25Cr-20Ni ステンレス鋼の結晶粒成長

瀬尾 俊弘* 篠原 和充* 猶原 隆*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 6 (1987), pp. 503-510

Grain Growth in 25Cr-20Ni Stainless Steel

Toshihiro Seo*, Kazumitsu Shinohara* and Takashi Naohara*

Mean grain sizes of σ phase particles in 25%Cr-20%Ni austenitic stainless steel have been measured during aging at temperatures between 1123 and 1223 K in order to make theoretical analyses of the growth kinetics of the grains. It has been found that both of the γ and σ phases follow the fourth powered law as described below:

$$R^4 - R_0^4 = Kt,$$

where R , R_0 , K and t are, respectively, a mean radius of the grains at time, t , an initial radius at time=0, a growth constant and an aging time. The growth constant is, however, different between the growing phases, γ and σ , as follows:

$$K' = (\beta/f)^4 K'',$$

where K' 's are, respectively, the growth constants for superscripted phases, and β is the Zener parameter and f the volume fraction of the σ phase. Furthermore, the growth of the σ phase has been found to be controlled by the diffusion along the grain boundaries between precipitates and matrix, i. e., by the mechanisms of Ostwald ripening. The growth of the γ phase has taken place under the influence of pinning action by the precipitated σ particles: The driving force to grow grains of the γ phase has been supposed to be approximately equal to one-sixth of that to grow the σ particles.

(Received November 8, 1986)

Keywords: Ostwald ripening, Zener drag, grain growth, sigma-phase, austenitic steel, kinetic analyses

I. 緒 言

結晶粒成長は界面エネルギーを駆動力として粒界が曲率の中心に向かって移動する現象である。すなわち、ある粒が成長すると、他の粒は収縮し、あるいは消失する。一方、多相からなる合金で、第2相析出粒子が分散して存在する場合には母相同士の粒界と母相/析出相の界面エネルギーの総和を減少させるように各々の結晶粒が変化する。しかし、その過程は、粒界移動と母相/析出相の界面の移動とが同時に起こるので複雑である。前者は組成の変化を伴わないが、後者は組成の変換を伴うから、一般に前者の移動速度は後者のそれよりもはるかに速い。したがって、2相合金鋼における結晶粒の成長機構は母相/析出相の界面の移動過程によって律速されると考えられている。Zener⁽¹⁾は定常的な粒成長過程で第2相析出粒子の粒界へのピン止め力と粒成長の駆動力とがバランスしていると仮定して、母相の到達する粒半径、 R 、と第2相析出粒子の粒半径、 r 、との間に次の関係が成立することを示した。

$$R = \beta \cdot r / f \quad (1)$$

ただし、 f は第2相析出粒子の容積率、 β は比例係数である。式(1)の比例係数 β をZenerは初期に4/3に等しいとしていたが、その後の研究で修正され、2/9~4/3の範囲の値を取ることが認められている⁽²⁾。Zenerの関係に従うと、母相の結晶粒成長は第2相析出粒子の成長速度によって律速されることが期待できる。この点の妥当性を検討するために、ここでは母相の結晶粒の成長と第2相析出粒子の成長過程を詳細に調べることにした。本研究では25%Cr-20%Ni耐熱鋼を用いて母相の結晶粒成長と第2相析出粒子 σ -相の成長との相互作用を明らかにすることを目的として実験を行った。

II. 実験方法

試料は電解鉄、電解クロムおよび電解ニッケルを高周波炉によって水素雰囲気中で溶解、鑄造したものを圧延して2.6 mmの厚さの板を得た。その試料の化学成分は、Table 1に示すとおりである。この試片を1323 Kにて、アルゴン雰囲気中で0.288 Msの溶体化処理を行った。その後、断面率で90%の圧延により塑性変形を加え、薄板

* 愛媛大学工学部(Faculty of Engineering, Ehime University, Matsuyama)

Table 1 Chemical composition of specimens.

Composition of Specimen (mass%)							
C	N	O	Mn	Si	Cr	Ni	Fe
0.003	0.002	0.014	0.001	0.002	24.8	19.3	bal.

