

V鋼の粒界初析フェライトの成長速度

裘 平建*・南雲 道彦*²

Growth Kinetics of Intergranular Allotriomorph Ferrite in V-containing Steel

Pingjian QIU and Michihiko NAGUMO

Synopsis : Growth kinetics of intergranular ferrite in a V-N steel has been investigated from the measurement of isothermal transformation kinetics. When compared with a V-C steel, the start of intergranular ferrite transformation starts earlier on isothermal transformation in the V-N steel, whereas its growth is retarded. The growth rates of the intergranular ferrite are under the parabolic rate rule for both steels with a smaller rate constant for the V-N steel. When the rate constants are ascribed to the supersaturation of carbon at the ferrite/austenite interface, the carbon concentrations are estimated to be 0.29 and 0.35 mass% for the V-N and V-C steels, respectively. Johnson-Mehl-Avrami plot of the transformation kinetics indicates that the ferrite nucleation rate is larger for the V-N steel. It is discussed that the precipitation of intragranular ferrite in the V-N steel is facilitated owing to the retardation of the intergranular ferrite growth in the steel.

Key words : low alloy steel ; isothermal transformation ; intragranular ferrite ; allotriomorph ferrite ; diffusion ; ferrite growth rate ; supersaturation.

1. 緒言

鋼の溶接熱影響部の靱性、あるいは熱間鍛造後の部材の靱性向上を目的として、近年オーステナイトから変態する際に結晶粒内にフェライトを析出させる技術が開発され、注目をあびている^{1,2)}。粒内フェライトはTi₂O₃やVNなどの非金属介在物を析出核とすることが知られており、従来これらの介在物がフェライト析出核となる機構が議論されてきている³⁻⁶⁾。一方でオーステナイトから初析フェライト変態においては、一般にオーステナイト粒界が優先析出サイトになることが知られており、実際にVN鋼の場合にも連続冷却において粒界アロトリオモルフフェライトが先に析出する⁶⁾。したがって、粒内フェライトが析出するためには粒界アロトリオモルフフェライトの成長が抑制されていることが必要な条件となる。今まで、鋼成分に対しては変態核生成の観点から、介在物あるいはその周辺の地の組成が注目されており、フェライトの成長速度に注目した研究はほとんどない。

拡散変態における析出相の成長速度は、一般に拡散律速の場合と界面律速の場合に分けられ、粒界アロトリオモルフフェライトの成長は拡散律速の放物線則に従うことが調べられている⁷⁾。そこで速度定数は溶質元素のオーステナイト中の拡散定数とともに、界面における過飽和度で支配される⁸⁾。粒内フェライトが析出する鋼の成分系についての

一般的な規則はまだ得られていないが、今までの例ではTi, V, Nなどが含まれており、C原子の拡散に及ぼす効果や、移動界面における成分元素の平衡など多くの検討すべき観点を含んだ課題である。

本研究ではV-N系の低合金鋼について、等温変態における変態速度と粒界アロトリオモルフフェライトの成長速度を測定することから、粒内フェライトが析出する成分系の変態特性の特徴を検討することを目的としたものである。

2. 実験方法

2・1 供試材

供試材の化学組成をTable 1に示す。A鋼は粒内フェライト変態鋼として提案されているV-N鋼⁹⁾で、B鋼は低N系の比較鋼である。これらの鋼種を真空溶解炉にて溶製後、熱間鍛造、冷間加工によって、5mmφ×600mmの伸線材とした。

2・2 等温変態図

変態の挙動は全自動変態測定装置Formastor-Fを用いて

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

Steel	C	Si	Mn	S	Cr	V	N
A	0.24	0.31	1.49	0.049	0.31	0.13	0.0211
B	0.26	0.28	1.52	0.056	0.30	0.13	0.0009

平成9年11月11日受付 平成10年1月16日受理 (Received on Nov. 11, 1997; Accepted on Jan. 16, 1998)

* 早稲田大学大学院生 (Graduate Student, Waseda University, 3-4-1 Okubo Shinjuku-ku Tokyo 169-8555)

* 2 早稲田大学理工学部 (Faculty of Science and Technology, Waseda University)

