

γ 鉄から α 鉄への変態に伴う体積変化

梅本 実

豊橋技術科学大学
生産システム工学系 教授

Minoru Umemoto

Volume Change Associated with γ to α Transformation

1 はじめに

純鉄は液体状態から冷却すると1536°Cで体心立方構造(bcc)の δ 鉄となり、1392°Cで面心立方構造(fcc)の γ 鉄に、そして911°Cで再び体心立方構造の α 鉄になる。

純鉄の γ 鉄から α 鉄への変態に伴う体積変化はいったいどの位の大きさなのだろうか。本誌「ふえらむ」ではこの問題について直接または間接的に何度か取り上げた。まず本誌1巻1号で谷野先生¹⁾が鉄の結晶構造として図1に示す面心立方構造(fcc)と体心立方構造(bcc)があることを説明し、それぞれの結晶構造の図に格子定数の値を示した。これらの値を使うと、fccからbccへ変態する時の体積変化は3.0%の膨張となる。続いて本誌1巻2号で西澤先生²⁾は変態膨張はおよそ1%であると記述し、1巻5号で藤田先生³⁾が変態膨張は2.9%であると記述している。このように変態に伴う体積変化の大きさが著者によって異なっている。そのため、この件に関して何人かの読者の方から、どれが正しいのかという質問をいただいた。そこで質問にお答えすることを目的に鉄の α - γ 変態における体積変化の問題についてまとめてみた。

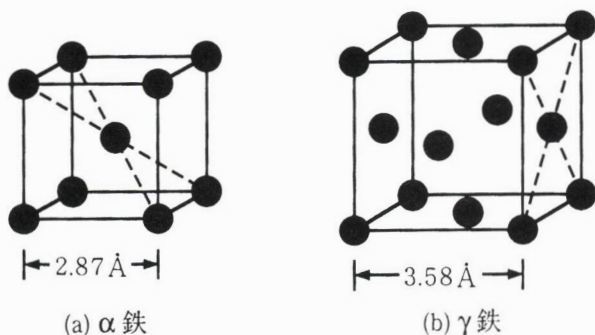


図1 鉄が持つ2つの結晶構造における原子の並び方¹⁾
(a)体心立方構造(フェライト;低温安定型)
(b)面心立方構造(オーステナイト;高温安定型)

結論をまとめると、冷却中の γ 鉄から α 鉄への変態に伴う体積膨張は変態する温度によって1から3%の値を取り、高温での変態では1%、室温付近で変態する場合は3%ということである。以下にその詳しい説明を行う。

2 純鉄の γ 鉄から α 鉄への変態に伴う体積変化

変態に伴う体積変化は格子定数の測定により求められる。図2⁴⁾は純鉄の格子定数の温度変化の測定例である。左側の縦軸にはbccの格子定数が、右側の縦軸にはfccの格子定数が示してある。bccの単位胞には2ヶの原子が、fccには4ヶの原子が含まれているので、左右の縦軸は原子1ヶ当たりの体積が等しくなるように、つまり $a(\alpha) = a(\gamma)/\sqrt{2}$ の関係で値が決められている。純鉄は冷却に伴って911°Cで γ 鉄から α 鉄へ変態する。その時の体積変化は図2のグラフから α と γ の格子定数の値を読み取り、(著者の読み取

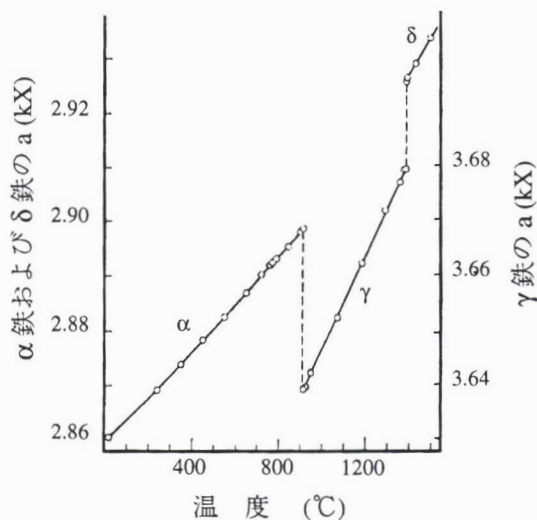


図2 鉄の格子定数の温度変化⁴⁾

りでは $a(\alpha)=2.899\text{ kx}$, $a(\gamma)=3.639\text{ kx}$ 。ただし $1\text{ kx}=1.002\text{ \AA}$ それらの値を使って γ 鉄から α 鉄への変態に伴う体積変化は1.0%の膨張と計算できる。

