

初析フェライトの成長速度と合金元素の分配 技術資料

樽井敏三*・榎本正人*²

Growth Kinetics and Alloying Element Partition of Proeutectoid Ferrite

Toshimi TARUI and Masato ENOMOTO

1. はじめに

鋼のオーステナイト分解の Kinetics に及ぼす合金元素の影響を明らかにすることは材料科学の主要な課題の一つであり、技術的にもその意義は大きい。KIRKALDY¹⁾, HILLERT²⁾ により提唱された多元合金における拡散成長の理論は、初析フェライトや炭化物の成長、溶解における合金元素の役割を検討するうえで最も重要な理論である。この理論はその後、COATES³⁾ により、簡潔な形で定式化されているが、現実にはこれまでごく限られた系にしか適用されておらず、種々の合金元素に関して、その内容が十分に検討されているとは言い難い状況にある。近年、鉄合金の熱力学データが整備され、相平衡などの定量的な解析が著しく容易になつてきている^{4)~8)}。そこで、本稿では Fe-C-X 合金 (X=Mn, Ni, Cr, Si, Mo および V) における初析フェライト変態について界面での成分元素の化学平衡 (局所平衡) を仮定して COATES の方程式を解き、合金元素 (X) のオーステナイトとフェライトの相安定性に及ぼす効果や、炭素 (C) との相互作用の性質が X 自身の分配挙動とフェライトの成長速度にどのような影響を与えるかを検討する。

初析フェライト変態の起こる温度域は広く、X の拡散が極めて短範囲に限られるような低い温度でフェライトが生成することも多い。そのような場合、オーステナイト：フェライト界面で X の化学平衡が成立することを期待するのは困難であり、変態はパラ平衡によつて進行すると考えられる³⁾⁹⁾。従つて、パラ平衡モードによる Parabolic rate constant の計算も並列して行つた。

ここで得られた結果は等温変態時の挙動であり、しかも粒子の拡散場が相互に重なり合わないような変態の比較的初期に限られる[†]。また、界面や粒界に沿つての溶

質元素の拡散、界面反応の効果、界面偏析の影響なども取り入れられてはいない。しかしながら、まず基本理論により各合金元素の特質を理解することが必要であり、上記諸因子の影響はこれらの結果をベースにして比較検討されるべきものである。

近年、コンピューターを利用して、鋼材の効果的な材質制御、工程の省力化、最適条件の探索等を行うシミュレーションシステムの開発の必要性が認識され、すでにいくつかの試みがなされている。さまざまな熱処理工程で鋼材中におこる金属学的な組織変化は極めて複雑であり、真に効果的な組織予測を行うためには、核生成、成長などの物理的、冶金学的プロセスを的確に記述できる基礎理論を最大限に利用し、汎用性に富むシミュレーションシステムの開発を目指すのが肝要であろう。多元合金における拡散成長の理論はこのような観点からも注目すべきである。

2. 局所平衡理論による溶質原子の界面濃度と Parabolic growth rate constant の計算

2.1 COATES の方程式

オーステナイト中の X と C の拡散係数をそれぞれ D_2 と D_C 、X の濃度勾配に起因する C 原子の拡散係数を D_{C2} とすると双方の溶質原子に対する一次元の拡散方程式は、

$$\frac{\partial X_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 X_2}{\partial s^2} \dots\dots\dots [1A]$$

$$\frac{\partial X_C}{\partial t} = D_{C2} \frac{\partial^2 X_2}{\partial s^2} + D_C \frac{\partial^2 X_C}{\partial s^2} \dots\dots\dots [1B]$$

と書き表される。ここに、 X_2 と X_C は X と C のモル分率、 t は時間、 s は距離を表す座標である。ただし、C の濃度勾配による X の Flux の項、 $D_{2C} (\partial^2 X_C / \partial s^2)$ は $D_2 (\partial^2 X_2 / \partial s^2)$ より非常に小さいと考えられ、無視されている。[1] の一般解にフェライト：オーステナイト界

† 局所平衡の仮定の下に、変態後期、あるいは冷却過程も含めたコンピューターシミュレーションも行われている¹⁰⁾。

昭和 62 年 7 月 28 日受付 (Received July 28, 1987) (依頼技術資料)

* 新日本製鉄(株)厚板・条鋼研究センター研究員 (Plate, Bar, Shape & Wire Rod Research Lab., Nippon Steel Corp.)

*² 金属材料技術研究所筑波支所主任研究官 Ph. D. (Tsukuba Laboratories; National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Tsukuba 305)

Key words : alloy steel ; alloying element ; partition equilibrium ; phase transformation ; computer simulation ; proeutectoid ferrite ; austenite decomposition ; growth kinetics ; partition ; local equilibrium ; paraequilibrium ; ternary alloy.

面における溶質原子の質量均衡 (Mass balance) の条件,

$$-D_i \left(\frac{\partial X_i}{\partial S} \right)_s = (X_i^\gamma - X_i^\alpha) \frac{dS}{dt} \quad i=2 \text{ および } C \dots [2]$$

を適用すると, Coates の方程式,

$$\Omega_2 = f^j(\lambda_2) \dots [3A]$$

$$\Omega_C = f^j(\lambda_C) - \frac{m D_{C2}}{D_C \left(1 - \frac{D_2}{D_C} \right)} [f^j(\lambda_2) - f^j(\lambda_C)] \dots [3B]$$

が得られる³⁾. ここに, S は界面の位置, X_i^ν ($\nu = \alpha$ or γ) は界面前後の溶質原子 i の濃度を表す. また, $\Omega_i = (X_i^\gamma - X_i^\alpha) / (X_i^\gamma - X_i^\infty)$ は元素 i の Supersaturation, $m = (X_2^\gamma - X_2^\alpha) / (X_C^\gamma - X_C^\alpha)$ は界面組成の Tie-line の勾配, $\lambda_i = \alpha / 2\sqrt{D_i}$, α は Parabolic rate constant である. 局所平衡という呼び名は X_i^ν として平衡 Tie-line の両端の組成を仮定することからきている. よつて, 局所平衡の下での X の分配と成長速度は [3] を解くことによつて求められる.

$f^j(\lambda)$ ($J = P$ or E) は [1] のように界面が平面のときは,

Table 1. Thermodynamic properties of alloying elements.

