

(論文)

Nb添加肌焼鋼の異常粒成長挙動に及ぼすNb(CN)の析出状況の影響

Effect of Nb(CN) Precipitation Conditions on Abnormal Grain Growth in Nb-added Case Hardening Steels



村上俊夫*
Toshio Murakami



畑野 等*
Hitoshi Hatano



家口 浩*(Ph. D.)
Dr. Hiroshi Yaguchi

In this study, the effect of initial Nb(CN) precipitate size on abnormal grain growth behavior during quasi-carburizing at 1,323K was investigated. In general, abnormal grain growth can be prevented when precipitates are finer. However, in this study abnormal grain growth was also shown to occur when precipitates were too fine. Very fine precipitates are believed to promote abnormal grain growth because of the high decreasing rate of the precipitates during quasi-carburizing.

まえがき = 歯車、軸受などの部材は、疲労特性や耐磨耗性の改善のために浸炭処理が施される。浸炭処理は高温で長時間保持する熱処理のため、熱処理中にオーステナイト粒の異常粒成長が起こりやすい。異常粒成長が起こると、熱処理歪の増大や靱性など各種特性が劣化する場合がある。そのため、異常粒成長の抑制に関して多数の研究が行われてきている。

異常粒成長の抑制には Al¹⁾、Nb²⁾、Ti³⁾ といった 4A 族、5A 族の元素を添加し、これらの炭窒化物を析出させて結晶粒成長を抑制するピンニング粒子として活用すれば良いことは古くから知られており、工業的にも活用されている。

また異常粒成長は、上記の炭窒化物形成元素の添加以外にも浸炭前の工程が強く影響することが知られており、浸炭前組織の変化⁴⁾、冷間加工度⁵⁾、浸炭前の加熱速度⁶⁾が異常粒成長に及ぼす影響について報告されている。

一方、析出物の存在状況の影響については、AIN に関しては報告されているものの⁷⁾、前組織も同時に変化しており、析出物の存在状況の影響を単独で検討できてはいない。Nb に関しては、近年盛んになりつつある高温浸炭時の異常粒成長防止に有効な元素であり、広く活用されているにもかかわらず、析出状態が異常粒成長に及ぼす影響に関する報告はほとんど見られず、その影響は明らかになっていない。

そこで本研究では、Nb 添加鋼に種々の熱処理を施して析出状態を変化させ、高温保持中の異常粒成長に及ぼす析出物の存在状況の影響について検討した。

1. 実験方法

ピンニング粒子として Nb(CN) の形成を狙い、表 1

表 1 供試材の化学成分
Table 1 Chemical composition of specimen (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Nb	Ti	N
0.19	0.25	0.85	0.012	0.014	1.00	0.104	0.010	0.0104

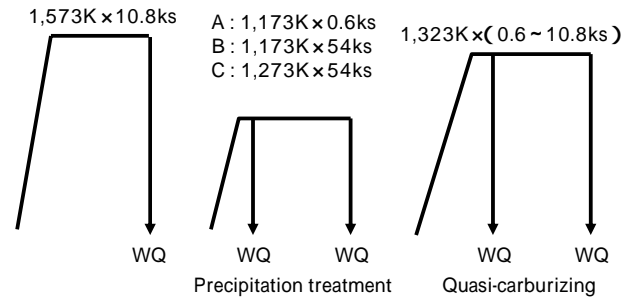


図 1 熱処理パターン
Fig. 1 Heat treatment diagram

に示すように 0.1mass%Nb を添加した成分の鋳塊を真空溶解により溶製した。この鋳塊を熱間鍛造により 55mm の棒鋼にし、D/4 部から 10mm x 20mm 形状の試料を切出した。

熱処理パターンを図 1 に示す。溶製時に形成される粗大 Nb(CN) をできるだけ固溶させるために、1,573K x 10.8ks で溶体化処理を施した後、水冷した。溶体化処理の後、析出物の粒子径を制御するために析出処理を施した。析出処理条件は 1,173K x 0.6ks (A 材)、1,173K x 54ks (B 材)、1,273K x 54ks (C 材) とした。析出処理の後、水冷を施した。次に、擬似浸炭処理として、1,323K に 0.6 ~ 10.8ks 保持した後、直ちに水冷した。

