

論 文

UDC 546.821'17 : 669.112.227.312 : 669.15'74'295'786-194

 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に及ぼす TiN の影響*

松 田 昭 一**・影 山 英 明***

Effect of TiN Particles on the Proeutectoid Ferrite Reaction

Shoichi MATSUDA and Hideaki KAGEYAMA

Synopsis:

The effects of TiN particles in low-carbon low alloy steels on the nucleation and growth kinetics of proeutectoid ferrite were studied. Main results are summarized as follows.

- (1) TiN particles accelerated ferrite formation and displaced the ferrite-nose in a CCT curve to shorter times.
- (2) It appeared that TiN particles served as nucleation sites for proeutectoid ferrite preferentially and may increase the rate of nucleation.
- (3) The rate of thickening of the grain boundary ferrite allotriomorphs was not influenced by TiN particles. The result could be explained well by the comparison between $\gamma \rightarrow \alpha$ free energy difference and γ/α interface energy increase by the existence of TiN particles.

1. 緒 言

最近、大入熱溶接熱影響部の靱性改善に対して、鋼中に微細 TiN を存在させることが極めて有効であることが明らかにされている¹⁾。靱性改善に対する TiN の機能としては、

(1) オーステナイト粒の粗大化防止

(2) $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の促進

の2つの機能が考えられる。

オーステナイト粒の粗大化防止に関して、著者らはすでに、 γ 粒径 R と TiN 粒子間の平均間隔 r/f との間には、直線関係が存在し、TiN の体積分率 f が一定であるならば、TiN 粒子サイズ r が小さくなるとそれに比例する割合で、 γ 粒径は細くなることを明らかにしている²⁾。

一方、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に関して、金沢らは³⁾、TiN の存在が連続冷却変態曲線のフェライト・ノーズを短時間側に移行させる効果をもつことを確かめており、また、TiN 以外の REM (Rare Earth Metal)-Boron の存在も、フェライト変態に対して同様の効果をもつことが、船越ら⁴⁾ によつて明らかにされている。しかし、いずれの報告においても、連続冷却後の組織的特徴の説明にとどま

り、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態過程において TiN などの析出物、介在物の存在が、フェライトの核生成と成長とにいかに関与するかについてはほとんど触れていない。これに関しては、HECKEL⁵⁾ が、非金属介在物からセメントイトの析出がはじまるのを実験的に示したのが、唯一の報告である。

以上のような状況を考慮し、本研究では、TiN の機能をフェライトの核生成と成長とに分離して詳細な検討を加えた。その結果、TiN 粒子は、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態過程においてフェライトの核生成サイトとして実効的に機能するが、フェライトの成長に対しては何ら抵抗にならないことを実験的に明らかにし、簡単なモデルによつて実験結果を説明することができた。以下において、その詳細を報告する。

2. 実験方法

供試鋼の化学組成を Table 1 に示す。いずれの鋼も真空溶解で溶製した 20 kg 鋼塊材で、鋼 A, B には、Ti, N が添加されている。

鋼 A には、TiN によるフェライトの核生成サイトとしての機能を明確にする目的で、Ti が若干多目に添加されており、圧延材を 1450°C × 1 min 加熱・保定後、30°C/min の速度で冷却途中、Ac₃ 点直下から水焼入れ

* 昭和50年4月本会講演大会にて発表 昭和50年11月14日受付 (Received Nov. 14, 1975)

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*** 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition of specimens.
(wt %)

Steel	C	Si	Mn	Al	Ti	N
A	0.12	0.3	1.5	0.03	0.61	0.0128
B	0.13	0.3	1.5	0.08	0.021	0.0120
C	0.12	0.3	1.5	0.01	—	0.0010

した試料について、顕微鏡観察を行なった。

鋼 B, C は、主として Ti の有無によるフェライトの成長速度の比較に使用し、あわせて、CCT 曲線の作製にも用いた。具体的には、まず、変態前のオーステナイト粒度を同一にする目的で、圧延した鋼 B, C を $1250^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ min}$, $950^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ min}$ それぞれ加熱保定後、連続冷却変態させて CCT 曲線を作製し、さらに、同様の加熱・保定によるオーステナイト化処理後、 700°C , 720°C において恒温変態を行ない、フェライトの厚さ方向の成長速度を測定した。なお、フェライトの厚さは、板状では切断の角度によつて見かけ上厚く見える場合もあり問題があるが各温度・時間における観察結果のうち、最も厚いものとした。また、TiN 粒子の分散状態を、抽出レプリカにより電子顕微鏡で観察した。

