

鉄鋼の相変態 II

—界面易動度に律速されるマッシブ変態—

榎本 正人*

2.1 純鉄の急冷実験

純鉄の細いワイヤを作り，加熱後，ガスクエンチにより非常に大きい冷却速度で $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態を起こさせると，変態の潜熱($\Delta H^{\alpha/\gamma} = 0.9 \text{ kJ/mol}$)が発生し，冷却曲線にこぶや折れ曲がりや生成することから変態温度を測定できる．これをサーマルアレスト(thermal arrest)と呼ぶ．1960年頃から1980年代にかけて，英国やロシア圏でこの種の実験が盛んに行われた．図2.1に代表的な実験結果を示す⁽¹⁾．冷却速度を上げていくと，変態点が少しずつ低下するが，やがて一定になる．これをプラトー(plateau)と呼ぶ．さらに冷却速度を上げると，変態温度は急激に下がって別のプラトーが現れ，最終的には4つのプラトーが現れることが明らかとなった．このことは，純鉄には4つの $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態があることを示唆しており，上から，マッシブプラトー(～800°C付近)，ベイニティックプラトー(～760°C)，ラスマルテンサイトプラトー(～545°C)，双晶マルテンサイトプラトー(～420°C)と命名されている(Wilsonはマッシブプラトーの上に(～860°C)，等軸(equiaxed)，ないしポリゴナル(polygonal)フェライトのプラトーがあると報告している⁽¹⁾)．これらのプラトーの本質はいろいろ議論されているところであるが，BorgenstamとHillertは界面前方に生成する炭素の拡散スパイクの幅から，マッシブプラトーとベイニティックプラトーまでは界面で炭素の局所平衡が成立すると考察している⁽²⁾．また，炭素濃度を変えてプラトー温度を測定し，濃度をゼロに外挿することにより，純鉄の M_s 点は～550°Cと推定されている．この推論が正しければ，MnやNiを含む鉄合金で，550°C以上の温度で起こる組成不変の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態は，マッシブ変態と考えるべきである．

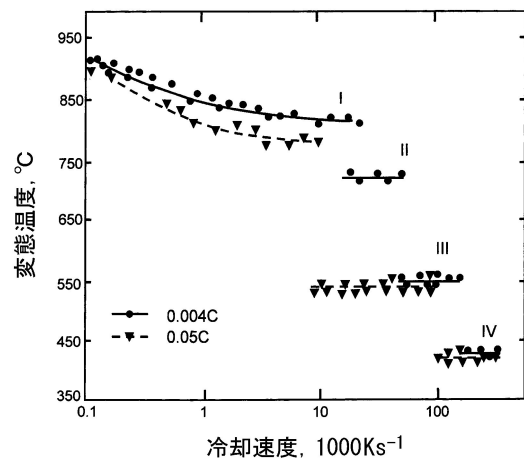


図2.1 純鉄の急冷により観測されるサーマルアレスト⁽¹⁾温度の冷却速度に対する依存性．

ブ変態と考えるべきである．

$\gamma \rightarrow \alpha_m$ 変態[†]は特殊な変態でなく，極低炭素鋼では普通に起こっている．米国金属学会(TMS)では，20年ごとにマッシブ変態に関するシンポジウムを開いている．2000年に行なわれたシンポジウムでは，マッシブ変態の定義が話題となった．議論の末，ひとまず，“composition invariant, interface-controlled diffusional phase transformation, involving a characteristic irregular patchy microstructure and frequent faceting and ledges, but not necessarily involving lattice orientation relationships” (母相とは必ずしも方位関係を有するとは限らず，界面が多くの場合フェセットとレッジから成る不規則なまだら模様の組織を生じる変態，組成不変で界面反応により律速される—筆者訳)となった⁽³⁾．‘patchy’とあ

* 茨城大学名誉教授；理工学研究科(〒316-8511 日立市中成沢町 4-12-1)

Phase Transformations in Steel—Massive Ferrite Transformation Controlled by Interface Mobility—; Masato Enomoto (Emeritus Professor, Graduate School of Science and Technology, Ibaraki University, Hitachi)

Keywords: steel, diffusion, phase interface, growth, mobility, local equilibrium, paraequilibrium, solute drag, massive transformation

† マッシブ変態であることを示すために， α_m と書く

2014年1月24日受理[doi:10.2320/materia.54.65]

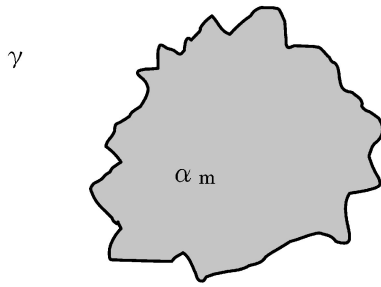


図2.2 不規則なパッチ状のマッシブ粒.

