

鉄鋼材料の微細組織形成における相変態の結晶学

Crystallography of Phase Transformation during the Microstructural Evolution in Steels

大森靖也 Yasuya Ohmori 愛媛大学 工学部 機能材料工学科 教授

し はじめに

鉄鋼材料の機械的性質は微細組織によって種々変化する。 従って、機械的性質のすぐれた材料の開発には組織制御が不 可欠で、その基礎となる相変態や析出の機構を理解しなけれ ばならない。変態機構の研究は、速度論、形態学、あるいは、 結晶学など、種々の面から行われている。一般に、実用的な 鉄鋼材料の変態挙動は合金元素や微量不純物元素に大きく影 響されるので、その解析結果は特定の条件で製造した特定の 鋼種のそれに限定され、普遍的な解釈が困難である場合も多 い。

しかし、透過型電子顕微鏡法と制限視野電子線回折法を併 用した結晶学的な観察手法には、解析に誤りがない限り、得 られた結果の一般性が高く相変態機構の解釈に有用かつ正確 な情報を提供する。相変態の結晶学のうち、無拡散変態、す なわちマルテンサイト変態は従来から理論的にも実験的にも 詳細に検討されているので、本報では低炭素鋼や低炭素低合 金鋼の製造過程の熱履歴によって、しばしば生成されるフェ ライト/パーライトおよびベイナイト形成の結晶学的側面に ついて概説することにする。

初析フェライトの形成と パーライト変態

低炭素鋼をオーステナイト化した後、A3変態点以下に冷 却すると、オーステナイト結晶粒界に沿って初析フェライト がフィルム状に生成し、両側のオーステナイト結晶粒に向か って成長する。従って、強度・靭性の向上を目指してフェラ イト結晶粒を微細化するためには、フェライトの生成位置で あるオーステナイト結晶粒界の面積をできるだけ大きくする こと、すなわち、オーステナイト結晶粒をできる限り微細化 することが必要になる。オーステナイト粒界に沿って生成す

るフェライトは、粒界フェライト・アロトリオモルフ¹⁾とも 呼ばれ、粒界をはさむ一方のオーステナイト結晶粒とKurdjumov-Sachs²⁾などのBain対応の結晶方位関係を持っている ことが知られている。このような方位関係が存在する理由は、 拡散機構によってオーステナイトの面心立方 (fcc) 構造から フェライトの体心立方 (bcc) 構造に変態する際に、できる 限り原子変位を小さくする機構が働くことに起因している。 その機構を実現するための一つの方法が図1に示すBainの 格子対応である。図1(a)はfcc構造の2つの単位格子を示す。 同図の中央部に破線で示す四角柱に注目すると(b)の[110]、 [110] および [001] 方向を新たな [100]bet、 [010]bet および [001]betとする体心正方 (bct) 構造の単位格子に対応してい ることが分かる。この3つの主軸の長さが等しくなるように [001]bct方向に収縮、[100]bctおよび [010]bct方向に膨張さ せると、図1(c)のようにbcc構造の単位格子が出来る。す なわち個々の原子がこのような格子対応に従って変位する と、変態に消費される幾何学的エネルギーは極めて小さくな る。このため結晶粒界に沿って生成したフェライトが一方の オーステナイト粒との間にこのような格子対応関係が現れる 可能性が高くなる。実際、RvderとPitsch³⁾は図2に示すよ うに、Fe-Co合金のフェライト結晶粒は少なくとも一方のオ ーステナイト粒とBain対応の関係にあることを確かめ、方 位関係の存在する側の界面はファセット状となり、存在しな い側の界面は湾曲すると報告している。

亜共析鋼をオーステナイト域から徐冷すると、冷却に伴い 初析フェライトの量が増加し未変態オーステナイトの炭素濃 度は次第に高くなりA1点温度において共析組成に達する。 そのオーステナイトはA1点以下の温度域で共析分解し、フ ェライトとセメンタイト (Fe3C)の層状パーライト組織が得 られる。パーライト組織はフェライトよりも脆いので、亜共 析鋼を衝撃試験や低温変形するとパーライト部に先ず亀裂が 入り、それがフェライト部の劈開破壊の核、すなわちGriffith 亀裂として働く⁴。このため実用的には金属組織の微細 化が重要な課題である。亜共析鋼におけるパーライトはフェ ライトとオーステナイトの界面を起点として生成するが、上 述のようにフェライト/オーステナイトの界面には結晶方位 関係が存在する対応界面とランダム界面が存在する。パーラ イト組織が生成する界面の種類とパーライト組織の結晶学的 性質との関係は相変態機構を考える上で興味ある問題であ る。従来の研究結果によると、パーライト中のフェライト (α) とセメンタイト (c) の間には、下記のIsaichev⁵⁾の関係 とPitsch-Petchの関係⁶⁾が、ほぼ、等しい頻度で出現する⁷⁾。

