

# 低炭素鋼におけるTiN上のフェライト核生成に及ぼすTiNサイズの影響

森影 康\*・大井 健次\*・川端 文丸\*・天野 慶一\*

Effect of TiN Size on Ferrite Nucleation on TiN in Low-C Steel

Yasushi MORIKAGE, Kenji OI, Fumimaru KAWABATA and Keniti AMANO

**Synopsis :** The ferrite nucleation model based on a classical nucleation theory for a rectangular TiN was derived to clarify its nucleation potency. The calculation revealed that a ferrite nucleates most easily on the facets of TiN rather than on its edges, corners, and austenite grain boundary and also indicated that the minimum size of TiN exists being influenced by the chemical driving force. These theoretical findings were confirmed experimentally for the TiN precipitate in low C-steel. The minimum size of TiN which has the potency of a ferrite nucleation was experimentally determined for various chemical driving force conditions by measuring the maximum size distribution of TiN which existed in the not transformed austenite at transformation temperature. These values showed a good agreement with the calculated ones.

**Key words :** inclusion ; phase transformation ; TiN ; intragranular ferrite ; ferrite nucleation ; low carbon steel.

## 1. 緒言

溶接構造用鋼の溶接熱影響部(HAZ)や中炭素鋼の母材において、組織微細化による靱性向上の観点から、鋼中の介在物のピン止め効果によるオーステナイト粒制御や、介在物や析出物からの粒内変態制御が利用されている<sup>1-5)</sup>。特に、HAZにおける介在物や析出物を核としたフェライト生成については、船越ら<sup>1)</sup>が低C系溶接構造用鋼において鋼中のREMオキシサルファイド上に析出したBNが粒内フェライトの形成に寄与していることを明らかにしたほか、HAZや母材において鋼中のTiN、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnS、VNなどの介在物や析出物あるいはそれらの複合物がポリゴナルフェライトあるいはアシキュラーフェライトの核生成に有効<sup>2-8)</sup>であることが明らかにされている。

しかし、これら鋼中の介在物や析出物からのフェライト核生成に関し、介在物や析出物のサイズのフェライト生成に及ぼす影響についての研究は少なく、わずかに金沢ら<sup>9)</sup>やKrauklisら<sup>10)</sup>の研究があるのみである。金沢ら<sup>9)</sup>は390~590MPa級鋼のHAZにおいて鋼中に存在する微細TiNの分布が密である場所がポリゴナルフェライト核の発生位置であると述べている。一方、Krauklisら<sup>10)</sup>は低C系溶接金属に存在する球体の(Ti, Mn)系酸化物がある大きさ以上のときにアシキュラーフェライトの核生成サイトとなることを示している。これらの2つの研究結果は相反するものであり、介在物や析出物からのフェライト核生成に及ぼすそれらのサイズの影響は必ずしも明確になっていない。

本研究では、フェライト核生成に有効とされる低C鋼中のTiN<sup>7,8,10)</sup>について、そのフェライト核生成に及ぼすサイズ効果を古典的核生成理論に基づいた計算および実験により定量的に考察した。

## 2. TiN上へのフェライト生成のモデル化と臨界TiNサイズ

### 2.1 古典的核生成理論によるエネルギー変化の計算

Fig. 1に示すオーステナイト中のTiNの面上にフェライトが半径 $r$ でかつ断面の接触角 $\theta$ で核生成したときの系の自由エネルギー変化 $\Delta G$ は、古典的核生成理論によれば

$$\Delta G = \Delta G_V \cdot V + \sigma + \varepsilon_a \cdot V - \varepsilon_x \cdot V \quad \dots\dots\dots (1)$$

である。ここで、 $\Delta G_V$ は変態駆動力であり、フェライトの体積 $V$ は簡単な幾何学により

$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \frac{(1 - \cos\theta) \cdot (2 + \cos\theta)}{4} \quad \dots\dots\dots (2)$$

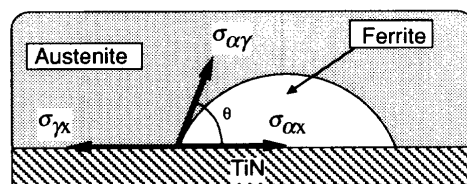


Fig. 1. Ferrite nucleation model on TiN plane.

