

## 討30 Fe-P合金の再結晶、粒成長過程の速度論と集合組織形成

日本鋼管(株) 技術研究所 稲垣 裕輔

### 1. 緒言

従来、冷延鋼板の再結晶集合組織形成機構に関しては多数の研究がなされているが、多くの場合、(1)再結晶は本来 Nucleation and growth process であるから、現象を再結晶核の生成、成長、一次粒成長の各素過程に分解して考察する必要があること。(2)、再結晶は速度論的過程であるから、かぎる観点から数学的解析をおこなひ、上記各素過程の温度依存性、時間依存性および動的特徴を明らかにし、律速過程を定量的に議論、決定する必要があること。以上二点が十分考慮されていなり。このため従来の研究では現象を言葉のみで描写記述した定性的議論が多く、定量的な結論はあまりえられていなり。このことが近年、集合組織制御の基礎理論の進展が低迷していなる原因の一つであると考えられる。一方、鉄合金の再結晶の速度論との関しては、かなり以前に数例<sup>1~8)</sup>の研究がなされているのみで未だ一致した結論はえられていなり。本研究では上記(1),(2)を考慮し速度論的観点からFe-P合金の再結晶過程、再結晶集合組織形成過程とその特徴を定量的に解明することをこころめた。

### 2. 実験方法

昭和電工製電解鉄アトミロンXLを使用しP量を0.002~0.2%の範囲で変えたFe-0.02%C-P合金を真空溶解し150kg鋼塊を作製した。Alは添加せず、C脱酸をおこなってO<sub>2</sub>量を50ppm以下に下げ再結晶にAlNの析出、Oxideの影響が関与しないよう配慮した。これら鋼塊を分塊、熱間圧延(仕上げ温度950°C)し板厚3mmの熱延板を作製した。次にこれらを70%冷間圧延し、ソルトバス中で恒温焼鈍をおこなひ、再結晶過程を光学顕微鏡、電子顕微鏡、集合組織測定によってしらべた。

### 3. 実験結果と考察

3.1. 再結晶挙動; Fig.1は恒温焼鈍時の再結晶率の変化を示す。Pはごく微量でも再結晶を遅滞させ、再結晶温度を上昇させることがわかる。一般に恒温焼鈍時の再結晶の進行は次式で記述される。

$$X = 1 - \exp(-Bt^k) \quad (1) \quad (X \text{は再結晶率, } t \text{は焼鈍時間, } B, k \text{は定数である。})$$

(1)式は  $\ln(1/(1-X))$  と  $t$  の関係を両対数表示すると勾配長の直線がえられることを示している。Fig.2はFig.1の結果をこのように表示し直した結果を示す。0.002%P合金の場合には再結晶粒の衝突が起る再結晶末期を除くと  $k=2$  の理論直線とよく一致する。一方、0.024%P合金では再結晶の途中で  $k=2$  の直線から大きくずれるようになる。また、0.213%P合金ではこのようなずれは再結晶初期がらみとめられ、たんに再結晶が開始すると再結晶は  $k=2.0 \sim 2.5$  の直線に沿って急速に進行する。(1)式は簡単さのゆえに、

