



単相鋼と二相鋼における結晶粒成長

西 沢 泰 二*

Grain Growth in Single- and Dual-Phase Steels

Taiji NISHIZAWA

1. 緒 言

鋼を高温で加熱すると結晶粒が成長する。それと同時に結晶粒内の分散粒子もしだいに粗粒になる。このような組織の粗大化現象の統一的な把握を目的として、筆者らは各種の鋼における結晶粒と分散粒子の成長を測定してきた^{1)~7)}。図1はそれらのデータの一部であつて、1100°Cにおいてフェライト単相 (α)、オーステナイト単相 (γ)、 α と γ よりなる二相 ($\alpha+\gamma$)、および炭化物粒子の存在する場合 ($\gamma+\text{NbC}$, $\gamma+\theta$) の結晶粒がどれだけ成長するか、また、オーステナイト中に分散している炭化物粒子自身がどれだけ粗粒化するかを、平均半径と時間の対数の関係として整理したものである。

この種の実験は古くから幾度も繰り返されてきた。しかし、それらのほとんどはデータの集積に終わっており、総合的把握を意図して考察を行つたものは少ない。この小文では、結晶粒成長則についての基本事項を解説し、結晶粒成長についての実験と計算とが案外によく対応することを示したいと思う。このような成長則についての基礎的検討が、鋼の結晶粒径制御に応用されることを期待したい。

2. 成長則の基本型

図1に示したような粒成長のデータを整理する場合に、次式がしばしば用いられてきた⁸⁾。

$$\bar{R} = K \cdot t^m \dots\dots\dots (1)$$

ここで \bar{R} は結晶粒の平均半径、 t は加熱時間であり、指数 m と係数 K の値は図1の各直線の勾配および縦軸との交点から容易に定められる。しかし、それらは経験値に過ぎないのであり、物理的な意味は曖昧である。一方、BURKE ら⁹⁾が提唱した次式も盛んに用いられてきた。

$$(\bar{R})^n - (\bar{R}_0)^n = K_n \cdot t \dots\dots\dots (2)$$

ここで \bar{R}_0 は粒成長が定常的に進行しはじめた時の \bar{R} の値である。(1)式よりもパラメータが一つ増えるが、しかし指数 n は表1に略記したように、粒成長のメカニズムに対応して 2, 3 または 4 の値をとる。したがつ

て、粒成長の様式が明らかで n の値が決め得るならば、 $(\bar{R})^n$ と t との関係図から \bar{R}_0 と K_n の値を定めることができる。しかも、係数 K_n は拡散係数等の基本的パラメータと関連性をもつので、その値を推定することも可能である。なお、 \bar{R}_0 は仮想的な値であつて、現実の初期

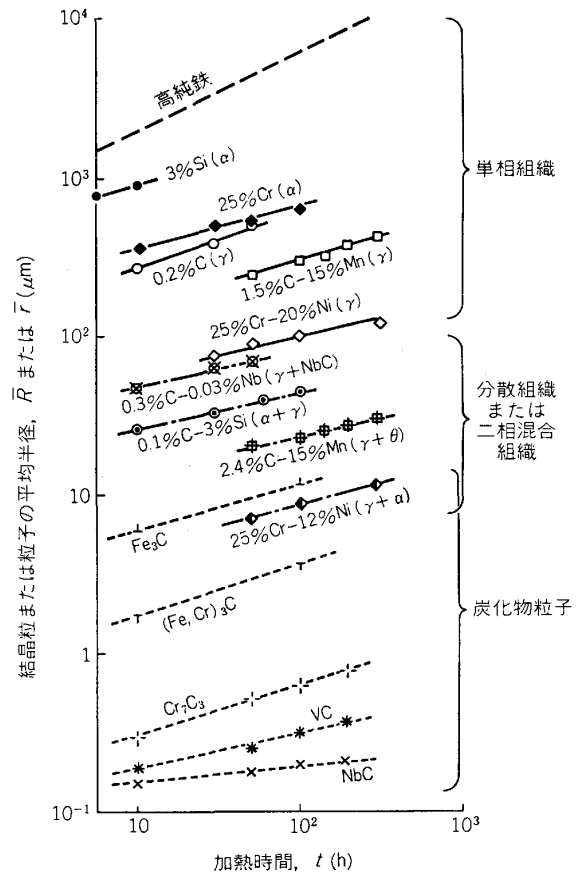


図1 1100°Cにおける結晶粒と炭化物粒子の成長 (高純鉄は計算値、 Fe_3C と $(\text{Fe, Cr})_3\text{C}$ とは) 1000°C以下のデータからの推定値

表1 粒成長の様式と指数 n の関係

n	律速過程	組 織
2	粒界移動	単相組織
3	体拡散	分散組織および一部の二相混合組織
4	粒界拡散	二相混合組織

昭和 59 年 3 月 14 日受付 (Received Mar. 14, 1984) (依頼解説)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

粒径とは必ずしも一致しないことに注意せねばならない。

この解説では(2)式に準拠して、粒成長を解析する。そのために、まず(2)式の導出についてすこし考えてみることにする。

2.1 粒成長の駆動力

シャボン泡の集団を放置すると、泡の平均半径 \bar{R} がしだいに大きくなる。この現象の起因はシャボン膜が界面エネルギー σ (J/m²) をもつことにあり、 \bar{R} が大きくなつた方がシャボン膜の総面積が少なくなつて、界面エネルギーの総量 ΔG (J/mol) が低くなるためである。鉄鋼材料における結晶粒の成長も全く同様であり、粒界の総面積を減じて、粒界エネルギーの総量を低下しようとする現象であるといえる。

ただし、以上の説明は皮相的であつて、結晶粒の成長過程を定量的に議論するには、もう少し解析的な立場から考えることが必要となる。いま図2のように、大小二つのシャボン玉を接合すると、大きい方が膨らんで小さい方が縮む。これは、シャボン膜が界面張力 σ (N/m²) をもつていて、それぞれのシャボン玉の内側に内部圧力 P (N/m²) が発生し、この内部圧力は曲率 $2/R$ に比例するので、 R の小さなシャボン玉の中の空気分子が境界膜 AB を通つて大きな玉の中に移行するために、上記のような一見矛盾した現象が起こるのである。シャボン泡の集団の場合にも、個々の泡の間で空気分子の移動が行われ、小さい泡が消滅して、大きい泡だけになる。その結果、泡の平均半径がしだいに大きくなると考えられる。

