

# 鋼の非等温拡散律速成長過程計算における 加算則の有効性

榎本 正人\*

Validity of the Additivity Rule in Non-isothermal Diffusion-controlled Growth of Precipitates in Steel

Masato ENOMOTO

**Synopsis :** A computer model was developed to simulate the diffusion-controlled growth of planar boundaries during continuous cooling or heating using the Green's function method. Simulations of proeutectoid ferrite transformation from austenite and precipitation of cementite from both austenite and ferrite were conducted and the results were compared with calculation assuming the additivity rule which is based on the solution to the diffusion equation under isothermal condition. The additivity rule caused quite a large error in all the transformations studied. From theoretical considerations by other authors and present simulation results, it was concluded that the error occurred primarily due to the temperature variation of the (local equilibrium) solute concentration at interphase boundaries. In contrast to the usual expectation the amount of error was insensitive to the cooling rate and/or the magnitude of solute diffusivity.

**Key words :** diffusional growth ; continuous cooling ; additivity rule ; proeutectoid ferrite transformation ; cementite precipitation ; computer simulation.

## 1. 緒言

連続冷却時の変態や析出量を予測するには、冷却過程を微小な幅の時間ステップに置き換え、各々のステップで等温条件の変態量を計算し、全ステップについて足し合わせる方法がとられている。これは加算則と呼ばれている。加算則についてはこれまでいくつかの報告<sup>1)~7)</sup>があり、変態の全過程について加算則が成立する条件として、核生成と成長速度の比が一定となる isokinetic range<sup>2)</sup>とか、site saturation<sup>3)</sup>などが検討されてきた。

ここでは対象を成長過程に絞ることにする。界面の移動が溶質原子の拡散で律速される、いわゆる拡散律速成長に加算則を適用することは、各々のステップで等温条件の拡散場が瞬間的に実現することを暗黙のうちに仮定している。冷却速度が遅いか、拡散係数が大きい場合は、このような仮定は一見妥当であり、他によい方法も提案されないうまま、冷却速度の大小にかかわらず、連続冷却の変態組織の予測に加算則が用いられることが多い。冷却時のフェライト変態やセメンタイト析出では、炭素の界面濃度(局所平衡を仮定する)は温度の低下とともに、界面前方の濃度勾配を増加させる方向に変化するので、等温条件の濃度分布を用いても矛盾は生じないように見える。しかし、加熱の場合を考えると、フェライト変態では温度の上昇と共に、オーステナイト中の界面濃度は減少するため、界面から離れた

ところで濃度分布が極大となり、等温条件が当てはまらないことが容易に想像できる。すなわち、温度変化を伴う場合、加算則はかなりの誤差を含むことが予想できる。

このような問題を考察するためには、非等温条件で拡散方程式を正確に解く必要がある。拡散方程式は級数展開、積分変換など、いろいろな方法で解かれるが、移動境界問題(一般にStefanの問題と呼ばれている)に対しては、グリーン関数を使った方法が有効であると考えられている<sup>8)</sup>。Chuangらはこの方法により、Fe-C合金の凝固のシミュレーションを行っている<sup>9)~11)</sup>。現著者はグリーン関数に基づいたKolodnerの方法<sup>12)</sup>に沿って、有限母相中の等温拡散成長の厳密解を求め<sup>13)</sup>、これを鉄合金のフェライト変態のTTT-曲線の計算に適用した<sup>14)</sup>。本報告ではKolodnerの方法に時間の積分変換を組み合わせることにより、連続冷却時の鉄-炭素合金のフェライトとセメンタイトの成長(もしくは溶解)をシミュレートし、加算則による計算結果と比較しながら、加算則の有効性や成立条件を考察したい。

## 2. 計算方法

### 2.1 時間の変換

最も簡単な一次元(平面)界面の移動を考える。析出相内の拡散は考えないで、母相内の拡散で界面の移動が律速されると仮定する。溶質原子の濃度を $C$ で表し、拡散係数を

平成6年1月6日受付 平成6年5月13日受理 (Received on Jan. 6, 1994; Accepted on May 13, 1994)