試片を σ -相が析出する 1123 K, 1173 K, および 1223 K にてアルゴン雰囲気中で 1.8 Ms まで時効した。各試片の経時変化を光学顕微鏡, 電子顕微鏡および走査電子顕微鏡によって調査した。この際, 各時効時間における母相の結晶粒径および σ -相析出粒子の粒径の決定には, Schwartz-Saltykov⁽³⁾の方法を用いた。すなわち, 各時効時間の光学顕微鏡組織写真からプラニメータを用いて母相の結晶粒と σ -相析出粒子の面積を測定しこれと同面積の円の直径に概算した。これらの結果から研磨面上における結晶粒と σ -相析出粒子の大きさの分布を求めた。ここで, 結晶粒と σ -相析出粒子は球形であると仮定し, この研磨面上における大きさの分布から真の大きさの分布を求め, 結晶粒の粒径($2R$)と σ -相析出粒子の粒径($2r$)を次式によって求めた。

$$2R \text{ or } 2r = N_A / N_V \quad (2)$$

ただし, N_A は単位面積当りの研磨面上の結晶粒あるいは σ -相析出粒子の断面の総数, N_V は単位体積当りの結晶粒あるいは σ -相析出粒子の総数である。なお前記の組織観察の場合に, 試片を電解研磨したが, その溶液は酢酸, 過塩素酸およびアルコールを容積比で, それぞれ, 90 対

5 対 5 の割合で混合したものである。電解条件は液温を 283 K 以下に保ち, 電流密度は 5 kA/m² とした。

III. 実 験 結 果

Fig.1 は 1123 K, 1173 K および 1223 K の各温度で 1.8 Ms の時間まで時効して得られた, 各時間での組織写真である。黒く腐食された部分が σ -相粒子, 腐食されていない部分が母相(γ -相)である。この組織写真に明らかなように σ -相粒子, 母相の結晶粒は時効温度が高い試片で大きく, 時効時間が長い試片において大きい, すなわち, 温度と時間に依存して成長することがわかる。各温度, 各時効時間において母相中の σ -相粒子, および結晶粒はいずれも平均粒径に近いものであり, 異常に大きいものは存在しないことがわかった。各時効温度において, σ -相粒子の容積率(f)は時効時間に依存せずほぼ一定値を示した。それらの値は 1123 K の場合, $f_{1123 \text{ K}} = 0.14$, 1173 K の場合, $f_{1173 \text{ K}} = 0.045$ および 1223 K の場合, $f_{1223 \text{ K}} = 0.03$ である。一定温度下で, σ -相粒子の容積率が一定であったことは本実験での σ -相の成長が母相中での溶質濃度がほぼ平衡値に達している環境下で起こっていると断定できた。また, σ -相粒子は母相の粒内よりも粒界の稜, 更に, それよりも粒界の 3 重点の順に存在確率が高いことがわかった。Fig.2 は各温度, 各時間における σ -相粒子の粒子サ

Fig.1 Microstructure of 25%Cr-20%Ni stainless steel annealed at various temperatures, as a function of annealing time.

Fig.2 Number of particles in unit volume in a given size class as a function of the particle radius in 25%Cr-20%Ni stainless steel.

イズの分布を示す。この図は σ -相粒子半径を $0.5 \mu\text{m}$ の間隔のサイズ・クラスに分割し、各クラスに属する単位体積当たりの σ -相粒子数 (N_v) の分布を示したものである。これより、いずれの時効温度においても、時効時間の進捗とともに単位体積当たりの σ -相粒子数が減り、粒子半径は大きい側にシフトしていることがわかる。Fig.3 は Fig. 2 の σ -相粒子の粒子半径分布から求めた平均半径 (r) を時効時間 (t) に対して示したものである。これより、 σ -相粒子の平均半径は時効時間が増加する程増大していることがわかる。一方、Fig.4 は母相の結晶粒の平均半径を時効時間の関数として図示したものである。これより、母相

Fig.3 Mean radius of grains of sigma phase in 25%Cr-20%Ni stainless steel annealed at various temperatures as a function of annealing time.

Fig.4 Mean radius of grains of matrix phase in 25%Cr-20%Ni stainless steel annealed at various temperatures as a function of annealing time.

