

(2) 共通試料の作成とその諸問題および内部摩擦による V_4C_3 の定量

鉄鋼基礎共同研究会微量元素部会・V分科会

1. はじめに

岡本健太郎*

当微量元素部会V分科会の目的である鋼中V化合物の化学的定量法と電顕による定量法の比較検討を実施するにあたり、この研究目的に適した共通試料を作成する必要がある。

共通試料としては析出相が実用鋼の場合と多少異なるにしても一種類の析出物である方が上記の両方法の比較が容易であることから、V炭化物 V_4C_3 のみが析出する成分を選定した。

また析出物の粒径は実用鋼の例を考え、約100、500、2000Åの三種の粒径を得ることを目標にした。

さらに電顕による定量の場合、これらの析出物が粒界あるいは粒界近傍に偏析して存在すると、各視野によって定量値が大きく異なる結果となり、数多くの視野の定量値を平均するにしても信頼性が減少することを考え、これらの析出物を出来るだけ粒内に均一に分散させることを目標にした。

本報告は上記の事を目標にした共通試料の作成にあたり予備的に熱処理法を検討した結果と試料作成の状況について報告し、さらにそれらの引張特性を報告するものである。なお実験は新日本製鉄・基礎研究所・製品技術研究所が担当した。

また最後に、大阪大学と新日鉄上記両研究所が行なった内部摩擦による V_4C_3 量の推定結果についても述べる。

2. 熱処理法の検討

試料の化学成分は従来の研究から大体 V_4C_3 のみが析出することを確認すみの表1に示すときV鋼(真空溶解による10kg ingotを1250℃に加熱し12パスで7mm厚に圧延)を80×8×1mmに切断しシリカチューブに真空封入して図1に示す種々の熱処理面を行い、V析出相の粒子径を電顕観察した。表2に析出物の平均サイズ、分布の特徴を示した。

