



入門講座

平衡状態図の活用－6

鉄鋼における局所平衡による界面移動

Migration of Phase Interface under Local Equilibrium in Multi-component Steel

榎本正人 茨城大学
名誉教授

Masato Enomoto

1 局所平衡とは

鉄鋼組織は変態、析出、回復、再結晶、粒成長などにより形成される。鉄鋼組織の計算予測は需要が高いと思われるが、変態と析出の過程は通常、核生成、成長および粗大化に分けて議論される。核生成速度の計算予測には古典核生成理論を使い、成長速度は移動界面での局所平衡を仮定することが多い。この小文では多元合金における局所平衡に焦点を当てて、基本概念や問題点を考察してみたい。

無拡散変態を除けば、変態界面の移動は母相/生成相間の原子の拡散輸送で律速される。多元合金における界面移動を数式で表すと、

$$(c_i^p - c_i^m) \cdot g = -J_i \quad (1)$$

のようになる。ここで、 J_i は*i*番目の溶質原子の拡散流束、 g は界面の移動速度、 c_i^p は新相の*i*番目の溶質原子濃度、 c_i^m は界面における母相の溶質原子濃度である(図1参照)。 J_i は自身の濃度勾配だけでなく、他の溶質原子の濃度勾配によっても引き起

され、

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - \sum_{j \neq i} D_{ij} \frac{\partial c_j}{\partial x} \quad (2)$$

と書き表される。 D_i は母相中の*i*番目の溶質原子の拡散係数であり、 D_{ij} は交差拡散係数(cross diffusion coefficient)と呼ばれる^{1,2)}。上式は生成相内の拡散を考慮しておらず、一般的には、右辺に生成相内の流束も加えた式になる。

局所平衡とは、変態界面がその前後で成分原子の化学平衡を保ちながら移動することであり、非平衡で起こる変態現象の理解を促進するために導入された仮設である。2元合金では温度と圧力が決まれば、2相平衡の組成は特定できる。多元合金では化学平衡を達成できる平衡共役線は無数にあり、Feを含めた成分原子の数を*m*とすると、(*m*-1)個の流束釣り合いの式で*g*が同じになるような共役線が選ばれようとする。これを界面共役線と呼ぶ。全ての D_i が等しければ、界面共役線はバルクの組成を通過し、通常想起するような平衡共役線となる。ステンレスのような置換型合金では、 D_i の差は小さいので、界面共役線はバルク組成の近くを通るが、炭素鋼では炭素と置換型元素の拡散係数の違いが大きいので、界面共役線はバルク組成から最も離れたところを通る^{2,3)}。局所平衡を仮定すると、鋼の組織形成の理解を大幅に促進できると思われるので、本稿はそのような観点から関連する事柄を挙げ、問題点を議論する。合金元素として、ほとんどの例でMnを想定しているが、炭素との相互作用の違い(親和性があるか反発相互作用か)やオーステナイト、フェライト、炭化物などの相安定性に及ぼす影響を考慮すれば、他の元素についても同じように議論できる。

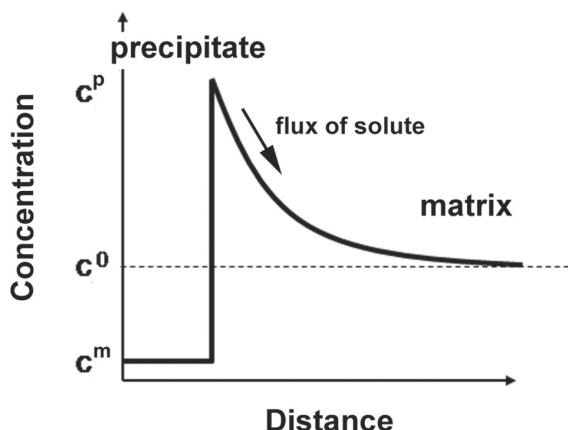


図1 変態、析出界面の拡散プロファイル

2 界面共役線の予測と成長モード

2.1 フェライト変態

図2はFe-C-Mn合金のFeコーナー付近の α/γ 相境界を

示す。合金AでオーステナイトからMnの分配を伴わないでフェライトが生成するとする。このときのフェライトの組成はAを通る水平線と $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 境界の交点1になり、それに対するオーステナイト側の組成は平衡共役線で結ばれた点2である*。次に、点2を通る炭素の等活量線を描くと、その活量はバルク組成の炭素の活量より大きく、界面の前方に向かう炭素の流束が生じる。フェライトの成長には炭素が排除されなければならないので、合金AではMnの拡散を伴わないでフェライトが成長できることがわかる。図3に界面付近の炭素とMnの濃度プロファイルを模式的に示す。炭素の等活量線と水平線の交点を3とすると、この点はフェライトがMn

の分配なしで成長できる炭素濃度の上限である。Mn濃度がこれより大きい合金で、同様の作図を行うと、界面における炭素の活量がバルクにおける炭素の活量より小さくなり、フェライトは成長できない(図4)。そこで、Mnの拡散が起こり、共役線が図に示す位置まで下がってくれば、界面における炭素の活量がバルクと同じ、あるいはそれ以上になり、フェライトの成長が可能になる。このとき、フェライトのMn濃度はバルクより小さくなっている。バルクのMn濃度を变化させ、点3を結ぶと、Mnの分配(partition local equilibrium、略してPLE)モードと不分配(negligible partition local equilibrium、略してNPLE)モードの境界線が描かれる。

