

展望

拡散相変態研究の潮流

榎本正人

Masato Enomoto

茨城大学 工学部 物質工学科 教授

Evolution of Researches on The Atomic Mechanism of Diffusional Phase Transformation

1 はじめに

編集委員会から表記のような大きなタイトルを頂いた。ソルビー(H. C. Sorby)による金属組織の観察から～130年、オスモン(F. Osmond)により鉄の変態が認知されてから～110年の歳月が経過していることを考えると、潮流の源をつきとめ、流れの方向を探るのは容易ではない。

変態に関する主だったできごとを思いつくままにあげると、表1ようになる。長い間、固体の中では原子は動かないと考えられていたが、前世紀の末に固体の中でも原子が拡散することが見い出された。しかし、拡散変態という用語が使われだしたのは非常に新しく、“Decomposition

of Austenite by Diffusional Processes” が刊行された1960年代のことである¹⁾。スピノーダル理論が発表されたのもこの頃である。それに比し、マルテンサイトという用語は1895年にすでに用いられていた²⁾。ベイナイトは1930年にDavenportとBainによって発見されたが³⁾、当初はマルテンサイト-トルースタイト(martensite-troostite)と呼ばれており、ベイナイトと命名されたのは1934年である²⁾。

拡散相変態研究の内容は多岐にわたっている。我々はこの研究成果を日々鍋、釜のように使っているわけである。最近のトピックというと、異相界面がクローズアップされており、局所平衡からのずれ、界面易動度、合金元素の影響といった速度論的観点からの研究や、界面構造理論をもとに異相界面における原子の動きを詳細に明らかにしようとするメカニズムの研究が盛んである。双方の観点を含めてマッシュ変態に対する関心が高まっている。また、我が国では組織制御における介在物利用から核生成の議論が盛んである。

メカニズムの研究というのは、言うまでもなく変態における剪断と拡散の問題である。この問題は半世紀以上にわたって議論が交わされており、記憶に新しいところでは、1988年のWorld Materials Congressの中で行われたベイナイトの国際シンポジウム、1993年のハワイでの会議など⁴⁻⁷⁾がある。その後も議論は進展している。そこで、本稿ではこの問題の発端とそれを解決するためにどのような研究が行われてきたか、さらに残された問題点は何かを考察する。鉄以外の話が多くなることをお断りしておく。

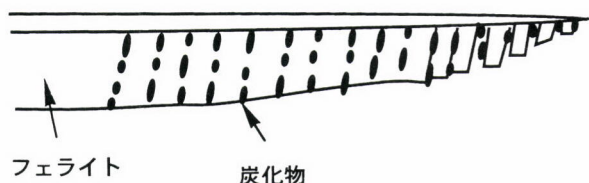
表1 相変態に関する主なできごと

年代	事 柄
1864	Sorby 金属組織を最初に顕微鏡で観察
1875～1878	Gibbs の不均一物質系の熱力学理論
1887	Osmond による鋼の冷却におけるサーマルアレストの観測
1889	Arrhenius の熱活性化過程に対する速度式
1896	Austen 金属中の拡散を見い出す
1901	Osmond 冷却した鋼で表面起伏を観察
～1906	Wilm アルミ合金の析出硬化を発見
1921	Westgren フェライトとオーステナイトの結晶構造を決定
1926	Volmer-Weber の核生成理論
1930	Davenport-Bain による等温変態の研究 Kurdjumov-Sachs によるマルテンサイトの方位関係
1933	Ehrensfecht による相変態の分類
1934	西山によるマルテンサイトの方位関係 Bragg-Williams による規則化の理論
1935	Becker-Doring の核生成理論
1937, 1938	Guinier, Preston X-線によりG-P ゾーンを発見
1937, 1939	Kolmogorov, Johnson-Mehl, Avrami による変態速度の式
1945, 1949	Zener のパーライト理論、拡散律速成長の理論
1952	Ko-Cottrell ベイナイト変態のメカニズムを提案
1953	Wechsler-Lieberman-Read のマルテンサイト結晶学理論
1958	Massalski マッシュ変態を提唱 Kirkaldy の多成分系の拡散律速成長理論
～1961	Hillert, Cahnらによるスピノーダル分解の理論
1965, 1970	Garwood, Liu-Aaronson 置換型合金の析出物で表面起伏を観察
1970	Bollmann のO-格子理論
1976	Olson-Cohen のマルテンサイトの核生成モデル
1979	Rigsbee-Aaronson による構造レジのTEM観察
1981	Dahmen による不変線(invariant line) 理論