Alloying element	γ -or α -former	C-X interaction in austenite ⁶⁾	
		$\epsilon_c^{(2)}$	repulsive or attractive
Mn	γ	$-5070/T$	attractive
Ni	γ *	$-2.2+7600/T$	repulsive
Cr	γ^*	$24.4-38400/T$	attractive
Si	α	$4.84+7370/T$	repulsive
Mo	α	$3.855-17870/T$	attractive
V	α	$-24660/T$	attractive

* α -former for $X_{Cr} \geq 0.07$
The C-C interaction is expressed as $\epsilon_c^{(c)} = 26 - 24 \exp[-0.10 - 290/T]$ ²⁹⁾

$$f^P(\lambda) = \sqrt{\pi} \lambda e^{\lambda^2} \operatorname{erfc}(\lambda) \dots [4A]$$

回転楕円体のときは,

$$f^E(\lambda) = 2\lambda^2 [1 - \sqrt{\pi} \lambda e^{\lambda^2} \operatorname{erfc}(\lambda)] \dots [4B]$$

と書き表される. [3B] の右辺第 2 項は溶質原子の拡散相互作用を表しており, 溶質原子の濃度が低い場合には, WAGNER の相互作用パラメーター, $\epsilon_i^{(j)}$ を使つて近似的に,

$$\frac{D_{C2}}{D_C} \sim \frac{\epsilon_c^{(2)} X_C^\gamma}{1 + \epsilon_c^{(C)} X_C^\gamma} \dots [5]$$

となる. 計算に使用した各 X に対する $\epsilon_c^{(2)}$ の値を Table 1 に示した.

次に, バルク組成が X_i^∞ であるオーステナイトからフェライトが成長するときの α と X_i^ν は以下のような方法で計算した. まず, Fe-C-X の熱力学モデルによつて α/γ 平衡相境界を計算しておき, X_i^ν のうちどれか一つ (ここでは X_2^ν) を選んで, 残りの三つを,

$$X_2^\alpha = a_{01} + a_{11} X_2^\gamma + a_{21} (X_2^\gamma)^2 + a_{31} (X_2^\gamma)^3 + a_{41} (X_2^\gamma)^4 + \dots \dots [6A]$$

$$X_C^\alpha = a_{02} + a_{12} X_2^\gamma + a_{22} (X_2^\gamma)^2 + a_{32} (X_2^\gamma)^3 + a_{42} (X_2^\gamma)^4 + \dots \dots [6B]$$

$$X_C^\gamma = a_{03} + a_{13} X_2^\gamma + a_{23} (X_2^\gamma)^2 + a_{33} (X_2^\gamma)^3 + a_{43} (X_2^\gamma)^4 + \dots \dots [6C]$$

のように多項式で近似する⁹⁾. α/γ 平衡相境界は HILLERT-STAFFANSON の正則溶液モデル⁵⁾ によつて計算した¹²⁾. このような置き換えにより, [3] は α と X_2^ν に関する 2 元の連立方程式となり, NEWTON-RAPHSON 法などによつて数値的に解くことができる.

¹²⁾ Si については Central atoms model⁸⁾ による計算結果を用いた. 2.2 で述べるパラ平衡相境界を含め, 平衡相境界の計算法及び計算例はたとえば文献 5)~8) を参照されたい.

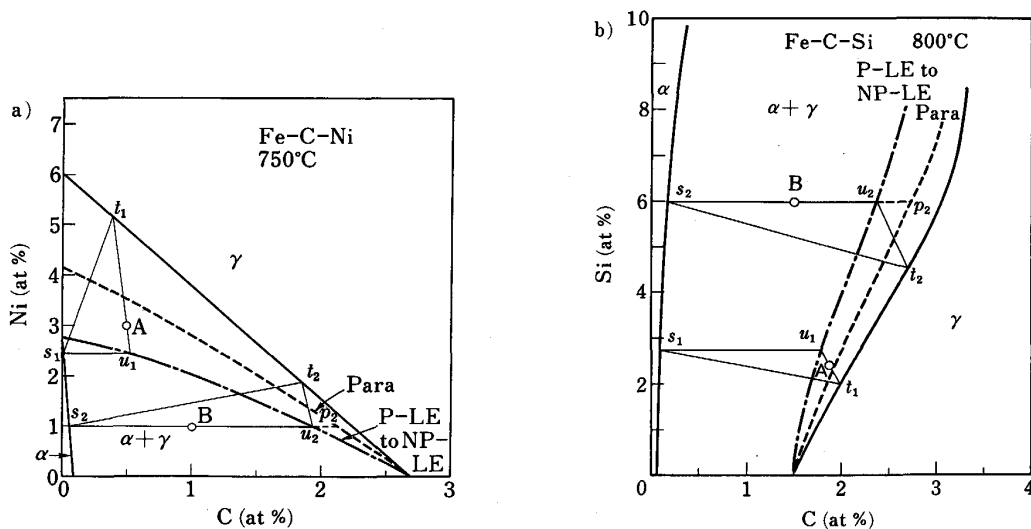


Fig. 1. Construction for interfacial compositions during growth under local and para-equilibrium modes in a) Fe-C-Ni and b) Fe-C-Si systems. Thick solid curves are orthoequilibrium $\alpha/(\alpha + \gamma)$ and $\gamma/(\alpha + \gamma)$ boundaries. Broken curves are paraequilibrium $\gamma/(\alpha + \gamma)$ boundaries. Dot-dash curves are the boundaries at which a transition from the P-LE to the NP-LE modes occurs.

HILLERT はこれとは別に等活量線を使った成長速度と分配挙動を推測する作図法を提案した²⁾。この方法は、[3]を解くのと全く同等の結果を与えることが示されており³⁾、特に、成長と分配の挙動が共に過冷度の小さい高温側と過冷度の大きい低温側で大きく変化することを直感的に理解するのに役立つ。Fig. 1 a は Fe-C-Ni 系状態図の 750°C における Fe コーナー付近の等温断面図である。いま、 α - γ 平衡の Tie-line ($t_1 s_1$) を考え、 $\gamma/(\alpha+\gamma)$ 側の端 (t_1) から C の等活量線¹³⁾を描く。もう一方の $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 側の端 (s_1) から $X_1/X_{Fe} = \text{const.}$ の直線を引き、等活量線との交点を u_1 とする。すべての平衡 Tie-line について u_1 を連ねた曲線 (一点鎖線) が過冷度の大小による成長と分配挙動を左右する境界線である。

境界線より上に位置する合金 A では生成するフェライト中の Ni の濃度 (s_1) は母相の濃度とは異なっており、これは Ni の巨視的な分配が起こることを意味している。この場合、成長速度は Ni の拡散で律速され、このような成長モードを分配局所平衡 (Partition Local Equilibrium, 略して P-LE³⁾) モードと呼ぶ。点 A が C の等活量線上にあることは、(C の拡散が Ni よりも著しく速いため) 界面近傍の C の活量が母相のそれとほぼ等しくなっていることを示している。

境界線より下に位置する合金 B では、点 B が三角形の底辺 ($s_2 u_2$) 上にあり、フェライト中の Ni の濃度 (s_2) は母相とほぼ等しくなっている。また、界面近傍の C の活量 (t_2 あるいは u_2) は母相のそれ (B を通る等活量線を想定) より大きくなっている。これらは成長が C の拡散によつて律速されていることを示しており、このモードを不分配局所平衡 (Negligible-Partition Local Equilibrium, NP-LE³⁾) モードと呼ぶ。

同様な作図を典型的な α -former である Si についても示した (Fig. 1 b)。後で述べるように、 α -former では P-LE と NP-LE モードの境界線 (一点鎖線) が $\gamma/(\alpha+\gamma)$ 相境界に近く、分配の起こる領域が狭い。

