



入門講座

鉄鋼材料における析出物の利用－4

鉄鋼材料中の介在物および析出物の制御

Control of Inclusions and Precipitates in Steels

及川勝成

Katsunari Oikawa

東北大学

大学院工学研究科

教授

1 はじめに

鉄鋼材料中には、様々な種類の析出物が存在している。多くは、酸化物、硫化物、窒化物、炭化物などであり、その他にもラーベス相やNi₃Alなどの金属間化合物などがある。これらは、合金開発の観点で積極的に晶・析出させていれば析出物と呼ばれ、酸素やイオウなどの不純物起因で析出していれば介在物と呼ばれていると思う。いずれにしても、これらの析出物、介在物は、その生成メカニズムの多くは析出現象であることから、本稿では析出物と介在物を区別せずに析出物と呼ぶことにする。

鉄中でもっとも身近な析出物といえば、グラファイトとセメンタイトであろう。鑄鉄であれば、液相からの共晶反応で生成するのがセメンタイトの場合は白鑄鉄となり、グラファイトが生成すれば片状黒鉛鑄鉄や球状黒鉛鑄鉄となる。鉄鋼材料であれば、オーステナイトからの共析反応により、多くの場合、セメンタイトが生成しパーライト組織となる。セメンタイトをグラファイト化できれば、被削性などが改善され

ることも知られている。グラファイトやセメンタイトの析出を抑制すればマルテンサイトとなる。

一般に、鉄中におけるグラファイトとセメンタイトの競合は、Fe-C系状態図で説明される。図1はCALPHAD法により計算したFe-C系計算状態図である^{1,2)}。グラファイトが析出する安定系状態図(破線)とセメンタイトが析出する準安定系状態図(実線)が非常に接近している。グラファイトは金属に比べてモル体積が大きいので核生成しにくく、通常の冷却ではセメンタイトが析出する。このように、析出物を制御するためには、状態図からアプローチすることが近道である。本稿では、析出現象について、状態図を含めた熱力学および速度論の視点から析出現象を解説する。

2 析出現象

2.1 溶解度曲線と駆動力

溶解度曲線は、状態図上でどの濃度まで溶質元素が溶け込むかを示す曲線であり、析出現象を理解するための基本となる。例として、中間化合物を有するA-B2元系状態図と温度 T_a におけるギブスエネルギー-組成図の模式図を図2に示す。固相 α の溶解度曲線は共通接線の法則により、 α 相と化合物 θ 相の化学ポテンシャルが等しくなるように次式により決定される。

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\theta, \mu_B^\alpha = \mu_B^\theta \quad (1)$$

ここで、 μ_j^i は i 相中の j 元素の化学ポテンシャルを示す。 α 相のギブスエネルギーを正則溶体モデルで近似した場合、 α 相の化学ポテンシャルは次式で与えられる。

$$\mu_A^\alpha = {}^\circ G_A^\alpha + \Omega_{AB}^\alpha (x_B^\alpha)^2 + RT \ln(1 - x_B^\alpha) \quad (2)$$

$$\mu_B^\alpha = {}^\circ G_B^\alpha + \Omega_{AB}^\alpha (1 - x_B^\alpha)^2 + RT \ln x_B^\alpha \quad (3)$$

