

Fe-Si合金におけるMnS析出物の成長挙動

長谷川 一*・中島 敬治*・溝口 庄三*

The Growth of MnS Precipitates in Fe-Si Alloys
Hajime HASEGAWA, Keiji NAKAJIMA and Shozo MIZOGUCHI

Synopsis : “*In-situ*” observation of the growth of MnS precipitates in Fe-Si alloys was made on cooling using a confocal scanning laser microscope. The MnS precipitates in δ phase grew fast, but those in γ phase grew slowly. Two calculation models for the growth of MnS precipitates were compared each other. One is “diffusion controlled” model, and the other is “Ostwald ripening” model. In this case, MnS precipitates appeared in solid iron supersaturated with Mn and S, so the growth of MnS precipitates would be represented by “diffusion controlled” model. The “diffusion controlled” model was combined with the diffusion and redistribution model of solute elements during the phase transformation in Fe-Si alloy. If the coefficients of volume diffusion were used for calculation, the size of MnS precipitates by calculation model was much smaller than that by “*in-situ*” observation. It would be because of the effects of the short circuit diffusion, especially the surface diffusion. So the calculation model was arranged to consider both the surface diffusion and the volume diffusion. The calculation results became agree with the observation results. The size of MnS precipitates was measured in surface area and bulk area, and that in surface area was larger than in bulk area. This fact suggests that the surface diffusion is effective.

Key words : MnS precipitates; laser microscope; “*in-situ*” observation; Fe-Si alloy; diffusion controlled growth; Ostwald ripening; surface diffusion.

1. 緒言

鋼中のMnSは、その形態や分布状態により鋼の特性に大きな影響を及ぼす^{1,2)}。一方で、最近では鋼中の酸化物をはじめとする介在物のサイズ、量、組成を制御することにより、(1)凝固核生成の析出核として、(2) γ 粒成長を抑制するためのピン止め粒子として、(3)粒内フェライトの生成核として利用し、材質を向上させようとする考え方が提案されている³⁾。

このなかで、MnSは微細な粒内フェライトの生成核として作用するため⁴⁾、重要な役割を果たすと考えられる。このように、鋼中のMnSは鋼の材質制御における極めて重要な物質であり、その生成挙動を把握し、制御することは非常に重要である。

著者らは、前報⁵⁾で、Fe-Si合金を用い、共焦点レーザー顕微鏡によりMnSの析出挙動を「その場」観察し、MnS析出に対する相変態の影響について調査した。その結果、MnSは主に δ 相に析出し、 γ 相にはほとんど析出しないことを明らかにした。また、 δ 相に析出したMnSは γ 相に析出したそれに比べて大きくなりやすいことを示した。

また、このようなMnS析出の不均一性を改善すべく、鋼中介在物への不均質核生成を利用したMnSの析出制御についても検討を行った。その結果、CeやZrを添加することにより、MnSを均一に析出させられることを示した⁶⁾。

ところで、析出挙動を把握するためには、核生成とともに、成長挙動も非常に重要である。そこで、今回は、Fe-Si合金におけるMnSの成長挙動に注目し、MnS成長モデルを構築し、「その場」観察結果との比較を行った。

2. 実験方法

実験方法は前報⁵⁾に示した通りである。タングステンアーク溶解炉にて溶製したFe-3.5mass%Si合金を切断、研磨して観察用試料とした。化学分析値をTable 1に示す。赤外線イメージ炉と組合わせた共焦点レーザー顕微鏡を使用し、試料表面の「その場」観察を行った。冷却速度0.33K/sの条件下でMnSの成長挙動を観察した。

3. 実験結果

Fig. 1に温度とMnSの円相当径の関係を示す。ここで、円相当径 d は画像処理を行って測定した粒子断面積 S より以下の式を用いて求めた。

$$d = \left(\frac{4S}{\pi} \right)^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

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

C	Si	Mn	P	S	t-Al	O
0.12	3.47	0.39	0.002	0.024	<0.002	0.0011

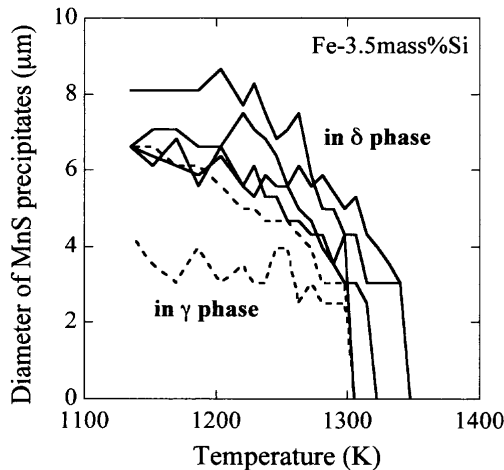


Fig. 1. The change of diameter of MnS precipitates in Fe-3.5mass%Si alloy by “in-situ” observation.

