

© 1990 ISIJ

論 文

焼ならし型高張力鋼のフェライト細粒化に およぼす窒素, バナジウムの効果

内野 耕一*・大野 恭秀*²・矢野清之助*³
長谷川俊永*⁴・森川 博文*⁵

Effects of N and V on Ferrite Grain Refinement in Normalized Steel

Kouichi UCHINO, Yasuhide OHNO, Seinosuke YANO,
Toshiei HASEGAWA and Hirofumi MORIKAWA

Synopsis:

The effect of grain refinement of steel is well known as a metallurgical method to make both strength and toughness improve. In this study, in order to use VN precipitates for α -grain refinement in normalized steel, the effect of V and N content on γ -grain size at reheating stage and α -grain size after air cooling and the mechanism of grain refinement have been investigated.

The results obtained are as follows,

1) The α -grain refinement in high N-V added steel is due to the degree of γ -grain refinement by VN precipitates and high γ/α transformation ratio.

2) The more the VN precipitates in γ -grain, the finer the α -grain becomes. Its effect becomes distinguished in the range of 30~50 ppm N as VN and is saturated with 100 ppm N as VN.

3) High γ/α transformation ratio is due to the increase of α nucleation site at γ -grain boundary. It is considered that the contribution of VN is not in lowering of transformation temperature and increasing of transformation time, but in playing role as a α -nucleation site or suppressing of α grain growth through precipitation in front of α phase.

Key words: grain refinement; strength; toughness; vanadium nitrogen; normalizing; γ/α transformation ratio; γ -grain size; α -grain size.

1. 緒 言

鋼の強度と靱性を同時に向上させる冶金学的方法として金属組織の細粒化があることはよく知られている。

鋼の代表的な製造工程であるスラブ加熱-熱間圧延-冷却,あるいは,その後の熱処理で得られるフェライト(α)粒を細かくする手段として,大きく分けて,オーステナイト(γ)粒の微細化と γ/α 変換比を大きくする二つがある。前者は,析出物の利用による加熱 γ 粒の微細化や圧延再結晶による γ 粒微細化が代表的である。析出物の利用に関しては, TiN¹⁾や Nb(CN)²⁾等,多くの報告がある。また,後者は未再結晶 γ 域圧延³⁾,圧

延後の加速冷却⁴⁾,および,最近,溶接熱影響部組織微細化に用いられるようになった粒内 α 変態⁵⁾等がある。これらの α 細粒化策の中で,再加熱を受ける用途用鋼の製造に用いられる焼ならし時の α 細粒化をはかる手段として ASTM A633 Gr-E 鋼にみられるような窒素含有量の高い V 添加がある。この鋼は厚手材での焼ならしによって極めて細かい α 粒が得られ強靱性に優れているため,低炭素当量でしかも厚手の高張力鋼を安定して製造するのに適している。

窒化バナジウム(VN)の利用に関しては, KONIG⁶⁾や KAMPSCHAEFER⁷⁾らの焼ならし処理における研究, BAKER⁸⁾や GRAY⁹⁾の焼入れ,焼もどし処理におけ

昭和 57 年 4 月本会講演大会にて発表 平成元年 8 月 14 日受付 (Received Aug. 14, 1989)

* 新日本製鉄(株)八幡技術研究部 (Yawata R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yahatahigashi-ku Kitakyushu 805)

*² 新日本製鉄(株)素材第二研究センター (Material Research Lab. - II, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)厚板条鋼研究センター 工博 (Plate, Bar, Shape & Wire Rod Research Lab., Nippon Steel Corp.)

*⁴ 新日本製鉄(株)厚板条鋼研究センター (Plate, Bar, Shape & Wire Rod Research Lab., Nippon Steel Corp.)

*⁵ 新日本製鉄(株)分析研究センター (Analysis Research Lab., Nippon Steel Corp.)

