

# 高張力鋼における IVa, Va 族と VIa 族元素の 複合による析出現象について\*

70541

金沢正午\*\*・中島 明\*\*・岡本健太郎\*\*\*・鈴木節雄\*\*\*

Precipitation Phenomena in High Strength Steels in Which Elements of IVa, or Va Family in the Periodic Table are Added Together with Elements of VIa Family

Shōgo KANAZAWA, Akira NAKAJIMA, Kentarō OKAMOTO, and Tokio SUZUKI

## Synopsis:

It is reported in this paper that the combined addition of 0.03% Nb and 0.55% Mo in quenched and tempered steel has shown such a high strength increase that can not be deduced from the present knowledges.

It is also investigated whether there is any other combination effects between elements of VIa or Va family and elements of VIa family in the periodic table, as in the case of Nb and Mo.

1. It is found that Nb-Mo added steels have the largest combination effect, Ti-Mo, Zr-Mo and Nb-Cr steels have a slight effects, and Ti-Cr, Zr-Cr, Nb-W steels have none of the combination effect.

2. The reason why such combination effect occurs has been investigated. It is found that, in the case of combination having such effective combination effect, a large number of, and a great amount of cubic duplex carbide particles of IVa or Va element containing VIa element in it precipitate in the course of tempering, and it is inferred that such duplex carbides result in the great combination effect of the steel.

3. The extraction method of Nb or V precipitates from steels is investigated, and it is found that the best is the (1+1) HCl aq. extraction method.

(Received July 8, 1969)

## 1. 結 言

当社で開発した 80 キロ級の高張力鋼 PZ80 は Nb と Mo とを適量同時添加した焼入焼戻鋼である<sup>1)</sup>。この鋼では Nb(Va族) と Mo(VIa族) とをおのおの単独に添加した場合に生ずる効果の算術加算では考えられないような特別の強度上昇効果 (以後複合効果とよぶ) が認められた<sup>2)</sup>。

本報告はこのように IVa, Va 族と VIa 族の 2 種以上の元素を同時添加することによつて、おのおのの元素単独添加による効果の算術以上の効果を生ずる組み合わせが Nb-Mo の組み合わせ以外に存在するかどうかを検討したものである。

またこれら複合効果の大きな原因と推定される析出物の挙動およびこれに用いた“鋼中からの析出物の抽出法”についての検討結果も合わせて報告する。

## 2. 試料および実験方法

使用した鋼は一部の真空溶解材を除いて、100 kg 高周波式大気溶解炉で溶製し、板厚 25 mm の鋼板に鍛伸した。

鋼の成分は C 0.12~0.18, Si 0.2~0.5, Mn 1.2~1.6, Cu~0.35, B~0.003% 程度を含む Al キルド鋼を基本とし、周期律表の IVa (Ti, Zr) あるいは Va 族 (Nb) 一元素 (0.025~0.040%) と VIa 族 [Cr, W (両元素は 0.5 または 1.0%), Mo (0.3 または 0.55%)] 一元素を組み合わせた 30 鋼種を用いた。

この鋼板を 950°C—60 min のオーステナイト化を行ない、0.5% 切削油を含む水中に焼入後、600, 625, 650°C—50 min 焼戻しを行ない、後水冷した。これより JIS 4 号引張試験片, JIS 4 号シャルピー試験片を作成し JIS に基づく試験を行なった。

他方、析出物の検討にさいしては、前述の鋼板を 10 min 厚みに切断し、60 min オーステナイト化し、10% NaOH 水溶液中に焼入後 60 min 焼戻して 10% NaOH 水溶液中に急冷した。その後、チップを採取し形態分析および電顕観察を行なった。

\* 昭和44年3月本会講演大会にて発表  
昭和44年7月8日受付

\*\* 富士製鉄(株)中央研究所 工博

\*\*\* 富士製鉄(株)中央研究所

Table 1. Chemical composition of steels and their properties.

C	Si	Mn	Cu	Cr	Mo	W	Ti	Zr	Nb	Al	N	B	$\sigma_B$	$\sigma_{0.2}$	$vT_{rs}$
0.155	0.42	1.44	0.37	—	—	—	—	—	—	0.041	0.0090	0.0034	61.9	48.7	-74
0.143	0.33	1.40	0.10	—	—	—	0.042	—	—	0.024	0.0048	0.0038	58.7	56.7	-22
0.139	0.31	1.44	0.11	—	—	—	—	0.030	—	0.028	0.0058	0.0036	56.3	42.7	-35
0.155	0.38	1.40	0.33	—	—	—	—	—	0.036	0.034	0.0092	0.0043	60.8	48.7	-52
0.145	0.31	1.46	0.06	1.12	—	—	—	—	—	0.020	0.0129	0.0031	62.4	49.5	-32
0.150	0.31	1.43	0.07	1.06	—	—	0.046	—	—	0.028	0.0087	0.0052	65.7	53.3	-22
0.145	0.37	1.44	0.36	1.10	—	—	—	0.040	—	0.024	0.0123	0.0038	64.5	52.2	-18
0.163	0.41	1.39	0.36	0.99	—	—	—	—	0.037	0.036	0.0109	0.0034	76.3	67.1	-49
0.156	0.31	1.40	0.06	—	0.57	—	—	—	—	0.021	0.0078	0.0043	67.8	57.0	-60
0.138	0.34	1.43	0.10	—	0.51	—	0.030	—	—	0.026	0.0105	0.0043	74.5	67.3	-50
0.138	0.33	1.40	0.07	—	0.57	—	—	0.036	—	0.028	0.0101	0.0042	72.7	63.1	<-70
0.130	0.29	1.42	0.10	—	0.56	—	—	—	0.029	0.031	0.0046	0.0057	82.5	80.0	<-70
0.135	0.34	1.43	0.07	—	—	0.93	—	—	—	0.022	0.0111	0.0033	62.0	51.9	-54
0.140	0.31	1.43	0.08	—	—	0.93	—	—	0.038	0.017	0.0115	0.0039	63.5	54.0	-40

### 3. 実験結果ならびに考察

#### 3.1 成分の組み合わせと複合効果

本研究に用いた全鋼種についての組成および機械的性質は省略し、各組み合わせの代表例の化学組成と 650°C 焼戻後の機械的性質を Table 1 に示した。

この表を見ると Cr 鋼に Ti, Zr を添加してもほとんど強度増加が認められないが、Cr 鋼に Nb を添加すると引張強さが 76 kg/mm<sup>2</sup> となっている。しかし靱性はあまり良好ではない。一方、Mo 鋼に Ti, Zr を添加すると、Cr 鋼と同様ほとんど強度増加が認められないが、Nb を添加すると約 82 kg/mm<sup>2</sup> の引張強さを示し、また靱性も非常に良好である。W 鋼に Nb 添加しても強度増加は認められず靱性も特に良好ではない。

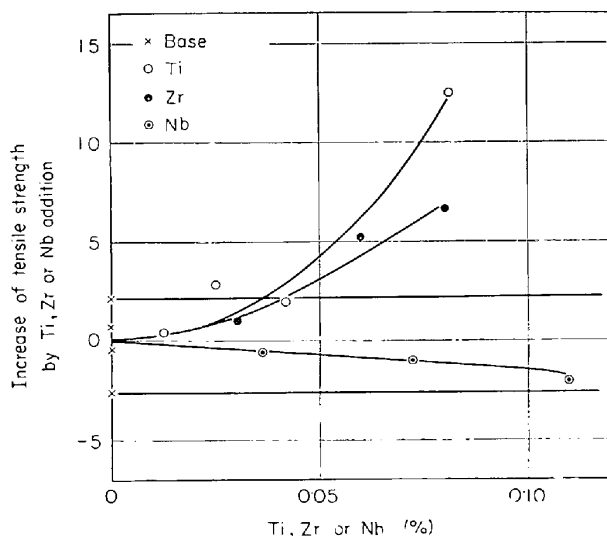


Fig. 1. Increase of tensile strength by Ti, Zr or Nb addition.