形状変化と組成変化の共存 —侵入型合金

DavenportとBainが観察したのはフェライトと炭化物の微細な混合組織で、変態速度は非常にゆっくりとしてい


 図1 下部ベイナイトの模式図¹¹⁾

るというのが大きな特徴であった。これに関して、当初からいろいろな説が唱えられたが、混迷の状態を大きく収斂させたのは、1952年のKoとCottrellの論文である⁸⁾。彼らは真空封入して熱処理した試験片の表面を観察し、パーライト部の表面はほとんど平坦であるのに対し、針状のベイナイトの部分はマルテンサイトと類似の起伏を有することを報告した。また、彼らはこのような形状変化をもたらすのはオーステナイトとベイナイトの界面が整合なため、成長が遅いのは駆動力が小さいことにより剪断を起こした領域から、炭素が除去される必要があるためと考えた。

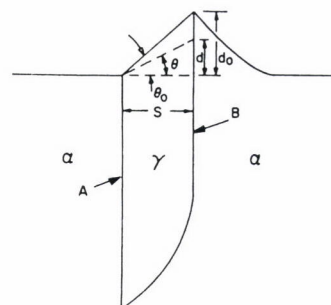
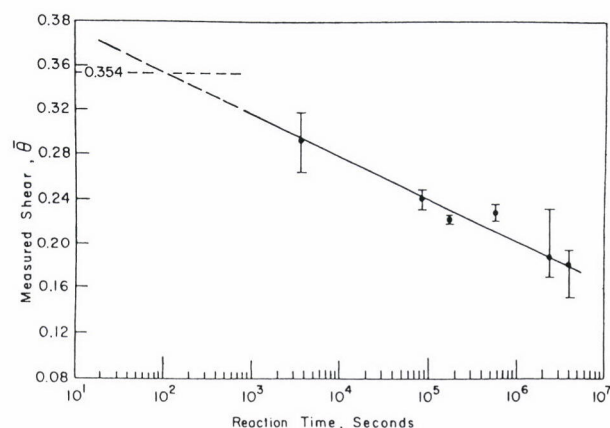
この論文以来、侵入型原子の拡散と置換型格子の剪断という組み合わせが、ベイナイト変態理論の根幹をなすことになる^{9,10)}。実際、下部ベイナイト(図1)からパラ平衡によるウィドマンステッテンフェライトの成長までがこのように考えられてきた。



形状変化と組成変化の共存 一置換型合金

置換型合金ではどうかというと、1965年にCu-Zn合金で β 母相から起伏を伴った α 相のプレートがMs点以上で生成することが報告されている¹²⁾。プレートの組成については触れられていない。このプレートはマルテンサイトと同じ晶癖面を有しており、“ベイニティック”と呼ばれた。ここにもKoとCottrellの論文の影響を見ることができる。

置換型合金で析出物の表面起伏と組成変化の共存を明確に指摘したのは、LiuとAaronsonである¹³⁾。図2は彼らの測定したAl-Ag合金におけるfcc- α (Al)母相からのhcp- γ (AlAg₂)プレート析出物の表面起伏の形状歪を示す。起伏角が時間と共に減少するのは、界面の転位の一部が試料表面から抜けるためである¹³⁾。Ag原子がプレートに濃縮されていることはEPMAによって検出している。この報告に続


 図2 Al-Ag合金の γ プレートの形状歪み¹³⁾

θ と θ_0 は起伏角とその初期値、 d および d_0 は表面変位とその初期値、 s はプレートの厚さを示す。

いて、Cu-Zn合金などでも同様な事実が明らかになり、置換型合金では同一格子内で剪断と拡散が同時に起こっているというジレンマに陥った。

これ以降、変態メカニズムの研究に2つの新しい側面が加わることになる。一つは、これらの析出物は単に表面起伏を有するというだけではなく、起伏の大きさがPTMCによって説明できる*。すなわち、結晶学的な特徴は剪断変態と酷似しているため、組成変化がどの時点で起こるかが詳細に調べられることとなった。