る研究など多くの検討がなされている。

著者らは、焼ならし後の α の細粒化への VN の利用を目的に、再加熱時の γ 粒度、 α 粒度への V, N 添加量の影響、および VN の析出による γ の細粒化ばかりでなく、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態時の γ/α 粒径変換比¹⁰⁾ の増加による α の細粒化にも着目して、高 N-V 鋼の α 細粒化機構を検討した。

2. 実験方法

Table 1 に、 γ および α 粒度におよぼす V, N 量の影響、更に細粒 α の得られる機構を検討するために用いた供試材の化学成分を示す。化学成分は、ASTM A663-E 鋼相当の C=0.20%, Si=0.50%, Mn=1.50% をベースに V を 0~0.2%, N を 170~400 ppm と広範囲に変化させた。また、Al を添加すると窒化アルミニウム (AlN) を形成し、VN の析出量のみならず、 γ , α 粒度にも影響を与える⁶⁾ と考えられるため、Al 無添加とした。

実験工程としては、Table 1 の四つの成分系を真空溶解によって 30 kg の鋼塊を作成し、その鋼塊を 1250°C に加熱後 13 mm まで圧延した。その鋼板から 10×10×25 (mm) の鋼片を切り出し、熱処理実験用供試材とした。

供試材は 4 個一緒に石英管に真空封入し、860°C および 900~1250°C 間の 50°C ごとの温度に 1 h 加熱した。

950~1250°C 加熱材については 900°C まで約 10 s で冷却後、また 860 および 900°C 加熱材については加熱温度からそれぞれ二とおりの冷却を施した。ひとつは γ 粒度測定および分析試料採取のため焼入れし、他方は

Table 1. Chemical composition of steels (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	V	N	V/N Atom. Ratio
A	0.20	0.51	1.51	0.002	0.0005	<0.001	0.019	0.00
B	0.20	0.48	1.51	0.002	0.0006	0.10	0.017	1.62
C	0.20	0.50	1.51	0.002	0.0007	0.10	0.022	1.25
D	0.20	0.51	1.51	0.003	0.0007	0.20	0.041	1.34

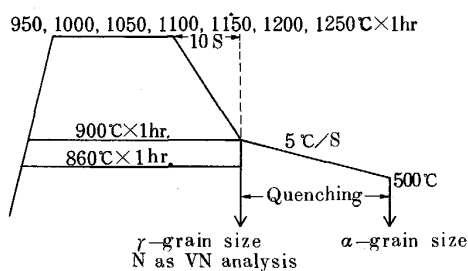


Fig. 1. Heat treatment conditions for α , γ grain size measurement and chemical analysis.

500°C まで 5°C/min で冷却してフェライト-パーライト変態させた後、 α 粒度を測定した。なお、一部の供試材について Ar₃ 変態点を測定した。また、分析試料は各加熱温度から 900°C まで放冷後焼き入れたが、その放冷時間は約 10 s であった。これらの分析結果より、溶解度積 (本実験では 1 h 断面) も求めた。Fig. 1 に熱処理実験工程を示す。

3. 結果および考察

3.1 VN 析出量の γ 粒度への影響

Table 2 に、Table 1 に示した供試材の中で V を含む 3 鋼種について、加熱温度と VN としての N 量 (N as VN), および γ 粒度番号 (N_γ) との関係を示す。なお、カッコ内の N as VN 量は、後述するように本実験で得られた加熱温度と N as VN 量の関係から求めた溶解度式(2)からの推定値である。

Fig. 2 には、Table 1 のすべての供試材における加熱温度と N_γ の関係を示す。V を含まない鋼では 1000°C で粗大化する (a) が、V, N の増加にしたがって、粗大化温度は、1050°C (b), 1100°C (c), 1150°C (d)

Table 2. N as VN (ppm) in austenite and γ grain size number (N_γ).

Reheat Temp. (°C)	B		C		D	
	N as VN	N_γ	N as VN	N_γ	N as VN	N_γ
860	140	9.8	170	10.4	385	10.6
900	(122)	10.1	(157)	10.2	(369)	10.2
950	(80)	9.5	89	9.5	330	10.3
1000	45	8.7	62	9.0	270	9.1
1050	26	3.6	29	7.9	190	9.3
1100	21	3.4	16	2.4	67	8.8
1150	(0)	3.5	19	2.3	24	3.9
1200	(0)	2.8	(0)	1.9	14	-1.0
1250	6	2.7	9	2.7	6	-2.0

