

討 17 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

富士製鉄中央研究所 工博 金沢正午 工博 中島明

○岡本健太郎 鈴木節雄

(1) 緒 言

既に報告した通り、当社の 80 キロハイテン PZ80 は Nb と Mo とを適量同時添加することにより、Nb, Mo を各々単独に添加した場合の強度上昇の算術加算をはるかに越える強度増加を得ている鋼である。

本報告は、同様の効果が他の元素の組合せにも存在するかどうかを検討するため、C 0.12~0.18, Si 0.2~0.5, Mn 1.2~1.6, Cu 0.05~0.35, B~0.003% の Aℓ キルド鋼をベースとし、周期律表の IVa, Va 族 (Ti, Zr, Nb) と VIa 族 (Cr, Mo, W) を各種の組合せで同時添加した 900~950℃ 焼入 650℃ 焼戻材について、強度と靱性に対する複合効果を実験したものである。一方このような同時添加による強度上昇を焼戻し時の析出強化現象としてとらえ、これらの析出物の形態と量とを測定し強化機構を説明した。したがって、その析出物の形態分析法は重要であり、本報告の後半はこの方法について記述した。

(2) IVa, Va 族元素と VIa 族元素との複合効果

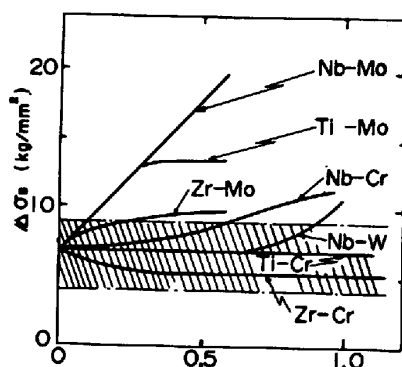


図 1 複合効果に及ぼす
VIa族元素の影響

$$\sigma_{Bc} = 94\sqrt{C} + 17\sqrt{Si} + 2\sqrt{Mn} + \sqrt{Ni} + 7\sqrt{Cr} + 15\sqrt{Mo} + 47\sqrt{B} \\ + 10\sqrt{Cu} + 1.3\sqrt{N_T}/Al_s - 4.2 \times 10^{-4}/Al_s^2 + 3\sqrt{Al_s} - 10.8$$

上式は従来の式に筆者らのデーターを加え、Cr の項を修正した、焼入焼戻鋼の組成と引張強さとの関係を示す式であるが、Ti, Zr, Nb による強度増加が計算されていない。これら元素の単独の効果 A を各元素単独添加鋼において $A = \sigma_{Bm}$ (実測) $-\sigma_{Bc}$ として算出しておき、IVa, Va 族と VIa 族の同時添加の場合には、

$$\Delta\sigma_B = \sigma_{Bm} - \sigma_{Bc} - A$$

を計算し、 $\Delta\sigma_B$ を同時添加による強度増加つまり、複合効果と考えた。

図 1 は、このようにして求めた各組合せに対する複合効果と VIa 族元素重量 % との関係を示した。図中のハッチの領域はベースの鋼の $\Delta\sigma_B$ を示し、上式のもつ誤差範囲を示す。複合効果は、ハッチの領域に入る組合せ Ti-Cr, Zr-Cr では存在せず、Nb-Cr, Nb-W では Cr, W が各々 1% 程度になつて始めてわずかに存在し、Zr-Mo でも Mo が 0.5% 程度でわずかに認められるが、Ti-Mo, Zr-Mo 鋼では各々、7 kg/mm², 14 kg/mm² 程度認められる。

(3) Nb-Mo 系と Nb-Cr 系における析出物の挙動

このように複合効果が組合せによつて大きく異なる理由は、組合せによつて

- 鋼の焼入性
- 焼戻しマルテンサイトのマトリックス
- 焼戻し中に析出する析出物の挙動

などが異なるためと一般には考えられるが、特に析出物に着目してこれらの複合効果の大小を比較してみる。

複合効果の大きな組合せと、ほとんどない組合せの例として、Nb-Mo と Nb-Cr 系とを取り上げた。その化学組成と 900℃ 焼入 650℃ 焼戻の場合の引張強さ、降伏点を表 1 に示し、2 点 V ノッチシャルピー

テストの吸収エネルギーを図2に示した。Nb-Mo鋼は80キロ級であり、Nb-Or鋼は70キロ級の引張強さを示し、靱性は両鋼とも良好である。

表1 化学成分および機械的性質

%	C	Si	Mn	B	Als	Nb	Mo	Or	σ_B	σ_y
A	0.14	0.35	1.41	0.003	0.022	—	—	—	58.5	49.5
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	0.29	—	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

同時添加のNb-Or鋼でもOrはほとんど残渣中にはなく、0.036%のinsol, Nbが分析された。Nb-Mo鋼では、0.014%Moと0.026%Nbとが残渣として分析された。X線回折の結果、これら同時添加のNb-Or、Nb-Mo両鋼の残渣も δ -NbC相であつた。

