

V-N鋼の粒界初析フェライト核生成に及ぼす オーステナイト化温度の影響

裘 平建*・南雲 道彦*²

Effect of Austenitizing Temperature on Intergranular Proeutectoid
Ferrite Nucleation in a V-N Steel

Pingjian QIU and Michihiko NAGUMO

Synopsis : Intergranular proeutectoid ferrite nucleation in a V-N steel has been examined at isothermal transformation at 600°C with respect to the austenitizing temperatures. While substantial grain growth takes place, the number of intergranular ferrite grains per unit grain boundary area decreases with increasing austenitizing temperatures. Non-stationary increasing rate with time is observed. Overall transformation during isothermal transformation delays after austenitizing at higher temperatures and follows the Johnson-Mehl-Avrami formula for the case of fast grain boundary nucleation. It is discussed that the decrease in the intergranular ferrite nucleation rate associated with higher austenitizing temperatures is partially due to grain boundary structures, not merely to the decrease in the nucleation sites associated with grain growth. Use of high austenitizing temperature is requisite for the intragranular ferrite precipitation.

Key words : proeutectoid ferrite; ferrite nucleation rate; phase transformation; phase transformation kinetics; intergranular ferrite; Johnson-Mehl-Avrami formula; austenitizing temperature; vanadium steel.

1. 緒言

オーステナイトから初析フェライト変態する際の粒内フェライト析出は鋼の組織微細化の新技术として近年注目されている^{1,2)}。その一つにV-N鋼があるが^{2,3)}、粒内フェライトが析出する条件の一つとして著者らは先に析出する粒界フェライトの成長速度がV-C鋼と比較して遅くなっていることを示した⁴⁾。そしてその機構としてフェライト界面におけるCの過飽和度の減少を伴うことを示すとともに、等温変態に先立つオーステナイト域保定によってその効果が失われることを見出した⁵⁾。これらの現象はフェライト変態開始以前の潜伏期において析出するV(C, N)がCを吸収し、フェライト界面のC濃度を低下させるとして理解される⁵⁾。

一方Johnson-Mehl-Avrami式を用いた解析による初析フェライトの核生成速度の観点からは、V-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が⁴⁾オーステナイト域保定処理によって核生成速度が減少する⁵⁾。したがってV-N鋼における粒内フェライト生成条件としては核生成の観点からの検討も必要である。従来は粒内フェライトの直接的な核生成サイトになる第二相の役割が検討されているが^{3,6-8)}、競合する粒界フェライトの核生成については議論されていない。一方、V-N鋼で粒内フェライト生成が報告されている研究において、1300°Cと

いう高いオーステナイト化温度が用いられていることが注目される。これは熱間鍛造で粗大化したオーステナイトからの組織微細化という実用的な目的から理解されるが、変態機構の上からも検討が必要である。そこで、本研究では粒界フェライト核生成に及ぼすオーステナイト化温度の影響を検討することとした。

2. 実験方法

2.1 供試材および熱処理

供試鋼はV, Nなどを含む低炭素合金鋼⁸⁾で、その化学組成をTable 1に示す。供試材は真空溶解炉にて溶製され、熱間鍛造、冷間加工によって5mmφ×60mmの伸線材とした。このように用意した素材から、3mmφ×10mmのFormastor用試験片を切出して、Fig. 1に示すような熱処理を行った。すなわち、オーステナイト化温度を1000~1300°Cで変化させ、20min保持した後、600°Cで等温変態させた。600°Cは先に示したように⁴⁾等温変態において変態開始のノーズ温度付近である。等温変態における膨張の時間変化曲線から、変態率の時間変化を求めた。さらに、等温変態

Table 1. Chemical compositions of the 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7月10日受付 平成10年10月19日受理 (Received on July 10, 1998; Accepted on Oct. 19, 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 (School of Science and Engineering, Waseda University)

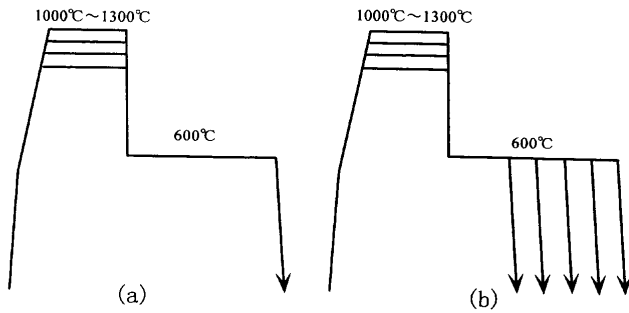


Fig. 1. Schematics of thermal history (a) isothermal transformation, (b) interrupted isothermal transformation at 600°C after austenitizing between 1000~1300°C.