ここで注意すべき点は、界面エネルギー σ (J/m²) と界面張力 σ (N/m = J/m²) とが単位の表示が違うだけで、本質的には全く等価であることと、界面エネルギーの総量 ΔG と内部圧力 P とに互換性があり、次式 (GIBBS-THOMSON の式) で示されるように、モル容積 V を乗ずるだけで同等となることである†。

$$\Delta G \text{ (J/mol)} = P \text{ (N/m}^2\text{)} \cdot V \text{ (m}^3\text{/mol)} = \frac{2\sigma V}{R} \dots (3)$$

このような力とエネルギーの関係は、粒成長のみならず、相変態や組織変化を惹起する力についても認められることであり、これらの諸変化の起因となるエネルギー

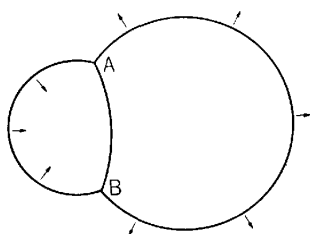


図2 大きいシャボン泡が膨らみ、小さいシャボン泡が縮む

† シャボン玉の場合には膜の両面に界面張力がはたらくので、(3)式の右辺は $4\sigma V/R$ となる。

(正確には自由エネルギー)のことを一般に駆動力 (Driving force) と呼んでいる。

鉄鋼材料における粒成長の駆動力は $\sigma = 6 \times 10^{-7}$ J/mm² ¹⁰⁾, $V = 7 \times 10^3$ mm³/mol とすると、図3に示したように、粒度番号6では $\Delta G = 0.3$ J/mol と見積もられる。この値は一般の相変態における駆動力よりもはるかに小さい (たとえば炭素鋼の 700°C におけるパーライト変態では $\Delta G \approx 100$ J/mol である)。このことは結晶粒成長がきわめてデリケートな現象であつて、非常に小さな駆動力でも進行することを物語っている。

2.2 粒成長の速度式

図2のシャボン玉実験で、シャボン玉が膨らんだり縮んだりする速さは、境界膜の通気性と、内部圧力の差の積で表されるはずである。粒成長の速度 $d\bar{R}/dt$ も同様に、二つの項の積で記述される。

$$\frac{d\bar{R}}{dt} = M \cdot \frac{2\sigma V}{R} \dots (4)$$

ここで M (mm·mol/J·s) は粒界の動きやすさ、すなわち移動度 (Mobility) である。

単相組織における結晶粒成長では、粒半径 \bar{R} が小さくても大きくても、移動度の値はほとんど変わらないと考えると、(4)式を積分して次式が得られる。

$$(\bar{R})^2 - (\bar{R}_0)^2 = k_2 \cdot t \dots (5)$$

$$k_2 = 4\sigma VM \dots (6)$$

これが(2)式で $n=2$ の場合に相当する。

分散組織や二相混合組織における結晶粒成長では、次節以下で説明するように、移動度 M が \bar{R} または \bar{R}^2 に反比例する。これらの場合には、(4)式を積分することによりそれぞれ3乗則または4乗則が導出される。

ただし、粒成長を厳密に解析するには、結晶粒のサイズ分布や形態について考慮し、さらに、定常条件を見出すことが必要であつて、たいへんな手間をかけねばならない。この種の解析については HILLERT の論文¹¹⁾を参照されたい。

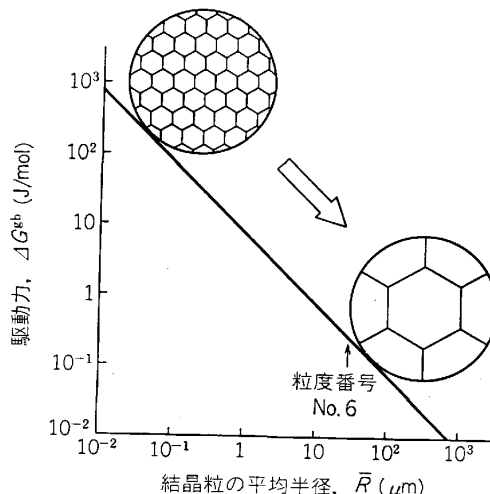


図3 結晶粒成長の駆動力

3. 単相組織における結晶粒成長則

3.1 高純鉄の結晶粒成長

純鉄における粒界移動は、粒界に面した Fe 原子が向かい側の結晶に飛び移る素過程の連鎖によって進行する。この素過程の速さは粒界の構造に依存して異なるであろうが、TURNBULL ら¹²⁾¹¹⁾は粒界拡散の速さと等しいと考えて、(5)式の数値定数 k_2 をつぎのように近似した。

$$k_2 \approx \frac{\sigma V D g^b}{\lambda R T} \dots \dots \dots (7)$$

ここで R はガス定数 (8.3J/mol·K), λ は飛び移りの過程における各原子のジャンプ距離で、通常 1 原子間距離 ($3 \cdot 10^{-7}$ mm) と考えられている。また $D g^b$ は粒界拡散係数であつて、図 4 に示したように、 α Fe でも γ Fe でもほぼ同等である。この $D g^b$ の値を(7)式に入れて k_2 を数値化し、(5)式によつて計算した結晶粒の平均半径を図 5 に示した。

3.2 偏析元素による粒界エネルギーの低下

はじめに述べたように、結晶粒成長は粒界エネルギーの総量を減じようとする現象であるから、粒界エネルギー σ の値を低下させれば粒成長が抑制されるはずである。しかし、偏析傾向の強い P を添加した場合でも図 6 (上) に示したように、 σ の低下率は高々 -25% に過ぎない¹⁰⁾。これに対して、水に界面活性剤を添加したときは図 6 (下) のように、低下率は -80% にも達する¹³⁾。これは水の表面に、水とは全く異質の有機類の吸着膜が形成されるためである。もしも鉄鋼材料の粒界に、金属結合とは異なる結合様式の偏析層が形成されれば、粒界エネルギーが著しく低下するであろうが、同時に、粒界の著しい弱化をもたらすに違いない。したがつて、偏析にもとづく粒界エネルギーの低下によつて、粒成長を大