るのは、マッシブ変態の生成物が多い場合、図2.2のような形状を有し、これが、つぎ布を連想させるためであろう。組成不変であれば無拡散のマルテンサイト変態が想起されるが、マッシブ変態では格子の組み換えが界面近傍の短距離拡散で起こると考えられるので、剪断による格子変形とは区別される。しかしながら、Massalski も上の定義は今後検討の余地があるとしている。

2.2 マッシブ変態の速度論

2.2.1 Fe-X 合金

マッシブ変態は図2.3の合金cのように、ある単相域からもう一つの単相域へ温度(あるいは圧力)をすばやく変化させたときに起こる変態と考えてよい。ここで、すばやくというのは、2つの単相域の間にある2相域を通過する際に、長距離拡散を伴う変態や析出が起こらない速さという意味である。これとは対照的に、合金aのようにγ単相域から(α+γ)2相域へ温度を変化させたとき、局所平衡を保ちながら析出が起こるとすると、母相とは異なった組成(c⁰)の析出物が生成する。そこで、溶質原子濃度を減らし、合金bのようにα/(α+γ)相境界まで来ると、析出相の組成は母相と等しくなる。α単相域内では溶質原子の長距離拡散は必要でなくなり、界面移動は界面の摩擦力に律速される。

このように、局所平衡が成り立てば2相域では析出となるため、マッシブ変態は単相域でしか起こらないことになるが、Fe-Ni合金では2相域の7%Ni付近までマッシブ変態でα相が生成することが報告されている⁽⁴⁾。このことは、α/γ界面でNiの局所平衡が保たれなかったことを意味する。そこで、Niの拡散スパイクが全く生じないと仮定すると、マッシブ変態界面の移動を駆動する自由エネルギーは組成が同じα相とγ相の自由エネルギー差ΔG^{γ→α}に等しい。

このときのマッシブ界面の移動速度は、

$$v = M \frac{\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}}{V_m} \quad (2.1)$$

と書き表わされる。ここに、V_mはα相のモル体積、Mはα/γ界面の易動度である。ΔG^{γ→α}=0になる温度をT₀温度と呼ぶ。T₀温度は拡散スパイクが生じないときのマッシブ変態が起こる熱力学的な上限温度である。T₀温度を溶質原子濃度に対してプロットすると、図2.3の破線のように2相

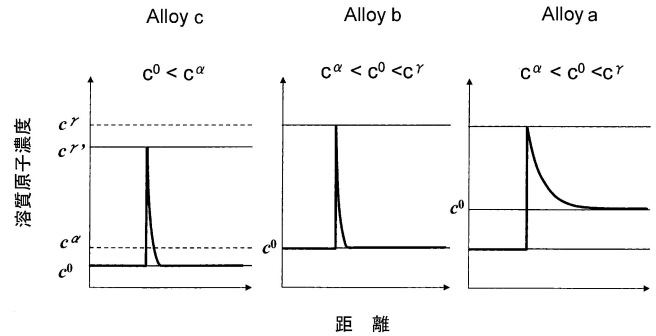
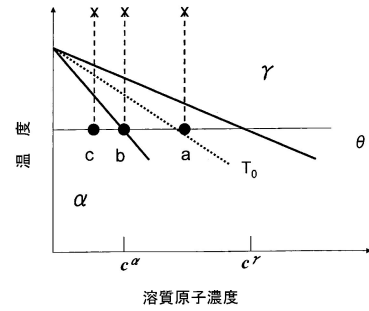


図2.3 析出(Alloy a)とマッシブ変態(Alloy c)における局所平衡下の溶質原子の拡散スパイク. Alloy bは相境界上での拡散スパイクを示す。

域のほぼ中間を通る。

2.2.2 Fe-C 合金

Fe-C合金では炭素原子の拡散易動度が置換型合金元素より桁違いに大きいので、単相域でも界面で炭素の局所平衡が成り立つと考える。図2.3の組成cの合金を考える。このときの炭素のスパイクの高さは、図2.4(a)に示すような方法で求められる⁽⁵⁾。はじめに、αの自由エネルギー曲線に合金組成を接点とする接線を引き、炭素側の縦軸との交点から、今度はγの自由エネルギー曲線に接線を引き、接点の炭素濃度c^γが界面のγ側の炭素スパイクの高さとなる。2相域における析出とは異なり、Feの局所平衡は成り立たないことに注意されたい(μ_{Fe}^α ≠ μ_{Fe}^γ)。α相とγ相の自由エネルギー差ΔG^{γ→α}のうち、この接線より上側が炭素の拡散スパイクの形成に使われる自由エネルギーΔG^Dであり、接線より下側のΔG^Bがα/γ界面移動に対する正味の駆動力である。よって、炭素原子の局所平衡が成立した場合の単相域におけるマッシブ変態界面の移動速度は、

