鋼の相変態・析出のモデリング

(1)フェライト変態*

市川 和 利**

Modelling of Phase Transformations and Precipitations in Steels [1] Ferrite Transformations*

by Kazutoshi ICHIKAWA**

キーワード：相変態，モデリング，熱力学，速度論，金属組織，オーステナイト，フェライト，アロトリオモルフィックフェライト，ペーナイト，マルテンサイト

1. はじめに

鉄鋼材料には多くの変態機構があり，それらを有効に活用することにより材質を自在に造込むことが可能である．最近では理論やハードの進歩により，過渡的で複雑な溶接冶金現象の解析を必要とする溶接部組織制御でさえも，もはや「一子相伝」のごとく伝えるものではなく，定量的な議論の上で，継承発展させることが可能になっている．変態機構の解析的な定式化の試みは，変態現象を正確に理解するための動機づけ（incentive）としても機能するし，新たな材料開発の指針も示唆する．

本講義では特に低合金鋼溶接金属の材質制御に大きな影響を及ぼすアロトリオモルフィックフェライト，ペーナイト，ウィッドマンステッテンフェライト，マルテンサイトを中心に変態機構の定式化に関して概説する．今回の講義では特に，変態の定式的な記述の一端の紹介と組織の理解の深化をも期待したい．なお，本会関連の文献¹⁾等にもわかりやすく解説されている一部の基本的な事項（拡張体積，恒温変態曲線から連続変態曲線を計算する際の加算則の概念等）は本講義では紙面の都合上，省略した．参考文献もなるべく多く列挙しておいたので，さらに理解を深めたい読者はそれらを参考にさせていただくことを勧める．

2. 鉄鋼材料のフェライト変態生成物の分類

低合金鋼の変態機構の定式化に関して述べる前に，鉄鋼の組織を明確に分類する必要がある．溶接学会²⁾やIIW³⁾では鋼溶接金属やHAZの組織の分類がされているが，これらは光学顕微鏡観察での組織同定を客観的基準に基づいて行うことを主眼に整理されたものであり，実用的ではあるが，必ずしも厳密な変態機構に基づいて分類されたものではない．変態機構の概観のためには，表1の分類⁴⁾が適している．

このような変態機構の分類の理解が鋼材開発に際していかに有用であることを示す具体的な一例を挙げよう．図1は耐火鋼溶接金属の延性を示しているが⁶⁾，アロトリオモルフィックフェライトが無い場合には550～650℃の延性が著しく低下している．これは変態機構を考えれば，自明なことである．すなわち表1に分類されるような拡散型変態により生成したアロトリオモルフィックフェライトにより，旧オーステナイト粒界は完全に解消され，高温延性低下の原因となる粒界破壊が抑制されるためである．同様に変態機構を理解すれば，剪断型変態によるアシキュラーフェライトが主構成組織となるような溶接金属におけるオーステナイト粒界脆化⁷⁻⁹⁾も当然のことであると言えよう．

3. フェライト変態の解析基礎

3.1 フェライト変態の核生成にともなう自由エネルギー変化

始めにフェライト核生成を議論するために必要なく

*原稿受付 平成12年12月6日

**正 員 新日本製鐵(株) Member, Nippon Steel Corporation

表1 鋼の組織分類と変態機構 (参考文献⁴⁾をもとに再編集した.)

変態機構・特徴	変態生成物	変態機構の詳説	γ 粒界との関係
Reconstructive 「非変位型」 (注1) ・核生成・成長中の全原子の拡散 ・850K 以下で遅滞	アロトリオモルフィックフェライト (注2)	—	粒界に沿って核生成・成長
	イデオモルフィックフェライト	—	粒内から核生成・成長
	マッシュヴフェライト	バルク組成無変化	—
	パーライト	フェライト/セメンタイト競合変態	—
Displacive 「変位型」 (注1) ・大きな剪断成分による不变面上での歪による形状変化 ・鉄原子・置換型固溶元素無拡散 ・薄いプレート状	ウィッドマンステッテンフェライト	バラ平衡核生成・成長中の炭素の拡散	—
	ベイナイト	バラ平衡核生成中の炭素の拡散成長中無拡散	γ 粒界で一次核生成
	アシキュラーフェライト	無拡散核生成・成長	γ 粒内で一次核生成
	マルテンサイト	—	—

(注1) : 原子の「再配置」を伴うという現象を適切に表現している点で, "Reconstructive"の用語はこのような変態生成物の分類には最適であると思われるが, これに対応する妥当な日本語の用語が見当たらない. ここでは, 清水³⁾に従って, "Displacive"に対して, 「変位型」という用語を採用し, それに対する用語として清水が使用している「非変位型」を "Reconstructive"の訳語として当てた. これらは各々「拡散型」および「剪断型」と解釈しても良い.

