

鋼中介在物における変態核発生のメカニズム

Mechanisms for Nucleation of Transformations at Intragranular Inclusions in Steel

> 榎本正人 Masato Enomoto

茨城大学 工学部マテリアル工学科 教授

し はじめに

編集委員会よりオキサイドメタラジーに関する連載解説の 1つとして、表記のタイトルを与えられた。平成5年に鉄鋼 協会の基礎研究会で「鋼中介在物による組織と材質制御の現 状と制御メカニズムの検討」という名称の研究会が発足し、 鉄鋼8社の方と介在物利用の実情を調査した。また、初歩的 な計算モデルによって粒内変態挙動をシミュレートし、介在 物が変態を促進、あるいは抑制する因子を検討した¹⁾。この 研究会はその後大学の委員を加えて、「鋼中介在物による変 態と組織の制御」と題する研究フォーラムに引き継がれ、課 題によっては突き進んだ検討が行われた²⁾。非金属介在物を 凝固や溶接部の変態接種剤として利用し、組織を微細化する 技術は国外でも多くの関心が払われ、レビュー記事がいくつ か執筆されている³⁻⁹⁾。

研究会での調査の結果、溶接用炭素鋼、非調質中炭素 鋼、機械構造用共析鋼、珪素鋼などで介在物が広範に利用 されていることが判明した。利用の目的は、ピン止め効果に よるオーステナイト (γ) 粒成長の抑制、粒内フェライト (α) 変態や再結晶核発生の促進による組織微細化である。このう ち粒成長の抑制は、Zenerの理論とそれから派生した多くの 理論によって、研究開発の指針を得ている¹⁰⁾。これに対し、 介在物を変態や再結晶の核発生を誘起するために利用しよう とすると、頼れる指針は得られていないと言うべきである。 Ti系酸化物やホウ素化合物のように、変態核発生の促進作 用が認められているものもあるが、多くの努力にも拘わら ず、メカニズムは突き止められていない。この連載の1回目 と2回目では、溶接熱影響部(HAZ)の組織微細化を目的と して、Ti酸化物、TやVなどの窒化物、Ca、Mnあるいは希 土類 (REM) の酸硫化物、ホウ素系介在物、およびこれらの 複合介在物の利用状況が紹介された11,12)。この解説は、粒内 変態の機構面での現状の理解を整理したものである。

2 粒内フェライトのモルフォロジー

粒内フェライトには等軸状で介在物を取り囲むように生成 しているもの (ferrite idiomorph,、あるいは intragranular ferrite -IGF-と呼ばれる)と、プレート、ないし針状のもの (intragranular ferrite plate -IFP-)がある。Fig.1 は Fe-0.09C-1.48Mn-0.2Si (0.011S、0.05V、および 0.0066N を含 む)合金を 1250℃で 10min オーステナイト化後、640℃で 40s 保持した試料において、MnS に粒内核発生した IGF のシリ アルセクショニングによる3次元合成画像である¹¹⁾。MnS (中 央グレーの部分)の表面には VN が析出していると考えられ るが、光学顕微鏡による画像を合成したため、VN は見るこ とができない。研磨の途中、フェライト粒の中には粒界が観 察されたので、EBSD で方位解析を行った結果、このフェラ



Fig.1 Three dimensional reconstruction of serial sectioning images of a ferrite particle nucleated at the intragranular inclusion, MnS plus VN (buried in the particle), in an Fe-0.09C-1.48Mn-0.2Si alloy austenitized at 1250°C for 10 min, and isothermally reacted at 640°C for 40s. The ferrite particle consists of six subgrains $1 \sim 6$, two of them not visible from this angle¹³ イト粒は①~⑥の6個のサブグレインから成っていることが わかった (うち2個のサブグレインは小さく、この角度では見 ることができない)¹³⁾。

