

含 Nb/V 熱延材の強度と炭化物分離分析*

70558

関根 寛**・丸山忠克***・関口昭一***・大野剛正***

Effect of Nb or/and V Addition and the Amounts of Extracted Carbides on the Strengthening of Hot Rolled Steels

Hiroshi SEKINE, Tadakatsu MARUYAMA,
Shoichi SEKIGUCHI, and Takamasa OHNO

Synopsis:

An investigation was made on the strengthening of as-rolled steels by Nb or/and V addition in terms of the amounts of precipitates of NbC and V_4C_3 . The steels are of two levels of carbon content, 0.05% and 0.18%, and contain 0~0.10% Nb or/and 0~0.20% V. The steels were vacuum melted and hot-rolled to 7mm in thickness through 8 passes and partly 2 passes.

The observations by electron microscope were also carried out on the thin foil specimens and the NbC particles extracted from the steels. The features of the precipitates which had an effect on strengthening of steels were discussed and the new method was adopted to fractionate the NbC precipitated in ferrite matrix from the total extracted NbC. The main results were as follows:

(1) The strengthening per unit addition of Nb, $\Delta\sigma/\%Nb$, was nearly the same in the 0.05%C- and 0.18%C-steels, but that of V, $\Delta\sigma/\%V$ increased with C content. Regardless of C content, $\Delta\sigma/\%Nb$ was greater than $\Delta\sigma/\%V$.

When compared with the 0.18%C-steels, the features of carbide precipitation in the 0.05%C-steels were as follows: In the Nb-steels, much amounts of NbC were extracted as the precipitates in ferrite matrix and NbC lined up in rows became observable. In the V-steels, both the amounts of V_4C_3 and the chance to find out the lined-up V_4C_3 decreased.

(2) The strengthening by simultaneous addition of Nb and V was over the sum of the individual strengthening in the 0.05%C-steels and below the sum in the 0.18%C-steels. The addition of Nb to the 0.05%C-V-steels resulted in the increase of the extracted amounts of V_4C_3 and raised the probability to find out the fine carbides in row.

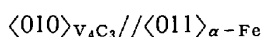
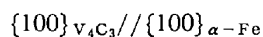
All these results can be explained consistently each other in terms of the thermodynamical data on the carbides in steels, the observed transformation temperature of the steels and the precipitation mechanism of the carbides effective to strengthening of ferrite matrix.

(Received Aug. 16, 1969)

1. 緒 言

Nb や V を含む鋼ではオーステナイト域 (γ 域) での溶体化後一定の冷却速度範囲で冷却されたとき、著しい強度上昇がある¹⁻³⁾。この強度上昇は冷却時に生ずる初析フェライト (初析 α) の地に変態によつて導入された格子欠陥を核生成サイトとして地に整合して (coherent) 析出した NbC^{4,5)} または V_4C_3 ⁶⁾ の析出硬化によるものと理解されている。

α 地に析出する V_4C_3 の α -Fe との格子関係は BAKER らによれば⁷⁾ 以下のとおりである。



このときの $\{100\}$ 面内での両者の格子のずれを α -Fe の

$\{110\}$ 面間距離と V_4C_3 の格子定数 $4 \cdot 2\text{\AA}$ ⁸⁾ から計算するとたかだか 5% で、析出粒子が小さい間は板状すなわち二次元的に地と整合する析出物として存在しうる。 γ 域から連続冷却された Fe-V-C 系の初析 α 中に析出した V_4C_3 についても上記の関係がほぼみたまわっていることが確かめられている⁹⁾。この非調質 Fe-V-C 系で最高の強度上昇を示す冷却速度では析出した V_4C_3 の平均の大きさは 80~100 \AA になるが⁶⁾、この数字は上記の格子のずれ 5% を用いて計算すると KELLY および NICHOLSON の整合歪 (coherency strain) が最大となる大きさ⁹⁾ とな

* 昭和44年3月本会講演大会にて発表
昭和44年8月16日受付

** 八幡製鉄(株)東京研究所 理博

*** 八幡製鉄(株)東京研究所

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

Steel	C	Si	Mn	Nb	V	N_{sol}	N_{insol}	O
18C·Base	0.18	0.23	1.24	<0.010	<0.010	0.0009	<0.0003	<0.0010
18C·5V	0.19	0.25	1.15	<0.010	0.059	0.0009	0.0003	<0.0010
18C·10V	0.21	0.24	1.23	<0.010	0.097	0.0009	<0.0003	0.0011
18C·20V	0.18	0.24	1.16	<0.010	0.20	0.0013	0.0006	0.0018
18C·5Nb	0.18	0.24	1.24	0.054	<0.010	0.0008	<0.0003	<0.0010
18C·5Nb5V	0.19	0.24	1.22	0.049	0.047	0.0011	<0.0003	<0.0010
18C·5Nb10V	0.20	0.24	1.20	0.054	0.087	0.0011	<0.0003	<0.0010
18C·5Nb20V	0.21	0.24	1.23	0.058	0.184	0.0009	<0.0003	<0.0010
18C·10Nb	0.18	0.25	1.20	0.106	<0.010	0.0008	<0.0003	0.0013
18C·10Nb10V	0.19	0.23	1.22	0.095	0.092	0.0010	0.0004	<0.0010
18C·10Nb20V	0.18	0.21	1.21	0.099	0.179	0.0011	0.0004	<0.0010
5C·Base	0.065	0.23	1.18	<0.010	<0.010	0.0007	0.0005	0.0029
5C·10V	0.049	0.22	1.17	<0.010	0.092	0.0008	0.0017	0.0008
5C·20V	0.073	0.25	1.18	<0.010	0.189	0.0009	0.0014	0.0028
5C·3Nb	0.050	0.21	1.16	0.027	<0.010	0.0006	0.0005	0.0022
5C·5Nb	0.048	0.22	1.16	0.041	<0.010	0.0006	0.0007	0.0038
5C·5Nb10V	0.056	0.24	1.13	0.049	0.100	0.0006	0.0010	0.0016
5C·5Nb20V	0.062	0.23	1.18	0.055	0.190	0.0009	0.0022	0.0013
5C·10Nb	0.072	0.24	1.20	0.113	<0.010	0.0007	0.0014	0.0017

P ≤ 0.003% S ≤ 0.008%

Table 2. Characteristics of as-rolled plates (7 mm thick).

Steel	FRT (°C)	Ar ₃ (°C)	N _α ASTM No	Y P (kg/mm ²)	T S (kg/mm ²)	Y P/T S (%)	EI (%)
18C·Base	—	—	7.8	31.4	51.9	60.9	29.6
18C·5V	—	—	9.2	37.4	54.3	68.9	28.5
18C·10V	—	—	8.7	46.1	64.1	71.9	24.3
18C·20V	880	710	9.8	53.7	70.3	76.4	26.8
18C·5Nb	—	—	10.5	51.2	62.8	81.5	27.4
18C·5Nb5V	—	—	10.5	50.2	66.3	75.8	22.6
18C·5Nb10V	—	—	9.7	53.0	71.4	74.2	21.5
18C·5Nb20V	—	—	10.4	62.6	81.6	76.8	20.5
18C·10Nb	—	—	10.4	50.7	66.7	76.1	25.5
18C·10Nb10V	—	—	10.5	55.3	71.5	77.3	23.9
18C·10Nb20V	—	—	10.8	63.8	80.1	79.6	16.7
5C·Base	(900)	—	7.0	25.2	38.3	65.8	43.7
5C·10V	(870)	—	7.8	26.5	37.6	70.5	41.4
5C·20V	(890)	—	8.4	34.9	45.8	76.2	35.5
5C·3Nb	860	760	9.9	41.4	46.7	88.7	36.2
5C·5Nb	900	755	10.7	47.1	51.8	90.9	33.1
5C·5Nb10V	(900)	—	10.5	48.8	54.8	89.1	26.7
5C·5Nb20V	(890)	—	9.9	57.2	64.9	88.1	23.5
5C·10Nb	(890)	—	11.2	50.5	54.6	92.5	29.3

ることも興味深い。

Nb 鋼の場合も、NbC は V_4C_3 と同じく NaCl 型の立方晶でその格子定数も約 4.4Å ⁶⁾ と V_4C_3 にきわめて近く、V 鋼と同様に⁶⁾ 熱延材の強度は焼ならしによつて低下する¹⁰⁾。それゆえ熱延ままで用いられる Nb 鋼の高い強度も V_4C_3 と同様な格子関係で α 地に析出した NbC の整合歪による析出硬化に基づくものと考えられる⁵⁾。

もしそうであるならば、上記の KELLY らの計算法に従えば、 α -Fe 中で整合歪最大となる NbC 粒子の大きさは $20\sim 30\text{Å}$ となる。

このような Nb や V を含む鋼では、非調質材であつて

も、この種の強度上昇と鋼中での NbC や V_4C_3 の析出量との間に一定の関係のあることが期待される。本報告では含 Nb/V 熱延材の研究にあつて採用した鋼中の NbC および V_4C_3 の分離定量法、定量結果の評価法および得られた結果を熱延材における強度上昇の問題に適用していつた実例について述べる。

2. 方 法

2.1 供試材

実験に供した鋼は Table 1 に示す 0.18% C の低炭素鋼および 0.05% C の極低炭素鋼 19 種で、いずれも

電解鉄を基本成分とする真空溶解鋼である。いずれも Si 0.25% と Mn 1.2% を共通に含み, Nb は 0.0-10%, V は 0.0-20% の範囲で変えている。Al および N は添加されていない。Fe₃C 中の Nb および V はきわめて少量とされているので分離定量される析出 Nb および析出 V は NbC および V₄C₃ またはこれらの混合析出物となっている Nb および V と考えてよい。

10 kg または 20 kg の角型鋼塊を 1100°C 以上で 70 mm 厚のスラブに鍛造した。このスラブを 2~4 個の小スラブに切断し, 熱延はこの小スラブを 1200°C で 2 hr 均熱のち, 目標の最終圧下温度 (FRT) 900°C で 7 mm 厚に仕上げるため, 予備実験の結果にしたがい 1060°C まで耐火煉瓦上で放冷, つづいて連続 8 圧下を行ない, 熱延後は再び耐火煉瓦の上で室温まで空冷した。圧下スケジュールは以下のとおりである。

70 mm → 60 → 50 → 40 → 30 → 20 → 15 → 10 → 7 mm

加熱前から小スラブの一端に小さい穴を開け熱電対をさし込んで, 熱延中の温度変化を自動記録した。熱電対の断線がなかつたときは記録紙の上に FRT および Ar₃ 温度が認められたが, それらの値を Table 2 の第 1 欄および第 2 欄に示す。第 1 欄の括弧内の数字は熱電対断線時のふく射温度計による結果である。850°C ~ 550°C 間の平均冷却速度は約 130 deg. C/min であつた。

2.2 強度上昇の評価

熱延材の長さ方向から 3 ないし 4 枚の板状小試験片 (0.6 mm 厚, 標点間距離 30 mm) をとり, 歪速度 5.55×10^{-4} /sec で引張試験を行なつた。Table 2 に示す特性値は 3 ないし 4 枚の結果の平均値である。

強度の評価には下降伏点 (YP) を Petch の関係を用いてフェライト粒度番号 (N_{α}) 10 番に補正した値, $Y P_{(N=10)}$ を採用した。Petch の関係,

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$$

における k_y の値としては含 Nb 焼ならし材について Brozzo らが¹¹⁾, また広い範囲の C-Mn 鋼の熱延材, 焼ならし材および焼なまし材について IRANI らが¹²⁾求めた値, $2.0 \text{ kg/mm}^{3/2}$ を用いた。強度上昇の比較のためには 0.18% C 系および 0.05% C 系のそれぞれについて, 各材料の $Y P_{(N=10)}$ と Nb および V を含まない各 Base 鋼の $Y P_{(N=10)}$ との差, $\Delta Y P_{(N=10)}$ を用いた。

Nb および V 炭化物の析出状況については材料の薄膜による透過電顕観察と分離析出物の電顕観察および分離定量分析によつて調べた。

2.3 鋼中 Nb および V 炭化物抽出分離定量法

2.3.1 鋼中 Nb の炭化物の分離

Nb 単独添加系における全 NbC, NbV 複合添加系に

おける Nb を含む全炭化物 (セメントタイトを除く) の分離には 6NHCl 室温溶解法¹³⁾を用いた。またとくに 0.18% C 系では Photo. 3 に示すような粗大な NbC が存在したが, これらの粗大 NbC は HCl 分離後の残さを酒石酸 5% を含む H₂SO₄ (1+5) 50 ml と HNO₃ 5 ml を含む液中で処理しその不溶残さとして分離した^{13)*}。

2.3.2 残さ中 Nb の定量¹⁴⁾

残さをフィルターごと灰化灼熱後, ピロ硫酸カリウムで融解, H₂SO₄ およびふつ化水素酸を含む溶液で加熱抽出し, 一定量に希釈する。その一部をとりモリブデン青吸光光度法で定量する。ただしリンニオビオモリブデン酸と同時に生成するリンモリブデン酸は酒石酸で分解し, さらに生成するモリブデン青はイソアミルアルコールで抽出後, 吸光度を測定する。

2.3.3 鋼中 V 炭化物の分離¹⁵⁾

V 単独添加系における全 V₄C₃, 複合添加系における V を含む全炭化物 (セメントタイトを除く) の分離には, V₄C₃ に関しては 6N HCl 室温溶解法より収率のよい 7% HCl-3% FeCl₃-エチレングリコール電解液定電位電解法を用いた。

2.3.4 残さ中 V の定量¹⁵⁾

残さをフィルターごと HCl, HNO₃, HClO₄ を加えて加熱分解し, HClO₄ 処理後水に溶解, 一定量に希釈する。その一部について N-BPHA 吸光光度法で定量する。

なお今回の分離残さのろ別にあつては, とくに公称目穴径 10m μ (100 Å) のミリポアフィルターを使用した。

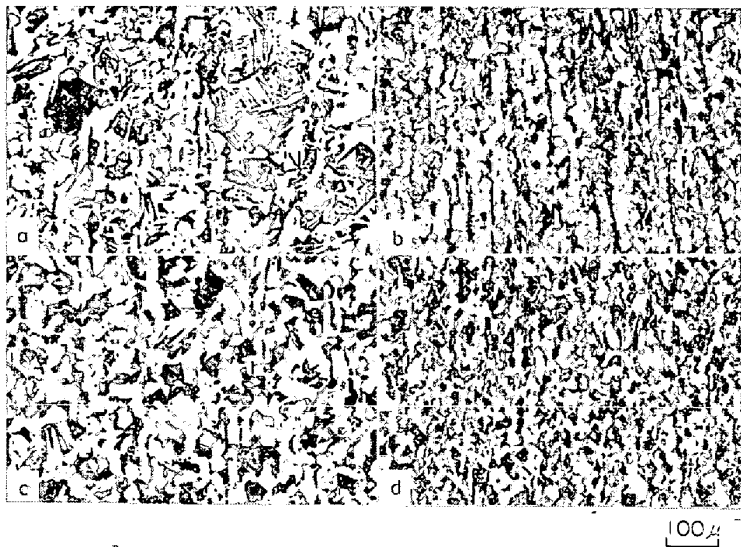
3. 結果および考察

3.1 0.18% C 系 Nb/V 鋼

0.18% C 系熱延材の代表的な光学顕微鏡組織を Photo. 1 に示す。いずれも典型的なフェライト・パーライト組織で, 含 Nb 鋼での細粒化が顕著である。

Nb または V の添加による強度の上昇の様子を Fig. 1 に示す。この図から Nb の強化能は V の強化能よりはるかに大きい, 0.05% の添加で飽和してしまうこと¹⁶⁾, および V については, 0.10% の添加で強度上昇はじめて有意となるが, 0.2% の添加でも強化能は飽和しないことがわかる。また Fig. 1 には 0.18% C-0.05% Nb 系に V を添加した場合の強度上昇も一点破線で示した。この複合添加系における強度上昇は Nb および V を単独添加したときの和に達していないことがわかる。すなわち強度上昇についてはマイナスの複合効果が現われている。しかし V 添加量の最も多い 0.05% Nb-0.20

* この不溶残さの内容については Appendix 1 で詳述する。



a: 18C·Base b: 18C·5Nb c: 18C·10V d: 18C·5Nb10V

Photo. 1. Structures of as-rolled 0.18% C-Nb/V-steels.
×100 (3/5)

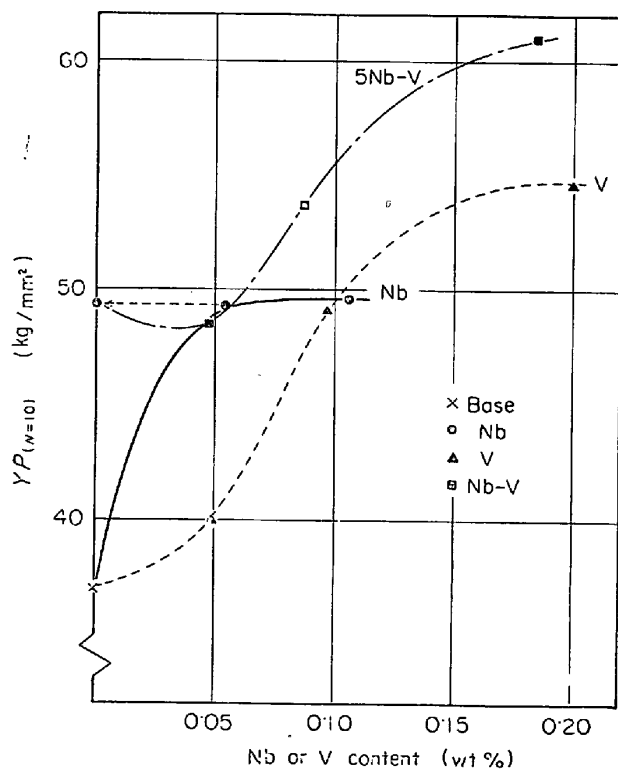


Fig. 1. Effect of Nb or/and V addition on strength of as-rolled 0.18% C-steels.

