

# Mo を含む低炭素鋼板の{111}再結晶集合組織に及ぼす Mo-C dipole の影響

田頭 孝介\* 六辻 利彦\*<sup>2</sup> 遠藤 剛\*<sup>2</sup>

Effects of Mo-C dipole on the Development of {111} Recrystallization Texture in Mo Added Low Carbon Steels

Kohsuke TAGASHIRA, Toshihiko MUTSUJI and Tsuyoshi ENDO

**Synopsis :** Effects of Mo-C dipole on the development of recrystallization texture are discussed in 0.03 mass% carbon steels containing 0.07 to 1.01 mass% Mo. The hot-rolled steels were annealed at 973K and then cold-rolled 85% in reduction. Decarburized and cold rolled steels were also used. These steel sheets were annealed up to 973, 1023 and 1073K with two kinds of heating rate in argon gas and then quenched. The following results were obtained. (1) The development of  $\gamma$ -fiber in the early stage of recrystallization at 1023K is restrained in all the slow-heated carbon steels. But it is accelerated during grain growth up to 1073K in the carbon steels containing 0.51 mass% Mo or more. (2)  $\gamma$ -fiber in all the carbon steels is not developed in quick-heating up to 1023K or 1073K. (3)  $\gamma$ -fiber in the decarburized steels which were slow-heated up to 1073K is developed regardless of molybdenum content. (4) Either the increase of Mo-C dipoles themselves or the decrease of single solute carbon atoms as a result of formation of dipoles may contribute to the development of  $\gamma$ -fiber during grain growth by slow-heating.

**Key words:** iron-molybdenum-carbon; low carbon steel; single solute carbon atom; molybdenum-carbon dipole; texture; recrystallization.

## 1. 緒言

Mn, Cr, Moのような置換型固溶原子とC, Nのような侵入型固溶原子とが共存する鋼は、高温でのクリープ特性が向上することが知られている<sup>1-5)</sup>。このことについては、置換型固溶原子と侵入型固溶原子との対、いわゆる dipole、が転位の移動や上昇運動を妨げるためとされている。

一方、冷間圧延鋼板中に固溶 Mn 原子と固溶 C や N 原子が共存すると、(111) 再結晶集合組織の形成が抑制され、深絞り性が低下することが報告されている<sup>6-9)</sup>。ところが、固溶 C 濃度が数 mass ppm と極端に低くなると、r 値が減少することも明らかにされている<sup>10)</sup>。これに関して、阿部は熱平衡的に存在する Mn-C dipole が鋼板の連続焼鈍過程における (111) 再結晶集合組織の形成に寄与する可能性を指摘している<sup>11)</sup>。その後、この dipole が低炭素鋼板の再結晶集合組織の形成にどのような役割を果たすのか、について詳細に議論されているとは言い難い。

本研究では、耐熱鋼の添加元素でもある Mo を 0.070~1.008 mass% 含む低炭素鋼冷間圧延板の再結晶集合組織の形成に及ぼす Mo-C dipole の影響を調べた。

## 2. 実験方法

供試材料は、Mo 含有量の異なる 5 種類の Fe-Mo-C 合金

である。この鋼塊を加熱温度 1373K、仕上温度 1150K で板厚 4 mm まで熱間圧延し空冷した。粒径はいずれも約 40  $\mu\text{m}$  で、集合組織は Mo 量に関係なくほぼランダムであった。この時点での化学組成を Table 1 に示す。これらの熱間圧延板の表面を研削し、板厚 2 mm とし、973K のアルゴン雰囲気中に 3.6 ks 保持し炉冷した。本論文では、これら 5 種類の試料を 0.07 Mo 炭素鋼、0.12 Mo 炭素鋼、0.25 Mo 炭素鋼、0.51 Mo 炭素鋼および 1.01 Mo 炭素鋼と呼ぶ。

つぎに、固溶 Mo 原子が単独で集合組織にどのような影響を及ぼすのかを調べるため、研削した板厚 2 mm の熱間圧延板を湿り水素中で 973K、172.8 ks 加熱し、C 含有量を 0.003 mass% 未満とした Fe-Mo 合金も作製した。以後、これらの試料を 0.07 Mo 脱炭鋼、0.12 Mo 脱炭鋼、0.25 Mo 脱炭鋼、0.51 Mo 脱炭鋼および 1.01 Mo 脱炭鋼と呼ぶ。

