

# パラ平衡とオルソ平衡

寄書

榎本 正人\*

## Paraequilibrium and Orthoequilibrium

Masato ENOMOTO

### 1. はじめに

鉄合金のオーステナイト分解では、置換型合金元素の分配の有無や変態モードに関してパラ平衡とオルソ平衡という術語が用いられる。これらの言葉は今からおよそ40年前、HULTGREN<sup>1)</sup>が当時の分析技術による測定結果をもとに、母相オーステナイトと合金元素の濃度がほとんど差がないような変態生成相に対しては“パラ(Para)”，合金元素の濃度が異なっている生成相には“オルソ(Ortho)”という接頭語(Prefix)を用いて区別したことに始まる。変態生成相としてはフェライト、パーライト、セメントタイト((Fe, X)<sub>3</sub>C)，あるいは(Fe, X)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>、(Fe, X)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>などの合金炭化物が該当する。もともとパラはギリシャ語で「側」「不正」「不規則」「疑似」、オルソは「真」「正」とかいつた意味である。その後、この分野の研究が進展するにつれ、必ずしも分配の有る無しといった単純な2分法では対処しきれない変態モードが考えられるに及んで、研究者の間でこれらの用語の意味が微妙に食い違うことも見られるようになった。そこで、本稿では用語の相違点に留意しながら、パラ平衡とオルソ平衡の意味や性質を改めて考え直して見ることにする。

### 2. パラ平衡と準安定平衡との関係

HULTGREN のもともとの定義ではフェライトやセメントタイト中の置換型合金元素の濃度が母相のオーステナイトとほとんど変わらない場合、これをパラフェライト、パラセメントタイト、あるいはパラパーライトと呼ぶ。パラ平衡では拡散速度の大きい炭素原子については生成相と母相の間に化学平衡が成立しているが、鉄や置換型合金元素の拡散はほとんど起こらないと考えられている。従つて、合金元素を平衡量より余分に、あるいはそれ以下しか含んでおらず、無論、準安定相である。ここで、“Meta”ではなくあえて“Para”という接頭語を用いる

のは、準安定が通常、自由エネルギー極小に相当し、小さな濃度ゆらぎ、もしくは反応座標の増分に対して安定であることを連想させるのに対し、パラ平衡は成分元素の拡散が抑制されたための「部分平衡」<sup>†</sup>であり、合金元素の濃度変化に関しては、自由エネルギーの極小には対応していないことを示すためである<sup>2)</sup>。ただし、準安定という用語は最終平衡に相対して広く用いられており、現在準安定と呼ばれているものの中に自由エネルギー極小に対応しない相も含まれていることは大いにあり得る。このようにパラ平衡は合金元素の拡散が全く起こらないと想定した極限状態であつて、パラ平衡境界(Para-boundary<sup>2)</sup>)はパラ変態相(Paratransformation product<sup>4)</sup>、あるいは Para-phase<sup>2)</sup>)が熱力学的に生成可能な限界温度を示しているにすぎず、実際にそれらが生成する限界温度と一致するとは限らない。

### 3. パラ平衡モードと不分配局所平衡モードの相違

パラ平衡モードによる成長とは母相と生成相の界面で合金元素の化学ポテンシャルに段差が生じたまま界面が移動を続けるという意味であり、当初はパラフェライト、パラセメントタイトなどはこのモードによつて生成すると考えられていた。ところが、HILLERT<sup>5)</sup>、COATES<sup>6,7)</sup>によりこのような段差が存在しなくても、言葉を代えれば、化学ポテンシャルが界面で連続性を保ちながらもパラフェライトが生成しうることが示された。このモードは不分配局所平衡(Negligible-Partition Local Equilibrium, 略して NP-LE)モードと名付けられている。界面における化学ポテンシャルの連続性を保つためには、低温では極端に薄い合金元素の拡散層(拡散スパイク)の存在を想定しなければならないが、ともかく、パラフェライトが“界面におけるオルソ平衡”ともいう

† DARKEN<sup>3)</sup>は部分平衡が多くの冶金学的プロセスに適用できる重要な概念であることを指摘している。

昭和62年10月30日受付 (Received Oct. 30, 1987)

\* 金属材料技術研究所 Ph. D. (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

Key words : paraequilibrium ; orthoequilibrium ; local equilibrium ; metastable equilibrium ; austenite decomposition.

べき局所平衡モードによつて生成する可能性が指摘されたのである<sup>12</sup>。オルソとパラの混乱の一因はここにあり、HILLERT はもともとの定義を最大限に生かす意味で、NP-LE モードによつて生成したフェライトを False para-ferrite、合金元素の化学ポテンシャルが不連続のまま成長したフェライトを True para-ferrite と呼ぶことを提案している<sup>2)</sup>。

#### 4. 分配の最終段階という意味のオルソ

生成相の合金元素濃度が母相と異なっている場合に、当初これをオルソフェライト、オルソセメンタイト、あるいはオルソパーライトと呼んだのであるが、その後、成分元素の化学ポテンシャルがすべて等しいことを意味する目的で使われることが多い。後者の場合これを界面近傍だけに適用するか、あるいはバルクに適用するかによつて大きな違いが生ずる。界面近傍のオルソ平衡については次節で検討を加えるとしてバルクのオルソ平衡については以下の点を指摘しておきたい。

