

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	Fe-C-V合金における相界面析出に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	三島良直
Author(English)	YOSHINAO MISHIMA
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第1302号, 授与年月日:1983年12月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:田中良平
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第1302号, Conferred date:1983/12/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Fe-C-V合金における相界面析出に関する研究

三 島 良 直

# 目 次

第1章 緒論	1
1.1. 調質鋼の特徴と欠点	1
1.2. 鉄鋼材料における析出炭化物相	3
1.3. " $\gamma \rightarrow \alpha +$ 特殊炭化物" 反応と相界面析出	4
1.4. 本研究の目的	6
1.5. 本論文の概要	8
第2章 Fe-0.2%C-1%V合金におけるオーステナイト の等温変態組織と機械的性質	12
2.1. 緒言	12
2.2. 実験方法	13
2.2.1. 試料の溶製	13
2.2.2. 等温変態曲線図の決定	14
2.2.3. 熱起電力測定	17
2.2.4. オーステナイト化処理および等温変態処理	19
2.2.5. 機械試験	19
2.2.6. 組織観察	20
2.3. 結果	21
2.3.1. 等温変態挙動	21
2.3.2. " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態と気相の未変態オーステナイト中のVC析出	25
2.3.3. 組織観察	26
2.3.4. 等温変態試料の機械的性質	36

2. 4. 考察	41
2. 4. 1. オーステナイトの等温変態挙動	41
2. 4. 2. 未変態オーステナイト中の VC 析出	43
2. 4. 3. 等温変態組織と機械的性質	45
2. 5. 小括	48

第3章 Fe-C-V合金における " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態組織の 機械的性質とみまげオーステナイト組成の 影響	50
3. 1. 緒言	50
3. 2. 実験方法	52
3. 2. 1. 試料の溶製	52
3. 2. 2. 等温変態曲線図の決定	52
3. 2. 3. オーステナイト化処理予る V の等温変態 処理	
3. 2. 4. 機械試験	54
3. 2. 5. 組織観察	54
3. 3. 結果	54
3. 3. 1. Fe-0.2%C-1%V合金における $1000^{\circ}\text{C}$ オ- ステナイト化後の " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 等温変態挙 動と機械的性質。	54
(1) 等温変態挙動	54
(2) 等温変態試料の機械的性質	60
(3) 等温変態組織	61

3.3.2.	Fe-0.1%C-0.5%V合金の" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 等温変態挙動と機械的性質	69
(1)	等温変態挙動	72
(2)	等温変態組織の機械的性質	72
(3)	等温変態組織	75
3.4.	考察	79
3.4.1.	等温変態挙動と及ぼすオーステナイト化 温度が $\gamma$ フェライト組成の影響	79
3.4.2.	等温変態温度, 変態組織と機械的性質	86
3.4.3.	等温変態組織と及ぼすVCの形状と機械 的性質の関連	90
3.5.	小括	95

第4章	Fe-C-V合金オーステナイトの等温変態において $\gamma/\alpha$ 界面に析出する炭化物VCの電子顕微鏡観察	97
4.1.	緒言	97
4.2.	実験方法	100
4.2.1.	試料の溶製	100
4.2.2.	熱膨張測定	100
4.2.3.	組織観察	100
4.3.	結果	101
4.3.1.	オーステナイト化条件の決定	101
4.3.2.	等温変態C曲線	104
4.3.3.	等温変態条件と変態速度	104
4.3.4.	光学顕微鏡観察	106

(1) 部分変態 (20%) 組織	106
(2) 等温変態完了後の組織	108
4.3.5. 透過電子顕微鏡観察	111
(1) 710°C における等温変態組織	111
(2) 600°C における等温変態組織	122
(3) 650°C における等温変態組織	129
4.4. 考察	129
4.4.1. 各変態温度における等温変態の進行	131
4.4.2. フェライト中の VC の形態	132
4.4.3. 等温変態組織中の欠陥と観察される VC の形状	134
4.5. 小括	137
第5章 Fe-C-V 合金におけるオーステナイトの等温変態 に際して析出する VC の形状に関する考察	139
5.1. 緒言	129
5.2. Fe-C-V 合金におけるオーステナイトの等温変態 に際して析出する VC 形状の分類	140
5.2.1. 粒状 VC の観察例	141
5.2.2. 繊維状 VC の観察例	144
5.3. オーステナイトの等温変態における $\delta/\alpha$ 界面の 性質	151
5.4. パーライト変態におけるセメンタイトの形状	156
5.5. "Degenerate Pearlite" と Fe-C-V 合金における 等温変態組織の関連	159

5.6.	特殊炭化物形成元素を含有する Fe-C-X 合金の "γ→α+特殊炭化物" 変態における炭化物形成の 制御	162
5.7.	小括	163

第6章	Fe-C-V 合金の非調質型厚肉構造用材料として の応用に関する材料学的研究	166
-----	---	-----

6.1.	緒言	166
6.2.	実験方法	169
6.2.1.	試料の溶融	169
6.2.2.	連続冷却変態曲線図の決定	169
6.2.3.	オーステナイト化処理をうけた連続冷却 処理	171
6.2.4.	機械試験をうけた組織観察	172
6.3.	結果	172
6.3.1.	連続冷却変態挙動	172
6.3.2.	連続冷却変態組織の機械的性質	179
(1)	900°C でオーステナイト化後, 冷却速度 T で 連続冷却変態した組織	179
(2)	1000°C でオーステナイト化後, 冷却速度 T で連続冷却変態した組織	180
(3)	冷却速度 S および F で連続冷却変態した組織	186
6.3.3.	連続冷却変態組織の観察	187
(1)	光学顕微鏡観察	187
(2)	透過電子顕微鏡観察	197

6.4. 考察	198
6.4.1. 合金組成, オーステナイト化温度と連続冷却 変態挙動	209
6.4.2. 変態組織とその機械的性質	212
(1) 変態組織のフェライト粒径	212
(2) フェライト中のVC形状と変態組織の機械的 性質	213
6.5. 小括	215
第7章 総括	218
参考文献	223
謝辞	227

第1章

緒

論

近年種々のエネルギー開発における材料に対する要求は多種多様となり、材料開発はその律速段階であると言える場合が少なくない。構造用材料においては常温付近における強靱性はもちろんのこと、低温あるいは高温で特殊な雰囲気下とみかかれても長期間にわたりその強靱性を失わず、しかも溶接性、成形性等も要求されることとなる。例えば原子炉をとりびて石炭液化・ガス化に用いる圧力容器の肉厚に対する要求は時に400mmにも及ぶと言われ、鉄鋼材料において厚さ方向に均質な強靱性を有し、とりびて個々の特殊な環境における十分な耐久性を有する材料の開発は急務であると言える。

低中炭素構造用材料は所望の強度と靱性を得るための熱処理過程により調質鋼および非調質鋼と大別される。調質鋼ではオーステナイトの焼入れにより得られるマルテンサイトを焼戻すことによりセメンタイトを析出させ、その量、大きさ、分散形態をとりびて形状により種々の強度と靱性の組み合わせを得る。非調質鋼においてはオーステナイトの初析フェライトおよびパーライトへの変態を利用し、オーステナイトの連続冷却により室温でフェライトおよびパーライトの混合組織とする。一般に調質鋼は降伏応力70~80 kg/mm<sup>2</sup>以上の中・高強度材料として使用され、一方非調質鋼はそれ以下の低強度材料として使用される。

### 1.1. 調質鋼の特徴と欠点

調質鋼において得られる鋼の強靱性は鋼中の主として炭素含有量、とりびて焼戻し温度および時間と依存する。とりびて同一の焼戻し条件では炭素含有量の高い鋼ほど高い強度が得られ、とりび

鋼の炭素含有量を決めれば焼戻し温度の高いほど、また焼戻し時間の長いほど強度は減少しそれに伴って高い靱性が得られる。このように焼入れ焼戻し鋼においては非調質鋼と比べ高い強度レベルで種々の強度と靱性の組み合わせを得ることは可能であるが、構適用材料としてその使用条件との関連において以下に示すようないくつかの短所を有する。

(1) 鋼中の炭素量が約0.4%以上になると、焼入れによって生じるマルテンサイトの形態は高密度の転位を有するラスマルテンサイトから双晶マルテンサイトへ移行する。双晶マルテンサイト組織は焼戻しによりセメンタイトを析出させても一般に非常に脆く、良好な靱性を要求される構適用鋼には適さない。また溶接される構適用材においては熱影響部の焼入れ硬化による脆化を防ぐなどの観点から炭素含有量を0.2%以下とすることが望ましい。しかしこのような鋼中の炭素量を低減すると鋼の焼入れ性が劣化する。焼入れ性の低い鋼は厚肉材のように、急冷処理を行っても材料中心部においては冷却速度が遅くなる結果、初析フェライトや上部ベイナイトを生成し材料全体が脆くなる可能性がある。このような質量効果を減らすためには通常オーステナイトを安定化し、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態を低温側へ抑制する合金元素であるNi, Cr, Mn等のより高価な合金元素を添加し合金鋼としなければならぬ。

(2) ほとんどの合金鋼は非調質鋼と持っていくつかの環境脆化を示す。破壊靱性や疲労寿命を改善すると考えられている組織中の残留オーステナイトは約350°C以上の焼戻し条件

においてセメントイトを析出するのとよりい山中焼戻しマルテンサイト脆性 (Tempered Martensite Embrittlement, TME) と呈する。また炭素鋼よりむしろ合金鋼は  $300^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で高い水素分圧を有する雰囲気中で保持すると、鋼中に拡散した水素が炭素と結合し旧オーステナイト粒界あるいはセメントイト/フェライト境界にメタンガスの気泡を作り脆化する。このように現象は「水素侵食」と呼ばれる近年特に重要視されている。さらに Cr, Mn などの特定の合金元素を含む鋼を  $350^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$  の温度で長時間保持すると P, Sn, Sb 等の不純物元素が粒界に偏析することにより「焼戻し脆性」として良く知られている脆化を示す。

以上挙げたような質量効果よりむしろ環境効果の例は調質鋼に特有の問題である。

## 1.2. 鉄鋼材料における析出炭化物相

調質鋼における焼戻しマルテンサイトよりむしろ非調質鋼のパーライト組織を強化するものは相はセメントイト ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) である。セメントイト相は焼戻しマルテンサイトにおいて焼戻し温度が低ければ針状、高ければ球状であり、またパーライトにおいては層状である。セメントイト相が凝集相大化し強度を劣化させる過程は侵入型元素である炭素の拡散により律速されるため所望の機械的性質を有するよう熱処理した鋼は、その熱処理温度以上ではもちろん、それ以下であっても長時間高温で保持すると概して強度の劣化が現れる。したがってほとんどの高強度調質鋼はその所望の強靭性を得るための熱処理をほとんどして後室温付近で用いられる。一方、

室温～600℃程度の温度範囲で高い強度を必要とする鋼としては工具鋼として知られているいわゆる二次硬化鋼がある。この種の鋼は靱性に対する要求が高くすいとのため通常0.35～0.5%の炭素を含有するが、500℃以上の高温焼戻しによって特殊炭化物、すなわちCr, W, Mo, V等の炭化物がセメンタイトと置き変わりつつ析出することによりその強度を得る。これらの炭化物の粗大化は置換型固溶元素であるCr等の元素の拡散に律速されるため、セメンタイトを強化相とする鋼に比べて強度の劣化は高温までおこりにくい。

以上のように観点はセメンタイトを組織中に含ませ、特殊炭化物の分散によりフェライトを強化した鋼を非調質状態を得ることができれば、600℃程度までの温度で強度を維持し、しかも質量効果、焼戻し脆性等を伴わない構造用鋼として極めて有用であると見られる。

### 1.3. " $\gamma \rightarrow \alpha +$ 特殊炭化物" 反応と相界面析出

特殊炭化物の形成傾向が強いTi, Nb, V, W, Cr, Mo等を含有する低炭素鋼はオーステナイトの等温変態、あるいは連続冷却変態によってフェライトおよび特殊炭化物からなる組織を呈する場合がある。1960年代前半にVやNbを微量添加した非調質低炭素鋼においてフェライト-パーライト混合組織中のフェライトの強度はその炭素含有量から予想される強度より著しく高く、これは微細なVおよびNbの炭素化物による分散強化によることを見いだされた<sup>(1-3)</sup>。各野<sup>(4,5)</sup>は、このようにV, Nb炭素化物は $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に伴って生成し、転位上に析出するとし<sup>(6)</sup>、GreyとYeoは $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態先端においてこれらの炭素化物が析出する一種の界面反応であることを示し、し

によって炭素化合物はしばしば $\alpha/\delta$ 界面の軌跡と思われれる点列状に存在することを見出した。ついでケンブリッジ大学の Honeycombe を中心とする鉄鋼材料研究グループは特殊炭化物形成元素を含む Fe-C-X 系合金について系統的に研究を行い、特殊炭化物の $\delta/\alpha$ 界面での析出を伴うオーステナイトの等温変態<sup>(7)</sup>  $\delta \rightarrow \alpha$  (Cr, Mo, V, Nb, Ti) <sup>(11,12)</sup> <sup>(13,14)</sup> <sup>(13,15)</sup> 系<sup>(11,13)</sup> 系<sup>(11,13)</sup> 系と W を含む系とにおいて起こること、さらに各元素とにおいてベイナイト変態温度以上で全くパーライト変態を起さない組成域があることを示した。<sup>(7~16)</sup> このような組成とにおいて " $\gamma \rightarrow \alpha + \text{特殊炭化物}$ " 反応はベイナイト変態温度域以上で C-曲線を呈し、等温変態によって得られる組織はセメンタイトを含まない。

このようなオーステナイトの等温変態において、変態中の $\delta/\alpha$ 界面で析出する特殊炭化物の形を Honeycombe は<sup>(11)</sup> 2種類に大別している。その1つは先に述べた微量 Nb, あるいは V を含有する低炭素非調質鋼の初析フェライト中に見られる点列状の粒状炭化物であって、この形は Davenport と Honeycombe とより "Interphase Precipitation" (相界面析出) と名付けた。<sup>(11)</sup> <sup>(8,9,17,19)</sup> 一方、Fe-C-Mo Fe-C-Cr<sup>(7)</sup> 系合金とにおいて、しばしば $\delta/\alpha$ 界面に対してほぼ垂直に、あるいは相界面析出と異なる列状炭化物の列とは直交して成長すると思われる "繊維状 (Fibrous)" 炭化物の観察を述べている。これらの2種類の特殊炭化物形は二者択一のものではなく、ほとんどの系合金において同一組成、等温変態条件下で共存すること認められている。<sup>(12,20)</sup> このような特殊炭化物の形と関係する第4元素添加の影響としては、オーステナイトを安定化し、従って $\delta \rightarrow \alpha$  変態温度域を低下せしめる Ni, Mn 等の元素を添加することによって繊維状炭化物析出を促進されるという Fe-C-V 合金についての報

告もあるが、<sup>(21)</sup> 各系元素について系統的に調べた報告はない。

オーステナイトの等温変態によって得られる特殊炭化物の分散とフェライト組織の機械的性質に関する研究は少ない。<sup>(10, 21, 22)</sup> Fe-C-V合金に関する Batte の報告によれば、点列状 VC 粒子の析出、分散強化によるフェライトの強度は VC の列間隔および粒子間隔の関数として表わされ、<sup>(21)</sup> その強度はベイナイト変態温度域直上で等温変態した場合ではそれより低い温度で等温変態したベイナイトのそれより高いことがある。またこのときにおける VC の分散は非常に微細であり、600°C で等温変態した組織の常温における強度は 0.2% C を含有する合金で 80 kg/mm<sup>2</sup> 以上にも達する。これに Dunlop によれば、<sup>(23, 24)</sup> Fe-C-V, Fe-C-Ti を含む Fe-C-V-Ti 合金の等温変態によって得られるフェライト中の特殊炭化物粒子の 725°C における粗文化過程は  $t^{1/5}$  ( $t$ ; 粗文化時間) に比例することから、炭化物の高温における分散強化はかなり安定であることが期待される。

#### 1.4. 本研究の目的

本研究は、特殊炭化物形成傾向の強い合金元素を含有する低炭素鋼におけるオーステナイトのフェライトおよび特殊炭化物への分解という比較的新しく見いだされた鉄鋼の相変態を利用し、セメンタイトを組織中に含まない非調質鋼の開発を指向してそのことである。合金系として Fe-C-V 合金を選び、まずオーステナイトの等温変態における合金組成、オーステナイト化条件、等温変態温度および炭化物 VC の形態および機械的性質の関連を調べ、次いで連続冷却変態においてより広い冷却速度範囲で均一な組織を得て、これによ

って良好な強靱性を得るための合金設計上の指針と与えようとするものである。

本研究で Fe-C-V 合金を選択した理由は従来の研究報告とも  
とらえ以下に述べる考察による。

(1) 特殊炭化物のオーステナイトへの固溶度：  $\gamma \rightarrow \alpha$  変態に伴って析出する特殊炭化物の体積率は炭化物のオーステナイト化温度とオーステナイトへの固溶度と等温変態温度での炭化物のフェライトへの固溶度の差によって決まる。フェライト中の炭化物の固溶度についてはセメンタイトと同様にオーステナイト中のそれと比べて著しく小さいことを考慮すると、添加する特殊炭化物形成元素の種類の違いはほとんど小さいと考えられる。一方、オーステナイトへの炭化物の固溶度は炭化物の種類により大きく異なる<sup>(25~27)</sup>。Aronsson の報告によれば、オーステナイトへの炭化物の平衡固溶度は  $NbC$ ,  $TiC$  において最も小さく、溶解度積は 0.3 at% 相当のこぼる炭化物を完全にオーステナイト中に固溶するのには約 1300°C の温度を必要とする。これに対し  $Cr$  および  $Mo$  炭化物の固溶度は比較的大きく、1000~1050°C で 2 at% 相当以上がオーステナイトに固溶する。このとき  $V$  の炭化物 ( $VC$ ) は上記の中間に位置し、1200°C で 1 at% 以上を固溶するとされる。したがって、オーステナイトの等温変態で得られるフェライトを十分に強化するためには  $Cr$ ,  $Mo$  について  $V$  の炭化物が析出する合金系が適していると考えられる。

(2) 特殊炭化物のフェライト中での析出形態： すでに述べたように等温変態によって生じるフェライト中の特殊炭化物の形

ねはしほしほ互列ねは観察される粒ねのものゝ繊維ねのものゝ  
 に大別されてゐる。一般に分散強化した材料の韌性は析出相  
 が球ねであり、母相に均一に分散してゐる場合が層ねあるいは  
 繊維ねの析出相の場合より大きい。したがつて本研究の目的  
 にはオーステナイトの分解によつてフェライト中に粒ねの分散  
 析出ね態を生じる合金系が望ましい。Campbell<sup>(7)</sup>のFe-C-Cr<sup>(8)</sup>  
 え合金についての研究、そしてEdmonds<sup>(9)</sup>、Ohmori<sup>(10)</sup>のFe-C-  
 Mo<sup>(11)</sup>え合金についての研究によれば、Fe-0.2%C-5~12Cr合金  
 およびFe-0.2%C-4%Mo合金におけるオーステナイトの等温変  
 態によつて析出するCr炭化物およびMo炭化物の形ねは繊維ねで  
 ある場合が多い。これに対しFe-C-NbあるいはFe-C-V合金に  
 みては互列ねの粒ね析出が多く報告されておゐり、これらが纖  
 維ねの形態と比べて優えるところを述べてゐる。したがつて本研  
 究の目的にはこれらのNbあるいはVを含有する合金が適してい  
 ると考へられる。

以上述べたように1)変態に際してフェライトを強化するに十  
 分量の炭化物をオーステナイト中に固溶し得る、2)オーステナイ  
 トの等温変態に際し、粒ね炭化物の均一分散を与える可能性が高い、  
 という2つの条件を満す合金としてFe-C-V系合金を選んだ。

