

特別講演

□西山賞受賞記念

粒界変態生成物の形態と結晶学

Morphology and Crystallography of Transformed Product
Formed at Grain Boundary

牧 正志 京都大学 名誉教授**

Tadashi Maki



*脚注に略歴

はじめに

このたびは、日本鉄鋼協会の名誉ある学会賞（西山賞）をいただき、大変光栄なことと有り難く感謝しております。これも、長年にわたりご指導いただきました諸先輩、大学や企業の同僚・友人そして研究室の卒業生の皆さんのおかげであり、お世話になりました多くの方に心からお礼申し上げます。

私は、大学卒業以来40数年間、ずっと鉄鋼材料の研究を行ってきました。主な研究分野は、鋼の組織制御、つまり熱処理の基礎で、相変態、析出、再結晶に関する組織学的・結晶学的研究が私の研究の中心テーマでした。ここでは、私が最も関心を持って行った研究の一つである、粒界変態生成物の形態と結晶学についてお話をいたします。これを取り上げた理由は、母相の結晶粒界は相変態や析出の優先核生成サイトであり、組織形成を考えると粒界上の核生成を必ず考える必要があり、組織制御の観点から、変態生成物の結晶学的特徴を理解することは大変重要だからです。

私が粒界変態生成物に関して興味を持ったのは、今から30年ほど前のことです。当時、私は鉄鋼協会基礎共同研究会の二つの部会、「高温変形部会」（1977～1982年、主査：田村今男）と「連続製造における力学的挙動部会」（1980～1985年、主査：森勉）に委員として参加しておりました。「高温変形部会」では、低合金高張力鋼の制御圧延によるフェライト結晶粒の微細化、「連続製造」では連続製造時の割れ発生の機構解明とその防止、が中心テーマでした。

「高温変形部会」では、熱間圧延でいかにして細かいフェライト粒を得るかということで、低炭素鋼の初析フェライト組織が頻りに紹介されていました。そこでは、粒界上に生成

した初析フェライトの形態は、図1 (a) のような等軸もしくは塊状でした。私自身もこのような組織を、研究室で日ごろから見慣れておりましたので、至極当然のように思っておりました。

「連続部会」では、いろいろな割れが対象になっていましたが、そのひとつに、曲げ矯正点近傍で表面横割れが発生し、これが初析フェライト生成と関連するといわれていました。ところが、この部会で報告される初析フェライトの形態は、塊状ではなく、図1 (b) のようなオーステナイト粒界に沿った薄いフィルム状でした。当時、私は、連続製造については全くの素人でしたから、同じ低炭素鋼で同じ初析フェライトなのに、制御圧延の分野と連続製造の分野で、何故こんなにも形態が違うのか大変不思議に思いました。このことが、私が粒界変態生成物に対して関心を持ったきっかけです。

その後、粒界変態生成物に興味を持ち、いろんな観点から研究を進めてきました。ここでは、我々の研究結果のいくつかを紹介し、粒界変態生成物の結晶学に関する私の理解を述べてみたいと思います。

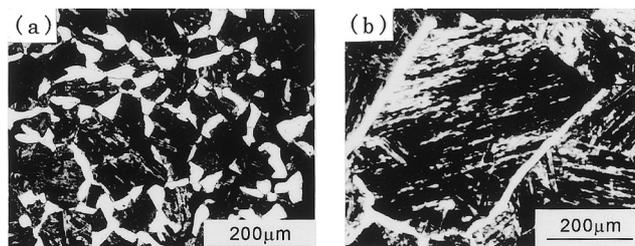


図1 オーステナイト粒界上に生成した形態の異なる初析フェライト
(a) 塊状フェライト (Fe-0.2%C)
(b) フィルム状フェライト (Fe-0.1%C)

* 昭和41年3月京大工学部金属加工学科卒業、44年9月大学院工学研究科博士課程中退、同年10月京大工学部助手。48年工学博士。51年京大助教授、63年同教授、現在に至る。この間、昭和49年から2年間、米国イリノイ大学に博士研究員として滞在。