1章で述べたようにオルソとは「真正」という意味であり、究極的な平衡を連想させる。しかし、細かく言えば、オルソセメンタイトもグラファイトに対して準安定相である。従つて、この用法のオルソとは最終平衡相であれ、準安定相であれ、合金元素のバルクの分配の度合いが最終的な平衡に達した状態と解すべきである。核生成理論において臨界核のパラ組成、オルソ組成といった用法<sup>9)</sup>はこれに属する。

#### 5. 局所平衡モードによる生成相を意味するオルソ

界面におけるオルソ平衡としての用法は、

「…… Orthoequilibrium refers to the case of complete local equilibrium at phase interfaces. On the other hand, paraequilibrium ……」<sup>8)</sup>

「……この平衡をパラ平衡と名付けた。一方、合金元素Mの分配が生じる場合は  $\gamma/\alpha$  界面で通常の平衡が成り立っている場合であり、これをオルソ平衡と名付けた。前者の場合には……」<sup>10)</sup>(下線は筆者)。

の他、かなり多くの研究者によつて行われているが、問題のある用法である。

Fig. 1 は局所平衡(分配局所平衡モード)による成長の際の界面濃度を定める HILLERT の作図である。この作図ではまず、バルク組成を通るオーステナイト中のCの等活量線を引く。次に、この等活量線がオルソの  $\gamma/(\alpha + \gamma)$  境界と交わる点(s)を通る Tie-line の他端(t)がこのモードによつて生成するフェライトの組成を与え

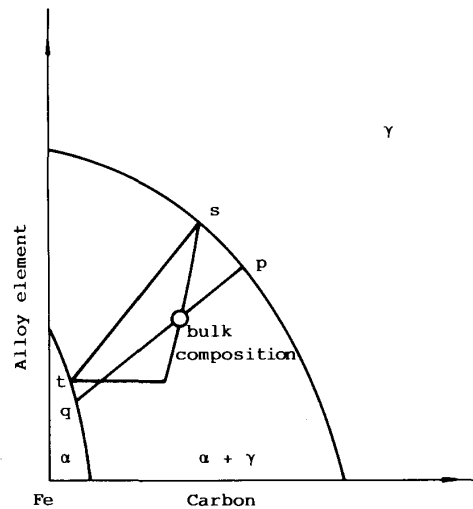


Fig. 1. Schematic illustration of the compositions at interphase boundaries during the growth of ferrite under local equilibrium (s and t) and the compositions at final equilibrium (p and q).

る。組成 t のフェライトはこの場合、合金元素を平衡量(q)以上に含む準安定相であり、長時間熱処理を続ければ最終的な平衡濃度に達するはずである。

したがつて問題としては第一に分配の度合いが中間状態にある相に対して、“オルソ”の語感が必ずしもよくなじまないこと、第二にこの用法では3章で触れたような低温の不分配局所平衡モードで生成したフェライトもオルソフェライトと呼ばなければならなくなることである。後者の問題については接頭語を代えて混乱を避けようという提案があることは3章で述べた。前者に関しては HILLERT によれば、準安定相であることは十分認識するが、最終平衡の意味に限定すると、そのような状態はほとんど実現しないのでオルソという言葉が用いられなくなるおそれがあるとのことである<sup>11)</sup>。

#### 6. パラ平衡とオルソ平衡の相境界の位置関係

3元以上の多元系でパラ平衡(もしくは部分平衡)とオルソ平衡(最終平衡)の相境界の間に何か一般的な性質があれば、変態や相平衡関係を考察する上で指針として大いに役立つであろう。ここでは Fe-C-X 系の  $\alpha/\gamma$  平衡について等活量線を使った作図法により、これら2種の平衡相境界の位置関係を検討してみよう。類似の考察が以前、HILLERT<sup>2)</sup>により行われていたが、以下で述べるのは詳細では異なっており、筆者なりの説明を試みたものである。

はじめに、XがMnあるいはNiのような  $\gamma$ -former である場合を考える。C濃度がゼロのときパラ平衡境界はその定義から明らかなように Fe-X 2元系の  $T_0$  組成を与える。一方、Xの濃度がゼロのときは、Fe-C 2元

<sup>12</sup> NP-LE モードに対し、局所平衡を保ちながら合金元素の分配を生ずる変態モードを分配局所平衡 (Partition Local Equilibrium, P-LE) モードと呼ぶ<sup>8)</sup>。一般に、高温(低過冷度)では P-LE、低温(高過冷度)では NP-LE モードが働き、両モードの間には理論的には明確な遷移温度がある。

