

© 1992 ISIJ

論文

## SUS310 鋼の粒成長過程における3次元粒径分布

松浦 清隆\*・佐藤 弘孝\*<sup>2</sup>・伊藤 洋一\*<sup>3</sup>・成田 敏夫\*<sup>3</sup>

## The Distribution of the Three-dimensional Grain Diameter during the Grain Growth Process of SUS 310 Stainless Steel

Kiyotaka MATSUURA, Hirotaka SATO, Youichi ITOH and Toshio NARITA

## Synopsis :

A new method has been proposed for the estimation of the distribution of the three-dimensional grain diameter in a polycrystalline material from the measured distribution of the two-dimensional grain diameter on the cross section of the material. This method has been applied to the estimation of the three-dimensional grain diameter distribution of SUS310S stainless steel during the grain growth. The three-dimensional and the two-dimensional distributions have been compared.

The three-dimensional grain diameter distribution had the larger average value and the smaller variation coefficient, compared with the two-dimensional grain diameter distribution. The activation energy for the grain growth was larger for the analysis of the three-dimensional average grain diameters than for the two-dimensional analysis, and the value was close to those for the grain boundary diffusion of Fe, Cr and Ni.

**Key words :** grain size distribution; three-dimensions; grain growth; grain size.

## 1. 緒 言

多結晶材の持つ種々の性質がその結晶粒径に強く依存することは古くから知られており、多くの場合、材料性質と結晶粒径の関係は平均粒径を用いて論じられてきた。ところが、Wasen と Warren<sup>1)</sup> は材料中の割れの発生や伝播の予測にとっては平均粒径よりも粒径分布の情報が重要であると指摘している。また、ZnO系バリスター材料の電気特性は、材料全体の平均粒径が微細であっても、その中にわずかの粗大粒が混在するだけで著しく低下することが知られている<sup>2)</sup>。

従って、金属やセラミックスなどの多結晶材料の性質は、結晶粒の平均粒径だけではなく粒径分布にも支配されるといえる。この粒径分布は、材料の切断面上に現れる粒切断面の大きさではなく、立体としての結晶粒の大きさの分布でなければならない。ここまでは、粒径という用語を粒の大きさという意味で用いたが、以後は粒径を結晶粒の球相当径の意味とし、その分布を3次元分布

または3-Dと呼ぶ。また、材料の切断面上に現れる結晶粒断面の円相当径の分布を2次元分布または2-Dと呼ぶ。

Rhines と Patterson<sup>3)</sup> や高山ら<sup>4)</sup> は、純アルミニウムを液体ガリウム中で個々の結晶粒に分離してその粒径を測定した。しかし、この方法を適用しうる材料の種類は限られ、また測定時間がきわめて長い。それゆえ、材料の種類にかかわらず結晶粒径の分布を迅速に評価できる方法の開発が望まれていた。

Takayamaら<sup>5)</sup> は、材料の切断面上で測定された結晶粒の切片長さの分布から3次元粒径分布を評価する方法を提案した。彼らの方法における重要な特徴の1つは、3次元粒径分布が対数正規分布に従うと仮定した点にある。ところが、例えば2次再結晶での異常粒成長過程における3次元粒径分布は対数正規分布とは異なる特殊な分布になるように思える。また、粉末焼結材の粒成長過程における3次元粒径分布は、任意に混合された粉末の大きさに依存して様々であろう。それゆえ、これらの材

平成3年11月22日受付 平成4年5月15日受理 (Received on Nov. 22, 1991; Accepted on May 15, 1992)

\* 北海道大学工学部 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita 13-jo Nishi 8-chome Kita-ku Sapporo 060)

\*<sup>2</sup> 北海道大学工学部(現:東北大学大学院) (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Now Graduate School, Tohoku University)

\*<sup>3</sup> 北海道大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Hokkaido University)

料について3次元粒径分布を評価する際、彼らの方法は有効とは思われない。

これに対して筆者らは、3次元粒径分布の形態にかかわらずこれを迅速に評価できる新しい方法を最近提案した<sup>6)</sup>。本論文の目的は、筆者らの方法を用いて SUS310S ステンレス鋼の粒成長過程における3次元粒径の分布を評価し、その結果を用いて解析された粒成長挙動と従来のように断面上での測定結果に基づいて解析された粒成長挙動を比較することにある。

