

解説

オキサイドメタラジー4
— 介在物利用による組織制御 —

異相界面上核生成の結晶学

Crystallography of Heterogeneous Nucleation on Interphase Boundaries

東北大学 金属材料研究所 教授 古原 忠 Tadashi Furuvara

同上 助教 宮本吾郎 Goro Miyamoto

1 はじめに

鉄鋼におけるフェライト・パーライト組織の微細化には従来制御圧延という加工熱処理が用いられている。これは母相オーステナイトに強加工を加えて再結晶を起こさせることにより母相粒径を微細にした上に、未再結晶域での加工により粒内に優先核生成サイトとして働く転位などの格子欠陥を導入し、最終変態組織を微細化することで強靱化を図るものである。しかし、加工熱処理で組織を作り込んだ部材の溶接時に形成される熱影響部 (HAZ) や、熱間加工時の付加可能な歪が小さく再結晶によるオーステナイト粒径の微細化が困難な薄肉連続鍛造材のような場合には、粗大オーステナイト組織からの相変態を必然的に経由する。そのため、オーステナイト粒内に分散する介在物を新たな核生成サイトとして利用する粒内フェライト変態¹⁾が注目され、低合金鋼の溶接部や非調質鍛造用鋼の組織微細化による靱性向上等に用いられている。

粒内フェライト変態における効果的な核生成サイトは、ほとんどが脱酸生成物である酸化物に窒化物や硫化物などが複合析出したもので、多くの場合 TiN、BN、V (C,N) など B1 (NaCl) 型の構造を持つ析出物が関与している²⁾。粒内フェライト変態は異相界面上での核生成であることから、母相、生成相、介在物・析出物間の界面エネルギーのバランスが重要である³⁾。異相界面エネルギーを考える上では界面を形成する2相間の結晶方位関係、界面の方位および原子構造が重要である。よって、核生成サイトである介在物・析出物相 (以下代表して析出物とする) とオーステナイト母相、核生成するフェライト相の3相間の結晶方位関係が重要因子である。そこで本稿では、オーステナイト中の介在物/析出物からのフェライト核生成の結晶学について主として界面エネルギーの観点から考える。

2 異相界面上核生成のエネルギー論

図1はオーステナイト中の析出物の平滑界面にフェライトが核生成した模式図を示している。議論を簡単にするために、あえて異方性がないオーステナイト/フェライト界面エネルギー (すなわち球殻の界面形状) の場合を仮定している。このようなフェライト核生成の活性化エネルギー ΔG^* は、以下の式で与えられる。

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{\alpha\gamma}^3}{3\Delta G_V} \cdot f(\theta)$$

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}, \quad \cos\theta = \frac{\sigma_{\gamma S} - \sigma_{\alpha S}}{\sigma_{\alpha\gamma}}$$

この図では、フェライト核の濡れ角 θ が小さいほど形状因子 $f(\theta)$ が小さく、核生成が起こりやすくなる。このためには、オーステナイト/析出物界面エネルギーが大きく、フェライト/析出物界面エネルギーが小さいことが重要である。溶鉄からのフェライト凝固における各種酸化物の効果に関する研究では、以前よりこのような界面エネルギーのバランスに関する結晶学的考察がなされている^{4,5)}。それらの研究では、酸化物/フェライト界面での置換型原子の原子間距離の