表1 熱処理法の検討材の化学成分

C	V	Si	Mn	P	S	N	O
0.031	0.23	<0.02	<0.02	<0.003	<0.006	0.0019	<0.002

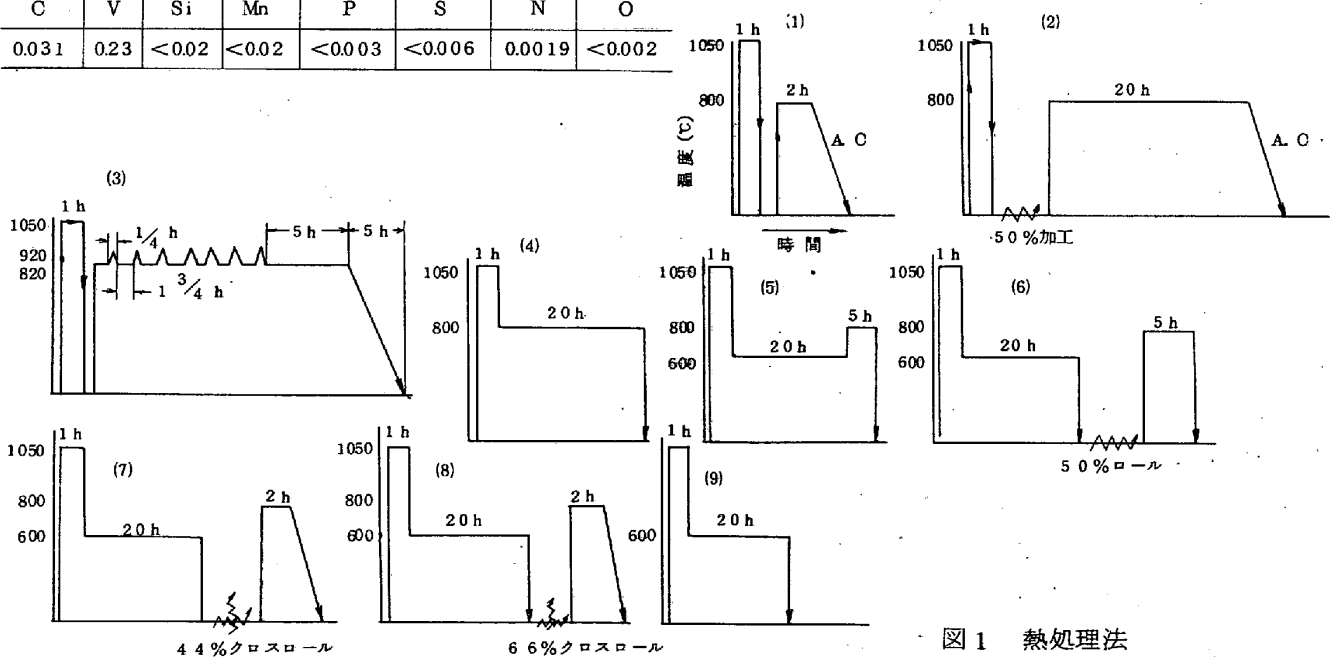


図1 熱処理法

* 新日本製鉄製品技術研究所

表2 電顕観察によるV析出相のサイズとその分布の特徴

熱処理	V析出相		特 徴
	粒 内	粒 界	
1	400 ~ 1500 (<2500)	< 2500	Grainにより粒子形状違う 粒子が列状
2	300 ~ 1000 (<2000)	< 5000	粒子が列状
3	1000 ~ 3000 (<4000)	Fe ₃ C	板状粒子 粒界にFe ₃ C析出
4	1000 ~ 3000 (<4000)	< 5000	粒内に微粒子あり少ない (< 200 Å)
5	500 ~ 3000 (<4000)	< 5000	粒界に粗大粒子多い
6	500 ~ 1000 (<3000)	< 3500	粒内に微粒子あり多い (< 200 Å)
7	200 ~ 1000 (<2500)	< 2000	比較的球状化 粒界の粗大粒子少ない
8	300 ~ 1200 (<2500)	< 2700	比較的球状化 粒界に粗大粒子多い
9	100 ~ 200	ほとんどなし	粒内はほぼ均一分布

この結果によると粒界と粒内の析出相の大きさに差があり、一部粒界にFe₃Cが析出したものもあるが平均サイズ各々100、500、2000 Å用として(9)、(7)、(3)を採用するのがよいことが判明した。

3. 第一回配布試料の調整ならびに問題点

3.1 供試鋼の溶製と熱処理

前述の予備的検討の中から供試鋼の化学成分と熱処理法が決定されたので共同研究試料を別に調整した。

C0.03、V0.20%を目標に真空溶解(150kg-ingot)し4枚の20×100×1000^{mm}の板に鍛造した(日立金属安来工場)。ついで1250℃に1h加熱し、7、14^{mm}の2種類の板厚にストレート圧延し、サンドブラストにてスケールを剝離した。

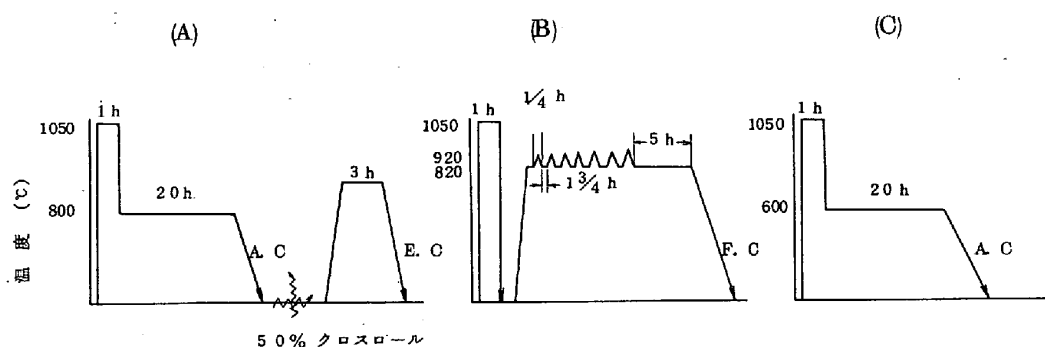


図2 共通試料の熱処理

図2(A)は析出物の平均サイズ約500Åを目指したもので、14×100×100^{mm}を1050℃に1h真空加熱し、600℃にhot quenchし20h保持後空冷した。酸洗後105^{mm}までC方向に冷延しついで7^{mm}までL方向に冷延した。その後800℃に3h真空加熱し炉冷した。

