固相中のオストワルド成長における応力の役割

新 井 宏*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 2 (1985), pp. 97-103

Role of Stress for Ostwald Ripening in Solid Matrices

Hiroshi Arai*

Ostwald ripening in solid matrices is studied theoretically considering the stress around dispersed particles induced by the volume gap.

Under the condition where the diffusion in matrix compensates the volume gap, a ripening rate equation is derived as follows :

$$\bar{r}_a^3 = \frac{8\sigma t}{9(1-\alpha)RT} / \sum_N \left[\frac{1}{C_N D_N} (C_N^\theta - C_N)^2 \right].$$

The equation is a generalized one for multi-components system and covers all conventional formulas.

Under the condition where the creep deformation takes place to compensate the volume gap, the equation is given as follows :

$$\bar{r}_a^n = n\alpha^2 A \exp(-Q_c/RT) \left(\frac{V_\theta}{V_c} \right) \left[\frac{\sigma V_\theta}{3EV_c \ln(1/\alpha)} \right]^n t.$$

The calculated results have revealed that the creep deformation is more dominant than the iron diffusion to compensate the volume gap for cementite coarsening in ferrite below 973 K.

(Received December 1, 1984)

Keywords : Ostwald ripening, cementite, diffusion, precipitation, coarsening, volume change, theoretical equations

I. 緒 言

母相がほぼ平衡濃度に到達した後には析出物の粗大化は、析出相と母相との間の界面エネルギーを減少させるように、「より大きな析出物は成長し、より小さな析出物は消失してゆく」現象で、オストワルド成長として知られている。

このオストワルド成長の発見は、1900年にさかのぼるが理論的な考察が本格的に行われるようになったのは、1955年のGreenwood⁽¹⁾以来である。そもそもは、溶液からの析出物粗大化の問題から始まったもので、1960年前後に、Lifshitz, Slyozov⁽²⁾およびWagner⁽³⁾によって基本的な理論式が導出され、それが現在の理論の基礎となっている。

しかし、これらの理論は、特殊な条件下でのみ固体に適用できる限定されたものであった。合金中などでの析出では、成長・収縮する粒子と母相の間に体積の不一致を生ずるので、これをいかに埋めてゆくの取扱いが必要になってくるからである。

この立場からの解析は、Oriani⁽⁴⁾によるものが最初である。彼は、オストワルド成長において塑性変形あるいはボイドの形成がみられない場合には、拡散流束が体積一定を保つように働くとして、体積拘束条件を導入し、この条件を満足する拡散機構として、体積連結拡散と単純連結拡散を考え、実際にどちらの機構が働くかは、そのエントロピーの形成の大小で決まるとした。

その後、Liら⁽⁵⁾はOrianiの指摘した体積拘束条件によって、拡散流束の間に「連結力」が働くとして、通常の拡散方程式において化学ポテンシャル勾配にこれら「連結力」を加えた式を用い、定常状態においてはエントロピー形成速度が最小となるように、これらの「連結力」を定める方法で、その取扱いを一般化した。今日では、このLiらの検討結果が一般に用いられている。

しかし、OrianiやLiらの取扱いのいずれにおいても、体積不一致を解消するための駆動力の性質があいまいであり、また三元系以上になるとその取扱いが複雑になり、OrianiならびにLiらの取扱いのいずれにおいても、誤り

* 日本金属工業株式会社研究開発本部 (Research and Development, Nippon Metal Industry Co., Ltd., Sagami-hara)

が認められる⁽⁶⁾などの欠点がある。特に鉄鋼中の炭化物・窒化物の成長を考えるような場合、非常に早い拡散種と非常に遅い拡散種が共存するため、体積不一致がもたらす応力が大きくなり、塑性変形をもたらすほどになることがあるので、拡散の駆動力を応力ポテンシャルに求めた方がより論理的な検討ができる。

本報では、基本式として Gibbs-Duhem の式から出発し、多成分系合金中のオストワルド成長の一般解を求めるほか、オストワルド成長と弾塑性変形の関係を議論し、鉄鋼中のセメントタイトのオストワルド成長に関する新しい理論的な取扱いを提出する。

II. 析出モデル

従来の理論では、析出物の相対位置関係については、特定していない。しかし応力場における拡散や塑性変形を取扱う時には、この相対位置関係が重要である。

そのため、ここでは析出物とそのテリトリーについて、Fig.1 のような球状モデルを考える。

Fig.1 Globular model of precipitated particles and their territories.