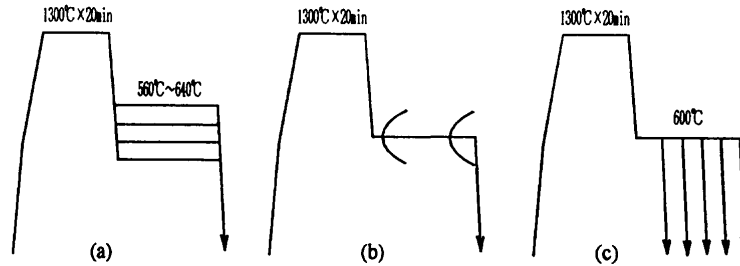


Fig. 1. Heat treatment patterns for the measurements of : (a) isothermal transformation nose temperature, (b) transformation kinetics, (c) microstructure.

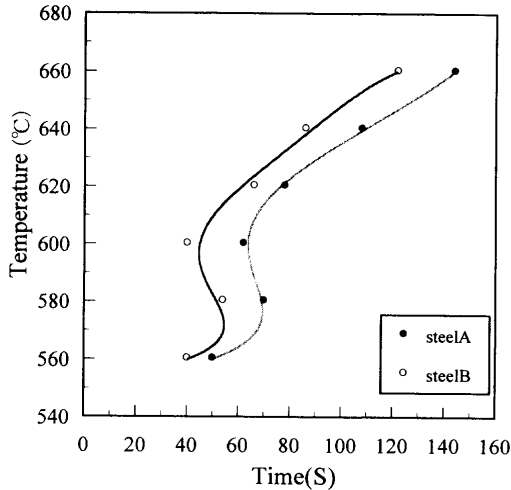


Fig. 2. TTT diagram of steel A and steel B for the start of transformation.

行った。Table 1 に示した成分について 3 mmφ×10mm を切り出し、Formastor 用試験片とした。

粒内フェライト変態の条件を確認するため、まず Fig. 1 (a) に示すように試験片を 1300°C 20min でオーステナイト化した後 (オーステナイト化温度を 1300°C にとったのは本成分鋼の効果をもとに調べた石川らの実験⁶⁾ に基づいたものである)。試験片を N₂ ガスによって 680°C ~ 540°C の間の温度まで急冷し、各温度で変態終了するまで変態の進行過程を熱膨張により測定した。その膨張曲線より変態率が約 1% となる時間を読み取り、変態の開始時間とした。

2・3 等温変態の挙動

等温変態の進行を調べるために、粒内フェライトの生成温度域で、且つ、変態時間が短いノーズの付近 600°C を等温変態温度に選び、Fig. 1 (b) に示すように 1300°C で 20min オーステナイト化後、600°C で等温保持して変態させ、その熱膨張の時間変化曲線より変態終了した時の膨張量と変態途中の膨張量を読み取って、その比率から等温変態の変態率を求めた。

2・4 組織観察

また等温変態の進行については、Fig. 1 (c) に示したように 1300°C でオーステナイト化した後、ノーズである 600°C まで急冷し、等温変態中の所定の時間後に室温まで急冷した。これらの熱処理を行った試料の横断面を研磨後、5% のナイ

タルで腐食し、光学顕微鏡で観察した、さらに得られた試験片について、900μm×650μm の視野で旧オーステナイトに沿って形成した初析フェライト約 40 個を測定することによって平均厚さを算出し、その成長速度に関する検討を行った。

オーステナイトの結晶粒径は 1300°C でオーステナイト化した後、直ちに水焼き入れを行い、さらに 500°C で 3h の焼き戻し処理を行った。試料の表面を研磨仕上げし、ナイタルで腐食し、線分比法により旧オーステナイト粒径 (d_7) を測定した。A, B 鋼につき、それぞれ 60, 66μm であった。

3. 実験結果

3・1 等温変態の kinetics

3・1・1 変態の時間依存性 (TTT)

本実験に使用される材料の変態開始等温変態図を Fig. 2 に示す、この図により A 鋼、B 鋼ともに 600°C 付近にノーズが存在していることが確認された、オーステナイト粒径 (d_7) がほぼ同じであるにも関わらず、全部の温度域において A 鋼は比較鋼 B より長時間側にシフトしていることが分かる。

