

鉄鋼材料における界面構造とエネルギー

古原 忠*

Structure and Energy of Interphase Boundaries in Steel

Tadashi FURUHARA

Synopsis : Current understanding of the structure and energy of interphase boundaries formed during phase transformations and precipitations in steel was reviewed. First, the classification of boundary structure was revisited. In the following, the methods to measure boundary energy and the typical values measured in ferrous alloys were summarized. Finally, the calculation of boundary energy, in accordance with classical and non-classical nucleation theories, and by the use of atomic potential was reviewed.

Key words : interphase boundary structure; interphase boundary energy; phase transformation; precipitation; nucleation; steel.

1. はじめに

相変態・析出を利用した鉄鋼材料の微視組織制御においては、生成相の核生成・成長のカイネティクスを理解することが重要である。母相/生成相間の異相界面構造は、相変態カイネティクスの支配因子の中で界面のエネルギーや易動度に直接関連することから、核生成・成長過程を理解する上で必要不可欠の情報である。本稿では、固相変態・析出により形成される異相界面の構造に関する現状の理解および界面エネルギーの実測値について整理する。さらに、明瞭な2次元界面（シャープな界面）を考える古典的核生成理論と、界面がある厚みを持ち、その中で組成（場合によっては構造）が変化する場合（ディフューズな界面）を考える非古典的核生成理論のそれぞれについて、界面エネルギーの計算手法について概説すると同時に、近年行われている原子間ポテンシャルを用いた計算結果も紹介する。

2. 異相界面の分類¹⁻³⁾

相変態・析出における異相界面構造は、母相と生成相との間に満たされる結晶方位関係によって大きく影響される。生成相は、界面エネルギーや歪エネルギーの増加をできるだけ小さくして核生成の活性化エネルギーを下げるように核生成する。その結果、生成相は一般に母相に対して特定の結晶方位関係を満たして生成する。例えば、オーステナイトからのフェライト変態のような fcc→bcc 変態では、最密面および最密方向が両相で互いに平行な Kurdjumov-Sachs の関係 (K-S 関係) に近い結晶方位関係が満足される。

一般に異相界面構造は、Fig. 1 の模式図で示す次の3つに大きく分類できる¹⁾。

(a) 整合界面 (coherent boundary)

母相と生成相の間には特定の結晶方位関係が存在し、界面を挟んで原子が1対1に対応している。界面での格子定数や構造の違いによるミスフィット歪みは弾性的に緩和されている。

(b) 部分整合界面 (partly coherent boundary, partially coherent boundary)

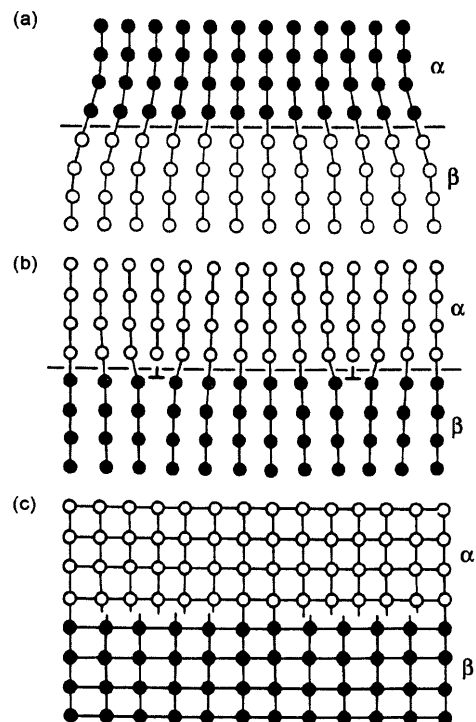


Fig. 1. Classification of interphase boundary structure¹⁾; (a) coherent boundary, (b) partly coherent boundary, (c) incoherent boundary.

ent boundary)

整合界面と同様に、通常は母相と生成相との間に特定の結晶方位関係を満足している。ミスフィット歪みが比較的大きいために、界面に規則的に配列したミスフィット転位が導入され歪の塑性的緩和が起こっている。ミスフィット転位間の界面領域では整合界面と同様に、原子の1対1対応が存在する。ミスフィット転位同士の間隔は、転位芯の幅よりも十分大きい。別に半整合界面(semi-coherent boundary)ともいわれる。

(c) 非整合界面(incoherent boundary)

原子列は界面を通して不連続である。この界面では過剰な自由体積が存在するため、界面を越える原子の拡散が容易に起こると考えられている。特定の結晶方位関係がない場合に形成されやすいが、特定の関係がある場合でも、ミスフィット歪みが大きく転位間隔が転位芯の重なりが起こるほどに狭くなると、非整合界面と見なされる。この考え方は、結晶粒界における小角粒界と大角粒界を区別する方位差を約15°とするのと同様である。粒界における転位間隔 D は方位差 θ と転位のバーガースベクトルの大きさ b を用いて

$$\frac{b}{D} = 2\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cong \theta \dots\dots\dots(1)$$

で与えられる⁴⁾。 $\theta=15^\circ$ の場合には $D=4b$ となり、転位芯の大きさに近くなる。

実験的に、整合界面を部分整合界面(あるいは非整合界面)と区別する手段としては、透過型電子顕微鏡像におけるコーヒー豆状の整合歪みコントラストの存在⁵⁾が用いられることが多い。しかし、ミスフィットが小さい場合には、整合歪みコントラストの検出が困難となる。規則相の析出では、規則反射を用いた暗視野観察が使えるが、不規則相では析出物の有無を電顕像から判断することも難しい。

一方、非整合界面と部分整合界面を実験的に区別することも難しい点がある。ミスフィット転位は透過電顕によって観察可能であるが、規則的に並んだ転位の歪み場は相互作用のために1本の転位の場合よりも小さくなり、転位間隔にほぼ比例する形で減少する。ミスフィット転位の間隔(D)は、ミスフィット歪みの大きさ(δ)と転位のバーガースベクトルにおける刃状成分の大きさ(b)を用いて以下の式で与えられる⁶⁾。

$$D = \frac{b}{\delta} \dots\dots\dots(2)$$

$$\delta = \frac{2(a_1 - a_2)}{(a_1 + a_2)} \dots\dots\dots(3)$$

ただし a_1, a_2 は界面での両相の格子定数である。この式で

与えられる析出物の界面転位の間隔はしばしば数nm程度になり、通常の透過型電子顕微鏡観察において転位の歪みコントラストからこれらを判別するのは相当困難となる。一方、高分解能電顕を用いると1nm以下であっても十分観察は可能である。しかし、転位の間隔が狭まり歪み場が小さくなると、転位の間隔での原子面が界面で局所的に湾曲して連続性を保っているかどうかの判別が困難になる。ミスフィット歪みが大きいときには、厳密に非整合界面と部分整合界面を区別することは不可能である。

ミスフィット転位を含む部分整合界面は、同じ結晶構造で格子定数が異なる界面だけでなく、結晶構造が異なる相同士の間の界面でも形成される。Fig. 2は、フェライトとオーステナイトの格子定数に対応したfcc/bcc界面の幾何学的マッチングを最密面が平行であり最密方向が平行なK-S関係について幾何学的理論の1つであるNear Coincidence Site (NCS)理論^{7,8)}を用いて示したものである。(a)では、fccとbccの原子位置がほぼ一致する領域が周期的に現れている様子がわかる。その中で原子位置のミスマッチが小さい原子対の位置(整合原子対; NCS)を抜き出したのがFig. 2(b)である。島状に点在している整合領域の中間にはミスフィット転位が存在し、界面は通常2組以上のミスフィット転位の網目構造によって記述される。結晶構造が異なっても特定の結晶学的方位関係を満足すれば大変整合性の良い界面が形成されると思いがちであるが、実際にはK-S関係における平行な最密面であっても、Fig. 2(b)のようにミスフィット転位の間隔は数nmにまで小さくなることに注意すべきである。このような原子のマッチングやミスフィット転位の配列はNCS理論やO格子理論⁹⁾といった幾何学的理論によって予測できる。O格子は、2つの結晶の単位格子を考えて、与えられた結晶方位関係に基づいてそれらの格子を対応させたときの最も整合性の良い位置を表す。O格子点はFig. 2(b)の整合領域の中央に対応して存在しており、ミスフィット転位は隣接するO格子点の中間に存在する。詳細はBollmannの教科書⁹⁾や他の解説¹⁰⁾を参照されたい。界面構造の詳細(整合領域の分布やミスフィット転位の配列)は結晶方位関係および界面方位によって大きく異なる。