これらの鋼板を圧下率 85% の冷間圧延し、厚さ 0.3 mm とした。つぎに、0.07~1.01 Mo 炭素鋼をアルゴン雰囲気中で室温から 973, 1023 および 1073K まで昇温速度 0.028 K/s で徐加熱し、設定温度に到達後、直ちに氷水中に焼入れし

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

Steel	C	Si	Mn	P	S	Al	Mo	N	O
0.07Mo	0.028	0.006	0.001	0.004	0.003	0.032	0.070	0.0005	0.0040
0.12Mo	0.027	0.004	0.001	0.001	0.002	0.022	0.119	0.0009	0.0042
0.25Mo	0.033	0.005	0.001	0.002	0.004	0.022	0.251	0.0011	0.0037
0.51Mo	0.035	0.001	0.001	0.002	0.003	0.022	0.514	0.0012	0.0045
1.01Mo	0.033	0.001	0.001	0.004	0.004	0.020	1.008	0.0015	0.0049

平成 11 年 12 月 27 日受付 平成 12 年 3 月 13 日受理 (Received on Dec. 27, 1999; Accepted on Mar. 13, 2000)

\* 室蘭工業大学 (Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho Muroran 050-8585)

\*<sup>2</sup> 室蘭工業大学大学院生 (Graduate Student, Muroran Institute of Technology)

た。また、973, 1023あるいは1073Kまで急速加熱し、それぞれ600s保持後、焼入れした試料も作製した。0.07~1.01 Mo脱炭鋼については、同様の圧下率で昇温速度0.028 K/sで973, 1073Kまでそれぞれ徐加熱し、直ちに氷水中に焼入れした。

このようにして得られた試料の断面組織を光学顕微鏡観察し、再結晶率および結晶粒径を求めた。また、表面から板厚の1/4だけ化学研磨により除去し、X線回折法(Schulz反射法)で(100), (110)および(111)強度を測定し、反復級数展開法による結晶方位分布関数<sup>12)</sup>を計算し、集合組織を3次元表示(以下ODFと略す)した。なお、Mo-C dipole量に関しては著者らの一人が行った焼入れ・時効過程における電気抵抗率のMatthiessen則からのずれ(DMR)の測定結果に基づく報告<sup>13)</sup>を適用した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 Mo脱炭鋼の冷間圧延および再結晶集合組織

0.07~1.01 Mo脱炭鋼を冷間圧延・徐加熱した後の平均再結晶粒径をTable 2に示す。なお、再結晶が100%完了していない試料については、再結晶率を括弧内に記入した。0.07 Mo, 0.51 Moおよび1.01 Mo脱炭鋼においては973Kでは再結晶が完了していない。Fig. 1に0.07~1.01 Mo脱炭鋼の冷間圧延板と、それを973Kおよび1073Kまで徐加熱した試料のODFの $\phi_2=45^\circ$ 断面を示す。冷間圧延集合組織は

いずれも $\gamma$ -fiber(ND//{111})を示しており、0.07 Mo, 0.51 Moおよび1.01 Mo脱炭鋼において{111}<110>よりも{111}<112>強度が大きい。

973Kまで徐加熱すると0.07 Mo脱炭鋼を除くいずれの試料でも $\gamma$ -fiberへの集積が明瞭となり、{111}<110>および{111}<112>が発達する。1073Kの再結晶集合組織では、すべてのMo脱炭鋼で $\gamma$ -fiberの発達が著しい。

#### 3.2 Mo炭素鋼の冷間圧延および再結晶集合組織

0.07~1.01 Mo炭素鋼の熱処理後の平均再結晶粒径をTable 3に示す。973Kでは0.07 Mo炭素鋼の徐加熱を除いて、再結晶は完了していない。Mo含有量が増加するほど再結

Table 2. Average grain size ( $\mu\text{m}$ ) and recrystallization ratio (% within parentheses) for decarburized Fe-Mo alloys which were cold rolled and then slow-heated up to 973 and 1073K.

Heating rate (K/s)	Temperature (K)	0.07Mo	0.12Mo	0.25Mo	0.51Mo	1.01Mo
0.028	973	(85%)	34	24	(75%)	(15%)
	1073	39	56	58	43	42

Table 3. Average grain size ( $\mu\text{m}$ ) and recrystallization ratio (% within parentheses) for Fe-Mo-C alloys which were cold rolled and then slow- or quick-heated up to 973, 1023 and 1073K.

