

Nb 処理鋼の強度におよぼす結晶粒度と析出物の影響*

今 井 勇之進**・庄 野 凱 夫***

The Effects of Grain Size and Precipitates on Strength
of Nb Treated Steels

Yunoshin IMAI and Yoshio SHONO

Synopsis:

Relationship between the strength and the change of grain size and precipitation behavior of NbC by various heat treatments was examined with pure 0.2% carbon steels containing 0.02~0.09% Nb.

The results were summarized as follows:

1. Though NbC particles precipitated in Nb treated steels tend to coalesce with increase of austenitizing temperature, they remain in steel and prevent the grain coarsening of austenite because of its small solubility and dissolving rate in austenite.

2. The highest strength was obtained when the cooling rate from austenitizing temperature to room temperature was 25°C/min.

When Nb treated steel is continuously cooled after full solution treatment for long time at sufficiently high temperature such as 1250°C, NbC seems to precipitate not only at lower temperatures than A_3 point but also at the temperature range of austenite, and the precipitation from austenite will cause less strengthening effect than that from ferrite.

3. Strengthening effect by Nb treatment may be explicable on the assumption that both effects of grain refinement and dispersion of fine particles of NbC are additive; that is, an increase of strength in Nb treated steels austenitized at lower temperatures than about 1050°C is due mainly to refining of ferrite grain size and that at higher temperatures is due mainly to fine precipitation of NbC.

(Received May 24, 1968)

1. 緒 言

炭素鋼あるいは低合金鋼に対する微量の Nb 添加は Ti, V, Zr, Al などの作用と同様に結晶粒を著しく微細化し強度と靱性の改善に寄与することが知られている^{1)~3)}。最近では Nb 処理鋼の強度が熱処理方法によつてかなり変化することから強化因子としての Nb 化合物(炭化物あるいは炭窒化物)の析出硬化作用が注目されている^{4)~7)}。

Nb 処理鋼に関しては多くの研究が行なわれその性質はかなり詳しく調べられているが⁸⁾⁹⁾、強度についてはこれを支配する因子が多いために十分明らかにされていない。たとえば従来の大部分の研究のように実用鋼を対象とした場合には Nb 以外の元素の影響を正確に分離することができないこと、Nb 化合物の析出挙動を調べるための基礎資料となる実際の熱処理過程での固溶 Nb 量の変化が明らかでないこと、結晶粒微細化による強化と析出による強化の相互関係が明確にされていないことなどが原因となつて Nb 処理鋼の強化機構を総

括的に理解できるまでには至っていない。

したがって本研究ではできるだけ Si, Mn などの随伴元素の影響を除くように留意して作製した高純度 0.2% 炭素鋼に 0.02~0.09% Nb を添加した試料について、強度に及ぼす結晶粒度と析出物の影響を明らかにすることを目的として、鋼中に生成する Nb 化合物とその析出挙動および溶解度変化を調べるとともにオーステナイト化温度およびオーステナイト化後の冷却速度を変化させて結晶粒微細化強化と析出強化について検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 試料作製

不純物の混入を避けるため、水素処理した電解鉄、高純炭素をつぼで同電解鉄を Ar 気中溶解して作製した特殊白鉄および純度 99.6% 金属 Nb を用い高周波誘導真

* 昭和41年10月本会講演大会にて発表
昭和43年 5 月 24 日 受付

** 東北大学金属材料研究所 工博

*** 東北大学大学院

Table 1. Chemical composition of specimens (as cast).

(A) Carbon steels

Mark	C	Si	Mn	P	S	N			O
						Sol.	Insol.	(Tot.)	
FC22	0.22	0.016	0.001	0.002	0.008	0.002	0.001	0.003	0.0020
FC21	0.21								

(B) Nb treated steels

Mark	C	Nb			N			O
		Sol.	Insol.	(Tot.)	Sol.	Insol.	(Tot.)	
NC25	0.17	0.023	0.002	0.025	0.005	0.001	0.006	0.0022
NC23	0.20	0.022	0.001	0.023	0.006	0.001	0.007	
NC34	0.20	0.032	0.002	0.034	0.003	0.001	0.004	0.0020
NC35	0.19	0.033	0.002	0.035	0.003	0.001	0.004	
NC91	0.20	0.080	0.011	0.091	0.006	0.001	0.007	0.0057
NC90	0.20	0.080	0.010	0.090	0.005	tr.	0.005	

空溶解によつて標準炭素鋼および 0.02~0.09% Nb 鋼を作製した。

試料の化学組成は Table 1 のとおりである。

各試料は 1050~950°C で熱間鍛造圧延し 6 mm ϕ 丸棒および厚さ 2.5 mm 板に成形した。

このほかに鋼中に生成する Nb 化合物を同定するための規準試料とするため、電子ビーム溶解後圧延成形した板状金属 Nb を用い、これを活性炭粉末中で 1800°C $\times$ 3hr 加熱して NbC を、また乾燥精製 N₂ ガス中で 1400°C $\times$ 5hr 加熱して NbN を作製した。

2.2 熱処理

(1) 結晶粒微細化による強化と析出による強化を検討するために、各試料について Nb の固溶化の程度およびオーステナイト (γ) 結晶粒度を変化させるため γ 化温度を 925~1200°C (一部は 1350°C) に変え、また Nb 化合物の析出状態およびフェライト (α) 結晶粒度を変化させるためその後の平均冷却速度を約 50°C/hr (極端な徐冷)、約 100°C/min (焼鈍) および約 1000°C/min (焼準) に変えた。

(2) さらに強度に及ぼす冷却速度の影響を詳しく検討するため自記熱膨張測定装置 (Formastor) のプログラム自動制御加熱装置を用いて 5~1000°C/min の範囲で正確に冷却速度を設定し連続定速冷却した。前処理として 1250°C $\times$ 2hr 加熱した後水焼入して完全溶体化した NC90 試料の試験片 (3 ϕ $\times$ 10 mm) について、1250°C $\times$ 5 min 加熱後この温度から常温まで連続冷却した。比較試料の標準炭素鋼 FC21 については上記前処理を省略した。

(3) 連続冷却時の γ 域における Nb 化合物の析出について検討するため (2) と同様の前処理を施した NC90 試料の試験片について、Formastor により 1250°C から A₃ 点直上の 850°C までの γ 域を冷却速度 1~24000°C/min の範囲で定速冷却し、850°C から常温まで約 400°C/sec で急冷した。以上の処理において γ 域で析出した Nb 量を、 γ 域で析出せず鋼中に固溶していた Nb の析出硬化量から推定するためひき続き 650°C $\times$ 1hr の焼戻処理を施した。