** 現新日本製鐵（株）顧問

2 粒界変態生成物の形態と結晶方位関係

図1に示したように初析フェライトの形態はフィルム状になったり塊状になったりしますが、その理由を調べた研究¹⁾で、明らかになったこと初めに述べます。種々の低炭素鋼を用いて、オーステナイト化温度を様々に変化させて調べた結果、初析フェライトの形態はオーステナイト化温度によって変化し、オーステナイト化温度が低い場合には塊状になり、オーステナイト化温度が非常に高くなるとフィルム状になることが分かりました。また、フィルム状フェライトは細長いひとつの結晶のように見えますが、電顕観察では内部に明瞭な境界が観察でき、いくつかの領域に分割されていることが分かりました。フィルム状フェライト内の薄い境界で分割された領域の結晶方位を、Electron Channeling Patternにより測定したところ、各領域はすべて同じ結晶方位でした。一方、塊状フェライトの場合には、それぞれの結晶粒の方位が大きく異なっていました。また、フィルム状フェライトは粒界にそって一方から伸びて成長したように見えますが、実際には、初期には同じ結晶方位のフェライトがオーステナイト粒界に別々に幾つも生成し、それらが成長、合体してフィルム状になることが分かりました。

要は、オーステナイト粒界上に同じ結晶方位のフェライトが核生成すればフィルム状になり、結晶方位の異なるものが核生成すれば、塊状になるのです。つまり、初析フェライトの形態は粒界上に生成するフェライトの結晶方位と関係するわけです。

それでは、粒界フェライトの結晶方位は何によって決まるのか、が問題になります。

初析フェライトの場合、母相オーステナイトがfcc、フェライトはbccで、両相の間にはよく知られたK-S (Kurdjumov-Sacks) 関係が成り立ちます。K-S関係は、両相の最密面同士が平行で、さらにその面内にある最密方向がそれぞれ平行な結晶方位関係です。図2に示したように、ひとつのオーステナイトの最密面(111)面内にある等価な最密方向の組み合わせが6通りあり、最密面の{111}面は等価な面が4種類ありますから、結局、K-S関係では24通りの等価な組み合わせがあります。これが、バリエント(兄弟晶)であり、バリエント同士は相対的に結晶方位が大きく異なります。

図3は、結晶粒微細化にとって、バリエントが重要なことを示す図です。例えば、オーステナイトからフェライトがK-S関係をもって生成するとき、もしも各フェライトのバリエントがそれぞれ異なる、つまり24通りのバリエントがランダムに生成すると、成長・合体した後は大角粒界を形成

し、それぞれが一つの結晶粒になります。しかし、もしも、ただ一つのバリエントのフェライトしか生成しなかったとすると、たとえ多くのフェライト粒が生成してもそれらは同じ方位ですから、成長・合体後は一つの結晶粒になり、微細化しないことになります。実は、このような非常に強いバリエント規制が働いて変態が起こる典型的な組織があります。それが、焼入鋼で重要なラスマルテンサイト組織です^{2,3)}。

結晶粒内に生成した変態相や析出物は、一般に、母相と結晶方位関係を厳密に満たします。そして、例えばK-S関係の場合なら、通常は24通りのバリエントがランダムに生成します。それでは、粒界に核生成した場合はどうなのか。どちらか一方の母相と方位関係を持つのか。もしそうなら、両側に母相がありますから、48通りのバリエントがあることになります。つまり、粒界では粒内よりもバリエントの数が多く、それだけランダムな方位の結晶粒ができやすい環境にあります。

しかし実際には、粒界核生成の場合、大変強いバリエントの制限、つまり、非常に限られたバリエントのものしか生成しないという規制が働きます⁴⁻⁶⁾。我々が調べた結果^{5,6)}によれば、数多くあるバリエントのうち、生成相の晶癖面と粒界面のなす角度が最小となるバリエントが選ばれ、この規制を満足するバリエントのうち、さらに、結晶方位関係を持たな