の進行を調べるため、試験片をオーステナイト化処理した後、600°Cでの等温保持途中から、N₂ガスで室温まで急冷させた。V-C鋼については、同じオーステナイト化温度でもV-N鋼より変態速度が著しく速くなり、オーステナイト温度を下げると冷却途中に変態が起きてしまい、初期変態の進行の測定は困難であるため、今回は行われなかった。

2・2 組織観察および定量

これらの熱処理を施した試験片について、研磨、腐食して光学顕微鏡による組織観察を行った。変態途中から冷却した試料については、研磨面をナイタルで腐食し、画像処理によって旧オーステナイト結晶粒界上に存在するフェライトの結晶粒数を測定した。測定は1100倍の倍率で、10~15の視野について行った。また、研磨面の単位面積当たりの旧オーステナイト結晶粒界でのフェライトの結晶粒数 N_A を求めた。

なお、異なるオーステナイト化温度におけるフェライト結晶粒の成長については、第三節で述べるようにオーステナイト化温度が下がるにつれて核生成サイトが多くなり、核生成によって変態の初期で変態速度が速くなるために、低いオーステナイト化温度のフェライトの成長速度の測定は今回取扱わなかった。

2・3 オーステナイト結晶粒径の測定

オーステナイト結晶粒径は焼入れ戻し法⁹⁾によって行なった。オーステナイト化温度を1000~1300°Cに変化させ、30 min保持した後に水冷、焼戻しは500°C 10hの保持後空冷した。これらの試験片の切断面を研磨した後、表面活性化剤を含む飽和ピクリン酸水溶液により、旧オーステナイト粒界を現出させ、光学顕微鏡により組織観察を行った。オーステナイト粒径の測定は切断法¹⁰⁾で測定した。すなわち、600倍で撮影した光学顕微鏡写真の10視野について、それぞれ直交する二つ切断線を引き、切断されたオーステナイト結晶粒の数を計測して、平均オーステナイト粒径 d を算出した。さらに、定量計算のため、研磨面の単位面積当たりのオーステナイト結晶粒界の長さ L_A 、単位体積当たりのオーステナイト粒界面積 S_V を、切断法により測定

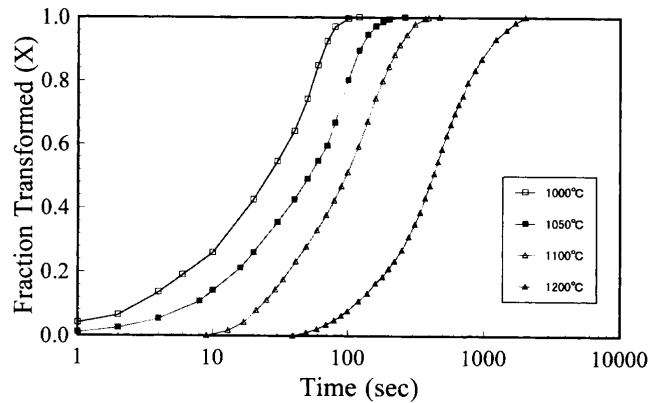


Fig. 2. Isothermal transformation rate at 600°C after austenitizing at various temperatures.

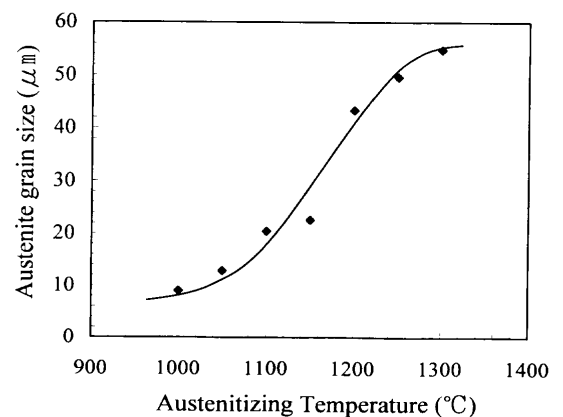


Fig. 3. Increase of average austenite grain diameter with austenitizing temperature.

した平均切断粒径 d から以下の関係¹¹⁾から計算した。

$$L_A = \frac{\pi}{2} \cdot \bar{N} \quad \text{mm/mm}^2 \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$S_V = 2 \cdot \bar{N} \quad \text{mm}^2/\text{mm}^3 \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで \bar{N} は単位長さ当たり切断線とオーステナイト粒界との平均交点の数(mm^{-1})、平均切断粒径 d の逆数でもある。

3. 実験結果

Fig. 2は各オーステナイト化温度について変態率の時間変化を示す。オーステナイト化温度が高くなるにつれて等温変態は著しく遅くなる。

Fig. 3は加熱温度と平均オーステナイト結晶粒径の関係を示す。1050°C以下の加熱ではオーステナイト粒径が細かく、平均粒径は約8 μmであるが、オーステナイト化温度が高くなるにつれて結晶粒径が大きくなり、1100°C、1200°Cでのオーステナイト化処理材の結晶粒径はそれぞれ20, 45 μmまで成長する。