これらの結果は各組み合わせの基本となる C, Si, Mn 等の組成がわずかではあるが異なっており Table 1 からだけでは複合効果を正確には論じられない。そこですでに報告されている調質高張力鋼の組成と引張強さとの関係式<sup>3)</sup>に筆者らの検討結果を加えて Cr の項を修正し、さらに W の項を付け加えた (1) 式を利用して、各組み合わせに対する複合効果を算出することにした。

まず (1) 式には、Ti, Zr, Nb の項がないので、これらの元素の効果を逆に (1) 式を利用して検討した。

$$\begin{aligned} \sigma_{Bc} = & 94\sqrt{C} + 17\sqrt{Si} + 2\sqrt{Mn} + \sqrt{Ni} + 7.2\sqrt{Cr} \\ & + 15\sqrt{Mo} + 7\sqrt{W} + 10\sqrt{Cu} \\ & + 1.3\sqrt{N}/Als - 4.2 \times 10^{-4}/Als^2 \\ & + 3\sqrt{Al} + 47\sqrt{V} + 70\sqrt{B} - 7.0 \dots \dots (1) \end{aligned}$$

Nb, Ti, Zr による引張強さの増加 (A) を  $\sigma_{Bm}$  (実測値) -  $\sigma_{Bc}$  (上式) として算出し、図示したのが Fig. 1 である。Nb は添加量が増しても強度増加は示さない。Zr は 0.05% まではこの式の誤差程度の増加であるが、0.08% になると強度増加が明りようとなる。Ti も同様のことが言える。(1) 式とこの (A) を利用すれば、各元素単独の効果がすべて算出できるので、各組み合わせによる複合効果 ( $\Delta\sigma_B$ ) を (2) 式で算出した。

$$\Delta\sigma_B = \sigma_{Bm} - (\sigma_{Bc} + A) \dots \dots (2)$$

この結果を Fig. 2, 3, 4 に図示した。Fig. 2 は Cr 鋼および Ti-Cr, Zr-Cr, Nb-Cr 鋼について示したものである。Ti および Zr を添加しても複合効果は見られないが、Nb を添加する場合には Cr 1% のときわずかの複合効果 (5 kg/mm<sup>2</sup>) が認められる。

次に Fig. 3 は W と Nb-W 鋼である。Nb-W の組み合わせには W 1% 程度までは複合効果が認められな

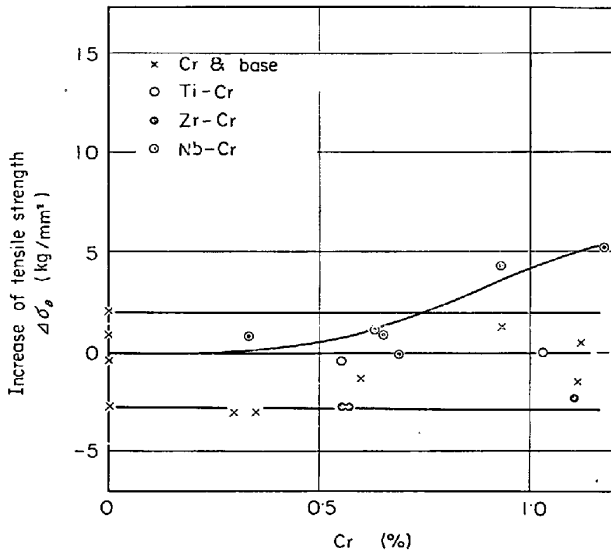


Fig. 2. Increase of tensile strength by combined effect.

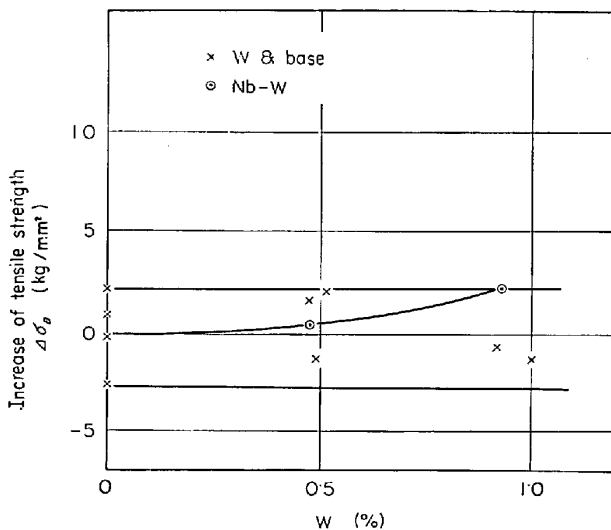


Fig. 3. Increase of tensile strength by combined effect.

Fig. 4 は Mo 鋼に Ti, Zr, Nb を添加した場合である。Zr, Ti を Mo と共存させるとわずかに複合効果(4 ~ 7 kg/mm<sup>2</sup>) が認められるが, Nb-Mo(0.5%) の組み合わせでは約 15 kg/mm<sup>2</sup> の複合効果が認められる。

### 3.2 複合効果の生ずる原因

このように IVa, Va 族と VIa 族元素の組み合わせには複合効果の生ずる組み合わせと生じない組み合わせがある。次にこの理由について検討してみる。

全組み合わせに対しての完全な検討は終了していないが, 複合効果の生ずる組み合わせとして Nb-Mo 系を, そのほとんどない組み合わせとして Nb-Cr 系をそれぞれの代表例として比較検討してみた。

これは IVa, Va 族の中で Nb が比較的形態分析法

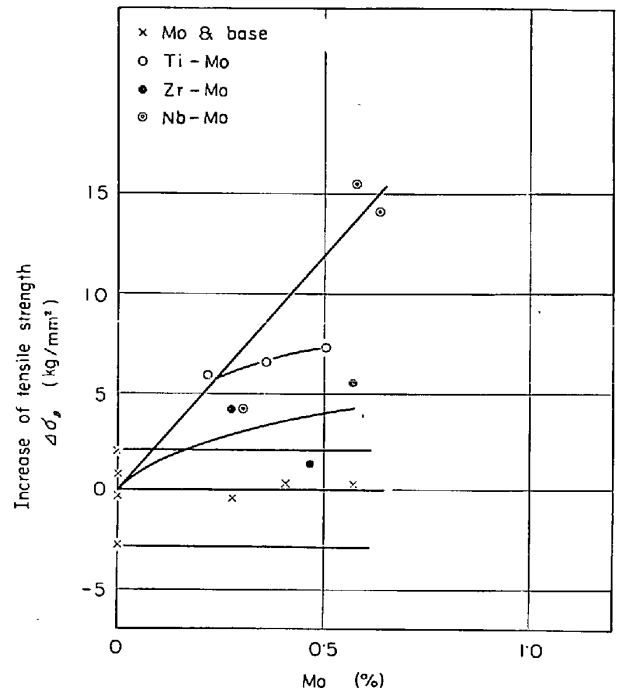


Fig. 4. Increase of tensile strength by combined effect.