ここに、 r_a は析出物を球形で近似した時の半径、 r_b はその析出物のテリトリーとして、同じく球形で近似した時の半径とし、各々の r_a , r_b の間には比例関係が成立つものとする。したがって、一般に析出物の体積比が与えられると r_a/r_b は求められる。

ここでは、 r_a は時間と共に変化しているの、必ずしも析出物とそのテリトリーの大きさの間に上記比例関係が成立っているわけではないが、定性的にいえば、析出進行中については、良い近似を得ることは確かであろうし、またオストワルド成長段階でも、収縮粒が一定の大きさ以下になると急速に消滅することから考えて、大きな差異とはならないであろう。

このような近似モデルをつくると、多様な析出物の大きさの分布をもつ実際の析出状況についても、個々の粒の成長・収縮の問題に分解して考えることができるので、取扱いが非常に簡便化される。すなわち、オストワルド成長段階について考察する場合には、(1)その時点で、成長も

収縮もしない半径 $\bar{r}_a$ の析出物ならびにそのテリトリー $\bar{r}_b$ と (2)一般化した半径 r_a の析出物ならびにそのテリトリー r_b について検討することで問題を解ける。

以上の準備をした上で、析出によって生ずる体積の不一致ならびにその結果生ずる応力場がオストワルド成長にどのような影響をもたらすかについて、塑性変形を伴う場合と塑性変形を伴わない場合に分けて検討する。

なお析出反応としては、最も一般的な表現として

を用いる。A, B, C はそれぞれ元素に対応する。

III. 塑性変形を伴わない場合

基本式としては、Gibbs-Duhem の式

$$C_A d\mu_A + C_B d\mu_B + C_C d\mu_C + \dots = dP \quad (2)$$

から出発する。 C_A , C_B , C_C 等および μ_A , μ_B , μ_C 等は、各々成分 A, B, C 等のモル濃度と化学ポテンシャルを示し、 P は系の圧力を示す。

まず、母相側について、Gibbs-Duhem の式を適用する。成長あるいは収縮している析出物半径 r_a の粒の界面部と、成長も収縮もしない半径 $\bar{r}_a$ の粒の界面部に着目し、その差分をとると次式が得られる。

$$C_A d\mu_A + C_B d\mu_B + C_C d\mu_C + \dots = \Delta P \quad (3)$$

また同様に析出物側について整理すると、析出物と母相の間に界面張力が加わり

$$C_A^0 d\mu_A + C_B^0 d\mu_B + C_C^0 d\mu_C + \dots = \Delta P + (2\sigma/r_a - 2\sigma/\bar{r}_a) \quad (4)$$

が得られる。ここに

$\Delta\mu_N = \mu_N - \bar{\mu}_N$: 半径 r_a と $\bar{r}_a$ の粒の成分 N の化学ポテンシャルの差

$\Delta P = P - \bar{P}$: 半径 r_a と $\bar{r}_a$ の粒の表面に働いている圧力の差

σ : 母相と析出相の間の界面エネルギー

C_N^0 : 析出物中の成分 N のモル濃度で a/V_θ などに対応。
 V_θ は析出物 $[A_a B_b C_c \dots]$ のモル体積

である。

一方、半径 r_a の析出物の成長あるいは収縮の速度と、その周辺での各元素 N の流束の関係について整理すると、一般的に次のように表わせる。

$$(C_N^0 - C_N) \frac{dr_a}{dt} = - \frac{C_N D_N}{RT} \left(\frac{d\mu_N}{dr} \right)_{r=r_a} \quad (5)$$

ここに、 R は気体定数、 T は絶対温度、 D_N は元素 N の拡散係数である。

さて、ここで各元素の拡散が定常状態を示すものとする、半径 r のところで析出物へ向う各成分の流束を積分したものは、 r と無関係に一定でなければならない。すなわち

$$4\pi r^2 \frac{d\mu_N}{dr} = \text{一定} \quad (6)$$

が成立つ必要がある。

また対象としている析出物のテリトリの終端 $r=r_b$ では、直接あるいは間接的に、成長も収縮もしない析出物のテリトリの終端 $r=r_b$ に接していることになるので、成長も収縮もしない析出物と圧力・化学ポテンシャルが平衡する。なぜならば、成長も収縮もしない析出物のテリトリ内では、物質の流れがなく、圧力・化学ポテンシャルを一定とみなせるからである。式(6)にこれらの境界条件を入ると

$$\frac{d\mu_N}{dr} = \frac{\Delta\mu_N}{r^2} \left(\frac{r_a r_b}{r_b - r_a} \right) \quad (7)$$

である。これを式(5)に入れて整理する。

$$\Delta\mu_N = \beta (C_N^\theta - C_N) / C_N D_N \quad (8)$$

$$\beta = - (1 - \alpha) r_a RT \left(\frac{dr_a}{dt} \right) \quad (9)$$

ここに $\alpha = r_a / r_b$ で、析出物の体積比から求められる一定値である。

さて、式(8)を式(3)に代入して、 β について解く。

$$\beta = \Delta P / \sum_N \left[\frac{1}{D_N} (C_N^\theta - C_N) \right] \quad (10)$$

この結果を式(8)に戻すと $\Delta\mu_N$ と ΔP の関係が整理される。

$$\Delta\mu_N = \Delta P (C_N^\theta - C_N) / C_N D_N \sum_N \left[\frac{1}{D_N} (C_N^\theta - C_N) \right] \quad (11)$$

これを、さらに式(4)に代入すると $\Delta\mu_N$ は消去され、 ΔP が求められる。

$\Delta P =$

$$\left(\frac{2\sigma}{r_a} - \frac{2\sigma}{r_b} \right) \sum_N \left[\frac{1}{D_N} (C_N^\theta - C_N) \right] / \sum_N \left[\frac{1}{C_N D_N} (C_N^\theta - C_N)^2 \right] \quad (12)$$

