

UDC 669.15'74'293-194.2 : 669.15'74'295-194.2 : 669.15'74'293'295-194.2 :
669.14.018.295 : 621.785.783 : 620.18

Nb および Ti を添加した高張力鋼における析出物と オーステナイト結晶粒の成長挙動

小林 洋*・笠松 裕*

Characteristics of Precipitates and Austenite Grain Growth in Nb and Ti Bearing High Strength Steels

Hiroshi KOBAYASHI and Yutaka KASAMATU

Synopsis :

A relation between austenite grain growth and characteristics of precipitates formed has been studied in the steels containing Nb and Ti.

Ti suppresses austenite grain growth more remarkably than Nb. It was demonstrated, however, that such a powerful effect of Ti was reduced by simultaneous addition of Nb at the temperatures up to 1 250°C. X-ray analysis revealed that under these situations, two kinds of precipitate compounds were formed at the same time, that is, one is (Ti,Nb)N where Nb is dissolved in TiN, another is (Nb,Ti)C where Ti is dissolved in NbC. Electron micrographs, however, indicated that there existed little fine cubic precipitates characteristic of (Ti,Nb)N, but only large globular ones. So, it was speculated that the coalescence of (Ti,Nb)N and (Nb,Ti)C took place. Furthermore, the amount of (Ti,Nb)N unexpectedly decreased with decreasing temperature below about 1 250°C. This is owing to the increase of (Nb,Ti)C which causes short of Ti to form (Ti,Nb)N.

It has been concluded that larger austenite grains of Nb and Ti bearing steels can be attributed to the reduction of (Ti,Nb)N and the presence of larger globular precipitates.

1. 緒 言

鋼中の Nb は熱間圧延鋼板の強度と靱性を向上させる極めて重要な元素である。しかし、靱性が優れた鋼板でも溶接熱影響部のように著しく高い温度に加熱されると、オーステナイト結晶粒が粗大化し、その結果靱性は劣化し重大な問題となる。Nb は比較的低温度のオーステナイト結晶粒の成長を抑制するには効果的であるが、著しく高い温度では Nb は固溶するので、オーステナイト結晶粒の“ピン止め”効果が消失し、その成長抑制には大きな効果は期待できない。TiN はオーステナイト結晶粒粗大化を防止する有効な析出粒子として知られ、高張力鋼の溶接熱影響部の靱性改善のため、それを鋼中に含有させることがすでに実用化されている¹⁾²⁾。TiN は Nb 添加鋼でも同様の効果が予想されるが、Ti と Nb はともに炭、窒化物形成元素であり、しかもそれらの炭、窒化物は同じ NaCl 型の結晶構造を有し、互いにそれらの構成原子を固溶することも知られている³⁾。すなわち、鋼中における TiN の析出形態は Nb によつて影響

され、ひいてはオーステナイト結晶粒成長抑制にも影響が及ぶことが考えられる。本研究ではこのようなことを背景に、鋼中で Nb と Ti が共存する場合に形成される析出物の組成、形態ならびに量を調べるとともに、それらとオーステナイト結晶粒成長挙動との関係を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 供試材の作製

Table 1 は本研究で使用した鋼の化学組成を示す。低炭素高マンガン鋼を基本として、Nb および Ti を単独にあるいは組み合わせて添加した。これによつて析出粒子の種類および量を変化させた。試料は 10^{-2} mmHg の真空中で高周波溶解を行つた。所定の鑄造、鍛造および圧延の工程を経た後、16 mm ϕ の棒に機械加工し、10 または 55 mm 長に切断し、試料とした。さらにこれらの試料を 950°C で 15 h 焼なまし、Nb および Ti の化合物を完全に析出させた状態として、以下の実験に供した。

昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 11 月 19 日受付 (Received Nov. 19, 1980)

* (株)神戸製鋼所加古川製鉄所 工博 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd., 1 Kanazawa-cho Kakogawa 675-01)

Table 1. Chemical compositions of the steels studied. (wt. %)

Steel	C	Si	Mn	P	S	N	Al	Nb	Ti
49	0.07	0.34	1.73	0.008	0.008	0.0036	0.052	—	—
50	0.06	0.36	1.77	0.010	0.008	0.0065	0.025	—	0.023
51	0.04	0.36	1.73	0.009	0.009	0.0044	0.031	0.044	0.033
52	0.06	0.35	1.75	0.012	0.009	0.0034	0.046	0.044	—
53	0.04	0.35	1.73	0.009	0.009	0.0043	0.026	0.120	0.028
54	0.05	0.37	1.77	0.011	0.009	0.0039	0.045	0.140	—

2.2 オーステナイト結晶粒成長処理

各鋼種のオーステナイト結晶粒径の加熱温度依存性を次の方法で調べた。16 mmφ × 55 mm¹ の試料を高周波誘導により、1100°C から1350°C のそれぞれの温度に5 s 以内で加熱し、そのまま5 s 保持後水冷した。このようにして得た試料をピクリン酸+界面活性剤+塩化第2銅水溶液にて腐食し、もとのオーステナイト粒界を出現させ、長さ150 mm の直線と交わるオーステナイト粒の数を場所をかえて10回測定することによってオーステナイト粒径を算出した。

