

# 微細炭化物で析出強化した高強度熱延鋼板の強度安定化

船川 義正\*・瀬戸 一洋\*

Stabilization in Strength of Hot-rolled Sheet Steel Strengthened by Nanometer-sized Carbides

Yoshimasa FUNAKAWA and Kazuhiro SETO

**Synopsis :** Stable precipitation-strength of hot-rolled sheet steel can be realized with precipitates remaining fine even at high temperature coiling. This study deals with a relationship between the strength of ferritic steels strengthened by nanometer-sized carbides and coiling temperature in order to evaluate the stability of the strength against a deviation of coiling temperature. Ti-Mo-bearing and Ti-bearing steels were heat-treated for the precipitation of (Ti, Mo)C and TiC in ferrite matrix, respectively. These steels were hot-rolled and coiled in the temperature range from 550°C to 700°C. Matrix of the steels coiled at temperatures more than 600°C was only ferrite and nanometer-sized carbides in law were generated in the matrix. Ti-Mo-bearing steel exhibited high strength even at the high coiling temperature while the strength of Ti-bearing steel significantly decreased. Hardness of Ti-bearing steel just transformed at 650°C was the same as that at 625°C. In addition, while hardness of Ti-bearing steel coiled at 625°C significantly decreased during holding at 650°C for 86.4 ks, Ti-Mo-bearing steel did not show a large change in hardness. These results confirm that (Ti, Mo)C is not coarsened easily by Ostwald ripening at the high coiling temperature unlike TiC. Interfacial energy between (Ti, Mo)C and ferrite matrix can be the same as that in case of TiC since both carbides have the same structure and the equivalent lattice parameter. The retardation of Ostwald ripening of (Ti, Mo)C is attributed to a small amount of titanium in solution in Ti-Mo-bearing steel.

**Key words :** high strength steel; hot-rolled sheet; nanometer-sized carbide; Ostwald-ripening.

## 1. 緒言

薄鋼板をプレス成形したときのスプリングバック量は鋼板強度とともに増加するため、強度変動に起因する高強度薄鋼板のスプリングバック量変動は軟鋼板と比べて著しい。プレス成形品は互いに接合されて構造体となることから、この著しいスプリングバック量の変動は高強度鋼板のプレス成形品を扱いにくいものとしている。

薄鋼板の高強度化には、比較的容易に高強度化できることから炭化物による析出強化が工業的に広く用いられている。析出強化で安定した高強度を得るには、多量の炭化物を析出させるとともにその炭化物を微細に維持する必要がある。しかしながら、高強度薄鋼板のフェライトマトリクス中に均一な大きさの微細炭化物を多量に分散させることは、工業的には実現されていなかった。例えば、従来のTi添加高強度熱延薄鋼板<sup>1)</sup>はフェライト-パーライト組織を有しており、フェライト粒をTiCが析出強化する。TiCは容易に粗大化するためTi添加高強度熱延薄鋼板の強度は巻取温度600°Cで最大となり、高温巻取で急激に低下する。ここで、析出強化量の安定化を工業的に実現できれば、スプリングバック変動量が減少してプレス成形品の寸法精度が向上し、高強度熱延薄鋼板の利用が促進されると思われる。

本研究では、フェライト粒中に析出したナノメートルサイズのTi含有炭化物の熱的安定性を調査し、強度の安定した析出強化高強度熱延薄鋼板の成分設計指針を得ることを目的とした。

## 2. 実験方法

炭化物粗大化による析出強化量変化のみを評価するため、フェライト単一組織をナノメートルサイズの炭化物で析出強化した引張強さ780 MPa級の熱延鋼板を供試材とした。Table 1に供試鋼の化学成分を示す。引張強さを780 MPa級とするため炭素含有量を0.04%とした。Steel AはTiとMoとを同原子濃度で含有し、ナノメートルサイズの(Ti, Mo)Cでフェライト単一組織を析出強化することを意図した鋼<sup>2)</sup>である。TiとMoの原子濃度の合計は炭素の原子濃度と同等とした。Steel Bは、TiCでフェライト単一組織を析出強化することを意図した鋼である。Ti含有量をSteel Aの2倍とし、Tiの原子濃度と炭素の原子濃度とを同等とした。Steel Cは(Ti, Nb)Cでフェライト単一組織を析出強化することを意図した鋼である。TiとNbとを原子濃度で同量とし、かつTiとNbの原子濃度の合計量を炭素の原子濃度と同等とした。Steel Xは、Steel AにおけるMoの作用を考察するために用意した比較鋼で、Steel Aと比べて

Table 1. Chemical compositions of steels investigated (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ti	Mo	Nb
Steel A	0.046	0.02	1.30	0.006	0.001	0.042	0.0028	0.099	0.19	-
Steel B	0.041	0.01	1.32	0.005	0.001	0.039	0.0024	0.197	-	-
Steel C	0.044	0.01	1.32	0.008	0.001	0.042	0.0032	0.106	-	0.180
Steel X	0.046	0.01	1.30	0.006	0.001	0.042	0.0026	-	0.19	-
Steel Y	0.044	0.01	1.31	0.006	0.001	0.041	0.0026	0.102	-	-

Tiを含有していない。Steel YはTiCでフェライト相を析出強化することを目的とした比較鋼で、Steel Aと比べてMoを含有しない鋼である。オーステナイト単相域での仕上圧延後に鋼を高温でオーステナイト-フェライト変態させると、変態直後に析出する炭化物が析出後直ちに粗大化するため均一な大きさの微細炭化物が得られない。そこで、可能な限り低温でフェライト変態させるため、全ての鋼にMnを1.3%含有させた。