%V 鋼 (18C·5Nb20V) では、Nb および V を全く含まない Base 鋼 (18C·Base) に対して 25 kg/mm² におよぶ強度上昇が得られている。

上記の 18C·5Nb20V を薄膜にして透過電子顕微鏡観察を行なうと、その初析 α 部分には Photo. 2 に示すような微細な析出物の列が認められた。個々の析出物の大

きさは約 20Å である。これらの析出物は A₁ 温度以下の高温で焼なますと若干粗大化し、制限視野電子回折から約 4.2~4.3Å の格子定数をもつ NaCl 型であることがわかった。これらは NbC または V₄C₃ のいずれかまたはおそらくこれらの混合析出物で、Fig. 1 における強度上昇はこれらの炭化物の析出によるものと考えられる³⁾。こういう析出物の列は 0.10% 以上の V を含むものには見いだされたが、Nb 単独添加系や 18C·5V, 18C·5Nb5V では熱延材を A₁ 温度直下で焼なましても見いだされなかった。

ところがこういう微細な析出物のほかに、Nb を含む熱延材中には Photo. 3 に示すような 1000 Å 程度の大きな析出物が見いだされた。こういう析出物は制限視野電子回折によって格子定数約 4.5Å の NaCl 型であることがわかった。また鋼中での NbC の溶解度曲線を示す Fig. 2* から

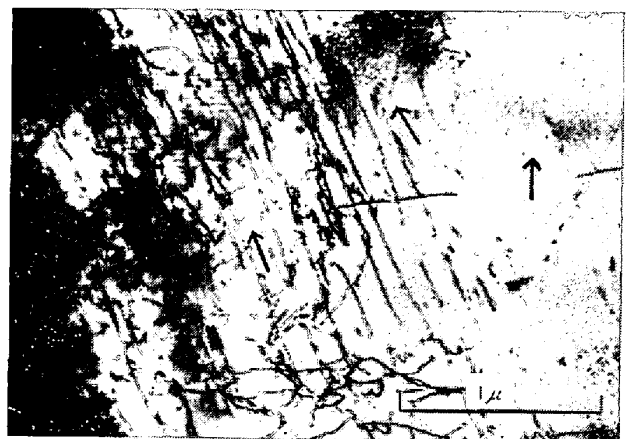


Photo. 2. Lines of fine carbides in as-rolled 18C·5Nb20V.



Photo. 3. Coarse NbC in as-rolled 18C·5Nb.

* Fig. 2 中の溶解度曲線については Appendix I で詳述する。

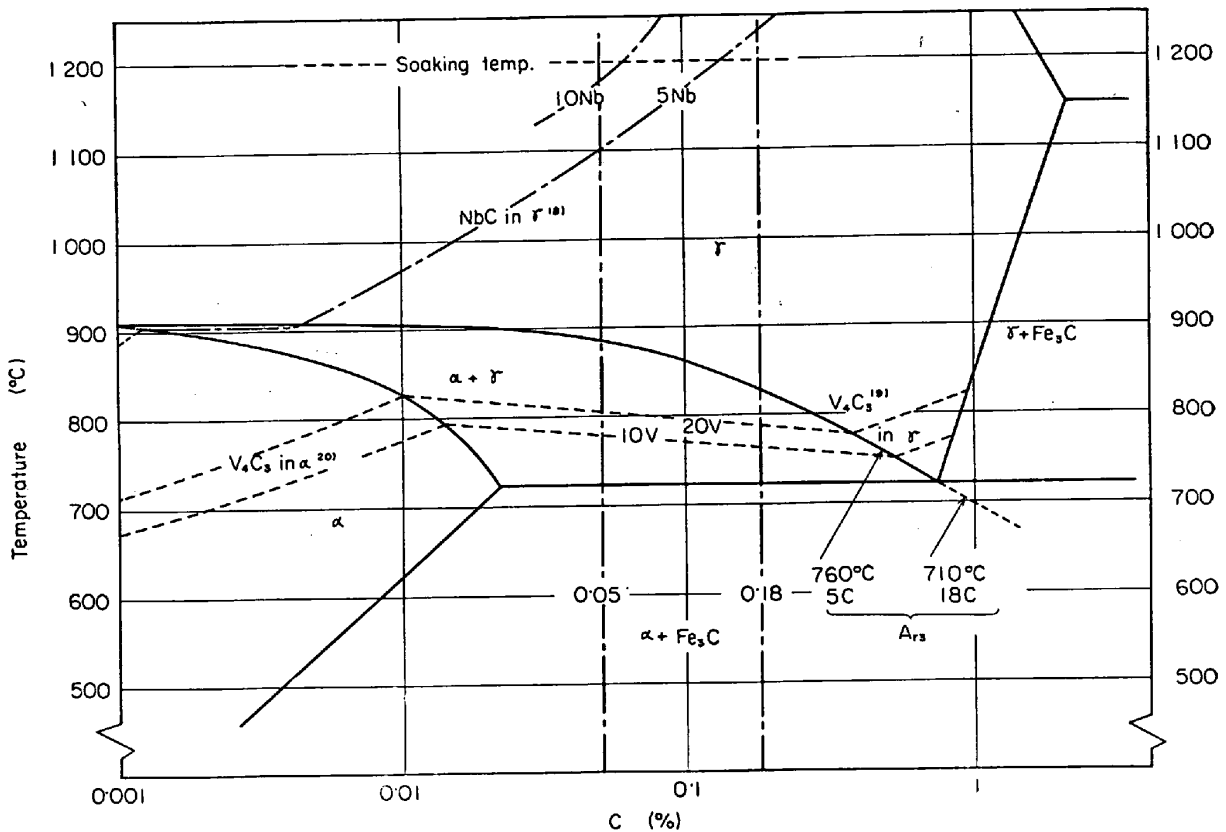


Fig. 2. Fe-C phase diagram¹⁷⁾ and solubility curves of NbC¹⁸⁾ and V₄C₃¹⁹⁾²⁰⁾ in steel.

は、均熱温度の 1200°C では 18C・10Nb はもちろん 18C・5Nb でも一部の NbC は未溶解で残ることが予想される。それゆえ Photo. 3 で示すような析出物はおそらく造塊時の冷却中に析出し、鍛造および熱延の均熱時には γ に未溶解であった NbC であろうと考えられる。こういう巨大な NbC はその大きさや鋼中での粗い分布密度から考えて、材料の強化には一応無縁のものと考えてよい。それゆえ Nb 単独加系の強度が 0.05% 程度の Nb 添加ですでに飽和するのも、これ以上の Nb の増量が主として Photo. 3 のような NbC の増加になっているためであろう²⁾。

析出 Nb の分離定量結果と Nb 鋼における強度上昇との関連を見るにあたっては、Photo. 3 のような巨大な NbC を、この NbC と Photo. 2 のような微細な析出物の両方を含む全析出 Nb から分離する必要がある。Appendix I に示すような確認実験によつて、こういう巨大な NbC や粒子の大きさは小さくても γ 中で析出したと考えられる NbC は全残さを HNO₃ 処理してもその不溶部分に入ることがわかつた。そこで冷 HCl 法によつて分離された全残さ中の HNO₃ 可溶 Nb を材料の強化に関与する α 中析出の炭化物 Nb と考えることにした。すなわち分析結果として与えられる Nb insol in HCl₃ と Nb insol in HNO₃ との差を ΔNb_{ppt} とし、この値

と含 N 熱延材における強度上昇と比較することにした。析出 V については、Fig. 2 からわかるように、V₄C₃ の高い γ 中の溶解度から考えて本研究の成分範囲では γ 中析出の可能性はほとんどない。それゆえ炭化物として分離され、析出 V として定量された全量を α 中析出すな

Table 3. Amounts of carbides in the residue extracted from as-rolled steels (wt% in steel).

Steel	Nb as carbide			V as carbide
	Insol in HCl	Insol in HNO ₃	ΔNb_{ppt}	ΔV_{ppt}
18C・5V	—	—	—	0.001
18C・10V	—	—	—	0.002
18C・20V	—	—	—	0.055
18C・5Nb	0.034	0.024	0.010	—
18C・5Nb5V	0.024	0.017	0.007	0.002
18C・5Nb10V	0.025	0.018	0.007	0.004
18C・5Nb20V	0.038	0.025	0.007	0.042
18C・10Nb	0.080	0.069	0.011	—
18C・10Nb10V	0.063	0.055	0.008	0.003
18C・10Nb20V	0.071	0.050	0.021	0.030
5C・10V	—	—	—	0.004
5C・20V	—	—	—	0.023
5C・3Nb	0.016	0.007	0.009	—
5C・5Nb	0.024	0.009	0.015	—
5C・5Nb10V	0.025	0.010	0.015	0.014
5C・5Nb20V	0.031	0.012	0.016	0.039
5C・10Nb	0.072	0.051	0.021	—

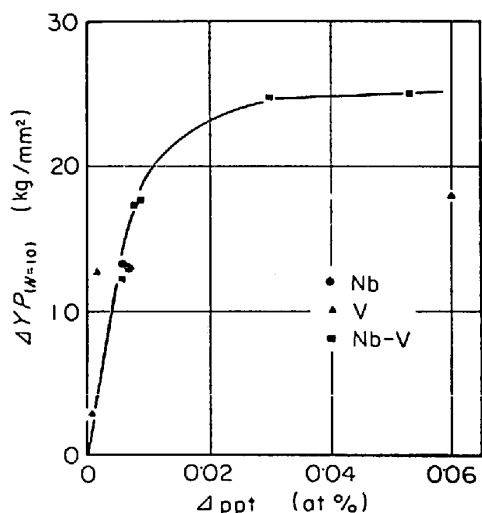


Fig. 3. Effect of amount of Nb and V precipitates in α -matrix (at%) on strengthening in as-rolled 0.18% C-steels.

わち ΔV_{ppt} と評価した。

こうして求めた鋼中の析出 Nb および析出 V の定量結果を Table 3 に示す。

0.18% C 系熱延材における α 地に炭化物として析出した Nb および V の量を原子%で表わした Δppt と強度上昇, $\Delta YP_{(N=10)}$ との関係を示したのが Fig. 3 である。この図において横軸の Δppt を原子%で表わしたのは, NbC と V_4C_3 はともに fcc で同型 (isomorphous) であり, 格子定数も近いから, それらの原子%はほぼ体積分率に比例するためである。こうすることにより, Nb 系と V 系間の析出硬化の特性の比較はもちろん, 鋼中で NbC と V_4C_3 が同一の NaCl 型の格子の中に入りひとつの粒子として析出する²⁾ 場合にもその強化能を各単独添加系と同列に比較することができるからである。

Table 3 と Fig. 3 から以下のようなことがわかる。

第 1 に含 Nb 系では 0.05% 以上への Nb の増量は Nb insol in HN_3 の増量となつて現われ, 強度に関係のある ΔNb_{ppt} は増加していない (Table 3)。これは先の電顕観察や溶解度からの推測とよく一致し, Nb 単独添加系で Nb_{ppt} すなわち Δppt にも差のない 2 鋼種 18C.5Nb および 18C.10Nb の間には $\Delta YP_{(N=10)}$ にも差が生じない (Fig. 3)。

第 2 に含 V 系では 0.10% 以上への V の増量ではじめて ΔV_{ppt} が有意な増加を示し (Table 3), $\Delta YP_{(N=10)}$ もこの Δppt の変化にふさわしい上昇を示しているが (Fig. 3), 多量の V を添加した単独系の一点 (18C.20V) はそれに近い Δppt を示す複合添加系の諸点に比べてやや低い $\Delta YP_{(N=10)}$ を示す。 ΔV_{ppt} が低 V 材で低く 0.2% の V 添加で急増するのは, NbC に比べて相当高い溶

解度をもつ V_4C_3 の析出には低 V 材では今回の熱延材の板厚の冷却速度では過飽和度が不足であつたためではなからうか。前述のように 0.05% の V を含む低 V 材では電顕観察で列状に分布した炭化物を見い出せなかつたことも析出量の変化と矛盾しない。これらの問題については 3.2 章および 3.3 章で詳述する。

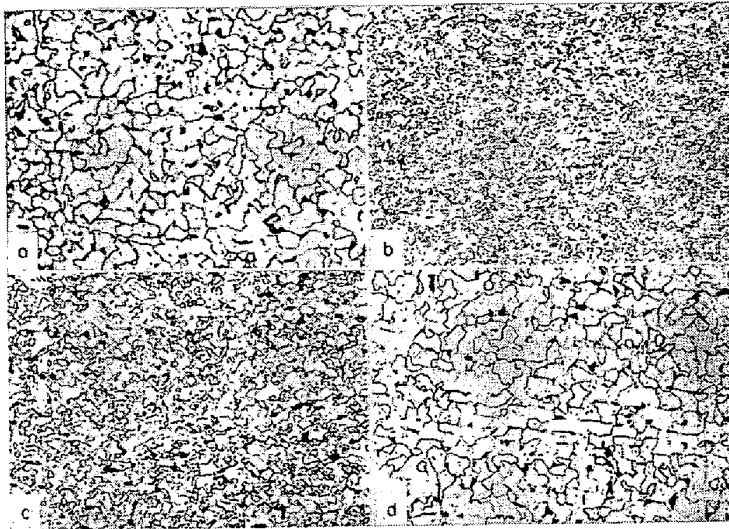
第 3 には, Fig. 3 には上記の 18C.20V の一点を除けばきれいな上昇飽和型の傾向が現われており, この 18C.20V の点も V 単独添加系は含 Nb 系とは異なる飽和のしかたをすると考えればこれを例外とすることもない*。緒言でも述べたように, 著者らも α 中析出の NbC および V_4C_3 の核生成のサイトは γ/α 変態によつて α 地内に導入された格子欠陥であると考えている。しかしこれらの析出サイトはその上に析出が起こることによつて捕捉されないかぎり, 置換型原子が拡散するような温度域では次々に消滅 (annihilate) してゆく。新しく変態する α 粒もなくなりそれゆえに新しい析出サイトの導入も終了する Ar_1 温度以下では, α 中の炭化物の過飽和度も高まるので析出はさらに進行するが, この反応はむしろ主として既存の炭化物の成長という形で進行するであろう。それゆえ, このとき α 中に比較的少量の過剰 V を固溶していると考えられる高 V 材では, 析出量 Δppt は増加しつづけるが全析出粒子中の過剰 V 粒子の占める割合も高くなると考えられる。これが Fig. 3 で Δppt の多い所で析出量あたりの強化能が低下し, 曲線がねてくる原因ではなからうか。