2.3 析出粒子の電子顕微鏡観察、析出量および格子定数の測定

上述の加熱温度を変えてオーステナイト粒径を調べたものと同じ試料について、その際に形成される析出粒子を抽出レプリカ法により加速電圧200 kV の電子顕微鏡にて観察した。さらにこれらの試料について、メチルアルコール(90容)+アセチルアセトン(10容)+テトラメチルアンモニウムクロライド(1 g/100ml) 溶液中で150 mmV の電解電圧で鉄を溶解し、鋼中の析出粒子を溶液中の残渣として採取した。これらの残渣を用いて、X線回折により、そこに含まれる析出粒子の格子定数を測定した。また、その残渣は湿式分析により、それに含まれる Ti および Nb 量をそれぞれ不溶性(insol.)Ti および不溶性(insol.)Nb として測定した。

3. 実験結果

3.1 オーステナイト結晶粒径と加熱温度との関係

Fig. 1 は Table 1 に示した鋼について各温度で5 s 保持した場合のオーステナイト粒径を加熱温度の関数として示す。950°C での焼準状態ではすべての鋼のオーステナイト粒径はほぼ同一であるが、加熱温度の上昇につれて増大している。Nb ならびに Ti のいずれも含有しない鋼 49 のオーステナイト粒径は本研究のすべての温度範囲にわたって、他の鋼のそれより大きい。鋼 52 および 54 の場合からわかるように Nb の添加およびその量の増加につれてオーステナイト粒径は減少する。Ti だ

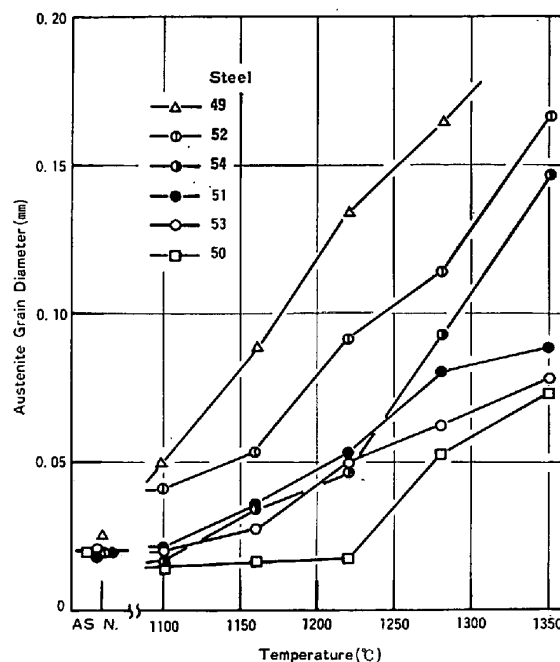


Fig. 1. Variation of austenite grain size with temperature, when heated for 5 s. AS N. means as normalized at 950°C for 15 h.

けを含有する Steel 50 のオーステナイト粒径はもつとも小さく、1220°C まではほとんど粗大化せず、TiN による粒界の“ピン止め”効果の著しいことがわかる。これに反して、Ti と Nb を同時に含有する鋼 51 と 53 の場合ではそれらのオーステナイト粒径はむしろ Ti 単独添加鋼のそれより大きくなっている。特に1220°C 付近の低温度に加熱した場合に顕著であり、予想に反した特異な挙動をする。すなわち、Nb と Ti を組み合わせて添加すると炭窒化物の析出量は多いにもかかわらず、Ti による粒成長抑制効果は消失することがわかった。

3.2 析出粒子の電子顕微鏡観察

Photo. 1 から5は各鋼種における析出物の加熱温度にともなう変化を示す。鋼 50 では1100°C から1350°C での加熱温度で立方体状の析出物が存在するが、これらは後に示す格子定数の測定結果からほぼ純粋な TiN 化合物相であることが判明している。鋼 50 では加熱温度を高くするにつれて析出物は大きさが増し、数が減少している。1350°C では大きさも減少し、その析出物が溶体化していることが明らかである。Nb のみを含む鋼 52 と 54 では1100°C では球状の析出物が形成し、加熱温度を高くすると、その大きさが増し、数が減少している。鋼 52 では1280°C 以上、鋼 54 では1350°C になると析出物はほとんど認められなくなる。

Ti と Nb を同時に含む鋼 51 と 53 ではその析出物は特異な挙動をする。まず鋼 51 を1160°C 以下に加熱

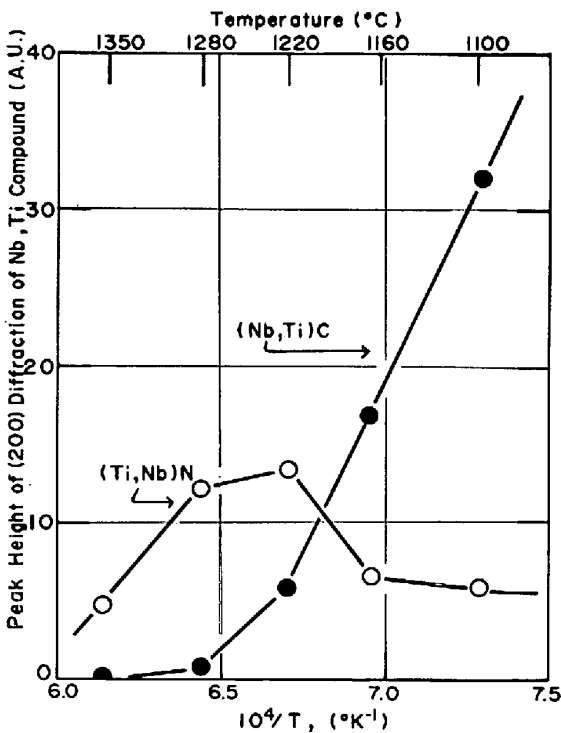


Fig. 2. Variation of (200) diffraction intensity of niobium and titanium compound with heating temperature.

