

Nb添加フェライト系ステンレス鋼の冷延板再結晶温度におよぼす熱延板焼鈍条件の影響

宮崎 淳*・星 亨*・石井 和秀*・佐藤 進*

Influence of Aging at Hot Bands on Recrystallization Temperature of Cold Rolled Sheets in Nb-bearing Ferritic Stainless Steel

Atsushi MIYAZAKI, Touru HOSHI, Kazuhide ISHII and Susumu SATOH

Synopsis : The influence of aging at hot bands on the recrystallization of cold rolled sheets in a 15 mass%Cr-0.46mass%Nb ferritic stainless steel was investigated. The results obtained are as follows:

(1) The recrystallization temperature of cold rolled sheets which were aged at the temperature range from 700°C to 750°C for 2 hours or long times in hot bands was lower than that of no aging.

After aging of hot bands, the content of Nb as precipitates was about 0.45%, which was nearly equal to the total content of Nb. The main precipitates was detected as Fe₂Nb-Laves phase. It is considered that Fe₂Nb-Laves phase, which grows coarsely during hot band aging, is contributed to lowering the recrystallization temperature of cold rolled sheets.

(2) In the case of no aging in hot bands, a large amount of solute Nb existed in hot bands before cold rolling. Fine Fe₂Nb-Laves phase precipitating at approximately 700°C might mainly suppress the recrystallization of cold-rolled sheets.

Key words : ferritic stainless steel; recrystallization; precipitation; carbide; Laves phase; differential scanning calorimeter; Nb.

1. 緒言

フェライト系ステンレス鋼は、高価なNiを含まないことから、オーステナイト系に比べて安価であり、多くの用途に使用されている。フェライト系ステンレス鋼は、NbあるいはTi等の安定化元素を添加¹⁾することにより、加工性および耐食性を向上させ、厨房品から自動車の排気系部品等の過酷な加工用途に多用されている。安定化元素の中でNbを添加した場合、とくに再結晶温度が高くなることが知られている。この現象は、炭素鋼では固溶Nb²⁾による Solute-drag 効果あるいはNb炭窒化物³⁾による粒界のピンニング効果から説明されている。したがって、Nb添加フェライト系ステンレス鋼において、熱延板の焼鈍条件によってNbの析出形態、固溶量が異なれば、冷延板の再結晶温度が変化することが予想される。再結晶温度は、製造性の観点から、工業上重要な指標であるにもかかわらずフェライト系ステンレス鋼の熱延板焼鈍条件と冷延板の再結晶温度の関連を検討した研究は少ない。本報告では、Nbを添加した15 mass% (以下%と略記する) Crフェライト系ステンレス鋼の冷延板の再結晶温度におよぼす熱延板焼鈍条件の影響をとくにNb析出物に着目し検討した。

2. 供試材

供試材として、フェライト系ステンレス鋼で一般的に添加されている程度のNb量、ここでは0.46% Nbを含有する15% Crの50 kg真空溶解鋼を用いた。この化学成分をTable 1に示す。本供試材は、低Cおよび低Nを特徴としており、本実験の熱処理条件ではいずれの場合もフェライト単相であることを光学顕微鏡による組織観察により確認した。この鋼塊を熱間鍛造して27 mm板厚とし、さらに1150°Cで1 h保持後3パスで5 mm板厚まで熱間圧延し、水冷した。その後1000°Cで5 min保持の焼鈍を行ない、再結晶させて空冷した。また、熱延板でのNbの析出挙動を検討するため、1000°C-5 min焼鈍後の熱延板を500°C~950°Cの温度範囲で2 hから10 hまで時効処理を行った。これら時効処理後の熱延板の結晶粒径は、いずれも1000°C-5 min焼鈍まま(粒度番号6.3)の状態とほぼ同一であった。これらを2 mm板厚まで冷間圧延し、800°Cから1000°Cで60 s焼鈍し硬度変化および圧延方向(L方向)、圧延方向に対し45

Table 1. Chemical compositions of specimens (mass%).