(注2) : 低合金鋼溶接金属で「初析フェライト」あるいは「粒界フェライト」としてしばしば呼ばれるフェライトと実質上は同等である. しかしながらこれらは各々変態の開始「時間」および「場所」に関わる狭義の概念でフェライトを規定したものである. ここではより広義な上位概念として, 金属学での一般的な呼称の「アロトリオモルフィックフェライト」を採用した.

図1 耐熱鋼サブマージアーク溶接金属の延性によぼす組織の影響

つかの熱力学的パラメータを二元系の自由エネルギー曲線 (図2) を用いて考える⁴⁾. 図2(a)中の $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ はオーステナイト (γ) からフェライト (α) への組成変化を伴わない無拡散変態による自由エネルギー変化を示す. 図2 (b) に示す $\Delta G^{\gamma \rightarrow \gamma + \alpha}$ はオーステナイト単相から平衡な組成 (モル分率) として各々 x_C^{α} および x_C^{γ} を有するフェライトとオーステナイトの二相混合への分解に伴う正味の (net) 自由エネルギー変化である. ここで, 単位フェライト当たりの自由エネルギー変化は平衡するフェライトのモル分率で $\Delta G^{\gamma \rightarrow \gamma + \alpha}$ を除した値, すなわち図2 (b) 中の共通接線で得られる ΔG_2 となる. この場

図2 オーステナイトからのフェライト核生成および成長に伴う自由エネルギー変化⁴⁾

合, 未変態オーステナイトでは母相の炭素平均組成 $\bar{x}_C$ から大きな組成変化 ($\bar{x}_C \rightarrow x_C^{\alpha}$) が生じる. しかしながら, 核生成の段階では非常に小さなフェライトしか生成しないので, オーステナイトの組成はほとんど変化しない.

したがって、点 A の組成は限りなく $\bar{x}_c$ に近づき、生成するフェライト核の組成をとし、核生成に要する自由エネルギー変化は接線を構築すれば、 ΔG_3 で表される (図 2 (c)). ここで得られる最大の ΔG_3 は、点 A におけるオーステナイトの自由エネルギー曲線の接線に平行な接線をフェライトの自由エネルギー曲線に構築することで得られる図 2 (c) 中の ΔG_m であり、このときのフェライト核の組成は x_{c_m} となる。

3.2 拡散型および剪断型フェライト変態開始曲線の計算

鋼溶接部の組織形成を推定するには連続冷却変態図 (CCT 図) が適しているが、その前提として恒温変態図 (TTT 図) を計算する必要がある。任意の鋼に対し、温度 T (K) で定常的なフェライト変態の核生成速度を得るまでの時間 (潜伏期間, τ) を実用的に推定できる (1) 式が得られている¹⁰⁾。これを利用することで、変態開始曲線を得ることができる。

$$\ln \left| \frac{\tau(\Delta G_m)^p}{T^{Z'}} \right| = \frac{Q'}{RT} + C \quad (1)$$

ここで、 ΔG_m は上述したように 1 mol のフェライト核生成を得るために伴う自由エネルギー変化、 R はガス定数、 p , Z' , Q' および C は実験的に決定される定数で、拡散型 (非変位型) 変態に関しては、 $p=4$, $Z'=20$, $Q'=0.6031 \times 10^{-6}$ J mol⁻¹, $C=1.905$ また、剪断型 (変位型) 変態に関しては、 $p=5$, $Z'=20$, $Q'=0.2432 \times 10^{-6}$ J mol⁻¹ および $C=1.350$ である。