Fig.2は低炭素鋼を溶接金属とした SM490の溶接部から 採取し、セクショニングを行った試料の3次元合成画像であ る¹⁴⁾。中央付近でプレート(IFP)が交叉している箇所に介在 物があり(Ti酸化物と思われるが、画像には含まれていな い)、そこからフェライトプレートが特定の方向に放射状に生 成している。プレートの長手方向は、母相の <110>,方向、平 坦な面は {111},面に平行である¹⁵⁾。プレートの中には別のプ レートの平坦な面に接しているものもあり、共鳴核生成に よって核発生したものと思われる*。これをウィドマンステッ テンスター¹⁶⁾、あるいは1次フェライトプレート、2次フェラ イトプレート¹⁷⁾と呼ぶこともある。

3 粒内変態を促進する介在物と 核生成能の評価

介在物による組織制御技術を確立するためには、介在物の 核生成能を客観的に評価する必要がある。たとえば、多数の MnS粒子のうち、少数にフェライトが生成している組織を考 えると、これをMnSには期待通り核発生を促進する効果が あるとみるか、MnSの核発生促進効果はそれほどではないと 判断するかによって、その後の研究計画は大きく左右され



Fig.2 Three-dimensional reconstruction image of ferrite plates in a low carbon steel weld. The base steel plate was SM490. The inclusion, probably titanium oxide (not visible), was observed at the intersection of plates. The plates, the broad faces being parallel to $\{111\}_{\gamma}$, grew along $\langle 110 \rangle_{\gamma}$ directions^{14,15)}

る。Fig.3は粒内に核発生したフェライト粒子数を介在物表 面積に対してプロットしたものであり¹⁾、図の左上にある介 在物が最も核生成能が大きいと目される。この図はフェライ トや介在物の数密度、大きさを2次元断面で観察しており、 可能な限り立体統計による3次元的な分布に変換することは 必要であるが、それ以上に重要なのは核生成能の評価は過冷 度、冷却速度、介在物の大きさ、競合する介在物の有無や母 相粒径なども含め、総合的に判断する必要があるということ である。実際Fig.4に示すように、粒内フェライトの数は冷 却速度に大きく依存している。

さらに、状況を複雑にしているのは、介在物には複合介在 物を形成して粒内変態を促進するものが多いことである。個 別の介在物の核生成能を実験的に確認するために、



Fig.3 Nucleation potency of inclusions evaluated from the number of intragranularly nucleated ferrite particles per unit interfacial area of inclusions. Both the particle number and interfacial area were measured in the polished specimen surfaces¹⁾



Fig.4 Variation of intragranular ferrite particle number with cooling rate in steel with titanium oxides (and nitrides) and in Ti-deoxidized steel. D $_{\rm Y}$ is the austenite grain size¹⁾

* 共鳴核生成とは、母相と組成が異なる析出相の表面に同じ相の析出物が核発生すること ¹颌)。

Bhadeshia ら^{18,19} はセラミクス化合物の粉末を両側からFe で挟み、粉末との接合界面におけるフェライトの生成挙動を 観察した。その結果、化合物とFeマトリクスの化学反応を フェライト生成の重要な因子と考察している。また、Zhang ら²⁰⁾ は焼結したセラミクスの多結晶をFeと接合して、接合 界面におけるフェライトの生成挙動を観察し、6種類の介在 物のうち VN が最もフェライトの核発生を促進すること、お よび Fig.5に示すように、オーステナイト粒界より接合面に おける粒子数が多いと報告している。

4 粒内フェライト変態の駆動力を 増加させる介在物

MnSの周辺にはMnの欠乏層が存在して、フェライト変態 の駆動力を増し、核発生を促進すると考えられている。実 際、Mabuchi ら²¹⁾はFig.6に示すように、FE-TEM-EDSを



Fig.5 Variation of ferrite particle number per unit area of VN/ γ pressure-bonded interface and austenite grain boundaries with reaction time at 700°C 20



Fig.6 Mn concentration profile near the MnS particle observed in HAZ of a low carbon steel weld. The steel was cast and cooled at $2^{\circ}C$ /s down to $900^{\circ}C$, and then quenched without holding (T=0s), and with holding at the same temperature for 2,400s²¹⁾