相変態・析出では、母相中の格子欠陥である粒界や転位といった優先核生成サイトが存在する。また、以前より注目されている粒内フェライト変態では、母相中の第二相粒子(介在物/析出物)の界面を核生成サイトとして積極的に利用される。粒界核生成や凝固時に母相に取り込まれた非整合な第二相粒子上での核生成では、粒内核生成で得られる特定の結晶方位関係とは異なる関係が母相と生成相の間に存在する¹¹⁾。よって、粒界において行われてきたような異相界面の構造およびエネルギーの結晶方位関係による変化に関する研究も強く望まれる。

次に界面の原子構造が界面移動の素過程とどう関係する

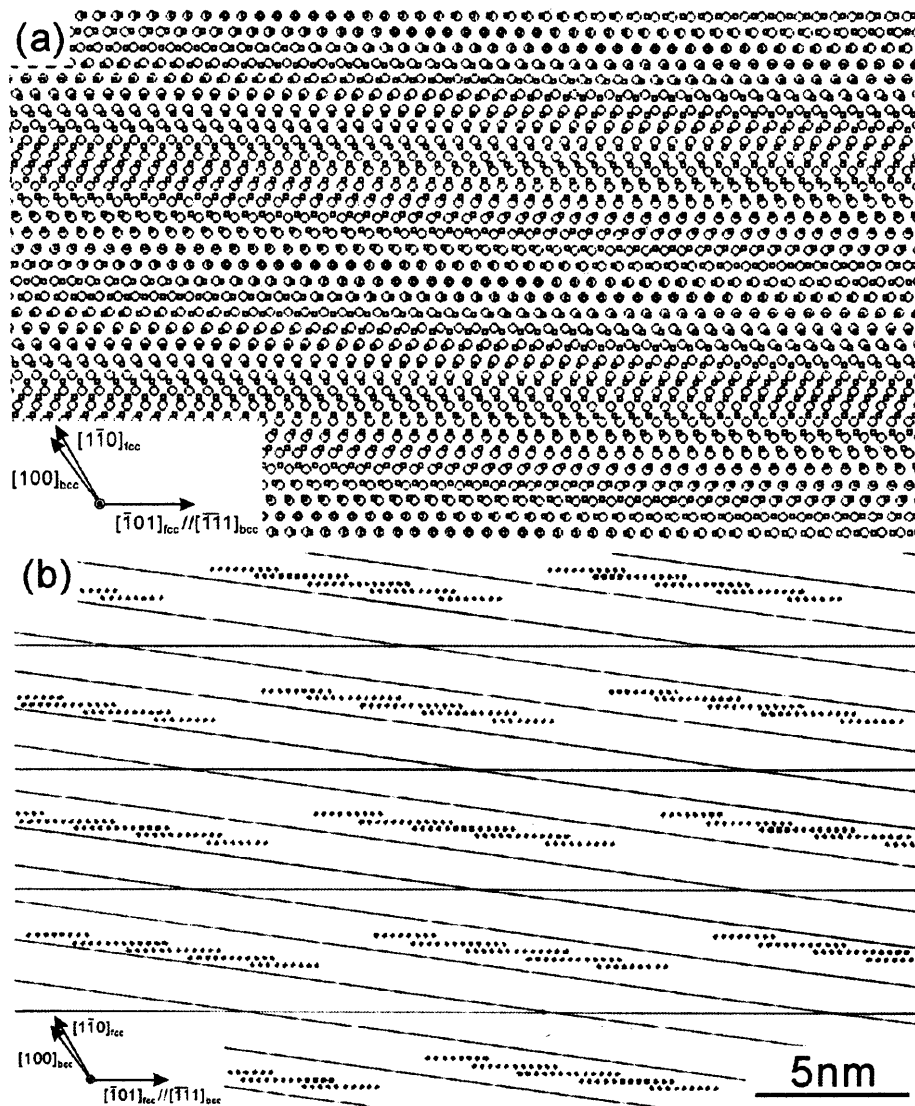


Fig. 2. Structure of the $(111)_{\text{fcc}}//(\overline{0}11)_{\text{bcc}}$ boundary with K-S orientation relationship ($(111)_{\text{fcc}}//(\overline{0}11)_{\text{bcc}}$, $[\overline{1}01]_{\text{fcc}}//[\overline{1}\overline{1}1]_{\text{bcc}}$): (a) geometrical matching on the boundary (\circ : fcc atom, \square : bcc atom), (b) coherent areas and misfit dislocations ($a_{\text{fcc}}=0.364\text{nm}$, $a_{\text{bcc}}=0.286\text{nm}$).

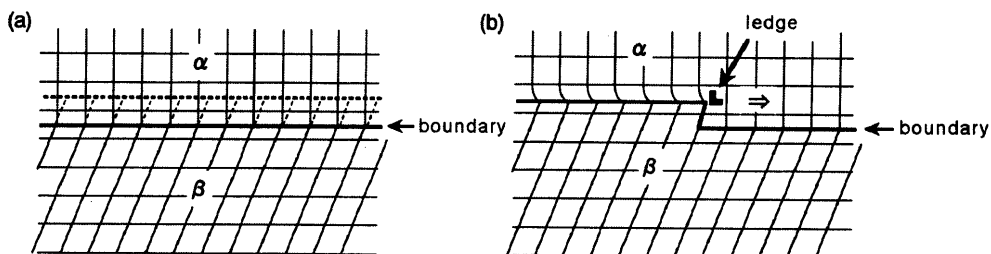


Fig. 3. Stacking change associated with boundary migration: (a) planar boundary, (b) migration by ledge mechanism.

かについて考える。非整合界面では、界面での原子の拡散ジャンプによって生成相の成長が起こる。整合界面を考えた場合には、Fig. 1(a)のように母相と生成相の結晶構造が同じかよく似ている場合（例えば、fcc/fcc界面やfcc/fct界面）には、界面を挟んで原子の積層が変化しない。このような界面の移動は、界面前方の化学組成が原子の拡散によって母相から生成相のものに変化することで容易に起こ

る。一方、母相と生成相の結晶構造が大きく異なり、界面を挟んで積層が変化する場合（例えば fcc/bcc, fcc/hcp, bcc/hcp 界面）では、Fig. 3(a)の模式図のように、界面がその法線方向に1原子層分だけ（図中で太い実線の位置から太い破線の位置まで）移動するには、原子の積層を変化させるためにその層内のすべての原子がいったん侵入位置に移動する必要がある。このようなプロセスはエネルギー的

非常に無理があり、整合界面であっても原子の積層変化が障害となって界面の法線方向への易動度をほとんど持たない。このような界面の移動は、Fig. 3(b)のように積層変化が整合性の良い界面（テラス）の上に生成したステップ（レッジ）が水平方向に移動することによって起こる。このような界面の移動機構をレッジ機構^{12,13}という。成長時の原子の着脱が起こるステップ界面（ライザーやキンクという）は少なくとも局所的に整合性が悪い構造を持ち、原子の着脱は拡散ジャンプによる原子の着脱が起こると考えられている。この図ではレッジの高さは1原子層であるが、析出物の成長界面では小さなレッジが集積することで、高さが数十nmからサブミクロンのオーダーにもなるレッジがしばしば観察される。レッジのマクロなテラス面はいつも低指数界面であるとは限らない。例えばfcc/bcc界面ではレッジのテラス面は平行な最密面をテラスとする1原子層高さのステップの規則的な配列からなる¹⁴。これは、後述するように、マクロなステップ構造を持つ方が整合領域の割合が増加し、界面エネルギーが低くなるためである。

ところで、マイクロメカニクスの分野では、整合歪の緩和の有無によって析出物（介在物とも呼ばれる）の整合/非整合の区別がされている^{15,16}。Fig. 4に整合析出物と非整合析出物を模式的に示す。(a)のように界面での原子の1対1対応が完全に保たれている場合は、Fig. 1にあげた界面構造の分類と同じく、応力/歪は弾性的に緩和されており析出物は“整合”と分類される。一方、(b)のように体積変化以外（すなわち結晶構造の違い）に起因する歪みの成分がすべり変形や界面拡散により完全に塑性緩和されている場合は、析出物は整合歪みを失い“非整合”と定義される。この場合、析出物は静水圧応力下にある。さらに長距離拡散が起こると体積変化による応力/歪み成分が緩和され、析出物にはたらく応力がゼロになる。これも“非整合”析出物である。この分類に従うと、結晶構造の違いに起因する歪みの塑性緩和が不完全な場合には、“半整合”

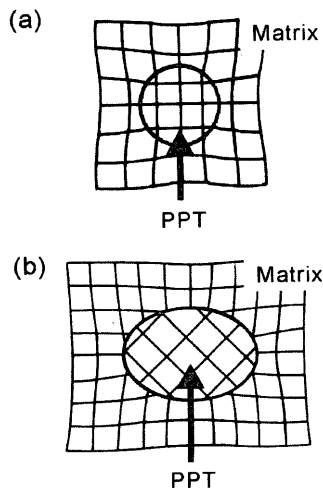


Fig. 4. (a) Coherent and (b) incoherent precipitates.

