



入門講座

専門用語-鉄鋼材料編-2

拡散変態

榎本正人 茨城大学工学部物質工学科 教授
Masato Enomoto

Diffusional Transformation

1 はじめに

相変態は鉄鋼その他の金属材料の開発や設計に欠かすことのできない学問分野である。取り扱う現象は合金系や温度によってさまざまに変化する。このなかにはベイナイト変態のように現在も機構に関して共通の理解が得られていないものもある。このような点を念頭において、本稿では拡散変態についてわかりやすく述べて見たい。

2 変態の分類

変態とは温度や圧力などの外的条件の変化に対応して系の構成単位である原子、分子の配列状態が変化することをさす。配列状態の変化に伴ってミクロ組織が変化し、光学顕微鏡や電子顕微鏡で観察できる。表1に金属の相変態として通常考えられているものを示した。

変態は大きく**剪断変態**と**拡散変態**に分けられる。前者は数千個の原子が集団的に動いて結晶構造の異なる別の相へ移り変わる。個々の原子の拡散は起こらず、従って母相と生成相の間で組成の変化は起こらない。これに対し、**拡散変態**は原子がばらばらに動き回って新しい相を形成する。この中には原子が界面近傍の格子点の間をとび移る程度のものと（短距離拡散）、界面から遠くはなれたところから拡散して新相に取り込まれるもの（長距離拡散）とがある。短距離拡散によるものは組成の変化は起こらない。

表1 金属と合金のいろいろな変態。詳細は文献⁹⁾を参照。

剪断変態 (shear transformation)	拡散変態 (diffusional transformation)	
マルテンサイト変態	短距離拡散	長距離拡散
	マッシュ変態	析出 共析変態 セル状析出
	規則—不規則変態	スピノーダル分解
双晶変形	再結晶	

剪断変態は無拡散、あるいは変位型 (displacive) 変態ともいう。また、**拡散変態**はリーコンストラクティブ (reconstructive) 変態ともいう。これは、前者は変態前の古いボン드가持ち越されるのに対し、後者は古いボン드가切れて生成相では新しいボン드가形成されることを指している。

相変態の相 (phase) とは、「ある系の中で組成と性質が巨視的に均一な部分」と定義されている。従って、再結晶や双晶変形によって生成した新しい領域は転位の密度や結晶方位が異なっても相としては同じであり、相変態ではない。しかし、顕微鏡下では組織の変化をもたらすので、単に変態と言ったときにはこれらを含めることがある。

拡散相変態としては表1の右側の上2つの枠内のものが含まれる。これらの変態は通常、**核生成** (nucleation)、**成長** (growth) という2つの過程を経て進行するが、規則—不規則変態の一部とスピノーダル分解は核生成の過程を経ないで、原子配列 (規則度) と組成が連続的に変化する。

3 相変態の熱力学

3.1 単体金属における自由エネルギー変化

一定の温度と圧力のもとでは相変化の方向はギブスの自由エネルギー (Gibbs free energy) G の大小関係に左右される。単体金属のギブスの自由エネルギーは、 $G = H - TS$ と書き表される。ここに、 H と S はそれぞれエンタルピーとエントロピー、 T は絶対温度である。 G の温度変化は図1のように右下がりとなり、曲率は上に向かって凸の曲線である。

核生成、成長型の変態は融解や気化と同じように潜熱 (ΔH) がある。2相の自由エネルギーが等しくなる温度を T_0 とすると、エントロピーの変化は $\Delta S = \Delta H / T_0$ に等しい。 H と S はともにギブスの自由エネルギーの1階の微係数と関係している。1階の微係数にとびがあるような変態を1次の相変態という。体積も自由エネルギーの圧力に関する1階の微係数と関係しており、変態に伴って不連続に変化する*1。

