3%Si鋼中のMnS, MnSeおよびAlNとの複合析出と粒成長抑制効果

高宮 俊人^{1)*}・古君 修²⁾

Precipitation Behavior and Inhibition Effect of MnS, MnSe and AlN in 3% Si Steel

Toshito TAKAMIYA and Osamu FURUKIMI

Synopsis : The precipitation behavior of MnS, MnSe and AlN in 3 % Si steel was investigated for understanding inhibition of grain growth under isothermal annealing. It became clear that the precipitation of AlN was greatly influenced by that of MnSe. The precipitates became fine when hot-rolled at low temperature, and therefore the grain size after the recrystallization annealing became small. Similarly, the grain size after the isothermal annealing became small when the precipitates became fine. When MnS or MnSe precipitates formed complex with AlN, Ostwald ripening was suppressed, as a result, grain growth was inhibited.

Key words : precipitation; grain oriented silicon steel; inhibitor; MnS; MnSe; AlN; complexed precipitation.

1. 緒言

方向性電磁鋼板は主に変圧器あるいは電気機器の鉄心材料として使用され、板面に(110)面、圧延方向に[001]軸の方位を有する二次再結晶粒の集積度が高いことを特徴とする。このような方位(ゴス方位)の二次再結晶粒を発達させるためには、析出物を鋼中に均一かつ微細に分散させ、二次再結晶焼鈍中に他の方位の結晶粒の正常粒成長を効果的に抑制することが必要¹⁻³⁾である。この析出物は、インヒビターと呼ばれ、MnSe⁴⁾、MnS⁵⁾、Cu₂-xS^{6,7)}、AlN⁸⁾などが代表として挙げられる。

析出物の分散状態と一次再結晶粒径の関係は、計算機シミュレーションと実験事実を併せて解析されている。大沼、石田⁹⁾は、結晶粒径 $\bar{R}$ が、析出物の平均半径 $\bar{r}$ 、および析出物の体積分率 f と次式の関係有することを報告している。

$$\bar{R} = 4/3 \cdot \bar{r} / f^{2/3}$$

この式は体積分率が同じであれば析出物の平均粒半径を小さくすることにより粒成長抑制力が強化されることを示しており、抑制力の強化にはインヒビターを微細に析出させることが必要となる。

先に示したインヒビターは、熱間圧延に先立つスラブ加熱によって固溶させるが、引き続き熱間圧延時に再析出させる。したがって、このインヒビターの析出制御を工業的

に行なうためには、スラブ加熱中の析出物の固溶速度¹⁰⁾および仕上げ熱間圧延中の析出挙動を定量的に解明する必要がある。

一方、インヒビターの析出挙動に関する研究として、一つは溶解度積に関するものがあり、AlN¹¹⁾、MnS^{12,13)}、CuS¹⁴⁾が知られている。またUeshima¹⁵⁾らは δ/γ 変態中のMnSの析出に関する詳細な研究を行い γ 相ではMnSの粒成長が遅いこと、 δ 相ではMnSの析出が促進されることを明らかにした。しかし、Ueshimaらの実験では、冷却速度が0.45℃/sと極めて小さく、実際の熱間圧延の冷却速度が10℃/s以上あることから、実プロセスでの析出挙動とは異なることが推定される。またIwayama and Haratani¹⁶⁾によるMnSのTTP曲線(time-temperature-precipitation curve)が知られているが、この実験は高温でMnSを完全に固溶させたのち室温まで急冷し、再び加熱し時効温度で保持した場合の結果である。一度室温まで過冷却する場合には核生成密度が急増するので、連続冷却の場合の析出挙動とは、大きく異なることが知られ¹⁷⁾、この結果も実際の熱間圧延における析出挙動解明には不十分である。またSunら^{18,19)}は3%Si鋼の高温クリープ時におけるMnS析出挙動を調べ、高温での変形時には粒界に、低温時には転位上にMnSが析出すると報告している。さらにAlN²⁰⁾についても高温クリープにおける研究がなされている。しかし、これらの実験においても変形時の歪速度が極めて小さく、熱間圧延時の析出挙動とは異なる。

平成26年3月7日受付 平成26年7月10日受理 (Received on Mar. 7, 2014; Accepted on Jul. 10, 2014)

