

鉄鋼の相変態 III

—パーライトとベイナイトの成長に及ぼす合金元素の効果—

榎 本 正 人*

3.1 パーライト変態

本シリーズの3回目の講義である。パーライトについて最初に研究発表を行ったのは Sorby と言われているように、パーライトの層状組織は早くから研究者の興味を惹き付けている。層状構造の発生メカニズムについては十分に解明されたとは言えないが、成長については基本理論が確立されており、それをもとに詳細な議論が展開されている。一方、ベイナイトは「表面起伏を伴いながらゆっくりと成長する変態組織」というせん断機構に基づいた見方が長い間有力であったが⁽¹⁾⁽²⁾、拡散変態とする見方や層状構造を持たない共析変態組織と捉える見方もあり⁽³⁾、大いに議論されている。

3.1.1 共析 Fe-C 合金におけるノジュールの成長速度

図3.1にパーライトノジュールの成長を模式的に示す。γ母相中に一様に分布している炭素原子が、フェライト(α)の前面から排除され、セメンタイト(θ)の前面へ拡散する過程がノジュールの成長を律速すると考える。炭素の拡散経路にはγ粒内やノジュール/母相界面の他にコロニー内部[†]でのαからθへの拡散が考えられる。

ノジュールの成長速度は、αとθに分配される炭素の質量釣り合いから求められる。図3.1でノジュール界面が速度vで紙面の上方へ移動したとすると(太い矢印)、単位時間当たり、

$$m = vS\alpha(c^0 - c^\alpha) = vS^\theta(c^\theta - c^0) = v \frac{S^\alpha S^\theta}{S} (c^\theta - c^\alpha) \quad (3.1)$$

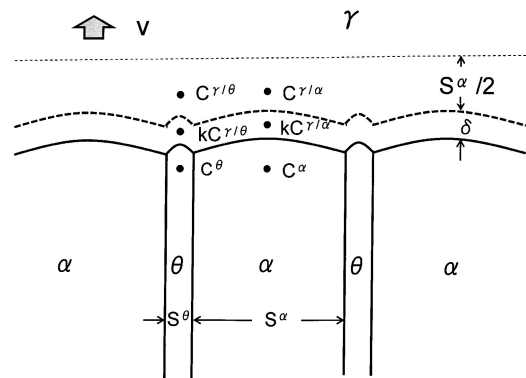


図3.1 パーライトノジュールの成長.

だけの炭素がα前面からθへと輸送される。ここで、 c^θ 、 c^α および c^0 はそれぞれ、セメンタイト、フェライト、およびバルクの炭素濃度、 S^α と S^θ はフェライトとセメンタイトの層の厚さ、 $S = S^\alpha + S^\theta$ は層間隔である。3つ目の等号は左側の等号で結ばれる2つの式から導かれる。γ粒内の拡散により炭素原子が輸送されるとすると、Fickの第一法則により、

$$J = -D_C^V \frac{\partial c}{\partial x} \approx -D_C^V \frac{c^{\gamma/\alpha} - c^{\gamma/\theta}}{S^\alpha/2} \quad (3.2)$$

である($S^\alpha/2$ の代わりに、 $S/2$ も考えられるが、拡散勾配としてはあまり大きな違いを生じない)。 $c^{\gamma/\theta}$ および $c^{\gamma/\alpha}$ はそれぞれ、θの前面とαの前面におけるγ中の炭素濃度、 D_C^V はγ中の炭素の拡散係数である。このような拡散が起こるのは、界面から $\sim S^\alpha/2$ の範囲内とすると、θ層に左右両側から供給される炭素の量は、

* 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—Effects of Alloying Elements on the Growth of Pearlite and Bainite—; Masato Enomoto (Emeritus Professor, Graduate School of Science and Technology, Ibaraki University, Hitachi)

Keywords: steel, diffusion, phase interface, growth, mobility, local equilibrium, pearlite, bainite, incomplete transformation

† ノジュールは通常いくつかのコロニーから成る

2014年1月24日受理[doi:10.2320/materia.54.118]

$$m_V = 2D_{\gamma}^{\gamma} (c^{\gamma/\alpha} - c^{\gamma/\theta}) \quad (3.3)$$

