

# V-C-N鋼の初析粒界フェライト成長速度に及ぼす オーステナイト域等温保定処理の効果

裘 平建\*・南雲 道彦\*<sup>2</sup>

Effect of Isothermal Holding in Austenite Region on Proeutectoid Ferrite Growth Rate in a V-C-N Steel

Pingjian QIU and Michihiko NAGUMO

**Synopsis** : The mechanism of retarded growth rate of intergranular proeutectoid ferrite in a V-C-N steel has been investigated by examining the effect of holding in austenite region during cooling from the solutioning prior to the isothermal transformation at 600°C. The growth rate increases and the transformation start time decreases by increasing the holding temperature, while a C-curve behaviors appears. The growth rate can be ascribed to the supersaturation of C at the transformation interface. THERMO-CALC calculation indicates that substantial precipitation of V(C, N) takes place in the V-C-N steel and the fraction of C in the precipitate decreases with the increasing holding temperature. Analysis of the transformation kinetics in terms of the Johnson-Mehl-Avrami equation shows a two-step process, suggesting decrease in the ferrite nucleation rate by the holding. It is concluded that absorption of C into the precipitate during the incubation period decreases the supersaturation of C at the transformation interface.

**Key words**: low alloy steel; isothermal transformation; thermal history; intragranular ferrite; allotriomorph ferrite; incubation period; diffusion; ferrite growth rate; precipitate; supersaturation; solubility product; isothermal holding.

## 1. 緒言

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、鋼の靱性向上の新しい手法として注目をあびている<sup>1,2)</sup>。粒内フェライトはTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やVNなどの非金属介在物を析出核とすることから、従来はこれらの介在物がフェライト析出核となる機構が議論の中心になっている<sup>3-6)</sup>。一方で、オーステナイトからの初析フェライト変態において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から、粒内フェライトが析出するために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。鋼の組織制御の新しい手法である粒内フェライト析出技術を発展させるためには、その支配機構を明らかにする必要がある。

著者らは前報で粒内フェライト変態を示すV-C-N鋼の等温変態において、粒界アロトリオモルフフェライトの成長速度が放物線則に従うが、速度定数がNを添加されていない比較鋼に対して小さくなっていることを報告した<sup>7)</sup>。そして速度定数の違いを変態界面におけるCの過飽和度 $\Omega$ の差に起因させた解析を行った。この場合にはパラ平衡が成り立ち、速度定数の違いに対してVの分配による直接的な作用は期待されないが、V-C-N三元系としての作用が予想される。しかし、その作用の内容や、Nの添加がCの過飽和度に影響する機構については未検討であった。過飽

和現象は非平衡現象であり、等温変態にいたる熱履歴に依存することが考えられる。一般に変態開始前の潜伏期における現象は変態支配機構として未開拓の興味ある課題である。そこで本報では等温変態に先立つ潜伏期における熱履歴の効果調べることとした。前報で用いたV-C-N鋼について高温オーステナイト化温度からの冷却過程でオーステナイト域に保定し、600°Cでの等温変態速度に及ぼす効果を調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試材は粒内フェライト変態鋼として提案されているV-C-N鋼<sup>6)</sup>を用いた、その化学組成をTable 1に示す。供試材は真空溶解炉で溶製され、熱間鍛造、冷間加工を経て、5mm $\phi$ ×600mmの伸線材とした。また、この供試材から既報で用いたものと同じ形状のFormastor用試験片を切り出し、後述する等温変態処理に供した。

Table 1. Chemical composition of the experimental steel (mass%).

