



## 入門講座

鉄鋼材料における析出物の利用－1

# 鉄鋼における析出現象を考える

Precipitation in Steels

古原 忠

Tadashi Furuhashi

東北大学  
金属材料研究所  
教授

## 1 はじめに

析出強化は、アルミニウム、銅、マグネシウムのような相変態のない軽金属において結晶粒微細化強化とともに最も重要な強化機構である。鉄鋼における析出現象も、添加元素の固溶限が低いフェライトが主相である薄鋼板や焼戻しマルテンサイトを用いる機械構造用鋼、高温強度を維持するフェライト系耐熱鋼を中心とした析出強化、厚鋼板の熱間加工時のオーステナイトの結晶粒微細化や未再結晶組織の維持、機械構造用鋼の浸炭時の粒成長抑制など、様々な鋼種においてその重要性は疑問の余地がないところである<sup>1)</sup>。

鉄鋼、非鉄合金に関わらず析出物はナノスケールや非平衡状態での利用が主体で、構造／組成やサイズ／形態の変化が複雑であり、その生成過程の詳細はまだ未解明である場合が多い。本稿では、複雑な析出現象の理解を少しでも深めるために、熱力学と速度論、結晶学に関しての幾つかの課題について述べる。

## 2 析出の熱力学と速度論

均一固溶体からの析出は、準安定母相から組成や構造の違う相領域が形成される形で起こる。ランダムに原子が配置した不規則固溶体から、結晶構造の変化を伴わずに組成ゆらぎで析出が起こる場合は、固溶体の安定性の観点から核生成・成長型およびスピノーダル型に分類される。ある組成の固溶体を考えた場合に、自由エネルギー曲線が下に凸な場合は、微小な組成ゆらぎが起こると系のエネルギーは上昇するので、組成ゆらぎは消滅し固溶体が安定に保たれる。しかし、自由エネルギー曲線が上に凸な場合は、濃度ゆらぎが起こると系のエネルギーは低下する。後者では2つの極小を持つ自由エネルギー曲線が発生し、変曲点 ( $\partial^2 G / \partial x_B^2 = 0$ ) であるスピノーダル線の内側ではわずかな濃度ゆらぎが起こって

も、そのゆらぎ幅が大きくなるスピノーダル分解が起こる。これに対して、パイノーダル線 ( $\partial G / \partial x_B = 0$ ) の内側でスピノーダル線との間では濃度のゆらぎの幅が大きい場合 (接線と自由エネルギーの交点以上) にのみ核生成・成長型の相分離が起こる。

古典的な核生成では、Fig.1のように生成相の構造・組成を持つクラスターが拡散過程で原子が付着あるいは離脱することで成長・収縮して、系に種々のサイズのクラスターの熱平衡分布が存在していると考えられる。ここで  $n$  個の原子からなるクラスター ( $n$ -mer) の数密度  $C_n$  は次の式で与えられる。

$$C_n = N \exp(-\Delta G_n / kT) \dots\dots\dots (1)$$

クラスターの形成エネルギー  $\Delta G_n$  には、界面エネルギーと駆動力 (体積自由エネルギー変化) の兼ね合いで、あるクラスターサイズのところで極大値が存在する。これを臨界核と考え、原子がさらに1個付着すればそのまま大きく成長でき、検出できる核生成に至るとというのが古典論の描像である。

このような原子移動の素過程を直接記述してクラスターの成長・収縮を扱う離散的なモデル<sup>2)</sup>では、臨界核はFig.2 (a)のように、母相とシャープな界面で区切られ均一な組成を持つと仮定する。粒界や転位上の不均一核生成でも、シャープな界面のモデルが一般的である。一方、CahnとHilliard<sup>3)</sup>は不均一な組成場における揺らぎの発展を扱う連続体モデルを提唱した。この場合、一次元の濃度揺らぎによる均一系との自由エネルギー差は、自由エネルギー密度項と濃度勾配に起

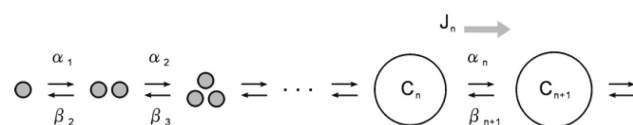


Fig.1 Growth and shrinkage of clusters of various sizes.  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ : atomic attachment and detachment rates of atom at  $i$ -mer, respectively.  $C_n$ : number density of  $n$ -mer.