Heating rate (K/s)	Temperature (K)	0.07Mo	0.12Mo	0.25Mo	0.51Mo	1.01Mo
0.028	973	9	(70%)	(40%)	(10%)	(5%)
	1023	21	18	18	15	(95%)
	1073	42	31	32	36	11
Quick heating	973	(90%)	(80%)	(60%)	(40%)	(10%)
	1023	20	24	13	11	(40%)
	1073	29	28	23	26	15

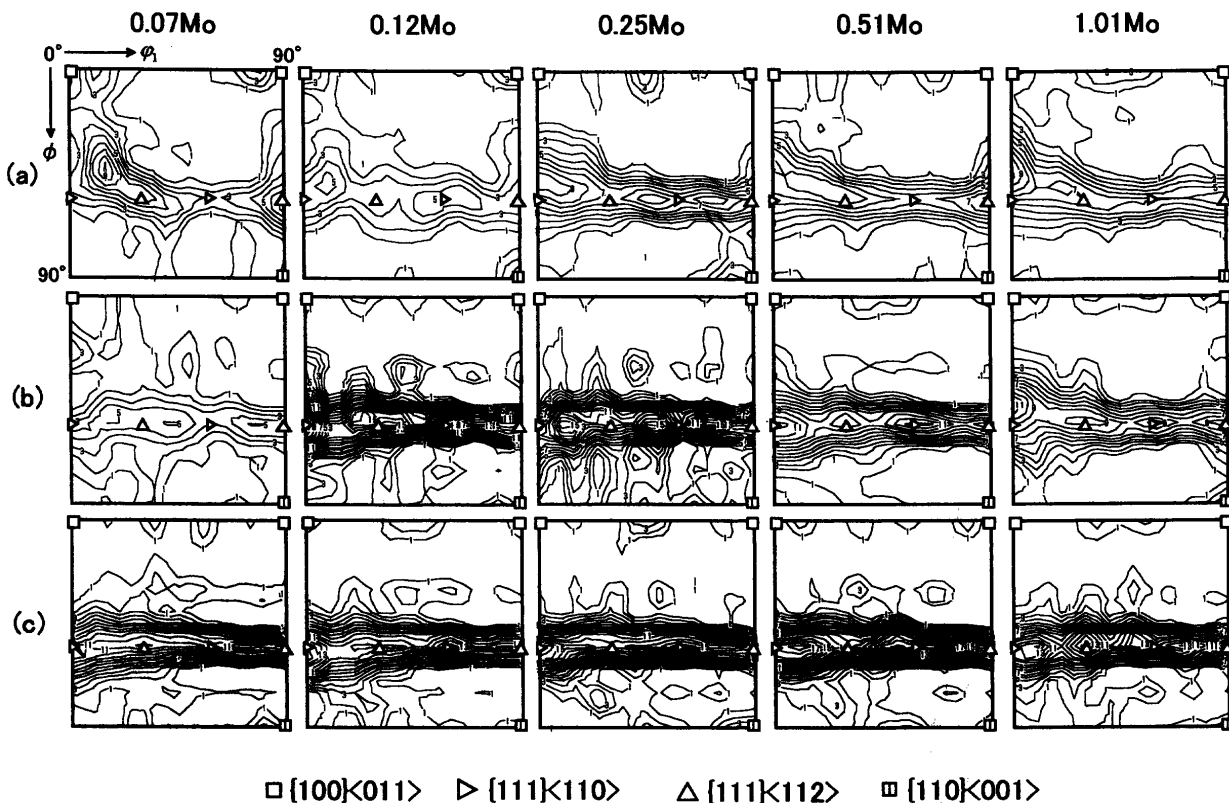


Fig. 1.  $\phi_2=45^\circ$  section of ODFs of decarburized Fe-Mo alloys which were (a) cold rolled, and then slow-heated up to (b) 973K and (c) 1073K.

