

論 文

UDC 620.186.82 : 669.112.227.1 : 546.821'17 : 620.186.5 : 669.15-194

低炭素・低合金鋼のオーステナイト粒度に及ぼす
TiN の分散状態の影響*

松 田 昭 一**・奥 村 直 樹**

Effect of Dispersion State of TiN on the Austenite Grain
Size of Low-Carbon Low Alloy Steels

Shoichi MATSUDA and Naoki OKUMURA

Synopsis:

The effect of TiN particles in low-carbon low-alloy steels on the austenite grain size was studied in relation to the dissolution, coalescence, and reprecipitation. Main results are summarized as follows.

- (1) Ostwald ripening was observed in the process of coalescence of TiN particles.
- (2) Main factors controlling the austenite grain size were the volume fraction (f) and the mean size of TiN particles (r). A linear relationship between the diameter of austenite grain and the mean distance of TiN particles (r/f) was obtained. The experimental relationship could be explained by a simple model proposed in this study.

1. 緒 言

鋼をオーステナイト温度域に加熱する際に生ずるオーステナイト結晶粒（以下、 γ 粒と略記する）の粗大化を抑制することは、鋼の靱性劣化を防ぐ意味において重要であり、従来、AlN, Nb(CN)などの析出物を有効利用した研究がいくつか報告されている¹⁾²⁾。

析出物による結晶粒の粗大化抑制機構については、GLADMAN³⁾により一般理論が展開されており、粗大化抑制に有効な析出物の臨界大きさ、析出物の体積分率、結晶粒の大きさととの相互関係を示す式が導出されている。

本研究は、特に1200°C以上の高温における γ 粒の粗大化を抑制する目的で、微細析出したTiNの有効利用を意図したものである。従来においては、基本的な問題であるTiNの析出挙動に関する知見はほとんど得られておらず、特にこの点に注目して研究を行なった。

GEORGE⁴⁾は、Ti含有軸受鋼を用いて、 γ 粒粗大化温度を実験的にほぼ1200°Cと求め、この値は、今まで他の析出物で得られていた粗大化温度1100°Cに比べると、少なくとも100°Cは上昇しており、 γ 粒粗大化抑制に対するTiNの有用性が示された。また、BASHFORD

ら⁵⁾も同様な実験結果を得ているが、いずれの実験においても、TiN粒子の析出分散形態と、 γ 粒径との直接的な対応関係は明らかにされていない。

以上の状況を考慮し、われわれは、主にTiNの析出分散形態と γ 粒径との相互関係に注目し、特に、TiNの析出形態については、抽出レプリカを用いた電子顕微鏡観察により、詳細に検討した。とりわけ、熱処理方法、合金元素添加などがTiNの析出量、分散形態におよぼす影響を実験的に明瞭にさせることを意図した。その結果、TiNの析出量、粒子サイズと γ 粒径との間に一定の実験式が存在することを明らかにすると同時に、簡単なモデルを用いて説明することができた。

また、オーステナイト温度域でのTiNの溶解、凝集過程は、オストワルド成長(Ostwald Ripening)と考えられ、その凝集速度がLifshitz-Wagnerの式⁶⁾で表現できることを、はじめて実験的に明らかにした。以下に、TiNの析出量、TiN粒子サイズ、 γ 粒径との関係に注目して行なった実験結果を記述する。

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

* 昭和49年4月本会講演大会にて発表 昭和50年10月30日受付 (Received Oct. 30, 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)

Table 1. Chemical composition of specimens (%).

Specimen	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ti	N
A	0.14	0.31	1.54	—	—	0.023	0.0084
B	0.12	0.31	2.11	0.50	0.42	0.019	0.0088
C	0.12	0.28	1.30	—	—	0.020	0.0091
D	0.15	0.50	1.37	—	—	0.010	0.0064

* all heats vacuum melted.

空溶製した 20 kg 鋼塊材で、Ti 含有量は 0.010~0.023 %、N 含有量は 0.0064~0.0091% である。鋼 B には、Cr と Mo を複合添加し、TiN の析出におよぼす影響を調べた。TiN の析出量は、原子吸光光度法により分析した。本実験では Ti 量にして ±0.002% の分析誤差がある。析出した TiN 粒子の大きさは、抽出レプリカを用いて電子顕微鏡により測定した。γ 粒度測定は通常の光学顕微鏡を使用し、比較法により行なった。

3. 実験結果

実験結果は、その内容の相違から、以下の 2 つに大別される。

(1) TiN の溶解、凝集過程における析出分散状態と、そのときの γ 粒度との関係。

(2) オーステナイト温度域に加熱、急冷した後、再加熱時析出過程における TiN 粒子の析出分散状態と、その分散状態を持つ試料に、最高加熱温度 1350°C の急熱、急冷熱サイクルを施した後の γ 粒度との関係。

3.1 TiN の溶解凝集過程と γ 粒度

供試鋼塊から 40 mm × 40 mm × 15 mm の大きさの試料を切り出し、各試料に次のような熱処理を行なった。

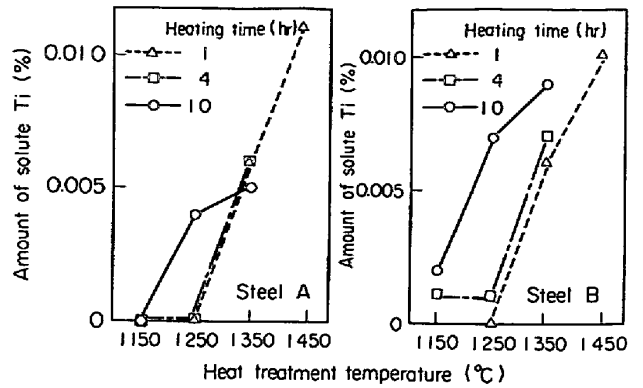


Fig. 1. Effect of heat treatment temperature on the amount of solute Ti (Total Ti, Steel A; 0.023%, Steel B; 0.019%).