が確立していること, 一方, VIa 族の中で W は加水分解を非常に起こしやすく形態分析が比較的困難なため, Nb, Cr, Mo を選定したものである。

さて, これら元素の組み合わせにより複合効果の程度が異なる理由としては,

- (a) 鋼の焼入性
- (b) 焼戻しマルテンサイト地の微細組織
- (c) 焼戻し中に析出する析出物

などの挙動に差が生ずることが考えられる。

まずこの検討に使用した鋼の組成と 650°C 焼戻しの材力を Table 2 に示した。

これらの鋼を 950°C に 1 hr 保持したときのジョミニテストによる焼入性を検討した。Fig. 5 は Nb-Mo, Nb-Cr 鋼についてのみ示したものであるが, 図のように焼入性には大きな差異は認められない。

次に焼戻しマルテンサイトの分解状況については, カーボンエクストラクションレプリカによって焼戻中に析出するセメンタイトの析出挙動<sup>(4,5)</sup>と, 薄膜による微細組織の検討<sup>(4,5)</sup>とを行なった。Mo 単独鋼と Nb-Mo 鋼との間のセメンタイトの析出挙動には差異は全く認められなかった。薄膜を利用した電顕観察結果を Photo. 1, 2 に示す。ここで使用した材料は C 脱酸による真空溶解材を鍛造したものであり, 成分は Photo. 内に示した。Photo. 1 は, 1000°C で 1 hr 保持して 10% NaOH 水溶液中に焼入した場合であるが, Cr 鋼や Mo 鋼に Nb が入

Table 2. Chemical composition of steels and their properties.

No.	C	Si	Mn	B	Al	Nb	Mo	Cr	$\sigma_B$	$\sigma_{0.2}$
A	0.14	0.35	1.41	0.003	0.022	—	—	—	58.5	49.0
B	0.14	0.32	1.43	0.005	0.024	0.040	—	—	60.1	53.0
C	0.12	0.21	1.31	0.003	0.020	—	0.54	—	62.5	57.0
D	0.13	0.29	1.42	0.004	0.031	0.029	0.56	—	82.5	80.0
N	0.15	0.42	1.35	0.003	0.038	—	—	0.93	68.5	55.8
O	0.16	0.41	1.39	0.003	0.036	0.037	—	0.99	76.3	67.1

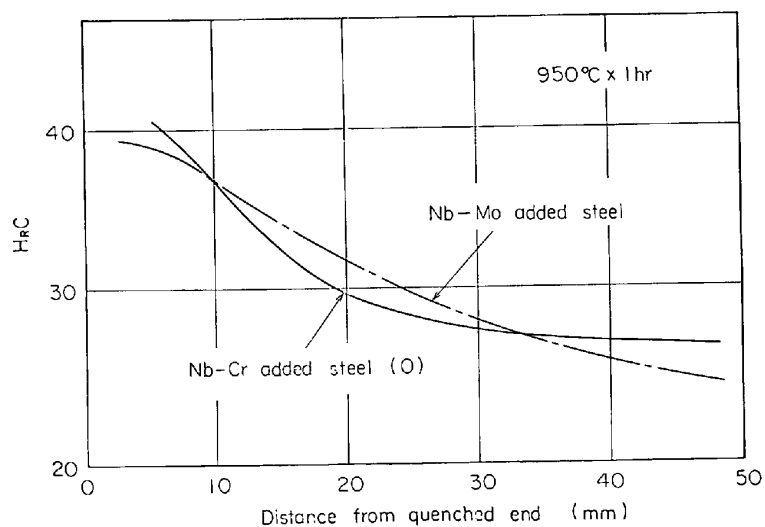


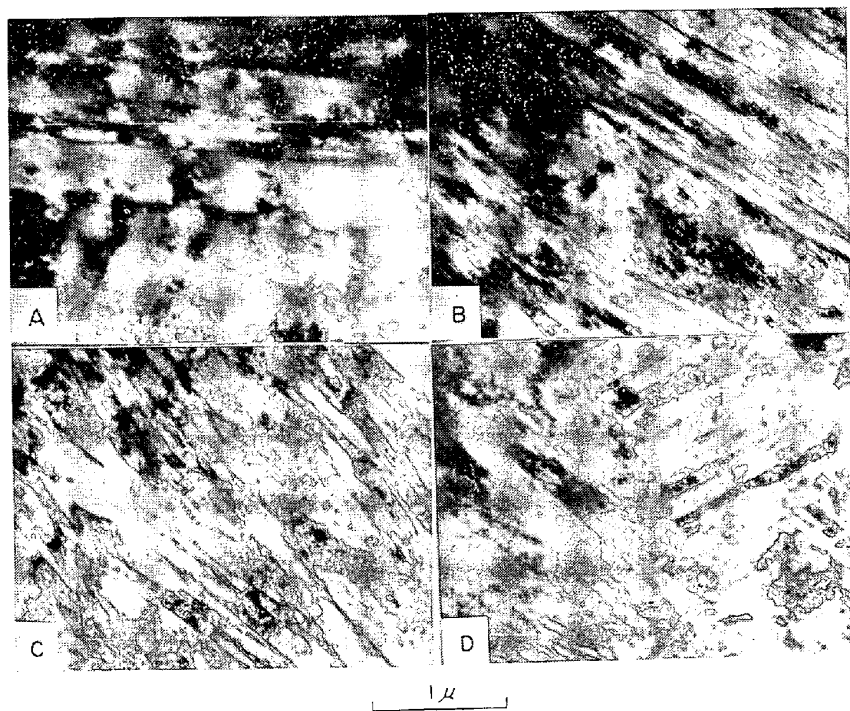
Fig. 5. Jominy curves of Nb-Cr and Nb-Mo steel.

るか入らないかによつては全く差異は認められない。Photo. 2 は前記の焼入材を 625°C に焼戻して 10%NaOH 水溶液中に急冷した場合である。これによると Nb の有無に関係なく、Cr 鋼は Mo 鋼より回復の過程が進んだ状態であるが、Nb と共存することによつては、Cr 鋼でも Mo 鋼でも回復過程の遅速は認められない。したがつて焼戻中の地の問題として複合効果を考えることは現在のところでは困難である。

次に、焼戻中の析出相の挙動を検討した。このためには焼入状態でどのような析出相が未溶解のまま存在したかをも合わせて検討しなければならない。すなわち、900°C 焼入のままおよびこれを 625°C で焼戻した試料からフライス盤でチップを採取し、Mo 鋼、Nb-Mo 鋼につ

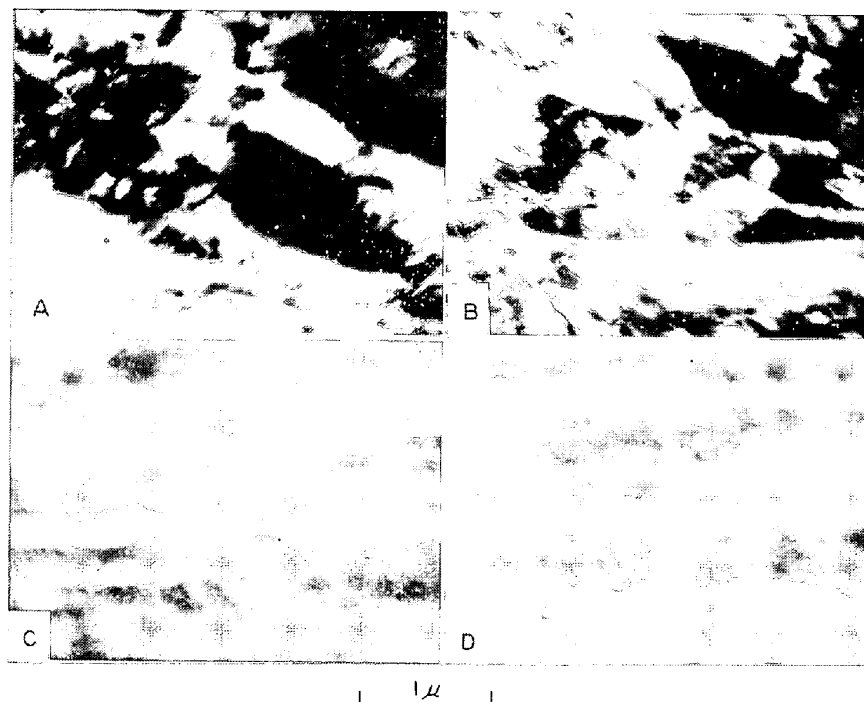
いては、Nb の形態分析法として一般に使用されている (1+1) HCl 水溶液法<sup>6)</sup>、一方 Mo の形態分析法としては新たに開発した (1+3) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液法および Mo<sub>2</sub>C を残してセメントを溶解する (1+1)HCl-CH<sub>3</sub>OH 法との合併法<sup>7)</sup>を利用して残査を取り出した。