これらの鋼を高周波真空溶解炉で溶製してインゴットとした。インゴットを1200°Cで3600s間加熱した後に厚さ30mmまで分塊圧延し、幅100mm、長さ120mm、厚さ27mmのスラブを切り出した。このスラブを加熱温度1250°Cで3600s間均熱後、7パスで4.5mm厚さまで熱間圧延した。仕上圧延温度は950°Cである。仕上圧延後巻取温度まで放冷（冷却速度：10°C/s）し、巻取温度に設定した炉に挿入して3600s間保温後炉冷した。巻取温度については、550°C、600°C、625°C、650°C、700°Cの5水準とした。

得られた熱延鋼板の両面を均等に研削して厚さを2.3mmにそろえた後に、引張方向が圧延方向と平行となるようにJIS 13号B引張試験片(GW: 12.5mm, GL: 50mm)を作製した。引張試験におけるクロスヘッドスピードは10mm/minとした。また、圧延方向に平行な板厚方向断面の組織を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。組織現出にはナイタールを用いた。

熱延鋼板中のTi含有炭化物の粗大化を目的に、625°C巻取材を再度650°Cで1800sから86400s間保持した後に空冷した。この熱処理材の圧延方向に平行な板厚方向断面でビッカース硬さHV(10)を測定し、650°C保持による析出強化量の減少を評価した。この650°C保持でも硬さが顕著に変化しなかったSteel Aについては、700°C、750°C、800°C、850°Cの各温度のソルトバスに90s間浸漬した試料も作製した。

熱延鋼板の板厚中央部より薄膜を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて炭化物形態を観察した。薄膜作成では、厚さ0.1mmまで湿式研磨した試料にツイングジェット法を用いた。そして、炭化物の構成元素をTEMに付帯するエネルギー分散型X線分光器(EDS)を用いて分析した。

炭化物の結晶構造を解析するためテトラメチルアンモニウム-10%アセチルアセトンメタノール溶液を用いてマトリックスを溶解し、0.2μm<sup>φ</sup>のメッシュで抽出した残渣を濾過捕集してX線回折を行った。このとき、ナノメートル

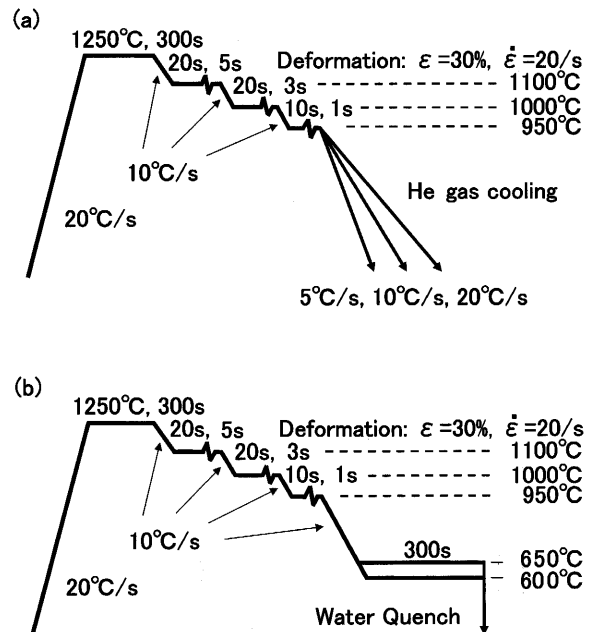


Fig. 1. Schematic diagram of thermomechanical treatment; (a) dilatometric test and (b) heat treatment to investigate hardness of steel after austenite-ferrite transformation.

サイズの析出物が捕集できたことをTEMで確認している。そして、熱延鋼板中のTi含有炭化物の結晶構造を同定すると同時に格子定数を求めた。格子定数測定には外挿法を用いた。

つぎに、上記分塊圧延材より直径8mm、高さ12mmの円柱を切り出し、熱間加工シミュレータ（富士電波社製 Thermecmaster Z<sup>3)</sup>を用いてFig. 1(a)に示す熱履歴で加工熱処理した。1250°Cで300s間均熱後、1100°C、1000°C、950°Cの各温度で歪量30%、歪速度20/sで圧縮加工を加えた。1250°Cから加工温度までの冷却速度については全て10°C/sとし、1100°Cおよび1000°Cの加工前に20s間、950°Cの加工前に10s間の均熱時間をもうけた。1100°C、1000°C、950°Cの各温度での加工後、それぞれ5s、3s、1s間加工温度で試料を保持した。950°C加工後はHeガスを用いて、5°C/s、10°C/s、20°C/sの冷却速度で冷却し、オーステナイト-フェライト変態点(A<sub>r3</sub>変態点)を熱膨張量の変化を用いて測定した。さらにSteel Bについては、Fig. 1(b)に示すように950°C加工後に600°Cおよび650°Cで300s間保持して完全に等温変態させ、その後に水冷したサンプルも作製した。このサンプルの断面中央部のビッカース硬さ

HV(10)を測定した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 機械的性質におよぼす巻取温度の影響

Fig. 2に、巻取温度とSteel A, Steel BおよびSteel Cの引張試験値との関係を示す。また、比較としてSteel Aと比べてTiを含有しないSteel Xの625°C巻取材の引張試験値を示す。TiとMoとを含有するSteel Aの引張強さ(TS; MPa)は550°Cから650°Cの巻取温度でほぼ一定であり、700°C巻取で低下傾向を示した。Tiを含有しないSteel Xの625°C巻取材の引張強さは364 MPaであった。Tiのみを含有するSteel Bの引張強さは、巻取温度の上昇とともに急激に低下した。Steel Cの引張強さは巻取温度550°Cから625°Cにかけて上昇し、625°C以上の巻取温度で緩やかに低下した。

