

熱延鋼板の製造プロセスにおける Nb炭化物の析出挙動

野村 茂樹*・小松原 望*²・国重 和俊*²

Precipitation of NbC during Hot Strip Production Process

Shigeki NOMURA, Nozomi KOMATSUBARA and Kazutoshi KUNISHIGE

Synopsis : The precipitation of NbC during hot rolled steel production process was examined by the laboratory simulation for Nb-bearing low carbon steels.

For a 0.03%C-0.1%Mn-0.13%Nb steel, finely dispersed NbC precipitates and the precipitate free zone (PFZ) were observed in the ferrite matrix. On the other hand, for the Mn and B bearing steel the NbC precipitation was suppressed considerably. However by aging treatment in a temperature range between 550 and 700°C the fine precipitates became visible and in the specimens aged at 700°C PFZ was also observed. The addition of Mn and B was also found to lower the austenite/ferrite transformation temperature.

The suppression of the precipitation by Mn and B addition is explained by the effect of these elements on the transformation temperature, not by the effect on the Nb diffusion rate and solubility product in ferrite.

The formation of PFZ is explained as follows :

The coarse particles already precipitate in rows along austenite grain boundaries and deformation bands. Through the austenite/ferrite transformation, the coarse particles grow rapidly and the amount of Nb in solution in the neighborhood decreases, resulting in the formation of PFZ along the rows of the coarse particles.

Key words : hot rolled sheet steel ; hot rolling ; precipitation ; niobium carbides ; manganese ; boron ; precipitate free zone ; aging.

1. 緒言

従来より熱延鋼板の高強度化にNbCによる析出強化が広く用いられてきた。これはNbCを微細に析出させ、フェライト (α) 地を強化するものである¹⁾。一方NbCは、低温オーステナイト (γ) 域での熱間加工により転位上に歪誘起析出を起こし²⁾、加工硬化した γ の再結晶を抑制する³⁾。その結果、変形帯など α の核生成場所が増加して α が細粒化する⁴⁾。さらにNbCは、低速での熱間変形中に動的析出を生じ、高温延性を低下させるという報告もある⁵⁾。最近ではコンピュータによる材質予測技術の開発が盛んとなり、析出の理論的研究がなされ^{6)~8)}、熱延鋼板製造時のNbC析出の定量化と機械的性質を結び付けようとする研究も見られる⁹⁾¹⁰⁾。しかし従来の研究の多くは、 γ 中でのNbC析出に関する研究であり、 α 中でのNbCの析出形態に関する研究は数少ない¹¹⁾。特に熱延鋼板の製造プロセスのように、 γ 域から α 域までの連続的なNbCの析出過程、例えば α 域でのNbCの析出挙動

に及ぼす γ 域でのNbCの析出の影響などを取り扱った研究例は見あたらない。

そこで本研究では熱延鋼板の製造プロセスにおいて、加熱、熱間圧延、ホットランテーブル上での冷却、および巻取り後のNbCの析出挙動を調べ、 γ 域で析出したNbCの α 変態後の成長過程や、 α 域でのNbCの析出挙動を調査するのを目的とした。

2. 実験方法

本研究で用いた供試鋼の化学組成をTable 1に示す。変態強化の影響を抑制するためにC量を低下させた鋼にNbを添加した0.03%C-0.1%Mn-0.13%Nb鋼をベースとして、 α 変態温度の影響を調べるためにMnを増量、あるいはBを添加した鋼を用いた。なお、NbNの析出を抑えるためにN量を10ppm以下にして、NbCの析出挙動に及ぼす熱間圧延条件の影響を調査した。

平成4年5月14日受付 平成4年9月4日受理 (Received on May. 14, 1992 ; Accepted on Sep. 4, 1992)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (現: 鹿島製鉄所) (Iron & Steel Research Laboratories, now Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 3 Oaza-Hikari Kashimamachi Kashima-gun Ibaraki-ken 314)

*² 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

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

Steel	C	Si	Mn	P	S	sol.Al	N	B	Nb
Fe-0.1%Mn-Nb	0.034	<0.01	0.15	0.011	0.001	0.048	0.0007	0.0003	0.132
Fe-1.1%Mn-Nb	0.033	0.01	1.14	0.012	<0.001	0.048	0.0007	0.0004	0.126
Fe-0.1%Mn-B-Nb	0.031	<0.01	0.13	0.011	0.001	0.027	0.0008	0.0024	0.131
Fe-1.1%Mn-B-Nb	0.034	0.01	1.11	0.010	0.001	0.043	0.0009	0.0027	0.126

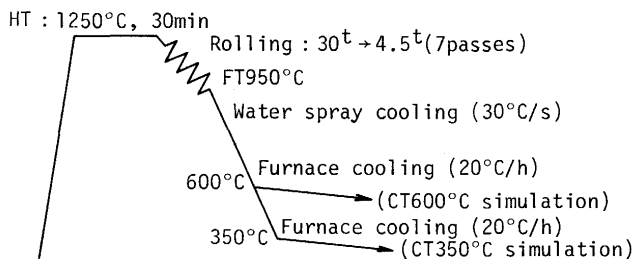


Fig. 1. Thermo-mechanical treatment condition for simulation of hotrolling process (HT: Heating temperature, FT: Finishing temperature, CT: Coiling temperature).