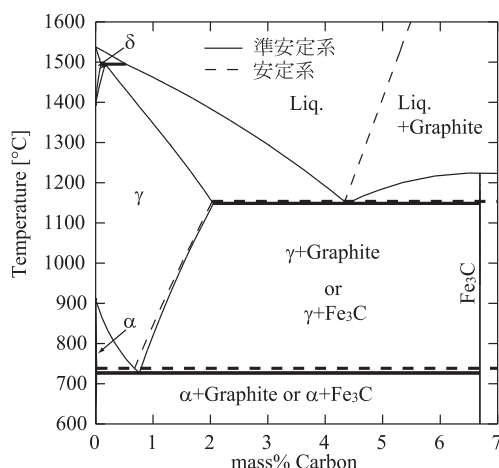


図1 Fe-C2元系計算状態図

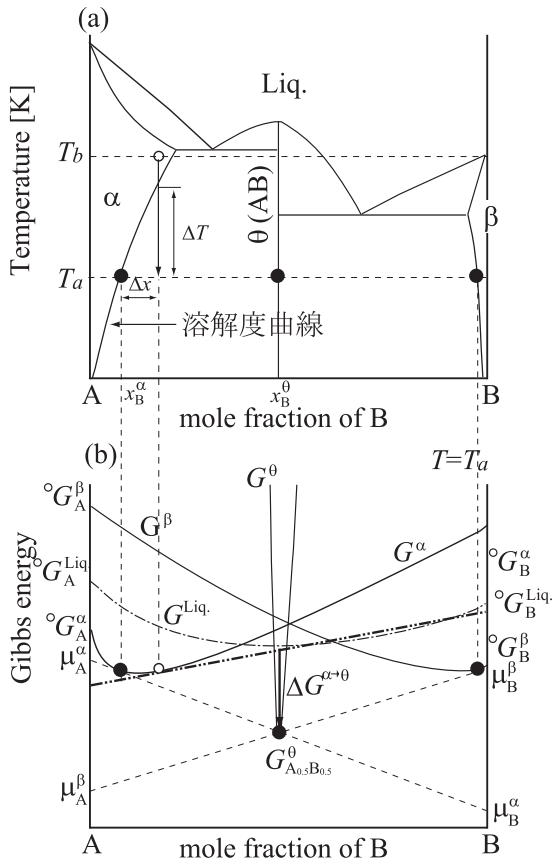


図2 (a) A-B2元系状態図模式図、(b) $T=T_a$ におけるギブスエネルギー組成図模式図

ここで、 $^{\circ}G_j^i$ は*i*相中純*j*元素のギブスエネルギー、 Ω_{AB}^{α} は α 相中のA、B元素間の相互作用エネルギー、 x_B^{α} は α 相中B元素のモル分率、 R は気体定数、 T は温度を示す。 θ 相を化学量論化合物とすれば、平衡条件は次式で与えられる。

$$G_{AB}^{\theta} = 0.5\mu_A^{\theta} + 0.5\mu_B^{\theta} = 0.5\mu_A^{\alpha} + 0.5\mu_B^{\alpha} \quad (4)$$

ここで、 G_{AB}^{θ} は θ 相のギブスエネルギーである。

式(2)、(3)を式(4)に代入し、微小項を整理すれば溶解度曲線は、アレニウス型の次式で近似できる。

$$x_B^{\alpha} \approx \exp \frac{Q}{RT} \quad (5)$$

ここで $Q = 2G_{AB}^{\theta} - ^{\circ}G_A^{\alpha} - ^{\circ}G_B^{\alpha} - \Omega_{AB}^{\alpha}$ である。

3元系における析出物の溶解度曲線も同様に近似できる。例えば、Fe中における炭化物や窒化物を考慮してFe-M-X系3元系とする。ここでMは置換型元素、Xは侵入型元素とする。オーステナイト相を副格子モデルで近似すると、M元素、X元素のオーステナイト相中での化学ポテンシャルは次式で近似される。

$$\mu_M \approx ^{\circ}G_{M:Va} + L_{Fe,M:Va}(1-2x_M) + W_{MX}x_X + RT\ln x_M \quad (6)$$

$$\mu_X \approx ^{\circ}G_{Fe:X} + L_{Fe:X,Va}(1-2x_X) + W_{MX}x_M + RT\ln x_X \quad (7)$$

ここで、 Va は侵入型サイトの空孔を意味し、 $^{\circ}G_{M:Va}$ はオーステナイト相中純M元素のギブスエネルギー、 $^{\circ}G_{Fe:X}$ は侵入型サイトをXが占めたときのFeXのギブスエネルギー、 $L_{Fe,M:Va}$ 侵入型サイトをVaが占めているときの置換型サイトのFeとMの相互作用エネルギー、 $L_{Fe:X,Va}$ は置換型サイトをFeが占めているときのXとVaの相互作用エネルギー、 x_M 、 x_X はM、Xのモル分率である。また、 W_{MX} は以下の項をまとめたものである。

$$W_{MX} = ^{\circ}G_{M:X} - ^{\circ}G_{M:Va} - ^{\circ}G_{Fe:X} + ^{\circ}G_{Fe:Va} + L_{Fe,M:X} - L_{Fe,M:Va} + L_{M:Va,X} - L_{Fe:X,Va}$$