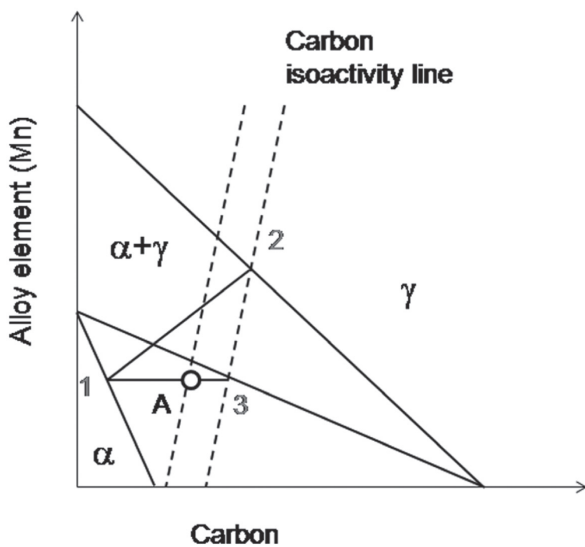


図2 局所平衡(NPLE)下のフェライト変態における界面共役線と炭素の活量

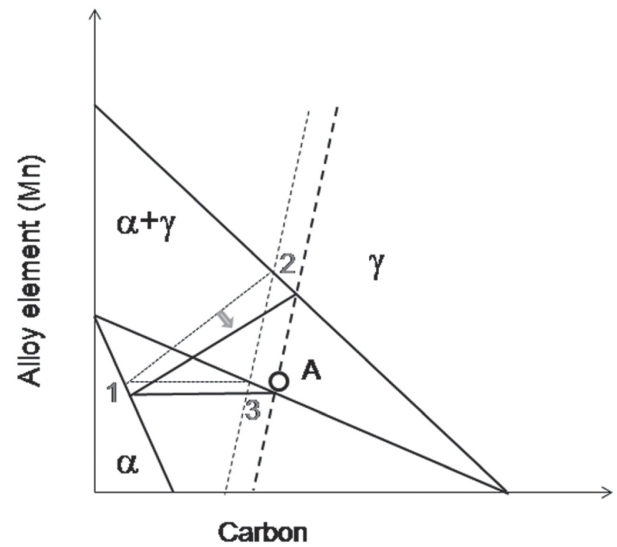


図4 PLEモードのフェライト変態における界面共役線と炭素の活量

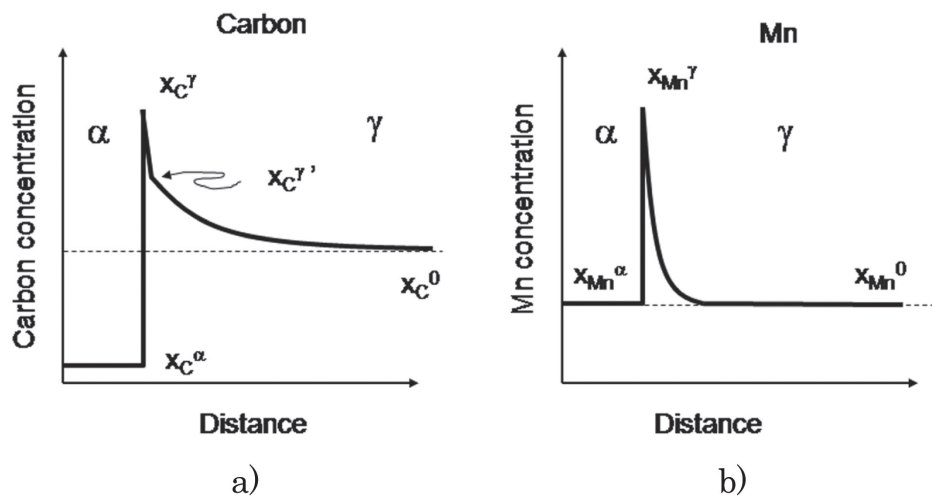


図3 NPLEモードにおける炭素とMnの拡散プロファイル

*縦軸がモル分率のような濃度とすると、厳密には水平線ではなく、FeとMnの濃度比—u-fraction—が一定の線である。炭素濃度が小さいのでほぼ水平線に近い。

図3aの炭素プロファイルには界面近傍に鋭く尖った部分が見られる。この部分は図3bのMnスパイクに相当している。炭素とMnは親和性があり、Mnは炭素の活量を下げるので、尖った部分の活量は大幅に下がっていることに注意する。Mnスパイクの幅が極めて狭いことが予想されるので、合金元素の濃度スパイクの存在について多くの議論が交わされている(5章を参照)。その議論において、局所平衡の対極として考えられているのが、パラ平衡 (paraequilibrium) である⁴⁾。パラ平衡はMnの拡散スパイクが全く存在せず、炭素の化学平衡のみが成立すると考える。paraは「疑似」、「副」を意味する接頭辞であるから、局所平衡の一種とも言えなくもない。図5に示すように、パラ平衡界面における炭素の活量はバルク組成の炭素の活量より大きいので、フェライトはMnの分配を伴わずに成長できる。

