

特別講演

組織制御学の進展

西沢泰二 住友金属工業(株) 総合技術研究所 顧問
Taiji Nishizawa

Progress in Microstructure Control of Materials

1 はじめに(物質と材料)

物質と材料の区別はあいまいで、その定義はおそらく十人十色だろう。私はかなり乱暴ではあるが、「マイクロ組織」というコンセプトの有無で両者を区別することを提唱する。

“もの”の本質を理学的に追究する立場からみると、「マイクロ組織」は邪魔物であって、完全無欠な単結晶が望ましい。この場合の“もの”が物質である。一方、工業的に製造されている材料では、「マイクロ組織」が必ず内蔵されていて、特性の発現に重要な役割を果している。図1に示したように、同じ炭素でも、結晶構造や原子間結合の様式をキーワードとするダイヤモンドやフラーレンは物質であり、「マイクロ組織」を調整して高強度としたカーボンファイバーは材料である¹⁾。強さ以外の特性が要求される機能材料、たとえば超伝導材料でも、磁束線をピン止めするための第2相粒子の分布が臨界電流値の決め手となる²⁾。「マイクロ組織」を無視した材料学はあり得ないと私は思う。

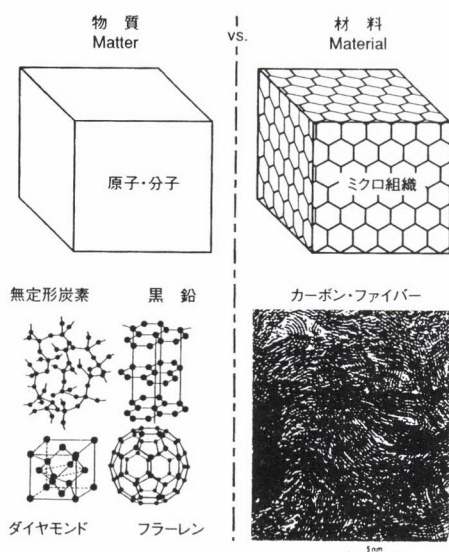


図1 物質と材料 (材料にはマイクロ組織がある)

2 材料組織学の成立

材料のマイクロ組織学は19世紀末に出芽し、20世紀に開花した。種を蒔いた産みの親はソルビー(H. C. Sorby)とギブス(J. W. Gibbs)である。

2.1 鉄鋼のマイクロ組織の発見

動物や植物が細胞によって構成されていることはフック(R. Hooke)の著書：ミクログラフィア(1665)によって周知され、19世紀の中頃には、顕微鏡観察を主力とする生体組織学や細菌学が着実な歩みを開始していた。一方、無生物の顕微鏡観察は、雪の結晶などの特殊なものを例外として、あまり興味をひかなかった。

英国の鉄の街、シェフィールドに生れ育ったソルビーは、岩石の組織観察法に独自の工夫を加えて、一連の操作(研磨→エッチング→反射型顕微鏡観察)を創案し、鉄鋼のマイクロ組織を1863年に発見した。しかし、ノッペラボーに見える鉄鋼の中にマイクロの世界があるとは容易には信じられず、20年後の1885年ようやく鉄鋼協会誌(J. I. S. I.)に掲載された。

「百聞は一見に如かず：Seeing is believing」は研究者が座右の銘とすべき名言であるが、ソルビーの鉄鋼組織観察はまさに、その典型であろう。

2.2 観察から科学へ

ソルビー以後、マイクロ組織についての知見は飛躍的に拡大し、今日では原子・分子の姿さえも手に取るように眺められるようになった。しかし、観察結果を単に集積するだけでは科学とはいえない。材料組織学の成立にはマイクロ組織の生成を理論づけたギブスの「マイクロ組織の熱力学」が不可欠だった³⁾⁴⁾。