においては 1 220°C 以下では電子顕微鏡では観察されなかつた Ti 化合物がこれらの温度でも存在することが X 線回折の結果から明らかである。しかしこれらの Ti 化合物の格子定数は TiN のそれとはならず、Nb 量が多いほど大きくなつてゐる。またそれは焼ならし状態でもつとも大きく、加熱温度とともに減少している。

Fig. 4 は電解抽出残渣による Nb 化合物の格子定数の測定結果を加熱温度の関数として示す。Nb のみを含む鋼 52 および 54 での Nb 化合物の格子定数は NbC と NbN のそれらの間にあり、C をより多く含んだ Nb 炭窒化物 [Nb (C, N)] が形成されていることがわかる。Ti を同時に含む場合には 1 220°C 以下で前述の Ti 化合物とは別に Nb 化合物が存在し、その格子定数は Ti 化合物の場合とは逆に Ti 量が大きいほど小さくなつてゐる。これらの結果から Nb と Ti が共存する場合には Ti 化合物と Nb 化合物の二種類の析出物が存在することが明らかである。

3.5 不溶性 Ti 量および不溶性 Nb 量の加熱温度依存性

各加熱温度で存在する Ti および Nb 化合物の析出量を調べるため、電解抽出残渣中の Ti (不溶性 Ti) および Nb (不溶性 Nb) 量を測定した。Fig. 5 は鋼 51 と 52 に含まれる不溶性 Nb 量を加熱温度の関数として示す。Nb のみを含む鋼 52 での不溶性 Nb 量は加熱温度の逆数に比例して減少する。一方 Ti を同時に含む鋼

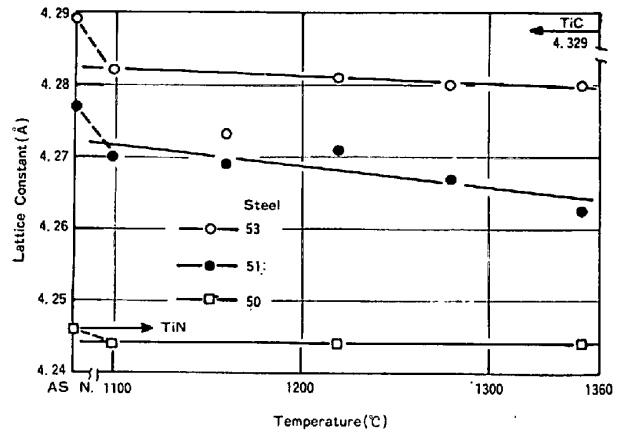


Fig. 3. Relations between lattice constant of titanium compound and heating temperatures.

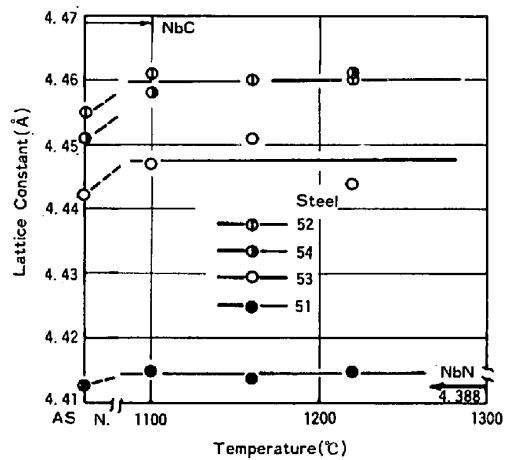


Fig. 4. Relations between lattice constant of niobium compound and heating temperatures.

51 での不溶性 Nb 量は温度の逆数に比例しては減少せず、Nb の添加量が同じでありながら鋼 52 の場合に比べて不溶性 Nb はより高温まで存在しうることを示している。同様に Fig. 6 は鋼 53 と 54 における不溶性 Nb 量と加熱温度との関係を示す。Ti を同時に含む鋼 53 は鋼 54 に比べて Nb 添加量が少ないにもかかわらず、1 280°C 以上の高温では不溶性 Nb 量が多くなつており、Ti の添加によつて不溶性 Nb がより高温まで存在しうる事が一層明瞭である。

Fig. 7 は不溶性 Ti 量を加熱温度の関数として示す。いずれも温度の上昇につれて、単調に減少している。Ti のみを含む鋼 50 では 1 350°C での不溶性 Ti 量はもつとも多く、1 100°C でのそれは存在する N がすべて TiN となるために化学量論的に必要とされる Ti の量 (矢印 50) とほぼ一致する。しかし Nb を同時に含む鋼 51 と 53 では低温になるほど不溶性 Ti の量は増大し、1 160°C 以下では存在する N がすべて TiN となるために化学量論的に必要とされる Ti の量 (矢印 51, 53) を越えている。