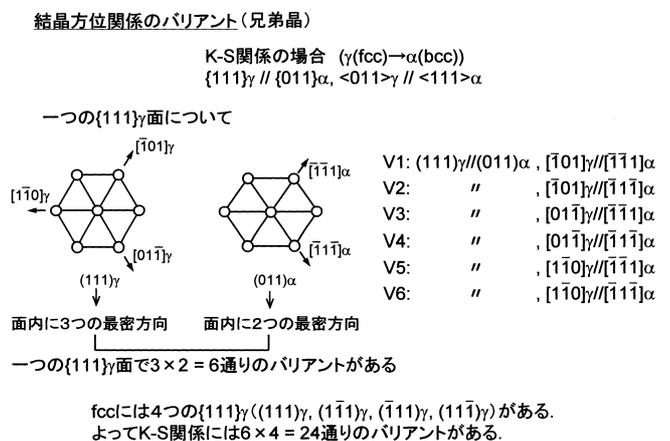


図2 K-S関係のバリエント

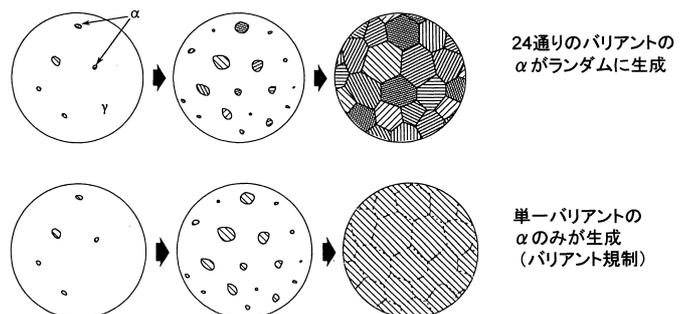


図3 変態生成物のバリエントと最終組織の関係

い反対側の母相についても、特定の結晶方位関係からのずれができるだけ小さくなるようなバリエントのものが、優先的に選択されます。これは、後でも述べますが、粒界変態生成物は、結晶方位関係を持つ側はもちろんのこと、結晶方位関係を持たない側の界面もできるだけ整合になろうとしているようです。

粒内および粒界フェライトの結晶学的特徴をまとめると、図4のようになります。粒内に生成した変態相や析出物は、通常、母相と結晶方位関係を厳密に満たします。そしてK-S関係ならば、通常は24通りのバリエントがランダムに生成します。ところが、粒界上に生成した場合は、どちらか一方の母相と結晶方位関係を持ちますが、それほど厳密ではなかつく傾向があります。結晶方位関係のバリエントはランダムでなく、強いバリエント規制が働きます。その結果、図の下に示すように平滑な粒界上では単一バリエントの生成傾向が強く、同じ結晶方位のフェライトが生成し、これらが成長合体して同一方位のフィルム状フェライトになります。これが、図1 (b) に示した連鑄材でのフィルム状フェライトだったわけです。

このような強いバリエント規制は、結晶粒微細化の観点からは好ましくありません。できるだけ、粒界生成物のバリエントのランダム化を図る必要があります。我々はその方法を検討し、図5に示すような、3つの方法があることを報告しました。ひとつは、粒界の湾曲化です^{1),5)}。もしも、粒界が湾曲していると、粒界面に最も近い晶癖面を持つバリエントが場所場所によって異なりますので、同じ粒界面であっても異なったバリエントのものが生成するようになります。制御圧延の場合によく示される塊状フェライト(図1 (a))は、このようにして生成したもののなのです。薄いフィルム状フェライトは連鑄材や高温でオーステナイト化したときに現れますが、この場合は、オーステナイト粒界が平滑です¹⁾。これに対し、塊状フェライトは、オーステナイト化温度がかなり低いときに生成します。このときのオーステナイト粒界は詳細にみるとかなり湾曲していました¹⁾。たぶん、加熱時のオーステナイト化直後はこのような不規則な粒界であると思われます。ただし、湾曲した粒界は不安定ですから、長時間保持や高温にあげると、平滑な粒界に変化していくことになります。粒界の湾曲化の方法として、低温短時間のオーステナイト化や再結晶、また、小ひずみの熱間加工によってひずみ誘起粒界移動を起こさせる、などが考えられます。

