

# マルテンサイト系耐熱鋼中の $M_{23}C_6$ のオストワルド成長に対するWの影響

吉澤 満\*・五十嵐 正晃\*・西澤 泰二

Effect of Tungsten on the Ostwald Ripening of  $M_{23}C_6$  Carbides in Martensitic Heat Resistant Steel

Mitsuru YOSHIZAWA, Masaaki IGARASHI and Taiji NISHIZAWA

**Synopsis** : It is well known that tungsten (W) is the key element for creep strength of the advanced martensitic heat resistant steels developed for main steam pipe in ultra-super critical power plant. W is found to suppress coarsening of  $M_{23}C_6$  type carbide during creep at elevated temperatures, which can never be predicted according to the conventional Ostwald ripening model for a Fe-X-C system in  $\alpha$ Fe. In this study, therefore, the effect of W on the coarsening of  $M_{23}C_6$  during aging has been analyzed in a detailed experiment and modeled using a modified Ostwald ripening equation for Fe-X<sub>1</sub>-X<sub>2</sub>-C system. It is found that W substitutes only for Cr in  $M_{23}C_6$  lattice to form  $[Fe_4(Cr, W)_{19}]C_6$ . Using the modified Ostwald ripening equation the coarsening of  $M_{23}C_6$  is found to be controlled by the lattice-diffusion of W, resulting in the coarsening rate reduced about one order of magnitude by 1% W addition.

**Key word** : Ostwald ripening; martensitic heat resistant steel; creep strength;  $M_{23}C_6$  carbide; W containing steel; fossil fired power plant.

## 1. 緒言

超々臨界圧火力発電プラントの主蒸気管などに用いられる、マルテンサイト系（高Crフェライト系）耐熱鋼にWを添加すると、クリープ強度の顕著な向上がみられるため、近年、Wを積極的に添加した新しい材料が開発されている<sup>1-3)</sup>。このW添加によるクリープ強度向上は、焼戻し時にマルテンサイトのラス界面に析出した $M_{23}C_6$ がクリープ中に粗大化し難くなることが要因の一つと考えられる。

鋼中炭化物の粗大化に及ぼす合金元素の影響については、セメンタイト中にCr, Moなどの第3元素が固溶した場合について詳細な解析が行われており、セメンタイトの粗大化（オストワルド成長）が拡散の遅い第3元素に律速されることが明らかになっている<sup>4-6)</sup>。

一方、マルテンサイト系耐熱鋼中に析出する $M_{23}C_6$ はCr, Fe, Cを主体とする炭化物であるが、これに第4元素としてWが固溶した場合の粗大化過程については検討例がない。そこで、本研究ではマルテンサイト系耐熱鋼中に析出する $M_{23}C_6$ 中にWが固溶した場合の粗大化を実測すると共に、第4添加元素がオストワルド成長に及ぼす影響を熱力学的に検証することを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験試料

高Crフェライト鋼にWを添加すると、添加量が少量の場合には母相 $\alpha$ 及び $M_{23}C_6$ 中に固溶するが、添加量が多くなると、実機使用温度（823K以上）では金属間化合物（Laves相）が析出する。このLaves相は $M_{23}C_6$ と重畳して析出するため、 $M_{23}C_6$ の粗大化過程を調査する場合には、Laves相が析出しない方が解析しやすい。そこで、本研究ではWを含まない鋼(0W)と、Laves相が析出しない1% Wを添加した鋼(1W)を用いて検討を行った。Table 1に示した組成の素材50kgを真空溶解し、熱間鍛造、熱間圧延にて15mm厚の板材とした後、1373Kで1h加熱後空冷の焼ならし処理と1013Kで2h加熱後空冷の焼戻し処理を行い、出発材とした。供試材の組織中に $\delta$ フェライトは認められず、焼戻しマルテンサイト単相組織であった。なお、出発材の焼戻し処理（1013Kで2h）はLarson-Millerの関係式： $T(20+\log t)$ によって実験温度(923K)に換算すると、 $t \approx 190$ hの加熱に相当する。

### 2.2 $M_{23}C_6$ の粗大化と化学組成の測定

出発材および923Kで3000hと10000hの長時間加熱を

Table 1. The chemical composition of steel samples (in mass%).