平成9年9月22日受付 平成10年3月20日受理 (Received on Sep. 22, 1997; Accepted on Mar. 20, 1998)

\* 川崎製鉄(株) 技術研究所 (Technical Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-ori Mizushima Kurashiki 712-8074)

となる。

$\sigma$ はフェライトが核生成したときの界面エネルギー変化の項である。 $\sigma_{\gamma\chi}$ ,  $\sigma_{\alpha\chi}$ ,  $\sigma_{\alpha\gamma}$ をそれぞれオーステナイトとTiN, フェライトとTiN, フェライトとオーステナイトの単位面積当たりの界面エネルギーとすると, 表面張力のつり合いの式 $\sigma_{\alpha\gamma} \cdot \cos\theta = \sigma_{\gamma\chi} - \sigma_{\alpha\chi}$ と, 生成したフェライトの表面積計算により $\sigma$ は

$$\begin{aligned} \sigma &= \pi r^2 \sin 2\theta \cdot (\sigma_{\alpha\chi} - \sigma_{\gamma\chi}) + 2\pi r \cdot r(1 - \cos\theta) \sigma_{\alpha\gamma} \\ &= 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma_{\alpha\gamma} \cdot \frac{(1 - \cos\theta) \cdot (2 + \cos\theta)}{4} \dots\dots (3) \end{aligned}$$

とあらわせる。

式(1)の最後の2項は歪エネルギー項であり, TiN上へのフェライトの核生成においては2種の歪エネルギーを考慮する必要がある。第1はフェライト生成によりフェライトおよびオーステナイトに生ずる歪エネルギー項, 第2はTiN周囲のオーステナイトの歪エネルギーがフェライト析出により緩和される項である。

$\epsilon_a$ をフェライトの体積膨張により生じる歪みエネルギーとする。W.F.Lange, IIIら<sup>11)</sup>の計算によると0.13mass%(以後%)C材での $\epsilon_a$ の値は $2.98 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ である。例えば, 0.08%C-1.4%Mn鋼の923Kにおける $\Delta G_V$ を, 正則固溶体近似でパラ平衡を仮定してThermo-calc<sup>12)</sup>で計算すると $-426 \text{ J/mol}$ ( $=61 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ )となり, 歪みエネルギーはこの値に比べて十分小さい。

$\epsilon_x$ を, TiN析出後の冷却過程に母相との熱膨張率差による熱応力が周囲のオーステナイト相に生じさせる歪エネルギーとする。 $\epsilon_x$ をTiNと母相からの距離によらず一定とすると体積Vのフェライトの析出による歪みエネルギー緩和量は $\epsilon_x \cdot V$ となる。TiN周囲のオーステナイト中の歪みエネルギーは塑性論を考慮した計算によると $10 \text{ J/mol}$ 以下<sup>13)</sup>であり, この値も $\Delta G_V$ に比べて十分小さい。

従って以下ではTiN上にフェライトが核生成する際のTiNのサイズ効果を, 歪エネルギーの項を無視して考察する。

## 2・2 TiNからのフェライト核生成モデル

Fig. 2の(a)~(c)に示すように直方体のTiN上でのフェライト核生成サイトは, 面(on facet)のほか, 辺(on edge), 角(at corner)の3カ所となり, さらにTiN粒子を完全に包み込んで生成する場合(wrapping type)も考えられ, これを

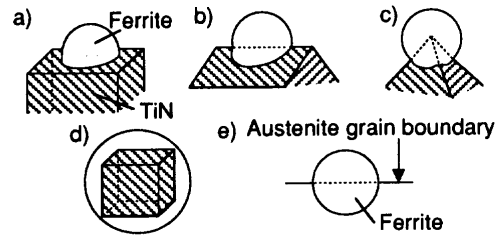


Fig. 2. Models of ferrite nucleation on a rectangular TiN and austenite grain boundary. (a) on facet, (b) on edge, (c) at corner, (d) wrapping type, (e) at grain boundary

Table 1. Calculated  $\Delta G_V \cdot V$  and interfacial energy change for various intragranular ferrite nucleation sites and austenite grain boundary.

Type	$\Delta G_V \cdot V$
a) on facet	$\frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \frac{(1 - \cos \theta) \cdot (2 + \cos \theta)}{4} \cdot \Delta G_V$
b) on edge	$\left\{ \frac{4}{3} \pi r^3 - \frac{\pi}{4} \int_{-R \sin \theta}^{R \sin \theta} (\sqrt{R^2 - x^2} + R \cos \theta)^2 dx \right\} \Delta G_V$
c) at corner	$\left\{ \frac{4}{3} \pi r^3 - \frac{\pi}{4} \int_{-R \cos \theta}^{R \sin \theta} (\sqrt{R^2 - x^2} + R \cos \theta)^2 dx \right\} \Delta G_V$
d) wrapping precipitates	$\frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_V - \frac{4}{3} \pi \cdot r_{inc}^3 \cdot \Delta G_V$
e) at austenite grain boundary	$\frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_V$

