パーライト中のVC析出を利用した 非調質鋼の高強度化機構

大藤 善弘*・鳥塚 史郎*²・花村 年裕*²

Mechanism of Strengthening by Vanadium Carbide Precipitation in Pearlite in Microalloyed Steels

Yoshihiro DAITOH, Shiro TORIZUKA and Toshihiro HANAMURA

Synopsis : In microalloyed steel, industrial candidate for application to parts of automobiles, we investigated strengthening mechanism by vanadium carbide (VC) precipitation in the pearlite. The specimens, containing 0.1–0.65% carbon (C) and 0–0.4% vanadium (V), were quenched from 1200 to 650–550°C and kept at this temperature. The more V and the lower transformation temperature, the higher strength can be obtained. The maximum 0.2% proof strength is determined to be 1450 MPa for 0.65%C–0.4%V steel and 1200 MPa for 0.65%C–0.2%V steel. VC is found to precipitate at interphase boundaries between the austenite and the ferrite in the pearlite. When the transformation temperature is lowered, the VC size becomes finer and the precipitation density increases. These results suggest that the strengthening mechanism by VC is the Orowan-type. The amount of precipitation strengthening by VC was calculated by Ashby–Orowan equation. Both the calculated and the experimental results were determined to have good correlation. Strengthening mechanism by VC and that by pearlite lamellar would be competitive, however the amount of precipitation strengthening by VC in pearlite was close to that in ferrite.

Key words: microalloyed steel; vanadium carbide; interphase boundary precipitation; strengthening mechanism.

1. 緒言

自動車のエンジンや足回りに用いられる鍛造部品には、コスト削減の観点から熱間鍛造後の焼入れ・焼戻しを行わない非調質鋼が広く用いられている¹⁾。また燃費向上を図るために部品の軽量化が求められており、そのため部品の高強度化がますます求められている。

従来からフェライト・パーライト系の非調質鋼にバナジウム(V)を添加すると、熱間鍛造部品が高強度化することが知られている^{2,3)}。そのため、クランク、コンロッドなどの自動車部品用の非調質鋼にはV添加鋼がよく用いられており、0.2%を超えるVを添加した部品が実用化されている⁴⁾。また0.2%耐力（以降、YSと表記）が1000 MPa程度のデータも報告されている⁵⁾。そのため、さらなる部品の軽量化のためには、YSが1000 MPaを上回る強度が必要である。またVは高価な元素であるため、なるべく少ないV量で高い強度を出すことも求められている。

これらの課題を実現するためには、V添加による高強度化機構を理解することが重要である。V添加によって高強度化するのは、V炭化物(VC)がオーステナイトからフェライト変態、およびパーライト変態するときに、オーステ

ナイトとフェライトとの相界面で微細なVCが析出するためであることが知られている⁶⁾。

オーステナイトからフェライト変態するときの、VCの相界面析出については、VCの形状や析出機構が研究されてきた^{7,8)}。またパーライト組織を主体とする高炭素鋼についても研究が行われ、強度などの機械的性質だけでなく、相界面析出したVCのシート間隔や相界面の成長形態などについて報告されている^{7,9)}。しかし、VCの粒径や個数密度の定量化は、これまであまり行われてきていないため、VCの析出強化機構について十分には理解されていない。

以上を踏まえ、本研究の目的は、V添加鋼を用いて、焼入れ・焼戻しを行うことなくYS 1000 MPaを上回る強度を得ること、またそれになるべく少ないV量で得ることとし、そのための化学成分と熱処理条件について調査した。また高強度化の原因を解明するため、析出したVCの粒径、個数密度を定量化し、ポリゴナルフェライト中、およびパーライト中でのVCによる強化量と強化機構について考察した。

平成23年3月16日受付 平成23年5月18日受理 (Received on Mar. 16, 2011; Accepted on May. 18, 2011)

* (株)住友金属小倉、鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発研究体 (Sumitomo Metals (Kokura), Ltd., 1 Konomimachi Kokurakita-ku Kitakyushu 802-8686, “Fundamental Studies on Technologies for Steel Materials with Enhanced Strength and Functions,” Consortium of JRCM)

* 2 独立行政法人 物質・材料研究機構、鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発研究体 (National Institute for Materials Science, “Fundamental Studies on Technologies for Steel Materials with Enhanced Strength and Functions,” Consortium of JRCM)

Table 1. Chemical composition of steels (mass%).