と書き表わされる。一方、界面内を拡散して輸送される炭素の量は、

$$m_B = \frac{2\delta D_{\gamma}^{\gamma} k (c^{\gamma/\alpha} - c^{\gamma/\theta})}{S/2} = \frac{4\delta D_{\gamma}^{\gamma} k (c^{\gamma/\alpha} - c^{\gamma/\theta})}{S} \quad (3.4)$$

と書き表わされる。ここで、 δ は界面の厚さ、 k は界面における炭素の分配係数 ($kc^{\gamma/\alpha}$ や $kc^{\gamma/\theta}$ が界面内の濃度を表す)、 D_{γ}^{γ} は炭素の界面拡散係数である。

コロニーの内部には大量の α/θ 界面が形成される。図3.2に示すように、層間隔が S のコロニー内には、単位体積当たり $2/S$ 枚の α/θ 界面が存在するから、界面エネルギーを $\sigma_{\alpha\theta}$ とすると、全界面エネルギーは、 $\Delta G_s = 2\sigma_{\alpha\theta}/S$ である。変態の駆動力 $\Delta G_{\gamma \rightarrow P}$ が全部 α/θ 界面エネルギーに転化し、実質的な成長の駆動力がゼロになるような層間隔を S_0 とすると ($\Delta G_{\gamma \rightarrow P} = 2\sigma_{\alpha\theta}/S_0$)、ノジュールの成長を駆動する自由エネルギーは、

$$\Delta G^D = \Delta G_{\gamma \rightarrow P} - \Delta G_s = 2\sigma_{\alpha\theta} \left(\frac{1}{S_0} - \frac{1}{S} \right) \quad (3.5)$$

となる。Ae₃ と Acm を低温に外挿した相境界濃度を $c_e^{\gamma/\alpha}$ 、 $c_e^{\gamma/\theta}$ とすると、

$$\frac{\Delta G^D}{\Delta G_{\gamma \rightarrow P}} \sim \frac{c^{\gamma/\alpha} - c^{\gamma/\theta}}{c_e^{\gamma/\alpha} - c_e^{\gamma/\theta}} = 1 - \frac{S_0}{S} \quad (3.6)$$

と置き換え、式(3.1)の $m = m_V$ とすれば、粒内拡散によるノジュールの成長速度、 $m = m_B$ とすれば、界面拡散によるノジュールの成長速度が得られる。双方の式を実験と比較し、いずれの過程がパーライトの成長を律速しているか議論されてきたが、 γ 粒内と界面に沿っての拡散が同時に起こっているとすると、現実の成長速度は $m = m_V + m_B$ 、すなわち、

$$v \frac{S^{\alpha\theta}}{S} (c^{\theta} - c^{\alpha}) = 2D_{\gamma}^{\gamma} (c_e^{\gamma/\alpha} - c_e^{\gamma/\theta}) \left(1 - \frac{S_0}{S} \right) + 4\delta D_{\gamma}^{\gamma} k (c_e^{\gamma/\alpha} - c_e^{\gamma/\theta}) \frac{1}{S} \left(1 - \frac{S_0}{S} \right) \quad (3.7)$$

で決まると考えられる⁽⁴⁾。

式(3.7)は S と v の関係を表しているが、現実にはばらつきはあるものの、一定の層間隔が選ばれるというのが我々の経験するところである。層間隔を決めるメカニズムとして有力視されているのが、成長速度最大の原理とエントロピー生

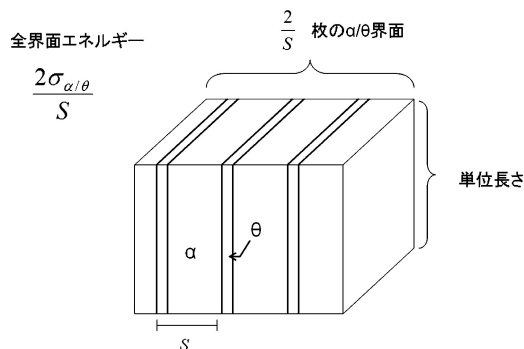


図3.2 単位体積当たりのパーライトコロニーに含まれる α/θ 界面エネルギー。

成速度最大の原理である。前者の場合は式(3.7)の v を S の関数とみなし、 v が最大になる S が実験で観察される層間隔と考える。粒内拡散のみであれば、初歩的な微分演算により $S = 2S_0$ 、界面拡散のみであれば、 $S = 3S_0/2$ のとき v は最大になることがわかる⁽⁵⁾。粒内と界面の拡散の双方を考慮したときは、数値解析により求める。