よって式(9)、(10)、(12)から最終的に次の式が得られる。

$$\frac{dr_a}{dt} = \frac{2\sigma}{(1 - \alpha) r_a RT} \left(\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right) / \sum_N \left[\frac{1}{C_N D_N} (C_N^\theta - C_N)^2 \right] \quad (13)$$

この微分方程式を解くため、通常のアストワルド成長を取扱うのと全く同様に、 $r_a = 1.5 r_b$ とすると

$$\bar{r}_a^3 = \frac{8\sigma t}{9(1 - \alpha) RT} / \sum_N \left[\frac{1}{C_N D_N} (C_N^\theta - C_N)^2 \right] \quad (14)$$

が得られ、これが求める一般解である。

この一般解が従前の検討結果とどのような関係にあるか以下対比検証する。

1. Li らの成長式との比較

Li ら⁽⁶⁾は、連結拡散の考え方のもとで、2成分系のアストワルド成長問題を解いて、鉄鋼中でのセメンタイト (Fe_3C) の成長式を次のように与えている。

$$\bar{r}_a^3 = \frac{8\sigma t}{9RT} \cdot \frac{C_{\text{Fe}} D_{\text{Fe}} C_{\text{C}} D_{\text{C}} V_{\text{Fe}}^2 V_{\text{C}}}{C_{\text{Fe}} D_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}}^2 + C_{\text{C}} D_{\text{C}} V_{\text{C}}^2} \left[V_{\text{Fe}} + \frac{C_{\text{C}}}{C_{\text{Fe}}} V_{\text{C}} \right] \quad (15)$$

ここに、 V_{Fe} 、 V_{C} は各々 Fe、C のモル体積であり、母相中も析出物中も変わらないものとして考え、 $V_\theta = 3V_{\text{Fe}} + V_{\text{C}}$ が成立しているものとしている。

これに対し、今回の一般解では、 C_{Fe} 、 C_{C} のみで示しており、比較のためには形式をあわせる必要がある。そのた

め $V_\theta = 3V_{\text{Fe}} + V_{\text{C}}$ と同様の考え方で、析出物のモル体積 V_θ を

$$V_\theta = aV_{\text{A}} + bV_{\text{B}} + cV_{\text{C}} + \dots \quad (16)$$

と表わす。ここに V_{N} は成分 N のモル体積で、母相中では、その定義から

$$C_{\text{A}} V_{\text{A}} + C_{\text{B}} V_{\text{B}} + C_{\text{C}} V_{\text{C}} + \dots = 1 \quad (17)$$

を満たす。

式(16)、(17)を用い式(14)を変形して式(15)に近い表示をとると、次のようになる。

$$\bar{r}_a^3 = \frac{8\sigma t}{9(1 - \alpha) RT} \cdot \frac{C_{\text{Fe}} D_{\text{Fe}} C_{\text{C}} D_{\text{C}} V_\theta^2}{C_{\text{Fe}} D_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}}^2 + C_{\text{C}} D_{\text{C}} V_{\text{C}}^2} \left(\frac{1}{C_{\text{Fe}} - 3C_{\text{C}}} \right)^2 \quad (18)$$

一方、Li らの結果も変形すると

$$\bar{r}_a^3 = \frac{8\sigma t}{9RT} \cdot \frac{C_{\text{Fe}} D_{\text{Fe}} C_{\text{C}} D_{\text{C}} V_\theta^2}{C_{\text{Fe}} D_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}}^2 + C_{\text{C}} D_{\text{C}} V_{\text{C}}^2} \cdot \frac{1 + C_{\text{C}} V_{\text{C}}}{C_{\text{Fe}}^2 (1 - C_{\text{C}} V_{\text{C}})} \quad (19)$$

である。(1 - α) の項を除けば、 C_{C} が小さい値をとる時には、両式はおおよそ一致する。わずかな差が認められるのは、Li らの方法では、もともと流束のバランスを考える時に一部省略をはかっているからである。

2. Wey らの成長式との比較

鉄鋼中で合金炭化物が析出するような場合には炭化物の組成を金属元素だけの存在比で示した方が便利である。例えば $(\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y)_a \text{C}_b$ のように表わす。一方母相中の合金元素 M の濃度もモル分率 x で与える。この場合式(14)は

$$\begin{aligned} \bar{r}_a^3 = & \frac{8\sigma V_\theta^2 t}{9(1 - \alpha) RT} / \left[a^2 (y - x)^2 \left(\frac{1}{C_{\text{Fe}} D_{\text{Fe}}} + \frac{1}{C_{\text{M}} D_{\text{M}}} \right) \right. \\ & + 2a (y - x) (b - C_{\text{C}} V_\theta) \\ & \left. + \left(\frac{1}{D_{\text{Fe}}} - \frac{1}{D_{\text{M}}} \right) + V_{\text{C}}^2 (b - C_{\text{C}} V_\theta)^2 \left(\frac{1}{D_{\text{Fe}}} + \frac{1}{D_{\text{M}}} \right) \right. \\ & \left. + \frac{1}{C_{\text{C}} D_{\text{C}}} (b - C_{\text{C}} V_\theta)^2 \right] \quad (20) \end{aligned}$$