Mark	C	Si	Mn	S	Cr	Al	V	N
10C-0V	0.08	0.66	1.13	0.015	0.40	0.026	0.00	0.0038
10C-2V	0.08	0.64	1.13	0.015	0.40	0.028	0.19	0.0045
10C-4V	0.09	0.65	1.14	0.015	0.42	0.029	0.41	0.0055
40C-0V	0.38	0.66	1.14	0.014	0.41	0.033	0.00	0.0040
40C-4V	0.39	0.66	1.16	0.014	0.42	0.034	0.41	0.0051
65C-0V	0.64	0.65	1.14	0.016	0.41	0.028	0.00	0.0032
65C-2V	0.64	0.65	1.14	0.014	0.41	0.034	0.20	0.0045
65C-4V	0.65	0.65	1.17	0.016	0.43	0.030	0.41	0.0040

2. 実験方法

化学成分についてはC量，およびV量の影響を明確化するために，Table 1に示す組成の鋼を溶解した。供試材は，真空溶解により50 kgインゴットに鑄造後，熱間鍛造によって $\phi 25$ mmの棒鋼にした後，焼準を施した。その焼準材から機械加工によって， $\phi 10$ mm $\times$ 130 mmLと $\phi 3$ mm $\times$ 10 mmLの試験片を作製した。熱処理は， $\phi 10$ mmの試験片については，熱間加工シミュレーター（富士電波工機製Thermecmascor-Z）で， $\phi 3$ mmの試験片については，熱処理シミュレーター（富士電波工機製Formascor-EDP）を用いた。熱処理条件は，真空中で室温から1200℃に60秒に加熱後，窒素ガスを用いて10℃/秒または20℃/秒の冷却速度で650～550℃まで冷却した後，その温度で600～1800秒間保持し，その後，室温まで放冷とした。この冷却中に変態が開始しないことを確認している。なお保持時間については，変態が完了する時間の2倍以内を目安とした。この試験片を組織観察，引張試験の各調査に供した。引張試験の形状は，平行部の直径を3.2 mm，長さを18 mmとした。

組織観察には光学顕微鏡，走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた。光学顕微鏡，およびSEM観察の試料はナイタールで腐食したものを，TEM観察の試料には機械研磨後，電界研磨によって薄片化したものを用いた。

3. 実験結果

Fig. 1に650℃，600℃，550℃のそれぞれの温度で等温保持したC量の異なる0.4% V鋼の光学顕微鏡写真を示した。650℃保持では，10C-4V鋼はほぼポリゴナルフェライト単相の組織，40C-4V鋼は少量の初析フェライトがあるパーライト主体の組織，65C-4V鋼はほぼパーライト単相の組織となった。10C-4V鋼は，650℃保持ではポリゴナルフェライト組織が主体であるが，保持温度が600℃，550℃と下がるに従って，ウィドマンステッテンフェライトやベイナイト組織が混在した。40C-4V鋼と65C-4V鋼の600℃保持材，550℃保持材の組織は，光学顕微鏡による観察では，650℃保持材と大きな差はなく，パーライト主体の組織に見えるが，上部ベイナイトとの区別は難しい

Fig. 1. Optical micrographs of 0.4% V-added steels holding at 650, 600 and 550℃.

Fig. 2. SEM micrographs of 0.4% V-added steels holding at 600 and 550℃.