## 2. 方 法

### 2.1 3次元粒径分布の評価法

本評価法の詳細は筆者らの最近の論文<sup>6)</sup>に述べられているので、概略のみを以下に述べる。

結晶粒の立体形状のモデルとして、Fig. 1 に示す 12 種類の多面体を採用した。数学的に記述されたそれぞれの多面体を任意平面で  $5 \times 10^3$  回切断し、個々の多角形断面の円相当径の頻度分布を得た。その結果の例を Fig. 2 に示す。Fig. 2 の横軸は、多面体の球相当径に対する断面の円相当径の比である。Fig. 2 に示された各多面体の切断面径の分布は、式(1)の関数で近似的に記述しうる。

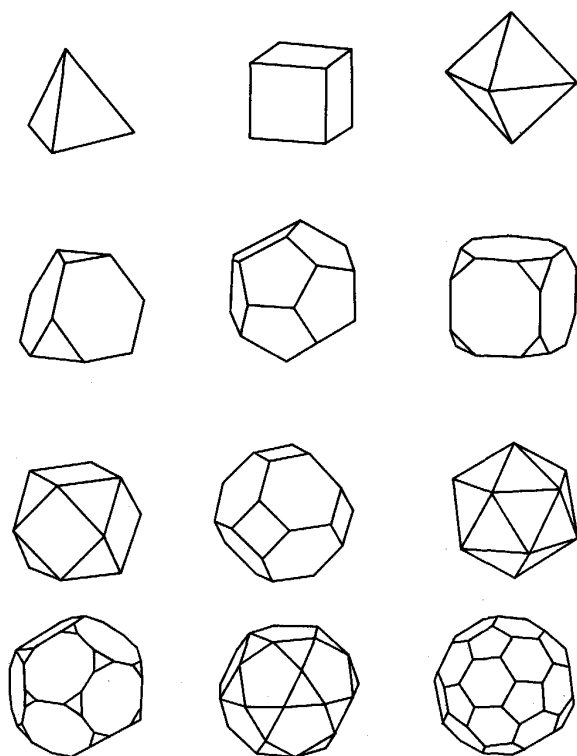


Fig. 1. Twelve types of polyhedra for the grain shape model.

$$P = K \cdot \exp \left[ - \left\{ \ln \frac{d_{Max} - d}{d_{Max} (1 - d_P)} \right\}^2 \right] \dots\dots\dots (1)$$