Cr および Nb-Cr 鋼についても形態分析法としては前述の (1+1)HCl 水溶液法により残査を抽出した。これらの残査を X 線回折、電子線回折した結果が Table 3 である。これらの抽出残査中にはセメントはないが鋼中では当然認められる。Cr 単独鋼では焼入のままおよび焼入焼戻両鋼ともに抽出された析出相はなかつた。Nb 鋼、Nb-Cr 鋼では NaCl 型の cubic な  $\delta$ -NbC 型の析出相が焼入後にも焼戻後にも存在した。Mo 単独鋼においては焼入後に同定不可能な相が検出されたが焼戻後は (1+1)HCl 水溶液法でも (1+3)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液 (1+



(A) 0.136% C-0.86% Cr (B) 0.140% C-0.86% Cr-0.023% Nb  
(C) 0.108% C-0.63% Mo (D) 0.112% C-0.65% Mo-0.031% Nb

Photo. 1. Electron-micrographs of steels in 1000°C x 1 hr-quenched condition.  $\times 20\,000$



(A) 0.136% C-0.86% Cr      (B) 0.140% C-0.86% Cr-0.023% Nb  
 (C) 0.108% C-0.63% Mo      (D) 0.112% C-0.65% Mo-0.031% Nb

Photo. 2. Electron-micrographs of steels in 625°C-tempered condition.  $\times 20\,000$

1) HCl-CH<sub>3</sub>OH 合併法でも hexagonal の Mo<sub>2</sub>C が確認された。一方、Nb-Mo 鋼においては (1+1)HCl 水溶液法で抽出を相当数繰り返して行なつたも焼入後はもちろんのこと焼戻後にも δ-NbC のみが認められ hexagonal の Mo<sub>2</sub>C は確認できなかつた。しかし (1+3) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液-(1+1)HCl-CH<sub>3</sub>OH 法で抽出すると焼戻後にのみ δNbC 以外に Mo<sub>2</sub>C の存在が確認された。この表から Nb-Mo 系では Mo<sub>2</sub>C が焼戻中に析出し、Nb-Cr 系ではそのような析出が認められないのが複合効果の有無に結びついているように見えるが、しかし Mo 単独鋼でも焼戻中に Mo<sub>2</sub>C が析出しており Mo<sub>2</sub>C の析出が Nb-Mo 系焼戻材の複合効果の原因であるとは考えられない。

以上のように析出相の種類には差異が認められないので、つぎに析出相の量について検討してみた。その結果

Table 3. Precipitates of steels (extracted by (1+1) HCl(aq).)

Steels	900°C Q	900°C Q 625°C T
B	δ-NbC	δNbC
C	unknown	Mo <sub>2</sub> C
D	δ-NbC	δNbC Mo <sub>2</sub> C*
N	—	—
O	δ-NbC	δNbC

\* extracted by (1+3) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>aq.-(1+1) HCl-CH<sub>3</sub>OH method.

が Table 4 である。これによると steel B, O で示した Nb 鋼と Nb-Cr 鋼では焼入のまま焼戻後に析出している Nb 量は全く同量である。つまり焼戻中には Nb の析出がほとんどなかつたものと考えられる。また前述のように Nb-Cr 鋼においては (1+1)HCl 水溶液で抽出される Cr の化合物はない。他方 Nb-Mo 鋼では焼戻中に 0.002% の Nb が析出物となり析出している。また、Mo<sub>2</sub>C 相抽出のため開発した (1+3)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液による抽出後 (1+1)HCl-CH<sub>3</sub>OH によつてセメンタイトを溶解する方法で析出量を検討した結果 (Table 4 の \* 印の Mo 量を参照されたい) Nb-Mo 鋼では焼戻中に 0.043% の Mo が析出している結果がえられた。一方 Mo 単独鋼でも 0.037% の Mo が焼戻中に析出しているが、この程度の Mo<sub>2</sub>C 相析出による引張強さへの寄与は、計算式の Mo の項にすでに入っていることは

Fig. 4 に示したとおりであり、Nb-Mo 鋼において大きな複合効果が生ずる原因を Mo<sub>2</sub>C 相析出に求めるわけにはいかない。そこで前述のように Nb-Mo 鋼で焼戻後に Mo<sub>2</sub>C が抽出できなかつた (1+1)HCl 水溶液法で Nb-Mo, Mo の両鋼の焼入後および焼戻後の Mo の形態分析を行なつた。これによると Nb-Mo 鋼では 0.011% の Mo が焼戻中に析出した結果を示している。この残査についても前と同様くり返し X 線回折を行なつたが Mo<sub>2</sub>C 相は確認できなかつた。しかし (1+1)HCl 水溶液法では Mo<sub>2</sub>C を完全に溶解してしまふことができないことは Mo 単独鋼の結果から明らかなので、Nb-Mo 鋼の焼戻中に析出した Mo 0.011% すべてが Mo<sub>2</sub>C 以外の Mo とは考えにくい、その大部分が焼戻中に析出した 0.002% の Nb と一緒になつて cubic の δ-(Nb, Mo) (C, N) 複合炭化物になつていると推定することは妥当性のある考え方といえよう。

では、Nb と Mo とはそのような複合炭化物を形成することが可能であろうか。Rudy ら<sup>10)</sup>は Nb と Mo と C の三元合金を検討し Fig. 6 のような状態図を得ている。鋼中において Fig. 6 と全く同様の結果になるとは考えられないがこのような複合炭化物を形成することが可能であることは十分推測される。

以上のように考えると Nb-Cr 鋼では δ-NbC が Cr を含んでいることは Table 4 より考えられず、一方 Nb-

Table 4. Results of chemical analyses of residues extracted by (1+1) HCl (%).

No	Total content			900°C Q				900°C Q		625°C T	
	Nb	Mo	Cr	(Nb)r	(Mo)r*	(Mo)r	(Cr)r	(Nb) $\alpha$	(Mo) $\alpha$ *	(Mo) $\alpha$	(Cr) $\alpha$
B	0.040	—	—	0.032	—	—	—	0.032	—	—	—
C	—	0.54	—	—	0.005	0.010	—	—	0.042	0.017	—
D	0.029	0.56	—	0.026	0.014	0.014	—	0.028	0.057	0.025	—
N	—	—	0.93	—	—	—	0.002	—	—	—	0.002
O	0.037	—	0.99	0.036	—	—	0.002	0.036	—	—	0.002

\*; extracted by (1+3) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq. and (1+1) HCl-CH<sub>3</sub>OH, Others; extracted by (1+1) HCl aq.

