

論 文

UDC 669.15-194.54 : 539.4.016.3 : 669.112.227.313 : 548.5

オーステナイト中でのセメンタイト粒子のオストワルド成長*

佐久間健人**・熊谷 仁治***・西沢 泰二**

Growth of Cementite Particles in Austenite

Taketo SAKUMA, Jinji KUMAGAI, and Taiji NISHIZAWA

Synopsis:

The coarsening of cementite particles in an austenite matrix has been studied in Fe-C, Fe-C-Cr, and Fe-C-Mo alloys. A quantitative metallographical technique was used to estimate the particle size distribution and the mean particle size. The observed growth rate was analysed using the Lifshitz-Wagner theory. It was found that the coarsening process was fairly well explained by the diffusion controlled growth mechanism. A special interest was taken to examine the effect of alloying elements on the coarsening rate of cementite particles. The coarsening rate considerably decreased by a small addition of substitutional alloying elements. In ternary systems such as Fe-C-Cr and Fe-C-Mo alloys, the growth rate was found to be controlled by the diffusion of substitutional solute in the matrix as predicted by Björklund, Donaghey and Hillert.

(Received Jan. 14, 1974)

1. 緒 言

高炭素鋼の靱性の向上を目的としたセメンタイトの球状化焼鈍は実用的に重要な熱処理であり、このような球状化を促進するための処理もこれまでいろいろ研究されてきている^{1)~5)}。このように材料の靱性或切削性の向上という実用的な重要性とともに、最近では炭素鋼中での球状セメンタイト粒子の成長過程が理論的に興味ある問題として取り上げられ、多くの研究が行なわれている。その結果、球状セメンタイト粒子はオストワルド成長とよばれる成長様式にしたがつて粗大化することが指摘され、この考え方にたつて成長の律速機構についての議論が進められている。このオストワルド成長は時効がかなり進んだ後での粒子の成長を取り扱っているもので、母相中の溶質原子濃度がほぼ平衡値に達してから、母相と粒子との界面エネルギーを駆動力として粒子成長が進行する過程である^{6)~8)}。この理論にもとづいて、これまで炭素鋼中でのセメンタイト粒子の成長過程が解析されてきているが、その多くの結果は拡散支配のオストワルド成長の理論的予測とおおよそ一致しているようである^{9)~14)}。しかし厳密にいうとその一致は必ずしも満足すべきものではなく、セメンタイト粒子の成長が界面エネルギー以外の要素、たとえば、母相の下部組織^{11), 15)}や微量に存在している不純物原子によつて影響を受けるものであることが指摘されており、この点をさらに詳細に検討す

るためには、高純度の Fe-C 二元合金および Fe-C-M 三元合金(Mは第三添加元素)などについてセメンタイト粒子の成長過程を詳細に調べるといふ研究結果の積み重ねが必要であると思われる。このような観点にたつて、本研究は高純度の Fe-C 二元合金を作製し、現在まであまり研究の進められていないオーステナイト中でのセメンタイト粒子の成長過程を調べるとともに、第三添加元素がセメンタイト粒子の成長に及ぼす影響を明らかにすることを目的としたものである。

2. 実験方法

Fe-C 二元合金は直径 5 mmφ の Johnson-Matthey 社製高純度鉄を素材とし、これを活性炭素とともに 1070 °C に 100 時間加熱浸炭することによつて作製した。この処理によつて試料の炭素濃度が平衡組成に達しているものとする、その濃度はほぼ 1.79 wt% 程度になっていると推定される¹⁶⁾。浸炭処理後、試料を長さ 5 mm に切り出して熱処理に供した。

一方、セメンタイト粒子の成長に及ぼす合金元素の影響を検討するため、Fe-C-Cr および Fe-C-Mo 三元合金についてセメンタイト粒子の成長過程を調べた。これ

* 昭和 48 年 4 月本会講演大会にて発表
昭和 49 年 1 月 14 日受付

** 東北大学工学部 工博

*** 東北大学工学部

らの試料はいずれも電解鉄および白銑をベースとし、これにそれぞれ少量の電解クロム、モリブデンを加えて高周波アルゴン溶解によつて作製したものである。試料の炭素濃度は約 1.6wt%，合金元素濃度は約 0.3wt% となるようにした。溶解後、熱間鍛造した試料から 5mm 角の試片を切り出して熱処理に供した。

Fe-C, Fe-C-Cr および Fe-C-Mo 合金の各試料はいずれも石英管中に真空封入し、まず 1130°C で 100 時間溶体化処理を施した。溶体化処理終了後、試料を水中に急冷し、さらに液体窒素中で約 1 時間サブゼロ処理を行なった。このようにして得られたマルテンサイト組織の試料をただちにオーステナイトとセメンタイトの二相領域に加熱したのでは球状セメンタイト粒子を得ることがむずかしいので、あらかじめフェライトとセメンタイトの二相領域である 700°C で 3 時間の加熱処理を行なつてセメンタイトの球状化をはかつた。その後水焼き入れた試料を再び石英管中に真空封入し、800~1000°C の温度範囲で所定時間の加熱処理を施し、セメンタイト粒子の成長過程を調べた。熱処理を終えた試料は機械研

磨してからナイタールで腐食し、光学顕微鏡および電子顕微鏡レプリカ観察を行なった。

また、後述するように三元合金中でのセメンタイト粒子の成長過程を速度論的な立場から検討するためには、母相およびセメンタイト相中の合金元素濃度を知ることが必要である。このため、本研究では各温度で長時間の加熱をした試料についてオーステナイト（室温ではマルテンサイト）および粗大なセメンタイト粒子について X 線マイクロアナライザーによる点分析を行ない両相中の合金元素濃度を評価した。使用したアナライザーは島津製 ARL-EMX 型である。

3. 実験結果

3.1 Fe-C 二元合金中でのセメンタイト粒子の成長

Photo. 1 は得られた組織の一例を示したものである。この組織は最終的に 1000°C に加熱して得られたものであり、加熱時間の増加とともにセメンタイト粒子が成長していく様子が観察される。また、母相は加熱温度においてはオーステナイト相であるが、その後の急冷処理