ここで、

$P$ : 切断面径の確率密度

$d$ : 相対切断面径

$d_{Max}$ : 最大相対切断面径

$K$ : 最大確率密度点の  $P$  座標

$d_P$ : 最大確率密度点の  $d$  座標

である。 $d_{Max}$ ,  $K$ ,  $d_P$  の値は各多面体の面数  $m$  と関連があり、それぞれ式(2)~(4)で表現される。

$$d_{Max} = 0.31 m^{-0.53} + 1.0 \dots\dots\dots (2)$$

$$K = 1.22 m^{0.55} \dots\dots\dots (3)$$

$$d_P = -0.47 m^{-0.63} + 1.0 \dots\dots\dots (4)$$

また、 $m$  は多結晶材の平均粒径  $D_{av}$  に対する個々の粒径  $D$  の比の関数として

$$m = 17 D/D_{av} - 3 \dots\dots\dots (5)$$

と表される<sup>7)</sup>。式(2)~(5)は Fig. 1 に示された 12 種の多面体についての幾何学的計算の結果から導出された。

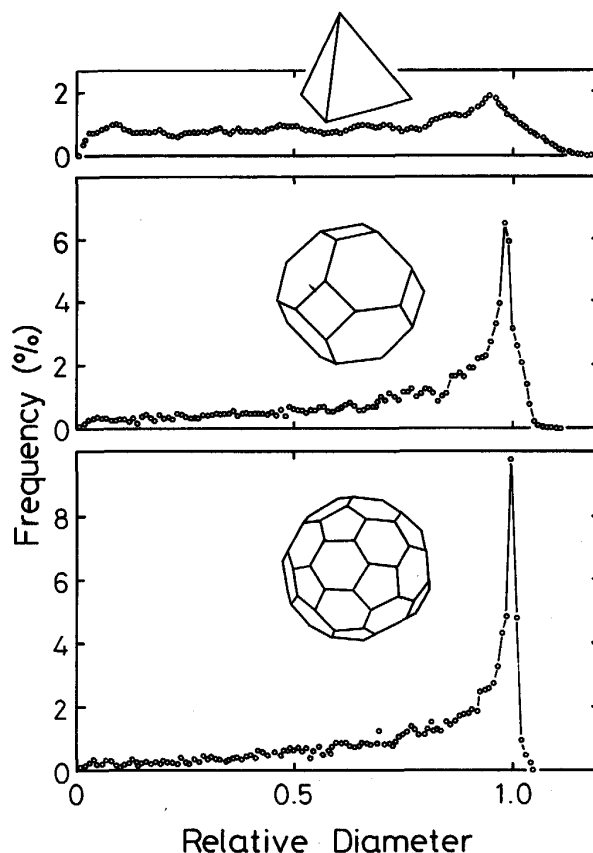


Fig. 2. The distribution of the relative diameter, which indicates the ratio of the circle-equivalent diameter of the cross section to the sphere-equivalent diameter of a polyhedron.

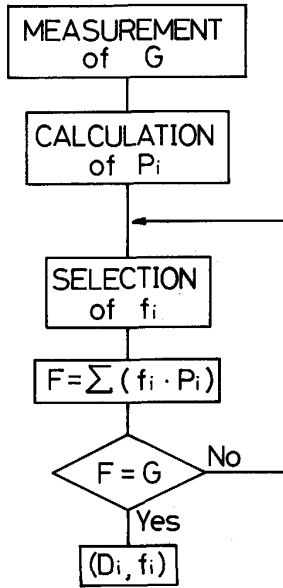


Fig. 3. The flow chart for the estimation of the three-dimensional grain diameter distribution  $(D_i, f_i)$  from the measured two-dimensional distribution  $(G)$  on the cross section of a material.  $P_i$  is the probability density function.

式(1)~(5)によって1つの  $D$  値に対して1つの相対切断面径の分布関数  $P$  が定まる。この分布  $P$  は、1つの粒径  $D$  で完全に整粒組織となっている材料を任意の面で切断したとき、そこで観察される粒切断面の円相当径分布を意味する。粒度度数分布の階級数を  $N$  とすると、材料中に粒径  $D_1$  から  $D_N$  までの結晶粒がそれぞれ  $f_1$  から  $f_N$  までの頻度で混在するとき、その切断面上で測定されるべき2次元粒径分布は

$$F = \sum_{i=1}^N (f_i \cdot P_i) \dots\dots\dots(6)$$

として与えられる。従って、切断面上で実測された2次元粒径分布を  $G$  とするとき、

$$G = F \dots\dots\dots(7)$$

となる  $f_i$  の条件を見つけることにより3次元粒径分布  $(D_i, f_i)$  が求められる。この操作の手順を Fig. 3 に示した。式(7)の成立条件は、分布  $F$  と  $G$  の差の平方和が最小となるまで  $f_i$  を変えて繰り返し計算して求めた。本計算は一般的なパーソナル・コンピュータを用いて行われたが、 $N$  が約 20 で  $f_i$  を 0.01% ずつ変えた場合、3次元粒径分布を計算するのに要した時間は 1 min 以内であった。ただし、 $G$  を対話式で入力したため、これに要した時間を含んでいる。

2・2 ステンレス鋼の粒成長実験

直径 16 mm の SUS310S 市販ステンレス棒鋼から直径 15 mm × 高さ 15 mm の円柱試料を切り出し、Ar 雰

Table 1. The chemical composition of the sample (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
0.02	0.001	1.19	0.027	0.001	24.18	19.22

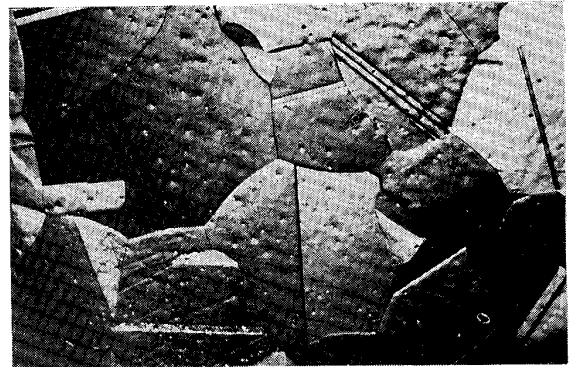


Photo. 1. An austenitic structure of the sample reheated at 1350°C for 5.4 ks.

