

## 技術資料

## Technical Data

## 粗大 Nb(C,N) 粒径分布の予測技術開発

神谷尚秀\*<sup>1</sup>, 大橋亮介\*<sup>2</sup>, 山崎歩見\*<sup>2</sup>

## Development of Prediction Method for Large Nb(C,N) Size Distribution

Naohide KAMIYA, Ryosuke OHASHI and Ayumi YAMAZAKI

## Synopsis

Using precipitation and growth simulations of Nb(C,N), the effect of Nb(C,N) present before hot forging on particle size distribution and volume of Nb(C,N) during hot forging, and on pinning energy to suppress abnormal grain growth, was estimated. Experimental measurements of average Nb(C,N) particle diameter and volume during hot forging were conducted for specimens with dissolved Nb(C,N) and residual Nb(C,N), providing parameters for the simulations. It was confirmed by the simulation that coarse Nb(C,N) present before hot forging continues to grow during hot forging similarly to fine Nb(C,N) that precipitates during the process. On the other hand, the volume increase is larger for coarse Nb(C,N) than for fine Nb(C,N). As a result, the pinning force is reduced more than estimated based on the volume of coarse Nb(C,N) before hot forging. Pinning energy by coarse Nb(C,N), which was 46 % of total Nb(C,N), was estimated to account for only 16 % of the total pinning energy.

## 1. 緒言

近年、世界的な CO<sub>2</sub> 削減への取り組みが進み、自動車業界などでは、歯車材料の浸炭温度高温化による時間短縮のニーズは高まると考えられる。例えば、浸炭温度を従来から 1323 K にすることで、浸炭時間を 1/4 程度に短縮することが可能である<sup>1)</sup>。しかし、浸炭処理の高温化とともに浸炭処理時に異常粒成長が発生しやすくなる。異常粒成長が発生すると熱処理歪みの増大や疲労強度の低下など、実用上のさまざまな問題が起こることが知られている<sup>2)</sup>。この異常粒成長の抑制については、ピン止め粒子の量が多く、またその粒径が小さいことが有効であると知られている<sup>3)</sup>。

ピン止め粒子として、Nb, Al, Ti などの炭窒化物を形成する元素を多く添加し、微細粒子を分散させることにより異常粒成長を抑制するとの報告が数多くある<sup>4)~10)</sup>。ピン止め粒子の中で Nb(C,N) 粒子、AIN 粒子および TiC 粒

子については Nb, Al および Ti の添加量を増やし、浸炭時における粒子の体積を増大させる程、異常粒成長が抑制されることが報告されている<sup>4)~6)</sup>。さらに、これらの粒子を浸炭前に適度な粒径に調整しておくことで、より効果的に異常粒成長が抑制されることが報告されている<sup>7)~10)</sup>。

一方、AIN においては、焼なまし後の AIN 量から熱間圧延後の AIN 量を差し引いたものを有効 AIN 量と定義し、この有効 AIN 量と異常粒成長の発生に明確な関係性が見出されている。そして、焼なまし後の冷間圧延率および浸炭温度ごとに、ある閾値以上でない異常粒成長が確認され、圧延時に存在する AIN 量を少なくすることが異常粒成長の抑制に効果的であると報告されている<sup>10)</sup>。しかし、圧延時に存在する AIN の形態について言及がなく、また定義では圧延時に存在する AIN の異常粒成長への寄与は無視しているが、この点についても言及はない。

2024年10月21日 受付

\* 1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所, 工博(Dr. Eng., Corporate Research &amp; Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

\* 2 大同特殊鋼(株)技術開発研究所(Corporate Research &amp; Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

このように途中の工程で残存するピン止め粒子が、異常粒成長に影響をおよぼすが、その形態の変化、および異常粒成長への影響について解析している報告はない。これは異常粒成長の抑制には、ピン止め粒子の体積および粒径の両方を評価する必要があるが、途中工程でのピン止め粒子のその後の工程における形態変化を、個別に評価することが困難であるためと考えられる。すなわち、工程の途中で残存するピン止め粒子の粒径分布と、その工程後、新たに析出するピン止め粒子の粒径分布を分離して、体積および平均粒径を高い精度で評価できていないためと考えられる。

近年、計算工学が発達してきている。析出から成長、粗大化までの形態変化についても、熱力学平衡計算ソフトウェア Thermo-Calc のモジュールの一つである、TC-PRISMA によりシミュレーションが可能になっている。ピン止め粒子に関しても、熱履歴を付与した時の析出、成長挙動をシミュレーションできると期待される。

そこで本研究では、高い異常粒成長抑制能を持つ Nb を添加した肌焼鋼の、熱間鍛造を模擬した工程において、熱間鍛造により析出する Nb(C,N) 粒子および熱間鍛造前から存在する Nb(C,N) 粒子について、実験的に全体の体積および各粒子の平均粒径を評価し、その結果を基にシミュレーションソフト TC-PRISMA を活用した、粗大 Nb(C,N) 粒子の熱処理過程における形態変化のシミュレーションを実施し、Nb(C,N) 粒子の粒径分布による、異常粒成長を抑制するピン止めエネルギーを評価することを目的とする。

## 2. 実験方法

### 2. 1 供試材

本研究では Table 1 に示す JIS-SCr420 を基本成分に Nb 量を 0.034 mass% および 0.069 mass% 添加した 2 種類の鋼(以下、34Nb および 69Nb という)を用いた。これらの鋼について、Thermo-Calc にて Thermo-Calc Software 社 TCFE ver.9 のデータベースを用いて計算した結果、Fig. 1 に示すとおり Nb(C,N) が固溶する平衡温度は 34Nb が 1497 K、69Nb は 1568 K であった。そこでまずは Nb(C,N) が完全に固溶することを狙った条件にて供試材を製造した。すなわち、供試材は電気炉にて溶製し、1593 K にて加熱後に熱間鍛造により  $\phi 40$  mm の丸棒とした後、一度十分に Nb(C,N) を固溶させるために 1593 K で 3.6 ks の加熱後に水冷する固溶化熱処理を施した。

Table 1. Chemical composition (mass%).

Steel	C	Si	Mn	Cr	Nb	N	Al	Fe
34Nb	0.20	0.18	0.85	1.19	0.034	0.019	0.032	Bal.
69Nb	0.20	0.18	0.84	1.19	0.069	0.020	0.033	Bal.

