

高強度 Ni-Cr-Mo-V 鋼の結晶粒径に及ぼす熱処理条件と微量元素の影響

Effect of Heat Treatment Conditions and Minor Elements on Grain Size of High Strength Ni-Cr-Mo-V Steel



本間 雅勝*
Masakatsu Honma



加藤 貴広*
Takahiro Kato



博士(工学) 橋 邦彦*
Dr. Kunihiko Hashi



菊地 大輔**
Daisuke Kikuchi



佐川 剛**
Takeshi Sagawa



加藤 剛志**
Tsuyoshi Kato

要 旨

高強度 Ni-Cr-Mo-V 鋼の結晶粒微細化を熱処理条件の変更と微量元素の調整によって試みた。本鋼種は、従来の熱処理条件で得られる結晶粒サイズは熱処理温度を変更しても結晶粒度番号で 5～6 程度であり、結晶粒を大幅に微細化させるためには、 γ 化回数及び昇温速度の増加が必要である。また、AIN による粒界ピン止め効果を狙って、Al 及び N を添加したが、結晶粒微細化効果は認められなかった。熱力学平衡計算の結果、V 添加量の増加により γ 化温度域での AIN の析出量の減少とその Solvus 温度の低下が生じることがわかった。V 含有量が多い従来組成では析出 AIN がほとんど観察されなかったが、V 添加量が少ない改良組成では微細な AIN が確認された。Al 及び N 添加と AIN を安定析出させるために V 量を調整することによって、熱処理条件を変更することなく本鋼種を結晶粒度番号 8 以上に微細化させることが可能であることが示唆された。

— Synopsis —

We tried to refine the grain size of high strength Ni-Cr-Mo-V steel by modification of the heat treatment condition and adjustment of contents of minor elements. The grain size number of the Ni-Cr-Mo-V steel is from 5 to 6 after the conventional heat treatment. It is impossible to make the grain much finer only by a minor modification of the heat treatment condition. Repeating austenitizing and increasing heating rate are required for further refining the grain of the steel. Also, no grain refining effect is confirmed even if Al and N were added to the Ni-Cr-Mo-V steel. Thermodynamic analysis results showed that the amount of AIN precipitates decreases and the solvus temperature drops with increase in V content. Fine AIN precipitates were observed in the modified composition with low V content, although precipitation of AIN was hardly observed in the conventional Ni-Cr-Mo-V steel composition containing high amount of V. This study revealed that it is possible to refine the grain of Ni-Cr-Mo-V steel to grain size number larger than 8 by Al and N addition with decreasing V content for stable precipitation of AIN without change of the conventional heat treatment condition.

*: 室蘭研究所
Muroran Research Laboratory

** : 株式会社中村自工
Nakamura Jico Co., Ltd.

1. 緒 言

工業設備や産業機械などに使用される浸炭鍛鋼部材は、多くが摺動、転動、摩耗、疲労環境下で使用されるため、高い信頼性が要求される。また昨今では、省資源化のため部材を小型化（薄肉化、小径化）する動きがあり、それに伴って部材への負荷が増加している。

Ni-Cr-Mo-V 鋼は強度と靱性に優れ、現在においても信頼性の高い機械構造用鋼としても広く用いられているが、今後更に用途を拡大していくためには、材料特性の改善が必要である。

我々は過去に Ni-Cr-Mo-V 鋼を用いた高強度高靱性浸炭焼入れ鋼の開発を行っているが⁽¹⁻⁴⁾、材料特性の改善には結晶粒微細化が必須と考えた。しかしながら、同鋼は他の構造用鋼と比べ粗大な結晶粒を呈しやすい^(5, 6)という特徴があり、結晶粒挙動に及ぼす熱処理条件⁽⁵⁻⁸⁾や化学成分⁽⁸⁻¹⁰⁾の影響が調査され、同鋼の結晶粒微細化に有効な方法として、オーステナイト (γ) 化加熱時の昇温速度の増加、C や V、Ni 量の低減が示されている。しかし、我々がターゲットとしている大型の厚肉部材においては、熱処理時の部材中心部の昇温速度を増加させることは物理的に困難である。また、肉厚中心部にわたって高い強度と靱性をもたせるためには、中心部まで焼入れ組織を形成させる必要があり、同鋼の焼入れ性を担う Ni などの合金元素を減量することは難しい。また、繰返し γ 化⁽⁸⁾も結晶粒微細化の一つの方法であるが、厚肉部材では中心部が所定の温度に達するまでに非常に長い時間を要するため、工期と費用の観点から採用しにくい。

以上、厚肉部材という結晶粒微細化させるのに不利な状況を踏まえ、従来の熱処理方法で結晶粒微細化できる Ni-Cr-Mo-V 改良鋼の研究開発に着手した。結晶粒微細化方法の基本指針としては、材料の微量元素量を調整し、析出物による粒界ピン止め効果を最大限利用して $a \rightarrow \gamma$ 変態後の結晶粒を微細化することとした。