Fig. 3 は 2 種類の鋼の 600°C における等温変態終了後の光学顕微鏡組織写真を示す、(a) は A 鋼、(b) は比較鋼の B 鋼の組織を示している。B 鋼は旧オーステナイト粒界に沿ってプロトリオモルフフェライトが生成しているのに対し、A 鋼は粒界以外に粒内にも多くのフェライトが観察される。

3・1・2 変態の進行式

Fig. 4 は 600°C における等温変態の進行を示す。縦軸に熱膨張率から求めた変態量に対応する変態率、横軸に等温保持時間を取ってある、この図から 600°C における変態速度は A 鋼の変態速度が遅くなっていることが分かる。

変態が時間の経過に伴いどのように進行していくのかは Johnson-Mehl-Avrami (J-M-A) の式⁹⁾ で整理されることが多い。一般に J-M-A の式は次のように表される。

$$X = 1 - \exp \left[-k(t - t_0)^n \right] \dots \dots \dots (1)$$

ここで X は変態率、k は核生成速度や成長速度に依存する係数で、t は保持時間、 t_0 は変態開始時間 (潜伏期)、n は変態

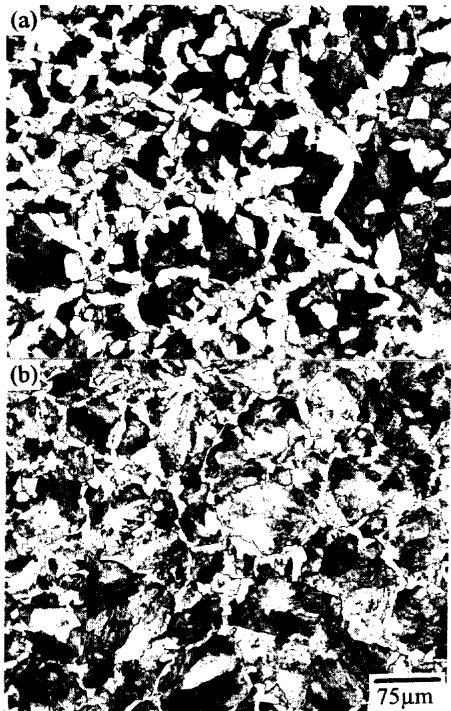


Fig. 3. Optical micrographs of the specimens transformed at 600°C.
(a) : Steel A (b) : Steel B

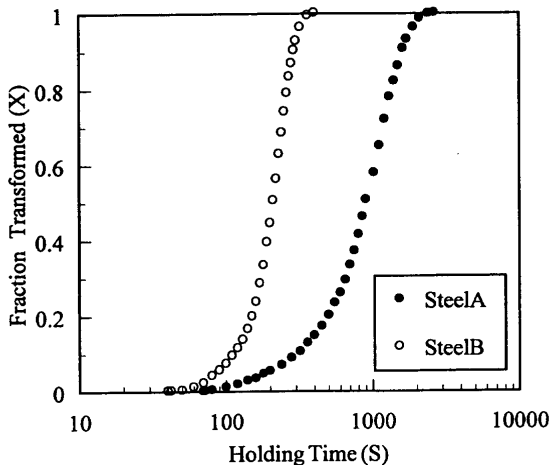


Fig. 4. Isothermal transformation kinetics at 600°C from austenitizing at 1300°C.

機構により決まる指数である、本研究で得られたデータをJ-M-Aの式で整理してみる。(1)式に基づき $\log(t-t_0)$ に対して $\log[1/n(1-X)]$ をプロットした結果をFig. 5に示した、図の横軸は変態開始からの時間である。このグラフから、本研究で使われている材料の等温変態の進行は、折れ線で表される複数のステージに分かれる。この折れ線の各ステージの傾きから求めたnの値をTable 2に示す。

Fig. 6はその各ステージの組織写真を示す、A鋼は初析粒界フェライト→粒内フェライト→パーライトの順に変態していくに対して、B鋼は初析粒界フェライトに続いてパーライトの順である。

