

UDC 669.14.018.292 : 621.772 : 620.172.242 : 621.785.395 :  
620.186.8 : 669.28 : 669.292 : 669.293 : 621.785.72

論 文

# 焼ならし焼もどし鋼における Mo, V および Nb の 析出挙動と降伏強さの関係\*

上 田 修 三\*\*・石 川 正 明\*\*\*

鎌 田 晃 郎\*\*・大 橋 延 夫\*\*

## Relation between Precipitation Behavior of Mo, V and Nb and Yield Strength in Normalized and Tempered Steel

Syuzo UEDA, Masaaki ISHIKAWA,  
Akio KAMADA, and Nobuo OHASHI

## Synopsis:

The changes in the precipitation behavior of alloying elements and the yield strength due to normalizing and subsequent tempering of 0.15% C-1.4% Mn steels containing small amounts of Mo, V, Nb and Ni have been studied. The results are as follows: (1) The addition of any two or all of Mo, V and Nb to steel exhibits a synergistic effect on the increase in yield strength of normalized-tempered steel at room and moderate temperatures. (2) The amounts of Mo, V and Nb as precipitates increase by the coexistence of these elements in steel, compared to the simple sum of the amounts of precipitates in steels having any one element. (3) Fine precipitates of  $\text{Mo}_2\text{C}$  and more frequently those of NbC and  $\text{V}_4\text{C}_3$  were detected through electron microscopic analyses. Peculiarly shaped precipitate likely composed of two kinds of precipitates was also observed in steels containing Mo, V and Nb. (4) The increase in the cooling rate from normalizing temperature and the addition of Ni contribute to the increase in the amounts of Mo and V precipitated by tempering. This effect is attributed to the increase in the percentage of bainite structure after normalizing which has many dislocations and can prepare precipitation sites during tempering.

## 1. 結 言

最近わが国では化学プラント用特定圧力容器の設計規格 (JIS) に欧州で行なわれている高応力設計基準をとり入れようとする機運がある。これに伴い中・常温域 (クリープを考慮しなくてよい温度領域) における強度、とくに降伏強さが高く、しかも溶接性および経済性を兼ね備えた鋼材の開発が要望されている。中・常温域における降伏強さの上昇には、Mo, V, Nb などによる焼もどし時の炭窒化物析出強化を利用することが有効である。これら元素の炭窒化物析出に関しては主に焼入れ-焼もどし鋼について多くの詳細な研究<sup>1)~9)</sup>があり、焼もどし強化はマトリックスと整合性をもつ微細析出物によるものであること、またこれら元素の複合添加による効果としてはたとえば Nb-Mo 鋼について微細な複合析出物、

(Nb, Mo) (C, N) の分散分布<sup>5)</sup>の影響が報告されている。

さて析出強化の支配的な因子が微細析出物である場合それら析出物の核生成サイトは通常転位<sup>1)~3)9)</sup>であると考えられるので、マトリックスが低転位密度のフェライト-パーライト組織の場合と高転位密度のマルテンサイト組織の場合では析出強化現象が異なることが予想される。また2種以上の析出物による複合効果には、すでに指摘されている析出物の形態変化のほか、複合添加素によるマトリックス組織の変化を介して析出物の大きさ、分布および析出量に変化が起こることも影響すると考えられる。しかし従来析出強化および複合効果と焼もどし時のマトリックス組織の関係さらにそれらと合金元素の析出量の関係についてはほとんど明らかにされていないといつても過言ではない。析出強化を実用鋼へ応用するに当たつてこのような点をさらに明確にする必要が

\* 昭和 52 年 4 月, 10 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 2 月 6 日受付 (Received Feb. 6, 1978)

\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

\*\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

Table 1. Chemical compositions of laboratory heats (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Al	Mo	V	Nb	Ni	N
a	0.15	0.39	1.39	0.030	0.013	0.015	—	—	—	—	0.0047
b	0.14	0.43	1.39	0.017	0.009	0.018	0.31	—	—	—	0.0042
c	0.15	0.39	1.39	0.015	0.014	0.020	—	0.051	—	—	0.0037
d	0.14	0.40	1.39	0.016	0.014	0.020	—	—	0.049	—	0.0038
e	0.15	0.40	1.39	0.016	0.013	0.018	0.27	0.053	—	—	0.0039
f	0.14	0.43	1.39	0.017	0.009	0.017	0.31	0.095	—	—	0.0044
g	0.14	0.43	1.35	0.016	0.008	0.015	0.31	0.13	—	—	0.0047
h	0.14	0.44	1.34	0.019	0.008	0.012	0.31	—	0.056	—	0.0036
i	0.16	0.40	1.39	0.015	0.013	0.020	—	0.052	0.052	—	0.0043
j	0.15	0.42	1.39	0.016	0.007	0.018	0.31	0.049	0.054	—	0.0044
k	0.15	0.40	1.56	0.016	0.008	0.014	0.32	0.046	—	0.52	0.0068
l	0.15	0.40	1.55	0.016	0.007	0.013	0.32	0.046	—	0.83	0.0066

あると思われる。

そこで本研究では、今後圧力容器への応用が期待されるフェライト-パーライト組織の焼ならし焼もどし鋼を研究の対象とし、まず降伏強さの上昇に及ぼす Mo, V, Nb などの単独および複合添加の寄与を調べた。さらに複合効果の成因を明らかにするために、組成や熱処理を種々変化させたときの析出物量の変化に焦点をおき、強度上昇との関係を調べた。また、実用鋼の製造時にはしばしば問題となる焼ならし後の冷却速度の変化や Ni 添加によるマトリックス組織の変化が焼もどし時の合金元素の析出量にどのように影響するかを調べた。

## 2. 供試鋼および実験方法

### 2.1 供試鋼

Table 1 に供試鋼の化学組成を示す。いずれも 0.15% C-0.40%Si-1.40%Mn を基本組成とし、微量の Mo, V, Nb および Ni を種々の組み合わせで含有している。これらの供試鋼は、高周波誘導加熱式真空溶解炉で溶製後 50 kg 鋼塊に鑄造し、その後 240 t 圧延機を用いて、17 mm 厚の鋼板に圧延したものである。これらについて、930°C で 150 min 加熱後空冷 (12°C/min) の焼ならし処理、並びに試片形状 15×15×60 mm<sup>3</sup> で焼入れ処理を行ない、大部分の試料はその後 625°C で 150 min 加熱後空冷の焼もどし処理を行なった。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 引張試験