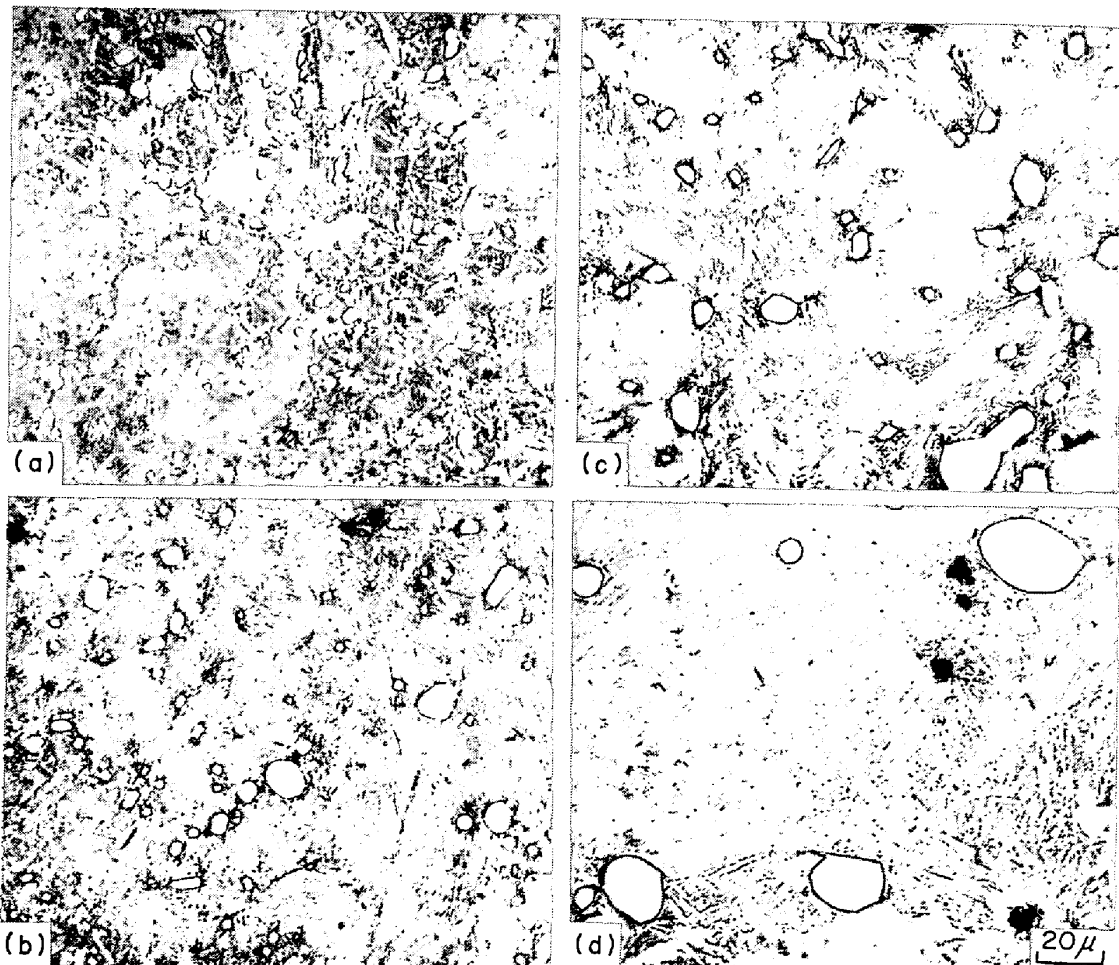


Photo. 1. Photomicrographs of the two phase structure in Fe-C alloy heated at 1000°C for (a) 1hr, (b) 3hr, (c) 10hr and (d) 30hr respectively.

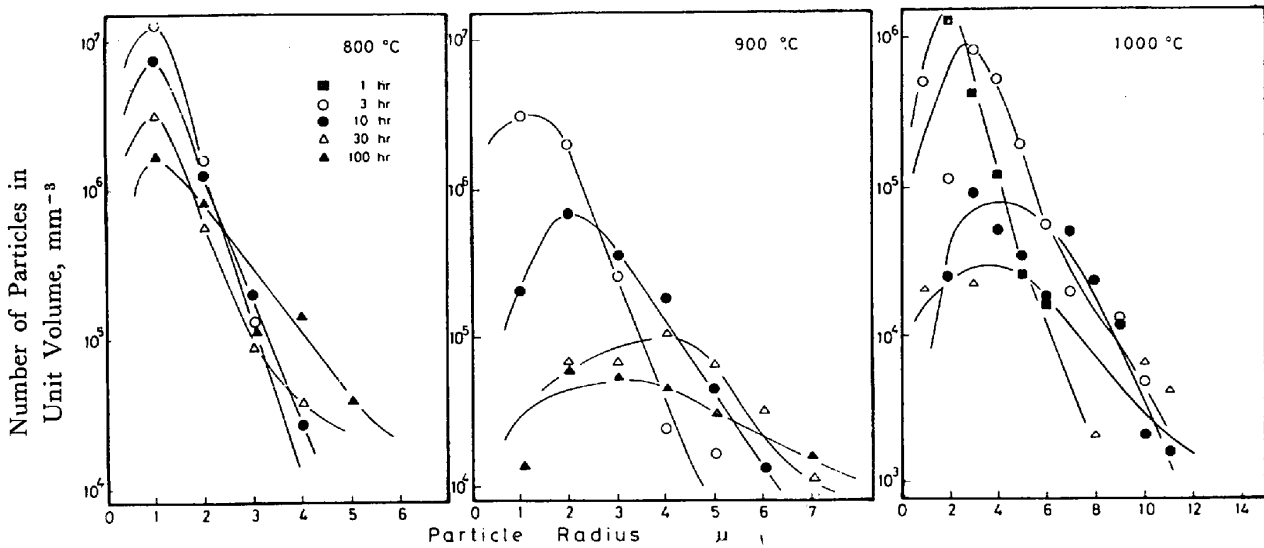


Fig. 1. Number of particles in unit volume in a given size class as a function of the particle radius in Fe-C alloy.

によつてマルテンサイト変態している。本研究ではこのような組織についてセメンタイト粒子の大きさの分布を線分法によつて求め、その結果をもとに次式によつて j 番目のサイズクラスに属する単位体積あたりの粒子数 $(N_V)_j$ を評価した¹⁷⁾。

$$(N_V)_j = \frac{4}{\pi \Delta^2} \left[\frac{(n_L)_j}{2j-1} - \frac{(n_L)_{j+1}}{2j+1} \right] \dots\dots (1)$$

ここで、 Δ はサイズクラスの幅、 $(n_L)_j$ はテストラインの単位長さあたり j 番目のサイズクラスに属する粒子数を表わし、二次元的な顕微鏡観察によつて測定される量である。このようにして求めた $(N_V)_j$ の値と粒子半径 r_j との関係を示したのが Fig. 1 である。分布の測定は最小 $\Delta = 0.4 \mu$ 間隔で行なつたが、各試験温度における粒子数の分布を比較する意味で Fig. 1 にはいずれも $\Delta = 1 \mu$ の区間に属する粒子数を縦軸にとつてある。なお、 1000°C では粒子の大きさが他の温度にくらべるとかなり大きい側へシフトするので横軸のスケールを縮めてプロットした。Fig. 1 から、各試験温度において加熱時間の進行とともに単位体積あたりの粒子数が減り、分布曲線が粒子の大きい側に移つていく傾向のあることが知られる。拡散支配のオストワルド成長の理論的予測によれば*、母相中の溶質原子濃度がほぼ平衡値に達し、界面エネルギーを駆動力とする粒子成長が起こっているときには、粒子サイズの分布曲線は加熱時間に依存しない

定の形をとることが示されている⁷⁾⁸⁾。オーステナイト中でのセメンタイト粒子の成長がこのようなオストワルド成長とよばれる機構で起こっているか否かを検討する意味で Fig. 2 には分布曲線を正規化して示した。この図中の点線は理論分布曲線であり、実測値はヒストグラムとして示してある。この拡散支配のオストワルド成長の理論から期待される分布関数 $f(r)$ は平均粒径に近い粒子の数が著しく多く、しかも平均粒径の1.5倍以上の大きさを有する粒子は存在しないことを示している。これと比較すると、実測値は平均粒径のまわりにやや広がった分布をもっており、粒子半径が $1.5\bar{r}$ 以上の粒子も比較的少数ではあるが存在しているという結果になつている。しかしながら、両者の一致はまずまず良好であるといえ、セメンタイト粒子の成長がオストワルド成長とよばれる成長機構にしたがつて粗大化していると判断してもよいであろう。

オストワルド成長の理論の適用の可否を論ずるためには、このような正規化した分布曲線を比較する以外にもたとえば加熱時間 t の増加に伴う単位体積あたりの粒子の総数 $(N_V)_T$ の変化を調べればよいことが指摘されている¹⁸⁾。Fig. 3 は $\log(N_V)_T$ と $\log t$ との関係のプロットしたもので、この結果から各試験温度において両者の間に勾配がほぼ -1 の直線関係が成り立っていることが認められる。これは理論的予測

$$(N_V)_T \cdot t = \text{定数} \dots\dots\dots (2)$$

と一致するものであり、この事実からも本研究で扱つたオーステナイト中でのセメンタイト粒子の成長がオストワルド成長とよばれる成長機構によつているものと考え

* オストワルド成長の理論によれば、粒子の成長が母相中での溶質原子の拡散によつて支配されている場合と、母相と析出粒子との界面反応が律速となる場合があることが指摘されている。実測の粒子の成長がこのうちのいずれの過程によつて支配されているかは現在のところ明確ではないが、HECKEL らの報告¹²⁾をはじめとする多くの研究結果から判断すると界面反応律速である可能性は少ないので、ここでは拡散によつて成長が起こっている場合についての取り扱いに限つた。

