

特別講演

□第155回春季講演大会学術功績賞受賞記念
特別講演(2008年3月28日)

拡散相変態の核生成・成長のメカニズム

Mechanisms for Nucleation and Growth of Diffusional Phase Transformations

榎本正人
Masato Enomoto

茨城大学 工学部マテリアル工学科
教授



*脚注に略歴

1 はじめに

材料の組織形成を系統的、かつ定量的に理解したいという願望は古くからあったと想像されるが、固相→固相変態の機構解明が物理冶金学の1分野として、明確に位置付けられたのは1950年前後と言われている。当時はC. ZenerやR.F. Mehlがこの分野の指導的な立場にあり、H.I. Aaronson、J.W. Cahn、M. Hillert、W.W. Mullinsらが跡を継いで、この分野を大きく発展させた。

筆者は、1978年に渡米する機会を得て、カーネギーメロン大学のAaronson教授に師事した。A教授を留学先を選んだのは、研究所(金属材料技術研究所、現物質材料研究機構)の人が、「A教授の研究は面白い。結果を定量的に議論している」と言われたことがきっかけと知っている。留学時を含め35年が経過するが、この間、固相→固相変態の分野から大きくはずれることなく研究を続けて来られたことは、周囲の暖かいご支援とご指導の賜物である。本稿では、これまで筆者が関わってきた研究内容を紹介し、この分野の現状をよく知ってもらおうと同時に関連する課題をいくつか提示したい。

2 鉄合金の粒界フェライト核生成速度を古典論により解析

新相の発生の仕方には2通りある。1つは核生成と成長、もう1つはスピノーダル分解である。核生成には母相のマトリクスに起こる均一核生成と種々の格子欠陥に起こる不均一核生成がある。固体における核生成速度を定量的に扱った研究は少なく、その予測とはほど遠い段階にある。筆者らが行ったのは、実用材料の中で最も熱力学や拡散のデータが

揃っている鉄合金で、オーステナイト粒界におけるフェライトの核生成速度を測り、古典的核生成理論と比較した。その結果、核生成の活性化エネルギーの大きさを表す臨界核の体積(界面エネルギーの3乗に比例)は $\sim 10^{16} \text{J}^3/\text{m}^3$ とそれまで知られていた α/γ 界面エネルギー($\sim 0.7 \text{J}/\text{m}^2$)から予想される値よりもはるかに小さくなり、これと適合させるために、低エネルギー界面で囲まれたピルボックス型のフェライト核モデルを提唱した^{1,2)}。この問題は最近、オランダのグループがX線回折によるフェライト核生成のその場観察を行ったこと³⁾、大きく関心が高まっている。彼らの解析によると、フェライト臨界核の体積は、 $10^{18} \text{J}^3/\text{m}^3$ と筆者らが結論付けた値より2桁も小さく、熱エネルギーの2倍程度であり、事実上エネルギー障壁なしで核が発生すると考えている^{4,5)}。これの正否はともかく、今後の議論の進展に興味を持たれるところである。

現時点で核生成の理論的な予測精度はどれくらいかと言うと、母相と核の結晶構造が同じで均一核生成の場合2~3桁程度と考えられている⁷⁾。最近では、モンテカルロ法やクラスターダイナミクスにより均一核生成については理解が進んでいるが、実用材料の大部分を占める不均一核生成についても今後の大いなる進展を期待する。

3 フェライトの成長は界面における平衡条件にどのように影響されるか

鉄合金のオーステナイト分解には、C、Nのような侵入型合金元素と、Mn、Siのような置換型合金元素の拡散が関与する。前者の拡散速度は後者より格段に速いため(拡散距離で2~3桁)、熱力学的に準安定であってもCやNのみの拡

*昭和45年東大理学部物理学科卒業、47年同大学院修士課程修了、金属材料技術研究所に入所、平成4年茨城大工学部物質工学科(現マテリアル工学科)教授、現在に至る。その間カーネギーメロン大学に留学、Ph.D.