3. 実験結果

3.1 連続冷却変態、フェライトの核生成に及ぼす TiN の影響

Photo. 1 に、 $1250^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ min}$ 加熱・保定後、水焼入れした鋼 B の TiN 粒子の分散状態の一例を示す。TiN 粒子は、立方体に近い形状をしており、平均粒子サイズ 0.01μ 程度の微細 TiN がほぼ均一に分散析出している。

Fig. 1 は、オーステナイト粒度がいずれもほぼ同一の ASTM No. 6 で、Photo. 1 に示された微細 TiN 粒子が存在する鋼 B (実線) と、TiN 粒子の存在しない鋼 C (点線) との CCT 曲線を比較したものである。Fig. 1 より、TiN が存在する鋼 B においては、フェライトの析出開始曲線が、鋼 C に比較して、短時間側に移行しているのがわかる。

フェライト変態は、オーステナイト結晶粒度に依存することが、数多くの実験によつて確認され、周知の事実となつているが、Fig. 1 の結果は、結晶粒度の効果以外に、TiN 粒子自体によつてフェライト変態が促進されることを示唆している。

Photo. 2 は、鋼 A を用い、 $1450^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ min}$ 加熱後 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で冷却の途中、 Ac_3 直下の 670°C から焼入れした試料について、フェライトの核生成サイトを観察した結果を示したものである。Photo. 2 から初析フ