因する界面エネルギー項を用いて、以下の形で与えられる。

$$\Delta G = \int (\Delta G(C) + \kappa (dC/dx)^2) dx \dots\dots\dots (2)$$

Cは溶質濃度、Kは自由エネルギー密度の展開係数を含む係数項である。核生成は、 $\Delta G$ を溶質量保存という拘束下で極大にする濃度分布の形成として扱い、析出物と母相の間では組成は連続的に変化する (Fig.2 (b))。特に、過飽和度が大きくなると界面の組成勾配が緩やかになり、核の組成も二相平衡からずれる。さらに、濃度勾配は通常格子定数の変化を伴うことから、整合歪の影響も考慮される。整合歪エネルギーは正であるので、その影響により二相分離可能な領域はより低温かつより狭い組成範囲にシフトする。

当初、離散的モデルと連続体モデルは、それぞれスピノーダル線近傍での析出の取り扱いに課題があったが、種々のサイズのクラスターの凝集と分離を考慮したクラスター形成理論<sup>4)</sup>では、固溶限近傍からスピノーダル領域まで統一して表現できる。連続体モデルでは、核生成を取り扱うことができなかったが、宮崎らは非線形スピノーダル理論を用いて、核発生に近い不均一で大きな濃度ゆらぎの発達をモデル化している<sup>5)</sup>。1980年代までの析出研究はWagnerとKampmannの解説<sup>2)</sup>にまとめられているので、これを参照されたい。

析出現象では過飽和度が大きくなると、たくさんの核が発生し、核生成・成長・粗大化の過程で既存の粒子と新しい粒子とが相互作用を持ちながら反応が進行する。体拡散律速での粒子径は、成長段階では時間の1/2乗に、粗大化では時間の1/3乗に比例することから、粒子間相互作用を考慮するとFig.3 (a) に示す連続的時間変化が期待される。また、界面反応や高速拡散が律速する過程では、時間指数は異なる。核生成・成長段階から粗大化段階への遷移まで考慮した析出モデリングとしては、核生成、成長、粗大化を同時に考慮し各時間における析出粒子のサイズ、密度等が計算可能なNumerical model (Nモデル) が提案されている<sup>6)</sup>。Fig.3 (b) は核生成が同時期に起こった析出粒子を1つの集団として成長を取り扱うが、集団間の相互作用を考慮して核生成、成長

と粗大化が重畳した析出物の分散状態の変化を時系列で表現できることから、均一系のみならず組成勾配下の析出モデリングにも応用されている<sup>7)</sup>。

固溶体の安定性を正則溶体近似で熱力学的に考えると、2元系では最近接原子間の相互作用の差である相互作用パラメータ $\Omega_{AB} = e_{AB} - (e_{AA} + e_{BB})$  ( $e_{ij}$ : ij結合のエネルギー) がゼロの場合ランダム固溶体である。一方、 $\Omega_{AB}$ が正の場合二相分離 (スピノーダル分解) が、負の場合規則化が起こることになる。しかしながら、規則相の自由エネルギーが低い場合には、Fig.4に示すように、規則化に伴って自由エネルギーが変化して濃度分離が誘起されるため、2つの現象は統一に取り扱う必要がある。AllenとCahnは、保存量である濃度の不均一性と非保存量である規則度の不均一性を両方