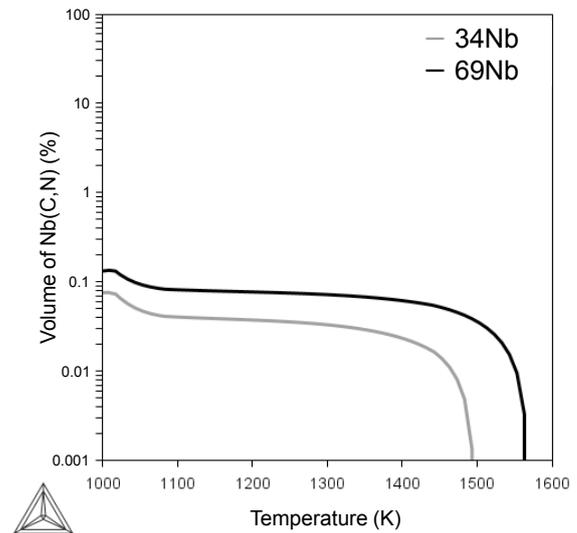


Fig. 1. Equilibrium amount of Nb(C,N).

### 2. 2 試験方法

34Nb では Nb(C,N) が固溶し、69Nb では Nb(C,N) が残存することを狙い 1513 K で 2.4 ks の加熱後に大気中に放冷する熱処理(以下、前熱処理という)を施した。

熱間鍛造模擬の条件を Fig. 2 に示す。はじめに熱間鍛造前加熱として 10 K/s で加熱、1373 K で 1.8 ks の保持をした。次に熱間で変形させるために、10 K/s で冷却して 1173 K の温度にしてから、歪み速度  $1 \text{ s}^{-1}$  の条件のもと圧下率 70% の圧縮を実施した。圧縮後、34Nb は 0.2 K/s で 673 K まで冷却後に急冷した。69Nb は圧縮後、冷却速度が遅いときの Nb(C,N) の成長挙動をシミュレーションするため、0.2 K/s の冷却途中に 923 K で 1.8 ks の等温保持を挟み、再度 0.2 K/s で 673 K まで冷却後に急冷した。この熱履歴のうち Fig. 2 に示す、熱間鍛造前、熱間鍛造の昇温直後、加熱保持完了、熱間変形完了直後の各熱履歴の途中、および熱間鍛造後の放冷の後(以下、それぞれ A, B, C, D, E とする)の、Nb(C,N) の形態を調査するため、A ~ E に該当する熱履歴になったときに、He ガスにより急冷し、これらの Nb(C,N) の体積および平均粒径を調査した。

なお、Fig. 3 に示すとおり熱間鍛造を模擬した工程の後の 34Nb および 69Nb は、同じフェライトとパーライ

トからなる組織であった。Nb(C,N)については冷却時に相界面析出する報告<sup>11)</sup>もある。マルテンサイト変態およびベイナイト変態が存在し、その組織の面積割合が水準ごとに異なると、Nb(C,N)の析出挙動に差異が生じる可能性があるが、本研究においては同じフェライトとパーライトからなる組織であるため、組織の違いによるNb(C,N)の析出挙動への影響は少ないものと考えられる。

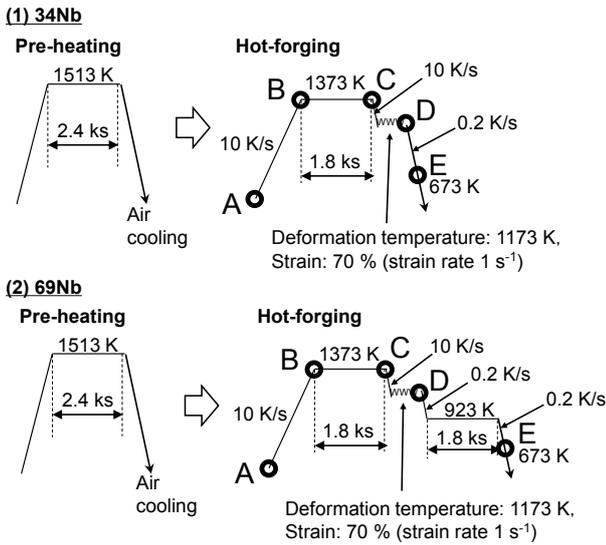


Fig. 2. Heat treatment and hot-forging conditions.

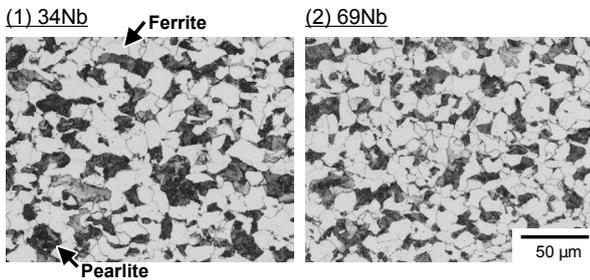


Fig. 3. Optical micrographs before hot forging of 34Nb and 69Nb specimens.

### 2. 3 Nb(C,N)の体積および粒径の評価方法

各熱履歴におけるNb(C,N)の体積を評価するため、中心から1.5 mm厚の試料0.5 gの試料を切り出し、10%硫酸中で母材を溶解することで、Nb析出物を抽出した後、溶液を0.2 μm径のフィルタを用いて吸引濾過した残渣のICP-AES(誘導結合プラズマ発光分析)によるNb分析(以下、抽出分析という)を実施し、母材中の析出物のNb重量を測定した。さらにNb(C,N)はNbとCの比が1:1で、Nなどの他の元素が固溶していない化学量論組成としてNb(C,N)の重量を算出後、母材は純鉄の密度7.87 g/cm<sup>3</sup>、Nb(C,N)の密度は7.86 g/cm<sup>3</sup>として体積に換算した。