$$v = M \frac{\Delta G^B}{V_m} = M \frac{\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} - \Delta G^D}{V_m} \quad (2.2)$$

と書かれる。図2.4(b)にFe-0.005と0.01% C合金におけるΔG^D/ΔG^{γ→α}の温度変化を示す。α/(α+γ)相境界においては100%拡散によって自由エネルギーが消費される。α相の内部へ入るにつれて、ΔG^Dの割合が減少し、相境界から最も遠ざかったところで極小になる。温度の低下とともにΔG^Dの割合が再び増加するのは、α相の炭素の固溶限が温度の低下とともに減少し、α/(α+γ)境界に近づくためである(図2.4(c)参照)。

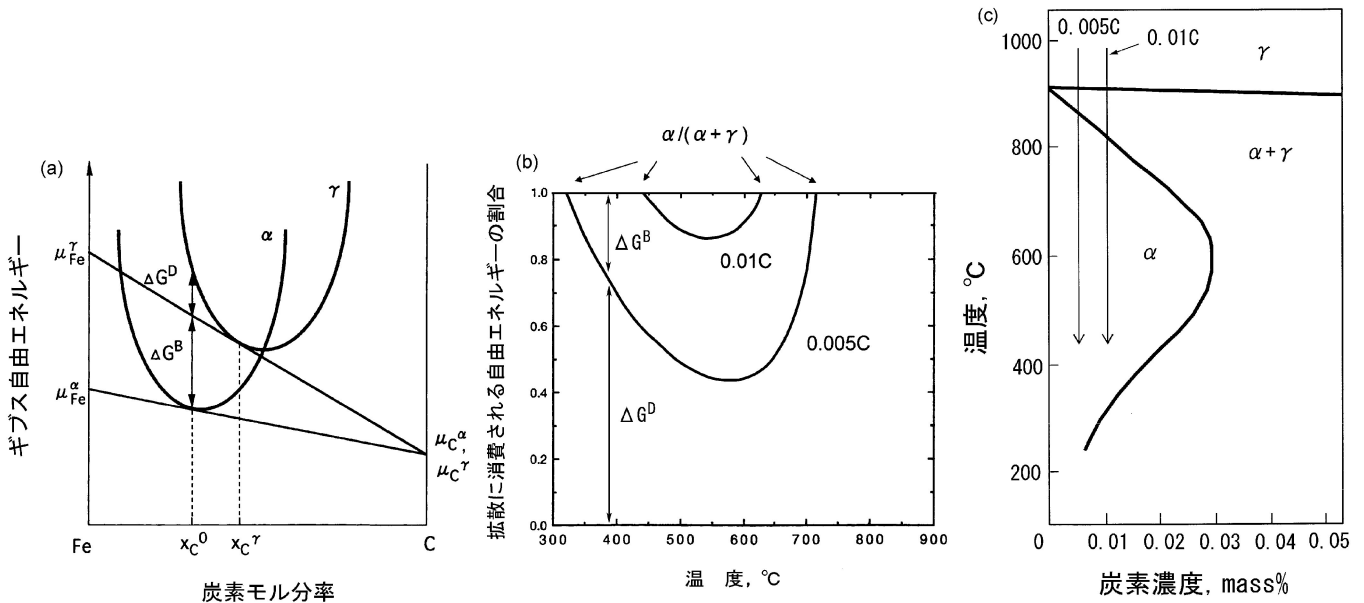


図2-4 (a) α 単相域のマッシブ変態において、局所平衡下の炭素の拡散スパイク (x_C^0 、図2-3の c^γ) とスパイク形成で消費される自由エネルギー ΔG^D と界面を駆動する正味の自由エネルギー ΔG^B 。 (b) Fe-0.005C と 0.01C 合金における ΔG^D が変態の全駆動力に占める割合の温度変化。 (c) Fe-C 合金における $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 相境界。