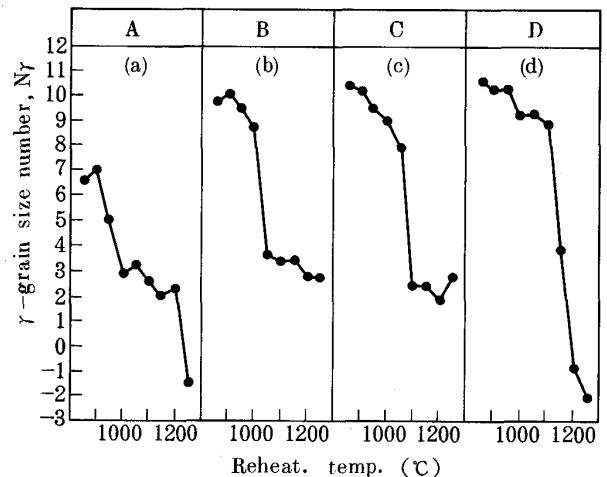


Fig. 2. Effect of reheating temperature on γ -grain size.

と高温側に移行し、 γ 粒の粗大化が抑制される傾向を示す。

Fig. 3 は、Table 2 の結果の中で、N as VN 量が 20 ppm 以上の場合について γ 粒度と N as VN 量の関係を示したものである。一定の加熱温度で VN 析出量が増すと細粒化する傾向を示すが、ある値以上の VN 析出量では、 $N\gamma$ が飽和し、それ以上、析出量が増えても細粒化は進みにくい。図中、太線で示したように、ばらつきはあるものの、飽和温度が低いほどこの限界粒度はより細粒であり、それを達成するのに必要な VN 析出量

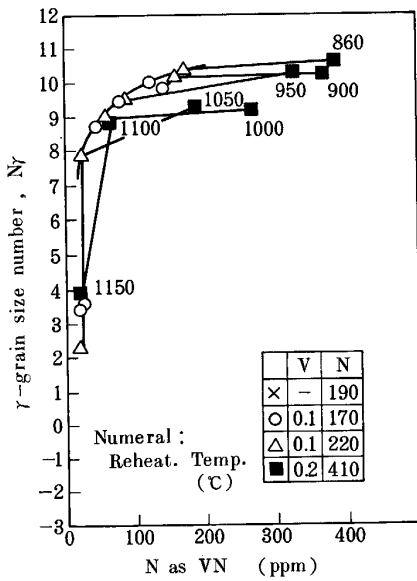


Fig. 3. Relationship between γ -grain size number and precipitation of VN.

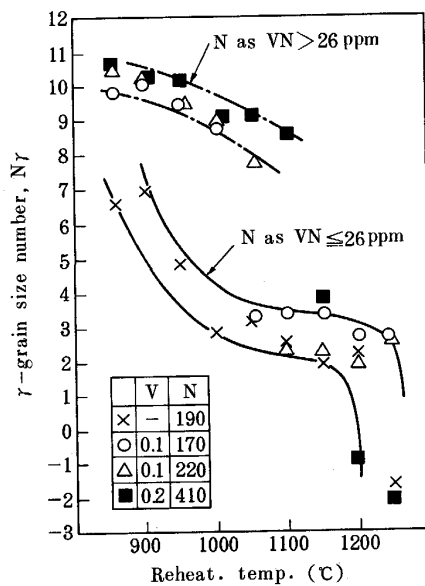


Fig. 4. Relationship between γ -grain size number and reheating temperature.

の下限値は高い。

Fig. 4 は加熱温度と γ 粒度の関係を示したもので、N as VN が 26 ppm 以下と少ない場合とそれ以上の場合に分けて示した。N as VN 量が少ない場合、加熱温度の上昇とともに γ 粒は粗大化し、1000~1150°C の温度範囲ではあまり変化せず、さらに高温加熱すると γ 粒は、急激に粗大化する。一方、N as VN 量が多い場合、1100°C までは γ 粒の粗大化はほとんどみられない。この N as VN 量が多い場合と少ない場合の各加熱温度における γ 粒度の差が、VN 析出によって期待される γ 細粒化効果である。Fig. 3, Fig. 4 を総括すると、N as VN 量が 30~50 ppm 以上になると VN による γ 細粒化効果が顕著となり、約 100 ppm 前後の N as VN 量で γ 細粒化効果は飽和に近づく。

