

Nb 添加鋼の異常粒成長に及ぼす Nb(CN)の析出状態の影響

村上 俊夫*・畑野 等*・家口 浩*

Effect of Nb(CN) Precipitation Conditions on Abnormal Grain Growth in Nb Added Steels

Toshio MURAKAMI, Hitoshi HATANO and Hiroshi YAGUCHI

Synopsis : In high temperature heat treatments like carburizing treatment, 4A or 5A elements that make nitride or carbide are doped to suppress abnormal grain growth. Nb, which is one of 4A elements, is known as one of the most effective elements to suppress abnormal grain growth during carburizing and added in commercial steels. Therefore the effects of Nb addition on abnormal grain growth in carburizing has been studied by many researchers, but there are few reports about the influence of Nb(CN) precipitation conditions before carburizing.

In this study, Nb(CN) precipitation conditions were changed into solid solution, fine precipitations and coarse ones by pre-heat treatment, in order to investigate the effects of Nb(CN) precipitation conditions on abnormal grain growth behavior during a heat treatment at high temperature quasi-carburizing. The results are as follows:

(1) Abnormal grain growth was suppressed in a sample containing solid solute Nb before heat treatment quasi-carburizing more than ones in which all Nb was precipitated as carbide.

(2) If the size of Nb(CN) precipitates was too fine or too coarse, abnormal grain growth was stimulated. There is a suitable size of Nb(CN) precipitation to suppress abnormal grain growth. It is considered that factors to cause abnormal grain growth were not only amount and size of precipitation and austenite grain size, which were parameters in the theory of Hillert and Gladman on abnormal grain growth, but also Ostwald riping rate of precipitations.

Key words: carburizing; abnormal grain growth; Nb carbo-nitride; Ostwald riping.

1. 緒言

歯車、軸受などの部材は疲労特性や耐摩耗性の改善のために浸炭処理が施される。浸炭処理は高温で長時間保持する熱処理のため、熱処理中にオーステナイト粒の異常粒成長が起こる。異常粒成長とは、系全体の結晶粒が均一に徐々に粗大化する正常粒成長と異なり、特定の結晶粒が他の小さい結晶粒を蚕食して異常に粒成長する挙動のことである。異常粒成長が起こると熱処理歪の増大や韌性など各種特性が劣化する場合がある。そのため、異常粒成長の抑制に関して多数の研究が行われてきている。

異常粒成長の抑制には Al¹⁾、Nb^{2,3)}、Ti⁴⁾といった 4A 族、5A 族の元素を添加し、これらの炭窒化物を析出させてピンニング粒子として活用すれば良いことが古くから知られており、工業的にも活用されている。

一方、異常粒成長は上記の炭窒化物形成元素の添加以外にも浸炭前の工程が強く影響することが知られており、浸炭前組織の変化^{3,5)}、冷間加工度⁶⁾、浸炭前の加熱速度⁷⁾、析出物の存在状況の変化⁸⁻¹⁰⁾が異常粒成長に及ぼす影響について報告されている。

このうち、前の3点は逆変態後のオーステナイト粒径を介して、異常粒成長挙動に影響を及ぼす。例えば、浸炭前組織がフェライト+パーライト組織とフェライト+ベイナイト組織の場合を比較するとフェライト+ベイナイト組織の方が逆変態オーステナイト粒径が微細になるため、オーステナイトの粒成長の駆動力が大きくなり、異常粒成長が発生しやすくなる⁵⁾ことが知られている。

一方、析出物の析出-固溶状態、平均粒子径といった存在状況の影響については、木下ら⁸⁾や福井ら⁹⁾が浸炭前の熱処理を変化させて AIN の析出状態が異常粒成長に及ぼす影響を調べ、AIN が微細な方が異常粒成長抑制効果が高いと報告しているが、析出物の変化と同時に逆変態したオーステナイトの状態も同時に変化しており、析出物の影響のみを抽出できていない。特に Nb に関しては、近年盛んになりつつある高温浸炭時の異常粒成長防止に有効な元素であり広く活用されているにも関わらず、析出状態が異常粒成長に及ぼす影響に関する報告はほとんど見られず、その影響は明らかになっていない。

そこで本研究では、Nb 添加鋼に種々の熱処理を施して析出状態を変化させ、高温保持中の異常粒成長に及ぼす析

出物の存在状況の影響について検討した。

2. 実験方法

ピンニング粒子としてNb(CN)の形成を狙い、Table 1に示すように0.1 mass% Nbを添加した成分の鋳塊を真空溶解により溶製した。この成分系の平衡状態、特に析出物の平衡状態を熱力学計算ソフトThermo-Calcで計算した結果をFig. 1およびTable 2に示す。Fig. 1に示すように、本成分系では2種類の炭化物もしくは窒化物の相が形成されることがわかる。また、Table 2に示す各相の成分から、温度変化に対し分率が安定している相はTiN、一方、温度依存性が大きい相はNb(CN)であることがわかる。

一般に、TiNは凝固およびその後の冷却過程で粗大に晶出もしくは析出し、その後の熱履歴では変化しないので、ピンニング粒子としての寄与は小さい。本実験でもTiNの影響については考慮しない。

この鋳塊を熱間鍛造により□55 mmの棒鋼にし、中心偏析の影響を除くためD/4部から□10 mm×20 mm形状のサンプルを切出した。

Fig. 2に熱処理パターンを示す。まず溶製時に形成される粗大Nb(CN)をできるだけ固溶させるために1573K×10.8ksで溶体化処理を施した後、水冷した。この溶体化処理材をA材とした。溶体化処理の後、析出物の粒子径を制御するために析出処理を施した。析出処理条件は1173K×0.6 ks (B材)、1173K×54 ks (C材)、1273K×54 ks (D材)の3水準とした。析出処理の後、水冷を施した。次に、浸炭の加熱を模擬するため、1323Kに0.6~10.8 ks保持した後、直ちに水冷した。