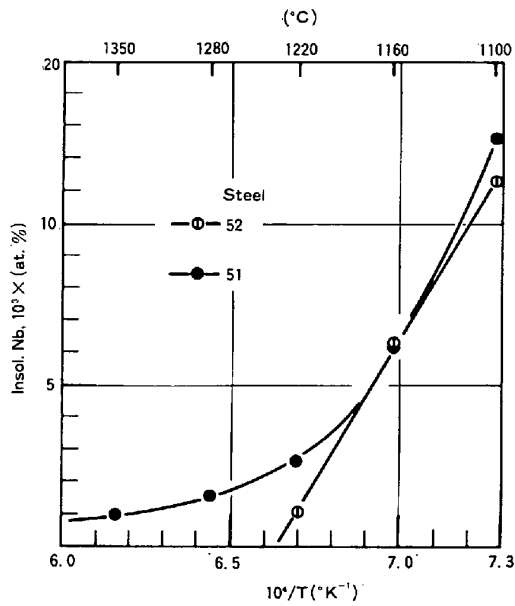


Fig. 5. Variation of insol. Nb with heating temperature in case of steel 51 and 52. Insol. Nb means niobium which is contained in the electrolytically extracted residue of steels. Both steels contain almost the same amount of niobium, but steel 51 contains titanium at the same time.

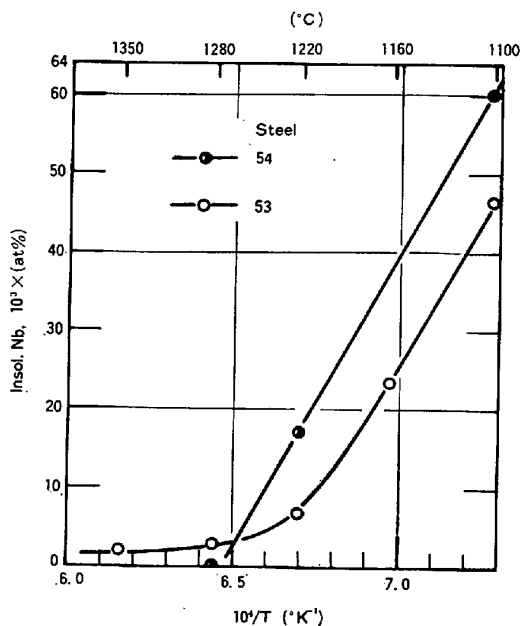


Fig. 6. Variation of insol. Nb with heating temperature in case of steel 53 and 54. Steel 53 contains less amount of niobium than steel 54, but contains titanium at the same time.

4. 考 察

4.1 (Nb, Ti) 複合炭窒化物の形成とその組成

鋼 50 において形成する Ti 化合物はその格子定数の測定結果からほぼ純粋な TiN であることが判明した (Fig. 3). しかし Ti と Nb が共存する場合の Ti 化合

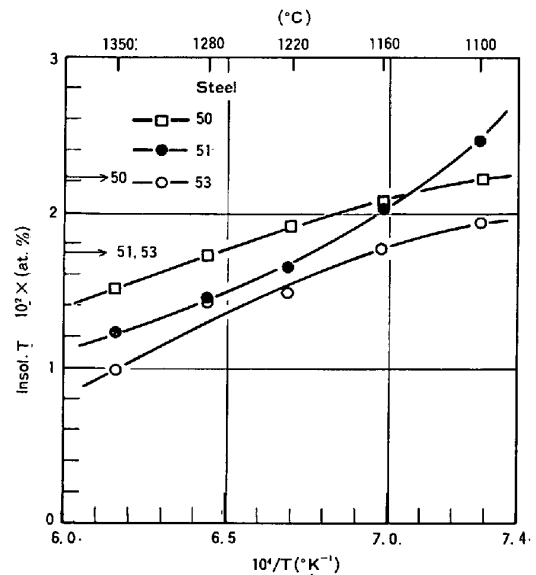


Fig. 7. Variation of insol. Ti with heating temperature.

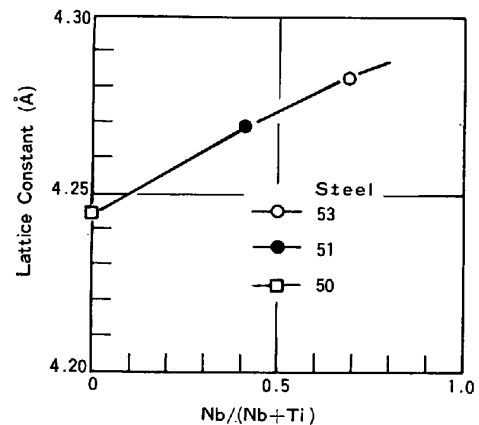


Fig. 8. Effect of niobium added in the steels on the lattice constant of titanium compound.