3.2 γ/α 変換比におよぼす VN の影響

Fig. 5 に γ 粒度、および α 粒度におよぼす γ 化温度の影響を示す。 $N\gamma$ の値は Fig. 2 と同一である。V の添加された鋼の $N\alpha$ は、900°C 加熱において ASTM No. で 11 以上の非常に細かい α となっている。同じ $N\gamma$ であっても変態後の $N\alpha$ は鋼によって異なっており、この様子は、 $N\gamma$ に対して、 γ/α 変換比¹⁰⁾ で整理すると明確になる。その結果を Fig. 6 に示す。 γ 粒が細粒になると変換比は 1 に近づくが、実線で示した V 無添加材に対し、V 添加鋼の方が変換比は大きく、 γ 粒が細かくなっても 1 以上に変換比を保っている。このように高 N-V 鋼は前節で述べたように VN の析出によって加熱 γ 粒が細くなることの他に、 γ/α 変換比を大きくすることが重畳して、微細な α 粒が得られることがわかる。この機構について若干考察する。

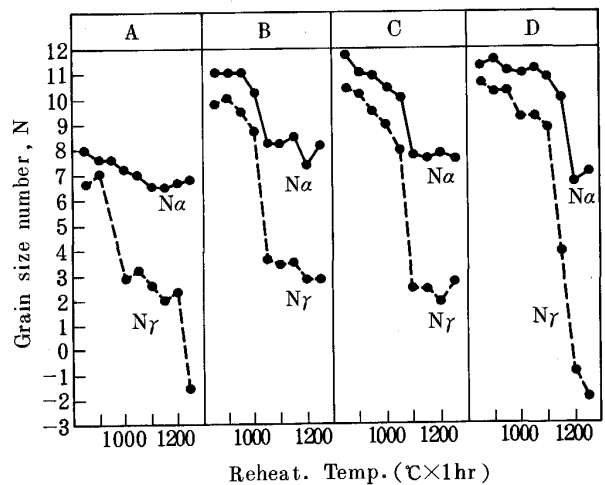


Fig. 5. Effect of reheating temperature on γ -grain size number (N_γ) and α -grain size number (N_α).

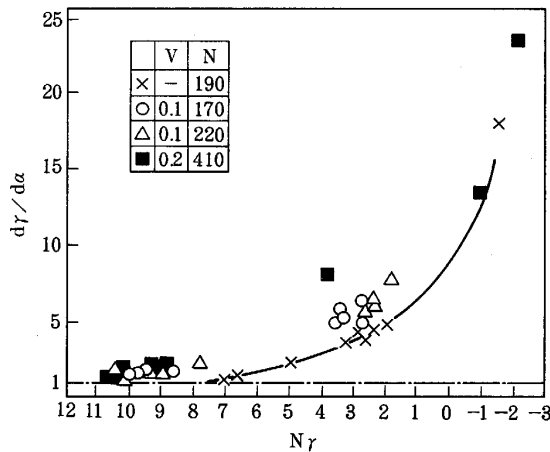


Fig. 6. Relationship between N_γ and ratio of γ -grain size to α -grain size (d_γ/d_α).

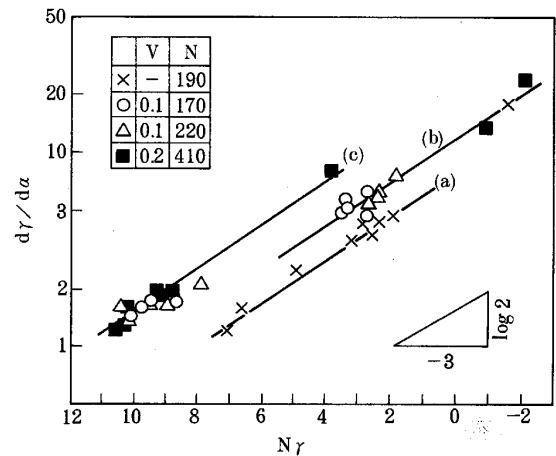


Fig. 7. Relationship between N_γ and d_γ/d_α .