となる。ここで $D_{\text{Fe}} = D_{\text{M}}$ 、 $V_{\text{Fe}} = V_{\text{M}}$ として式(20)を簡略化する。

$$\begin{aligned} \bar{r}_a^3 = & \frac{8\sigma V_\theta^2 t}{9(1 - \alpha) RT} / \left[\frac{a^2 (y - x)^2}{x (x - 1) D_{\text{M}} (C_{\text{Fe}} + C_{\text{M}})} \right. \\ & + \frac{(C_{\text{Fe}} + C_{\text{M}}) (b - C_{\text{C}} V_\theta)^2 V_{\text{C}}^2}{D_{\text{M}}} + \frac{(b - C_{\text{C}} V_\theta)^2}{C_{\text{C}} D_{\text{C}}} \left. \right] \quad (21) \end{aligned}$$

さらに $C_{\text{C}} D_{\text{C}}$ が十分大きく、かつ

$$\frac{(y - x)^2}{x (1 - x)} a^2 V_{\text{M}}^2 \gg b^2 V_{\text{C}}^2 \quad (22)$$

が成立つならば、アストワルド成長は、成分 M の拡散に支配され

$$\begin{aligned} \bar{r}_a^3 = & \frac{8\sigma V_\theta^2 D_{\text{M}}}{9a^2 (1 - \alpha) V_{\text{M}} RT} \cdot \frac{x (1 - x)}{(y - x)^2} t \\ = & \frac{8\sigma V_\theta^2 D_{\text{M}}}{9a^2 (1 - \alpha) V_{\text{M}}} \cdot \frac{1 - x}{x (K - 1)^2} t \quad (23) \end{aligned}$$

である。ただし K は析出物への成分 M の分配率で、 y/x である。

この結果は Björklund ら⁽⁷⁾が、鉄鋼中の合金セメンタイトのオストワルド成長について求めた結果

$$\bar{r}_a^3 = \frac{8\sigma V_\theta D_M}{27RTx(K-1)^2} t \quad (24)$$

あるいは、Björklund らの方法を一般化して、Wey ら⁽⁸⁾が求めた結果

$$\bar{r}_a^3 = \frac{8\sigma V_\theta D_M x}{9aRT(y-x)^2} t \quad (25)$$

と比較し、 $(1-\alpha)$ の項を除けば、おおよそ一致する。なぜならば

$$\begin{aligned} (1-x) \left(\frac{V_\theta}{aV_M} \right) &= (1-x) \left(\frac{aV_M + V_C}{aV_M} \right) \\ &= (1-x) \left(1 + \frac{V_C}{aV_M} \right) \end{aligned} \quad (26)$$

であり、 V_C/aV_M が小さければ、1となるからである。違いは、Björklund らあるいは Wey らが成分 M の単独拡散を解いていることによる。

以上のように式 (14) で得た多成分系一般解は、従来の検討結果をすべて包括し、かつより厳密化したものとなっている。

IV. 塑性変形を伴う場合

析出によって生ずる体積の不一致を解消するために起る拡散については、析出物界面周辺に働く圧力を駆動力として解析すればよいことを前章で示した。その際の圧力は、塑性変形が起らないことを前提とすれば式 (12) で与えられる。

問題となるのは、この圧力が、 $r=r_a \sim r_b$ の中空球を塑性変形し得るレベルに到達している場合である。一般的にいても、オストワルド成長の初期段階では、 $r_a, \bar{r}_a$ は非常に小さい値をとり得るので、圧力が塑性変形レベルに到達することは必然的ともいえる。

その場合には、体積不一致の解消が極めて短時間に起るため、オストワルド成長は非常に様子の異なったものとなるであろう。これらの問題は、鉄鋼中の炭化物・窒化物の析出を取扱う上で、重要な意味をもっているにもかかわらず、まだその定量的な議論が行われていない。

本章では、塑性変形と拡散が混合するような領域あるいは、クリープ変形領域を主対象として議論を進める。

そのために、まず析出物周囲の母相の中空球におよぼす圧力とその中空球に誘起される弾塑性変形の解析からはじめる。析出物とそのテリトリーについての考え方は、ここでも Fig.1 によるものとする。その中空球の状況は Fig.2 のようになる。

この場合に起る塑性変形のおよぶ範囲と圧力の関係や変位については、次のように与えられる⁽⁹⁾。

塑性変形のおよぶ範囲と圧力の関係

$$P = 2\sigma_s \left[\ln \left(\frac{r_c}{r_a} \right) + \frac{1}{3} \left(1 - \frac{r_c^3}{r_b^3} \right) \right] \quad (27)$$

r_a : Precipitated particle radius

r_b : Territory boundary radius

r_c : Plastic deformation limit

Fig.2 Plastic and elastic deformation around a precipitated particle.