幅に抑制することは無理と考えるべきであろう。

3.3 Drag 効果による粒界移動度の低減

上記のように偏析元素は、粒界の静特性—粒界エネルギー—をあまり低下させない。しかし、粒界の動特性—移動度—を著しく低減させることが知られている。これは粒界が偏析原子を引きずつて動くときの移動度 M の値が、偏析原子の体拡散係数 D に依存するためであり、Drag 効果と呼ばれている。とくに fcc の γ 相の場合には、図 4 にも示したように、 D の値は $D g^b$ のおよそ $1/10^5$ であつて、 bcc の α 相におけるよりも Drag 効果

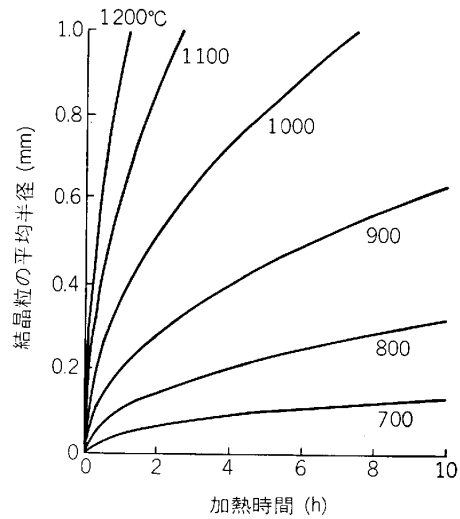


図 5 高純鉄の結晶粒成長 ((5)式で $R_0=0$ として計算した)

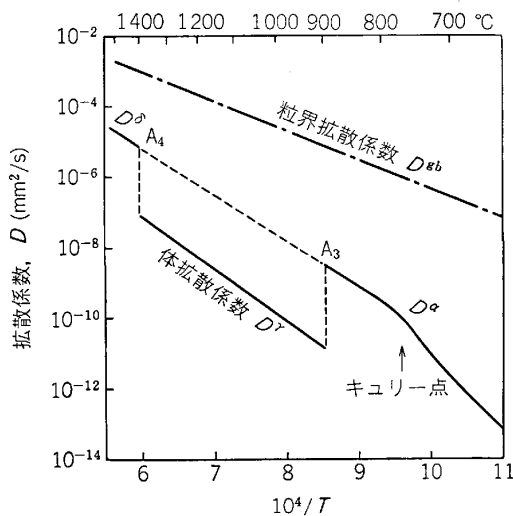


図 4 純鉄における自己拡散係数 (粒界拡散係数はフェライト鋼でもオーステナイト鋼)でもあまり異ならない

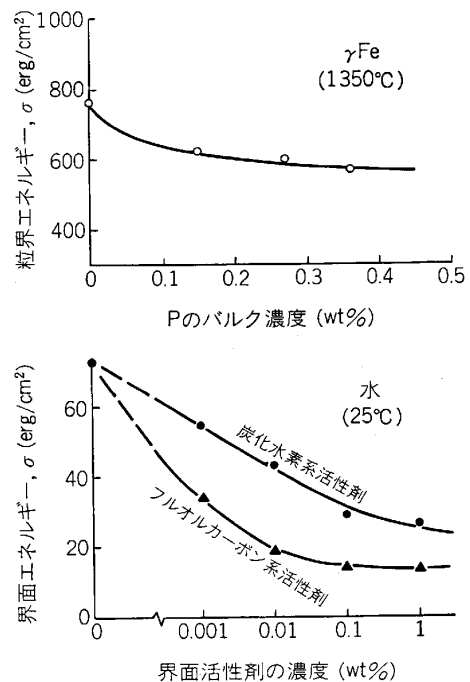


図 6 (上) P の偏析による粒界エネルギーの低下 (下) 水の界面エネルギーに対する界面活性剤の影響

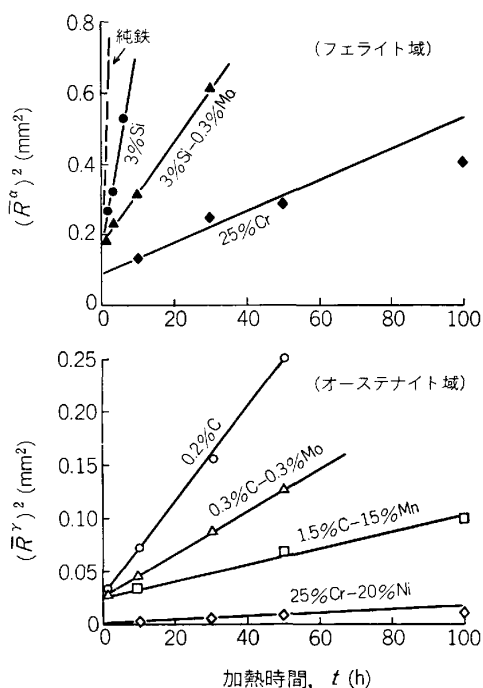


図 7 単相鋼における結晶粒成長の 2 乗則による整理

が顕著に現れる。その結果、オーステナイト組織はフェライト組織よりも一般に結晶粒成長が遅い(図 1 参照)。なお、Drag 効果については多くの優れた研究が行われてきたが、しかし、個々の元素の Drag 効果を定量的に解析するには、実験と理論の両面にわたってさらに多くの検討が必要と思われる。

以上のように Drag 効果によつて移動度 M の値が著しく低下するが、成長則の基本型は 2 乗則のままであると考えられるので、粒成長のデータを 2 乗則に準じて整理した例を図 7 に示した。また、それぞれの直線の勾配から求めた成長速度定数 k_2 の値をアレニウス・プロットした結果を図 8 に示した。図中の一点鎖線は、(7)式の D_{gb} の代わりに、 γ 相における体拡散係数 D^{γ} の値を入れて計算した値である。これは、すべての粒界が異種原子によつて覆われ、これらの異種原子の体拡散が粒界移動を律速すると仮定したときの移動度であり、Drag 効果によつて低減し得る限界値に相当すると考えられる。