C	Si	Mn	S	Cr	V	N
0.24	0.31	1.49	0.049	0.31	0.13	0.0211

平成10年3月9日受付 平成10年5月11日受理 (Received on Mar. 9, 1998; Accepted on May 11, 1998)

\* 早稲田大学大学院生 (Graduate Student, Waseda University, 3-4-2 Okubo Shinjuku-ku Tokyo 169-8555)

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

## 2.2 等温変態処理

変態の挙動は全自動変態測定装置 Formastor-Fを用いた。Fig. 1(a)は粒内フェライト変態をさせるための熱履歴を示す。まず試験片を1300°C 20 minでオーステナイト化した後、粒内フェライト変態温度域の600°Cで等温変態をさせ、その膨張の時間変化曲線より変態途中の膨張量と変態終了したときの膨張量の比率から変態率を求めた。変態率が約1%となる時間を変態開始時間とした。

## 2.3 オーステナイト域保定処理

オーステナイト中の不純物元素の分布の変動あるいは合金炭窒化物の析出が粒内フェライト変態に及ぼす影響を調べるため、オーステナイト温度域での保定処理を行った。Fig. 1(b)はその保定処理の熱履歴を示す、試料を1300°C 20 minでオーステナイト化した後、まず低温オーステナイト温度域の750°C~1050°Cの各温度まで急冷し、その温度で30 minの保定処理を行った後に、2.2と同様に600°Cの等温温度まで急冷し、その温度で等温変態をさせた。また、得られた等温変態曲線から前述と同様の方法で変態率を求めた。

## 2.4 組織の観察

各等温変態の進行については、Fig. 1に示したオーステナイト化処理及び保定処理を施した後に、600°Cでの等温保持途中、所定の時間を経過した後、N<sub>2</sub>ガスにて室温まで急冷させた。このような熱処理を施した試料について、その横断面を研磨、腐食を経て、光学顕微鏡により組織観察を行った。さらにそれらの光学顕微鏡組織写真から900 μm×650 μmの視野で旧オーステナイト粒界に沿って形成した初析フェライト約40個を測定して平均幅を算出し、その成長速度を調べた。

## 3. 実験結果

V-C-N鋼の特徴は粒内フェライト析出にある<sup>2)</sup>。Fig. 2は1300°Cでオーステナイト化後600°Cまで急冷して等温変態させた組織と、冷却中に900°C・30分の保定を行った後に600°Cで等温変態させた組織を比較したものである。保定のない等温変態では粒内フェライトが多く析出し

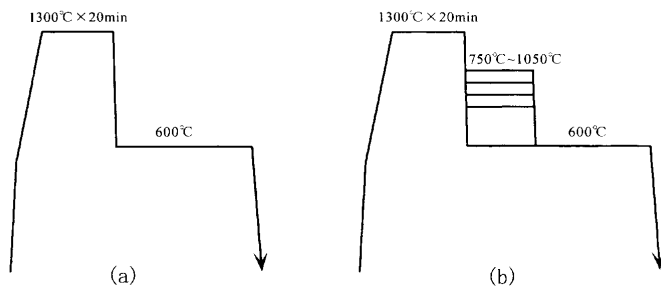


Fig. 1. Schematics of thermal history (a) isothermal transformation, (b) isothermal holding in austenite region prior to the isothermal transformation at 600°C.

ているのに対し、保定処理を行うと旧オーステナイト粒界に沿ってアロトリオモルフフェライトが生成し、粒内フェライトはほとんど観察されない。

保定処理による変態進行の変化を見るために、900°C・30分の保定後にいろいろな温度で等温変態させたときの変態開始時間をFig. 3に示した。変態開始時間は保定処理によって短時間側にシフトするが、ノーズ温度は変わらない。また、変態開始の遅れはノーズよりも高温側で顕著である。変態の進行をFig. 4に示した。注目されることは、750°C~900°Cまでは保定温度の上昇に伴って変態開始が