## 1.5. 本論文の概要

本論文は7章あり、以下各章の概要を述べる。

第2章「Fe-0.2%C-1%V合金におけるオーステナイトの等  
 温変態組織と機械的性質」では0.2%C鋼に1%Vを添加した合金

と、これに等温変態温度域を下げて変態組織を微細にするためにNiを添加した合金の1200°Cでのオーステナイト化後の等温変態挙動、変態組織、そしてその機械的性質を調べた。この結果、オーステナイトのフェライトおよびVCへの変態は約600°C以上の等温変態温度域でC曲線を示すこと、600°C以下の等温変態ではベイナイト変態が起こること、そしてこのCおよびVの組成と関係は" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態と先立るオーステナイト中でVCの析出があることを明らかにした。さらに、" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態組織はNi添加の有無、そして等温変態温度による低い吸収エネルギー値を示し、これは変態組織中に繊維状VCが存在することによると結論した。

第3章「Fe-C-V合金における" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態組織の機械的性質におよぼすオーステナイト組成の影響」では等温変態するオーステナイト中のCおよびV量と変態組織中のVCの形状および機械的性質に及ぼす影響について調べた。すなわち、Fe-0.2% C-1% V合金を1000°Cでオーステナイト化し未固溶炭化物を残すこと、そして合金組成自体を1000°CにおけるVCの固溶限内と考えるFe-0.1% C-0.5% Vとすることにより等温変態するオーステナイト中のCおよびV量を減少させた場合について調べた。この結果、約0.1% Cおよび0.5% Vを含むオーステナイトの等温変態組織におけるフェライト中のVC形状はC曲線の1-2より高い温度で変態した場合粒状であり、高い吸収エネルギー値が得られること、そして1000°Cでオーステナイト化した0.2% C 1% V鋼においては未固溶炭化物によるオーステナイトの細粒化効果と相まって、上記変態条件によって優れた強度と靱性の組み合わせが得られることが明らかになった。

第4章「Fe-C-V合金オーステナイトの等温変態において $\gamma/\alpha$ 界面に析出する炭化物VCの電子顕微鏡観察」では、等温変態において吸収エネルギー値を著しく低くさせると考えられる繊維状VCの生成する条件を見い出すことを目的とし、Fe-0.2%C-1%V-1.5%Ni合金を1200°Cでオーステナイト化処理後、等温変態によって $\gamma/\alpha$ 界面で析出するVCの形状を電子顕微鏡により観察した。その結果、等温変態温度に依存して変態進行中の $\gamma/\alpha$ 界面の形状が異なるものごとくに析出するVCはおおむね粒状であることと認められた。また変態温度の低下に伴う $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態によってフェライト中に生成する転位や双晶が変態完了後に観察されるVCの形状を支配する重要な因子であることを明らかにした。

第5章「Fe-C-V合金におけるオーステナイトの等温変態に際して析出するVCの形状に関する考察」では本研究で観察されたFe-C-V合金における" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "等温変態に際して析出するVCの形状を分類し、従来報告されているV, Nb, Ti, Cr, W, Moなどの特殊炭化物形成元素を含有するFe-C-X系合金の等温変態において析出する特殊炭化物の形状と比較検討した。また類似の過冷却オーステナイト変態である炭素鋼のパラライト反応におけるセメントタイトの形状を支配する因子との比較を行う。前章までで得られた知見をもとにFe-C-V合金の等温変態に際し析出するVCの形状を支配する因子についての考察を行った。

第6章「Fe-C-V合金の非調質型厚肉構造用材料としての応用に関する材料学的研究」では前章までで得られた知見をもとに優れた強度と靱性を有する非調質鋼としての応用を考え、Fe-C-V-Ni合金の連続冷却変態挙動および変態組織とその機械的性質の関連

を調べた。その結果、広い範囲の冷却速度で優れた強度と靱性の組み合わせを得るためには、変態するオーステナイト中のCおよびV量が約0.1% Cおよび0.5% V、あるいはそれ以下であり、これにより未固溶炭化物の残存によりオーステナイトの細粒化を促し、これによってCCT曲線図上での" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態域を短時間側に移行せしめることが必要であることを明らかにし、そのために必要な合金組成範囲を3つのオーステナイト化条件を示した。

第7章「総括」では、本論文を要約し研究成果をまとめた。

第2章 Fe-0.2%C-1%V合金におけるオーステナイトの  
等温変態組織と機械的性質

## 2.1. 緒言

Fe-0.1~0.2%C 2元合金のパーライト変態は0.5~1%のVの添加によって" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "反応と置き換えられる。<sup>(11,13,14)</sup> Davenport<sup>(11)</sup>らは、1250°Cでオーステナイト化してFe-0.2%C-1%V合金をおこなうこのオーステナイトの分解反応が850°C~650°Cの温度範囲でC曲線を示すこと、すなわちC曲線1-2近傍である750°Cでの等温変態が十数秒で完了することと示した。また等温変態組織をおこなうフェライト中に分散してVCはしばしば互列状と並んだ粒子として観察され、これはVC粒子が変態中の $\gamma/\alpha$ 界面のフェライト側で界面と最も平行に近い(100)面上に均一析出し結果であると考へた。<sup>(21,28)</sup> Barce<sup>(21,28)</sup>らはV/C比と重量組成で5を保つ3つの元素の組成を変えた場合、Davenport<sup>(11)</sup>と同じオーステナイト化条件でC量の少ないほど変態C曲線が高温側に移行すること、また第3元素としてオーステナイト安定化元素であるMnを1.5%まで加えた結果、Mn量の増大とともに変態C曲線が低温側、長時間側に移行することと示した。すなわち合金組成するびに等温変態温度と変態、種々の列間隔を有するVC粒子分散によるフェライトの分散強化が、 $\Delta\sigma \propto \lambda^{-0.7}$ の式に従うとした。

以上の一連の報告はオーステナイトの等温変態挙動するびに合金組成の変態挙動への影響、およびVC粒子によるフェライトの分散強化への寄与を明らかにすることの主眼であり、変態条件と機械的性質との関連についてはある程度の報告はみられるが衝撃靱性との関連についての報告は全くない。これは、上記一連の研究において変態前のオーステナイトと合金中のVおよびVCのすべてを固溶させるためのオーステナイト化処理を1250°C~1350°Cに高め、

それによって決まる旧オーステナイト粒径が $250\mu\text{m}$ 以上であることから、この衝撃靱性値は期待できずいふのであつたと考えられる。しかしながら第1章において述べたようにこの合金系では非調質熱処理によって、セメンタイトを組織中に含まずVCのみを分散したフェライト組織を得ることが可能であり、またその強度も従来の低炭素非調質鋼と比べて著しく高いことが期待され、良好な強度と靱性の組み合わせが得られれば新しい非調質鋼として有用であると考えられる。したがって $0.1\sim 0.2\%C$ を含有するFe-C-V合金の1)等温変態挙動 2)合金組成の等温変態挙動への影響、3)等温変態温度と変態組織中のVCの形状および分散形態との関連、および4)等温変態組織と強靱性の関連を調べることが意義あることと思われる。

本章はFe- $0.2\%C$ - $1\%V$ 合金を母材とし、これに $1.5\%Ni$ あるいは $3\%Ni$ を添加した合金につきオーステナイトの等温変態挙動、等温変態組織およびその機械的性質について調べたものである。オーステナイト安定化元素であるNiを添加したのは、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態温度域を下げ、これによって変態に際して析出するVCの分散形態を微細にし、強度と高めるためである。等温変態前のオーステナイト化温度は $1200^\circ\text{C}$ とし、またすべての合金には通常の製鋼法において脱酸および不純物Sを固定する目的で加えられるMnを $0.5\%$ 添加した。

## 2.2. 実験方法

### 2.2.1. 試料の溶製

本実験に供した合金は高純度鉄、バナジウム、ニッケルおよびマンガン(すべて純度99.9%以上)を3つびと炭素(原材料ココナツツ)を用い、高周波炉により真空中で1チャージ10kgの鋼塊を溶製した。次にこの鋼塊を1200°Cで鍛造し、中約70mm厚の約15mmの板材とした。引張試験片を3つびとシャルピー衝撃試験片は圧延方向に対し図2-1に示す方向に切り出した。この際その後の熱処理による脱炭等の影響を考慮し、試験片の規格外径に対して少なくとも各方向に2mm以上の削り代を見込んで切り出しを行った。本章で用いた合金の化学組成を表2-1にまとめて示した。

### 2.2.2. 等温変態曲線の決定

各合金の等温変態曲線図は熱膨張測定を3つびと光顕観察により決定した。熱膨張測定に用いた試片は長さ10mm、外径4.8mm、内径3.2mmの円筒形であり、その内・外径と同じ中径の石英管によって両端を支持し、その一端を差動トランスに接続して $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に伴う試料の長さ変化を測定した。試料の加熱冷却は小型高周波炉により磁気ドームに設定したプログラムに従って行った。試料の強制冷却は液体窒素浴を経たヘリウムガスが石英管を通り試料の中空部を吹き抜けることにより行ない、その際の冷却速度は約300°C/secであった。使用した自記膨張計はTheta Industries社製Theta Dilatronic III Rモデルである。すべての試料のオーステナイト化処理は1200°Cで15minであり、その後上記の方法により所定の温度に急冷して等温保持し、等温変態の進行を $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に伴う試料の膨張として検知した。

またこれらとは別に約10mm角の立方体試片を後述するよう同じオーステナイト化処理後、所定の温度のソルトバス中に落下せ

Table 2-1 Chemical Composition of the Alloys(wt%)

<u>Alloy No.</u>	<u>C</u>	<u>V</u>	<u>Ni</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>
1	0.19	1.14	-	0.45	bal
2	0.19	1.04	1.54	0.47	bal
3	0.20	1.01	3.01	0.48	bal

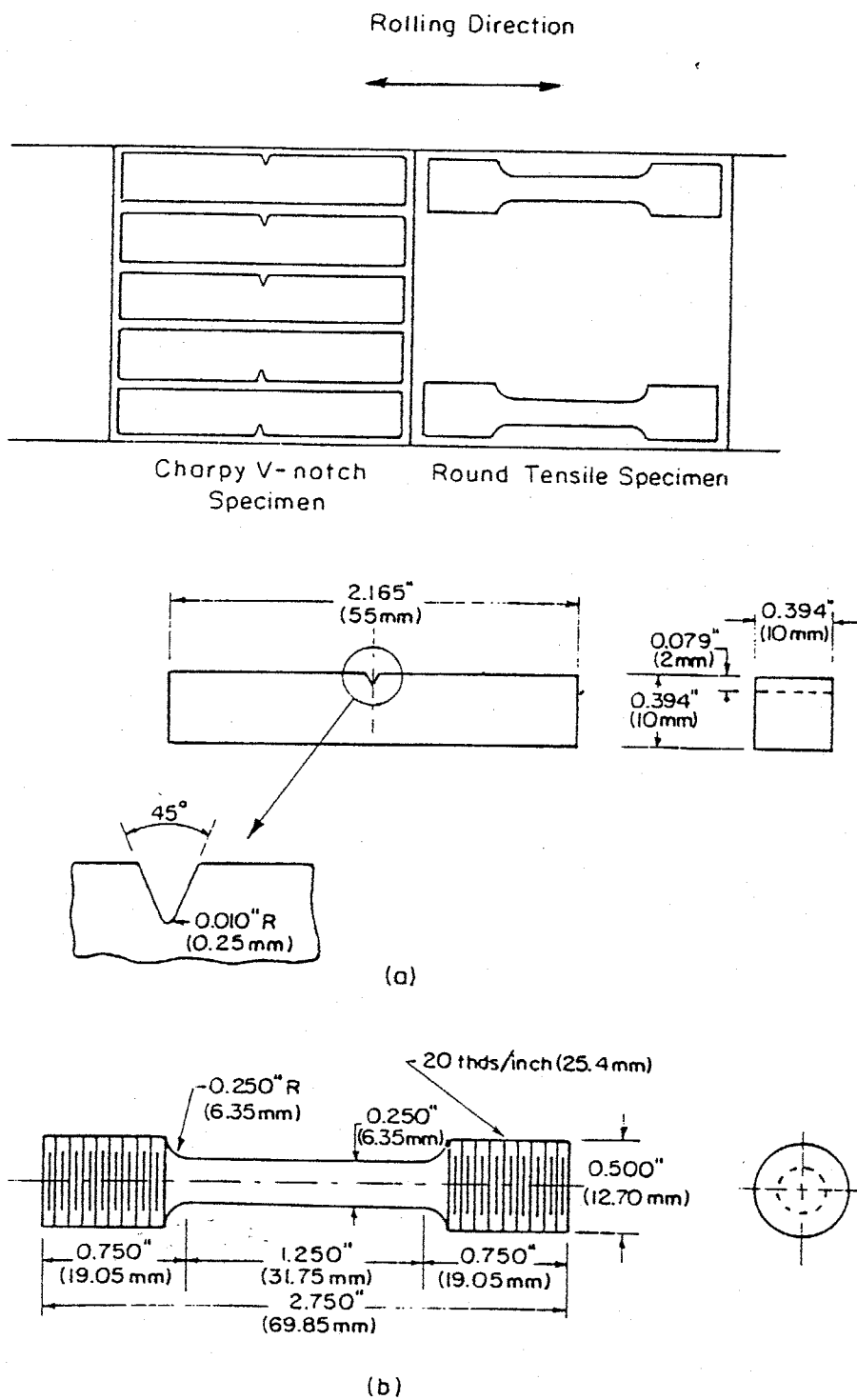


Fig. 2-1 Orientations and sizes of Charpy V-notch and round tensile specimens.



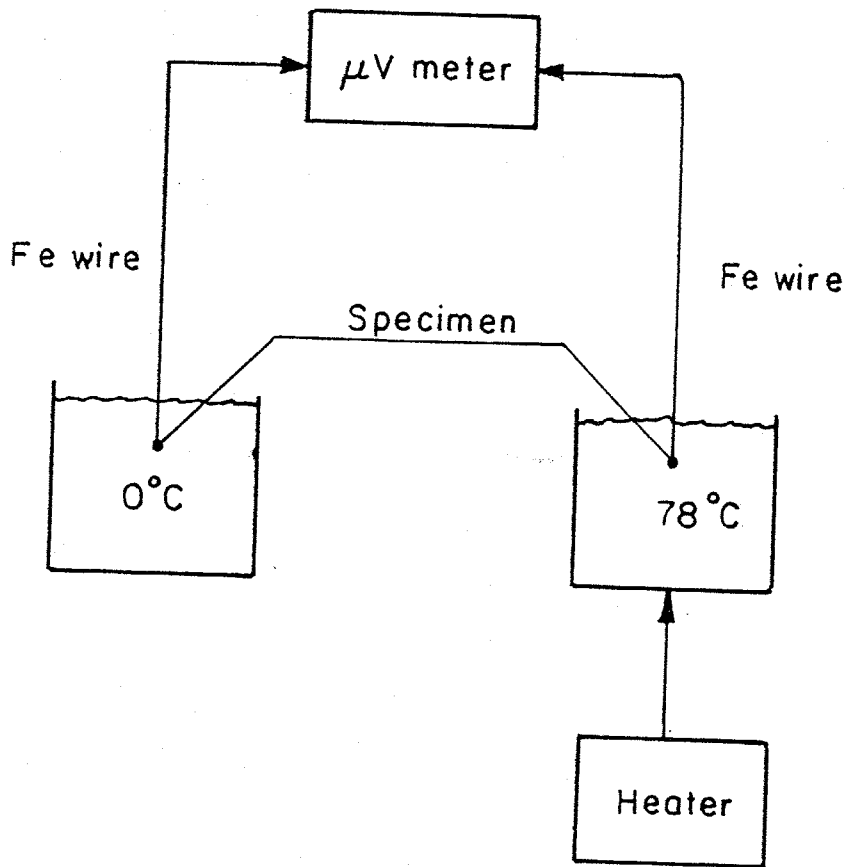


Fig. 2-2 Schematic representation of thermo-electric potential measurement apparatus.

るに、これを $0^{\circ}\text{C}$ から $78^{\circ}\text{C}$ に制御して浴中に浸漬した。両浴温は全く任意に選んだ値であるが、ともに攪拌装置と丹-モスタットを利用して $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内の温度制御した。純鉄製リード線はマイクロホルトメータに接続し、試片両端に生じる起電力を $\pm 5\mu\text{V}$ の精度で測定した。

#### 2.2.4. オーステナイト化処理および等温変態処理

引張試験片、シャルピー衝撃試験片をそれぞれ組織観察用に切り出し、試片はすべて2型電気炉によりアルゴン雰囲気中、 $1200^{\circ}\text{C}$ で1時間オーステナイト化処理を行った。その後の等温変態処理は2型電気炉直下に置いて所定温度の硝酸塩系ソルトバスに試片を落下して行った。ソルトバスの容量と試片の大きさ、量の関係で試験片を落下させた時ソルトバスの温度が若干上昇する点については十分注意し、その上昇分を $5^{\circ}\text{C}$ 以下とするよう留意した。また、ソルトバス底部の温度と熱電対位置での温度との間に約 $20^{\circ}\text{C}$ の差があることを見出し、その落下直後に試片を熱電対先端部の位置まで引き上げ、固定するようとした。オーステナイト化に用いた2型電気炉、および等温変態処理に用いたソルトバスの設定温度はそれぞれ $\pm 5^{\circ}\text{C}$ の範囲で制御した。なおソルトバスで所定時間等温変態した試片はすべて水焼入れした。

#### 2.2.5. 機械試験

硬さ試験はロッキングウェルCスケールを用いて行った。引張試験は図2-1に示す形状寸法の丸棒試験片を用いて常温で行った。使用した引張試験機は荷重容量660 tonのMTS Universal Testing Systemであり、クロスヘッド速度 $0.5\text{mm/sec}$ で試験を行った。降伏応力は0.2%ひかみに対する流動応力として定め、シャルピー

- 衝撃試験は図2-1に示す試験片(JIS 4号相当)を用い容量32.4 kg-mの試験機により ASTM, E-23-72に定めるれと試験方法で行った。

### 2.2.6. 組織観察

光学顕微鏡観察に用いた試験片は鍛造した板から切り出し、熱処理を施して約10mm角の立方体試験片を、シャルピ-試験後の試料から切り出したものである。オ-ステナイト化、予びと等温変態処理中の脱炭等の影響を除くため観察する面を少なくとも2mm以上の深さまでクウインガーで削り落した後、エメリ-紙、ダイヤモンドペーストによる研磨を経て5%ナタリ溶液でエッチングし光顕観察に供した。予び、いくつかの熱膨張測定試験片も樹脂に埋め込んで後その側面を同様に研磨、エッチングして光顕観察し、 $\gamma$ 型電気炉予びとソルトバスによる熱処理後の組織と比較して特別な差異を認められずいことを確認した。

電子顕微鏡による組織観察に供した試料は、予び大よそシャルピ-試験片作製用の素材と同じ寸法の棒材を所定の熱処理後、その中心部約0.5mm厚を切り出した。ファインカッターにより切り出しを行う際には機械加工の影響と極力避けるため十分に水冷を行った。切り出した薄片は1%以下のHF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液でおよそ0.05mm厚まで化学研磨した後、Fishione社製 Twin-Jet 電解研磨装置によりCrO<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>COOH溶液で電解研磨し薄膜を得た。使用した電子顕微鏡は、JEM7A予びとPhilips 301であり加速電圧100kVで組織観察を行った。

シャルピ-試験後の破面観察はAMR-1000走査型電子顕微鏡を用い加速電圧20kVで行った。

## 2.3. 結果

Fe-0.2%C-1%V-0.5%Mn 合金と、これに 1.5%Ni および 3%Ni を添加した合金についてオーステナイトの等温変態挙動、微視組織および機械的性質を調べた。等温変態を先立つオーステナイト化処理は 1200°C で行ない、その結果得られたオーステナイト粒径は後述するよう約 200 μm であった。

