博士論文

薄鋼板の析出挙動に関する 基礎研究

2015年3月

岡本 力

岡山大学大学院 自然科学研究科

目次

第1章 序論	1
1.1 薄鋼板における析出の役割	4
1.1.1 析出による分散強化	4
1.1.2 結晶粒の細粒化	8
1.1.3 Scavenging による加工性改善	9
1.1.4 その他の効果	12
1.2 薄鋼板の製造工程における析出	13
1.2.1 合金析出物の平衡析出	13
1.2.2 熱延加熱時の析出物の溶解	20
1.2.3 オーステナイト域の析出	23
1.2.4 フェライト域の析出	24
1.2.5 加工誘起析出	25
1.2.6 相界面析出	26
1.3 本研究の狙いと構成	30
参考文献	32

第2章 界面エネルギーを考慮したオーステナイト相中でのNb 炭窒化物の析出挙動
の定式化392.1 緒言402.2 析出挙動予測モデル422.2.1 速度論における基本式422.2.2 析出物粒径の影響45

2.2.3 界面エネルギー	49
2.2.4 具体的な計算方法	51
2.2.5 Thermo-Calc の導入	51
2.3 計算結果(実験結果との比較)	55
2.4 考察	59
2.5 結論	67
参考文献	68
第3章 Nb 添加鋼の相界面析出	71
3.1 緒言	72
3.2 実験方法	74
3.3 実験結果	78
3.3.1 光学顕微鏡観察	78
3.3.2 透過電子顕微鏡観察	80
3.3.3 ヴィッカース硬さ	85
3.4 考察	88
3.4.1 相界面を析出サイトとした析出物	88
3.4.2 析出面の結晶方位	90
3.4.3 線状析出、転位上析出との関係	91
3.5 結言	94
参考文献	95
第4章 γ/α相界面における Nb の偏析エネルギーの評価	97
4.1 緒言	98

iv

4.2 実験	99
4.2.1 実験方法	99
4.2.2 実験結果	101
4.2.3 評価に用いる実験データ	101
4.3 モデル	104
4.3.1 モデルの概要	104
4.3.2 界面条件	107
4.4 計算結果と考察	110
4.4.1 臨界温度	110
4.4.2 γ/α 相界面の移動度	115
4.4.3 γ、α 相中の Nb の拡散	118
4.4.4 界面エネルギー	122
4.4.5 γ/α 相界面中の Nb の拡散	122
4.5 Nb の偏析エネルギーと界面拡散係数の再評価	128
4.6 結言	133
参考文献	134
第5章 Solute Drag 理論を基にした相界面析出モデル	137
5.1 緒言	138
5.2 相界面析出モデル	141
5.2.1 Lagneborg モデルと本モデルの概要	141
5.2.2 境界条件	143
5.2.3 Ledge 界面内の流束	143
5.2.4 オーステナイト相中の流束	144

	5.2.5	Ledge 界面内部のエネルギー散逸と析出の駆動力	145
	5.2.6	シミュレーションのための界面特性	148
	5.2.7	数值解析手法	151
	5.2.8	静止界面における析出	151
5.3	3 計算	ī結果	154
	5.3.1	計算に用いたパラメータ	154
	5.3.2	相界面析出の計算結果	154
	5.3.3	炭素の粒界拡散係数の影響	155
	5.3.4	炭素の拡散幅の影響	159
	5.3.5	列間隔の影響	159
	5.3.6	温度依存性	162
5.4	1 実験	結果との比較	166
	5.4.1	Ledgeの実速度の変化	166
	5.4.2	Ledge 間の距離の見積もり	170
	5.4.3	相界面析出における面内の析出	173
	5.4.4	相界面析出の臨界核生成エネルギー	173
5.5	5 結言		177
参	考文南	Ŕ	178
第	6章	結言	181
謝	辞		185

vi

第1章 序論

鉄と人類の関係は非常に古く、深い。人類の歴史の初期、先史時代に、人が使 う道具の素材は石器、青銅器を経て、鉄器へと移り変わった。それ以降、現代まで 鉄器は人の生活に欠かせない素材であり続けている。

鉄がこれほど人類にとって有用な存在で有り続けている理由のひとつに、鉄の 可採埋蔵量がある。Fig. 1.1 に示すように、鉄は地球重量の約 30%を占め、鉄鉱 石の可採埋蔵量 2320 億トンは AI の原料となるボーキサイトの可採埋蔵量 280 億 トンの 8 倍に及び、他の素材を圧倒する^[1]。文明の発達に伴い、素材の需要増加 が予想される中、供給能力で鉄に代わる素材を見つけることはできない。もうひと つの理由は鉄の多様性にある。Fig. 1.2 に鋼の消費用途別の割合を示す^[2]。鋼は、 ビルや橋など土木建築から自動車、冷蔵庫などの家電、日常品に至る様々な用 途に使われている。これを可能としているのが鉄の多様性である。例えば、鋼は成 分や製造方法を変えることで、強度を 270MPa(軟質鋼)から 4000MPa(ワイヤー鋼) まで作り分けることが可能であり^[3]、強度以外にも、耐食性に優れるステンレス鋼、 磁気特性に優れる電磁鋼など、用途によって、様々な特性を付与することができる。 我々、鋼の研究者の責務は鋼にそれぞれの用途に見合う高いレベルの特性を付 与することにある。実際、薄鋼板において、例えば、自動車用途において、加工性 や疲労特性、衝突時のエネルギー吸収特性など、様々な要求に応える特性を付 与した鋼板が開発されてきた^{[4]-[9]}。

鋼がこれほどの多様性を示すのは、鋼は多様な組織を作りわけることが可能で あることに起因する。鋼の組織は、「変態」、「析出」、「再結晶」およびこの競合によ って形成され、我々は、成分、加工、熱処理を組み合わせることでこれらの現象を 組み合わせ、組織を制御することができる^{[10]-[14]}。なかでも、工業的に量産されて いる薄鋼板は、ほとんどの場合、セメンタイトや合金炭窒化物などの析出物(介在 物)を含んでいる。それ故、析出現象、および、それに関わる諸特性を理解するこ とは非常に重要である。本章では、この「析出」について、薄鋼板における役割、 および、薄鋼板の製造工程における制御についての従来知見を整理する。



Fig. 1.1 Recoverable reserves of row materials^[1]



Fig. 1.2 Consumption of steels by use (2006)^[2]

1.1 薄鋼板における析出の役割

薄鋼板において、「析出」の役割は大きく分けて2つある。1つは強化の手段とし ての析出物の利用である。分散強化として知られるこの強化手法はこれまで多くの 実験、理論検討がなされ、薄鋼板の高強度化に寄与してきた。これについては 1.1.1 項にて紹介する。もう1つは組織制御の手段としての析出物の利用である。 1.1.2 項、1.1.3 項で紹介するように析出物は相変態や再結晶に作用して組織を細 粒化や結晶方位の制御に寄与する。また、上記の他に析出物が薄鋼板に与える 影響について 1.1.4 項にて紹介する。

1.1.1 析出による分散強化

薄鋼板において強化の手段として析出物を使った「分散強化」は、量産鋼で既 に広く利用されている一般的な「析出」の利用方法である。加えて、この分散強化 は、鋼の4つの強化機構^[3]の内、強化能力を最大限に活用することのできる、最も 現実的で利用しやすい強化法とされる^[15]。

分散強化^{[15]-[17]}についての詳細は高木の解説^[16]を紹介するにとどめ、本項で はその概要のみを紹介する。分散強化とは、鋼の母材中に微細に分散させた粒 子(析出物)で転位の動きをピン止めして材料を強化する手法であり、分散強化に よる強化量,Δσは Fig. 1.3 に示すように、転位の線張力(T=0.8Gb²)と析出物による ピン止め力 K と外力 F の釣り合いから、下記のように表すことができる。

$$\Delta \sigma = \frac{3.2Gb\sin\theta}{L} \tag{1-1}$$

ここで、G は剛性率(MPa)、b はバーガースベクトル(m)、L は析出物間の距離 (m)を表す。式(1-1)から分散強化では障害物となる析出物間の距離 および転位 の張り出し角度, θ により応力上昇量が決まる。分散強化は2つのタイプが存在する。 1つは析出物が十分な強度を持っているときに起こる現象で、転位は析出物の周 りに転位ループを残して前進する。この現象を Orowan 機構と呼び、式(1-1)は以



Fig. 1.3 Schematic image of dislocation pinning by particles

下のように表すことができる。

$$\Delta \sigma^{orowan} = \frac{3.2Gb}{L} \tag{1-2}$$

もう一方は、析出物の抵抗力が低い場合に起こる現象で、転位は析出物をせん断して前進する。これを Cutting 機構と呼び、式(1-1)は以下のように表すことができる。

$$\Delta \sigma^{cutting} = \frac{\tau^* b d}{L} \tag{1-3}$$

Orowan 機構と Cutting 機構の遷移は析出物の強度とサイズに依存する。例えば、TiC や NbC は 5nm~10nm のサイズで遷移し、セメンタイトは 18nm で遷移が 起こる^[18]。

なお、析出物間の距離,Lは、球状粒子(直径 d)のランダム分散において下記の ように表すことができる^[18]。

$$L = (0.9f^{-1/2} - 0.8)d \tag{1-4}$$

また、この析出物間距離については、近年、析出物の粒子形状や粒子のサイズ分 布を考慮した検討も報告されている^{[19][20]}。

Fig. 1.4 に Fe-0.05mass%C-0.05mass%Ti or 0.10mass%Ti における析出物のサ イズに対する分散強化量(Orowan 機構)を示す。0.05mass%Ti 添加で最大 150MPa 程度の応力上昇(d=5nm)が期待できるが、サイズと応力増加は反比例す るため、d=20nm では 37MPa まで急激に低下する。また、添加量を 2 倍とした 0.10mass%Ti では析出量は約 2 倍となり、200MPa の応力上昇(d=5nm)が期待で きる。



Fig. 1.4 Estimation of dispersion hardening as a function of precipitation size

1.1.2 結晶粒の細粒化

結晶粒の微細化は鋼の強度や靭性を大きく変化させる。強度については Hall-Petchの関係 ($\sigma_y = \sigma_0 + k \rho^{-1/2}$)が知られており^[3]、高木らによるとFig. 1.5(a)に示 すように低炭素鋼において $\sigma_0 = 100$ MPa、k = 600MPa $\mu m^{1/2}$ と報告されている^[21]。靭 性についてもFig. 1.5(b)に示すように結晶粒が大きくなるほど劈開応力、粒界破壊 応力とも低下し、靭性が劣化することが報告されている^[22]。すなわち、鋼の細粒化 は材質向上に寄与することが多い。析出物は相変態、再結晶の核生成、成長の 両方に関与し、これを遅延することで、鋼の細粒化に大きく寄与する。以下に析出 による細粒化の知見を紹介する。

相変態において微細な結晶粒を得るためには、核生成速度を上げ、粒成長速 度を下げる必要がある。核生成速度を上げるためには駆動力を上げるか、核生成 サイトを増加すればよい。析出は変態の駆動力には関与しないが、相変態の核生 成サイトとして核生成速度の増加に寄与する^[15]。例えば、厚板では窒化物や酸化 物を利用した IGF (IntraGranular Ferrite)の生成により、大入熱溶接部を細粒化す る制御法が利用されている^{[23][24]}。一方で、粒成長速度に対しては析出物は粒界 のピン止め効果 (Pinning) により遅延化に寄与する^{[15][25][26]}。析出物によるピン止 めによる粒界の移動速度 G は下式のように表すことができる。

$$G = M \left(\Delta G_{gb} - \Delta G_{pin} \right)$$
$$\Delta G_{pin} = \frac{3\sigma V_m f}{2r}$$
(1-5)

ここで、 ΔG_{gb} 、 ΔG_{pin} はそれぞれ粒界移動の駆動力、ピン止めのエネルギー、 σ は 界面エネルギー(Jm⁻²)、 V_m はモル体積(m³mol⁻¹)、fは析出物の体積率、rは析出 物の半径(m)、Mは粒界の移動度(m⁴J⁻¹s⁻¹)である。

Fig. 1.6 に析出物粒径による ΔG_{pin} の変化を示す。 $10\mu m$ サイズの結晶粒の粒成長の駆動力 ΔG_{gb} は 1.0 J mol⁻¹程度であるから^[27]、析出物体積率が 0.5%の場合、析出物サイズが 40nm 程度で結晶粒の粒成長が停止する。Pinning によって粒成

長が停止する結晶粒径,R*については ΔG_{gb} と ΔG_{pin} の釣り合いから、Zener によって 提示されており^[28]、大沼らによって補正が加えられ、下記のように表すことができる

$$R^* = \frac{4}{9\kappa} \frac{\bar{r}}{f^{2/3}} \qquad \kappa = \frac{1}{3}$$
(1-6)

上記の析出物による微細化は組織制御の基本であり、一般的に使われている。 近年、熱間圧延時のγ粒の細粒化に利用し、動的再結晶を促進する試みも報告 されている^{[30][31]}。

1.1.3 Scavenging による加工性改善

自動車の美しいボディーラインを形作るために、自動車外板などの用途に用い られる鋼板には高い深絞り性が要求される。析出は C、N の Scavenging によって 鋼の深絞り性の改善に寄与する。深絞り性の指標として Lankford らによって提唱 された r 値が一般的に使われているが、これを高めるためには結晶方位の制御(板 面への{111}方位の集積)が重要となる^[32]。このような方位集積は固溶 C、N の低 下により高められることが報告されており^[33]、IF(Interstitial atoms Free)鋼は炭窒 化物の析出による C、N の Scavenging により、固溶 C,N = 0 とすることで高い深絞り 性を有する^{[5][6][8][9]}。実際、Nb、Ti の添加量^{[34][35]}や有効 Ti 量(Ti*=Ti-4C-4.43N) ^[36]の増加による r 値改善や熱延の抽出温度が低温化して Ti₄C₂S₂ による Scavenging による r 値向上の報告がある^{[37][38]}。

最近では、高強度鋼板において強度を確保しつつ穴広げ性を向上するため、 Ti、Nb を C、N とほぼ同等量添加し、合金析出物による分散強化を利用しつつ、 固溶 C、N を Scavenging することで穴広げ特性に有害なセメンタイト析出を抑制し た鋼板が開発されている^{[14][39]}。



Fig. 1.5 Grain size dependence on (a) yield stress and (b) fracture stress.



Fig. 1.6 Pinning energy as a function of particle size

1.1.4 その他の効果

本項では、上記以外の析出物が薄鋼板に与える影響について紹介する。使用 環境の厳しい条件では、鋼板の強度の高まりとともに、鋼板の水素脆化が問題と なることがある。析出物は水素のトラップサイトとして、鋼中の水素の粒界偏析を抑 制することで鋼板の水素脆化割れ改善に寄与する^{[40]-[42]}。また、快削鋼やドリル穴 加工を必要とする鋼板においては、Cr₂₃C₆^{[38][43]}や MnS^{[44][45]}などの析出物を分散 させることで鋼の切削性を高めることができる。

一方で、析出物は使用法を誤ると特性を著しく劣化させる。例えば、先にあげた MnS は切削性を高める反面、局部延性を著しく劣化させることが知られている^[46]。 また、Ti 炭窒化物も強化や加工性改善に寄与する反面、粗大なものは打ち抜き 時にせん断割れ発生の原因になる^{[47][48]}。

1.2 薄鋼板の製造工程における析出

Fig. 1.7 に薄鋼板の各製造工程における析出物の制御項目について合金炭化物とセメンタイトに分けて示す。析出温度の高い合金炭化物は主に熱延工程で、低いセメンタイトは主に焼鈍工程で析出の制御を行っている。本節では、合金炭化物の制御について従来知見を整理する。

1.2.1 合金炭化物の平衡析出

析出の制御の基本は平衡状態である。平衡状態からダイレクトに析出挙動を知ることはできないが、平衡状態から析出の開始点と到達地点の情報を得ることができ、組織予測・制御に役立てることができる。現在では、平衡状態図や種々の平衡値を Thermo-Calc^[49]など熱平衡計算ソフトを用いて比較的容易に計算から求めることができる。Thermo-Calc はスウェーデン王立工科大学の Sundman らによって開発されたソフトで SSOL、TCFE、kit95^[50]などの熱力学データベースを使って、副格子モデル^{[51][52]}をベースに平衡計算を行うことができる。

Fig. 1.8 に Thermo-Calc (D/B:kit95)を用いて計算したオーステナイト相中の合 金炭化物の平衡析出量の温度変化を示す。元素の析出能力を比較するため、 Table 1.1 に示すように各元素とも原子量(at%)で等しい添加量(0.05mass%Ti相当) で計算を行った。この結果、Ti や Nb の炭化物は 1100℃以下で析出し、800℃で は添加元素のほぼ全てが析出する。一方、V、Cr、Mo の炭化物は計算の温度範 囲では析出せず、析出能が低いことがわかる。また、Ti と Nb を比べると Nb の方が オーステナイト相中の析出能が高い。

Fig. 1.9 に先程と同じくThermo-Calc (D/B:kit9)を用いて、Table 1.2 の条件で計 算したオーステナイト相中、フェライト相中における析出の駆動力を示す^[53]。オー ステナイト相中(1000℃)では、Ti、Nb の炭化物は合金添加の増加に伴い析出の 駆動力が増大するが、V、Cr、Mo の炭化物は今回の計算範囲では析出の駆動力 が0である。一方で、フェライト相中(600℃)の析出の駆動力は、0.10mass%Mでは NbC>TiC>>VC>>Cr₇C₃=Mo₂C>Cr₂₃C₆の順で大きくなり、いずれの元素添 加においても析出物が存在する方が安定状態となる。



Fig. 1.7 Schematic image of production process for steel coil with precipitation events

М	mass%C	mass%M	at%M	析出物	kit95
Nb	0.08	0.097	0.058	NbC	M_CN
Ti		0.050		TiC	M_CN
Cr		0.054		$M_{23}C_{6}$,	$M_{23}C_{6}$
				M_7C_3	M_7C_3
V		0.053		VC	M_CN
Мо		0.100		M ₂ C	HCP

Table 1.1 Condition of T-C calculations for Fig. 1.8



Fig. 1.8 Equilibrium volumes for precipitations in austenite as a function of temperature

	mass%C	温度	析出物	kit95
Nb	0.08	600°C	NbC	M_CN
Ti		(α)	TiC	M_CN
Cr		8.	$M_{23}C_{6}$,	$M_{23}C_6$
		C	M ₇ C ₃	M ₇ C ₃
V		1000°C	VC	M_CN
Мо		(γ)	M_2C	HCP

Table1.2 Condition of T-C calculations for Fig. 1.9



Fig. 1.9 Driving forces of precipitations (a) in austenite and (b) in ferrite

平衡状態を求めるためのもう一つの方法として溶解度積がある。溶解度積の研 究は古くから行われており、現在、我々は様々な合金炭窒化物の溶解度積を利用 することができる。溶解度積は析出物を形成する原子濃度の積で平衡状態を表す パラメータであり、専門知識がなくても簡単に平衡濃度、溶解温度を算出できる反 面、同じ炭化物でも複数の研究者が別の値を報告していることが多々あり、データ の選択が重要となる。そこで、これまで報告されている Nb、Ti、V、Cr系の炭化物、 窒化物の溶解度積のうち主なものを Table 1.3、Table 1.4、Fig. 1.10 に整理した。 溶解度積から得られる析出能力の強さの序列はほぼ Thermo-Calc の計算結果と 一致しており、Ti、Nb の値が小さく、Cr の値が大きい。また、オーステナイト相中の 溶解度積はフェライト相中の溶解度積に比べ大きく、窒化物より炭化物の方が大 きい。

$\log [(mass\%M)^{m/n}(mass\%X)] = A-B/T(K)$							
М	Х	Prec.	А	В	報告者	発表年	reference
Nb	С	NbC	3.70	9100	R.P.Smith	1962	ref.54
			2.26	6770	K.J.Irvine	1967	ref.55
			3.42	7900	K.Narita	1966	ref.56
			3.43	7925	S.Baliktay	1984	ref.57
			2.81	7019	R.C.Sharma	1984	ref.58
			1.74	5462	H.Ohtani	2000	ref.59
		NbC _{0.8}	3.97	8800	H.Chino	1965	ref.60
	Ν	NbN	4.04	10230	H.Chino	1965	ref.60
			2.89	8500	K.Narita	1966	ref.56
			3.79	10150	T.Mori	1968	ref.61
			2.86	7927	R.C.Sharma	1984	ref.58
			2.90	8520	S.Baliktay	1984	ref.57
			3.39	9029	P.R.Rios	1988	ref.62
			4.96	11680	H.Ohtani	2000	ref.59
Ti	С	TiC	5.33	10475	K.Narita	1966	ref.56
			2.75	7000	K.J.Irvine	1967	ref.55
			4.38	10580	H.Chino	1965	ref.60
			5.13	10777	S.Baliktay	1984	ref.57
-			3.23	7300	H.Ohtani	2000	ref.59
	Ν	TiN	4.72	16193	H.Sawamura	1952	ref.63
			3.82	15020	H.Chino	1965	ref.56,60
			5.19	15490	J.Kunze	1982	ref.64
			3.93	15185	S.Baliktay	1984	ref.57
			4.94	14400	K.Wada	1985	ref.65
			4.69	15370	H.Ohtani	2000	ref.59
V	С	VC	6.72	9500	K.Narita	1966	ref.56
			5.41	6251	S.Koyama	1973	ref.66
			6.73	9500	S.Baliktay	1984	ref.57
			1.30	2864	H.Ohtani	2000	ref.59
		V_4C_3	7.07	10800	H.Chino	1965	ref.60
	Ν	VN	5.64	8717	H.Sawamura	1952	ref.63
			2.27	7070	R.W.Fountain	1958	ref.67
			2.99	7733	H.Chino	1965	ref.60
			3.46	8330	K.J.Irvine	1967	ref.55
			3.69	8782	S.Baliktay	1984	ref.57
			3.63	8700	K.Narita	1966	ref.56
			2.21	6683	H.Ohtani	2000	ref.59
Cr	С	Cr ₂₃ C ₆	11.01	9586	H.Chino	1965	ref.57,60
		Cr ₇ C ₃	7.29	7618	H.Chino	1965	ref.57,60
	Ν	CrN	4.11	6095	H.Chino	1965	ref.60
		Cr ₂ N	5.49	6285	H.Chino	1965	ref.60

 Table 1.3
 Solubility products of precipitations in austenite,

М	Х	Prec.	А	В	報告者	発表年	reference
Nb	С	NbC	5.43	10960	R.C.Hadd	1971	ref.68
	Ν	NbN	4.96	12230	R.C.Hadd	1971	ref.68
Ti	С	TiC	4.75	12404	H.Sawamura	1952	ref.63
			5.66	13550	S.Baliktay	1984	ref.57
	N	TiN	4.39	17089	H.Sawamura	1952	ref.63
			5.18	17600	S.Baliktay	1984	ref.57
V	С	VC	2.72	6080	H.Sawamura	1952	ref.63
			3.50	8043	S.Baliktay	1984	ref.57
	N	VN	2.45	7830	R.W.Fountain	1958	ref.67
			2.56	8077	S.Baliktay	1984	ref.57
Cr	N	CrN	5.06	8105	S.Baliktay	1984	ref.57
		Cr ₂ N	6.45	8286	S.Baliktay	1984	ref.57

 Table 1.4
 Solubility products of precipitations in ferrite,

М	Х	Prec.	А	В	報告者	発表年	reference
Nb	С	NbC	5.43	10960	R.C.Hadd	1971	ref.68
	Ν	NbN	4.96	12230	R.C.Hadd	1971	ref.68
Ti	С	TiC	4.75	12404	H.Sawamura	1952	ref.63
			5.66	13550	S.Baliktay	1984	ref.57
	Ν	TiN	4.39	17089	H.Sawamura	1952	ref.63
			5.18	17600	S.Baliktay	1984	ref.57
V	С	VC	2.72	6080	H.Sawamura	1952	ref.63
			3.50	8043	S.Baliktay	1984	ref.57
	Ν	VN	2.45	7830	R.W.Fountain	1958	ref.67
			2.56	8077	S.Baliktay	1984	ref.57
Cr	Ν	CrN	5.06	8105	S.Baliktay	1984	ref.57
		Cr ₂ N	6.45	8286	S.Baliktay	1984	ref.57

 $\log [(mass\%M)^{m/n}(mass\%X)]=A-B/T(K)$



Fig. 1.10 Solubility products of (a) carbides and (b) nitrides

1.2.2 熱延加熱時の析出物の溶解

一般に Ti や Nb などが添加された鋼は連続鋳造のスラブ徐冷中に粗大な合金 炭化物が生成される。析出強化ハイテンは、熱延の巻取り後に合金炭化物を微細 析出させることで強度を得る設計をしているため、熱延加熱炉では炭化物を一旦 溶解する必要がある。生産性や加熱コストを考えると、加熱時間、温度は最小限に 抑えることが望ましく、効率的な加熱パターンが生産性の向上、コスト低減に直結 する。

析出物の溶解については、初期条件(析出物密度、サイズ)の設定が必要であるが、比較的容易にモデルで予測することが可能である。

合金炭化物の溶解は合金元素の拡散に律速される。このため、溶解速度の導出には拡散方程式を解く必要がある。拡散方程式は、拡散の次元 p(1次元拡散 or 3次元拡散)により、次のように表すことができる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C = \frac{D}{r^{p-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{p-1} \frac{\partial C}{\partial r} \right)$$
(1-7)

この近似解法として、報告されている Aaron^[69]、Whelan^[70]、Fujita ら^[71]の式を Table 1.5 に示す。

一方、析出物の溶解は単体問題として取り扱うことが可能であるため、 DICTRA^{[72]-[75]}を用いて解くことも可能である。Fe-0.1mass%C-0.05mass%Nb(析 出物径:1µm)の鋼について、Thermo-Calc で計算した平衡析出量の変化と DICTRAを用いた溶解挙動をFig. 1.11 に示す。本系で平衡溶解温度は 1423K 程度であり、1423K 以上であれば完全に析出物は溶解するが、kinetics を考慮す ると1423Kでは溶解にかかる保持時間は3時間を超えており、生産性を考えるとよ り高い温度での溶解処理が必要であることがわかる。

このように析出物の溶解は比較的単純な現象であり、これに関わるモデルが既 に市販ソフトを含めて存在している。

近似法		One-dimension case	Three-dimension case
線形勾配	Ref.	H.B.Aaron ref.69	
近似*1	dR/dt	$\frac{dR}{dR} = -\frac{Dk^2}{dR}$	
		dt = 2R	
	R	$R = R_0 - k\sqrt{Dt}$	
	K	$k = \frac{\binom{b}{C_M} - \binom{a}{C_M}}{\sqrt{\binom{p}{C_M} - \binom{b}{C_M}\binom{p}{C_M} - \binom{a}{C_M}}}$	
静止界面 近似*2	Ref.	M.J.Whelan	ref.70
	dR/dt	$\frac{dR}{dt} = -k\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$	$\frac{dR}{dt} = -\frac{Dk}{R} - k\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$
	R	$R = R_0 - \frac{2k}{\sqrt{\pi}}\sqrt{Dt}$	$R = -R_0 - \frac{kDt}{2R_0} - \frac{k}{\pi}\sqrt{Dt}$
	K	$k = \frac{{}^{b}C_{M} - {}^{a}C_{M}}{{}^{p}C_{M} - {}^{b}C_{M}}$	$k = \frac{{}^{b}C_{M} - {}^{a}C_{M}}{{}^{p}C_{M} - {}^{b}C_{M}}$
定常場近 似*3	Ref.		Fujita
	dR/dt		$\frac{dR}{dt} = -\frac{Dk^2}{2R}$
	R		$R = -k\sqrt{Dt}$
	K		$k = \sqrt{2 \frac{{}^{b}C_{Nb} - {}^{a}C_{Nb}}{{}^{p}C_{Nb} - {}^{a}C_{Nb}}}$

Table 1.5 List of equations for dissolution

*1 線形勾配近似:母相中の溶質原子の拡散場を直線で近似する方法.

