

- 175 (1953), p. 52
- 42) 沢村, 盛: 鉄と鋼, 41 (1955), p. 1082
- 43) W. P. ROE and W. P. FISHEL: Trans. Amer. Soc. Metals, 44 (1952), p. 1030
- 44) W. O. PHILBROOK and M. B. BEVER: Basic open hearth steelmaking, (1951), p. 638
- 45) M. HANSEN: Constitution of binary alloys, (1958), p. 353
- 46) C. E. SIMS and H. M. BANTA: Welding J., Research Supplement, 28 (1949), p. 178 S
- 47) 木原, 鈴木, 田村, 小田, 宮野, 田島: 溶接学会誌, 26 (1957), p. 29
- 48) 鈴木, 田村: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 129
- 49) 稲垣: 材技研報告, 3 (1960), p. 24
- 50) 溶接用高降伏点鋼板規準: 溶接技術, 9 (1961), p. 1
- 51) 松下, 山本: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 2241
- 52) 稲垣, 宇田, 金沢: 材技研報告, 5 (1962), p. 164

低炭素鋼の冷間加工—焼鈍過程におよぼすNbの影響*

久保田広行**・小指軍夫**・城戸 弘***・清水輝彦**

Effect of Niobium on Cold Work-Annealing Process of Low Carbon Steels

Hiroyuki KUBOTA, Isao KOZASU, Hiroshi KIDO and Teruhiko SHIMIZU

Synopsis:

The effect of small additions of niobium on the cold work-annealing behavior of low carbon steels was investigated to assess feasibility of application of such process to niobium steels. The base composition of test steels was 0.1%C-(0.15, 0.40)%Si-(0.6, 1.2)%Mn and niobium was added in two levels of 0.03% and 0.06%. After cold reduction of 20-50%, isothermal and isochronal annealing was performed at temperatures between 550 and 700°C. The addition of niobium strongly retarded softening and recrystallization, and resulted in an elongated grain structure after recrystallization. A high manganese content remarkably intensified this retardation effect.

The hardening caused by precipitation of Nb(CN) remained same as in as-hot-rolled condition even after recrystallization. From observations of thin film specimens and analysis of acid-insoluble niobium, a mechanism is proposed to account for the retardation in terms of pre-existing Nb(CN), precipitation of niobium originally in solid solution, and also reversion-re-precipitation of Nb(CN) due to introduction of a high density of preferred sites of precipitation (i.e. dislocations).

(Received Feb. 15, 1968)

1. 緒 言

微量のNbを軟鋼に添加すると、強度なかんづく降伏点が著しく上昇することから、最近盛んにNbが利用されてきている。微量Nbによる種々の効果、その機構についてはすでに多くの点が解明されている¹⁾²⁾。一方種々の鋼材の中には寸法精度上の要求などから、冷間加工で成形したのち適当な熱処理を施して使用されるものが多い。そこでNb鋼にこのような工程を適用した場合、とくに工程中で実施される中間焼鈍によつて、Nbの効果にどのような変化が見られるか、このような製造法に利点があるか、作業上留意すべき点は何かなどは実用上興味ある問題である。

上の問題は見方を変えると、Nb析出物あるいは固溶

Nbと格子欠陥(転位)の相互作用、およびNb添加鋼の時効の問題と関連していると考えられる。Nbまたは類似の挙動を示すV, Tiなどを含む場合の焼もどし時効過程についてはすでにいくつかの研究が見られるが(たとえば³⁾)、Nb鋼の冷間加工-焼鈍についての研究はまだ見当たらず、この問題は理論的にも興味の持たれるところである。

そこで本研究では、低炭素鋼について、微量Nbの冷間加工-焼鈍過程に及ぼす影響、およびSi, Mn, Alなどの共存元素の影響を等温および等時焼鈍により検討

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

昭和43年2月15日受付

** 日本鋼管(株)技術研究所

*** 日本鋼管(株)福山製鉄所

Table 1. Chemical composition (wt%).

Steel			C	Si	Mn	P	S	Cu	Nb	Sol. Al	T.N
0.6 Mn	0.15Si	T 1	0.09	0.12	0.65	0.012	0.025	0.06	—	0.001	0.0062
		T 2	0.11	0.15	0.62	0.015	0.016	0.05	0.03	0.004	0.0067
		T 3	0.09	0.13	0.73	0.015	0.020	0.06	0.06	0.007	0.0049
	0.40Si	T 5	0.09	0.41	0.64	0.019	0.017	0.04	—	0.003	0.0047
		T 6	0.10	0.43	0.67	0.020	0.019	0.04	0.02	0.003	0.0062
		T 7	0.11	0.46	0.65	0.019	0.019	0.04	0.06	0.001	0.0060
	Al-killed	T 9	0.09	0.12	0.60	0.015	0.016	0.05	—	0.032	0.0078
		T 10	0.10	0.14	0.59	0.014	0.016	0.05	0.02	0.072	0.0059
		T 11	0.09	0.14	0.65	0.016	0.017	0.04	0.06	0.021	0.0056
1.2 Mn	0.15Si	S 1	0.09	0.15	1.21	0.013	0.021	0.06	—	0.001	0.0065
		S 2	0.09	0.16	1.27	0.013	0.022	0.06	0.02	0.001	0.0057
		S 3	0.10	0.14	1.21	0.013	0.021	0.05	0.06	0.003	0.0066
	0.40Si	S 5	0.09	0.41	1.25	0.013	0.022	0.06	—	0.004	0.0067
		S 6	0.09	0.42	1.21	0.011	0.023	0.06	0.02	0.004	0.0059
		S 7	0.09	0.41	1.24	0.012	0.020	0.06	0.07	0.004	0.0064
	Al-killed	S 9	0.08	0.17	1.22	0.012	0.019	0.06	—	0.051	0.0067
		S 10	0.09	0.13	1.15	0.012	0.020	0.06	0.02	0.039	0.0066
		S 11	0.09	0.12	1.15	0.016	0.015	0.06	0.06	0.038	0.0078

し、また薄膜の電顕観察も合わせて実施し、微視的な機構についての考察もおこなうことにした。なお参考試験として実施した Nb 鋼の機械的性質調査の一部の結果も本報に含めて報告する。

2. 実験方法

2.1 供試鋼

供試鋼は 50 kg 高周波溶解炉を用いて大気中で溶製し、Nb はフェロニオブとして添加した。成分は Table 1 に示すが、基本成分は 0.1% C-(0.15, 0.40%) Si-(0.60, 1.20%) Mn と 0.1% C-0.15% Si-(0.60, 1.20%) Mn を Al 脱酸したものであり、Nb の目標は 0.03%, 0.06% の 2 水準で溶解本数は合計 18 本であった。

各鋼塊 (100×154×380) は 1250°C に加熱し、7 パスで 20 mm 厚に圧延、空冷した (A 材)。仕上温度は 950°C に揃えた。A 材の一部をさらに 1250°C に再加熱して 2 パス (パス温度: 950°C, 900°C) で 10 mm に圧延、空冷した (B 材) ほか、900°C, 40min→空冷の焼準をおこない、それぞれの試験に供した。

2.2 熱延ままおよび焼準材の機械的性質

Nb 鋼の機械的性質についての基礎的知見を得る目的で、20 mm および 10 mm の熱延まま材 (A, B 材)、20 mm 焼準材の機械的性質を調査した。引張試験片は ASTM 9φ または 6φ、シャルピー試験片は 2 mm V フルサイズ (20 mm 板)、およびハーフサイズ (10 mm 板) を用いた。このほかビッカース硬さ (10 kg) を板厚断面

4 点について測定した。顕微鏡組織のフェライト粒度およびパーライト%は約 300 粒のリニアルアナリシスで決定し、また一部について薄膜の電顕観察を実施した。Nb の形態分析は 1:1 HCl による室温静置溶解法でおこなった。

2.3 冷間加工—等温焼鈍

等時焼鈍の予備試験をかねて、次のような等温焼鈍の試験をおこなった。冷間加工にはカムプラストメーターを利用し、A 材から採取した円柱形試片 (12φ×18) の圧縮加工をおこなった (ひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 3/\text{sec}$)。軸に埋め込んだネジのピッチから算出した軸中心の真の圧縮率はそれぞれ 30%, 45% であった (見かけの圧縮率はそれぞれ 20% と 40%)。

焼鈍は 550, 600, 650, 700°C の各温度で 1min~500 hr おこなったが、10hr までの熱処理には塩浴を用い、100hr 以上には電熱炉を使用した。試料は熱処理後空冷し、圧縮面に垂直に切断したのち中心部のビッカース硬さ (10 kg) を 4 点測定して平均をとり、一部のものについては 400 倍の写真 2 視野を用いて 300~500 点のポイントカウントで再結晶率を測定した。再結晶率の算出の際にはパーライト部の補正を施した。

2.4 冷間圧延—等時焼鈍

冷間圧延機により B 材に 20% (10→8 mm)、50% (10→5 mm) の圧延を数パスに分けて与えた。冷延板は 110×150 の大きさにガス切断し、塩浴を用いて焼鈍した。焼鈍条件は 550, 600, 650, 700°C の 4 温度で、保持時

