フェライト系ステンレス鋼におけるニオブ析出物の競合反応モデリング

藤田 展弘*・菊池 正夫*

Modelling Simultaneous Reactions of Niobium Precipitates in Ferritic Stainless Steels

Nobuhiro FUJITA and Masao KIKUCHI

Synopsis : Niobium is used as an important alloying element in the design of heat-resistant ferritic stainless steels for automotive exhaust systems. When in solid solution, the niobium improves both the high temperature strength and the resistance to thermal fatigue. However, it also forms several kinds of precipitates during service at elevated temperatures, making it important to understand the kinetics of its precipitation and coarsening. In the present work, the kinetics of simultaneous reactions of niobium precipitates in ferrite have been modelled, taking into account the multicomponent nature of the diffusion process whilst at the same time allowing for capillarity effects. The model can predict not only volume fraction changes but also particle size. The experimental results on Fe_2Nb Laves phase and $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{C}$ carbide in a 19Cr-0.8Nb steel have been obtained and shown to be comparable to the calculations with new simultaneous model.

Key words: precipitation; modelling; ferritic stainless steel; niobium alloyed steel.

1. 緒言

環境保護の観点から自動車の燃費改善と排気ガス浄化の必要性がクローズアップされている。燃費改善と排気ガス浄化を推進するには、車体を軽量化し、排気ガスを高温化することが有効である。このため、排気マニホールドやフロントパイプなどの排気系部品の材料を薄肉化し、耐熱性を向上させることが必要となる。このような背景から、排気系材料として高温強度に優れたフェライト系ステンレス鋼の開発が行われてきた¹⁻⁵⁾。これまで、Nbの添加がフェライト系ステンレス鋼の高温強度および耐熱疲労性改善に有効で、この効果は固溶Nbに起因するとの報告がある⁵⁾。一方、Nbは反応性の高い元素であるため高温使用時にどのくらいの量が固溶状態にあるのか知ることが部材の寿命を知る上で重要となる。Nb析出の速度論的研究については、HSLA鋼のオーステナイト域でのNbCの析出モデルに関する研究が多くある⁶⁻¹⁰⁾。しかし、フェライト域での析出モデルは少ない¹¹⁾。また、Nb添加のフェライト系ステンレス鋼ではMX（ここでMは置換型元素、Xは侵入型元素）型の炭窒化物だけでなく M_6C 型の炭化物や Fe_2Nb などの複数種の析出物が同時に析出する^{3,5)}。このような複数種の析出物の競合反応に関する研究は、低合金耐熱鋼における合金炭化物に関するものが多く¹²⁻¹⁵⁾、単一の炭化物だけでなく金属間化合物の析出も取り入れた競合析出反応に関するモデルはほとんどない¹⁶⁾。本報告では、Nb含有フェライト系ステンレス鋼の高温使用中に生じる炭化物および金

属間化合物といった複数種のニオブ析出物の競合反応について、各相の体積率および粒子サイズの変化についてモデル化を試みた。

2. 実験方法

Table 1に示す化学組成の供試材を、真空溶解にて10 kg溶製し、1250°Cに加熱して、熱間圧延にて板厚12 mmとした。熱間圧延は900°Cで終了させ、その後空冷とした。この熱延材を1000°C×10 minの焼鈍後水焼入れし、焼鈍材を作成した。その後、熱延焼鈍材を、排ガス最高温度付近である950および1000°Cで最長500 hの時効をほどこして時効材を作成した。これら焼鈍材および時効材の組織解析を行い、高温長時間使用中の析出挙動について調査した。析出物を定電位電解法により抽出して、得られた残渣について定量化学分析およびX線回折を行った。また、透過電子顕微鏡による抽出レプリカ観察にて析出物形態の変化を調査した。レプリカ試料は定電位電解エッチングおよびカーボン蒸着により作製し、最終的に3 mm径のCuグリッド上に蒸着膜を載せることで電顕観察に用いた。本鋼における平衡相と考えらる M_6C タイプの炭化物^{11,17)}について

Table 1. Concentration in mass% of the major alloying elements in the niobium-alloyed ferritic stainless steel studied here.

Steel	C	Si	Mn	Cr	Nb	N
19Cr-0.8Nb	0.014	0.3	0.2	19.6	0.78	0.016

Table 2. X-ray and chemical analyses of extraction residues from 19Cr–0.8Nb mass% steel.