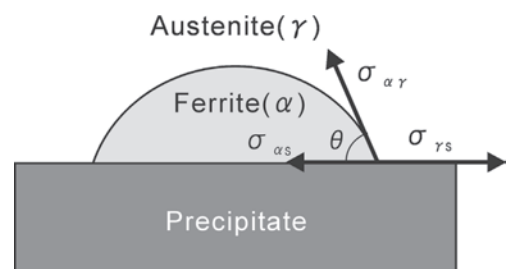


図1 オーステナイト中の析出物上フェライト核生成における界面エネルギーのバランス

幾何学的なミスマッチ量が小さいほど界面エネルギーが小さくなり核生成に有利であるという Planar registry という概念を用いることで、酸化物表面でのフェライト凝固における過冷度の大きさの序列が良く説明されている。同様の傾向は、最近の酸化物単結晶上でのフェライト凝固の場合でも認められている⁶⁾。これは、母相である液相の拘束が弱くフェライトの結晶学的特徴が酸化物によって強く規制されるためであると考えられる。しかしながら、その他に考慮すべき因子である液体/フェライトおよび液体/酸化物間の界面エネルギーの影響に関しては不明である。また、図1のような固相/固相界面上の核生成では、フェライト/オーステナイト界面エネルギーも結晶方位関係に依存するので、この影響も考慮しなければならない。同相界面である結晶粒界エネルギーについては粒界方位差や粒界面方位の影響に関して系統的な検討がなされているが、異相界面エネルギーについては二相間の結晶方位関係および界面方位依存性に関する検討は少ない。その理由としては、相変態時に形成される界面は必然的に母相による拘束を受けており限られた性格を持つ場合が多いこと、測定の際のばらつきと結晶学的特徴の影響の区別が困難であることが挙げられる。

フェライト/オーステナイト間の界面エネルギーは、高温で生成した粒界フェライトの濡れ角の測定により実験的に求められている^{7,8)}。大体、界面エネルギーの平均値は粒界エネルギーのおよそ0.7-0.9倍であり、例えばフェライト/オーステナイト界面エネルギーは0.52-0.63J/m²、フェライト/セメンタイト界面エネルギーは0.67-0.71J/m²と見積もられる。ただし、これらの値は結晶方位関係も界面方位も平均化された界面エネルギーである。多体ポテンシャルを用いて計算された部分整合フェライト/オーステナイト界面エネルギーは、実験値より小さく、結晶学的特徴により界面エネルギーの値にはかなり幅がある。オーステナイトから生成するラス状のウィドマンステッテンフェライト（あるいはベイニティックフェライト）は、母相に対して最密面および最密方向が両相で互いに平行な Kurdjumov-Sachs (K-S) 関係を満足して生成する。この際にはマクロな晶癖面は $\{112\}_\gamma$ に近いが、この界面では互いに平行な最密面をミクロな晶癖面とするステップ（構造レジ）が規則正しく配列している^{9,10)}。純鉄のフェライト/オーステナイト部分整合界面エネルギーの EAM 計算¹¹⁾では、平行な最密面 ($\sigma_{a\gamma} = 0.33\text{J/m}^2$) よりもマクロな晶癖面 ($\sigma_{a\gamma} = 0.23\text{-}0.25\text{J/m}^2$) の方が界面エネルギーが低いことが示されている。

3 オーステナイト粒内で核生成した B1 型析出物の結晶学

表1はオーステナイト（またはフェライト）粒内から析出した種々の B1 型析出物の結晶学的特徴をまとめたものである¹²⁾。オーステナイトから析出した VC および TiC は、母相に対し Cube-Cube の方位関係 ($\langle 001 \rangle_m // \langle 001 \rangle_p$) を満たし（但し m は母相、p は析出相）、生成初期には $\{111\}_\gamma$ ファセット面によって囲まれた八面体で、成長により $\{001\}_\gamma$ ファセットが発達して十四面体に変化する¹³⁾。フェライトから析出した VC や TiC は、母相に対して Baker-Nutting (B-N もしくは Cube-on-Edge) の関係を満たし、板状の形態を示す¹⁴⁾。オーステナイトから析出した MnS は、母相に対して Cube-on-Edge の関係 ($(001)_\gamma // (001)_{\text{MnS}}, [100]_\gamma // [110]_{\text{MnS}}$) を満たす。その形態は、ほぼ整合な $(001)_\gamma // (001)_{\text{MnS}}$ を晶癖面とする板状である。板状 MnS の端部では $\{100\}_\gamma$ ファセットが形成されるが、その構造は板面法線方向への大きなミスフィット（～50%）のために非整合である。一方、フェライトから析出した MnS は、母相に対して Cube-Cube の方位関係を持ち、その形状は比較的等軸に近い。図2は幾何学的理