降伏点については、Steel Aで1%、Steel Xで2.5%の降伏点伸びが認められた。そこで、Steel AおよびSteel Xについては下降伏点(YP; MPa)、その他については0.2%耐力( $\sigma_{0.2}$ ; MPa)を降伏点とした。各鋼の降伏点は巻取温度に対して引張強さと同様の傾向を示した。

Steel Aの全伸び(EL; %)は巻取温度550°Cから600°Cにかけて増加し、巻取温度600°Cから650°Cで一定値となり、700°C巻取材で低下する傾向を示した。Steel Aでは巻取温

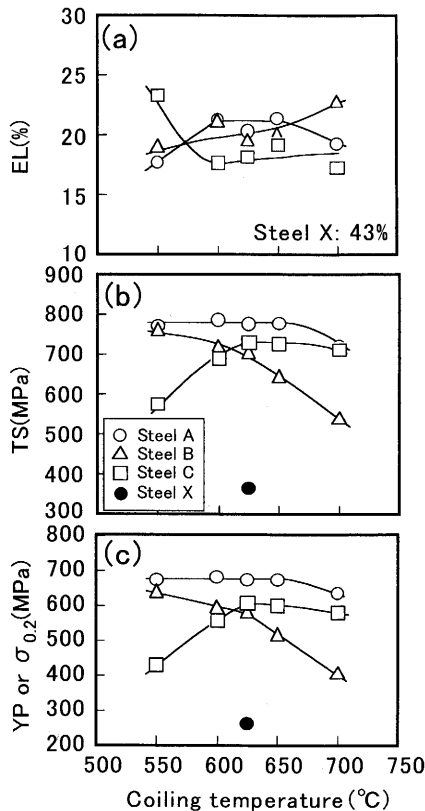


Fig. 2. Influence of coiling temperature on mechanical properties of hot-rolled sheet steels; (a) elongation, (b) tensile strength and (c) yield strength.

度600°Cから650°Cで引張強さと全伸びが同時に高い。また、引張強さの低いSteel Xの全伸びは43%であった。Steel Bの全伸びは巻取温度の上昇とともに増加した。これは、引張強さの低下に対応している。Steel Cの全伸びも引張強さの変化に対応しており、巻取温度550°Cから600°Cにかけて低下し、巻取温度600°C以上で緩やかに増加した。以上より、Steel Aの強度は、Steel BおよびSteel Cよりも巻取温度の変化に対して安定していることが明らかとなった。

Fig. 3に、代表として625°C巻取したSteel A, Steel B, Steel CおよびSteel Xの断面組織のSEM写真を示す。Steel A, Steel BおよびSteel Cの組織はフェライト単一組織であった。セメンタイトは認められなかった。これより含有炭素のほぼ全量が微細炭化物を形成していると考えられる。また、他の巻取温度材も同様にフェライト単一組織であった。巻取温度によるSteel A, Steel BおよびSteel Cの降伏点および引張強さの変化は、析出強化量の変化によるものと考えられる。Steel Xの組織はフェライト-パーライト組織であった。引張強さが364 MPaであることと組織がフェライト-パーライト組織であることから、Steel X中には微細炭化物が析出していないと考えられる。すなわち、Steel Aの析出強化にはTiが必須である。

ここで、熱間加工シミュレータを用いて熱間加工したSteel Bを600°Cおよび650°Cで等温変態完了後に水冷し、炭化物析出直後の硬さを測定した。650°C変態材の硬さはHV284、600°C変態材の硬さはFig. 2の600°C巻取材の強度に対応するHV271であった。これよりSteel Bの650°C巻取材の巻取直後の炭化物は600°C巻取材と同等に微細で

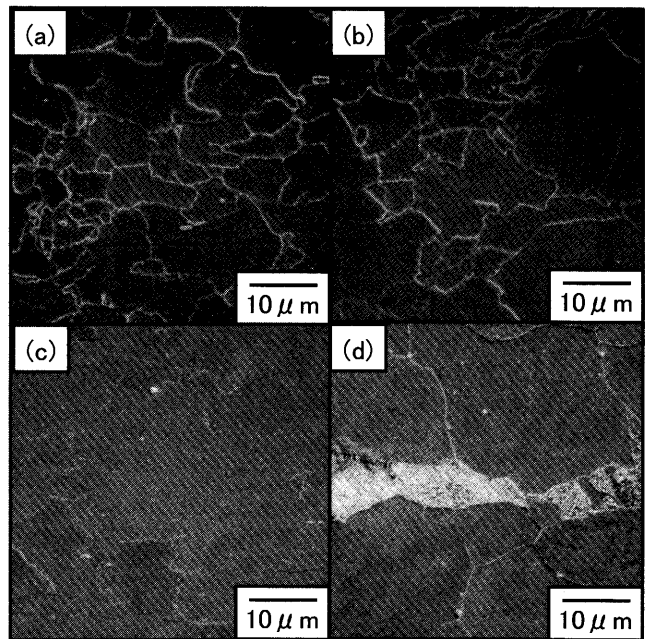


Fig. 3. Scanning electron micrographs showing microstructure of hot-rolled sheet steels coiled at 625°C; (a) Steel A(Ti-Mo), (b) Steel B (Ti), (c) Steel C (Ti-Nb) and (d) Steel X (Mo).

