

## 技術論文



## Technical Paper

## 浸炭時の異常粒成長におよぼす AlN 粒子径の影響

神谷尚秀\*<sup>1</sup>, 田中優樹\*<sup>1</sup>, 石倉亮平\*<sup>2</sup>

## Effect of AlN Particle Size on Abnormal Grain Growth During Carburization

Naohide KAMIYA, Yuuki TANAKA and Ryohei ISHIKURA

## Synopsis

The effect of AlN particle size on abnormal grain growth in case hardening of steel was investigated in detail by using small-angle X-ray scattering (SAXS) analysis. To prepare various AlN sizes, pre-heating by full-solution treatment at 1573K, and by precipitation treatment at 1423K and 1273K were carried out before normalization. After the same normalization on the three samples, the total volumes of the AlN evaluated by the electrolytic extraction method were almost the same. Then, from the results of SAXS, the AlN size in the samples that underwent precipitation treatment at 1423K and 1273K was larger than that of the non-precipitation-treated sample.

By carburizing the three samples at from 1323K to 1373K, it was confirmed that abnormal grain growth was observed only on the samples that underwent precipitation treatment at 1423K and 1273K. By SAXS measurement of the samples after carburizing, it was clarified that smaller AlN before carburizing can remain small even at higher carburizing temperatures. This result suggests that abnormal grain growth is strongly affected by the AlN size before carburizing. The number density of the AlN decreased slowly with the carburizing time, so there was not influence on the abnormal grain growth behavior, which is different from the case of NbC pinning.

## 1. 緒言

自動車や産業機械における動力伝達部品には浸炭品が用いられる。近年、浸炭処理の高温化による浸炭時間の短縮が指向されている。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>。そのため、これまでに異常粒成長について発生要因の調査および理論解析がなされ、初期オーステナイト（以下、 $\gamma$  という）結晶粒の平均粒径（以下、 $R_0$  という）が大きく、またその粒径ばらつきが小さいこと、ピン止

め粒子の量が多く、またその粒子径が小さいことが異常粒成長の抑制に有効であることが知られている<sup>3)~5)</sup>。

初期  $\gamma$  結晶粒に関しては、構造材料では浸炭前の組織をベイナイトではなく、フェライト+パーライト（以下、F+P という）に制御することで、浸炭加熱時の  $\gamma$  変態完了直後の  $R_0$  が大きく、またばらつきが小さいことが報告されている<sup>6)</sup>。さらに、前組織が同じ F+P の組織であっても、その組織サイズが大きいほうが  $\gamma$  変態完了直後である 1100 K 前後まで加熱したときの  $R_0$  が大きくなり異常粒成長を抑制することが知られている<sup>6)~8)</sup>。

一方、ピン止めに関しては、Al, Nb, Ti, V などの炭窒化物を形成する元素を多く添加することで、異常粒成長を抑制するとの報告が数多くある<sup>9)~14)</sup>。ピン止め粒子の中で NbC および TiC については Nb および Ti の

2018年4月25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.)

添加量を増やし、浸炭時における粒子量を増大させる程、異常粒成長が抑制されることが報告されている<sup>9)</sup>、<sup>10)</sup>。さらに、これらの粒子を浸炭前に適度な粒子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>11)</sup>、<sup>12)</sup>。

しかし、AINについては、Al、N量を増やし、浸炭時のAIN量を増やすことで異常粒成長が抑制されていることが報告<sup>13)</sup>、<sup>14)</sup>されているが、浸炭前のAIN粒子径の影響については報告されていない。

肌焼鋼ではピン止め粒子はナノサイズのため、その粒子径については透過電子顕微鏡 (TEM) により評価されているが、視野体積が小さく粒子径の情報が局所的になる点および、粒子径の評価に時間がかかる点が課題である。近年、X線小角散乱 (以下、SAXS という) による鉄鋼中のナノ析出物の粒子径分布評価が報告<sup>16)</sup>、<sup>17)</sup>されており、AINについても大体積で評価でき、さらに輝度の高い放射光を利用することで迅速測定も期待できる。

そこで本研究では、代表的な肌焼鋼である SCr420 をベースに前熱処理を変化させた試料を供試材として、SAXS により評価したAIN粒子径が異常粒成長の発生におよぼす影響について調査した。

## 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 Al を 0.033 mass%、N を 0.016 mass% 添加した鋼材を用いた。供試材は、電気炉にて溶製し、熱間加工によりφ30 mm の丸棒とし、その後、AIN を固溶させる目的で 1573 K で 7.2 ks の熱処理を施した (Fig. 1(a))。

Table 1. Chemical composition (mass%).

Fe	C	Si	Mn	Cr	s-Al	N	O
Bal.	0.19	0.22	0.75	1.02	0.033	0.016	0.0013

### 2. 2 焼準前熱処理と焼準後の組織、AIN量、その粒子径

本研究では、Fig. 1(a) に示すように焼準前の AIN 固溶量の違いで焼準後の AIN 粒子径を変えて、浸炭時の異常粒成長への影響を調査することを狙い、AIN の固溶挙動に関する報告<sup>14)</sup> および単純熱処理時の AIN 粒子径の報告<sup>10)</sup>、<sup>15)</sup> を参考に、焼準前に以下の3水準の温度で 3.6 ks 加熱保持を行い、水中で冷却する焼準前熱処理を施した。(1) 焼準処理時に AIN を微細に分散させるために、

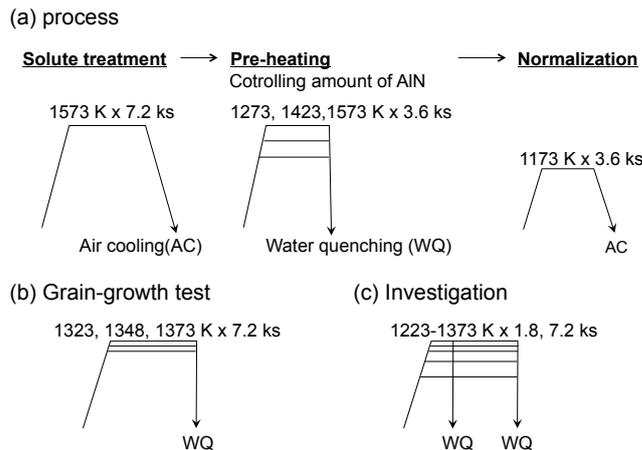


Fig. 1. Heat treatment conditions.