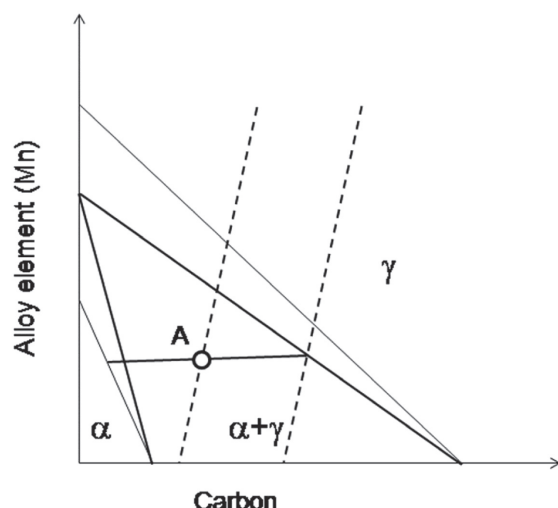


図5 パラ平衡モードのフェライト変態における界面共役線と炭素の活量

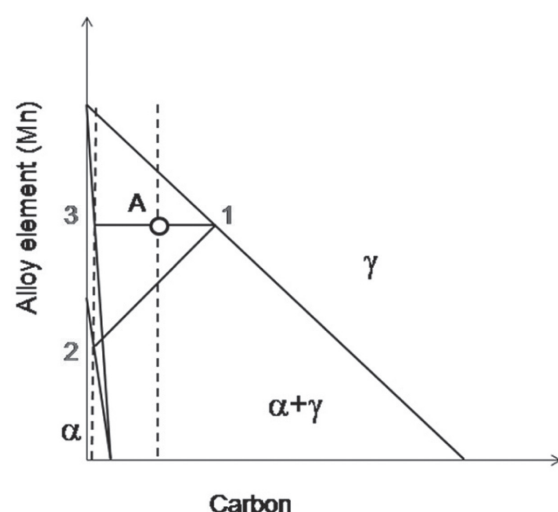


図6 フェライトからのオーステナイト成長における界面共役線と炭素の活量

2.2 フェライトからのオーステナイトの成長

この場合も合金元素の拡散を伴わないでオーステナイトが成長できるか否かを考える。図6でバルク組成Aを通る水平線を引き (1)、共役線を引いて界面におけるフェライトの組成 (2) を得る。2における炭素の活量はバルクの活量より低いので、界面に向かう炭素の流束が発生し、オーステナイトが成長できる^{5,6)}。また、2を通る炭素の等活量線 (フェライト中の等活量線であることに注意) と水平線との交点 (3) を求めれば、オーステナイト化におけるMnの分配/不分配の境界が得られる。図からわかるように、2相域の大部分を不分配 (NPLE) モードが占め、分配 (PLE) 領域は縦軸に沿った狭い部分であるが、2相域焼鈍 (intercritical annealing) ではNPLEによる成長は短時間で終了し、大部分の時間はPLE成長に費やされる。

2.3 合金炭化物の析出

図7に γ/θ 相境界を含むFe-C-X合金状態図 (X=Mnを想定している) の等温断面を示す。合金AでMnの分配を伴わずにセメンタイトが成長するとすれば、水平線を引き (1)、平衡共役線を引いて、オーステナイト中の界面組成 (2) を得る。2における炭素の活量は、バルクの炭素活量より小さいので、界面に向かって炭素は拡散し、セメンタイトは成長できる。また、2を通る炭素の等活量線と水平線の交点 (3) がセメンタイトの成長におけるMnの分配/不分配の境界を与える。合金Aがこの境界の左側にあれば、炭素活量の大小関係が逆になり、セメンタイトの成長にMnの拡散が必要になる。セメンタイトの析出温度が低いときは、パラ平衡の可能性もある⁷⁾。フェライトからのセメンタイトの析出についても全く同様に考えればよい。

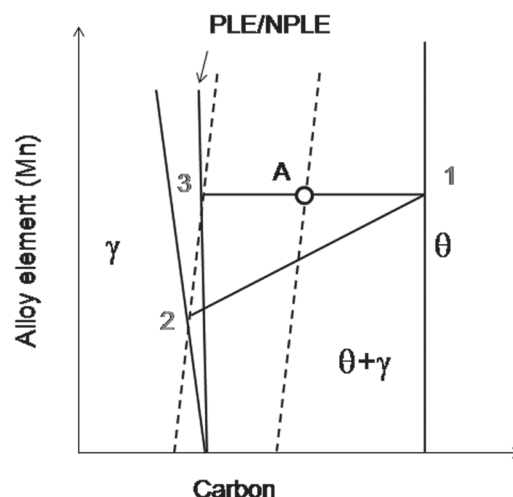


図7 セメンタイト析出における界面共役線と炭素の活量

2.4 合金炭化物の溶解

図7と同じバルク組成Aの合金を温度 T_1 で長時間保持すると、組成aのオーステナイトと組成bのセメンタイトからなる組織が得られる。これを溶解の初期組織とする。温度を T_2 に上げると、セメンタイトの溶解が始まるが、合金元素の拡散を伴わないで溶解が起こりうるかを検討する^{3,8)}。図8aのように、bを通る水平線を引き、 $\gamma / (\gamma + \theta)$ 境界との交点をcとする。点cを通る炭素の等活量線をひくと、cにおける炭素の活量がマトリクスaの炭素の活量より大きいので、セメンタイトはMnの拡散を伴わずに溶解できる。点cと平衡共役線で結ばれる点dはセメンタイト中の界面組成を表している。図8bと8cにMnと炭素の拡散プロファイルを示す。炭素のプロファイルで段差が見られるが、これは初期組織の