変態のどの段階でB鋼が速くなっているのかをみると、J-

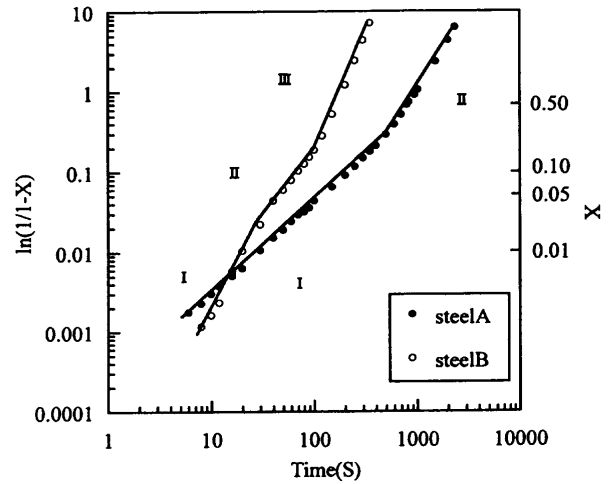


Fig. 5. Avrami plot of the transformed fraction at 600°C from austenitizing at 1300°C. The abscissa is the time from the start of transformation.

Table 2. Avrami exponent n at different stages for steel A and B.

Stage	I	II	III
Steel A	1.1	1.8	
Steel B	2.3	1.6	3.1

M-Aのplotからわかるように変態のごく初期ではA鋼の変態がB鋼に比べて早期に進行しているにもかかわらず、第一ステージでB鋼が急激な変態率の増加を起こすことが特徴である。Fig. 6から、第一ステージは初析フェライトの核生成が変態進行の主要な内容であり、A鋼ではその段階ですでに変態の進行が遅くなっていることが分かった。

3・2 初析フェライトの成長速度

Fig. 7はA鋼とB鋼を1300°Cで加熱後、直ちに600°Cで等温変態させた場合に生成した粒界初析フェライトの成長過程を示す。いずれの試料でも、変態の初めは旧オーステナイト粒界から核生成、成長し、時間の経過とともにフェライトの量が増加しているのが観察された、またFig. 7の(a)と(b)を比較すると、A鋼は比較鋼のB鋼より粒界初析フェライトの成長速度が著しく遅れることが分かる。そこで、これらの写真から初析フェライトの平均幅を求めて、その結果をFig. 8に示す。

初析フェライトの成長はオーステナイトでの炭素拡散によって律速されるものとするれば、フェライトの成長距離(d)は次のような式によって表される¹⁰⁾。

$$d = k \cdot t^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 k は速度定数、 t は成長時間である。Fig. 8は幅と成長時間の平方根関係を示している。いずれの試料においてもフェライトの平均幅はほぼ(2)式に従って増大している、速度定数 k は直線の傾きから求められ、A鋼の方がB鋼より小さい。すなわちA鋼の初析フェライトの成長が抑制されている。

