論 説

低合金鋼における Nb 炭窒化物の生成挙動

鈴木寿穂*, 森 広司*

Behavior of Formation of Large-sized Nb (C, N) Particles
in Nb-bearing Low Alloy Steel

Toshio Suzuki and Hiroshi Mori

Synopsis

An addition of niobium to steels is generally available for keeping the austenite grains fine and controlling abnormal grain growth at high temperature. However, it sometimes occurs the formation of large-sized niobium carbonitrides in the center of ingot. This formation of large-sized Nb (C, N) particles reduces the microalloying effect by niobium and is harmful to fracture toughness and fatigue strength.

Then three-sized ingots of 50kg, 150kg and 1.3t weight were cast and investigated with Optical Microscope, Electron Probe Micro Analyser (EPMA) and Transmission Electron Microscope (TEM) to study the behaviors of formation of large-sized Nb (C, N) particles. Results obtained are as follows;

- (1) Large-sized Nb (C, N) particles are not formed in molten steels.
- (2) They are formed in interdendritic regions during steel solidification.
- (3) Those quantities depend on cooling rate during solidification.

1. 結 言

冷間加工を施した低合金鋼に浸炭などの熱処理を施すと、その冷間加工率が大きい部分ほど、また熱処理の温度が高く処理時間が長い場合ほど、オーステナイト結晶粒が局部的に異常成長することがある。これは、結晶粒の再結晶および粒成長の駆動力となる歪みエネルギーや結晶粒界の界面張力などの分布が鋼材中において不均一な時、または Al 窒化物などの析出物による粒界移動抑止力が熱処理によって消滅した時に引き起こされる。

この現象は、部品歪み、靱性や疲労強度などの機械的強度の低下といった問題の原因になっている。

これらの対策として、微小で高温域でも安定な Nb, Ti, V などの炭窒化物粒子を鋼中に均一に分布させることによって、粒界の移動を抑制し、結晶粒の成長を遅らせる（ピン止めする）方法が広く用いられている。

Nb はこの pinning 効果を発揮する有力な結晶粒微細化元素の 1 つであるが、凝固時に偏析しやすく、また Nb 含有鋼は数十 μm の共晶状の大型 Nb (C, N) 晶出物が発生する¹⁾といった問題を抱えている。大型 Nb (C, N) 晶出物の生成は、Nb の結晶粒粗大化抑制効果を消失させ、機械的強度

1994年11月7日受付

*大同特殊鋼㈱技術開発研究所

を大きく低下させることが知られており²⁾, 大型炭窒化物を固溶させるための長時間熱処理は実用的でないことから, Nb 添加鋼の製造においては大型 Nb (C, N) 晶出物の生成を防止することが重要な課題である。

そこで, 各種実験を行い Nb 添加鋼における大型 Nb 炭窒化物の生成挙動を調査した。

2. 調査方法

2.1 供試鋼塊の製造

今回, 浸炭処理鋼の最も一般的な鋼種である SCr 420 に Nb を添加した供試鋼塊を製造し, Nb (C, N) 晶出物の生成状況を調査した。溶解は 50 kg 高周波大気誘導炉, 150kg 高周波真空誘導炉, 4t 電気炉で行い, それぞれ所定の成分に調整した後に, 50kg (上注ぎ法), 150kg (上注ぎ法), 1.3 t (下注ぎ法) 鋼塊用の鑄型に鑄込んだ。Table 1

に供試鋼の化学成分, Table 2 に鑄型形状を示す。

2.2 溶鋼中晶出物の調査

溶製段階～鑄型内での晶出物の生成状況を調査するため, 50kg 高周波大気誘導炉では溶鋼中に Nb を添加した直後 (溶鋼温度は 1883K) および Nb 添加後 30 分保持した後 (溶鋼温度は 1908K) の炉内から, また 1.3t 鋼塊製造時は鑄込み前の取鍋内 (溶鋼温度は 1845K) および鑄込み後凝固完了前の鑄型内から, 溶鋼分析用吸引サンプル (ϕ 9 mm $\times$ 100mm) を採取した。サンプルは採取直後に水冷し, 1 サンプルから 3 個のミクロ組織観察用試料を作成して, 光学顕微鏡 (倍率: 400 倍) による晶出物の観察を行った。

2.3 鋼塊内生成物 (晶出物) の調査

晶出物の定量調査としては, 鑄造後の各鋼塊 Middle 部の表層～中心部からミクロ組織観察用のサンプルを切り出し, 被検面: 10mm $\times$ 10mm

Table 1. Chemical compositions (mass %).