後者の場合、エントロピー生成速度は、

$$\dot{S}_{ir} = -v \frac{\Delta G^D}{T} \quad (3.8)$$

であることから⁽⁵⁾、式(3.5)より $(1 - S_0/S)$ の次数が1つ増え、粒内拡散のときは $S = 3S_0$ 、界面拡散のみのときは、 $S = 2S_0$ で \dot{S}_{ir} が最大となる(添え字の ir は不可逆の意)。パーライトの成長速度の測定値は γ 中の体積拡散律速とした理論値より大きくなることが報告されていたが⁽⁶⁾、粒内と界面の双方を考慮することにより、成長速度の実測値をよく説明できる⁽⁴⁾⁽⁷⁾。

セメントナイト層の厚さが、コロニー内部と界面近くであまり変わらないことから、コロニー内部を經由する炭素の拡散についてはあまり重視されてこなかったが、フェーズフィールドシミュレーションによってこの経路についても研究されている⁽⁸⁾。

3.1.2 Fe-C-X 3元合金におけるパーライトの形態とノジュールの成長

フェライト変態に及ぼす合金元素の効果については、局所平衡、パラ平衡理論で多くの実験事実を説明できた。パーライト中のフェライトと γ 母相は特定の方角関係を持たないので⁽⁹⁾、ノジュール界面は易動度の大きい非整合界面と考えられる。そこで、ノジュール/ γ 母相界面で炭素と合金元素の双方の局所平衡を仮定して議論を進めることにする。従って、パラパーライト (parapearlite) とは NPLE モードで生成し、合金元素の巨視的な分配が起こっていない(合金元素濃度が母相と同じ)パーライトという意味である。非整合界面であってもパラ平衡の可能性を否定するのではなく、パラモードか NPLE モードかを判断する決定的な実験事実を欠いているというべきであろう。これに対し、合金元素の分配が起こっているパーライトはオルソパーライト (orthopearlite)、もしくは分配 (partitioned) パーライトと呼ぶ。

図3.3は Fe-C-Mn 合金を想定した状態図の Fe 付近の等温断面である。(α+γ) および (θ+γ) 2 相域内に描かれている一点鎖線は、それぞれ、α と θ の成長に対する分配局所平衡 (PLE) と不分配局所平衡 (NPLE) の境界であり、点線は (α+γ+θ) 3 相領域を示す。パーライトがフェライトとセメントタイトの双方に過飽和な領域、すなわち、(α+γ) および (θ+γ) 2 相域の共通部分で生成するとすれば、図に示すように、2 本の PLE/NPLE 境界によって、4 つの領域に分かれる。図の領域 P は、α と θ のいずれの成長についても NPLE モードが働く領域、領域 R はいずれについても PLE モードが働く領域である。また、領域 Q と S は片方が NPLE で、も

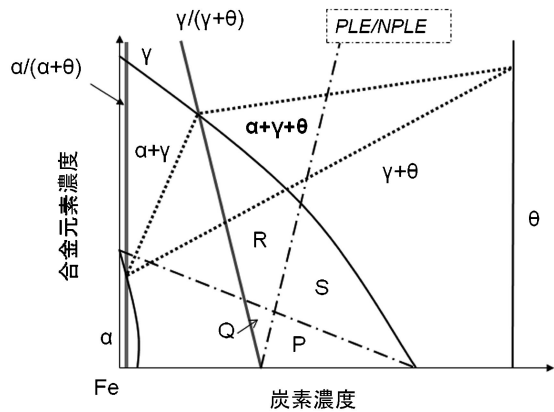


図3-3 3元合金における2相および3相平衡の相境界とPLE/NPLE境界(一点鎖線)の模式図。

う一方に対してはPLEモードが働く領域である。領域Pではフェライト、セメンタイトとも炭素の拡散が律速し、協調的に成長すると期待される。実際、Mn濃度が低い合金では、パラパーライトが生成することが実験で示されている⁽¹⁰⁾。