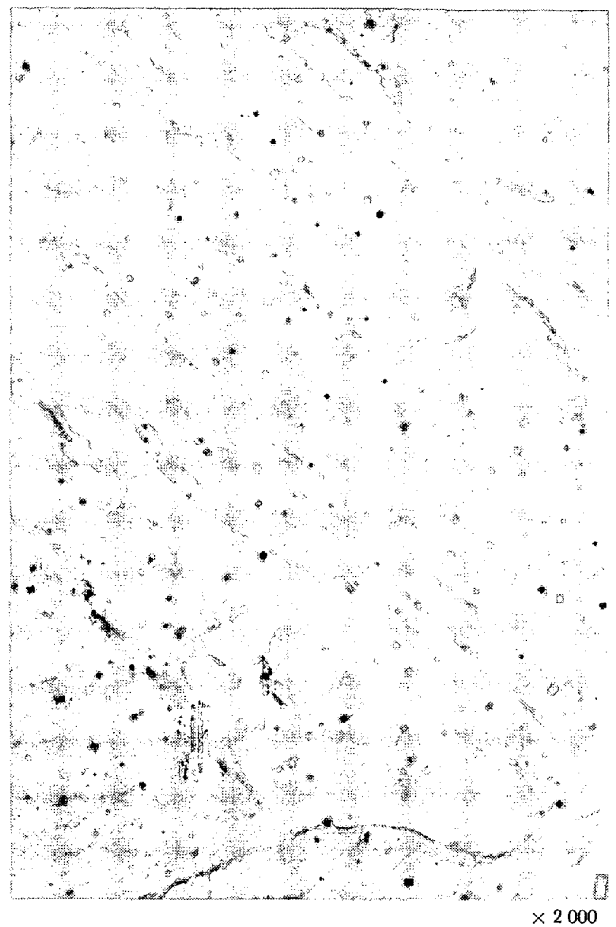
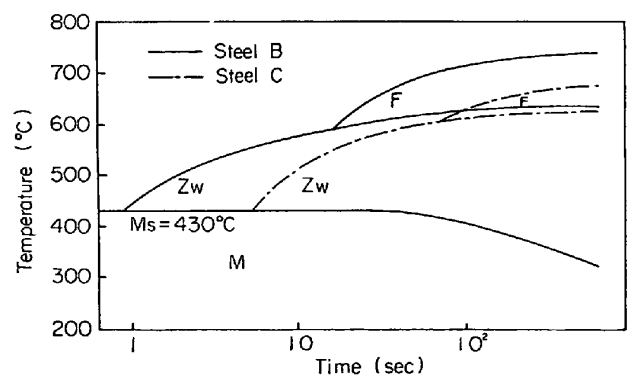
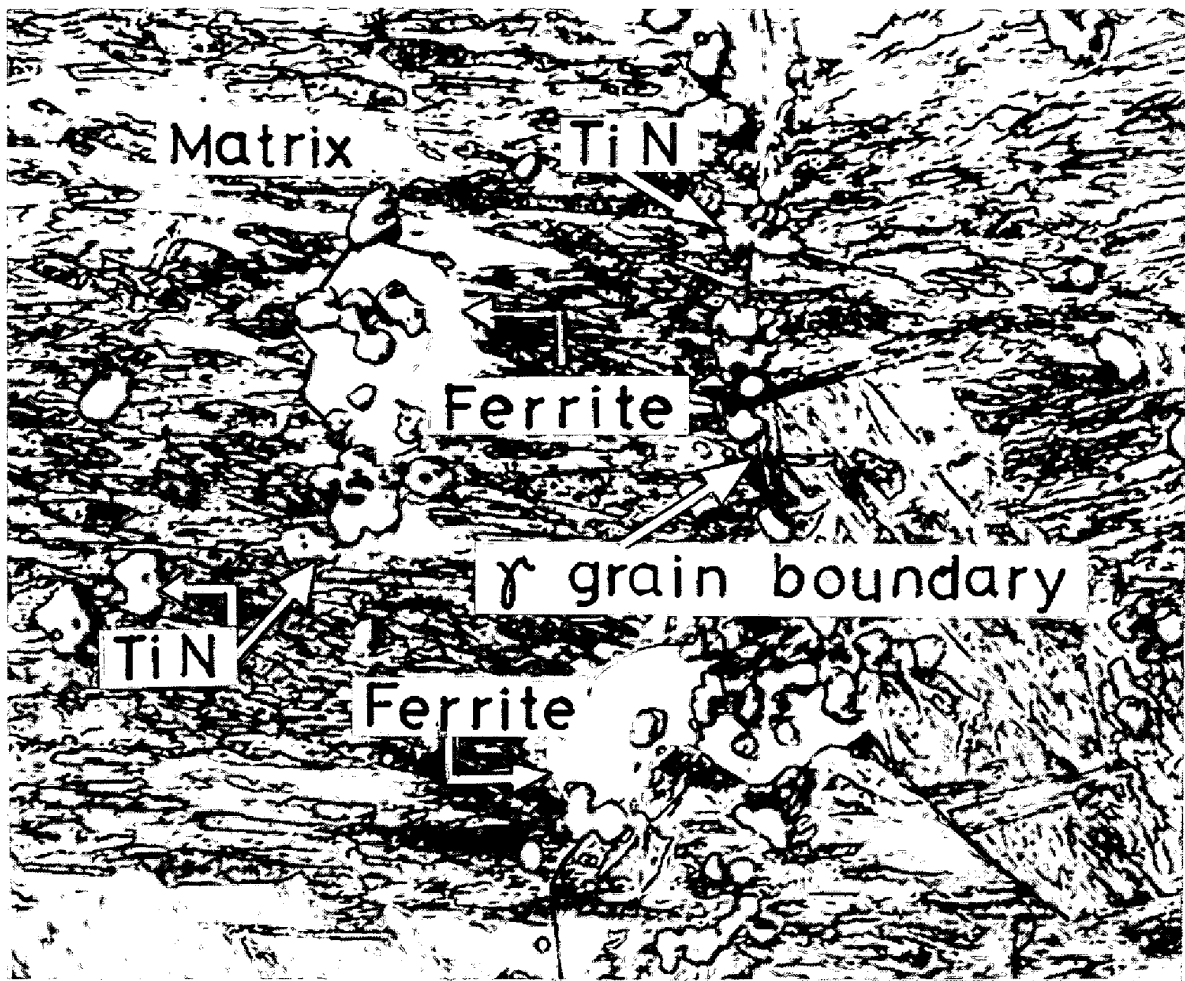
Photo. 1. TiN distribution in steel B, Heat treatment : $1250^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ min}$ WQ.