米国エール大学で生涯を学究に捧げたギブスは1873~1878年に「不均一物質系の平衡について」と題する

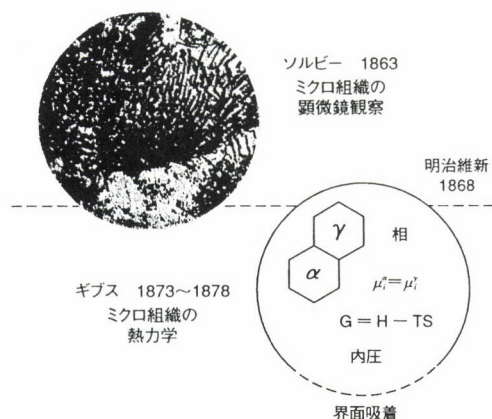


図2 材料組織学の開祖

(組織写真はシェフィールド大学に保管されているソルビーの顕微鏡試片を、手を加えずにカバーガラスを通して1951年に撮影したもので、パーライト組織が見える³⁾)

一連の論文を発表し、「相」、「相平衡」、「自由エネルギー」、「化学ポテンシャル」、「界面吸着」などの概念を提示して、工業熱力学や化学熱力学とは異なるジャンルの熱力学を開拓した(図2)。

このギブスの「ミクロ組織の熱力学」は大変に難解で、普及するのに長年月を要した。しかし、相平衡のみならず、核生成・成長や相変態、粒界のピン止めなど、ミクロ組織の多様な変遷を解析する際の基本理念として、不滅の役割を果たしている。

数年前の某社のカレンダーに「See beyond seeing」という素朴な標語をみつけた。私達は今日、あまりにも高度な機器に囲まれて、うっかりするとデータの集積に終始し、真実の究明がなおざりになる。「観察を超えた洞察力」を磨くことがますます重要となるだろう。

3 鉄鋼状態図100年

3.1 オーステンのFe-C系状態図

ソルビーとギブスを開祖とする材料組織学の第一の金字塔は、ちょうど100年前(1897年)にオーステン(W. Roberts-Austen)が発表したFe-C系状態図である³⁾。彼はル・シャトリエ(H. Le Chatelier)が考案した白金・ロジウム熱電対を用いてFe-C系の共晶点(4.3mass%C)や共析点(0.8 mass%C)を正確に測定し、さらに、後年にオーステナイトと称されるようになった γ -Fe-C系固溶体の存在域を状態図上に明示した。

今日では常識だが、「鉄」に「炭」が固溶するという奇抜な発想は、ウェストグレン(A. Westgren)の高温X線解析によって24年後の1921年によく確認された。

3.2 実験状態図と計算状態図

オーステン以後、各種の合金状態図がつぎつぎに作成されて、「組織制御の地図」の役割を果たしてきた。しかし、「実験」だけで作成した状態図にはつぎのような限界がある。

(1) 3元系以上の状態図は実験が困難、(2)融点 T_m の1/2(Feの場合は900K)以下の温度では拡散が極度に遅いので平衡実験が不可能。このために、ハンゼン(M. Hansen)の2元系状態図集・第2版(1958年)の刊行以後は、実験状態図の作成が著しく鈍化した。

この閉塞的な状況は1973年にカウフマン(L. Kaufman)、ヒラート(M. Hillert)らが開始したCALPHAD(Calculation of Phase Diagrams)の活動によって打開された⁵⁾。

CALPHADにはいろいろの流派があるが、図3に示したように、実験データをインプットして、熱力学的な解析と計算によって実用的な状態図をアウトプットするのが本来のCALPHADである。その利点は、(1)2元・3元系の解析から多元系(10元系でも)の平衡状態図を導出できる、(2)BやNなどのppmオーダーのマクロアロイングの領域でも計算可能、(3)準安定系(たとえば A_1 点以下の $\gamma/\alpha/\text{Fe}_3\text{C}$ 平衡)や、900K以下の低温域での平衡関係の計算が可能、などである。

近年、Thermo-Calc(スウェーデン)、Chem Sage(ドイツ)、MALT II(日本)などの状態図計算ソフトが普及して、実用材料の組織制御に効力を発揮しはじめた。応用面での今後の進展が期待される。

4 分散粒子による結晶粒の制御

4.1 電球フィラメントからHSLA鋼へ

第2相粒子の分散によって結晶粒を微細化する技術の先駆者は1917年にトリヤ・タングステンを発明したジェフリース(Z. Jeffries)である⁶⁾(図4)。

エジソン(T. Edison)が1879年に実用化した炭素フィラメント電球は、クーリッジ(W. Coolidge)のタングステンフィラメントの発明(1910年)によって著しく改良された。

