

討 16 炭(窒)化物分離分析と強度

—NbC, V₄C₃を中心に—

理博
八幡製鉄 東京研究所 ○関根 寛 谷野 満
田口 勇

1. 緒言

Fe-Nb-C系、Fe-V-C系ではオーステナイト域での溶体化後一定の冷却速度範囲で冷却されれば著るしい強度上昇があり、¹⁾これらは初析フェライト地に coherent に析出した NbC²⁾または V₄C₃³⁾の析出硬化によるとされている。本報告はこの種の非調質材における合金炭化物の分離定量法の検討ならびに定量結果と強度上昇との対応を調べたものである。

2. 実験方法

2.1. 供試材、試験材はいずれも電解鉄をベースに真空溶解した 0.05/0.20% の C を含む Nb、V および NbV 鋼で、N は 15ppm 以下である。Si、Mn を含まない Fe-0.2%V-0.15%C 系については熱延板から切り出した小試片を 1200℃2 時間の溶体化後、各種の冷却処理をほどこした。また 0.25% Si、1.2% Mn を含む鋼は 1200℃2 時間の均熱のち、70mm 厚から連続 8 パスで 7mm 厚にまで熱延された。この小スラブには熱電対をさしこんで最終圧下温度 (FRT) と Ar₃ を測定した。FRT は特記した以外は 900℃ 目標である。7mm 厚熱延板の熱延後 550℃ までの平均冷却速度は約 130℃/mm であった。

2.2. 析出硬化の評価、Fe-V-C 系の各種冷却材については、初析フェライトの硬化を荷重 25g の微少硬度測定によって評価した。結果の値は最低 25 回の測定の平均値である。熱延材については各板から 3~4 枚の板状小試験片をとり、 $\dot{\epsilon} = 5.5 \times 10^{-4}$ / sec. の引張試験を行なった。強化の評価には降伏点の平均値をフェライト粒度 10 番に補正した値、Y.P. (N=10) を採用した。

NbC、V₄C₃ の析出状況については透過電顕観察と析出物分離定量分析によって調べた。

2.3. 鋼中 NbC、V₄C₃ の抽出分離定量法

抽出分離法 NbC、V₄C₃ の抽出分離定量法としては酸溶解法^{4~6)}がもっとも一般的であるが、よう素-アルコール溶液溶解法^{5,6)}や電解法⁶⁾も試みられている。当所では試験用真空溶解鋼中の上記炭化物の抽出分離定量法として以下の 3 種の方法を比較検討しながら、目的によりそれぞれ使い分けている。

(i) 6N 塩酸室温溶解法⁷⁾

鋼試料約 0.5g をはかりとり、塩酸 (1+1) 50ml (NbC の場合には酒石酸 5% を含む) を加え、室温で溶解。地鉄の溶解を磁石により確認後、分離残さをミリポアフィルター (100mμ) で吸引ろ別、(NbC の場合は 2% 酒石酸溶液で洗浄後) 水で洗浄する。

(ii) 7% 塩酸-3% 塩化第二鉄-エチレングリコール電解液定電位電解法⁸⁾

板状または棒状の鋼試料の表面をエメリー紙で研磨し、メチルアルコール中で超音波洗浄、圧搾空気をふきつけて乾燥。これを試料支持棒につけて電解液^{*1)} 400ml を入れた電解液槽中で電解電位 -300mV vs SCE で電解をおこなう。電解量は約 0.5g。電解後の試料をメチルアルコール中で超音波洗浄して付着している分離残さをアルコール中に移す。このアルコールと電解液全液をセラフィルター (m) を用いて吸引ろ別、メチルアルコールで洗浄する。

*1) 無水塩化第二鉄 120g を塩酸 280ml に溶解し、エチレングリコールを加えて 4ℓ とし、セラフィルター (m) で吸引ろ過する。

(iii) 15% クエン酸ナトリウム-1.2% 臭化カリウム電解液 (PH3、クエン酸で調節) 定電位電解法⁹⁾

(ii) と同様の鋼試料を同様に研磨、洗浄、乾燥して、これを支持棒につけて電解液^{*2)} 1.3ℓ を入れた電解槽中で、N₂ を吹き込みながら、電解電位 -400mV vs SCE で電解をおこなう。電解量は約 0.5g。電解後

の試料をクエン酸ナトリウム 2% 溶液中で超音波洗浄、洗浄液および電解液全液をミリポアフィルター (100 mμ) を用いて吸引ろ別、残さをクエン酸ナトリウム 2% 溶液で洗浄する。

* 2) クエン酸ナトリウム 1.5 Kg、臭化カリウム 120 g を約 6 l の水に溶解し、クエン酸約 3 Kg および水を用いて溶液の PH を 3.0 に、溶液量を 10 l に調節する。使用前に N_2 を十分に吹込む。