用い、低炭素鋼の溶接熱影響部において、MnS粒子の近傍 に厚さが $20 \sim 30$ nmのMn欠乏層が存在することを報告して いる。また、重里ら¹⁹⁾はMnSとそこに生成したフェライト粒 子の近傍で $0.3 \sim 0.5\%$ のMn欠乏層を観測している。Mn欠 乏層はMnSの周辺に常に存在するとは限らず、S量が少な い鋼では観察されにくく、 γ 域で一定時間保持すると、消失 する傾向がある^{22,23)}。

溶質原子の欠乏層による粒内変態駆動力の増加は Mn だけ でなく、炭化物や窒化物の周辺では C や N の他に、焼入れ 性を増加させる Nb や V なども欠乏すると考えられる。これ らが、含有量の小さい元素であることから組成分析によって 欠乏層の存在を立証するのは容易ではない。Ti 酸化物は Fe との脱炭反応により、周辺に C の低濃度領域を形成した り¹⁹⁾、陽イオン空孔に Mn を吸収して Mn の枯渇帯を形成す るという報告もある^{24,25)}。さらに、山本らは B 添加鋼で、粒 界に偏析する傾向の大きいBはTi₂O₃の表面にも偏析するが、 やがて Ti₂O₃ 内部の陽イオン空孔に吸収されるため、Bのγ / Ti₂O₃ 界面におけるフェライトの核発生を抑制する効果が粒 界に比べて減少し、粒内フェライト変態を促進すると報告し ている²⁴⁾。また、B のこのような効果を最大限に活用して、 大入熱溶接の HAZ の限定的な領域に B を拡散させる方法も 考案されていることはすでに紹介されたとおりである¹²⁾。

5 活性化エネルギーの低い フェライト核生成サイトとなる 介在物

古典論によれば、介在物とオーステナイトの界面エネル ギーが大きく、介在物とフェライトとの界面エネルギーが小 さければフェライトはその介在物上に核発生し易くなる。実 際、Grongら²⁶⁾は、溶融状態で存在する介在物は凝固の後、 母相とランダムな方位関係を有するが、フェライト粒にとっ て低い活性化エネルギーで核発生できる方位を有する介在物 (方位がランダムに分布しているとすると全体の~12%)がア シキュラーフェライトの有効な核発生サイトになると考察し た。

界面エネルギーは界面を跨ぐ原子結合の種類が変わること によって生ずる部分と(これを化学成分と呼ぶことがある)、 格子のミスフィットによる部分(構造成分)から成る²⁷⁾。エピ タキシャル成長における議論で見られるように、後者の格子 ミスフィットにより界面エネルギーの大小が議論されること が多い。粒内核生成について、介在物と母相オーステナイト (σγ/Inc)、および介在物とフェライト核との格子ミスフィット を使って界面エネルギー(σα/Inc)を計算し、両者の差 (σγ/Inc-σα/Inc)と実験的に観測された核生成能を比較したと

ころ、Fig.7に示すようになった1)。立方晶ではない介在物 は、母相格子との方位の組み合わせを変えて、 σy/Inc-σα/Inc を計算している。図からわかるように、VNのように粒内核 生成を促進すると考えられている析出物では、σγ/Inc-σα/Inc は正の値になったが、Ti₂O₃では逆に負の値となり、観測事 実を部分的にしか説明できなかった。一方、NaCl型の結晶 構造を有する炭化物や窒化物はオーステナイトと cube-oncube、フェライトとは Baker-Nutting の方位関係を有するた め、格子ミスフィットが容易に計算でき、界面エネルギーと 関係付けられる。Fig.8に示すように、フェライトがこれらの 化合物とB-N関係にあるとすると、VN(LPR=1.44)は NaCl型の炭、窒化物の中で最小となる²⁸⁻³⁰⁾。また、凝固の 核発生では介在物と&-フェライトの格子ミスフィットを表す パラメーター (planar disregistry と呼ばれる) が核生成能の 目安として用いられる^{31,32)}。これらのパラメーターは全体を 俯瞰するのに有効であるが、最近は計算科学の進展により、



Fig.7 Interfacial energy of inclusions with α and γ iron matrix, calculated varying the combination of parallel axes between the inclusion and the matrix. The interfacial energy was calculated from the lattice misfit using van der Merwe equation¹⁾