1) JFEスチール(株)スチール研究所 (Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, Kawasakidori 1-chome Mizushima Kurashiki 712-8511)

2) 九州大学大学院工学研究院材料工学部門 (Department of Materials Science and Engineering Faculty of Engineering, Kyushu University)

* Corresponding author: E-mail: t-takamiya@jfe-steel.co.jp

DOI: http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.100.1413

著者らは、S量と熱間変形温度がMnSの析出挙動に及ぼす影響について研究を行った。その中で、1) 高温時あるいはS量が低い場合、析出サイトは回復し再配列したあとの転位上となり、MnSの析出が不均一かつ粗大になる。一方、2) 低温時あるいは高Sの場合には、加工直後の回復前の転位上が析出サイトとなり、MnSの析出は微細かつ均一となることを明らかにした²¹⁾。

また、AlNとMnSが析出する際、MnSが核となってAlNが析出するとの推定²²⁾がなされているが、熱延直後の析出状態はあまり詳しく調べられていない。さらにMnSeとAlNの複合析出については、ほとんど報告がない。

本研究では、実際の熱間圧延により近い条件下で、MnSeとAlNについて、熱延直後の析出状態について詳細に調べた。また、熱延温度がMnS析出挙動、MnSe析出挙動およびそれらのAlNとの複合析出挙動に及ぼす影響を調べた。さらに、再結晶粒の粒成長時において、これら析出物のピンニング効果を解明することを目的とした。

2. 実験方法

最初に熱延直後において、MnSeの析出がAlNの析出に及ぼす状態を調べるための実験をおこなった。ついで、MnS、MnSeおよびそれぞれのAlNを含む系での析出状態の調査および粒成長に及ぼす影響を調査した。

2・1 AlN析出に及ぼすMnSeの影響

Table 1に実験に用いた鋼の化学成分を示す。Siを3%、Mnを0.07%を基本組成とし、A鋼はAlを0.03%、Nを0.01%添加した鋼、そしてB鋼はA鋼の成分にSeを0.02%添加した鋼である。Cを添加すると、カーバイドがインヒビター観察の妨げとなるため、添加しなかった。小型真空溶解炉を用いて溶製し、長さ100 mm、幅35 mm、厚さ7 mmの寸法に機械加工をおこなった。これら供試材を1693 Kで溶体化処理、つぎに1073 K～1573 Kの種々の温度で50%の1パス熱延、2 s間保持した後に水冷した。これらの試料を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し、析出物の組成を調べるためEDXおよびEELS分析を行った。さらにMA系電解液(10%無水マレイン酸-2%アセチルアセトン-2%テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノール溶液)を用いて試料を定電流電解して析出物を抽出後、残渣にNaOHを加えて水蒸気蒸留分離-ビスピラゾロン吸光光度法にてN(N as AlN)を分析した。

Table 1. Chemical composition of steels for AlN precipitation test (mass%).

Steel	C	Si	Mn	S	Al	N	Se
A	0.002	3.4	0.07	0.002	0.027	0.010	trace
B	0.001	3.4	0.07	0.001	0.031	0.009	0.02

2・2 MnS、MnSeおよびAlNとの複合析出挙動と粒成長抑制効果

Table 2に示す化学組成の3%Si-0.07%Mn鋼を小型真空炉にて溶製した。実用鋼に近い組成とするため、Cを0.04～0.05%添加した。MnSとMnSeの析出状態を調べるため、C、D鋼にはS、Seをそれぞれ添加した。またAlNとの複合析出の影響を調べるため、E鋼はC鋼成分にAlを0.02%添加、Nを0.009%添加した。同様にF鋼はD鋼にAlとNを添加した成分とした。これらの鋼塊を1473 Kで1.8 ks加熱し、熱間圧延にて厚さ50 mmに圧延し、その後機械加工により、長さ120 mm、幅50 mm、厚さ7 mmとした。さらに、1693 Kで1.2 ksの溶体化処理後、1123～1273 Kの種々の温度で50%の熱間圧延を施し、厚さ3.5 mmとし、各温度で10 s保持後水冷した。さらに、厚さ3.5 mmから0.35 mmまで90%の冷間圧延を施した。得られた冷延板を1103 Kで150 s間、50%N₂-50%H₂組成で露点60℃の雰囲気中で脱炭を兼ねた一次再結晶焼鈍を行った。つぎに粒成長抑制力を明らかにするため、1093 Kで144 ksの等温焼鈍をAr雰囲気中にて行った。