Nb(C,N)の粒径を評価するため、レプリカ法によりNb(C,N)を母相の鋼から剥離させ、抽出した膜の透過電子顕微鏡(TEM)観察を実施した。さらに、観察視野30000倍の倍率にて30枚以上の画像を取得し、当社で作成した機械学習による画像解析プログラムにより、各Nb(C,N)粒子の面積を測定し、等面積の円に換算した直径(以下、粒径という)を算出した。本研究で34Nbについて、3 nmから50 nm程度の細かなNb(C,N)(以下、微細Nb(C,N)という)粒子が数多く観察された。また、100 nmを超える顕著に大きなNb(C,N)(以下、粗大Nb(C,N)という)粒子もわずかに確認された。この粗大Nb(C,N)粒子は微細Nb(C,N)の粒径分布から外れており数も少ないため、通常Nb(C,N)粒子の析出挙動とは異なるものと考えられる。一方、69Nbではいずれの試料でも100 nm以上の粗大Nb(C,N)粒子が、十分に多く観察された。69Nbの組成におけるNb(C,N)の固溶温度より前熱処理の温度は低く、Nb(C,N)粒子が完全に固溶せずに残存、成長した、狙いどおりの粗大Nb(C,N)粒子が確認されたと考えられる。69NbについてTEM画像にて粒径分布を確認したところ、50 nm程度に粒径分布の谷が確認された。そこで、この粒径分布の谷を微細Nb(C,N)と粗大Nb(C,N)の粒径分布の境界と定義し、粗大Nb(C,N)から分離した微細Nb(C,N)のみの平均粒径を測定した。また69Nbで観察された粗大Nb(C,N)については、10000倍の倍率にて15枚以上の画像を取得し、画像解析プログラムにより同様に粒径を算出し、微細Nb(C,N)との間に粒径分布の谷が確認されることを下限とし、複数個のNb(C,N)が検出される範囲内で粗大Nb(C,N)の平均粒径を測定した。

### 2. 4 シミュレーション条件およびシミュレーション結果の解析方法

実験により評価したNb(C,N)の体積およびNb(C,N)の平均粒径を再現するため、Thermo-calcのモジュールTC-PRISMAにて、以下のパラメータを調整してシミュレーションした。Nb(C,N)の析出箇所は粒内のみとした。界面エネルギーは母相との整合性により異なることを考慮し、Nb(C,N)粒子の粒径が細かいときのγFe/Nb(C,N)の界面エネルギーを一般的な整合界面の界面エネルギー程度に低く、Nb(C,N)粒子の粒径が大きくなるときのγFe/Nb(C,N)の界面エネルギーを非整合界面の界面エネルギー程度に高くし、その間を誤差関数でつないだ。さらにTC-PRISMAで設定可能な補正パラメータで、実験結果を再現するように調整した。シミュレーションは

前熱処理および熱間鍛造模擬の熱履歴の範囲で実施し、 $\gamma$ Fe相中のNb(C,N)の析出、成長、固溶挙動をシミュレーションした。

シミュレーション結果について、以下の解析を実施した。平均粒径は、まずTC-PRISMAのソフトの機能を利用し、複数の粒径分布を分けて出力した。さらに実験と同じく熱間鍛造の熱履歴のB～Eにおける、粒径分布を出力し、粒径分布のピークの中の谷の最小値で分離し、ピークが2 nm程度の極めて微細なNb(C,N)（以下、極微細Nb(C,N)という）、30 nm程度の微細Nb(C,N)、100 nm以上の粗大Nb(C,N)の各粒径分布での、体積、平均粒径、および後述するピン止めエネルギーを算出した。

### 3. 結果および考察

#### 3. 1 実験結果

Fig. 4 および Fig. 5 の(A)～(E)に、 $^{34}\text{Nb}$  および  $^{69}\text{Nb}$  の Fig. 2 の図中 A～E より急冷した各試料における、代表的なNb(C,N)粒子の30000倍のTEM画像を示す。TEM画像でB～Eには黒い粒子が確認される。この黒い粒子にビームを絞りEDS（エネルギー分散型X線分光法）分析したところNbが検出された。過去の報告<sup>12)</sup>でも同様にレプリカ法により観察したTEM像にて、同様の形態のNb(C,N)粒子を観察している点からも、本観察物はNb(C,N)粒子と考えられる。以降、この黒い粒子をNb(C,N)粒子として、BからC、D、Eと熱間鍛造の熱履歴が進むときの形態の変化を確認する。

$^{34}\text{Nb}$  および  $^{69}\text{Nb}$  のいずれも、Bでは6～7 nm程度の微細Nb(C,N)粒子が確認される。CおよびDではBより大きなNb(C,N)粒子が観察される。EではCおよびDと同程度の大きさのNb(C,N)粒子の他、B～Dで観察されたものよりも細かなNb(C,N)粒子も観察される。このように、 $^{34}\text{Nb}$  および  $^{69}\text{Nb}$  のいずれも、熱間鍛造前のAではこの倍率でNb(C,N)粒子がほとんど観察されないが、熱間鍛造の工程でNb(C,N)粒子が徐々に成長していることが確認される。また熱間鍛造後のEでは、5 nm程度のNb(C,N)粒子が析出していることが分かる。

$^{69}\text{Nb}$  では100 nmを超える粗大Nb(C,N)粒子も確認される。Fig. 6に $^{69}\text{Nb}$ のレプリカ膜を10000倍の低倍で観察したTEM画像を示す。A～EのいずれもFig. 5で観察されるものより大きなNb(C,N)粒子が確認される。この粗大Nb(C,N)粒子はAの時点で確認されることから、熱間鍛造前から存在し、熱間鍛造工程でも固溶

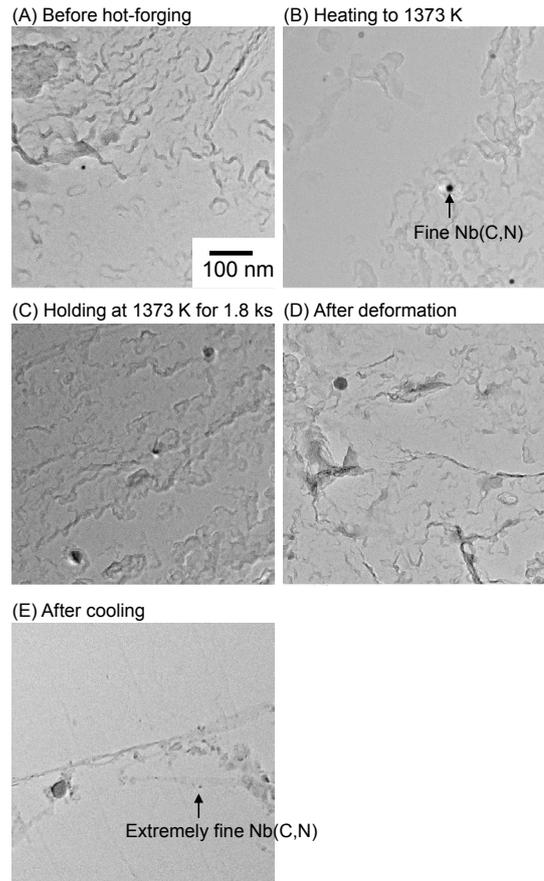


Fig. 4. TEM images (A) before hot forging, (B) heating to 1373 K, (C) holding at 1373 K for 1.8 ks, (D) after deformation and (E) after cooling of  $^{34}\text{Nb}$  specimens.

