Nb-Mo 系調質 80 kg/mm² 級高張力鋼の析出物の挙動

金 沢 正 午* 中 島 明* 岡本健太郎*
田 辺 康 児* 中 沢 進*

Shogo Kanazawa, Akira Nakashima, Kentaro Okamoto, Koji Tanabe and Susumu Nakazawa: Behavior of Precipitate in Heat Treated Nb-Mo Steel with 80 kg/mm² Strength Level. As already reported in the previous paper, this new steel containing about 0.03% Nb & 0.55% Mo is very unique among Nb treated steels, because it can achieve sufficiently high strength by tempering even after quenching from a rather low austenitizing temperature in the range of about 900°C. In this paper, the strengthening effect of this unique Nb-Mo steel has been analyzed and its mechanism is discussed from the view point of its precipitate.

The strengthening is found to be mainly caused by the precipitation of (Nb, Mo) (C, N), NaCl type NbC (N) containing Mo, in the process of tempering. It is also found that the amount of precipitation is greater in Nb-Mo steel than in Nb steel or Mo steel and the size of the precipitate is smaller in this new steel.

(Received August 25, 1966)

I. 緒 言

従来の Nb 添加高張力鋼は、約 1200°C 程度の高いオーステナイト化温度に加熱が必要であるのに対し^{(1)~(3)}、前報⁽⁴⁾に報告したように、約 0.03%Nb と約 0.55%Mo とを含む Nb-Mo 鋼は、900°C 程度の低いオーステナイト化温度からの焼入、焼戻しによっても十分に高い引張強さを得ることの出来る Nb 添加鋼として特異な鋼である。

本報では、この Nb-Mo 系高張力鋼の特異な強化現象を析出物の面から解析を行ない、その強化機構について見解を述べたものである。

II. Nb-Mo 複 合 に よ る 焼 戻 硬 化 現 象

前述のごとく 0.03%Nb, 0.55%Mo を含む Si-Mn 鋼は、低オーステナイト化温度から現場の手法で焼入れ焼戻しを行なっても、80 kg/mm² 高張力鋼として十分高い強度を得ることが出来たが、この鋼の焼戻し挙動をさらに正確に知るため、完全焼入の場合の焼戻硬度の変化を測定した。

* 富士製鉄株式会社 中央研究所 (Central Research Laboratory, Fuji Iron and Steel Co., Sagamihara)

- (1) たとえば、米国の GLX 鋼、わが国の FNB 鋼(富士製鉄)、YES 鋼(八幡製鉄)
- (2) 金沢, 中島他: 本会講演大会 1964 年春期
- (3) 堀田, 村木, 金沢他: 富士製鉄技報, 12(1964)。
- (4) 金沢, 中島, 岡本, 田辺, 中沢: 本誌, 31(1967), 165。

すなわち、Table 1 の化学成分を持つ 5 鋼種 A, B, C, D, E の小試片 (10 mm φ × 12 mm) を各オーステナイト化温度に

Table 1 Chemical composition of steels.

Steel	C	Si	Mn	B	Alsol	Nb	Mo
A	0.14	0.35	1.41	0.003	0.022	—	—
B	0.14	0.32	1.43	0.005	0.024	0.040	—
C	0.12	0.21	1.31	0.003	0.020	—	0.54
D	0.13	0.29	1.42	0.004	0.031	0.029	0.56
E	0.14	0.28	1.42	0.003	0.021	0.035	0.29

Fig.1 Change of hardness with tempering temperature in base steel A.

1 hr 保持後、10%NaOHaq. 中に急速な焼入れを行ない、これを各温度に 1 hr 焼戻した場合の焼戻硬度 (中央断面) を測定した (焼戻温度からもそれぞれ 10%NaOHaq. 中に急冷)。

Fig.1 は, Al キルド Si-Mn 鋼Aで, 本実験の基準となる鋼である. 焼入温度が上昇すると同一焼戻温度では, わ

Fig.2 Change of hardness with tempering temperature in steel C containing 0.54% Mo.

Fig.3 Change of hardness with tempering temperature in steel B containing 0.040% Nb.