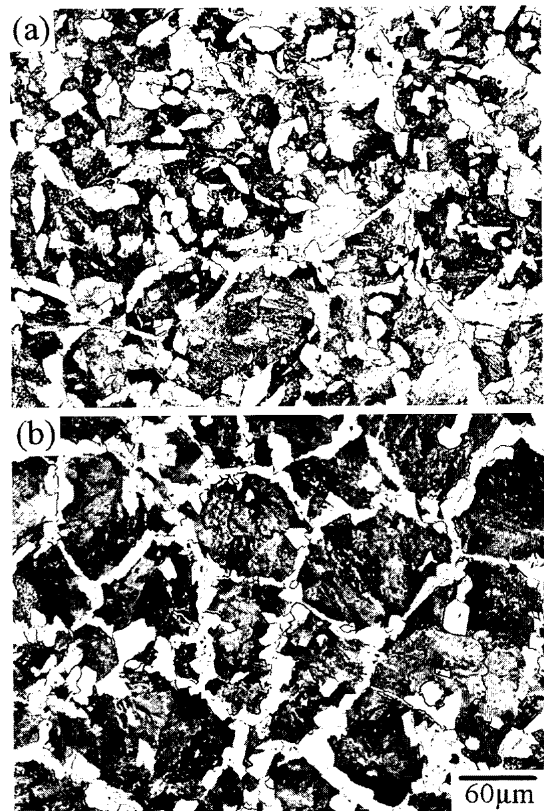


Fig. 2. Optical microstructures of specimens isothermally transformed at 600°C (a) without and (b) after holding at 900°C for 30 min.

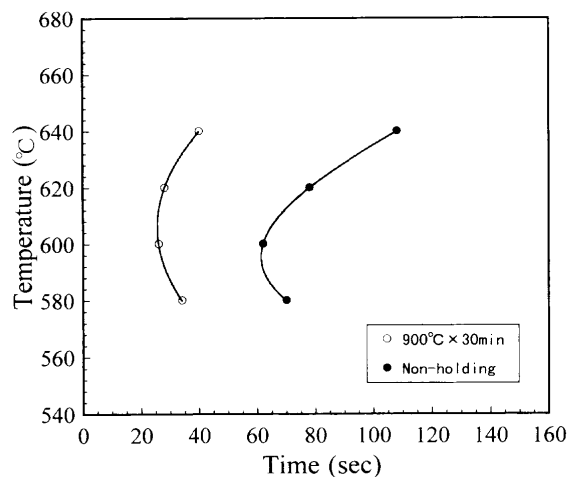


Fig. 3. TTT transformation start time of specimens with/without holding at 900°C for 30 min.

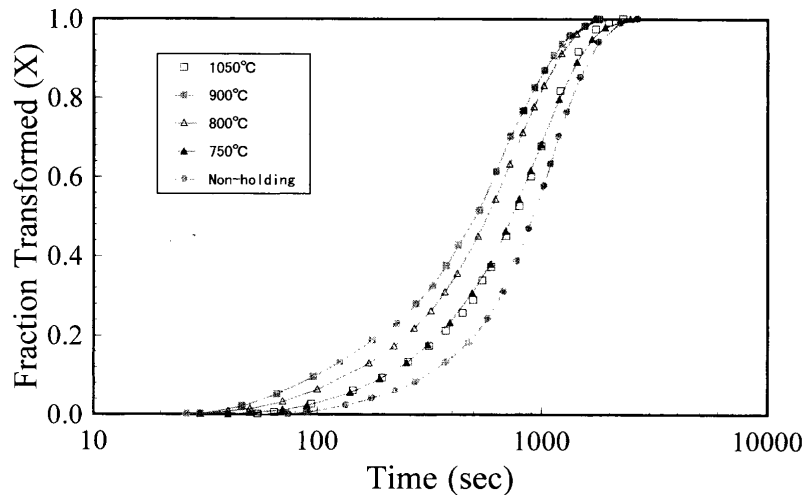


Fig. 4. Isothermal transformation rate at 600°C after subjecting to isothermal holding at various temperatures.

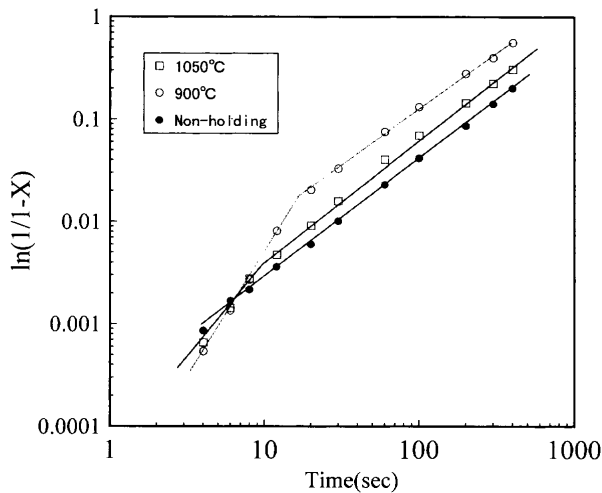


Fig. 5. Johnson-Mehl-Avrami plot of Fig. 4.

