

# 磁場中熱処理による Fe-C-Si-Mn 合金における フェライト変態機構の解明

研究代表者 茨城大学工学部マテリアル工学科 教授 榎本正人

## 1. 緒言

鉄合金のフェライト変態に対する合金元素の影響については、長年にわたり多くの研究が行われてきた。最近では、2000年に国際的な研究フォーラムが発足し、Fe-C-X合金におけるパラ平衡、局所平衡などの変態モードを考慮した $\alpha/\gamma$ 界面移動が精力的に議論された(XはMnやSiなどの合金元素である)。2006年からはこのフォーラムの活動の2期目としてAlloying effects on migrating phase interfaces (ALEMI)と命名されたワークショップが定期的開催され、鉄、非鉄合金の界面移動、異相界面の易動度(intrinsic mobility)、ウイドマンステッテンプレート生成メカニズムなどを中心に議論が続けられることになっている。筆者は、2期目はフォーラムの企画世話人の1人として、合金元素の界面偏析が鉄鋼の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に及ぼす影響を研究する予定である。これと平行して、国内では2006年10月より合金元素の効果を議論する鉄鋼協会のフォーラムを設立し、国際フォーラムの情報提供、基礎理論の勉強会、企業現場からの課題収集と課題解決のアプローチ探索の活動を行っている。

最近、経産省や文科省の該当部局では希少元素の有効利用や、豊富に存在する元素による代替技術の確立する必要性が認識されている。鋼に添加されるNi,Mo,Crなどはこのような元素戦略の対象元素になっており、これらの元素が鋼の組織形成に及ぼす効果や、類似の特性を付与する他の元素への代替の可能性などを学術的に究明することは時代の要請に沿うものである。金属材料の拡散型組織形成における合金元素の効果についてはこれまで多くの研究があるが、実用的な組織予測にはほど遠いのが現状である。本研究は、このような状況をふまえて、複合添加された置換型合金元素(MnとSi)の界面(共)偏析が拡散型フェライト変態に及ぼす影響を、計算と実験の両面から基礎的に明らかにする目的で行う。

## 2. 低炭素低合金鋼の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態

低炭素低合金鋼\*の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態には、パラ平衡(paraequilibrium)と局所平衡(local equilibrium)と呼ばれる変態モードがある。パラ平衡ではXの拡散は無視できる程度にしか起こらず、炭素Cの拡散で変態が律速される。すなわち、Fe-C合金のFeを $(Fe_{1-x}X_x)$ に置き換えた擬2元系と考えればよい。これに対し、局所平衡ではXの拡散が狭い範囲ではあっても有為な程度に起こり(拡散スパイク)、これが変態速度に少なからぬ影響を及ぼす。Fig.1aと1bにFe-C-X合金状態図の等温断面図上に、パラ平衡と局所平衡における界面共役線(変

---

\* ここでは、Fe-C-X<sub>1</sub>-X<sub>2</sub>...合金と記載する。合金元素を一種類添加したFe-C-X合金は合金元素の効果を研究する基本系である。