ため，SEMによる観察も行った。Fig. 2に示すように，65C-4V鋼は550℃保持でもパーライト組織であったが，40C-4V鋼は，600℃保持ではパーライト組織であるが，550℃保持では上部ベイナイトが混在したパーライト組織になっていた。

Fig. 3に0.65% CでV量，および等温保持温度を変化させたときの引張試験におけるYSを示した。Fig. 3からわかるように，V量の増加，および等温保持温度の低温化に伴ってYSは増加した。また65C-4V鋼では最大でYS 1450 MPaが，65C-2V鋼では1200 MPaが得られた。次にFig. 4に0.4% C鋼での結果を示した。0.65% Cの場合には，650℃から550℃まで，保持温度が下がるに従ってYSが増加するのに対し，40C-4V鋼では600℃以下でYSは増加し

Fig. 3. 0.2% proof stress of 0.65% C steels holding at various temperatures.

Fig. 4. 0.2% proof stress of 0.4% C steels holding at various temperatures.

Fig. 5. 0.2% proof stress of 0.1% C steels holding at various temperatures.

なくなった。さらに Fig. 5 に示すように、0.1% C の場合、V 非添加鋼である 10C-0V 鋼では 650°C から 550°C まで、保持温度が下がるに従って YS が増加したのに対し、10C-4V では 650°C で YS はほぼ最大値に達しており、550°C では YS が減少していた。

Fig. 3~5 に示した結果から、0.4% V 鋼の結果のみを取り出して、Fig. 6 に示した。Fig. 6 からわかるように 650°C 保持では C 量の違いによる YS 差は 100~150 MPa とあまり大きくないが、低温になるに従って差が大きくなり、550°C 保持では 10C-4V 鋼と 65C-4V 鋼で 800 MPa を上回る差に

Fig. 6. 0.2% proof stress of 0.4% V-added steels holding at various temperatures.

Fig. 7. Stress-strain curve of 0.4% V-added steels holding at 550°C.

なっていた。このような結果になった原因を明らかにするために、0.4% V 鋼の 550°C 保持材を引張試験したときの応力-ひずみ曲線を Fig. 7 に示した。65C-4V 鋼が 1200 MPa を超える応力から降伏しているのに対し、40C-4V 鋼と 10C-4V 鋼は、YS よりも大幅に低い応力から降伏を開始していた。この結果は 40C-4V 鋼と 10C-4V 鋼の 550°C 保持材中に軟質な相が混在していることを示唆している。

さらに VC による析出強化量を同じ等温保持温度で熱処理した V 非添加鋼と V 添加鋼の 0.2% 耐力差として求めた。析出強化量を厳密に求めるためには、V 添加によるパーライトラメラ間隔の変化などのマトリックス組織の強度変化も考慮する必要があるが、等温保持温度 650~550°C の範囲では、V 添加によるパーライトラメラ間隔の変化は小さかったため、今回は V 添加によってマトリックス組織の強度は変化しないと仮定した。Fig. 8 は、その仮定のもとでの VC による析出強化量と等温保持温度の関係を示した図であり、65C-4V 鋼、40C-4V 鋼では析出強化量は 600°C 付近で最大となり、550~600 MPa に達している。また 10C-4V 鋼では 650°C 付近で最大となり、650°C 保持同士で比較すれば、高 C 鋼よりも析出強化量は大きかったが、550°C では大きく減少していた。

以上述べたように、最大の YS が得られる温度域、および VC による析出強化量が最大となる温度域が存在し、そ

Fig. 8. Effect of holding temperature on $\Delta\sigma$, difference between 0% V and 0.4% V-added steels in 0.2% proof stress.