表2に純鉄の変態と凝固に伴う H 、 S 及び V の変化量を示し

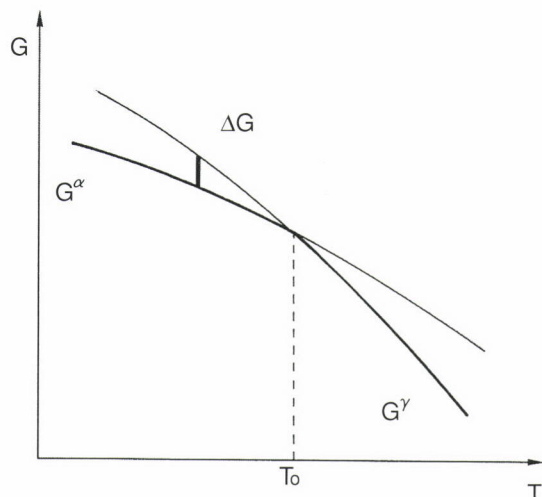


図1 単体金属のギブスの自由エネルギーの温度変化

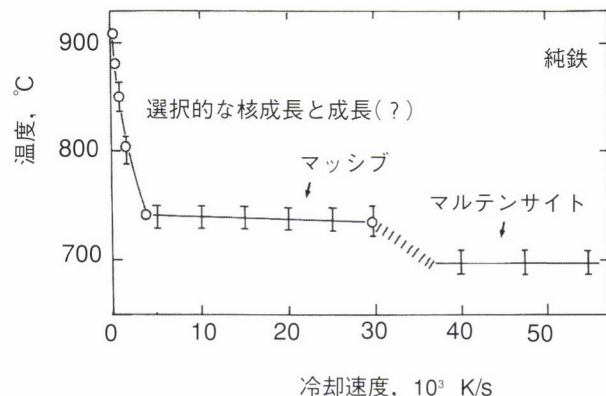
た¹⁾。 $\gamma \rightarrow \alpha$ と $\delta \rightarrow \gamma$ 変態は1890年前後に、当時発明されたばかりの白金—白金ロジウム熱電対を使った銅や鉄の加熱、冷却実験で温度変化に異常があることをきっかけとして発見された。歴史的な経緯により、それぞれ、 A_3 および A_1 変態と命名されている。これらの変態の H や S の変化は凝固に比べるとかなり小さい。 ΔS は金属ではよく似た値を示し、わずかながら結晶構造により系統的な違いがある。

純鉄の $\gamma \rightarrow \alpha$ や $\delta \rightarrow \gamma$ のような構造相変態を同素変態 (allotropic transformation) という。同素変態に伴う体積変化 ΔV (平衡温度における) はほとんどの金属で1%程度か、あるいはそれ以下である²⁾。従って、 ΔV も凝固に比べればかなり小さい。ただし、冷却速度や合金の組成によって変態温度が変わると ΔV の値も異なる。たとえば、 γ 鉄の高温における熱膨張係数を使って、純鉄のマルテンサイト変態開始 (M_s) 温度550℃ (鉄—炭素合金の M_s 点を炭素濃度ゼロに外挿したもの) における体積変化を概算すると $\Delta V \sim 0.13 \text{ cm}^3/\text{mol}$ となり、変化率は $\sim 2.0\%$ である。炭素鋼では炭素量によって格子定数が変化するので、 $\gamma \rightarrow \alpha$ もしくは $\gamma \rightarrow \alpha'$ (マルテンサイト) 変態に伴う体積変化量は最大4~5%にも達することがある。

表2 純鉄の $\gamma \rightarrow \alpha$ 、 $\delta \rightarrow \gamma$ および凝固に伴うエンタルピー、エントロピーおよび体積の変化¹⁾ (V_m は母相のモル体積)

	温度 ℃	ΔH , kJ/mol	ΔS , J/K·mol	ΔV , cm ³ /mol	$\Delta V/V_m$, %
$L \rightarrow \delta$	1538	-15.2	-8.41	-0.275	-3.6
$\delta \rightarrow \gamma$	1394	-0.85	-0.51	-0.031	-0.4
$\gamma \rightarrow \alpha$	912	-0.82	-0.69	0.074	1.0

*1 これに対し、2次の相変態とはギブスの自由エネルギーの2次の微係数が不連続になる変態、もしくは転移をさす。 α 鉄の常磁性 $\leftrightarrow$ 強磁性転移はその例の1つで、キュリー (Curie) 点で比熱が λ 型のピークを示す。