*2 境界条件を固定境界とする方法.(界面が移動しないと仮定)

*3 拡散方程式が定常状態であると仮定する方法.



Fig. 1.11 (a) Equilibrium volume of TiC by Thermo-Calc and (b) dissolution behavior by DICTRA in Fe-0.1mass%C-0.05mass%Nb.

1.2.3 オーステナイト域の析出

薄板の製造工程の内、鋳造の冷却途中から熱間圧延後の冷却開始までの間、 鋼はオーステナイト単相域に保たれ、オーステナイト相中で析出が起こる。特に、 加熱炉で溶解後(1.2.2 項)、熱間圧延開始までの間に起こるオーステナイト相中 での析出は材質に影響を与える。例えば、析出強化鋼では合金元素のロスを減ら すため、析出を極力抑制する制御を行い、逆に Pinning による結晶粒の微細化を 狙う細粒鋼では析出を促進する制御を行う。加えて、オーステナイト粒界上への析 出はⅢ領域脆化の原因として知られ^{[76]-[79]}、熱間圧延のトラブルの原因となること がある。このように、組織の作りこみや製造安定性の観点からオーステナイト相中の 析出制御は重要な意味を持つ。なお、オーステナイト域での析出ではあるが、熱 間圧延中の加工により誘起される析出は、「加工誘起析出」として、1.2.5 項で紹介 する。

オーステナイト相中に析出する合金炭化物は高温での析出であるが故、析出物 サイズが大きく、観察がしやすい。このため、古くからと実験と理論モデルの比較が 行われている^{[80]-[83]}。実験としては TEM をもちいた直接観察^[82]が主流であるが、 Stress relaxation 法^[80](試験温度で応力付与まま、保持し、応力緩和量を測定す る試験)などを用いた検討も行われている。一方で、理論予測モデルは核形成に 古典的核生成理論(式 1-8)、粒成長は合金元素の拡散律速による拡散方程式 (式 1-7)を用いたものが多い。

$$I = Z\beta N \exp\left(\frac{-\Delta G_c}{kT}\right)$$
(1-7)

ここで、ZはZeldovich 因子、βは臨界核に元素が加わる割合、Nは単位体積当たりの核生成サイト数(m⁻³)である。また、これをベースとして、複数種の合金元素が添加された場合の複合析出の取り扱い^[81]や局所平衡を取り入れたモデル^[82]が提案されている。

1.2.4 フェライト域の析出

フェライト相中の析出は、薄板製造工程の主に熱延の巻き取り後に起こる現象 である。この析出現象は析出温度が比較的低いことから析出物の微細分散が可 能であり、析出物による分散強化(1.1.1項)などを用いた強度付与に利用されてい る。フェライト相中の析出は数 nm サイズの析出物の観察が必要であるために 1.2.3 項で紹介したオーステナイト相中の析出に比べると報告例は少なく、Bhadeshia ら のグループで精力的に進められている他は、ほとんど見られない。

フェライト相中の析出の特徴として、セメンタイトとの競合析出の形態をとってい ることにある。一般に、セメンタイトは合金炭化物の析出に比べて析出速度が早い ため、先行して母材/セメンタイト平衡反応が起こりやすく、これにより、母材の炭 素濃度を下げる。これにより、合金炭化物の析出は更に遅延化するが、合金炭化 物はセメンタイトより平衡炭素濃度の低いため、合金炭化物の析出が進むにつれ、 セメンタイトが溶解し、最後は合金炭化物/セメンタイト/母材の3相の平衡状態 に至る。このように、巻き取り後のフェライト相中の析出挙動は大変複雑な形態をと る。

RobsonらはFe-C-Cr-Mo 系にてセメンタイトと $M_2(C,N)$ 、 $M_{23}C_6$ 、Laves 相(Fe₂M) の競合析出を取り扱うモデルを提案し、セメンタイトとの競合析出で析出する M_2C と $M_{23}C_6$ のそれぞれの析出開始時間の実験結果とよい一致が得られることを示し ている^{[84][85]}。その後、Fujita らによって、このモデルに局所平衡が取り入れられ ^{[86]-[89]}、Fe-C-Mo 系:セメンタイト/Mo₂C、Fe-C-Cr-Mo 系:セメンタイト/ M_2C / $M_7C_3/M_{23}C_6$ 、Fe-C-Nb 系:NbC/Fe₃Nb₃C/Laves 相(Fe₂M)で競合析出の析出 状態の変化について実験結果と良い一致が得られている。

フェライト相中の析出の特徴のひとつであるセメンタイトと合金炭化物などの競 合析出は、Fujita らの提案しているモデルで精度良くシミュレートできる。このモデ ルの特徴を表14にまとめる。このモデルは、熱延の巻取り以外にも、焼入れ後のテ ンパー処理中の析出挙動の予測に適用できる。

1.2.3 項、1.2.4 項において母相が不変(変態や再結晶を伴わない)状態における「析出現象」について従来知見を整理した。析出初期から中期の核生成・成長

過程については、理論が形成されており、現象理解が進められている。一方で、析 出後期に起こるオストワルド成長については、核生成・成長過程からの遷移に関わ る理論形成が不十分である。

1.2.5 加工誘起析出

加工誘起析出は薄板の製造工程では、主に熱間圧延中やその直後に起こる。 この析出は 1.2.3 項で紹介したオーステナイト相中析出の一種であるが、加工によ り導入されたひずにより、鋼の析出と再結晶の競合現象となる。

上述のように、加工誘起析出はひずみによって誘発される現象であり^[90]、その 特徴として、析出物は Cell-like な配列を持つこと^[91]、また、比較的短時間で核生 成・成長が完了し、粗大化が起こることが報告されている^{[92]-[95]}。前者については 回復等で形成された転位セル上への析出に起因するもので、後者については、多 量に導入された転位により合金元素の拡散が促進され、析出現象が短時間に進 行したと考えられる。また、Yamamoto らによると加工誘起析出では、析出物は固 溶限以下でも生成することが報告されており^[96]、加工誘起析出では母材のエネル ギー増加(不安定化)に起因する平衡状態からずれ(過剰析出)が起こっているこ とが確認されている。一方で、加工誘起析出が起こると再結晶が遅延化することも 報告されており^{[96][97]}、本現象が析出と再結晶が相互に関与しあう現象であること がわかる。

加工誘起析出を取り扱うモデルが数多く報告されているが、このモデルの多くは、 前述の析出サイトや平衡状態のずれを転位密度や自由エネルギーの増加として 取り入れて定式化する簡易的なモデルが多い^{[98]-[103]}。これらのモデルはフィッティ ングにより、ある程度の実験の再現が出来ているものの、母材中の転位上析出を ベースにしているため、加工誘起析出の特徴であるセル状の析出物の配列や過 剰析出を厳密に取り扱っているとは言い難い。これに対して、Dutta、Sellars らは、 溶質原子の転位セルへの粒内拡散とセル内のパイプ拡散によって、析出物が成 長・粗大化する新しいモデルを提案した^{[104]-[106]}。このモデルは、転位セルへの核 生成・成長により析出が進展する過程(Stage I)と、転位セル内及び母材から転位 セル上への溶質原子の拡散による成長・粗大化により析出が進展する過程(Stage II)とに分け、析出の進行に伴い Stage I から Stage II への切り替え^{[107][108]}をすることで、核生成から粗大化まで取り扱えるモデルとしている。また、Liu は Yamamoto らが報告した過剰析出が転位セル(亜粒界)への Nb の偏析に起因するものと考え、偏析 Nb を考慮した亜粒界上の核生成・成長を取り扱うモデルを提案している^[109]。

以上のように、加工誘起析出は競合現象のなかでは比較的研究が進んでいる 分野である。これは再結晶と析出の相互作用が主に転位を介したものであり、比 較的理解しやすいことに起因すると思われる。

1.2.6 相界面析出

相界面析出(interface precipitation)はγ/α相変態と析出の競合現象であり、主に 熱間圧延後の ROT(Run Out Table)における冷却中に起こりうる現象である。当初、 この析出はオーステナイト相中の双晶界面やすべり面に析出したものと考えられて いたが、1968年にGrayにより、γ/α相界面への析出であることが確認された^[110]。こ れ以降、相界面析出に関する多くの研究がなされ、ほとんどすべての合金炭窒化 物において、相界面析出が確認されている^{[111]-[121]}。しかし、これまで、薄鋼板では、 この析出現象をあまり積極的に利用していなかった。それは、熱間圧延後の冷却 中は相変態速度が非常に速く、相変態と析出の速度差が大きいために本現象が 起こり難かったことが原因と思われる。しかし、近年、ハイテン化が進むにつれ、Mn などの合金添加量の増加による変態の遅延化、および、Ti、Nbなど析出に寄与す る合金添加量が増加による析出速度の増加から、相変態と析出の速度差が小さく なり、本現象が発生しやすい状態になった。これに加え、設備面での冷却制御能 力の向上により、ハイテンの組織制御にROTの複雑な冷却制御が可能になったこ とから、今後、本現象はハイテンの組織制御の主流になることが期待される。

上述のように、相界面析出はγ/α相変態と析出の競合現象であるため、析出は 変態量や相変態速度の影響を強く受け、逆に、相変態は析出による母相成分の 変化や、γ/α界面に析出した析出物による Pinning などの影響を強く受ける極めて 複雑な現象である。

相界面析出の代表的な析出形態として、TiC の TEM 像を Fig. 1.12 に示す。非 常に細かな析出物が比較的一定の間隔で列状に並んだ形態を取っている。相界 面析出の発生領域について、Sakuma らは Fe-0.031Nb-0.07C 鋼の相界面析出の 形態と析出範囲を等温保持温度、保持時間に対して検討し、相界面析出は 800℃付近にノーズを持つ C カーブを持つと報告している^[119]。ここで、彼らの報告 によると一般に変態速度の速い変態開始直後には相界面析出は起こり難く、変態 後期の変態速度が低下したところで起こること、また、低温域では変態速度が早い ために、析出は相界面の形態をとらず、変態完了後にフェライト相中のランダム析 出となることが報告されている。同様の発生傾向は他の系でも確認されている^[114]。 また、相界面析出はラメラー組織(繊維状組織)^{[121]-[124]}や高転位密度を持つフェ ライト^[125]と競合して観察されるとの報告もある。

相界面析出の列間隔に与える各種因子の影響については多くの研究がおこなわれている。Table 1.5 に主なものを整理した^{[126]-[131]}。製造条件としては、冷却速度が大きいほど、等温保持温度が低いほど列間隔は小さくなることが報告されている。また、成分の影響としては、合金炭化物の形成元素である Nb、V、N は添加により、列間隔が小さくなり、合金炭化物を形成せず、変態速度のみを遅延する Mn は添加により、列間隔を広げる。但し、合金炭化物形成元素であり、変態速度を大きく変化させる C に関しては研究者によって異なる傾向が報告されている。

相界面析出の合金炭窒化物の列は、直線状のPlanar型と、曲線状や不定期な 周期配列をした Non-planar 型に分けられる。そして、これらの形成機構として前者 については Ledge 機構、後者については Bowing 機構、Quasi-Ledge 機構が提案 されている。これらの機構については第5章で詳しく議論するが、いずれの機構も Planar型、Non-Planar型の存在およびその遷移を説明できるものはなく、更なる検 討が望まれる。相界面析出については、形態の変化(ラメラー組織と列状析出)を 予測するモデル^{[132]-[134]}、列状析出における列間隔の予測を試みるモデル ^{[130][135][136]}などが提案されているが、上記のように相界面析出はその形成機構が 定まっておらず、これらのモデルの妥当性にも疑問が残るままである。



Fig. 1.12 Interphase precipitation of Fe-0.05mass%C-0.1mass%Ti aged at 1023K for 10s observed by TEM.

	列間隔	析出物	Reference
冷却速度 🤊	X	ex. NbC	[110]
温度 ヲ (923K-1023K)	7	V(C,N), NbC etc	ex. [126],[127]
Nb 添加量 🍠	7	NbC	[128]
Mn 添加量 ヲ	7	NbC V(C)	[129],[130]
∨添加量 ヲ	7	V(C,N)	[113],[130]
N 添加量 ⊅	7	V(C,N)	[113],[130]
C 添加量 ヲ (0.04-0.1mass%C)	7	V(C,N)	[113],[130]
C 添加量 ヲ (>0.4mass%C)	3	V(C,N)	[131]

Table 1.6Dependence of each factor on row spacing

1.3 本研究の狙いと構成

鋼は我々の生活に最も長く深く関わってきた素材である。これは鋼が持つ多様 性に起因するものであり、この多様性は鋼の組織制御より生み出されている。鋼の 組織制御は「変態」「析出」「再結晶」およびこの競合により行われる。なかでも、 「析出」は工業的に生産されるほとんどの薄鋼板に含まれており、析出物自身が材 質に作用する他、析出現象が「変態」「再結晶」と相互作用を起こし組織が変化す る。言い換えると、薄鋼板におけるこれらの析出挙動を理解し、積極的に活用する ことで薄鋼板の高度な組織制御が可能となる。上記の観点に立ち、本章で「析出」 および「析出」を含む競合現象に関わる従来知見を整理した結果、「析出現象」と しては、①析出後期に起こるオストワルド成長について、核生成・成長過程からの 遷移に関わる理論形成、および、「競合現象」については、②「析出」と「変態」の 競合である相界面析出が、未だに理論形成に課題が残ることが明らかとなった。そ こで、本研究ではこの2点に焦点をあて、「析出」および「析出」を含む競合現象に 関わる実験および理論的な検討を行った。

本研究における各章の検討内容および概要について以下に示す。

第1章では、薄鋼板で活用される種々の析出の役割を整理した。その上、析出 現象に関わる従来知見を薄鋼板の製造工程と関連付けて整理し、その上で、本 研究の目的、本論文の構成について記述した。

第2章では、従来の析出モデルにおいて、析出物の曲率(サイズ)の違いからく る自由エネルギー変化を厳密に取り扱うモデルを構築し、これにより①の課題であ る核生成・成長からオストワルド成長(粗大化過程)への遷移を含む一貫シミュレー トすることを可能とした。その上、遷移期に起こる析出物の平均粒径の停滞期の存 在を提案、この移行期に起こる現象について考察した。

第3章では、②の課題である"相界面析出"の理論的な理解を深めるために、実験を中心に、相界面析出の温度依存性、列間隔のバラツキ、形成面の方位関係
を明らかにし、既に提案されている形成機構の妥当性を評価した。併せて、工業 的な利用価値を高めるため、短時間での相界面析出の現象発現の可否検討を行 った。

第4章では、第5章のモデルで利用する Solute Drag を取り扱う最新の相変態 モデルである Odqvist の Solute Drag モデルの紹介および、第5章で用いる界面 現象の各種パラメータの評価を行った。特にパラメータ評価では近年、新たに報 告されている最新の物理定数を用いることで精度の高い値を提案した。

第5章では、Lagneborgの相界面析出モデルをベースにOdqvistが提案した 相変態モデルを組み合わせた新たな相界面析出モデルを提案した。更に、このモ デルを用いて、種々の因子の影響を明らかにするとともに、第3章の実験データと の比較により、モデル妥当性を評価した。

第6章では結言として本研究で得られた知見と今後の展開について述べた。

参考文献

- [1] 山崎一正: Nippon Steel Monthly, 10, (2004), 9.
- [2] 経済産業省 HP: http://www.meti.go.jp/intro/kids/manufacture/01.html
- [3] 牧正志: 白石記念技術講座(第29回、第30回)(1995),65.
- [4] 牧正志:日本金属学会会報,27,8,(1988),623.
- [5] 瀬沼武秀: ふえらむ, 8, (2003), 289.
- [6] 高橋学:ふぇらむ,7,(2002),870.
- [7] "Feature Story" : Nippon Steel Monthly, 10, (2004), 9.
- [8] 岡本篤樹:西山記念技術講座(第167回、第168回), (1998), 31.
- [9] 谷口裕一:日本金属学会、日本鉄鋼協会東海支部学術討論会"環境の世紀における自動車材料と加工技術"
- [10] 牧正志:西山記念技術講座(第161回、第162回), (1996), 3.
- [11] 古原忠:西山記念技術講座(第209回、第210回), (2012), 47.
- [12] 高橋学:西山記念技術講座(第209回、第210回), (2012), 99.
- [13] 西田稔:西山記念技術講座(第74回、第75回), (1981), 37.
- [14] 森田正彦、黒澤伸隆、増井進、加藤俊之、東野建夫、青柳信男 : CAMP-ISIJ, 5, (1992), 1863.
- [15] 牧正志: "鉄鋼の析出制御メラタジー最前線",(2001), 1.
- [16] 加藤雅治、土井稔、石田清仁、冨田邦和: "鉄鋼の高強度化と信頼性向上", (1997), 69.
- [17] 高木節雄: "鉄鋼の析出制御メラタジー最前線", (2001), 69.
- [18] 高木節雄: "鉄鋼の析出制御メラタジー最前線2", (2003), 133.
- [19] 田中裕二、山田克実、船川義正、佐藤馨: 鉄と鋼, 98, (2012), 84.
- [20] 北浦知之、飛鷹秀幸、土山聡宏、高木節雄 : 鉄と鋼, 91, (2005), 796.

[21] M. Etou, S. Fukushima, T. Sasaki, Y. Haraguchi, K. Miyata, M. Wakita, T. Tomita, N. Inai, M. Yoshida and Y Okada : ISIJ int., 48, (2008), 1142.

- [22] 和泉修:鉄鋼材料、日本金属学会, (1985), 64.
- [23] 河西恵一郎、李昶準、南部将一、井上純哉、小関敏彦 : 鉄と鋼, 96,(2010), 123.
- [24] 児島明彦、清瀬明人、植森龍治、皆川昌紀、星野学、中島隆雄、石田浩司、 安井洋二:新日鉄技法,380,(2004).
- [25] 西沢泰二:鉄と鋼, 70, (1984), 1984.
- [26] 及川貴文、榎本正人: 鉄と鋼, 97, (2011), 584.
- [27] 牧正志:西山記念技術講座(第143回、第144回), (1993), 53.
- [28] C. Zener, quoted by C. S. Smith : Trans. AIME, 175, (1948), 15.
- [29] 大沼郁夫、石田清仁: "鉄鋼の析出制御メラタジー最前線", (2001), 103.
- [30] 瀬戸一洋、安原英子、坂田敬:自動車技術, 55, (2001), 20.
- [31] 安原英子、瀬戸一洋、坂田敬: 鉄と鋼, 89, (2003), 297.
- [32] R. K. Ray and J. J. Jonas : International Materials Review, 35, (1990), 1.
- [33] K. Ushioda, U von Schlippenbach and W. B. Huchinson : Texture and Microstructures, 7, (1987), 11.
- [34] 秋末治、山田輝昭:鉄と鋼, 71, (1985), S641.
- [35] 佐藤進、小原隆史、西田稔: 鉄と鋼, 69, (1983), A301.
- [36] 早川浩、古野嘉邦、柴田政明、高橋延幸: 鉄と鋼, 69, (1983), S594.
- [37] 佐柳志郎、河野彪、高橋延幸、秋末治、山田輝昭、織田正彦 : CAMP-ISIJ,
- 3, (1990), 1768.
- [38] 瀬沼武秀: "鉄鋼の析出メタラジー最前線", (2001), 13.
- [39] 鹿島高弘、向井陽一: 神戸製鋼技報, 52, (2002), 19.
- [40] 山崎真吾、久保田学、樽井敏三 : 新日鉄技報, 370, (1999), 51.
- [41] 松山晋作:鉄と鋼, 80, (1994), 679.
- [42] 樽井敏三、久保田学:新日鉄技報, 391, (2011), 153.
- [43] 井上ら: 鉄と鋼, 84, (1998), 387.
- [44] 染川雅美、鹿礒正人、松島義武、家口浩 : 神戸製鋼技報, 51, (2001), 13.
- [45] 常陰典正、藤松威史、平岡和彦: Sanyo Technical Report, 10, (2003), 35.

- [46] 加藤弘、小山一夫、松津伸彦、後藤和芳、末木裕治、増井浩昭 : 製鉄研究, 312, (1984), 41.
- [47] 岡本力、麻生敏光、岡田宏幸:まてりあ, 51, (2012), 28.
- [48] 岡本力、谷口裕一、福山弦: CAMP-ISIJ, 18, (2005), 540.
- [49] B. Sundman, B. Jansson and J.-O. Andersson : Calphad, 9, (1985), 153.
- [50] 私信:長谷部ら
- [51] 西沢泰二: "金属学会セミナー"状態図の基礎から応用まで", (1987), 19.
- [52] 西沢泰二: "金属学会セミナー"材料科学における状態図・相変態の基礎と応用", (1992), 1.
- [53] 長谷部光弘: "鉄鋼の析出メタラジー最前線", (2001), 33.
- [54] R. P. Smith : Trans. TMS-AIME, 224, (1962), 190.
- [55] K. J. Irvine, F. B. Pickering and T. Gladman : JISI, 205, (1967), 161.
- [56] 成田貴一:日本化学雑誌, 80, (1959), 266/77, (1956), 1536/75, (1954), 1041.
- [57] Ş. Baliktay and K. E. Höner : Giesserei-Forschung, 36, (1984), 131.
- [58] R. C. Sharma, V. K. Lakshmanan and J. S. Kirkaldy : Met. Trans.A., (1984), 545.
- [59] 大谷博司: "鉄鋼材料の計算機支援による組織制御"日本鉄鋼協会,(2000), 10.
- [60] 千野博孝, 和田要: 製鉄研究, 251, (1965), 5817.
- [61] 盛利貞,時実正治:鉄と鋼,54,(1968),1277.
- [62] P. R. Rios : Mat. Sci. Tech., 4, (1988), 324.
- [63] 沢村 宏, 盛 利貞 : 鉄と鋼, 43, (1952), 31/ 41, (1955), 1082/ 41, (1955), 1175.
- [64] J. Kunze : Met. Sci., 16, (1982), 217.
- [65] H. Wada and R. D. Pehlke : Met. Trans.B., 16B, (1985), 815.
- [66] 小山信二, 石井輝夫, 成田貴一: 日本金属学会誌, 37, (1973), 191.
- [67] R. W. Fountain and J. Chipman : TMS-AIME, 212, (1958), 737.

- [68] R. C. Hadd, A. Jones and M. N. Kale : JISI, 209, (1971), 121.
- [69] H. B. Aaron : Metal Sci. J., 2, (1968), 192.
- [70] M. J. Whelan : Metal Sci. J., 3, (1969), 95.
- [71] N. Fujita and H. K. D. H. Bhadesia : Mater. Sci. Technol., 17, (2001), 403.
- [72] J-O. Andersson, L. Höglund, B. Jönsson and J. Ågren : Fundermentals and applications of ternary diffusion, ed. G. R. Purdy, Pergamon Press, (1990), 153.
- [73] 末廣正芳、J. Ågren: まてりあ, 38, (1999), 629.
- [74] 岡本力:"第四回状態図セミナーー応用編-「エネルギー・環境・資源問題 と状態図の役割」", (2010), 21.
- [75] 岡本力 : "日本金属学会/日本鉄鋼協会九州支部 春季講演会", (2011),27.
- [76] 牧正志:鉄と鋼, 74, (1988), 1219.
- [77] 鈴木洋夫, 中村泰 : 日本金属学会会報, 18, (1979), 748.
- [78] C. Ouchi and K. Matsumoto : Trans. ISIJ, 22, (1982), 181.
- [79] 長道常昭, 野島克広, 前原泰裕, 渡辺吉夫: CAMP-ISIJ, 6, (1993), 1336.
- [80] S. H. Park and J. J. Jonas : Proc. Int. Symp. Mathematical Modelling of Hot Rolling of Steel, ed. by S. Yue, Canada, (1990), 446.
- [81] S. Okaguchi and T. Hashimoto : ISIJ Int., 32, (1992), 283.
- [82] 赤松 聡, 瀬沼武秀, 長谷部光弘 : 鉄と鋼, 78, (1992), 790.
- [83] W. J. Liu and J. J. Jonas : Met. Trans. A, 20A, (1989), 689.
- [84] J.D.Robson and H. K. D. H. Bhadesia : Mater. Sci. Technol., 13, (1997), 631.
- [85] J.D.Robson and H. K. D. H. Bhadesia : Mater. Sci. Technol., 13, (1997), 640.
- [86] N. Fujita, H. K. D. H. Bhadesia and M. Kikuchi : Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 12, (2004), 273.
- [87] N. Fujita, H. K. D. H. Bhadesia and M. Kikuchi : Metall. Mater. Trans. A, 33A, (2002), 3339.
- [88] Fujita and H. K. D. H. Bhadesia : ISIJ Int., 42, (2002), 760.
- [89] N. Fujita and H. K. D. H. Bhadesia : Mater. Sci. Technol., 15, (1999), 627.