もう一つは、 γ プレートがショックレーの部分転位を伴った界面レッジの移動によって成長することがわかっていたので¹⁵⁾、レッジメカニズム(terrace-ledge-kink mechanism)が置換型合金における組成変化と形状変化の共存というパズルを解くのに必要不可欠と考えられたのである。

* マルテンサイトの晶癖面や形状変化などを行列を使って解析する理論。図2の剪断歪は(111)_f原子面の1枚おきに $\langle 112 \rangle$ 方向に大きさが $1/\sqrt{8}$ の剪断が起こるとして計算したものと一致する。一方、析出物の方位関係や晶癖面の転位配列はO-格子理論、構造レッジ理論、不変線(invariant-line)理論¹⁴⁾などによって考察する。

4 プレート組成と規則度の変化

プレート析出物の組成分析ははじめ、Cu-Zn合金で行われた^{16,17)}。当初は、析出物内の溶質原子濃度は生成時は母相に近く、保持時間とともに平衡濃度に近づくという報告もなされたが、その後に行われたCu-Zn(-X), Ag-Cd, Ni-Cr およびTi-X合金などの結果はいずれもはじめから平衡濃度に近いというものである。図3はCu-Zn-Al合金におけるB2- β' 相からの α_1 プレート析出に伴うCu濃度の変化をプレートの厚さに対してプロットしたものである¹⁸⁾。プレートの厚さは成長時間に対応すると考えている。初期の薄いプレートはマルテンサイトとよく似た9R構造を有するが、組成は母相と異なっている。しかも、異なっている度合は、9R構造が消失し、不規則構造となった厚いプレートとかわらない。 α_1 プレートには母相と同じB2規則反射が見られるが、規則度は β 母相より減少している。

規則度が明瞭に母相と異なっている例として、CuAu合金のfcc母相からの正方晶CuAu(II)プレートの析出がある。CuAu(II)はL1₀の規則格子のユニットセルが10個連なった正方晶のユニットセルを持ち、反位相境界が規則格子のユニットセル5個おきに入っている。この合金では原子の長距離拡散は必要ないものの、少なくとも規則化に必要な拡散(原子の位置交換)は起こっている。このプレートも結晶学的特徴はPTMCで説明できる¹⁹⁾。形状変化が剪断で起こっているとすると、規則化との関係がどのようなか明らかにされていない。

5 テラス-レッジ-キンクメカニズムと原子サイト対応

形状変化を起こすにはマルテンサイトのように転位のすべりによって界面が移動し、母相と生成相が格子対応(lattice correspondence)を有することが不可欠と考えられる。しかし、組成が異なっているという事実を考慮すると、格子対応ではなく格子サイト(原子サイト)のみが対応関係にあり、格子点を占める原子は特定できないとする原子サイト対応(atomic site correspondence)という考えが提唱されている²⁰⁾。

図4は原子サイト対応により、 γ プレートの表面起伏が生成する様子を模式的に示したものである。白丸は母相の溶媒原子、黒丸は溶質原子、灰色は1原子面下の原子を示す。簡単のため、析出物は $\sim 100\%$ 黒丸の原子から成るとする。母相と析出相はショックレーの部分転位で隔てられている。これは析出物のステップとみなすこともできる。このように転位とステップ(レッジ)が一体となった界面上の

