

論 文

鋼のオーステナイト結晶粒度におよぼす Nb 添加の影響*

荻野喜清**・谷田英雄***・北浦正弘****・足立 彰**

Effect of Niobium Addition on Austenite Grain Size in Steels

Yoshikiyo OGINO, Hideo TANIDA, Masahiro KITaura, and Akira ADACHI

Synopsis:

The effects of niobium in steels on austenite grain size and its coarsening behaviour were investigated in relation to the precipitation of niobium carbonitride. The main results may be summarized as follows:

1) The grain refining effect of niobium in steels is mainly attributable to the retarding effect of Nb(CN) precipitates on the growth of the initial austenite grains formed just after $\alpha-\gamma$ transformation.

2) On isothermal treatment, the coagulation of Nb(CN) precipitates causes the abnormal grain growth when steels were austenitized from super saturated state of Nb(CN) and some fractions of Nb(CN) precipitated preferably in austenite grain boundaries. On the other hand, when Nb(CN) had precipitated in equilibrium before the austenitization, on subsequent austenitization, the abnormal growth hardly occurs and grains gradually grow holding relatively fine grain sizes in a long period of time. In former case, the starting time of the abnormal growth becomes longer with increase in Nb contents up to a certain contents. When niobium increases over this contents, however, the time becomes shorter again. This may be due to the fact that when niobium increases over a certain extent, the amounts of fine Nb(CN) decrease, which precipitates secondarily during the isothermal treatment and inhibits effectively the abnormal growth.

3) These two types of the grain growth can reasonably be explained from an analysis based on the grain growth theory proposed by HILLERT.

(Received May 14, 1970)

1. 結 言

細粒鋼におけるオーステナイト結晶粒の微細化作用については、これまで多くの研究が行なわれ、結晶粒度が Al, Nb, Ti, V などのいわゆる細粒化元素の窒化物、炭化物の析出と密接な関係にあることが明らかにされてきた。しかしながら、この問題についての理解は、現在においてもなお、現象論的段階にとどまっております。結晶粒の微細化あるいは適切な粒度への調整のための技術的基礎を確立するには、細粒鋼における結晶粒の微細化、異常成長について、さらに本質的に究明することが必要と思われる。本研究は、かかる見地から、Nb 含有鋼についてオーステナイト結晶粒の微細化および異常成長現象を機構的に明らかにすることを目的としたものである。

2. 実験試料および実験方法

この分野における従来の研究の多くは、各温度に一定時間保持したときのオーステナイト結晶粒度(以下、結晶粒度という)の変化を、析出粒子量と比較して論ずるにとどまっている。しかしながら、結晶粒度はオーステナ

イト化の温度と時間に依存するものであり、結晶粒の微細化から粗大化の過程を統一的に理解するには、温度と時間との関係において立体的にとらえる必要がある。そこで、本実験では、主として恒温処理により結晶粒の微細化および成長の挙動をしらべた。

実験試料として、Table 1 の組成の鋼を、電解鉄から Si-Mn を脱酸剤として、 N_2+H_2 気流中で溶製した。Nb の添加は、Si-Mn で溶鋼を脱酸後、Fe-Nb(30%) 母合金を添加した。なお、Nb を添加しない鋼と 0.078%Nb 鋼、および 0.022%Nb 鋼と 0.042%Nb 鋼は、他の組成を同一にするために、同じ溶解で Nb の添加のみを分けて行なった。1~2 kg の鑄塊を熱間鍛造圧延により約 3 mm 厚の板にし、これより試片を切りだして用いた。

1280°C におけるニオブ炭窒化物 Nb(CN) の溶体化

* 昭和43年日本金属学会秋期講演大会にて発表
昭和45年5月14日受付

** 大阪大学工学部 工博

*** 第一鋼業刃物(株)

**** 大同製鋼(株)

Table 1. Chemical composition of specimens.

Steel No.	C	Si	Mn	P	Nb	N
1	0.18	0.45	1.01	0.02	—	0.0393
2	0.30	0.36	1.04	0.02	0.022	0.0382
3	0.30	0.32	1.01	0.02	0.042	0.0347
4	0.18	0.36	1.01	0.02	0.078	0.0390
5	0.21	0.34	1.01	0.02	0.165	0.0290

処理は、エレマ炉を用い、精製した Ar 気流中で行なつた。他の熱処理は、ニクロム炉を用い、NaCl+BaCl₂ (1:1)の塩浴中で行なつた。

オーステナイト結晶粒界の現出は、試料内部の粒度を正確にするために、2段焼入れ法、すなわち、オーステナイト化温度から水焼入れするさいに A_{c_3} 点直下の温度で短時間保持してから水冷することにより、オーステナイト結晶粒界に網状フェライトを析出させる方法を用いた。結晶粒度の測定は、顕微鏡視野内あるいは写真上で、一定間隔で引いた直線によつて切られる結晶粒 100 個について、結晶粒をその面積に等しい円におきかえ、その直径を測定し、その平均をもつて平均粒径とした。

Nb(CN)析出粒子の観察は、抽出レプリカ法により、電子顕微鏡で行なつた。全 Nb 含有量の分析は JIS 吸光度法で行なつた。また、Nb(CN)として析出している不溶性 Nb の分析は、盛らの方法⁹⁾にならい、試料を 6N の塩酸で常温で分解後、残渣を全 Nb の分析と同じ方法で分析した。このようにして得られた全 Nb 量と不溶性 Nb 量との差を固溶 Nb 量とみなした。

3. 実験結果

3.1 オーステナイト初期粒度におよぼす Nb の影響

Nb 添加によるオーステナイト結晶粒の微細化および粗大化の過程を統一的に理解するために、まず、オース

Table 2. Prior heat treatments.

A	1 280°C × 1 hr fc
B	1 280°C × 1 hr fc → 950°C × 10 min fc
C	1 280°C × 1 hr fc → (900°C × 1.5 min fc)* × 3

* This treatment was repeated three times.

テナイト初期粒度 ($\alpha \rightarrow \gamma$ 変態直後の結晶粒度) におよぼす Nb 添加の影響をしらべた。

各試料を Table 2 の前熱処理を行なつたのち、100 °C/hr で等温昇温し、700°C から 950°C まで、25°C おきの温度から水冷し、変態開始から初期粒度形成までの過程を組織観察によりしらべた。

Table 2 の処理で、A 処理は Nb(CN) の溶体化処理である。溶体化処理度からの炉冷速度は 700°C 以上で約 20°C/min であり、かなりはやい。B、C 処理は、溶体化処理により粗大化した組織を微細化するための処理で、各処理後の組織は、Photo. 1 に一例を示すごとく、いずれの試料においても A、B、C の順に微細化している。これらの前熱処理を行なつたのちの逆変態過程における組織変化の一例を Photo. 2 に示す。また、Photo. 3 は 0.078%Nb 鋼の逆変態過程における抽出レプリカ写真であり、Nb(CN) 粒子がフェライト基地内に微細に析出しているのが観察される。Photo. 2 からわかるように、初期粒度は、パーライト部分およびフェライト結晶粒界に優先して形成された γ 粒が成長逢合したところで形成されるが、その様相には、Nb 添加鋼と非添加鋼で顕著な差異はみとめられなかつた。Table 3 は逆変態完了直後の 900°C における結晶粒の平均粒径の測定結果である。

これから明らかなように、初期粒度はいずれの場合も微細であり、Nb 含量との間に明確な関係はみとめられ

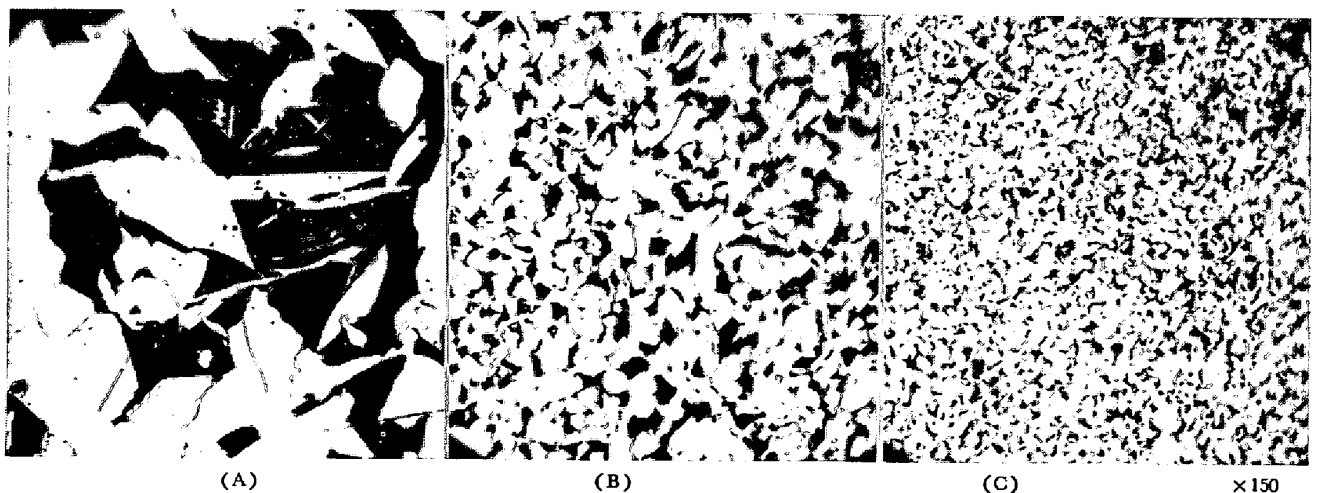


Photo. 1. Structure of 0.042% steel after the prior treatments A, B, and C.