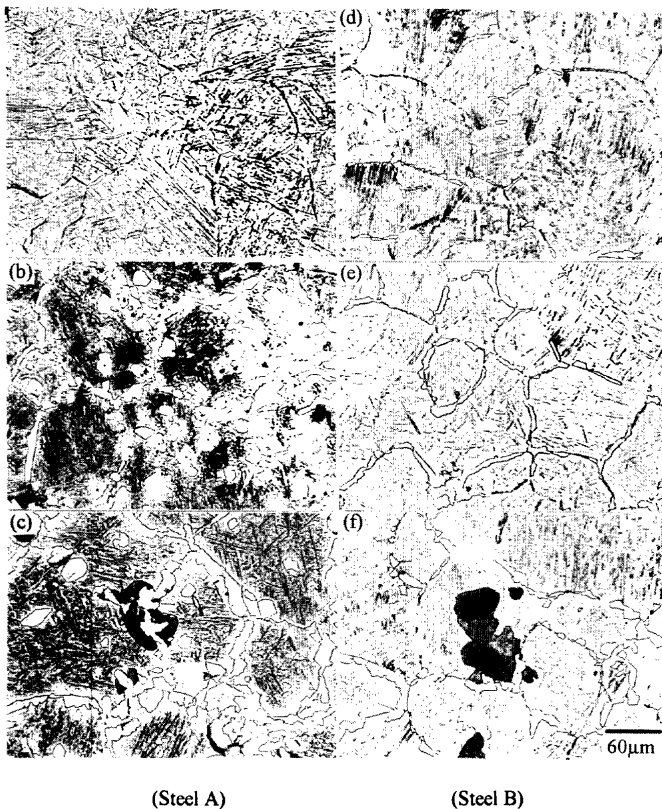


Fig. 6. Optical micrographs of the specimens transformed at 600°C.
 (a) 10sec. (d) 24sec.
 (b) 360sec. (e) 72sec.
 (c) 760sec. (f) 154sec.

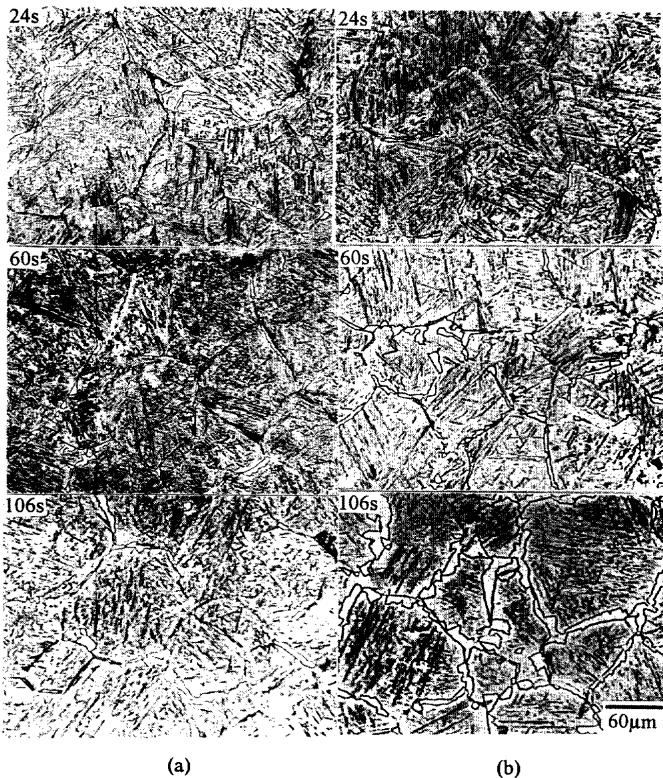


Fig. 7. Growth of proeutectoid ferrite at 600°C.
 (a) : Steel A (b) : Steel B

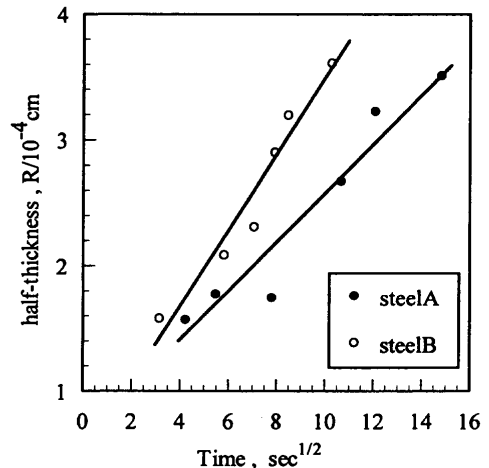


Fig. 8. Average half-thickness of allotriomorph ferrite as a function of square root of the growth time at 600°C.