### 2.3.1. 等温変態挙動

膨張測定によって得られた各合金の等温変態曲線図 (TTT 図) を図 2.3 ~ 2.5 に示す。これらの等温変態曲線図において、変態温度域は等温変態温度の高い方から 1) " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態, 2) ベイナイト変態, として 3) マルテンサイト変態の 3 つの領域に區別され、" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態は C 曲線を呈する。合金 3 (Fe-0.2%C-1%V-3%Ni) 合金においてのみ C 曲線 1 - 2 近傍以下ベイナイト変態と重なりその形状が不明瞭である。" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態の起こる等温変態温度域は合金 1 で 600°C ~ 820°C, 合金 2 で 600°C ~ 730°C, 合金 3 で 600°C ~ 700°C 付近であり、すべての合金でベイナイト変態温度域との境界は Ni 量によるが 600°C 付近であった。Ms 点は Ni 量の増加とともに低下し Ni を含まない合金で 470°C, 3%Ni を含む合金で 390°C であった。合金 1 における等温変態曲線図上の " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態 C 曲線は Davenport による Fe-0.2%C-1%V 合金における結果<sup>(11)</sup> とくらべ低温側および長時間側に若干のずれがある。これは彼らの合金における結果とくらべて不純物 0.5%V と S を固定する目的で 0.5%Mn を添加した本実験において、過冷オーステナイトの拡散変態が遅延する結果と考えられる。Batte による<sup>(17, 28)</sup> Fe-0.2%C-1%V の合金に種々の量の Mn を添加し、" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態域が Mn 添加量の増

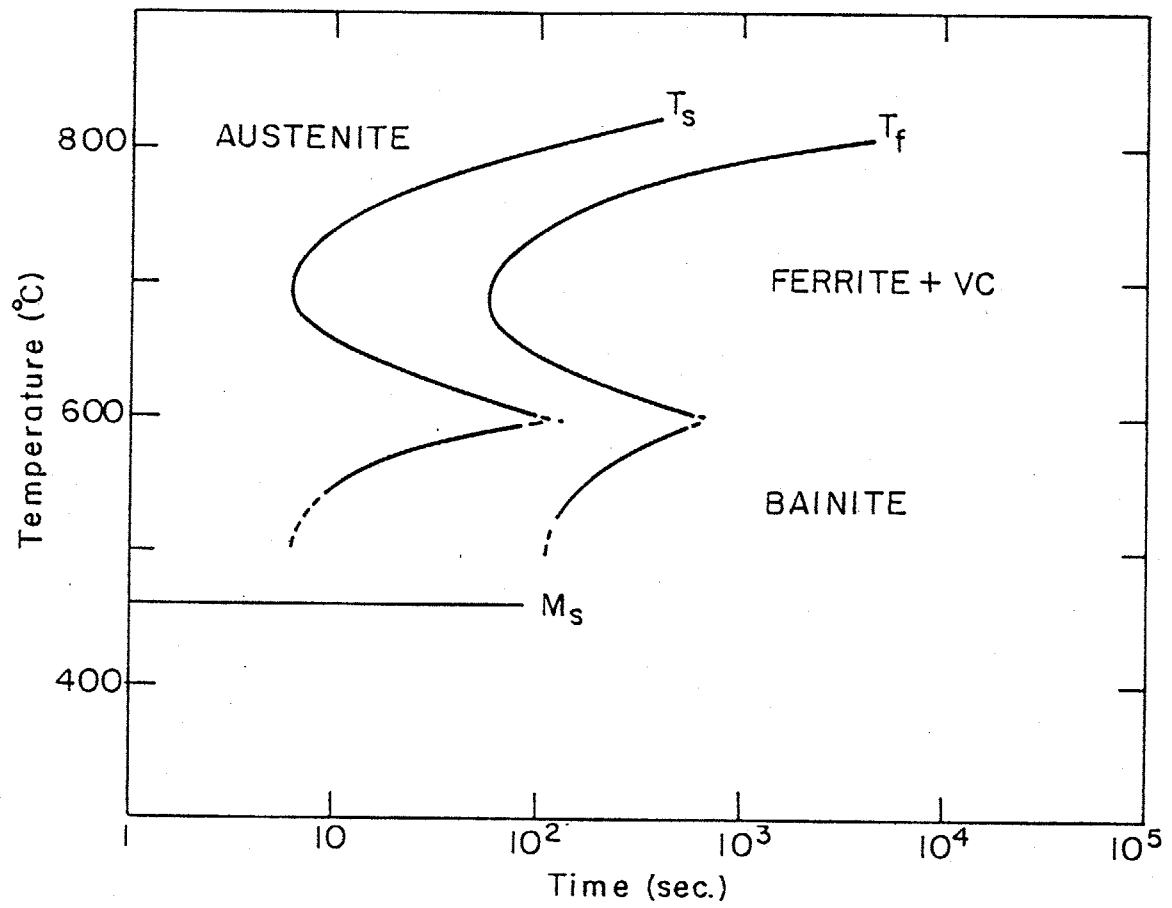


Fig.2-3 TTT diagram of Fe-0.2C-1V-0.5Mn alloy austenitized at 1200°C.

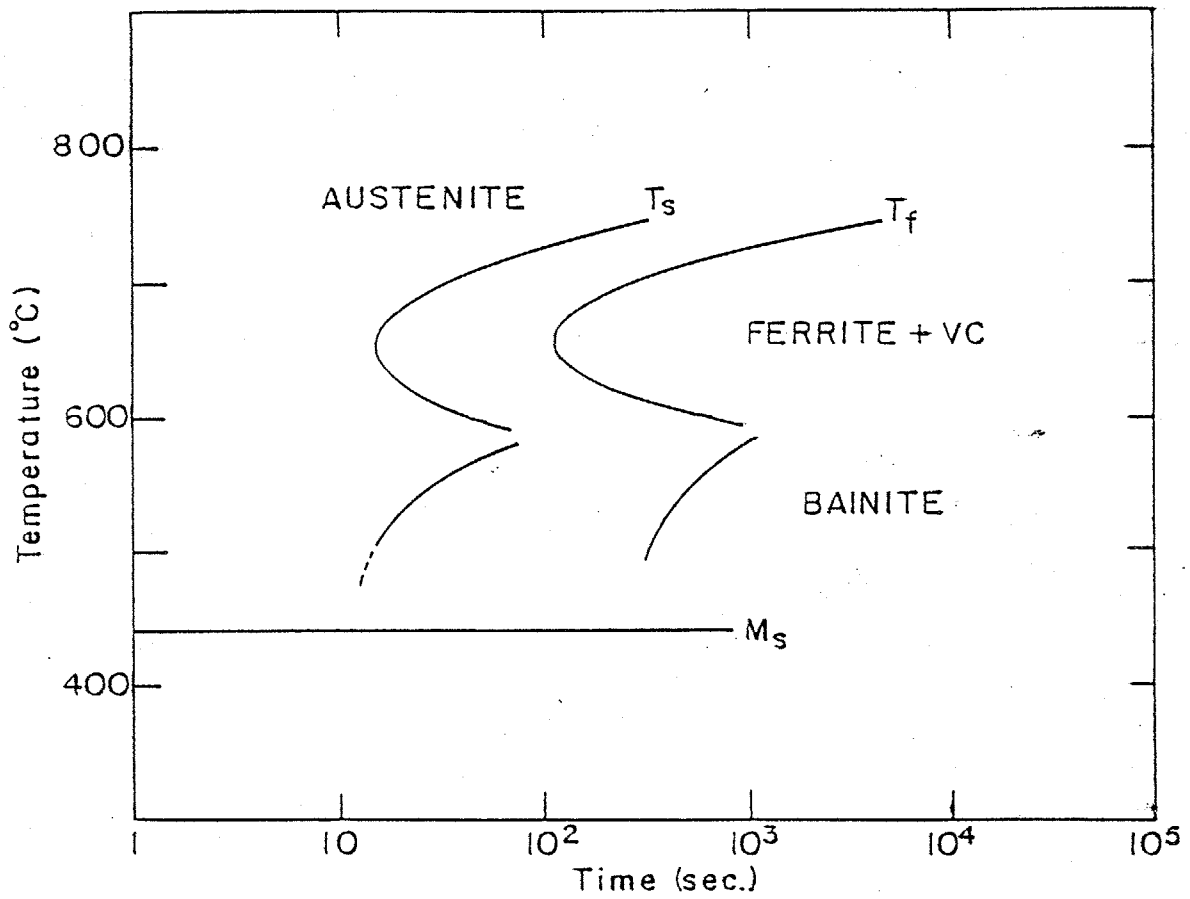


Fig. 2-4 TTT diagram of Fe-0.2C-1V-1.5Ni alloy austenitized at 1200°C.

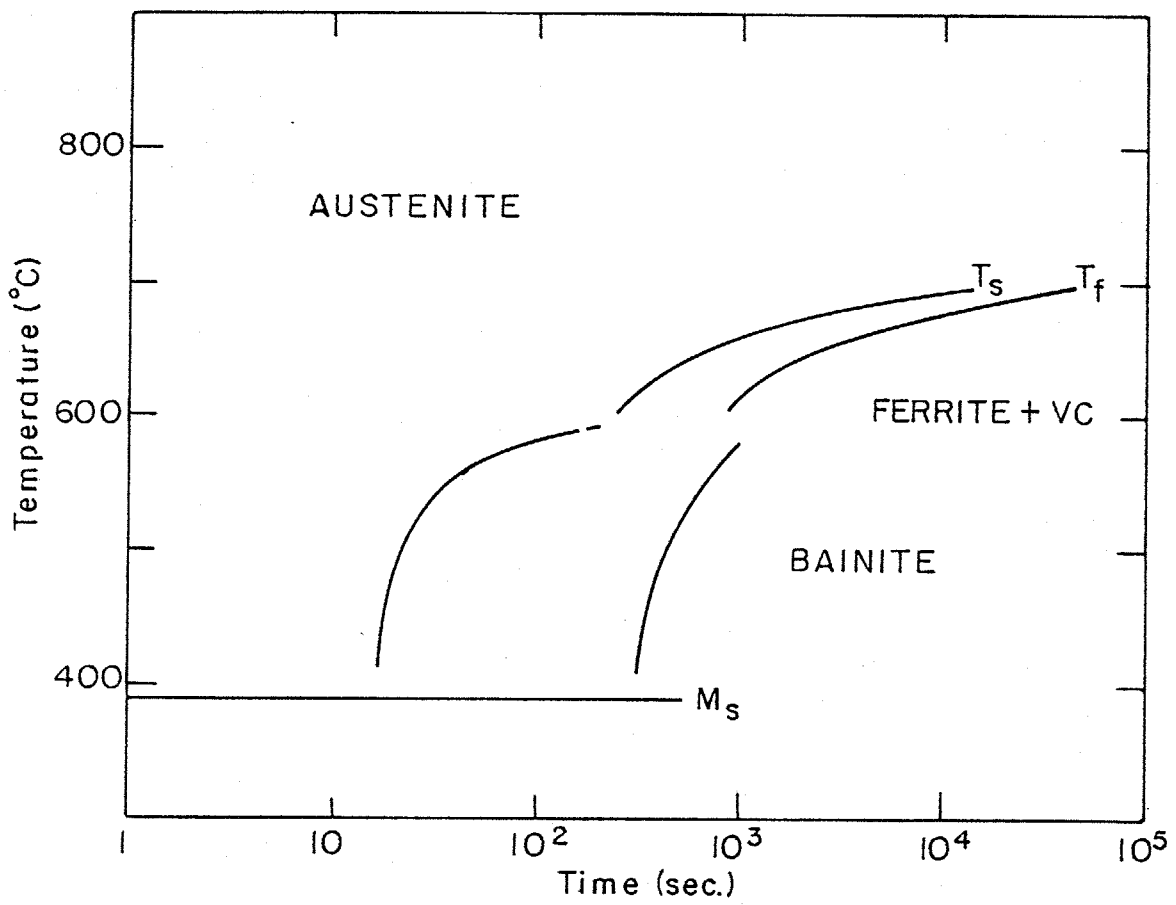


Fig. 2-5 TTT diagram of Fe-0.2C-1V-3Ni-0.5Mn alloy austenitized at 1200°C.

大とともに低温側からむしろ長時間側に移行すると報告している。

本研究における Fe-0.2%C-1%V 合金に対する Ni 添加の影響は、図 2.3~2.5 で明らかに示すように " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態を低温側からむしろ長時間側に、むしろベイナイト変態を主として長時間側に移行せしめる効果が顕著である。したがって本論文の主題であるこの合金の " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態においては Davenport の報告とあるように Ni 添加により同一の等温変態温度でフェライト中により微細な VC の分散を得ることが可能であると思われる。ベイナイト変態におおむね Ni 添加の影響はそれにくらべて比較的小さく、Ms 点の下降に伴う低温側変態温度域の拡大は認められるものの、" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態領域との境界は Ni 添加量によってほとんど影響を受けなかった。

### 2.3.2. " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態と先立つ未変態オーステナイト中の VC 析出

オーステナイト化後 " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 等温変態と先立つ未変態オーステナイト中の VC 析出の有無を調べる目的で、合金 3 (Fe-0.2%C-1%V-3%Ni 合金) の等温変態における熱起電力変化を測定した。合金 3 において等温変態曲線図上で " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 等温変態の C 曲線は約 700°C を上限とし、ノーズ温度は 600°C 付近であってその温度以下ではベイナイト変態曲線と重なる(図 2-5)。600°C 以上の " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態の開始はこの合金において等温保持時間 5 分以上を要し、合金 1 および合金 2 にくらべると十分に長く未変態オーステナイト中の VC 析出に伴う組成変化の有無を十分に再現性をもって調べ得ると考えられる。そこでオーステナイトの等温保持に伴う熱起電力測定は合金 3 について 700°C および 650°C において行った。未変態オーステナイト中に VC 析出が起こる場合、オース

オーステナイト中の炭素量が減少し、それによって合金の $M_s$ 点も変化するのであることが予想される。このことより熱起電力測定とあわせて合金3の700°Cおよび650°Cにおけるオーステナイトの等温保持後 $M_s$ 点を膨張計により測定した。これらの結果を図2-6にまとめて示す。650°Cの等温保持では約10秒後、700°Cでの等温保持では約300秒後に熱起電力の減少が見られ、これらの変化に対応する等温保持時間は $M_s$ 点の上昇の始まる時間と高い対応を示している。

これらの2つの実験結果は、後の考察において述べるように種々の複雑な要因に影響されていると考えられ、図2-6の結果のみにより未変態オーステナイト中での析出現象をより正確に決定できるものではない。しかしながらこの結果はFe-0.2%C-1%V合金の" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "擬似共析変態に関して過共析であることを示唆し、Davenportの報告を半定量的に裏付けるものであると考えられる。

### 2.3.3. 組織観察

熱膨張測定により各合金における等温変態挙動を調べるとともに各変態温度域での等温変態組織を顕微鏡で観察し膨張計により定めたC曲線との対応を調べた。" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "、ベイナイト、マルテンサイト変態組織は合金組成、とりわけNi添加量の違いによって大きな差異は認められなかった。したがって各オーステナイト変態領域の顕微鏡組織を図2-7(a)~(d)に合金3について示す。図2-7(a)は650°Cで20分等温変態後水焼き入した試料であり、C曲線上で" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態を中断したものである。旧オーステナイト粒界よりフェライトが生成している様子が明らかであり、炭素鋼の初析フェライトの形状に類似している。このとき顕微鏡ではフ

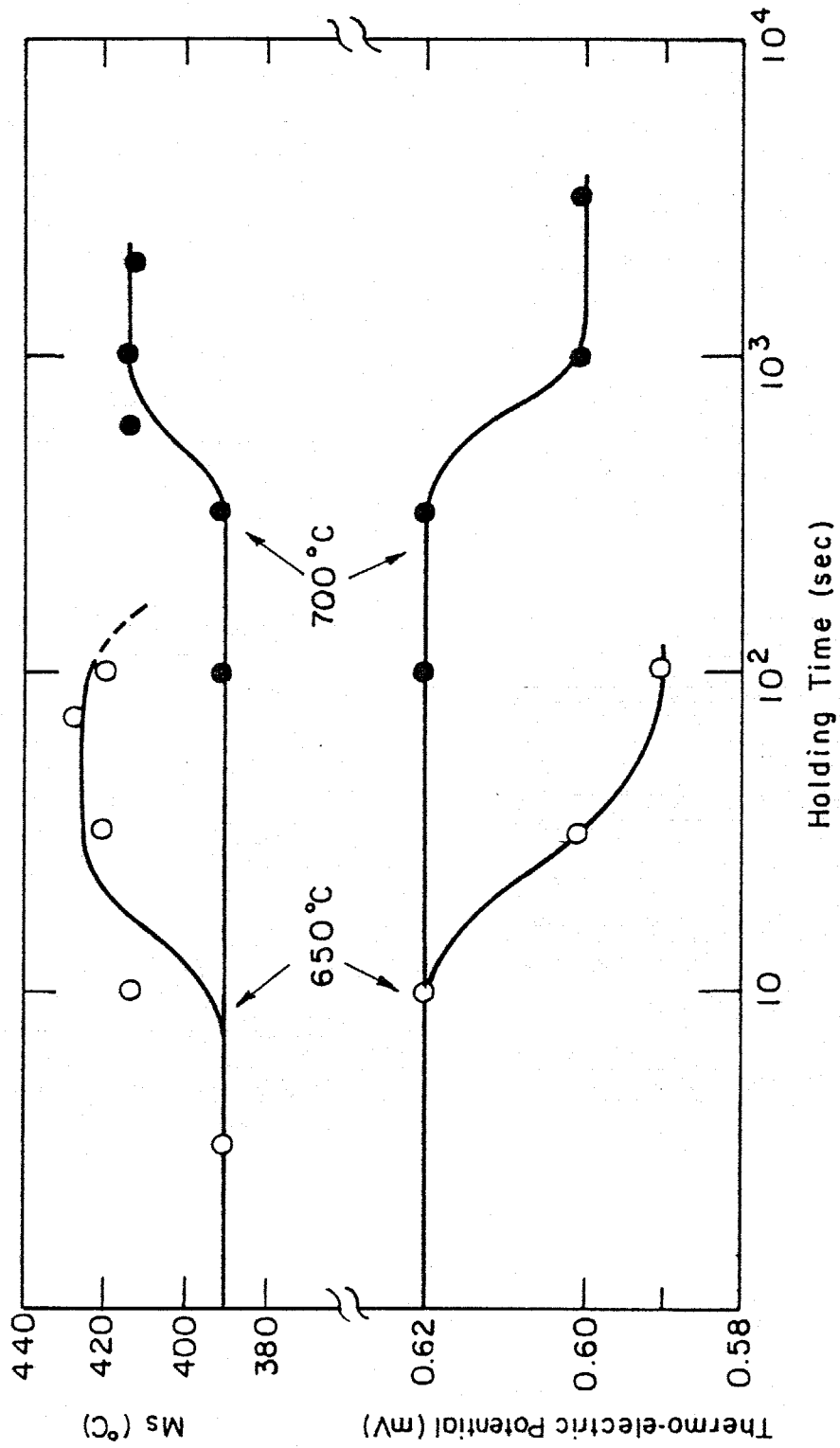


Fig. 2-6 Variations in  $M_s$  temperature and thermo-electric potential of Alloy 3 ausaged at 650°C and 700°C.