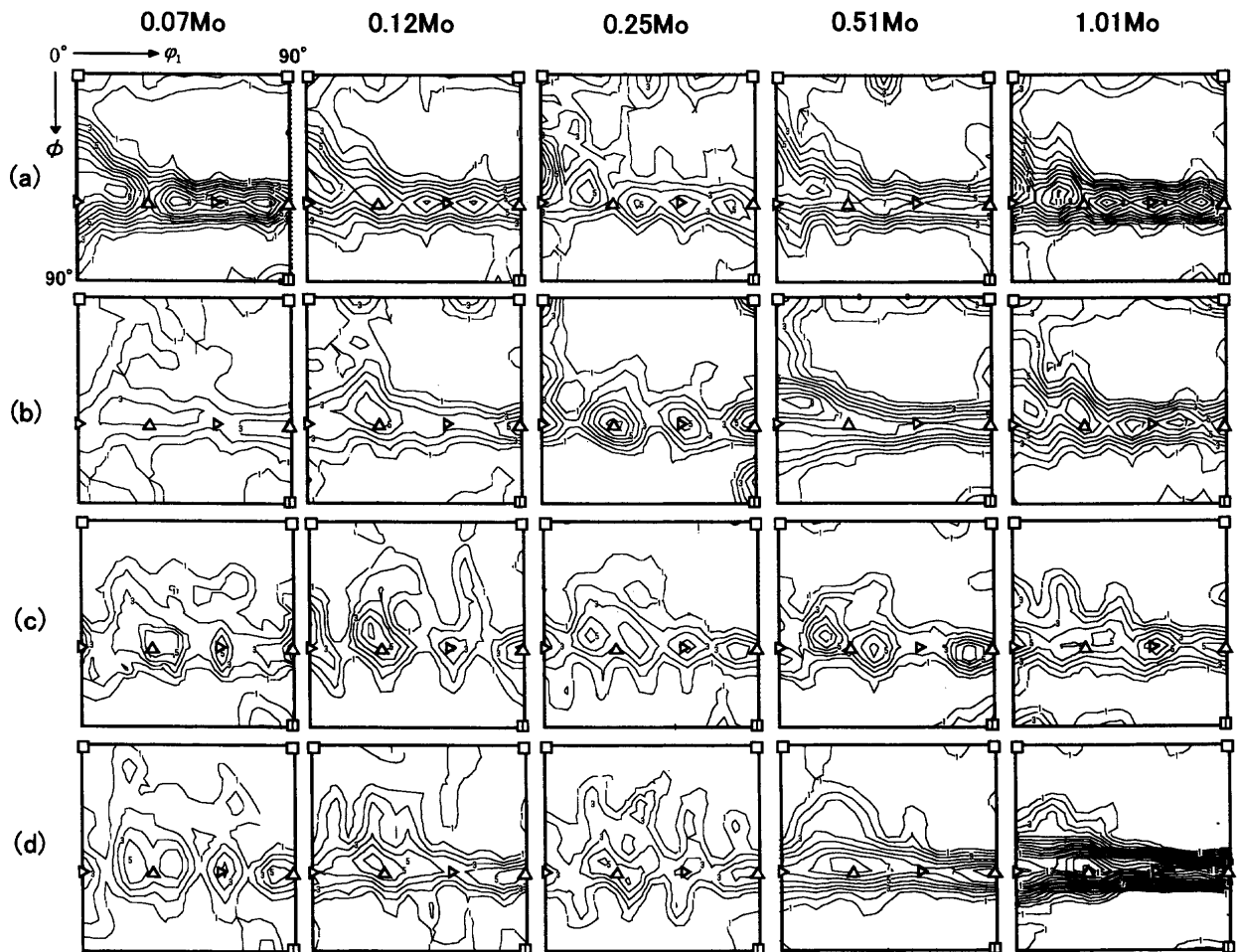


Fig. 2.  $\phi_2=45^\circ$  section of ODFs of Fe-Mo-C alloys which were (a) cold rolled, and then slow-heated up to (b) 973K, (c) 1023K and (d) 1073K.

晶率は低くなり、1.01 Mo炭素鋼では1023Kでも再結晶は完了していない。

Fig. 2に0.07~1.01 Mo炭素鋼の冷間圧延板および徐加熱試料のODFの $\phi_2=45^\circ$ 断面を示す。冷間圧延集合組織はいずれも $\gamma$ -fiberの集積が強く、 $\alpha$ -fiber (RD// $\langle 110 \rangle$ )も認められる。再結晶が完了した1023Kでは、973Kでみられた $\alpha$ -fiberは消失し、 $\gamma$ -fiberも冷間圧延集合組織より弱くなる。Fig. 3(a)にMo量に対する脱炭鋼および炭素鋼の徐加熱後の $\{111\}\langle 110 \rangle$ と $\{111\}\langle 112 \rangle$ 強度を示す。1023Kでは0.07~0.51 Mo炭素鋼の $\{111\}\langle 110 \rangle$ 強度は $\{111\}\langle 112 \rangle$ よりも小さく、Mo量の増加と共にやや減少している。1073KではすべてのMo量で $\{111\}\langle 110 \rangle$ 強度は $\{111\}\langle 112 \rangle$ よりも小さい。さらにMo量が0.25 mass%以下の炭素鋼では、1073Kの $\gamma$ -fiberの集積は1023Kのそれと比べて大きな違いは認められないのに対し、0.51および1.01 Mo炭素鋼ではMo量が多いほど強くなる。