\* 茨城大学工学部 (Faculty of Engineering, Ibaraki University, 4-12-1 Nakanarusawa-cho Hitachi 316)

$D$ , 距離の座標を  $x$ , 時間を  $t$  とすると, 母相内の拡散方程式は,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

と書かれる。ただし, 拡散係数は組成に依存しないものと仮定する。連続冷却を取り扱うために時間  $t$  を,

$$T = \frac{\int_0^t D(\tau) d\tau}{a^2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

のように積分変換する。ここに,  $a$  は距離の次元を持った定数である。 $T$  は無次元の時間となる。距離  $x$  も無次元化すると ( $X = x/a$ ), 式(1)は,

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

のようになる。

母相が十分大きいと仮定すると, 無限遠と界面における境界条件は, それぞれ,

$$C = C_0, \quad X \rightarrow \infty \quad \dots\dots\dots (4)$$

および,

$$C = C_m(T), \quad X = \xi_+ \quad \dots\dots\dots (5)$$

となる。ここに,  $C_0$  は溶質原子のバルク濃度,  $C_m$  は界面の母相側における溶質原子の濃度である。 $\xi$  は界面の無次元化座標であり,  $\xi_+$  は母相側から界面に近づくことを意味する。界面の移動速度を決める拡散流束の釣り合い (flux balance) の条件は,

$$\{C_m(T) - C_p(T)\} \dot{\xi} = - \left( \frac{\partial C}{\partial X} \right)_{X=\xi_+} \quad \dots\dots\dots (6)$$

となる。ただし,  $C_p$  は生成相中の溶質原子の濃度である。

2・2 Kolodnerの方法

温度変化を伴う場合には  $D$  の他に  $C_m, C_p$  も時間と共に変化する。Kolodnerの方法は極めて一般的でこのような場合も含め, 母相中の溶質原子の濃度分布は,

$$U(X, T) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^T \left\{ \frac{f(\tau)(X - \xi(\tau))}{2(T - \tau)^{3/2}} - \frac{g(\tau) + f(\tau)\dot{\xi}(\tau)}{\sqrt{T - \tau}} \right\} \exp\left\{ - \frac{(X - \xi(\tau))^2}{4(T - \tau)} \right\} d\tau \quad \dots\dots\dots (7)$$

のように書き表される。ここに,  $f(\tau)$  と  $g(\tau)$  はそれぞれ, 未知の移動境界上で  $U = C - C_0$  と  $\partial U / \partial X$  に課せられた条件を表す。ここでは,

$$f(T) = C_m(T) - C_0 \quad \dots\dots\dots (8a)$$

および,

$$g(T) = (C_p(T) - C_m(T)) \dot{\xi} \quad \dots\dots\dots (8b)$$

である。界面の位置は,

$$(U_x)_{X=\xi_+} = \frac{1}{2} g(T) \quad \dots\dots\dots (9)$$

によって与えられる<sup>12)13)</sup>。式(7)を  $X$  で微分し, 式(9)に代入することにより,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} (C_p(T) - C_m(T)) \dot{\xi} = \\ & - (C_m(T) - C_0) \frac{1}{2\sqrt{\pi T}} \exp\left\{ - \frac{\xi(T)^2}{4T} \right\} \\ & - \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^T \frac{\partial C_m}{\partial \tau} \left[ \frac{\exp\left\{ - \frac{(\xi(T) - \xi(\tau))^2}{4(T - \tau)} \right\}}{\sqrt{T - \tau}} \right. \\ & \left. - \frac{\exp\left\{ - \frac{\xi(T)^2}{4T} \right\}}{\sqrt{T}} \right] d\tau \\ & + \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^T (C_p(\tau) - C_m(\tau)) \frac{\dot{\xi}(\tau)(\xi(T) - \xi(\tau))}{2(T - \tau)^{3/2}} \\ & \exp\left\{ - \frac{(\xi(T) - \xi(\tau))^2}{4(T - \tau)} \right\} d\tau \quad \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