それぞれの線はある1個のMnSサイズ変化を示し、実線はδ相中、点線はγ相中のMnSを示す。前報⁵⁾でも示したように、δ相中のMnSの方が成長速度が大きい。

4. MnSの成長挙動モデル

次に、核生成したMnSが成長するときの成長モデルについて検討する。

まず、溶鋼中に生成した核が成長する機構として、Sakaoら⁷⁾は次の5種類の機構を示している。

- (1) 拡散による成長
- (2) 介在物の大きさによる溶解度の差に基づく拡散成長 (オストワルド成長)
- (3) Brown運動による衝突に基づく凝集成長
- (4) 浮上速度の差による衝突に基づく凝集成長
- (5) 溶鋼の運動による衝突に基づく凝集成長

固体鉄中に析出するMnSの成長に注目した場合、(3)~(5)は考慮する必要はなく、(1)、(2)については起きる可能性がある。そこで、(1)と(2)について、それぞれの考え方を示し、それぞれのモデルの適用範囲について議論する。なお、簡単のためにMnSは球状を仮定する。

4.1 拡散による成長モデル

本モデルは、析出したMnSの表面でMn、Sの平衡状態が成立しつつ、バルクからのMn、Sの拡散によりMnSが成長するというモデルである。Fig. 2に拡散成長の場合のMnSの周囲における溶質元素濃度分布を示した。この場合、MnSの近傍で溶質元素は平衡濃度であり、離れたところでの濃度は十分に大きく、過飽和な状態である。このため、バルクからMn、Sが供給されてMnSが成長する。

このような拡散成長モデルを用いた例として、Ueshimaら⁸⁻¹⁰⁾はMnSの成長挙動の解析を行っている。

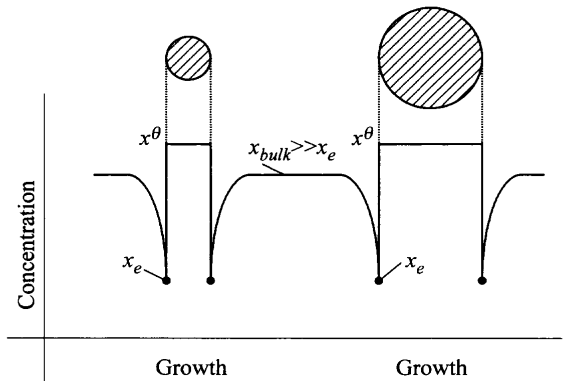


Fig. 2. Schematic drawing of distributions of concentration of solute elements during diffusion controlled growth.

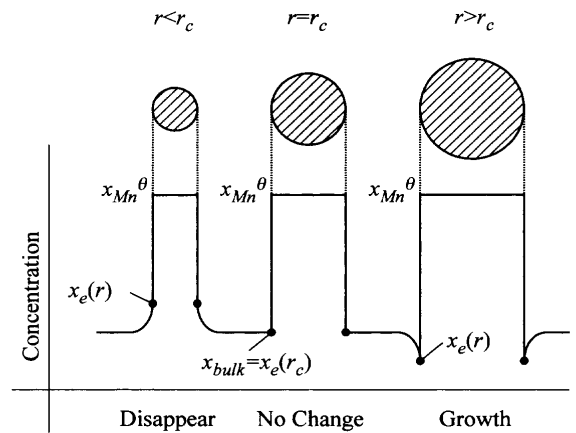


Fig. 3. Schematic drawing of distributions of concentration of solute elements during Ostwald ripening.

4.2 介在物の大きさによる溶解度の差に基づく拡散成長 (オストワルド成長) モデル

半径 r の球状粒子を考えると、この粒子は界面エネルギー σ によって $P^\theta = 2\sigma/r$ の圧力を受けている。この圧力のために、半径 r の粒子は半径 ∞ の粒子よりも $P^\theta V^\theta$ (V^θ は粒子のモル体積) だけ自由エネルギーが高い。このため、半径 r の粒子と半径 r_c の粒子との自由エネルギー差は、

$$\Delta G^\theta = G^\theta(r) - G^\theta(r_c) = 2\sigma V^\theta \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_c} \right) \dots \dots \dots (2)$$

となる。このとき、半径 r_c の粒子は成長も消滅もしないものとする。この自由エネルギー差 ΔG^θ がオストワルド成長の駆動力となり、 r_c より大きな粒子は成長し、 r_c より小さな粒子は消滅する。