これに対し、Mn濃度が大きく、過冷度が小さいとオルソパーライトが生成する⁽¹⁰⁾。初析フェライトのPLEモードによる成長では炭素の等活量線が大きな役割を果たしたが、オルソパーライトの成長においてもしかりである。すなわち、合金元素の拡散で律速されると成長速度が遅くなり、 α 層の前面と θ 層の前面で炭素の活量が等しくなると考えられるのである。オルソパーライトの成長におけるもう1つの重要な点は、 $(\alpha+\gamma+\theta)$ 3相領域の内側と外側(Mn濃度の低い方)で、形態の異なる2つのパーライトが存在することである。

はじめに、3相域の外側で生成するパーライトについて述べる。このパーライトは生成初期から変態完了まで、層間隔と成長速度が一定である。そのため、定常パーライト(constant pearlite)と呼ばれる⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。また、合金成分が α と θ の2相域にあることから察せられるように、100%パーライトに変態する。たとえば、図3-4に示すような合金Aを考える。共析組成の2元合金では、母相と同じ炭素濃度のパーライトの成長を考えたが、3元合金においても母相と同じ炭素濃度のパーライトの成長が可能か否かを考察する。そのため、Aを通して、 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 境界から $\theta/(\theta+\gamma)$ 境界へ到る直線を引き、それぞれの境界との交点a, bとする。a, bから $\gamma/(\alpha+\gamma)$ と $\gamma/(\theta+\gamma)$ 境界へ共役線を引き、交点をそれぞれc, dとする。このとき、cとdが1本の炭素の等活量線に乗れば、パーライトの前面における炭素の活量は等しくなり、合金元素の拡散で律速される分配局所平衡の条件を満たすことになる。実際、cとdにおける炭素の濃度差はあまり大きくない。このとき、 α 層前面から θ 層の前面に向かって、点cとdのMn濃度差に誘起されたMnの拡散が起こる。図からわかるように、このc, dを通る炭素の活量線は合金のバルク組成を通らないが、母相と同じ組成を有するパ

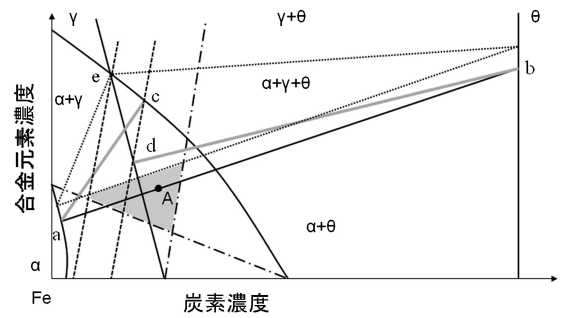


図3-4 定常パーライトの生成領域と界面共役線。

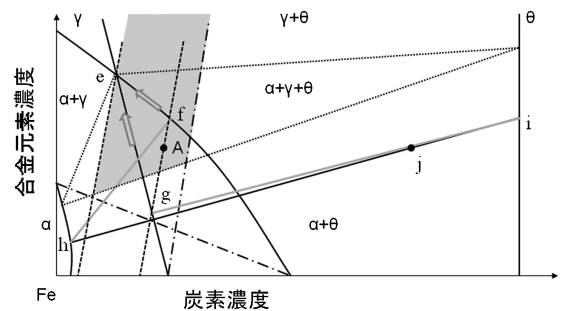


図3-5 発散パーライトが生成する領域と界面共役線。

ーライトの定常的な成長を可能にするため、パーライト変態分率は100%に達する⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。界面前方の炭素の活量が低い領域も幅が一定のまま移動し、組織は均一で微細な層間隔を有するパーライトで覆われる。定常パーライトが生成する合金組成の範囲はPLE/NPLE境界、eを通る炭素の等活量線、および3相域と $(\alpha+\theta)$ 2相域の境界で囲まれる領域である。この領域内の右側ではノジュール前面の炭素活量はバルク組成の炭素の活量より小さいが、領域の左側ではノジュール前面の炭素活量がバルクの炭素活量より大きくなる。定常パーライトが $(\gamma+\theta)$ 2相域の外側でも生成することに注意されたい。