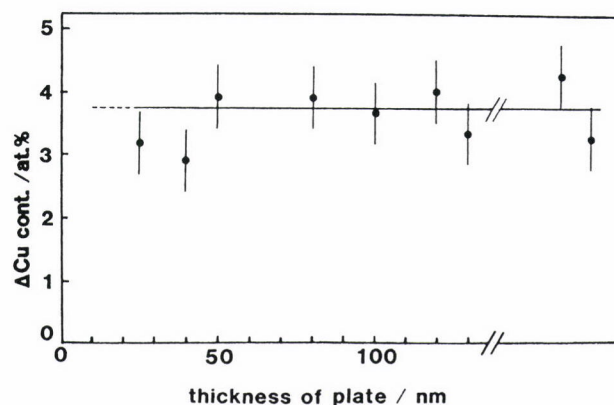
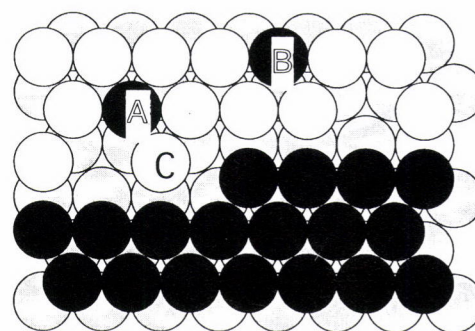
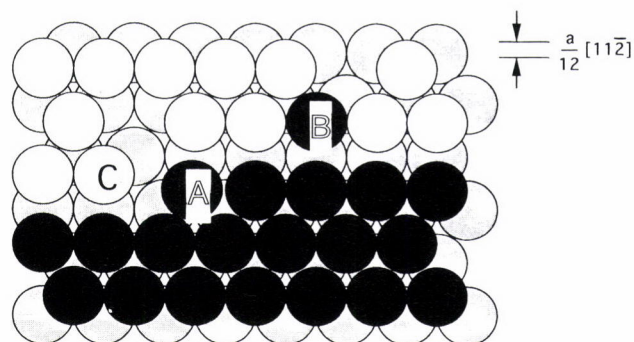


図3 Cu-Zn-Al合金の α_1 プレートと β 母相のCu濃度差¹⁸⁾



(a)



(b)

図4 テラス-レッジ-キンクメカニズムにおける原子サイト対応²⁰⁾。紙面は(111)面

欠陥をディスコネクション(disconnection)と呼ぶ²¹⁾。レッジが一原子列下がっている部分はキンクと呼ばれる。図4aでは白丸の原子Cはキンクに最も近いところに位置しており、 $\frac{a}{12}[\bar{1}21]$ だけ移動すれば、プレートに取り込まれる。しかし、生成相に取り込まれるのは拡散によって入れ替わった黒丸の原子Aである(図4b)。

このような過程が繰り返され、最上列の原子まで黒丸と置き換わり、プレートに取り込まれると、すべての原子列が $\frac{a}{12}[\bar{1}21]$ だけ下方へずれる。これによって、このブロック

の上側の表面には、 $\tan^{-1}(2\sqrt{8})^{-1} \sim 10.0^\circ$ の表面起伏が生ずる。すなわち、原子サイト対応は原子の種類は異なっても原子の占める位置は界面をはさんで連続しており、これが拡散相変態で形状変化がおこるメカニズムと考えられるのである。これは1つずつランダムジャンプを起こしてもすべての原子が同じ方向に動けば、巨視的な形状変化となって現れるということを意味している。

この点についてはまだコンセンサスが得られておらず、形状変化は原子が協調的に一定方向に動く、すなわちdisplaciveな過程が起こることが必要条件と考える研究者も多い¹⁹⁾。

Al-Ag合金は整合異相界面が関与する拡散変態のモデル合金として、いろいろな角度から γ プレートの析出が調べられている。図4でレッジ(キルク)の移動は黒い原子の長距離拡散に律速される。実際、Al-Ag合金で γ プレート界面のレッジの周りにAg原子の欠乏層が観察されている²²⁾。レッジの移動はAg原子の体拡散で律速されるが²³⁾、拡散の他に転位の応力場の相互作用によっても影響を受ける。図5はAg原子の拡散場と転位の応力場の双方を取り入れて