Fig. 3にオストワルド成長の場合のMnSの周囲における溶質元素濃度分布を示した。この場合、MnSの近傍では粒径 r に応じた平衡濃度であり、離れたところでの濃度は臨界粒径 r_c に応じた平衡濃度である。このため、 $r < r_c$ ならば粒子は消滅し、 $r > r_c$ ならば粒子は成長する。また、 $r = r_c$ ならば成長も消滅もしない。

このようなオストワルド成長に関しては、鋼中に析出する炭化物の成長¹¹⁻¹³⁾、溶鋼中の酸化物の成長¹⁴⁾等に関して研究がなされており、粒子の成長速度が解析的に導出されている。今回は、その導出方法に従って、MnSの成長速度を求めた。その結果のみを記すと、以下ようになる。

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2\sigma D_{Mn} V^{\theta 2}}{RT} \frac{x_{Mn} x_{Fe}}{(x_{Mn}^{\theta} V - x_{Mn} V^{\theta})(x_{Fe} x_{Mn}^{\theta} - x_{Mn} x_{Fe}^{\theta})} \times \frac{1}{r} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right) \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 r はMnSの粒子半径、 t は時間、 σ はMnSと固体鉄との界面エネルギー、 D_{Mn} は固体鉄中のMnの拡散係数、 V は固体鉄のモル体積、 V^{θ} はMnSのモル体積、 R は気体定数、 T は温度、 x_i は固体鉄中の元素 i のモル分率、 x_i^{θ} はMnS中の元素 i のモル分率、 r_c は成長および消滅の臨界半径である。

このとき、粒子径分布を考慮すると、臨界半径 r_c は平均半径 \bar{r} に等しい¹⁵⁾。また、M. Lifshitz and V. V. Slyozov¹⁶⁾およびC. Wangner¹⁷⁾の解析方法を適用することにより、平均半径の時間変化を求めることができる。

その結果、オストワルド成長によるMnSの平均粒径は、初期の平均粒径を \bar{r}_0 として、以下のように表すことができる。

$$\bar{r} = \bar{r}_0 \left[1 + \frac{4}{9\bar{r}^3} \frac{2\sigma D_{Mn} V^{\theta 2}}{RT} \times \frac{x_{Mn} x_{Fe}}{(x_{Mn}^{\theta} V - x_{Mn} V^{\theta})(x_{Fe} x_{Mn}^{\theta} - x_{Mn} x_{Fe}^{\theta})} t \right]^{1/3} \dots \dots \dots (4)$$

4.3 拡散成長とオストワルド成長の適用範囲

次に、拡散成長とオストワルド成長の適用範囲について考察し、本実験系ではどちらの成長モデルを適用すべきか議論する。

拡散成長モデル、オストワルド成長モデルともに、溶質元素の拡散が支配する成長挙動であり、支配している物理現象は同じである。これらのモデルの違いは、(1) MnS-固体鉄界面の溶質元素濃度、および(2) MnS遠方バルク中の溶質元素濃度、の違いによるものである。拡散成長モデルでは、(1)としてMnSとの平衡濃度を考え、(2)として過飽和な状態からスタートし、MnSの成長に伴って消費され、低下していく過程を考えている。これに対し、オストワルド成長モデルでは、(1)として曲率効果を考慮した平衡濃度を考え、(2)としてMnSの平均粒径から求められる曲率効果を考慮した平衡濃度を考えている。つまり、拡散成長モデルでは、析出の初期段階、すなわちバルク中に溶質元素が過飽和に存在し、それが消費される段階での成長挙動を取り扱っている。これに対し、オストワルド成長モデルでは、析出の後期、すなわちバルク中の溶質元素

はほぼ平衡状態まで消費され、それぞれの粒子の粒径に基づく平衡濃度の違いによる成長・消滅挙動を取り扱っている。したがって、一連の析出過程においては、析出した粒子は拡散成長→オストワルド成長の順序で成長していく。

岡本ら¹⁸⁾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り、Nb炭窒化物の析出挙動を一貫して計算できるモデルを提案した。このなかで、一連の析出過程が4つの領域に分けられることを示している。第I領域は析出個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 $t_{1/2}$ に比例して大きくなる一方で、析出物個数は次第に一定になる領域、第III領域は平均粒径が停滞し、析出物個数も変化しない領域、第IV領域は析出物個数が減少し、平均粒径は $t_{1/3}$ に比例して大きくなる領域である。このとき、第II領域は拡散成長により成長する領域であり、第IV領域はオストワルド成長により成長する領域である。すなわち、拡散成長→オストワルド成長の順序で成長している。

本実験では、析出物が存在せず、MnSが過飽和な状態からMnSが核生成し、成長する過程を「その場」観察している。すなわち、バルク中にはMn, Sの溶質元素が十分に存在する条件での成長挙動を対象としており、曲率効果に基づく平衡濃度に違いによる成長・消滅過程を取り扱っているのではない。このことから、本研究におけるMnSの析出挙動に対しては、第4.1節で示した拡散成長モデルを適用するのが妥当であると考えられる。