Fig.4 Change of hardness with tempering temperature in steel D containing 0.56% Mo & 0.029% Nb.

ずかに硬さが増しているが, いずれも焼戻温度の上昇とともに硬さは単調に低下している。

Fig.2 は, 鋼Aに 0.54%Mo を添加した鋼Cの結果である. これも焼入温度の影響は少なく, また各曲線とも, 単調に硬さが低下しているが, 鋼Aに比べると 300°C以上の焼戻しでかなり硬さが増加している。

Fig.3 は, 鋼Aに 0.04%Nb を添加した鋼Bの焼戻硬度である. 900°Cの低いオーステナイト化温度から焼入れたものは, 極くわずかに焼戻軟化抵抗を示すにすぎないが, 1150°C以上の高いオーステナイト化温度から焼入れたものでは, 400°C付近から明瞭な2次硬化が認められる. これに対し, Fig.4 は 鋼Aに 0.029%Nb と 0.56%Mo とを添加した鋼Dの焼戻硬度であるが, 900°Cのごとき低いオーステナイト化温度からの焼入れ焼戻しでも 400°C付近から明瞭な軟化抵抗を示している。

Fig.5 は Mo 0.29% の Nb-Mo 系の鋼Eの結果であるが, 明瞭な焼戻軟化遅滞を示すのは 1150°C以上の焼入れからである。

以上の5鋼種の 900°C焼入の場合の焼戻硬度の比較を, Fig.6 に示した. 600°C以上の焼戻温度では, 0.029%Nb と 0.56%Mo とを同時添加した鋼Dが他の4鋼種A, B, C, Eに比し硬化は最も著しい. すなわち, 本実験のように,

Fig.5 Change of hardness with tempering temperature in steel E containing 0.29% Mo & 0.035% Nb.

Fig.6 Effect of Mo or/and Nb on the change of hardness with tempering temperature.

小試片を完全焼入した場合でも, 焼戻温度 650°C付近において Nb-Mo を複合させると, Mo 単独添加による増加と, Nb 単独添加による増加の算術加算的な増加より, さらに大きな増加が得られている. しかし, 前報の Fig.1 に示したように現場的焼入速度の場合は, Mo 単独の場合と Nb-Mo 複合の場合は Fig.6 よりもつと大きな強度差が生じて

いる。これは現場的焼入の場合は、冷却途中に Mo を固溶したセメンタイトがある程度析出し、この析出量が前報で

Fig. 7 C.C.T. diagram of Mo steel & Mo-Nb steel.

記した焼入性のデータあるいは Fig. 7 に示した連続冷却変態図からも判るように Nb-Mo 鋼より Mo 鋼の方が多いためと考えられる。

III. 析出物に関する検討

上述の焼戻硬度曲線から、鋼 D の強化現象には Nb と適量の Mo とが本質的役割を果していることが考えられる。一般には焼戻硬化は析出硬化現象として考えられるので、上記 4 鋼種 B, C, D, E の焼戻時の析出物について各種の検討を行なった。

1. 析出相の種類

まず焼戻時の析出相の種類について検討した。すなわち鋼 D とその比較鋼 B, C, E をいずれも 900°C に 1 hr オーステナイト化後、10% NaOH aq 中に急冷し、この温度で未溶解のまま残っている析出相とこれを 625°C に 1 hr 保持した焼戻鋼中に存在する析出相を抽出し、X 線回折により検討したのち、その存在状態を電子顕微鏡により検討した。この二つの熱処理による析出相を比較検討すれば焼戻中に析出してくる相が判明する。この抽出法は一般には電解分離と遠心分離とを組合せて析出物を抽出分離しているが、予想される析出相がごく微量であることから、電解分離で Fe の炭化物が多量に抽出されると、この微量析出相の存否の決定が困難になることを考え、今回は Nb の化

合物が多量にかつ容易に抽出できて、かつ Mo の化合物も溶解せず、しかも Fe の炭化物が溶解してしまうつぎのような酸抽出法と遠心分離法とを組合せて抽出分離法とした。

すなわち試片のチップ 1 g につき conc. HCl 20 mL と蒸留水 20 mL とを加え、20°C の恒温槽中に静置し、地鉄および鉄炭化物を溶かしこの残渣を液から分離する前に、その都度強力な磁石によって地鉄および鉄炭化物が完全に溶解していることを確認した。また、一部について酸抽出法の他に電解抽出も行ない、この両者の X 線回折結果を比較したところ、Fe の炭化物、Mn の硫化物を除いては完全な一致をみた。この X 線回折 (デバイシェラー法) の結果を Table 2 に示した。ただし酸化物は記していない。表のごとく、

Table 2 Identification of precipitate residue extracted with (1+1) HCl.