バルク組成が P-LE 領域にあることがわかっている場合には、[3]は、

$$\Omega_2 = f^j(\lambda_2) \dots\dots\dots [7A]$$

$$\Omega_c = -\frac{mD_{c2}}{D_c} f^j(\lambda_2), f^j(\lambda_c) \sim 0 \dots\dots\dots [7B]$$

また、NP-LE 領域では、

$$\Omega_c = f^j(\lambda_c) - \frac{mD_{c2}}{D_c} [1 - f^j(\lambda_c)], f^j(\lambda_2) \sim 1 \dots\dots\dots [8]$$

のように近似でき、計算が簡単に行える。

2.2 溶質原子の濃度分布

アスペクト比 R の回転楕円体の回りの X と C の濃度分布はそれぞれ、

$$X_2 = X_2^\infty + (X_2^\gamma - X_2^\infty) \frac{F^E\left(\frac{s}{2\sqrt{D_2 t}}\right)}{F^E(\lambda_2)} \dots\dots\dots [9A]$$

$$X_c = X_c^\infty + (X_c^\gamma - X_c^\infty) \frac{F^E\left(\frac{s}{2\sqrt{D_c t}}\right)}{F^E(\lambda_c)} - \frac{X_2^\gamma - X_2^\infty}{X_c^\gamma - X_c^\infty} \frac{D_{c2}}{D_c \left(1 - \frac{D_2}{D_c}\right)} \times \left[\frac{F^E\left(\frac{s}{2\sqrt{D_2 t}}\right)}{F^E(\lambda_2)} - \frac{F^E\left(\frac{s}{2\sqrt{D_c t}}\right)}{F^E(\lambda_c)} \right] \dots\dots\dots [9B]$$

で与えられる。ここに、

$$F^E(\lambda) = \frac{2}{R^2} \left[\frac{e^{-\lambda^2}}{\lambda} - \sqrt{\pi} \operatorname{erfc}(\lambda) \right] \dots\dots\dots [10]$$

$s = s_1^2 + (s_2^2 + s_3^2)/R^2$, s_1 は長軸方向, s_2 と s_3 は 2 本の短軸方向の座標を表す。

[9B]の右辺の D_2 を含む項は界面のごく近傍でのみ有限の値を有し、近傍から遠ざかると非常に速く減衰する。この部分は合金元素のスパイクによる C の活量の急激な変化を表している項である。あとでも述べるように、NP-LE モードの α は実質的にはこの項が存在しないと想定し、 $s=0$ とおいた場合の C の界面濃度、

$$X_c^\gamma = X_c^\infty + (X_c^\gamma - X_c^\infty) \frac{D_{c2}}{D_c \left(1 - \frac{D_2}{D_c}\right)} \dots\dots\dots [11]$$

で決められている。

2.3 パラ平衡モード

パラ平衡 (Para) モードの α は熱力学モデルによつてあらかじめ、パラ平衡境界組成 X_i^p を計算しておき^{12) ~14)},

$$\Omega_c = f^j(\lambda_c) \dots\dots\dots [12]$$

を解いて求められる。このモードで成長するときの C の濃度分布は、

$$X_c = X_c^\infty + (X_c^\gamma - X_c^\infty) \frac{F^E\left(\frac{s}{2\sqrt{D_c t}}\right)}{F^E(\lambda_c)} \dots\dots\dots [13]$$

で与えられる。Fig. 1 にパラ平衡の $\gamma/(\alpha+\gamma)$ 境界を破線で示した¹⁴⁾。パラ平衡の Tie-line はバルク組成を通る $X_2/X_{Fe} = \text{const.}$ の直線であり、[13]の中の X_c^γ はこの直線とパラ平衡 $\gamma/(\alpha+\gamma)$ 境界との交点 p_2 における C の濃度である。

C の拡散係数の濃度依存性を正しく取り入れるためには非線型の拡散方程式を解く必要がある¹⁵⁾¹⁶⁾。ここでは、簡便に X_c^∞ から X_c^γ にわたる D_c の平均値、

$$D_c = \frac{\int_{X_c^\infty}^{X_c^\gamma} D_c(X) dX}{X_c^\gamma - X_c^\infty} \dots\dots\dots [14]$$

¹³⁾ オーステナイト中の Ni-C 相互作用は反発的であるので等活量線は右下がりになる。

¹⁴⁾ パラ平衡の $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 境界は複雑さを避けるため、省略した。

$$D_c(X) = 0.5 \exp(-30X) \exp \left[- \frac{38300 - 1.9 \times 10^5 X + 5.5 \times 10^5 X^2}{RT} \right] \dots \dots [15]^{17)}$$

を用いて α を計算した ($R = 1.987 \text{ cal/mol}$). NP-LE モードに対しても同様の平均操作を用いた. 以下で特に区別する必要がある場合には, $\alpha(\text{Para})$, X_C^γ (NP-LE) のように () で成長モードを示すことにする.

3. 計算結果

3.1 Fe-C-Mn 合金

Fig. 2 と Fig. 3 に Fe-0.5C-2Mn と Fe-0.5C-3Mn 合金 (組成はすべて at%) における各成長モードの

X_i^γ と α の変態温度に対する依存性を示す. 以後, 特に明記しないかぎり, α は平面の場合 ([4A]) の結果を示す. X_i^γ , T_{LE} などは回転楕円体と平面とではほとんど差が生じない. Mn 濃度の低い 2Mn 合金では高温では P-LE, 低温では NP-LE モードによつてフェライトが成長することがわかる. X_2^α は A_{e3} 点から温度が低下するにつれ徐々に増加し, T_{LE} 以下でバルクと同じ値になる (パラフェライト). P-LE と NP-LE モードの α はそれぞれ X と C の体拡散によつて律速されるため, T_{LE} を境に成長速度が急激に増加する. これに対し, Fe-0.5C-3Mn 合金では全温度を通じて NP-LE モードは現れず, パラフェライトは生成しないという結果になっている (Fig. 3 b).

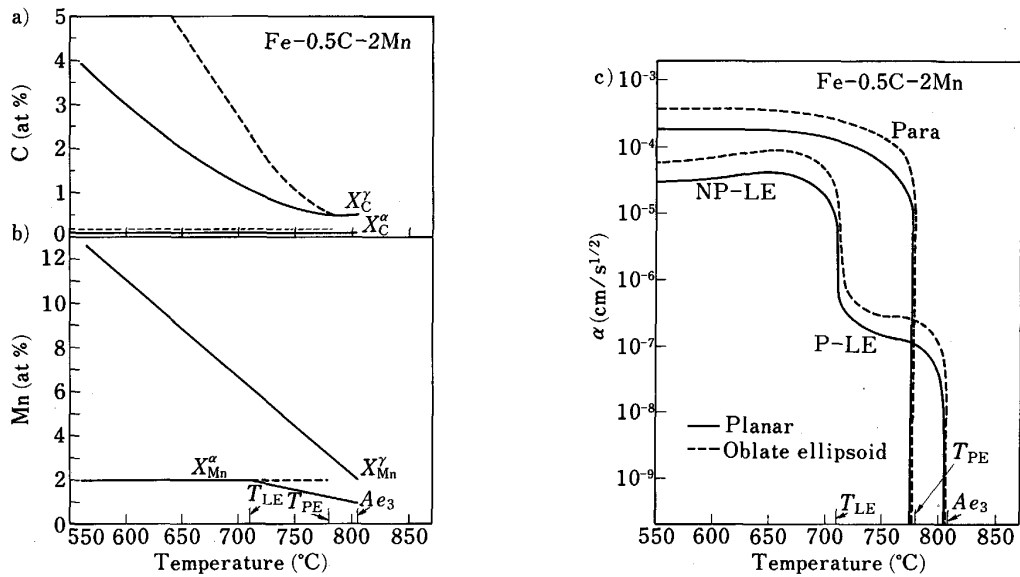


Fig. 2. Variation with reaction temperature of calculated a) carbon and b) alloying element concentrations at interfaces and c) parabolic rate constants of growth under local and para-equilibrium modes in an Fe-0.5C-2Mn alloy. Solid and dashed curves are for LE and Para modes, respectively.