$$\begin{aligned} \text{変位} \quad \frac{(u)_{r=r_a}}{r_a} &= \frac{\sigma_s}{E} \left[(1-\nu) \frac{r_c^3}{r_a^3} - \frac{2}{3} (1-2\nu) \left(1 - \frac{r_c^3}{r_b^3} \right) - 2(1-2\nu) \ln(r_c/r_a) \right] \end{aligned} \quad (28)$$

ここに σ_s は耐力またはクリープ強度、 E は縦弾性係数、 ν はポアソン比である。以下議論を単純化するため、Fe-C 系におけるセメンタイトの成長について検討を進める。

1. Fe の拡散が非常に小さい場合

最初に極端な例として Fe-C 系で C は早く拡散するが Fe は全く拡散できない場合について考える。その場合には体積不一致分はすべて弾塑性変形および塑性変形によって解消されなければならない。そして析出すべき量のすべてが析出終了した段階で、もし塑性変形域がそのテリトリー内におさまるならば、析出物のまわりには式 (27) で計算される圧力が存在し、Fe が拡散しないかぎりそのまま残る。

これは、Fig.2 の中空球の内径を

$$r_a (3V_{Fe}/V_\theta)^{1/3} = r_a / (1 + V_C/3V_{Fe})^{1/3} \quad (29)$$

とし、その径と同じ球を装入した上で、この球を $r=r_a$ ままで膨張させた時の圧力を計算することで与えられる。この膨張率は析出物の体積不一致の割合と対応している。すなわち式 (28) より

$$\begin{aligned} \frac{u}{r_a} &= 1 - 1 / (1 + V_C/3V_{Fe})^{1/3} \approx V_C/9V_{Fe} \\ &= \frac{\sigma_s}{E} \left[(1-\nu) \left(\frac{r_c}{r_a} \right)^3 - \frac{2}{3} (1-2\nu) \left(1 - \frac{r_c^3}{r_b^3} \right) - 2(1-2\nu) \ln \frac{r_c}{r_a} \right] \approx \frac{\sigma_s}{E} (1-\nu) \left(\frac{r_c}{r_a} \right)^3 \end{aligned} \quad (30)$$

である。したがって式 (27)、(30) より

$$P = 2\sigma_s \left[\ln \left(\frac{r_c}{r_a} \right) + \frac{1}{3} \left(1 - \frac{r_c^3}{r_b^3} \right) \right] \approx 2\sigma_s \ln \left(\frac{r_c}{r_a} \right) \\ = \frac{2}{3} \sigma_s \ln \left[\frac{V_C E}{V_{Fe} (1-\nu) \sigma_s} \right] \quad (31)$$

である。一部近似をとり計算項を省略しているが、これは $r_c/r_a > 3$ 程度を前提とすれば十分成立つからである。

このように、もし $r_c < r_b$ が成立つならば、析出物表面に形成される圧力は、Fe の拡散による緩和が起らないかぎり粒径によらず、また成長粒あるいは収縮粒によらず一定値をとる。そしてこのような状況下でも、粒の大きさの差にもとづく界面エネルギーの差は存在し、C を動かし、オストワルド成長を起しうる。その際には粒の界面に働く圧力は、成長粒でも非成長粒でも式 (31) で与えられるように一定であり相殺されるため、あたかも全く圧力が存在しない状況すなわち溶液中のオストワルド成長に近づくため、その成長則は

$$\bar{r}_a^3 = \frac{8\sigma V_\theta^2 C_C D_C}{9(1-\alpha) RT} t \quad (32)$$

で与えられる。

これは、一見奇妙な現象であり、 D_C と D_{Fe} の関係でいうと $D_C \gg D_{Fe}$ の場合には遅い方の拡散種である Fe の拡散支配が成立つのに対し、さらに D_{Fe} が小さくなり $D_{Fe} \approx 0$ になると逆に C の拡散支配となるということを示している。

しかし、このような関係は Fe がわずかでも拡散できるようにするとだいぶ様子が異なる。その状況を知るため、今成長も収縮もしない半径 $\bar{r}_a$ の粒の表面に働く圧力が Fe の拡散により経時的にどのように緩和されるかを求めてみる。この場合、拡散は弾性領域 ($\bar{r}_c < r < \bar{r}_b$) のみで意味をもつので、この領域で Fe が定常状態の拡散を起すものとして流束を計算し、変位 u との関係を表式 (5) ~ (7) の考え方と同様に求める。

$$\frac{du}{dt} = - \frac{1}{C_{Fe}} \left(\frac{\bar{r}_c}{\bar{r}_a} \right)^2 \frac{C_{Fe} D_{Fe}}{RT} \left(\frac{d\mu_{Fe}}{dr} \right)_{r=\bar{r}_c} \\ = - \frac{2\sigma_s D_{Fe} \bar{r}_b \bar{r}_c}{3C_{Fe} RT \bar{r}_a^2 (\bar{r}_b - \bar{r}_c)} \quad (33)$$

