



# Fe-C および Fe-C-X 合金における初析 フェライトの核生成と成長

榎 本 正 人\*

## Nucleation and Growth of Proeutectoid Ferrite in Fe-C and Fe-C-X Alloys

Masato ENOMOTO

### 1. 結 言

鋼における初析フェライト反応は実用上の重要性もさることながら、解析に必要な諸データが比較的良好揃っているため、早くから拡散型相変態の好個の研究対象とみなされてきた。Fig. 1 に示すように、初析フェライトには粒界に核生成し、それに沿って成長する粒界アロトリオモルフ、既存の粒界アロトリオモルフおよび小傾

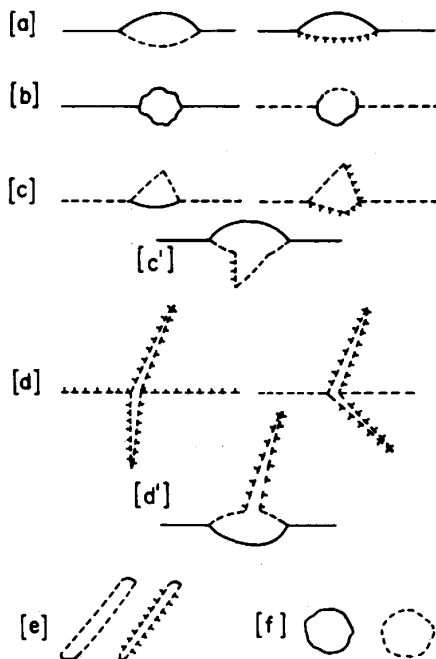


Fig. 1. Morphological classifications of proeutectoid ferrite. [a] grain boundary allotriomorph, [b] grain boundary idiomorph, [c], [c'] primary and secondary saw tooth, [d], [d'] primary and secondary sideplate, [e] intragranular plate, [f] intragranular idiomorph. —, ⊥⊥⊥, and - - - - are respectively the boundaries of disordered, dislocation and mixed structure. From ref. (1, 2).

角粒界から突き出すように成長するサイドプレート、あるいは粒内に独立に存在する塊状のイデオモルフなどの種々の形態 (morphology) が存在する<sup>1)~3)</sup>。これらの形態に応じて、フェライト：オーステナイト界面の構造も異なり、その結果、成長則や核生成率もひととおりでないことが考えられる。

この小文では、粒界アロトリオモルフの核生成と成長、およびサイドプレートの成長に関する理論とその裏付けとなる実験事実を概観する。前者は過冷度が低い場合、また後者は過冷度が高い場合に最も普通に見られる形態である<sup>4)</sup>。粒内イデオモルフは高過冷度で生成するが、前二者ほど普通には見られない。記述は現実の反応の順序とは逆になるが、成長の方から始め、途中で置換型合金元素の分配に関する項を付け加えた。分配の有無は反応の速度 (kinetics) に大きな影響を与えると考えられる。

各項とも文献の数は非常に多く、紙数の関係で基礎的な事柄で必要と思われる図や説明をかなり割愛した。なお、最近の発展により焦点を合わせた新しい解説<sup>5)</sup>も参照されたい。

### 2. Fe-C 合金の初析フェライトの成長

#### 2.1 粒界アロトリオモルフの厚さ方向と長さ方向の成長

アロトリオモルフの成長には粒界面と垂直方向に厚さの増加する thickening と粒界面に沿って拡張する lengthening (通常の研磨面では粒界方向の長さの増加) の 2 種類が考えられる。

Fig. 2 は熱電子放射顕微鏡 (thermionic emission microscope) によるフェライトアロトリオモルフの厚さの時間変化の測定例である<sup>6)</sup>。図に見られるように、厚さ方向の成長は、

$$S = \alpha t^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

の時間依存性を有している。ここに、 $S$  は厚さの  $1/2$ 、Fig. 2 の直線の傾きに相当している  $\alpha$  は parabolic

昭和 59 年 5 月 11 日受付 (Received May 11, 1984) (依頼解説)

\* 金属材料技術研究所筑波支所 Ph. D. (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Sakuramura Niihari-gun Ibaraki pref. 305)

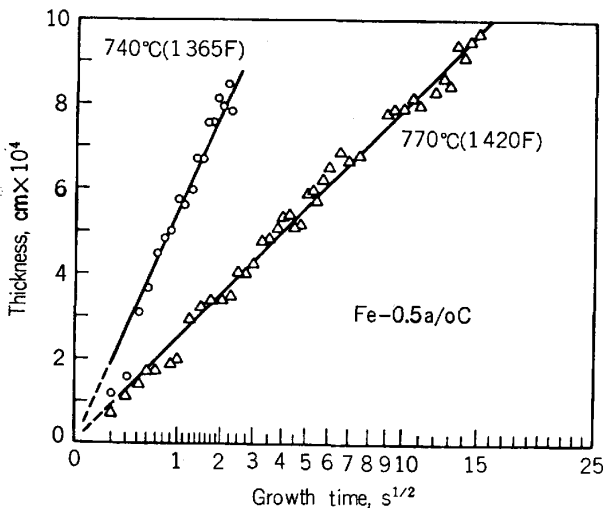


Fig. 2. Variation of thickness of ferrite allotriomorph with the growth time, taken with thermionic emission microscope. From ref. (6).

rate constant と呼ばれている。

現実にはフェライトの成長には炭素の粒界拡散，フェライト：オーステナイト界面での界面反応なども関与しており，その他にも界面の曲率，faceting（成長過程での低指数界面の発達）の有無，さらには観察方向まで考えると，かなりのばらつきが出ることが予想される。

最も単純な場合を想定し，成長がオーステナイト中の炭素の体拡散で律速され，界面が平面と仮定する。そのとき，界面前方の母相中の炭素濃度  $X_{c,r}$  は一次元の拡散方程式

$$\frac{\partial X_{c,r}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left( D_c^i \frac{\partial X_{c,r}}{\partial y} \right) \dots \dots \dots (2)$$

を満たしており， $\alpha$ はこの方程式から，移動界面で  $X_{c,r} = X_{c,r}^i = \text{const.}$  という境界条件で導かれる超越方程式 (transcendental equation)，

$$\frac{\Omega_c}{\sqrt{\pi}} = \frac{\alpha}{2\sqrt{D_c^i}} c a^{2/4} D_c^i \operatorname{erfc} \left( \frac{\alpha}{2\sqrt{D_c^i}} \right) \dots \dots (3)$$

を解いて求められる。ここに， $\Omega_c = (X_{c,r}^i - X_{c,r}^e) / (X_{c,r}^i - X_{c,r}^e)$  は過飽和度を表す定数， $D_c^i$  はオーステナイト中の炭素の拡散定数（濃度に依らず一定と仮定）， $y$  は粒界からの距離， $t$  は時間を示す。  $X_{c,r}$  は母相中の炭素濃度， $X_{c,r}^i$  と  $X_{c,r}^e$  はそれぞれオーステナイトとフェライトの平衡濃度， $X_{c,r}^e$  は合金の炭素濃度を表している。添字は下つきが溶質原子の種類と相，上つきが平衡関係その他を示す。また， $\operatorname{erfc}(z) \equiv 1 - \operatorname{erf}(z)$  で  $\operatorname{erf}(z)$  はガウスの誤差関数である。

KINSMAN と AARONSON<sup>6)</sup> は，先にあげたいくつかのばらつきの要因を検討した結果， $\alpha$ の計算値と実測値がよく一致することから，粒界アロトリオモルフの厚さ方向の成長は炭素原子の体拡散が支配的な要因であり，粒子が十分な大きさであれば，界面の移動速度は無限の拡がりを持つ不規則境界のそれで十分近似しうると結論し