結晶粒の粗大化抑制や微細化の作用を示す析出物として AlN^(11-17, 19)、Nb 炭窒化物⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ 及び V 炭窒化物^(20, 21) などがよく知られているが、本稿では AlN 及び Nb 炭窒化物を利用して結晶粒微細化を検討することとした。しかし、Ni-Cr-Mo-V 鋼に Al 及び N を添加した場合、N と化合する元素が V と Al の 2 種類となり、V と Al の間で N の取り合いが生じ、析出物の量や状態、ひいては粒界のピン止め作用や強度特性に変化を与える可能性が考えられる。さらに Nb を添加した場合には、N だけでなく C も V と取り合うことになる予想される。

そこで本稿では、前半で Ni-Cr-Mo-V 従来鋼の結晶粒度に及ぼす熱処理条件の影響を改めて調査し、熱処理条件の変更による結晶粒微細化の可否を検討した。また、後半で Nb や Al、N の添加を含む従来鋼の微量元素含有量を変更し、V 炭窒化物、Nb 炭窒化物及び AlN の析出状態と結晶粒度の関係から、微量元素量の制御による結晶粒微細化の可否を検討した。以下に結果を報告する。

2. 供試材料および実験方法

2.1 供試材

真空誘導溶解 (Vacuum Induction Melting: VIM) で 50kg の鑄塊を作製し、それを初期加熱温度 1513K、鍛造比 3.1 で熱間鍛造し供試材を得た。表 1 にそれら供試材の化学組成を示す。Steel I は従来鋼相当材で、含有する Al 及び N は溶解時に不可避免的に混入したもので、意図的に添加したものではない。Steel II ~ VI は微量元素の影響を把握するために、Al、N、Nb 及び V の添加量を変動させた鋼である。

2.2 実験方法

図 1 に本実験の熱処理条件を示す。従来鋼の焼入れ温度 (Quenching temperature: T_Q) は 1113K、昇温速度 (R) は 0.01K/s である。なお、本条件は浸炭処理と焼入れ

表 1 供試材の化学組成 (mass%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	V	Al	N	Nb	Remarks
I	0.20	0.08	0.58	0.003	0.0026	4.00	1.79	0.05	0.24	0.14	<0.005	0.0054	-	Conventional
II	0.19	0.08	0.59	0.003	0.0030	4.00	1.79	0.04	0.24	0.14	0.020	0.0089	0.03	AlN, 0.03Nb
III	0.19	0.08	0.58	0.003	0.0025	3.99	1.80	0.05	0.33	0.19	<0.005	0.0058	-	0.19V
IV	0.19	0.08	0.32	0.003	0.0020	3.72	1.55	0.04	0.24	0.06	<0.005	0.0062	-	0.06V
V	0.19	0.08	0.32	0.003	0.0021	3.72	1.56	0.04	0.24	<0.003	<0.005	0.0054	-	V free
VI	0.20	0.08	0.58	0.003	0.0028	3.75	1.78	0.06	0.24	<0.003	0.020	0.0071	-	V free, AlN

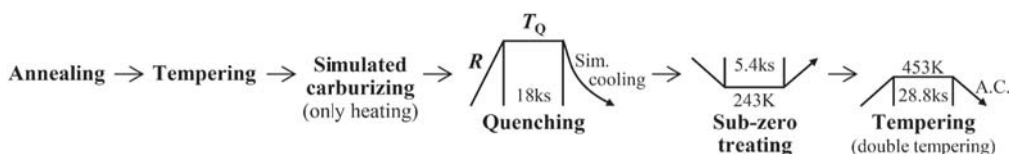


図 1 熱処理条件 (mass%)

を別々に実施する厚肉の浸炭部材 (母材) を想定したものである。また、本研究は厚肉部材内部 (母材) の結晶粒を微細化できる方法を確立することが目的であるので、表面処理にあたる浸炭処理では、実際には炭素の導入はせず加熱のみ施す擬似浸炭処理 (Simulated Carburizing) としている。焼入れ (Quenching: Q) は、直径 200mm の丸棒の油焼入れにおける表面から深さ 50mm 位置の冷却速度を模擬した条件で冷却し (Simulated Cooling)、その後 243K でサブゼロ処理、次いで 453K で 2 回焼戻しを実施した。

旧 γ 結晶粒 (以後、単に結晶粒という) の観察は Q 後の試料について実施したが、その結晶粒観察用試料の焼入れは旧 γ 粒界を観察しやすくするため、マイクロ組織が現出しにくい水冷 (Water Quenching: W.Q.) で行った。また、調質熱処理後の析出炭化物の種類を同定するため、Steel I から得られた電解抽出残渣をろ過抽出した。ろ過に用いたフィルターの細孔は $0.2\mu\text{m}$ であるため、それより小さな粒子は十分に回収できていない可能性があるが、主な析出物の同定は可能である。

鏡面研磨した水冷後の試料を 5% ピクリン酸と界面活性剤の混合液に 30min 間浸漬することによって結晶粒界を現出させ、光学顕微鏡を用いて JIS G0551 に則って結晶粒度を測定した。

マイクロ組織の観察は、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) 及びカーボンレプリカ法で透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) により行った。