界面でMn濃度が不連続に変わっていたためである。炭素の活量は段差の前後で連続的に変化している。

温度上昇の幅が小さいと、図9aに示すように、cにおける炭素の活量がバルクにおける炭素の活量より小さくなる。従って、Mnの拡散が起こり、cがc'の位置まで下がってくれば炭素の活量が等しくなり、溶解が進行する。この溶解はMnの拡散を必要とするので、ゆっくりと起こる。図9bと9cにこのモードにおけるMnと炭素の濃度プロファイルを示す。

2.5 フェライト/炭化物混合組織からのオーステナイト化

最後に、フェライトとセメンタイトの混合組織からのオーステナイト化を考察する^{9,10)}。混合組織は層状（パーライト）とセメンタイトが球状化した場合の両方を想定している。図

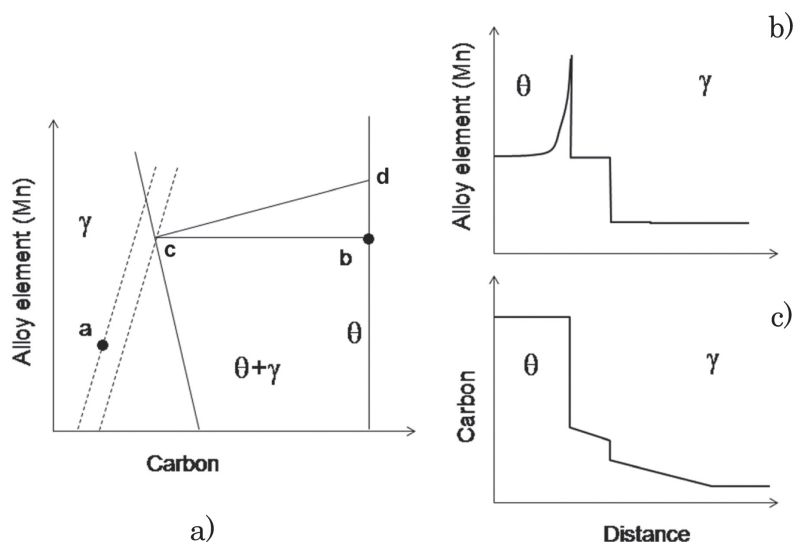


図8 a) NPLe モードのセメンタイトの溶解における界面共役線と炭素の活量、b) Mn の濃度プロファイル、c) 炭素の濃度プロファイル

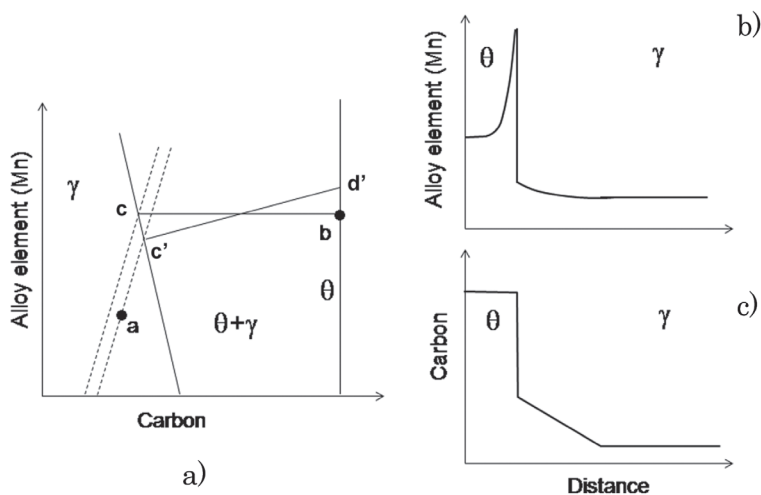


図9 a) PLe モードのセメンタイトの溶解における界面共役線と炭素の活量、b) Mn の濃度プロファイル、c) 炭素の濃度プロファイル

10aの等温断面で、合金元素 (Mn) の拡散を伴わないでオーステナイトが成長できるか否かを検討する。初期組織におけるフェライトとセメンタイトの組成をaとbで表す。aを通る水平線が $\alpha / (\alpha + \gamma)$ 境界と交わる点をc、bを通る水平線が $\gamma / (\gamma + \theta)$ 境界と交わる点をdとし、c、dにおける炭素の等活量線を引く。図10aのように、dにおける炭素の活量がcにおける活量より大きければ、オーステナイトはMn