表1 オーステナイトおよびフェライト粒内から析出した B1 型析出物の結晶学的特徴¹²⁾

	γ	α
MnS	$(001)_\gamma // (001)_{\text{MnS}}$ $[100]_\gamma // [110]_{\text{MnS}}$	$\langle 001 \rangle_\alpha$ $// \langle 001 \rangle_{\text{MnS}}$
VC	$\langle 001 \rangle_\gamma$ $// \langle 001 \rangle_{\text{VC}}$	$(001)_\alpha // (001)_{\text{VC}}$ $[100]_\alpha // [110]_{\text{VC}}$
TiC	$\langle 001 \rangle_\gamma$ $// \langle 001 \rangle_{\text{TiC}}$	$(001)_\alpha // (001)_{\text{TiC}}$ $[100]_\alpha // [110]_{\text{TiC}}$

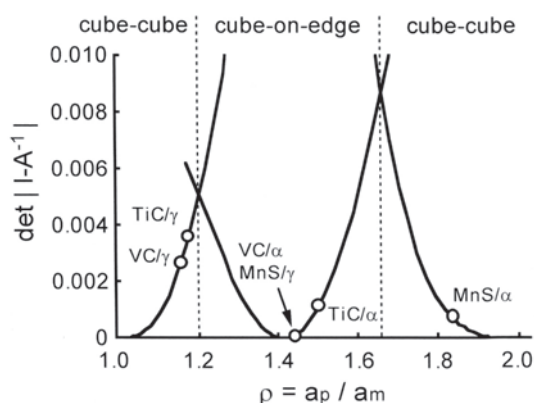


図2 B1 型析出物とオーステナイト、フェライト間のミスフィット歪の O-lattice model による評価¹²⁾

論である O 格子理論¹⁴⁾において二相間のミスフィットの大きさを表すパラメーター $\det|I-A^{-1}|$ の、二相間の格子定数の比に対する変化を表すグラフである¹²⁾。B1 型析出物とオーステナイトまたはフェライトとの間の格子対応は、 $[001]$ 軸回りの回転関係で表わされる。これを見ると、単独析出した B1 型析出物の母相に対する結晶方位関係は、O 格子理論から予測される最小ミスフィット歪を与える関係と良い一致を示している。実際の観察でも、析出物の界面は幾何学的理論から予測される規則的に配列したミスフィット転位を含んでいる。

図3は過飽和なオーステナイトから析出した MnS 上に核生成した VC の TEM 写真¹⁵⁾である。オーステナイトと MnS は Cube-on-Edge の関係を満たしている。この上に核生成した VC は単独析出の場合とは異なる結晶方位関係 ($(111)_\gamma // (001)_{vc}$, $[1\bar{1}0]_\gamma // [1\bar{1}0]_{vc}$) をオーステナイトに対して満たす。その他にも、Cube-Cube ($\langle 001 \rangle_\gamma // \langle 001 \rangle_{vc}$) および Cube-on-Edge ($(001)_\gamma // (001)_{vc}$, $[100]_\gamma // [1\bar{1}0]_{vc}$) の関係も観察された。これらはの方位関係ではいずれも低指数面

および方向が両相で互いに平行であり、幾何学的なマッチングも良好である。

しかしながら、粒内フェライトを利用する低合金鋼では通常 Mn が 1~2mass%, S が数十 ppm 含まれており、凝固後室温まで冷却された材料を高温のオーステナイト域に再加熱しても MnS はオーステナイトにはほとんど固溶しない。同様のことは本シリーズでの先の解説^{16,17)}において述べられている Ti 系酸化物や TiN についても言える。したがって、冷却で起こるフェライト変態の時には、核生成サイトである介在物はオーステナイトに対して特定の結晶方位関係を満たすことなく非整合な状態にある。このような非整合 MnS 上に V などの炭窒化物が核生成した場合には、オーステナイト母相に対して特定の結晶方位関係および晶癖面を示さない^{12,15)}。このような irrational な異相界面が、粒内フェライト^{18,19)}あるいは粒内パーライト²⁰⁾の核生成サイトとして働いているわけである。