インストロン型引張試験機を用いて、常温および 350°C における応力-歪曲線を記録した。常温および 350°C 用引張試験片は、それぞれ直径 6 mm, G. L. 24 mm および直径 6 mm, G. L. 30 mm の丸棒試片であり、引張速度は前者では全変形域で 2 mm/min, 後者では降伏点まで 0.05 mm/mm, 降伏点以後 2.5 mm/min とした。降伏強さとしては下降伏点または 0.2% 耐力を測定し

た。

#### 2.2.2 Mo, V および Nb 析出物の定量

電解残渣を分析することにより Mo, V および Nb の析出量を調べた。電解液としては、V および Nb についてはそれらの炭化物の抽出が可能な 7% HCl-3% FeCl<sub>3</sub>-エチレングリコール液<sup>10)</sup>を用い、Mo については Mo<sub>2</sub>C としての Mo 並びに Fe<sub>3</sub>C 中に固溶した Mo の両者を同時に抽出可能な 10% アセチルアセトン-1% テトラメチルアンモニウム・クロライド・メタノール液<sup>10)</sup>を用いた。なお、ろ過にはニュクリポアーフィルター (孔径 0.2 μ) を使用した。残渣を電子顕微鏡により観察した結果、Photo. 1 に示すように 100 Å 程度の超微細析出物も抽出できていることが確かめられた。

#### 2.2.3 析出物の形態および分析の観察

カーボン抽出レプリカ (5% nital 腐食後カーボン蒸着し、その後同液で剝離) および薄膜 (水酢酸 540cc + 蒸留水 28cc + 無水クロム酸溶液を電解液としてボールマン法で製作) を電子顕微鏡観察し、電子線回折により

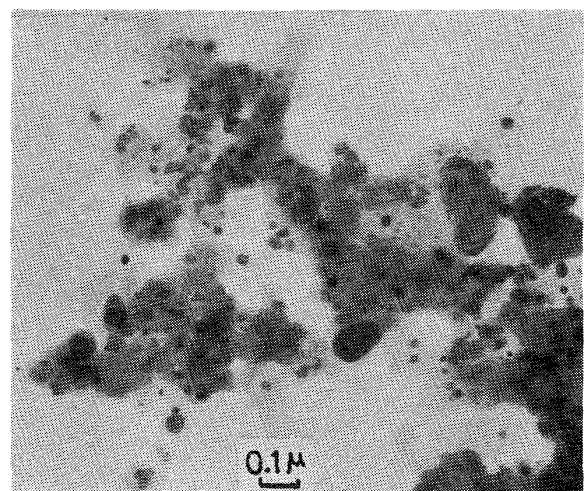


Photo. 1. Electron micrograph of fine precipitates extracted by electrolytic method (steel j).

Table 2. Tensile properties of normalized-tempered steels.

Steel	Room temperature				350°C			
	Y. S. kg/mm <sup>2</sup>	T. S. kg/mm <sup>2</sup>	El. %	R. A. %	Y. S. kg/mm <sup>2</sup>	T. S. kg/mm <sup>2</sup>	El. %	R. A. %
a	32.5	50.2	32	66	19.6	47.8	30	65
b	36.3	51.1	28	69	23.5	50.1	26	71
c	32.6	49.7	29	67	20.8	46.1	27	67
d	35.6	50.9	28	68	20.5	47.8	36	79
e	37.6	53.5	28	64	26.1	50.6	25	65
f	44.0	57.9	24	64	30.9	55.0	24	65
g	46.7	60.1	21	66	33.4	56.4	25	69
h	40.3	53.6	29	69	26.1	51.6	28	70
i	37.2	53.1	28	64	22.4	49.7	26	66
j	44.6	57.9	26	67	28.8	55.6	27	66
k	48.9	62.4	25	68	37.4	59.4	25	67
l	52.2	66.3	24	67	41.8	62.6	26	67

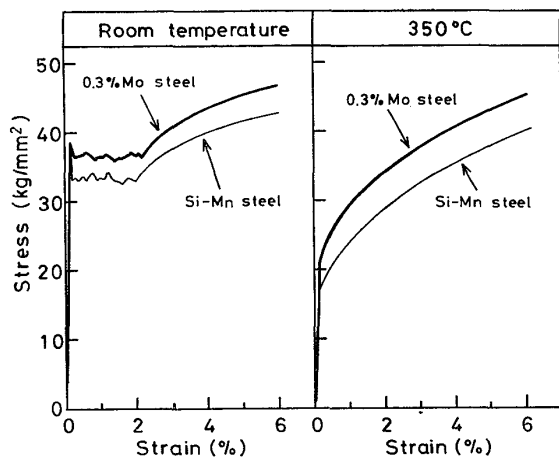


Fig. 1. Stress-strain curves in early stage of deformation of steel a (Si-Mn steel) and steel b (0.3% Mo steel).

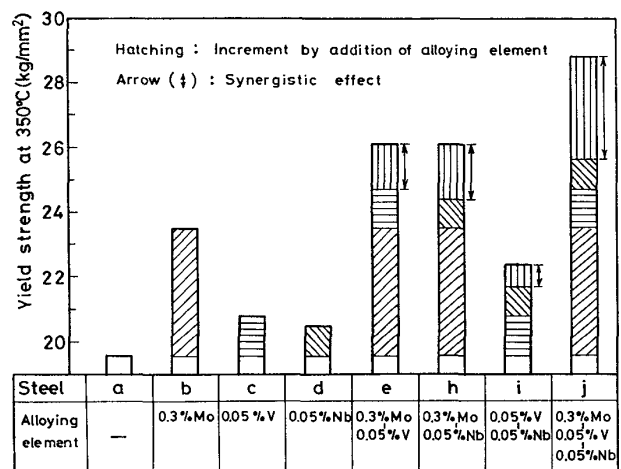


Fig. 2. Effects of Mo, V and Nb on yield strength at 350°C in normalized-tempered steel.