Steel	Precipitate extracted by (1+1) HCl	
	900°C 1 hr Q.	900°C 1 hr Q. 625°C 1 hr T.
B (Nb)	δ NbC type	δ NbC type
C (Mo)	unknown	Mo ₂ C type
D (Mo-Nb)	δ NbC type	δ NbC type
E (Mo-Nb)	δ NbC type	δ NbC type

unknown: Impossible to identify but found to contain Mo

焼入状態で存在する析出相は鋼 BDE では、いずれも cubic な δ NbC type の析出相のみが認められた。これらの相の電子顕微鏡像、電子回折結果の一例を示すと Photo. 1 (A) は鋼 D の焼入状態の carbon extraction replica による結果であり、 δ -NbC type である。Photo. 1 (B) は鋼 B の結果であり、これも δ -NbC type であり、これ以外の特殊な残存相は認められなかった。一方 Mo のみを添加した鋼 C では X 線回折線は存在するが、それに対応する Mo の化合物が同定出来なかった。ただし後述するように残渣分析結果から

Photo. 1 Electron micrograph and its diffraction pattern of the steels quenched in 10% NaOH aq after heating at 900°C for 1 hr. (carbon extraction replica) (A) steel D (B) steel B. The precipitate is identified as δ NbC type.

Mo が残渣中に存在することは認められており、何らかの Mo 化合物が存在することは確かである。

一方、625°C の焼戻状態でも X 線回折の結果、鋼 D、E、B ともに δ -NbC type の析出相である。また鋼 C では hexagonal の Mo_2C が析出している。焼戻状態において Mo 系の鋼 C に Mo_2C が認められるのかにかかわらず Nb-Mo 系の鋼 D、E に Mo_2C が認められず、 δ -NbC のみであることは興味あることである。

Photo. 2 は残渣の X 線回折結果の一例で δ -NbC のみしか認められないことが判る。このことについては数回測定

Photo. 2 X-ray diffraction pattern of acid extraction residue of steel D, quenched from 900°C and tempered at 625°C.

を繰返したが、実は稀に Mo_2C のきわめて弱い回折線が認められることがある。したがって鋼 D、E において Mo_2C が完全に存在しないとはいえないが存在してもごくわずかであるといえよう。このことについて著者らは Mo は δ -NbC (N) 中に固溶しているものと考えた。これについて次項 2 の形態分析のところで述べたい。Photo. 3 は鋼 D の焼戻状態の酸抽出残渣の電子回折結果で、この相は δ -NbC type のみである。

Photo. 3 Electron micrograph & electron diffraction pattern of extracted residue by (1+1) HCl. Steel D quenched from 900°C into 10% NaOH aq. and tempered at 625°C for 1 hr.

2. 析出量

つぎにこれらの析出物の析出量およびその組成について検討した。前記の検討から存在する析出相は cubic の δ -

NbC type と hexagonal の Mo_2C との二つである。そこで、これらの析出相を定量的に鋼の地から分離し分析する方法

Fig. 8 Dissolution rate of δ -NbC & Mo_2C type precipitate of steel in (1+1) HCl.

