



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

鉄鋼材料の相変態における結晶学と元素分配

Crystallography and Element Partitioning in Phase Transformation of Steels

宮本吾郎

Goro Miyamoto

東北大学
金属材料研究所
准教授

1 はじめに

博士課程修了後に企業に就職してモノづくりの現場に近い環境で研究したいと考えていた私としては、そろそろ若手と呼ばれなくなる年齢を迎えても大学で基礎研究・教育に携わり充実した毎日を送れていることに不思議な縁を感じるとともに、ここまでお導き頂きました先生方に改めて感謝しております。進路・就職については紆余曲折がありつつも、研究に関しては学部4回生で研究室に配属された時から現在に至るまで、ほぼ一貫して鉄鋼材料の相変態・析出における結晶学および元素分配に関連したテーマに取り組んでいます。

鉄鋼材料は固相における相変態を有し、かつ置換型元素 (Fe, Mn, Si, Cr, Mo, Al等) と侵入型元素 (CやN等) からなる多元合金であり、侵入型元素と置換型元素の拡散速度が数桁異なること、侵入型元素が鉄炭化物／鉄窒化物を形成すること、合金組成・熱処理条件に応じて拡散／せん断型変態が現れることに起因して、多様な相変態様式が発現するため、工業的な重要性のみならず冶金学的にも大変興味のある合金系です。本稿では特に拡散型相変態を対象として、相変態を通した組織形成を理解する鍵となる結晶学と元素分配についてのこれまでの取り組みを紹介したいと思います。

2 拡散型相変態における結晶学と元素分配

結晶学的拘束はせん断型変態のみならず、拡散型変態においても重要な役割を果たします。それは、核生成時の活性化エネルギーを低下させるために、生成相は母相に対して低エネルギー界面を形成する整合性の良い結晶方位関係を持って核生成するためです。鉄合金の場合、高温のオーステナイト相 (fcc) から生成するフェライト相 (bcc) の間には、最密面・最密方向が平行な Kurdjumov-Sachs ($(111)_\gamma // (011)_\alpha$, $[\bar{1}01]_\gamma // [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$) の方

位関係や Nishiyama-Wassermann ($(111)_\gamma // (011)_\alpha$, $[\bar{1}\bar{1}2]_\gamma // [\bar{0}\bar{1}1]_\alpha$) の方位関係が存在することが良く知られています。一方、母相粒界や粒内介在物上での核生成のように、格子欠陥上に新相が核生成する場合には特定の方位関係を持たない場合¹⁾があり、組織微細化に積極的に利用されています。しかしながら実用炭素鋼ではオーステナイトが室温でほとんど残留せずその結晶方位を直接測定できないため、相変態に伴う結晶学は定性的な理解に留まっていました。近年、電子線後方散乱回折 (EBSD) 法によって測定されたマルテンサイト方位からオーステナイトの結晶方位が精度よく決定できる手法が開発され^{2,3)}、様々な相変態における結晶学的な特徴が明らかとなってきています。

図1 (a) は973Kで部分変態させた中炭素鋼における粒界フェライト／オーステナイト間の方位関係を調査した例です⁴⁾。大部分の粒界フェライトは少なくとも片側のオーステナイトに対してK-S関係に近い方位をもって生成しています⁴⁾。低炭素鋼^{5,6)}においても、同様に多くの粒界フェライトは少なくとも片側のオーステナイトに対してK-S関係を持って生成することから、粒界核生成であっても結晶学的な拘束が働くことが分かります。しかしながら、図1 (a) 中にも見られるように、粒界核生成では結晶方位がランダム化され一部の粒界フェライトは両側のオーステナイトに対してK-S関係を持たなくなります。同様に、比較的高い温度で介在物・析出物から核生成した粒内フェライトでも結晶方位のランダム化が起こることが報告されています¹⁾。また、図1 (a) を見ると、いずれのフェライト粒もK-S関係を持たない側のみに成長しており、結晶方位関係が界面易動度に大きく影響していることが伺えます。変態温度が低下して、ウィドマンステッテンフェライトやベイナイトが生成する場合には、K-S関係を持つ界面が優先的に移動することを考えると、界面易動度に及ぼす結晶方位の影響には強い温度依存性があるものと考えられますが、その理由は良く分かっておらず、今後解明していかなければいけない相変態に関する基礎的な事象の一つです。