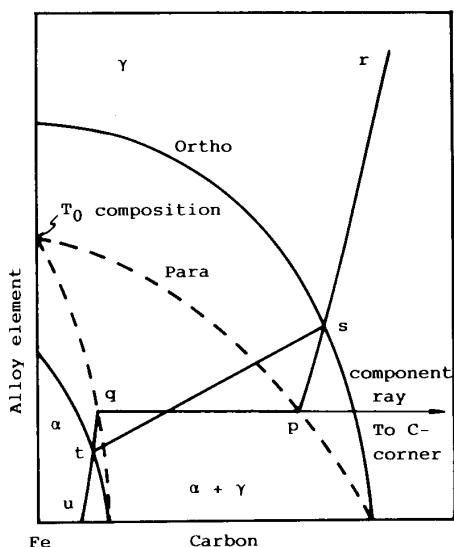


Fig. 2. Schematic illustration of  $\alpha/\gamma$  ortho- and paraequilibrium phase boundaries in an Fe-C-X system in which X is an austenite former.  $rsu$  and  $rpqu$  are the carbon isoactivity lines of an identical activity value.

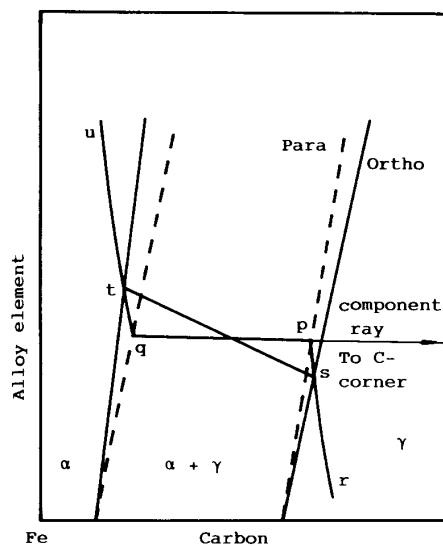


Fig. 3. Same figure as Fig. 2 for X of a ferrite former.

系の平衡相境界になる。従つて、Fig. 2 に示すように、パラ平衡の  $(\alpha+\gamma)$  2相域は Fe-C 軸上に底辺を有する三角形のような形状になり、帯状のオルソ平衡の2相域に含まれることが直感的に理解されるが、このことは次のようにしても確かめられる。

いま、Cの等活量線  $ru$  を考え、 $ru$  がオルソ境界と  $s, t$  で交わるとする。等活量線は2相域では Tie-line となる。同じ活量値の等活量線を  $s$  からパラ相境界まで延長し、それとの交点を  $p$  とする。パラ平衡の Tie-line は C-corner から発せられる Fe/X の比が一定の "Component ray" になつており、この Tie-line の他端を  $q$  とすると、 $q$  を通るフェライト中の等活量線はオルソ平衡で描いた等活量線  $tu$  と一致するはずである。パラ平衡の2相域がオルソ平衡の2相域の外側にあつてはこのような作図が不可能であることは明らかである。

X が Si や Mo のように  $\alpha$ -former である場合にも Fig. 3 に示すように、パラの  $(\alpha+\gamma)$  2相域がオルソより内側にくる場合にだけ、Fig. 2 と同様な等活量線の作図を行うことができる。Fig. 3 はオーステナイト中の C と X の相互作用が反発的であるような X についての作図であるが、吸引相互作用を有する X についても事情は全く同じである。通常、2元系でもセメントライトとグラファイトのように準安定相の2相域は最終平衡相に比べ縮小しているが、上に述べたパラとオルソの2相域の位置関係はこれと同等の事柄と見て差し支えないであろう。従つて、 $\alpha$ -former と  $\gamma$ -former を同時に含むような

高次の多元系でも一般的にパラの2相域はオルソより縮小していると考えられる。

HULTGREN が最初にオルソを定義した頃はまだ P-LE, NP-LE モードという認識はなく、単純に分配の有無を区別するほどの意味であつた。従つて、彼の記述に最終平衡を意味する場合と局所平衡を意味する場合とが混在している<sup>11)</sup>。また、相平衡を記述する場合と変態モードに関連して使われる場合とを混同することにより、パラ平衡の2相域で生成するのはパラフェライトであるといった早呑込みの危険性も生じてくる。数年来、これらの用語に悩まされ続けてきた一人として頭の整理を行つてみると同時に、読者諸氏に用語の意味をいつそうよく理解していただくために筆をとつたしだいである。

文 献

- 1) A. HULTGREN: Trans. Am. Soc. Met., 39 (1947), p. 915
- 2) M. HILLERT: Internal Report, Swedish institute of Metal Research (1953)
- 3) L. S. DARKEN: Trans. Metall. Soc. AIME, 221 (1961), p. 654
- 4) A. HULTGREN and collaborators: Kungl. Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar., 4 (1953) 3, p. 3
- 5) M. HILLERT: The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids (1969), p. 231 [Institute of Metals, London]
- 6) D. E. COATES: Metall. Trans., 3 (1972), p. 1203
- 7) D. E. COATES: Metall. Trans., 4 (1973), p. 1077
- 8) D. E. COATES: Metall. Trans., 4 (1973), p. 2313
- 9) M. ENOMOTO and H. I. AARONSON: Metall. Trans. A, 17 (1986), p. 1381
- 10) 宇都宮武志, 星野和夫, 佐久間健人, 須藤 一: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 1582
- 11) M. HILLERT (私信)