Fig. 4は異なるオーステナイト化温度で加熱後、600°Cで等温変態させた場合のフェライト粒の増加過程を示す。

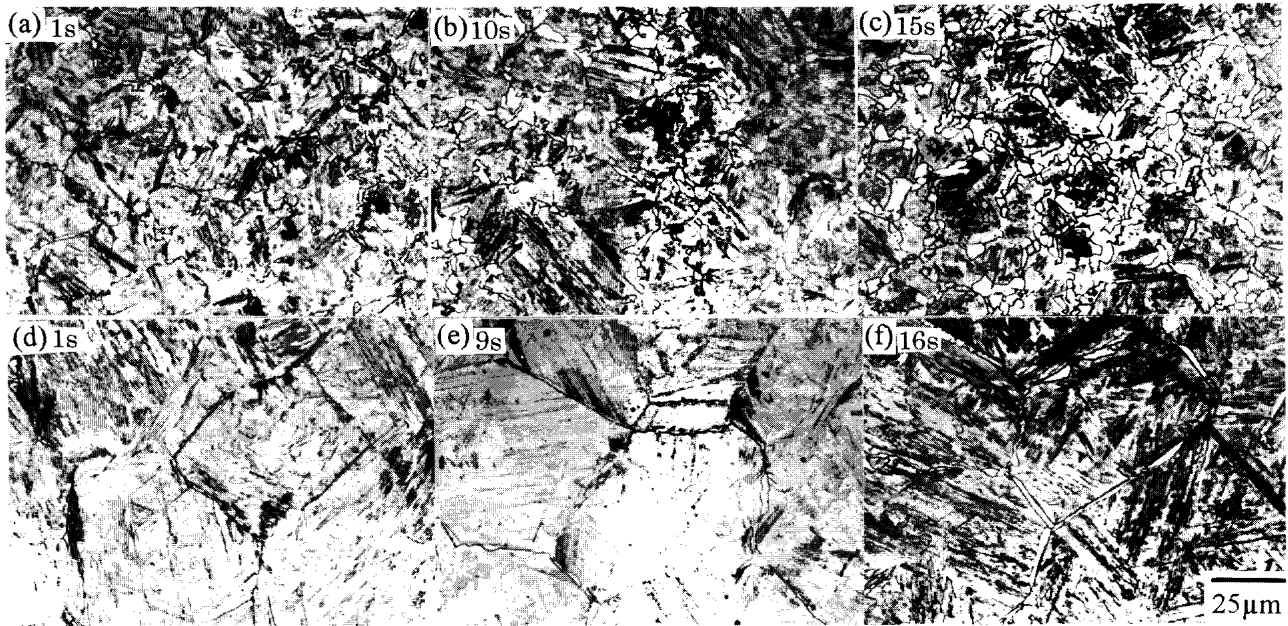


Fig. 4. Intergranular proeutectoid ferrite during isothermal transformation at 600°C after austenitizing at (a)–(c) 1050°C and (d)–(f) 1300°C, respectively.

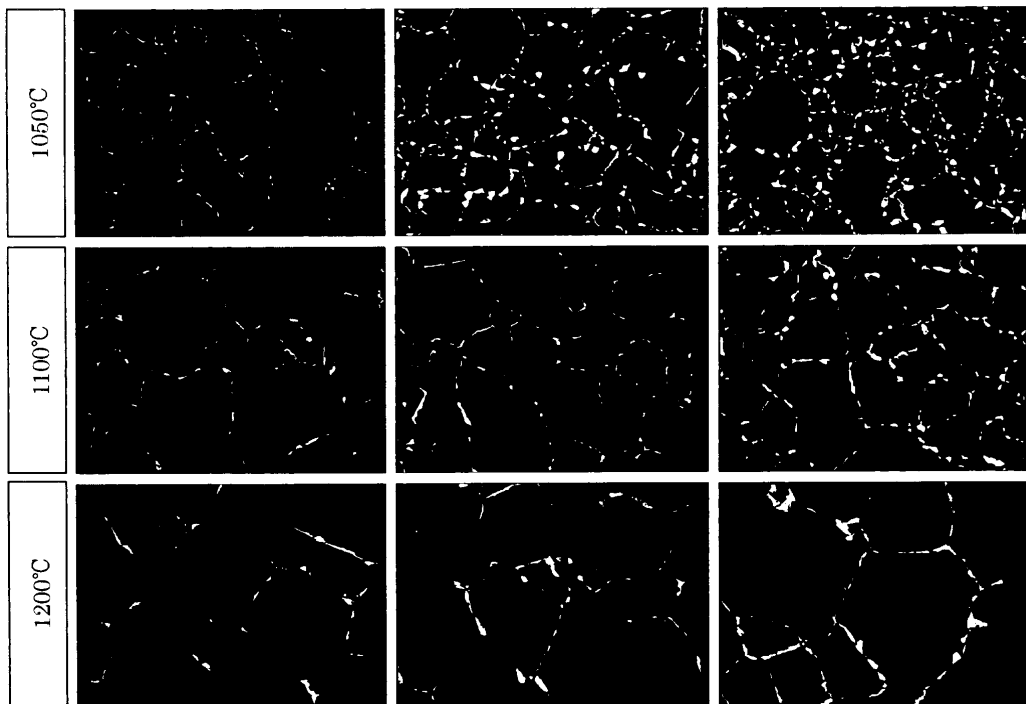


Fig. 5. Intergranular ferrite images for quantitative analysis.