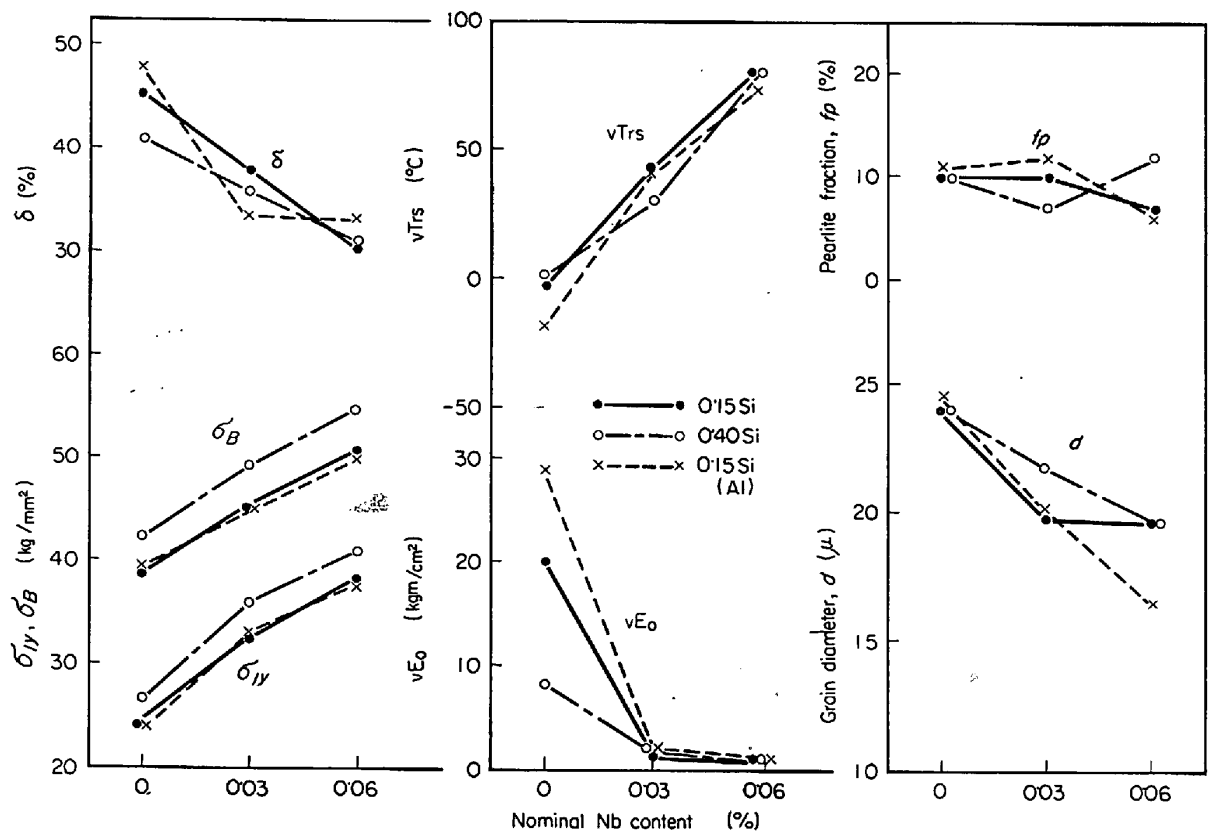


Fig. 1. Mechanical properties and microstructures of 0.1C-0.6Mn steels. 20 mm as hot rolled.

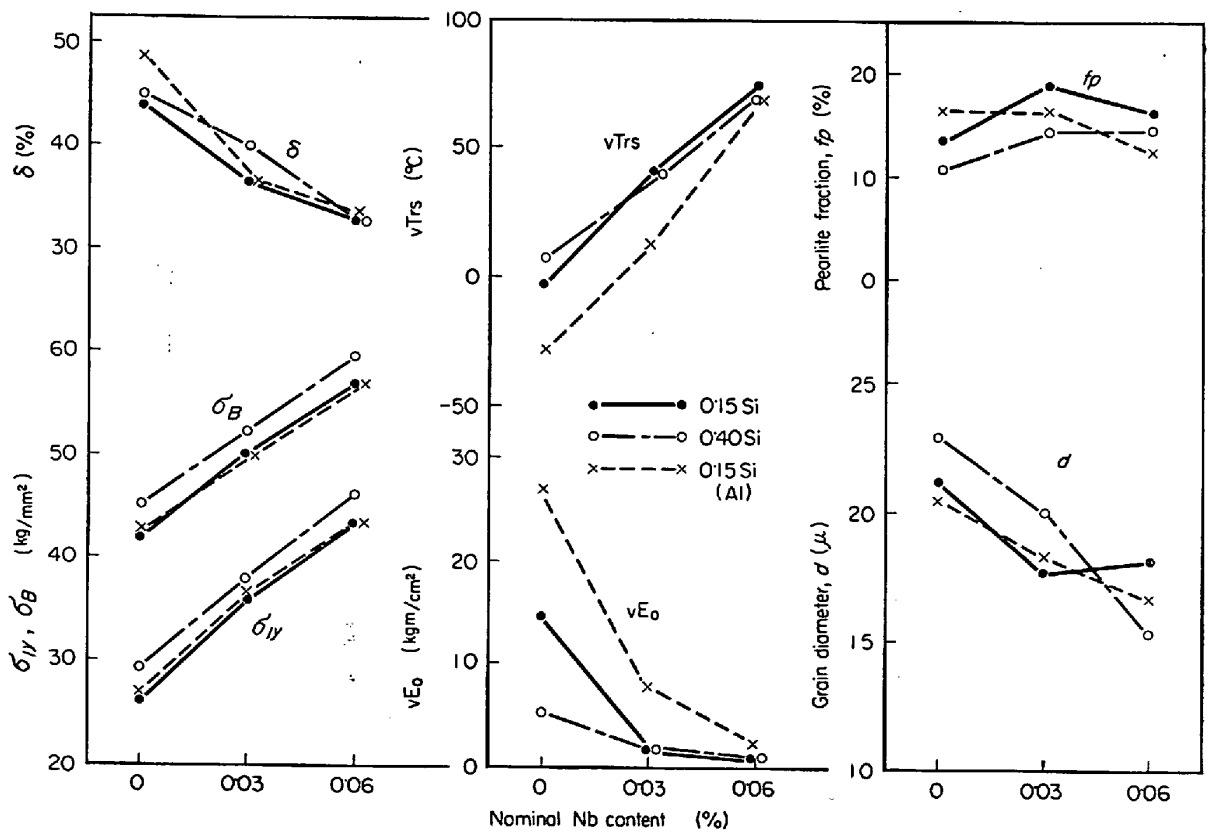


Fig. 2. Mechanical properties and microstructures of 0.1C-1.2Mn steels. 20 mm as hot rolled.

間は 30min で一定とした。なお所定温度に達するまでの時間は実測したところ約 10min を要した。試片は熱処理後空冷し、圧延方向板厚中心から平板引張試験片 ($A=4t \times 15w$, $GL=4\sqrt{A}$) 各 2 本, およびサブサイズシャルピー試験片 ($4.5t$, 2mm V ノッチ) 各 3 本を採取した。引張試験は 5 mm/min の定クロスヘッド速度でおこない, 衝撃試験は 0°C, 1 温度とした。一部については前項と同様に再結晶率の測定をおこない, また薄膜試料を作成して 120kV で電顕観察をおこなった。

3. 実験結果

3.1 Nb 鋼の機械的性質

熱延ままの材料 (A, B 材) の顕微鏡組織はフェライト・パーライトであり, よく知られているように Nb の添加とともに組織が微細になった。1.2% Mn ではパーライトが Nb 添加により多少 Widmanstätten 的になる。とくに 10 mm 材 (B 材) では多少の中間段階的な組織が混入している。焼準材では Nb による著しい細粒化が見られる。

熱延ままの機械的性質および組織の例を, A 材の場合について Fig. 1 と Fig. 2 に示す。図中 d はフェライト粒径, f_p はパーライト % である。とくに熱延ままの結果を概観すると, Nb 添加により強度が上昇するが, 1.2% Mn ではこれが多少顕著になるようである。Nb による強度上昇の結果, 靱性は劣化するが, Al を添加してあるものではその程度のすくないことが目につく。

熱延ままの Nb 鋼について, MORRISON and WOODHEAD⁴⁾が HALL-PETCH 式 $\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$ による降伏点の解析をおこない, Nb による強化を σ_0 の増加 (フェライト地の強化) に帰して以来, 定量的な解析にしばしばこの式が用いられている。そこでわれわれの場合, Nb を添加しない鋼の熱延ままおよび焼準材の結果を一緒にして PICKERING and GLADMAN⁵⁾の式によつて計算したところ HALL-PETCH 式として次式が得られた (寄与率 $r^2=0.89$)。

$$\sigma_{ly} = 13.7 + 9.63(\%Si) + 2.15(\%Mn) + 1.23d^{-1/2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし σ_{ly} は下降伏点, d は平均粒径 (mm) である。これから熱延ままの Nb 添加鋼の σ_{ly} の実測値と (1) 式による値との差を Nb 析出物による硬化 ($\Delta\sigma_0$) として算出した。このプロットの 1 例が Fig. 3 であり, Nb 量とともに硬化の大きくなることが示されている。共存元素の影響としては Mn が硬化量を増加させており, 他の研究結果^{6,7)}と一致しているが, Si, Al については顕著な効果が見られない。Si については Nb の効果を減

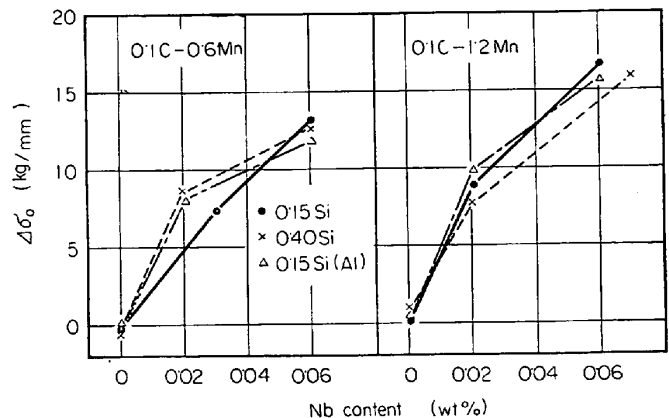


Fig. 3. Increase of frictional stress due to Nb addition. 20 mm as hot rolled.