供試鋼は50 kg 真空溶解炉で溶製、鑄造した。熱間鍛造によって30mm厚のスラブとした後、Fig.1に示すように7パスにて4.5mm厚の熱延鋼板を製造した。すなわち、スラブを1250°Cで30min間均熱保持してNbCを固溶させた後熱間圧延を行い、 γ 域での析出を抑えるために高温で(950°C)仕上圧延を行った。仕上圧延後、平均冷却速度30°C/sで600°Cあるいは350°Cまで加速冷却を行い、600°Cあるいは350°Cから室温まで20°C/hで炉冷して巻取りシミュレーションを行った。この炉冷開始温度を巻取温度(CT)と見なした。またスラブ加熱後、仕上圧延直後および巻取り直前に水焼き入れして、各段階におけるNbCの析出状況を調査した。

引張特性は、4.5mm厚の熱延鋼板の板厚中心部から2.0mm厚のJIS13号B板状引張試験片を圧延方向に採取し、調査した。析出Nb量は電解抽出残さ法にて調査した。金属組織はナイトール腐食後、光学顕微鏡により観察した。さらに微細析出物を調査するために抽出レプリカおよび薄膜による電子顕微鏡観察も行った。

3. 実験結果

3・1 強度、Nb析出量とマイクロ組織に及ぼす巻取り温度の影響

供試鋼の引張強さ(TS)とInsol.Nb量に及ぼす熱間圧延後の巻取温度の影響をFig.2に示す。ここでInsol.Nb量は、NbCとして析出したNb量に対応すると見なせる。

低Mn鋼(Fe-0.1%Mn-Nb)では、TSとInsol.Nb量に及ぼす巻取温度の影響はきわめて小さい。また、TSは低く、ほぼ全量のNbが析出していると見なせる。これに対してMn量を増加した高Mn鋼(Fe-1.1%Mn-Nb)、あるいはBを添加した低Mn-B鋼(Fe-0.1%Mn-B-Nb)およびMn量を増量してBを添加した高Mn-B鋼(Fe-1.1%Mn-B-Nb)では、

巻取温度が350°Cのときは600°Cのときに比べて、TSが低く、かつNb析出量が少ない。

金属組織は光顕にて観察した。低Mn鋼ではポリゴナルフェライトと α 粒界上のセメンタイトからなる組織で、また高Mn-B鋼ではベイナイト組織であった。また、ともに350°C巻取り、600°C巻取りでの金属組織の差は小さかった。

Photo.1に低Mn鋼と高Mn-B鋼の抽出レプリカ法による析出物の析出状態を示す。低Mn鋼では、約5 nmの大きさの微細な析出物が観察され、さらに無析出帯も認められた。無析出帯の中心には粗大な約100nmの析出物が点列状に存在する。また無析出帯は、 α 粒界とは無関係で、 α 粒内を、数個の α 粒にまたがって存在する。これら微細析出物と無析出帯の中心部の粗大析出物はエネルギー分散型X線微小分析法(EDX)で分析した結果、Nbの回折ピークが現れた。したがって両者ともNbCであると思われる。

高Mn-B鋼では、析出物は低Mn鋼に比べ著しく少ない。350°C巻取りにおいては、点列状に約20nmの細かい析出物が並び、600°C巻取りでは点列状の析出物に加え、さらに細かい約5 nmの析出物が全面に観察された。このような600°C巻取り材での微細析出物により、600°C巻取り材のTSが350°C巻取り材のTSよりも高くなったと考えられる(Fig.2参照)。さらに薄膜試料にて透過電顕により600°C巻取りで見られた点列状の析出物を観察し、電子線回折によってNbCであることを確認した。またこの析出物は、フェライト地の転位とは無関係に析出しており、オーステナイト域で析出したと思われる。

以上のことから、0.03%C-0.1%Mn-0.13%B鋼のMn量を増量するか、あるいは微量のBを添加し、350°Cで巻き取

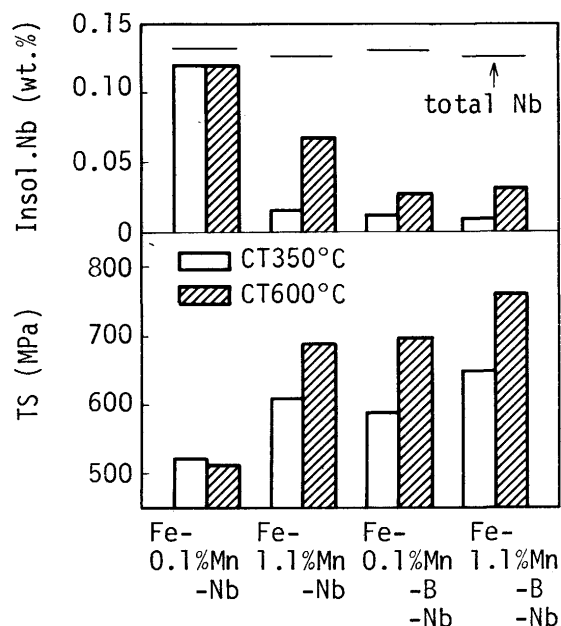


Fig. 2. Effect of coiling temperature on tensile strength and insol. Nb content of the hot-rolled steels (HT: 1250°C, FT: 950°C).