Fig. 4およびFig. 3(b)に急速加熱したMo炭素鋼のODFの $\phi_2=45^\circ$ 断面およびMo量に対する $\{111\}\langle 110 \rangle$ と $\{111\}\langle 112 \rangle$ 強度を示す。再結晶率や粒径が徐加熱試料のそれと異なるため単純に両者の集合組織を比較できないが、急速加熱の方が $\{111\}\langle 110 \rangle$ と $\{111\}\langle 112 \rangle$ の強度差は少ない。また、

1023Kおよび1073Kでの $\gamma$ -fiberの強度はどちらもMo量によらずほぼ一定である。

#### 4. 考察

##### 4.1 析出物の溶解とMo-C dipoleの形成

Moを含む炭素鋼中の析出物として、 $Fe_3C$ のほかにMo炭化物MoCおよび $Mo_2C$ 、3元系の $(Fe, Mo)_{23}C_6$ または $(Fe, Mo)_6C$ の存在が知られている。本研究では、冷間圧延前の組織に炭化物を形成させ、固溶CおよびMo原子の濃度を平衡状態にしてある。高澤・田頭は本研究で用いた試料を973Kから焼入れした後、523Kの等温時効過程の電気抵抗率を測定している<sup>13)</sup>。それによると、(1) 973Kで形成されたMo-C dipoleは時効中に分解すること、(2) dipoleの分解により増加した固溶C原子は時効中にFe-Mo系炭化物の析出に寄与することなどを明らかにしたうえで、析出に参与するC量のうちdipoleの分解による固溶C量 (= 固溶Moの増加量)  $x$ と、初めからフェライト中に固溶していたC量 $y$ を求めている。Fig. 5にその結果を引用するが、Mo含有量の増加とともに $x$ は増加し、 $y$ は減少している。また、 $x+y$ は焼入れ温度973KにおけるCの固溶限とみなすこと

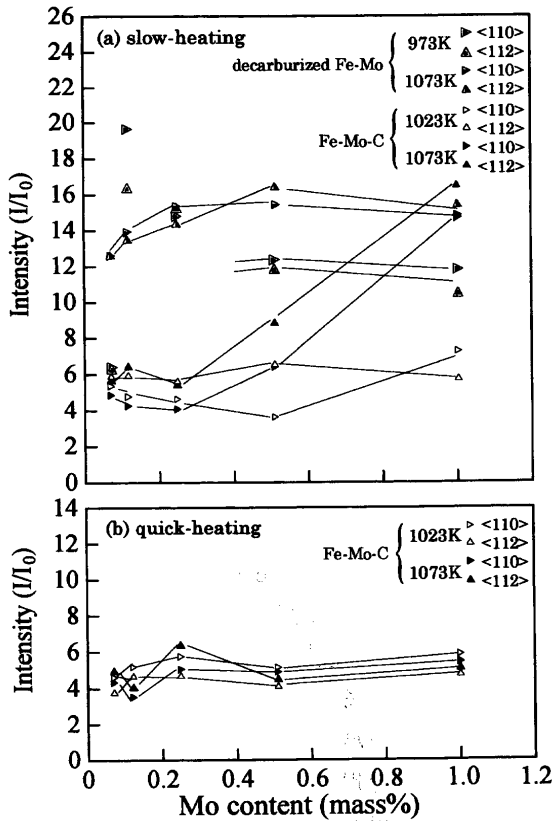


Fig. 3. Relationship between Mo content and  $\{111\}\langle 110\rangle$  and  $\{111\}\langle 112\rangle$  intensities for (a) decarburized Fe-Mo and Fe-Mo-C alloys after slow-heating, and (b) Fe-Mo-C alloys after quick-heating.

ができるが、この値はMo含有量によらず0.078 mol% (=0.017 mass%)となり、ほぼ妥当な値である。なお、本論文では0.00 Mo炭素鋼のデータを示していないが、Fig. 5の $x$ の値は0.005 mol%以下であり、0.07 Mo炭素鋼はMoの影響を無視できる試料とみなした。一方、Mo量が多いほどフェライト中の固溶C原子は焼入れにより固溶Mo原子に補足されMo-C dipoleとして固溶するため、単独に固溶していないことを示している。

本研究で用いた試料の冷間圧延組織にはFe-Mo系炭化物が存在しているが、徐加熱で昇温する過程で熱平衡的に炭化物の溶解が起こり、それと同時にMo-C dipoleが形成されると考えられる。このdipoleの結合エネルギーは約