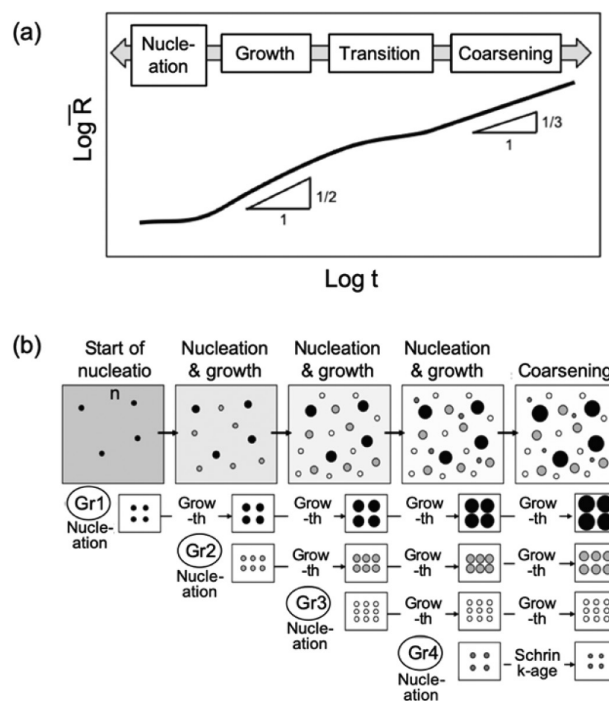


Fig.3 (a) Time dependence of average precipitation size. (b) Schematic of microstructure development in numerical model<sup>6)</sup>.

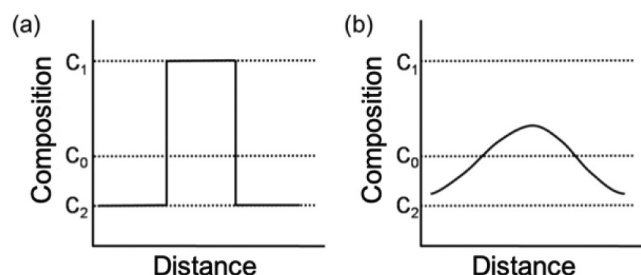


Fig.2 (a) Sharp and (b) diffuse interface of precipitate nucleus.  $C_0$ : initial composition,  $C_1$ ,  $C_2$ : compositions of nucleus and matrix, respectively, in the classical nucleation theory

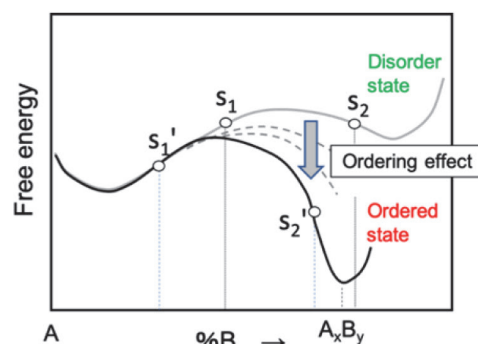


Fig.4 Effect of ordering on phase separation in solid solution<sup>8)</sup>.

取り扱うことで、規則化に誘起された二相分離 (Conditional Spinodal) が起こることを提唱し、bcc Fe-Al固溶体の不安定化現象を議論した<sup>8)</sup>。フェライトの規則化を考えると、B2構造の他にDO<sub>3</sub>や3元系以上ではホイスラー構造が存在する。後者は少なくとも第二近接距離の相互作用まで考慮しないと、その相安定性を取り扱うことができない。同じことはfcc固溶体でも考えられ、Fe-PtやFe-Ni系でのfcc構造中の規則相であるL1<sub>0</sub>とL1<sub>2</sub>構造を区別する場合も第二近接距離の相互作用まで考える必要がある<sup>9)</sup>。このような規則化と濃度分離の重畳はスピノードルオーダーリング<sup>10)</sup>とも呼ばれ、規則化傾向を持つ2元系や3元系での析出過程のみならず、最近注目されるハイエントロピー合金のような異種溶質元素の複雑な相互作用が働く多元系高合金でも注目される現象である。鉄合金の分野でも、以前のマルエージング鋼での研究のように、金属間化合物のナノ析出を利用した高強度化<sup>11)</sup>が進められており、規則化をとまなうナノ析出・クラスターングが広く注目されるようになってきている。筆者らは、Fe-M二元合金の内部窒化において、安定窒化物析出の前駆現象として、i-s間相互作用 (i: interstitial element, s: substitutional element) が強い引力型であるTiやVと窒素が規則化と相分離を伴った形で準安定クラスターを形成することを見出している<sup>12)</sup>。このような侵入型固溶体における規則化クラスター生成は第一原理熱力学/動力学解析によっても説明されつつあり<sup>13)</sup>、今までにも増してランダム固溶体あるいは均一固溶体というものの存在自身が問われている。