図2で注目されるのは α 鉄と γ 鉄の熱膨張係数が大きく異なることである。図から読み取った熱膨張係数は α 鉄で $14.9\times 10^{-6}/\text{K}$ (20~911°Cの平均)、 γ 鉄で $23.1\times 10^{-6}/\text{K}$ (911~1389°Cの平均)である。一般に金属の熱膨張係数とその材料の融点の積は材料によらず0.02とほぼ一定の値になる⁵⁾。つまり多くの金属は絶対零度での原子間距離(または試料の長さ)が加熱により2%伸びたところで溶解する。鉄の融点は1809Kであるので、このルールで求められる熱膨張係数は 11.1×10^{-6} となり、 α 鉄の熱膨張係数はこの値に近い。従って γ 鉄の熱膨張係数が異常に大きいということになる。 γ 鉄の熱膨張係数が異常に大きい理由については今のところよく分かっていない。 γ 鉄には熱膨張係数以外にも電気抵抗と磁気モーメントの関係にも異常が認められており、これらを説明するためにWeissとTauer⁶⁾は“二つの γ 状態”という考え方を提案した。この説によると低温では原子直径の小さな(2.52 Å) γ_1 状態にあるが、温度上昇とともに原子直径の大きな(2.57 Å) γ_2 状態をとる原子が増加するので、異常に大きな熱膨張をもたらすというものである(この点については文献5を参照されたい)。ともかくこの γ 鉄の異常に大きな熱膨張係数の結果、純鉄の γ と α の体積の差は低温程大きくなる。このことは、炭素や合金元素を添加して、マルテンサイト変態温度を下げた材料では、焼入れ時の体積変化が大きいことにつながる。 γ 鉄の熱膨張係数が温度によらず一定であると仮定すると、 γ 鉄の室温での格子定数はおよそ図1に示す3.58 Åとなる。つまり、図1の α 鉄と γ 鉄の格子定数は共に室温での値であり(純鉄において γ 鉄が室温まで過冷されることはない)、これらを使って計算される体積変化は、純鉄が室温で γ 鉄から α 鉄に変態したらという架空の場合に相当する。

図3は図2から読みとった格子定数の値をもとに γ 鉄から α 鉄への変態に伴う体積変化量の変態温度による変化を示したものである。純鉄の γ から α への変態における体積変化量は911°Cで1.0%の膨張であるが、 α 鉄と γ 鉄の熱膨張係数が異なるので、変態温度が低くなると、変態に伴う体積変化はほぼ直線的に大きくなる。

鉄以外の純元素でもfccからbccへ同素変態するものがある。表1⁷⁾は各種純元素のfccからbccへの変態に伴う変態温度での体積変化を示している。注目すべきことは表に示す9つの元素の体積変化には正のものも負のものもあり、平均値はゼロに近いことである。さらにLiなどの純元素での稠密六方構造(hcp)からbccへの変態も含めると体積変化量の平均値(符号を無視)は0.79%⁸⁾である。原子を球形と

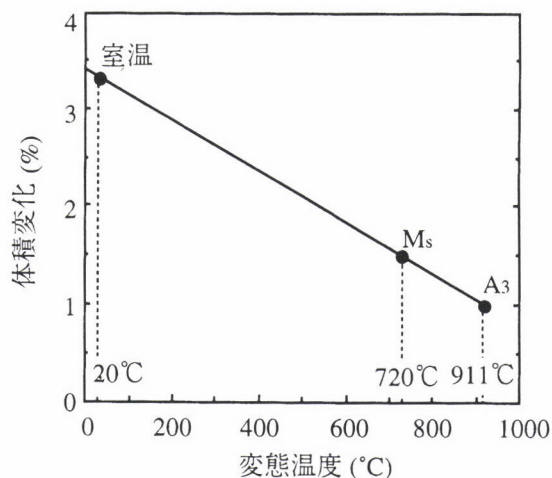


図3 純Feの $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に伴う体積膨張の変態温度による変化

表1 各種純元素のfccからbccへの同素変態に伴う変態温度での体積変化⁷⁾

元素	体積変化 (fcc $\rightarrow$ bcc) (%)
Ca	0.20
Mn	0.8
Fe	1.06 $\gamma \rightarrow \alpha$ 0.48 $\gamma \rightarrow \delta$
Ce	0.1 ($\gamma \rightarrow \delta$)
Sr	-0.30
La	1.3
Yb	-1.25
Th	-0.1
Pu	-2