析出物を同定した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 降伏強さに及ぼす Mo, V および Nb の影響

鋼 a ~ l (焼ならし焼もどし鋼) の常温および 350°C における機械的性質を Table 2 に示す。これらの温度における変形初期の応力-歪曲線はいずれの鋼種もほぼ同様の形状である。1例を Fig. 1 に示す。鋼 b の変形応力は変形開始時から鋼 a より高く、Mo は降伏応力の上昇に有効に作用している。350°C における降伏強さに及ぼす Mo, V および Nb の影響を Fig. 2 に示す。単独添加の場合、Mo は 350°C における降伏強さを大きく上昇させるが、V および Nb の効果は軽微である。しかし Mo と V, Mo と Nb, あるいは V と Nb の組み合わせで 2 元素を複合添加すると、それぞれの元素を単独添加した場合の降伏強さ上昇分の単純な和より大きい上昇がみられる。すなわち、矢印(↓)相当の複合効果

が現われる。この効果は Mo, V, Nb の 3 元素複合添加ではさらに大きくなり、降伏強さは顕著に増大している。また以上と同様の現象は常温における降伏強さについても起こっている。なお、Table 2 において、鋼 a と鋼 d の降伏強さを比較すると、Nb は常温における降伏強さの上昇には寄与するが、350°C ではほとんどその効果がないことがわかる。常温における Nb の効果は結晶粒微細化作用によるものであるが、その効果は 350°C における降伏強さの上昇には寄与しないといえる。

#### 3.2 焼ならし焼もどし鋼における Mo, V および Nb の析出量

焼ならし焼もどした鋼 b ~ e および鋼 h ~ j における Mo, V および Nb の析出量を Fig. 3 に示す。Nb 含有鋼 (鋼 d, h および j) における Nb の析出量はいずれもそれぞれのほぼ全含有量に相当している。これは 930°C の焼ならし加熱時に含有量のほぼすべての Nb が析出することに基づいている。つぎに Mo, V および Nb を種々の組み合わせで複合添加した鋼における Mo およ

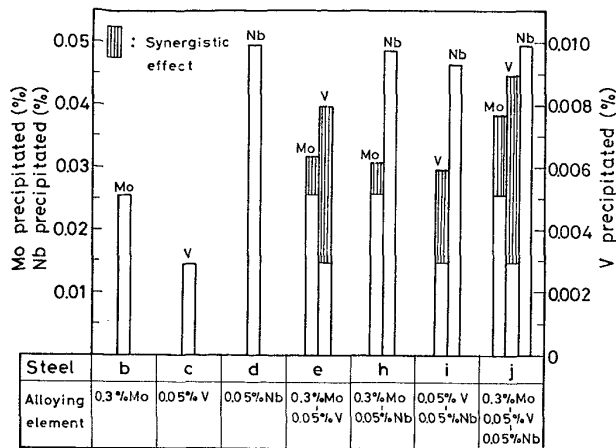


Fig. 3. Amounts of Mo-, V-, and Nb-precipitates in various normalized-tempered steels.

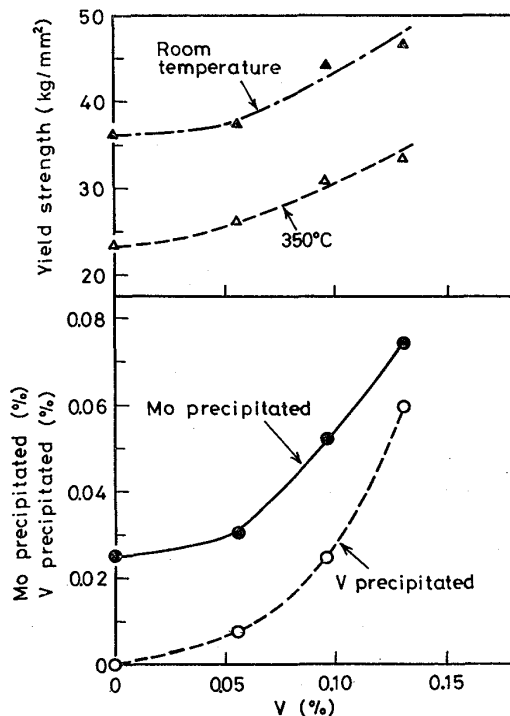


Fig. 4. Variations in yield strength and amounts of Mo- and V-precipitates accompanying the increase in V content in 0.3% Mo-V steel.

びVの析出量は、それぞれを単独に添加した鋼におけるそれらの析出量より多い。すなわち、VおよびNbはそれぞれMoの析出量を、またMoおよびNbはそれぞれVの析出量を増加させている。そしてMoおよびVの析出量はMo、VおよびNbの3元素を含有する鋼jにおいてもつとも多くなっている。これらの現象は、Fig. 2に示した合金元素の複合添加に伴う降伏強さの上昇現象とよく一致している。

Mo炭化物の析出がVにより助長される現象をさらに明確に示す例をFig. 4に示す。0.3% Mo-V鋼におけ

るV量を増加させると、析出V量は全V量が約0.05%までは緩慢に、それを超えると急激に増加する。ここで析出Mo量もまた、析出V量とほぼ同様に、全V量の増加とともに増加することが注目される。Fig. 4の上部に示す全V量と常温並びに350°Cでの降伏強さの関係をみると、全V量の増加に伴いいずれの降伏強さも上昇しており、それらの変化はVおよびMoの析出量の変化とよく一致している。

### 3.3 焼ならし-焼もどし鋼における析出物の形態および分布

鋼j (Mo-V-Nb鋼) について、析出物の形態および分布をレプリカ法および薄膜法により電顕観察を行なった結果の1例をPhoto. 2およびPhoto. 3に示す。100Å程度の粒状および針状析出物ならびに数100~1000Åの角状析出物が一面に分散分布しており、またところどころに数1000Åに成長した板状析出物がみられる。これらはフェライト粒界には比較的少なく、むしろ粒内に不規則に分散分布している。Photo. 2(a)における黒枠部の電子線回折図形をPhoto. 2(b)に示す、これを用いて測定された面間隔d値は、(b)の下部で対比しているように、ASTMに示されるMo<sub>2</sub>Cのd値とよく一致している。ここで(100)と(010)および(100)と(110)の格子面相互の角度はそれぞれ60°14'および29°50'と測定される。すなわち(b)はMo<sub>2</sub>Cの明瞭な回折図形を示すといえる。またこの試料には、Photo. 2および3のA (Photo. 3の左下は拡大写真)にみられる特異な形状、すなわち角状析出物と長形状析出物が重畳した形の析出物がしばしば観察された。

さらに、Mo、VおよびNbの単独添加鋼(鋼b、cおよびd)について同様の観察を行ない、数多くの析出物を同定した結果、それぞれについてMo<sub>2</sub>C、V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>およびNbCの存在が確認できた。また、これらの試料で観察された100Å程度の微細析出物の分布状況は鋼j (Mo-V-Nb鋼) で観察されたものとほとんど同様であった。