2.3 強度試験

熱処理 (1) の試料については同一熱処理のもの 2 個ずつを用い、平行部直径 3 mm の JIS 4 号サブサイズ引張試験片をインストロン試験機により歪速度 6.4×10^{-4} /sec で常温引張試験を行ない、降伏点 (降伏を示さないものについては 0.2% 耐力)、引張強さおよび伸び、絞りを測定した。また引張試験片の一端から採取した試料の硬度 (ビッカース、荷重 10 kg) を測定した。

熱処理 (2) (3) の試料については硬度 (ビッカース、荷重 10 kg) を、(4) の試料についてはフェライト部分の硬度 (マイクロビッカース、荷重 50 g) を測定した。

2.4 結晶粒度測定

925~1150°C で 15 min, 1hr および 6hr 保持したときの試料の γ 結晶粒界を瞬間酸化法¹⁰⁾ および真空腐食法で、また冷却後の α 結晶粒界を化学腐食法でそれぞれ現出しその粒度を JIS 法に準拠して測定した。

2.5 析出物の同定および観察

Nb 処理鋼中の化合物を同定するために NC 91 試料の 925°C $\times$ 1hr 水焼入材を 0.5N-HCl 中で電解抽出し

その残渣粉末を $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いた Debye-Scherrer 法で X 線回折した。この結果を Nelson-Riley 外挿関数で整理して正確な格子定数を求めた。また規準試料の NbC, NbN については Diffractometer 法で X 線回折した。

熱処理 (1) および (4) の試料についてリン酸クロム酸電解液中で電解研磨した薄膜を透過電顕観察 (加速電圧 100kV, 直接倍率最大 40000 倍) するとともに析出物を制限視野電子線回折により同定した。

2.6 析出物の溶解度

925~1200°C で 1hr および 6hr 加熱後水焼入した板状試片 (2×10×10 mm) を常温の 6N-HCl 中で溶解し、亜硫酸ナトリウム-タンニン分離吸光光度法によって Nb_{sol} と Nb_{insol} をそれぞれ定量分析し γ 中の Nb 化合物の溶解度を調べた。また 6hr 加熱材の結果から γ 中 NbC のみかけの溶解度積を求めた。

3. 結果および考察

3.1 Nb 処理鋼中の析出物ならびに γ 中のその溶解度

O, C, N 各 1g-atom 当たりの Nb 化合物の標準生成自由エネルギーは 1600°C (あるいは 1600°C 外挿値) で NbO, NbO₂, Nb₂O₃, NbC, NbN の順に小さくなる¹¹⁾。Table 1 の成分分析値は鑄造材のものであり添加 Nb がほとんど固溶状態で存在していることを示している。O 量や N_{insol} 量から考えて Nb_{insol} は炭化物だけでなく窒化物あるいは酸化物のいずれをも含んでいる可能性があるがその量はわずかであり、熱処理などによつて炭化物などとして再析出する Nb は十分多量に存在していると考えられる。Nb 処理鋼圧延材の分析結果によれば Nb_{sol} 量はいずれも 0.001% 以下であり、鑄造材中の固溶 Nb が熱間圧延およびその後の冷却に際してほとんど析出することを示している。

X 線回折の結果によれば NC 91 試料中に存在する析出化合物は格子定数 $a=4.457\text{\AA}$ の面心立方晶である。規準試料の純 NbC, 純 NbN はいずれも面心立方晶でその格子定数は $a_{\text{NbC}}=4.468\text{\AA}$, $a_{\text{NbN}}=4.384\text{\AA}$ である。NbC および NbN はいずれも NaCl 型の面心立方構造で互に全率固溶すると考えられていることから NC91 試料中の析出物は N をわずかに固溶した NbC であると考えられる。

Nb 処理鋼の析出挙動を検討するには γ あるいは α 中の Nb 化合物 (NbC) の溶解度変化を知ることが重要である。とりわけ実際の熱処理条件での γ 域における固溶 Nb 量の変化は鋼中 Nb の挙動を推定するために非常に有用であると考えられる。この意味から本研究では強度

試験および結晶粒度測定の前熱処理条件に合わせ、925~1200°C で 1hr および 6hr 加熱したときの試料中の Nb を固溶型と非固溶型に分けて定量分析を行ない、1hr 加熱材の結果を析出強化の考察資料とした。6hr 加熱材の結果から γ 中 NbC の溶解度積を求めたが加熱時間が 6 hr でも低温の場合は $\langle \text{NbC} \rangle = (\text{Nb})_{\gamma} + (\text{C})_{\gamma}$ の反応が完全平衡に達していない可能性がある¹²⁾ のでこの結果は γ 中 NbC のみかけの溶解度積である。反応の平衡恒数 K_{γ} は NbC の活量を 1 とすれば $K_{\gamma} = [\% \text{Nb}_{\gamma}] [\% \text{C}_{\gamma}]$ とおくことができ、実験結果から次の関係が得られた。

$$\log K_{\gamma} = -14000/T + 7.58$$

現在までに求められている溶解度積^{12)~16)} の値も合わせてこれを Fig. 1 に示す。本研究の結果は従来の値のほぼ中間にあるが低温側ではかなり小さく、したがってエントロピー項はやや高い値を示している。この結果から求められる Nb 固溶量は Nb 処理 0.2% 炭素鋼の場合 1200°C では 0.06% であるが 1000°C では 0.002% の微量となる。実際の熱処理では γ 域に 6hr 以上保持することはほとんどないと考えられることから低温では γ 中への Nb の固溶量が非常に小さいことが理解できる。1hr 加熱の結果では 1200°C での固溶量は約 0.03% でありそれ以上の Nb は加熱中に凝集粗大化して鋼中に残存することとなる。

現在までのところ γ 域における Nb の拡散に関する研

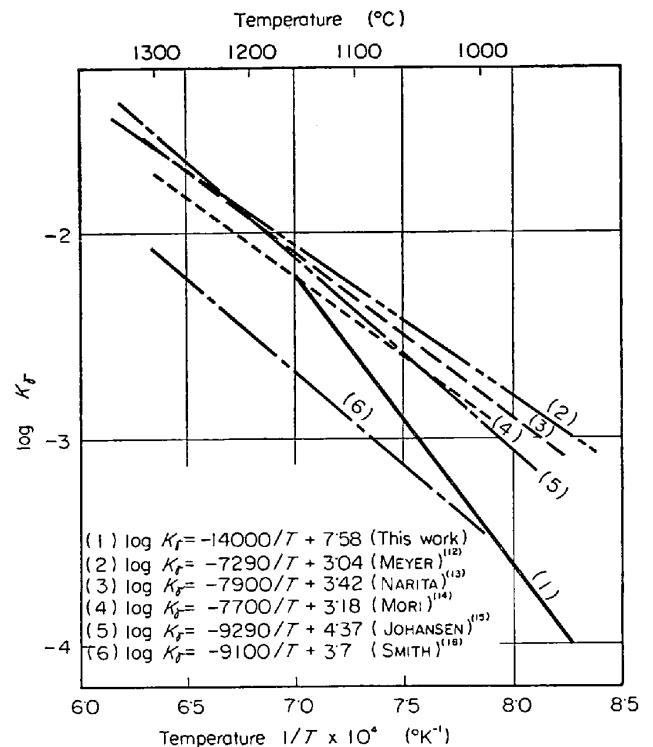


Fig. 1. Solubility products of niobium carbide in γ -iron.