このようにして計算される拡散型および剪断型変態それぞれの「C」曲線には変態開始温度にはある上限が存在する。非変位型であり、完全な拡散型変態であるアロトリオモルフィックフェライト変態の場合には、これは Ae_3 である。ウィッドマンステッテンフェライトやベーナイト変態のような剪断型変態 (変位型変態) の場合には、変態核生成を誘起するために必要な駆動力 ΔG_N を考慮する必要がある^{10,11)}。 ΔG_N は鋼において成分に無関係で温度 T (K) のみで決定される関数で、以下のように与えられる。

$$\Delta G_N \text{ (J mol}^{-1}\text{)} = 3.25175 (T - 273) - 2183 \quad (2)$$

ウィッドマンステッテンフェライト変態が検出可能な程度に開始するためには、次の 2 つの条件が満足される必要がある。

$$\Delta G_m < \Delta G_N \quad (3)$$

$$\Delta G_{\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha} < -G_{sw} \quad (4)$$

ここで、 G_{sw} は剪断型変態のために、ウィッドマンステッテンフェライトに蓄積されるエネルギー (stored energy) で約 50 J mol⁻¹ である。

同様に、ベーナイトに関しては、

$$\Delta G_m < \Delta G_N \quad (5)$$

$$\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha} < -G_{SB} \quad (6)$$

ここで、 ΔG_{SB} はベーナイトの stored energy で、その値は過冷度の小さいウィッドマンステッテンフェライトのそれよりもかなり大きく、約 400 J mol⁻¹ である。

3.3 フェライトの拡散律則成長

変態開始、核生成の次に簡単なフェライトの拡散律則成長を議論しよう。Zener の線型勾配近似から拡散律則変態成長界面の位置 Z は時間 t の関数として、(7) 式のように表すことができる¹²⁾。ここで α_1 は 1 次元の parabolic-thickening rate constant と呼ばれる。

$$Z = \alpha_1 t^{0.5} \quad (7)$$

これと Fick の第二法則および界面における質量均衡 (mass balance) の式から α_1 は (8) 式で求めることができる¹²⁻¹⁴⁾。

$$\frac{c_c^{\gamma\alpha} - \bar{c}_c}{c_c^{\gamma\alpha} - c_c^{\alpha\gamma}} = \left(\frac{0.25\pi}{\bar{D}} \right)^{0.5} \alpha_1 \left\{ \exp \left(\frac{\alpha_1^2}{4\bar{D}} \right) \right\} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\alpha_1}{2\bar{D}^{0.5}} \right) \right\} \quad (8)$$

ここで $\bar{c}_c$ は母相の平均炭素濃度、 $c_c^{\gamma\alpha}$ および $c_c^{\alpha\gamma}$ は各々オーステナイト側およびフェライト側で平衡する炭素濃度である (単位はすべて単位体積当りのモル量)。 $\bar{D}$ は Trivedi と Pound¹⁵⁾ による界面近傍で組成の関数として加重平均されたオーステナイト中の炭素の拡散係数である。

鉄鋼材料は Si, Mn のような置換型合金元素を含有しているので、速度論的扱いは多元系の速度論を考察する必要がある。単純化のために三元系 (Fe-C-X, X は Mn 等の置換型固溶元素) において速度 v で Z 方向に移動するオーステナイト/フェライト界面を考える。(8) 式で示した二元系の場合と同様に解を得ることも可能であるが¹⁶⁾、ここでは現象の理解のために定性的に検証する^{17,18)}。「質量均衡」から、

$$\begin{cases} (c_1^{\gamma\alpha} - c_1^{\alpha\gamma})v = -D_{11}\nabla c_1 - D_{12}\nabla c_2 \\ (c_2^{\gamma\alpha} - c_2^{\alpha\gamma})v = -D_{22}\nabla c_2 - D_{21}\nabla c_1 \end{cases} \quad (9)$$

c_1 および c_2 は各々侵入型溶質元素 1 (炭素) および置換型溶質元素 2 の濃度、 $c_x^{\gamma\alpha}$ および $c_x^{\alpha\gamma}$ は各々オーステナイト側およびフェライト側で平衡する溶質元素 x の濃度、 D_{jk} は元素 j の拡散定数の元素 k に関する項である。ただし、固溶元素 k および j の濃度勾配に対する固溶元素 j および k の流束への影響 (cross-diffusion effects) はいずれも小さいので、下記 (10) 式のように単純化できる。

$$\begin{cases} (c_1^{\gamma\alpha} - c_1^{\alpha\gamma})v = -D_{11}\nabla c_1 \\ (c_2^{\gamma\alpha} - c_2^{\alpha\gamma})v = -D_{22}\nabla c_2 \end{cases} \quad (10)$$