C	Si	Mn	Cr	Nb	N
0.008	0.84	0.39	15.1	0.46	0.007

度方向 (D方向), 圧延方向に対し直角方向 (C方向) のJIS13号B試験片を用いた引張試験により r 値を測定した。

析出物は, 抽出レプリカ法およびエネルギー分散X線分光器(EDX)を装備した透過型電子顕微鏡により同定した。さらに, アセチルアセトン系電解液によって, 電解抽出した残渣の定量化学分析およびX線回折による同定も実施した。また, 冷間圧延板の焼鈍時の昇温中における析出挙動を把握するため, 示差走査熱量計(DSC)を用いて, 析出に伴う熱量変化の測定を検討した。使用した装置はNetzsch製DSC404であり, アルミナ製クルーシブルを用い, 昇温速度は $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。

3. 実験結果

3.1 冷延板の再結晶温度と熱延板焼鈍条件の関係

熱延板を $1000^{\circ}\text{C}-5\text{min}$ 焼鈍しさらに $700^{\circ}\text{C}-10\text{h}$ の時効処理を施し, 60%冷間圧延した冷延板の再結晶挙動を, 時効処理しない場合とともにFig. 1に示す。時効処理した冷延

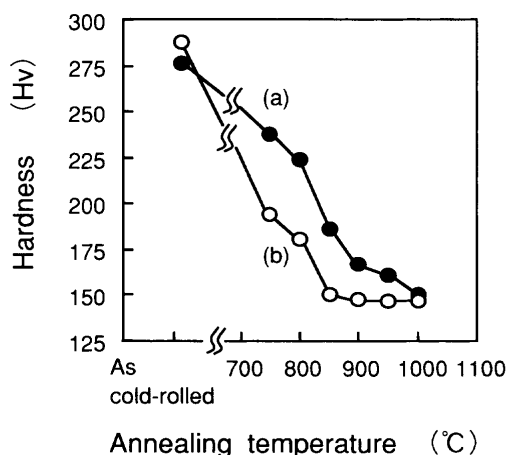


Fig. 1. Influence of aging on hot bands after annealing at 1000°C for 5 min on recrystallization temperature of 60% cold rolled sheets; (a) no aging and (b) aged at 700°C for 10 h.

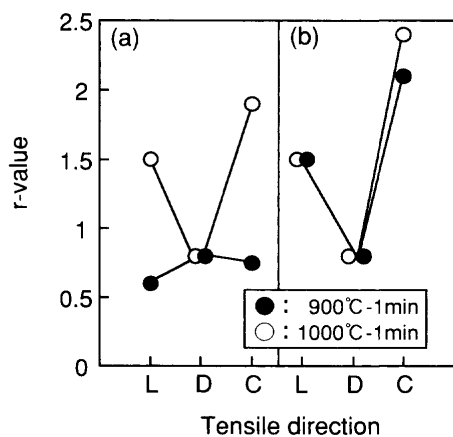


Fig. 2. Influence of annealing temperature of 60% cold rolled sheets and aging of hot bands on r -value of 60% cold rolled sheets; (a) no aging and (b) aged at 700°C for 10 h.

焼鈍材の硬度は, 熱延板での非時効処理材に比較して, 100°C 程度低い温度域で軟化した。Fig. 2にこれらの冷延焼鈍板の r 値を示す。非時効熱延板の場合, 冷延板を 900°C で焼鈍すると, 1000°C 焼鈍したものに比較してL, C方向の r 値が低かった。一方, 時効処理を行なった熱延板の場合, 900°C , 1000°C いずれの冷延焼鈍温度でも, 高い r 値が得られた。したがって, 非時効熱延板を素材とすると, 900°C の冷延焼鈍では十分に再結晶していないが, 時効材の場合は, 900°C 焼鈍で既に再結晶していると考えられる。再結晶温度の測定には, X線回折法も併用すべきであるが, 工業上は硬度, 延性 (r 値) が再結晶温度の指標になるため, 以下再結晶温度として, 冷延板の硬度がHv170に達する時の焼鈍温度を用いた。

Fig. 3に熱延板時効温度が 650°C , 700°C , 750°C における時効時間とその冷延板の再結晶温度の関係を示す。この温度範囲では, 熱延板での時効温度が高いほど, また時効時間が長いほど, 冷延板の再結晶温度が低下した。

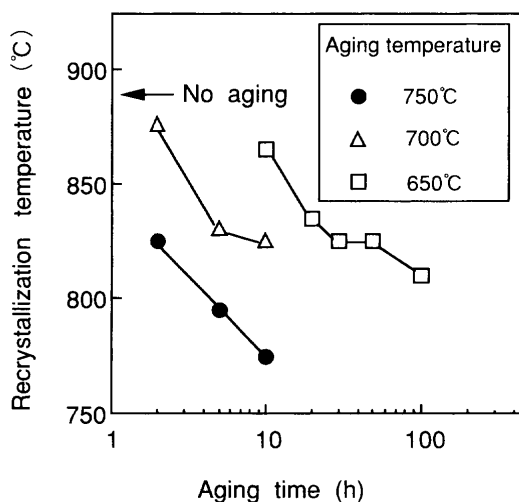


Fig. 3. Influence of aging time at 650°C , 700°C and 750°C on recrystallization temperature of 60% cold rolled sheets.