仮定した場合fcc構造では原子充填率は74%でbcc構造では68%である。もし原子を剛体球で、その半径が γ から α への変態に伴って変化しないと仮定すると、 γ 鉄から α 鉄への体積変化は8.9%と非常に大きな値となる。従って現実には測定されている体積変化の平均値は剛体球モデルから計算される量の1/10以下である。このことはfccやhcpの最密充填構造からbcc構造への変化にあたっては、モル体積をできるだけ一定に保って起こっていると考えられる。モル体積が変化しないためには原子間距離が短くならなければならないが、原子間距離が短くなる原因は概略次のように説明される。bcc構造における最近接原子数は8ヶであり、fccのそれは12ヶである。原子1ヶあたり結合にあずかる電子

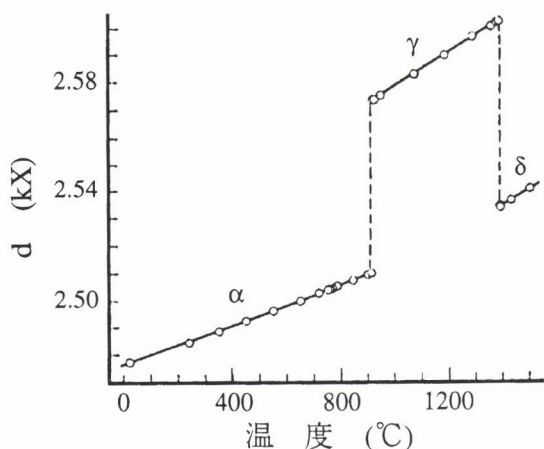


図4 鉄の結晶中の最短原子間距離の温度による変化⁴⁾

の数は結晶構造には依存しないので、bcc構造における1個の結合対あたり結合にあずかる電子の数はbccの方がfccより1.5倍多い。そのため、1個の結合対の結合の強さはbccの場合の方がfccより強く、その結果原子間距離はbccの方が短くなるのである。図4⁴⁾は図2から求めた最近接原子間距離の温度変化である。911°Cでγ鉄からα鉄へ変態する際には最も近い鉄原子同士の距離は2.4%短くなっている。

3 純鉄のマルテンサイト変態

純鉄でマルテンサイト変態が起こる温度は何度か。この問題は拡散変態があまりにも速く起こるため実はそう簡単ではない。純鉄で完全に無拡散だけの変態は起こるかどうかについても未だ結論は得られていない。

拡散変態では変態は平衡温度から僅かに過冷されただけで起こり得る。しかしマルテンサイト変態はマクロな剪断変形を伴うので変態にあたってはそれに打ち勝つだけの大きな化学的駆動力が必要である。Fe-C系ではこの駆動力は炭素量によらずおよそ1.26KJ/mol(=300cal/mol)程度であると計算されている⁹⁾。つまりγとαが平衡する911°Cからγを急冷し、1.26KJ/molの駆動力が得られる温度まで過冷して初めてマルテンサイト変態が起こり得る。図5に熱力学的に計算されているγとα鉄の自由エネルギー差を示す⁵⁾。研究者によって計算結果が多少異なるが、1.26KJ/molの駆動力を得るには560~510°Cまでγ鉄を冷却する必要がある。鉄の純度を上げると変態点近くで弾性限が著しく低下するから純度が良くなると非化学的駆動力は小さくてすむといわれている。この結果Ms点はこれより高い温度となることが想定されている。