Aging conditions		Precipitates detected			Each element in precipitates / mass %			
Aging temperature / °C	Aging time / h	Nb(C, N)	M ₆ C: Fe ₃ Nb ₃ C	Fe ₂ M : Fe ₂ Nb	Nb	Fe	Cr	N
As annealed at 1000°C		S	VS	W	0.204	0.214	0.042	0.014
950	1	VS	VS	VS	0.407	0.326	0.051	0.015
	8	S	VS	W	0.460	0.298	0.048	0.016
	20	S	VS	W	0.458	0.289	0.047	0.016
	50	S	VS	VW	0.432	0.247	0.044	0.013
	100	VW	VS	-	0.443	0.234	0.041	0.014
1000	20	W	VS	-	0.362	0.171	0.037	0.015

VW, W, S and VS stand for very weak, weak, strong and very strong X-ray intensities respectively.

Fig. 1. Transmission electron micrographs of extraction replicas for a 19Cr–0.8Nb mass% steel aged at 950°C for (a) 20 h and (b) 100 h.

は、析出から粗大化過程にいたるまでの粒子径分布および平均粒子径を円相当径として測定した。粒子径測定は少なくとも100個以上の粒子を測定し、作製したモデルで得られる計算値と比較した。

3. 実験結果

Table 2に焼鈍材および時効材の抽出残渣の分析結果を示す。焼鈍材および時効時間が短い時効材では、Nb(C, N)、Fe₂NbおよびFe₃Nb₃Cの析出が認められる。時効条件が高温・長時間側になるとFe₃Nb₃C析出が顕著となり、他の析出物のX線回折の比強度は弱くなる。また、Nb(C, N)に関しては、残渣中の窒素分析の結果から時効時間が長くなってもそのほとんどが析出物中にあることおよび時効時間に伴いX線回折強度が弱まることからNb(C, N)からNbNへと変化するものと推察される。以上から本鋼におけるニオブ過飽和フェライト固溶体(α)からの析出反応は以下のようになると推定できる。

ここで、α₁およびα₂は各時点で各析出相と共存するフェライト相を示す。

Fig. 1に950°C–20および100 h時効材の抽出レプリカの透過電顕組織を示す。いずれの析出粒子も、比較的球状であることがわかる。Fig. 2に1000°C時効材の時効時間に伴う析出物の形態変化を示す。1000°C時効では、時効時

間が概ね100 hを超えると粗大化する傾向が明確になる。ここで、Table 2に示した結果からもわかるように1000°C時効での生成する析出物のほとんどはFe₃Nb₃Cである。Fig. 3に1000°C–100 h時効材の抽出レプリカの透過電顕組織およびその分析結果を示す。比較的大きな球状粒子のほとんどがFe₃Nb₃Cである。Fig. 4に本鋼の平衡相と考えられるFe₃Nb₃Cの1000°C時効に伴う粒子径分布の変化を示す。時効時間が長時間になると、大きな粒子の割合が増し、小さな粒子の割合が減る。このように時効時間が100 hを超えると粗大化過程に入ることがわかる。

4. モデリング

上述した一連の析出挙動を核生成、成長および粗大化の各過程を後述する理論および仮定を基にモデル化した。なお、Nb(C, N)からNbNへの変化は今回は無視し、NbNの析出として取り扱うこととした。

4.1 核生成

TurnbullとFisherによれば溶質原子の長距離拡散を伴う場合には、単位時間あたりの球状析出物の核生成頻度： I は次式で表される¹⁸⁾。

$$I = N_0 \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{G^* + Q^*}{kT}\right) \dots\dots\dots (1)$$

$$G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2} \dots\dots\dots (2)$$

Fig. 2. Transmission electron micrographs of extraction replica for a 19Cr-0.8Nb mass% steel aged at 1000°C for (a) 1 h, (b) 10 h, (c) 100 h and (d) 500 h.

Fig. 3. Transmission electron micrographs of the precipitates and electron diffraction pattern and EDX spectrum taken from one of them for a 19Cr-0.8 Nb mass% steel aged at 1000°C for 100 h.

Fig. 4. Changes of the particle size distribution with aging time at 1000°C for a 19Cr-0.8Nb mass% steel.