	$(\overline{1}\overline{1}1)_{\alpha} \parallel (010)_{c}$
Isaichevの関係 ⁵⁾	(112)α (1 01)。晶癖面
	$(011)_{\alpha} \ (\overline{1}03)_{c}$

1047

	[100]c2.0	nom	[311]α
Pitsch-Petchの関係 ⁶⁾	$[010]$ c 2.6°	from	$[131]_{\alpha}$
	(001)c (2 15)α ········晶癖面		



図1 fcc と bcc 間の Bain の対応関係 (a) fcc構造、(b) bct構造にとった fcc構造および (c) bcc構造



図2 オーステナイト粒界に析出したフェライト・アロトリオモルフの形態(模式図)

ここで、晶癖面はパーライト中のセメンタイト層が平行に なっているフェライトの結晶面を意味している。菊池線を用 いた最近の詳細な研究では、この他に種々の方位関係の存在 が報告されている^{8,9)}が、その多くはPitsch-Petchの関係⁶⁾ に近い。例外的なものとしては、Fe-Mn-C鋼に対し {112} a ||(001)。面を晶癖面とするBagarvatskyの関係¹⁰⁾ (Isaichev 方位関係から <111>α [010]。軸の回りに3.8°回転した関係 であるが晶癖面が大きく異なっている)が報告されている¹¹⁾。 しかし、低炭素低合金鋼ではそのような観察例が無いことよ り、高Mn鋼特有の方位関係であると考えられる。また、 Pitsch-Petchの関係⁶⁾を持つパーライト中のフェライトは、 パーライトの成長端前方の未変態オーステナイトとは特別な 結晶方位関係を持たないとされている^{12,13)}。一方、筆者は以 前から、Isaichevの関係⁵⁾を持つパーライトでは、オーステ ナイトとフェライトの間にKurdjumov-Sachsの結晶方位関 係²⁾の存在する可能性が高いことを指摘してきた。これを実 験的に検証した解析例14)を以下に示す。多くの場合、未変 態オーステナイトをパーライト生成後に常温で残存させるこ とはかなり困難である。そこで、次のような手法をとった。 先ず、オーステナイト化した鋼ををベイニティック・フェラ イトが生成する温度に保持する。その際に生成するラス状の ベイニティック・フェライトは母相オーステナイトとKurdjumov-Sachsの方位関係²⁾を持っている。このようなベイニ ティック・フェライト・ラスは互いに平行に生成することが 多いので、フェライト・ラスに挟まれたオーステナイト領域 では炭素濃度が高くなる。その結果、図3に模式的に示すよ うに、同領域はパーライトに変態する。このパーライトのフ ェライト/セメンタイト間の結晶方位関係および隣接するべ イニティック・フェライトとの方位関係を調べることによ り、Kurdjumov-Sachsの方位関係²⁾を持つフェライト/オー ステナイト界面に生成したパーライトの結晶学的性質が理解



図3 ベイニティック・フェライトの間に生成したパーライト組織の 模式図

できるはずである。図4は、Fe-9%Ni-0.21%C鋼をオース テナイト化した後500℃で20s間等温保持することにより、 ベイニティ・フェライト・ラス間に生成したパーライト層の 透過型電子顕微鏡写真である¹⁴⁾。図4 (a) は明視野像を示し、 図4 (b) は制限視野電子線回折図形を示す。図4 (c) は図4 (b) の模式図である。図4 (a) から分かるように、ベイニテ ィック・フェライト・ラス間に生成したパーライト中のフェ ライトは一方のベイニティック・フェライトから連続的に成 長している。すなわち、ベイニティック・フェライトは母相



(c)