Type	$\sigma$
a)	$4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma_{\alpha\gamma} \cdot \frac{(1 - \cos \theta) \cdot (2 + \cos \theta)}{4}$
b)	$(\sigma_{\alpha\chi} - \sigma_{\gamma\chi}) \left[ 2R^2 \left\{ \pi - \frac{1}{2}(2\theta - \sin 2\theta) \right\} \right] + \sigma_{\alpha\gamma} \left[ 4\pi r^2 - \frac{\pi}{2} \int_{-R \sin \theta}^{R \sin \theta} (\sqrt{R^2 - x^2} - R \cos \theta) \sqrt{1 + \frac{d}{dx} \{ (\sqrt{R^2 - x^2} + R \cos \theta)^2 \}} dx \right]$
c)	$(\sigma_{\alpha\chi} - \sigma_{\gamma\chi}) \left[ \frac{3}{2} \left\{ R(\sin \theta + \cos \theta) \right\}^2 + \frac{R^2}{2} \left\{ \left( \frac{3}{2} \pi - 2\theta \right) - \sin \left( \frac{3}{2} \pi - 2\theta \right) \right\} \right] + \sigma_{\alpha\gamma} \left[ 4\pi r^2 - \frac{\pi}{2} \int_{-R \cos \theta}^{R \sin \theta} (\sqrt{R^2 - x^2} - R \cos \theta) \sqrt{1 + \frac{d}{dx} \{ (\sqrt{R^2 - x^2} + R \cos \theta)^2 \}} dx \right]$
d)	$4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma_{\alpha\gamma} - 4\pi \cdot r_{inc}^2 \cdot (\sigma_{\alpha\chi} - \sigma_{\gamma\chi})$
e)	$3\pi \cdot r^2 \cdot \sigma_{\alpha\gamma}^*$

$r$ : Nuclear radius,  $r_{inc}$ : Inclusion radius,  $x$ : displacement on the interface between ferrite and TiN  
 $R = r \sin \theta$ ,  $\sigma_{\gamma\chi} - \sigma_{\alpha\chi} = \sigma_{\alpha\gamma} \cos \theta$ , \* assumed that  $\sigma_{\alpha\gamma} = \sigma_{\gamma\gamma}$

Fig. 2 (d)に示す。また, Fig. 2 (e)にはフェライトがオーステナイト粒界へ球状に核生成した場合のモデルを示す。

TiNの面上でのフェライト核生成は, (1)式で記述されるTiNとオーステナイトの無限界面のモデルを有限界面として取り扱えばよい。一方TiNの辺および角でのフェライト核生成については, フェライトがTiNの辺あるいは角を跨いで対称に生成すると仮定すると, 簡単な幾何学によりフェライトの体積および界面の面積が計算できる。

Table 1に, TiNの面, 辺, 角でのフェライト核生成およびフェライトがTiNを包み込んで核生成する場合, さらにオーステナイト粒界からフェライトが核生成する場合<sup>14)</sup>の式(1)の第1項 $\Delta G_V \cdot V$ および第2項 $\sigma$ の計算式を示す。

2・3 臨界TiNサイズ( $l_{crit}$ )

0.08%C-1.4%Mn鋼が953Kでフェライト変態するときの, 変態駆動力 $\Delta G_V$ を $-50 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ として, Fig. 2で仮定した4種の核生成サイトモデルに対して数値計算した $\Delta G$ を, オーステナイト粒界で核生成する場合の $\Delta G$ <sup>14)</sup>と比較してFig. 3に示す。この計算において界面エネルギーは, FeおよびTiNのヤング率, 熱膨張係数および格子定数を用いてmisfit<sup>15)</sup>に基づいて計算した構造的エネルギー<sup>8)</sup>およびVlackによる実験値<sup>16)</sup>を用い,  $\sigma_{\alpha\gamma} = 1.003 \text{ (J/m}^2\text{)}^8)$ ,  $\sigma_{\alpha\alpha} = 0.626 \text{ (J/m}^2\text{)}^8)$ ,  $\sigma_{\alpha\gamma} = 0.612 \text{ (J/m}^2\text{)}^{16)}$ とした。また, フェライトがTiNを包み込んで核生成する場合のTiNの短辺の長さは20nmとした。