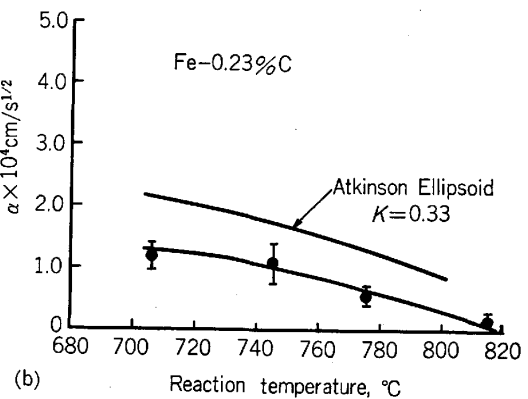
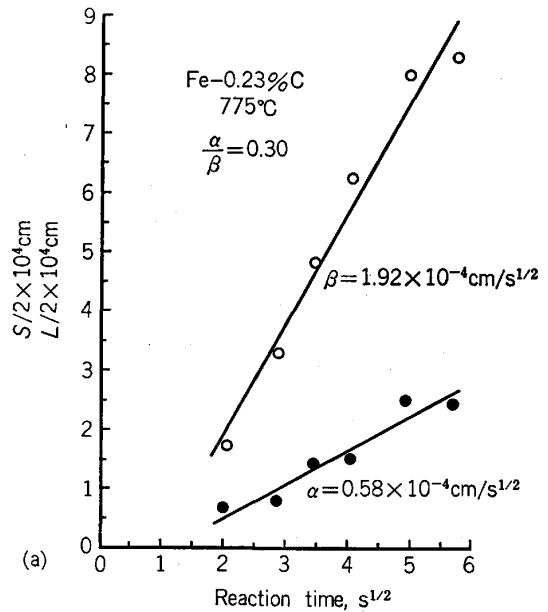


Fig. 3. (a) Variation of half-length and half-thickness of ferrite allotriomorph with the reaction time, (b) comparison with the parabolic rate constant calculated incorporating the concentration dependence of  $D_c^i$ . Particles are assumed to be an ellipsoid of aspect ratio 1/3. From ref. (10).

ている。この他，拡散対の実験によつても平面状のフェライト：オーステナイト界面の移動が炭素原子の体拡散により律速されることが確かめられている<sup>7)</sup>。

ここで，炭素の拡散係数について一言述べておく。式(3)は  $D_c^i$  が濃度に依存しない場合に相当しているが，実際には， $D_c^i$  の濃度依存性はかなり大きいことが知られている。この影響は低温ほど著しく現れ，たとえば，界面近傍の濃度 ( $X_{c,r}^i$ ) での  $D_c^i$  の値と，界面から遠く離れた箇所での濃度 ( $X_{c,r}^e$ ) での値を用いた場合とでは 500°C で成長速度に 100 倍もの差異を生ずることが報告されている<sup>8)</sup>。したがって，このような場合，方程式の数値解法<sup>9)</sup>を使用することが必要となる。

次に，粒界アロトリオモルフの成長速度の測定でよく行われるのは薄い試験片を用い，オーステナイト化後種々の時間等温保持して観察される粒子の最大長さと最大

厚さを記録する方法である。薄い試験片を用いるのはオーステナイト化のさいに、すべての粒界が試験片表面とほぼ垂直になるようにするためである。これにより、粒界の稜と面の識別が容易になるとともに、観察方向の相異に起因するばらつきを減らすことができる。Fig. 3a にそのような測定の一例を示す<sup>10)</sup>。図から式 (1) と同様、長さ方向の成長も、

$$L = \beta t^{1/2} \dots\dots\dots (4)$$

で書き表される。ここに、 $L$  は長さの 1/2、 $\beta$  は  $\alpha$  と同様 parabolic rate constant と呼ばれる。

Fig. 3b はアロトリオモルフを回転楕円体と近似し、 $D_0^{\alpha}$  の濃度依存性をとり入れた ATKINSON による数値解析<sup>11)</sup>により求めた parabolic rate constant と実測値を比較したものである。回転楕円体に対する  $\alpha$  と  $\beta$  の解析解も得られているが、複雑な超越方程式になっている<sup>12)</sup>。図から全般に測定値の方が小さくなっているが、これはアロトリオモルフの一部に部分整合界面である低指数面が発生して、この部分は後述のレッジ (ledge) 機構により成長するので全体として成長が遅れるためと考えられている<sup>10)</sup>。

2.2 サイドプレート

2.2.1 プレートの長さ方向の成長

プレートの成長はベイナイト変態で重要な意味を持つ。プレートの先端は非整合、側面の平らな部分は部分整合界面から成っていると考えられており、先端が伸長する速度は側面の移動により厚みの増す速度より大きくなる。

Fig. 4 に見られるように、長さ方向の成長はほぼ時間の 1 乗に比例して起こる<sup>4)</sup>。このことは次のように説明されている。プレート先端の曲率  $r$  が減少すると、拡散の“点効果”により成長速度  $G$  は増加するが、一方、表面張力は大きくなり (Capillarity)、それにより  $G$  が

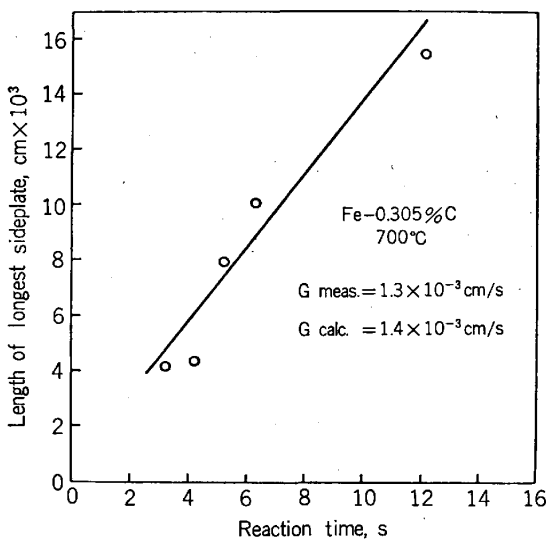


Fig. 4. Variation of length of ferrite sideplate with the reaction time. From ref. (4).

減少する方向に働く。そして  $r$  は両効果が折衷されて  $G$  が最大となるような値をとる。このようにして導かれたのが Zener-Hillert の式<sup>13)</sup>、

$$G = \frac{D_0^{\alpha} (X_{c,r}^{\alpha} - X_{c,r}^{\infty})}{4r(X_{c,r}^{\infty} - X_{c,r}^{\alpha})} \dots\dots\dots (5)$$

である。 $r$  は界面エネルギー、 $\sigma_{\alpha\gamma}$  に依存している。初期の解析は上式を基本となされており<sup>14)</sup>、 $\sigma_{\alpha\gamma}$  に非整合界面の値 (800 ergs/cm<sup>2</sup>) を入れると  $G$  の測定値とよく一致する。しかしながら、 $r$  の実測値から  $\sigma_{\alpha\gamma}$  を計算すると部分整合界面に近い値 (200 ergs/cm<sup>2</sup>) になるという矛盾が指摘されている<sup>3)15)</sup>。

そこで、TRIVEDI<sup>16)</sup> は 2 次元の拡散方程式をプレート先端の形状に近い放物面柱で解き、界面反応もとり入れて、より厳密な解析を試みた。Capillarity により成長が停止する臨界半径を  $r_c$ 、界面反応による移動速度を  $G_c$  とすると、 $G$  は次のような超越方程式を満たす。

$$\Omega = \sqrt{\pi p} e^{\text{perfc}(\sqrt{p})} \left\{ 1 + \frac{G}{G_c} \Omega S_1(p) + \frac{r_c}{r} \Omega S_2(p) \right\} \dots\dots\dots (6-A)$$