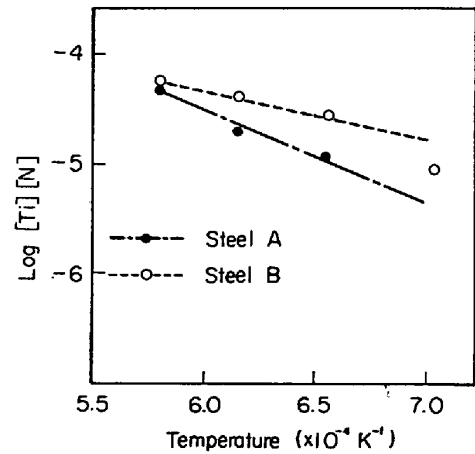


Fig. 2. Solubility product of TiN in austenite temperature range.

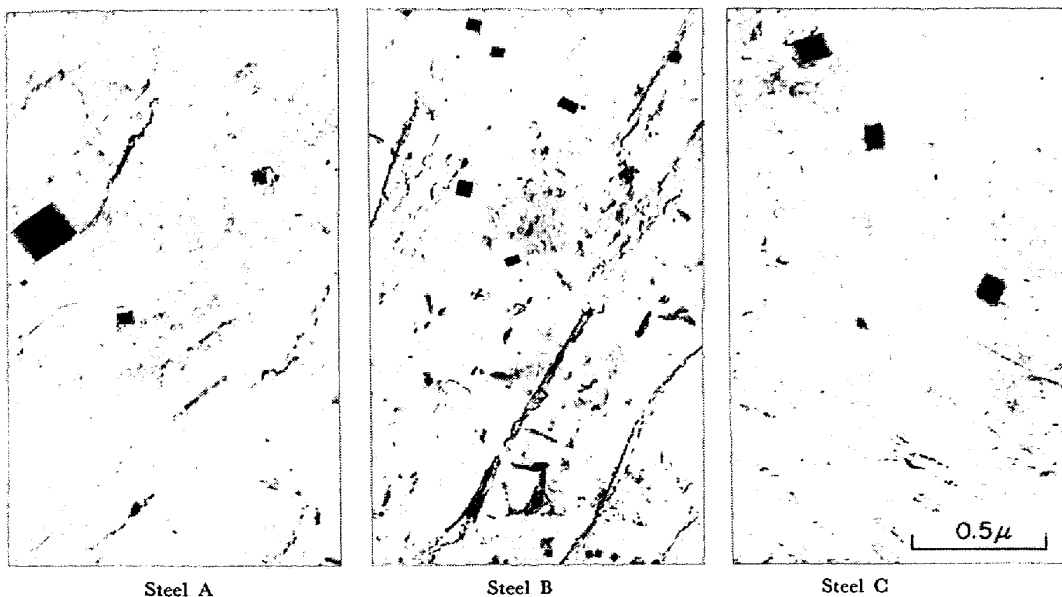


Photo. 1. TiN distribution, Heat treatment : 1350°C × 1hr WQ.

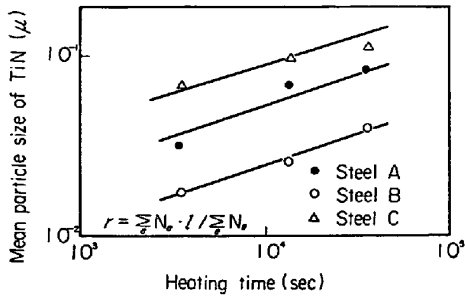


Fig. 3. Effect of heating time on mean particle size of TiN. Heating temperature: 1350°C, r : Mean particle size of TiN, l : Each particle size of TiN, N_i : Number of particle size l .

加熱温度は 1150, 1250, 1350, 1430°C を選び、それぞれ温度に 1, 4, 10 hr 保定した後、水焼入れを行なった。ただし、1430°C 加熱の場合の保定時間は 1 hr のみである。試料の加熱は、すべてアルゴン雰囲気中で行なった。Fig. 1 は、熱処理前後の析出 TiN 量の差から求めた固溶 Ti 量を鋼 A, B について示したものである。この結果から、1250°C × 10 hr 以上、または 1350°C × 1 hr 以上の加熱によつて 0.004~0.006% の Ti が固溶することが理解される。しかし、これらの熱処理を施しても、Table 1 から明らかなように、0.01% 以上の Ti が未固溶 TiN として残存している。この分析結果をもとにして、オーステナイト温度領域における鋼中の TiN の溶解度曲線を求めると、Fig. 2 に示す結果となる。つぎに、TiN 粒子の凝集過程を示す実験結果について報告する。Photo. 1 は、TiN 粒子の析出分散状態を典型的に表わしているものである。鋼中の TiN 粒子は立方体に近い直方体の形状をしているが、その大きさ l の値を、その稜の長さで代表させることにする。観察される 1 個の TiN 粒子の稜の長さがそれぞれ異なる場合には、その相乗平均値を、その粒子の大きさと呼ぶことにする。同一試料につき、Photo. 1 に示すような電子顕微鏡写真を多数の視野にわたつて撮影し、各粒子の大きさ l を測定した。(1)式にしたがつて、平均的な大きさを求め、その熱処理を施した鋼の TiN 粒子の大きさとして代表させることにする。以後、本稿における TiN 粒子の大きさ(サイズ) r と称する場合には、この平均値を意味するものとする。

$$r = (\sum N_i \cdot l^3) / (\sum N_i) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 N_i は、大きさ l の TiN 粒子の数を表わしており、和は大きさ l についてとることとする。

加熱温度 1350°C に注目し、加熱時間を変えたときの TiN 粒子の成長の様子を Fig. 3 に示す。この図から明らかなように、Cr-Mo 複合添加鋼 B の場合の方が、鋼

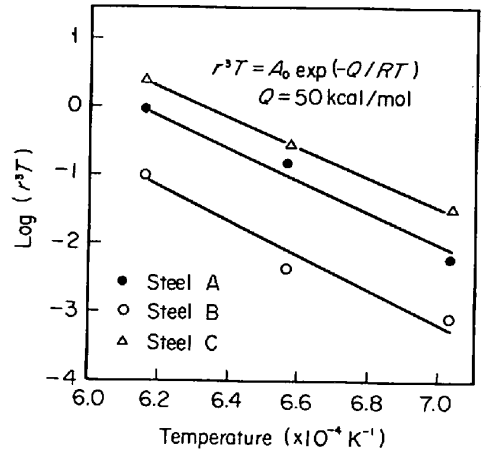


Fig. 4. Effect of heating temperature on mean particle size of TiN. Heating time: 10 hr, r : Mean particle size of TiN, T : Heating temperature.