第 4 に, Fig. 3 では Nb 単独添加系, Nb-V 系および少量添加時の V 単独添加系の傾向が大体一本の曲線の上のり, お互の間に析出物の体積分率あたりの強化能の差が現われていない。NbC と V_4C_3 の間には一応前述の整合歪が最大となる析出物の大きさに相当の差があることが期待でき, また α に変態後の過飽和度にも Fig. 2 に見られるような大きな差があるので, Fig. 3 には少なくとも Nb および V の単独添加系の間には差が現われ, それに基づいて若干の議論が可能であると考えていた。しかし後述する諸結果も含めて考えると, これらの 3 系での傾向の一致は, 基本成分系, 熱延材の板厚, 析出物の分離法などから生じた偶然の一致としか考えられない。

3.2 0.05% C 系 Nb/V 鋼

今まで述べてきた強度上昇に関係のある NbC および V_4C_3 の析出反応は α 中の固溶 C と固溶 Nb または V との反応である。この 7 mm 厚熱延材が反応が進行しう

* 18C.10V の点も例外的といえる位置にある。この 18C.20V も含めて析出 V 量を再分析したところ, ともに Table 3 の結果を再現した。



a: 5C-Base b: 5C-10Nb c: 5C-10V d: 5C-5Nb10V
Photo. 4. Structures of as-rolled 0.05%C-steels.
×100 (4/7)

る温度域⁶⁾では 130 deg·C/min という急冷であることを考えると、この反応に与かる固溶C量は Nb や V を含まない Fe-C 状態図から定まる初析 α 中のいわゆるパラ平衡の C 濃度²²⁾に近いものと考えられる。したがってこれは主として温度のみの関数であつて、材料の全 C 量とは独立である。それゆゑこの種の析出硬化はさらに高い靱性および溶接性が期待できる極低 C 系でも²³⁾可能と考えられる。そこで 0.05%C 系について検討を進めた。0.18%C 系では 0.05% 以上の Nb を添加しても均熱時に γ 中に溶け込む Nb 量については不変であるため強度の上昇に結びつかなかつたが、この 0.05%C 系では Fig. 2 からもわかるように、1200°C の均熱条件でも 0.10% 以上の Nb が γ に固溶しうようになる。

0.05%C 系熱延材の代表的な光学顕微鏡組織を Photo. 4 に示す。0.18% C 系に比べて、パーライトの体積分率が非常に少なくなり、いわゆる Pearlite Reduced Steel²⁴⁾になる。含 Nb 材は細粒化するが、その程度は 0.18% C 系ほどではない。

Nb または V 添加による強度上昇の様子を Fig. 4 に示す。この図から、Nb による強化能は C 量をここまで下げても期待に反してやはり 0.05% の Nb 添加で飽和してしまうこと、および、V による強化能は低 C 化により著しく低下し 0.1% 添加でも有意とならず Nb 単独添加系との差は 0.18% C 系より大きく開くことがわかる。しかしこの図ではあまり明りようではないが、後で詳述するように、複合添加系での強度上昇は Nb および V を単独添加した場合の強度上昇の和より大きい。Table 3 から、この 0.05% C 系熱延材の全析出 Nb 量 (Nb

insol in HCl) は添加 Nb 量の 60~70% に達するが強化に関与すると考えられる ΔNb_{ppt} はその一部にすぎず、0.18% C 系と同様に 0.05% 以上の Nb の添加は主として Nb insol in HNO₃ の増加となつている、ことがわかる。Appendix I における Nb insol in HNO₃ の評価にしたがえば、この Nb 量は均熱時に γ に未溶解の Nb が γ 中に再析出した Nb のどちらかである。最初に前述のようにはたして 5C-5Nb および 5C-10Nb 中の NbC が 1200°C での均熱時に γ 中に固溶するかどうかの検討を行なつた。熱延前の鍛造材から切り出した小試片を均熱条件と同じ 1200°C 2 hr の保持から水食塩水中に焼入れ、試片の HCl 不溶 Nb を定量した。その結果は Table 4 の 1 に示すように、両鋼種とも均熱時には少なくとも添加 Nb 量の 90% 以上が γ 中に溶けていることがわかつた。

Fig. 2 からは 5C-5Nb でも準静的に冷却されれば約 1070°C で NbC の析出が始まることがわかる。Appendix I で示すように、0.18% C 系 Nb 鋼では熱延のない場合の冷却材中では γ 中の NbC の析出はほぼ無視してよい (Fig. 13)。NbC の析出反応はおそらく速度のおそい Nb の拡散律則と考えられるが、0.05% C 系 Nb

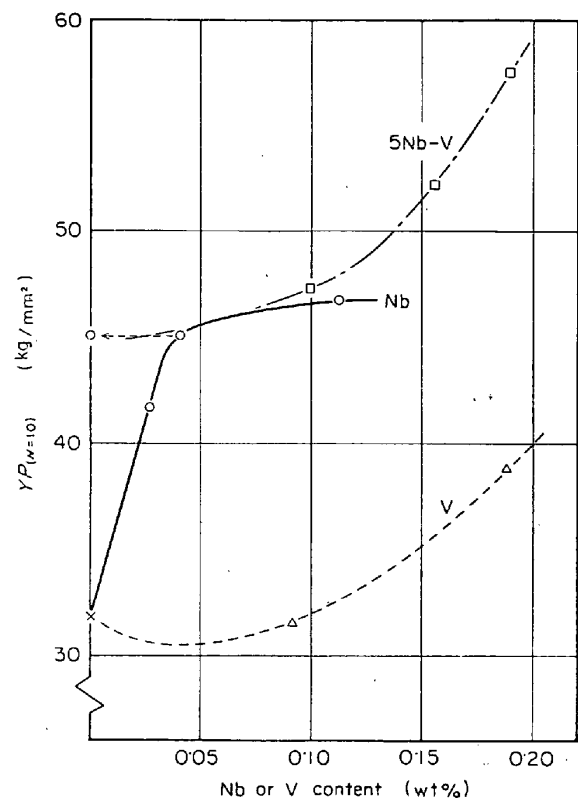


Fig. 4. Effect of Nb or/and V addition on strength of as-rolled 0.05%C-steels.

Table 4. Amounts of NbC at soaking temperatures and amounts of NbC precipitates in γ accelerated by hot rolling.

Treatment	Nb insol in HCl wt% in steel			
	1	2	3	4
5C·5Nb	0.003	0.001	0.004 (0.004)	0.004 (0.004)
5C·10Nb	0.009	0.002	0.013 (0.010)	0.007 (0.007)

* Figures in parentheses are Nb insol in HNO_3 .

鋼, とくに 5C·10Nb では 1200°C における固溶 Nb は 0.18% C 系 Nb 鋼の約 3 倍に達しているの、この鋼での γ 中の析出速度は相当速められるはずである。また熱延時においては、熱延によつて γ 中に導入された格子欠陥は溶質原子の拡散を速め、また同時に NbC の析出サイトとして働きうることを考えると、この NbC の γ 中析出はさらに促進される²⁰⁾可能性が大きい。そこで先と同じ 5C·5Nb および 5C·10Nb の鍛造材から 21 mm 厚の小試片を切り出し、NbC がほぼ完全に溶解する 1250°C で 2 hr 加熱のち、先の熱延と同じく最終圧下温度 900°C 板厚 7 mm になるような 2 圧下の熱延を行ない、 γ 中から氷食塩水に焼入れて、HCl 不溶 Nb と同残さ中の HNO_3 不溶 Nb の定量を行なつた。比較のためにこの 2 パス熱延材と同じ大きさの試片を同じ均熱条件から熱延時と同じ温度履歴をたどるように冷却し同じ温度から焼入れ、析出 Nb の定量を行なつた。これらの結果を Table 4 の 2, 3, 4 に示す。この表から、5C·5Nb では熱延の有無で γ 中の NbC 析出に有意差はないが、均熱時に多量の Nb を溶かし込んだ 5C·10Nb では予測通り熱延は NbC の中析出を促進していることがわかる。この析出量は機械的性質を調べた 8 圧下の熱延材ではさらに大きなものになるであろう。0.05% C 系の熱延材において添加 Nb 量の増加が主として Nb insol in HNO_3 の増加となり強度上昇も飽和してくるのは、この種の γ 中の NbC 析出が原因であろうと考えられる。すなわちこの種の γ 中析出物は熱延材の α 細粒化には重要な機能を果たし²⁰⁾細粒強化には一定の寄与をするが、変態後の α 地には不整合析出物となり、析出硬化には関与しないからである。Appendix I の Photo.14 に示した 5C·10Nb 熱延材から分離された HCl 不溶 NbC と

HNO_3 不溶 NbC を比較しても、両方の析出物ともその大きさは十分小さく、 HNO_3 不溶 NbC はやはり均熱時には一たんは γ 中に溶解し冷却時に γ 中に微細に再析出したものと評価して矛盾がない。この γ 中の NbC 析出は 0.18% C 系 Nb 鋼でも生じているはずであるが、これらの材料では均熱時に γ 地に溶け込む Nb 量はいずれも 5C·5Nb より少ないと考えられるから、Appendix I の Photo.12 (b) に示す HNO_3 不溶残さ中にこの種の細かい NbC をほとんど見い出せなかつたのも当然であろう。以上の考察から Table 3 に示された 0.05% C 系の $\Delta\text{Nb}_{\text{ppt}}$ も先の 0.18% C 系におけると全く同様に α 地に析出した析出硬化に關与する析出 Nb 量と評価してよいことがわかる。

Table 3 の結果を用いて、Fig. 3 と同様に、0.05% C 系熱延材について Δppt 原子%と $\Delta\text{Yp}_{(N=10)}$ との關係を求めたのが Fig. 5 である。この図では 0.18 C 系の Fig. 3 では現われなかつた Nb および V 各単添加系間の析出物体積分率あたりの強化能の差が顕著に現われ、NbC 析出は V_4C_3 よりはるかに有効であることがわかる。第 2 に Nb 系 V 系とも析出量あたりの強化能は 0.18% C 系よりも低下している。第 3 に Nb 単添加系で α 地強化に關与する Δppt の量から評価すると添加 Nb 量の 0.05% から 0.10% への増量でさほどの強度上昇のないのも当然な変化であることがわかる。

最初に 0.05% C-Nb 単添加系の強化の内容について検討する。添加 Nb 量、強度上昇および $\Delta\text{Nb}_{\text{ppt}}$ の相互の關係を 0.18% C 系と比べて Fig. 6 に示す。この図から以下のことがわかる。

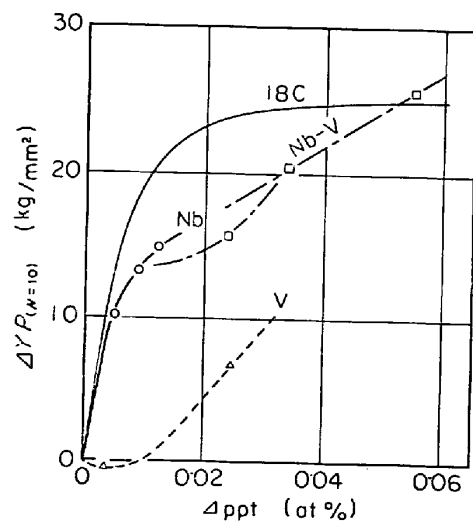


Fig. 5. Effect of amount of Nb and V precipitates in α -matrix (at%) on strengthening in as-rolled 0.05% C-steels.

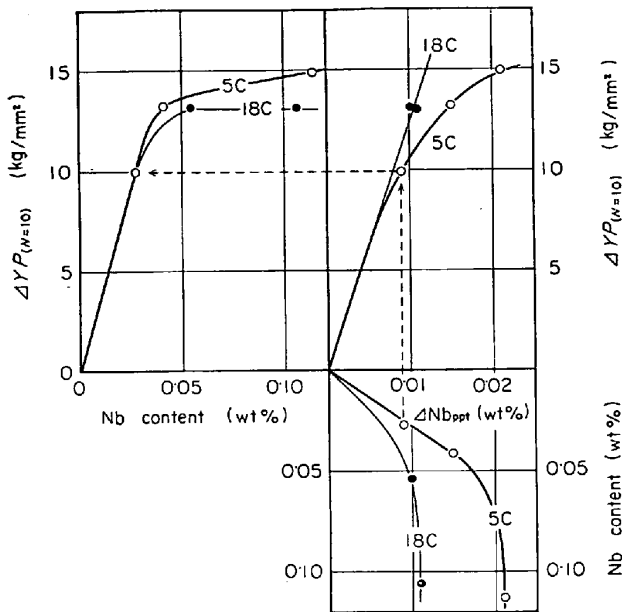
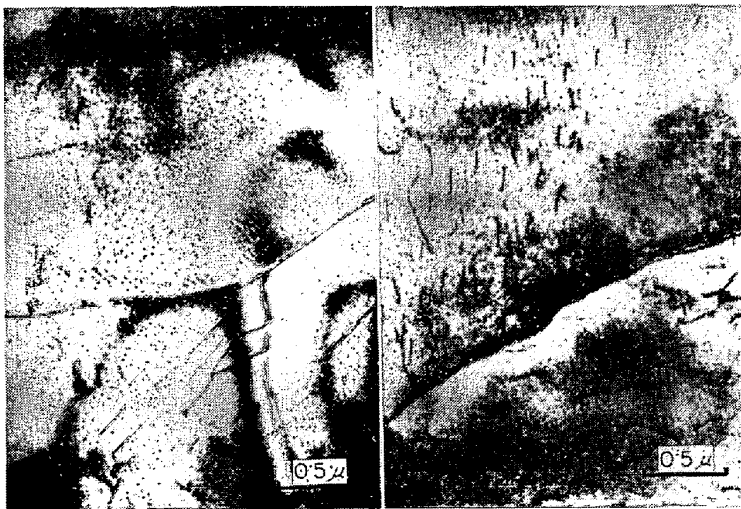


Fig. 6. Effect of Nb addition and amount of Nb precipitates on strengthening of as-rolled steels.

第1に添加 Nb 量あたりの析出量は 0.05% C 系のほうが多くなっている。これは低 C 化による γ/α 変態温度の上昇によって説明できる。通常の成分範囲の Nb 鋼の γ/α 変態直後の初析 α 中では、析出を支配する Nb の拡散速度は変態前の γ 中と比べて非常に高くなり²⁵⁾その上変態によって導入された高い析出サイト密度のために急激な析出反応が進行するはずである。Table 2 に示したように熱延時の A_{r3} 温度も 0.18% C から 0.05% C に C 量を下げることより大幅に上昇する。一般に Fe_3C も含めて炭化物や窒化物は γ 中より α 中で低い溶解度を示し、とくに NbC の α 中溶解度は Fig. 2 で示すよう



(a) 5C-5Nb

(2) 5C-10Nb

Photo. 5. Lines of NbC as-rolled steels.