Mark	C	Si	Mn	Cr	W	Co	V	Nb	N	B	O	Al
0W	0.093	0.02	0.55	9.06	<0.01	2.99	0.19	0.051	0.055	0.0046	0.002	0.004
1W	0.093	0.02	0.50	8.96	1.02	2.99	0.19	0.050	0.058	0.0025	0.003	0.003

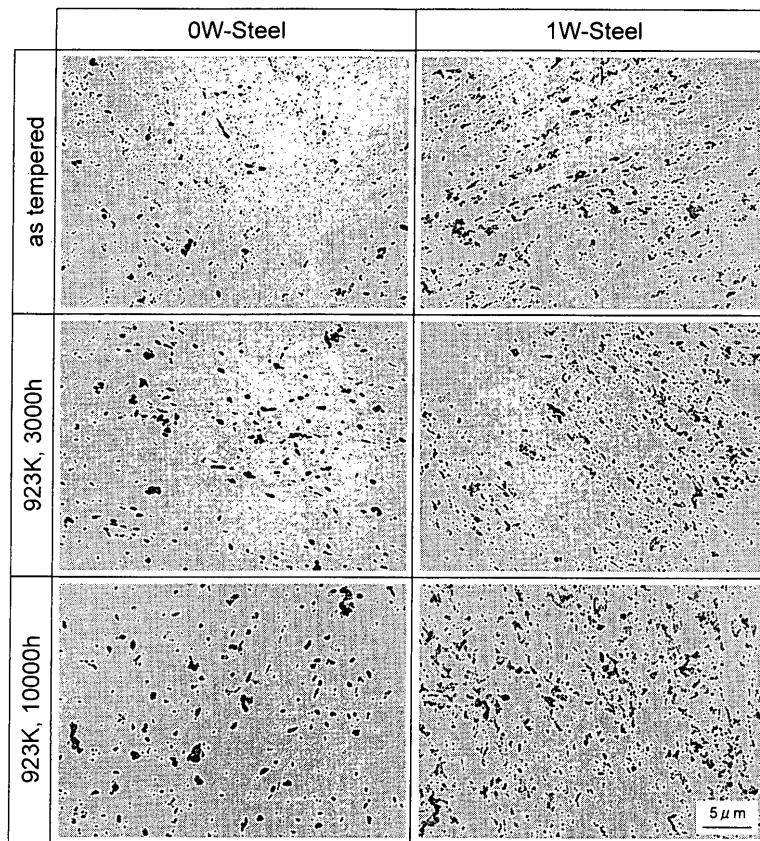


Fig. 1. Extraction-replica micrographs of 0W and 1W steels as tempered at 1013K for 2 h and heated at 923K for long time.

行った試料から抽出レプリカを採取し、画像解析によって、 $M_{23}C_6$ の平均粒子半径を測定した。また、電解によって炭化物・窒化物を鋼中から抽出し、 $M_{23}C_6$ 、MX型炭窒化物ならびにマトリックスの組成を推定した。

### 2.3 クリープ試験

873~973Kにおけるクリープ試験を実施し、クリープ変形挙動及び破断強度を比較した。クリープ試験片は標点間距離30 mm、平行部径6 mmの丸棒引張試験片であり、大気中、一定荷重で試験を行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 $M_{23}C_6$ の長時間加熱に伴う粗大化

各試料の抽出レプリカの電子顕微鏡組織を Fig. 1 に示す。1013K で2h 焼戻した出発材では0W, 1Wともに旧オーステナイト粒界およびマルテンサイトラス界面に沿って $M_{23}C_6$ と少量のMXが析出している。この中の $M_{23}C_6$ の粒子サイズ・分布を比較すると、0Wでは一部粗大な $M_{23}C_6$ が存在し、不均一な組織であるのに対し、1W鋼では比較的均一な組織となっている。しかし、平均粒子半径は0W, 1Wともほとんど同一である。

一方、923Kで長時間加熱した試料の $M_{23}C_6$ の粒子半径を比較すると、Fig. 2に示すように0Wでは加熱に伴って顕著に粗大化する様子が認められるのに対し、1Wでは粗