次に、3相域の内側で生成するパーライトについて述べる。このパーライトは変態の進行とともに層間隔が増大し、それに伴って成長も遅くなるので、発散パーライト(divergent pearlite)と呼ばれる⁽¹²⁾⁽¹³⁾。3相域の内側であるから、変態分率が100%に到達する前に発散パーライトの成長は停止する。図3-5に示すように、3相領域内の合金を考える。変態の初期では、 γ 中の炭素の活量はバルクのそれとあまり変わらないとし、Aを通る炭素の等活量線を引く。この等活量線が $\gamma/(\alpha+\gamma)$ と $\gamma/(\theta+\gamma)$ 境界と交わる点をfおよびgとし、これらの点を通る共役線の他端をそれぞれ、hおよびiとする。hとiはパーライト中のフェライトとセメンタイトの組成を表している。今、 γ 中の合金元素の拡散が非常に遅く、合金元素の組成は母相とパーライト全体では等しいと仮定すると、パーライトの組成はhとiを結ぶ直線上でMn濃度がAと等しい点jに相当する。点jはAより炭素濃度が大きいので、パーライトは炭素を取り込みながら成長す

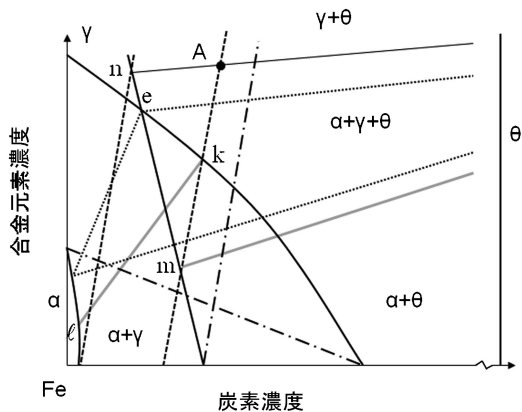


図3-6 3相域の外(Ae₁点より高温)でオルソパーライトが生成するときの界面共役線。

る。従って、 γ 母相では炭素の枯渇が進行し、fは $\gamma/(\gamma+\alpha)$ 境界に沿って、またgは $\gamma/(\gamma+\theta)$ 境界に沿って点eに近づく。これに伴い、フェライト層とセメンタイト層の前面のMnの濃度差が減少するため、成長速度が遅くなり、層間隔は増加する。これが発散パーライトである。発散パーライトは変態分率が100%に達する前に変態が停止し、ノジュールの周辺に行くにつれて、層間隔が広がった花びらを想起させるような組織となる。発散パーライトが生成する領域は3相領域と $(\alpha+\theta)$ 2相域の境界、eを通る炭素の等活量線、および θ 成長のPLE/NPLE境界の内側であり、 $\gamma/(\alpha+\gamma)$ 境界の外へも広がっていることに注意されたい。

次に、3相域の外側で $\gamma/(\alpha+\gamma)$ 境界より高Mn濃度の領域、すなわち状態図の縦断面ではAe₁点より上の温度でパーライトが生成することを示す⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。図3-6に示す合金Aは3相域より高温の $(\theta+\gamma)$ 2相域にあり、かつ θ の析出に関して、PLE領域にある。そこで、Aを通る炭素の等活量線をひき、 $\gamma/(\gamma+\theta)$ 相境界との交点をmとする。mは θ 層の前方の γ 組成を表しているが、 $(\alpha+\gamma)$ 2相域の中にあり、 α 生成の駆動力を有するのでパーライトが成長できる。すなわち、バルク組成は $(\theta+\gamma)$ 2相域にあっても、 θ 層前面の局所領域は α の生成が可能な組成になっている。このパーライトは極めてゆっくりと成長し、バルクより炭素を多く含むので、成長とともに γ 母相の炭素は枯渇し、層間隔は増加する(発散パーライトである)。このパーライトは変態初期から α より θ の体積分率の方が大きく、変態の進行とともに α の体積分率は急速に減少していく。また、この合金は3相域の外にあるので、最終的には α も消滅し、 θ と γ の2相組織となる。実際、Fe-C-SiやFe-C-Mn合金で発散パーライトがAe₁以上の $(\theta+\gamma)$ 2相域で生成することが報告されている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

3.2 ベイナイト

パーライトとマルテンサイトに挟まれた温度域で起こるベイナイトは中間段階組織とも呼ばれる⁽¹⁵⁾。ベイナイトを特

徴付けるのは、主相がアシキュラー(acicular, 針状ないし板状)な形態を有することと、不完全変態である。ただし、globular(塊状、もしくは球状)ベイナイトがあり、Fe-C合金では不完全変態が存在しないなど、いずれの特徴にも例外が存在する。それにも拘わらず、メカニズムの議論にはこの2つの特徴が必ず含まれるので、基礎的な観点から最近の進展を整理しておく。