の結晶粒の平均半径の経時変化は σ -相粒子の場合とはほぼ同様の傾向をもって変化する事がわかった。Fig.5 は EPMA を用いて、 σ -相粒子中の Cr, Ni および Fe の濃度分析をした結果を示す。これより、 σ -相粒子は大体、51 at% Cr, 5 at% Ni および 44 at% Fe の組成であることがわかった。この組成は平均組成よりも Cr 濃度が濃化し、Ni 濃度が稀薄になっているものである。

IV. 考 察

1. σ -相粒子の成長

一般に、母相中の溶質濃度が平衡値に達してからの析出粒子の粗大化は粒子の界面エネルギーの減少を駆動力として起る。 σ -相粒子の成長の場合、前述したように母相の粒内、粒界の稜および粒界の3重点の順にその存在確率

Fig.5 Electron microprobe analysis for 25%Cr-20%Ni stainless steel.

が高くなっており、それ故、 σ -相粒子の成長には粒内では体拡散支配および粒界では粒界拡散支配によるオストワルド成長が関与していると考えられる。この場合、 σ -相粒子がオストワルド成長理論に従って成長しているならば下記の条件が満たされるであろう。すなわち σ -相粒子の成長過程中、粒子サイズの分布曲線を正規化して示すとその分布関数は時効時間に依存しない。粒子サイズは平均粒子半径の近傍にほとんど分布し、平均粒子半径の1.5倍以上の粒子半径をもつ粒子は存在しない⁽⁴⁾。また粒子サイズの分布曲線は σ -相粒子の容積率(f)が増加すると少し変化する⁽⁵⁾⁽⁶⁾。本実験の σ -相粒子の成長について上述の条件を適用すると、Fig.2に示したように、 σ -相粒子サイズの分布曲線は平均粒子半径の周りにやや広がった分布を持ち、平均粒子半径の1.5倍以上の粒子も小数ながらも存在している。また、 σ -相粒子サイズの分布曲線は容積率(f)の増加に伴い狭くなっている。この分布曲線の形は Ardell⁽⁶⁾による粒界拡散支配で算出したものに近い。厳密ではないが、これらのことからほぼ σ -相粒子の成長は上述のいずれかのオストワルド成長機構に従って成長していると判断できた。以下の取扱いではオストワルド成長理論に従うとして予測される粒子半径と実験によって求められた実測値を比較する。

体拡散支配の場合、

Wagner⁽⁴⁾は粒内での析出粒子が非常に少ない時、 σ -相粒子の平均粒子サイズに対して次の3乗則を理論的に導出した。すなわち、

$$r^3 - r_0^3 = K_3 t \quad (3)$$

ただし、

$$K_3 = (8\gamma D_V^M C_0^M V^2 / 9RT) \quad (4)$$

粒界拡散支配の場合、

σ -相粒子の粒半径は次式で示されるような4乗則で予測できる⁽²⁾。すなわち、

$$r^4 - r_0^4 = K_4 t \quad (5)$$

ただし、

$$K_4 = 54\gamma V \delta D_{gb}^M K_{gb}^M / 64RT (K^{o/r} - 1)^2 x_M \quad (6)$$

式(3)~(6)中の記号は下記に示すとおりである。

t : 時間

r : 時間 t における平均粒子半径

r_0 : $t = 0$ の時の初期平均粒子半径

R : ガス定数

T : 絶対温度

K_3, K_4 : 成長速度定数

D_V^M : 母相中での M 原子の体拡散係数

D_{gb}^M : 粒界中での M 原子の粒界拡散係数

δ : 粒界の厚さ

C_0^M : 母相中での M 原子の容積モル濃度

x_M : 母相中での M 原子の原子濃度

V : 析出物のモル体積

γ : 界面エネルギー

K_{gb}^M : 粒界への M 原子の偏析係数

$K^{o/r}$: γ -相から σ -相への分配係数

σ -相粒子は Fig.5で示したように 51 at%Cr, 5 at%Ni および 44 at%Fe の組成を持つことから、 σ -相粒子の成長には Cr 原子と Ni 原子の相互拡散が必要であり、その速度が σ -相の成長速度を支配していると考えられる。まず σ -相粒子の成長が式(3), (5)に従うと仮定して、

Fig.3の結果を再プロットすると Figs.6, 7 が得られる。Fig.6において、 σ -相粒子半径の3乗と時間 t との間にかなりの実験値のバラツキを持っているが、ほぼ直線関係が成立しているといえる。これに対して、Fig.7の σ -相粒子半径の4乗と時間 t との間にはFig.6よりも良好な直線関係が成立しているといえる。この両図の直線の勾配より各温度における粒子の成長速度定数を求めると以下の通りである。ただし、これらの値はArdell⁽⁵⁾⁽⁶⁾の提唱する

Fig.6 Third power of precipitate radius as a function of time.