MX化合物との平衡条件は $G_{MX} = 0.5\mu_M + 0.5\mu_X$ であり、式(6)、(7)を代入して整理すると次式が得られる。

$$\ln(x_M \cdot x_X) = \frac{1}{RT} \left\{ 2G_{MX} - ^{\circ}G_{M:Va} - ^{\circ}G_{Fe:X} - L_{Fe,M:Va}(1-2x_M) - L_{Fe:X,Va}(1-2x_X) - W_{MX}(x_M + x_X) \right\} \quad (8)$$

ここで、 G_{MX} はMX化合物のギブスエネルギーである。式(8)を質量濃度と常用対数に変換すればいわゆる溶解度積の形になる。

合金が図2の白抜きの印の温度 T_b で溶体化された後に、 T_a に急冷されれば α 相は過飽和状態となり θ 相が析出をはじめる。この時の、析出の駆動力は、過飽和 α 相中の化学ポテンシャルと平衡状態の化学ポテンシャル差であるが、結果として図2(b)中の $\Delta G^{\alpha \rightarrow \theta}$ と同じとなる。また、この駆動力は、過飽和量 Δx が十分に小さい場合には $\Delta G^{\alpha \rightarrow \theta} \approx -RT\Delta x/x_B^{\alpha}$ で近似され、溶解度が式(5)で近似される場合、駆動力は $\Delta G^{\alpha \rightarrow \theta} \approx -Q\Delta T/T$ で求められる。従って、析出の駆動力は、過飽和度 $\Delta x/x_B^{\alpha}$ 、過冷度 $\Delta T/T$ に比例する。

2.2 核生成

析出現象は、まず核生成からはじまる。ここでは、古典的核生成理論に基づいて、球形の核が均一核生成する場合を考える。図3に示すように半径 r の球状の核が生成したと考える。この時、核は $4\pi r^2$ の表面を生成し、その体積は $(4\pi/3)r^3$ である。核1個当りのギブスエネルギー変化は次式で与えられる。

$$\Delta g = \frac{\Delta G}{V} = \frac{4\pi}{3} r^3 + \sigma \cdot 4\pi r^2 \quad (9)$$

ここで、 ΔG は変態にともなうギブスエネルギー変化で、図2(b)中の析出の駆動力 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \theta}$ と同じである。 V はモル体積、 σ は母相と析出相の界面エネルギーである。従って、右辺1項は、核が生成したことによるギブスエネルギーの減少を意味し、右辺2項は界面ができたことによるエネルギーの上昇を意味している。その結果、 Δg を r に対してプロットすると

図3に模式的に示したように極大値をもつようになる。この極大値のところの半径を臨界核半径 r_c とよび、 r_c とその最大値 $\Delta g_{\max}$ は $\partial \Delta g / \partial r = 0$ より次式で与えられる。

$$r_c = -\frac{2\sigma V}{\Delta G}, \Delta g_{\max} = \frac{16}{3}\pi V^2 \frac{\sigma^3}{\Delta G^2} = \frac{4}{3}\pi r_c^2 \sigma \dots\dots\dots (10)$$

核の大きさが r_c より小さい場合は、エンブリオと核の間でゆらぎ、 r_c 以上になると自発的に成長し析出物となる。

2.1節で述べたように ΔG は、過飽和度や過冷度に比例する。従って、次式が求められる。

$$r_c \simeq \frac{2\sigma V}{RT} \cdot \frac{x}{\Delta x} \simeq \frac{2\sigma V}{Q} \cdot \frac{T}{\Delta T}, \Delta g_{\max} \simeq \frac{16}{3}\pi \left(\frac{V}{RT}\right)^2 \sigma^3 \left(\frac{x}{\Delta x}\right)^2$$

$$\simeq \frac{16}{3}\pi \left(\frac{V}{Q}\right)^2 \sigma^3 \left(\frac{T}{\Delta T}\right)^2 \dots\dots\dots (11)$$