図2 純鉄の変態温度と冷却速度の関係³⁾

同素変態は温度が十分高ければ、機構的にはマッシブ変態 (massive transformation) に属する。変態温度が低くなると、マルテンサイト的に構造変化を起こす。たとえば、図2に示すように、純鉄を γ 域から急冷すると、冷却速度が $5 \times 10^3 \text{ °C/s}$ を越えるあたりから変態温度が一定になる ($\sim 740 \text{ °C}$)³⁾。さらに冷却速度をあげ、 $3.5 \times 10^4 \text{ °C/s}$ を越えると、再び $\sim 690 \text{ °C}$ で一定になる。最初のプラトー (plateau) はマッシブ変態によるものであるが、後者のプラトーはマルテンサイト変態によると考えられている⁴⁾。

マッシブ変態は合金でも起こる。端的に言えば、マッシブ変態は組成変化をもたらさない拡散変態である。界面付近で原子がランダムにジャンプし、新しい相に取り込まれることによって界面が移動する。従って、転位や格子欠陥を消滅させながら成長する再結晶の粒界移動とよく似ている。ただし、マッシブ変態界面の移動速度は変態の駆動力が大きいため、再結晶よりも大きい。マッシブという用語は初め塊状の結晶粒からなる組織に使われていたが、塊状の粒子を生じ、組成変化を伴わない相変態に対して使われるようになった⁴⁾。

3.2 合金における変態の駆動力

次に析出に伴う自由エネルギー変化を考察してみる。合金では隣に来る原子の種類によって原子間の結合エネルギーが異なる。これによる系のエンタルピー変化を ΔH^{mix} で表す。これを混合のエンタルピーという。さらに、成分原子の配置の仕方 (巨視的に同じ性質をもたらす微視的状態の数) によるエントロピーの増加 ΔS^{mix} (混合のエントロピー) が生ずる。よって、 x_A モルのA原子と、 x_B モルのB原子からなる合金 (α 相とする) の自由エネルギーは、

$$G_m = x_A G_A^\circ + x_B G_B^\circ + \Delta H^{\text{mix}} - T \Delta S^{\text{mix}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

と書き表される。ここに、 $x_A + x_B = 1$ 、 G_A° と G_B° はそれぞれA、B原子の標準状態の自由エネルギーである。標準状態とはA、

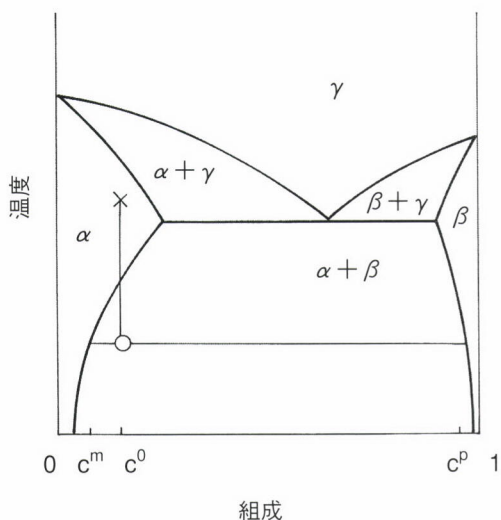


図3 析出を起こす合金系の状態図

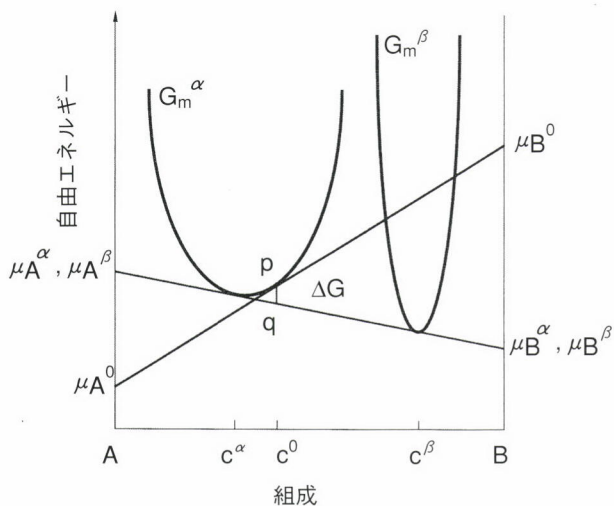


図4 析出に伴う自由エネルギー変化

B原子が単体で α 相の結晶構造を有している状態をさす。 ΔS^{mix} が常に正であるのに対し、 ΔH^{mix} は合金系によって正または負になる。

図3のような状態図を有する合金系で組成 c^0 の合金を α 単相域から($\alpha + \beta$)2相域へ冷却すると、 β 相の析出が起こる。このときの α 相と β 相の G_m を図示すると図4のようになる。合金の析出開始前の自由エネルギーは図のp点である。析出が完了した後の合金の自由エネルギーは図のq点で表される。よって、析出による自由エネルギー変化 ΔG は線分pqに相当する。このような図は合金の相平衡や変態に伴う自由エネルギー変化を考えるのに好都合である。これを自由エネルギーダイアグラム (molar free energy diagram) という。

