

© 1992 ISIJ

 ///////////////  
 論 文  
 ///////////////

# 極低炭素鋼における Nb 炭窒化物の析出機構と そのモデル化

赤松 聡\*・瀬沼 武秀\*<sup>2</sup>・長谷部光弘\*<sup>3</sup>

## Generalized Nb Carbonitride Precipitation Model Applicable to Extra Low Carbon Steel

Satoshi AKAMATSU, Takehide SENUMA and Mitsuhiro HASEBE

### Synopsis :

The isothermal precipitation behavior of Nb(C, N) in austenite has been investigated using steels of different carbon contents. The observed progress of the precipitation in extra low carbon steel is much faster and size of the precipitates is apparently larger than those in steels with higher carbon content even though their supersaturations are the same. To explain this phenomenon, the local equilibrium at the austenite/Nb(C, N) interface has been introduced into the classical nucleation theory and the spherical growth theory, and a generalized precipitation model has been proposed which can predict the precipitation behavior of extra low carbon steels as well as that of HSLA steels. As a conclusion, this study clearly shows that the kinetics of MC-type precipitation is influenced not only by the precipitate-forming atomic product,  $M \cdot C$ , but also by its ratio,  $M/C$ .

**Key words :** computer modelling; precipitation; carbonitride; austenite; extra low carbon steel; thermodynamics; kinetics; local equilibrium; nucleation; growth.

## 1. 緒 言

鋼中に 0.01~0.1 mass% 程度微量添加される Nb, Ti, V が微細な炭窒化物を形成することは良く知られている。この析出挙動は現在まで高強度低合金鋼 (NSLA 鋼) におけるオーステナイト域での熱間圧延工程を中心に研究され、多くの物理冶金的析出モデルが提唱されてきた<sup>1)~8)</sup>。しかしこれらの研究の対象成分は HSLA 鋼が前提であるためにおよそ  $C > 0.05$  mass% であり、添加量の原子比 Nb, Ti/C は 1 よりもかなり小さいものである。

一方、これらの元素は高加工性、耐時効性が要求される軟質の極低炭素鋼板にも添加される。この添加の目的は HSLA 鋼のような析出物そのものの利用ではなく、炭窒化物の形成による Matrix 中の固溶 C, N の更なる低減、すなわち Scavenging 効果にある<sup>9)</sup>。この極低炭素鋼は製鋼段階で既に  $C < 0.005$  mass% 程度に調整されているにもかかわらず、上記の目的のため通常 Ti,

Nb 等をこの炭素等量の数倍添加して製造される。すなわち Nb, Ti/C 比は 1 よりも通常大きい。

極低炭素鋼におけるこれらの炭窒化物形成挙動は熱間圧延工程、すなわち加熱・熱延・冷却・巻取りなどの条件により大きな影響を受ける<sup>10)</sup>。しかしながらこの形成挙動の研究、特にその速度論的研究は溶解度積などの平衡論もいまだ不明瞭なフェライト ( $\alpha$ ) 域はもちろんオーステナイト ( $\gamma$ ) 域ですらほとんど行われていない。この背景には極低炭素化に伴い、N, S, P などの微量元素の影響が相対的に大きくなり、炭窒化物化や硫化物・りん化物析出との競合を通じて析出挙動を極めて複雑化していることが挙げられる<sup>11)</sup>。

そこで本研究では P, S を極力低減した炭素濃度の異なる Nb 添加鋼を用いて、溶解度積の比較的明確な  $\gamma$  域での Nb (C, N) の等温析出挙動について実験を行い、HSLA 鋼成分系から極低炭素鋼成分系まで適用可能な析出モデルの開発を行った。モデル化の際には、炭窒化物の熱力学的検討、及び従来の HSLA 鋼を前提と

平成 3 年 4 月・10 月日本金属学会にて発表 平成 3 年 9 月 6 日受付 (Received Sep. 6, 1991)

\* 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 工博 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

\*<sup>3</sup> 九州工業大学工学部 工博 (Kyushu Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering)

したモデルとの差異を明確にすることに重点を置いた。

## 2. 実験方法及び結果

供試鋼の化学成分を Table 1 に示す。A 材は Nb/C > 1 の極低炭素成分鋼、B 材は C 量を高めて HSLA 鋼と同様に Nb/C < 1 とした比較鋼である。ここでは C 量と Nb 量の積がおおよそ等しくなるように C 量の違いに応じて Nb 量を変化させている。またこれら以外の成分は脱酸のための Al を除いては極力低減した。

これらの鋼種を 100 kg 真空溶解炉にて溶解後、熱間圧延にて 10 mm 厚鋼板とした。これを 1623 K で 3.6 ks の前溶体化処理を施し水焼入れした後、切り出して 8 × 50 × 70 mm の実験用試料とした。析出のための熱処理には不活性雰囲気の一連炉を用い、始めに 1423 K で 3.6 ks の再溶体化処理した後、直ちに析出温度に選んだ 1223 K に移動させ所定の時間保定後水焼入れした。

析出量の測定には非水溶媒系電解液による定電位電解抽出法<sup>12)</sup>を用いて析出量を抽出し、化学分析を行った。析出物粒径は 2% ナイタルエッチングで析出物を抽出した、カーボン抽出レプリカを TEM 観察して決定した。

Photo. 1 に A, B 材の析出経時変化を示す。明らかに極低炭素鋼分系の A 材の方が析出量もその析出粒子径

も短時間で増加していることがわかる。Fig. 1 にこのような電顕観察から得られた Nb(C, N) の平均粒径と、化学分析から得られたモル分率であらわした析出量の径時変化をまとめた。電顕観察結果と同様、化学分析からも A 材の方が析出が短時間で進行していることがわかる。