究は行なわれていないが、固溶 Nb 量の時間変化からみれば NbC の溶解速度はかなり小さいので鋼中 Nb の拡散速度はかなり小さいものと予想される。

3.2 熱処理による γ および α 中の NbC の析出および凝集

NC25 および NC91 試料の薄板を用いて強度試験と同様に 925~1200°C で 1hr 加熱後焼鈍あるいは焼準したときの組織の電顕観察結果をまとめると次のとおりである。まず 925°C 焼鈍材および焼準材中には大きさ 400~800 Å の不定形析出物が少数分散しているのが認められる。 γ 化温度が高くなるにつれてこれらの析出物はしだいに凝集粗大化し、たとえば 1100°C 処理のものでは 500~2000 Å 程度となり明りような輪郭をもつた多角形状となる。一方 1100°C 以上に加熱した後焼鈍したものにはこれらの粗大析出物のほかに 100 Å 程度の微細析出物が認められた。とくに 1200°C に加熱後焼鈍した NC25 試料中には粗大析出物はほとんどみられず、大きさ約 80 Å 程度の微細析出物がかなり多数分散しているのが認められた。これらの微細析出物は従来 Nb 処理鋼圧延材あるいは高温からの連続冷却材⁷⁾において認められているものと同様に、いずれもその輪郭が不明りようで coherency stress の存在を示唆していることから地との coherency を有していると考えられる。これらの析出物は制限視野電子線回折によればいずれも先の X 線回折結果と同様 NbC である。このように Nb 処理鋼中の析出 NbC は γ 化温度が高くなるにつれてしだいに凝集粗大化の程度が著しくなるが、一部は鋼中に固溶し以後の冷却に際して微細に再析出する。

γ 域における析出 NbC の凝集粗大化がかなり著しいことがわかったので、 α 域においても同様な現象があるかどうか、あるとすれば強度に及ぼす影響はどうかを検討するため、1200°C で γ 化して Nb を完全固溶化した後焼準して微細な NbC を分散析出させた NC25 試料を A_3 点以下の 650~800°C の範囲で焼戻したときのフェライト部分のマイクロビッカース硬度の変化を調べ、さらに NbC の析出状態の変化との相関性を調べた。Fig. 2 に 6 mm ϕ 丸棒試料の焼戻による粒内の硬度変化を示す。これにみるように硬度は 800°C では 1hr 以内に急激に低下するが、700 および 750°C では時間の経過とともにしだいに低下している。この試料の変態点は A_3 850°C, A_1 718°C であるので 800 および 750°C で焼戻したものは一部分 γ が存在すると考えられる。しかしこのような低温での γ 中の NbC の溶解度は前述のとおり非常に小さいからこの場合の硬度変化は NbC の固溶、再析出によるものではなく、焼戻処理による析出状

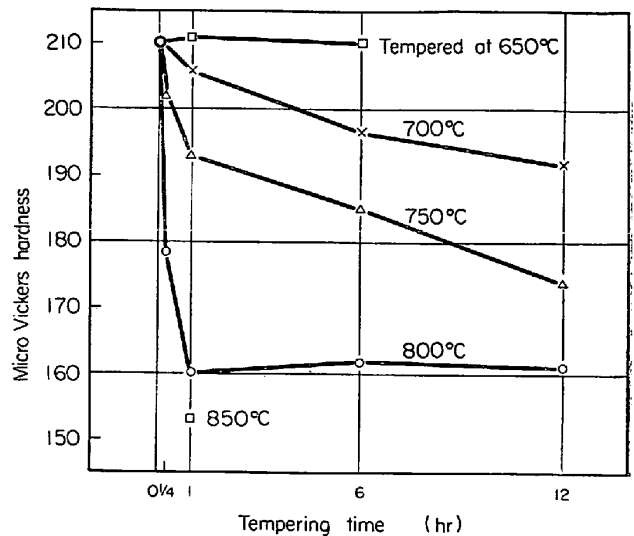


Fig. 2. Effect of tempering on hardness of Nb treated steel, NC25 (6 mm ϕ bar, 1200°C $\times$ 1hr normalized and tempered).

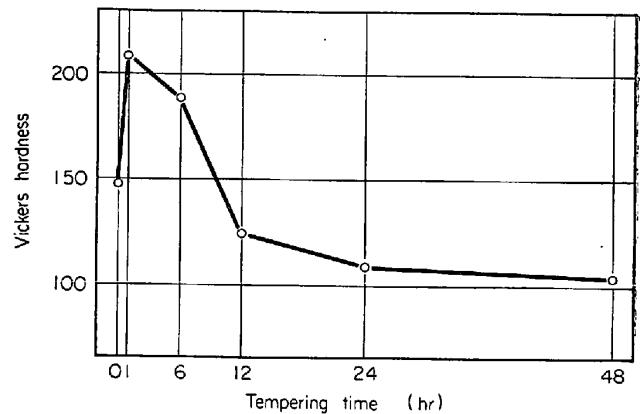


Fig. 3. Effect of tempering at 700°C on hardness of Nb treated steel, NC25 (0.15 mm plate, 1200°C $\times$ 1hr normalized and tempered).

態の変化、凝集粗大化によるものと考えられる。一方 700°C 焼戻における硬度低下は α 域での析出 NbC の凝集粗大化によるものと考えられる。この場合は硬度の変化がゆるやかなので析出物の分散状況の変化と硬度との相関性を検討するのに最も適当である。そこで同一試料の薄板を用いて 700°C 焼戻を行ない硬度変化と電顕観察による析出物形態の変化を対照して調べた。Fig. 3 にその硬度変化を、Photo. 1 に電顕写真の 1 例を示す。Fig. 3 が Fig. 2 の結果とやや異なっているのは試料形状の相違による焼準の際の冷却速度の差によるものである。焼戻処理前の焼準材には明りような析出物はほとんど認められないが、2 次硬化を示す 1 hr 焼戻材には Photo. 1 (a) のようにやや不明りような輪郭をもつた大きさ約 50 Å 程度とみられる微細な coherent 析出物がかなり多数認められる。6 hr (b) では 50~100 Å 程度のかかなり明り