物の格子定数は TiN のそれよりも大きく、またこれとは別に同時に形成する Nb 化合物も Ti の存在によって影響され、その格子定数は Nb(C, N) よりも減少している (Fig. 3). これは TiN 中に Nb が Nb(C, N) 中には Ti がそれぞれ固溶した Ti 化合物〔以下 (Ti, Nb)C〕および Nb 化合物〔以下 (Nb, Ti)C〕が形成したためと考えられる. Fig. 5 から 6 では Nb 単独添加鋼ではすでに Nb が完全に固溶する高温範囲においても、Ti を同時に添加した鋼では不溶性 Nb が観測されることを示した. これは高温で存在する Ti 化合物中に Nb が固溶しているためであり、(Ti, Nb)N が形成されたことを裏づけている. (Ti, Nb)N への Nb 原子の固溶量は添加 Ti 量に対する添加 Nb 量の割合すなわち Nb/(Nb+Ti) が増加するほど多くなると考えられる. そこで Fig. 8 には (Ti, Nb)N の格子定数と Nb/(Nb+Ti) との関係プロットしてみた. 格子定数は

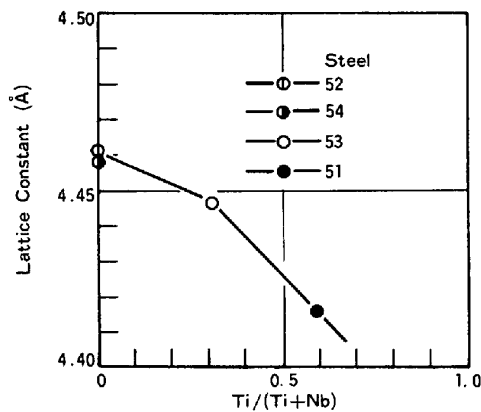


Fig. 9. Effect of titanium added in the steels on the lattice constant of niobium compound.

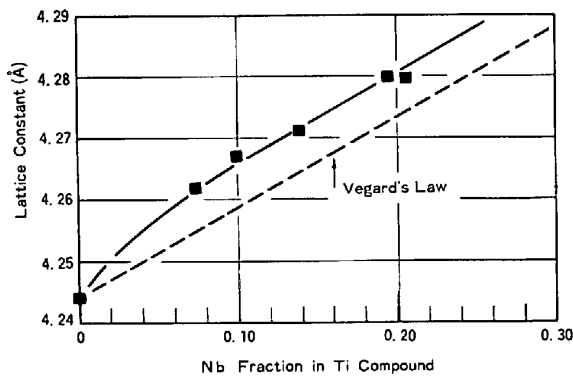


Fig. 10. Variation of the lattice constant of titanium compound with niobium content in it.

Nb/(Nb+Ti) とともに増加し、(Ti, Nb)N 中に固溶する Nb 量が増加していることを示唆している。次に Fig. 9 には (Nb, Ti)C の格子定数を $Ti/(Nb+Ti)$ の関数として示す。その格子定数は $Ti/(Nb+Ti)$ とともに減少している。これは Nb(C, N) 中の N が Ti の存在によつて増加するかあるいは Nb(C, N) 中の Nb 原子が Ti 原子で置換された Nb 化合物相を形成したことによると考えられる。Ti は Nb よりも強力な窒化物形成元素である。従つて、Nb(C, N) 中の N が Ti の存在によつて増加することは考えにくい。すなわち、前者の可能性はなく添加 Ti 量増加による Nb 化合物の格子定数の減少は Nb 化合物中に Ti が固溶するために起こるものである。以上のように Nb と Ti が共存する場合には 2 種類の Nb, Ti の複合炭窒化物が形成することが明らかとなつた。次にこれらの化合物の組成を検討しておく。

鋼 53 では 1280°C 以上で、鋼 51 では 1220°C 以上で球状の (Nb, Ti)C は存在せず、立方体状の (Ti, Nb)N だけが観察されることを示した。(Photo. 2, 4) すなわちこれらの温度以上に加熱された場合に存在する不溶性

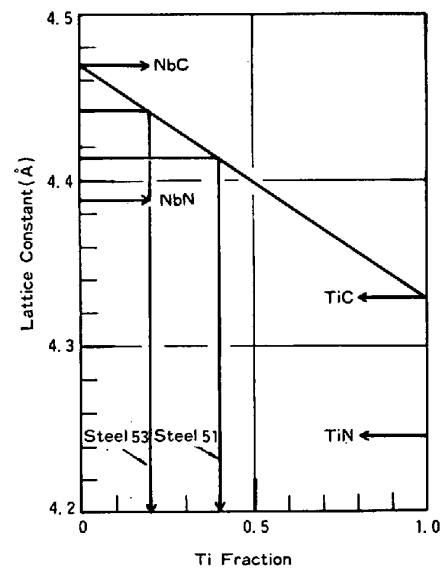


Fig. 11. Schematic variation of lattice constant of niobium compound with titanium content in it.