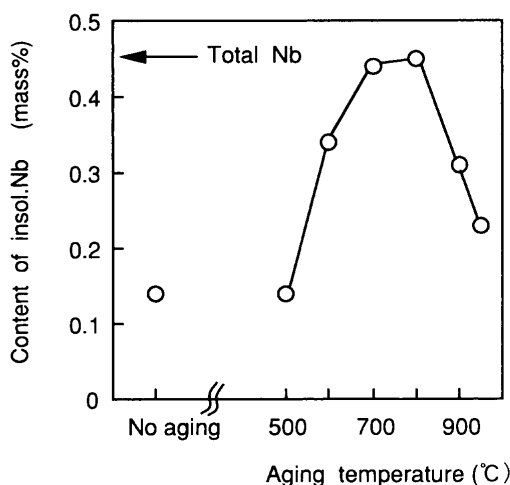


Fig. 4. Influence of aging temperature on content of insol. Nb. Aging time is 10 h.

3.2 熱延板におけるNbの時効析出挙動

このように、熱延板の時効焼鈍条件によって、冷延板の再結晶温度は大きく変化した。そこで、その原因を明らかにするため熱延板中の析出物の形態を調査した。Fig. 4に非時効熱延板を10h時効熱処理した場合の電解抽出による析出Nb量と時効温度の関係を示す。700°C~800°Cの温度範囲において析出Nb量は最大となり添加Nbのほとんどが析出していた。供試材のC, N量は、それぞれ0.008%, 0.007%であることから、Nb(C, N)としての析出Nbは、約0.11%と見積られる。したがって、Nb(C, N)以外のNb析出物が多量に析出したと推定される。Fig. 5に非時効熱延板を、700°Cおよび750°Cで時効したときのNbとFeの析出量におよぼす時効時間の影響を示す。700°C, 750°Cで2h以上の時効処理によってNb, Feいずれも析出量は飽和した。とくにNbは、添加量のほとんどすべてが析出した。

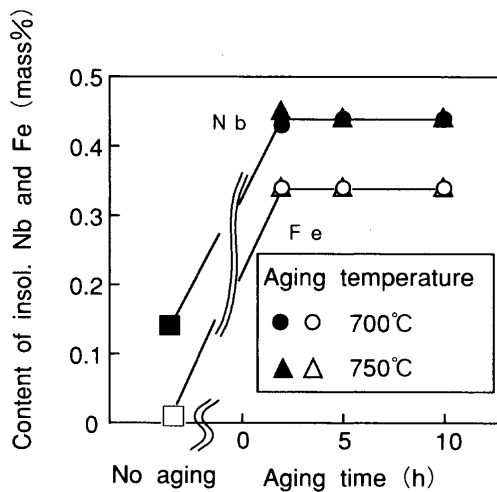


Fig. 5. Influence of aging time at 700°C and 750°C on contents of insol.Nb and insol.Fe.

また時効により増加した析出量は、Nbが0.30%, Feが0.33%であった。これら熱延板の電解抽出残渣をX線回折した結果、非時効熱延板には、非常に強いNb(C, N)の回折ピークと非常に弱いM₆Cの回折ピークのみが観察された。一方、700°C, 750°Cで2h以上の時効を行なうと、これらの析出物に加えて強いFe₂Nbラーベス相の回折ピークが検出された。そこで、これらの析出物の時効時間に対する定量的変化を見るため、Fe₂Nbラーベス相およびM₆CのX線回折強度とNb(C, N)のそれとの比をFig. 6に示した。M₆Cタイプの強度比は、時効の有無によらず一定の値を示した。Fe₂Nbラーベス相の強度比は、時効により急増した。Fig. 5に示した析出Nb量および析出Fe量と時効時間の関係は、Fig. 6に示したFe₂Nbラーベス相のX線強度と時効時間の関係によく対応している。また、Fig. 5から時効によって新たに析出したNbとFeの重量%比は、1:1.1であり、こ