いずれのオーステナイト化処理条件においても、初析フェライトはオーステナイト粒界から先に析出し、時間の経過とともにフェライト粒の量は増加しているが、低温オーステナイト化処理した場合のフェライト粒の増加は高温でオーステナイト化処理した場合より速くなっている。また、オーステナイト化温度が低く細粒の場合には塊状フェライトが生成しているが、粗粒の場合にはオーステナイト粒界に沿ってフィルム状の初析フェライトが観察される。

オーステナイト粒界からのフェライトの生成速度を評価

するため、画像処理により組織の定量を行った。Fig. 5はフェライト粒を測定するため、画像処理装置により光学顕微鏡から取込んだ画像を二値化処理した画像である。フェライト核の生成はオーステナイト化温度が低いほど、すなわちオーステナイト粒径が小さいほど促進されることがわかる。Fig. 6はその画像処理で計測した研磨面の単位面積における旧オーステナイト粒界に存在するフェライト粒の個数 N_d とオーステナイト化温度、時間との関係を示す。時間の経過とともに、フェライトの数が増加することがわ

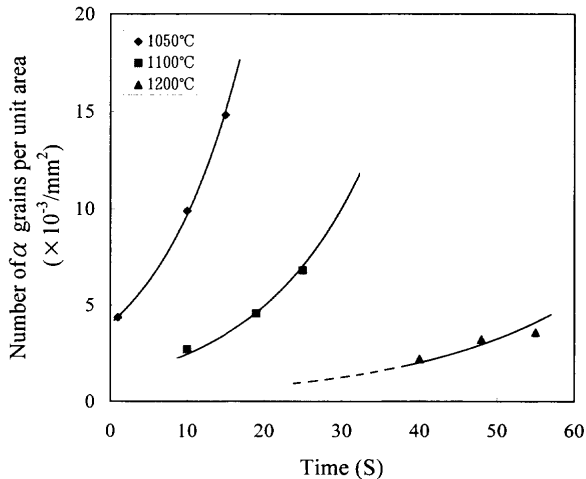


Fig. 6. Increase in the numbers of ferrite grains per unit area of polished plane during isothermal transformation.

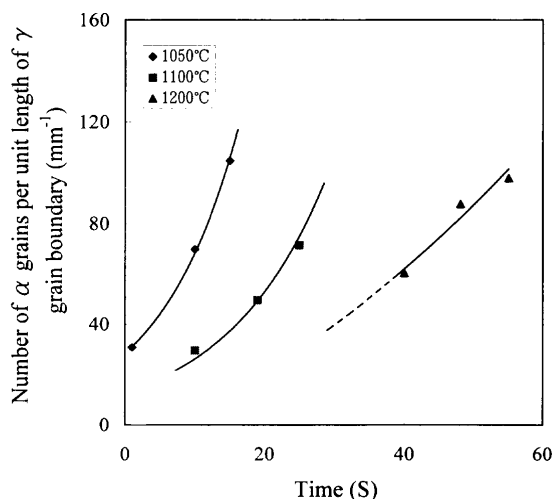


Fig. 7. Increase in the numbers of ferrite grains per unit length of prior austenite grain boundaries on polished planes during isothermal transformation.

かる。

オーステナイト粒界はフェライト核の優先核形成サイトであるため、フェライト粒の核生成量は研磨面の単位面積当たり生成量よりも旧オーステナイトの単位粒界長さで表すことが適当ではないかと考えられる。そこで旧オーステナイトの単位長さ当たりのフェライト粒の個数、すなわち、式(3)

$$N_L = N_A / L_A \dots\dots\dots (3)$$

で求めた値 N_L とオーステナイト温度との関係を Fig. 7 に示す。いずれもフェライト粒の個数は時間の経過に伴って増加しているが、1050°C に加熱する場合と比べると、1200°C に加熱する場合の方がオーステナイト粒界に析出するフェライト粒の密度は著しく小さくなっていることが確認された。

