

V-N添加鋼の粒界および粒内フェライト変態に及ぼす オーステナイト中のVN析出の影響

大森 章夫*・大井 健次*・川端 文丸*・天野 慶一*

Effect of VN Precipitates on Formation of Grain Boundary and Intragranular Ferrite in
a High N-V Bearing Steel

Akio OHMORI, Kenji OI, Fumimaru KAWABATA and Keniti AMANO

Synopsis : The enhancement of ferrite nucleation owing to vanadium nitride (VN) precipitated in the austenite phase was studied for a 0.14%C-1.45%Mn-0.06%V-0.009%N steel and the isothermal ferrite transformation behavior associated with VN precipitation was also quantitatively discussed.

Vanadium nitrides precipitate on the austenite grain boundary in preference to the grain interior and increase the density of grain boundary ferrites. On the other hand, VN precipitates in austenite grain interior are less effective to intragranular ferrite nucleation. The calculation based on the classical nucleation theory shows that the activation energy of VN precipitates for a critical ferrite nucleus formation is one-fifth lower than that in case of no precipitate. The ferrite nucleation potency of VN precipitates is kept high even in higher temperature range above 700°C.

Key words : inclusion metallurgy; vanadium nitride; precipitation; phase transformation; nucleation rate; grain boundary ferrite; intragranular ferrite.

1. 緒言

鋼の高強度化と高靱性を両立させるための組織微細化は、主としてオーステナイト粒の細粒化、あるいは変形帯・双晶などからのフェライト核生成を利用して行われている。最近では、これらに加えて、鋼中に分散させた介在物や析出物をフェライト核生成サイトとして積極的に利用しようとする変態組織制御手法が注目されている¹⁾。

介在物からのフェライト核生成能の支配因子については未だ不明の点が多いが、介在物/フェライト界面の格子整合性から決定される界面エネルギーが最大の因子であると指摘されている。界面エネルギーの観点からの評価によれば、VNはTiNとならび特に高いフェライト核生成能を持つ介在物の一つとされており、その利用による組織微細化の研究は多い²⁻⁶⁾。しかし、従来の研究の多くはVNの粒内フェライト生成促進効果に着目しており、粒界および粒内それぞれのフェライト変態挙動とVNの析出とを関連づけて論じた研究は少ない。

本研究では、VNを利用した変態組織制御の本質を明らかにするため、オーステナイト中のVN析出挙動を詳細に観察するとともに、それらの粒界および粒内フェライト変態挙動に及ぼす影響を分離して観察した。さらに、オーステナイト粒界に析出したVNのフェライト核生成能を古典的核生成論に基づいて定量的に考察した。

2. 実験方法

2.1 供試鋼

供試鋼には真空溶製した100 kg鋼塊を用いた。その化学組成をTable 1に示す。HNは0.06 mass%のVと0.009 mass%のNを添加した鋼で、大部分の実験にはこの鋼を用いた。比較鋼LNではNを0.002 mass%まで低減した。オーステナイト中のVNおよびVCの溶解度積⁷⁻⁹⁾から鋼HNにおけるVNとVCの固溶温度を計算すると、それぞれ960~990°C、810~890°Cとなる。

フェライト変態挙動の調査に用いたフォーモスタ試験片(3×3×10 mm)と、熱処理用ブロック試料(16×16×80 mm)は、溶製ままの鋼塊を1200°Cに再加熱した後、熱間圧延して板厚16 mmとした鋼板から採取した。

2.2 析出VN量の定量および析出形態の観察

鋼HNについて、熱処理用ブロック試料を用いてFig. 1に示すVN析出処理を行った後、オーステナイト域で析出したV量を電解抽出残さ分析により定量した。また、抽出レ

Table 1. Chemical compositions of the steels examined (mass%).

	C	Si	Mn	S	V	N
HN	0.14	0.30	1.47	0.007	0.060	0.0090
LN	0.14	0.27	1.43	0.006	0.058	0.0022

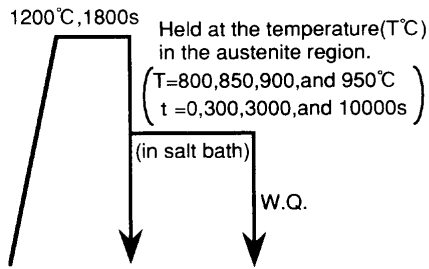


Fig. 1. Schematic diagram of heat treatments for studying VN precipitation.

