

界面エネルギーを考慮した γ 相中でのNb炭窒化物の析出挙動の定式化

岡本 力*・末広 正芳*²

A Mathematical Model for Nb(C, N) Precipitation Kinetics in Austenite Controlled Both by Chemical and Interfacial Energy

Riki OKAMOTO and Masayoshi SUEHIRO

Synopsis : A mathematical model for predicting precipitation kinetics of Nb(C, N) in austenite has been developed on the basis of the classical nucleation theory and the diffusion controlled growth theory. The local equilibrium condition is assumed to maintain at the interface in which the contribution of the interfacial energy due to the curvature of precipitates is taken into account. With this modification, the changes in diameter and its distribution of precipitates can be evaluated as well as the fraction precipitated in the overall reaction including the Ostwald ripening. Calculated diameters and fractions of Nb(C, N) in both extra low carbon and HSLA steels are in good agreement with those observed. The present model predicts the existence of stasis in the change in average diameter of precipitates prior to the Ostwald ripening. This stasis can be understood as a result of the change in the diameter distribution of precipitates due to the change of the principal driving force for the movement of the interfaces.

Key words: precipitation; carbonitride; austenite; thermo-dynamics; local equilibrium; nucleation; growth; Ostwald ripening; distribution function; interfacial energy.

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質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、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。

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析出強化、析出物により再結晶等を制御する組織制御、析出物の形でのC, N, S等の無害化等がある。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では推定できず、また、実験でこれを得ようとする膨大なデータを採取しなくてはならない。そこでkineticsを考慮した析出挙動の予測が重要となる。

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)}、John-

son-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⁾、核生成から成長まで比較的理論に則ってはいないものの界面における平衡状態の近似が的確でなく実験結果を定量的に評価できないもの等⁸⁾がほとんどであった。

赤松ら⁹⁾は核生成・成長に則ったモデルを構築し、同じ過飽和度を持つHSLA鋼と極低碳素鋼の析出挙動の相違を析出物/母相界面に局所平衡理論を導入する事によって、定量的に説明したが、実際の析出現象において析出後期に観察される析出物の数の減少は説明することができなかった。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、局所平衡計算に個々の析出物粒径の影響を取り入れ、粒成長を粒子全体の平均として取り扱うのではなく、個々の粒子ごとに計算をすることで析出の初期から後期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。

平成10年3月9日受付 平成10年6月4日受理 (Received on Mar. 9, 1998; Accepted on June 4, 1998)

* 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所(Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293-8511)

*² 新日本製鐵(株)八幡技術研究部(Yawata R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

2. 析出挙動予測モデル

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。本モデルで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⁾を基に析出物の核生成速度 I ($m^{-3}s^{-1}$)^{2,11)}を以下のように表現した。

$$I = A \frac{\rho}{a^3} D_{Nb} {}^a x_{Nb} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \dots\dots\dots (1)$$

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(m^2/s)、 ${}^a x_{Nb}$ は母相中のNbの平均モル分率、 k は Boltzmann 定数(J/K)である。このとき、析出物形状は赤松ら⁹⁾の試験結果から球状に近いものが観察されていることから、本モデルではモデル単純化のために析出初期から球状を仮定した。これより、臨界核半径 R^* 、活性化エネルギー ΔG^* を以下のように表すことができる^{11,12)}。

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

ここで、 σ は母相/Nb(C, N)間の界面エネルギー(J/m^2)、 ΔG_n は析出核が生成するときの核生成の駆動力(J/mol)、 V_{NbCN} はNb(C, N)のモル容積(m^3/mol)である。

一方、拡散によって律速された析出物の成長速度 v (m/s)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 ($mol/m^2/s$)と次のような関係をもつ。

$$\begin{aligned} v({}^o c_{Nb} - {}^b c_{Nb}) &= -J_{Nb} \\ v({}^o c_C - {}^b c_C) &= -J_C \dots\dots\dots (3) \\ v({}^o c_N - {}^b c_N) &= -J_N \end{aligned}$$

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。

$$J_j \approx -D_j \left. \frac{\partial c_j}{\partial r} \right|_R \dots\dots\dots (4)$$

上式における濃度の勾配について拡散方程式の解として析出・溶解ともいくつかの近似式が報告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。

$$\left. \frac{\partial c_j}{\partial r} \right|_R \approx \frac{{}^o c_j - {}^b c_j}{R} \dots\dots\dots (5)$$

