

討 9 連続冷却におけるV鋼の析出効果

八幡製鉄所東京研究所

○ 谷野 満, 鈴木洋夫

特殊鋼技術部

青木 宏一

1. 緒言 Vは焼入れ焼もどしの際に顕著な二次硬化をもたらす元素として古くから知られている。最近の研究結果によればこの二次硬化はマトリックス中の転位を優先核生成サイトとして微細なV炭化物 V_4C_5 が整合析出するためであり^{(1)~(3)}, V_4C_5 とマトリックスの間には明確な結晶方位関係が存在する^{(1),(2)}。著者らは以前V鋼をオーステナイト状態から連続冷却する場合にも V_4C_5 の析出によって初析フェライトの特徴的な硬化が起ることを明らかにした⁽⁴⁾。連続冷却における V_4C_5 の析出挙動と強化作用の関連性, およびそれらを支配する諸因子についての検討結果を以下に報告する。

2. 実験方法 高周波真空溶解した0.2% V鋼を使用した。化学分析値を表1に示す。この鋼を厚さ7mmまで熱間圧延した後、硬度試験片(20×10×5mm)および引張試験片(90×10×0.6mm)を切出し、図1に示す諸条件で特殊冷却処理を施した。このうち(a), (c), (d), (e)に

表1 供試鋼の化学成分 (wt.%)

C	V	Si	Mn	P	S	O	N
0.15	0.21	0.01	<0.01	<0.003	0.003	0.004	0.0012

つについては試験片に熱電対を溶接し、試験片温度を直接測定しながらArまたはHeガスを吹付けて冷却速度をコントロールした。(b)の場合には炉の外で焼入れを行なう必要があるため、熱電対を溶接した試料を石英管に真空封入し熱処理を行なった。また(f)のためには連続冷却の途中の任意の温度において試料に引張変形を与えることのできる装置を製作し、使用した。硬度試験片は表面を機械研摩した後、電解研摩によって表面硬化層を除去し、25g荷重を用いて初析フェライトの微小硬度を測定した。各試料について最少25回の測定を行ない、その平均値およびばらつきの範囲によってデータを表示した。また高速切断機を用いて硬度試験片または引張試験片から20×10×0.5mmの小片を切出し、化学研摩および電解研摩によって電顕観察用薄膜を作製した。

3. 実験結果

3.1. 連続冷却 溶体化処理後室温まで連続冷却した試料の初析フェライト硬度の冷却速度依存性は図2のごとくであり、冷却速度約60°C/minのときに最高硬度が得られる。初析フェライト中の V_4C_5 の分布状態には平行な点列状をなすものと分散状のものが存在する⁽⁴⁾。写真1と写真2の比較から明らかなように、 V_4C_5 粒子のサイズおよび粒子間距離は冷却速度の低下とともに次第に増加する。前者では平均粒子径が80~100Å, 平均粒子間距離が約200Åであるのに対し、後者ではそれぞれ500~1000Åお