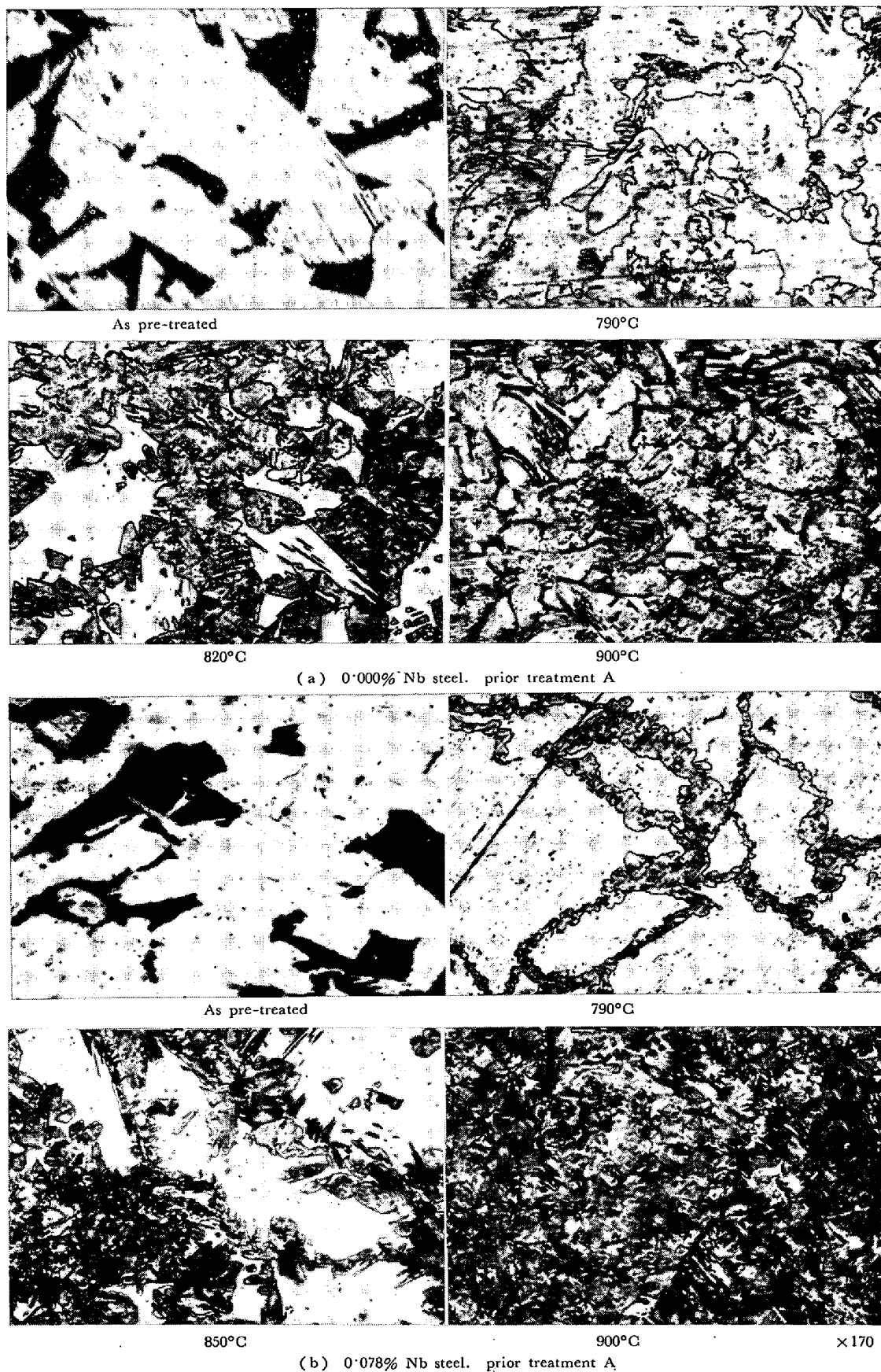


Photo. 2. Examples of the structural change on $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation, heating rate being 100°C/hr.

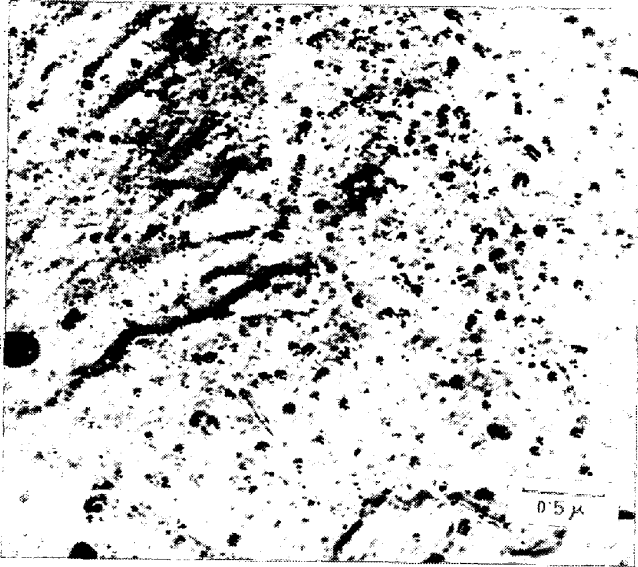


Photo. 3. Example of extraction replica micrographs showing Nb(CN) precipitates observed on 0.078%Nb steel heated to 700°C after the prior treatment A.

Table 3. Effect of prior heat treatments and Nb contents on initial austenite grain size (mean diameter of grains at 900°C).

Nb content	Prior heat treatments		
	A ($\times 10^{-2}$ mm)	B ($\times 10^{-2}$ mm)	C ($\times 10^{-2}$ mm)
0.000	1.82	1.03	0.40
0.022	1.60	0.93	0.70
0.042	1.28	0.83	0.45
0.078	1.78	1.40	0.58
0.165	1.68	0.85	0.63

ない。それより、逆変態前の組織の影響がきわめて大きく、もとのフェライト・パーライト組織が微細なほど初期粒度は微細化される。これらの事実より、Nb(CN)の析出は、変態直後のオーステナイト結晶粒の微細化には大きな作用をおよぼさないことが明らかである。

3.2 オーステナイト結晶粒の恒温成長

細粒鋼において実用上問題となる結晶粒度がどのようにして決定されるか、また異常成長がどのような条件のもとで生起するかを明らかにするために、Table 2 の前熱処理を行なった約 10 mm 角の大きさの試料を 900~1150°C の塩浴中に急浸し、2 min から 16hr 恒温保持して、結晶粒の恒温成長挙動をしらべた。Fig. 1(a)~(e)にその測定例を示す。これからわかるように、Nb を添加しない鋼においては、微細な初期結晶粒は直ちに成長し粗粒を形成するに対し、Nb 含有鋼においては、不連続成長を生ずるまで細粒をたもつ。すなわち、0.022%、0.042%、および 0.165% Nb 鋼の場合は、初期結晶

粒はいくらか漸進的に成長するが、のちに明らかにするように、Nb(CN)析出粒子による粒界移動阻止作用のもとでも大きい 0.078%Nb 鋼の場合は、不連続成長開始点までほとんど成長せず、初期粒度の微細な B、C 処理の場合は、初期粒度の粗い A 処理の場合にくらべ、より微細な粒度を保っており、その大きさは粒度番号で 10~12 番で、通常の細粒鋼の結晶粒度にくらべ、きわめて微

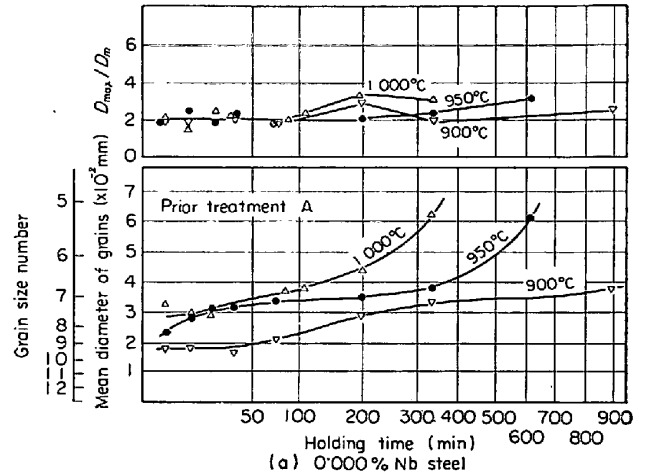


Fig. 1. (a)

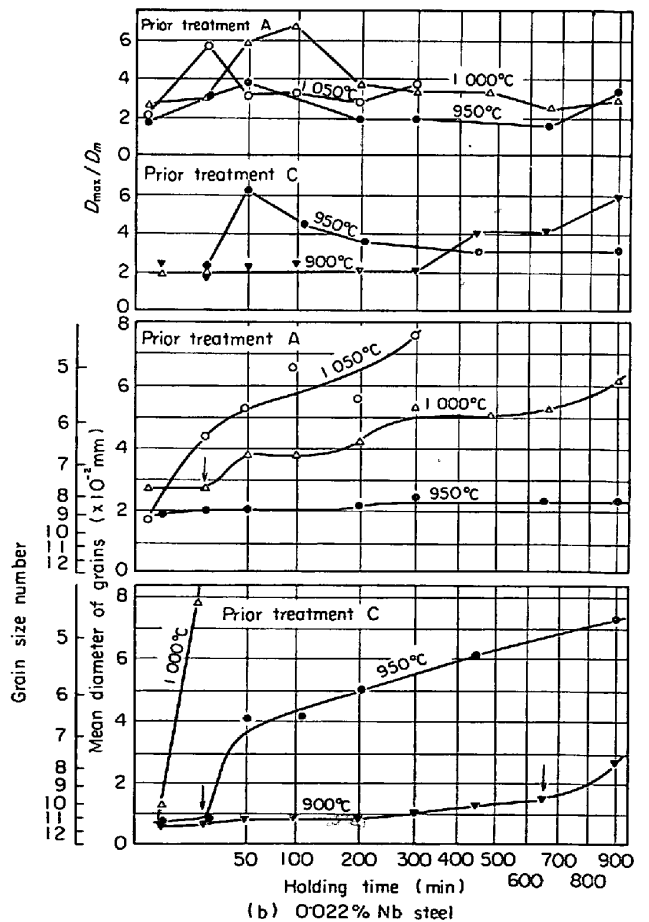


Fig. 1. (b)