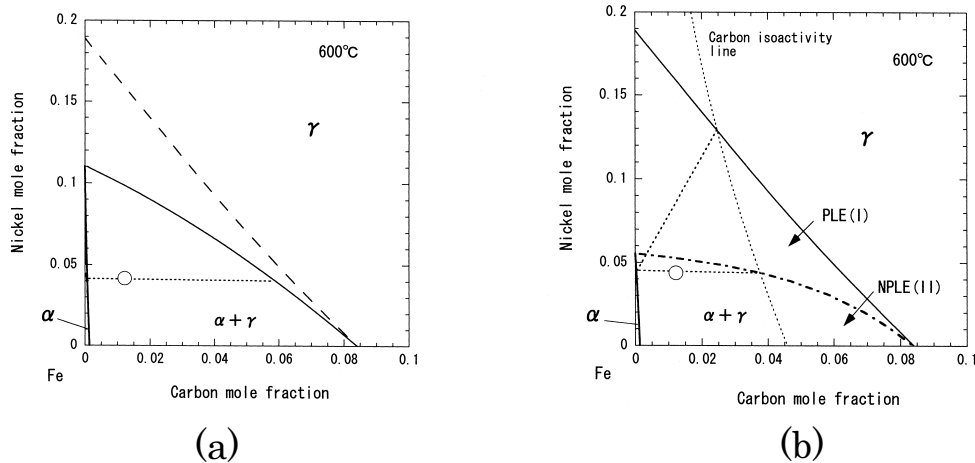


Fig.1 a) パラ平衡と、b) 局所平衡の界面共役線。この図は、Fe-C-Ni 合金を想定している。

態界面の化学組成)を示す。Xとして、Mn や Ni を含む合金では、 $Ae_3$ 点から一定の過冷度までは、Xの拡散が変態を律速するので、変態が極めて遅い(PLE モード)。それより高過冷度では炭素の拡散に律速されるようになり、変態速度は大きくなる(NPLE モード)<sup>[1]</sup>。

### 3. 界面偏析の効果

変態界面が母相内を移動すると、合金元素が界面に集積する。集積した合金元素は界面に引きずられるので、界面移動の障害になる。これをソリュートドラッグ(solute drag)という。ソリュートドラッグにより消費される自由エネルギーは、

$$\Delta G_{drag} = -\frac{V_m}{\dot{S}} \sum_{i=2}^3 \int_{-\delta}^{\delta} J_i \frac{d\mu_i}{ds} ds \quad (1)$$

と書き表される<sup>[2]</sup>。ここに、 $\dot{S}$ は界面の移動速度、 $V_m$ は Fe 原子のモル体積、 $J_i$ と $\mu_i$ はドラッグ元素の流束と化学ポテンシャルである。変態の駆動力は原子の拡散や新相/母相界面の生成と移動のエネルギーなどに使われる。ソリュートドラッグがあると界面移動に使われる割合が大きくなる。

通常の析出では成長速度が非常に遅いのでソリュートドラッグは現れないが、フェライト変態では、変態を律速する C の拡散と、ドラッグされる X の粒界拡散係数が同程度になるためにドラッグ効果が現れると考えられる。Fe-C-Si 合金について、 $\Delta G_{drag}$ を計算した結果を Fig.2 に示す。図から明らかのように、成長速度が大きすぎても小さすぎてもソリュートドラッグは小さく、中間の速度で最大になる(ここでは  $v_{max}$ と記す)。

Fig.3 は Mn、Si、Cr、および Ni の 750°Cにおける $\Delta G_{drag}$ の計算結果を示す。 $\Delta G_{drag}$ は、Cr で最も大きく、Ni で小さい。これは、Cr は $\alpha/\gamma$ 界面との結合エネルギーが大きく、炭素との親和性もよいので、共偏析(あるいは、集積)しやすいためと考えられる。Ni は結合エネルギーが小さく、炭素と反発相互作用を有するので、集積量が小さい。Si は、結合エネルギーは大きい炭素との反発相互作用も大きいので Cr より集積しにくい。また、Mn は炭素と