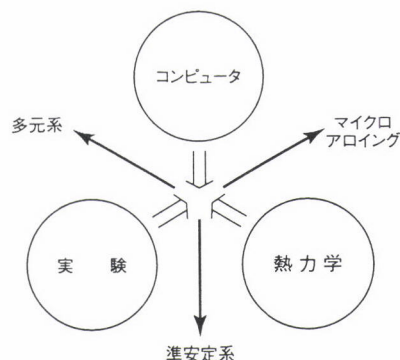


図3 計算状態図(CALPHAD)の3要素と効用

しかし、融点直下の高温に加熱されたフィラメントの結晶粒は急速に成長して、棒状単結晶を数珠つなぎにした竹状構造となり、竹の節すなわち粒界の部分が蒸発あるいは粒界迂りによって切断し易い。ジェフリースは ThO_2 粒子の分散によって結晶粒界をピン止めし、フィラメントの寿命を格段に延ばすことに成功した。

一方、Alキルドした鋼はリムド鋼よりもオーステナイト結晶粒が細いことは、かなり古くから知られていたが、結晶粒界をピン止める粒子は脱酸生成物の Al_2O_3 であると思われていた。この Al_2O_3 説に対抗してAlN説が1930年代から唱えられたが、証拠不十分で決着せず、1950年代になってダーケン(L. S. Darken)らがAlNの固溶度積を測定し、さらにAlN粒子の電顕による確認⁷⁾が各所で行われて、ようやく終止符が打たれた。

以上の Al_2O_3 説とAlN説との長期に渉る角逐は無駄ではなかった。やがてNbCやTiCによる結晶粒微細化の技術が確立し、HSLA鋼が規格化され、1975年にワシントンで開催された国際会議Microalloying'75へと発展した。

4.2 ジーナー・スミスのピン止め理論

分散粒子による粒界のピン止めは、ジーナー(C. Zener)とスミス(C. S. Smith)の論文(1948年)によって解析の糸口が明らかにされた⁸⁾。

結晶粒半径Rは、分散粒子が存在しないと図5のように、

	鉄鋼材料	その他
1920	Al脱酸による微細化 (Al_2O_3 説)	トリヤ・タングステン (ジェフリース)
1930		方向性珪素鋼板 (ゴス)
1940	(AlN説)	粒界ピン止め理論 (ジーナー・スミス)
1950	AlNの固溶度測定 (ダーケン)	ホール・ペッチの関係
1960	NbCによる微細化 (モリソン)	透明アルミナ (コーブル)
1970	HSLA鋼規格化	
1980	Microalloying'75	

図4 分散粒子による結晶粒制御の技術史

加熱時間 t の $1/2$ 乗に比例して成長する。しかし、粒子が粒界にひっかかると、粒界の移動と逆方向にピン止め力が生じるので、結晶粒成長は特定の粒径 R_p で停滞する。この R_p の値をジーナー・スミスは次式で表わした。

$$R_p = \frac{4}{3} \frac{r}{f} \dots\dots\dots (1)$$

ここで r は粒子の平均半径、 f は体積分率である。

上式によると、結晶粒径を小さくするには、なるべく細かな粒子を、なるべく多数分散させればよい。しかし例えば図6(a)のように、むやみに微細分散させても、結晶粒は小さくならない。(1)式はあくまでも再結晶一粒成長過程について成立するのであり、図6(b)の加工－熱処理によってはじめて結晶粒の微細化が達成される。さらに図6(c)のように、酸化物、窒化物、炭化物など異種析出物をつぎつぎに生成させながらの制御圧延は、微細結晶粒組織を得るのに有効であろう。

なお、ジーナー・スミスの式について多くの検討が試みられてきたが、修正のほとんどは(1)式の係数 $4/3$ についてであった。しかし最近、私達は $1/f$ を $1/f^{2/3}$ と修正すべきことを提唱した⁹⁾。分散粒子の体積分率 f は通常 10^{-3} 程度であるから、 $1/f$ と $1/f^{2/3}$ との相違はかなり大きい。今後のさらなる検討が期待される。