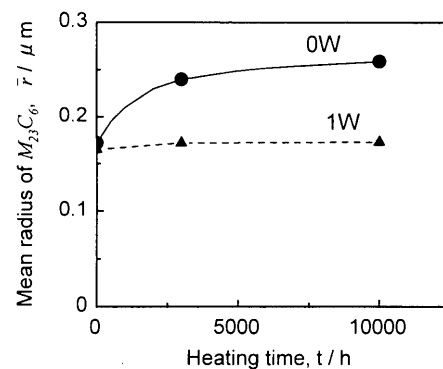


Fig. 2. Coarsening of  $M_{23}C_6$  particles due to heating at 923K.

大化が大幅に抑制されている。この現象は $M_{23}C_6$ 中にWが固溶することに起因すると考えられる。

### 3.2 $M_{23}C_6$ とマトリックスの化学組成

電解抽出残渣の総量と化学分析値にもとづいて、 $M_{23}C_6$ とMXならびにマトリックス( $\alpha$ 相)の質量分率と化学組成を推定した結果をTable 2に示す。ここで、VとNbはすべてMX型炭窒化物を構成すると仮定した。

各相の組成は923Kにおける加熱時間(3000hと10000h)によって変化せず、ほぼ一定であり、平衡組成に近いと推察される。ただし、Table 2に( )で示したThermoCalcによる平衡組成の計算値と実測値を対比すると、主要元素(Fe,

Table 2. Chemical composition and mass fraction of  $M_{23}C_6$ , MX and matrix in 0W and 1W samples heated at 923K for 10000 h.

Sample	Phase	Chemical composition (in mass%)							Mass fraction
		Fe	Cr	W	V	Nb	C	N	
0W	$M_{23}C_6$	19.2 (17.7)	75.1 (73.0)	-	-	-	5.6 (5.6)	-	0.016
	MX	- (0.05)	- (0.21)	-	63.9 (63.5)	17.2 (18.0)	0.41 (0.46)	18.5 (18.0)	0.0030
	$\alpha$	89.0 (88.6)	8.0 (7.9)	-	-	-	-	-	0.98
1W	$M_{23}C_6$	17.6 (17.5)	66.9 (62.5)	10.3 (14.9)	-	-	5.2 (5.0)	-	0.018
	MX	- (0.05)	- (0.18)	- (0.03)	63.5 (63.8)	16.7 (18.0)	0.46 (0.49)	19.4 (18.0)	0.0030
	$\alpha$	88.1 (87.7)	7.9 (8.0)	0.86 (0.72)	-	-	-	-	0.98

( ) calculated by ThermoCalc

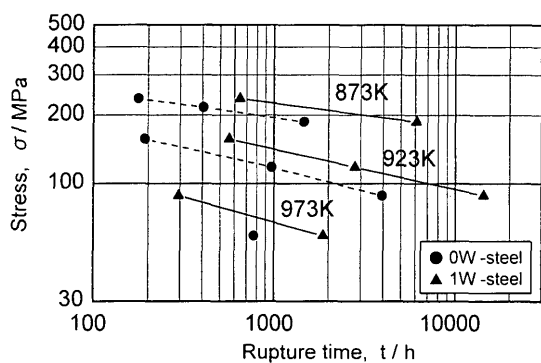


Fig. 3. Effect of W on creep-rupture strength.

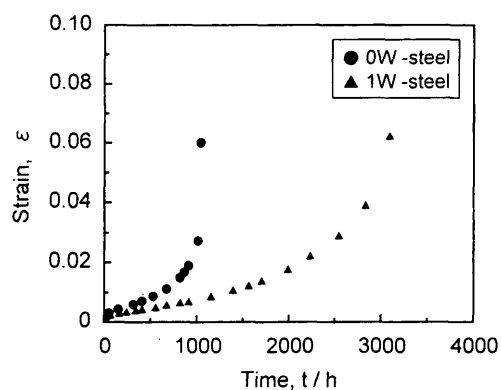


Fig. 4. Effect of W on creep strain at 923K (load: 118 MPa).

