

UDC 669.14.018.295 : 669.1574-194 : 620.186.82 : 669.112.227.1 :  
669.293 : 669.292

論 文

低炭素高張力鋼のオーステナイト結晶粒成長速度におよぼす  
固溶したVおよびNbの影響\*

小 林 洋\*\*

Effect of Vanadium and Niobium on Austenite Grain  
Growth Kinetics in Low Carbon High Strength Steel

Hiroschi KOBAYASHI

## Synopsis:

The coarsening of austenite grains has been studied kinetically in low-carbon high-manganese steels containing Al, V, and Nb, respectively.

The austenite grain growth rate is remarkably decreased by a small addition of Nb. In contrast, the effect of V is very small.

The activation energy for the austenite grain growth in the steels containing Al, V, and Nb in solution has been determined to be 65.4, 65.0, and 93.7 kcal/mol, respectively; the energy is remarkably increased by a small addition of Nb. This can be attributed to the fact that the activation energy for the diffusion of Nb in austenite and the binding energy between Nb and austenite grain boundary are both great.

The rate constant of the grain growth below 1250°C in the steels containing more than 0.10 wt% Nb is smaller than that predicted by "Impurity drag model". This is considered to be due to the presence of Nb (C, N) which is not dissolved. Such undissolved particles have a great effect of the austenite grain growth.

## 1. 緒 言

鋼の結晶粒微細化は強度と靱性を同時に向上させることが知られており、実際的に極めて重要である。

鋼はオーステナイトからフェライトへの変態によつて結晶粒が微細化されるがその粒度はもとのオーステナイトの大きさによつて支配されると考えられる。したがつて低温での靱性が必要とされるような熱延鋼板などの製造においては均熱処理でのオーステナイト結晶粒の粗大化防止あるいは熱間圧延によるオーステナイト結晶粒の微細化などは極めて重要な課題である<sup>1)2)</sup>。そのためにAl<sup>3)</sup>、Nb<sup>4)</sup>あるいはTi<sup>5)</sup>などの窒化物や炭化物によつてオーステナイト結晶粒の成長を防止することが考えられており、その機構もかなり明らかにされている。

しかし實際上熱間圧延前の均熱処理においてはその工程上の制約から温度が高いため、これらの炭化物や窒化物は固溶している場合が多い。また一度固溶した後は加工と再結晶および結晶粒成長がくりかえされる熱間圧延

工程においてもこれら第2相粒子は、特に高温では直ちに析出するわけではない<sup>6)</sup>。したがつてそれらの第2相粒子が結晶粒粗大化防止に効果があるにしても現実的にはそれらが固溶した状態でオーステナイト結晶粒の成長を抑制している結果となつている場合も十分考えられる。しかしながらこのような結晶粒微細化元素が固溶状態で存在する場合のオーステナイト結晶粒成長におよぼす影響を機構的に解明したものはほとんどない。

このような観点から本研究では実際にオーステナイト結晶粒微細化元素として使用されているAl、VおよびNbが主に固溶状態で存在する場合のオーステナイト結晶粒の成長挙動を検討した。

## 2. 実験方法

供試材はAlキルド低炭素高マンガン鋼を基本とし、これにVおよびNbを単独あるいは組合せ添加し、高周波誘導真空溶解により溶製した。Table 1は試料の化学成分を示す。インゴットは熱間鍛造後さらに1250°Cで

\* 昭和50年10月本会講演大会にて発表 昭和51年4月8日受付 (Received April 8, 1976)

\*\* (株)神戸製鋼所鉄鋼生産本部鋼板開発部 (Steel Plate &amp; Sheet Development Dep. Iron &amp; Steel Production Division, Kobe Steel, LTD, 1 Kanazawa-cho Kakogawa 675-01)

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

Steel	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	Insol. Al	Sol. Nb	Insol. Nb	V	N
1	0.06	0.05	1.58	0.012	0.012	0.027	0.003	—	—	—	0.0056
2	0.06	0.05	1.60	0.011	0.013	0.025	0.003	0.155	0.015	—	0.0061
3	0.06	0.05	1.26	0.012	0.015	0.030	0.002	0.091	0.009	—	0.0052
4	0.06	0.05	1.24	0.013	0.012	0.029	0.003	—	—	0.12	0.0055
5	0.06	0.05	1.26	0.012	0.012	0.028	0.001	0.046	0.004	0.06	0.0048