図2(B)は析出物の平均サイズ約2000Åを目指したもので、7×100×100^{mm}を1050℃に1h真空加熱し、10% NaOH aq. 中に急冷した。820℃-105分、920℃-15分のサイクル加熱をソルトバス2台で7回を行い820℃-5h加熱后炉冷した。

図2(C)は析出物平均サイズ約 100\AA を目指したもので、 $7\times 100\times 100\text{mm}$ を $1050\text{ }^\circ\text{C}$ に1h真空加熱し、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ にhot quenchして20h保持後空冷した。

3.2 問題点とその対策

上記A、B、Cの熱処理材の配布前に光顕および電顕観察した結果、光顕ではA、Cは表層部(約 0.8mm)が内部より粗大結晶粒であり、Bは板巾の端部 20mm を境に外側が同じく粗大結晶粒になっていた。電顕では、A処理材は冷延による加工組織があとの熱処理により完全には回復しておらず、不完全回復部面積は約50%に及ぶが、析出相は比較的均一に分散していた。B処理材は板巾端部(約 20mm)を除くといちおう均一に析出相が分散していた。C処理材は板巾端部に比べ板巾中心部に微細な析出相がみられるが、両部分とも粒界に析出するのみで粒内析出はほとんどなくしかもセメントイトが粒界に析出していた。

以上の結果より種々問題を含んでいるが、A、B材の板表面と板端部以外は試験材とし、C材は計画から除外して各所に配布した。

ところが、配布後各所より成分についての問合せがあり、表3に示すように特にB材に著しい脱炭現象が認められることが判明したが、すでに各所で実験が終了まぎわになっており第一次試験を終了することにした。

ついで第2次の試験を行なうこととなった。

4. 第2回配布試験料の調整

第1回試験料の経緯を基にして、新たに 20kg -ingotを真空溶解し $1200\sim 1250\text{ }^\circ\text{C}$ に2h加熱後 7mm 厚の熱延板とし、図3に示す板取を

表3 化学成分 (%)

試料	V	C	N	O
A 1	0.21	0.022 ₇	0.0028	0.0049
A 6	0.21	0.024 ₆	0.0030	0.0051
A 8	0.23	0.020 ₇	0.0026	-
A 10	0.22	0.022 ₈	0.0028	0.0049
B 1	0.21	0.005 ₀	0.0027	0.0050
B 6	0.21	0.008 ₁	0.0028	0.0048
B 8	0.22	0.017 ₂	0.0030	-
B 10	0.22	0.004 ₃	0.0028	0.0046

表4 第2回配布試験料化学成分

	C	V	O	N
U	0.030	0.24	0.0028	0.0035
V	0.031	0.24	0.0025	0.0035
W	0.032	0.24	0.0029	0.0033
X	0.031	0.24	0.0029	0.0034
Y	0.031	0.24	0.0023	0.0033
Z	0.030	0.24	0.0030	0.0035

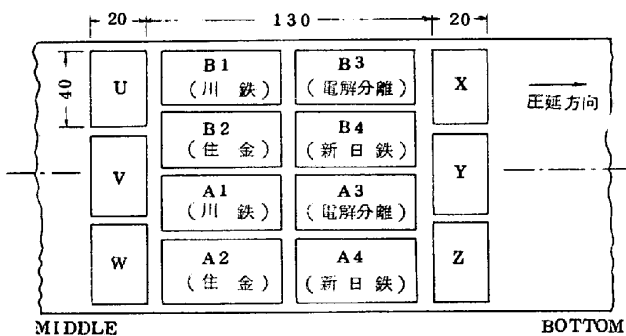


図3 第2回配布試験料板取

行い石英管に真空封入して電気炉で、前記のA、Bの熱処理を行ない各所に配布した。試験片熱履歴中第一回目と異なるのはAの場合クロス圧延をLにつき4回、Cにつき2回行ったことおよび、加熱方式と雰囲気が変わったことである。

表4より第2回試験料は完全な試験料であることが判り、この試験料が配布された。なおこの試験料の電顕写真は次に報告される各定量法の所に出て来るのでここでは省略する。

5. 第一回配布試験料の機械的性質

第一回配布試験料は前述の問題点を含んでいるので、出来るだけ問題のないように、図4に示す板取で、引張テストを行った。引張速度 $3\text{mm}/\text{min}$ で行なった結果が表5である。その破断近傍の $7\% \text{HCl}-3\% \text{FeCl}_3$