ここに、 $p = Gr/2D$  は Peclet number と呼ばれる数、 $S_1$  と  $S_2$  は  $p$  の複雑な関数である。 $G$  はこの式と、最大成長速度の条件を適用して得られる 2 番目の式、

$$\Omega \left( 1 + \frac{1}{2p} \right) = 1 + \frac{G}{G_c} \Omega S_1(p) + \frac{r_c}{r} \Omega S_2(p) + \sqrt{\pi p} e^{\text{perfc}(\sqrt{p})} \left\{ \frac{G}{G_c} + S_1'(p) + \frac{r_c}{r} S_2'(p) - \frac{r_c}{r} S_2(p) \right\} \dots\dots\dots (6-B)$$

を連立させて求める。ここに、' は微分を意味する。また  $\Omega$  は  $\Omega_0$ 、 $D$  は  $D_0^{\alpha}$  の意であるが、原論文に従い添字を省略する。

解析の結果、Fig. 5 に示すように、界面反応が無限に速いという仮定をとり除くと (プレートの成長速度が前述のアロトリオモルフに比べ、1~2 桁大きいことに

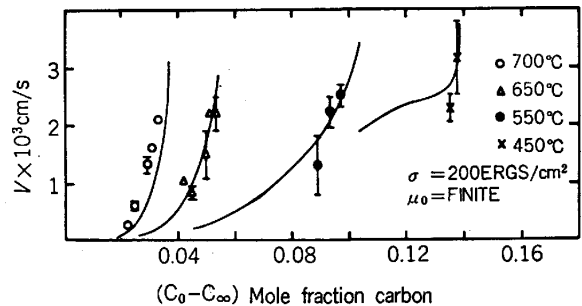


Fig. 5. Lengthening kinetics of ferrite sideplate as a function of undercooling. Curves are calculated for a ferrite: austenite interfacial energy of 200 ergs/cm<sup>2</sup> and finite interfacial reaction kinetics. From ref. (17).

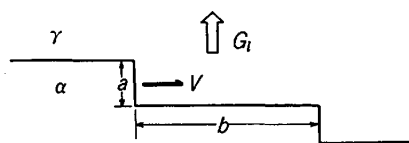


Fig. 6. Schematic illustration of ledge mechanism. Overall boundary migration occurs via lateral motion of successive steps.

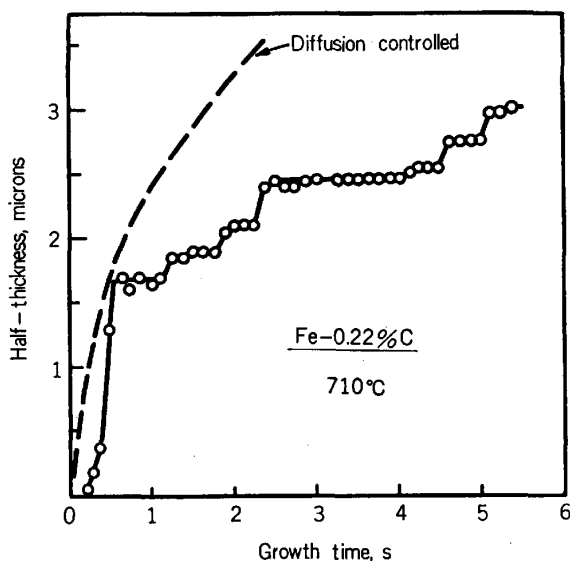


Fig. 7. Variation of thickness of ferrite sideplate with the growth time by ledge mechanism. From ref. (19).

注意) 部分整合界面に相当する値を用いて、広い温度範囲で計算値をデータとよく一致させることができる。しかしながら、真に界面反応によるものかはまだ検証されておらず、一方で、先端にしばしば大きなレッジが観察されており、レッジ機構による解析が必要と考えられている。

2.2.2 レッジ機構

プレートの側面は部分整合界面から成っており、界面の大部分を占める低指数面のファセットは易動度が極めて小さいため、ところどころに存在するレッジの運動により、全体としての界面の移動が起こる (Fig. 6)。この機構による移動速度、 $G_i$  は CAHN-HILLIG-SEARS の式<sup>18)</sup>、

$$G_i = \frac{aV}{b} \dots\dots\dots (7)$$

で表される。ここに、 $a$  と  $b$  はそれぞれステップの高さと間隔、 $V$  はステップのファセット面内の移動速度である。

Fig. 7 に熱電子放射顕微鏡で測定したプレートの厚さの時間変化を示す<sup>19)</sup>。厚さが階段状に増加しているところはスーパーレッジの通過に対応しているとみられる。破線は同じ過飽和度に対し、式(3)から求められた

不規則境界の移動距離を示すが、レッジ機構による界面移動はプレートごとに大きなばらつきがあり、破線より大きな移動距離を示すものも見られる。

この機構の詳しい解析にはステップの形状に合わせた境界条件で2次元の拡散方程式を解く必要がある。これまで単独のステップに対する定常解は得られており<sup>20)21)</sup>、式(7)により近似的に  $G_i$  を求めることができるが、実際にステップの高さおよび間隔を決めるのは容易ではない。さらに、実際との比較には隣接するステップによる拡散場の重なり<sup>22)</sup>とか、時間依存性をとり入れた非定常解が必要であろう。

3. 初析フェライト反応における合金元素の分配

3.1 オルソ平衡とパラ平衡

次節に述べる Fe-C-X 合金における初析フェライトの成長には合金元素 (X) の分配のメカニズムが重要な役割を果たすので、これに関し、現在の知識と問題点を整理しておく。

初析フェライト反応やパーライト反応では変態温度により、生成相と母相の間で必ずしも平衡状態図から予想されるように X の分配が起こるのではない<sup>23)24)</sup>。フェライトに関して言えば、高温で生成し、平衡状態図に示されるように X が分配しているものをオルソフェライト (ortho ferrite)、低温で生成し、母相のオーステナイトと同じ濃度 (正確には置換型副格子内での濃度) の X を含むものをパラフェライト (para ferrite) と呼んでいる<sup>25)</sup>。

一方、炭素原子は X に比べ拡散がはるかに容易に起こるので、X の分配の割合に応じて、両相間に平衡に分配される。すなわち、溶質原子濃度はオルソ平衡では、

$$\mu_i^o = \mu_i^f \quad i=1, 2 \text{ および } C \dots\dots\dots (8)$$

パラ平衡では、

$$\mu_i^o = \mu_i^p \dots\dots\dots (9-A)$$

$$\mu_i^o - \mu_i^f + \theta(\mu_i^o - \mu_i^p) = 0 \dots\dots\dots (9-B)$$

$$\frac{X_{2,\alpha}}{X_{1,\alpha}} = \frac{X_{2,r}}{X_{1,r}} = \frac{X_{2,\beta}}{X_{1,\beta}} \equiv \theta \dots\dots\dots (9-C)$$

の連立方程式の解として求められる<sup>25)26)</sup>。添字 1, 2 および C は Fe, X および炭素を指し、 $\mu_i^o$  および  $\mu_i^f$  はフェライトおよびオーステナイトでの成分  $i$  の化学ポテンシャルである。また、 $\theta$  は合金中の Fe と X の濃度比である。

Fig. 8 に X が Mn の場合の3元状態図の  $\theta$  一定の断面における両平衡の相境界の位置関係を示す。 $A_{\alpha\beta}$  (オルソ平衡境界) とパラ平衡境界 (以下、 $T_{PE}$  と記す) のギャップの大きさは X の種類に依存し、概して  $r$ -former では大きく、 $\alpha$ -former では小さい<sup>27)</sup>。また、パラ平衡の相境界は必ずオルソ平衡のその内側に存在する<sup>28)</sup>。

3.2 局所平衡を用いた分配挙動の解釈

パラ平衡は C の拡散が X に比べ、無限に速いとした

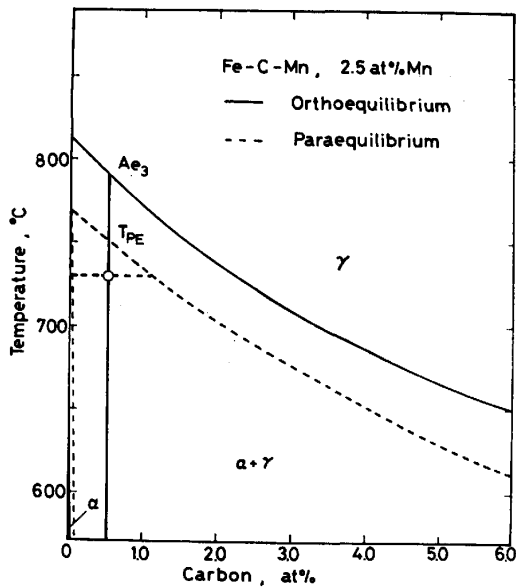


Fig. 8. An isopleth through an Fe rich portion of Fe-C-Mn phase diagram at  $X_{Mn}=2.5$  at%, calculated from the Central Atoms Model<sup>27)</sup>.