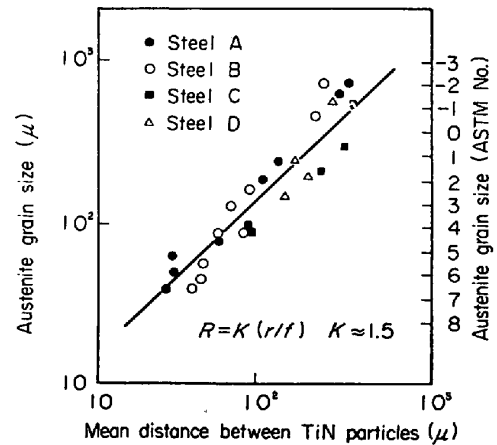


Fig. 5. Relation between mean distance of TiN particles and austenite grain size. R : Austenite grain size, f : Volume fraction of TiN, r : Mean particle size of TiN, K : Dimensionless constant.

A, C の場合に比べて析出 TiN 粒子が細くなることが知られ、合金添加効果として注目される。この事実は、Photo. 1 にも示されている。つぎに、実験結果から、鋼種によらずに、実験式として(2)式を得る。

$$r = At^{1/3} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 t は一定温度における加熱時間、 A は時間に依存しない定数である。(2)式は、TiN 粒子の平均的な体積 r^3 は、加熱時間に比例して増加することを示している。Fig. 1 に示したように、1350°C の加熱による TiN の固溶量の、加熱時間に対する変化が少ないにもかかわらず、TiN 粒子の平均的な大きさが、時間とともに増加していくのは、比較的細かな TiN 粒子が溶解し、より大きな未溶解 TiN 粒子へ凝集していく過程を示してい

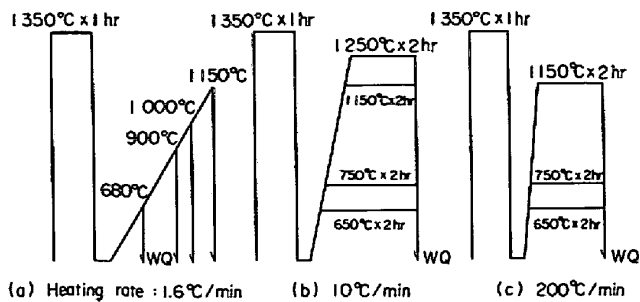


Fig. 6. Schematic diagram of heat treatments.

るものと考えられる。析出物のこのような成長過程は、オストワルド成長として知られているが、鋼中の粒子のTiN オストワルド成長についての実験結果は、本報がはじめてである。オストワルド成長に関する Lifshitz-Wagner の理論によれば、拡散律速の場合には、平均粒子サイズ r の加熱温度と加熱時間に対する依存性は、(3)式で表わされる。

$$r = C(D/T)^{1/3} t^{1/3} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 C : 時間、温度に依存しない定数、 D : 律速物質の拡散定数、 t : 加熱・保定時間、 T : 加熱温度 (絶対温度) である。

本実験より、保定時間を一定にして、温度の逆数 $1/$

T と $\log(r^3 T)$ の関係から、拡散の活性化エネルギー Q を求めることができる。実験結果を Fig. 4 に示す。各鋼種ごとの測定点は、ほぼ直線にのり、その直線の勾配から、 $Q \approx 50 \text{ kcal/mol}$ を得る。この値は、オーステナイト中における Ti の拡散の活性化エネルギー $60 \text{ kcal/mol}^{(7)}$ に近い。

同様の測定を 1250 および 1150°C について行ない、さらに、TiN の溶解、凝集に伴うオーステナイト粒度の変化を測定した。その結果は、Fig. 5 のように整理される。すなわち、両対数目盛の横軸に TiN 粒子の平均間隔を、縦軸に γ 粒径をとると、鋼種によらずほぼ両者の間には、勾配 45° の直線関係が存在することが明らかになり、それは(4)式で表現される。

$$R = K(r/f) \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 R : γ 粒径、 r : TiN 粒子サイズ、 f : TiN 体積分率、 r/f : TiN 粒子の平均間隔、 K : 無次元定数である。

本実験結果によれば、 $K \approx 1.5$ となる。(4)式にしたがうと、 γ 粒粗大化抑制に利用できる TiN の量 f が一定ならば、 γ 粒径は、TiN 粒子の大きさが細くなるにつれて、それに比例する割合で細粒化されていくことが理解される。