散で変態が進行する。実際、変態生成物の組成を調べると、過冷度が小さい場合を除き、置換型合金元素の濃度が母相と同じであることが多い。このような変態生成物をパラフェライト、パラセメントタイトなどと呼び、母相との界面における平衡条件をパラ平衡 (paraequilibrium) と呼ぶ。これに対し、すべての成分原子が平衡に分配した状態をオルソ平衡 (ortho-equilibrium) と呼ぶことがあったが、最近では単に完全平衡 (full equilibrium) と呼ぶことも提案されている⁸⁾。

パラフェライトやパラセメントタイトは局所的にオルソ平衡が実現していても、ある過冷度以上で生成しうることが理論的に導かれる。ここで、局所的というのは界面近傍における平衡条件をさす。すなわち、Mn や Si のような置換型合金元素が界面付近の非常に限られた範囲で拡散スパイクを形成できれば、界面では完全な平衡を保ちつつ (局所平衡、local equilibrium)、あたかもパラ平衡で変態したかのようなフェライトが生成する。これをパラ平衡で生成した真のパラフェライト (true para-ferrite) に対して、偽のパラフェライト (false para-ferrite) と呼ぶ。Fig.1 に成長界面における合金元素 (Mn) の濃度プロファイルを模式的に示す。真のパラフェライトと偽のパラフェライトは、組成は同じでも成長速度が異なっており、Mn や Ni を含む鉄合金ではその違いが大きくなる。パラ平衡、オルソ平衡という変態モードは、1950 年頃に理論が提唱されている⁹⁾。合金元素の拡散スパイクは極めて薄く検出が容易ではないため、筆者が渡米した頃から盛んに議論されていた。この問題は現在でも未解決で、春季講演大会の国際セッションでは主要な議題のひとつであった¹⁰⁾。

オーステナイト分解の生成物のうち初析フェライトについては Aaronson らによって成長速度が精力的に測定された^{11,12)}。その結果、理論計算とほぼ一致する合金元素と、計算値よりずれる合金元素があることが判明した^{13,14)}。Fig.2 は成長速度定数の実測値とパラ平衡の計算値との比を示す。これを見

ると、高温では比較的両者は一致するが、低温で大きくずれる合金元素がある。パラ平衡や局所平衡からの成長速度のずれを生じさせる原因の一つに、合金元素の界面偏析があげられている。2000 年にオーステナイト分解に及ぼす合金元素の効果と題する国際的な研究グループ (ALEMI) が作られ、ソリュートドラッグ (solute drag) 効果を取り入れた異相界面の局所平衡条件が精力的に議論されている。

4 ベイナイト変態は剪断型か 拡散型か

ベイナイト鋼は強度と靱性の組み合わせが良好であるため、先端鉄鋼材料として開発研究が盛んに行われているが、ベイナイトはオーステナイト分解反応のうちでも極めて複雑

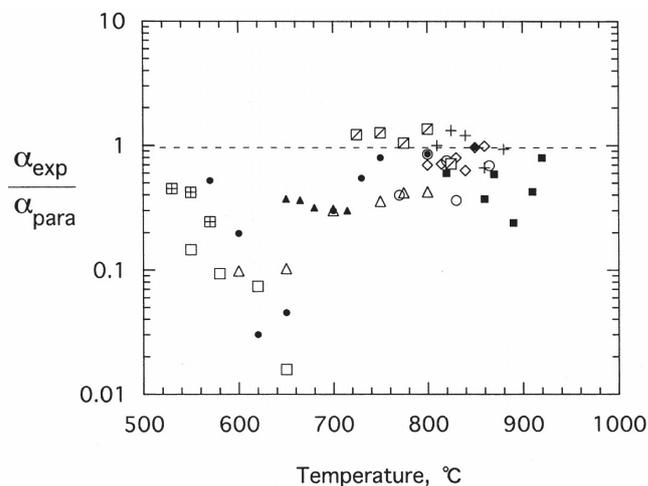


Fig.2 Ratio of measured to calculated parabolic growth rate constants $\alpha_{exp} / \alpha_{para}$ in Fe-0.65at%C-3.0at%Co (○), Fe-0.60at%C-3.2at%Cr (□), Fe-0.56at%C-3.1at%Mn (□), Fe-0.51at%C-1.1at%Mo (●), Fe-0.51at%C-3.1at%Ni (▲), Fe-0.50at%C-3.6at%Si (■), Fe-0.56at%C-0.12at%V (◇), Fe-1.2at%C-2.8at%Al (+), Fe-2.0at%C-7.1at%Ni (田) and Fe-1.8at%C-3.3at%Si (Z) alloys¹²⁾.