規則化を伴う濃度場の発展は、クラスター動力学やキネティックモンテカルロ法などの離散格子モデルで扱うことができる。フェーズフィールド法に代表される連続体モデルでは、規則化と濃度変化は別のオーダーパラメータとして扱うことができる。前者は初期過程の表現に適しており、後者はある程度のクラスターが生成した後の成長・粗大化の発展の

記述に適している。構造用材料の特性発現には、スケールが大きく異なる組織因子が複雑に関与している。近年、マルチスケールでの組織発展の理論的取り扱いが急速に進展している。例えば、Fig.5は第一原理計算とフェーズフィールド法の組み合わせによる析出モデリングのフレームを示している<sup>14)</sup>。現在、世界的に精力的な研究の進展が見られる組織の3次元解析では、組織情報の平均値と合わせて局所的情報も得られる。固体中のナノレベルの不均一性の評価も、収差補正TEMや3DAP、放射光/中性子散乱を組み合わせたマルチスケール/マルチディメンジョン解析が主流となりつつある。このような実験的情報を高精度の組織形成のモデリングの組み合わせによる材料開発への指針構築が望まれる。

### 3 析出における格子変化および結晶学の効果

相変態・析出においては、与えられた駆動力下で界面エネルギーや歪みエネルギーをできるだけ低くし、核生成の活性化エネルギーが小さい状態で核生成が起こりやすい。このため、析出相は母相に対して特定の結晶方位関係を持って生成する。Fig.6は低合金低炭素鋼における初析フェライト組織のEBSDを用いた方位マップと粒界フェライトの結晶学的特徴を示す模式図である<sup>15)</sup>。方位マップではオーステナイト粒界 (PAGB) からフェライトが核生成し粒内に向けて成長している。塊状のアロトリオモルフィックフェライト (AF) は、片側の母相と最密面および最密方向が両相で互いに平行

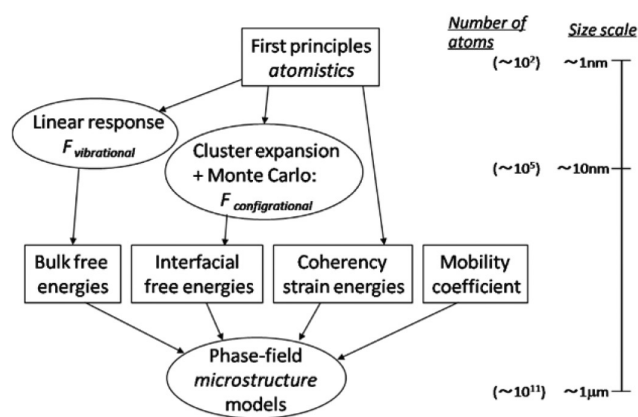


Fig.5 Methodology of multiscale simulation of precipitation by Vaithyanathan et al<sup>14)</sup>.