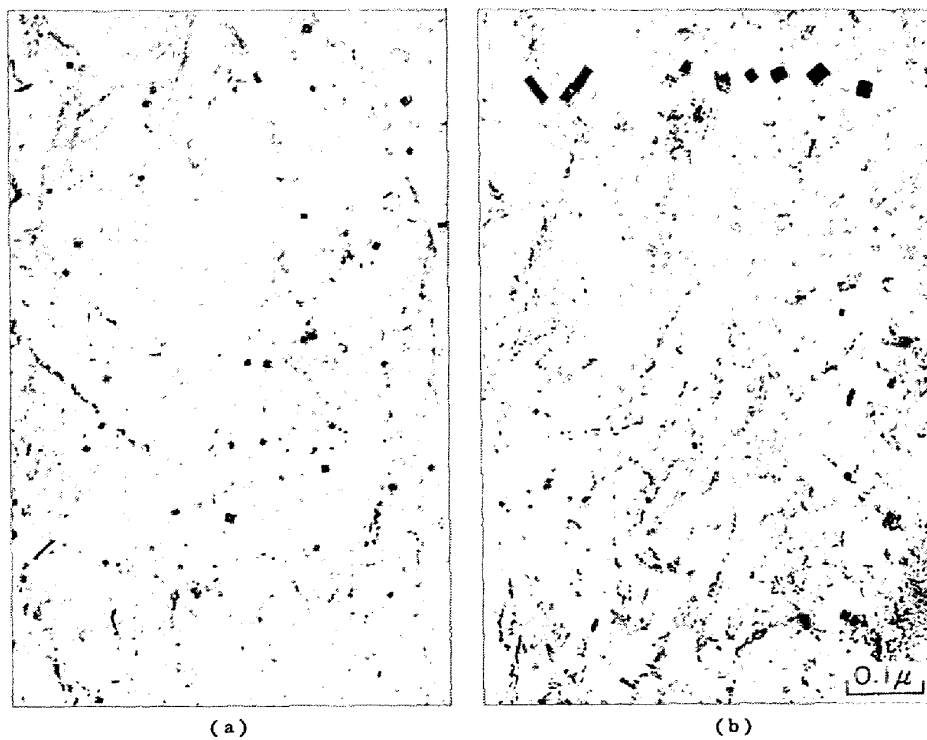


Photo. 2. Effect of heating rate on TiN distribution. (a) Heating rate : 1.6°C/min (b) Heating rate : 200°C/min, Specimen : Steel B, Heating temperature : 1150°C. A chain of TiN particles is observed in the upper part of (b) and such a dispersion state of TiN particles is termed a columnar arrangement.

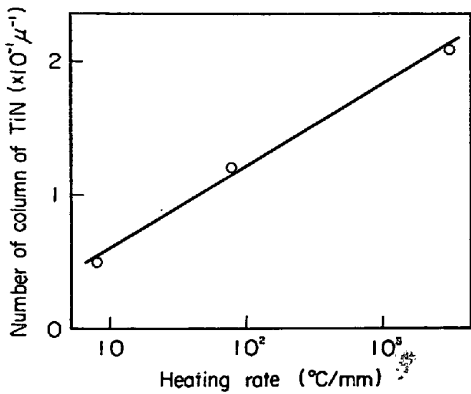


Fig. 7. Effect of heating rate on columnar arrangement of TiN particles. Specimen: Steel B, Heating temperature: 750°C.

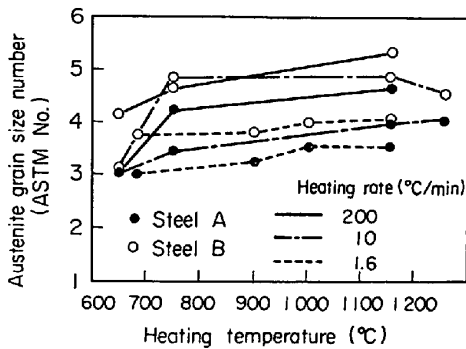


Fig. 8. Effect of heating temperature and heating rate on austenite grain size. Peak temperature of thermal cycle: 1350°C.

Table 2. Amount of precipitated Ti as TiN (%).

Specimen	Heating rate (°C/min)		Total amount
	200	1.6	
A	0.023	0.024	0.023
B	0.017	0.020	0.019

* Error of analysis : 0.002% Ti

** Heating temperature : 1350°C

3.2 TiN の再加熱時析出過程と急熱・急冷熱サイクル後の γ 粒度

前節で述べたように、1250°C 以上の加熱によつて、TiN の一部は溶解する。TiN の微細析出とそれに伴う γ の細粒化との関連において、固溶 TiN が、再加熱過程でいかに析出するかは、非常に重要な問題である。そこで、Table 1 に示した鋼 A, B を用い、Fig. 6 に示した熱処理を施した試料について、TiN 粒子の析出状態を調べた。再加熱温度を (a), (b), (c) の 3 通りに選んだのは、TiN の析出に及ぼす加熱速度の影響を調べるた

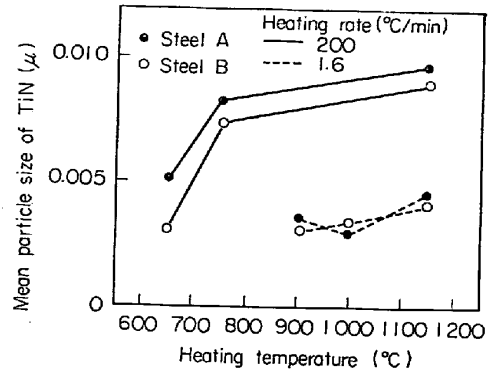


Fig. 9. Effect of heating temperature and heating rate on mean particle size of TiN.

めである。

オーステナイト高温域に加熱急冷した後、加熱速度 1.6°C/min で徐加熱した場合には、加熱温度、鋼種によらず、いずれも 0.005 μ 程度の非常に微細な TiN 粒子が多数析出しているのが観察された。その分散状態を Photo. 2 (a) に示す。析出 TiN 粒子は、ほぼ完全に立方体状をしていることが知られる。それに対して、加熱速度 200°C/min で、比較的急速加熱した場合には、TiN 粒子はより大きくなっており、650°C 加熱で約 0.004 μ , 1150°C で約 0.01 μ 程度である。分散状態の一例を鋼 B について、Photo. 2 (b) に示す。Photo. 2 (a) と比較すると、0.005 μ 程度の非常に微細な TiN 粒子のランダムな析出のほかに、大きさ 0.01~0.02 μ 程度で、点列状に析出する TiN 粒子の数が多いたことが特徴的である。このように偏在して析出する形態を、本論文ではコラム状析出 (columnar arrangement) と称し、その TiN 粒子の一群をコラム (column) と呼ぶことにする。コラムの両側の地には、微細な TiN 粒子のない領域が形成されているのが観察される。このように、析出物のない領域は、一般に Precipitate Free Zone (PFZ と略記される) と呼ばれている。TiN 粒子の平均サイズとしては、コラム状に析出する粒子とランダムに析出する粒子とを含めて計算しているために、コラム状に析出する割合の多い急速加熱の方が、TiN 粒子の平均サイズは大きくなっているものと考えられる。そこで、このコラム状析出の加熱速度依存性を明らかにする目的で、つぎのような実験を行なった。

供試鋼 B に、1350°C で加熱後、高周波誘導加熱によつて、加熱速度を 8°C/min から 3×10^3 °C/min まで大幅に変えて、750°C まで加熱した。そのおのこの試料について、TiN 粒子の分散状態を観察し、コラム状析出の多少を測定した。Fig. 7 にその結果を示す。ここでは、コラム状析出の多少の目安として、試料の任意断面