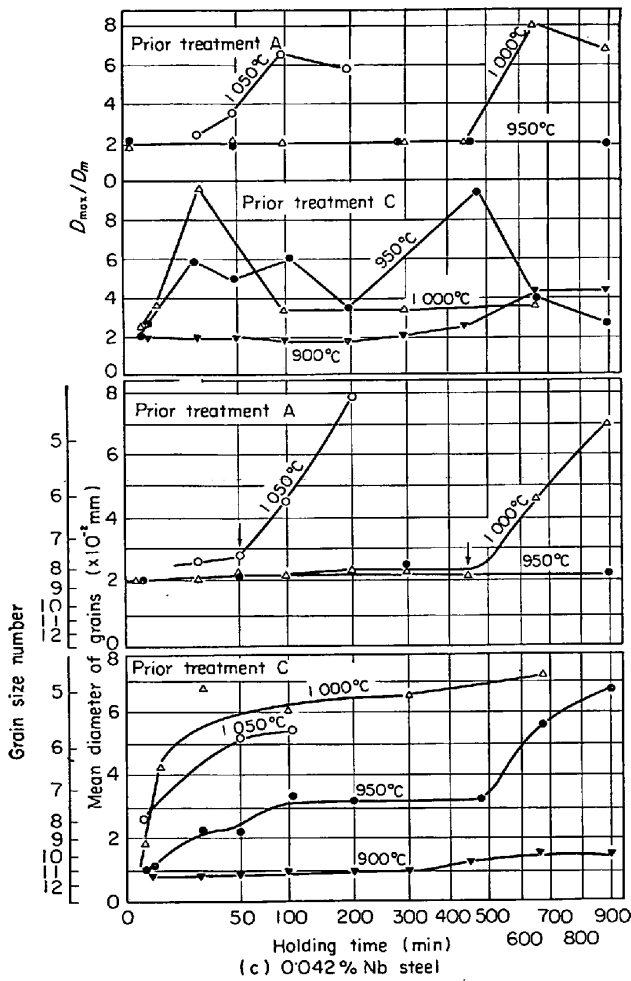


Fig. 1. (c)

細である。なお、不連続成長開始までは、結晶粒はいずれの場合もほぼ整粒の状態にあり、不連続成長は地の細粒の成長が阻止された状態で大粒が優先的に成長する異常成長である。この状態を示すために、Fig. 1 (a)~(e)には平均結晶粒径 D_m と測定した 100 個の結晶粒中の最大の粒径 D_{max} との比 D_{max}/D_m の成長過程における変化をも示した。いずれの場合も、 D_{max}/D_m は異常成長開始点まで、およそ 2 の大きさをたもつが、これは一般に結晶粒の正常成長において観察される関係であり^{2,3)}、整粒の状態を示すものである。異常成長開始点においては、平均的サイズの結晶粒中に少数の大粒が形成されるため、 D_{max}/D_m は 2 より大きな値をとり、その後、異常成長の進行とともにふたたび減少する。

他方、異常成長開始時間と Nb 含有量との関係を見ると、Fig. 2 に示すごとく、0.078% までは Nb 含有量の増加とともに長時間になるが、0.165% になると、かえって短時間で異常成長を生ずる。また、初期粒度の微細な B, C 処理の場合は、初期粒度の粗い A 処理の場合にくらべ、より短時間で異常成長を生ずる。しかして、

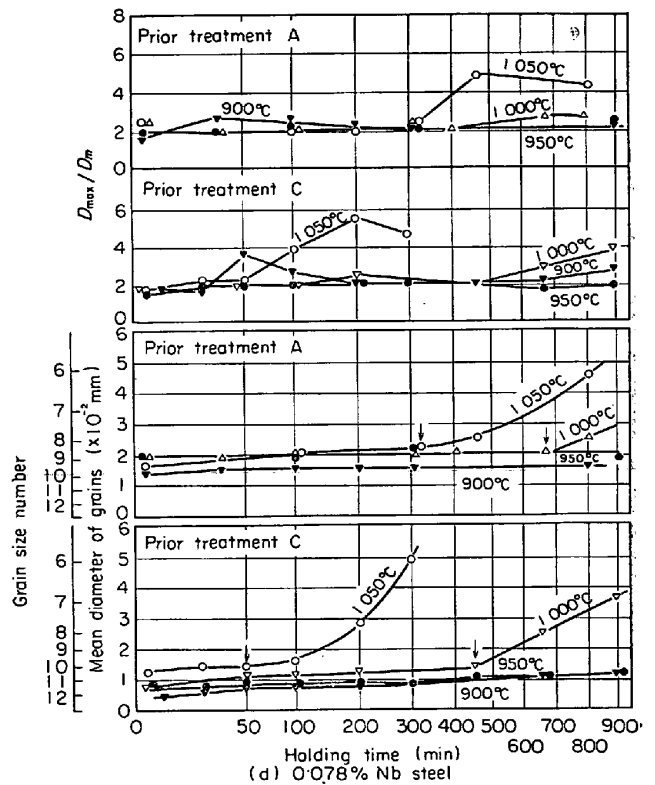


Fig. 1. (d)

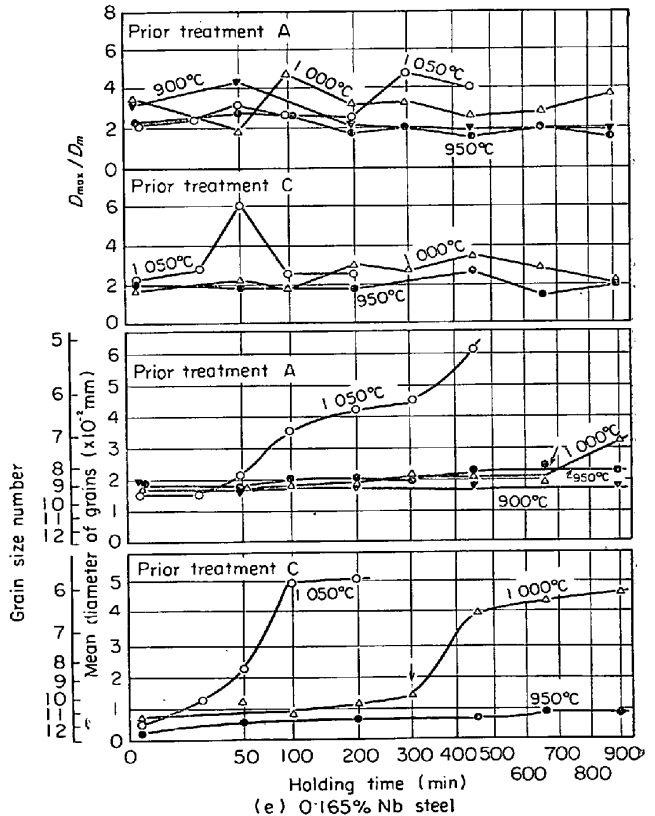


Fig. 1. Isothermal growth of austenite grains in steels, austenitized after prior treatments shown in Table 2.

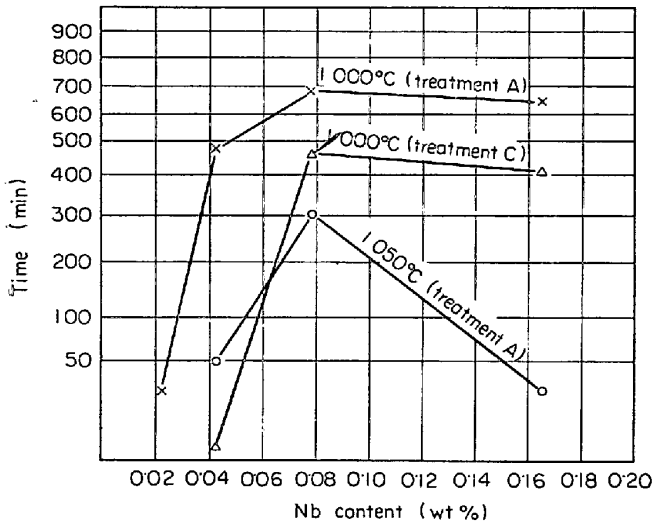


Fig. 2. The relation between the Nb content in steels and starting times of abnormal growth of austenite grains.

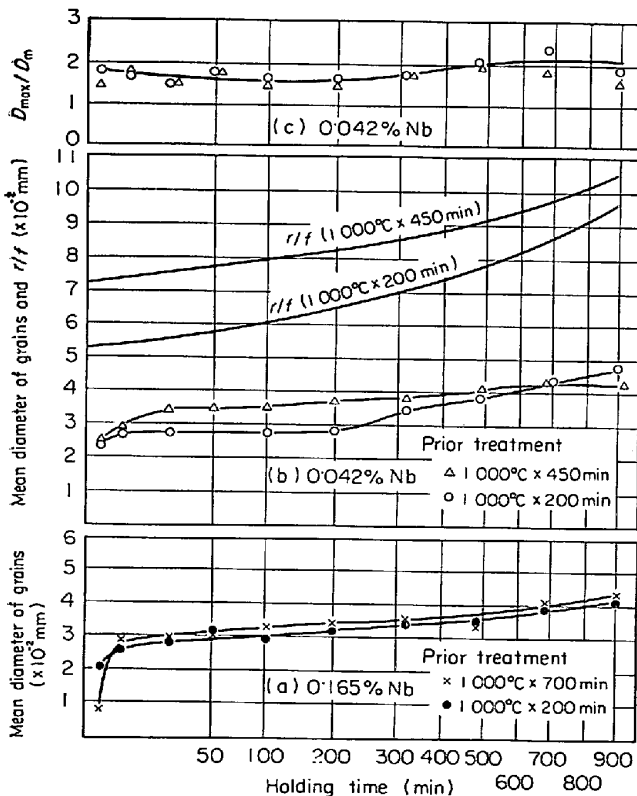


Fig. 3. Isothermal growth of austenite grains and corresponding change in r/f of steels further pre-treated as inscribed in the figure after the prior treatment A. r and f are mean radius and volumetric fraction of Nb (CN) precipitates.