次に、各鋼を625°C焼戻状態で同様の分析を行なった結果、Nb、Or、Nb-Or鋼では、焼入材と焼戻材の間に分析結果の変化がなく、Mo鋼では、0.007%Moが焼戻し後増加しておりX線回折の結果では六方晶のMo₆C相であつた。Nb-Mo鋼では、0.002%Nbと0.011%Moが焼戻し後増加しておりX線回折によると δ -NbC相であつた。X線回折では、Nb-Mo鋼にはMo₆Cは存在しなかつたが、ごく微量のMo₆Cも存在しないかどうかは明確ではない。

以上の結果、複合効果の顕著なNb-Mo鋼ではMo₆Cの存在は不明確であるが、もしMo₆Cが存在していたとしてもその強度に及ぼす効果は前述の計算式中に加味されている。したがって、この鋼の顕著な複合効果はNb-Mo-C合成三元状態図に示される δ -(NbMo)₆C複合炭化物が焼戻し中に多数、微細に析出して生じたものであると考えられる。他方、NbとOrとは複合炭化物を形成しないので、Nb-Or鋼はほ

これらの鋼中に析出する析出物の挙動を検討するため、(1+1)HCl抽出法により残渣分析を行ない、その結果を表2に示した。

まず焼入のままでは、Nb鋼は0.032%のinsol, Nbが分析され、X線回折の結果 δ -NbC相であつた。Or鋼では残渣中にOrはほとんど認められず、Mo鋼では0.010%のMoが残渣として分析されたが、この相は不明である。

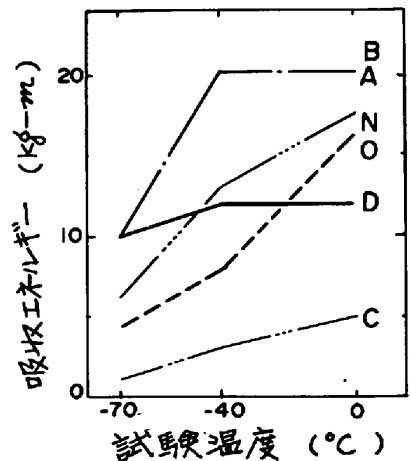


図2 鋼の低温靱性

表2 (1+1)HCl (%)による分析結果

%	Total content in Steel			900°C×1h Q			900°C×1h. Q & 625°C×1h. T		
	Nb	Mo	Or	(Nb)r	(Mo)r	(Cr)r	(Nb)α	(Mo)α	(Cr)α
B	0.040	—	—	0.032	—	—	0.032	—	—
C	—	0.54	—	—	0.010	—	—	0.017	—
D	0.029	0.56	—	0.026	0.014	—	0.028	0.025	—
N	—	—	0.93	—	—	0.002	—	—	0.002
O	0.037	—	0.99	0.036	—	0.002	0.036	—	0.002

()r 焼入後の不溶性元素(%)

()α 焼入後の不溶性元素(%)

ほとんど複合効果を示さない。

合成三元状態図で立方晶の複合炭化物を形成するTi-Mo、Zr-Mo鋼でも、複合効果は認められる。しかし、Ti、Zrは窒化物形成傾向が大きく、大半は鋼中のNと結合して大型窒化物を形成してしまいこの程度のTi、Zr量では微細な複合炭化物を焼戻し中にわずかに析出させるにとどまるので、複合効果も小さいものと考えられる。

次に、この推論に致る手段として用いた形態分析法を示す。バナジウムとCr, Mo, WのVla族元素との複合効果は秋期学会に報告する予定であるが、その形態分析法については本報告で述べることにする。

(4) 鋼中ニオブ炭窒化物の分離定量法

鋼中ニオブ炭窒化物の分離法として塩酸溶解法⁽¹⁾⁽²⁾を用い、試料の溶解時間、溶解温度の影響、試料溶解時におけるニオブの加水分解防止のための酒石酸添加の有無およびろ過材などについて検討した。

この結果、試料の溶解時間については40～55時間を要し、さらに地鉄溶解後10時間放置していると酸不溶性ニオブ0.032%で0.0005%の低値を示すので、地鉄溶解後直ちにろ過することが望ましい。

試料の溶解温度については、室温(30℃以下)、50℃および80℃の各温度で実験した。50℃以上では試料の溶解時間を若干短縮できるが低値を示すため、室温溶解操作とした。

試料溶解時にニオブが加水分解するおそれがあるので酒石酸を添加して実験したが、酒石酸をまったく添加しない場合と分析値はよく一致したので、酒石酸を添加しないことにした。

また鋼に析出したニオブ炭窒化物を電子顕微鏡で観察すると0.3μ以下のものが非常に多数認められることからろ過の際、漏れ逃すおそれがあるのでろ紙No.4、ろ紙No.50とろ紙パルプ、ミリポアフィルター(0.3μ, 100μ, 50μ)およびセラフィルター(Mittel 100～200μ, fein 50～100μ)などのろ過材を用いて実験した。その結果全てのろ過材の分析値がよく一致した。