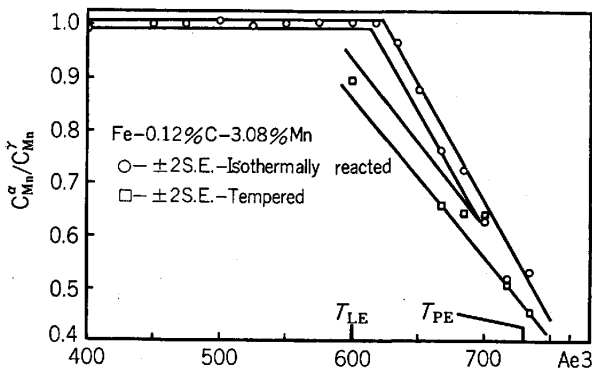


Fig. 9. Variation of Mn concentration in ferrite with the reaction temperature. From ref. (24).  $T_{PE}$  and  $T_{LE}$  are respectively the paraequilibrium  $\gamma/(\alpha+\gamma)$ , and the local equilibrium no-partition boundary temperatures determined from the construction in Fig. 10.

ときの仮想的な平衡であつて、現実の分配の度合は後者の拡散とのかね合ひできまると考えられる。Fig. 9 にフェライトと母相のオーステナイト中のXの濃度比の変態温度に対する依存性を示す<sup>24)</sup>。図から明らかのように、 $T_{PE}$ 直下でパラフェライトがいきなり生ずるのではなく、分配の度合は徐々に変化している。また、オーステナイト化後いつたん常温に冷却した場合(□印)の方が、直接変態温度に焼き入れた場合(○印)よりも濃度比が小さく、したがつて分配の度合は大きくなっている。図のような分配挙動は他にNiおよびPtでも見い出されている。

このような分配挙動はHILLERT<sup>29)</sup>、COATES<sup>30)</sup>らにより提唱されている局所平衡(local equilibrium)の概念を使つて一応説明することができる<sup>31)</sup>。成長の途中、異

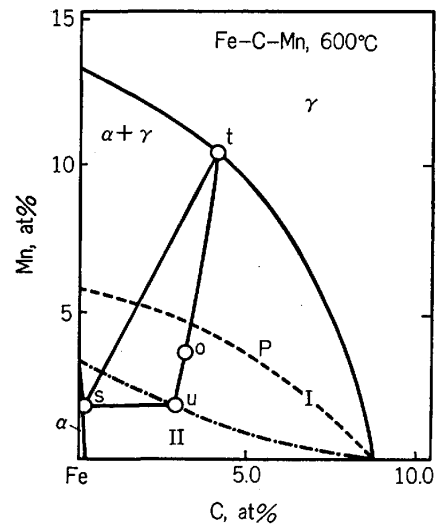


Fig. 10. Construction for compositions at the ferrite-austenite interface under the local equilibrium condition proposed by HILLERT<sup>29)</sup>. A broken curve, P, is the paraequilibrium  $\gamma/(\alpha+\gamma)$  boundary.

相界面の前後で各成分元素の化学ポテンシャルが等しく保たれるというのが局所平衡の基本的要請である。このような条件下では、フェライトとオーステナイト中の界面近傍の組成は、Fig. 10で合金成分(点o)を通るオーステナイト中の炭素の等活量線(tu)、平衡連結線(st)、および $\theta$ 一定の直線(su)からなる三角形を考えると、連結線の両端の組成(tとs)に相当している<sup>29)</sup>。また、種々の合金成分に対して同様な三角形を考えたときの右下の頂点(u)を連ねた曲線は、図に見られるように $(\alpha+\gamma)$ 領域を領域IとIIに分割する。

いま、図のように合金成分が領域Iに存する場合には、点oと点s(あるいはu)におけるXの濃度差に相当する分配が起こり、温度が下がるにつれて分配の度合は小さくなっていく。そして、合金成分がIとIIの境界(一点鎖線)に到達する温度(これを $T_{LE}$ と記す)ではもはや巨視的な分配は起こらず、点oと点tのXの濃度差に相当する細いspikeのみが界面前方に存在するようになる。説明を大幅に簡略化した、詳しくは文献<sup>29)</sup><sup>30)</sup>などを参照されたい。

このように局所平衡は分配の遷移領域の存在を見事に説明するほか、非鉄合金のマッシュ変態にも適用され<sup>32)</sup>、その普遍性が主張されている。しかしながら、Fe-C-X合金ではspikeの幅( $\sim D_1^2/G$ ,  $D_1^2$ はXの体拡散係数、Gは界面の移動速度)が、原子面間隔以下という極端に小さな値となり<sup>33)</sup>、真に局所平衡の条件が成立しているかどうか議論が続けられている<sup>3)</sup>。

#### 4. Fe-C-X合金の初析フェライトの成長

##### 4.1 各種平衡モードによる計算値と実測値との比較

合金元素の効果としてまず熱力学的な相の安定性に与

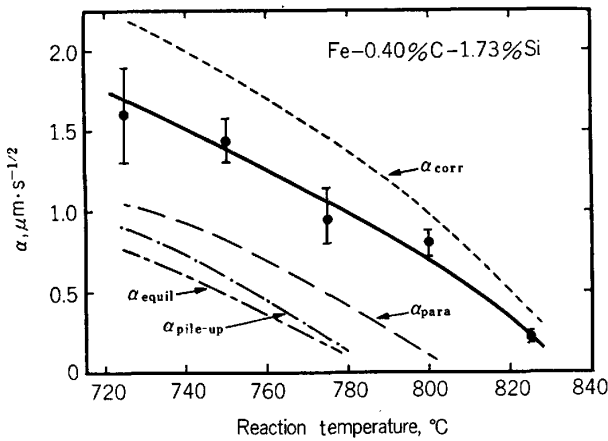


Fig. 11. Comparison of measured and calculated parabolic rate constants.  $\alpha_{corr}$ : faceting correction was made to the experimental values,  $\alpha_{equil}$ : full equilibrium with the partition of X,  $\alpha_{pile-up}$ : local equilibrium with the spike of X in austenite,  $\alpha_{para}$ : paraequilibrium. From ref. (33).

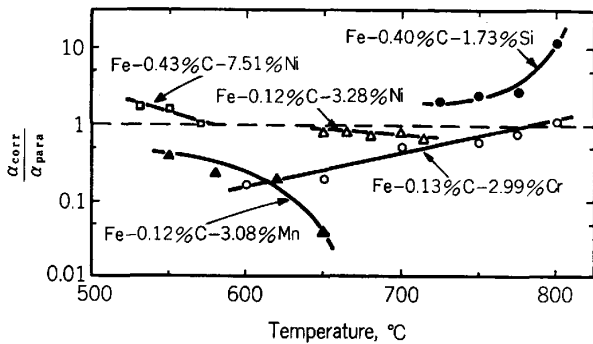


Fig. 12. Ratios of measured ( $\alpha_{corr}$ ) to calculated ( $\alpha_{para}$ ) parabolic rate constants as a function of reaction temperature. From ref. (33).