焼準前に完全に固溶する 1573 K の熱処理、(2) この組成における AIN の固溶温度直下で粗大な AIN を析出させ、さらにその後の焼準処理で成長させることを狙った 1423 K の熱処理、(3) 焼準熱処理より高い温度で熱処理をし、大きめの AIN を析出させ、さらにその後の焼準処理で成長させることを狙った 1273 K の熱処理である。その後、浸炭前の F+P の組織サイズおよび AIN のピン止め粒子量を揃えるために 1173 K で 3.6 ks の加熱保持した後、大気中で放冷する焼準処理を行った。焼準前と焼準後の材料における AIN 量の評価には 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る電気分解により析出物を表面に露出させ、0.2 μm 径のフィルタを用いて吸引濾過した残差の ICP-AES による Al 分析 (以下、抽出分析という) を実施し、成分中の O 分を全て Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と仮定して差し引いて算出した。Fig. 2 に抽出分析による焼準前後の AIN 量を示す。焼準前の AIN 量は、前述の焼準前熱処理の狙い通りであり、また焼準後はその前熱処理によらず AIN 量が同程度であった。

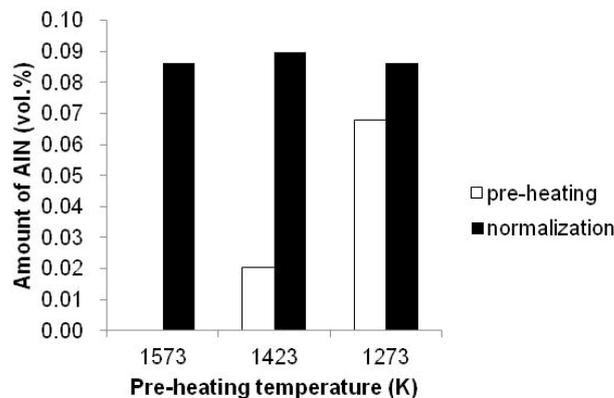


Fig. 2. Amount of AIN before and after normalization specimens of pre-heated to 1573, 1423 and 1273 K for 3.6 ks evaluated by electrolytic extraction method.

これらの焼準前熱処理温度が異なる材料を焼準し、その組織を確認するため、F+P 組織をナイトール腐食により現出し、光学顕微鏡で組織観察を実施した。また、その組織サイズは、フェライトで区切られたパーライトを個別パーライトと定義し、倍率 400 倍で 3 視野分の画像解析によりその面積を測定し、粗大パーライトの面積から積算して面積で 50 % に当たる個別パーライトの面積を円換算した半径を個別パーライトの平均径（以下、 $R_{ave}$  という）として評価した。

焼準前熱処理温度が焼準後の AlN の粒子径に与える影響を調査するために以下の方法で AlN の平均の粒子半径（以下、 $r_0$  という）を評価した。SAXS 測定は科学技術交流財団の放射光施設あいちシンクロトン光センターのビームライン BL8S3 にて波長 0.092 nm、カメラ長 4 m の条件で、厚みを 30  $\mu\text{m}$  以下に調整した試料に 900 s、X 線を照射し測定した。また、Al を 0.002 mass% 以下に低減した SCr420 を 1123 K で焼準した材料および同温度で焼入した材料を比較材として用いることで SAXS プロファイルが AlN に起因するものかを確認した。AlN の  $r_0$  および粒子径分布は、AlN の形状を球、その粒子径分布を対数正規分布としてプロファイルにフィッティングして評価した。また AlN の数密度は、SAXS で評価した AlN の粒子径分布と抽出分析で測定した AlN 量から算出した。

SAXS による評価結果の妥当性を確認するために、薄膜材の STEM（走査型透過電子顕微鏡）により観察した。EDS（エネルギー分散型 X 線分光計）により AlN を確認し、その画像から長軸と短軸を測定してその乗数を面積としたときの円換算した半径により AlN の粒子径分布を評価し、SAXS 解析の結果と比較した。なお、観察試料は代表として 1573 K で焼準前熱処理後に焼準を施した材料のみとした。

## 2. 3 浸炭時の異常粒成長

前節の組織および AlN 粒子径が、浸炭後の異常粒成長の発生に与える影響を調査するために、Fig. 1(b) に示すように 1323 K、1348 K および 1373 K で 7.2 ks、大気中に加熱保持し、水中で冷却したものについて光学顕微鏡により異常粒成長の発生有無を確認した。なお、今回の異常粒成長は、浸炭なしの疑似浸炭処理による評価である。また、異常粒成長の発生は、JIS G 0551 に規定されている粒度番号が 5 以下の粗大粒が観察された場合を、発生有りとした。