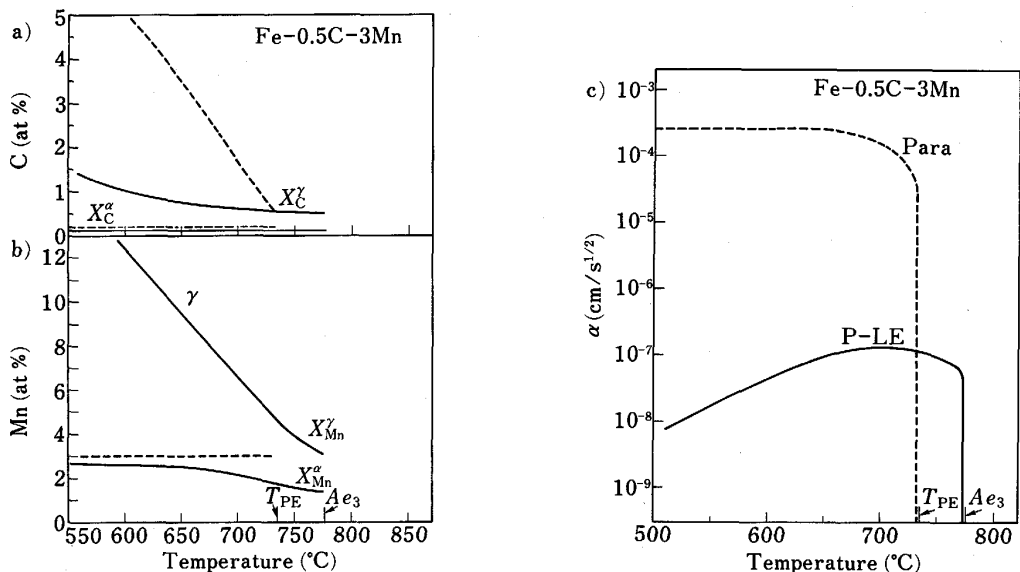


Fig. 3. Same plots as Fig. 2 in an Fe-0.5C-3Mn alloy.

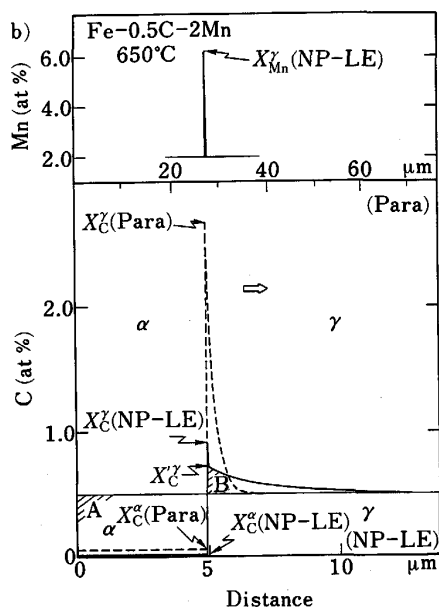
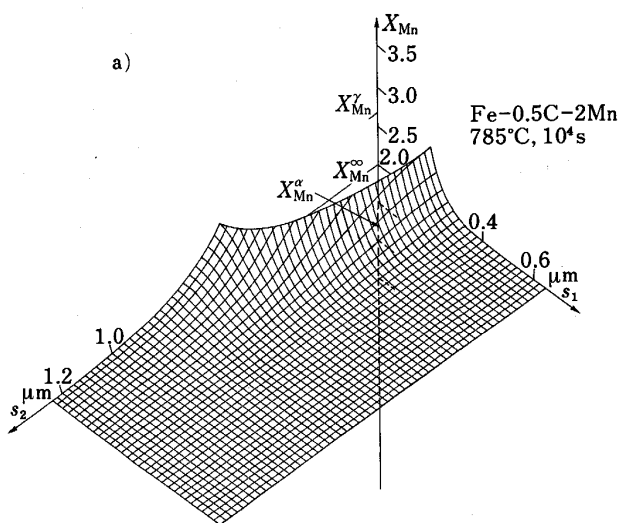


Fig. 4. a) Calculated diffusion field of Mn around ferrite allotriomorphs at $T=785^{\circ}\text{C}$ (P-LE) and $t=10^4$ s in an Fe-0.5C-2Mn alloy. b) Diffusion field of carbon at $T=650^{\circ}\text{C}$ (NP-LE and Para) and $t=10^2$ s in the same alloy.

Fig. 4 に各モードにおいて変態を律速する溶質原子の拡散場を示した。Fig. 4 a は P-LE における Mn の拡散場である。アロトリオモルフはアスペクト比 1/3 の回転楕円体と仮定している。拡散場はアロトリオモルフの長軸方向に広がっていることがわかる。

Fig. 4 b は NP-LE と Para における C の短軸方向の濃度分布を示す。比較のため、両モードの成長界面の位置を揃えて描いてあることに注意されたい。したがって、横軸のスケールは Para と NP-LE では異なっており、上側に前者、下側に後者のスケールを示す。また、図の上段は NP-LE モードにおける Mn のスパイクの概略

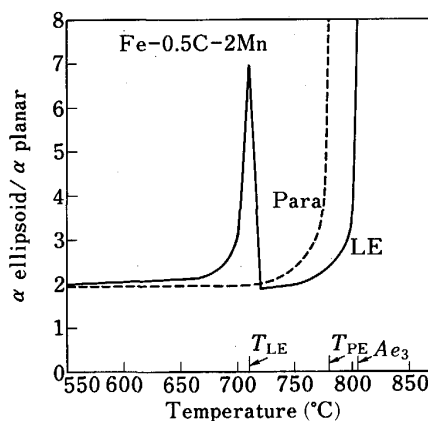


Fig. 5. Ratio of parabolic rate constant for ellipsoid to planar interfaces in the same alloy as Fig. 2 as a function of reaction temperature.