$\Delta x/x$ 量、 $\Delta T/T$ が大きいほど、また、 σ が小さいほど、 r_c 、 $\Delta g_{\max}$ は小さくなり核生成に有利となる。

2.3 析出の制御

図1に示したFe-C系の例では、セメンタイトとグラファイトが競合する。式(11)よりグラファイトはセメンタイトと比較して、界面エネルギーが大きくなるだけでなく、 V が大きいことから、セメンタイトよりも核生成しにくいと理解できる。

もう一つの例として、筆者らの研究によるFe中でのMnSの挙動について紹介する^{3,6)}。凝固中に生成するMnSには図4に示すように球状のものと棒状のものが観察される。球状のMnSは、それが析出した時には液相だったことを示し、偏晶反応(Fe(L) → Fe(s) + MnS(L))で生成したと考えられる。一方、棒状のMnSが生成した時には、固体のMnS(s)であ

り、共晶反応(Fe(L) → Fe(s) + MnS(s))で生成したと考えられる。MnSは、液相ではFeと2液相分離する傾向があるが、融点はFeよりも高いことから、Feが凝固する際には、固体で生成するのが安定であると考えられる。図5はFe-MnS擬2元系計算状態図のFe側を拡大して示している⁷⁾。実線の安定系状態図によればMnSは共晶反応(Fe(L) → Fe(s) + MnS(s))で生成する。一方、MnS(s)が生成しないと仮定すると、破線のように液相MnS(L)の溶解度線が延長され、偏晶反応(Fe(L) → Fe(s) + MnS(L))を見いだすことができる。この温度差は僅かであり、共晶反応と偏晶反応が競合することは十分に考えられる。図6はFe-1mass%Mn-0.3mas%S合金のMnS(s)とMnS(L)の均一核生成時の $\Delta g_{\max}$ を計算した結果である。液相同士の界面エネルギーに比べ、固/液の界面エネルギーは数倍になることから、僅かに過冷されただけでも $\Delta g_{\max}$ は逆転し、準安定のMnS(L)が核生成し易くなることを示している。このことが鋼の凝固組織において、球状のMnSがよく見られる原因と考えられる。同様の現象はCu-