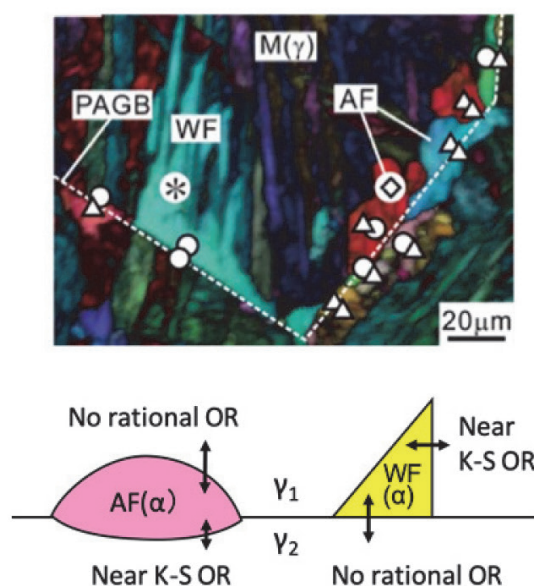


Fig.6 Ferrite orientation maps in V-contained low carbon alloy and schematic illustration for ferrite crystallography. Circle represents near K-S interface and triangle indicates non K-S interface<sup>15)</sup>.

な Kurdjumov-Sachs (K-S) 関係をほぼ満足して生成するが、反対側の母相とは一般には特定の方位関係を持たず、どちら側に優先成長する傾向がある。一方、過飽和度が大きくなると、ラス状あるいは板状のウィドマンステッテンフェライト (WF) が生成し K-S関係を満足する母相側に優先成長する。析出物と母相の間に K-S関係のような特定の方位関係が満足される場合は、界面での結合が切れる割合が少ない部分整合界面が形成される。部分整合界面では、ランダムな方位関係で形成される高エネルギーの非整合界面とは異なり、界面エネルギーが低くなる。母相と生成相の積層構造が異なる場合には、整合性の良い界面の移動は起こりにくく、成長時には整合な界面に微小ステップ (レッジ) を形成して、その横方向の移動により界面法線方向へのマクロな成長が起こる。このように、相変態・析出の結晶学は、析出物の核生成・成長を支配する重要因子である<sup>16)</sup>。

相変態・析出における界面構造が高強度鋼の組織と特性に及ぼす明らかな事例の1つに、熱間加工時の冷却中の合金炭化物による析出強化がある。非調質中炭素鋼は自動車などのコネクティングロッドやクランクシャフトなどの機械構造用部材に用いられるが、熱間鍛造後のフェライト/パーライト変態時にフェライト/オーステナイト界面で合金炭化物の析出が起こる相界面析出<sup>17)</sup>を高強度化に利用している<sup>18)</sup>。同様の相界面析出を利用した高強度-高延性の低炭素フェライト薄鋼板も実用化されている<sup>19)</sup>。

Fig.7 (a), (b) は、相界面析出において炭化物の分散するシート形成の結晶学について Honeycombe<sup>17)</sup> がまとめたものである。(a) ではフェライトがオーステナイトに対して K-S関係を持つ界面にレッジ構造が形成され、整合性が良く移動しにくいテラス界面上で炭化物の核生成が起こり、非整合で移動しやすいライザー界面がその上を掃くことによって、炭化物のシート状の分散がフェライト内に取り込まれるモデルである。一方 (b) は、移動度の大きい非整合界面に炭化物が核生成することで、界面がピン留めされた結果シート状の分散が形成され、粒子間の界面が張り出した後さらに炭化物の核生成によるピン止めが起こるという現象を繰り返すモデルである。どちらのモデルも観察に基づいて提案されたものであるが、実際の観察頻度を考えるとランダムな方位関係の界面での析出が多い。(c) は、種々の方位関係を持つ界面が移動した後 VC析出分布を示す 3DAP測定結果<sup>15)</sup>である。これを見ると、K-S関係からの方位関係のずれが大きいほど VC析出が高密度に起こっているのに対して、ほぼ K-S関係を満たすウィドマンステッテンフェライト界面では VC析出がほとんど見られないことがわかる。その主な理由としては、方位関係のずれが大きいほど界面エネルギーが高いため核生成に有利であること、フェライト成長時に Vの界面偏