Fig.8 Relative interfacial energy plotted against lattice parameter ratio (LPR) for NaCI-type compounds, Baker-Nutting (B-N) oriented with the α -iron matrix, and relative interfacial energy of Kurdjumov-Saches (K-S) oriented ferrite and austenite^{28,29)}

原子埋め込み法 (EAM) や第一原理による界面エネルギーの 計算も行われるようになり、ミスフィットのみを指針とするの ではなく、化学成分も合わせた界面エネルギー計算も可能に なってくるであろう。

(6) 介在物の形状と大きさの影響

Barbaro ら¹⁷⁾ は低炭素 Mn 鋼の溶接部で、介在物のサイ ズごとにアシキュラーフェライトが生成する割合を測定し、 アシキュラーフェライトが生成する最小のサイズが存在する こと、およびその大きさは0.4~0.6µmであると報告した (Fig.9参照)。このサイズは、オーステナイト粒径や冷却速度 にあまり依存しない。T.K.Lee ら³³⁾ も同様の報告をしてい る。また、Morikage ら³⁴⁾ は、フェライトが核発生する TiN 粒子の最小粒子径が過冷度と共に減少することを見出し、そ のメカニズムを介在物の形状を多面体として、考察してい る。一方、介在物が球形とすると、Fig.10に示すように核発 生の活性化エネルギーは球面の曲率半径が小さくなると増大 する、すなわち、介在物が大きく表面が平面に近づくほど活 性化エネルギーは減少する³⁵⁾。

ろ 母相オーステナイト粒径の影響

Ricks ら³⁶⁾はオーステナイト粒界と介在物表面に発生する 核のエネルギーを比較し、Fig.11に示すように、介在物表面 がオーステナイト粒界より優先核生成サイトになるために は、(σγ/Inc-σα/Inc) / σα/7が0.3以上であることが必要とし た³⁷⁾。通常はこの値は0.3以下であり、オーステナイト粒界 以上に核生成能を有する介在物はまだ報告されていない。



Fig.9 Fraction of inclusions on which acicular ferrite nucleation occurred plotted against the size of inclusions in a low carbon Mn steel weld. T aust is the austenitizing temperature, and dt is the time for cooling¹⁷⁾

オーステナイト粒界にフェライトが生成すると、それによっ て炭素の枯渇域が拡がっていき、粒内におけるフェライト核 発生の駆動力が急速に減少する。このとき、Fig.12に示すよ うに、粒界に近いところにある介在物 '1'は核発生が起こら ず、母相の中央付近に位置する介在物 '2'には駆動力が残存 している。Barbaroら¹⁷⁾は、アシキュラーフェライトの割合 が、オーステナイト粒径とともに増加すること、およびこの 効果は冷却速度が小さいと顕著になることを報告している。 このような粒内における駆動力の減少はシミュレーションで 追跡できる¹⁾。

熱膨張係数の相違により発生する 応力、歪の影響

加工により導入された応力、 歪が変態の核発生を著しく促 進することはよく知られている。介在物や炭、窒化物は熱膨 張率が母相とは異なるため、冷却によって動径方向に圧縮、 もしくは引っ張り応力を生じ、これが粒内核発生を促進する



Fig.10 Variation of activation energy of nucleation on a curved substrate. ΔG_P^* is the activation energy of nucleation on a planar substrate³⁵⁾



Fig.11 Comparison of activation energy of ferrite nucleation at inclusion/matrix interface with that at the austenite grain boundary³⁷⁾

と考えられている。Table 1に代表的な介在物の熱膨張係数 を示す。最密充填構造であるfccオーステナイトの熱膨張係 数はbccのフェライトより大きく、ほぼ2倍である。そのた めほとんどの介在物や析出物の熱膨張係数はオーステナイト より小さくなり、冷却時に動径方向に圧縮応力を発生させる と考えられる。フェライトに変態した後は、炭、窒化物の熱 膨張係数はフェライトより依然として小さいが、Ti酸化物は ほぼ同程度であり、MnSはフェライトより大きくなる。