に極低 C 系の A_{r3} 温度近くの高温でも極めて低いことが期待される。それゆえ拡散の十分行なわれる高温の α 域の広がった極低 C 系で多量の α 中 NbC の析出が進行するのは当然のことと考えられる。

第2に ΔNb_{ppt} あたりの強化能は 0.05% C 系のほうが低い。上述の α としての存在時間が高温側でふえるということは過時効が起こり難いとされている Nb 鋼²⁰⁾²⁷⁾でもその危険性が高まる²⁸⁾²⁹⁾ことを意味する。0.18% C 系熱延材に比べてより高い割合の α が高温で変態する 0.05% C 系熱延材では変態時に生じた析出サイトの消滅速度も相対的に高くなり、この効果も極低 C 系で過時効粒子がふえる傾向を強める。以上が低 C 化による ΔNb_{ppt} あたりの強化能の低下の原因であろうと考えられる。Photo. 5 に 0.05% C 系の 2 種の熱延材 5C-5Nb および 5C-10Nb の初析 α 中に見いだされた NbC の列を示す。含 Nb 熱延材の析出硬化の主因と考えられているこの種の析出物は ΔNb_{ppt} あたりの強化能が高かつた 0.18% C 系 Nb 鋼では熱延材を高温の α 域で焼もどしても見いだせなかつたのに対して、この 0.05% C 系では容易に頻度多く見出すことができた。この傾向は ΔNb_{ppt} の定量結果の傾向とよく一致する。先に求めた α 中で整合歪最大となる NbC 粒子の大きさも考慮すると、Nb 鋼において 150 kV 程度の電顕で観測できる程度の大きさの NbC 粒子はすでに過時効状態にあると考えてよいのではなかろうか。

以上をまとめると、いずれも十分な実験的証明までにはいたらないが、極低 C 高 Nb 鋼でいつたんは均熱時に多量の Nb を γ 中に溶かし込みながらそれにふさわしい強度の上昇が得られないのは、この Nb の高い活量と熱延による γ 中の NbC の析出と高い γ/α 変態温度による α 中析出の NbC の過時効によるものとして一応矛盾なく理解できる。

次に 0.05% C 系における V 添加による強化能の低下について考察する。V 単独添加系における添加 V 量、強度上昇および ΔV_{ppt} の相互の関係を 0.18% C 系と比べて Fig. 7 に示す。この図から 0.05% C 系での添加 V 量あたりの強度上昇は 0.18% C 系より相当低下し 0.2% 添加ではじめて有意となること、析出 V 量については Nb 単独添加系 (Fig. 6) では低 C 化によって析出 Nb 量が増加したのと逆に 0.05% C 系では少なくなること、また析出量あたりの強化能いかにすると析出硬化の効率は Nb 単独添加系と同様に 0.05% C 系で低下するがその程度はさらに著しくなっていることがわかる。

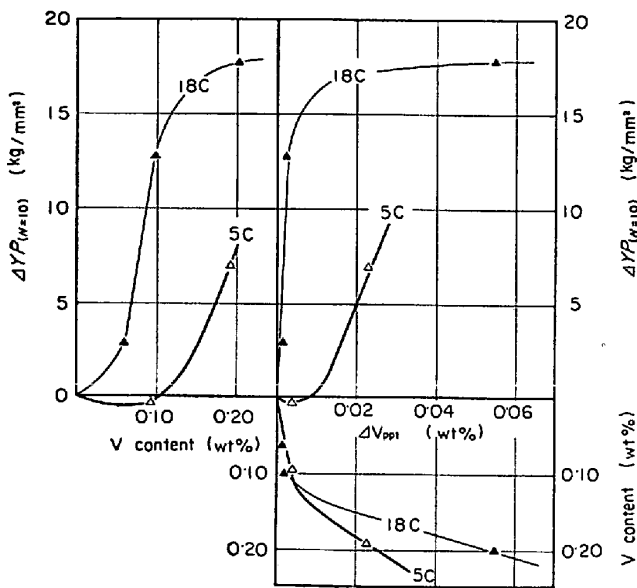


Fig. 7. Effect of V addition and amount of V precipitates on strengthening of as-rolled steels.

結論から先にいうと、上記の諸傾向はいずれも低C化による γ/α 変態温度の上昇によつて統一的に説明できる。

Appendix I で詳述するように Fig. 2 の NbC および V_4C_3 の溶解度曲線はパラ平衡における析出開始温度曲線に相当する。前述したようにこの図は α 中の NbC および V_4C_3 の析出反応に関与する C 量は材料の全 C 量と独立であることを示すが、同時に V_4C_3 については低 C 化によつて Ar_3 温度が上昇した場合には少なくとも Ar_3 温度直下で変態した初析 α 中ではその析出が進行するに十分な過飽和度に達していない場合も存在することを示す。すなわち FRT 900°C の 7 mm 厚熱延材における Ar_3 温度は、0.18% C 系では約 710°C にあるが、0.05% C 系では約 760°C くらいにまで上昇する。このとき 0.10% の V を含む材料についていえば、0.18% C 系では初析 α 中で V_4C_3 はすでに過飽和状態にあり変態後直ちに急激な析出が進行するが、0.05% C 系ではパラ平衡の析出開始温度にも達していない。それゆえ 5C・10V では Ar_3 温度直下で変態した α 粒内では変態によつて導入された析出サイトも次第に消滅せざるを得ない。冷却とともに V_4C_3 の溶解度は下がり過飽和度も高くなってきたときにはこれらの粒内では V_4C_3 析出のために用いる析出サイトの密度はきわめて少なくなってしまう。この過程は必然的に低 C 系における析出粒子数と析出量

の減少および析出粒子の過時効をもたらすはずである。もつともこの 5C・10V でもさらに低温の Ar_1 温度直下で変態した α 粒内では 0.18% C 系と同様に変態と同時に V_4C_3 の析出は進行するが、材料全体としては低 C 材における析出量の減少と過時効粒子の分率の増大は避けられない。0.05% C 系でも 5C・20V にあつては Ar_3 温度直下であつても初析 α は十分に V_4C_3 に関して過飽和であつて、Fig. 7 で 0.20% V の点では有意な強度上昇を示すのとよく一致する。ところがその鋼中の溶解度がこの V_4C_3 よりはるかに小さい NbC の析出の場合 (Fig. 2) には、低 C 化による Ar_3 の上昇に由来する上記の過程のうちで前述のように過時効こそは生ずるが、変態直後の α 中で直ちに析出を開始させそれによつて変態により導入された析出サイトの消滅を抑えその後の NbC 析出を可能にするだけの十分な過飽和度が保証されている。それゆえ Nb 単独添加系の場合は低 C 化によつて析出粒子の増加と過時効が相まって進行し、その結果析出量あたりの強化能は C 量にあまり依らないという結果が生ずるのである。

この V 単独添加系における γ/α 変態点直下での V_4C_3 過飽和度の不足による現象は低 V 化によつても生じうる。すなわちたとえば 18C・5V では Ar_3 温度自身は相当に低くとも、 V_4C_3 の析出開始温度は Fig. 2 の 0.10% V の線よりさらに低くなるからである。前節の 0.18% C-含 V 系で 0.10% 以上の V 添加ではじめて強度上昇が有意となる (Fig. 3) という事実も上記の考察とよく一致する。

これらの熱延材の初析 α を透過電顕で観察した結果ははたして上記の推測通りであつて、 Ar_3 温度でも V_4C_3 の過飽和度の高い 18C・20V や 5C・20V では列状に



(a) 18C・20V (b) 5C・20V
Photo. 6. Lines of V_4C_3 precipitates in as-rolled steels.



Photo. 7. Finely dispersed V_4C_3 precipitates in as-rolled 18C·20V.

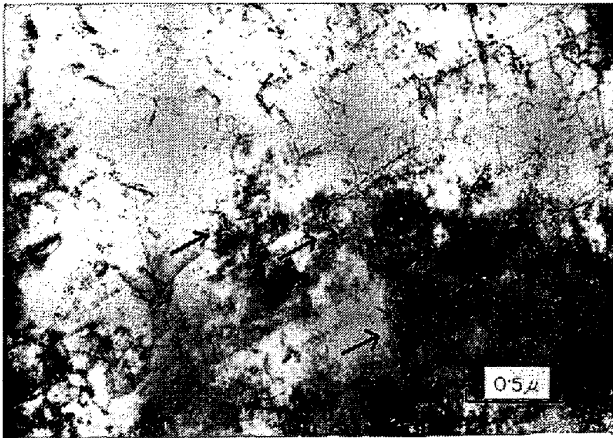


Photo. 8. Contrasts on dislocations seem due to precipitates, as-rolled 5C·10V.

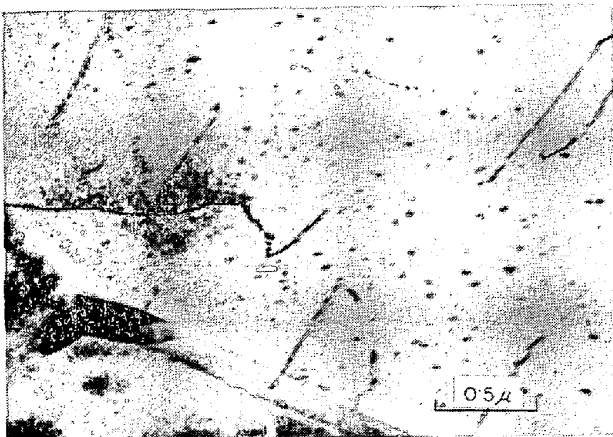


Photo. 9. Lined-up and coarse dispersed V_4C_3 precipitates in as-rolled 5C·10V.

析出した V_4C_3 (Photo. 6) や細かく分散した V_4C_3 (Photo. 7) が観察された³⁶⁾のに対し、過飽和度の不足する 5C·10V では主として転位上への析出らしいコントラスト(Photo. 8)を得たのみであった。さらにPhoto. 6では析出粒子は変態点の高い 5C·20V のほうがはる

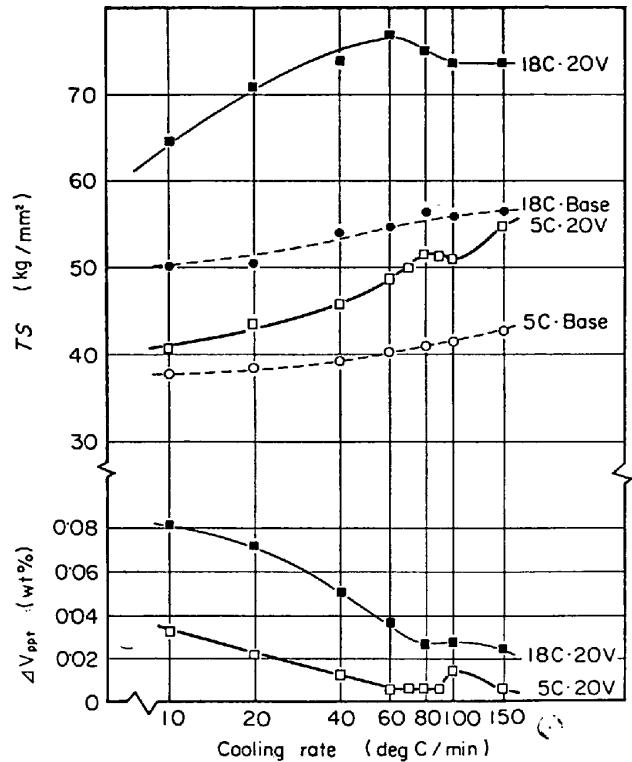


Fig. 8. Cooling rate dependence of tensile strength and amount of V precipitates in 18C·20V and 5C·20V.

かに粗く、過時効の様相を示し、Fig. 7におけるC含量による差をよく説明する。Photo. 9は 5C·10V における列状析出した V_4C_3 の唯一の写真で、その列もこの結晶粒で最後に γ から変態したと考えられる α 粒とセメントタイトとの粒界近くに存在し、分散している V_4C_3 粒子も粗大化している。前述のように 18C·5V でも列状の析出物は見い出されなかつた。

以上のようなV添加の非調質鋼における析出硬化の特異性は、ひとことでは、NbCに比べて相当に高い V_4C_3 の溶解度のゆえとすることができよう。このFe-V-C系の特色は次に述べる実験でもよく現われている。上述の熱延材に関する諸結果では合金添加量が多いほど炭化物としての析出量も多かつたが、以下の実験は同一材料で冷却速度を変えて析出量と強度上昇の関係を調べたものである。Fe-V-C系の γ からの冷却材の強度には著しい冷却速度依存性があるが³⁶⁾、Fig. 8は前述の 18C·20V と 5C·20V およびそれぞれの Base 鋼を 1050°C 1 hrの溶体化のち、速度を変えて室温まで等速冷却したときの強度および析出V量の冷却速度依存性を示す。この図の各点の組織は Photo. 10 に示すように冷却速度の変化に応じてフェライト・パーライト組織からフェライト・ベイナイト組織に連続的に変化している。強度の評価には結晶粒度依存性の少ない抗張力 (TS) をえ

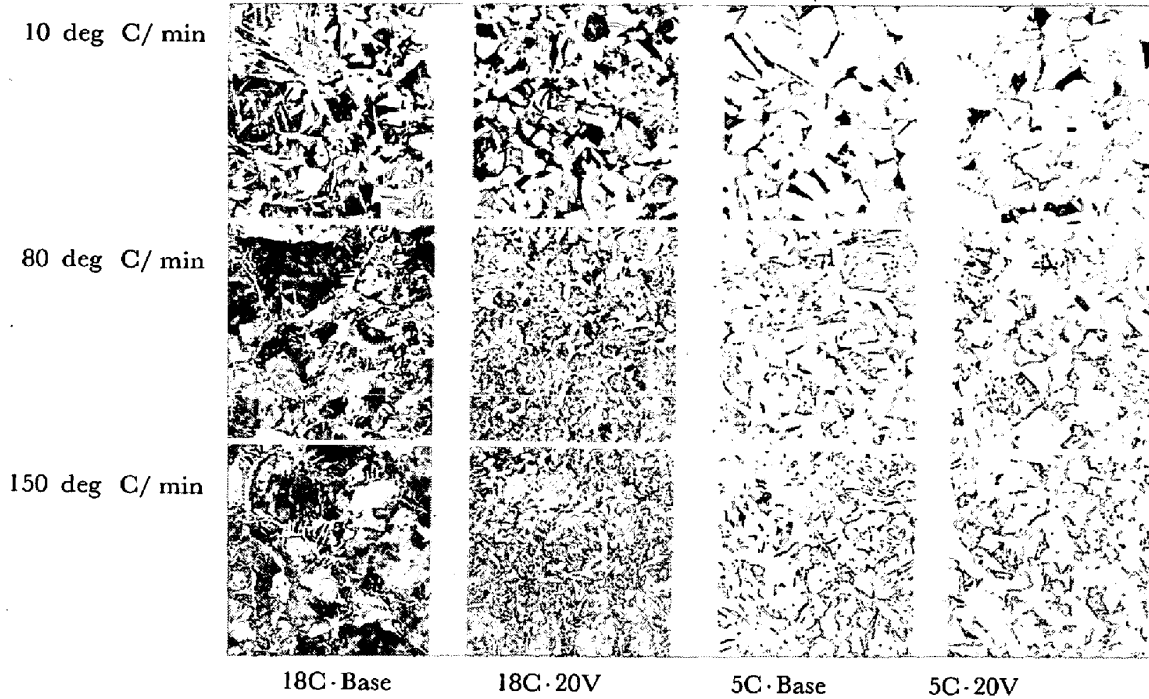


Photo. 10. Structures of 18C·Base, 18C·20V, 5C·Base and 5C·20V continuous cooled from 1050°C. $\times 100$ (2/3)

らんだ¹²⁾³⁰⁾. 強度の極大を示す冷却速度は 18C·20V では 50 deg·C/min に現われるが, 5C·20V では急冷側に移動して 80 deg·C/min に現われている. 組織による強度変化の効果を一応消去した形にした 0.2% の V 添加のみによる強度上昇, $\Delta T S$, とこのときの析出 V 量 ΔV_{ppt} の関係を示したのが Fig. 9 である. この図から 18C·20V は 5C·20V よりも析出量も多く, 同じ析出量でも強度上昇ははるかに大きいことがわかる. また同図で, 18C·20V には析出量の増大が強度の上昇と結びついている段階はつきり存在するのに対して, 5C·20V ではこの部分は明りようでなく一般的な傾向は右下がりである. 以上の諸傾向はいずれも熱延材の議論と同様に主とし C 量の差による γ/α 変態温度の差で説明できる. この場合の特徴は, 低 C 化による γ/α 変態温度の上昇が変態点通過後に析出を開始する V_4C_3 の析出サイトの消滅をはやめることと析出可能温度域を高温側に拡げることを通じて, V_4C_3 粒子の過時効の出現をより急冷側に移動させることである. すなわちこの場合には同一材においても冷却速度が遅くなるにつれて析出の進行が硬化の増大から過時効に転じ, この過程で強度上昇の極大が生ずると解釈できる. 同様な冷却材における強度の冷却速度依存性の変化は添加 Mn 量によつて A_{r3} 温度を変化させた極低 C 高 Nb 系でも見い出されている²⁵⁾.