Fig.7 Fourth power of precipitate radius as a function of time.

時効温度の相違による容積率(f)の値で補正して求めた値である。

体拡散支配の成長速度定数 K_3

1123 K の場合 $K_3 = 3.9 \times 10^{-24} \text{ m}^3/\text{s}$

1173 K の場合 $K_3 = 5.3 \times 10^{-24} \text{ m}^3/\text{s}$

1223 K の場合 $K_3 = 8.2 \times 10^{-24} \text{ m}^3/\text{s}$

粒界拡散支配の成長速度定数 K_4

1123 K の場合 $K_4 = 7.5 \times 10^{-30} \text{ m}^4/\text{s}$

1173 K の場合 $K_4 = 1.3 \times 10^{-29} \text{ m}^4/\text{s}$

1223 K の場合 $K_4 = 2.1 \times 10^{-29} \text{ m}^4/\text{s}$

ここで、1123 K の場合の K_3, K_4 を式(4), (6)から得られる理論値と比較する。それには次の値を用いた。

すなわち、 σ -相および γ -相の格子定数より、 $V = 7.06 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, $C_0^M = 3.8 \times 10^4 \text{ mol}/\text{m}^3$ また、Cr の σ , γ -相中の分析結果から $K^{o/r} = 2.4$ が求まり、さらに粒界へのCrの偏析係数 K_{gb}^M は $K^{o/r}$ に等しいとした。さらに、文献⁽⁷⁾により $\gamma = 0.8 \text{ J}/\text{m}^2$, 拡散定数はPerkins⁽⁸⁾の結果を用いると、次のようになる。

$$D_V^M = 3 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}, \delta D_{gb}^M = 3.3 \times 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$$

これらの値を式(4), (6)に代入すると次式の値が得られる。

$$K_3 = 4.3 \times 10^{-28} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$K_4 = 9 \times 10^{-30} \text{ m}^4/\text{s}$$

この値を先の実測値と比較すると体拡散の場合は4桁ほど小さい。これに対して、粒界拡散の場合は実測値と非常に良くあっていることがわかる。同様に1173 K, 1223 Kの場合にも体拡散の場合は4桁ほど小さいことが認められた。一方、粒界拡散の場合は一桁以内で計測値と実測値の一致が見られた。このことから本実験の温度範囲における σ -相粒子の成長は粒界拡散律速型であると結論づけられる。また、 σ -相粒子が粒界に多く存在し、特に粒界の3重点に多く存在している事実は粒界拡散が支配的であったことの証左であろう。

2. 母相(γ -相)の結晶粒成長

母相結晶粒の成長には σ -相粒子が分散して存在するために、それらが影響を与える場合があることを考慮に入れなければならない。その影響を受ける場合は母相の粒界が移動するとき、粒界の形状がFig.8に示されるようになる。このような環境に置いても、母相粒の結晶粒成長の本質的な過程は σ -相粒子の場合と同様に界面エネルギーを駆動力として粒界が曲率の中心に向かって移動する現象である。本実験において、母相粒はほぼ平均粒径のまわりに分布し、異常に大きい粒径のものは存在しない。平均粒径はFig.4に示される様に時効時間と共に増加する。このことから、母相粒の結晶粒成長は分散粒子の存在下であるが、Hillert⁽⁹⁾が提唱する正常粒成長過程に極めて近いと判断できる。それゆえ、母相粒の結晶粒成長速度は平均粒径 R_0 より小さい粒子の収縮あるいは消失過程によって律速

Fig.8 Interaction of migrating grain boundaries with precipitates.

されよう。そのモル容積(V)当りの成長速度式はおよそ次式で表される。

$$dR/dt = M\gamma[V(1/\rho_1 + 1/\rho_2)_{AV} - Z] \quad (7)$$

ただし、 M は粒界の易動度、 γ は界面エネルギー、 ρ_1, ρ_2 は主曲率半径、 Z は Zener 因子と呼ばれるものである。式(7)において、第1項の M を除いたものを ΔG として表すと次式が得られる。