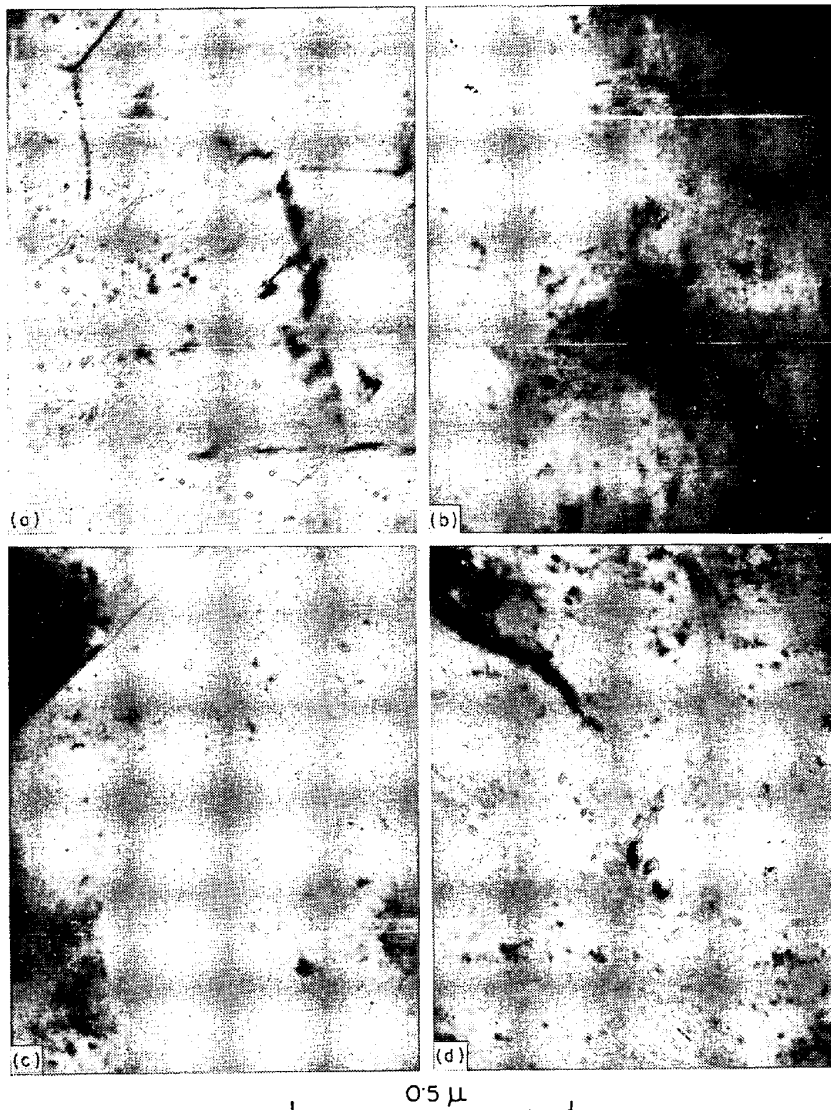


Photo. 1. Microstructure of Nb treated steel, NC 25, normalized at 1200°C and tempered at 700°C for (a) 1hr (b) 6hr (c) 12hr (d) 24hr (thin film).

ような, coherency を失つたとみられる析出 NbC が認められ, 12hr 以上のもの ((c)(d)) では 120~200 Å 程度に凝集粗大化する傾向を示している. このような析出 NbC の incoherent 化や凝集粗大化によつて内部応力の低下や析出物粒子間隔の拡大が起こるため, 転位の運動を阻止する作用が低下するとして硬度低下を定性的に説明することはできるが, NbC の分散析出が微視的にはかなり不均一であつたため析出粒子の大きさや分布状態と強度との関係を定量的に求めることは困難であつた.

連続冷却時の NbC の析出挙動については, 従来正確かつ広範囲な冷却速度の設定が困難であつたことなどから十分明らかにされていないが, 本研究では Formastor を用いて冷却速度を正確に設定し, γ 域における NbC 析出の程度とその強度への寄与を検討した. Fig. 4 はそ

の結果をまとめたもので, 1250°C から 850°C までの間を種々の冷却速度で冷却する際の γ 域における NbC の析出量と強度に及ぼす影響を推定したものである. 最も小さい冷却速度 (1°C/min) では溶解度変化からみてほとんどすべての Nb が γ 中で NbC として析出し, 最も大きい冷却速度 (焼入: 24000°C/min) では全く析出しないとし, 焼戻中の NbC の再析出による両者の焼戻硬度の差すなわち焼戻硬化量が焼戻前の固溶 Nb 量に比例すると仮定すれば, この焼戻硬化量から冷却速度の異なるそれぞれの試料の固溶 Nb 量の比率が計算されたがつて γ 中での析出量の比率を推定することができる. 同図中の () 内の数字はこのようなして求めた γ 中での NbC 析出量の推定比率 (%) である. これによれば γ 中でも NbC は析出するがその量は少なく, たとえば冷却速度 2.5°C/min の徐冷でも約 50% しか析出せず, 7~25°C/min では 25~35%, 50~100°C/min では約 12% しか析出しないこととなる. このように NbC の析出速度は非常に遅くしたがつて本研究での焼鈍処理 (変態点付近での平均冷却速度約 100°C/min) においても γ 中での NbC の析出量はわずかであると考えられる.

焼入硬度からこのような γ 中での析出による強化程度を推定することができるが, 同図に示すとおり測定値のバラツキがやや

大きいので厳密な検討はむずかしい. 冷却速度 7°C/min 以下の徐冷の場合は析出量が多いにもかかわらず硬度は最も低くなつている. NbC の析出による地 (マルテンサイト) の炭素量の減少はわずか (0.01% 以下) なのでこのような硬度低下は析出物の凝集粗大化によると考えられる. 10°C/min 以上では析出強化によると思われる硬度上昇が認められるがその程度はあまり大きくない. また 100°C/min 以上では析出量がわずかであるにもかかわらず硬度はさらにやや上昇している. この点は組織との関連性があるのではないかと考えられるが十分な検討は行なえなかつた.