## 2. 4 浸炭時の $\gamma$ 粒の粒径, AlN 量とその粒子径

2. 2 節の浸炭前の組織および AlN 粒子径が、浸炭時の初期  $\gamma$  結晶粒、AlN 量およびその平均粒子径  $r_0$  におよぼす影響を調査した。浸炭時の初期  $\gamma$  結晶粒については Fig. 1(c) に示すように 1348 K の温度で 1.8 ks の加熱保持後に急冷して得られる旧  $\gamma$  結晶粒を、その浸炭温度における初期  $\gamma$  結晶粒として、JIS G 0551 に準じた  $\gamma$  粒度測定から初期  $\gamma$  結晶粒の平均粒径  $R_0$  を算出した。また、 $\gamma$  粒度測定時の最大粒度および最小粒度の幅を初期  $\gamma$  結晶粒の粒径ばらつきとして評価した。ただし、5 % に満たない粗大粒については、これを異常粒成長とみなして、これを除外して粒度を測定した。また、 $\gamma$  変態直後の  $\gamma$  結晶粒として 1223 K の温度で 1.8 ks の加熱保持後に急冷した比較材も用意した。一方、AlN 量と  $r_0$  については Fig. 1(c) に示すように 1223 K から 1373 K の温度で 7.2 ks の加熱、保持後に水冷したものを 2. 2 節と同様に抽出分析から AlN 量を、SAXS 測定から AlN の粒子径の評価を行った。

## 3. 結果

### 3. 1 焼準後の組織と AlN の粒子径

Fig. 3 に 1573 K、1423 K、1273 K の各温度で焼準前熱処理を行い、さらに焼準を施した後のマイクロ組織を示す。いずれの焼準材も F+P の組織である。ただし、1573 K お

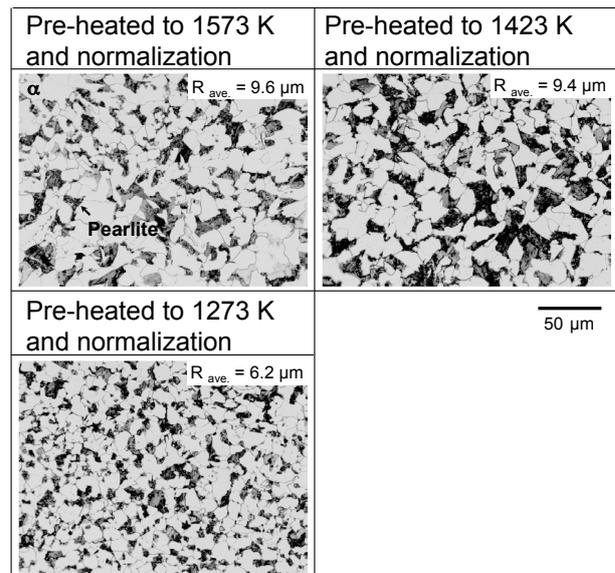


Fig. 3. Optical micrographs of pre-heated to (a)1573 K, (b)1423 K and (c)1273 K for 3.6 ks and normalization.

よび 1423 K で焼準前熱処理をしたものが 1273 K で焼準前熱処理をしたものより組織が大きめであることが確認でき、フェライトに囲まれた個別パーライトの平均径  $R_{ave}$  は、焼準前熱処理が 1573 K のものは  $9.6 \mu\text{m}$ 、1423 K のものは  $9.4 \mu\text{m}$ 、1273 K のものは  $6.2 \mu\text{m}$  であった。

Fig. 4 に焼準後の試料の SAXS プロファイルを、Fig. 5 にその数密度分布の評価結果を示す。Fig. 4 の横軸は散乱角  $\theta$  と波長  $\lambda$  の関数  $q=4\pi\sin\theta/\lambda$  の対数であり、縦軸は各  $q$  における散乱強度  $I$  の対数である。AIN が存在しない時の SAXS プロファイルは Fig. 4 中の灰色の線で示しており、 $q$  に対する SAXS の減衰が高  $q$  側で単調に緩やかになっていた。一方、本研究で用いる試料の SAXS プロファイルは Fig. 4 中の矢印で示す通り、灰色の線のプロファイルには存在しない、 $q$  に対する散乱強度の減衰が緩やかな領域と急な領域の間にコブの形の遷移領域（以下、コブという）が存在する。このコブが  $q$  の高い領域に存在するほど細かいサイズの散乱体が存在することを示す<sup>16), 17)</sup>。抽出分析および後述の TEM 観察結果より、この散乱体を AIN と考え、各焼準前熱処理温度がその次に焼準した後の AIN 粒子径におよぼす影響を比較した。Fig. 4 の図中の矢印で示すコブが最も高  $q$  にある、すなわち最も微細な AIN であるのは 1573 K で焼準前熱処理後に焼準を施した材料（以下、SP 材という）であり、コブが最も低  $q$  にあり最も粗大な AIN であるのは 1423 K で焼準前熱処理後に焼準を施した材料（以下、LP 材という）、その間の AIN 粒子径であるのは 1273 K で焼準前熱処理後に焼準を施した材料（以下、MP 材という）である。Fig. 5 の評価結果から SP 材が最も AIN の数が多く、また AIN の平均粒子径  $r_0$  は  $7.1 \text{ nm}$ 、LP 材は AIN の数が最も少なく、 $r_0$  は  $12.5 \text{ nm}$ 、MP 材は AIN の数が LP 材の 2 倍程度であり、 $r_0$  は  $10.3 \text{ nm}$  であった。以上より組織が同じ F+P、かつ AIN 量が同等でありつつ、AIN 粒子径を変えることができた。

Fig. 6 に SP 材の TEM による AIN 観察および粒子径分布評価結果を示す。画像の暗いコントラストが AIN であり長さが  $20 \text{ nm}$  程度であることが分かる。40 個の AIN についてその円換算した半径を測定したものをヒストグラムで示す。SAXS により検出した粒子径分布を曲線で併せて示す。なお、TEM のヒストグラムが  $2 \text{ nm}$  間隔であるため、SAXS の粒子径分布曲線は縦軸を 2 倍にして合わせている。TEM で求めた粒子径分布の傾向と合うことが分かる。このことから SAXS により検出した散乱体は AIN であり、またその粒子径分布の評価結果は妥当であると考えられる。