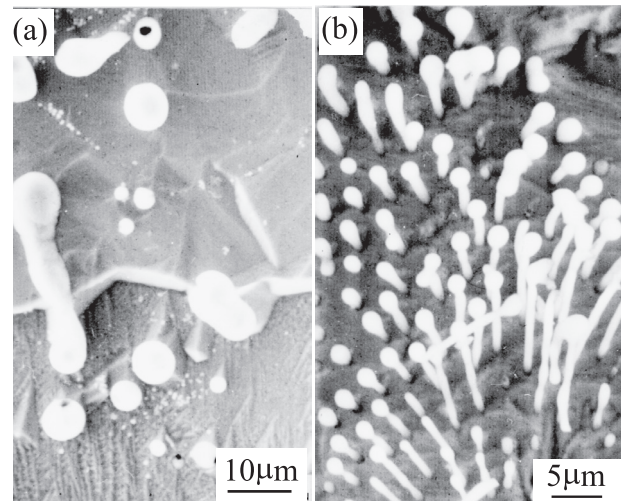


図4 鋼の凝固中に生成するMnSのSEM像。(a) 偏晶MnS、(b) 共晶MnS

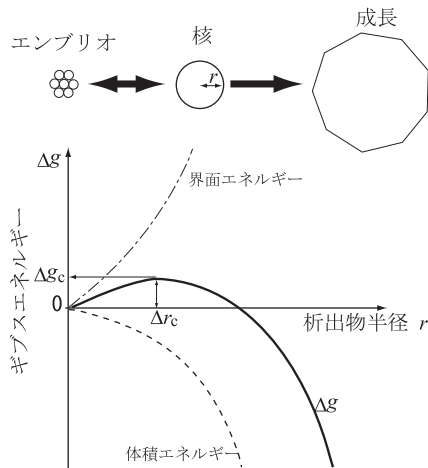


図3 核生成のイメージと核生成にともなうギブスエネルギーの析出物半径依存性

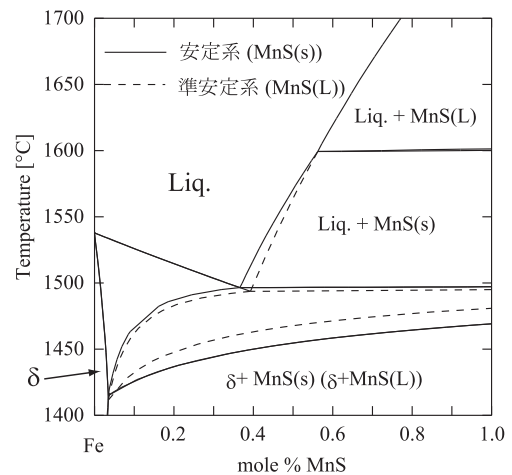


図5 Fe-MnS擬2元系計算状態図

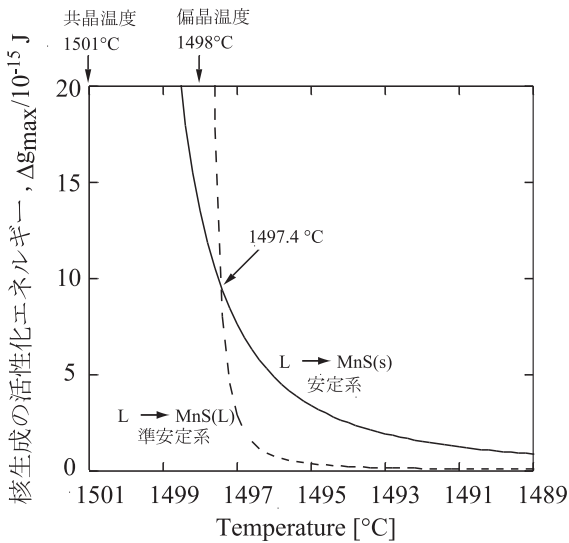


図6 Fe-1mass%Mn-0.05mass%SにおけるMnS核生成のための活性化駆動力

Cu₂S系でも観察されている⁸⁾。

2.4 析出の速度論

核生成した析出物 θ 相は、母相 α 相中の溶質元素Bを吸収しながら成長する。析出物間の距離が十分に長く、析出物の拡散距離が重ならない場合、析出物の成長速度式はFickの式から次式で与えられる。

$$r^2 - r_0^2 = 2D \left(\frac{\Delta x}{x_B^\theta - x_B^\alpha} \right) t \quad (12)$$

ここで D は α 相中での拡散係数、 t は時間である。

析出物は、 $\sqrt{t}$ に比例して成長し、過飽和量 Δx が大きくなるほど成長が速くなる。この成長速度で析出物が成長し、析出物の数密度(N_0)が変化しないと仮定すると拡張体積の総量(V_p)_{ex}は、全体の体積を V_0 とすると次式で与えられる。

$$(V_p)_{ex} = \frac{4\pi}{3} V_0 N_0 r^3 = \frac{4\pi}{3} V_0 N_0 \left[2D \left(\frac{\Delta x}{x_B^\theta - x_B^\alpha} \right) t \right]^{3/2} \quad (13)$$

析出が完了した時の析出物の全体積は天秤の法則より次式で与えられる。

$$(V_p)_\infty = V_0 \frac{\Delta x}{x_B^\theta - x_B^\alpha} \quad (14)$$

従って変態の進行率 X は次式で求まる。

$$X = 1 - \exp \left[- \frac{(V_p)_{ex}}{(V_p)_\infty} \right] = 1 - \exp \left[- \frac{8\sqrt{2}\pi N_0 D^{3/2}}{3} \left(\frac{\Delta x}{x_B^\theta - x_B^\alpha} \right)^{1/2} t^{3/2} \right] \quad (15)$$

この式はJohnson-Mehl-Avramiの式と呼ばれ、より一般化した式は $X = 1 - \exp(-kt^n)$ で表される。ここで、 k は速度定数、 n は進行指数である。従って、この場合の進行指数は3/2となる。しかし、実際の進行指数は析出物の形態や核生成速度などに依存して変化する。また、析出の後半では有効拡散径が析出物同士で重なり合うソフトインピンジメントが生じ、成長の駆動力が減じ、成長速度が遅くなるため式(15)からずれてくる。