2-3 α/γ 界面のモビリティ

1.3で α/γ 界面エネルギーの値が測定方法や研究手段によって大きく異なることを述べたが、 α/γ 界面易動度でも事情は同じである。現時点では、表2-1に示すような3つの式が提唱されている⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。(I)は、Speich と Szirmae の急速加熱による γ 化の実験とフェライト粒成長の速度から推定されたもの、後の2つは種々の Fe-X 合金におけるマッシブ変態の進行を示差熱分析や熱膨張で測定して求められたものである。(I)の易動度の値はフェライトプロトリオモルフの成長にはほとんど効かない程度の大きさである。しかしながら、Fe-C 合金の初析フェライトの成長速度は、計算値より小さくなる傾向がある⁽⁹⁾。そこで、(I)より5桁も小さい式(II)を使い、1.2で述べた混合モードの計算を行うと、実測の成長速度定数とよく合うことが報告された⁽¹⁰⁾。ただし、合金元素 X が易動度に及ぼす影響についてはほとんどわかっていない。

2-4 ソリュートドラッグ効果

固溶原子や不純物原子が粒界や異相界面に偏析して、界面移動の抵抗になることをソリュートドラッグ効果と呼ぶ。粒界に対するソリュートドラッグは非鉄合金で以前から研究され、よく認識されている。これに対し、異相界面のソリュートドラッグ効果が注目されたのは比較的最近のことである。この原因としては、異相界面のソリュートドラッグは限られた条件でしか働かないと考えられることである。たとえば、析出物/母相界面を考えると、析出物の成長が母相中の固溶原子の長距離拡散で律速されるのに対し、ソリュートドラッグ

表2-1 α/γ 界面の易動度⁽⁶⁾。

	Mobility equation (in m^4/Js)	Remark
I	$0.035 \exp(-147,000/RT)$	Austenitization, ferrite grain growth
II	$4 \times 10^{-7} \exp(-147,000/RT)$	$\gamma \rightarrow \alpha_m$ transformation
III	$1.7 \times 10^{-5} \exp(-147,000/RT)$	$\gamma \rightarrow \alpha_m$ transformation

は界面の中の拡散が関与する現象であり、粒界拡散が体拡散より十分速いとすると、析出物の成長の律速過程にはなりえない。これに対し、鉄鋼では多くの変態が炭素の拡散で律速されるので、合金元素が変態界面に偏析すると、合金元素の界面拡散が変態速度に大きな影響を及ぼす可能性がある。炭素や合金元素の長距離拡散を必要としないマッシブ変態でも同様な効果を期待できる。実際、次回で述べるようにベイナイトの変態停留を合金元素のソリュートドラッグにより説明しようという試みがある。

2-4-1 ソリュートドラッグ力の計算

固溶原子や不純物原子が偏析していない状態で界面が移動を始めると、これらの原子が徐々に界面に集積し、やがて満杯になる。満杯の量は合金元素の種類によって異なる。また、界面がゆっくりと移動すると満杯に近い状態になるが、速く移動すると原子の一部は捕獲されず、集積量は満杯時よりは少なくなる。偏析量が母相の10倍であったとすると、その状態になるのに必要な時間は、界面が10原子程度移動するのに要する時間であって、それ以後は界面の中の原子の

量や分布は変わらない。従って、ソリュートドラッグの理論では界面内の拡散は定常状態であるとして議論されることが多い。偏析原子と粒界の相互作用として、図2・5(a)のようなくさび形のポテンシャルを考える。粒界が x 軸の正の方向へ移動すると、粒界の右半分の原子はポテンシャルの低い方へ位置を変えるのに対し(粒界を前に押す力となる)、左半分の原子はポテンシャルの高い方へ移動する(粒界を後ろに引っ張る)。偏析原子が界面を引きずる力は、両者の力の差である。

以上のような観点に立って、ソリュートドラッグ力の式を導いてみる。はじめに、偏析原子の化学ポテンシャルを、

$$\mu = kT \ln c(x) + E(x) \quad (2.3)$$

と書く。 $c(x)$ は偏析原子の濃度、 x は粒界に固定された座標である。 $E(x)$ は粒界内の位置に依存する偏析原子の結合エネルギーで、くさび形ポテンシャルでは、

$$E(x) = \begin{cases} \mu_0 & x \leq -1 \\ -E_0(1+x/\delta) & -1 < x \leq 0 \\ E_0(x/\delta - 1) & 0 < x \leq 1 \\ \mu_0 & 1 < x \end{cases} \quad (2.4)$$

