Nb 添加した炭素鋼の析出温度域と強度の関連について*

西 田 和 彦**

Kazuhiko Nishida : On the Relationship between the Tensile Properties and Precipitation Temperature of a Nb-bearing Carbon Steel. The effect of austenitizing temperatures of 900°C to 1250°C and isothermal holding at 900°C after the solution treatment at 1250°C on the mechanical properties of a Nb-bearing carbon steel were studied. Electron microscopic observations by the replica method, optical microscopic observations and analysis of Nb contents in the residues extracted by 1:1 HCl were carried out on some of these specimens. The results obtained are as follows :

(1) The tensile strength after air cooling increases with increasing austenitizing temperature above 1100°C. This probably is the result of strengthening of the ferrite matrix due to the precipitation of fine NbC (N) .

(2) The tensile strength of Nb-steel decreases sharply with increasing holding time at 900°C after the solution treatment and reaches nearly the same strength as the strength of C-steel. This variation in tensile strength corresponds well to the Nb content in the residues extracted by 1:1 HCl. The localized distribution of NbC (N) suggests that the precipitation occurred at the original austenite grain boundary, twin boundary, stacking fault or dislocation. Retempering of the steel which became nearly the same strength as C-steel shows no secondary hardening between 500°~700°C and decreases with increasing tempering temperature.

The above results suggest that the Nb dissolved in solution over the austenitic range precipitates during or after transformation as fine NbC (N) precipitates coherent with the ferrite matrix and contribute to the increase in tensile strength.

(Received May 12, 1969)

** 住友金属工業株式会社中央技術研究所 (Central Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Amagasaki)

* 1966年4月本会東京大会にて発表,なお一部は1966年度炭化物研究会に発表し両者をまとめたものである

I. 結 言

炭素鋼にある種の微量元素を添加することによってオーステナイト結晶粒度を微細化したり、微細分散した析出物により鋼の強度を上昇する試みはすでに多く行なわれており、Nb, V, Tiなどを添加した高張力鋼板はその例である。これらの元素はいずれも強い炭(窒)化物形成元素であり、顕著なオーステナイト結晶粒微細化作用をも有している。そこでこれらの元素による強化作用については結晶粒度、析出機構、析出温度域などの面から種々の検討が加えられている。結晶粒度の影響に関しては、すでに Morrison⁽¹⁾ または今井ら⁽²⁾の報告によっても明らかなように、Nbの炭(窒)化物がオーステナイト域で固溶を開始すると考えられる $\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 以上から空冷したものでは降伏強さと(フェライト結晶粒径)^{1/2}の間に認められる Petch の関係を満足せず、同一フェライト結晶粒径では炭素鋼に比べて高強度側にずれることが知られている。Nb 処理鋼についてしばしば観察される点列の析出物に関連して Nb の炭(窒)化物の析出機構についても谷野⁽³⁾または Gray ら⁽⁴⁾によってモデルが提案されている。析出温度域あるいは析出量と強度との関連についても Woodhead⁽⁵⁾, Meyer⁽⁶⁾らの報告がある。Woodhead らは固溶化処理した Nb 添加鋼を $830^{\circ}\sim 600^{\circ}\text{C}$ の塩浴に焼入れ恒温保持を行ない、Nb 炭(窒)化物がオーステナイト域でも析出しうること示した。そしてこのように恒温保持中すなわちオーステナイト域中で析出した Nb 炭(窒)化物は、変態後のフェライト中においても微細分散強化の働きがあるとしている。

以上に記したように Nb 添加鋼の強化機構については、Nb 炭(窒)化物の析出温度域とも関連して徐々に明らかにされつつある。しかし上記 Woodhead らの報告は示唆に富む反面、加熱温度が α, γ 共存域であり、また析出形態についても再検討の余地があると考えられる。これらの疑問を明らかにするために Nb 炭(窒)化物の析出温度域と強度の関連性をとくにオーステナイト域での析出を中心に検討を行なった。