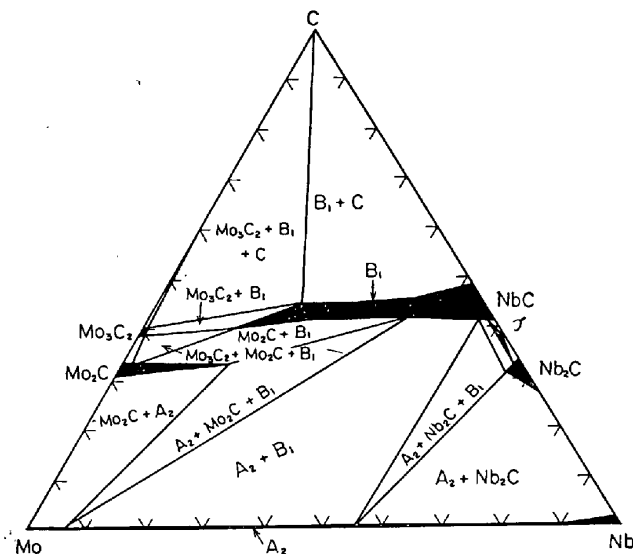


Fig. 6. Phase diagram of Nb-Mo-C alloy at 1900°C. (by Rudy)

Mo 鋼では  $\delta$ -(Nb, Mo)(CN) の立方晶の複合炭窒化物が焼戻中に析出したものと考えられる。

しかも焼戻処理により析出量を増した Nb と Mo が、すでに焼入状態で存在していた立方晶の  $\delta$ -(Nb, Mo)(CN) を大きくするような形で析出するのではなく、焼戻しによつて微細に新しい場所に析出しなければ、このような大きな複合効果を生じないものと考えられるので、立方晶の析出物の大きさを前述の酸抽出残渣を用いて SCHERRER の式により検討した。結果は Table 5 である。Nb-Mo 鋼 (D) は、Nb 単独鋼 (B) と異なり焼入後と焼戻後との  $\delta$  相の平均粒径に差が認められないので焼入時に存在した  $\delta$  相が焼戻中に成長して大きくなるというよりは他の新しい場所に新たに析出したものと考えられる。つまり、Nb-Mo 鋼では焼戻中に多数の細かい立方晶の  $\delta$ -(Nb, Mo)(CN) が新たに析出するため約 15 kg/mm<sup>2</sup> という大きな複合効果を生じたものと推測することができる。

この考えによると複合炭化物を形成する可能性のあるのは Ti-Mo<sup>10)</sup>, Zr-Mo<sup>11)</sup>, Nb-W<sup>12)</sup> の組み合わせであ

Table 5. Mean size of  $\delta$  NbC type precipitate measured by X ray method. Extracted by (1+1) HCl aq.

Steel	900°C Q	900°C Q 625°C T
B	150 Å	168 Å
D	120 Å	122 Å

る。前の 2 者については、Ti, Zr は窒化物形成傾向が大きく通常の焼入焼戻処理によつては溶解消失または析出することのないミクロンオーダーの大きな介在物で鋼中に存在しやすいため焼戻中に複合炭窒化物となつて析出する量が少なく、したがつて複合効果もわずかししか認められないものと考えられる。

### 3.3 Nb および V の形態分析法についての 2, 3 の検討

以上 IVa, Va 族と VIa 族元素の組み合わせによつて生ずる複合効果の理由を推論してきたが、これに使用した形態分析法について 2, 3 検討した結果を述べる。

#### 3.3.1 Nb の形態分析

Nb の (1+1)HCl 水溶液法による形態分析は相当以前に盛ら<sup>6)</sup>によつて詳しく検討されておりその後各所でこの方法が使用されている。まずこの方法が Nb の形態分析法として最適であるかどうかについて再検討した。試料は Si-Mn-Nb 鋼で 900°C-1 hr の焼準材である。抽出溶媒として (1+1)HCl 水溶液 (1+1)HCl-CH<sub>3</sub>OH, (1+1)H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液などの酸による方法と、鋼中 AlN 抽出に用いる普通の沃素メタノール法および 10% クエン酸ソーダーに 1.2% プロムカリ液を加えた電解液を使用した定電位 (-400 mV) 電解法である。Fig. 7 にその結果を示す。図のように (1+1)HCl aq 法が最も高い残渣 Nb 量を示している。やはりこの方法が従来言われているように最適な抽出法であることがわかつた。われわれが行なっているこの (1+1)HCl 水溶液法の詳細および分析精度は本会第 77 回講演大会講演概要集 S375 に示した。

しかしこの方法で問題となる点が 2 点考えられる。第一は地鉄が溶けてから何時間以内に浜過を終了すべき

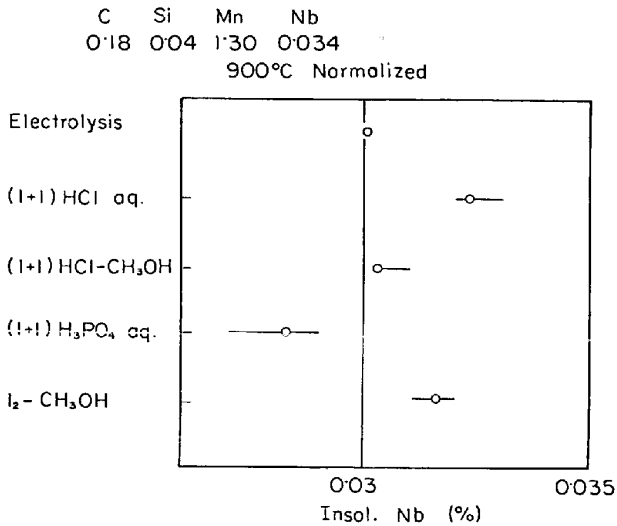


Fig. 7. Relation between insol. Nb and extraction methods.

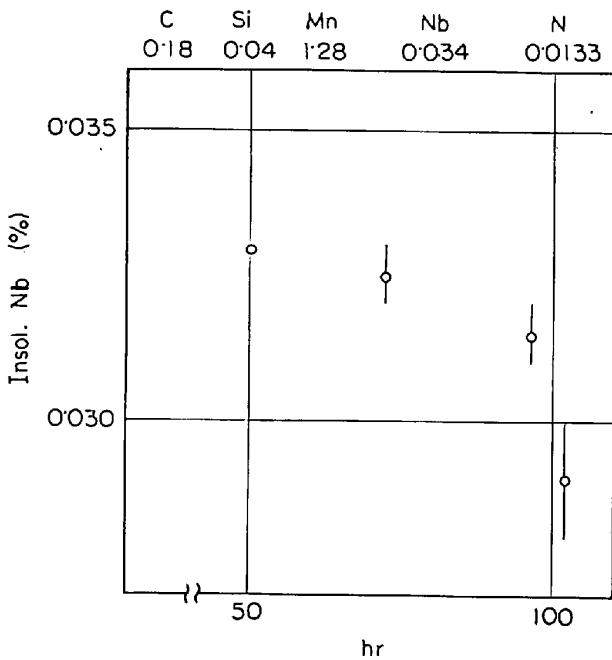


Fig. 8. Dissolution rate of Nb precipitates in (1+1) HCl extraction.

かという点であり、第2は濾過材として何を選択すべきかという点である。Fig. 8は試料1gについて(1+1)・HCl水溶液40ccを加え室温で静置した後濾過までの時間と濾過材としてセラフィルターMを使用した場合の回収残渣量との関係を示したものである。横軸の50hrはこの鋼の地鉄が溶解が終了した時間である。したがって溶解終了後直ちに濾過すれば相当の精度の分析が可能である。つぎに濾過材について述べると最近濾過材の開発がめざましく公称100Å程度の穴径の濾過材まで市販されている。しかし穴径が小さいと濾過に時間がかかるためその間に析出相が溶解したり、洗浄不十分となる

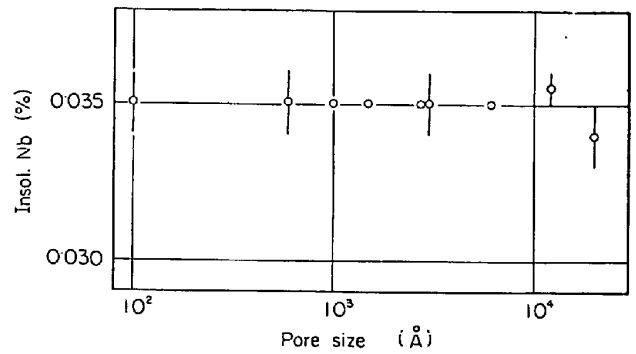


Fig. 9. Relation between pore size and insol. Nb by (1+1) HCl extraction.

