

討35 鋼における微量添加元素の機能

東北大学工学部金属材料工学科 西沢素二

1. はじめに

1970年にローマ・クラブが天然資源の枯渇や環境汚染等の人類社会の危機を提起して以来、すべての産業分野において省資源、省エネルギー、無公害が最優先に実行されてきた⁽¹⁾。本討論会のテーマである“Micro-alloying”は、このような潮流の中で育成された技術である⁽²⁾⁽³⁾。

このMicro-alloyingは、従前のような固溶強化や析出強化を目的とするのではなく、結晶粒界や異相境界、転位などのいわば組織のツボを狙ってNb, Ti, B等を効果的に機能させることに特徴がある(Fig.1)。この場合の各元素の機能そのものは新奇なことではなく、かなり以前から知られていた⁽⁴⁾。しかし、機能のメカニズムの解釈や各元素の添加量の微調整に精密さが加えられるとともに、熱間加工との有機的な連携によって、組織の制御を効率よく実現(得るよう)になった。

ここではMicro-alloyingによる結晶粒径の制御に重点を置いて所見を述べ、討論の資料に供したい。

2. 結晶粒径制御における微量添加元素の機能

2-1 高純鉄の結晶粒成長則

本題に入るまえに純鉄を高溼で加熱したときの結晶粒径について考えると、平均粒半径 \bar{r} と加熱時間 t との関係は次式で表わされる⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

$$(\bar{r})^2 - (\bar{r}_0)^2 = kt \quad \text{----- (1)}$$

$$k = \frac{\sigma V D_{gb}}{2 \delta R T} \quad \text{----- (2)}$$

(1)式中の \bar{r}_0 は \bar{r} の初期値、(2)式中の σ は粒界エネルギーで、およそ $6 \times 10^{-7} \text{ J/mm}^2$ と見積られている⁽⁷⁾。また $V (= 7 \times 10^3 \text{ mm}^3/\text{mol})$ はモル容積、 R はガス定数で $8.3 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 、 δ は粒界移動に際しての各原子の移動距離であって、1原子間距離($= 3 \times 10^{-7} \text{ mm}$)と考えてよいであろう。 D_{gb} は粒界拡散係数であって、純鉄とそ

の合金についてのデータはFridberg⁽⁸⁾によって詳細に集録されている。これらの値を採用すると、たとえば 1100°C においては、結晶粒成長の速度定数 $k \approx 1.4 \times 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{sec}$ となる。

Fig.2は $\bar{r}_0 = 0$ と仮定して、(1),(2)式によって計算した結晶粒半径の経時変化であり、高純鉄は結晶粒成長が起りやすいことがわかる。

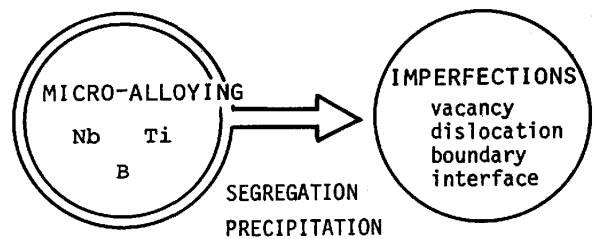


Fig.1 Functions of micro-alloying elements in steel.

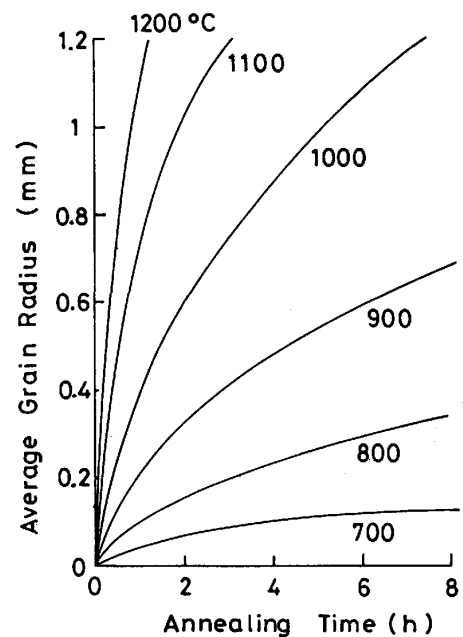


Fig.2 Grain growth in ultra high purity iron (calculated).