小さするという報告⁷⁾もあるが, われわれの場合 Si 量の変化がすくなかつたこともこのような現象の見られなかつた理由のひとつであろう。焼準材では Nb による硬化 ($\Delta\sigma_0$) はほぼ $0.8 \text{ kg/mm}^2/0.01\% \text{ Nb}$ であつた。なお全鋼種, 全処理を含めてビッカース硬さ (H_{V10}) と σ_{ly} の間に次のような関係が得られた。(95% 信頼限界で ± 12)

$$H_{V10} = 9.7 + 3.9 \sigma_{ly} \quad \dots\dots\dots (2)$$

形態分析の結果, 20 mm 熱延まま (A 材) の酸不溶 Nb は 50~90%, 10 mm 熱延まま材では 85~95% で, いずれの場合も 1.2% Mn 鋼の酸不溶 Nb は 0.6% Mn 鋼の値よりも低く, 高 Mn では Nb 析出物はより微細な形態をとるものと想像される。焼準材での酸不溶 Nb はほとんど 100% になる。薄膜試料により Nb (CN) の析出形態を観察したところ, 圧延ままの状態で従来の多くの報告に見られるように, 50~100 Å の大きさでランダムまたは点列状に析出しているもの, 比較的大きい形 (200~500 Å) で粒界に析出しているものが認められた。Mn の量による析出形態の差は電顕観察から明らかにできなかったが, 高 Mn のほうがフェライト中の転位密度が高い傾向があつた。圧延ままでは存在している析出物はきわめて安定で, 650°C, 10hr 程度の再加熱では全く凝集, 粗大化を生じなかつた。

3.2 冷間加工—等温焼鈍の結果

0.1% C-0.15% Si-0.6% Mn をベースとし, 0.03, 0.06% Nb を添加した場合 (T1, 2, 3) の冷間圧縮加工後の焼鈍による硬度変化と再結晶率の例を Fig. 4 に, 顕微鏡組織の例を Photo. 1 に示す。これらはいずれも加工度 45% の場合である。これらから, Nb の添加は回復, 再結晶を非常に遅らせることがわかる。Nb の入つたものでは冷間加工ままですでに新しい粒界が導入されたように見え, 局部的には早期に再結晶核も発生するよ

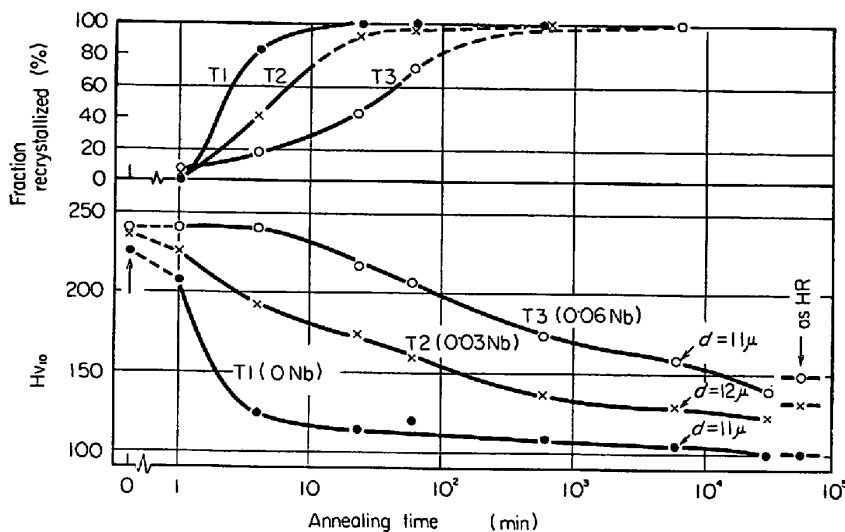


Fig. 4. Softening and recrystallization during isothermal annealing at 650°C after cold work of 45%.

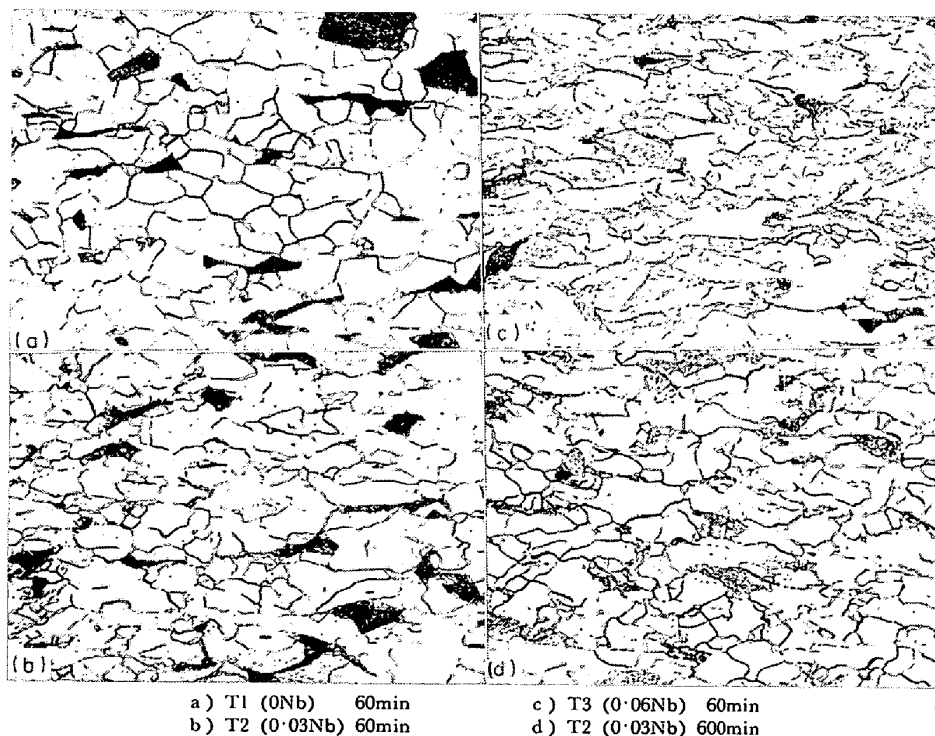


Photo. 1. Microstructures after cold work of 45% and annealing at 650°C. $\times 400$ (1/2)

うに見えるが、その数の増加、成長などの過程が非常に進行し難く、nital でオーバーエッチした組織から見て、in situ 的な再結晶をおこなう傾向がうかがえる。また長時間保持をおこなうと未再結晶部にもかなりの回復がおこり、再結晶部の判定は困難になる。

いずれの鋼種でも保持時間が長くなるとパーライトが球状化し、フェライト中に取り残される (Photo. 1 (d))。なお Nb 添加により、再結晶後に elongated grain structure (伸長結晶粒組織) を生ずるようになる。Fig. 4 には再結晶後の粒径 (d) が記入してあるが、いずれも

ほとんど変わらない。当然ではあるが、硬度の急激に低下する部分は再結晶の進行に対応している。また再結晶終了後も Nb 添加のものでは硬度の高いことが注目される。

Si, Mn, Al などの影響を見るためにおこなった加工度 45% の試験結果の例を Fig. 5 に示す。Nb の軟化抑制の効果はすべての場合について見られ、Nb の多いほど効果は著しい。550~700°C の温度範囲で調べると、Nb の存在しない場合低温側で Al が軟化をおくらせ、650°C 付近では Si がそのような効果を有する。一般に Mn は弱い軟化抑制効果を持つに止まる。Nb の存在する場合は

Mn の高いもので著しく軟化がみられる相乗効果が見られ、低温側では弱い硬化が見られる。Nb と Si, Al の相乗効果も多少見られるが、これらを図式的に示したものが Fig. 6 である。

冷間加工30%の場合の例を Fig. 7 に示すが、これらでは軟化は45%の場合よりも進行し難く、光学顕微鏡による観察結果および硬度の低下の状況から考えて、主として回復が進行する。Nb の効果、Si, Mn の効果については、45%の場合と同様なことがあてはまると思われるが、軟化のおそいことにマスクされて、あまり明りようには出ていない。

3.3 冷間圧延—等時焼鈍の結果

はじめに 0.1%C-0.15%Si-0.6%Mn系 (T1, 2, 3) を 50% 冷

延し、各温度で 30min 間焼鈍した場合の結果を Fig. 8, 9, 10 に示す。焼鈍による機械的性質の変化を Fig. 8 から見ると、等温焼鈍に見られたように Nb による軟化抑制効果が明らかに認められる。Fig. 9 の再結晶率の測定結果からは、やはり Nb による再結晶の遅滞作用が見られる。顕微鏡組織の変化は Photo. 1 と同様であり、Nb 添加鋼では再結晶後伸長した組織になる。Fig. 10 は再結晶後の組織を定量的に示したもので、フェライト粒径 ($d = \sqrt{d_L \cdot d_Z}$, ただし L は圧延方向, Z は板厚方向) は Nb の有無にかかわらずほぼ一定となるが、伸長率 ($d_L /$