以上の検討実験から鋼中ニオブ炭窒化物の分離を次のような操作で行なった。

切削試料1gを200mlビーカーにとり、6N塩酸40mlを添加して室温放置溶解する。地鉄溶解は磁石で確認し、ろ紙No.50と少量のろ紙パルプを用いてろ過する。ビーカーと残渣は2%酒石酸溶液で充分洗浄後、白金ルツボに移し灼熱灰化し、ピロ硫酸カリウムで融解する。融解物を酒石酸溶液で加熱抽出し、この溶液より4-(Z. ビリジリアソ) レゾルシノール吸光光度⁽³⁾法にてニオブを定量する。

この分離法で得た残渣をX線回折すると、面心立方構造のニオブ炭窒化物のみが認められ、金属ニオブや他の化合物はまったく認められなかった。

また塩酸室温溶解法で表3の試料を繰り返し分析したので表4に示す。残渣からのニオブの定量までは約1時間を要した。

表 3 実験試料の化学組成

C	Nb	Si	Mn	P	S	N.insol
0.018	0.032	0.04	1.30	0.010	0.013	0.0018
900℃×1hr 焼準						

表 4 分析結果(不溶性Nb%)

0.031
0.031
0.033
0.032
0.032
0.031
0.032
0.033
0.032
0.031
平均 0.031
範囲 0.031～0.033
0.7(%) 2.35

(5) 鋼中バナジウム化合物の分離定量法

これまで鋼中バナジウム化合物の分離法として電解法および酸溶解法などが報告されている。しかし、電解法では分離残渣の鉄の分析やX線回折の結果からバナジウム炭化物、窒化物および炭窒化物とバナジウムを含むM₂O型炭化物とがともに分離されるため、M₂O型炭化物以外のバナジウム化合物の精確な定量法としては適さなかった。酸溶解法としては硫酸溶解法、磷酸溶解法および塩酸溶解法を検討した。磷酸溶解法と塩酸溶解法はよく一致したバナジウム定量値を示したが、硫酸溶解法は変動した値を与えた。しかし、磷酸溶解法は高濃度の磷酸を用いるため取り扱いにくいので

塩酸溶解法(室温溶解)⁽⁴⁾を用いることにした。

塩酸室温溶解法について試料溶解時間の影響および口過材などを検討した。試料溶解時間の検討では切削試料の溶解に40～55時間を要し、溶解後10時間放置しておけばバナジウム0.040%で0.001%の割合で低値を示したので直ちに口過することが望ましい。

また分離残渣の電子顕微鏡観察では0.2 μ 以下の化合物が多数認められることから口過の際、漏れ出すおそれがあるので表5の試料を用いて種々の口過材を検討した(表6参照)。表中の口過材は全て化合物を回収していることが知られたので、セラフィルター(M)を用いることにした。口過時間に8～15分を要した。

以上の検討実験から鋼中バナジウム化合物の分離法(塩酸室温溶解法)を次のような操作で行なった。

切削試料1gを200mlビーカーにとり、6N塩酸40mlを加えて室温放置溶解する。地鉄溶解は磁石で確認し、セラフィルター(M)と口紙No.4を用い、セラフィルターを上にして吸引口過する。ビーカーと残渣は蒸留水で充分洗浄後、口過器についた残渣を口紙No.4でぬぐい取り、残渣とともにもとのビーカーに移す。この残渣に硝酸と過塩素酸を添加して加熱分解し、この溶液よりバナジウムをN-ベンゾイルフェニールヒドロキシルアミン吸光光度法にて定量する。

この分離法で得られた残渣のX線回折では立方構造をもつバナジウム化合物だけが認められた。また残渣中の鉄の分析でも量はごく少ないことからM₂O型炭化物のバナジウムを塩酸室温溶解法では定量していないものと思われた。

塩酸室温溶解法で表5の試料を分析したので表7に示す。この試料の分析所要時間は試料溶解に45～50時間、化学分析に約1時間を要した。

さらに分離残渣のX線回折で窒素を多く含むバナジウム化合物VN(O)と炭素を多く含むバナジウム化合物VO(N)が認められるので、過塩素酸-過酸化水素溶液による処理を実験し分離を試みた。この処理でVN(O)は残り、VO(N)は溶解し分離定量することができた。

表 5 実験試料の化学組成

O	V	Si	Mn	P	S	Ninsol
0.16	0.080	0.26	1.28	0.010	0.006	0.0045
900°C×1hr Q				650°C×1hr T		

表 6 口過材の検討結果

口 過 材	Insol	V %
口紙 No.4		0.022
口紙No.50-口紙パルプ		0.023
ミリポアフィルター 0.3 μ		0.022
ミリポアフィルター 100 m μ		0.023
ミリポアフィルター 50 m μ		0.023
セラフィルター(M) 100～200 m μ		0.023

表 7 分析結果(Insol V %)

	0.023
	0.022
	0.024
	0.023
	0.025
	0.024
	0.023
	0.022
平 均	0.023
範 囲	0.022 ～ 0.025
O. V (%)	4.14

(1) 盛, 藤田, 時実, 山口 : 鉄と鋼 50(1964), 911

(2) 川村, 渡辺, 鈴木 : 金属学会誌 32(1968), 180

(3) 学振19委 8164

(4) 川村, 渡辺, 鈴木 : 金属学会誌 32(1968), 375