これら脱炭焼鈍板と等温焼鈍板の試料断面を、湿式研磨、化学研磨したのち、10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノール電解液を用い、定電位電圧(-100 mV vs. SCE)で電解腐食(SPEED法)²³⁾し、走査電子顕微鏡(SEM)を用い析出物を観察した。

また、圧延方向に直角な断面(C断面)の組織を光学顕微鏡で観察した。平均結晶粒径は、C断面の板厚方向全厚について、0.15 mm²の面積における個数より円相当径として求めた。

3. 実験結果および考察

3・1 AlN析出に及ぼすMnSeの影響

1223 Kで50%の1パス熱延、2 s間保持した後に冷却した試料のTEM観察結果をFig.1に示す。A鋼(Se無添加鋼)ではわずかであったが、一方、B鋼(Se添加鋼)では析出物が微細に分散していた。析出物について、EDXおよびEELSで分析をした結果をFig.2に示す。Position Aの部位は、MnとSeが検出され、MnSeと考えられる。なおSのピークも認められるが、これはMnS²⁴⁾とMnSe²⁵⁾が同じNaCl型であり、それぞれ格子定数a=0.5224 nm、0.5462

Table 2. Chemical composition of steels tested (mass%).

Steel	C	Si	Mn	S	Al	N	Se
C	0.05	3.4	0.08	0.026	0.003	0.001	trace
D	0.05	3.4	0.07	0.001	0.003	0.001	0.02
E	0.04	3.4	0.07	0.027	0.021	0.009	trace
F	0.04	3.4	0.07	0.001	0.020	0.009	0.03

nmときわめて近い値であり、不純物のSが一部Seと置き換わっているためと考えられる。Position Bでは、EDXよりAlが、EELSよりNが観察され、AlNが析出していると考えられる。更に暗視野像より、Position B部と同じコントラストで、Position A部を薄く囲う様子が観察され、MnSeの表面を覆う形になっている。観察した多くの析出物で同様の形態であった。さらにFig.3にAlNとして析出したN量と熱延温度との関係を示す。N as AlN量が多いことは析出したAlN量が多いことを示している。一方、Se無添加鋼であるA鋼で、わずかに認められた析出物はAlNであったが、AlNは2 s程度の短時間では析出しにくいことが明らかとなった。参考までにAlNの溶解度積¹¹⁾から計算上求められるA鋼の析出N量を示す。A鋼、B鋼とも溶解度積から予想される析出量はほぼ同等であるが、B鋼のみ短時間で析出したのは、MnSeが析出核として必要であったと考えられる。以上の電顕観察とN as AlN分析の結果から、AlNは、MnSeを核として析出すると結論付けられる。

熱延温度が高いときは、回復した転位上にMnSeが析出し、その後AlNがこれらの析出物上に析出する。析出サイ

Fig. 1. TEM observation results of (a) steel A (Se free) and (b) steel B (Se added) deformed at 1223 K by 50 % reduction and held for 2 s at 1223 K.

トが少ないため、析出量も少なくなる。一方、熱延温度が低い場合は、圧延で導入された高密度の転位上にMnSeが微細に析出する。このため、析出サイトであるMnSeの数が多くかつ過飽和度も高いためAlNが多量に析出する。

3・2 MnS, MnSeおよびAlNとの複合析出挙動と粒成長抑制効果

3・2・1 一次再結晶焼鈍

熱間圧延温度が、その後の一次再結晶板における析出物の析出形態に及ぼす影響について、SEMで調べた結果をFig.4に示す。C～F鋼のいずれにおいても、高温側(1273 K)

Fig. 2. TEM observation result of steel B deformed at 1323 K by 50 % reduction and held for 2 s at 1323 K; (a) bright field image, (b) dark field image, (c)(d) EDX and (e) EELS.

Fig. 3. Effect of deformation temperature on N content as AlN precipitates of steel A (Se free) and steel B (Se added).

