日本金属学会誌 第 49 卷 第 11 号 (1985) 928-935

連続焼鈍過程で析出するセメンタイトの析出位置

川崎 宏 一* 加藤 弘**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 11 (1985), pp. 928-935

Nucleation Sites of Cementite in Cold-rolled Steel Sheets during Continuous Annealing

Koichi Kawasaki* and Hiroshi Katoh**

Cold-rolled Al-killed steel sheets with and without boron were laboratory annealed continuously. Nucleation sites of cementite within grains were investigated during aging treatments. The following conclusion was obtained.

(1) Single α -MnS and single AlN precipitates were dispersed homogeneously before aging for both kinds of specimens. MnS+AlN complex precipitates were observed only for specimens without boron.

(2) Single MnS and MnS+AlN complex precipitates were main nucleation sites of cementite. The nucleation site ratio of both types of precipitates was high and increased as the size of precipitates increased.

(3) The distribution density of both types of precipitates over $0.05\mu\text{m}$ in size were almost the same as that of cementite within grains. The number of pre-existing precipitates with the high nucleation site ratio was enough for the distribution density of nucleation sites. The nucleation site ratio of AlN was low and did not show any size dependence.

(4) The mechanism in which AlN did not reduce the nucleation site ratio of MnS+AlN complex precipitate was considered to be that AlN was a very thin plate and it covered only a small area of MnS/ α -Fe interface where nucleation of cementites occurred.

(5) One of the mechanisms of preference of MnS as nucleation sites of cementite within grains was considered to be the wettability of nuclei at the MnS surface. According to the classical nucleation theory, the activation energy of heterogeneous nucleation of critical nuclei reduced to less than 2% compared with that in the homogeneous case.

(Received May 7, 1985)

Keywords : aluminum killed steel, aging, continuous annealing, cementite, manganese sulfide, aluminum nitride, nucleation site, complex precipitation, activation energy, electron microscopy

I. 緒 言

自動車の車体などプレス用途に供される冷延鋼板では製造後の時効劣化を防止するために、連続焼鈍工程においてセメンタイトの生成する温度域で時効析出処理を施し、固溶炭素を減少させることが極めて重要な課題となっている。そのため時効処理における粒内セメンタイトの析出過程を明らかにする必要がある。析出過程の研究においては析出機構および kinetics の解明のために、まずその析出位置を明らかにせねばならない。低炭素鋼の粒内セメンタイトの析出位置については Fe-C 系の実験溶解鋼に関する研究が散見されるが⁽¹⁾、Mn, S などを含む実用鋼についての研究はみられない。Fe-0.02 mass% C の実験溶解鋼の

研究例では加熱・急冷後の 673 K での時効析出処理で粒内セメンタイトは転位に優先析出するとされている⁽¹⁾。

本研究では実用鋼の連続焼鈍での時効処理における粒内セメンタイトの析出位置に着目し解明を試みた。本研究では冷延鋼板の代表的鋼種である B 無添加の Al キルド鋼および微量の B を含む Al キルド鋼の冷間圧延鋼板に実験室で連続焼鈍を施し、その時効処理の前後の試料について透過型電子顕微鏡観察により粒内セメンタイトの析出位置および析出物の分布密度を計数し析出物の析出位置依存性を検討した。さらに古典的核生成理論を用いて MnS/ α -Fe 界面での不均一核生成における核生成の自由エネルギーの減少率を求めた。

* 新日本製鐵株式会社第一技術研究所 (R & D Laboratories-I, Nippon Steel Corporation, Kawasaki)

