



Ti添加低炭素鋼におけるTiC析出のシミュレーション

澤畠 篤司*・榎本 正人*²・奥田 金晴*³・山下 孝子*³

Simulation of TiC Precipitation in Ti-added Low Carbon Steel

Atsushi SAWAHATA, Masao ENOMOTO, Kaneharu OKUDA and Takako YAMASHITA

Synopsis : Precipitation of TiC from austenite or ferrite in Ti-added low carbon steels is simulated using an N-model. The time-dependent nucleation rate is calculated from classical nucleation theory, assuming that nucleation occurs preferentially along dislocations and the critical nucleus is a parallelepiped with $\{100\}_{\text{TiC}}$ facets. The growth rate is calculated using the mean field approximation assuming that the transport of solute (Ti) along dislocations accelerates the growth. Results show that at the first stage precipitation proceeds rapidly almost to the final volume fraction. Then, the precipitation enters the second stage in which neither the particle density nor the size vary appreciably, which continues quite a long time until the particle density begins to decrease, i.e. coarsening begins (the third stage). From comparison with isothermal holding experiments conducted at 1000°C for austenite and 580°C for ferrite, the precipitate/matrix interfacial energy which includes the interaction of a nucleus with the strain field of dislocation is evaluated to be 0.20–0.25 J/m² for austenite, which are comparable with the values reported by other authors, whereas it is 0.35–0.50 J/m² for the side facet of a TiC particle in ferrite.

Key words: nucleation; growth; titanium carbide; interfacial energy; N-model; simulation.

1. 緒言

熱延鋼板は自動車用、建設用、造船用、パイプ素材用、電機用、産業機械用、鉄道車両など広範囲に使用されており、特に自動車用鋼板では、車体軽量化による燃費の向上、衝突性能の向上などの観点から、高強度化が志向されている。その中でも熱延ハイテンとして広く用いられているHSLA鋼は、微量のNbやTiを合金元素として添加することにより、細粒化と析出強化によって高強度を得る。

HSLA鋼におけるTi炭化物の析出挙動について、これまでJonasらによりオーステナイト(γ)域でのTiCの析出が研究された^{1,2)}。TiCの析出としては、フェライト変態とともに析出するいわゆる相界面析出がよく知られているが³⁾、多くの汎用ハイテンにおいては、フェライト(α)単相域でTiCが析出しており、これについてはあまり研究されていないのが実情である。

TiCのようなNaCl型の炭化物(MXと記す)析出には以下のような特徴がある。1つは、炭化物の核生成や成長には、置換型原子と侵入型原子の拡散が関与する。2つ目はNaCl型の合金炭化物は、 γ および α 母相のいずれとも格子ミスマッチが大きく、不均一核生成が支配的と考えられる⁴⁾。3つ目は核/母相界面エネルギーの異方性が大きく、 γ 中では立方体、 α 中では矩形板になる傾向があることで

ある⁵⁻⁸⁾。そこで、本研究ではこのような特徴を考慮しながら、TiC析出の数値シミュレーションモデルを作成し、単純系として溶製したTi添加低炭素鋼における実験結果と比較しながらTiCの析出挙動を検討した。

2. 計算方法

2.1 N-モデル

本研究ではLanger-Schwartzモデル⁹⁾から派生したN-モデルと呼ばれる析出シミュレーションモデルを用いる¹⁰⁾。このモデルは熱処理の過程を微小な時間ステップ(Δt)に分け、各時間ステップにおいて核生成速度 J と成長速度 v を計算し、粒子密度 N 、平均粒子径 $\bar{R}$ 、および粒子径分布 $f(R)$ の時間変化をシミュレートする計算手法である。ステップごとに析出物の体積を計算し、質量均衡の式を用いて、溶質原子の残留母相濃度を求め(後述、式(4))、次のステップでの J および v の計算に用いる。初期のN-モデルでは粒子を予め定められたサイズグループに分け、グループごとに核生成、成長の計算を行ったが^{10,11)}、コンピュータの性能向上により、グループ分けを行わないで計算する方法も試みられており、不均一核生成サイトにおける競合析出や、連続冷却などの非等温過程における析出も比較的簡単なアルゴリズムで取り扱うことができ

平成19年9月12日受付 平成19年10月16日受理 (Received on Sep. 12, 2007; Accepted on Oct. 16, 2007)

* 茨城大学理工学研究科博士後期課程 (Graduate School, Faculty of Engineering, Ibaraki University, 4-1-12 Nakanarusawa Hitachi 316-8511)

* 2 茨城大学工学部マテリアル工学科 (Department of Materials Science and Engineering, Ibaraki University)

* 3 JFE スチール (株) スチール研究所 (Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation)

る^{12,13)}。このモデルにおいては、析出物の密度 N は、

$$N(t) = \sum_{i=1}^n N_i = \sum_{i=1}^n J_i \Delta t \quad \dots\dots\dots (1)$$

と書き表される。ここに、 N_i は i 番目の時間ステップで発生した粒子数、 J_i はそのステップにおける核生成速度、 n は時刻 t までのステップ数である($t=n\Delta t$)。平均粒子径は、

$$\bar{R}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n N_i R_i \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$R_i(t) = R_i^* + \sum_{l=1}^n v_l^i \Delta t \quad \dots\dots\dots (3)$$

と書き表される。ここに、 R_i は i 番目の時間ステップで発生した粒子の時刻 t における粒子径、 R_i^* は核の臨界半径、 v_l^i は i 番目のステップで発生した粒子の l 番目のステップにおける成長速度である。