析出処理後の水冷は、擬似浸炭処理の前組織を一定 (マルテンサイト単相) にすることで、1,323K に加熱した際の逆変態オーステナイト粒径を一定にすることを狙

*技術開発本部 材料研究所

っている。

擬似浸炭後の試料は、ピクリン酸+界面活性材で旧オーステナイト粒界を現出させて、異常粒成長挙動を観察した。異常粒成長挙動は、粒度番号5番以上の粗粒(異常粒)の面積率が5%を超えた場合を異常粒発生として評価した。

1,323K 保持前および保持中の Nb (CN) の析出状態の測定には、抽出残渣分析による析出 Nb 量の定量分析と透過型電子顕微鏡(以後、TEM)による観察を行った。

2. 実験結果

2.1 旧オーステナイト粒の粗大化挙動

A ~ C 材の 1,323K, 0.6 ~ 10.8ks 擬似浸炭処理後の旧オーステナイト粒観察結果を写真 1 に示す。0.6ks での旧オーステナイト粒の存在状況を比較すると、A 材、B 材では異常粒が存在せず、均一な等軸組織を示していた。一方、C 材では部分的に異常粒が観察された。ただし、異常粒が全体に占める割合は 5% と少なく、異常粒以外の領域は A、B 材と同様に均一な等軸粒を示した。

1,323K で 0.6ks 保持後の旧オーステナイト粒の粒径を測定(ただし、C 材については異常粒を除く整粒部の粒径を測定)したところ、A 材は 13.7 μm 、B 材は 11.7 μm 、C 材は 14.0 μm と析出処理条件によらず、ほぼ同じ値を示した。

また、異常粒が発生した時間は、A 材は 3.6 ~ 7.2ks の間、B 材は 7.2 ~ 10.8ks の間、C 材は 0.6ks 保持までであ

り、異常粒の抑制効果は B 材、A 材、C 材の順で高いことがわかった。

2.2 浸炭模擬加熱中の析出状態の変化

抽出残渣分析による析出 Nb 量の測定結果を図 2 に示す。溶体化処理ままでは析出 Nb 量が 0.016mass% であり、粗大 Nb (CN) が一部残存したと考えられる。

析出処理後の析出 Nb 量は全 Nb 量にほぼ一致した。これは、析出処理で添加した Nb が全て析出したことを示している。また、析出処理後に 1,323K で擬似浸炭処理を施した場合、保持時間が 0.6ks までに 0.092 ~ 0.096 mass% に達し、その後の保持では変化しなかった。この値は、Thermo-Calc で計算した Nb の平衡析出量 0.0947 mass% にほぼ一致する。この結果から、析出処理材は、

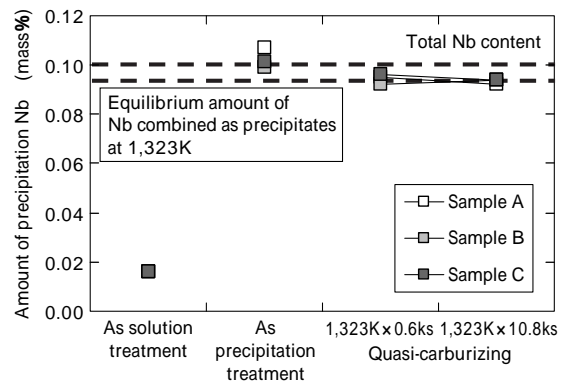


図 2 擬似浸炭前および 0.6ks、10.8ks 擬似浸炭後の析出 Nb 量
Fig. 2 Amount of Nb combined as precipitates before and after quasi-carburizing at 1,323K for 0.6ks, 10.8ks