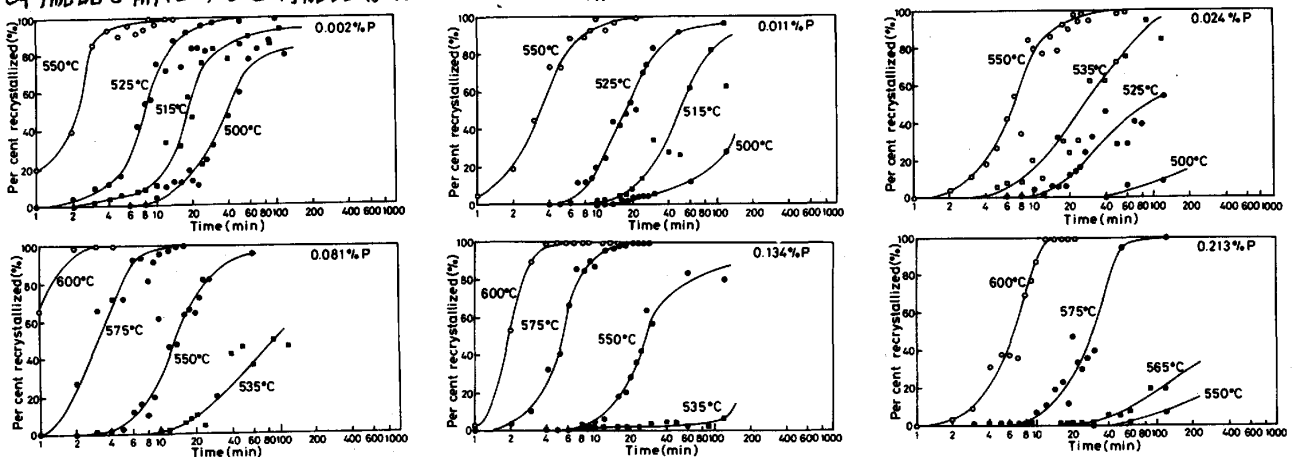


Fig. 1. Recrystallization behaviour of Fe-P alloy cold rolled 70%.

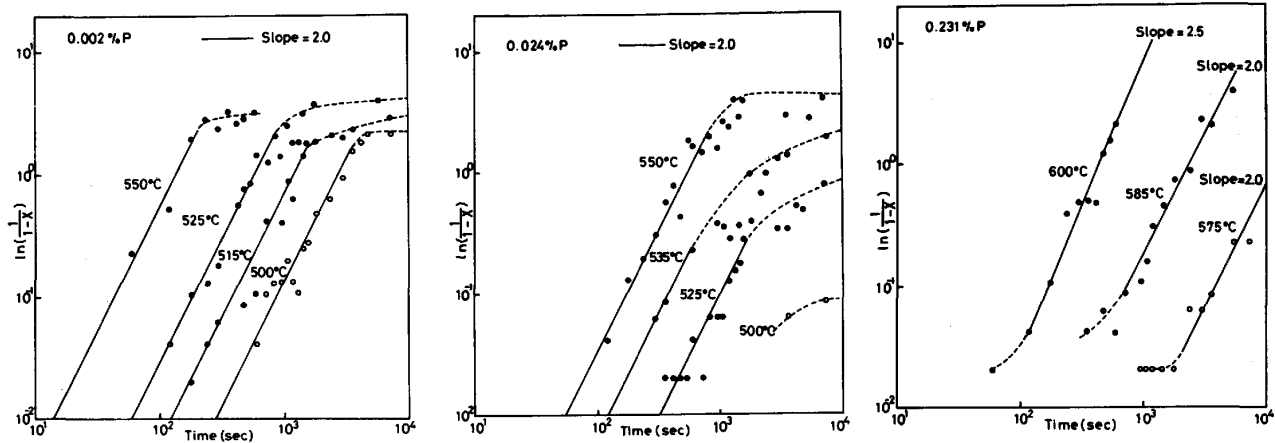


Fig. 2. Log-log plot of the relationship between  $\ln\{1/(1-x)\}$  and  $t$ .