4.4 拡散成長モデルの計算方法

拡散成長モデルによる具体的な計算は、Ueshimaらにより提案されたモデル⁸⁻¹⁰⁾を使用する。すなわち、Fig. 4(a)のようにMnSの析出間隔の半幅を10分割し、直接差分法で計算する。このとき、MnSは節点 n まで成長しているとす。拡散によりMnSの表面($j=n+1$)の濃度積 $C_{Mn}(n+1) \cdot C_S(n+1)$ が飽和溶解度積 K_{MnS} になったとき、Fig. 4(b)の破線のように瞬間的に節点 n のMn濃度 $C_{Mn}(n)$ 、S濃度 $C_S(n)$ をMnSの化学量論組成の1/1000増加させる。その分 $C_{Mn}(n+1)$ 、 $C_S(n+1)$ がFig. 4(b)のように破線のように減少し、その濃度積はFig. 4(c)のAからBへ低下する。MnSの析出により近傍のMnとSが消費され、その近傍にFig. 4(b)に示すMnとSの濃度勾配が形成される。その濃度勾配でMnとSがMnS表面へ拡散するため、Fig. 4(b)のMnS周囲のMn, S濃度の変化速度は次のように表される。

MnS表面($j=n+1$)において、

$$\frac{\Delta C(n+1)}{\Delta t} = D \frac{A(n+1)(C(n+2) - C(n+1))}{V(n+1)\Delta r} \dots \dots \dots (5)$$

Δr は節点間距離、 $A(j)$ はFig. 4(a)の節点 j と $j+1$ の境界面積、 $V(j)$ は節点領域 j の体積であり、それぞれ(6)、(7)のように表される。また、 D はMn, Sの拡散係数である。

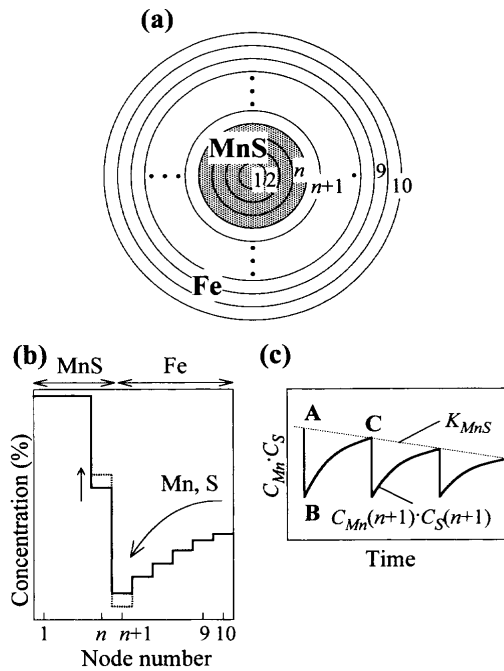


Fig. 4. Schematic drawing of calculation model of diffusion controlled growth.
 (a) Dividing area around MnS by spherical elements.
 (b) Schematic drawing of distributions of Mn and S concentrations around MnS.
 (c) Change in concentration product of Mn and S.

$$A(j) = 4\pi(\Delta r)^2 j^2 \dots\dots\dots (6)$$

$$V(j) = \frac{4}{3} \pi(\Delta r)^3 (3j^2 - 3j + 1) \dots\dots\dots (7)$$

また、 $n+2 \leq j \leq 9$ において、

$$\frac{\Delta C(j)}{\Delta t} = D \frac{A(j)(C(j+1) - C(j)) - A(j-1)(C(j) - C(j-1))}{V(j)\Delta r} \dots\dots\dots (8)$$

$j=10$ において、

$$\frac{\Delta C(10)}{\Delta t} = -D \frac{A(9)(C(10) - C(9))}{V(10)\Delta r} \dots\dots\dots (9)$$

さらに時間が経過すると Fig. 4(c)のように Mn と S の濃度積は拡散で上昇する。また、温度が下がるにつれ、 K_{MnS} は低下する。 K_{MnS} と一致する C 点で、前述の操作を繰り返す。節点 n で Mn と S 濃度が MnS の化学量論組成に達すれば界面を次の節点に進める。このようにして各時刻の MnS サイズを逐次計算する。なお、MnS の直径 d は、(10)式により求めた。

$$\frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 = \frac{4}{3} \pi \{ (n-1)\Delta r \}^3 + V(n) \times \frac{C_{Mn}(n)}{0.631} \dots\dots\dots (10)$$

Table 2. Parameter values for calculation model.