以上の結果, 従来疑問視されていた¹⁷⁾ 連続冷却中の γ 域における NbC 析出が焼戻硬度の検討から確認されたが, その析出量は通常の熱処理における冷却速度の程度ではわずかで, 強化に寄与する程度も小さいことがわ

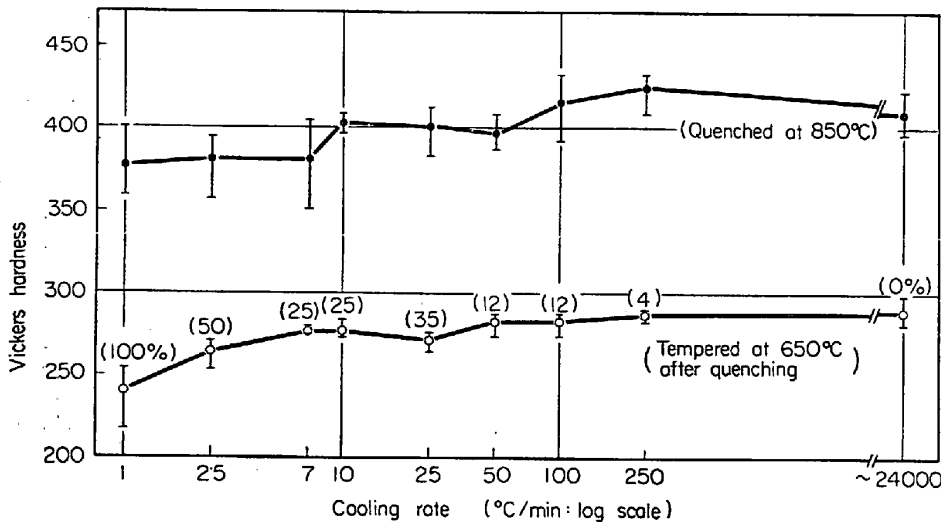


Fig. 4. Effect of cooling rate in ranging between 1250°C and 850°C on hardness of Nb treated steel, NC90 (as quenched at 850°C and tempered at 650°C after quenching).

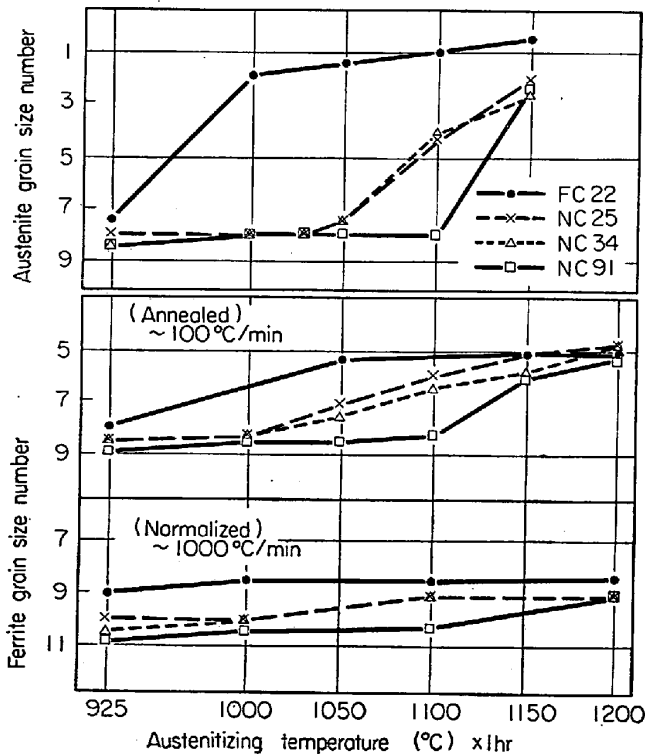


Fig. 5. Effect of austenitizing temperature on austenite grain size and ferrite grain size of carbon steel and Nb treated steels.

かつた。したがって Nb 処理鋼における析出強化は A_3 点以下における微細な NbC の析出によるものと考えられる。

3.3 熱処理による γ および α 結晶粒度の変化

各試料を 925~1150°C で 15 min, 1hr および 6hr 加熱したときの γ 結晶粒度ならびに熱処理 (1) を施した引

張試験片の一端から採取した試料の α 結晶粒度を測定した。Fig. 5 はその一例として 1 hr 加熱の場合の γ 結晶粒度と焼準材および焼鈍材の α 結晶粒度の変化を示したものである。 γ 結晶粒度測定結果によれば、標準炭素鋼 FC22 では 925°C で 15 min~6hr 加熱したものは粒度番号 $N=7\sim8$ の細粒であるが、 γ 化温度が上昇するにつれて急激に粗大化し 1000°C で $N=2\sim3$, 1100°C で $N=1\sim1$ の粗粒となる。一方 Nb 処理鋼は 1 hr 加熱では Fig. 5 に示すとおり 1050~1100°C まで粗大化せず 6 hr 加熱でも 1030°C 以下では

$N=7.5\sim9$ の細粒である。6 hr 加熱で $N=5$ となる温度を結晶粒粗大化温度として結晶粒成長粗大化の程度を比較すれば、FC22 が 955°C であるのに対し NC25 および NC34 では 1040°C, NC91 では 1080°C である。このように微量の Nb 添加は鋼の結晶粒を著しく微細化し結晶粒粗大化温度を 85~125°C 上昇させる。

結晶粒成長の阻止因子として最も有効なものはこの場合析出 NbC 粒子であるが、前述のとおり NbC の γ 中の溶解度が非常に小さく溶解速度もかなり小さいとみられるため、かなり高温でも NbC 粒子が安定に存在し結晶粒界移動の阻止作用をしているものと考えられる。また Nb 量の多いほど析出 NbC の溶解完了温度が高くなるため結晶粒粗大化温度も上昇するものとみられる。

γ 域から焼準あるいは焼鈍処理によつて常温に冷却したときの α 結晶粒度はおおむねもとの γ 粒度に支配されているが、炭素鋼では γ 化温度の高いものでは針状フェライト化しやすく焼準材ではソルバイト状を呈するところもあり、結果として γ 粒度の傾向ほど α 粒度は粗大化しない。一方 Nb 処理鋼では γ 化温度の高いものではやや粗大化するがいずれもかなり細粒で、Nb 量の多いものほど微細な整粒となる。

以上のとおり結晶粒微細化のために微量の Nb が非常に有効であること、さらに γ 中 NbC の溶解度変化の検討結果からも考えられるように添加 Nb 量の多いほど結晶粒成長粗大化の阻止作用が著しいということがいえる。

3.4 熱処理による強度の変化

各試料について 925~1200°C で 1 hr 加熱後焼鈍また

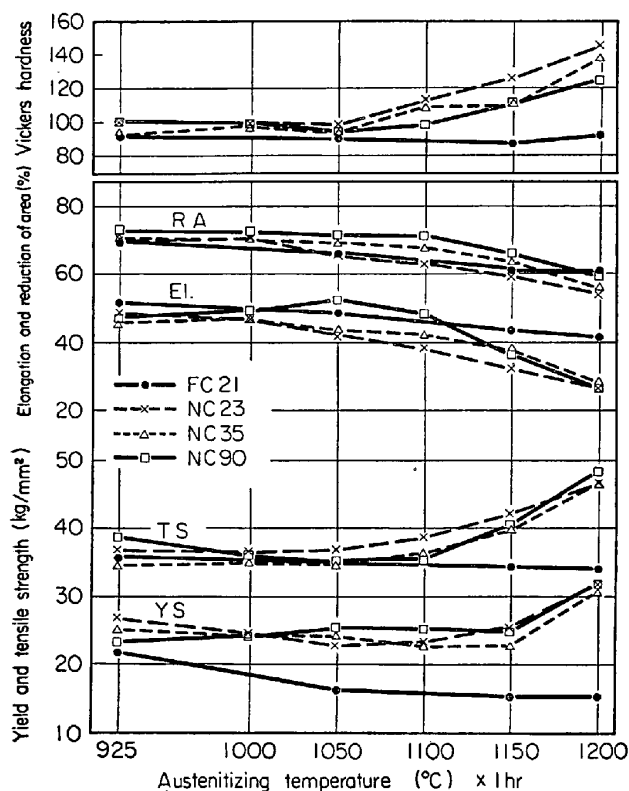


Fig. 6. Mechanical properties of annealed carbon steel and Nb treated steels.