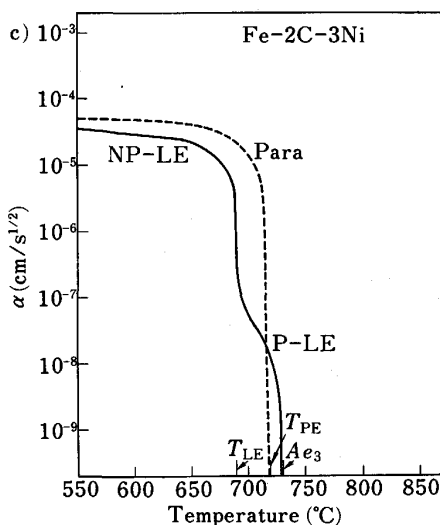
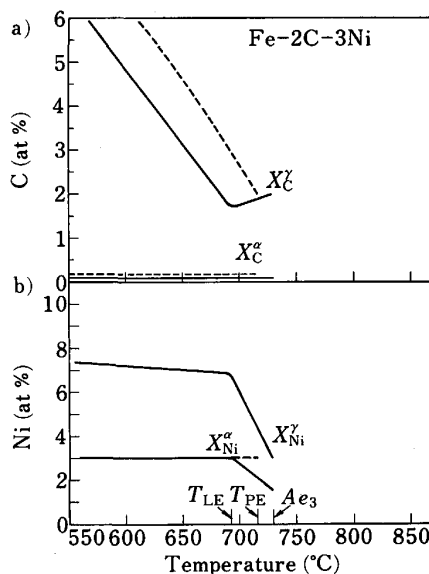


Fig. 6. Same plots as Fig. 2 in an Fe-2C-3Ni alloy.

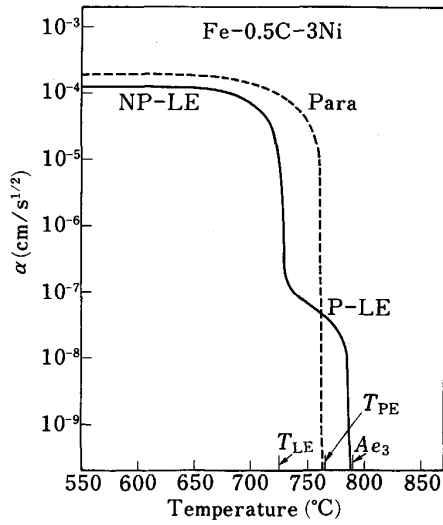


Fig. 7. Parabolic rate constant vs. reaction temperature plot for an Fe-0.5C-3Ni alloy.

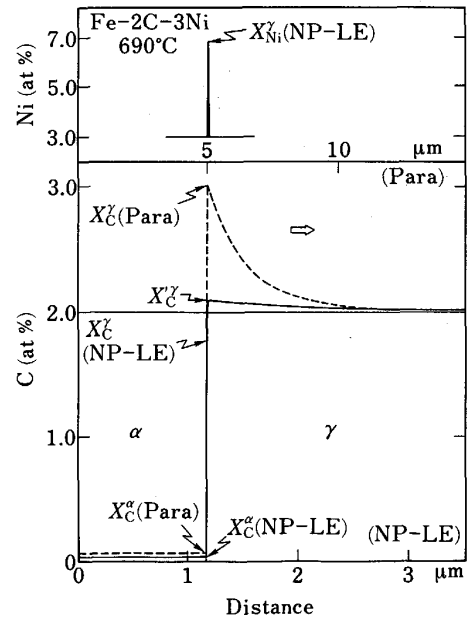


Fig. 8. Same plots as Fig. 4 b at 690°C in an Fe-2C-3Ni alloy.

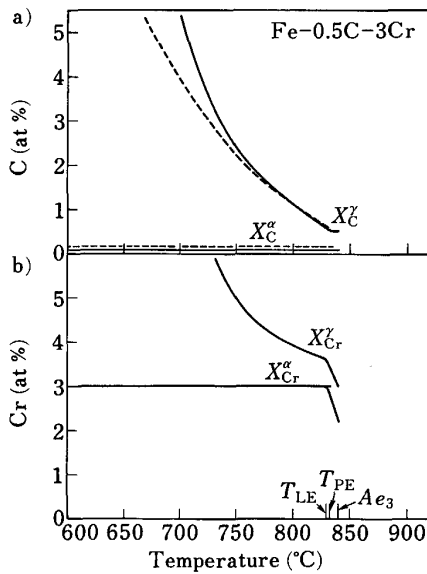
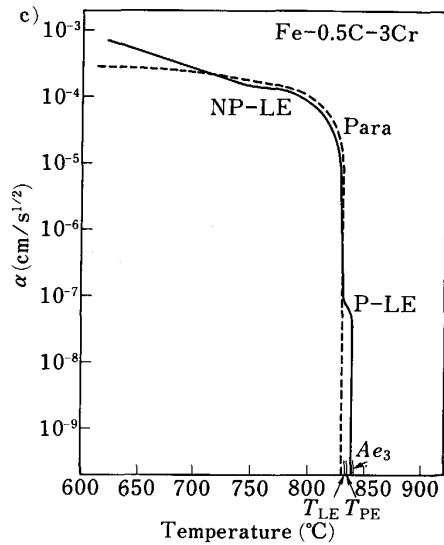


Fig. 9. Same plots as Fig. 2 in an Fe-0.5C-3Cr alloy.



図である。Mn 合金では $X_C^\gamma(\text{Para})$ が $X_C^\gamma(\text{NP-LE})$ より著しく大きいのが特徴で、これが $\alpha(\text{Para})$ が $\alpha(\text{NP-LE})$ より 1 桁近く大きくなっている直接の原因である (Fig. 2c)。 $X_C^\gamma(\text{NP-LE})$ は界面付近で小さな鋭い極大を有しているのが見られるが、これは Mn の鋭いスパイクのある領域に対応しており、Mn との吸引相互作用のため (別の言い方をすれば、[1] の D_{C2} ($\partial^2 X_C / \partial X_2^2$) の項のため) C の活量は図の $X_C^{\gamma'}$ のレベルまで減少している。また、図ではフェライトの成長によつて排除された C の量 (面積 A) と界面前方に流出した量 (面積 B) が一見不釣り合いに見えるが、C の質量

均衡は回転楕円体の 3 次元的な体積で考慮する必要がある。

Fig. 2 には回転楕円体 (3 次元) と平面 (4 次元) の場合の α の温度依存性が示されている。双方の比、 $\alpha_{\text{ellipsoid}} / \alpha_{\text{planar}}$ を温度に対し、プロットすると Fig. 5 のようになる。過冷度が大きいときには比はほぼ 2 に等しいが T_{PE} に近付き、パラ平衡の Ω_C が減少するにつれ $\alpha_{\text{ellipsoid}} / \alpha_{\text{planar}}(\text{Para})$ が、また A_{e3} 点が近付き、 Ω_2 がゼロに近くなるにつれ、 $\alpha_{\text{ellipsoid}} / \alpha_{\text{planar}}(\text{P-LE})$ が急激に増加するようになる。 T_{LE} 付近で $\alpha_{\text{ellipsoid}} / \alpha_{\text{planar}}(\text{NP-LE})$ も極大になっているが、これはこの付近です