** 新日本製鐵株式会社君津技研部 (Kimitsu R & D Division, Nippon Steel Corporation, Kimitsu)

II. 試料および実験方法

Table 1 に試料の化学成分を示す。当該試料は製鋼工場で連続铸造スラブとして溶解製作したものである。Table 1 において試料 No.1 は B 添加 Al キルド鋼であり、No.2 は B 無添加の Al キルド鋼である。B の添加量は N に対して BN の当量以下になるように微量に調整してある。いずれもプレス用の冷延鋼板として実用に供されているものである。当該スラブを 1323~1373 K に加熱後熱間圧延し厚さを 3.5 mm としたのち、903~973 K で巻取った。引続いて工場で 77% 冷間圧延し 0.8 mm とした。その後実験室で連続焼鈍を施した。加熱、均熱、徐冷後急冷し、その後再加熱し時効処理後急冷した。急冷は水中または氷塩水中冷却とした。最初の加熱は 10 K/s で行い、1073 K で 40~60 s 均熱した。その後 973~953 K まで徐冷後急冷した。再加熱は 30 K/s で行なった。時効処理温度は開始が 673~973 K、終了が 623~473 K の徐冷とし、時効時間は 420~1200 s と粒内セメンタイトが析出するための十分な時間とした。なお、粒内セメンタイトの微細構造の調査のために 453 K の一定温度での時効も行なった。

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%).

No.	C	Si	Mn	P	S	Al	B	N
1	0.018	0.02	0.14	0.010	0.007	0.022	0.0017	0.0027
2	0.015	0.01	0.15	0.004	0.003	0.036	—	0.0014

時効処理前後の試料から抽出レプリカを製作した。抽出レプリカは 2 種類製作した。(1) 飽和ピクラール+塩化ベンザルコニウム 0.2%、腐食時間 660 s による 2 段抽出レプリカ、腐食深さは約 2.0 μm 、(2) SPEED 法 (Selective Potentiostatic Etching by Electrolytic Dissolution) 電流密度 $7 \times 10^4 \text{ C/m}^2$ による 1 段抽出レプリカ、腐食深さは約 1.6 μm 、の 2 種類である。(2) の方法による抽出レプリカは電解電位を制御することにより薄い板状の粒内セメンタイトを溶解することができるので、小析出物の析出位置の観察などに使用した。

抽出レプリカの観察には透過型電子顕微鏡を使用した。機種は H-700H で加速電圧は 200 kV である。抽出レプリカ上の析出物の同定には透過型電子顕微鏡による電子線回折および走査型電子顕微鏡による EDX 分析を使用した。走査型電子顕微鏡は S-500 A、EDX 分析装置は EMAX-1500 を使用した。析出物および析出位置の計数は $8 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の 30 視野に対して行なった。析出物の寸法はほぼ円状の場合は直径、楕円とみなせる場合は長軸、長方形とみなせる場合は長辺とした。析出物の分布密度は抽出率 100% と仮定し、腐食による溶解体積で析出物の数を除して求めた。なお腐食深さおよび腐食による溶解体積は腐食前後の質量差から算出した。

III. 実験結果

1. B 添加 Al キルド鋼

時効処理前後の抽出レプリカ観察を **Fig.1** に示す。時効処理前 (**Fig.1 (a)**) では直径 0.01~0.1 μm 程度の球状の析出物が均一に分散している様子が認められる。電子線回折および EDX 分析による同定により球状の析出物は $\alpha\text{-MnS}$ であることが確かめられた。それに対して時効処理後 (**Fig.1 (b)**) ではこれらの析出物を中心にして長さ 0.5 μm 前後の板状の析出物が複合析出している状況が観察される。電子線回折による同定の結果、これらの板状析出物は大部分がセメンタイト ($\theta\text{-Fe}_3\text{C}$) であることが確認された。なおごく一部には $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$ も認められたが、以下これらの板状析出物を粒内セメンタイトと総称する。

Fig.2 に時効処理後の抽出レプリカの拡大観察の例を示す。**Fig.2 (a)** では球状の $\alpha\text{-MnS}$ を析出位置として粒内セメンタイトが析出しているが、このような形態のものが時効処理後の析出物の大部分を占める。これに対し析出位置が明確に認められない粒内セメンタイトも約 20% 程度あり、これらのセメンタイトの析出位置の確認のため (2) の方法により観察を行なったが、その結果の一例を **Fig.2 (b)** に示す。同図において粒内セメンタイトの輪郭を破線で示すが、セメンタイトの中心付近に矢印で示したように小さ

Fig.1 Electron micrographs of extraction replicas of Al-killed steel with boron, (a) before aging and (b) after aging.

Fig. 2 Magnified electron micrographs of extraction replicas of Al-killed steel with boron after aging, showing Fe₃C having one particle of (a) α-MnS and (b) AlN(supposed) as nucleation sites.