3.2.1 粒界核生成を仮定したときの γ/α 変換式

一様な結晶粒において断面積 1mm^2 中の結晶粒数を M_s , その時の粒度番号を N とすると定義により $M_s = 2^{N+3}$ となる。また粒径を d とすると平均断面積は $(1/6)\pi d^2$ であるから $(1/6)\pi d^2 \cdot M_s = 1$ より d と N との関係は

$$d = (6/\pi)^{1/2} \cdot 2^{-(N+3)/2} \dots\dots\dots(1)$$

単位体積 (1mm^3) 中の結晶粒数を Nv とすると $(4\pi/3) \times (d/2)^3 \cdot Mv = 1$ から

$$d = (6/\pi)^{1/3} \cdot Mv^{-1/3} \dots\dots\dots(2)$$

したがって、単位体積中の粒界面積 S は $S = (Mv/2) \times 4\pi(d/2)^2$ だから (1), (2) 式を用いて S と N の関係を求めると (3) 式を得る。

$$S = (3/\sqrt{6})\pi^{1/2} \cdot 2^{(N+3)/2} \dots\dots\dots(3)$$

粒径 $d\gamma$ の γ から粒径 $d\alpha$ の α に変態し、パーライト分率が β であるとする。 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が t 時間で完了し、 α 相の核は γ 粒界からのみ生成し、変態中の α 粒の合体・消滅を無視すると仮定すると t 時間内での単位 γ 粒界面積当たり、単位時間当たりの α 核の核生成数を $P(T)$ (T : 温度) とすると

$$S\gamma \cdot P(T) \cdot t \cdot (4/3)\pi(d\alpha/2)^3 = 1 - \beta \dots\dots\dots(4)$$

まず変換比の3乗を求める。(2)式と粒界面積 S の式から $d\gamma^3 = (3/S\gamma)^3$ であるから、(4)式との比をとり (3)式を用いて、 $S\gamma$ を消去すると (5) 式を得る。

$$\begin{aligned} (d\gamma/d\alpha)^3 &= (3/S\gamma)^3 / \{ (1-\beta) / (\pi/6)S\gamma \cdot P(T) \cdot t \} \\ &= \{ 3P(T) \cdot t / 8(1-\beta) \} \cdot 2^{-N\gamma} \dots\dots\dots(5) \end{aligned}$$

両辺の対数をとると

$$\begin{aligned} \log(d\gamma/d\alpha) &= (1/3) \cdot \log \{ 3P(T) \cdot t / 8(1-\beta) \} \\ &\quad - (1/3) \cdot \log 2 \cdot N_\gamma \dots\dots\dots(6) \end{aligned}$$

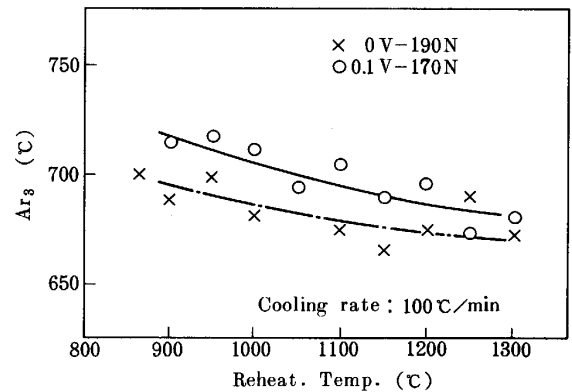


Fig. 8. Differences in A_{r3} between V-add. and V-free steel.

この結果をもとに Fig. 6 を N_γ に対する変換比の対数の関係に書きかえると Fig. 7 を得る。V無添加 (a) は粗大 γ 粒の1点を除けば (6) 式の勾配で整理され、V添加鋼は同じ勾配の直線で整理すると γ 中でのVN析出が少なく、固溶Vが主である場合と γ 中でのVN析出が多い場合のほぼ二組の直線 (b, c) に分類される。これらの結果はVが析出しているか否かでそれらの α 細粒化への寄与に差があることを示唆していると考えられる。また、実験データの勾配が (6) 式のそれと一致することは、 α 核生成が γ 粒界で起こるという仮説を支持するものである。V添加鋼の γ/α 変換比が大きくなる原因は (6) 式右辺の第1項に内在されているが、 β は一定と考えられるから、 $P(T) \cdot t$, つまり、 γ 粒界の α 核発生数への高N-V添加の影響を考える必要があり、以下にさらに考察をおこなった。