える影響が考えられるが、その他に分配の有無、オーステナイト：フェライト界面への偏析、合金炭化物の界面析出なども加わり、成長速度にさまざまな影響を与える。

BRADLEY と AARONSON<sup>33)</sup> は X=Mn, Ni, Cr および Si の 3 元合金について Fig. 3 で用いた方法によつて parabolic rate constant を測定し、オルソ、パラ、局所の各平衡モードに対する計算値と詳細な比較を行つた。解析に使用した式として、X の分配を伴う場合には界面における X と C の質量釣り合いから<sup>30)</sup>,

$$\frac{\Omega_c}{\sqrt{\pi}} = \frac{\alpha}{2\sqrt{D_c^r}} e^{\alpha^2/4D_c^r} \operatorname{erfc}\left(\frac{\alpha}{2\sqrt{D_c^r}}\right) - \frac{D_c^r(\Omega_2 - \Omega_c)}{D_c^r(1 - D_c^r/D_c^i)} \dots\dots\dots (10-A)$$

$$\frac{\Omega_2}{\sqrt{\pi}} = \frac{\alpha}{2\sqrt{D_c^i}} e^{\alpha^2/4D_c^i} \operatorname{erfc}\left(\frac{\alpha}{2\sqrt{D_c^i}}\right) \dots\dots\dots (10-B)$$

が成立し、これから  $\alpha$  を計算する。ここに、 $\Omega_2 = (X_2^i \gamma - X_2^{\infty \gamma}) / (X_2^i \gamma - X_2^i \alpha)$  は X の過飽和度、 $D_c^i$  は X の濃度

勾配に起因する C の拡散係数である。 $\Omega_c$  には式 (10-A) の右辺第 1 項が再び入る。通常  $D_c^i$  は  $D_c^r$  に比べ数倍も大きいので、あらかじめ X の平衡濃度を計算しておき、式 (10-B) のみを使つて  $\alpha$  を決めるのが簡単であり、あまり大きな誤差を生じないと考えられる。

また、X の分配を伴わない場合には各モードに対する C の平衡濃度をあらかじめ計算しておき、式 (3) により近似的に、さらには数値解法により精度よく  $\alpha$  を求めることができる。

Fig. 11 に X=Si の実測値と計算値の比較を示すが、他の合金も含めパラ平衡が実測値に最も近いと結論されている<sup>33)</sup>。ここで注意すべきは測定がほとんど Fig. 9 の遷移領域の左端付近以下の温度でなされていることであつて、Mn や Ni に対してはもつと高温での研究が必要であらう。

Fig. 12 は  $\alpha$  の実測値と計算値を変態温度に対してプロットしたものである。実測値に最も近いパラ平衡でも Ni 以外では両者の間にはかなりの開きがあることがわかる。

#### 4.2 フェライト：オーステナイト界面への炭化物の析出の効果

フェライトの成長の途中、界面に炭化物が析出した場合、界面付近の炭素濃度が変化するため、通常の結晶粒界に対する介在物のピン止め効果<sup>34)</sup>から期待されるような成長の抑制が起こるかどうかも必ずしも明らかではない。特に、炭化物の析出はレッジ構造の terrace のように移動しない部分に起こり<sup>35)</sup>、物理的な抑止力よりも局所的な濃度変化による熱力学的な力の方が大きな影響を与えることが考えられる。

このような場合、BRADLEY, SHIFLET および AARONSON<sup>36)</sup> はレッジ機構の式 (7) の変形である

$$G = \frac{D_c^i \Omega_c}{\xi b} \dots\dots\dots (11)$$

を用い、 $\Omega_c$  の中の  $X_c^{\infty \gamma}$  として合金成分の炭素濃度かわりに、炭化物に関する相境界濃度を入れて熱力学的効果を解析している。ここで、 $\xi$  は単独のステップに対する定常解から得られる補正係数である。

その結果、過冷度が低くなるにつれ、炭化物の効果は大きくなるが、現実には炭化物の析出は温度の上昇と共に起こりにくくなるため<sup>37)</sup>、実験との詳細な比較はまだ行われていない。

#### 4.3 Solute drag-like effect

置換型 2 元合金における析出では、前進する母相-析出物の界面への固溶原子の偏析は成長速度にあまり大きな影響を与えないと言われている。これは異相界面に対する drag 効果は溶質原子のたかだか数原子距離の拡散が問題になるのに対し、析出物の成長には長範囲の拡散が律速過程になると考えられることによる。

しかしながら、Fe-C-X 合金では事情は複雑である。まず、この合金では成長を律速する溶質原子と界面に偏

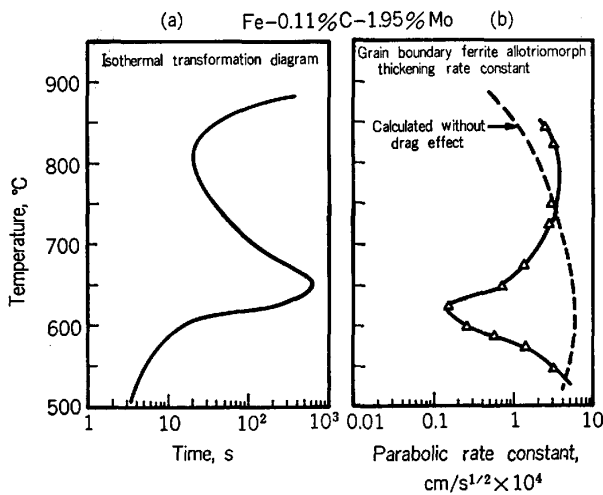


Fig. 13. (a) TTT-curve for initiation of transformation in an Fe-0.11%C-1.95%Mo alloy. (b) Parabolic rate constant for thickening as a function of reaction temperature. From ref. (39).

析する溶質原子の種類が同じではなく、特に高過冷度ではXの分配を伴わずに成長が起こるので、通常の drag 効果が介在する可能性があり、フェライト：オーステナイト界面の易動度への影響が調べられている<sup>38)</sup>。さらに、前進するフェライト：オーステナイト界面には原子 size misfit の他に界面近傍のオーステナイト中の高濃度の炭素の影響を受けてXが偏析しており、それが炭素の活量、したがって  $\alpha$  に影響をおよぼすことが考えられる。この後者の可能性を示唆するために、Solute drag-like effect という呼び名が用いられている<sup>33)36)</sup>。

実際、Fig. 13 に示すように Mo や Cr 合金では TTT 曲線に深い bay が存在し、 $\alpha$  の実測値は炭素の体拡散を律速過程とする計算値とかなり異なつた振舞いを示す<sup>39)</sup>。一方、bay 直上の温度で核生成率も最近調べられ<sup>40)</sup>、bay に向かって核生成率も減少するが、 $\alpha$  による遅滞効果の方が大きいと考えられている。

この効果によると、Mo は Fe との size misfit が大きく、炭素と強い吸引相互作用を有するため、 $\alpha$  を減ずる効果は最も大きいと考えられる。Mo より弱い吸引相互作用を有する Mn でもやはり  $\alpha$  を減ずると考えられるが、これは Fig. 12 に見られる  $\alpha_{corr}/\alpha_{para}$  が 1 より小さくなる事実を定性的に説明する。逆に、反発相互作用を有する Si では  $\alpha$  を増加させるため、 $\alpha_{corr}/\alpha_{para}$  が 1 より大きくなる。また、相互作用の小さい Ni や、相互作用は大きくても固溶度が小さくオーステナイト中に多く存在しえない V や Ti では、この効果はあまり目立たないとされる<sup>36)</sup>。