Fig. 3 Constitution of nucleation sites of Fe₃C within grains, for Al-killed steel with boron after aging.

Fig. 4 Distribution density, interparticle distance and nucleation site ratio of each precipitate for Al-killed steel with boron after aging. n_θ : the number of θ -Fe₃C and n_p : the number of precipitates.

な角形の析出物が認められる。この角形の析出物は 0.01 μm 程度と小さく同定は不可能であったが、B の添加量が N に比べ少ないこと、Al キルド鋼であることおよび角形の形態を有することから微細な AlN であるものと推定される。このほか微細な MnS が析出位置となっている例も観察された。BN は抽出レプリカ観察ではほとんど認められず析出位置となっている例はまったく見当らなかった。

以上の各種の析出位置を計数して求めた構成比を Fig. 3 に示す。MnS は 0.05 μm で二グループに区分した。微細

な MnS や AlN が析出位置になる例は少なく 0.05 μm 以上の MnS が析出位置のほとんどを占める。なお析出位置が観察されなかった粒内セメンタイトも 8% 存在する。

本試料の時効処理後の粒内セメンタイトの分布密度は 464 個×10⁻³/μm³ で単純立方として配列したと仮定したときの間隔 λ は 1.3 μm である。

時効処理前の析出物の分布密度 (n_p) と時効処理後の粒内セメンタイトの析出位置の分布密度 (n_θ) および両者の比 (析出位置化率) を析出物の種類と寸法で区分し Fig. 4 に示す。析出位置化率は 0.05 μm 以上の MnS が 77% と最も高く、0.05 μm 以下の MnS や微細な AlN では低い。すなわち粒内セメンタイトの析出位置としては MnS が AlN よりも優先し、MnS のなかでは 0.05 μm 以上の大きい寸法の MnS が優先することが確認された。

なお析出位置として好まれる 0.05 μm 以上の MnS の分布密度は 470 個×10⁻³/μm³、λ は 1.3 μm であり、粒内セメンタイトの分布密度とほぼ同程度である。すなわち時効処理において析出位置となることが期待される十分な数の先在析出物が存在するといえる。

2. B無添加 Al キルド鋼

時効処理前後の抽出レプリカ観察を Fig. 5 に示す。時効処理前 (Fig. 5 (a)) では Fig. 1 (a) と同様に 0.01~0.1 μm の析出物がほぼ均一に分散しているが、形状は球状ばかりでなく異形のものも多数含まれている。一方、時効処理後 (Fig. 5 (b)) ではこれらの析出物から板状析出物が複合析出している。板状析出物は前項と同様な θ -Fe₃C など以下粒内セメンタイトと称する。次に時効処理前の析出物についての詳細な観察を示す。前項と同様に単独の析出物としては MnS と AlN が確認された。MnS は前項と同様に球状で色あいも濃く、寸法も 0.01~0.3 μm とほぼ同じであるが、AlN は前項と同様な微細な角形のもののほか、0.1~0.3 μm の大きな角形 (不等辺の六角形や三角形) で色あいの淡いものが多数観察された。異形の析出物の観察の一例を Fig. 6 に示す。同図中に示した EDX 分析によっても明らかなようにこれらは MnS と AlN の複合析出物と考

Fig.5 Electron micrographs of extraction replicas of Al-killed steel without boron, (a) before aging and (b) after aging.

Fig.6 A magnified electron micrograph and the EDX analysis of an extraction replica of Al-killed steel without boron before aging, showing MnS+AlN complex precipitates.

Fig.7 Magnified electron micrographs of extraction replicas of Al-killed steel without boron after aging, showing Fe_3C having one particle of MnS+AlN complex precipitate as nucleation sites.