Fig. 6 により N_A の時間依存性はそれぞれのオーステナイ

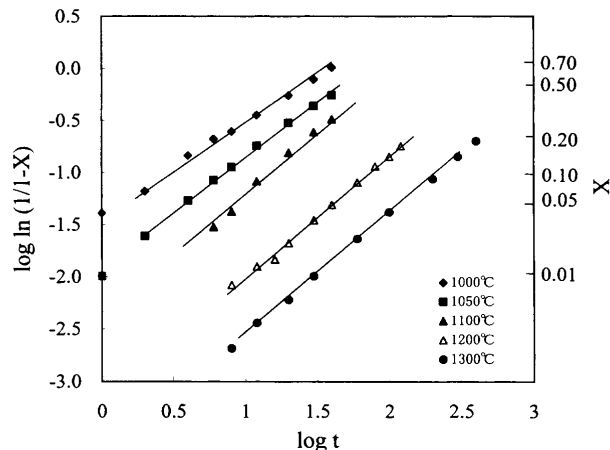


Fig. 8. Johnson-Mehl-Avrami plot of the transformation rate shown in Fig. 2.

Table 2. Numerical values of constants in Eq. (5) for a J-M-A formula.

Temp.(°C)	n	k (× 10 ⁻⁴)
1000	0.88	401.1
1050	1.08	113.9
1100	1.24	31.42
1200	1.17	6.69
1300	1.14	1.62

ト化温度によって

$$\begin{aligned} N_{A1050} &= 4.0205e^{0.0878t} \\ N_{A1100} &= 2.0076e^{0.0485t} \dots\dots\dots (4) \\ N_{A1200} &= 0.7076e^{0.0298t} \end{aligned}$$

で表すことができる、図中の実線は上記の計算式によるものである。

Fig. 2 の変態率曲線から Johnson-Mehl-Avrami (J-M-A) の式¹²⁾

$$X = 1 - \exp[-k(t-t_s)^n] \dots\dots\dots (5)$$

で整理した結果を Fig. 8 に示す。ここで時間 t は変態の潜伏期は除いてある。また、Fig. 8 のデータは実際の組織観察により粒界フェライト数の増加がほぼ終了した以後に相当する。log[ln(1/(1-X))] と log t の関係から k と n の値を求め、Table 2 にまとめた。変態の初期段階では、時間指数 n はオーステナイト化温度によらず約 0.9~1.2 となっており、その切片 (log k) に変態の速度の違いが表れていた。すなわち、加熱温度の上昇につれて、 k の値が小さく、変態の速度は遅くなっているのが示されている。

初析フェライトの成長はオーステナイト中の炭素の拡散によって律速されるとすれば、粒界に生成したフェライト粒の形はつぎのような式で表示される¹³⁾。

$$\frac{W}{2} = \alpha \cdot t^{1/2} \dots\dots\dots (6a)$$

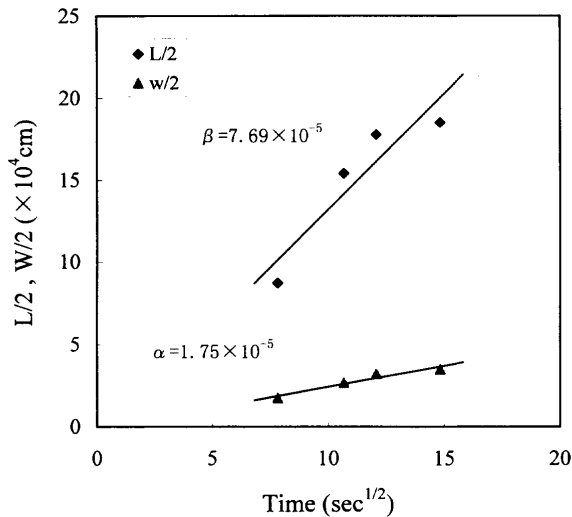


Fig. 9. Thickness-wise and length-wise growth rates of intergranular ferrite. α and β in Eq. (6) are denoted in the Figure.

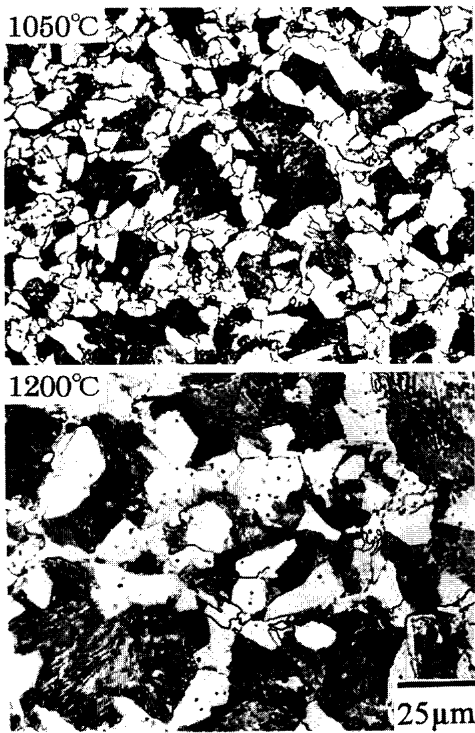


Fig. 10. Optical microstructures of specimens isothermally transformed at 600°C after austenitizing at various temperatures.