	δ phase	γ phase
Temperature : T (K)	1350	1350
Gas constant : R (J/mol·K)	8.31	8.31
Distance between each node : Δr (μm)	5.0	5.0
Distance of MnS precipitates (μm)	100	100
Conc. of Mn : $C_{Mn,0}$ (mass%)	0.4	0.4
Conc. of S : $C_{S,0}$ (mass%)	0.015	0.015
Diffusion coef. of Mn : D_{Mn} (cm^2/s) ¹⁹⁾	$0.76\exp(-53640/RT)$	$0.055\exp(-59600/RT)$
Diffusion coef. of S : D_S (cm^2/s) ¹⁹⁾	$4.56\exp(-51300/RT)$	$2.4\exp(-53400/RT)$
Equilibrium solubility products of MnS : K_{MnS} (mass% ²⁾ ^{20,21)}	$-10590/T + 4.2489$	$-9090/T + 2.929$ $-(-215/T + 0.097)[\%Mn]$

5. Fe-Si 合金における MnS の成長挙動

そこで、前報⁵⁾で報告した溶質元素の再分配、拡散モデルと第4・4節で述べた MnS 拡散成長モデルとを組み合わせ、各相における MnS 析出物の成長挙動の計算を行った。なお、計算に用いた物性値等は Table 2 に示した。計算の仮定を以下に示す。

(1) 溶質元素の分布計算に関する仮定

- (1-1) γ 相は均一濃度の δ 相の中を均一の間隔で層状に成長する。 γ 相の間隔は実測値から $500 \mu\text{m}$ とする。
- (1-2) δ 相/ γ 相の割合は実験結果に基づいて変化する。
- (1-3) δ/γ 境界では両相が過冷することなく熱力学平衡状態にある。また、平衡状態に起因する溶質元素の拡散係数の変化は無視する。
- (1-4) 3元素(C, Si, Mn)の一方方向拡散、および δ/γ 境界での分配について計算を行う。拡散係数および分配係数は Table 2 に示した値を使用する。

(2) MnS 析出、成長に関する仮定

- (2-1) 溶質元素分布の計算のために作成したすべてのメッシュ内で MnS の析出、成長を計算する。
- (2-2) MnS の析出は実験結果に基づき相に関係なく 1350K より発生する。析出開始後は MnS 表面において平衡状態が成立する。なお、平衡状態での溶解度積は Table 2 に示した値を使用する。
- (2-3) MnS は球形で析出し、その成長は固体鉄中の Mn, S の拡散により律速される。
- (2-4) MnS 析出サイトは実験事実から δ 相では $100 \mu\text{m}$ 間隔、 γ 相では $200 \mu\text{m}$ 間隔で均一に存在する。
- (2-5) MnS の直径 d は(10)式より求める。

δ 相、 γ 相中心部における MnS の径の変化を Fig. 5 に示し、「その場」観察結果(Fig. 1)と比較した。その結果、温度変化に対する成長挙動は観察結果と計算結果で良く一致したものの、大きさの絶対値は δ 相、 γ 相ともに、観察結果の方が非常に大きくなっていた。以下、この原因について考察する。

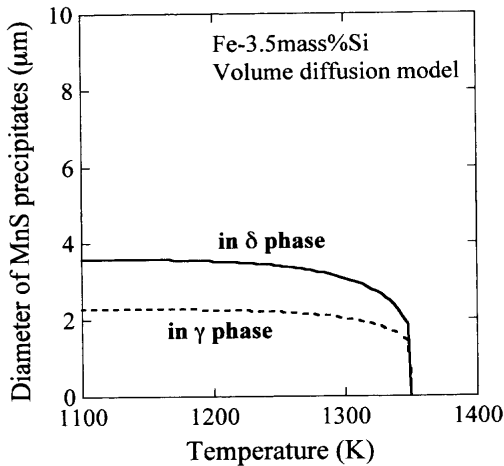


Fig. 5. Changes of diameter of MnS precipitates by calculation model.

6. 「その場」観察結果と計算結果の違いについて—短回路拡散の影響—

このように観察結果と計算結果が異なっているのは、溶質元素の見かけの拡散係数が体拡散のそれよりも大きくなっているためと考えられる。すなわち、粒界拡散、転移拡散、表面拡散といった短回路拡散の影響が大きいものと推定される。

辻ら²²⁾は、Fe-Mn系 γ 固溶体の相互拡散係数の測定を行っているが、1363Kより低い温度では相互拡散係数がアレニウスプロットから外れて大きくなることを示し、この原因として低温では粒界拡散の影響が顕著になるためと考察している。本実験においてMnSの成長を観察した温度範囲は1363Kより低く、粒界拡散の影響も多少あると考えられる。