- [90] A. le Bon, J. Rofes-Vernis and C. Rossard : Met. Sci., 9, (1975), 36.
- [91] A. T. Davenport, R. E. Miner and R. A. Kot : Hot Deformation of Austenite, J.
- B. Balance, ed., AIME, New York, NY, (1977), 186.
- [92] I. Wess and J. J. Jonas : Met. Trans. A, 11A, (1980), 403.
- [93] W. J. Liu and J. J. Jonas : Met. Trans. A, 19A, (1988), 1403.
- [94] W. J. Liu and J. J. Jonas : Met. Trans. A, 19A, (1988), 1415.
- [95] E. Valdes and C. M. Sellars : Mater. Sci. Technol., 7, (1991), 622.
- [96] S. Yamamoto, C. Ouchi and T. Osuka : Thermo mechanical Processing of Microalloyed Austenite, P. J. Wray and A. J. DeArdo, eds., AIME, Warrendale, PA, (1982), 613.
- [97] S. F. Medina and J. E. Mancilla : Scripta Met. Mater., 30, (1994), 73.
- [98] B. Dutta and C. M. Sellars : Mater. Sci. Technol., 3, (1987), 197.
- [99] X. Liu, K. Solberg, R. Gjengedal and A. O. Kluken : Mater. Sci. Technol., 11, (1995), 469.
- [100] S. Akamatsu, T. Senuma and H. Yada : Proc. Int. Symp. Mathematical Modelling of Hot Rolling of Steel, ed. by S. Yue, Canada, (1990), 467.
- [101] 赤松 聡, 松村義一, 瀬沼武秀, 矢田 浩, 石川信二: 鉄と鋼, 75, (1989), 934.
- [102] 岡口秀治, 橋本 保, 田村今男: CAMP-ISIJ, 2, (1989), 1959.
- [103] Y. Saito, C. Shiga and T. Enami : Proc. Int. Conf. Physical Metallurgy of Thermomechanical Processing of Steels and Other Metals, ed. by I. Tamura, Japan, (1988), 753.
- [104] B. Dutta, E. J. Palmiere and C. M. Sellars : Acta Mater., 49, (2001), 785.
- [105] C. M. Sellars : Mater. Sci. Forum, 284-286, (1998), 73.
- [106] B. Dutta, E. Valdes and C. M. Sellars : Acta Metall. Mater., 40, (1992), 653.
- [107] A. Dechamps, F. Livet and Y. Brechet : Acta Mater., 47, (1999), 281.
- [108] Dechamps and Y. Brechet : Acta Mater., 47, (1999), 293.
- [109] W. J. Liu : Met. Trans.A,26A, (1995), 1641.

- [110] J.M.Gray and R. B. G. Yeo : Trans. ASM, 61, (1968), 255.
- [111] R. W. K. Honeycombe : Met. Trans. A, 7A, (1976), 915.
- [112] R. W. K. Honeycombe : Phase Trans. Form Ferr.Alloy, (1984), 259.
- [113] S. Zajac, T. Siwecki and M. Korchynsky : Proc. Int. Symp. Low Carbon Steels for the 90's,ASM/TMS Materials Week,Pittsburgh,PA,Oct. 17-21, (1993), 139.
- [114] A. T. Davenport and R. W. K. Honeycombe : Proc. Roy. Soc. Lond. A., 322, (1971), 191.
- [115] R. A. Ricks and P. R. Howell : Acta Metall., 31, (1983), 853.
- [116] 中村浩史, 岡口秀治: CAMP-ISIJ, 10, (1997), 577.
- [117] P. Li and J. A. Todd : Met. Trans. A, 19A, (1988), 2139.
- [118] P. R. Rios : J. Mater. Sci. Lett., 10, (1991), 981.
- [119] T. Sakuma and R. W. K. Honeycombe : Met. Sci., 18, (1984), 449.
- [120] T. Sakuma and R. W. K. Honeycombe : Mater. Sci. Technol., 1, (1985), 351.
- [121] 宇都宮武志, 星野和夫, 佐久間健人, 須藤一: CAMP-ISIJ, (1986), 476.
- [122] R. W. K. Honeycombe : Metall. Trans. A, 7A, (1976), 915.
- [123] R. W. K. Honeycombe : Phase Trans. Form. Ferr. Alloy, (1984), 259.
- [124] K. Campbell and R. W. K. Honeycombe : Met. Sci. J., 8, (1974), 197.
- [125] G. R. Purdy : Acta Metall. 26, (1978), 487.
- [126] 岡本力, 重里元一 : CAMP-ISIJ, 25, (2012), 1076.
- [127] A. D. Batte and R. W. K. Honeycombe : J. Iron Steel Inst., 211, (1973), 284.
- [128] R. Okamoto, A. Borgenstam and J. Ågren : Acta Mater., 58, (2010), 4783.
- [129] T. Murakami, E. Kakiuchi and H. Hatano : CAPM-ISIJ, 25, (2012), 403.
- [130] R. Lagneborg and S. Zajac : Metall. Trans. A, 32A, (2001), 39.
- [131] T. Murakami, H. Hatano, G. Miyamoto and T. Furuhara : ISIJ int., 52, (2012), 616.
- [132] T. Obara, G. J. Shiflet and H. I. Aaronson : Met. Trans. A, 14A, (1983), 1159.

[133] T. Sakuma : Prec. Int. Conf. Phys. Metall. Thermomech. Process Steels Other Met., (1988), 299.

[134] 佐久間健人: CAMP-ISIJ, (1984), 1256.

[135] J. A. Todd, P. Li and S. M. Copley : Met. Trans. A, 19A, (1988), 2133.

[136] W.Roberts : "Hot Deformation Studies on Vanadium-Microalloyed Steel",

Swedish Institute for Metals Report No.IM1333, Nov., (1978), 44.

第2章 界面エネルギーを考慮したオーステナイト相中でのNb炭窒化物 の析出挙動の定式化

本章では Nb 炭窒化物を例にとり、新たに作成した合金炭窒化物の析出挙動の 予測モデルを紹介する。このモデルは析出物の界面エネルギーを考慮し、曲率の 違いからくる自由エネルギー変化を厳密に取り扱うことで、核生成・成長からオストワ ルド成長(粗大化過程)まで、一貫してシミュレートすることを可能とした。更に、本モ デルを用いた計算結果から核生成・成長からオストワルド成長への移行期に平均粒 径の変化の停滞期の存在を提案、この移行期に起こる現象についても考察する。

2.1 緒言

鉄鋼材料の大きな特徴の一つに添加元素の調整や熱処理によって広範囲な 材料特性を得られることが挙げられる。これは、鋼の機械的性質がその金属組織と 密接な関係をもつためであり、我々が、この金属組織を相変態、析出、再結晶の組 み合わせにより種々に変化させ得ることに起因する。

第1章で紹介した様に、析出現象を利用した材質制御には析出物がそのまま強 化機構として作用する分散強化、析出物により再結晶等を遅延化する pinning、析 出による C,N,S 等の無害化(Scavenging)等がある。いずれの場合にも析出物の析 出温度域、サイズ、量を的確に制御することではじめて最大の効果を発揮させること ができる。この様な析出現象を利用した材質の制御は、通常非平衡状態を利用し ているため析出途中の析出物粒径、析出量が実際の材質に影響を与える。この析 出途中の状態は析出物の最終的な状態を示す平衡状態図だけからは推定できず、 また、実験でこれを得ようとすると膨大なデータを採取しなくてはならない。そこで析 出挙動の予測が大きな意味を持つ。

この析出挙動の予測モデルはこれまでに数多くの研究者によりが報告されている。 しかしこれらのモデルは、核生成速度を用いて時効初期のみを取り扱ったもの^{[1][2]}、 Johnson-Mehl-Avrami型の式^{[3][4]}を用いて実験結果を整理しているもの^{[5]-[7]}等が ほとんどであった。

赤松らは核生成・成長を扱うモデルとして古典的核生成理論と合金の拡散律速 成長を用いたモデルを提案し^[8]、その後、この核生成・成長モデルに析出物/母 相界面での局所平衡理論を導入する事によって、同じ過飽和度を持ちC添加量の 異なるHSLA鋼と極低炭素鋼の析出挙動の相違を定量的に説明した^[9]。一方で、 このモデルでは実際の析出現象の後期に観察される析出物の数の減少、すなわち オストワルド成長を再現することができていない。こういった現象は、局所平衡計算 に個々の析出物粒径の影響を取り入れることによって初めて説明できる現象であり、 赤松らのモデルを始め、これまでの核生成・成長モデルにおいて考慮されていなか ったものである。

そこで本研究では赤松ら^[9]のモデルをベースに、粒成長を粒子全体の平均として

取り扱うのではなく、個々の粒子毎に粒径の影響を取り入れて計算をすることで析 出現象の初期(核生成・成長過程)から後期(オストワルト成長過程)まで一貫した 析出挙動を予測できる実用性の高い析出挙動予測モデルを構築する事を目的とし た。

2.2 析出挙動予測モデル

2.2.1 速度論における基本式

析出は核生成と成長によって進行する。ここでは Nb(C,N)の析出を例にとってモ デルを説明する。核生成については、古典的核生成理論に基づき核生成サイトを 転位上と仮定した Russell の近似^[10]を用い、析出物の核生成速度 *I* (m⁻³s⁻¹)^{[2][11]} を以下のように表現した。

$$I = A \frac{\rho}{a^3} D_{Nb}{}^a x_{Nb} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right)$$
(2.1)

ここで、Aは核生成サイトを転位上の一部とするための比例定数、 ρ は母相中の平均 転位密度(m⁻²)、aは母相の格子定数(m)、 D_{Nb} は母相中のNbの拡散定数(m² s⁻¹)、 a_{XNb} は母相中のNbの平均モル分率、kはBoltzmann 定数(JK⁻¹)である。このとき、 析出物形状は赤松ら^[9]の取り扱いと同じく、モデル単純化のために析出初期から後 期まで球と仮定した。これより、臨界核半径 R^* 、活性化エネルギー ΔG^* は以下のよう に表すことができる^{[11][12]}。

$$R^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_n / V_{NbCN}} \quad , \quad \Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma^3}{\left(\Delta G_n / V_{NbCN}\right)^2} \tag{2.2}$$

ここで、 σ は母相/Nb(C,N)間の界面エネルギー(Jm⁻²)、 ΔG_n は析出核が生成すると きの核生成の駆動力(Jmol⁻¹)、 V_{NbCN} はNb(C,N)のモル容積(m³mol⁻¹)である。

一方、粒成長については、成長速度 $v(m s^{-1})$ は界面での Flux balance により各元素(j=Nb,C,N)における流束 $J_j(mol m^{-2} s^{-1})$ と次のような関係をもつ。

$$v({}^{o}c_{Nb} - {}^{b}c_{Nb}) = -J_{Nb}$$

$$v({}^{o}c_{C} - {}^{b}c_{C}) = -J_{C}$$

$$v({}^{o}c_{N} - {}^{b}c_{N}) = -J_{N}$$

$$(2.3)$$

ここで、 ${}^{o}c_{j},{}^{b}c_{j}$ はそれぞれ、析出物/母相界面での析出物側、母相側の j 元素 (j=Nb,C,N)の体積 mol 濃度(mol m⁻³) であり、それぞれのモル分率 ${}^{o}x_{j},{}^{b}x_{j}$ とは ${}^{o}x_{j}={}^{o}c_{j}\cdot V_{NbCN}{}^{b}x_{j}={}^{b}c_{j}\cdot V_{M}(V_{M}:$ 母相中のモル容積)の関係がある。ここで、界面での 流束はFick の第1法則で近似的に以下のように表すことができる。

$$J_{j} \approx -D_{j} \frac{\partial c_{j}}{\partial r} \bigg|_{R}$$
(2.4)

上式の濃度勾配は拡散方程式の解として析出・溶解における近似式が報告^{[13]-[16]} されているが本モデルでは Zener の定常解^{[13][14]}を用いた。

$$\left. \frac{\partial c_j}{\partial r} \right|_R \approx \frac{{}^{\infty} c_j - {}^{b} c_j}{R}$$
(2.5)

ここで[∞]*c_j*は析出物から無限遠方での濃度を意味しているが、ここでは母相中の平均 濃度 ^{*a*}*c_j*に等しいとする。これにより、個々の析出物の半径、界面濃度に応じた成長 速度 *v*を推測することができる。なお、本モデルでは析出物中の元素濃度は一定と した。

ここで、成長速度の式(2.3)における界面濃度 °c_j, ^bc_jは母相/Nb(C,N)界面にお いて平衡が成り立つという条件の下で算出される。このときの平衡は、完全平衡のよ うに析出物から母相まで全体にわたって化学ポテンシャルが一定とはならず、局所 平衡という析出物と母相の化学ポテンシャルは界面でのみ等しい局所平衡を採用 する。界面での局所平衡の平衡条件は式(2.6)で表すことができる。

$$\mu_{Nb}^{NbCN} = \mu_{Nb}^{M}$$

$$\mu_{C}^{NbCN} = \mu_{C}^{M}$$

$$\mu_{N}^{NbCN} = \mu_{N}^{M}$$
(2.6)

ここで、 μ^{i}_{i} は *i* 相(*i*=NbCN,M)中の *j* 原子(*j*=Nb,C,N)の化学ポテンシャルである。

界面濃度は母相/Nb(C,N)界面における平衡条件式(2.6)と成長速度式(2.3)を同時に満たすようにもとめなければならない。

成長速度式(2.3)を変形すると、各元素における流束は次のような関係となる。

$$v = \frac{J_{Nb}}{\binom{o}{c_{Nb}} - \binom{b}{c_{Nb}}} = \frac{J_C}{\binom{o}{c_C} - \binom{b}{c_C}} = \frac{J_N}{\binom{o}{c_N} - \binom{b}{c_N}}$$
(2.7)

ここで、 ${}^{o}c_{j} >>{}^{b}c_{j}$ であり、析出物の化学量論比より ${}^{o}c_{Nb}/V_{NbCN} \approx {}^{o}c_{c}/V_{M} + {}^{o}c_{N}/V_{M}$ のような関係にあるため $J_{Nb} \geq J_{c}, J_{N}$ となる。流束 J_{j} は界面上での j元素(j=Nb,C,N)の母相中での活量 a_{j} によって次式のように与えられる。

$$J_{j} = -D_{j}c_{j}\frac{\partial \ln a_{j}}{\partial r}$$
(2.8)

ここで、rは界面法線方向の変位(m)である。このとき、式(2.8)の拡散係数のうち D_c , D_N は一般に D_{Nb} に比べて著しく大きいため、これと式(2.7)から C,N の活量変化は Nb の活量変化に比べ十分小さいことが推測される。赤松ら^[9]はこれより C,N の母相 中の活量は場所によらず一定であると仮定し以下のような関係式を用いた。

$$a_{C}(^{a}x_{j}) = a_{C}(^{b}x_{j})$$

$$a_{N}(^{a}x_{j}) = a_{N}(^{b}x_{j})$$
(2.9)

一般に析出モデルにおいて NbC,TiC 等の析出は析出物構成元素のうち母相中 での拡散が著しく遅い Nb や Ti がその析出物の kinetics を律速すると仮定している が、これは、式(2.9)の仮定と同意である。そこで、本モデルでも活量の関係式として 式(2.9)を採用する。

加えて、炭窒化物 (M(C,N))の析出では M が Fe によって置き換えられることはない

ことから、高い過飽和状態であっても不分配局所平衡(Negligible-Partition Local Equilibrium、略して NP-LE)モード^{[17][18]}は起こりえず、分配局所平衡(Partition Local Equilibrium、 P-LE)モード^{[17][18]}によって成長が進行すると考えられる。従って、P-LE モードの条件式となる式(2.9)の仮定は十分妥当である。

2.2.2 析出物粒径の影響

時効後期のオストワルド成長は析出物粒径の影響によって起きていることは LSW 理論などで良く知られている^{[19][20]}。一方で、核生成速度式には既に界面の増減に 基づく自由エネルギーの変化として析出物粒径の影響が考慮されており、核生成 直後の成長初期には析出物の粒径が成長に少なからず影響を与えていることが容 易に推測できる。

現在、孤立した単一析出物に対し界面の増減に基づく自由エネルギー変化を成 長の駆動力として取り入れたモデルが報告^[21]されており、析出物粒径の成長速度 に与える影響について示している。しかし、複数の粒子の核生成・成長を取り扱った もので、個々の粒子に対しこの影響を考慮したものは未だ報告されていない。

そこで、多粒子の核生成・成長を取り扱った本モデルでは析出物粒径の影響を析 出物の界面エネルギーを利用することで取り入れた。以下に本モデルにおける析出 物粒径の駆動力への影響の導入法について説明する。

式(2.6)で表される平衡条件式は Fig. 2.1 の自由エネルギー曲線において実線で 示されているように析出物が無限の半径をもつ(すなわち、界面エネルギーは無視 できる)と仮定している。しかし、有限のサイズ(半径 R)を持つ実際の析出物の自由 エネルギーは界面エネルギーによって押し上げられ点線のような状態にあると考えら れる。

このとき、個々の析出物の界面エネルギーよる自由エネルギー増加量は次式で表 せる^[22]。

$$E_{surf} = \frac{2\sigma V_{NbCN}}{R}$$
(2.10)



Fig. 2.1 Schematic Molar Gibbs energy diagram illustrating the effect of curvature of precipitates on the equilibrium condition at the interface.

ここで、σは界面エネルギー[J/m²]である。これを用いて、式(2.6)の析出物/母相界 面における平衡条件式は次のように書き直すことができる。

$$\mu_{Nb}^{NbCN} + \frac{2\sigma V_{NbCN}}{R} = \mu_{Nb}^{M}$$

$$\mu_{C}^{NbCN} + \frac{2\sigma V_{NbCN}}{R} = \mu_{C}^{M}$$

$$\mu_{N}^{NbCN} + \frac{2\sigma V_{NbCN}}{R} = \mu_{N}^{M}$$
(2.6')

Fig. 2.2 a), b)はFe-Nb-C3元系における等温断面図の概念図で母相からNbCが 析出する場合の状態図上での組成変化を示したものである。Fig. 2.2 a)に示される ように、固溶曲線は点線で示すように平衡時の固溶限(実線)より *E_{surf}*の効果分だ け押し上げられ、母相側のNb界面濃度は高くなる。これにより、核生成直後の臨界 半径を持つ微細析出物の成長速度はそのサイズ効果で著しく遅くなる。一方で時 効後期にはFig. 2.2 b)に示すように析出の駆動力はほとんどなくな

り、析出物の平均半径 Rと個々の析出物の半径 R によって、平均半径より大きな析 出物(R>R)はそのまま成長を続けられるが、平均半径より小さな析出物(R<R)は E_{surf}の効果により界面濃度^bx_jと平均濃度^ax_jが逆転し溶解を始めるようになる。これ は、オストワルド成長でいわれている析出物の粗大化と再固溶の現象そのものであ る。このように、粒成長に界面エネルギーの影響を考慮することによって核生成段階 からオストワルド成長まで一貫した析出挙動を取り扱うことが可能となる。

47



Fig. 2.2 Schematic Fe-corner isothermal phase diagrams for Fe-Nb-C ternary system illustrating the effect of curvature of precipitates on the equilibrium conditions at the interface. a) initial stage (nucleation and Growth) b) the last stage (Ostwald ripening)

2.2.3 界面エネルギー

整合状態と非整合状態で界面エネルギーの値が大きく異なっていることは良く知 られている。この析出物の界面エネルギーの変化について、Liu ら^[22]は非整合率 (coherency loss parameter)を定義し、非整合率の関数として半整合状態の界面エ ネルギーを評価している。一般に析出物粒径が大きくなるにつれて格子ひずみは増 大し非整合化しやすい事を考えると、析出物粒径の増加に伴い界面エネルギーは 整合界面エネルギーの値から非整合界面エネルギーの値まで連続的に増加してい く。従来の核生成・成長を取り扱ったモデルでは界面エネルギーの影響は核生成の みにしか考慮されておらず、限られた温度範囲内で fitting を行うには界面エネルギ ーを一定値として取り扱うことで十分評価できた。しかし、本モデルのように粒成長ま で界面エネルギーの影響を取り込む場合、また、広い温度域にわたり良い再現性を 持たせるためには粒子半径に対する界面エネルギー変化を取り込む必要がある。そ こで、本モデルでは界面エネルギーの近似として整合と非整合の臨界半径 (整合臨 界半径)を決定し、この間を直線補間する事で粒径に対する界面エネルギーを近似 した。Russell^[10]によると界面エネルギー σ の値について非整合状態では実験^[12]を 基にして 0.5(J/m²)程度、整合状態では計算から 0.02~0.2(J m⁻²)程度としている。 一方、先に挙げた Liu ら^[22]も TiC において整合状態で 0.17(J m⁻²)、非整合状態で 0.6(J m⁻²)とほぼ同等の値としている。そこで、本計算では非整合界面エネルギー値 として Liu らの用いた 0.6(J m⁻²)を用い、整合界面エネルギー値は赤松ら^[9]の実験 結果をうまく再現できるように 0.23(J m⁻²)とした。また整合臨界半径については報告 された例はないことから今回は100Åと仮定した。なお、今回の条件では整合臨界半 径は 50Å-200Å の範囲で計算結果を大きく変化させないことが確認されている。 Fig. 2.3 にこれらの値を用いて決定した界面エネルギーの変化を示す。今後、より精 度の高い計算を行うためには析出物粒径と界面エネルギーの関係についてさらなる 研究が必要である。



Fig. 2.3 Dependence of interfacial energy(σ) on perticle radius.

2.2.4 具体的な計算方法

析出の経時変化をシミュレートするときの母相の平均濃度は以下のように算出した。 平均組成が"x_jの時にある微小時間で組成^ox_jの析出物の析出量がdfだけ増加(核 生成もしくは既存粒子)したとすると、平均組成"x_jの変化量は mass balance から次 の関係式を満足する。

$$-d^{a}x_{Nb} \approx \sum \left({}^{o}x_{Nb} df \right)$$

$$-d^{a}x_{C} \approx \sum \left({}^{o}x_{C} df \right)$$

$$-d^{a}x_{N} \approx \sum \left({}^{o}x_{N} df \right)$$

(2.11)

析出量、平均半径は以下のように算出する。析出保持時間 t [m-1]から t [m]の間 に核生成した粒子数を N [m]、臨界半径を R [m,m]、その析出物が t [n]まで成長し たときの粒子半径を R [m,n]とする。このとき時刻 t [n]での析出量は以下のように表 すことができる。

$$f[n] = \frac{V_M}{V_{NbCN}} \sum_{m=1}^n \frac{4}{3} \pi R[m, n]^3 \cdot N[m]$$
(2.12)

本計算に用いた値として、*p*は通常の焼鈍材の値として知られる 1×10¹²m^{-2 [23]}とした。また、本計算に用いた拡散係数、格子定数^[24]を Table 2-1、2-2 に示す。

2.5 Thermo-Calc の導入

Thermo-Calc(以下、T-C)^[25]はスウェーデン王立工科大学で開発された熱力学に 関する実用性の高いソフトウェアとして全世界で利用されているもので SGTE など信 頼性の高い最新の熱力学データベースを利用することにより、状態図の計算や種々 熱力学の平衡値も容易かつ精度良く計算することができる。本モデルのように kinetics計算を行う場合、数多くの熱力学データや、これらの値から算出される値が

Matrix	Diffusion atom	D ₀ (m ² s ⁻¹)	Q(kJ mol ⁻¹)
Austenite	Nb	5.6×10 ⁻⁴	286

Table 2.1Diffusion coefficient of Nb in Austenite

Table 2.2 Lattice constant and molar volume of Nb(C,N) and Austenite^[24].

Phase	lattice constant	molar volume
	(Å)	(m ³ mol ⁻¹)
Austenite	3.54	6.68×10 ⁻⁶
Nb(C,N)	4.47	6.72×10 ⁻⁶

必要不可欠である。しかし、これまでの析出モデルの多くは熱力学データを実験から 個別に求める、もしくは数多くの過去の文献の中から妥当と思われるものを利用する しかなった。すなわち、これらのモデルは最新のデータの使用や他の系への拡張が 困難であった。

本モデルでは kinetic 計算に必要な値、すなわち活量、化学ポテンシャル、駆動 力等の計算に T-C を利用した。また、T-C 計算における Nb(C,N)のデータベースは 長谷部らにより提案されたもの^[26]を用いた。Fig. 2.4 に本モデルのフローチャートと、 T-C の導入・利用法を図示する。T-C の利用により、例えばフェライト相域での析出 や他の析出物への展開、拡張も比較的容易になる。





Fig. 2.4 Flow chart for predicting Nb(C,N) precipitation kinetics with use of Thermo-Calc as a subroutine.

2.3 計算結果(実験結果との比較)

本モデルが実際の析出挙動をどの程度再現できるかを確認するため、赤松ら^[9]に より報告されている実験結果と本モデルの計算結果を比較した。

計算は実験条件と合わせるため、極低炭素系の Steel A (0.006mass%C- 0.14 mass%Nb - 0.0022mass%N)、HSLA 系の Steel B (0.018mass%C - 0.052mass%Nb - 0.0041mass%N)の2鋼種に対し、Nb(C,N)の析出を完全固溶状態から 1223K の 等温時効として行った。

Fig. 2.5 a),b)にそれぞれ本モデルを用いて算出した Steel A、Steel B の Nb(C,N) の析出量と析出粒子径の経時変化を示す。図中の◇□印は赤松ら^[9]によって報告 された実験値である。なお、赤松らの実験は不活性雰囲気の二連炉を用いて溶体 化処理、時効を連続して行っており、析出量は抽出分析、析出物粒径はレプリカに よる TEM 観察により測定されたものである。

この結果から、本モデルで局所平衡を用いたことにより鋼種間の析出進行の差異 を良く再現できている。更に、赤松らのモデルでうまく再現できていない Steel A の時 効後期における析出物粒径も良く再現することが可能となった。

赤松らはこの時効後期における実験値と計算値の相違について彼らのモデルに オストワルド成長を含めた粒子界面の曲率の効果を考慮していないためとしている。 しかし、今回の計算結果で実験された時効時間の範囲でオストワルド成長は起きて おらず、オストワルド成長が原因で赤松らのモデルで実験結果が再現できなかったと は考えにくい。むしろ、赤松らのモデルでは核生成速度の評価が不適切であったと 考えられる。

本モデルでは核生成速度の評価の改善を行った。すなわち、赤松らのモデルで は核生成速度式の母相濃度を界面濃度^bx_{Nb}で評価し、核生成の駆動力*ΔG**もこ れを用いて評価しているが、核生成時の生成核の界面濃度はFig. 2.6 に示すように 臨界半径での界面エネルギーの影響(*E_{surf}**)で母相平均濃度と等しいはずである。 従って、核生成速度式の母相濃度は母相平均濃度^ax_{Nb}とする方が妥当と考えられ、 本モデルではこれを採用した。加えて、赤松らは核生成サイト数を*p/a*で評価してい るが、転位上のすべての領域が核生成サイトとして有効に働くわけではないことから、 本モデルでは核生成速度式中に転位上に存在する格子点が実際に核生成サイト になる確率 A を導入し実験をうまく再現するように A=0.005 とした。本モデルでは、こ れらの改善によって実験の再現性が高まったと考える。



Fig. 2.5 Computed fraction (f) and mean particle diameter (d) of Nb(C,N) precipitates (solid line) are compared with those observed^[9] (plots).



Fig. 2.6 Schematic Fe-corner isothermal phase diagram for Fe-Nb-C ternary system illustrating the effect of curvature of critical radius of nucleus on the equilibrium condition at the Interface.