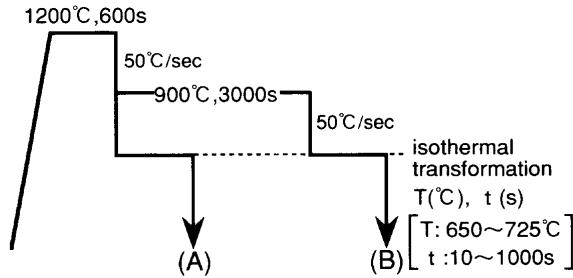


Fig. 2. Schematic diagrams of heat patterns for studying isothermal transformation.

プリカ法により析出物の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。

2・3 等温変態組織観察

変態前のVN析出がフェライト生成挙動に及ぼす影響を明らかにするため、高周波誘導加熱式熱膨張測定装置 (富士電波製 Formastor-F) を用いて、Fig. 2に示す2条件にて等温変態実験を行った。いずれも1200°Cで600s保持の溶体化処理でVNを完全固溶させた後、条件Aでは変態前のVN析出を極力抑えるために650~725°Cの等温変態温度まで急冷し、条件Bではオーステナイト域で900°Cで3000s保持のVN析出処理を行った後に等温変態温度まで急冷した。等温変態の保持時間(t)を10~1000sの範囲で変化させ、変態中の膨張量を測定するとともに、保持後に急冷することで変態の進行を凍結してマイクロ組織をナイタル腐食によって観察した。200倍で撮影した合計面積0.68 mm²の組織写真を用い、旧γ粒径、旧γ粒界長さ、およびフェライト粒の個数を測定した。

3. 実験結果

3・1 オーステナイト温度域でのVN析出挙動

鋼HNの析出V量測定結果から得た等析出量曲線をFig. 3に示す。各測定点下に示した数字は析出Vの重量%である。900°C付近にノーズを持つC曲線を描いた。なお、溶体化処理温度の1200°Cから急冷した試料の析出V量は0.001 mass%未滿であった。

Fig. 4に抽出レプリカ法でのTEM観察による鋼HNにおけるVNの析出状況を示す。Fig. 4(a)は、溶体化処理温度

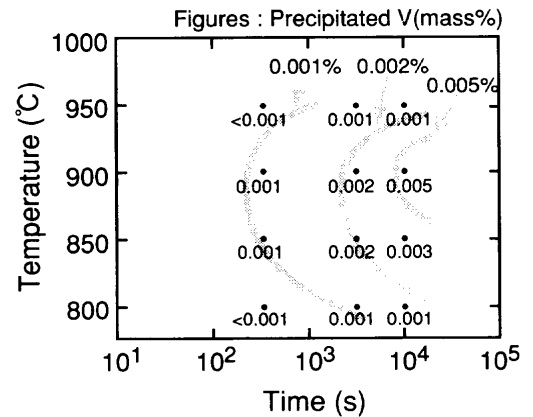


Fig. 3. Precipitation-Time-Temperature diagram for VN in austenite for steel HN.

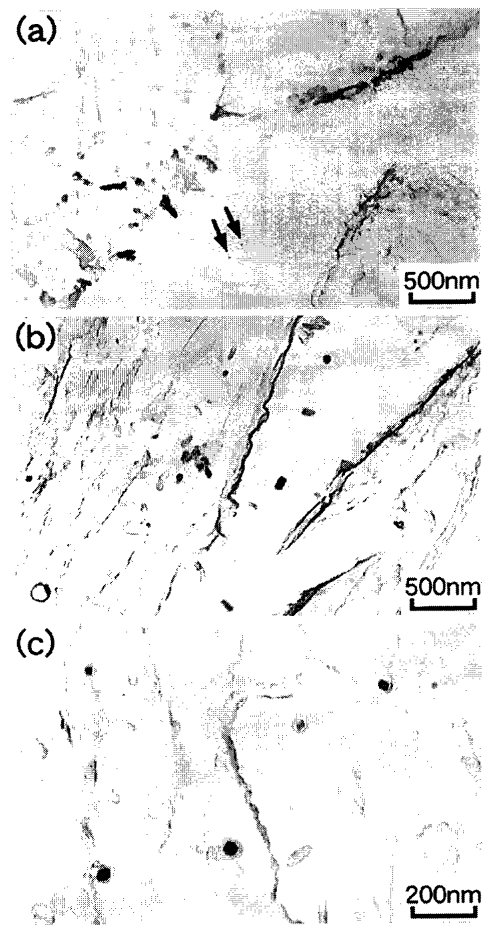


Fig. 4. Extraction replicas showing precipitates for steel HN.