欠点をもつ。そこで種々の穴径の濾過材で形態分析を試みた。この結果をFig. 9に示す。これによると穴径10<sup>4</sup>Å程度以下の濾過材なら十分精度を保てることがわかる。むろん従来から行なわれている濾紙パルプによる方法でも0.035%のNb量が回収されており抽出法として十分使用できる。析出相は10<sup>4</sup>Åよりはるかに小さいのに穴径10<sup>4</sup>Åの濾過材で残渣として回収されるのはこのような小さい析出相が液中で凝集しその状態で濾過され残渣として回収されるためと考えられる。

### 3.3.2 Vの形態分析法

Vの強度についての検討は本報告ではふれなかつたがその形態分析法についての検討結果を得たのでNbと合わせてここで報告する。使用材料はSi-Mn-V鋼の焼入焼戻材である。Fig. 10は溶媒の検討結果である。これによると(1+3)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液法が最も高いV残渣量を示すが、残渣のFe分析を行なつたところ相当量のFeが検出され、これらはセメントイトが抽出されていることを示していると考えられる。一方セメントイト中には少量ではあるがVが固溶することが知られておりこのセ

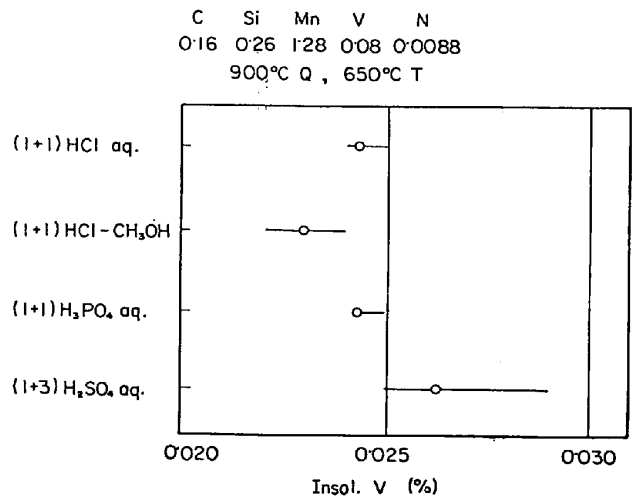


Fig. 10. Relation between insol. V and extraction methods.

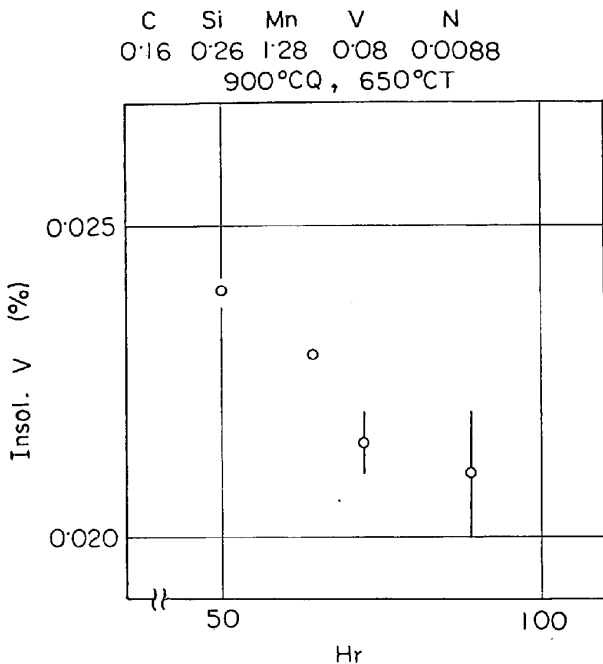


Fig. 11. Dissolution rate of V precipitate in (1+1) HCl.

メンタイトを定量的に溶解することができないとV形態分析法としては不適當である。つぎに高いのは(1+1)・HCl水溶液法と(1+1)H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液法であるが、分材操作の簡単な(1+1)HCl水溶液法をわれわれは採用している。この方法の詳細もNbと同様予稿に示したのでここでは省略する。この(1+1)HCl水溶液法による(セラフィルターMで濾過)残査V量と溶解後濾過までの放置時間との関係がFig. 11である。この図の50hrはFig. 8と同じく地鉄が完全溶解した時点である。この図とFig. 8を比較すると、Vの放置時間後依存性がNbに比べ相当に大きいことが示されている。

最後に、濾過材について検討した。その結果がFig. 12で100 Å程度の穴径のところが高い残査V量になつ

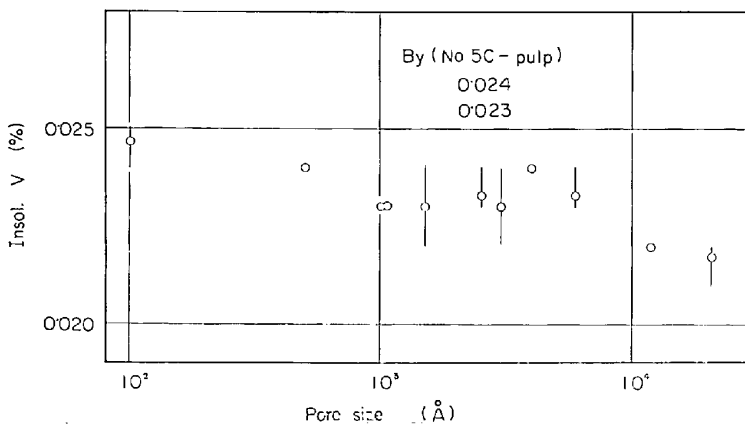


Fig. 12. Relation between pore size and insol. V by (1+1) HCl extraction.

ている。しかし濾過に要する時間が非常にかかるので濾過面積を著しく大きくした場合にのみこのような結果になる。

#### 4. ま と め

われわれは、NbとMoとを適量同時添加した鋼を検討したところ従来の知識では考えられない高い強度を持っていることが判明した。そこでその理由を探る一方、同様の強化をする組み合わせがほかにないかどうかを探ってみた。その一部をこれまで示してきた。これをまとめてみると次のごとくである。

- (i) Ti, Zr, NbとCr, Mo, Wとのおのおの一元素ずつの組み合わせで強度に対する複合効果のある組み合わせはNb-Moが最も大きく、Ti-Mo, Zr-Mo, Nb-Cr鋼でもわずかに複合効果がみとめられるが、Ti-Cr, Zr-Cr, Nb-W鋼では全くみとめられない。
- (ii) 複合効果の原因は強度に対し微量の析出で効果のあるIVa, Va族元素のcubic相がVIa族元素との複合炭窒化物として析出し、鋼中での析出量が増し、しかもその増加は析出物が凝集するというのではなく析出数を増すためであると考えられる。
- (iii) 形態分析についてはNb, Vともに(1+1)HCl水溶液法が最適であり、Nbについては濾過材として従来通り濾過紙パルプでもよく、穴径10<sup>4</sup> Å程度以下の濾過材で十分である。Vについては濾過時間を短縮した場合の10<sup>2</sup> Å程度の穴径の濾過材が最適である。しかし分析精度を加味するとさらに検討の余地がある。また地鉄溶解後直ちに濾過しないと抽出量が減少する。