いろいろの理論<sup>9,10)</sup>で説明する。しかし、これらの理論は再結晶核の生成速度 $\dot{N}$ 、成長速度 $G$ 一定<sup>9)</sup>、あるいは $G$ は一定であるが再結晶核生成は再結晶のごく初期に完了してしまうことを仮定しているが、後に示すようにこれらの仮定は実際には成立しないので適用できな。これらに代る理論を目下検討中である。一般に、50%再結晶するのに要する時間 $t_{50}$ と $1/4$ の間には次の関係が成立する。<sup>2,4,8)</sup>

$$1/t_{50} = A \cdot \exp(-Q/RT) \quad (2) \quad (Q \text{ は再結晶の活性化エネルギー, } A \text{ は定数, } R \text{ は気体定数である。})$$

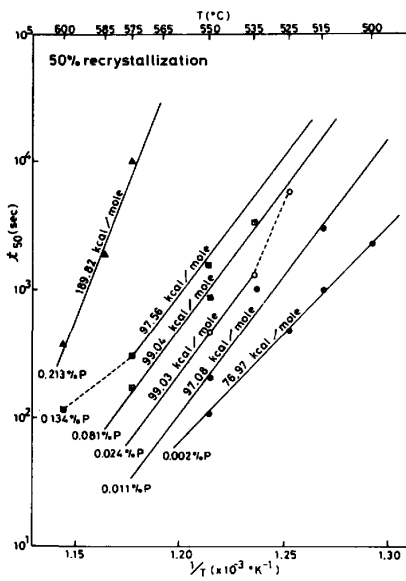


Fig. 3. Relationship between the half time of recrystallization and  $1/T$ .

Fig. 3に示すように0.002% P合金の場合にはこの関係は成立し再結晶の活性化エネルギーは77 kcal/moleという値になる。この値は他の研究結果<sup>2,4)</sup>ともよく一致する。P量が高い合金についても形式的に活性化エネルギーを計算すると100 kcal/moleに近い値がえられた。 $\alpha$ -Fe中のPの拡散の活性化エネルギーは52.3 kcal/moleであるから<sup>11)</sup>Pが単独で再結晶を抑制しているとは考えがたい。0.213% P合金では再結晶の活性化エネルギーとして200 kcal/moleに近い値がえられた。

3. 2. 再結晶核生成; Fig. 4は0.081% P合金を恒温焼鈍した場合に単位面積当りの再結晶粒の個数が時間とともに増加して行く状況を示す。直線部分を内挿すると再結晶核生成の潜伏時間 $t_N$ が求まる。 $t_N$ と $1/4$ の関係から再結晶初期における核生成の活性化エネルギーを計算すると、Pが0.024%以下では79 kcal/mole, 0.081%以上では124 kcal/moleという値がえられ、Pは0.081%以上で核生成を著しく抑制することが明らかとなった。Fig. 4に示す曲線を時間微分すると各焼鈍時間における再結晶核生成速度 $\dot{N}$ がえられる。Fig. 5は550°Cにおける各合金の $\dot{N}$ と焼鈍時間の関係を示す。この図においても核生成におよぼすPの影響は再結晶のごく初期から顕著にみとめられる。0.002% P, 0.213% P合金について $\dot{N}$ の温度依存性をFig. 6に示す。Figs. 5, 6から一般に $\dot{N}$ は、最初直線的に増大し、ピークまたは一定値を示した後、単調に減少することがわかる。同様の傾向は他の研究でもみとめられており<sup>2,8)</sup>加工度が低い場合には最初の立ち上り部が<sup>2,3)</sup>加工度の高い場合は最後の単調減少部が<sup>4)</sup>主としてみとめられている。核生成の温度依存性はFig. 6に示すように0.002% P合金では顕著であるが0.213% P合金では小さい。このことは後者で核生成を抑制している因子が熱的にきわめて安定であることを示している。

3. 3. 再結晶核の成長; Fig. 7は550°Cで恒温焼鈍した場合に観測される最大再結晶粒の直径(平均値)と焼鈍時間の関係を示す。これらの曲線を時間微分すると再結晶核の成長速度 $G$ が求まる。

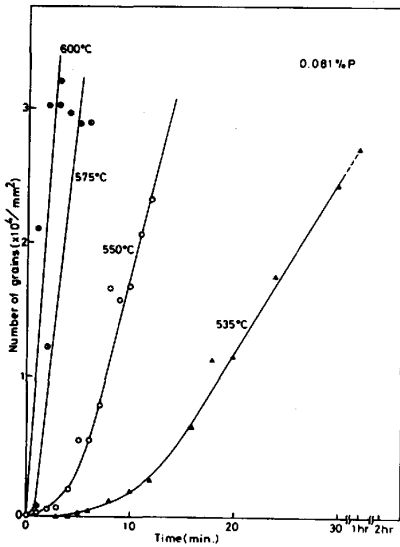


Fig. 4. Number of new grains as a function of annealing time.