析出物となる。Fig. 1(b)に示した部分整合（半整合）界面には、上記のカテゴリー中の“半整合”析出物の界面はもちろん含まれるが、同時に“非整合”析出物の界面までも静水圧応力の有無にかかわらず含まれる。この分類の違いは、相変態・析出で形成される界面の原子構造から整合/非整合を論じる立場と、相変態・析出により生じる弾性応力/歪み場（ここには構造の変化の効果が陰に含まれている）によって整合/非整合を論じる立場の間での用語の定義の相違である。従って、整合/部分整合/非整合といった用語を使用する場合には、その定義を明確にすることが混乱をさけるために重要である。本稿では一貫してFig. 1の定義に従う。

3. 異相界面エネルギーの実験的測定

異相界面のエネルギーを何らかの手段で決定することは、析出 kinetics の予測にのみならず、析出物による相変態組織や再結晶・粒成長組織の効果的な制御からも、強く求められている。界面構造は結晶方位関係や界面方位によって一般に異なるので、界面エネルギーも結晶方位関係による変化や界面方位による異方性を考慮する必要がある。

界面エネルギーは、界面を挟んでの化学組成と構造の変化により界面付近での原子の自由エネルギーが変化することで生じるため、バルク状態での原子間結合のエネルギーに大きく影響される。例えば、Fig. 5¹⁷は純物質の表面エネルギーと昇華エネルギーとの関係である。固体が気体に昇華するエネルギーは物質の全結合エネルギーに等しい。表面では一部の結合が切られるだけなので、表面エネルギーの値は昇華エネルギーより小さくなる（図中の直線関係では1/6.4）。同様に、純物質では粒界エネルギーは融解エネルギーとほぼ等しい(Fig. 6¹⁷)が、これもランダム粒界と液体とではほぼ同じ程度結合が切れていると考えれ

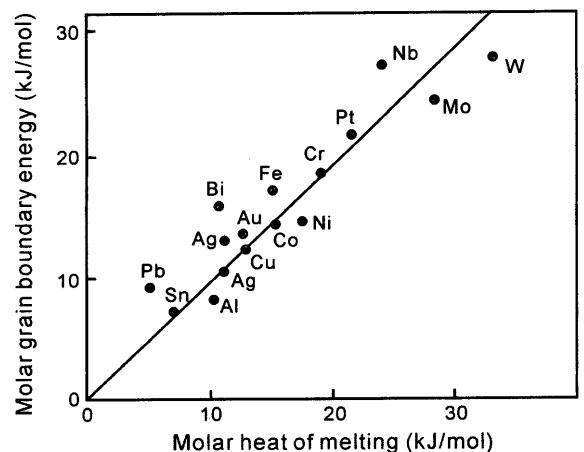


Fig. 5. Correlation between the molar grain boundary energy of pure metals and heat of fusion.¹⁷⁾

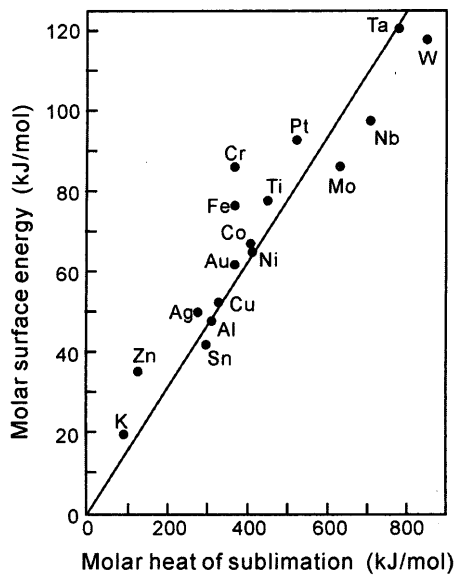


Fig. 6. Correlation between the molar surface energy of pure metals and heat of sublimation.¹⁷⁾

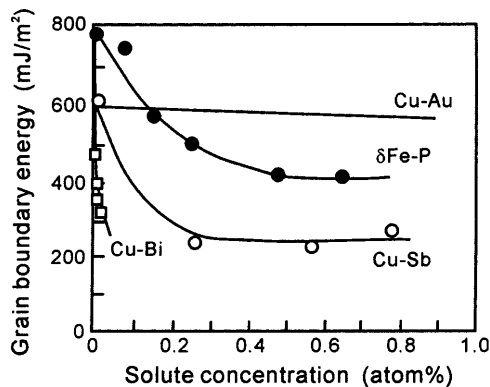


Fig. 7. Variation of grain boundary energy in various binary alloys with bulk solute content.¹⁷⁾

ば直感的に理解しやすい。これらの値を見ると、物質が高融点であるほど界面エネルギーが高いことが定性的に言える。従って、鉄における粒界/界面エネルギーの値を他の物質にもそのまま応用するのは誤りである。

一方、不純物が存在する場合には、偏析などにより表面や粒界のエネルギーは変化する。Fig. 7¹⁷⁾は鉄および銅の粒界エネルギーの溶質濃度による変化を表している。粒界での平衡偏析量はバルク濃度に比例して大きくなる。この図より、偏析が起こると粒界エネルギーが大きく低下することがわかる。このような効果は、粒界での変態・析出kineticsに大きく影響する場合（例えば、B添加による焼入れ性の向上）がある。異相界面でも、粒界と同様に偏析による結合状態の変化は考慮すべき因子である。

界面での原子（さらに電子）の配置はより低いエネルギー状態への緩和が起こるためにバルクの状態とは異なる。よって、界面エネルギーを理論的に計算するには、系が界面を含み緩和が起こった状態と界面を含まないバルク状態での自由エネルギーの差を、多体ポテンシャルを用い

Table 1. Comparison of boundary energy for different degree of coherency.¹⁸⁾

Type of boundary	Interphase boundary energy (J/m ²)
Coherent	0.05 - 0.2
Partly coherent	0.2 - 0.8
Incoherent	0.8 - 2.5

て厳密に見積もるべきである。後述するように、整合界面および部分整合界面のエネルギーの計算は一部行われている。

計算値の正当性を検討するためには、界面エネルギーの実験値の存在が重要である。以前は界面エネルギーの実験的測定が精力的に行われていたが、種々の近似や実験的困難の克服が必要であるため、固相界面の分野では最近ほとんど行われていないのが現状である。このため、相変態・析出の組織予測の分野でも、ほとんどの場合界面エネルギーは“重要”なフィッティングパラメータの役割を担う。Table 1は、整合性の違いによる界面エネルギーの大まかな値比較したものである¹⁸⁾。整合界面、部分整合界面、非整合界面と整合性が悪くなるにつれて、界面エネルギーの値は大きくなる。各々の分類においても界面エネルギーの値に大きな幅があるのは、原子種やミスフィットの大きさに差があるためである。

粒界/界面エネルギーを測定する実験的手法としては、

- (1) Zero creep-thermal grooving (ゼロクリープ) 法
- (2) Interfacial equilibrium 法
- (3) Calorimetry (示差熱分析) 法
- (4) Coarsening kinetics 法

があげられる¹⁹⁾。界面エネルギーの測定では過冷却溶体からの均一核生成速度を利用する手法もあるが、固相での変態・析出の多くは不均一核生成によって起こるので、これを用いる系は限られたものでしかない。上記の各手法での界面エネルギーの測定法をFig. 8に示す。

界面エネルギー（界面張力）を直接測定する手段であるZero creep-thermal grooving 法では、金属のワイヤーを長時間焼鈍して、粒界がFig. 8のように竹の節状に入った多結晶を得た後、一定荷重下でのクリープ試験を行う。このとき、粒界が異相界面であっても構わない。荷重がゼロの場合には、試料の表面面積を減少させるために試料の長さを縮めて太くする作用と、粒界面積（棒状試料の断面の面積）を小さくするために試料を細く長くする作用の兼ね合いで試料の長さが増える。通常の結晶粒径および線径では前者の効果が大きいために、試料の長さが短くなる逆クリープ現象が起こる。ワイヤーに重さを変えたおもりをぶら下げて長さの時間変化を調べ、長さが変化しない状態（ゼロクリープ状態）でのおもりの荷重 W_0 を求める。この値から、Fig. 8の釣りの式を用いて表面エネルギー F_s がわ