2h の均質化焼鈍を行ない、熱間圧延により 4.3 mm の鋼板とした。試料は 1150°C ~ 1300°C のソルトバス中で時間を変えて加熱し、オーステナイトの結晶粒を成長させた後水中に急冷した。このようにして得られたマルテンサイト組織からピクリン酸 + 界面活性剤 + 塩化第 2 銅水溶液にて腐食し、もとのオーステナイト結晶粒を現出させた。オーステナイト結晶粒径は一定の長さの直線と交わるオーステナイト結晶粒の数から算出した。それと各温度での保持時間との関係を調べ、オーステナイト結晶粒成長の速度定数を求めた。

### 3. 実験結果

#### 3-1 オーステナイト結晶粒の成長挙動

まずはじめにオーステナイト結晶粒度におよぼす温度の影響を調べた。Fig. 1 は試料 1~5 を 1050°C ~ 1300°C で 60 min 保持した場合のオーステナイト粒径を温度の関数として示す。Nb, V を含まない試料 1 のオーステナイト結晶粒はいずれの温度においてももつとも大きく、V または Nb の添加によつて結晶粒成長が遅れ、特に Nb の影響が大きいことが認められる。各試料とも、1300°C で急激に結晶粒が大きくなっているが二次再結晶粒のように異常に結晶粒が成長したものではなかつた。これは Al, V および Nb などの窒化物あるいは炭窒化物がこの温度で固溶するため急激に粒成長が容易になることを示唆するように思われる。しかしこれらの試

料 1~5 においては 1250°C ですでに Nb, V および Al の窒化物あるいは炭化物は固溶していることが溶解度積<sup>7)~9)</sup>から計算することができる。

したがつて 1300°C での顕著な結晶粒の粗大化は必ずしもこれらの元素の化合物のとけ込みに起因するとは結論できない。これについては 4.2 で考察する。

次に Al, V および Nb の窒化物あるいは炭化物の溶解度積から与えられる、これら元素が固溶している温度範囲 (1150°C ~ 1300°C) においてオーステナイト結晶粒径の時間による変化を調べた。なお試料 1, 4 および 5 を 1150°C で 100 min の加熱を行なつた後に抽出レプリカにて電子顕微鏡観察を行なつたが AlN, VN あるいは Nb(C, N) などの析出物は認められなかつた。しかし試料 2 および 3 については未溶解の微細な Nb(C, N) が観察された。(Photo. 1)

結晶粒成長のための駆動力は粒界エネルギーであるから、それは近似的に結晶粒径に逆比例すると考えてよい。したがつて第 2 相粒子が存在しない場合の結晶粒成長における粒界移動の速度  $G$  は次のように表わされる<sup>10)</sup>。

$$G = dD/dt = K_1/D \dots\dots\dots (1)$$

ここで  $D$  はオーステナイト粒径、 $t$  は時間、 $K_1$  は速度定数である。(1)式より(2)式が導かれる。

$$D^2 - D_0^2 = (K_1/2) \cdot t \dots\dots\dots (2)$$

ここで  $D_0$  は  $t=0$  でのオーステナイト粒径である。したがつてオーステナイト粒径の二乗は時間に比例するこ

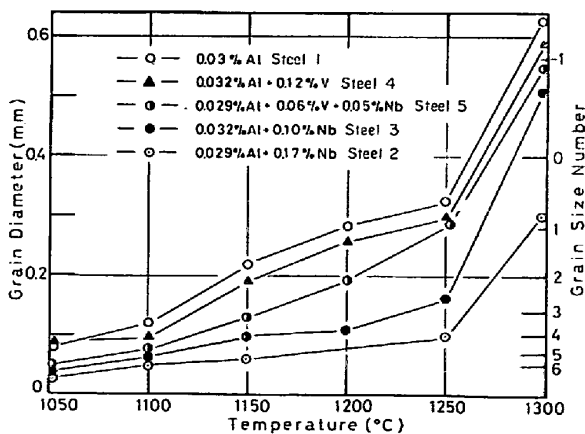


Fig. 1. Effect of temperature on the austenite grain size, when held for 60 min.