でに Ω_C が非常に小さくなることによると考えられる。他の合金系でもほぼ同様な状況にある。

3.2 Fe-C-Ni 合金

Fig. 6 と Fig. 7 に Fe-2C-3Ni と Fe-0.5C-3Ni 合金の X_i^γ と α の計算結果を示す。Ni 合金は Mn に次いで P-LE 領域が広い。Ni 濃度が一定の場合、C のバルク濃度、 X_C^∞ が増加するにつれて P-LE の温度域は狭くなる。この系で特徴的なのは高温で X_C^γ (NP-LE) が X_C^∞ より小さくなることである。このことは一見奇妙に見えるが、Fig. 8 に示したように、 X_C は界面付近で急激に増加し、すぐに X_C^∞ より大きくなっている。 X_C

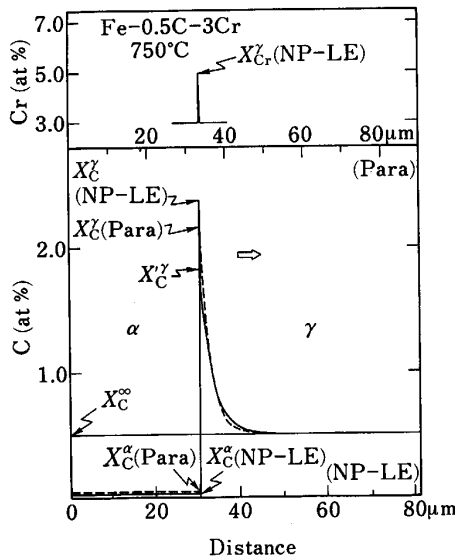


Fig. 10. Same plots as Fig. 4 b at 750°C in an Fe-0.5C-3Cr alloy.

が急激に変化する領域では Ni のスパイクにより、C の活量は X_C^γ のレベルにまで増大しており、全域で C の Flux は右方向になっている。

3.3 Fe-C-Cr 合金

Cr は γ -former であるにもかかわらず、 T_{LE} が Ae_3 に近く、P-LE の現れる温度幅が著しく狭い (Fig. 9)。これは Fe-Cr 2 元系の ($\alpha+\gamma$) 域が Mn や Ni に比べ、非常に狭いことが原因である。従つて、Fig. 9 b に見られるように、ほとんどの温度でパラフェライトが生成する。

また、この系では低温で X_C^γ (NP-LE) の方が X_C^γ (Para) よりも大きくなるが (Fig. 9 a)、これに対応して α (NP-LE) が α (Para) よりも大きくなる。ところが大小関係が逆転する温度が X_C^γ と α で異なっているが、これは Fig. 10 より理解できる。すなわち、750°C では X_C^γ (NP-LE) は X_C^γ (Para) を上回っているが、 X_C^γ はこれよりわずかに低い。実質的に NP-LE モードの α を決めるのは X_C^γ であることは前節で述べたとおりである。

3.4 Fe-C-Si 合金

Fig. 11 に Fe-0.5C-3Si 合金の計算結果を示す。一般に、 α -former は Fe-X 2 元系における ($\alpha+\gamma$) 2 相域が狭いことに対応して、Cr と同様、ほとんどの温度でパラフェライトが生成することになる。Si はフェライトに濃縮されるため、 X_2^γ は温度の低下とともに減少し、界面には Si 濃度の低い領域 (負のスパイク) が存在する (Fig. 12)。Fig. 11 c に見られるように、全温度範囲にわたつて α (Para) と α (NP-LE) とは近い値を示す。これは Fig. 1 b に見られるように α -former では p_2 と t_2 の C 濃度が近い値になることが多いためである。

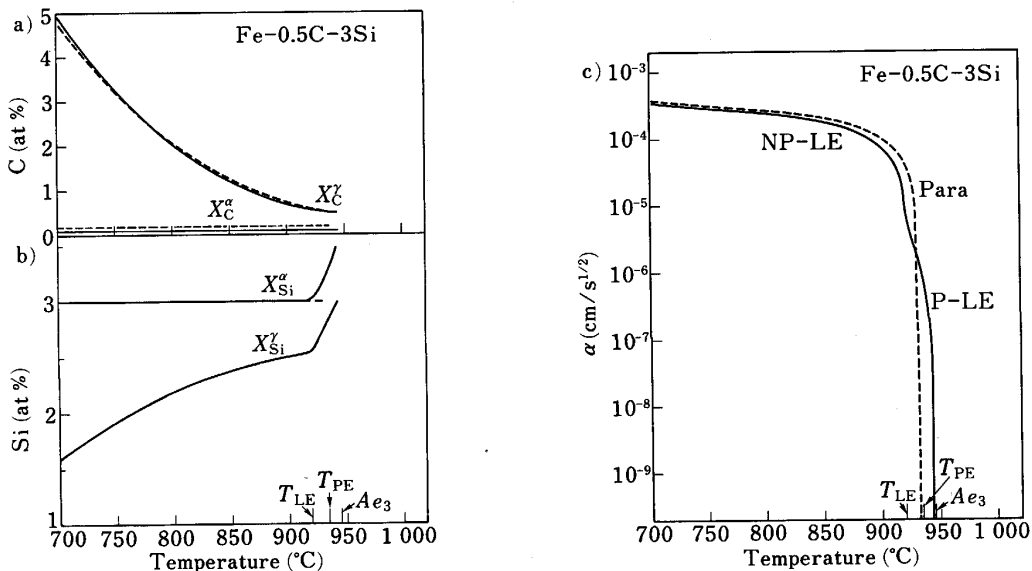


Fig. 11. Same plots as Fig. 2 in an Fe-0.5C-3Si alloy.

3.5 Fe-C-Mo 合金

α に関しては Si とよく似た振る舞いを示す (Fig. 13). X_2^γ は温度の低下とともに増加し, α -former であるにもかかわらず, 750°C 付近で X_2^α より大きくなっている. これは Mo は C と強い親和力を有するため, 低温でオーステナイト中の C 濃度が増加すると, オーステナイトに濃縮されるようになることを示している. 従って, 高温では Mo は界面前方に負のスパイクを有するが (Fig. 14), 低温では正のスパイクとなり, Cr と類似の拡散場 (Fig. 10) を示す.

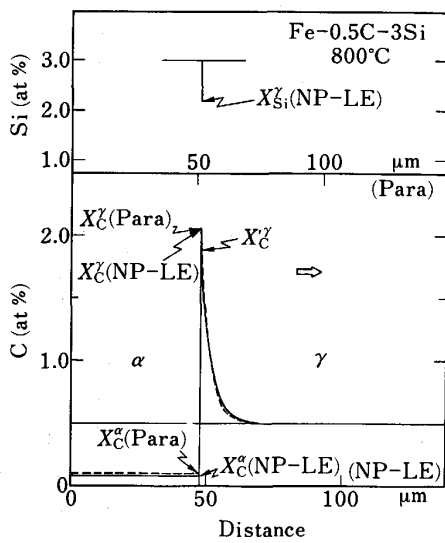


Fig. 12. Same plots as Fig. 4 b at 800°C in an Fe-0.5C-3Si alloy.