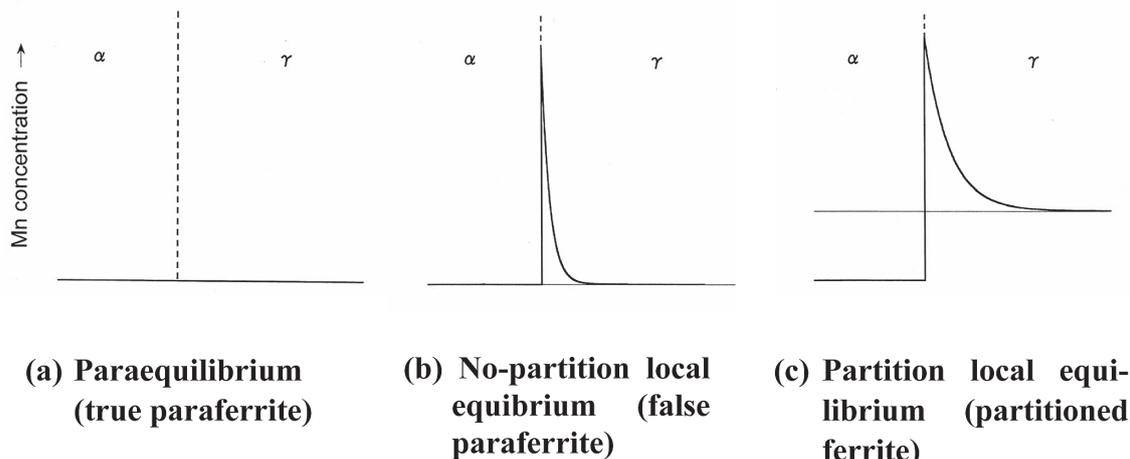


Fig.1 Schematic illustration of Mn concentration profiles of three growth modes of ferrite in an Fe-C-Mn alloy.

で難解な変態であり、発見以来3/4世紀が経過する今も研究者の見方が収斂していない。ベイナイト変態のメカニズムについては、シンポジウムや特集号などで広範に議論が繰り返されてきたが、1992年にハワイ島で、「結晶固体でのプレート生成における剪断と拡散の役割に関する環太平洋会議」と題するシンポジウムが開催された¹⁵⁾。このシンポジウムには、J.W. Christianのようにヨーロッパからも物理冶金の大御所も参加して、熱力学、速度論、界面構造、結晶学、組織などの観点から熱い議論が交わされた。剪断と拡散を明瞭に対比させたシンポジウムは、これが最後だったように思われるが、その後、それぞれのグループが見解を集約した特集号が刊行されている^{16,17)}。双方の見解の相違は多岐にわたるが、筆者が最も鮮明に食い違っていると考えている点をあげると、以下のようになる。

4.1 ベイニティックプレートの成長は連続的か断続的か

双方の見方を支持する観察結果が多数報告されている。断続的な成長とはサブユニットの生成に伴い、不連続とどびどび(jerky)に起こる成長である¹⁸⁻²⁰⁾。連続的な成長を支持する報告のうち²¹⁻²³⁾、最も分解能が高い観察結果はNemoto²³⁾による超高圧電顕によるその場観察結果である。これによるとプレートの成長に伴い、プレート内だけでなく、周囲のマトリクスにも多数の転位が導入される。

4.2 ベイニティックプレートは生成時に炭素が過飽和か否か

HillertはFe-C合金でのベイニティックプレートの成長速度の温度変化がウィドマンステッテンフェライトプレートとスムーズにつながることに注目し、Zener-Hillertの式を用いた解析により、少なくとも上部ベイナイトまでは炭素がほぼ平衡に分配していると提案している²⁴⁾。また、スパイクの幅から炭素の局所平衡が成立し、炭素が平衡分配するのは、 $\sim 300^{\circ}\text{C}$ 以上としている。これに対し、Caballeroら²⁵⁾はアトムプローブで 200°C で生成した高炭素鋼のベイニティックプレートの組成分析を行い、プレート内の炭素濃度が平衡濃度を大きく上回ることを報告している。

4.3 不完全変態(もしくは変態停留)のメカニズム

未変態オーステナイト母相の炭素濃度が T_0 *1組成に達するとベイニティックプレートの成長が止まるとというのが剪断

機構の見方である^{26,27)}。これは非常に明解な理論であり、多くの人に受け入れられている。しかし、2相域では T_0 の他にもPLE/NPLE遷移境界*2、バラ平衡の境界、さらには WB_s 境界*3なども存在し(Fig.3)、これらの境界でもプレートの成長が急激に減少したり、あるいは停止する可能性がある。Hillertは多数の低合金鋼のデータを解析し、 WB_s 境界が不完全変態の挙動をよく説明できると報告している³⁰⁾。