バリエントをランダム化する二つ目の方法が、粒界への加工欠陥の導入、つまり、母相の加工です^{6,7)}。すべり帯と粒界の交差点に粒界のステップが形成され、そのステップにバリエントの異なった析出物が生成したものと考えられます。

3つ目の方法は、粒界析出物を利用する方法です⁸⁾。粒界

析出物が初析フェライトの核生成サイトとして働き、粒界とは異なるバリエントのものが生成しランダム化します。

3 粒界変態生成物の界面構造

析出物や変態生成物は、一般に、できるだけ界面エネルギーを小さくしようとして、晶癖面をもった板状を呈します。晶癖面は一般に整合性の良い界面ですが、晶癖面以外の側面は、整合なのか非整合なのか、不明な点が残されていました。特に、粒界生成物の異相界面は、問題が複雑になります。図4で示したように、粒界生成物はどちらか一方の母相と結晶方位関係、たとえばK-S関係を持ちます。それゆえ、必然的に、反対側の母相とはランダムな方位関係になります。この場合の界面は、K-S関係側は整合界面ですが、方位関係を持たない側の界面は一般に非整合であると考えられています。しかし、この点を詳細に観察した報告は非常に少なく、不明な点がありました。

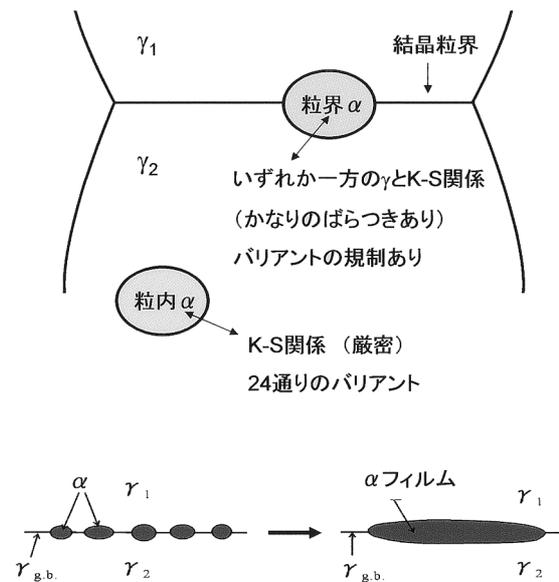
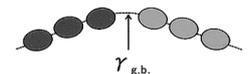


図4 粒内および粒界フェライトの結晶方位関係の特徴

1. 粒界の湾曲化

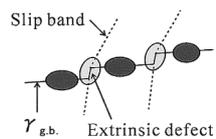
(低温短時間の γ 化、再結晶)

(小ひずみ熱間加工
-ひずみ誘起粒界移動)



2. 粒界への加工欠陥の導入

(母相の加工)



3. 粒界析出物の核生成サイト

としての利用

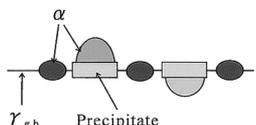


図5 粒界変態生成物(析出物)のバリエントをランダムにする方法

そこで我々は、粒内析出および粒界析出の両方について、その界面構造を詳細に観察しました。粒内析出の場合、晶癖面であるブロードフェースは完全整合界面、側面の二つの面はミスフィット転位などを含む部分整合界面であり、非整合界面は存在しないことが明らかになりました^{9,10)}。

粒界析出物の観察例を図6に示します。これは、Ti-Cr合金の β 粒界に析出した α 相の界面の高分解能電顕写真です¹¹⁾。片側の母相とBurgersの関係を満たし、もう一方とは方位関係がありません。結晶方位関係を持つ母相側の界面は、整合性がよく、粒内析出の場合と同様です。面白いのは、この反対側の母相との界面です。両相は特定の結晶方位関係を持っていないにもかかわらず、界面を通じて原子面の連続性が保たれている、つまり整合性が保たれています。このことは、粒界析出相は隣接する母相の両方に対してできるだけ整合に生成することを意味しています^{11,12)}。