- (a) at grain boundary, quenched from 1200°C to room temperature,
- (b) at grain boundary, held at 900°C for 3000s and quenched,
- (c) in austenite grain interior, held at 900°C for 3000s and quenched.

の1200°Cから水焼入した場合の観察例であり、10 nm未滿の大きさの、EDX分析によればV析出物(矢印)が旧オーステナイト粒界上にごく稀に認められた。オーステナイト粒界上では極めて短い時間でVNの析出が開始すること

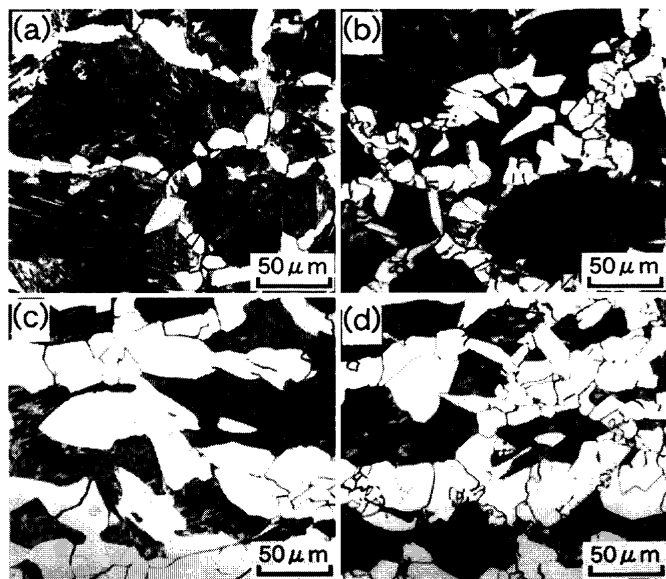


Fig. 5. Influence of precipitation treatments on microstructures transformed isothermally at 700°C for steel HN.

- (a) after 60 s with no precipitation (pattern A),
 (b) after 60 s with precipitation treatment at 900°C for 3000 s (pattern B),
 (c) after 1000 s with no precipitation (pattern A),
 (d) after 1000 s with precipitation treatment at 900°C for 3000 s (pattern B).

が示唆される。なお、オーステナイト粒内にはV析出物は全く観察されなかった。

Fig. 4の(b)と(c)は、鋼HNについて、それぞれ溶体化処理の後900°Cで3000 s保持して水焼入した場合の旧オーステナイト粒界付近およびオーステナイト粒内の観察結果である。EDXおよびEELS分析から、これらの析出物はVNであることを確認した。旧オーステナイト粒界上のVNは、50~150 nm程度と比較的大きく、かつ0.5~5 μm程度の間隔で列状に析出していた。一方、オーステナイト粒内のVNは、10~30 nmと小径で分散析出していた。以上の観察結果は、VNがオーステナイト粒界上に早期に析出し、成長も粒内におけるより速いことを示唆する。

3・2 等温変態時のフェライト生成挙動

鋼HNの700°Cと650°Cにおける等温変態組織を、変態前のVN析出を抑制した条件AとVN析出処理を行った条件Bと比較して、Fig. 5とFig. 6に示す。変態温度と析出処理条件の有無にかかわらず、フェライトはオーステナイト粒界から生成を開始し、粒界フェライトの生成完了以前に粒内で生成するフェライトはわずかだった。

変態温度が700°Cの場合、粒界フェライト生成数は析出処理を行った条件B (Fig. 5(b))の方が、析出処理のない条件A (Fig. 5(a))よりも増加しており、粒界フェライトは細粒化した。比較のために、N添加量が低い鋼LNを同条件で等温変態した組織をFig. 7に示す。VNの溶解度積⁷⁾から、鋼LNでは900°C保持の熱処理中にはVNは析出しない。そして、900°C保持処理の有無による粒界フェライト生成