が大切である。その抽出法として前と同じく酸抽出法を採用した。これら 2 種類の析出物の (1+1) HCl に対する溶解速度を検討した結果が Fig. 8 である。Fig. 8 は各試片からとくに注意して非常に薄くかつ細かいチップを採取し、これを精秤して 1 g 当り (1+1) HCl 40 mL にひたし 20°C の恒温槽中に静置し強力な磁石によつて地の完全な溶解時刻を知り、その時点を基準時刻として各時間ごとに沓紙バルブ (No. 5 C 沓紙を細かく砕いたもの) をつめた No. 5 C 沓紙で沓過し、その沓紙上の Nb, Mo を定量分析し、Nb, Mo の減少率を縦軸に、酸中に基準時刻から放置された時間を横軸に取つて示したいいわゆる溶解速度曲線である。この結果十分注意して行なうとこれらの析出物を定量的に抽出分離しうることを示している。そこで鋼 D、B、C、E の 4 鋼種について 17 mm ϕ $\times$ 70 mm の試片を 900°C あるいは 1000°C に 1 hr 保持して 10% NaOH aq. 中に急冷した焼入材およびこれを 625°C に 1 hr 保持した焼戻材から上述の抽出法で析出物を分離し Nb の分析には PAR 法を、Mo の分析には酢酸ブチル抽出法を採用した。その結果が Table 3 である。これらは少なくとも繰返し 5 回以上行ない、その平均値をとつたものであつて信頼性は高いものとする。

900°C 焼入の鋼 D の析出物は Nb が 0.026% (鋼 1 g 中に析出物となつている Nb が 0.26 mg 存在することを意味する)、Mo が 0.014% 存在し、残りの Nb, Mo は固溶している。同様に鋼 E では析出物を構成している Nb が 0.028%、また Mo が 0.007% である。以下鋼 B、C についてもそれぞれ結果が示されている。

この状態の鋼を 625°C-1 hr 保持の焼戻しを行なうと、鋼 D では析出 Nb 量は 0.028%、析出 Mo 量は 0.025% に増加している。以上各鋼種を両熱処理間で比較すると、625°C に 1 hr 保持する間に鋼 D では 0.002% Nb と 0.011% Mo とが析出してくることが判る。それに比べ、鋼 E では Nb はほとんど析出してこず、Mo のみが 0.003% 程度析出してくる。鋼 B では、鋼 E と同様 625°C に保持する間にほとんど Nb は析出してこない。他方鋼 C では 0.007% Mo が析

出している。結局鋼Dでは0.013%もの金属元素 (Nb + Mo) が 625°C に 1 hr 保持する間に析出してきているの

さらに他の炭化物を Clougherty ら⁽⁶⁾が提案している。つまり α -MoC と称され、組成的には $\text{Mo/C} \approx 2$ で示される

Table 3 Results of the analysis by (1+1) HCl (wt%).

Steel	Total Nb(%) in steel	Total Mo(%) in steel	1000°C 1 hr Q.		900°C 1 hr Q.		900°C 1 hr Q. 625°C 1 hr T.	
			(Nb) τ	(Mo) τ	(Nb) τ	(Mo) τ	(Nb) $\alpha+\tau$	(Mo) $\alpha+\tau$
B	0.040	0.001	0.030	—	0.032	—	0.032	—
C	—	0.54	—	—	—	0.010	—	0.017
D	0.029	0.56	0.023	0.008	0.026	0.014	0.028	0.025
E	0.035	0.29	0.027	0.006	0.028	0.007	0.028	0.010

(Nb) τ Insoluble Nb % in steel after quenching; (Mo) τ Insoluble Mo % in steel after quenching
(Nb) $\alpha+\tau$ Insoluble Nb % in steel after tempering; (Mo) $\alpha+\tau$ Insoluble Mo % in steel after tempering

に対し他の3鋼種では、ほんのわずかの析出にとどまっている。この点が鋼Dの特異な焼戻硬化に関係する重要な実験事実である。

一方 1000°C の焼入のものは 900°C 焼入の場合に比し、Table 3 のように 100°C の温度上昇にともなう溶体化傾向は鋼Dが最も大である。つまり鋼中に Nb と Mo とを共存させることによってオーステナイト中での析出物の溶体化が促進され、かつ、焼戻マルテンサイト中への析出も大となるという興味ある結果が得られた。

ではこれらの Nb および Mo がどのような析出相を形成しうるかを考察してみよう。

前述の析出相の種類の検討から Nb-Mo 鋼でもほとんど δ -NbC type の析出相のみが確認された。このことから Nb および Mo の大部分が同一の役割を果たして δ -NbC type の析出相を構成していると考えられる。この考えの一つの根拠として Rudy⁽⁵⁾らによる Fig. 9 の Nb-Mo-C 3 元合金の 1900°C における状態図がある。すなわち 1900°C では Nb は Mo によって約 3/4 まで置き換つてもまだ δ -NbC と同じ NaCl type の炭化物として存在しうる。

Fig. 9 Phase diagram of Nb-Mo-C alloy at 1900°C (by Rudy⁽⁵⁾).

