

(4) 鋼中V化合物の電顕レプリカ法による定量

鉄鋼基礎共同研究会 微量元素部会 V分科会
邦武 立郎*

1. 緒言

本報告は電子顕微鏡により析出物の体積分率を求めようとした実験のうち、抽出レプリカ法についての検討結果である。¹⁾

2. 実験方法

2.1. 供試鋼

供試鋼はいずれも真空溶解にて溶製された。化学成分を表1に示す。

表1 供試鋼の化学成分 (wt%)

試料	C	Si	Mn	P	S	V	N	O	溶製
A4	0.024	<0.01	<0.01	0.006	0.006	0.22	0.0020	0.005	日立金属製
B4	0.008	<0.01	<0.01	0.006	0.005	0.22	0.0020	0.005	安来工場
C2, D2	0.031	<0.05	<0.01	0.003	0.005	0.24	0.0034	0.0027	新日鉄東研

2.2. 熱処理

A4, C2: 1050°C×1hr → 600°C×20hr 恒温保持後空冷→冷延→800°C×3hr 保持後炉冷。

B4, D2: 1050°C×1hr WQ → 820°C×105 min + 920°C×15 min のサイクル加熱7回後820°C×5hr 保持後炉冷。

2.3. 体積分率の測定方法

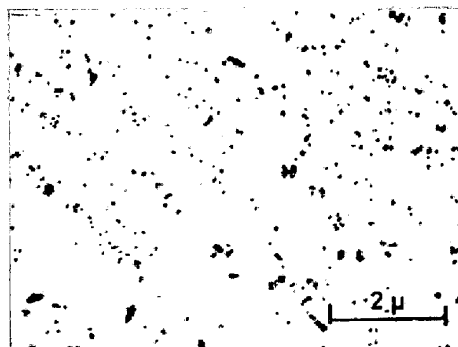
抽出レプリカを作成後、電顕観察により析出物の粒径(d_i)を測定し、その分布密度(面積密度 N_S^i)を求めた。体積密度(N_V^i)は抽出厚さ(t)を、析出物の径程度とした場合には $N_V^i = N_S^i / d_i$ となり²⁾、最大析出物径(d_{max})程度とすると $N_V^i = N_S^i / d_{max}$ となる。また析出物の体積(V_i)は、析出物の形状を球に近似すると $\pi d_i^3 / 6$ となる。したがって体積分率(f_V)は次式で与えられる。すなわち $f_V = \sum V_i N_V^i$ となる。