Nb および不溶性 Ti を化学分析すれば (Ti, Nb)N 中の Ti と Nb の量を知ることができる。Fig. 10 はこのようなわけで、抽出残渣の化学分析から求めた (Ti, Nb)N 中の Nb の分率とその格子定数との関係を示す。図中の破線は Vegard の法則に従うものとして TiN 中の Ti 原子が Nb 原子によつて連続的に置換されたとした場合の格子定数の変化を示す。予想されたごとく、(Ti, Nb)N 中の Nb 量の増加とともに格子定数は増加している。しかしそれらの関係は Vegard の法則からわずかにずれていることが示されている。これは (Ti, Nb)N 中の Nb の固溶とともに、N のかわりに C が置換されることを示している。このような関係を検量線として用いれば、格子定数によつて (Ti, Nb)N 中の Nb の割合を求めることが可能である。例えば鋼 53 を 950°C で焼準した場合に (Ti, Nb)N 中でしめる Nb の割合は約 0.25 にも達することがわかる。

一方 Ti を固溶した (Nb, Ti)C においては、これが単独に存在する温度範囲はないので化学分析によつて、その組成を求めることは不可能である。従つてその組成は格子定数から推定する以外にない。Nb が単独で存在する場合には N よりも C の割合が大きな Nb(C, N) が形成することを前述した。強力な窒化物形成元素である Ti が鋼中に存在すると固溶 N 量は減少する。従つて Ti が存在する場合の Nb 化合物中の N の割合は Nb(C, N) が単独で存在する場合に比較してさらに減少し、ほとんど Nb 炭化物になるものと考えられる。すなわち Ti を固溶した (Nb, Ti)C の格子定数は NbC 中の Nb 原子が Ti 原子によつて置換された場合のそれとなると考えら

れる。Fig. 11 はこの考えに基づいてここでも Vegard の法則が成立すると仮定して、NbC 中の Nb が Ti によつて連続的に置換された場合の (Nb, Ti)C の格子定数の変化を示す。このようにして得た直線により、格子定数の測定から (Nb, Ti)C 中の Ti の割合を推定することが可能となる。例えば鋼 51 および 53 における 1100 °C での (Nb, Ti)C 中の Ti のしめる割合はそれぞれ 0.40 および 0.20 にも達することになる。

4.2 (Nb, Ti)C と (Ti, Nb)N の析出量

微細な析出粒子は電解抽出残渣の採取時に溶解または濾過流出する可能性がある。しかし、Fig. 7 にも示したように鋼 50 における残渣中の Ti 量は溶解度積から求められる値とほぼ一致している。すなわち残渣の未回収分は極めて少なく、実験誤差範囲内と考えられる。

Nb あるいは Ti だけを単独に添加した鋼では Nb 化合物あるいは Ti 化合物の析出量はそれぞれ不溶性 Nb および不溶性 Ti 量に対応するものと考えてよい。しかし、Nb と Ti を同時に添加した鋼では必ずしもそのような対応関係は存在しない。なぜならば、Nb 化合物中には Ti が Ti 化合物中には Nb がそれぞれ固溶するからである。このことを考慮して、Nb 化合物ならびに Ti 化合物の析出量を求めなければならない。4.1 で示したように、組成分析あるいは格子定数の測定により、(Ti, Nb)N あるいは (Nb, Ti)C の組成がわかれば、不溶性 Ti および不溶性 Nb の分析値から (1) ~ (6) 式の連立方程式を解くことにより、(Ti, Nb)N および (Nb, Ti)C の析出量を求めることが可能である。すなわち不溶性 Ti 量 (A) は (Nb, Ti)C 中に固溶している Ti 量 (β) と (Ti, Nb)N 中の Ti 量 (r) との和であり、不溶性 Nb (B) は (Nb, Ti)C 中の Nb 量 (α) と (Ti, Nb)N 中に固溶している Nb 量 (δ) との和である。また $r/\delta=C$ および $\beta/\alpha=D$ は前述のとおり、それぞれ (Ti, Nb)N および (Nb, Ti)C の化学分析あるいは格子定数の測定により求めることが可能である。したがって、

$$\beta + r = A \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\alpha + \delta = B \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$r/\delta = C \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\beta/\alpha = D \quad \dots\dots\dots (4)$$

となる。(Ti, Nb)N の析出量 (X) および (Nb, Ti)C の析出量 (Y) は次式で与えられることになる。

$$r + \delta = X \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\alpha + \beta = Y \quad \dots\dots\dots (6)$$

ただし (5) および (6) 式からも明らかなように析出量はそれぞれの化合物中の Ti および Nb の原子パーセ

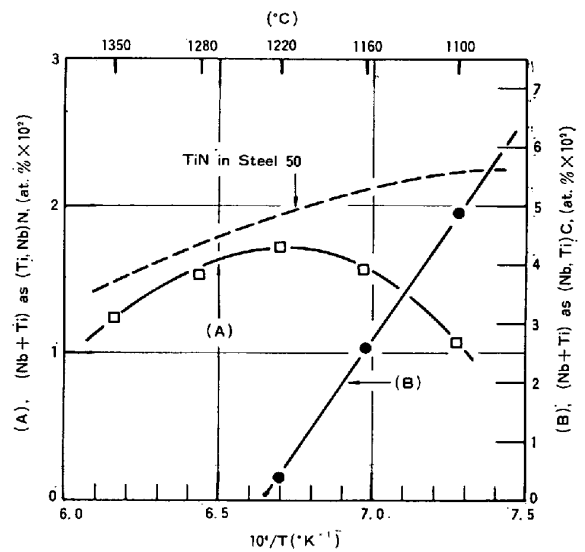


Fig. 12. Amounts of niobium and titanium compounds precipitated as a function of heating temperature in case of steel 53.