また式 (28) より

$$\frac{u}{\bar{r}_a} \approx \frac{\sigma_s}{E} (1-\nu) \left(\frac{\bar{r}_c}{\bar{r}_a} \right)^3 \quad (34)$$

であり、微分すると

$$\frac{du}{dt} = \frac{3\sigma_s (1-\nu)}{E} \left(\frac{\bar{r}_c}{\bar{r}_a} \right)^2 \frac{d\bar{r}_c}{dt} \quad (35)$$

である。ここで $\bar{r}_c$ の変化する範囲を小さいものとし式 (34), (35) を解くと次のようになる。

$$\bar{r}_c = (\bar{r}_c)_0 - \frac{2ED_{Fe}}{9(1-\nu) C_{Fe} RT} \cdot \frac{\bar{r}_b}{(\bar{r}_c)_0 [\bar{r}_b - (\bar{r}_c)_0]} t \quad (36)$$

ただし、 $(\bar{r}_c)_0$ は $\bar{r}_c$ の初期値で式 (30) より

$$(\bar{r}_c)_0 = \bar{r}_a \left[\frac{V_C E}{9V_{Fe} (1-\nu) \sigma_s} \right]^{1/3} \quad (37)$$

で与えられる。したがって圧力の経時変化は式 (27) より

$$P \approx 2\sigma_s \ln \left(\frac{\bar{r}_c}{\bar{r}_a} \right) \approx 2\sigma_s \ln B \\ - \frac{4\sigma_s E D_{Fe}}{9(1-\nu) C_{Fe} RT} \cdot \frac{t}{\bar{r}_a^2 B^2 (1-\alpha B)} \quad (38)$$

である。ただし

$$B = \frac{(\bar{r}_c)_0}{\bar{r}_a} = \left[\frac{V_C E}{9V_{Fe} (1-\nu) \sigma_s} \right]^{1/3} \quad (39)$$

で、Fe-C 系の場合、 $E/\sigma_s \approx 1000 \sim 5000$ なので $B \approx 5 \sim 6$ である。式 (38) の圧力変化が界面張力の差より小さい範囲では、C の拡散支配が成立つ。 $r_a = 1.5\bar{r}_a$ とすれば、その条件は

$$\frac{2\sigma}{\bar{r}_a} - \frac{2\sigma}{r_a} = \frac{2\sigma}{3\bar{r}_a} > \frac{4\sigma_s E D_{Fe}}{9(1-\nu) C_{Fe} RT} \cdot \frac{t}{\bar{r}_a^2 B^2 (1-\alpha B)} \quad (40)$$

すなわち

$$\frac{\bar{r}_a}{t} > \frac{2\sigma_s E D_{Fe} V_{Fe}}{3\sigma (1-\nu) RT B^2 (1-\alpha B)} \quad (41)$$

となる。ただし $\alpha B < 1$ が条件である。

2. 非成長粒周辺の圧力が残らない場合

前節で得た式 (41) の条件が成立たなくなった場合や $\alpha B > 1$ のような場合には、非成長粒あるいは非収縮粒のまわりから圧力が消滅する。しかし成長粒あるいは収縮粒のまわりには塑性変形を起しうるレベルの圧力が生じている。この場合には式 (3), (4) から

$$C_{Fe} \Delta \mu_{Fe} + C_C \Delta \mu_C = P \quad (42)$$

$$3\Delta \mu_{Fe} + \Delta \mu_C = V_\theta (P + 2\sigma/r_a - 2\sigma/\bar{r}_a) \quad (43)$$

が成立つ。 C_C は十分に小さい値なので

$$\Delta \mu_C \approx 2\sigma V_\theta (1/r_a - 1/\bar{r}_a) + V_C P \quad (44)$$

である。また P は成長粒 $r=r_a$ のテリトリ-全域で塑性変形を起すに十分なレベル、すなわち

$$P = 2\sigma_s \ln \left(\frac{r_b}{r_a} \right) = 2\sigma_s \ln \left(\frac{1}{\alpha} \right) \quad (45)$$

となる必要があると同時に、この圧力の存在によって、C の拡散が完全に遅滞されるようなことがないよう $\Delta \mu_C$ が十分 0 に近い負の値をとる必要がある。取扱いの便利のため $\Delta \mu_C \approx 0$ とすると

$$2\sigma V_\theta \left(\frac{1}{\bar{r}_a} - \frac{1}{r_a} \right) \approx V_C P = 2\sigma_s V_C \ln \left(\frac{1}{\alpha} \right) \quad (46)$$

が成立つ必要があり、 $r_a = 1.5\bar{r}_a$ とすれば

$$\bar{r}_a \approx \frac{\sigma V_\theta}{3\sigma_s V_C \ln(1/\alpha)} \quad (47)$$

である。

ところで、Fe の耐力 σ_s は厳密に考えると、変形速度の極めてゆるやかな時は、クリープ強度をとるべきであり、一般に変形速度 $\dot{\epsilon}$ と次のような関係で結ばれている。

$$\dot{\epsilon} = A (\sigma_s/E)^n \exp(-Q_C/RT) \quad (48)$$

今検討している系では、塑性変形が起るか起らないかは、 $r=r_b$ の部分であり、その部分の変形速度は粒の成長速度との関係で、

$$\dot{\epsilon} = -\frac{1}{r_b} \left(\frac{r_b}{r_a} \right)^3 \frac{dr_a}{dt} \left(\frac{V_C}{V_\theta} \right) = -\frac{1}{r_b \alpha^3} \left(\frac{V_C}{V_\theta} \right) \frac{dr_a}{dt} \quad (49)$$