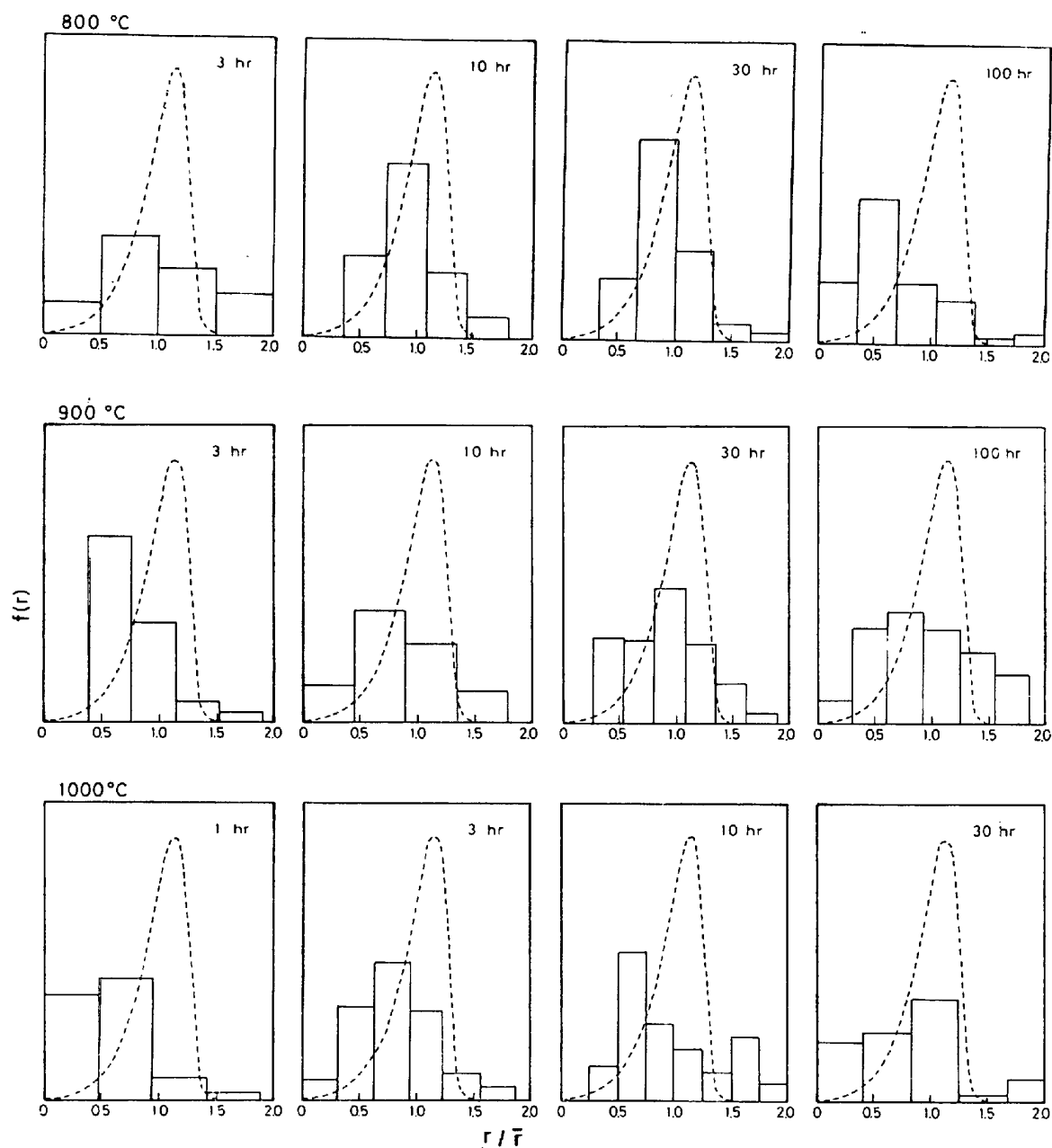


Fig. 2. Histograms showing the size distribution of cementite particles in Fe-C alloy. Dotted curves indicate the steady state size distribution predicted from diffusion controlled growth mechanism.

ることができよう。この点をさらに詳細に検討し律速機構についての議論を行なうには、加熱に伴う平均粒子サイズの変化を調べるのが重要である。理論的には粒子の平均半径 \bar{r} と加熱時間 t との間にはつぎの関係式が成り立つことが示されている^{7),8)}。

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{8\gamma DC_0 V^2_{Fe_3C} t}{9RT} \quad (3)$$

ここで、 \bar{r}_0 は $t=0$ における粒子の平均半径、 γ は界面エネルギー、 D は拡散係数、 C_0 は母相中の炭素の平衡

濃度を容積モル濃度で表わしたもの、 V_{Fe_3C} はセメンタイトのモル容積、 R は気体定数、 T は試験温度を表わす。(3)式にしたがつて $(\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3)^{1/3}$ と $t^{1/3}$ との関係をプロットしたものが Fig. 4 である。ここで、 \bar{r}_0 の値を正確に決めることはかなり面倒であるが、本研究においては一応フェライト相領域で予備球状化处理を施した段階におけるセメンタイト粒子の平均半径を \bar{r}_0 とした。この結果から、各加熱温度においては両者の間にほぼ直線関係が成立していることが知られ、やはりオストワルド成長

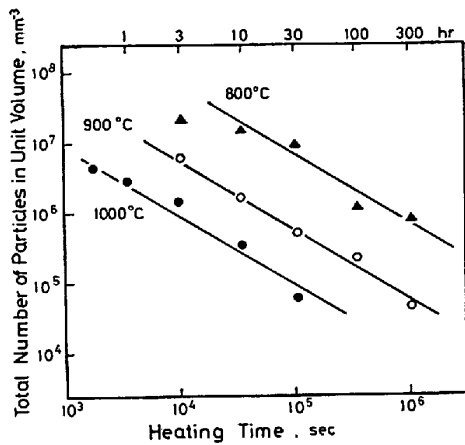


Fig. 3. The total number of particles in unit volume plotted against heating time.

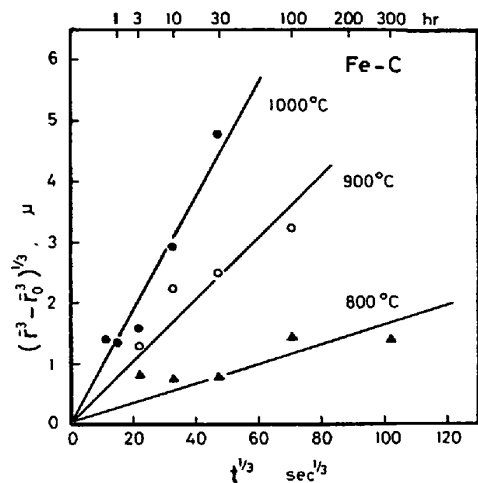


Fig. 4. Variation of mean particle radius with heating time in Fe-C alloy.