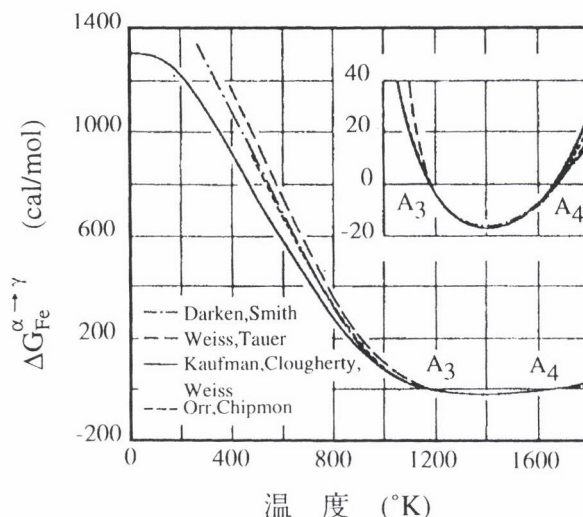


図5 α鉄とγ鉄の自由エネルギー差⁵⁾

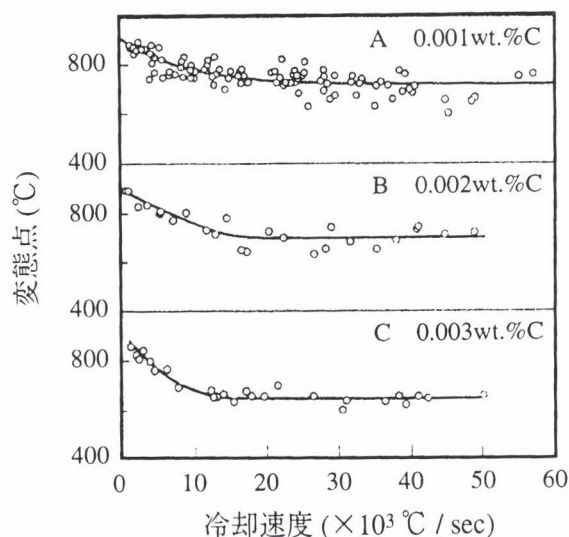
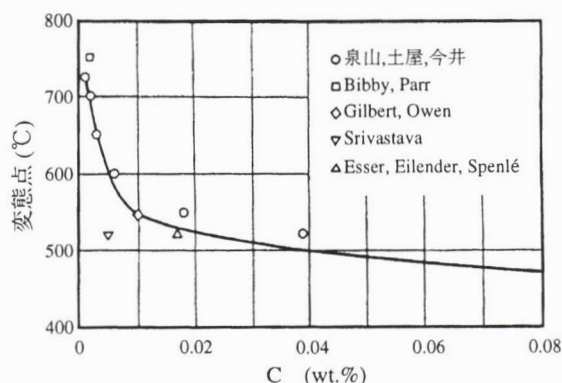


図6 鉄の変態点と冷却速度の関係¹⁰⁾

拡散変態においては核生成も成長も原子の拡散を伴うので、変態の進行には拡散のための時間を必要とする。そのため変態開始温度は冷却速度が速くなる程低下する。一方、マルテンサイト変態の伝播速度は温度によらず音速(約5km/s)に近いのでマルテンサイト変態は試料がある温度に達すると急速におこる。つまりマルテンサイト変態のおこる温度は冷却速度に依存しない。泉山ら¹⁰⁾は炭素濃度の異なる高純度の鉄を用いて冷却速度による変態点の変化を測定した(図6)。変態点は冷却速度の増加とともに低下して行くが、ある冷却速度以上になると一定になる。この一定になった温度がMs点である。一定の変態点が得られ始める臨界冷却速度は炭素量が少なくなるほど速くなり測定が困難になる。そこで純鉄のMs点は図7¹⁰⁾に示すように変態


図7 Fe-Cの変態点¹⁰⁾

点を炭素濃度に対してプロットし、純鉄に外挿して求められる。図7からは純鉄のMs点として720°Cが得られるが、純度の高い2元鉄合金のMs点を純鉄に外挿した時の値もこれに一致する。そこで純鉄のMs点が720°Cであるとし、 γ 鉄の熱膨張係数が温度に依らず一定と仮定すると、純鉄のマルテンサイト変態に伴う体積変化は1.5%の膨張と計算される。