$$\frac{L}{2} = \beta \cdot t^{1/2} \dots \dots \dots (6b)$$

ここで W は粒界に垂直な方向の厚さ, L は粒界に沿って長さの成長距離で, α, β はそれぞれの速度定数, t は成長時間である。1300°Cでオーステナイト化後, 600°C等温変態途中で急冷させた試料について, それぞれの成長速度を測定した。Fig. 9は成長距離と成長時間に(6)式が成立し, L および W と t の両対数プロットから L 方向の成長速度は W 方向より大きいこと得られる。

Table 3. Expected thickness of intergranular ferrite (R) and time when proeutectoid ferrite precipitation finishes along boundaries of austenite grain with various diameters (d).

Temp.(°C)	$d(\mu\text{m})$	$R(\text{cm})$	$t(\text{sec})^{1/2}$
1300	54.8	0.00098	3139
1200	43.3	0.00077	1949
1100	20.4	0.00031	310
1000	8.9	0.00015	76

Fig.10は変態後の組織を示すが, オーステナイト化温度が低くなるとともに, フェライト粒は微細化している。

4. 考察

以上の結果に見られるように, オーステナイト化温度の上昇に伴って変態の進行が著しく遅れる。粒内フェライトが析出するためには, その潜伏期の中に粒界からのフェライト成長が終了していないこと, 少なくとも粒内の未変態部分のC濃縮がフェライト生成を妨げるレベルに到達していないことが必要である¹⁴⁾。粒界をすべて覆ったフェライトが成長して平衡条件から期待される初析フェライト量として析出するまでの時間とそのときのフェライト層の厚さを, 測定された粒界フェライトの成長速度から計算するとTable 3のようになる。平衡計算には今回の成分系についてTHERMO-CALCを用いた。今回の鋼成分では初析フェライトの体積率は0.717となる。Table 3からわかるように, 高温のオーステナイト化においては粒界フェライトのみで初析フェライトの析出を完了させるには著しく長時間を要し, その間に粒内フェライトの潜伏期が終了するものと思われる。その意味でオーステナイト化温度を充分高くとることが粒内フェライト変態を誘起する一つの条件であろう。

今回, オーステナイト化温度の上昇に伴う変態の遅れには, 粒界フェライトの核生成速度の減少が一つ原因であることが明らかになった。一般に不均一核生成速度 \dot{N} は, 臨界サイズのエンブリオの自由エネルギーを ΔG^* , エンブリオとマトリックス界面を通しての原子移動の活性化エネルギーを $\Delta G'$, 頻度因子を ν として

$$\dot{N} = N \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \cdot \nu \exp\left(-\frac{\Delta G'}{kT}\right) \dots \dots \dots (7)$$

で表される¹⁵⁾。ただし, N は単位体積中の全原子数である。

いま, オーステナイト結晶粒界が析出サイトになる場合には, 粒径を d , 粒界の実効厚さを δ として,

$$\dot{N} = \left(\frac{\delta}{d}\right) N \nu \Omega \exp\left[-\frac{\Delta G^* + \Delta G'}{kT}\right] \dots \dots \dots (8)$$

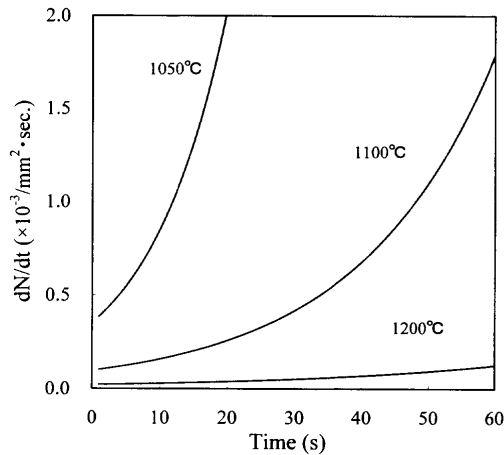


Fig. 11. Time dependence of intergranular ferrite nucleation rates obtained from Fig. 6 and Eq. (4) for various temperatures.

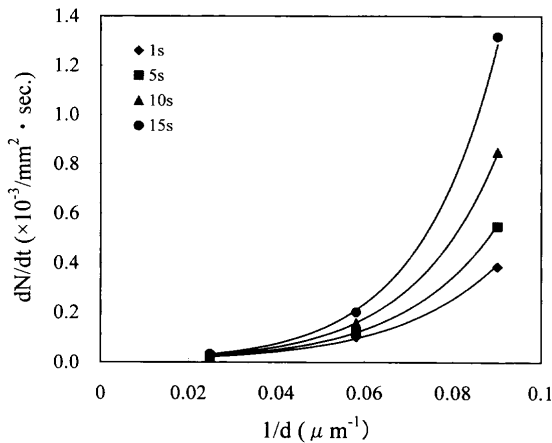


Fig. 12. Dependence of of intergranular ferrite nucleation rates per unit area or volume on the inverse of austenite grain diameter or austenite grain boundary area per unit volume.