このような考えによれば、bay の形成と  $\alpha$  の計算値とのずれを統一的に説明できるが、理論的な定式化が行われていないこともあつて異論も多い。HILLERT<sup>29)</sup> はフェライト：オーステナイト界面への Mo の偏析の必要

性を指摘したうえで、bay より上の C 曲線は局所平衡が保たれながら、また、下の C 曲線は局所平衡からずれた状態でフェライトの成長が起こることによると提案している。

### 5. Fe-C および Fe-C-X 合金における初析フェライトの核生成

#### 5.1 研究の背景と古典的核生成理論

拡散型相変態の核生成の研究はほとんど初析フェライト<sup>40)~46)</sup> 反応とパーライト反応を対象としているといつても過言ではない。しかしながら、初析フェライト反応においてさえも成長に比べると研究は十分に進んでおらず、そこで前節までとは多少趣を異にするが、まずこの分野の研究の推移を簡単に述べる。これに関する詳細な解説は文献 46) を参照されたい。

核生成率の決定法として従来から用いられているのは有名な JOHNSON-MEHL の式<sup>47)</sup>、

$$f(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} J^* G^3 t^4\right) \dots\dots\dots (12)$$

である。すなわち、変態体積率  $f(t)$  と成長速度  $G$  を測定し、平均の単位体積あたりの核生成率  $J^*$  を計算するのであるが ( $t$  は等温変態時間)、このプロセスには多くの仮定が暗黙に含まれている。そのような仮定をとり除く試みとして、 $G$  に式(1)の時間依存性を<sup>4)</sup>、あるいは  $J^*$  に  $t^{-1/2}$  のような適当な時間依存性をとり入れた解析<sup>42)</sup>などが存在するが、それらはあくまで間接的な方

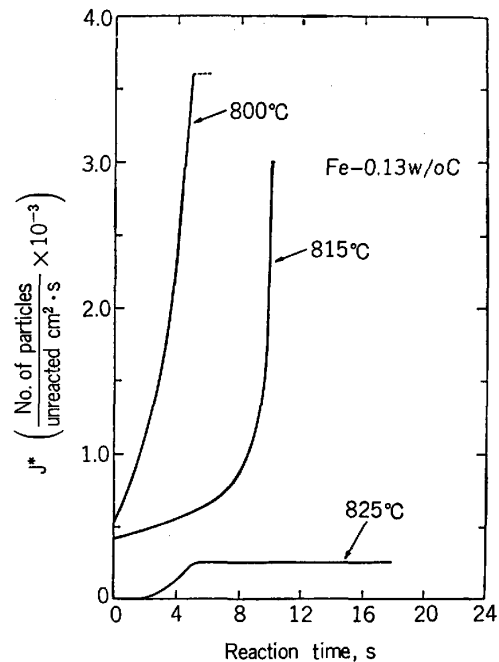


Fig. 14. Nucleation rate of ferrite allotriomorphs at austenite grain boundaries measured with improvements of techniques which include diffusion field correction, site discrimination etc. From ref. (45).

法であり、核生成の本質とは非常にかげはなれたものであると言える。

一方で、一世紀前に GIBBS<sup>48)</sup> により創始された核生成理論はその後進展をとげ、金属をはじめとする固体内での核生成現象に対しても適用が可能になっている。GIBBS により示された理論的枠組みは界面が diffuse な非古典的核生成理論<sup>49)</sup> も含むが、非古典論が実際に適用できるのは現在のところ、母相と生成相の結晶構造が同じで、均一核生成の場合に限られており<sup>50) 51)</sup>、鋼におけるフェライトの核生成のような場合には古典論に依拠せざるを得ない。

古典核生成理論では核生成率  $J^*$  は、

$$J^* = N\beta^*Z \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \dots \dots (13)$$

と書き表される<sup>52) 53)</sup>。ここに、 $N$  は核生成サイトの密度、 $\beta^*$  は臨界核に固溶原子が到達する頻度、 $Z$  は臨界核が収縮して再びモノマーに崩壊する割合を考慮した Zeldovich 因子、 $\Delta G^*$  は活性化エネルギー、 $\tau$  は潜伏時間、 $k$  はボルツマン因子、 $T$  は変態温度、 $t$  は変態時間である。上式で最後の項をとり除いた時間に依存しない部分を定常核生成率、 $J_s^*$  と呼ぶ。式(13)の導出、および  $\beta^*$  など諸量の内容はたとえば文献 53) を参照されたい。

### 5.2 核生成率の直接測定

理論面での発展はより精密な実験を促す。最近なされた LANGE と AARONSON<sup>46)</sup> の研究は以下に述べるような測定法の改良を行い、古典論との比較を最も厳密に行つたものと言つてよいであろう。測定は主に粒界アトリアオモルフを対象にしている。

測定法の特徴として、第 1 に立体統計法<sup>54)</sup> を用い、粒子数を直接数えること、第 2 に粒界の面と稜などの核生成サイトの識別を行うことがあげられる。CLEMM と FISHER<sup>55)</sup>、および CAHN<sup>56)</sup> の解析では粒界の面と稜では活性化エネルギーが異なり、 $J^*$  が大幅に異なると結論されており、両サイトの  $J^*$  を別々に測定する必要がある。第 3 に、従来の研究では未変態域で新たに核生成がおこる確率は一定として取り扱われてきたが、粒子の周りの拡散場を計算し、準変態域として差し引くことがあげられる。

Fig. 14 は粒子数—変態時間曲線の傾きをとり、それを変態時間に対してプロットしたものである<sup>46)</sup>。式(13)の  $J^*$  の時間依存性は図の 825°C の曲線に典型的に示されている。すなわち、 $J^*$  はある大きさの潜伏時間を経て増加しはじめ、系が大きければだいに定常値、 $J_s^*$  に近づく。他の温度では、 $J^*$  がまだ初期の遷移状態にあると見られる。

### 5.3 pillbox 型の臨界核モデル

式(13)により解析を行うには臨界核の形状に関する知

† 有限な厚みをもち、濃度などが連続的に変化する界面のこと。

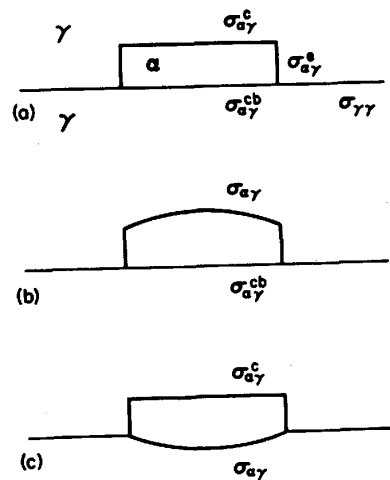


Fig. 15. Three variants of pill-box critical nucleus model. From ref. (40, 45).