熱膨張係数の相違に由来する歪、応力の影響は2つの側面 から検討を要する。1つは母相中に蓄えられる弾性歪エネル ギー、もう1つは母相の降伏により発生する転位でのフェラ イトの核発生である。前者は等方弾性体を仮定すれば、弾性 論によって歪エネルギーを計算することができる¹⁾。その結 果、過冷度が数十度でのフェライト核発生を考慮すると、歪 エネルギーは変態の駆動力よりかなり小さくなる。しかしな がら、連続冷却ではAe3点直下では歪エネルギーは相対的に 大きくなり、空孔による歪エネルギーの緩和が起こらなけれ ば、歪エネルギーの影響は排除できない。歪の発生する領域



Fig.12 Loss of carbon supersaturation within the austenite grain due to carbon diffusion field emanated from ferrite particles at austenite grain boundaries. D γ is the austenite grain size¹⁾

Table 1 Thermal expansion of inclusions and precipitates

Inclusion or precipitate	α, 10 ⁻⁶ /°C	Ref.
NbC	6.2	39)
TiN	9.3	39)
MnS	17.4	1), p.165
Al_2O_3	8.8	40)
Ti ₂ O ₃	10.04	1), p.165
γFe	23.0	42, 43)*
αFe	11.7	42, 43)

* Obtained by the present author by linear regression of data by Basinski et al42.

が極めて小さいため、介在物周辺の歪をその場観察すること は現時点では困難と思われる。

角野²⁾は母相の降伏による転位ループの発生メカニズムを 詳しく考察している。それによると、Fig.13に示すように、 母相の降伏に伴って、介在物の表面で剪断応力が最大になる 箇所から、〈110〉,方向に転位ループが列状に発生する。これ らの転位にフェライトが核発生して、Fig.2に示したような特 徴的な花びら模様のフェライトプレートとなる³⁸⁾。

9 おわりに

粒内変態の制御は、核生成が極めて重要な役割を果たす 技術課題であるが、核生成研究の長年にわたる停滞もあっ て、未だに経験の域を脱していない。この間、EBSD や3次 元アトムプローブなど、ミクロスケールの実験的な解析手段 は大幅な進歩をとげ、計算科学も材料研究の中で急速に地歩 を固めている。介在物による核生成の制御という魅力ある課 題の克服のために、これらを最大限に活用し、弛まぬ努力を 傾注していく必要がある。

参考文献

- 1)鋼中介在物による組織と材質制御の現状と制御メカニズムの検討,日本鉄鋼協会基礎研究会,鋼中介在物利用による組織と材質の制御研究部会報告書,(1995)
- 2)鋼中介在物による変態と組織の制御,日本鉄鋼協会材料の組織と特性部会 鋼中介在物による変態と組織の制御研究フォーラム報告書,鋼中介在物利用による組織と材質の制御研究部会,(1998)
- 3) O.Grong and D.K.Matlock : Int.Mater.Rev., 31 (1986), 27.
- 4) D.J.Abson and R.J.Pargeter: Int.Mater.Rev., 31 (1986),



Fig.13 Formation of edge dislocation loops at the inclusion which has a larger thermal expansion coefficient than that of the Fe matrix (Sumino in ref.²⁾)

141.