ここで、 N_0 は単位体積あたりの核生成サイト密度、 k はボルツマン定数、 T は温度、 h はプランク定数、 Q^* は母相/核界面で1原子がジャンプするために要する活性化エネルギー

で、 ΔG_v は母相と析出相の単位体積あたりの自由エネルギー差（平衡相又は準安定相が析出する場合にはマイナ

スとなる), σ は母相/析出相間の単位面積あたりの界面エネルギーである。また, 式(1)に $(1 - \nu^\beta / \nu^{\beta\alpha})$ を乗することで析出反応の進行に伴う核生成サイトの競合を考慮した式(3)を本報では核生成速度として用いた¹⁰⁾。

$$I = \left(1 - \frac{\nu^\beta}{\nu^{\beta\alpha}}\right) N_0 \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{G^* + Q^*}{RT}\right) \dots\dots\dots (3)$$

ここで, ν^β は任意の時点での析出相 (β) の体積率, $\nu^{\beta\alpha}$ はフェライト母相と平衡する析出相 (β) の体積率である。

4.2 成長

析出物の成長は, 鋼中の溶質元素の拡散が遅いため溶質元素の拡散に律速される場合が多い。まず, 簡単のため2元系 Fe-M (M は Nb 等の置換型固溶元素) における1次元の平らな界面での成長について考える。Fig. 5 に Fe-M 2元系の場合の母相 (α)/析出物 (β) 界面近傍の溶質原子: M の濃度分布を示す。析出相中は濃度が一定で, 界面近傍では局所的に平衡が成立すると仮定する。Fick の第一法則から界面を横切る Flux: J を求めることができる。この Flux: J は速度: v で移動する界面での溶質原子の母相から析出相への移動量に等しい。したがって, 界面における質量均衡から式(4)の関係が成り立つ。

$$-J = D \frac{\partial c}{\partial z} = v(c_M^{\beta\alpha} - c_M^{\alpha\beta}) \dots\dots\dots (4)$$

ここで D は溶質原子の拡散係数, c は溶質元素濃度, z は1次元成長の成長方向座標, $c_M^{\beta\alpha}$ および $c_M^{\alpha\beta}$ は界面析出相側および母相側の溶質元素の平衡濃度である。Zener は, 濃度勾配を Fig. 5 中の点線で示すように直線近似とすることで, 質量均衡と合わせて過飽和度が小さい時の界面の移動速度を導いた¹⁹⁾。これに基づけば, 界面の位置と時間の関係が下記の様な双曲線的な関係になる。

$$v = D \frac{\Omega}{z_d} \dots\dots\dots (5)$$

$$z = \Omega \sqrt{Dt} \dots\dots\dots (6)$$

ここで, z_d は母相側に生じる拡散場の距離, Ω は過飽和度で $(\bar{c} - c^{\alpha\beta}) / (c^{\beta\alpha} - c^{\alpha\beta})$ と表される。すなわち, 1次元の平面界面の成長を仮定すると, 速度定数は式(5)に示すように過飽和度に等しくなる。これを基に3次元の成長速度は以下のように表すことができる²⁰⁾。本報では析出物粒子が球状であることから, この式により各相の成長速度を求めた。

$$z = \alpha_3 \sqrt{Dt}, \quad \alpha_3 \approx \sqrt{2 \frac{\bar{c} - c^{\alpha\beta}}{c^{\beta\alpha} - \bar{c}}} \dots\dots\dots (7)$$

Fig. 5. An illustration of the solute concentration profile during diffusion-controlled precipitation of β from α . $c^{\beta\alpha}$ and $c^{\alpha\beta}$ are concentrations at the interface α/β in the matrix α and the precipitate β respectively.

ここで, α^3 は3次元の双曲線的成長の係数で近似的に上記のように表すことができる²⁰⁾。

しかし, 実際の耐熱性フェライト系ステンレス鋼には Cr や Nb のような合金元素が添加されているため, 前述のような2元系と言った単純な系ではなく, 多元系の取り扱いが必要となる。例えば M_6C の析出を考える場合, 3元系 Fe-C-M において v 速度で z 方向に移動する界面を考えると, C および M の質量均衡から, 以下の関係が成り立つ。

$$v(c_1^{\beta\alpha} - c_1^{\alpha\beta}) = -D_{11}\nabla c_1 - D_{12}\nabla c_2 \dots\dots\dots (8-1)$$

$$v(c_2^{\beta\alpha} - c_2^{\alpha\beta}) = -D_{22}\nabla c_2 - D_{21}\nabla c_1 \dots\dots\dots (8-2)$$