溶体化処理後と析出処理後の水冷は浸炭模擬加熱の前組織を一定(マルテンサイト単相)にすることで、1323Kに加熱した際の逆変態オーステナイト粒径を一定にすることを狙っている。

溶体化処理材および析出処理材は3%ナイトールで腐食してマイクロ組織を観察した。1323Kに各時間保持した試料は、ピクリン酸+界面活性材で旧オーステナイト粒界を現出させて異常粒成長挙動の観察を行った。異常粒成長挙動は、10 mm×10 mmの領域を観察し粒度番号5番以上の粗粒(異常粒)の面積率を粗粒化率として評価した。

1323K保持前および保持中のNb(CN)の析出状態の測定には、抽出残渣分析による析出Nb量の定量分析と透過型電子顕微鏡(以後TEMと略す)による観察を行った。抽出残渣分析は電気分解(電解液:10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロリド-メタノール溶液)によりマトリックスを溶解させて析出物を表面に露出させた後、超音波洗浄で析出物を剥離させ、メッシュサイズ0.1 μmのフィルターを用いて吸引濾過した。その後、吸引濾過した残渣をICP発光分析によりNbの定量分析を

Table 1. Chemical composition of the specimen (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Nb	Ti	N
0.19	0.25	0.85	0.012	0.014	1.00	0.104	0.010	0.0104

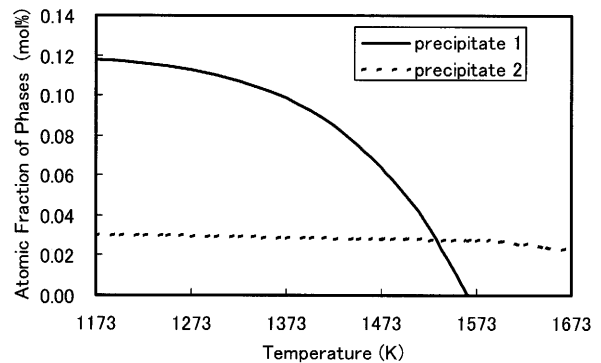


Fig. 1. Atomic fraction of phases calculated by Thermo-Calc.

Table 2. Chemical composition of the phases calculated by Thermocalc.

	Nb	Ti	Fe	C	N
precipitate 1	50.3	0.2	0.0	42.3	7.0
precipitate 2	0.6	39.2	10.3	0.1	49.8

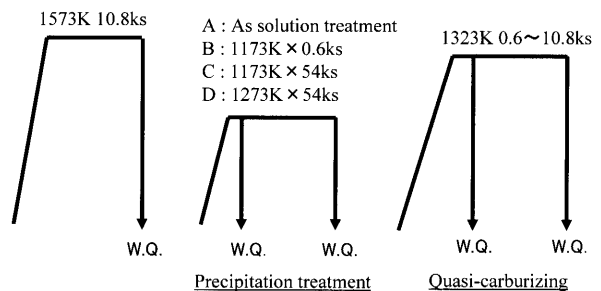


Fig. 2. Heat treatment diagram.

おこなった。TEM観察試料はφ3 mmのディスクを120 μmまで機械研磨で減厚した後、ツイングジェット法(腐食液:10%過塩素酸酢酸-90%エタノール)で作製した。

3 実験結果

3.1 旧オーステナイト粒の粗大化挙動

溶体化処理および析出処理後の旧オーステナイト粒径を観察した結果をFig. 3に示す。A材とB~D材で旧オーステナイト粒径に差が見られたが、全ての条件でマルテンサイトが得られた。

Fig. 4にA材、Fig. 5にB~D材を1323Kで0.6~10.8 ksで模擬浸炭処理を施した後の旧オーステナイト粒観察結果を示す。0.6 ks保持後の旧γ粒の存在状況を比較すると、A材、B材、C材では異常粒が存在せず、均一な等軸組織を示していた。一方、D材では部分的に異常粒が観察された。ただし、異常粒が全体に占める割合は5%と少なく、異常

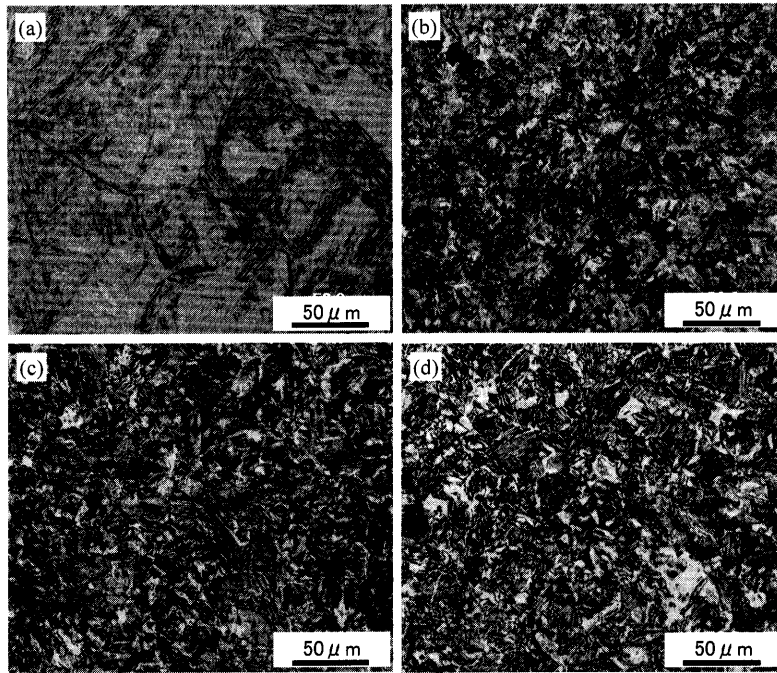


Fig. 3. Microstructure before quasi-carburizing treatment at 1323K (a) as solution treatment (sample A), (b) precipitation treatment at 1173K for 0.6 ks (sample B), (c) 1173K for 54 ks (sample C), (d) 1273K for 54 ks (sample D).