4 Fe-C合金のマルテンサイト変態に伴う体積変化

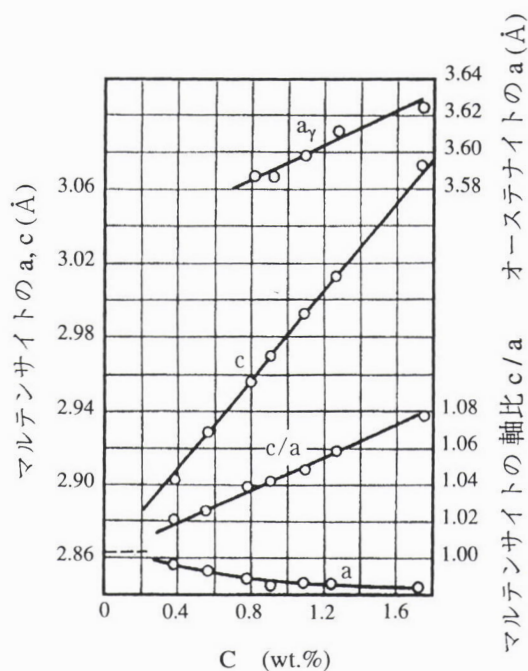
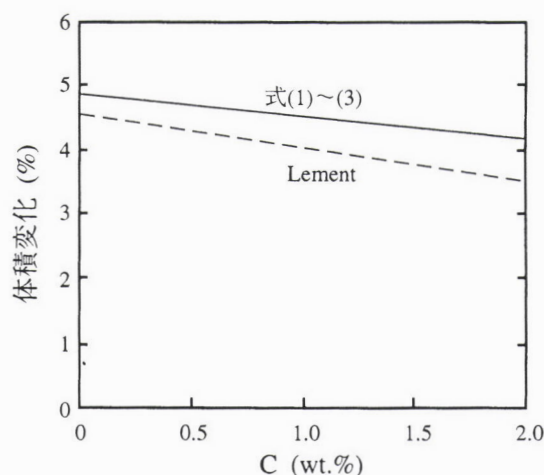
鉄鋼材料を扱う場合、純鉄のマルテンサイトよりも炭素を含んだ鋼のマルテンサイトがより重要である。鉄鋼材料のマルテンサイトに関しては多くの研究がなされている。図8¹¹⁾は多くの教科書で見かける図で γ と α 鉄の格子定数の炭素濃度による変化を示している。 α 鉄では炭素原子は特定の八面体位置に入るの、一方の軸が押し広げられ(c軸)、他方の二つの軸(a軸)は少し短くなって体心正方晶となる。Roberts¹²⁾は本多・西山¹¹⁾を初め多くの研究者によってX線により測定されたFe-C合金のオーステナイトとマルテンサイトの室温での格子定数のデータを集め整理した。その結果、オーステナイトとマルテンサイトの格子定数のC量依存性について次式を得た。

$$a(\gamma) = 3.548 + 0.044C\% \quad (\text{kX}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$a(\alpha) = 2.861 - 0.013C\% \quad (\text{kX}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$c = 2.861 + 0.116C\% \quad (\text{kX}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

これらの式を使ってマルテンサイト変態に伴う体積変化が計算できる。ここで注意すべき点はこれらの格子定数が全て室温で測定されているということである。従って炭素濃度の低い試料では残留オーステナイトの量が少ないのでオーステナイトの格子定数の測定値の信頼性が低い。また同じく炭素濃度の低い試料ではマルテンサイトの生成温度


図8 炭素鋼の正方晶マルテンサイトおよびオーステナイトの格子定数¹¹⁾

図9 Fe-C合金のマルテンサイト変態に伴う室温での体積変化の炭素量変化
破線はLement¹³⁾による

が高いので、変態後の冷却中に焼戻しが起こり(オートテンパー)、室温で測定されるマルテンサイトの格子定数は変態時から変化している可能性がある。従って炭素濃度の低いところでの格子定数の精度は高くないと考えられる。

図9の実線は(1)-(3)式を使って計算したFe-C合金のマルテンサイト変態に伴う体積変化の炭素濃度依存性を示している。マルテンサイト変態に伴う体積膨張は炭素濃度が2%の鋼で4.2%であり、炭素濃度の減少に伴ってわずかに増加する。この式からは純鉄での体積変化は4.8%の膨

張となり、上で述べた3%より大きな値となる。これは図8において低炭素側の測定値に問題があるためと考えられる。以上のことから室温でのマルテンサイト変態に伴う体積変化は炭素濃度によってあまり大きくは変化しないと考えられる。

5 熱処理による体積変化

鋼をオーステナイト化したり、焼入れ、焼戻しなどの熱処理を施す場合、一般に体積や長さの変化を生じる。精密さが要求される工具鋼などでは熱処理に伴う長さの変化の大きさは非常に重要な問題であり、古くからまとまった研究がある。

Lement¹³⁾はX線による室温での格子定数の測定データを使って、フェライト、セメンタイト、ε-炭化物、マルテンサイト、オーステナイトの比容積を計算した(表2¹⁴⁾)。そしてこの比容積の値を使って、種々の熱処理により組織変化が起こった場合の体積と長さ(体積変化の1/3)の変化を計算した(表3¹⁴⁾)。これらの表はMetals Handbook¹⁵⁾や「鋼の熱処理技術」¹⁴⁾「鋼の熱処理」¹⁶⁾などにも紹介され、広