となる。 Ω は定数である。

オーステナイト結晶粒径の増大によって変態が遅れることは焼入れ倍数においてのようによく知られている。この直接的な理由は式(2)から、単位体積当たりの粒界面積が $1/d$ に比例して変化する、すなわち、結晶粒径の増大に伴って析出サイトが減少するためである。そこで Fig. 6 のデータを用いて粒界面積あたりの増加速度 \dot{N} と変態時間との関係をプロットしてみると、Fig.11 のようになる。 \dot{N} が時間とともに増加する現象は Aaronson らによって示されている場合¹⁶⁾ と一致し、定常核生成速度にはなっていない。Fig.12 は Fig.11 から取った \dot{N} とオーステナイト粒界面積率 ($1/d$) との関係を示したものである。 \dot{N} は研磨面上での単位面積当たりで取っているが単位体積当たりにしても両者は比例関係にあるので同じ傾向である¹⁷⁾。 \dot{N} は $1/d$ には比例していないことが示されている。すなわち、今回の結果の特徴は、オーステナイト粒径の単位面積当たりで見てもオーステナイト化温度の上昇に伴って核生成をおこしにくく

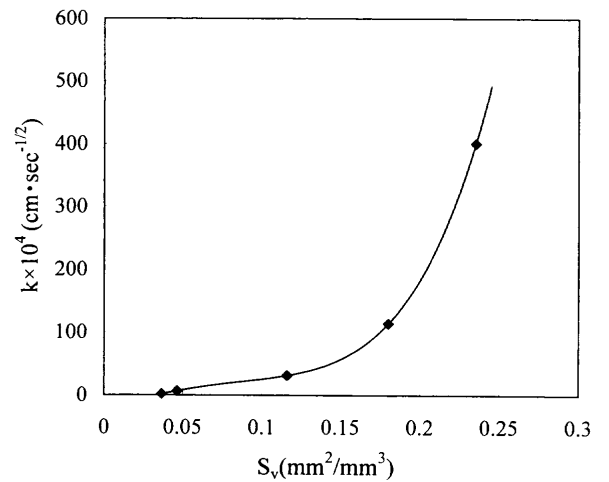


Fig. 13. Rate constants k in Eq. (5) as a function of austenite grain boundary area per unit volume.

なることであり、単に粒界面積の減少に伴う核生成サイト数の減少ではないと考えられる。

Fig. 8 の J-M-A の解析結果からは、速度定数 k はオーステナイト化温度の違いによって変わる。そこで、初析フェライト変態の速度を表す式を用いて、速度定数 k について検討する。いま粒界面核生成で核生成速度が早く、Site Saturation が起きている場合には J-M-A の式は

$$X = 1 - \exp(-2S_v G t) \dots \dots \dots (9)$$

と表され¹⁸⁾、Fig. 8 で得られた $n \approx 1$ と一致する。 S_v 、 G はそれぞれ単位体積当たりのオーステナイト粒界面積、成長速度である。したがって、式(5)の k は

$$k = 2S_v G = \frac{4G}{d} \dots \dots \dots (10)$$

となる。

Fig.13 は式(2)から求めた単位体積当たりのオーステナイト粒界面積 (S_v) と速度定数 k との関係を示す。 S_v の増加につれて k の値が大きくなるが、式(10)で予想されるような S_v と比例関係は成立していない。 S_v が大きい、すなわち低温オーステナイト化では粒界面積あたりの成長速度 G が大きくなるのがこの原因であろう。

Fig. 4 を見ると、特に高温のオーステナイト化では粒界面積あたりのフェライトはフィルム状である。飴山らが報告しているようにフィルム状フェライトは別々に核生成した方位の近いフェライトが合体したものである¹⁹⁾ 可能性がある。実験的に変態のごく初期を観察して個々の核生成と合体を区別することはきわめて困難である。しかし Fig. 6、Fig. 7 でフェライト密度の増加が時間に対して単調な下に凸の形は、合体を上まわる増加があることを示している。また、Fig.12 に見られた式(8)から予想される \dot{N} と $1/d$ との比例関係からのずれは、もし高温オーステナイト化によりフェライトの合体が起きてなければ、より顕著になるはずである。し

たがって、比例関係からのずれは合体による核生成速度のみかけ上の低下によるものではないと考えられる。また、粒界に沿って一次的に測定したフェライト粒数が粒界の二次元的な密度を表しているかという問題がある。初期の均一核生成に対しては補正法が検討されているが²⁰⁾、今回の場合のようにフィルム状の形態をとり、かつ粒径分布が時間とともに変化する場合には適用が困難である、しかし、補正式自体は結晶粒径によらないことから、今回の粒径依存性には寄与しないと考えられる。