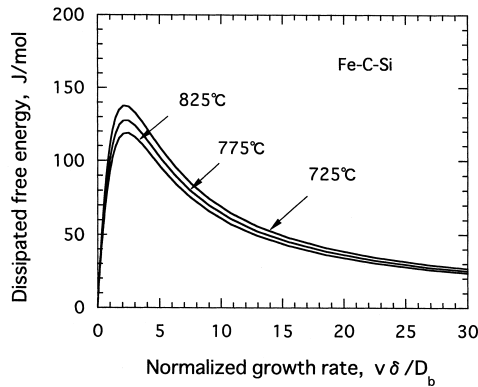


Fig.2 Fe-C-Si 合金のソリュートドラッグ。

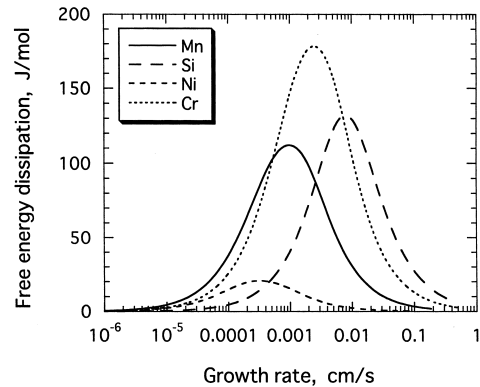


Fig.3 X=Mn, Si, Ni および Cr のソリュートドラッグの成長速度依存性。

の相互作用で共偏析が促進されるが、 $\alpha/\gamma$ 界面との結合エネルギーがあまり大きくないため、集積量はそれほど大きくない。

実際にソリュートドラッグ効果が働くか否かは、変態温度を考慮する必要がある。Fig.4 に、Fe-0.12C-1.47Si 合金と Fe-0.40C-1.73Si 合金における初析フェライトの成長速度( $t=1s$ )とソリュートドラッグ効果が最大になる界面の移動速度  $v_{max}$  の関係を示した<sup>[3]</sup>。 $v_{max}(10)$ は界面内の Mn の拡散係数がフェライト中の体拡散係数の 10 倍、 $v_{max}(10^2)$ は 100 倍として計算したものである。この合金では変態温度が高いために、フェライトの成長速度は初期から  $v_{max}$  よりも小さいことがわかる。成長速度は時間とともに減少するので、ソリュートドラッグは時間とともにさらに弱くなる。実際、Inden らは Fe-C-Si 合金におけるフェライトの成長はドラッグを考慮しない局所平衡理論でよく説明されると報告している<sup>[4]</sup>。一方、C 量がさらに大きいか、Mn など変態温度を下げる合金元素が含まれていれば、Si によるドラッグ効果が現れると考えられる。

Fig.5 は Fe-C-Mn 合金における成長速度<sup>[5]</sup>と  $v_{max}$  との関係を示す。この合金では変態温度域が  $v_{max}$  とほぼ重なるため、ソリュートドラッグが働き、そのためにフェライトの成長速度