完全に析出後は、析出物の表面張力により生じるギブストムソン効果に基づくギブスエネルギー($(2\sigma V)/r$)を減ずるオストワルト成長に転じる。つまり、大きい粒子はより成長し、小さい粒子は消滅していく。定常成長時の理論は、LSW (Lifshitz-Slyozov-Wagner) として確立されており、次式で与えられる。

$$(\bar{r})^3 - (r_0)^3 = \frac{8\sigma x_B D V^2}{9RT} t \quad (16)$$

つまり、定常成長時の平均粒子径 $\bar{r}$ は $\sqrt[3]{t}$ に比例して成長する。この理論では、溶質保存則などから次式で与えられる規格化された粒子分布が時間に依存しないという特徴も現れる。

$$f(r, t) = \frac{4}{9} \rho^2 \left(\frac{3}{3+\rho} \right)^{7/3} \left(\frac{1.5}{1.5-\rho} \right)^{11/3} \exp \left(- \frac{1.5}{1.5-\rho} \right), \quad \rho < 1.5 \quad (17)$$

ここで $\rho = r/\bar{r}$ である。

十分に、熱処理が進行していればLSW理論に基づいて成長することがみられるが、析出完了直後では、かならずしも $\sqrt[3]{t}$ に比例しない。図7、図8は著者ら⁹⁾の研究によるフェライト中におけるMnSの析出挙動を示している。MnSの平均粒子径が殆ど変化しない領域があらわれ、その後、 $\sqrt[3]{t}$ に近い勾配で増加する傾向がみられた。この平均粒子径が変化しない領域では、MnSが成長していないわけではない。図7(b)に示すように、MnSの数密度が急激に減少している。 $\sqrt[3]{t}$ に近い勾配で増加する領域では、数密度の変化はなだらかである。図8は規格化した粒子分布を示しているが、時間で変化しているように見える。この結果をLSW理論ではなく、Size class-based model の一種であるKWN (Kampmann-Wagner Numerical) モデル¹⁰⁾で解析を行った結果が図7、図8の実線である。詳細は、原著論文⁹⁾を参照していただきたい。この解析結果によれば、一斉にMnSが核生成するためにサイズがそろったMnSが初期にできてしまう。その結果、オストワルト成長のステージに入った初期は、LSW理論の理想的な粒子分布と比べて分布が急峻となる。平均粒子径が殆ど変化しない領域では、粒子分布が広がるように成長し、その間、数密度も減少する。粒子分布が理想的な分布に近づいてく