4. 分散組織における結晶粒成長則

4.1 分散粒子による粒界のピン止め

組織中に第二相粒子を分散させると、粒界をピン止めるので、結晶粒成長を効果的に抑制することができる。ZENER¹⁴⁾はこのピン止め力を解析して、粒子の分散した組織 1 モルあたりのピン止め力 ΔG_{pin} をつぎのように推定した。

$$\Delta G_{pin} \approx \frac{3\sigma Vf}{2\bar{r}} \dots \dots \dots (8)$$

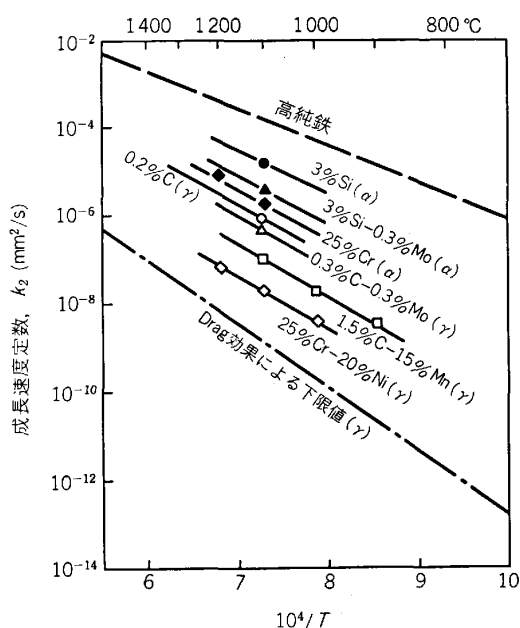


図 8 単相鋼における結晶粒成長の速度定数

ここで σ は粒界エネルギー (粒子の界面エネルギーではない)、 V はモル容積、 f は粒子の総体積分率、 \bar{r} は粒子の平均半径である。たとえば $\bar{r}=0.02 \mu\text{m}$ の粒子が $f=0.001$ (0.1 vol%) だけ分散しているときのピン止め力は $\Delta G_{pin} \approx 0.3 \text{ J/mol}$ と見積もられるが、この値は粒度番号 6 の組織における粒成長の駆動力にほぼ匹敵する(図 3 参照)。

ピン止め力が作用しているときの粒成長の速度式は、(4)式の駆動力からピン止め力を差し引いて、およそつぎのように表すことができる。

$$\frac{d\bar{R}}{dt} = M \cdot \left(\frac{2\sigma V}{\bar{R}} - \Delta G_{pin} \right) \dots \dots \dots (9)$$

ZENER¹⁴⁾ は定常的な粒成長では、ピン止め力と駆動力とがバランスしていると考えて、 $\Delta G = \Delta G_{pin}$ より次式を導いた。

$$\bar{R} = \beta \cdot \frac{\bar{r}}{f}, \left(\beta = \frac{4}{3} \right) \dots \dots \dots (10)$$

上式は分散組織における結晶粒半径 \bar{R} と、分散粒子の半径 \bar{r} との関係を示す重要なもので、ZENER の関係と呼ばれている。ただし、(10)式中の係数 β については多くの修正値が提示されており^{15)~17)}、確定していない。図 9 は 1.3~2.1% C-15% Mn 鋼を 900, 1000, 1100°C で 50~300 h 加熱したときのオーステナイトの結晶粒半径と、炭化物粒子; $(\text{Fe, Mn})_3\text{C}$ の半径とを測定して、ZENER の関係を検証した結果⁴⁾であり、 β の値は HELLMAN ら¹⁷⁾の推定した 4/9 に近くなっている。この場合の炭化物粒子は μm オーダーの大きさであるが、さらに微細な NbC や AlN 等が分散した組織についても検証されることが望まれる。

なお、ZENER の関係は定常的な粗大化過程において

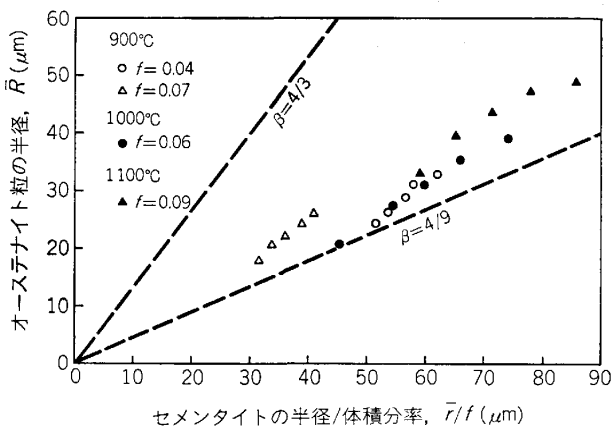


図 9 ZENER の関係; $\bar{R} = \beta \cdot \bar{r}/f$ の検証

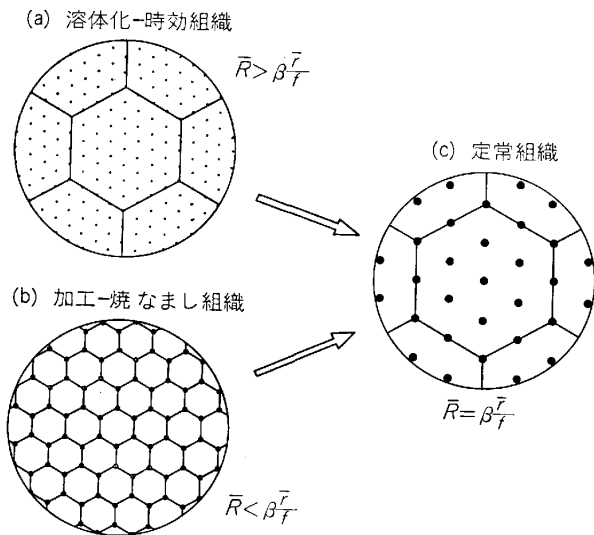


図 10 ZENER の関係は粒成長が定常的な段階で成立する

のみ成立する。たとえば図 10 にモデル的に示したように、時効過程や焼なましの初期過程では ZENER の関係が成立しない点に注意していただきたい。

4.2 分散粒子のオストワルド成長

鋼を高温で加熱すると、分散粒子自身も界面エネルギーの総量を低減しようとして成長する。これをオストワルド成長という。粒子が成長するには、細かな粒子を構成していた原子がマトリックスに溶け込んで、大きな粒子の表面まで移動せねばならない。この際の平均移動距離は、粒子の平均半径が小さいほど短いはずであるから、分散粒子の成長速度式における移動度の項は体拡散係数 D に比例し、粒子半径 \bar{r} に反比例する。したがって、速度式はつぎのように表される。

$$\frac{d\bar{r}}{dt} = k \frac{D}{\bar{r}} \cdot \frac{2\sigma^\theta V^\theta}{\bar{r}} \dots\dots\dots (11)$$