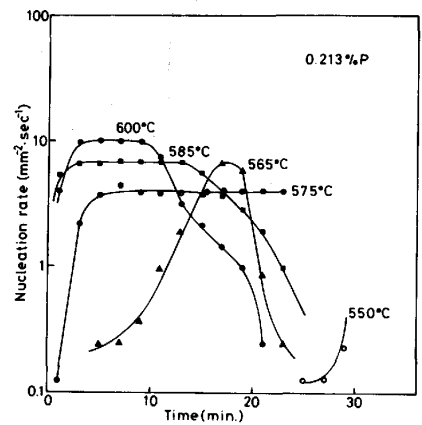
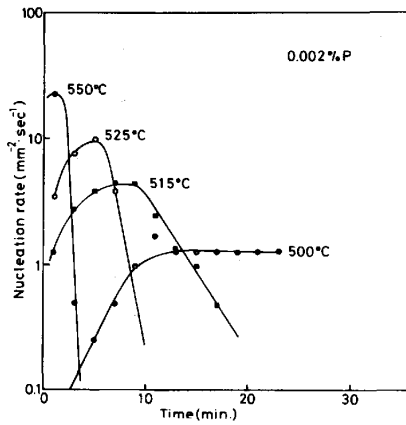


Fig. 6. Temperature dependence of nucleation rate.

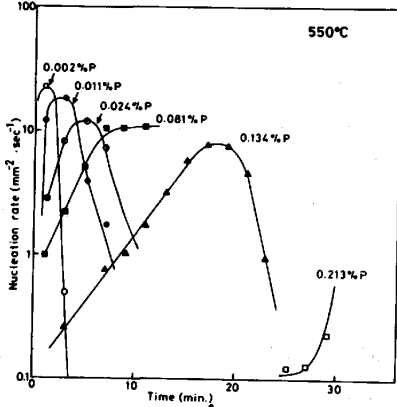


Fig. 5. Effect of P on the nucleation rate of new grain.

Fig. 8 に  $G$  と焼鈍時間との関係を両対数表示して示す。一般に  $G$  は一定値を示した後、勾配3の直線に沿ってすなわち  $G = Kt^{-3}$  の形で減少している。P は再結晶初期から  $G$  を著しく低下させており、P が高いほど  $G$  が一定の領域の高さが低く、幅が広い。このことは P が高いほど再結晶核の成長をより強力に、より長時間にわたって抑制しうることを示している。

一方、 $G$  が減少する部分の勾配には P は影響を与えていない。この部分における  $G$  の減少に対しては、P の粒界移動抑制効果が消失すると同時に P の回復抑制効果も消失し、マトリ

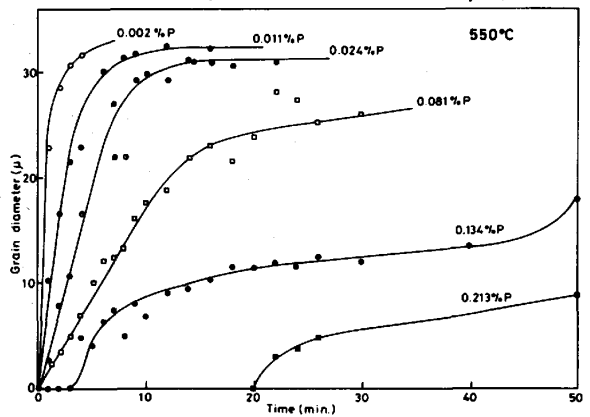


Fig. 7. Relationship between the diameter of the largest recrystallized grain and annealing time.