えられる。MnS と AlN の複合析出物についての谷野、小松らの研究によれば⁽²⁾、本研究の複合析出物は先在する MnS に AlN が複合析出したものと考えられる。以下このように MnS が先在し、AlN が複合析出したものを MnS + AlN 複合析出物と称する。

Fig.6 では様々な形態の MnS+AlN 複合析出物が観察されるが、これは AlN の寸法と数によって外見が異なる

だけで、EDX 分析によればすべての析出物に対して Mn, S, Al が検出される。析出物の形態別計数では円状の MnS 周囲の 30% 以上を AlN が占める場合を MnS+AlN 複合析出物とした。

Fig.7 には時効処理後の観察例を示すが粒内セメンタイトは長さ $0.4\mu\text{m}$ 前後とやや小さい。同図はいずれも MnS + AlN 複合析出物から粒内セメンタイトが生成している

例であるが、曲線の表面を呈する MnS 側から粒内セメンタイトが生成している様子が観察される。

時効処理前の析出物の分布密度を Fig. 8 に示す。析出物の寸法を四つのグループに区分した。複合析出物の寸法は全体を一つの析出物とみなして長径または長軸に相当する長さを測定した。従って同一寸法の MnS の場合、複合析出物の方が AlN が付着しているため単独 MnS より大きな寸法となる。

Fig. 8 では MnS+AlN 複合析出物、AlN、MnS の順に分布密度が高くなっている。単独の MnS と MnS+AlN 複合析出物を加えた分布密度も同図中に示した。さらに粒内セメンタイトの析出位置となることが期待される 0.05 μm 以上の単独の MnS および MnS+AlN 複合析出物の分布密度の積算値も示したが、510 個 $\times 10^{-3}/\mu\text{m}^3$ 、 λ は 1.25 μm とかなり密に分布している。

Fig. 9 には析出位置の構成比を示す。未確認のものを除けば単独の MnS および MnS+AlN 複合析出物が析出位置のほとんどを占める。かつ、M、L などと表示した寸法の大きな析出物が主体となっている。AlN はほとんど析出位置とはならない。粒内セメンタイト全体の分布密度は 654 個 $\times 10^{-3}/\mu\text{m}^3$ 、 λ は 1.15 μm とかなり高密度であるが、先に示した 0.05 μm 以上の単独の MnS および MnS+AlN 複合析出物の分布密度とほぼ同程度である。

Fig. 8 Distribution density and interparticle distance of three types of precipitates in Al-killed steel without boron before aging.

Fig. 9 Constitution of nucleation sites of Fe_3C within grains, for Al-killed steel without boron after aging.

Fig. 10 Nucleation site ratio of each precipitate for Al-killed steel without boron after aging.

析出位置化率を Fig. 10 に示す。単独の MnS、MnS+AlN 複合析出物ともに析出位置化率が高く、かつ析出物の寸法が大きくなるとともに増加する傾向(粒子径依存性)を示し、両者ともにほぼ同様の析出位置化傾向を示すといえる。一方、AlN は析出位置化率が低く粒子径依存性も示さない。

以上まとめると B の少量添加および B 無添加の Al キルド鋼について時効処理後の粒内セメンタイトの析出位置としては単独の MnS および MnS+AlN 複合析出物が優先する。すなわち析出位置の析出物依存性が認められた。さらに単独の MnS と MnS+AlN 複合析出物の双方について寸法が大きいほど析出位置化率が増加するという粒子径依存性も認められた。

IV. 考 察

1. MnS+AlN 複合析出物と単独の MnS の析出位置化傾向

前章で確認された析出物依存性について考察する。まず MnS+AlN 複合析出物が単独の MnS と同等の析出位置化率を示す理由を考える。Fig. 10 に示されているように両者の析出位置化傾向はほぼ同一とみなせる。すなわち MnS+AlN 複合析出物も析出位置としては単独の MnS と同様な挙動を示す。つまり、MnS+AlN 複合析出物において AlN は粒内セメンタイトの析出核生成になら支配的影響をおよぼさないものと考えられる。この理由を MnS と AlN の形態の相違に基づいて考察する。谷野、小松ら⁽²⁾によれば MnS は球状もしくは多面体で塊状をなすのに対し、AlN は極めて薄い板状である。従って、AlN が MnS 上に析出して MnS 表面の一部を占めるのみで、MnS/ α -Fe 界面での粒内セメンタイトの核生成にさほど障害にならないためと考えられる。すなわち MnS+AlN 複合析出物が高い析出位置化率を有する機構は単独の MnS の場合と同一と考えられる。