2-2 溶質原子による Dragging 効果

現実の鋼の結晶粒成長は Fig. 3 のように、高純鉄についての計算値(破線)よりもはるかに遅い。この主因は、溶質原子による dragging 効果と、微細な析出粒子による pinning 効果であると考えられている。

まず、溶質原子による粒界の dragging 効果については Lücke⁽⁹⁾ や Cahn⁽¹⁰⁾ によって詳しい解析がなされた。しかし導出された式はかなり複雑であり、その上、未知のパラメータを含んでいるので、ここでは Hillert⁽¹¹⁾ による簡易解を引用する。この場合の結晶粒成長も(1)式で表わされるが、成長速度定数は次式で近似される。

$$k' = \frac{\sigma V D_M}{2 \delta RT (K_M^{Seg} - 1)^2 X_M} \quad (3)$$

ここで D_M は溶質原子の体拡散係数、 K_M^{Seg} はその原子の粒界への偏析係数、 X_M は溶質原子のバルク濃度(原子分率)である。(したがって、 k' の値を小さくして結晶粒成長を抑制するには、拡散速度が遅く、また、粒界に偏析する傾向の強い元素を添加すればよい。Nb, Mo 等がその典型例である。

Fig. 4 は 3% Si 鋼に少量の Nb を添加し、1100°C で長時間加熱した場合の結晶粒半径の変化を因示したもので、Fig. 5 に示した NbC の固溶度曲線を参照すると、0.001% C, 0.01% Nb の試料では Nb 原子はすべて溶質原子となっている筈である。それ故(3)式を適用し、偏析係数を $K_{Nb}^{Seg} \approx 30$ と仮定すると、 $k' \approx 5 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{sec}$ となり、Fig. 4 の実測値にほぼ一致する。

なお Dragging 効果は、結晶粒成長だけでなく、回復や1次再結晶のように、空孔や転位の熱的移動にもとづく現象に対しても同様の影響を与える。鉄の再結晶温度が少量の Mo の添加によって著しく上昇することは古くから知られてきた⁽¹²⁾。また、 α 相と δ 相の界面の移動をも遅くするので、 $\delta \rightarrow \alpha$ 変態を抑制する。Mo が初析フェライトの成長やパーライト変態を抑えて、焼入性を著しく向上させる効果があるのは、Dragging 効果にもとづくものと解釈することができる⁽¹³⁾。

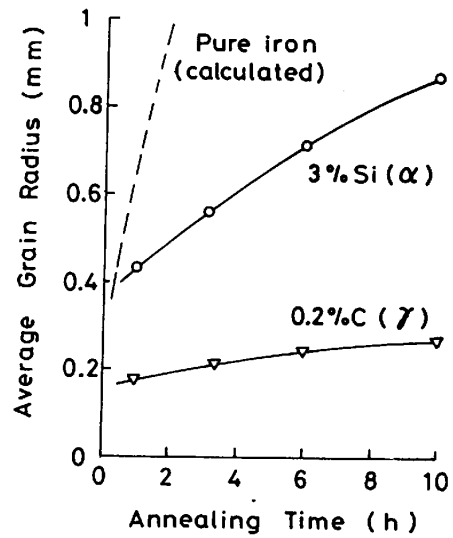


Fig. 3 Grain growth in 3%Si and 0.3%C steels at 1100°C.