の理論式に合致していることがわかる。これは固体中での第二相粒子の成長過程を調べた従来の研究結果^{19)~31)}と合致する結果である。

3.2 オーステナイト中でのセメンタイト粒子の成長におよぼす合金元素の影響

3.2.1 セメンタイト粒子の成長速度

Photo. 2は Fe-C-Cr 合金について得られた組織の一例を示したものである。Fe-C 合金の場合と同様に、Cr および Moを添加した試料について単位体積あたりの粒子数 (N_V)_j と粒子半径 r_j の関係をプロットしたものがそれぞれ Fig.5 および Fig.6 である。ここではサイズクラスの幅を Fe-C-Cr 合金については 0.2μ 間隔、Fe-C-Mo 合金では 0.25μ 間隔にとり、各クラスに属

する粒子数を縦軸として示した。これらの図から、いずれの合金系においても加熱温度が高くなるにつれて粒子サイズが大きくなる傾向があり、また同一温度で比較すると加熱時間が長くなるにつれて分布は粒子サイズの大きい側にシフトしていくことが知られる。本研究において正規化した分布曲線および単位体積中の粒子の総数の時間変化を調べたところ、両合金系とも前述の Fe-C 二元合金についての結果と同様に、ほぼ粒子成長がオストワルド成長によつてしていると判断できる知見が得られた。

Fe-C-M 三元合金中でのセメンタイト粒子の成長についての理論的解析によれば、粒子成長速度が母相中での第三添加元素Mの拡散によつて律速されている場合に

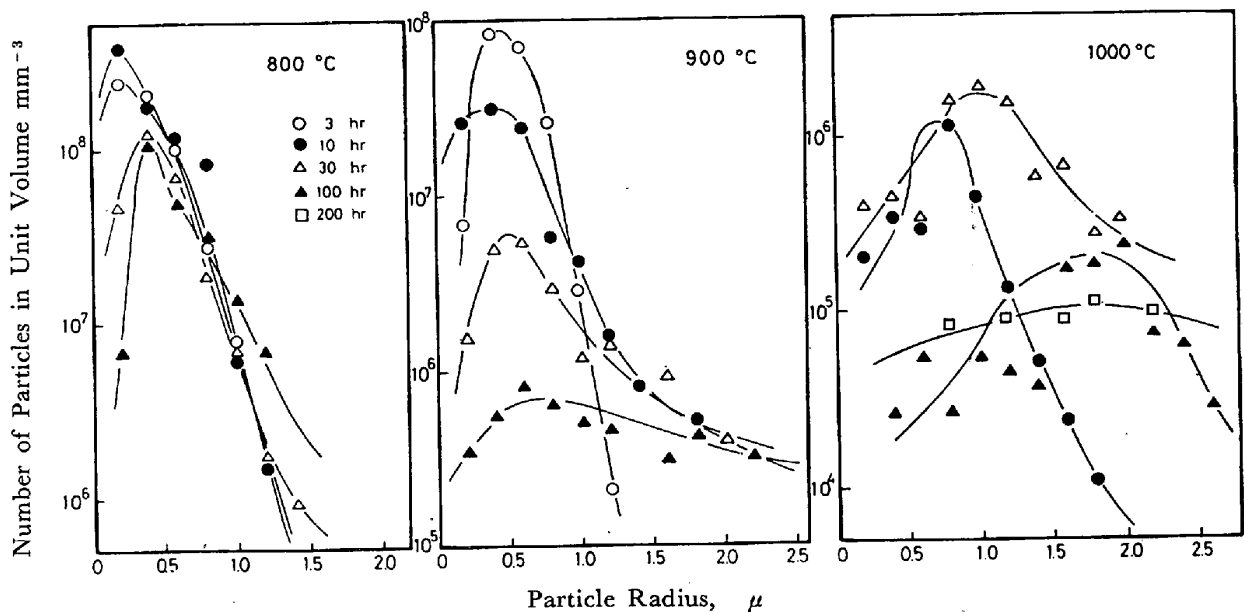


Fig. 5. Number of particles in unit volume in a given size class as a function of the particle radius in Fe-C-Cr alloy.

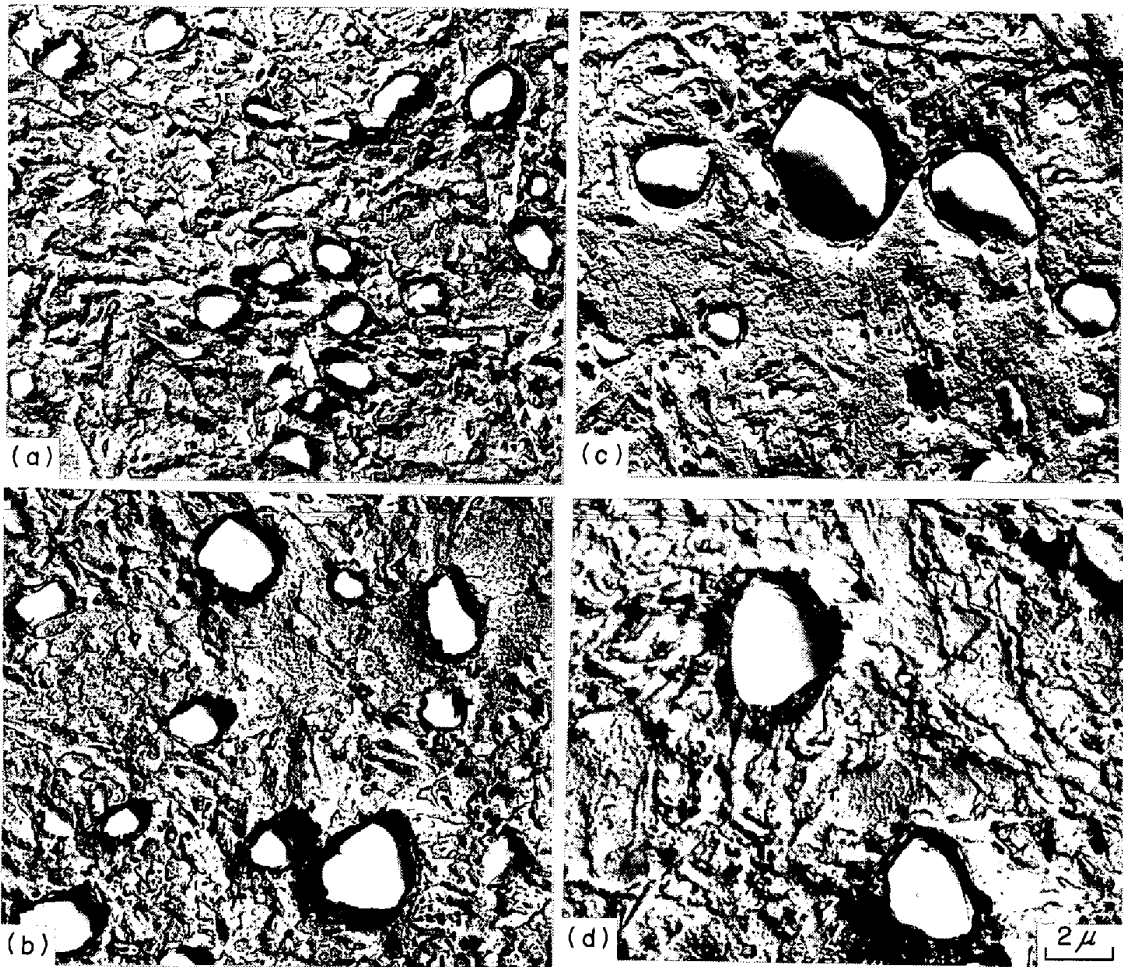


Photo. 2. Structure of Fe-C-Cr alloy heated at 900°C for (a) 3hr, (b) 10hr, (c) 30hr and (d) 100hr, respectively.