時刻 t における残留母相濃度は析出物の体積を V とすると、

$$\bar{x} = \frac{x^0 - x^p V}{1 - V} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし、

$$V(t) = \sum_{i=1}^n N_i V_i$$

である。ここで、 x^0 は合金中の平均溶質原子濃度、 x^p は析出物における濃度、 V_i は i 番目のステップで発生した粒子の体積である。

2・2 核生成速度の計算

古典的核生成理論によると核生成速度は、

$$J = N_v \beta^* Z \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

と書き表される。ここに、 N_v は核生成のサイト数、 β^* は頻度因子、 ΔG^* は核生成の活性化エネルギー、 τ は潜伏時間、 k はボルツマン定数、 T は温度である。この式からも明らかなように、核生成速度は核生成サイト数や臨界核モデルに大きく依存する。TiCなどのNaCl型炭化物は γ 母相とcube-on-cubeの方位関係を持ち¹⁴⁾、Wulffの平衡形は $\{100\}_\gamma // \{100\}_{MX}$ をファセットとする立方体になることが報告されている⁵⁾。一方、 α 中ではNaCl型の炭化物は母相とBaker-Nuttingの方位関係を有し⁶⁾、平衡形は $(001)_\alpha // (001)_{MX}$ を底面とする正方形の板になると考えられている^{7,8)}。本研究では、Fig. 1に示すような矩形状の臨界核を想定し、 x 軸（および y 軸方向）と z 軸方向のアスペクト比 $U = \sigma_z / \sigma_x (= \sigma_z / \sigma_y)$ を臨界核の形状を表すパラメーターとし

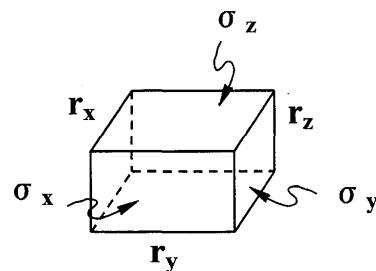


Fig. 1. Parallelepiped critical nucleus model of a NaCl type carbide in steel.

て計算を行った。矩形核に対する β^* 、 Z 、 ΔG^* 、および τ はそれぞれ、

$$\begin{aligned} \beta^* &= \frac{32(2U+1)\sigma_x^2 D x}{\Delta G_V^2 a^4}, \quad Z = \frac{v_\alpha \Delta G_V^2}{8(6U\pi k T \sigma_x^3)^{1/2}}, \\ \Delta G^* &= \frac{32U\sigma_x^3}{\Delta G_V^2}, \quad \tau = \frac{24UkT\sigma_x a^4}{(2U+1)v_\alpha^2 \Delta G_V^2 D x} \quad \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

と書き表される¹⁵⁾。ここに、 σ_x は x 軸に垂直なファセットの界面エネルギー、 ΔG_V は核生成の駆動力、 v_α は原子の比体積、 D は核生成を律速する拡散係数、および x は母相中のその原子の濃度である。臨界核の大きさは、

$$r_x^* = r_y^* = -\frac{2\sigma_x}{\Delta G_V}, \text{ および } r_z^* = U r_x^* \quad \dots\dots\dots (7)$$

と書き表される。 γ 母相中のcube-on-cubeの方位関係にあるTiCに対しては、 $U=1$ である。 α 母相については界面エネルギーの化学成分の異方性はあまり大きくないが⁷⁾、析出初期では $U \sim 0.1$ のものも観察されている⁸⁾。これは以下にも述べるようにMX炭化物が α 母相に対して、 $[001]_{MX}$ 方向に大きなミスフィットを有するためと考えられる。そこで、ここでは、 $U=1/3$ と仮定して計算を行った。

NaCl型炭化物のミスフィットは γ 母相では $\sim 20\%$ 、 α 中では (001) 底面内では数%であるが、 $[001]$ 方向には40～50%にも達する。従って、マトリクス中に均一核生成すれば、大きな歪エネルギーを生ずると予想される。実験的には、 γ 中ではNaCl型の炭化物は粒界や転位の他にマトリクスにも析出することが報告されている⁴⁾。マトリクスに析出した炭化物の歪コントラストは上記の格子ミスフィットから予想されるより小さいことから、マトリクス中における核生成には原子空孔が関与していると考えられており、また、比較的炭素量の多い鋼で起こりやすいと報告されている⁴⁾。このような点を考慮して、本研究では炭化物の核生成は転位上で起こると仮定した。

転位上の核生成はCahn¹⁶⁾、Poundら¹⁷⁾の非整合核生成と、Dollins¹⁸⁾、Larche¹⁹⁾による整合核生成の理論がある。前者は核が転位線の一部と置き換わり、転位芯のエネルギーと

弾性歪エネルギーが除去されるため、核生成が促進される。Cahnの理論では、 α パラメーター[†]が1より大きくなると、エネルギー障壁なしで核が発生できる。これに対し、後者の理論では転位と析出物の歪エネルギー相互作用により、転位近傍での核生成が促進される。Larcheは転位上の整合核生成の活性化エネルギーが、通常の析出物/母相界面エネルギーの代わりに、

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma - \frac{\mu b(1+\nu)}{9\pi(1-\nu)} |\varepsilon| \quad (8)$$

で表される有効界面エネルギーを用いて計算できることを示した¹⁹⁾。ここに、 μ は母相の剛性率、 b はパーガースベクトル、 ν はポアソン比、 ε は析出相のミスフィットである。いずれの理論がTiCの核生成に合致するか、現時点では明らかではない。 α パラメーターは高温における剛性率の減少を考慮すると、 γ 中では1に近くなり、 α 中では1より大きいと推測される。一方、整合核では $\varepsilon \sim 0.3$ とすると、 σ_{eff} は σ より $\sim 0.4 \text{ J/m}^2$ 小さくなる。また、Jonasら^{2,20)}はTiC核と母相界面は半整合であり、転位のエネルギーの一部は界面エネルギーに転化すると考察している。粒子の中には矩形のものが見られることから、母相と方位関係を有し、界面は整合ないし半整合と考えられるが、本研究では、(6)式で実験データを再現できる界面エネルギーの範囲を定めることとした。また、Jonasら²⁾は、TiCの核生成には微量のNが大きく影響すると報告している。本合金はTable 1に示すように、9~10ppmのNを含み、Nの影響が考えられるが、これについては、4・4節で考察する。

Fig. 2に時刻 t における母相 ϕ の平均組成(○印、 ϕ は α

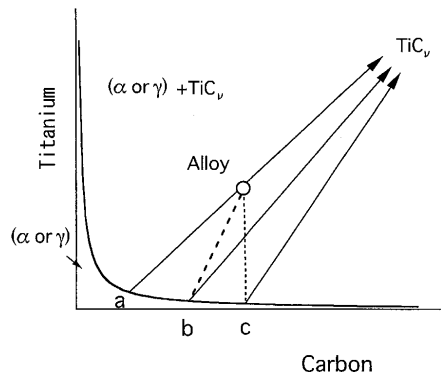


Fig. 2. Schematic illustration of solute concentration at a TiC/matrix interface and its evolution during isothermal holding.