と書かれる。ここに、 2δ は粒界の幅を表す。この座標系に対して、偏析原子の流束は、

$$-J = c \cdot \frac{D}{kT} \frac{\partial \mu}{\partial x} = D \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{Dc}{kT} \frac{\partial E}{\partial x} \quad (2.5)$$

と書き表される。ここに、 D は偏析原子の拡散係数である。ただし、粒界に沿っての拡散係数ではなく、粒界を横切るときにの拡散係数で、粒界内の位置に依存する。これを trans-interface boundary diffusivity と呼ぶ。静止座標系に対して、粒界が速度 v で動いているとすると、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.6)$$

である。Cahn⁽¹¹⁾ は E や D の x 依存性を考慮して、一般的な解を求めている。粒界を横切る拡散係数の値(平均値)は体拡散係数の10~100倍、あるいは同程度ともいわれている。ここでは、図2・5(a)のようなポテンシャル($\partial E/\partial x$ が粒界の左右のそれぞれで一定)について、 D は x に依存しないとして議論を展開する。

フィックの第2法則、および式(2.5)、(2.6)より、

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{Dc}{kT} \frac{\partial E}{\partial x} + vc \right) = 0 \quad (2.7)$$

すなわち、

$$D \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{Dc}{kT} \frac{\partial E}{\partial x} + vc = \text{const} \quad (2.8)$$

である。粒界から離れた点で($\partial c/\partial x$ と $\partial E/\partial x$ はともにゼロ)流束を計測すれば、 $J = c_0 v = \text{const}$ (c_0 は偏析原子のバルク濃度)であるから、

$$\frac{\partial c}{\partial x} + c \frac{\partial E'}{\partial x} + \frac{v}{D}(c - c_0) = 0 \quad (2.9)$$

となる。ただし、 $E' = E_0/kT$ 、粒界内で $D = D_b$ 、粒界の外では $D = D_v$ である。上式は無次元化距離 X と無次元化速度 V を使って、

$$\frac{\partial c}{\partial X} + \beta c - V c_0 = 0 \quad (2.10)$$

$$\beta = \begin{cases} V - \alpha & -1 < X \leq 0 \\ V + \alpha & 0 < X \leq 1 \end{cases}$$

$$V = \begin{cases} v\delta/D_b (= V_b) & -1 < X \leq 1 \\ v\delta/D_v (= V_v) & 1 < X \end{cases}$$

$$X = \frac{x}{\delta}$$

と書ける。式(2.10)をオイラー(Euler)法、あるいはより精度の高いルンゲ-クッタ(Runge-Kutta)法などにより数値的に解けば、粒界付近の偏析原子の濃度プロファイルを計算で

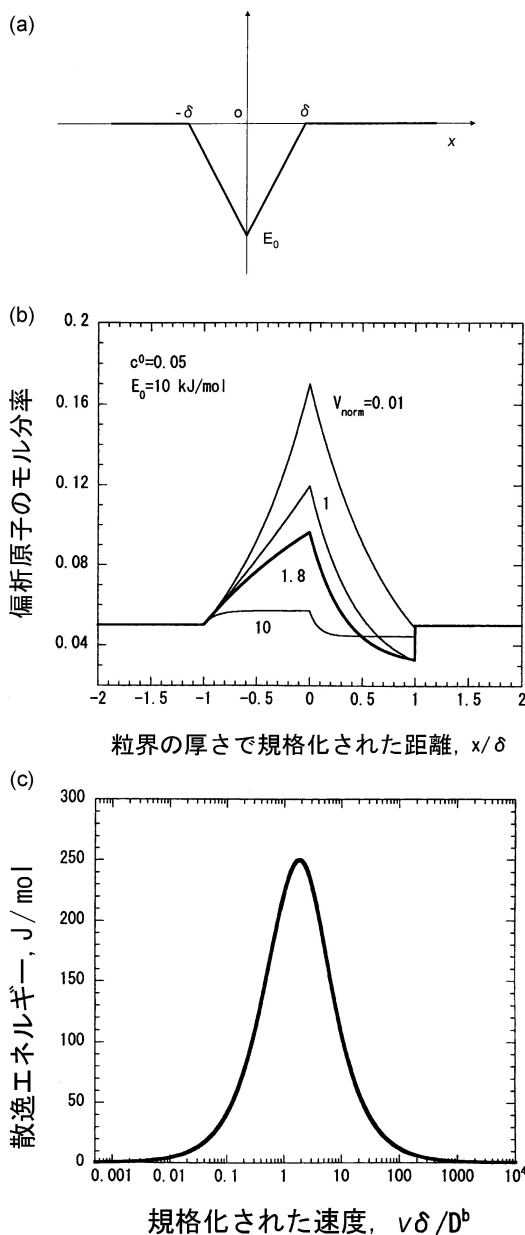


図2・5 (a) 粒界のソリュートドラッグのモデリングに使われる偏析原子のくさび形相互作用ポテンシャル、(b) 偏析原子のプロファイル、および(c) 粒界ドラッグで消費される自由エネルギー。