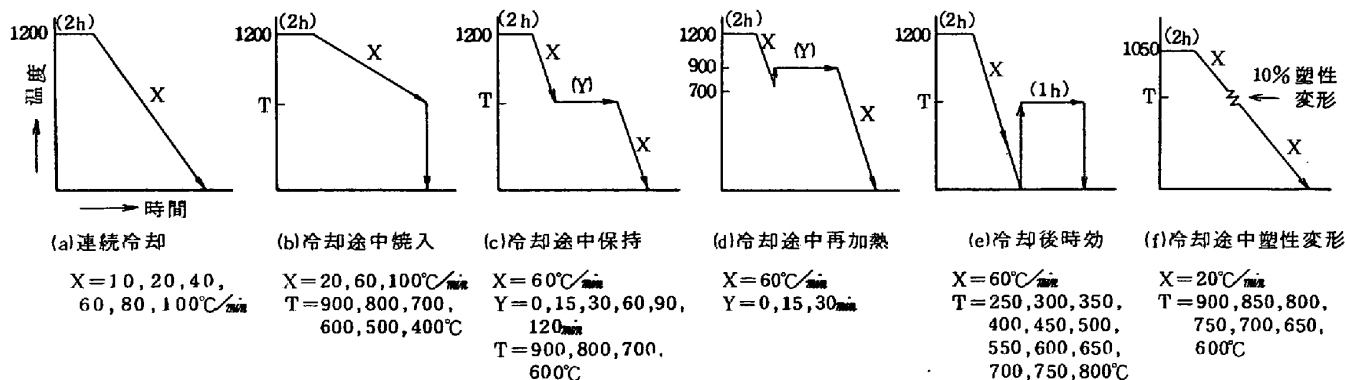


図1 熱処理条件

よび約 $500 \text{ \AA}$ である。一方、冷却速度が $80^\circ\text{C}/\text{min}$ より高い場合には粒子は微細 ($<50 \text{ \AA}$) であるがその数は非常に少ない。このように冷却速度が低い場合には析出した V_4C_3 粒子の粗大化により、逆に冷却速度が高い場合には十分な析出が起らないために、いずれも初析フェライトの硬度はピーク硬度より低くなる。冷却速度が $60^\circ\text{C}/\text{min}$ 附近のときには V_4C_3 粒子の数が多く、かつマトリックスとの整合性にもとづく弾性歪場の発達に都合のよい粒子サイズ ($80\sim 100 \text{ \AA}$) を持つため強化作用は最大になると考えられる。

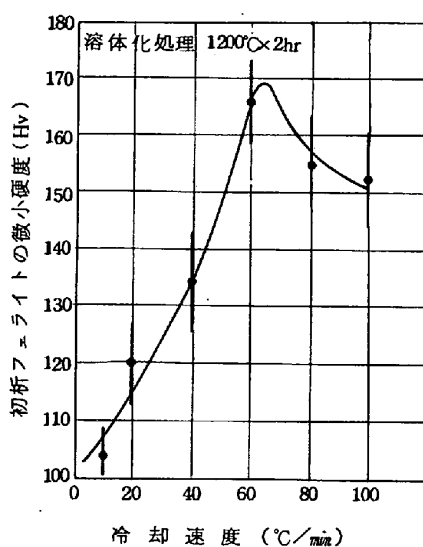


図2 初析フェライト硬度の冷却速度依存性

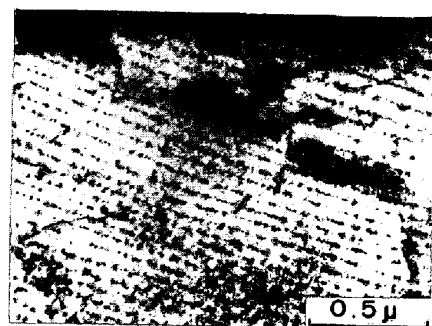


写真1 $60^\circ\text{C}/\text{min}$ で連続冷却した試料中の V_4C_3 粒子

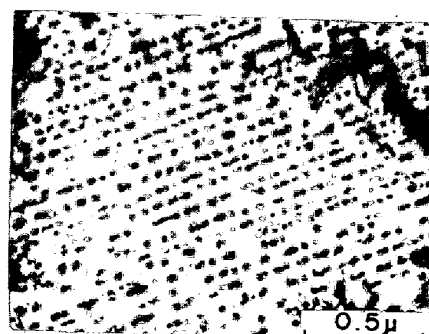


写真2 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で連続冷却した試料中の V_4C_3 粒子

3.2 冷却途中焼入れ 等速冷却の途中、種々の温度から焼入れた試料中の初析フェライト硬度は焼入れ温度の低下とともに減少する。薄膜観察によれば $\gamma-\alpha$ 変態点直下から焼入れた試料中の V_4C_3 粒子は微細 ($<100 \text{ \AA}$) であるが、焼入れ温度の低下とともに粒子サイズは増加する。すなわち前節の冷却速度依存性における徐冷側の軟化は析出粒子が冷却中に成長、粗大化することによるものである。 V_4C_3 の成長が起る温度範囲は約 500°C 以上である。

3.3 冷却途中保持 等速冷却 ($60^\circ\text{C}/\text{min}$) の途中、 900° 、 800° 、 700° および 600°C において保持を行なったときの初析フェライトの硬度変化を図3に示す。 A_{r3} 点は 810°C である。