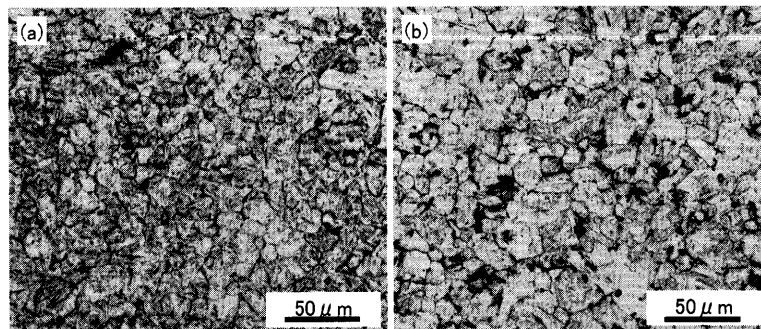


Fig. 4. Micrographs of prior austenite grains in sample A after quasi-carburizing at 1323K for (a) 0.6 ks, (b) 10.8 ks.

粒以外の領域はA~C材と同様に均一な等軸組織を示していた。

Table 3に1323K 0.6 ks保持後の旧オーステナイト粒の粒径を示す。ただし、D材については異常粒を除く整粒部の粒径を示している。旧オーステナイト粒径は11.7~14.0 μmと模擬浸炭処理前の熱処理によらず、ほぼ同じ値を示した。

一方、より長時間の模擬浸炭処理を施した場合は、A材では10.8 ksまで保持しても均一微細な組織を示しており、粒度番号5番以上の異常粒は観察されなかった。一方、B~D材はA材と異なり異常粒が観察された。ただし、異常粒が形成された時間が前処理によって異なっており、B材は3.6~7.2 ksの間、C材は7.2~10.8 ksの間、D材は0.6 ks保持までに異常粒が形成された。

Fig. 6に1323Kでの保持時間に対する粗粒化率の変化を示す。異常粒が一旦形成されると急激に粗粒率が増加することがわかる。また、異常粒が形成され始めるまでに要す

る保持時間はA材>>C材>B材>D材の順であり、異常粒の抑制効果はA材(溶体化処理まま材)、C材(1173K×54 ks保持材)、B材(1173K×0.6 ks保持材)、D材(1273K×54 ks保持)の順で高いことがわかった。

3.2 浸炭模擬加熱中の析出状態の変化

Fig. 7に抽出残渣分析による析出Nb量の測定結果を示す。A材は溶体化処理ままでは析出Nb量が0.016 mass%だった。本実験では溶体化処理により溶製後の冷却過程で形成される粗大Nb(CN)を可能な限り固溶させることを狙っていたが、粗大Nb(CN)が一部残存したと考えられる。粗大Nb(CN)が存在するとピンニングに有効な微細析出物量が減少するため異常粒の形成挙動に影響すると考えられるが、本実験では溶体化処理の条件が全てのサンプルで同じでなので粗大Nb(CN)の含有量がサンプル間で同等であること、また、溶体化以後の熱処理では粗大Nb(CN)がほとんど変化しないと考えられるので、粗大Nb(CN)の影響は考慮しない。A材を1323Kに加熱すると、析出Nb量は

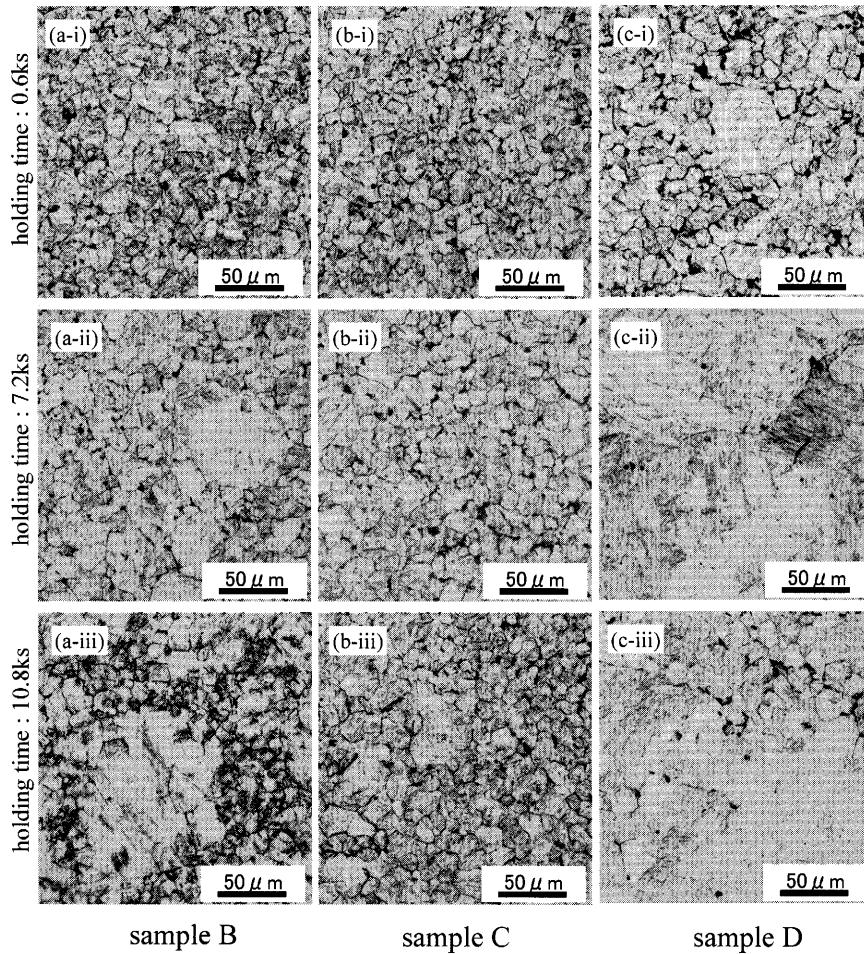


Fig. 5. Micrographs of prior austenite grains of (a) sample B, (b) sample C, (c) sample D, after quasi-carburizing at 1323K for (i) 0.6 ks, (ii) 7.2 ks, (iii) 10.8 ks.