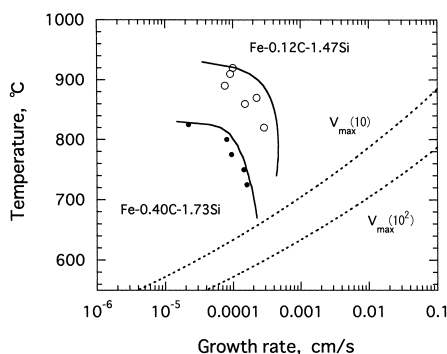


Fig.4 Fe-C-Si 合金におけるフェライトの成長速度と  $v_{max}$  の関係。実線はパラ平衡を想定した計算値。

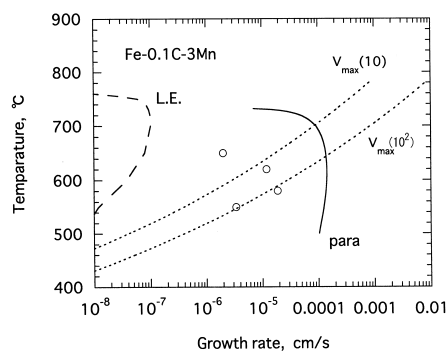


Fig.5 Fe-C-Mn 合金におけるフェライトの成長速度と  $v_{max}$  の関係。破線は局所平衡を想定した計算値。

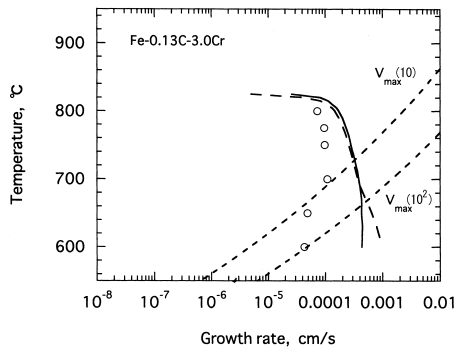


Fig.6 Fe-C-Cr 合金におけるフェライトの成長速度と  $v_{max}$  の関係

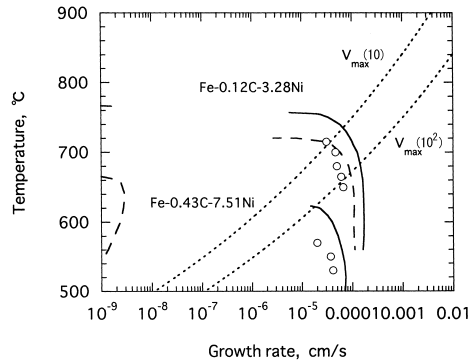


Fig.7 Fe-C-Ni 合金におけるフェライトの成長速度と  $v_{max}$  の関係

が計算より小さくなっていると考えられる。Fig.6 の Fe-C-Cr 合金<sup>[5]</sup>では、高温ではソリュートドラッグ効果はあまり働かないが、低温側では  $v_{max}$  と重なり計算よりかなり小さくなる。また、Fig.7 の Fe-C-Ni 合金<sup>[5]</sup>ではドラッグ効果は小さく、成長速度の実測値は計算と比較的近い。

Fig.8 は Fe-0.11C-2.8Mn-1.5Si 合金におけるフェライトの成長速度<sup>[6]</sup>を  $v_{max}$  と比較した。 $\Delta G_{drag}$  の計算は Mn と Si の共偏析を考慮して行っている。その結果、 $v_{max}$  と重なる温度域では (黒丸)、測定された成長速度はパラ平衡と局所平衡の計算値より小さいことがわかる。これらの温度では、フェライトの組成分析の結果、Mn と Si の分配は起こっていないことが確認されている<sup>[6]</sup>。それより高温における測定データ(白丸)ではパラ平衡より小さいが(実線)、これはドラッグ効果ではなく、Mn と Si の分配によるものである。これらのデータは局所平衡 (PLE モード) より大きい、これは Mn や Si の粒界/界面拡散により成長が促進されるためと考えられる。

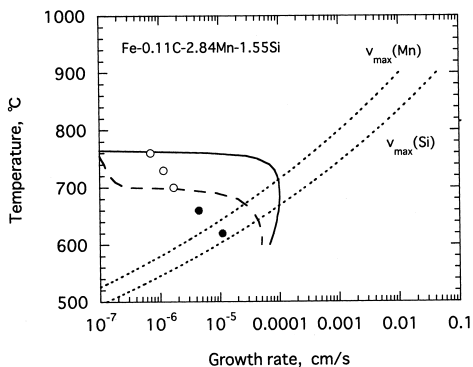


Fig.8 Fe-C-Mn-Si 合金におけるフェライトときの変態の成長速度と  $v_{max}$  の関係

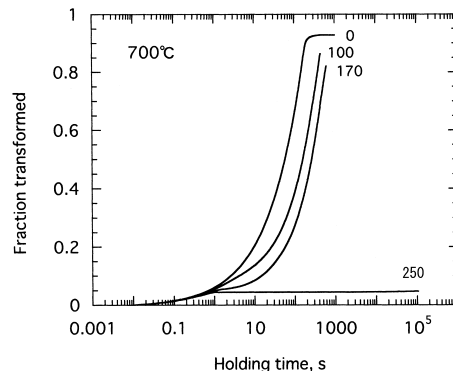


Fig.9  $\Delta G_{drag}$ (図中の数字)を変化させた挙動 (フェライトの体積分率) のシミュレーション

次に、合金元素の $\alpha/\gamma$ 界面への集積によるドラッグ効果を取り入れて、フェライト変態のシミュレーションを行った。Fig.9は $\Delta G_{\text{drag}}$ の値を変えたときの変態挙動（フェライト分率）のシミュレーション結果を示す。 $\Delta G_{\text{drag}}$ が $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = -181 \text{ J/mol}$ より大きいと、初期に変態が停止したようになる( $\Delta G_{\text{drag}} = 250 \text{ J/mol}$ )。このときの $\alpha/\gamma$ 界面付近の炭素、MnおよびSiの濃度プロファイルの時間変化をFig.10に示す。界面付近の炭素の拡散プロファイルは変態停止後急速に高さが減少し、オーステナイト粒内全域にわたってフラットになる(Fig.10a)。すなわち、フェライトの変態分率は平衡状態の体積分率より小さいにもかかわらず、変態はきわめてゆっくり進行する。やがて、界面付近で合金元素の拡散が起ころはじめ、長時間の後には( $t \sim 2 \times 10^6 \text{ s}$ ) 界面付近だけでなく、フェライト全域に拡散が及ぶ(Fig.10b,10c)。これらの挙動は実験でも観察されている<sup>[7]</sup>。