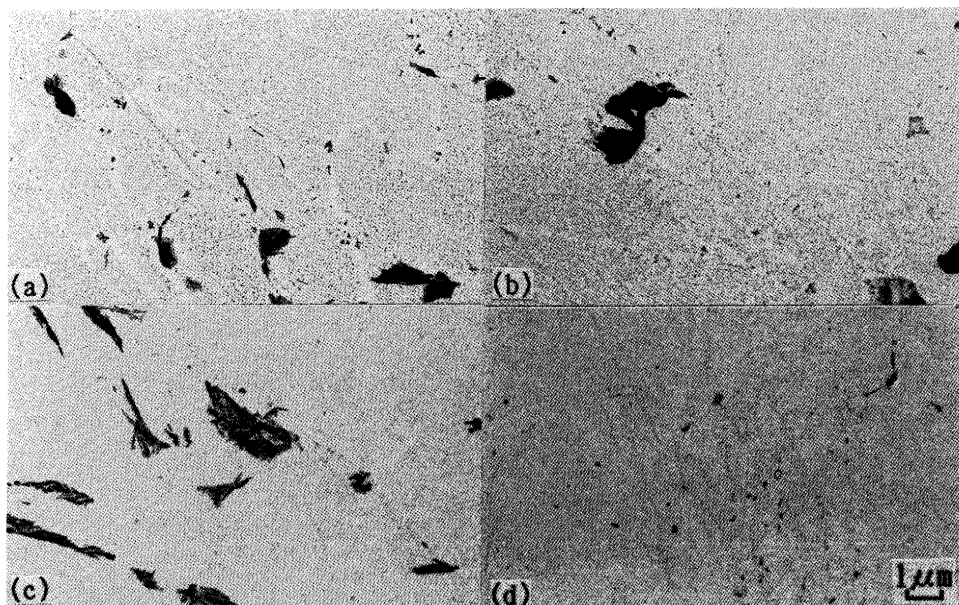


Photo. 1. Effect of coiling temperature and addition of Mn and B on the extraction replica microstructure.

(a): Fe-0.1%Mn-Nb, coiled at 350°C (b): Fe-0.1%Mn-Nb, coiled at 600°C
(c): Fe-1.1%Mn-B-Nb, coiled at 350°C (d): Fe-1.1%Mn-B-Nb, coiled at 600°C

ることによって、熱間圧延まで多量の固溶Nbが得られることが判明した。

3・2 熱延鋼板製造過程におけるNbCの析出挙動

低Mn鋼と高Mn-B鋼で、熱間圧延前の加熱直後、熱間圧延終了直後、600°Cまで加速冷却直後に水焼き入れを行い組織を凍結した時の析出状況をPhoto.2に比較して示す。

低Mn鋼、高Mn-B鋼ともに、光顕による観察において、加熱直後に水焼き入れした時はフェライトの生成は十分に焼きが入っていた。またEDXによる調査ではセメンタイトと思われる析出物以外はほとんど観察されず、加熱時にはNbCはほぼ全量固溶していると考えられる。

低Mn鋼では、加速冷却直後に水焼き入れした時は、ポリゴナルフェライト組織を示し、600°Cまでにフェライト変態が完了したことを示唆している。析出状況は、Photo.1に示した巻取り冷却後の析出状況と類似しており、無析出帯と微細析出領域が観察された。したがって、NbCの析出は600°Cまで加速冷却した時点ですでにほぼ終了したと思われる。仕上圧延直後に水焼き入れしたときは、光顕観察では、ポリゴナルフェライトを主体とし、残部がベイナイトおよびマルテンサイトの混合組織であった。またフェライト相中には熱延鋼板で観察された無析出帯と微細析出領域が観察され (Photo.1を参照)、加速冷却直後に水焼き入れした時と同じであった。一方ベイナイト相およびマルテンサイト相中には、高Mn-B鋼の熱延鋼板中に見られた点列状の析出物が観察される。また点列状の析出物は無析出帯とつながっており、点列状の析出物は無析出帯の中心にある析出物よりもかなり小さい。したがって、点列状の粗大な析出物は熱間圧延時にオーステナイト中で析出し、均一微細な

析出物は、フェライト変態後にフェライト中で析出したと考えられる。

一方高Mn-B鋼では、仕上圧延直後に水焼き入れした時は、点列状の析出物が観察され、低Mn鋼のベイナイト相およびマルテンサイト相中の析出領域に類似していたが、加速冷却後に水焼き入れしても無析出帯および微細析出領域は観察されない。

以上の結果から、NbCの析出は、熱間圧延中の γ 域で生じるものと α 変態後に生じるものとに分けることができる。

まず γ 域での析出は、点列状に析出することから γ 粒界や γ 粒内の変形帯に沿って析出したと思われる。また、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態を経ているため、最終の熱延鋼板において、析出物は α 内の転位とは無関係であり、また数個の α 粒にまたがって点列状に存在する。さらに、Mn量の増量とB添加の影響は小さい。

一方、 α 変態後の析出は、無析出帯を含み全面に微細に析出してくる。また無析出帯は、 γ 域での点列状の析出帯とほぼ対応しており、無析出帯の中心にある析出物は、 γ 域での析出物よりも粗大化、つまり成長している。また α 域での析出は、均一微細であることから $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の進行に伴い析出するいわゆる相界面析出ではなく、 α 変態した後生じたと判断される。

3・3 時効処理による α 中でのNbCの析出挙動

固溶Nb量の最も多かった350°C巻取りにて製造した高Mn-B鋼を用いて、550°C、600°Cおよび700°Cにおける等温時効処理を行い、NbCの析出挙動を調査した。時効に伴う硬度の変化をFig.3に、抽出レプリカ組織の変化をPhoto.3に示す。