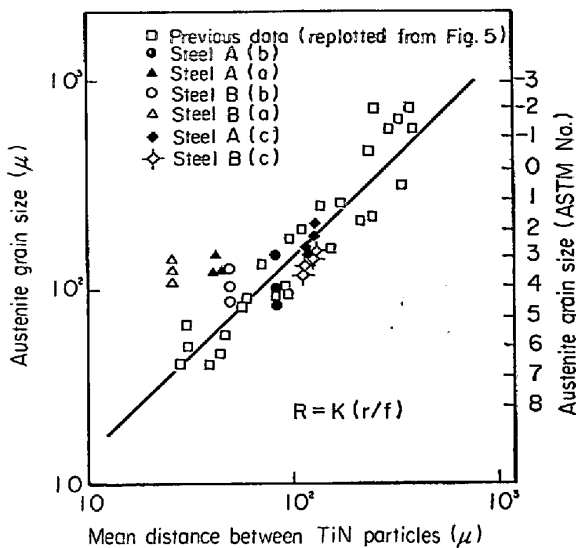


Fig. 10. Relation between mean distance of TiN particles and austenite grain size. R : Austenite grain size, f : Volume fraction of TiN, r : Mean particle size of TiN, K : Dimensionless constant. Heating rate; (a) $1.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (b) $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$., (c) $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

における単位面積あたりのコラム長*の総和をとることにし、Fig. 7の縦軸として選んだ。この実験結果から、加熱速度が大きい方が、コラム状析出が多いことが理解される。

つぎに、TiN粒子を再析出させたこれらの試料に、最高加熱温度 1350°C の急熱・急冷熱サイクルを施した後の γ 粒度を測定した。その結果をFig. 8に示す。再加熱速度の大小にかかわらず、鋼Aに比べてCr-Moを添加した鋼Bの方が、 γ 粒は粗大化しにくい傾向になっており、これは、TiNを溶解、凝集させた場合の γ 粒の挙動と傾向的に一致している。

ところで、(4)式によれば、 γ 粒粗大化抑制に有効なTiNの量 f が一定であれば、TiN粒子が細かいほど、 γ 粒は細粒になることが示されている。また、鋼A、Bのいずれも、 $1350^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ 熱処理によつて、約0.006%のTiが固溶している(Fig. 1)。(再加熱によるTiNの分析結果をTable 2に示す)いずれの再加熱速度の場合でも、 1150°C 再加熱によつて、固溶Tiはほぼ全量TiNとして再析出していると考えられるので、再加熱速度を変えても、 f の値は変化しないと考えてよい。

再析出したTiN粒子の平均サイズは、たとえば、加熱温度 1150°C の場合を例にとると、急速加熱($200^{\circ}\text{C}/\text{min}$)した場合の方が、徐加熱($1.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$)した場

合に比べて、ほぼ2倍粗大になっている。 f の値が等しく、TiN粒子の大きさが大きくなっているならば、急熱・急冷熱サイクル後の γ 粒は、急速加熱した場合の方が、徐加熱した場合よりも粗大化されることが(4)式より推定される。しかるに、Fig. 8に示した実験結果は、この推定とは逆に、急速加熱の方が徐加熱の場合よりも γ 粒は細くなるという注目すべき結果になっている。

以上の結果をまとめて、TiNの体積分率 f 、サイズ r 、急熱・急冷熱サイクル後の γ 粒径 R との関係を整理すると、Fig. 10に示す結果となる。急速加熱・保温によつてTiN粒子の再析出を行なつた試料では、急熱・急冷熱サイクル後の γ 粒径は(4)式から予想される大きさになっているのに対し、徐加熱($1.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$)して再析出させた場合の熱サイクル後の γ 粒は、熱サイクル前のTiN粒子の分散状態から期待される粒径よりも粗粒化されている。すなわち、この場合には、約 0.005μ と微細に析出したTiNのうち、急熱・急冷熱サイクル時の γ 粒成長の抑制に有効に機能していないものが存在することを意味している。

実際、徐加熱して約 0.005μ にTiNを再析出させた試料を急熱急冷熱サイクル後に、その分散状態を観察すると、TiNの数が少なくなっていることがわかった。熱サイクル時に微細TiNの一部が溶解したものと考えられる。

4. 考 察

4.1 TiN粒子の分散状態と γ 粒径との関係

TiN粒子の分散状態と、そのときの γ 粒径、または急熱・急冷熱サイクル後の γ 粒径との間には、実験式(4)が成立つことを明らかにした。本実験で用いた低炭素、低合金鋼のほかに、3.5Ni鋼、1.5Cu鋼の場合でも、TiN粒子の分散状態と γ 粒径との間には、Fig. 5に示した直線と同一の直線関係が存在することを実験により確認しており、合金元素の影響は(4)式に直接には入らない。析出物による結晶成長抑制の機構については、GLADMAN⁹⁾の一般的な理論があるが、その中では、物理的に必ずしも明確でない量が導入されている。析出TiN粒子と γ 粒径との関係についての実験報告は、GEORGE⁴⁾ら、BASHFORD⁵⁾らによるものがあるが、彼らは、TiとNとを複合添加した鋼の γ 粒の粗大化温度の上昇を求めることにとどまっている。

ここでは、数学的には粗い近似ではあるが、直観的に理解できるモデルを用いて、この実験式を説明することを試みる。結晶境界の移動がTiNに阻止されている状

* ここでコラム長とは、コラムの両端にあるTiN間の距離である。

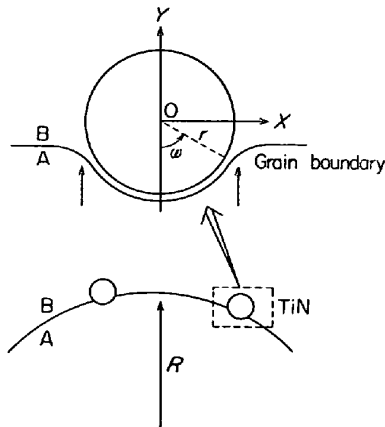


Fig. 11. Schematic representation of relation between TiN particles and austenite grain boundary. r : TiN particle size, R : Austenite grain size, 2ω : Contact angle.