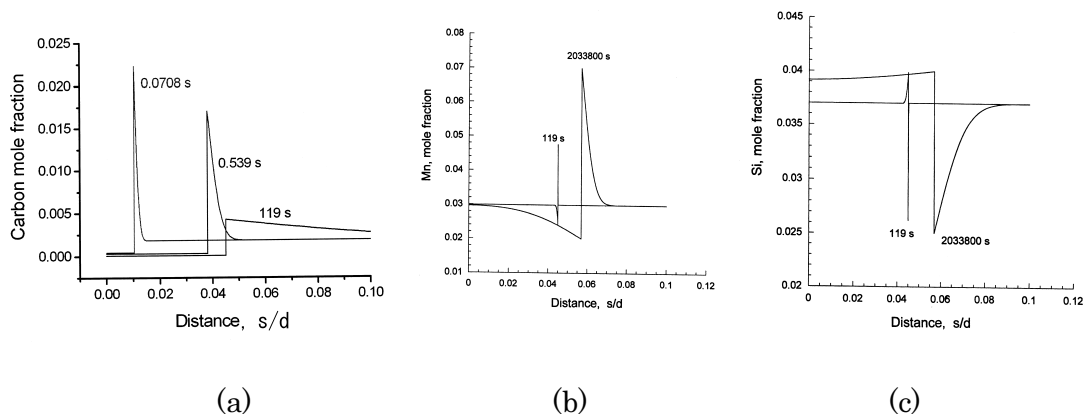


Fig.10 Fe-0.18C-3Mn-1.7Si 合金における $\alpha/\gamma$ 界面付近の(a) 炭素、(b)Mn、および(c)Siの濃度プロファイル。

#### 4. 磁場の効果

強磁場はフェライト変態を促進する。これは磁場中では強磁性相であるフェライトの自由エネルギーが低下し、変態駆動力が増加するためである。Ae<sub>3</sub>点に近づくと、 $\alpha\text{Fe}$ と $\gamma\text{Fe}$ の自由エネルギー差が小さくなるため、キュリー点以上の常磁性のフェライトに対しても強磁場による変態促進効果が見られる<sup>[8]</sup>。このような効果はFe-C 2元合金ではAe<sub>3</sub>点の上昇となって現れる。

Fe-C-X 3元合金においても同様な効果が期待される。Fig.11はX=Niを想定したとき、 $\alpha/\gamma$ 相境界が磁場によりどのように変化するかを模式的に示す。磁場オフのとき(実線)、( $\alpha+\gamma$ )