このような、恒温処理における比較的長時間後の異常成長は、後述のごとく Nb(CN) 析出粒子の固溶よりも凝集に起因するものと考えられる。

一方、Table 2 の前熱処理において、 1280°C から炉冷による冷却速度は比較的速く ($\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$)、炉冷状態においても、なお、かなり多量の Nb(CN) が過飽和に固溶しているものと推定された。これは、その後の恒温処理において析出するものと考えられる。また、このときは、Nb(CN)の一部がオーステナイト結晶粒界に優先析出し、結晶粒の成長を効果的に阻止することが考えられる。そこで、この点をたしかめるために、A処理を行なった 0.042% および 0.165% Nb 鋼を、 1000°C で、Fig. 1 の異常成長開始点前後の時間あらかじめ恒温保持し、Nb(CN)を十分に析出させたのち炉冷し、ふたたび 1000°C に加熱恒温保持したときの結晶粒成長挙動をしらべた。結果は Fig. 3 に示すごとくであり、成長挙動はさきの場合とまったく異なり、初期粒度のやや急な成長ののちは、ゆるやかに漸進的に成長し、16hr後においてもなお異常成長を生じない。異常成長を生じないために、16hr 後においてもなお比較的細粒の状態にある。Fig. 3 の曲線 r/f は、後述のように、Nb(CN)粒子の均一分散を仮定したときに、結晶粒の成長しうる限界粒径を決定すると考えられる r/f (r, f はそれぞれ析出粒子の半径および体積分率)の対応する恒温処理における変化を、後述の(3)(4)式から推定したものであるが、これからわかるように、 r/f と平均結晶粒径は、全成長過程において、ほぼ一定の割合で比例した関係にある。このことから、この場合の成長は、Nb(CN)粒子の凝集による限界結晶粒径の増加に追従した正常成長として理解される。このような成長挙動の相異は、のちに詳しく考察するように、さきの場合のように、Nb(CN)の過飽和状態からオーステナイト化するときは、Nb(CN)の一部がオーステナイト結晶粒界に優先析出し、結晶粒成長を効果的に抑制するに対し、この場合は、あらかじめ十分に析出しているため、粒界優先析出によるそのような効果がないことによると考えられる。

3.3 オーステナイト結晶粒の異常成長

以上の実験事実より、Fig. 1において、異常成長は、Nb(CN)粒子の一部がオーステナイト結晶粒界に優先析出し、結晶粒の平均的成長が阻止された状態のもとで Nb(CN)粒子の凝集により大粒の優先成長の条件がみたされたときに生ずるものと考えられる。

ところで、大粒の優先成長の駆動力は、地の結晶粒半径 R の逆数に比例し、また析出粒子による粒界移動阻止力は、析出粒子が均一に分散すると仮定すると、 f/r に比例する⁴⁾ゆえ、異常成長開始点においては、 R と f/r の間に、試料、恒温処理温度に関係なく、一定の関係のなりたつことが期待される。そこで、異常成長をさらに

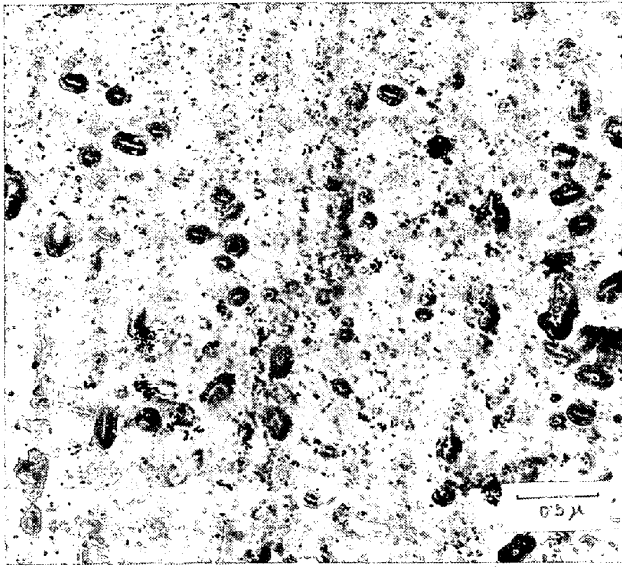


Photo. 4. An example of extraction replica micrographs showing Nb(CN) precipitates observed on 0.078%Nb steel isothermally heated at 950°C for 20.4 min after the prior treatment A.

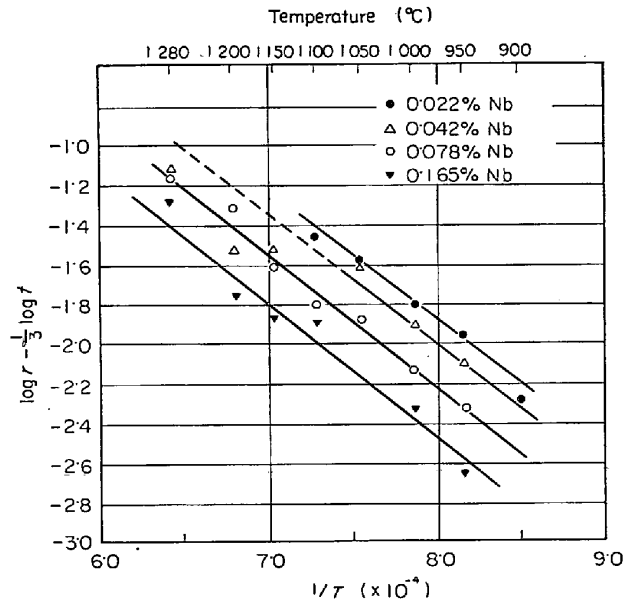


Fig. 4. Relationship between $\log r - 1/3 \log t$ and $1/T$, where r and t are mean radius (μ) of Nb(CN) precipitates and holding time (hr) at austenitizing temperatures.

詳しく理解するために、この関係をしらべるべく、Nb(CN)析出粒子の凝集による大きさの変化および各温度における平衡析出量を求めた。

各恒温処理温度で Fig. 1 (a)~(e) に矢印で示した異常成長点を含む種々の時間恒温処理したときの析出粒子半径を抽出レプリカ電顕写真上で、平行に引いた直線にきられる析出粒子約 100 個について測定し、平均の半径を求めた。ただし、Nb 含有量が 0.042% 以上の場合は、1280°C の溶体化処理温度でいつたん固溶し、その後の冷却ないしは恒温処理において析出したとみられるきわめて微細で高密度に存在する析出粒子と、溶体化処理温度で固溶せずに残存する大きな析出粒子とが混在している。このような場合は微細析出粒子のみについて測定を行ない、大型の析出粒子については、1280°C から水冷した試料について別に測定した。Photo. 4 はこれらの測定に供した電顕写真の一例で、平均半径 0.008 μ の Nb(CN) 粒子が比較的均一に分散しているのが観察される。

このようにして測定した結果の妥当性をみるために、つぎの整理を行なった。析出粒子の凝集速度は一般に次式であらわされる⁶⁾。

$$r^3 - r_0^3 = kt \exp - \frac{Q}{RT} \dots\dots\dots (1)$$

r および r_0 はそれぞれ時間 t および $t=0$ における析出粒子半径、その他は通常の意味をもつ。 $r \gg r_0$ のときは、両辺の対数をとると次式がなりたつ。

$$3 \log r = \log k + \log t - \frac{Q}{RT} \dots\dots\dots (2)$$

したがって、 $\log r - 1/3 \log t$ と $1/T$ の間に直線関係がなりたたねばならない。そこで、各温度、時間についての測定値をこの関係で整理し平均をとると、Fig. 4 のごとく、各組成について、次式で表わされるそれぞれ平行な直線関係がなりたつ。

0.022%Nb

$$\log r (\mu) = 1/3 \log t (\text{hr}) - 6750/T + 3.52$$

0.042%Nb

$$\log r (\mu) = 1/3 \log t (\text{hr}) - 6750/T + 3.41$$

0.078%Nb

$$\log r (\mu) = 1/3 \log t (\text{hr}) - 6750/T + 3.20$$

0.163%Nb

$$\log r (\mu) = 1/3 \log t (\text{hr}) - 6750/T + 2.98 \dots\dots\dots (3)$$

このことから、この測定は、測定の性格上きわめて近似的なものではあるが、ほぼ妥当な値を示しているとみてよいと思われる。

つぎに各温度における Nb(CN) の析出量を求めるため、0.042% および 0.078%Nb 鋼を 900°C, 950°C においては 4 hr, それ以上の温度においては 1 hr 保持後水冷し、析出粒子として存在する Nb 量を化学分析により求めた。鋼中に析出する Nb 炭化物、窒化物としては、これまで種々のものが知られているが、盛らりの研究によると、本実験試料におけるごとく、N/C モル比

が 0.15 程度のときは NaCl 型結晶構造をもつ δ 炭窒化物として析出するものと考えられる。δ 炭化物は C 格子に空孔をもつ非化学量論組成のものであり、盛りりによると、オーステナイト域では NbC_{0.87} とあらわされるものであるが、ここでは近似的に化学量論組成とみなし、また C と N の作用を同等とみなして、溶解度積 [wt% Nb][wt% C + 12/14N] と 1/T の関係をとると、Fig. 5 に示すごとく、各組成について、それぞれ直線関係がなりたつ。900°C と 950°C における直線からのはずれは、保持時間が平衡量析出するに不十分であつたためと