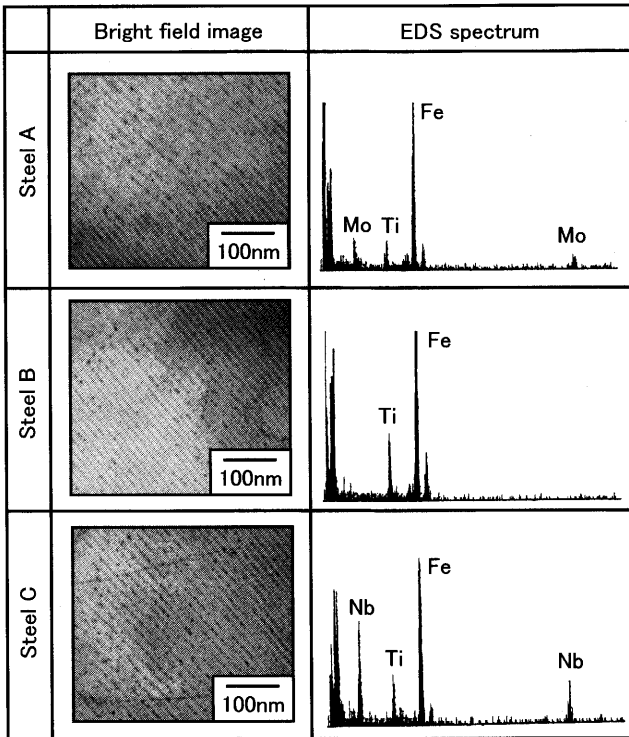


Fig. 4. Transmission electron micrographs and energy dispersive X-ray spectra of fine carbides in hot-rolled sheet steels coiled at 625°C; (a) Steel A (Ti-Mo), (b) Steel B (Ti) and (c) Steel C (Ti-Nb).

あったと考えられる。すなわち、高温巻取における Steel B の著しい強度低下は巻取温度での微細炭化物の粗大化によるものと考えられる。

### 3.2 フェライト粒を析出強化している微細析出物

各鋼の引張強さの差が最も小さい625°C巻取材中の炭化物をTEMで観察した。TEM写真およびEDSスペクトルをFig. 4に示す。Steel A, Steel B, Steel Cのいずれの炭化物も大きさ約3nmであり、列状をなしていた。この特徴ある列状の析出形態は、相界面析出<sup>4)</sup>と呼ばれている。炭化物の列間隔は、約14nmであった。Steel AのEDSスペクトルには、マトリックスからのFeとMn以外に、微細析出物のものと考えられるTiとMoのピークが認められた。この炭化物中のTiとMoの原子濃度比はほぼ1:1であった。同様に、Steel CのEDSスペクトルでは、微細炭化物のものと思われるTiとNbのピークが認められた。Steel Bの炭化物からはTiのみが検出された。

625°C巻取材中の微細炭化物を化学抽出でマトリックスより分離し、これらを濾過捕集した残渣のX線回折図形をFig. 5に示す。Steel Bの炭化物はNaCl型構造を有するTiCであることが確認された。そして、Steel AおよびSteel Cの炭化物の回折ピークはSteel BのTiCの回折ピークとほぼ同じ位置に認められた。これより、Steel AおよびSteel Cの炭化物の結晶構造はNaCl型と結論できる。すなわち、Steel A, Steel BおよびSteel Cの微細析出物はそれぞれ、(Ti, Mo)C, TiC, (Ti, Nb)Cであることが確認された。これら

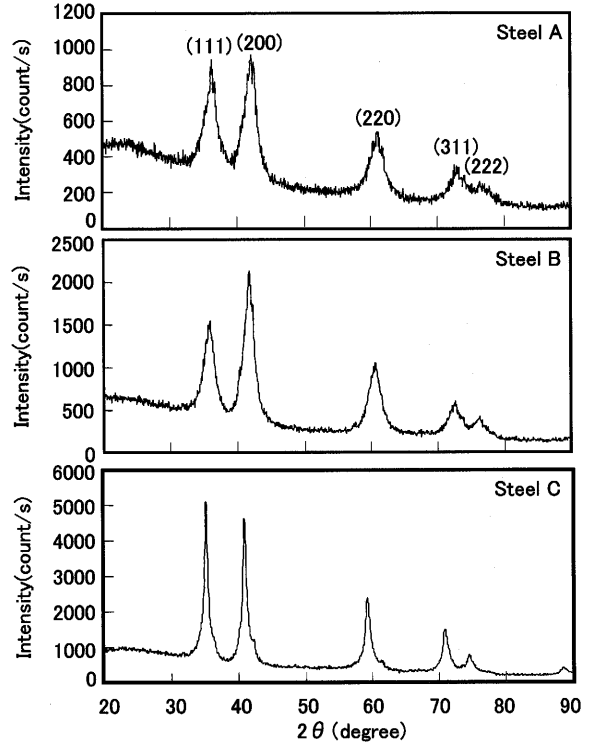


Fig. 5. X-ray diffraction spectra of chemically extracted carbides in hot-rolled sheet steels.

Table 2. Lattice parameter of carbide precipitated in hot-rolled steel.

Steel	Carbide	Lattice parameter (nm)
Steel A	(Ti,Mo)C	0.431
Steel B	TiC	0.432
Steel C	(Ti,Nb)C	0.440

炭化物の格子定数をTable 2に示す。Steel Aの(Ti, Mo)Cの格子定数は、Steel BのTiCと同等である。Steel Cの(Ti, Nb)Cの格子定数は(Ti, Mo)CおよびTiCよりも大きい。

## 4. 考察

### 4.1 ナノメートルサイズの列状炭化物の特徴

Davenportら<sup>5)</sup>は、炭化物が列状をなす理由をオーステナイト-フェライト変態途中の相界面への析出で説明した。オーステナイト-フェライト界面の移動は、オーステナイト側界面に濃縮した炭素による自由エネルギーの低下で停止する。そして、停止した界面に炭化物形成元素が拡散して、フェライト側界面に炭化物が析出する。この炭化物析出でオーステナイト側界面の炭素濃度が低下すると、界面は再び移動を開始する。Freeman<sup>6)</sup>は、600°Cから650°Cで等温変態させた0.1%C-0.5%Ti鋼中のTiCの列間隔は11~13nmであると報告している。