Cr, W)の組成に若干の相違がみられる。この中のFeとCrの組成差は、供試材に含まれるCoがマトリックスに、またMnが $M_{23}C_6$ とマトリックスに分配されると考えることによって解消されるが、 $M_{23}C_6$ 中のW濃度についての相違はかなり大きいので、更なる検討を要すると思われる。

### 3.3 クリープ試験結果

873, 923, 973Kにおけるクリープ破断試験結果をFig. 3に示す。1% Wを添加することにより、クリープ強度が大幅に向上した。また、923Kにおけるクリープ変形(荷重118MPa)もFig. 4に示したように、1% Wの添加によって著しく抑制されることが確認された。

## 4. 考察

### 4.1 W添加によるクリープ強度の向上と $M_{23}C_6$ の粗大化との関連

一般にマルテンサイト鋼のクリープ変形は、初期の遷移域では、ラス内の転位の運動が変形を律速するのに対して、後期の加速域ではラス界面の移動が変形を律速すると考えられている<sup>7)</sup>。前掲のクリープ曲線(Fig. 4)をMonkman-Grantの関係<sup>8)</sup>(破断時間×最小クリープ速度=一定)に準じて正規化して比較した。この様な整理をすると、クリープの過程が同一であれば、クリープ曲線の形状は同一になると考えられる。本検討ではFig. 5に示すように、特に後期の加速クリープがWの添加によって抑制されるこ

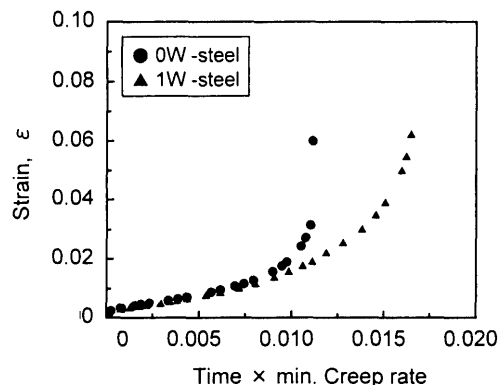


Fig. 5. Normalization of creep curve according to Monkman-Grant rule.

とがわかった。従って、ラス界面に析出した $M_{23}C_6$ の粗大化がW添加によって抑止され、その結果、ラス界面の移動が妨げられることがクリープ強度向上の一因であると推察される。

### 4.2 $M_{23}C_6$ の粗大化のオストワルド成長則による解析

析出粒子の成長は、過飽和固溶体からの析出段階と、粒子の界面エネルギーを駆動力とするオストワルド成長とに分類される。マルテンサイト系耐熱鋼の場合には、およそ900K(=T<sub>m</sub>/2)の焼戻しによって析出段階がほぼ終了すると考えられるので、本研究の供試材中の $M_{23}C_6$ の粗大化はマトリックス中のCr, W原子の拡散によるオストワルド成長

Table 3. Estimation of ripening coefficient for M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> particles at 923K.

Sample	Phase	Reduced composition		Ripening coefficient	
		$u_{Cr}$	$u_W$	Estimated by eq(1)	Estimated by eq(3)
0W	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	0.81	-	$k_{Cr}^{M_{23}C_6} = 7.1 \times 10^{-10} \mu m^3 \cdot s^{-1}$	$[k_{Cr}^{M_{23}C_6}]^* = 6.5 \times 10^{-10} \mu m^3 \cdot s^{-1}$
	$\alpha$	0.085	-		
1W	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	0.78	0.034	$k_W^{M_{23}C_6} = 4.0 \times 10^{-9} \mu m^3 \cdot s^{-1}$	$[k_W^{M_{23}C_6}]^* = 7.5 \times 10^{-11} \mu m^3 \cdot s^{-1}$
	$\alpha$	0.085	0.003		

と推定される。この場合、通常の格子拡散の他に、結晶粒界と転位線に沿った短路拡散によるオストワルド成長<sup>9,10)</sup>についても考慮すべきであるが、ここでは定量的な考察が確実に容易な格子拡散に限定して下記の解析を行った。