### 3.4 Mo、VおよびNbの析出量と熱処理条件の関係

#### 3.4.1 焼ならし温度からの冷却時および焼もどし時におけるMo、VおよびNbの析出相互作用

Mo、VおよびNbの析出相互作用が焼ならし加熱時(およびその冷却時)あるいは焼もどし時のいずれでどの程度現われるかについて調べた結果をFig. 5に示す。0.05% V鋼におけるVは、後述のFig. 7で明らかなように、焼ならし加熱時には固溶しているため、焼ならしのままの試料における析出V量は焼ならし温度からの冷却時に析出したV量とみなせる。0.05% V鋼へMoを

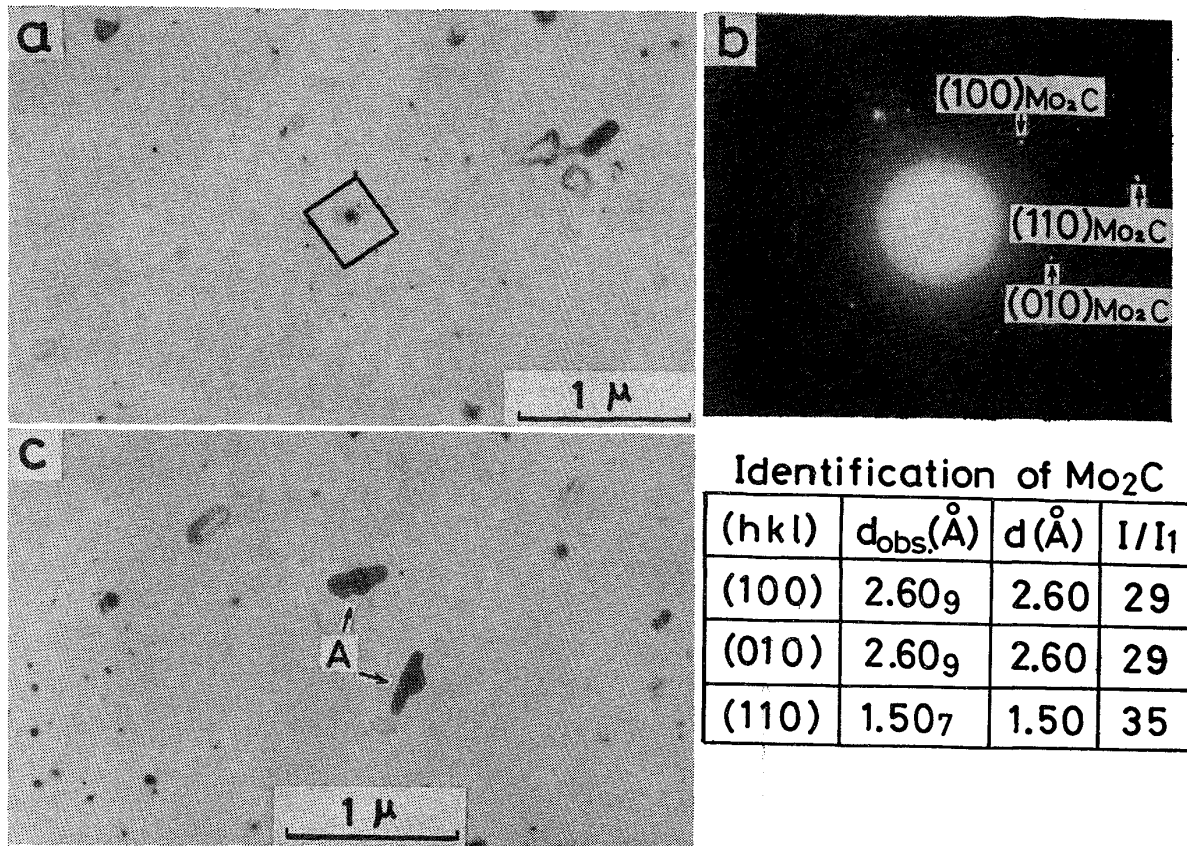


Photo. 2. Electron micrographs showing size and distribution of various precipitates in steel j. (b) shows a diffraction pattern of a framed area in (a). The fine particle is identified as Mo<sub>2</sub>C. Precipitates similar in shape to the particle indicated by A are frequently observed. (Replica)

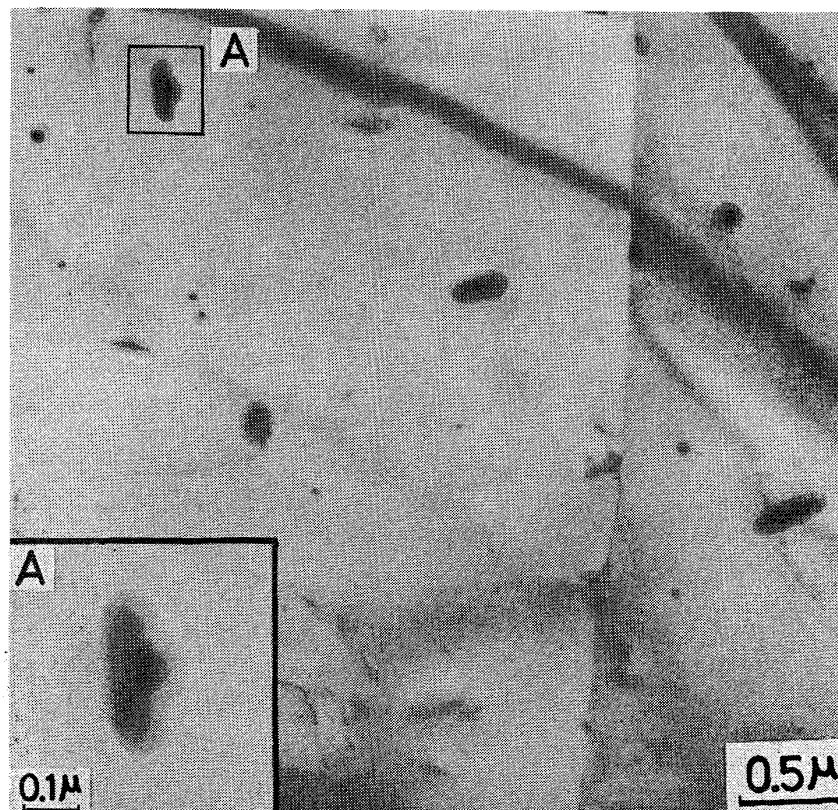


Photo. 3. Transmission electron micrograph showing size and distribution of various precipitates.