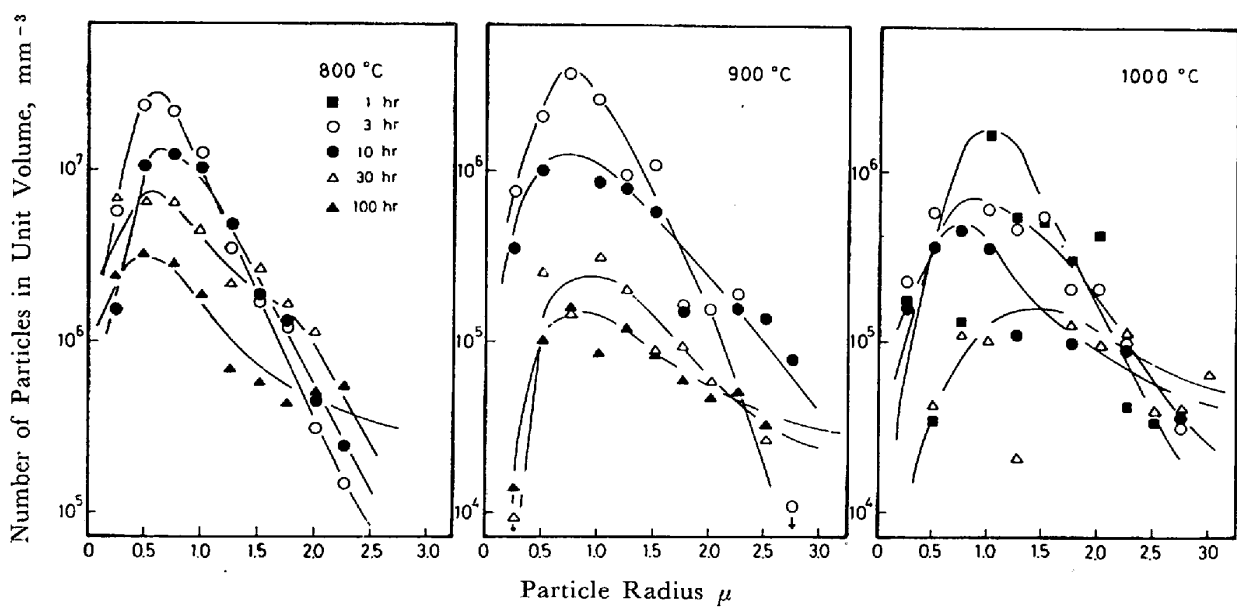


Fig. 6. Number of particles in unit volume in a given size class as a function of the particle radius in Fe-C-Mo alloy.

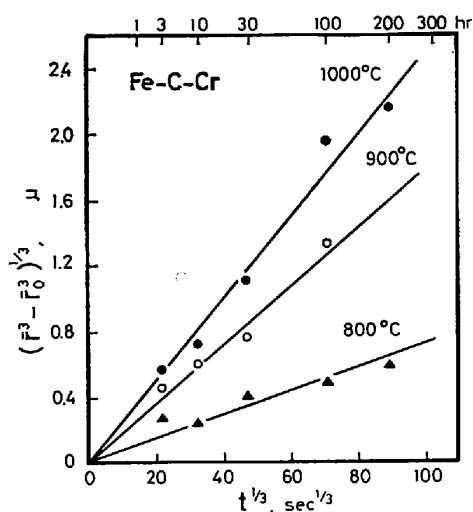


Fig. 7. Variation of mean particle radius with heating time in Fe-C-Cr alloy.

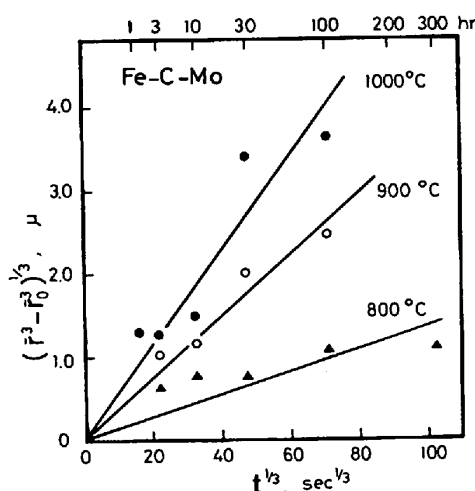


Fig. 8. Variation of mean particle radius with heating time in Fe-C-Mo alloy.

は、 \bar{r} と t との間には次の関係が満足されることが示されている¹³⁾。

$$\bar{r}^3 - r_0^3 = \frac{8\gamma V_{Fe_3C} D_M}{27RT(1 - K_M)^2 u_M} t \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 D_M は母相中での合金元素 M の拡散係数、 K_M は母相とセメンタイト相間の合金元素 M の分配係数を表わす。また、 u_M は母相中での M 原子の平衡濃度*であり、母相中の炭素および合金元素のモル分率をそれぞれ x_C 、 x_M としたとき、 $u_M = x_M / (1 - x_C)$ で与えられる量である。この結果からすると、Fe-C-M 三元合金中で合金元素 M の拡散がセメンタイト粒子の成長速度を支配している場合にも、平均粒子半径 \bar{r}^3 と t との間には直線関係が成り立つことが期待される。Fig. 7 および Fig. 8 はそれぞれ Fe-C-Cr および Fe-C-Mo 合金について $(\bar{r}^3 - r_0^3)^{1/3}$ と $t^{1/3}$ との関係プロットしたものである。ここで、 r_0 は前記の場合と同様に予備球状化処理を施した試料中のセメンタイト粒子の平均半径をとった。Fig. 7 および Fig. 8 の結果からいずれの合金系においても各試験温度でほぼ直線関係が満足されているといえる。このようなプロットから Fe-C、Fe-C-Cr および Fe-C-Mo 合金について直線の勾配 κ を求めた結果を Table 1 にまとめて示した。この κ の値はセメンタイト粒子の成長速度に関係したものであり、これから合金元素の添加による成長速度の変化の様子を知ることができる。Table 1 の結果からすると、本研究におけるように 0.3% 程度の比較的少量の Mo あるいは Cr の添加によって成長速度がかなり顕著に減少することが知られる。ま

Table 1. Values of κ obtained from coarsening data.

	$\kappa \times 10^6$, cm/sec ^{1/3}		
	800°C	900°C	1000°C
Fe-C	1.66	5.05	9.36
Fe-C-Cr	0.73	1.78	2.49
Fe-C-Mo	1.37	3.70	5.64

た、成長速度に対する寄与の大きさは Cr の方が Mo よりも大きいことが知られる。これは両者の u_M および K_M の値の相違に基づくものであり、理論式(4)によつて明確に説明できるが、この点については後で触れる。

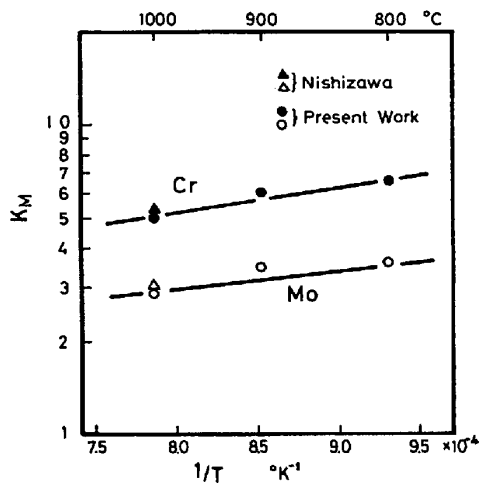
3.2.2 濃度 u_M および分配係数 K_M の評価

(4)式にしたがえば、Fe-C-M 三元合金では粒子の成長速度は合金元素 M の拡散係数のほかに母相中の合金元素濃度 u_M および分配係数 K_M によつて影響されることになる。これらの値は各系の平衡状態図が詳細に決められていれば評価できる量である。ところが、これまでの Fe-C-Cr 系^{32),33)} および Fe-C-Mo 系^{33),34)} の状態図に関する研究結果では本研究で扱った温度範囲で u_M および K_M の値を正確に推定することはかなりむずかしい。また、従来の分配係数の研究結果はそのほとんどがフェライトとセメンタイト間の合金元素の分配を調べたものであつて^{35)~42)}、本研究のようなオーステナイト中での炭化物粒子の成長を議論するうえで有効なデータは極めて少ないのが実情である。そこで本研究では X 線マイクロアナライザーによつて母相中およびセメンタイト中の Cr および Mo 濃度を実験的に評価した。Table 2

* u_M は厳密にいえば臨界粒子半径 r_c の粒子と平衡している母相中の合金元素濃度であり、加熱時間によつて変化するものであるが、この値は平衡濃度にきわめて近いものと考えられる。

Table 2. Values of u_M and K_M obtained from EPMA analysis.