4. 考察

オーステナイトからの初析フェライトの成長には、合金元素の再分配に伴う拡散支配の場合と、界面の移動支配の場合とがあり、成長速度の時間依存性はそれぞれの場合によって異なる。合金元素の拡散支配の場合に変態界面における合金元素濃度をFig. 9のように表す。一般に界面移動が界面支配と拡散支配が混合している場合には、オーステナイトの界面濃度 C_i はフェライトの濃度 C_a と平衡するオーステナイト中のCの濃度 C_e よりも小さい。界面の移動速度は合金元素のマスパランスから

$$\frac{dR}{dt} (C_i - C_a) = D \left(\frac{dC}{dr} \right)_{r=R} \dots \dots \dots (3)$$

のように表される。 D はオーステナイト中のC原子の拡散定数である。濃度勾配を求めるには拡散方程式の解を必要とする。この解はフェライトの形状によって異なるが、一般に成長方向の厚さを $2R$ とすれば、

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\alpha_j^2 D}{2} \cdot \frac{1}{R} \dots \dots \dots (4)$$

となり、 R の時間に対する放物線則が導かれる。 α_j は速度定数を与える量であり、 j はフェライトの形状に対応する。 α_j は拡散方程式の解法の近似の仕方によって表現が異なるが、溶質元素の界面における過飽和度 Ω 、

$$\Omega = \frac{C_i - C_m}{C_i - C_a} \dots \dots \dots (5)$$

の関数である。 α_j を拡散方程式の解の漸近線関係の方法¹¹⁾で求めると j によって表現が異なるが板状の成長であれば、

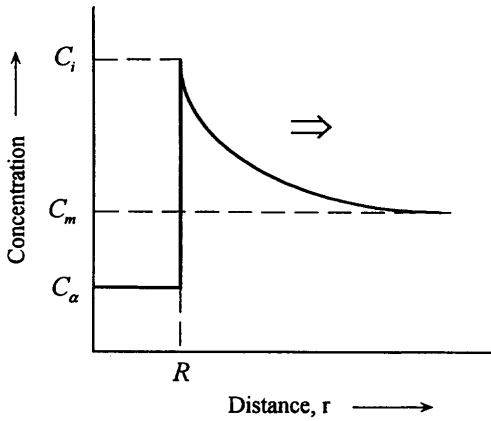


Fig. 9. Schematic carbon concentration profile at the ferrite/austenite transformation interface during diffusion-controlled growth.

$$\alpha_1 = K_1 \frac{\Omega}{(1-\Omega)^{1/2}} \dots\dots\dots (6)$$

また球状粒子の半径方向の成長であれば

$$\alpha_3 = K_3 \left(\frac{\Omega}{1-\Omega} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (7)$$

と表され、 K_1, K_3 は Ω の $0 \rightarrow 1$ の変化につれて、それぞれ1.13~1.41, 1.41~2.45の定数である¹²⁾。また、厳密解では誤差関数を用いて表示される⁸⁾。

さてFig. 8から

$$R = k \cdot t^n \dots\dots\dots (8)$$

として速度定数 k 及び速度指数 n を求めるとFig.10のような直線性が得られ、それぞれの値はTable 3に示した値になる。この結果は今回観察した初析粒界フェライトの成長はCの拡散支配であることを意味しており、Bradleyらの低炭素鋼の結果と一致する⁷⁾。そこでA鋼とB鋼の成長速度の差を、フェライト界面におけるC濃度の違いに帰着させて考察することにする。

式(2)から

$$k = \alpha_j \sqrt{D} \dots\dots\dots (9)$$

であり、速度定数とフェライト界面のC濃度との関係が求められる。

ここでオーステナイト中のC原子の拡散定数 D は

$$D = 0.15 \exp \left[- \frac{135 \times 10^3}{RT} \right] \dots\dots\dots (10)$$

として¹³⁾873Kに外挿すると、 $1.2 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ の値が得られる。これと k の実測値から二つの鋼における α_j はそれぞれ、 $\alpha_{jA} = 0.50, \alpha_{jB} = 0.91$ の値が得られる。

いま簡単のために、板状に近いフェライト形状から、一次元拡散の場合を適用すれば、対応する Ω は拡散方程式の厳

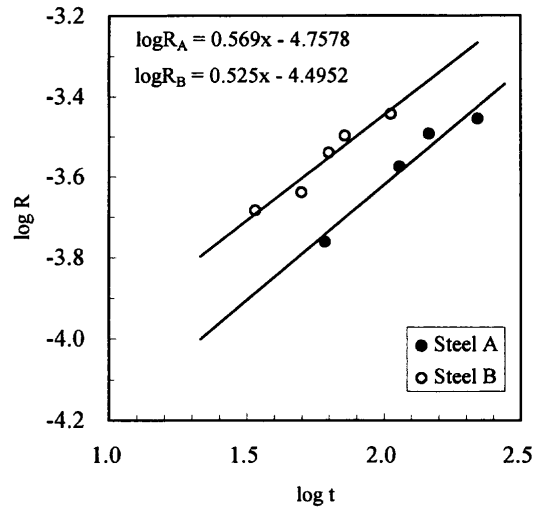


Fig. 10. Plot of log R as a function of log t for the growth of allotriomorphs ferrite.