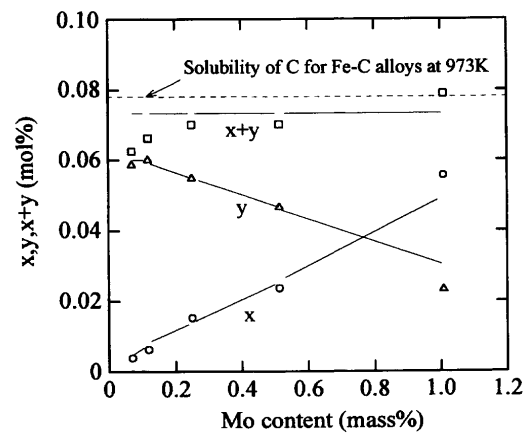


Fig. 5. Relationship between Mo content and  $x, y$  and  $x+y$  at 973K<sup>13)</sup>.  $x$ : mol fraction of Mo-C dipole,  $y$ : mol fraction of single solute C atoms,  $x+y$ : solubility of C atoms.

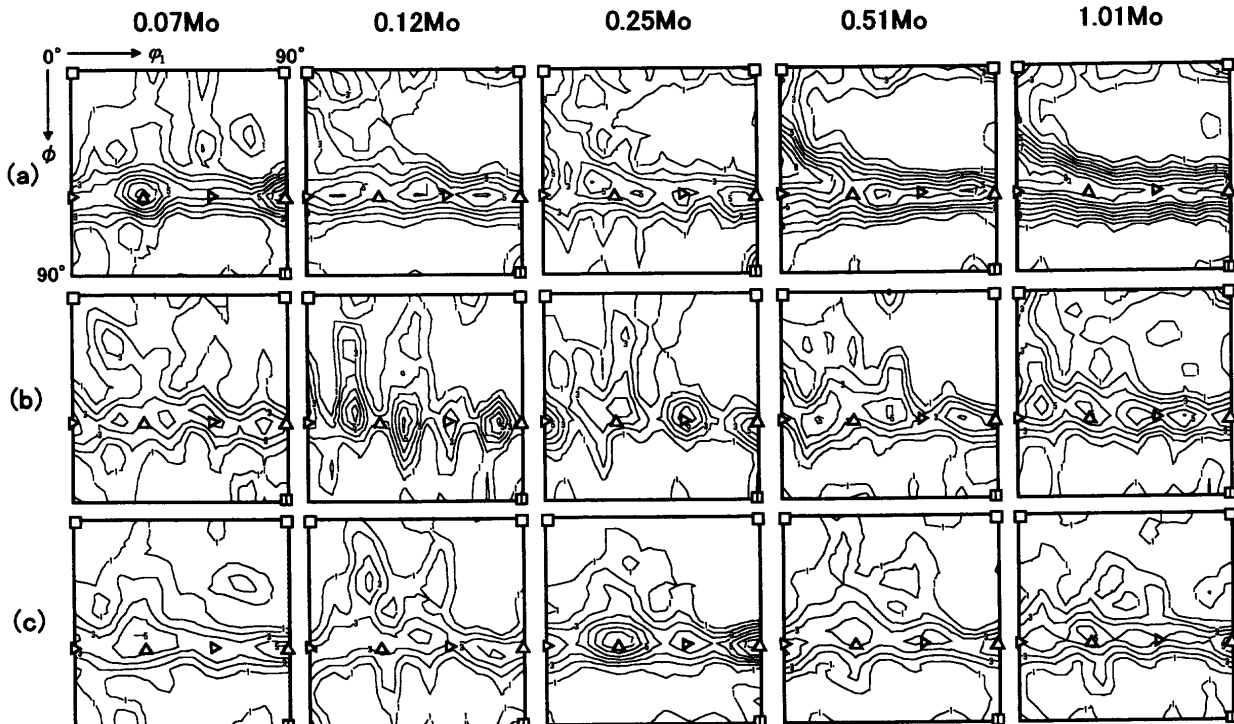


Fig. 4.  $\phi_2 = 45^\circ$  section of ODFs of Fe-Mo-C alloys which were cold rolled and then quick-heated up to (a) 973K, (b) 1023K and (c) 1073K.