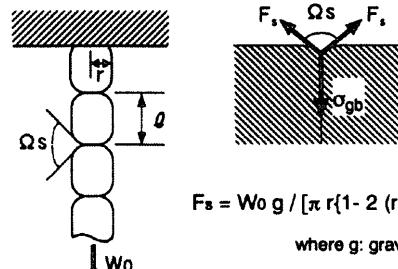
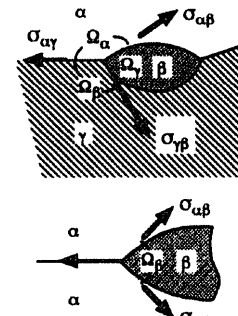
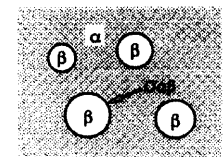
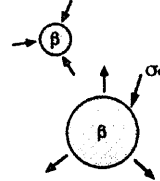
Grain / Interphase boundary energy	
Zero creep - thermal grooving	 $\sigma_{gb} / F_s = 2 \cos (\Omega s / 2)$ $F_s = W_0 g / [\pi r \{1 - 2 (r / \ell) \cos (\Omega s / 2)\}]$ <p>where g: gravitational constant</p>
Interfacial equilibrium	 $\begin{cases} \sigma_{\alpha\gamma} / \sigma_{\gamma\beta} = \sin \Omega_\beta / \sin \Omega_\gamma \\ \sigma_{\alpha\beta} / \sigma_{\gamma\beta} = \sin \Omega_\alpha / \sin \Omega_\gamma \\ \sigma_{\alpha\beta} / \sigma_{\alpha\gamma} = \sin \Omega_\alpha / \sin \Omega_\beta \end{cases}$ $\sigma_{\alpha\alpha} / \sigma_{\alpha\beta} = 2 \cos (\Omega_\beta / 2)$
Calorimetry	 $\sigma_{\alpha\beta} = (\partial \Delta H_s / \partial A)$ <p>ΔH_s: Enthalpy change by transformation A: total area of interphase boundary</p>
Coarsening kinetics	 $\bar{r}^3 \cong k t \quad \text{where } k = \frac{8 D \sigma_{\alpha\beta} C_0 \Omega^2}{9 R T}$ $C(\bar{r}) \cong C_0 + (x t)^{-1/3} \quad \text{where } x = \frac{D (R T)^2}{9 \sigma_{\alpha\beta}^2 C_0^2 \Omega}$ <p>r: average radius of precipitate, D: diffusion constant of solute atom t: time, C₀: equilibrium solute concentration of matrix C(\bar{r}): solute concentration of matrix with precipitate of the radius (\bar{r}) Ω: molar volume of precipitate, R: gas constant, T: absolute temperature</p>

Fig. 8. Various methods for the measurement of grain boundary or interphase boundary energy.

かっている材料について粒界エネルギーが求まる。これらの実験により多くの粒界エネルギーの測定がなされ、粒界エネルギーの平均値は大まかに表面エネルギーの1/3程度であることが明らかとなっている。ただし、この手法では、表面エネルギーが吸着により影響を受けるので、超高真空での焼鈍処理・クリープ試験を行う必要があり大変な実験である。また、表面エネルギーの異方性が大きい場合に、得られた角度 Ω_s から粒界/界面エネルギーをどのように導くかも大きな問題点としてあげられる。

Interfacial equilibrium 法²⁰⁾は粒界エネルギーなど基準となる界面エネルギーに対する相対値を求める手段である。Fig. 8のような粒界や異相界面におけるエネルギー(張力)の釣り合いと、組織観察により測定された粒界/界面が互

いになす角度 Ω から界面エネルギーの相対値が求まる。Smith²¹⁾ や Van Vlack²²⁾ はこの手法によりフェライト(α)、オーステナイト(γ)、セメンタイト(Fe_3C)間の界面エネルギーを求めている。Table 2に彼らによる界面エネルギーの相対値の測定結果を示す。大体、界面エネルギーの平均値は粒界エネルギーのおよそ0.7~0.9倍であり、例えば α/γ 界面エネルギーは0.52~0.63 J/m², $\alpha/\text{Fe}_3\text{C}$ 界面エネルギーは0.67~0.71 J/m²と見積もられる。ただし、これらの値は結晶方位関係も界面方位も平均化された界面エネルギーである。後述する多体ポテンシャルを用いて計算された部分整合 α/γ 界面エネルギーは実験値より小さいので、結晶学的特徴により界面エネルギーの値にはかなり幅があると考えられる。また、これらの実験では複数の相を得るために

Table 2. Relative grain boundary/interphase boundary energy measured in ferrous alloys.^{21,22)}

Interface measured	Reference	Temp(°C)	Relative energy	System
$\alpha/\text{Fe}_3\text{C}$	α/α	690	0.93	0.2%C plain carbon steel
α/γ	α/α	750	0.72	Fe-Si-S 0.2%C plain carbon steel
	γ/γ	950	0.74	
α/α	γ/γ	1150	0.90	Fe-Si-S
		825	0.85	Fe-Cu-Cu ₂ S

$$\gamma_n = 0.85 \text{ J/m}^2 \text{ in Fe-Cu-Cu}_2\text{S at 1105}^\circ\text{C}$$

Cu, Sなど合金元素を添加しており、Table 2は各元素がバルクや界面で平衡している状態での測定値であることは注意すべきである。

Calorimetry法^{23,24)}は、粒界・界面の面積が異なる組織において粒成長や変態にともなって発生する熱量を測定し、界面エネルギーを求める手法である。Kramerら²⁴⁾は、種々の層間隔のパーライト組織がオーステナイト(γ)に逆変態する際のエンタルピー変化より、 $\alpha/\text{Fe}_3\text{C}$ 界面エネルギーを 0.7 J/m^2 と見積もっている。パーライトでは $\alpha/\text{Fe}_3\text{C}$ 間に特定の結晶方位関係があるが、この値が先ほどのSmithの測定²¹⁾から見積もられる平均の界面エネルギーとほぼ一致することは興味深い。この手法による界面エネルギーの測定は他の共晶合金でも行われている。

Coarsening kinetics法²⁵⁾は、析出物の粗大化過程で析出物の平均半径および母相中溶質濃度の時間変化を求めることで、Fig. 8中の式より界面エネルギーと拡散係数の両方を導けるものである。幾つかの系で整合析出物の界面エネルギーが求められているが、その値は大体 $0.01 \sim 0.2 \text{ J/m}^2$ であり、Interfacial equilibrium法などで求められる界面エネルギーの平均値より1桁程度小さい。ただし、整合歪みが大きいと粒子間相互作用によって系の弾性エネルギーを低くするために粗大化が抑制される場合がある²⁶⁾。従って、この手法を用いる場合には十分気を付ける必要がある。

以上のような種々の手法を用いた異相界面エネルギーの測定値は文献^{17,18,27)}に数多く集録されている。ただし、温度が異なる場合にはエントロピー項の補正もあり、同じ界面のエネルギーでも研究者により値が若干異なる場合がある。

以上、異相界面エネルギーの実験的測定に関してまとめたが、界面エネルギーの異方性まで考慮した実験的測定は残念ながらほとんどない。ましてや、前述した結晶方位関係が変化した場合の界面エネルギーの評価については皆無である。このような実験的測定の困難さの故に、この分野において理論計算が先行し、異相界面エネルギーが今なお不明な物性値として残されている現状がある。

4. 界面エネルギーの計算と核生成理論への応用

固相-固相変態の進行の大部分は、核生成-成長過程によって起こる。核生成理論はギブスによって初めて提唱されて以降、主に凝固や気体からの凝集過程における核生成の検討がなされた。その後、固相変態にも応用されるようになり古典的核生成理論^{28,29)}として発展した。

古典的核生成理論では、母相/生成相界面はシャープな2次元平面である。Fig. 9(a)は n 個の原子からなる生成相のクラスター(エンブリオ)の形成による自由エネルギー変化 ΔG_n を示したものである。界面エネルギーが当方的である場合、 ΔG_n は次式で与えられる。

$$\Delta G_n = V(\Delta G_v + \Delta G_s) + A\gamma \dots \dots \dots (4)$$

ただし、 V : エンブリオの体積、 A : 母相/エンブリオ間の界面面積である。臨界核半径および核生成の活性化エネルギーはそれぞれ、 ΔG_n の極大の条件で求められ、核生成の活性化エネルギー ΔG^* は臨界核の体積 V^* を用いると、

$$\Delta G^* = \frac{V^* \Delta G_v}{2} \dots \dots \dots (5)$$

と表される³⁰⁾。歪エネルギーを無視すると、核生成時の生成相の形状は単位体積あたりの界面エネルギー最小の条件で与えられる。もし、界面エネルギーが等方的である場合は、新相の形状も異方性を持たず球形になる。一方、界面エネルギーに異方性がある場合には、臨界核の形状は低エネルギー界面をできるだけ持つように変化する。Fig. 9(b)は、種々の界面方位に対する界面エネルギーのプロット(γ プロット)の2次元断面図を模式的に示している。ある方位の界面のエネルギーが低い場合には、その面が生成相のファセットとして発達する。この γ プロットに内接する多角形(3次元では多面体)はWulffプロットといい³¹⁾、界面エネルギー最小になる生成相の形状(平衡形状: equilibrium shape)を表す。界面エネルギーの異方性がある場合の核生成の自由エネルギー変化は次式で表される。