$\alpha$ Fe中におけるFe-X-C系の炭化物( $\theta=M_aC_b$ )のオストワルド成長については、下記の3乗則が提示されている<sup>11)</sup>。

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = k_X^\theta t, \quad k_X^\theta = \frac{8\sigma^{\theta/\alpha} V^\theta D_X^\alpha}{9RT} \left( \frac{a+b}{a} \right) \frac{u_X^\alpha}{(u_X^\theta - u_X^\alpha)^2} \dots (1)$$

ここで、成長係数 $k_X^\theta$ に含まれる各パラメータの内容と数値は以下の通りである。

- $\sigma^{\theta/\alpha}$ :  $\theta$ 相と $\alpha$ 相との界面エネルギー(0.7J·m<sup>-2</sup>)
- $V^\theta$ :  $\theta$ 相の構成原子1モルあたりの体積(6.2×10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>)
- $D_X^\alpha$ :  $\alpha$ Fe中のX原子の拡散係数
- (a+b)/a:  $\theta$ 相を構成する原子の総数/ $\theta$ 相を構成する金属原子の総数
- $u_X^\alpha, u_X^\theta$ :  $\alpha, \theta$ 両相を構成する金属原子の総量に対するX原子の分率

通常の原子分率 $x_X$ の値から次式によって換算される。

$$u_X^\alpha = \frac{x_X^\alpha}{1-x_C^\alpha}, \quad u_X^\theta = \frac{x_X^\theta}{1-x_C^\theta} = \frac{ax_X^\theta}{a+b} \dots (2)$$

0W鋼と1W鋼を923Kで10000h加熱した場合の $\alpha$ 相とM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>中の $u_{Cr}$ と $u_W$ の値は、前掲のTable 2に示した化学組成(mass%)の値をmol%に換算し、さらに(2)式によって換算して、Table 3の左欄のように求められた。また、T=923KにおけるCr, Wの拡散係数<sup>†</sup>を用いて、(1)式によって計算したM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>のオストワルド成長係数の値をTable 3の右欄に示す。

M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>と $\alpha$ 相中のCr, Wの濃度比は、Crが $u_{Cr}^\theta/u_{Cr}^\alpha \approx 10$ に対して、Wは $u_W^\theta/u_W^\alpha \approx 14$ であり、Wの方がCrよりもM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>中に濃縮する。しかし、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>のオストワルド成長係数はFig. 6に細い破線と実線で示したように $k_{Cr}^{M_{23}C_6} < k_W^{M_{23}C_6}$ であり、Wを添加した1W鋼中のM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の方が、Wを添加しない0W鋼中のM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>よりも成長が速くて、実測結果に反する計算結果となった。

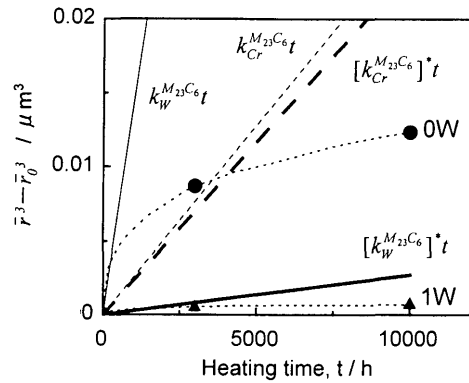


Fig. 6. Cubic relation between particle radius and heating time.

#### 4.3 オストワルド成長係数の修正

前項で採用した(1)式は、Crが固溶したセメンタイト(=Fe, Cr)<sub>3</sub>Cのオストワルド成長式<sup>4)</sup>を一般化した式であり、合金元素Xは炭化物中のFe原子と置換して、合金炭化物(=Fe, X)<sub>a</sub>C<sub>b</sub>を形成することを前提としている。しかしM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>は複雑な結晶構造を持つ複合炭化物<sup>13)</sup>であって、とくに高CrのFe-Cr-W-C系では、W原子はM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>中のCr原子だけと置換する<sup>14)</sup>。従ってこの場合のM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>は、[Fe<sub>4</sub>(Cr, W)<sub>19</sub>]C<sub>6</sub>と記されるべきである。このような複合炭化物(一般式は[Fe<sub>m/(m+n)</sub>(X, Y)<sub>n/(m+n)</sub>]C<sub>b</sub>)の成長がY原子の体拡散に律速される場合のオストワルド成長は次式によって近似される(導出法は補足の項に記述する)。