の再分配なしで成長できる。このような状況は高温で起こり易く、温度が低下するとcとdにおける炭素の活量は近づいていき、やがて一致する (図10b)。さらに温度が低下するとdにおける炭素の活量がcより小さくなり、Mnの拡散が起こってはじめて、オーステナイトが成長できるようになる (図10c)。図10bの分岐点以下では、オーステナイトの成長はゆっくりと起こる。一方、分岐点より上では炭素の拡散に律速されるので成長は速いが、速い成長は途中までで、その後はMnの拡散が伴った成長に移行する。温度が非常に高ければ、最後まで炭素の拡散律速でオーステナイト化が進行する。著者らは100%炭素の拡散でオーステナイト化が完了する温度について考察している^{11,12)}。

3 局所平衡の成立を示唆する実験事実

3.1 フェライト変態における合金元素の分配挙動

AaronsonとDomian¹³⁾ は今から50年ほど前に、Mn、Niなど8種類の合金元素 (X) を含むFe-C-X 3元合金をオーステナイト化の後、 A_{e3} 点以下の種々の温度で等温保持し、フェライト中のXの濃度を測定した。その結果、図11に示すように、分配の度合いが保持温度につれて変化し、ある温度以下で分配が起こらなくなることを報告した。合金元素によっては、分配が起こる温度範囲が狭く、測定した温度の中では1点しか再分配が起こらないものもある。測定データは変態初期のものであり、ソフトインピンジメントの影響は小さいと考えられる。図中に、局所平衡を仮定した計算結果を示す¹⁴⁾。測定値とは少しずれてはいるが、定性的な傾向は一致している。また、分配が停止する温度もほぼ一致している。