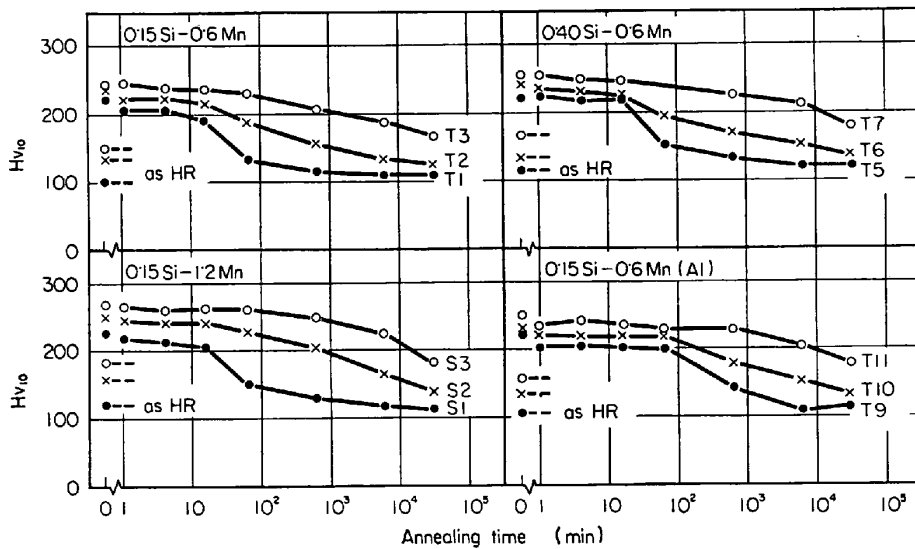


Fig. 5. Effect of Si, Mn and Al on softening in isothermal annealing at 600°C. Cold worked 45%.

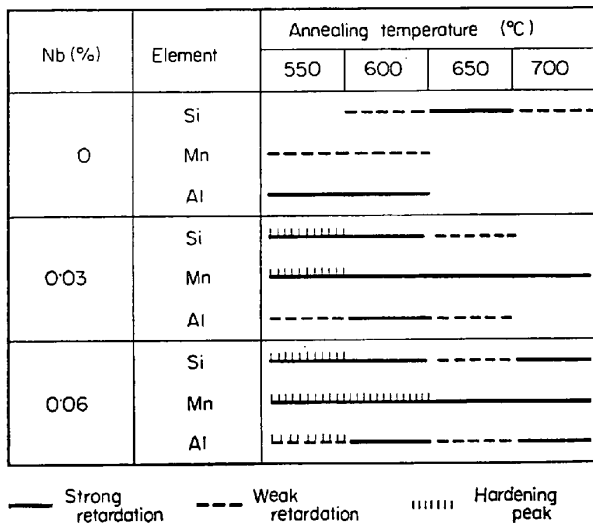


Fig. 6. Effect of solute elements on softening. Cold worked 45%.

d_2) は Nb 量とともに増大する。これと関連して、再結晶後粒度が同じであるのに、Nb を添加したものでは強度が高く、Nb の強化作用の維持されているのは興味あることである。また熱延ままの試験結果と比較すると、焼鈍したものでは高強度でも比較的良好な靱性が見られる。一般に降伏点は 600°C 焼鈍以上で明らかに認められるようになる。酸不溶 Nb は焼鈍初期に一度上昇したのち、多少低下する傾向が見られる (Fig. 9)。

共存元素の影響を冷延率 50% の場合について調査したところ、前と同様に Mn が軟化抑制について強い相乗効果を有することが判明した。0.1%C-0.15%Si-1.2%Mn (S1, 2, 3) の結果を示したものが Fig. 11 であり、600°C 付近で著しく軟化の遅れることが明らかであ

る。Si, Al についてはこのような相乗効果が見られないようである。これらをさらに降伏点について詳細に検討した例が Fig. 12 である。図の左側の 0.03% Nb×Mn を例にとつて説明すると、まず成分のもつとも低い 0.15%Si-0.60%Mn (T1) をベースと考えると、S1 (1.2%Mn) と T1 (0.6%Mn) の降伏点の差 ($\Delta\sigma(\text{Mn})$) を Mn による軟化の抑制と考える。同様に T2 (0.03%Nb) と T1 (0%Nb) の差 ($\Delta\sigma(\text{Nb})$) を Nb の効果とし、S2 (1.2%Mn-0.03%Nb) と T1 (0.6%Mn-0%Nb) の差 ($\Delta\sigma(\text{Mn+Nb})$) を Mn+Nb の

効果として、Mn, Nb のそれぞれ単独の効果の和、 $\Delta\sigma(\text{Mn}) + \Delta\sigma(\text{Nb})$ と比較した。この図から Mn 自体は割合弱い軟化の遅滞作用を持つ。700°C ではかえって軟化が起こる。0.03%Nb は 600°C で最大の抑制を示し、高温側ではその効果が減少する。しかし Mn と Nb が共存すると 600°C 付近の軟化が著しく抑えられ、Mn と Nb の相乗的な効果が見られる。Fig. 12 の右側は Si についての同様な検討であるが、この場合は Nb×Si の相乗効果は見られない。図には示していないが、Nb×Al にも相乗効果は認められない。以上の結論は 0.06%Nb の場合についてもそのまま当てはまる。

冷延率 20% の場合の焼鈍による機械的性質の変化の 1 例を Fig. 13 に示す。この場合は顕微鏡組織的には Nb を添加しないものでも再結晶の進行がきわめておそく大部分のものでは 700°C 焼鈍でようやく終了する。Nb 添加のものでは比較的早期に再結晶核の発生は見られるが、その後の再結晶の進行は明らかでなく、再結晶粒、未再結晶粒の識別が困難であるため、再結晶率の測定は実施しなかつた。Nb を添加した場合には、おそらく主として回復の段階が多少進むに止まっているものと思われる。図の機械的性質の変化はこれらの事情を反映して Nb 添加のものでは軟化が非常に遅れていることを示している。共存元素の影響は、ほぼ 50% 圧延の場合と同様と考えられるが、軟化自体があまり進行しないために明りようにはとらえられない。

酸不溶 Nb については Fig. 9 に一部引用したが、他の場合も合わせて酸不溶 Nb の比率として Fig. 14 に示す。この図を眺めてわかることは、0.03% Nb では 600°C 付近で、また 0.06% Nb では 600~650°C で酸不溶 Nb

の一時的な減少または増加の停滞の見られることである。また Mn の高いものでは低いものよりも酸不溶 Nb の比率が低くなっている。ここで用いた 1:1 HCl による室温静置溶解法では時々異常値の発生することがあるので、再現性に多少の問題はあるが、現在の場合のような熱履歴の材料に限定して考えると、酸可溶 Nb は固溶

Nb およびきわめて微細な Nb 析出物(の 1 部)と思われ、上記のように焼鈍により酸不溶 Nb が低くなるときは、おそらく析出物の微細化がおこっていると推定される。

なお焼鈍の際の加熱履歴の影響を見るため、0.15%Si-0.60% Mn ベースの T1, 2, 3 の 50% 冷延の材料について $3\phi \times 10\text{ mm}$ の小試片の塩浴による急速加熱、お

よび本試験程度の加熱速度による 650°C 1, 30min 焼鈍, 550°C に 1 hr 保持したのち 650°C で 1, 30min の焼鈍をおこない、硬度、組織を比較したが、加熱速度および 550°C 保持による差は全く見られなかった。

3.4 薄膜試料による焼鈍過程の観察

主として 0.15%Si-0.60%Mn ベース(T1, 2, 3) の 50% 冷延の等時焼鈍材について薄膜試料の電顕観察をおこなったところ以下のような所見を得た (Photo. 2, 3 参照)。

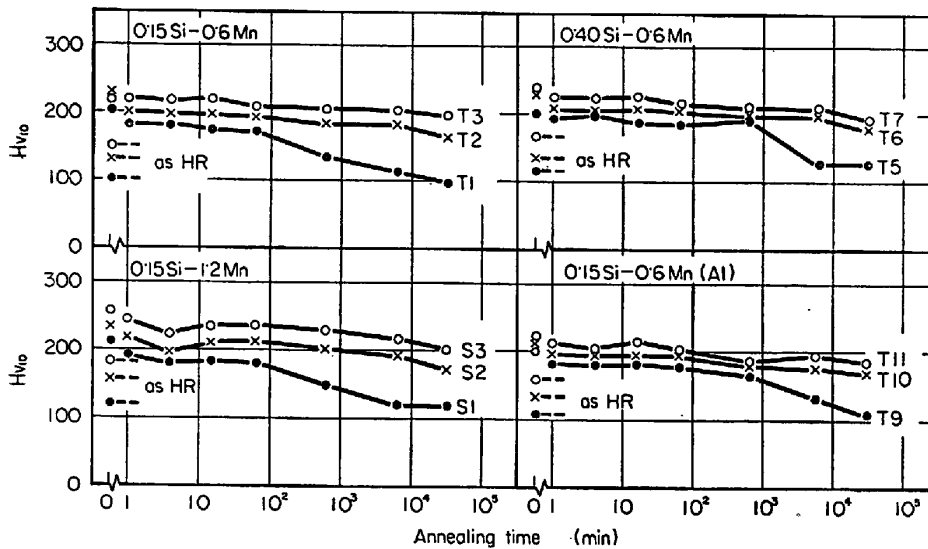


Fig. 7. Softening in isothermal annealing at 600°C . Cold worked 30%.