せずに残り続けたと考えられる。Fig. 1に示すThermoCalcによる平衡計算でも $^{69}\text{Nb}$ におけるNb(C,N)の固溶温度は前熱処理の1513 Kより高いため、狙いどおり熱間鍛造前にNb(C,N)粒子が残存したと考えられる。

Fig. 7に(1) $^{34}\text{Nb}$ および(2) $^{69}\text{Nb}$ の熱間鍛造前から熱間鍛造途中、熱間鍛造後における、抽出分析から算出されたNb(C,N)の体積を棒グラフで、TEM画像を解析して測定された微細Nb(C,N)粒子の平均粒径を丸のプロットで示す。 $^{69}\text{Nb}$ に関しては、先述のとおり100 nmを超える粗大Nb(C,N)粒子が十分に確認されたため、その平均粒径もFig. 7(2)に併記している。 $^{34}\text{Nb}$ では、熱間鍛造前にはNb(C,N)の体積は0.002 vol%であり、TEM観察でもNb(C,N)粒子はほとんど確認されない。一方、 $^{69}\text{Nb}$ では、熱間鍛造前から0.032 vol%のNb(C,N)が検出され、またFig. 6(A)に示すとおり、TEM観察で大きなNb(C,N)粒子が確認される。熱間鍛造の熱履歴が進むにつれ、 $^{34}\text{Nb}$ および $^{69}\text{Nb}$ のいずれも同様にNb(C,N)の体積が増加し、平均粒径も増加する傾向にある。

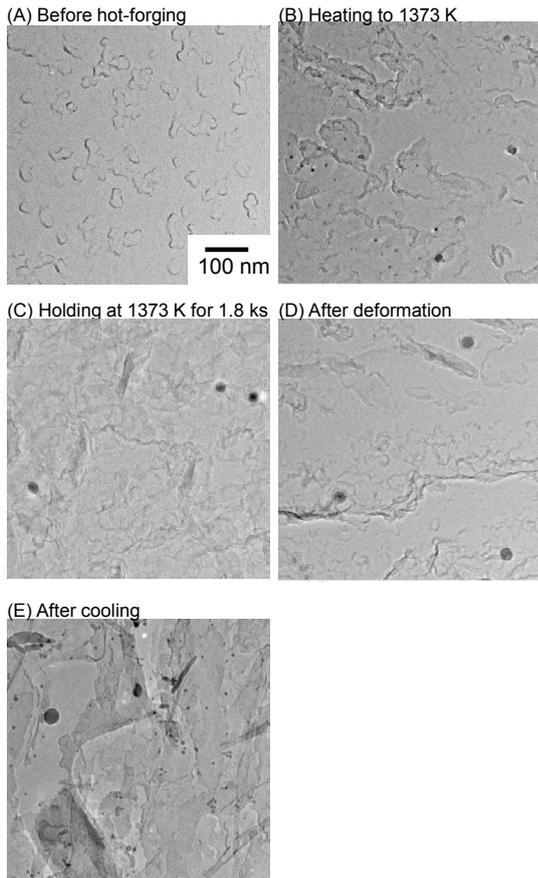


Fig. 5. TEM images (A) before hot forging, (B) heating to 1373 K, (C) holding at 1373 K for 1.8 ks, (D) after deformation and (E) after cooling of 69Nb specimens.

熱履歴での変化を詳細に確認すると、Bと比較してCは、Nb(C,N)の体積に大きな差異が確認されないが、Nb(C,N)の平均粒径は増加しており、1373 Kで保持することによりNb(C,N)粒子が成長していると考えられる。一方、Cと比較してDはNb(C,N)の体積が増加しているのに対し、Nb(C,N)の平均粒径に大きな差異は確認されない。これは一見矛盾する結果と考えられる。すなわちNb(C,N)粒子が成長したことにより、体積が増加するのであれば、各Nb(C,N)粒子の粒径が大きくなると考えられる。これについては、レプリカ膜のTEM観察では平均粒径の精度が不十分である可能性、またはTEM画像の解析で検出されていない3 nm以下の極めて微小なNb(C,N)粒子が存在している可能性が考えられる。しかし、その検証は困難であるため、平均粒径についてはこれ以上は考察しないこととする。Dと比較してEでNb(C,N)の平均粒径が低い理由は、5 nm程度のより細かなNb(C,N)粒子がTEM画像で多く観察されており、この細かなNb(C,N)粒子が平均粒径を低下させたためと考えられる。

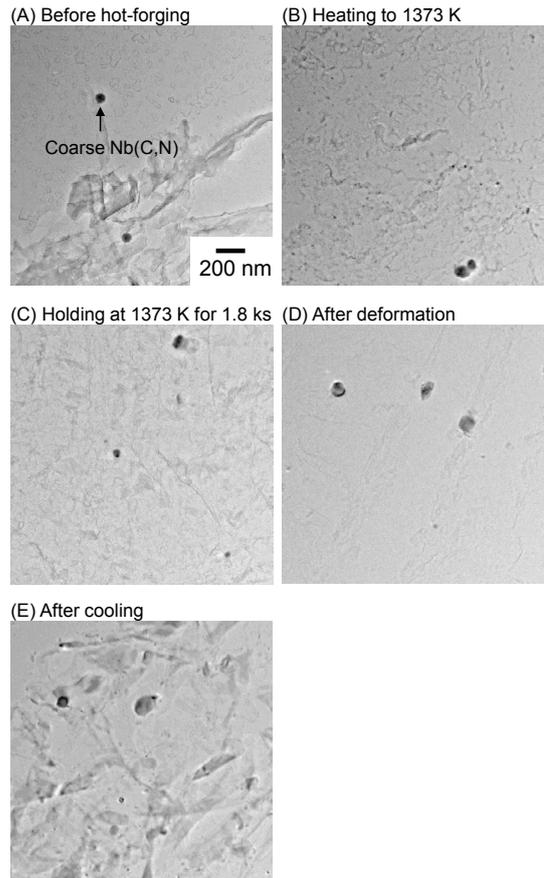


Fig. 6. Low magnification TEM images (A) before hot forging, (B) heating to 1373 K, (C) holding at 1373 K for 1.8 ks, (D) after deformation and (E) after cooling of 69Nb specimens.