いずれの温度においても、時効時間とともに硬さは上昇

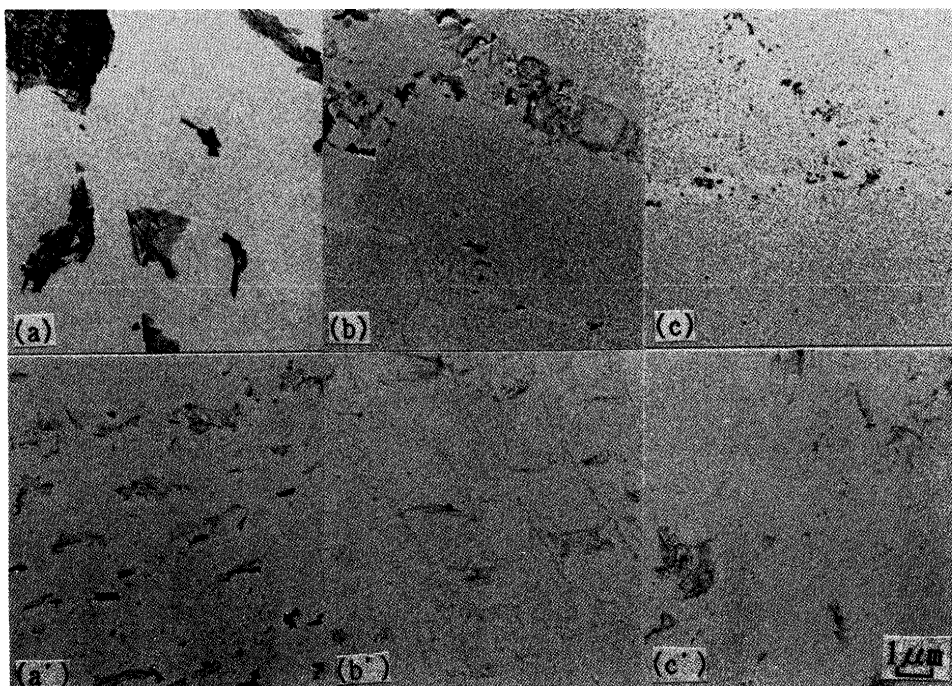


Photo. 2. Variation of Nb precipitates during hot rolled steel producing process (a~c : Fe-0.1%Mn-Nb, a'~c' : Fe-1.1%Mn-B-Nb).
(a),(a') : Just after reheated (b),(b') : Just after finishing hot rolled (c),(c') : Just after water sprayed to 600°C

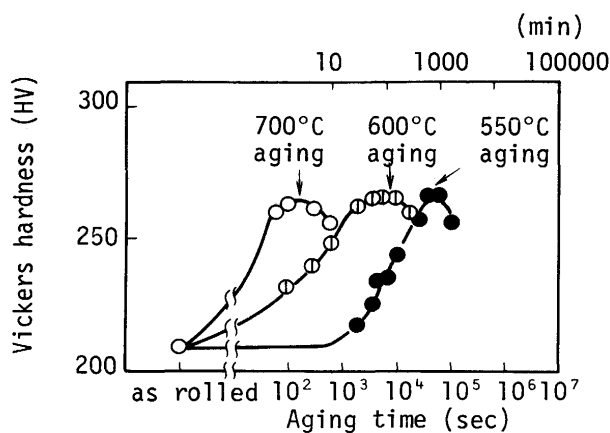


Fig. 3. Isothermal age-hardening behaviors at 550°C, 600°C, and 700°C (Fe-1.1%Mn-B-Nb steel, CT350°C).

し、最大硬さを示した後低下する。また時効処理によって得られる最大硬さは約265HVで、約55HVの硬度上昇が得られる。一方、最大硬さに到達する時間は、時効温度の影響を受け、700°Cでは約160s、600°Cでは約90min、550°Cでは約11hであり、 α 中のNbCの析出速度は時効温度の低下によって著しく低下する。また600°Cでの時効熱処理では全面に均一微細な析出が生じ、明瞭な無析出帯が生じないのに対し、700°Cでの時効熱処理では均一微細な析出領域と明瞭な無析出帯を生じ、この析出状況は低Mn鋼の熱延鋼板で見られたものに類似していた (Photo.1参照)。

次に温度TKでの最大硬さに到達時間を t_s として、温度と時間の関係をアレニウスプロットした結果をFig.4に示す。

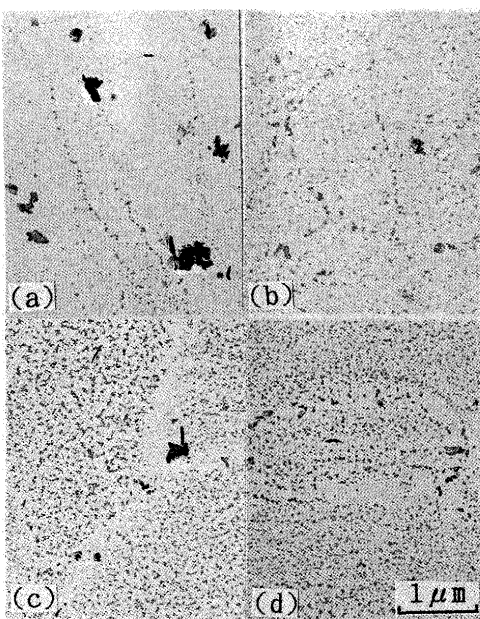


Photo. 3. Effect of aging condition on the microstructure of the 1.1%Mn-B-Nb steel coiled at 350°C.
(a): As hot rolled
(b): Aged at 600°C for 60 min
(c): Aged at 700°C for 100 sec
(d): Aged at 700°C for 300 min