きる。図2・5(b)に、 $E_0 = 10 \text{ kJ/mol}$ 、 $D_b \delta = 5.4 \times 10^{-8} \exp(-18640/T) \text{ cm}^3/\text{s}$ 、および $D_V = 0.7 \exp(-34400/T) \text{ cm}^2/\text{s}$ ($\sim 2D_{Fe}^0$ 、 D_{Fe}^0 はオーステナイト中の Mn の拡散係数) としたときの濃度プロファイルを示す。粒界の移動速度 V が大きいと偏析の度合いは小さいが、粒界の左右で偏析量が異なる。 V の減少とともに、偏析量は増え、濃度分布は左右対称に近くなる。粒界の前面で、濃度プロファイルが階段状に $c \sim c^0$ になっているが、これはマトリクス内の拡散係数 (D_V) が粒界内の拡散係数 (D_b) に比べ、非常に小さく、粒界の端で D_b から D_V へ不連続に変わると仮定しているためである。

粒界のドラッグ力は、式(2・10)を解いて得られた濃度分布 $c(x)$ により、

$$P = N_V \int_{-\infty}^{\infty} (c - c_0) \frac{dE}{dx} dx = 0 \quad (2 \cdot 11)$$

で計算される。 N_V は単位体積当たりの原子の個数を表す。図2・5(c)に PV_m (V_m は鉄のモル体積 $= 7.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$) の V に対する依存性を示す。 V が大きいときには偏析量が小さいことにより、ドラッグ力は小さいが、 V の減少とともに P は徐々に増加し、やがてピークに達する。このピークは偏析量の増加と、粒界の左右の部分の偏析量の差が最大になることによってもたらされる。この図では、 $V \sim 1.8$ のとき、 P が最大になっているが、他の拡散係数を使っても P が2前後でピークになることが多い。 V が非常に小さいときは、偏析量は大きくてもドラッグ力は小さいことに注意する。

演習問題 2

式(2・10)を解析的に解いて、濃度プロファイルとドラッグ力を求めよ。(2・10)の解析解は、たとえば、文献(12)を参照されたい。(解答は最終回に掲載します)

2・4・2 異相界面のソリュートドラッグ

異相界面と粒界との違いは、偏析原子の化学ポテンシャルが母相と生成相の間で異なることである。Purdy と Brechet⁽¹³⁾ は図2・6(a)に示すようなくさび形ポテンシャルを用い、Cahn の理論を適用して、ソリュートドラッグを解析している。異相界面にも式(2・3)と同じ形の化学ポテンシャル、

$$\mu = kT \ln c(x) + E(x) \quad (2 \cdot 12)$$

を仮定する。ただし、

$$E(x) = \begin{cases} \mu_\alpha^0 & X \leq -1 \\ \mu_\alpha^0 + (\Delta E - E_0)(1+X) & -1 < X \leq 0 \\ \mu_\alpha^0 + (\Delta E + E_0)(1+X) - 2E_0 & 0 < X \leq 1 \\ \mu_\gamma^0 & 1 < X \end{cases} \quad (2 \cdot 13)$$

である。 $2\Delta E (= \mu_\gamma^0 - \mu_\alpha^0)$ は合金元素の γ と α 中の標準自由エネルギーの差であり、 γ 安定化元素に対して ΔE は負、 α 安定化元素に対しては正の値をとる。式(2・10)とは係数が異なるだけであるから、偏析原子の濃度プロファイルについては同じように解ける。粒界と同じ E_0 の値を用い、 $\Delta E = -2 \text{ kJ/mol}$ として計算した偏析プロファイルを図2・6(b)に示

す。粒界と母相の拡散係数も同じ値を用いている。規格化速度 V が大きいときは偏析プロファイルの形状は粒界とあまり変わらないが、偏析濃度は粒界に比べ、高めに推移する。 V が小さくなると、偏析濃度はさらに大きくなり、界面の右端 ($X=1$) のところでバルク濃度より大きくなっている。図2・6(c)にドラッグ力(散逸エネルギー PV_m) の計算結果を示す。ドラッグ力がピークに達する速度 V_{max} が粒界の V_{max} より若干小さくなっている。注意すべきは、 V がゼロに近づいてもドラッグ力がゼロにならないことである。これについては議論されており、異相界面の場合には式(2・11)が母相内の拡散スパイクのエネルギー散逸も含んでいるためと考えられている。Chen ら⁽¹⁴⁾ は式(2・11)を用いて Fe-C-Mo 合