ここで、合金元素を2種類添加したFe-C-X₁-X₂ 4元合金にお

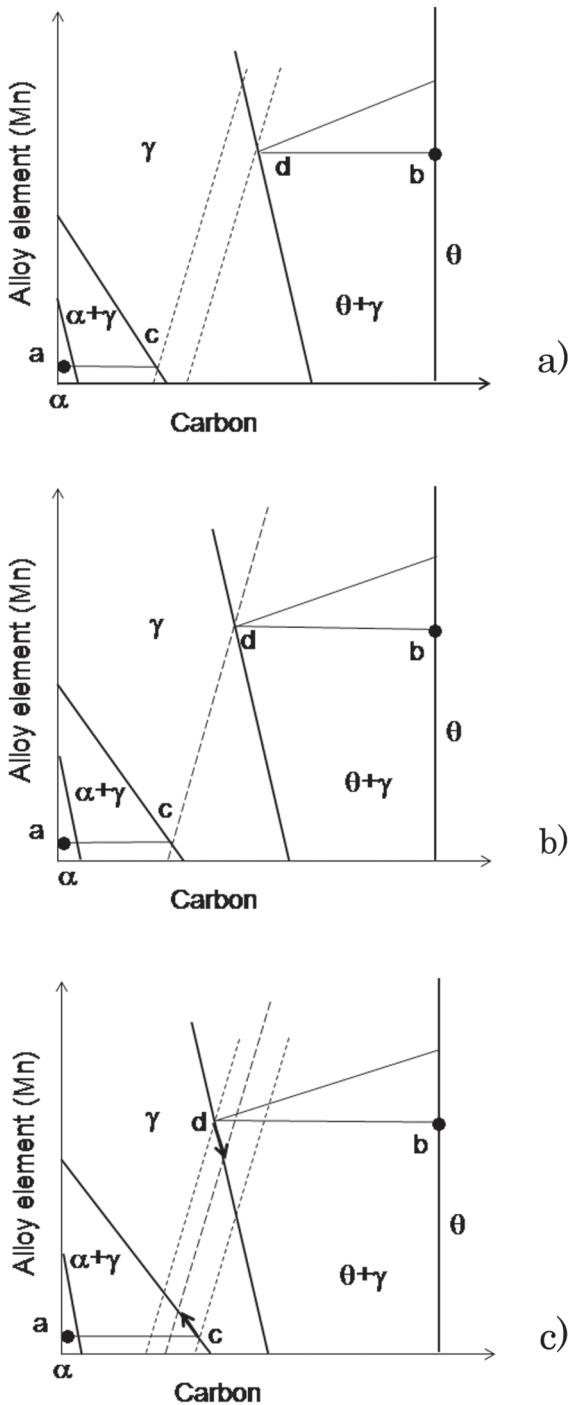


図10 セメンタイトとフェライト混合組織からのオーステナイト成長における界面共役線と炭素の活量
a) NPLEモード、b) 分岐点、c) PLEモード

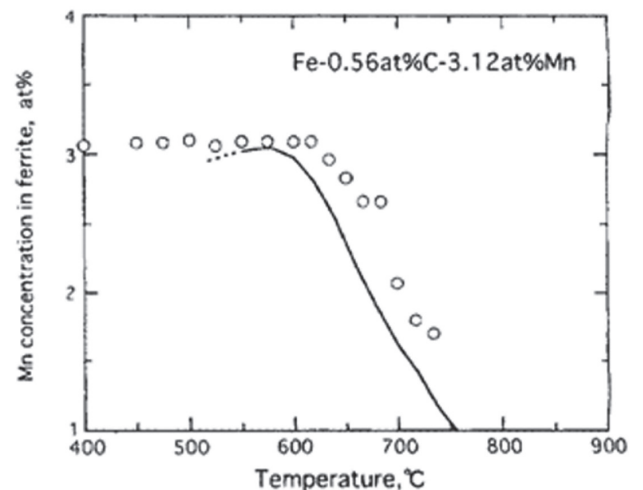


図11 フェライト中のMn濃度の変態温度に対する依存性。実線は計算値

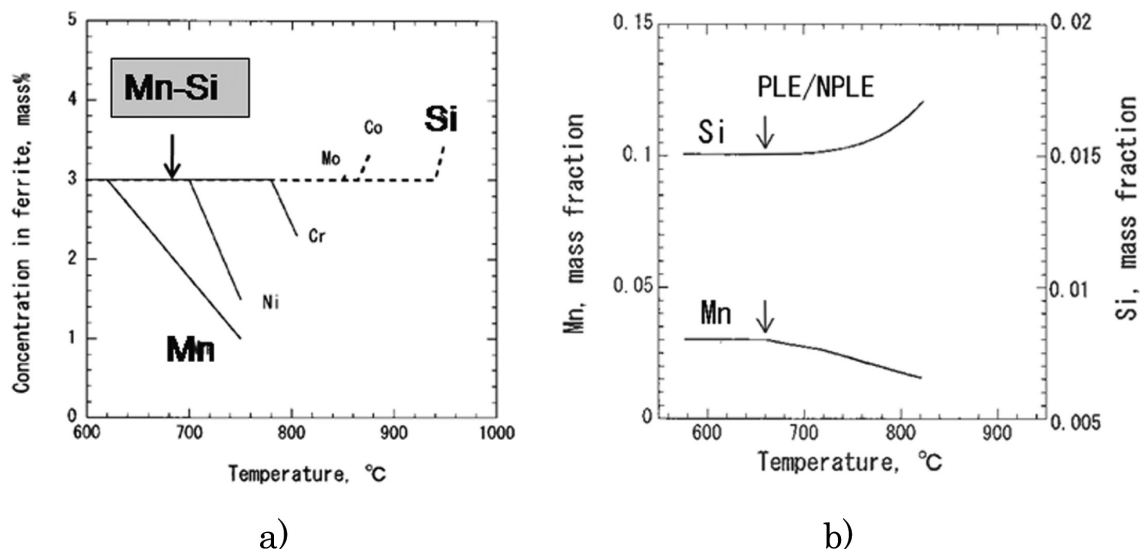


図12 a) Fe-C-X3合金のフェライト変態における合金元素の分配。実線はオーステナイト安定化元素、b) は、Fe-C-Mn-Si4元合金におけるMnとSiの分配挙動

ける分配挙動について、付け加えておく。図12aに示すように、3元合金ではMn ($=X_1$) とSi ($=X_2$) の分配が停止する温度は大きくずれている。4元合金では、これらの元素は3元合金のように別々に分配するのであろうか。結果は否であり、Mn、Siとも分配、不分配は共通の温度を境にして起こる¹⁵⁾。この組み合わせの場合、図12bに示すように、分配/不分配の分岐点はMnよりになり、Siは3元合金よりずっと低い温度まで分配を起こすことになる。

3.2 脱炭による脱 α/γ 界面移動

変態途中のフェライト界面は、粒ごとに方位が異なり結晶粒としての形状も異なるうえに、隣接粒とのソフトインピンジメントが比較的に早期に起こり始める。これに対し、脱炭時の界面はほぼ平面か、球面など対称性の高い界面が得られやすい。さらに、成長速度が遅く、長時間の測定が可能であることや、数多くの結晶粒が界面を構成しているので、移動速度は平均値と見なせるなどの特徴がある。ZurobらはFe-C-X合金を脱炭した時の α/γ 界面移動を測定し¹⁶⁾、シミュレーションとの比較により、測定温度範囲ではパラ平衡よりNPLEの成長と結論付けた¹⁷⁾。時期は前後するが、フェライトの析出に対しては、Fe-C-SiでNPLE成長に合致することが報告されている¹⁸⁾。

3.3 α/γ 界面における炭素濃度の直接観察

宮本、古原のグループでは一連のFe-C-X合金を用い ($X = \text{Mn, Mo, Si}$ および4元合金)、不完全変態における変態停留のメカニズムを解明する目的で、 α/γ 界面前方の炭素濃度を高分解能EPMAで広範囲に測定している¹⁹⁻²¹⁾。それに

よると、やや不規則な変化は見られるものの、変態停留が起こった時点では、界面の炭素濃度が局所平衡（前述の点3）に近いことを報告している。また、山下らはチェンバー内の汚染（コンタミ）を特別な工夫によって減少させたEPMA（C-analyzer）によって、 α/γ 界面前方の炭素濃度を測定し、合金組成や保持時間により、パラ平衡ないし、局所平衡を示唆する炭素濃度を報告している²²⁾。

4 局所平衡からのずれをもたらす要因

局所平衡の界面共役線は、状態図の平衡相境界と同じように、

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\gamma \quad \text{..... (3)}$$