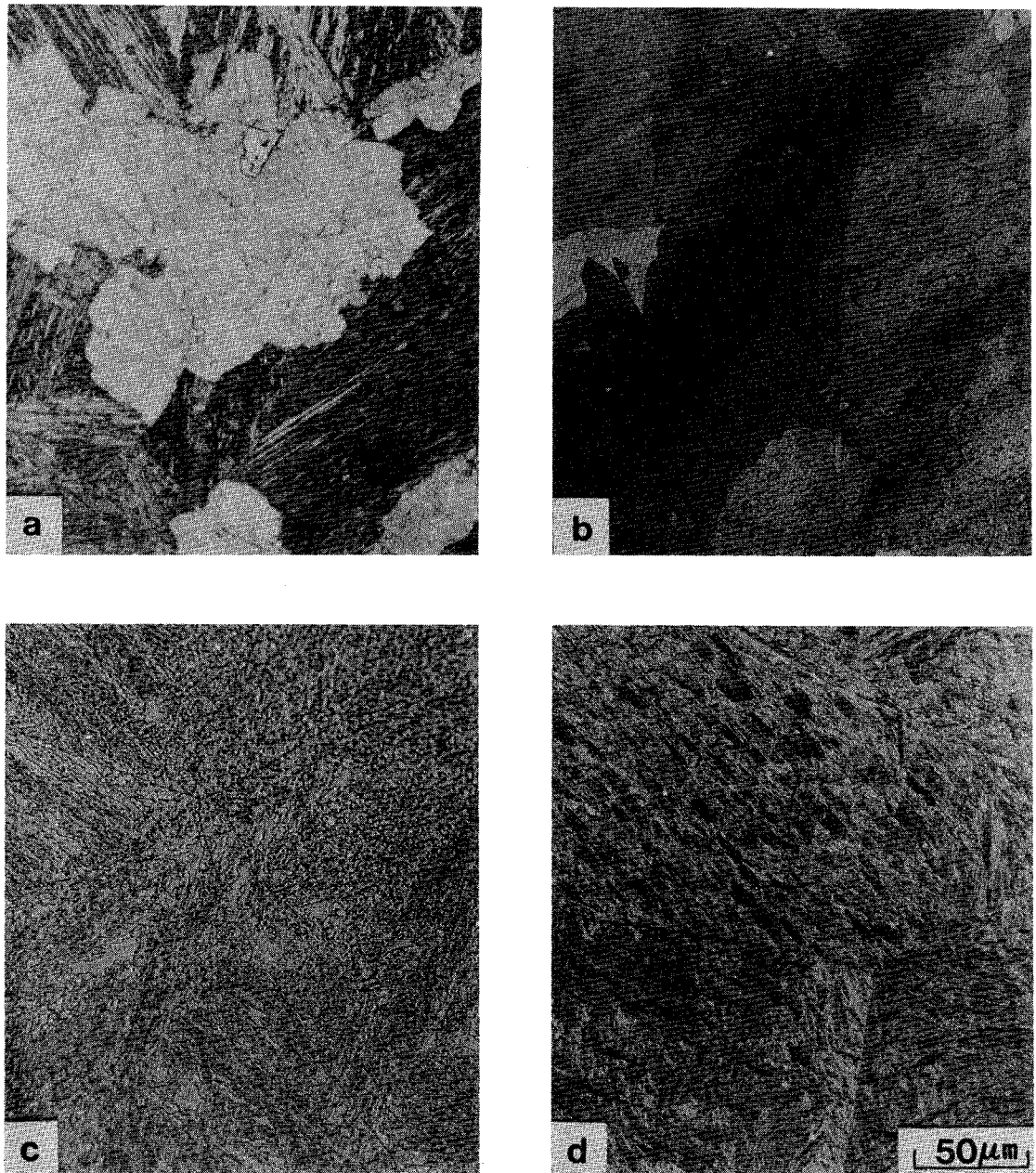


Figure 2-7 Optical micrographs of Alloy 3 isothermally transformed at:  
a) 650°C for 20 min (partially transformed)  
b) 650°C for 1 hour  
c) 550°C for 1 hour  
d) 700°C for 1 hour (aged).

フェライト中にVCの存在を認めることができない。組織中の残りの部分は等温変態の中断・水焼入れにより未変態オーステナイトが常温でマルテンサイトとして観察されるものである。図2-7(b)は650°Cで1時間等温変態したもので" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態が完了しているためすべてフェライト組織となっている。550°Cで1時間等温変態した組織は図2-7(c)であり、等温変態曲線図との対応からベイナイト組織である。図2-7(d)は700°Cで1時間等温保持後水冷した組織であって、等温保持温度の等温変態曲線図とみ比べると" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態の曲線より上に位置するところのオースエージ処理となり、その後の水焼入れによりマルテンサイト組織となったものである。このような処理に対して熱電測定を行うには $M_s$ 点測定の結果、未変態オーステナイト中のVC析出を示唆できるが、光学顕微鏡によってはその存在を確認することは不可能である。のみ1200°C, 1時間のオーステナイト化処理の結果得られるオーステナイト粒径は図2-7(c)および(d)から最も良く判断でき約200 $\mu\text{m}$ であった。

次に透視電子顕微鏡によりオーステナイトの等温変態組織の微視的観察を行った。各合金を" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態に対応するC曲線内で等温変態した場合の微視組織を図2-8~2-10に示す。図2-8は合金1(Fe-0.2%C-1%V)を750°Cで1時間等温変態した組織である。フェライトマトリックス中に微細な粒状VCとやや粗い短繊維状のVCが観察できる。図2-8(a)の右中央部では列状に配列したVC粒子が認められ、これを相界面析出として従来知られている析出形態である。図2-8(a)の左方に見える短繊維状のVC(図2-8(b))は中央上部に見える粒子径より明らかに太く、粒状に見える炭化物がこの短繊維状のもの断面として観察されるものでは

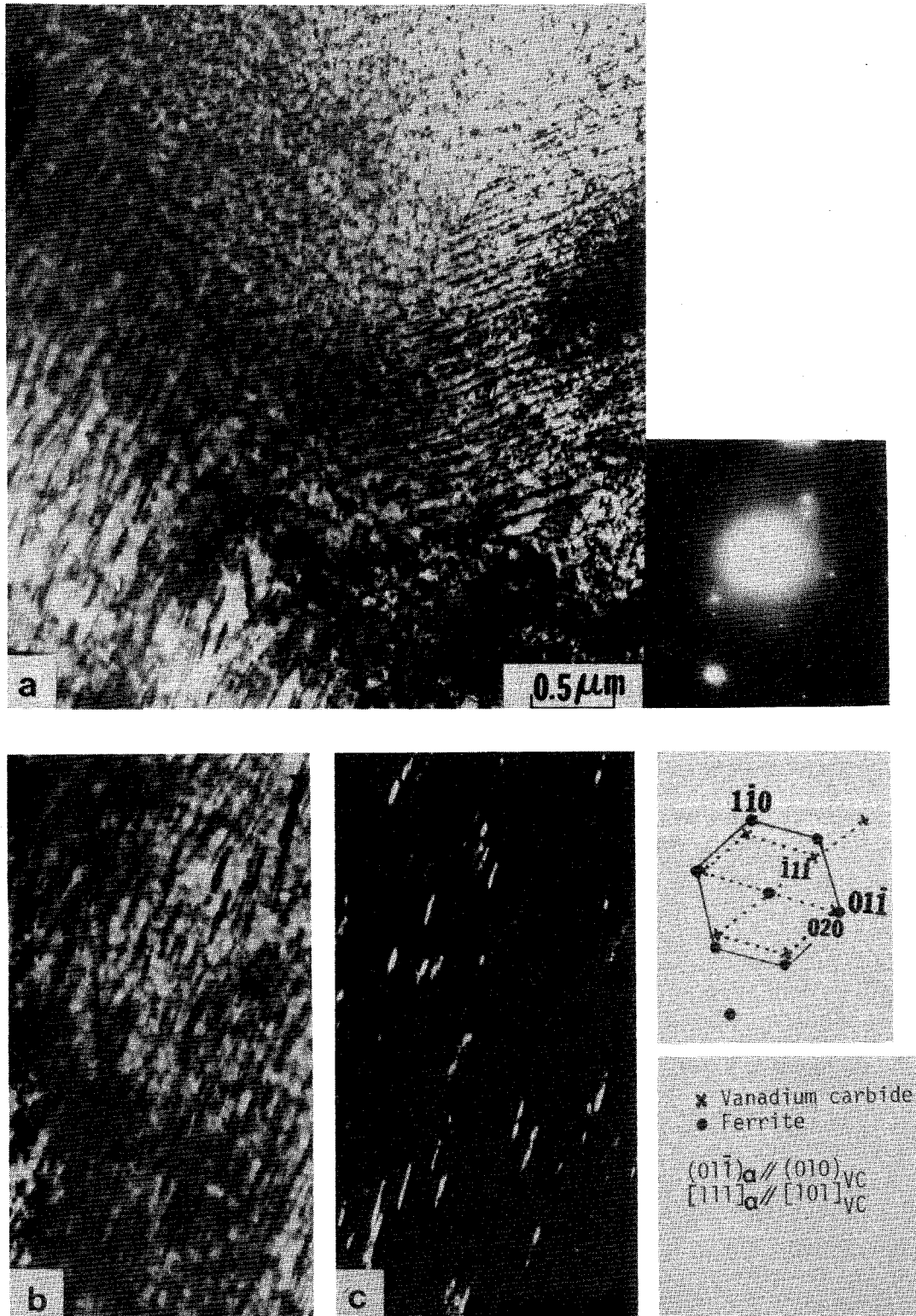


Figure 2-8 Transmission electron micrographs of Alloy 1 isothermally transformed at 750°C for 1 hour.

りいと結論できる。また、 $\gamma$  相の  $\alpha$  相に配列した粒子状 VC,  $\alpha$  相に配列した粒子状 VC,  $\gamma$  相に短繊維状 VC の 3 種の形態を有する VC の存在が観察されることとなる。VC とフェライトの方位関係は図中に示すように、 $(01\bar{1})_{\alpha} \parallel (010)_{VC}$ ,  $[111]_{\alpha} \parallel [101]_{VC}$  であり、 $(\bar{1}11)_{VC}$  スポットを用いて図 2-8(b) と対応する暗視野像と図 2-8(c) に示した。ここで得られた方位関係は従来焼戻し二次硬化鋼における VC とフェライトの方位関係として Baker と Nutting<sup>(33)</sup> によって報告されている  $(100)_{\alpha} \parallel (100)_{VC}$ ,  $[110]_{\alpha} \parallel [100]_{VC}$  とほぼ一致するものである。図 2-9 に合金 2 (Fe-0.2% C-1% V-1.5% Ni) を  $700^{\circ}\text{C}$  で 1 時間等温変態した組織を示す。ここで観察される VC とフェライトの方位関係は図 2-8 と同一であり、図 2-9(b) は同一 VC の  $(\bar{1}11)$  スポットを用いた暗視野像であって図 2-9(c) は (a) の拡大像である。この組織では直線的で長い VC 繊維が特徴的であり、図 2-9(c) に示すようにこれらの間に粒子状あるいは短繊維状の VC が点在していることがわかる。暗視野像において明原を観察される直線的で長い層状である可能性もあるが、試料を傾斜することによってその厚みに変化が見られることを確認したのでこれは繊維状であると考えるのが最も妥当であると結論した。

合金 3 を  $650^{\circ}\text{C}$  で 1 時間等温変態したものの微視組織を図 2-10 に示す。図の中央部を横切り繊維状 VC が明視野像 (2-10(a)) および暗視野像 (2-10(b)) で明原に観察できる。図の左下部分については明視野像では観察できず暗視野像では非常に微細な粒状 VC の存在を確認することができる。また電子線の入射方向、フェライトと VC の方位関係は前出の図 2-8 および図 2-9 と同一である。

以上の " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 等温変態組織の微視的観察を総括すると、

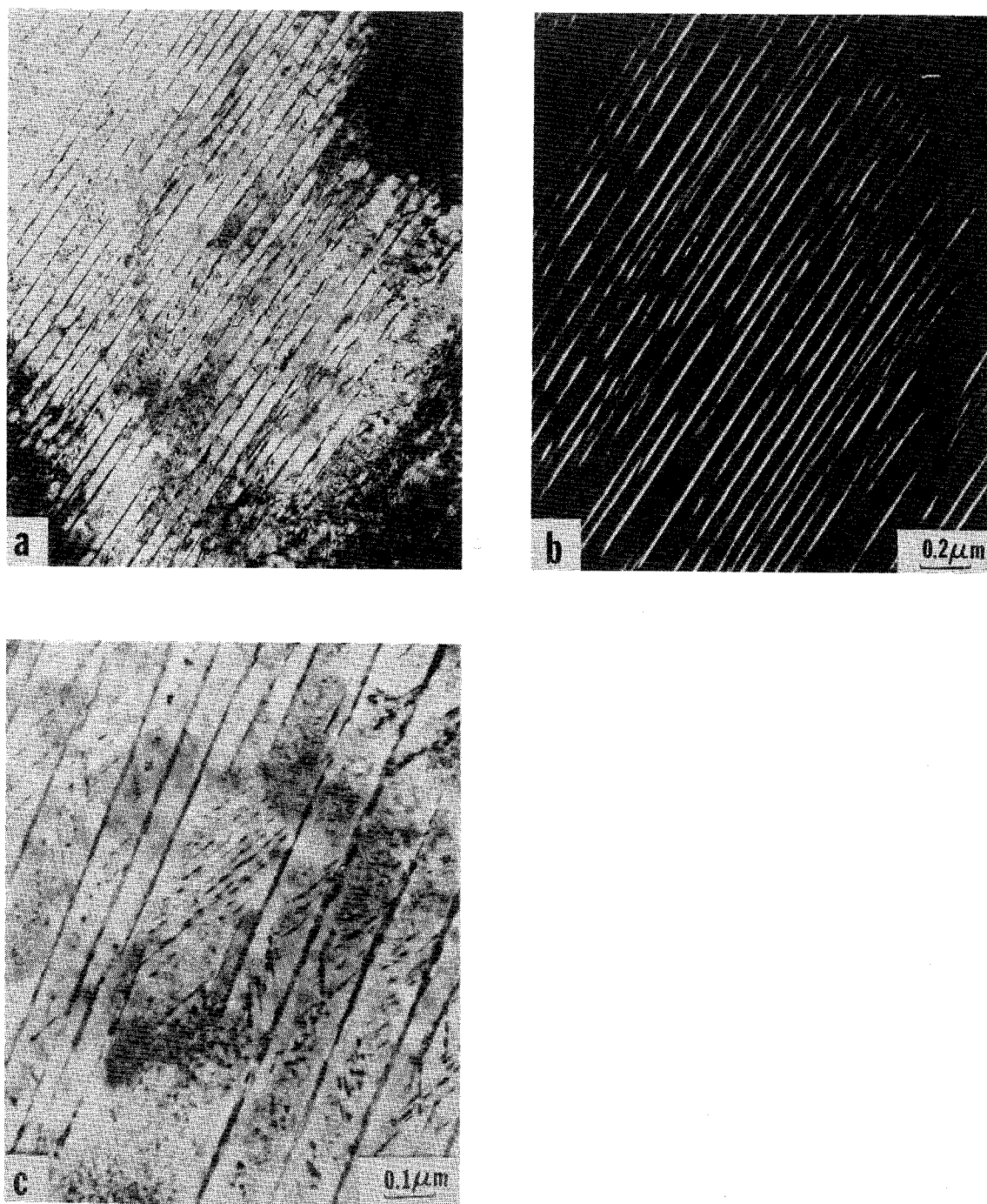


Figure 2-9 Transmission electron micrographs of Alloy 2 isothermally transformed at 750°C for 1 hour.

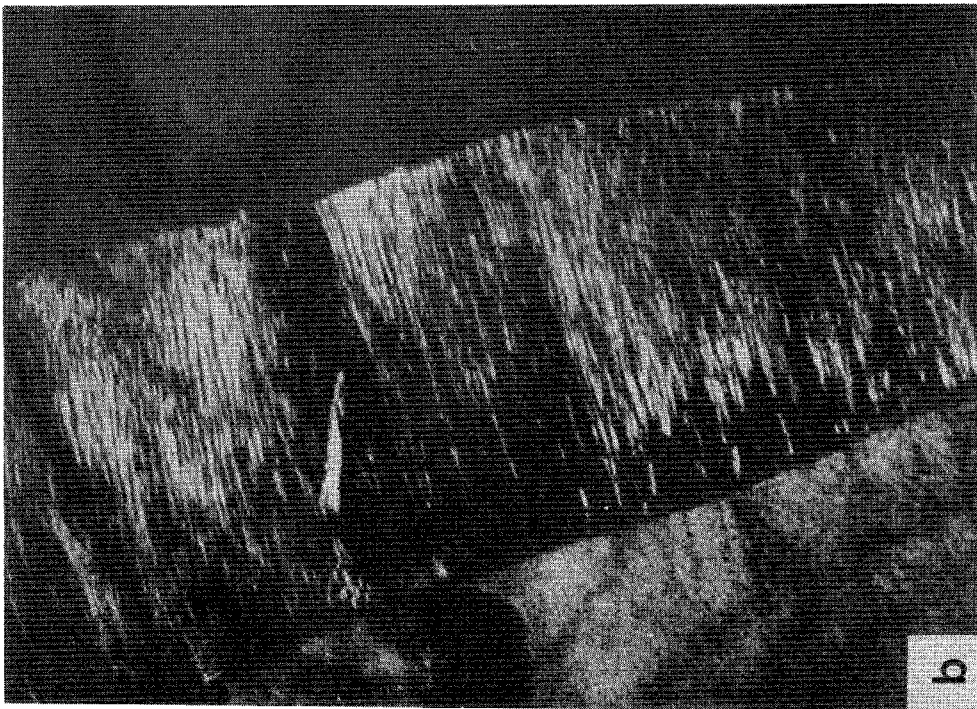
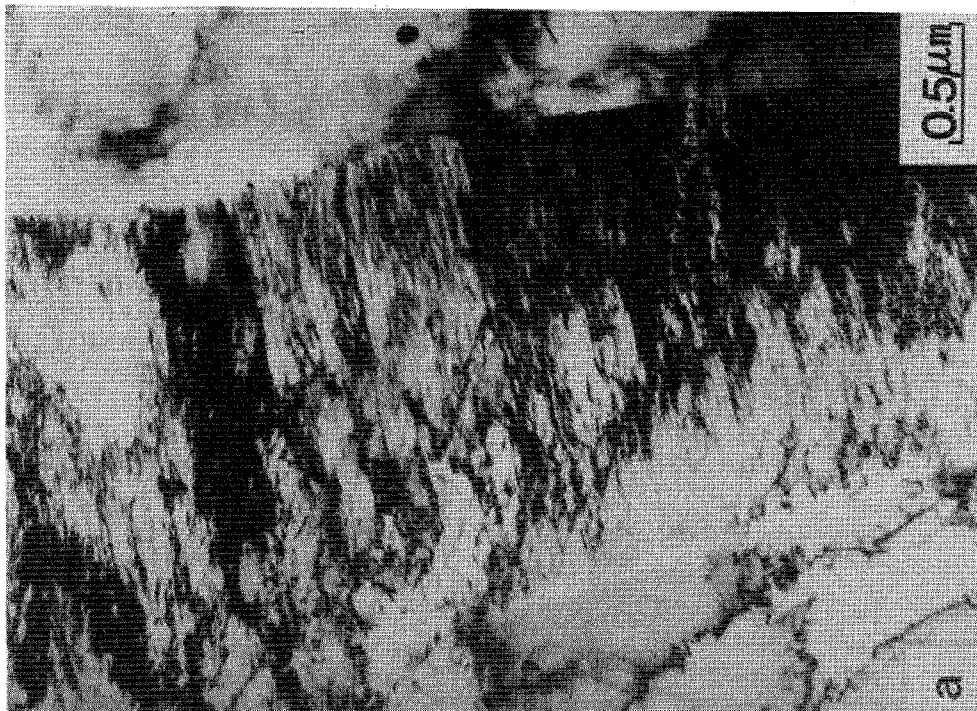


Figure 2-10 Transmission electron micrographs of Alloy 3 isothermally transformed at 625°C for 1 hour.