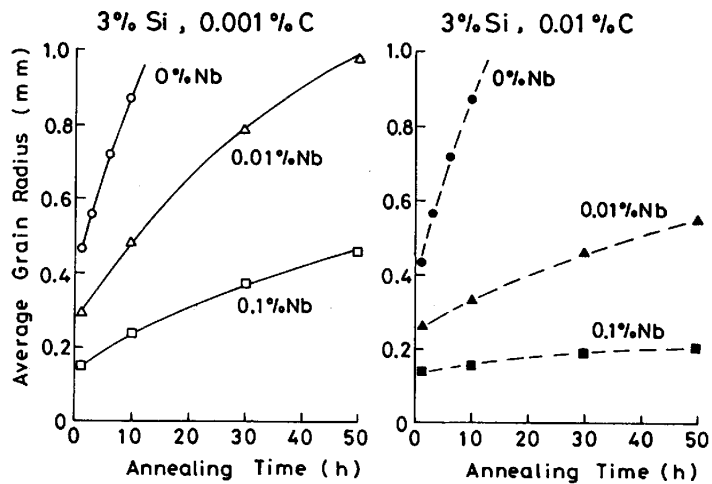


Fig. 4 Effect of Nb on grain growth of 3%Si steel at 1100°C.

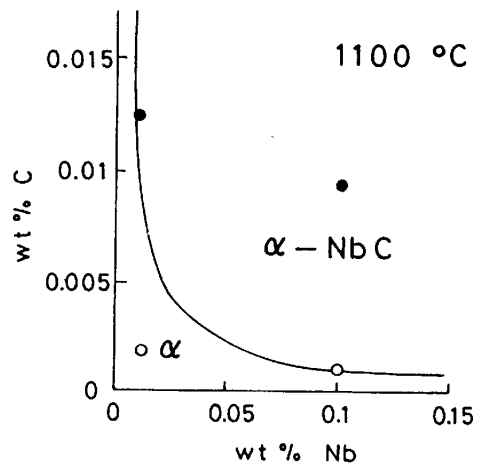


Fig. 5 Solubility of NbC in bcc Fe at 1100°C (estimated).

2.3 析出粒子によるPinning効果

第2相粒子による界面のピン止めは break away の段階 (Fig.6 の4→5→6) において発生し、粒子1個あたりのピン止め力は次式で近似される^{(14)~(17)}

$$p \approx \pi r_i \sigma \dots\dots\dots (4)$$

ここで r_i は粒子の半径、 σ は注目している界面の界面エネルギーである。もしも第2相粒子が均一に分散しているなら、任意の単位断面上にある粒子の数は粒子の体積分率を f とすると次式で表わされる。

$$n \approx f / \frac{2}{3} \pi r_i^2 \dots\dots\dots (5)$$

(たがって1モルあたりのピン止め力は

$$\Delta G_{pin} \approx n \cdot p \cdot V = \frac{3}{2} \sigma V \frac{f}{r_i} \dots\dots (6)$$

一方、結晶粒成長の駆動力は Gibbs-Thomson により

$$\Delta G \approx \frac{2\sigma V}{\bar{r}} \dots\dots\dots (7)$$

と近似される。Zener's^{(14)~(17)} はピン止め力を受けながら結晶粒が定常的に成長する条件を $\Delta G_{pin} \approx (1/3)\Delta G$ と推定した。このとき結晶粒半径 \bar{r} と粒子の半径 r_i との間にはつぎのZenerの関係が成立する。

$$\bar{r} \approx \frac{4}{9} \cdot \frac{r_i}{f} \dots\dots\dots (8)$$

たとえば $r_i = 0.005 \mu m$ (50 \AA) の粒子のピン止め効果によって結晶粒半径を $\bar{r} = 10 \mu m$ に抑えるには、粒子の体積率を0.02%とすればよい。この時の粒子間の平均距離はおおよそ $0.1 \mu m$ である。

第2相粒子は次式のようなオストワルド成長則に従って粒大化する。

$$(r_i)^3 - (r_i^0)^3 = k'' t \dots\dots\dots (9)$$

ここで r_i^0 は粒子の初期半径、 k'' は成長速度定数であって、Fig.7 に示したように固溶度の小さい粒子ほど k'' の値が小さい⁽¹⁸⁾。NbC のほかに TiC , AlN , MnS なども成長しにくいのでピン止め力が高い。前掲 Fig.4 の0.01% C, 0.1% Nb を含む3% Si 鋼は結晶粒成長が著しく遅いのは NbC の影響である。

なお Photo.1 は Fe-2% Mo 合金を $800^\circ C$ で浸炭した試料の走査電顕像で、 δ/α 界面に凹みが発生しており、 Mo_2C 粒子によってピン止めが行われていることを示している。