で計算される。界面移動には、摩擦力が発生する。摩擦力には内部 (intrinsic) 要因と外部, extrinsic) 要因がある。前者は、界面における格子の乱れや格子の組み換えに伴い発生するもので、界面速度は摩擦と逆比例の関係にある易動度 (mobility) M を使って、

$$g = M \frac{\Delta G_m}{V_m} \quad \text{..... (4)}$$

と書き表わされる。ここで、 g は界面の移動速度、 ΔG_m は界面前後の2相の自由エネルギー差、 V_m はモル体積である。 M の値は研究者によって報告される値が大きく異なり、正確な値は確立されていない^{23,24)}。

後者は不純物や溶質原子が界面に集積し、それを引きずることにより発生する摩擦力（ソリュートドラッグ）である。より

具体的には、偏析原子のポテンシャルエネルギーが界面内の位置によって異なり、界面の移動により界面内で最安定の位置からずれることにより発生する。Cahn²⁵⁾の理論では、

$$P = -N_V \int_{-\delta}^{\delta} (c - c^0) \frac{dE}{ds} ds \quad (5)$$

により、ソリュートドラッグ力を計算する。ここで、Pはドラッグの力、 N_V は単位体積当たりの原子数、 c^0 は偏析原子のバルク濃度、Eは偏析原子と界面の相互作用エネルギー、 δ は界面の幅である。また、Hillert-Sundman²⁶⁾の理論では、ドラッグに伴って散逸する自由エネルギーを、

$$\Delta G^{drag} = -\frac{V_m}{g} \sum_i \int_{-\delta}^{\delta} \frac{d\mu}{ds} ds \quad (6)$$

で計算する。 g は界面の速度、 μ は偏析原子の化学ポテンシャルである。図13に界面の摩擦力によって散逸する自由エネルギーが移動速度に対してどのように変化するかを模式的に示す。intrinsicの摩擦力による散逸エネルギーは移動速度とともに単調に増加する。これに対し、ソリュートドラッグ効果は途中にピークがあり、界面の移動速度が大きすぎても小さすぎても働かない。ドラッグ力が最大になるのは、界面の移動速度が界面内の偏析原子の拡散速度と同じオーダーのところである。偏析の量はグラフの左に向かって単調に減少するので、界面の速度が小さいと偏析量は大きい、ドラッグは働かなくなる。界面内の拡散速度とは、界面に沿った拡散ではなく、界面を横切る方向の拡散速度 (trans-interface diffusivity) であって、その値は未だよくわかっていない。Moなどを含む低合金鋼ではフェライトの成長速度がドラッグのピークの位置に重なる可能性があり、ソリュートドラッグが変態停留の原因の一つと考えられている²⁷⁾。

摩擦力などを含めたとき、界面における溶質原子の濃度は、

$$\mu_i^{\alpha} + \left(\frac{g}{M} + \frac{\Delta G^{drag}}{V_m} + \frac{2\sigma}{\rho} \right) V_i^{\alpha} = \mu_i^{\gamma} \quad (6)$$

によって計算される。ここで、 μ_i はi番目の溶質原子の化学ポテンシャル、 σ は α/γ 界面エネルギー、 ρ は界面の曲率半径、 V_i はi番目の原子のモル体積である。式(3)と比べると、左辺 (生成相の側) に3つの項が追加されている。このうち、2つは上に述べたintrinsicとextrinsicの摩擦力によるものであるが、3つ目の項はGibbs-Thomson効果を表す項である。つまり、局所平衡からのずれを引き起こす要因として、当面、界面の摩擦力とG-T効果の2つをあげることができる。最近、高炭素合金でフェライトプレートの成長速度が、ある温度以下ではほぼ一定になることが報告された²⁸⁾。このように、局所平衡は合金元素だけでなく、条件が揃えば炭素についても破

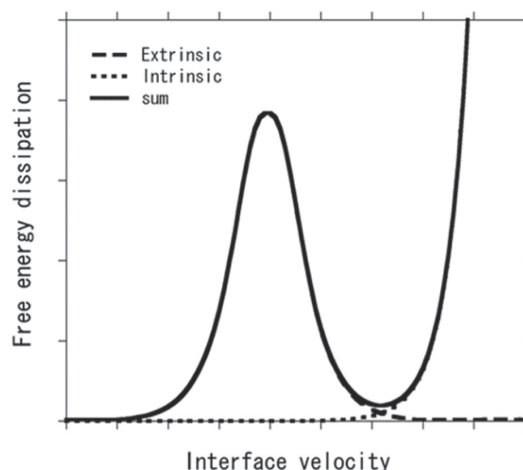


図13 移動速度に対する界面摩擦力の変化。点線は界面に固有 (intrinsic) の摩擦力、破線は外部要因 (ソリュートドラッグ) による摩擦力、実線は双方の和を表す