Ni量によるすべての合金において粒状VCと繊維状VCが共存することは明らかである。図2-8~2-10において等温変態温度が各合金について異なるためVCの大きさを比較することはあまり意味が薄いと思われるが、図2-3~2-5の等温変態曲線図上のC曲線に対する等温変態温度が各合金についてその1-2温度以上のほぼ同じ位置にあることからNi添加による等温変態温度域の低下がVCの析出形態をより微細にするという効果を定性的に記述できると考えこれを次に示す。粒子状炭化物の直径は合金1(図2-8)で約300Å, 合金2(図2-9)で約100Å, 合金3(図2-10)では明瞭でないが50Å以下であるのに対し、繊維状VCは合金1で約300Å, 長さ3000Å, 合金3で約120Å, 長さ5000Åであり、合金2ではその長さは数μmにも達する。これらのVC粒子あるいは繊維の大きさは炭素鋼におけるパーライト組織中のセメントライトに比べ小さくとも1桁以上は微細であり、フェライトの強化への寄与は大きくなることを見られる。

等温変態曲線図上で" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態に対応するC曲線より低温側での変態曲線はベイナイト変態に対応すると考えられるが、合金3を550°Cで1時間等温変態した組織を図2-11に示す。図2-11(a)に示す明視野像は高転位密度を有するラズル組織を呈し回折像から暗視野像(2-11(b))に示すように析出相 $Fe_3C$ がラズル境界に存在する典型的な上部ベイナイト組織であることがわかる。ここで得られるフェライトと $Fe_3C$ の方位関係はBagaryatskii<sup>(34)</sup>によって知られている関係,  $[011]_{\alpha} \parallel [100]_{Fe_3C}$ ,  $(211)_{\alpha} \parallel (001)_{Fe_3C}$ , を満たしている。

合金3において" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態に対応するC曲線上限より

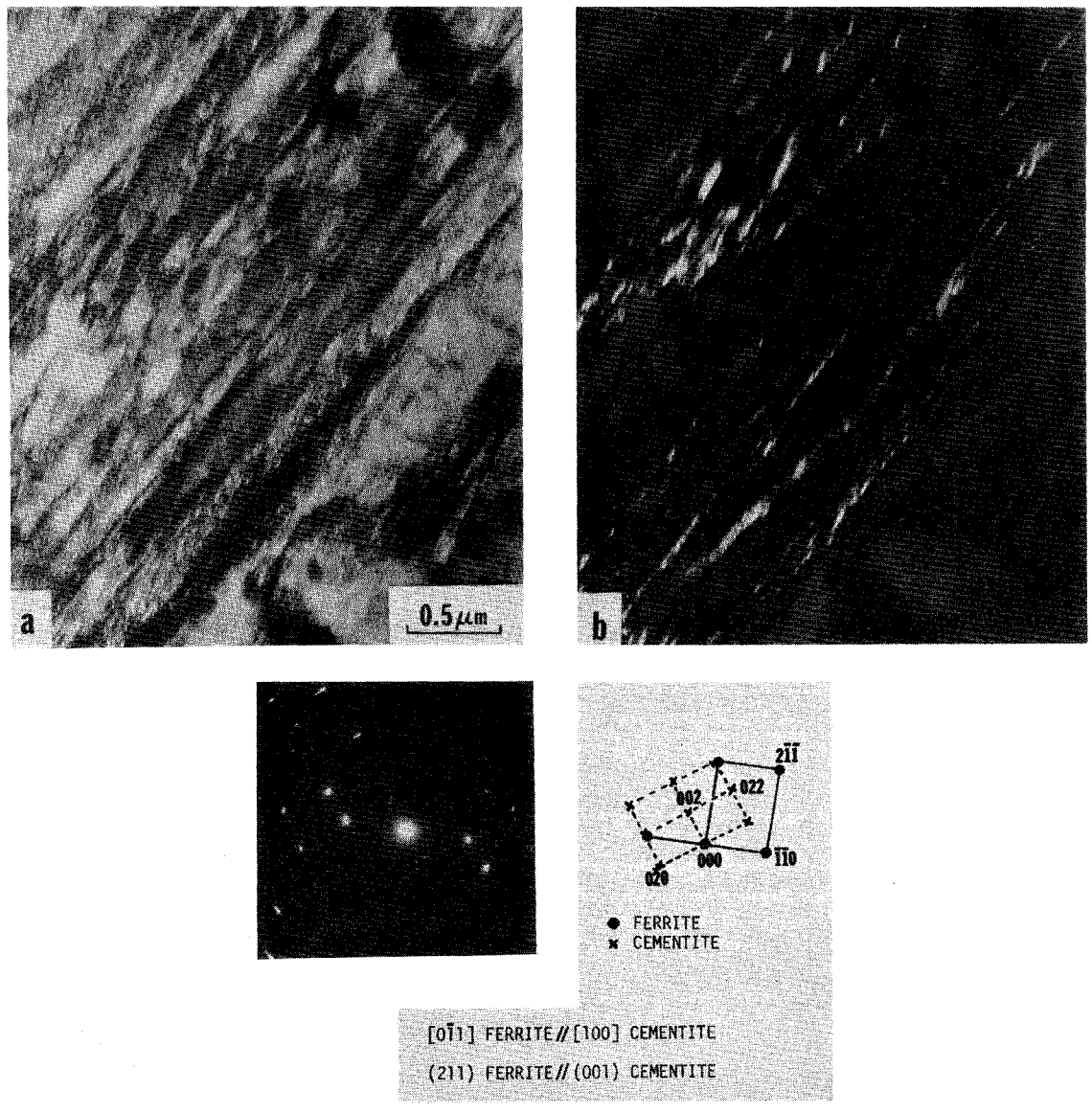


Figure 2-11 Transmission electron micrograph of Alloy 3 ausaged at 700°C for 1 hour showing a typical auto-tempered martensitic microstructure.

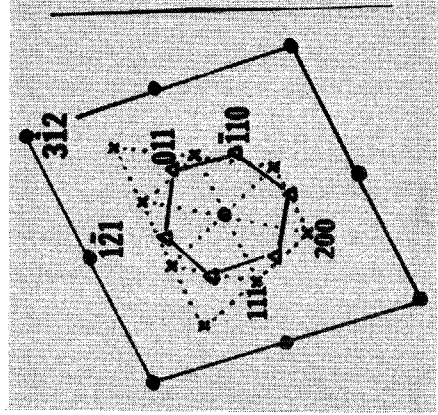
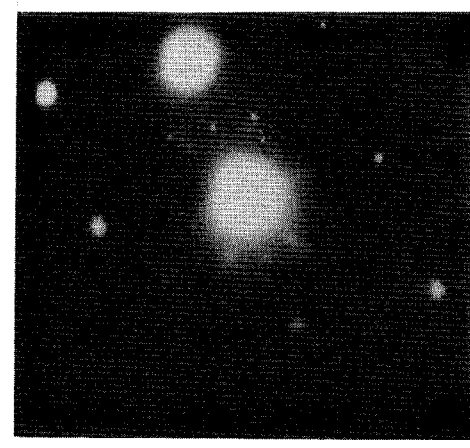
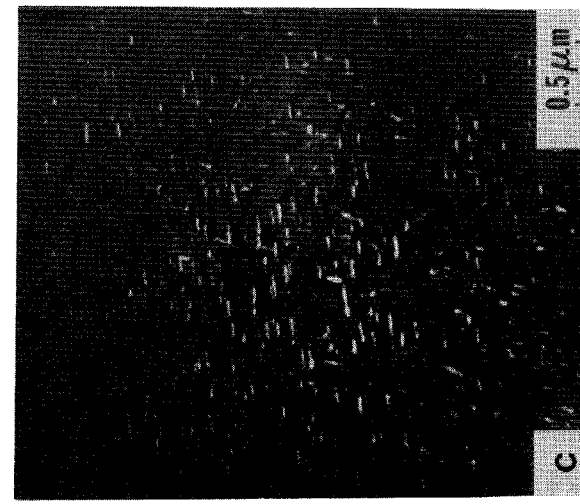
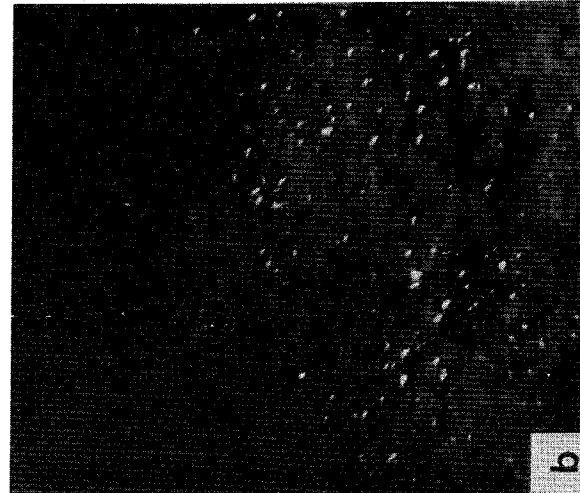
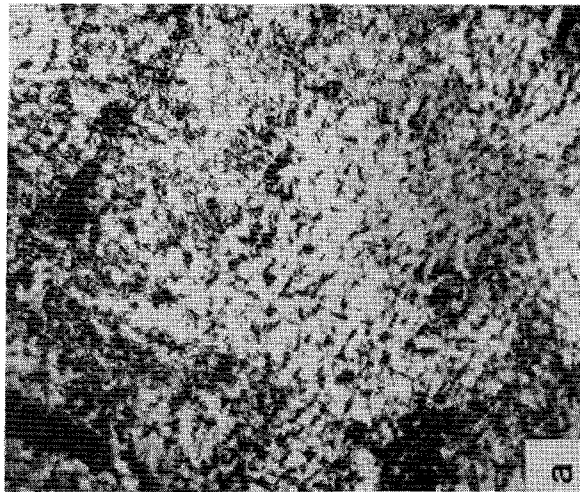
高い700°Cで等温保持した場合、熱起電力および $M_s$ 点測定により未変態オーステナイト中でVC析出が起こることゝ示された。この熱処理に対応する微視組織を図2-12に示す。700°C1時間の等温保持でオーステナイトは組織的には何ら変態を起さず、その後の水冷処理によりマルテンサイト組織となっているが、この場合析出相も観察することはできる。析出相の詳細を解析を図2-13に示す。電子線回折像と示すように析出相としてVC及び $Fe_3C$ の共存することを明らかにし、図2-13(b)にVCの暗視野像、図2-13(c)に $Fe_3C$ の暗視野像を示した。ここにマルテンサイトと析出相の方位関係は $(315)_{\alpha} \parallel (01\bar{1})_{VC}$ ,  $(11\bar{1})_{\alpha} \parallel (01\bar{1})_{VC}$  及び  $[1\bar{1}1]_{\alpha} \parallel [311]_{Fe_3C}$  である。VCの存在は熱起電力及び $M_s$ 点測定による未変態オーステナイト中のVC析出を裏付けるものであり、ここにFe-0.2%C-1%V合金の $\gamma \rightarrow \alpha + VC$  擬似共析変態に対して過共析であることが明らかとなった。VCとフェライトの方位関係は、K-S関係<sup>(35)</sup>として知られる低中炭素鋼における残留オーステナイトとマルテンサイトとの間で最も良く知られている関係と約4°の差で一致するものである。VCはf.c.c.構造であり、オーステナイト中で析出すると方位関係は母相と同一である。オーステナイトの急冷によりマルテンサイト変態した場合、室温でマルテンサイトとVCはK-S関係を有していることが示される。NesとThomas<sup>(36)</sup>は、オーステナイト中のTiCの析出において同様のことを示しており、f.c.c.構造を有するTiCが急冷によってマルテンサイトとなり、母相とK-S関係を保持していることを報告している。

#### 2.3.4. 等温変態試料の機械的性質

熱膨張測定, 光学顕微鏡観察, 熱起電力及び $M_s$ 点測定,



Figure 2-12 Transmission electron micrographs of Alloy 3 ausaged at 700°C for 1 hour.  
a) Bright field image  
b) Dark field image of VC  
c) Dark field image of Fe<sub>3</sub>C.



- $[315]_{\alpha}$  Ferrite
- ▲  $[111]_{\alpha}$  Ferrite
- ×  $[011]_{\alpha}$  vanadium carbide
- $[315]_{\alpha} // [011]_{VC}$
- $[111]_{\alpha} // [011]_{VC}$
- $[121]_{\alpha} // (311)_{VC}$

Figure 2-13

Transmission electron micrographs of Alloy 3 isothermally transformed at 550 °C for 1 hour.

- a) Bright field image showing bainitic laths
- b) Dark field image of interlath cementite.

および透過電子顕微鏡観察により各合金と異なるオーステナイトの等温変態挙動を調べ、変態組織の微視的観察を行うことの結果と前節までと詳述したが、本節では等温変態試料の機械的性質について述べる。“ $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ ”変態(記号TD)、ベイナイト変態(記号B)、および未変態オーステナイトの等温保持(以下オースエージ処理と呼ぶ)後水焼入れしたもの(記号M)につき、各合金の常温と異なる引張りおよびシャルピー衝撃試験の結果を表2-2にまとめて示す。

“ $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ ”変態については合金のNi含有量に依存して変態温度或は異なる2の変態温度で整理せよ。各合金の等温変態曲線図にみよるC曲線1-2と対しほぼ対称に高温および低温の変態温度を並び、等温変態時間を1時間としてその機械的性質を比較した。合金3においては1-2直下でベイナイト変態曲線と重なる2の1-2より高い温度で変態した試料の性質のみを示した。予想されるように“ $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ ”変態組織は同一合金で等温変態温度の低い方が強度が高い。また0.2% Cを含有する炭素鋼のフェライト・パーライト混合組織と比較し、合金1の750°Cと異なる等温変態試料の強度が著しく高いことは、透過電顕による組織観察の結果から予想される通りである。変態C曲線1-2より高い温度で変態した組織の強さは合金1で降伏応力56 kg/mm<sup>2</sup>、合金2で80 kg/mm<sup>2</sup>であり、またそれぞれ低い温度で変態した場合は合金1で95 kg/mm<sup>2</sup>であり、合金2, 3は早期破断を生じた。これらの変態組織の機械的性質において最も特徴的であるのはシャルピー吸収エネルギーが合金組織と異なる変態温度による著しく低いことであり、すべて0.3-0.8 kg·mに過ぎない。

Table 2-2 Mechanical Properties of 0.2C-1V-0.5Mn Alloys  
Austenitized at 1200°C

Isotothermal Transformation Temperature (Holding Time 1 h)	Rc	$\sigma_{ys}$ (kg/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_{uts}$ (kg/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon$ (%)	R.A. (%)	CVN (kg-m)
<u>0.2C-1V-0.5Mn Alloy</u>						
750 °C(T.D.)	18	55.7	75.3	16	35	0.3
650 °C(T.D.)	37	94.8	105*	2	0	0.3
550 °C(B)	40	-	108*	2	0	0.3
<u>0.2C-1V-1.5Ni-0.5Mn Alloy</u>						
780 °C(M)	40	119	136	8	12	2.7
700 °C(T.D.)	26	79.5	98.3	12	25	0.8
625 °C(T.D.)	35	-	115*	2	0	0.4
550 °C(B)	45	-	129*	2	0	0.3
<u>0.2C-1V-3Ni-0.5Mn Alloy</u>						
700 °C(M)	40	110	136	7	10	3.8
650 °C(T.D.)	35	-	105*	2	0	0.3
550 °C(B)	44	-	116*	2	0	0.3

\* Fracture Stress

T.D. : Total decomposition product through the upper transformation C-curve.

M : Martensite formed through quenching after ausaging.

B : Bainite formed through the lower transformation regime.

ベイナイト変態した合金は上記 " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態組織と比べて高い強度を有するが、これらもすべて低い吸収エネルギー値を示した。しかし図2-11に示すように  $550^\circ\text{C}$  での等温変態からすべての合金において上部ベイナイト組織を呈する事を考えればこのことはむしろ当然であろう。

本章で言うオーステンジ処理 (M) した組織はオーステナイトの焼入れ組織としては比較的良好な機械的性質を示す。例えば合金3を  $700^\circ\text{C}$  で1時間等温保持後水冷したマルテンサイト組織は降伏応力  $110 \text{ kg/mm}^2$ , 引張強さ  $136 \text{ kg/mm}^2$  であって、室温でのシャルピー吸収エネルギーは  $3.8 \text{ kg}\cdot\text{m}$  を示した。

## 2.4. 考 察

### 2.4.1. オーステナイトの等温変態挙動

図3に示した合金1 ( $\text{Fe}-0.2\% \text{C}-1\% \text{V}$ ) の等温変態曲線図において、Davenport<sup>(11)</sup> および Batte<sup>(21,28)</sup> によって報告されている " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態に対応するC曲線とそれより低い温度でのベイナイト変態曲線と明瞭に区別することができる。その変態温度域をみるべし時間域は Davenport によって報告された  $\text{Fe}-0.2\% \text{C}-1\% \text{V}$  の合金についての結果より若干低温側なるびに長時間側と示している。Davenport の実験ではオーステナイト化温度が  $1250^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$  であり、本研究にみるそれより  $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$  高い。したがって旧オーステナイト粒径とその後のオーステナイトの拡散変態速度との関連を考えると、本研究にみる等温変態の方が少くとも短時間側で起るても良いように思われる。しかし本研究で用いた合金とは

すべて 0.5% Mn が添加してあり, Batte 3 の報告にあるような微量の Mn 添加による等温変態 C 曲線の低温側から長時間側への移行は、オーステナイト化温度の  $50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$  の相違による粒径と与える効果よりまわっていると考えられる。合金 1 に対する 1.5% Ni による 3% Ni 添加の影響は図 2-4, 2-5 に示すようにこの変態 C 曲線を著しく低温側から長時間側に移行せしめ、3% Ni を添加した合金 3 では C 曲線ノーズ温度がベイナイト変態曲線と重なるため C 曲線の形状は不明瞭となる。一方, " $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ " 変態とベイナイト変態温度域の境界はすべての合金でほぼ同じであって, その温度は  $600^{\circ}\text{C}$  近いほそれより少し低い温度であった。このような等温変態挙動にかよぼす Ni 添加の影響については以下の定性的な考察が可能と思われれる。

- 1) " $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ " 変態 C 曲線の上限温度はオーステナイトとフェライトの相対的な相安定性に強く依存し, 等温変態温度の低下に伴うオーステナイト中の VC の溶解度低下にはあまり依存しない。したがってオーステナイト安定型元素である Ni あるいは Mn 添加は変態 C 曲線の上限温度を顕著に引き下げる。
  - 2) 変態温度の低下に伴う " $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ " 変態からベイナイト変態への移行は VC とセメントサイトの相安定性, あるいは析出の速度により決まる。等温変態温度が  $600^{\circ}\text{C}$  以下になるとオーステナイト中の VC 溶解度は著しく減らるため, その析出が起こるための V 原子の拡散速度も遅くなるため, セメントサイトの形成が優勢となり, 同時にオーステナイトに対するフェライトの過冷も十分大きくなるためベイナイト変態に移向する。
- よび, 合金 1 に Ni を添加した場合 " $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ " 変態温度域が低温側へ

移行することとは Davenport <sup>(11)</sup> によっても指摘されているが、本研究の結果と合わせて等温変態組織の微細化をほかり、よってその強度を高めるといふ目的とは、3%までのNiを添加することのみ有用であることと本研究で確認した。

### 2.3.2. 未変態オーステナイト中でのVC析出

合金3にみける未変態オーステナイトの650°Cから700°Cでの等温保持中にVCの析出があることを熱起電力測定、 $M_s$ 点測定から透過電子顕微鏡による組織観察で明らかとした。Davenport <sup>(11)</sup> はFe-0.2%C-1%Vの合金において800°C以上の未変態オーステナイト中でVC析出が起ることを示唆したが、その合金の" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態の曲線は等温変態図上で著しく短時間側に位置しているとの定量的な観察事実を示すには至らなかったと見られる。

Aronsson <sup>(27)</sup> によるVCのオーステナイトへの固溶度に関する研究によれば、1200°Cにおいて約1.5at%のVCがオーステナイトに固溶するが、800°Cにおいては約0.2at%に減らる。したがってNiあるいはMn等の元素を添加することにより未変態オーステナイト領域が低温側に持ち来ると、等温保持温度の低下によりVCの析出が起る傾向は著しく増大するものと考えられる。このような状況での未変態オーステナイト中でのVC析出の有無を調べる目的で本研究では熱起電力測定を行なった。熱起電力測定を合金の組織変化の研究に用いた例は析出、および規則-不規則変態にみける数例しかない。これは金属材料に熱起電力が生じることに対する物理的解釈と種々の組織変化に対応して変化する測定値とを結びつけることに複雑な問題を含んでいるためであると思われる。熱起電力の発