識が必要である。核と母相との界面エネルギーが知られていれば Wulff construction により臨界核の形状を決定できる<sup>53)</sup>が、フェライト：オーステナイト界面のエネルギーはまだ十分な精度で計算されていない。

従来のレンズ状の臨界核を仮定すると、 $\Delta G^* = K\sigma_{\alpha\gamma}^3/\phi^2$  となる。ここに、 $\phi$  は歪みエネルギーも含めた核生成の駆動力、 $K$  は幾何学係数である。 $\sigma_{\alpha\gamma}$  に非整合界面の値を入れると、 $J_s^* = 10^{-1,000,000} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  という極端に小さな理論値しか得られない。そこで Fig. 15 に示すような pillbox 型の臨界核を考える<sup>46)</sup>。この場合、 $J_s^*$  は

$$J_s^* = \frac{2NDV_\alpha \epsilon^{1/2}}{a^4(3kT)^{1/2}} \exp\left(-\frac{4\pi(\sigma_{\alpha\gamma}^c)^2 \epsilon}{\phi^2 kT}\right) \dots (14)$$

潜伏時間は

$$\tau = \frac{12kT a^4 \Delta \sigma_{\alpha\gamma}^c}{DX_\gamma V_\alpha^2 \phi^2} \dots \dots \dots (15)$$

と書かれる。ここに、 $D$  は溶質原子の拡散係数、 $V_\alpha$  はフェライトのモル体積、 $a$  は両相の平均の格子定数、 $X_\gamma$  は母相中の溶質原子濃度である。また、

$$\phi = \Delta G_V + W \dots \dots \dots (16-A)$$

$$\epsilon = \sigma_{\alpha\gamma}^c + \sigma_{\alpha\gamma}^{cb} - \sigma_{\gamma\gamma} \dots \dots \dots (16-B)$$

であり、 $\Delta G_V$  は核生成の駆動力 (単位体積あたりの自由エネルギー変化)、 $W$  は歪みエネルギーを表す。 $\sigma_{\alpha\gamma}^c$  などは Fig. 15 に示されている部分の界面エネルギーであり、これらは臨界核の大きさと、

$$r^* = -\frac{2\sigma_{\alpha\gamma}^c}{\phi} \dots \dots \dots (17-A)$$

$$h^* = -\frac{2\epsilon}{\phi} \dots \dots \dots (17-B)$$

の関係がある。 $\Delta G_V$  は各種の溶液モデル<sup>27) 57)</sup> から計算される。

pillbox 型の核に対しては  $\Delta G^* = 4\pi(\sigma_{\alpha\gamma}^c)^2 \epsilon / \phi^2$  であり、Fig. 17 の実測値と合うためには、2原子面という最小の高さの臨界核を仮定しても、 $\sigma_{\alpha\gamma}^c = 17 \sim 38 \text{ ergs/}$



cm<sup>2</sup> という著しく低い値が得られる。これから pillbox の側面は整合であると考えられる。上, 下面については Fig. 15b, c に示すように, 片方が非整合であるバリアントも可能である。しかしながら, この場合にも一方の結晶粒とは低エネルギー界面を形成している可能性が高い。このようなことから, 臨界核は基本的に母相と整合関係にあり, 方位関係は核生成の段階で界面エネルギーの大小による確率的な難易度によって決定されるものであると考えられる<sup>45)</sup>。

さらに, 現実の  $J^*$  の温度依存性は  $N$  として粒界面での原子密度を入れたものより非常に小さくなっている。これはある決められた方位関係を可能にするサイトの数が実際には非常に限られているためと考えられている。

#### 5.4 Fe-C と Fe-C-X 合金における核生成率

Fig. 16 に Fe-C 合金の  $J^*$  の温度変化を示す<sup>45)</sup>。測定温度範囲が非常に限られているが, これは過冷度の増加に伴い,  $J^*$  および  $G$  (成長速度) とともに急激に大きくなるので, 測定が困難になるためである。曲線は式 (14) を使って, 測定データを外挿したものである。低温で高濃度炭素合金の方が  $J^*$  が大きくなっているが, これは炭素量の増加に伴い, 炭素の拡散速度が増加するためと説明されている<sup>45)</sup>。

Fig. 17 は Fe-0.1 wt% C-X 合金の  $J^*$  の温度変化である<sup>40)</sup>。X の効果として分配を含めた熱力学的効果と, フェライト: オーステナイト界面やオーステナイト粒界への偏析による界面エネルギーへの影響が考えられる。このうち X の分配に関しては, オルソ平衡とパラ平

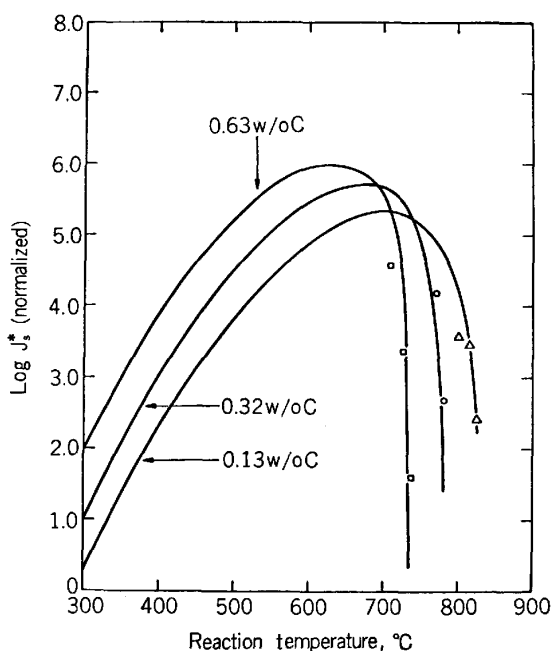


Fig. 16. Steady-state nucleation rate of ferrite allotriomorphs in three Fe-C alloys. From ref. (45).

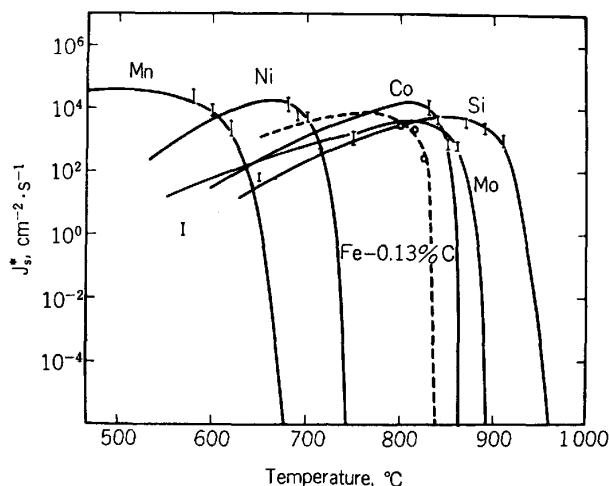


Fig. 17. Steady-state nucleation rate of ferrite allotriomorphs in Fe-0.1% C-3% Mn, 3% Ni, 3% Co, 3.5% Si and 0.2% C-2.5% Mo alloys. From ref. (40).

衡の両モード間で界面エネルギーに大きな差を生じない。したがって, 核生成の段階で X が粒界を通して供給あるいは排除されうることから, より駆動力の大きいオルソ平衡のモードが働いている可能性が高い<sup>40)</sup>。成長の場合にはパラ平衡が優勢であったが<sup>33)</sup>, これは核生成に比べ, X の長範囲の拡散が要求されるためと考えられる。

オーステナイト粒界への偏析が起こると粒界エネルギーを減少させるため  $J^*$  が減少し ( $\epsilon$  の増加に対応, 式 (14) と (16-B) を参照), 逆に, 核-母相界面への偏析は  $J^*$  を増加させるが ( $\epsilon$  の減少に対応), 臨界核は主に整合界面で囲まれているため, 前者の効果がより大きくなると考えられる。実際, Fe-C-X 合金では  $J^*$  曲線は Fe-C 合金よりも高過冷度側にずれているが, 各元素の偏析量との明確な対応は見られない<sup>40)</sup>。

## 6. 結 言

以上で Fe-C および Fe-C-X 合金における初析フェライトの核生成と成長に関する現在の知識を概観した。この分野の問題の多くはかなり以前から認識されていたように思われるが, 合金元素の効果に関して系統的なとりくみがなされるようになったのは比較的新しい。このような進展には Hillert-Staffanson の正則溶液モデル<sup>67)</sup>などの Fe-C-X 系の状態図の研究が大きな力になっていることは言を待たないであろう。また近年, 種々の分析機器の発展が目覚ましく, 極微量領域の濃度分析や原子配列の観察も可能になってきている。それらの機器を有効に利用して, 複雑な変態現象の解明がいつそう進展することを期待する。