3. 実験結果と考察

3.1 ミクロ組織と変態特性

図 2 に調質熱処理後 (453K での焼戻し後) の Steel I、II 及び VI の光学顕微鏡 (上段) 及び SEM (下段) で観察したマイクロ組織を示す。光学顕微鏡像はいずれの試料においてもベイナイト組織を呈しており、合金元素を添加或いは減量しても鋼種間で有意な差は認められなかった。また、SEM 像から炭化物の分布に多少の違いはあるが、結晶粒内に $1\mu\text{m}$ 以下の微細な炭化物が全体的に分布しているのが確認された。

図 3 に調質熱処理後の Steel I 及び VI から抽出した残渣の XRD 図形を示す。いずれの鋼種も主体は M_3C で、Steel I は V を含有するため V 炭窒化物が析出しているはずであるが、微小かつ少量であるため、回折ピークに現れなかったと推察される。この結果から、SEM 像で観察された析出物は、大部分が M_3C であることが確認された。

図 4 に Steel I の連続冷却変態 (Continuous Cooling Transformation: CCT) 線図を示す。また、図中には Simulated Cooling 時の冷却線を併記している。なお、Steel I の A_{c1} は 927K、 A_{c3} は 1029K である。この図からも同鋼が非常に高い焼入れ性を有することが改めて確認された。また、Simulated Cooling 中に冷却速度が多少増減しても、マルテンサイト組織やフェライト-パーライト組織は得られないことがわかった。本測定での最低冷却速度は 0.02K/s 程度であるが、非常にゆっくり冷却しても焼入れ組織であるベイナイト組織が得られることから、通常の焼

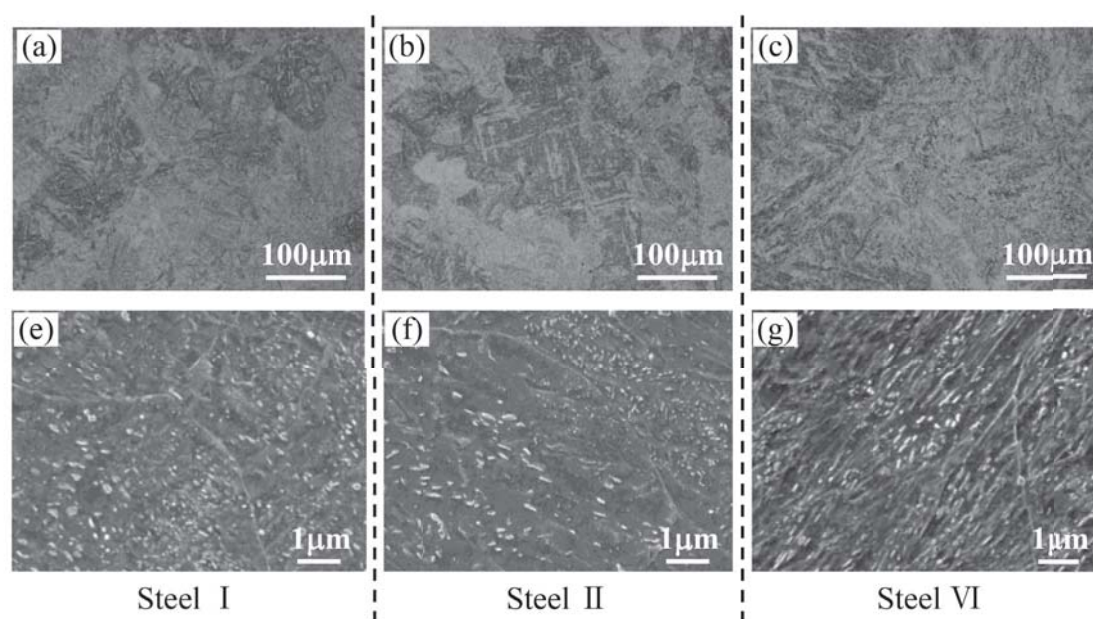


図 2 調質熱処理後のマイクロ組織 (上段: OM 像、下段: SEM 像)

準し (Normalizing: N) 組織を形成させた後に γ 化して結晶粒微細化する方法は、本鋼種には適用できないことが理解される。Steel I 組成から V を減量し Al 及び N を添加した Steel VI も、Steel I とほぼ同じ CCT 曲線を描き、焼入れ性が非常に高いことが確認された。

3.2 従来鋼の結晶粒度に及ぼす熱処理条件の影響

図 5 に Steel I の焼入れ (γ 化) 温度 (T_Q) と結晶粒度番号の変化 (ΔN_{GS}) の関係を示す。加熱前の結晶粒度を基準としている。1053 ~ 1203K の間では結晶粒度の差は 1 未満であり、 T_Q の調整による結晶粒微細化は期待できないことがわかった。

図 6 に Steel I の繰返し γ 化回数と ΔN_{GS} の関係を示す。繰返し数が増加するにつれ結晶粒が徐々に微細化するが、2 回目以降の 1 回あたりの結晶粒度の変化量は小さくなり、2 回以上繰返しても結晶粒微細化の効果はほとんどないことがわかった。