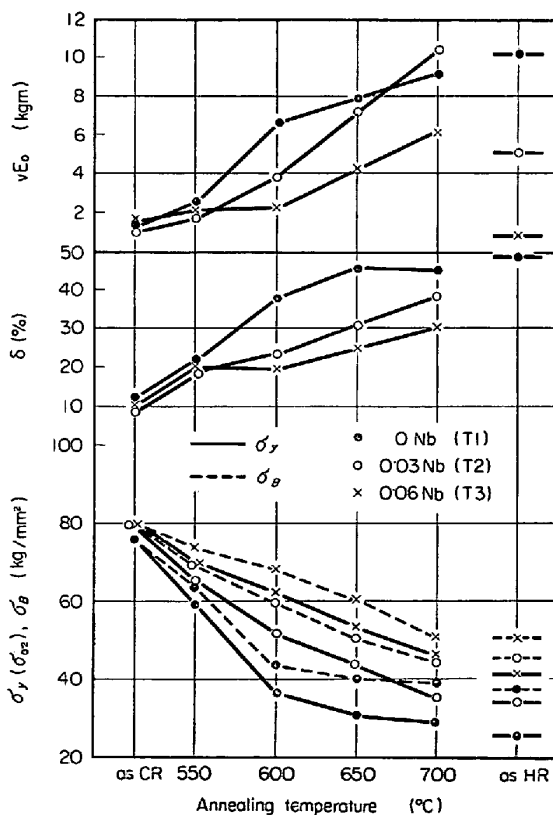


Fig. 8. Variation of mechanical properties in isochronal annealing of 30 min. 0.1C-0.15 Si-0.6Mn, cold rolled 50%. (T2, T3 (as HR): ruptured outside GL)

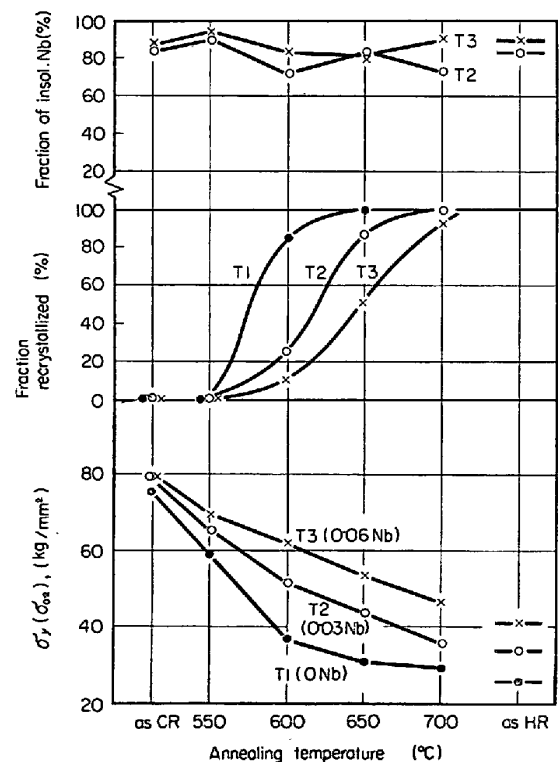


Fig. 9. Variation of yield stress, recrystallized fraction and acid-insoluble Nb in isochronal annealing of 30 min. 0.1C-0.15 Si-0.6Mn, cold rolled 50%.

冷延ままの転位構造には、Nb の有無による顕著な差は見られなかった。しかし 550°C で焼鈍すると Nb 添加の影響が現われ、Nb を含有しない T1 では再結晶核が発生し、deformed matrix 中でもセルまたは subgrain 形成が広範に進行しているのに反して、0.03%Nb の T2 では部分的な再結晶核が認められるほかは、全般的なセル化の過程は遅れており、0.06% Nb の T3 ではこれらはほとんど進行していない (Photo. 2 (a), (b))。

600°C 焼鈍では、T1 の再結晶は急速に進んでおり、未再結晶部もセル→subgrain の段階にある。しかしパーライトの部分ではセメントが球状化し、発生した subgrain はこれらのセメントで安定化されてしま

っている場合が多く見受けられる。T2 では deformed matrix 中で局部的に subgrain も発生しているが、大部分はセル→subgrain の段階にあり、また subgrain もそのままの状態で安定化されているようである (Photo. 2 (c))。T3 もほぼ同様な状況にあり、ともに subgrain 中には析出物は観察されなかった。

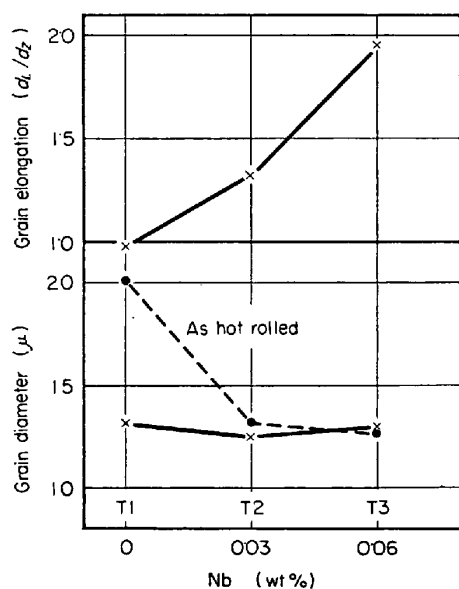


Fig. 10. Recrystallized grain structures. Cold rolled 50%, annealed at 700°C for 30min.

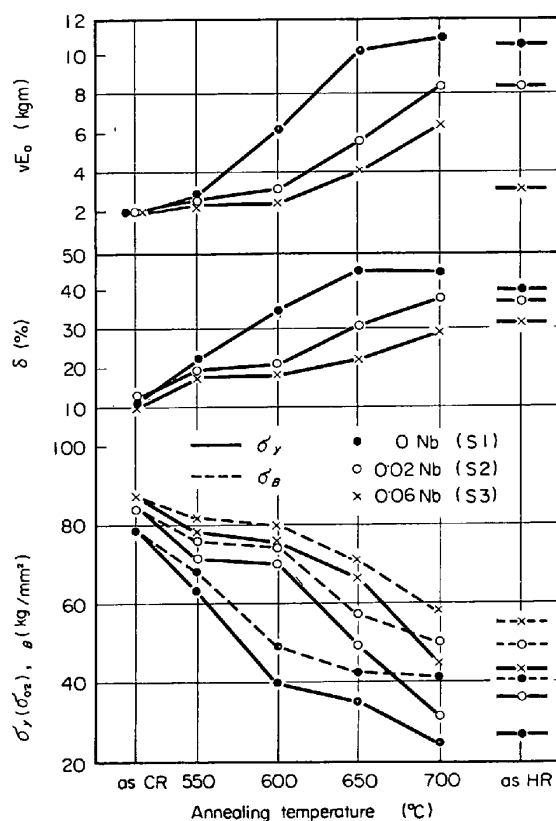


Fig. 11. Variation of mechanical properties in isochronal annealing of 30min. 0.1C-0.15 Si-1.2Mn, cold rolled 50%.

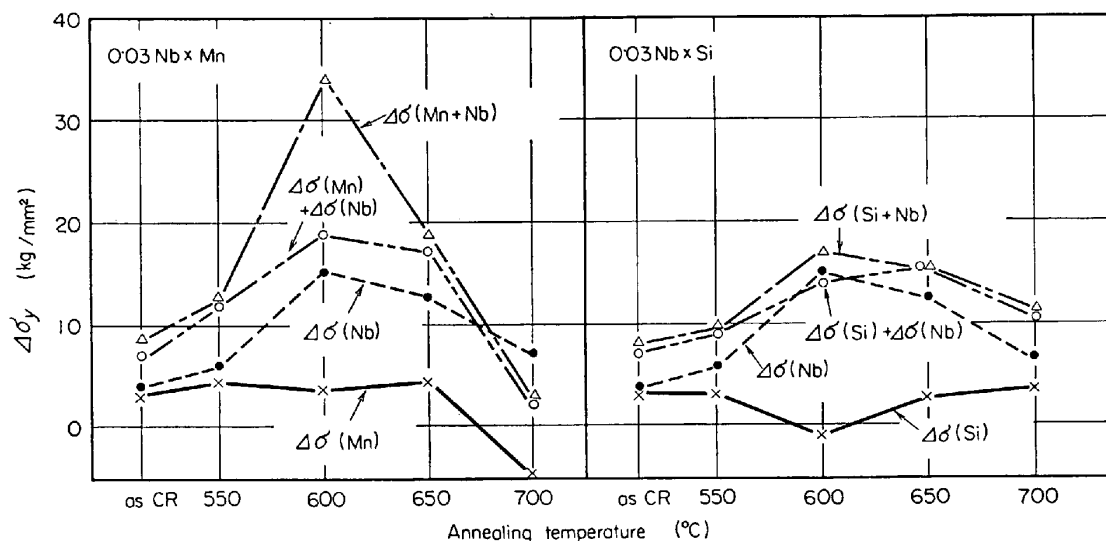


Fig. 12. Effect of coexistence of solute elements (Mn, Si) on retardation of softening. Cold rolled 50%.

