  Fe 相を安定化して変態圧力を降下させる。事実 Giles ら<sup>(13)</sup> の常温での圧縮実験によれば、Cr, Ni, Mn が低濃度範囲で変態圧

力を下げて  $\epsilon$  相を安定にさせる事を認めており、Fig. 11 の結果はこれらの観測事実とよく一致する。

以上の検証によって知られるように本研究および前報で報告した鉄の  $\alpha, \gamma, \epsilon$  各相の相対的な安定度に対する合金元素の影響を記述するためのパラメーター  $\Delta G_X^{\alpha/\gamma Fe}, \Delta G_X^{\gamma/\epsilon Fe}$  および  $\Delta G_X^{\alpha/\epsilon Fe}$  の値は、極めて妥当な値であるということができよう。ただし本研究で求めた  $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon Fe}$  ならびに  $\Delta G_X^{\alpha/\epsilon Fe}$  の値は 500°K 近傍におけるものであり、これらのパラメーターは  $\Delta G_X^{\alpha/\gamma Fe}$  の場合と同様に温度に依存して変化すると考えるべきであるから、広い温度範囲にわたる各パラメーターの決定が必要と思われる。

### V. 結 言

鉄鋼における  $\alpha$  (bcc),  $\gamma$  (fcc),  $\epsilon$  (hcp) 各相の相対的な安定度に対する合金元素の影響を調べることは、鉄鋼の相変化を考察する場合に極めて重要なことであろう。本研究は、各合金元素が  $\alpha$  鉄相あるいは  $\gamma$  鉄相に比較して  $\epsilon$  鉄相をどれだけ安定化するかを定量的に表わすパラメーター  $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon Fe}$  ならびに  $\Delta G_X^{\alpha/\epsilon Fe}$  の値を求めることを目的として、Fe-Mn 系合金の  $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$  マルテンサイト変態点に対する合金元素の影響について実験を行ない、さらに熱力学的な解析をすることによって次の結論を得た。

(1) Fe-Mn 合金の  $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$  変態点におよぼす合金元素の影響を調べた結果、 $A_S^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  点は本研究で取り扱ったいずれの合金元素によっても低下し、 $M_S^{\gamma \rightarrow \epsilon}$  点は Co のみが上昇させて他の元素は降下させることがわかった。これらの結果から  $T_0^{\gamma/\epsilon} = \frac{1}{2}(A_S^{\gamma \rightarrow \epsilon} + M_S^{\gamma \rightarrow \epsilon})$  の関係式によって  $T_0$  点を求めたが、実験に用いたすべての合金元素が  $T_0$  点を下げ、とくに Cu, Ti, C, Nb などの影響が著しかった。

(2)  $\gamma$  Fe 相を安定化するか、あるいは  $\epsilon$  Fe 相を安定化するかを定量的に表わすパラメーター  $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon Fe}$  を各種合金元素について求めた結果、本実験で用いた合金元素は Mn を除いてすべて正の値であって  $\gamma$  相を安定化する事がわかり、またこの値は周期律と密接な関係を持って変化することを示した。

(33) P.M.Giles, M.H.Longenbach and A.R.Marder : J. Appl. Phys., 42 (1971), 4290.

† Giles ら<sup>(13)(33)</sup> によれば、圧力を加えていくことによって  $\alpha$  相から  $\epsilon$  相へ変態する圧力点  $P^{\alpha \rightarrow \epsilon}$  と、逆に圧力を減らすことによって  $\epsilon$  相から  $\alpha$  相へ変態する圧力点  $P^{\epsilon \rightarrow \alpha}$  は一致しない。これは  $bcc \rightleftharpoons hcp$  変態がマルテンサイト的に変態するために、圧力のヒステリシスが生じるためである。(12) 式で与えられる圧力点はあくまでも平衡圧であり、 $P = \frac{1}{2}(P^{\alpha \rightarrow \epsilon} + P^{\epsilon \rightarrow \alpha})$  に相当すると Giles らは報告している。

(3) 前報で報告した各種合金元素についての  $\Delta G_X^{\alpha/\gamma\text{Fe}}$  の値と本研究で決定した  $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon\text{Fe}}$  の値とから,  $\alpha$  Fe 相と  $\epsilon$  Fe 相のいずれを安定化するかを示すパラメーター  $\Delta G_X^{\alpha/\epsilon\text{Fe}}$  の値を求め, この値も周期律と密接な関係をもって変化することを示した.

(4) 本研究で求めたパラメーター  $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon\text{Fe}}$  ならびに  $\Delta G_X^{\alpha/\epsilon\text{Fe}}$  の値が妥当なものであるかを検証するために, Co-Fe 系における *fcc/hcp* 平衡, ならびに Ti-Fe 系における *bcc/hcp* 平衡について計算し, 従来の実験結果とよく一致することを示した.