考えられる。そこで、0.042% と 0.078% Nb の場合の平均をとると、平衡関係として次式を得る。

$$\log [\text{Nb}][\text{C} + 12/14\text{N}] = -\frac{6700}{T} + 2.32 \quad \dots\dots\dots (4)$$

この関係は、従来の測定結果と比較すると、盛り、IRVINE⁹⁾¹²⁾らの結果ときわめて近い関係にある。

そこで、(4)式を用いて、各温度における微細析出粒子に相当する析出量として、全析出量から 1280°C の溶体化処理温度で固溶せずに残存する析出量を差し引いた量を計算すると、Fig. 6 のごとくなり、溶体化処理でいつたん固溶し、その後の処理で析出する量は、0.078% Nb までは Nb 含有量の増加とともに増加するが、0.165% Nb になるとかえって減少する関係にあることがわかる。

つぎに、Nb(CN) 粒子による粒界移動阻止力を評価するために、Nb(CN) の密度を 7.3 g/cm³ として、各温度における Nb(CN) 析出粒子の体積分率を求めた。ただし、体積分率は 1280°C の溶体化処理で固溶せずに残存する大きな析出粒子 (半径 r₁) の体積分率 (f₁) と、その後の処理において析出する微細な析出粒子 (半径 r₂) の体積分率 (f₂) とに分けて計算した。

このようにして求めた Nb(CN) 析出粒子の体積分率と、析出粒子半径の実測値から、異常成長開始点における地の平均結晶粒半径 R₀ と粒界移動阻止力 r/f の関係をしらべた。これらの値を Table 4 に示す。Fig. 7 は異常成長には微細析出粒子のみが関与していると仮定して、R₀ と r₂/f₂ の関係をプロットしたものである。これから明らかなように、異常成長開始点において、R₀

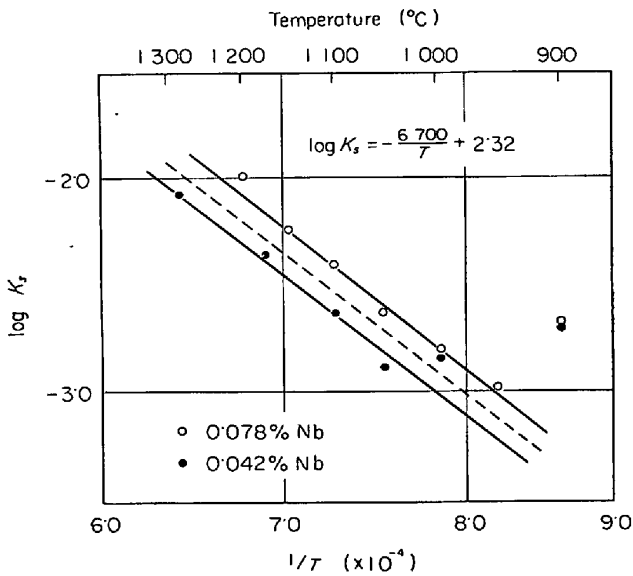


Fig. 5. Plots of log [Nb][C+12/14N] against 1/T.

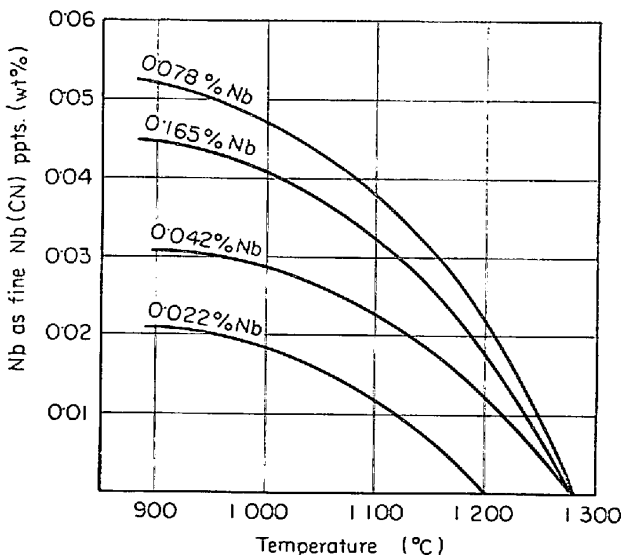


Fig. 6. Amounts of Nb as fine Nb(CN) precipitates, calculated from equation (4) reducing the amount of undissolved globular precipitates at the temperature of the solution treatment from the total amounts precipitated at austenitizing temperatures.

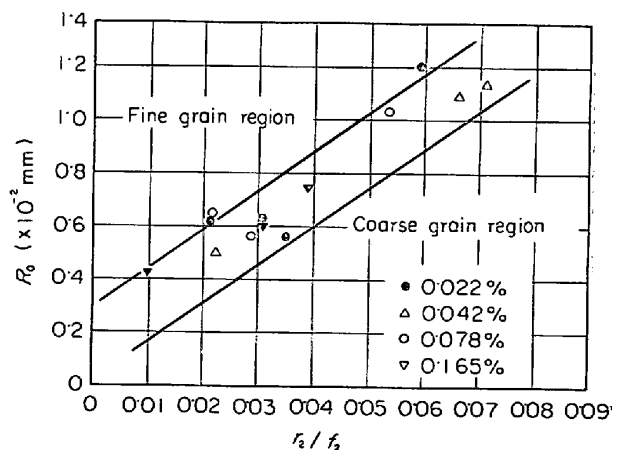


Fig. 7. Relation between R₀ and r₂/f₂, where R₀ is mean radius of austenite grains, r₂ and f₂ are mean radius and volumetric fraction of fine Nb(CN) precipitates, at the beginning of abnormal growth.

Table 4. Values of the radius (r) and the volumetric fraction (f) of Nb(CN) ppts. at the beginning of abnormal grain growth.

Nb conc. (wt%)	Prior treatment	Isothermal treatment C° × min	Volume fraction of Nb(CN) ($f \times 10^{-4}$)		Radius of Nb(CN) ppts. ($r \times 10^{-3}$ mm)		$\frac{r_2}{f_2}$	$\frac{r_1 r_2}{f_2 r_1 + f_1 r_2}$	Mean radius of grains at the beginning of abnormal growth ($R_0 \times 10^{-2}$ mm)
			Fine ppts. f_2	Coarse ppts. f_1	Fine ppts. r_2	Coarse ppts. r_1			
0.022	A	1 000 20.4	2.03	—	0.014	—	0.069	—	1.20
0.022	B	950 20.4	2.15	—	0.007	—	0.031	—	0.63
0.022	C	900 660.0	2.26	—	0.008	—	0.035	—	0.56
0.022	C	950 20.4	2.15	—	0.005	—	0.021	—	0.63
0.042	A	1 000 480.0	3.16	1.24	0.024	0.059	0.076	0.065	1.09
0.042	A	1 050 50.4	2.83	1.24	0.023	0.059	0.081	0.073	1.13
0.042	B	950 20.4	3.28	1.24	0.008	0.059	0.024	0.023	0.50
0.078	A	1 000 650.0	4.86	3.05	0.016	0.048	0.033	0.027	1.00
0.078	A	1 050 300.0	3.96	3.05	0.025	0.048	0.063	0.045	1.04
0.078	B	950 480.0	5.20	3.05	0.007	0.048	0.013	0.012	0.69
0.078	C	1 000 450.0	4.86	3.05	0.014	0.048	0.029	0.024	0.56
0.078	C	1 050 50.4	4.07	3.05	0.009	0.048	0.022	0.019	0.66
0.165	A	1 000 650.0	4.52	13.45	0.018	0.041	0.039	0.018	0.75
0.165	B	950 660.0	4.75	13.45	0.005	0.041	0.010	0.008	0.42
0.165	B	1 000 300.0	4.52	13.45	0.014	0.041	0.031	0.015	0.60

と r_2/f_2 の間に、試料の Nb 含有量、恒温処理温度にかかわらず、みかけ上ほぼ一定の関係がなりたつ。他方、2種類の大きさの異なる析出粒子が混在するときの粒界移動阻止力は $f_1 r_2 + f_2 r_1 / r_1 r_2$ に比例する。そこで、全 Nb(CN) 粒子が異常成長に関与すると仮定して、 R_0 と $f_1 r_2 + f_2 r_1 / r_1 r_2$ の関係をとると、Nb 含有量が 0.078% 以下のときは、Fig. 7 とほぼ同様の関係がなりたつが 0.165% になると、この関係から大きくはずれる。これらの事実は、異常成長には、二次的に析出する微細析出粒子が支配的要因として作用していることを示している。このことは、高温で析出凝集している Nb(CN) 粒子は、大型のため、粒界移動阻止力に対する寄与が小さいことにもよるが、主として、さきに推定したごとく、二次的に析出する微細な Nb(CN) 粒子の一部が、結晶粒界に優先析出することにより、結晶粒成長を効果的に阻止していることによると考えられる。また、これらのことから、Nb 含有量が 0.078% から 0.165% に増加すると、異常成長阻止効果がかえって減少する事実は、Fig. 6 にみるように、結晶粒成長阻止に有効な二次的に析出する微細な Nb(CN) の析出量が、0.165% Nb のときは 0.078% Nb のときに比べ、かえって減少することに、主として起因するものと考えられる。

4. 考 察

以上の実験結果から、細粒鋼におけるオーステナイト結晶粒の微細化は、一般に微細な初期結晶粒の成長が微細析出粒子により抑制されることに、主として起因することが明らかである。しかし、析出粒子の結晶粒界への優先析出は、その割合が僅少でも、結晶粒成長の抑制