Table 3. Diameter of prior austenite grain after quasi-carburizing at 1323K for 0.6 ks.

Sample No.	Diameter of prior austenite grain / μm
A	13.5
B	13.4
C	11.7
D	14.0 *Diameter of normal grain region

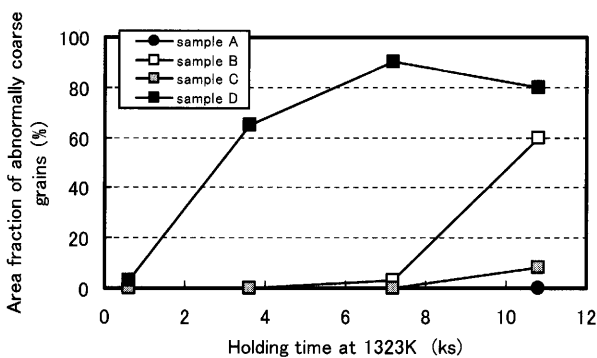


Fig. 6. Area fraction of abnormally coarse grains against quasi-carburizing time at 1323K.

0.6 ks 保持で 0.091 mass%, 10.8 ks 保持で 0.095 mass% となった。この値は、Thermo-Calc で計算した Nb の平衡析出量 0.0947 mass% にほぼ一致する。

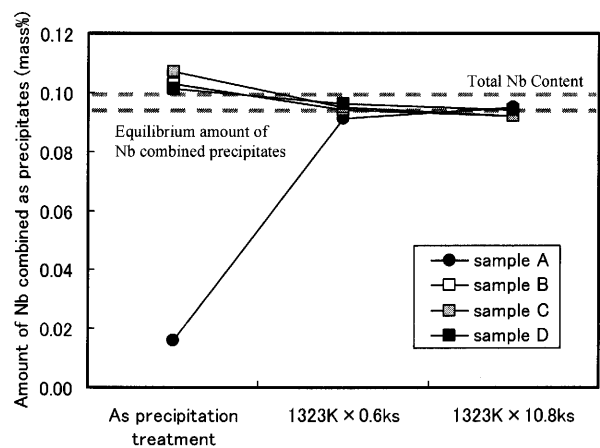


Fig. 7. The amount of Nb combined as precipitates before quasi-carburizing and after quasi-carburizing at 1323K for 0.6 ks, 10.8 ks.

この結果から、A材では加熱前には固溶していた Nb が 1323K に加熱すると 0.6 ks までに平衡量まで析出し、その後の保持では析出 Nb 量は変化しなかったといえる。

一方、B~D材は析出処理条件に依らず析出処理後の析出 Nb 量は全 Nb 量にほぼ一致した。これは析出処理で添加した Nb が全て析出していたことを示している。また、析

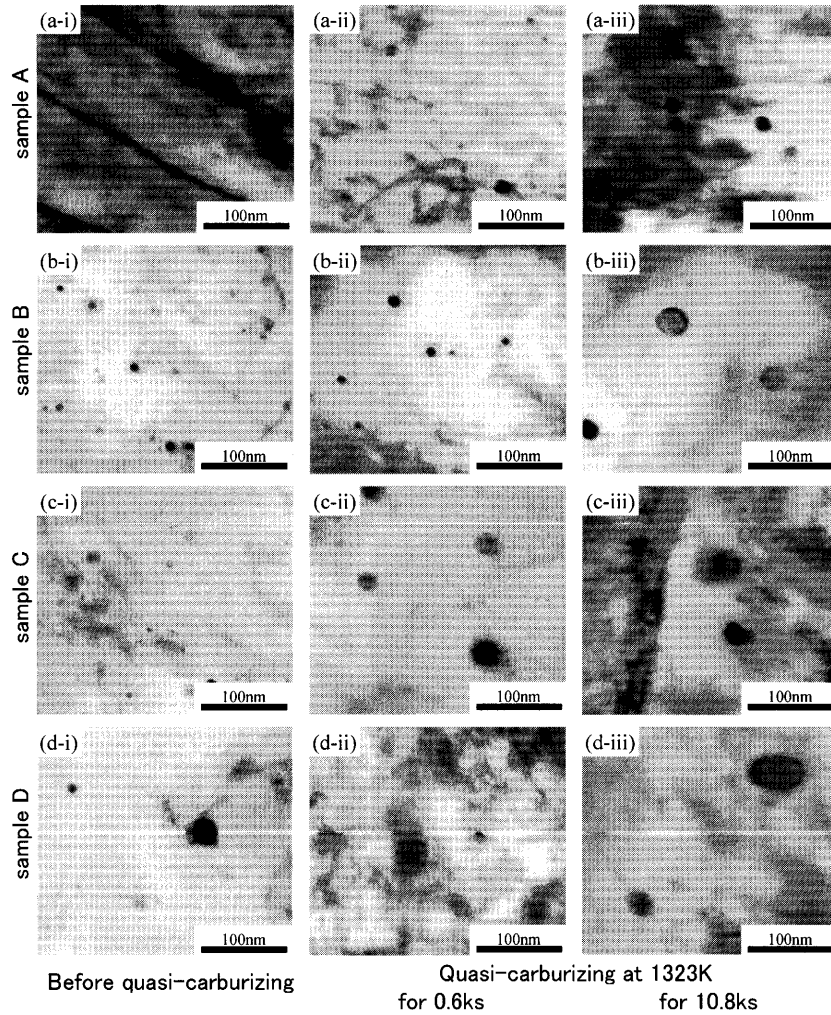


Fig. 8. TEM micrographs of (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C and (d) sample D, (i) before quasi-carburizing at 1323K, (ii) quasi-carburizing at 1323K for 0.6 ks, (iii) for 10.8 ks.