分離残さ中 Nb、V 定量法

(i) 残さ中 Nb の定量¹⁰⁾

抽出分離残さをフィルターごとと白金ろつぼに移し、灰化灼熱後、ピロ硫酸カリウムで融解する。硫酸およびふっ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。

(ii) 残さ中 V の定量⁸⁾

抽出分離残さをフィルターごと、硫酸、硝酸、過塩素酸を加えて加熱分解し、過塩素酸白煙処理をおこなう。水で溶解し、一定量に希釈後、その一部をとり、N-BPHA 吸光度法で定量する。

2. 4. 粗大 NbC の分離法⁷⁾ Nb を含む熱延材中には、均熱時にもオーステナイト中に未溶解だったと考えられる巨大な NbC (写真 1) が見出された。析出硬化とは無縁と考えられるこれらの NbC を全残さ中から分離するためには以下の方法によった。前記塩酸溶解法による全残さをフィルターごととピーカーに移し、酒石酸 5% を含む硫酸 (1+5) 50 ml と硝酸 5 ml を加え、しんとう後 30 分放置したのち、不溶の残さをミリポアフィルター (100 mμ) で吸引ろ別、2% 酒石酸溶液で洗浄する。

2. 5. 前記 3 種の分離抽出法について、(i) の酸溶解法は作業分析能率が高いという利点があるが、微細な炭化物は溶解するおそれがある。(ii) の PH3-クエン酸ナトリウム-臭化カリ液定電位電解法は高い抽出分離率をあたえ、かつ抽出分離率の電解電位依存性が小さいが、 Fe_3O_4 が抽出分離残さ中に混入し定量結果に影響するおそれがある。(iii) の塩酸-塩化第二鉄-エチレングリコール液定電位電解法は上記のクエン酸系液定電位電解法よりもわずかではあるが抽出分離率が低い場合があり、かつ抽出分離率の電解電位依存性が幾分大きい欠点はあるが、 Fe_3O_4 の抽出分離残さ中混入量が小さく、その定量結果への影響は通常無視し得る利点がある。

3. 結果および考察

3. 1. 単純 3 元素 $Fe-0.2\%V-0.15\%C$ の連続冷却、1200°C 2 時間の溶体化後、室温まで等速冷却したときの初析フェライトの微少硬度は図 1 に示すように著るしい冷却速度依存性を示す。最高硬度近くでは写真 2 に示すように初析フェライト中には 80~100 Å 位のたくさんの列状および分散状の V_4C_3 が見出され、これらが強化の主因と考えられる。これより急冷側では粒子の大きさはあまり変わらないが、見出される頻度は少なくなる。一方これより徐冷側では強度の低下とともに V_4C_3 粒子は粗大化し、20°C/min では写真 3 に示すように平均的には 500 Å 位になる。この徐冷域では析出サイトとなり得る変態時に導入された格子欠陥の消滅と V 原子の十分な移動とにより、 V_4C_3 粒子の成長=過時効がもたらされたとすると

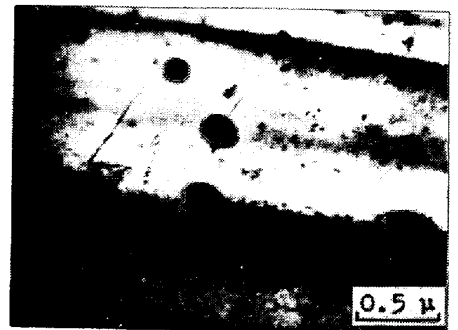


写真 1 熱延まま 180°C Nb 鋼中の粗大 NbC

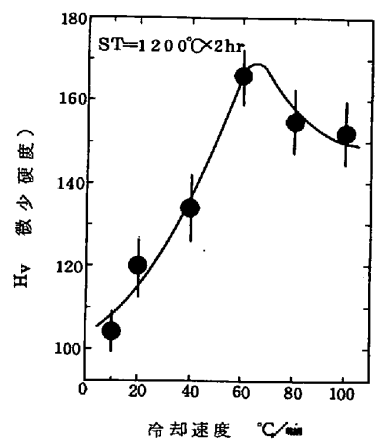


図 1 初析フェライトの微少硬度におよぼす冷却速度の影響

この領域での強度の低下を説明し得る。このことはこの $20^\circ\text{C}/\text{min}$ での冷却途中 A_{r3} 点 (840°C) 以下の各温度から焼入れた試片の初析フェライト部分の硬度は焼入れ温度の低下とともに小さくなること、また高温焼入材中の V_4C_3 は $100\text{\AA}$ 程度の微細粒子であり得る (写真4) ことから確かめられた。フェライト地か