No.	C	Si	Mn	S	Cr	Nb	N	Ingot (kg)
1	0.218	0.16	0.87	0.020	1.25	0.029	0.020	50
2	0.210	0.20	0.80	0.003	1.01	0.035	0.020	50
3	0.197	0.19	0.75	0.016	1.07	0.083	0.025	50
4	0.210	0.24	0.80	0.018	1.17	0.100	0.008	50
5	0.200	0.23	0.78	0.018	1.05	0.170	0.017	50
6	0.199	0.14	0.79	0.018	1.12	0.195	0.030	50
7	0.220	0.15	0.79	0.026	1.11	0.280	0.009	50
8	0.210	0.23	0.87	0.019	1.13	0.330	0.008	50
9	0.200	0.21	0.87	0.017	1.06	0.320	0.019	50
10	0.200	0.19	0.78	0.017	1.22	0.320	0.025	50
11	0.200	0.20	0.78	0.002	1.01	0.025	0.021	150
12	0.199	0.27	0.84	0.016	1.00	0.030	0.024	1300

Table 2. Dimensions of ingots mold.

Mold	Shape of cross section	Ingot weight (kg)	Size of ingot (mm)		Height (mm)
			Top	Bottom	
13A	□	1300	435	319	1215
A13	○	150	189	169	730
A05	○	50	150	125	380

の試料を作成した後、光学顕微鏡による晶出物観察とともに画像処理装置（倍率：400倍）を用いてその全域における晶出物面積率を測定した。

また観察された晶出物を EPMA (X 線マイクロアナライザー) によって定性分析を行い Nb, C, N などの分布状況を調査した。

2.4 鋼塊内生成物の成長挙動調査

1.3t 鋼塊内で観察された数十 μm の生成物（後述する）が凝固後の冷却過程で発生する可能性があるか調査するため、生成物の少なかった 50kg 鋼塊からサンプルを切り出して 1073~1373K の各温度で 10 時間保持・水冷後、抽出レプリカ試料を作成して TEM（透過型電子顕微鏡）観察を行った。またランダムに 15000 倍の倍率で 10 視野写真撮影し、その観察視野内における Nb (C, N) と推定される生成物の面積率および平均粒子径を画像処理装置を用いて測定した。

3. 調査および解析結果

3.1 溶鋼中における晶出物

1.3t 鋼塊 Middle 部の中心部に生成した大型晶出物を Fig. 1 に示す。また溶鋼中から採取したサンプルの代表例として、1.3t 鋼塊製造時に鑄型内から採取した溶鋼分析用吸引サンプルの光学顕微

鏡（倍率：400倍）による観察結果を Fig. 2 に示す。Fig 1 に示したような大型の晶出物は観察されず、MnS と推定される微小な球状晶出物が若干見られる程度であった。

一般的に Nb 添加鋼で問題となる大型晶出物は数十 μm のサイズで共晶状に生成しているが、それらの晶出物が溶鋼サンプル中に確認できなかったことは、晶出物の生成時期がサンプル採取以降の凝固過程であることを示唆している。

溶鉄中における Nb と C, Nb と N の平衡関係は、不破ら³⁾、森田ら⁴⁾によって次の(1)~(4)式が報告されている。

$$\underline{\text{Nb}} + \underline{\text{C}}(\text{sat}) = \text{NbC}(\text{s}) \cdots \cdots \cdots (1)$$

$$\log[\% \text{Nb}] [\% \text{C}] \text{ sat} = -4,840/T + 3.73 \cdots (2)$$

$$\underline{\text{Nb}} + \underline{\text{N}} = \text{NbN}(\text{s}) \cdots \cdots \cdots (3)$$

$$\log a_{\text{Nb}} \cdot a_{\text{N}} = -11,100/T + 5.78 \cdots \cdots (4)$$

(2), (4)式から添加元素の相互作用⁵⁾を考慮したとしても、Fig. 3, Fig. 4 に示したように溶鉄中の Nb, C, N の溶解度は十分大きく、Nb, C, N は溶鋼中に溶けこみ、Nb 炭化物、Nb 窒化物は晶出しないと考えられる。

すなわち前述した溶鋼サンプルの観察結果と良い対応を示している。

Fig. 1. Microstructure of eutectic Nb (C, N) in 1.3t ingot.