に、きわめて効果的に作用するものと考えられる、Alキルド鋼においても、AIN の過飽和状態からオーステナイト化するとき、細粒化に有効であることが観察されている⁹⁾。したがって、一般に、細粒鋼における結晶粒の微細化は、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態、あるいは熱間加工再結晶において形成されるオーステナイト結晶粒界に、AIN などの微細析出粒子が多少とも優先析出することにより、効果的に行なわれているものと推定される。

その後の恒温保持において、Nb(CN) 粒子は凝集し、結晶粒成長の抑制作用は低下するが、このさい、異常成長を生ずる場合と、漸進的に成長し、異常成長を生じない場合とがある。このことは実用理論の両面から興味ある問題である。周知のように、分散粒子が存在するときの結晶粒成長挙動には、分散粒子により決定される一定の限界粒径に漸進的に成長する場合と、分散粒子の固溶凝集により異常成長を生ずる場合がある¹⁰⁾。しかし、従来の観察によると、異常成長は、多くの場合、析出粒子の固溶に伴って生じており、凝集のみによつて生じたという報告は少ない。本実験結果によると、析出粒子が結晶粒界に優先析出したときは、凝集のみによつても異常成長を生ずるが、優先析出がないときは、異常成長を生じ難いものと推定される。これらの成長挙動を理解するには、正常成長と異常成長という2つの成長過程を統一的にとらえる立場から、両者の相互の移行条件が明らかにされねばならない。しかしながら、これら2つの成長過程を統一的にとらえた理論的解析は、HILLERT¹¹⁾によるもの以外に見当たらない。異常成長の定量的理論として、GLADMAN⁸⁾⁵⁾は、地の結晶粒の平均的成長が起こらないという前提のもとで、析出粒子が均一に分散したと

きの大粒の優先成長条件を求め、オーステナイト結晶粒の異常成長に適用しているが、この理論からすれば、析出粒子の凝集のみによつても、必ず異常成長を生ずることになり、実験事実と矛盾する。

一方、HILLERT は、二次元結晶粒配列において、“defect model”なるモデルを導入することにより、結晶粒成長過程における大粒の優先成長と他の結晶粒の平均的成長の対立関係を考察している。この理論は多分に定性的ではあるが、異常成長を理解するうえで、きわめて示唆に富むもので、この関係をいまいし明確にすることは本実験結果を理解するうえで重要と考えられる。そこで以下に、HILLERT の理論に準拠して、きわめて近似的ではあるが、異常成長の生起条件を理解するために必要な計算を行ない、本実験結果に検討を加える。

MULLIN¹³⁾の計算によると、二次元結晶粒配列の場合、個々の結晶粒の成長収縮速度は次式であらわされる。

$$\frac{dR}{dt} = \frac{M\sigma}{6R} (n-6) \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 R 、 M 、 σ 、 n は、それぞれ、結晶粒半径、粒界移動度、粒界面張力、結晶粒辺数である。実際の材料における空間的な結晶粒配列においては、結晶粒は複雑な多面体¹⁷⁾であり、このような関係をみちびくことはきわめて困難である。そこでいま空間的な結晶粒の成長収縮を、断面におけるそれにおきかえて考える。この場合結晶粒界の曲率中心はかならずしも断面上にないが、球面粒界の場合、粒界移動の駆動力が二次元的に湾曲する粒界の場合の2倍¹⁰⁾であることから、断面における結晶粒の成長収縮速度は近似的に次式であらわされると仮定する。

$$\frac{dR}{dt} = \frac{M\sigma}{3R} (n-6) \dots\dots\dots (6)$$

厳密には、三次元断面においては、(6)式が示すように、5辺粒以下の結晶粒がすべて収縮消滅するという事はないであろうが、断面における平均粒径は5~6辺粒の間の大きさにあり³⁾、結晶粒晶界の morphology が二次元配列の場合とほぼ近い関係にあることから、収縮する小粒の上限の大きさは5辺粒であり、その収縮速度は $n=5$ としたときの(6)式で与えられると考えるわけである。一方、HILLERT は結晶粒の正常成長速度式を導びくにあたり個々の結晶粒の成長収縮速度式として、次式を仮定した。

$$\frac{dR}{dt} = \alpha M\sigma \left(\frac{1}{R_m} - \frac{1}{R} \right) \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 R_m は平均結晶粒半径であり、 α は定数で、二次元結晶粒配列の場合は約 1/2、三次元の場合は約 1 の

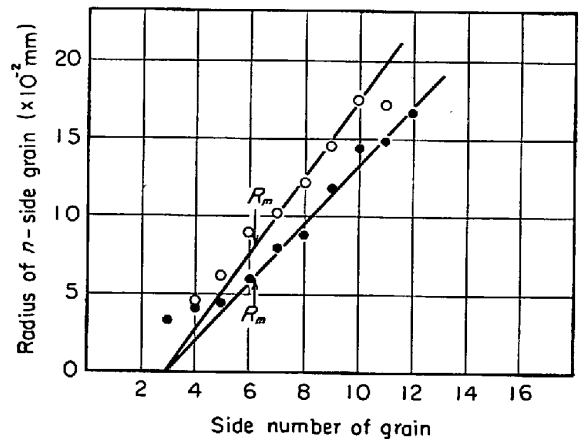


Fig. 8. Relation between side number and mean radius of n -side grains, measured on austenite grains of coarse grained steels.

値をとる。(6)、(7)式 ($\alpha=1$) が同時になりたつためには n と R につきの関係がなければならない。

$$n = 3 \left(\frac{R}{R_m} + 1 \right) \dots\dots\dots (8)$$

そこで、この関係を見るために、電解鉄に C、Mn を加えて溶製した粗粒鋼 (C: 0.25%, Mn: 1.48%) のオーステナイト結晶粒の正常成長過程において、 n と R の関係を測定すると、Fig. 8 のごとくなり、この関係がほぼ満足されていることがわかる。

他方、HILLERT の “defect model” による考察結果によると、二次元結晶粒配列における正常成長はつぎのように理解される。すなわち、5辺粒以下の小粒が収縮消滅すると、あらたに5、4ないし3辺粒が再形成され、同時に、消滅した小粒の面積がまわりの結晶粒に分け与えられ結晶粒は平均的に成長する。このような小粒の消滅と再形成が正常成長の基本的過程である。一方、異常成長においては、平均的大きさの結晶粒を消費しての大粒の優先成長が基本的過程となる。この関係が3次元断面においてもなりたつと仮定すると、正常成長の速度はつぎのように導かれる。

一定断面積内の結晶粒数を N 個、その平均結晶粒半径を R_m とすると、 $NR_m^2 = \text{一定}$ の条件から、次式を得る。

$$\frac{dR_m^2}{dt} = - \frac{R_m^2}{N} \cdot \frac{dN}{dt} \dots\dots\dots (9)$$

消失する結晶粒は、(6)式から、5辺粒以下の小粒のみである。したがって、消失する小粒の数を N_s とし、小粒の形成から消失までの時間を τ_s とすると、

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN_s}{dt} = - \frac{N_s}{\tau_s} \dots\dots\dots (10)$$

となる。 τ_s は(6)式から求められるが、再形成される小粒として、5辺粒とともに、4辺粒の形成確率はかな

り高いと考えられるゆえ、その平均をとり $n=4.5$ とおき、また小粒の上限の大きさが R_m に等しいとすると、 τ_s は次式で与えられる。

$$\tau_s = -\frac{2}{M\sigma} \int_{R_m}^0 R dR = \frac{R_m^2}{M\sigma} \dots\dots\dots (11)$$

(9)(10)(11)式より、平均の結晶粒成長速度として、次式を得る。

$$\frac{dR_m^2}{dt} = C_s M\sigma \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 C_s は消失しうる小粒の全体に占める数の割合であり、定常状態においては一定の値をとる。一方、HILLERT は、(7)式から出発した数学的解析により、定常状態の成長速度式として次式をみちびいている。

$$\frac{dR_m^2}{dt} = \frac{1}{2} M\sigma \dots\dots\dots (13)$$

(12)式と(13)式を比較すると、 C_s は $1/2$ の大きさになる。他方、従来から、正常成長過程においては、断面における結晶粒の大きさの分布特性は、5辺粒と6辺粒の間の大きさに最大頻度をもつ対数正規分布の形をとることが知られており⁹⁾、このとき、5辺粒以下の小粒が全体に占める数の割合はおよそ 50% である。Table 5 Fig. 9 はこのことを示す粒径分布の測定例であり、従来の高純金属についての測定結果⁹⁾¹⁴⁾ および著者らが粗粒鋼のオーステナイト結晶粒の正常成長過程において測定した結果から求めたものである。したがって、(12)、(13)式からすると、断面において、5辺粒の平均粒径以下の小粒の割合は、成長過程において収縮消滅する小粒の割合に等しいことになる。このことは、さきの仮定と一致する合理的なことである。

さらにまた(7)、(13)式から、 dt 時間における結晶粒の平均的成長に対する大粒の成長の割合 dR/dR_m は、

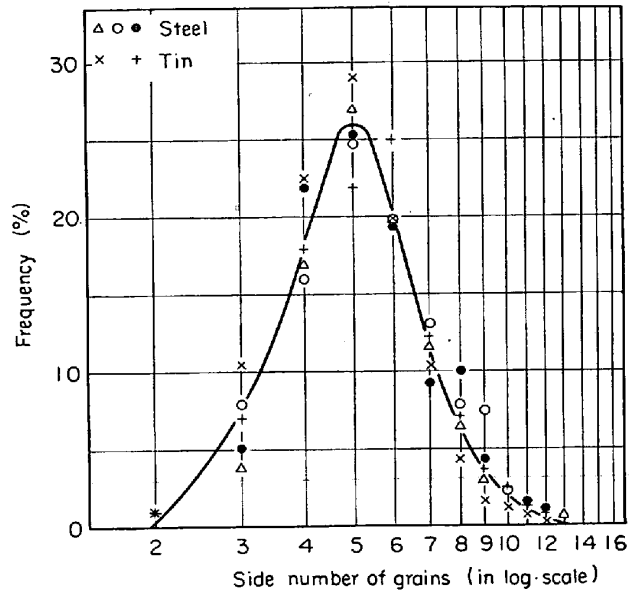


Fig. 9. Examples of side number distribution of grains in high purity metals and austenite of coarse grained steels.