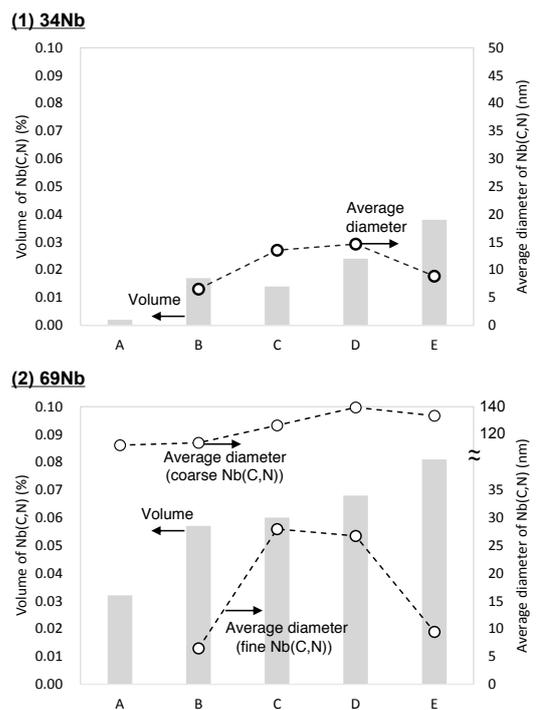


Fig. 7. Experimentally evaluated volume and average diameter of Nb(C,N) among hot forging (1) 34Nb and (2) 69Nb specimens.

### 3. 2 シミュレーション結果

前節にて、熱間鍛造模擬における熱履歴の途中のNb(C,N)の体積および平均粒径の傾向は確認できた。そこで実験結果を基に、Nb(C,N)の析出、成長、固溶挙動についてTC-PRISMAを利用し、シミュレーションを実施した。Fig. 8に34Nb、Fig. 9に69Nbの、それぞれの実験の熱履歴における、経過時間とNb(C,N)の体積 (Fig. 8(1)、Fig. 9(1))、および計算ソフトの機能で粒径分布を分離したときの、各粒径分布におけるNb(C,N)平均粒径 (Fig. 8(2)、Fig. 9(2))のシミュレーション結果を示す。図中の破線は温度履歴を、図中のプロットはA～Eそれぞれの過程での実験結果を示している。Fig. 8の34Nbでは前熱処理に該当する、1513 Kの加熱によりNb(C,N)は消失し、冷却中に再度Nb(C,N)が析出している。熱間鍛造中には、温度が高いとNb(C,N)の体積は減少している。Nb(C,N)の平均粒径については、BからDまではおおむね増加し続けている。この傾向はFig. 7(1)に示すとおり実験でも確認されている。

Fig. 9の69Nbに関しては、1513 Kに加熱されても、粗大Nb(C,N)が残存する点は34Nbと異なるが、熱間鍛造中には、温度が高いとNb(C,N)の体積が減少するのは同様である。Nb(C,N)の平均粒径は、粗大側のNb(C,N)の平均粒径が鍛造加熱中も増加し続ける、一方、微細側のNb(C,N)は鍛造加熱の途中までは平均粒径が増加し、

その後は平均粒径が減少に転じる。このように本シミュレーションは、Nb(C,N)の体積およびNb(C,N)の平均粒径の傾向について、実験結果を再現できていると考えられる。

そこで、熱間鍛造過程における、Nb(C,N)の粒径分布の変化を確認するため、Fig. 10の(1)34Nbおよび(2)69Nbに、B、C、Dにおける、横軸をNb(C,N)の粒径、縦軸をその粒径でのNb(C,N)の数密度の対数で表示した、粒径分布のシミュレーション結果を示す。なお(3)は69Nbの粒径分布の内、Nb(C,N)粒径が0 nm～40 nm範囲を拡大した図である。34Nbおよび69NbのいずれもBからCに熱履歴が進むと、Nb(C,N)の粒径分布は粗大側に移動するが、Nb(C,N)の数密度は減少している。このためBと比較してCは、Nb(C,N)の体積はほぼ変わらない結果になったと考えられ、シミュレーションは実験結果を再現できていると考えられる。熱履歴がCからDに進んでも微細Nb(C,N)および粗大Nb(C,N)の粒径分布はほとんど変化しないが、Dでは2 nm程度の極微細Nb(C,N)の粒径分布が出現する。このためシミュレーションにおいては、Cと比較してDでNb(C,N)の体積は増加する結果になったと考えられる。しかし、TEM観察からは、Dにおいて、この極微細Nb(C,N)の粒径分布に対応するNb(C,N)粒子は確認されていない。

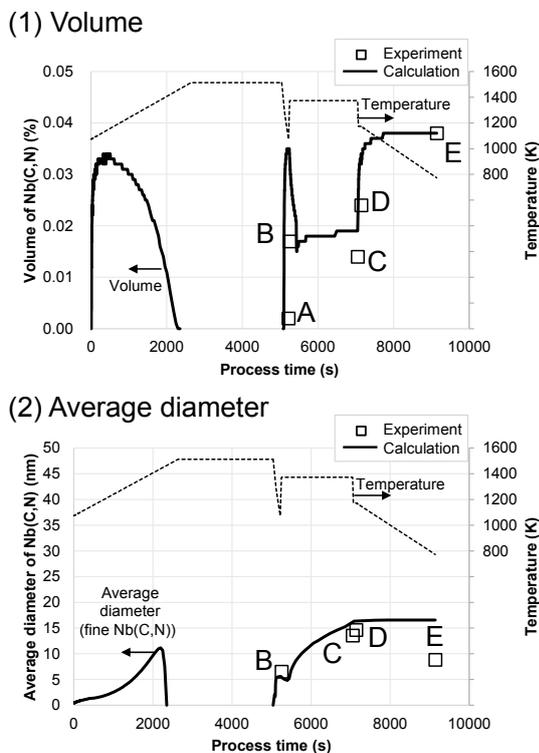


Fig. 8. Calculated (1) volume and (2) average diameter of Nb(C,N) among pre-heating and hot forging 34Nb.