3.6 Fe-C-V 合金

P-LE 領域がやや広い他は通常の α -former の特徴を有している (Fig. 15). Mo と同様, 高温では V はフェライトに濃縮されるが温度の低下とともにオーステナイトに濃縮されるようになることがわかる (Fig. 15 b). 図は省略したが, フェライトの回りの溶質原子の濃度分布も Mo とほぼ同じである. Fig. 16 より微量の V 添加ではほぼ Fe-C 合金と同じ α を与えることがわかる.

4. 実験結果との比較

上記合金系における実験結果との詳細な比較検討は個々の文献^{9),18)~25)}を参照していただくとして, ここでは理論との食い違いのおおよその傾向を述べるに留める. まず, X のバルク濃度, X_2^∞ が小さい場合には局所平衡理論は γ -former の分配挙動を定性的に記述できるが, X_2^∞ が大きい合金系, 特に NP-LE モードが理論的には現れないような系で, 実験ではパラフェライトが生成しており²⁴⁾, 大きな食い違いを見せる.

成長速度に関しては分配の見いだされる温度域で, α は P-LE モードの計算値より, 1-2 桁大きい¹⁹⁾²³⁾. これについては粒界経由拡散 (Rejector plate mechanism) の効果が提唱されている²³⁾. パラフェライトが生成する温度域では実測値と計算値のずれは X の種類によつて異なる. ずれの方向はオーステナイト中の C と X の相互作用の性質と相関がある. すなわち, 相互作用が反発のときは実測値が大きくなり, 逆に, 吸引のときは理論値の方が大きい¹⁰⁾. これについては, C の拡散に対する X の効果や, オーステナイト:フェライト界面への X の偏析の効果²¹⁾²⁶⁾²⁷⁾ (Solute drag-like effect) などが考えられているが, 確固とした結論が得られるに至っていない

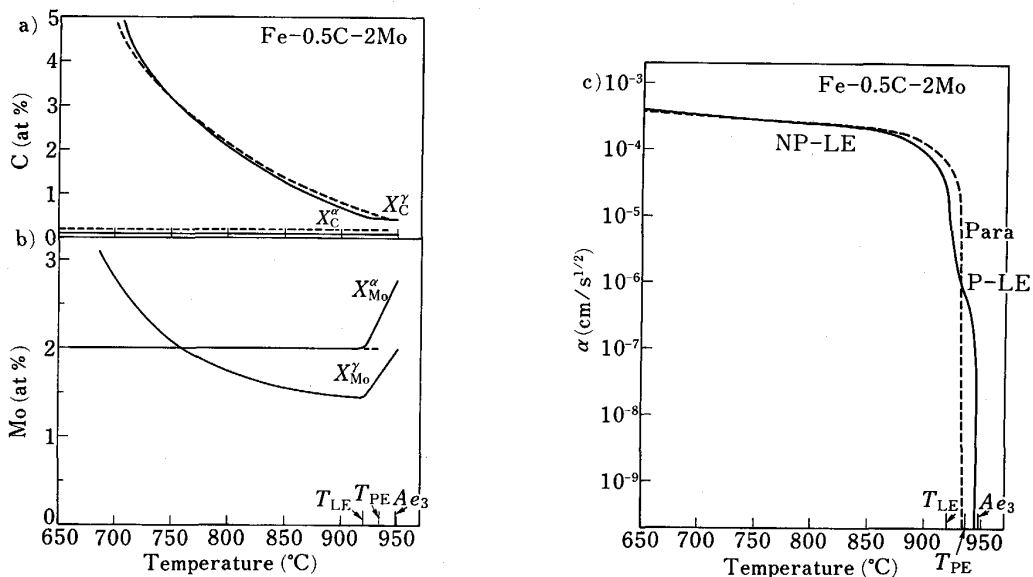


Fig. 13. Same plots as Fig. 2 in an Fe-0.5C-2Mo alloy.

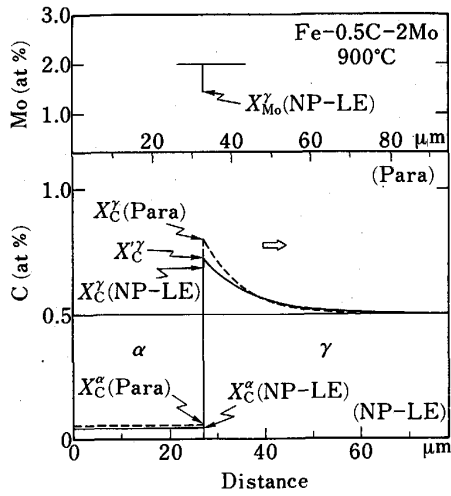


Fig. 14. Same plots as Fig. 4 b at 900°C in an Fe-0.5C-3Si alloy.

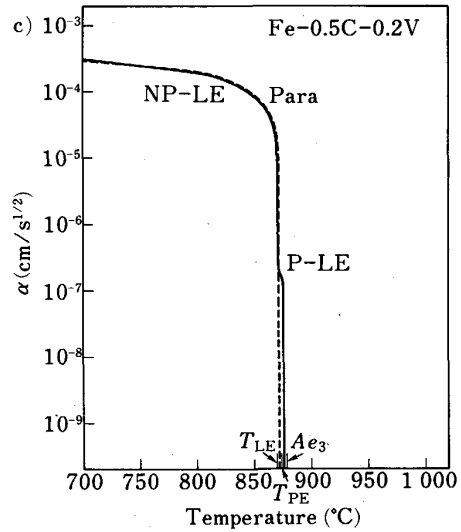
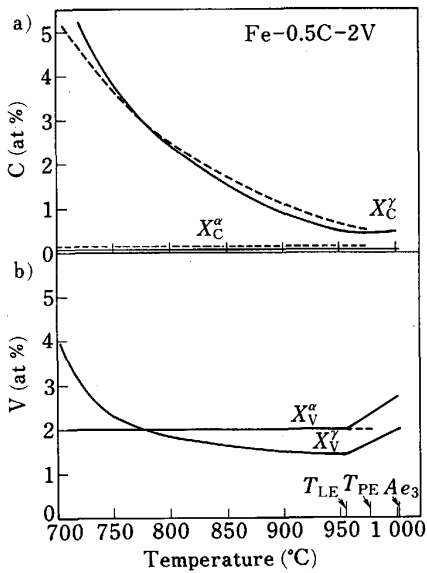
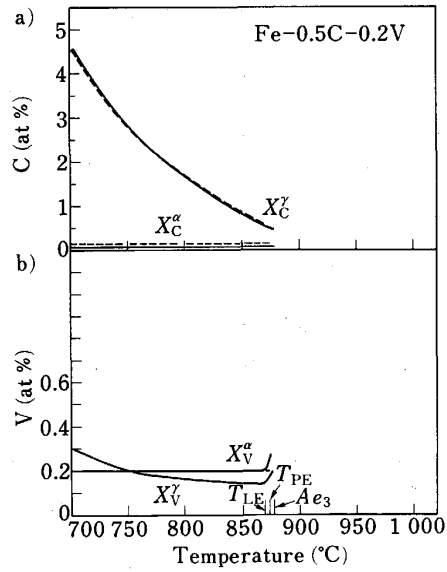


Fig. 16. Same plots as Fig. 2 in an Fe-0.5C-0.2V alloy.