れる可能性がある。条件としては、プレート先端の鋭い曲率、低温における炭素の界面偏析などが考えられるが、今後の展開が期待される。

5 合金元素のスパイクは存在する？

局所平衡では合金元素のスパイクの存在が想定されている。これは新相が合金元素の濃度が不変のまま成長するという前提から導かれるものであるが、スパイクの幅 (合金元素の拡散域の広がり) が原子間距離以下になることが多い²⁹⁾。実際、濃度プロファイルといったスパイクの存在に関する直接的な証拠は示されていないように思われる³⁰⁾。それに対し、3.2で述べたようなNPLeを示唆する実験結果を説明するために、界面内の速い拡散を想定し、界面内に仮想的なスパイクが存在するという見方がある。界面内にスパイクの全体が存在するのではなく、スパイク先端の濃度が局所平衡を保っていればよい。これについても偏析原子は界面との間に相互作用ポテンシャルがあるので、スパイク先端の濃度はマトリクス内のスパイクとは異なるうえに、界面偏析もあるので、界面内の仮想的なスパイクを実験的に検証することは容易ではないと思われる。

6 結び

状態図の情報を有効に活用できる局所平衡下の界面移動について、基本概念や界面共役線の求め方、析出や変態での適用例、実験的な検証、適用限界について述べた。この理論は、合金元素の効果を最大限利用する鉄鋼の組織制御、組織予測には欠かせない理論であり、理論が適用可能な事例だけでな

く、局所平衡からのずれという観点も含めて、多面的、総合的に研究が進むことを期待する。

参考文献

- 1) J.S.Kirkaldy and D.J.Young : Diffusion in the condensed state, Ch. 5, The Institute of Metals, London, (1987)
- 2) D.E.Coates : Metall. Trans., 3 (1972), 1203.
- 3) 榎本正人 : 金属の相変態, 第2版, Ch. 5, 内田老鶴圃, (2005)
- 4) M.Hillert : Thermodynamics and Phase transformations : The selected works of Mats Hillert, ed.by J.Ågren et al, EDP Sciences, Les Ulis Cedex A, France, (2006)
- 5) C.Atkinson, T.Akbay and R.C.Reed : Acta Metall. Mater., 43 (1995), 2013.
- 6) R.Wei, M.Enomoto, R.Hadian, H.S.Zurob and G.R.Purdy : Acta Mater., 61 (2013), 697.
- 7) S.Babu, K.Hono and T.Sakurai : Metall. Mater. Trans. A, 25 (1994), 499.
- 8) M.Hillert, K.Nilsson and L.-E.Torndahl : JISI, 209 (1971), 49.
- 9) Y.Xia, M.Enomoto, Z.G.Yang, Z.D.Li and C.Zhang : Philos. Mag., 93 (2013), 1095.
- 10) Z.N.Yang, Y.Xia, M.Enomoto, C.Zhang and Z.G.Yang : Metall. Mater. Trans. A, 47 (2016), 1019.
- 11) Z.N.Yang, M.Enomoto, C.Zhang and Z.G.Yang : Philos. Mag. Lett., 96 (2016), 256.
- 12) M.Enomoto, S.Li, Z.N.Yang, C.Zhang and Z.G.Yang : Calphad, 61 (2018), 116.
- 13) H.I.Aaronson and H.A.Domian : Trans AIME, 236 (1966), 781.
- 14) M.Enomoto : Metall. Mater. Trans. A, 37 (2006), 1703.
- 15) R.Wei, K.Kanno and M.Enomoto : Metall. Mater. Trans. A, 42 (2011), 2189.
- 16) A.Phillion, H.S.Zurob, C.R.Hutchinson, H.Guo, D.V.Malakhov, J.Nakano and G.R.Purdy : Metall. Mater. Trans. A, 35 (2004), 1237.
- 17) H.S.Zurob, D.Panahi, C.R.Hutchinson, Y.Brechet and G.R.Purdy : Metall. Mater. Trans. A, 44 (2013), 3456.
- 18) G.Inden and C.R.Hutchinson : in Austenite formation and decomposition, ed. by E.B. Damm and M. J. Merwin, TMS, Warrendale, PA, (2003), 65.
- 19) Z.-Q.Liu, G.Miyamoto, Z.G.Yang and T.Furuhara : Acta Mater., 61 (2013), 3120.
- 20) Y.Xia, G.Miyamoto, Z.G.Yang, C.Zhang and T.Furuhara : Acta Mater., 91 (2015), 10.
- 21) H.-D Wu, G.Miyamoto, Z.G.Yang, C.Zhang, H.Chen and T.Furuhara : Acta Mater., 133 (2017), 1.
- 22) 山下孝子, 榎本正人, 田中裕二, 松田広志, 名越正泰 : 鉄と鋼, 103 (2017), 622.
- 23) M.Hillert and L.Höglund : Scr. Mater., 54 (2006), 1259.
- 24) M.Enomoto and X.L.Wan : Metall. Mater. Trans. A, 48 (2017), 1572.
- 25) J.W.Cahn : Acta Metall., 10 (1962), 789.
- 26) M.Hillert and B.Sundman : Acta Metall., 24 (1976), 731.
- 27) H.Chen, Z.G.Yang, C.Zhang, K.Zhu and S.van der Zwaag : Acta Mater., 104 (2016), 62.
- 28) J.Yin, L.Leach, M.Hillert and A.Borgenstam : Metall. Mater. Trans. A, 48 (2017), 3997.
- 29) J.R.Bradley and H.I.Aaronson : Metall. Trans., 12A (1982), 1729.
- 30) H.K.D.H.Bhadeshia : Current Opinion in Solid State and Materials Science, 20 (2016), 396.

(2018年11月28日受付)