† パラメーター α は、

$$\alpha = -\frac{2A\Delta G_v}{\pi\sigma^2} \quad A = \begin{cases} \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} & \text{edge} \\ \frac{\mu b^2}{4\pi} & \text{screw} \end{cases}$$

で定義される¹⁶⁾。ただし、 μ は剛性率、 b はパーガースベクトルである。

または γ)とTiC_v/母相界面組成を示す。TiC_vの組成は化学量論組成から $\nu=0.6\sim 1.0$ の範囲にあると報告されている⁴⁾。TiC_vの核生成の駆動力は溶解度積を用いると、

$$\Delta G_v = \frac{1}{V_m} \{x_{\text{Ti}}^p(\mu_{\text{Ti}}^\phi - \mu_{\text{Ti}}^0) + x_{\text{C}}^p(\mu_{\text{C}}^\phi - \mu_{\text{C}}^0)\} \\ = \frac{R_g T}{V_m} \frac{1}{1+\nu} \ln \left\{ \frac{x_{\text{Ti}}}{\bar{x}_{\text{Ti}}} \left(\frac{x_{\text{C}}}{\bar{x}_{\text{C}}} \right)^\nu \right\} \quad (9)$$

と導かれる。ここに、

$$x_{\text{Ti}}^p = \frac{1}{1+\nu}, \text{ および } x_{\text{C}}^p = \frac{\nu}{1+\nu}$$

は析出相におけるTiとCのモル分率、 μ_{Ti}^0 と μ_{C}^0 は母相 ϕ の平均組成($\bar{x}_{\text{Ti}}$, および $\bar{x}_{\text{C}}$)に相当するTiとCの化学ポテンシャル、 μ_{Ti}^ϕ と μ_{C}^ϕ は母相組成を通る平衡共役線の母相側の組成(x_{Ti} および x_{C} , 図中aで示す)に相当するTiとCの化学ポテンシャルである。 V_m は析出相のモル体積、 R_g は気体定数を示す。 γ 中のTiCの溶解度積は、 $\nu=1.0$ として報告されており、本計算では $\gamma^{21)}$ と α 中²²⁾のTiCの溶解度積をそれぞれ、

$$\log[\text{mass\%Ti}][\text{mass\%C}] = -\frac{7000}{T} + 2.75 \quad (10)$$

および、

$$\log[\text{mass\%Ti}][\text{mass\%C}] = -\frac{10240}{T} + 4.76 \quad (11)$$

とした。溶解度積の係数を a , b とおくと(9)式は、

$$\Delta G_v = \frac{R_g T}{2V_m} \left(b - \frac{a}{T} - \ln \bar{x}_{\text{Ti}} \bar{x}_{\text{C}} \right) \quad (12)$$

と書かれる。

析出シミュレーションでは定常核生成速度を用いた計算が多く行われている^{23,24)}。核生成が炭素のような侵入型元素の拡散か、置換型合金元素でも粒界拡散のような高速拡散が律速するような場合は、潜伏時間はあまり大きくならず無視できる。しかし、合金元素の体拡散が律速過程となるような場合には、潜伏時間は極めて長くなり、むしろ定常核生成は実現しないと考えべきである。さらに、核発生した粒子の成長に伴い、拡散場が広がると、核生成速度は急激に減少するので、定常核生成が実現するのは限られた時間範囲であると考えられる。

2・3 成長速度の計算

立方体や矩形の臨界核がどのように成長するかはあまり議論されていない。低エネルギーファセットはテラス・レッジ・キンク機構²⁵⁾によって成長するというのが定説であるが、このメカニズムでシミュレーションを行うには、

レッジの高さや密度などのデータを必要とする。著者の一人は、レッジの密度が十分大きければ、成長の初期段階を除き、非整合界面と類似の成長挙動を示すことを報告している^{26,27)}。そこで、 γ 母相におけるTiCの成長を球形粒子、 γ 母相からの成長を楕円体粒子として取り扱う。

成長界面でFe-Ti-C 3成分系の局所平衡が成立しているとする、Fig. 2における炭素の等活量線と溶解度曲線の交点bが母相側の界面濃度を表す。炭化物の析出は通常、低過冷度で起こるので、分配局所平衡(PLE)モードが働くとなれば、成長はTiの拡散で律速される。このとき、成長速度は定常場近似、

$$v = \frac{\bar{x}_{Ti} - x_{Ti}^R}{x_{Ti}^p - x_{Ti}^R} \frac{D}{R} \quad (13)$$

により精度よく計算される^{28,29)}。ここに、 x_{Ti}^R はギブストムソン効果を考慮した母相側の界面におけるTiのモル分率である。3成分系では x_{Ti}^R は、

$$(x_{Ti}x_C^v)^R = (x_{Ti}x_C^v)^e \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{R_g T} \frac{1}{R}\right) \quad (14)$$

と書き表される³⁰⁾。ここに、添字のeは $R \rightarrow \infty$ のときの界面濃度を示す。図からわかるように、炭素量が極端に小さい場合を除き、点bにおける x_{Ti} の値は合金成分(○印)から垂線をひいたときの溶解度曲線との交点cにおける値とあまり変わらない。そこで、簡単のため、点cにおけるTi濃度を x_{Ti}^p とみなして計算を行った。これにより、成長速度はやや過大評価されると考えられる。

α 中では析出物のアスペクト比が1より大きくずれる。そこで、回転楕円体として成長速度定数を計算する³¹⁾。付録Aに示すように(Fig. A1)、同じスーパーサチュレーションでは長軸の速度定数は球形粒子より大きくなり、短軸はそれよりも小さくなる。しかしながら、析出物の体積はFig. A2に示すようにスーパーサチュレーションによらず、球形粒子の~1.2倍である。従って、これを補正係数として析出物の体積を求め、母相の残留Ti濃度を計算した。

3. 実験方法

真空溶解により作製した試料合金の化学成分をTable 1に示す。溶解インゴットを1200°Cで熱間圧延し、厚さ3.0 mmの板とした。これから、幅85 mm、長さ30 mmのクーポンを切り出し、 γ 中の析出を調べる試料(Steel A)については、1250°Cで30 min保持した後、アルミナ流動槽により1000°Cまで急冷し、20 hまでの種々の時間等温保持した。一方、 α 中の析出を調べる試料(Steel B)は、1250°Cで2 h保持した後、アルミナ流動槽により580°Cまで急冷し、8 hまでの種々の時間等温保持した。 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態は冷却中に起こり、300 s後には完了していた。これらの試料は両面

Table 1. Chemical composition of steels in mass%.