$$[k_Y^\theta]^* = \frac{8\sigma^{\theta/\alpha} V^\theta D_Y^\alpha}{9RT} \left( \frac{a+b}{a} \right) \left( \frac{u_Y^\alpha}{u_Y^\theta - u_Y^\alpha} \right) \left[ \frac{1 - u_X^\alpha - u_Y^\alpha}{n/(m+n) - u_X^\alpha - u_Y^\alpha} \right] \dots (3)$$

Table 3の右欄に示した成長係数 $[k_{Cr(W)}^{M_{23}C_6}]^*$ の値は、(3)式によって再計算した数値であり、前掲のFig. 6に太い破線と実線で図示したように、実測値(●, ▲印)とかなり良く符合した。

†  $\alpha$ Fe中のCr, Wの体拡散係数は下記の値<sup>12)</sup>を採用した。

$$D_{Cr}^{\alpha Fe} = 2.3 \times 10^{-4} \exp(-23900/RT) = 6.9 \times 10^{-18} m^2 \cdot s^{-1} \\ D_W^{\alpha Fe} = 2.0 \times 10^{-4} \exp(-24600/RT) = 2.4 \times 10^{-18} m^2 \cdot s^{-1} \quad (923K)$$

5. 結論

マルテンサイト系耐熱鋼のクリープ強度は約1%のW添加によって著しく向上する。本研究では、この強化の要因がM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型炭化物粒子のWによる成長抑制であろうと推定し、析出炭化物の平均半径ならびに化学組成の実測と、オストワルド成長則についての熱力学的検討を行い、つぎの結論を得た。

(1) 9% Crマルテンサイト系耐熱鋼(0W)を焼戻し処理後、923Kで10000h加熱した場合の析出粒子は、ほとんどがCrを主体とする(Fe,Cr)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>であり、粒子半径の経時変化はCr原子の体拡散に律速されるオストワルド成長の計算値と良く一致した。

(2) 1% Wを添加した9% Cr耐熱鋼(1W)の場合には、923Kで10000h加熱によって析出粒子はほとんど成長しない。この原因を解析するために析出粒子の結晶構造と成長の駆動力について検討し、(a) WがM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>中のCrと置換して複合炭化物[Fe<sub>3</sub>(Cr,W)<sub>19</sub>]C<sub>6</sub>を形成する。このために、(b) オストワルド成長がW原子の体拡散に律速され、成長係数が0W鋼の場合のおよそ1/10になることがわかった。

文 献

- 1) A.Iseda, A.Natori, Y.Sawaragi, K.Ogawa, F.Masuyama and T.Yokoyama: *J. Therm. Nucl. Power*, **45** (1994), 900.
- 2) M.Ohgami, S.Araiki, H.Naoi, T.Ogawa, H.Yasuda, H.Masumoto and T.Fujita: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1124.
- 3) 耐熱鋼・耐熱合金の高強度化研究会最終成果報告書, 日本鉄鋼協会, (2000), 118.
- 4) S.Bjorklund, L.F.Donaghey and M.Hillert: *Acta Metall.*, **20** (1972), 867.
- 5) T.Sakuma, J.Kumagai, T.Nishizawa: *Tetsu-to-Hagané*, **60** (1974), 2153.
- 6) T.Sakuma, N.Watanabe and T.Nishizawa: *Trans. JIM*, **21** (1980), 159
- 7) G.Eggeler, J.Hald, M.Cans and J.Phillips: *Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures*, The Inst. Materials, London, (1993), 527.
- 8) F.C.Monkman and N.J.Grant: *Proc. ASTM*, **56** (1956), 595.
- 9) A.J.Ardell: *Acta Metall.*, **20** (1972), 601.
- 10) K.Miyata, T.Oomura, T.Kushida and Y.Komizo: *Mettall. Mater. Trans. A*, **34A** (2003), 1565.
- 11) M.Y.Wey, T.Sakuma, T.Nishizawa: *Trans. JIM*, **22** (1981), 733.
- 12) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, 東京, (1993), 21.