囲気中で加熱・保持した。保持時間は 1.8~57.6 ks, 加熱温度は 1200~1350°C とした。使用したステンレス鋼の化学成分を Table 1 に示した。Photo. 1 は 1350°C で 5.4 ks 保持された試料の組織の1例である。

試料の長軸に直角な切断面上に現れた結晶粒 200~400 個について、それぞれの面積から円相当径の分布を求めた。ただし、粒内の双晶を除外した画像を解析した。

3. 結 果

粒径分布の例を Fig. 4 に示した。どの時間においても、また切断面上の分布 (2-D) と 3次元分布 (3-D) のいずれにおいても、左側にピークを持ち右側に尾を引く型の分布が見られた。各粒径の頻度について 2-D と 3-D の間で比較すると、ピークより左では 3-D が低く、右では高くなった。

通常の多結晶材の粒径分布は対数正規分布に従うといわれているので、これを確かめるため粒径の自然対数と累積頻度の関係を正規確率紙上にプロットし、その結果を Fig. 5 に示した。この関係は 2-D と 3-D とともに直線的であったことから、いずれも対数正規分布に近い分布であることが確かめられた。しかし、小さい粒径では対数正規分布を表す直線の延長線より頻度が高くなった。

Fig. 6 は平均粒径の増加過程を示す。粒成長速度が初期に速くその後徐々に遅くなるという一般的な粒成長曲線が 2-D と 3-D のいずれにおいても認められたが、

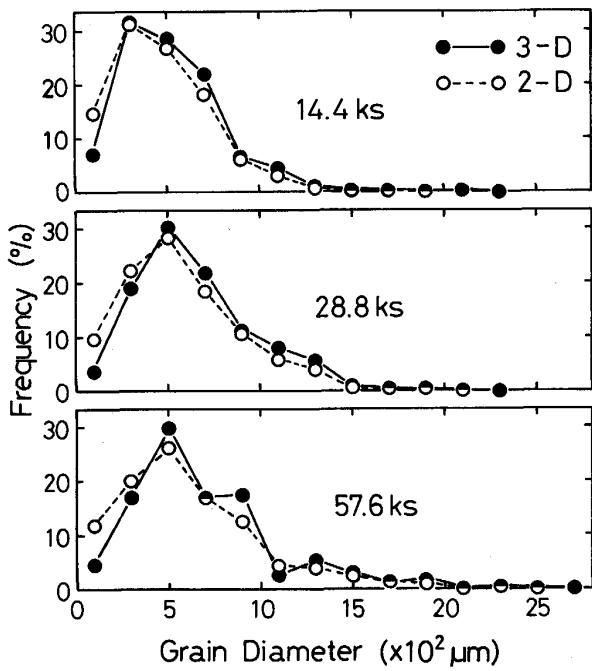


Fig. 4. The measured two-dimensional grain diameter distribution (2-D) and the estimated three-dimensional one (3-D).  
Holding temperature : 1200°C

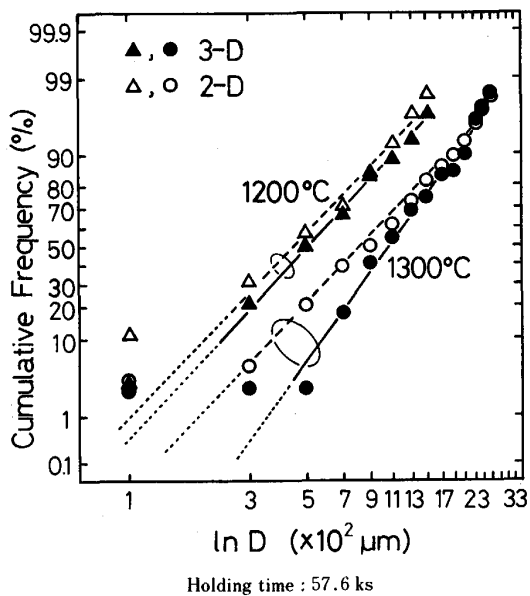


Fig. 5. Grain diameter distributions plotted on a log-normal paper.  
Holding time : 57.6 ks