ここで σ^θ は粒子の界面エネルギー、 V^θ は 1 グラム原子の粒子の体積、 k はマトリックスおよび粒子の化学組成等によつて定まる比例係数である。この式を積分すると、次式のような 3 乗則が導出される。

$$(\bar{r})^3 - (\bar{r}_0)^3 = k_3 \cdot t \dots\dots\dots (12)$$

分散粒子が炭化物の場合には、(12)式の k_3 の値はつぎのように近似される。

$$k_3 = \left(\frac{2}{3}\right)^2 \frac{2(a+b)\sigma^\theta V^\theta}{aRT} \cdot \frac{Dx}{(x^\theta - x)^2} \dots\dots\dots (13)$$

ここで a, b は炭化物を M_aC_b と表したときの化学量論比であり、 x^θ は炭化物中の合金元素の原子分率である。炭化物が合金元素の固溶したセメンタイト; $(Fe, X)_3C$ の場合には $a=3, b=1$ であり、 Fe_3C 1モルの体積を V^{cem} とすると $V^\theta = (1/4)V^{cem}$ である。また、合金元素の分配係数を K^θ/r とすると $x^\theta = K^\theta/r \cdot x$ であるから、

$$k_3^0 = \frac{8\sigma^\theta V^{cem} D}{27RT(K^\theta/r - 1)^2 x} \dots\dots\dots (14)$$

となる¹⁸⁾。

図 11 はオーステナイト中に分散している炭化物粒子の 1100°C における成長データ (左図)と、3 乗則に準じて整理した結果 (右図)である。成長速度がもつとも遅い炭化物は NbC であるが、この主因は NbC の固溶度が小さくて、(13)式中の x の値が 10^{-4} 程度 (約 0.02 wt%) であることによる。このように固溶度が小さい粒子は、オストワルド成長しにくくて、高温でも微細に分散する。NbC の他に TiC, TiN, AlN, MnS 等も固溶度が小さくて、微細に分散する特徴をもっている。

4.3 分散粒子の成長に律速された結晶粒成長

前述したように、分散組織が定常的に粗大化する場合には、結晶粒半径 \bar{R} と粒子半径 \bar{r} との間に ZENER の関係(10)式が成立する。一方、粒子は(12)式に従つてオストワルド成長する。ゆえに(10)式と(12)式とから、分散組織における結晶粒成長則がつぎのように導かれる。

$$(\bar{R})^3 - (\bar{R}_0)^3 = k_3' \cdot t \dots\dots\dots (15)$$

$$k_3' = (\beta/f)^3 \cdot k_3 \dots\dots\dots (16)$$

つまり、分散組織における結晶粒成長は 3 乗則に従い、成長しにくい粒子を数多く分散させると、結晶粒成長が遅くなる。図 12 (左) は低炭素鋼に 0.03%Nb を添加した場合の結晶粒成長への影響を示しており、NbC 粒子が微細 (半径 0.03~0.05 μm) であるために、結晶粒成長が効果的に抑制されている。また図 12 (右) は 15%Mn オーステナイト鋼中に $(Fe, Mn)_3C$ の粒子が分散した場合⁴⁾で、炭化物粒子は半径が 5~8 μm であり細かくないが、炭化物の体積分率は $f \approx 0.09$ で大きいために、結晶粒成長が著しく抑制されている。

5. 二相混合組織における結晶粒成長則

5.1 二相混合組織と分散組織

二相混合組織 (Dual-phase または Duplex structure) と分散組織 (Dispersion structure) との相違は、後者では第二相粒子のほとんどが主相の結晶粒内に分散するの

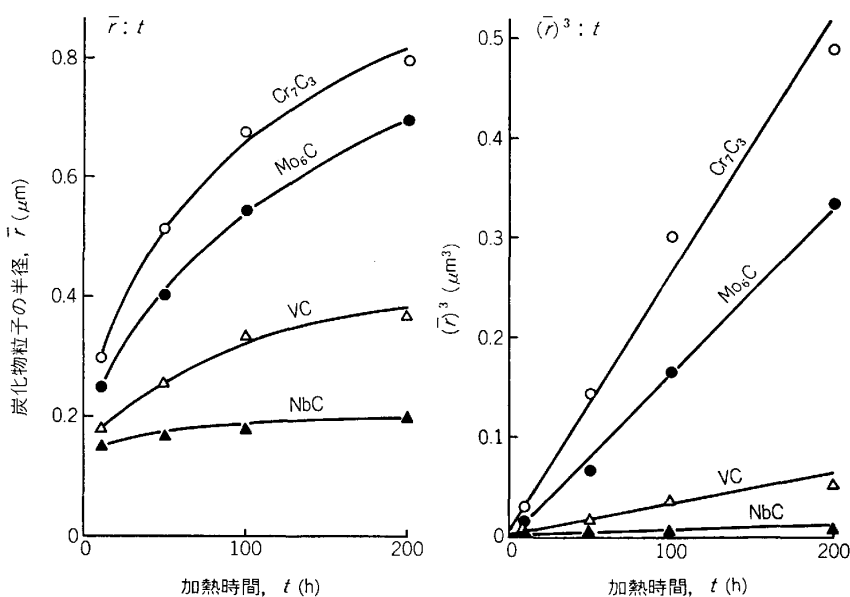
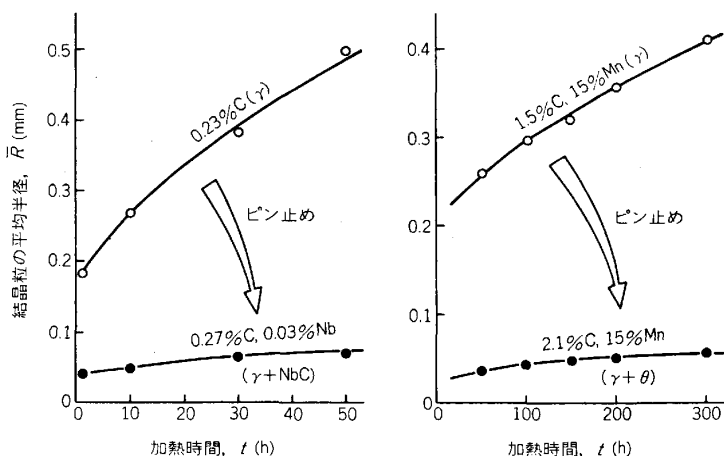


図 11 オーステナイト中における炭化物粒子のオストワルド成長 (1100°C)