Fig. 1. CCT diagrams of steel B and C with same austenite grain size, Solid line : TiN containing steel B, Dotted line : TiN free steel C.

ェライトは粒界および粒内に存在する TiN から核生成するように思われる。

析出物が存在しない場合、“allotriomorphs”⁶⁾と称せられる初析フェライトがオーステナイト粒界に沿つて細く長く析出し、粒界以外の場所からは析出しないのが普通である。一方、析出物あるいは介在物が粒内に存在する



× 1000

Photo. 2. Nucleation of ferrite at TiN particles which precipitate at austenite grain boundaries and interior of grains.

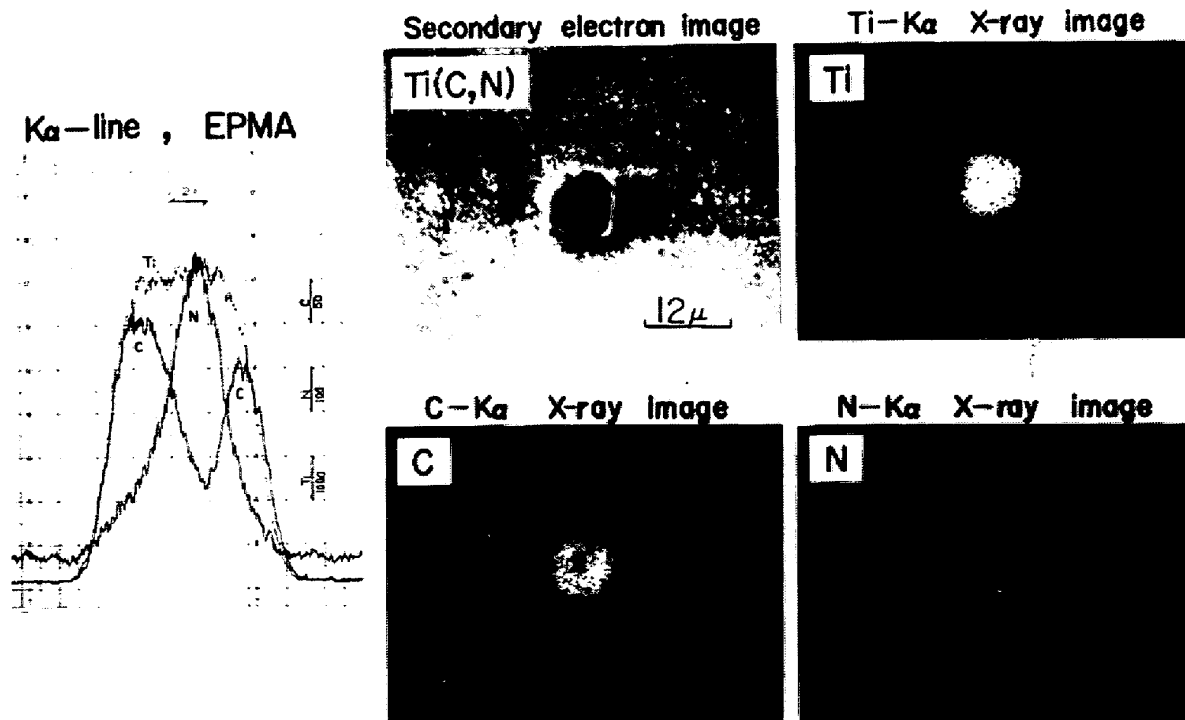


Photo. 3. $K\alpha$ -line and $K\alpha$ X-ray image for Ti(CN).

場合、それらが不均一核生成サイトとして機能することは十分想像されることであるが、TiN粒子からフェライトが核生成するのを実験的に確かめたのは、本研究がはじめてである。

Photo. 2において、TiN粒子の色調に留意すると、中心部は白色、周辺部は灰色に観察される。そこで、色調差が生じる原因と初析フェライトの不均一核生成との関連を明らかにする目的で、TiN粒子の組成解析を EPMA を使用して行なった。結果を Photo. 3 に示す。Photo. 3 から、Ti, N のほかに、中心部に最低値をもつ C のダブル・ピークが存在し、色調差は TiN への C の濃縮度合によつて生じることがわかる。すなわち、中心部のほぼ TiN に近い組成を示す領域は白色に、周辺部の C 濃度が高い領域は灰色に観察される。