2. MnS が析出位置として優先する機構

MnS が析出位置として優先する機構として次の三項目があげられる。

- (1) 粒内セメンタイトの析出核の濡れ
- (2) MnS 粒子の周囲の収縮歪場
- (3) MnS 表面での C の偏析

以下、順に説明していく。

(1) 粒内セメンタイトの析出核の濡れ

MnS/ γ -Fe 界面の界面エネルギーは 0.5 J/m^2 との報告があり⁽³⁾, MnS/ α -Fe 界面も高エネルギー界面であるものと推定される。従って、析出核は MnS/ α -Fe 界面の高い界面張力のため MnS 表面に濡れて析出し、界面張力の均衡により核形状が変化し、核生成の自由エネルギーを著しく減少させることが期待される。

以下、MnS 表面での粒内セメンタイトの析出核の濡れによって生じる核生成の自由エネルギーの減少係数 α を古典的核生成理論を用いて求める。

まず均一核生成時の臨界核半径 r_C などを求める。時効析出する θ -Fe₃C 核の生成の駆動力は次式で近似される⁽⁴⁾。

$$\Delta G = X_C \cdot R \cdot T \cdot \ln(C_0/C_e) \quad (1)$$

ここで X_C は θ -Fe₃C 中の C のモル比で 0.25 である。ガス定数 $R=8.318 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$, 核生成温度 $T=673 \text{ K}$, 焼入れ開始時の固溶 C 量 $C_0=150 \text{ mass ppm}$, 核生成時の平衡固溶 C 量 C_e は文献⁽⁵⁾の平衡固溶 C 量の式での 673 K の値 11.2 mass ppm を使用すると $\Delta G = -3632 \text{ J/mol}$ が得られる。

Volmer-Wever による古典的核生成理論⁽⁶⁾で球状の核が均一に生成するさいの臨界核半径 r_C と臨界核生成の自由エネルギー ΔF_C は次のように表わされる。

$$r_C = -2\sigma / (\Delta G/\Omega) \quad (2)$$

$$\Delta F_C = 16\pi\sigma^3/3 \cdot (\Delta G/\Omega)^2 \quad (3)$$

θ -Fe₃C/ α -Fe 界面の界面エネルギー $\sigma=0.7 \text{ J/m}^2$ ⁽⁷⁾, θ -Fe₃C のモル体積 $\Omega=2.39 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, $\Delta G = -3632 \text{ J/}$

mol を代入すれば $r_C=9.2 \text{ nm}$, $\Delta F_C=2.49 \times 10^{-16} \text{ J}$ を得る。

次に不均一核生成時の検討を行う。MnS/ α -Fe 界面にセメンタイトの核が濡れて析出する場合において、 a_C を臨界核の底面半径、 r_C を臨界核の球面の曲率半径、 ϕ を接触角とする。 r_C は式(2)の臨界核半径と等しい。MnS/ α -Fe 界面を平面と仮定した時の不均一核生成の自由エネルギー、 $\Delta F_{\text{INT},C}$ を Johnson ら⁽⁸⁾に基づいて計算し、その臨界値 $\Delta F_{\text{INT},C}$ を求めた。

$$\Delta F_{\text{INT},C} = 0.75 \cdot \pi \cdot (2 - 3 \cos \phi + \cos^3 \phi) \cdot \sigma^3 / (\Delta G/\Omega) \quad (4)$$

この時 a_C は次式で表わされる。

$$a_C = -2 \cdot \sigma \cdot \sin \phi / (\Delta G/\Omega) \quad (5)$$

式(2)より式(5)は次のように表わされる。

$$a_C = r_C \cdot \sin \phi \quad (6)$$

ϕ は MnS/ α -Fe 間、 θ -Fe₃C/ α -Fe 間、MnS/ θ -Fe₃C 間の三者の界面エネルギーの均衡により決定されるが、すべての界面エネルギーの値が明らかではないため計算が不可能である。