Steel	C	Mn	Si	P	S	Al	Ti	N
A(γ)	0.079	0.01	0.01	0.001	<0.0007	0.002	0.152	0.0009
B(α)	0.083	0.01	0.009	0.001	<0.0007	0.003	0.052	0.0010

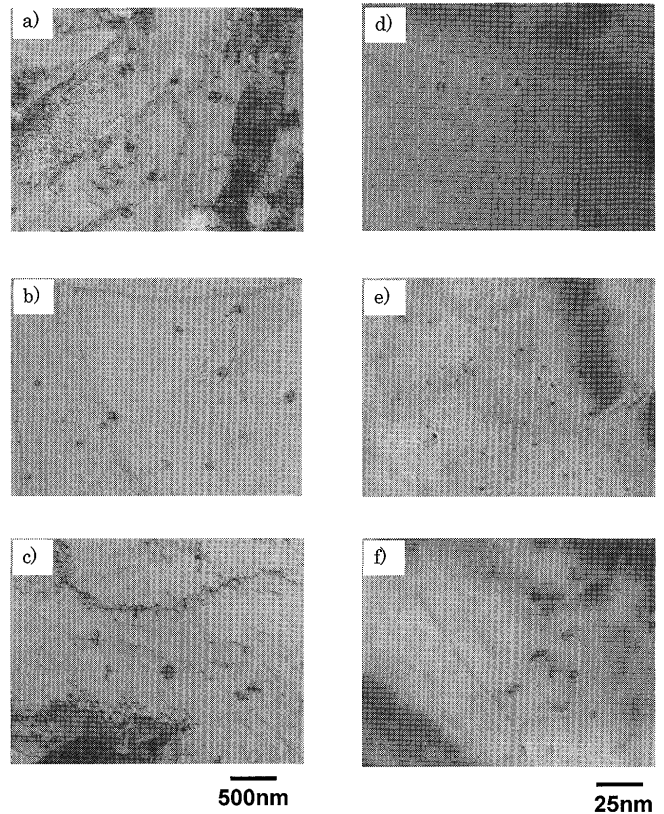


Fig. 3. TEM micrographs of Steel A specimens isothermally held at 1,000°C a) for 5.4 ks, b) for 18 ks, and c) 72 ks, and Steel B specimens isothermally held at 580°C d) for 3.6 ks, e) for 14.4 ks, and f) 28.8 ks.

研削の後、無水マレイン酸とアセチルアセトンの混合を電解液として電解抽出を行い、抽出残渣より析出量を測定した。粒子径はTEM観察により測定した。

4. 結果と考察

4.1 析出Ti量と粒子径の測定結果

Fig. 3a~cおよび3d~fに、1000°Cで保持したSteel Aと、580°Cで保持したSteel BのTEM写真を示す。 γ から析出した粒子は α から析出したものに比べ、サイズが大きく、数が少ない傾向が見られる。形状は一見不規則であるが、矩形に見えるものも存在する。また、析出物が転位上に生成していないように見えるが、これは保持中に転位が再配列や消滅を起こすためと考えられる。Fig. 4aに双方の粒子径を保持時間に対してプロットした。Steel Aに比べ、Steel Bは析出物がかなり小さいことがわかる。Fig. 4bに左右の縦軸のフルスケールをそれぞれの含有Tiの量として、Steel AとSteel Bにおける析出Ti量を保持時間に対してプロッ

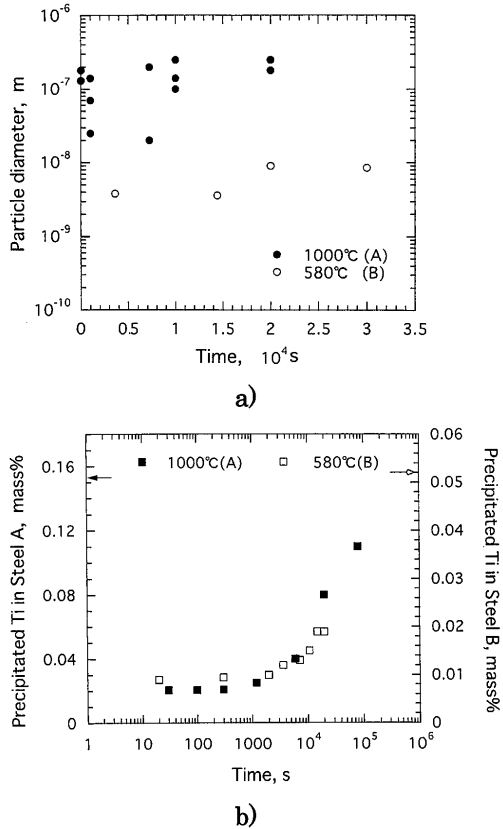


Fig. 4. a) Particle size (diameter) and b) precipitated Ti, as a function of holding time in Steel A (solid symbols) and in Steel B (open symbols). Arrows indicate the bulk concentration of Ti in Steel A and B.

Table 2. Parameters used in the calculation.

	Austenite, 1000°C	Ferrite, 580°C
ΔG_v , J/m ³	-8.2×10^8	-3.2×10^9
D_v , m ² /s	5.3×10^{-16}	1.1×10^{-19}
D_{app} , m ² /s	6.0×10^{-15}	2.2×10^{-18}

トした。双方とも析出の起こる時間帯と含有Ti量に対する析出量が類似している。また、時効初期にすでに含有量の10~20%のTiが析出している点でも両者は共通している。Table 2に(12)式を用いて計算した析出の駆動力と、Tiの拡散係数を示した (D_{app} については付録B参照)。保持温度における拡散係数は、 γ の方が ~ 3 桁大きいのに対し、駆動力は α が ~ 4 倍大きい。このことは、 α 中の析出粒子がより微細で数が多いことと定性的に合致する。