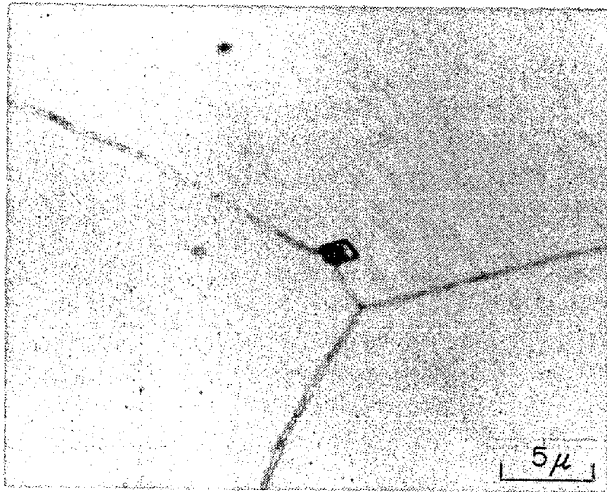


Photo. 3. Interaction between austenite grain boundary and TiN particle.

態を力の平衡の立場から次のように考える。TiN による 2 種類の結晶粒成長の抑制力、すなわち、TiN と粒界とが接触した時の粒界面積増大による界面エネルギーの増加にもとづく力と、TiN に接触する粒界部分の粒界エネルギーそのものの変化による力の 2 つの力が粒成長の駆動力と平衡していると考え。従来の理論では、主として粒界面積の増減による粒界エネルギーの変化を注目することにとどまっております。したがって、析出物の体積分率とサイズが同一であるなら、粒成長抑制の効果は析出物の種類に依存しないという結果になっている。本モデルでは、析出物による粒成長抑制効果に析出物の個性をとり入れることを試みる。Fig. 11 に、TiN 粒子と r 粒との関係の模式図を示す。簡単のために、TiN 粒子の形状を球で近似することとし、その半径を r とする。結晶粒 A, B とが隣接し、結晶粒 A が図中の矢印で示すように

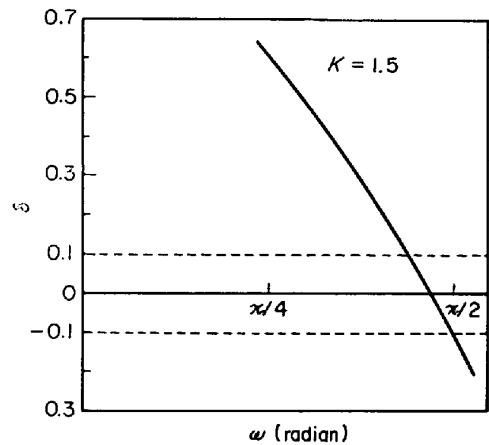


Fig. 12. Relation between contact angle and interface energy. Γ : Austenite grain boundary, $\delta\Gamma$: Correction term of Γ due to contact of austenite grain boundary with TiN particle.

成長してくる過程で、粒界移動が析出物によつて阻止され、力の平衡が保たれているものと考え。その平衡状態の下で、結晶粒界が析出物に接している角度を 2ω とし、接触角と呼ぶことにする。なお、実際の TiN 粒子と r の関係を Photo. 3 に一例を示す。

結晶粒 A, B の間の単位面積あたりの界面エネルギーを Γ とすると、析出物が粒界移動を阻止している状態では析出物に接することによつて増加した結晶粒界の面積に Γ を乗じたエネルギーだけ、系の自由エネルギーは増加することになる。そのエネルギーの増加に伴う力が、析出物に働くことになり、その力は、析出物から結晶粒 A が受ける抗力に等しい。平衡状態では、この抗力と結晶粒成長の駆動力とが釣り合っているため、以下のように定式化することができる。

結晶粒界の張出による析出 TiN 粒子 1 個あたりに換算した結晶粒の界面エネルギーの増加分を $\Delta F(r, \omega)$ とすれば、次式が成立つ。

$$\Delta F(r, \omega) = \Gamma(1 + \delta) \int_0^\omega 2\pi r \sin \omega \cdot r d\omega - \Gamma\pi(r \sin \omega)^2 \dots \dots \dots (5)$$

ここで、 $\Gamma\delta$ は、結晶粒界が析出物によつて成長を押し止されるときの析出物界面との相互作用によるものであつて、 Γ に対する補正項となる。したがって、 δ は析出物の種類によつて変化する量であると考えられる。オーステナイト温度領域における析出物と鋼との界面エネルギーは、主にセメントタイトについて実験的に求められており、TiN 粒子についての報告はない。

(5) 式から、TiN 粒子 1 個あたりに働く Y 方向の力 $T(r, \omega)$ は、次式で与えられることになる。

$$T(r, \omega) = d(\Delta F)/dY = 2\pi r \Gamma(1 + \delta - \cos \omega) \dots (6)$$

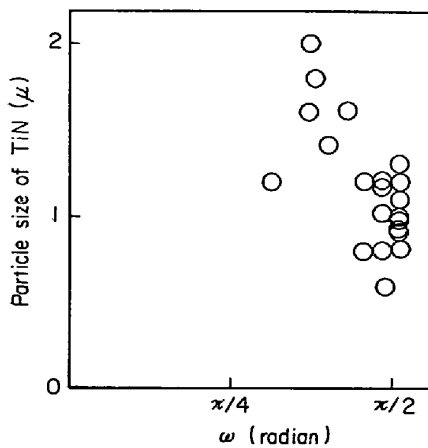


Fig. 13. Relation between contact angle and particle size of TiN.