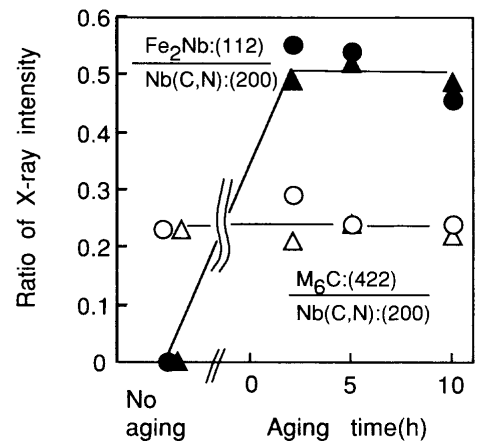


Fig. 6. Influence of aging time at 700°C and 750°C on ratio of X-ray intensity of Fe₂Nb and M₆C to that of Nb(C, N); ○●: Aged at 700°C and △▲: Aged at 750°C.

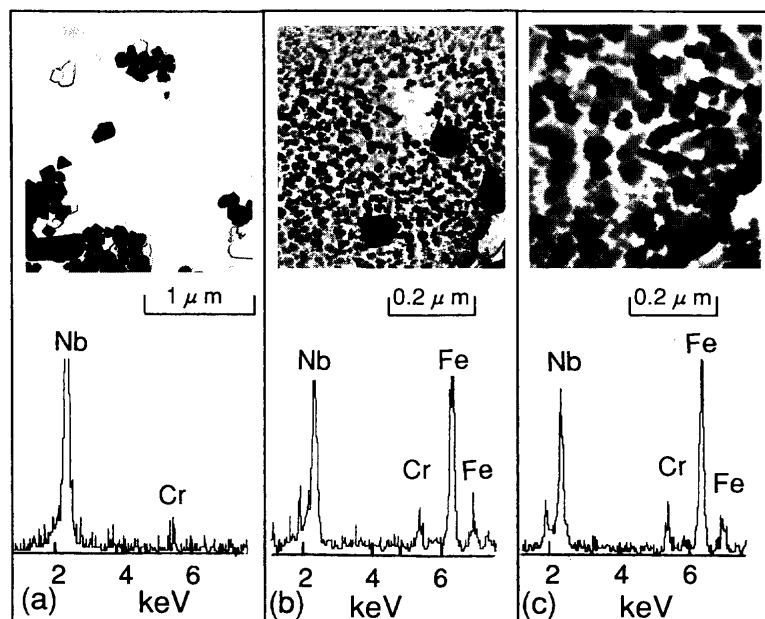


Fig. 7. Transmission electron micrographs of hot bands; (a) annealed at 1000°C for 5 min, (b) aged at 700°C for 2 h after annealing at 1000°C for 5 min, and (c) aged at 700°C for 10h after annealing at 1000°C for 5 min.

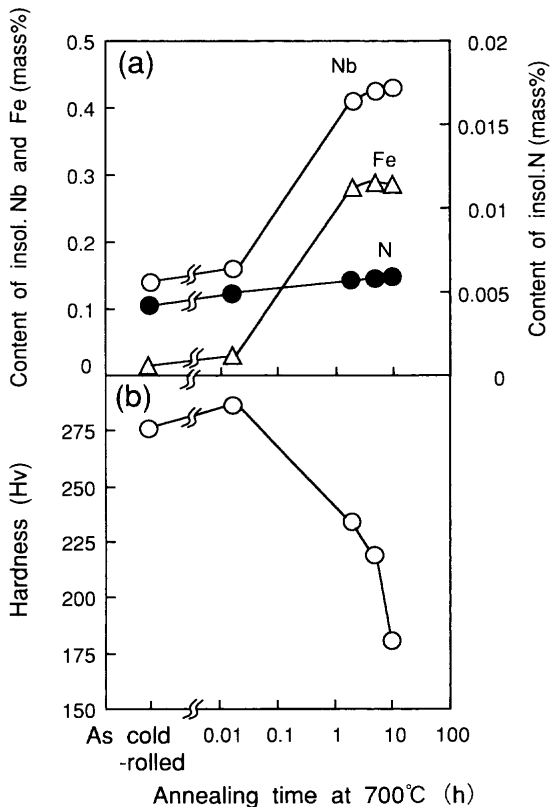


Fig. 8. (a) Influence of annealing time at 700°C on contents of insol.Nb, insol.Fe and insol.N, and (b) hardness of 60% cold rolled sheets.