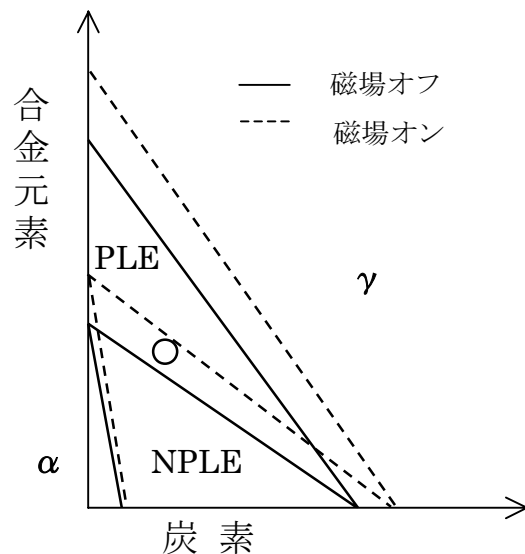


Fig.11 局所平衡の PLE/NPLE 遷移に及ぼす強磁場の効果。成長モード

2相域は PLE(分配局所平衡)モードと NPLE(不分配局所平衡)モードの2つの領域に分けられる。前者は合金元素 X の拡散により律速される遅いフェライトの成長、後者は炭素の拡散に律速される速い成長が起こることを意味する。図の○印は磁場オフでは PLE モードにより変態する合金である。この合金を強磁場中で変態させると、 $\alpha/\gamma$ 境界が右上にシフトするので、NPLE モードで変態するようになると考えられる。すなわち、PLE/NPLE 遷移温度付近では、強磁場をかけると変態モードがシフトすると期待されるが、このことを変態速度と合金元素の分配の2点から検証する。

#### 4.1 磁場中の熱処理

Fig.12 に熱処理に用いた超伝導マグネットを示す。上方の管状炉でオーステナイト化した後、マグネット中央の鉛バスにクエンチし、等温変態を起こさせる。管状炉は小型であるため、オーステナイト化温度は  $850^{\circ}\text{C}$  で行った。等温保持後は、試料をすばやく引き抜いて、水焼入れする。

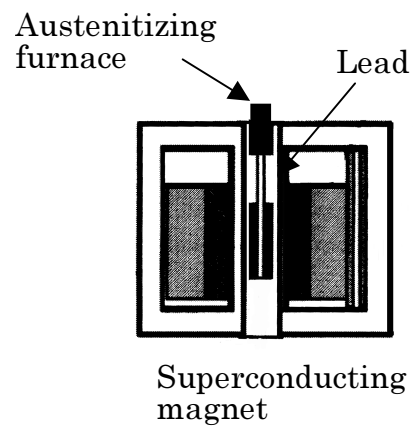


Fig.12 超伝導マグネット内の炉の配置。上方は小型管状炉、中央は鉛バス。

#### 4.2 Fe-C-Mn 合金におけるフェライト変態に及ぼす強磁場の影響

Fig.13a は  $8\text{T}$  の磁場をかけ、 $650^{\circ}\text{C}$  で  $3\text{min}$  間等温保持した Fe-0.1C-3Mn 合金の光学顕微鏡組織を示す。磁場をかけないで同じ温度で保持したときの組織と比較すると(Fig.13b)、フェライトの量が増加することがわかる。Fig.14 に磁場オンとオフのときのフェライト体積分率を

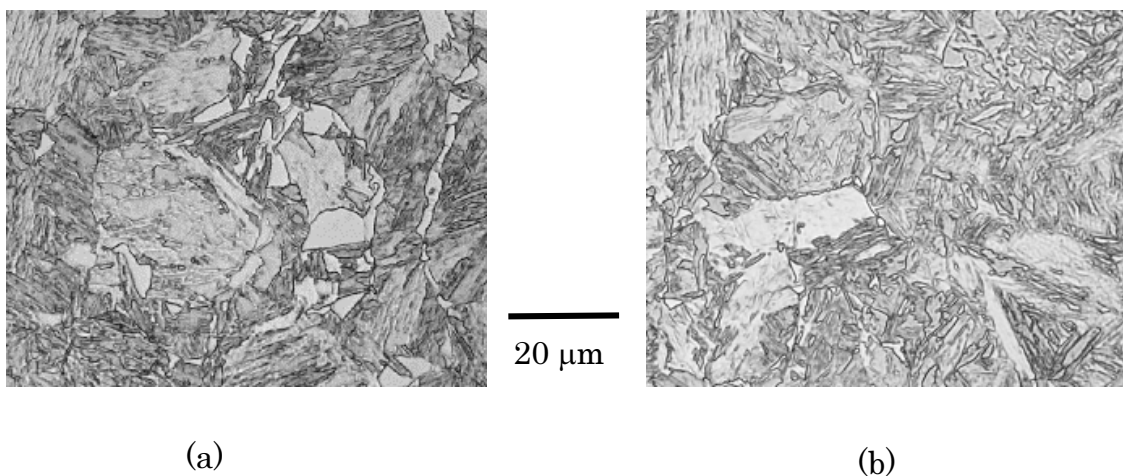


Fig.13  $650^{\circ}\text{C}$  で  $3\text{min}$  保持した Fe-0.1C-3Mn 合金の光学顕微鏡組織。(a) $H=8\text{T}$  と (b) $H=0\text{T}$ 。