Fig. 6にSteel A, Steel BおよびSteel CのAr<sub>3</sub>変態点を示す。仕上圧延から巻取温度までの冷却速度が10°C/sの本実験の熱間圧延では、すべての鋼のAr<sub>3</sub>変態点は610°Cから

640°Cの間にあった。さらに、Fig. 4において625°C巻取材中の(Ti, Mo)C, TiC, (Ti, Nb)Cの列間隔は、いずれも約14 nmであった。これらはFreemanが報告している上記TiC列間隔とほぼ一致する。

また、Freemanは相界面析出したTiCはマトリックスとBaker-Nuttingの関係<sup>7)</sup>

$$\{100\}_{\text{TiC}} // \{100\}_{\alpha}$$

$$\langle 110 \rangle_{\text{TiC}} // \langle 100 \rangle_{\alpha}$$

があることを報告している。Ohmori<sup>8)</sup>は、相界面析出したNbCとマトリックスとの間にBaker-Nuttingの関係を見出している。そして、Tekinら<sup>9)</sup>、Berryら<sup>10)</sup>、Davenportら<sup>11)</sup>およびTaninoら<sup>12)</sup>は、相界面析出したV<sub>4</sub>C<sub>3</sub>とマトリックスとの間にBaker-Nuttingの関係を見出している。本実験でも相界面析出した炭化物はマトリックスとBaker-Nuttingの関係を有していた。そこで、電子線入射方向をマトリックスの[001]とした625°C巻取材の炭化物の200反射暗視野像をFig. 7に示す。列状炭化物が明瞭に観察されることから、すべての列状炭化物はマトリックスに対してBaker-Nuttingの方位関係を有すると考えられる。また、(Ti, Mo)C, TiC, (Ti, Nb)Cとほぼ同等の格子定数を有するNaCl構造のV<sub>4</sub>C<sub>3</sub>が相界面析出してマトリックスとBaker-Nuttingの関係を有する場合にはV<sub>4</sub>C<sub>3</sub>とマトリックスの整合性は良好である<sup>10,11)</sup>ことから、本実験の(Ti, Mo)C, TiC, (Ti, Nb)Cもマトリックスとの整合性は良好であると考えら

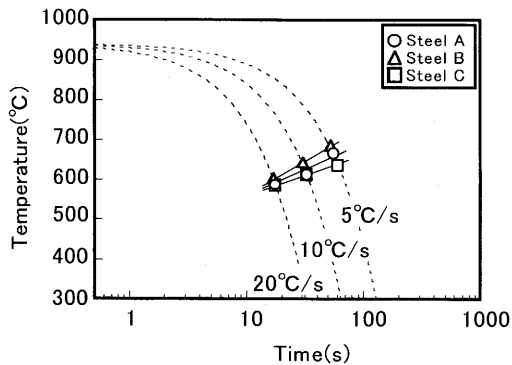


Fig. 6. Austenite-ferrite transformation temperature ( $A_{r3}$ ) of steels.

れる。

#### 4.2 ナノメートルサイズの炭化物の加熱による粗大化

Fig. 2において各鋼の引張強さの差が最も小さい625°C巻取材を、650°Cに再加熱後空冷して硬さを測定した。Fig. 8に、650°Cでの保持時間と熱延鋼板の硬さの関係を示す。Steel Aの硬さには、86400s間保持後でも顕著な低下は認められなかった。これに対し、Steel Bの硬さは保持時間の長時間化にともない顕著に低下した。Steel Cの硬さは、Steel Bよりも緩やかに低下した。フェライト粒径は650°C保持前後で変化していなかったことから、650°C保持による硬さ低下の主因は析出物粗大化であると考えられる。なお、Fig. 8でSteel Aの硬さが短時間保持で増加傾向を示した。Fig. 2でSteel Aのみ降伏点伸びが認められたことから、熱延鋼板中の固溶炭素が650°C保持中に新たに微細炭化物を形成した可能性が考えられる。ただし、この増加量はSteel BおよびSteel Cの硬さの低下量に比べると小さいことと、熱延板が巻取温度での保持と徐冷却で十分長時間高温に保持されることを考えると、Fig. 2の巻取温度に対するSteel Aの強度の安定性には直接には影響しないと思われる。

つぎに、650°Cに86400s間保持した熱延鋼板中の炭化物をTEMで観察した。Fig. 9にTEM写真を示す。Steel Aの(Ti, Mo)Cの大きさに顕著な変化は認められなかった。一方、Steel BのTiCは顕著に粗大化していた。Steel Cの

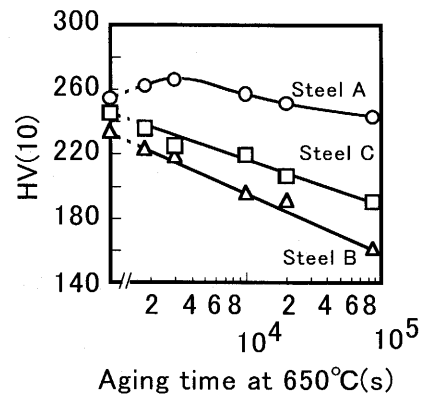


Fig. 8. Change in hardness of hot-rolled sheet steels A, B and C aged at 650°C.

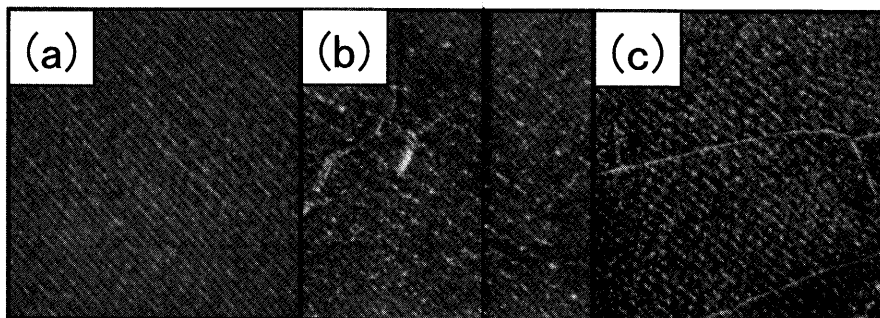


Fig. 7. Dark field images formed from 200 reflection of fine carbide in hot-rolled sheet steels; (a) Steel A (Ti-Mo), (b) Steel B (Ti) and (c) Steel C (Ti-Nb).