炭素の拡散係数 (D_{11}) は置換型固溶元素の拡散係数 (D_{22})

に比べて非常に大きいので、(10)式を同時に満足させるためには、炭素の濃度勾配を小さくするか、置換型固溶元素の濃度勾配を大きくするように連結線 (tie-line) を決定する必要がある。図3にFe-C-Mn 3元系状態図の等温断面を模式的に示す。炭素およびマンガンの平均バルク濃度を各々 $\bar{c}_1$ および $\bar{c}_2$ とする。過飽和度の低い場合 (図3 (a) 中の点A), 連結線を $c_1^{\alpha\gamma} \approx \bar{c}_1$ になるように選択すれば、炭素の濃度勾配は著しく小さくすることができる。点Aの組成に関しては、界面から無限遠の位置と界面における炭素の活量が同じになるように連結線 cd を選択することが要求される。このようなフェライト成長機構は、フェライト界面での置換型固溶元素の濃度 ($c_2^{\alpha\gamma}$) が母相のそれ ($\bar{c}_2$) と比べて著しく差があるため、「分配局所平衡 (Partitioning Local Equilibrium, PLE)」機構と呼ばれる¹⁷⁾。もうひとつの連結線の選択の可能性は図3 (b) 中の直線 cd である。この条件下では、非常に少量の c_2 のみしかオーステナイトに分配し得ないので濃度勾配が著しく大きい。このような過飽和度の高い場合は、界面におけるマンガン原子の流束は大きく、質量均衡 ((10)式) を満足するような炭素の拡散に見合ったマンガンの拡散を達成することができる。このようなフェライト成長機構は、フェライト中の置換型固溶元素の濃度 ($c_2^{\alpha\gamma}$) が母相のそれ ($\bar{c}_2$) とほとんど等しいので、「不分配局所平衡 (Negligible Partitioning Local Equilibrium, NP-LE)」機構と呼ばれる¹⁷⁾。図3 (c) はオーステナイト+フェライト領域のPLEとNP-LE機構の起きる領域の区分を示す¹⁸⁾。

さらに、炭素原子に関しては局所平衡が成立つが、置換型固溶元素は再分配しない場合は、パラ平衡 (paraequilibrium) と呼ばれる¹⁹⁾。この場合、一般的な平衡状態

図の考え方はもはや適用できない。図3 (d) にパラ平衡相境界を示した。連結線はある組成に対し、図3 (d) 中の de のようになる。

4. フェライト核生成・成長の具体的な計算方法の例

4.1 目的

上述の核生成、変態開始、成長の議論をより具現化するためにアロトリオモルフィックフェライトとペーナイトを例にとって核生成と成長の具体的な計算方法を示す。

4.2 アロトリオモルフィックフェライト

4.2.1 核生成速度

変態開始は(1)式で予測できるが、それ以降の変態進行の予測のためにも、核生成速度を定量的に知る必要がある。特に溶接金属では急速な温度の低下に伴い、site saturationの以前でもアロトリオモルフィックフェライト変態の途上で、変態は抑制され、その代わりにアシキユラーフェライト変態が開始して、むしろ体積分率でアロトリオモルフィックフェライトよりもアシキユラーフェライトのほうが支配的になる場合も多い。したがって、このような場合、核生成速度の詳細な検討が必要である。古典的核生成理論からアロトリオモルフィックフェライトの単位粒界面積当りの定常核生成速度 I_a は(11)式で計算できる。特に溶接金属ではオーステナイト粒が伸長していることもあり、オーステナイト角部および稜線部からの核生成は無視することができるので、粒界面からの核生成のみを記述した(11)式で核生成速度の推定が可能である²⁰⁾。

$$I_a = N_f \frac{kT}{h} \exp \left(- \frac{\Delta G_{crit} + Q_{act}}{RT} \right) \quad (11)$$