図 7 に Steel I の γ 化加熱時の昇温速度 (R) と ΔN_{GS} の関係を示す。当社で取り扱っている厚肉部材を雰囲気加熱炉で加熱したとき昇温速度 0.01K/s を基準としている。低昇温速度側では昇温速度による変化量が大きく、高昇温速

度側では小さい。低昇温速度側ではわずかな昇温速度の増加であっても結晶粒が微細化することがわかった。

以上のように、Ni-Cr-Mo-V 従来鋼の結晶粒を熱処理温度の改良などによって微細化させることは不可能であり、 γ 化回数及び昇温速度の増加が必要で、製造上いずれの方法も設備の改良、工期の延長などによる費用の増加を伴うことが確認された。

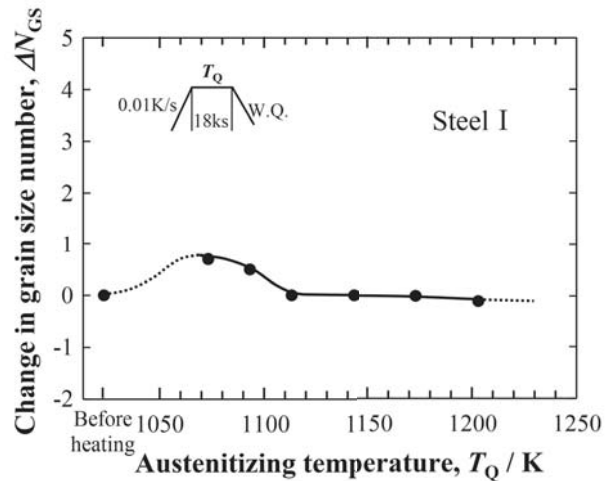


図 5 焼入れ (γ 化) 温度と結晶粒度の変化の関係

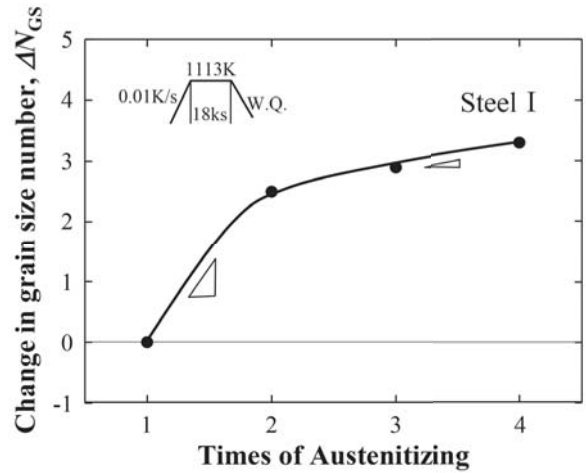


図 6 γ 化回数と結晶粒度の変化の関係

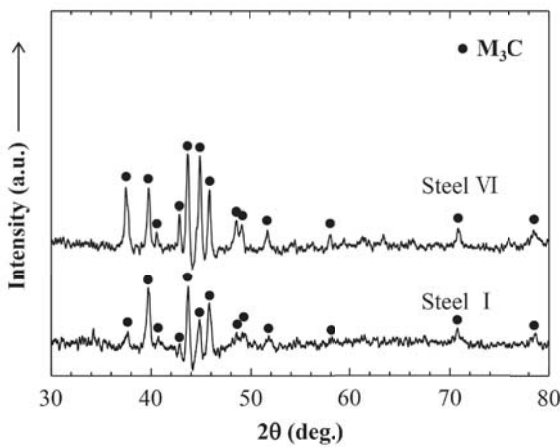


図 3 抽出残渣粉末の XRD 図形

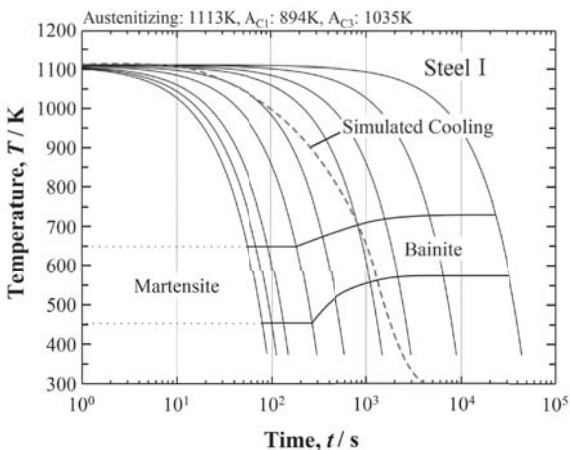


図 4 Steel I の連続冷却曲線

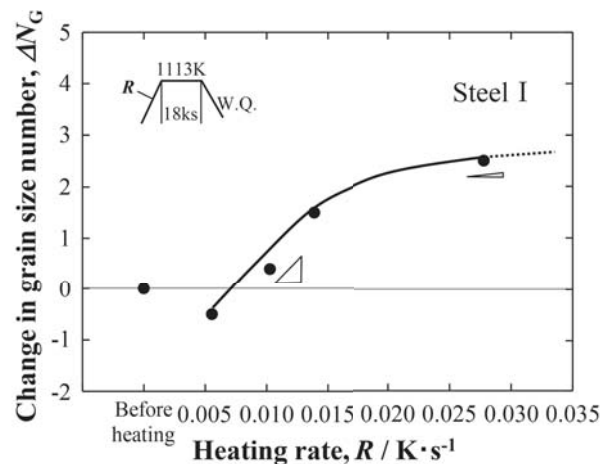


図 7 昇温速度と結晶粒度の変化の関係

3.3 微量元素量と結晶粒挙動の関係

次に、Nb や Al、N の添加を含む従来鋼の微量元素含有量を変更し、微量元素量の制御による結晶粒微細化の可否を検討した。

図 8 及び 9 に 0.01K/s の昇温速度で 1113K まで加熱し、その温度で 18ks 保持した後に W.Q.した Steel I、II、V 及び VI の Steel I との結晶粒度番号の差 (ΔN_{GS}) 及び結晶粒観察結果をそれぞれ示す。Steel II の ΔN_{GS} は -1.3 であり、Nb 及び Al 添加、N 増量したことによる結晶粒微細化の効果は確認されなかった。V 量の低減による細粒化効果⁽¹⁰⁾を狙って V をフリーにした Steel V の ΔN_{GS} は -1.6 であり細粒化しなかった。一方、Steel VI の ΔN_{GS} は 2.4 となり、他の鋼と比べて明らかに細粒化した。Steel VI は Steel V と同様に V フリー鋼であるが、Al 及び N を意図的に添加した鋼である。このことから、Ni-Cr-Mo-V 従来鋼の結晶粒微細化に必要な条件として、V を減量しつつ Al 及び N を添加することが推察される。

焼入れ加熱中の析出物を確認するため、1113K から W.Q.した Steel I、II 及び VI から採取したカーボンレプリカ試料の TEM 像を図 10 に示す。マルテンサイト変態しているため M_3C の析出は生じていない。Steel I からは直径 100nm を超える比較的大きな粒状の V 炭窒化物のみ観察された。Steel II からは最大 100nm 程度の V 炭窒化物に加えて数十 nm の微細な Nb 炭窒化物が観察されたが、