3. 実験結果

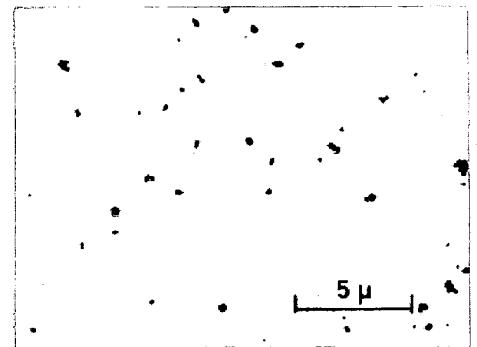
3.1. 析出物の粒径分布

析出物の電顕写真を写真1に示す。数10視野観察することにより、その粒径分布密度を求めた。結果を図1に示す。測定値をもとにして得られた値を表2にまとめた。¹⁾

A系列の試料では、平均粒径が約500Å程度の微細な析出物の分布をしている。B系列では平均粒径が約1500Å程度の粗い分布である。



a) 試料A4



b) 試料B4

写真1. 析出物の電顕写真

* 住友金属工業(株) 中央技術研究所

いずれの測定結果も予期される値よりも大きいが、その程度はB系列において著るしく大きい。

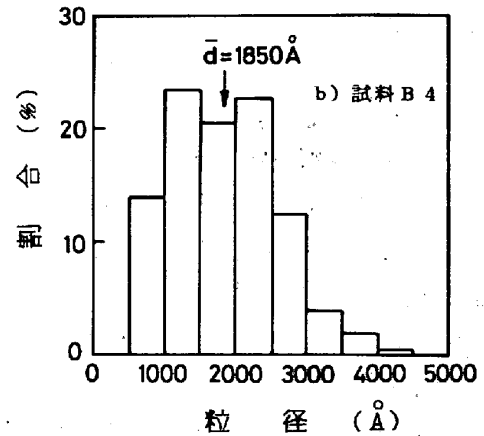
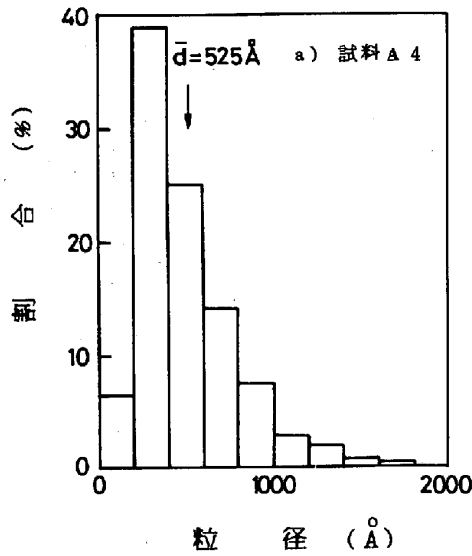


図1 析出物の粒径分布測定結果

表2 測定結果一覧

試料	\bar{d} (Å)	Ns (個/cm ²)	近似方法	抽出厚さ	f_v (%)	f_w^* (%)	測定機関	備考												
A7	490	550×10^8	球に近似	析出物と同じ	0.849	0.509	日本鋼管	化学分析結果 <table border="1"> <thead> <tr> <th>試料</th> <th>C (%)</th> <th>V (%)</th> <th>insol V (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A4</td> <td>0.024</td> <td>0.22</td> <td>0.090</td> </tr> <tr> <td>B4</td> <td>0.008</td> <td>0.22</td> <td>0.014</td> </tr> </tbody> </table> * R. L. Fulman ¹⁾ の方法による。他は M. F. Ashby ²⁾ の方法による。 ** $f_w = 0.6 f_v$ とした。 (Appendix 参照)	試料	C (%)	V (%)	insol V (%)	A4	0.024	0.22	0.090	B4	0.008	0.22	0.014
試料	C (%)	V (%)	insol V (%)																	
A4	0.024	0.22	0.090																	
B4	0.008	0.22	0.014																	
A4	401	2.69×10^8	球に近似	析出物と同じ	0.361	0.217	神戸製鋼													
A5	402	2.19×10^8			0.332	0.199														
A2	824	8.51×10^8	球に近似	薄い円板状(厚さ = $\frac{d}{100}$ と仮定)	3.02	0.181	*大同製鋼													
	1292		0.14		0.084															
A4	525	1.92×10^8	球に近似	析出物と同じ	0.371	0.223	住友金属													
					最大析出物	0.191			0.115											
B7	1405	1.29×10^7	球に近似	析出物と同じ	0.172	0.108	日本鋼管													
					最大析出物	0.097		0.058												
B4	1261	8.02×10^6	球に近似	析出物と同じ	0.091	0.055	神戸製鋼													
B5	1060	1.38×10^7			0.139	0.083														
B2	662	4.56×10^8	球に近似	薄い円板状(厚さ = $\frac{d}{100}$ と仮定)	1.05	0.63	*大同製鋼													
	1040		0.049		0.029															
B4	1850	4.04×10^6	球に近似	析出物と同じ	0.082	0.049	住友金属													
					最大析出物	0.051		0.031												
C2	405	4.41×10^8	球に近似	析出物と同じ	0.447	0.268	住友金属													
					最大析出物	0.191		0.115												
D2	2950	1.87×10^7	球に近似	析出物と同じ	1.02	0.612														
					最大析出物	0.734		0.439												
	3330	3.30×10^7	薄い正四辺形	析出物と同じ	0.390	0.234														
					最大析出物	0.279		0.167												
			薄い円板状	析出物と同じ	0.306	0.184														
					最大析出物	0.219		0.131												
化学分析結果 <table border="1"> <thead> <tr> <th>試料</th> <th>C (%)</th> <th>V (%)</th> <th>insol V (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A3</td> <td>0.033</td> <td>0.24</td> <td>0.133</td> </tr> <tr> <td>B3</td> <td>0.031</td> <td>0.25</td> <td>0.125</td> </tr> </tbody> </table>								試料	C (%)	V (%)	insol V (%)	A3	0.033	0.24	0.133	B3	0.031	0.25	0.125	
試料	C (%)	V (%)	insol V (%)																	
A3	0.033	0.24	0.133																	
B3	0.031	0.25	0.125																	