また、本実験では、試料表面に析出したMnSの成長挙動を「その場」観察しているため、表面拡散の影響が非常に大きいと予想される。

しかしながら、このような短回路拡散係数に関する具体的なデータは少なく、特にMn, Sの短回路の拡散係数は見当たらない。そこで、Feの自己拡散係数について体拡散と短回路拡散との比較を試みた。Fig. 6, Fig. 7にそれぞれBCC鉄(δ 相, α 相), FCC鉄(γ 相)の自己拡散係数について、体拡散、粒界拡散、表面拡散の報告値を整理した²³⁻²⁵⁾。拡散速度は体拡散<粒界拡散<表面拡散の順で大きくなり、特にBCC鉄において表面拡散と体拡散の間には 10^6 倍以上もの差がある。また、体拡散ではFCC鉄に比べてBCC鉄の拡散係数が大きいのに対し、粒界拡散や表面拡散については、FCC鉄とBCC鉄の値の差が小さい。このように表面拡散は体拡散に比べて非常に速く、本実験では表面での成長挙動を観察していることから、表面拡散の影響は無視できないと考えられる。そこで、次項では表面拡散を考慮したMnS成長モデルを考え、計算を試みる。

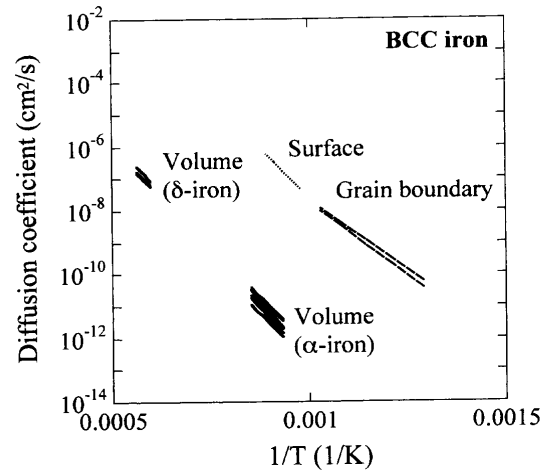


Fig. 6. Comparison of self diffusion coefficients of BCC iron in volume, grain boundary and surface.

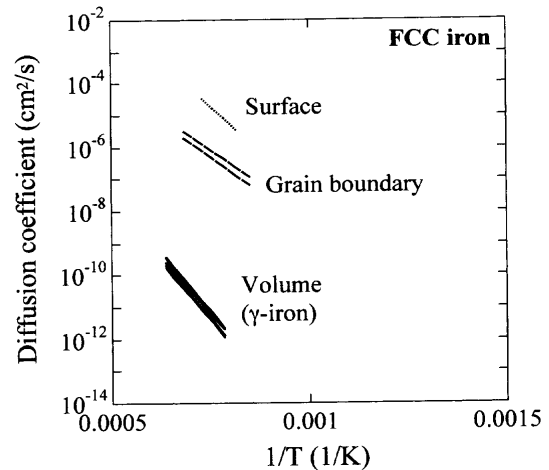


Fig. 7. Comparison of self diffusion coefficients of FCC iron in volume, grain boundary and surface.

7. 表面拡散を考慮したMnS成長モデル

本モデルは、第4節で述べた拡散成長モデルを改造し、表面および内部において、別々の拡散係数を用いてMn, Sの拡散を計算するモデルである。

具体的には、Fig. 8のように半球状の内部メッシュと、その上部にごく薄い円筒状の表面メッシュを考え、内部では体拡散の拡散係数を、表面では表面拡散の拡散係数を用いて溶質元素の拡散およびMnSの生成・成長挙動の計算を行う。計算を行うにあたっての仮定を以下に示す。

(1) 表面メッシュと内部メッシュ間の溶質元素の移動は、MnSの最外殻である節点 n と作成したメッシュの最外殻でのみ起きる。節点 n においては、Mn, S濃度が表面メッシュも内部メッシュも等しくなるようにMn, Sの移動が瞬時に起きると仮定する。最も外側のメッシュでは表面メッシュと内部メッシュの間に濃度差に基づく拡散が起きるとし、拡散係数は体拡散のそれを用いる。

(2) MnやSの表面拡散の拡散係数はFeにおける自己

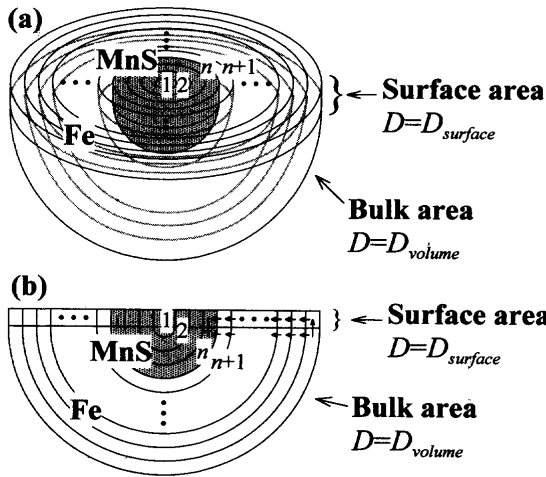


Fig. 8. Schematic drawing of calculation model of diffusion controlled growth considering surface and volume diffusion. (a) An outline, (b) a cross section of dividing area.