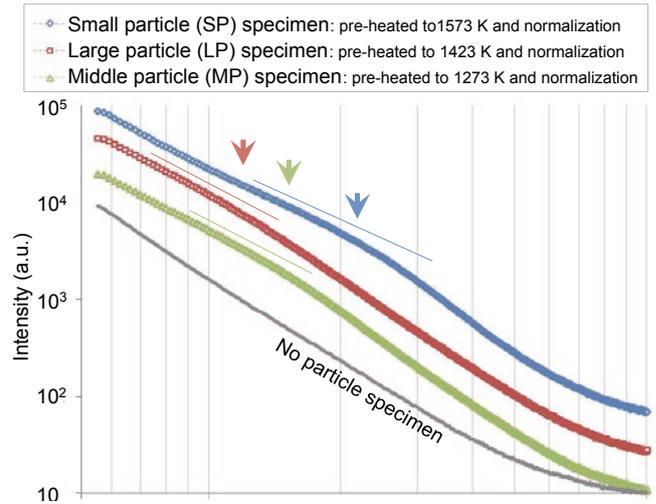


Fig. 4. SAXS profiles of pre-heated to (a) 1573 K, (b) 1423 K and (c) 1273 K for 3.6 ks and normalization.

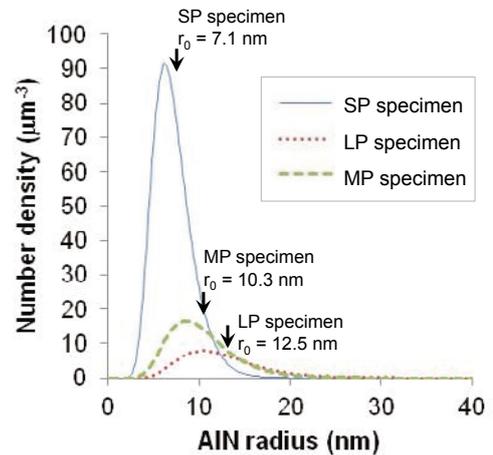


Fig. 5. Distribution of AIN size (SP, LP and MP specimens).

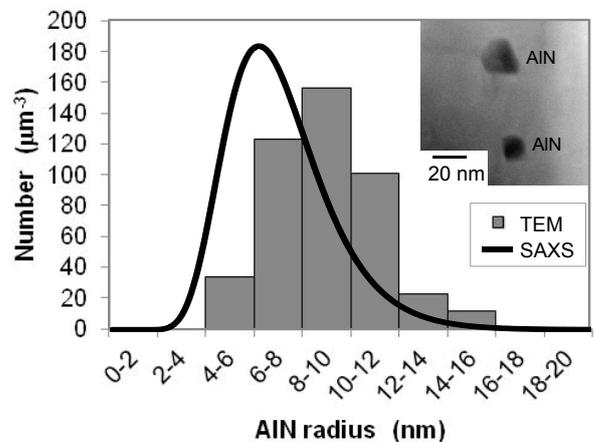


Fig. 6. Distribution of AIN size pre-heated to 1573 K and normalization.

### 3. 2 浸炭前の AlN の平均粒子径 $r_0$ が異常粒の発生温度へおよぼす影響

浸炭前の AlN 粒子径の違いが浸炭後の異常粒成長の発生温度に与える影響を調査するために、前節の SP 材、LP 材、MP 材を疑似浸炭処理として 1323 K、1348 K、1373 K で 7.2 ks 保持し急冷した。Fig. 7 に観察された  $\gamma$  結晶粒組織の一例および異常粒の発生有無を示す。図中には浸炭前の組織の個別パーライトの平均径  $R_{ave}$  および AlN の平均粒子径  $r_0$  を評価した結果も併せて示す。浸炭前の  $r_0$  が大きい LP 材およびやや大きい MP 材を 1348 K で疑似浸炭処理すると粗大な結晶粒が観察され、異常粒が発生しているのに対して、浸炭前の  $r_0$  が小さい SP 材は 1373 K で疑似浸炭処理をしても  $\gamma$  結晶粒が微細なままであり、異常粒の発生は認められなかった。LP 材と SP 材は  $R_{ave}$  が同等であることから、浸炭前の  $r_0$  が小さいほど異常粒成長を抑制できる傾向にある。

一方、 $r_0$  がやや大きい MP 材がより大きい LP 材と同様に 1348 K の疑似浸炭処理で異常粒成長は抑制できず、異常粒の発生温度が同等であったことから、これまでの報告<sup>6)~8)</sup>にあるように浸炭前の組織サイズの違うことも異常粒の発生の要因の 1 つと考えられる。

## 4. 考 察

### 4. 1 浸炭時の $\gamma$ 結晶粒の平均粒径 $R_0$ 、その粒径ばらつき、AlN 量、その平均粒子径 $r_0$ の挙動

3. 2 節で浸炭前の AlN 粒子径が微細であること、お

よび前組織の F+P のサイズが粗大であることで異常粒成長は抑制される傾向にあることが分かった。しかしながら、異常粒の発生は、その駆動力、つまり初期  $\gamma$  結晶粒の平均粒径  $R_0$  とその粒径ばらつきにも影響されるため、これらの浸炭前の組織および AlN 形態が、どのように浸炭時の初期  $\gamma$  結晶粒の  $R_0$ 、その粒径ばらつき、AlN 量、その平均粒子径  $r_0$  に影響を与えるかについて調査した。