界面エネルギーは化学的エネルギーと構造的エネルギーから構成される。界面への化学的な寄与に関してはZhangら<sup>17)</sup>が論じており, 化学的エネルギーは構造的エネルギーより大きな値である可能性を示している。一方, Russellら<sup>18)</sup>によって導出された化学的エネルギーの値は構造的エネルギーの値に比べ小さい<sup>8)</sup>。ここでは界面エネルギーの値は構造的エネルギーのみを用いた。

TiNの辺あるいは角からフェライト核生成する場合およびフェライトがTiNを包み込む場合の極大値 $\Delta G_{crit}$ は, オーステナイト粒界でのフェライト核生成における $\Delta G_{crit}$ よりも大きくなる。TiN上での4種のフェライト核生成サイトモデルを比較すると, TiNの面上から生成するとき $\Delta G_{crit}$ が最も小さくなる。従って以下では, フェライトはTiNの面

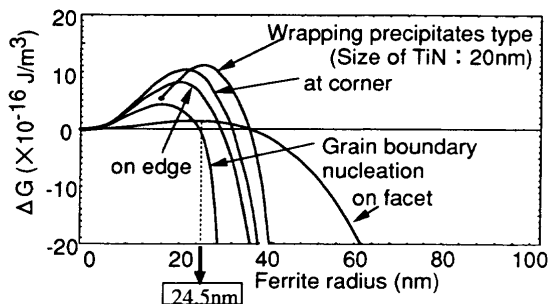


Fig. 3. Energy variation with ferrite radius for various nucleation site models on rectangular TiN precipitates. ( $\Delta G_V = -50 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ )

上で優先的に核生成するとして, 粒内フェライト生成に及ぼすTiNのサイズの影響を考察する。

(1)式をrについて微分して0とおくと, TiNの面上へのフェライト核生成における $\Delta G_{crit}$ と $r_{crit}$ (フェライト臨界半径)は(4)式および(5)式となる,

$$\Delta G_{crit} = 4\pi(\sigma_{\alpha\gamma})^3(1 - \cos\theta)(2 + \cos\theta) / 3(\Delta G_V)^2 \dots (4)$$

$$r_{crit} = -2\sigma_{\alpha\gamma} / \Delta G_V \dots (5)$$

0.08%C-1.4%Mn鋼が953Kで変態するときの $\Delta G_V = -50 \times 10^6 \text{ (J/m}^3\text{)}$ と $\sigma_{\alpha\gamma} = 0.612 \text{ (J/m}^2\text{)}$ より,  $\Delta G_{crit} = 1.52 \times 10^{-16} \text{ J/m}^3$ ,  $r_{crit} = 24.5 \text{ nm}$ となる。

直方体のTiNの一辺の長さを $l$ で表すと, 核生成の条件は $l \geq 2 \cdot r_{crit}$ であり, フェライト核生成できるTiNの最小サイズ(以下臨界サイズ,  $l_{crit}$ )は

$$l_{crit} \equiv 2 \cdot r_{crit} = -4 \cdot \sigma_{\alpha\gamma} / \Delta G_V \dots (6)$$

となる。すなわちTiNがフェライト核生成機能を持つためにはある大きさ以上必要であり, その大きさは $\Delta G_V$ によって変化する。以下ではこの臨界サイズの存在を実験的に検証した。

3. TiNの臨界核生成サイズの測定

3・1 実験方法

$\Delta G_V$ を変化させるため, 鋼のC量と変態温度を変化させた。供試鋼の化学組成をTable 2に示す。後述の変態実験の前に, TiNを粗大化するため1623Kで18ks加熱保持後炉冷する熱処理を施した。

まず, TiNを核としたフェライト生成を確認するため, A鋼から $3\text{mm}^{\phi} \times 10\text{mm}^h$ の試験片を採取し, 高周波誘導加熱式熱膨張測定装置(FORMASTOR-F)によりFig. 4 (a)に示すようにフェライト変態開始直後に急冷する熱処理を行った。各試験片について粒内フェライト中に存在するTiNを, 加速電圧200kVの透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した。

次に, TiNの臨界サイズと $\Delta G_V$ の関係を明らかにするためAおよびB鋼を用いてFig. 4 (b)に示すように等温変態完了後急冷によって組織を凍結した。変態完了は, 等温変態に伴う熱膨張変化が飽和した時点とした。これらの変態条件の $\Delta G_V$ をThermo-calcで計算するとそれぞれ $-65 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ,  $-37 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ である。B鋼では923K(条件Ba)で60s保

Table 2. Chemical compositions of steels (mass%).