径粒比 $R/R_m (\equiv k)$ の関数として、次式で表わされる。

$$\frac{dR}{dR_m} = 4 \left(1 - \frac{1}{k} \right) \dots\dots\dots (14)$$

ここで、 $dR/dR_m > k$ のときに、大粒は優先的に成長することになるが、(14)式からすると、 $k < 2$ のときは、つねに $dR/dR_m < k$ である。すなわち、正常成長過程においては、平均粒径の2倍以上の大粒は、一時的に形成されても、成長とともに粒径比を2の大きさまで減少することになる。正常成長過程において、最大粒が平均粒径のおよそ2倍の大きさをたもつことは、一般にみとめられているところである。以上の計算は HILLERT の二次元モデルにおける計算を、簡単な仮定のもとに、三次元断面に適用したものであり、近似的性質のものではあ

Table 5. Distribution of grains at normal grain growth.

Material	Numerical fraction of n -side grains (%)												Fraction of 2~5 side grains
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Coarse grain steel (1 200°C × 1.5 min)	0.0	5.0	22.0	25.0	19.0	9.0	10.0	4.0	2.0	1.0	0.0	1.0	52.0
Coarse grain steel (1 000°C × 80 min)	0.0	7.5	15.9	25.2	19.6	13.1	7.5	7.5	1.9	0.9	0.0	0.0	48.6
Coarse grain steel (900°C × 20 min)	0.0	4.0	17.0	27.0	23.0	17.0	7.0	3.0	0.0	1.0	1.0	0.0	48.0
High purity tin ¹⁴⁾	1.0	7.0	18.0	22.0	25.0	12.3	7.0	3.7	2.0	1.0	0.5	0.1	48.0
High purity tin ⁹⁾	0.0	0.5	22.5	29.4	19.5	10.4	4.5	1.8	0.6	0.5	0.2	0.1	62.4
High purity aluminium ⁹⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	51.0
Mean value	0.2	6.8	19.1	25.7	21.2	12.4	7.2	4.0	1.3	0.9	0.3	0.2	51.7

るが、諸事実との対応関係からいちおう妥当なものとしてよいであろう。そこで、同様の計算を分散粒子が存在する場合について行なうと、異常成長を理解するうえで重要な関係が導びかれる。

分散粒子による結晶粒界移動の阻止作用については、種々の理論が提出されているが⁴⁾⁵⁾¹⁵⁾、GLADMAN⁵⁾の理論は ZENER⁴⁾の理論を、粒界が分散粒子を横切るときの粒界の湾曲を考慮して修正したものであり、より実際に近いと考えられる。そこで、ここでは GLADMAN の理論を用いる。この理論によると、分散粒子が均一に分散するときの、結晶粒界単位面積当たりの粒界移動阻止力は $2f\sigma/r$ (f, r は分散粒子の体積分率および半径) の大きさである。そこで、 $Z=f/r$ とおき、MULLIN が (5) 式を導びいた計算において、粒界移動の駆動力 $2\sigma K$ (K は粒界曲率) を $2\sigma(K \mp Z)$ におきかえることにより、個々の結晶粒の成長収縮速度として次式が求められる。

$$\frac{dR}{dt} = \frac{M\sigma}{3R} (n - 6 \pm 6ZR) \dots\dots\dots (15)$$

ここで、正号は 5 辺粒以下の小粒、負号は 7 辺粒以上の大粒の場合に該当する。この式からすると、5, 4, 3 辺粒は、それぞれ、 $1/6Z, 1/3Z, 1/2Z$ の大きさになると収縮不能となる。また、大粒の成長速度は、(15) 式と (8) 式から次式であらわされる。

$$\frac{dR}{dt} = M\sigma \left(\frac{1}{R_m} - \frac{1}{R} - 2Z \right) \dots\dots\dots (16)$$

この式から、大粒も次式の関係で与えられる成長限界があり、 R_m がこの大きさに近づくと成長速度を低下することになる。

$$R_m = \frac{1}{2Z} \left(1 - \frac{1}{k} \right) \dots\dots\dots (17)$$

k は大粒の粒径と平均粒径との比 ($k = R/R_m$) である。いま、5, 4 辺粒が収縮可能な大きさのときを考え、さきの場合と同様に $n = 4.5$ とおくと、小粒の寿命時間は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \tau_s &= \frac{3}{M\sigma} \int_{R_m}^0 \frac{R}{6ZR - 1.5} dR \\ &= -\frac{1}{2ZM\sigma} \left\{ R_m + \frac{1}{4Z} \ln(1.5 - 6ZR_m) - \frac{1}{10Z} \right\} \\ &\dots\dots\dots (18) \end{aligned}$$

$$(1.5 - 6ZR_m > 0)$$

平均結晶粒径が十分小さいときは、 $C_s \approx 1/2$ とおいてよいであろうから、さきの場合と同様にして、平均的成長の速度式として、次式を得る。

$$\frac{dR_m}{dt} = \frac{ZM\sigma R_m}{\left\{ \frac{1}{5Z} - 2R_m - \frac{1}{2Z} \ln(1.5 - 6ZR_m) \right\}} \dots\dots (19)$$

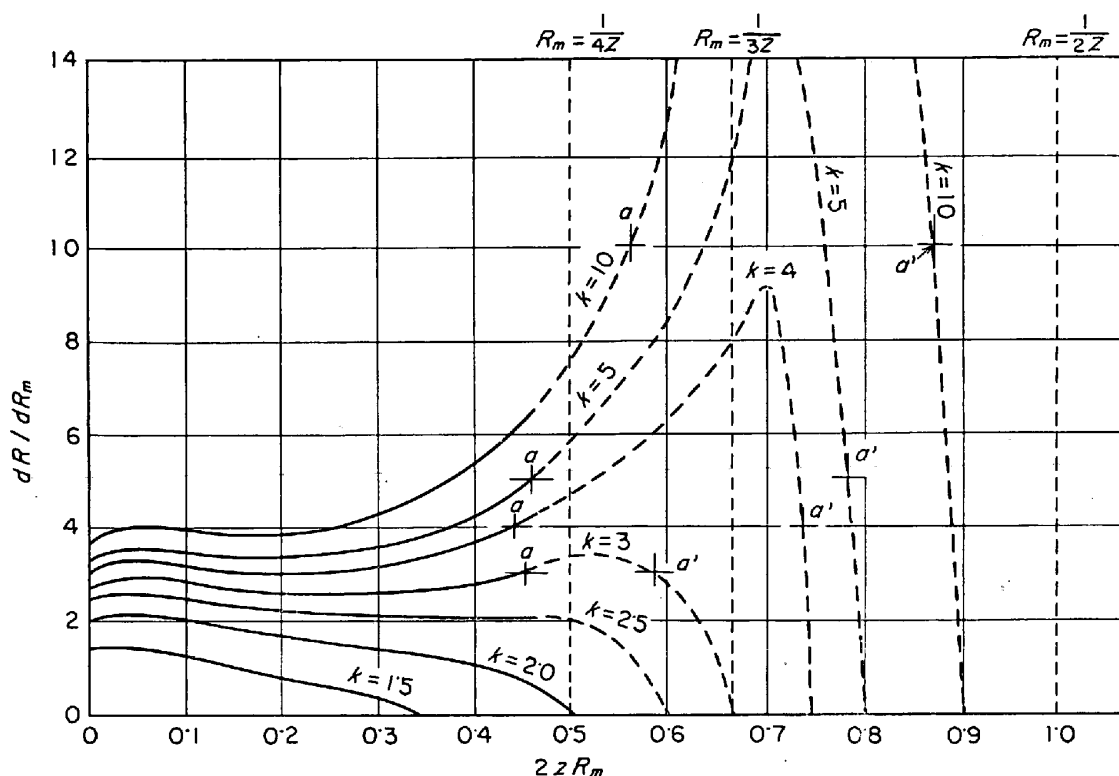
この式は、4, 5 辺粒が収縮可能なときに成立する式である。しかして、再形成される 4, 5 辺粒の大きさは、一定したものではなく、ある程度の大きさの広がりをもつため、平均結晶粒半径が $1/4Z$ の大きさに近づくと、すなわち、再形成される小粒のうち、平均的サイズの結晶粒 (4.5 辺粒) が収縮不能の状態に近づくと、しだいに収縮可能な小粒の割合 C_s は減少しはじめ、平均結晶粒半径が $1/4Z$ になると、いちじるしく減少し、成長速度は (19) 式で与えられるより低下するであろう。 $R_m > 1/4Z$ になると、成長は、主として 4, 3 辺粒の消失によりゆるやかに進行し、 $R_m \approx 1/3Z$ になると、4 辺粒が収縮不能となり、成長速度はいちじるしく低下する。小粒が 3 辺粒として再形成される確率はきわめて小さいと考えられるが、なお 3 辺粒の消失により成長が進行するとすると、 $R_m = 1/2Z$ の大きさまで成長し、これ以上では、成長はまったく停止する。したがって、実際上の成長しうる限界の結晶粒半径は、およそ $1/2Z \sim 1/3Z$ の大きさであろう。