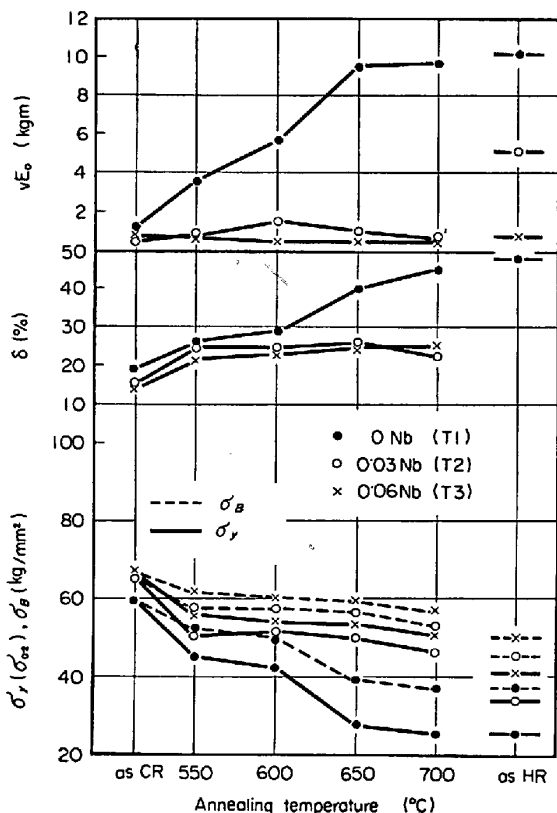


Fig. 13. Variation of mechanical properties in isochronal annealing of 30min. 0.1C-0.15Si-0.6Mn, cold rolled 20% (T2, T3 (as HR): ruptured outside GL).

650°C, 700°C 焼鈍では T1 はセメントナイト部を残して完全に再結晶が終了する。しかし Nb を添加したものでは回復の進んでいない deformed matrix が部分的に頑固に残っており、これらの部分に見られる転位の serration は析出物の存在を示唆している (Photo. 2 (d))。

焼鈍の進む 650°C 以上では、再結晶粒内に 100~200 Å の析出物が見られるようになるが、これらは線状に連なっているものも多い (Photo. 3 (b))。また析出物そのものの見えない場合でも、転位線の形から析出物の存在を推定できる場合もある (Photo. 3 (a))。再結晶部/未再結晶部の界面に不規則な凹凸の見られる場合もしばしばある (同 (b))。長時間の焼鈍、たとえば 650°C 10hr では析出物がやや大きくなり、最大 300 Å くらいに達し、粒内に線状に連なるもの、ランダムなもの (Photo. 3 (d))、粒界に析出してこれの移動を妨げているもの (同 (c)) などが観察される。焼鈍のあまり進まない状態では、高密度の転位のために析出物そのものは見ることができなかった。

0.15%Si-1.2%Mn ベース (S1, 2, 3) のものについても観察をおこなったが、全般的に 0.6% Mn のも

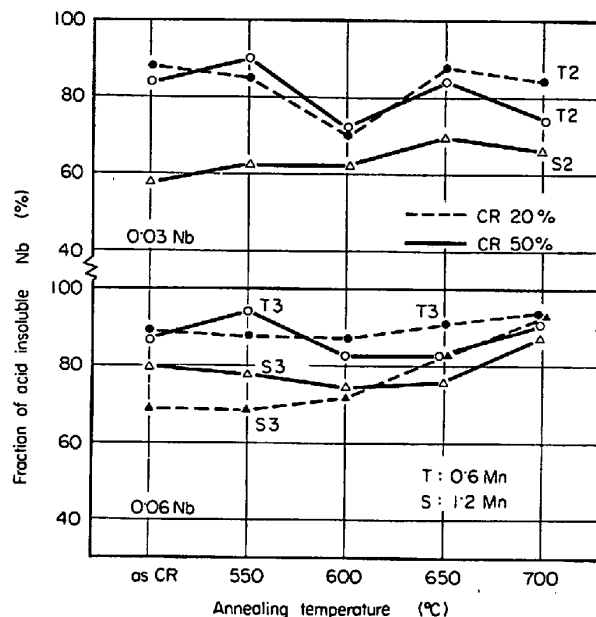


Fig. 14. Variation of acid-insoluble Nb in isochronal annealing of 30min.

のより回復、再結晶が遅れるほかは、substructure に著しい差は見られなかった。

4. 考 察

本研究の実験結果から、微量の Nb 添加は軟化、再結晶を強く抑制すること、再結晶後も Nb による強化は維持されることが判明したので、以下にこれらの機構などについて検討してみたい。

4.1 Nbによる再結晶の抑制について

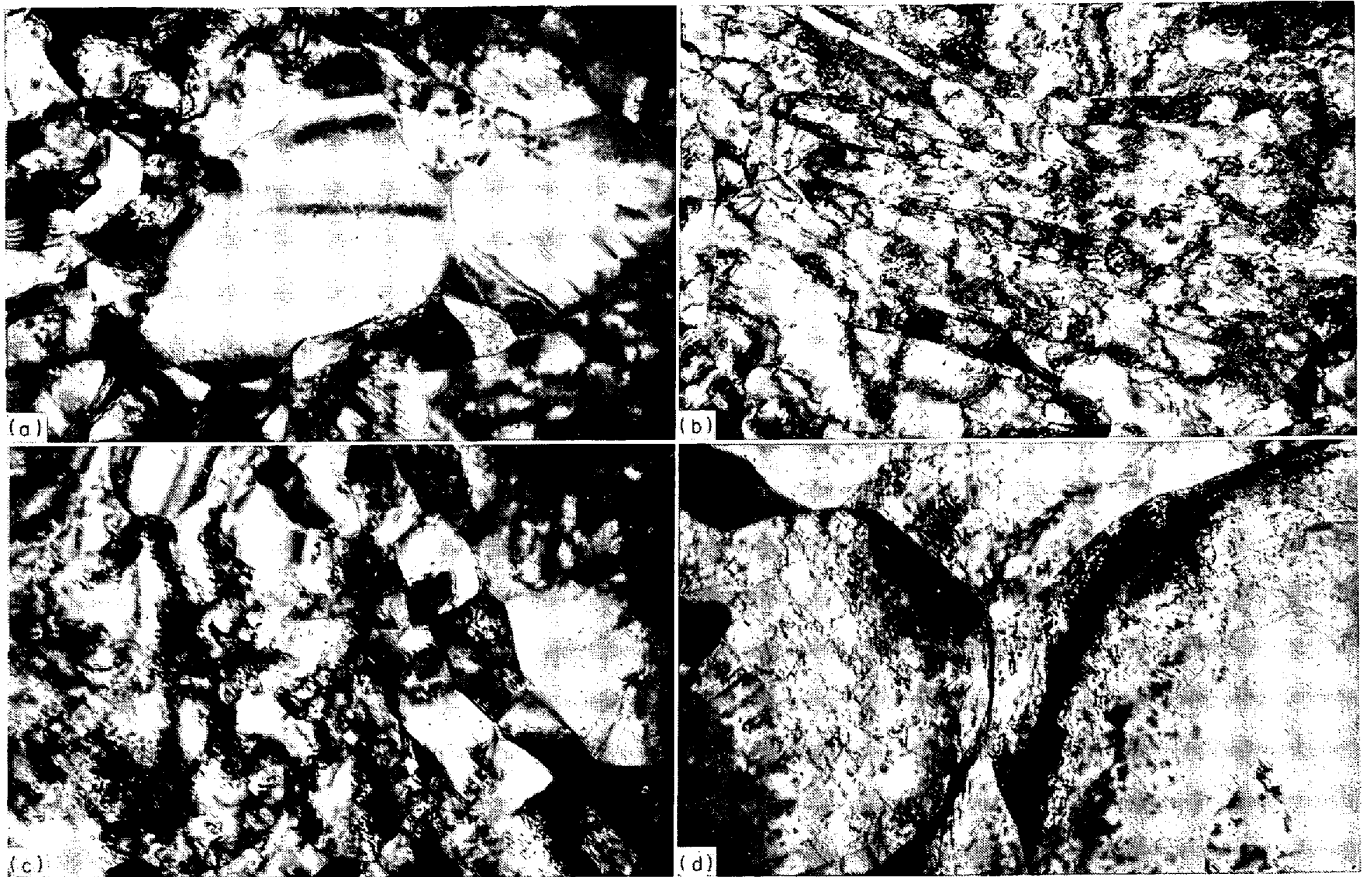
Nb による再結晶の抑制は主として微細な Nb(CN) 粒子に起因すると考えられるが、他の系における微細な第 2 相粒子の影響について従来報告されているものを総合すると、次のようになる。

(1) 第 2 相粒子が加工以前に存在する場合^{9)~10)}

加工のままの状態ではセルが形成され難く、焼鈍時の subgrain 形成を困難にするほか、粒子そのものが転位の上昇運動、subgrain 境界の移動を妨げ、結果として再結晶の進行が遅れる。