ここで, c_1 および c_2 は C および置換型溶質元素 M の濃度, D_{jk} は元素 j の拡散に及ぼす元素 k の影響を考慮した項で, cross-diffusion effects である^{21,22)}。しかし, 過飽和度が比較的小さい実鋼材では, C および M の濃度勾配に対する固溶元素 M および C の流束への影響はいずれも小さい。また, 炭素の拡散係数 (D_{11}) は置換型固溶元素の拡散係数 (D_{22}) に比べて非常に大きい。したがって, (8-1) および (8-2) 式を同時に満足させるためには, ① 炭素の濃度勾配を小さくする (分配局所平衡: Partitioning Local Equilibrium, PLE) か, ② 置換型固溶元素の濃度勾配を大きくする (不分配局所平衡: Negligible Partitioning Local Equilibrium, NPLE) ように連結線 (tie-line) を決定する必要がある。この時の tie-line は, 2元系の場合と異なり合金組成を通る必要はない。また, ② の置換型固溶元素の濃度勾配を高めるためには, 大きな駆動力が必要で, 例えば過飽和度が大きな場合などに可能となる。しかし, 本鋼のように Nb の過飽和度が比較的低い場合には界面における大きな駆動力源は存在しない。Fig. 3 の EDX 分析で結果からもわかるように, 析出物中に Nb が相当量分配していることがからも, 炭素の濃度勾配を十分小さくするような tie-line を選択しながら成長が起こると考えるのが妥当である。すなわち, Fig. 6 に示すような tie-line のシフトを考え, 成長計算に用いた。まず, 合金組成 (図中 a) を通る炭素の等活量線と相界面

Fig. 6. An illustration of an isothermal section through the Fe-M-C phase diagram, showing the precipitate (β)/ferrite (α) phase boundaries. The alloy composition is plotted as point a.

線の交点を通る tie-line を選択する。ここでは合金組成を通る炭素の等活量線は、図中の合金組成の点 a からの垂線にほぼ等しいと考えられる。したがって、これらの交点 (図中 b) を通る tie-line が最初となる。その後、析出反応が進むにつれ、soft-impingement の影響により、母相中の溶質濃度が低下する。このため、相境界線との炭素の等活量線との交点は、b から c へとシフトし、炭素の濃度勾配を小さく保つような tie-line を常に変更することとなる。この tie-line のシフトは c 点に達した時に終了する。すなわち、合金組成を通過する時点で tie-line のシフトが終了する。

また、soft-impingement については、各計算ステップごとに母相全体で平均化することで母相中の溶質濃度の時間変化として計算にとり入れた。すなわち、フェライト母相中から n 種類の析出相が生成・存在した時の母相中の平均溶質濃度 $\bar{c}'$ は式 (9) のように書きあらわされる。

$$\bar{c}' = \frac{\bar{c} - \sum_{i=1}^n V_i c^{i\alpha}}{1 - \sum_{i=1}^n V_i'} \quad \text{.....(9)}$$

ここで、 V_i' は任意の時間の i 相の体積率、 $c^{i\alpha}$ は i 相中のフェライトとの平衡濃度である。また、析出の駆動力もこの soft-impingement によって変化する。式 (8) にしたがって、析出反応の進行に伴い母相中の溶質元素濃度は低下する。したがって、析出の駆動力も低下する。ここで、析出反応の進行度合いを示すパラメーターとして Φ_i を導入して、各計算ステップごとに下記式のように析出の駆動力を計算することとした。

$$\Phi_i = V_i' / V^{i\alpha} \quad \text{.....(10)}$$

$$\Delta G_i = (1 - \Phi_i) \Delta G_0 \quad \text{.....(11)}$$

ここで、 $V^{i\alpha}$ は i 相のフェライトとの平衡体積率を、 ΔG_{0i} および ΔG_i は析出開始時および任意の時点での析出の駆動力をそれぞれ示す。