2.4 考察

前述のように本モデルでは析出粒子径に依存した界面エネルギーを考慮すること によって核生成直後の成長からオストワルド成長まで一貫した計算が可能であり、粒 径分布も評価できる。本節では、本モデル計算によって得られる析出物の粒径の変 化と粒径分布の変化について考察を加える。

Fig. 2.7 は 1223K での析出物の平均粒径と析出物数の経時変化を示したもので ある。これより平均析出物粒径は次のように4つの領域に分けられる。第 I 領域は時 効初期の析出物数が増加しつつも平均粒径はほとんど変化しない領域、第 II 領域 は平均粒径がt^{1/2}に比例して成長する一方で、析出物数は最初増加しているものの 途中より一定となる領域、第 III 領域は平均粒径が停滞し、析出物数も変化しない 領域、第 IV 領域は析出物総数が減少し、平均粒径は t^{1/3}に比例して成長する領域 である。

第 I 領域は新たに生成する核の析出物総数に占める割合が高いため、既存の 析出物は粒成長しているものの、析出物全体の平均粒径をとるとその変化量はわ ずかとなる。この新たな生成核数の平均粒径への影響は析出物総数の増加とともに 減少するため析出のごく初期に限定される。

第Ⅱ領域は析出物総数が十分多くなり、第Ⅰ領域のような生成核の影響はほとんど受けていない。従って、この領域の平均粒径の変化は既存の析出物の粒成長のみによって説明できる。すなわち拡散によって律速される成長を仮定したときに得られる平均粒径となる。これは式(2.3)-(2.5)から得られる式(2.13)を解くことによっても導くことができる。

$$v = \frac{D_{Nb}}{R} \frac{\binom{a}{c_{Nb}} - \binom{b}{c_{Nb}}}{\binom{o}{c_{Nb}} - \binom{b}{c_{Nb}}}$$
(2.13)

一方、この領域中の析出物数の変化であるが、第Ⅰ領域、第Ⅱ領域は核生成、成長ともに過飽和による析出のエネルギーを駆動力しており、特に第Ⅱ領域で析出



Fig. 2.7 Calculated changes in mean particle diameter and number of particles in the steelA during isothermal holding at 1223K.

量は大きく変化しほぼ平衡析出量に達する。これに伴い駆動力は大きく減少し、核 生成頻度、成長速度の急激な減少がおこる。これにより析出物数は一定値を保つ ようになる。また、この駆動力の減少により、この領域以降、析出物の成長は界面の 表面積を減少させることにより系の自由エネルギーを減少させるオストワルド成長的 な現象へと移行する。

第Ⅳ領域では平均粒径より大きな析出物のみが成長し、これより小さな析出物が 溶解、消滅する事で析出数は減少し、平均粒径が増加する。LSW 理論^{[19][20]}によ るとオストワルド成長では平均析出物粒径の成長速度は t^{1/3} に比例し、析出物の平 均粒径で規格化した分布関数はこの粗大化過程において時間に対し不変であると している。LSW 理論及びこの修正理論^[27]によって算出されたオストワルド成長時の 成長速度、粒径分布はこれまでに多くの実験データと比較され、析出物の体積分 率が非常に小さいときにはその正当性は実証されている^{[28][29]}。本計算結果も Fig. 2.7 のように析出物の粒径は t^{1/3} に比例しており、Fig. 2.8 に示す規格化した粒径の 分布関数も、平均析出物粒径が変化してもほとんど変化しておらず、本計算による この領域の成長は一般に知られているオストワルド成長と良い対応をしている。

これに対し、この移行期に当たる第Ⅲ領域のような平均粒径における粒径変化の 停滞領域についてはFujitaらが同様のモデル計算から、その存在を報告しており^[30]、 また、Cu-1.9at%Ti系での実験例が報告されている^[31]。しかし、この停滞域の形成 原因について詳細に議論した報告例はほとんどない。この領域では個々の析出物 を見ると第Ⅳ領域と同様、平均粒径より大きな析出物のみが成長し、これより小さな 析出物は溶解するといったまさにオストワルド成長的な現象が起こっている。しかしな がら、この間平均としての析出物粒径は変化していないのが特徴である。また、Fig. 2.9、Fig. 2.10 に示すⅡ、Ⅲ領域における析出物の粒径分布をみると第Ⅱ領域では 粒径分布が時間の経過に伴って矢印のように鋭いピークになっていくのに対し、第 Ⅲ領域では逆に鋭いピークを持った分布から幅を持った広い分布形態に変化して おり、析出物の成長形態がこの段階を境に変化していることがわかる。

61



Fig. 2.8 Normalized distribution functions of precipitated particle radius f(R/R) calculated by this model in the Ostwald ripening (Stage IV).



Fig. 2.9 Normalized distribution functions of precipitated particle radius f(R/R) calculated by this model in the chemical driving force controlled growth stage (Stage II).



Fig. 2.10 Normalized distribution functions of precipitated particle radius f(R/R) calculated by this model in the interfacial controlled growth stage (Stage III).

この様な粒径分布の変化は粒成長の駆動力と強く関係している。そこで、粒成長の駆動力、すなわち、「過飽和に起因する化学的駆動力」と「母相/析出物界面の 界面エネルギー」に着目し考察を行った。

第Ⅱ領域のように析出初期から中期までは「過飽和に起因する化学的駆動力」が 大きく、「母相/析出物界面の界面エネルギー」は粒成長の駆動力に対しほとんど 影響を与えない。従って、この領域では析出物の粒径の違いによって界面濃度の 変化はあるものの、成長速度には平均母相濃度との差として効くため、結果として式 (2.13)の成長速度の (^ac_{Nb}-^bc_{Nb})/(^oc_{Nb}-^bc_{Nb})はほぼ ^ac_{Nb}/^oc_{Nb} となり変化しない。これ より、成長速度は 1/R の影響を大きく受け、第Ⅱ領域において析出物粒径が大きく なるほど遅くなる。従って、粒径分布は時間の経過と共に Fig. 2.9 に示すように鋭い ピークを形成するようになる。

一方、第Ⅲ領域では析出量が平衡量とほぼ等しくなっており、「過飽和に起因する化学的駆動力」はほとんど無い。このため、粒成長の駆動力は主に「母相/析出物界面の界面エネルギー」によるものである。このとき、式(2.13)の成長速度の(*^ac_{Nb}-^bc_{Nb}*)/(*^oc_{Nb}-^bc_{Nb}*)は析出物の粒径に依存する界面濃度の変化によって析出物の粒径が平均粒径に比べ大きいときには正の値を、小さいときには負の値をもつ。これにより、析出物は粒径の違いによって溶解、粗大化をし、粒径分布はFig. 2.10 に示すように時間の経過と共に鋭いピークを持った分布から幅を持った広い分布形態に変化してくる。

すなわち、第Ⅲ領域の停滞は、第Ⅱ領域に形成された鋭いピークから析出物数を 変化させずに第Ⅳ領域の安定分布関数へと変化させる領域と解釈できる。

この第Ⅲ領域の停滞は析出物の成長速度が式(2.13)のように 1/R に比例している ため、第Ⅱ領域終了時の析出物の平均粒径が小さいほど、粒径分布が広い幅を持 っているほど短時間で完了すると推測できる。先に挙げた Cu-1.9at%Ti 系では停滞 領域でも若干の勾配を持ち、本計算結果と比べて短時間にて t^{1/3} に比例して成長 するようになる。これは、第Ⅱ領域終了時の粒径が 10⁻⁸m 以下と小さく、第Ⅲ領域初 期から析出物数の減少が起こっていることが原因の一つではないかと考えられる。以 上のように、第Ⅲ領域の発生条件・形態は第Ⅱ領域終了時の析出物の平均粒径を

65

変化させる条件、すなわち、核生成サイト量、平衡析出量、熱処理条件等が平均粒径の停滞時間により大きく影響を受ける可能性がある。
2.5 結論

本章では、核生成ばかりでなく析出物の粒成長にも曲率の違いからくる自由エネ ルギーの変化を考慮し、更に界面エネルギー値を結晶粒径とともに変化させること によって、より汎用性の高い析出挙動の予測モデルを開発した。本モデルを用いた 計算により以下の結果が得られた。

・本モデルにより、赤松らの実験にて得られた過飽和度の等しくC添加量の異なる、 極低炭素鋼とHSLA鋼のNb(C,N)の析出挙動の違いを良く再現できた。

・核生成・成長過程からオストワルド成長過程までの析出物の析出挙動を一貫して計算できた。また、この成長過程の移行には成長の駆動力の違いからくる平均粒径の変化の停滞期が存在する可能性を示唆した。

・ 析出物の粒径分布を評価できることから、先の駆動力の違いからくる特徴的な粒 径分布を提示できた。

・ 更に、モデル中の平衡計算に Thermo-Calc を用いることで汎用性、拡張性ともに 高いモデルとした。

参考文献

[1] B. Dutta and C. M. Sellars : Mater. Sci. Technol., 3, (1987), 197.

[2]. W. J. Liu and J. J. Jonas : Metal. Trans. A , 20, (1989), 689.

- [3] 梅本実: 熱処理 26, 2 (1986), 194.
- [4] 梅本実: 熱処理 26, 3 (1986), 308.

[5] Y. Saito, C. Shiga and T. Enami : Proc. Int. Conf. Physical Metallurgy of Thermomechanical Processing of Steels and Other Metals, ed. by I. Tamura, Japan, (1988), 753.

- [6] S. H. Park and J. J. Jonas : Proc. Int. Symp. Mathematical Modelling of Hot Rolling of Steel, ed. by S. Yue, Canada, (1990), 446.
- [7] S. Okaguchi and T. Hashimoto : ISIJ International, 32, (1992), 283.
- [8] 赤松聡,松村義一,瀬沼武秀,矢田浩,石川信二:鉄と鋼,75,(1989),933.
- [9] 赤松聡, 瀬沼武秀, 長谷部光弘: 鉄と鋼, 78, (1992), 102.
- [10] K. C. Russell : Advances in Colloid and Interface Science, 13, (1980), 205.
- [11] H. I. Aaronson and J. K. Lee : Lectures on the Theory of Phase Transformations, H. I. Aaronson ed., TMS-AIME, New York, NY, (1982), 83.
- [12] M. Volmer and A. Weber : Z. phys. Chem., 119, (1925), 277.
- [13] C. Zener : J. Appl. Phys., 20, (1949), 950.
- [14] C. Wert and C. Zener : J. Appl. Phys., 21, (1950), 5.
- [15] H. B. Aaron : Metal. Sci. J., 2, (1968), 192.
- [16] M. J. Whelan : Metal Sci. J., 3, (1969), 95.
- [17] D. E. Coates : Metall. Trans., 4, (1973), 2313.
- [18] 樽井敏三, 榎本正人: 鉄と鋼, 74, (1988), 591.
- [19] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov : J. Phys. Chem. Solids, 19, (1961), 35.
- [20] G. Wagner : Z. Elektrochem., 65, (1961), 581.
- [21] W. J. Liu, E. B. Hawbolt and I. V. Samarasekera : Proc. Int. Symp.

Mathematical Modelling of Hot Rolling of Steel, ed. by S. Yue, Canada, (1990),. 477.

[22] M. Hillert : Jernkont. Ann., 141, (1957), 757.

[23] A. S. Keh : Phli. Mag., 12, (1965), 9.

- [24] 金属データブック 改訂3版(日本金属学会編),(1993) [丸善]
- [25] B. Sundman, B. Jansson and J.-O. Andersson : CALPHAD, 9, (1985), 153.
- [26] 私信:長谷部ら
- [27] Y. Enomoto, M. Tokuyama and K. Kawasaki : Acta Metall., 34, (1986), 2119.

[28]妹尾与志木,古賀重信,友清芳二,沖憲典,江口鉄男:日本金属学会誌, 46,(1982),474.

- [29] T. Eguchi, Y. Tomokiyo and S. Matsumura : Phase Trans., B8, (1987), 213.
- [30] N. Fujita and H. K. D. H. Badeshia: Mater. Sci. Technol., 17, (2001), 403.
- [31] R. Wagner and R. Kampmann: Materials Science and Technology, ed. by R.

W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer, 5, (1991), 213-303.

第3章 Nb添加鋼の相界面析出

相界面析出は古くから現象としては知られながら、未だにその形成機構が明らかになっていない。本章では、この相界面析出について、工業的な価値を高める短時間保持での現象発現の可能性を検討した。加えて、得られた実験結果から、これまで提案されている相界面析出の形成機構の妥当性を議論し、現象理解を促すことを目的とする。

3.1 緒言

1968年、GrayとYaoによって周期的に配列するNb(C,N)の析出物列について、 これが、圧延中に生じる双晶界面やすべり面への析出によって配列したのではなく、 オーステナイト/フェライト(γ/α)相変態中のγ/α相界面に析出することによって形成さ れる「相界面析出」であることが初めて確認された^[1]。以降、多くの研究により、ほとん どの合金炭窒化物(NbC^{[1]-[3]}, V(C,N)^{[4]-[13]}, Mo₂C^{[4][6][8][14][15]}, Cr₂₃C₆^{[4][5][8][16][17]}, W₆C^[6])や複合合金炭化物((V,Cr)C^[5], (V,Nb)C^[17], (Ti,Mo)C^[19])において、相界面 析出が生じることが報告されている。また、これらの析出物の方位関係が調査され、 相界面析出の個々の析出物はフェライト母相とB-Nの方位関係(MC型析出物)や K-Sの方位関係(M₂₃C₆型析出物)をもつことが報告された^{[4]-[6][8][16]}。

1974年、CampbellとHoneycombe^[16]はCr添加鋼において析出物列が形成され る母材の結晶方位を調査し、これらの析出物が最も界面エネルギーの低い{110}α// {111}γ変態界面に形成すると報告している。更に1976年、Honeycombe^[4]はこれら の知見をベースに Planar 型の相界面析出の形成機構として Ledge 機構を提案した。 その後、1983年に Ricksと Howell^[5]は相界面析出には non-planar 型(曲線を有す る析出物列)が存在することを示し、これらの相界面析出は Honeycombe の Ledgeメ カニズムに沿った母材の結晶方位に析出していないことを明らかにした。彼らは、こ の non-planar 型の相界面析出の形成機構として新たに Quasi-ledge 機構を提案した。 Quasi-ledge 機構はγ/α相界面が多量の析出物による pinning によって湾曲する Bowing 機構と、これにより Quasi-ledge が形成され、この Quasi-ledge が形成され、この Quasi-ledge 機構 における Ledge のように横方向への移動する動きを組み合わせたもので、Ledge 機 構とは異なり、析出物列は母材の特定の結晶方位に沿うという制約を受けないため、 析出物の配列は曲率を有することが許される。

しかし、いずれの機構も列間隔の決定因子については説明できておらず、冒頭に 述べたように、相界面析出の形成機構の議論は決着していない。加えて、相界面析 出は繊維状炭化物(fibrous carbide)^{[4][8][16]}や高密度の転位を含有するフェライト (dislocated ferrite)^[14]と競合して析出することが報告されているが、このような競合析 出の原因についても解釈ができていない。

一方で、工業的な観点からみると、相界面析出は相変態中の析出であるが故、均 一析出に比べると短時間で発現する利点がある。実際、相界面析出の研究の多くは 数分~数時間の保持時間で研究が行われており、一般のフェライト相中の析出(数 時間から十数時間)に比べると短い。この現象を更に短時間(例えば 10sec 以下)で 起こせるならば、鉄鋼の製造プロセスへの適用が容易となり、組織制御への効果的 な活用が期待できる。

そこで、本章では、強い炭化物形成元素であり相界面析出の短時間化が期待できる Nb に着目し、Nb 添加鋼の相界面析出の挙動を調査し、相界面析出発動の短時間化の可能性を見極めることを目的とする。更に、これらの実験結果からこれまで提案されている機構の妥当性を議論し、相界面析出の現象理解を促すことを目的とする。

3.2 実験方法

試験サンプルとして Table 3.1 に示す合金成分を持つ鋼を真空溶解にて溶製した。 本試験ではγ/α相変態を早めるため、鋼成分として低炭素 (0.05mass%C)、低 Mn (0.25mass%Mn)をベースとした。この溶解スラブは熱間で 30mm 厚さまで圧延した後、 1523K×2hの均質処理後、水冷を行った。この熱延板から加工フォーマスター(富士 電波製)用に 8mm 径×12mm 高さの円柱試料を切り出した。

各試料は Nb 炭窒化物の再溶解のため、昇温速度 10K/s で 1473K まで加熱し、 この温度で 10min の保持した後、1373K で 33 % (ひずみ速度:3 s⁻¹)と 1223K で 50 % (ひずみ速度:10 s⁻¹)の 2 度の加工を加えた。この加工はオーステナイト粒の細 粒化とひずみ蓄積による変態促進を目的とする。加工後、30K/s の冷却速度で 873 K, 923 K, 973 K, 1023 K の温度まで冷却し、それぞれの温度で 10s 間の等温保持 を行い、その後の変態、析出を凍結するため水冷処理を行った。詳しい処理条件を Fig. 3.1 に示す。

組織にマルテンサイトが残存すると相界面析出による強化の検出が難しくなる。そこで、加工フォーマスターで処理した全ての試料はマルテンサイトの焼戻しを目的とした 773K×1hの再熱処理を加えた。

硬さは Vickers 硬さ計(負荷荷重 500g)を用い、各試料とも 5 点測定した。組織観察は光学顕微鏡用に 2%ナイタールのエッチング、透過電子顕微鏡用にはイオンミリング(5keV)を用いて作成した試料を用いた。

相界面析出の析出物列の観察には透過電子顕微鏡 JEM-2100F(JEOL 製)を用 いた。相界面析出の観察では周期的な列の存在を検知する必要性があり、比較 的広い視野で観察をする必要がある。しかし、透過電子顕微鏡で析出物の列を 観察する際、曲がりや厚み、転位など外部起因のコントラストが強く現れ、こ れらが析出物のコントラストと重複するため、析出物列の観察が困難となる。 そこで、これらのコントラストを分離するため本試験では STEM モード(プロ ーブサイズ:1nm)を用いて観察を行った^[20]。STEM モードでは、一部の転位コ ントラストは残るものの、外部起因のコントラストが抑制できるため、極めて 鮮明に析出物を観察できるようになる。 相界面析出は析出面が観察面に対し、ほぼ垂直に存在する結晶粒において析 出列として観察できる。Davenportら^[6]が示すように、垂直から外れると、隣 り合う析出面が重なることで均一析出のように見えるため、析出列を認識する ことはできなくなる。加えて、析出物を列として認識するためには、ある程度 の試料の透過厚みを必要とする一方で、試料が厚くなると電子線の透過量が低 下し、観察ができなくなる。このように、相界面析出は析出物列が確認できる 結晶粒や板厚範囲が限定される。本試験では透過電子顕微鏡サンプルを複数用 意し、観察回数を増やすことでこれに対処した。

С	Si	Mn	Р	S	Al	Nb	Ν
0.052	0.013	0.24	0.012	0.0043	0.025	0.05	0.0021

Table 3.1 Chemical composition of the steel (mass%).



Fig. 3.1 The schedule of thermal treatment and deformations.

3.3 実験結果

3.3.1 光学顕微鏡観察

それぞれの温度で保持された試料の金属組織を Fig. 3.2 に示す。全ての条件に おいて金属組織はフェライト相が面積率で 95%程度存在し、残部はパーライトと少量 のマルテンサイトによって形成されていた。Sakuma らにより報告されている試験(Fe-0.07mass%C -0.03 mass%Nb)^{[2][3]}は、本試験に比べて等温保持時間が長いにもかか わらず、フェライト相分率が少ない。このことから、本試験は佐久間らの試験に比べて γ/α相変態の速度が促進できている。この相変態速度の差は本試験で実施した熱間 加工の影響(すなわち、オーステナイト粒の細粒化)によるものと思われる。実際、本 試験で得られた組織のフェライト粒径は 10μm(1023K)であり、Sakuma らの組織に比 べ非常に細かい。



Fig. 3.2 Optical micrographs, (a) at 1023 K for 10 sec, (b) at 973 K for 10 sec, (c) at 923 K for 10 sec, (d) at 873 K for 10 sec.

3.3.2 透過電子顕微鏡観察

本試験において、等温保持温度が 923K-1023K の範囲で 10s の保持時間であ っても相界面析出は観察できた。一方で、873K では相界面析出を確認するこ とはできなかった。また、本試験で観察された相界面析出は保持温度に関わら ず、2 つの形態が存在した。ひとつは Honeycombe によって報告された planar 型(Fig. 3.3 (a))である。Planar 型の析出物列は広い範囲で確認でき、列間隔は 比較的安定していた。もう一方は Rick らにより報告された non-planar 型 (Fig. 3.3 (b))である。non-planar 型の析出物列は主に粒界近傍や転位近傍で確認され、 列間隔は不安定で列内でも大きく変化していた。

Fig. 3.4 にそれぞれの保持温度で観察された相界面析出を示す。また、Fig. 3.5 に上記の形態のうち、列間隔が安定した planar 型の析出列における列間隔の測定結果を示す。これをみると、planar 型の列間隔は保持温度の低下に伴い小さくなる。このような列間隔の温度依存性は Batte らの VC における報告

(Fe-C-V系; 998K-1098K)と定性的に一致する。Fig. 3.5 におけるプロット

(○)は異なるフェライト粒から観察された相界面析出の列間隔を示す。 planar型の相界面析出の列間隔は比較的そろっているように見えるが、結晶粒 により大きなバラツキが存在することわかる。

そこで、このバラツキについて詳細に調査を行った。Fig. 3.6 (a)に 923K で 等温保持を行ったサンプルにおける相界面析出(planar 型)の列間隔の変化を 位置に対して示す(ある位置を基準に析出列と垂直方向に列間隔の変化を測 定)。これを見ると、列間隔の平均値については場所による変化がほとんど見 られない。広く周期的な析出現象として、列の発生位置,*X_n*が等比級数となる (*X_n/X_{n-1}=k*) Liesegang 現象^[21]がよく知られるが、この列間隔の平均値はほと んど変化がなくこの現象とは異なる結果となった。一方で、個々の列間隔はバ ラツキが大きく、±20nm 程度(約 5%)の増減が確認された。これについて は、列間隔を支配する因子が不安定であり、列間隔は外部条件の影響により、 容易に変化することを示唆する結果であると考える。



Fig. 3.3 STEM bright field images of Interphase precipitation of NbC, (a) planar type at 923 K for 10 sec, (b) non-planar type at 1023 K for 10 sec. (Arrow shows a grain boundary)



Fig. 3.4 Interphase precipitation of NbC at different temperature for 10 sec, (a) at 1023 K, (b) at 973 K, (c) at 923 K. (STEM bright field image)



Fig. 3.5 Interphase precipitate row spacing of NbC as a function of isothermal holding temperature. (open mark: measurement spacing of each grain, solid mark: average spacing)



Fig. 3.6 The variation of interphase precipitation row spacing at 823 K for 10 sec, (a) in a direction perpendicular to the rows, (b) in a direction parallel to the rows.

次に、ある2つの隣り合う析出物列の列間隔の変化(析出列に沿って列間隔 の変化を測定)を Fig. 3.6 (b)に示す。これを見ると、2つの列の列間隔の変化 は極めて小さく、ほぼ平行であることがわかる。これは、一旦、列間隔が決ま るとその析出物列はある程度の安定性を持つことを示すものであり、析出物は Ledge 機構で説明されるように、ある特定の母材の結晶面に沿って起こる可能 性を示唆するものと考える。

3.3.3 ヴィッカース硬さ

保持温度の違いによるヴィッカース硬さの変化を Fig. 3.7 に示す。保持温度 が 1023K から 923K の間では、等温保持温度の低下に伴い硬さは上昇し、 923K から 873K の間で低下する。この硬さの差は最大でムHv=23 (923K と 1023K の差)となる。Fig. 3.2 に示すように、本試験の範囲ではフェライト相分 率はほとんど変化せず、粒径の変化も僅かであることから、この硬さの差をミ クロ組織だけで説明することはできず、相界面析出による分散強化の寄与が大 きいと推測できる。すなわち、1023K から 923K の間では、フェライト粒の細 粒化 (細粒化効果) に加え、相界面析出の列間隔の低減 (分散強化) により硬 さが増加し、923K から 873K の間ではフェライト粒の細粒化強化はあるもの の、相界面析出が起こらないことによる強度低下が大きいために組織の硬さが 低下したと考えられる。Fig. 3.8 に硬さに対する等温保持時間の依存性を示す。 硬さは 5s まではほとんど変化なく、10s で増加していることから、相界面析出



Fig. 3.7 The effect of isothermal holding temperatures for 10 sec on the Vickers hardness.



Fig. 3.8 The Vickers hardness as a function of isothermal holding time at 923 K.

3.4 考察

3.4.1 相界面を析出サイトとした析出物

保持温度 923K と 1023K における相界面析出の STEM 明視野像を Fig. 3.9 に 示す。1023 K 保持材の析出物列には約 30~150 個/µm の析出物が存在してい る。観察位置の試料厚さはおおよそ 100~300 nm*と程度と考えられるため、 1 つの析出面に存在する析出物の密度は 100~1500 個/µm²、析出面上の析出 物間の平均間隔は 29~113nm と見積もることができる。この析出物間の平均 距離は析出物列の列間隔(57nm)とほぼ同等である。これは、相界面析出の析出 物は析出面に非常に密に存在しているのではなく、均一析出のように析出面内 外によらず、ほぼ均等に分散していることを意味する。なお、1023K の保持温 度では析出物の平均密度は 1.8×10²¹~2.6×10²² m⁻³程度となる。

本試験で観察された析出物の直径は923K保持材で1~4 nm、1023K保持材で1~6 nm程度である。この析出物の大きさはフェライト相中の均一析出の場合とほぼ同等であり^[22]、相界面を析出サイトとし、析出温度が比較的高い相界面析出であっても微細な析出物を得ることができている。

次に、この析出物粒径を用いて析出物の密度を見積もる。Thermo-Calc^[23]の
TCFE6 データベースを用いて計算した 1023K での NbC の平衡析出量は 6.5×
10⁻² at.%である。従って、析出物形状を球と仮定すると析出物径が 3.5nm で析
出物密度は 2.7×10²² m⁻³ と見積もることができる。この結果は、上記の析出
列に含有される析出物数から見積もった値と良い一致を示す。

*前述のように観察視野の厚みが<100nm であると析出物列内に存在する析出 物数が低減するため列として認識し難くなる。一方で、厚みが>300nm となる と電子線の透過量が低減し、析出物自体を認識できなくなる。



Fig. 3.9 High magnification STEM bright field image of interphase precipitation, (a) at 923 K for 10 sec, (b) at 1023 K for 10 sec.