II. 実 験 方 法

1. 供 試 鋼

供試鋼の化学成分を Table 1 に示す。比較材としての炭素鋼とそれに Nb を添加した鋼を 100 kg の高周波溶解炉で溶製し、鍛造および圧延によって厚さ 12 mm 巾 140 mm の板にした。

Table 1 Chemical composition of steels studied

	C	Si	Mn	Nb
Nb steel	0.13	0.16	0.31	0.05
C steel	0.12	0.18	0.33	—

2. 実 験 方 法

焼準温度の影響をみるために $900^{\circ}\sim 1250^{\circ}\text{C}$ に各 1 時間保持空冷の処理を行ない、引張り試験およびフェライトの硬さをヴィッカーズ微小硬度計で測定した。固溶化後オーステナイト域恒温保持による Nb 炭窒化物の析出の影響をみるために、 1250°C で 1 hr 固溶化処理後 900°C で $5\sim 6000$ 分保持し空冷した。また固溶化後 900°C で保持し空冷した試料の一部については、 $500^{\circ}\sim 700^{\circ}\text{C}$ での再焼もどしを行ない引張り試験を行なった。一部の試料については 1:1 塩酸による抽出残渣中の Nb の定量、光学顕微鏡または電子顕微鏡観察を行なった。電子顕微鏡直接観察用の薄膜は 12 t の板を切削し厚さ 1 mm にしたものを $\text{H}_2\text{O}_2(94) + \text{HF}(6)$ の混液で 0.15 mm の厚さまで化学研磨し、その後リン酸+クロム酸の混液で電解研磨し作成した。Nb 炭(窒)化物の細粒化作用をみるために、 900°C 恒温保持空冷材を真空中で $900^{\circ}\text{C} \times 15$ 分加熱し酸化法によるオーステナイト結晶粒度を測定し、さらに同一試料についてフェライト結晶粒度を測定した。粒度の測定はリニアルアナリシスを行ない最低 50 粒子以上の平均を求めた。

なお変態点の測定は Leitz 熱膨張試験機を用いた。

III. 実 験 結 果

Fig. 1, 2 に炭素鋼および Nb 鋼の空冷後の引張り強さにおよぼすオーステナイト化温度の影響を示す。炭素鋼では

Fig. 1 The effect of austenitizing temperature on the tensile properties after air cooling

- (1) W.B. Morrison and J.H. Woodhead: J. Iron Steel Inst., **201** (1963), 43.
- (2) 今井, 庄野: 鉄と鋼, **54** (1968), 1343.
- (3) 谷野: 鉄と鋼, **52** (1966), 794.
- (4) J.M. Gray and R.B.G. Yeo: Trans. ASM, **61** (1968), 255.
- (5) J.M. Gray, D. Webster and J.H. Woodhead: J. Iron Steel Inst., **203** (1965), 812.
- (6) L. Meyer et al: Stahl u. Eisen, **88** (1968), 309.

オーステナイト化温度の影響はほとんど認められず、降伏強さはオーステナイト化温度の上昇とともにむしろ下がり気味であり、フェライト結晶粒の粗大化を示唆している。Nb 鋼ではオーステナイト化温度の影響は非常に顕著であ

Fig.2 The effect of austenitizing temperature on the tensile properties after air cooling

り、Nb炭(窒)化物の固溶開始温度に対応すると考えられる1100°C以上になると、空冷後の強さは顕著に上昇する。引張り強さの顕著な上昇に対応してフェライトの微小硬度も顕著な上昇を示している。このことはNb鋼の強度上昇が単にNb添加によって誘発されるベイニティックな組織によるのではなく、地のフェライトそのものも強化された結果であることが考えられる。すなわち地鉄中へのNb炭(窒)化物の均一な分散析出による強化を示唆している。Nbの炭(窒)化物がほとんど固溶しないと考えられる900°C~1000°C付近の炭素鋼とNb鋼の強度を比較すると、知られるように引張り強さに比し降伏強さの方にNb鋼の強化作用が認められる。このことはNb鋼に顕著な細粒化作用の存在することを示している。

Table 2 に供試鋼の変態点を示す。この表より知られるように加熱あるいは冷却のいずれの場合も、874°C以上では完全なオーステナイト

Table 2 Transformation temperature of steels studied

Steel	Transformation temperature			
	Heating*		Cooling**	
	Ac ₁	Ac ₃	Ar ₃	Ar ₁
Nb Steel	722	874	811	668
C Steel	718	865	834	665

* heating rate r.t.~700°C 10°C/min

700°C~900°C 5°C/min

** cooling rate 40°C/min

Fig.3 The change of tensile strength with isothermal holding time at 900°C after heating at 1250°C for 0.5 hr

(a) 1250°C→900°C×5 min A.C.