ベイナイトの議論となると必要以上に熱を帯びることが多い。その一方で、互いに相手方の論文をほとんど読んでいないといった場面にもしばしば遭遇する。研究者として謙虚な気持ちで相手の主張に耳を傾ける姿勢が何よりも大切である。

5 鉄中のCuナノ析出のシミュレーション

析出現象は言うまでもなく材質を決定する要因のひとつであり、現実を再現できるシミュレーションモデルを開発することは材料研究者の大きな目標の一つである。析出シミュレーションには、モンテカルロ法やクラスターダイナミクスのように析出現象そのものの解明に使われるものと、Langer-SchwartzやNモデルのように系全体の粒子数や平均粒子径、粒子径分布、あるいは変態分率を予測するのに適したものの、および双方とも可能なフェーズフィールドモデル

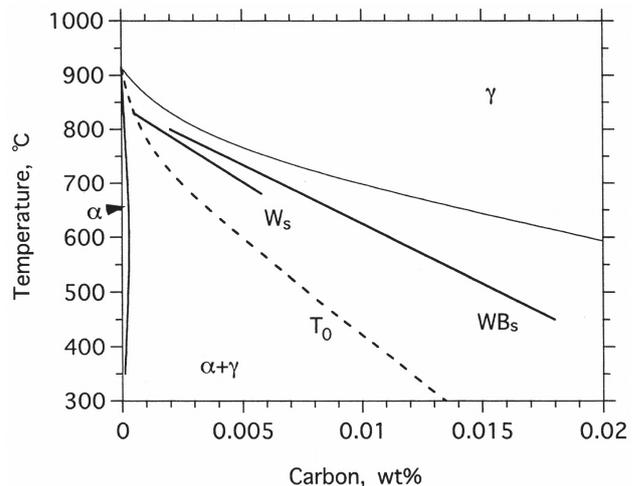


Fig.3 Widmanstätten start temperature experimentally determined in Fe-C alloys by H.I. Aaronson²⁸⁾, and M. Hillert²⁹⁾. T_0 is the temperature at which the free energy of ferrite and austenite of the same composition becomes equal.

* 1 組成の同じフェライトとオーステナイトの自由エネルギーが等しくなる温度。
 * 2 局所平衡理論では、過冷度が小さいとき、フェライトの成長は置換型合金元素の拡散で律速されるが(partition local equilibrium mode)、過冷度が大きくなると、炭素の拡散で律速されるようになる(no-partition local equilibrium mode)。2つのモード間の遷移は急激に起こるため、境界温度を定義できる。
 * 3 ウィドマンステッテン開始温度を W_s と記すが²⁸⁾、Hillert²⁹⁾はベイニティックプレートとウィドマンステッテンプレートを同じものと考えており、フェライトプレートの生成する上限温度を WB_s と呼んでいる。

(PFM) などがある (PFM 以外でも使い次第で、どちらの目的にも使える可能性はある)。

Cu 析出は一見単純に見えるが、未解決の問題が少なからずある。初期の Cu クラスターは α Fe 母相と整合な bcc 構造を有するが、クラスターが 100% Cu 原子からなるか、Fe 原子がかなりの割合で混合しているか不明である。陽電子消滅による実験では、Cu 濃度はほぼ 100% と報告されているのに対し³¹⁾、アトムプローブでは Fe 原子が少なからず (数十%) 混合しているという結果が報告されている^{32,33)}。Fig.4 は LEAP (local electrode atom probe) の原子像より同定した Cu クラスターの濃度プロファイルを示す³⁴⁾。bcc の Cu クラスターに対して、Cahn-Hilliard の核生成理論を適用すると、Cu 核の組成や大きさは、合金中の Cu 濃度や時効温度に依存する³⁵⁾。また、時効を続けたときの Cu 核の成長を Cahn-Hilliard の非線型の拡散方程式でシミュレートしたところ、Cu 核の中央から Cu 濃度が 100% に近くなり、その後、クラスターサイズが増加するという成長挙動を有することが示された³⁶⁾。Cu 粒子の組成には振動エントロピーの影響が無視できないことも考えられている。