ここでは a_C が観察された粒内セメンタイトの最小幅の $1/2$ であるとの仮定のもとに計算を行なった。Fig. 11 に粒内セメンタイトの抽出レプリカの超高倍率での拡大観察写真を示す。粒内セメンタイトは複数の wing から成るが、この wing は多数の rod の束から成ると Leslie ら⁽⁹⁾は述べており、rod の直径は $3.5 \sim 5 \text{ nm}$ としている。Fig. 11 (c) では写真倍率 100 万倍で観察を行なったが wing は plate 状であり、rod とは認めがたい。また、 θ -Fe₃C の c 軸方向に垂直な縞模様が認められるが、これは積層欠陥に対応したものと考えられる。Fig. 12 に 453 K で時効した試料中の電子線回折によって θ -Fe₃C と同定された粒内セメンタイトの拡大観察例を示す。同図中には長さが数十 nm、幅が $3 \sim 10 \text{ nm}$ の針状の生成初期のセメンタイトが観察される。観察されたセメンタイトの最小幅はほぼ 3 nm なので、臨界核の直径は 3 nm と仮定し $a_C = 3 \text{ nm}/2 = 1.5 \text{ nm}$ として計算を行なった。

計算結果は $\phi = 0.16 \text{ rad} (9.4^\circ)$, $\Delta F_{\text{INT},C} = 3.4 \times 10^{-19} \text{ J}$

Fig. 11 Highly magnified electron micrographs of an extraction replica of Fe₃C.

Fig.12 Magnified electron micrographs of an extraction replica of Fe_3C aged at 453 K.

である。不均一核生成時の均一核生成時に対する臨界核生成の自由エネルギーの減少率 α は

$$\alpha = 4F_{\text{INT},C}/\Delta F_C \quad (7)$$

で表わされ、 $\alpha = 1.4 \times 10^{-4}$ と求められる。 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}/\alpha\text{-Fe}$ 間の界面エネルギー σ は先ほど Kramer ら⁷⁾に従い 0.7 J/m^2 としたが、この値は 1000 K でのパーライトの実験値である。本件のような低温で生成した dendritic なセメンタイトの実験値は得られていないがはるかに小さい値をとるものと考えられる。一例として σ をかなり小さく 0.2 J/m^2 と見積れば $\phi = 0.61 \text{ rad}$ (34.7°)、 $\alpha = 0.02$ が得られる。

従って、不均一核生成では臨界核生成の自由エネルギーが均一核生成に比し約 2% 以下に減少し核生成が著しく容易になるといえる。

(2) MnS 粒子の周囲の収縮歪場

Brooksbank と Andrews⁽¹⁰⁾によれば MnS は 273~1073 K の平均熱膨張係数が $1.81 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ と地鉄の値 ($1.20 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) に比し 50% 程度も大きく、冷却時に収縮し周囲に弾性歪場を生じるものと考えられる。一方、セメンタイトは析出に際し体積膨張による弾性歪場を生じる。従って、MnS 表面にセメンタイトが核生成すれば生成に伴う弾性歪エネルギーが一部相殺されて減少するものと考えられる。すなわち弾性歪エネルギーの点でも MnS 表面はセメンタイトの核生成に有利と考えられる。なお MnS 粒子の周囲の収縮歪場は粒子径依存性も説明するものと考えられるが、この点については改めて検討したい。

(3) MnS 表面での C の偏析

MnS/ $\alpha\text{-Fe}$ 界面は $\alpha\text{-Fe}$ 粒界とほぼ同一レベルの高エネルギー界面と考えられ、C の MnS/ $\alpha\text{-Fe}$ 界面への平衡偏析量は $\alpha\text{-Fe}$ 粒界並みと推定される。また高エネルギー界面である MnS/ $\alpha\text{-Fe}$ 界面内の C の拡散速度も大きいと考えられ、同界面は C 原子の集中による臨界核の生成に有利な位置と考えられる。

V. 結 論

本研究では実用鋼の連続焼鈍での時効処理における粒内セメンタイトの析出位置に着目し解明を試みた。冷延鋼板の代表的鋼種である B 無添加および微量の B を含む Al キルド鋼の冷間圧延鋼板に実験室で連続焼鈍を施し、その時効析出処理の前後の試料について透過型電子顕微鏡観察により粒内セメンタイトの析出位置および析出物の分布密度を計数し析出物の析出位置化傾向を検討し、次の結論を得た。