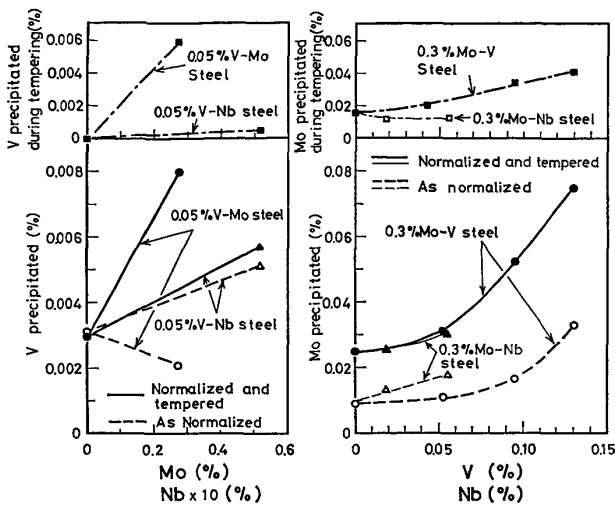


Fig. 5. Effect of the addition of Mo, V and Nb on the amounts of Mo and V precipitated during cooling from normalizing temperature and during tempering.

0.3% 添加すると、焼ならし温度からの冷却時に析出するV量は変化しないが、焼もどし時に析出するV量が著しく増加する。一方、0.05%V鋼へNbを0.05%添加した場合は、これとは逆に焼ならし温度からの冷却時に析出するV量が大きく増加するが、焼もどし時におけるそれはほとんど変化しない。

0.3%Mo鋼におけるMoは、後述のFig. 7で明らかかなように、焼ならし加熱時に完全に固溶せず、0.01~0.02%が析出物として残存している。しかし、この未固溶のMo量にVおよびNbが影響を与えないと仮定すると、Fig. 5における焼ならしのままの試料の析出Mo量に及ぼすVおよびNbの影響は、焼ならし温度からの冷却時におけるMoの析出挙動の変化を示しているとみてよい。0.3%Mo鋼へVを添加すると、焼ならし温度からの冷却時および焼もどし時のいずれにおいても、析出するMo量はV量の増加とともにV量が約0.05%までは緩慢に、これを超えると急激に増加する。0.3%Mo鋼へNbを添加すると、焼ならし温度からの冷却時に析出するMoの量が増加するが、焼もどし時に析出するMoの量はほとんど変化しない。

なおFig. 6は、焼もどし時にVがMoの析出量を増加させる現象が、焼もどし初期に顕著に現われ、焼もどし時間が長くなるとともにしだいに弱くなることを示している。

3.4.2 焼もどし時のMoとVの析出量に及ぼす焼ならし時の冷却速度の影響

鋼b, c, e, f およびjを用いて、焼ならし温度から水冷したいわゆる焼入れ試片と空冷 (冷却速度 12°C/

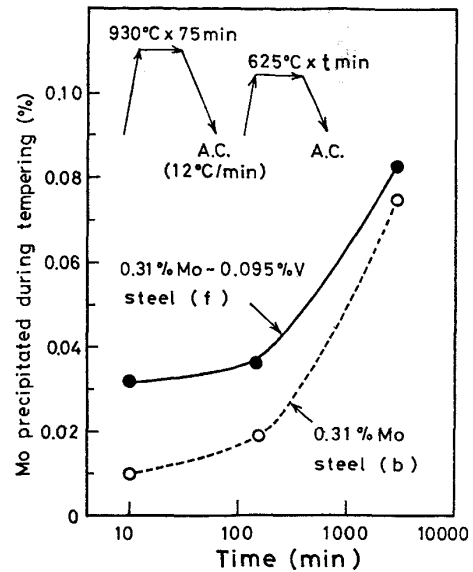


Fig. 6. Effects of V-addition and tempering time on the amount of Mo precipitated during tempering.

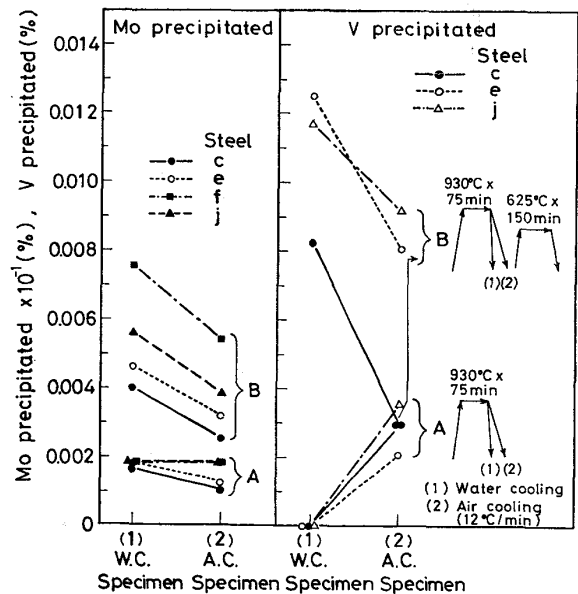


Fig. 7. Effect of cooling rate from normalizing temperature on the amounts of Mo and V precipitated during tempering.

min) した通常の焼ならし試片並びにそれらに焼もどし処理を施した試片について、析出Mo量および析出V量を調べた結果をFig. 7に示す。いずれの鋼についても焼もどし処理後の析出Mo量および析出V量は、焼入れ試片の方が焼ならし試片よりきわめて多い。また、この現象は焼もどし処理により現われることも明白である。その上両者の差は、Fig. 8に示すように、焼もどし初期に大きく現われ、焼もどし時間が長くなるとともに、しだいに消失することが注目される。

### 3.5 Mo-V 鋼の降伏強さの上昇に対する Ni 添加の寄与

Mo-V 鋼の降伏強さは、Fig. 4 で明らかなように、V 量が 0.05% を超えると著しく高くなる。すなわち、V は降伏強さの上昇にきわめて有効である。しかし V がこのように多くなると、溶接部において応力除去焼鈍時に再熱われを発生しやすくなるという欠点が懸念される。したがって、この観点からは V 量はなるべく少ない方がよく、降伏強さの上昇は他の元素で補償されるべきであり、その元素の一つとして Ni がとり上げられる。