また、Cu の拡散には空孔が関与するが、空孔は Fe 中では Cu 原子とくっついたままであると考えられている。このとき、ギブス-トムソン効果による通常のアストワルド成長の様子とは異なり、隣り合ったクラスターがダンベルのようにつながって、徐々に丸くなっていく様子が、モンテカルロシミュレーションで予測されている³⁷⁾。このように最も単純な析出とみなされている Cu 析出にも標準的な理論では考慮されていない部分があり、これらが現実と予測とのずれを生ずる原因と考えられる。実用鋼における予測となると、これに

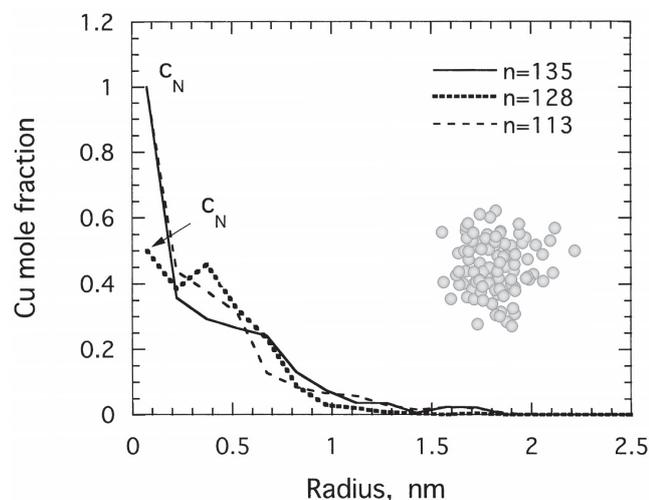


Fig.4 Concentration profiles of Cu clusters calculated from the LEAP mapping images. n is the number of Cu atoms in the cluster. c_N is the concentration at the center of the cluster. The alloy is Fe-1.5Cu, aged at 400°C for 27 h.

合金元素の効果や、不均一核生成サイトなど解決すべき問題が多く残されている³⁸⁾。

6 終わりに

ここ 10 年余り材料組織の 3 次元可視化に取り組んできたが、これについては別の機会に譲りたい。筆者は国外の研究者とも多く交流してきたが、国内の研究は基礎的な取り組みが手薄な感じがする。TMS のシンポジウムで粒界アロトリオモルフの平衡形を決めるのにベクトル熱力学と呼ばれる方法³⁹⁾があると聞いたときは、圧倒される思いであった。もちろん、宇宙などの分野で我が国も赫々たる成果をあげていることを思うと、これは研究者の層の薄さが原因ではないかと思われる。また、国内では材料学の教科書が不足していることは日頃から感じている。

最後に、ここで紹介した研究成果は国内外の先生や友人、また一緒に仕事をした同僚や学生諸君の多大な協力の賜物である。特に、Aaronson 教授には研究だけでなく研究者として、逝去された後も筆者の大きな精神的支柱であり、そのご恩は言葉には尽くせないものがある。改めて皆様にお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) M. Enomoto and H.I. Aaronson : Metall.Trans.A, 17A (1986), 1385.
- 2) W.F.Lange, III, M. Enomoto and H.I. Aaronson : Int. Mater.Rev., 34 (1989), 125.
- 3) S.E. Offerman, N.H. van Dijk, J. Sietsma, S.van der Zwaag, E.M. Lauridsen, L. Margulies, S. Grigull and H.F. Poulsen : Science, 298 (2002), 1003.
- 4) S.E. Offerman, H. Strandlund, N.H. van Dijk, J. Sietsma, E.M. Lauridsen, L. Margulies, H.F. Poulsen, J. Ågren and S.van der Zwaag : Mater.Sci. Forum, 550 (2007), 357-62.
- 5) N.H. van Dijk, S.E. Offerman, J. Sietsma and S.van der Zwaag : Acta.Mater., 55 (2007), 4489-98.
- 6) 竹内友章, 榎本正人, 足立吉隆 : CAMP-ISIJ, 20 (2007) 3, 26.
- 7) F.K. LeGoues and H.I. Aaronson : Acta Metall., 32 (1984), 1855.
- 8) M. Hillert and J. Ågren : Scripta Mater., 50 (2004), 697.
- 9) M. Hillert : in Thermodynamics and Phase Transformations - The selected works of Mats Hillert, ed. by J.Ågren et al., EDP Sciences,