保持温度に対してプロットした。磁場による変態の促進効果は低温側(630°C以下)で大きいことがわかる。

Table 1 に SEM-EDX により測定したフェライト中の Mn 濃度を示す。磁場オフの場合、610°C で等温保持した試料では、 $\alpha/\gamma$  間で Mn の分配は起こっていないが( $c_\alpha/c_{mat} \sim 1$ )、630°C で保持した試料では若干の分配が認められる。これは、Aaronson らによる測定結果と合致し<sup>[9]</sup>、この合金の PLE/NPLE 遷移温度が 620°C 付近にあることを示唆する。これに対し、磁場オンでは分配は 630°C では観測されず、650°C で観測されている。また、Fig.14 で見られるように、630°C と 650°C ではフェライト変態分率に大きな差がある。これらの結果から、磁場による PLE/NPLE 遷移温度の上昇が実験的に検証されたと考えられる。

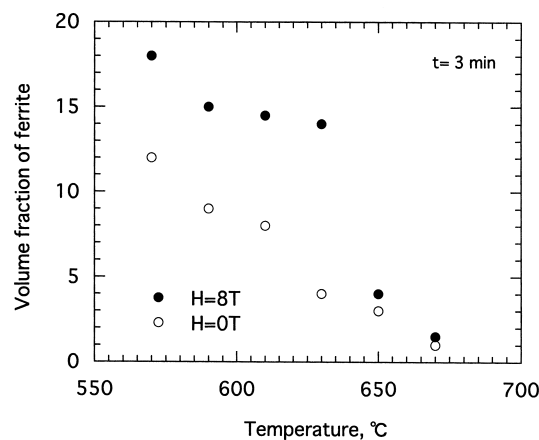


Fig.14 Fe-0.1C-3Mn 合金におけるフェライト変態率の温度依存性。保持時間は 3min。

#### 4.3 Fe-C-Mn-Si 合金における変態

Fe-0.1C-3Mn-1.5Si 合金における等温変態組織を Fig.15 に示す。これは 1250°C で 10min オーステナイト化した試料で、 $\gamma$  粒径は小型管状炉で行った試料より大きい。ディジェネレートフェライト (degenerate ferrite) と呼ばれる不規則な形状のフェライトが生成している。高温では粒界アロトリオモルフが生成する。

Table 1 Fe-C-Mn 合金におけるフェライト中の Mn 濃度( $c_\alpha$ )。 $c_{mat}$  は母相内の Mn 濃度。

Temperature, °C	H=0		H=8T	
	$c_\alpha$ , at. %	$c_\alpha/c_{mat}$	$c_\alpha$ , at. %	$c_\alpha/c_{mat}$
650	---	---	3.1±0.6	0.86
630	2.9±0.5	0.9	3.7±0.5	1.0
610	3.4±0.5	1.0	---	---

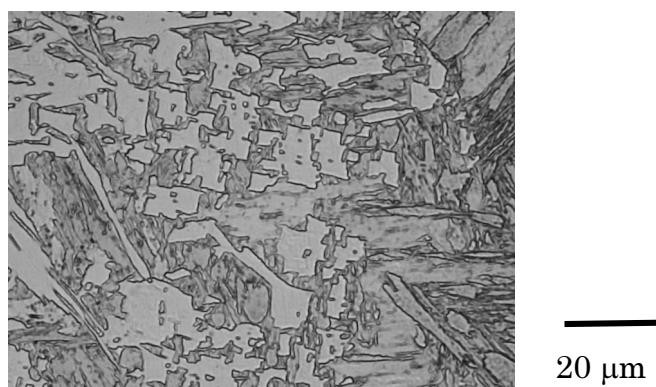


Fig.15 Fe-0.1C-3Mn-1.5Si 合金におけるデジェネレートフェライト組織。1250°Cで 10min オーステナイト化後、550°Cで 30min 等温保持。