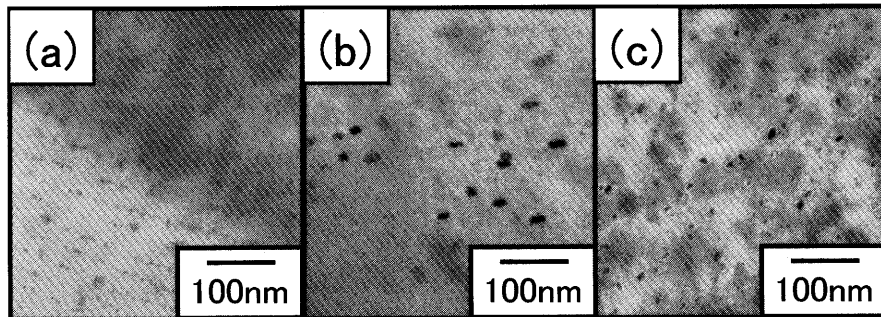


Fig. 9. Transmission electron micrographs showing carbides in hot-rolled sheet steels after aging at 650°C for 86400 s; (a) Steel A (Ti-Mo), (b) Steel B (Ti) and (c) Steel C (Ti-Nb).

(Ti, Nb)CはTiC程顕著ではないものの成長していた。この成長した(Ti, Nb)C中のTiとNbの原子濃度比は約1で、650°C保持前と同等であった。

以上より、(Ti, Mo)Cが650°C長時間保持後でも微細であるために、Steel Aの650°C巻取材の強度とSteel Bの650°C巻取材の強度にFig. 2で示した顕著な差異が生じたと考えられる。

#### 4.3 ナノメートルサイズの析出物のOstwald ripening

炭化物の析出と粗大化について、いくつかの熱力学モデルが報告されている。Akamatsuら<sup>13)</sup>は局所平衡理論<sup>14-16)</sup>をモデルに取り込み、同等の析出駆動力を有したNb/Cの異なる2つの鋼のNb(CN)析出挙動の差異を説明した。Okamotoら<sup>17)</sup>は、Akamatsuらのモデルに析出物とマトリックス間の界面エネルギーの影響を取り込むことで、Nb(CN)の析出開始からOstwald ripeningまでを説明した。Fujitaら<sup>18)</sup>は、Okamotoらと類似のモデルで0.1wt% C-2wt% Mo鋼中のMo<sub>2</sub>Cの析出と粗大化を説明した。本実験でも、局所平衡理論を考慮した熱力学モデルで(Ti, Mo)CとTiCの粗大化挙動の差異を説明することを試みた。しかし、熱力学データベース(THERMO-CALC)を用いた平衡計算ではTiC中にMoは極微量しか固溶せず、さらに第一原理計算でも(Ti, Mo)C形成の理論付けはできなかった。

Ostwald ripeningによる析出物成長は、 $R(J/K \cdot mol)$ を気体定数、 $T(K)$ を絶対温度、 $r(m)$ を粗大化後の析出物半径、 $r_0(m)$ を粗大化前の析出物半径、 $\Omega(m^3/mol)$ を析出物1 molの体積とすると、次式<sup>19,20)</sup>で表される。

$$r^3 - r_0^3 = \left( \frac{8\gamma DC_{\infty} \Omega^2}{9RT} \right) t \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $\gamma(J/m^2)$ は析出物とマトリックス間の界面エネルギー、 $D(m^2/s)$ は析出物構成元素の拡散係数、 $C_{\infty}(mol/m^3)$ は析出物構成元素の平衡固溶量(モル濃度)である。(1)式は、①析出物とマトリックス間の界面エネルギー、②析出物構成元素の拡散係数、③析出物構成元素の固溶量が大きいほど析出物は容易に粗大化することを示している。

TiCとフェライトマトリックスがBaker-Nuttingの関係で

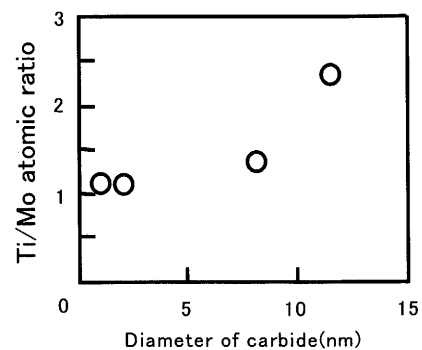


Fig. 10. Change in Ti/Mo atomic concentration ratio of (Ti, Mo)C with coarsening.