そこで、0.3%Mo-0.05%V 鋼の降伏強さ、そして析出 Mo および V 量に及ぼす Ni 添加の影響について調べ

た。その結果を Fig. 9 に示す、焼ならしのままの試料の降伏強さは Ni 量の増加に伴いほぼ直線的に上昇し、さらに焼もどし後の試料のそれは焼ならしのままの試料よりも高く、また Ni 量の増加に伴い最初は急激に、その後はしだいに緩慢に上昇する。また、Ni 添加鋼の焼もどし処理による降伏強さの上昇は、Ni 無添加鋼のそれに比べて大きいことが注目される。

焼もどし時に析出する Mo および V 量は Ni 量の増加にほぼ比例して増大するが、最初は急激に、その後はやや緩慢に増加しており、このような変化は上述の降伏強さの変化とよく対応している。

## 4. 考 察

### 4.1 Mo, V, Nb の相互析出促進効果

前章において、(1) Mo, V および Nb には相互析出促進効果があること、またこれに関連する現象として、(2) Mo 炭化物および V 炭化物の析出は Ni の添加により助長されること、(3) これらの析出は焼ならし材より焼入れ材で顕著に起こること、などが明らかになった。本章では (2) および (3) の原因を明らかにし、これらに基づいて (1) の機構を考察する。

0.3%Mo-0.05%V 鋼に Ni を添加することによる光顕組織の変化を、焼ならしのままの試片について Fig. 10 に示す。Ni 量の増加とともにフェライト量は急激に、パーライト量は緩慢に減少し、これらとは逆にベイナイト量は急激に増加する。この増加曲線の形は Fig. 9 に

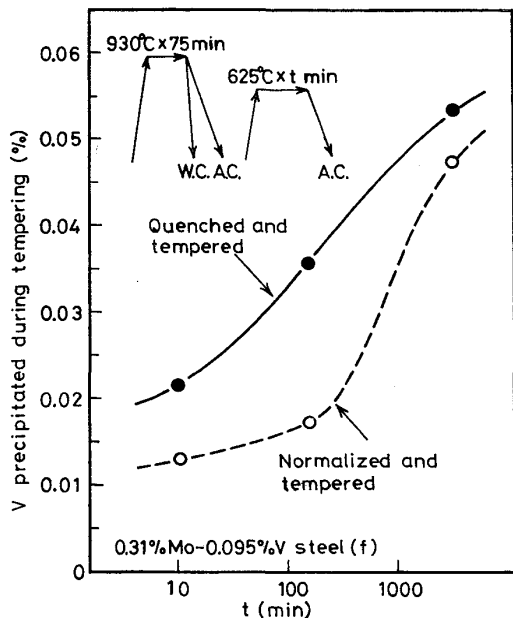


Fig. 8. Effects of cooling rate from normalizing temperature and tempering time on the amount of V precipitated during tempering in 0.31%Mo-0.095%V steel.

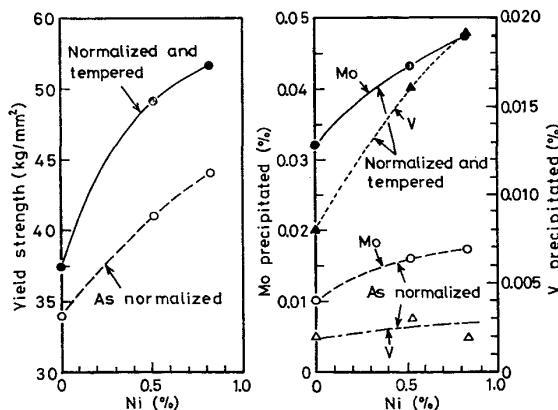


Fig. 9. Effect of Ni content on the yield strength and the amounts of Mo and V precipitated in 0.3% Mo-0.05% V-Ni steel.

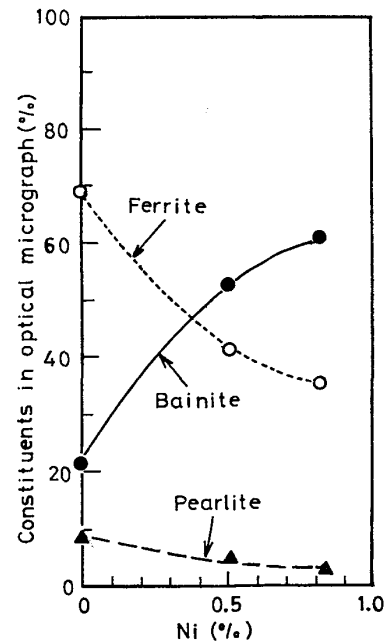


Fig. 10. Change in optical microstructure after normalizing by the addition of Ni to 0.3%Mo-0.05%V steel.

みられる析出 Mo 量および析出 V 量の増加曲線の形とよく一致している。すなわち, Mo と V の析出量と光顕組織中のベイナイト組織の占積率は密接な関係があるといえる。この結果やマトリックス中の転位が  $\text{Mo}_2\text{C}$  の析出に寄与するという藤原ら<sup>9)</sup>の研究結果を考慮すると, Ni は Mo および V の析出を直接的に促進させるのではなく, 焼ならし後の光顕組織をフェライト-パーライトからベイナイトを主体とする組織に変化させ, Mo および V 炭化物の核生成サイトとなる転位を多数生成させることにより析出を促進させるといえる。

焼もどし時の Mo や V の析出量が, 焼ならし試片に比べ焼入れ試片において多いという Fig. 7 にみられる現象もまた, 核生成サイトの数の差異で説明できる。ちなみに, 0.3%Mo-0.095%V 鋼について電子顕微鏡観察を行なった結果では, Photo. 4 に示すように, 焼入れ-焼もどし材と焼ならし-焼もどし材 (焼もどし条件は両者とも  $625^\circ\text{C} \times 150 \text{ min A.C.}$ ) のいずれにも大きく成長した  $\text{V}_4\text{C}_3$  と思われる角状析出物が存在しており, これらは前者には不規則に多数分散分布しているのに対し後者にはきわめて少ない。