平均粒径は常に3-Dの方で大きかった。平均粒径は、 $D_{av} = \sum f_i \cdot D_i$ として計算された。

平均粒径  $D_{av}$  と時間  $t$  の間には

$$D_{av} = k \cdot t^n \dots\dots\dots (8)$$

の関係があることが知られており<sup>8)</sup>、 $k$  は速度係数、 $n$  は速度指数と呼ばれる。式(8)は

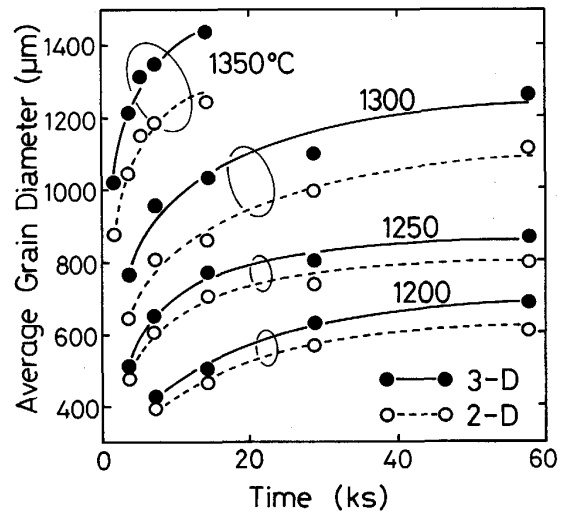


Fig. 6. The average grain diameters versus time during grain growth.

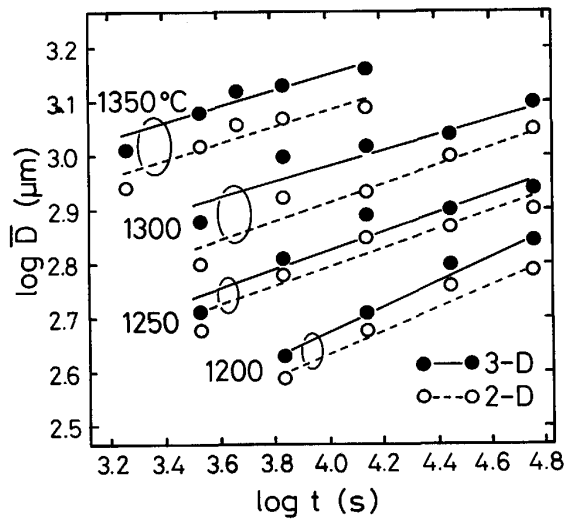


Fig. 7. The relation between the logarithms of the average grain diameters and time.

$$\log D_{av} = \log k + n \cdot \log t \dots\dots\dots (9)$$

と変形され、Fig. 7に示した  $\log D_{av}$  と  $\log t$  の間の直線関係から  $k$  と  $n$  の値が求められる。

Fig. 7の結果を式(9)に当てはめると、いずれの温度においてもまた2-Dと3-Dのいずれにおいても、 $n$ 値は約0.2となった。一方、 $k$ 値は高温ほど大きく、また3-Dの方で大きかった。

$k$ 値と温度の関係は、(10)式のようにアレニウスの絶対反応速度式に従うものと考えられる。なぜなら、粒界移動の素過程はある結晶粒に属する原子が粒界を越えて隣接粒に移動する拡散現象と考えられ、これが熱活性化過程を伴うからである。

$$k = A \cdot \exp(-Q/RT) \dots\dots\dots (10)$$

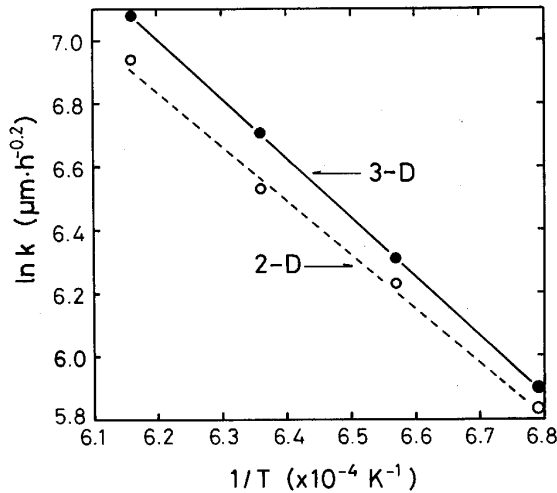


Fig. 8. The relation between the natural logarithm of the growth rate constant and the inverse of the absolute temperature.