生に関する理論は MacDonal<sup>(37)</sup>, Barnard<sup>(38)</sup> によって解説されている。これらによれば熱起電力は伝導電子の散乱に起因して発生する巨ては電気抵抗に類似した現象であるが、2つ以上の散乱中心間のポテンシャル差の総和として表わされるところに大きな相違がある。よるわ本研究のように析出現象を対象とした場合、析出による原子配列の変化に対する効果として顕著に現わされる現象であると考えられる。本研究における VC の析出は未変態オーステナイト中で起り、これを水冷することにより常温でオーステナイトはマルテンサイトに変態しこれに伴って多くの格子欠陥が導入される。このような状態変化を伴う場合、電気抵抗測定あるいは X 線回折により高温で起る VC の微少析出を検出することはできない。この点熱起電力は微少な組成変化にのみ敏感であり格子欠陥密度、結晶構造自体には依存しないとされており、本目的に適していると考えられる。実際熱起電力を測定する際に、試片を数回曲げを加えてから測定した結果は、曲げ変形を与える前と同一であり、加工による欠陥の導入が測定値にほとんど影響を与えないことが確認された。さらに、電気抵抗測定と比較して、等温保持時間を変えていくつかの試料はその寸法・形状が同一である必要は全くなく、実験方法が簡便であるという利点も重要であると考えられる。

以上述べたように熱起電力測定には種々の利点があり、実際図 2-7 に示すように合金 3 の 650°C 予りびと 700°C での等温保持により、未変態オーステナイト中での VC 析出に対応すると考えられる測定値の減少が認められ、これは別に測定した Ms 点の上昇とほぼ同じ時間で起ることを見出された。また一方透過電子顕微鏡観察によっても VC の析出を確認することができ、これら一連の実

験結果をもって合金3にみける未変態オーステナイト中のVC析出を明らかにすることができる。しかしみける熱処理測定の結果を $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態、高密度の転位の存在、さらに脱炭等の影響をふまえて理論的に記述、評価できない点は今後この測定方法を用いて合金の析出変化の研究を行う際に十分に留意すべきであると考えらる。

### 2.3.3. 等温変態組織と機械的性質

図2-8~2-10に示した $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ 変態組織には、点列状VCの他に均一に分散した粒状VC、短繊維状VCを3つびに直線的な長い繊維状VCが認められる。Davenport<sup>(11)</sup>によればVCは変態途上の $\gamma/\alpha$ 界面に最も平行な(100)面と析出し、それ中えしばしば列状に観察される。このことは入射電子線が(100)面と直角であれば均一に分散した粒状VCが観察されることを示している。しかしFe-C-V系合金については従来Cr, Moを含有するFe-C-X系合金と比べて繊維状炭化物の析出に関する報告は少なく、本研究に用いた3種の合金すべてに繊維状VCが認められるのは予想外の結果である。また従来粒状炭化物と繊維状炭化物の2種類の形に分類されていたフェライト中の特殊炭化物が同じ繊維状でも波状の長繊維(図2-10)、直線的な長繊維(図2-9)、3つびに短繊維(図2-8)等様々な形態をとることが明らかとなった。

$\gamma \rightarrow \alpha + VC$ 等温変態組織の機械的性質において最も特徴的であるのは表2-2に示るような常温でのシャルピー吸収エネルギー値が合金組成を3つびに等温変態温度によらず著しく低いことである。変態C曲線が最も低温側に位置する合金3を除いて、他の2つの合金では変態温度がC曲線1-2より高い場合、引張試験において10%

以上の伸びを示しているにもかかわらず吸収エネルギー値は非常に低い。各合金とも最も低い変態温度である  $550^{\circ}\text{C}$  で生じるベイナイト組織もまた低い吸収エネルギー値を示すが、この場合は引張試験においても早期破断を呈する。これに対し未変態オーステナイトの等温保持後水焼入れしたマルテンサイト組織は、高い強度と、焼入れマルテンサイト組織としては比較的良好な吸収エネルギー値を示した。

図2-14に合金3の種々の変態組織を有する試料のシャルピー衝撃試験後の破面形態を示す。ここで(a)は  $700^{\circ}\text{C}$  で等温保持した結果のマルテンサイト組織、(b)は  $650^{\circ}\text{C}$  で等温変態した  $(\alpha + \text{VC})$  組織、(c)は  $550^{\circ}\text{C}$  で等温変態したベイナイト組織に対応する破面である。それぞれの透過電子顕微鏡による微視組織はそれぞれ図2-12~13, 図2-10, および図2-11に示してある。図2-14aにみけるオーステナイトの等温保持後、水焼入れによって得たマルテンサイト組織はテンプル線の延性破面を示すのに対し、 $(\alpha + \text{VC})$  組織(図2-14(b))およびベイナイト組織(図2-14(c))はへき開破面を呈する。b図の  $(\alpha + \text{VC})$  組織においては、ほぼ平行に配列したいくつかのへき開面が並んで観察され、c図にみけるベイナイトのへき開面の様相とは異なる。

これらの観察結果を総合し、本研究に用いた合金の等温変態と機械的性質の関係をまとめると以下のようである。

- (1) 未変態オーステナイトを等温保持したのを水冷したマルテンサイト組織は、VCの析出による  $M_s$  点の上昇と関連し自己焼戻したマルテンサイトであり、焼入れマルテンサイトとしては良好な強靱性を有する。

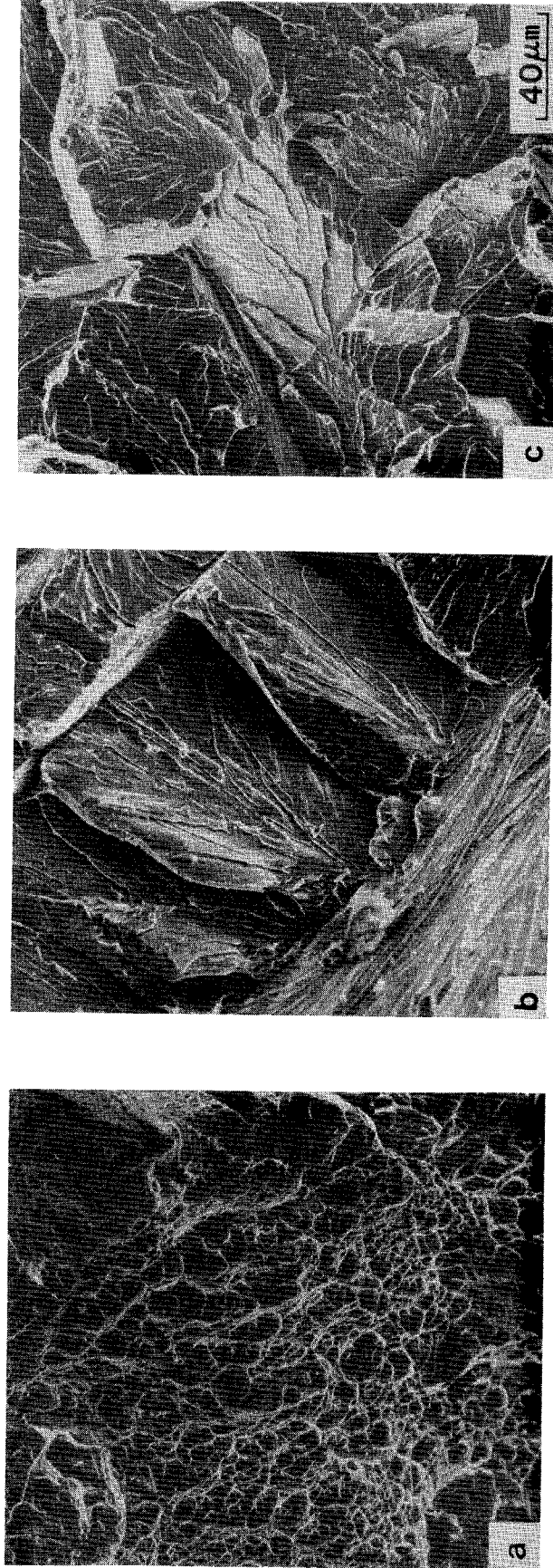


Fig.2-14 Fractographs of Alloy 3 isothermally transformed at a) 700°C for 1 hour, b) 650°C for 1 hour and c) 550°C for 1 hour.

- (2) バイナイト組織は変態温度が低い $(\alpha+VC)$ 組織と比べて高い強度を有するが、バイナイトラウズ境界にみられるセメントイトの存在により非常に脆い。
- (3) " $\gamma \rightarrow \alpha+VC$ "変態組織は、変態温度、Ni含有量により近いミシャルピー吸収エネルギー値を示す。変態温度が高い場合、合金1および2では十分な引張延性を示すことから、" $\gamma \rightarrow \alpha+VC$ "変態組織の脆性であることは繊維状VCの存在と起因するものと考えられる。

## 2.5. 小 括

Fe-0.2% C-1% V-0.5% Mn合金と、これに1.5%および3% Niを添加した合金につき1200°Cでオーステナイト化後、オーステナイトの等温変態挙動、変態微視組織およびその機械的性質を調べた結果は次のように要約される。

- (1) すべての合金において、オーステナイトの等温変態は変態温度の高い方から低い方へ" $\gamma \rightarrow \alpha+VC$ "変態、バイナイト変態、およびマルチサイト変態の3つに区別できる。" $\gamma \rightarrow \alpha+VC$ "変態は等温変態曲線図上で典型的なC曲線と呈する。
- (2) " $\gamma \rightarrow \alpha+VC$ "変態C曲線はNi添加により低温側および長時間側に移行する。3% Ni添加はこのC曲線上限温度を675°C付近まで下げるが1-2温度以下でバイナイト変態と重なり合う。
- (3) 合金3において、未変態オーステナイトを700°Cあるいは650°Cで等温保持するとVCの析出が起こり、この合金が" $\gamma \rightarrow \alpha+VC$ "擬似共析変態に対して過共析であることが明らかと

る。と。

(4) " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態組織とは、粒状、短繊維、球状、 $\gamma$  中に直線的な長繊維等、数種の VC の形態が観察される。相界面析出として知られる列状炭化物はすべての合金において上記いかなかの形態の繊維状 VC と共存していることが明らかとなった。

(5) オーステナイトの等温変態による ( $\alpha + VC$ ) 組織は、合金組成や変態温度による著しく低い吸収エネルギー値を示し、このことは変態組織中の繊維状 VC の存在に起因するものと考えられる。

(6) 未変態オーステナイトを等温保持し VC を析出させた合金を水冷して得るマルテンサイト組織は、0.2% C を含む合金の焼入マルテンサイトとしては良好な強靱性の組み合わせを示す。

第3章 Fe-C-V合金における $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ 変態組織の  
機械的性質と及ぼすオーステナイト組成の影響

### 3.1. 緒言

第2章において、Fe-0.2%C-1%V合金を1200°Cでオーステナイト化後、“ $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ ”変態領域の種々の温度で等温変態した組織が、等温変態温度が下るほど合金へのNi添加量により著しく低い衝撃靱性を示すことを明らかにし、その低い衝撃靱性は変態組織中に繊維状のVC析出物が存在することによるものであると考えた。

特殊炭化物形成元素を含有するFe-C-X系合金において、オーステナイトの等温変態によりフェライトと特殊炭化物よりなる組織を生ずる場合に特殊炭化物の形状がいわゆる相界面析出として知られる点列状の粒子分散と異なる場合と、繊維状と異なる場合があることは多くの合金系で知られている。<sup>(13, 14)</sup> Fe-C-X系合金における炭化物の形状を添加する特殊炭化物形成元素の種類によって大別した場合、Cr, MoとXとしたとき繊維状炭化物の形成が多く認められるのに対し、V, NbとXとしたときは炭化物が粒子分散を呈する傾向の強いことが報告されており、<sup>(6, 10, 12, 39)</sup> このことは炭化物形成傾向が強いほど粒子分散を与える傾向も強いことを示唆する。しかしながら第2章における、Vを含有するFe-C合金に関する実験結果から、“ $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ ”変態に際して析出するVCの形状が以前に報告されている特殊炭化物形成元素の種類によってのみ決まるのではないことが明らかになった。

オーステナイトの等温変態によって析出するフェライト中の特殊炭化物の形状を決定する因子として、Davenport<sup>(11)</sup> および Edmonds<sup>(10)</sup> によって変態温度の影響が挙げられている。彼らによれば、変態温度の低下は繊維状炭化物の形成を促進し、したがって $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態温度を下げる $\gamma$ 安定化元素(Ni, Mn等)の添加は特定の

Fe-C-X 3元合金に対して繊維状炭化物の形成傾向を強めるとして  
いる。第1章の緒論において述べたように、オーステナイト中  
の特殊炭化物の固溶度は温度の低下とともに著しく減少する。し  
て、変態温度と特殊炭化物形成との関係は特殊炭化物の未変態  
オーステナイトに対する過飽和度と密接な関係にあると思われる。

以上のことより本章においては、Fe-0.2%C-1%V合金の1200  
°Cオーステナイト化と比べてオーステナイト中のCおよびV量を低  
下せしめ、等温変態と際して未変態オーステナイトに対するVCの過  
飽和度を低くした場合の" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "等温変態について調べた。

" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態と際して未変態オーステナイト中のCおよび  
V量を減少させるために次の2つの方法を用いた。

(1) Fe-0.2%C-1%V合金のオーステナイト化温度を1200°Cより  
1000°Cに下げ、故意に未固溶VCをオーステナイト中に残存せ  
しめる。Aronsson<sup>(27)</sup>によればFe-C-V系元素における1200°C  
でのオーステナイト中に固溶するVCの溶解度積は $1(\text{at}\%)^2$ で  
ありのに対し、1000°Cでのそれは約 $0.2(\text{at}\%)^2$ に減少する。

(2) 合金の組成においてCおよびV量を減じ、Fe-0.1%C-0.5%  
Vとする。この量のCおよびVがほぼすべてオーステナイト  
中に固溶するとするとその溶解度積は約 $0.2(\text{at}\%)^2$ であり、  
1000°Cオーステナイト化による平衡固溶度に近い値となる。

以上の2つの方法について、Fe-0.2%C-1%V合金には1.5%Ni、およ  
び3%Niを添加した合金、Fe-0.1%C-0.5%V合金には3%Niを添加  
した合金を加えて、1000°Cオーステナイト化後の" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "等  
温変態挙動、フェライト中のVCの形態、および機械的性質を調  
べた。

## 3.2. 実験方法

### 3.2.1. 試料の溶製

本章の実験に供した合金1~3は第2章で用いたものと同じである。Fe-0.1%C-0.5%V合金(合金4および5)は高純度の鉄、バナジウム、ニッケル、マンガン(すべて純度99.9%以上)を3ビレカ-ボン(原材料コナツツ)を用いて高周波炉により10kgの鋼塊に溶製した。これらは1200°Cに64る鍛造により中約70mm、厚さ約15mmの板材とした。引張試験片を3ビレシャルピ-衝撃試験片は第2章図2-1に示した方向でこれらの板材から切り出しだが、その後の熱処理による脱炭等の影響を考へ、試験片規格より少なくとも2mm以上の削り代を各方向に見込んだ。合金1~5の組成は表3-1に示す。

### 3.2.2. 等温変態曲線図の決定

各合金の等温変態曲線図は熱膨張測定を3ビレ光顕観察により決定した。熱膨張測定に用いた試片、加熱・冷却方法、精度を3ビレ測定機器は第2章2.2.2項で詳しく述べた通りである。すべての試料のオーステナイト化処理は1000°C, 15minであり、その後所定の温度まで急冷、保持して等温変態の進行を $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に伴う試料の膨張として検知した。

また約10mm角の立方体試片を同じオーステナイト化後、所定の温度のソルトバス中に落下させ、所定時間保持して水冷した後その組織と光顕観察し、" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態の進行を熱膨張測定結果と比較した。

### 3.2.3. オーステナイト化処理および等温変態処理

引張試験、シャルピ-衝撃試験片、3ビレ組織観察用に切

Table 3.1 Chemical composition of the alloys(wt-pct)

Alloy No.	<u>C</u>	<u>V</u>	<u>Ni</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>
1	0.19	1.14	-	0.45	bal.
2	0.19	1.04	1.54	0.47	bal.
3	0.20	1.01	3.01	0.48	bal.
4	0.14	0.49	-	0.48	bal.
5	0.10	0.47	3.06	0.67	bal.

り出した試料はすべて2型電気炉によりアルゴン雰囲気中、 $1000^{\circ}\text{C}$ で1時間オーステナイト化処理を行った。その後の等温変態処理は2型電気炉直下に置いて所定の温度のソルトバスに試料を落下させて行った。この際2型電気炉およびソルトバスの設定温度は $\pm 5^{\circ}\text{C}$ の範囲で制御し、炉の温度分布等に関する注意事項は前章で述べたと同様の点につき留意した。ソルトバスにより等温変態した試料はすべて水焼入れした。

### 3.2.4. 機械試験

硬さ試験はロックウェル硬さ計により荷重60kgでダイヤモンド圧子を用いるAスケールによって行った。引張試験およびシャルピー試験に用いた試片の寸法、形状および常温と異なる試験方法は第2章2.2.5.で述べたのと同様である。吸収エネルギー-変移温度曲線をおよぼすための常温以下の試験は、氷水、アルコールと液体窒素混合液を用い液体窒素温度まで行った。常温以上の試験は温水、シリコン油の加熱により $150^{\circ}\text{C}$ まで行った。

### 3.2.5. 組織観察

等温変態組織の光学顕微鏡観察、電子顕微鏡観察およびシャルピー衝撃試験後の破面観察の方法は第2章2.2.6.項で述べた通りである。

## 3.3. 実験結果

### 3.3.1. Fe-0.2%C-1%V合金における $1000^{\circ}\text{C}$ オーステナイト化後の" $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ "等温変態挙動と機械的性質

#### (1) 等温変態挙動

熱膨張測定および光学顕微鏡観察によって定められた各合金の

等温変態曲線図を図3-1~3-3に示す。旧オーステナイト粒径は1000°Cでのオーステナイト化では後節で示すように約10 $\mu\text{m}$ であり、1200°Cオーステナイト化に比べて1/10以下であった。

合金1 (Fe-0.2% C-1% V) の等温変態曲線図 (図3-1) を第2章、図2-1の1200°Cオーステナイト化後のそれと比べると、“ $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ ” 変態に対応するC曲線が位置する温度範囲はほぼ同じであるのに対し、時間軸に対して著しく短時間側に移行していることがわかる。図3-2, 3-3に図3-3に示した合金2 (Fe-0.2% C-1% V-1.5% Ni) および合金3 (Fe-0.2% C-1% V-3% Ni) の等温変態曲線図についても、第2章での結果と比較して同様の変化が認められる。“ $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ ” 変態C曲線の上限 ( $T_U$ ), 下限温度 ( $T_L$ ), 3-3にC曲線1-2温度における変態開始 ( $t_s$ ), 終了時間 ( $t_f$ ) を合金別に整理したのが表3-2である。なお変態温度の上限は膨張計により定められたC曲線の形状が時間軸に対しほぼ平行となるときの温度を読みとったものであり、表に示した値に対し特に高温側に10°C程度誤差を見込まざるを得ないと思われる。変態温度の下限、すなわちベイナイト変態曲線との境界については試片の冷却に際して、測定上の限界によって生じる過冷に起因する誤差があり、この場合特に低温側に10°C程度の誤差を見込むべきであろう。1-2温度における変態開始3-3に終了時間の比較において留意すべき点は、第1に等温保持後10秒以内で変態を開始する場合の測定値には信頼性が低いこと、3-3に数値的にも重要でないと思われることである。第2に  $t_s$  および  $t_f$  の定義であるが、表3-2に示す  $t_s$ ,  $t_f$  は熱膨張測定における膨張曲線の立ち上がり、3-3にその温度での膨張に関する飽和点を図2-4に模式的に示した方法で求めたものであり、厳密に光顕観察の結