AIN はほとんど観察されなかった。一方、Steel VI からは数十～100nm 程度の比較的微細な AIN が多数観察されたことから、V 及び Nb の添加は AIN の析出に大きな影響を与えていると推察される。

以上、結晶粒挙動と TEM 観察結果から、結晶粒微細化には、比較的粗大な V 炭窒化物や微細な Nb 炭窒化物はほとんど寄与せず、微細な AIN 粒子が大きく寄与することがわかった。

図 11 に Thermo-Calc (データベース: TCFE7) によって計算した 1000～1400K の温度範囲での V 炭窒化物と AIN のモル分率 (%) を示す。計算組成は、0.20C-0.08Si-0.58Mn-3.70Ni-1.78Cr-0.24Mo-0.02Al-0.008N-V の組成 (mass%) で、(a) は V を Steel I 並みに添加した組成、(b) は V を Steel IV 並みに添加した組成である。両組成とも同じ Al 及び N 含有量であるが、0.09 ポイントの V 含有量の差によって AIN の Solvus 温度及び Q 温度 1113K における AIN の析出量に大きな差が生じた。この図から、V が多い方が AIN の構成元素である N が V 炭窒化物の形成に消費されるため、AIN の形成に利用できる N 量が低下し、析出 AIN 量が減少することが読み取れる。したがって、Al 以外に N を消費する微量元素が含まれる場合、その含有量によっては析出 AIN 量の減少及び AIN の Solvus 温度の低下が生じると推測され、これが Steel II で AIN がほとんど観察されなかった主因と推察される。計算結果 (b) から、Steel IV に 0.02mass% の Al 及び 0.008mass% の N を添加すると、1113K 付近で AIN が安定して析出していることが示されたので、Steel IV に Al と N を添加した鋼を作製し、その結晶粒挙動を調べた結果、Steel I との結晶粒度番号の差 (ΔN_{GS}) が 2.1 となった。このことから、V は無添加にする必要はなく、ある程度含有してもよいことがわかった。

図 12 に 0.01K/s で昇温し、1113K に到達直後に水焼入れした Steel I、IV、V 及び VI の結晶粒観察結果を示す。Steel I は 1113K に達成した直後では、 γ 化がほとんど進行していなかった。画像解析の結果、 γ 化率は約 2% であった。一方、Steel IV、V 及び VI は 1113K に到達時点で γ 化が完了していた。Steel I は V が他の鋼と比べて多く添加されており、V によって γ 化が抑制されたためと推察される。