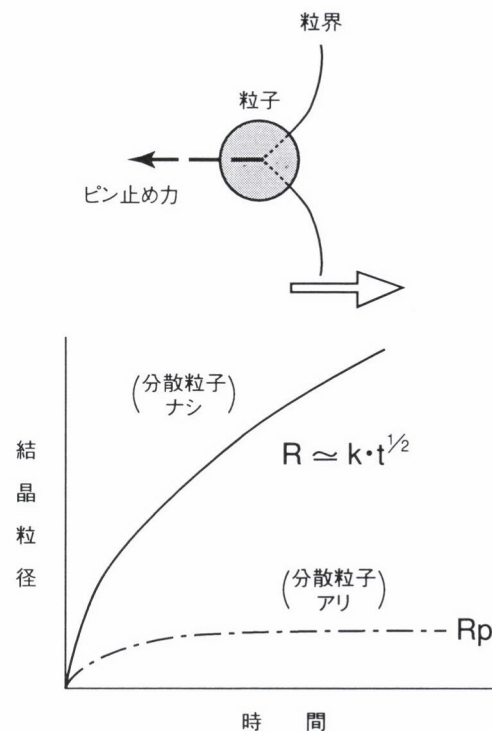


図5 ジーナー・スミスの粒界ピン止め理論

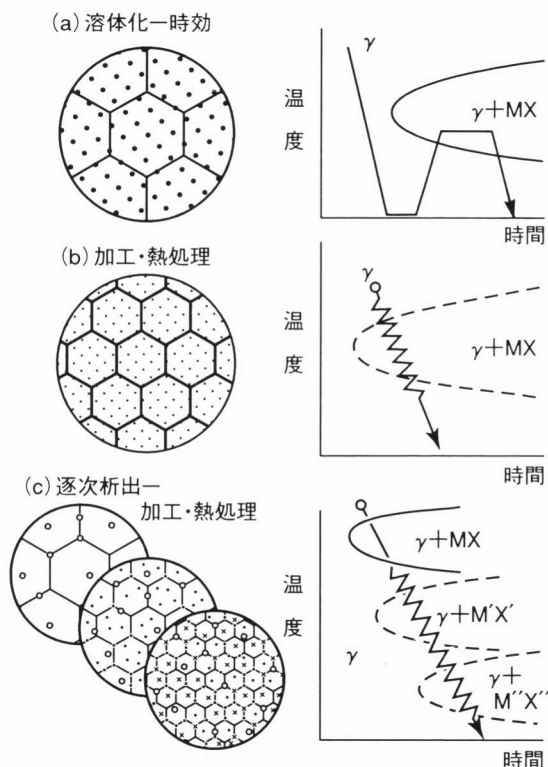


図6 分散粒子による結晶粒微細化のプロセス

5 新しい潮流——複相化——

幾つかの素材を適宜に合体した“複合材料”の初代チャンピオンは、1942年に製品化されたガラス繊維強化プラスチック(GFRP)であろう。ガラス繊維の強さと、プラスチックの柔軟性を組合わせたGFRP製のポールは、棒高跳びの世界記録を飛躍させて“魔法のつえ”と称された。この複合材料の理念をミクロ組織に体現させた“複相材料”が、近年、材料強靱化の新しい潮流となりつつある(図7)。

図8に示したように、2相鋼が製造されはじめた1970年代に、セラミックスの領域では部分安定化ジルコニア(PSZ)が“セラミック・スチール”の名のもとに華々しく登場し¹⁰⁾、また高分子の領域では、スーパータフ・ナイロンをはじめとする各種のポリマーアロイ¹¹⁾が生産されて、自動車部品など各方面に進出しつつある。

複相組織中の各相の結晶粒は、拡散を律速過程としてオストワルド成長する⁸⁾。このために、拡散を必要としない単相組織と比較すると、組織の粗大化が格段に遅い。したがって、複相組織は一般に微細であり、前記のPSZでもポリマーアロイでも、各相のサイズは1ミクロン以下である。

複相組織($\alpha+\gamma$)の両相の平均半径 $R\alpha$ と $R\gamma$ の間には、ジナー・スミスの関係式によく似た次式が成立する¹²⁾。