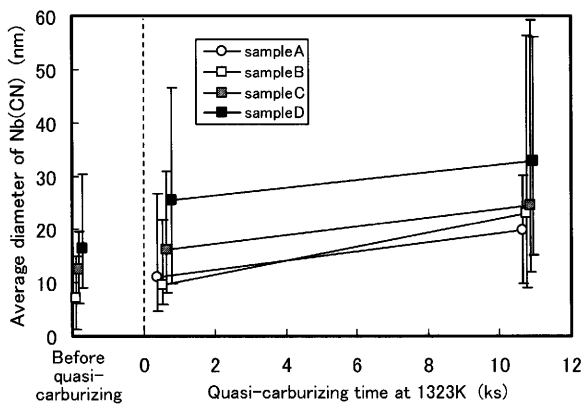


Fig. 9. Average diameter of NbC particles against quasi-carburizing time at 1323K.

出処理後に1323Kに加熱した場合、保持時間が0.6ksまでに0.092~0.096 mass%に達し、その後の保持で変化しなかった。この結果から析出処理材は、析出処理により加熱前にはNbがNb(CN)として全て析出したが、1323Kに加熱すると0.6ksまでに平衡量まで固溶し、その後はA材と同様に平衡の析出Nb量のまま変化しなかったといえる。

Fig. 8にA~D材の1323K加熱前、1323K×0.6ks保持、1323K×10.8ks保持のNb(CN)析出状態のTEM観察結果、Fig. 9にNb(CN)の平均粒子径の変化、Fig. 10にNb(CN)粒子径のヒストグラムを示す。1323K加熱前の平均粒子径は、A材：微細析出物無し、B材：7.0 nm、C材：12.5 nm、D材：16.5 nmであり、析出処理時間が長時間、析出処理温度が高温の方が粗大になっていた。

1323K×0.6ks保持では、A材：11.1 nm、B材：9.6 nm、C材：16.0 nm、D材：25.5 nmであり、加熱前は析出物が形成されていなかったA材はB材よりは粗大だがC材よりは細かくNb(CN)が析出した。また、析出処理材 (B~D材)のNb(CN)平均粒子径は析出処理前の順序が保たれたまま粗大化していた。

1323K×10.8ks保持では、A材：19.7 nm、B材：23.1 nm、C材：25.5 nm、D材：32.7 nmであり、0.6ksの段階に比べ平均粒子径でA材とB材の順序が入れ替わっていた。Fig. 11のヒストグラムからも0.6ksではA材に比べて分散幅が小さく最大粒子径も小さかったB材が、10.8ksでは最大粒子径がA材に比べ大きくなっており、A材に比べB材の方

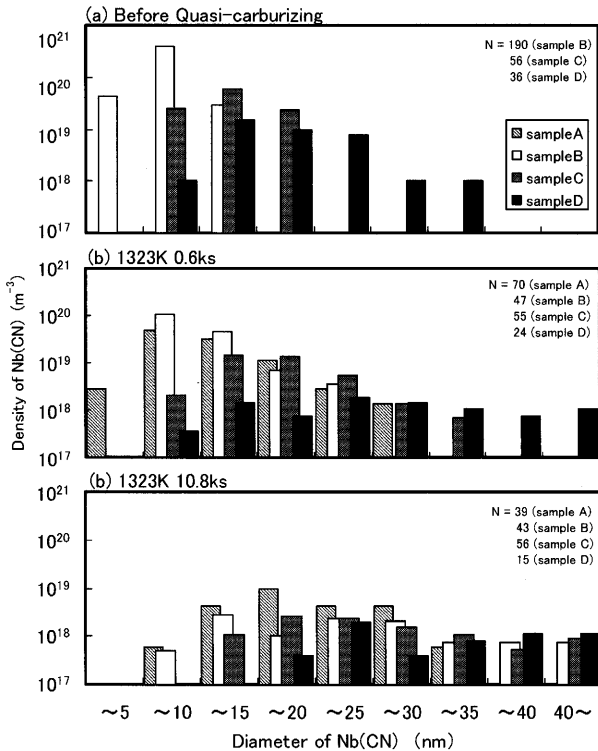


Fig. 10. The histogram of Nb(CN) size (a) before quasi-carburizing, (b) after quasi-carburizing at 1323K for 0.6 ks and (c) for 10.8 ks.

Table 4. The rankings of NbC size and abnormal grain growth starting time.

	Average diameter of NbC			Abnormal grain growth time
	before quasi-carburizing	1323K × 0.6ks	1323K × 10.8ks	
A	—	2	1(fine)	1(late)
B	1(fine)	1(fine)	2	3
C	2	3	2	2
D	3(coarse)	4(coarse)	4(coarse)	4(early)

が粗大化しているといえる。その結果、10.8 ksではA材が最も微細、B材とC材がほぼ同等、D材が最も粗大だった。

Nb(CN)平均粒子径と異常粒の形成速度の順序をTable 4に示す。1323K加熱前、1323K×0.6ks保持、1323K×10.8ks保持のどの段階のNb(CN)平均粒子径を用いても、Nb(CN)平均粒子径と異常粒が形成される時間の傾向が一致しなかった。特に、B材とC材を比べると、どの段階においてもNb(CN)の平均粒子径はB材の方が微細であるにもかかわらず異常粒が形成される時間が早かった。以上の結果からNb(CN)平均粒子径が細かい方が異常粒の形成を抑制されるわけではないことがわかった。