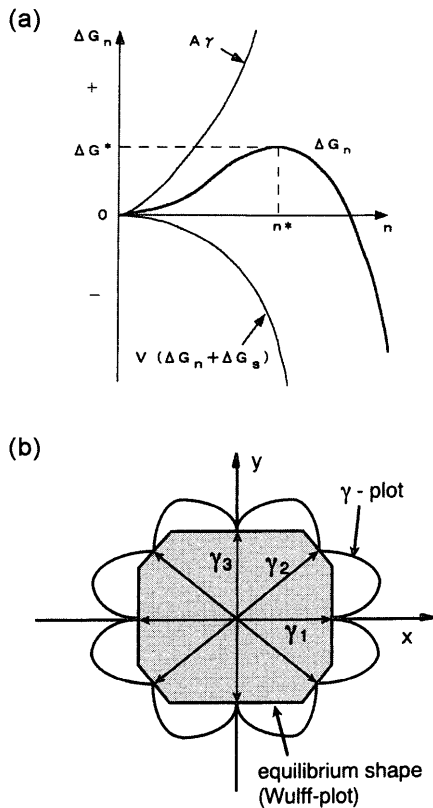


Fig. 9. (a) Variation of free energy change in nucleation with the size of nucleus in the classical nucleation theories, (b) γ -plot and equilibrium shape of nucleus.

$$\Delta G_n = V(\Delta G_v + \Delta G_s) + \sum_i A_i \gamma_i \quad \dots \dots \dots (6)$$

V は核の体積, A_i および γ_i は i 番目の界面の面積およびエネルギーである。

古典的核生成理論では母相および臨界核の内部について均一な組成を仮定する。しかし、母相中には必ず何らかの組成のゆらぎが存在する。また、非常に生成相の臨界核サイズが小さいような場合には、核の内部には組成の均一な領域が存在しない可能性がある。このため、組成が不均一な系の自由エネルギーを定義し、そこからの核生成を考える必要がある。このことによりわずかな濃度揺らぎがあっても相分解が進行するスピノーダル分解も統一的に取り扱うことができる。これがCahnとHilliardによって提唱された非古典的核生成理論^{32,33)}である。

非古典的核生成理論においては生成相から母相へと組成は連続的に変化する。濃度ゆらぎがあると固溶体内の位置によって存在する原子の種類、割合が異なる。従って、ある原子面と隣り合う原子面を見たときに、それぞれの面内の濃度によって2つの面間での結合が変わる。それぞれの面内での均一固溶体のエネルギー密度 $f(C)$ を考えることで、面内での原子結合の変化を表すことはできる。しかし、原子面間の結合の変化を考慮するには、濃度勾配の寄与を自由エネルギーの項として取り入れる必要がある。この項

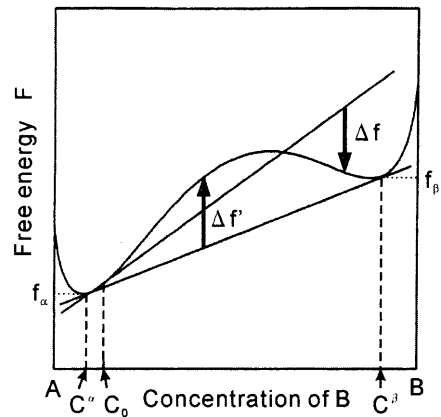


Fig. 10. Free energy in the non-classical nucleation theory.

は隣接する原子面間の結合の違いによって生じる化学的な界面エネルギーに深く関連する。

今、系の中で組成ゆらぎが生じた場合を考えると、単位体積あたりの系の自由エネルギーは

$$F = \int_V [f(C) + K(\nabla C)^2] dV \quad \dots \dots \dots (7)$$

$$K = \left[\frac{\partial^2 f}{\partial C \cdot (\partial \nabla^2 C)} \right]_{C_0} + \left[\frac{\partial^2 f}{(\partial \nabla C)^2} \right]_{C_0} \quad \dots \dots \dots (8)$$

となる。(7)式の第2項は勾配エネルギーと呼ばれ、隣接する原子面間の結合の差で生じる界面エネルギーと関連する。核形成による自由エネルギー変化は、Fig.10のように、 F から組成 C_0 の均一固溶体の単位体積あたりのエネルギーを差し引くことで、

$$\Delta F = \int_V [\Delta f(C) + K(\nabla C)^2] dV \quad \dots \dots \dots (9)$$

$$\Delta f(C) = f(C) - \left\{ f(C_0) + (C - C_0) \left(\frac{\partial f(C)}{\partial C} \right)_{C_0} \right\} \quad \dots \dots \dots (10)$$

と表される³³⁾。積分内の第1項 $\Delta f(C)$ は C_0 の母相から C まで組成ゆらぎが生じた場合の体積自由エネルギー変化である。相分離に対する駆動力がある場合では、 $\Delta f(C)$ の項を体積に対して積分すると負になり、組成ゆらぎに対する駆動力が発生する。勾配エネルギー密度である第2項 $K \cdot (\nabla C)^2$ は常に正であるため、これを体積に対して積分したのも正となり、自由エネルギー F の増加に寄与する。これより、古典論と同様に、非古典論での核生成・成長の領域でも、核生成の活性化エネルギー ΔF^* (ΔF の極大値)を考えることができる。 ΔF^* は、

$$\left(\frac{\partial K}{\partial C} \right) (\nabla C)^2 + 2K(\nabla^2 C) = \frac{\partial \Delta f(C)}{\partial C} \quad \dots \dots \dots (11)$$

を満たす濃度分布を数値的に解くことにより与えられる。理論的には、変化させるパラメータは組成に限らず、規則度や構造変化のための歪みなど何でもよく、最近凝固や固相変態のシミュレーションなどで見られる Phase-field モデルでもこれを用いる³⁴⁾。

勾配エネルギーと界面エネルギーとの関係について考えてみる。Fig.11は、A-B 2元系において組成が異なる二相 (α , β) 間のシャープな整合界面 (図中の破線) の模式図である。Becker³⁵⁾によると、このような界面のエネルギー γ_C は、 α 相および β 相中で α/β 界面に平行な単位面積あたりの原子面を越えて形成される結合エネルギーの総和を $E_{\alpha\alpha}$ および $E_{\beta\beta}$ 、 α/β 界面を横切る結合エネルギーの総和を $E_{\alpha\beta}$ としたとき、

$$\gamma_C = E_{\alpha\beta} - \frac{(E_{\alpha\alpha} + E_{\beta\beta})}{2} \dots\dots\dots(12)$$

で計算できる。 α , β 相中での B 原子のモル濃度をそれぞれ C^α , C^β 、界面単位面積あたりの格子点数を N_s 、界面を越える結合の数 (界面配位数) を Z_s とすると、界面エネルギーは次式の形になる。

$$\gamma_C = \frac{N_s Z_s L (C^\alpha - C^\beta)^2}{2N} \dots\dots\dots(13)$$

L は固溶体の自由エネルギーを正則溶体とした場合の相互作用パラメータ ($L = e_{AB} - (e_{AA} + e_{BB})/2$) である。この式より、界面を挟んだ濃度差によって余分なエネルギー (界面エネルギー) が生じることになる。界面を挟んだ ($C^\alpha - C^\beta$) という濃度差は、界面に平行な原子面の間隔 a の間で存在する濃度勾配 dC/dx と見なせる。これより、非古典論におけるディフューズな界面でも濃度勾配により余分なエネルギーが生じ、そのエネルギーが濃度勾配の2乗に比例することが直感的に理解できる。

Cahn-Hilliard の理論³²⁾で2相が整合界面を形成しているときの界面エネルギー γ_C は、Fig.10に示すように平衡状態から組成がゆらいだ場合と均一な組成を持つ2相が平衡状態にあるときの自由エネルギーの差として以下のように表される。

$$\gamma_C = N_V \int_V [\Delta f'(C) + K(\nabla C)^2] dV \dots\dots\dots(14)$$

$$\begin{aligned} \Delta f'(C) &= f(C) - f_{eq}(C) \\ &= f(C) - \frac{(C^\beta - C)f_\alpha + (C - C^\alpha)f_\beta}{(C^\beta - C^\alpha)} \dots\dots\dots(15) \end{aligned}$$