主として VN の析出硬化を利用した鋼に Bethlehem

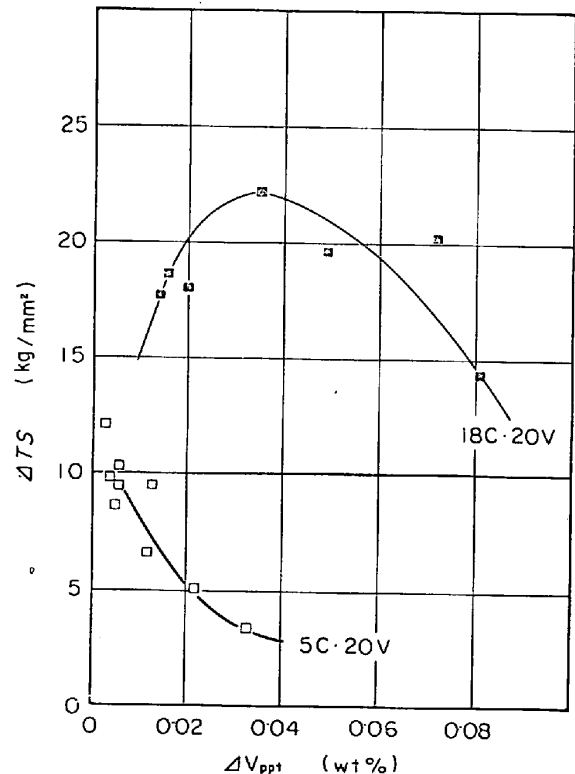


Fig. 9. Effect of amount of V precipitates on strengthening in 18C·20V and 5C·20V continuously cooled from 1050°C.

Steel Co. の「V-Steel」がある³¹⁾. この鋼の析出 V の大部分は窒化物でありながら³¹⁾³²⁾, 0.06% から 0.16% へ

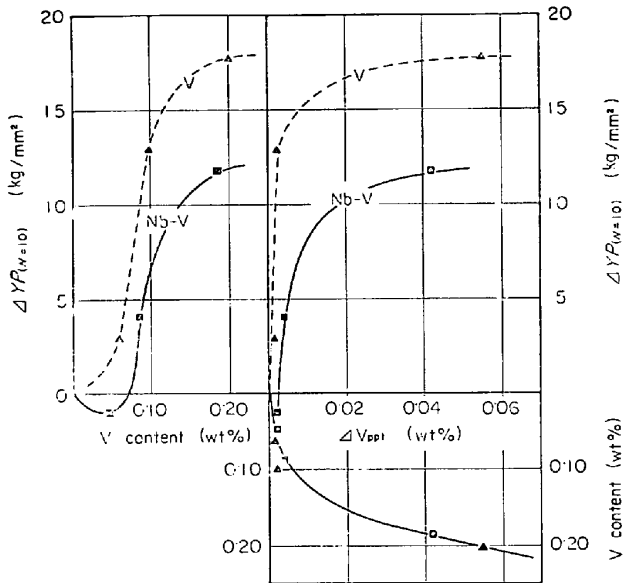


Fig. 10. Effect of V addition and amount of V precipitates on strengthening of as-rolled 0.18%C-steels with/without 0.05%Nb.

のCの増量が同じα結晶粒度で比較しても降伏強度を高めるといふ事実²⁷⁾は析出硬化を利用する非調質鋼においてはγ/α変態温度が重要な役割を果たすとする上述の議論を強く裏づけるものである。

3.3 Nb・V 複合添加の効果

0.18%C 複合添加系熱延材の代表として、18C・5Nbを基準にしてこれにVを添加していったときの、添加V量、強度上昇およびΔV_{ppt}の相互の関係をV単独添加系と比較して示したのがFig. 10である。この図で縦軸の強度上昇、ΔYP_(N=10)は、複合系ではそのYP_(N=10)と18C・5NbのYP_(N=10)との差*、V単独系については18C・Baseとの差である。この図からまず第1に前述した複合添加系での添加V量変化による強度上昇はV単独添加系の強度上昇に及ばないといういわゆるマイナスの複合効果が直ちに読みとれる。それに対して析出V量、ΔV_{ppt}には複合系と単独系の間にほとんど差が認められない。そのため析出量あたりの強度上昇は複合系では単独系より小さくなっている。これは複合系では、Fig. 2からわかるように変態直後のαの中で十分に高い過飽和度を持つゆえに微細に優先析出したNbCを核として、この上に同型のV₄C₃が析出してNbCによる析出硬化分を減殺してしまう、と考えると一応矛盾なく説明できる。そしてこの仮説は18C・5Nb5Vの強度が18C・5Nb

より低くなっている事実も十分に説明しうる。さらにこの仮説は先にFig. 3で18C・20Vの点だけが曲線から相当下の点にずれていた事実の評価にも好都合である。すなわちFig. 3でこの18C・20Vと同程度の4ppt(原子%)を示した材料はいずれもNb・V複合添加系であることを考え合わせると、0.2%程度の比較的多量のVを含む場合には、複合系では微細に優先析出したNbCの上にV₄C₃が析出してNbCによる析出硬化分が全く失われてしまったと考えても、その析出物はV単独添加系よりも細かく分散し析出粒子の過時効の程度は少ない状態にあると考えられる。前掲の複合系18C・5Nb20Vの析出物(Photo. 2)とV単独系18C・20Vの析出物(Photo. 6(a)および7)を比較してもこの説明との矛盾は生じない。

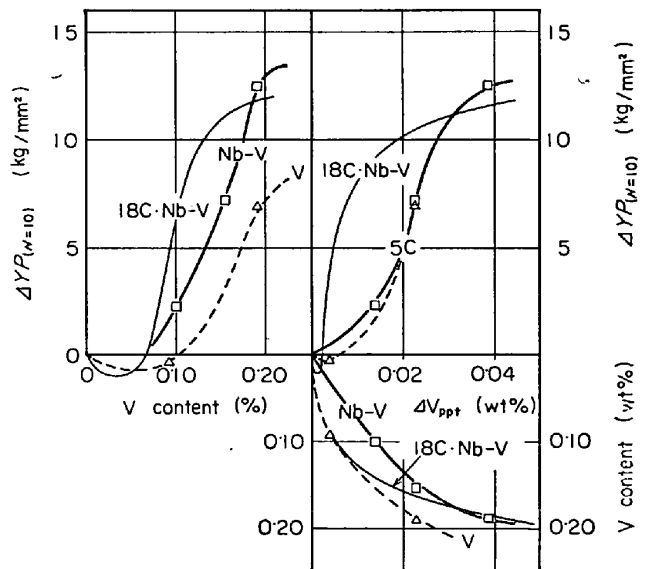


Fig. 11. Effect of V addition and amount of V precipitates on strengthening of as-rolled 0.05%C-steels with/without 0.05%Nb.

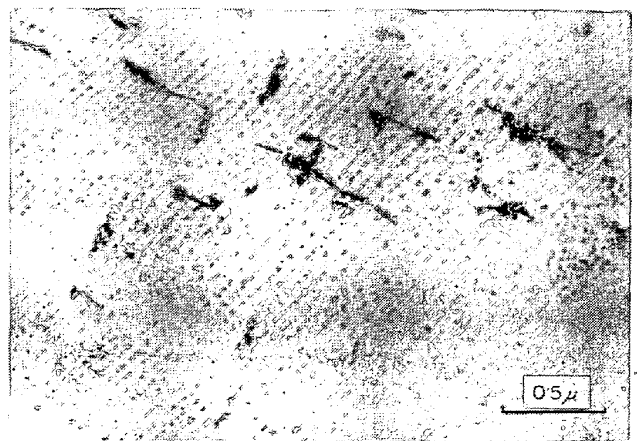


Photo. 11. Lines of fine carbides in as-rolled 5C・5Nb10V.

* 0.05%以下の微量のNbを添加した場合に熱延材の強度は添加量のわずかな変動によつて大きく変化する(Fig. 6)。Fig. 10および11中の各材料について、Table 1の分析結果とFig. 6を用いてそれぞれNb量の0.05%からのずれによるYP_(N=10)の変動を求めたところ、その補正量はたかだか±0.4kg/mm²であつたので、これらの図には生のYP_(N=10)からの値を採用した。

ところが 0.05% C 複合添加系になると事情は大分異なる。Fig. 11 には 5C・Base および 5C・5Nb に V を添加した場合の前掲諸量*の変化の様子を 0.18% C 系の場合と比較したものである。この図からまず前述の強度における複合効果はこの 0.05% C 系ではプラスになっていることが直ちにわかる。第 2 に析出 V 量も複合系のほうが多い。しかし第 3 として析出 V 量あたりの強度上昇は複合系と単独系でほぼ等しくなっていることがわかる。

この複合添加系熱延材 5C・5Nb10V の析出物の状況を Photo. 11 に示す。同量の V を含む単独添加系 5C・10V 中には析出物はほとんどなく (Photo. 8), まれに見い出される析出物も粗かつた (Photo. 9) のに対して複合系 5C・5Nb10V では列状の微細な析出物が α 粒内のいたるところに見い出された。すなわち 0.05% C 系に現われる強度におけるプラスの複合効果は、低 C 材であることに基づく高い γ/α 変態温度にもかかわらず、より析出しやすい NbC によつて V_4C_3 が細かく析出するサイトが保存されるためであるといふことができる。上記の析出物の分布の差にもかかわらず析出 V 量あたりの強度上昇が単独系と複合系で差がないのは、0.05% C 複合系でも V_4C_3 の析出サイトの少なくとも一部は 0.18% C 系と同じく優先析出した微細な NbC であり、この場合も V_4C_3 の析出により NbC の析出硬化は相当減殺されているためと考えてよいであろう。

最後に 0.05% C 系熱延材を α 域で焼もどしたときに現われる複合効果を Fig. 12 に示す。ここでは複合添加系として 5C・5Nb20V をえらび、その焼もどし時のビ

ッカース硬度 (Hv) の変化を加成性を仮定して 5C・Base 5C・5Nb および 5C・20V の Hv の変化から合成した値と比較した。700°C 以下の焼もどし温度で得られる Hv のプラスの複合効果は右側の図における 5C・5Nb20V と 5C・20V の焼もどし時の析出 V 量の差とよく対応している。熱延材の焼もどしにあつては α 地への新しい析出サイトの導入の可能性はほとんど考えられないので、 V_4C_3 (および NbC) の追加析出のサイトとしてはほとんどが既存の析出物ないしはこれらによつて捕捉されていた転位と考えられる。それゆへ Fig. 12 に示す焼もどし材での複合効果の原因は今まで議論してきた熱延材における複合効果と同質のものと考えてよいであろう。さらにこの図では 0.2% の V を含む系では熱延材の焼もどしによつて明らかな強度上昇が認められるが、ここでも析出量の増大が強度上昇と明らかに結びついている例が現われていることをつけ加えておく。

4. 総 括

C 量を 0.18% および 0.05% の C 水準に変えた真空溶解材からの 7 mm 厚熱延材について、Nb および V 添加による強度変化を調べた。この結果を「この系の強度上昇は冷却時に α 地に整合して (coherent) 析出した NbC および V_4C_3 などによる析出硬化による」という前提に基づいて、主として炭化物の分離分析、電顕による析出物の観察および鋼中の炭化物の溶解度に関する既知の諸結果を用いて評価し、以下のことを明らかにした。

(1) Nb 単独添加の効果

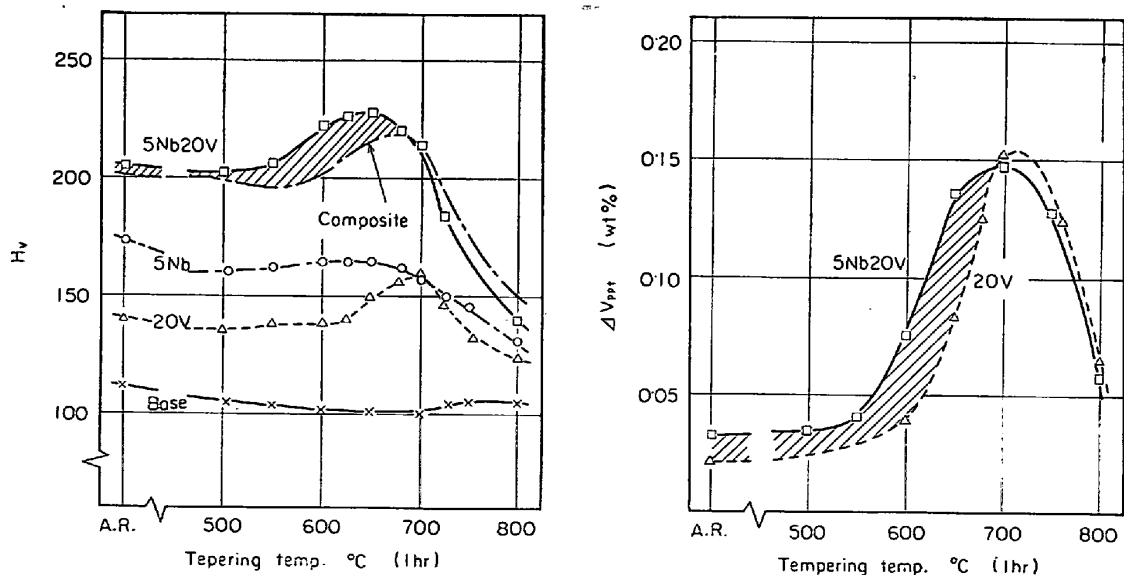


Fig. 12. Effect of Nb addition on (a) hardness and (b) amount of V precipitates in hot rolled and tempered 0.05% C-steels.