方位関係が組織形成に大きな影響を及ぼす他の例として、共析パーライト鋼における粒界フェライト生成があります。図1 (b) は873Kで部分変態させた共析鋼のオーステナイト粒界付近の組織です⁷⁾。粒界から左側のオーステナイト粒には粒界フェライトが、右側の粒にはパーライトが生成しています。同一視野のフェライト方位マップ (図1 (c)) を見るとパーライト中のフェライト方位と粒界フェライトの結晶方位は連続しており、一つのフェライト粒が異なる組織としてそれぞれのオーステナイト粒へ成長しています。フェライト/オーステナイト間の方位関係と変態組織の関連を調査した結果、K-S関係からのずれ角が 5° 以内の場合には粒界フェライトが生成しやすいのに対して、K-S関係からのずれ角が 15° 以上になるとパーライト組織が形成されることが明らかとなりました。低炭素鋼での合金炭化物の相界面析出においても同様に、K-S関係からのずれ角が小さな界面では相界面析出しないうのに対して、K-S関係からずれるほど相界面析出が促進され炭化物の数密度が増加することが最近分かっています⁵⁾。このようなK-S関係からのずれが大きな界面ほどセメンタイ

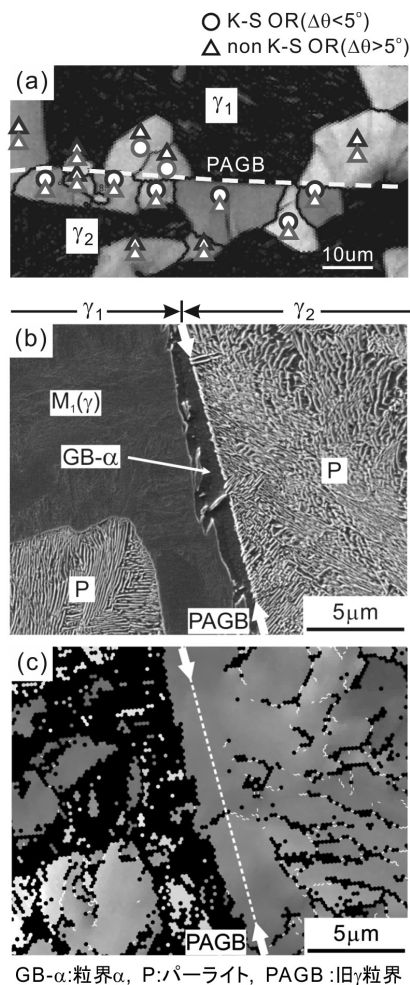


図1 (a) V添加中炭素鋼における粒界フェライト/オーステナイト間の方位関係 (Fe-0.45C-0.85Mn-0.2Si-0.3V, 973K変態材)⁴⁾、(b) 過共析鋼における粒界変態組織 (Fe-1Mn-0.75C, 873K変態材)⁷⁾

トや合金炭化物が核生成しやすい理由としては、界面拡散や界面エネルギー、溶質原子の界面偏析濃度が界面性格に強く依存していることが挙げられます。今後この点についても、第一原理計算や分子動力学法といった理論的アプローチと実験の両面からの解明が期待されます。

拡散変態における界面移動のkineticsを考える際は、界面易動度を無限大とし、界面で局所的に溶質元素が平衡状態にあると仮定した局所平衡モデルが通常用いられます。局所平衡は、界面移動が溶質拡散のみに律速されるという仮定とも捉えられます。しかしながら、先に示したように、粒界フェライトは、易動度の大きな界面と易動度の非常に低い界面の異なる二種類の界面に挟まれて核生成します。このような状況での粒界フェライトの成長挙動についてFE-EPMAを用いた炭素濃度プロファイル測定により調べました (図2)⁸⁾。図2 (a) に示すようにここでも粒界フェライトはK-S関係を持たない側にのみ成長しています。図2 (b) は、粒界フェライトを横切る炭素濃度プロファイルを示しています。フェライト中から炭素が吐き出され、成長している界面前方 (左側) のオーステナイト中に炭素が濃化しています。興味深いことに、移動していない界面前方 (右側) のオーステナイトにも炭素濃化が見られ、その濃度は成長している側とほぼ変わらないことが分かります。このことは、二つの異なる易動度を持つ界面に挟まれたフェライト中には炭素の濃度勾配が生じ、左側から右側の界面に向かって炭素がフェライト中を拡散していることを明確に意味しています。オーステナイト中の炭素拡散だけではなくフェライト中の炭素拡散がフェライト成長に関与することは、50年以上も前に熱処理と光学顕微鏡観察を用いた実験を元にHillert⁹⁾がすでに指摘しています