ここで ${}^o c_j$ 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 ${}^o c_j$ に等しいとする。これにより平均組成から個々の析出物の半径、界面組成に応じた成長速度 v を推測することができる。また、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(3)における界面濃度 ${}^o c_j, {}^b c_j$ 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くなっており、析出物の成長など他の条件により化学ポテンシャルは影響を受け勾配を持つものとなる。従って、母相/Nb(C, N)界面における平衡条件式(6)と先にあげた成長速度式(3)を同時に満たすように界面濃度をもとめなければならない。

$$\begin{aligned} \mu_{Nb}^{NbCN} &= \mu_{Nb}^M \\ \mu_C^{NbCN} &= \mu_C^M \dots\dots\dots (6) \\ \mu_N^{NbCN} &= \mu_N^M \end{aligned}$$

ここで、 μ_j^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。従って、成長速度式(3)より各元素における流束は次のような関係となる。

$$v = \frac{J_{Nb}}{({}^o c_{Nb} - {}^b c_{Nb})} = \frac{J_C}{({}^o c_C - {}^b c_C)} = \frac{J_N}{({}^o c_N - {}^b c_N)} \dots\dots\dots (7)$$

${}^o c_j \gg {}^b c_j$ 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。また、ここで、流束 J_j は界面上での j 元素($j=Nb, C, N$)の母相中の活量 a_j によって次式のように与えられる。

$$J_j = -D_j c_j \frac{\partial \ln a_j}{\partial r} \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 r は界面法線方向の変位(m)である。このとき、式(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(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予想される。赤松らはこれより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。

$$\begin{aligned} a_C({}^a x_j) &= a_C({}^b x_j) \\ a_N({}^a x_j) &= a_N({}^b x_j) \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

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(9)の仮定と同意である。

一方で、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

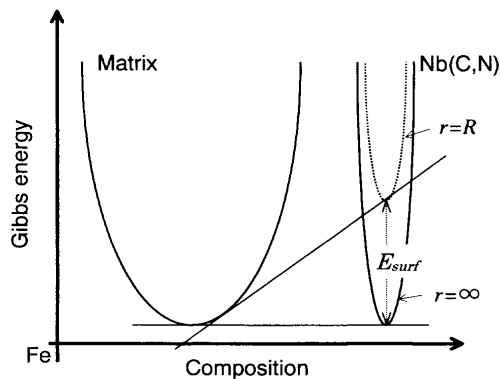


Fig. 1. Schematic molar Gibbs energy diagram illustrating the effect of curvature of precipitates on the equilibrium condition at the interface.

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(9)の仮定は妥当であり本モデルにおいてもこの条件式を用いる。

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、核生成速度式で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は考慮されており、核生成直後の成長初期にも析出物の粒径はその成長に少なからず影響を与えていることは容易に推測できる。

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(6)で表される平衡条件式はFig. 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による自由エネルギー増加量は次式で表せる²²⁾。

$$E_{surf} = \frac{2\sigma V_{NbCN}}{R} \dots\dots\dots(10)$$

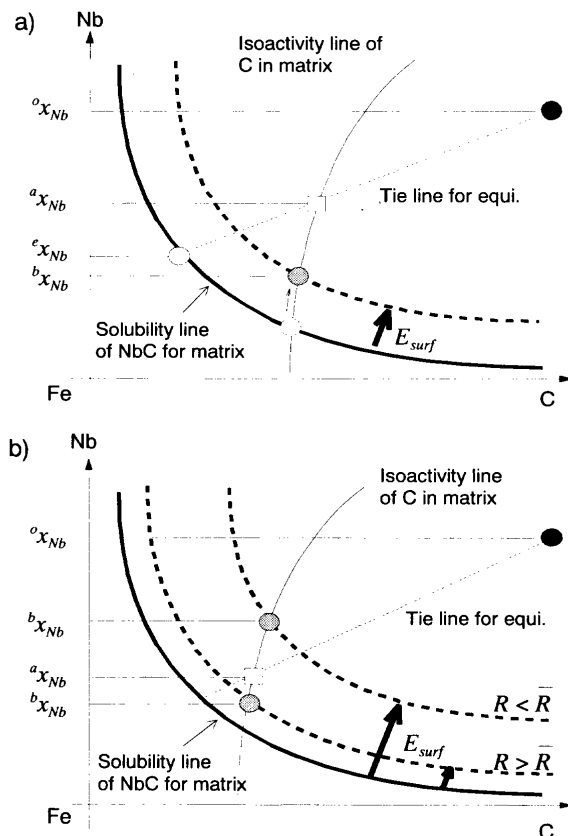


Fig. 2. Schematic Fe-corner isothermal phase diagrams for Fe-Nb-C ternary system illustrating the effect of curvature of precipitates on the equilibrium conditions at the interface. a) initial stage (nucleation and growth) b) the last stage (Ostwald ripening)