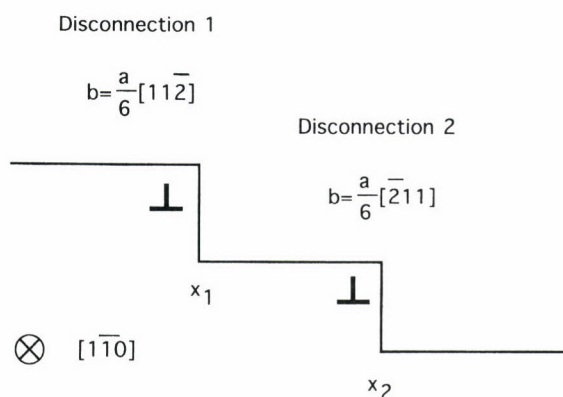
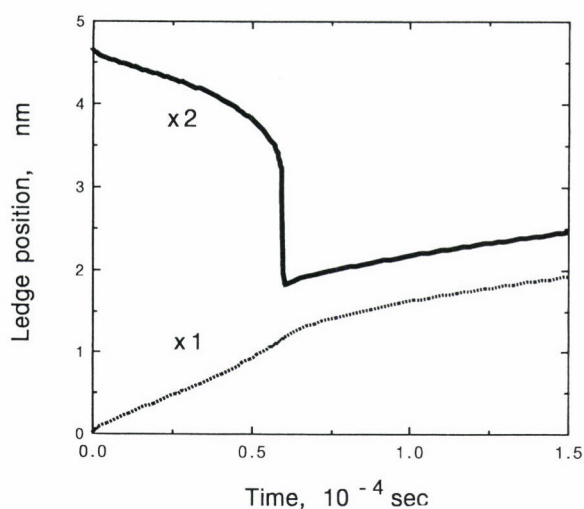


図5 2本のディスコネクションの動きのシミュレーション²⁴⁾

2本のディスコネクションの動きをシミュレートしたものである²⁴⁾。前方に行くディスコネクションが後方に素早く吸い寄せられ、その後は狭い間隔を保ちながら移動する様子が示されている。バーガースペクトルの組み合わせが異なれば、ディスコネクションの振る舞いも異なってくる。

6 不変面歪では起こりえない表面起伏

変態のメカニズムを考える上でもう一つの重要な事実は、単純な剪断では起こりえない形状の表面起伏が形成されることである。ある面に沿って単純に剪断を起こして生ずる歪みを不変面歪(invariant-plan-strain, IPS)という。一般には剪断の他に剪断面に垂直な膨張(あるいは収縮)の成分もISPに含めて考える。IPS以外の代表的なものはテント状(屋根形)起伏である。テント状起伏はFe-C合金のウィドマンステッテンフェライト²⁵⁾、Ti合金の α プレート^{26,27)}などで観察されている。この起伏は当初、応力を緩和するため、2枚のプレートが接して生成したものと考えられたが、TEMやEBSPによる綿密な検討の結果、多くの場合単結晶であることが確認されている²⁸⁾。図6にTi-Mo合金で生成した α プレートのテント状起伏のAFM像を示した²⁹⁾。

Hirthらは界面転位/レッジ(ディスコネクション)の動きにより、テント状起伏が形成されるメカニズムを考察している³⁰⁾。図7aではプレートの上面と下面におけるディスコネクションが試料表面に抜けると、同一方向の剪断を起こしてIPS起伏を生じ、図7bでは逆向きの剪断が生じてテント状起伏が生成すると考えられる。起伏角は試料表面に対する界面の方向やバーガースペクトルに依存する。これまで、テント状起伏の起伏角はIPSタイプよりも小さい($\sim 1/2$)とされてきたが²⁸⁾、Hirthらによるメカニズムでは両者の差はないということになる。