## 3. 析出挙動のモデル化

### 3.1 平衡論的考察

Nb の炭窒化物 Nb(C, N) は NbC と NbN の全率固溶体と考えることができる。Nb(C, N) 中の C-N 間

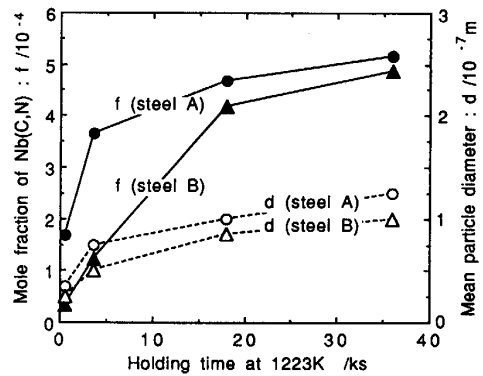
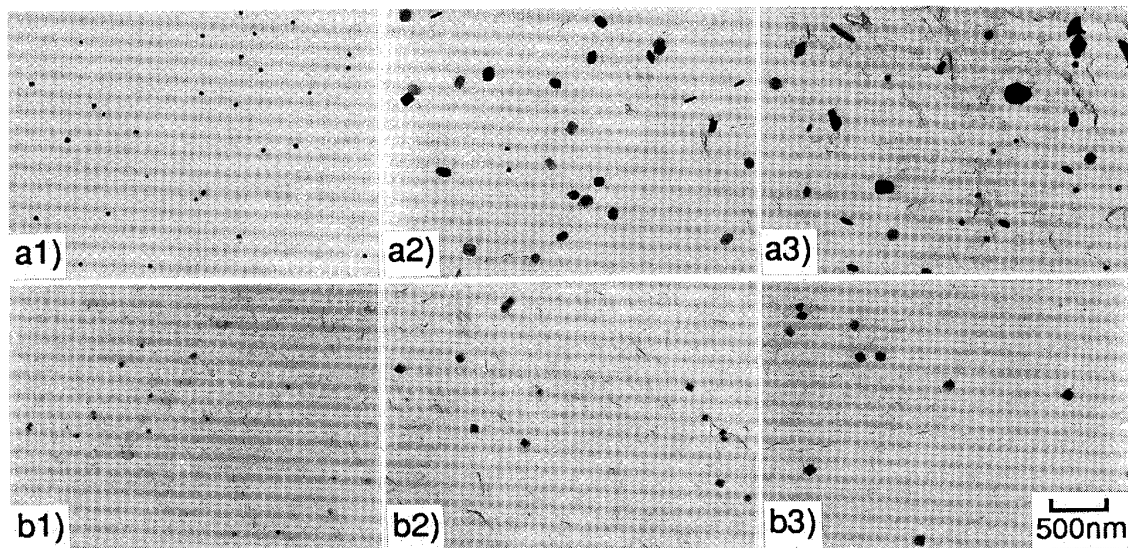


Fig. 1. Observed fraction (*f*) and mean particle diameter (*d*) of Nb(C, N) precipitates in austenite at 1223K.

Table 1. Chemical composition of steels (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Nb	Al	O	N
Steel A	0.006	0.007	0.007	0.002	0.0001	0.142	0.031	0.0020	0.0022
Steel B	0.018	0.005	0.009	0.002	0.0003	0.052	0.028	0.0035	0.0041



a1)~a3): Steel A b1)~b3): Steel B Holding time : a1)b1); 0.6 ks a2)b2); 3.6 ks a3)b3); 18 ks  
Photo. 1. Extraction replicas showing Nb(C, N) precipitates held at 1223K.

の相互作用エネルギーは無視できるので<sup>13)</sup>, CとNの混合エントロピーの自由エネルギーへの寄与のみを考慮して, Fe-Nb-C-N, 4元系でのNb(C, N)の $\gamma$ に対する溶解度は次式で与えられる<sup>14)15)</sup>.

$$x_{Nb} \cdot x_C \approx y_C K_{NbC}, \quad x_{Nb} \cdot x_N \approx y_N K_{NbN} \quad \dots\dots(1)$$

ここで,  $x_j$  ( $j = \text{Nb, C, N}$ ) は $\gamma$ 中 $j$ 元素のモル分率(mol fr.),  $y_C, y_N$  はNb(C, N)相をTwo-sublattice model<sup>16)</sup>で表現したときのC, Nのサイト中の占有率(site fr.)であり,  $y_C + y_N = 1$ である. また $K_{NbC}, K_{NbN}$ はおおのFe-Nb-C 3元系 Fe-Nb-N 3元系における $\gamma$ 中NbC, NbNの溶解度積である. これらは以下に示す従来の報告から求められる.

$$\log[(\text{mass\%Nb})(\text{mass\%C})] = 2.26 - 6770/T^{17)}$$

$$\log[(\text{mass\%Nb})(\text{mass\%N})] = 3.82 - 9940/T^{18)}$$

ここで $T$ は絶対温度(K)である. 一方, 溶体化時の初期 $\gamma$ 組成を $i x_j$ とした場合, 析出温度で平衡析出した時の $\gamma$ 組成 $e x_j$ , 析出時の組成 $o y_j$ , そして析出量 $f$ (モル分率)の間には次式のmass balanceが成立する.

$$\left. \begin{aligned} i x_{Nb} &= (1-f)e x_{Nb} + 0.5ef \\ i x_C &= (1-f)e x_C + 0.5e y_C f \\ i x_N &= (1-f)e x_N + 0.5e y_N f \end{aligned} \right\} \dots\dots(2)$$

(1)式における析出温度での値を(2)式の $e x_j, e y_j$ とすることで, 析出量が計算される. また初期組成を(1)式に代入することで各Nb(C, N)の溶体化温度 $T_s$ が計算される. Table 2に今回実験に用いたA, B材の計算結果を示す. 本実験の溶体化温度は $T_s$ よりも高いことが確認された. また表中下部に示したのはこの初期固溶状態と平衡析出状態から計算される, 平衡組成 $e y_j$ の析出核が生成する時の核生成の駆動力 $\Delta^e G_n$  (J/mol)と, 析出前後の系の自由エネルギー変化, すなわち析出の駆動力 $\Delta^e G_p$  (J/mol)である. これらは次式で近似的に与えられる<sup>4)</sup>.