従って、式(6)で表していた析出物/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。

$$\begin{aligned} \mu_{Nb}^{NbCN} + 2\sigma V_{NbCN} / R &= \mu_{Nb}^M \\ \mu_C^{NbCN} + 2\sigma V_{NbCN} / R &= \mu_C^M \dots\dots\dots(6') \\ \mu_N^{NbCN} + 2\sigma V_{NbCN} / R &= \mu_N^M \end{aligned}$$

Fig. 2a), b) はFe-Nb-C 3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。a) に示されるように固溶曲線は点線で示されるように最終平衡時の固溶限より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とが予測される。これにより、核生成直後のような臨界半径程度の粒径を持つ微細析出物の成長速度は若干遅くなる。一方で時効後期には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R̄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 > R̄)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 < R̄)はE_{surf}の効果により界面濃度^bx_iと平均濃度^ax_i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

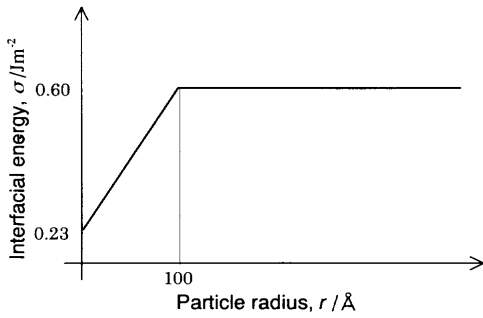


Fig. 3. Dependence of interfacial energy () on particle radius.

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。

2.3 界面エネルギー

界面エネルギーは整合状態と非整合状態では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から非整合界面エネルギー値まで増加していく。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半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。Russell¹⁰⁾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 $0.5(J/m^2)$ 程度、整合状態では計算から $0.02\sim 0.2(J/m^2)$ 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 100 \AA と仮定した。なお、今回の条件では整合臨界半径は $50\text{ \AA}\sim 200\text{ \AA}$ 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. 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。

Table 1. Diffusion coefficient of Nb in Austenite²⁴⁾.

Matrix	Diffusion atom	$D_0(m^2/s)$	$Q(kJ/mol)$
Austenite	Nb	5.6×10^{-4}	286

Table 2. Lattice constant and molar volume of Nb(C, N) and austenite²⁴⁾.

Phase	lattice constant (Å)	molar volume (m ³ /mol)
Austenite	3.54	6.68×10^{-6}
Nb(C,N)	4.47	6.72×10^{-6}

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。今、平均組成が $^o x_j$ の時にある微小時間で組成 $^o x_j$ 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 $^o x_j$ の変化量はmass balanceから次の関係式を満足する。

$$\begin{aligned}
 -d^o x_{Nb} &\approx \sum (^o x_{Nb} df) \\
 -d^o x_C &\approx \sum (^o x_C df) \dots\dots\dots(11) \\
 -d^o x_N &\approx \sum (^o x_N df)
 \end{aligned}$$

一方、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。

$$f[n] = \frac{V_M}{V_{NBCN}} \sum_{m=1}^n \frac{4}{3} \pi R[m, n]^3 \cdot N[m] \dots\dots\dots(12)$$

本計算に用いた値として今回、 ρ は通常の焼鈍材の値として知られる $1 \times 10^{12} m^{-2}$ ²³⁾と仮定した。また、本計算に用いた拡散係数、格子定数²⁴⁾をTable 1, 2に示す。

2.5 Thermo-Calcの導入

Thermo-Calc (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計算を行う上でも数多くの熱力学データ、また、これらにより算出できる値が必要不可欠である。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によって得る、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く、このため、最新のデータの使用や他の系への拡張が困難であった。