以上のような議論を経て、最近では原子の拡散と格子対

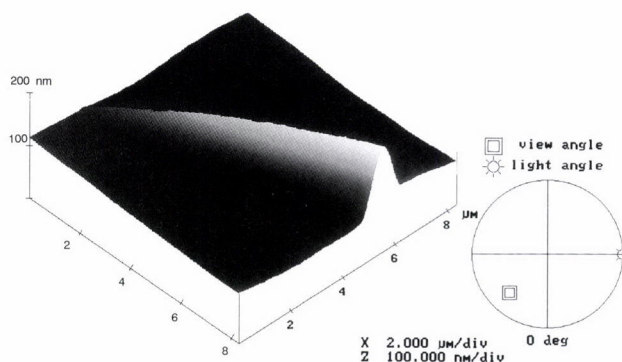


図6 Ti-Mo合金の α プレートのテント状起伏のAFM像²⁹⁾

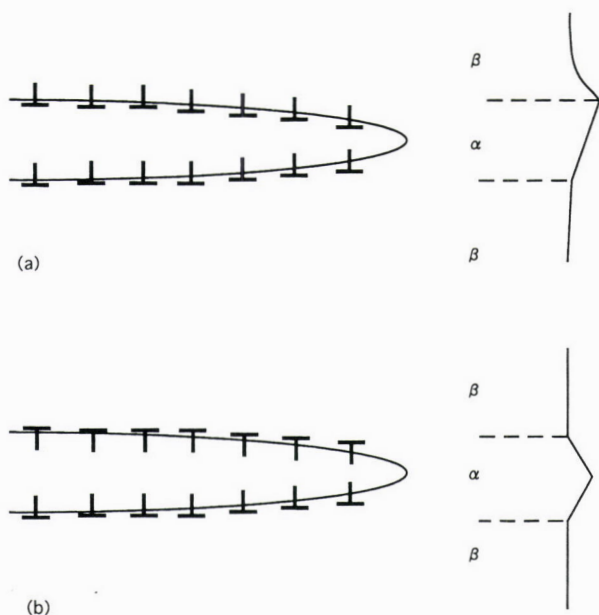


図7 (a) IPS タイプと、(b)テント状起伏を生ずる界面転位/レッジの配列³⁰⁾

応は相入れないものではないという見方に定着しつつあり³¹⁾、Diffusional-displacive transformationという用語も提案されている^{32,33)}。しかし、原子サイト対応と格子対応の関係や³³⁾、半整合界面で格子対応がどのように達成されるかなど、基本概念について議論の余地を多く残している。

鉄合金のベイナイト、およびウィドマンステッテンフェライトプレートについて一言付け加えておく。前にも述べたように、ウィドマンステッテンフェライトにはIPSタイプやテント状の起伏が観察される。プレート中の炭素濃度、特に生成時の炭素濃度は測定がきわめてむずかしく、いろいろ議論がある³⁴⁾。しかし、プレートの成長速度は広い温度範囲で炭素の拡散律速として計算した値とよく合うので、炭素に関しては平衡値に分配していると考えられる³⁵⁾。合金鋼においてもプレートの成長速度が計算されている^{36,37)}。通説としては、パラ平衡による計算値より小さく、これは合金元素のプレート/母相界面への偏析、すなわち、ソリュートドラッグ(solute-drag)効果によると言われている。ソリュートドラッグが確認できれば、鉄合金の置換型格子で拡散ジャンプが起こっている有力な証拠になると思われる。

7 おわりに

科学や技術の歴史を見て思うことは、これらの発展の内容が偶然か必然かということである。よく時を同じくして同じような発見が2つ以上のグループでなされたという話を聞くが、科学の厳密な論理性、客観性に照らして、不思議

ではないように思える。しかし、問題に対する取り組み方は一つではないし、それに携わる個人によって研究のやり方が大きく変わるのも事実である。ハワイ以後、変態メカニズムに関する議論は落ち着いたように見えるが、多くの疑問点は残されており、今後の進展が期待される。

先日(1998年10月)、J. W. Cahnの70才を記念するシンポジウムがシカゴで行われた³⁸⁾。その中でCahnは材料の研究が熱力学、結晶学、拡散、微積分学、幾何学などのパラダイム(paradigm, 知の枠組み)からなっており、時とともに材料学とこれらのパラダイムの変遷について述べた。Cahn-Hilliard方程式、 ξ -ベクトル、Allen-Cahn方程式などいくつかの知の分野に影響を与えたCahnならではの講演であった³⁹⁾。相変態と材料組織学がこれらのパラダイムとともに今後どのような変遷を遂げるかである。

謝辞

本稿を執筆するに当たり、有益な討論をして頂いた楊志剛学振特別研究員(清華大学)に謝意を表する。

引用文献

- 1) Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, ed. by V. F. Zackay and H. I. Aaronson, Interscience Publishers, New York, (1962); 私信, H. I. Aaronson.
- 2) The Sorby Centennial Symposium on the History of Metallurgy, ed. by C. S. Smith, Gordon and Breach Science Publishers: New York, (1965)
- 3) E. S. Davenport and E. C. Bain: Trans. AIME, 90 (1930), 117.
- 4) Proceedings of International Conference on Bainite, Part II, Metall. Trans. A, 21A (1990), 765; Part II, ibid, 1341.
- 5) Proceedings of the Pacific-Rim Conference on the Roles of Shear and Diffusion in the Formation of Plate-Shaped Transformation Products, Part II, Metall. Trans. A, 25A, (1994), 1785; Part II, ibid, 2553.
- 6) Proceedings of Solid $\rightarrow$ Solid Phase Transformations, ed. by W. C. Johnson, J. M. Howe, D. E. Laughlin and W. A. Sofka, Nematcolin, PA, TMS, (1994)
- 7) Proceedings of Symposium on Atomistic Mechanisms of Nucleation and Growth in Solids, Metall. Trans. A, 27A (1996), 1427.
- 8) T. Ko and S. A. Cottrell: JISI, 172 (1952), 307.