ントの和として与えられている。

Fig. 12 は鋼 53 について計算した (Ti, Nb)N および (Nb, Ti)C の析出量を加熱温度の関数として示したものである。(Nb, Ti)C の析出量は $1/T$ に比例して増加している。このことは Fig. 6 に示した Nb だけを含む鋼 54 における不溶性 Nb 量すなわち Nb(C, N) の析出量の加熱温度依存性と同様となり、これは溶解度積から計算によつて求められる析出量と傾向が一致する。これに反して (Ti, Nb)N の析出量は特異な挙動を示す。鋼 50 での TiN の析出量は $1/T$ とともに単調に増加するが、鋼 53 での (Ti, Nb)N の析出量は 1220 °C 付近で最大値を示し、この温度以下では低温ほど減少している。低温では Ti を固溶している (Nb, Ti)C が多量に析出しているため、Ti が不足し、(Ti, Nb)N の析出量が減少するものと考えられる。本研究では 5 s という短時間の加熱ではあるが、1100 °C でのオーステナイトにおける Ti および Nb の拡散距離は 1000 Å 以上あり、析出物の溶体化は溶質原子の拡散だけで支配されるところから、これらの化合物の析出量はほぼ平衡状態での値と考えられる。このように平衡状態でありながら温度の上昇とともに析出量が増加するのは通常ではなく、興味深い現象である。これは温度の上昇とともに (Nb, Ti)C は溶体化するが、そこに固溶していた Ti は N との溶解度積が小さいことから再び (Ti, Nb)N として析出することによるものと考えられる。この結果は Fig. 2 で示した Nb 化合物ならびに Ti 化合物による (200) 反射強度の加熱温度依存性と一致しており、これによつて (Ti, Nb)N の析出量変化が裏づけられてい

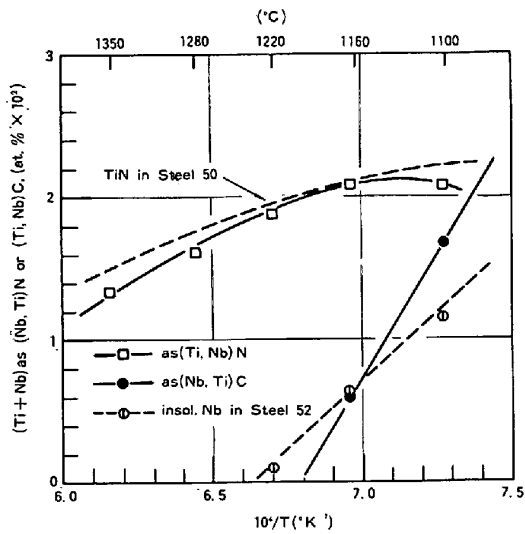


Fig. 13. Amounts of niobium and titanium compounds precipitated as a function of heating temperature in case of steel 51.

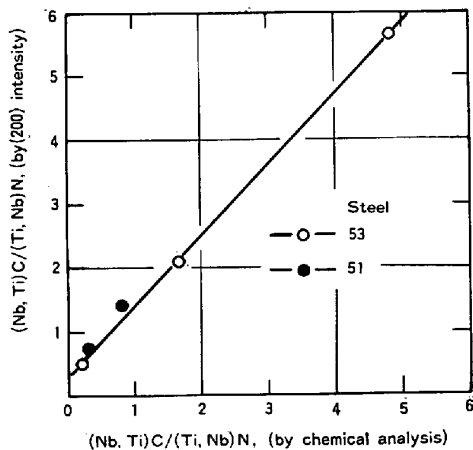


Fig. 14. Amounts of niobium and titanium compounds determined by chemical analysis versus their intensities of (200) diffraction.

る。Fig. 13 は鋼 51 についての結果を示す。これも Fig. 12 と同様の傾向を示している。ただし Nb 量が少ないので、(Nb, Ti)C の形成による低温での (Ti, Nb)N の析出量の減少はわずかである。Fig. 13 には (Nb, Ti)C の析出量の温度依存性を同量の Nb だけを含む鋼 52 における不溶性 Nb すなわち Nb(C, N) のそれと比較して示した。1100°C では鋼 51 の (Nb, Ti)C の析出量は鋼 52 の Nb(C, N) のそれより多いが、温度の上昇とともに急激に減少し、(Nb, Ti)C はより低い温度で溶体化を完了する。Photo. 3 で示したように 1220°C において鋼 52 では球状の (Nb, Ti)C が存在するが、鋼 51 では立方体状の (Ti, Nb)N のみで (Nb, Ti)C は存在せず、これらの結果を裏づけている。このように Ti が共存する場合に不溶性 Nb がより高温ま

で観測されるのは (Ti, Nb)N 中の Nb のためで、(Nb, Ti)C が存在するからではない。むしろ (Nb, Ti)C は熱的に不安定であり、より低い温度で溶体化する (Fig. 13)。

Fig. 14 は (5) および (6) 式によつて求めた (Nb, Ti)C および (Ti, Nb)N の析出量の比と抽出残渣の X 線回折から求めたそれぞれの化合物の (200) 反射強度比との関係を示す。これらの間にはその傾きがほぼ 45 度のよい直線関係が存在することがわかる。この結果は種々の仮定に基づいて計算されたものであるにもかかわらず、(Nb, Ti)C および (Ti, Nb)N の析出量の計算値が妥当であつたことを裏づけるものであろう。