が得られる。式(10)は積分の上限と下限に未知数 ( $\xi$  と  $\dot{\xi}$ ) を含まず, Volterra型の(微)積分方程式と呼ばれ, 数値的な取扱が可能である。 $\partial C_m / \partial \tau$  は,

$$\frac{\partial C_m}{\partial \tau} = \frac{\partial C_m}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{a^2 L}{D} \frac{\partial C_m}{\partial \theta} \quad \dots\dots\dots (11)$$

のように変形できる。ここに,  $\theta$  は温度を表し,  $L$  は冷却速度である。

2・3 数値積分

計算の詳細はすでに文献(13)に記したので, ここでは概略を箇条書にして述べるにとどめる。

- 1) 時間  $T$  を微小な時間幅  $\Delta\tau$  に分割する。
- 2)  $k\Delta\tau$  ( $k \leq 10$ ) の時間内では  $\xi$  と  $\dot{\xi}$  の初期解を割り当てる。初期解としては, 過冷度が小さいうちは界面の速度も小さいことを考慮して, 等温条件の解を使用した (式(15)を参照)。
- 3)  $T = (k+1)\Delta\tau$  として, 式(10)の積分を実行する。
- 4) 積分を実行したあとの式を  $\xi_{k+1}$  に関する数値方程式と見なして解き, オイラーの関係式,

$$\xi_{k+2} = \xi_{k+1} + \Delta\tau \dot{\xi}_{k+1} \quad \dots\dots\dots (12)$$

から,  $T = (k+2)\Delta\tau$  における  $\xi$  の値  $\xi_{k+2}$  を求める。

- 5)  $T = (k+2)\Delta\tau$  として, 3)へもどる。

以下, 所要の時間までこのサイクルを繰り返す。

2・4 加算則

加算則による界面の移動量,  $\xi$  は,

$$\xi = \int_0^T v d\tau \dots\dots\dots (13)$$

で計算される。ただし、 $v$ は等温保持における界面の移動速度であり、速度定数を $\lambda$ とすると、

$$v = \frac{\lambda}{\sqrt{T}} \dots\dots\dots (14)$$

であり、 $\lambda$ は、

$$\frac{C_m - C_0}{C_m - C_p} = \sqrt{\pi} \lambda \exp(\lambda^2) \operatorname{erfc}(\lambda) \dots\dots\dots (15)$$

を満たす。ここに、 $\operatorname{erfc}(\lambda) = 1 - \operatorname{erf}(\lambda)$ 、 $\operatorname{erf}(\lambda)$ はガウスの誤差関数である。

フェライト、オーステナイト、およびセメンタイト間の平衡相境界はHillert-Staffansonの正則溶液モデル<sup>15)</sup>によって計算した。オーステナイト中の炭素の拡散係数はKaufman-Radcliffe-Cohenの表式<sup>16)</sup>を用いた。

### 3. 計算結果と考察

#### 3・1 オーステナイトからのフェライトの成長

Fig. 1にFe-1at% C合金における連続冷却時のフェライトの成長の計算結果を示す。冷却速度は $1^\circ\text{C/s}$ と $10^\circ\text{C/s}$ であり、実線はグリーン関数を使った方法、破線は加算則による結果を示す。核生成を考慮していないため、成長は $A_{e3}$ 点( $\sim 820^\circ\text{C}$ )を通過すると同時に開始する。Kolodnerの方法は近似が入っており、誤差としては数値積分に伴う誤差のみである。これを厳密解(exact solution)と呼ぶことにすると、図からわかるように加算則により計算したフェライト相の厚さは厳密解よりも小さくなっている。Fig. 2はFig. 1の冷却途中、 $700^\circ\text{C}$ に達した時点でのオーステナイト母相中の炭素の濃度分布を示す。連続冷却では炭素の界面濃度( $\gamma/(\alpha +$

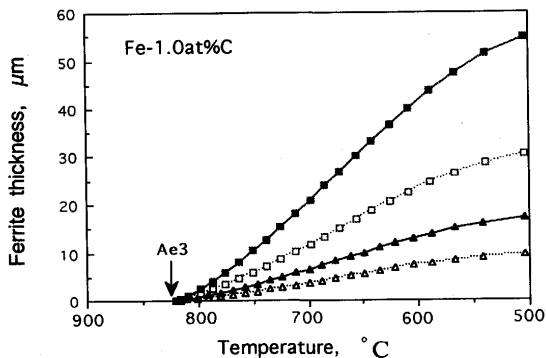


Fig. 1. Ferrite thickness as a function of temperature in an Fe-1at% C alloy continuously cooled at a constant rate of 10 (triangle) and  $1^\circ\text{C/s}$  (square). Solid and dotted curves are calculated from the present method and the additivity rule, respectively.