Fig. 2. Microstructure of molten steel sampled from mold during casting.

Fig. 3. Effect of niobium on solubility of carbon for reaction $\text{NbC(s)} = \text{Nb} + \text{C}$.

Fig. 4. Effect of niobium on solubility of nitrogen for reaction $\text{NbN(s)} = \text{Nb} + \text{N}$.

3.2 大型晶出物の生成状況

3.2.1 大型晶出物の組成

Fig. 5に1.3t鋼塊Middle部の中心部に生成した大型晶出物のEPMAによるmapping像の一例を示す。解析結果の要点は以下のとおりである。

- (1) Nbが観察面中央で3方向から交差しているのに対応するようにC, Nもほぼ同様の分布を示しており、晶出物はNb(C, N)と推定される。
- (2) Alは観察視野内において偏析などは見られず、ほぼ均一な分布をしている。
- (3) CrはNb, C, Nの周辺部において濃化が認められる。

Fig. 6. Relation between area ratio of eutectic Nb(C, N) and distance from surface of ingots.

Fig. 7. Relation between area ratio of eutectic Nb(C, N) and cooling rate.

3.2.2 鋼塊形状別晶出物の分布

Fig. 6に50kg, 150kg, 1.3tの各種鋼塊Middle部における表層からのNb(C, N)晶出物面積率を光学顕微鏡および画像処理装置(倍率: 400倍)を用いて測定した結果を示す。1.3t鋼塊の場合、Nb(C, N)晶出物は鋼塊中心部になるほど多く生成しているのがわかる。

次に、晶出物の面積率を求めた同一試料の凝固組織から2次デンドライトアームスパーシングを求め、鈴木らの式⁹⁾から算出した各部位における固液共存域(凝固温度範囲)の平均冷却速度とNb(C, N)晶出物面積率との関係を求めた。その結果をFig. 7に示す。Nb(C, N)晶出物量は固液

Fig. 5. EPMA images of eutectic Nb (C, N).

共存域の冷却速度に依存していることがわかる。

すなわち、Nb (C, N) 晶出物量を低減するためには凝固時の冷却速度が重要なポイントの一つとなる。

3.3 Nb 炭窒化物の成長挙動

Nb 炭窒化物の分布及び形状は結晶粒粗大化抑制に大きく影響し、鋼材の諸特性を左右する重要な因子の一つである。Nb 炭窒化物の析出挙動に及ぼす鍛造後の熱履歴および加工の影響に関する研究は、今までにもいくつか報告されている^{7)~11)}が、本研究と同一成分系の鋼種で調査・研究した事例はない。そこで、1.3t 鋼塊で観察された大型生成物の起源を推定するため、本供試鋼を用いて Nb 炭窒化物の成長挙動を調査した。

Fig. 8 に鍛放しままの50kg 鋼塊中心部に存在する生成物を TEM (透過型電子顕微鏡) で観察した結果を示す。Nb(C, N) は黒く球状に、AlN は黒く角形に析出しており、灰色に見えるのはセメントタイトである。いずれにしろ Nb (C, N) は非常に微細 (数十 nm のオーダー) で1.3t 鋼塊で観察されたような数十 μm の大型の Nb (C, N) は生成していない。

Fig. 8. Micrograph of Nb (C, N) precipitates ($\times 15,000 \times \frac{3}{4}$).