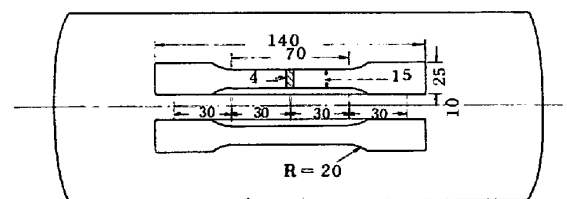


図4 試験片板取位置

表5 引張テストの結果

試料	σ_B	σ_{uy}	σ_{ly}	ϵ
A8-1	30.4	29.6	25.4	38.1
-2	31.1	30.1	26.8	45.4
B8-1	27.5	18.2	18.1	49.2
-2	27.4	18.6	18.2	43.2

標点間距離63^{mm}

表6 残分析結果

試料	V	Fe
A8	0.090	0.002
B8	0.050	0.002

- エチレングリコール系電解液の定電位電解法によるV析出相の定量結果は表6である。

6. 内部摩擦試験

内部摩擦で測定される以外のC量全体がVとV₄C₃の形態で結合したものと考えて析出V量を計算し化学分析よりの結果と比較するために実験が計画された。

内部摩擦試験は美馬^{xx}谷野^{xxx}吉田^{xxxx}らによって行なわれ、試片成形加工時の歪の影響を受けにくい横振動型が用いられた。

谷野らは80×10×1^{mm}で8℃/minで、吉田らは120×10×1^{mm}で0.5℃/minの昇温速度で表8に示す材料につき実験を行なった。また美馬らは100×2~4^{mm}試片で2℃/minの昇温速度で行なっている。

実験結果を下に示す近似式¹⁾で計算しまとめたのが表7である。

$$\text{wt}\% \text{C or N} = 0.0043 \times Q_{\text{max}}^{-1} \times T$$

表8 化学成分%

試料	C	V	N
A6	0.021	0.21	0.0020
B6	0.004	0.21	0.0023

表9 残渣分析値%

試料	V	Fe
A6	0.090	0.006
B6	0.013	0.010

表7

試料	f ₀	Q ⁻¹ ×10 ⁴	ピーク温度	C%
A2 ^{**}	716	37	3905	0.0006
A6 ^{***}	847	30	398	0.0005
A6 ^{****}	3782	20	386	0.0003
B2 ^{**}	1053	102	394	0.0017
B6 ^{***}	877	45	401	0.0008
B6 ^{***}	1105	60	403	0.0010
B6 ^{***}	844	48	394	0.0008
B6 ^{***}	849	5.1	394	0.0009
B6 ^{****}	3667	52	385	0.0009

スネークピークのわずかのシフトについてはCピーク以外のNピークや他の元素の効果による影響も考えられるが、一応Cピークのみと考えまとめた。

A6およびB6の全C量は表8より各々0.021, 0.004%でそのうち内部摩擦で測定されたfree Cは各々平均して0.0004, 0.0009%である。したがってその差はA, B各々0.021, 0.003%であり、化合物をV₄C₃とすると、このC量に対応するV量は0.118%, 0.017%である。もし化合物をVCとすると対応するV%は0.089, 0.013%である。一方、谷野らによれば7% HCl - 3% FeCl₃-エチレングリコール系電解液による定電位電解法で分離された析出物の化学分析結果は表8である。2つの定量法の結果は、V析出相をV₄C₃とするとオーダーは合い、VCとすると非常によく一致する。

しかし内部摩擦法では固溶したC中転位に結びつくC%は実測されないし、析出したC%中にはV化合物となる以外にFe₃Cとして析出するC%も含まれる。またNも計算上は何ら影響を与えていないが、V化合物中に入らぬとは限らない。したがって、統合的に考えると、オーダーが一致したと考えるべきであろう。

xx 大阪大学工学部
xxx 新日鉄基礎研.
xxxx " 製品研.

1) 青木他：日本金属学会誌 26('62) 47