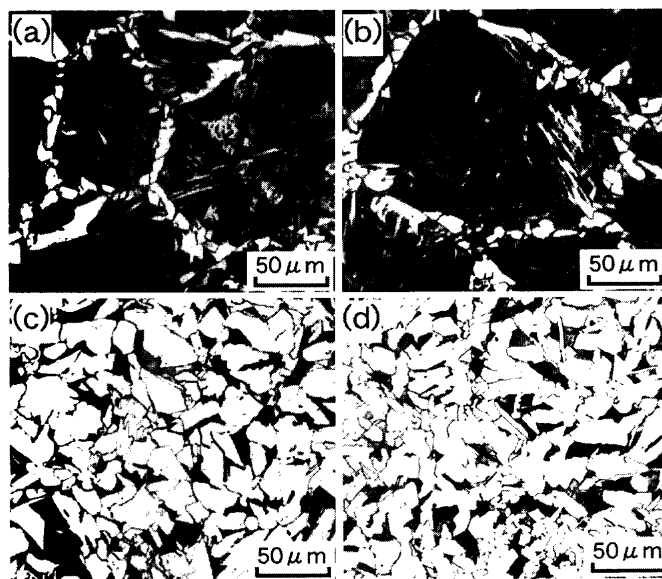


Fig. 6. Influence of precipitation treatments on microstructures transformed isothermally at 650°C for steel HN.

- (a) after 20 s with no precipitation (pattern A),
 (b) after 20 s with precipitation treatment at 900°C for 3000 s (pattern B),
 (c) after 1000 s with no precipitation (pattern A),
 (d) after 1000 s with precipitation treatment at 900°C for 3000 s (pattern B).

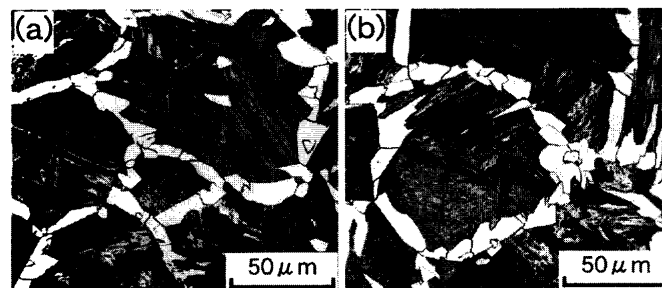


Fig. 7. Grain boundary ferrites transformed at 700°C for 200 s for steel LN.

- (a) with no heat treatment (pattern A),
 (b) with heat treatment at 900°C for 3000 s (pattern B).

数および形態の変化は認められなかった。このことから、鋼HNにおいて観察された条件Bでの粒界フェライト数の増加は、オーステナイト域保持中のVNの析出による。

Fig. 6に示す変態温度が650°Cの場合には、700°Cの場合よりもフェライト生成数は増加し、より微細な粒界および粒内フェライトが生成した。しかし、700°Cの場合と異なり、VN析出処理による粒界フェライト生成数の増加はほとんど認められなかった。

Fig. 8に、鋼HNにおいて変態温度を650~725°Cとして、保持時間に対してフェライト生成数を定量化した結果を示す。図中のプロットと実線は粒界フェライト数と粒内フェライト数を合計した総フェライト数を示しており、点線はオーステナイト粒界がフェライトで埋め尽くされた時点での飽和粒界フェライト数を示している。実線と点線の差が

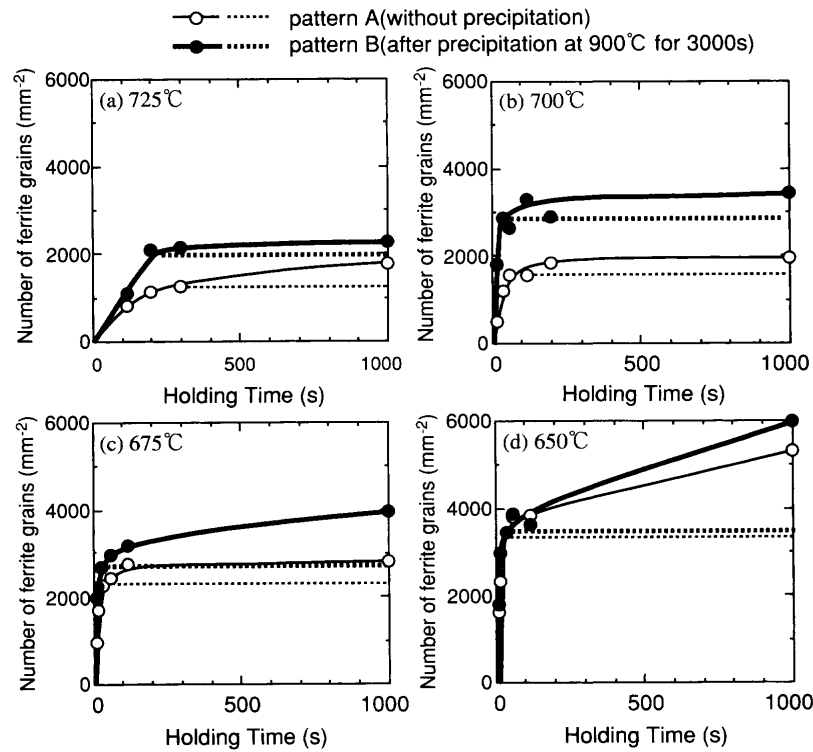


Fig. 8. Effect of VN precipitation on the number of ferrite grains for steel HN.