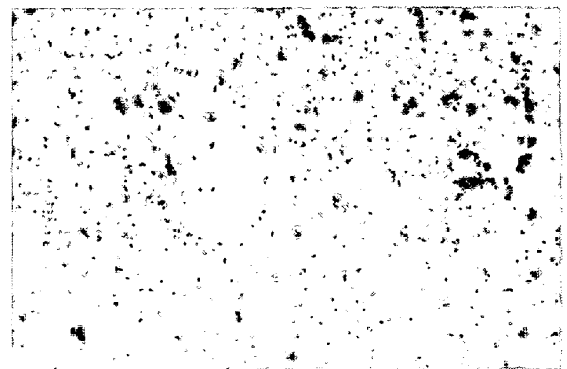


Photo. 1. Electron micrograph of steel 2, which was held at 1150°C for 100 min.

となる。

Fig. 2に試料1における1150°C~1300°Cでのオーステナイト粒径の時間変化を示した。試料1については(2)式が成立つことがわかる。これらの直線の傾きは(2)式からわかるようにオーステナイト結晶粒成長の速度定数に対応するものであり、高温になるほど増大している。同様にNbを0.17%添加した試料2におけるオーステナイト粒径の二乗と保持時間との関係をFig. 3に示す。この場合でも両者は直線関係を示す。しかしこれらの直線の傾きは試料1の場合に比べて著しく小さくなっており、Nbの添加によつて結晶粒の成長速度は著し

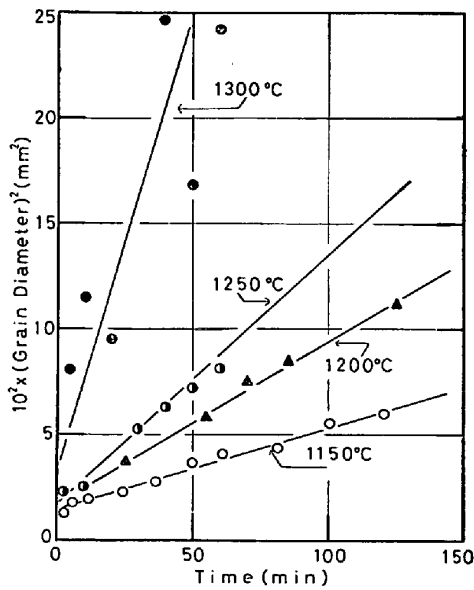


Fig. 2. Time-austenite grain diameter relationship in steel 1.

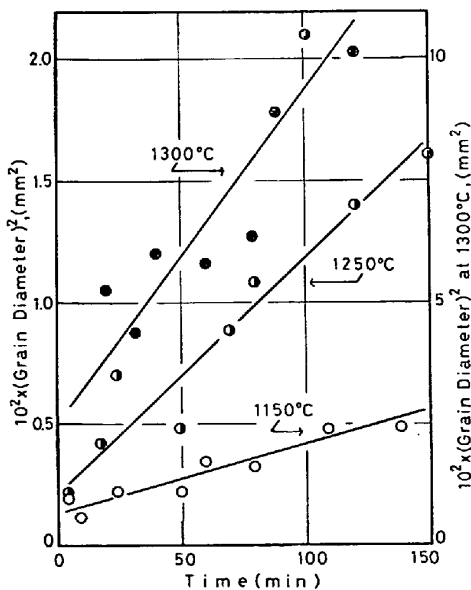


Fig. 3. Time-austenite grain diameter relationship in steel 2.

く減少することがわかる。Vを添加した試料4およびNbを添加した試料3, 5についても速度定数が異なることを除けば全く同様の傾向が得られることがFig. 4~6に示されている。

### 3.2 オーステナイト結晶粒の成長速度

(2)式における速度定数  $K_1$  は一般に次のように表わされる。

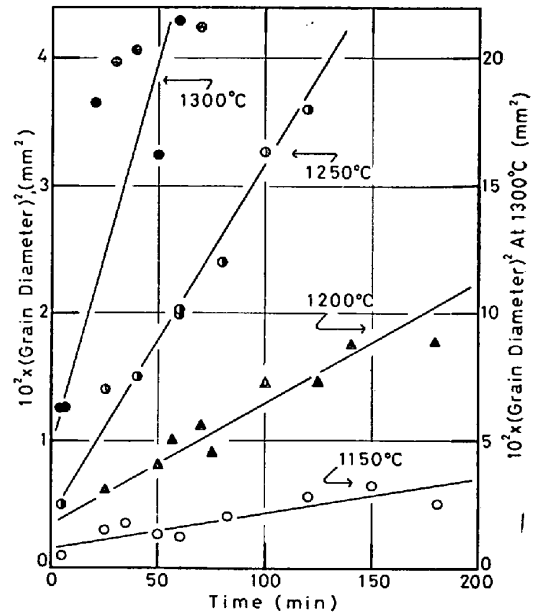


Fig. 4. Time-austenite grain diameter relationship in steel 3.