4・2 オーステナイトからのTiC析出のシミュレーション

Fig. 5にSteel Aを1000°Cで保持したときのTiCの核生成速度のシミュレーション結果を示す。界面エネルギーは $\sigma=0.2$ J/m²と仮定している²⁰⁾。転位密度は、時間とともに変化すると考えられるが、ここでは一定と仮定し、よく焼鈍された状態の値($\rho=10^{11}$ m⁻²)から軽い予歪を加えた程度の転位密度($\rho=10^{13}$ m⁻²)を仮定した。核生成は転位密度が大きいと短時間に集中して起こり、転位密度が小さいと、

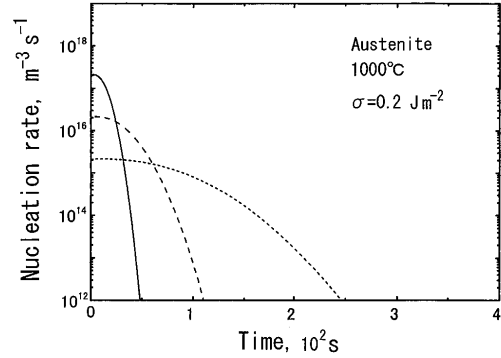


Fig. 5. Variation with time of calculated nucleation rate of TiC in Steel A held at 1000°C. Solid, dashed and dotted curves were calculated with dislocation density of 10^{13} , 10^{12} and 10^{11} m⁻² in all the subsequent figures.

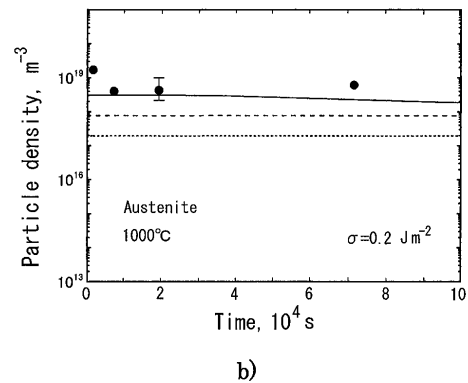
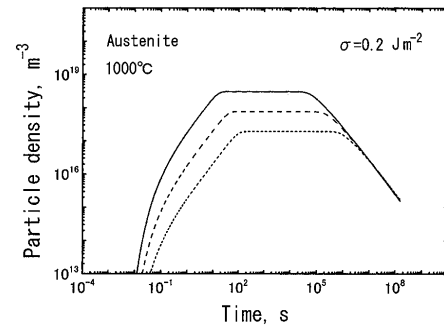


Fig. 6. a) Variation with time of calculated particle density in Steel A held at 1000°C. b) Comparison of measured and calculated particle densities.

核生成速度の絶対値は小さくなって、長時間持続する。Fig. 6aに粒子数のシミュレーション結果を示す。粒子数は初期に急速に増加した後(第1ステージ)、ほぼ一定となり(第2ステージ)、長時間経過後、粗大化により減少し始める(第3ステージ)。転位密度が大きいと粒子数も増加するが、第3ステージに入ると、転位密度の影響はほとんどなくなっている。Fig. 6bに示すように、粒子数のシミュレーション結果は測定とほぼ合っている。

Fig. 7aはマトリクス中のTiとC濃度のシミュレーション結果を示す。第1ステージが終わるまでにマトリクス中のスーパーサチュレーションはほとんど消失することがわか

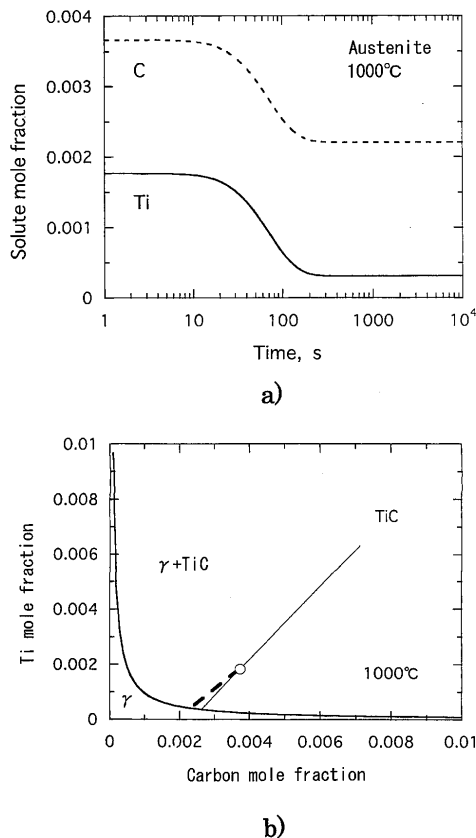


Fig. 7. a) Variation with time of calculated C and Ti concentrations remaining in the austenite matrix in Steel A. b) Trajectory of the calculated matrix composition (dashed line) in the isothermal section.

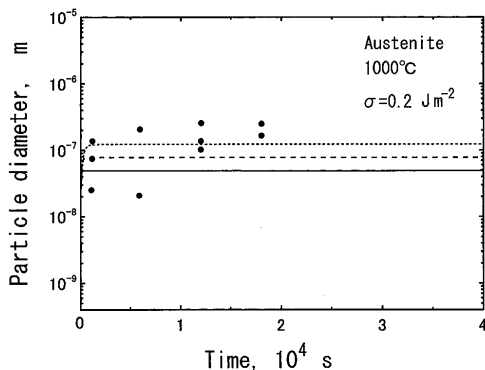


Fig. 8. Comparison of calculated and measured mean particle diameter (reproduced from Fig. 4a) in Steel A held at 1000°C.

る。マトリックスの組成変化を状態図の等温断面上に示すと Fig. 7b のようになる。本計算では、 $\nu=1$ と仮定しているので、マトリックスの組成は傾き 1 の直線に沿って変化し、溶解度曲線との交点がマトリックスの最終濃度になる。そのため、Steel A における析出 Ti 量の最終値は含有量 (0.152 mass%) より小さく 0.13 mass% となる。Fig. 8 は粒子径のシミュレーション結果を示す。粒子径の変化も粒子数と呼応しており、第 1 ステージで急速に増大し、第 2 ステージではほぼ一定となり、第 3 ステージでは再び増加する。Fig.