550~700°Cの温度範囲で直線関係が得られる。従ってこの温度範囲における時効硬化挙動が同一の熱活性化過程によって律速されていると考えることができる。今、NbCの析出の見かけの活性化エネルギーを Q とすると次式が成立する。

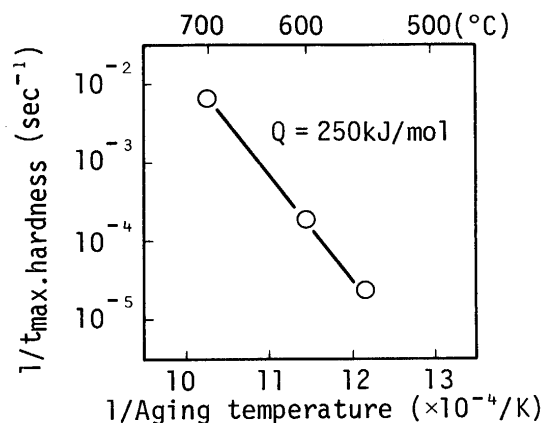


Fig. 4. Relation between the reciprocal of maximum hardening time, $(1/t)$, and the reciprocal of temperature, $(1/T)$.

$$1/t = A \cdot \exp(-Q/RT)$$

ここでAは定数、Rはガス定数 ($8.31\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$) である。Fig.4の直線の傾きより $Q=250\text{kJ/mol}$ が得られる。これはNbの α 中での拡散の活性化エネルギーにはほぼ等しく¹²⁾、 α 域でのNbCの析出が α 中のNbの拡散律速であることを示唆している。

4. 考察

4.1 NbCの析出に及ぼすMn,Bの影響

高Mn-B鋼のように、MnとBを添加すると、熱間圧延後低温巻取りをすることにより α 域での析出が著しく抑制される。ところでMn,B添加の影響としては、① $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態温度(Ar3点)の低下、②C,Nbの溶解度の増大、③Nbの拡散速度の低下、などが考えられる。以下にこれらの影響について検討する。

まずAr3点への影響を調査するため、低Mn鋼と高Mn-B鋼のAr3点を熱間加工再現試験装置(富士電波製THERMECMASTOR-Z)によって測定した。直径8mm、長さ12mmの試験片を、 1200°C で5min溶体化後、 950°C まで $5^\circ\text{C}/\text{s}$ で冷却し、 950°C で50%圧縮加工を行った後、 $20^\circ\text{C}/\text{s}$ で室温まで冷却し、加工後の冷却中の熱膨張変化を測定した。測定結果をFig.5に示す。低Mn鋼のAr3点は 676°C で、高Mn-B鋼のAr3点は 639°C であり、 $1.0\%\text{Mn}$ と $0.0025\%\text{B}$ の添加でAr3点が約 40°C 低下することが判明した。

次にC,Nbの溶解度へのMnの影響を考えてみる。小山らは γ 中でのNbCの溶解度積に及ぼすMnの影響を(1)式で与えている¹³⁾。

$$\log(\% \text{Nb})(\% \text{C}) = -7970/T + 3.31 + (1371/T - 0.900)(\% \text{Mn}) - (75/T - 0.0504)(\% \text{Mn})^2 \dots \dots \dots (1)$$

ここで $(\% \text{Nb})$ は固溶Nb量(重量%)、 $(\% \text{C})$ は固溶C量(重量%)、 $(\% \text{Mn})$ はMnの含有量(重量%)、Tは絶対温

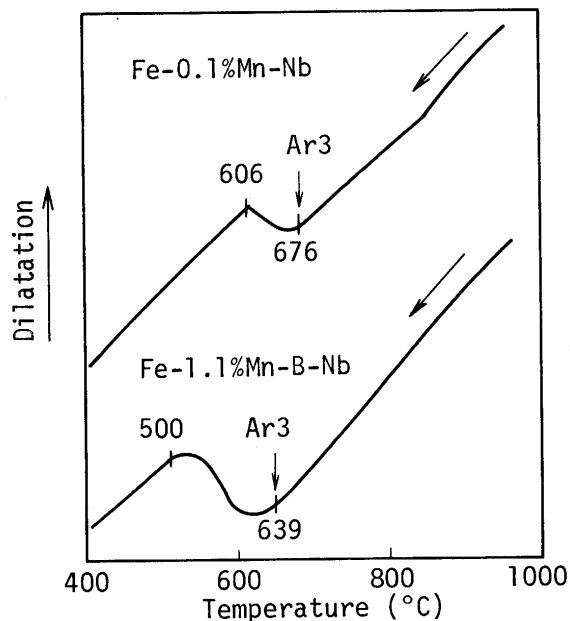


Fig. 5. Comparison between the Ar3 temperatures of the $0.1\%\text{Mn-Nb}$ steel and the $1.1\%\text{Mn-B-Nb}$ steel.