ここで、 $A$  は係数、 $Q$  は活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。

Fig. 8 は  $\ln k$  と  $1/T$  の関係を示し、これにより求めた  $Q$  値は、2-D の場合 143.6 kJ/mol、3-D では 156.0 kJ/mol であった。

#### 4. 考 察

##### 4.1 粒径分布の経時変化

Fig. 4 において、最大頻度を示す粒径や最大粒径が時間経過とともに大きくなる傾向は認められたが、時間経過に伴う粒径分布形態の変化過程は明確ではなかった。

分布のばらつきの指標である標準偏差を調べたところ、時間経過に伴って増加した。これは粒成長に伴い分布幅が広がったことを示すが、その原因の中に平均粒径の増加が含まれるので、標準偏差の結果のみから相対的分布幅の変化を知ることはできない。

それゆえ、標準偏差を平均値で除した変動係数の値をもって相対的分布幅を表し、その結果を Fig. 9 に示した。変動係数は粒成長初期に著しく増加し、その傾向はその後徐々にあるが継続した。すなわち、十分な時間経過の後にも粒成長中の相対粒径分布幅は徐々に広がる傾向が認められた。

定常粒成長の定義には、平均粒径が増加する間に粒径分布の変化がないことが含まれる<sup>9)</sup>。この意味においては、本実験結果は定常粒成長を示すものではなかった。粒成長中に粒径分布が変化する原因として、第2相粒子や集合組織の影響がこれまで挙げられている<sup>10)~12)</sup>。その他には、次のような原因も考えられる。粒界の持つ界

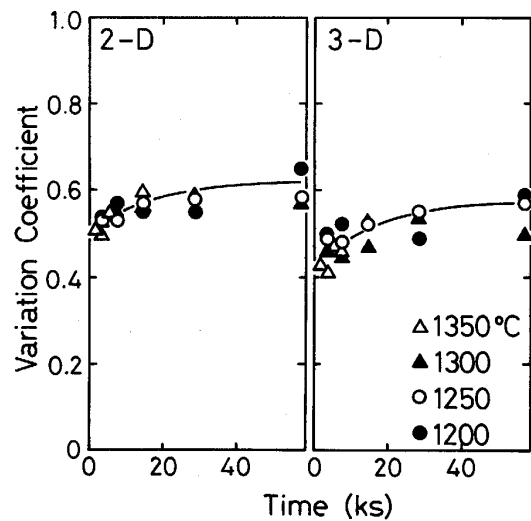


Fig. 9. The change in the variation coefficients, which is the ratio of the standard deviation to the average value.

面エネルギーは隣接粒間の方位差に依存するので、その値は粒界ごとに異なる。高エネルギーの粒界ほど速く移動するので<sup>7)13)14)</sup>、これらの粒界が優先的に消滅すると考えられる。その結果、粒成長中に粒界性格分布の変化が起こり、これが粒径分布変化の1つの原因になりうると考えられる。

##### 4.2 粒成長速度指数

Fig. 6, Fig. 7 および式(9)から、本実験結果における粒成長指数  $n$  は約 0.2 となった。この値は 2-D と 3-D にかかわらず同じであった。

$n$  値は材料の持つ組織と関連して変化し、単相組織の場合では 0.5、析出相を含む組織では 0.33、二相組織では 0.25 といわれている<sup>15)</sup>。本実験結果における  $n$  値は、これらの中では二相組織の値に近い。しかし、本実験で用いられた材料は、Photo. 1 に明らかなようにオーステナイト単相組織である。それにもかかわらず  $n$  値が小さくなった原因として、析出物による pinning effect や溶質の粒界偏析による drag effect を当初考えた。しかし TEM 観察の結果、粒界析出物は認められなかった。また Table 1 の組成から考えると、drag effect が  $n$  値を著しく低下させるほど大きいとは思われない。

本材料の組織が通常の単相組織と異なる点は、結晶粒内に双晶を含むことである。本実験結果における  $n$  値が通常の単相組織の場合と比べて小さくなった原因を、双晶の存在と関連づけて以下のように考察した。双晶境界が母相粒界と交わる部分を詳しく観察すると、Photo. 2 に示したように母相粒界がわずかに屈折して3重点を形成している様子が認められた。3重点に集まる3つの