整合する場合、TiCでフェライトの原子間隔は広がる。このため、TiCと同等の格子定数を有する(Ti, Mo)Cの周囲の歪はTiCと同等で、TiCよりも格子定数の大きな(Ti, Nb)Cの周囲の歪はTiCよりも大きい。マトリックスの歪が大きいほど界面エネルギーが増大すると考えると、(Ti, Nb)Cとマトリックス間の界面エネルギーは、(Ti, Mo)CおよびTiCの界面エネルギーよりも大きいと考えられる。これはFig. 9に示した炭化物の大きさの順と一致しないことから、界面エネルギーの大小では(Ti, Mo)Cが650°C長時間保持後に微細なままであることを説明できない。

つぎに、Steel Aの625°C巻取材を700°C以上のソルトバスで短時間加熱し、粗大化した(Ti, Mo)Cの大きさをTEMで観察するとともに、TiとMoの原子濃度比をEDXで定量分析した。(Ti, Mo)Cの大きさとTi/Mo原子濃度比をFig. 10に示す。(Ti, Mo)C中のTi/Mo原子濃度比は粗大化した炭化物程高かった。これは、(Ti, Mo)Cの周囲にTiCが析出することで(Ti, Mo)Cが粗大化することを示している。これと熱力学計算でTiC中にMoが固溶しないことより、(Ti, Mo)Cの粗大化を(1)式で考える場合には炭化物形成元素としてTiのみを考慮すればよいと考えられる。すなわち、拡散係数の差ではFig. 9のSteel AとSteel Bの炭化物の大きさの違いを説明できない。また、(Ti, Nb)C中のTi/Nb原子濃度比は炭化物成長前後でほとんど変化しないことから、Tiよりも遅いNbの拡散が(Ti, Nb)Cの成長を支配して

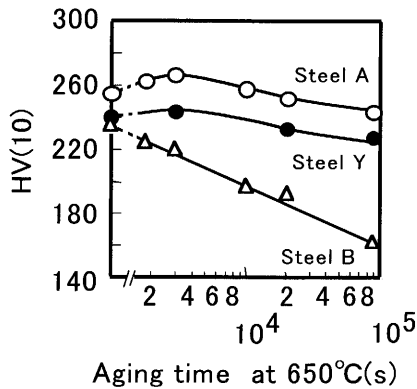


Fig. 11. Change in hardness of hot-rolled sheet steels A, B and Y aged at 650°C.

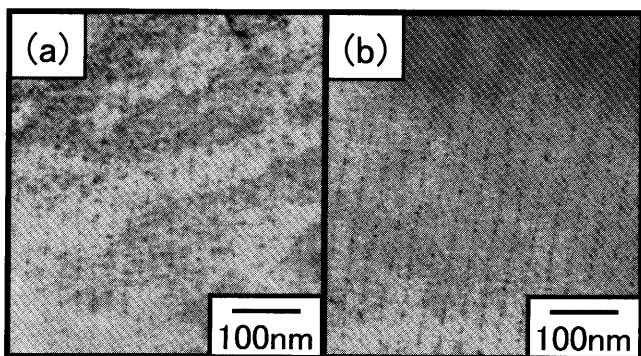


Fig. 12. Transmission electron micrographs showing carbides in Steel Y; (a) as-rolled and (b) after aging at 650°C for 86400 s.

いると考えられる。

最後に、炭化物形成元素の平衡固溶量を考える。650°CでSteel Aと同等の固溶Ti量でMoを含有しないSteel Yを溶製し、仕上温度950°C、巻取温度625°Cで熱間圧延した。得られた熱延板を650°Cに再加熱後空冷し、断面硬さを測定した。Fig.11に650°Cにおける保持時間と硬さの関係を示す。Steel Aと同様に、650°Cでの86400s間保持でもSteel Yの硬さに顕著な変化は認められなかった。Fig.12にSteel Yの650°C保持前後のTiCのTEM写真を示す。650°C保持後もTiCは微細なままであった。これより、Steel AとSteel Bの炭化物粗大化挙動の差異は固溶Ti量の差異によるものと考えられる。

さらに、Steel Cまで含めて炭化物粗大化挙動の差異を考察する。(1)式を変形して、

$$\frac{9RT(r^3 - r_0^3)}{8Dt\Omega^2} = \gamma C_\infty \dots\dots\dots (2)$$

とし、Steel A, Steel B, Steel CおよびSteel Yに対して(2)式の左辺を計算する。Fig. 4, Fig. 9およびFig.12より画像解析で求めた650°Cでの86400s間保持前後の炭化物径をTable 3に示す。650°Cのフェライト中のTi, Mo, Nbの拡散係数は、それぞれ $2.89 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $3.44 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $1.01 \times$

Table 3. Change in carbide diameter with aging at 650°C.

	Carbide diameter (nm)	
	As-rolled	After aging at 650°C
Steel A	2.6	3.1
Steel B	2.6	13.1
Steel C	2.6	6.5
Steel Y	2.6	3.1

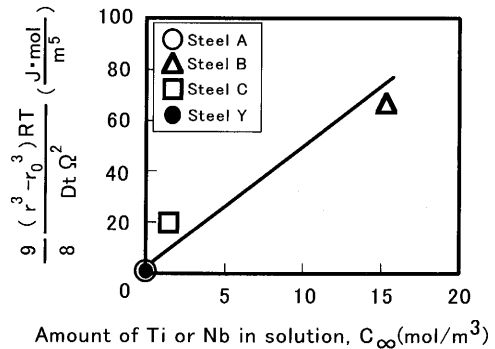


Fig. 13. Relationship between amount of carbide former element in solution and normalized amount of change in carbide diameter.