4. 考察

従来、異常粒成長に対してピンニング粒子のサイズが細かい方が異常粒成長を抑制できると考えられてきた。しかし、本実験結果ではTable 4に示すように、条件によって

は析出物サイズが細かいことが逆に異常粒成長に対して悪影響を及ぼす場合もあることが明らかになった。ここで得られた結果について、Gladmanら^{11,12)}とHillert¹³⁾が提案している異常粒成長に関するモデルを用いて検討する。

Gladman^{11,12)}によると結晶粒粗大化について、結晶粒成長による界面エネルギーの変化およびピンニング粒子が粒界から外れることによるエネルギー変化を考慮すると、異常粒成長が発生する条件を式(1)のように表すことができると報告している。

$$r_{\text{crit}} = \frac{6R_m f}{\pi} \left(\frac{3}{2} - \frac{2}{Z} \right)^{-1} \dots\dots\dots(1)$$

r_{crit} : 結晶粒粗大化が発生する析出物の臨界半径

R_m : マトリックスの平均粒径

f : 析出物の体積分率

Z : 析出物の体積分率 f と析出物半径 r の関数 $=fr$

一方、Hillert¹³⁾は2次元結晶粒配列のもとでの異常粒成長の発生条件式を導出している。荻野ら³⁾はHillertのモデルを3次元に拡張し、式(2)に示す異常粒成長の発生条件式を得ている。

$$\frac{dR}{dR_m} = \frac{1}{ZR_m} (0.2 - 0.5 \ln(1.5 - 6ZR_m)) \left(1 - \frac{R_m}{R} - 2ZR_m \right) > \frac{R}{R_m} \dots\dots\dots(2)$$

R : オーステナイト粒の最大粒径

R_m : オーステナイト粒の平均粒径

Z : 析出物の体積分率 f と析出物半径 r の関数 $=fr$

式(1)、式(2)は両方ともマトリックスの平均粒径 R_m および最大粒径 R 、析出物の体積分率 f および平均半径 r の4つの変数で決定される(Z は f 、 r の従属関数)。

本研究の結果における式(1)、式(2)中の各パラメータについて考える。マトリックスの組織状態は、Table 3に示すように平均粒径が加熱前処理条件によらずほぼ同等である。D材については一部異常粒が存在するが、粗粒率が小さいことから異常粒成長が開始したばかりであり異常粒が始まる前の組織状態は周囲の整粒部と同じであると仮定すれば、A~C材と同等の組織であると取扱うことができる。A~D材の旧オーステナイト平均粒径が同等であることから結晶粒の分散状態も同等と仮定すると、式中のオーステナイトの平均粒径 R_m および最大粒径 R はA~D材において同等と考えることができる。

一方、析出物に関してはFig. 7に示したように、加熱前から1323K 0.6ks保持までの間にA材では析出、B~D材では析出物の消失が起こることで析出量が変化している。しかし、1323Kでの保持時間が0.6ks以降は析出物量がほぼ平衡量に達しており、その後の保持中にはほとんど変化しない。異常粒成長の発生がD材を除き保持時間が0.6ks以

Table 5. The value of the parameters used for calculation of critical precipitation diameter for abnormal growth.

parameter	value
R_m ($\times 10^{-6}$ m)	14.0
f (vol%)	0.072
$k = R/R_m$	3

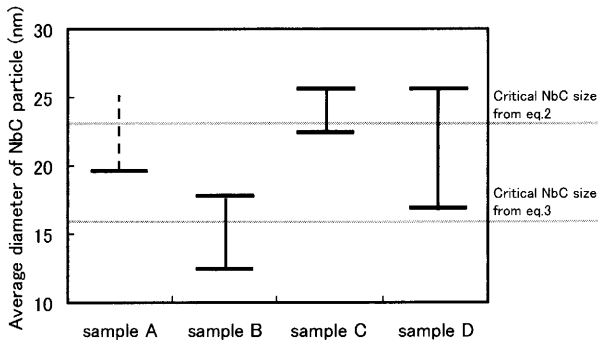


Fig. 11. Average diameter of NbC particle when the abnormal grain growth happened.

上で発生していたことを考えると、異常粒成長が発生した瞬間におけるNb(CN)の析出量*f*についても加熱前処理に影響を受けず一定と取扱うことができる。その結果、加熱前処理により変化した異常粒成長に影響を及ぼす組織因子は析出物粒子径*r*だけと仮定できる。

オーステナイトの平均粒径 R_m 、オーステナイト最大粒径 R と平均粒径 R_m の比 k 、析出量*f*をTable 5に示す実験結果から得られた値を用いて、式(1)、式(2)から異常粒成長が発生する析出物の臨界粒子径*r*を求めた。その結果、臨界粒子径*r*はGladmanのモデルで23.1 nm、Hillert-萩野のモデルで15.5 nmが得られた。これらの臨界粒子径は加熱前の析出状態に依らず一定である。

一方で、本実験において異常粒が形成された時のNb(CN)平均粒子径、つまり臨界粒子径の実験値の範囲をFig.11に示す。臨界粒子径の範囲は、例えばB材の場合、3.6~7.2 ksの間に異常粒が形成されているので、Fig. 9のNb(CN)平均粒子径の結果から12.8~18.0 nmとなる。同様にA材では19.7 nm超、C材では22.2~25.5 nm、D材では16.5~25.5 nmとなる。つまり、臨界粒子径が前処理条件によって変化する。

この値はA材、C材、D材ではGladmanのモデル、B材ではHillert-萩野のモデルで求めた臨界粒子径に相当する。しかし、どちらのモデルを用いても加熱前処理条件によって臨界粒子径が変化することを説明することができない。以上の結果から、異常粒成長挙動に対してGladmanやHillert-萩野のモデルで考慮されているパラメータ以外に何らかの因子が寄与していると考えられる。