炭化物の半径と体積分率
 0.27% C, 0.03% Nb 鋼
 $\bar{r} = 0.03 \sim 0.05 \mu\text{m}$
 $f \approx 0.0003$
 2.1% C, 15% Mn 鋼
 $\bar{r} = 5 \sim 8 \mu\text{m}$
 $f \approx 0.09$

図 12 単相組織と分散組織における結晶粒成長 (1100°C)

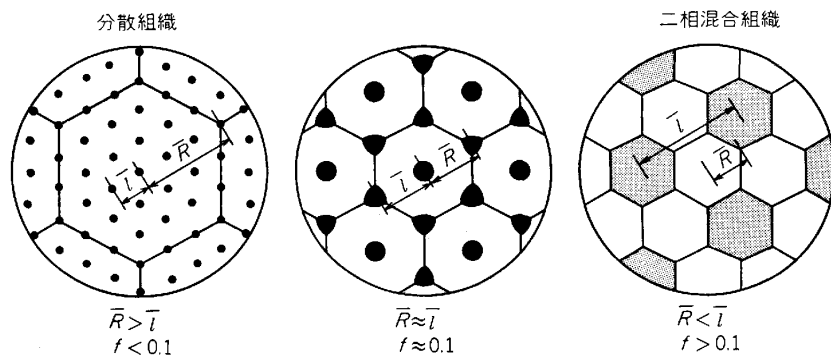


図 13 分散組織と二相混合組織の区別

に対して、前者では主相と副相の結晶粒が、たがいに相手の結晶粒界上にある点である。これらを定量的に区別するには、副相結晶粒の平均距離 \bar{l} と主相の結晶粒半径 \bar{R} との大小関係によつて、つぎのように考えるのが良いであろう (図 13 参照)。

- $\bar{l} < \bar{R}$; 分散組織
- $\bar{l} > \bar{R}$; 二相混合組織

副相結晶粒の半径を \bar{r} , 単位体積内に存在する数を n , 体積分率を f とすると、これらにはつぎの関係がある。

$$\frac{f}{n} = \frac{4}{3} \pi \bar{r}^3 \dots \dots \dots (17)$$

また、副相結晶粒の1個あたりの専有空間 $1/n$ は、平均距離 \bar{l} を用いるとつぎのように表される。

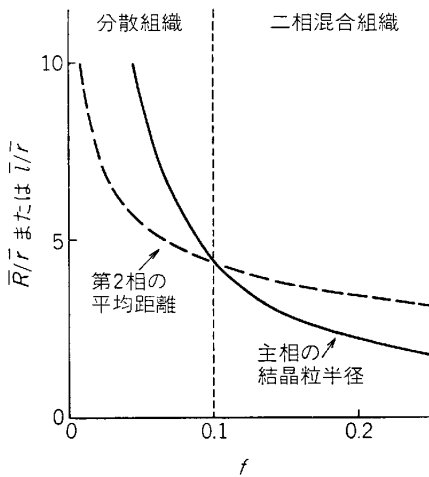


図 14 $f=0.1$ において結晶粒半径 \bar{R} と第二相の平均距離 \bar{l} がほぼ等しい

$$\frac{1}{n} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\bar{l}}{2}\right)^3 \dots\dots\dots (18)$$

(17), (18) 両式から次式が導かれる.

$$\bar{l} = \frac{2\bar{r}}{f^{1/3}} \dots\dots\dots (19)$$

この値は図 14 に破線で示したように、 f が小さくなると急激に大きくなる。一方、主相の結晶粒半径 \bar{R} が ZENER の関係に従うとすると、図 14 の実線のように、 f が小さくなるにつれて緩やかに大きくなる。そして、もしも ZENER の関係の係数を $\beta=4/9$ とすると、 $f \approx 0.1$ のときに $\bar{R} \approx \bar{l}$ となる。したがって本稿では、第二相の体積率が 10% 以上の組織を二相混合組織とみなすことにする。

5.2 粒界相のオストワルド成長

副相結晶粒がすべて主相の粒界上にあり、粒界に沿った拡散に律速されて成長すると仮定する。このときの拡散通路の断面積は、粒界の厚さを δ とすると、1 個あたり $2\pi\bar{r}\delta$ であるから¹⁾、単位体積内にあるすべての副相についての総断面積 A_{gb} はつぎのようになる。

$$A_{gb} = n \cdot 2\pi\bar{r}\delta = \frac{3f\delta}{2\bar{r}^2} \dots\dots\dots (20)$$

一方、副相結晶粒の総表面積 A は次式で表される。

$$A = n \cdot 4\pi\bar{r}^2 = \frac{3f}{\bar{r}} \dots\dots\dots (21)$$

副相結晶粒がもしも体拡散律速で成長するならば、その成長速度は A に比例し、またもしも粒界拡散律速で成長するならば、その成長速度は A_{gb} に比例するはずであり、前出の(11)式を参照すると、それぞれつぎのように、 \bar{r}^2 と \bar{r}^3 に反比例することは明らかである。

$$\text{体拡散支配;} \quad \frac{d\bar{r}}{dt} = k \cdot \frac{2\sigma VD}{\bar{r}^2} \dots\dots\dots (22)$$

¹⁾ 副相結晶粒が主相の結晶粒のコーナーにあるときは $4\pi\bar{r}\delta$ である。

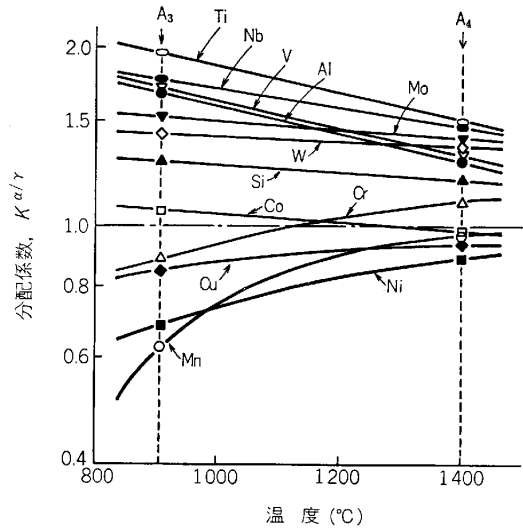


図 15 α 相と γ 相への合金元素の分配係数 (Fe-X 系状態図の α/γ 平衡から推定)

$$\text{粒界拡散支配;} \quad \frac{d\bar{r}}{dt} = k_{gb} \cdot \frac{2\sigma V\delta D_{gb}}{\bar{r}^3} \dots (23)$$