Steel	C	Si	Mn	S	Al	Ti	N	Ar <sub>3</sub> (K)*
A	0.08	0.22	1.49	0.0013	0.002	0.05	0.023	963
B	0.16	0.20	1.40	0.0013	0.002	0.05	0.020	931

\* austenite / ferrite transformation temps. for continuous cooling at 1K/s.

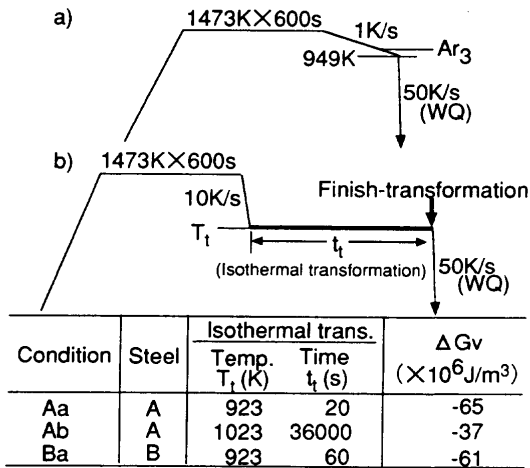


Fig. 4. Heat treatments for observing ferrite nucleation from TiN.

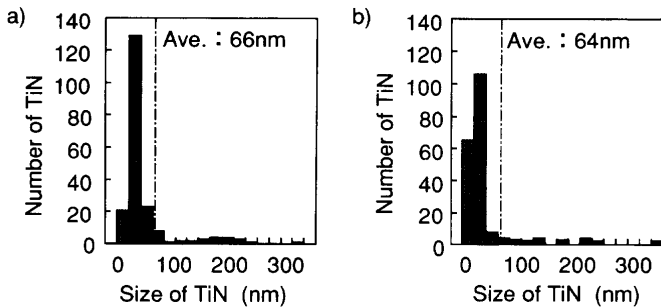


Fig. 5. Distribution of TiN particles in, (a) steel A, and, (b) steel B; both steels were furnace-cooled after keeping at 1623K for 36ks.

持とした。この $\Delta G_v$ は $-61 \times 10^6 \text{J/m}^3$ である。

フェライト部を観察してもフェライト核生成したTiNとフェライトの成長によって内包されるTiNとを識別することは不可能である。本研究では、フェライト未変態部に存在したTiNサイズの最大値分布を測定することよりフェライト変態能をもたないTiNサイズの最大値を求め、その値をフェライト変態能を持つTiNサイズの最小値とした。

各熱処理条件ごとに20視野(総測定面積は $2500 \mu\text{m}^2$ )について視野中のベイナイト部分(フェライト未変態部)に存在するTiNサイズの最大値を、50000倍で撮影した抽出レプリカによるTiNのTEM像から画像解析装置を用いて測定した。なお、TiNが直方体として観察された場合は、2・3項に述べた考えに基づいて短辺を測定した。

### 3・2 実験結果

粗大化熱処理を行ったA鋼およびB鋼のTiNのサイズ分布(測定面積： $157.5 \mu\text{m}^2$ )をFig. 5に示す。A鋼とB鋼はほぼ同等のTiN分布状態であった。

Fig. 4 (a)に示す熱処理を施した試料の光学顕微鏡による観察結果をFig. 6 (a)に示す。TiNを核としてFig. 2の(a), (b), (c)に示したパターンでフェライト生成している。また、同様の試料のTEMによる薄膜の観察結果をFig. 6 (b)に、またTEMによる抽出レプリカの観察結果をFig. 6 (c) (d)に

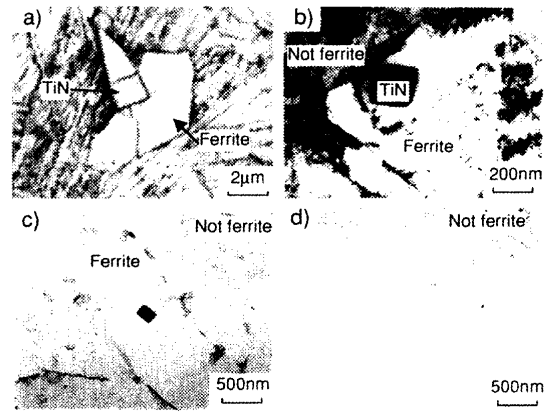


Fig. 6. (a) Optical micrograph and transmission electron micrographs of, (b) thin film, and, (c) and (d) extraction replica, for ferrite nucleated on TiN for steel A which was quenched immediately after ferrite transformation start.