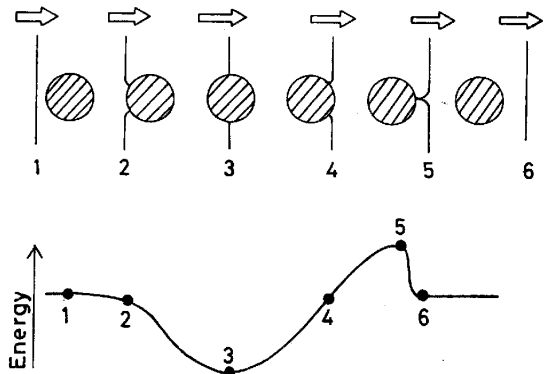


Fig.6 Interaction between moving interface and particles.

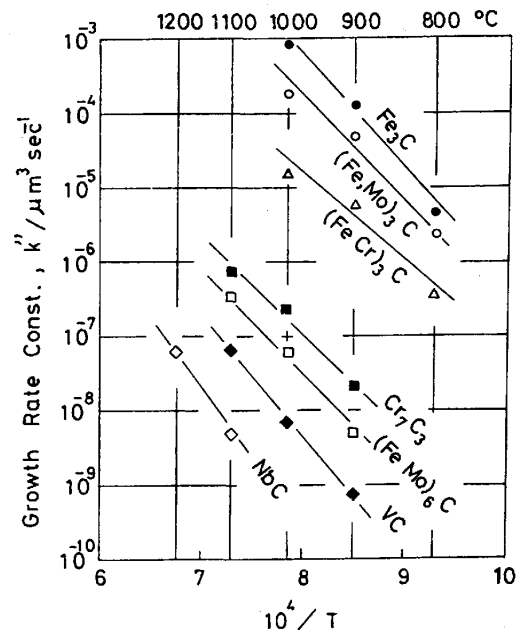


Fig.7 Growth rate constant of carbides in steel.

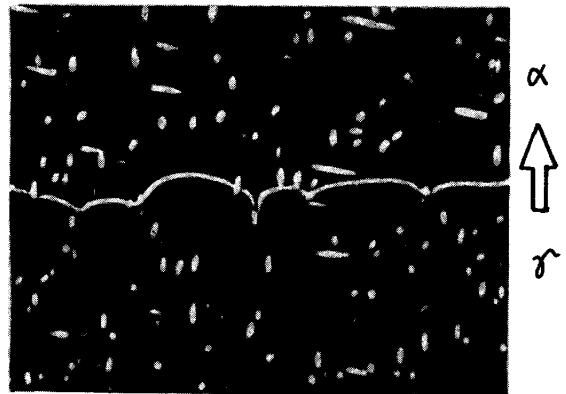


Photo.1 Pinning of austenite/ferrite interface by Mo_2C (x6000).

3. 偏析元素による Poisoning 効果

微量ボロンの添加による焼入性の向上は、オーステナイト粒界でのフェライトの核生成が阻止されるためと説明されてきた⁽²⁾⁽³⁾。一般に、結晶核の生成する場所や、結晶成長のための活性点を覆って、その速度を著しく低下させることを毒作用(Poisoning)というが、Bの効果はこれに類すると考えられる。

Poisoning は偏析にもとづく現象であるから、下記の Langmuir の偏析式によって把握される。

$$\frac{X}{1-X} \approx x \cdot \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \dots \dots \dots (10)$$

ここで x は添加元素のバルク濃度(原子分率), X は粒界における濃度であり, 粒界を単原子層と考えるときは被覆率に相当する。また Q はその元素の粒界との結合エネルギーである。

Fig. 8 は (10) 式を基礎として, 結晶粒度を考慮に入れて計算した結果で, つぎのことがわかる。

- (i) 偏析は特定の湿度以下で急に著しくなる。
- (ii) 細粒鋼には添加量を増やさないと効果がない。
- (iii) 偏析元素は固溶度が一般に小さいので, 過剰の添加は析出物の形成をもたらし, 逆効果を生む。