$-5.7 \times 10^{-20}$  Jであり<sup>13)</sup>, これはCとMoがそれぞれ単独で転位と結合するエネルギーよりも大きな値であることから, Mo-C dipoleが回復過程での転位あるいは亜粒界の移動に大きな抑制効果を及ぼすものと判断される。一方, 急速加熱の場合は炭化物の溶解は熱平衡的に起こらず, その結果dipoleの形成量は少なく, 回復・再結晶初期過程の転位あるいは亜粒界移動には大きな影響を及ぼさないものと考えられる。

#### 4.2 集合組織に及ぼす固溶MoおよびMo-C dipoleの影響

Fe-Mo 2元系状態図<sup>14)</sup>によると, Moの固溶限は973Kで約6mass%, 1073Kで約8mass%である。従って, 最もMo量の多い1.01 Mo脱炭鋼でも, Moは析出せずフェライト中に固溶していると考えてよい。ただし, Fe-Mo-C 3元系では高温域でのオーステナイトの影響を考慮しなければならない。Mo量2.0mass%のFe-Mo-C 3元系状態図<sup>15)</sup>を基に検討すると, 0.51 Moおよび1.01 Mo炭素鋼は1073Kでもフェライト相であろう。0.07~0.25 Mo炭素鋼については, Fe-C 2元系状態図から炭素量0.03 mass%のとき, 1073Kでのオーステナイト相の存在比率はおおよそ4%以下であるが, フェライト生成傾向の強いMoの添加で1073Kのオーステナイト量はさらに減少すること, および1073Kからの急冷組織には異常な光学顕微鏡組織が見られずX線回折による極密度測定からオーステナイトのピークが見られなかったこと, などから1073Kでの集合組織にはオーステナイト相の影響はなかったものとみなした。

炭化物が冷間圧延変形機構に影響を及ぼすことも考えられるため, Mo炭素鋼の再結晶集合組織における $\gamma$ -fiberの集積をMo脱炭鋼のそれと単純に比較することはできないが, Cの有無で冷間圧延集合組織はあまり変わらない。それにもかかわらず, Fig. 3(a) から明らかなように, 1073Kまで徐加熱したMo脱炭鋼の $\gamma$ -fiberはMo量にかかわらず発達するのに対し, Mo量の少ない炭素鋼の $\gamma$ -fiberの集積は弱い。すなわち, 1023Kから1073Kにかけての粒成長過程で, 固溶C原子が存在しないと固溶Mo原子は $\gamma$ -fiberの発達を阻止しないのに対し, 固溶C原子が存在するとMo量の少ない方が $\gamma$ -fiberの発達は抑制される。ここで言う固溶C原子はFe-Fe siteに固溶している単固溶C原子とFe-Mo siteにMo-C dipoleとして固溶しているC原子に分けることができる。1023Kの段階では固溶C原子の存在により $\gamma$ -fiber再結晶核の生成が抑制されているといえる。また, 0.07~0.51 Mo炭素鋼の{111}<110>強度はMo量の増加とともにやや減少しており, この要因はMo-C dipoleの影響とも考えられるが, 1.01 Mo鋼のデータをみると断定できない。

温度が1023Kから1073Kに上昇したとき, 0.07~0.25 Mo炭素鋼の $\gamma$ -fiberの集積はほとんど変わらないが, 0.51~1.01 Mo炭素鋼ではMo量の多いほど強くなる。これ

は, 固溶Mo原子の増加, Mo-C dipoleそのものの増加, あるいはMo-C dipoleの形成による単固溶C原子の減少のいずれかに起因するものであろう。ただ, Mo脱炭鋼を徐加熱した後の $\gamma$ -fiberがMo量にかかわらずほぼ一定で強い集積を示すことから, 固溶Mo原子が $\gamma$ -fiberの発達に寄与したとは考え難い。

阿部らは, Fe-M-C合金(M=Mn, Cr, Mo)を用いてフェライト中のクリープ特性に及ぼすM-C dipoleの影響について調べている<sup>16)</sup>。それによると, 回復を遅らせる効果は置換型固溶元素Mが単独で存在する場合よりもM-C dipoleとして存在した方が大きく, その遅延効果はMo-C dipoleが最も大きいことを示している。さらに, この効果はM-C dipoleと転位の上昇運動との相互作用によるもので, 置換型固溶元素Mの拡散速度が遅くM-C dipoleの結合力が強いほど大きくなることを示唆している。そして, Mo-C dipoleの結合エネルギーは約 $-5.3 \times 10^{-20}$  Jとしており, 高澤・田頭の求めた値とほぼ同程度である。本研究の結果と結びつけると, 昇温中にFe-Mo系炭化物の溶解により形成されるMo-C dipoleが回復・再結晶初期過程で転位の移動を遅らせ,  $\gamma$ -fiber以外の方位をもつ再結晶核の生成・成長を抑制した, あるいは逆にMo-C dipoleの形成による単固溶C原子の減少が $\gamma$ -fiberの発達を促進したと考えるべきであろう。後者の場合は拡散の容易な単固溶C原子の存在が $\gamma$ -fiber方位の再結晶核の成長を抑制し, 再結晶集合組織のランダム化を促す要因になるといえる。