$$\Delta G = \gamma V(1/\rho_1 + 1/\rho_2)_{AV} \quad (8)$$

式(8)は平均曲率 $(1/\rho_1 + 1/\rho_2)_{AV}$ の粒が成長するための駆動力を表す。一方、第2項の M を除いて次式で示すと、

$$\phi = \gamma Z \quad (9)$$

式(9)は分散粒子によるモル当りの拘束力を示す。本研究の緒言で述べたように、式(7)において、上述の粒成長の駆動力と σ -相粒子の粒界への拘束力がバランスする定常状態においては $\Delta G = \phi$ が成立する。本実験での粒成長過程はこの定常状態であることは以下に示す事実より明らかであり、以後、このような環境下と仮定して、母相の粒成長の駆動力(ΔG)および σ -相粒子の粒界への拘束力(ϕ)について考察する。まず、本実験の様に母相粒(あるいは、 σ -相粒子)は球形と仮定した場合、式(8)で、 $\rho_1 = \rho_2 = \rho$ であるから、モル当りの粒成長の駆動力はおよそ次式で推定することができる。

$$\Delta G = 2\gamma V/\rho \quad (10)$$

式(10)を 1223 K、1.8 Ms での母相粒の平均半径 R_0 で算

出すると、 $\Delta G_{1223\text{ K}} = 0.717 \text{ J/mol}$ 程度の値であり、又、同時効時間での σ -相粒子のそれは $\Delta G_{1223\text{ K}}^{\sigma} = 4.7 \text{ J/mol}$ が算出される。このことから、母相粒の駆動力は σ -相粒子のその約 1/6 程度の値を持つことがわかる。しかし、Hellman と Hillert⁽¹⁰⁾ によると、式(10)の粒成長の駆動力は、実際、結晶粒は球形では存在しなく、結晶粒は接触界面から成り、一つの粒界が収縮すれば他の粒界は拡大し、系全体では粒界を減少するように粒成長過程を取るから、 ρ と平均粒径 R_0 は等しくなく、 $\rho = 6R_0$ で式(10)を評価しなければならない。それゆえ、上述で算出した粒成長の駆動力はその 1/6 程度になる。すなわち、本実験での粒成長の駆動力はおよそ次式によって推定できる。

$$\Delta G = \gamma V/3R_0 \quad (11)$$

次に、式(11)と平衡下にある σ -相粒子の拘束力(ϕ)を求めなければならない。この場合、母相の粒界と σ -相粒子との相互作用は Fig.9 に模式的に示した通りとする。このような取り扱い Ashby ら⁽¹¹⁾、Louat⁽¹²⁾ らの理論的解析とはほぼ一致するものであるが本実験結果を理解する上で極めて重要と考えられるので以下、彼らの理論に準拠して σ -相粒子の拘束力を考察する。従来の取り扱いと異なるこのモデルの特徴としては粒界より $\pm r$ (分散粒子の半径) 内に分布する粒子は拘束力を持たなく、拘束力を持つ粒子は粒界の移動方向の反対側にある r 以上離れているものに限られることである。粒界が、Fig.9 に示されるように、粒子に相互作用を受ける時、球形粒表面はくぼみ(dimple)を生じる。くぼみの表面上はサドル形の2つの曲率 $K_1 = 1/\rho_1$ 、 $K_2 = 1/\rho_2$ 。(ただし、 ρ_1, ρ_2 は主曲率半径)を持つ、圧力 P の作用下において、要素 δA に作用する力は次式で表される。

$$P\delta A + \gamma K_1\delta A + \gamma K_2\delta A = 0$$

ただし、 γ : 界面エネルギー

Fig.9 The geometry of the boundary-particle intersection.

$$P = 2\gamma/R = -\gamma(K_1 + K_2) \quad (12)$$

(ただし, R は先に示したように $6R_0$ に等しい)ここで,

$$K_1 = 1/\rho_1 = \sin \phi / x \\ = (1/x)(dy/dx)/[1+(dy/dx)^2]^{1/2}$$

$$K_2 = 1/\rho_2 = (d^2y/dx^2)/[1+(dy/dx)^2]^{3/2}$$

これらの, K_1, K_2 を式(12)に代入し, $t = dy/dx = \tan \phi$ と置く. ここで2つの曲率が平衡を保っていると仮定すると, $P = 0$ とおくことができる.

$$\int dt/[t(1+t^2)] = -\int dx/x \quad (13)$$

式(13)を以下の境界条件の下で積分すると次式が得られる.

$$x = r \cos \theta \text{ の時 } t = \tan \theta, y = r \sin \theta.$$

$$y = F/2\pi\gamma \log \{ [x + (x^2 - F^2/(2\pi\gamma)^2)^{1/2}] / [r \cos \theta + (r^2 \cos^2 \theta - F^2/(2\pi\gamma)^2)^{1/2}] \} + r \sin \theta \quad (14)$$

ただし, 式(14)では $F = 2\pi\gamma r \sin \theta \cos \theta$ とした.