 図4 Fe-9%Ni-0.21%C鋼のオーステナイトを500℃で20s間等温保 持することにより、平行に配列して生成したベイニティック・ フェライトと、それらの間のオーステナイト領域が変態したパ ーライト¹⁴⁾
(a)明視野像、(b)制限視野電子線回折図形

(c) 回折図形の模式図

オーステナイトとKurdjumov-Sachsの結晶方位関係²⁾を持 っているので、このパーライト中のフェライトもベイニティ ック・フェライトの方位関係を継承しているものと考えられ る。図4(b)の回折図形より図5のステレオ投影図が得られ る。このステレオ投影図によるとパーライト中のフェライト とセメンタイトの間にはIsaichevの関係⁵⁾が成立している。 すなわち、図6に模式的に示すように、オーステナイトと方 位関係を持たないフェライト上にパーライトがエピタキシャ ル成長すると、パーライト中のフェライトとセメンタイトと の間にはPitsch-Petch⁶⁾の関係が成り立ち、母相オーステナ イトとKurdjumov-Sachs²⁾の関係を持ってパーライト中の フェライトが生成するとフェライト/セメンタイト間には Isaichev関係⁵⁾が成立することになる。これは後述するよう に、オーステナイト粒中でフェライトがKurdjumov-Sachs の関係2)を持って生成するベイナイトのフェライト/セメン タイト間にPitsch-Petch関係⁶⁾は現れず、Isaichevの関係⁵⁾ のみが観察される結果ともよく対応している。また、ベイニ ティック・フェライト上にパーライトがエピタキシャル成長



図5 図4の結果に対するステレオ投影図¹⁴⁾



図6 亜共析鋼におけるパーライト形成の模式図 (a) Isaichev型パーライト (b) Pitsch-Petch型パーライト したり¹⁴⁾、ベイナイトの界面が拡散律速で容易に移動する^{15,} ¹⁶⁾事実は、ベイナイトがいかなる機構で生成するかは別とし て、たとえbroad faceの構造が詳細に解析できても解釈に はかなり問題が残ることを示唆している。

3 ベイナイト変態

ベイナイト組織は変態温度に依存して形態が変化するが、 350 ℃以上で観察されるラス状組織を上部ベイナイトと言 い、350 ℃以下で認められる板状組織を下部ベイナイトと言 う¹⁷⁾。しかし、溶接性の優れた低炭素鋼では、マルテンサイ ト変態の開始温度(Ms点)が350 ℃以上になるので、実質的 には上部ベイナイトしか生成しない。上部ベイナイトはオー ステナイトの粒界に接して生成するが、生成した側のオース テナイト粒に対してのみ成長する。このようなベイナイト組 織のフェライト(α)はオーステナイト(γ)との間に次の Kurdjumov-Sachsの結晶方位関係²⁾が成立する。

> (011) $_{\alpha}$ ||(111) $_{\gamma}$ …晶癖面 [11ī] $_{\alpha}$ ||[10ī] $_{\gamma}$ …成長方向 Kurdjumov-Sacksの関係²⁾ (21ī) $_{\alpha}$ ||(ī2ī) $_{\gamma}$

上部ベイナイトの成長方向は $[11\overline{1}]_{\alpha}$ $[10\overline{1}]_{\gamma}$ であり、晶 癖面は (011) α || (111) γ であるが、組織の形態は笹の葉のよ うに一方向に長く薄いラス状であり、オーステナイト粒界を 横切ることはない。また、上部ベイナイトにおけるセメンタ イトの析出形態は生成温度に依存して変化する。そこで、筆 者らはセメンタイトの析出形態の違いに注目して図7に模式 的に示すように上部ベイナイトをB-I、B-ⅡおよびB-Ⅲ型 の3種類に分類した¹⁸⁾。B-I型ベイナイトは、いわゆるベイ ニティック・フェライトであり焼入性の高い低合金鋼におい て比較的高温で生成するが、<110>γ ||<111>α 方向に長く、 かつ断面形状が平行四辺形の針状フェライトが {111} {110} α 面上で合体する結果、{111} γ || {110} α に平行な晶癖 面と <110>γ || <111>α に平行な成長方向をもつラス状の形態 となる¹⁹⁾。置換型オーステナイト安定化元素とフェライトか ら未変態オーステナイトへ吐き出された炭素原子によってオ ーステナイトが安定化するため変態の進行は次第に停止して 行く²⁰⁾。その結果、未変態オーステナイトはその後の冷却過 程でマルテンサイト変態するが、一部は未反応のまま残留す る。このような組織はM-A constituentと呼ばれ、溶接熱影 響部などでしばしば認められる。同組織は周囲に大きな応力 集中部を形成したり、それ自身が脆くて亀裂の発生源となる ので靭性にとって極めて有害である。一方、B-II型ベイナイ トはB-I型ベイナイトより、やや低温で生成するが、従来