- 13) A.Westgren: *Nature*, **132** (1933), 480.
- 14) H.J.Goldschmidt: *J. Iron Steel Inst.*, **160** (1948), 345.
- 15) I.M.Lifshitz and V.V.Slyozov: *J. Phys. Chem. Solids*, **19** (1961), 35.
- 16) C.Wagner: *Z. Elektrochem.*, **65** (1967), 581.

補足. 複合炭化物のオストワルド成長係数の導出

Fe-X-Y-C系の複合炭化物; [Fe<sub>m(m+n)</sub>(X, Y)<sub>n(m+n)</sub>]<sub>a</sub>C<sub>b</sub>のオストワルド成長を解析するために、まず、C原子を除外したFe-X-Y系の化合物; Fe<sub>m</sub>(X, Y)<sub>n</sub>の成長について考察する。

A-1. 分散粒子の界面エネルギーにもとづく固溶度の増加

平均粒子半径 $\bar{r}$ の微粒子が分散した組織はギブス・トムソン効果によって、次式で表される過剰の自由エネルギーを有する。

$$\Delta G^\theta = [G^\theta]_r - G_r^\theta = \frac{2\sigma^{\theta/\alpha}\gamma^\theta}{\bar{r}} \quad [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}] \dots\dots\dots(a1)$$

界面エネルギー $\sigma^{\theta/\alpha}$ の値は、X(Y)が界面活性元素でなければ、 $\theta$ 相の組成によってあまり急激に変化しないので、 $\theta$ 相の自由エネルギー曲線はFig. 7に矢印で示したように、微細化に伴って上方に平行移動する。この結果、 $\theta$ 相と平衡する $\alpha$ 相中のX(Y)の化学ポテンシャルも破線の矢印の長さだけ上昇する。その値はFig. 7(b)の図解により、次式のように求まる。

$$\Delta\mu_X^\alpha \approx \Delta\mu_Y^\alpha \approx \left[ \frac{1-x_X^\alpha-x_Y^\alpha}{n/(m+n)-x_X^\alpha-x_Y^\alpha} \right] \Delta G^\theta \quad [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}] \dots\dots(a2)$$

この化学ポテンシャルの上昇に対応する固溶度の変化( $\Delta x_{X(Y)}^\alpha$ )は下記の関係を満足しなければならない。

$$\Delta\mu_{X(Y)}^\alpha \approx RT \ln \left( \frac{x_{X(Y)}^\alpha + \Delta x_{X(Y)}^\alpha}{x_{X(Y)}^\alpha} \right) \approx RT \left( \frac{\Delta x_{X(Y)}^\alpha}{x_{X(Y)}^\alpha} \right) \quad [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}] \dots\dots\dots(a3)$$

以上の(a1)~(a3)を整理すると、 $\theta$ 相粒子の界面エネルギーから由来する固溶度の変化についての近似式がつぎのように得られる。

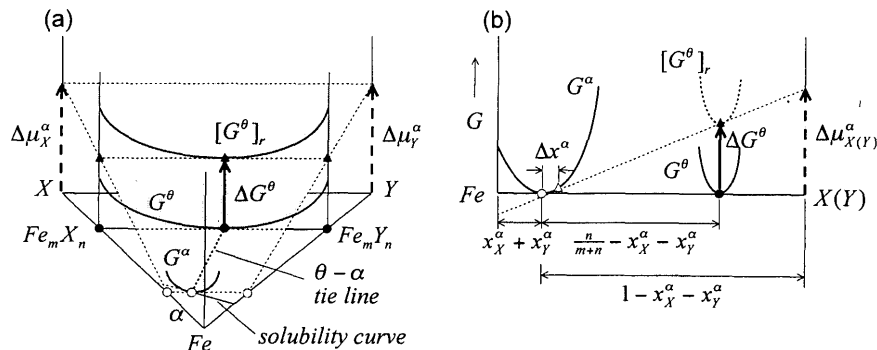


Fig. 7. Increase in chemical potential of solute atoms due to Gibbs-Thomson effect. (a) common tangent planes between Gibbs energies of  $\alpha$  and  $\theta$ . (b) conversion from  $\Delta G^\theta$  to  $\Delta\mu_X^\alpha$  (or  $\Delta\mu_Y^\alpha$ ).