急速加熱したMo炭素鋼では1023Kと1073Kの $\gamma$ -fiberの強度に大きな差は認められなかった。これは, 急速加熱のためMoを含む炭化物の溶解の遅れに伴い単固溶C原子およびMo-C dipoleの形成量が少ないため, 回復・再結晶初期過程において $\gamma$ -fiber以外の方位をもつ再結晶核の生成・成長が抑制されなかったことが要因として考えられる。

## 5. 結言

冷間圧延鋼板の{111}再結晶集合組織に及ぼすdipoleの影響を検討するため, Moを0.070~1.008 mass%含む低炭素鋼板およびそれらを脱炭処理したものを85%冷間圧延し, 2種類の加熱速度で1073Kまで加熱し集合組織を調べ, 以下の結論を得た。

(1) Mo炭素鋼を徐加熱すると,  $\gamma$ -fiberは1023Kの再結晶初期過程においてはMo量にかかわらず弱い。またMo量が0.51 mass%まではMo量の増加とともに{111}<110>強度はわずかに減少する。一方, 1073Kでの再結晶粒成長過程では, 0.07~0.25 mass% Mo炭素鋼の $\gamma$ -fiberはほとんど発達しないが, 0.51~1.01 mass% Mo炭素鋼ではMo量の多いほど発達する。

(2) Mo炭素鋼を急速加熱すると, 再結晶集合組織の $\gamma$ -fiberはMo量にかかわらず発達しない。

(3) Mo脱炭鋼を徐加熱すると、再結晶集合組織の $\gamma$ -fiberはMo量にかかわらず発達する。

(4) 徐加熱したMo炭素鋼の粒成長過程で $\gamma$ -fiberが発達したのは、Mo-C dipoleそのものが $\gamma$ -fiber以外の方位をもつ再結晶核の生成・成長を抑制したため、あるいはdipoleの形成により単固溶C原子が減少し $\gamma$ -fiberの発達を抑制する因子が消滅したため、のいずれかであると推定された。

終わりに、試料を提供していただいた新日本製鐵(株)室蘭技術研究部の佐藤洋氏(現:弘前大学理工学部)ならびに伊藤誠司氏、集合組織の解析にあたってはODFソフトを提供してくださった大阪府立大学の井上博史氏に厚くお礼申し上げます。なお、本研究の一部は杉山工業(株)ならびに千住金属工業(株)の助成により実施されましたので、記して謝辞とします。

## 文 献

1) K.Monma, H.Suto, K.Saotome and T.Nemoto: *J. Jpn. Inst. Met.*, **29**

- (1965), 191.  
 2) J.H.Woodhead and A.G.Quarrel: *J. Iron Steel Inst.*, **203** (1965), 605.  
 3) J.D.Baird and A.Jamieson: *J. Iron Steel Inst.*, **210** (1972), 841.  
 4) H.Onodera, T.Abe, M.Ohnuma, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 821.  
 5) M.Murayama, K.Hono, H.Hirukawa, T.Ohmura and S.Matsuoka: *Scr. Mater.*, **41** (1999), 467.  
 6) W.B.Hutchinson and K.Ushioda: Proc. 7th Int. Conf. on Textures of Materials (ICOTOM7), Netherlands Soc. for Materials Science, Zwijndrecht, (1984), 409.  
 7) K.Tagashira, W.B.Hutchinson and I.L.Dillamore: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **26** (1985), 79.  
 8) K.Osawa, T.Suzuki, K.Matsudo and K.Kurihara: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 1728.  
 9) I.Tsukatani, T.Inoue and M.Sudo: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 201.  
 10) M.Takahashi and A.Okamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **64** (1978), 2158.  
 11) H.Abe: *J. Korean Inst. Met.*, **24** (1986), 612.  
 12) H.Inoue and N.Inakazu: *J. Jpn. Inst. Met.*, **58** (1994), 892.  
 13) K.Takazawa and K.Tagashira: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 910.  
 14) 改訂3版金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (1993), 533.  
 15) 鉄鋼と合金元素, 日本学術振興会編, 誠文堂新光社, 東京, (1966), 515.  
 16) T.Abe, H.Onodera, K.Kimura and H.Kushima: *J. Jpn. Inst. Met.*, **63** (1999), 717.