Table 2. Avrami exponent  $n$  at two stages of transformation in Fig. 5 for steels with/without holding in austenite region.

Stage	I	II
Non-holding	—	1.1
900°C	2.5	1.1

早くなり、V-C-N鋼の特徴が失われる。さらに保定温度が上昇すると再び変態が遅れてくるC曲線的な挙動をとる。

Fig. 4の結果を解析するために、変態率  $X$  を Johnson-Mehl-Avrami (J-M-A) の式<sup>8)</sup>で整理した。J-M-A の式は

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

で与えられる。 $t_0$  は変態開始時間である。Fig. 4 を J-M-A の式で整理した結果を Fig. 5 に示した。保定のない場合にはごく初期を除いて一本の直線で表されるのに対し、オーステナイト域保定により2段の変態が明瞭になる。900°C・30分の保定を行った場合のJ-M-Aプロットの形は、前報で

示した比較材V-C鋼の600°C等温変態の場合と類似である。変態初期を第一ステージ、折れ曲がりが生じた後を第二ステージとして、保定なし及び900°C・30分の保定を行った場合のAvrami指数  $n$  の値を Table 2 にまとめた。

Fig. 5における変態進行途中過程の組織を Fig. 6 に示した。保定の有無によらず、旧オーステナイト粒界にフェライトが生成しているが、保定処理によりその成長が著しく速くなっていることが認められる。そこで定量的にするために、顕微鏡写真から粒界フェライトの厚さ  $2R$  を測定し、その平均値を Fig. 7 に示した。保定がない場合の変態初期を除いて、 $R$  は時間の平方根に対して直線関係が成立しており、初析フェライトの成長はオーステナイト中のCの拡散によって律速されている<sup>9)</sup>ことがわかる。また、速度定数は900°C・30分の保定によって増加しており、初析フェライトの成長速度も大きくなっている。

#### 4. 考察

Fig. 4で明らかのように、600°Cにおける等温変態の進行は先立って行ったオーステナイト域での保定処理によって著しい影響を受ける。その特徴は変態開始時間及び初析粒界フェライトの成長速度が保定温度に対してC曲線的な挙動をとることである。Fig. 7に示したように、初析フェライトの成長が時間に対する放物線則に従うことはオーステナイト域保定によっても変わらない。そこで