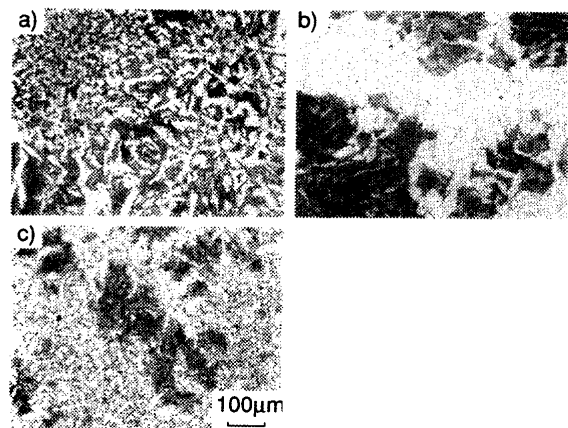


Fig. 7. Microstructures isothermally transformed by the conditions: (a) Aa ( $\Delta G_v = -65 \times 10^6 \text{J/m}^3$ ), (b) Ab ( $\Delta G_v = -37 \times 10^6 \text{J/m}^3$ ), (c) Ba ( $\Delta G_v = -61 \times 10^6 \text{J/m}^3$ ).

示す。薄膜観察ではベイナイト内部の粒内フェライト中に約200nmのサイズのTiNが確認された。抽出レプリカの観察では、Fig. 6 (c)に示すようにベイナイト内部に粒内フェライトが見られ、粒内フェライト中には約100nmのサイズのTiNのみが確認された。またFig. 6 (d)に示すように、ベイナイト中には30nm以下のTiNが確認された。また、粒内フェライト中に100nm未満のサイズのTiNのみが存在する例はなかった。これらの観察結果は、TiNが粒内フェライト生成核となるためには最小サイズが存在することを示唆する。

つぎに、Fig. 4 (b)に示す条件Aa, Ab, Ba処理後のミクロ組織を光学顕微鏡により観察した結果をFig. 7に示す。いずれも旧オーステナイト粒内の組織は粒内フェライトとベイナイトの混合組織であった。フェライト未変態部(Fig. 7のベイナイト部)に存在するTiNの短辺の各視野の最大サイズ分布の測定結果をFig. 8に示す。ここでは最大TiNサイズの平均値を粒内フェライト生成核となる臨界最小TiNサイズとする。臨界TiNサイズは条件Aa, Ab, Baについてそ

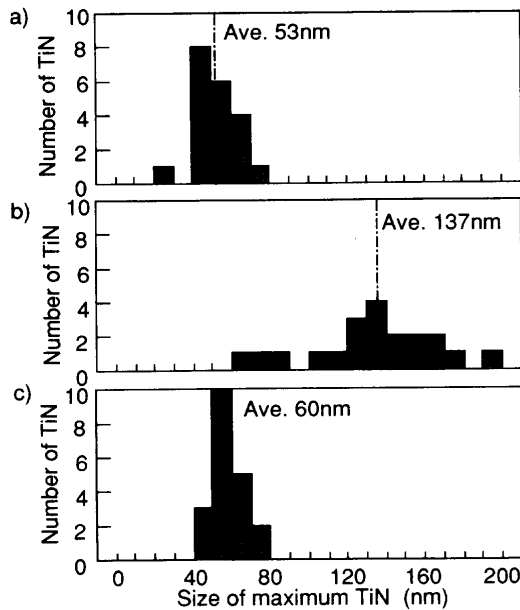


Fig. 8. Maximum size distribution of TiN precipitates which existed in not transformed austenite in isothermal transformation for the conditions: (a) Aa ( $\Delta G_v = -65 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ), (b) Ab ( $\Delta G_v = -37 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ), (c) Ba ( $\Delta G_v = -61 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ).

それぞれ、53nm, 137nm, 60nmであり、変態駆動力の最も小さい条件Abのときに一番大きかった。また変態駆動力がほぼ同じ条件Aaと条件Baにおいては、臨界TiNサイズもほぼ同じであった。