SP 材と LP 材および MP 材で異常粒の発生挙動に差異が生じた 1348 K の浸炭時における初期  $\gamma$  結晶粒を確認するため、1348 K で 1.8 ks 保持後に急冷した  $\gamma$  結晶粒および  $\gamma$  粒度測定結果を Fig. 8 に示す。併せて示した  $\gamma$  変態直後の 1223 K における  $\gamma$  結晶粒および  $\gamma$  粒度測定結果から 1348 K に加熱温度が上がることで  $\gamma$  結晶粒がわずかに大きくなっている。これは 1348 K では 1223 K より AlN 量が減少し、ピン止め力が弱まるとともに  $\gamma$  結晶粒がわずかに成長するためと考えられる。その結果、浸炭前組織が粗い SP 材および LP 材と浸炭前組織が細かい MP 材で 1348 K における初期  $\gamma$  結晶粒がほぼ同じ大きさになっている。よって、本鋼種では高温浸炭時の初期  $\gamma$  結晶粒の差異は小さいと考えられる。また、1348 K で 1.8 ks 加熱保持後に急冷した組織の  $R_0$  および粒径ばらつきを評価すると、Fig. 9 に示す通り SP 材、LP 材および MP 材のいずれの材料でも  $R_0$  は 8  $\mu\text{m}$  程度であり、またエラーバーで示す最大の粒度と最小の粒度の幅、つまり粒径ばらつきも同程度である。したがって、本鋼種においては異常粒の発生における初期  $\gamma$  結晶粒の影響は小さいと考える。

	Specimen	Pre-heating temperature	$r_0$	$R_{ave}$	1323 K	1348 K	1373 K
(a)	SP	1573 K	7.1 nm	9.6 $\mu\text{m}$	Fine Grain (FG)	FG	FG
(b)	LP	1423 K	12.5 nm	9.4 $\mu\text{m}$	FG	Grain Growth (GG)	GG
(c)	MP	1273 K	10.3 nm	6.2 $\mu\text{m}$	FG	GG	GG

Fig. 7. Optical micrographs of  $\gamma$  grains after quasi-carburizing for 7.2 ks of (a) SP, (b) LP and (c) MP specimens.

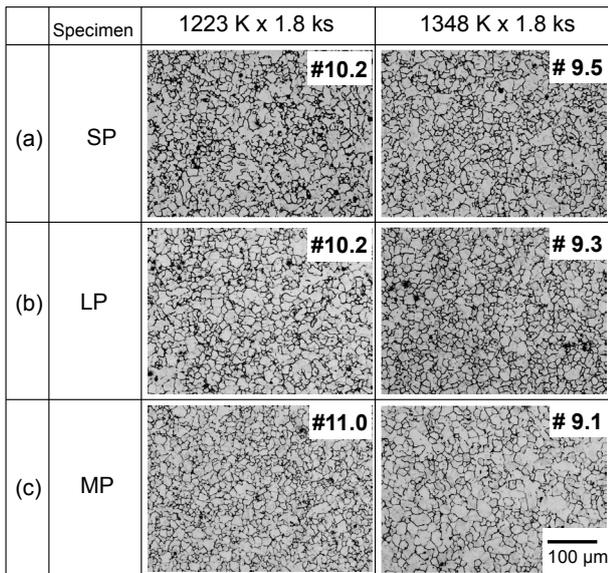


Fig. 8. Optical micrographs of  $\gamma$  grains of (a) SP, (b) LP and (c) MP specimens after quasi-carburizing to 1223 and 1348 K for 1.8 ks.

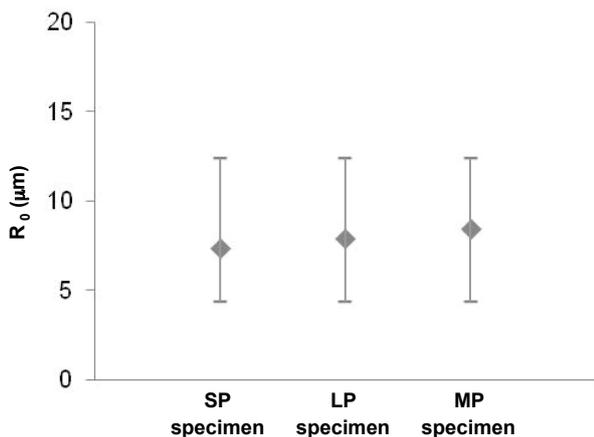


Fig. 9. Average  $\gamma$  radius ( $R_0$ ) and  $\gamma$  radius size range of SP, LP and MP specimens heated to 1348 K for 1.8 ks.

次に浸炭時の AIN 量および  $r_0$  の挙動について考察する。浸炭時の AIN 量は Fig. 10 に示す通り SP 材, LP 材および MP 材の各材料を大気中で 7.2 ks 保持後に急冷し測定した。疑似浸炭前の AIN 量も左側の縦軸上に白抜きのプロットで示しているが、いずれの温度でも疑似浸炭により AIN 量は減少傾向にあり、また、その温度が高いほど減少する。これは高温で固溶 Al, N 量が増加するためであり、浸炭温度に対するピン止め力の低下に影響していると考えられる。一方、同一浸炭温度で SP 材, LP 材および MP 材の AIN 量に、明確な差異は認められなかったため、AIN 量の低下には浸炭前の AIN サイズ

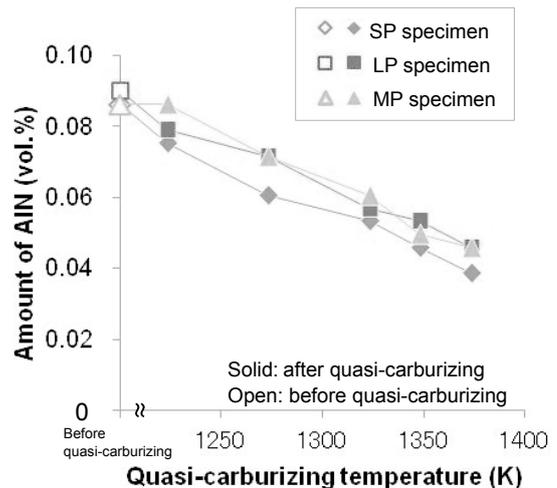


Fig. 10. Amount of AIN (SP, LP and MP specimens heated to 1223-1373 K for 7.2 ks).