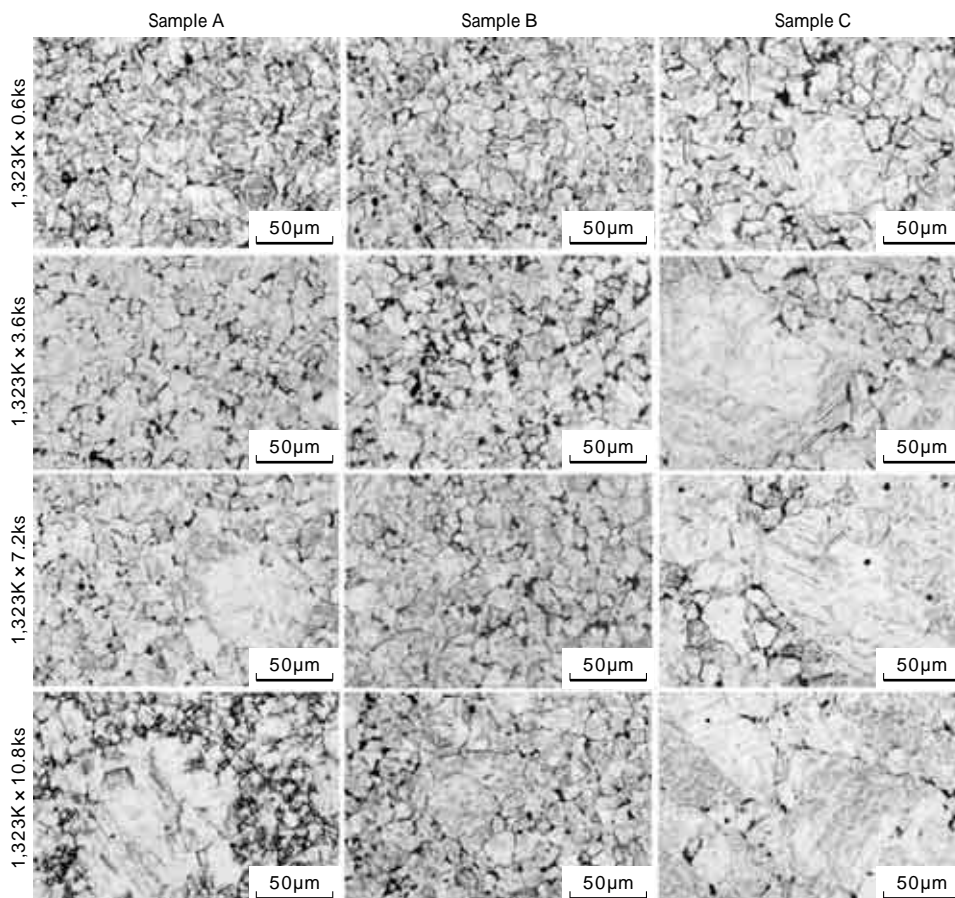


写真 1 1,323K での擬似浸炭後の旧オーステナイト粒観察結果
Photo 1 Micrographs of prior austenite grains after quasi-carburizing at 1,323K

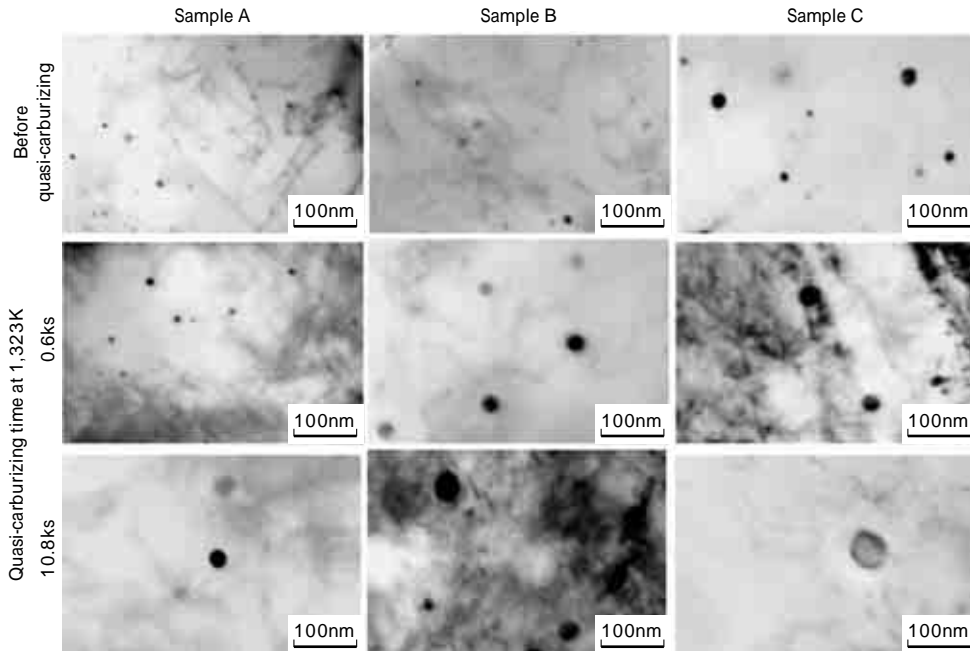


写真2 擬似浸炭処理前後のTEM観察結果
Photo 2 TEM micrographs before and after quasi-carburizing at 1,323K