以下で析出処理を施したB材、C材、D材を用いて初期析出状態が異常粒成長挙動におよぼす影響について考察する。

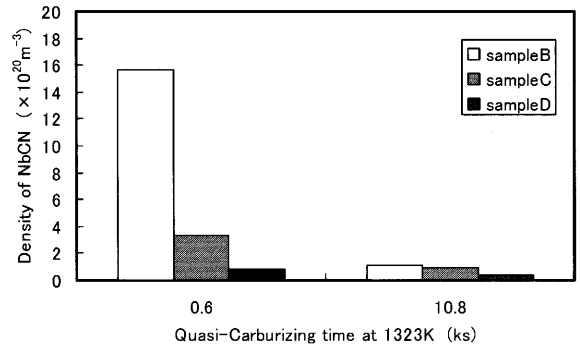


Fig. 12. The density change of Nb(CN) during quasi-carburizing calculated with the volume fraction and the average diameter of Nb(CN).

D材については、B材、C材に比べ析出物の初期粒子径が粗大でピン止め力が不十分だったために異常粒成長が発生したと考えられる。一方、B材とC材は、B材の方が初期粒子径が小さいのに異常粒成長防止効果はC材の方が大きく、GladmanやHillertのモデルでは説明することができない。

これらのモデルでは析出物状態は一定として取扱っており、析出状態の時間変化については考慮されていない。一方、本実験で擬似浸炭を行った1323Kのような高温域では析出物の粗大化が顕著なため、異常粒成長に対する析出状態の時間変化も考慮する必要があると考えられる。

析出物粒子径の変化はFig. 9に示されるように初期粒子径によらず粗大化が起こったが特にB材において特に粗大化が進行していた。このFig. 9の平均粒子径とTable 5に示すNb(CN)分率を用いて、擬似浸炭時間0.6 ks、10.8 ksでの析出物密度*n*を計算した結果をFig. 12に示す。初期粒子径が微細なB材では初期粒子径が比較的粗大なC材、D材に比べ析出物密度の急激に減少したことがわかる。

B材に見られるような析出物の急激な減少は、ピン止めにより粒界の移動を抑制している析出物が消失しやすいことを示唆している。粒界をピン止めしている析出物の消失は粒界が移動しようとする力とピン止めする力の釣り合いを崩すため、界面が次の析出物に衝突するまで移動して界面が移動しようとする力とピン止め力が再度つりあいが取れるまで移動すると考えられる。そのため、B材のように、析出物の初期粒子径が微細で全体的なピン止め力(f/r)が大きくても析出物の消失速度(つまり粗大化速度)が大きいと、析出物の消失による粒界の移動が起こり、その結果、異常粒成長の発生が促進されることが考えられる。

析出物の初期粒子径が細かいことが析出物密度の減少を促進することについてはオストワルド成長の理論から説明できる。魏ら¹⁴⁾は合金炭化物 M_aC_b のオストワルド成長式を下式のように示している。

$$r^3 - r_0^3 = \frac{8}{9} \left(\frac{a+b}{a} \right) \frac{\sigma D_M^\gamma V^\theta u_M^\gamma}{RT(u_M^\theta - u_M^\gamma)} \dots \dots \dots (3)$$

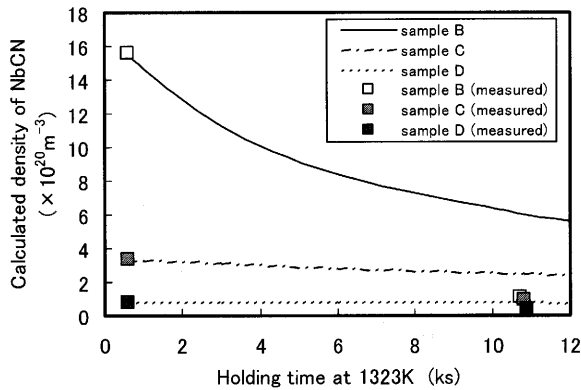


Fig. 13. The density change of Nb(CN) during quasi-carburizing calculated by Ostwald ripening model (Eq. (4)).

r, r_0 : 合金炭化物の時間 t での粒子径と初期粒子径

a, b : M_aX_b の価数

σ : オーステナイト-析出物間の界面エネルギー

D_M^γ : 合金元素 M のオーステナイト中の拡散速度

V^θ : 合金炭化物の mol 体積

u_M^γ : オーステナイトに固溶している合金元素 M の mol 分率

u_M^θ : 合金炭化物中の合金元素 M の mol 分率

析出物の密度 n は式 (3) および析出物の体積分率 f を用いて以下のように導出できる。

$$n = f \cdot \left(\frac{8}{9} \left(\frac{a+b}{a} \right) \frac{\sigma D_M^\gamma V^\theta u_M^\gamma}{RT (u_M^\theta u_M^\gamma)} t + r_0^3 \right)^{-1/3} \dots \dots \dots (4)$$

式 (4) から鋼中の析出物密度は析出物の初期粒子径 r_0 に依存し、擬似浸炭前の析出処理による析出状態の変化に影響を受けることが分かる。Fig. 9 に示された 1323K 0.6 ks 保持時の平均粒子径を初期粒子径として、式 (4) を用いて 1323K 保持中の析出物密度の変化挙動を求めた結果を Fig. 13 に示す。各変数には $a=b=1$, $\sigma=0.7 \text{ J/m}^2$, $D_M^\gamma=2.8 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, $V^\theta=6.72 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, $u_M^\gamma=3.2 \times 10^{-5}$, $u_M^\theta=0.5$ を用いた。