NaCl type の炭化物である。その格子定数 a_0 は 4.28 Å といわれ δ -NbC の格子定数 4.45 Å に近い。このような場合には δ -NbC と α -MoC は完全固溶しうる可能性がある。たとえば TiC と VC は格子定数が各々 4.33, 4.16 Å である。これらはよく知られているように完全固溶している。さらに TiC と ZrC は各々格子定数が 4.33, 4.70 Å であるが完全固溶している。

以上のような X 線回折結果、形態分析結果および Nb-Mo-C 合成試料の相に対する知見から、形態分析で定量された鋼Dの Nb および Mo は C や N などと化合してほとんど NaCl type の析出相のみを形成しているものと考えられる。前述のように稀に Mo_2C の非常に弱い回折線が認められたが、このように、 Mo_2C が全く認められなくとも (Nb, Mo) (C, N) の形成により説明することが出来、結局鋼Dの焼戻硬化の主役は Mo の固溶した δ -NbC であり、これにわずかの Mo_2C の析出がプラスする場合もあると考えるのが現在の測定精度の限界から最も妥当なところであろう。

3. 析出物の大きさ

以上のように析出量が増す場合に析出物の数が増す場合とその大きさが増す場合とが考えられる。そこで前述の酸抽出残渣 (析出相決定に使用した物) を用いて Scherrer の式によりその粒径を検討しその結果を Table 4 に示した。Scherrer の式により計算された粒径は通常の意味の大きさ

Table 4 Mean size of δ NbC type precipitate measured by X-ray method. Extracted by (1+1) HCl

Steel	900°C 1 hr Q.	900°C 1 hr Q. 625°C 1 hr T.
B	150 Å	168 Å
D	120 Å	122 Å
E	210 Å	210 Å

ではなく単結晶の大きさである。一方 Photo. 1 に示したように δ -NbC の場合、例外なく一個の析出物は一箇の単結晶であることがその回折像が ring pattern でなく, net pattern であることから明らかである。したがってここでいう粒径は析出物の平均粒径であると考えてよい。鋼Dでは焼入材と焼戻材との中に析出する NaCl type 析出物の粒径に

(5) Rudy: Manatshefte für Chemie, 92'4 846.

(6) Clougherty: Nature, 191 (1961), 1194.

ほとんど差のないことから、析出物は凝集して析出量を増すことは少なく、新しく数を増して析出していると考えられる。また析出物の大きさを他鋼と比較すると鋼Dが最も小さい。このように小さい析出物は地鉄中に coherent に析出すると一般に考えられるので、このことが鋼Dの特異な焼戻硬化をひきおこしているものと考えてよいであろう。しかしこのことはさらに別の手法で確認する必要がある。Table 5 に鋼 A~E の析出物の格子定数測定結果を示した。

Table 5 Lattice constant of precipitate and matrix in as quenched or in quenched and tempered condition.

Steel	Lattice const. of tempered martensite after 900°C 1 hr quenching & 625°C 1 hr tempering (Å)	Lattice constant a_0 of δ NbC type precipitate	
		900°C 1 hr Q. (Å)	900°C 1 hr Q. 625°C 1 hr T. (Å)
A (base)	2.868 ₇	—	—
B (Nb)	2.868 ₃	4.444 ₃	4.445 ₆
C (Mo)	2.868 ₇	—	—
D (Nb-Mo)	2.868 ₄	4.441 ₃	4.443 ₀
E (Nb-Mo)	2.867 ₄	4.437 ₆	4.439 ₆