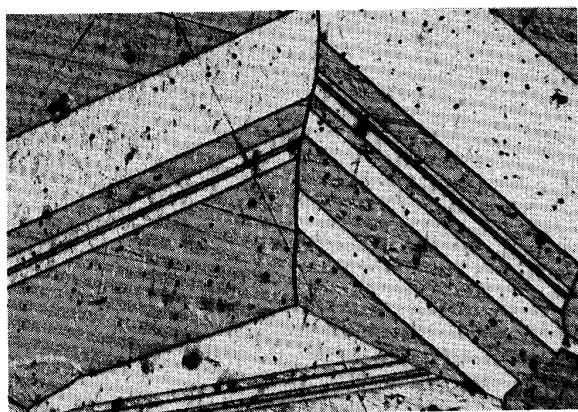


Photo. 2. Grain boundaries intersecting the twin boundaries in the sample reheated at 1300°C for 43.2 ks.

境界線のなす角の釣り合いから、母相粒界に比べて双晶境界の界面エネルギーはきわめて小さいことが推測できる。粒界の移動速度はその界面エネルギーに比例するので<sup>7)13)14)</sup>、双晶境界の移動速度は非常に小さいと思われる。Photo. 2に見られるように多数の双晶境界に拘束された母相粒界が移動するとき、この速度の遅い双晶粒界は母相粒界の移動速度を小さくすると考えられる。

式(8)から平均粒径の変化速度は  $knt^{n-1}$  となるので、上述のように粒界移動速度が小さいことは  $k$  と  $n$  のいずれかの値が小さいという結果を生ずる。 $k$  は粒界拡散係数や粒界の界面エネルギーと関連するといわれている<sup>16)</sup>。母相粒界が持つこれらの値は双晶界面との交差によってはあまり変わらないように思われるので、双晶の存在は直接的には  $k$  値に影響しないと思われる。このように  $k$  値が変わらないとすると、双晶の存在による平均粒成長速度の減少の結果は  $n$  値の減少として現れなければならない。

徐と酒井<sup>17)</sup>は純銅の粒成長挙動を調査し、双晶を含む場合の成長速度が遅いことを報告した。また、高山ら<sup>18)</sup>は粒内に双晶を含む二相合金の粒成長過程を調べ、その速度指数が通常の二相合金の値より小さくなったことを示した。これらの結果は、本実験結果と符号するのであった。

#### 4.3 粒成長速度係数

Fig. 8に見られるように、 $k$  値の温度依存性は式(10)の関数に従うことが知られた。この式に基づいて得られた活性化エネルギー値は、2-Dの場合 143.6 kJ/mol、3-Dでは 156.0 kJ/molであった。これらの値は、Table 2に示したように、ステンレス鋼に含まれる基本元素の

Table 2. The values of the activation energy for the diffusion of Fe, Cr and Ni (kJ/mol).

Element	Volume	Grain boundary
Fe in 20Cr-25Ni	284.2	180.0 <sup>19)</sup>
Cr in 20Cr-25Ni	246.1	187.1 <sup>19)</sup>
Ni in $\gamma$ -iron	280.5	176.2 <sup>20)</sup>

粒界拡散のための活性化エネルギー値に近かった。この結果は、粒界移動が粒界拡散に律速されるとしたTurnbull<sup>16)</sup>の考え方を支持する結果であった。

#### 4.4 2-Dと3-Dの比較

3-Dでは2-Dと比べて平均値が大きく(Fig. 6)、分布の広がりが小さくなった(Fig. 9)。この傾向は、Fig. 2から容易に理解される。Fig. 2では、3-Dの相対粒径が1.0であるのに対して2-Dの粒径のほとんどはそれ以下の値として現れるので、平均値は前者で大きくなる。また、3-Dでの1つの結晶粒に対する粒径は単一であるのに対して2-Dの粒径は0から  $d_{Max}$  まで広がっているので、分布の広がりは後者で大きくなる。このような3-Dと2-Dの本質的な相違から、両者の分布における平均値や分布の広がりの相違が理解される。

Fig. 8の結果は、粒成長係数がどの温度においても3-Dで大きく、またその温度依存性を示す活性化エネルギーが3-Dで大きいことを示した。これらは、Fig. 6に見られるように、平均粒径が2-Dに比べて常に3-Dで大きいことや両者の差が高温ほど大きくなることによる。