#### 文 献

- 1) 金沢ら; 日本金属学会誌 31 (2) (1967) p. 165~171
- 2) " ; 同誌 31 (2) (1967) p. 171~176
- 3) 中村ら; 石川島技報 5 (1965) p. 239~244
- 4) 金沢ら; "鋼中微量元素としてのNbの影響に関する研究" (1967) 中の金沢ら提出第3報鉄鋼基礎共同研究会—Nb分科会
- 5) 金沢ら; 日本金属学会秋期大会講演概要 (1967年10月) p. 284
- 6) 盛ら; 鉄と鋼 50 (1964) p. 916
- 7) 川村ら; 日本金属学会春期大会講演概要 (1969年3月) p. 130
- 8) RUDY et al.; Monatshefte für Chemie.,



- 92' 4 (1961) p. 846  
 9) RASSAERTS et al.: Planseeber. Pulvermet, 13 (3) (1965) p. 199—206  
 10) ALBERT et al.: ibid., 4 (1956) p. 2—5  
 11) WALLACE et al.: J. Phys. Chem., 67 (1963) p. 769—801  
 12) RUDY.: Z. Metallkde., 54 (1963) (4) p. 213—223

## 討 論

【質問】 東北大学 庄野凱夫

1. 鋼中炭化物、窒化物の抽出法の重要な選定条件としては、酸法、電解法のいずれにおいても、 $M_3C$  と目的の化合物相が完全に分離できること、微細な化合物相が抽出中に溶解しないこと、それが完全に濾過できることの3点にある。特に強度に寄与している析出物の形態と量を測定することが本実験の重要なポイントとなっているが、講演予稿後半に述べられた態別分離定量法は Nb および V 単独添加鋼のものであり試料 No C, D, N, O に適用した抽出法の検討および定量法に関しては述べられていない。たとえば試料 No C の Mo 単独添加鋼に対する (1+1) 塩酸抽出法の適用に関しては、鋼中析出物としての  $Mo_2C$  が NbC 等の安定炭化物に比べてかなり不安定であり 6N-HCl 溶解法は 30N- $H_3PO_4$  溶解法に比べて定量値が著しい低値を示すという報告もある。表 1 に示された No C の No A に対する強度増加は C% の値からみても  $Mo_2C$  の析出強化に依存しているとみられるが、表 2 の No C における焼入焼戻材の (Mo)  $\alpha$  値はかなり低いようである。また一般にこのような準安定炭化物を含む複合炭化物の抽出法としての 6N-HCl 溶解法の適否についてもご考察をうかがいたい。

次に、Nb, V などを含んだ鋼の焼入焼戻による析出炭化物は非常に微細で、強化に寄与する析出物の大きさは数 100 Å 以下であることが電顕観察から知られている。このような微細析出物は抽出作業中に溶解したり漏れ逃したりする恐れが十分にあると考えられる。予稿 4) に述べられた Nb (C, N) 抽出に関しては電顕観察で 0.3  $\mu$  以下の析出 Nb(C, N) が多数認められたにもかかわらず、濾紙からミリポアフィルター、セラフィルターに至る各種の濾過法の結果が全く一致したのは最大の目の荒さ (濾紙 1.2  $\mu$ ) 以下の析出物が濾過以前に溶解していたためではないだろうか。単に炭化物が数  $\mu$  以上の大きさに凝集しているためであろうと考えてよいであろうか。

2. 本講演の目的は合金元素複合添加材の強化機構の解明にあるとされている。焼戻マルテンサイトの強化因子としては①マトリックスのフェライトへの合金元素の固溶量 (セメントイトとの分配)、②フェライト結晶粒の形状と粒度、③転位の分布形態と密度、④析出炭化物の量やその析出場所、形態、粒子間距離および整合の有無などが考えられ、これらの強度に対する寄与の度合については実験的にも理論的にもかなり検討されつつある<sup>2)</sup>。本実験における複合効果  $\Delta\sigma_B$  の計算の基礎とな

っている組成と引張強さの関係式は上記諸因子のうち①の因子とり上げたものであると考えられる。したがって複合効果によつて  $\sigma_{Bc}$  で説明のつかない強度増加があるということは②③④の各因子をも  $\sigma_B$  (あるいは  $\sigma_y$ : 降伏強度) の内に入れて考察しなければならないということを示すものであり、 $\Delta\sigma_B$  はおもに②③④因子の変化に依存するものと考えられる。また複合添加による組織的因子の変化 (たとえば焼入性倍数の大きい Mo の存在形態の変化)、炭化物析出による C, Mo などの固溶量 (強化因子①) の変化もあるとみられる。たとえば、Nb 単独添加の効果 ANb は Nb による固溶体強化が小さいのでほとんどすべて析出強化であると考えられるがオーステナイト化温度が低いのでその値は非常に小さい。Nb + Mo 複合添加効果  $\Delta\sigma_B$  (Nb+Mo) は実測強度  $\sigma_{Bm}$  から  $\sigma_{Bc}$  の中に計算された Mo の単独効果と ANb を差引いた値を示すから NbC,  $Mo_2C$  の析出強化は入っていない。したがって複合添加のためにオーステナイト化状態での Nb, Mo (固溶量) が増したことによる焼入焼戻時の (Nb, Mo)C の析出が増したと考えられる。しかしこの点は 900°C × 1 hr 焼入状態での Mo が複合添加の方が単独添加の場合より 0.016% 多い一方、Nb が 0.005% 少ないこととは一致していない。このように抽出残査の分析値を中心として複合効果  $\Delta\sigma_B$  を強化機構として説明することは十分でないと考えられる。

### 参考文献

- 1) 神森, 田口, 小野: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 55~60
- 2) たとえば邦武: 「鉄鋼における変態と析出」日本金属学会誌, (1968), p. 91~117

### 【回答】

1. ご質問は 1.2  $\mu$  以下の析出粒子が抽出操作中に溶解してしまっているのではないかとのことであるが、0.2~0.3  $\mu$  の pore size であると公称されているミリポアフィルターで残査をロカシ、その残査を電顕観察すると 100 Å 以下の析出物も相当観察されたので、一部溶解していることがあつてもご質問のようなことはないと考えられる。(Photo. 3 参照)

2 (1) 複合効果を算出する計算式 (1) の内容に関し

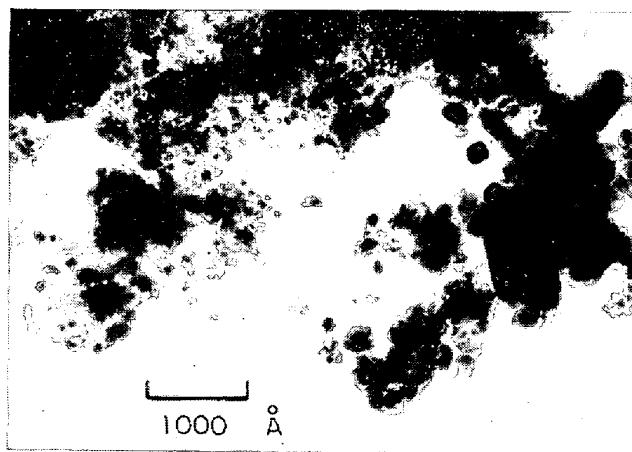


Photo. 3. Electron-micrograph of residues extracted by (1+1) HCl aq.