4・3 非平衡相の溶解

複数種の析出相が共存する実用鋼では、それら析出相のほとんどが非平衡相で、時効時間の増加に伴い溶解する。非平衡相の溶解は、この母相中の溶質濃度の低下により生じる。前述のように、soft-impingement により、母相中の溶質元素濃度は析出反応の進行に伴い低下する。Fig. 7 にフェライト母相中 (α) から非平衡相 β と平衡相 γ の2種類の析出相が共存し、非平衡相 β の溶解が開始するまでの溶質元素濃度分布の変化の模式的を示す。析出初期には母相中の溶質濃度 $\bar{c}'$ が高いため、両析出相ともに成長が進行する (Fig. 7(a))。析出反応が進行するに伴い母相中の溶質濃度は低下して、非平衡相である β の母相 (α) に対する界面平衡濃度 c と等しくなり (Fig. 7(b))、さらに γ が成長すると β は溶解し始める。このように、各計算ステップごとに母相中の溶質濃度を算出して非平衡相の溶解挙動をモデル化した。

4・4 界面の曲率の効果 (Gibbs-Thomson 効果) と粗大化

一般に、母相/析出物界面の形状は平面ではなく曲率を持つ場合がほとんどである。その曲率が十分に大きな場合、例えば粒子形状が比較的大きな球状である場合などには、速度定数こそ変わるものの界面の位置 (球状粒子の場合は粒子サイズに対応) と時間の関係は上述した双曲線的な関係になる。しかし、粒子径の違いにより界面の曲率が異なる。小さい粒子、すなわち、界面の曲率半径が小さい場合には、成長に伴い界面面積が増加するため析出相の自由エネルギーが界面面積増加分だけ上昇することになる。このため、界面濃度の変化量が大きい。この capillarity effect による界面の濃度変化は以下のように表される²⁰⁾。

$$c_{r,M}^{\alpha\beta} = \left(1 + \frac{\sigma}{kT} \frac{v^\beta}{r} \frac{1 - c_M^{\alpha\beta}}{c_M^{\beta\alpha} - c_M^{\alpha\beta}} \right) c_M^{\alpha\beta} \quad \text{.....(12)}$$

ここで v^β は溶質原子のモル体積、 r は界面の曲率溶質元素濃度、 $c_{r,M}^{\alpha\beta}$ は曲率半径が r の界面母相側の溶質元素の濃度である。このように界面濃度が母相側および析出相側それぞれ変化する。しかし、多くの場合には、析出相側の組成については、その変化がわずかでも大きな自由エネルギーの変化を伴うことから、本報では無視した。一方、母相側については式 (11) を用いて粒径の違い、すなわち、界面曲率の違いによる界面溶質濃度の変化を計算し、式 (6) で表される成長段階および析出率が平衡に達した後の粒子間の溶

Fig. 7. Distribution of solute when (a) both β and γ are precipitating, and (b) where the precipitation of β has been completed. Note that $\bar{c}'$ is solute concentration in the matrix α .

質元素の流れ（粗大化過程）をモデル化した。

5. 計算と実験の対比

5.1 パラメーター

Table 3にNbN, Fe₂NbおよびFe₃Nb₃Cの各析出挙動の計算に用いた各パラメーターの値を示す。また、実験的に採取困難な核生成サイト密度： N_0 および界面エネルギー： σ の2つの物理量をfittingパラメーターとした。フェライト系ステンレス鋼におけるNb析出物に関する熱力学的パラメーターは少ない。溶解度積について、NbNには炭素鋼において求められているものを²⁴⁾、Fe₂NbおよびFe₃Nb₃Cには最近求められたものを¹⁷⁾それぞれ使用した。ここで用いた各Nb析出物の溶解度積はそれぞれ下記のような^{17,24)}。

$$\text{NbN: } \log[\text{Nb}][\text{N}] = -12230/T + 4.96$$

$$\text{Fe}_2\text{Nb: } \log[\text{Nb}] = -3780.3/T + 2.4646$$

$$\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{C: } \log[\text{Nb}][\text{C}]^3 = -11613/T + 5.2178$$

式中のそれぞれの元素濃度はmass%で、 T は絶対温度である。本式より各温度における析出の駆動力を算出した。また、各析出物の界面エネルギーに関する文献値も少ないが、NbNにはMX（MはNbまたはV, XはCまたはN）で用いられている値： 0.26 J/m^2 を²⁵⁾、Fe₂M型のLaves相については 0.331 J/m^2 を¹⁶⁾、Fe₃Nb₃Cについては 0.285 J/m^2 など¹¹⁾のこれまで実験とよく合致することが示唆されている。本報で

Table 3. Parameters used in the kinetic calculations of NbN, Fe₂Nb and Fe₃Nb₃C precipitation in a 19Cr–0.8Nbmass% steel and D_0 in diffusion coefficient and activation energy for diffusion of Nb in ferrite²³⁾.