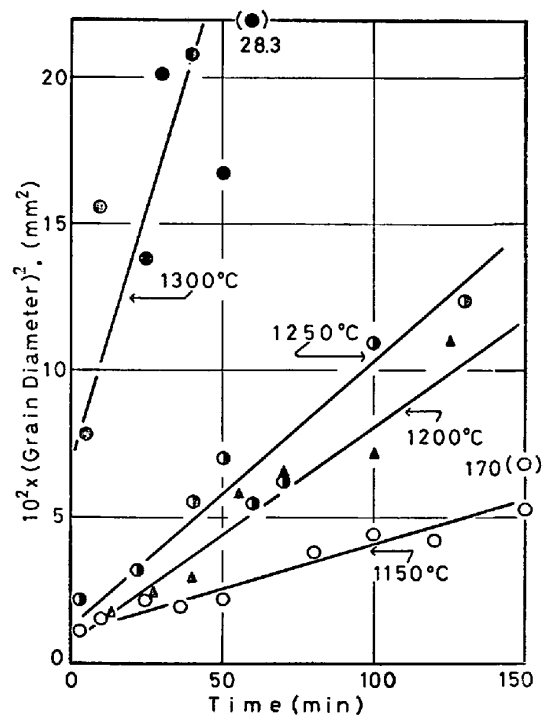


Fig. 5. Time-austenite grain diameter relationship in steel 4.

$$K_1 = K_0 \exp(-Q^{G.B.M.}/RT) \dots \dots \dots (3)$$

ここで  $K_0$  は定数,  $Q^{G.B.M.}$  は結晶粒成長のための見かけの活性化エネルギーである. 本実験のすべての鋼種についてオーステナイト結晶粒成長の速度定数と温度との関係を求めれば Fig. 7 のようになる. 試料 1, 4 および 5 については (3) 式から予想されるような Arrhenius 型のよい直線関係が得られる. 試料 1 では他のいずれの鋼種よりも速度定数が大きく, 結晶粒は大きくなりやすい. V の添加はわずかに速度定数を減少させるにすぎない. これに反して Nb は結晶粒成長に対して著しく大きな影響をもつことがわかる. そして Nb を 0.10% 以上含む試料では本実験の温度範囲にわたって Arrhenius の関係は成立しないことが注目される.

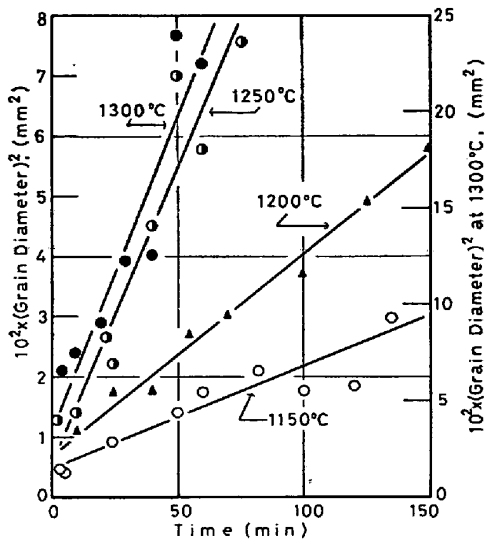


Fig. 6. Time-austenite grain diameter relationship in steel 5.