生成相が微細であれば析出、逆に大きく塊状であれば拡散変態という感じを抱く人が多いと思われるが、これらは単に核生成と成長速度の比や変態率の相違であって、本来、同じ現象である。共析変態は2つの相が同時に層状構造をなして

生成する。セル状析出は母相と析出相が1つのセル内で層状構造をなして成長する。このように合金系、組成及び過冷度によっていろいろな析出の形態がある。

4 拡散変態の進行

4.1 核生成

拡散変態の核生成は組成と構造のゆらぎが起こることが必要である。ここでいう“ゆらぎ”とは組成や構造が周囲と異なった領域といった程度の意味である。剪断、拡散変態とも核生成に関しては不明のことが多い。通常、核発生は結晶粒界や転位などの欠陥 (defect) に起こり易いことはよく知られている。これを不均一 (inhomogeneous) 核生成という。

これに対し、欠陥に関係なく母相粒内のあらゆる原子サイトで起こる核生成を均一 (homogeneous) 核生成という。均一核発生のように見えても実際には何らかの欠陥が関与していることが多い。析出の中間段階である遷移相 (transition phase) を除くと均一核生成の可能性があるのは極めて少数の合金系に限られている。従って、拡散変態の核発生制御は欠陥の種類と密度の制御が重要となる。

4.2 合金における析出物の成長

析出物の成長でも結晶格子と組成の両方が変化しなければならないことは同じである。組成の変化が起こるためには溶質原子を母相からかき集めるか、排除しなければならないので長距離拡散が必要である。拡散によって界面に到達した原子は新しい格子に組み入れられる。図5に成長界面における溶質原子の濃度と化学ポテンシャルの変化を模式的に描いた。

母相中の界面濃度 c^m は図6に示すような位置にある。析出の駆動力のうち、 c^m にひいた接線より上の部分 ΔG^D は拡散によって消費される自由エネルギー、下の部分 ΔG^I は格子の組