れがC量によって異なった。Fig. 1とFig. 2に示した組織観察の結果から、40C-4V鋼の550°C保持では上部ベイナイト、10C-4C鋼の600°C、550°C保持ではウィドマンステッテンフェライトやベイナイト組織が混在していた。650°C保持材での組織であるパーライトやポリゴナルフェライト中にはVCが析出して高強度化に寄与しているのに対し、上部ベイナイトやウィドマンステッテンフェライト組織中にはVCがあまり析出していないため、軟質である可能性が高い。またC量の増加によって、VCが析出しないベイニテックな組織が生成し始める温度が低温側に移行するために、C量の増加によってYS、および析出強化量が最大となる温度域が低温側に移行した。

以上のことから、V添加鋼を有効に高強度化するためには、C量を増加することによってパーライト主体となる変態温度範囲を低温に拡大し、その温度域で変態させるとよいことがわかった。

4. 考察

Fig. 3~8に示したように、YSはC量、V量、および等温保持温度に大きく影響される。これにはVCの析出強化が大きく寄与していると考えられるため、VC粒を定量化し、析出強化機構について考察した。

さらに析出強化量を議論するためには、析出物であるVCの大きさ、析出密度を定量化する必要があるため、TEM観察を行った。Fig. 9は0.4% V鋼をTEMで観察したときの暗視野像であり、写真中の白い粒子は、VCの回折スポットを用いて結像させたものである。Fig. 9からわかるように、パーライト中のフェライトを観察している65C-4V鋼同士と比較すると、等温保持温度が高くなるに従い、VC粒は大きくなり、個数が減少していた。一方、65C-4V鋼とポリゴナルフェライト中を観察している10C-4V鋼を同じ保持温度で比較すると、Fig. 9に示した写真では10C-4V鋼のほうがVCの個数が多い。しかし、

Fig. 9. Dark field TEM images of 0.4% V-added steels holding at various temperatures. (a)–(c) were observed at pearlite region. (d) was observed at polygonal ferrite region.

Fig. 10. VC average diameter of 0.65% C steels holding at various temperatures.

10C-4V鋼では視野による個数の差が大きく、65C-4V鋼よりも個数が少ない領域もあった。ここで、TEM写真から析出密度を定量的に評価するためには、TEM試料の厚さを求める必要があるため、収束電子回折像を撮影して試料厚さを求めた。なお試料厚さは試料によって異なるが、40~120 nmの範囲だった。各試料について、各3視野を用いて画像解析によって、VCの直径と個数を求め、試料厚さを考慮することで、個数密度を算出した。パーライト中のフェライトを観察している0.65%C-V添加鋼についての定量化した結果をFig.10とFig.11に示した。

Fig.10はVCの平均直径であり、等温保持温度が低くなるに従って、平均直径は小さくなっていることがわかる。なお図中の点線は、65C-4V鋼について3視野の平均値を結んだ線である。またV含有量が少ないほうが、平均直径が小さい傾向が認められた。ここではVCの直径を求める際、VC各粒子の面積を求め、形状を真円と仮定した。またVCの析出密度は、等温保持温度が低くなるに従って、大きくなる傾向があったが、600°C以下ではほぼ飽和した。

Fig. 11. VC particle density of 0.65% C steels holding at various temperatures.

Fig. 12. Correlation between calculated and experimental precipitation strengthening by VC.

またV量を0.4%から0.2%に低減すると、析出密度もほぼ半減した。一方、10C-4V鋼については、ポリゴナルフェライト主体となる650°C保持材について、VC粒の定量化を行い、Fig.10とFig.11中に示した。65C-4V鋼の650°C保持材と比べると、平均直径が小さく、析出密度は大きかったが、その差はあまり大きくなかった。

以上のように求めたVCの平均直径と析出密度から、式(1)に示すAshby-Orowanの式¹⁰⁾を用いて、析出強化量を算出した。なお、 M はテイラー因子(2.0)、 G は母相の剛性率(83100 MPa)、 b はバーガースベクトル(0.25 nm)、 L はすべり面上での粒子間隔(すべり面上に正格子状に分布すると仮定)、 x はすべり面上での粒子直径とした。

$$\Delta\sigma = M \cdot 0.84(1.2 \cdot G \cdot b / 2\pi \cdot L) \cdot \ln(x/2b) \cdots \cdots (1)$$