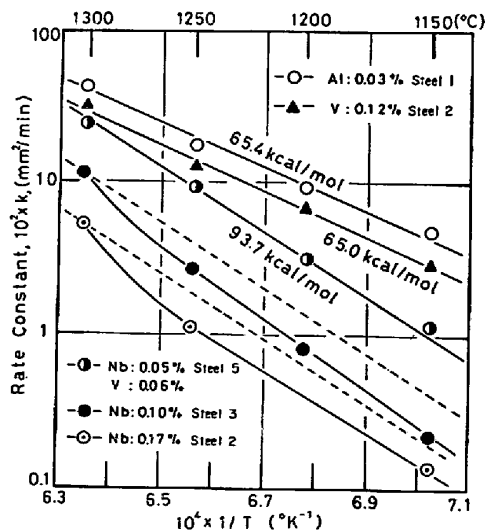


Fig. 7. Temperature dependence of rate constant for austenite grain growth in steel 1 to 5.

Arrhenius 型の直線関係のあるものについてはその傾きからオーステナイト結晶粒成長のための見かけの活性化エネルギーが求められる. 試料 1 では 65.4kcal/mol, V を含んだ試料 4 では 65.0kcal/mol, Nb および V を含んだ試料 5 では 93.7kcal/mol である. V の添加は 0.12% でも結晶粒成長速度をいくぶん減少させるにすぎず, また活性化エネルギーにはほとんど変化を与えない. これに比べて Nb は 0.05% 添加しただけで成長速度を減ずるばかりでなく, 活性化エネルギーを著しく増加せしめる.

#### 4. 考 察

##### 4.1 オーステナイト結晶粒成長抑制の機構

結晶粒の成長が溶質原子の粒界への偏析および粒界の移動方向にそつた溶質原子の拡散によつて支配される場合の粒成長機構は “Impurity drag model<sup>11)-14)</sup> (以下 I.D.M. と略す.) として知られている. それによれば結晶粒成長速度  $G$  は次のように表わされる.

$$G = (K_2/C_0) \cdot \exp\{- (Q^{I.D.} + E^B)/RT\} \dots (4)$$

ここで  $K_2$  は定数,  $C_0$  は溶質原子濃度,  $Q^{I.D.}$  は溶質原子の不純物拡散のための活性化エネルギー,  $E^B$  は溶質原子と粒界との結合エネルギーを示す. すなわち (4) 式によれば結晶粒成長のための見かけの活性化エネルギーは  $Q^{I.D.} + E^B$  で与えられる. I.D.M. によれば結晶粒成長の抑制作用が大きい溶質原子となるためには粒界との結合エネルギーが大きくかつ不純物拡散のための活性化エネルギーが大きいことが必要かつ十分条件である. したがつて I.D.M. によつて結晶粒成長を考察するためには  $Q^{I.D.}$ ,  $E^B$  の両者について検討することが必要である. 仮に  $Q^{I.D.}$  が大きい場合でも与えられた駆動力のもとで溶質原子が粒界から “Break away” してしまうほど  $E^B$  の値が小さければ I.D.M. は適用されず, その際の粒界移動は溶媒原子の粒界自己拡散によつてコントロールされることになり<sup>15)</sup>, 粒界は移動しやすくなる. またこれと全く逆の場合でも同じ結果となる. 例えば C および N はオーステナイト粒界との結合エネルギーが大きく, 粒界に偏析しやすい元素<sup>16)</sup> であるにもかかわらず, オーステナイトの粒成長阻止効果は極めて小さいという事実も容易に説明し得る. なぜならば C および N の  $Q^{I.D.}$  は十分小さいため, I. D. 効果が極めて小さくなるからである. 同様のことが P および S についてもいえる<sup>17)</sup>. このようなことから本合金系では Si および Mn は後に示すように  $E^B$  が, C, N, P, および S は  $Q^{I.D.}$  がそれぞれ十分小さいため, これら元素のオーステナイト結晶粒成長への影響は目的とした添加元素のそれに比べ

Table 2. Binding energy between an austenite grain boundary and solute atoms calculated from experiment, using impurity drag model.

Solute element	Activation energy for grain growth, $Q^{G.B.M.}$	Activation energy for diffusion, $Q^{I.D.}$	Binding energy, $E^B$
Al	65.4kcal/mol	56.0kcal/mol	9.4kcal/mol
V	65.0kcal/mol	63.0kcal/mol	2.0kcal/mol
Nb	93.7kcal/mol	82.3kcal/mol	11.4kcal/mol