Specimen	Temperature °C	Concentration of Cr or Mo, wt %		$u_M \times 10^3$	K_M
		Austenite	Cementite		
Fe-C-Cr	800	0.20	1.31	2.2	6.6
	900	0.22	1.33	2.4	6.0
	1000	0.29	1.33	3.3	4.6
Fe-C-Mo	800	0.24	0.86	1.4	3.6
	900	0.25	0.87	1.5	3.5
	1000	0.29	0.83	1.7	2.9

Fig. 9. Distribution function K_M as a function of inverse temperature.

は各合金系についてオーステナイト相とセメンタイト相中の合金元素濃度を測定した結果と、それから計算によって求めた u_M および K_M の値を示したものである。ここで、分配係数は $K_M = u_M^{Fe} / u_M^C$ で表わされる量である。Fig. 9はこのようにして評価した K_M の温度依存性を以前の研究結果³⁹⁾とともに示したものである。正則溶体近似が成立する場合には $\ln K_M$ と $1/T$ との間には直線関係が成り立つことが理論的に示されている⁴⁰⁾。Fig. 9に示した本研究結果はいずれの合金についてもこの関係が満足されており、 K_M の測定値が妥当なものと考えてよいであろう。

4. 考 察

オーステナイト中でのセメンタイト粒子の成長過程を議論するにあたって、まず本研究で行なった加熱処理の間に起こる反応について検討してみることにする。オーステナイト中での球形のセメンタイト粒子の成長を調べるため、ここではあらかじめフェライト相(α)とセメンタイト相の二相領域でセメンタイトの球状化をはかり、その後オーステナイト相(γ)とセメンタイト相の二相

領域に再加熱して粒子の成長過程を調べた。この場合には最終の加熱温度では界面エネルギーを駆動力とした粒子成長が起こる前に、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態およびセメンタイトの溶解現象が起こることになる。本研究で扱うオストワルド成長は所定温度での加熱に際して、これらの反応が終了しオーステナイト中の炭素濃度がほぼ平衡に達した後の粒子成長の過程である。ここで、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態の速度はかなり大きく、オストワルド成長で扱うような比較的長時間の加熱に際してはこの変態の影響はほとんどないものと考えてよいであろう。加熱温度が $723^\circ\text{C} \sim 910^\circ\text{C}$ の範囲にある場合にはもとの α 相はいつた α 相と γ 相の二相になり、その後セメンタイトの溶解に伴う炭素の拡散によって α 相全域が γ 相に変態することになり、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態の完了までにある程度の時間を要するものと考えられる。ところが、Fe-0.83%C-0.52%Cr合金についての研究⁴⁴⁾によれば、 800°C では約10秒程度で $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態が完了することが確かめられており、このような場合にも本研究で取り扱う粒子成長の解析結果にはこの変態はほとんど影響しないものとみなしてよいであろう。

一方、セメンタイトの溶解速度は一般に試料の合金元素濃度が増すにつれて小さくなることが明らかにされており、とくにFe-C-CrおよびFe-C-Mo三元合金ではオーステナイト中の炭素濃度が平衡値に達するまでにはかなりの時間が必要になるものと思われる。この時間を正確に評価することはむずかしいが、従来の研究結果⁴⁴⁾から判断すると 800°C でもほぼ3時間程度で平衡が達成されているものと推定できる。また、Fig. 7およびFig. 8においてこの溶解過程に要する時間が最も長いと思われる 800°C における粒子成長のデータがかなりよい直線関係を満足していること、さらに成長速度の解析には長時間側のデータの寄与が大きいことを考えると、以下においてオーステナイト中でのセメンタイト粒子の成長過程をオストワルド成長と考えて解析してもさしつかえないものと思われる。このような基礎に立つて、つぎにFig. 4, Fig. 7およびFig. 8に示したデータを

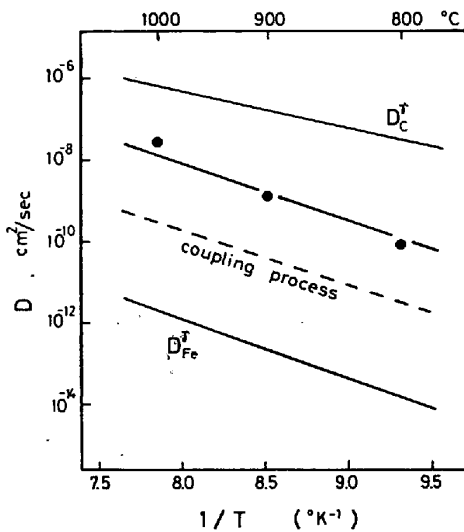


Fig. 10. Diffusion coefficients as a function of inverse temperature. Filled circles indicate the values obtained from the analysis of growth rate of cementite particles in Fe-C alloy.

もとに成長機構について議論する。

まず Fe-C 二元合金の場合は、すでに述べたようにセメンタイト粒子の成長速度は(3)式で与えられ、これから

$$D = \frac{9RT \cdot \kappa^3}{8\gamma C_0 V_{Fe_3C}} \dots\dots\dots (5)$$

の関係式が得られる。ここで、 κ は Fig. 4 に示した直線の勾配を表わし、その値は Table 1 に示してある。いま、 $\gamma = 700 \text{ ergs/cm}^2$ ⁴⁵⁾、 $V_{Fe_3C} = 24 \cdot 3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ の値を用い、さらに C_0 としてオーステナイト中の炭素の平衡濃度をとつて(5)式から拡散係数 D の値を求めた結果を Fig. 10 に黒丸で示した。図中の D_C^γ は γ -Fe 中の炭素の拡散係数⁴⁶⁾、また D_{Fe}^γ は γ -Fe の自己拡散係数⁴⁷⁾ の実測値をプロットしたものである。この結果から、本研究においてセメンタイト粒子の成長過程を解析して得られた拡散係数は D_C^γ および D_{Fe}^γ の中間にあり、 D_C^γ より 1 桁ないし 2 桁程度小さな値となつていことが知られる。

これはフェライト中でのセメンタイト粒子の成長過程を調べた VEDULA らの報告¹²⁾ と一致した傾向であり、Fe-C 合金におけるセメンタイト粒子の成長速度が単純な炭素の拡散から期待されるものより小さいということを示している。

従来、炭素鋼中でのセメンタイト粒子の成長過程には母相の下部組織の影響が大きいことが明らかにされている^{11), 15)}。ところが、この場合には通常の格子拡散から期待されるものよりも大きな速度で粒子成長が進行するこ

とになるはずで、これと逆の傾向になつている本研究結果を下部組織の影響として説明できそうにはない。むしろ成長速度を小さくするような効果を与える因子について考察することが必要であり、その第一はすでに指摘されているように¹³⁾、不純物原子の効果*である。すなわち、粒子成長の過程で不純物原子の拡散が反応を律速するような場合には、成長速度は(4)式で与えられることになり、その速度は炭素の拡散から予測されるものより小さくなることが推定される。しかしながら、本研究ではあらかじめこの点に留意して高純度の Fe-C 二元合金を用いており、素材の純 Fe 中に含まれている金属不純物の量は各元素とも 5 ppm 以下であり、このような微量の不純物がセメンタイト粒子の成長速度を律速しているとは考えにくい。事実、本研究以外にも純度のよい Fe-C 合金についての結果¹²⁾ は不純物原子の拡散から計算した成長速度が実測値とは合わないことが確かめられており¹³⁾、Fig. 10 に示した結果を不純物に起因するものとは解釈できない。なお、素材には含まれていないが、浸炭処理の過程で試料中に酸素 O が入る可能性があり、不純物としてこの O も考慮する必要があるが、オーステナイト中の O の拡散速度は C や N などの侵入型原子のそれと同程度であることが報告されており^{48), 49)}、O の存在によつて粒子成長が遅れるとはいえないであろう。