$$\Delta x_{X(Y)}^\alpha \approx \frac{2\sigma^{\theta/\alpha}V^\theta}{\bar{r}RT} \left[ \frac{1-x_X^\alpha-x_Y^\alpha}{n/(m+n)-x_X^\alpha-x_Y^\alpha} \right] x_{X(Y)}^\alpha \dots\dots\dots(a4)$$

**A-2. 分散粒子のオストワルド成長式**

微粒子が分散している組織を長時間加熱すると、平均半径  $\bar{r}$  が次第に増加して、過剰自由エネルギー  $\Delta G^\theta$  が減少する。この粒子の粗大化速度 ( $d\bar{r}/dt$ ) は  $\alpha$  相側から  $\theta$  相に取り込まれる溶質  $X(Y)$  の物質収支により次式で近似される。

$$(x_{X(Y)}^\theta - x_{X(Y)}^\alpha) \frac{d\bar{r}}{dt} = D_{X(Y)}^\alpha \frac{\Delta x_{X(Y)}^\alpha}{\bar{r}} \quad [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}] \dots\dots\dots(a5)$$

(a4), (a5) 式を整理し、時間  $t$  について積分すると、下記の3乗則が得られる。

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{6\sigma^{\theta/\alpha}V^\theta D_{X(Y)}^\alpha}{RT} \left( \frac{x_{X(Y)}^\alpha}{x_{X(Y)}^\theta - x_{X(Y)}^\alpha} \right) \times \left[ \frac{1-x_X^\alpha-x_Y^\alpha}{n/(m+n)-x_X^\alpha-x_Y^\alpha} \right] \cdot t \quad [\text{m}^3] \dots\dots\dots(a6)$$

ただし、以上の解析は「すべての粒子が同一の速度で成長する」という単純化したモデルにもとづいたものであり、現実には「小さい粒子の固溶・消滅と大きい粒子の成長との総括として平均粒子径が増大する」と考えねばならない。

このような粒子径の分布を考慮すると、(a6) 式の右辺に  $2^2/3^3$  を掛けるべきであることが Lifshitz-Slyozov<sup>15)</sup> と Wagner<sup>16)</sup> によって示されている。

以上により、Fe-X-Y 系の化合物；Fe<sub>m</sub>(X, Y)<sub>n</sub> のオストワルド成長係数は次式で近似される。

$$k_{X(Y)}^{\text{Fe}_m(X,Y)_n} = \frac{8\sigma^{\theta/\alpha}V^\theta D_{X(Y)}^\alpha}{9RT} \left( \frac{x_{X(Y)}^\alpha}{x_{X(Y)}^\theta - x_{X(Y)}^\alpha} \right) \times \left[ \frac{1-x_X^\alpha-x_Y^\alpha}{n/(m+n)-x_X^\alpha-x_Y^\alpha} \right] \quad [\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}] \dots\dots\dots(a7)$$

**A-3. 複合炭化物のオストワルド成長係数への変換**

一般に、鋼中の合金炭化物のオストワルド成長は合金元素の拡散によって律速されるので、Fe-X-Y-C 系の複合炭化物；[Fe<sub>m/(m+n)</sub>(X, Y)<sub>n/(m+n)</sub>]<sub>a</sub>C<sub>b</sub> の成長係数と、Fe-X-Y 系の化合物；Fe<sub>m</sub>(X, Y)<sub>n</sub> の成長係数は本質的に同等である。ただし、つぎの二つの変換を必要とする。

(i) (a7) 式中の合金元素分率 ( $x_X, x_Y$ ) を、金属原子の総量に対する分率 ( $u_X, u_Y$ ) に変換する。

(ii) Fe-X-Y-C 系の  $\theta$  相のモル体積 (総原子1モルあたり) に  $(a+b)/a$  を掛けて、金属原子の総量1モル当りの体積に変換する。これらの変換を行うと (a7) 式から前出の (3) 式が得られる。