ただし、 N_V : 単位体積あたりの原子数である。この式において界面エネルギーを最小 (すなわち積分値を最小) にするための濃度勾配は、オイラー-ラグランジュ方程式より

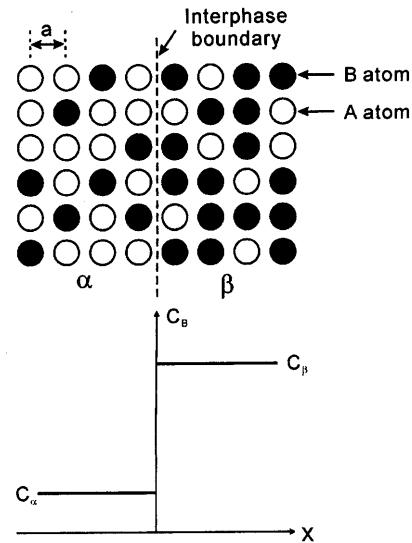


Fig. 11. Change in composition across a sharp interphase boundary.

$$\Delta f'(C) - K(\nabla C)^2 = 0 \dots\dots\dots(16)$$

で与えられる。よって、 γ_C は以下ようになる。

$$\gamma_C = 2N_V \int_{C^\alpha}^{C^\beta} [K(\nabla C)^2] dC \dots\dots\dots(17)$$

Lee と Aaronson は、正則溶体近似を用いてこの連続体モデルとほぼ等価な離散格子モデルによる界面エネルギーの計算を行った³⁶⁾。このモデルでは、種々の界面方位についての界面を越える配位数 (最近接結合の数) を数えるため、結晶構造の違いの効果や界面エネルギーの異方性を評価できるのが特徴である。

Fig.12は正則溶体を仮定して非古典論により計算された臨界核の溶質原子濃度を表す。相境界 (溶解度ギャップ) に近い組成を持つ合金では、(a)のように古典的な核の組成分布に近いが、スピノーダル線に近い組成(b)では核の中央の濃度が低下し周囲との濃度差が小さくなっている。Fig.12(c)はCu-Co合金のfcc/fcc整合界面について離散格子モデルを用いて、界面エネルギーの温度依存性を計算した結果である^{36,37)}。温度が相分解の臨界温度 T_c から低下すると、溶解度ギャップの幅が広がるために界面エネルギーは大きくなる。また、シャープな界面よりもディフューズな界面の方がエネルギーが低い。Cahn-Hilliardモデルと離散格子(DLP)モデルとの差について見ると、過冷度が小さく異方性があまりない場合にはほとんどないが、低温になり異方性が増すほどその差は大きくなる。Fig.13(a)³⁷⁾は種々の合金組成について計算した核の濃度分布から臨界核生成の活性化エネルギーを示したものである。古典論および非古典論とも、活性化エネルギーは平均組成が相境界付近の組成からスピノーダル組成に近づき過冷度が大きくなるにつれて小さくなる。しかし、古典論では有限値であ

るのに対して、連続体モデルではその値はゼロに近づき核生成に必要な仕事は消失する。一方、連続体モデルにおける核の半径 (Fig.13(b)³⁷⁾ について見た場合、古典論と同じく過冷度が小さい場合には無限大であるが、スピノーダル組成に近づくと再び増加し始め無限大に発散する。古典論と連続体モデルを比較すると、古典論は過冷度が小さい場合に成り立つ近似理論と見なすことができる。

連続体モデルもしくは離散格子モデルを用いると、Cu-

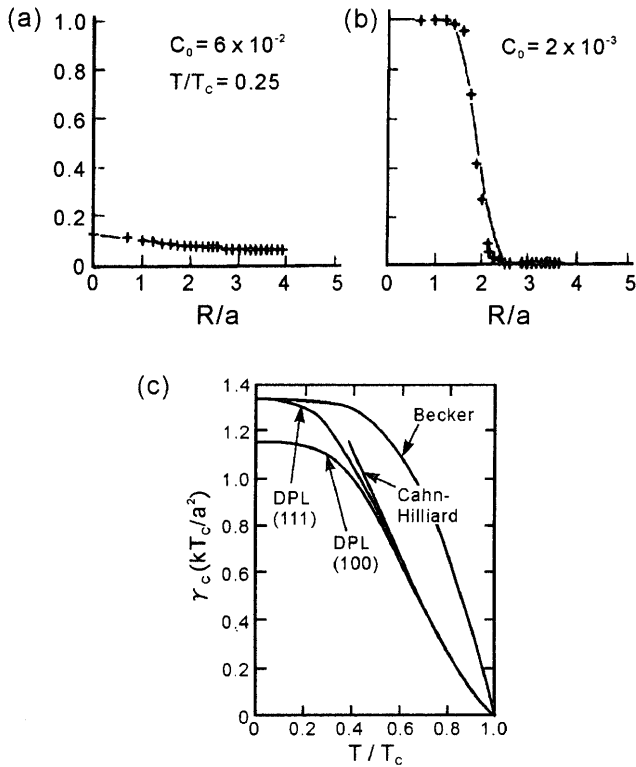


Fig. 12. Change in composition across a diffuse interphase boundary in Cu-Co alloys with (a) a composition near the binodal line and (b) near the spinodal line. Solid line: Cahn-Hilliard continuum model, +symbol: discrete lattice plane model.³⁷⁾ (c) temperature dependence of fcc/fcc coherent boundary energy.³⁶⁾

Co 2元系の整合界面エネルギーの計算値は0.18-0.19 J/m²となる³⁸⁾。この値は、核生成速度の測定から古典論を基に導出した界面エネルギーの値(0.20 mJ/m²)³⁹⁾、粗大化速度を基に導出した値(0.18 mJ/m²)⁴⁰⁾ともよく一致している。Al-Ag合金においても同様の計算がAlexanderら⁴¹⁾によりなされている。

以上で述べた整合界面エネルギーの計算手法は、結晶構造が同じか類似している相変態・析出の場合にのみ応用できる。鉄鋼材料においては、このような完全整合界面を見いだすのはなかなか難しく、上記の理論の応用はオーステナイトやフェライトにおける二相分離や、マイクロアロイング元素を添加したオーステナイトからのB1型(NaCl型)合金炭窒化物の析出などに限られる。連続体モデルによる相分離の解析は、フェライトの相分離カイネティクスについてMiyazakiら⁴²⁾、Suwaら⁴³⁾あるいは張ら⁴⁴⁾によりなされているが、界面エネルギーの値についてはその中では述べられてはいない。一方、Enomotoらのグループ⁴⁵⁻⁴⁷⁾は、離散格子モデルをオーステナイトおよびフェライトからのマイクロアロイング元素のB1型(NaCl型)合金炭窒化物の析出の場合に拡張して整合界面エネルギーの計算を行い、0.5-2.0 J/m²というかなり大きな値を得ている。

構造が異なる相変態・析出の場合には歪みエネルギーが

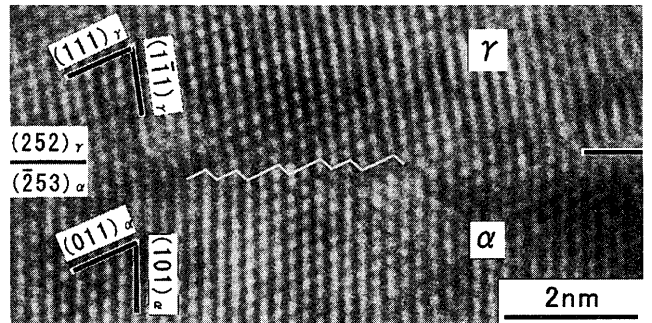


Fig. 14. Atomic structure on the broad face of bainitic ferrite.⁶⁰⁾

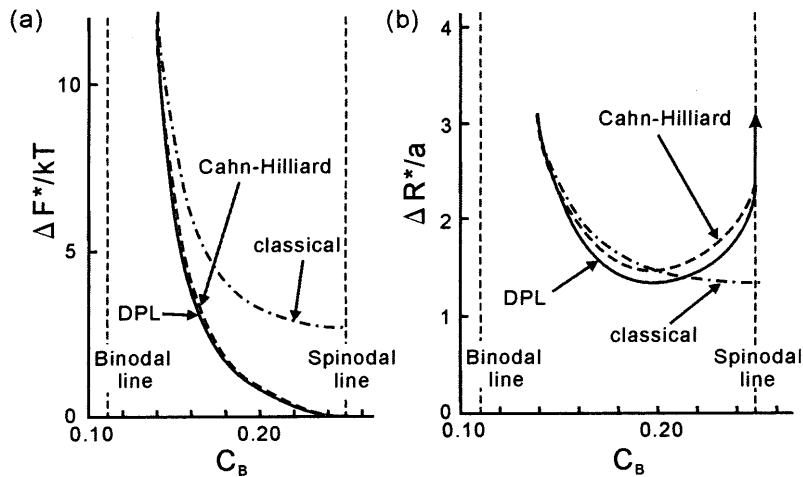


Fig. 13. (a) Activation energy of nucleation and (b) radius of critical nucleus in Cu-Co alloys ($T/T_c=0.75$).³⁷⁾