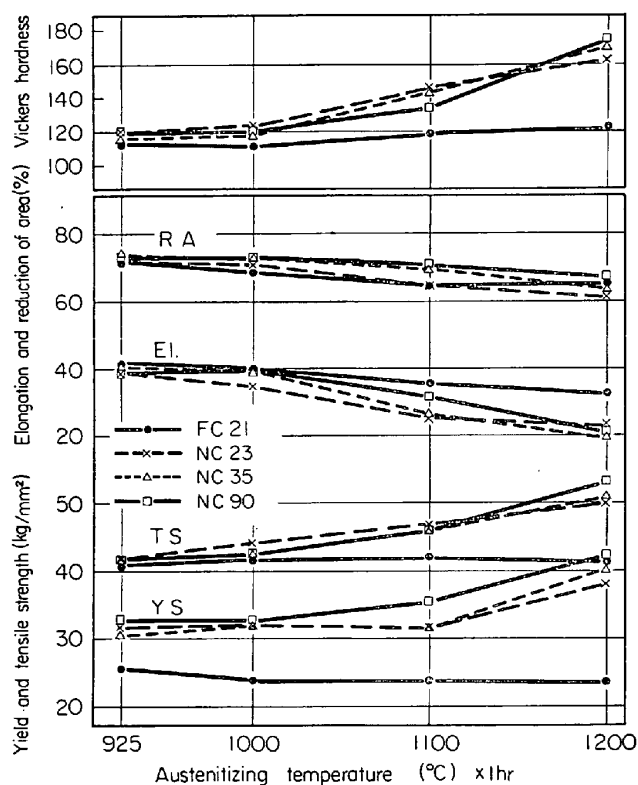


Fig. 7. Mechanical properties of normalized carbon steel and Nb treated steels.

は焼準し、あるいは 1100~1350°C で 30 min 加熱後極端な徐冷を行なうことにより結晶粒度と NbC の析出状態を変化させた試料の引張試験と硬度試験を行なった。

Fig. 6 は焼鈍材の結果を γ 化温度で整理したものである。降伏強度についていえば、標準炭素鋼 FC21 では γ 化温度の上昇につれてしだいに低下しているがこれは Fig. 5 に示したように結晶粒粗大化によるものと考えられる。一方 Nb 処理鋼の場合は γ 化温度の上昇につれて結晶粒がやや粗大化してゆくにもかかわらず 1150°C までは降伏強度は低下せず 1200°C 処理では逆に増大している。したがって炭素鋼との差、つまり Nb 処理による強度の増加は γ 化温度の上昇につれてしだいに増加しているのが明らかである。とくに 1200°C 処理での強化は著しく 15~17 kg/mm² の増加を示している。

引張強度および硬度については、 γ 化温度 1050°C 以下では Nb 処理の効果はほとんどないが 1100°C 以上で効果がみられ 1200°C 処理では引張強度で約 14 kg/mm² ビッカース硬度で 33~53 の増加が認められる。

Nb 処理鋼の延性は炭素鋼の値と大差なく、強度の大きい割により延性を示している。

Fig. 7 は焼準材の結果である。Nb 処理による強化程度は焼鈍材と同様 γ 化温度の上昇につれて増大し、1200°C 処理では降伏強度で 14~18 kg/mm²、引張強度で

10~13 kg/mm²、ビッカース硬度で 40~51 の強化が認められる。延性の変化も焼鈍材の場合とほぼ同様の傾向を示している。

1100~1350°C の高温から 50°C/hr の極端な徐冷を行なった試料では結晶粒の粗大化が著しく、また鋼中の NbC も凝集粗大化したとみられるため強度は低く Nb 処理による効果も小さい。

高温から焼鈍あるいは焼準した場合の Nb 処理による著しい強化は、電顕観察で認められたように γ 化処理中に固溶化した Nb が冷却に際し NbC としてきわめて微細に再析出することによる析出強化であると考えられるが、この点については結晶粒微細化強化と合わせ次節で検討することとする。

Fig. 6, 7 にみるように Nb 量による強化程度の差はほとんどないが、これは γ 中の溶解度が小さいため 1 hr 加熱程度では固溶化できる量がほぼ同じで、それ以上の Nb は粗大炭化物として残存し強化にほとんど寄与しないためと考えられる。また Nb 処理鋼では引張強度の向上に比べ降伏強度の向上が著しいので降伏比が大きくなり、炭素鋼の 45~60% に対し 65~85% の値を示している。

つぎに冷却速度による強度の変化をさらに検討するため、1250°C で完全溶体化後種々の冷却速度で常温まで

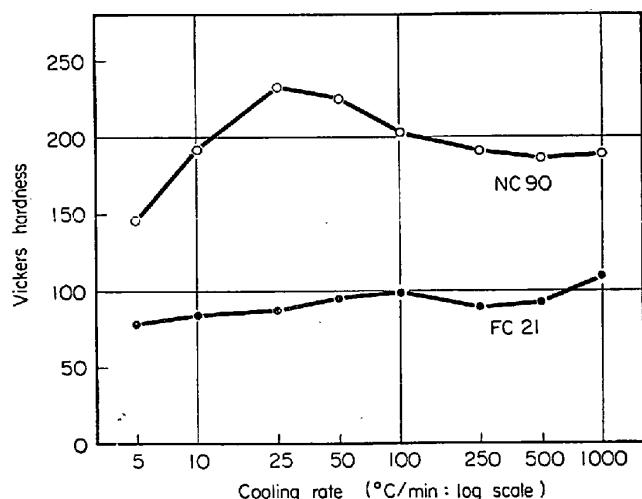


Fig. 8. Effect of cooling rate in ranging 1250°C and room temperature on hardness of Nb treated steel, NC90 and carbon steel, FC21.