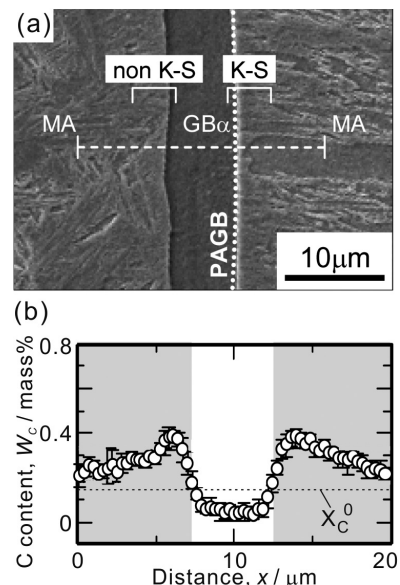


図2 (a) 片側のオーステナイト粒に優先成長する粒界フェライト、(b) (a) の点線に沿った炭素濃度分布 (Fe-1.5Mn-0.15C, 973K変態材)⁸⁾

が、先端解析技術を用いることでより詳細な議論ができるようになってきました。

このような粒界フェライトの成長挙動を調べるために、異なる易動度を持つ界面に挟まれた粒界フェライトの成長挙動を計算しました。case1は両側の界面易動度がともに大きな場合 (図3 (a))、case2は片側の界面が動かない場合であり (図3 (b))、オーステナイトおよびフェライト中の炭素拡散を考慮しています。保持時間が長くなるほどオーステナイト中に炭素が濃化しながらフェライトが成長していきますが、実験でも見られたように移動しない側の界面前方にも炭素が濃化していることが確認されます。また、図2 (b) で見られたように、片側成長の場合でも両界面での炭素濃度はあまり変わらないことが分かります。さらに、片側の界面が移動しないcase2では移動する界面前方のオーステナイトだけではなく、炭素がフェライト中を拡散して背面のオーステナイトにも吐き出されるため、両側の界面が移動するcase1と比べてフェライト厚さにほとんど違いは見られません (図3 (c))。つまり、拡散速度の大きなフェライト中の炭素拡散は律速過程にならず、二つの界面に挟まれたフェライトの成長速度は、結局はオーステナイト中の炭素拡散律速でのもものと近くなるわけです¹⁰⁾。しかしながら、変態温度が低下して両界面の易動度が減少してくると局所平衡はもはや成り立たず、界面での炭素濃度は平衡組成から大きくずれ、界面易動度が界面移動速度に影響を及ぼすと考えられます。

上記は炭素の挙動のみを考えていますが、置換型原子の拡散は炭素に比べて著しく遅いため、置換型原子を含む系では置換型原子の分配を伴わない非平衡の成長様式が現れます。この置換型原子の分配を伴わない成長モデルとして、置換型原子の拡散を全く伴わず炭素原子だけが拡散するパラ平衡 (PE) や界面の極近傍での置換型原子の分配 (spike) によって局所平衡を保ちながら炭素原子が拡散する不分配局所平衡 (NPLE) モデルが提唱されています。さらに、低温で発現するベイナイト変態では、ベイニティックフェライトが炭素原子の拡散を伴わずマルテンサイトの成長すると考えた場合、ベイナイトの生成量はPEやNPLEから予想される上限組成ではなく、オーステナイトとフェライトの自由エネルギーが等しくなるT0組成もしくはひずみエネルギーを考慮したT0'組成に支配されると考えられます。これまで界面での非平衡状態を解明するために、特にフェライトの成長速度に注目して理論と実験との比較がなされてきましたが、フェライト/ベイナイト変態に伴うオーステナイト中への炭素濃化を調べることで、変態界面での非平衡状態に関する情報が得られます。