Table 2. List of calculated values in section 3.1 for steels A, B at 1 223 K.

		Steel A	Steel B
Initial comp. of $\gamma$ (mol fr.)	$i x_C$	$2.80 \times 10^{-4}$	$8.80 \times 10^{-4}$
	$i x_N$	$8.80 \times 10^{-5}$	$1.60 \times 10^{-4}$
	$i x_{Nb}$	$8.50 \times 10^{-4}$	$3.10 \times 10^{-4}$
Solution temp. of Nb (C, N) (K)	$T_s$	1 392	1 373
Equi. comp of $\gamma$ (mol fr.)	$e x_C$	$1.46 \times 10^{-4}$	$7.71 \times 10^{-4}$
	$e x_N$	$7.00 \times 10^{-6}$	$5.78 \times 10^{-5}$
	$e x_{Nb}$	$6.35 \times 10^{-4}$	$9.90 \times 10^{-5}$
Equi. comp of Nb (C, N) (site fr.)	$e y_C$	0.62	0.52
Mole fraction of precipitates	$f$	$4.31 \times 10^{-4}$	$4.22 \times 10^{-4}$
Driving force for nucleation (J/mol)	$\Delta^e G_n$	$8.40 \times 10^3$	$8.66 \times 10^3$
Free energy change for precipitation (J/mol)	$\Delta^e G_p$	3.62	3.65

$$\Delta^e G_n \approx \frac{R_g T}{2} \left\{ e y_C \ln \left( \frac{i x_{Nb} \cdot i x_C}{e x_{Nb} \cdot e x_C} \right) + e y_N \ln \left( \frac{i x_{Nb} \cdot i x_N}{e x_{Nb} \cdot e x_N} \right) \right\} \dots\dots(3)$$

$$\Delta^e G_p \approx e f \cdot \Delta^e G_n \dots\dots(4)$$

ここで $R_g$ はガス定数(J/mol/K)である. また $\Delta^e G_p$ は析出の過飽和度の大きさを与える. 従来の析出モデルではこのような初期固溶状態と平衡析出状態の組成変化に基づいて定式化が行われてきた<sup>1)~6)</sup>. しかしながらTable 2の結果を比較すると, 核生成・析出の駆動力共にA, B材でほとんど差がない. すなわち析出温度における平衡値 $e x_j, e y_j$ だけからでは今回のPhoto. 1, Fig. 1に示すような析出経時変化の差異は説明できない.

### 3.2 局所平衡理論の適用

ここでは析出物形成時の $\gamma/\text{Nb(C, N)}$ 界面組成に局所平衡が成立すると仮定して, 前節の熱力学的検討を再度詳細に行う. この局所平衡理論はFe-M-C 3元系における $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態などでは分配局所平衡モード(Partition Local Equilibrium; P-LE mode)として以前から議論されている<sup>19)</sup>. すなわち本節では局所平衡条件下の界面組成 $b x_j, b y_j$  ( $b y_C + b y_N = 1$ )が(1)式を満たすものとして, 以下考察を行う.

析出に伴い移動中の $\gamma/\text{Nb(C, N)}$ 界面上での $j$ 元素の正味の流速 $J_j$  (mol/m<sup>2</sup>/s)は, 析出物中での元素の拡散が十分小さいこと<sup>20)</sup>を考慮すると,  $\gamma$ 中での拡散のみで表記される. ただし, 析出物組成が $y_j$ に拘束されていると, これらの各流速は次の組成拘束条件を満たさなければならない.

$$J_{Nb} = J_C / y_C = J_N / y_N \dots\dots(5)$$

すなわち $J_{C, N} \leq J_{Nb}$ である. この $J_j$ は界面上での $j$ 元素の $\gamma$ 中の活量 $a_j$ によって次式のように与えられる.

$$J_j = -D_j c_j \frac{\partial \ln a_j}{\partial r} \dots\dots(6)$$

ここで $r$ は界面法線方向の変位(m),  $D_j$ は $\gamma$ 中の $j$ 元素の拡散係数(m<sup>2</sup>/s),  $c_j$ は体積mol濃度(=  $x_j / V_\gamma$  (mol/m<sup>3</sup>), ここで $V_\gamma$ は $\gamma$ 相のmol容積( $6.68 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/mol<sup>21)</sup>)である. ところで $D_C, D_N$ は一般に $D_{Nb}$ に比べて十分に大きい. すなわち, (5)(6)式からC, Nの活量変化は十分小さいことが予想される. 従来のHSLA鋼におけるNbC, TiCなどの析出モデルでは析出物構成元素の内,  $\gamma$ 中での拡散がより遅いNbやTiがその析出のKineticsを律速するものと考えられてきたが<sup>1)~7)</sup>, このことはC, Nの $\gamma$ 中の活量が場所によらず, すなわち $\gamma$ 組成によらず一定であると仮定す

ることに等しい。例えば析出途上の  $\gamma$  相の平均組成を  $^a x_j$  とするならば、この時の界面組成  $^b x_j$  は次式のようなおのこの組成での  $a_{C,N}$  が等しいという条件で関連づけられる。

$$a_{CorN}(^a x_j) = a_{CorN}(^b x_j) \dots\dots\dots (7)$$

この  $a_{C,N}$  は Wagner の相互作用パラメーター  $\epsilon_j^k$  を用いれば次のように  $x_j$  によって記述される。

$$\ln a_{CorN}(x_j) \approx \ln x_{CorN} + \sum \epsilon_{CorN}^k \cdot x_k \dots\dots\dots (8)$$

以上のことからもしも析出途上の  $\gamma$  平均組成  $^a x_j$  が与えられれば、(1)(7)(8)式から  $^b x_j$ ,  $^b y_j$  を求めることが可能になる。