$$R = k \cdot t^n \quad (2)$$

として、 $k$  及び  $n$  を求めた結果を Fig. 8 に示す。

前報と同様の解析により、 $k$  はオーステナイト中のC原子の拡散定数を  $D$  として

$$k = \alpha \sqrt{D} \quad (3)$$

であり、 $\alpha$  は過飽和度  $\Omega$  と次の関係がある<sup>10)</sup>。

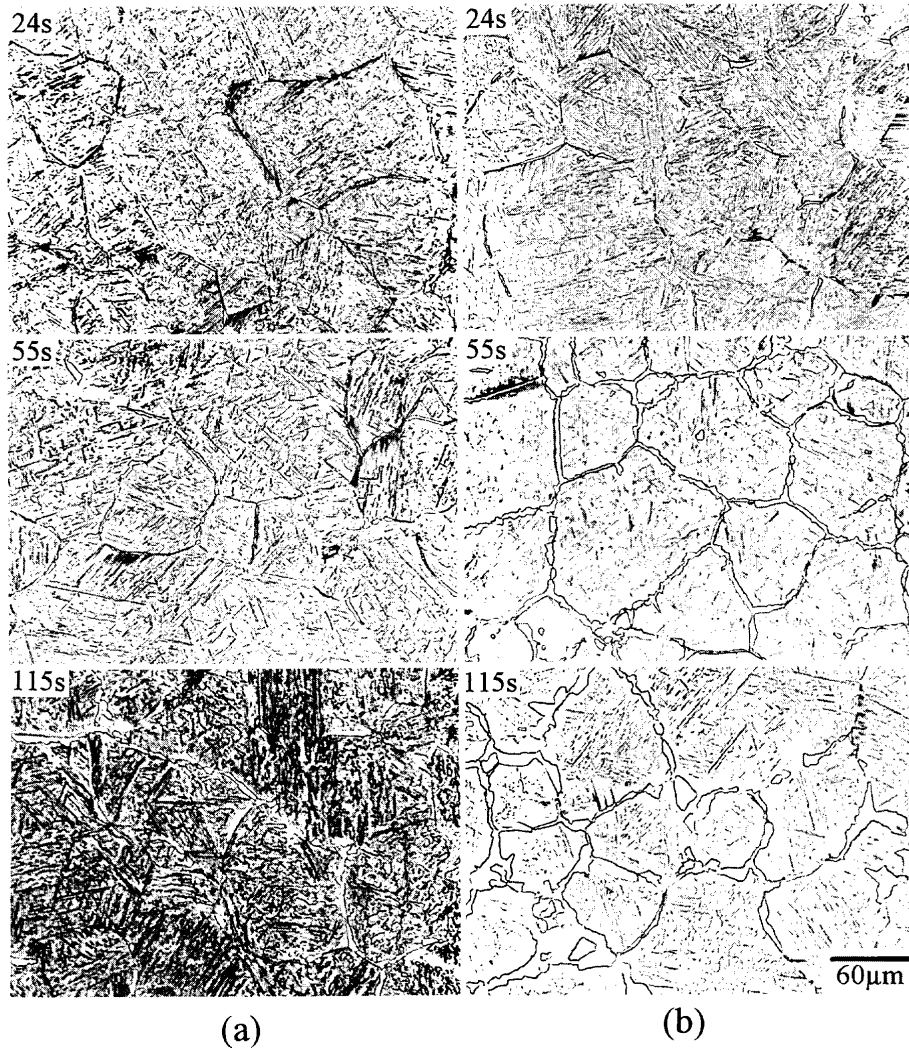


Fig. 6. Optical microstructures of specimens during isothermal transformation at 600°C in (a) without (b) with holding at 900°C for 30 min.

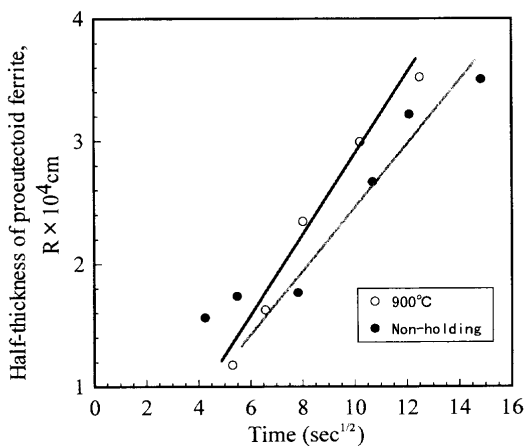


Fig. 7. Growth kinetics at 600°C of proeutectoid grain boundary ferrite in with/without holding at 900°C for 30 min.

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

ただし、 $\phi(\alpha)$ は誤差関数である。

過飽和度  $\Omega$ はCのオーステナイトの変態界面濃度  $C_i$ 、フェライトの濃度  $C_\alpha$ 、マトリックスの平均濃度  $C_m$ によって、

次のように定義される<sup>11)</sup>。

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

Fig. 8の結果に板状フェライト成長の一次元拡散の場合の拡散方程式の厳密解を適用して $\alpha$ 及び $\Omega$ 、さらに $C_i$ を求め、その結果をTable 3に示した。900°Cで保定を行うことによって変態が促進されるようになるが、それは過飽和度の増加を伴っていることがわかる。