Table 3. Observed growth rate constants k and time exponent n, of Eq. (8).

	n	k
Steel A	0.569	1.75×10^{-5}
Steel B	0.525	3.20×10^{-5}

密解、

$$\Omega^{-1} \alpha_1 = 2 \exp(-\alpha_1^2/4) \cdot \phi^{-1}(\alpha_1) \dots\dots\dots (11)$$

で誤差関数 $\phi(\alpha)$ の値を用いることにより、過飽和度では $\Omega_A = 0.17, \Omega_B = 0.26$ となる。対応する界面フェライト濃度 C_i は、式(5)の Ω の式で C_m にTable 1の平均C量を用い、 C_α は無視できる量であるので、A鋼、B鋼でそれぞれ0.29, 0.35 mass%となる。すなわち、観察されたフェライト成長速度の差は、C原子の界面濃度にこの程度の差があれば期待できることになる。

上記の解析では界面移動が拡散支配と界面反応支配の混合であることを仮定して C_i を計算した。Fe-C-V鋼はオーステナイトからフェライト変態の際に、変態界面に微細なVCの析出が起きることが特徴である^{14,15)}。初析フェライトの変態進行については、VはTTT曲線の変態開始にはあまり影響しないが、成長速度を遅らせると報告されている¹⁶⁾。Abeらは0.12C-0.11V-0.0022N(mass%)鋼を1300°Cオーステナイト化後変態ノーズ上の温度で等温変態を行わせ、初析フェライトの変態進行速度を調べている¹⁷⁾。その結果では、初析フェライトは通常のアロトリオモルフフェライトと、結晶粒界に帯状に沿うsnakeフェライトの二種類があり、後者の成長速度指数は0.1~0.3で、速度定数も前者よりも約一桁小さいので、今回の観察した初析フェライトは前者に対応すると考えられる。しかし、前者の成長はパラ平衡を仮定した放物線則に従うが、速度指数はCの拡散速度で決まっていますVの効果は表れない。Vは非整合なオーステナイト/フェライト界面に偏析し、溶質引きずり効果(solute drag

effect)によってフェライトの成長を遅らせることが期待される。通常のアロトリオモルフフェライトの成長にVの効果表れなかった理由について、AbeらはVCの析出が静的になり、部分的に整合なオーステナイト/フェライト界面に析出するためであろうとしている。樽井らもフェライト界面における局所平衡を計算し、微量Vでは速度定数はFe-Cの場合とほとんど変わらないという結果を得ている¹⁸⁾。

今回の研究では、V含有量は同じでN量の異なる鋼を比較している。樽井らの結果からみても、成長速度定数の差にはNの効果をもV-C-Nの三元系としての検討が必要である。しかし、フェライト成長速度にNの分配も含めた界面濃度の過飽和度が寄与しているのか、あるいはVNの析出によるピンニング効果が働くのかは現段階では結論づけられない。しかし、過飽和現象が起きるためにはVと溶質原子との間の界面反応があることが予想される。

一方、J-M-Aの式を用いた変態率のマクロ的な解析結果では、Avrami指数にA鋼とB鋼の差が表れた。フェライトの成長速度の解析と対応するのは第IIステージである。Avrami指数から変態機構を決定的に議論するのは困難であるが、Avrami指数と変態機構を関連づけたChristianの結果によれば⁹⁾、Table 2に示したA鋼の値は核生成がほぼ飽和し、B鋼では進行している場合に対応する。また、より初期の第IステージではA鋼が1.1であるのに対しB鋼の指数が2.3と大きく、これらの値からA鋼は粒界面が、B鋼では粒界エッジが核生成サイトになっていることが推定される。すなわち、A鋼はB鋼に比べて粒界面におけるフェライトの核生成は容易であり、かつ成長速度が抑制されていると考えられる。