4.3節で述べたように、粒成長のための活性化エネルギーはステンレス鋼中の基本元素の粒界拡散の活性化エネルギーに近かった。しかも、2-Dよりも3-Dでの値がより近かった。それゆえ、粒成長過程の解析は3次元の粒径に基づいて行われなければならないといえる。

Fig. 4に示した3-Dと2-Dの粒径分布は基本的には差がなく、Fig. 5で示されたようにいずれも対数正規分布に近いものであった。しかし、Fig. 4の結果のみから3次元粒径の分布は常に切断面上での分布に近いと考えるのは誤りである。例えば、Fig. 2に示した切断面上での粒径分布は0から  $d_{Max}$  の範囲にわたっているが、3次元的には1.0なる直径を持つ結晶粒だけが存在し、分布の広がりはない。すなわち、整粒組織では切断面上での粒径分布と3次元におけるものとは著しく異なると考えなければならない。Fig. 4において両者の分布が近くなった原因は、本実験材料における3次元粒径の分布が微細粒から粗大粒まで広い範囲にわたっているためである。

## 5. 結 言

多結晶材料の切断面上で測定された結晶粒断面の円相当径分布から3次元粒径(球相当径)の分布を計算する手法を紹介し, これを用いてステンレス鋼の粒成長過程における3次元粒径の分布変化を調査した. その結果, 以下の結論が得られた.

1) 切断面上での円相当径分布と比べて, 3次元粒径の分布は大きな平均値と小さな変動係数(平均値に対する標準偏差の比)を持つものであった.

2) 3次元粒径の平均値から求めた粒成長の活性化エネルギーは, ステンレス鋼中の Fe, Cr, Ni の粒界拡散の活性化エネルギーの値に近かった.

## 文 献

- 1) Wasen and Warren: *Mater. Sci. Technol.*, **5** (1989), p. 222
- 2) 化学総説 No. 37 (日本化学会編) (1982), p. 190 [学会出版センター]
- 3) F. N. Rhines and B. R. Patterson: *Metall. Trans. A*, **13** (1982), p. 985
- 4) 高山善匡, 杜澤達美, 加藤 一, 白井 寛: *軽金属*, **40** (1990), p. 612
- 5) Y. Takayama, N. Furushiro, T. Tozawa, H. Kato and S. Hori: *Mater. Trans. JIM*, **32** (1991), p. 214
- 6) K. Matsuura and Y. Itoh: *Mater. Trans. JIM*, **32** (1991), p. 1034
- 7) K. Matsuura and Y. Itoh: *ISIJ Int.*, **31** (1991), p. 366
- 8) O. O. Miller: *Trans. Am. Soc. Met.*, **43** (1951), p. 260
- 9) J. B. Byrne 著, 小原嗣朗訳: 回復および再結晶 (1968), p. 101 [丸善]
- 10) 高山善匡, 杜澤達美, 加藤 一, 加藤慎一, 古城紀雄, 堀 茂徳: *日本金属学会誌*, **52** (1988), p. 465
- 11) 高山善匡, 杜澤達美, 加藤 一, 古城紀雄, 堀 茂徳: *日本金属学会誌*, **53** (1989), p. 164
- 12) 高山善匡, 杜澤達美, 加藤 一, 勝又千尋, 古城紀雄, 堀 茂徳: *日本金属学会誌*, **52** (1988), p. 579
- 13) M. Hillert: *Acta Metall.*, **13** (1965), p. 227
- 14) O. Hunderi and N. Ryum: *Acta Metall.*, **29** (1981), p. 1737
- 15) 西沢泰二: *鉄と鋼*, **70** (1984), p. 1984
- 16) D. Turnbull: *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, **191** (1951), p. 661
- 17) 徐 洲, 酒井 拓: 日本金属学会第 108 回大会講演概要 (1991), p. 261
- 18) 高山善匡, 杜澤達美, 加藤 一, 古城紀雄, 堀 茂徳: *日本金属学会誌*, **53** (1989), p. 273
- 19) R. A. Perkins, R. A. Padgett Jr. and N. K. Tunali: *Metall. Trans.*, **4** (1973), p. 2535
- 20) 第 3 版鉄鋼便覧, I 基礎 (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 343 [丸善]