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いる。V-C鋼で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の析出がおきることが特徴である<sup>12,13)</sup>。Vは不規則なオーステナイト/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も期待される。しかし、樽井らは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<sup>14)</sup>。今回の場合にはNの存在が特徴である。NはVNとして析出するが、複合

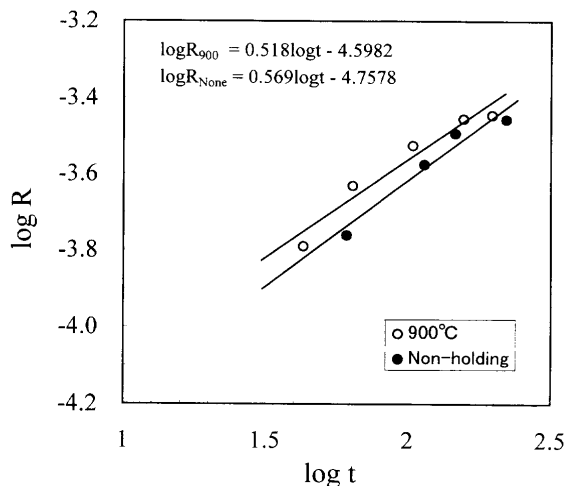


Fig. 8. Logarithmic plot of Fig. 7, showing the rate constants.

Table 3. Rate constant  $\alpha$ , supersaturation  $\Omega$  and interface carbon concentration  $C_i$  calculated from Fig. 8.

	$\alpha$	$\Omega$	$C_i$
Non-holding	0.50	0.17	0.29
900°C	0.73	0.22	0.31

炭窒化物 V(C, N)として存在することが考えられる。

そこで, Sundmanら<sup>15)</sup>が開発した相平衡計算ソフトウェア「Thermo-Calc」を用いて, 析出物量の温度依存性を求めた。計算に使用されたデータベースはSGTE-database (Scientific Group Thermodata Europe)である。今回の実験に用いたV-C-N鋼と比較鋼であるV-C鋼及びN-free鋼について, THERMO-CALCを用いて1モル, 10<sup>5</sup>パスカルの条件で計算した結果をまとめてFig. 9に示す。これから明らかかなように, Nの存在によって高温のオーステナイト域でも炭窒化物が著しく析出するようになる。さらに, 析出物中のCとNのモル比率を計算してFig.10に示した。これからわかるように, 高温になるにつれてCがマトリックス中に溶け出してVNの組成に近づく。

念のために, VN及びVCの溶解度積から固溶N量及びC量の温度依存性も計算した。溶解度積の計算には,

$$\log K_{VN} = 3.46 - 8330/T \dots\dots\dots (6)$$

$$\log K_{VC} = 7.18 - 10800/T \dots\dots\dots (7)$$

Bungardtらの式<sup>16)</sup>を用いた。固溶量は平均含有量と析出量との差とし, 析出V量と析出NまたはC量はVNあるいはVCの組成で関係づけられる。この結果をFig.11に示した。当然予想されたように, VNの熱安定度はVCに比べて高い。以上の計算は平衡状態のものであり, 冷却過程の非平衡状態では定量的には適用出来ないが鋼の成分による挙動の変化の傾向は示されていると考えられる。

さて, 粒界フェライトの成長速度の遅れが変態界面におけるCの過飽和度の減少にあるとすれば, V-C-N鋼で

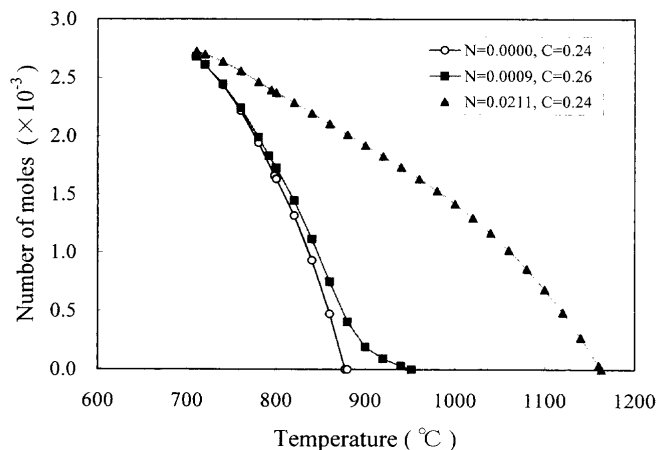


Fig. 9. Amount of V(C, N) precipitate as a function of temperature calculated with THERMO-CALC.