上記の解析結果とフェライトの核生成との関連については、次章において考察する。

3-2 フェライトの成長速度に及ぼす TiN の影響

Photo. 4 は、 $700^{\circ}\text{C} \times 4\text{sec}$ の恒温変態によつて、オーステナイト粒界に沿つて形成された初析フェライトの一例を示したものである。初析フェライトの厚さは恒温変態の時間とともに変化するので、この厚さの時間的変化を、フェライトの成長速度の測定基準として選んだ。

Fig. 2 は、鋼 B, C について、初析フェライトの厚さ X と恒温変態時間 t の $1/2$ 乗との関係を示したものであり、(a), (b) はそれぞれ、恒温変態温度 720°C , 700°C の場合である。Fig. 2 から、第 1 の特徴として、 X と $t^{1/2}$ との間には直線関係が成り立ち、初析フェライトの成長が拡散律速であることを示唆している。第 2 の特徴、これが最も留意すべき特徴であるが、同一変態時間において両鋼種の初析フェライトの厚さがほぼ同じであ

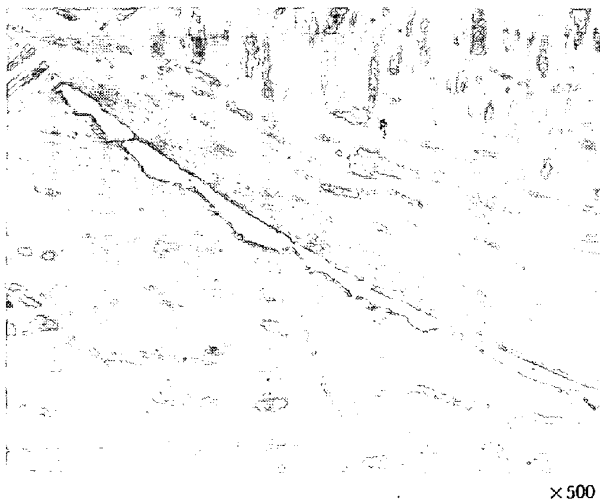


Photo. 4. Grain boundary ferrite allotriomorphs formed isothermally at 700°C for 4sec.

ることが挙げられる。

直観的には、変態過程の α/γ 界面移動に対して、微細 TiN は多少の抵抗になることが予想されるが、上記実験事実が示すとおり、TiN は、何ら界面移動阻止効果を持たないことは明らかである。この点に関する理論的考察は次章において行なう。

4. 考 察

4-1 フェライトの核生成について

Fig. 1 に示されたように、連続冷却変態曲線のフェライト・ノーズは、TiN の存在により短時間側に移行する。これに関して、金沢¹⁾は、すでに、基本組成 0.13 C-0.2Si-1.3Mn に TiN を添加した鋼と、これを添加しない鋼を用いて、最高加熱温度 1400°C の CCT 曲