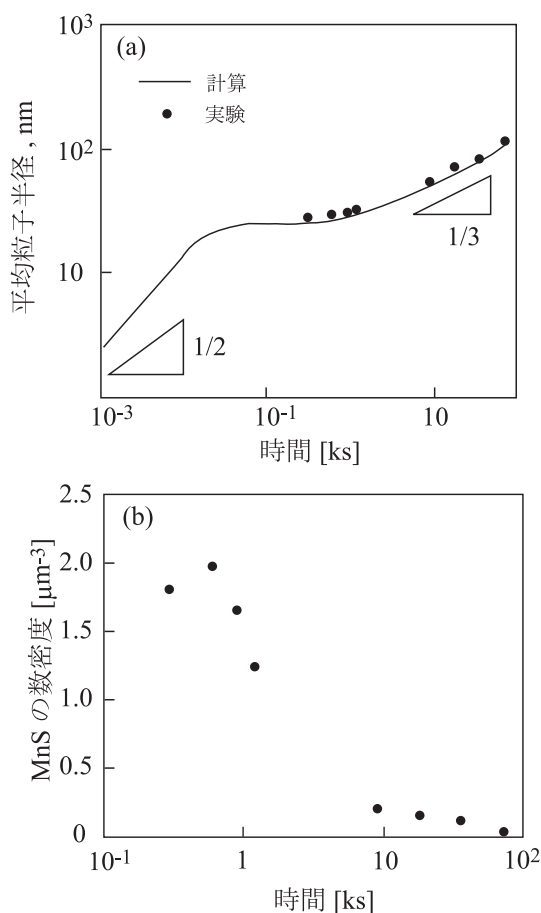


図7 フェライト鋼中MnSの析出挙動 (a) 平均半径の時間変化、
(b) 数密度の時間変化

ると、 $\sqrt[3]{t}$ に従って成長するようになる。以上のように、固相中に析出するMnSが定常成長に入るには、かなり長い熱処理時間が必要で、この間、MnSの数密度が大きく変化する。MnSは母相結晶粒界のピンニングにも有効な析出物であることから、MnSの非定常成長領域では、MnSのピンニング力が急減し母相結晶粒も非定常な成長となり、異常粒成長などの原因になる可能性などが考えられる。

3 おわりに

介在物、析出物の析出現象について、状態図を含む熱力学および速度論の観点から解説し、その例としてFe中のMnSの挙動を紹介した。界面エネルギーや拡散係数なども析出現象を理解する上では重要となるが、基本となるのは状態図であり、この状態図がCALPHAD法などで準安定平衡や析出の駆動力なども計算できるようになっていれば、速度論による定量的な計算が可能となり、材料設計の有用なツールになると期待されます。本講座を介在物、析出物の組織制御の一助にいただければ幸いです。

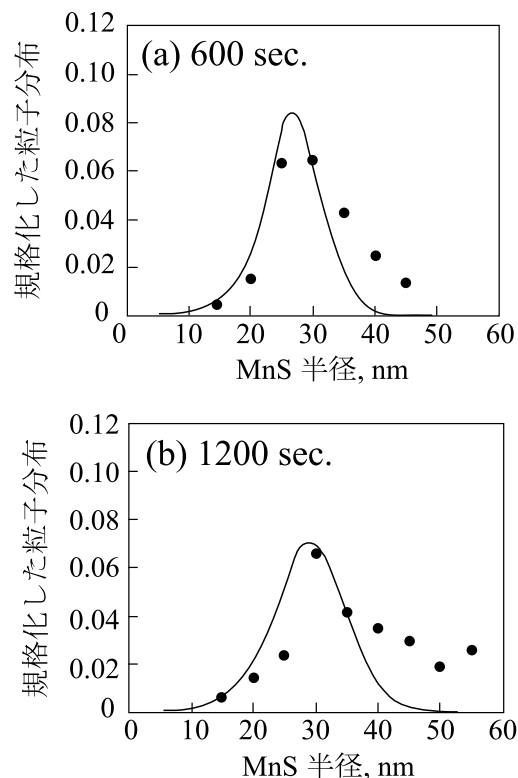


図8 析出したMnSの規格化した粒子分布

参考文献

- 1) P.Gustafson : Scan. J. Metall., 14 (1985), 259.
- 2) B.Sundman, B.Jansson and J.-O Andersson : CALPHAD, 9 (1985), 153.
- 3) K.Oikawa, H.Ohtani, K.Ishida and T.Nishizawa : ISIJ Int., 35 (1995), 402.
- 4) K.Oikawa, K.Ishida and T.Nishizawa : ISIJ Int., 37 (1997), 332.
- 5) K.Oikawa, SI.Sumii and K.Ishida : Z. Metallkd., 90 (1999), 13.
- 6) K.Oikawa, SI.Sumii and K.Ishida : J. Phase Equilib., 20 (1999), 215.
- 7) H.Ohtani, K.Oikawa and K.Ishida : High Temp. Mater. Process., 19 (2000), 197.
- 8) 及川勝成, 川下宜郎, 大谷博司, 石田清仁, 西沢泰二 : 日本金属学会誌, 59 (1995), 1207.
- 9) N.Ueshima, T.Maeda and K.Oikawa : Metall. Mater. Trans. A, 48 (2017), 3843.
- 10) R.Kampmann and R.Wagner : Phase Transformation in Materials, Materials Science and Technology : A Comprehensive Treatment, Wiley-VCH, New York, NY, (1991), 213.

(2019年6月24日受付)