4 介在物上フェライト核生成の結晶学

図4は MnS+V (C,N) 複合析出物上に核生成した粒内フェライトの代表的な2つの形態である。(a) のイデオモルフィックフェライトは不定形の塊状をしており、(b) のアシキュラーフェライトは特定の方向に優先成長した針状の形態を持つ。過冷度の小さい高温ではイデオモルフィックフェライトが生成するのに対して、アシキュラーフェライトの生成は粒内にベイナイトが生成するのと同じ程度の低温域(すなわち過冷度の大きい条件下)でのみ見られる。これらの粒内フェライトの方位を同一オーステナイト粒のラスマルテンサイトと比較することで、間接的にオーステナイト母相との結晶方位関係を求めた結果^{12,21)}、イデオモルフィックフェライトは母相に対して特定の結晶方位関係を持たないのに対して、アシキュラーフェライトは母相に対してほぼ K-S 関係を満たして生成することが明らかとなっている。

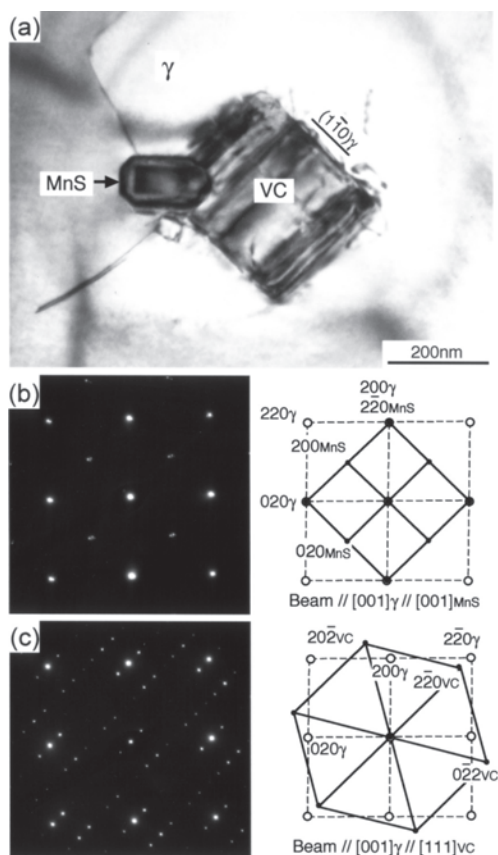


図3 Fe-36Ni オーステナイト合金より析出した MnS 上に核生成した VC の TEM 写真
(a) 明視野像
(b) MnS と母相の回折図形
(c) VC と母相の回折図形¹⁵⁾

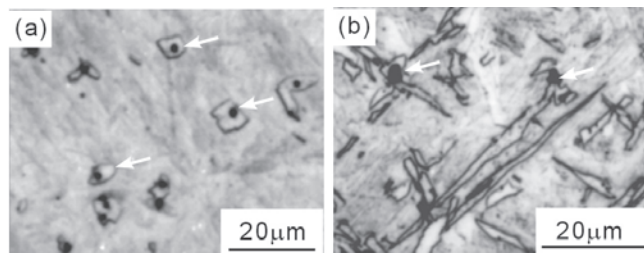


図4 Fe-0.2C-2Mn (mass%) 合金中の MnS+V (C,N) 複合析出物上に核生成したフェライトの光学顕微鏡写真
(a) イデオモルフィックフェライト (873K 変態)
(b) アシキュラーフェライト (823K 変態)¹²⁾