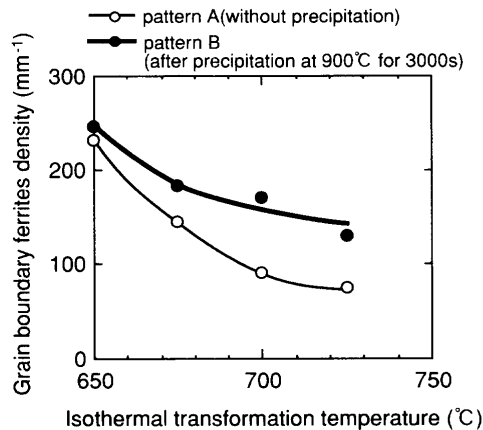


Fig. 9. Effect of VN precipitation on number density of grain boundary ferrite for steel HN.

粒内フェライト数にほぼ対応する。Fig. 8に示したフェライト生成密度と旧オーステナイト粒界長さの測定結果をもとに、粒界フェライト生成密度（オーステナイト粒界単位長さ当たりの飽和粒界フェライト数）と変態温度との関係を整理した結果をFig. 9に示す。粒界フェライト生成密度はVN析出処理によって、700°Cでは約2倍に増加し、変態温度の低下に伴ってその増加率は減少した。一方、VN析出処理による粒内フェライト生成密度の増加は、変態温度が675°C以下の場合にのみ認められたが、VN析出処理による粒内フェライト生成密度の増加は、本実験の条件では、フェライト総数の10~20%程度と小さかった。

また、Fig.10は、鋼HNについて、等温変態中に測定した試料の膨張量から変態率を算出し、その時間変化を示した

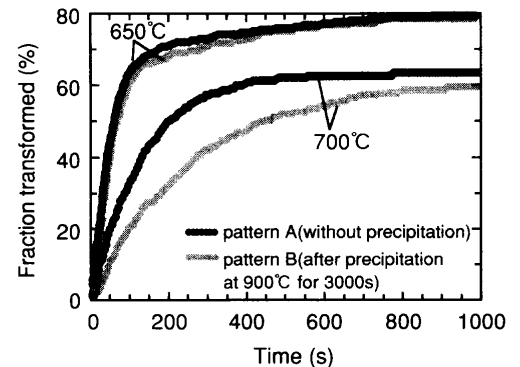


Fig. 10. Effect of VN precipitation on the fraction transformed with dilatometry for steel HN.

ものである。変態温度700°Cの場合、VN析出処理による粒界フェライト生成密度の増加に対応して、特に変態初期の変態率が増加しており、VN析出処理により変態の進行が促進されている。一方、変態温度650°Cの場合は、変態率に及ぼすVN析出処理の影響は小さかった。

4. 考察

4.1 粒界フェライト生成密度と核生成速度の関係

前章で述べたように、変態前にオーステナイト粒界にVNが析出することで、粒界フェライトの生成密度が最大2倍程度まで高まる。そこで、このVN析出による粒界フェライト生成促進効果について考察する。

フェライト変態完了までに生成するフェライト粒の数

は、フェライト核生成速度と成長速度に依存する。フェライト核生成がオーステナイト粒界面でのみ起こり、1つの核が1つの粒として回転楕円体のまま成長すると仮定する梅本らのモデル¹⁰⁾によれば、オーステナイト粒界面単位面積当たり生成するフェライト粒の数 n_{gb} は、オーステナイト粒界面での核生成速度 J_{gb} の1/2乗に比例し、成長速度定数 α (parabolic rate constant)に反比例する。組織観察によって実測できるのは、オーステナイト粒界面長さ当たりのフェライト生成密度 n_L であり、統計的には $n_L \propto n_{gb}^{1/2}$ となるので、(1)式が成り立つ。

$$n_L \propto (n_{gb})^{1/2} \propto \left(\frac{\sqrt{J_{gb}}}{\alpha} \right)^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