の差異による影響は小さいと考えられる。

浸炭時の AIN 粒子径は、SP 材, LP 材および MP 材の各材料を大気中で 7.2 ks 保持後に急冷し評価した。Fig. 11 に代表として 1273 K, 1323 K, 1373 K で疑似浸炭した SAXS プロファイルを、Fig. 12 には AIN の数密度分布評価結果を、Fig. 13 には 1223 K から 1373 K の各温度で疑似浸炭した時の  $r_0$  を示す。例えば Fig. 11(a) の SP 材における SAXS プロファイルで各疑似浸炭温度におけるコブの位置を比較すると大きな差異は確認できず、Fig. 11(a)(b) の材料間の違いほど顕著ではない。これは SP 材を疑似浸炭しても浸炭前の LP 材の AIN の粒子径に到達せず、浸炭前の熱処理による AIN の粒子径の違いの方が大きいことを示唆している。その結果、Fig. 12 に示す通り、疑似浸炭温度が高いと AIN の数は減るが、Fig. 13 に示す通り、1323 K までは  $r_0$  に対する疑似浸炭温度の影響は小さく、1348 K 以上の疑似浸炭温度でも  $r_0$  の増加はわずかであった。また、疑似浸炭前の  $r_0$  も左側の縦軸上に白抜きのプロットで示しているが、浸炭前の AIN の  $r_0$  が疑似浸炭後もほぼ同じ大きさで引き継がれたままといえる。そのため、SP 材, LP 材および MP 材で疑似浸炭した後も  $r_0$  の差が開いたままであった。

以上の結果から、本研究の範疇では異常粒の発生への AIN によるピン止めの影響が大きいとされる。そこで 1348 K で 7.2 ks 保持後におけるピン止め力をピン止めエネルギーから比較をする。Zener の修正式<sup>18), 19)</sup>によればピン止めエネルギーは以下の式で求まる。

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

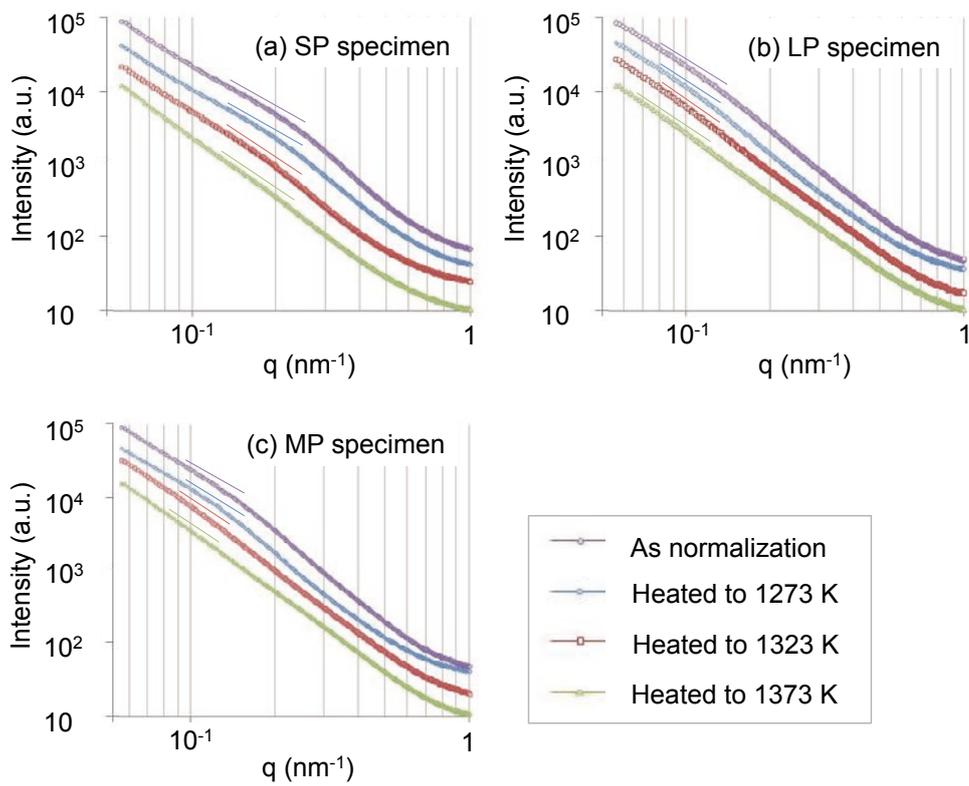


Fig. 11. SAXS profiles of (a)SP, (b)LP and (c)MP specimens heated to 1223, 1323 and 1373 K for 7.2 ks.