このほかにセメンタイト粒子の成長を抑制する因子として考慮すべき第 2 の事項は ORIANI¹⁰⁾ や LI ら⁵⁰⁾ によつて指摘された連結現象 (coupling process) である。これはオーステナイトとセメンタイトの密度の差異に由来するもので、セメンタイト粒子の溶解と成長に際してオーステナイトとセメンタイトの界面近傍に生ずる体積的なアンバランスを埋め合わせるために鉄原子の流れが誘導され、その結果として炭素原子の拡散係数が次式⁵⁰⁾ で示されるようにみかけ上小さくなることである。

$$(D_C)_{\text{coupl}} = \frac{C_C^\gamma D_C^\gamma D_{Fe}^\gamma V_{Fe}^\gamma}{C_{Fe}^\gamma D_{Fe}^\gamma (V_{Fe}^\gamma)^2 + C_C^\gamma D_C^\gamma (\Delta V_C^\gamma)^2} \times \left(V_{Fe}^\gamma + \frac{C_C^\gamma}{C_{Fe}^\gamma} \Delta V_C^\gamma \right) \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 V_{Fe}^γ は鉄原子 1 モルあたりのオーステナイトの容積、 ΔV_C^γ はセメンタイト 1 モルの容積と鉄原子 3 モルあたりのオーステナイトの容積の差である。 V_{Fe}^γ として RIDLEY ら⁵¹⁾ の実測値 (800°C で 7.25 cc/mol, 1000°C で 7.60 cc/mol) を用い、またセメンタイト 1 モルの容積を 24.2 cc/mol⁵²⁾ として(6)式から $(D_C)_{\text{coupl}}$ の値を計算した結果を Fig. 10 に点線で示した。この結果による

* ここで言う不純物原子は炭素にくらべて拡散が著しく遅いような置換型不純物原子である。

と $(D_c)_{\text{coupl}}$ の値はセメンタイト粒子の成長過程の解析から求めた拡散係数より1桁以上小さな値となっている。これはフェライト中におけるセメンタイト粒子の成長過程の解析結果¹²⁾とも一致している。

以上のように、Fe-C 二元合金におけるセメンタイト粒子は一応オストワルド成長とよばれる成長様式にしたがつて粗大化しているといえるがその成長機構の詳細については必ずしも満足すべき理解が得られているとはいえない。この理由のひとつには(6)式で記述される連結過程を考えるうえで、消滅あるいは成長する粒子のまわりにおける転位形成の効果を無視していることが考えられる。すなわち、実際のセメンタイト粒子の消滅過程を電子顕微鏡で連続観察すると、消滅に際して界面近くに多くの転位が形成されることが認められており⁵³⁾、体積的なバランスを維持するという要求の一部はこのような転位の形成および運動によつてまかなわれているものと考えられる。この効果を考慮に入れて連結過程に関する議論を理論的に修正すれば実測値とよりよく一致することも期待できる。また、セメンタイト粒子の成長過程が界面反応律速である可能性も完全に否定されているというわけではなく、今後この点を明確にするためには、何らかの方法で界面反応係数を見積るような研究が盛んに行なわれることが望まれる。

一方、Fe-C-Cr および Fe-C-Mo 三元合金については(4)式から

$$D_M = \frac{27RT(1-K_M)^2 u_M \kappa^3}{8\gamma V_{Fe_3C}} \dots\dots\dots (7)$$

となり、Table 1 に示した κ の値から D_M を計算することができる。ここで、 γ および V_{Fe_3C} としては Fe-C 合金と同じ数値を用い、 K_M および u_M は本研究で評価した Table 2 の結果を使つて両合金系について D_M の値を計算によつて求めた結果をそれぞれ Fig. 11, Fig. 12 に示した。図中の D_{Cr}^r および D_{Mo}^r の値はそれぞれオーステナイト中での Cr⁵⁴⁾、Mo⁵⁵⁾ の拡散係数を表わす。これらの図から、Cr、Mo の添加元素を含む合金のオーステナイト中でのセメンタイト粒子の成長速度を解析して得られた拡散係数の値は D_{Cr}^r 、および D_{Mo}^r の値とよい一致を示していることが知られる。この事実は Cr あるいは Mo を 0.3% 程度添加することによつて、セメンタイト粒子の成長がこれら溶質原子の母相中での拡散によつて律速されるような速度で進行することを示している。換言すると、炭素にくらべて拡散しにくい溶質原子を比較的少量添加しただけで、セメンタイト粒子の成長速度は炭素の拡散から期待されるものよりかなり小さくなるということが出来る。この場合、成長速度への寄与は

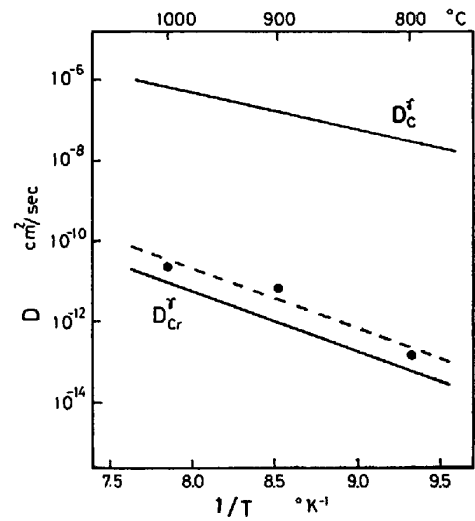


Fig. 11. Diffusion coefficients as a function of inverse temperature. Filled circles indicate the values obtained from the analysis of growth rate of cementite particles in Fe-C-Cr alloy.

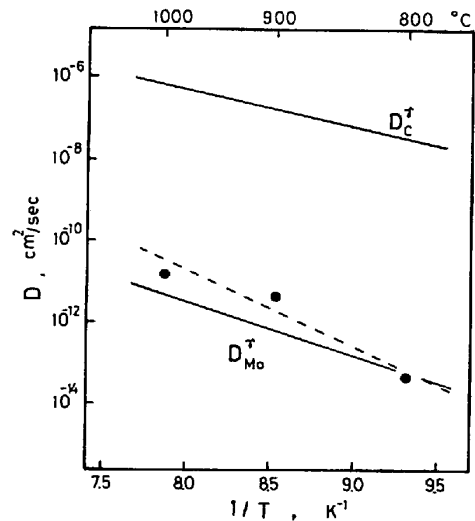


Fig. 12. Diffusion coefficients as a function of inverse temperature. Filled circles indicate the values obtained from the analysis of growth rate of cementite particles in Fe-C-Mo alloy.