く使われているようである。

オーステナイト、フェライト、マルテンサイトに関してはLementはRoberts¹²⁾の求めた式(本文の(1)-(3)式)を使っている。従って、マルテンサイト変態に伴う体積変化のC量の影響は図9に示すのと同じ結果になるはずであるが、比容積の計算を通して体積変化を計算している過程で数字の丸め方により多少の差を生じている。図9には表3に示すLementの式による体積変化の結果も示してあるが、(1)~(3)式から直接計算されるものよりわずかに小さくなっている。

6 おわりに

γ鉄からα鉄への変態に伴う体積変化の大きさについて、読者からのご質問に対して検討した。911℃のA3点でγ鉄からα鉄に変態する場合にはおよそ1%の膨張であるが、γ鉄の熱膨張係数がα鉄のそれより大きいため低温で変態が起こると膨張量は大きくなる。もし室温でγ鉄がα鉄に変態するとすればその膨張量はおよそ3%になる。ただし純鉄ではγ鉄は室温まで過冷できないので、実際にはこの大きな膨張量は高炭素鋼などのマルテンサイト変態において観察される。

今回鉄の変態に伴う体積変化を調べてみて、γ鉄の熱膨張係数が異常に大きいこと、fccからbccへの変態で観察される体積変化は剛体球モデルよりずっと小さく、むしろ体積変化がゼロになるように原子半径が変化していることなどがわかった。読者の参考になれば幸いである。

最後に、本稿を書くにあたり有益な助言をいただいた京都大学牧正志教授および名古屋大学森永正彦教授に感謝いたします。

表2 炭素鋼各相の比容積¹⁴⁾

組 織	比容積 (cm ³ /g) (20℃)
フェライト	0.1271
セメンタイト	0.130±0.001
ε-炭化物	0.140±0.002
マルテンサイト	0.1271±0.00265 (%C)
オーステナイト	0.1212±0.0033 (%C)

表3 炭素鋼の組織変化による体積変化と長さの変化¹⁴⁾

組 織 の 変 化	体積変化 (%)	長さの変化
焼なまし(球状化) → オーステナイト	-4.64+2.21 (%C)	-0.0155+0.0074 (%C)
オーステナイト → マルテンサイト	4.64-0.53 (%C)	0.0155-0.0018 (%C)
焼なまし(球状化) → マルテンサイト	1.68 (%C)	0.0056 (%C)
オーステナイト → 下部ベイナイト	4.64-1.43 (%C)	0.0155-0.0048 (%C)
焼なまし(球状化) → 下部ベイナイト	0.78 (%C)	0.0026 (%C)
オーステナイト → フェライト+セメンタイト	4.64-2.21 (%C)	0.0155-0.0074 (%C)
焼なまし(球状化) → フェライト+セメンタイト	0	0

参考文献

- 1) 谷野 満：ふえらむ, 1(1996), 41.
- 2) 西澤泰二：ふえらむ, 1(1996), 108.
- 3) 藤田英一：ふえらむ, 1(1996), 337.
- 4) W. ヒュームロザリー著, 平野賢一訳：鉄鋼物性工学入門, 共立出版(株), (1966)
- 5) 西澤泰二：日本金属学会会報, 12(1973), 35.
- 6) R. J. Weiss and K. J. Tauer : Bull. Amer. Phys. Soc., 6(1961), 125.
- 7) W. B. Pearson : The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys, Wiley-International., (1972)
- 8) P. S. Rudman : Trans. Met. Soc. AIME., 233(1965), 864.
- 9) M. Cohen, E. S. Machlin and V. G. Paranjpe : Thermodynamics in Physical Metallurgy, ASM., (1950), 242.
- 10) 泉山昌夫, 土屋正行, 今井勇之進：日本金属学会誌, 34(1970), 286.
- 11) 本多光太郎, 西山善次：Sci. Rep. Tohoku Univ, 21(1932), 299.
- 12) C. S. Roberts : J. Metals., 5(1953), 203.
- 13) B. S. Lement : Distortion in Tool Steels, ASM., (1956).
- 14) 荒木他：鉄鋼工学講座 8, 鋼の熱処理技術, 朝倉書店, (1969), 183.
- 15) Metals Handbook 8th Edition., 1(1961), 655-659.
- 16) 日本鉄鋼協会編：鋼の熱処理, 丸善(株), (1969), 62.

(1998年4月24日受付)