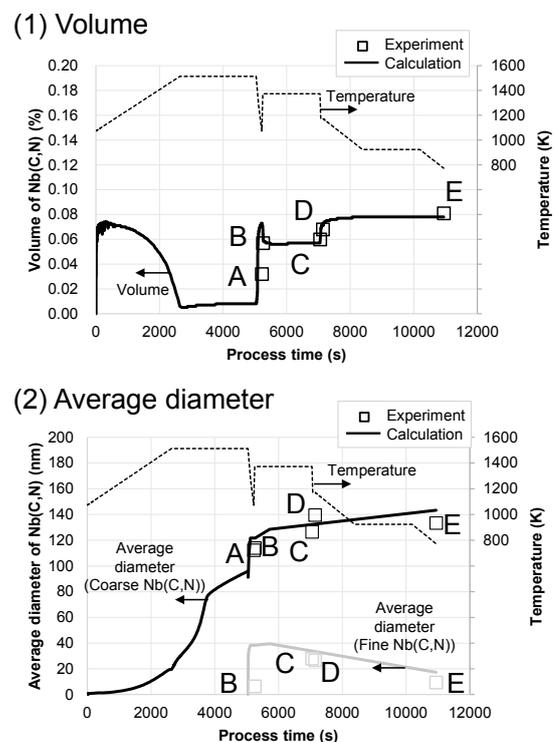


Fig. 9. Calculated (1) volume and (2) average diameter of Nb(C,N) among pre-heating and hot forging 69Nb.

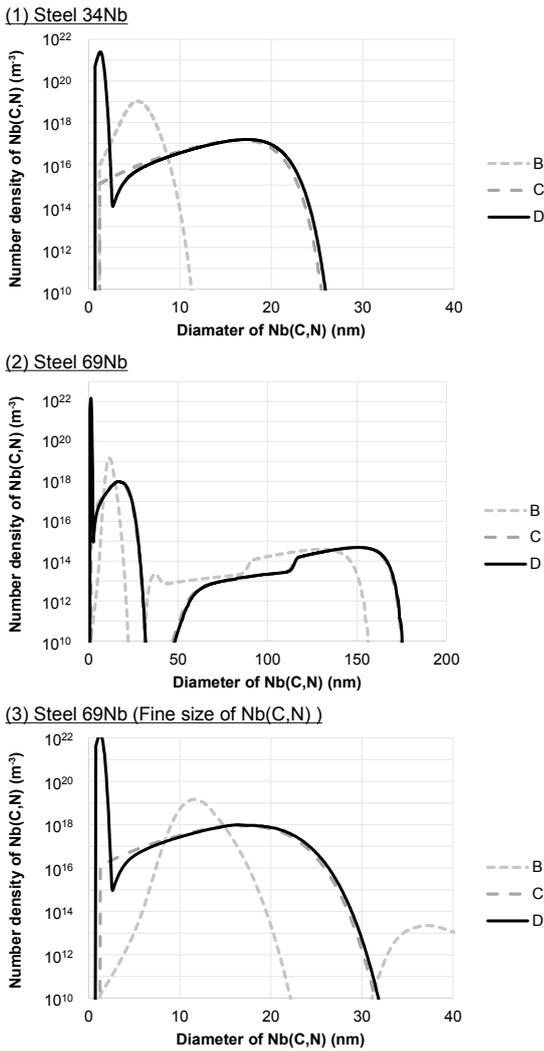


Fig. 10. Calculated Nb(C,N) distributions of (1) 34Nb, (2), (3) 69Nb heating to 1373 K, holding at 1373 K for 1.8 ks and after deformation.

この極微細 Nb(C,N) について、粒径分布から詳細に実験結果とシミュレーション結果を比較するため、実際に TEM 観察で、5 nm 程度の細かな Nb(C,N) 粒子が確認されている、E における Nb(C,N) の粒径分布について比較する。Fig. 11(1) に 69Nb の D および E において、横軸を Nb(C,N) の粒径、縦軸をその粒径での Nb(C,N) の数密度の対数で表示した、粒径分布のシミュレーション結果を示す。Fig. 11(2) には (1) の内、Nb(C,N) 粒径が 0 nm ~ 20 nm の範囲を拡大した粒径分布を示す。また Fig. 11(3) には、69Nb における D および E の TEM 画像を解析して得られた、横軸を Nb(C,N) の粒径、縦軸をその粒径での Nb(C,N) 粒子の頻度とした、粒径分布を示す。

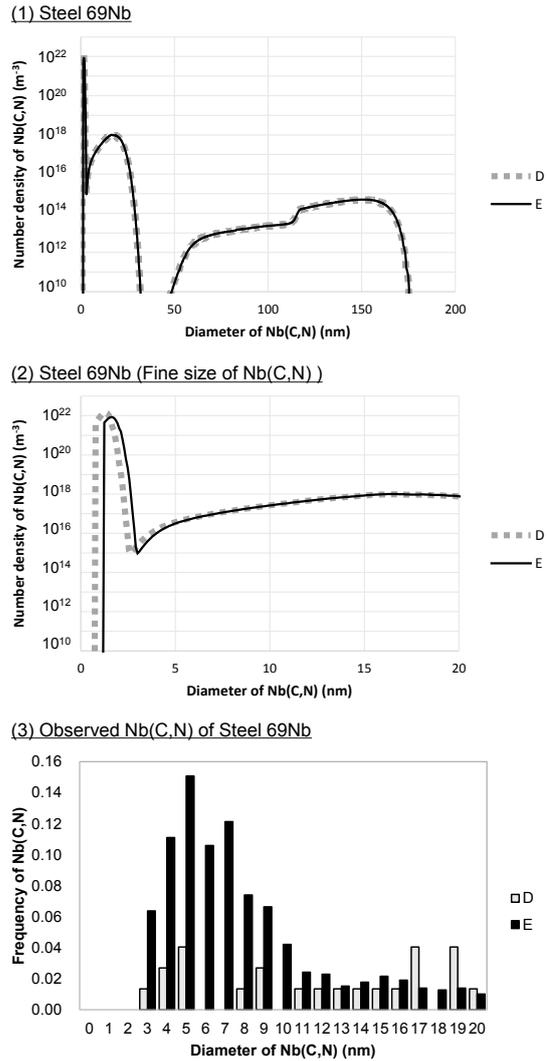


Fig. 11. (1), (2) Calculated and (3) observed Nb(C,N) distributions of 69Nb after deformation and after cooling.