(4)式から知られるように $D_M/(1-K_M)^2 \cdot u_M$ に比例することになり、この値を小さくする元素ほどセメンタイト粒子の成長を抑制する効果が大いといふことができる。Table 1 に示した結果からすると、合金元素の添加による粒子成長速度の低下は Cr の方が Mo より大きく、両者の比 $\kappa(\text{Mo})/\kappa(\text{Cr})$ の値は大体 1.2~1.9 の値になっていることが知られる。一方 $D_M/(1-K_M)^2 \cdot u_M$ の値から κ の大きさの比をとつてみると、その値は 1.4~

1.9 程度になり実測値とよく一致しているといえる。したがって、Fe-C-M 三元合金においてはセメンタイト粒子の成長速度に及ぼす合金元素の影響をこの $D_M/(1-k_M)^2 \cdot u_M$ の値を評価することによつておおざっぱに見積ることができる結論してよいであろう。

5. 結 言

Fe-C, Fe-C-Cr および Fe-C-Mo 合金についてオーステナイト中でのセメンタイト粒子の成長過程を調べつぎのような結果を得た。比較的長時間の加熱に伴なうセメンタイト粒子の成長過程を解析したところ、この粒子がオストワルド成長とよばれる機構によつて成長していると判断できるような結果が得られた。高純度の Fe-C 二元合金についてセメンタイト粒子の成長速度をオストワルド成長の理論式によつて解析し、この過程の拡散係数を評価したところ、その値はオーステナイト中での炭素の拡散係数より 1 桁ないし 2 桁程度小さな値となることがわかった。また、従来提唱されているような連結拡散過程を考慮しても理論値と本研究結果とは満足すべき一致が得られなかつた。これは、消滅もしくは成長する粒子のまわりで転位の形成によつて体積的バランスが維持されることを従来の連結過程の考え方では無視していることによるものと思われる。一方、Cr および Mo を少量添加した合金ではセメンタイト粒子の成長が母相中でのこれら溶質原子の拡散によつて律速されるという考え方でうまく説明できることがわかった。この事実から、炭素にくらべて拡散の遅い溶質原子の存在によつて、セメンタイト粒子の成長速度が小さくなるという事実を現象論的に説明できることがわかった。

最後に、本研究遂行にあたり多くの助力をいただいた東北大学大学院 石田清仁氏（現在大同製鋼株式会社）に感謝します。また、著者の一人（T. S.）は本研究遂行期間中ご援助いただいた財団法人作行会に感謝いたします。

文 献

- 1) 佐藤, 西沢: 日本金属学会誌, 12 (1956), p. 51
- 2) J. L. ROBBINS, O. C. SHEPARD and O. D. SHERBY: JISI, 202 (1964), p. 804
- 3) E. A. CHOJNOWSKI and W. J. MCG TEGART: Metal Sci. J., 2 (1968), p. 14
- 4) H. PAXTON and A. PINEAU: JISI, 209 (1971), p. 991
- 5) D. F. LUPTON and D. H. WARRINGTON: Metal Sci. J., 6 (1972), p. 200
- 6) G. W. GREENWOOD, Acta Met., 4 (1950), p. 243
- 7) I. M. LIFSHITZ and V. V. SLYOZOV: J. Phys. Chem. Solids, 19 (1961), p. 35
- 8) C. WAGNER, Z. Elektrochem., 65 (1961), p. 581
- 9) O. BANNYH, H. MODIN and, S. MODIN; Jernkont. Ann., 146 (1962), p. 774
- 10) R. A. ORIANI: Acta Met., 12 (1964), p. 1399
- 11) T. MUKHERJEE, W. E. STUMPF, C. M. SELLARS, and W. J. MCG TEGART: JISI, 207 (1969), p. 621
- 12) K. M. VEDULA and R. W. HECKEL: Met. Trans., 1 (1970), p. 9
- 13) S. BJÖRKLUND, L. F. DONAGHEY, and M. HILLERT: Acta Met., 20 (1972), p. 867
- 14) F. S. DIRNFELD: Script. Met, 6 (1972), p. 985
- 15) G. P. AIREY, T. A. HUGHES and R. F. MEHL: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 1853
- 16) S. BAN-YA, J. F. ELLIOTT and J. CHIPMAN: Met. Trans., 4 (1973), p. 1313
- 17) A. G. SPEKTOR: Zavod. Lab., 16 (1950), p. 173
- 18) D. H. KIRKWOOD, Acta Met., 18(1970), p. 563
- 19) G. R. SPEICH and R. A. ORIANI: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 623
- 20) A. J. ARDELL and R. B. NICHOLSON: Acta Met., 14(1966), p. 1295
- 21) A. J. ARDELL: Acta Met., 16(1968), p. 511
- 22) A. J. ARDELL: Met. Trans., 1(1970), p. 525
- 23) E. HORNBOGEN and R. ROTH: Z. Metallk., 58 (1967), p. 842
- 24) E. N. BOWER and J. A. WHITEMAN: The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids, Inst. of Metals, London (1969), p. 119
- 25) P. K. RASTOGI and A. J. ARDELL: Acta Met., 19(1971), p. 321
- 26) M. MURAKAMI, M. MORINAGA, O. KAWANO and Y. MURAKAMI: Trans. JIM, 11 (1970), p. 318
- 27) J. D. BOYD and R. B. NICHOLSON: Acta Met., 19(1971), p. 1379
- 28) M. TOKIZANE, Y. OKADA and I. TAMURA: Trans. ISIJ, 12(1972), p. 276
- 29) P. K. FOOTNER and C. B. ALCOCK: Met. Trans., 3(1972), p. 2633
- 30) W. M. SWIFT: Met. Trans., 4(1973), p. 153
- 31) V. BISS and D. L. SPONSELLER: Met Trans., 4(1973), p. 1953
- 32) K. BUNGARDT, E. KUNZE and E. HORN: Arch. Eisenhüttenw., 29(1958), p. 193
- 33) T. NISHIZAWA: Thermodynamic Study of Fe-C-Mn, Fe-C-Cr and Fe-C-Mo Systems, Swedish Board for Technical Development, Stockholm, (1967)
- 34) T. NISHIZAWA: Scand. J. Metallurgy, 1(1972), p. 41
- 35) A. HULTGREN: Mem. Sci. Rev. Met., 50 (1953), p. 847
- 36) 佐藤, 西沢: 日本金属学会誌, 19(1955), p. 385

- 37) R. W. GURRY, J. CHRISTAKOS and L. S. DARKEN: Trans. ASM, 53(1961), p. 187
- 38) W. KOCH and H. KELLER: Arch. Eisenhüttenw., 35(1964), p. 1173
- 39) 邦武: 日本金属学会誌, 30(1966), p. 481, 585
- 40) J. PHILIPP and W. KOCH: Arch. Eisenhüttenw., 40(1969), p. 513
- 41) J. PHILIPP and W. KOCH: Arch. Eisenhüttenw., 40(1969), p. 585
- 42) F. LEIBER and W. KOCH: Arch. Eisenhüttenw., 42(1971), p. 101
- 43) M. HILLERT, T. WADA: and H. Wada JISI, 205 (1967), p. 539
- 44) M. HILLERT, K. NILSSON and L. E. TÖRNDAHL: JISI, 209(1971), p. 49
- 45) J. J. KRAMER, G. M. POUND and R. F. MEHL: Acta Met., 6(1958), p. 763
- 46) C. WELLS, W. BATZ and R. F. MEHL: Trans. Met. Soc. AIME, 188(1950), p. 553
- 47) B. SPARKE, D. W. JAMES and G. M. LEAK: JISI, 203(1965), p. 152
- 48) J. H. SWISHER and E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 426
- 49) H. BESTER and K. W. LANGE: Arch. Eisenhüttenw., 43(1962), p. 283
- 50) Che-Yu LI, J. M. BLAKELY and A. H. FEINGOLD: Acta Met., 14(1966), p. 1397
- 51) N. RIDLEY and H. STUART: Metal Sci. J., 4 (1970), p. 219
- 52) H. STUART and N. RIDLEY: JISI, 204(1966), p. 711
- 53) M. NEMOTO: J. Microscopy, 97(1973), p. 239
- 54) A. W. BOWEN and G. M. LEAK: Met. Trans., 1(1970), p. 1695
- 55) J. L. HAM: Trans. ASM, 35(1945), p. 331