図5は、イデオモルフィックフェライトとアシキュラーフェライトの結晶学的特徴を模式的に示したものである。(a)のイデオモルフィックフェライトはVCとの間にしばしばB-N関係のような特定の方位関係を持ち低エネルギー界面を形成しやすい。その結果、フェライトはオーステナイト側に対してはirrationalな結晶方位関係を必然的に持つことになる。結晶方位関係を考慮すると、消滅するオーステナイト／析出物界面エネルギーが大きくなり、フェライト／析出物界面エネルギーは小さくなる点は核生成に有利に働く。一方、オーステナイト／フェライト界面エネルギーが大きくなる点は核生成サイトとしては不利になる。しかし、酸化物、窒化物、炭化物は融点が高く原子間結合エネルギーが鉄に比べて大きいことから、これら析出物が関与する界面エネルギーの寄与がオーステナイト／フェライト界面エネルギーの寄与よりも相対的に大きい。このために、イデオモルフィックフェライトではオーステナイト母相の結晶学的拘束が小さい核生成が実現していると推察される。B1型析出物と鉄との界面エネルギーにおいて原子間結合が寄与する化学成分を理論計算した値は、整合性の良い結晶方位関係および界面方位であってもフェライト／オーステナイト部分整合界面エネルギーの数倍であり、いわゆる非整合界面のそれと同等もしくはより大きい²²⁻²⁴⁾。このこともイデオモルフィックフェライトの結晶学に関する前述の推察が妥当であることが示唆される。Irrationalな結晶方位関係が成り立つ界面構造に関する実験的研究は非常に少ない。

著者らによるfcc Ni-Cr合金の大角粒界に析出したbcc相の研究^{25,26)}では、fcc母相粒界に析出したbcc析出物は片側の母相に対してK-S関係に近い方位関係を示すが、このK-S側の界面だけでなくirrationalな方位関係を持つ側の界面でも平滑なファセットや転位・ステップ構造が観察されており、ある程度整合性の良い界面が存在できることが示されている。界面構造の理論的解析には、O格子理論やNear Coincidence Site (NCS) 理論^{27,28)}などの幾何学的理論を用

いることが多い。著者らの研究ではK-S関係の場合には界面方位による異方性が大きく、粒内析出の場合に見られる晶癖面と最もNCS密度が高く整合性の良い方位に一致すること、irrationalな関係の場合にはNCS密度の異方性は特定の方位関係の場合に比べ小さくはなるが、観察される平滑なファセット面がNCS密度の高い界面方位に対応する場合が多いことが明らかとなっている²⁶⁾。すなわち、以前のように「irrationalな方位関係＝界面は非整合」とは単純に考えられない。イデオモルフィックフェライトも詳細に観察すると界面に平滑なファセットが存在する²⁹⁾。しかしながら、幾何学的マッチングに基づいた議論を結合の種類を区別する必要がある規則相やイオン結晶の場合にそのまま応用することには問題がある。実際irrationalな方位関係を持つ炭化物の界面方位を幾何学的理論で説明することは難しい¹⁵⁾。

アシキュラーフェライトの核生成については、変態温度の低下によりせん断型変態の要素が強まり、オーステナイトの結晶学的拘束が強くなる。特に介在物周囲にはオーステナイト母相中に介在物との熱収縮差による転位の導入があると考えられる。このような塑性変形は溶接熱影響部のような急熱／急冷の熱サイクルを受けた場合にはより起こりやすいことから、アシキュラーフェライトの核生成は界面で起こるのではなく母相中に導入された転位の歪み場により誘起される可能性がある。その場合には介在物／析出物界面によるフェライトの方位の拘束は必然的に受けない。著者らはアシキュラーフェライト／オーステナイト間の特定の結晶方位関係の存在より、その生成機構として転位上核生成を考慮する必要があると考えている。しかしながら、ごく最近、Ti-B系溶接金属中のアシキュラーフェライト生成においては、核生成サイトであるスピネル酸化物やMnSがアモルファス相と共存しており、これらの介在物とフェライトとの界面にTiOが生成していること、TiOとフェライトはB-N関係を満たすことが報告されている³⁰⁾。アモルファス(もしくは高温での液体粒子)中でオーステナイトとの間の界面でTiOの結晶化が起こ