Fig. 11(1) に示すとおり、シミュレーションでは粗大 Nb(C,N) および微細 Nb(C,N) の粒径分布については、D と E でほぼ一致している。極微細 Nb(C,N) についても Fig. 11(2) に示すとおり、D から E の冷却過程でわずかに成長している程度である。

D から E への冷却過程における、Nb(C,N) の成長を定量的に示すため、粒径分布のシミュレーション結果について、極微細 Nb(C,N) から微細 Nb(C,N) を分離し、極微細 Nb(C,N) の平均粒径を算出すると、D は平均粒径が 1.3 nm、E が 1.7 nm であり、大きな差異は確認されない。また D の方が極微細 Nb(C,N) の数密度のピークが E より高く、Nb(C,N) の析出が D の時点でおおむね完了しており、D から E の冷却過程では Nb(C,N) は成長の段階にあると考えられる。

一方、熱間鍛造模擬途中のTEM画像について、Fig. 5のDでは、5 nm程度のNb(C,N)粒子はほとんど確認されず、Fig. 5のEでは多く確認される。さらに、Fig. 11(3)に示す、実験で得られたNb(C,N)粒子の粒径分布は、シミュレーションにより得られた粒径分布より幅広く、粒径が粗大側にある。これらのことから、実際の熱間鍛造模擬ではDからEへの冷却の間に、急激にNb(C,N)が析出、成長していると考えられる。つまり、シミュレーションでは、冷却中における極微細Nb(C,N)の析出が実際より高温であったこと、また冷却中の極微細Nb(C,N)の成長が実際より遅いことから、実験を再現できなかったと考えられる。

ただし、Dの抽出レプリカ膜のTEM観察で、微細Nb(C,N)粒子が観察できなかった可能性は否定できない。しかし、仮にDではシミュレーションで出現した、2 nm程度のNb(C,N)粒子が観察できていないとしたら、その平均粒径はDが3 nm以下であり、一方、Eでは実際にTEM観察でNb(C,N)の平均粒径は5 nm程度であるため、Dと比較してEではNb(C,N)の平均粒径が大きく増加していることになる。よって、シミュレーションの極微細Nb(C,N)粒子の成長は、実際より遅いと考えられる。またDのTEM観察では、5 nm程度のNb(C,N)粒子の数も極めて少なく、Dの時点では、ほとんど析出していないと考えられる。一方、Eでは数多くのNb(C,N)粒子が観察されている。よって、実際はDからEの間にNb(C,N)粒子が多く析出していると考えられる。そのため、シミュレーションにおけるNb(C,N)の析出が、Dで完了しているとしたら、実際のNb(C,N)の析出より高温であると考えられる。

粗大Nb(C,N)に関しては、実験との比較によるシミュレーションの再現性の評価は困難であるが、Fig. 11(1)に示すとおり、シミュレーションによると、粗大Nb(C,N)の数密度は微細Nb(C,N)より数桁少ない結果である。これは実験的に微細Nb(C,N)と同じ標本数で、粗大Nb(C,N)の粒径分布を評価するには、Nb(C,N)の観察を広く行う必要があることを意味するが、本研究では観察範囲が狭いため、Nb(C,N)の平均粒径の精度も低いと考えられる。そのため、粗大Nb(C,N)に関しては、シミュレーションの方がその成長挙動を捉えることができていると考えられる。

ところで、Fig. 11(2)では2 nm程度の極微細Nb(C,N)の数密度が多いため、この極微細Nb(C,N)は異常粒成長を抑制するためのピン止め力として、多大な影響をおよぼすと考えられる。そこで、この極微細Nb(C,N)が浸炭中において、安定的にピン止め力として働くかを確認

するため、69NbをEから1223 Kで10.8 ksの浸炭を想定した熱履歴を経た後（以下、CQとする）のNb(C,N)の粒径分布を計算した。Fig. 12にNb(C,N)の粒径分布を示すが、極微細Nb(C,N)は無くなり、粗大Nb(C,N)と熱間鍛造模擬で析出した微細Nb(C,N)のみとなった。すなわち、極微細Nb(C,N)はピン止め力としては大きいと考えられるが、安定性が低く、浸炭中の異常粒成長抑制には寄与しないと考えられる。

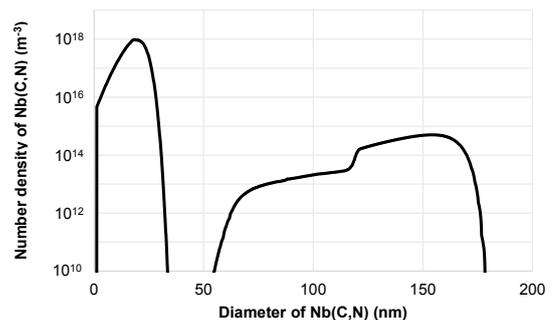


Fig. 12. Calculated Nb(C,N) distributions of 69Nb after carburizing.

Fig. 13に69NbのA～EおよびCQにおける、粗大Nb(C,N)、微細Nb(C,N)および極微細Nb(C,N)の、それぞれの体積を示す。微細Nb(C,N)はBと比較してCで、その体積が半減しているのに対して、粗大Nb(C,N)はその体積が増加している。つまりシミュレーションによれば、熱履歴の初期に粗大なNb(C,N)が存在すると、本研究の範囲では、熱間鍛造後も体積が増え続ける。その結果、微細Nb(C,N)と比較し、粗大Nb(C,N)が占める体積の割合は熱履歴が進むほど、増加している。このように、熱間鍛造前に存在する粗大Nb(C,N)の体積は、熱間鍛造を経て増加するため、単純な熱間鍛造前の粗大Nb(C,N)の体積以上に、実際の鍛造後の粗大Nb(C,N)が占める体積の割合が、大きくなる事例もありえることが示唆される。

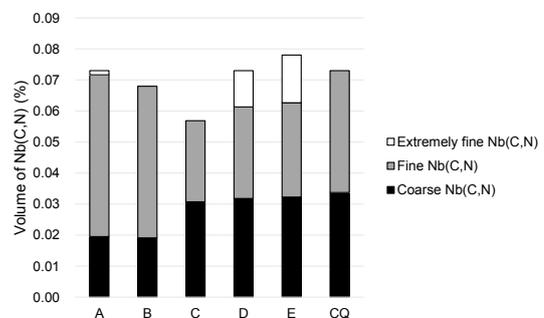


Fig. 13. Volume of extreme fine, fine and coarse Nb(C,N) of 69Nb specimens.