3.4.2 析出面の結晶方位

相界面析出の析出面となるフェライト母相の結晶面を調査することは、相界 面析出の形成メカニズムを理解する上で非常に重要である。この析出面の方位 解析のために、本検討では明瞭でシャープな相界面析出の析出物列は観察面に 対して垂直であると仮定した。前述したように、析出物列と観察面が垂直から 外れるに伴い、析出物列は帯のように太くなり^[6]、お互いに重なり合うこと^[7] が報告されていることから、本仮定は妥当と考える。

析出面が存在するフェライト粒の結晶面の導出方法を以下に示す。 最初に、上記の仮定から析出面(PP)と観察面(OP)は垂直であるから、

$PP \perp OP \tag{1}$

また、観察面上の析出物列の方向(DPR)は同時に析出面上にも存在するため、 DPR は析出面の法線(NPP)と垂直関係にある。従って、両者の関係は、

$DPR \perp NPP \tag{2}$

この式(1)と式(2)の関係を共に満たす方位として、析出面が存在するフェライトの結晶 面を特定ことができる。

本試験で観察された 32 個の粒から得られた析出列に対して析出面の方位を算出 した結果を Fig. 3.10 に示す。本試験で観察された相界面析出に{110}αまたはこれ に近い面をもつ析出面は存在しなかった。本結果のみを持って、相界面析出の形成 機構として Ledge 機構を排除すべきではないが、Fig. 3.10 は析出面が下記のように {110}α以外の好ましい結晶面を選択する可能性を示唆しているように思われる。

around {112}α
around {114}α
around {016}α

4. the line from $\{012\}\alpha$ to $\{111\}\alpha$

Fig. 3.11に2つの異なる方位をもつ析出物列がひとつのフェライト粒内で観察された例を示す。Fig. 3.11(a)の析出物列は{37-710}α、Fig. 3.11(b)の析出物列は{-9245}αに析出面を持つ。このような粒は相界面析出の析出面がフェライト相のひとつの結晶面に限定されず、競合状態にあることのひとつの証拠と思われる。Fig. 3.11において、それぞれの析出物列は異なる列間隔を持つ。しかし、本試験では結晶面と列間隔に明確な相関を見出すことはできなかった。

3.4.3 線状析出、転位上析出との関係

本試験では fibrous carbide や dislocated ferrite は観察されなかったが、しばしば、 これらの形態をもつ炭化物が相界面析出とともに観察されている^{[4][8][14][16]}。このよう な析出モードの変化は未だ解き明かされていないが、Purdy^[14]や Honeycombe^[8]は 析出物の核が発生するα/γ 界面方位が析出モードに変化を与えていると提案してい る。しかし、これらの競合には、相界面析出から一旦 fibrous carbide に変化した後、 相界面析出に戻る例も報告されている^[8]。本例は方位関係の変化なしに突然モード が変化していることから、上記の仮説では説明できない。Purdy [14]はその場観察か ら dislocated ferrite は相界面析出の発生する変態後期に観察されることを報告して いるが、この形成機構および切り替えのクライテリアについてはわかっていない。本件 について今回は新たな知見を得ることができなかったが、更なる研究が期待される。



Fig. 3.10 The normals of the planes of row precipitates in ferriteplotted on inverse pole figure.



Fig. 3.11 Interphase precipitation of NbC that have different rows orientations within the same grain at 1023K for 10sec. (STEM bright field image)

3.5 結言

Nb 添加鋼を用いた相界面析出の短時間化の検討により以下のことが明らかとなった。

- ・ 相界面析出は等温保持温度 923K-1023K の範囲で 10s の等温変態中に発現することができる。
- ・ 相界面析出として planar 型と non-planar 型が確認できた。
- Planar 型が広範囲を占めるが、non-palnar 型も粒界近傍などを中心に高い頻度で 観察された。
- ・ 相界面析出の列間隔は温度の低下に伴い減少する。
- ・ 相界面析出の列間隔は粒内の観察位置に対して、平均としては一定値であった が、個々の間隔は大きく変化している。
- ・ 特定の2つの析出列の列間隔は安定しており、変化しない。
- ・ 相界面析出の析出物は析出面に密に存在しているのではなく、比較的均一析出 の分散状態に近い。
- ・本研究では相界面析出の析出面が{110}αを取るものは確認できず、他のいくつかの面に集まっているように思われた。

参考文献

- [1] J. M. Gray and R. B. S. Yeo : Trans. ASM.; 61, (1968), 255.
- [2] T. Sakuma and R. W. K. Honeycombe : Met. Sci., 18, (1984), 449.
- [3] T. Sakuma and R. W. K. Honeycombe : Mater. Sci. Tech., 1, (1985), 351.
- [4] R. W. K. Honeycombe : Metall. Trans A, 7A, (1976), 915.
- [5] R. A. Ricks and P. R. Howell : Acta metall., 31, (1983), 853.
- [6] A. T. Davenport and R. W. K. Honeycombe : Proc. Roy. Soc., 322, (1971), 191.
- [7] A. D. Batte and R. W. K. Honeycombe : J. Iron Steel Inst., 211, (1973), 284.
- [8] R. W. K. Honeycombe : Phase Trans. Form. Ferr. Alloy, (1984), 259.
- [9] T. Sakuma : Proc. Int. Conf. on 'Phys. metall. thermomech. process steels other met., (1988), 299.
- [10] R. Lagneborg and S. Zajac : Metall. Trans. A, 32A (2001), 39.
- [11] J. A. Todd and P. Li : Metal. Trans. A, 17A, (1986), 1191.
- [12] N. K. Balliger and R. W. K. Honeycombe : Metall. Trans. A., 11A, (1980), 421.
- [13] S. Zajac, T. Siwecki and M. Korchynsky : Proc. Int. Symp. Low Carbon Steels for 90's, (1993). 139.
- [14] G. R. Purdy : Acta Metall., 26, (1978), 26, 487.
- [15] T. Obara, G. J. Shiflet and H. I. Aaronson : Metall. Trans. A., 14A, (1983), 1159.
- [16] K. Campbell and R. W. K. Honeycombe : Met. Sci. J., 8, (1974), 197.
- [17] T. Utsunomiya, K. Hoshino, T. Sakuma and H. Sudo : Current Advances in Materials and Processes - ISIJ (1986), 70.
- [18] A. D. Batte and R. W. K. Honeycombe : Met. Sci. J., 7, (1973), 160.
- [19] Y. Funakawa, T. Shiozaki, K. Tomita, T. Yamamoto and E. Maeda : CAMP-ISIJ, 15, (2002), 1217.
- [20] David B. Williams and C. Barry Carter : "Transmission electron microscopy", (1996), 364.

- [21] V. A. Van Rooijen, E. W. Van Royen and S. Radelaar : Acta Metall., 23, (1975), 987.
- [22] K. Sato, Y. Nakamichi, M. Funakawa, T. Shiozaki : CAMP-ISIJ, (2002), 1219.
- [23] B. Sundman, B. Jansson and J. -O. Andersson : CALPHAD, 9, (1985), 153.

第4章 γ/α相界面における Nb の偏析エネルギーの評価

第3章で報告した相界面析出は界面という特殊な領域で発生する現象であり、これを理解するには界面における種々の定数を評価する必要がある。第5章で相界面析出のモデルについて報告するが、本章ではこれに用いる種々の界面定数を Odqvistが提案した Solute Drag モデルを用いて評価する。

4.1 緒言

Nb はオーステナイト/フェライト(γ/α)相変態の駆動力を増加させるにもかかわらず、 γ/α 相変態を遅らせることがよく知られている。Suehiro らは長範囲拡散を必要としない マッシブ変態が Nb 添加により遅延することを報告している^[1]。彼らは、マッシブ変態 には変態速度が著しく変化する臨界温度が存在することを示した。そして、この臨界 温度が Nb 添加量の増加に伴って低下するため、 γ/α 相変態が遅延化すると報告して いる。加えて、この現象を説明するため、 γ/α 相変態界面への Nb の偏析を考慮した Solute Drag モデルを提案し、 γ/α 相界面への Nb の偏析エネルギーを見積もっている。

一方で、彼らの検討の後、種々の物理定数について検討され^{[2]-[8]}、より確からしい物理定数が報告されている。加えて、当時はほとんど報告のなかった粒界拡散係数 についても、α/α界面の粒界拡散係数が Geise と Herzig^[9]によって報告されている。

また、変態モデルについても、Suehiroらの報告の後、Odqvistら^{[10]-[12]}が新たな Solute Drag モデルを開発し、これを用いた変態遅延の検討が報告されている。彼ら のモデルはγ/α相変態の界面移動に起因する Gibbs エネルギーの消費によりγ/α相 界面の局所平衡に生じるずれを厳密に考慮することで変態速度を見積もることができ る。

そこで、本章では Odqbist のモデルを用いて、種々の物理定数が Gibbs エネルギーの消費に与える影響を明らかにし、Suehiro の報告以降に報告されたより確からしい物理定数を用いてγ/α相界面への Nb の偏析エネルギー、γ/α相界面における Nb の粒界拡散係数を再評価する。

4.2 実験

4.2.1 実験方法

Suehiroら^[1]の実験で用いた試料(0.25 mass%Nbと0.75 mass%Nb)は一般に薄鋼 板で添加されるNb量に比べ高い。そこで、本検討ではNb添加量の低い 0.10mass%Nbの実験データを追加する。Table 4.1 に真空溶解にて溶製した合金成 分を示す。溶解スラブは熱間にて30mm厚さまで圧延した後、1523K×2hの均質処 理、水冷を行った。それぞれの熱延板からディラトメータ用の試験片(3mm径×10mm 高さの円柱形状)を切り出した。熱処理は、ディラトメータ(富士電波製)を用いて、昇 温速度10K/sにて1323Kまで加熱後、5minの保持を行い、オーステナイト単相とし た後、0.5K/sから100K/sの種々の等冷却速度で室温まで冷却した。ここから得た膨 張曲線、CCT図、金属組織をもとにマッシブ変態の臨界温度を求めた。

Table 4.1 Chemical composition of the steel used (mass%). Balance Fe

С	Si	Mn	Р	S	Al	Nb	Ν
0.0020	0.012	0.24	0.012	0.0043	0.022	0.10	0.0024

from Int. J. Mat. Res., 101, (2010), 1232, © Carl Hanser Verlag, Muenchen

4.2.2 実験結果

0.10mass%Nb添加鋼のCCT図をFig. 4.1に示す。図中の●印は各冷却速度に おける変態率が10%、50%、90%となったポイントを示す。Suehiroらが報告しているよ うに^[1]、本試験においても高冷却速度側に平坦域が存在しており、変態速度は臨界 温度を下回ると急激に増加することが見て取れる。また、本試験の膨張曲線にも Suehiroらの示したものと同様な臨界温度における非連続な傾きの変化が見られた。 CCT図および膨張曲線の傾きの変化から0.01mass%Nb添加鋼の臨界温度を 1068Kとした。

4.2.3 評価に用いる実験データ

Suchiroらは Nb の偏析エネルギーの再評価のための実験データとして冷却中と加熱中の臨界温度および、1073K におけるマッシブフェライト相の成長速度を用いている^[1]。しかしながら、加熱時に測定した 2 つの臨界温度については逆変態における高温での膨張曲線の変化点の検出は難しい上、昇温速度の水準が 6K/s のみで求めたものであることから、他の実験値と比べて精度が劣ると思われる。そこで、本検討では 4.5 節で行う Nb の偏析エネルギーおよび粒界拡散係数の評価に、加熱時の臨界温度のデータは採用せず、冷却中の臨界温度データおよび、1073K における変態速度を採用することとした。本検討で評価に用いた全ての実験データを Table 4.2 に整理する。



Fig. 4.1 The CCT diagram observed in 0.0020 mass% C-0.24 mass% Mn-0.10 mass% Nb steel.

from Int. J. Mat. Res., 101, (2010), 1232, © Carl Hanser Verlag, Muenchen
Table 4.2 Experimental data sets.

	0.10 mass% Nb	0.25 mass% Nb	0.75 mass% Nb
Critical temperature (cooling)	1068 K (present work)	1033 K (ref. [1])	993 K (ref. [1])
Growth rate of massive ferrite at 1073 K		2.8x10 ⁻⁶ m s ⁻¹ (ref. [1])	3.1x10 ⁻⁷ m s ⁻¹ (ref. [1])

4.3 モデル

4.3.1 モデルの概要

本検討で用いた Odqvist のモデルは Ref.[11],[12]に詳細が書かれているため、本 項ではモデルのアウトラインのみ記す。彼らのモデルではγ/α相界面は非常にシャー プな有限の幅(1~1.5 nm 程度)を有する"finite sharp interface"を仮定し、この界面に おいて以下の2つの原則をベースにモデルを組み立てている。

①鋼中の固溶元素はγ/α相界面内部で拡散し、γ/α相界面の動きによりエネルギー を消費する。

②γ/α相境界で接する2つの相の Gibbs エネルギー差(以後、駆動力)は①の消費 エネルギーと釣り合う。

ここで、エネルギーの消費を引き起こす現象として、彼らは界面内における固溶元素の拡散、界面移動による摩擦を考慮している。

 γ/α 相境界に存在する駆動力(driving force over the interface, ΔG_m^{tot})は、相境界に おける各相の化学ポテンシャル差から以下のように表すことができる。

$$\Delta G_{\rm m}^{\rm tot} = \sum_{i=1}^{n} u_i^{\alpha} \left(\mu_i^{\gamma/\rm int} - \mu_i^{\alpha} \right) \tag{4.1}$$

ここで、 u_i^{α} はフェライト中の元素 *i*の組成を *u*-fraction で示したもの^[13]、 $\mu_i^{\gamma/int}$ は γ/int 境界におけるオーステナイト側の元素 *i*の化学ポテンシャル(int は finite sharp interface)、 μ_i^{α} は α/int 境界におけるフェライト側の元素 *i*の化学ポテンシャルを示す。

界面内部の元素の拡散によるエネルギー消費(dissipation of Gibbs energy by diffusion, ΔG_m^{diff})は以下の式で表すことができる^[14]。

$$\Delta G_{\rm m}^{\rm diff} = -\frac{V_{\rm m}}{v} \sum_{k=1}^{n-1} \int J_k^{\rm int} \frac{\partial \phi_k}{\partial z} \,\mathrm{d}z \tag{4.2}$$

ここで、 $V_{\rm m}$ はモル体積、vは界面の移動速度、 $J_k^{\rm int} \geq \partial \phi_k / \partial z$ はそれぞれ固溶元素の流 束^[13]および拡散ポテンシャルの勾配を示す。ここで、拡散ポテンシャル, ϕ_k はkが置 換型元素の場合: $\phi_k = \mu_k - \mu_{\rm Fe}$ 、kが侵入型元素の場合: $\phi_k = \mu_k \geq \alpha$ る、また、総和(Σ) は全ての固溶元素に対して加算し、積分(\int)は界面内部の全ての領域に対して実施 する。

また、界面移動時の摩擦により消費されるエネルギー (dissipation of Gibbs energy due to friction of the interface, $\Delta G_m^{friction}$))は下式で与えられる^[15]。

$$\Delta G_{\rm m}^{\rm friction} = \frac{v}{M} V_{\rm m} \tag{4.3}$$

ここで、Μはγ/α相界面の移動度である。

Odqvistらは界面張力の影響が小さいとして、この効果をしばしば無視していた。しかし、Suehiroら^[1]はこの効果を考慮して評価を行い、マッシブ変態時の相界面の曲率は 10^{-7} mから 10^{-5} mの間で変化すると報告している。そこで、本検討でも界面張力 (ΔG_m^{surf})を以下の式にて考慮することとした。

$$\Delta G_{\rm m}^{\rm surf} = \frac{\sigma}{\rho} V_{\rm m} \tag{4.4}$$

ここで、 σ は界面エネルギー、 ρ は γ/α 相界面の曲率半径である。本検討では成長界 面は成長速度が最大となる形状を有するという Zenar の仮定^[16]を用いて ρ を求めるこ ととした。なお、今回の計算範囲においては、ほぼ同義の結果が得られたことから、実 際の計算では計算を単純化するため、 ρ は $\Delta G_{m}^{surf} + \Delta G_{m}^{diff} + \Delta G_{m}^{fiction}$ が最大値をと る条件として ρ を求めた。

駆動力は消費エネルギーとバランスすることから、以下の式が成り立つ。

$$\Delta G_{\rm m}^{\rm tot} = \Delta G_{\rm m}^{\rm diff} + \Delta G_{\rm m}^{\rm friction} + \Delta G_{\rm m}^{\rm surf} \tag{4.5}$$

なお、本検討では Gibbs エネルギーの釣り合いを見やすくするため、以後、駆動 カから界面張力を引いた値(以後、実駆動力): $\Delta G_m^{tot} - \Delta G_m^{surf}$ と元素移動による拡 散と界面移動による摩擦によって消費される消費エネルギーの和(以後、総消費エネ ルギー): $\Delta G_m^{diff} + \Delta G_m^{friction}$ を用いて検討を行う。

本検討では、フェライト相中の流束はオーステナイト中、界面内部の流束と比べて 非常に小さいことから無視することができると仮定した。これより、界面における Flux バランスとして下式が成り立つ。

$$\frac{v}{V_{\rm m}} \left(u_k^{\gamma/\rm{int}} - u_k^{\alpha} \right) = J_k^{\gamma} \tag{4.6}$$

ここで、 $u_k^{\gamma int}$ はオーステナイト/界面境界のオーステナイト側の固溶元素 kの濃度、 J_k^{γ} はオーステナイト/界面境界のオーステナイト中の固溶元素 kの流束である。Odqvist らはこの値を DICTRA^{[17][18]}とリンクして求めているが、本検討ではモデルの単純化の ため線型勾配近似(linear-gradient approximation)を用いて、式(4.6)を以下のように変 形してvを求める。

$$v = \frac{D_k^{\gamma}}{2\rho} \frac{\left(u_k^{\gamma/\text{int}} - u_k^{\gamma 0}\right)^2}{\left(u_k^{\alpha} - u_k^{\gamma/\text{int}}\right)\left(u_k^{\alpha} - u_k^{\gamma 0}\right)}$$
(4.7)

ここで、 D_k^{γ} はオーステナイト相中の固溶元素kの拡散係数、 $u_k^{\gamma 0}$ は界面から無限に離れた位置におけるオーステナイト中の固溶元素kの濃度を示し、本検討ではオーステナイト相中の平均濃度を用いる。

定常状態において、界面移動速度 v に対し界面内部の各位置の流束は以下のように表すことができる。

$$\frac{v}{V_{\rm m}} \left(u_k^{\rm int} - u_k^{\alpha} \right) = J_k^{\rm int} \tag{4.8}$$

ここで、u^{kint}は界面内部の固溶元素 k の濃度であり、界面内部の位置によって変化 する。従って、界面内部の濃度プロファイルは界面内部の全ての位置において式 (4.8)を満たす値として求めることができる。

式(4.8)における流束 J_k^{int} は次のように表すことができる^[13]。

$$J_{k}^{\text{int}} = -\frac{D_{k}^{1}}{RT} \nabla \phi_{k}$$

$$\tag{4.9}$$

ここで、 D_k^I は界面内部における固溶元素 kの拡散係数、 $\nabla \phi_k$ は固溶元素 kの拡散 ポテンシャルである。

4.3.2 界面条件

Odqvistのモデルでは、界面は Fig. 4.2 に示すように同じ厚さを持つ3つのゾーン に分けている。本検討でもこの3つのゾーンを用いることとし、各領域における特性の 変化についても Odqvistの仮定に従うこととした。それぞれのゾーンにおける化学ポ テンシャル(μ_i)と拡散移動度(diffusional mobility, $M_i=D_i/k_BT$)を Table 4.3 に示す。こ こで、 $\mu_i^{\alpha} \geq \mu_i^{\gamma}$ はフェライト相、オーステナイト相における化学ポテンシャル、 μ_i^{θ} は zone II の化学ポテンシャルを表し、式(4.10)と仮定した。

$$\mu_i^{\theta} = \frac{\mu_i^{\alpha} + \mu_i^{\gamma}}{2} + \Delta G_i^0 \tag{4.10}$$

ここで、 ΔG_i^0 は γ/α 相界面における固溶元素 i の粒界偏析エネルギーである。 なお、各ゾーンの厚さ(δ)は 1nm とした。



Fig. 4.2 Schematic diagram of composition profile of Nb through the ferrite/austenite phase interface in the present model.

zone	zone l	zone II	zone III
range	$0 \le z \le \delta$	$\delta \le z \le 2\delta$	$2\delta \le z \le 3\delta$
μ_i	$\mu_i = (1 - z/\delta)\mu_i^{\alpha} + z/\delta \cdot \mu_i^{\theta}$	$\mu_i = \mu_i^{ heta}$	$\mu_i = (3 - z/\delta)\mu_i^{\theta} + (z/\delta - 2)\mu_i^{\gamma}$
D_i^{I}	$\ln D_i^{\mathrm{I}} = (1 - z/\delta) \ln D_i^{\alpha} + z/\delta \cdot \ln D_i^{\mathrm{int}}$	$D_i^{\mathrm{I}} = D_i^{\mathrm{int}}$	$\ln D_i^{\mathrm{I}} = (3 - z/\delta) \ln D_i^{\mathrm{int}} + (z/\delta - 2) \ln D_i^{\gamma}$

Table 4.3 Properties inside the ferrite/austenite phase interface.

4.4 計算結果と考察

4.4.1 臨界温度

本節による計算は特殊なケースを除き、Fe-0.002 mass%C-0.25 mass%Nb、1033 K にて行う。Fe-Nb-C系の熱力学特性および平衡計算は Thermo-Calc(D/B:TCFE6)^[14] を用いて導出し、各相中(フェライト相、オーステナイト相)の NbとCの拡散係数は DICTRA(D/B:MOB2)^{[17][18]}を用いて導出した。また、γ/α相界面におけるCの粒界拡 散係数は本計算において影響が小さいため、フェライト相中の拡散係数と同等と仮 定した^[19]。計算に用いたその他のパラメータを参考文献と併せて以下に示す。

$M = 1.7 \times 10^{-5} \exp(-140\ 000/RT) \text{ m}^4 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Ref. [3]	(4.11)
$\sigma = 0.2$ J m ⁻²		, Ref. [1]	(4.12)
$\Delta G_{\rm C}^0 = 0$	$J \text{ mol}^{-1}$, Ref. [1]	(4.13)
$V_{\rm m} = 7 \times 10^{-6}$ m	$m^3 mol^{-1}$		(4.14)

更に、γ/α相界面における Nb の粒界拡散係数は Geise と Herzig^[9]の値を参考に式 (4.15)と仮置きした。この Nb の粒界拡散係数については本章の 4.4.5 項、および 4.5 節にて詳細に議論する。

$$D_{\rm Nb}^{\rm int} = 10^{-10} \exp(-80400/RT)$$
 m² s⁻¹ (4.15)

Fig. 4.3 に Nb の γ/α 粒界偏析エネルギー: $\Delta G_{\rm Nb}^{0}$ = -45000 J mol⁻¹における、実駆動力, $\Delta G_{\rm m}^{\rm tot} - \Delta G_{\rm m}^{\rm surf}$ と総消費エネルギー, $\Delta G_{\rm m}^{\rm diff} + \Delta G_{\rm m}^{\rm friction}$ 、および、それぞれの消費エネルギーの変化を粒界移動速度に対してプロットした。

 $\Delta G_{\rm m}^{\rm friction}$ は界面の移動により生じ摩擦エネルギーであるため、速度の増加に伴い増加する。一方、 $\Delta G_{\rm m}^{\rm diff}$ は $v=3\times10^{-6}\,{
m m s}^{-1}$ 近傍に極大値を示した。この極大値を形成する低速側のエネルギー低下はNb偏析が平衡偏析量に近づき、拡散ポテンシャル勾配が小さくなったことに起因し、高速側のエネルギー低下は速度効果(式(4.2)における 1/v)に起因する。総消費エネルギー $\Delta G_{\rm m}^{\rm diff} + \Delta G_{\rm m}^{\rm friction}$ はこれらの消費エネルギ



Fig. 4.3 The dissipation of Gibbs energy by diffusion inside the phase interface, $\Delta G_{\rm m}^{\rm diff}$, the dissipation of Gibbs energy due to friction of the interface, $\Delta G_{\rm m}^{\rm friction}$, the total dissipation of Gibbs energy, $\Delta G_{\rm m}^{\rm diff} + \Delta G_{\rm m}^{\rm friction}$ and the reduced driving force, $\Delta G_{\rm m}^{\rm tot} - \Delta G_{\rm m}^{\rm surf}$ as functions of the velocity for 0.25 mass% Nb steel at 1033 K with $\Delta G_{\rm Nb}^{\rm o} = -$ 45000 J mol⁻¹.

ーの和であるため、低速側に極大値、高速側に極小値をもつ複雑な曲線となる。一方で、実駆動力 $\Delta G_{m}^{tot} - \Delta G_{m}^{surf}$ は速度の増加に対してわずかに低減する。このエネ

ルギーの低減は速度の増加に伴うγ/int界面へのC濃化に起因する変化である。 前述のように、実駆動力と総消費エネルギーが釣り合う点(式(4.5))がフェライト成 長の条件を満たす速度を意味する。Fig. 4.3 にはこれを満たす3つの交点(A,B,C) が存在し、高速側のA点は界面移動による摩擦の影響を強く受け、残りのB点、C 点は界面内部の元素拡散の影響を強く受けて値が変化する。

Suehiroらは複数の交点が存在する場合は「"the lowest branch"の最大速度」が実際の界面の移動速度となる^[1]と仮定している。この仮定について詳しく説明する。

"branch"は駆動力が消費エネルギーを上回る領域($\Delta G_m^{tot} - \Delta G_m^{surf} > \Delta G_m^{dff} + \Delta G_m^{friction}$)を示す。従って、Fig.4.3 では A-B 間および C 点の左側(低速側)の2つ の"branches"が存在する。一般に、消費エネルギーが駆動力を上回る現象は一般状態では起こりえないため、実際に取り得る移動速度はこの"branch"の範囲に限られる。 加えて、低速側の"branch"(C 点の左側)から高速側の"branch"(A-B 間)にジャンプするためには B-C 間のエネルギーバリアを超えなくてはならないが、安定的にこのようなエネルギーバリアを超えることは起こりえない。その結果、実際の移動速度は最も低速側の"branch"の最大速度に落ち着くという仮定である。本仮定は十分妥当な仮説であると思われるため、本検討でもこれを採用する。なお、Fig. 4.3 においては C 点の左側に存在する低速側の"branch"の最大速度、すなわち C 点が実際の移動速度となる。

Fig. 4.4 に A 点、C 点におけるγ/α相界面内部の Nb 濃度プロファイルを示す。両 者の大きな違いは Nb の偏析量であり、C 点の形成に Nb 粒界偏析が強く作用してい ることが示唆される。すなわち、C 点の形成は粒界偏析傾向を持つ元素に起因する 現象と解釈できる。

Fig. 4.5 に他の計算条件は同一として変態温度のみ 1003K とした時の Gibbs エネ ルギー変化を示す。この温度条件では拡散起因の消費エネルギー ΔG_m^{diff} が低くなり、 拡散の影響を強く受ける交点 B,C は消滅し、交点は A 点のみとなる。すなわち、界 面の移動速度は A 点となる。この時、Fig. 4.3 と Fig. 4.5 の変態温度の差はわずか

112



Fig. 4.4 Composition profiles of Nb through the phase interface at point A and C in Fig. 4.3.



Fig. 4.5 The same figure as Fig. 4.3, but the temperature is 1003 K.