(1) 時効処理前では直径 $0.01 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の球状の $\alpha\text{-MnS}$ および角形の AlN が均一に分散している様子が認められる。B 無添加鋼ではさらに MnS+AlN 複合析出物も存在するが、形態から MnS を析出位置として AlN が複合析出したものと認められる。

(2) B 無添加鋼では単独の MnS が、B 添加鋼では単独の MnS および MnS+AlN 複合析出物が析出位置の大部分を占める。AlN はほとんど析出位置とはならない。析出位置化率は単独の MnS、MnS+AlN 複合析出物ともに高く、かつ $0.05 \mu\text{m}$ 以上など析出物の寸法が大きくなるとともに増加する傾向(粒子径依存性)を示し、両者の間に析出位置化傾向の差異はないものと考えられる。一方、AlN は析出位置化率が低く粒子径依存性も示さない。

(3) B 無添加鋼および B 添加鋼の両者ともに単独立方として配列したと仮定したときの間隔 λ は $1.15 \sim 1.3 \mu\text{m}$ とかなり高密度である。B 無添加鋼では析出位置として優先する $0.05 \mu\text{m}$ 以上の MnS の分布密度は $470 \text{ 個} \times 10^{-3} / \mu\text{m}^3$ 、 λ は $1.3 \mu\text{m}$ であり、B 添加鋼では $0.05 \mu\text{m}$ 以上の単独の MnS および MnS+AlN 複合析出物の分布密度は $510 \text{ 個} \times 10^{-3} / \mu\text{m}^3$ 、 λ は $1.25 \mu\text{m}$ である。両者ともに粒内セメンタイトの分布密度とはほぼ同程度である。すなわち時効処理において析出位置となることが期待される十分な数の先在析出物が存在するといえる。

(4) MnS+AlN 複合析出物も析出位置としては単独の MnS と同様な挙動を示す。つまり、MnS+AlN 複合析出物において AlN は粒内セメンタイトの析出核生成になんら支配的影響をおよぼさないものと考えられる。MnS は球状もしくは多面体で立体をなすのに対し、AlN は極めて薄い板状である。従って、AlN が MnS 上に析出しても MnS 表面の一部を占めるだけで MnS/ $\alpha\text{-Fe}$ 界面での粒内セメンタイトの核生成にさほど障害にならないためと考えられる。

(5) MnS が析出位置として優先する機構として次の三項目があげられる。(i) 粒内セメンタイトの析出核の濡れ、(ii) MnS 粒子の周囲の収縮歪場、(iii) MnS 表面での C の偏析。主として (i) に基づき臨界核底面半径が観察された粒内セメンタイトの最小幅の $1/2$ であるとの仮定のもとに計算を行なうと、不均一核生成では臨界核生成の自由エネルギーが核生成に比し約 2% 以下に減少し核生成が著しく容易になるものと考えられる。

本研究に関し有意義な助言を頂いた新日本製鐵(株)谷野満博士に厚く感謝の意を表します。

文 献

- (1) 潮田浩作, 斉藤 肇, 阿部光延:鉄と鋼, **69**(1983), S636.
 - (2) 谷野 満, 小松 肇, 崔 乃俊:鉄と鋼, **68**(1982), S1420.
 - (3) D.Gnanamuthu, T.Z.Kattamis, M.C.Flemings and R.Mehrabian: Met. Trans., **5**(1974), 2557.
 - (4) 佐久間健人:日本金属学会会報, **20**(1981), 247.
 - (5) J.C.Swartz: Trans.Met.Soc. AIME, **239**(1967), 68.
 - (6) M.Volmer and A.Weber: Z. Phys. Chem., **119**(1925), 277.
 - (7) J.J.Kramer, G.M.Pound and R.F.Mehl: Acta Met., **6**(1958), 763.
 - (8) W.C.Johnson, C.L.White, P.E.Martha, P.K.Ruf, S.M.Tuominen, K.D.Wade, K.C.Russell and H.I.Aaronson: Met. Trans., **6A**(1975), 911.
 - (9) W.C.Leslie, R.M.Fisher and N.Sen:Acta Met., **7**(1959), 632.
 - (10) D.Brooksbank and K.W.Andrews: J.Iron Steel Inst., **210**(1972), 246.
-