Fig.16 は保持時間 3 min におけるフェライトの体積分率を磁場オンとオフで比較したものである。変態挙動は $\gamma$ 化温度に大きく影響されると考えられるので、磁場オフについては $\gamma$ 化温度が 850°C(○)と 1250°C(△)の双方を示した。磁場による変態促進作用は Fe-0.1C-3Mn 合金より顕著に起こり、高温まで持続していることがわかる。

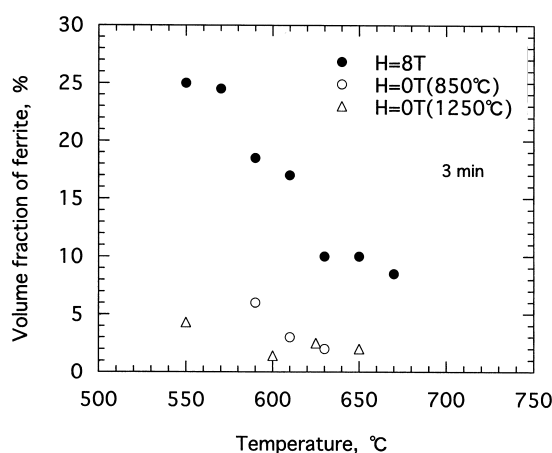


Fig.16 Fe-0.1C-3Mn-1.5Si 合金におけるフェライト変態率の温度依存性。保持時間は 3min。

## 5. まとめと今後の課題

本研究の内容は以下のようにまとめられる。

- 1) ソリュートドラッグの計算を Fe-C-Mn, Si, Cr, Ni, Mn-Si 合金について行い、合金元素によるドラッグの大きさ、ドラッグ効果の現れる温度範囲を明らかにした。
- 2) Si と Mn の共偏析を考慮して Fe-C-Mn-Si 合金におけるフェライトの成長挙動をシミュ



レートするプログラムを作成した（投稿中）。

- 3) Fe-0.1C-3Mn 合金のフェライト変態挙動を磁場(8T)オン、オフで比較し、磁場による変態促進と、PLE/NPLE 遷移温度の上昇を観測した。
- 4) Fe-0.1C-3Mn-1.5Si 合金では磁場オフでは Si は中温域で変態を抑制する傾向が見られたが、磁場による促進作用は Fe-0.1C-3Mn 合金より大きいと見られる。

磁場中の変態挙動についてはさらに実験を行い、詳細に検討したい。ソリ्यूトドラッグを検証するには、界面偏析を実験的に確認することが必要である。これについては、大きな試料体積から原子マップの得られる Local Electrode Atom Probe (LEAP)による解析を計画している。

### 参考文献

- [1] M. Enomoto, Metall. Mater. Trans. A, 2006, vol. 37A, pp. 1703-10.
- [2] M. Hillert and B. Sundman, Acta Metall., 1976, vol. 24, pp. 731- 743.
- [3] K.R. Kinsman and H.I. Aaronson , Metall. Trans., 1973, vol. 4, pp. 959-67.
- [4] G. Inden and C.R. Hutchinson, Austenite Formation and Decomposition, ed. by B. Damm and M.J. Merwin, TMS, 2003, pp. 65-79.
- [5] J.R. Bradley and H.I. Aaronson, Metall. Trans. A, 1981, vol. 12A, pp. 1729-41.
- [6] T. Tanaka, H.I. Aaronson, and M. Enomoto, Metall. Mater. Trans. A, 1995, vol.26A, pp.561-80.
- [7] H. Guo, G.R. Purdy, M. Enomoto, and H.I. Aaronson, Metall. Mater. Trans. A, 2006, vol. 37A, pp. 1721-29.
- [8] M. Enomoto, H. Guo, Y. Tazuke, Y.R. Abe and M. Shimotomai, "Influence of Magnetic Field on the Kinetics of Proeutectoid Ferrite Transformation in Iron Alloys", Metall.Mater.Trans., vol.32A, 2001, pp.445-453
- [9] H.I. Aaronson and D. Domian: Trans. AIME, vol.236, 1966, pp.781-795