式(14)は $a = r \sin \theta \cos \theta$, $b = 1/\cos \theta - \log \{ (1 + \cos \theta)/\sin \theta \}$ と置くと,

$$x = a \cosh \{ (y/a) - b \} \quad (15)$$

と書き換えられ, いわゆる catenoid 曲線で表されることが分かる. それゆえ, 粒界と粒子とが相互作用する粒界の形は式(12)における $K_1 = K_2 = 0$ に対応する平板状の面か, 式(15)で表される catenoid 曲線で表される. しかも式(15)での a, b の値から, 粒界は粒子と常に垂直に交わることがわかる. ここで, 粒成長への粒子の拘束力は Fig.9 に示すように, くぼみが接触する球表面を平面で切った面積に関係づけると, 下記の関係式が得られる.

$$P = 2\gamma/R = F/\pi x_2^2 \quad (16)$$

さらに, くぼみの形式(14)を次式で近似する.

$$y(x) = (F/2\pi\gamma) \log (2x/r \cos \theta) + r \sin \theta \quad (17)$$

式(16)を(17)に代入すると近似的に次式で表される.

$$y \cong (F/4\pi\gamma) \log (2R/r) + r \sin \theta \quad (18)$$

1 個の球形粒の表面において, 単位面積当りの $y = r$ から $y_{\max}$ の範囲に存在する析出粒子数によって及ぼされる拘束力は次式で表される.

$$\phi = 4\pi R^2 n \int_r^{y_{\max}} F dy \quad (19)$$

式(18)を用いて式(19)を積分すると次式が得られる.

$$\phi = (R^2 n / 2\gamma) [F^2 \{ \frac{F}{F_0} \log (2R/r) \} \quad (20)$$

式(20)を粒成長の駆動力の式(11)に等しく置くことによって式(1)の関係が得られる. この際, 式(20)において, $F_{\max}, F_0$ を求めなければならないが, それには Fig.9 に示されるように, 垂直からのずれ角度 Ψ を考慮した F を用いなければならない. すなわち, $F = 2\pi\gamma r \cos \theta \sin (\theta + \Psi)$ より,

$$F_{\max} = 2\pi\gamma r \cos(1/2 \tan^{-1} \cot \theta) \sin(\theta + 1/2 \tan^{-1} \cot \theta) \quad (21)$$

式(21)において, 濡れ性が完全な時, すなわち, $\Psi = \pi/2$ においては, $F_{\max} = 2\pi\gamma r, F_0 = 0$ を式(20)に代入する

と,

$$R_0 = \left[\frac{8}{9 \log \left(\frac{12R_0}{r} \right)} \right] \left(\frac{r}{f} \right) \quad (22)$$

式(22)が母相粒径と σ -相粒子径の関係を予測する式である. 本実験に適用して示すと Fig.10 が得られる. さらに, 式(22)より, $\beta = \{8/[9 \log (12R_0/r)]\}$ を求めてみると次の値が得られた.

1123 K の場合, $\beta_{1123 \text{ K}} = 0.5$,

1173 K の場合, $\beta_{1173 \text{ K}} = 0.35$ および

1223 K の場合, $\beta_{1223 \text{ K}} = 0.33$ が得られた. これらの値は Fig.10 に示している実測値と非常に良く一致している.

Fig.10 Relation between mean radius of sigma and matrix phases in 25%Cr-20%Ni stainless steel.

Fig.11 Fourth power of grain radius as a function of time.