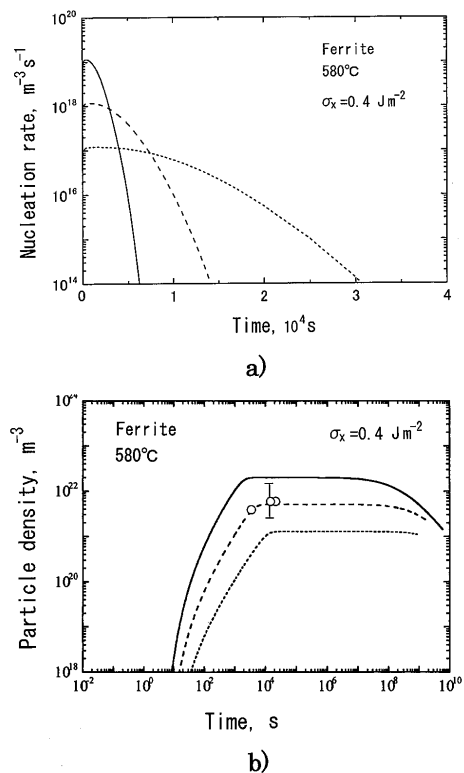


Fig. 9. Variation with time of a) calculated nucleation rate of TiC, and b) particle density, in Steel B held at 580°C.

6b と Fig. 8 に示した測定点はほとんど第 2 ステージに属している。

4.3 フェライトからの TiC 析出のシミュレーション

Steel B を 580°C で保持したときの TiC の核生成速度のシミュレーション結果を Fig. 9a に示す。Steel B が $\gamma \rightarrow \alpha_m$ マッシブ変態を経たとすれば、変態温度にもよるが、転位密度は $\rho=10^{13-14} \text{ m}^{-2}$ と推定されるが、炭素量が Fe-C 2 元系で起こるマッシブ変態の上限温度を超えているため、通常のフェライト変態でフェライト粒が生成したとすると、転位密度はこれよりも小さい。そこで、 γ と同じ転位密度を仮定して計算を行った。界面エネルギーは $\sigma_x = \sigma_y = 0.40 \text{ J/m}^2$, $\sigma_z = \sigma_x/3 = 0.13 \text{ J/m}^2$ と仮定した。

Fig. 5 における γ からの析出と比較すると、核生成速度の絶対値が大きく、時間が長時間側にずれている。これは駆動力の増加と、温度の低下による拡散係数の減少によるものである。Fig. 9b に見られるように、粗大化が起こりはじめる時間も極めて長くなり、 $t=10^8 \text{ s}$ ではまだ粗大化が開始していない。粒子数の計算結果は観察結果とほぼ同じオーダーである。Fig. 10 に粒子径として、長径の平均をプロットした。図から粒子径は Steel A より 1 桁程度小さくなるが、実測値はそれよりもさらに小さい傾向にある。

これまで見てきたように、 γ あるいは α のいずれを母相とする場合でも析出挙動が 3 つのステージに分かれ、2 番目のステージでは粒子数、粒子径ともほとんど変化しない期間がかなり長く続いている。このようなシミュレーシ

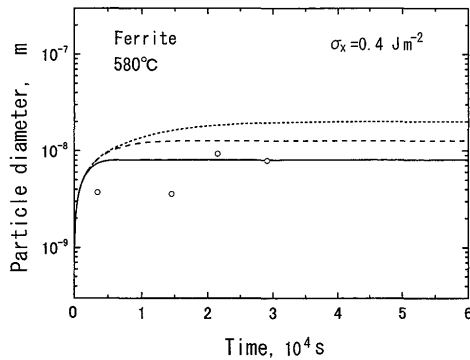


Fig. 10. Comparison of calculated mean particle size and measured particle diameter (reproduced from Fig. 4a) in Steel B held at 580°C.

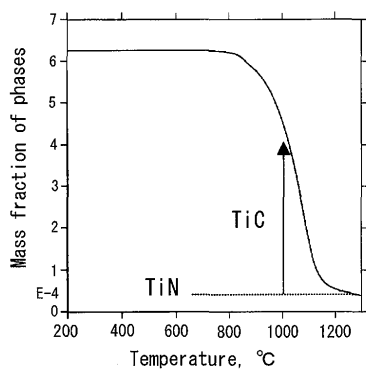


Fig. 11. Volume fraction of TiN and TiC as a function of temperature calculated by Thermo-calc.

ン結果はサイトサチュレーションが起こりやすい転位上析出の特徴とも考えられるが、Fe-Cu合金におけるCu粒子の転位上析出では粒子数が一定の間、粒子径は増加している（文献¹²⁾のFig. 8とFig.10参照）。界面エネルギーと拡散係数の値は今回用いている値とあまり変わらないことに注意されたい。一方、NbCの析出シミュレーションでは^{23,32)}、マトリクス内の均一析出を想定しているにもかかわらず、本計算のような粒子数と粒子径のプラトー（ステージ2）が現れている。以上のことから、粒子径と粒子数の変化が極めて緩慢であるプラトーの出現は炭化物に特徴的であり、主たる原因はTiとCの双方が同時に析出相に取り込まれることによる析出駆動力の急速な減少にあると考えられるが、今後とも検討が必要である。

4・4 析出Ti量の計算

Fig. 4に示したように、時効初期においてもTiが析出している。TiはTiC以外にもTiN、TiS、 $Ti_4C_2S_2$ などとして析出する可能性があり、特にTiNは溶解度が極めて小さく、高温でも安定に存在する析出物である。Fig.11にThermo-calcにより計算したTi(C,N)相の平衡析出量の温度変化を示す。図中、Ti(C,N)相の組成より便宜的にTiN、TiCを分けて表示した。TiNは溶体化温度である1250°Cで安定に存在できるのに対し、TiCは溶体化温度では完全に溶解するはずである。そこで、Steel Bについて抽出残渣により分析

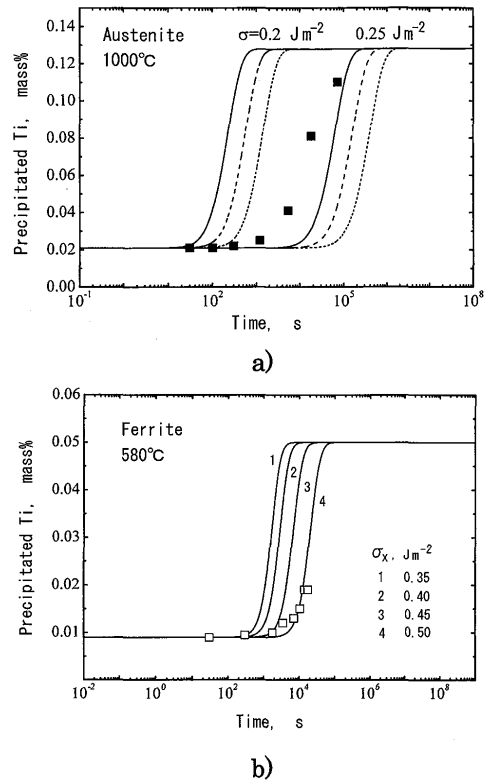


Fig. 12. Variation of precipitated Ti (or volume fraction of precipitates) calculated with varying interfacial energy a) in Steel A, and b) in Steel B. Experimental points were reproduced from Fig. 4b.