次にこの  $^a x_j$  について考える。今平均組成が  $^a x_j$  の時に、ある微小時間で組成  $^b y_j$  の析出物が新たに形成（これは核生成した新粒でもよいし、既存析出物の成長でもよい）されたとすると、その間の析出量  $df$  と平均組成の変化量  $d^a x_j$  には(2)式と同様の mass balance が成立する。

$$\left. \begin{aligned} -d^a x_{Nb} &\approx 0.5 df \\ -d^a x_C &\approx 0.5^b y_C \cdot df \\ -d^a x_N &\approx 0.5^b y_N \cdot df \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (9)$$

$^a x_j$  の変化は  $^b y_j$  に変化を及ぼすこと、また一般に  $^b y_j$  と(2)式の  $^e y_j$  とは必ずしも等しくないことを考慮すると、 $^a x_j$  は  $^e y_j - i x_j - ^e x_j$  を結ぶいわゆる完全平衡時の二相間の Tie-line 上の組成を取るとは限らず、析出終了時にも  $^e x_j$  とは異なる擬平衡組成  $^e' x_j$  となることが予想される。Fig. 2 は今まで議論した組成の関係を Fe-Nb-C-N 4 元系等温状態図上に模式的に示したものである。図中でほぼ Nb 軸に平行な  $^a x_j$  と  $^b x_j$  を結ぶ線は C, N の  $\gamma$  中の等活量面の交線を表している。

以上の組成変化を Table 3 の  $\epsilon_j^k$  の値<sup>22)</sup> を用いて、実際に A, B 材で計算したのが Fig. 3 である。ここで

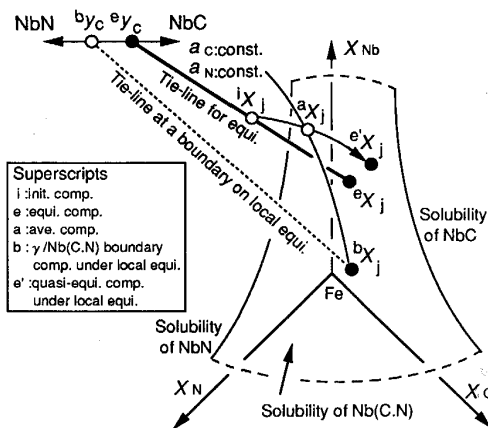


Fig. 2. Schematic Fe-corner isothermal diagram for Fe-Nb-C-N quaternary system. Here,  $^e x_j, ^e y_j$  [ $j = Nb, C, N$ ] are restricted on the solubility of Nb(C, N).

Table 3. Wagner interaction coefficient<sup>22)</sup>.

$\epsilon_C^C$	8 892/ T
$\epsilon_N^N$	6 294/ T
$\epsilon_C^N = \epsilon_N^C$	5 790/ T
$\epsilon_C^{Nb}$	-66 257/ T
$\epsilon_N^{Nb}$	-66 257/ T

横軸に示した析出率  $X$  は析出物組成に依存しない  $\gamma$  中の平均 Nb 濃度  $^a x_{Nb}$  を用いて、析出の経時変化を表したものである。

$$X = \frac{i x_{Nb} - ^a x_{Nb}}{i x_{Nb} - ^e x_{Nb}} \dots\dots\dots (10)$$

また図中に示した  $\circ, \triangle, \nabla$  印は  $\gamma$  相中の初期、擬平衡、平衡時の各元素濃度（計算値）であり、 $\bullet$  印は Table 2 にも示した平衡時の析出物中の C 占有率を意味している。計算結果から次のことがわかる。まず A, B 材共に  $^a x_C, ^a x_N$  と  $^b x_C, ^b x_N$  にはほとんど差がない。これは今回の添加元素量が微量なため、(8)式中の  $\epsilon_j^k$  の効果が実際はほとんど現れないためである。また析出に伴い  $\gamma$  中の各濃度は基本的に減少するが、界面 Nb 濃度  $^b x_{Nb}$  だけは逆に析出初期ほど低い値を示し、析出進行と共に増加していく。ただしこれらの組成変化は A 材の方が  $\gamma$  中及び析出物中共に  $X=0$  に示した初期組成、及び  $X=1$  に示した平衡組成から大きく偏倚している。また擬平衡に達する時の析出率も A 材では完全平衡時の約 77% までしかない。この擬平衡と完全平衡での析出量の違いは析出物内での C, N の拡散を無視したことによるもので、これについては後述する。

以上、析出途上の界面組成に局所平衡を導入することで初めて A, B 材の経時変化の差異を表す可能性が出てくる。Fig. 3 に示した A 材のような挙動は、一般に C 量が低い場合添加量の原子比 Nb/C, N/C の大きくなる極低炭素鋼成分系ほど顕著に現れる。逆に HSLA 鋼成分系では通常、Nb/C が B 材よりさらに小さいため、局所平衡を用いても組成変化の変動は一般に小さい。

### 3.3 速度論的考察

析出の速度論を考える上で、前述の局所平衡を成長過程に適用した研究は今までも行われている<sup>7)8)</sup>。しかしながら成長途上に局所平衡が適用されるのなら、その初期段階である核生成時に、平衡組成  $^e y_j$  の析出物ができるとして核生成の駆動力を算出する(3)式の適用は疑問視される。局所平衡を前提とした場合、 $^a x_j$  の平均組成を持つ  $\gamma$  から組成  $^b y_j$  の析出物が核生成する際の核生成の駆動力  $\Delta^b G_n$  (J/mol) は次式を用いなければならない。