ボロン以外の Poisoning 効果としては, 鋳鉄における黒鉛の S, O による著しい形態変化や, 鋼の浸炭, 脱炭の S, Sb 等による抑制が典型例である。これら偏析元素の毒作用は Mg や Ce の添加によって解毒されるが, これと同様に, 有害元素による悪影響を微量元素の添加によって除去することも Micro-alloying 技術における重要な課題であろう。

参考文献

- (1) D.H.Meadows et al.; The Limits to Growth. A Report for the Club of Rome's Project on the Predicament of Mankind, Universe Books (1972).
- (2) Microalloying '75, Union Carbide Corporation, New York (1975).
- (3) R.W.K.Honeycombe; Some Aspects of Micro-Alloying (1983), 日本金属学会賞受賞講演.
- (4) 宇振賢鋼材19委員会編; 鉄鋼と合金元素(上)(下), 誠文堂新光社(1966).
- (5) D.Turnbull; Trans.AIME. 191 (1951), 661.
- (6) M.Hillert; Acta Met. 13 (1965), 227.
- (7) E.D.Hondros; Proc. Roy. Soc. A286 (1965), 497.
- (8) J.Fridberg, L-E.Türndahl, M.Hillert; Jernkont. Ann. 153 (1969), 263.
- (9) K.Lucke, K.Detert; Acta Met. 5 (1957), 628.
- (10) J.W.Cahn; Acta Met. 10 (1962), 789.
- (11) M.Hillert; The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids, Institute of Metals(1969)231.
- (12) E.P.Abrahamson, B.S.Blakeney Jr.; Trans. Met. Soc.AIME. 218 (1960), 1101.
- (13) 富樫康夫, 西沢泰二; 日本金属学会誌 40(1976), 12.
- (14) C.Zener; quoted by C.Smith; Trans. AIME. 175 (1948), 47.
- (15) T.Gladman; Proc. Roy. Soc. A294 (1966), 298.
- (16) M.F.Ashby, J.Harper, J.Lewis; Trans. Met. Soc. AIME. 246 (1969), 413.
- (17) P.Hellman, M.Hillert; Scandinavian J. Metallurgy 4 (1975), 211.
- (18) M.Y.Wey, T.Sakuma, T.Nishizawa; Trans. Japan Inst. Metals 22 (1981), 733.
- (19) M.Hillert; Lectures on the Theory of Phase Transformations, Ed. by H.I.Aaronson, Met. Soc. AIME(1975).

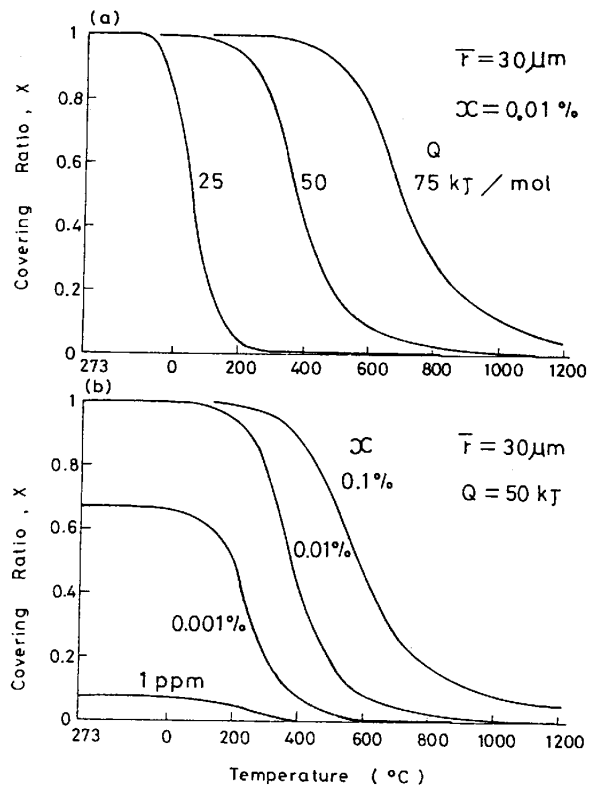


Fig. 8 Segregation of micro-alloying element at grain boundaries.