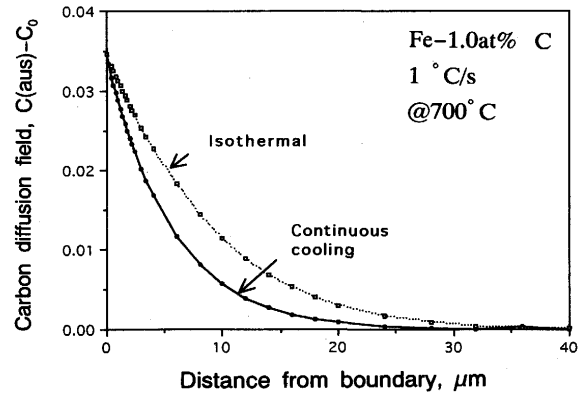


Fig. 2. Calculated carbon diffusion profile in austenite near the ferrite: austenite boundary at the time when the alloy is cooled to  $700^\circ\text{C}$ .  $C_0 = 0.01$ .

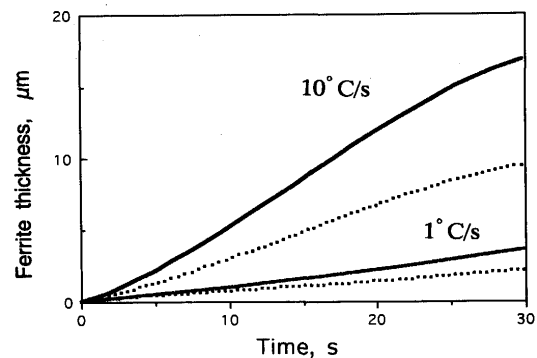


Fig. 3. Re-plot of Fig. 1 changing the horizontal axis to the cooling time. Note that the position of the two top ( $1^\circ\text{C/s}$ ) and bottom ( $10^\circ\text{C/s}$ ) curves in Fig. 1 was interchanged.

$\gamma$ )平衡相境界の炭素濃度)が絶えず増加するため、濃度勾配は等温条件より常に大きくなる。従って、加算則では実際より小さい濃度勾配を用いて速度を計算していることになり、変態量を過小評価してしまうことがわかる。

Fig. 1では厳密解と加算則による結果との差は冷却速度が $1^\circ\text{C/s}$ の方が $10^\circ\text{C/s}$ におけるよりも大きくなっている。冷却速度が小さくなると、等温過程に近づくことを考えると、このことは矛盾のように見えるが、同一温度に達する時間が冷却速度 $1^\circ\text{C/s}$ では $10^\circ\text{C/s}$ の10倍長くかかるため、計算誤差の蓄積がむしろ大きくなるのが原因である。Fig. 1のフェライト相の厚さの計算結果を冷却時間にたいしてプロットしたものをFig. 3に示す。同一冷却時間で比べると、冷却速度が増加すると、加算則による計算誤差が大きくなるのがこの図より知られる。しかし、厳密解および加算則法により求めたフェライト相の厚さの比はFig. 1およびFig. 3いずれにおいても冷却速度によらず、ほぼ一定となっている。