図4に、種々の温度で変態させたFe-Mn-C合金において図3と同様の手法で測定したオーステナイト中の界面炭素濃

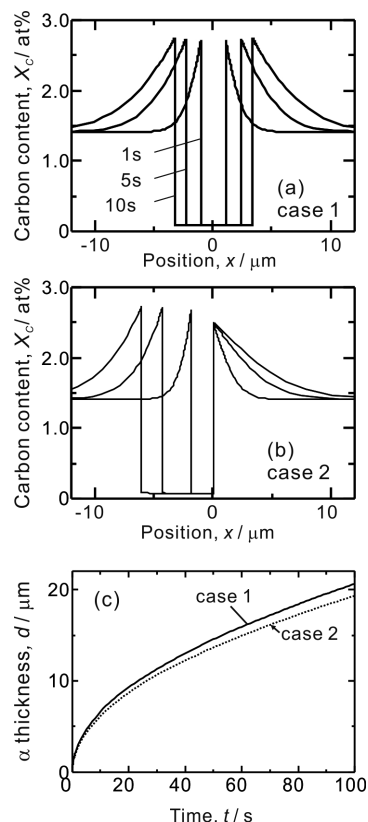


図3 二つのフェライト/オーステナイト界面を有するフェライトの成長シミュレーション、(a) 両界面の易動度が高い場合、(b) 片側の界面が動かない場合、(c) フェライト厚さの時間変化 (Fe-0.3C、1023K)

度を示します。Fe-C合金 (図4 (a)) では、測定されたオーステナイト中の界面炭素濃度は状態図中の A_{c1} 線とよく一致しており、局所平衡が成り立っていることが分かります。Fe-(0.75, 1.5, 2.0) Mn-C合金 (図4 (b) - (d)) では、オーステナイト中の炭素濃度はいずれの条件でもパラ平衡での A_{c1} 組成よりもかなり低く、変態温度が950Kよりも高い場合にはNPLEモデルの上限組成とよく一致していますが、変態温度が低下するに従いNPLE上限組成よりもさらに低炭素側にずれます。この変化は、Mnのソリュートドラッグや界面易動度の低下、フェライト変態とベイナイト変態での変態機構の違いに起因すると考えられています¹¹⁾。この点を明確にするために、NPLE上限組成がT0組成よりも低くなるFe-3Mn-C合金を用いて同様の実験を行ったところ、図4 (e) に示すようにオーステナイト中炭素濃度はNPLE上限組成よりも高くT0'組成とよく一致するという結果が得られました。このことは、ベイナイト変態に伴う炭素濃化は界面易動度が小さいことに起因する平衡組成からのずれとNPLEモデルにおけるspike生成が組み合わされたものではないことを示しており、この試料におけるベイナイト変態が無拡散的な成長であることを支持するものです。しかしながら、ベイナイト組織であっても炭素濃度はT0組成よりもかなり高い場合 (図4 (b)) や、逆に粒界フェライトであっても炭素濃度がT0組成に近