そこで、本モデルではkinetics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

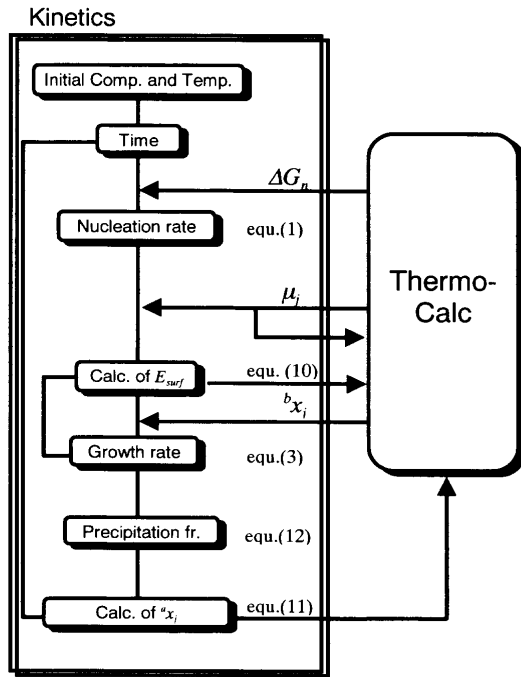


Fig. 4. Flow chart for predicting Nb(C, N) precipitation kinetics with use of Thermo-Calc as a subroutine.

した。また、T-C計算におけるNb(C, N)のデータは長谷部らによるもの²⁶⁾を用いた。Fig. 4は本モデルのフローチャートと、T-Cの導入・利用法を図示したものである。これにより、α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と考えられる。

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にすでに文献にて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-0.14mass%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の等温時効を仮定して行った。また、実験に用いた各種パラメータは上記に示した通りである。

Fig. 5a), 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⁾によって報告されている実験値である。実験は不活性雰囲気の一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、本モデルにおいても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までも良く再現することが

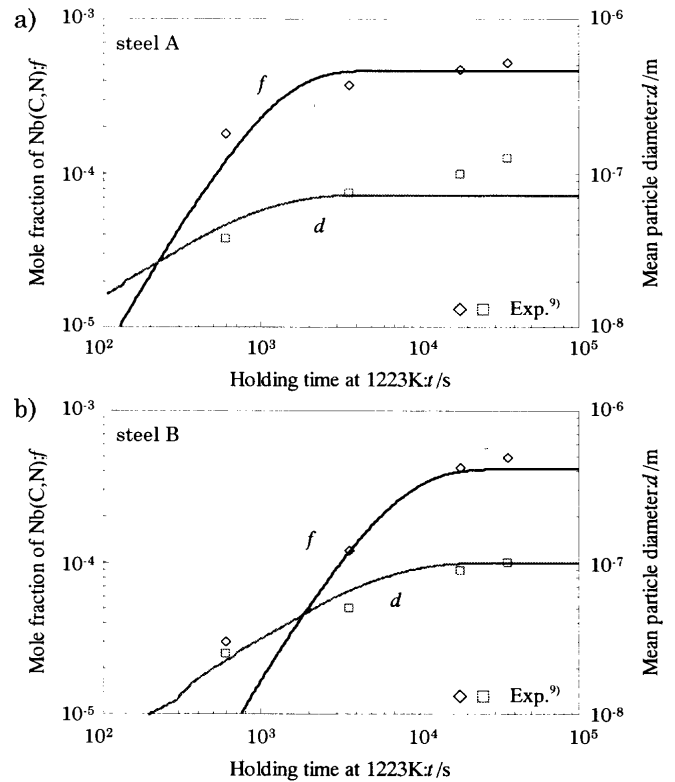


Fig. 5. Computed fraction (f) and mean particle diameter (d) of Nb(C, N) precipitates (solid line) are compared with those observed⁹⁾ (plots).

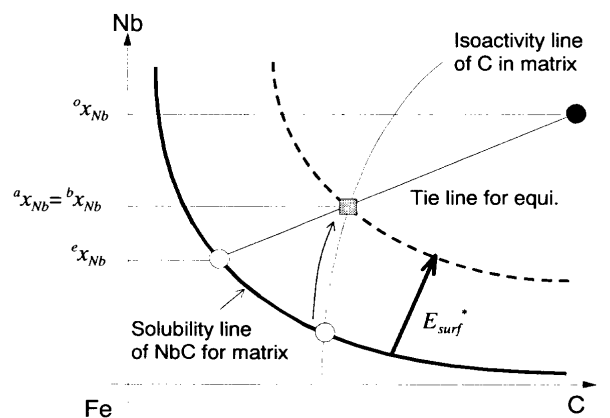


Fig. 6. Schematic Fe-corner isothermal phase diagram for Fe-Nb-C ternary system illustrating the effect of curvature of critical radius of nucleus on the equilibrium condition at the interface.