クスが回復を起すために再結晶の駆動力が急激に減少することが寄与しているものと考えられる。

3. 4. 再結晶集合組織; Fig. 9 は恒温焼鈍で再結晶が完了した時点で氷焼入れした試料の集合組織を示す。P 量が低い場合は  $\{110\}$   $\langle 001 \rangle$  が強いが P 量を増加させると  $\{110\} \langle 001 \rangle$  は減少し  $\{111\} \langle 112 \rangle$  と

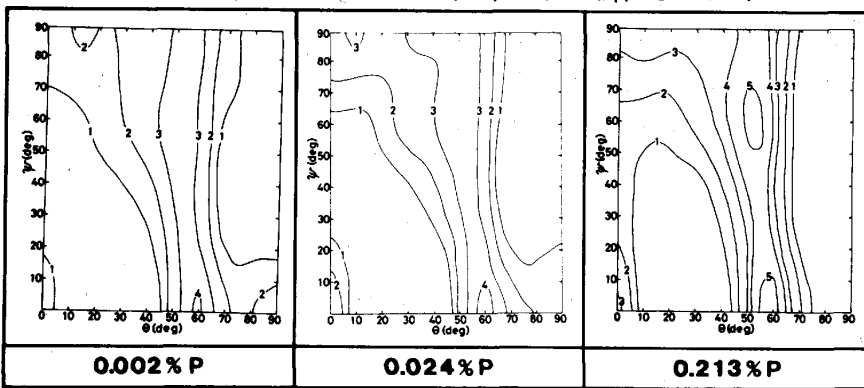


Fig. 9. Effect of P on the recrystallization texture. ( $\phi = 45^\circ$  section)

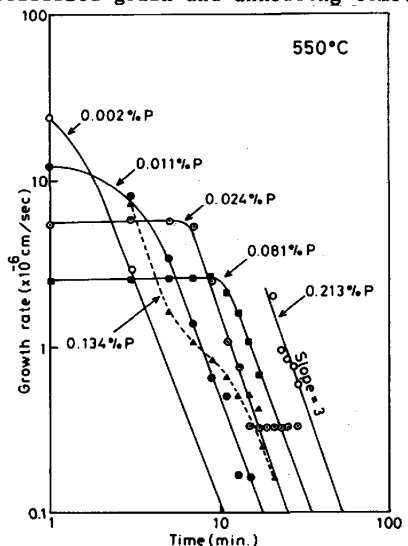


Fig. 8. Effect of P on the growth rate at 550°C.