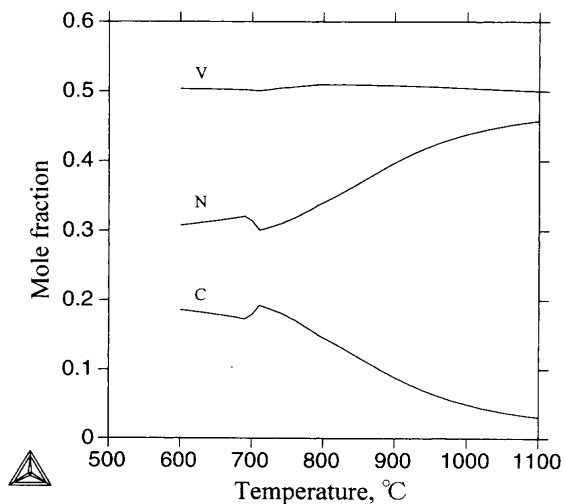


Fig. 10. Equilibrium compositions of V(C, N) precipitate as a function of temperature calculated with THERMO-CALC.

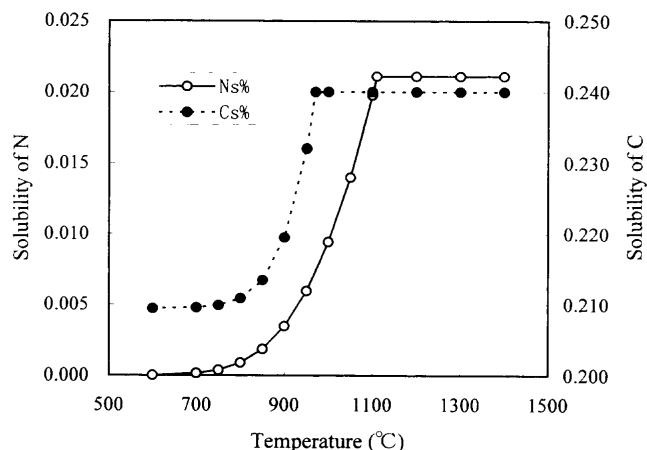


Fig. 11. Solubilities of N and C (wt%) calculated from solubility products.

600°Cでの等温変態速度が遅かった理由は, V(C, N)の析出が起きやすく, かつV(C, N)中でのC濃度が高くなり得るために, 変態開始以前の潜伏期における析出過程で析出物中にCが吸収され, 界面のC濃度が低下すると考えてよい

であろう。Fig.10に見られるように、今回のV-C-N鋼の成分では600°Cは析出が十分に起こり得る温度である。また、今回のV-C-N鋼では析出は平衡計算では1150°C付近まで起こり得るが、高温になるにつれて析出量の減少とともに析出物中のC濃度が減少する。したがって、冷却過程でオーステナイト域で保定した場合には、600°Cでの等温変態における組成よりはC濃度の少ない析出物がすでに生成し、等温変態過程におけるCの吸収が起こりにくくなると考えられる。おそらく、これがオーステナイト域保定によって600°Cでの等温変態における変態が促進される原因であろう。オーステナイト域保定温度がC曲線のノーズを越えてさらに高くなった場合には、保定による析出量自体が減少し、保定の効果が失われてくることは当然である。実際に1050°Cではまだ保定効果が認められたが、おそらく析出限界である1150°Cでは全く失われるであろう。