900°C 、すなわちオーステナイト域で保持した場合には保持時間の増加とともに硬度は若干減少する傾向がみられるが V_4C_3 粒子の析出状態にはほとんど差がない。これに対し、 A_{r3} 点直下の 800°C で保持したときの硬度の低下は著しい。 60 min 保持後の試料中には粒径 $500\sim 1000 \text{ \AA}$ の粗大化した V_4C_3 粒子が観察される。 700°C または 600°C で保持すると、初期においては硬度は急激に低下するが、保持時間が長くなるとふたたび硬度が回復してくる。初期の軟化は保持前にすでに析出していた V_4C_3 粒子 (一次粒子) が粗大化するためであり、後期の硬度回復は保持中に微細な V_4C_3 粒子 (二次粒子) が析出するためである。たとえば 700°C で 30 min 保持した試料中では直径 $300\sim 500 \text{ \AA}$ の V_4C_3 粒子のみであるが、同温度において 120 min 保持した後ではそれらの大きい粒子の他に直径 $100\sim 150 \text{ \AA}$ の微細粒子が混在する (写真4)。 600°C 保持の場合には一次粒子の成長は遅く、保持中に析出する二次粒子も微細である (粒径 $\sim 30 \text{ \AA}$)。

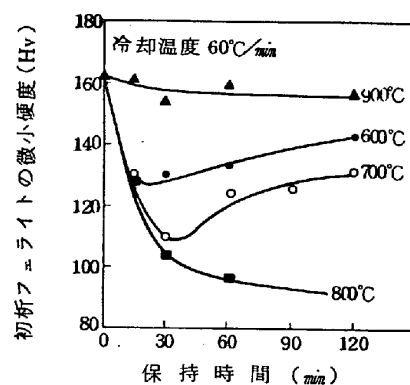


図3 初析フェライト硬度におよぼす冷却途中保持温度および時間の影響

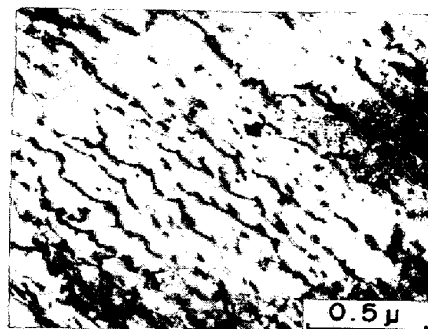


写真3 冷却途中、 700°C で 120 min 保持した試料中の V_4C_3 粒子

3.4 冷却途中再加熱 連続冷却の際の析出初期における V_4C_3 粒子のサイズは 100Å 以下であり、粒子とフェライトマトリックスの間には整合性が存在する。冷却速度 $60^\circ\text{C}/\text{min}$ で 700°C まで冷却してそのような析出状態を与えた後、試料をオーステナイト域の 900°C まで急速に再加熱し直ちに冷却すると図4に示すごとく初析フェライトの硬度は著るしく低下する。これは再加熱-冷却サイクル中における析出物粒子の界面への界面転位の導入ならびに粒子の凝集、粗大化にもとづく整合性の消滅によると考えられる。しかしながら、 900°C まで再加熱後同温度において $15\sim 30\text{min}$ 保持した後で冷却を行なった場合には、保持時間の増加とともに硬度が次第に回復する傾向がみられる。それと同時に粗大な V_4C_3 粒子は次第に消滅し、その代りに直径 100Å 程度の微細粒子の数が増加する。これは最初の冷却過程において析出していた V_4C_3 粒子が 900°C 保持中に分解し、その後の冷却過程において $\gamma-\alpha$ 変態の際にフェライト中にコヒーレントに析出するためである。

3.5 冷却後時効 連続冷却において最高硬度を与える試料 ($60^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷却材) を時効すると図5にみられるように約 600°C を中心にして顕著な硬度増加が起る。これは連続冷却の間に析出し得ずに残った固溶 V が時効により V_4C_3 として析出するためである。なお徐冷 ($20^\circ\text{C}/\text{min}$) した試料の場合にも析出は完全ではない。