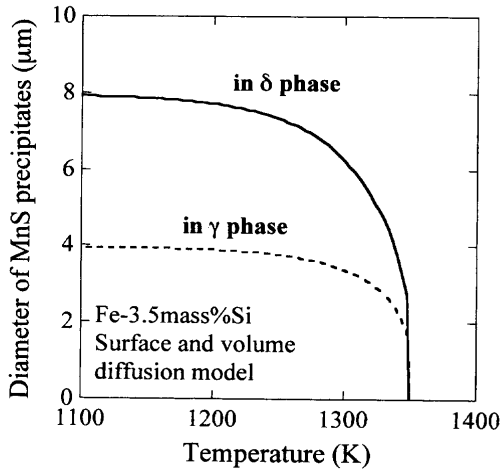


Fig. 9. Changes of diameter of MnS precipitates by calculation model considering surface and volume diffusion.

拡散係数のデータに基づき、 δ 相では体拡散の 10^5 倍、 γ 相では 10^6 倍とする。

(3) 表面メッシュの厚みを $0.002 \mu\text{m}$ とする。

なお、それ以外は第5節における仮定に準じて計算を行った。

このときの δ 相、 γ 相中心部におけるMnSの径の変化をFig. 9に示す。Fig. 5に示した結果に比べ、大きさの絶対値が大きくなり、より観察結果に近い結果が得られた。すなわち、本実験系におけるMnSの成長は、表面拡散、体拡散に支配された拡散成長であると考えられる。

ここで、上記の仮定(2)、(3)の妥当性について考察する。仮定(2)では、Feの自己拡散係数をもとにしてMn、Sの表面拡散係数を求めている。このとき、上島ら⁸⁾が指摘しているように、MnSの成長においてはMnS近傍にMnの濃度勾配が生成しており、Mnの拡散が支配的である。すなわち、Mnの拡散係数が重要である。ここで、Mnの鉄中での

Table 3. Condition of the measurement with CMA.

Analysis spot size	2 μm
Analysis area	1 mm^2
Integration time	50 msec
Acceleration voltage	15 kV
Probe current	1 μA
Elements	Si, Mn, S

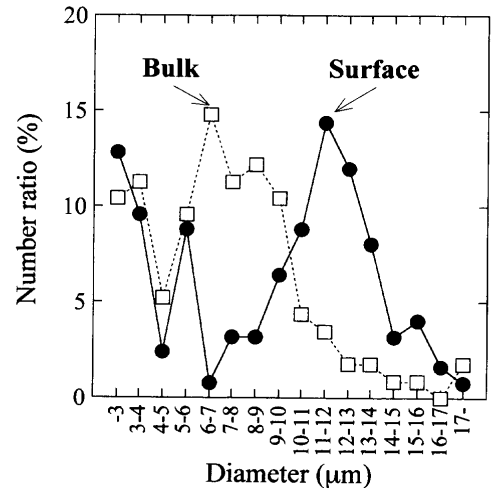


Fig. 10. Distribution of diameter of MnS precipitates in surface area and bulk area by CMA analysis.

体拡散係数は鉄の自己拡散係数に近い。これはMnとFeは原子構造等が似通った元素であるためと考えられる。したがって、Mnの表面拡散係数をFeの自己表面拡散係数、自己体拡散係数の比から推定することは著しく妥当性を欠くものではない。

次に、仮定(3)では、表面メッシュの厚みを $0.002 \mu\text{m}$ としている。表面メッシュの厚みは本計算結果に大きな影響を与え、表面メッシュが厚ければ成長速度はより大きくなる。このときの表面メッシュの厚みは表面拡散の影響範囲を示すものであるが、その影響範囲は高々数~数十原子層に限られると考えられる。したがって、表面メッシュの厚みを $0.002 \mu\text{m}$ とすることは妥当なものと考えられる。

8. 表面MnS析出物と内部MnS析出物のサイズ比較

上述した表面拡散による影響を確認するため、実験終了後の試料について表面のMnSの粒径分布、さらに試料を切断して内部のMnSの粒径分布をそれぞれ測定した。測定には二次元X線マイクロアナライザー (Computer-aided X-ray Microanalyzer; 以下CMAと略す) を使用した。CMAの分析条件をTable 3に示し、粒径分布の比較をFig.10に示す。粒径分布は表面、内部ともにごく小さなサイズと比較的大きなサイズに二つのピークが見られた。このとき、小さなサイズのピークはノイズを含む可能性もあるため、大きなサイズのピークのみを比較を行った。表面に析出した