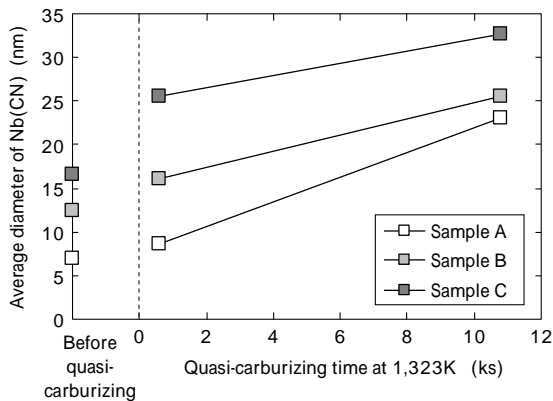


図3 Nb(CN)平均粒子径に及ぼす1,323K擬似浸炭時間の影響
Fig. 3 Average diameter of Nb(CN) particles against quasi-carburizing time at 1,323K

析出処理により擬似浸炭処理の加熱前にはNbがNb(CN)として全て析出し、1,323Kに加熱すると0.6ksまでに平衡量まで固溶して、その後は平衡の析出Nb量のまま変化しなかったといえる。

A～C材の擬似浸炭処理前、1,323Kでの擬似浸炭処理0.6ks後、10.8ks後のNb(CN)析出状態のTEM観察結果を写真2に、Nb(CN)の平均粒子径の変化を図3に示す。擬似浸炭処理前の平均粒子径は、A材：7.0nm、B材：12.5nm、C材：16.5nmであり、析出処理時間が長時間、析出処理温度が高温の方が粗大になっていた。

1,323Kでの擬似浸炭処理0.6ks後では、A材：9.6nm、B材：16.0nm、C材：25.5nmであり、10.8ks後では、A材：23.1nm、B材：25.5nm、C材：32.7nmであり、擬似浸炭処理の各段階においても、擬似浸炭処理前の平均粒子径の順序が保たれたまま粗大化していた。

以上の結果から、擬似浸炭処理前のNb(CN)平均粒子径と擬似浸炭処理時の異常粒成長の防止効果を比較すると、Nb(CN)平均粒子径はA材<B材<C材の順であるのに対し、異常粒成長の防止効果はB材>A材>C

材の順(写真1)で、Nb(CN)の平均粒子径はA材の方が微細であるにもかかわらず、異常粒の抑制効果はB材の方が大きかった。以上の結果から、Nb(CN)平均粒子径が細かい方が異常粒の形成を抑制されるわけではないことがわかった。

3. 考察

従来、異常粒成長に対して析出物の粒子径が細かい方が異常粒成長を抑制できると考えられてきた。しかし、本実験結果から、条件によっては析出物サイズが細かいことが逆に異常粒成長に対して悪影響を及ぼす場合もあることが明らかになった。この現象について、Gladmanが提案している異常粒成長のモデル⁸⁾を用いて検討する。

Gladmanのモデルでは異常粒成長が発生する条件を式(1)のように表すことができる。

$$r_{crit} = \frac{6R_m f}{\left(\frac{3}{2} - \frac{2}{Z}\right)^2} \dots\dots\dots(1)$$

ここに、 r_{crit} ：結晶粒粗大化が発生する析出物の臨界粒子半径

R_m ：マトリックスの平均半径

f ：析出物の体積分率

Z ：析出物の体積分率 f と析出物粒子半径 r の関数(f/r)

式(1)より、異常粒成長が発生する臨界粒子径 $2r_{crit}$ は、 R_m 、 f および r の3つの変数で決定される(Z は f 、 r の従属関数)。

本研究の結果における式(1)中の各パラメータについて考える。マトリックスの組織状態は、析出処理条件によらずほぼ同等である。C材については、一部異常粒が存在するが、粗粒率が小さいことから異常粒成長が開始したばかりであり、異常粒が始まる前の組織状態は周囲の整粒部と同じであると仮定すれば、A材、B材と同等

の組織であると取扱うことができる。A ~ C 材の旧オーステナイト平均粒径が同等であることから、式中のオーステナイトの平均半径 R_m は A ~ C 材において同等と考えることができる。

一方、析出物に関しては図 2 に示したように、加熱前から 1,323K で 0.6ks 保持までの間に析出物が消失することで析出量が変化する。しかし、1,323K での保持時間が 0.6ks 以降は析出物量がほぼ平衡量に達しており、その後の保持中はほとんど変化しない。異常粒成長の発生が C 材を除き保持時間が 0.6ks 以上で発生していたことを考えると、異常粒成長が発生した瞬間における Nb (CN) の析出量 f についても、析出処理条件によらず一定と仮定できる。