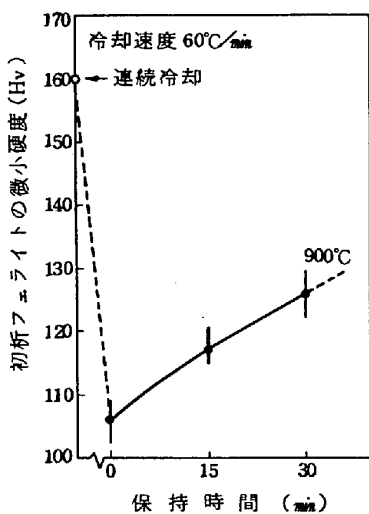


図4 900°C における保持時間と初析フェライト硬度の関係

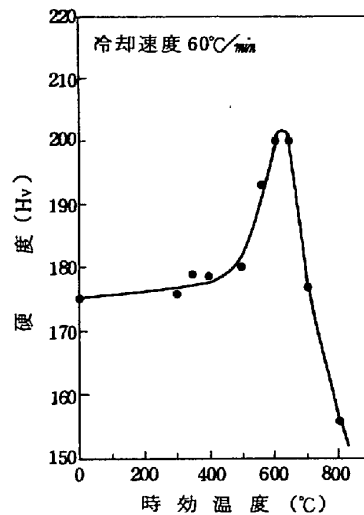


図5 冷却後の時効による硬度変化

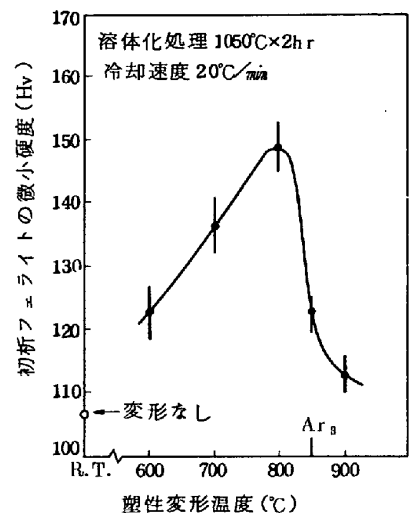


図6 初析フェライトの硬度におよぼす冷却途中塑性変形の影響

3.6 冷却途中塑性変形 冷却速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で連続冷却の途中、種々の温度において試料に塑性変形を与えたときの初析フェライト硬度の変化を図6に示す。変形温度が 900°C の場合には初析フェライトの硬度およびその内部の V_4C_3 粒子の分布状態に対する影響はほとんどない。これに対して塑性変形の効果は A_{r_3} 点付近から急激に増加し、 800°C において最大になる。塑性変形を与えた試料中の V_4C_3 粒子 (写真4) は同じ冷却速度で連続冷却した場合 (写真2) と比べて非常に微細である。変形温度が 800°C より低くなると変形の効果は次第に減少する。これらの結果は塑性変形によって導入された転位もまた V_4C_3 の優先核生成サイトとして働いき、粒子の微細分散をもたらすことを示している。

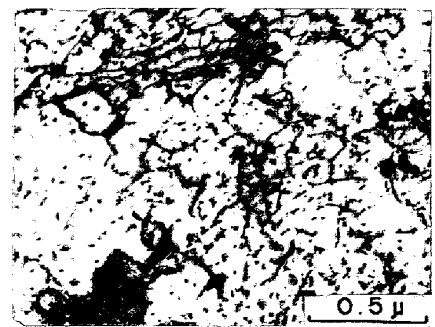


写真4 800°C で冷却途中塑性変形を与えた試料中の V_4C_3 粒子

4. 考 察

4.1. V_4C_3 の析出温度域 連続冷却の途中, $r-\alpha$ 変態が開始する前に焼入れを行なった試料からは V_4C_3 が抽出されないこと, オーステナイト域における保持が V_4C_3 の析出状態に影響を与えないこと, およびオーステナイト中における塑性変形の効果がほとんどないことなどの結果はいずれも V_4C_3 の析出がオーステナイト域では起らないことを示している。冷却途中再加熱の結果からわかるように, 一たん析出した V_4C_3 粒子もオーステナイト域に再加熱することにより容易に分解する。因みにオーステナイト中における V_4C_3 の溶解度積⁽⁵⁾にもとづいて本実験試料の場合の分解温度を求めると約740℃となる。