Fig. 4. SEM observation results of precipitates after recrystallization annealing at 1103 K for 150 s.

では析出物の分散状態は不均一になり、析出物の粒径も粗大であった。一方、低温側 (1123 K) では分散状態は均一になるとともに析出物の粒径も微細になった。

つぎに、一次再結晶後のミクロ組織を Fig.5 に示す。これらの写真から求めた一次再結晶粒の平均粒径を Fig.6 に示す。熱延温度が高くなるに従い粒径が大きくなり、析出物の粒径変化とよく対応している。また、1223 K および 1273 K の高温側では C 鋼 (MnS 含有鋼)、D 鋼 (MnSe 含有鋼) より、複合析出物を含む E 鋼 (AlN + MnS 含有鋼)、F 鋼 (AlN + MnSe 含有鋼) の方が、一次再結晶粒径は小さかった。

前報²¹⁾において、熱間加工歪の付与により、MnS の析出が促進されること、高温時には不均一かつ粗大に析出し、低温時には均一微細に析出することを明らかにした。これらの現象は、高温時には、亜粒界あるいは回復した転位上が析出サイトとなるため不均一な析出となる。一方、低温で歪を導入した場合には、加工中もしくは加工直後の高密度の転位が析出サイトになり、均一かつ微細に析出する現象に起因する。

本報では、MnS に加え、MnSe の単独析出、AlN と MnS の複合析出、AlN と MnSe の複合析出について析出物粒径が一次再結晶粒径に及ぼす影響を調べた。この結果、いずれの鋼種においても MnS 単独析出時と同様に、高温側では不

Fig. 5. Optical microstructures of specimens after recrystallization annealing at 1103 K for 150 s.

Fig. 6. Relationship between deformation temperature and grain diameter after recrystallization annealing at 1103 K for 150 s.

均一かつ粗大に析出し、低温時は均一微細に析出することが明らかになった。

Fig.6において、熱延温度が高いほど一次再結晶粒径は大きくなることを示したが、この現象は再結晶核の成長において、析出物による抑制効果が小さかったためと考えられる。また、高温側でAlとNを添加していないC鋼、D鋼に対し、含有しているE鋼、F鋼の方が、一次再結晶粒径が細かくなった。これは、MnS、MnSeがAlNと複合析出することにより、体積分率 f が増加する効果と析出が高温まで均

Fig. 7. SEM observation results of precipitates after isothermal annealing at 1093 K for 144 ks after recrystallization annealing at 1103 K for 150 s.

一に起こりやすいためと考えられる。

3・2・2 等温焼鈍

一次再結晶板を1093 Kで144 ks焼鈍した等温焼鈍板について、析出物とマイクロ組織の変化を調べた結果を以下に述べる。Fig.7に等温焼鈍板での析出物のSEMによる観察結果を示す。Fig.4の一次再結晶板の析出物と比較して、いずれも粗大化していた。またAlNが添加されていないC鋼とD鋼では、熱間圧延温度の高温側より顕著な析出物の粗大化が観察された。一方、AlNを添加したE鋼、F鋼においては、熱延温度依存性が認められるもののその変化は小さかった。

つぎに等温焼鈍後のマイクロ組織をFig.8に示す。さらに、これらの写真から測定した平均結晶粒径をFig.9に示す。熱延温度が高くなるに従い粒径が大きくなり、析出物の粒径変化と良く対応している。また、単独の析出物を含むC鋼、D鋼より、複合析出物を含むE鋼、F鋼の方が等温焼鈍板の粒径は小さかった。

等温焼鈍後の結晶粒径においても、熱延温度が高温ほど結晶粒径は大きくなっていった。さらに、この傾向は、MnS、MnSeを単独で析出させた時に顕著であった。一方、AlNを添加したE鋼、F鋼では、等温焼鈍後の粒成長が抑制される

Fig. 8. Optical microstructures of specimens after isothermal annealing at 1093 K for 144 ks after recrystallization annealing at 1103 K for 150 s.

Fig. 9. Relationship between deformation temperature and grain diameter of specimens after isothermal annealing at 1093 K for 144 ks after recrystallization annealing at 1103 K for 150 s.