連続冷却したときの硬度を測定した。Fig. 8 にその結果を示す。標準炭素鋼 FC21 の硬度変化は徐冷域での結晶粒粗大化による低下と、急冷域での針状フェライトの生成などの組織微細化による上昇を示している。これに対し NC90 試料では冷却速度 25°C/min で最高硬度を示すピークをつくっている。徐冷域での低下は、添加Nbの25~50%程度が γ 中で析出するために A_3 点以下での強化に寄与する析出量が減少するとみられること、析出NbCが冷却中さらに凝集粗大化すること、結晶粒が成長粗大化することなどがその原因であり、急冷域での低下は急冷によつてNbCの析出量が減少するためであると考えられる。このように25°C/minという比較的小さい冷却速度の場合にFC21試料の3倍に近い高い硬度を示したことは注目に値するところである。

3.5 降伏強度に及ぼす結晶粒度と析出物の影響

下降伏応力 σ_y と結晶粒径 d の間にはいわゆるPETCHの関係 $\sigma_y = \sigma_0 + K_y d^{-1/2}$ があり鉄鋼材料の場合においても成立することが認められている¹⁸⁾。ここで σ_0 は結晶粒内を運動する転位に対する摩擦応力と考えられ単結晶の降伏応力に相当する。

CONRAD¹⁹⁾によればこの σ_0 は温度に依存する項と依存しない項に分離され、 $\sigma_y = \sigma^*(T, \dot{\epsilon}) + \sigma_\mu + K_y d^{-1/2}$ と表わされる。ここで $\sigma^*(T, \dot{\epsilon})$ は試験温度、組成、歪量および歪速度に依存し、 σ_μ は転位の分布状況、固溶のC+N、析出物などの存在に依存すると考えられている。

本研究におけるNb処理鋼にもこのような関係があるかどうかを検討するため試料の降伏強度をそれぞれの α

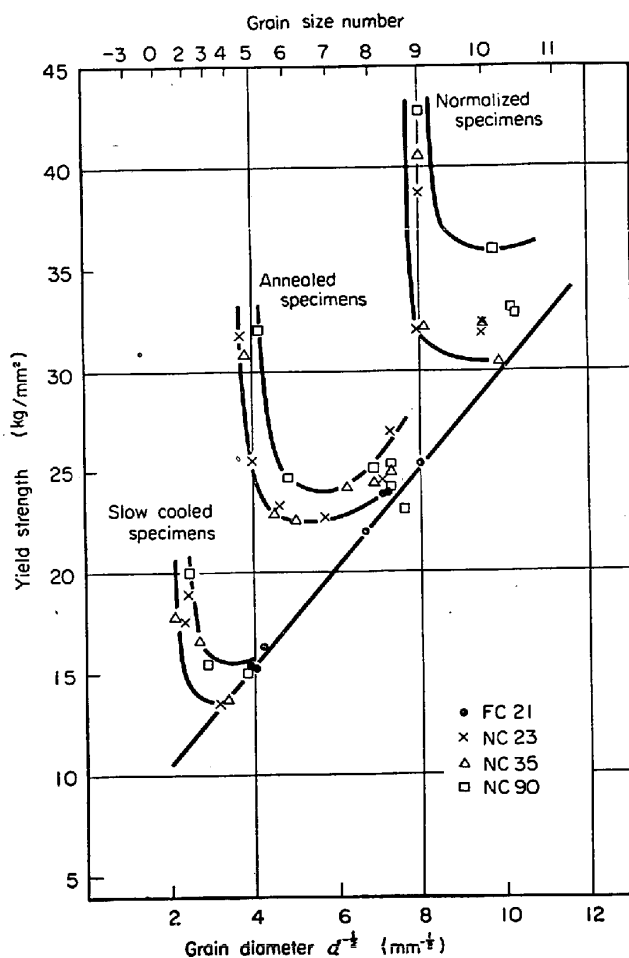


Fig. 9. Relation between yield strength and ferrite grain size.

結晶粒の平均粒径で整理したものをFig. 9に示す。これにみるように標準炭素鋼FC21は σ_y と $d^{-1/2}$ との間に直線関係がありPETCHの関係を満足している。これに対しNb処理鋼では結晶粒度と降伏強度との関係はNb量によらず冷却速度によつてそれぞれ異なる一群にまとめられ、 γ 化温度の高いものほどFC21の直線から著しくずれて高い降伏強度を示すことがわかった。

鋼中に析出物が存在する場合の降伏強度がPETCHの関係を満足しないことは従来の研究²⁰⁾²¹⁾においても認められており、これは結晶粒内の析出物が転位の運動を阻止するため摩擦応力 σ_0 が増大することによると説明されている。ここでもNb処理鋼を高温で γ 化したものには微細なNbCが分散析出しているのが認められておりこの析出強化が結晶粒度の影響と相加的に作用していると仮定する限りにおいてはCONRADの式が成り立つと考えられるので、この観点からNb処理の効果を検討することとする。ここで同一熱処理を施したNb処理鋼と標準炭素鋼の降伏強度の差をNb処理による強化分 $\Delta\sigma_y$ とし、Nb処理鋼と、これと同一結晶粒度の標準炭素鋼

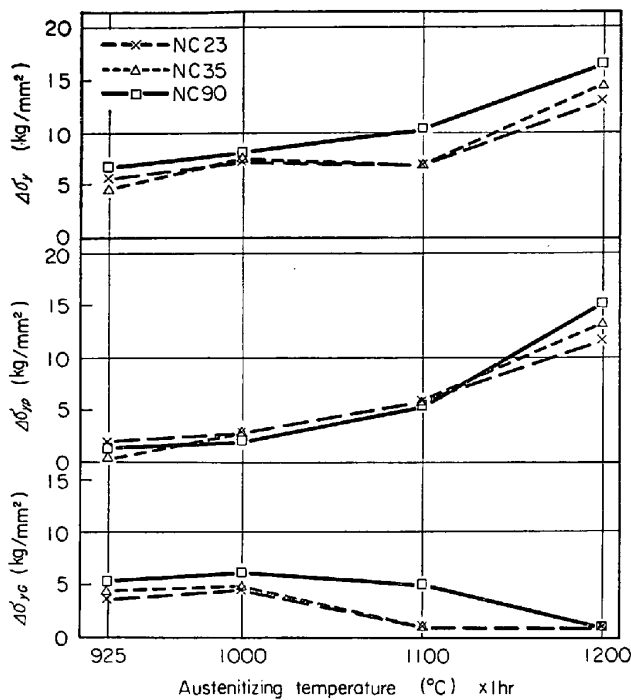


Fig. 10. Strength increases, $\Delta\sigma_y$, $\Delta\sigma_{yP}$ and $\Delta\sigma_{yG}$, of normalized Nb treated steels at various austenitizing temperatures.