すなわち粒界フェライト密度 n_L は、核生成速度 J_{gb} の1/4乗に比例して増加し、成長速度定数 α の1/2乗に比例して減少する。

光学顕微鏡観察によるフェライト生成密度の計測においては、オーステナイト粒界上で隣接して核生成した同一バリエーションのフェライト同志が成長・合体が起こると、核生成数は実際より小さく見積られる可能性がある。しかし、こうしたフェライト粒の合体は、 γ 粒径が300 μm 以上で平滑な粒界が多いときに起きやすいことが飴山らによって示されている¹¹⁾。本実験では、平均 γ 粒径は約120 μm で大部分が湾曲した粒界であり、フィルム状の粒界フェライトは少なく塊状フェライト主体の組織であったことを考慮すると、少なくとも変態初期においては、組織観察により確認できるフェライト粒数は実際の核生成数に近い。

フェライトの粒成長は炭素の拡散に律速される。フェライト/オーステナイト界面からのC濃度分布を線形勾配で近似するZenerのモデル¹²⁾を用いると、成長速度定数 α は、(2)式で表せる。

$$\alpha = \frac{D^{1/2}(C_\gamma - C_0)}{(C_\gamma - C_\alpha)^{1/2}(C_0 - C_\alpha)^{1/2}} \dots \dots \dots (2)$$

ここで、Dはオーステナイト中の炭素の拡散係数、 C_0 は母相の炭素濃度、 C_γ および C_α はそれぞれ変態界面でのオーステナイトおよびフェライト中の平衡炭素濃度である。本実験では、変態初期で変態率20~30%の粒内フェライトがほとんど無視できる段階において、オーステナイト粒界に垂直方向のフェライト最大厚みを時間経過とともに測定することで、粒界フェライトの成長速度を求めた。

鋼HNについて、変態温度700°Cのときの粒界フェライトの成長速度をFig. 11に示す。図中の直線の勾配で表される α の値は約 $1.1 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1/2}$ であり、式(2)により計算される α の値($1.5 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1/2}$)とよく一致した。また、直線の勾配はVN析出処理の有無に影響を受けていない。したがって、VNの析出に伴う粒界フェライト生成密度の

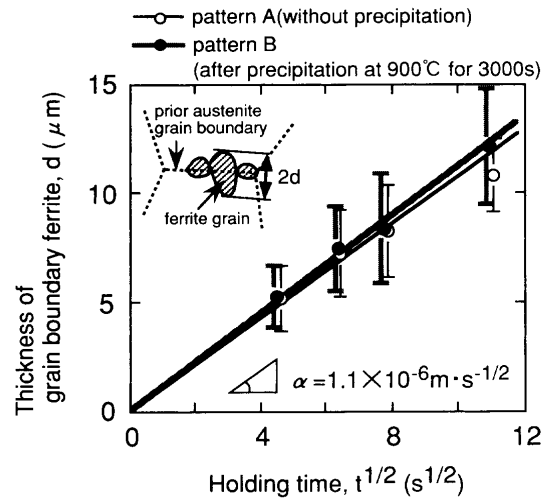


Fig. 11. Growth rate of grain boundary ferrite at 700°C for steel HN.

増加は、フェライト成長速度の低下ではなく核生成速度の増加に起因している。

石川ら¹³⁾は、 γ 粒界上にVNが析出することによって、オーステナイト粒界上でのフェライト核生成時のバリエーション規制が緩和され、単一のオーステナイト粒界から様々な方位のフェライト粒が生成することを報告している。同様に本実験においてもVN析出による粒界フェライト方位の分散化が起きていると推察されるが、Fig.10に示したとおり、VNの析出は粒界フェライト生成密度だけでなく変態初期における変態率を増加させている。VNの析出がバリエーション選択に影響を与えるだけでなく、粒界フェライト核生成速度を増加させることにより $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態を促進していることは明らかである。

4.2 粒界フェライト核生成速度に及ぼすVN析出の影響

古典的核生成論に従えば、変態の駆動力 ΔG_γ は過冷度 $\Delta T (= A_3 - T)$ にほぼ比例するので、初析フェライトの核生成速度 J は(3)式で表せる。

$$J = K_1 D T^{-1/2} \exp\left(-\frac{K_2}{T \cdot \Delta T^2}\right) \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 K_1 は核生成サイト密度に比例する係数、 K_2 は界面エネルギーに依存する係数であり、核生成の活性化エネルギーは $K_2/(\Delta T)^2$ の値に比例する。鋼HNの A_3 点は、Thermo-Calcによる計算で求めたFe-C-1.45%Mn系パラ平衡状態図より790°Cとなり、過冷度 ΔT は790-T(°C)である。

いま、VN析出を考えない場合の粒界フェライト生成速度を J_{gb} 、より核生成しやすいサイトとして粒界上に析出したVN上でのフェライト核生成速度を J_{VN} とする。析出VNによって減じられる粒界面積は、析出物の大きさから判断して無視できる程小さい。また、Ishikawaらの評価によれば、窒素の拡散速度は十分早いいためVN析出時に界面に窒素欠乏層は形成されず、VN近傍のN濃度低下による

Table 2. Calculated coefficients K_1 and K_2 .