#### 3・2 冷却/加熱時のオーステナイト：フェライト界面の移動

Fig. 4のように放物線状に冷却と加熱を行った場合のオーステナイト：フェライト界面の速度と移動距離の計算結果

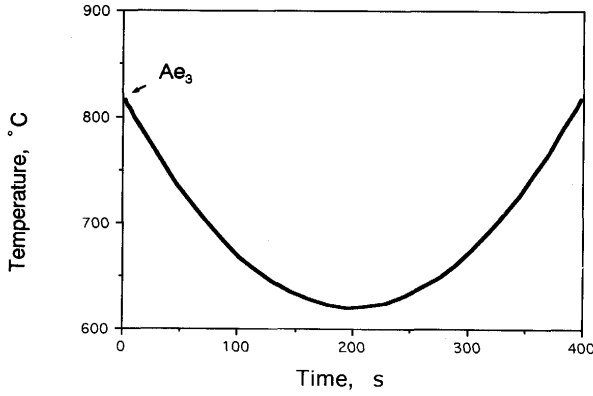


Fig. 4. Parabolic cooling and heating used in the simulation. The initial cooling rate at  $A_{e_3}$  temperature is  $2^\circ\text{C}/\text{s}$ .

をそれぞれFig. 5aと5bに示す。合金はFig. 1と同じFe-1at% Cである。冷却速度は $A_{e_3}$ 点を通過するとき $2^\circ\text{C}/\text{s}$ であり、 $A_{e_3}$ 点から $200^\circ\text{C}$ 降下して、上昇に転ずるものとする。また、途中の温度における母相中の炭素の濃度分布をFig. 6aと6bに示す。

冷却開始直後は過冷度の増加に伴い、速度が急速に増加

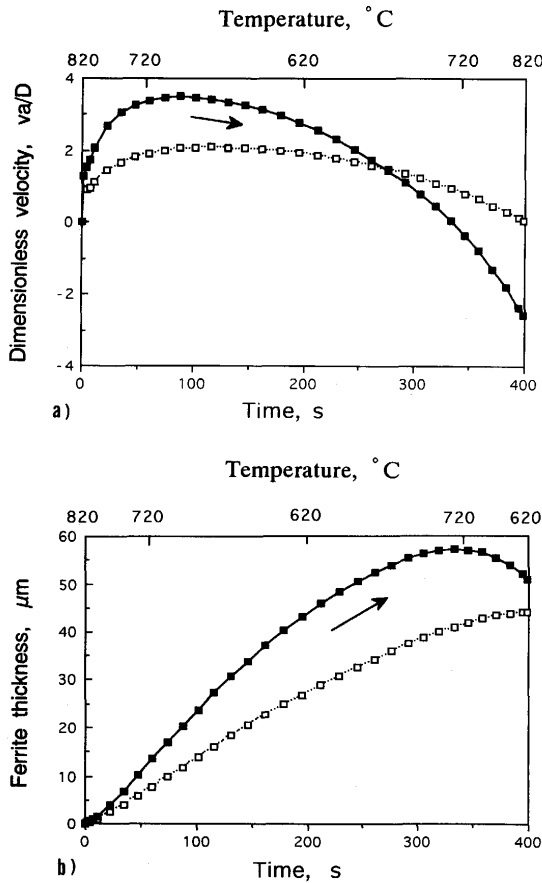


Fig. 5. a) Boundary velocity and b) ferrite thickness as a function of cooling time calculated using the heat treatment pattern of Fig. 4. Solid and open symbols are from the present solution and the additivity rule, respectively.  $a = 20\mu\text{m}$ .

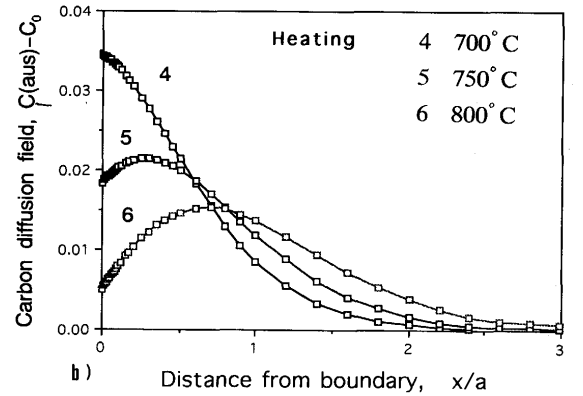
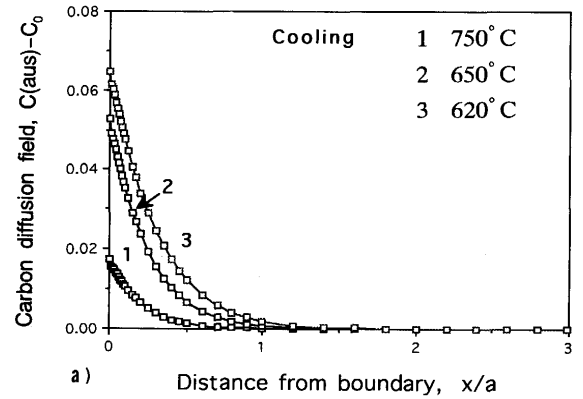