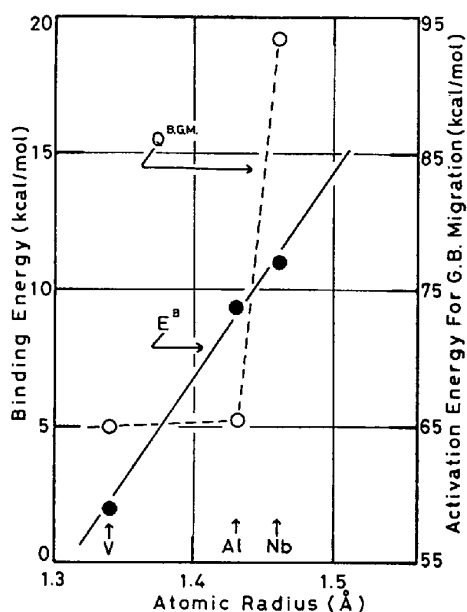


Fig. 8. Binding energy between an austenite grain boundary and solute atoms as a function of their atomic radius.

れば極めて微小であると考えられる。

Al, V および Nb のオーステナイト中での  $Q^{I.D.}$  はそれぞれ 56.0<sup>(18)</sup>, 63.0<sup>(19)</sup> および 82.3<sup>(20)</sup> kcal/mol である。すなわち I.D.M. において  $Q^{I.D.}$  の側面から言えば Nb > V > Al の頂で結晶粒成長抑制効果が大きく, Nb の添加により結晶粒成長のための活性化エネルギーが著しく増加するのは Nb の  $Q^{I.D.}$  が著しく大きいという事実によつて理解される。なお試料 5 では Nb のほかに V および Al が含まれているが I.D.M. によれば結晶粒成長抑制作用はその効果もつとも大きいものによつて支配される。したがつて試料 5 で Nb の添加によつて著しく活性化エネルギーが増加するのは Nb の影響と考えることができる。

ところで  $E^B$  は本実験で得られた結晶粒成長のための活性化エネルギーと  $Q^{I.D.}$  の差として求めることができる。Table 2 にこの結果を示す。Nb はもつとも  $E^B$  が大きく, オーステナイト粒界に偏析しやすく, V は偏析しにくい元素であることがわかる。したがつて V は 0.12 % 添加しても結晶粒成長速度およびその活性化エネルギー

ーにはほとんど変化を与えないのである。

固溶原子は母格子のひずみエネルギーを増加させるため, 溶媒原子との原子半径の差が大きいほど粒界に偏析しやすく, 溶質原子と粒界との結合エネルギーは大きくなるものと考えられる<sup>(13)</sup>。Fig. 8 に本実験から求めた  $Q^{G.B.M.}$  および  $E^B$  と溶質原子半径との関係を示す。なお Nb と V は体心立方構造であるため Goldschmit 因子により面心立方構造をとつた場合の修正値をそれぞれの原子半径とした。原子半径と  $Q^{G.B.M.}$  との間には明瞭な相関関係は認められないが  $E^B$  と原子半径の間にはほぼ直線関係が得られる。原子半径の大きい Nb はもつとも粒界に集りやすいことがこのような弾性論的な推察からも理解される。このようにして Nb は  $Q^{I.D.}$  も  $E^B$  もともに大きく, オーステナイト結晶粒の成長に対して大きな影響を与え, I.D.M. がその抑制機構となり得ることが示される。

以上のような考察によれば Nb と同様原子半径の大きい Ti, Mo および W など粒界に偏析しやすいことが予想される。またこれらの元素はオーステナイト中での  $Q^{I.D.}$  も<sup>(17)</sup>大きく, 固溶状態でオーステナイト結晶粒の成長を著しく抑制するであろう。また Mn, Si, Ni, Cr および Co などはオーステナイト中での  $Q^{I.D.}$  は<sup>(17)</sup>比較的大きいがそれらの固溶度が大きいことから予想されるように原子半径が Fe とほとんど同一であるため,  $E^B$  が小さく, 顕著な結晶粒成長抑制作用は期待されないであろう。

#### 4.2 オーステナイト結晶粒成長におよぼす第 2 相粒子の影響

Fig. 7 において Nb を 0.10% 以上含む場合のオーステナイト結晶粒の成長挙動は Arrhenius 型の直線関係が得られず, 1300°C において急激に速度定数が増大することを示した。1300°C では粒界は固溶 Nb によつて支配されているがこの温度以下では Nb の炭窒化物が固溶せず, 粒界はこれらの第 2 相粒子の固着作用に影響されることが考えられる。Photo. 1 はこのような粒成長の抑制作用に寄与していると考えられる未溶解の Nb(C, N) を示したものである。