(b) 1250°C→900°C×5 hr A.C.

(c) 1250°C→900°C×25 hr A.C.

(d) 1250°C→900°C×100 hr A.C.

Photo.1 Optical microstructure of Nb steel isothermally kept at 900°C after 1250°C heating

単相である。これを参考として 1250°C で固溶化後、完全オーステナイト域である 900°C の鉛浴に急冷し、恒温保持空冷を行なった場合の引張り性質の変化を Fig. 3 に示す。炭素鋼の強さは 900°C の恒温保持によってほとんど変化しないが、Nb 鋼では保持時間とともにはじめは徐々に強さが減少し、300 分保持付近で急激に減少し 20 時間をすぎるとほぼ炭素鋼と同程度の強さを示すようになる。Nb 鋼にみられるこのようなオーステナイト域恒温保持による強さの減少は、Nb 炭(窒)化物の析出、とくに析出温度域と密接な関連があるものと考えられる。すなわちオーステナイト域ですでに析出している Nb の炭(窒)化物は、変態後の地鉄フェライトとは整合性を欠くがゆえに、強化に対する効果はあまりないものと考えられる。

Photo. 1, 2 に固溶化後 900°C で恒温保持空冷を行なった場合の光学顕微鏡組織の変化を示す。炭素鋼の場合には当然のことながら組織的な差はない。Nb 鋼の場合には 900°C × 5 分保持空冷の組織では、Nb 鋼にしばしば観察されるベニティックな組織が認められるのに対して、900°C × 25 時間保持を行なったものでは、炭素鋼の組織と類似の組織を示す。このように光学顕微鏡組織的にも Nb 鋼の場合オーステナイト域恒温保持の影響が明確に認められる。

それではこのようなオーステナイト域で析出させた Nb の炭(窒)化物が、どのような分布の仕方をしているのであろうか。その点を明らかにするために 900°C × 1~10 時間保持したものについて、抽出レプリカ法による電子顕微鏡観察を行なった。その結果を Photo. 3 に示す。析出物の析出位置としては点、線、面の各種欠陥が考えられる。高温であり、また結晶構造が fcc であることを考慮すれば転位あるいは双晶面、積層欠陥、結晶粒界などへの析出が予想される。実際そのようなところに析出したと思われるものが認められる。Photo. 3(a) はオーステナイト結晶粒界に析出したもの、あるいは特

定の面欠陥あるいは少傾角粒界に析出したのではないかと考えられるものである。Photo. 3(b) は転位線上あるいは双晶境界上に析出したと考えられるもの、Photo. 3(c) はもとのオーステナイト結晶粒界あるいは面欠陥上への析出を示唆するもの、Photo. 3(d) は変態後のフェライト結晶粒界を横切って析出している例を示した。以上の写真による析出状態からも知られるように、少なくとも本実験で観察した

(a) 1250°C → 900°C × 5 min A.C.

(b) 1250°C → 900°C × 100 hr A.C.

Photo. 2 Optical microstructure of C-steel isothermally kept at 900°C after 1250°C heating

(a) 1250°C → 900°C × 10 hr A.C.

(b) 1250°C → 900°C × 10 hr A.C.

(c) 1250°C → 900°C × 10 hr A.C.

(d) 1250°C → 900°C × 1 hr A.C.