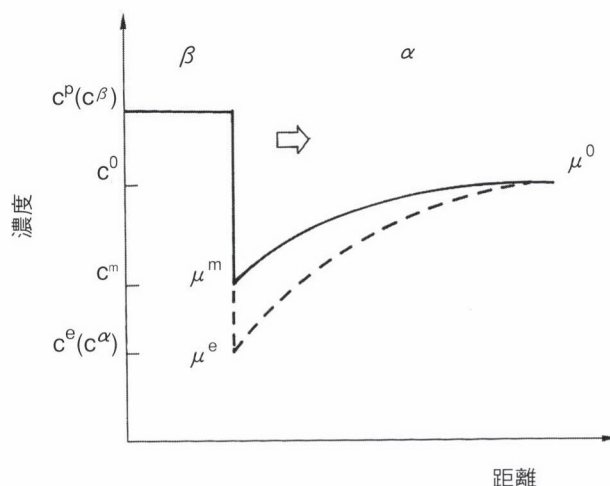


図5 成長界面付近の溶質原子の濃度と化学ポテンシャル

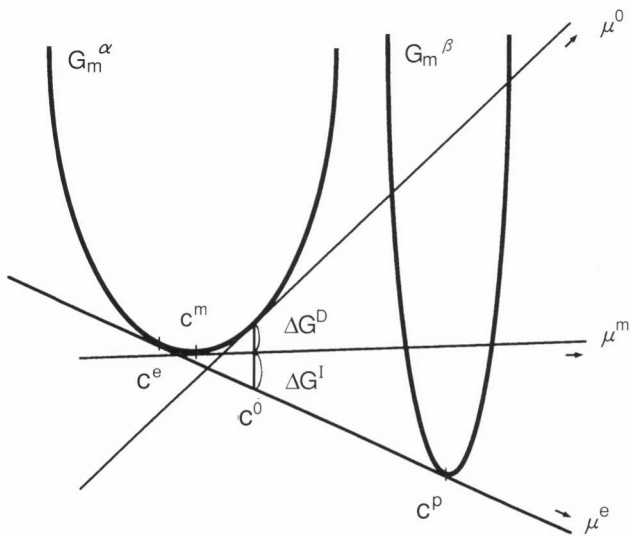


図6 拡散と界面反応（格子の組み換え）に消費される自由エネルギー

み換え（interfacial reaction）によって消費される自由エネルギーである。格子の組み換えが容易であればこれに消費される自由エネルギーは小さくなり、 $\Delta G^I \ll \Delta G^D$ である。図からわかるようにこのときは、 $c^m \sim c^e$ 、すなわち界面の溶質原子濃度がバルクの平衡濃度に等しくなる。このような状態を**局所平衡**（local equilibrium）が達成されているという。

局所平衡が達成されていれば、界面の移動速度 v は拡散によって溶質原子が運ばれる速さによって決まる。これを式で表すと、

$$(c^e - c^m) v = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_\xi \quad (2)$$

のようになる。ただし、 ξ は界面の位置を表す。これを**流束釣合の条件**（flux balance condition）という（図7）。

析出物には結晶粒界や転位に核生成し、ほぼ等軸的に成長するものと、粒界や粒内に生成して特定の方向に成長するものがある。後者のような析出物をウィドマンステッテンプレート（Widmanstätten plate）という。鉄合金のフェライト変

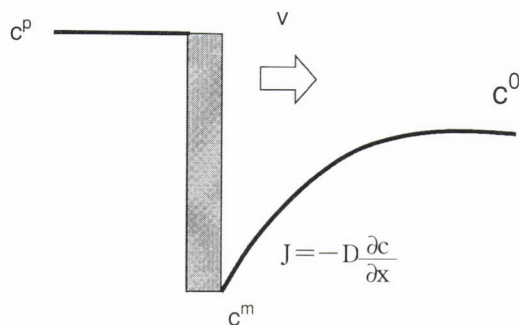


図7 界面移動に伴う流束の釣合い

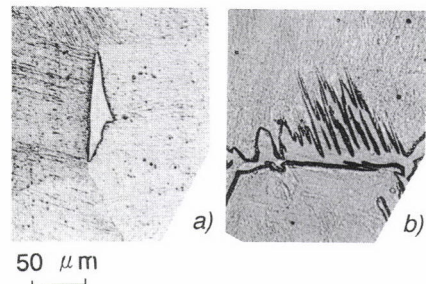


図8 鉄合金のa) 粒界フェライトアロトリオモルフと、b) サイドプレート

態^{*2}では過冷度や母相の結晶粒径が小さいと前者の形態になり、逆の場合には後者が生成しやすくなる。それらの光学顕微鏡写真を図8に示す。

局所平衡の成立を仮定して拡散方程式を解くと、等軸状の析出物に対しては粒子の大きさが時間の1/2乗に比例して増加し、比例係数（成長速度定数）は溶質原子の拡散係数の平方根 $\sqrt{D}$ に比例する。これとは対照的にウィドマンステッテンプレートは拡散がプレート先端に限られているため、成長（lengthening）は時間の1乗に比例する。また、成長速度は拡散係数に比例する。

局所平衡が成立しているかどうかの基準となるのは、拡散場の広がり（拡散スパイクの幅）である。図9に示すように、スパイクの幅があまりに小さく、たとえば、母相の格子面間隔程度になると平衡を保つのに必要な拡散が十分に起こるとは言えなくなる。スパイクの幅（ ℓ ）～濃度勾配の逆数とすると、(2) 式より、

$$\ell \sim \frac{D}{v} \quad (3)$$

となる。

成長速度が大きく、十分な厚さの拡散スパイクが発達しな

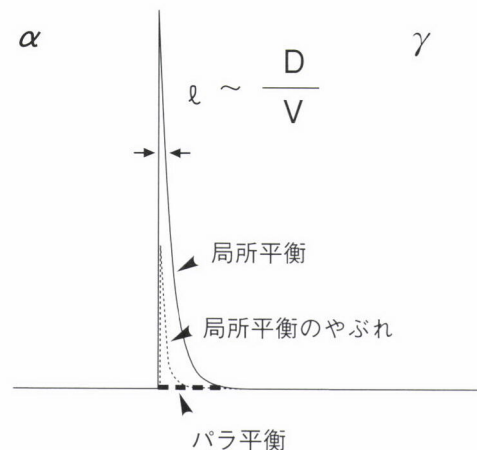


図9 界面における拡散スパイク

*2 フェライト変態とは $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態のことである。鉄の同素変態の発見後、 α 鉄固溶体はハウ（H.M.Howe）によって、フェライト（ferrite）と命名され、 γ 鉄固溶体はオスモン（F.Osmond）によって、オーステナイト（austenite）と命名された。