大きく、一般に格子欠陥などにおける不均一核生成により起こる。生成相は母相に対して完全な整合性を保持するのは困難であり、核生成時もしくは成長の早い段階で部分整合界面を形成していると考えられる。先述したように、部分整合界面では、ミスフィット転位の部分で結合が切れているが、その間では整合界面と同じである。Turnbull⁴⁸⁾は、ミスフィットが小さく転位の間隔が広い場合には、整合界面と同様組成の違いに起因する化学的成分 (chemical component) とミスフィット転位の歪みエネルギーに起因する構造成分 (structural component) の和によって部分整合界面エネルギーが近似的に与えられると提唱した。

構造成分は転位の自己エネルギーと相互作用エネルギーで計算できる。Van der Merwe⁴⁹⁾によると1組の平行な転位による歪みエネルギーは以下の式で与えられる。

$$\sigma = \left(\frac{\mu c}{4\pi^2} \right) [1 + \beta - (1 + \beta^2)^{1/2} - \beta \cdot \ln \{ 2\beta(1 + \beta^2)^{1/2} - 2\beta \}] \dots (18)$$

$$\beta = \frac{2\pi\delta\lambda}{\mu}, \quad \lambda = \frac{1}{\left(\frac{1-\nu_m}{\mu_m} + \frac{1-\nu_p}{\mu_p} \right)}, \quad c = \frac{a_m + a_p}{2}, \quad \delta = \frac{a_p - a_m}{c}$$

ここで、 ν_i はポワソン比、 μ_i は剛性率、 a_i は格子定数である。この式を用いてB1型炭窒化物とオーステナイトあるいはフェライトとの間の部分整合界面についての界面エネルギーの構造成分が評価されている^{46,50)}。ただし、一般のミスフィット歪みは界面内では2次元であるので、歪みの緩和のためには通常2組以上のミスフィット転位が必要となる。このとき異なる組に属する転位も互いに相互作用がある。Spanos⁵¹⁾は、HirthとLothe⁵²⁾の提唱した転位の相互作用の一般式を用いてfcc/fcc部分整合界面の構造成分の計算を行っており、ミスフィットが約2%以上になると、化学成分よりも構造成分の寄与の方が大きくなることを見出している。

原子間ポテンシャルを用いた計算は古くはレナードジョーンズポテンシャルに代表される2体間ポテンシャルが用いられていたが、近年は多体間ポテンシャル^{53,54)}による計算が主流をなしている。DawとBaskes⁵³⁾によって提唱された原子挿入ポテンシャル (EAMポテンシャル) では、 i 原子のエネルギーは

$$E_{i\text{-atom}} = \sum_j \psi_{ij} + F(\rho_i) \dots (19)$$

となる。第1項 ψ_{ij} は2体間の反発相互作用であり、第2項の挿入関数 $F(\rho_i)$ は電子構造に起因する引力的結合の作用を表す。この2つの項の組み合わせは一見2体間ポテンシャルと同じ考え方に思えるが、第2項の電子密度 ρ_i には2体間のみではなく周囲の原子すべてが寄与している。例えば、

点欠陥の形成エネルギーを計算する場合には結合が切れたことによるエネルギー上昇を考えるが、EAMによる計算では1つの結合が切れてもこれに寄与していた電子は残っている結合の強化に寄与するため、結合が切れたことによる系のエネルギー上昇は2体間ポテンシャルよりも小さくなる。

多体間ポテンシャルを用いた計算は、粒界エネルギーに関して多く行われている。Wolfら⁵⁵⁾は、fccおよびbcc純金属の粒界エネルギーに関してEAM計算を行っている。また、最近中島と竹内⁵⁶⁾は、純鉄の(110)対称傾角粒界について粒界の構造とエネルギーを求めている。ただし、彼らの計算はエントロピーの寄与しない0Kで行われているため、計算値はTable 2の測定値よりも大きい。一方、Nishitaniら⁵⁷⁾はAlの粒界エネルギーのEAM計算を行い、OhtsukiとMizuno⁵⁸⁾による(110)傾角粒界エネルギーの測定値と精度よい一致を得ている。

鉄鋼のフェライト/オーステナイト間の界面エネルギーについては、YangとJohnson⁵⁹⁾が、純鉄の α/γ 部分整合界面エネルギーに関するEAM計算を行っている。オーステナイトから生成するラス状のウィドマンステッテンフェライト (あるいはベイニティックフェライト) はマクロな晶壁面として $\{112\}\gamma$ に近いマクロな晶壁面を持つ^{60,61)}。Rigsbeeら⁷⁾は、互いに平行な最密面をミクロな晶壁面とするステップ (構造レッジ) が規則正しく配列し晶壁面が回転することで、界面での整合原子対密度が高くなり界面エネルギーが低くなることを幾何学的モデルにより示した。Fig.14はFe-Si-Mn-C合金におけるベイニティックフェライトラスの晶壁面の高分解能電顕写真である⁶¹⁾。実際にマクロな晶壁面はオーステナイトとフェライト間での平行最密面をテラスとするステップ構造からなっている。Table 3はYangとJohnsonの計算結果をまとめたものであるが、平行な最密面 ($\gamma=0.33 \text{ J/m}^2$) よりもマクロな晶壁面 ($\gamma=0.23\text{--}0.25 \text{ J/m}^2$) の方が低いエネルギーを持つことがわかる。Chenら⁶²⁾も純鉄のfcc/bcc部分整合界面のエネルギーをマクロな晶壁面についてEAM計算し、 $\gamma=0.179 \text{ J/m}^2$ という結果を得ている。鉄鋼と同じくfcc \rightarrow bcc変態が起こるNi-Cr合金でも同様のステップ構造を持つ部分整合界面が形成される¹⁴⁾が、EAM計算⁶³⁾では $\gamma=0.200\text{--}0.216 \text{ J/m}^2$ と

Table 3. Energy of partly coherent boundary with Nishiyama orientation relationship ($(111)_{\text{fcc}}//(\text{011})_{\text{bcc}}$, $[\bar{1}10]_{\text{fcc}}//[100]_{\text{bcc}}$) calculated by EAM for pure iron.⁵⁸⁾ (θ : rotation angle of the habit plane from $(111)_{\text{fcc}}//(\text{011})_{\text{bcc}}$ around the $[\bar{1}10]_{\text{fcc}}//[100]_{\text{bcc}}$ axis).

Experimental result	0.80 J/m ²
Simulation result: no structural ledges ($\theta = 0^\circ$)	0.33 J/m ²
Simulation result: monoatomic ledges ($\theta = 21^\circ$)	0.25 J/m ²
Simulation result: maximum coherency ($\theta = 13^\circ$)	0.24 J/m ²

なり、Calorimetry法によるNi-Cr共晶界面エネルギーの測定値(0.3 J/m²)⁶⁴⁾とも比較的近い。

以上、現状での異相界面エネルギーの計算について述べてきたが、それらは特定の結晶方位関係がある整合もしくは部分整合界面に関するものに限定されている。整合性の悪い界面(特に非整合界面)の構造およびエネルギーの理論的取り扱いには難しい。筆者らは、任意の結晶方位関係についての幾何学的モデルを用いてfcc/bcc界面の異方性の解析を行い、粒界析出物界面のフェセット界面の観察結果との比較を行っている⁶⁵⁾が、界面エネルギーの計算にまでは至っていない。原子間ポテンシャルを用いるのが理想的ではあるが、相変態の駆動力がある状態で界面構造の計算を行う場合、構造緩和の過程で相変態が進行し界面方位が変化してしまうなどの難しい点がある。今後、この分野でのさらなる進歩を期待したい。

5. むすび

TEMを初めとする観察技術の進歩は異相界面の原子構造に関する様々な知見を我々に与えてくれたが、界面エネルギーの精密な評価にはまだ道のりは遠い感がある。界面の研究の進歩があつてこそ、相変態・析出を用いた組織制御に関する学問的知見が深まると感じている。より多くの方が異相界面に興味を持って下さり、この分野の研究がさらに活発になることを希望する。