とともに、熱延温度の影響は小さくなった。

AlNとMnSが存在するときの粒成長挙動については、Kurokiら²⁶⁾がMnSとの比較で示しており、粒成長が抑制されることを報告している。また、MnSのオストワルド成長については、Nishiike and Shimizu²⁷⁾がSの拡散律速であり、析出物の粒成長は3乗則であることを報告している。

さらに詳細に調べるため、熱間圧延温度が1173 Kの試料

について、1093 Kで18 ks, 36 ks, 72 ksの等温焼鈍実験をおこない析出物と粒径の変化を観察した。なお、析出物の粒径については、SEMを用いて異なる視野を10箇所各4万倍で撮影し、合計76.8 μm^2 の面積における析出物像を画像処理することにより得た。

析出物の粒径変化をFig.10に示す。MnSを添加しているC鋼, E鋼では析出物粒径は大きく, MnSeを添加しているD鋼, F鋼では小さかった。

つぎに光顕組織観察結果より求めた結晶粒の平均粒径変化をFig.11に示す。MnSを添加したC鋼の粒成長速度は大きく, ついでMnSeを添加したD鋼が大きくなった。一方, AlNとの複合析出させたE鋼とF鋼は, ほぼ同じ粒成長速度を示した。

析出物が定常的に粗大化する際, 結晶粒半径 $\bar{R}$ と粒子半径 $\bar{r}$ との間には, 下記の式が成立する²⁸⁾。

$$\bar{R} = \beta \cdot \bar{r} / f, \quad (\beta = 4/3) \quad (1)$$

一方, 析出物は下式に従いオストワルド成長する。

$$(\bar{r})^3 - (\bar{r}_0)^3 = k \cdot t \quad (2)$$

このため, 析出物がオストワルド成長している場合の結晶

粒成長は, 上記の (1), (2) 式から, 下式となる。

$$(\bar{R})^3 - (\bar{R}_0)^3 = k' \cdot t \quad (3)$$

$$k' = (\beta / f)^3 \cdot k$$

上記により, 析出物がオストワルド成長する場合は, 結晶粒の粒成長も3乗則になると考えられている。

Fig.12に, 等温焼鈍時の析出物の粒成長を3乗則でプロットした結果を示す。さらにFig.13に結晶粒径の3乗則プロットした結果を示す。本実験においてもほぼ3乗則に従っていることが明らかとなった。MnS含有のC鋼がもっとも結晶粒成長速度が大きく, MnSのオストワルド成長が早いことを示している。一方, MnSe含有のD鋼の結晶粒成長は小さく, MnSeはMnSより成長速度が小さいことを示している。

SとSeの1093 Kにおける α 鉄中の拡散係数²⁹⁾をみると, それぞれSは $3.10 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, Seは $7.58 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ である。オストワルド成長速度は拡散係数に比例するため, MnSがMnSeより粒成長しやすい。

また, AlNを複合析出させたE鋼, F鋼に関しては, 結晶粒成長速度が小さく, オストワルド成長が遅いと言える。この原因として, 1) Alの拡散係数が, $9.10 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ と

Fig. 10. Relationship between isothermal annealing time at 1093 K and average diameter of precipitates for the specimens hot-rolled at 1173 K.

Fig. 11. Relationship between isothermal annealing time at 1093 K and grain diameter for the specimens hot-rolled at 1173 K.

Fig. 12. Relationship between $\bar{r}^3$ and isothermal annealing time at 1093 K.

Fig. 13. Relationship between $\bar{R}^3$ and isothermal annealing time at 1093 K.

小さいこと、2) MnS, MnSeと複合析出することで析出物のトータルの界面エネルギーが低下していること、3) MnSとMnSeの表面をAlNが覆いMn, SおよびSeの拡散障壁となっていることが考えられる。

等温焼鈍時に観察された析出物の半径 $\bar{r}$ と体積率 f から求めた $\bar{r}/f$ と結晶粒径の半径 $\bar{R}$ の関係をFig.14に示す。析出物の $\bar{r}/f$ が大きくなるにつれ、結晶粒の粒径が大きくなることが明らかとなった。また、析出物の種類によらず、ほぼ同じ直線で整理できた。Zenerが単位面積の粒界に作用する抑制力と粒界移動の駆動力の釣合いの条件から求めた係数 β は4/3であり、これをFig.14に示しているが、これより大きな値となった。