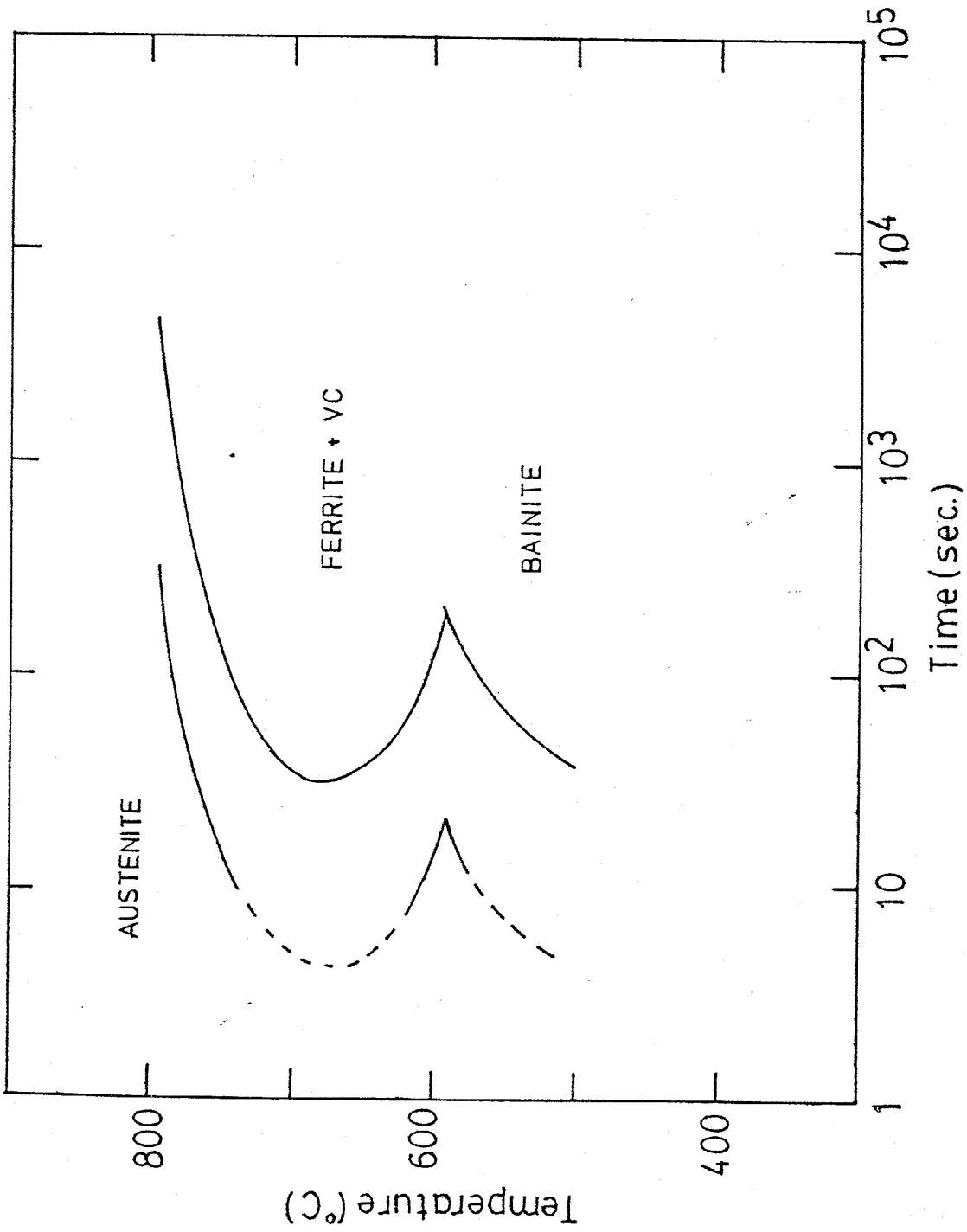


Figure 3-1 TTT diagram of Fe-0.2%C-1%V-0.5%Mn alloy austenitized at 1000°C.

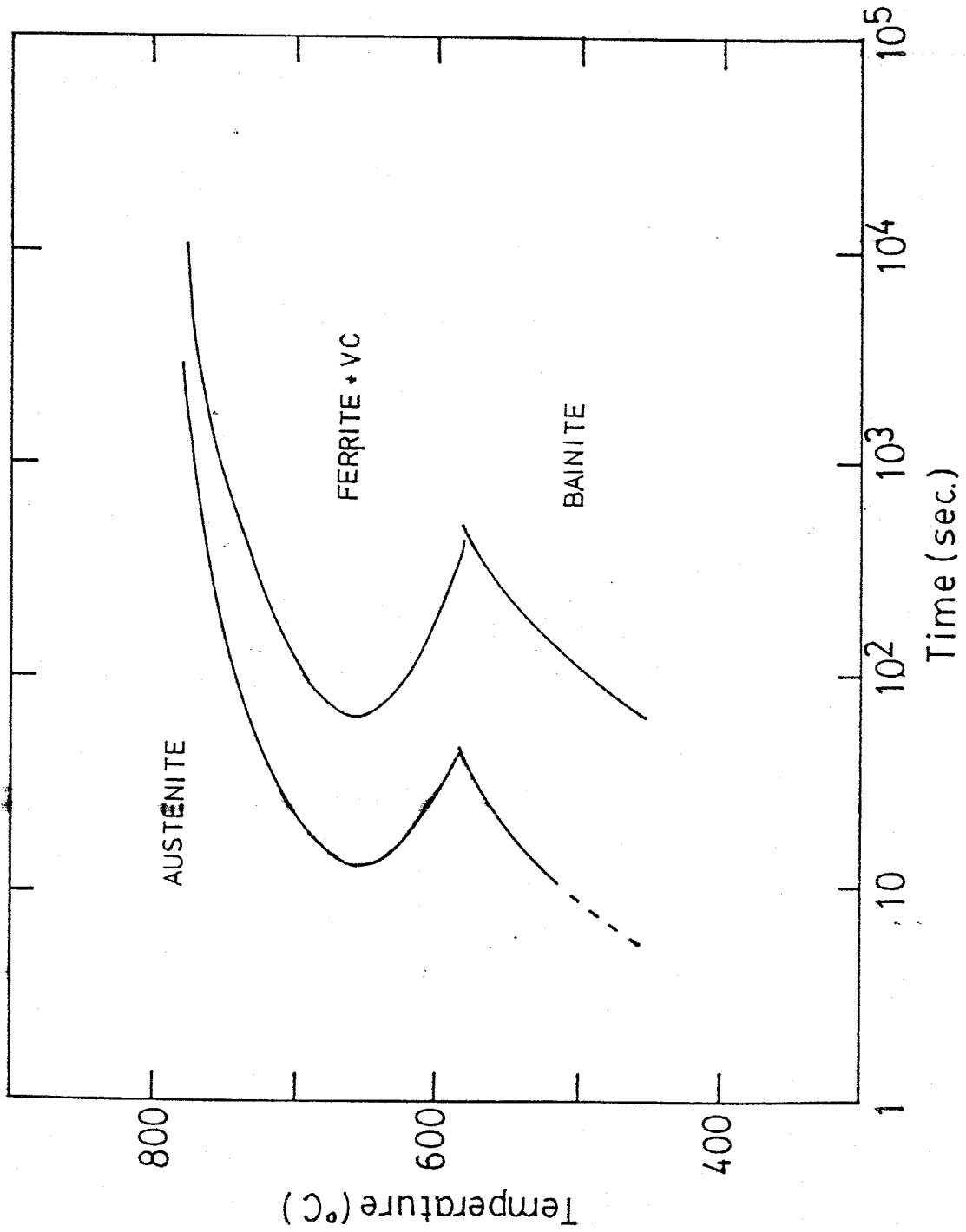


Figure 3-2 TTT diagram of Fe-0.2%C-1%V-1.5%Ni-0.5Mn alloy austenitized at 1000°C.

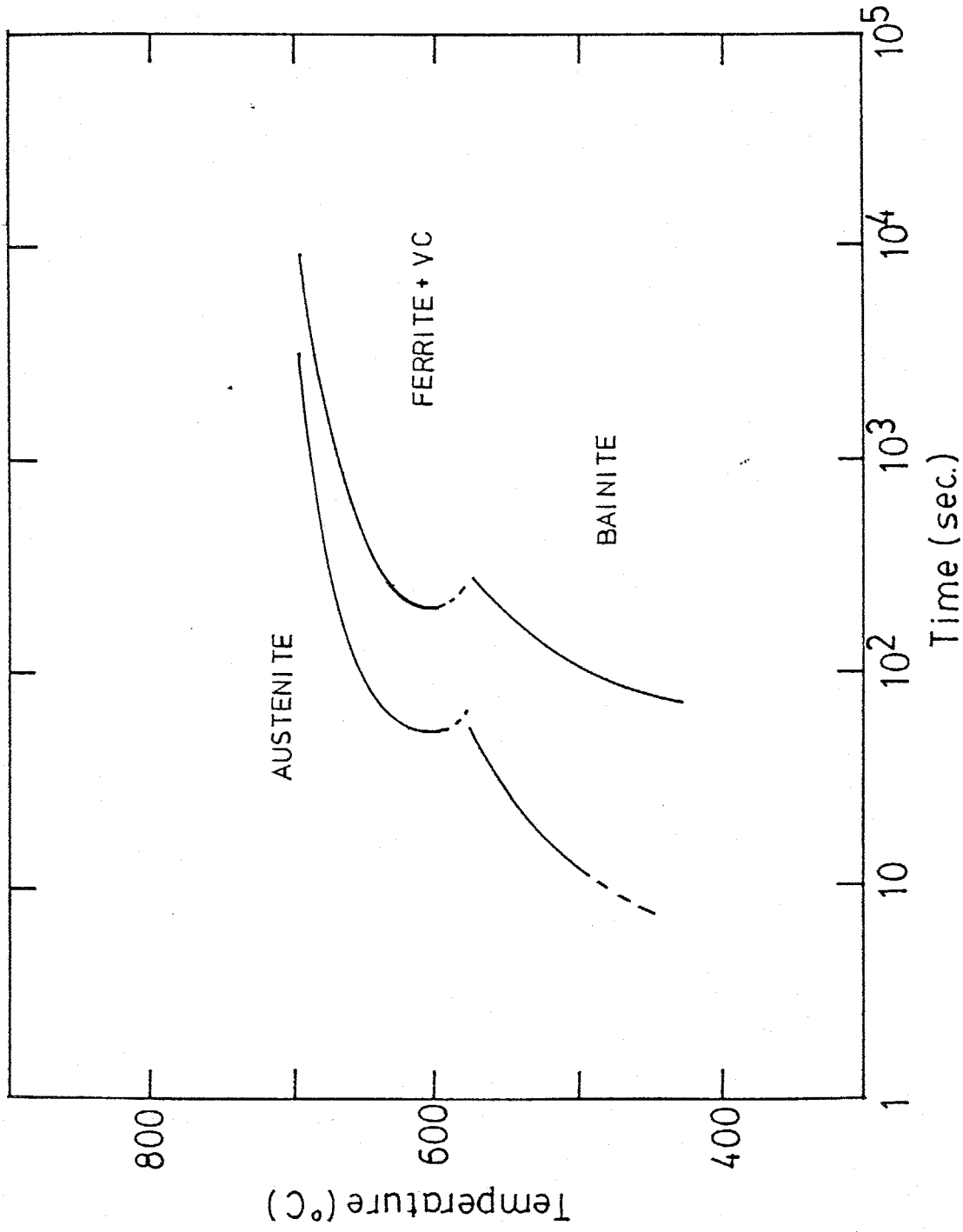
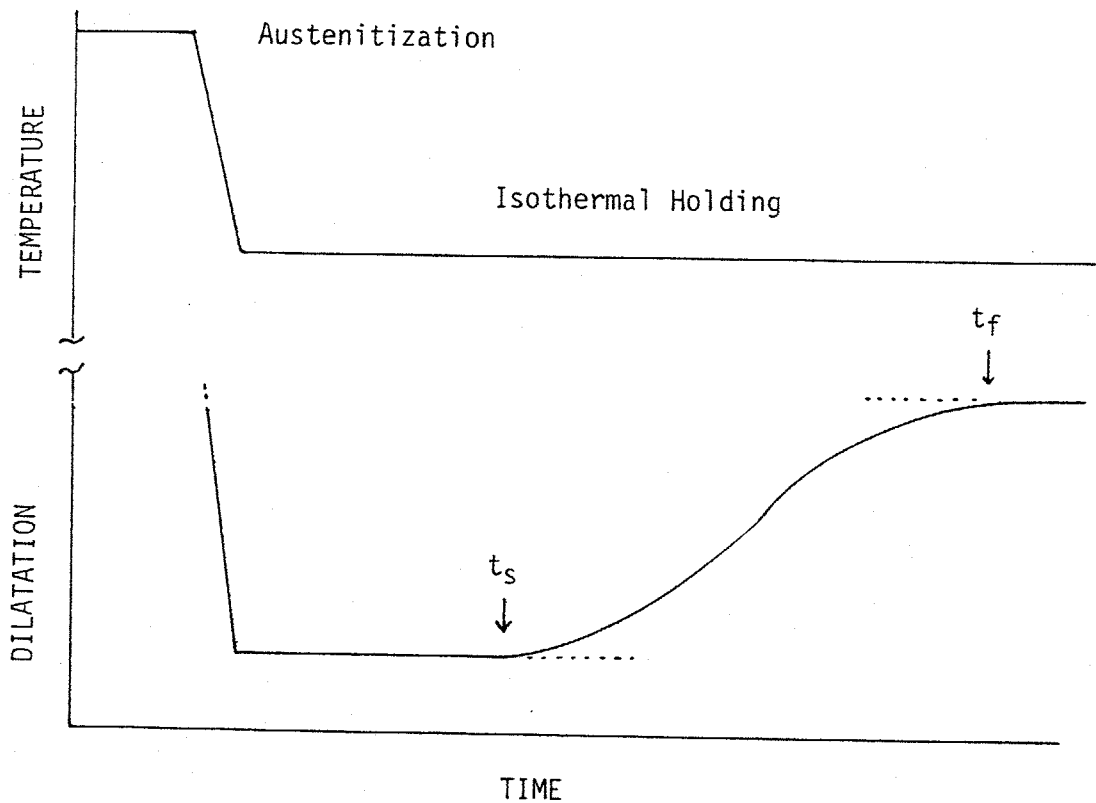


Figure 3-3 TTT diagram of Fe-0.2%C-1%V-3%Ni-0.5%Mn alloy austenitized at 1000°C.

Table 3-2 The effect of austenitization temperature on the transformation temperature range and the time required to start and finish the transformation at the nose temperature.

Austenitization Alloys(No.)	Transformation temperature range(°C)				Transformation time range(sec)			
	1200 °C		1000 °C		1200 °C		1000 °C	
	$T_U$	$T_L$	$T_U$	$T_L$	$t_s$	$t_f$	$t_s$	$t_f$
0.2%C-1%V(1)	820	600	810	590	10	90	5	30
0.2%C-1%V-1.5%Ni(2)	750	580	780	580	10	100	10	80
0.2%C-1%V-3%Ni(3)	680	590	700	580	200	800	70	200



3-4 Schematic representation of dilatation curve showing the procedure to determine the transformation start and finish points.

果と付き合わせて変態量を定量的に求めたものでは無い点である。

表3-2から明らかなことは、オーステナイト化温度による同一組成を有する合金の" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態C曲線における上限および下限温度はほぼ同じであること、およびNi添加の影響が一定のオーステナイト化条件について変態上限温度を顕著に下げるのに対し、下限温度には影響を与えず、ほぼ一定の $580^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ を示したことである。

## (2) 等温変態組織の機械的性質

合金1~3を $1000^{\circ}\text{C}$ で1時間オーステナイト化した後、主として" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "等温変態C曲線の範囲の種々の温度で等温変態した組織の常温における引張試験およびシャルピー衝撃試験の結果を表3-3にまとめて示す。合金2および3についてはC曲線に対応する変態組織(表中でT.D.\*で示す)以外に、変態C曲線の上限より高い温度でオースエージ処理したマルテンサイト組織(表中Mで示す)およびベイナイト変態組織(表中Bで示す)についての機械的性質も併せて示した。各合金の変態温度、組織と引張試験の結果との関係を図示したのが図3-5~3-7である。" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態組織(T.D.)の常温におけるシャルピー吸収エネルギー値を図中カッコ内に示した。温度軸に矢印で示した温度は各合金のC曲線におけるノーズ温度である。" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態組織についての注目し、図3-5~3.7を比較すると以下の点が明らかである。

- (i) ロックウェル硬さ、降伏応力および引張強さはいづれも同一合金では変態温度の低下とともに増大する。また同一変態温度について比較すると、それはNi添加量とともに増大する。
- (ii) Ni添加による同一変態温度での強度増加は1.5%添加の場合

\* オースエージ処理とは、第2章で用いたのと同様、未変態オーステナイトの等温保持後水焼入れによりマルテンサイト組織を得ることを示す。

- に顕著であるが、3%添加とした場合の増加分は小さい。
- (iii) 伸び、絞り、絞り比は変態温度の低下とともに減少する傾向にあるがその変化は小さく、変態温度を下げるとNi添加量による良好である。
- (iv) 吸収エネルギー値は変態温度により著しく変化する。各合金について図中で示した変態C曲線1-2温度を境とし、それより高い変態温度ではすべての合金で良好であるのに対し、それより低い温度では著しく低い。この差は合金1においてもっとも顕著であり、750°C等温変態組織が32 kg·mを示すのに対し650°C変態では僅か1.1 kg·mであった。
- (v) C曲線1-2温度より高い温度で変態した場合の吸収エネルギー値に対するNi添加の影響は、その添加量とともに単一な関係を示さない。強度と靱性の組合わせとして最も良好であるのは3% Niを添加して変態温度域を低くし合金3を変態C曲線1-2温度より高い650°Cで1時間変態した組織であり、降伏応力62.7 kg/mm<sup>2</sup>、引張強さ82.2 kg/mm<sup>2</sup>で、常温における吸収エネルギーが17.6 kg·mであった。

合金2および3におけるオースエーシ処理したマルテンサイト組織は第2章における1200°Cオーステナイト化後の同様の処理による組織以上に良好な靱性を示すか(第2章表2-2参照)、オーステナイト中のC量の低下とともに強度レベルは若干低下している。各合金のベイナイト組織は第2章の結果(表2-2)と比べて強度の減少と延性の増大が認められるものの吸収エネルギー値は同様に低い。