粒界単位面積当たりの初析フェライトの核生成速度がオーステナイト化温度の低下によって増加することについては、いくつかの報告がある^{21,22)}。この理由としては、粒界の合金元素濃度の変化や粒径による粒界エネルギーの変化などが考えられている。Bradleyらは0.23% C鋼を用い、1300°Cのオーステナイト化後に900°Cの保定を行って等温変態させたときのフェライト成長速度を測定し、J-M-Aの式を用いてフェライト核生成速度を間接的に求めている²³⁾。900°Cの保定によってフェライト成長速度が増加し、これとオーステナイト化温度の低下に伴ってSの粒界偏析が増加するという測定から、2段のオーステナイト化処理によってSの粒界偏析がフェライト核生成速度を増加させると結論している。今回の実験は粒界フェライト粒の増加速度を直接的に求めたものであり、信頼性は高いがその機構は現段階では明確ではない。オーステナイト化温度の低下に伴う粒界フェライト粒数増加速度の増加は低温域のオーステナイト化において顕著になり、S以外の偏析あるいは析出が核生成を促進する可能性が考えられる。

5. 結論

V-N鋼が粒内フェライトを析出するための条件として先行する粒界初析フェライトの析出が少ない必要がある。600°Cの等温変態における粒界フェライトの核生成に及ぼすオーステナイト化温度の影響を調べた。

オーステナイト化温度の上昇により変態の進行が遅れる。オーステナイト粒はオーステナイト化温度の上昇に伴って粗大化するが、粒界単位面積当たりのフェライト粒数増加速度が低下する。フェライト核生成が定常状態ではなく、フェライト粒数増加速度が時間とともに増加する傾向

が認められた。オーステナイト化温度の上昇に伴って等温変態の進行が遅れ、Johnson-Mehl-Avramiの式による解析では変態が粒界面での核生成であり、核生成速度が早い場合に対応する。これらの結果から、オーステナイト化温度の上昇による変態進行速度の低下は、単にオーステナイト粒の粗大化に伴うフェライト核生成サイト数の減少ではなく、オーステナイト粒界自体の状態がオーステナイト化温度によって変化するためと考えられる。オーステナイト化温度を高くすることは粒内フェライトを析出させるための一つの必要条件となっている。

文 献

- 1) S.Ohkita, M.Wakabayashi, H.Homma, K.Yamamoto and S.Matsuda: *Seitetsu Kenkyu*, **327** (1987), 9.
- 2) T.Ochi, T.Takahashi and H.Takada: *Iron Steelmaker*, **16** (1989), 21.
- 3) F.Ishikawa, T.Takahashi and T.Ochi: *Metall. Trans. A*, **25A** (1994), 929.
- 4) P.Qiu and M.Nagumo: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 375.
- 5) P.Qiu and M.Nagumo: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 592.
- 6) Y.Ueshima, H.Yuyama, S.Mizoguchi and H.Kajioka: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 501.
- 7) K.Yamamoto, S.Matsuda, R.Chijiwa, Y.Yoshida and Y.Horii: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **28** (1989), 514.
- 8) F.Ishikawa and T.Takahashi: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 1128.
- 9) JIS G 0551: 鋼のオーステナイト結晶粒度試験方法、日本規格協会、東京、(1977).
- 10) JIS G 0552: 鋼のフェライト結晶粒度試験方法、日本規格協会、東京、(1977).
- 11) C.S.Smith and L.Guttman: *Trans. AIME*, **197** (1953), 81.
- 12) J.W.Christian: *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, (1975).
- 13) C.Zener: *J. Appl. phys.*, **20** (1949), 950.
- 14) 鋼中在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), 37.
- 15) A.K.Jena and M.C.Chaturvedi: *Phase Transformations in Materials*, Prentice Hall, New Jersey, (1992), 168.
- 16) H.I.Aaronson and R.F.Mehl: *Metall. Trans. A*, **24A** (1993), 241.
- 17) R.T.DeHoff and F.N.Rhines: 計量形態学、内田老鶴圃、東京、(1982), 145.
- 18) J.W.Cahn: *Acta Met.*, **4** (1956), 449.
- 19) K.Ameyama, M.Minagawa, T.Maki and I.Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 1839.
- 20) W.F.Lange, III, M.Enomoto and H.I.Aaronson: *Metall. Trans. A*, **19A** (1988), 427.
- 21) K.Mazanec and J.Cadek: *Rev. Met.*, **212** (1958), 501.
- 22) P.Krahe, K.R.Kinsman and H.I.Aaronson: *Acta Met.*, **20** (1972), 1109.
- 23) J.R.Bradley, H.I.Aaronson, K.C.Russell and W.C.Johnson: *Metall. Trans. A*, **8A** (1977), 1955.