以上の結果、析出処理により変化する異常粒成長に影響を及ぼす組織因子は析出物粒子半径 r だけとなる。

ここで、オーステナイトの平均粒径 $2R_m$ を $14.0 \mu\text{m}$ 、析出量 f を $0.072\text{vol}\%$ として、式 (1) から異常粒成長が発生する析出物の臨界粒子径 $2r_{\text{crit}}$ を求めたところ 23.1nm となった。

一方で、本実験において異常粒発生時の Nb (CN) 平均粒子径、つまり臨界粒子径の実験値の範囲を図 4 に示す。A 材では $12.8 \sim 18.0\text{nm}$ 、B 材では $22.2 \sim 25.5\text{nm}$ 、C 材では $16.5 \sim 25.5\text{nm}$ となる。B 材、C 材の臨界粒子径の範囲は Gladman のモデルで得られた臨界粒子径に相当するが、A 材の臨界粒子径は B 材、C 材と異なり、Gladman のモデルで得られた値より小さくなる。このように、臨界粒子径が初期粒子径の影響を受け変化する挙動は Gladman のモデルでは説明できない。つまり異常粒成長挙動に対して Gladman のモデルで考慮されているパラメータ以外に何らかの因子が寄与していると考えられる。

以下で、初期析出状態が異常粒成長挙動に及ぼす影響について考察する。

C 材については、A 材、B 材に比べ析出物の初期粒子径が粗大なためピン止め粒子により粒界移動を抑制する力（以下、ピン止め力）が不十分だったために、異常粒成長が発生したと考えられる。一方、A 材と B 材は、A 材の方が初期粒子径が小さいが異常粒成長防止効果は B 材の方が大きい。

Gladman のモデルでは析出物状態は一定として取扱い、析出状態の時間変化については考慮されてい

ない。一方、本実験で擬似浸炭を行った 1,323K のような高温域では析出物の粗大化が顕著なため、異常粒成長に対する析出状態の時間変化も考慮する必要があると考えられる。

Nb の粗大化による析出物の個数密度の変化を図 3 の平均粒子径と析出量 $0.072\text{vol}\%$ を用いて、擬似浸炭時間 0.6ks、10.8ks での析出物密度 n を計算したところ、A 材では $1.6 \times 10^{21}\text{m}^{-3}$ から $1.1 \times 10^{20}\text{m}^{-3}$ 、B 材では $3.3 \times 10^{20}\text{m}^{-3}$ から $9.4 \times 10^{19}\text{m}^{-3}$ 、C 材では $8.3 \times 10^{19}\text{m}^{-3}$ から $3.9 \times 10^{19}\text{m}^{-3}$ と析出物の個数密度が減少し、特に、初期粒子径が微細な A 材は、B 材、C 材に比べ擬似浸炭中の粗大化により析出物の個数密度が急激に減少したことがわかる。

A 材に見られるような析出物の急激な減少は、ピン止めにより粒界の移動を抑制している析出物が消失しやすいことを示唆している。粒界をピン止めしている析出物の消失は粒界が移動しようとする力とピン止めする力の釣合を崩すため、界面が次の析出物に衝突するまで移動して、界面が移動しようとする力とピン止め力が再度釣合が取れるまで移動すると考えられる。そのため、A 材のように、析出物の初期粒子径が微細で全体的なピン止め力 (f/r) が大きくても析出物の消失速度（つまり粗大化速度）が大きいと、析出物の消失による粒界の移動が起こり、その結果、異常粒成長の発生が促進されると考えられる。

析出物の初期粒子径が細かいことが析出物の個数密度の減少を促進することについて、オストワルド成長の理論を用いて検証する。魏らが示した合金炭化物 M_aC_b のオストワルド成長式⁹⁾を用いると、析出物の個数密度 n は以下のように導出できる。

$$n = f \left(\frac{8}{9} \left(\frac{a+b}{a} \right) \frac{D_M V}{RT(u_M - u_M^0)} t + r_0^3 \right)^{1/3} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 r_0 : 合金炭化物の初期粒子半径、 a, b : M_aX_b の価数、 γ : オーステナイト - 析出物間の界面エネルギー、 D_M : 合金元素 M のオーステナイト中の拡散速度、 V : 合金炭化物の mol 体積、 u_M : オーステナイト中の合金元素 M の mol 分率、 u_M^0 : 合金炭化物中の合金元素 M の mol 分率、 R : 気体定数、 T : 温度である。