である。式 (47), (48), (49) から

$$\sigma_s^n = \frac{E^n}{\alpha^3 r_b} \left(\frac{V_C}{V_\theta} \right) \frac{dr_a}{dt} / A \exp(-Q_C/RT) \quad (50)$$

$$\approx \left[\frac{\sigma V_\theta}{3 r_a V_C \ln(1/\alpha)} \right]^n = \left[\frac{\sigma V_\theta}{2 r_a V_C \ln(1/\alpha)} \right]^n$$

の関係が得られるので, r_a に関して積分すると

$$\bar{r}_a^n \approx n \alpha^2 A \exp(-Q_C/RT) \left(\frac{V_\theta}{V_C} \right) \left[\frac{\sigma V_\theta}{2 E V_C \ln(1/\alpha)} \right]^n t \quad (51)$$

が得られる。ここに n, A, Q_C は定数であり, 桜井ら⁽¹⁰⁾が純鉄について測定した結果では, $n=4.9, A=3 \times 10^{26} \text{ s}^{-1}, Q_C=218000 \text{ J/mol}$ である。 $r_a=1.5 \bar{r}_a$ の関係でもとに戻した表示にすると

$$\bar{r}_a^n \approx n \alpha^2 A \exp(-Q_C/RT) \left(\frac{V_\theta}{V_C} \right) \left[\frac{\sigma V_\theta}{3 E V_C \ln(1/\alpha)} \right]^n t \quad (52)$$

である。

V. セメントイト成長の考察

鉄鋼中のセメントイトのオストワルド成長に関する報告には, Bannyh⁽¹¹⁾, Airey ら⁽¹²⁾, Mukherjee ら⁽¹³⁾, Vedula ら⁽¹⁴⁾, Sakuma ら⁽¹⁵⁾らのものがある。

佐久間⁽¹⁶⁾は, これらの実測結果について解説しているが, それによれば, 実際に起っているオストワルド成長の速度は, Li ら⁽⁵⁾の求めた連結拡散として考えると大きすぎるし, 炭素の拡散支配として考えると小さすぎ, 実際には体積の不一致の解消が, 転位の形成(塑性変形)と連結拡散の両者によって起っているものと推論している。これは定性的には間違いのないところと考えられるが, 炭素の拡散支配と連結拡散支配では, その速度で $C_C D_C V_C^2 / D_{Fe} V_{Fe}$ すなわち $10^3 \sim 10^4$ 倍も異なり, 実際に起っている現象を説明するには不十分である。

ここでは, 今までの検討結果をふまえ, セメントイトのオストワルド成長では何が起っているのか, 各種前提条件のもとで計算し, 比較する。

(1) 塑性変形域が全域におよばず, かつ Fe の拡散が非常に小さい場合

[条件式]

$$\alpha^3 V_C E / 9 V_{Fe} (1-\nu) \sigma_s < 1$$

$$\frac{\bar{r}_a}{t} > \frac{2 \sigma_s E D_{Fe} V_{Fe}}{3 \sigma (1-\nu) R T B^2 (1-\alpha B)}$$

$$\text{ただし } B = [V_C E / 9 V_{Fe} (1-\nu) \sigma_s]^{1/3}$$

[成長式]

$$\bar{r}_a^3 = \frac{8 \sigma V_\theta^2 C_C D_C}{9 (1-\alpha) R T} t$$

(2) 上記以外で塑性変形が起っている場合

[条件式]ならびに[成長式]

$$\bar{r}_a^n \approx n \alpha^2 A \exp(-Q_C/RT) \left(\frac{V_\theta}{V_C} \right)$$

$$\left[\frac{\sigma V_\theta}{3 E V_C \ln(1/\alpha)} \right]^n t$$

(3) 塑性変形が起らない場合

[成長式]

$$\bar{r}_a^3 = \frac{8 \sigma V_\theta^2 D_{Fe}}{9 (1-\alpha) R T} \left(\frac{V_{Fe}}{V_C^2} \right) t$$

なお, 計算に用いる諸数値については, Table 1 ならびに以下に示す。

$$\sigma = 0.7 \text{ J/m}^2$$

$$V_{Fe} = 7.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$V_C = 2.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$V_\theta = 23.4 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\alpha = r_a/r_b = (\text{鋼中 C のモル分率} \times V_\theta/V_{Fe})^{1/3}$$

$$n = 4.9^{(10)}$$

$$A = 3 \times 10^{26} \text{ s}^{-1(10)}$$

$$Q_C = 218000 \text{ J/mol}^{(10)}$$

計算結果を Bannyh ら⁽¹¹⁾, Airey ら⁽¹²⁾, Mukherjee ら⁽¹³⁾, Vedula ら⁽¹⁴⁾, Sakuma ら⁽¹⁵⁾の実測値と対比して,

Fig. 3, Fig. 4 に示す。図中では α の値として, 炭素含有

Table 1 σ_s, E, D_C, D_{Fe} and C_C in iron for calculation.