最後に、本稿は日本鉄鋼協会材料の組織と特性部会「析出制御メタラジー」研究会での勉強会における議論を元に生まれたものであることを付記したい。本稿をまとめるにあたり多くの貴重なご助言をいただきました牧 正志主査(京都大学工学研究科教授)を初めとする研究会の幹事・委員各位に深く感謝いたします。

文 献

- 1) S.P.Sutton and R.W.Balluffi: Interfaces in Crystalline Materials, Oxford Science Publications, Oxford, (1995), 70.
- 2) J.M.Howe: Interfaces in Materials, Wiley-Interscience, NY, (1997), 406, 415.
- 3) J.M.Howe, H.I.Aaronson and J.P.Hirth: *Acta Mater.*, **48** (2000), 3977.
- 4) W.T.Lead: Dislocations in Crystals, McGraw-Hill, NY, (1953), 155.
- 5) P.B.Hirsch, A.Howie, R.B.Nicholson, D.W.Pashley and M.J.Whelan: Electron Microscopy of Thin Crystals, 2nd revised ed., Robert E. Kreiger Publishing, Malabar, FL, (1977), 188.
- 6) H.I.Aaronson, C.Laird and K.R.Kinsman: Phase Transformations, ASM, Metals Park, OH, (1970), 313.
- 7) J.M.Rigsbee and H.I.Aaronson: *Acta Metall.*, **27** (1979), 351.
- 8) Q.Liang and W.T.Reynolds, Jr.: *Metall. Mater. Trans. A*, **30A** (1996), 1630.
- 9) W.Bollmann: Crystal Defects and Crystalline Interfaces, Springer-Verlag, NY, (1970), 143.
- 10) 結晶界面—基礎から設計まで—, 特定基礎研究会鉄鋼材料の結晶界面・結晶粒界の設計と制御部会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (1990), 16.
- 11) T.Furuhara and T.Maki: *Mater. Sci. Eng. A*, **A312** (2001), 145.
- 12) H.I.Aaronson: The Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, ed. by V.F.Zackay and H.I.Aaronson, Interscience, NY, (1962), 387.
- 13) M.Enomoto and T.Furuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 735.
- 14) T.Furuhara, K.Wada and T.Maki: *Metall. Mater. Trans. A*, **26A** (1995), 1971.
- 15) T.Mura: Micromechanics of Defects in Solids, 2nd revised ed., Martinus Nijhoff Publisher, Dordrecht, (1987), 226.
- 16) M.Kato, T.Fujii and S.Onaka: *Acta Mater.*, **44** (1996), 1263.
- 17) E.D.Hondros: Precipitation Processes in Solids, ed. by K.C.Russell and H.I.Aaronson, AIME, Warrendale, PA, (1978), 1.
- 18) J.M.Howe: Interfaces in Materials, Wiley-Interscience, NY, (1997), 378.
- 19) L.E.Murr: Interfacial Phenomena in Metals and Alloys, Addison-Wesley Publishing, Reading, MA, (1975), 130.
- 20) C.S.Smith: Imperfections in Nearly Perfect Crystals, ed. by W.Shockley, J.H.Hollomon, R.Maurer and F.Seitz, John Wiley & Sons, NY, (1952), 377.
- 21) C.S.Smith: *Trans. AIME*, **175** (1948), 15.
- 22) L.H.Van Vlack: *Trans. AIME*, **191** (1951), 251.
- 23) H.U.Astrom: *Arkiv for Fysik*, **13** (1957), 69.
- 24) J.J.Kramer, G.M.Pound and R.F.Mehl: *Acta Metall.*, **6** (1958), 763.
- 25) A.J.Ardell: *Acta Metall.*, **20** (1972), 61.
- 26) T.Miyazaki, K.Seki, M.Doï and T.Kozakai: *Mater. Sci. Eng.*, **77** (1986), 9.
- 27) J.W.Martin, R.D.Doherty and B.Cantor: Stability of Microstructure in Metallic Systems, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, (1997), 242.
- 28) M.Volmer and A.Weber: *Z. Phys. Chem.*, **119** (1926), 277.
- 29) R.Becker and W.Döring: *Ann. Phys.*, **24** (1935), 719.
- 30) H.I.Aaronson and J.K.Lee: Lectures of the Theory of Phase Transformation, 2nd ed., ed. by H.I.Aaronson, TMS, Warrendale, PA, (1999), 165.
- 31) W.T.Lead and W.Shockley: *Phys. Rev.*, **78** (1950), 275.
- 32) J.W.Cahn and J.E.Hilliard: *J. Chem. Phys.*, **28** (1958), 258.
- 33) J.W.Cahn and J.E.Hilliard: *J. Chem. Phys.*, **31** (1960), 688.
- 34) T.Miyazaki: *Materia Jpn.*, **41** (2002), 334.
- 35) R.Becker: *Ann. Phys.*, **32** (1938), 128.
- 36) Y.W.Lee and H.I.Aaronson: *Acta Metall.*, **28** (1980), 539.
- 37) F.K.Legoues, Y.W.Lee and H.I.Aaronson: *Acta Metall.*, **32** (1984), 1837.
- 38) G.J.Shifflet, Y.W.Lee, H.I.Aaronson and K.C.Russell: *Scr. Metall.*, **15** (1981), 719.
- 39) I.S.Servi and D.Turnbull: *Acta Metall.*, **14** (1966), 161.
- 40) A.J.Ardell: *Acta Metall.*, **20** (1970), 61.
- 41) K.B.Alexander, F.K.Legoues, H.I.Aaronson and D.E.Laughlin: *Acta Metall.*, **32** (1984), 2241.
- 42) T.Miyazaki, T.Koyama and T.Kozakai: *Mater. Sci. Eng. A*, **A312** (2001), 38.
- 43) Y.Suwa, Y.Saito, K.Ochi, T.Aoki, K.Goto and K.Abe: *Mater. Trans.*, **43** (2002), 271.
- 44) Chi Zhang, M.Enomoto and T.Yamashita: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 1278.
- 45) Z.G.Yang and M.Enomoto: *Acta Mater.*, **47** (1999), 4515.
- 46) Z.G.Yang and M.Enomoto: *Metall. Mater. Trans. A*, **32A** (2001), 267.
- 47) Z.G.Yang and M.Enomoto: *Mater. Sci. Eng.*, **A332** (2002), 184.
- 48) D.Turnbull: Impurities and Imperfections, ASM, Metals Park, OH, (1955), 121.
- 49) J.H.van der Merwe and C.G.Ball: Epitaxial Growth, Academic Press, NY, (1975), 493.
- 50) 鋼中介在物による組織と材質制御の現状と制御メカニズムの検討, 基礎研究会鋼中介在物利用による組織と材質の制御部会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (1996), 79.
- 51) G.Spanos: Ph.D thesis, Carnegie Mellon University, (1989), 65.
- 52) J.P.Hirth and J.Lothe: Theory of Dislocations, 2nd ed., Wiley-Interscience, NY, (1982), 740.
- 53) M.S.Daw and M.I.Baskes: *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983), 1285.
- 54) M.W.Finnis and J.E.Sinclair: *Philos. Mag. A*, **56** (1984), 45.
- 55) D.Wolf and K.L.Merkle: Materials Interface, ed. by D.Wolf and S.Yip, Chapman & Hall, London, (1992), 87.
- 56) H.Nakashima and M.Takeuchi: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 357.
- 57) S.R.Nishitani, S.Ohgushi, Y.Inoue and H.Adachi: *Mater. Sci. Eng. A*, **A309-A310** (2001), 490.

- 58) A.Ohtsuki and M.Mizuno: Grain Boundary Structure and Related Phenomena, Suppl. Trans. JIM, JIM, 27(1986), 799.
- 59) Z.Yang and R. A. Johnson: *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **1** (1993), 707.
- 60) J.M.Rigsbee and H.I.Aaronson: *Acta Metall.*, **27** (1979), 365.
- 61) T.Moritani, N.Miyajima, T.Furuhara and T.Maki: *Scr. Mater.*, **47** (2002), 193.
- 62) J.K.Chen, D.Farkas and W.T.Reynolds, Jr.: Proc. Int. Conf. Solid-to-Solid Phase Transformations, ed. by W.C.Johnson, J.M.Howe, D.E.Laughlin and W.A.Soffa, TMS, Warrendale, PA, (1994), 1097.
- 63) J.K.Chen, D.Farkas and W.T.Reynolds, Jr.: *Acta Metall.*, **45** (1997), 4415.
- 64) R.H.Hopkins and R.Kossowsky: *Acta Metall.*, **19** (1971), 203.
- 65) T.Furuhara, K.Oishi and T.Maki: *Metall. Mater. Trans. A*, **33A** (2002), 2327.