異相界面構造について我々の観察結果をまとめたのが、図7です。結論として、粒内析出物では、レッジ機構によるテラス面つまり晶癖面だけではなく、従来、非整合と考えられてきたライザーやキック界面、それに対応するサイドファセットやエッジなども整合もしくは部分整合でありました。

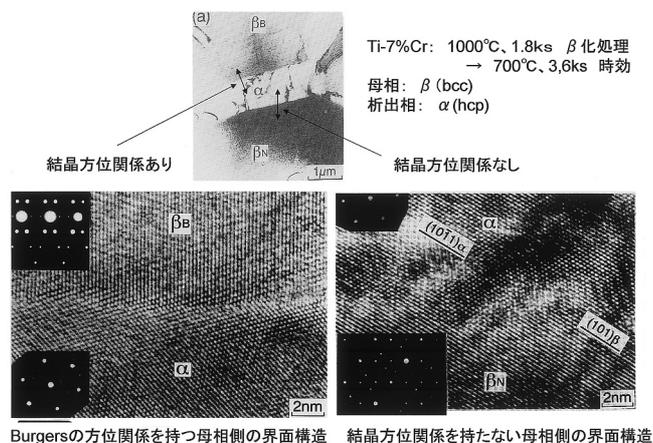


図6 Ti-Cr合金の β 粒界に析出した α 相の界面構造

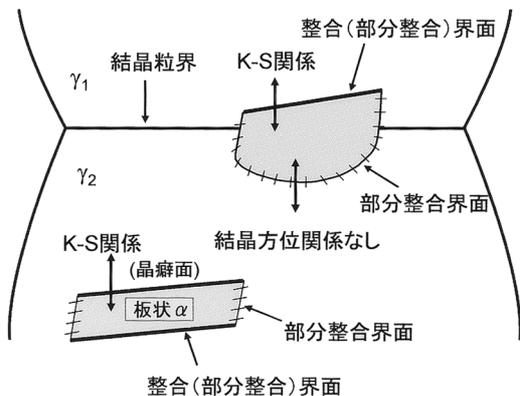


図7 粒内および粒界に生成した変態生成物(析出物)の結晶方位関係と界面構造

さらに、粒界析出物の場合でも、結晶方位関係を持たない側の界面もかなり整合性が良いことが分かりました。要するに、変態生成物のすべての界面が整合または部分整合であり、非整合界面はほとんどないということです。

そうなりますと、拡散型変態の場合でも、表面起伏が起こっても良いのではないかとということになります。従来から、表面起伏はマルテンサイト変態に特有のもので、拡散変態や析出の場合には、表面起伏は現れないと考えられてきました。その理由は、界面の移動に際し、原子の移動方向が一定で格子対応がある場合に表面起伏が現れ、そのため移動界面が整合界面であることが必要条件でした。マルテンサイト変態では、界面が整合界面でこの条件を満たします。一方、拡散変態の場合には、成長界面が一般に非整合と考えられており、界面移動に際して原子の移動はランダムで格子対応がないため、表面起伏は現れないと考えられていたわけです。

しかし、拡散変態の場合でも、先に示したように移動界面は整合または部分整合であり、母相と生成物との間に格子対応が存在します。図8⁹⁾に示したように、拡散変態の場合、マルテンサイト変態とは異なり、母相中の原子は拡散によりランダムに移動し原子の一対一の対応関係はありませんが、原子の占める位置のみに対応が保たれることとなります。このような対応をHowe¹³⁾は格子位置の対応(Atomic site correspondence)と定義しています。そして、実際に拡散変態である析出物でも、明瞭に表面起伏が起こることを確かめました¹¹⁾。