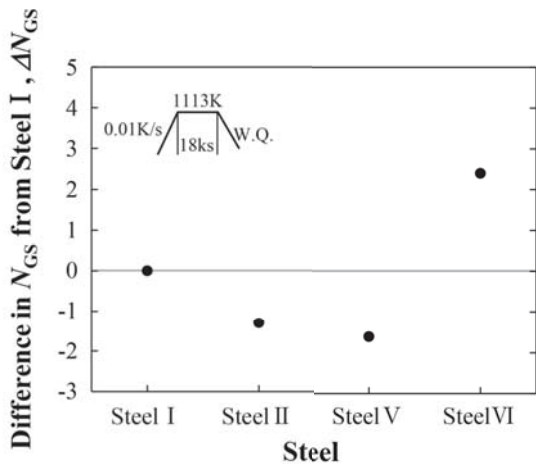


図 8 各 Steel の Steel I との結晶粒度の差

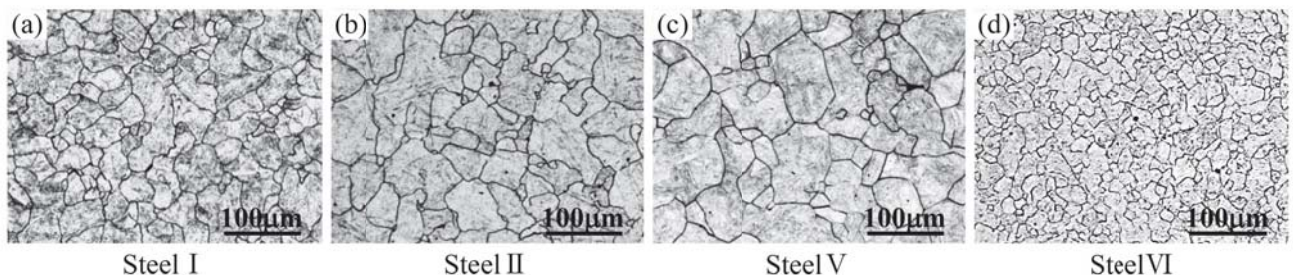


図 9 各 Steel の結晶粒観察結果

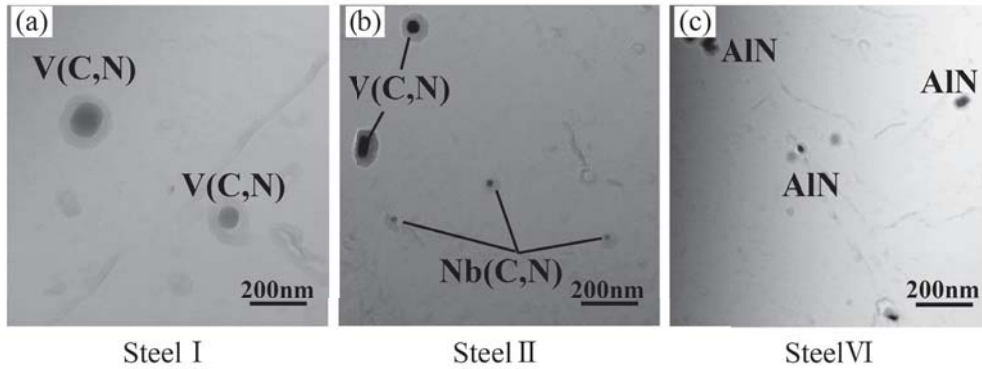


図10 1113K から水焼入れした各 Steel の TEM 像 (カーボンレプリカ)

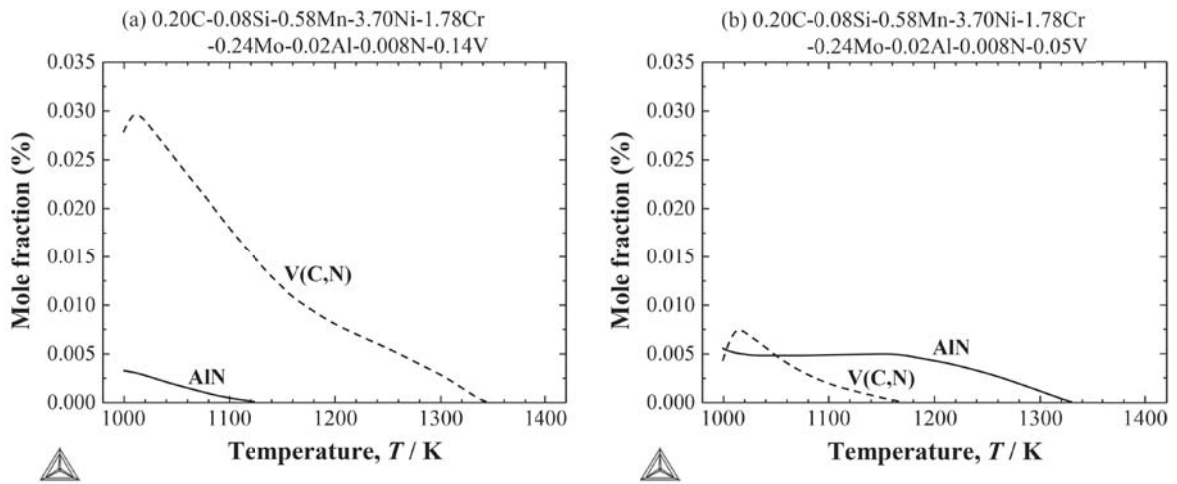


図11 AIN 及び V 炭窒化物の析出挙動に及ぼす V 量の影響 (Thermo-Calc)

1113K
0.01 K/s W.Q.