ここで, $Y = r - r \cos \omega$ (7)

結晶粒Aの成長方向のうち, この座標系におけるY方向の力の釣合いを考慮すれば十分であるから, 抗力としては(6)式で表現される. 他方, 成長する結晶粒Aの平均半径をRとすれば, 粒界の単位面積あたりの成長の駆動力は(8)式で表現される.

$$2\Gamma/R \text{ (8)}$$

平衡状態においては, この駆動力と TiN 粒子から受ける抗力とが釣合っているから, そのときの力の釣合条件はつぎようになる.

$$2\Gamma/R = N \cdot T(r, \omega) \text{ (9)}$$

ただし, Nは γ 粒界面上の単位面積あたりの TiN 粒子数である. TiN 粒子の体積分率fは, $f = 4\pi r^2 N/3$ と計算されるので, (6), (8), (9)式を用いて, r粒径Rと, TiN 粒子の平均間隔(r/f)との関係を求めると, つぎの結果が得られる.

$$R = \{4/3(1 + \delta - \cos \omega)\} (r/f) \text{ (10)}$$

(10)式は TiN 粒子平均間隔(r/f)とr粒径Rとの関係を示す, (4)式と一致することがわかる. (4)式と(10)式との対比から, 無次元定数Kは, つぎのように与えられる.

$$K = \{4/3(1 + \delta - \cos \omega)\} \text{ (11)}$$

ここで, δ と ω は, いずれも析出物の種類に依存する量であるから, K値は, 析出物の種類に依存するものと考えられる. 本実験では, TiNの場合として, $K \approx 1.5$ が得られている. このときの δ と ω との関係を図示すると, Fig. 12のようになる. Γ については, 実験値として約800 erg/cm²と求められているが, TiNについての δ の値は求められていない. Photo. 3に一例を示した γ 粒界とTiNとの関係の写真から, TiN粒子の大きさと ω との関係を求めてみると, Fig. 13に示す結果が得られ

る. すなわち, TiNの大きさによらず, ほぼ $2\omega = 140 \sim 180^\circ\text{C}$ であることがわかる. Fig. 12にしたがつて, $2\omega = 140 \sim 180^\circ\text{C}$ に対応する δ を求めると, $\delta \ll 1$ となる. 言葉をかえれば, TiNが γ 粒の粗大化抑制に有効なのは, TiNにかかったオーステナイトの粒界面積の増加にもとづく自由エネルギーの増加が, 主要要因であることを意味している. このことは, いままでに報告されていないことである.

4.2 TiN 粒子の凝集速度

1350°Cにおける鋼中の TiN 粒子の平均サイズは, Si-Mn鋼のみならず, Si-Mn-0.5Cr-0.5Mo鋼においても, ほぼ次式にしたがつて成長していくことを, はじめて実験的に明らかにした.

$$r = At^{1/3} \text{ (12)}$$

ここで, r: TiN 粒子サイズ, t: 保定期間, A: 時間に依存しない係数である. 1350°Cに加熱し, その保定期間を変えても TiN の鋼中の固溶濃度は, それほど変化しないにもかかわらず, TiN 粒子の平均サイズが時間とともに増加していくのは, 比較的小さな TiN 粒子が溶解し, 未溶解の TiN 粒子に凝集していくためであると考えられる.

このような凝集過程は, オストワルド成長 (Ostwald Ripening) として現象的にはかなり以前から知られているものであるが, 鋼中の析出物については, ほとんどがセメンタイトについての実験結果であり, TiN についての実験結果は本実験がはじめてである. オストワルド成長の速度論についての理論的な研究の歴史は, 比較的新しく, 必ずしも統一的な理論は完成されていない. しかし, いくつかの実験結果によれば, 粒子の凝集速度に関しては, (3)式に示す Lifshitz-Wagner の式が成立することが明らかにされている. 彼らの式は, 地の物質の拡散速度を考慮に入れていないが, 多くの実験結果は彼らの式で説明できる. ORIANI⁹⁾, ARDELL¹⁰⁾によつて, 地の物質の拡散速度を考慮に入れた式が導出されているが, それらの式では, 単純に1/3乗則では記述されない.

オストワルド成長として, 粒子の成長を考える場合には, 析出粒子はいずれも平衡形状 (Wulff-Gibbs の平衡形状) になつていることが仮定されている. すなわち, 非平衡形状から平衡形状に移行する時間は, 考慮されていない.

鋼中の TiN 粒子の場合には, 地との整合性や平衡形状については未詳である. しかし, 抽出レプリカによる TiN 粒子の電顕観察の結果によれば, TiN 粒子はほとんど立方体あるいは立方体に近い直方体をしており, また, 界面エネルギーの多少を考慮に入れば, 立方晶で

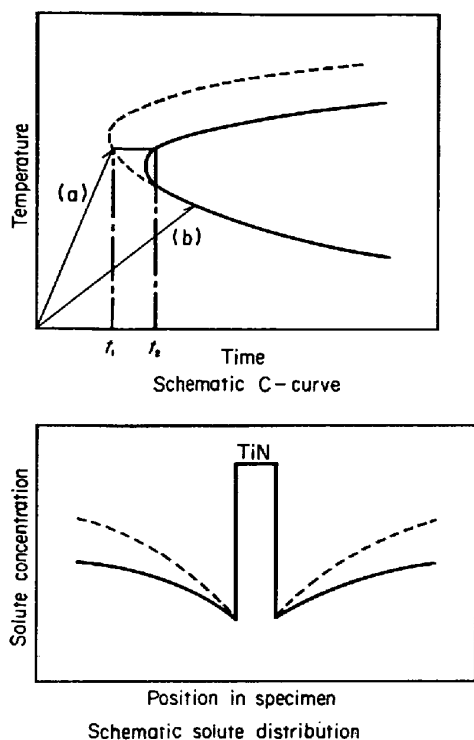


Fig. 14. Schematic-diagrams of C-curve and solute distribution (Dotted lines correspond to the case of higher solute concentration).