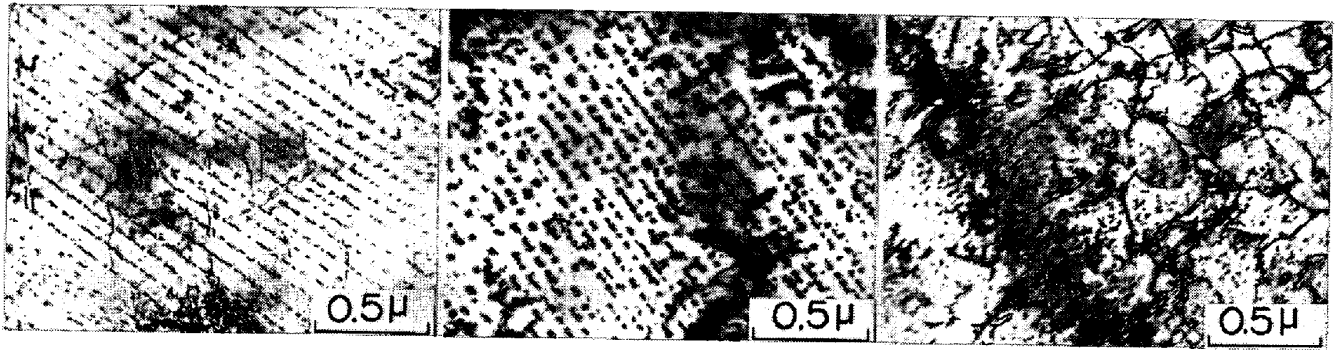


写真2 $60^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却された試片
中の微細な V_4C_3

写真3 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却された試片
中の粗大化した V_4C_3

写真4 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却中、 800°C
から焼入れた試片中の微細な V_4C_3

ら V_4C_3 が析出する場合の方位関係^{11,12)} $\alpha\text{-Fe}$ および V_4C_3 の格子定数から計算すると¹³⁾ coherency strain が最大となる V_4C_3 の大きさは大体 $80\sim 100\text{\AA}$ となることも興味深い。図1の等速冷却材中の析出V量を塩酸溶解法で定量した結果を図2に示す。測定点は少ないながら最高硬度より急冷側での定量結果と硬度との正相関は電顕観察の結果と一致する。また徐冷側ですらその定量結果は添加V量に比べて充分に少ないことと前述の電顕観察結果とを考えると、徐冷側での定量結果と硬度の逆相関は析出量の増大が主として V_4C_3 粒子の成長=過時効として進行しているとして解釈できる。この種の非調質材では NbO や V_4C_3 の析出は主として r/α 変態直後のフェライト中で進行すると考えられる。しかし冷却時には A_{r3} 点から A_{r1} 点までの間はずっと新しいフェライトが出現するから、一般的には一つの材料中でも析出硬化の増大と過時効の進行とが共存している。それ故以上の議論は各冷却速度域での代表的な役割を果たしている側面についての議論であって、実際の材料にあっては条件の変化にしたがって一方から他方に徐々に移り変わっていくのである。

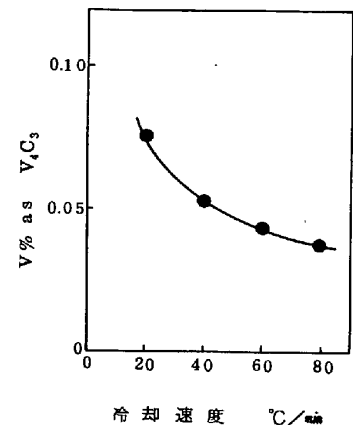


図2 図1の試片中の析出V量

3.2. 含Nb・V熱延材、いずれも典型的なフェライト・パーライト組織を示した 0.18% C鋼熱延材におけるNbまたはV添加による強度変化の様子を示したのが図3である。これからNbの強化能はVにおけるよりもはるかに大きいことが 0.05% 添加で飽和すること、Vの強化能は 0.1% 添加ではじめて有意となること、 0.05% Nb鋼へのV添加はそれぞれの強化能の和だけの強度上昇を与えないが 0.2% のVの複合添加時には $25\text{kg}/\text{mm}^2$ に達する強度上昇が得られることなどがわかる。写真5にはこの $5\text{Nb}20\text{V}$ 熱延材中に見出された硬化の主因と考えられる微細炭化物の列を示すが、この種の析出物は 0.10% 以上のVを含む材料においてのみ見出された。数種の含Nb材を 1200°C および 1050°C に再加熱しいろいろな速度で冷却した試片について、2.4で述べた硝酸不溶Nb量を定量したところ、いずれも既知のオーステナイト中のNbC溶解度積¹⁴⁾ からの計算結果と良く一致したので、強度に関係ある析出Nb量としては $10\text{m}\mu$ のミリポアフィルターを用いた塩酸溶解法の結果と硝酸不溶Nb量との差を採用することにした。また普通の成分系では V_4C_3 はオーステナイト中では全量溶解するので¹⁵⁾、定量結果全量を強化に関係ある析出V量とすること