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が実験結果を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。これに対し、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 $b_{x_{Nb}}$ 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. 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くなる。そこで、本モデルでは核生成速度式の母相濃度は母相平均濃度 $a_{x_{Nb}}$ で評価した。また、赤松らは核生成サイト数を ρ/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を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。

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ると同時に粒径分布も評価できる。ここでは、本モデル計算によって得られる析出物の粒径変化と粒径分布の変化について考察を加える。

Fig. 7は1223 Kでの平均析出物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(3)~(5)から得られる式(13)を解くことによっても導くことができる。

$$v = \frac{D_{Nb} (a_{c_{Nb}} - b_{c_{Nb}})}{R (c_{Nb} - b_{c_{Nb}})} \dots \dots \dots (13)$$

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領域で析出量は大きく変化しほぼ平衡析出量になる。これに伴い駆動力は大きく減

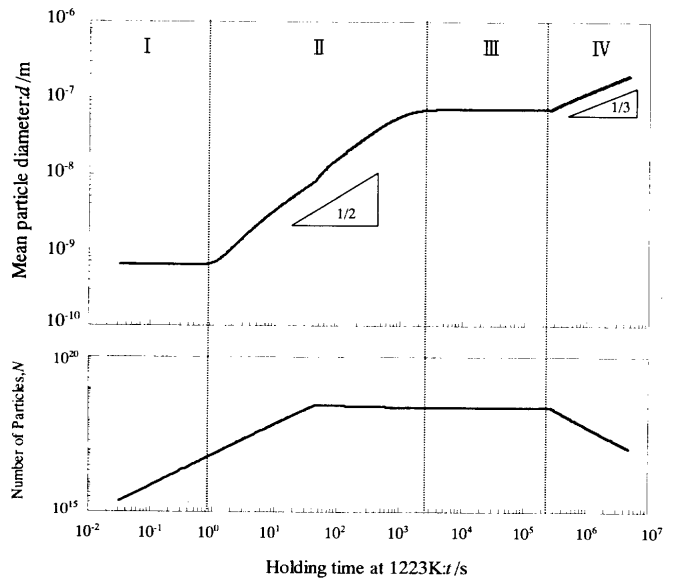


Fig. 7. Calculated changes in mean particle diameter and number of particles in the steelA during isothermal holding at 1223 K.

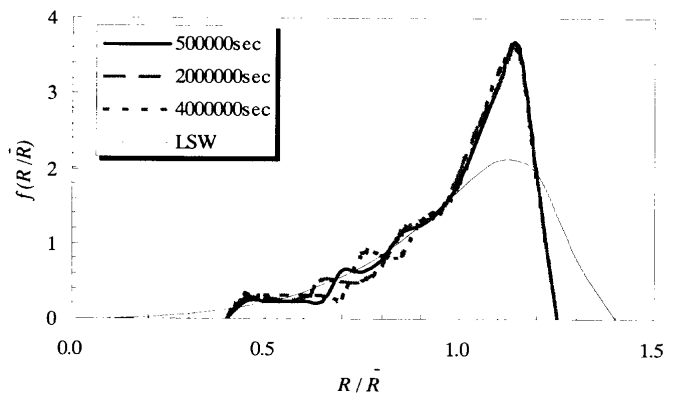


Fig. 8. Normalized distribution functions of precipitated particle radius $f(R/\bar{R})$ calculated by this model in the Ostwald ripening stage (IV type stage).

少し、核生成頻度、成長速度の減少がおこる。これにより析出物数は一定値となる。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は増加する。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. 7のように析出物の粒径は $t^{1/3}$ に比例しており、Fig. 8の規格化した

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が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。以上のような核生成・成長過程、オストワルド成長過程は一般に広く知られている現象である。

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Cu-1.9at%Ti系で報告例³⁰⁾がある他に詳細まで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が、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. 9~Fig. 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。

このよう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領域の様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(13)の成長速度の $(c_{Nb}^a - c_{Nb}^b)/(c_{Nb}^o - c_{Nb}^b)$ はほぼ c_{Nb}^a/c_{Nb}^o 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. 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」はほとんどない。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(13)の成長速度の $(c_{Nb}^a - c_{Nb}^b)/(c_{Nb}^o - c_{Nb}^b)$ 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. 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なっている。