Temp. K	σ_s J/m ²	E J/m ³	ν	D_C m ² /s	D_{Fe} m ² /s	C_C mol/m ³
773	11×10^7	11×10^{10}	0.33	4×10^{-12}	5×10^{-23}	0.3×10^{-10}
873	8×10^7	8×10^{10}	0.33	2×10^{-11}	1×10^{-20}	0.6×10^{-10}
973	5×10^7	5×10^{10}	0.33	8×10^{-11}	5×10^{-16}	1.1×10^{-10}

Fig. 3 Comparison between experimental and calculated coarsening of cementite particles (973 K).

Fig.4 Comparison between experimental and calculated coarsening of cementite particles (773 K).

量を 0.25 wt% とした時の 0.34 と 0.75 wt% とした時の 0.49 の両方について示している。

この結果からみると、773 K の場合は Fe の拡散で体積不一致を解消しているともいえるし、またクリープ変形によりその体積の不一致を解消しているともいえる。もともと、クリープ変形そのものが拡散と関連する領域もあるので、おおまかにいえば、Fe の拡散支配が成立しているといってもよいであろう。しかし 773 K の場合には、Fe の拡散により体積の不一致を解消しているとは、とても考えられない。したがって、この場合には、析出に伴う圧力場により周辺にクリープ変形が起り、変形速度とクリープ強度の関係から、その成長則が決ってくると考えるべきであろう。

VI. 結 言

固相中におけるオストワルド成長について、応力場の考えを導入して、理論的な検討を行い、その結果を利用して鉄鋼中のセメンタイトの粗大化について考察を行い、次のようなことを明らかにした。

(1) 固相中では、析出物の成長・収縮に伴い体積の不一致が生ずるが、これが拡散により解消されるにせよ、塑性変形により解消されるにせよ、応力の状況について正しく理解することが重要である。

(2) そのため、Gibbs-Duhem の式から出発し、粒のまわりに働く応力ポテンシャルと拡散の関係を解析し、オストワルド成長の多成分系問題を考察した結果、塑性変形を伴わない場合の成長則として

$$\bar{r}_a^3 = \frac{8\sigma t}{9(1-\alpha)RT} \bigg/ \sum_N \left[\frac{1}{C_N D_N} (C_N^0 - C_N)^2 \right]$$

を得た。これは Li らの求めた 2 元系の解、Björklund あるいは Wey らが求めた合金炭化物の成長則のいずれも包括する多成分系一般解となっている。

(3) 析出等による体積不一致の解消に塑性変形を伴う時には、拡散が全く起らず、応力場が保存される場合や、非成長粒のまわりで応力解放が起る場合があり、それぞれの場合について、その条件式と成長則を求めた。

(4) 以上の結果を利用し、鉄鋼中のセメンタイトのオストワルド成長について考察したところ、773 K では主として Fe の拡散により体積の不一致を解消しているが、773 K では、クリープ変形により、その不一致を解消していることを明らかにした。

文 献

- (1) G.W.Greenwood : Acta Metall., **4** (1956), 243.
- (2) I.M.Lifshitz and V.V.Slyozov : J.Phys. Chem. Solids, **19** (1961), 35.
- (3) C.Wagner : Z.Elektrochem., **65** (1961), 581.
- (4) R.A.Oriani : Acta Metall., **12** (1964), 1399.
- (5) Che-Yu Li, J.M.Blakely and A.H.Feingold : Acta Metall., **14** (1966), 1397.
- (6) 平野賢一 : 合金の析出, 幸田成康監修, 丸善, (1972), 193.
- (7) S.Björklund, L.F.Donaghey and M.Hillert : Acta Metall., **20** (1972), 867.
- (8) M.Y.Wey, T.Sakuma and T.Nishizawa : Trans. JIM, **22** (1981), 733.
- (9) 機械工学便覧, 改訂第 6 版, 日本機械学会編, (1977), 4-102.
- (10) 桜井茂雄, 阿部勝憲, 吉永日出男, 諸住正太郎 : 日本金属学会誌, **42** (1978), 432.
- (11) O.Bannyh, H.Modin and S.Modin : Jernkont. Annlr, **146** (1962), 774.
- (12) G.P.Airey, T.A.Hughes and R.F.Mehl : Trans. Metall. Soc. AIME, **242** (1968), 1853.
- (13) T.Mukherjee, W.E.Stumpf, C.M.Sellars and W.J.McG.Tegart : J.Iron Steel Inst., **207** (1969), 621.
- (14) K.M.Vedula and R.W.Heckel : Metall. Trans., **1** (1970), 9.
- (15) T.Sakuma, N.Watanabe and T.Nishizawa : Trans. JIM, **21** (1980), 159.
- (16) 佐久間健人 : 日本金属学会会報, **20** (1981), 247.