(i) 添加量あたりの強度上昇はV添加の場合よりはるかに大きい。この理由は α 中のNbCの溶解度は V_4C_3 よりはるかに小さく、NbCが α 地に細かく析出するからである。

(ii) 0.18% C系でも0.05% C系でもこの強度上昇は0.05%のNb添加で飽和する。この理由は、0.18% C系では均熱時に γ に固溶しうるNb量がほぼこの添加量で飽和するためであり、この均熱温度で0.10%のNbまで固溶しうる0.05% C系では高Nb化にとまぬい主として熱延中に γ 中で析出するNbCが増大しこれが析出硬化と無縁となるからである。

(iii) 低C化は冷却時の α 地への析出Nb量をふやし列状に析出するNbC粒子も大きくする。この理由は低C化が A_1 温度を上昇させることによりNbC析出を可能にする温度域を高温側で広げ、NbC粒子の粗大化すなわち過時効状態をもたらすからである。そのため添加量あたりの強度上昇の程度はC量にはほとんどよらなくなる。

(2) V単独添加の効果

(i) V添加量あたりの強度上昇はNb添加の場合よりはるかに小さい。この理由は主として α 中の V_4C_3 の比較的大きい溶解度による。したがって熱延材における添加量あたりの析出量は高V材ほど高くなるが、その場合でもNbの場合より相当低い。

(ii) 0.18% C系でも0.05% C系でもこの強度上昇はV添加量とともに増大し、少なくとも0.2%添加までは飽和しない。この理由は γ 中の V_4C_3 の高い溶解度による。

(iii) 低C化は冷却時の析出V量も列状析出も減少させる。この理由は低C化による A_1 温度の上昇と V_4C_3 の高い溶解度が結びついたためである。そのため低C低V材では A_1 温度直下で平衡析出開始温度にも達せず、変態によって導入される析出サイトの消滅が進行し、列状析出は極度に少なくなり、分散状析出物も数が少なくなるとともに粗大化する。これらの現象と軌を一にして0.05% C系での強度上昇は0.18% C系より小さくなる。

(3) NbV複合添加の効果

(i) 0.18% C複合添加系での強度上昇は各単独添加系での強度上昇分の和に達しないが、0.05% C複合添加系での強度上昇は各単独添加系での上昇分の和より大きくなる。

(ii) 同量のNbを含む単独添加系と複合添加系の α 中での析出Nb量にはほとんど差はない。同量のVを含む単独添加系と複合添加系の析出V量を比較すると、

0.18% C系ではほとんど差はないが、0.05% C系では複合添加系のほうが多い。

(iii) 同量のVを含む単独添加系と複合添加系の α 中での炭化物の析出状態を比べると、複合系のほうがはるかに細かく主として列状析出であるに対して、V単独系では粗い列状析出とかなり均一に分散した粗い析出となる。

これらの理由は α 中できわめて小さい溶解度しか持たないNbCが変態直後の α 中に微細に優先析出し、これらのNbCおよびこれらのNbCによつて捕捉され消滅をまぬがれた析出サイトの上に V_4C_3 が析出するためである。すなわち γ/α 変態温度が低く初析 α 中で V_4C_3 が析出しやすい0.18% C系では主として優先析出したNbCの上に V_4C_3 が析出してNbCによる析出硬化分を減殺するが、変態温度が高く変態直後の初析 α 中で V_4C_3 の析出しにくい0.05% C系では主として優先析出したNbCによつて保存された析出サイトの上に V_4C_3 が析出しV単独系以上の V_4C_3 析出と析出硬化が生ずる。

(4) 析出量と強度上昇

(i) NbまたはVの添加量のみが異なつてその他はすべて同じ条件で製造された熱延材、多量の未析出Vを含む熱延材の A_1 温度以下での焼もどし材および同一成分で冷却速度だけを変えた一群の γ からの冷却材では、分離分析された析出Nb量または析出V量の増加とともに強度が上昇する領域が存在する。

(ii) 分離分析された限りでの析出物体積分率あたりの強度上昇は0.05% C系では V_4C_3 析出の場合よりNbC析出の場合の方が大きい。この現象の少なくとも一部は上述の V_4C_3 析出における特異性から容易に説明できる。

(iii) 熱延材にあつてはNbまたはV添加量の増加、同一材料の γ からの冷却材にあつては冷却速度の減少とともに α 中析出のNb量またはV量は増加するが、析出量あたりの強度上昇は小さくなり、 γ からの冷却材では強度上昇が一定の冷却速度で極大を示し、それより徐冷側で低下しはじめる。この現象は析出粒子の粗大化による過時効要素の増大による。

5. 結 言

以上の諸結果は、全体の議論の中には若干実験的証明の不十分な点はあるが、目的に対して適切に選択された試験材、実験手段、結果の評価上の注意を組み合わせれば、析出物の分離定量結果と材料の析出強化挙動に関して一定の首尾一貫した議論が可能となることを示す。す

なわち、試験材は同一の成分で処理を連続的に変えたものであるとか、成分は少々変わつても処理が同じであつて、お互に組織が大きく変わらないもの同志を比較することが必要である。析出物の抽出分離にあつても微細な析出物をできるだけ多く集める努力をすべきで、微細なものが多くとればとれるほど、とくに全析出量が少ないときほどそれだけ効果的に、その結果を用いて得られる情報は真の認識に近づくわけである。析出物の定量結果の評価にあつて、電顕による鋼中の析出物および抽出残さの直接観察は欠くことができない。本研究においては：

1. 材料はいずれも真空溶解材であるので、抽出残さ中の Nb および V はすべて NbC および V_4C_3 、またはこれらの混合析出物と考えることができた。(しかしこうして得られた諸結果は N の効果さえ考慮に入れば大気溶解の材料へも適用できるはずである。)

2. いずれも組織は主としてフェライト・パーライト組織で、しかも図上で変化の傾向を見るにあつて、異質の系ないし処理材を、すなわちたとえば、熱延材と γ からの等速冷却材、0.18% C 系と 0.05% C 系とを一本の線で結ぶようなことはしていない。

3. いくつかの系の特徴の比較にあつては、同系の数点を結ぶ傾向的な曲線が得られ、これらの間に有意差が認められたときに議論を限つている。という注意をはらつている。

実験結果相互の関係を議論するにあつては上記のような努力と既知の関連知識を意識的に運用したおかげでわれわれは非調質析出硬化型材料における強化作用について、個々の結果を矛盾なく説明できる一連の系統的知識を得ることができた。それゆえ、われわれの採用してきた析出物の定量結果はその結果の評価法も含めると、強化に効く析出量の指標として十分に有用なものであつたと考えている。

終わりに本研究にあたり懇切な助言をいただいた青木宏一博士ならびに長島晋一博士に深く感謝の意を表わすとともに、析出物の分離定量にあたり強力な支援をいただいた田口勇氏ならびに共同研究者の皆様に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) W. B. MORRISON and J. H. WOODHEAD: J. Iron Steel Inst., 201 (1963) 1, p. 43~46
- 2) F. De KAZINCZY, A. AXNAS, and P. PACHLEITNER: Jernkont. Ann., 147 (1963) 4, p. 408~433
- 3) 谷野, 西田, 大岡, 吉川: 日本金属学会誌, 29 (1965) 7, p. 734~741
- 4) W. B. MORRISON: J. Iron Steel Inst., 201 (1963) 4, p. 317~325
- 5) M. TANINO and K. AOKI: Trans. ISIJ, 8 (1968) 5, p. 337~345
- 6) M. TANINO, H. G. SUZUKI, and K. AOKI: Trans. Japan Inst. Metals, 9 (1968) Suppl. p. 393~398
- 7) R. G. BAKER and J. NUTTING: Iron Steel Inst. Spec. Rep., No 64 (1959), p. 1~22
- 8) A. KELLY and R. B. NICHOLSON: Progr. Material Sci., 10 (1961) 3, p. 149~178
- 9) 成田: 鉄と鋼, 52 (1967) 7, p. 1098~1147
- 10) C. A. BEISER: Amer. Soc. Metals Preprint, No 138 (1959), p. 1~24
- 11) P. BROZZO, V. BERRUTI, S. Di BARTOLO, and S. MICHLUCCI: Rev. Metall., 61 (1964) 5, p. 475~491
- 12) J. J. IRANI, D. BURTON, D. JONES, and A. B. ROTHWELL: Iron Steel Inst. Spec. Rep., No 104 (1967), p. 110~122
- 13) 神森, 田口, 小野: 日本金属学会, 1967年4月(東京)講演
- 14) 神森, 田口, 小野: 日本金属学会, 1969年4月(東京)講演
- 15) 神森, 田口, 鈴木, 小野: 日本金属学会誌, 32 (1968) 7, p. 629~634
- 16) D. R. BELL and G. P. CONTRACTOR: 鉄と鋼, 52 (1966) 1, p. 42~54
- 17) 田中: 鉄と鋼, 53 (1967) 14, p. 1586~1604
- 18) 盛, 時実, 中島, 佐伯: 鉄と鋼, 51 (1965) 11, p. 2031~2033
- 19) 成田: 日本金属学会, 1965年10月(福岡)講演
- 20) H. SEKINE, T. INOUE, and M. OGASAWARA: Trans. ISIJ, 8 (1968) 2, p. 101~102
- 21) R. KIEFFER and F. BENESOVSKY: Hartstoffe (1963), p. 210~212 [Springer-Verlag]
- 22) A. HULTGREN: Trans. Amer. Soc. Metals, 39 (1947), p. 915~1005
- 23) W. E. DUCKWORTH: Iron Steel (U.K.), 37 (1964) 13, p. 585~588
- 24) W. E. DUCKWORTH, R. PHILLIPS, and J. A. CHAPMAN: J. Iron Steel Inst., 203 (1965) 11, p. 1108~1114
- 25) J. M. GRAY and R.B.G. YEO: Trans. Amer. Soc. Metals, 61 (1968) 2, p. 255~269
- 26) 関根, 丸山, 青木: 鉄と鋼, 55 (1969) 3, S 529
- 27) K. J. IRVINE, F. B. PICKERING, and T. GLADMAN: J. Iron Steel Inst., 205 (1967) 2, p. 161~182
- 28) 関根, 沢谷, 島田, 青木: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, S 457
- 29) 今井, 庄野: 鉄と鋼, 54 (1968) 13, p. 1343~1352
- 30) F. B. PICKERING and T. GLADMAN: Iron Steel Inst. Spec. Rep., No 81. (1963), p. 10~20

- 31) E. T. STEPHENSON, G. H. KARCHNER, and P. STARK: Trans Amer. Soc. Metals, 57 (1964) 3, p. 208~219
- 32) W. E. DUCKWORTH: Brit. Iron Steel Res. Assoc. Rep., MG/81/63 (1964)
- 33) F. WEVER, A. ROSE, and H. EGGERS: Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch., 18 (1936), p. 239~246
- 34) 関根, 谷野, 田口: 鉄と鋼, 55 (1969) 3, S 369
- 35) 谷野, 鈴木, 青木: 製鉄研究, No 266 (1966) 掲載予定
- 36) 青木: 鉄鋼基礎共同研究会, 微量元素部会 Nb 分科会共同研究報告書 (1967) III-2,
- 37) P. STARK, B. L. AVERBACH, and M. COHEN: Acta Met., 6 (1958) 3, p. 149~155

Appendix I

鋼中 Nb 炭化物抽出分離定量結果の評価

0.05% 以上の Nb を含む 0.18% C 系熱延材中には Photo. 3 に示すような 1000Å に達する巨大な NbC と Photo. 2 に示すような微細な析出物が存在する。後者は α 中に核生成し成長した強化の主因となる析出物であると考えられるのに対し、前者は主として均熱時にも γ に未溶解だった NbC で強化とは一応独立なものと考えられる。析出物の定量結果と強度上昇の関連を検討するためにはこの両者は分離して定量されなければならない。

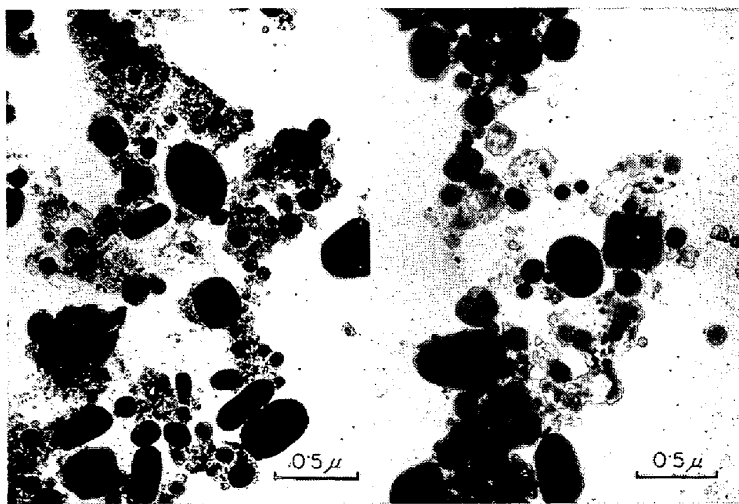
全 NbC の抽出分離には冷 HCl 法を用いたが、Photo. 3 に示すような巨大な NbC は α 地とは不整合であり、Photo. 2 に示すような微細な析出物は少なくとも部分的には整合であるならば後者は地鉄溶解用に用いた酸よりも強い酸によつて溶ける可能性があるとして、この冷 HCl 法で分離抽出した残さを 2.3.1 章で述べた酒石酸および H_2SO_4 を含む HNO_3 溶液で処理してみた。18C.5Nb 熱延材における冷 HCl 不溶残さおよびその HNO_3 不溶残さの電顕写真を Photo. 12 に示す。HCl

溶残さ (Photo. 12(a)) 中には、20Å 以下の細かい析出物やこれらの凝集したものと、1000Å 程度の巨大な析出物が見い出される。すなわちこの 18C.5Nb 熱延材の薄膜による電顕観察では Photo. 3 のような析出物は確認できなかつたが冷 HCl 分離によつてはこの程度の析出物の少なくとも一部は捕集しえたことがわかる。この HCl 処理残さ中の HNO_3 不溶部分 (Photo. 12(b)) には上記の微細な析出物は消失し、1000Å 程度の粗大な析出物が残っている。

Fe-Nb-C 系では Fig. 2 からわかるように、本研究の 0.18% C 系 Nb 鋼では γ -相中でも NbC は過飽和になりうるので、熱延中あるいは冷却中に γ 中で核発生し成長する NbC も存在しうる。これらの NbC が存在する場合にはその成因から考えてその大きさは小さいが析出硬化には無効と考えられる。こういう小さい γ 中でも存在した析出物は HNO_3 処理では可溶部分に入るか不溶部分として残さ中に残るかは析出物の分離定量結果と強度上昇との関連を検討する上で重大な問題である。そこで意識的に γ 中析出を進行させた系について上記の分離法を適用してみた。

Table 1 に示した材料中から 0.05% の Nb を含む 3 種の 0.18% C 系材料をえらび、これらを 1200°C および 1050°C で γ 化したのちいろいろな速度で室温まで等速冷却して、これらの冷却材中の冷 HCl 不溶 Nb (Nb insol in HCl) と冷 HCl 処理残さ中の HNO_3 不溶 Nb (Nb insol in HNO_3) とを定量した。結果を Fig. 13 に示す。同図には各材料の熱延まま (A.R.) における Nb insol in HCl および Nb insol in HNO_3 も示した。図中の点線は既報の γ 中 NbC の平衡溶解度積¹⁸⁾と Table 1 の分析結果から計算した各 γ 化温度での平衡時に NbC として存在しうる Nb 量である*。これらの点線と黒くぬりつぶした Nb insol in HNO_3 の高さとは 1200°C および 1050°C の両方でそれぞれよく一致する。

ここで 1050°C という温度は均熱の 1200°C より低いので、この温度からの冷却材中には Photo. 3 に示した巨大な NbC のほかに熱延材の α 地に析出して 1050°C の γ 中でも未溶解だった NbC や 1050°C での保持中に析出した NbC があり、このうちの相当部分は相当細かい NbC であろうと予測される。Photo. 12 と同じ 18C.5Nb を 1050°C から 80 deg. C/min で冷却した材料から分離した HCl 不溶および HNO_3 不溶 NbC を Photo. 13 に示す。 HNO_3 不溶の Photo. 13 (b) 中には熱延材からの HNO_3 不溶 NbC (Photo. 12 (b)) 中にはほとんど認められなかつた 50~100Å 程度の NbC が存在し、大きさ自身としては Photo. 13 (a) 中の微細な NbC との有意差は認め難い。すなわちこれらも 1050°C の γ 中で存在した NbC であろうと考えられる。さらに 1050°C 保持材中の



(a) Coarse and fine NbC insol in HCl (b) Coarse NbC insol in HNO_3

Photo. 12. Precipitates extracted from as-rolled 18C.5Nb.