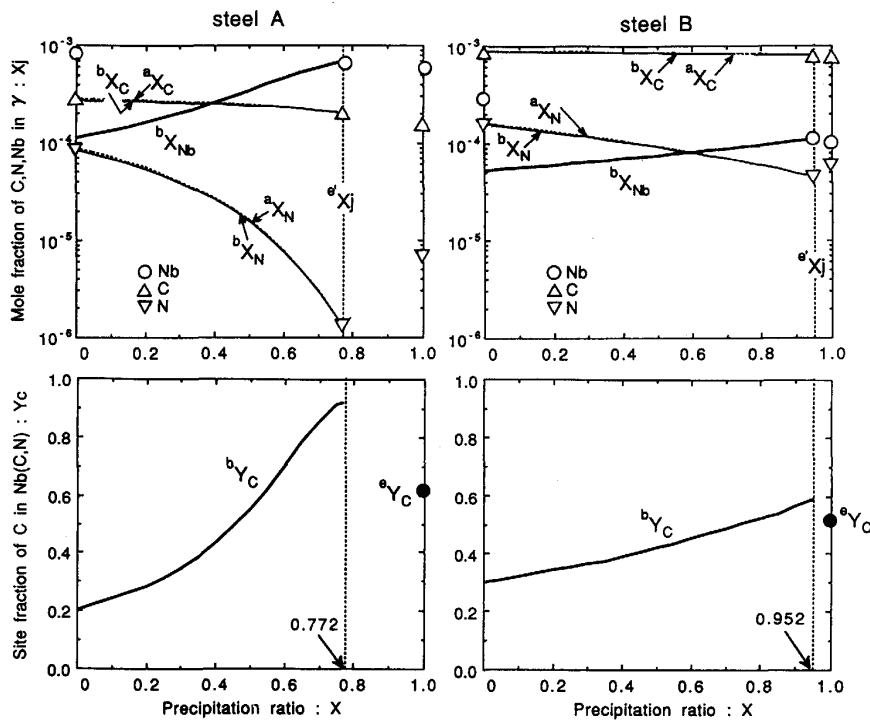


Fig. 3. Calculated composition changes during precipitation for steels A,B. Here, fractions at X=0 and at X=1 refer to initial and equilibrium composition at 1223K, respectively.

$$\Delta^b G_n \approx \frac{R_g T}{2} \left\{ b_{yC} \ln \left( \frac{a_{x_{Nb}} \cdot a_{x_C}}{b_{x_{Nb}} \cdot b_{x_C}} \right) + b_{yN} \ln \left( \frac{a_{x_{Nb}} \cdot a_{x_N}}{b_{x_{Nb}} \cdot b_{x_N}} \right) \right\} \dots\dots\dots (11)$$

Fig. 4 は Fig. 3 と同様に析出途上での  $\Delta^b G_n$  の変化を A, B 材で計算した結果である。図中には(11)式において  $b_{x_j}$ ,  $b_{y_j}$  の代わりに  $^e x_j$ ,  $^e y_j$  を用いて算出した  $\Delta^e G_n$  の変化も示している。B 材では二つの差がほとんどないのに対し、A 材では局所平衡で算出した  $\Delta^b G_n$  の方が実際に核生成が起こる析出初期での値が大きい。このことは局所平衡での組成  $b_{y_j}$  の析出物の方が核生成には有利であることを示唆するものである。そこで本研究では以下の核生成の速度論的考察でも駆動力の算出に(11)式を用いることとする。

$\gamma$  中 Nb の拡散により律速された Nb(C, N) の定常核生成速度  $I(\text{m}^{-3} \text{s}^{-1})$  は以下で与えられる<sup>4)</sup>。

$$I = \frac{\rho}{\alpha_\gamma} D_{Nb} \cdot b_{x_{Nb}} \cdot \exp \left( \frac{-\Delta G^*}{kT} \right) \dots\dots\dots (12)$$

ここで  $\rho$  は  $\gamma$  中の平均転位密度 ( $\text{m}^{-2}$ )、 $\alpha_\gamma$  は  $\gamma$  の格子定数 ( $3.54 \times 10^{-10} \text{m}^{21}$ )、 $D_{Nb}$  は  $\gamma$  中の Nb の拡散係数 ( $5.6 \times 10^{-4} \cdot \exp(-2.86 \times 10^5 / R_g / T) \text{m}^2 / \text{s}^{21}$ )、 $\Delta G^*$  は半径  $R^*$  (m) の臨界核を形成するための析出物 1 個当たりの活性化エネルギー (J)、 $k$  は Boltzmann 定数 (J/K) である。 $\rho$  は焼鈍材の値として知られる  $1 \times 10^{12} \text{m}^{-2}$ <sup>23)</sup> を今回は用いた。 $R^*$ ,  $\Delta G^*$  は以下のように

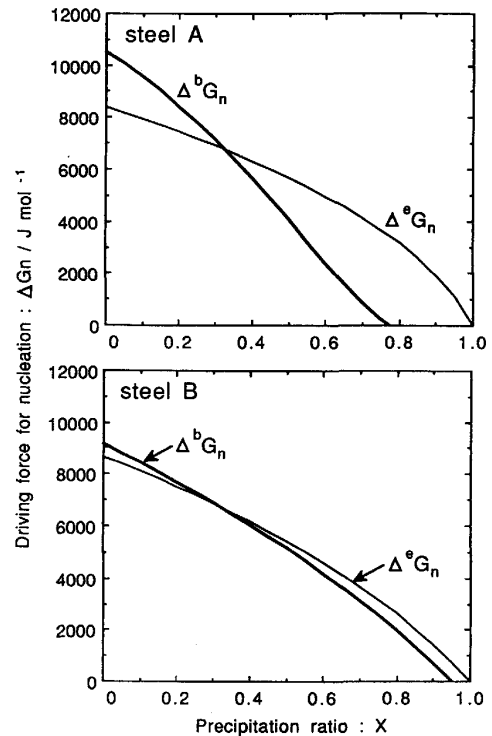


Fig. 4. Calculated changes of driving force for nucleation.