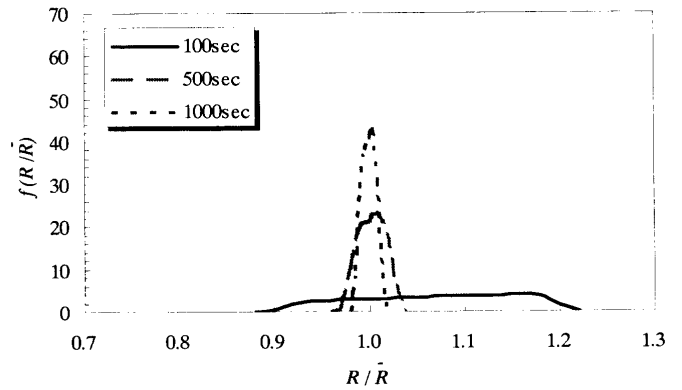


Fig. 9. Normalized distribution functions of precipitated particle radius $f(R/R)$ calculated by this model in the chemical driving force controlled growth stage (II type stage).

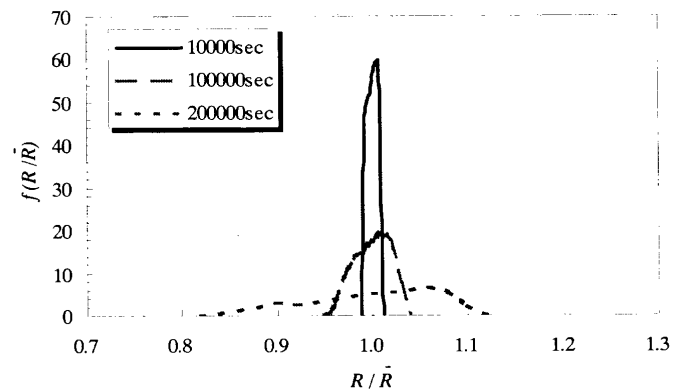


Fig. 10. Normalized distribution functions of precipitated particle radius $f(R/R)$ calculated by this model in the interfacial controlled growth stage (III type stage).

この第III領域の停滞は析出物の成長速度が式(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。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で $t^{1/3}$ 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^{-8} m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II領域終了時の析出物の平均粒径を変化させる条件、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大きく影響を与える可能性がある。

5. 結論

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変化を導入し、さら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。

1. 本モデルが赤松らの実験にて得られた過飽和度の等しい極低碳素成分系とHSLA成分系とのNb (C, N) の析出挙動の違いを良く再現できた。

2. 核生成・成長過程からオストワルド成長過程まで析出物の析出挙動を一貫して計算できるようになった。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粒径変化の停滞期の存在の可能性を示唆した。

3. 析出物の粒径分布を評価できるようになり、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。

4. さらに、モデル中の平衡計算にはThermo-Calcを用いることにより汎用性、拡張性ともに高いモデルとした。

最後に、本研究を行うにあたり討論を通じ貴重なご意見、ご指摘をいただきました新日本製鐵技術開発本部の瀬沼武秀博士、高橋学博士に感謝の意を表します。

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, **20A** (1989), 689.
- 3) 梅本 実: 熱処理, **26** (1986), 194.
- 4) 梅本 実, 熱処理, **26** (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, ISIJ, Tokyo, (1988), 753.
- 6) S.H. Park and J.J.Jonas: Proc. Int. Symp. Mathematical Modelling of Hot Rolling of Steel, ed. by S.Yue, CIM, Montreal, (1990), 446.
- 7) S.Okaguchi and T.Hashimoto: ISIJ Int., **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: Adv. Colloid Interface Sci., **13** (1980), 205.
- 11) H.I.Aaronson and J.K.Lee: Lectures on the Theory of Phase Transformations, ed. by H.I.Aaronson, TMS-AIME, New York, (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, CIM, Montreal, (1990), 477.
- 22) M.Hillert: Jernkont. Ann., **141** (1957), 757.
- 23) A.S.Keh: Philos. Mag., **12** (1965), 9.
- 24) 金属データブック 改訂3版, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (1993).
- 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 Transitions, **B8** (1987), 213.
- 30) R.Wagner and R.Kampmann: Materials Science and Technology, ed. by R.W.Cahn, P.Haasen, and E.J.Kramer, Vol. 5, (1991), 213.