から典型的な上部ベイナイトとされていた組織²¹⁾である。 B-II型では互いに平行に生成したベイニティック・フェライ トのラス界面にセメンタイト層が析出する。またB-Ⅲ型ベ イナイトは低炭素鋼のマルテンサイト変態の開始点 (Ms点) の直上で生成する。B-Ⅲ型ベイナイトのフェライトはB-Iお よびB-Ⅱ型と同様に針状フェライトが合体した形態であり、 {111}_y {110} a 晶癖面と <110>y <111> 成長方向を持つラ ス状である。しかし、その内部に一方向に配列したセメンタ イトの微小板を含んでいる。このようなセメンタイトの析出 形態は後述する下部ベイナイトに類似しているが、下部ベイ ナイトはフェライトが板状でirrationalな晶癖面を持ってい る点でB-Ⅲ型とは基本的に異なっている²²⁻²⁴⁾。従って研究者 によっては、セメンタイトの析出形態のみをベイナイト分類 の基準とし、B-Ⅲ型ベイナイトを下部ベイナイトに分類する こともある²⁵⁾。しかし筆者らは低炭素ラス・マルテンサイト と高炭素板状マルテンサイトの相違と同様に考え、その結晶 学的な類似性からフェライトの形態を重視し、B-Ⅲ型ベイナ イトも上部ベイナイトに分類している。透過型電子顕微鏡に よるB-Ⅲ型ベイナイト組織の監察結果の一例¹⁴⁾を図8に示 す。図8(a)は明視野像、(b)は制限視野電子線回折図形で (c) は (b) の模式図である。また図9は図8の結果に対する ステレオ投影図である。これらの結果から、明らかなように フェライトとセメンタイトの間にはIsaichevの結晶方位関 係が成立している。このような多くの解析結果を用いてB-Ⅲ型ベイナイトのbroad faceおよび微小セメンタイト板の





晶癖面をトレース解析によって決定すると、図10が得られ る。すなわち、フェライトとセメンタイトの結晶方位関係を 次に示すIsaichev方位関係の1つのバリアント (兄弟的な関 係)に固定してトレース解析すると、ベイナイトのbroad faceは (011)_α (103)_c面と平行になり、セメンタイトの晶癖 面は (213)_α ~ (301)_c面に近いことが分かる。

> $(\overline{11}1)_{\alpha} \| (010)_{c}$ $(112)_{\alpha} \| (\overline{1}01)_{c}$ $(011)_{\alpha} \| (\overline{1}03)_{c}$



図9 図8の結果に対するステレオ投影図¹⁴⁾



図10 B-III型ベイナイトのbroad face とセメンタイトの晶癖面の トレース解析¹²⁾

このような方位関係は、セメンタイトが図7(c)のように 針状フェライトの合体する幅方向の端面に平行に生成するこ とを示唆している。従って、母相オーステナイト、フェライ トおよびセメンタイトの三相間の結晶方位関係およびセメン タイトが析出するフェライト/オーステナイト界面の構造に より、セメンタイトの結晶方位が決定され、Isaichev方位関 係の一つのバリアントになるものと解釈できる。B-Ⅲ型ベイ ナイトは、Ms点直上の低温度域で生成するのでマルテンサ イトと同様に極めて微細である。その上、この微細ベイナイ トはオーステナイト粒界で生成するため、調質鋼の焼入時に おいてマルテンサイトの生成に先行して、これを少量析出さ せるとオーステナイト結晶粒を分割することができる。この ように分割されたオーステナイト粒内にラス・マルテンサイ トの束が生成すると、大谷ら²⁶⁾が発見したように、劈開破 壊の単位である破面単位が小さくなり、靭性が著しく向上す る。