3.2.2 変態点の影響

同一 γ 粒径であっても A_{r3} 点が低くなると α は細粒化する。変態温度が低いと $P(T)$ は大きくなると予想

されるから、この効果があるか否かを確認するために変態点測定を行った。Fig. 8 は全自動変態測定装置を用いて 860°C および 900°C から 1300°C 間の 50°C ごとの温度に加熱し 5 min 保持後、100°C/min で冷却したときの A_{r3} を示したものである。V 添加鋼の A_{r3} 点の方が無添加鋼のそれよりも高い。Fig. 7 の実験条件のように 5°C/min で冷却すると高温側に移行して両者の変態温度が A_{r3} 点に近づくことからその差は小さくなることが予想される。しかし、V 添加鋼の方が低くなることは考えられず、V 添加鋼の変態温度が低いために変換比が大きくなるという考えは否定され、変態温度を考慮すれば変換比のへだたりはさらに大きくなることになる。

次に変態温度域 t に差があるか否かを知るために 900°C から 2.5°C/min、すなわちベイナイトを含まずフェライト変態が終了する冷却速度で冷却して A_{r3} と A_{r1} を一部の条件で調べた結果を Table 3 に示す (Fig. 8 では A_{r3} は求まるがベイナイトが生成する)。 $\Delta T = A_{r3} - A_{r1}$ は V の有無でさほどの差はない。したがって V 添加鋼の変態温度域が広いために α 核生成数が増加し細粒化するという考え方も否定される。

3.2.3 析出物 VN の影響

Fig. 9 は γ 中で析出していた VN 量に対して、V 無添加材と同一の γ/α 変換比を V 添加鋼で得るためには、変態前の γ 粒度で何番小さくてもよいか (ΔN_γ) を示したものである。すなわち Fig. 7 において V 添加鋼

Table 3. Transformation temperature.

Reheat Temp. (°C)	A			B		
	A_{r3} (°C)	A_{r1} (°C)	ΔT (°C)	A_{r3} (°C)	A_{r1} (°C)	ΔT (°C)
1 000	726	610	116	734	625	99
1 300	688	603	85	715	630	85

Cooling rate : 100°C/min above 900°C, 2.5°C/min under 900°C

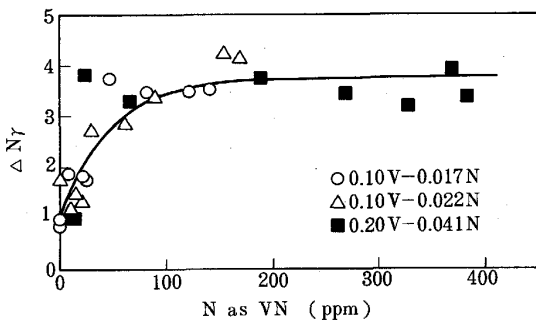


Fig. 9. Effect of VN precipitates on differences in N_γ (ΔN_γ) between V-add. and V-free steel at the same condition of d_γ/d_α .

の各データを横軸に平行移動して直線 (a) に達するまでの N_γ の差が ΔN_γ である。物理的には同一 N_γ すなわち縦軸に平行移動して直線 (a) に達するまでの変換比の差をとるほうがわかりやすいがその場合、(c) を変換比 1 以下まで外そうすることになり、現実には起こり得そうもないことであるから ΔN_γ で表示した。Fig. 9 からわかるように γ 中で析出している VN 量が増すと ΔN_γ が大きくなり、すなわち γ/α 変換比が大きくなり、約 N as VN で 100 ppm 以上になると飽和する。さらに N as VN が非常に少ない場合でも $\Delta N_\gamma = 0$ とならず、V 添加鋼では、冷却開始時に固溶していた V も細粒効果をもつ。

固溶している V の効果は次のように考えられる。 γ 中で固溶 V と N が存在すると γ/α 変態時の変態界面で VN が析出する。この析出が起こるためには V の拡散が必要であり変態界面の移動速度が遅くなり、 α 核生成の機会が増加して細粒化する。