に示される。

$$R^* = \frac{2\sigma}{\Delta^b G_n / V_{NbCN}},$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma^3}{(\Delta^b G_n / V_{NbCN})^2} \dots\dots\dots (13)$$

ここで  $\sigma$  は  $\gamma/Nb(C, N)$  間の界面エネルギー ( $J/m^2$ )、 $V_{NbCN}$  は Nb (C, N) のモル容積 ( $6.72 \times 10^{-6} m^3/mol^{21}$ ) である。  $\sigma$  は Liu らによりおよそ  $0.2 \sim 0.3 J/m^2$  と報告されているが<sup>7)</sup>、本モデルでは  $0.3 J/m^2$  を用いた。ただしここでの  $\sigma$  は転位上不均一核生成による補正係数を含むものとする<sup>4)5)</sup>。以上の関係式から、 $\gamma$  の平均組成  $^a x_j$  がわかっているならばその時点での核生成速度  $I$  及び臨界核半径  $R^*$  が推定可能となる。

$\gamma$  中 Nb の拡散により律速された半径  $R(m)$  の析出物の成長速度  $v(m/s)$  は界面での Flux balance により (6) 式の  $J_{Nb}$  と次の関係を持つ。

$$v(^o c_{Nb} - ^b c_{Nb}) = - J_{Nb} \dots\dots\dots (14)$$

ここで  $^o c_{Nb}$ ,  $^b c_{Nb}$  はおのおの析出物中、 $\gamma$  界面での Nb の体積 mol 濃度 ( $mol/m^3$ ) であり、 $^o c_{Nb} = 0.5/V_{NbCN}$ 、 $^b c_{Nb} = ^b x_{Nb}/V_\gamma$  である。ところで  $D_C, D_N$  が十分  $D_{Nb}$  に比べて大きい場合、(6) 式は Nb についてのみ、次のいわゆる Fick の第 1 法則で近似的に表すことができる<sup>8)</sup>。

$$J_{Nb} \approx - D_{Nb} \left. \frac{\partial c_{Nb}}{\partial r} \right|_R \dots\dots\dots (15)$$

上式中の界面での濃度  $c_{Nb}$  の勾配は本来、 $\gamma$  中での Nb 濃度の時間変化から見積もられる。しかしながら今回は ZENER による定常状態での近似解より導かれる次式<sup>24)</sup>で考えることとする。

$$\left. \frac{\partial c_{Nb}}{\partial r} \right|_R \approx \frac{^{\infty} c_{Nb} - ^b c_{Nb}}{R} \dots\dots\dots (16)$$

ここで  $^{\infty} c_{Nb}$  は析出物から無限遠方での Nb 濃度を意味するが、ここでは  $\gamma$  中での平均組成  $^a c_{Nb}$  ( $= ^a x_{Nb}/V_\gamma$ ) に等しいとする。このように近似することで、成長についても  $\gamma$  平均組成  $^a x_j$  から各析出物半径  $R$  に応じた成長速度  $v$  が推定可能となる。

3.4 計算方法

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  $N[m]$ 、臨界核半径を  $R[m, m]$ 、その析出物が  $t[n]$  までの成長したときの粒子半径を  $R[m, n]$  とする。時刻  $t[n]$  での析出量  $f[n]$  と平均粒径  $d[n]$  は近似的に次のように計算される。

$$f[n] = \frac{V_\gamma}{V_{NbCN}} \sum_{m=1}^n \frac{4}{3} \pi R[m, n]^3 \cdot N[m] \dots\dots\dots (17)$$

$$d[n] = 2 \left\{ \frac{\sum_{m=1}^n R[m, n] \cdot N[m]}{\sum_{m=1}^n N[m]} \right\} \dots\dots\dots (18)$$

一方、この  $t[n]$  での平均  $\gamma$  組成を  $^a x_j[n]$  とすれば、次の時刻  $t[n+1]$  までの間に核生成、成長するための界面組成  $^b x_j[n]$ 、 $^b y_j[n]$  が熱力学計算から得られ、核生成理論により  $N[n+1]$  と  $R[n+1, n+1]$  が、また成長理論により  $R[m, n+1]$  が計算される。さらに時刻  $t[n+1]$  における平均  $\gamma$  組成  $^a x_j[n+1]$  は、析出量の増加分  $f[n+1] - f[n]$  を用いて差分形にした (9) 式から計算される。

3.5 計算結果

Fig. 5 に本モデルで計算した析出量と平均析出物粒径の経時変化を、Fig. 1 に示した実測値と共に示す。実線が析出量、点線が粒径を表している。また太線が今回のモデル化で導入した局所平衡条件で計算した結果、細線が比較のための界面が平衡組成しか取り得ないとして計算した従来の析出モデルの場合である。この結果から、本モデルの計算析出量は A, B 材の析出の進行の差異を良く再現していることがわかる。ただし A 材では Fig. 3 で述べたように擬平衡  $^e f$  で析出が停滞してしまうため、平衡値  $^e f$  とにギャップが生じている。こ

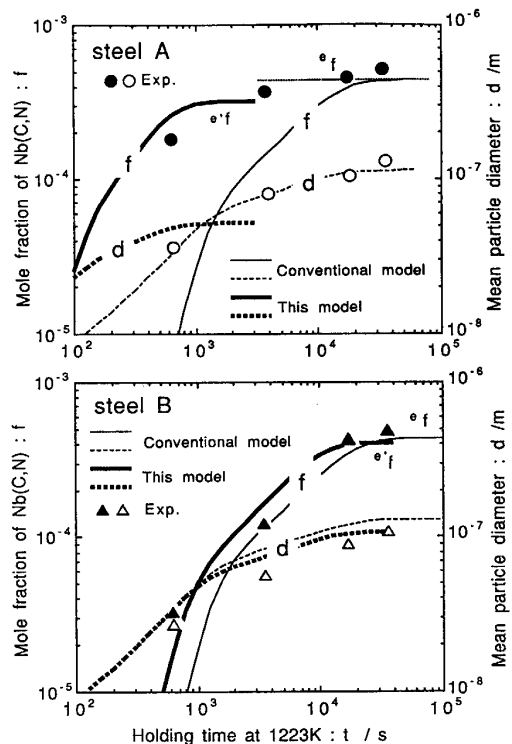


Fig. 5. Comparison between observed and predicted fraction ( $f$ ) and mean particle diameter ( $d$ ) of Nb(C, N) precipitates. Symbols are the same in Fig. 1.