MnSは11~12 μm にピークが見られるのに対し、内部に析出したMnSは6~7 μm にピークが見られ、内部のMnSは表面に比べて半分程度の大きさしかないことがわかる。この結果は、Fig. 5, Fig. 9に示した計算結果と一致し、上述した表面拡散の影響の評価は妥当なものと考えられる。

9. 結言

Fe-Si合金におけるMnSの成長挙動に注目し、MnS成長モデルを構築し、「その場」観察結果との比較を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) MnSの成長速度は δ 相と γ 相で異なっており、 δ 相での成長速度が大きい。

(2) MnSの成長挙動に関し、拡散成長モデルとオストワルド成長モデルの2種類のモデルについて比較した。

(3) 本実験で観察されたMnSは、Mn, Sが過飽和な状態で析出・成長したことから、拡散成長モデルにより記述される。

(4) 体拡散のみを考え成長挙動を計算すると「その場」観察に比べて成長速度が極めて遅いという結果が得られる。これは、表面での析出挙動を観察していることから、表面拡散の影響があったためと考えられる。

(5) そこで、表面拡散を考慮したMnS成長モデルを構築し、計算を行ったところ、成長挙動の計算結果と「その場」観察結果が良く一致した。

(6) 表面と内部のMnS析出物のサイズを比較すると、表面析出物の方が大きくなっており、このことから表面拡散の影響は無視できないと考えられる。

本研究の実施にあたり、CMA分析を引き受けていただいた新日本製鐵(株)八幡技術研究部に感謝いたします。また、本研究の一部は(社)日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助

成、並びに新日本製鐵(株)、住友金属工業(株)からの奨学寄付金によって行われたことを記し、感謝申し上げます。

文 献

- 1) 鉄鋼製造法第4分冊, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1972), 436.
- 2) J.E.May and D.Turnbull: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **212** (1958), 769.
- 3) J.Takamura and S.Mizoguchi: Proc. of 6th Int. Iron and Steel Cong., Vol. I, ISIJ, Tokyo, (1990), 591.
- 4) Y.Ohno, Y.Okamura, S.Matsuda, K.Yamamoto and T.Mukai: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 94.
- 5) H.Hasegawa, K.Nakajima and S.Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 433.
- 6) H.Hasegawa, K.Nakajima and S.Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 700.
- 7) H.Sakao, K.Ito and Y.Wanibe: *Tetsu-to-Hagané*, **57** (1971), 1863.
- 8) Y.Ueshima, Y.Sawada, S.Mizoguchi and H.Kajioka: *Metall. Trans. A*, **20A** (1989), 1375.
- 9) Y.Ueshima, K.Isobe, S.Mizoguchi, H.Maede and H.Kajioka: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 465.
- 10) M.Suzuki, C.Yu, H.Shibata and T.Emi: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 862.
- 11) M.Y.Wey, T.Sakuma and T.Nishizawa: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **10** (1981), 733.
- 12) T.Sakuma, J.Kumagai and T.Nishizawa: *Tetsu-to-Hagané*, **60** (1974), 77.
- 13) T.Sakuma: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **20** (1981), 247.
- 14) M.Suzuki, R.Yamazaki, K.Murakami and M.Nakada: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 247.
- 15) G.W.Greenwood: *Acta Metall.*, **4** (1956), 243.
- 16) I.M.Lifshitz and V.V.Slyozov: *J. Phys. Chem. Solids*, **19** (1961), 35.
- 17) C.Wagner: *Z. Elektrochem.*, **65** (1961), 581.
- 18) R.Okamoto and M.Suehiro: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 650.
- 19) 鉄鋼の凝固付録 鉄鋼の凝固現象に関するデータ集, 日本鉄鋼協会他編, 丸善, 東京, (1977), 付32.
- 20) H.A.Wriedt and H.Hu: *Metall. Trans. A*, **7A** (1976), 711.
- 21) E.T.Turkdogan, S.Ignatowicz and J.Pearson: *J. Iron Steel Inst.*, **180** (1955), 349.
- 22) S.Tsuji and K.Yamada: *J. Jpn. Inst. Met.*, **34** (1970), 486.
- 23) 第3版鉄鋼便覧第1巻, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1981), 343.
- 24) F.S.Buffington, K.Hirano and M.Cohen: *Acta Metall.*, **9** (1961), 434.
- 25) J.M.Blakely and H.Mykura: *Acta Metall.*, **11** (1963), 399.