3.2.1 プレーットの生成温度と成長速度

1回目の講義でも述べたように、初析フェライトの形態は大きく分けて、等軸状フェライトとプレートもしくは針状のアシキュラーフェライト[†]の2つが存在する。Ae₃点直下の過冷度が小さいところでは粒界アロトリオモルフが生成するが、温度の低下とともにアシキュラータイプのフェライトの割合が増加する。プレート状フェライトが出始める温度をウイドマンステッテン開始温度とよび、 W_s と書き表す。図3-7に示すように、 W_s はFe-C2元合金では炭素濃度が0.1%付近でAe₃点より $\sim 50^\circ\text{C}$ 低い。いい方を変えれば、 W_s 温度はアシキュラーフェライトのAe₃点である。Fe-C-X3元合金における W_s は、合金元素の濃度とともに、ほぼ一定の過冷度を保ちながらAe₃点と平行に変化する⁽¹⁶⁾。

プレートの成長がプレート先端付近の母相中の炭素の拡散に律速されるとすると、成長速度はZener-Hillertの式、

$$v = \frac{D_C^\gamma}{8r_c} \frac{\Omega}{1-\Omega} \quad (3.9)$$

で書き表される。ここに、 D_C^γ は γ 中の炭素の拡散係数、 Ω は炭素のスーパーサチュレーション、 r_c は成長が停止するプレート先端の曲率半径である^{**}。Hillert⁽¹⁷⁾は上式を変形し、成長速度の実測値から、

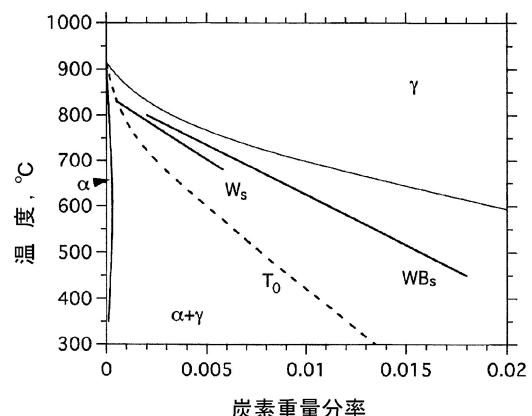


図3-7 Fe-C2元合金におけるウイドマンステッテン開始温度(W_s)。

[†] 溶接では、粒内に生成した微細なフェライトプレートをアシキュラーフェライトと呼んでいるが、ここでは用法が異なることに注意。

^{**} 曲率半径を小さくしていくと、Gibbs-Thomson効果により、界面における γ 中の炭素濃度が減少し、ついには合金のバルク濃度に等しくなる。

$$v = \frac{RTD_c^\gamma (x^{\gamma/\alpha} - x^0)^2}{8\sigma V_m x^0} \cong 2500000 \cdot \frac{D_c^\gamma T}{x^0} (x^{\gamma/\alpha} - x^0)^2 \quad \text{m/s} \quad (3.10)$$

という半経験式を提唱している。ここで、 x^0 と $x^{\gamma/\alpha}$ はそれぞれ、バルクと界面における γ 中の炭素濃度、 V_m はフェライトのモル体積である。プレート先端の界面エネルギーは、 $\sigma = 0.23 \text{ J/mol}$ と推定されている⁽¹⁸⁾。3元合金のうち、炭化物を生じない Fe-C-Ni についてはデータがかなり蓄積されているが⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、それ以外の元素に対してはあまりプレート成長速度のデータがないのが実情である。 α/γ 界面易動度やソリュートドラッグの観点からも3元合金における研究が期待される⁽²¹⁾。

3.2.2 不完全変態

フェライト変態が最後まで起こらず、途中で止まったようにみえることを不完全変態(incomplete transformation)と呼ぶ。不完全変態は炭素と強い親和力を有する Cr や Mo を含む合金で観測され、等温変態曲線を模式的に示すと図3.8のようになる。横軸が時間の対数であることに注意する。途中で変態曲線がほぼ水平になるところを変態停留(stasis)と呼ぶ。「最後まで」というのは、若干のあいまいさを含んでいる。たとえば、パラ平衡で変態が起こったとすると、炭素の拡散による変態が完了し、合金元素の拡散による変態が開始されるまでは、界面はほとんど停止したままである。完全平衡を達成した状態を最後の状態とすれば、これは変態停留である。筆者の知る限りでは、最終状態に関する厳格な規定はなく、目視で100%変態した状態が最終状態であろう。