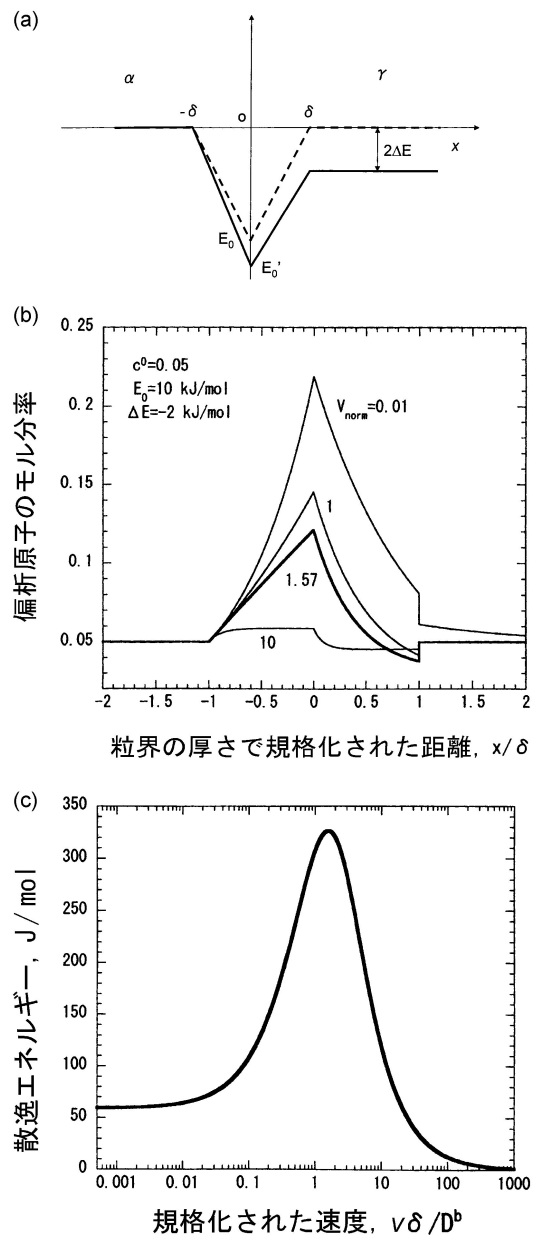


図2・6 (a)異相界面のソリュートドラッグのモデリングに使われる偏析原子のくさび形相互作用ポテンシャル、(b)偏析原子のプロファイル、および(c)ドラッグで消費される自由エネルギー。

金におけるソリュートドラッグの計算を行い、 $\Delta E=0$ のときは拡散スパイクのエネルギー散逸を含まないことに注目し、 $\Delta E \neq 0$ と $\Delta E=0$ のときの PV_m の差が拡散スパイクの散逸エネルギーに相当すると考察している。また、このモデルを使って、鉄合金では炭素との共偏析を考慮した計算も行なわれている⁽¹⁵⁾。

式(2・11)を異相界面のソリュートドラッグの計算に使用するときには粒内の拡散スパイクのエネルギーに注意する必要があるが、HillertとSundman⁽¹⁶⁾は粒界内の拡散に伴うエネルギー散逸を直接計算するモデルを提唱している。このモデルを鉄合金に適用した例も報告されている⁽¹⁷⁾。

2・4・3 ソリュートドラッグが働くときの成長速度の計算

ソリュートドラッグの他に2・3で述べたような界面に固有の摩擦力 $\Delta G_{fr} = (v/M)V_m$ を加えると、界面の移動に伴うエネルギーの散逸は、

$$\Delta G^B = \Delta G_{drag} + \Delta G_{fr} \quad (2 \cdot 14)$$

と書き表される。 ΔG^B の v に対する変化を模式的に描くと図2・7ようになる。表2・1に示したように、 α/γ 界面の易動度の値は研究者によって大きく異なっており、 ΔG_{fr} の曲線が ΔG_{drag} の曲線と離れている場合(M大)と、すぐ近くに位置する場合もある(M小)。 $\Delta G^B \neq 0$ のときの成長速度の計算は、1・2で述べた混合モードの場合と同じであるが、マシブ界面やプレートのように一定速度で成長する場合と、等軸フェライトのように時間とともに成長速度が変化する場合とは、少し異なった考察が必要である。