γ 中で析出していた VN は α の核生成に直接寄与することに効くか、成長速度抑制に効くかは不明である。ただ微細析出物 ($\sim 0.01 \mu\text{m}$ オーダー) が α の核生成サイトになっていることを証明した例は今までのところない。

3.3 [V]・[N] の溶解度積

Table 4 に、Table 1 に示した供試鋼中 V を含む三つの供試鋼の 860~1250°C の加熱温度において、窒化物を形成していた N 量を分析した結果を示す。窒化物としての N が窒化バナジウムとしての N かどうか確かめるために一部試験片につき VN として析出していた N 量を分析したが、その値は前者とほぼ同じ値であったので、窒化物を形成していた N は、ほぼ VN であったと考えることができる。Table 4 の結果より (7) 式から、加熱温度における溶解度積を求めた。

$$\begin{aligned} \text{溶解度積} &= [\%V][\%N] \\ &= [\text{添加}\%V - (50.942 / 14.007)\%N \text{ as VN}] \\ &\quad \times [\text{添加}\%N - \%N \text{ as VN}] \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

Fig. 10 に鋼 D (0.2% V-0.041% N) の溶解度積を文

Table 4. Analysis of nitride.

Reheat Temp. (°C)	N as VN (ppm)		
	B	C	D
860	140	170	385
950	—	89	330
1000	45	62	270
1050	26	26	190
1100	21	16	67
1150	—	19	24
1200	—	—	14
1250	6	9	6

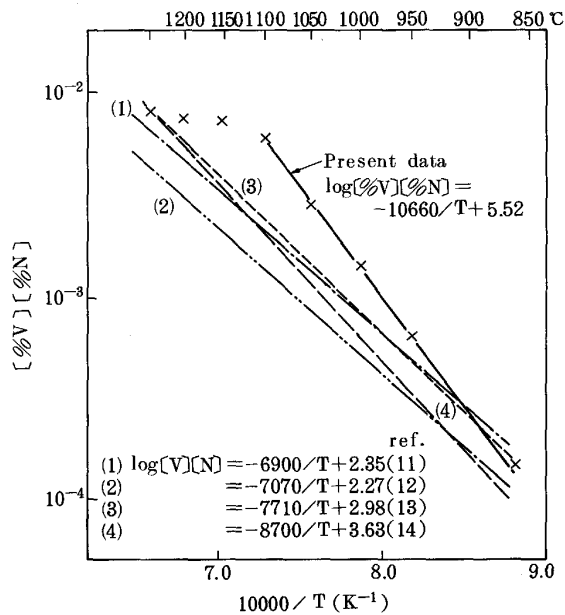


Fig. 10. Solubility of VN in a 0.2V-0.041N steel.

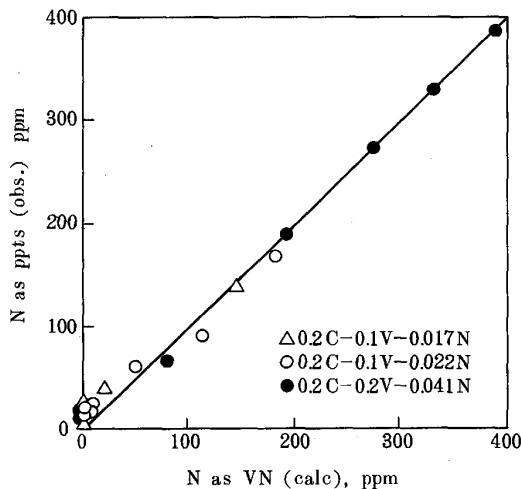


Fig. 11. Relationship in VN precipitates between observations and calculations, present data.