Fig. 6. Carbon diffusion profile in austenite near the boundary in the a) cooling and b) heating regimes.

する。速度はすぐに減少に転ずるが、これは拡散場の拡大による濃度勾配の減少によるものである。 $620^\circ\text{C}$ で冷却から加熱へ転じても速度の符号は正のままであり、フェライトが成長を続けていることを示している。これは $620^\circ\text{C}$ 付近では温度変化がきわめてゆっくりになっているために、拡散場が新しい炭素の界面濃度に追従していけるためと考えられる。実際、Fig. 6bの曲線4 ( $700^\circ\text{C}$ )は炭素の濃度勾配が冷却時と同じように右下がりになっていることを示している。

さらに昇温を続けると、曲線5と6のように界面における濃度勾配の符号が変わり、界面が後退するようになる。このように速度の符号が変わるのはかなり温度が上がってからであるため、冷却開始時の温度に戻っても、大部分のフェライトは残ったままである (Fig. 5b)。

加算則によって同じ熱処理過程をシミュレートした結果をFig. 5に破線で示した。加算則では $A_{e_3}$ 点以下では界面の移動速度は常に正で、界面は前方に移動し続けることになる。温度が $A_{e_3}$ 点付近まで上昇したときのフェライトの量は偶然厳密解 (実線) と近くになっているが、途中の時間変化は加算則ではうまく再現できないことがわかる。

### 3・3 オーステナイトからのセメンタイトの成長

Fig. 7はFe-5at% C合金を $1^\circ\text{C}/\text{s}$ で冷却したときのセメンタイトの成長をシミュレートしたものである。この合金の

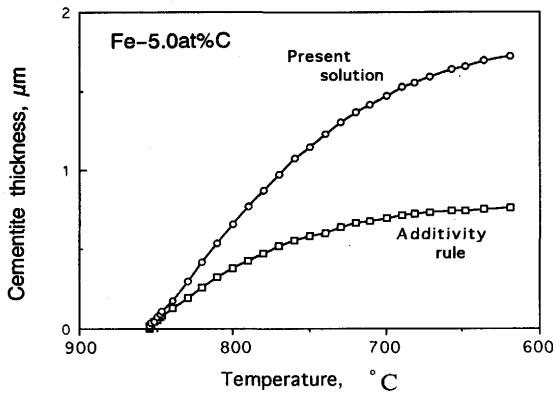


Fig. 7. Cementite thickness as a function of temperature in an Fe-5.0at%C alloy cooled at a rate of 1°C/s. Circles and squares are calculated from the present method and the additivity rule, respectively.  $a=20\mu\text{m}$ .

$A_{\text{cm}}$ 温度は855°Cである<sup>†</sup>。Fig. 1のフェライトの成長と比較すると、加算則はより大きな誤差を生じていることがわかる。オーステナイト中の炭素の拡散係数は濃度の増加とともに大きくなる<sup>16)</sup>。このため、Fig. 7の計算に用いた炭素の拡散係数はFig. 1のフェライトの成長の計算に用いた値よりも数倍大きい。直感的には拡散係数が大きくなれば、拡散場は等温保持のそれに近づき易く、加算則はよりよい近似になるように見える。この点を検討するために、 $D_c$ を100倍にして計算してみたが、セメンタイトの厚さの比は厳密解と加算則で全く変わらないという結果が得られた。式(2)及び(11)などから明らかのように、 $D$ を100倍し、それに伴って $a$ を10倍すれば、変換された無次元化時間は全く同じ値となり、よって、 $D$ の値は加算則の誤差の大きさに影響を及ぼさないことがわかる。