なお、ベイナイトの生成機構については拡散機構、剪断機 構あるいはその中間的な機構などが提案されている²⁷⁻⁴⁰⁾が、 ここでは話題を結晶学的な観察結果に限定したので詳細は省 略した。

鉄鋼材料の機械的性質は微細組織に密接な関連をもつの で、組織制御は極めて大きな課題である。そのためには相変 態や析出機構の理解が必要であり、その一つの手法として結 晶学的解析の例を示した。しかし、相変態の機構を理解する には、鉄鋼材料のみに通用する議論を展開しても普遍性にか ける。従って、検討対象としている現象が単一の過程で形成 されたものか、あるいは、いくつかの反応が重畳しているの か等をよく見極めるとともにTi合金をはじめとする種々の 合金の相変態とも比較し、可能な限り普遍性のある解釈をす る必要があろう。今後の発展が期待される。

引用文献

- C. A. Dube, H. I. Aaronson and R. F. Mehl : Rev. Met., 55 (1958), 201.
- 2) G. Kurdjumov and G. Sachs : Z. Physik, 74 (1930), 325.
- P. L. Ryder, W. Pitsch and R. F. Mehl : Acta metall., 15 (1967), 1431.
- 4) Y. Ohmori and F. Terasaki : Trans. ISIJ, 16 (1976), 561.
- 5) I. V. Isaichev : Zh. Tech. Fiz., 17 (1947), 835.
- 6) W. Pitsch : Acta Cryst., 10 (1962), 79.
- Y. Ohmori, A. T. Davenport and R. W. K. Honeycombe : Trans. ISIJ, 12 (1972), 128.
- 8) M.-X. Zhang and P. M. Kelly : Acta mater., 46 (1998), 4081.
- M.-X. Zhang and P. M. Kelly : SolidRSolid Phase Transformations '99, ed. by M. Koiwa, K. Otsuka and T. Miyazaki, The Japan Inst. Metals, (1999), 1489.
- 10) Y. A. Bagaryatsky : Dokl. Akad. Nauk SSSR, 73 (1950), 1161.
- 11) D. S. Zhou and G. J. Shiflet : Metall. Trans. A, 23A

(1992), 1259.

- R. J. Dippenaar and R. W. K. Honeycombe : Proc. Roy. Soc. London, A323 (1973), 455.
- 13) F. A. Khalid and D. V. Edmonds : Acta metall. mater., 41 (1993), 3421.
- 14) Y. Ohmori, Y. C. Jung, K. Nakai and H. Shioiri : Acta mater., 49 (2001).
- Y. Ohmori, H. Ohtsubo, Y. C. Jung, S. Okaguchi and H. Ohtani : Metall. Mater. Trans. A, 25A (1994), 1981.
- 16) Y. Ohmori : ISIJ Int., 41 (2001), 554.
- 17) E. S. Davenport and E. C. Bain : Trans. AIME, 90 (1930), 117.
- Y. Ohmori, H. Ohtani and T. Kunitake : Trans. ISIJ, 11 (1971), 250.
- Y. Ohmori : Displacive Phase Transformations and Their Applications in Materials Engineering. ed. by K. Inoue, K. Mukerjee, K. Otsuka and H. Chen, The Minerals, Metals Materials Society, (1998), Warrendale, U.S.A., 88.
- 20) H. K. D. H. Bhadeshia and D. V. Edmonds, Metall. Trans. A, (1979), 10A, 895.
- 21) K. Shimizu, T. Ko and Z. Nishiyama : Trans. JIM, 5 (1964), 225.
- 22) G. R. Srinivasan and C. M. Wayman : Acta metall., 16 (1968), 609.
- 23) G. R. Srinivasan and C. M. Wayman : Acta metall., 16 (1968), 621.
- 24) Y. Ohmori : Trans. ISIJ, 11 (1971), 95.
- 25) F. B. Pickering : Transformation and Hardenability in Steels, Climax Molybdenum Co., (1967), 109.
- 26) H. Ohtani, F. Terasaki and T. Kunitake : Trans. ISIJ, 12 (1972), 118.
- 27) K. R. Kinsman and H. I. Aaronson: Transformation and Hardenability in Steels, Climax Molybdenum Co., (1967), 33.
- 28) R. F. Hehemann, K. R. Kinsman and H. I. Aaronson : Metall. Trans., 2 (1972), 1077.
- 29) J. M. Rigsbee and H. I. Aaronson : Acta metall., 27 (1979), 365.
- 30) H. K. D. H. Bhadeshia : Acta metall., 28 (1980), 1103.
- 31) H. K. D. H. Bhadeshia and D. V. Edmonds : Acta metall., 28 (1980), 1265.
- 32) G. B. Olson, H. K. D. H. Bhadeshia and M. Cohen:

Acta metall., 37 (1989), 381.