を行ったところ、Sは検出されなかったが、Nは時効時間によらず、~9ppm検出された。これから、TiNとして析出したTi量は~30ppmであり、初期における析出Ti量(~90ppm)よりかなり小さい。Sが検出されなかったことにより、~60ppmのTiは何らかの理由で溶け残ったTiCに含まれていたものと考えられる。これから、Nは核生成に影響を及ぼすとしても、1000°C、あるいは580°Cでの時効の際には、すでにTiNもしくはTi(CN)として析出しており、その後のTiCの核生成に影響しなかったと考えられる。

そこで、時効初期から析出しているTi量（Steel Aは0.022mass%，Steel Bは0.009mass%）を差し引いて、 γ および α についてシミュレーションを行った結果をFig.12aとFig.12bに示す。Fig.12aでは、 $\sigma = 0.20 \text{ J/m}^2$ と 0.25 J/m^2 の結果を示す。析出Ti量に関しては後者の方がやや実測に近いが、粒子数は~2桁小さくなり、 0.20 J/m^2 の方が実測に近いシミュレーション結果となる。一方、フェライトからの析出では、 $\rho = 10^{13} \text{ m}^{-2}$ で計算すると、Fig. 12bに示すように、 $\sigma_x (= \sigma_y) = 0.50 \text{ J/m}^2$ が実測とよく合う。転位密度を小さくすると、より小さい σ 値で実測と合うようになり、 $\rho = 10^{11} \text{ m}^{-2}$ では、 0.40 J/m^2 が最もよく合うという結果になった。このことは、Table 2に示すように、TiC/ γ 界面のミスフィットがTiC/ α 界面の側面のミスフィットより小さいことに対応していると考えられるが、これらは転位の歪エネルギーを含んだ有効界面エネルギーの値であることに

注意すべきである。また、これらの値を用いて臨界核の大きさを計算すると、 γ では、0.48 nm、 α では0.32 nmであり、TiCの単位格子に相当する大きさとなった。

5. 結言

本研究では、HSLA鋼における炭化物の析出挙動解明を目的として、N-モデルによりFe-C-Ti合金におけるTiC析出シミュレーションプログラムを作成した。核生成の活性化エネルギーはNaCl型炭化物の界面エネルギーの異方性を考慮し、頻度因子には転位に沿ってのTiのパイプ拡散を取り入れて、時間依存の核生成速度を計算した。成長速度の計算には、ギブストムソン効果を考慮した定常場近似による球形粒子の速度式を用いた。フェライト中の析出では補正係数をかけて、回転楕円体粒子としての粒子径を計算した。その結果、オーステナイト域では転位との歪相互作用も取り入れた界面エネルギーが0.2~0.25 J/m²、フェライト域ではアスペクト比を1/3と仮定したとき、析出物側面の界面エネルギーが0.35~0.50 J/m²の範囲で析出Ti量と粒子径の実験結果を再現できた。時効初期から存在した有限の析出Tiは溶体化時の溶け残りと考えられる。本モデルは溶解度積からNaCl型炭化物や窒化物の析出挙動のシミュレーションに使用できる。

TiCの溶解度積について、有益な議論をして頂いた大沼郁雄准教授（東北大学大学院工学研究科）に謝意を表する。

文 献

- 1) W.J.Liu and J.J.Jonas: *Metall. Trans. A*, **19A** (1988), 1403, 1415.
- 2) W.J.Liu and J.J.Jonas: *Metall. Trans. A*, **20A** (1989), 689.
- 3) R.W.K.Honeycombe: *Phase Transformation in Ferrous Alloys*, ed. by A.R.Marder and J.I.Goldstein, TMS-AIME, (1984), 259.
- 4) D.V.Edmonds and R.W.K.Honeycombe: *Precipitation Processes in Solids*, ed. by K.C.Russell and H.I.Aaronson, TMS-AIME, (1978), 121.
- 5) Z.G.Yang and M.Enomoto: *Metall. Mater. Trans.*, **32A** (2001), 267.
- 6) P.R.Howell and R.W.K.Honeycombe: *Proc. Solid→Solid Phase Transformations*, ed. by H.I.Aaronson, H.I.Laughlin, R.F.Sekerka and C.M.Wayman, TMS, (1982), 399.
- 7) Z.G.Yang and M.Enomoto: *Mater. Sci. Eng.*, **A332** (2002), 184.
- 8) G.G.Wei, T.Hara, T.Tsuchida and K.Tsuzaki: *ISIJ Int.*, **43** (2003), 539.
- 9) J.S.Langer and A.J.Schwartz: *Phys. Rev.*, **21** (1980), 948.
- 10) R.Kampmann and R.Wagner: *Decomposition of Alloys; the Early Stages*, ed. by P.Hassen, V.Gerold, R.Wagner, M.F.Ashby, Pergamon Press, Oxford, (1984), 91.
- 11) J.D.Robson, M.J.Jones and P.B.Prangnell: *Acta Mater.*, **51** (2003), 1453.
- 12) J.B.Yang and M.Enomoto: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 1335.
- 13) J.B.Yang, M.Enomoto and C.Zhang: *Mater. Sci. Eng.*, **A422** (2006), 232.
- 14) T.Furuhara, N.Sugita and T.Maki: *Interface Science and Materials Interconnection (Proc.JIMIS-8)*, Japan Institute of Metals, (1998), 363.
- 15) G.J.Shiflet, K.C.Russell and H.I.Aaronson: *Surf. Sci.*, **62** (1977), 303.
- 16) J.W.Cahn: *Acta Metall.*, **5** (1957), 169.
- 17) R.Gómez-Ramírez and G.M.Pound: *Metall. Trans.*, **4** (1973), 1563.
- 18) C.C.Dollins: *Acta Metall.*, **18** (1970), 1209.
- 19) F.C.Larche: *Solid State Phenomena*, **35-36** (1994), 173.