そこで、この粗大 Nb(C,N) による異常粒成長抑制への影響を、ピン止めエネルギーにより評価する。結晶粒の粗大化を抑制するピン止めエネルギー  $\Delta G_{pin}$  については、さまざまな式が提唱されている。たとえば西澤らは、Zener および Smith を基にピン止めに有効な粒子数を修正した式 (1) を提唱<sup>13)</sup> している。

$$\Delta G_{pin} = \frac{3\sigma V f_v^{2/3}}{4r} \quad (1)$$

ここで  $\sigma$  は界面エネルギー、 $V$  はピン止め粒子のモル容積、 $f_v$  はピン止め粒子の体積分率、 $r$  はピン止め粒子の半径である。つまり同じ Nb(C,N) 量と仮定した時に、式 (1) には  $1/r$  の項があるため、ピン止めの寄与が高いのは微細 Nb(C,N) 粒子であり、粗大 Nb(C,N) 粒子の寄与は低いと考えられる。そこで Nb(C,N) の粒度分布の影響を議論するために各 Nb(C,N) 粒径におけるピン止めエネルギーを導出し、積分することで、微細 Nb(C,N) および粗大 Nb(C,N) がピン止めに、どの程度寄与するかを簡略的に見積もる。なお、本研究では安定性の低い極微細 Nb(C,N) を除外するため、CQ の Nb(C,N) 粒径分布を対象とした。Fig. 14 に 69Nb の CQ 後において、各粒径の Nb(C,N) が占める体積を破線で、各粒径の Nb(C,N) によるピン止めエネルギーを実線で示す。体積は Nb(C,N) の粒径が 20 nm 付近に大きなピークが確認され、160 nm 付近にも小さなピークが確認される。ピン止めエネルギーについても、20 nm 付近に大きなピークが確認されることから、この粒径の Nb(C,N) が大きくピン止めエネルギーへ寄与し、また 160 nm 付近にも小さなピークが確認されることから、この粒径の Nb(C,N) も多少はピン止めエネルギーへ寄与することを示している。

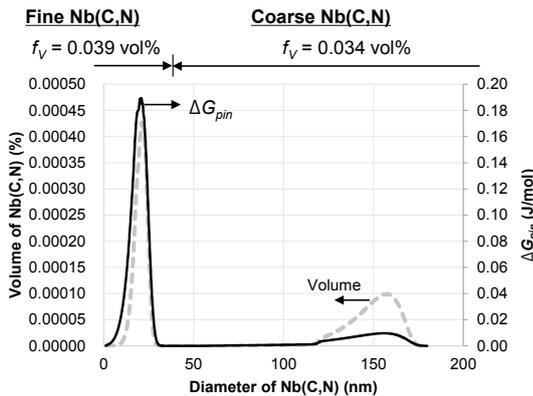


Fig. 14. Volume and pinning energy depend on Nb(C,N) size distribution after carburizing simulation of 69Nb specimen.

また、それぞれの粒径分布の Nb(C,N) による体積、およびピン止めエネルギーを数値にして比較すると、微細 Nb(C,N) および粗大 Nb(C,N) の体積はそれぞれ 0.039 vol% および 0.034 vol% であり、粗大 Nb(C,N) は全 Nb(C,N) の 46 % を占める。一方、粗大 Nb(C,N) によるピン止めエネルギーは全体の 16 % に過ぎない。すなわち粗大な Nb(C,N) が存在することにより、Nb(C,N) の量から想定されるほどのピン止めエネルギーは得られないといえる。

粗大 Nb(C,N) の成長がピン止めエネルギーにおよぼす影響を評価するため、単純に熱間鍛造前の A における粗大 Nb(C,N) の体積を使用したときの、ピン止めエネルギーも確認する。これは熱間鍛造工程による粗大 Nb(C,N) の成長を考慮しないことを意味する。全 Nb(C,N) の体積、粗大 Nb(C,N) および微細 Nb(C,N) の粒径分布は、CQ と同等としてピン止めエネルギーを計算すると、A における粗大 Nb(C,N) の体積は 0.020 vol% である。これは CQ における粗大 Nb(C,N) の体積より 0.014 vol% 低い。その結果、ピン止めエネルギーは 24 % 過剰に見積もることとなる。

## 4. 結 言

Nb(C,N) の形態調査結果を基に、TC-PRISMA による Nb(C,N) の析出・成長シミュレーション手法を構築し、熱間鍛造を模擬した工程における粗大 Nb(C,N) の粒径分布をシミュレーションしたことで、以下のことが分かった。

熱間鍛造を模擬した工程における、Nb(C,N) の体積および粗大 Nb(C,N) と微細 Nb(C,N) の平均粒径の実験結果を、シミュレーションによりおおむね再現できた。

本研究の範囲では、熱間鍛造前から残存する粗大 Nb(C,N) は、熱間鍛造工程により残存・成長を続ける。その結果、熱間鍛造後の粗大 Nb(C,N) が Nb(C,N) 全体に対して占める体積割合は多くなる。よって、粗大 Nb(C,N) は熱間鍛造後の体積を評価すべきということが確認できた。

熱間鍛造後の粗大 Nb(C,N) が全 Nb(C,N) の体積の半分近くを占めても、そのピン止めエネルギーへの寄与は、16 % 程度と見積もられ、少ないことが分かった。ピン止めは粗大 Nb(C,N) を差し引いた体積で評価すべきということが本研究からも確認できた。

最後に、本研究においてTC-PRISMAによるシミュレーションのためのパラメータを最適化していただいたQuesTek社に深く感謝の意を表します。

(文 献)

- 1) 上野完治: 電気製鋼, 77(2006), 1, 45.
- 2) 瓜田龍実, 並木邦夫, 飯久保知人: 電気製鋼, 59(1988), 1, 33.
- 3) 西沢泰二: 鉄と鋼, 70(1984), 15, 1984.
- 4) 久保田学, 越智達朗: 新日鉄技報, 378(2003), 72.
- 5) 紅林豊, 中村貞行: 電気製鋼, 65(1994), 1, 67.
- 6) 井口誠, 長岡享, 小林一博: 山陽特殊製鋼技報, 6(1999), 1, 41.
- 7) 村上俊夫, 畑野等, 家口浩: 神戸製鋼技報, 56(2006), 3, 59.
- 8) 神谷尚秀, 田中優樹, 石倉亮平: 電気製鋼, 89(2018), 1, 3.
- 9) 岡本成朗, 新堂陽介, 永濱陸久: 神戸製鋼技報, 61(2011), 1, 66.
- 10) 塩飽潔, 小新井治朗, 澤田裕治, 金子晃司: 神戸製鋼技報, 35(1985), 2, 49.
- 11) 船川義正: 日本金属学会誌, 81(2017), 10, 447.
- 12) 今浪祐太, 山下孝子, 富田邦和, 長谷和邦: 鉄と鋼, 103(2017), 1, 36.
- 13) T. Nishizawa, I. Ohnuma and K. Ishida: Mater. Trans., JIM, 38(1997), 950.



神谷尚秀



大橋亮介



山崎歩見