ベイナイトの不完全変態はアサーマルマルテンサイトの変態挙動を想起させるので、ベイナイトの生成にせん断が関与することを示唆すると受け取られた。その後、せん断以外にも変態停留が起こる可能性がいくつか指摘され、現在に到っている。これまで、不完全変態のメカニズムとして以下のものが提唱されている。

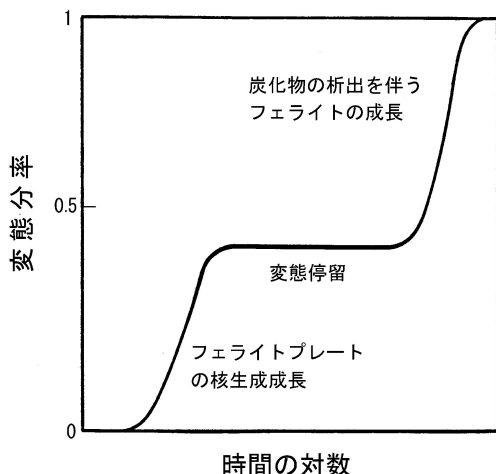


図3.8 変態停留のある等温変態曲線。

(a) T_0 メカニズム

ベイナイトはせん断機構で生成し、長さが $10 \mu\text{m}$ 程度のサブユニットの核発生と周囲の γ 母相への炭素の拡散という過程の繰り返しにより生成する。未変態母相には炭素が濃縮され、炭素濃度がせん断機構で変態できる限界の T_0 組成になると変態は停止する。ただし、変態によって発生し蓄積された歪や応力の影響で、 T_0 より低い T_0' 温度が上限と考えられる。 T_0 と T_0' の差は、自由エネルギーに換算して 400 J/mol 程度である⁽²²⁾。

このメカニズムはベイニティックプレートが母相 γ の炭素濃度をそのまま受け継いで生成することを想定している。通常の変態温度ではプレートに取り込まれた炭素は極めて短時間に周囲の母相に拡散するが、低温ではプレート中に炭素が残留することが期待される。実際、Si と少量の Mn, Cr および Mo を含む高炭素合金で、 200°C で生成したベイニティックプレートは $6.7 \text{ at}\%$ もの炭素を含むと報告されている⁽²³⁾。この合金においては、変態は数日かけてゆっくりと進行する。

(b) WB_s メカニズム

ウイドマンステッテンプレートとベイニティックプレートの生成メカニズムには本質的な差異はなく、ウイドマンステッテン開始温度 W_s を WB_s と書く。従って、 WB_s はベイナイト生成開始温度を意味する。この温度は Fe-C 2元合金では、 T_0 や T_0' より高温に位置する。多数の低合金鋼のベイナイト開始温度の実験値が T_0 と WB_s の計算値と比較されているが、 T_0 と WB_s の間に大きな差が生じない合金系もある⁽²⁴⁾。

演習問題 3

Fe-C 合金と Fe-C-2Mn 合金におけるプレートの成長において、プレートの先端における炭素の拡散スパイクの幅 $w \sim D_c^\gamma/v$ を計算せよ。 D_c^γ は γ 中の炭素の拡散係数、 v はプレートの成長速度で式(3.10)を使用する。 w を γ の原子面間隔と比較することにより、プレートの先端で炭素の化学平衡が成立するのは何 $^\circ\text{C}$ くらいまでと考えられるか。Fe-C-Mn 合金ではパラ平衡とし、ソリュートドラッグ効果は無視できるとする。

(解答は最終回に掲載します)

(c) PLE/NPLE 遷移境界

ベイニティックプレートの生成温度はほとんどの合金で NPLE 領域である。生成の初期段階では炭素の拡散でプレートが成長するが、未変態母相の炭素濃度が PLE/NPLE 境界に達すると、合金元素の拡散が必要になり、成長速度が非常に遅くなると考えられる。実際、2%Mn を含む低炭素 Fe-C 合金で、母相中 γ の炭素濃度が PLE/NPLE 境界に達すると、変態停留が起こることが観察されている⁽²⁵⁾。このとき、変態が完全に停止するか、あるいは合金元素の拡散に