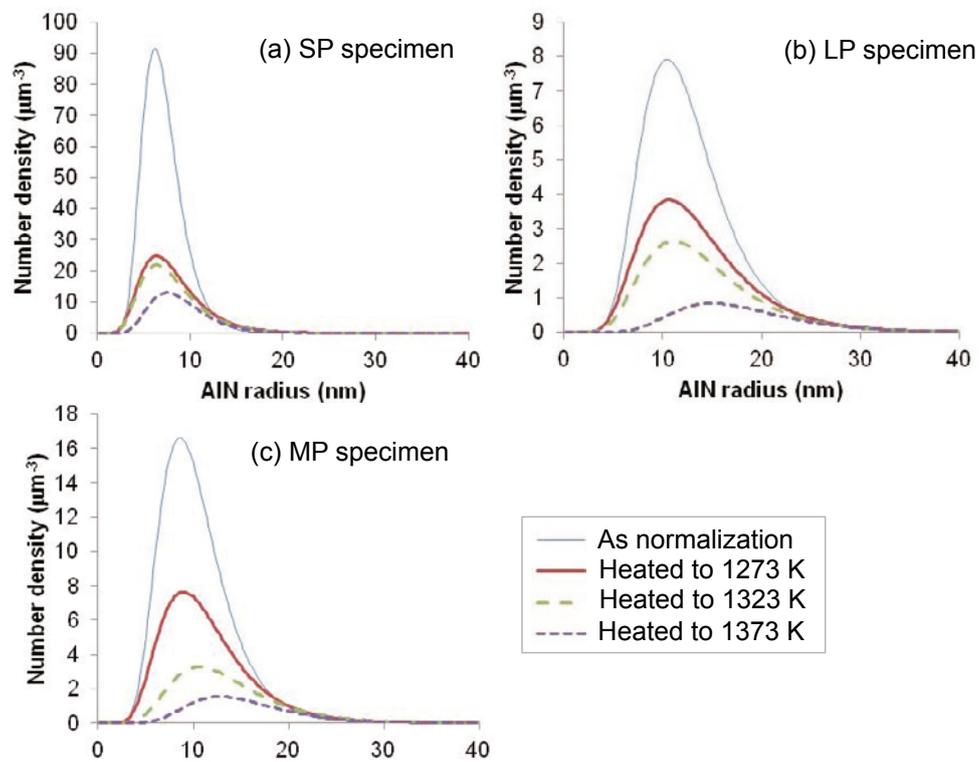


Fig. 12. Distribution of AlN size (SP, LP and MP specimens heated to 1273, 1323 and 1373 K for 7.2 ks).

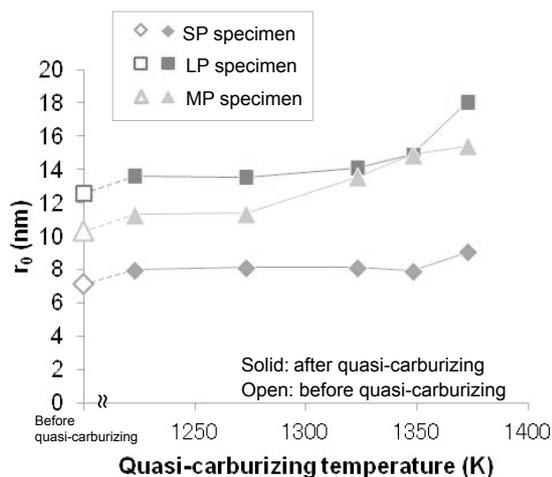


Fig. 13. Average AlN radius ( $r_0$ ) of SP, LP and MP specimens heated to 1223-1373 K for 7.2 ks.

ここで、界面エネルギー  $\sigma$  は  $0.7 \text{ J/m}^2$ 、モル容積  $V$  は  $1.26 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ 、ピン止め粒子の体積分率  $f$  およびピン止め粒子の粒子径  $r$  は、1348 K で 7.2 ks 保持した時の AlN 量およびその平均粒子径  $r_0$  を用いた。この式からピン止めエネルギーを比較すると SP 材は  $5.0 \text{ J/mol}$  であるのに対して、LP 材は  $2.9 \text{ J/mol}$ 、MP 材は  $2.8 \text{ J/mol}$  であり大きく差がある。この式の中で SP 材と LP 材および MP 材の違いは AlN 体積分率  $f$  と AlN 平均粒子径  $r$  であるが、Fig. 10 で示す通り AlN 量の差異はほぼなく、一方、Fig. 13 の結果から浸炭前の  $r_0$  の逆数は 44 % の差があるため、異常粒の発生の有無に浸炭前の AlN の粒子径が大きく関係していると考えられる。

#### 4. 2 浸炭中のピン止め力の低下が異常粒成長におよぼす影響

前節までで AlN が微細なほど異常粒成長が発生しにくいことが分かり、その要因は高温まで AlN が微細なまま保持されるため、ピン止め力が高いことによることが示唆された。一方、村上らは NbC ではその粒子径が小さすぎると、オストワルド成長により NbC の数密度が大幅に減少することで急激にピン止め力が低下し、かえって異常粒成長の要因となる可能性があるとして指摘されている<sup>11)</sup>。また、Nb 肌焼鋼の球状セメンタイトの例であるが、今浪らは浸炭途中までセメンタイトが存在するときに、セメンタイトサイズにより消失時間が違うために、ピン止め力の不均一な低下が生じ、異常粒成長が発生する可能性があるとして指摘されている<sup>20)</sup>。これらの報告は異常粒成長が単純なピン止め力の大小だけでなく、その低下挙動にも影響されることを示唆している。よって、浸炭途中のピン止め力の急激な低下、お

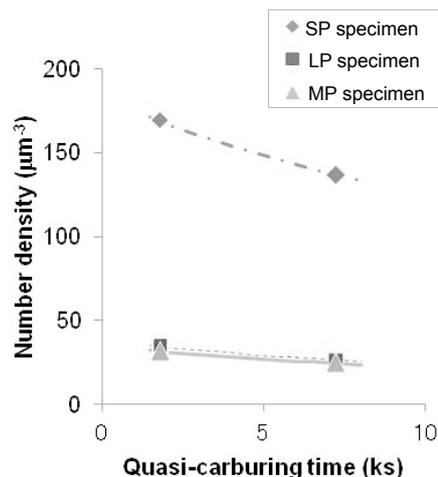


Fig. 14. Number density of AlN size. (SP, LP and MP specimens heated to 1348 K.)