* 冷却材用の試片は熱延後の材料から切り出したので、熱延材中の Nb insol in HNO_3 が点線より高いのは熱延時の均熱が NbC の平衡量までの溶解には不十分であつたためと考えられる。

** この一致の程度が HNO_3 処理による Nb insol in HNO_3 の再現性の精度を示す。

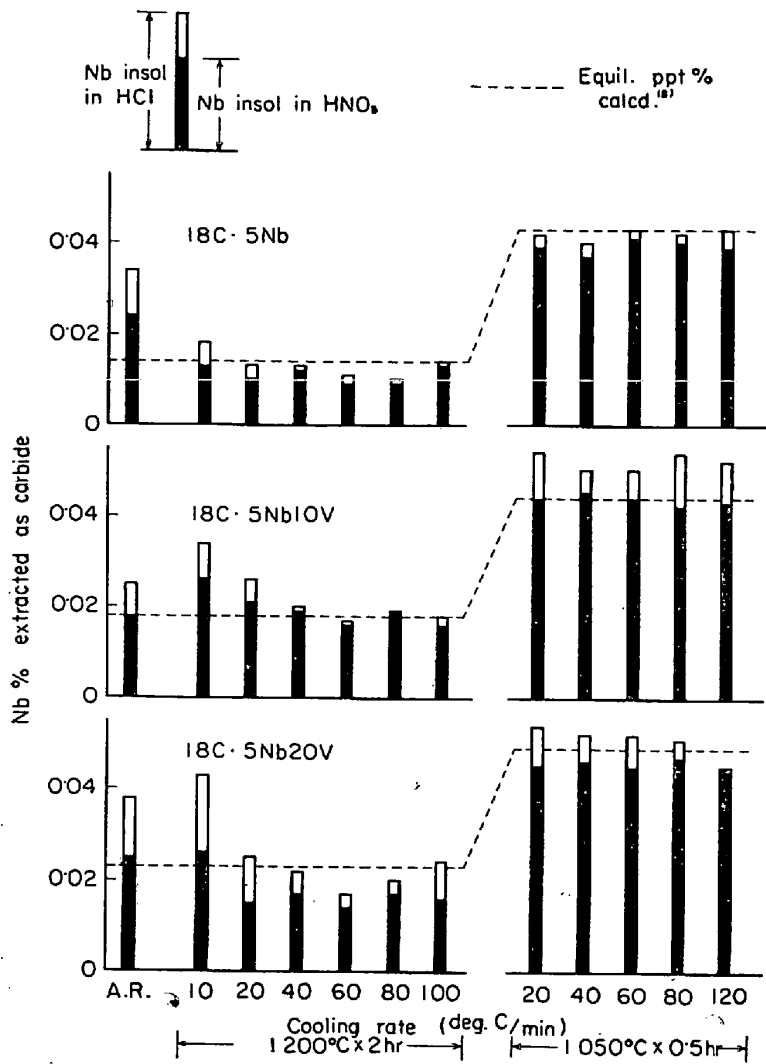
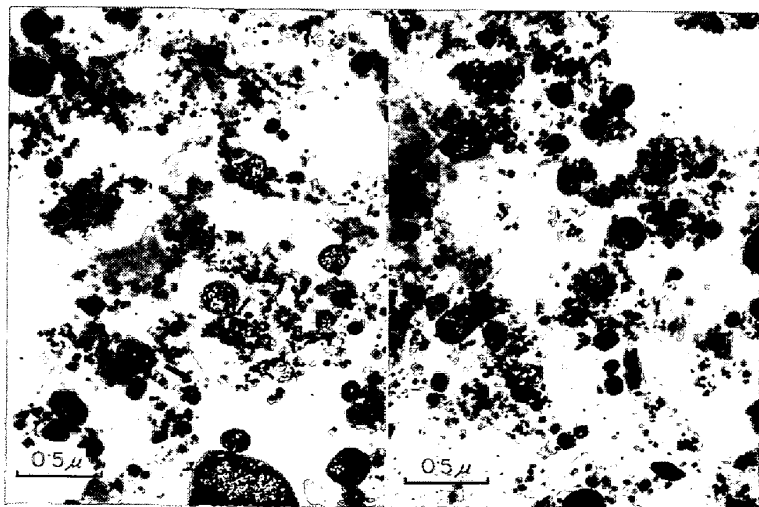


Fig. 13. Amounts of precipitates extracted from 0.18% C-Nb-steels cooled at various cooling rates from two austenitizing temperatures.



(a) NbC insol in HCl (b) NbC insol in HNO₃
Photo. 13. Precipitates extracted from 18C-5Nb cooled at 80 deg C/min from 1050°C.

HNO₃ 不溶 NbC はいずれも熱延材中の HCl 不溶 NbC より多いことから、これらの微細 NbCの一部は 1050°C の γ 中で核発生・成長したものである可能性が大きい。

以上の結果を総合すると、含 Nb 鋼中の炭化物の分離抽出にあつては、γ 中で析出した NbC は相当微細なものであつても HNO₃ 不溶部分に入ることがわかる。いかえると、以上の結果からは相当の確からしさをもつて、α 中で析出し部分的にでも地との整合性を持つ NbC は冷 HCl には不溶であるが HNO₃ には可溶となると解釈してよいであろう。

0.05% C 系については、3.2 章で述べたように、とくに 0.10% の Nb を含む 5C-10Nb でも均熱時にはほとんど全量の Nb が γ 中に固溶しながら、抽出分離残さ中には多量の Nb insol in HNO₃ が存在しこれは熱延時の γ 中析出の NbC で析出硬化には無縁の NbC であると同定された (Table 4)。Photo. 14 にこの 5C-10Nb 熱延材から分離された HCl 不溶および HNO₃ 不溶 NbC の電顕写真を示す。先の Photo. 13 と同様に、この Photo. 14(b) にも γ 中で再析出したと考えられる細かい NbC が存在し、これらは Photo. 14(a) 中の α 中に析出したと考えられる微細な NbC との間に粒子の大きさの差は認められない。

以上の諸結果に基づき、本研究では、α 地に析出し、材料の強化に關与する析出 Nb 量として Nb insol in HCl-Nb insol in HNO₃

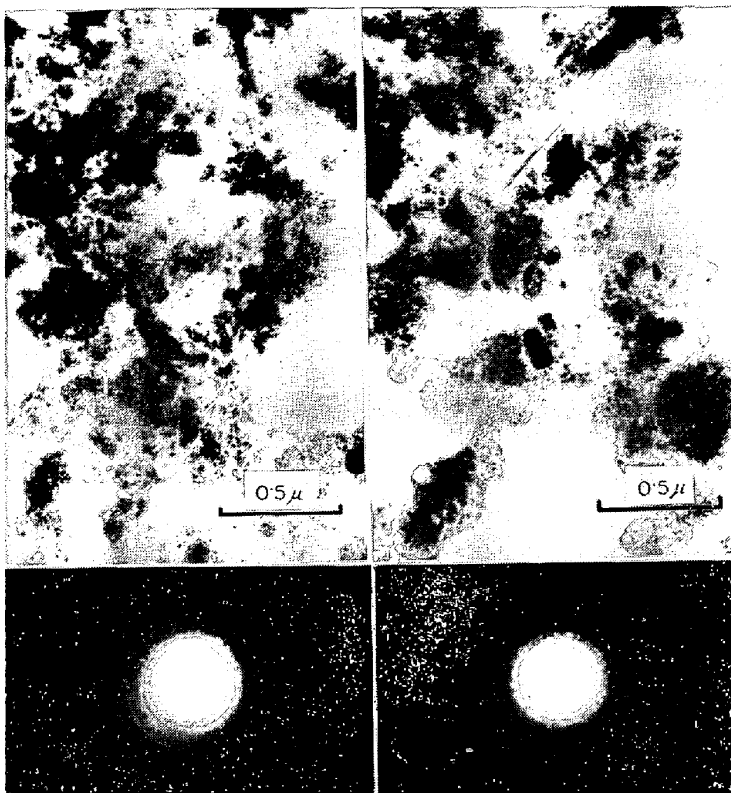
$$\equiv \Delta Nb_{ppt}$$

の値を採用した。このような同定には現在のところ理論的根拠もなく、また実験的確認についても不十分である。しかしこの種の非調質材にあつては、これらの NbC が析出した地とそれらが分離されたときの地が同一であるかどうかによつて、いかえるとそれらの NbC が分離されたときの地との間に部分的にでも整合性を持つていたかどうかによつて、いつたん HCl で分離された後でも表面状態に差が残り、より強い酸である HNO₃ との反応性にも差が残るといふことは十分ありうることと考えられる。さらにこうして得た ΔNb_{ppt} と強度上昇 $\Delta YP_{C=10}$ の関係を示す Fig. 3 および 5 で一般的に予測しうるようなやわらかな上昇曲線が得られていることは、上記の分離同定の可否に關して肯定的な事実のひとつと考えてよいであろう。

Appendix II

冷却時の NbC および V₄C₃ の析出 開始温度

このたびの熱延材のように比較的急冷されて



NbC insol in HCl

NbC insol in HNO₃

Photo. 14. Precipitates extracted from as-rolled 5C-10Nb.

いる場合には、多元系の合金元素の γ/α 両相への分配は、置換型元素については均等分配で、Cのような侵入型元素だけが Fe-C 系の平衡状態図通りの分配になるといわれ、HULTGRENはこの状態を真の平衡、オルソ平衡、に対してパラ平衡と呼んでいる²²⁾。本研究で扱ったような析出硬化型非調質鋼の α 中の NbC や V_4C_3 の析出反応はまさにこのパラ平衡濃度で α 中に固溶している Nb, V および C の反応と考えて大きな誤りはないと考えられる。

このような場合の α 中または γ 中で NbC または V_4C_3 が析出を開始しうる上限の温度はその他の添加元素の影響を無視すれば既知の Fe-C 状態図と α 中あるいは γ 中の NbC または V_4C_3 の溶解度積だけから求めることができる。Fig. 2 の NbC および V_4C_3 の溶解度曲線はこの方法で求めた析出開始温度曲線である。上記の熱力学的データとして採用した Fe-C 状態図¹⁷⁾、 γ 中の NbC の溶解度積¹⁹⁾、 γ 中の V_4C_3 の溶解度積¹⁹⁾ および α 中の V_4C_3 の溶解度積²⁰⁾ はそれぞれ本研究における 0.25% の Si および 1.2% の Mn 添加で変化しないと仮定した。

γ 中の NbC の溶解度積については多くの報告があるが、今回採用した値はそれらの平均的な値を示しているものである²⁹⁾。本研究の成分範囲では NbC は γ 一相中で真の平衡析出開始温度に達するので γ 中の溶解度曲線はこの値から求めた。NbC の α 中析出開始温度は、 α 中の NbC の溶解度積の実測がないので、 γ 中の溶解度曲線と A₃ 線の交点では近似的に自由度 1 であると仮定して、その温度から α 領域内に適当な勾配で曲線を引い

た。この α 中の溶解度曲線より上側の温度域の α 中には当然のこととして添加した Nb の全量 (Fig. 2 では 0.05%) が固溶していることになるが、低 Nb 系の場合に熱延中の γ 中での NbC の析出はほとんど無視しうるから、かえってこの曲線は熱延材の α 中の NbC 析出開始温度として用いることができる。こうして求めた Fig. 2 の NbC の析出開始温度曲線から均熱時に相当微量の Nb しか固溶しない系でもまた Ar₃ 温度の高い極低 C 系でも変態直後の初析 α 中で NbC については十分の過飽和度を持ちうるということがわかる。

V_4C_3 については、少なくとも本研究の成分範囲では γ 一相領域で析出の可能性は全くない。それゆえ Fig. 2 中の溶解度曲線はまさにパラ平衡析出開始温度曲線である。Fig. 2 の曲線を求めるのに用いた関係は：

γ 域については析出分離分析から求められた¹⁹⁾

$$\log [V\%]^4 [C\%]^3 = -29\,500/T + 24\cdot10$$

α 域については内部摩擦による固溶 C の定量から求められた²⁰⁾

$$\log [\%V]^{4/3} [C\%] = -9\,400/T + 5\cdot65$$

である。溶解度としては前者の方法では大きめに後者の方法では小さめに出る系統的誤差の方向や真の平衡時にはこの濃度域では V は γ 中に富化する³³⁾ことを考え合わせると、 $\alpha + \gamma$ 共存時の各相での析出開始温度の一致はきわめてよいというべきである。NbC に比べて比較的大きい固溶度を持つ V_4C_3 については、少なくとも本研究の成分範囲では、熱延のような急冷時には γ 中の V_4C_3 の析出は全く無視してよい。それゆえ Fig. 2 から、低 V 材ないしは Ar₃ 温度の高い低 C 材や徐冷材では変態直後の初析 α 中では V_4C_3 について飽和点に達しない場合さえ存在しうることがわかる。

討 論

【質問】 住友金属工業(株)中央技術研究所

邦武立郎・大谷泰夫・新見敬古・中山 剛

鋼に Nb や V を添加した場合の強度上昇と析出物の関連は、工業的にも重要かつ興味ある問題である。この問題の研究における難関は、強度にもつともいじりしい影響をおよぼすような微細析出物の定量的な分離分析の困難さにある。本研究は、この困難な問題にあえて挑戦をこころみられた結果であつて、示唆するところが多い。本報告に関連した、当所における含 V 鋼についての経験の一端を以下にのべ、参考に供したい。

炭(窒)化物の分離定量法

抽出分離法 当所においては、主として次の 2 つの方法を用いている。

(1) 6N 塩酸溶解法

本報告における方法と大差ない。

(2) 中性電解液一定電位電解法

試料 (通常 15 mm ϕ \times 70 mm) を支持棒にとりつけて、電解液*中で、CO₂ 雰囲気の中で、電解電位一

* クエン酸ナトリウム 50g, 臭化カリウム 10g, 沃化カリウム 6g, および硫酸ヒドラジン 10g を水 100ml に溶かし、ろ過して使用する。

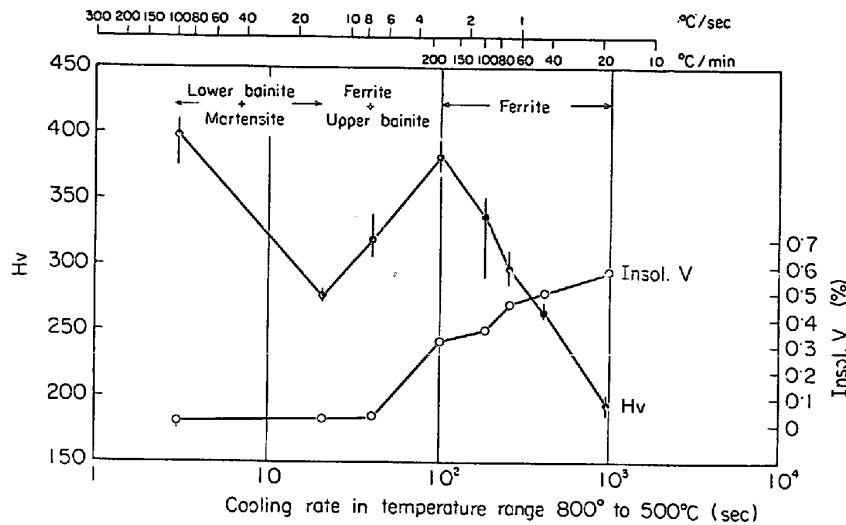


Fig. 1. Relation between cooling rate and hardness and insoluble V.