IV. 強化現象のその他の要因

以上は特殊炭化物の析出挙動の面から検討したものであるが、このほかに焼入マルテンサイトの焼戻による分解状況の相違および結晶粒成長の難易、鉄と炭化物の析出挙動への影響などの寄与も考えなくてはならない。

事実 625°C に焼戻した場合の電子顕微鏡観察によると、粒界炭化物は鋼 A, C では大きなブロック状に粒界に沿って析出しているのに対し、Mo を添加した鋼 C, D では粒界に沿って細長く延びた炭化物が認められ、しかも粒内にも炭化物が認められる。従来より Mo は炭化物を粒界から粒内へ分散させる作用があるといわれてきたがそのような傾向がここでも認められた。

また Mo が Fe の自己拡散を困難にせしめるということからのマルテンサイトの分解が拡散に支配される以上マルテンサイトの分解を遅れさせることが推測されるし、一方固溶 Nb がマルテンサイトの分解を遅れさせるという電顕観察結果もある⁽⁸⁾。さらに、Nb-Mo-B の複合は焼入性を向上させる傾向があることも前報⁽⁴⁾のとおりである。また、粒の成長に関しては Nb が再結晶温度を高めた⁽⁷⁾、Mo も Fe の自己拡散を困難にし、固溶 Nb も Mo の拡散を困

難にする⁽⁹⁾といわれているので Nb や Mo は再結晶温度を高めると考えられる。

このように、鋼Dの強化の成因は、特殊炭化物の析出硬化だけでなく、その他の要因もいろいろ考えられ、これらについても現在検討を進めているが、全般的にみて鋼Dの強化機構は主として前述のごとき特殊炭化物の析出硬化現象として理解しうるのである。

V. 総括

鋼中に約 0.03%Nb と約 0.55%Mo とを含む鋼は、他の Nb 添加鋼と違い 900°C 程度の低いオーステナイト化温度に保持して焼入焼戻しても高い焼戻硬度を得ることが出来る。これにつき、主として炭化物の挙動の面から検討しその強化機構に対し一つの見解を得た。

(1) 鋼D (0.56%Mo, 0.029%Nb) を 900°C に保持しているときに存在する析出相は他の Nb 添加鋼 (B, E) と同様に NaCl 型の結晶型を持つ格子定数が 4.441 Å の相であり、それを 625°C に 1 hr 焼戻した状態で存在する析出相もやはり NaCl type の δ -NbC と同一結晶型で格子定数は 4.443 Å である。この鋼D中の析出相は δ -NbC の Nb の一部を Mo が、C の一部を N が置換した NaCl 型の δ -(Nb, Mo) (C, N) であると考えられる。

(2) 鋼Dの焼戻中に析出してくる Nb, Mo はほかの鋼種に比して量的に多く、かつそれらはほとんどすべて δ -(Nb, Mo) (C, N) を構成し、Mo₂C はほとんど形成されないと考えられる。

(3) 鋼Dの焼戻後の析出相は他の Nb 添加鋼に比し、その粒径は小さく約 120 Å である。したがって析出相の粒の数も多く地鉄と coherent な析出物が多く存在すると考えられる。この場合鋼Dと E は両鋼とも Nb-Mo 系であるが、大きな析出硬化が現われるためには Mo が 0.29% では不足で、約 0.55% 程度の Mo 量が必要である。

(4) 900°C と 1000°C とのオーステナイト中に未溶解のまま残っている (Nb+Mo) の重量%を比較すると他の鋼に比し、鋼Dは 100°C の温度上昇にともなう溶体化傾向が大い。

(5) 以上のような δ -(Nb, Mo) (C, N) による原因のほかマルテンサイトの分解状況、鉄の炭化物の挙動、結晶粒の問題も考えなくてはならないが、全般的にみて、900°C 焼入焼戻における Nb-Mo 複合による強化は δ -(Nb, Mo) (C, N) による析出硬化現象として理解できる。

(9) 鉄鋼と合金元素 (上) (1966), 792.

(7) Houdremont: *Handbuch der Sonderstahlkunde.*, 919.

(8) 西田, 谷野: 本誌, 29 (1965), 728.