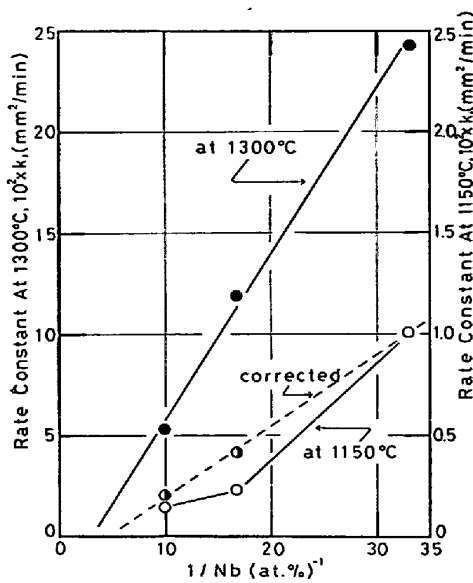


Fig. 9. Nb concentration dependence of rate constant for grain growth. Dotted line shows corrected value in the absence of Nb(C, N) according to impurity drag model.

ところで(4)式によれば固溶状態のNbによつて結晶粒成長が支配されているならばそのときの粒界移動の速度は溶質原子濃度の逆数に比例する。本実験での粒界移動の速度は結晶粒の成長速度としてとらえているので(1)、(4)式より、速度定数が溶質原子濃度の逆数に比例することになる。Fig. 9には1150°Cおよび1300°Cでの結晶粒成長の速度定数とNb濃度の逆数との関係を示した。1300°Cではそれらの間にはよい直線関係が認められるが1150°Cでは直線関係は得られていない。このことは1300°Cでは固溶Nbによつて結晶粒の成長が支配されているが1150°CでNb $\geq$ 0.10%の場合にはNb炭窒化物の影響をうけていることを示しているものと考えられる。

I.D.M.によれば結晶粒成長が固溶Nbによつて支配されている場合にはそのための活性化エネルギーはNb量に依存せず一定であることが示されている。Fig. 7での実線は結晶粒成長が固溶NbによるI.D.M.が適用される1300°Cでの速度定数の値を通り、試料5で得られた活性化エネルギー(93.7kcal/mol)の傾きをもつ直線を示す。これらの点線は低温側でNbが析出しないと仮定した場合の速度定数を表わす。このようにして修正された速度定数の値はNb量の逆数とよい直線関係にあることがFig. 9で示されており、I.D.M.とよく一致する。

ところでNb $\geq$ 0.10%を含んだ試料において1250°C以下の速度定数は厳密な物理的意味をもたなくなる。なぜならば析出物が存在するにもかかわらず(1)式に従

つて速度定数を決めたからである。析出物が存在する場合の結晶粒成長速度は次式で与えられる<sup>10)</sup>。

$$dD/dt = K_3(1/D - 1/D_e) \dots\dots\dots (5)$$

ただし $K_3$ は定数、 $D_e$ は析出物によつて限定される最大の結晶粒径を示す。しかし(5)式を実験式として解くことは極めて煩雑である。ここでは便宜的に次式を仮定する。

$$dD/dt = K_3 \cdot \alpha / D \dots\dots\dots (6)$$

ただし $\alpha = 1 - D_0/D_e$ 、であり、 $D_0$ は $t=0$ での結晶粒径である。短時間側では(6)式は(5)式の近似式として与えられることがわかる。(6)式は(1)式と同型であり、容易に解くことができる。したがつてFig. 7に示されたNb $\geq$ 0.10%の試料での速度定数は(6)式に従つて求めた析出物が存在する場合の近似値を意味することになる。すなわち1250°C以下で求められた速度定数が点線よりも小さくなっているのは析出物による結晶粒成長のための駆動力の減少としてとらえられていることになる。

1250°C以下の結晶粒成長のための見かけの活性化エネルギーを求めると試料3で96.5kcal/mol、試料2で95.0kcal/molとなる。これらの値はNbが本実験の温度範囲で固溶している試料5で得られたものとほぼ一致する。すなわちNb炭窒化物が存在しても結晶粒成長の素過程はI.D.M.によつて支配されることが示唆される。試料2および3での活性化エネルギーは試料5のそれに比べいくぶん高い。これは結晶粒成長の素過程は変わらないが高温になるほどNb炭窒化物の体積分率が減少し、それにもなつて粒界の阻止効果が減少するため見かけ上活性化エネルギーが大きくなったものと考えられる。