ここで k はボルツマン定数、 T は温度、 h はプランク定数、 Q_{act} はオーステナイト/フェライト核界面で1原子がジャンプするために要する活性化エネルギーである。 N_f は単位粒界面当りの核生成サイト数密度、すなわち、

$$N_f = K_1 / b^2 \quad (12)$$

ここで b は原子間距離 (=0.25 nm) である。

また、 ΔG_{crit} はオーステナイト粒界でフェライト核生成をするために必要1原子当りの限界の活性化エネルギー、すなわち、単位体積当りの核生成に対する駆動力を ΔG_v とすれば、

$$\Delta G_{crit} = K_2 \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2} \quad (13)$$

ここでは古典的核生成理論の仮説に基づいているので、頻度因子 (K_1) および核の形状に起因する因子 (K_2) を

図3 局所平衡下あるいはパラ平衡下でのフェライト成長を示すFe-C-Mn系状態図の等温断面概念図^{17,18)}

経験的に定める必要がある。例えば、広範な溶接金属成分による文献値との検証から $K_1=5 \times 10^{-7}$ および単位面積当りのエンブリオ/母相間の界面エネルギー $\sigma=0.05 \text{ J m}^{-2}$ に対して、 $K_2=1 \times 10^{-1}$ (per atom) が得られている²¹⁾。

4.2.2 アロトリオモルフィックフェライト変態の成長

前述のように核生成速度の計算を行った後に、フェライト成長の計算を行う。例えば Christian により、Avrami 理論を総括して、一般的な全 (over all) 変態速度論が包括的にまとめられているが²⁰⁾、Bhadeshia らはさらにその理論を実際にオーステナイト粒界からのアロトリオモルフィックフェライト変態に適用し、下記(14)式のように全変態量を記述する式を得ている²²⁾。

$$\left\{ \begin{array}{l} -\ln(1-\xi_a) = \frac{2S_v}{\phi} \alpha_1 t^{0.5} f(\eta_a \alpha_1, I_a, t) \\ \phi = (x_c^{\alpha} - x_c) / (x_c^{\alpha} - x_c^{\gamma}) \\ f(\eta_a \alpha_1, I_a, t) = \int_0^1 \left[1 - \exp \left\{ -0.5 \pi I_a (\eta_a \alpha_1)^2 t^2 (1-\theta^4) \right\} \right] d\theta \end{array} \right. \quad (14)$$

ここで、 ξ_a は平衡なフェライト体積で除した実際のフェライト体積の値、 S_v は単位体積当りのオーステナイト粒界面積、 η_a はアロトリオモルフィックフェライトのアスペクト比 (約 3.0) である。

このようなモデルから計算したアロトリオモルフィックフェライトの体積分率の計算例を図4に示す²¹⁾。ここでは簡単な熱伝導モデルを用いて溶接入熱から冷却速度を計算し、温度と時間の関係を得て、フェライト分率の計算に用いている。このように、単位体積当りのオーステナイト粒界面積を与えれば、溶接金属成分、入熱の影響を含めて、アロトリオモルフィックフェライト分率の計算が可能である。計算でマンガン増加によるフェライト生成の抑制、入熱の増大によるフェライト量の増加等が現実に則した挙動で再現されている。

図4 フェライト分率に及ぼす入熱および合金成分の影響の計算例²¹⁾

4.3 ベーナイト変態の速度論^{4,23)}

拡散を伴わないベーナイト成長は変態が T_0 温度 (同一組成のオーステナイトとフェライトの自由エネルギーが同一になる温度) 以下で起こる必要がある。実際に成長を達成するためには、さらにベーナイトの stored energy を考慮して定めた T'_0 曲線以下の温度が必要がある (図5)²³⁾。プレート状のベーナイトが生成すると過飽和の炭素は次の段階で未変態オーステナイトに排出される。そこで、オーステナイト中の炭素量が T'_0 曲線を超えると、その温度ではもはやそれ以上ベーナイト変態は進行しない。このような変態進行機構を「incomplete-reaction」という⁴⁾。

ベーナイト変態の進行に伴って、その核生成はオーステナイト粒界だけでなく、既に変態したベーナイトプレート上でも可能となる。変態進行に関してはこのような自己触媒 (autocatalysis) 作用も考慮する必要がある。