式 (2) から鋼中の析出物の個数密度は析出物の初期粒子径 $2r_0$ に依存し、擬似浸炭前の析出処理による析出状態の変化に影響を受けることがわかる。図 3 に示した 1,323K × 0.6ks 保持時の平均粒子径を初期粒子径 $2r_0$ として、式 (2) を用いて 1,323K 保持中の析出物の個数密度の変化挙動を求めた結果を図 5 に示す。各変数には $a = b = 1$ 、 $\gamma = 0.7\text{J/m}^2$ 、 $D_M = 2.8 \times 10^{-15}\text{m}^2/\text{s}$ 、 $V = 6.72 \times 10^{-6}\text{m}^3/\text{mol}$ 、 $u_M = 3.2 \times 10^{-5}$ 、 $u_M^0 = 0.5$ を用いた。

図 5 から、析出物の初期粒子径の違いが析出物の個数密度の変化挙動に大きく寄与し、A 材のように初期粒子径が微細な場合は析出物の個数密度の減少速度が大きくなることがわかる。

以上の結果より、異常粒成長に及ぼす析出物の初期粒子径の影響は、初期粒子径が粗大な場合は従来の知見どおりピン止め力の不足で異常粒成長が防止できない。一方、析出物が微細すぎる場合は、擬似浸炭中の析出物の

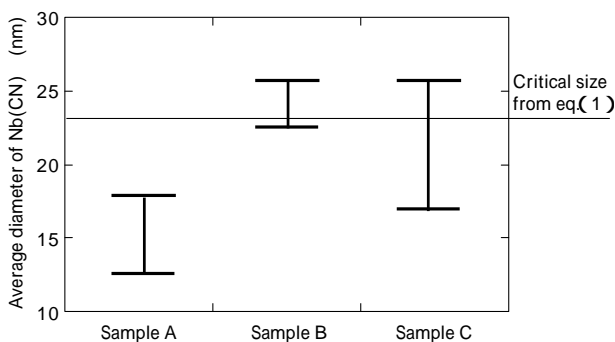


図 4 異常粒成長発生時の Nb(CN) 平均粒子径
Fig. 4 Average diameter of Nb(CN) particles when abnormal grain growth happened

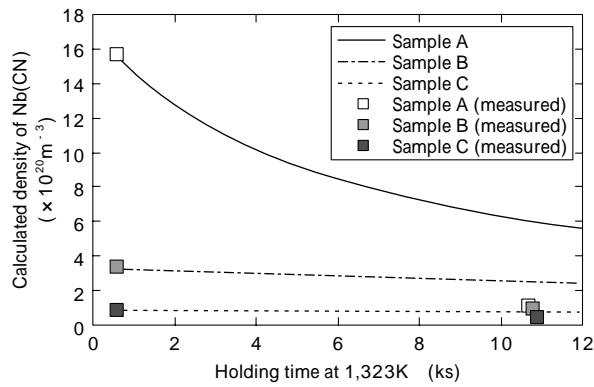


図5 オストワルド成長モデル(式2)から求めた擬似浸炭中のNb(CN)密度変化

Fig. 5 Density change of Nb(CN) during quasi-carburizing calculated by Ostwald ripening model (eq.(2))

個数密度の減少が大きいため、ピン止めしている析出物の消失が粒界移動を促進させ、異常粒成長防止効果が小さくなる。そのため、異常粒成長の防止には、十分なピン止め力を確保し、かつ、析出物の個数密度の減少速度

が小さくなる適度なサイズに析出物を制御することが有効であると考えられる。

むすび = 浸炭用鋼の析出物を種々のサイズに変化させ、高温浸炭時の異常粒成長挙動を調査した結果、従来は微細に分散させることが良いと考えられていたのに対し、ピン止め力と析出物密度減少の速度バランスで決まるサイズに制御することで異常粒成長を抑制できることがわかった。

参考文献

- 1) 落合征雄ほか：鉄と鋼，70(1984) p.2009.
- 2) 成田貴一ほか：鉄と鋼，47(1961) p.1512.
- 3) 足立 彰ほか：鉄と鋼，49(1963) p.894.
- 4) 玉谷哲郎ほか：熱処理，37(1997) p.356.
- 5) 三野匡之ほか：住友金属，41(1989) p.465.
- 6) J. Wyszowski：Iron Steel，43(1970) p.77.
- 7) 木下修司ほか：鉄と鋼，59(1973) p.446.
- 8) T. Gladman: Proc. Roy. Soc., 294(1966) p.298.
- 9) 魏 明鏞ほか：鉄と鋼，66(1980) p.S1178.