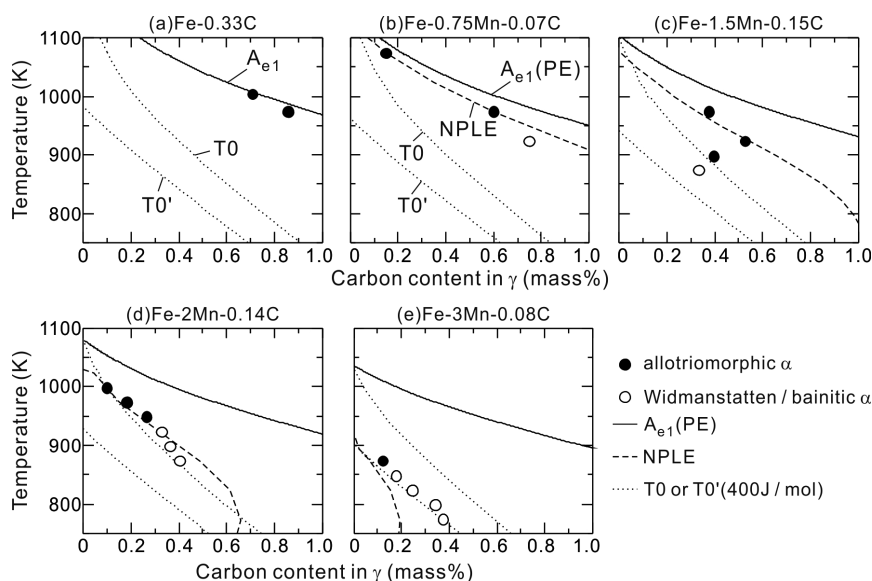


図4 Fe-Mn-C合金のフェライト／ベイナイト変態に伴うオーステナイト中炭素濃化^{8,11,12)}

い場合 (図4 (c)) も見られており、フェライト組織の形態と炭素濃化挙動は必ずしも一致していません。さらに、ひずみエネルギーやT0組成をほとんど変化させないNbやMoの微量添加によってもベイナイト変態に伴うオーステナイト中の炭素濃化は大きく変わるため^{8, 13)}、ベイナイトを無拡散的な成長ととらえるモデルでも説明できないデータも得られています。ベイナイト変態の変態機構は、古くから議論が続けられてきた重要な課題ですが、未だに決着がついておらず今後解決していきたいテーマの一つです。

3 終わりに

鉄の研究は過去に膨大な蓄積があるため、新規な現象を発見したり新しいモデルを思い付いたと思って興奮しても、調べていくうちにすでに同じことを報告している論文が見つかりがっかりしたことが何度もあります。そのたびに、乏しい実験器具や当時の体系化されていない知識でよくここまで調べ、考えたものと改めて先人の洞察力の深さに感服させられます。一方で、鉄鋼材料研究の面白さは新材料の研究とは違い、巨人の肩に乗りながらも、多くの偉大な先人たちと背比べができるところにあるとも言えます。目立たなくとも社会に大きく貢献できる鉄鋼材料研究の魅力が学生に伝わるように、まずは自分自身が研究を楽しむことを心掛け、粘り強く実験し事象の本質を考え続けることで、鉄鋼材料に残されている多くの課題のいくつかでも解き明かすことができればと願っています。今後ともご指導ご支援頂きますよう、よろしくお願い致します。

参考文献

- 1) G.Miyamoto, T.Shinyoshi, J.Yamaguchi, T.Furuhara, T.Maki and R.Uemori : Scripta Mater., 48 (2003) , 371.
- 2) G.Miyamoto, N.Takayama and T.Furuhara : Scripta Mater., 60 (2009) , 1113.
- 3) G.Miyamoto, N.Iwata, N.Takayama and T.Furuhara : Acta Mater., 58 (2010) , 6393.
- 4) G.Miyamoto, R.Hori, B.Poorganji and T.Furuhara : Metall.Mater.Trans.A, 44 (2013) , 3436.
- 5) Y.-J.Zhang, G.Miyamoto, K.Shinbo and T.Furuhara : Scripta Mater., 69 (2013) , 17.
- 6) Y.-J.Zhang G.Miyamoto, K.Shinbo, T.Furuhara, T.Ohmura, T.Suzuki and K.Tsuzaki : Acta Mater., 84 (2015) , 375.
- 7) G.Miyamoto, T.Furuhara and Y.Karube : CAMP-ISIJ, 25 (2012) , 1239.
- 8) 高山直樹 : 博士論文, 東北大学, (2011)
- 9) M.Hillert : The growth of ferrite, bainite and martensite.Internal Report.Stockholm : Swedish Inst. Metal Research, (1960)
- 10) 榎本正人 : 金属の相変態, 内田老鶴圃, (2000) , 106.
- 11) Z.-Q.Liu, G.Miyamoto, Z.-G.Yang and T.Furuhara : Acta Mater., 61 (2013) , 3120.
- 12) Z.-Q.Liu, G.Miyamoto, Z.-G.Yang, C.Zhang and T.Furuhara : Metall.Mater.Trans.A, in press.
- 13) T.Furuhara, K.Tsuzumi, G.Miyamoto, T.Amino and G.Shigesato : Metall.Mater.Trans.A, 45A (2015) , 5990.

(2015年1月7日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

茨城大学 名誉教授

榎本 正人

宮 本先生は若手研究者と言ってもすでに数多くの論文を国際誌に発表され、その中には大変良い仕事もありますので業績から言って、‘一般の部’に属する研究者です。恵まれた環境で十分に力を発揮されていますので、このペースを続けて行かれるよう願っています。宮本先生の研究分野は私とほとんど同じですから、ここでは私がこの分野で感じたことをお伝えし、それに関するお願いをしようと思います。