また, Fig. 3 および 4 に示される Mo と V の相互析出

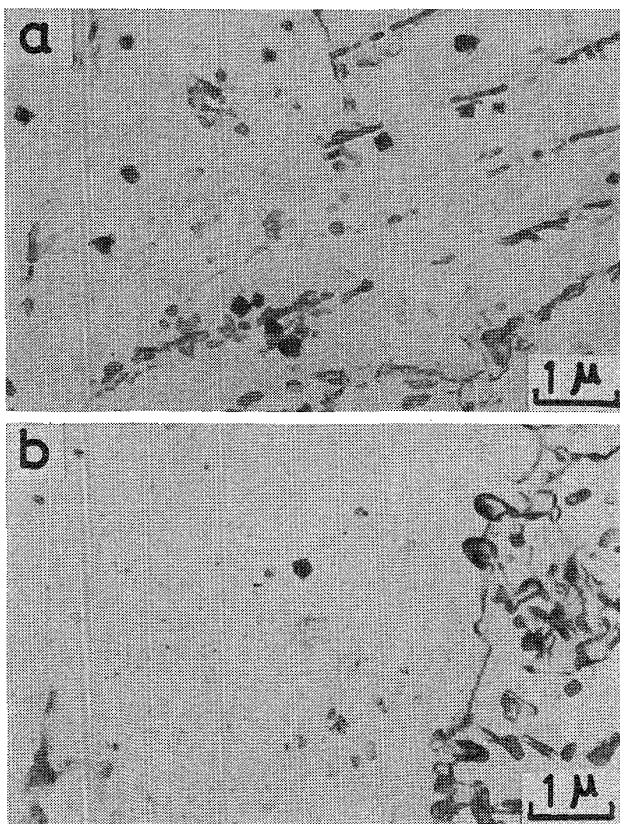


Photo. 4. Electron micrographs (replica) of steel f (0.31%Mo-0.095%V steel) (a) quenched-tempered steel, (b) normalized-tempered steel.

促進効果はつぎの機構に基づくと考えられる。フェライト-パーライト組織をもつ V 鋼に Mo を添加するとベイナイト組織をもつ V 鋼に Mo を添加するとベイナイト組織が混在するようになる。Mo はこの高転位密度組織の生成と時効による転位の消滅を抑制する作用をとおして V 析出物の核生成サイトを多数提供し, V の析出を促進させる。一方, V は Mo の添加により得られたベイナイト組織中の転位の時効に伴う消滅を抑制する作用をとおして, Mo の析出を促進させる。これらの作用は焼ならし温度からの冷却時および焼もどし時のいずれにおいても有効である。

Nb は焼ならし加熱時にすべて析出物として存在し, 焼ならし温度からの冷却時および焼もどし時のいずれにおいてもマトリックス組織に影響を与えない。したがって, Nb は焼もどし時における Mo や V の析出量をほとんど変化させない。しかし, Nb の添加により焼ならし温度からの冷却時における Mo や V の析出量が増加する現象は, NbC が Mo や V 析出物の核生成サイトを提供することに基づくと考えられる。Photo. 2 および 3 の A で示される形体の析出物はこのような析出物誘起析出を示唆しているといえる。

鈴木ら<sup>8)</sup>は, すでに 0.05%C-0.5%V 鋼へ Ni を 2% 添加するとフェライト中の  $\text{V}_4\text{C}_3$  の量が増加することを見出し, この現象は Ni がフェライト中の  $\text{V}_4\text{C}_3$  の溶解度を減少させること暗示していると考えた。さらに進んで鈴木らは, Ni はフェライトにおける  $\text{V}_4\text{C}_3$  の溶解度を減少させ過飽和度を増加させることによつて  $\text{V}_4\text{C}_3$  の核生成頻度を高める方向に作用するか, あるいは析出サイトの数を増すことにより  $\text{V}_4\text{C}_3$  の析出を促進させると考えた。しかし, 成田らの報告<sup>7)</sup>では Ni 添加が 2% 以下の場合オーステナイト中の  $\text{V}_4\text{C}_3$  の溶解度はほとんど変化していないので, 本実験のように約 0.8% 以下の微量添加ではフェライト中の  $\text{V}_4\text{C}_3$  の溶解度もまたほとんど変化しないことが推察される。したがって, Ni の添加量が微量の場合には, Ni 添加によるフェライト中の  $\text{V}_4\text{C}_3$  の析出量の増加は  $\text{V}_4\text{C}_3$  の過飽和度の上昇によるものではなく, 前述のように核生成サイトとなる転位の増加によると考えるのが妥当である。また, 本実験材の Mo および V の含有量は微量であるので, これらの元素が互に溶解度を減少させると仮定してもその程度は軽微である。したがって, 本実験材にみられる Mo と V の相互析出促進作用の原因として, それぞれの過飽和度を相互に上昇させることによるとする説明は不適当であり, それぞれが微細析出物の核生成サイトとなる転位を相互に多数提供することによるとする前述の説明が妥当であ



る。

#### 4.2 降伏強さの上昇に対する Mo, V, Nb および Ni の複合効果の機構

降伏強さの上昇に対する合金元素の複合効果の主な成因として、従来、(a)焼入性の向上、(b)焼もどし時のマルテンサイトの分解の遅滞、(c)析出遅延に基づく微細析出物の生成、(d)析出物の形態の変化、などが考えられている<sup>7)</sup>。前2者はマルテンサイトによる強化を、また後2者はいわゆる分散強化を支配するものである。たとえば、金沢ら<sup>7)</sup>は、焼入れ-焼もどし処理を施した Mo-V 鋼の降伏強さにみられる複合効果は上述の (a)~(c)によるのではなく、(d)によると推測した。すなわち、V と Mo の複合効果は、強化に有効な立方晶の V 炭化物または窒化物 ( $\delta$  相) 中に Mo が固溶して (V, Mo) (C, N) のような形で析出し、立方晶の量が増すことに基づくと考えた。析出物が (V, Mo) (C, N) の形態になると、V (C, N) である場合より成長が遅くなることを仮定すると、強化に有効な微細析出物の数が増加することになり、複合効果が明りように説明できる。また、長谷川ら<sup>7)</sup>は、V 鋼へ Mo を添加すると焼ならし温度から徐冷した試片においても析出強化が現われることを見出し、その理由を上述の (c) で説明している。すなわち Mo は炭窒化物の析出時期を遅らせ、それらの粗大化を抑制する作用をもつと考えた。さらに、金沢ら<sup>7)</sup>は、Nb-Mo 鋼にみられる焼もどし硬化の主役は Mo の固溶した  $\delta$ -NbC であり、これにわずかの  $\text{Mo}_2\text{C}$  の析出がプラスする場合もあると考えた。また複合効果の成因を前述の (d) で説明している。このように複合効果の成因は合金元素の組み合わせに応じて種々説明されているが、それらについては検討の余地も残されている。