析が起こりやすく溶質元素の拡散の面でも析出しやすいことが挙げられる。方位関係が大きくずれても平面上の炭化物分布が形成されるのは、界面方位によって易動度に極小が生じるため、界面に移動しにくいファセットが形成されて核生成が容易になるためと考えられる。この結果は、相界面析出を用いたフェライト鋼の高強度化において、フェライト変態の結晶学的制御という新しい可能性を示している。

析出現象は濃度/規則度の変化を伴うことから、核生成・成長において拡散を伴う。先の事例は、界面上核生成の結晶学の問題であるが、析出物の界面の結晶学は成長にも直接関係するものである。界面の移動速度  $V$  は、以下の通り費やされる駆動力  $\Delta G$  と界面の移動度  $M$  の積で表される<sup>20)</sup>。

$$V = M \cdot \Delta G \dots\dots\dots (1)$$

母相と析出相の間の界面が移動しやすい構造を持っているならば、その成長は拡散律速となる。結晶粒界において方位差の大きいランダム粒界の移動度が高いように、異相界面でも非整合界面は移動しやすい。Fig.8 (a) は、Fe-C-2Mn 合金における 650℃ 恒温保持で形成された初析フェライト変態組織

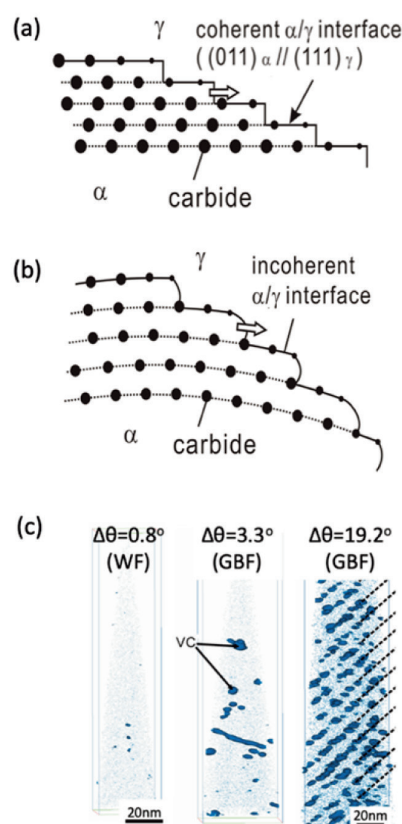


Fig.7 Representative models of interphase precipitation crystallography<sup>17)</sup>. (a) ledge model and (b) quasi-ledge model. (c) V atom map obtained by 3DAP measurement showing variation of VC distribution with angular deviation of ferrite/austenite orientation relationship from the K-S one<sup>15)</sup>.

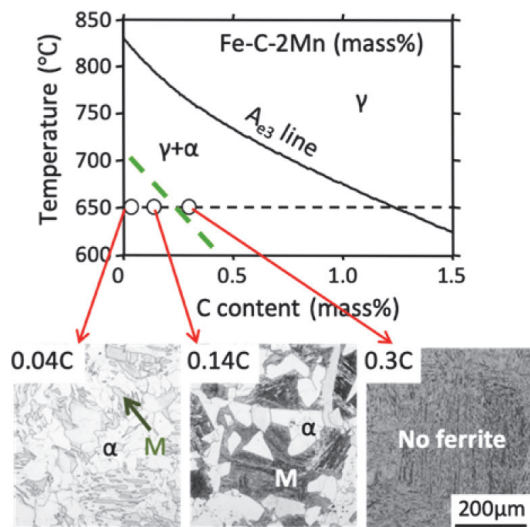


Fig.8 Proeutectoid ferrite precipitated at 650°C in Fe-C-2mass% Mn alloys. Note that significant deviation from the full equilibrium  $A_{es}$  line is needed for ferrite formation.