- 5) D.J.Abson : Welding in the World, 27 (1989), 11.
- 6) G.Thewlis : Mater.Sci.Tech., 10 (1994), 110.
- 7) M.Enomoto: Metals and Materials, 4 (1998), 115.
- M.Enomoto: Nucleation of Ferrous Solid-Solid Phase Transformations at Inclusions, Encyclopedia of Materials, Elsevier, (2001), 7898.
- 9) 古原忠:まてりあ, 43 (2004), 103.
- 10) P.A.Manohar, M.Ferry and T.Chandra : ISIJ Int., 38 (1998), 913.
- 11) 植森龍治:ふぇらむ, 14 (2009) 7, 472.
- 12) 大井健次:ふぇらむ, 14 (2009) 8, 524.
- 13) T.Yokomizo, M.Enomoto, O.Umezawa, G.Spanos and R.O.Rosenberg: Mater.Sci.Eng., A343 (2003), 261.
- 14) K.M.Wu, Y.Inagawa and M.Enomoto : Mater.Char., 52 (2004), 121.
- 15) M.Enomoto, K.M.Wu, Y.Inagawa, T.Murakami and S.Nanba: ISIJ International, 45 (2005), 756.
- 16) H.I.Aaronson, G.Spanos, R.A.Masumura, R.G.Vardimin, D.W.Moon, E.S.K.Menon and M.G.Hall: Mater.Sci.Eng., B32 (1995), 107.
- 17) F.J.Barbaro, P.Krauklis and K.E.Easterling : Mater.Sci. Tech., 5 (1989), 1057.
- 18) M.Strangwood and H.K.D.H.Bhadeshia: Phase Transformations' 87, ed.by G.Lorimer, The Inst. Metals, (1988), 466.
- 19) J.M.Gregg and H.K.D.H.Bhadeshia : Metall.Mater., Trans., A, 25A (1994), 1603.
- 20) S.H.Zhang, N.Hattori, M.Enomoto and T.Tarui i ISIJ Int., 36 (1996), 1301.
- 21) H.Mabuchi, R.Uemori and M.Fujioka : ISIJ Int., 36 (1996), 1406.
- 22) 重里元一,杉山昌章,栗飯原周二,植森龍治,冨田幸 男:鉄と鋼,87 (2001),93.
- 23) M.Enomoto: Z.Metallkd., 90 (1999), 19.
- 24)山本広一,長谷川俊永,高村仁一:鉄と鋼,79 (1993), 1169.
- 25) J.H.Shim, J.S.Byun, Y.W.Cho, Y.J.Oh, J.D.Shim and D.N.Lee : Scripta mater., 44 (2001), 49.
- 26) Ø.Grong, A.O.Kluken, H.K.Nulund, A.L.Dons, and J.Hjelen: Metall.Mater.Trans.A, 26A (1995), 525.
- 27) D.Turnbull : Impurities and Imperfections, ASM, Metals Park, OH, 121.
- 28) P.R.Howell and R.W.K.Honeycombe : Solid → Solid Phase Transformations, ed, by H.I.Aaronson, D.E.Laughlin,

R.F.Sekerka and C.M.Wayman, TMS-AIME, Warrendale, (1982), 399.

- 29) F.Ishikawa and T.Takahashi : ISIJ Int., 35 (1995), 1128.
- 30) F.Ishikawa, T.Takahashi and T.Ochi : Metall. Mater. Trans.A, 25A (1994), 929.
- D.Turnbull and B.Vonnegut : Industrial and Engineering Chemistry, 44 (1952), 1292.
- 32) B.L.Bramfitt: Metall.Trans., 1 (1970), 1987.
- 33) T.K.Lee, H.J.Kim, B.Y.Kang and S.K.Hwang i ISIJ Int., 40 (2000), 1260.
- 34) Y.Morikage, K.Oi, F.Kawabata and K.Amano CAMP-ISIJ, 9 (1996), 1353; 10 (1997), 1309.
- 35) J.K.Lee, J.H.Choy and Y.Choi : Mat.Res.Soc.Symp.Proc., 230 (1992), 121.
- 36) R.A.Ricks, P.R.Howell and G.S.Bariette : J.Mater.Sci., 17 (1982), 732.
- 37) I.Madariaga and I.Gutierrez: Acta mater., 47 (1999),

951.

- 38) M.F.Ashby and L.Johnson: Phil.Mag., 20 (1969), 1009.
- 39) F.S.ガラッソー著,加藤誠軌,植松敬三訳:ファインセラ ミックスの結晶化学,アグネ技術センター,(1984)
- 40) W.D.Kingery, H.K.Bowen and D.R.Uhlmann: Introduction to Ceramics, 小松和蔵, 佐多敏之, 守吉佑 介, 北澤宏一, 植松敬三訳, 応用編, 内田老鶴圃, (1981), 577.
- 41) W.B.Pearson : A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon, London, (1958)
- 42) Z.S.Basinski, W.Hume-Rothery and A.L.Sutton : Proc. Roy.Soc., A229, (1955), 459.
- 43) W.Hume-Rothery: The Structures of Alloys of Iron, Pergamon, London, (1966), Chap.2.

(2009年6月3日受付)