れは Fe_2Nb ラーベス相中のNbとFeの重量比, 1:1.2に近いことを考慮すると, 時効により熱延板には主として Fe_2Nb ラーベス相が析出したと結論される。

3.3 熱延板の電子顕微鏡組織観察結果

Fig. 7に, 時効前後の熱延板の透過電子顕微鏡組織を示す。Fig. 7(a)に示した非時効熱延板には, 主として粒径 $0.1\sim 0.3\mu m$ 程度の粗大な析出物が観察された。EDX分析およびX線回折の結果, この析出物はNb(C, N)と同定された。またこの熱延板の抽出残査からは, 非常に強いNb(C, N)の回折ピークおよび非常に弱い M_6C の回折ピークが検出され, Fe_2Nb ラーベス相は検出されなかった。一方, Fig. 7(b), (c)に, $700^\circ C-2h, 10h$ 時効した熱延板の透過電子顕微鏡組織を示す。2h時効材には, 非時効材に存在した粒径 $0.1\mu m$ 程度の粗大析出物に加えて, 粒径が $0.02\mu m$ 以下の微細な析出物が多量に観察された。EDX分析および電子線回折の結果, これらは Fe_2Nb ラーベス相と同定された。さらに, 10h時効材では, この Fe_2Nb ラーベス相の粒径は, $0.05\mu m$ 程度まで粗大化しているのが観察された。

3.4 冷延焼鈍時におけるNbの析出挙動

熱延板を $700^\circ C$ で時効することによって, 微細な Fe_2Nb ラーベス相が生成した。一方, 冷延板では, 多くの転位が存在しているため, 析出は促進される可能性がある。そこで, 非時効熱延板を60%冷間圧延した試料を $500^\circ C$ からの昇温速度約 $2^\circ C/s$ で $700^\circ C$ まで昇温し, そこで60s, 2h, 5h,

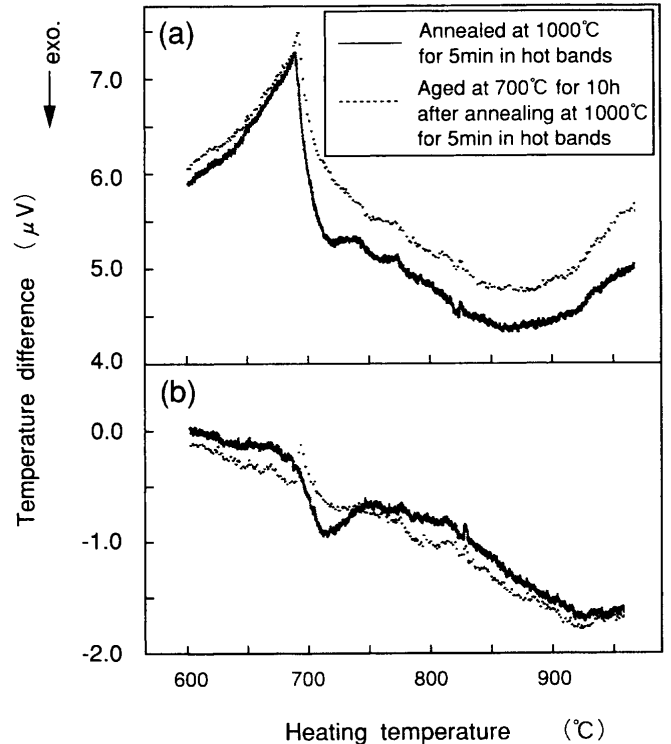


Fig. 9. DSC analysis of 60% cold rolled sheets heated at $10^\circ C/min$; (a) empty reference crucible and (b) reference crucible consisting of recrystallized specimen.