- France, (2006), 9.
- 10) Effects of alloying elements on microstructure formation in steels and other materials, Int. Session, CAMP-ISIJ, 155th meeting of ISIJ, Musashi Institute of Technology, March (2008)
 - 11) K.R. Kinsman and H.I. Aaronson : Metall.Trans., 4 (1973), 959.
 - 12) J.R. Bradley and H.I. Aaronson : Metall.Trans.A, 12A (1981), 1729.
 - 13) M. Enomoto : Metall. Mater.Trans.A, 37A (2006), 1703.
 - 14) M. Enomoto and H.I. Aaronson : Metall.Trans.A, 18A (1987), 1547.
 - 15) Proc.Part I and II, ed. by C.M. Wayman, H.I. Aaronson, J.P. Hirth and B.B. Rath, Metall.Mater. Trans.A, 25A (1994), 1785, ibid, 2554.
 - 16) Viewpoint Set on : Bainite, ed. by M. Hillert, Scripta Mater., 47 (2002), 137.
 - 17) Bainite Transformations, ed. by H.K.D.H. Bhadeshia, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 8 (2004), 211.
 - 18) D.N. Schackleton and P.M. Kelly : Physical Properties of Martensite and Bainite, Iron and Steel Institute, London, (1965), 126.
 - 19) J.M. Oblak and R.F. Hehemann : Transformation and Hardenability in Steels, Climax Molybdenum Co., MI, (1967), 15.
 - 20) G.R. Srinivasan and C.M. Wayman : Acta Metall., 16 (1968), 609.
 - 21) L. Kaufman, S.V. Radcliffe and M. Cohen : in Decomposition of austenite by diffusional processes, ed. by V.F. Zackay and H.I. Aaronson, Interscience Publishers, New York, (1962), 313.
 - 22) H. Yada and T. Ooka : J.Japan Inst.Met., 31 (1967), 766, ibid, 771.
 - 23) M. Nemoto : in High Voltage Electron Microscopy, ed. by P.R. Swann, C.J. Humphreys and M.J. Goringe, Academic Press, London, (1974), 230.
 - 24) M. Hillert : Metall.Trans.A, 25A (1994), 1957.
 - 25) F.G. Caballero, M.K. Miller, S.S. Babu, C. Garcia-Mateo and Garcia de Andrés : Proc.Solid-to-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials (PTM'05), ed. by J.M. Howe et al., TMS, Warrendale, (2005), 511.
 - 26) H.K.D.H. Bhadeshia : Bainite in Steels, 2nd ed., IOM Communications Ltd, (2001)
 - 27) J.W. Christian and D.V. Edmonds : in Phase Transformations in Ferrous Alloys, ed. by A.R. Marder and J.I. Goldstein, TMS-AIME, Warrendale, (1984), 293.
 - 28) H.I. Aaronson : in Decomposition of austenite by diffusional processes, ed. by V.F. Zackay and H.I. Aaronson, Interscience Publishers, New York, (1962), 387.
 - 29) M. Hillert : in Thermodynamics and Phase Transformations - The selected works of Mats Hillert, ed. by J. Ågren et al., EDP Sciences, France, (2006), 113.
 - 30) M. Hillert, L. Höglund and J. Ågren : Metall.Mater. Trans.A, 35A (2004), 3693.
 - 31) Y. Nagai, M. Hasegawa, Z. Tang, A. Hempel, K. Yubuta, T. Shimamura, Y. Kawazoe, A. Kawai and F. Kano : Phys Rev B, 61 (2000), 6574.
 - 32) S.R. Goodman, S.S. Brenner and J.R. Low : Metall. Trans., 4 (1973), 2363.
 - 33) G.M. Worrall, J.T. Buswell, C.A. English, M.G. Hetherington and G.D.W. Smith : J Nucl. Mater. 148 (1987), 107.
 - 34) T.Nagano and M. Enomoto : Unpublished research at Ibaraki University, (2007)
 - 35) C. Zhang, M. Enomoto, T. Yamashita and N. Sano : Metall.Mater.Trans.A, 35A (2004), 1263.
 - 36) T. Nagano and M. Enomoto : Scripta Mater., 55 (2006), 223.
 - 37) F. Soisson, A. Barbu and G. Martin : Acta Mater., 44 (1996), 3789.
 - 38) 「ナノ析出を活用した鋼材特性の向上」、実用金属分野ナノメタル技術開発-鉄系研究成果公開シンポジウム、金属系材料研究開発センター、日本鉄鋼協会 151 回春季講演大会、東京、(2006 年 3 月)
 - 39) J.W. Cahn and D.W. Hoffman : Acta Metall., 22 (1974), 1205.

(2008 年 4 月 22 日受付)