はじめに、定常速度で成長する場合を考える。変態の駆動力を $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ とし、 ΔG^D がその中の100%を占めるような場合($\Delta G^B \sim 0$)、局所平衡を仮定して成長速度 v を計算する。そのときの成長速度は図2・8(a)の点aに相当する。次に、 ΔG^B を0から $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ まで変化させ、そのときの ΔG^D に対応する v を計算し、プロットすると、図のような曲線が得られる。この曲線と図2・7の曲線を重ね合わせると、交点では拡散プロセスの速度と界面過程から決まる速度が等しくなっており、これが求める成長速度である。図2・8(b)の曲線Pのように過冷度が大きく ΔG_{drag} と交わらなければ、 ΔG_{fr} と1点で交わり、 v は大きな値になる。一方、曲線Qのように過冷度が小さく ΔG_{drag} とも交わる場合には、3つの点で交わる。これは同一の条件で3つの成長速度が可能であることを意味するが、それぞれの交点では偏析濃度が異なるので、履歴から偏析濃度が近い点に落ち着くと考えるのが妥当であろう。

次に、成長速度が時間とともに減少する場合であるが、このときも過冷度が十分大きく、 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ が ΔG_{drag} を凌駕するような場合は、一時的に成長の遅れはあっても最期まで成長を続け、過冷度が小さく ΔG_{drag} の山を越えられなければ、成長が減速し、停留すると考えられる⁽¹⁸⁾。(つづく)

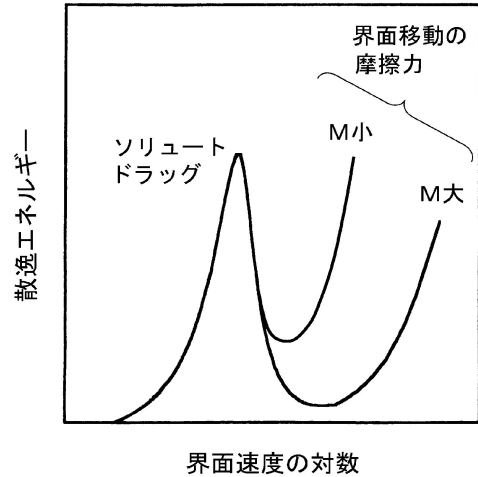


図2・7 ΔG^B の界面移動速度に対する依存性。

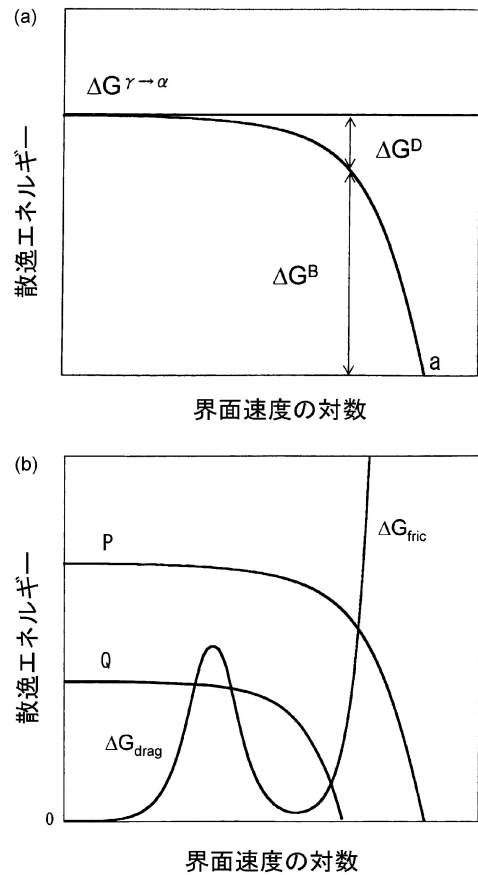


図2・8 (a) ΔG^D および ΔG^B と界面移動速度の関係、(b) $\Delta G^B = \Delta G_{drag} + \Delta G_{fr}$ の曲線との交点が求める速度。

文 献

- (1) E. A. Wilson: ISIJ Int., **34**(1984), 615-630.
- (2) A. Borgenstam and M. Hillert: Metall. Mater. Trans. A, **27**(1996), 1501-1512.
- (3) T. B. Massalski: Metall. Trans., **33A**(2002), 2277-2283.
- (4) T. B. Massalski, J. H. Perepezko and J. Jaklovsky: Mater. Sci. Eng., **18**(1975), 193-198.