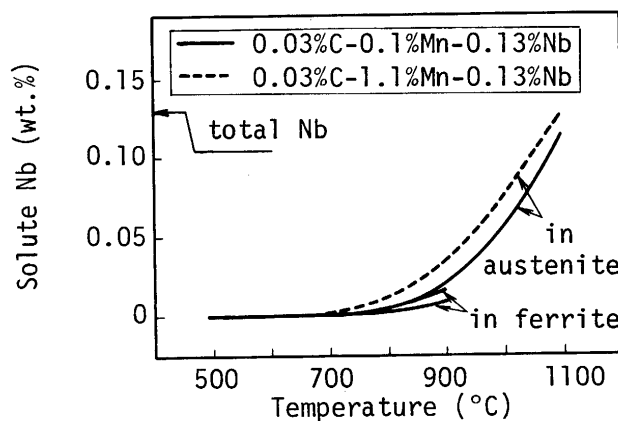


Fig. 6. Effect of Mn content on calculated Nb solubilities in austenite and that in ferrite.

度である。

一方 α 中でのNbCの溶解度積については、Sharmaらが熱力学に推定する方法を提示している¹⁴⁾が、今回は α 中でのNbC溶解度に及ぼすMnの影響が γ 中の場合と同じであると仮定して、 α 中のNbCの溶解度積に及ぼすMnの影響を評価する。大谷が実験により求めた α 中のNbCの溶解度積¹⁵⁾に、小山らが求めた γ 中のNbCの溶解度積に及ぼすMnの依存性((1)式を参照)を加えると(2)式が得られる。

$$\log(\% \text{Nb})(\% \text{C}) = -7420/T + 2.5 + (1371/T - 0.900)(\% \text{Mn}) - (75/T - 0.0504)(\% \text{Mn})^2 \dots \dots \dots (2)$$

低Mn鋼と高Mn鋼について、(1)式と(2)式を用いて、任意の温度における固溶Nb量を計算した。その結果をFig.6に示す。Fig.6からMn添加は固溶Nb量を増大させる効果があることがわかる。しかしその結果は実験結果(Fig.2参照)

を説明できるほどには大きくなく、950°C以下での固溶Nb量の差は0.016wt%以下である。

最後に α 中のNbの拡散速度に及ぼすMnの影響をFe-Nb-Mn3元系で考える。 α 中のNbの化学ポテンシャルを μ_{Nb} 、 α 中でNbがbcc結晶を組んだときの絶対温度TKでの1モルあたりの自由エネルギーを G_{Nb} 、A-B2元系固溶体における相互作用パラメータを $\Omega_{A,B}$ 、A-B-C3元系固溶体におけるB原子とC原子の間の相互作用を示すパラメータを $W_{B,C}$ とすると(3)式が得られる¹⁶⁾。

$$\mu_{Nb} = G_{Nb} + (1 - x_{Nb})^2 \Omega_{Fe,Nb} + x_{Mn}^2 \Omega_{Fe,Mn} + x_{Mn} (1 - x_{Nb}) W_{Nb,Mn} + RT \ln x_{Nb} \quad \cdots (3)$$

ただし x_A は元素Aの原子分率である。Nbの α 中の拡散定数 D_{Nb} は(4)式で与えられる¹⁶⁾。

$$D_{Nb} = m_{Nb} RT \left(1 + x_{Nb} \frac{\partial \ln \gamma_{Nb}}{\partial x_{Nb}} \right) \quad \cdots (4)$$

ただし m_{Nb} は α 中でのNbの易動度、 γ_{Nb} はNbの α 中の活量係数である。

ところで、 $\mu_{Nb} = G_{Nb} + RT \ln (\gamma_{Nb} \cdot x_{Nb})$ であるから、(3)式と(4)式から(5)式が得られる。

$$D_{Nb} = m_{Nb} (RT - x_{Nb} (2 \cdot (1 - x_{Nb}) \Omega_{Fe,Nb} + x_{Mn} W_{Nb,Mn})) \quad \cdots (5)$$

この式より α 中でのNbの拡散はMnに影響されることがわかる。ところで、700°Cにおいて $\Omega_{Fe,Nb}$ は約-29000J/mol¹⁷⁾、 $W_{Nb,Mn}$ は γ 域(1100°C)での相互作用母係数¹⁴⁾より推定すると約-210000J/molとなる。これらの値を用いて700°Cにおける D_{Nb} を計算すると、0.1%Mn-0.13%Nb鋼では $8.131 \times 10^{-3} \cdot m_{Nb}$ 、1.1%Mn-0.13%Nb鋼では $8.133 \times 10^{-3} \cdot m_{Nb}$ となった。したがって α 中でのNbの拡散速度はMn量の増量によって、ごくわずかに増加するが、その影響は1.0%Mn添加で0.1%以下であり、NbCの析出挙動の大きな差を説明することはできない。さらに高Mn-B鋼で求めたNbCの析出の活性化エネルギー：250kJ/molは、HulkaらがFe-Nb系で測定したNbの拡散の活性化エネルギー：252kJ/molとほぼ一致しており上記の結果を支持している。

以上の検討により、高Mn-B鋼でのMnとBの複合添加の影響として、①Ar3変態点を約40°C低下させた、またMnの単独の影響として、②Nbの溶解度はほとんど変化させない、③Nbの拡散速度をほとんど変化させない、ことが明らかになった。したがってBのNbの拡散や溶解度への影響は不明であるが、低Mn鋼と高Mn-B鋼のNbCの析出量の差は①Ar3変態点の低下、に起因すると推論される。