先生も述べておられるように、この分野は前世紀のはじめから欧米でさかんに研究されてきて、理論的な枠組みは整っているような印象を受けます。わが国はこの分野でもすぐれた先達に恵まれ、高いレベルを維持してきたと思いますが、後発であることを認めざるを得ません。相変態理論は固体の熱力学を基盤の一つにしていますが、熱力学は19世紀から20世紀初頭にかけてヨーロッパやアメリカで発展させられてきました。私が留学先で教わったLupis先生もベルギーの出身と聞きました。熱力学は量子力学や電磁気学に比べると物理の周辺の学問とみなされている感があります。学生の頃、大学で受けた授業も熱力学はいつのまにか終わってしまったという感じでした。国内の学会でパラ平衡、局所平衡

という言葉はあまり聞かなかったように思いますが、留学してわかったことは、これらはずっと以前からよく議論されている事柄でした。相変態で扱う拡散や界面の易動度はエネルギー散逸運動(energy dissipative motion)と呼ばれるものに属します。大学の授業はニュートン力学によるエネルギー保存運動の話がほとんどで、エネルギー散逸運動に関する話はバネの臨界制動や摩擦係数のところで少し出てくるだけです。このような状況ですから、変態の速度論で、(界面の移動速度) = (モビリティ) × (自由エネルギー差) という式がありますが、モビリティの中に拡散係数が含まれるということがなかなか理解できませんでした。相変態だけではなく、粒成長でもバーテックスの運動はエネルギー散逸運動ですから、材料学のコアに位置するタイプの運動といってよいでしょう。このような基本的な事柄はできるだけ若い頃に接することが大切です。大学ではエネルギー散逸運動の話を重点的かつ、系統的に講義に組み入れて、現象の理解を促進して頂くようお願いしたいものです。そうすることが、一般の関心を高め、この分野の発展を促すことにつながると思っています。

新日鐵住金(株) 先端技術研究所 上席主幹研究員

杉山 昌章

非 常に言葉を選びながらも自らの想いや研究姿勢を判り易く表現された、頼もしい「躍動」を読ませて頂きました。宮本先生は大学院の時代から良く知っており、「企業か大学かで迷われつつも現在の大学での基礎研究・教育に携わり、充実した日々を送れている」ことは素晴らしいことです。鉄鋼材料の魅力を知り、本質的な課題を抽出して解明された答えは、大学だけでなく、企業でも本当に必要な知見です。宮本先生と専門性の近い企業研究者の一人として、エールを送りたいと思います。

鉄鋼材料の高強度化に対する世の中のニーズは非常に強いものがあります。もちろん複合材料なども話題に上がりますが、鉄鋼材料組織そのものが一昔前に比べると複合材料のように複雑になっています。このような時代に入った今、鉄鋼の魅力の一つである相変態を、炭素や置換元素の元素分配を結晶学的影響も考慮して一貫して研究され続けている着眼点は、まさに現象の本質に迫れる一つの登り道だと思います。研究室にあるEPMAや最新の三次元アトムプローブを活用されていることと思いますが、まさに炭素の定量分析が可能になりつつある現在の先端的解析技術は、これからの鉄鋼材料研究の在り方を変える可能性があります。また宮本先生自らが開発された、常温でのマルテンサイト組織の結晶方位像からK-S関係を活用して高温でのオーステナイト粒の情報

を求める解析手法の提案は、新しい登り道を提示しているかもしれません。「自分自身が研究を楽しみ、粘り強く実験」とはまさにその通りであり、その研究姿勢が国内外の同分野の研究者に与える影響も大きいことでしょう。

さて、今後の展望はどうでしょうか？鉄鋼は社会基盤を支える最も重要な素材であることに疑う余地はありませんが、学問の世界では「巨人の肩に乗りながら」という表現が使われています。世に普及する材料ですから、その様々な特性を表現する道標は、すでに行われた先人達の研究成果と洞察力の上に成り立っています。それだけに現在の大学では新しい学問領域としては他の分野に見劣りし、「目立たなくとも社会に大きく貢献できる」と書かざるを得ないような状況なのかもしれません。しかしながら、国内だけをみても車両等の構造物や建築物の基本構成部材の見直しは必須であり、また環境を考慮した未来社会に向けて新しい基本構造部材の在り方が問われています。今後を支える若手の研究者の皆様には、鉄鋼の中に、新たな素材としての息吹をもたらすような基礎基盤研究の展開を期待したいと思います。宮本先生のような先人達の優れた研究成果を十分に勉強した上での基礎研究への執着が、必ずや日本ならではの新しい素材を生み出す原動力になると思います。大いに期待いたします。