これらのことより γ -相の結晶粒成長の過程は粒界が σ -相粒子の拘束力とバランスする様な定常状態の下で起っていることが分かる。このことに基づいて、 γ -相の結晶粒の平均半径を 4 乗則で示すと Fig. 11 が得られた。これより、 γ -相の結晶粒の平均半径の 4 乗と加熱時間 t の間に直線関係が得られた。この直線の勾配より成長速度定数を求めると、

1123 K の場合、 $K_{R4} = 3.6 \times 10^{-28} \text{ m}^4/\text{s}$,

1173 K の場合、 $K_{R4} = 1.3 \times 10^{-26} \text{ m}^4/\text{s}$ および

1223 K の場合、 $K_{R4} = 3 \times 10^{-26} \text{ m}^4/\text{s}$ の値が得られた。

これらの値を先に求めた σ -相粒子の成長速度定数 K_4 を用いた次式 $K_{R4} = (\beta/f)^4 K_4$ で計算して比較してみる。すなわち、

1123 K の場合、 $K_{R4} = 4.9 \times 10^{-28} \text{ m}^4/\text{s}$,

1173 K の場合、 $K_{R4} = 2.5 \times 10^{-26} \text{ m}^4/\text{s}$ および

1223 K の場合、 $K_{R4} = 1 \times 10^{-25} \text{ m}^4/\text{s}$ 。これらの値は実測値に近く満足のゆくものである。本実験での温度範囲において、25%Cr-20%Ni 鋼の平均結晶粒半径は次式で予測できることが判明した。

$$R^4 - R_0^4 = (\beta/f)^4 K_4 t \quad (23)$$

高山ら⁽²⁾は $(\alpha+\gamma)$ 組織からなる 2 相鋼を用いて α , γ -相組織の容積率 f を 0~1 まで変化させ β 値を求めている。

それによると、 β 値は γ -相の容積率が少ないとき、 $\beta \rightarrow 2/9$ となり $f_\alpha \cong f_\gamma$ では $\beta \rightarrow 1/2$ であることを見出している。さらに、彼らは 2 相鋼の主相 (α または γ 相) の結晶粒は副相 (γ または α 相) の結晶粒によってピン止めされながら成長することを認めている。この際、 α -相が主相の場合には、副相の γ -相結晶粒は体拡散律速型のオストワルド成長機構によって成長し、3 乗則に従う。この γ -相結晶粒によるピン止め効果のために、主相の α -相結晶粒もまた、3 乗則に従って成長する。反対に、 γ -相が主相の場合には体拡散速度が遅いので、副相の α -相結晶粒は粒界拡散律速型のオストワルド成長機構によって成長し、4 乗則に従い、そのピン止め効果のために、主相の γ -相結晶粒もまた 4 乗則に従って成長することを見出している。このことより、主相結晶粒の成長機構は副相の成長機構に

律速されることがわかる。本実験の場合、主相が γ -相であるから、 γ -相の結晶粒成長は σ -相の成長機構に律速されていることは高山らの結果と一致しているといえる。

V. 結 言

25Cr-20Ni 耐熱鋼を 1123 K~1223 K で時効し、 σ -相と γ -相の成長に関する相互作用を調査し、次の結果を得た。

(1) σ -相粒子は粒界拡散律速型のオストワルド成長機構によって成長し、その粒子半径は 4 乗則 ($r^4 - r_0^4 = K_4 t$) によって予測できる。

(2) γ -相の結晶粒成長の駆動力は σ -相粒子の粒界への拘束力のために、平均粒径 R_0 で示すと、 $\Delta G = \gamma V / 3R_0$ である。 γ -相の結晶粒成長は前述したように σ -相粒子の成長機構に律速される。すなわち、その結晶粒半径は次式で予測できる。

$$R^4 - R_0^4 = (\beta/f)^4 K_4 t$$

文 献

- (1) C. Zener quoted by C. S. Smith: Trans. Am. Inst. Min Engrs., 175(1948), 15.
- (2) 高山武盛, M. Yong and 西沢泰二: 鉄と鋼, 68(1982), 1016.
- (3) R. T. Dehoff and F. N. Rhines: *Quantitative Microscopy*, McGraw-Hill, New York, (1968), 182.
- (4) C. Wagner: Z. Electrochem., 65(1961), 581.
- (5) A. J. Ardell: Acta Met., 20(1972), 61.
- (6) A. J. Ardell: Acta Met., 20(1972), 601.
- (7) T. Gladman: Proc. Roy. Soc. Lond., A294(1966), 298.
- (8) R. A. Perkins, R. A. Padgett, Jr. and N. K. Tunali: Metall. Trans., 4(1973), 2535.
- (9) M. Hillert: Acta Met., 13(1965), 227.
- (10) P. Hellman and M. Hillert: Scand. J. Metallurgy, 4(1975), 211.
- (11) M. F. Ashby, J. Harper and J. Lewis: Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969), 413.
- (12) N. Louat: Phil. Mag., 47(1983), 903.