そこで50kg 鋼塊から切り出したサンプルを1073~1373Kの各温度で10時間保持・水冷して、Nb (C, N) の成長挙動を調査した。熱処理後の試料は TEM で観察し、Nb (C, N) と推定される生成物の面積率および平均粒子径を画像処理装置を用いて測定した。

Fig. 9 に Nb (C, N) の面積率と保持温度の関係、Fig. 10 に Nb (C, N) の平均粒子径と保持温度の関係を示す。高温熱処理により Nb (C, N) の顕著な成長は認められず、非常に安定であることがわかる。

以上より、鋼塊内で観察された大型の Nb (C, N) は凝固後の固相からの析出物ではなく、凝固過程で固-液相間における溶質元素の再分配に伴う濃化溶鋼から晶出した生成物と考えられる。

4. 考 察

4.1 Nb(C, N) 晶出の冷却速度依存性について

Fig. 7 に示したように Nb (C, N) の晶出量は固液共存域の平均冷却速度の遅い部分で顕著に増加している。これは、晶出の機構が凝固時の溶質の

Fig. 9. Relation between area ratio of Nb (C, N) precipitates and aging temperature.

Fig. 10. Relation between average radius of Nb (C, N) precipitates and aging temperature.

Fig. 11. Calculation of Nb solute enrichment.

濃化現象やマイクロ凝固組織と深く関連していることを示唆している。すなわち、平均冷却速度が遅い場合、デンドライトアーム間隔が大きくなり、デンドライト樹間での濃化現象が助長され、最終凝固部においては溶解度以上に Nb などが濃化して晶出物が形成されるものと考えられる。

そこで、凝固過程における溶質元素の濃化現象について検討した。

4.2 凝固過程における溶質元素の再分配

Fig.11 に Ueshima ら¹²⁾と同様の手法を用いて、溶質元素の再分配および拡散を考慮して、直接差分法によって計算した Nb のデンドライト樹間における濃化挙動を示す。同図は凝固直前の様子を示しており、Nb が最終凝固部であるデンドライトアームの中間点において著しく濃化される可能性のあることがわかる。

このような濃化はマクロ偏析部や凝固時に溶鋼供給が不十分なために洗浄効果の得られなかったデンドライト樹間部などにおいて発生しやすく、マイクロ偏析として鋼塊の中心部に多く観察される。また、濃化の程度は凝固組織に大きく影響されると考えられるので、凝固組織を微細化することによって低減できる可能性がある。

5. ま と め

Nb 添加鋼において、Nb (C, N) の形成される時期・条件について検討した。得られた結果を要約すると次のようになる。

(1)溶製過程および鋳型内から採取したサンプル中には大型の Nb (C, N) は観察されなかった。

(2)大型の Nb (C, N) の近傍で Cr などの濃化が認められ、Nb (C, N) 生成量が凝固温度範囲での冷却速度に依存していることから、Nb(C, N)

は凝固時にデンドライト樹間に晶出したと考えられる。

(3)大型の Nb (C, N) の晶出量を低減するには凝固時の冷却速度を上げる必要がある。

(文 献)

- 1) 山田人久, 桜井 隆, 竹之内朋夫, 岩波義幸: 鉄と鋼, 73 (1987), 107
- 2) N. P. Lyakishev, N. A. Tulin and Yu. L. Pliner: Niobium in Steels and Alloys (1985), CBMM
- 3) 不破 祐, 日野光元, 野間文雄: 学振第19委員会, No.10131 (昭和53年9月)
- 4) 森田善一郎, 蜂須賀邦夫, 岩永祐治, 足立彰: 日本金属学会誌, 35 (1971), 831
- 5) 学振製鋼第19委員会: 製鋼反応の推奨平衡値 (改訂増補), 昭和59年11月
- 6) 鈴木 章, 長岡 豊: 日本金属学会誌, 33 (1969), 658
- 7) 赤松 聡, 村松義一, 瀬沼武秀, 矢田 浩, 石川信二: 鉄と鋼, 75 (1989), 81
- 8) 赤松 聡, 瀬沼武秀, 長谷部光弘: 鉄と鋼, 78 (1992), 102
- 9) 小林 洋, 自在丸二郎: 日本金属学会誌, 40 (1976), 828
- 10) I. Weiss and J. J. Jonas: Metall. Trans. 10A (1979), 831
- 11) 盛 利貞, 藤田清比古, 山口 紘: 鉄と鋼, 50 (1964), 41
- 12) Yoshiyuki Ueshima, Syuzo Mizoguchi, Tooru Matsumiya and Hiroyuki Kajioka: Metall. Trans. 17B (1986), 845