↙ : Austenite grain

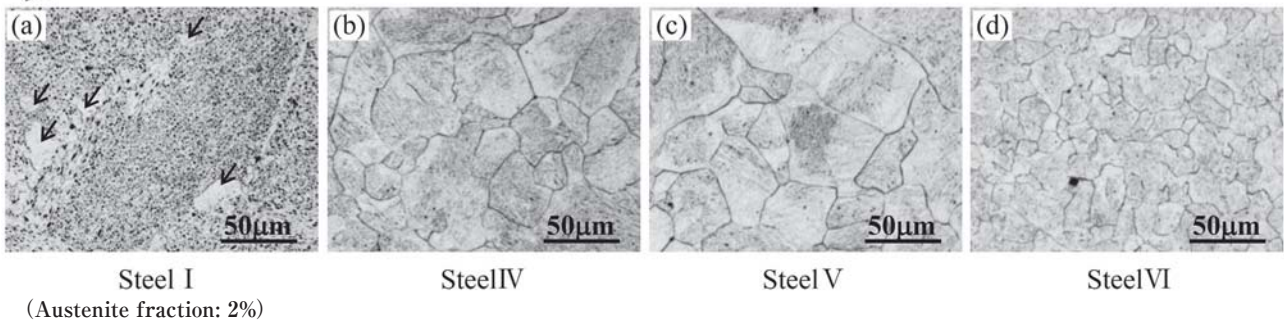


図12 1113K に到達直後水焼入れした各 Steel の結晶粒観察結果

次に、表面の結晶粒微細化方法の一つとして知られている高周波誘導加熱を用いて、急速加熱による結晶粒挙動を調査した。図 13 及び 14 に 50K/s という大きな昇温速度で 1113K まで加熱し 60 ~ 300s 間保持した後、室温まで急冷した Steel I 及び VI の結晶粒度番号 (N_{GS}) 及び結晶粒観察結果をそれぞれ示す。図 12 において、Steel I は 0.01K/s の昇温速度では 1113K に到達した時点でほとんど γ 化が進んでいなかったが、図 13 及び 14 では 60s 保持後には γ 化が完了しており、Steel I において昇温速度によって γ 化挙動が大きく異なることが示された。 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態挙動に差が生じた主な原因として、以下のことが考えられる。

- ① 高温曝露時間の長短、
- ② 蓄積されるひずみエネルギーの大小、
- ③ γ 相中の V 炭窒化物の有無。

高温曝露時間として、1110K 以上に曝された時間を昇温速度と保持時間から計算してみると、図 12 の条件で約 290s、図 13 の条件で約 60s である。したがって、高温曝露時間から考えると、 γ 化が進むのは図 12 の方であると予想されるので、①は $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態挙動に差が生じた原因で