$10h$ 保持し, 空冷後, 析出Nb, 析出Feおよび析出Nを同定した。結果をFig. 8(a)に示す。 $700^\circ C$ での焼鈍時間の変化による析出Nの変化は小さい。析出Nb, 析出Feは, 2h以上の時効により急増し, Fig. 5と同じく含有NbのほとんどのNbが析出した。またFig. 8(b)に, 硬度の変化を示す。冷間圧延状態よりも $700^\circ C-60s$ の焼鈍した場合の方が硬度が高くなった。一方, 2h以上の焼鈍によって, 硬度が低下した。なお, $700^\circ C-60s$ 焼鈍した試料の透過電子顕微鏡観察では, 新たな微細析出物はみられなかった。

4. 考察

4.1 冷延板の再結晶温度におよぼす熱延板熱処理条件の影響

本実験の熱延板中のNbの状態は, 大きく2つに分けられる。1つは, $700^\circ C$ で2時間以上の時効によって, 0.45%の析出Nbが同定された状態, すなわち添加Nbのほとんどが析出し, 固溶Nbがほとんど存在しない状態である。もう1つは, $1000^\circ C-5min$ 焼鈍材, すなわち0.14%程度の析出Nbが同定され, 0.3%程度の固溶Nbが存在すると考えられる状態である。そこで熱延板の熱処理条件と冷延板の再結晶温度の関係に関して, 以下のように2つに分けて考察する。

- (1) 時効を行ない固溶Nbがほとんど存在しない場合
 $700^\circ C-2h$ 時効後の熱延板には添加Nb量に相当する析出

Nb量が同定され、粒径が $0.02\ \mu\text{m}$ 以下の微細な Fe_2Nb ラーベス相が多量に観察された。また、時効時間が2hから10hになると、析出Nb量の変化がないまま、これらの微細な析出物が粗大化しているのが観察された。一般的に、再結晶温度には、 $0.03\ \mu\text{m}$ 粒径以下の微細析出物が影響する⁴⁾と言われており、時効処理を行っていない段階（非時効熱延板）で観察された粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ 程度の粗大なNb(C, N)は再結晶温度に大きくは影響しないものと考えられる。したがって熱延板で固溶Nbがほとんど存在しない程度まで時効を行なった後に、時効時間とともに冷延板の再結晶温度が低下する理由として、熱延板中の微細な Fe_2Nb ラーベス相の凝集粗大化の影響が大きいものと考えられる。

(2) 非時効熱延板、すなわち固溶Nbが存在する場合

Fig. 3に示したように、非時効熱延板を用いた冷延板の再結晶温度が最も高かった。この場合、(1)で考察したような、 Fe_2Nb ラーベス相が熱延板で観察されていないため、非時効熱延板に存在している0.3%程度の固溶Nbの影響²⁾が考えられる。また、固溶Nbが存在している場合、冷延板焼鈍の昇温中に新たに析出する微細析出物が再結晶温度を高める可能性も考えられる。Fig. 8では、非時効熱延板を冷間圧延した場合、その 700°C -60s焼鈍材は、硬度が冷間圧延状態よりも上昇した。これは、 700°C で60sの焼鈍により、Fig. 7(b)に示した 700°C -2h焼鈍材で観察された粒径が $0.02\ \mu\text{m}$ よりもさらに微細な析出が生じ、硬化および再結晶温度を上昇させた可能性を示唆している。しかしながら、3・4項で述べたように、抽出残査および抽出レプリカ法を用いた電子顕微鏡観察では微細析出物は検出できなかった。冷延板の焼鈍昇温時における析出は、微細であり直接観察は困難であることが予想されるため、以下DSCによる検討を行なった。

4・2 DSCによる析出挙動の検討

4・2・1 冷間圧延材の昇温中の析出挙動

1000°C -5min焼鈍した熱延板（非時効熱延板）およびその後 700°C -10h時効し添加Nbのほとんどを時効析出させて固溶Nbが存在しない熱延板（時効熱延板）を60%冷間圧延しDSC測定を行なった。通常、DSCの測定は、レファレンスクルーシブルに試料を入れずに行なうが、その場合、Fig. 9(a)に示すように磁気変態⁵⁾による吸熱反応が現われ、 700°C 近傍での析出による発熱は検出できない。そこで、レファレンスクルーシブルに、試料と同一重量の再結晶材を比較材として挿入した。これは、再結晶による発熱を精度よく測定するために使用される方法⁶⁾であるが、今回、磁気変態による影響を除き、析出挙動による熱量変化の検出手法として用いた。すなわち、磁気変態による吸熱はサンプルクルーシブルおよびレファレンスクルーシブル中の両試料から生じるため、本手法を用いることによって、磁気変態に起因する熱量変化は測定上相殺される。Fig. 9(b)に示すように、非時効熱延板のみに、 700°C 近傍

に $2\ \text{J/g}$ 程度の発熱が検出された。時効熱延板、非時効熱延板両者とも60%の冷延ひずみを加えているが、非時効熱延板を用いた場合にのみに発熱が測定されていることから、この発熱は冷延による加工ひずみの回復、再結晶に伴う発熱ではないものと考えられる。