である。0.3C 合金ではフェライトが生成しておらず変態に大きな過冷度が必要であることが示唆される。

Fe-C 合金において非整合界面の移動によるフェライト成長は、界面での局所平衡を満足してオーステナイト中の炭素拡散律速で起こる<sup>21)</sup>。しかしながら、粒界アロトリオモフィックフェライトの成長速度はそれより遅く、Fig.6のところで述べた2つの異なる界面の整合性が関与すると考えられている<sup>22)</sup>。Fig.9 (a) は、界面移動に対して様々な相互作用を及ぼす組織因子を示した模式図である。そもそも、界面移動における原子の付着そのものに対してイントリンシックな抵抗が存在する。特に、特定の結晶方位関係（格子対応関係）がある場合には、界面移動は部分転位のバーガスベクトルを持つ変態転位の移動過程と考えられるので、通常の転位の移動と同様にパイエルス応力のような抵抗が生じる。したがって、母相中の固溶原子や転位は、外的因子として界面移動の障害になり得る、また、界面に偏析している溶質原子は、その雰囲気界面移動に追従する場合には拡散が必要になり、ソリュートドラッグ効果が生じる。さらに、第二相粒子は界面移動に対してピン止め力をおよぼす。すなわち、相変態・析出における界面移動には様々な抵抗が存在するわけである。

以上で述べた様々な抵抗は、界面移動時にエネルギー消失を引き起こす<sup>23)</sup>。Fig.9 (b) は、オーステナイトからフェライトへの正変態時の界面移動の駆動力の発生と局所平衡からの炭素濃度のずれを示す模式図である。ここでは、拡散が早い炭素について化学ポテンシャルが等しい部分平衡を仮定している。界面でのエネルギー消失を考慮していない局所平衡では、駆動力  $\Delta G$  がすべて拡散のエネルギー  $\Delta G_{diff}$  として消費さ

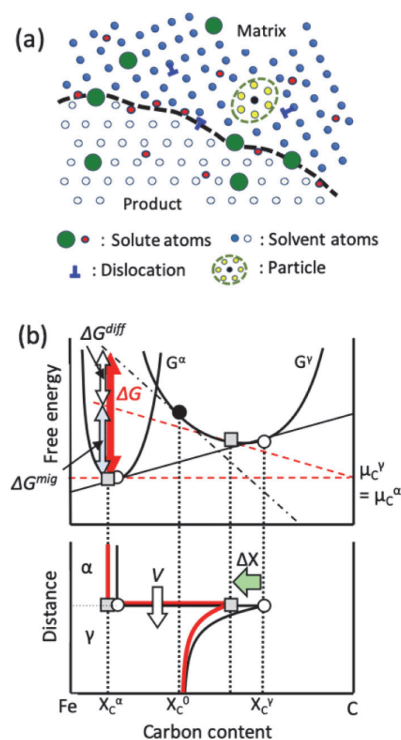


Fig. 9 (a) Schematic illustration of microstructure components causing energy dissipation in interface migration. (b) Deviation of carbon partitioning from the local equilibrium due to energy dissipation at migrating interface in austenite  $\rightarrow$  ferrite forward transformation. White circles : carbon contents at local equilibrium, gray squares : carbon contents achieved with energy dissipation, Black circle : initial matrix composition.

れるが、界面移動によるエネルギー消失  $\Delta G_{dis}$  があると、界面移動に余分な駆動力を与えるために界面での炭素濃度は低炭素側にずれ、フェライトの成長は抑制される。このような平衡状態からの炭素濃度のずれは種々の合金元素を添加した鋼において実際に確認されている<sup>24)</sup>。自動車用高強度薄鋼板の代表の1つである TRIP 鋼では、フェライト変態時の炭素分配によりオーステナイトの安定性を制御している。したがって、このような非平衡性は特性に直接関係する。界面移動の抵抗がもたらす非平衡性の理解は、高強度鋼の高度な組織制御に対する新たな指針を与えるものである。非平衡な元素分配下での界面移動は、鉄鋼に限らずすべての拡散を伴う相変態・析出に共通の問題である。多元系において個々の添加元素の役割とともに、元素間の相互作用がもたらす効果に関する研究が益々求められている。