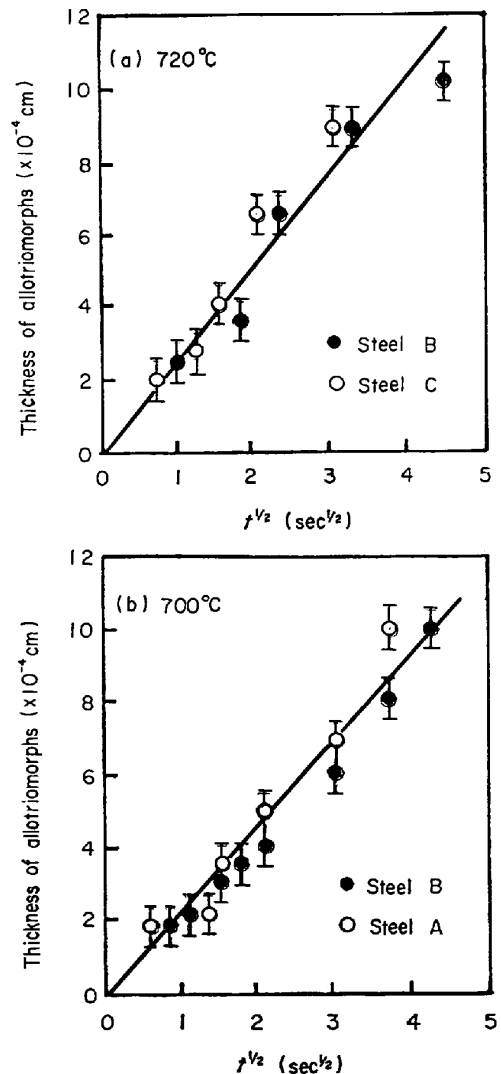


Fig. 2. Ferrite growth data for steel B and steel C, (a) Isothermal transformation temperature: 720°C , (b) Isothermal transformation temperature: 700°C .

線を作製し、TiN添加鋼は無添加鋼に比べ、フェライトの析出開始曲線が著しく短時間側に移動して、中間段階組織の領域を覆うような形となることを明らかにしている。WEBSTER⁶⁾は、0.15C-0.8Mn 鋼の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態におよぼす Nb の効果について検討を加え、オーステナイト化温度において未溶解 NbC が存在する場合には、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の初期段階でフェライトの形成が促進されることを示している。しかし、この場合は、オーステナイト粒度との関連は何ら議論されていない。

TiN, NbC などの存在により、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が促進されることは上記に示すとおりであるが、これらの析出物がフェライトの核生成との関連において、いかに機能しているかについては、ほとんど報告されていない。ただ、HECKEL⁴⁾により、非金属介在物からセメントタイトの析出がはじまるのを実験的に示されたのが、唯一の報告である。

Photo. 2 に示されたように、初析フェライトは TiN 粒子から核生成し、オーステナイト粒界のほかに粒内においてもフェライトの形成が観察される。TiN からフェライトが不均一核生成する機構についてはいろいろと推測されるが、Photo. 3 の結果を考慮して次のように考えられる。

Photo. 3 の EPMA による TiN の組成解析の結果は Photo. 2 における析出物の平均的組成が、Ti(CN) と表現されるべきであることを示している。この Ti(CN) 形成の詳細は明らかでないが、1450°C 加熱時に一部溶解した Ti(CN) が、冷却過程で再析出したものと推察される。なぜならば、冷却速度は 30°C/min であり、1450°C から Ar₃($\approx 670^\circ\text{C}$) までの冷却には 26 min を要し、その過程における析出は十分可能と考えられる。このように考えると、フェライトの核生成開始直前における Ti(CN) 界面近傍の C の濃度変化は、Fig. 3 のような形をとることが推定される。Fig. 3 にしたがうと、Ti(CN) 界面の C 濃度が平均濃度よりも低くなる。

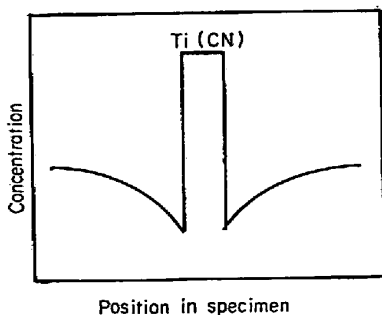


Fig. 3. Schematic description of solute concentration.

一方、フェライトの核生成において、フェライト 1 モル形成に伴う体積自由エネルギーの変化 ΔF_v は、

$$\Delta F_v = \frac{RT}{V} \ln \frac{(C_{Fe}^{\alpha})^b}{C_{Fe}^{\gamma}} + \frac{a}{V} \Delta F_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} \dots \dots \dots (1)$$

で示される⁵⁾。ただし、 a, b : フェライトおよびオーステナイトのモル分率、 C_{Fe}^{γ} : 平均組成のオーステナイト中における Fe のモル分率、 C_{Fe}^{α} : 温度 T においてフェライトと平衡状態にあるオーステナイト中の Fe のモル分率、 $\Delta F_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$: 温度 T で純鉄 1 モルの $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に伴う自由エネルギーの変化である。Fig. 3 および (1) 式より、界面エネルギー、歪エネルギーが TiN の有無で変化しないとすると、(1) 式の C_{Fe}^{γ} が Ti(CN) の存在により大きくなるため、駆動力 ΔF_v が Ti(CN) が存在する方が大きくなり、フェライトの核生成速度が大きくなると考えられる。