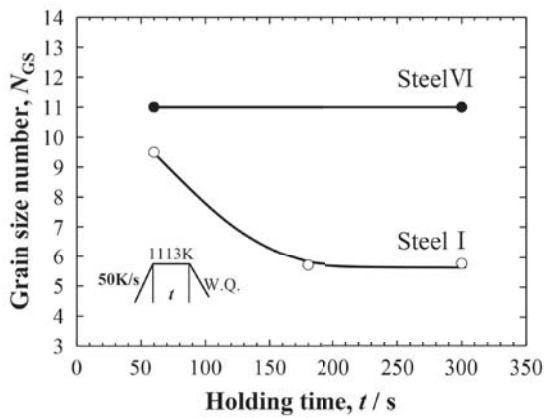


図 13 1113K まで高速昇温し 60 ~ 300s 保持した後の Steel I 及び VI の結晶粒度

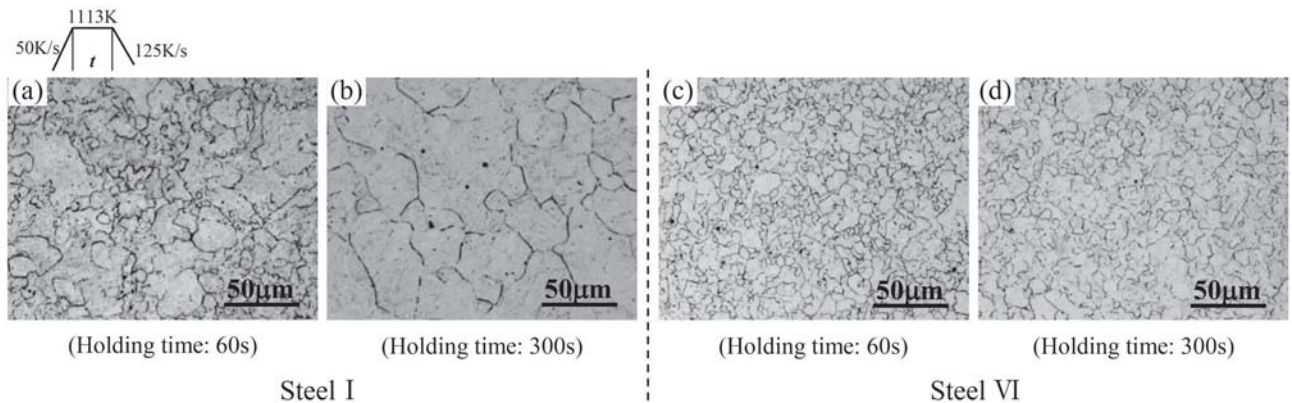


図 14 1113K まで高速昇温し 60 ~ 300s 保持した後の Steel I 及び VI の結晶粒観察結果

はないと考えられる。②のひずみエネルギーは再結晶の駆動力となるが、高周波誘導加熱試験に用いた試験片は、鍛造ままの状態ではなく、1113K から Simulated cooling されているため、再結晶が生じるほどのひずみは蓄積されていないことから、②が $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態挙動に差が生じた原因ではないと考えられる。③についてであるが、高周波誘導加熱前のマイクロ組織は、未固溶 V 炭窒化物を含んだベイナイト組織であるが、低昇温速度では母相に固溶していた V が析出することが予想され、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態挙動が変化する可能性がある。 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態挙動の差が生じた原因は今後の調査項目である。Steel I の N_{GS} は 60s 後 9.5 であったが、180s 以上で 6 以下まで粗粒化した。一方、Steel VI は Steel I より細粒となり、60 ~ 300s の間では粗粒化は確認されなかった。この結果から、Steel I と Steel VI いずれも急速加熱により細粒化するが、Steel I は加熱保持中に粒成長し、Steel VI は微細粒を維持することがわかった。

表 2 に焼戻しまで施された Steel I、II 及び VI の引張特性及びシャルピー衝撃試験結果を示す。Steel I 組成に Al、N 及び Nb を添加した Steel II では、強度の変化は小さいが、靱性が大きく低下した。これは、AlN 及び Nb 炭窒化物がマトリクス中に析出したためと推察される。一方で、Steel VI は Steel I より Ni 及び V 含有量が少ないため、強度が低下すると予想していたが、Steel VI の方が強度、延靱性ともに高い値を示した。

以上の結果から、Al 及び N 添加と AlN を安定析出させるために V 量を調整することによって、熱処理条件を変更することなく、Ni-Cr-Mo-V 鋼の結晶粒微細化させ、かつ強度と靱性バランスを向上させることが可能であることが示唆された。

表 2 機械的特性

Steel	0.2%Y.S. (MPa)	T.S. (MPa)	El. (%)	R.A. (%)	\sqrt{E} (J)	Areal fraction of ductile fracture (%)
I	1020	1398	12.8	63	68	100
II	1019	1354	11.6	60	34	30
VI	1085	1445	13.7	64	87	100

4. 結 言

高強度高靱性の Ni-Cr-Mo-V 鋼について、熱処理条件の変更、微量元素量の調整による結晶粒挙動を調査した結果、熱処理条件の変更により結晶粒微細化を達成するためには、繰返し γ 化及び昇温速度の増加が必要であり、熱処理条件の変更では細粒化できないことがわかった。一方で、Al 及び N 添加と AlN を安定析出させるために V 量を調整することによって、熱処理条件を変更することなく結晶粒微細化が可能であることが示された。

参 考 文 献

- (1) 川本, 大橋, 鈴木, 伊藤, 飯島, 兼次: 鐵と鋼, Vol.67 (1981), S1352
- (2) 伊藤, 飯島, 兼次, 川本, 大橋, 鈴木: 鐵と鋼, Vol.67 (1981), S1353
- (3) 岩館, 田中, 兜森, 金子, 伊藤, 飯島: 鐵と鋼, Vol.69 (1983), S1407
- (4) 伊藤, 金子, 飯島, 岩館, 佐々木, 鈴木: 鐵と鋼, Vol.69 (1983), S1408
- (5) 本間: 鐵と鋼, 51 (1965), 2181.
- (6) 本間: 鐵と鋼, 51 (1965), 2183.
- (7) 本間: 鐵と鋼, 54 (1968), 898.
- (8) 本間, 鈴木: 鐵と鋼, 53 (1967), 897.
- (9) 本間: 鐵と鋼, 58 (1972), 119.
- (10) 東, 田中, 石黒: 鐵と鋼, 76 (1990), 783.
- (11) 遠藤, 大竹: 日本金属学会誌, 19 (1955), 51.
- (12) 遠藤, 大竹: 日本金属学会誌, 19 (1955), 389.
- (13) 永田, 加藤: 鐵と鋼, 45 (1959), 326.
- (14) 今井, 佐々木, 香川: 鐵と鋼, 48 (1962), 1592.
- (15) 安達, 荻野: 日本金属学会誌, 30 (1966), 394.
- (16) 鈴木, 木下, 伊藤, 上田: 鐵と鋼, 53 (1967), 1299.
- (17) L. J. Cuddy and J. C. Raley: Metall. Trans., 14A (1983), 1989.
- (18) 荻野, 谷田, 北浦, 足立: 鐵と鋼, 57 (1971), 533.
- (19) 紅林: 電機製鋼, 67 (1996), 26.
- (20) K. Narita: Kobe Steel Eng. Rep., 7 (1957), 56
- (21) 内野, 大野, 矢野, 長谷川, 森川: 鐵と鋼, 76 (1990), 1380.