これらの変態機構を考慮してベーナイト変態総量を計算する微分方程式が提案されている ((15)式)²⁴⁾。

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\xi_b}{dt} = \frac{uK_{b1}}{\psi} (1-\xi_b)(1+\beta\psi\xi_b)\exp \\ \left\{ -\frac{K_{b2}}{RT} \left(1 + \frac{\Delta G_m^0}{r} \right) + \Gamma_2 \xi_b \right\} \\ \Gamma_2 = \frac{K_{b2}(\Delta G_m^0 - G_N)}{rRT} \end{array} \right. \quad (15)$$

ここで ξ_b は正規化したベーナイト分率、すなわち $\xi_b = v_b/\psi$ (v_b は実際の bainitic ferrite の体積分率、 ψ は T_0' 組成で達成される最大の bainitic ferrite 体積分率)、 u はベーナイトサブユニットの平均体積、 β は自己触媒作用を記述するために導入された経験的な定数である。

図5 Fe-C系平衡状態図において T_0 および T_0' 温度を示す概念図²³⁾

表2 ベーナイトとアシキュラーフェライトの関係^{9,25)}

特質	説明
剪断型変態	(1) いずれも成長に伴い大きな剪断歪成分を有する形状変化を示す。母相と特定の方位関係を有する (2) いずれも剪断型変態の核生成を誘起するために必要な駆動力 G_N は実質的にはほぼ同等な関数となる。
無拡散変態	(1) いずれも成長に伴う溶質元素の分配が無い。 (2) いずれもオーステナイト中の炭素濃度が無拡散変態が不可能になった段階で変態は停止する。フェライトの成長の直後に過飽和炭素の未変態オーステナイトへの再分配が行われ、成長そのものはあくまで「無拡散」である。
変態開始温度	アシキュラーフェライトはベーナイト変態開始温度以下でのみ形成される。
介在物	他の条件は不変として溶接金属から介在物を除去すると組織はアシキュラーフェライトからベーナイトに遷移する。
オーステナイト粒界	オーステナイト粒界核生成サイト密度の増加により組織はアシキュラーフェライトからベーナイトに遷移する。
アロトリオモルフィックフェライトとの関係	「inert」なアロトリオモルフィックフェライトによりオーステナイト粒界を覆うと組織はベーナイトからアシキュラーフェライトに遷移する。

ΔG_m^0 は ΔG_m の初期値 ($\Delta G_m^0 = \Delta G_m |_{\zeta_p=0}$)、 r は G_N の定数項 ($r = 2540 \text{ J mol}^{-1}$)²⁴⁾、 K_{b2} は定数である。

5. その他の変態について

5.1 アシキュラーフェライト変態

これまでの議論の中では詳しく触れなかったが、溶接金属においてアシキュラーフェライトは特に優れた機械的性質を有しているの、その変態特性を理解しておくことは特に重要である。

アシキュラーフェライトの変態機構はベーナイトと本質的に同等である⁹⁾。両者の間にはベーナイトの sheaf (塑性変形によって変態が拘束されることによって生じた一連のベーナイト subunit の集合体として形成されるベーナイトの「束」) がオーステナイト粒界から発生した一連の平行なプレートとして成長するのに比べて、アシキュラーフェライトが介在物を起点とした核生成に起因した chaotic な組織 (個別の sheaf が異なった結晶学的な方位を有する「混沌」とした組織) を呈するという形態上の相違が見られるのみである⁹⁾。これは、表2のような冶金的事実により裏付けられる^{9,25)}。従って既述のベーナイト変態モデルはアシキュラーフェライトに対してもそのまま適用できると考えてよい。

ところで、周知の通り、溶接金属中のアシキュラーフェライトの形成に関しては、酸化物が重要な役割を果たす。簡単な仮定を前提にした液相線直上の温度における平衡計算だけでも酸化物の量がおおよそ推定できることが示されている^{26,27)}。

5.2 マルテンサイト変態

一般に急冷過程を経る溶接部においては、マルテンサイト変態も無視できない。マルテンサイト変態開始温度 (M_s) を推定する経験式は多く提案されている。一例を(16)

式に示す²⁸⁾。

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 561 - 474x_C - 33x_{Mn} - 17x_{Cr} - 17x_{Ni} - 21x_{Mo}$$
 (16)