Fig.12は式(1)から求めた析出強化量の計算値と、Fig. 8に示した実験値を比較したものであり、絶対値では大きく異なっていることがわかる。TEM観察結果から求めた、VCの平均直径、および析出密度から計算したVCの体積分率は、含有するすべてのVがVCとして析出した場合の1/5程度だった。Vは、VCとして析出しているだけでなく、フェライト中やセメンタイト中にも固溶していると考えられるが、VCの溶解度積から考えると、TEM観察結果から求めたVCの体積分率は少ない。したがって、実験値と計

Fig. 13. Estimations of precipitation strengthening by VC and lamella strengthening by cementite from difference of 0.2% proof stress.

算値で絶対値が異なる原因としては、TEM観察において、VC粒子の中でも特に微細なものが、暗視野で十分に結像できなかったこと、回折条件の違いによるVC粒子の数え落とし¹¹⁾などにより、粒子間隔を過小評価した可能性が考えられる。これらの過小評価の要因はすべての試料に共通すると考えられること、および計算値と実験値の間には一次の比例関係があり、Fig.12中に示した実験値/計算値=2.5の点線で、非常によい相関関係を示したことから、以下の議論を進めた。

VCによる析出強化機構がCutting機構であれば、VCの直径が小さくなる低い等温保持温度で、析出強化量が減少するはずであるが、そのような傾向は見られないことから、VC粒の直径が1~2 nmであってもCutting機構ではなく、Orowan機構で析出強化に寄与していると考えられる。また等温保持温度が高くなるに従って、VC粒の個数密度は減少するが、直径が大きくなるため、式(1)から求まる析出強化量はあまり減少せず、実測値の傾向と対応していた。一方、V量が0.4%から0.2%になった場合、VC粒の直径があまり変わらず、個数密度が減少するため、析出強化量が減少すると理解できた。

以上述べたように、VCの析出強化機構はCutting機構ではなく、Orowan機構であること、および析出強化には個数密度だけでなく粒子径の影響もあると推定されるため、析出強化量の予測にはAshby-Orowanタイプの式が適していることが明らかになった。

Fig.12では、VCによる析出強化量の計算値と実験値がよい相関関係を示したが、ポリゴナルフェライト中とパーライト中のVCとで析出強化量は同じであるか検証する必要がある。言い換えればパーライトラメラによる強化にVCの析出強化は単純に加算されるかを検討することとした。そこで、アシキュラーフェライトやベイナイトが生成しなかった650°C保持材で、0.1% C鋼と0.65% C鋼の0.2%耐力を比較した。Fig.13に示すように、10C-0V鋼と65C-0V鋼の差がパーライトラメラによる強化であり、0% V鋼と0.4% V鋼の差がVCの析出強化量と見なすことができ

る。Fig. 8に示すように、650°C保持材では、パーライト主体の組織となる40C-4V鋼、および65C-4V鋼の析出強化量は、フェライト単相主体の組織となる10C-4V鋼のよりも、数10~100 MPa小さかった。しかし、Fig.12に示したように、析出したVCの大きさ、析出密度を考慮すると、ポリゴナルフェライト中とパーライト中のVCの析出強化能は同等であると考えられる。