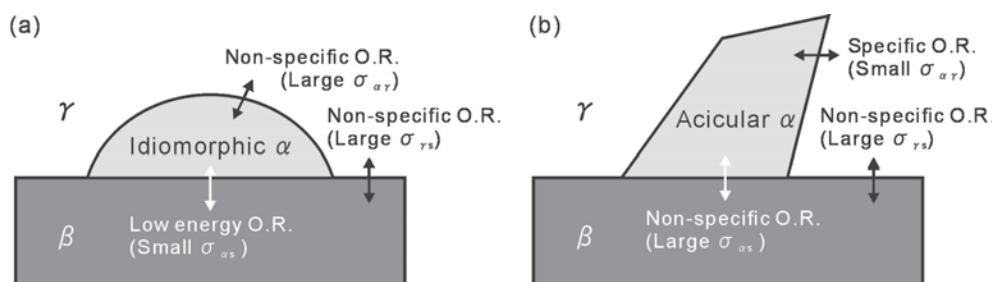


図5 複合析出物上に核生成したフェライトの結晶学的特徴
(a) イデオモルフィックフェライト
(b) アシキュラーフェライト

れば、アモルファス相によるTiOの結晶方位の拘束はない。この場合には、オーステナイトとTiOとの間に低エネルギーの方位関係が成立し、フェライトがオーステナイト母相に対してK-S関係を持ってもTiOとの間にB-N関係が成立する可能性が高い。この結果は今までにない新しい粒内フェライト機構の存在を示唆するものであり、今後系統的な研究が望まれる。

5 異相界面上核生成による粒界フェライト微細化の可能性

オーステナイト中の介在物／析出物上での核生成によるフェライト組織微細化の原理は粒内での核生成のみならず粒界においても応用可能である。

オーステナイト粒界でフェライト変態が起こる場合、核生成するフェライトの結晶方位（バリエント）が性格によって規制される傾向が強い。具体的にはフェライト核の方位選択は、粒界を形成するオーステナイト粒の両方に対してできるだけK-S関係に近い方位関係を満たすことで形成される界面エネルギーをできるだけ小さくしたり、消滅するオーステナイト粒界面積をできるだけ多くするようにK-S関係で与えられる低エネルギー界面が粒界面に平行になったりというように起こる³¹⁾。その結果平滑なオーステナイト粒界ではほぼ単一方位のフェライトが核生成しフィルム状に成長しやすくなる³²⁾。しかし、オーステナイト粒界に析出物が存在する場合には、粒界フェライトやパーライトの結晶学的特徴が変化する^{33,34)}。

図6はMn添加低炭素鋼の粒界フェライトの方位が変態前

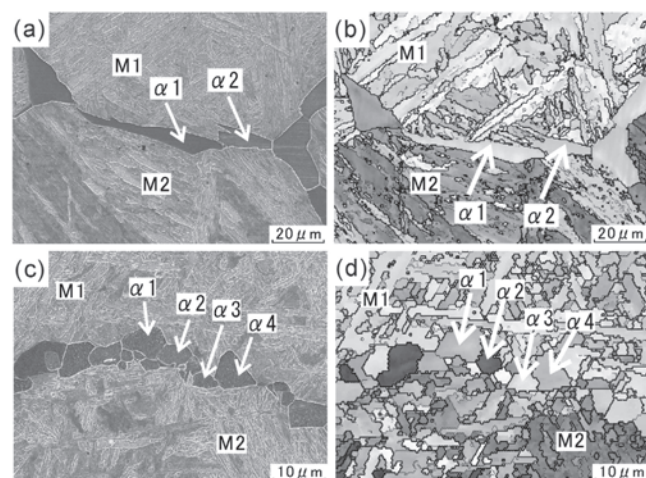


図6 Fe-0.2C-1.5Mn (mass%) 合金の993Kにおいて生成した粒界フェライトのSEM組織および方位マップ
(a)、(b) Vフリー材
(c)、(d) 0.15% V および 0.02% N 複合添加材³³⁾