献値^{11)~14)}とともに図示した。1100°C以下の温度ではよい直線関係が得られるが、高温領域ではこの直線からずれる。V, N量の少ない鋼B, Cではもっと低温からこの傾向が現れ、直線関係が得られる温度域が狭くなる。直線関係がずれてくる温度域は析出物としてのN量が20~30 ppm以下である。この原因として、この温度域では本来、VNは完全に固溶しているが、VN以外の窒化物が存在するためか、実験方法として900°Cから焼き入れたため、その温度までの冷却中にVNの析出が起こったためかのいずれかと思われる。この温度域を無視するとFig. 10の直線関係は(8)式で表される。

$$\log [\%V][\%N] = -10660/T + 5.52 \dots\dots(8)$$

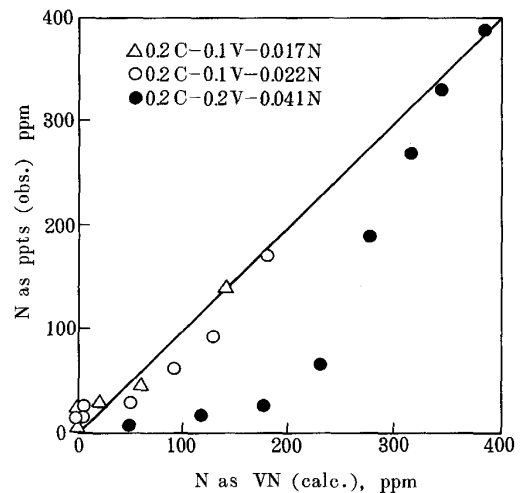


Fig. 12. Relationship in VN precipitates between observations and calculations by FRASMUS¹¹⁾.

この式を用いて計算したN as VNとTable 4の関係を図示するとFig. 11のようになる。鋼Dはもちろん、鋼BやCもVNの析出挙動が(8)式で表せることがわかる。Fig. 12は一例としてERASMUS¹¹⁾による溶解度積を用いて計算したN as VNと分析値の関係を示したものである。鋼BやCでは比較的計算値と分析値が一致するが、鋼Dでは全く分析値と合わない。文献13)は11)と近いが文献12), 14)の計算値と分析値の相関はさらに悪くなる。

4. 結 言

焼ならし後のフェライトの細粒化へのVNの利用を目的に、再加熱時のγ粒度、α粒度へのV, N添加量の影響およびそれらの細粒化機構について検討した結果、以下の知見を得た。

1) 窒素含有量の高いV添加鋼の細粒化は、VNのγ域での析出によるγ粒度の細粒化に加え、変態時のγ/α変換比を大きくすることによる。

2) γ中のVNの析出量が多いほどγ粒は細粒化し、N as VNが30~50 ppmで細粒効果は顕著になり、約100 ppmで飽和する。

3) γ/α変換比の増大は、γ粒界のα変態核の増大により起因する。この場合のVNの寄与は、変態温度の低下や変態時間の増加にあるのではなく、フェライトの核としての寄与、あるいは、フェライト成長抑制にあると推定される。

文 献

- 1) T. GEORGE and J. J. IRANI: J. Australian Inst. Metals, 13

-
- (1968), p. 94
- 2) 萩野喜清, 谷田英雄, 北浦正弘, 足立 彰: 鉄と鋼, **57** (1971), p. 71
- 3) 田中智夫: 日本金属学会会報, **7** (1978), p. 104
- 4) 大内千秋, 大北智良, 山本定弘: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 129
- 5) 川島善樹果, 松田昭一, 大野恭秀, 岡村義弘, 佐藤健夫: 鉄と鋼, **68** (1982), S 638
- 6) P. KONING, E. SCHOLZ and H. ULMER: *Archiv fur das Eisenhutten wessen*, **32** (1961), p. 541
- 7) G. E. KAMPSCHAEFER Jr. and R. J. JESSEMAN: *Micro Alloying 75 Conference* (1975)
- 8) T. N. BAKER: *J. Iron Steel Inst., London*, **11** (1973), p. 502
- 9) J. M. GRAY and R. B. G. YEN: *Trans. Am. Soc. Met.*, **61** (1968), p. 255
- 10) 関野昌蔵, 森 直道, 田向 陵: 鉄と鋼, **58** (1972), p. 1047
- 11) L. A. ERASMUS and G. J. MECH: *J. Iron Steel Inst.*, **202** (1964), p. 128
- 12) R. W. FOUNTAIN and J. CHIPMAN: *Trans. AIME*, **212** (1858), p. 737
- 13) 成田貴一: 日本化学雑誌, **78** (1957), p. 704
- 14) 成田貴一, 小山伸二: 鉄と鋼, **52** (1966), p. 788
-