(2) 第 2 相粒子が焼鈍時に析出する場合^{9)11)~14)}

第 2 相粒子は転位線、セル境界、subgrain 境界に析出する場合が多く、これらの関与する回復、再結晶の各段階を遅らせる。また析出物は大傾角粒界の移動も阻止する。これらの場合に特徴的なことは、析出過程と回復過程の競合が問題となるため、加熱速度、前処理などの熱履歴の影響を受け、抑止効果の大きい場合には再結晶後伸長した組織を示し、また加工ままの集合組織を保持す



a) T1 (0Nb) 550°C, 30min
c) T2 (0.03Nb) 600°C, 30min

b) T2 (0.03Nb) 550°C, 30min
d) T2 (0.03Nb) 700°C, 30min

Photo. 2. Transmission electronmicrographs showing progress of recrystallization. $\times 22,000$ (1/2)

る傾向があることである。Fe-Cu, アルミキルド鋼にその例が見られる。

さらに考え方を多少拡張すれば、析出する元素を溶体化したのち急冷、焼戻しをおこなう場合もこのケースに該当し、Nb は上のような抑制効果を強く示すことが報告されている³⁾¹⁵⁾¹⁶⁾。

本研究の場合冷延前の状態では、Nb は微細な Nb(CN) として析出していると考えられる。酸不溶 Nb の比率は 70~95% であつたが、きわめて微細な析出物は酸に溶解する可能性があると思われるので、おそらく大部分の Nb は析出していると推定される。したがつて上に述べた (1) の場合の機構がおもに作用していると想像できる。

一方実験事実として得られた結果から次のような考察も可能である。

(i) 酸不溶 Nb は 600°C 付近で減少または減少の傾向を示すが、これは析出物のより微細な再析出を意味すると考えられる。

(ii) 再結晶後伸長した組織となるが、上の (2) の

場合から考えて再結晶中に substructure への微細な析出が起こつていたとも推定できる。

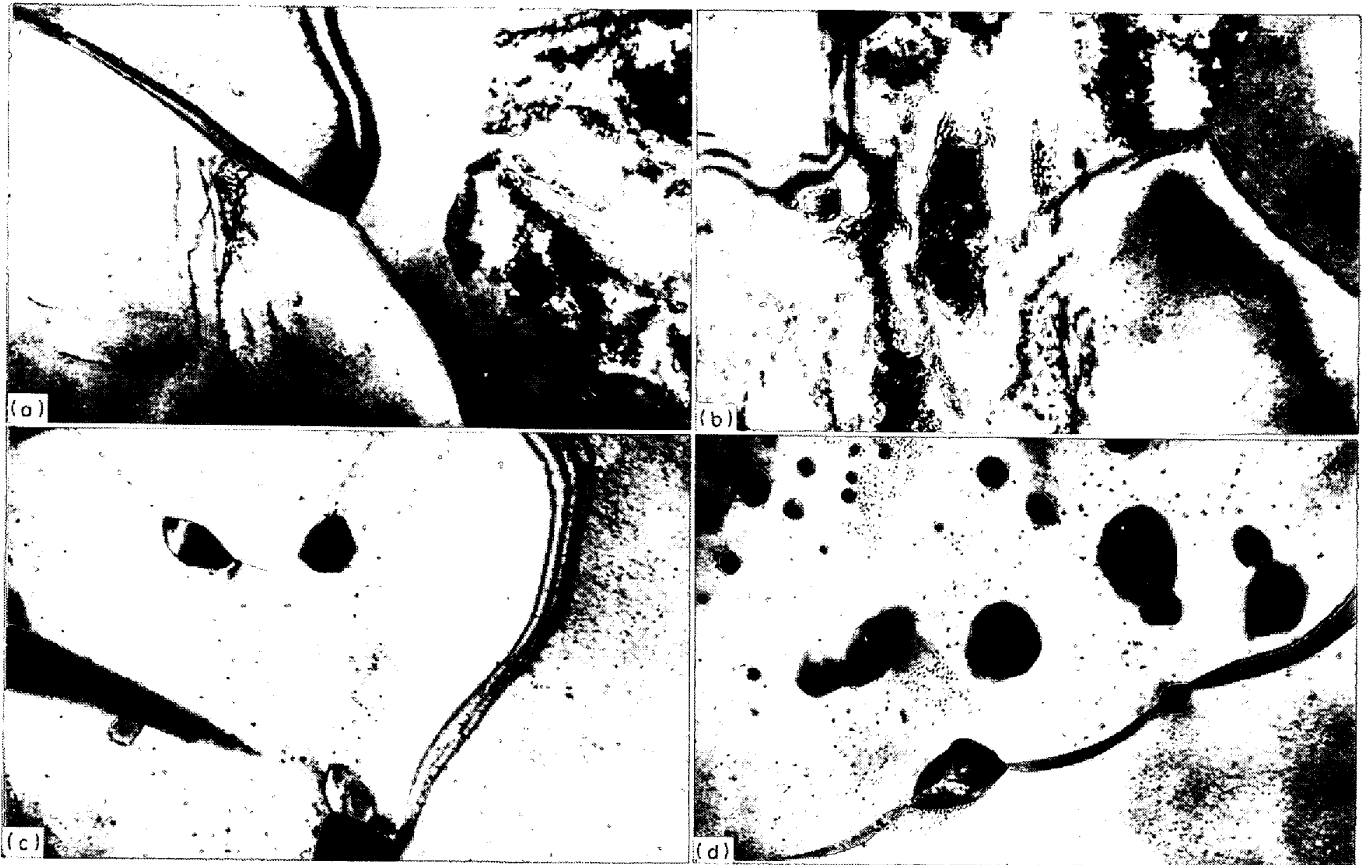
(iii) 焼鈍の初期の段階での析出物の挙動は薄膜試料からは不明であるが、回復、再結晶のある程度進行し始めた段階になると substructure へ選択的に析出していることが認められる。

これらはいずれも析出していた Nb が焼鈍により部分的にもせよ復元的に固溶し再析出する可能性を示唆していると思われる。このようにいつたん析出していたものが、新たに多数の析出の preferred sites (転位) を導入してやると、それらに再析出する過程の進行することは strain-tempering の例によつても示されている¹⁷⁾。なおアルミキルド鋼について冷延の有無にかかわらず、500~600°C の焼鈍により AlN が復元的に固溶し、再析出する現象が最近報告されている²²⁾。

以上の考察から、軟化抑制の機構としては、

(a) すでに存在していた Nb(CN) による回復段階の抑制

(b) 冷延前に固溶していた Nb の転位, subgrain 境



a) T3 (0.06Nb) 650°C, 30min
c) T2 (0.03Nb) 650°C, 600min

b) T3 (0.06Nb) 700°C, 30min
d) T3 (0.03Nb) 650°C, 600min

Photo. 3. Transmission electronmicrographs showing various forms of Nb precipitates.
×22,000 (1/2)

界などへの析出, および析出していた Nb の焼鈍による復元的固溶と, 上記と同様な場所への再析出による回復段階の抑制

(c) 大傾角粒界への再析出による成長段階の抑制などの機構が作用しているものと考えられる。

熱延ままの状態では Nb 析出物はフェライト地と coherency を有していると一般に考えられている。HAESSNER¹³⁾は Ni-18.5Cr-7.5Al 系の coherent 析出物と再結晶の交互作用について研究しており, deformed matrix 中の coherent 析出物は粒界移動にさいして coherency を保つために一時消滅してから再析出することを見い出している。Nb(CN) はフェライト域の長時間加熱でも安定であるので, かりにこれが coherent とすれば, 再結晶の各段階のうちマトリックスの方位が変化するような場合には, coherency を維持するために溶解→再析出の過程も起こる可能性が考えられ, この場合には後述の析出強度維持を有利に説明できる。このような現象の可能であることを示すもうひとつの例として, 最近 RAMASWAMY²³⁾は 20Cr-24.8Ni-0.44Nb を溶体化処理

後, 冷間加工→焼鈍をおこない, 再結晶前に析出していたと考えられる NbC が再結晶後も coherency を維持していることを指摘している。

4.2 Nbと再結晶後の強度について

焼鈍による硬度の変化を見ると, Nb 添加鋼では再結晶後も硬度の高い結果を得ている。そこで等温焼鈍の結果について Table 2 で検討してみる。表の①欄は再結晶終了後の硬度とそのベース鋼 (T1) に対する硬度の差であり, ()内は (2) 式で換算した降伏点の相当増加分である。前にも述べたように, 再結晶後の粒度は同一焼鈍温度ではほぼ同じになるので, これらの結果は直接比較をおこなうことができる。その結果, 両結晶後でも Nb によるかなり大きい析出硬化が見られ, 熱延ままの 7 kg/mm² (0.03%Nb), 13.5 kg/mm² (0.06%Nb) とほぼ同じ値になっており, 再結晶後も Nb による強化はそのまま維持されていることがわかる。表の②欄は比較のため加工なしで焼鈍した場合であり, 長時間保持にもかかわらず硬度低下はごくわずかであり, 従来の多く結果と一致している。

Table 2. Precipitation hardening due to Nb after recrystallization (①) and annealing without cold working (②). ΔH_V : hardness increment due to Nb, (): equivalent increase of σ_y (kg/mm²).