- 20) W.J.Liu and J.J.Jonas: *Mater. Sci. Technol.*, **5** (1989), 8.
- 21) K.J.Irvine, F.B.Pickering and T.Gladman: *JISI*, **205** (1967), 161.
- 22) K.Inoue: Doctor Thesis, Tohoku University, (1998).
- 23) R.Okamoto and M.Suehiro: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 650.
- 24) N.Fujita and H.K.D.H.Bhadeshia: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 760.
- 25) J.M.Howe: *Interfaces in Materials*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1997), 437.
- 26) M.Enomoto: *Acta Metall.*, **35** (1987), 935.
- 27) M.Enomoto and H.I.Aaronson: *Scr. Metall.*, **23** (1989), 1983.
- 28) H.B.Aaron, D.Fainstein and G.R.Kotler: *J. Appl. Phys.*, **41** (1970), 4404.
- 29) M.Enomoto and H.I.Aaronson: *J. Appl. Phys.*, **51** (1980), 818.
- 30) M.Hillert: *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations*, Cambridge University Press, (1998), 163.
- 31) R.F.Sekerka and S.L.Wang: *Lectures on the Theory of Phase Transformations*, ed. by H.I.Aaronson, TMS, (1999), 231.
- 32) N.Fujita and H.K.D.H.Bhadeshia: *Mater. Sci. Technol.*, **17** (2001), 403.
- 33) H.B.Aaron and H.I.Aaronson: *Acta Metall.*, **16** (1968), 789.

【付録】

A) 回転楕円体粒子の成長速度

TiCを正方形の板とし、その成長速度を扁平な楕円体粒子で近似する。扁平な楕円体粒子の成長速度定数は、

$$\Omega = 2U\lambda^2 \exp(\lambda^2) \int_1^\infty \frac{\exp(-\lambda^2 u^2)}{u\sqrt{u^2 - w^2}} du \dots\dots\dots (A1)$$

によって計算される³¹⁾。ここに、 Ω はスーパーサチュレーション、 λ は長軸方向の成長速度定数であり、 $\lambda_z = U\lambda$ は短軸方向の成長速度定数である。 w はアスペクト比 U と、

$$w = \sqrt{1 - U^2}$$

の関係がある。Fig. A1に $U=1/3$ としたときの $\lambda_x (= \lambda_y)$ と λ_z のスーパーサチュレーション Ω に対する依存性を示す。Fig. A2は同じアスペクト比で成長する楕円体と球の体積比をスーパーサチュレーションに対してプロットした（実線）。析出が進むにつれて、スーパーサチュレーションは減少していくが、双方の体積比はほぼ一定（～1.2）に保たれることがわかる（破線）。

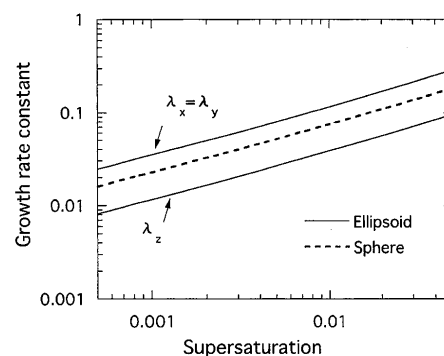


Fig. A1. Parabolic growth rate constant of an oblate ellipsoid calculated at an aspect ratio of 1/3 as a function of supersaturation.

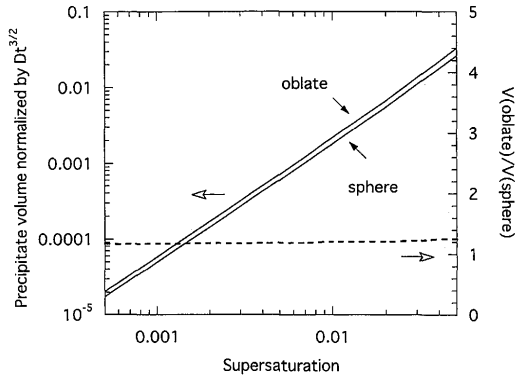


Fig. A2. Comparison of ellipsoidal and spherical precipitate volume calculated at the same aspect ratio as Fig. A1 as a function of supersaturation.

B) 転位上の析出を律速する拡散係数

転位上の析出には転位に沿ってのパイプ拡散と周辺の母相における拡散が関与する。初期の核発生にはパイプ拡散が関与すると考えられるが、転位芯付近の溶質原子はすぐに枯渇する。転位芯の溶質原子が枯渇すれば、周辺の母相から溶質原子が転位に向かって拡散し、一旦転位芯に入った原子は転位に沿って析出核に輸送される。このような高速拡散経路による成長促進作用は、粒界析出物ではコレクタープレートメカニズムと呼ばれている³³⁾。析出核の周り

の拡散場を半径 $(D_V t)^{1/2}$ 、長さ $2(D_p t)^{1/2}$ の円筒状とすると、球形析出物の成長を律速する見かけの拡散係数は、

$$\frac{4\pi}{3} (D_{app} t)^{3/2} \approx \pi (D_V t) \cdot 2(D_p t)^{1/2} \dots\dots\dots (B1)$$

より、

$$D_{app} \approx (D_V^2 D_p)^{1/3} \dots\dots\dots (B2)$$

となる。この式は転位芯の中で拡散域が拡大している間は成立するが、やがて隣接する析出核の間で拡散場のぶつかり合いが生じると、それ以上円筒の長さは増えなくなる。そのような段階では、転位に向かっての母相内の拡散が溶質原子の輸送を律速するようになり、

$$D_{app} \approx D_V \dots\dots\dots (B3)$$

になると考えられる。 λ を転位上の析出核の平均距離とすると、式(B2)から(B3)へ移行する時間はほぼ、

$$t \approx \frac{\lambda^2}{D_p} \dots\dots\dots (B4)$$

に等しい。