Photo. 3 The distribution of NbC (N) precipitated during isothermal keeping in austenitic range

限りでは、Nb の炭(窒)化物が一つずつばらばらに分散して析出していることは少なく、大抵の場合数個がならんで析出しており、それを拡大して観察すると Photo.4 に示すごとくである。当然のことかも知れないが変態後の転位とは特別の関係は認められないようである。

Photo.4 Precipitation of NbC (N) in the austenitic range

IV. 考 察

以上に記したように Nb 鋼の場合、固溶化後比較的低温のオーステナイト域にて恒温保持を行なうと、引張り強さは著しく減少し炭素鋼の引張り強さに近づく。このことはオーステナイト域で析出した Nb の炭(窒)化物はいわゆる析出硬化作用を示さないことを示唆していると考えられる。この点を明らかにするために、1250°C で固溶化処理後 900°C の鉛浴に急冷し、5 分または 30 時間保持空冷後 500°C ~ 700°C で焼もどしを行なった場合の引張り強さの変化を Fig.4 に示す。900°C で 5 分保持したもので、900°C での析出はほとんどなく、したがって全含有 Nb 量のう

Fig.4 Effect of keeping time at 900°C on the tempered strength

ち大部分は固溶状態にあると考えられ、この場合には 2 次硬化が 600°C 付近に認められる。一方 900°C で 30 時間保持したものでは、900°C で大部分が析出してしまふ結果、析出硬化を示さず、焼もどし温度とともに引張り強さはむしろ減少する。

このように引張り強さからは明らかに Nb の炭(窒)化物の析出が関与していると考えられる結果が得られたのでつぎに、分析上種々の問題点は残されているようであるが、900°C 恒温保持を行なった試料の一部について、1:1 塩酸による抽出残渣中の Nb の定量を行なってみた。その結果を Fig.5 に示す。900°C × 5 分保持ですでに全 Nb 含有量

Fig.5 The change of insoluble Nb content with isothermal holding time at 900°C after heating at 1250°C for 0.5 hr

のうち 20% が不溶 Nb として得られているが、これは固溶化温度 1250°C で未固溶のままで残留した Nb の炭(窒)化物である。したがって 20% 以上不溶 Nb が増加した場合、900°C 恒温保持中に析出した Nb の炭(窒)化物と考えてよいであろう。そのように考えると 900°C × 30 分保持付近で析出がはじまり、その後 300 分保持でかなり大量の析出が認められ、600 分付近でほぼ析出を完了する。最終の析出 Nb 量が 100% とならないのは、分析上の問題あるいは理論的にもわずかではあるが存在する、900°C での固溶 Nb によるものと考えられる。この不溶 Nb 量の変化は、さきの Fig.3 に示した引張り強さの変化とよく対応している。このようにオーステナイト域で析出した不溶 Nb 量と引張り強さがよく対応することは、逆にいえばオーステナイト域で恒温保持中に析出した Nb 量とオーステナイト域で恒温保持中に減少した引張り強さの間に、なんらかの関連があるものと考えられる。そこでこの恒温保持中における引張り強さの減少量と恒温保持中に炭(窒)化物として析出した Nb 量の関係を見ると、Fig.6 のとおりである。同様の処理を行なった Nb を含有する各種低合金鋼のデータの併記した。900°C × 5 分保持の引張り強さ(たて軸)または析出 Nb 量(よこ軸)を基準として示した。析出 Nb 量とともにかなり急激な強さの低下が認められる。Fig.2 に示したオーステナイト化温度の影響についても同様な考え方で、この場合にはよこ軸に 900°C を基準としてそれ以上の温

度になったために増加した固溶 Nb 量を、たて軸に 900°C を基準としてそれ以上の温度になったために上昇した降伏強さ (または 0.2% 耐力) をとった (Fig. 7). この場合にも固溶 Nb 量の増加に伴って降伏強さは急激に上昇する. Fig. 6 と Fig. 7 を比較すると知られるように固溶または析出 Nb 量と降伏強さの変化とはよく対応している. 通常われわれが Nb 鋼の強化を考える場合には, total Nb 量について $2 \text{ kg/mm}^2/0.01\%$ Nb 程度の強度上昇があるものと考えているが, 厳密には Fig. 6 または Fig. 7 に示すように, 現にオーステナイト域で固溶している Nb 量をもって, その強度上昇を考えるのが正当であると考えられる.