Steel	Annealing condition	① Cold work-anneal			② As hot rolled-anneal	
		H_V	ΔH_V	Frac. recryst.	H_V	ΔH_V
T 1 2 3	550°C 500hr	108 147 —	0 39(10.0) —	0.93 0.91 0.50	108 140 159	0 32(8.2) 51(13.0)
T 1 2 3	600°C 100hr	109 135 —	0 26(6.7) —	1.00 0.99 0.65	102 134 156	0 32(8.2) 54(13.8)
T 1 2 3	650°C 100hr	105 130 160	0 25(6.4) 55(14.1)	1.00 1.00 1.00	105 130 160	0 25(6.4) 55(14.1)
T 1 2 3	700°C 10hr	106 129 —	0 23(6.2) —	1.00 1.00 —	99 128 151	0 29(7.5) 52(13.4)
T 1 2 3	As hot rolled	—	—	—	100 133 150	0 33(8.5) 50(12.8)

等時焼鈍では 50% 冷延, 700°C 焼鈍の場合 T1, 2, 3 のフェライト粒度が同じになるので, 直接降伏点の差をとると T2 (0.03%Nb) で 6.9 kg/mm², T3 (0.06%Nb) で 13.8 kg/mm² の強度上昇分が見られ, 等温焼鈍の場合の結果とよく一致する. これらの場合光学顕微鏡的には再結晶が終了しているように見えても, 電子顕微鏡的には未再結晶組織が残っているが, 降伏点を問題にする限り再結晶したフェライト部から降伏すると考えられるので, 上の強度差は析出硬化によるものと考えてよい.

いずれにしても再結晶後多少大きい析出物が見え始めても, 冷延前の Nb による強化がほとんどそのまま維持されていることに奇異の感を受ける. しかしこのことは焼鈍末期に substructure に析出して多少の凝集を起こすのは一部の Nb で, これが電顕で観察され, 残りの大部分の Nb(CN) は単純にきわめて安定で凝集しないと考えるのもよいし, また Nb(CN) が coherency を有していると考えれば, 前にも述べたように溶解→再析出の過程をおこなうことによつて coherency を保つていていると考えてもよいと思われる. しかしこの点を明確にするためには, さらに詳細な研究が必要である.

以上の検討から考えると, 再結晶の抑制効果の検討に用いた Fig. 12 で, Nb による軟化抑制分 $J\sigma(\text{Nb})$ は実際は温度にほとんど依存しない析出硬化の部分と, マトリックス中の Nb(CN) または substructure へ析出し

た Nb(CN) による回復, 再結晶の抑制の部分から成り立っているとすべきであろう.

4.3 共存元素の影響について

Mn は Nb と共存すると 600°C 付近での軟化抑制を著しく高めることが判明した. これはこの温度領域での Nb(CN) の析出と密接な関係があるものと考えられる. ひとつの可能な説明は次のようなものである. 本研究で熱延ままの高 Mn 鋼では酸不溶 Nb の比率が低 Mn 鋼よりも低かったが, これは GRAY ら¹⁸⁾, 関根ら¹⁹⁾ の指摘しているように主として Mn が変態点を下げるためとして説明できるものと思われる. したがって高 Mn 鋼では固溶 Nb が多いか, Nb(CN) がより微細であるため, 焼鈍時の軟化抑制により有効に作用すると考えるものである. 一方これとは多少異なる説明も可能と思われる. MEYER ら²⁰⁾は低温 (たとえば 600°C) で Nb(CN) が析出する場合, 高温での析出物よりも N の割合が高くなることを指摘している. またフェライト中での N と Mn の交互作用は古くから認められており, たとえば BAIRD ら²¹⁾によれば 600°C 付近まで Mn と N の pairing または clustering が存在すると考えられている. これらのことから Mn は安定析出物, つまり N の高い熱力学的に安定な Nb(CN) の形成, 成長を困難にし, 軟化抑制に有効な微小析出物として Nb を存在させると考えるものである. しかし本研究の範囲だけでは決定的な断定を下すことはできない.

Si は主として固溶硬化元素としての影響のみを与えているものと思われる。

4.4 実用的な考慮

以上の結果から Nb 添加鋼に 50% 程度の冷間加工、焼鈍をおこなつて完全に再結晶させても、Nb の析出による強度上昇は減少せず、靱性の改善されることが判明し、Nb の有効性の保持されることが明らかになった。問題としては再結晶による軟化が著しく進行し難いことであるが、これは成分系、焼鈍条件の選定によつてある程度避けることができる。たとえば焼鈍温度はなるべく高温の 700°C 付近がよく、また Mn の高い場合、Al を使用した場合などはとくに低温側での焼鈍は避けたほうがよい。しかしこのような注意を払つても、普通材の焼鈍よりは長時間を必要とする。

20%程度の低加工度の場合には軟化がほとんど進行しないので中間焼鈍は不可能であり、結局 50% 程度以上の冷間加工をおこなつてから焼鈍を実施すべきである。

5. 結 論

0.1%C-(0.15, 0.40%)Si-(0.6, 1.2%)Mn およびこれを Al 脱酸したものをベースとし、Nb を 0.03%, 0.06% 添加した鋼について、30, 45% の冷間圧縮後等温焼鈍、および 20, 50%冷延後等時焼鈍をおこない、次のような結果を得た。

(1) Nb の添加は再結晶の進行を遅らせ、軟化を抑制するが、Nb の多いほどこの抑制作用は著しく、また再結晶後伸長した顕微鏡組織を生ぜしめる。

(2) 薄膜試料の観察によると Nb は回復、再結晶の各段階を遅らせ、650°C 以上では微細な Nb(CN) が substructure に析出しているのが認められた。

抑制の機構としては、すでに微細に析出している Nb(CN) による抑制、固溶残存 Nb の substructure への析出、一部の Nb(CN) の復元的固溶と substructure への再析出などが考えられたが、それらの相対的な役割は本研究では明らかにできなかった。

(3) 強度は再結晶の進行とともに低下するが、Nb の析出による強化分は再結晶後も保たれる。再結晶後の靱性は一般に熱延まよりも改善される。

(4) 共存元素として Mn が Nb と強い相乗効果を示し、等時焼鈍では 600°C 付近の軟化を抑制し、等温焼鈍では弱い硬化を生ぜしめる。

(5) 以上は主として 45%, 50% 加工の結果であるが、20%, 30%加工では Nb による軟化抑制はさらに著しく、軟化はほとんど進行しない。

(6) Nb 添加鋼に冷間加工—焼鈍の工程を適用して

も Nb の効果は失なわれないが、焼鈍に長時間を要するため、成分系、焼鈍条件をよく検討する必要がある。また加工度はすくなくとも 50% 以上ないと中間焼鈍で軟化させることはできない。

本研究は、通産省鉱工業技術試験研究補助金を受けて実施された鉄鋼基礎共同研究会微量元素部会 Nb 分科会共同研究の分担研究であり、共同研究会関係者各位に深く感謝する。また試験の実施にさいして協力を得た宮田富雄君に謝意を表したい。

文 献

- 1) 今井, 庄野: 日本金属学会会報, 5 (1966) 12, p. 762~774
- 2) 大竹: Nb 添加高張力鋼について: 日本鉄鋼協会第 4 回技術講座テキスト (1966. 7)
- 3) 荒木, 他: 鉄と鋼, 53 (1966) 5, p. 123~126
- 4) W. B. MORRISON and J. H. WOODHEAD: J. Iron Steel Inst., 201 (1963) 1, p. 43~46
- 5) F. B. PICKERING and T. GLADMAN: ISI Spec. Rep., 81 (1963), p. 10~20
- 6) D. R. BELL and G. P. CONTRACTOR: 鉄と鋼, 52 (1966) 1, p. 42~54
- 7) 神崎, 猪又, 滝谷: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, p. 301
- 8) F. J. HUMPHREYS and J. W. MARTIN: Acta Met., 14 (1966) 6, p. 775~781
- 9) W. C. LESLIE, J. T. MICHALAK and F. W. AUL: Iron and Its Dilute Solid Solutions (1963), p. 119~216, [Interscience, N. Y.]
- 10) J. L. BRIMHALL, M. J. KLEIN and R. A. HUGGINS: Acta Met., 14 (1966) 4, p. 459~466
- 11) R. L. RICKETT and W. C. LESLIE: Trans. Amer. Soc. Metals, 51 (1959), p. 310~333
- 12) E. HORNBOKEN and M. MUKHERJEE: Z. Metallk., 56 (1965) 5, p. 273~279
- 13) F. HAESSNER, E. HORNBOKEN and M. MUKHERJEE: Z. Metallk., 57 (1966) 4, p. 270~274
- 14) R. H. GOODENOW: Trans. Amer. Soc. Metals, 59 (1966), p. 804~823
- 15) 熊田, 土屋: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, p. 300
- 16) 三好, 岡田, 邦武, 西田: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, p. 302
- 17) M. COHEN: Conference preprint, International Conference on the Strength of Metals and Alloys, Tokyo (1967), p. 3~6
- 18) J. M. GRAY, D. WEBSTER and J. H. WOODHEAD: J. Iron Steel Inst., 203 (1965) 8, p. 812~818
- 19) 関根, 沢谷, 島田, 青木: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, p. 295
- 20) L. MEYER and D. SCHAUWINHOLD: Stahl u. Eisen, 87 (1967) 1, p. 8~21
- 21) J. D. BAIRD and A. JAMIESON: J. Iron Steel Inst., 204 (1966) 8, p. 793~803
- 22) F. A. HULTGREN: Blast Furn. Steel Pl., 56 (1968) 2, p. 149~156
- 23) V. RAMASWAMY, A. E. SUMMER and D. R. F. WEST: J. Iron Steel Inst., 206 (1968) 1, p. 85~88