次にAr3変態点の低下によってNbCの析出量が減少する理由について検討する。Hulkaらは γ 中のNbの拡散定数を(6)式、 α 中のNbの拡散定数を(7)式で与えている¹²⁾。

$$D = 0.83 \times 10^{-4} \text{EXP} (-2.66 \times 10^5 / (R \cdot T)) \text{ (m}^2/\text{s)} \quad \cdots (6)$$

$$D = 5.02 \times 10^{-3} \text{EXP} (-2.52 \times 10^5 / (R \cdot T)) \text{ (m}^2/\text{s)} \quad \cdots (7)$$

(6)式と(7)式から、Nbの拡散速度へのMn,Bの影響が小さいと仮定すると α 中および γ 中におけるNbの拡散距離($\sqrt{Dt}$)が計算できる。例えば900°CにおいてNbが0.1 μm 拡散するのに要する時間を計算すると、 γ 中では85sを要するのに対し、 α 中では0.33sで十分である。このように、 α 域では γ 域と比べ著しく拡散が早い。したがって低Mn鋼においては高温で $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が起こるためNbの拡散が速く、短時間で析出が進行するのに対して、高Mn-B鋼においては、低温で $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が起こるためNbの拡散が遅く、NbCの析出が抑制されると思われる。つまり高Mn-B鋼を低温巻取りすることにより多量の固溶Nbが得られたのは、MnとBのAr3変態点を低下させる効果によるものと思われる。なお、Ar3変態点の測定は熱間加工再現試験装置で行ったが、この時の圧下率は50%であり、熱間圧延時の圧下率よりもかなり小さい。したがって低Mn鋼の熱間圧延後のAr3点は今回測定した676°Cよりもかなり高いと推測される。

4.2 無析出帯の形成機構

無析出帯の幅は拡散距離の2倍($2 \cdot \sqrt{(Dt)}$)に相当すると仮定すると、Fig.7に示すように、 γ 域あるいは α 域で生成する無析出帯の幅に及ぼす温度と保持時間の影響を計算できる。ただしNbの γ 中および α 中における拡散定数は、それぞれ(6)、(7)式を用いた。一方、Photo.3から無析出帯の幅を測定すると、700°Cで100sの時効熱処理で約0.20 μm であった。また700°Cで300minの時効では、無析出帯の幅は約0.30 μm であり、無析出帯の密度は、100sの時効の時よりも増加していた。また、600°Cで60minの時効では全面に微細な析出物が生じるが明瞭な無析出帯は見られなかった。

まず700°Cで100sの時効後に見られた約0.20 μm の無析出帯(Nbの欠乏帯)が γ 域で生じたと考えてみる。Fig.7に示すように低温 γ 域でのNbの拡散は非常に遅く、例えば仕上

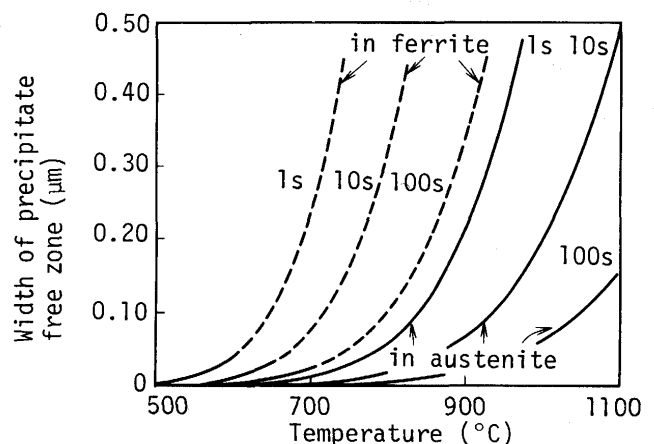


Fig. 7. Effect of aging temperature and time on calculated width of precipitate free zone in austenite and in ferrite.

げ温度である950℃では、0.2μmの無析出帯形成に約28sを要する。したがって熱間圧延に要する時間よりはるかに長く、γ域で無析出帯が生じたとは考えられない。次にα域で無析出帯が生じたと考えてみる。Fig.7に示すように700℃で100sの時効を施すと、約0.25μmの無析出帯が形成されることになり、これはPhoto.3で測定した無析出帯の幅とほぼ一致する。さらにPhoto.3に示したように、NbCの成長が遅いと思われる600℃での時効処理では明瞭な無析出帯は生じないことから、無析出帯、つまりNb欠乏帯は、γ域で生じたのではなく、γ域で析出したNbCがα域で成長することにより生じたと思われる。実際、無析出帯の中央にある析出物は熱処理前の析出物よりも、また全面に生じている析出物よりも、かなり粗大であった。

以上のことより、700℃で100sの時効処理において、γ域で析出したNbCの近傍では、NbCが新たに微細析出するよりも、Nbが拡散してNbCが粗大化するために無析出帯が生じると解釈される。なおそれ以降の長時間の時効処理では、すでにマトリックス中の微細析出が完了しており、NbCの成長は微細析出物の融解を伴うオストワルド成長となるため、さらに300minまでの長時間の熱処理をしても無析出帯幅は、計算値3.29μmほど大きくならない。