の  $\epsilon_f$  から  $\gamma_f$  への推移は析出物内及び析出物間での C と N の拡散による析出物組成の均一化 (平衡組成  $\epsilon_{\gamma_j}$  となる) によって達成されるものである。本モデルでは析出物内の拡散は考慮していないが、この均一化は比較的長時間を有すると考えられるので<sup>20)</sup>、短時間側での本モデルの結果にはあまり影響を与えないと思われる。他方、析出物粒径について見ると、本モデルではオストワルド成長を含めた粒子界面の曲率の効果 (Gibbs-thomson 効果) を考慮していないため、析出率が  $\epsilon_f$  に達する頃には析出物の成長は止まっているが、実測値はほぼ LSW 理論<sup>25)</sup>で与えられる  $t^{1/3}$  則に従って成長が続いている。B 材の析出粒径について実測値と本モデルとの間に若干の相違が見られるのも、この効果の影響と考えられる。析出途上からの上記効果による析出物数の減少を取り込んだ析出モデルは Cu-Ti 系などの二元系合金で開発されつつあり<sup>26)</sup>、本研究のような多元系への拡張は今後の課題である。

ところで B 材では、局所平衡条件を用いた場合と平衡組成のみを用いた場合の差があまりない。3・2 節でも述べたが、B 材よりもさらに Nb/C 比が小さくなる HSLA 鋼成分系ではこの二つの差はほぼ無くなる。従来の析出モデルが本モデルのような局所平衡の概念なしに定式化しても実験結果を説明できたのは、このような理由によるものと考えられる。このことは逆に従来のモデルでは Nb/C 比が大きい極低炭素鋼での炭窒化合物の析出挙動を説明できないことを意味する。

## 4. 考 察

### 4・1 析出物組成について

Fig. 3 に示した Nb (C, N) の界面組成  $\epsilon_{\gamma_j}$  の変化は、今  $\gamma$  中に唯一の析出物が成長する場合を考えれば、横軸の析出率  $X$  が析出物中心からの距離におよそ対応し、析出物内での濃度変化と見ることができる<sup>8)</sup>。すなわちこの場合、計算結果から析出物中心部は外側に比べて N 濃度が高いことが示唆される。析出物内部の組成変化は最近、AP-FIM など実際に観察されているが<sup>27)</sup>、C, N の濃度変化は未確認である。ただし溶体化時の  $\gamma$  中の N/C に比べて析出物中の N/C が大きいことは確認されており、本研究の熱力学的考察の一端を裏付けるものである。

一方、析出物の成長速度に比べて核生成速度が極めて大きい場合の析出挙動として Fig. 3 を再度考えると、析出率  $X$  は析出中の時間におよそ対応することとなり、界面組成  $\epsilon_{\gamma_j}$  の変化は析出初期に核生成したものと、後期に核生成した析出物の組成の違いを表している

と考えることができる。すなわちこの場合は析出初期の析出物の方が後期のものより N 濃度が高いことになる。本モデルのように析出物相を全率固溶体と考え等温析出させた場合でも、析出物内で C, N の再分配が十分行われぬ擬平衡状態では種々の C/N 比の析出物が同時に存在し得ることが本計算結果から示唆される。

### 4・2 析出界面での Matrix 中濃度勾配の効果

Photo. 1 で示された極低炭素鋼成分系での Nb (C, N) 析出の成長速度の増大は、(16)式で表されたように局所平衡条件下での界面近傍の  $\gamma$  中 Nb 濃度が著しく低下していることに起因している。そしてこのような低下は 3・2 節で述べたように、析出物構成元素である Nb, C, N の中で  $\gamma$  中の拡散が遅い Nb の量が相対的に増加する極低炭素鋼ほど顕著になる。

このことを一般化するために、Fig. 6 に単純化した Fe-M-C 3 元系において、 $\gamma$  から化学量論化合物 MC が析出する場合の状態図上での組成変化と、界面近傍での析出半径方向の M 元素の濃度 profile を模式的に示す。ここで元素 M は比較的拡散の遅い置換型固溶元素、元素 C は速い侵入型固溶元素を表している。M/C 比が 1 以上の極低炭素鋼成分系に相当する Case A と、1 より小さい HSLA 鋼成分系に相当する Case B は、共に析出の過飽和度が同程度でも、C の  $\gamma$  中の等活量線と固溶度線の交点で示される界面組成と平衡組成の差が異なる。ただし図からわかるようにその程度は Case A の方がより大きい。すなわち Case A では界面でより大きな濃度勾配が形成され、これが化合物 MC の成長を促進する。

ところで析出物界面前方に大きな濃度変化を生じる場合は、析出物近傍に M 元素の枯渇領域が形成されやすいと考えることもできる。このような析出物の成長に起因した Matrix 中の析出物構成元素の枯渇は鉄鋼材料においてしばしば議論されており、ステンレス鋼での粒界上への  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  析出による Cr 枯渇に起因した粒界腐食現象<sup>28)29)</sup>、MnS 析出に起因した HSLA 鋼における粒内フェライト形成機構<sup>30)31)</sup>などがその例として挙げられる。そしてこれらの析出物構成元素比はやはり Fig. 6 の Case A のように十分に大きい。

以上のような析出に関係する諸現象からも、析出物構成元素 M, C の添加 M/C 比は MC 析出物形成挙動に大きな影響を及ぼしていることが示唆される。すなわち MC 型化合物の析出現象は従来、溶解度積に代表される M と C 元素量の積から論じられてきたが、その析出挙動の経時変化を支配する因子にはこの他に M/C 比が重要であることが結論される。このような視野に立てば、

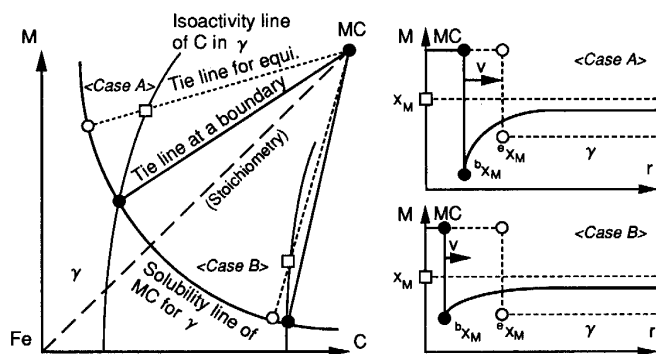


Fig. 6. Schematic composition changes and concentration profiles from the interface during precipitation of a typical MC-type stoichiometric compound on a simplified Fe-M-C ternary system.