これらを積分するとつぎのように、それぞれ 3 乗則と 4 乗則になる。

$$\text{体拡散支配;} \quad (\bar{r})^3 - (\bar{r}_0)^3 = k_3 \cdot t \dots\dots\dots (24)$$

$$\text{粒界拡散支配;} \quad (\bar{r})^4 - (\bar{r}_0)^4 = k_4 \cdot t \dots\dots\dots (25)$$

主相を γ 、副相を α とすると、(24)式の係数 k_3 は、前出の(13)式において $a=1, b=0$ とし、また x^θ を x^α とみなして、つぎのように表される¹⁾。

$$k_3 = \left(\frac{2}{3}\right)^2 \frac{2\sigma VD}{RT} \cdot \frac{1}{(K^{\alpha/\gamma} - 1)^2 x} \dots\dots\dots (26)$$

ここで $K^{\alpha/\gamma}$ は α 相と γ 相への合金元素の分配係数、 x は γ 相中の合金濃度 (原子分率) である。

一方、 k_4 の値は下記のように近似される¹⁾。

$$k_4 = \left(\frac{3}{4}\right)^3 \frac{2\sigma V\delta D_{gb}}{RT} \cdot \frac{K_{gb}}{(K^{\alpha/\gamma} - 1)^2 x} \dots\dots\dots (27)$$

ここで K_{gb} は粒界への偏析係数である。

これらの式によれば、 k_3 も k_4 も $K^{\alpha/\gamma}$ の値によって著しく変化する。各元素の分配係数の値は図 15 に示したとおりであつて、 α 相を安定化する傾向の強い V や Mo、または γ 相を安定化する傾向の強い Mn や Ni を添加すると、 $(K^{\alpha/\gamma} - 1)^2 x$ の値が大きいため、副相結晶の粒成長が遅くなると推定され、実証もされている²⁾。

5.3 粒界拡散支配か体拡散支配か?

二相混合組織では主相と副相の結晶粒がたがいに相手の結晶粒界をピン止めしあつて、ZENER の関係を保ちながら成長する。その結果、副相結晶粒が 3 乗則で成長するときは、主相も 3 乗則、副相の成長が 4 乗則のときは主相も 4 乗則で成長し、両相ともに結晶粒が極めて細かい。これが二相混合組織の特徴である¹⁾²⁾。

ところで、成長則が 3 乗則であるか 4 乗則であるか

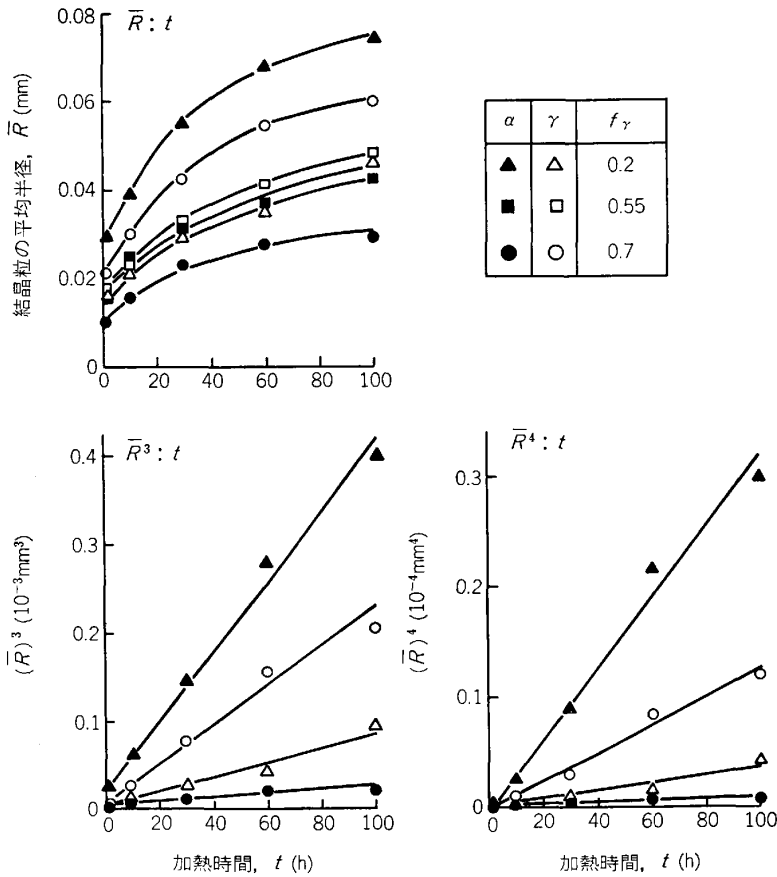


図 16 3%Si 二相鋼における α 相と γ 相の結晶粒成長 (1100°C)

は、図 16 に示した例からもわかるように、実験データを 3 乗あるいは 4 乗してみるだけでは明確にならない。

すでに図 4 に示したように、粒界拡散と体拡散の係数にはつぎのような大小関係がある。

$$Dg^b \gg D^\alpha \gg D\tau$$

$$(3 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{s}) \quad (2 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^2/\text{s}) \quad (10^{-10} \text{ mm}^2/\text{s})$$

ここでカッコ内の数値は 1000°C における概数であつて、粒界拡散が格段に速い。しかし、粒界拡散機構における拡散通路は厚さ δ ($\approx 10^{-6} \text{ mm}$) の粒界に限られるので、粒成長の速度式 (22), (23) に妥当な数値を入れて計算してみると、主相が α 相のときは、体拡散機構の方が粒界拡散機構よりも成長が速いことがわかる。

実際に、3%Si 二相鋼の主相 α の粒界上にある γ 相の結晶粒半径を、体積分率 $f_\gamma \rightarrow 0$ に延長してみると、図 17 に Δ 印で示した 3 乗則の計算値にはほぼ一致した。一方、 γ 相が主相の場合には、粒界上にある α 相の結晶粒半径は 4 乗則による計算値 (\blacksquare 印) に近かった。これと同様のことは、二相ステンレス鋼についても見出されており³⁾、二相混合組織に共通した現象であると思われる。