3%Si鋼におけるMnS¹²⁾, MnSe³⁰⁾ およびAlN¹¹⁾の溶解度積に関する式を下記に示す。

$$\log[\text{Mn}\%][\text{S}\%] = -10590/T + 4.092$$

$$\log[\text{Se}\%] = -10200/T - 3.85[\text{Mn}\%] - 1.50[\text{C}\%] + 5.01$$

$$\log[\text{Al}\%][\text{N}\%] = -8296/T + 1.69$$

これらの溶解度積から、本実験でおこなった1093 Kでは、ほぼ全量析出していると考えて良い。Table 3にSEM観察から得られた体積分率と全量析出していると仮定した計算から求めた体積分率を示す。SEM観察から単純に面積率から導いた体積分率 f を用いると過大評価していることがわかる。析出物の観察は、鋼板表面をエッチングすることによりおこなったが、溶解された鉄の厚みを今回は考慮していないためと考えられる。

観察された析出物半径 $\bar{r}$ と全析出したと仮定した体積分

Table 3. Comparison of volume fraction of precipitates.

Steel	Annealing Time			Calculated volume fraction of precipitates
	18 ks	36 ks	72 ks	
C	5.73×10^{-3}	7.00×10^{-3}	6.91×10^{-3}	1.36×10^{-3}
D	4.72×10^{-3}	4.20×10^{-3}	3.70×10^{-3}	4.64×10^{-4}
E	9.08×10^{-3}	8.92×10^{-3}	9.08×10^{-3}	2.03×10^{-3}
F	9.58×10^{-3}	6.17×10^{-3}	6.21×10^{-3}	1.16×10^{-3}

Fig. 14. Relationship between observed grain radius and ration of precipitate radius and volume fraction.

率 f から求めた $\bar{r}/f$ と結晶粒径の半径 $\bar{R}$ の関係をFig.15に示す。この場合、係数 β はHellman and Hillert³¹⁾が予測した4/9に近くなっている。なお、鋼Dのみ大きく外れてしまうが、この原因として、1) 鋼板表面のエッチングおよびSEM観察と画像処理に起因する粒径の過大評価、2) 体積分率が小さくなるほど、Zenerの式からの偏倚が大きくなること、が考えられる。前者は、析出物粒径が小さくなるに従い顕著になると考えられる。またZenerの式からの偏倚は、大沼、石田³²⁾らが詳細な検討をおこない下記の式を示している。

$$\bar{R} = \frac{4}{9k} \frac{\bar{r}}{f^{2/3}} \quad (4)$$

k : ピン止め力補正係数

析出物 $\bar{r}/f^{2/3}$ と結晶粒径の半径 $\bar{R}$ の関係をFig.16に示す。Fig.15と比較すると析出物による差は小さくなっており、体積分率が小さい時は、(4)式の方がより相関が高いと考えられる。

以上の実験から、AlNを添加したE鋼、F鋼は $\bar{r}$ が大きい割りに体積分率 f が高く、また焼鈍中の $\bar{r}$ の変化も小さいため抑制力が維持されていることが明らかとなった。

よって、MnSやMnSeをAlNと複合析出させることで、等温焼鈍中の粒成長抑制効果を大きく出来ることがわかった。

Fig. 15. Relationship between observed grain radius and ration of observed precipitate radius and calculated volume fraction.

Fig. 16. Relationship between observed grain radius and ration of observed precipitate radius and calculated $f^{2/3}$.

4. 結言

方向性電磁鋼板の熱延工程におけるインヒビター析出が、一次再結晶粒径および等温焼鈍後の粒径に及ぼす影響について基礎的な実験をおこなった結果、以下の知見を得た。

- (1) AlNの析出は、MnSeの析出挙動に律速される。
- (2) 熱延温度の低下に伴い析出物粒径は微細化した。さらに冷延焼鈍後の再結晶粒径と等温焼鈍後粒径も小さくなった。
- (3) MnS, MnSeを単体で析出させた場合には、等温焼鈍後のオストワルド成長により結晶粒が成長する。この現象はMnSの方がより顕著である。
- (4) AlNをMnSやMnSeと複合析出させた場合、結晶粒成長が抑制される。この原因は、AlN添加による体積分率増加とオストワルド成長の速度が遅いためと考えられる。