よび不均一な低下と異常粒成長の関係も考察する必要がある。そこで SAXS および抽出分析により、浸炭時における AlN の数密度の時間変化を調査した。Fig. 14 に 1348 K で疑似浸炭した時の 1.8 ks、7.2 ks における AlN の数密度を示すと、LP 材および MP 材はいずれも加熱保持時間に対して AlN の数密度の変化がわずかである。一方、SP 材では多少減少している。ただし、村上らの報告から NbC では浸炭中に 90 % 数密度が減少している<sup>11)</sup> のに対して、SP 材の AlN では数密度の減少は 20 % 程度にとどまる。よって、NbC での報告の事例とは異なり、AlN の数密度の減少が異常粒成長の要因とはならなかったと考えられる。また、ピン止め力の低下に対しても、今浪らの事例では浸炭中のピン止め力の低下は、複数のピン止め粒子のうちセメンタイトだけでもピン止めエネルギーにして 20 % にあたる  $1.3 \text{ J/mol}$  以上を見積っている<sup>20)</sup> のに対して、本研究では最も低下した SP 材でも 7 % にあたる  $0.2 \text{ J/mol}$  程度と比較的低下幅は小さい。また、1348 K における初期  $\gamma$  結晶粒の体積は 1 つあたり  $10^2 \sim 10^4 \mu\text{m}^3$  程度であるため、Fig. 14 に示される AlN の数密度から、1 つの  $\gamma$  結晶粒あたり  $10^3$  個以上の数多くの AlN が存在する。前述のとおり 1348 K の加熱中に 20 % 程度しか AlN の数密度が減少しないため、一部の  $\gamma$  結晶粒のみ局所的に  $10^3$  個以上の AlN のうち大半が消失するとは統計学的に考えにくい。これらのことから、本研究の範囲では AlN の微細化による浸炭加熱中のピン止め力の局所的かつ急激な低下は起こらず、異常粒成長の要因にはならなかったと推察する。以上のことから本研究の範囲では AlN の減少に伴うピン止め力の低下にかかわらず、AlN の粒子径を微細化するほど異常粒成長を抑制できると言える。

## 5. 結 言

肌焼鋼について、浸炭前の AlN の平均粒子径  $r_0$  を X 線小角散乱 (SAXS) により評価し、その粒子径が浸炭後の異常粒成長の発生におよぼす影響を調査した結果、以下のことが明らかになった。

- ・浸炭前の AlN の平均粒子径  $r_0$  が小さいほど、より高温まで異常粒成長の発生を抑制できる。これは実際の浸炭温度においても浸炭前の AlN の平均粒子径  $r_0$  の増加がわずかで微細さを保つためである。

- ・本研究の範疇では、浸炭加熱中の AlN の数密度の減少に伴うピン止め力の低下は緩やかであり、AlN の微細化による異常粒成長の抑制への悪影響は確認されなかった。

最後に、本研究の小角散乱の解析をするにあたり多大な御助言をくださいました北海道大学大学院工学研究院大沼正人教授、STEM を実施するにあたり数多くの御助言をくださいました九州大学大学院工学研究院金子賢治教授、および STEM 観察を尽力してくださいました同大学の小山智紀氏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) 西澤泰二: 鉄と鋼, 70(1984), 15, 1984.
- 4) T. Gladman: Proc. Roy. Soc. A., 294(1966), 298.
- 5) M. Hillert: Acta Metall., 13(1965), 227.
- 6) 玉谷哲郎, 井口誠, 佐藤紀男, 坪田一一: 熱処理, 37(1997), 6, 356.
- 7) 宮崎武, 常陰典正: CAMP-ISIJ, 29(2016), 752.
- 8) 神谷尚秀, 田中優樹, 井上圭介, 石倉亮平: 電気製鋼, 88(2017), 2, 85.
- 9) 紅林豊, 中村貞行: 電気製鋼, 65(1994), 1, 67.
- 10) 井口誠, 長岡享, 小林一博: 山陽特殊製鋼技報, 6(1999), 1, 41.
- 11) 村上俊夫, 畑野等, 家口浩: 神戸製鋼技報, 56(2006), 3, 59.
- 12) 岡本成朗, 新堂陽介, 永濱陸久: 神戸製鋼技報, 61(2011), 1, 66.
- 13) 塩飽潔, 小新井治朗, 澤田裕治, 金子晃司: 神戸製鋼技報, 35(1986), 2, 51.

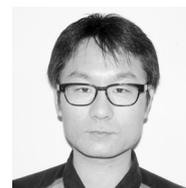
- 14) 久保田学, 越智達朗: 新日鉄技報, (2003), 378, 72.
- 15) T. Gladman and F.P. Pickering: J. Iron Steel Inst., 205(1967), 653.
- 16) 大沼正人: まてりあ, 54(2015), 12, 616.
- 17) K. Satoh, S. Sato, M. Ohnuma, T. Naruse, Y. Kim, T. Ebata, S. Suzuki and K. Wagatsuma: ISIJ int., 57(2017), 11, 2028.
- 18) F. J. Humphreys and M. Hatherly: Recrystallization and Related Annealing Phenomena, Elsevier Science, (1995), 73.
- 19) T. Nishizawa, I. Ohnuma and K. Ishida: Mater. Trans., JIM, 38(1997), 950.
- 20) 今浪祐太, 山下孝子, 富田邦和, 長谷和邦: 鉄と鋼, 103(2017), 1, 36.



神谷尚秀



田中優樹



石倉亮平