これに対してすべての実験結果は $r-\alpha$ 変態の開始とほとんど同時に V_4C_3 が析出しはじめることを示している。フェライト中における V_4C_3 の溶解度はかなり低く, 変態で形成したばかりのフェライトはVを過飽和に含むことになるため V_4C_3 の核生成は容易に起るであろう。 V_4C_3 とフェライトマトリックスの間に明確な方位関係が成立つことも V_4C_3 の析出がフェライト中に起ることを支持する。

4.2 V_4C_3 の析出サイト 連続冷却における V_4C_3 の優先核生成サイトは $r-\alpha$ 変態によって導入された転位と考えられる。 $r-\alpha$ 変態は高温で起る過程であるためこれらの転位は容易に再配列あるいは消滅してしまうので, V_4C_3 の核が微細に分散するためには冷却速度が低すぎではならない。また逆に冷却速度が高すぎてもV原子の拡散が不十分であるため核の数は減少する。したがって多数の V_4C_3 粒子が微細に分散するためには中間の冷却速度がもっとも都合がよい。本実験の場合は約60℃/minである。徐冷時における転位の消滅を補うために V_4C_3 の核生成頻度が高い800℃付近において試料に人為的塑性変形を与えることにより, V_4C_3 粒子のサイズおよび分布は著るしく微細になり強化作用が増加する。この結果もまた V_4C_3 の核生成サイトとしての転位の重要性を示している。

V_4C_3 粒子の特徴的な分布状態の一つに点列状のものがある。その成因として以前著者ら⁽⁴⁾は変態時に導入された転位が運動する際に形成される直線的なトレールが核生成サイトとして働らくことを示唆した。一方, この点列状粒子が変態時の $r-\alpha$ 界面のステップ状の移動に対応して形成されるという説もある⁽⁶⁾が, いずれのメカニズムが正しいかという点は未解決である。

4.3. V_4C_3 の成長挙動 一連の冷却途中焼入れ組織の観察結果から, V_4C_3 の析出および成長が A_{r_1} 点から約500℃までの温度域において起ることは明らかである。500℃以下の温度域では V_4C_3 の析出および成長はほとんど起らない。これはV原子の拡散速度が小さくなるためである。したがって, 室温まで冷却されたあとの初析フェライトの硬度は A_{r_1} 点から約500℃までの間の冷却速度によって一義的に支配され, A_{r_1} 点以上および約500℃以下の温度域における冷却速度によってはあまり顕著な影響を受けない。初析フェライトの硬度が最大になるためには, A_{r_1} 点から約500℃までの温度域を試料が通過する間にできるだけ多数の V_4C_3 核が生成し, かつ粒子の成長, 粗大化が起らないような冷却条件を与なければならない。単純な連続冷却においては約60℃/minの冷却速度でこの温度域を等速冷却することにより直径80~100Åの V_4C_3 粒子が約200Åの平均間隔で分布し, 強い析出硬化作用をもたらす。MnやNiのごとく A_s 変態温度を低下せしめる合金元素を添加することは V_4C_3 の析出および成長が進行する温度範囲を狭くする。したがってこれらの元素を添加すると最高硬度を得る冷却速度は低い方へずれる⁽⁷⁾⁽⁸⁾。またC量を減らすと A_{r_1} 点が高温側へずれるため, 最適冷却速度は高くなる⁽⁷⁾。

(1) 西田, 谷野: 日本金属学会誌, 29(1965), 728.

(6) J.M.Gray & R.C.G.Yeo: Trans ASM, 61(1968), 255.

(2) E.Tekin & P.M.Kelly: JISI, 203(1965), 715.

(7) 青木隆か: V分科会担当テーマ, 未発表データ.

(3) D.Raynor et al.: ibid., 204(1966), 349.

(8) 福井: V分科会報告資料, V-34-9, (1969).

(4) 谷野隆か: 日本金属学会誌, 29(1965), 734.

(5) 成田: 鉄鋼協会講演会, 昭40年秋(福岡).