表面起伏の発現は、せん断型変態の直接的な証拠であるとして一般に考えられていますが、拡散変態でも起こる固相-固相変態のかなり一般的な現象のようであります¹⁴⁾。

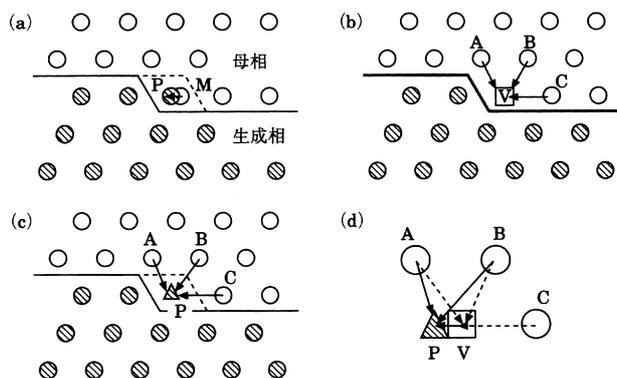


図8 拡散変態における成長レッジの移動機構

4 おわりに

粒界変態生成物の結晶学に関する我々の研究結果について、紹介をさせていただきました。粒界生成物の研究は、組織制御の観点から大変重要ですが、同時に学術的にも面白い情報を我々に与えてくれ、色々学ぶことができました。なお、この発表では、時間の関係上、我々の結果のみを紹介し、それぞれ関連する項目での優れた他の研究を引用することができなかつたことをお断りしておきます。

最初に申し上げましたように、私は大学卒業以来40数年にわたり、鉄鋼材料の研究一筋でやってまいりました。長い研究生活を振り返ってみますと、昔研究していたことが、20年から30年たって、やっと実用鋼に利用され脚光を浴びるようになった事例を、最近いくつも見ることができました。これは、研究を長年続けてきた者にしか味わえない喜びであろうと思います。鉄鋼材料の研究を、途中で中断することなく長年続けてきて、本当に良かったと、今私は、心からそう思っています。

しかしこの間、鉄鋼研究は大学の人間にとって、必ずしも順風ばかりではありませんでした。それにもかかわらず、私が鉄鋼研究を続けることができましたのは、鉄鋼業の多くの方々からの暖かい励まし、援助、そして鉄鋼協会という活動の場があったからです。多くの方々の激励がなければ、ここまで続けられたかどうか、自信がありません。長年にわたりお世話になりました多くの方々に、この場を借りて改めてお礼申し上げますとともに、後に続く大学の若い鉄鋼研究者にたいしても、大いに活躍できるように、激励、ご援助いただきますようお願いいたします、私の話を終ります。

参考文献

- 1) 鮎山恵, 皆川昌紀, 牧正志, 田村今男: 鉄と鋼, 74 (1988), 1839.
- 2) T. Maki, K. Tsuzaki and I. Tamura: Trans. ISIJ, 20 (1980), 207.
- 3) S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhashi and T. Maki: Acta Mater., 51 (2003), 1789.
- 4) J. K. Lee and H. I. Aaronson: Acta Metall., 23 (1979), 799.
- 5) 鮎山恵, 牧正志, 田村今男: 日本金属学会誌, 50 (1986), 602.
- 6) T. Furuhashi, S. Takagi, H. Watanabe and T. Maki: Metall. Mater. Trans. A, 27A (1996), 1630.
- 7) Y. Adachi and K. Tsuzaki: ISIJ Int., 45 (2005), 1703.
- 8) T. Furuhashi, G. Miyamoto, H. Saito and T. Maki: Proc. Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials 2005 (PTM05), ed. by J. M. Howe et al., TMS, Vol.1 (2005), 5.
- 9) T. Furuhashi, K. Wada and T. Maki: Metall. Mater. Trans. A, 26A (1995), 1971.
- 10) T. Furuhashi, T. Ogawa and T. Maki: Phil. Mag. Lett., 72 (1995), 175.
- 11) T. Furuhashi, T. Ogawa and T. Maki: Scripta Mater., 34 (1996), 381.
- 12) T. Furuhashi, K. Oishi and T. Maki: Metall. Mater. Trans. A, 33A (2002), 2327.
- 13) J. M. Howe: Metall. Mater. Trans. A, 25A (1994), 1917.
- 14) 古原忠, 牧正志: あたりあ, 36 (1997), 483.

(2007年3月30日受付)