4. 考 察

試料C2, D2についても析出物を球に近似して計算した結果を表2に示した。析出物が微細(試料C2)な場合には, 抽出厚さを析出物と同程度とすると, 推測される値の約2倍となる。大きな析出物も抽出されていることから, 抽出厚さを最大析出物程度として計算すれば, オーダー的に予期される値に近い。^{*}

一方析出物が大きくなると(試料D2)では, いずれの近似も予期される値よりもはるかに大きい。これは写真2からも明らかのように, 析出物が薄い板状をしており, 球に近似して体積計算をすることができないことを示している。

VCの析出はフェライトの(100)面上に(100)_{VC}//(100)_αの関係にあり, VCの格子定数4.15 Åと, (110)_αの面間隔4.05 Åの整合性がよいために, (100)_α面に板状に析出すると報告されている。⁽¹⁾

図2は析出物の最大辺の長さの分布を示したものである。図3は析出物の厚さと一辺の長さの比を測定した結果である。すなわち析出物が大きくなると, 厚さも増すが, $k = \ell/d$ (厚さ/一辺の長さ)の比は小さくなることを示している。近似的に $k = 0.1$ として計算した結果を表2に併記した。ここで抽出厚さは正確には不明であるが, 析出物の一辺の長さとする, $f_v = \sum N_v V_i = \sum N_s^i \cdot V_i / d_i$ および最大析出物の一辺の長さとする, $f_v = \sum N_v^i \cdot V_i = \sum N_s^i \cdot V_i / d_{max}$ となる。

ここで V_i は析出物の形状を板状正方形とすると, $V_i = k d_i^3$ となり, 薄い円板状に近似すれば, $V_i = \pi k d_i^3 / 4$ となる。

析出物の形状を考慮して体積を比較して図4に示した。最大辺を d , 厚さ $\ell = kd$ とすれば, 球の場合, 板状正方形薄い円板状の場合の体積はそれぞれ, $\pi d^3 / 6$, $k d^3$, $\pi k d^3 / 4$ となる。本報告で析出物が微細な場合の方がよりオーダー的に妥当

* 0.031% C が全て VC ~ V₄C₃ として析出すると, 析出重量 V 量は 0.132 ~ 0.175% となる。

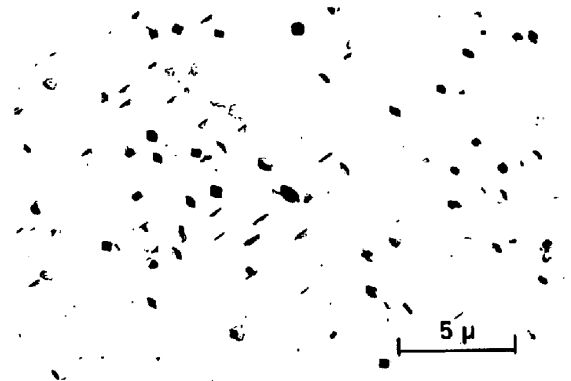


写真2 板状析出物(試料D2)

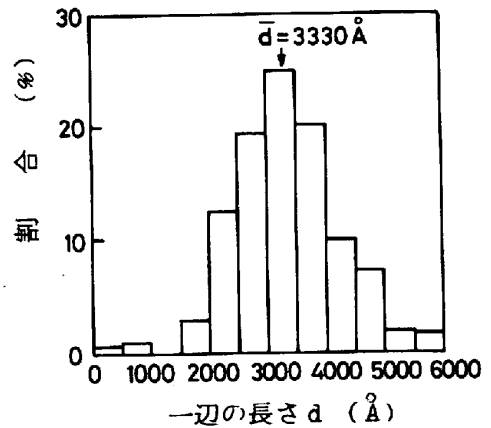


図2 析出物の最大辺の分布(試料D2)