- 9) H. K. D. H. Bhadeshia : Bainitic Transformations, The Institute of Materials, London, (1992)
- 10) H. K. D. H. Bhadeshia and J. W. Christian : Metall. Mater. Trans. A, 23 (1990), 765.
- 11) G. Spanos, H. S. Fang and H. I. Aaronson : Metall. Trans. A, 21A (1990), 1381.
- 12) R. D. Garwood : in Physical Properties of Martensite and Bainite, The Iron and Steel Institute, London, (1965), 70.
- 13) Y. C. Liu and H. I. Aaronson : Acta Metall., 18 (1970), 845.
- 14) U. Dahmen : Metall. Trans. A, 25A (1994), 1857.
- 15) C. Laird and H. I. Aaronson : Acta Metall., 17 (1969), 505.
- 16) P. E. J. Flewitt and J. M. Towner : J. Inst. Metals, 95 (1967), 273.
- 17) G. W. Lorimer, G. Cliff, H. I. Aaronson and K. R. Kinsman : Scripta Metall., 9 (1975), 271.
- 18) T. Tadaki and K. Shimizu : Metall. Mater. Trans. A, 25A (1994), 2569.
- 19) B. C. Muddle, J. F. Nie and G. R. Hugo : Metall. Trans. A, 25A (1994), 1841.
- 20) J. M. Howe : Metall. Mater. Trans. A, 25A (1994), 1917.
- 21) J. P. Hirth and R. C. Pond : Acta mater., 44 (1996), 4749.
- 22) J. M. Howe : Mater. Trans. JIM, 39 (1998), 3.
- 23) M. Enomoto : Acta Metall., 35 (1987), 935 ; ibid, 947.
- 24) M. Enomoto and J. P. Hirth : Metall. Trans. A, 27 A (1996), 1491.
- 25) K. R. Kinsman, E. Eichen and H. I. Aaronson : Metall. Trans. A, 6A (1975), 303.
- 26) H. J. Lee and H. I. Aaronson : Acta Metall., 36 (1988), 787.
- 27) T. Furuhashi, T. Ogawa and T. Maki : Scripta Mater., 34 (1996), 381.
- 28) M. G. Hall and H. I. Aaronson : Metall. Trans. A, 25A (1994), 1923.
- 29) H. Guo and M. Enomoto : Unpublished research at Ibaraki University, (1998)
- 30) J. P. Hirth, G. Spanos, M. G. Hall and H. I. Aaronson : Acta mater., 46 (1998), 857.
- 31) H. I. Aaronson, J. P. Hirth, B. B. Rath and C. M. Wayman : Metall. Mater. Trans. A, 25A (1994), 2655.
- 32) J. W. Christian : Metall. Trans. A, 25A (1994), 1821.
- 33) J. W. Christian : Prog. Mater. Sci., 42 (1997), 101.
- 34) K. Tsuzaki, A. Kodai and T. Maki : Metall. Mater. Trans. A, 25A (1994), 2009.
- 35) M. Hillert : Metall. Trans. A, 6A (1975), 5.
- 36) M. Enomoto : Metall. Mater. Trans. A, 25A (1994), 1947.
- 37) M. Hillert : Metall. Mater. Trans. A, 25A (1994), 1957.
- 38) Evolving Paradigms in Microstructure evolution, org. by W. C. Johnson, W. J. Boettinger, C. Handwerker, J. K. Lee, J. Morral, TMS-AIME, Chicago, (1998)
- 39) The Selected Works of J. W. Cahn, ed. by W. C. Craig and W. C. Johnson, TMS, (1998)

(1998年11月16日受付)