(16), (19) 式から、 $R_m < 1/4Z$ の範囲における大粒と平均的結晶粒の成長比として、次式を得る。

$$\frac{dR}{dR_m} = \frac{1}{ZR_m} \left\{ 0.2 - 0.5 \ln(1.5 - 6ZR_m - 2ZR_m) \right\} \left(1 - \frac{R_m}{R} - 2ZR_m \right) \dots\dots\dots (20)$$

この式から、種々の粒径比 ($R/R_m = k$) について、 R_m と dR/dR_m の関係を計算すると、Fig. 10 の実線のようなになる。この関係から明らかなように、 $R_m < 1/4Z$ においては、 dR/dR_m は k より小さい。すなわち、この範囲では、大粒が形成されても優先成長を生じない。またこのことから分散粒子存在下においても、正常成長の基本的過程は、小粒の消滅過程であることがわかる。 $R_m > 1/4Z$ の範囲における成長比を求めることはきわめて困難であるが、この範囲では、平均的成長速度が急速に低下することから、成長比は急速に大になることが推定される。一方、大粒も、平均結晶粒半径が (17) 式の大きさになると成長を停止する。したがって、 $R_m > 1/4Z$ における成長比は Fig. 10 の点線のような変化を示すことが予想される。この点線の関係は、Fig. 9 の結晶粒分布特性を考慮して、そのおよその傾向を推定したものであるが、粒径比 k がおよそ 3 以上の大きさになると、成長比が急速に増大することは、適当な数値を代入して検討することにより容易に確かめられる。

Fig. 10 の関係は、異常成長の生起条件を理解するうえできわめて重要である。この関係から、異常成長を生ずるには、 R_m が $dR/dR_m > k$ (Fig. 10 で $a \sim a'$) の範

Fig. 10. Relationship between dR/dR_m and $2ZR_m$.

囲に、異常成長を生ずるに十分な時間もたれねばならない。また、GLADMAN の理論では正常成長過程において存在する $k = \sqrt{2} \sim 2$ 程度の大きさの結晶粒が優先成長して異常成長を生ずるとされているが、Fig. 10の關係からすると、正常成長過程においては存在確率の小さい $k > 3$ の大粒が、析出粒子の固溶凝集などの要因により十分な数形成されることが、異常成長のいま一つの生起条件となる。これらの關係は、異常成長に関する諸現象をよく説明する。すなわち、析出粒子が固溶する場合を考えると、低温で析出粒子により成長が阻止された状態から昇温すると、固溶がさかんになるある温度域で、結晶粒の平均的成長速度と析出粒子の固溶による限界粒径の増加速度が適当に釣り合い、 $dR/dR_m > k$ の条件がかならず満足される。また、このように析出粒子が急速に固溶する過程においては、粒界移動阻止力の不均一などにより、 $k < 3$ の大粒が必然的に形成されるであろう。より高温で、結晶粒の平均的成長速度より、析出粒子の固溶による限界粒径の増加速度が大になり、Fig. 10において、 R_m が a 以下になると、異常成長より正常成長が支配的となる。析出粒子の固溶により異常成長を生ずるには、ある適当な温度域があり、それ以上の温度では、かえつて正常成長の挙動を示すことは、一般に観察されているところである¹⁶⁾。一方、析出粒子が固溶も凝集もしないときに、異常成長を生じがたい事實は、 $k > 3$ の大

粒の形成確率が小さいため、 $R_m > 1/4Z$ の範囲においても異常成長を生ずることなく、Fig. 10の $R_m > a'$ の領域に入り、成長を停止するものと理解される。ただし、この場合も、 $a \sim a'$ の範囲で、なんらかの要因により $k > 3$ の大粒が導入されるならば、その結晶粒は優先成長するであろうが(17)式の成長限界に達すると成長を停止するため、大粒が全体をおおうことはない。析出粒子が凝集する場合も、析出粒子の凝集による限界粒径の増加速度は、結晶粒の正常成長速度にくらべ、一般に小さいから、固溶凝集しない場合と同様に、異常成長を生ずることなく a' 点以上の限界粒径に達したのちは、凝集による限界粒径の増加に追隨して正常成長をつづけることになる。ただし、 a' 点以上においては再形成される3, 4辺粒の割合が次第に減少するため、長時間の後には限界粒径に追隨しえなくなるであろう。Fig. 3の実験事實はこのような観点からよく理解することができる。一方、本実験において、析出粒子の結晶粒界への優先析出は、析出粒子の凝集による異常成長を生じやすくするものと推定された。このことはつぎのように理解される。すなわち、優先析出があるときは、平均結晶粒径は析出粒子の均一分散を仮定したときの限界粒径より小さい粒径で成長が止められている。このような状態で析出粒子が凝集し、粒界が析出粒子から解放されると、粒界移動阻止力は急減し、ただちに $a \sim a'$ 区間の異常成長

条件が満足されるであろう。またこの場合は、粒界が析出粒子から解放されるとき、析出粒子の分布の不均一のために、 $k > 3$ の大粒が、均一分散のときにくらべ、より大きな頻度で形成されよう。これらの結果、析出粒子が結晶粒界に優先析出するときは、凝集のみによつても異常成長を生ずるものと考えられる。

また上述の理論的考察からすれば、異常成長開始点においては、異常成長しうる大粒の粒径比を $k=3$ とおくことにより (17) 式から導びかれるつぎの関係がなりたねばならない。

$$R_{Cr} \leq \frac{r}{3f} \dots\dots\dots (21)$$

R_{Cr} は異常成長開始点における結晶粒平均半径である。等号は析出粒子が均一に分散した場合である。本実験の場合は、析出粒子が結晶粒界にいくらか偏析していると考えられるから、 R_{Cr} は $r/3f$ よりいくらか小さくなければならない。そこで、Fig. 7 の実験結果においてこの関係をみると、原点と各点を結ぶ直線の勾配は、およそ $0.15 \sim 0.25$ の大きさであり、上記の関係を満足していることがわかる。

以上のごとく、本実験で見いだされた諸事実は、異常成長についての HILLERT の理論にもとづく上述の考察からよく統一的に理解することができる。

3. 結 論

以上の実験結果および考察から、Nb 含有鋼におけるオーステナイト結晶粒の微細化および粗大化について明らかにされたところを要約するとつぎのとおりである。

1) $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態によつて形成されるオーステナイト初期粒度は Nb 含有量にはほとんど無関係に、実際上もとのフェライト・パーライト組織によつて決定される。

2) オーステナイト結晶粒の微細化は変態直後の微細なオーステナイト結晶粒の成長が Nb(CN) の析出により阻止されることによるものである。この細粒化作用は Nb(CN) が過飽和に固溶した状態からオーステナイト化するときとくに効果的であるが、これは Nb(CN) がオーステナイト化のさいにオーステナイト結晶粒界に優先析出するためと考えられる。ただし、このような場合は、恒温保持において、一定時間後に異常成長を生ずる。他方、Nb(CN) をあらかじめ十分に析出させてのちにオーステナイト化するときは、結晶粒は漸進的に成長し、細粒化効果は減退する。しかしこの場合は、異常成長を生じないため、長時間比較的細粒の状態に保持することができる。

3) オーステナイト結晶粒の異常成長は、従来、析出

粒子の固溶がおもな要因と考えられているが、析出粒子の凝集のみによつても起こりうるものである。また、結晶の大きさも重要な要因であり、結晶粒が微細なほど低温あるいは短時間で異常成長を生ずる。ただし析出粒子の凝集により異常成長を生ずるには、結晶粒界への析出粒子の優先析出がなければならないと推定された。

4) 異常成長を生ずる温度あるいは時間は、Nb 含有量がある一定値までは、Nb 含有量の増加とともに高温あるいは長時間になるが、Nb がそれ以上に増加するとかえつて低温短時間で異常成長を生ずる。このことは、異常成長に関与するところの高温でいつたん固溶し、その後のオーステナイト化において析出する微細な Nb (CN) の析出量は Nb 含有量がある程度以上増加するとかえつて減少することがおもな理由と推定された。

5) HILLERT の理論に準拠して、異常成長を理論的に考察し、本実験結果に検討を加えた。その結果、この理論は本実験で見いだされた諸事実に統一的によく説明することが明らかにされた。

文 献

- 1) 盛, 藤田, 時実, 山口: 鉄と鋼, 50(1964), p. 911
- 2) W. M. WILLIAMS and C. S. SMITH: ASM, 45 (1953), p. 533
- 3) P. FELTHAM: Acta Met., 5(1957), p. 97
- 4) D. MCLEAN: Grain Boundary in Metals, (1957), [Oxford]
- 5) T. GLADMAN: Proc. Roy. Soc., 294(1966), p. 298
- 6) G. W. GREENWOOD: Acta Met., 4(1956), p. 243
- 7) I. M. LIFSHITZ and V. V. SLYOZOV: J. Phys. Chem. Solids, 19(1961), p. 35
- 8) T. GLADMAN and F. B. PICKERING: JISI, (1967), p. 653
- 9) V. N. SVECHNIKOV, S. S. GOLUBEV, and I. M. SOLODEI: Fiz. Met. Metalloved., 13(1962), p. 387
- 10) J. E. BURKE and D. TURNBULL: Progress in Metal Physics, 3(1950), p. 220
- 11) M. HILLERT: Acta Met., 13(1965), p. 227
- 12) K. J. IRVINE, F. B. PICKERING, and T. GLADMAN: JISI, (1967), p. 161
- 13) W. W. MULLINS: J. Appl. Phys., 27(1956), p. 900
- 14) C. J. BEINGESSNER, A. GALIBOIS, and W. C. WINEGARD: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 2036
- 15) 久保寺, 中岡, 須田: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 527
- 16) P. A. BECK, M. L. HOLZWORTH, and P. R. SPERRY: Trans. Met. Soc. AIME, 180(1949), p. 163
- 17) W. M. WILLIAMS and C. S. SMITH: J. Metals, 4(1952), p. 755