文 献

- 1) M.P.Anderson, G.S.Grest, R.D.Doherty, Kang.Li and D.J.Srolovitz: *Scr. Metall.*, **23**(1989), 753.
- 2) G.Abbuzzese, I.Ciancaglioni and A.Campopiano: *Textures and Microstructures*, **8**(1988), 401.
- 3) M.Hillert: *Acta Metall.*, **36**(1988), 3177.
- 4) T.Sadayori, K.Iida, B.Fukuda, K.Iwamoto, K.Sato and Y.Shimizu: *Kawasaki Steel Giho*, **21**(1989), No.3, 239.
- 5) J.E.May and D.Turnbull: *Trans. AIME*, **212**(1958), 769.
- 6) T.H.Shen: *J. Mater. Eng.*, **11**(1989), 71.
- 7) T.Sakai, T.Shimazu, K.Chikuma, M.Tanino and M.Matsuo: *Tetsu-to-Hagané*, **70**(1984), 2049.
- 8) S.Taguchi and A.Sakakura: *Acta Metall.*, **14**(1966), 405.
- 9) 大沼郁雄, 石田清仁: 再結晶・集合組織とその組織制御への応用, 日本鉄鋼協会, 東京, (1999), 138.
- 10) M.Muraki, Y.Ozaki, T.Obara and T.Kan: *J. Mater. Eng. Perform.*, **5**(1996), No.3, 323.
- 11) L.S.Darken, R.P.Smith and E.W.Filer: *Trans. AIM*, **191**(1951), 1174.
- 12) H.A.Wriedt and H.Hu: *Metall. Trans. A*, **7A**(1976), 711.
- 13) H.C.Fiedler: *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**(1967), 260.
- 14) T.Shimazu, K.Chikuma, T.Sakai and M.Tanino: *Tetsu-to-Hagané*, **70**(1984), S568.
- 15) Y.Ueshima, Y.Sawada, S.Mizoguchi and H.Kajioka: *Metall. Trans. A*, **20A**(1989), 1375.
- 16) K.Iwayama and T.Haratani: *J. Magn. Magn. Mater.*, **19**(1980), 15.
- 17) T.Obara, H.Takeuchi, T.Takamiya and T.Kan: *J. Mater. Eng. Perform.*, **2**(1993), 205.
- 18) W.P.Sun, W.J.Liu and J.J.Jonas: *Metall. Trans. A*, **20**(1989), 821.
- 19) W.P.Sun, M.Militzer and J.J.Jonas: *Metall. Trans. A*, **23**(1992), 2707.
- 20) J.H.Oh, S.H.Cho and J.J.Jonas: *ISIJ Int.*, **41**(2001), 484.
- 21) T.Takamiya, T.Obara, M.Muraki and M.Komatsubara: *Tetsu-to-Hagané*, **89**(2003), 518.
- 22) S.Nakashima, K.Takashima and J.Harase: *Tetsu-to-Hagané*, **77**(1991), 1717.
- 23) F.Kurosawa, I.Taguchi and R.Matsumoto: *J. Jpn. Inst. Met.*, **43**(1979), 1068.
- 24) Y.Inokuti, S.Sujita and Y.Ito: *J. Jpn. Inst. Met.*, **49**(1985), 9.
- 25) Y.Inokuti, S.Sujita and Y.Ito: *J. Jpn. Inst. Met.*, **49**(1985), 15.
- 26) K.Kuroki, T.Sato and T.Wada: *J. Jpn. Inst. Met.*, **44**(1980), 419.
- 27) U.Nishiike and Y.Shimizu: *Ann. Meet. JIM.*, (1977.10), 338.
- 28) T.Nishizawa: *Tetsu-to-Hagané*, **70**(1984), 1984.
- 29) 金属データブック2版, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (1983), 25.
- 30) Y.Shimizu, K.Iida and T.Imanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **60**(1974), S493.
- 31) P.Hellman and M.Hillert: *Scand. J. Metall.*, **4**(1975), 211.
- 32) 大沼郁雄, 石田清仁: 鉄鋼の析出制御メタラジー最前線, 日本鉄鋼協会, 東京, (2001), 103.