#### 4. 考察

本論文では古典的核生成理論をTiN上へのフェライト核生成に適用し、歪エネルギーは無視して臨界TiNサイズ ( $l_{\text{crit}}$ ) を計算した。しかしその際粒界フェライトの成長に伴って未変態オーステナイト中のC濃度が上昇するので、変態駆動力 ( $|\Delta G_v|$ ) が低下し、 $l_{\text{crit}}$  に影響を及ぼす。この未変態オーステナイト中のC濃度変化は、粒界フェライトの変態率とオーステナイト粒の大きさに依存する。粒界フェライトの3次元成長モデルを基にした0.1%C鋼の1K/sでの連続冷却における計算例では、オーステナイト粒径が300 $\mu\text{m}$ と大きい場合はオーステナイト粒中心部での濃度上昇は見られず、30 $\mu\text{m}$ と小さい場合は1K/sの冷却により約0.2%までC濃度が上昇する<sup>19)</sup>。この結果は、オーステナイト粒径が小さい場合に、粒界フェライトから排出されたCがオーステナイト粒の中心付近で濃化し、粒内フェライトの生成を抑制する可能性を示唆する。

本実験におけるオーステナイト粒径の平均値は220 $\mu\text{m}$ であった。また、A鋼(0.08%C)において、粒内フェライトが析出し始めた時点の粒界フェライトの体積率は11%であり、粒界近傍の局所的な濃度上昇を無視して平均的にオーステナイト粒内のC濃度を求めると、0.08% / (100-11) = 0.09%

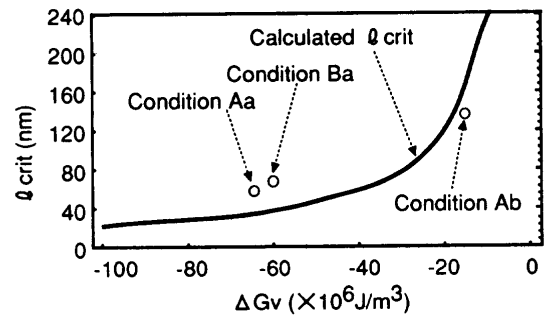


Fig. 9. Comparison of the calculated  $l_{\text{crit}}$  with experimentally measured  $l_{\text{crit}}$ .

となる。実際にはCの拡散に時間を要するため、この値よりも小さい。Thermo-calcにより計算した923Kにおける $\Delta G_v$ は0.09%C-1.4%Mn鋼では $-454 \text{ J/mol}$ であり、0.08%C-1.4%Mn鋼では $-456 \text{ J/mol}$ であることから、この見積もられる最大の0.01%のC量の増加に対応する粒内変態駆動力の変化は2J/molにすぎない。これに対応する $l_{\text{crit}}$ の変化は第2章で示した $\Delta G_v$ と $l_{\text{crit}}$ の関係から、1nm以下である。従って、C濃化による変態駆動力の低下は無視できる。

等温変態実験で求めたフェライト核生成するTiNの最小臨界サイズ(前述のようにFig. 8に示す最大値分布の平均値とした)を、第2章に示した古典的核生成理論による $l_{\text{crit}}$ の計算結果上にプロットしてFig. 9に示す。同一組成の鋼で変態温度を変えた場合、変態温度が同じで組成を変えた場合のいずれも $\Delta G_v$ によって $l_{\text{crit}}$ が変化しており、計算結果と同一傾向を示している。また本モデルによって計算した $l_{\text{crit}}$ と実験的に確認した $l_{\text{crit}}$ はほぼ一致した。

金沢ら<sup>9)</sup>はTi添加大入熱溶接用鋼の溶接ボンド部における、TiNに着目したフェライト粒微細化効果について調べ、微細TiNの分布が密である場所がポリゴナルフェライト核の発生位置になっていると述べている。この結果は本研究の結果と矛盾しているように見える。しかし、金沢らの研究では個々のTiNがフェライト生成の核になっている証拠は得られていない。またポリゴナルフェライトが生成可能なTiNのサイズについても定量的には明らかにしていないので、本研究結果と直接比較はできない。

Krauklisら<sup>10)</sup>は球体の(Ti, Mn)系酸化物について詳細に観察を行い、直径400nm以上の酸化物のみからアシキュラーフェライトが生成しており、直径400nm以下の酸化物からのフェライト生成は見られないと報告している。Ricksら<sup>20)</sup>は球状介在物を核としたフェライト生成をモデル化して計算しており、介在物の半径が小さくなるとフェライト生成能が低下することを示した。また本研究者らも第2章に示したモデルを球形のTiNとして修正して計算しており、 $\Delta G_v = -50 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ としたとき介在物の半径が100nm以下になるとフェライト生成能が急激に低下する<sup>21)</sup>ことを示した。これらの結果はKrauklisらの研究結果とほぼ一致しており、本研究における計算モデルが球状介在物においても成立するこ