$10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ である<sup>21)</sup>。また、NbC中のNbの半分をTiに置換したものが(Ti,Nb)Cであると考え、(Ti,Nb)Cの体積は、Tiが炭化物を形成せずNbCが析出したと仮定して計算したNbCの体積の2倍となる。そこで、(Ti,Nb)Cの $\Omega$ の値を、Table 2の(Ti,Nb)Cの格子定数を有するとして計算したNbCの $\Omega$ の2倍とした。これらの値を用いて計算した(2)式の左辺と、熱力学データベースを用いて求めた650°CでのSteel A, Steel BおよびSteel Yの固溶Ti量ならびにSteel Cの固溶Nb量との関係をFig.13に示す。固溶量の単位は $\text{mol}/\text{m}^3$ に換算している。(2)式の左辺は、平衡固溶量 $C_\infty$ と直線関係を有していた。Steel BのTiCと比べてSteel Cの(Ti,Nb)Cの成長が緩やかであるのは、Nbの拡散係数がTiよりも小さいことと平衡固溶Nb量が少ないためであると考えられる。

以上より、Ti含有炭化物で析出強化したフェライト単一組織高強度熱延鋼板において600°Cから650°Cの巻取温度で安定した強度を得るには、炭化物の微細析出促進を目的に $\text{Ar}_3$ 変態点を巻取温度まで低温化するとともに、微細炭化物の粗大化抑制を目的に巻取温度での炭化物形成元素の固溶量を著しく低減する成分設計が有効であると考えられる。添加元素の拡散係数は組成で大きく変化しないのに対し、炭化物形成元素の固溶量は炭素含有量とのバランスで極めて低減することが可能であることから、炭化物形成元素の固溶量低減は炭化物粗大化抑制に最も重要である。

本実験では析出後のTi含有炭化物の粗大化挙動を実験で明らかとしたが、(Ti,Mo)C形成の熱力学的説明はできていない。このため、局所平衡理論を用いた(Ti,Mo)C成長の熱力学的解析には発展の余地が残されている。

## 5. 結言

Ti, Mo 複合添加, Ti 単独添加, Ti, Nb 複合添加した3種類の鋼を用いて, ナノメートルサイズのTi含有炭化物で析出強化したフェライト単一組織熱延鋼板の強度の巻取温度依存性を調査した。そして, Ostwald ripeningによる炭化物粗大化と強度の巻取温度依存性とを関連づけることで, 以下の結論を得た。

(1) (Ti, Mo)Cで析出強化したフェライト単一組織鋼板の降伏点と引張強さは, 巻取温度550°Cから650°Cでほぼ一定である。これに対し(Ti, Nb)Cで析出強化した鋼板の降伏点と引張強さは巻取温度625°Cで最大であり, 625°C以上の高温巻取で緩やかに低下する。TiCで析出強化した鋼板では, 降伏点と引張強さは巻取温度600°Cで最大となり600°C以上の高温巻取で急激に低下する。すなわち, (Ti, Mo)Cで析出強化したフェライト単一組織鋼板の強度は巻取温度の変化に対して最も安定している。

(2) 熱間加工後650°Cで300秒間等温変態させてTiCを析出させた後に水冷したTi単独添加鋼の硬さは, 600°Cで等温変態させたものと同様である。

(3) 625°C巻取材を再度650°Cに保持後空冷した場合, (Ti, Mo)Cで析出強化したフェライト単一組織鋼板の硬さに顕著な低下は認められないのに対し, (Ti, Nb)Cで析出強化した鋼板の硬さは緩やかに低下する。さらにTiCで析出強化した鋼板の硬さは顕著に低下する。TiCで析出強化したフェライト単一組織鋼板を650°C巻取したときに著しく強度が低下する原因は, 650°Cで微細析出した炭化物の巻取温度での粗大化であると考えられる。

(4) Ti含有炭化物で析出強化したフェライト単一組織鋼板では, 炭化物形成元素の固溶量が少ないほど炭化物の

Ostwald ripeningは抑制されると考えられる。これより, Ti含有炭化物で析出強化したフェライト単一組織鋼板において600°Cから650°Cの巻取温度で安定した強度を得るには, オーステナイト-フェライト変態点を巻取温度まで低温化するとともに, 巻取温度における炭化物形成元素の固溶量を低減する成分設計が有効であると考えられる。

## 文 献

- 1) K.Kunishige, S.Sugisawa, K.Kikuchi, Y.Toyota and Y.Masui: *Sumitomo Met.*, **31** (1979), No. 4, 290.
- 2) Y.Funakawa, T.Shiozaki, K.Tomita, T.Yamamoto and E. Maeda: *ISIJ Int.*, **44** (2004), No. 11, 1945.
- 3) C.Ouchi and T.Okita: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **22** (1982), 543.
- 4) W.B.Morrison: *J. Iron Steel. Inst.*, (1963), 317.
- 5) A.T.Davenport, F.G.Berry and R.W.K.Honeycombe: *Metall. Sci. J.*, **2** (1968), 104.
- 6) S.Freeman: ISI Special Report, No. 145, (1971), 152.
- 7) R.G.Baker and J.Nutting: ISI Special Report No. 64, (1959), 1.
- 8) Y.Ohmori: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **5** (1975), 194.
- 9) E.Tekin and P.M.Kelly: *J. Iron Steel. Inst.*, (1965), 715.
- 10) F.G.Berry, A.T.Davenport and R.W.K.Honeycombe: *Inst. Metals Monograph*, No. 33, (1969), 228.
- 11) A.T.Davenport and R.W.K. Honeycombe: *Proc. R. Soc. (London)*, **A322** (1971), 191.
- 12) M.Tanino and T.Nishida: *J. Jpn. Inst. Met.*, **29** (1965), 794.
- 13) S.Akamatsu, T.Senuma and M.Hasebe: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 790.
- 14) J.S.Kirkaldy and G.R.Purdy: *Can. J. Phys.*, **40** (1962), 208.
- 15) D.E.Coates: *Metall. Trans.*, **4** (1973), 2313.
- 16) M.Hillert: *The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids*, (1969), 231.
- 17) R.Okamoto and M.Suehiro: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 650.
- 18) N.Fujita and H.K.D.H. Bhadeshia: *Mater. Sci. Technol.*, **15** (1999), 627.
- 19) I.M.Lifshitz and V.V.Slyozov: *J. Phys. Chem. Solids*, **19** (1961), 35.
- 20) G.Wagner: *Z. Elektrochem.*, **65** (1961), 581.
- 21) 金属データブック改訂4版, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (2004), 20.