てのご質問であると考えますが、この計算式は理論式ではなく、あくまでも経験式である。したがってご指摘の強化機構のどれに対応するという考え方は不相当であると考え。Mo 単独鋼 C において  $\text{Mo}_2\text{C}$  が析出していますが、この程度の  $\text{Mo}_2\text{C}$  析出では強度に特殊な効果を示さないことは Fig. 4 をご覧いただくとわかると思う。

2 (2) 抽出残査の分析値を中心として複合効果の機構を説明することは不十分であるのご指摘であるが、筆者も全くそのとおりであると考えている。強化機構を説明するにあたり、ただ一つのテクニックを用いることはたとえ形態分析以外のどのような方法であろうとも同様のことがいえると思う。したがって筆者らは、この強化機構の説明のために X 線回折、形態分析以外に電顕を用い析出現象を観察している。また 1967 年秋期学会では焼戻マルテンサイトの分解状況につき詳しく検討し報告した。しかし地の挙動が複合効果を説明しうるものでないという結論を得ている。

【質問】 八幡東研 谷野満

1. B 鋼の as-q. における Nb 析出量は 0.032% であり、この状態では 0.008% の Nb が固溶して残っているが 650°C 焼戻後でも NbC の量はまったく増加していない。これは焼戻しによつて NbC が析出しなかつたことを意味するのであろうか、あるいは析出はしたが捕集できなかつたことを意味するのであろうか。A 鋼と B 鋼との  $\sigma_y$  の差との関連でご教示願いたい。

2. D 鋼の場合は as-q. で 0.003% の Nb しか残っていないが、これを 650°C で焼戻すと更に 0.002% の Nb が析出している。このことは Mo と複合添加することによつて Nb の析出が起りやすくなることを意味するのであろうか、あるいは捕集が容易になることを意味するのであろうか。またその原因として考えられることは何か (e.g. 過飽和度、活性化エネルギー、粒子のサイズ、化学的な安定性などの関連において)。

3. D 鋼の場合焼戻しによつて Nb および Mo の析出量がそれぞれ 0.002% および 0.011% 増加していることから、炭化物  $\delta\text{-(Nb, Mo)C}$  の組成は Nb に比べて Mo 量のはるかに多いと解釈してもよいのであろうか。その場合、炭化物の組成はたとえば  $(\text{Nb}_{2/13}\text{Mo}_{11/13})\text{C}$  のように考えてもよいのであろうか。

4. 上記のことは、RUDY の Nb-Mo-C 三元素の 1900°C 断面上に存在する  $\delta\text{-(Nb, Mo)C}$  の組成範囲の上限すなわち NbC 中への Mo の最大溶解度が 650°C 付近の温度まで変化しないことを意味するのであろうか。もしそうならば中間の 900°C においても同じことが成り立つと考えられる (すなわち、900°C 焼入試料中の炭化物はもつと多量の Mo を含んでいてもよいのではないか)。

あるいは 900°C で形成される炭化物に比して 650°C で形成される炭化物のほうが Mo 量が高いことは、NbC 中の Mo の固溶限が温度あるいはマトリックスの種類によつて大幅に変化することを意味するのであろうか。

5. 質問 4 と関連して、650°C 焼戻後に抽出された残査中に実際には NbC のほかに何らかの Mo 炭化物 (e.g.  $\text{Mo}_2\text{C}$  など) が混在しているにもかかわらず X 線

回折によつて NbC しか検出されなかつたという可能性は皆無であろうか。また  $\delta\text{-(Nb, Mo)C}$  のみであるという点は透過電顕観察による裏付けが存在するのであろうか。

6.  $\delta\text{-(Nb, Mo)C}$  は、析出物の体積分率としては非常に少ない ( $\text{Nb}+\text{Mo}=0.013\%$ ) にもかかわらず析出強化作用が非常に大きい原因としてはどのようなことが考えられるのであろうか。粒子の硬度、粒子サイズ、分布状態、マトリックスとの不整合度などの点からみて、通常の NbC と  $\delta\text{-(Nb, Mo)C}$  の単位析出量あたりの強化作用が大きく相違することは期待できるであろうか。

## 文 献

- 1) J. J. IRANI and R. W. K. HONEYCOMBE: J. Iron Steel Inst., 203 (1965), p. 826.
- 2) D. RAYNOR, J. A. WHITEMAN., and R. W. K. HONEYCOMBE: ibid., 204 (1966), p. 349.
- 3) ISI Joint Discussion: JISI, 204 (1966), p. 894. とくに D. RAYNOR, p. 897.

## 【回答】

1. 酸に対する溶解速度<sup>2)</sup>とか残査の大きさを電顕観察した結果 (Photo. 3 参照) から考えると焼入焼戻材においても十分の注意を払えば形態分析は可能であると考え。ご質問の点については低いオーステナイト化温度なので固溶化せずしたがって焼戻中にほとんど析出しなかつたのだと考える。また含 Nb 鋼の降伏点が増加していることは析出段階の硬化による以外に既在の  $\delta\text{-NbC}$  の分散強化によることも考えられる。さらに含 Nb 鋼のほうが Base より N が高いので、3.5 kg/mm<sup>2</sup> の差をたたちに Nb の析出硬化と考えることはできない。

2. Mo が共存することにより  $\delta\text{-NbC}$  が析出しやすくなっているものとする。他方 Mo の有無による  $\delta\text{-NbC}$  の酸に対する安定度は、ほぼ同一であろうと考える。(金属学会誌 31 (2) 174. Fig. 8 参照)

3, 4. 析出相の組成に対するご質問であるが、本文にも示したとおり、われわれの行なつた実験からただちに組成を決定することは不可能である。たとえば  $\delta\text{-NbC}$  と通称される析出相も共存する N や  $\gamma$  化温度によつて Nb と結びつく C と N とが変化すると考える方々もいる。まして RUDY の三元状態は鋼中の炭化物に関するものではなくあくまで三元合金における状態図の一温度断面であり、この図は単に  $\delta\text{-NbC}$  相に大きく Mo が固溶しようという可能性を示すために掲げたもので、この固溶限から何かを結論づけようという意図は全くない。

しかし鋼中に析出した  $\delta\text{-NbC}$  に対する Mo の固溶限については、鉄の地の相の種類や保持温度などによつて大きく左右されるものと推測している。

5. Nb-Mo 鋼における 15 kg/mm<sup>2</sup> の強度増加 (複合効果分) に対し、析出物量が少なすぎるとのご指摘であるが焼戻中に非常に微細な型で析出した立方晶の析出相が 0.01% 程度もあれば当然この程度の強度増加が見込めると考えている。

たとえば Table 6 に示す Nb 鋼を 900°C および 1100°C で 1 hr 保持後 10% NaOH aq. 中に焼入し 650°C に 1 hr 焼戻すとのおおの 77.7 kg/mm<sup>2</sup>, 85.6

Table 6. Chemical composition of the steel.

C	Si	Mn	Nb
0.16	0.36	1.35	0.036

Table 7. Analyses of the steel (insoluble Nb%).

Treatment	1 100°C Q	900°C Q
Quenched	0.028	0.030
Tempered*	0.031	0.030

\* 650°C×1 hr tempered

kg/mm<sup>2</sup> 引張強さを示す。つまり約 8 kg/mm<sup>2</sup> の強度増加が焼入温度の差によつて生じたが、その際の析出量は Table 7 に示した。900°C 焼入材では前述のとおり焼戻中にはほとんど析出がおこっていないが、1 100°C 焼入では 0.003% の析出が焼戻中に生じている。つまりこの 0.003% の析出が 8 kg/mm<sup>2</sup> の強度増加を引きおこしたものと考えられる。

ただし光学顕微鏡の観察結果ではオーステナイト化条件が 900°, 1 000°, 1 100°C ではほとんど焼入組織あるいは焼入焼戻組織に差は認められないが、1 200°C になると相当異なつてくるため、900°C と 1 100°C のオーステナイト条件のもとで同一焼戻条件で比較した。