## 4 おわりに

本稿では、近年の析出現象における注目すべき事項と課題について、限られた内容ではあるが紹介を試みた。鉄鋼材料では、低炭素鋼から耐熱鋼のような高合金鋼まで多彩な析出現

象を利用しているが、熱力学、速度論および結晶学は複雑に影響し合っており、系統かつ地道な研究による詳細の解明は引き続き求められている。発展が著しい計算科学と先端解析技術のさらなる活用や、過去の膨大な知見のデータベース化とその機械学習など、近年進められている新しいアプローチによって先進的な析出組織制御の進展を期待したい。

## 参考文献

- 1) T. Senuma : ISIJ Int., 42 (2002), 1.
- 2) R. Wagner and R. Kampmann : Phase Transformations in Materials, ed. by P. Haasen, VCH, Weinheim, (1991), 213.
- 3) J. W. Cahn and J. E. Hilliard : J. Chem. Phys., 31 (1959), 668.
- 4) K. Binder and D. Stauffer : Adv. Phys., 25 (1976), 343.
- 5) 宮崎亨: 日本金属学会会報, 26 (1987), 614.
- 6) R. Kampmann and R. Wagner : Atomic Transport and Defects in Metals by Neutron Scattering, ed. by C. Janot, W. Petry, D. Richter and T. Springer, Springer Verlag, (1986), 73.
- 7) Y. Tomio, G. Miyamoto and T. Furuhashi : Metall. Mater. Trans. A, 47 (2016), 4970.
- 8) S. M. Allen and J. W. Cahn : Acta Metall., 20 (1972), 423.
- 9) W. A. Sofka, D. E. Laughlin and N. Singh : Philos. Mag., 90 (2010), 287.
- 10) D. De Fontaine : Acta Metall., 23 (1975), 553.
- 11) Z. B. Jiao, J. H. Luan, M. K. Miller, Y. W. Chang and C. T. Liu : Mater. Today, 20 (2017), 142.
- 12) G. Miyamoto, Y. Tomio, H. Aota, K. Oh-ishi, K. Hono and T. Furuhashi : Mater. Sci. Technol., 27 (2011), 742.
- 13) 榎本勝徳, 大谷博司 : 鉄と鋼, 105 (2019), 334.
- 14) V. Vaithyanathan, C. Wolverton and L. Q. Chen : Acta Mater., 52 (2004), 2973.
- 15) Y.-J. Zhang, G. Miyamoto, K. Shinbo and T. Furuhashi : Scripta Mater., 69 (2013), 17.
- 16) 古原 忠 : 鉄と鋼, 89 (2003), 497.
- 17) R. W. K. Honeycombe : Phase Transformations in Ferrous Alloys, ed. by A. R. Marder and J. J. Goldstein, TMS-AIME, Warrendale, (1984), 259.
- 18) S. W. Thompson and G. Krauss : Metal. Trans. A, 20 (1989), 11, 2279.
- 19) Y. Funakawa, T. Shiozaki, K. Tomita, T. Yamamoto and E. Matsuda : ISIJ Int., 44 (2004), 1945.
- 20) 西澤泰二 : 鉄と鋼, 70 (1984), 1984.
- 21) G. R. Purdy and J. S. Kirlaldy : Trans. TMS-AIME, 227 (1963), 1255.
- 22) J. R. Bradley, J. M. Rigsbee and H. I. Aaronson : Metall. Trans. A, 7 (1977), 327.
- 23) M. Hillert and M. Rettenmayr : Acta Mater., 51 (2003), 2803.
- 24) T. Furuhashi, T. Chiba, T. Kaneshita, H.-D. Wu and G. Miyamoto : Metall. Mater. Trans. A, 48 (2017), 2739.

(2019年6月3日受付)