Number density of sites : N_0		
NbN	m^{-3}	5×10^{18}
Fe_2Nb		5×10^{18}
$\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{C}$		5×10^{19}
Interfacial energy : σ		
NbN	J m^{-2}	0.260
Fe_2Nb		0.331
$\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{C}$		0.285
D_0 in Diffusion coefficient of Nb in ferrite	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	1.3×10^{-4}
Activation energy for diffusion of Nb in ferrite : Q	J mol^{-1}	240×10^3

も、これらの界面エネルギー値をそれぞれ用い、核生成サイト密度： N_0 を変化させて、実験とのfittingを試みた。

5.2 体積率変化

NbN, Fe₂NbおよびFe₃Nb₃Cの950℃時効における体積率変化を計算し、その結果を、Fig. 8に各相のX線回折強度比の結果と併せて示す。計算結果は、析出相のシーケンスをよく表現できることがわかる。しかし、後述するが、各パラメーター値の妥当性など、この種のモデル化の課題は残る。

5.3 Fe₃Nb₃Cの粒子径変化

Fig. 9に1000℃時効における平衡相と考えられるFe₃Nb₃Cの粒子径変化の計算結果を示す。時効初期に核生成した大きな粒子は析出体積率が平衡に達しても成長し続けるが、比較的時効時間が経ってから核生成した小さな粒子は溶解する。Fig.10に1000℃時効におけるFe₃Nb₃Cの体積率、平均粒子径および粒子密度の時効時間に伴う変化を

Fig. 8. Calculations of multiple precipitation reactions for a 19Cr–0.8Nb mass% steel aged at 950°C using the new model.

Fig. 9. Calculated data on the volume fraction and particle radius changes for $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{C}$ at 1000°C in a 19Cr–0.8Nb mass% steel with $N_0=5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ and $\sigma=0.285 \text{ J m}^{-2}$.

示す。成長過程においては式(6)にあるように平均粒子径は時間の1/2乗に比例する形となる。その後は、粒子数が減少し始めるまで平均粒子径の変化が少ない領域を経て、粗大化挙動をシミュレートしている。Lifshitzらは、Ostwald成長が体拡散律速の場合に下記式で表されることを示した²⁶⁾。

$$\bar{r}^3 - r_0^3 = \frac{8\sigma v^\beta D c^{\alpha\beta}}{9RT} t \quad \dots\dots\dots (13)$$

ここで、 $\bar{r}$ は平均粒子径、 r_0 は粗大化開始時の粒子径、 v^β は析出相のモル体積である。すなわち、粗大化過程において、平均粒子径は時間の1/3乗に概ね比例する形となる。

Fig.10に示した計算結果も平均粒子径が時間の1/3乗に比例する結果となっている。

このように、ここで得られた計算結果は、核生成～双曲線的成長～粗大化といった析出反応全体をシミュレートしている。また、 $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{C}$ の粒子径については前述した1000°C時効での粒子径分布の実験データを基に平均粒子径を求め、Fig.10に併せて示す。計算と実験値は概ね一致するものの、粗大化の開始時間に差異が認められる。この理由としては、計算ステップの設定や核生成サイト密度および界面エネルギーの取り扱いが挙げられる。著者らは、単一析出物を対象に同様の計算を両パラメーターを変化させて行い、各パラメーターの析出挙動への影響を調査している^{10,11)}。核生成サイト密度に比べ界面エネルギーを変化

Fig. 10. Changes of (a) volume fraction, (b) mean particle size and (c) number density of $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{C}$ with aging time at 1000°C for a 19Cr-0.8Nb mass% steel.