のオーステナイト粒界にV(C,N)が析出することでどのように変化するかを示したSEM写真である³³⁾。(a)、(b)のVフリー材では粒界に沿ってフィルム状にフェライトが生成している一方、(c)、(d)のV(C,N)が析出した粒界に生成したフェライトは塊状でその方位も種々変化しており、両側の母相に対する方位関係がK-S関係から大きくずれた粒界フェライトの生成もしばしば観察される。同様の傾向はオーステナイト粒界上のVCに核生成したパーライトについても認められる³⁴⁾。

図7は粒界のV(C,N)上にフェライトが核生成した場合の結晶学的特徴について場合分けしたものである³³⁾。V(C,N)は粒界に生成しても片側のオーステナイト母相に対してCube-Cubeの関係をほぼ満たして生成する。このVC／オーステナイト界面でフェライトが生成すると、V(C,N)に対してB-N関係、オーステナイトに対してK-S関係に近い関係を満たすことができる。Cube-Cubeの関係を満足しない界面側でB-N関係をおよそ満足する核生成が起こる場合でも同様のことが言える。しかし、粒内イデオモルフでも観察されたように、フェライトとV(C,N)の間でB-Nのような特定の関係から大きく外れた方位関係がある場合には、両側のオーステナイト母相に対してirrationalな方位関係が成立し得る。

以上のように、粒界V(C,N)でのフェライト核生成では通常の粒界核生成の場合とは異なるバリエント規制が起こるために、図6のように種々の方位のフェライトが生成し、成長・合体しても粗大フィルム状にならない。すなわち、粒界においても析出物を利用した新しいフェライト組織の微細化原理が存在するわけである。

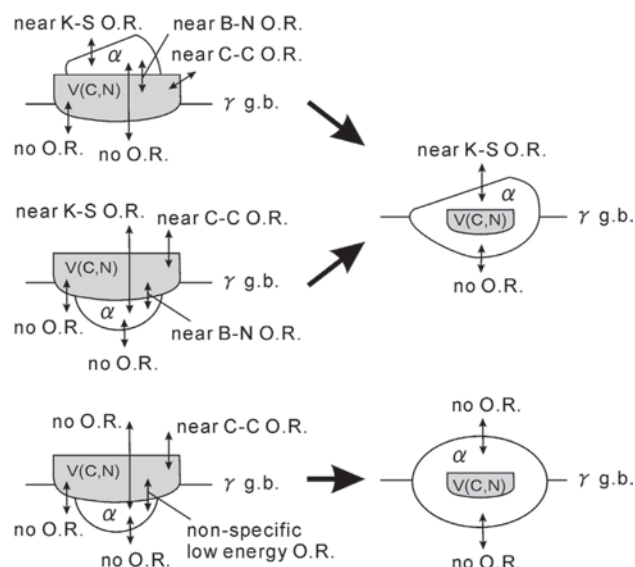


図7 オーステナイト粒界のV(C,N)上に核生成したフェライトの結晶学的特徴を示す模式図³³⁾

6 おわりに

鉄鋼中に介在物／析出物として存在する合金酸化物、炭窒化物のうち B1 型の結晶構造を持つ析出物が、オーステナイトからのフェライト変態における優先核生成サイトとして特に有効であることを述べてきた。この析出物の結晶方位および界面構造の制御により生成するフェライトの方位を制御することが可能である。今後さらに結晶粒界や異相界面を積極的に利用した先進的な変態組織制御が行われることを期待したい。