	$K_1(\text{m}^{-2}\text{sK}^{1/2})$	$K_2(\text{K}^3)$
J_{gb}	2.2×10^{18}	7.9×10^7
J_{VN}	1.3×10^{16}	1.7×10^7

変態への影響は無視できる⁴⁾。従って、VNの析出は元の粒界のフェライト核生成能には影響しないと仮定できる。VNが粒界析出した場合の核生成速度 J_p は、粒界固有の核生成速度 J_{gb} とVNからの核生成速度 J_{VN} の和と考えられる($J_p = J_{gb} + J_{VN}$)。なお、 J_{gb} および J_{VN} は、それぞれ(3)式の形で表すことができる。

ある温度における粒界フェライトの核生成速度は、その温度での飽和粒界フェライト生成密度 n_L から(1)式と(2)式を用いて求めることができる。本研究では、Fig. 8に示したVN析出処理なしの場合と析出処理ありの場合の粒界フェライト生成密度から、核生成速度 J_{gb} および J_p を変態温度700°Cを基準とした相対核生成速度($J_{gb}/J_{gb,700^\circ\text{C}}$ および $J_p/J_{gb,700^\circ\text{C}}$)として求め、(3)式の係数 K_1 、 K_2 を実験結果に最も適合するように回帰した。計算には、炭素濃度の影響を考慮したKaufmanらによる炭素の拡散係数¹⁴⁾と、パラ平衡モードでの C_γ および C_α の値を用いた。求めた K_1 および K_2 の値をTable 2に示す。

700°Cにおける J_{gb} の値を基準とした相対核生成速度 J_p 、 J_{gb} 、 J_{VN} それぞれの温度依存性をこれらの係数を用いて計算した結果を、本実験における核生成速度の実測値とともにFig. 12に示す。 J_{gb} は700°C以上で温度上昇とともに急激に低下するのに対し、 J_{VN} は700~730°Cのより高い温度域まで高い値を保ち、それ以上の温度で急激に低下する。VNの析出による粒界フェライトの生成促進効果が、700~730°Cの高温域で特に顕著であることを示している。変態温度が670°C未満では、 $J_{gb} \gg J_{VN}$ となり、核生成速度 J_p ($=J_{gb} + J_{VN}$)に対する J_{VN} の寄与は相対的に小さい。すなわち、低温域ではVN析出による粒界フェライト生成促進効果は小さい。

また、Fig. 12において、 J_{gb} は600°C付近で最大となるのに対して J_{VN} の最大値は690°C付近であり、ピーク位置が高温側へ移行している。これは、(8)式の係数 K_2 が小さいこと、すなわち核生成のための活性化エネルギーが小さいことに対応している。 J_{gb} と J_{VN} それぞれについて求めた係数 K_2 の比($7.9 \times 10^7 : 1.7 \times 10^7 = 5 : 1$)から、オーステナイト粒界上に析出したVNは、活性化エネルギーが通常の粒界に対して約1/5の優れた核生成サイトとして機能している。

4.3 粒内フェライト生成に及ぼすVN析出の影響

VN析出処理によってオーステナイト粒内にも多数のVNが析出したが、本実験ではVN析出による粒内フェライトの増加率は粒界フェライトのそれに比べて小さく、オーステナイト粒内に析出したVNのフェライト核生成能は粒界ほど顕著ではなかった。その第一の理由として、本実

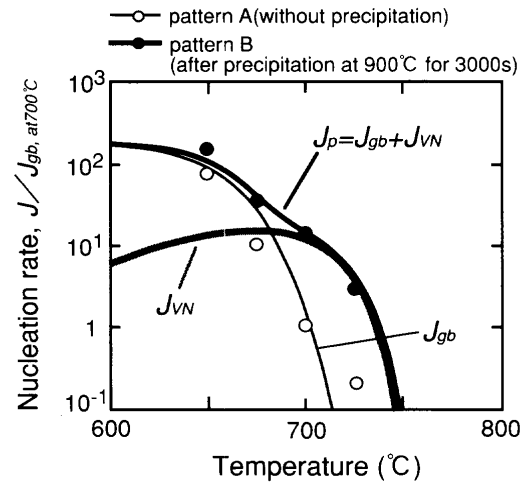


Fig. 12. Nucleation rate of grain boundary ferrite for steel HN.