本実験では、Mo と V を複合添加することにより、Mo および V の析出量が増加するという事実が見出されその上この析出量の増加は微細析出物の個数の増加に基づくことを裏づける 2, 3 の実験結果が得られた。したがって、焼もどし処理による降伏強さの上昇に対する Mo と V の複合効果は、焼ならし時に Mo と V がいずれも組織中の転位を多数生成することを助けることにより、それらを核生成サイトとする微細析出物の析出を助け、そしてその個数を増加させるという効果に基づくといえる。換言すると、上述の (a)~(d) はいずれも Mo と V の複合効果の支配的原因ではない。また、Mo-V 鋼へ Ni を添加することによる焼もどし処理での降伏強さの上昇効果は、Ni が光頭組織をベイナイト化し、析出物の核生成サイトとなる転位を多数提供し、Mo と V の微細析出物の個数を増加させることに基づくと説明でき

る。鈴木ら<sup>8)</sup>はすでに電顕観察結果に基づいて、V 鋼の析出強化に対する Ni 添加の効果が微細な  $\text{V}_4\text{C}_3$  の個数の増加によることを明らかにしている。前節で述べたように、鈴木らの実験材の Ni 量は 2% であり、本実験で Ni の効果が現われる試材の Ni 量は 0.2% であることから、この両者における Ni 添加により微細析出物の増加機構は異なる可能性がある。しかし、Ni による析出強化の増大の機構については、筆者らの考え方は鈴木らのものと一致する。

Mo および V の単独および複合添加鋼に、さらに Nb を添加することによる降伏強さの上昇は、おもに NbC によるフェライト結晶粒の微細化に起因している。しかし、Nb 添加による Mo および V の析出量の増加や電顕観察結果を考慮すると、NbC などを核生成サイトとし、マトリックスと整合性をもつて析出する  $\text{Mo}_2\text{C}$  や  $\text{V}_4\text{C}_3$  が降伏強さの上昇に寄与していることも十分考えられる。

なお、以上の基礎的研究結果を背景に、中・常温圧力容器用鋼 (350°C 降伏強さ 35 kg/mm<sup>2</sup> 保証鋼) として良好な母材性能をもち、加工性、溶接性に優れ、その上経済性をも兼備した 0.3%Mo-0.045%V-0.045%Nb 鋼 (板厚 75 mm) の製造に成功した<sup>11)</sup>。

## 5. 結 論

中・常温圧力容器用鋼の開発<sup>11)</sup>に当たり、焼ならし-焼もどし鋼における Mo, V, Nb 炭化物の析出挙動と降伏強さの関係について調べた結果、つぎの事柄が明らかになった。

(1) Mo, V および Nb の 2 元素または 3 元素を添加することによる降伏強さの上昇は、それらを単独に添加することによる上昇分の単純な和より大きくなる。すなわち複合効果が現われる。

(2) 焼ならし-焼もどし鋼における Mo および V の析出量は、Mo および V の単独添加鋼よりも Mo, V および Nb の 2 元素または 3 元素複合添加鋼の方が多く、上述の降伏強さ上昇に対する複合効果と一致した傾向を示す。

(3) Mo と V を共存させることによる析出 Mo 量および析出 V 量の増加現象は、焼ならし冷却時および焼もどし時のいずれでも現われるが、とくに焼もどし初期において著しい。

(4) Nb を添加することによる析出 Mo 量および析出 V 量の増加現象は焼ならし冷却時において明りように現われ、焼もどし時においては軽微である。

(5) 焼もどし時の Mo および V の析出量は焼ならし

温度からの冷却速度に依存し、急冷材の方が徐冷材より多い。また、焼ならし時冷却速度による焼もどし時析出量の変化は焼もどし初期において明りように現われ、焼もどし時間が長くなると消失する。

(6) Ni を添加すると、とくに焼もどし時に析出する Mo および V 量が増加する。Ni 量の増加に伴う析出 Mo 量および析出 V 量の増加傾向は降伏強さの上昇傾向とよく一致する。また、この傾向は Ni 量の増加に伴う光顕組織中のベイナイト占積率の増加傾向とも一致している。

(7) 電子顕微鏡観察により、焼ならし焼もどし処理を施した Mo-V-Nb 鋼には、NbC および  $V_4C_3$  のほか  $Mo_2C$  も存在していること、2種類の析出物が重畳した形体の析出物が存在すること、などが見出されている。

(8) Mo と V は、焼ならし時の組織中に転位を多数生成させることをとおして、析出サイトを増加させ、それによつて微細析出物の個数を増すことにより析出量を増し、その結果として降伏強さの上昇に複合効果を現わす。また Ni は高転位密度の組織の形成を助け、そして Nb は NbC を形成することにより、いずれも核生成サイトを提供して、上記と同様の機構により析出強化を助長させる。

本研究の遂行にあたり、多大のご支援を賜つた当研究

所所長三本木貢治博士、ならびに同次長五藤勇博士に深甚なる謝意を表す。また、析出物の定量分析にご尽力下さつた当研究所試験課稲垣隆治氏に深く感謝の意を表す。

#### 文 献

- 1) 谷野 満, 西田卓彦: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 794
- 2) E. TEKIN and P. M. KELLY: JISI, 203 (1965), p. 715
- 3) D. RAYNOR, J. A. WHITE, and R. W. K. HONEYCOMBE: *ibid.*, 204 (1966), p. 349
- 4) 谷野 満: 西田卓彦, 大岡耕之, 吉川克業: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 734
- 5) 金沢正午, 中島 明, 岡本健太郎, 田辺康児, 中沢 進: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 171
- 6) 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)
- 7) 鉄鋼基礎共同研究会: 微量元素部会 V 分科会共同研究報告書 (1970)
- 8) H. G. SUZUKI, T. SATO, and M. TANINO: Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 1082
- 9) 藤原正二, 中田秀一, 田村今男: 日本金属学会誌, 36 (1972), p. 46
- 10) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会: 鋼中炭化物の抽出分離定量法について, (1975)
- 11) 森 裕, 大橋延夫, 鎌田晃郎, 広瀬圭介, 上田修三, 西山 昇, 嶋津好明, 久世富士夫: 川崎製鉄技報, 10 (1978), 掲載予定