させた場合で核生成～成長～粗大化にいたる析出挙動への影響が大きい。例えば、核生成サイト密度が1オーダー増加しても平均粒子径は10～20%程度の減少に留まるが、界面エネルギーが20%増加すると平均粒子径は1.5～5倍程度にまで増加してしまう^{10,11)}。これは、析出における核生成の活性化エネルギー項 G^* の影響が大きいことを示唆している。また、界面エネルギーについては、本モデルでは粒子径にかかわらず一定値で核生成から粗大化過程までを計算している点に問題はあると推察される。本来、母相との整合性の高い核生成直後や粒子径の小さい場合と、粗大化過程では界面エネルギーは同じ値ではない。岡本らは、この点に着目し、粒子の成長とともに界面エネルギーを変化させるモデルを作成している⁹⁾。ただし、界面エネルギーの値自体は、物理的根拠に基づくものではなく、データ fitting によりこれらの値を決定したものである。界面エネ

ルギーの値自体を実験的に求めるのは極めて困難であるが、原子～ナノレベルでの詳細観察や統計的な取り扱いにより、物理的な妥当性を見いだす必要があると考えられる。

6. 結言

フェライト系ステンレス鋼の高温時効におけるニオブ析出の競合反応をモデル化した。本モデルの特徴は、

- 複数種の析出物が取り扱えること
- 核生成～成長～粗大化にわたるまでの析出挙動を取り扱えること
- 3元系での析出挙動が取り扱えること

である。19Cr-0.8Nb鋼を用いた計算は、時効時間に伴う体積率および粒子径の変化に関して実験値と概ね一致した。

文 献

- 1) S.Nakamura, K.Miyagusu and Y.Uematsu: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 1788.
- 2) K.Ohmura, N.Fujita, M.Kikuchi, T.Suzuki and I.Hiroshige: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 1796.
- 3) A.Miyazaki, M.Gunzi and K.Yoshioka: *Kawasaki Steel Giho*, **25** (1993), 112.
- 4) S.Akiyama: *Nippon Stainless Tech. Rep.*, **26** (1991), 57.
- 5) N.Fujita, K.Ohmura, M.Kikuchi, T.Suzuki, S.Funaki and I.Hiroshige: *Scr. Mater.*, **35** (1996), 705.
- 6) B.Dutta and M.Sellars: *Mater. Sci. Technol.*, **3** (1987), 197.
- 7) Y.Saito, C.Shiga and T.Enami: Proc. Int. Conf. Physical Metallurgy of Thermomechanical Processing of Steels and Other Metals (THERMEC-88), ed. by I.Tamura, ISIJ, Tokyo, (1988), 753.
- 8) S.Akamatsu, Y.Matsumura, T.Senuma, H.Yada and S.Ishikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 933.
- 9) R.Okamoto and M.Suehiro: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 650.
- 10) N.Fujita and H.K.D.H.Bhadeshia: *Mater. Sci. Technol.*, **17** (2001), 403.
- 11) N.Fujita, H.K.D.H.Bhadeshia and M.Kikuchi: *Metall. Mater. Trans. A*, **33** (2002), 3339.
- 12) R.G.Baker and J.Nutting: *J. Iron Steel Inst.*, **192** (1959), 257.
- 13) R.C.Thomson and H.K.D.H.Bhadeshia: *Mater. Sci. Technol.*, **10** (1994), 193.
- 14) J.D.Robson and H.K.D.H.Bhadeshia: *Mater. Sci. Technol.*, **13** (1997), 631.
- 15) N.Fujita and H.K.D.H.Bhadeshia: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 760.
- 16) J.D.Robson and H.K.D.H.Bhadeshia: *Calphad*, **20** (1996), 447.
- 17) N.Fujita, M.Kikuchi and K.Ohmura: submitted *ISIJ Int.* (2003).
- 18) D.Turnbull and J.C.Fisher: *J. Chem. Phys.*, **17** (1949), 71.
- 19) C.Zener: *J. Appl. Phys.*, **20** (1949), 950.
- 20) J.W.Christian: *Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Part 1, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, (1975), 181, 487.
- 21) D.E.Coates: *Metal. Trans. A*, **4** (1973), 2313.
- 22) J.S.Kirkaldy: *Can. J. Phys.*, **36** (1958), 907.
- 23) J.Fridberg, L.-E.Torndahl and M.Hillert: *Jernkotorets Ann.*, **153** (1969), 263.
- 24) R.C.Hudd, A.J.Jones and M.N.Kale: *J. Iron Steel Inst.*, **209** (1971), 121.
- 25) J.D.Robson: Ph.D Thesis, University of Cambridge, (1996), 138.
- 26) I.M.Lifshitz and V.V.Slyozov: *J. Phys. Chem. Solids*, **19** (1961), 35.