とが示唆される。

## 5. 結論

TiNを核とした粒内フェライト生成に及ぼすTiNサイズ効果を、TiNを直方体と仮定した古典的核生成理論に基づくフェライト生成のモデル化、および低C系TiN含有鋼におけるフェライト変態しないTiNサイズ分布の測定によって定量的に評価した結果、以下の結論が得られた。

(1) TiNを核生成サイトとしてオーステナイトからフェライト変態する際の変態の自由エネルギーを計算する場合、歪みエネルギーの効果は無視できる。

(2) 直方体のTiN上へのフェライト核生成モデルを用いた自由エネルギー計算から、フェライトの核生成はTiNの辺や角を跨いだり、TiNを包むよりもTiN面に最も容易に生成する。

(3) TiN面から優先してフェライトが核生成するが、TiNには最小の臨界サイズが存在し、また臨界サイズは変態温度および成分変化に応じた変態駆動力 $\Delta G_v$ によって変化する。0.08% C鋼における923Kでの臨界サイズは38nm、1023Kでの臨界サイズは160nmである。

(4) TiNを含有した0.08% C鋼において生成した粒内フェライト中では一辺が100~200nmのTiNが存在し、100nm未満のTiNを核としたフェライトは観察されなかった。

(5) 0.08% C鋼および0.16% C鋼について変態駆動力を変えて等温変態実験を行い、フェライト未変態部に存在するTiNの最大値分布を測定することによりTiNの臨界最小サイズを実験的に求めた。実測結果は計算結果と傾向および絶対値ともよく一致した。

## 文 献

- 1) 船越督己, 田中智夫, 上田修三, 石川正明, 腰塚典明, 小林邦彦: 鉄と鋼, **63** (1977), 303.
- 2) 山本広一, 長谷川俊永, 高村仁一: 鉄と鋼, **79** (1993), 1169.
- 3) T.Ochi, T.Takahashi, and H.Takada: Iron Steel, **16** (1989)2, 21.
- 4) Jye-Long Lee and Yeong-Tsuen Pan: Metall. Trans. A, **24A** (1993), 1399.
- 5) F.Ishikawa, T.Takahashi, and T.Ochi: Metall. Trans. A, **25A** (1993), 929.
- 6) 伊藤慶典, 中西睦夫, 小溝裕一: 鉄と鋼, **51** (1982), 111.
- 7) 鋼中介在物による組織と材質制御の現状と制御メカニズムの検討, 日本鉄鋼協会基礎研究会・鋼中介在物利用による組織と材質の制御研究部会編, 東京, (1995), 86.
- 8) 鋼中介在物による組織と材質制御の現状と制御メカニズムの検討, 日本鉄鋼協会基礎研究会・鋼中介在物利用による組織と材質の制御研究部会編, 東京, (1995), 75.
- 9) 金沢正午, 中島 明, 岡本健太郎, 金谷 研: 鉄と鋼, **61** (1975), 2589.
- 10) P.Krauklis, F.J.Barboro, and Kenneth E. Eastering: Proc. of the Int. Conf. on Martensitic Transformations, (1992), 439.
- 11) W.F.Lange, III, M.Enomoto, and H.I.Aaronson: Metall. Trans. A, **19A** (1988), 427.
- 12) B.Sundman, B.Jansson, and J.O.Anderson: Calphad, **9** (1985), 153.
- 13) 鋼中介在物による組織と材質制御の現状と制御メカニズムの検討, 日本鉄鋼協会基礎研究会・鋼中介在物利用による組織と材質の制御研究部会編, 東京, (1995), 65.
- 14) 高木節雄: 熱処理, **34** (1994), 260.
- 15) H.I.Aaronson, C.Laird, and K.R.Kinsman: Phase Transformations, ASM, Metals Park, Ohio, (1968), 313.
- 16) L.H.Van Vlack: Trans. AIME, **191** (1951), 251.
- 17) S.Zhang, N.Hattori, M.Enomoto and T.Tarui: ISIJ Int., **36** (1996), 1301.
- 18) K.C.Russell: Adv. Colloid Interface Sci., **13** (1980), 205.
- 19) 鋼中介在物による組織と材質制御の現状と制御メカニズムの検討, 日本鉄鋼協会基礎研究会・鋼中介在物利用による組織と材質の制御研究部会編, 東京, (1995), 37.
- 20) R.A.Ricks, G.S.Barritte, and P.R.Howell: Solid Phase Transformation, H.I.Aaronson *et al.*, TMS, Warrendale, (1981), 463.
- 21) 森影 康, 大井健次, 川端文丸, 天野虔一: 材料とプロセス, **9** (1996), 1353.