30K にも関わらず、求められた移動速度は低速側の C 点から高速側の A 点に大きく 変化する。4.2 節で示したとおり、臨界温度とは変態速度が急激に変化する温度であ るから、本モデル計算において臨界温度は実駆動力と総消費エネルギーの交点が 3 点から 1 点に変化する遷移温度として求めることができる。

4.4.2 γ/α相界面の移動度

Suehiro らは Hillert が提案した γ/α 相界面の移動度^[20]を用いて計算を行っている。 しかし、Hillert は γ/α 相界面と α/α 粒界の移動度は等しいと仮定して定めたもので、実 験から求めた値ではない。これに対し、近年、Krielaart^[2]や Wits^[3]が γ/α 相界面の移 動度について、実験による測定結果を報告している。彼らの測定値と Hillert の提案 値を比べると、Fig. 4.6 に示すように、界面移動度の温度依存性はほぼ等しいものの、 絶対値としては、Witsの界面移動度は Hillert の値に比べ 10³ 倍低く、Krielaart の界 面移動度は 10⁵ 倍低い。

Fig. 4.7a に Nb の γ/α 相界面の粒界偏析エネルギー: ΔG_{Nb}^{0} = -40000 J mol⁻¹におい て、それぞれの界面移動度を用いたときの総消費エネルギーとそれぞれの消費エネ ルギーの変化を示す。界面移動度が低くなるに伴い、 $\Delta G_m^{friction}$ のエネルギー曲線は 低速度側にシフトする。この結果、Fig. 4.7b に示すように、極大値付近(B 点)の総消 費エネルギーに与える $\Delta G_m^{friction}$ の寄与が大きくなる。Krielaart の界面移動度を用い ると、更に $\Delta G_m^{friction}$ の寄与が高くなり、総消費エネルギーはもはや極大値を持たなく なる。言い換えると、Krielaart の界面移動度を用いた計算では変態速度の著しい変 化は起こらず、臨界温度は存在し得ないことを意味する。これは実験結果に矛盾する もので、実際の界面移動度は Krielaart の提案した界面移動度に比べ低い値になっ ている可能性が高い。計算結果を見ると、Wits の界面移動度が最も計算結果として 妥当である点、加えて、Wits の方が発表年も新しいことから、本検討では Wits の値 を界面移動度として用いることとした。その後、 γ/α 相界面の移動度については Kozeschnik と Gamsjäger によって高速ディラトメータを用いて測定された報告^{[6][7]}があ る。彼らの値は Wits の移動度に比べ 10 倍程度大きく、この値を用いた場合、摩擦項 の影響はより低減する。



Fig. 4.6 Mobilities of ferrite/austenite phase interface by Hillert^[20], Wits^[3] and Krielaart^[2].



Fig. 4.7. (a) The dissipation of Gibbs energy by diffusion inside the interface, $\Delta G_{\rm m}^{\rm diff}$, the dissipation of Gibbs energies due to friction of the interface, $\Delta G_{\rm m}^{\rm friction}$ and (b) the total dissipation energies, $\Delta G_{\rm m}^{\rm diff} + \Delta G_{\rm m}^{\rm friction}$ and the reduced driving force, $\Delta G_{\rm m}^{\rm tot} - \Delta G_{\rm m}^{\rm surf}$ as a function of velocity calculated using the mobilities in Fig.6 for 0.25 mass% Nb steel at 1033 K with $\Delta G_{\rm Nb}^{\rm o} = -40000 \text{ J mol}^{-1}$.

4.4.3 γ、α相中の Nb の拡散

Suchiroらはフェライト相中、オーステナイト相中のNbの拡散係数を「鉄中の合金 元素の拡散係数は原子番号に沿って規則的に変化する」というFridbergの仮定^[21]を 用いて導出している。このアプローチは頼るべき実験データが存在しない場合は非 常に有効な手法であるが、精度に劣る。本検討では拡散係数の導出にDICTRA (D/B:MOB2)^{[17][18]}を用いた。MOB2は多くの報告から信頼できるデータ^{[9][22]-[24]}を抽 出して、NbやCの拡散係数を定めており、精度の高い係数といえる。Fig. 4.8 に MOB2から得られるNbの拡散係数をSuehiroらが用いた値と比較して示す。MOB2 から得られたNbの拡散係数はSuehiroらが用いたものに比べ、フェライト相中では 約4倍、オーステナイト相中では約2倍大きな値を持つ。

Fig. 4.9aとFig. 4.9b に上記の拡散係数の違いが Gibbs エネルギー曲線に与える 影響を示す。また、移動速度: $v = 1.5 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ 、偏析エネルギー: $\Delta G_{Nb}{}^{0} = -40000 \text{ J}$ mol⁻¹の条件において、それそれの拡散係数を用いた時の Nb の濃度プロフィルを Fig. 4.9c に示す。

フェライト相中の Nb の拡散係数が増加するに伴い、総消費エネルギー ΔG_{m}^{diff} + $\Delta G_{m}^{friction}$ は増加し、極大値を示す移動速度は高速側にシフトする。一方で、オース テナイト相中の Nb の拡散係数は総消費エネルギーをわずかに低下させるのみであ った。フェライト相中の Nb の拡散係数は Fig. 4.4 の zone Iに影響を与え、Nb の粒界 偏析量を増加させるため、 ΔG_{m}^{diff} への影響が大きいが、オーステナイト相中の拡散 係数は zone IIIに作用するため偏析量に直接関与せず、拡散によるエネルギー消費 の変化が少ないと考えられる。

118



Fig. 4.8 Diffusivities of Nb in (a)ferrite and (b) austenite taken from MOB2 and Suehiro et al.^[1].



Fig. 4.9 The total dissipation energies, $\Delta G_m^{\text{diff}} + \Delta G_m^{\text{friction}}$ and the reduced driving force, $\Delta G_{\rm m}^{\rm tot} - \Delta G_{\rm m}^{\rm surf}$ as a function of the velocity calculated using the different diffusivities of Nb (a) in ferrite and (b) in austenite in Fig. 4.8 for 0.25 mass% Nb steel at 1033 K with $\Delta G^{\circ}_{Nb} = -40000 \text{ J mol}^{-1}$. from Int. J. Mat. Res., 101, (2010), 1232, © Carl Hanser Verlag, Muenchen



Fig. 4.9c Composition profiles of Nb through the phase interface when the velocity is 3×10^{-6} m s⁻¹ in Fig. 4.9 a and b.

4.4.4 界面エネルギー

γ/α相界面の界面エネルギーに関する報告は非常に少ない。本モデルと類似した 計算において、例えば、Suehiroらは界面エネルギーの値を 0.2 J m⁻² として計算して おり、一方、Ågren^[15]や Liuら^[25]は 0.4 J m⁻²を用いている。このように研究者によって 計算に用いられる界面エネルギーは異なっている。

そこで、本項では両者の用いた界面エネルギーによる Gibbs エネルギー曲線の違いを調査した。Fig. 4.10 に計算結果を示す。 σ =0.2 とした場合、0.4 に比べ、わずかに実駆動力 $\Delta G_{m}^{tot} - \Delta G_{m}^{surf}$ が高くなるが、その差は小さく、無視できるレベルであった。そこで、本検討では Suehiro らが用いた値に合わせ、界面エネルギーを σ =0.2 とした。

4.4.5 γ/α相界面中の Nb の拡散

著者の知る限りにおいて、 γ/α 相界面における Nb の粒界拡散係数に関する実験報 告は見られない。Suehiro らはこの未知の拡散係数をフェライト相中の拡散係数の 10 倍と仮定して計算を行っている^[1]。しかし、近年、Geise と Herzig によって、 α/α 粒界で はあるが、Nb の粒界拡散係数が報告されている^[9]。これらの拡散係数を Fig. 4.11 に 示す。これを見ると、Suehiro の用いた Nb の粒界拡散係数は α/α 粒界の拡散係数に 比べて、非常に小さく、フェライト相中の拡散係数に近いことがわかる。この点で、 Suehiro らが用いた仮定の妥当性には疑問が残る。特に低温域での大きな差は粒界 拡散の活性化エネルギーをフェライト相の拡散の活性化エネルギーと等しいと仮定し たことに起因するものである。そこで、本検討では、この活性化エネルギーを同じ粒界 拡散である α/α 粒界の拡散の活性化エネルギー($Q = 80400 \text{ J} \text{ mol}^{-1}$)を用いることが妥 当であると考え、これを採用し、 D_0 について検討を行うこととした。4.5 節で実験結果 から D_0 値の評価を行うが、本項では、これに先駆けて、拡散の活性化エネルギー, Q= 80400 J mol⁻¹としたときの D_0 値が Gibbs エネルギーに与える影響を検討する。

Fig. 4.12a に D_0 に対する、それぞれの消費エネルギーを示す。また、Fig. 4.12b に は実駆動力: $\Delta G_m^{tot} - \Delta G_m^{surf}$ と総消費エネルギー: $\Delta G_m^{diff} + \Delta G_m^{friction}$ を示す。Fig. 4.12a を見て明らかなように、 D_0 の効果は主に ΔG_m^{diff} に現れる。すなわち、 D_0 の増加

122



Fig. 4.10 The total dissipation energy, $\Delta G_m^{\text{diff}} + \Delta G_m^{\text{friction}}$ and the reduced driving forces, $\Delta G_m^{\text{tot}} - \Delta G_m^{\text{surf}}$ as a function of velocity calculated using the interface energies are 0.2 and 0.4 J m⁻² for 0.25 mass% Nb steel at 1033 K with $\Delta G_{\text{Nb}}^{\text{o}} = -40000 \text{ J mol}^{-1}$.



Fig. 4.11 Diffusivities of Nb in ferrite^[1], in ferrite/ferrite grain boundary^[6], in ferrite/austenite phase interface^[1].

に伴って、 $\Delta G_{\rm m}^{\rm diff}$ の極大値は低下し、極大値をとる移動速度が増加する。このとき、 移動速度 $v = 1 \times 10^{-6}$ m s⁻¹における zone II(Fig. 4.4)の平均 Nb 濃度の変化を Fig. 4.13 に示す。 D_0 の増加に伴い、母材と粒界の拡散係数の違いに寄与すると思われる γ/α 相界面への Nb 偏析の増加により、消費されるエネルギーが増加したことが示唆さ れる。

次に、 D_0 の取りうる範囲について考察する。前述のように D_0 の増加に伴い、 ΔG_m^{diff} の極大値は高速側にシフトするため、 $\Delta G_m^{diff} \ge \Delta G_m^{friction}$ の重なりが増加する (Fig. 4.12a)。この結果、 $D_0 = 10^{-9} \ge 22$ 之ると総消費エネルギーにおいて極大値が消 滅し(Fig. 4.12b)、臨界温度が生じなくなる。これは、4.4.2 項の議論と同様、実験結果 と矛盾することから、 D_0 の上限値は 10^{-9} m² s⁻¹ となる。一方で、 D_0 が $10^{-11.5}$ より小さくな ると 1068K(0.01mass%Nb 鋼の臨界温度)における Nb の γ/α 相界面の粒界拡散係数 がフェライト相中の拡散係数を下回ることになる。粒界拡散速度が母材の拡散速度よ り遅くなることは考え難いため、これを下限とする。したがって、Nb の拡散係数におけ る D_0 の取りうる範囲は 10^{-9} から $10^{-11.5}$ m² s⁻¹ となる。



Fig. 4.12 (a) The dissipation of Gibbs energies by diffusion inside the phase interface, $\Delta G_{\rm m}^{\rm diff}$, and due to friction of the interface, $\Delta G_{\rm m}^{\rm friction}$ and (b) the total dissipation energies, $\Delta G_{\rm m}^{\rm diff} + \Delta G_{\rm m}^{\rm friction}$ and the reduced driving force, $\Delta G_{\rm m}^{\rm tot} - \Delta G_{\rm m}^{\rm surf}$ as a function of the velocity, when the diffusivities of Nb in the interface are $10^{-9} \exp(-80400/RT)$, $10^{-10} \exp(-80400/RT)$ and $10^{-11} \exp(-80400/RT)$ for 0.25 mass% Nb steel at 1033 K with $\Delta G_{\rm Nb}^{\rm o} = -40000 \text{ J mol}^{-1}$.



Fig. 4.13 Average *u*-fraction of Nb in zone II as a function of pre-exponential factor of diffusivity when the velocity is 1×10^{-6} m s⁻¹ in Fig. 4.12b.

4.5 Nb の偏析エネルギーと界面拡散係数の再評価

4.4 節で個々の物理定数が Gibbs エネルギー曲線に与える影響について検討し、 Suehiro らによって提案された Nb の γ/α 相界面への偏析エネルギー^[1]は、新たな物理 定数を用いて再評価する必要があることがわかった。本節では γ/α 相界面への Nb の 偏析エネルギー ΔG_{Nb}^{0} と粒界拡散係数を Fe-Nb-C 系を用いて再評価する。

計算には D₀を除き 4.4.1 項にて示したパラメータを用いた。ここで、拡散係数について、Suehiro らは Mn 添加量の影響を考慮しているが、事前計算によって 0mass% から 0.25mass%の間における Mn 添加の影響が Nb,C に比べ極めて小さいことが確認されたため、本検討では Mn 添加量の効果は無視した。また、Nb の偏析エネルギーは Suehiro らの報告に従って、温度と濃度の関数とした。これは、界面内部の濃度変動によって偏析エネルギーが位置により変化することを意味する。

モデルを用いた計算結果が Table 4.2の実験結果に合うように、 γ/α 相界面への Nb の偏析エネルギー $\Delta G_{\rm Nb}^{0}$ と粒界拡散係数を再評価した結果を下記に示す。

$$\Delta G_{\rm Nb}^0 = -37588 + 22.6341T - 30897 \left(u_{\rm Fe}^{\rm int} - u_{\rm Nb}^{\rm int} \right) \qquad \text{J mol}^{-1} \tag{4.16}$$

$$D_{\rm Nb}^{\rm int} = 2.4 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{-80400}{RT}\right) \qquad {\rm m}^2 {\rm s}^{-1}$$
 (4.17)

ここで、 $u_{Fe}^{int} \ge u_{Nb}^{int}$ は界面内部の Fe と Nb の濃度である。

Fig. 4.14 に再評価したγ/α相界面への Nb の偏析エネルギーを Suehiro の値と比較 して示す。本検討による偏析エネルギーの温度依存性は Suehiro のものに比べ、半 分程度となり、1068K において両者の差は 6700 J mol⁻¹まで広がる。この温度依存性 の違いは次に示す粒界拡散係数の温度依存性に寄るところが大きい。Fig. 4.15 に再 評価したγ/α相界面における Nb の粒界拡散係数を示す。Fig. 4.11 に示す Suehiro が 用いた値と比べると、低温域で大きな差が生じている。

次に、実際に式(4.16)、(4.17)を用いてγ/αの界面移動速度を計算した結果を Fig. 4.16 に示す。Table2の実験値の内、臨界温度および 0.25mass% Nbの変態速度は実験結果と非常に良い一致を示す。一方で、0.75mass% Nbの変態速度は実験結果比

128

ベ、3 倍程度高い値となった。但し、この差は Suehiro の合わせ込みでの差に比べる と、1/3 程度まで低下できており、本検討による再評価の結果は妥当であると考える。 なお、この変態速度を低下させるためには、0.75mass%Nbの γ/α 界面内部の粒界拡 散係数を小さくする必要があるが、これを合わせ込むと 4.4.5 項で示した D_0 の許容範 囲 $D_0 > 10^{-11.5}$ より小さい値が必要となり矛盾が生じる。従って、この値の整合性をより 高めるためには、Suehiro らが提案しているように、Nbの粒界拡散係数にも局所的な 濃度変動の影響を考慮する必要があると推測される。



Fig. 4.14 The Gibbs energies of Nb segregation in ferrite/austenite phase interface estimated by Suehiro et al.^[1] and the present work.



Fig. 4.15 Diffusivities of Nb in ferrite^[1], in ferrite/ferrite grain boundary^[6] and in ferrite/austenite phase interface (the present work).



Fig. 4.16 Growth rates of ferrite transformation with different Nb contents as functions of the critical temperatures calculated with Eq. (4.17) and Eq. (4.18) and experimentally measured the critical temperatures and ferrite growth rates.

4.6 結言

各種の物理定数が変態の駆動力と消費エネルギーに与える影響について Odqvistの Solute drag モデルを用いて検討した。その結果、

・新たに報告された γ/α 相界面の移動度は総消費エネルギー $\Delta G_{m}^{\text{diff}} + \Delta G_{m}^{\text{friction}}$ の極大値を増加させ、 γ/α 相界面における Nb の偏析エネルギーに影響を与える。

・ MOB2 から得られるフェライト相中の Nb の拡散係数は Suehiro らが用いた値より 大きく、これにより、総消費エネルギー $\Delta G_m^{\text{diff}} + \Delta G_m^{\text{friction}}$ を増加させる。一方で、オー ステナイト中の拡散係数の変化はほとんど影響しない。

・ γ/α相界面の界面エネルギーが駆動力や消費エネルギーに与える影響は小さい。

・ γ/α 相界面内部の Nb の粒界拡散係数は総消費エネルギー $\Delta G_{\rm m}^{\rm diff} + \Delta G_{\rm m}^{\rm friction}$ に 強く作用し、あまり大きな値とすると臨界温度が消滅し、実験結果を説明できなくなる。

加えて、新たに提案された物理定数を用いてγ/α相界面への Nb の偏析エネルギーと粒界拡散係数を次のように再評価した。

$$\Delta G_{\rm Nb}^{0} = -37588 + 22.6341T - 30897 \left(u_{\rm Fe}^{\rm int} - u_{\rm Nb}^{\rm int} \right) \qquad \text{J mol}^{-1}$$
$$D_{\rm Nb}^{\rm int} = 2.4 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{-80400}{RT}\right) \qquad \text{m}^2 \,\text{s}^{-1}$$

この値を用いた計算結果は実験結果(臨界温度、変態速度)を非常によく再現できた。

参考文献

- [1] M. Suehiro, Z.- K. Liu, J. Ågren : Acta Metall. 44, (1996), 4241.
- [2] G. P. Krielaart, J. Sietsma, S. van der Zwaag : Mater. Sci. Eng. A, 237A, (1997), 216.
- [3] J. J. Wits, T. A. Kop, Y. van Leeuwen, J. Seitsma, S. van del Zwaag : Mater. Sci.
- Eng. A, 283A, (2000), 234.
- [4] M. Hillert, L. Höglund : Scr. Mater., 54, (2006), 1259.
- [5] E. Gamsjäger, M. Militzer, F. Fazeli, J. Svoboda and F. D. Fischer : Comp. Mater. Sci. 37, (2006), 94.
- [6] E. Kozeschnik and E. Gamsjäger : Metall. Mater. Trans. A, 37 A, (2006), 1791.
- [7] E. Gamsjäger : Mater. Sci. Forum, (2007), 2570.
- [8] N. Oono, H. Nitta, Y. Iijima : Mater. Trans. 44, (2003), 2078.
- [9] J. Geise, C. Herzig : Z. Metallkde. 76, (1985), 622.
- [10] J. Odqvist, M. Hillert, J. Ågren : Acta Mater., 50, (2002), 3211.
- [11] J. Odqvist, B. Sundman, J. Ågren : Acta Mater., 51, (2003), 1035.
- [12] J. Odqvist, J. Ågren : International Forum for the properties and Application of IF
- steels, IF steels 2003, Japan, 325.
- [13] J.-O. Andersson, J. Ågren : J. Appl. Phys. 72, (1992), 1350.
- [14] M. Hillert, B. Sundman : Acta. Metal., 24, (1976), 731.
- [15] J. Ågren : Acta Metall., 37, (1989), 181.
- [16] C. Zener : Trans. AIME, 167, (1946), 550.
- [17] S. Crusius, G. Inden, U. Knoop, L Höglund and J. Ågren : J. Z. Metallkd. 83 (1992),673.
- [18] A. Borgenstam, A. Engström, L Höglund, J. Ågren : J. Journal of Phase Equilibria,
- 21, (2000), 269.
- [19] M. P. Puls, J. S. Kirkaldy : Metall. Trans., 3, (1972), 2777.
- [20] M. Hillert : Met. Trans. 6, A, (1975), 5.
- [21] J. Fridberg, L. E. Törndahl, M. Hillert : Jernkont. Ann. 153, (1969), 263.

- [22] J. Ågren : Sci. Mater., 20, (1986), 1507.
- [23] B. Jönsson : Z. Metallkd., 85, (1994), 498.
- [24] Assessed from the data presented in Landholt Börnstein : 'Impurity diffusion of Ni
- in bcc Fe' 26, (1990), ed. H. Mehrer:.
- [25] Z. -K. Liu, J. Ågren : Acta. metal. 37, (1989), 3157.

第5章 Solute Drag 理論を基にした相界面析出モデル

本章では Lagneborg の相界面析出モデルをベースに Odqvist が提案した Solute Drag を考慮した相変態モデル(第4章)を組み合わせた新しい相界面析出のモデル を提案する。更に、このモデルを用いて、種々のパラメータの影響を明らかにするとと もに、第3章の実験データとの比較により、モデル妥当性を評価する。

5.1 緒言

合金炭化物による分散強化は鋼を強化する上で非常に効果的な手法である。高 強度鋼板ではこの効果を狙い、フェライト相中の均一析出やマルテンサイト焼戻し中 の転位上析出などが利用されており、この析出現象を予測する優れたモデルがいく つも提案されている^{[1]-[5]}。一方で、γ/α相変態中の相界面に析出する相界面析出は、 これまで鋼板の強化に使われることが少なかったが、更なる高強度化と加工性の両 立が望まれる今後の高強度鋼板において、その利用が期待されている^[6]。

この相界面析出は古くからよく知られた現象であり、40年以上前から研究が行われ ている。Honeycombe^{[7][8]}は Campbell の実験結果^[9]を元に planar 型の相界面析出の 形成機構として"Ledge 機構"を提案した。Ledge 機構ではy/a相変態は "Ledge"の横方向(相変態と垂直の方向)への動きにより進行し、析出物は Terrace (Ledge と垂直に存在する不動界面)上に核生成・成長することで列を形成するとして いる。また、Terrace はy/a相の界面エネルギーが最低となる{111}y//{110}aを取ること が定義されている。その後、Rick らにより相界面析出には non-planar 型が存在するこ とが報告され、これを説明するために、"Bowing 機構"や"Quasi-ledge 機構"が提案さ れた^[10]。Table 5.1 にこれまで提唱されている相界面析出の形成機構をまとめる。これ に対し、第3章にて Nb 炭化物の列が上記のy/a相界面に一致しないことが多く、こ れらの界面析出物は従来の Ledge 機構では説明できないことを示した^[6]。そして、こ れに代わり、Nb 炭化物が析出する Terrace が最低エネルギー界面以外も取りうる可 能性について提案した。すなわち、Ledge 機構は認めつつ、析出面は

{111}γ//{110}αの方位関係より整合性の低い界面(高エネルギー界面)を取りうると する仮説である。本仮説が妥当であれば、{111}γ//{110}αの方位関係にない相界面 析出についても、Ledge機構にて説明することができる。本章で提案するモデルは、 この仮説を採用し、Ledge機構をベースとした。

これまで報告されている Ledge 機構をベースとしたモデルは大きく分けて2つのタ イプが存在する。ひとつは Rios らによって提案されたモデル^{[11][12]}で、相界面析出の 変態、析出は Ledge 後方に存在するフェライト相中の合金元素の粒内拡散に律束さ れると仮定している。この仮定では合金元素の移動速度が非常に遅いことから、相界
面析出のような早い析出挙動をシミュレートするためには、いくつかの過剰なパラメー タや補正が必要となる。もうひとつのタイプは Lagneborg らにより提案されたモデル^[13] で、変態と析出は Ledge 界面内部の合金元素の粒界拡散によって進行すると仮定し ている。この仮定では、実験値の再現に、前者のような過剰なパラメータや補正を必 要としない。

次に、γ/α相変態について考える。相界面析出を起こす添加元素のいくつかはγ/α 相界面に偏析し、Solute Drag 効果によりγ/α相変態を遅延させる^[14]。先述のように相 界面析出は相変態と析出の競合であるから、この Solute Drag によるγ/α相変態の遅 延は、相界面析出にも強く作用すると考えられる。Solute Drag 現象のモデルは、 Hillert と Sundman によって2元系合金に対して最初に提案され^[15]、多元型を取り扱 える形へ改良された^[16]。近年、このモデルをベースとして移動界面における局部平 衡からのずれを厳密に取り扱うモデルが Odqvist らによって提案されている(第4章 参照)^{[17]-[19]}。

そこで、本章では Lagneborg らが提案した Ledge 機構をベースとした相界面析出 のモデルと Odqvist の Solute Drag を考慮できる相変態モデルを組み合わせた新し い相界面析出のモデルを提案し、これを Fe-Nb-C 系に適用、第3章の実験結果と比 較することでモデルの妥当性を評価する。

Table 5.1 The characters of each mo	del
-------------------------------------	-----

	Ledge	Bowing	Quasi-ledge
	mechanism	mechanism	mechanism
Shape	nlanar	non-planar	non-planar
of rows	pianai	(curved)	(curved)
		irregular	
Spaces	regular	and	regular
		course	
Direction of	Sideways	Vortical way	Sideways
moving	(ledge)	venical way	(quasi-ledge)
	Lowest energy	Random	Random
Interface plane	interface (K-S)*	(higher energy	(higher energy
	{110}α//{111}γ	interface)	interface)
Interface coherency	semi-coherent	incoherent	incoherent

* Interface plane doesn't have to be the lowest energy interface ^{[5],[7]}.

5.2 相界面析出モデル

5.2.1 Lagneborg モデルと本モデルの概要

Lagnegorg らは Honeycombe が提案した Ledge 機構に基づいた相界面析出モデ ルを提案している^[13]。すなわち、Ledge の動きによる γ/α 相変態の進行と Terrace 上の 析出をモデル化したものである。このモデルにおいて、彼らは、Terrace 界面は Ledge 界面より整合性が高いことから、合金元素の拡散係数が小さい($D_k^{terrace} \ll D_k^{ledget}$)と 仮定し、Ledge 界面から Terrace 界面への拡散は無視できるとした。その上で、相界 面析出を共析反応の一種と捉え、Ref. [20],[21]で提案されている共析変態の式を Ledge 界面に接するフェライト相の濃度プロファイル計算に適用した。すなわち、共析 変態式中の係数 α を Ledge の移動速度, v^L (m s⁻¹)、析出列の列間隔, λ (m)、界面厚 さ, δ_0 (m)を用いて下式のように定義した。

$$\alpha = \frac{4v^L \lambda^2}{D_{Nb}^{\text{int}} \delta_0} \tag{5.1}$$

ここで、は D_{Nb}^{int} は γ/α 相界面における Nb の粒界拡散係数(m s⁻¹)である。

Lagneborgらのモデルでは Ledge 界面に沿って合金炭化物に向かう元素の流れ のみを考慮しているが、実際の相界面析出では元素は同時に Ledge 界面の移動方 向(Ledge 界面と垂直方向)にも流れ、この方向の拡散が Solute Drag 効果による変 態遅延を引き起こす。従って、彼らのモデルは相界面への偏析とこれに起因する Solute Drag 現象を厳密に取り扱うことができない。本章で提案する新しいモデル構 築の目的は彼らのモデルにこの効果を導入することにある。

本モデルの概念図を Fig. 5.1 に示す。 図中 ABCD で囲まれたグレーの領域は有限の厚さ(36)と幅(λ)を持つ Ledge 界面である。 Nb は Ledge 界面内部を共析反応のように Ledge の移動方向(from A-B to C-D)に垂直に流れ、同時に Ledge の移動方向に平行(from B-C to A-D)にも流れる。



Fig. 5.1 Schematic drawing of the present model, (a) relation between ledges and precipitation rows and (b) detail description around the ledge and the concentration profile images.