つぎにこのようにオーステナイト域にて析出させた Nb

Fig. 6 The relation between the decrease in yield strength and the precipitated Nb content during isothermal holding at 900°C after 1250°C heating

Fig. 7 The relation between soluble Nb content and the increase in yield strength

炭(窒)化物が, Nb 鋼のオーステナイト結晶粒の微細化作用に対してどのような働きがあるかをみるために, 固溶化後 900°C で恒温保持後空冷したものについて, さらに 900°C × 30 分 (真空中 15 分および酸化させるため空気を導入して 15 分) の処理を行ない, そのときのオーステナイト結晶粒度と空冷後のフェライト結晶粒度を調べた結果を Fig. 8 に示す. 900°C での恒温保持によってオーステナイト結

Fig. 8 The relation between isothermal holding time and ferrite grain size

晶粒度およびフェライト結晶粒度は, 粗大化する傾向が認められる. しかし 900°C × 100 時間保持後においても Nb 鋼のオーステナイト結晶粒径またはフェライト結晶粒径は, 炭素鋼の結晶粒径に比べてやや細粒を示している. オーステナイト結晶粒度を規定する因子としては, 従来からよくいわれているように, $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態の核発生位置と結晶粒成長の抑制作用の二つが問題となるが, Nb 鋼の場合顕著なオーステナイト結晶粒の成長抑制作用のあることは, すでに大森によって報告されている⁽⁸⁾. 単純な加熱試験においても Nb 鋼のオーステナイト結晶粒径は 1000°C 付近まであまり変化しない⁽⁹⁾ことから知られるように結晶粒成長抑制作用が Nb 鋼の特徴であると考えられる. その場合 Nb の炭(窒)化物はできるだけ微細かつ均一に分散していることが重要である. この点を考えるならばオーステナイト域恒温保持によって析出したものは, 比較的大きくしかも局在した析出状態を示すために, 結晶粒成長に対する抑制作用が減ずるものと考えられる.

Fig. 9 に本実験で得られたオーステナイト結晶粒径と,

Fig. 9 Relation between austenite grain size and ferrite grain size

(8) 大森: 金属学会誌, **30**(1966), 1164.

(9) 三好, 邦武, 岡田, 西田: 鉄と鋼, **53**(1967), S 464.

フェライト結晶粒径の関係を示す。一部他のデータも併記したが両者の間に直線関係が認められる。

V. 総 括

Nb 添加した炭素鋼の析出温度域と強度の関連を調べた結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) オーステナイト化温度が 1100°C をこえると空冷後の引張り強さは上昇し、その強度上昇の原因はベイニティックな組織のみによるのではなく、地のフェライト硬度の上昇からも知られるように、フェライト中に均一に微細分散した Nb 炭(窒)化物による析出硬化と考えられる。

(2) Nb 鋼を固溶化後 900°C で恒温保持を行なうと強度は大巾に減少し、炭素鋼と同程度の引張り強さを示す。このように大巾に強度低下したものを 500°~700°C で再焼もどしを行なうと 2 次硬化を示さなくなり、焼もどし温度とともに強度は減少する。

(3) 900°C 恒温保持を行なった一部の試料について、

1:1 塩酸による抽出残渣中の Nb の定量を行なった結果は、引張り強さの変化とよく対応する。

(4) 以上の結果とオーステナイト化温度の上昇による強度の変化と固溶 Nb 量の間関係がよく対応することより、オーステナイト域で固溶した Nb が、 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ の変態途中または変態後に Nb の炭(窒)化物として微細に地鉄と整合な形で析出し、空冷後の引張り強さに寄与するものと考えられる。

(5) またオーステナイト域で析出した Nb 炭(窒)化物は比較的大きいために、オーステナイト結晶粒成長抑制作用は少なくなる傾向にある。

本実験を行なうに当たって種々御指導いただきました研究所次長 三好栄次博士をはじめ岡田隆保博士、大森靖也氏に対し厚く御礼申し上げます。また本実験を行なうに当たり終始御協力いただきました小南幸一氏に感謝いたします。