参考文献

- 1) J.Takamura and S.Mizoguchi : Proc.6th Int.Iron & Steel Congress, ISIJ, Tokyo, (1990) , 591.
- 2) 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, 日本鉄鋼協会編, 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, (1995) , 75.
- 3) M.Enomoto : Met.Mater., 4 (1998) , 115.
- 4) B.L.Bramfitt : Metall.Trans., 1 (1970) , 1987.
- 5) 大橋徹郎, 広本健, 藤井博務, 塗嘉夫, 浅野鋼一: 鉄と鋼, 62 (1976) , 614.
- 6) T.Suzuki, J.Inoue and T.Koseki : ISIJ Int., 47 (2007) , 847.
- 7) C.S.Smith : Trans.AIME, 175 (1948) , 15.
- 8) L.H.Van Vlack : Trans.AIME, 191 (1951) , 251.
- 9) J.M.Rigsbee and H.I.Aaronson : Acta Metall., 27 (1979) , 365.
- 10) T.Moritani, N.Miyajima, T.Furuhara and T.Maki : Scripta Mater., 47 (2002) , 193.
- 11) Z.Yang and R.A.Johnson : Model.Simul.Mater.Sci.Engng., 1 (1993) , 707.
- 12) T.Furuhara, T.Shinyoshi, G.Miyamoto, J.Yamaguchi, N.Sugita, N.Kimura, N.Takemura and T.Maki : ISIJ Int., 43 (2003) , 2028.
- 13) Y.Yazawa, T.Furuhara and T.Maki : Acta Mater., 52 (2004) , 3727.
- 14) W.Bollmann : Crystal Defects and Crystalline Interfaces, Springer-Verlag, NY, (1970) , 143.
- 15) T.Furuhara, T.Kimori and T.Maki : Metall.Mater.Trans.A, 32 (2006) , Suppl.1, 951.
- 16) 植森龍治: ふえらむ, 14 (2009) , 472.
- 17) 大井健次: ふえらむ, 14 (2009) , 524.
- 18) F.Ishikawa, T.Takahashi and T.Ochi : Metall.Mater.Trans. A, 25A (1994) , 929.
- 19) T.Furuhara, J.Yamaguchi, N.Sugita, G.Miyamoto and T.Maki : ISIJ Int., 43 (2003) , 1630.
- 20) Z.Guo, N.Kimura T.Furuhara and T.Maki : ISIJ Int., 42 (2002) , 1033.
- 21) G.Miyamoto, T.Shinyoshi, J.Yamaguchi, T.Furuhara, T.Maki and R.Uemori : Scripta Mater., 48 (2003) , 371.
- 22) Z.-G.Yang and M.Enomoto : Acta Mater., 47 (1999) , 4515.
- 23) S.Zhang, N.Hattori, M.Enomoto and T.Tarui : ISIJ Int., 36 (1996) , 1301.
- 24) Z.-G.Yang and M.Enomoto : Mater.Sci.Engng.A, 332 (2002) , 184.
- 25) T.Furuhara and T.Maki : Mater.Trans., JIM, 33 (1992) , 734.
- 26) T.Furuhara, K.Oishi and T.Maki : Metall.Mater.Trans.A, 33A (2002) , 2327.
- 27) J.M.Rigsbee and H.I.Aaronson : Acta Metall., 27 (1979) , 351.
- 28) Q.Liang and W.T.Reynolds, Jr. : Metall.Mater.Trans.A, 30A (1996) , 1630.
- 29) G.Miyamoto, R.Hori and T.Furuhara : to be submitted to Acta Materialia.
- 30) 山田知典, 寺崎秀紀, 小溝裕一: 鉄と鋼, 95 (2009) , 65.
- 31) T.Furuhara and T.Maki : Mater.Sci.Engng.A, 312 (2001) , 145.
- 32) 飴山恵, 皆川昌紀, 牧正志, 田村今男: 鉄と鋼, 74 (1988) , 1839.
- 33) T.Furuhara, G.Miyamoto, H.Saito and T.Maki : Proc.Solid-solid phase transformations in inorganic materials 2005 (PTM05) , 1 (2005) , 5.
- 34) Z.Guo, T.Furuhara and T.Maki : Scripta Mater., 45 (2001) , 525.

(2009年8月24日受付)