6. 総 括

以上、単相組織、分散組織および二相混合組織における結晶粒成長を概観し、いずれも次式によつて記述し得ることがわかつた。

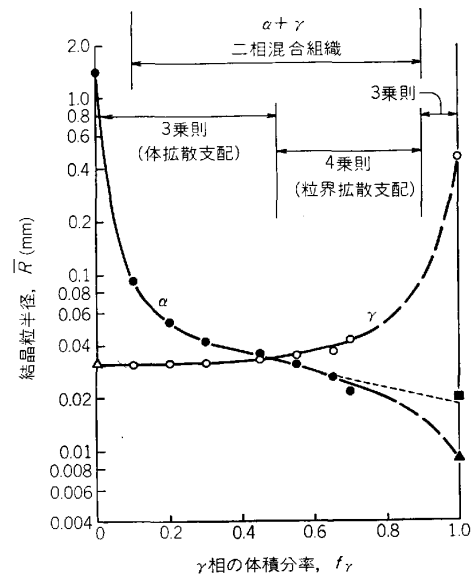


図 17 3%Si 二相鋼における γ 相の体積分率と成長則との関係

$$(\bar{R})^n - (\bar{R}_0)^n = k_n \cdot t \quad \dots\dots\dots (28)$$

そして、指数 n は単相組織では 2、分散組織では 3、二相混合組織では 4 または 3 であること、また、成長速度定数 k_n は拡散係数や粒界エネルギー、組織の構成相の組成などにもとづいて推定し得ることを示した。

(28) 式を微分すると、結晶粒の成長率がつぎのように

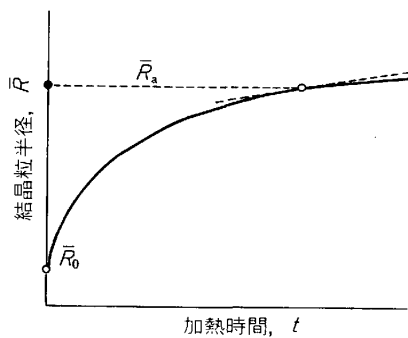


図 18 結晶粒の成長と到達半径

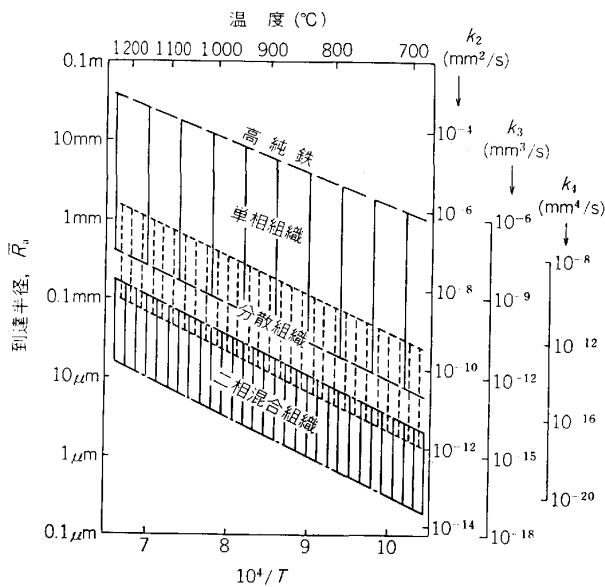


図 19 各種の組織における結晶粒の成長定数と到達半径の推定値

導かれる。

$$\frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dt} = \frac{k_n}{n(R)^n} \dots\dots\dots (29)$$

結晶粒は図 18 に示すように無限に成長を続けるが、成長率はしだいに鈍くなる。そこで、成長率が毎時 0.1% になつたときの結晶粒半径 \bar{R}_a を、事実上到達し得る限界の半径 (Attainable radius) と呼ぶことにすると、(29)式をつぎの条件で解いて、 \bar{R}_a と k_n の関係が (30)式のように得られる。

$$\left(\frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dt}\right)_{R=\bar{R}_a} = \frac{0.001}{3600}$$

$$\bar{R}_a = \left(3.6 \times 10^6 \cdot \frac{k_n}{n}\right)^{1/n} \dots\dots\dots (30)$$

上述したように k_n の値は、拡散係数や粒界エネルギー等の基礎的パラメータの値から推定されるので、到達半径 \bar{R}_a の値もまた (30)式によつて推定することが可能である。図 19 はその推定結果であつて、各種の組織における結晶粒が各温度でどの程度の大きさに成長するかを概略的に知ることができる。

組織の微細化は、強度を担う材料の組織制御におけるもつとも重要な課題である。図 19 によれば、微細化には单相組織よりも分散組織が、そしてさらに二相混合組織が適することは明らかである。したがつて二相混合組織鋼は今後、微細組織材料の中核となつて、用途がさらに増大するであろう。

文 献

- 1) 高山武盛, 魏 明鏞, 西沢泰二: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1016
- 2) 魏 明鏞, 高山武盛, 西沢泰二: 鉄と鋼, 67 (1981), S 558
- 3) 阿部雅之, 日裏 昭, 石田清仁, 西沢泰二: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 2025
- 4) 日裏 昭, 石田清仁, 西沢泰二: 日本金属学会講演概要 (1983・10月), p. 320
- 5) 佐久間健人, 熊谷仁治, 西沢泰二: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 2153
- 6) T. SAKUMA, N. WATANABE and T. NISHIZAWA: Trans. JIM., 21 (1980), p. 159
- 7) M. Y. WEY, T. SAKUMA and T. NISHIZAWA: Trans. JIM., 22 (1981), p. 733
- 8) O. O. MILLER: Trans. ASM, 43(1951), p. 260
- 9) J. E. BURKE: Grain Control in Industrial Metallurgy, ASM (1949), p. 1
- 10) E. D. HONDROS: Proc. Roy. Soc., A 286 (1965), p. 479
- 11) M. HILLERT: Acta Metall., 13 (1965), p. 227
- 12) D. TURNBULL: Trans. AIME, 191 (1951), p. 661
- 13) 桜井俊男: 応用界面化学 (1967), p. 141 [朝倉書店]
- 14) C. ZENER: C. SMITH が Trans. AIME, 175 (1948), p. 47 に引用
- 15) T. GLADMAN: Proc. Roy. Soc., A 294 (1966), p. 298
- 16) M. F. ASHBY, J. HARPER and J. LEWIS: Trans. Metall. Soc. AIME, 245 (1969), p. 413
- 17) P. HELLMAN and M. HILLERT: Scandinavian J. Metall., 4 (1975), p. 211
- 18) S. Björklund, L. F. DONAGHEY and M. HILLERT: Acta Metall., 20 (1972), p. 867