以上Nb炭窒化物が存在すれば、I.D.M.から予想される成長速度よりさらにそれは低下し、Nb炭窒化物による結晶粒成長抑制作用は極めて著しいものであることが結論される。

## 5. 総 括

Al, V および Nb をそれぞれ添加した低炭素高マンガン鋼について1150°C~1300°Cでオーステナイト結晶粒の成長速度を測定した。そのことから次のことが判明した。

(1) 固溶状態のVを多量(0.12%)添加してもオーステナイトの結晶粒成長抑制作用は少ないが固溶状態のNbは微量(0.05%)でもその効果は極めて大きい。

(2) Al, V および Nb が固溶状態で存在する場合のオーステナイトの結晶粒成長のための活性化エネルギー

一が求められ、それらの値はそれぞれ 65.4, 65.0, および 93.7kcal/mol と算出された。Nb は著しく結晶粒成長のための活性化エネルギーを増加させる。これは Nb のオーステナイト中での不純物拡散のための活性化エネルギーが大きいことおよび粒界との結合エネルギーが大きいことに帰せられる。

(3) オーステナイト結晶粒成長のための活性化エネルギーを“Impurity drag model”に従って解析し、各溶質原子とオーステナイト粒界との結合エネルギーを求めるとその値は Nb>Al>V の順で大きく、Nb はもつともオーステナイト粒界に偏析しやすい元素である。これは弾性論的模型から予想される傾向と一致する。

(4) Nb を多量 (0.10%~0.17%) に添加すると 1250°C 以下での速度定数は I.D.M. から予想される値より小さくなる。これは固溶 Nb 以外に Nb 炭窒化物によるオーステナイト結晶粒成長の抑制効果が現われることによるものである。

終りに臨み、本研究の遂行にあたり、種々の御助力をいただいた(株)神戸製鋼所鋼板開発部主任研究員、自在丸二郎氏、並びに加古川製鉄所技術部検査課試験係諸氏に感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) 梶, 木下, 林: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1759
- 2) 田中, 榎並: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1775
- 3) H. J. WIESTER, W. DAHL, and H. HENGSTENBERG: Stahl u. Eisen: 82(1962), p. 1176

- 4) 例えば, 荻野, 谷田, 北浦, 足立: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 533
- 5) 例えば, 金沢, 中島, 岡本, 金谷: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2589
- 6) 小林, 自在丸: 日本金属学会誌, 40(1976), p. 828
- 7) L. S. DARKEN, R. P. SMITH, and E. W. FILER: Trans. AIME, 191(1951), p. 1174
- 8) H. NORDBERG and B. ARONSON: JISI, 206 (1968), p.1263
- 9) L. A. ERASMUS: JISI, 202(1964), p. 128
- 10) G. J. BYRNE: Recovery, Recrystallization and Grain Growth, (1965), p. 93 [Macmillan Series in Material Science]
- 11) K. LÜCKE and K. DETERT: Acta Met., 5 (1957), p. 628
- 12) P. GORDON and R. A. VANDERMEER: Trans. AIME, 224(1962), p. 917
- 13) K. LÜCKE and H. STÜWE: Recovery and Recrystallization of Metals, edited by L. HIMMEL, (1963), p. 171 [Gordon and Breach Science Publishers, New York]
- 14) J. W. CAHN: Acta Met., 10(1962), p. 789
- 15) D. TURNBULL: Trans. AIME, 191(1951), p. 3
- 16) E. D. HONDROS: Metal Sci. J., 1(1967), p. 36
- 17) W. ヒュームロザリー: 鉄鋼物性工学入門 (平野賢一訳), (1968), p. 280, 付録鋼中の拡散データ集[共立出版株式会社]
- 18) C. J. SMITHELLS: Metal Reference Book, (1962), p. 593 [Butterworths]
- 19) A. W. BOWEN and G. M. LEAK: Met. Trans., 1(1970), p. 1695
- 20) B. SPARKE, D. W. JAMES, and G. M. LEAK: JISI, 203(1965), p. 152