いような条件では、自由エネルギーは格子の組み換えに消費され、組成変化は起こらない。このときの界面の移動速度は、

$$v = M \frac{\Delta G}{V_m} \dots\dots\dots (4)$$

と書き表される。ここに、 M は界面の易動度 (mobility)、 ΔG ($=\Delta G^I$) は母相と生成相の自由エネルギー差 (図1)、 V_m はモル体積である。

変態の過冷度が大きくなるほど局所平衡は成立しにくくなる。ベイナイト変態では炭素の拡散スパイクの幅を [3] 式により計算すると、炭素原子の局所平衡は成立するという結果になる⁵⁾。

4.3 Fe-C-X合金のフェライト変態

鉄鋼の変態挙動はマンガン、モリブデン、シリコンなどの合金元素によって大きく変化する。このことは裏を返せば、合金元素添加によって広範囲の組織と材質の制御が可能であることを意味している。

合金元素が変態の機構やカインेटクス (kinetics) にどのような影響を及ぼすかについては明らかになっていないところが多い。その中で一通り体系的な説明がなされているのはFe-C-X合金におけるフェライトの析出である。

鉄中の炭素と合金元素の拡散係数は5～6桁も異なっている。もし、フェライトの成長が合金元素の拡散で律速されるならば、合金元素添加によって変態速度は $\sqrt{D}$ 、すなわち3桁程度遅くなるはずである。

(2) 式を考慮して、拡散方程式を解いていくと、Fe-C-X合金におけるフェライトの成長には2つのモードがあることが導かれる⁶⁾。1つは過冷度が小さい場合に現れるもので、合金元素がフェライトとオーステナイトの間で分配され、合金元素の拡散によって成長が律速される**分配局所平衡 (PLE)**モードである。これに対し、後者は合金元素が分配されず、炭素の拡散によって律速される**不分配局所平衡 (NPLE)**モードである。

図10はFe-0.5mass% C-Mn合金におけるPLEとNPLEの起こる温度範囲を計算によって求めたものである。これはMn量が4～5%の領域を除くと、実験とも合っている。通常の鋼に含まれるMn量ではPLEモードの働く温度範囲は A_{e3} 点以下50～60℃であることがわかる。この温度範囲ではフェライトの成長は非常に遅いが、フェライトはオーステナイト粒界に生成し、Mn原子は粒界に沿って拡散するので、体拡散を使って計算した値よりも、実際の成長速度は大きい⁷⁾。

PLEモードの働く温度範囲は、MnとNiが最も大きく、その他の合金元素は実用的には問題にならないような大きさである。ただし、セメンタイトの成長では様子が異なり、たとえば、Siの分配が成長速度に大きな影響を及ぼす可能性が