ただし適用可能な成分 (C, Si, Mn, Cr, Ni, Mo, V) の範囲 (wt.%) は、各々下記の通りである。

$$0.09 \leq x_C \leq 0.55, 0.11 \leq x_{Si} \leq 1.74, 0.20 \leq x_{Mn} \leq 1.54, \\ 0.08 \leq x_{Cr} \leq 3.34, 0.15 \leq x_{Ni} \leq 4.95, x_{Mo} \leq 0.65, x_V \leq 0.20$$

一方で変態開始温度のモデリングの観点からすれば、無拡散変態であるマルテンサイト変態は熱力学的取扱いも容易であり、熱力学データが入手できれば、任意の成分系で M_s の計算が容易にできる²⁹⁻³¹⁾。同一組成のオーステナイトとフェライトが組成変化を伴わずに変態するときの化学駆動力が限界の全自由エネルギー変化 ($\Delta G_{\zeta \rightarrow \alpha'}$) に達した時にマルテンサイト変態が生じる。すなわち、

$$\Delta G_{\zeta \rightarrow \alpha'}(M_s) = \Delta G_{\zeta \rightarrow \alpha'}$$
 (17)

Ghosh と Olson は $\Delta G_{\zeta \rightarrow \alpha'}$ を成分の関数として与える(18)式を提案している³²⁾。

$$-\Delta G_{\zeta \rightarrow \alpha'}(\text{J mol}^{-1}) = 1010 + 4009x_C^{0.5} + 1879x_{Si}^{0.5} + 1980x_{Mn}^{0.5} + 172x_{Ni}^{0.5} + 1418x_{Mo}^{0.5} + 1868x_{Cr}^{0.5} + 1618x_V^{0.5} + 752x_{Cu}^{0.5} + 714x_W^{0.5} + 1653x_{Nb}^{0.5} + 3097x_N^{0.5} - 352x_{Co}^{0.5}$$
 (18)

6. お わ り に

鋼溶接金属の各種オーステナイト/フェライト変態モデルを概説した。ここで、説明したモデルのプログラムソースコードのいくつかは容易に入手可能である (<http://www.msm.cam.ac.uk/map/mapmain.html>)。興

味のある読者は実際に計算を試みられることをお勧めする。

これまでも組織制御を適切に活用することによって、鉄鋼溶接金属の著しい高靱性化が達成され、各種構造物に着実に適用されてきた。既にかなり高いレベルに至っている工業的な組織制御手法を今後、凌駕するためには、これまでの経験論的アプローチのみでは限界があり、熱力学、速度論的な考察が不可欠である。本記事がせめてその議論の一助になれば幸甚である。