との強度差を析出強化分 $\Delta\sigma_{yP}$ とすると, $\Delta\sigma_y - \Delta\sigma_{yP}$ は結晶粒微細化による強化分 $\Delta\sigma_{yG}$ となる. 一例として焼準材について Fig. 9 から求めたこれらの値を Fig. 10 に示す. これにみるように析出強化の分は γ 化温度の上昇につれてしだいに増大し, 高温側では降伏強度増加分 $\Delta\sigma_y$ のほとんどを占めていることがわかる. これは Fig. 11 に示した γ 化温度に 1 hr 加熱したときの (すなわち焼準処理直前の) 鋼中の固溶 Nb 量の変化とよい一致を示しており, γ 中に固溶した Nb が再析出して強化に寄与していることが理解できる. これに対し結晶粒微細化による強化分は低温側の強化の主因となつては強化の程度は析出強化よりも小さい. この $\Delta\sigma_{yG}$ の γ 化温度による変化の傾向は先に Fig. 5 で示した α 結晶粒度の

変化と全く一致している.

以上のような関係は焼鈍材についてもほぼ同様に認められた. いずれの場合も γ 化温度が約 1050°C 以下では結晶粒微細化による強化が, より以上では析出強化が Nb 処理による強化の主因であることを示している.

以上のように実験結果を整理すると強化の内容をよく説明することができるが, PETCH あるいは CONRAD の関係式が NbC のような析出物の存在する場合においても成立し, 析出強化と細粒化強化とが相加的に作用すると考えることはこれらの式を転位論的立場から解釈すると問題がないとはいえない. したがってこの点については試料および実験方法を変えさらに詳細な検討を行いたいと考えている.

4. 総 括

Nb 処理鋼の強度に及ぼす諸因子を検討するため, できるだけ不純物の混入を避けるように留意して作製した高純度 0.2% 炭素鋼に 0.02~0.09% Nb を添加した試料を用いることによつて Nb 以外の随伴元素の影響を除去し, 鋼中の NbC の析出挙動ならびに熱処理による結晶粒度および強度の変化について調べ, Nb 処理鋼における結晶粒微細化強化と析出強化について考察した. その結果を要約すると,

(1) Nb 処理鋼中の NbC (面心立方晶, 格子定数 $a=4.45\text{\AA}$) の γ に対する溶解度はかなり小さく, $925\sim1150^\circ\text{C}$ の範囲の NbC のみかけの溶解度積は $\log [\% \text{Nb}_\gamma][\% \text{C}_\gamma] = -14000/T + 7.58$ で表わされる.

(2) 圧延材を γ 域に再加熱した場合, その γ 化温度が上昇するにつれて鋼中の NbC はしだいに凝集粗大化するが, 溶解速度が小さいため比較的高温まで安定に存在し γ 結晶粒の粗大化阻止作用を示す.

(3) 高温で γ 化して Nb を完全固溶化した後連続冷却した場合, γ 域においても NbC は析出するとみられ

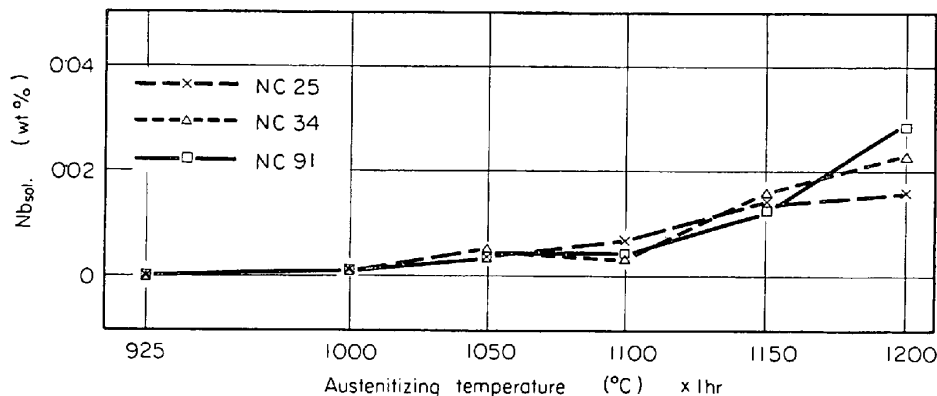


Fig. 11. Soluble Nb contents of Nb treated steels at austenitized state.

るが析出速度が小さいため通常の熱処理における冷却速度では析出量はわずかであり、この γ 中の析出はほとんど強化に寄与しないと考えられる。Nb 処理鋼における析出強化はおもに A_3 点以下における微細な NbC の析出によるものとみられる。

析出強化の程度は γ 化温度を高くして Nb の固溶量を増すほど大きく、また冷却速度については $25^\circ\text{C}/\text{min}$ という比較的小さい場合に最も著しい強化を示した。

(4) 微細に coherent 析出した NbC は α 域に再加熱された場合、coherency を失うとともにしだいに凝集粗大化し試料の硬度は低下する。この析出 NbC の分布状態は微視的にはかなり不均一であり析出硬化の定量的解析は困難であつた。

(5) Nb 処理による強度の増加は結晶粒微細化による強化と固溶 Nb の再析出による析出強化に起因するが両者が相加的に作用すると仮定して実験結果を整理すると強化の内容をよく説明できる。これによれば γ 化温度が約 1050°C 以下では細粒化強化が、それ以上では析出強化が強度増加の主因となる。

おわりに、本研究の一部は鉄鋼基礎共同研究会微量元素部会の試験研究費から援助をいただいで行なつたものでありここに記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) F. W. STARRATT: J. Metals, 10 (1958), p. 799
- 2) F. E. VANVORIS: Metal Prog., 82 (1962), p. 84

- 3) 成田, 宮本: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 174
- 4) W. B. MORRISON: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 317
- 5) K. J. IRVINE: ibid, 201 (1963), p. 944
- 6) J. M. GRAY, D. WEBSTER and J. H. WOODHEAD: ibid, 203 (1965), p. 812
- 7) 谷野: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 794
- 8) 今井, 増本: 日本学術振興会(19委)編「鉄鋼と合金元素(上)」(1965), p. 723, [誠文堂新光社]
- 9) 今井, 庄野: 日本金属学会会報, 5 (1966), p. 762
- 10) 今井, 広谷: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 480
- 11) C. J. SMITHELLS: [Metals Reference Book], (1967), p. 239, [Butterworths]
- 12) L. MEYER: Z. Metallk., 58 (1967), p. 396
- 13) 成田, 小山: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 789
- 14) 盛, 時実, 中嶋, 佐伯: ibid, 51 (1965), p. 2031
- 15) T. H. JOHANSEN, N. CHRISTENSEN and B. AUGLAND: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1651
- 16) R. P. SMITH: ibid, 236 (1966), p. 220
- 17) F. DEKAZINCZY, A. AXNÄS and P. PACHLEITNER: Jernkont Ann., 147 (1963) p. 408
- 18) N. J. PETCH: J. Iron Steel Inst., 174 (1953), p. 25
- 19) H. CONRAD: [Iron and Its Dilute Solid Solutions] (1963), p. 315 [John Wiley]
- 20) W. B. MORRISON and J. H. WOODHEAD: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 43
- 21) 鈴木, 金田, 新名, 梶: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2014