ある TiN 粒子の平衡形状は、立方体であると予想される。Si-Mn 鋼に Cr と Mo を複合添加した鋼 B も、TiN 粒子成長の時間依存性は $1/3$ 乗則になっているが、成長速度の絶対値は、他の鋼種に比べて小さい。これは、Cr と Mo を添加することにより、Ti の拡散速度が遅くなるためなのか、TiN 粒子と鋼の界面エネルギーが低下するためなのか、その原因については不詳であるが、Fig. 4 の結果によれば、拡散の活性化エネルギーが著しく大きくなってはいない。

4.3 TiN 粒子のコラム状析出について

1350°C に加熱・保定して一部、固溶 Ti を生成させた後、直ちに急冷し、比較的はやい加熱速度で再加熱して TiN を再析出させたときに、熱サイクル後の γ 粒は最も細くなることを報告した。その際、再加熱速度がはやくなるにつれて、TiN 粒子が列状に析出した分散状態、いわゆるコラムが増加する傾向にあることもあわせて報告した。コラムのもつ特徴としては、列状に析出している特徴のほかに、地に均一に析出している TiN 粒子に比べて、コラム中の TiN 粒子の方が大きいこと、および、コラムの両側には、TiN 粒子の析出していない PFZ が形成されることなどが挙げられる。再加熱時に析出して γ 粒成長抑制に有効な TiN 粒子の体積分率は、再加熱前の高温加熱処理温度における溶解度積で決まる

ので、その限られた量の TiN を最も効果的に利用するには、析出 TiN 粒子のサイズが揃っている方が望ましい。はじめに、その生成原因について考えてみる。

TiN の析出 C 曲線の模式図、および、高温加熱後急冷したときの Ti, N の濃度偏析を表わす模式図を、Fig. 14 に示す。1350°C 加熱による熱処理の際、固溶している Ti, N の濃度は、一般には試料内の場所によつて偏析があるものと考えられる。そこで、Fig. 14 において、平均濃度より高い Ti, N を持つ場所の C 曲線、濃度勾配曲線を点線で表示することにする。C 曲線の高温側の曲線は、主に過冷度によつて決まり、低温側の曲線は、析出物質の拡散速度によつて律速されているものと考えられる。平均濃度より高い Ti, N 濃度を含む場所での過冷度は、見かけ上大きくなつていたので、そのような場所での C 曲線の高温側曲線は、短時間側に移行するものと推定される。Fig. 14 において、(a)、(b) 2通りの加熱速度で再加熱する場合について考えてみる。加熱速度の比較的遅い (b) の場合には、析出挙動は主に溶質の拡散速度によつて決まると考えられ、このときは、特にコラム状析出が優先することはない。しかし、加熱速度がはやい (a) の場合について同様に考えてみると、時刻 t_1 でまず溶質濃度の高い場所での析出が開始されるが、平均濃度を持った場所での析出はまだ開始されず、その温度で時刻 t_2 まで保定した後、はじめて析出が開始されることになる。時刻 t_1 と t_2 との間では、すでに析出の開始された場所では、TiN 粒子の成長が進行しており、その成長に必要な溶質は、Fick の法則にしたがつて周囲から供給されてくる。

時刻 t_2 で新たに析出が開始されると、優先的に析出した TiN への拡散流束が小さくなり、その成長速度は鈍化することになる。以上の析出過程をまとめてみると、優先的に析出した場所での TiN 粒子が、粗大化した粒子群を形成し、コラムの周囲には PFZ があり、PFZ の外側には、ほぼ均一に分散析出した領域があるという、電子顕微鏡観察による TiN 粒子の分散状態に対する再加熱速度の影響を定性的に理解することができる。このようなコラムを形成する場所が、試料内のどのような不均一性と関連しているのか明らかではないが、たとえば、鑄造組織がその一部を担っていることは、十分予想される。

4.4 固溶 Ti 量について

本実験の成分範囲、温度範囲から求めた TiN の溶解度積は、(13)式で与えられる。

$$\left. \begin{array}{l} \text{鋼 A : } \log[\text{Ti}][\text{N}] = -8000/T + 0.32 \\ \text{鋼 B : } \log[\text{Ti}][\text{N}] = -3000/T - 2.20 \end{array} \right\} \dots (13)$$

鋼Bのように、Si-Mn-Ti-N 鋼に、Cr-Mo 複合添加した場合には、添加しない場合に比べて、TiN の溶解度積は増加する傾向を持つが、合金元素を添加することにより、固溶 Ti を増加させられることとして注目される。

5. 結 言

(1) 析出 TiN 粒子の分散状態とオーステナイト粒径との間には、次式に示す実験式が成立する。

$$R = K(r/f)$$

ここで、 R : r 粒径, r : TiN 粒子サイズ, f : TiN の体積分率, K : 無次元定数である。上式は簡単なモデルによつて説明することができた。無次元定数 K は、析出物の種類に依存すると考えられ、TiN の場合は約 1.5 であつた。

(2) オーステナイト温度域における加熱により、TiN 粒子の平均サイズ r は、加熱温度 t に対し、次式で表現される依存性にしたがつて凝集する。

$$r = At^{1/3}$$

ここで、 A は時間に依存しない定数である。この時間依存性は、オストワルド成長に関する Lifshitz-Wagner の式と一致する。

(3) 1350°C 加熱による熱処理後急冷し、650~1150°C の温度に再加熱すると、微細な TiN 粒子が再析出する。同時に、0.02~0.03 μ 大の TiN 粒子がコラム状に

析出するが、再加熱速度のはい程、コラム状析出の割合は増加する。この傾向は、TiN の固溶濃度の場所による揺らぎと析出 C 曲線とを考慮に入れることにより定性的に説明できる。

終りに、実験に参加していただいた岡村義弘氏 (現在、八幡製鉄所技術研究室)、TiN の分析を行なつていただいた当所分析研究室の滝本憲一氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) K. J. IRVINE, F. B. PICKERING, and T. GLADMAN: JISI, 205 (1967), p.161
- 2) T. GLADMAN and F. B. PICKERING: JISI, 205 (1967), p.653
- 3) T. GLADMAN: Proc. Roy. Soc., 294(1966), p.298
- 4) T. J. GEORGE and J. J. IRANI: J. Aus. Inst. Metal, 13 (1968), p.94
- 5) G. J. BASHFORD and T. J. GEORGE: BHP Tech. Bull., 15 (1971), p.18
- 6) 幸田成康: 合金の析出 (1972), p.193 (丸善)
- 7) S. H. MOLL and R. E. OGILVIE: Trans. AIME, 215 (1959), p.613
- 8) K. KAZENEC and E. KAMENSKA: Fizika Metall, 12 (1961), p.91
- 9) R. A. ORIANI: Acta Met., 12 (1964), p.1399
- 10) A. J. ARDELL: Acta Met., 20 (1972), p.61