一方、変態進行のカイネティックスをJohnson-Mehl-Avramiの式で表したFig. 5の結果では、900°C保定処理によって変態初期にAvrami指数 $n$ が大きい第一ステージが現れることが特徴である。前報の結果では<sup>7)</sup>、この第一ステージは比較鋼であるV-C鋼の600°C等温変態でも明瞭に現れ、 $n$ の値は2.3であった。これはTable 2に示したAvrami指数の値も一致する。第一ステージは核生成段階に対応していると考えられ、 $n$ の値から<sup>10)</sup>前報ではV-C-N鋼では粒界面が核生成サイトとなって核生成が比較的容易であるのに対して、比較鋼では粒界エッジが核生成サイトになるのであろうと推察した<sup>7)</sup>。V-C-N鋼におけるフェライト核生成サイトは直接的には観察していないが、粒界の微細析出物がその作用をすることは十分に考えられることである。上記のように、オーステナイト域保定によってV(C, N)の析出が起きると考えれば、析出がマトリックス中であるとすればV, N, Cの過飽和度が減少することになる。したがって等温変態時に析出が遅れ、粒界面での核生成がほぼ飽和しているとするV-C-N鋼の特徴が失われることになる。THERMO-CALCによる析出量の計算は析出サイトを特定したのではなく、この推論は妥当であろう。

フェライト成長速度には変態界面におけるV(C, N)の析出による界面移動のピンニング効果が働いている可能性もあり、それを否定することはできない。しかし、今回の変態潜伏期におけるオーステナイト域保定の効果を調べた結果では、粒界初析フェライトの成長速度に対してはCの変態界面濃度の過飽和度の効果が大きいとして統一的に理解することが出来る。

## 5. 結論

V-C-N鋼で粒界初析フェライトの成長速度がV-C鋼に比べて遅くなる理由を、600°Cでの等温変態進行カイネティックスに対する高温から冷却途中のオーステナイト域で

の保定したときの効果から調べた。

1) V-C-N鋼の等温変態における変態速度の遅れは冷却途中のオーステナイト域保定によって失われ、保定温度は変態開始時間に対してC曲線的な効果を持つ。ノーズ温度は約900°Cである。

2) 粒界初析フェライトの成長速度は放物線則にしたがいで、速度定数がオーステナイト域保定処理によって増加する。速度定数を変態界面におけるCの過飽和度と関係づけると、過飽和度がオーステナイト域保定によって少なくなる。

3) THERMO-CALC計算から、V-C-N鋼では高温オーステナイト域における析出物量がV-C鋼に比べて著しく増加する。また、V(C, N)析出物中のC比率が高温になるにつれて低下する。

4) 変態進行カイネティックスのJohnson-Mehl-Avrami式による解析から、オーステナイト域保定処理によってV-C鋼の600°C等温変態でみられた2段の変態進行が現れた。Avrami指数から初析フェライトの核生成速度が低下していると考えられる。

5) これらの結果から、V-C-N鋼で粒界初析フェライトの成長速度がV-C鋼に比べて遅くなる理由は、変態潜伏期においてV(C, N)が析出してCを吸収するために、変態界面におけるCの過飽和度が減少するものと考えられる。

本研究において、THERMO-CALC計算に齊藤良行教授のご指導と議論を頂いた。ここにあつくお礼を申し上げます。

## 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 譲, 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) 裘 平建, 南雲道彦: 鉄と鋼, **84** (1998), 375.
- 8) J.W.Christian: The Theory of Transformation in Metals and Alloys, Second Edition, Pergamon Press, Oxford, (1975).
- 9) J.R.Bradley, J.M.Rigsbee and H.I.Aaronson: Metall. Trans. A, **8A** (1977), 323.
- 10) C.Zener: J.Appl. Phys., **20** (1949), 950.
- 11) 榎本正人: 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.
- 12) A.T.Davenport, F.G.Berry, and R.K.W.Honeycombe: Met. Sci., **2** (1968), 104.
- 13) A.D.Batte and R.W.K.Honeycombe: Met. Sci., **7** (1973), 160.
- 14) 樽井敏三, 榎本正人: 鉄と鋼, **74** (1988), 591.
- 15) B.Sundman, B.Jansson and J.-O.Andersson: Calphad, **9** (1985), 153.
- 16) 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, 東京, (1995), 31.