5.2.2 境界条件

本モデルでは以下に示す4つの境界条件を採用する。

①フェライト相中の炭素の拡散係数は合金元素に比べ非常に速い $(D_{c}^{a} >> D_{M}^{a})$ ことから、B-C間の炭素活量は一定とする^{[2][5][6][22]}。これによって、 B-C間の炭素活量が決まれば、点Cにおけるフェライト相中の合金元素の濃度 はフェライト相と析出物の局所平衡条件から求めることができる。 ②析出物とLedge 界面の境界(C-D間)では合金元素とCの濃度は一定とする。 本モデルでは、Ledge 界面の厚さが非常に小さいため許容できる仮定と考える。 ③Lagneborg と同じく、相界面析出は共析反応と類似した現象と仮定し、 γ /int_L 境界(A-D間)における合金元素の濃度は初期濃度 $u_{Nb}^{,a}$ で一定とした(相変態 進行によるオーステナイト相への合金元素の濃化は起こらない)。 ④ γ /int_T境界(A-B間)を超える合金元素の流れ込みは、オーステナイト相中の 拡散係数が非常に小さいことから、無視できるとした。

5.2.3 Ledge 界面内の流束

Ledge 界面内部の位置(X,Y)における Y 方向(from B-C to A-D)の流束, J_k^{Y-XY} (mol m⁻² s⁻¹) は界面の移動方向の流束であるから、第4章の式(4.9)と同様に、Y 方向の拡散ポテンシャル勾配 $\nabla \phi_k^{Y-XY}$ を用いて以下のように表すことができる^{[18][23]}。

$$J_{k}^{Y-XY} = -\frac{D_{k}^{XY}}{RT} \nabla \phi_{k}^{Y-XY}$$
(5.2)

位置(X,Y)における拡散ポテンシャル(J mol⁻¹) は k が置換型元素の場合、 $\phi_k^{Y-XY} = \mu_k^{Y-XY} - \mu_{Fe}^{Y-XY}$ 、k が侵入型元素の場合、 $\phi_k^{Y-XY} = \mu_k^{Y-XY}$ となる。 D_k^{XY} は界面内部の位置 (X,Y)における元素kの粒界拡散係数(m² s⁻¹)を示す。

一方で、Ledge 界面内部の位置(X,Y)における X 方向(from A-B to C-D)の流 束, J_k^{X-XY} は式 (5.2)と垂直方向の流れになる。この流束についても、同様の式で表す ことができるので、X 方向の拡散ポテンシャル勾配, $\nabla \phi_k^{X-XY}$ を用いて次のように表す。

$$J_{k}^{X-XY} = -\frac{D_{k}^{XY}}{RT} \nabla \phi_{k}^{X-XY}$$
(5.3)

ここで、定常状態を仮定すると、mass balanceから、位置(X,Y)における式(5-2)、式(5-3)の流束は以下の式を満たす。

$$\frac{v^{L}}{V_{m}}\left(u_{k}^{XY}-u_{k}^{X\alpha}\right)=J_{k}^{Y-XY}+\int_{0}^{Y}\frac{\partial J_{k}^{X-XY}}{\partial X}dY$$
(5.4)

ここで、 V_m はモル体積 ($m^3 mol^{-1}$)を示す。なお、 u_k^{XY} は Ledge 界面内部の位置(X,Y) における元素 kの濃度、 $u_k^{X\alpha}$ はフェライト相境界(B-C)の位置 X における元素 kの濃 度を表す。これらの濃度は下記に示す u-fraction を用いる。

$$u_k = \frac{x_k}{\sum_i x_i}$$
(5.5)

ここで、 x_k は元素 kのモル分率であり、総和(Σ)は置換型元素 iの全てに対して実施 する。Ledge 界面内部(ABCD)の濃度プロファイルは Y 方向に式(5.4)を随時算出し ていくことで数値解として得ることができる。

5.2.4 オーステナイト相中の流束

式(4.7)と同様、オーステナイト中の長範囲の炭素拡散に律速されるフェライトの成長速度は線型勾配近似を用いて式(5.6)のように示すことができる。

$$\frac{v}{V_m} = \frac{D_C^{\gamma}}{2s} \frac{\left(u_C^{b0} - u_C^{\gamma 0}\right)^2}{\left(u_C^{b0} - u_C^{\alpha 0}\right)\left(u_C^{\gamma 0} - u_C^{\alpha 0}\right)}$$
(5.6)

ここで、 u_c^{b0} は α/γ 相境界のオーステナイト中の炭素濃度、 $u_c^{\alpha0}$ はフェライト相中の 炭素濃度を示す。また、 $u_c^{\gamma0}$ は界面から無限遠に離れた位置のオーステナイト相中 の炭素濃度を表し、本検討ではオーステナイト相中の平均炭素濃度とする。sは炭素 の長範囲拡散のための拡散域の長さを示し、 D_c^{γ} はオーステナイト相中の炭素の拡 散係数を示す。

Ledge 型の相変態は Fig. 5.2 に示すように、界面形状が階段状になっていることに 加え、炭素の長範囲拡散の方向と Ledge の移動方向が異なるため、粒界における炭 素濃度と式(5.6)における u_c^{b0} を関連づけることが非常に難しい。加えて、Ledge 型の 相変態における炭素濃度は α /int 境界 (A-B 間、A-D 間)の位置によって変化してお り(例えば、Ledge 上と Terrace 上で炭素濃度が異なる。)、界面の濃度は一定ではな い。そこで、本検討では Ledge の移動方向の拡散域の長さを炭素の長範囲拡散の 方向 (マクロ的な変態の進行方向)と関連付けることで Ledge の移動速度, v^L として下 記のように表す。

$$\frac{v^{L}}{V_{m}} = \frac{D_{C}^{\gamma}}{2s\sqrt{\lambda^{2} + b^{2}}} \frac{\left(u_{C}^{X\gamma} - u_{C}^{\gamma 0}\right)^{2}}{\left(u_{C}^{X\gamma} - u_{C}^{X\alpha}\right)\left(u_{C}^{\gamma 0} - u_{C}^{X\alpha}\right)}$$
(5.7)

ここで、 $u_C^{X_{\gamma}}$ は γ /int_L境界(A-D間)におけるオーステナイト相中の炭素濃度, $u_C^{X_{\alpha}}$ は α /int_L境界(B-C間)におけるフェライト相中の炭素濃度を表し、bは Ledge 間の平均 距離(Fig. 5.1(a)参照)を示す。なお、Ledge に沿った X 方向の位置によって炭素濃 度がわずかに異なるため、本検討では、Ledge のそれぞれの位置で位置毎の Ledge の移動速度を計算している。ただし、計算の結果、この速度差は無視できるほど小さ いことが確認できている。

5.2.5 Ledge 界面内部のエネルギー散逸と析出の駆動力

Ledge 界面における個々の Gibbs エネルギーは第4章の式をベースとするが、 Ledge 界面は有限の長さをもつため、これを考慮した形となる。



Fig. 5.2 Schematic drawing of a diffusion zone

Ledge 界面の移動のための駆動力は界面の両側の相(フェライト相、オーステナイト相)の化学ポテンシャルの差から求めることができる。Ledge 機構において、X 方向 への界面移動は Y 方向の移動に比べて極めて小さいことから、X 方向の駆動力は 無視できるとし、Ledge 界面の移動の駆動力, ΔG_m^{tot} (J mol⁻¹) は式(4.1)を X 方向に積 分した形で表す。

$$\Delta G_m^{tot} = \sum_{i=1}^n \int_0^\lambda u_i^{X\alpha} \left(\mu_i^{X\gamma} - \mu_i^{X\alpha} \right) dX$$
(5.8)

ここで、 $\mu_i^{X\gamma} \geq \mu_i^{X\alpha}$ は γ/int_L 境界(A-D間)および α/int_L 境界(B-C間)の位置 X における 元素 *i* の化学ポテンシャル(J mol⁻¹)である。

Y 方向の元素の拡散により消費されるエネルギー, ΔG_m^{diffY} (J mol⁻¹)も式(4.2)に X 方向の積分を加えた形となり、次のように表すことができる^[15]。

$$\Delta G_m^{diffY} = -\frac{V_m}{v^L \lambda} \sum_{k=1}^{n-1} \int_0^\lambda \int_0^{3\delta} J_k^{Y-XY} \frac{\partial \phi_k^{XY}}{\partial Y} dY dX$$
(5.9)

ここで、3 δ は界面厚さ(m)(5.2.6 項参照)。総和(Σ)は全ての元素 kに対して行い、積分(\int)は Ledge 界面全体に対して実施する。

同様に、X 方向の元素の拡散により消費されるエネルギー, ΔG_m^{diffX} , (J mol⁻¹)は式 (5.10)の形で表すことができる。

$$\Delta G_m^{diffX} = -\frac{V_m}{v^L \lambda} \sum_{k=1}^{n-1} \int_0^{3\delta} \int_0^\lambda J_k^{X-XY} \frac{\partial \phi_k^{XY}}{\partial X} dX dY$$
(5.10)

Ledge 界面の移動時の摩擦によって消費されるエネルギー, $\Delta G_m^{friction}$, (J mol⁻¹)は式 (4.3)に Ledge 長さ, λ を掛けた形となる^[16]。

$$\Delta G_m^{friction} = \frac{v^L}{M} V_m \lambda \tag{5.11}$$

ここで、Mは γ/α 相界面の移動度(m⁴J⁻¹s⁻¹)である。

界面張力については、一般の変態では第4章に示した通り、Zenerの最大成長速の仮定^[24]から求めるが、Ledgeの進行に伴う界面の増加量から、表面張力を下記の式で考慮することとした。

$$\Delta G_m^{surf} = \sigma V_m \frac{\Delta A}{\Delta V} \tag{5.12}$$

ここで、 σ は γ/α 相界面の界面エネルギー($J m^2$)、 ΔA 、 ΔV はそれぞれ変態による体積、表面積の増加量を示す。

界面移動の駆動力と界面の移動により消費されるエネルギーのつり合いについては、X方向の拡散によるエネルギー消費項が加わり、式(4.5)は以下の式となる。

$$\Delta G_m^{tot} = \Delta G_m^{diffY} + \Delta G_m^{diffX} + \Delta G_m^{friction} + \Delta G_m^{surf}$$
(5.13)

ここでも、第4章と同様に、図の見やすさから、以降、実駆動力: $\Delta G_m^{tot} - \Delta G_m^{surf}$ と総消費エネルギー: $\Delta G_m^{diffY} + \Delta G_m^{diffX} + \Delta G_m^{friction}$ を用いて議論を行う。

5.2.6 シミュレーションのための界面特性

計算のために Ledge 界面は進行方向となる Y 方向に 3 つのゾーンに分割し ^{[17][18][19]}、界面移動のない X 方向へのゾーン分割は行わないこととした(Fig. 5.1(b))。 Y 方向の各ゾーンの厚さは 1nm とし、各ゾーンの特性は、Zone II が純粋な界面特性 を持つ領域、Zone I と Zone III はそれぞれ、 α /zone II と γ /zone II の混合した特性を 持つ領域とし^[18]、Zone II の界面特性は化学ポテンシャルを $\mu_i^{\theta_XY}$ 、拡散移動度を $M_i^{\theta_XY}$ とする。各ゾーンの詳細な特性を Table 5.2 に示す。ここで、 $M_i^{X\alpha}$ は元素 iの α /int_L境界(B-C間)の位置 X における拡散移動度(diffusional mobility: $M_i = D_i/k_B T$)を 示し、 $M_i^{X_j}$ は同じく元素 $i \circ \gamma/int_L$ 境界(A-D 間)の位置 X における拡散移動度を示す。

Zone II の化学ポテンシャル(J mol⁻¹)は式(4.10)と同じく位置(X,Y)に対して下記の 形で表す^[14]。

$$\mu_i^{\theta_-XY} = \frac{\mu_i^{X\alpha} + \mu_i^{X\gamma}}{2} + \Delta G_i^{seg^{XY}}$$
(5.14)

ここで、 ΔG_i^{segXY} は元素 $i \circ n \gamma / \alpha$ 相界面への偏析エネルギー($J \mod^{-1}$)を示す。式(5.14) からわかるように、偏析エネルギーは偏析傾向が強いほど、より低い値をとる。

zone	zone l	zone II	zone III
range	$0 \le Y \le \delta$	$\delta \leq Y \leq 2\delta$	2δ≤ Y ≤3δ
μ_i^{XY}	$\mu_i^{XY} = (1 - Y/\delta) \mu_i^{X\alpha} + Y/\delta \cdot \mu_i^{\theta}$	$\mu_i^{XY} = \mu_i^{\theta XY}$	$\mu_{i}^{XY} = (3 - Y/\delta) \mu_{i}^{\theta_{-}XY} + (Y/\delta - 2) \mu_{i}^{X}$
M_i^{XY}	$\ln M_i^{XY} = (1 - Y/\delta) \ln M_i^{X\alpha}$	$M_i^{XY} = M_i^{\theta - XY}$	$\ln M_i^{XY} = (3 - Y/\delta) \ln M_i^{\theta - XY}$
	$+Y/\delta \cdot \ln M_i^{\theta-XY}$		$+(Y/\delta-2)\ln M_i^{X\gamma}$

Table 5.2 The properties at position (X, Y) in each zone of the interface.

5.2.7 数值解析手法

ここでは、界面内部の濃度プロファイルの数値解の導出方法について述べる。界面内部のそれぞれのゾーンを等間隔に分割し(X方向に n_x、Y方向に n_y)、四角形のエレメントに区切る。分割数は十分な精度を得るために、Y方向には n_y>10とし、X方向は列間隔に応じて n_x>5とした。

界面内部の濃度プロファイルの数値計算を求める前に、まず、変態速度に応じた α/int_L 境界(B-C間)上の炭素活量を見積もる必要がある。この炭素活量は位置 X に かかわらず一定であるが、X 方向の流れの影響を受けるため、そのままでは計算が 難しい。そこで、X 方向の流れが無視できる、X=0、 λ = ∞の位置(J_k^{X-XY} が無視できる ほど小さい位置)を仮想し、この1列で式(5.2)、式(5.4)、式(5.7)を解くことにより求めた。

その後、 α/int_L 境界 (B-C 間)の n_x 個の $u_{Nb}^{X\alpha}$ を任意に与え、この $u_{Nb}^{X\alpha}$ と炭素の等 活量条件から α/int_L 境界 (B-C 間)上の n_x 個の $u_C^{X\alpha}$ を求める。このように、 α/int_L (B-C 間)境界の Nb、C の濃度を全て定めた後、式(5.2)から式(5.4)を使って界面内部の全 ての位置の濃度計算を行う。最終的に γ/int_L 境界 (A-D 間)の全ての $u_{Nb}^{X\gamma}$ が $u_{Nb}^{\gamma0}$ に 一致するまで、任意に定めた $u_{Nb}^{X\alpha}$ を調整し、繰り返し計算を行う。このように濃度プロ ファイルが得られた後に、次項で述べる界面上で核生成・成長する析出物を計算す る。

5.2.8 静止界面における析出

相界面析出による析出物は母相と方位関係 (MC 析出物が Baker-Nutting の方位 関係、M₂₃C₆ 析出物が Kurdjumov-Sachs の方位関係)を持つことが報告されている ^{[7]-[10][25]}。これより、析出物はγ/α//int 3 重点となる点 B のフェライト側で核生成している と推測される。一方で、析出物の成長は Terrace 上に存在する元素が粒界拡散によ って進むと考えられる。そこで、本検討では析出の核生成の駆動力はフェライト相の 値を利用し、拡散係数についてはγ/α相の粒界拡散係数を用いることとした。相界面 析出は上記のように界面の影響を受けるものの現象としては一般の析出と同じである ことから、第 2 章で報告した析出モデルをベースにモデルを構築した。本項では NbC を例にとってモデルの析出計算部分について説明する。 式(2.1)と同じく、古典的核生成理論^{[26] [27]}から、単位体積当たりの析出物の核生 成速度は下記のように表すことができる。

$$I = \frac{D_{Nb}^{\text{int}} x_{Nb}^{0\alpha}}{a_{\alpha}^{2}} N \exp\left(\frac{-\Delta G^{*}}{k_{B}T}\right)$$
(5.15)

ただし、先述のように D_{Nb}^{int} は粒界の拡散の影響を強く受けることから、 γ/α 相界面の Nb の粒界拡散係数(= $M_{Nb}^{\theta,XY}RT$)とし、析出位置は点 B と仮定し、核形成濃度, $x_{Nb}^{0\alpha}$ は点 B の Nb 濃度とした。一方で、核生成サイトはフェライト相であることから、 a_{α} はフ ェライト相の格子定数(m)、 ΔG^* はフェライト相中の析出物の核生成の活性化エネル ギー(J)とした。 k_B は Boltzmann 定数(J K⁻¹)、N は単位体積当たりの核生成サイト数 (m⁻³)である。本検討では、核生成サイトは Nb 元素の存在する位置と仮定し、N= $x_{Nb}^{0\alpha}N_a/V_m$ 、とした。なお、 N_a は Avogadro 数(mol⁻¹)である。

核生成後、合金炭化物の成長は Terrace 界面上の Nb の粒界拡散によって律速される。成長速度は下記のように表すことができる^{[2][4][28][29]}。

$$v^{P}\left(\frac{x_{Nb}^{prec}}{V_{m}^{p}}-\frac{x_{Nb}^{i\alpha/prec}}{V_{m}}\right) = \frac{D_{Nb}^{\text{int}}}{r^{prec}}\left(\frac{x_{Nb}^{0\alpha}}{V_{m}}-\frac{x_{Nb}^{i\alpha/prec}}{V_{m}}\right)$$
(5.16)

ここで、 v^{p} は NbC の成長速度(m s⁻¹)、 V_{m}^{p} は NbC のモル体積(m³ mol⁻¹)、 r^{prec} は析出 物の半径(m)、 x_{Nb}^{prec} と $x_{Nb}^{i\alpha/prec}$ はそれぞれ析出物中、Terrace 界面/析出物境界の Terrace 界面側の Nb 濃度である。後者については、炭素の拡散係数が Nb の拡散 係数に比べ非常に大きい($D_{Nb}^{int} << D_{C}^{int}$)ことから、Terrace 界面上で炭素の活量が等 しくなることを利用して導出する。

本検討でも第2章で提案したモデルと同じく、析出物の曲率の効果を考慮すること とした。Terrace界面と析出物の間の局所平衡は析出物の曲率の効果を考慮すると 式(5.17)のように表すことができる。

$$\mu_i^{prec} + \frac{2\sigma^{\alpha/prec}V_m^p}{r^{prec}} = \mu_i^{\alpha}$$
(5.17)

ここで、 μ_i^{prec} と μ_i^{α} はそれぞれ析出物中、フェライト相中の化学ポテンシャル、 $\sigma^{\alpha prec}$ は NbC/フェライト相の界面エネルギー(Jm⁻²)である。

相界面析出の界面上の核生成・成長は不動界面が発生した時点から次のLedge の到来により消滅するわずかな時間の間にだけ起こる現象である。すなわち、ある位 置に Terrace 界面が存在する時間とは、Fig. 5.1 (a)の点 P(Fig. 5.1 (b)の点 B)で始ま り、次のLedge(Q-Q')が点 Pに到達した時に終了する。従って、この不動界面の存 在する時間 t_{N-G} 、(s)は下記のように見積もることができる。

$$t_{N-G} = \frac{b}{v^L} \tag{5.18}$$

ここで、b は Ledge 間の間隔である (Fig. 5.1 (a)参照)。

相界面析出における次のイベントとして、次の Ledge が到着したときに大量な元素 の流れ込みがあり、これにより、析出物は急激な成長を起こす。Ledge (Q-Q')が点 P に到達したとき、Nb は点 P に存在する析出物に向かって X 方向に流れ込み、全て 析出物の成長によって消費されると仮定して、mass balance から、この析出物の成長 は以下のように表すことができる。

$$\frac{x_{Nb}^{prec}N^{prec}\delta_X}{V_m} \left(\frac{4\pi}{3}r_{final}^3 - \frac{4\pi}{3}r_0^3\right) = \frac{1}{v^L} \int_0^{3\delta} J_i^{0Y} dY$$
(5.19)

ここで、 J_i^{OY} は点(0,Y)における Nbの流束、 r_{final} と r_0 はそれぞれ J_i^{OY} による急激な成 長前後の平均析出物粒径、 N^{prec} は不動界面に存在する析出物の密度(m⁻³)である。 また、 δ_X は Terrace 界面の厚さ(m)を表す。 5.3 計算結果

5.3.1 計算に用いたパラメータ

本検討では、第3章で示した実験条件、結果に合わせて^[6]、計算の標準条件を初 期濃度:Fe -0.03at%Nb-0.23at%C、温度:T=973K、列間隔: λ =47nm とした。このとき、 フェライト相、オーステナイト相のモル体積は V_m =7×10⁻⁶ m³mol⁻¹で一定とした。

第4章の検討結果^[30]から、γ/α相界面の界面エネルギーはσ=0.2 J/m²とし^[14]、フ ェライト相、オーステナイト相の拡散係数は DICTRA^[1]のデータベース MOB2 を用い て導出した。また、γ/α相界面の移動度については Wits の提案した下式を用いた^[31]。

$$M = 1.7 \times 10^{-5} \exp\left(-140000/RT\right) \quad m^4/J \, s \tag{5.20}$$

γ/α相界面への Nb の偏析エネルギーおよびγ/α相界面における Nb の粒界拡散係数 は 4.5 節で再評価した式(5.21)、式(5.22)を採用した。

$$\Delta G_{Nb}^{seg} = -37588 + 22.6341T(K) - 30897 \left(u_{Fe}^{int} - u_{Nb}^{int} \right) J/mol$$
(5.21)
$$D_{Nb}^{int} = 2.377 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{-80400}{RT} \right) m^2 / s$$
(5.22)

一方で、炭素の γ/α 相界面への偏析エネルギーについては、計算の単純化のため、 $\Delta G_C^{seg}=0$ とした。

また、γ/α相界面における炭素の粒界拡散係数、および、炭素の長範囲拡散の拡 散ゾーンの幅は標準条件として、前者は、Pulsらの報告を参考^[32]にフェライト相中の 拡散係数を用いることとし、後者は、1×10⁻⁶mと置いた。炭素の拡散係数および拡散 ゾーンの幅の妥当性については 5.3.3 項、5.3.4 項にて詳細議論する。

5.3.2 相界面析出の計算結果

Fig. 5.3 に 5.3.1 項の条件にて計算したときの実駆動力, $\Delta G_m^{tot} - \Delta G_m^{surf}$ と総消費エネルギー, $\Delta G_m^{diffY} + \Delta G_m^{diffX} + \Delta G_m^{friction}$ 、および、それぞれの消費エネルギーを示す。こ

れを見ると、一般の変態時(Fig. 4.3)と各エネルギー曲線の変化は同じ傾向を示す。 すなわち、Ledge の移動速度の増加に伴い、実駆動力は徐々に低減し、 ΔG_m^{diffY} や ΔG_m^{diffX} は極大値を持つ(ピークとなる Ledge 速度は Y 方向で v^L =3×10⁻⁶ m/s、X 方向 で v^L =5×10⁻⁷ m/s)。しかし、拡散による消費エネルギーのピークは Fig. 4.3 に比べると 変化が小さい上、極大値付近でも $\Delta G_m^{friction}$ の影響を強く受けるため、総消費エネル ギーが極大値を持つことはない。例えば、Fig. 5.3 中に矢印で示す実駆動力と総消 費エネルギーの交点(v^L =3.23×10⁻⁶ m/s)近くでは ΔG_m^{diffY} + ΔG_m^{diffX} の寄与率は総消費 エネルギーの 3 割程度である。なお、式(5.13)に示すように、実駆動力と総消費エネ

Fig. 5.4 に Fig. 5.3 における Ledge の実速度 v^L =3.23×10⁻⁶ m/s での Ledge 界面内 部の濃度プロファイルを示す。Nb の濃度は Fig. 4.4 と同様、zone II において最大値 を示すが、Ledge 界面では X 方向の Nb の流れがあるため、X 方向の位置により濃 度が変化する (Fig. 5.4 (a))。Fig. 5.4 (b)に X 方向の Nb の濃度変化を示す。Nb の粒 界への偏析は界面/析出物境界(C-D 間)に近づくにつれ低下する。一方で、炭素濃 度は Y 方向には zone II 域を除き、単純に増加し、X 方向はほとんど変化がない(F

ig. 5.4 (c))。Fig. 5.4 (b)の Y=0nm (α/int_L境界:B-C 間)の濃度プロファイルを拡大 したものを Fig. 5.4 (d)に示す。X=0 位置の Nb 濃度は Y=1nm、2nm に比べ、絶対値 は 1/20 以下であるが、点 B から点 C にむけて同じ濃度勾配を示す。

5.3.3 炭素の粒界拡散係数の影響

本検討では Pulsらの報告^[32]に従い、炭素のγ/α相界面の粒界拡散係数の標準条件をフェライト相中の拡散係数と同等とした。本項では炭素の粒界拡散係数が Ledgeの実速度に及ぼす影響を調査し、この値の妥当性を評価する。

炭素の粒界拡散係数を 2.0×10⁶ m²/s (= D_c^{α}) から 2.0×10⁵ m²/s(=10× D_c^{α})まで変化 させたときの Ledge の実速度の変化を Fig. 5.5 に示す。これを見ると、Ledge の実速 度は D_c^{int} の変化に対してほとんど変化しない。これは、 γ/α 相変態が Nb の粒界拡散 やオーステナイト相中の炭素の拡散に律速されており、炭素の粒界拡散の影響は極



Fig. 5.3 The driving force acting across the interface, $\Delta G_m^{tot} - \Delta G_m^{surf}$, the dissipation of Gibbs energy by diffusion in Y direction inside the interface ΔG_m^{diffY} , that in X-direction, ΔG_m^{diffX} , the dissipation due to the friction of the interface, $\Delta G_m^{friction}$ and the total dissipation energy, $\Delta G_m^{diffY} + \Delta G_m^{diffX} + \Delta G_m^{friction}$ at 973 K and with λ =47nm.