200mV (vs SHC) で電解をおこなう。pH=6 にコントロールする。電解後の試料を超音波洗浄して付着している残さを分離する。ろ過には、3紙(5種)と少量のろ紙パルプを用い、分離残さを水で洗浄する。

抽出残さ分析法 八幡の報告されている方法と同様である。ただし必要があるときは、Fe (オルソフェナントロリン吸光光度法) Mn (過硫酸アンモニウム酸化吸光光度法) の分析も行なう。

主として、焼入焼もどし鋼についての経験であるが、中性電解液電解法は、6N-HCl, 塩酸-塩化第二鉄-エチレングリコール電解法よりも高いバジウム抽出量を示す。この場合、VC とともに M_3C も抽出される。一方塩酸法は、VC のみの分離定量を可能にする。したがって塩酸法と中性電解液法の併用によつて、VC と Fe_3C の共存する場合のおおのこの分離定量が可能である。いうまでもなく、これらの方法によつて、比較的粗大な炭(窒)化物の分離定量は可能であるが、微細な析出物についても有効だと保証は全く得られていない。しかしながら、微細な炭(窒)化物の析出の場合について適用をこころみた結果および分析結果と強度の関連について以下にのべる。

含V鋼の連続冷却時の析出

真空溶解した Fe-0.77%V-0.14%C (N 0.006%) 鋼を、1150°C で溶体化後、室温まで種々の冷却速度で連続冷却した後、その硬度と冷却速度の関係を Fig. 1 に示した。800°C~500°C 冷却時間 20~10³ sec の冷却速度範囲において、10² sec (180°C/min) において、硬度ピークが観察される。この挙動は、予稿³⁴⁾の初析フェライトの微小硬度についての測定結果図1と類似している*。ただし、討論者らの0.7%V鋼の硬度ピークは、より大きい冷却速度側に位置している。これらの試料について塩酸法によつて分離定量した不溶性V量の分析結果を同じく Fig. 1 に示す。鋼に添加したVおよびC量から存在しうると考えられる炭化物量に比して、分離炭化物量の割合は、ピークよりもおそい冷却速度においてはかな

り高く、800~500°C 冷却時間 10³ sec (18°C/min) では鋼中のCがすべてVCとして存在するとしたとき*の炭化物量にほぼ等しくなっている。

討論者らは、これらのデータを次のように解釈している。すなわち塩酸法では、ある大きさ以上に達した炭化物だけを分離するのであつて、炭化物の析出量としては、ピーク硬度に相当するところで、ほぼ最大析出量に達しているのであろう。このように考えるとき、討論者らの結果も、予稿³⁴⁾の Fig. 2 もともに理解が困難なことではない。

本研究では、「定量結果(主として塩酸法による)は、硬化に効く析出物の量の指標として十分用いうるであろう」として、強度上昇と析出物の量の関係図 Fig. 3 を挙げている。おそらく原著者らもすでに気付いておられると考えるが、微細炭化物の定量における収率は、鋼によつて、その熱処理によつて異なるもので、その収率が常に一定であるとの保証がなければ、このような論議は危険であろう。更に、分離定量した炭化物量が、析出物の全量あるいは微細炭化物量と平行的に変化すると考えるにしても、分離定量される炭化物は、ある臨界大きさより大きいものであること、一方、強度に著しい影響をおよぼすのは微細炭化物であるという逆の関係にあることに常に注意しなければならないであろう。析出物量が強度支配のパラメーターとして重要な過時効以前の段階において、析出物はきわめて微細であつてその分離定量は容易でなく、分離定量が容易な過時効の段階においては、析出物量はあまり大きい意味をもたなくなつてしまふ。

いずれにしても、metallographic な方法と、分離定量法(その改善の余地はあろう)の両者の併用によつて慎重に追求してゆくことが、強度と析出物の関連の研究において重要であろう。

【回答】

γより冷却された Fe-0.77%V-0.14%C 系の Hv の極大が予稿³⁴⁾の Fe-0.2%V-0.15%C 系よりも急冷側に

* 供試鋼においては、C量に対してV量が過剰になつている。

* 全体としての硬度と、フェライトだけの微小硬度の差異はある。

存在するのは、初析 α 中の固溶 V 濃度が高く V_4C_3 の析出速度も高いため過時効がより急冷側で顕著になるためと考えられる。さらにこの程度の V 濃度ではむしろ Ar_3 温度は上昇しはじめる可能性もあり³³⁾、このことも過時効をより急冷側で起こしやすくなる。この場合の例が Fig. 9 の 18C・20V と 5C・20V の差であると考えている。

またこの種の冷却材において、Hv が極大を示す冷却速度の所では真の析出量は最大値に達しているのではないかというご意見に対しては異論がある。焼入れ焼もどし材はともかくとしても、この種の非調質材では強化に有効な NbC や V_4C_3 の析出は初析 α 中で γ/α 変態直後から進行しはじめるが、この γ/α 変態は Ar_3 温度から Ar_1 温度（または A_3 変態終了温度）までの温度領域で連続的に進行する。それゆえたとえ冷却中の Ar_1 温度直下の温度で考えてみると、 Ar_3 温度直下で変態した α 中の V_4C_3 はすでに過時効状態にまで成長しているのに対して、 Ar_1 温度直上で変態した α 中の V_4C_3 は大きさも小さく整合歪もまだ成長によつて増大しようという状況も存在する。すなわち冷却中にひとつの材料中で析出硬化の進行と過時効の進行とが平行して進むのである。急冷材には過時効粒子がほとんどなく析出量も少ないのに対し、徐冷材では過時効粒子が大部分で析出量も多くなるわけで、最大の Hv を示す冷却速度はこのふたつの傾向の間で主役が交代する冷却速度に相当すると考えられる。冷却中の炭化物析出は大体 500°C でほぼ停止するから³⁴⁾、Hv が最大となる冷却材中にもとくに Ar_1 温度直上で変態した α 粒内には、また少なくとも本研究の材料中ではパーライト中の α 中にも、相当の固溶 V が残っていてよいと考えている。いかえると、少なくとも有限の速度で冷却されるこの種の材料では、析出量が冷却速度に対して一定になる以前に過時効が主要な過程として現われてよいと考えている。この見解の実験的証拠としては、予稿の Fe-0.2%V-0.15%C 系で Hv 最大を示す 60 deg·C/min の冷却材をさらに A_1 温度以下の温度で焼もどすと二次硬化型の Hv の上昇が認められる³⁵⁾ことを挙げることができる。この Hv の上昇は固溶 V の析出の進行以外に解釈しようのないものである。同様な Hv 最大を示す冷却材の焼もどしによる一層の Hv の上昇は Fe-高Nb-極低C系でも認められている³⁶⁾

ただし α 中の溶解度が極度に小さい NbC の場合はともかくとして、ある程度大きい V_4C_3 については、とくに低 V 系で熱延過程を含まない γ からの冷却の場合に、冷却速度が小さくなるにつれて Ar_3 温度が上昇し、 Ar_3 温度直下の初析 α 中で V_4C_3 の析出に対して過飽和度が不足してくることが考えられる。このとき γ/α 変態によつて導入されると考えられる析出サイトは高温ゆえに次々と消滅していき、平衡論的ではなく反応速度論的の意味である速度より徐冷側で一時的な析出量の低下があるいは起こりうるかとも考えている。しかしこの場合も析出量はより徐冷側では再び上昇するので、析出量はその冷却速度で極大を示すが、最大値に到達するのではない。この冷却速度が Hv の極大を示す冷却速度と一定の関係にあることは十分考えることである。Fig. 8 に示すふたつの V 鋼の析出量の変化は Ar_3 温度の高い 0.05%

C 系で上記の議論に類似傾向を示すが、異なる成分系についても同様な極大が認められればさらに詳細に検討の予定である。

微細な析出物の定量における収率は、鋼によつて、またその熱処理によつて異なり、とくに強化に有効な析出物はきわめて微細で分離定量が困難であるというご意見には著者らも全く同意見である。それゆえ本研究でも、結言でまとめたように、全く異種の鋼や、異種の熱処理材を同一の図の上では比較しなかつたし、同系の鋼、同系の熱処理材間の比較にあつても数点を結ぶ傾向的な曲線がとれたときに議論を限つている。そして著者らもまた本研究での析出物の分離収率は決して 100% であるとは考えていないので、たとえば NbC の析出量あたりの強度上昇は何 kg/mm² というような、析出硬化の理論の検証までもあえてするような定量的表現は与えていない。しかし本研究ではとくに 0.18%C 系含 Nb 熱延材の一部では 150kV の電顕では見い出せなかつた微細な NbC が Photo. 12 (a) で示すように捕集できたこと、鋼中の析出物の状況や分離された析出物の大きさについては電顕観察を併用したことおよび定量結果の評価については上記の注意を守つたことなどにより首尾一貫した議論が可能となり一定の系統的知識を得ることができたことから、今回採用した析出物の分離定量結果は強化に効く析出物の指標として十分用いるものであつたと考えている。

以上の議論からもわかるように、この種の議論をさらに有効に、さらに定量的に進めようするためには、微細な析出物の分離収率を高めることと電子顕微鏡の解像力を高めることが決定的に重要と考えている。 V_4C_3 の定量に用いたエチレングリコール溶液による定電位電解法は少なくともこの種の非調質材については NbC の抽出分離についても冷 HCl 法よりも有効であることがわかつたので³⁷⁾、今後の鋼中 NbC の分離定量にはこの方法を採用する予定である。

さらに析出物の分離収率についていえば、これは当面溶質原子の定量によつてしか決定され難いものであるが微細な析出物が存在する場合には電気抵抗法にも³⁸⁾、内部摩擦法にも³⁷⁾その定量法としての用い方には問題があり、微細な析出物の化学組成も化学量論的關係からは相当ずれている可能性が大きいので³⁶⁾、当面は析出物が細かければ細かいほどその収率の絶対評価は困難になると考えられる。それゆえ分離収率の検討にあつては相当程度過時効状態の析出物を含むものから出発させることが好ましいと考えられる。

【質問】 富士製鉄中央研究所 中島 明

1. 鋼中の析出物を抽出分離し定量する際に、常に、大きな問題となるのは、析出硬化に寄与するような 100 Å 前後の微細析出物を、どこまで正確に分離定量できているかという点にある。鋼中の微細な析出物は、第一に抽出時に溶液中に溶解するおそれがあり、第二に、分析操作中に逃がしてしまうおそれがある。しかも、析出物の抽出定量法の妥当性は、多くの場合、相対的にしか評価することができない。さらに問題となるのは、析出硬化に寄与する微細な析出の量は、全析出量の一部であることが多いという点にある。

したがって、基本的には微細析出物の完全な抽出定量法の確立が強く望まれるが、本報告の著者は、最後に「定量結果はその結果の評価法も含めると、硬化に効く析出量の指標として十分有用であったと考えている」と述べておられるので、次の点につきご意見をうかがい、また私見を述べたい。

(1) いかなる理由により、指標として用いられると考えられるかご意見をうかがいたい。

(2) 現在の状態分析法には多くの問題があり完全ではないが、一応指標として用いられる私も推測している。その理由は次のとおりである。

A. 6N 冷塩酸抽出法による NbC を電子顕微鏡ならびに X 線により検討した結果 (Photo. 1 および Table 1) 100Å 前後の微細析出物が多量に抽出されている。

B. 分析の繰返し回数を増せば有意な差が出てくる。

C. 微細な析出物は抽出された後、凝集する可能性が考えられる。

2. Nb と V が共存した場合に、Fig. 1 によれば、Nb または V の単独添加による強化の和に相当する強度上昇が得られていない。しかし Fig. 3 によれば Nb と V が単独に添加されたときでも、複合的に添加されたときでも、析出物の体積%で強化現象を整理すると、同一の曲線上にくるようであり、統一的に解釈できるともみられる。Fig. 3 を算出した過程が不明りようであるので、次の点につきおうかがいたしたい。

(1) Nb とともに V を添加するとオーステナイト中に存在する粗大 NbC の量が増加するか。

(2) NbC と V_4C_3 は相互固溶すると考えているか。

(3) Fig. 1 において Nb と V の複合効果がマイナスにあらわれているのをどのように解釈しているか。

【回答】

1.

(1) 具体的には本報告の結言に示した通りである。予稿²⁴⁾についていえば、用紙の余裕がなくなつたので安易にまとめすぎた。以下に手稿から写し直して訂正させていただきます。「」内が省略された部分である：

一般には捕集され難い微細析出物の重量分率は析出量のごく小部分であることが多く、「全結果には大きく影響しない。それゆえ上記の諸注意や実験手段を併用したときの析出物の分離定量結果は硬化に効く析出物の量の指標として十分用いられるであろう。

(2) 著者らは X 線法による析出物の粒度についての検討はしていないが、冷 HCl 法によつて分離した残さ中には Photo. 12 (a)~14 (a) に示すように 20Å 程度の析出物も少なくともその一部は捕集しえている。またこれらの写真中にはご指摘のように微細な析出物が凝集しているのが見い出される。分析化学では常識とのことであるが、この凝集が微細な析出物の抽出分離効率を

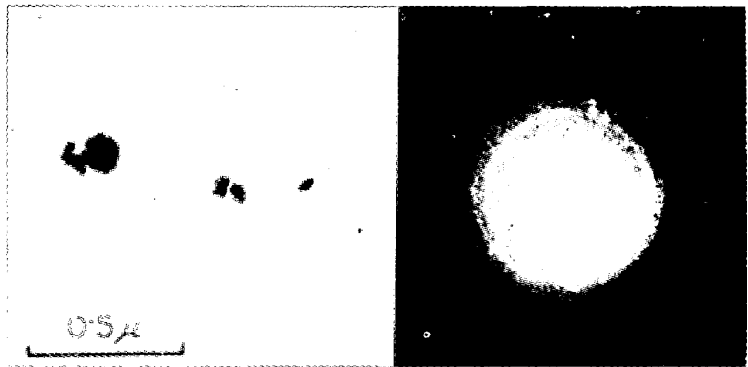


Photo. 1. Electron micrograph & electron diffraction pattern of extracted residue by (1+1) HCl. Steel D quenched from 900°C into 10% NaOH aq. and tempered at 625°C for 1hr.

Table 1. Mean size of δ NbC type precipitate measured by X-ray method. Extracted by (1+1)HCl.

Steel	900°C 1hr Q	900°C 1hr Q 625°C 1hr T
B	150Å	168Å
D	120Å	122Å
E	210Å	210Å

高めているものと考えられる。

2.

(1) (2) Nb とともに V を添加しても、少なくとも本研究の成分範囲では γ 中で未溶解の粗大 NbC の量は増加することはないと思う。理由の第 1 は本研究の最大 V 添加量でも原子比にしたかだか 10^{-3} の程度で γ 中の Nb や C の活量を変えるには少なすぎると考えられるからである。その第 2 は NbC と V_4C_3 は相互固溶すると考えられるが²⁴⁾、熱延材の履歴を考慮して、造塊時、分塊時(本実験では鍛造)、熱延時のいずれの冷却ないし保持においても本研究の成分範囲では NbC のほうが高温で析出を開始し、いくら同型で格子定数が近いとはいえ、Fig. 2 の示すように V_4C_3 の析出開始温度は相当低いので、少なくとも γ 中では NbC の析出挙動に対する V_4C_3 の速度論的な影響はないと考えられる。Appendix I の Fig. 13 に示した 1200°C からの冷却材における 1200°C の γ 中で粗大 NbC として存在したと考えられる Nb insol in HNO₃ の量も添加 V 量によつて有意な変化を示すということはない。NbC と V_4C_3 の相互固溶は少なくとも急激な V_4C_3 の析出が進行しうる初析 α 中の析出反応の過程で起こるものと考えている。この種の反応を地球化学では捕捉(capture)と呼んでいる。

(3) これについては本研究のひとつの主眼目であったので、本文中にひとつの項を設けて詳述してあるので省略したい。