またPhoto.2で示したように、低Mn鋼を熱間圧延直後に水焼き入れした時に生成された無析出帯も、Fig.7に示すようにα変態温度が800℃以上であれば無析出帯の幅が0.2μmになるのに要する時間は数秒以内である。したがって水焼き入れという速い冷却においてもAr3点が高いとNbCの析出・粗大化とマトリックス中の微細析出が終了してしまう可能性が高いと考えられる。

以上の考察に基づいて、熱延鋼板の製造プロセスでのNbCの析出過程をFig.8に模式的に示す。

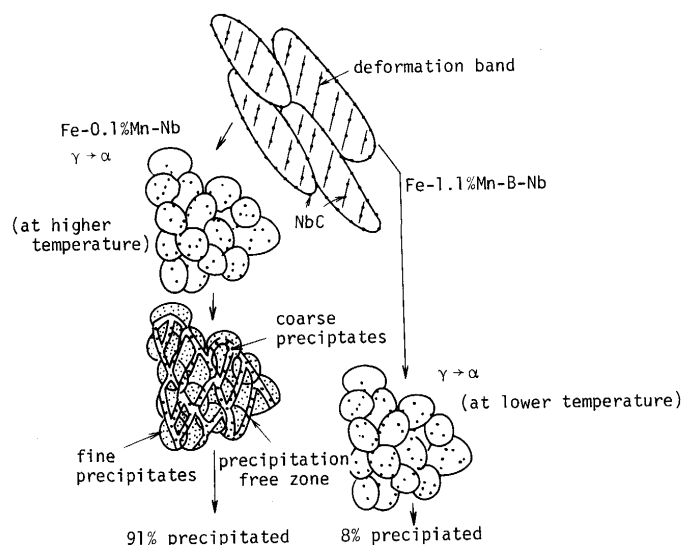


Fig. 8. Schematic NbC precipitate processes of 0.1Mn-Nb steel and 1.1%Mn-B-Nb steel coiled at 350℃.

5. 結論

0.03%C-0.1%Mn-0.13%Nb鋼をベースとして、Mn量を増量、あるいはBを添加した鋼について熱間圧延プロセスにおけるNbCの析出挙動を調査した結果、以下のことが明らかになった。

1) 1250℃加熱、950℃仕上の熱間圧延後、加速冷却する熱延鋼板製造条件において、0.03%C-0.1%Mn-0.13%Nb鋼では、NbCの析出は、600℃までのホットランテーブル上の水スプレー冷却過程で終了する。

2) Mn量を増量し、Bを添加するとフェライト変態温度が低下する。その結果、NbCの析出が著しく抑制され、350℃のような低温巻取りにて製造された熱延鋼板においては多量の固溶Nbが得られる。

3) 0.03%C-0.1%Mn-0.13%Nb鋼では、高温でγ→α変態が起こる。α中でのNbの拡散速度がγ中に比べ著しく早い。ため、NbCの析出が急速に進行する。これに対し、Mn量を増量し、Bを添加すると低温でγ→α変態が起こり、α中でのNbの拡散速度が減少するため、NbCの析出が抑制される。

4) 固溶Nbを含む鋼板は、時効処理することでNbCが析出し、硬度が約55Hv上昇する。また、時効処理による硬度変化から、NbCのα中での析出の活性化エネルギーを求めると約250kJ/molであった。これはNbのα中の拡散の活性化エネルギーに対応した。

5) γ温度域における熱間圧延中にNbCはγ粒界や変形帯に沿って点列状に析出し、これがα変態後に成長し粗大化する。このため、この析出帯に沿って固溶Nb量が欠乏するため、最終的に無析出帯が形成されると思われる。

文 献

- 1) 関根寛, 丸山忠克, 関口昭一, 大野剛正: 鉄と鋼, **56** (1970), p.569
- 2) E.Valdes and C.M.Sellars: Met.Sci.Technol., **7** (1991), p.622
- 3) 大森靖也: 日本金属学会誌, **30** (1966), p.1164
- 4) 福田実, 橋本保, 国重和俊: 鉄と鋼, **58** (1972), p.1832
- 5) Y.Maehara and Y.Ohmori: Met.Sci.Eng., **62** (1984), p.109
- 6) K.C.Russel: Adv.Colloid Interface Sci., **13** (1980), p.205
- 7) B.Dutta and C.M.Sellars: Mater.Sci.Technol., **3** (1987), p.197
- 8) 赤松聡, 松村義一, 瀬沼武秀, 矢田浩, 石川信二: 鉄と鋼, **75** (1989), p.933
- 9) 佐藤一昭, 末広正芳: 鉄と鋼, **77** (1991), p.675
- 10) 佐藤一昭, 末広正芳: 鉄と鋼, **77** (1991), p.1328
- 11) J.M.Gray and R.B.G.Yeo: Trans.Am.Soc.Met., **61** (1968), p.255
- 12) K.Hulka, J.M.Gray and F.Heisterkamp: Niobium Technical Report, NbTR-16/90 August, (1990)
- 13) 小山伸二, 石井輝男, 成田貴一: 日本金属学会誌, **35** (1971), p.1089
- 14) R.C.Sharma, V.K.Lakshmanan and J.S.Kirkaldy: Metall. Trans., **15A** (1984), p.545
- 15) 大谷博司: 東北大学金属材料工学専攻博士論文, (1985)
- 16) 西沢泰二: 日本金属学会会報, **12** (1973), p.401
- 17) H.Ohtani, M.Hasebe and T.Nishizawa: Calphad., **13** (1989), p.183