Fig. 5.4 Composition profiles at 973 K, with λ =47nm and ν^{L} =3.23×10⁻⁶ m/s, (a) for niobium in Y-direction, (b) for niobium in X-direction, (c) for carbon in Y-direction and (d) for niobium at ferrite/interface boundary(B-C) in X-direction.



Fig. 5.5 Actual ledge velocity as a function of diffusivity of C in α/γ phase interface at 973 K with $\lambda = 47$ nm.

めて低くいことに起因すると思われる。従って、本検討における炭素の粒界拡散係数 をフェライト相中の拡散係数と同等として計算を行うことは妥当と考える。

5.3.4 炭素の拡散幅の影響

5.2.4 項において、炭素は非常に拡散が早いため、γ/α相界面の移動速度は炭素 の長範囲拡散によって決まること、および、Ledge 機構におけるγ/α界面濃度は位置 によって異なることから、変態速度については、長範囲の拡散域とLedgeの進行方向 の拡散域の関係を用いた式(5.7)によってLedge 界面の移動速度として求めることを 説明した。本項では、この炭素の長範囲の拡散領域の幅の影響について検討する。 Fig. 5.6 はこの 拡散領域の幅に対する Ledge の実速度の変化を示す。Ledge の実速 度は拡散領域の長さとほぼ逆比例の関係の関係を持ち、本検討の標準条件とした 1×10⁻⁶mを超えると実速度の変化は極めて小さくなる。

γ/α相界面への Nb の偏析エネルギー(式(5.21))およびγ/α相界面における Nb の 粒界拡散係数(式(5.22))を導いた第4章のパラメータ評価^[30]において、本モデルの 長範囲拡散,s に当たる炭素の拡散領域の幅は平均で1×10⁻⁶m であり、加えて、先述 のように、この値を超えても本計算の範囲内では実速度への影響は小さいことから、 長範囲拡散の幅として1×10⁻⁶m を用いることは妥当と考える。

5.3.5 列間隔の影響

相界面析出において、炭化物は特定の間隔をもつ周期的な列を形成する。本項 では列間隔が実駆動力や消費エネルギーに与える影響について検討する。Fig. 5.7 に 973K、1023K における列間隔と Ledge の実速度の関係を示す。実速度は列間隔 の増加に伴い、単調に低下する。これは、列間隔が増加すると、粒界偏析の高い領 域が増加するため、Ledge の平均消費エネルギーが増加することに起因する。また、 保持温度が低下すると、実速度が低減する上、列間隔依存性も低減することがわか る。

159



Fig. 5.6 Actual ledge velocity as a function of length of C diffusion zone in austenite at 973 K with λ = 47nm.



Fig. 5.7 Actual ledge velocity as a function of interphace precipitation row spacing at 1023 K.

各列間隔におけるα/int_L境界(B-C間)の濃度プロファイルおよび、点 B の Nb 濃度 の変化を Fig. 5.8 に示す。列間隔の増加に伴い、Nb 濃度は増加し、点 B における Nb 濃度も上昇するが、この上昇量は列間隔の増加に伴い小さくなる(Fig. 5.8(b))。ま た、Fig. 5.7 と Fig. 5.8(b)には良い相関があり、界面内部の Nb の濃化が Ledge 移動 速度に影響を与えていることが示唆される。

5.2.8 項で述べたように、相界面析出の析出物とフェライト相との間に方位関係が存在するということは、この析出物はフェライト相と接した場所で核生成することを示す。 すなわち、Fig. 5.1(b)において、相界面析出は Ledge 相境界の中で最も Nb 濃度の高い zone II 領域ではなく、フェライト相と Ledge 界面が接する境界 (B-C 間)の中で 最も Nb 濃度の高いところ(点 B)で核生成することを示す。これは、界面内部やオー ステナイト相中における析出物の核生成の駆動力がフェライト相中の駆動力に比べ 低いことに起因すると推測される。なお、Lagneborg^[13]は点 B における Nb 濃度が列 間隔を決定する主因子であると提案した。この提案については 5.4 節にて詳細に議 論する。

5.3.6 温度依存性

保持温度に対する Ledge の実速度の変化を Fig. 5.9 に示す。これを見ると、Ledge の実速度は 973K に極大値を持つ。この極大値より低温側の 873K では、 $\Delta G_m^{friction}$ の増加の効果(すなわち、界面移動度の増加)により、実速度が低下し、1073K では、 界面移動の駆動力, ΔG_m^{tot} 、が低減することで実速度が低下している。こうした実速度 の温度依存性は一般の変態で知られている現象と一致するものであり、Ledge 機構 による γ/α 相変態は移動界面が Ledge に限定されるだけで、一般の変態と界面移動 に関わる現象は同じであることを示唆する。

Fig. 5.10 に Fig. 5.9 の各保持温度の計算におけるα/int_L境界(B-C 間)の Nb の濃 度プロファイルを示す。保持温度の低下に伴い、点 C 近傍の Nb の濃度勾配は増加 し、Nb の初期濃度(0.0003at. fr.)に達して飽和する。

162



Fig. 5.8 (a) The variation of niobium composition profiles at ferrite/interface boundary (B-C) in X-direction at 973 K and energy balanced conditions with different λ , (b) The composition of niobium at point B as a function of row spacing.



Fig. 5.9 Actual ledge velocity as a function of temperature with λ =47nm.



Fig. 5.10 Composition profiles of niobium on ferrite/interface boundary (B-C) at 923-1073 K and λ =47nm

5.4 実験結果との比較

5.4.1 Ledge の実速度の変化

5.2節、5.3節ではそれぞれモデルの構成および影響因子について報告した。本節では、第3章の実験結果^[6]に合わせた条件で、モデルの計算を行い、実験結果と比較を行う。

第3章で示した各保持温度で観察された相界面析出の列間隔を Table. 5.3 に整理する^[6]。列間隔は温度の上昇に伴い増加するが、計算によると、この時の Nb の粒界偏析量は Fig. 5.11(a)に示すように増加する。これは 5.3.5 項、5.3.6 項で述べたように、温度および列間隔の増加はともに Nb の粒界偏析を促進することに起因する。 Fig. 5.11(b)に X 方向の Nb の粒界偏析量の変化(Y=1nm)を示す。いずれの温度でも Nb 偏析量は C-D 面から A-B 面に向かって増加しているが、低温の条件ほど、A-B 面近傍で濃度勾配が小さく、飽和傾向が強いことがわかる。

Fig. 5.12 に各温度における Ledge 界面の実速度の計算結果を示す。本計算結果 も Fig. 5.9 と同様、973K にピークを持ち、絶対値もほぼ同じであった。5.3.5 項で列間 隔の増加が Ledge の実速度を低下させることを示したが、Ledge の実速度に及ぼす 影響としては温度依存性の方が強い上、Fig. 5.7 に示したように保持温度が低温にな るほど、列間隔の依存性は低下することから、このような結果となったと考えられる。

ここで、Ledge 機構の γ/α 相変態の特徴を明確にするため、Odqvist のモデルを用 いて計算した一般の相変態と本モデルを用いて計算した Ledge 機構の相変態を比 較する。保持温度が 1023K において、Odqvist モデルを用いた計算では相界面の移 動速度は 8.3×10⁻⁶m/s となる。一方で、本モデルを用いた計算では Ledge の移動速 度が 2.7×10⁻⁶m (Fig. 5.12)と 1/3 程度となる。この界面の移動速度の差は Odqvist の 計算ではフェライト相とオーステナイト相中の Nb 濃度がほぼ等しく、変態モードが NPLE (または Para 平衡)となっているのに対し、本モデルの Ledge 機構では、点 C において Nb は析出物とも平衡を保つ制約があるため、析出物側への Nb の拡散が 相変態を律速するためである。なお、変態速度の差としては、後述する換算式(式 (5.23))を用いると更に低下し 0.7×10⁻⁶m/s と見積もられることから、Ledge 機構による

166

Table 5.3 The experimental results of row spacing with the temperature ^{[5][7]}

Temperature	Row spacing	
923K	36nm	
973K	47nm	
1023K	57nm	



Fig. 5.11 Composition profiles of niobium calculated using experimental results (Table 5.3), (a) at X=0 nm in Y-direction (b) at Y=1 nm in X-direction.



Fig. 5.12 Ledge velocities calculated using experimental row spacing.

変態は 1/10 程度も遅くなる。Ledge 機構が析出物の pinning など変態に対して何ら かの制約がある場合に発生する現象であると考えると妥当な変化と思われる。Fig. 5.13 にそれぞれの計算における Nb の濃度プロファイルを比較して示す。Ledge 機構 において最も偏析量の大きい X=0nm における Nb の偏析量は Odqvist モデルの計 算結果と比べてわずかに低い程度であるが、Ledge 機構による変態は X 方向に Nb の濃度勾配が存在するため、X 位置の増加に伴い、偏析量は低下する。その結果、 Ledge 界面の平均の Nb 偏析量は通常の偏析に比べ大きく低下する。言い換えると、 Ledge 機構は Nb の粒界偏析による Solute Drag の影響を比較的受けにくいと相変態 モードであると推測できる。

5.4.2 Ledge 間の距離の見積もり

γ/α相変態の速度を求めるためには、計算から求められる Ledge の実速度,ν^Lをγ/α 界面の平均移動速度,νに変換する必要がある。Fig. 5.2(a)から、2つの移動速度は列 間隔,λ、Ledge 間の距離,bを用いて下記のように関係づけることが可能である。

$$v = \frac{v^L \lambda}{b} \tag{5.23}$$

しかし、Ledge 間の距離,*b* の値は本検討では測定できていない^[6]。一方、これまで Ledge 機構を裏付ける証拠として、相界面析出における Ledge 形状の観察例がいく つか報告されている^{[10][11][33]}。そこで、彼らが観察した Ledge 間の距離を測定し、列 間隔と併せて Table 5.4 に整理した。測定した観察例の Ledge 間の距離,*b* は鋼種、 条件により 9×10⁻⁸m から 2.1×10⁻⁵m まで大きく振れているが、いずれも列間隔, λ と強い 相関が確認で、Ledge 間の間隔は列間隔の約 4 倍となっていることがわかった。そこ で、この経験則を用いて、本検討では Ledge 間の距離と列間隔に以下の関係式を用 いた。

$$v = 0.25v^{L}$$

(5.24)



Fig. 5.13 Comparing composition profiles of niobium between by Odqvist model and by this model at 1023K

	Temp.	Ledge spacing b	Row spacing λ	b /λ	reference
Fe-W-C	1073K	21µm	5.7µm	3.7	Davenport ^[33] Fig.10b
Fe-Mo-C	973K	90nm	25nm	3.6	Davenport ^[33] Fig.15
Fe-Cr-C	923K	203nm	49nm	4.1	Campbell ^[10] Fig. 7
Fe-V-Cr-C	990K	221nm	40nm	4.6	Ricks ^[11] Fig. 6

 Table 5.4 The ledge spacing and the row spacing measured from literatures

この式を用いて、第3章の実験結果による変態速度と本計算結果を比較する。第 3章の実験結果によると、フェライト粒の平均サイズは973Kで約9×10⁻⁶m、 γ/α 相変 態は10sでほぼ完了している。粒成長が放物線則に従うと仮定すると、10s経過時の 変態速度は0.45×10⁻⁶ms⁻¹程度と見積もることができる。本計算ではs=1×10⁻⁶mを用 いて計算していることから、これは0.5sの経過時間と対応し、変態速度は2×10⁻⁶ms⁻¹ となる。一方で、計算によるLedgeの実速度は973Kで3.2×10⁻⁶ms⁻¹(Fig. 5.12)であ り、式(5.24)を用いると、 γ/α 相界面の平均移動速度は0.8×10⁻⁶ms⁻¹となる。すなわち、 フェライト粒の成長速度は1.6×10⁻⁶ms⁻¹となり、両者は概ね一致しており、モデルの 妥当性を示唆する結果が得られた。

5.4.3 相界面析出における面内の析出

本項では合金炭化物の密度とサイズの比較によって本モデルの妥当性を検証する。相界面析出における核生成・成長のための時間は式(5.18)より、1023K で 0.084s と見積もることができる。この間に起こる核生成・成長によって合金炭化物密度、 N^{prec} および析出物径, r_0 は式(5.15)-式(5.17)を用いて、それぞれ 7.18×10²³ m⁻³、8.8×10⁻¹⁰ m と算出できる。ここで、Terrace の界面厚さを 1nm とすると、界面上の密度は 7.2×10¹⁴ m⁻²となる。その後、析出物は Ledge 界面通過により、急激に成長するが、成長後の炭化物の平均粒径は式(5.20)を用いて 2.6×10⁹ m と算出される。第3章で示したとおり、1023K における析出面上の析出物密度は 1~15×10¹⁴ m⁻² であり、析出物径は 1~6×10⁻⁹ m であることから^[6]、本計算で見積もった析出物のサイズ、密度は実験結果と良い一致を示す。このように、析出挙動からも本モデルの妥当性が確認できた。

5.4.4 相界面析出の臨界核生成エネルギー

本項では相界面析出の列間隔の決定因子について考察する。列間隔を決定する 因子として、2つの仮説が提案されている。ひとつは、列間隔はγ/α相変態速度が最 大となる長さを取るというものである。しかしながら、Fig. 5.8 に示した通り、本モデル計 算では Ledge の実速度は列間隔の低減に伴い単純に低減し、式(5.24)から導かれる γ/α 相変態の速度が極大値を持つことはない。この仮説によると、変態速度の最大条件は常に $\lambda = 0$ となるため、 γ/α 相変態速度の最大値を列間隔の決定因子と見なすことができない。もうひとつ仮説は、列間隔は析出物の形成によって決定するという考え方である。V 添加量の増加によって列間隔が小さくなるという Batte の報告^[33]はこの考え方を裏付けるものである。このような考え方に基づき、Lagneborg らは相界面析出の新たな列は Ledge の成長端の濃度が臨界析出条件を満たす位置に形成されると仮定した。本モデルでもこの仮定を採用する。Fig. 5.14(a)に α /int_L境界(B-C 間)のフェライト相における濃度プロファイルを示す。点 B の濃度は保持温度が高くなるにつれて、低下しているように見えるが、濃度プロファイルの変化をみると、列間隔(Fig. 5.8 (a))、保持温度(Fig. 5.10)の影響を受けて濃度勾配は複雑に変化している。

Lagneborg らのモデルでは、臨界析出条件において析出物の核生成速度は温度、 初期濃度に関わらず一定と仮定した。そして、実験結果を元に、Fe-0.10C-0.12V、 1023K における V(C,N)の臨界駆動力を ΔG_m^{cri} =2.0RT と定めている^[13]。しかし、保持 温度が変われば、変態速度も異なることから、臨界析出速度を一定とする彼らの仮定 には疑問を感じる。そこで、本検討では第3章で調査した列間隔の温度依存性のデ ータを用いて、各保持温度における点 B の濃度変化(Fig. 5.14b)から NbC の析出の 駆動力(Fig. 5.15)を算出し、近似によって臨界駆動力を下記のように求めた。

 $\Delta G_m^{cri} = 142828 - 112.82T(K) \tag{5.25}$

なお、Fig. 5.14 のいずれの濃度プロファイルにおいても、X=0nm 位置近傍では濃度 変化が非常に小さい。すなわち、X=0nm 近傍では析出の駆動力の変化が小さい。 臨界駆動力よりわずかに低いエネルギーを持つ領域では、外部からのわずかな仕事 が加わることで、局所的にエネルギーが臨界駆動力を超え、析出が起こり得る。上記 のように臨界駆動力に近いエネルギーをもつ領域が広く存在することは、列間隔が平 均値としては変化しにくいものの、個々の間隔は外部の影響を強く受けて容易に変 化することを意味しており、第3章で示した相界面析出の列間隔におけるバラツキの 発生現象が矛盾なく解釈できる。


Fig. 5.14 Composition at point B (nucleation point) as a function of temperature calculated using experimental results (Table 5.3).



Fig. 5.15 The driving force of NbC precipitation at point B (nucleation point) as a function of temperature calculated using the composition in Fig. 5.15(b).

Ledge 機構をベースとした Lagneborg らの相界面析出モデルと Odqvist らの Solute Drag モデルを組み合わせた新しいモデルを提案した。このモデルを用いた計算結果 およびパラメータ評価により、

・Ledge 機構による γ/α 相変態は一般の変態に比べ ΔG_m^{diffY} の変化が小さく、同一条件では変態速度が増加する。

・Ledge 機構において、炭素の粒界拡散係数が変態速度に与える影響は小さい。

・列間隔の増加に伴い、Ledgeの移動速度は低下するが、低温保持になる程、低下 代は小さい。

・Ledgeの移動速度の保持温度に対して極大値を持つ。これは、一般のγ/α相変態 に見られる傾向と一致する。

このモデルを Fe-Nb-C 系に適用し、第3章の実験との比較から、相界面析出の臨界 駆動力として以下の式を導出した。

 $\Delta G_m^{cri} = 142828 - 112.82T(K)$

この値は Lagneborg らが提案した *AG_m^{cri}/RT* =const とは異なり、温度依存性を考慮した式とした。さらに、本計算で求めた合金炭化物密度およびサイズは第3章の実験結果と良いい一致を示しており、本モデルの妥当性を示すことができた。

参考文献

- [1] A. Borgenstam, A. Engström, L. Höglund and J. Ågren: J. Phase Equilibria, 21, (2000), 269.
- [2] R. Okamoto and M. Suehiro: Tetsu to Hagane, 84, (1998), 42.
- [3] Q. Chen, J. Jappsson and J. Ågren: Acta Metar, 56, (2008),1890.
- [4] N. Fujita, H. K. D. H. Bhadeshia and M. Kikuchi: Metall. Mater. Trans. A, 33A, (2002), 3339.
- [5] S. Yamasaki and H. K. D. H. Bhadeshia: Mater. Sci. Technol., 19, (2003), 1335.
- [6] R. Okamoto, A. Borgenstam and J. Ågren: Acta Materialia, 58, (2010), 4783
- [7] R. W. K. Honeycombe. Metall. Trans A, 7A, (1976), 915.
- [8] R. W. K. Honeycombe: Phase Trans. Form. Ferr. Alloy, (1984), 259.
- [9] K. Campbell and R. W. K. Honeycombe: Met. Sci. J., 8, (1974), 197.
- [10] R. A. Ricks and P. R. Howell: Acta metall., 31, (1983), 853.
- [11] P. R. Rios: J. Mater. Sci. Let., 10, (1991), 981.
- [12] P. R. Rios: J. Mater. Sci., 30, (1995), 1872.
- [13] R. Lagneborg and S. Zajac: Metall. Trans. A, 32A, (2001), 39.
- [14] M. Suehiro, Z. -K. Liu and J. Ågren. Acta Metar., 44, (1996), 4241.
- [15] M. Hillert and B. Sundman: Acta Metall., 24, (1976), 731.
- [16] J. Ågren. Acta Metall., 37, (1989), 181.
- [17] J. Odqvist, M. Hillert and J. Ågren: Acta Mater., 50, (2002), 3211.
- [18] J. Odqvist, B. Sundman and J. Ågren: Acta Mater., 51, (2003), 1035.
- [19] J. Odqvist and J. Ågren. International Forum for the properties and Application of
- IF steels, IF steels (2003), Japan, p325.
- [20] M. Hillert. Acta Metall., 19, (1971), 769.
- [21] J. W. Cahn. Acta Metall., 7, (1959), 18.
- [22] S. Akamatsu and T. Senuma and M. Hasebe. Tetsu to Hagane, 78, (1992), 790.
- [23] J.-O. Andersson and J. Ågren. J. Appl. Phys., 72, (1992), 1350.

- [24] C. Zener. Trans AIME, 1667, (1946), 550.
- [25] A. T. Davenport and R. W. K. Honeycombe: Proc. Roy. Soc., 322, (1971), 191.
- [26] W. J. Liu and J. J. Jonas: Metal. Trans. A, 20A, (1989), 689.
- [27] K. C. Russell. Adv. Colloid: Interface Sci., 13, (1980), 205.
- [28] N. Fujita and H. K. D. H. Bhadeshia: ISIJ Inter., 42, (2002), 760.
- [29] N. Fujita, H. K. D. H. Bhadeshia: Metall. Mater. Sci. Tech., 17, (2001), 403.
- [30] R. Okamoto and J. Ågren. Int. J. Mater. Res. 101, (2010), 1232
- [31] J. J. Wits, T. A. Kop, Y. van Leeuwen, J. Seitsma and S. van del Zwaag: Mater.
- Sci. Eng., A283, (2000), 234.
- [32] M. P. Puls and J. S. Kirkaldy: Metall. Trans., 3, (1972), 2777.
- [33] Batte and R. W. K. Honeycombe: Metal. Trans. A, 11A, (1980), 421.

第6章 結言

本研究では、我々の生活に最も長く深く関わってきた素材である鋼について、その多様性を生み出す組織制御の1つの主要因子である「析出」に着目し、「析出」および「析出」を含む競合現象に関わる基礎的な研究を行った。なかでも、析出において比較的研究の理論形成が遅れている下記の2点の解明を目的とした。

①析出後期に起こるオストワルド成長について、核生成・成長過程からの遷移に 関わる理論形成。

②「析出」と「変態」の競合である相界面析出の理論形成

各章において得られた結論を以下に要約する。

第2章では、析出物の曲率(サイズ)の違いからくる自由エネルギー変化を厳密に 取り扱う新たな析出モデルを構築し、既知の実験結果との比較からモデルの妥当性 を示した。その上で、モデルより予測された核生成・成長からオストワルド成長(粗大 化過程)への遷移において停滞期が存在することを提案し、本現象について考察を 加えた。この遷移現象は実験的にも報告されており、①の課題である核生成・成長 からオストワルド成長への遷移を含む析出現象についての一貫理論を提案した。

第3章では、②の課題である"相界面析出"の現象理解を深めるために、実験を 中心に検討を行った。その結果、Nb 添加鋼において、相界面析出の列間隔が温 度低下に伴い、小さくすることを明らかにした。加えて、列間隔のバラツキについて、 列毎のばらつきは大きいものの、一旦列が形成されると列間隔は比較的安定するこ と、また、析出物の形成面は Ledge 機構で提案されている最安定界面を取らないこ とが多いことを明らかにした。以上の結果をもとに、最安定面以外の選択を許容する Ledge 機構の修正案を示した。併せて、成分の最適化、熱間加工の利用により、短 時間で相界面析出が発現することを示し、本現象の工業的な利用価値を高めるこ とができた。 第4章では、Solute Dragを取り扱う最新の相変態モデルであるOdqvistのSolute Dragモデルを用いて種々の物理定数が相変態に及ぼす影響について明らかにした。 その上で、最新の物理定数を用いて、界面現象の各種パラメータとして、γ/α相界面 へのNbの偏析エネルギーと粒界拡散係数について下記の再評価値を提案し た。

$$\Delta G_{\rm Nb}^{0} = -37588 + 22.6341T - 30897 \left(u_{\rm Fe}^{\rm int} - u_{\rm Nb}^{\rm int} \right) \qquad [\rm J \ mol^{-1}]$$
$$D_{\rm Nb}^{\rm int} = 2.4 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{-80400}{RT}\right) \qquad [m^2 \ {\rm s}^{-1}]$$

第5章では、Lagneborgの相界面析出モデルをベースにOdqvistが提案した 相変態モデルを組み込んだ新たな相界面析出モデルを構築した。更に、このモデ ルを用いて、種々の因子の影響を明らかにした上、変態速度、析出物密度等の実 験データとの比較から本モデルが相界面析出モデルとして妥当であることを示した。 加えて、第3章の実験データを用いてNb添加鋼に対して、相界面析出の臨界駆 動力として以下の式を導出した。

 $\Delta G_m^{cri} = 142828 - 112.82T(K)$

以上のように、薄鋼板の析出現象の理論形成の遅れている分野において、本研究 で新しい理論の提案ができ、これにより、析出および析出に関わる競合現象の理解 に大きな進歩を促すことができた。本研究で提案した基礎研究をベースに析出を活 用した薄鋼板の新たな材料開発の指針の発見、および、これを通じた新たな鋼の開 発により薄鋼板の産業がさらに発展することを期待したい。 本論文に関する発表論文

- 著者名:岡本 力、末広正芳 論文題目:界面エネルギーを考慮したy相中での Nb 炭窒化物の 析出挙動の定式化
 学術雑誌名:鉄と鋼,84,(1998),650-657.
 発表年月:1998年9月掲載
- 2) 著者名: Riki Okamoto, John Ågren
 論文題目: Assessment of niobium segregation energy in migrating ferrite/austenite phase interfaces
 学術雑誌名: Int. J. Mat. Res., 101, (2010), 1232-1240.
 発表年月: 2010 年 10 月 掲載
- 著者名: R. Okamoto, A. Borgenstam, John Ågren
 論文題目: Interphase precipitation in niobium-microalloyed steels
 学術雑誌名: Acta Materialia, 58, (2010), 4783-4790.
 発表年月: 2010 年 8 月 掲載
- 4) 著者名: R. Okamoto, John Ågren
 論文題目: A model for interphase precipitation based on finite interface solute drag theory
 学術雑誌名: Acta Materialia, 58, (2010), 4791-4803.
 発表年月: 2010 年 8 月 掲載

謝辞

本論文は、岡山大学自然科学研究科の瀬沼武秀教授の指導にもとに作成され たものである。論文作成にあたり、様々な議論、助言を賜り、厚く御礼申し上げます。 岡山大学自然科学研究科の多田直哉教授、岸本昭教授、竹元嘉利准教授には、 本研究に対して、有益な助言とご教示を賜りました。心より御礼申し上げます。

第1章については、新日鐵住金株式会社 技術開発本部 フェロー 上島良之 博士、名古屋製鐵所 品質管理部 藤田展弘博士に有益な議論、助言を賜った。 第2章については、日鐵住金テクノリサーチ株式会社 末広正芳博士、岡山 大学 瀬沼武秀教授、新日鐵住金株式会社 技術開発本部 フェロー 高橋学博 士には議論を通じ貴重なご意見、ご指摘を賜った。

第3章から第5章については、KTH (the Royal Institute of Technology, Sweden)での留学に行った研究成果をまとめたものである。このような貴重な機会を 与えてくれた新日本製鐵株式会社(現新日鐵住金株式会社)に深く感謝します。 KTH にて Prof. John. Ågren、Dr. Annika. Borgenstam には本研究に対して有益な 指導および議論を賜った。Prof Mats Hillert には論文作成にあたり、貴重な助言 を賜った。また、SwereaKIMAB Dr Fredrik Lindberg、新日鐵住金株式会社 厚板・形鋼研究部 重里元一博士、薄板研研究部 杉浦夏子博士には実験面で 数多くの貴重な助言、サポートを頂いた。ここに記して深く感謝の意を表します。

本論文のもととなる研究データの採取に際し、日鉄住金テクノロジー株式会社の 方々にご協力賜った。深く謝意を表します。