析出物の初期粒子径の違いが析出物密度の変化挙動に大きく寄与し、B材のように初期粒子径が微細な場合は析出物密度の減少速度が大きくなるのがオストワルド成長理論により説明できることが示された。

以上の結果より、異常粒成長に及ぼす析出物の初期粒子径の影響は、初期粒子径が粗大な場合は従来の知見通りピン止め力の不足で異常粒成長が防止できない。一方、析出物が微細すぎる場合は擬似浸炭中の析出物密度の減少が大きいため、ピン止めしている析出物の消失が粒界移動を促進させ異常粒成長防止効果が小さくなる。そのため、異常粒成長の防止には、十分なピン止め力を確保し、かつ、析出物密度の減少速度が小さくなる適度なサイズに析出物を制御することが有効であると考えられる。

次に、1323K 加熱前に Nb を母相に固溶させた A 材と Nb を析出させた B 材について初期の固溶・析出状態が異常粒成長に及ぼす影響について考える。

A 材と B 材の析出物の観察結果を比較すると、1323K 加熱直後の析出物の平均粒子径は 11.1 nm, 9.6 nm と共に微細であるにも関わらず、A 材は異常粒成長が起こらなかったのに対し B 材では異常粒成長が発生した。

この違いについては、Nb(CN) の形成過程が影響していると考えられる。B 材の場合、1173K 0.6 ks の析出処理を施した後、水冷、その後再加熱されるため、析出処理中に形成された析出物は 1323K 加熱中にはオーステナイトと非整合に存在する。一方、A 材は、溶体化処理により Nb が固溶しているため、1323K に加熱していく過程でオーステナイトに対し整合もしくは半整合に析出すると考えられる。このようにオーステナイト-Nb(CN) 間の整合性が変化するとオーステナイト-Nb(CN) 間の界面エネルギーが変化し、整合性が高くなることで界面エネルギーが低下する¹⁵⁾。

オーステナイト-Nb(CN) 間の界面エネルギーは式 (3), (4) に示す合金炭化物のオストワルド成長速度の駆動力であるオーステナイト-Nb(CN) 界面エネルギーの変化を介して Nb(CN) の粗大化速度を変化させると考えられる。

オーステナイトと Nb(CN) の方位関係は測定が困難であり直接立証できない。しかし Fig. 9 の Nb(CN) 平均粒子径と式 (3) から界面エネルギーを逆算すると A 材で 1.4 J/mol, B~D 材で 2.7~4.0 J/mol となり、A 材は B~D 材に比べ界面エネルギーが低い値を示す。この値は合金炭化物の界面エネルギー値 (整合: 0.05~0.2 J/m², 非整合: 0.8~2.5 J/m²)¹⁵⁾ に比べやや高い値であり定量性に乏しい。しかし A 材と B~D 材つまり加熱前の Nb の存在状態が固溶か析出かで 1323K 加熱時のオーステナイトと Nb(CN) の整合性が変化していることを示唆している。

以上の結果から、A 材と B 材における異常粒成長挙動の違いはオーステナイト-Nb(CN) 間の整合性の違いによりオストワルド成長速度が変化したためと考えられる。

4. まとめ

Nb 添加鋼を高温保持した際の異常粒成長挙動におよぼす加熱前の析出物の存在状態の影響について検討した。

(1) 高温保持前に Nb を固溶させる方が、析出させるよりも異常粒成長の抑制効果が大きい。これは、事前に析出させた場合に比べ析出物の粗大化速度が小さくなるためである。その原因は Nb を固溶させておくと高温に加熱する際に Nb(CN) がオーステナイトに整合性を持って析出するために Nb(CN)-オーステナイト間の界面エネルギーが低下するためと推察できた。

(2) Nb(CN) を析出させる場合は、析出物サイズが適度

な大きさを析出させた場合に最も異常粒成長を抑制でき、微細にしても、粗大にしても異常粒成長が促進される。これは、Nb(CN)の初期粒子径が微細すぎると、オストワルド成長による析出物密度の減少速度が大きくなり、ピン止め粒子が外れることによる粒界移動が促進されるため、異常粒成長が促進されると考えられる。初期粒子径が粗大すぎるとピンニング力が小さすぎるため異常粒成長が促進されると考えられる。

文 献

- 1) I.Ochiai, H.Ohba, Y.Hida and M.Nagumo: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 2001.
- 2) K.Narita, A.Miyamoto, F.Kawaguchi and S.Nasu: *Tetsu-to-Hagané*, **47** (1961), 1512.
- 3) Y.Ogino, H.Tanida, M.Kitaura and A.Adachi: *Tetsu-to-Hagané*, **57** (1971), 533.
- 4) A.Adachi, K.Mizukawa and K.Kanda: *Tetsu-to-Hagané*, **49** (1963), 894.
- 5) T.Tamatani, M.Iguchi, T.Sato and K.Tsubota: *Netsu Shori*, **37** (1997), 356.
- 6) T.Sanno, T.Tsumura and F.Nakasato: *Sumitomo Met.*, **41** (1989), 465.
- 7) J.Wyszkowski: *Iron Steel*, **43** (1970), 77.
- 8) S.Kinoshita, T.Ueda and A.Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **59** (1973), 446.
- 9) S.Fukui and N.Uehara: *Denki Seiko*, **46** (1975) 82.
- 10) T.Tsuge, T.Ohki, Y.Wakikado and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), S509.
- 11) T.Gladman: *Proc. Roy. Soc.*, **294** (1966), 298.
- 12) T.Gladman and F.B.Pickering: *J. Iron Steel Inst.*, **205** (1967), 653.
- 13) M.Hillert: *Acta Met.*, **13** (1965), 227.
- 14) M.Y.Wey, T.Sakuma and T.Nishizawa: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), S1178.
- 15) J.M.Howe: *Interfaces in Materials*, Wiley-Interscience, NY, (1997), 378.