験では粒内に先立って粒界からフェライトが生成したため、未変態オーステナイトに炭素が濃化し、粒内の変態駆動力を低下させていることが考えられる。

次に、900°Cで3000s保持する析出処理後のVNの大きさは、オーステナイト粒界上で50nm以上だったのに対して粒内では10~30nm程度であった。古典的核生成論をもとにした森影らのモデル¹⁵⁾によれば、ある臨界径に満たない大きさの微小介在物のフェライト核生成能は小さい。その臨界径は変態駆動力に依存して変化するが、本実験のように過冷度が50°C以上の場合には30~100nm程度と計算されている。本研究の実験結果も、粒内に析出した微細なVNのフェライト核生成能が小さいことを示唆している。

また、粒内フェライトの核生成サイトとして直接観察されているのはMnS上にVNが複合析出した介在物であるが^{4,6)}、これらの報告は本研究で用いた供試鋼の10倍程度为数100ppmのSを含む鋼についてのものである。鋼中のMnS量が比較的少ないことも粒内フェライト生成の促進が顕著に認められなかった原因の一つである可能性がある。

5. 結論

0.14%C-1.45%Mn-0.06%V-0.0090%N鋼を用いて、オーステナイト中のVN析出挙動と粒界および粒内フェライトの生成挙動を詳細に観察し、以下の知見を得た。

(1) オーステナイト中のVN析出曲線は、850~900°CをノーズとするC曲線を描く。

(2) 900°Cで3000s保持のVN析出処理の後、旧オーステナイト粒界上には50nm以上の大きさのVNが列状に析出したのに対し、粒内には10~20nmの微細なVNが分散していた。VNはオーステナイト粒界に優先析出する。

(3) オーステナイト粒界上でのVN析出は粒界フェライト核生成速度を増加させる。その効果は700°C以上の高

温域で顕著であり、変態温度の低下にしたがって相対的に小さくなる。

(4) 本実験の条件では、オーステナイト粒界上に析出したVNは、核生成の活性化エネルギーが通常の粒界の約1/5であるフェライト核生成サイトとして機能した。一方、粒内に析出したVNによる粒内フェライト生成促進効果は、粒界フェライトに対する効果に比べて小さかった。

文 献

- 1) 鋼中介在物による組織と材質制御の現状と制御メカニズムの検討, 日本鉄鋼協会基礎研究会・鋼中介在物利用による組織と材質の制御研究会編, 東京, (1995).
- 2) 内野耕一, 大野恭秀, 矢野清之助, 長谷川俊永, 森川博文: 鉄と鋼, **76** (1990), 1380.
- 3) 木村達巳, 大森章夫, 川端文丸, 天野虔一: 材料とプロセス, **9** (1996), 1137.
- 4) F.Ishikawa, T.Takahashi, and T.Ochi: Metall. Trans. A, **25A** (1994), 929.
- 5) 裘 平建, 南雲道彦: 材料とプロセス, **9** (1996), 1354.
- 6) 山口 純, 古原 忠, 牧 正志: 材料とプロセス, **10** (1997), 1312.
- 7) 成田貴一, 小山伸二: 鉄と鋼, **52** (1966), 704.
- 8) L.A.Erasmus and G.J.Mech: J. Iron Steel Inst., **202** (1964), 128.
- 9) K.Bungardt, K.Karl, and W.Oelsen: Arch Eisenhüttenwes, **27** (1956), 61.
- 10) 梅本 実, 田村今男: 日本金属学会報, **24** (1985), 262.
- 11) 飴山 恵, 皆川昌紀, 牧 正志, 田村今男: 鉄と鋼, **74** (1988), 1839.
- 12) C.Zener: J. Appl. Phys., **20** (1949), 950.
- 13) 石川房男, 高橋稔彦: 材料とプロセス, **8** (1995), 1497.
- 14) L.Kaufman, S.W.Radcliffe, and M.Cohen: Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, Interscience Publishers, New York, (1962), 313.
- 15) 森影 康, 大井健次, 川端文丸, 天野虔一: 鉄と鋼, **84** (1998), 510.