- 33) H. K. D. H. Bhadeshia and J. W. Christian : Metall. Trans. A, 21A (1990), 767.
- 34) G. Spanos, H. S. Fang, D. S. Sarma and H. I. Aaronson : Metall. Trans. A, 21A (1990), 1391.
- 35) M. Enomoto and H. Tsubakino : Mater. Trans. JIM, 32 (1991), 642.
- 36) T. Tadaki, C. Qiang and K. Shimizu : Mater. Trans. JIM, 32 (1991), 757.
- 37) B. C. Muddle, J. F. Nie and G. R. Hugo : Metall. Mater. Trans. A, 25A (1994), 1841.

- 38) S. A. Mujahid and H. K. D. H. Bhadeshia : Acta metall. mater., 41 (1993), 967.
- 39) B. C. Muddle and J. F. Nie : SolidRSolid Phase Transformations '99, ed. by Koiwa, M., Otsuka, K. and Miyazaki, T., The Japan Inst. Metals, (1999), 1128. J.
- 40) M. Howe, M. M. Tsai andA. A. Csontos : Solid → Solid Phase Transformations '99, ed. by Koiwa, M., Otsuka, K. and Miyazaki, T., The Japan Inst. Metals, (1999), 1136.

(2001年6月25日受付)



本事典は、(社)粉体粉末冶金協会の創立40周年記念事業の1つとして企画・出版されたもので、これまで国内外に 無かった粉体粉末冶金の用語事典である。

「粉末」とは、粒径が1mm以下の小さな固体粒子をさして言い、個々の粒子の特性を意識した用語である。これに 対して、「粉体」とは、「粉末」の集合体としての特性に着目した用語である。「粉末」は個体でありながら、微細で比表 面積が大きいことなどにより、力学、電気、磁気、化学、光学的性質などにおいて、塊状固体に比べて一般にかなり 異なる性質を示す。このことから、物質の気体、液体、固体の3状態の他に「粉体」を加える。「冶金」とは、狭義には 鉱石から含有金属を分離・精製する技術であり、広義には取り出した金属を材料として加工する技術も含む。「粉末冶 金」は金属の粉末の製造、加圧、加熱して工業用の材料・部品を得る技術である。

粉体粉末冶金の範疇は、極めて広範囲に及んでいる。金属、セラミックス及び一部のプラスチックスから製造され る電気、電子、半導体、電池、磁性、誘電、機械、硬質、耐食、耐摩耗・摩擦、減摩、生体等の各種機能を有する材 料・部品、多孔質、アモルファス、急冷凝固微細組織、傾斜組成組織等の材料・部品、焼結機械部品、含油軸受、フ イルタ、触媒担体等の製造技術と応用及び組織と性質に関する科学までを包含する。協会の射出成形を含む8研究分 科会及び日本粉末冶金工業会から選出された委員からなる編集委員会において、約3,000の用語が選定された。各用語 の解説の末尾には、1. 焼結基礎、2. 硬質材料、3. 磁性材料、4. 粉体基礎、5. 新機能材料、6. 超伝導材料、 7. 人工格子材料、8. 自動車焼結部品及び9. タングステン・モリブデンのどの分類に属するかが示されており、 理解し易さに工夫が凝らされている。また、執筆者名が記されていて責任を持って記述したことが分かる。

本事典は、粉体粉末冶金の初学者、専門技術者、研究者はもとより、専門外の技術者、研究者および自動車、電気、 情報通信、機械、土木などのユーザーにも大変役立つ内容である。手元に置いて使い切ることをお勧めしたい。 (独立行政法人物質・材料研究機構 材料研究所 佐藤 彰)