{100}<011>が増加する。

3. 5. 再結晶過程におけるPの挙動と役割; 575°C×2hrの恒温焼鈍によって再結晶を完了させた後、水焼入れした試料の再結晶粒界上のP, C濃度をAuger電子分光によって測定した。その結果バルクのP濃度が増加すると粒界上のP濃度は上昇し、C濃度は減少することがわかった。従来、バルクのC量を増すと粒界上のC濃度が増加しP濃度が減少することが報告されており<sup>(2)</sup>粒界上でP, Cのsite competitionが起るものと考えられているが、このようにバルクのP濃度を増していった場合にも一見site competitionが起るように見受けられる。ところで、その場合にはバルクのP量が増加し粒界上のC濃度が減少すれば粒内のC濃度は増加するはずである。しかるに同じ試料にフリテ振振動法でSnoek peakを測定してみるとFig. 10に示すごとく粒内に固溶しているCの濃度はバルクのP濃度の増加とともに逆に減少している。これらのことは粒内でCとPが相互作用をもちた例えばP-C complexを形成し自由に動けなくなることを示唆している。この機構によればPの添加量を増すとP-C complexの形成にCが消費され粒界に偏析するC量は減るが、Pの方はCよりも相対的に過剰に添加されるために添加P量の増大とともに粒界に偏析するP量は増加しつづけることになり、site competitionという考えを導入しなくとも実際の現象をうまく説明しうる。P, C間には化学的相互作用とsize効果による相互作用が考えられる。後者に関しては種々の可能性が考えられる。一番単純なものは、PはFeより原子半径が小さいので置換原子位置にあるP原子とFe原子の間にCが侵入型原子として入ればsize mismatchを解消しようという機構であろう。このようなmisfitにもとづくP-C相互作用ないしはP-C complexが転位、粒界、結晶粒界上で実現形成された場合、これらの易動度は著しく低下するため回復、再結晶核の形成、成長が抑制されこれらの活性化エネルギーは上昇するものと考えられる。とくにこの抑制効果は優先的に核生成、成長しやすい{110}<001>方位に対して強く働くためにP添加量の増加とともに{110}<001>が減少し{111}<112>が増加するのであろう。P, C量を広範囲に変えて試験した結果、あるP, C量の組み合わせで{111}<112>再結晶集合組織がもっとも強く発達することが明らかとなった。このことも以上に述べた結果がP原子単独の効果ではなくP-C complexに起因するものという考えを強く支持する。一方、Pが0.1%以上の場合にはリン化合物と思われる析出物粒子や局所的に残存する圧延組織が観察された。このことからこれらの合金ではリン化合物が析出し{100}<011>圧延組織の再結晶を抑制するためにFig. 9に示すごとく再結晶集合組織中の{100}<011>方位が強くなり、析出粒子が熱的に安定なために活性化エネルギーが200kcal/moleをこえるものと考えられる。

#### 4. 結論

Fe-P合金の再結晶核の生成、成長に対してP-C complexの形成、熱的安定性、変質、崩壊が重要な役割りを果していると考えられる。

5. 文献; (1) W.C. Leslie et al; Iron and its dilute solid solution, Interscience Publ, New York, 1963, 119. (2) S.F. Reiter; Trans. AIME, 194(1952), 973 (3) J.K. Stanley; Trans. AIME 162(1945), 116 (4) J.T. Michalak and W.R. Hibbard; Trans. ASM, 53(1961), 331 (5) W.C. Leslie, F.J. Plecity and J.T. Michalak; Trans. AIME, 221(1961), 691. (6) W. C. Leslie, F.J. Plecity and F.W. Hul; Trans. AIME, 221(1961), 982. (7) G. Venturello, C. Antonione and F. Bonaccorso; Trans. AIME, 227(1963), 1433 (8) C. Antonione, G. Della Gatta and G. Venturello; Trans. AIME, 230(1964), 700. (9) W.A. Johnson and R.F. Mehl; Trans. AIME, 135(1939), 416 (10) J.W. Cahn; Acta Met., 4(1956), 449 (11) P.L. Gruzin and V.V. Mural; Fiz. Met. Metalloved; 17(1964), 384 (12) H. Erhardt and H.J. Grabke; Metal Science; 15(1981), 401.

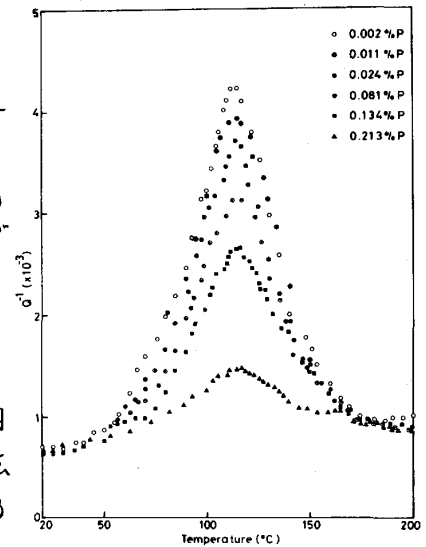


Fig. 10. Effect of P on the height of Snoek peak.