以上のことから、A鋼が粒内フェライトを生成する理由としては、VNが核生成サイトとして優先することよりも、むしろ粒界フェライトの成長を抑制する効果が結果的に粒内フェライトが生成する機会を与えていると考えられる。

5. 結論

VN鋼で観察された粒内フェライトの生成支配機構を、等温変態の進行カイネティクスから検討した。

1) 変態ノーズ温度は600°C付近にあるが、全部の温度範囲においてVN鋼は比較鋼であるVC鋼に比べて1%の変態率で判断した変態開始が遅れる。

2) 600°Cにおける等温変態においてVN鋼では粒内フェライ

トの生成が起きるが、粒界フェライトの生成が先行する。しかしVC鋼に比べてその成長が遅い。

3) 粒界フェライトの成長は両者とも放物線則に従うが、速度定数はVN鋼の場合が小さい。この差を変態界面におけるCの過飽和度の差に起因するとすれば、Cの界面濃度はVN鋼及びVC鋼でそれぞれ0.29, 0.35mass%となる。

4) 変態進行のJohnson-Mehl-Avrami式による解析から、フェライトの核生成速度はVN鋼の方が大きい。

5) これらの結果から、A鋼が粒内フェライトを生成する理由としては、VNが核生成サイトとして優先することよりも、むしろ粒界フェライトの成長を抑制する効果が結果的に粒内フェライトが生成する機会を与えていると考えられる。

本研究について、茨城大学工学部榎本正人教授から頂いた多大のご教示に厚くお礼を申し上げます。また試料の提供を頂いた新日本製鐵鉄鋼研究所(現金属材料技術研究所)高橋稔彦博士に感謝いたします。

文 献

- 1) 大北 茂, 若林正邦, 本間弘之, 山本広一, 松田昭一: 製鉄研究, **327** (1987), 9.
- 2) T.Ochi, T.Takahashi and H.Takada: Iron Steelmaker, **16** (1989), 21.
- 3) 上島良之, 湯山英俊, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **75** (1989), 501.
- 4) 山本広一, 松田昭一, 千々岩力雄, 吉田 謙, 堀井行彦: 日本金属学会会報, **28** (1989), 514.
- 5) 山本広一, 長谷川俊永, 高村仁一: 鉄と鋼, **79** (1993), 1169.
- 6) F.Ishikawa, T.Takahashi and T. Ochi: Metall. Trans. A, **25A** (1994), 929.
- 7) J.R.Bradley, J.M.Rigsbee and H.I.Aaronson: Metall. Trans. A, **8A** (1977), 323.
- 8) 榎本正人: 金属学会セミナー, 材料科学における状態図・相変態の基礎と応用, 日本金属学会, 仙台, (1992), 73.
- 9) J.W.Christian: The Theory of Transformation in Metals and Alloys, Second Edition Pergamon Press, Oxford, (1975).
- 10) C.Zener: J.Appl. phys., **20** (1949), 950.
- 11) E.Jahnke and F.Emde: Funktionentafeln, Dover Publications, New York, (1943), 24.
- 12) A.K.Jena and M.C.Chaturvedui: Phase Transformations in Materials, Prentice Hall, New Jersey, (1992), 307.
- 13) R.W.K.Honeycombe: Steels, Edward Arnold, London, (1981), 7.
- 14) A.T.Davenport, F.G.Berry, and R.K.W.Honeycombe: Met. Sci., **2** (1968), 104.
- 15) A.D.Batte and R.W.K.Honeycombe: Met. Sci., **7** (1973), 160.
- 16) F.G.Berry and R.W.K.Honeycombe: Metall. Trans. A, **1A** (1970), 3279.
- 17) T.Abe, H.I.Aaronson and G.J.Shiflet: Metall. Trans. A, **16A** (1985), 521.
- 18) 樽井敏三, 榎本正人: 鉄と鋼, **74** (1988), 591.