本稿を執筆するにあたり, 助言と御鞭撻を頂いた京都大学工学部, 田村今男教授, カーネギーメロン大学材料科学科 H. I. AARONSON 教授に謝意を表す。

## 文 献

- 1) C. A. DUBE, H. I. AARONSON and R. F. MEHL: *Rev. Métall.*, 55 (1958), p. 201
- 2) H. B. AARON and H. I. AARONSON: *Metall. Trans.*, 2 (1971), p. 23
- 3) H. I. AARONSON, C. LAIRD and K. R. KINSMAN: in "Phase Transformations", ed. by H. I. AARONSON (1970), p. 313 [ASM]
- 4) H. I. AARONSON: in "Decomposition of Austenite by Diffusional Process", ed. by V. F. ZACKAY and H. I. AARONSON (1962), p. 387 [Interscience New York]
- 5) W. T. REYNOLDS, Jr., M. ENOMOTO and H. I. AARONSON: *Proc. Symp. on Phase Transformations in Ferrous Alloys at AIME Fall Meeting, Philadelphia* (1983)
- 6) K. R. KINSMAN and H. I. AARONSON: in "Transformation and Hardenability in Steels" (1967), p. 39 [Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, MI]
- 7) G. R. PURDY and J. S. KIRKALDY: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 227 (1963), p. 1255
- 8) R. TRIVEDI and G. M. POUND: *J. Appl. Phys.*, 38 (1967), p. 3569
- 9) C. ATKINSON: *Acta Metall.*, 10 (1968), p. 1019
- 10) J. R. BRADLEY, J. M. RIGSBEE and H. I. AARONSON: *Metall. Trans.*, 8A (1977), p. 323
- 11) C. ATKINSON: *Trans. Metall. Soc. AIME.*, 245 (1969), p. 810
- 12) R. F. SEKERKA, C. L. JEANFILS and R. W. HECKEL: in "Lectures on the Theory of Phase Transformations", ed. by H. I. AARONSON (1975), p. 117 [TMS-AIME]
- 13) M. HILLERT: *Jernkontorets Ann*, 141 (1957), p. 757
- 14) L. KAUFMAN, S. V. RADCLIFFE and M. COHEN: in "Decomposition of Austenite by Diffusional Process", ed. by V. F. ZACKAY and H. I. AARONSON (1962), p. 313 [Interscience, New York]
- 15) E. EICHEN, H. I. AARONSON, G. M. POUND and R. K. TRIVEDI: *Acta Metall.*, 12 (1964), p. 1298
- 16) R. K. TRIVEDI: *Metall. Trans.*, 1 (1970), p. 921
- 17) E. P. SIMONEN, H. I. AARONSON and R. K. TRIVEDI: *Metall. Trans.*, 4 (1973), p. 1239
- 18) J. W. CAHN, W. B. HILLIG and G. W. SEARS: *Acta Metall.*, 12 (1964), p. 142
- 19) K. R. KINSMAN, E. EICHEN and H. I. AARONSON: 未発表研究
- 20) G. J. JONES and R. K. TRIVEDI: *J. Appl. Phys.*, 42 (1971), p. 4299
- 21) C. ATKINSON: *Proc. Roy. Soc. London*, A378 (1981), p. 351
- 22) M. ENOMOTO, H. I. AARONSON, J. AVILA and C. ATKINSON: *Proc. Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformation, Pittsburgh* (1981) [TMSAIME]
- 23) A. HULTGREN: *Trans. ASM*, 39 (1947), p. 915
- 24) H. I. AARONSON and H. A. DOMIAN: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 236 (1966), p. 781
- 25) M. HILLERT: in "Phase Transformations", ed. by H. I. AARONSON (1970), p. 181 [ASM]
- 26) J. B. GILMOUR, G. R. PURDY and J. S. KIRKALDY: *Metall. Trans.*, 3 (1972), p. 1455
- 27) M. ENOMOTO and H. I. AARONSON: *Calphad* に投稿中
- 28) M. HILLERT: *Jernkontorets Ann.*, 136 (1952), p. 25
- 29) M. HILLERT: in "The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids" (1969), p. 231 [Institute of Metals, London]
- 30) D. E. COATES: *Metall. Trans.*, 3 (1972), p. 1203; 4 (1973), p. 1077, p. 2313
- 31) R. T. DEHOFF: *Proc. Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations, Pittsburgh* (1981); p. 503 [TMS-AIME]
- 32) M. HILLERT: *Metall. Trans.*, 15A (1984), p. 411
- 33) J. R. BRADLEY and H. I. AARONSON: *Metall. Trans.*, 12A (1981), p. 1729
- 34) G. R. PURDY: *Acta Metall.*, 26 (1978), p. 487
- 35) H. I. AARONSON, M. R. PLICHTA, G. W. FRANTY and K. C. RUSSELL: *Metall. Trans.*, 9A (1978), p. 363
- 36) J. R. BRADLEY, G. J. SHIFLET and H. I. AARONSON: *Proc. Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations, Pittsburgh* (1981), p. 819 [TMS-AIME]
- 37) G. J. SHIFLET, H. I. AARONSON and J. R. BRADLEY: *Metall. Trans.*, 12A (1981), p. 1743
- 38) 富樫辰夫, 西沢泰二: *日本金属学会誌*, 40 (1976), p. 12
- 39) P. BOSWELL, K. R. KINSMAN and H. I. AARONSON: 未発表研究
- 40) M. ENOMOTO and H. I. AARONSON: *Metall. Trans.* に投稿中
- 41) C. R. SIMCOE, A. R. ELSEA and G. K. MANNING: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 203 (1955), p. 193
- 42) C. M. HICKLEY and J. H. WOODHEAD: *JISI*, 176 (1954), p. 129
- 43) K. MAZANEC and J. CADEK: *Rev. Métall.*, 55 (1958), p. 501
- 44) D. J. SWINDEN and J. H. WOODHEAD: *JISI*, 209 (1971), p. 883
- 45) W. F. LANG, III and H. I. AARONSON: *Metall. Trans.*, 印刷中
- 46) W. F. LANG, III and H. I. AARONSON: *Int. Met. Rev.*, 印刷中
- 47) W. A. JOHNSON and R. F. MEHL: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 135 (1939), p. 416
- 48) J. W. GIBBS: "Collected Works of J. Willard Gibbs" (1948) [Yale University Press]
- 49) J. W. CAHN and J. E. HILLIARD: *J. Chem. Phys.*, 31 (1959), p. 688
- 50) F. K. LEGOUES, Y. W. LEE and H. I. AARONSON: *Acta Metall.*, 印刷中
- 51) H. I. AARONSON and K. C. RUSSELL: *Proc. Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations, Pittsburgh* (1981), p. 371 [TMS-AIME]
- 52) K. C. RUSSELL: in "Phase Transformations", ed. by H. I. AARONSON (1970), p. 219 [ASM]

- 
- 53) *H. I. AARONSON* and *J. K. LEE*: in "Lectures on the theory of Phase Transformations", ed. by *H. I. AARONSON* (1975), p. 83 [TMS-AIME]
- 54) *E. E. UNDERWOOD*: "Quantitative Stereology" (1970) [Addison Wesley]
- 55) *P. J. CLEMM* and *J. C. FISHER*: *Acta Metall.*, 3 (1955), p. 70
- 56) *J. W. CAHN*: *Acta Metall.*, 4 (1956), p. 449
- 57) *B. UHRENIUS*: in "Hardenability Concepts with Applications to Steel", ed. by *D. V. DOANE* and *J. S. KIRKALDY* (1978), p. 28 [TMS-AIME]
- 58) *J. S. KIRKALDY*, *B. A. THOMSON* and *E. A. BAGANIS*: in "Hardenability Concepts with Applications to Steel", ed. by *D. V. DOANE* and *J. S. KIRKALDY* (1978), p. 82 [TMS-AIME]
- 59) 榎本正人: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1336
- 60) *M. ENOMOTO*, *C. L. WHITE* and *H. I. AARONSON*: *Metall. Trans.* に投稿中
-