ができるが、その分離にあたっては非調質材とくに急冷材では塩酸法よりエチレングリコール液による電解法の方がはるかに多量の析出Vが安定して捕集できることがわかったので、⁸⁾これを採用した。その結果電頭では析出物が見出されなかったNb単独系および低V系からも析出物が分離できた。NbCも V_4C_5

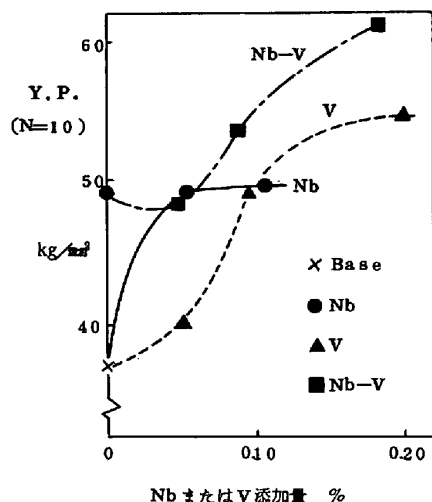


図3 熱延まま180℃鋼におけるNb またはV添加による強度変化



写真5 熱延まま180℃・5Nb・2.0V鋼中の微細な炭化物

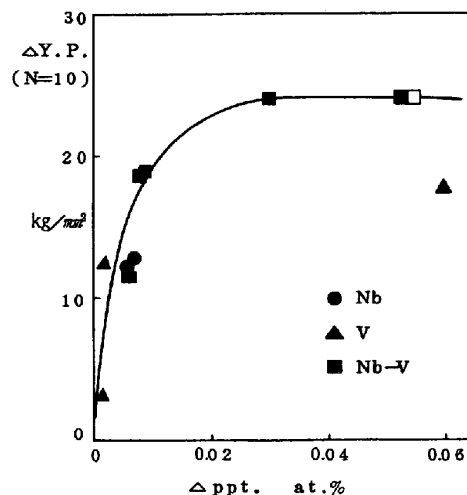


図4 熱延まま180℃鋼における析出Nb またはV量と強化量

もともにfccであり、その格子定数もそれぞれ4.47 Åおよび4.16 Åと近いので、析出物の体積分率にほぼ比例する析出Nb、V量の原子%と強化量との関係を求めたのが図4である。当日は0.05% C鋼について求めた同様な関係も含めて、図3および図4の関係について議論する。

4. おわりに

析出物の定量結果と材料の析出硬化とに関して一定の積極的な議論ができるためには、目的に適わしい試験材、実験方法、結果の評価法が組合せられねばならない。すなわち試験材はひとつの成分で処理を変えたもので組織は互に大きくは変らないものとか、成分は変わっても処理条件がほぼ同じでほぼ同じ組織を与えるようなものが好ましい。析出物の抽出分離にあたっては微細な析出物をできるだけ多く集める努力をすべきで、定量結果の評価にあたっては電頭による直接観察は欠くことができない。この報告で析出量としているのはあくまで捕集し得た量であって、これが全析出量または強化に効く析出物の量である保証はない。一般には捕集され難い微細析出物の重量分率は全析出量のごく小部分であることが多く、このときの定量結果は硬化に効く析出物の量の指標として充分用いられるであろう。

文 献

- 1) M.Tanino et al: Proc. Symp. on Micro-Metallurgy, Jamshedpur, India(1965) P.77
- 2) W.B.Morrison: JISI, 201(1963) P.317
- 3) M.Tanino et al: Trans. Japan Inst. Metals, 9(Suppl)(1968) P.393
- 4) 盛、他: 鉄と鋼 50(1964)P.911
- 5) 川村、他: 日金誌 32(1968)P.375
- 6) 新見、他: 鉄鋼共研分析鋼中非金属介在物分析小委資料(124)(1968)
- 7) 神森、田口、小野: 日本金属学会1967年4月(東京)・
- 8) 神森、他: 日金誌 32(1968)P.629
- 9) 神森、他: 鉄鋼共研分析鋼中非金属介在物分析小委資料(139)(1968)
- 10) 神森、田口、小野: 日本金属学会1969年4月(東京)予定
- 11) R.G.Baker et al: ISI Spec.Rept., (64)(1959) P.1
- 12) 谷野、他: 日金誌 29(1965)P.734
- 13) A.Kelly et al: Progr. Mater.Sci., 10(1964) P.208
- 14) 盛、他: 鉄と鋼 51(1965)P.2031
- 15) 成田、他: 鉄と鋼 52(1966)P.788