### 3.4 フェライトからのセメンタイトの成長

Fig. 8にFe-0.02at%C合金を1°C/sで連続冷却したときのセメンタイトの成長をシミュレートした結果を示す。この合金が冷却中、セメンタイトの溶解度線を横切る温度は575°Cである。加算則を仮定したときの誤差はこの場合もかなり大きいことがわかる。誤差の原因を追究する目的で、フェライト中のセメンタイトの溶解度がほとんど一定( $C_m \sim 0.0005$ )として計算した結果をFig. 9に示す。対応する時間目盛りを上側の横軸に示した。この場合には厳密解と加算則はほとんど同じ結果を与えることがわかる。すなわち、析出相の溶質原子の濃度 $C_p$ が一定で、しかもその溶解度線(solvus)が垂直であれば、加算則でも連続冷却過程を正確にシミュレートできる。

図中の破線は析出開始温度に等温保持した場合のセメンタイトの成長を示す。破線は下側の横軸(温度目盛り)には対応していない。これはよく知られているように放物線

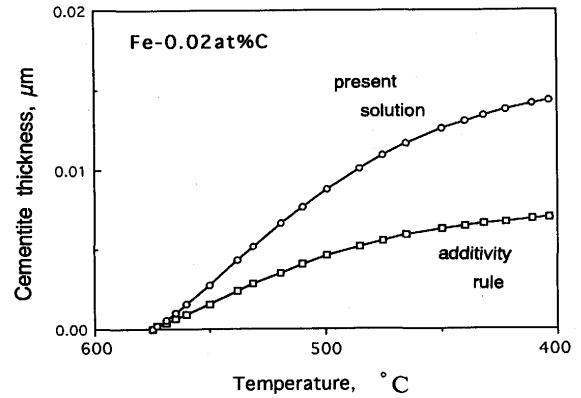


Fig. 8. Cementite thickness as a function of temperature in an Fe-0.02at%C alloy cooled at a rate of 1°C/s.  $a=20\mu\text{m}$ .

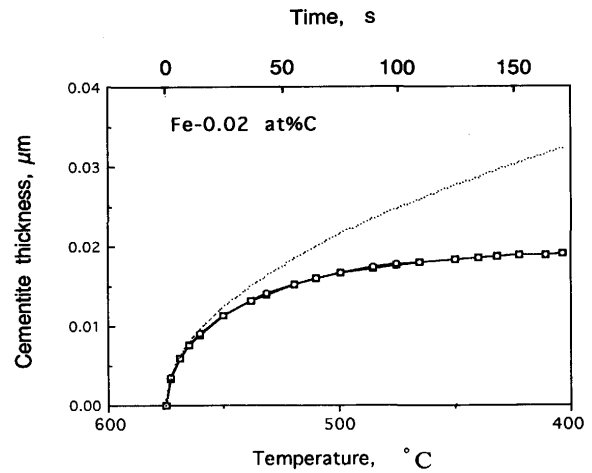


Fig. 9. Cementite thickness as a function of temperature (or time) in the same alloy as Fig. 8. The solubility of cementite in ferrite was assumed to be independent of temperature (0.005 at %). A dotted curve represents the growth under an isothermal condition. For circles and squares see the caption of Fig. 7.

的な成長である。連続冷却では温度の低下とともに拡散係数が減少するため、等温保持に比べ、セメンタイト相の成長が遅くなっていることがわかる。

Cahn<sup>9)</sup>は変態速度がその時点での変態率と温度のみに依存することを加算則の成立するための十分条件としている。言葉を変えれば、この条件は温度に依存するパラメータを2つ以上含まないという条件と等価である。従って、核生成と成長が個別の温度依存性を有する析出や変態の全過程には通常、加算則は成立しない。成長だけをとっても、上に示したように、溶質原子の拡散係数と界面濃度の両方が温度によって独立に変化する場合には、加算則は成立しない。Fig. 9では界面の移動速度が $D$ の温度依存性によってのみ規定されるため、加算則が成立すると考えられる。これとは対照的に、Fig. 1, 6及び8の加算則と厳密解の差異は式(11)の $\partial C_m / \partial \tau$ の大きさに強く影響されると考えられる。