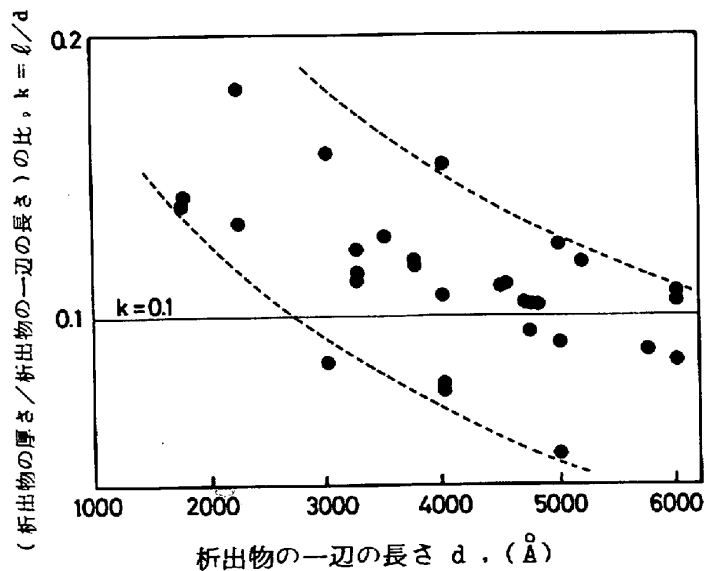


図3 板状析出物の厚さ

と考えられる値に近いのは、 k が $2/3$ 近傍か、 d の測定が最大辺の長さでなく、平均値を用いているためと推定される。

5 問題点

- 1) 平均としての体積率を求めるためには、極めて多数の視野について、析出物の有無によらずにランダムに測定する必要がある。
- 2) VCの析出は $(100)_a$ 上に板状に析出するが、析出物の大きさにより、その厚さが異なっている。したがって $(100)_a$ 上の析出物の大きさ、および厚さを測定して、形状を考慮したうえで体積率を求める必要がある。
- 3) 抽出レプリカ試料の作成に際しては、抽出方法に留意すること。
- 4) 抽出レプリカ試料では、抽出厚さの決め方により体積率が大きく左右される。
- 5) 析出物の種類を同定しておくこと。

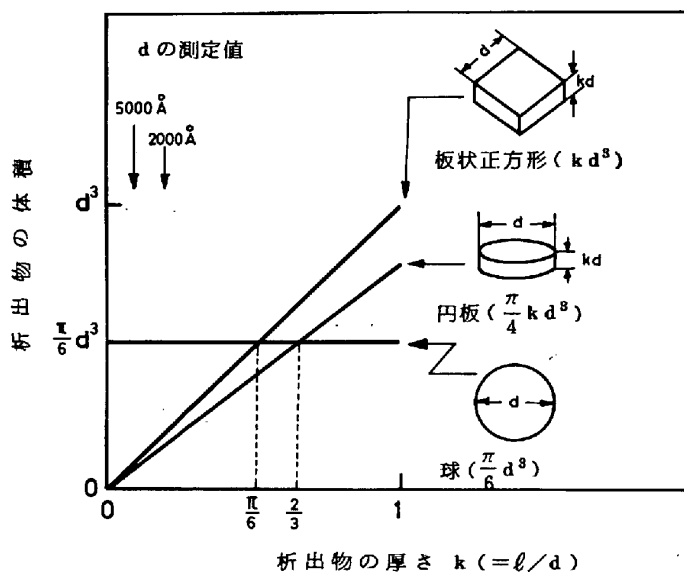


図4 析出物の最大辺を d とした場合に、析出物の形状と厚さによる体積変化

Appendix

X線による格子定数測定結果は、試料A4について、析出物では $a_0 = 4.146 \sim 4.154 \text{ \AA}$ 、フェライトマトリックスでは $2.858 \sim 2.866 \text{ \AA}$ であった。これより析出物および鉄の密度を求めると、フェライトマトリックス： 7.87 g/cm^3 、析出物（VC \sim V $_4$ C $_3$ ）： $5.55 \sim 5.84 \text{ g/cm}^3$ となる。したがってvol.% (f_v)からwt% (f_w)への換算は次式を用いた。

$$f_w = \frac{f_v \times 5.55 \times 4V / V_4C_3}{f_v \times 5.55 + (1 - f_v) \times 7.87} \sim \frac{f_v \times 5.84 \times V / VC}{f_v \times 5.84 + (1 - f_v) \times 7.87} \approx 0.6 f_v$$

文献

- 1) 鉄鋼基礎共同研究会 微量元素部会 V分科会 報告書・鋼中V化合物の定量に関する研究・：(1971-2)
- 2) M.F.Ashby and R.Ebeling: Trans. AIME, 236 (1966), P1396
- 3) R.L.Fullman: Trans. AIME, 197 (1953), P447
- 4) 谷野他: 日本金属学会誌, 29 (1965), P728, P734, P794