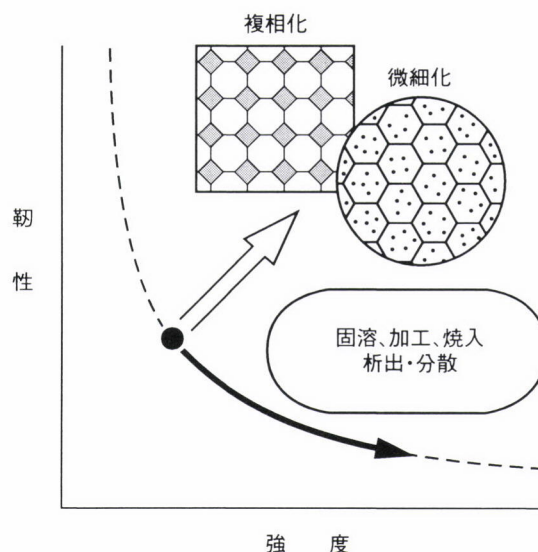


図7 組織制御の2大潮流：微細化と複相化

	複相強化 (ミクロ複合)	複合強化 (マクロ複合)
1940		ガラス繊維強化プラスチック
1950	超耐熱合金 (Nimonic 80A)	
1960	結晶化ガラス (Pyroceram)	
1970	2相鋼	カーボン繊維強化プラスチック
1980	PSジルコニアポリマーアロイ	
1990	残留 γ 鋼	

図8 複相強化と複合強化の代表例

$$\frac{R\alpha}{\sqrt{f\alpha}} = \frac{R\gamma}{\sqrt{f\gamma}} \dots\dots\dots (2)$$

ここで $f\alpha$ と $f\gamma$ は α 、 γ の体積分率である。

2次元断面の単位面積あたりの各相の個数は $n=f/\pi R^2$ であるから、(2)式は α 、 γ の結晶粒の数が等しいことを意味する。つまり、各相が対等に混合していることが複相組織の特徴の一つといえよう。

なお、最近あいついで発表されたナノ(10⁻⁹m)レベルの超微細組織¹³⁾は、ほとんどがアモルファス相を低温加熱し

て複相化したもので、1950年代に製品化された結晶化ガラス(パイロセラム)の系譜に属する複相材料と考えることができる。

6 おわりに

私が大学を卒業した1952年(昭27)頃に、その後の日本製鉄業の規範となった川崎製鉄の新鋭千葉工場が稼働を開始した。この歴史的偉業のリーダーとして活躍された西山弥太郎社長を記念する西山賞を戴き、身に余る光栄である。お世話になった諸先輩、同僚、後輩の皆様に心からの感謝を捧げる。

引用文献

- 1) 山田恵彦：カーボンファイバの科学，内田老鶴圃（1995）
- 2) 村上雅人，坂井直道：高温超伝導体の微細構造制御，日本金属学会会報 34（1995），1374
- 3) 中沢護人：鉄のメルヘン，アグネ（1975），129，234
- 4) 衛藤基邦：金属学の先人たち(7)，日本金属学会会報，17（1978），690
- 5) 西沢泰二：CALPHAD（計算状態図）の進展，日本金属学会会報，31（1992），389
- 6) J. W. Martin：History of Metallurgy，ed. by C. S. Smith，AIME（1965）
- 7) 長谷部茂雄：鋼中の窒化アルミの挙動，日本金属学会会報，1（1962），527
- 8) 西沢泰二：単相鋼と二相鋼における結晶粒成長，鉄と鋼，70（1984），1984
- 9) 西沢泰二，大沼郁雄，石田清仁：分散組織に関するジナーの関係式の再検討，日本金属学会講演大会（1996年4月）に発表，Trans. JIMに掲載予定
- 10) 堀 三郎：強靱ジルコニア，内田老鶴圃（1990）
- 11) 高分子学会編：目でみる高分子，培風館（1986）
- 12) 三田尾真司：2相鋼の結晶粒成長に対する微細炭化物粒子の効果，東北大学修士論文（1985）
- 13) 日本金属学会：特集「メゾスコピック材料」，まてりあ，34（1995），933—994

（1997年4月11日受付）