参 考 文 献

- 1) 例えば、溶接学会溶接冶金研究委員会編：「溶接部の材料挙動のモデリングとシミュレーション」, 溶接学会技術資料 (JWS BULLETIN), No. 14, 信利ビジネス社 (1999).
- 2) 溶接学会溶接冶金研究委員会編：「溶接部組織写真集 鉄鋼, 特殊鋼, 非鉄金属」, 黒木出版 (1984)
- 3) "Guide to the Light Microscope Examination of Ferritic Steel Weld Metals, *IIW Document*, No. IX-1533-88", IXJ-123-97 Revision 2, June 1988.
- 4) H. K. D. H. Bhadeshia: *Bainite in Steels*, The Institute of Materials (1992).
- 5) 清水 謙一：「変位型原子無拡散相変態に関する研究の流れと学界の動き」, ふえらむ, 3 (1998) 95-100.
- 6) K. Ichikawa, Y. Horii, R. Motomatsu, M. Yamaguchi and N. Yurioka: Mechanical Properties of Weld Metal for Fire-Resistant Steel with Large Heat Input Submerged Arc Welding, *Quarterly Journal of Japan Welding Society*, 14 (1996) 27-32.
- 7) R. B. Lazor and H. W. Kerr: *Pipeline and Energy Plant Piping: Design and Technology*, Pergamon Press, Toronto, Canada (1980) 141-149.
- 8) D. J. Abson, Nonmetallic Inclusions in Ferritic Steel Weld Metals-A review: *IIW Document*, No. IX-1486-87 (1987).
- 9) H. K. D. H. Bhadeshia and L.-E. Svensson: Modelling the Evolution of Microstructure in Steel Weld Metal, *Mathematical Modelling of Weld Phenomena*, ed. H. Cerjak and K. E. Easterling, The Institute of Materials (1993) 109-180.
- 10) H. K. D. H. Bhadeshia: Thermodynamic Analysis of Isothermal Transformation Diagrams, *Metal Science* 16 (1982) 159-165.
- 11) H. K. D. H. Bhadeshia: A Rationalisation of Shear Transformations in Steels, *Acta Metallurgica* 29 (1981) 1117-1129.
- 12) C. Zener: *Journal of Applied Physics*, 20 (1949) 950.
- 13) C. A. Dubé: *Ph. D. Thesis*, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, PA (1948).
- 14) C. Atkinson: Concentration Dependence of D in the Growth or Dissolution of Precipitates, *Acta Metallurgica*, 15 (1967) 1207-1221.
- 15) R. Trivedi and G. M. Pound: Effect of Concentration-Dependent Diffusion Coefficient on the Migration of Interphase Boundaries, *Journal of Applied Physics*, 38 (1967) 3569-3576.
- 16) 例えば、齊藤良行：「組織形成と拡散方程式」, コロナ社 (2000) .
- 17) D. E. Coates: Diffusional Growth Limitation and Hardenability, *Metallurgical Transactions*, 4 (1973) 2313-2325.
- 18) H. K. D. H. Bhadeshia: Diffusional Formation of Ferrite in Iron and its Alloys, *Progress in Materials Science*, 29 (1985) 321-386.
- 19) A. Hultgren: Isoterm omvandling av austenit, *Jernkontorets Annaler*, 135 (1951) 403-483.
- 20) J. W. Christian: *The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Part 1 Equilibrium and General Kinetic Theory*, 2nd ed., Pergamon Press Ltd, Oxford (1975).
- 21) K. Ichikawa: Modelling of Phase Transformations and Properties in Steel Weld Metal, *Ph. D. Thesis*, The University of Cambridge (1999).
- 22) H. K. D. H. Bhadeshia, L.-E. Svensson and B. Gretoft: Theory for Allotriomorphic Ferrite Formation, *Welding Metallurgy of Structural Steels*, ed. J. Y. Koo, AIME, Warrendale (1987) 517-529.
- 23) R. W. K. Honeycombe and H. K. D. H. Bhadeshia: *Steels, Microstructure and Properties*, 2nd ed., Edward Arnold (1995).
- 24) G. I. Rees and H. K. D. H. Bhadeshia: Bainite Transformation Kinetics, Part 1 Modified Model, *Materials Science and Technology*, 8 (1992) 985-993.
- 25) G. I. Rees and H. K. D. H. Bhadeshia: Thermodynamics of Acicular Ferrite Nucleation, *Materials Science and Technology*, 10 (1994) 353-358.
- 26) T. Koseki, S. Ohkita and N. Yurioka: Thermodynamic Study of Inclusion Characteristics in Low Alloy Steel Weld Metals, *Science and Technology of Welding and Joining*, 2 (1997) 65-69.
- 27) K. Ichikawa, T. Koseki and M. Fujii: Thermodynamic Estimation of Inclusion Characteristics in Low Alloy Steel Weld Metals, *Science and Technology of Welding and Joining*, 2 (1997) 231-235.
- 28) W. Steven and A. G. Haynes: The Temperature of Formation of Martensite and Bainite in Low Alloy Steels, Some Effects of Chemical Composition, *Journal of the Iron and Steel Institute*, 183 (1956) 349-359.
- 29) H. K. D. H. Bhadeshia: Driving Force for Martensitic Transformation in Steels, *Metal Science*, April (1981) 175-177.
- 30) H. K. D. H. Bhadeshia: Thermodynamic Extrapolation and Martensite-Start Temperature of Substitutionally Alloyed Steels, *Metal Science*, April (1981) 178-180.
- 31) K. Ishida: Calculation of the Effect of Alloying Elements on the M_s Temperature in Steels, *Journal of Alloys and Compounds*, 220 (1995) 126-131.
- 32) G. Ghosh and G. B. Olson: Kinetics of fcc-bcc Heterogeneous Martensite Nucleation-Critical Driving Force for Athermal Nucleation, *Acta Metallurgica et Materialia*, 42 (1994) 3361-3370.