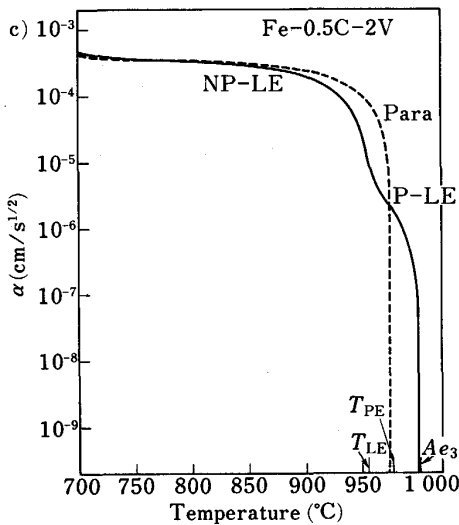


Fig. 15. Same plots as Fig. 2 in an Fe-0.5C-2V alloy.

い²⁸⁾. また、界面前方のXの拡散域を実測の α から推定するとスパイクの幅は極めて小さくなり、これらの温度ではXについては化学平衡が成立するのは困難と見られる¹⁰⁾.

5. おわりに

6種類のFe-C-X合金系(X=Mn, Ni, Cr, Si, MoおよびV)について局所平衡を仮定してCOATESの方程式を解き、初析フェライト変態に伴うXの分配挙動と成長速度に及ぼす影響を検討した。平行してパラ平衡モードでの計算を行い、NP-LEモードと比較した。結果を要約すると以下ようになる。

1) γ -former(Crを除き)はP-LEモードで成長する温度域が広い。このモードでは成長速度は極めて遅く、分配の度合いは高温では大きく、変態温度の低下とともに

に減少する。

2) α -former および Cr は P-LE 領域が狭く、成長速度の大きい NP-LE モードが支配的になる。両モードの現れる温度域の大小は Fe-X 2 元系の ($\alpha + \gamma$) 域の広さと直接関係している。

3) Para と NP-LE モードの成長速度の差は γ -former では比較的大きいが、 α -former では概して小さい。このことは HILLERT の作図によつて Fe-C-X 合金の α/γ 相境界の形状から直感的にも理解できる。

本資料を執筆するにあたり、御鞭達を賜つた新日本製鉄伊藤亀太郎厚板技術部長、厚板・条鋼研究センター原田慎三所長、森川博文主任研究員、および、金属材料技術研究所河部義邦強力材料研究部長に謝意を表する。

文 献

- 1) J. S. KIRKALDY: Can. J. Phys., **36** (1958), p. 899, p. 907, p. 917
- 2) M. HILLERT: The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids (1969), p. 231 [Inst. of Metals, London]
- 3) D. E. COATES: Metall. Trans., **3** (1972), p. 1203, **4** (1973), p. 395, p. 1077, p. 2313
- 4) 西沢泰二, 長谷部光弘: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1887, p. 2086
- 5) B. UHRENIUS: Hardenability Concepts with Applications to Steel, ed. by D. V. DOANE and J. S. KIRKALDY, TMS-AIME (1978), p. 28
- 6) J. S. KIRKALDY, B. A. THOMSON and E. A. BAGANIS: Hardenability Concepts with Applications to Steel, ed. by D. V. DOANE and J. S. KIRKALDY, TMS-AIME (1978), p. 82
- 7) K. HASHIGUTI, J. S. KIRKALDY, T. FUKUZUMI and V. PAVASKAR: CALPHAD, **8** (1984), p. 173
- 8) M. ENOMOTO and H. I. AARONSON: CALPHAD, **9** (1985), p. 43
- 9) J. R. BRADLEY and H. I. AARONSON: Metall. Trans. A, **12** (1981), p. 1729
- 10) J. AGREN: Acta Metall., **30** (1982), p. 841
- 11) E. S. K. MENON, R. W. HYLAND and H. I. AARONSON: Scripta Metall., **18** (1984), p. 367
- 12) M. HILLERT: Phase transformations, ed. by H. I. AARONSON, ASM (1970), p. 181
- 13) J. B. GILMOUR, G. R. PURDY and J. S. KIRKALDY: Metall. Trans., **3** (1972), p. 1455
- 14) M. ENOMOTO and H. I. AARONSON: Scripta Metall., **19** (1985), p. 1
- 15) C. ATKINSON: Acta Metall., **10** (1968), p. 1019
- 16) C. ATKINSON: Trans. Metall. Soc. AIME, **245** (1969), p. 810
- 17) L. KAUFMAN, S. V. RADCLIFFE and M. COHEN: Decomposition of Austenite by Diffisional process, ed. by V. F. ZACKAY and H. I. AARONSON (1962), p. 318 [Interscience Publishers New York]
- 18) H. I. AARONSON and H. A. DOMIAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **236** (1966), p. 781
- 19) G. R. PURDY, D. H. WEICHERT and J. S. KIRKALDY: Trans. Metall. Soc. AIME, **230** (1964), p. 1025
- 20) J. B. GILMOUR, G. R. PURDY and J. S. KIRKALDY: Metall. Trans., **3** (1972), p. 3213
- 21) W. T. REYNOLDS, Jr., M. ENOMOTO and H. I. AARONSON: Phase Transformations in Ferrous Alloys, ed. by A. R. MARDER and J. I. GOLDSTEIN, TMS-AIME (1983), p. 155
- 22) T. ABE, H. I. AARONSON and G. J. SHIFLET: Metall. Trans. A, **16** (1985), p. 521
- 23) M. ENOMOTO and H. I. AARONSON: Metall. Trans. A, **18** (1988), p. 1547
- 24) M. ENOMOTO: Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations, Cambridge (1987)
- 25) 榎本正人: 「材質の制御と予測」日本鉄鋼協会熱延プロセス冶金研究委員会報告書 (1988年3月)
- 26) K. R. KINSMAN and H. I. AARONSON: Transformation and Hardenability in Steels (1967), p. 39 [Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, Michigan]
- 27) P. G. BOSWELL, K. R. KINSMAN, G. J. SHIFLET and H. I. AARONSON: Mechanical Properties and Phase Transformations in Engineering Materials, ed. by S. D. ANTOLOVICH, R. D. RITCHIE and W. W. GERBERICH, TMS-AIME (1986), p. 445
- 28) M. ENOMOTO, W. T. REYNOLDS, Jr. and H. I. AARONSON: Pacific Workshop on Analytical Electron Microscopy (1987) [The Microbeam Analysis Society, Hawaii]
- 29) E. -H. FOO and C. H. P. LUPIS: Proc. ICSTIS, Suppl. Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **11** (1971), p. 404