4.3 析出粒子によるオーステナイト結晶粒の成長抑制

微細な TiN の析出粒子はオーステナイト結晶粒の成長を著しく抑制するが Nb を同時に添加すると特に 1220°C 以下の加熱温度ではその効果が減少することを示した (Fig. 1)。ここではこの原因を検討する。

析出粒子による結晶粒成長抑制を扱った ZENER のモデル⁴⁾⁵⁾によれば、与えられた析出粒子の分散状態のもとで、到達しうる最大の結晶粒径 De は次のように表わされる。

$$De = K \cdot r / f \dots\dots\dots (7)$$

ただし K は定数、 r は析出粒子の半径、 f は析出粒子の体積分率である。(7) 式から明らかなように析出粒子による結晶粒成長抑制効果はその体積分率が大きいほど、およびその平均半径が小さいほど大きいことがわかる。

TiN による結晶粒成長抑制効果が大きいのは r が小さいことによると考えられる。(Photo. 1) これに反して f が大きいにもかかわらず、Nb(C, N) によるそれが比較的小さいのは r が大きいからであろう。Ti と Nb を同時に含む鋼 51 および 53 では r が一定であれば f が増加するので、粒成長抑制効果は増加するはずである。しかし、Fig. 1 の結果はその予想に反し、逆に低下している。鋼 51 および 53 では (Ti, Nb)N の存在が X 線回折および化学分析によつて確認されているにもかかわらず、Photo. 2 および 4 では微細な析出物はほとんど存在せず、粗大な析出物のみが観察される。このように Nb の組み合わせ添加によつて Ti の粒成長抑制効果が減少するのは析出物の r が著しく大きいことに起因する。(Ti, Nb)N がほとんど観察されないのは (Nb, Ti)C と (Ti, Nb)N が合体しているかあるいは Fig. 12 および 13 にも示したように (Ti, Nb)N の析出量が (Nb, Ti)C の存在によつて著しく減少するからであり、後者はまた粒成長抑制効果を減少させる原因となる。このような析出物の粗大化は次のようにして起こる

ものと考えられる。すなわち、高温からの冷却時にはまず固溶限の低い (Ti, Nb)N が均一核生成し、成長するであろう。そしてさらに低温になると (Nb, Ti)C がひきつづいて析出すると考えられる。この際、後から析出する (Nb, Ti)C は先に析出した (Ti, Nb)N の界面に不均一核生成し、成長すると考えられる。Photo. 3 が示すように 1100°C では立方体状の微細な (Ti, Nb)N はほとんど観察されず、このことを裏づけている。このような状況のもとでは (Ti, Nb)N と (Nb, Ti)C とは合体した状態で存在することになり、観察される個々の析出粒子は著しく粗大化するものと考えられる。

以上のように (Ti, Nb)N の析出粒子によるオーステナイト結晶粒の成長抑制効果が Nb の添加によつて減少するのは (Nb, Ti)C および (Ti, Nb)N が独立に析出するのではなく、合体した状態で形成されるため析出粒子が著しく粗大化することによると結論された。

5. 結 言

Nb 鋼に Ti を添加し、オーステナイト結晶粒の成長挙動を調べるとともに、その際に形成される析出物の組成、量、形態および大きさを調べたところ以下のことが判明した。

(1) Ti 添加によつてオーステナイト結晶粒の成長が抑制されるが、その効果は Nb を組み合わせて添加することによつて減少する。これは結晶粒成長に効果のある (Ti, Nb)N が (Nb, Ti)C と合体して析出するため、析出粒子としての見かけの半径が増大するからである。ただし、(Nb, Ti)C が完全に溶体化する高温では

(Ti, Nb)N によるオーステナイト結晶粒の成長抑制効果は回復する。

(2) Nb と Ti が共存すると同時に二種類の化合物が形成される。それらは Nb(C, N) に Ti が固溶した (Nb, Ti)C および TiN に Nb が固溶した (Ti, Nb)N である。

(3) Ti を固溶した (Nb, Ti)C は Nb(C, N) に比べ、熱的に不安定であり、より低い温度で溶体化する。

(4) Nb(C, N), TiN および (Nb, Ti)C の析出量は温度の上昇とともに減少するが、(Ti, Nb)N のそれは 1220°C 付近で最大となるような特異な挙動をする。これは低温で Ti を固溶した (Nb, Ti)C が多量に存在するため (Ti, Nb)N を構成するための Ti 量が不足してその析出量は減少するが、加熱温度の上昇とともに (Nb, Ti)C が溶体化するとそれに固溶している Ti が (Ti, Nb)N として再析出するからである。

文 献

- 1) 金沢正午, 中島 明, 岡本健太郎, 金谷研: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2589
- 2) 笠松 裕, 高嶋修嗣, 細谷隆司: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1232
- 3) H. NOWOTONY, F. BENESOVSKY, and E. RUDY: *Mh. Chem.*, 91 (1960), s 348
- 4) C. ZENER: quoted by C. S. SMITH, *Trans. AIME*, 175 (1948), p. 151
- 5) G. J. BYRNE: "Recovery, Recrystallization and Grain Growth", (1965), p. 93, *Macmillan Series in Material Science*