4・2・2 非時効熱延板を用いた冷延板の焼鈍昇温中の発熱反応の起源

Fig. 9(b)で検出された発熱反応は、回復、再結晶に起因する可能性は低いと考えられる。そこで以下に析出に起因するとして考察した。DSC測定前の非時効熱延板は、3・2項で示したように、電子顕微鏡観察およびX線回折結果からNb(C, N)が主に析出しており、一部 M_6C も析出していた。本供試材のすべてのCおよびNがNb(C, N)として存在しているとすると、その析出Nb量は、0.109%である。同定された析出Nb量は、0.14%であるから、ほとんどのCおよびNは、Nbに固定されているものと考えられる。一方、 Fe_2Nb ラーベス相は、Fig. 4に示したように 700°C ~ 800°C の温度域で析出量のピークを持ち、2時間の時効で固溶Nb量がほぼ存在しない量まで析出した。ラーベス相に関しては、 Fe_2Mo に関する研究^{7,8)}が多くなされている。 Fe_2Mo の析出温度-時間線図上の析出ノーズは、 550°C ~ 650°C の温度域であることが報告⁸⁾されている。また、19Cr-Ti-Nb-2Mo鋼では、 700°C 付近に、Mo, Ti, Nbを含んだラーベス相の析出ノーズがあることが報告⁹⁾されている。以上の点から、DSCで検出された昇温中の 700°C 近傍における発熱は、 Fe_2Nb ラーベス相の析出に起因する可能性が高いものと考えられる。

冷延焼鈍板の昇温中に Fe_2Nb ラーベス相が析出すると、それはFig. 7(b)で示したような 700°C -2h時効によって観察された粒径 $0.02\ \mu\text{m}$ 以下の Fe_2Nb ラーベス相よりもさらに微細であることが推定される。このことは、非時効熱延板の冷延板の再結晶温度が最も高くなる原因の一つと考えられる。また、Fig. 8(a), (b)に示したように、析出物の定量分析には変化がないにも関わらず、冷間圧延状態よりも 700°C -60s焼鈍した場合の方が硬度が高くなったこの現象も、抽出残査の分析では検出不可能な微細 Fe_2Nb ラーベス相が昇温中に析出したと考えることにより説明できる。

5. 結論

Nb添加フェライト系ステンレス鋼の冷延板再結晶温度におよぼす熱延板焼鈍条件の影響を検討し、以下の結果を得た。

(1) 熱延板を 700°C ~ 750°C で2時間以上長時間時効すると、冷延板の再結晶温度が大きく低下した。これは、熱延板中の Fe_2Nb ラーベス相が長時間時効により粗大化したことに起因するものと考えられる。

(2) 固溶Nb量が多い非時効熱延板を用いた冷延板の

再結晶温度は、固溶Nb量が少ない時効熱延板のそれよりも高かった。これは、冷延板の焼鈍昇温中に析出する微細な Fe_2Nb ラーベス相の影響が大きいと考えられる。

終わりに、本研究の中で、DSC測定に関する部分は、特殊法人、新技術事業団の先端技術展開試験（材料原子の配列設計制御）の一貫として、英国Cambridge大学において行なったものの一部であり、貴重な御助言、discussionをしていただいたDr H K D H Bhadeshia (Reader in Physical Metallurgy)並びに関係各位に深く感謝致します。

文 献

- 1) 改訂ステンレスの初歩：ステンレス協会編、東京、(1991)、167.
- 2) R.M.ForbesJones, D.R.F.West: J. Iron Steel Inst., **208** (1970), 387.
- 3) 秋末 治、高階喜久男：日本金属学会誌、**36** (1972), 1124.
- 4) 早川 浩、古野嘉邦、柴田政明、高橋延幸：鉄と鋼、**69** (1983), S594.
- 5) 増本 量、沢谷昭八、菊地紀雄：日本金属学会誌、**34** (1970), 847.
- 6) 美野和明：日本金属学会会報、**31** (1992), 888.
- 7) 中橋昌子、小松周一、中村新一、山田 政：日本金属学会誌、**47** (1983), 426.
- 8) 伊勢田敦郎、寺西洋志、吉川州彦：鉄と鋼、**76** (1990), 2190.
- 9) 澤谷 精、南野 繁、森川博文：鉄と鋼、**65** (1979), 1194.