4.2 フェライトの成長速度について

析出物、介在物などが、結晶粒界の移動に対して抵抗となることは、理論的にも実験的にも明らかにされている^{27)~29)}。しかしながら、相変態なかんずく本実験におけるごとく、拡散変態時の γ/α 界面の移動に対して、析出物がいかなる機能をはたすかについては、今日までのところ、ほとんど明らかにされていない。直観的には、TiN の存在により界面移動が阻止されると思われるが、以下に示す新しいモデルにより、析出物または介在物の存在は、Fig. 2 に示されたように、界面移動に対して何ら抵抗にならないことが理解される。結論を先に述べると、 $\gamma \rightarrow \alpha$ の変態に伴う自由エネルギーの変化量 ($F_{\gamma \rightarrow \alpha}$) によつて与えられる駆動力が、TiN 粒子による抗力に比較して、抗力が無視されるほど大きいためである。

いま、球で近似された TiN 粒子が存在する場合を考えると、移動界面は、Fig. 4 に示されたように彎曲され

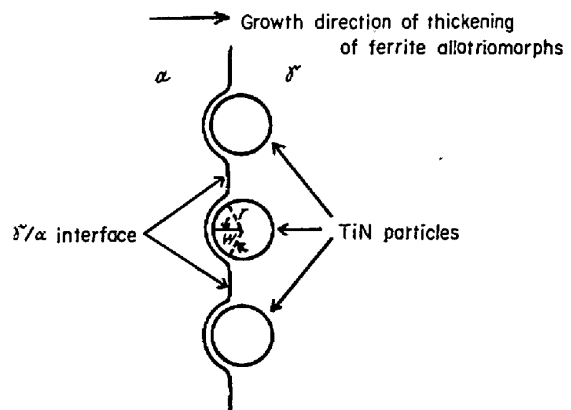


Fig. 4. Schematic drawing of the advancing γ/α interface which is curved at TiN particles r : radius of curvature, $2w$: contact angle.

平滑界面の面積に比べて増加する。面積の増加分を ΔA , γ/α 界面のエネルギーを Γ とすると, $\Gamma \cdot \Delta A (\Gamma \cdot \Delta A > 0)$ のエネルギー増加があり, 界面移動に対する抗力となる。ここで, $\Gamma \cdot \Delta A$ の大きさが問題となるが, 以下の手順により, 計算することができる。Fig. 4 より, 移動界面の彎曲による TiN 粒子 1 個当りに換算した界面エネルギーの増加 $\Gamma \cdot \Delta a$ は,

$$\Gamma \cdot \Delta a = \Gamma \int_0^w 2\pi r \sin w \cdot r \cdot dw - \Gamma \pi (r \sin w)^2$$

$$= 2\pi \Gamma r^2 (1 - \cos w) - \pi \Gamma r^2 \sin^2 w \dots \dots (2)$$

で与えられる。ただし, $2w$: 移動界面と TiN 粒子との接触角, Δa : TiN 粒子 1 個当りの面積の増加分である。 $w = \pi/2$ と仮定すると,

$$\Gamma \cdot \Delta a = \pi \Gamma r^2 \dots \dots \dots (3)$$

となる。 $\Gamma \cdot \Delta A$ は, Fe 1 mol 中に存在する TiN 粒子による界面エネルギーの増加分であるから,

$$\Gamma \cdot \Delta A = \Gamma \cdot \Delta a \cdot N \dots \dots \dots (4)$$

の関係がある。ただし, N は, Fe 1 mol 中に存在する TiN 粒子の数である。Fe のモル体積は, ほぼ $7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ であるから, 鋼中に存在する TiN の体積分率を 2×10^{-4} と仮定すると, Fe 1 mol 中の TiN 粒子の体積は, $1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$ となる。半径 r の球で近似された TiN 粒子 1 個当りの体積は, $4\pi r^3/3$ であるから, 結局, 粒子数は,

$$N \approx \frac{1}{10^3 \pi r^3} \dots \dots \dots (5)$$

で表わされ, (3), (5)式より,

$$\Gamma \cdot \Delta A = \Gamma \cdot \Delta a \cdot N = \frac{\Gamma}{10^3 r} \dots \dots \dots (6)$$