<sup>†</sup>セメンタイトの成長は微量Siなどで著しく抑制されることが知られており<sup>17)18)</sup>、実際の成長速度は本計算結果より小さいと考えられる。

また, Fig. 9 は次のようにも解釈できる。時間変換を行ったあとの拡散方程式(3)は拡散係数をあからさま(explicit)に含んでいない。従って, 溶質原子の界面濃度が温度によって変化しない場合には, 式(3)とそれに付随する境界条件(8)も, 等温保持の場合となんら変わるところがない。Fig. 9 は界面濃度が一定の場合, 連続冷却と加熱時の成長挙動が, 等温条件の $t^{1/2}$ 則の時間軸を非線型に縮めたり, 引き延ばしたりすることによって得られることを示している。

#### 4. 結言

グリーン関数を使ったKolodnerの方法と $\int D(t) dt$ の時間変換を組み合わせるにより, 連続冷却もしくは加熱に伴う拡散律速成長の厳密な数値解を得た。この方法により, フェライト変態とセメント析出をシミュレートしたところ, 等温条件の拡散方程式の解をベースにした加算則はかなり大きな誤差を生じることが判明した。誤差の大きさは拡散係数の大小には依存せず, 溶質原子の局所平衡界面濃度の温度依存性の度合に左右されると考えられる。界面濃度が一定(溶解度線が垂直)の場合には加算則による計算は誤差を生じない。

本研究を遂行するにあたり, 有益な助言を頂いたImperial College (ロンドン), C. Atkinson教授に謝意を表す。本研究は日本鉄鋼協会の鉄鋼研究振興資金による援助を受けて行われた。

#### 文 献

- 1) E. Sheil: Arch. Eisenhüttenw., **12** (1935), p.565
- 2) M. Avrami: J. Chem. Phys., **8** (1940), p.212
- 3) J. W. Cahn: Acta Metall., **4** (1956), p.572
- 4) M. Umemoto, N. Komatsubara and I. Tamura: Proc. Int. Conf. on solid→solid Phase Transformations, ed. by H. I. Aaronson, D. E. Laughlin, R. F. Sekerka and C. M. Wayman, (1982), p.1111 [TMS-AIME]
- 5) 梅本 実, 西岡伸夫, 田村今男: 鉄と鋼, **68** (1982), p.292
- 6) 梅本 実, 田村今男: 鉄と鋼, **68** (1982), p.383
- 7) 梅本 実, 堀内一也, 田村今男: 鉄と鋼, **68** (1982), p.461
- 8) J. Crank: Free and Moving Boundary Problems, (1984) [Clarendon Press, Oxford]
- 9) Y. K. Chuang and J. Szekely: Int. J. Heat Mass Transfer, **14** (1971), p.1285
- 10) Y. K. Chuang and O. Ehrich: Int. J. Heat Mass Transfer, **17** (1974), p.945
- 11) Y. K. Chuang, D. Reinisch and K. Schwerdtfeger: Metall. Trans., **6A** (1975), p.235
- 12) I. I. Kolodner: Comm. Pure Appl. Math., **9** (1956), p.1
- 13) M. Enomoto and C. Atkinson: Acta Metall. Mater., **41** (1993), p.3237
- 14) M. Enomoto: Proc. Int. Conf. on Computer-assisted Materials Design and Process Simulation (COMMP'93), Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, (1993), p.290
- 15) B. Uhrenius: Hardenability Concepts with Applications to Steel, ed. by D. V. Doane and J. S. Kirkaldy, (1978), p.28 [TMS-AIME]
- 16) L. Kaufman, S. V. Radcliffe and M. Cohen: Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, ed. by V. F. Zackay and H. I. Aaronson, (1962), p.313 [Interscience Publishers, New York]
- 17) R. W. Heckel and H. W. Paxton: Trans. AIME, **218** (1960), p.799
- 18) T. Ando and G. Krauss: Acta Metall., **29** (1981), p.351