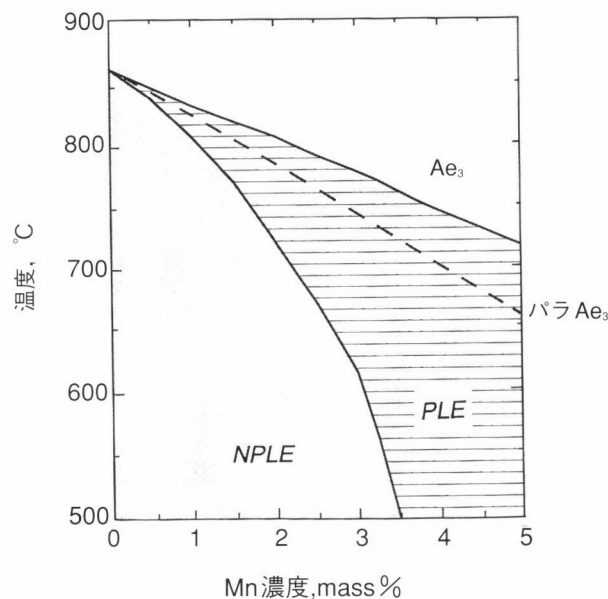


図10 Fe-0.1mass% C-Mn合金におけるPLE、NPLEモード、およびパラ平衡による成長の可能な温度範囲

ある。

NPLEモードではMn原子の拡散スパイクの幅は非常に小さくなる。これは温度の低下とともにMnの拡散が急速に遅くなるためである。Mnの拡散スパイクが全く生成しないとしたときの界面の平衡状態を**パラ平衡 (paraequilibrium)**という⁸⁾ (図9)。

パラ平衡ではMnの化学ポテンシャルは界面で不連続に変化する。炭素原子はそれに対応して平衡を達成するが、界面の濃度はMnのスパイクが存在するときの濃度とは異なってくる。パラ平衡条件で α/γ 相境界を計算すると、図11の破線で示すようになる。これと区別するために通常の相平衡を**オルソ平衡 (ortho-equilibrium)**という。言うまでもなくパラ平衡におけるフェライトの成長は炭素の拡散で律速される。

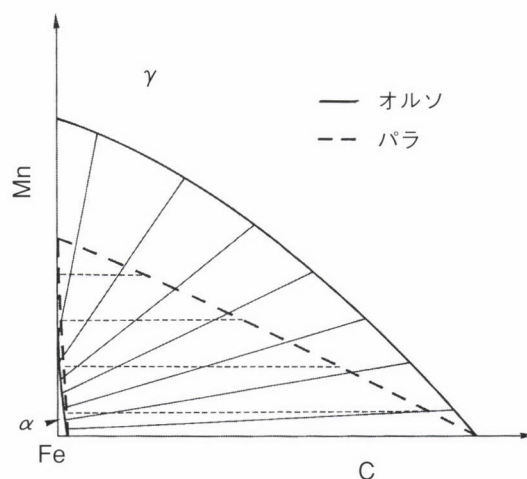


図11 Fe-C-Mn合金のオルソとパラ平衡の700℃における α/γ 相境界

オーステナイト母相と同じ合金元素の濃度を有するフェライトをパラフェライト (paraferrite) ということがある。パラフェライトがパラ平衡とNPLEモードのどちらの平衡条件で生成したかは、成長速度やスパイク幅の計算や界面の組成分析などを行って、総合的に検討する必要がある。局所平衡の破れという点から、パラ平衡はマッシブ変態とも関連している。

5 おわりに

鉄の変態現象が認識されたのは100年ほど前のことであった。今世紀の前半にかけて、量子力学の形成と並んで、固体中の拡散やX線、電子線回折が発見され、転位の概念が確立されるなど、今日の材料科学の基礎が築かれた。相変態の分野は今世紀の後半にも大きな進歩を遂げたことはよく知られている。鉄鋼の相変態で使われる局所平衡やパラ平衡といった用語は特殊なもののように思うかも知れないが、このような考え方は他の材料でもあてはまると思われるので、是非使ってみて頂きたい。

最後に、本校を執筆する機会を与えて下さった編集委員の方に謝意を表します。

引用文献

- 1) "Phase Diagrams of Binary Iron Alloys", ed. by H.Okamoto, ASM International, Materials Park, Ohio, (1993)
- 2) H.W.King : J. Mater.Sci., 1 (1966) , 79
- 3) M.J.Bibby and J.G.Parr: JISI,202 (1964) , 100
- 4) T.B.Massalski : in "Phase Transformations", ed. by H.I.Aaronson, 433, ASM, Ohio, (1970)
- 5) M.Hillert : Metall.Mater. Trans.A, 25A (1994) , 1957
- 6) D.E.Coates: Metall.Trans.,3 (1972) , 1203 ; 4 (1973) , 1077
- 7) M.Enomoto and H.I.Aaronson : Metall. Trans.A, 18A (1987) , 1547
- 8) J.B.Gilmour, G.R.Purdy and J.S.Kirkaldy: Metall. Trans., 3 (1972) , 1455
- 9) J.W.Christian : in "Phase Transformations", Vol.1, p.1, Institute of Metallurgists, (1979)

(1996年9月19日受付)