で与えられる。(6)式において, $\Gamma = 800 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$, $r = 50 \text{ \AA}$ と仮定すると, TiN 粒子の存在による界面エネルギーの増加分は,

$$\Gamma \cdot \Delta A = 1.6 \times 10^6 \text{ erg} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.8 \times 10^{-2} \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \dots \dots \dots (7)$$

となる。

一方, 本実験に用いた成分系に近い Fe-0.11wt%C-1.0wt%Mn 系の $\Delta F_{\gamma \rightarrow \alpha}$ は, AARONSON ら¹⁰⁾によつて計算されており (Fig. 5) 恒温変態温度 700, 720°C においては,

$$\Delta F_{\gamma \rightarrow \alpha} = -38 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \dots \dots \dots (8)$$

$$\Delta F_{\gamma \rightarrow \alpha} = -25 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \dots \dots \dots (9)$$

となる。(7)式と (8), (9) 式を比較すると, 駆動力 $F_{\gamma \rightarrow \alpha}$ の絶対値は, TiN 粒子による抗力 $\Gamma \cdot \Delta A$ に比較して桁違いに大きいことが理解される。

以上の検討結果から明らかなように, 単一相における

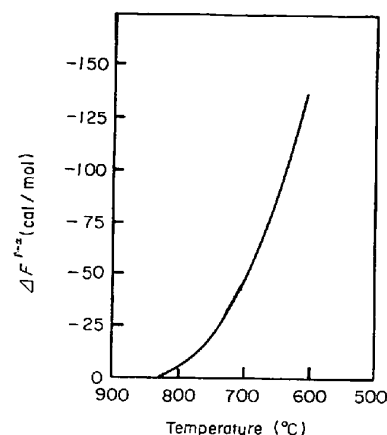


Fig. 5. Free energy change ($F_{\gamma \rightarrow \alpha}$) calculated as a function of temperature in a Fe-0.11 wt%C-1.0 wt%Mn alloy¹⁰⁾.

結晶粒界移動の場合とは対照的に, 相変態における界面の移動に対して, TiN 粒子は, 何ら抵抗にならないと結論される。

5. 結 言

$\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に及ぼす TiN の影響を, 特にフェライトの核生成と成長との観点から検討を加え, 以下の結論を得た。

- (1) TiN の存在により, 連続冷却変態曲線のフェライト・ノーズが高温短時間側に移行する。すなわち, フェライト変態が促進される。
- (2) フェライトは, TiN 粒子から優先的に核生成したがつて, 粒界, 粒内のいずれにおいても, 初析フェライトが観察される。この機能が, フェライト変態促進の主要因である。
- (3) TiN 粒子は, フェライトの成長に対して, 何ら抵抗とならない。この現象は, 新しいモデルを用いて説明することができた。

終りに, TiN の組成解析を行なつていただいた当所分析研究室の船木秀一氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 金沢, 中島, 三波, 岡本, 金谷: 鋼の微視組織と強度・靱性(強度と靱性部会シンポジウム資料), (1974), p. 56
- 2) 松田, 奥村: 鉄と鋼, 60 (1974), S 174
- 3) 上田: 石川, 小林, 船越: 鉄と鋼, 61 (1975), S 598
- 4) R. W. HECKEL and H. W. PAXTON: Trans. ASM, 53 (1961), p. 539
- 5) H. I. AARONSON: Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, (1962), p. 387 (John Wiley and Sons, New York)

-
- | | |
|--|---|
| 6) <i>D. WEBSTER</i> and <i>J. H. WOODHEAD</i> : JISI, 202
(1964), p. 987 | 9) <i>M. HILLERT</i> : Acta Met., 13 (1965), p. 227 |
| 7) <i>T. GLADMAN</i> : Proc Roy. Soc., 294 (1966), p.
298 | 10) <i>H. I. AARONSON</i> , <i>H. A. DOMIAN</i> and <i>G. M.</i>
<i>POUND</i> : Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966),
p. 768 |
| 8) <i>T. GLADMAN</i> and <i>F. B. PICKERING</i> : JISI, 205 | |
-