パーライトラメラによる強化機構については、まだ諸説があるが、0.2%耐力とラメラ間隔の関係はラメラ間隔の $-1/2$ 乗¹²⁾、および -1 乗¹³⁾で比較よく整理できるが、 $-1/2$ 乗の場合、ラメラ間隔が無量大での0.2%耐力が負になるのに対し、 -1 乗では正の値をとることから、 -1 乗が妥当との見解がある¹³⁾。ラメラによる強化量が -1 乗で整理されれば、析出強化量は粒子間隔の -1 乗で整理できることから、ラメラ強化と析出強化は同じ強化機構である可能性が高い。今回の調査に用いた等温保持材でのパーライトラメラ間隔は100~200 nm程度であるのに対し、VCのすべり面上での間隔は30~50 nm程度で、ラメラ間隔の $1/3 \sim 1/4$ 程度だった。したがって、もしもパーライトラメラとVCが転位の移動に対する障害物としての作用がまったく同じであれば、パーライト中のフェライトへのVCの相界面析出により、ラメラによる強化は大幅に減少すると考えられる。しかし実際には、ポリゴナルフェライト中とパーライト中のVCの析出強化能に大きな差はなかった。このようになる理由としては、式(1)のAshby-Orowanの式から推定されるように、析出物の大きさが強化量に影響するので、VCに比べてラメラセメンタイトの方が格段に大きく、強化に対する寄与が大きくあること、また形状もVCが粒状であるのに対し、ラメラセメンタイトは板状であることが、転位の運動に対する障害物として有効に作用すると推測される。以上のような理由から、今回調査した範囲であれば、VC粒子が微細分散していても、パーライトラメラによる強化量はほとんど減少しないために、見かけ上、VCによる析出強化とパーライトラメラによる強化は単純加算できたと考えられる。

5. まとめ

(1) V添加非調質鋼を高強度化するためには、V量を

増やすことと、パーライト主体の組織になる範囲内でより低温で変態させることが有効である。C量を高めることは、より低温までベイナイト組織の形成を抑制してパーライト主体の組織を得ることに有効で、それが高強度化に寄与する。

(2) 上記の知見に基づいて、550°C等温変態によって65C-4V鋼でYS 1450 MPa、65C-2V鋼でYS 1200 MPaが得られた。

(3) TEM観察結果からVC粒の定量化を行い、VCの直径が1~2 nmであっても析出強化機構はCutting機構ではなく、Orowan機構であること、析出強化量の予測がAshby-Orowanタイプの式で可能であることを明らかにした。

(4) パーライトラメラによる強化とVCによる析出強化は競合する可能性があるが、見かけ上、ポリゴナルフェライト中と、パーライト中のフェライトに相界面析出したVCの析出強化能は同等である。

本研究を考察するにあたり、東北大学金属材料研究所教授 古原 忠博士、助教 宮本吾郎博士から有益なアドバイスをいただきました。また本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの助成事業により実施する「鉄鋼材料の革新的な高強度・高機能化基盤研究開発研究体」の研究成果であることを記し、謝辞を表す。

文 献

- 1) H.Kojima: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 772.
- 2) S.Niwa, I.Machida, T.Katoh, N.Uehara and Y.Tanaka: *Denki Seiko (Electr. Furn. Steel)*, **53** (1982), 26.
- 3) I.Nomura, T.Katoh, Y.Hanai and T.Yamamoto: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 789.
- 4) N.Iwama, I.Nomura, M.Mori, M.Yano and T.Manabe: *Materia Jpn.*, **36** (1997), 622.
- 5) S.Ito, H.Yoshida and S.Isogawa: *Proc. 2004 Jpn. Spring Conf. for the Technol. of Plast.*, (2004), 357.
- 6) S.A.Parsons and D.V.Edmonds: *Mater. Sci. Technol.*, **3** (1987), 894.
- 7) A.T.Davenport and R.W.K.Honeycombe: *Proc. Roy. Soc. London*, **322** (1971), 191.
- 8) T.Suzuki and Y.Mishima: *Denki Seiko (Electr. Furn. Steel)*, **55** (1984), 131.
- 9) R.Hori, B.Poorganji, G.Miyamoto and T.Furuhara: *CAMP-ISIJ*, **21** (2008), 1367, CD-ROM.
- 10) T.Gladman: *Phys. Metall. Microalloyed Steels*, The Inst. of Mater., London, (1997), 52.
- 11) K.Yamada, K.Sato and H.Nakamichi: *JFE Tech. Rep.*, **13** (2006), 18.
- 12) W.Heller: *Rail Steels*, STP 644 ASTM, Philadelphia, (1979), 162.
- 13) A.R.Marder and B.L.Bramfitt: *Metall. Trans. A*, **7A** (1976), 365.