本モデルで説明し得た極低炭素鋼における析出促進は、これらの析出理論によって説明し得る現象の一つにすぎない。

### 5. 結 論

添加 Nb と C のモル濃度比が異なる鋼種を用いて、等温保持における  $\gamma$  中の Nb (C, N) 析出挙動を調査した結果、以下のことが明らかになった。

1) 析出の過飽和度が同程度であっても、 $Nb/C > 1$  の極低炭素鋼成分系の方が  $Nb/C < 1$  の HSLA 鋼成分系に相当する鋼よりも短時間で Nb (C, N) の析出が進行することを実験的に明らかにした。

2) 上記の析出挙動の差異は従来の HSLA 鋼を前提に開発されてきた平衡組成のみに基づいた析出モデルでは説明できなかった。

3)  $\gamma/Nb$  (C, N) 界面に局所平衡を導入し、 $\gamma$  中の Nb の拡散律速を前提として古典的核生成理論、及び Zener の仮定に基づく成長理論により、より普遍的な Nb (C, N) 析出モデルの開発を行った。本モデルは実験結果の差異を定量的に説明し得た。

4) モデル計算から等温析出時において、Nb (C, N) 析出物粒子の中心部に N が濃化する可能性や、種々の C/N 比を持つ析出物が存在し得る可能性が示唆された。

5) 鋼中における MC 型化合物の析出挙動が拡散速度の小さい M 元素により律速されると考えると、その Kinetics は、析出の過飽和度を示す M と C の添加量の積だけでなくその比  $M/C$  にも大きな影響を受けることが明らかとなった。

### 文 献

- 1) B. DUTTA and C. M. SELLARS: Mater. Sci. Technol., **3** (1987), p. 197
- 2) Y. SAITO, C. SHIGA and T. EMANI: Proc. Int. Conf. Physical Metallurgy of Thermomechanical Processing of Steels and Other Metals, ed. by I. TANURA, Japan (1988), p. 753
- 3) 赤松 聡, 松村義一, 瀬沼武秀, 矢田 浩, 石川信二: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 933
- 4) W. J. LIU and J. J. JONAS: Metall. Trans. A, **20** (1989), p. 689
- 5) S. H. PARK and J. J. JONAS: Proc. Int. Symp. Mathematical Modelling of Hot Rolling of Steel, ed. by S. YUE, Canada (1990), p. 446 [TMS-CIM]
- 6) S. AKAMATSU, T. SENUMA and H. YADA: 同上, p. 467
- 7) W. J. LIU, E. B. HAWBOLT and I. V. SAMARASEKERA: 同上, p. 477
- 8) H. ZOU and J. S. KIRKALDY: Proc. Int. Symp. Fundamentals and Applications of Ternary Diffusion, ed. by G. R. PURDY, Canada (1990), p. 184 [TMS-CIM]
- 9) 武智 弘: 日本金属学会報, **30** (1991), p. 677
- 10) S. SATOH, T. OBARA, M. NISHIDA and T. IRIE: Technolgy of Continuously Annealed Cold-Rolled Sheet Steel, ed. by R. PRADHAM (1984), p. 151 [TMS-AIME]
- 11) 岡本篤樹, 水井直光: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 422
- 12) 黒沢文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **43** (1979), p. 1068
- 13) 仲田 巖, 長谷部光弘, 小林俊雄, 赤松 聡: 日本金属学会秋期講演概要集 (1990), p. 565
- 14) P. R. RIOS: Mater. Sci. Technol., **4** (1988), p. 324
- 15) T. NISHIZAWA: 文献 2), p. 39
- 16) M. HILLERT and L. I. STAFFANSSON: Acta Chem. Scand., **24** (1970), p. 3618
- 17) K. J. IRVINE, T. GRADMAN and F. B. PICKERING: J. Iron Steel Inst., **205** (1967), p. 161
- 18) K. BALASUBRAMANIAN and J. S. KIRKALDY: Can. Met. Quart., **28** (1989), p. 301
- 19) M. HILLERT: The Mechanism of Phase Transformation in Crystalline Solids, Inst. of Metals (1969), p. 231 [Inst. of Metals, London]
- 20) F. J. J. VAN LOO and G. F. BASTIN: Metall. Trans. A, **20** (1989), p. 403
- 21) 金属データブック改訂 2 版 (日本金属学会編) (1984) [丸善]
- 22) R. C. SHARMA, V. K. LAKSHMANAN and J. S. KIRKALDY: Metall. Trans. A, **15** (1984), p. 545
- 23) A. S. KEH: Phil. Mag., **12** (1965), p. 9
- 24) C. ZENER: J. Appl. Phys., **20** (1949), p. 950
- 25) M. Y. WEY, T. SAKUMA and T. NISHIZAWA: Trans. Jpn. Inst. Met., **22** (1981), p. 733
- 26) R. WAGNER and R. KAMPFMAN: Material Science and Technology, Vol. 5, Phase Transformations in Materials Vol. ed. by P. HAASEN (1991), p. 231 [VCH]
- 27) 植森龍治, 佐賀 誠, 森川博文: 日本金属学会報, **30** (1991), p. 498
- 28) C. STAWSTROM and M. HILLERT: J. Iron Steel Inst., **207** (1969), p. 77
- 29) 新井 宏, 竹田誠一: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 831
- 30) 上島良之, 湯山英俊, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 501
- 31) 赤松 聡, 瀬沼武秀, 矢田 浩: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 1933