### (3) 等温変態組織

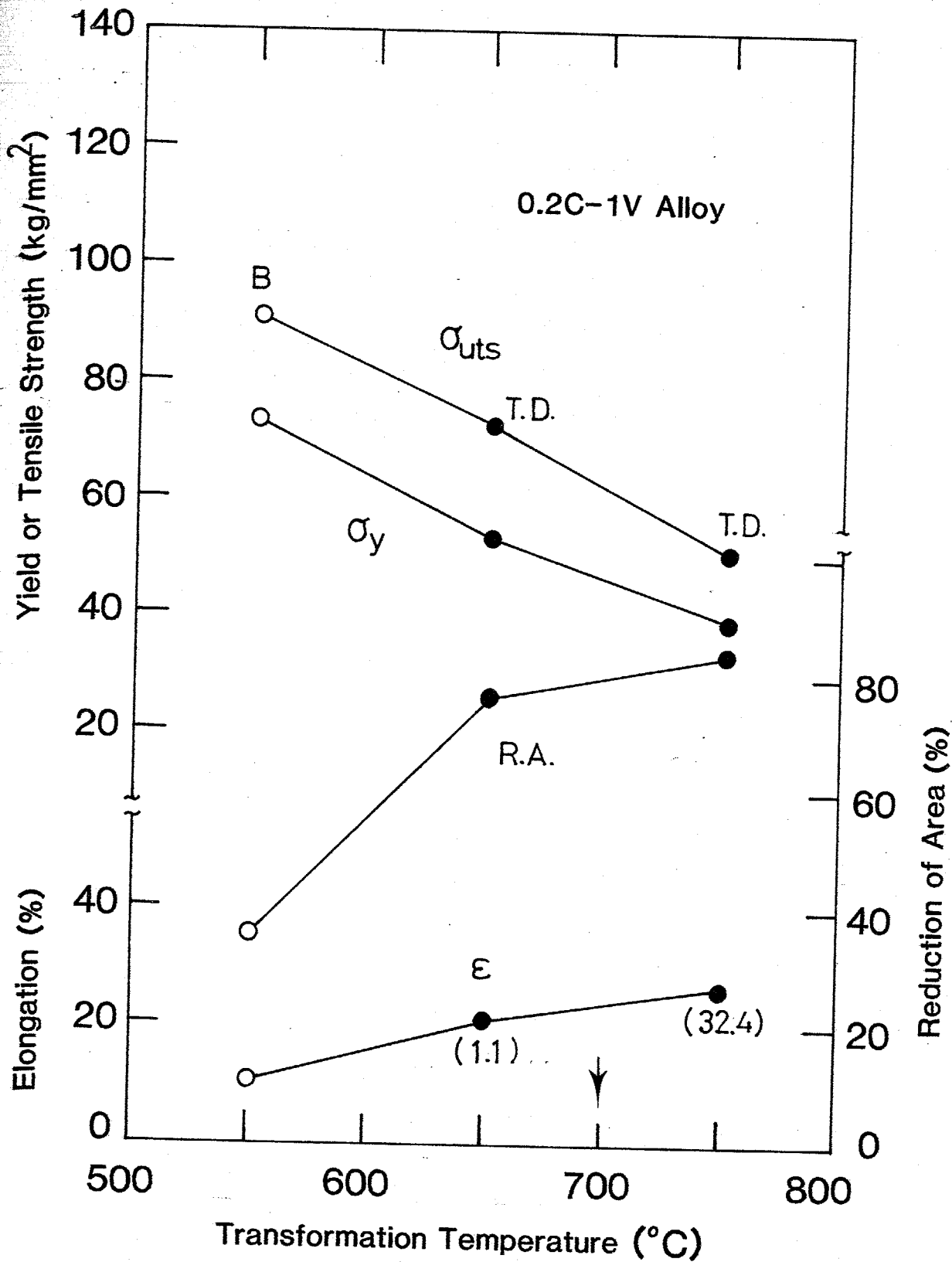
Table 3-3 Mechanical Properties of 0.2C-1V-0.5Mn Alloys  
Austenitized at 1000°C

Isothermal Transformation						
Temperature (Holding Time 1 h)	RA	$\sigma_{YS}$ (kg/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_{UTS}$ (kg/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon$ (%)	R.A. (%)	CVN (kg-m)
<u>0.2C-1V-0.5Mn Alloy</u>						
750°C(T.D.)	51	38.4	50.9	27	84	~32.4
650°C(T.D.)	55	53.0	72.5	20	76	1.1
550°C(B) *	61	73.2	90.6	10	35	0.7
<u>0.2C-1V-1.5Ni-0.5Mn Alloy</u>						
780°C(M)	72	112.9	132.4	12	30	5.4
700°C(T.D.)	53	48.8	68.3	20	79	5.1
625°C(T.D.)	60	66.2	87.1	18	70	0.5
550°C(B)	64	87.1	105.2	16	45	0.5
<u>0.2C-1V-3Ni-0.5Mn Alloy</u>						
700°C(M)	66	105.9	131.0	14	32	7.7
650°C(T.D.)	58	62.7	82.2	22	80	17.6
600°C(T.D.)	60	72.5	92.0	18	65	0.5
550°C(B)	64	92.0	115.0	15	38	0.8

T.D. : Total decomposition product through the upper transformation C-curve

M : Martensite formed through quenching after ausaging

B : Bainite formed through the lower transformation regime



re 3-5 Tensile properties of isothermally transformed Alloy 1 following an austenitization at 1000°C.

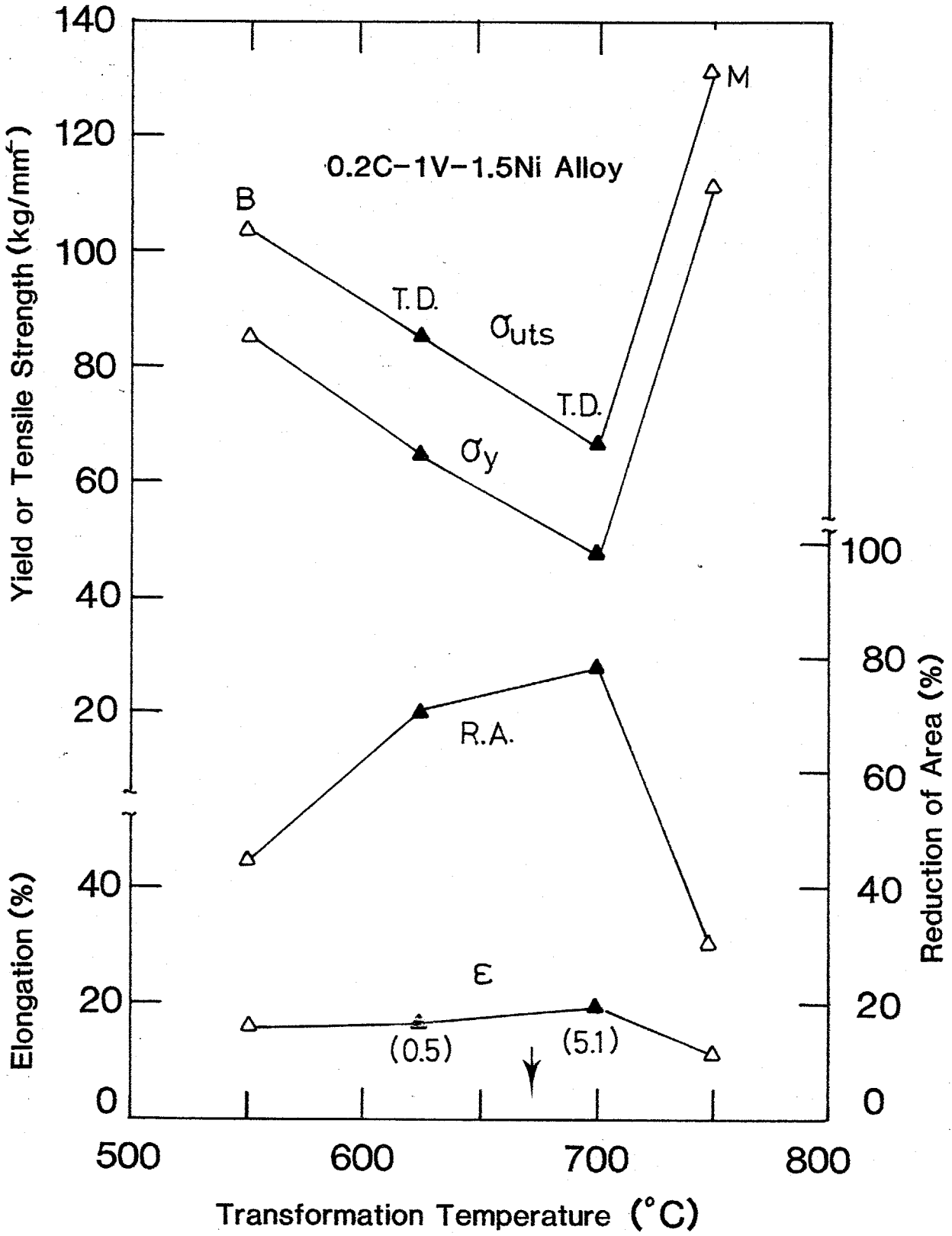


Figure 3-6 Tensile properties of isothermally transformed Alloy 2 following an austenitization at 1000°C.

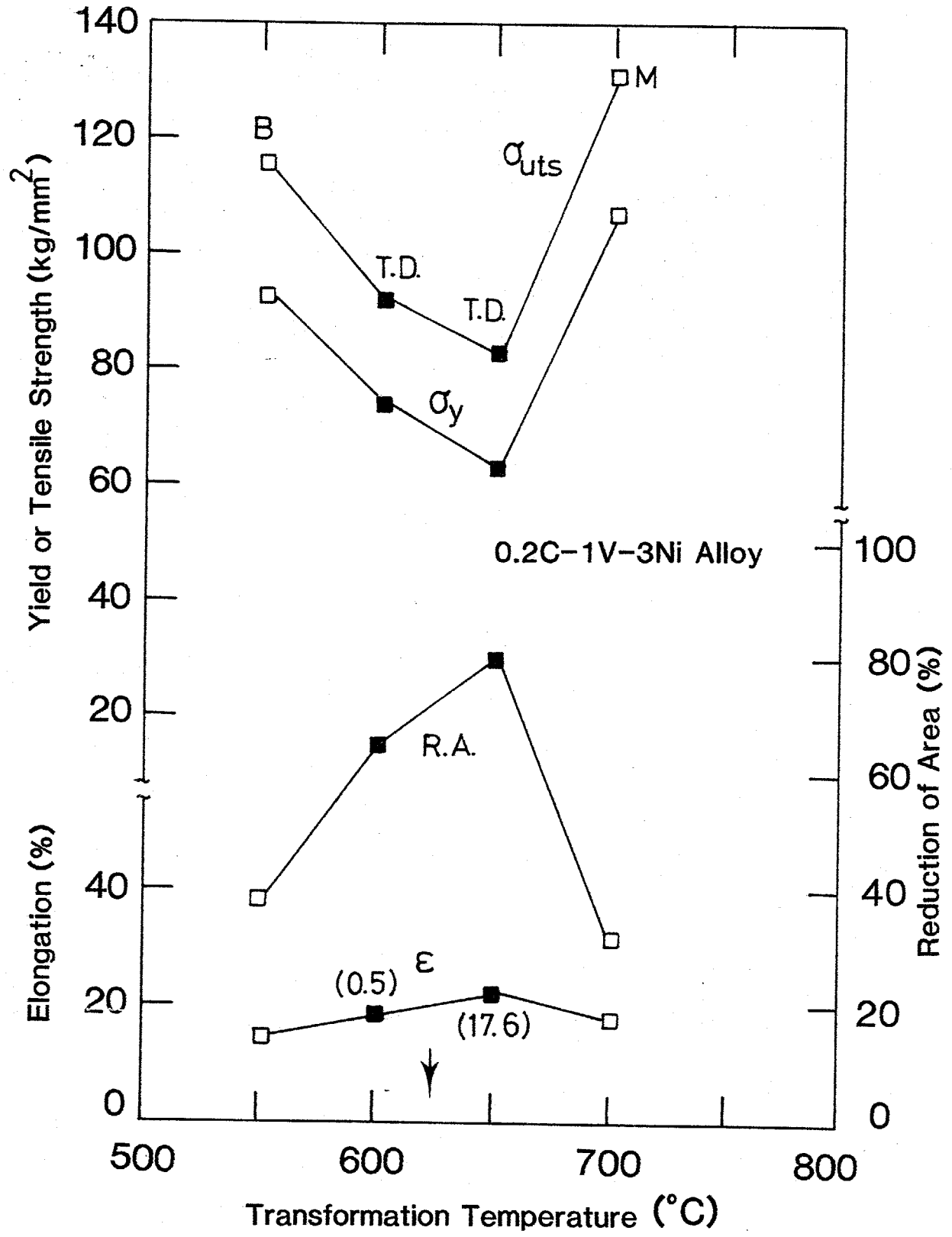


Figure 3-7 Tensile properties of isothermally transformed Alloy 3 following an austenitization at 1000°C.

1000°Cで1時間オーステナイト化した後，“ $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ ”変態した組織の光顕観察例として、合金3を650°Cで1時間等温変態したものについて図3-8(a)に示す。旧オーステナイト粒は微細であり、より微細なフェライト結晶粒のとの判別しにくくは約10~20 $\mu\text{m}$ 程度であり、1200°Cオーステナイト化後の粒径200 $\mu\text{m}$ と比較して著しく小さい。図3-8(b)は同じ合金3を550°Cで1時間等温変態したベイナイト組織である。この微粒オーステナイトから生成した微細組織とよんでいる。図3-8(a)においては微細な未溶解VCと見られる粒子が均一に分散しているものも認められ、その大きさは0.1~0.5 $\mu\text{m}$ ほどである。合金1、および合金2の等温変態組織もほぼ同様な組織を示す。また各合金において変態温度の低下によりフェライト粒径が小さくなることか予想されるが、光顕観察では有意差を認めることができなかった。

次に等温変態組織の透過電子顕微鏡による組織観察を行った。合金1~3を1000°Cでオーステナイト化後，“ $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ ”変態C曲線内で等温変態した組織の薄膜作製は非常に困難であった。これは直径0.1~0.5 $\mu\text{m}$ の未溶解炭化物が多く存在するとの電解研磨に際して試片の均一な薄片化が行ないにくくは原因すると考えられる。図3-9は合金1を750°Cで1時間等温変態した組織の明視野とびと暗視野像を示す。暗視野像(図9-B)はVCスポットによるものであるが、VC粒子像が写真の左上に隣接するフェライト粒内においてもコントラストを示すこと、並びにそれら粒子の大きさを考えると、これらの粒子は未溶解VCによるものであることがわかる。しかし図9-Aの明視野像においては暗視野像と対応する粗大粒子の他に、別々に配列した数百Å程度の大きさ

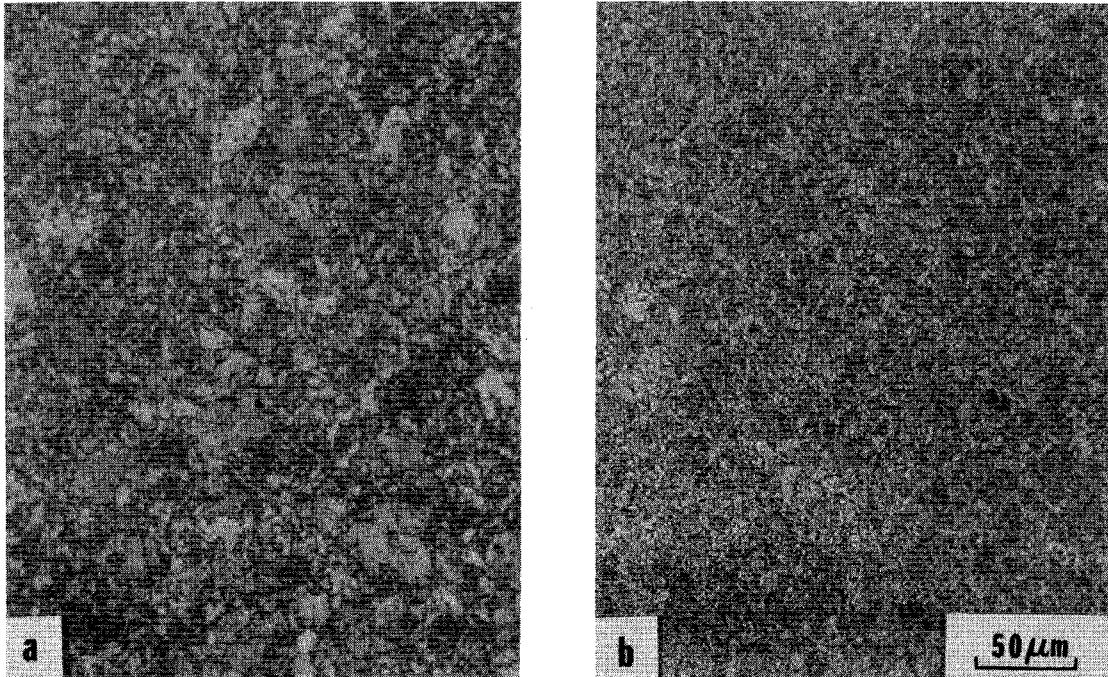


Figure 3-8 Optical micrograph of Fe-0.2%C-1%V-3%Ni alloy isothermally transformed at a) 650°C, b) 550°C for 1 hour after austenitization at 1000°C.

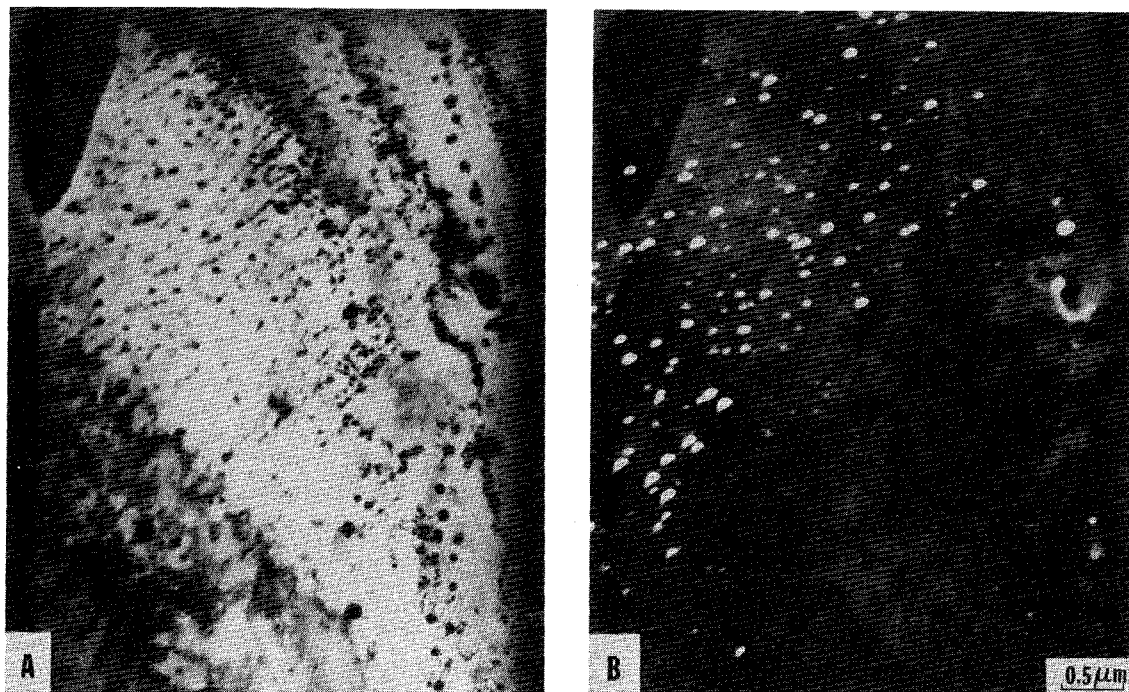


Figure 3-9 Transmission electron micrographs of Alloy 1 isothermally transformed at 750°C for 1 hour (austenitization at 1000°C).

さを持つ粒子が観察される、相界面析出したVCであると認められる。図3-10には合金3を650°Cで1時間等温変態した組織を示す。VCスポットによる暗視野像は微細な粒子分散を示しているが、その粒径、配列状態は識別できない。図3-9および3-10はそれぞれ合金1および3のC曲線1-2温度より高い温度での変態組織を示すものであり、粒状VCの存在を明らかにするものである。図3-11に合金1をC曲線1-2以下の625°Cで1時間等温変態した組織を示す。ここでVCは連続、あるいは0.1 $\mu$ m程度の粒子が相接して存在するよう観察される。したがって変態温度が低い場合にはVCの形態が連続した繊維状となる傾向のあることが組織観察において認められるが、先に述べた理由により十分に多くの試料を広い視野にわたって観察することが出来なかったため、どの変態温度で繊維状VCが析出するかを決定することは十分ではないと考える。

### 3.3.2. Fe-0.1%C-0.5%V合金の" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "等温変態挙動と機械的性質

1200°Cでオーステナイト化したFe-0.2%C-1%V合金に比べて、未変態オーステナイト中のCおよびV量を減らして鋼の等温変態挙動を調べる目的で、Fe-0.1%C-0.5%V合金を使用した。この組成のFe-C-V合金は1000°Cでオーステナイト化するのとほぼ合金中のC、およびVをほとんどオーステナイト中に固溶せしめることが可能であると考える。この組成に鋼中の酸素および硫黄を固定する目的で通常微量に添加するMnを0.5%加えて合金4と、変態温度域を下げて" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態に際し析出するVCの分散を微細化し、強度を上げる目的で3%Niを添加した合金5を、1000°Cでオーステナイト化後主として" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変

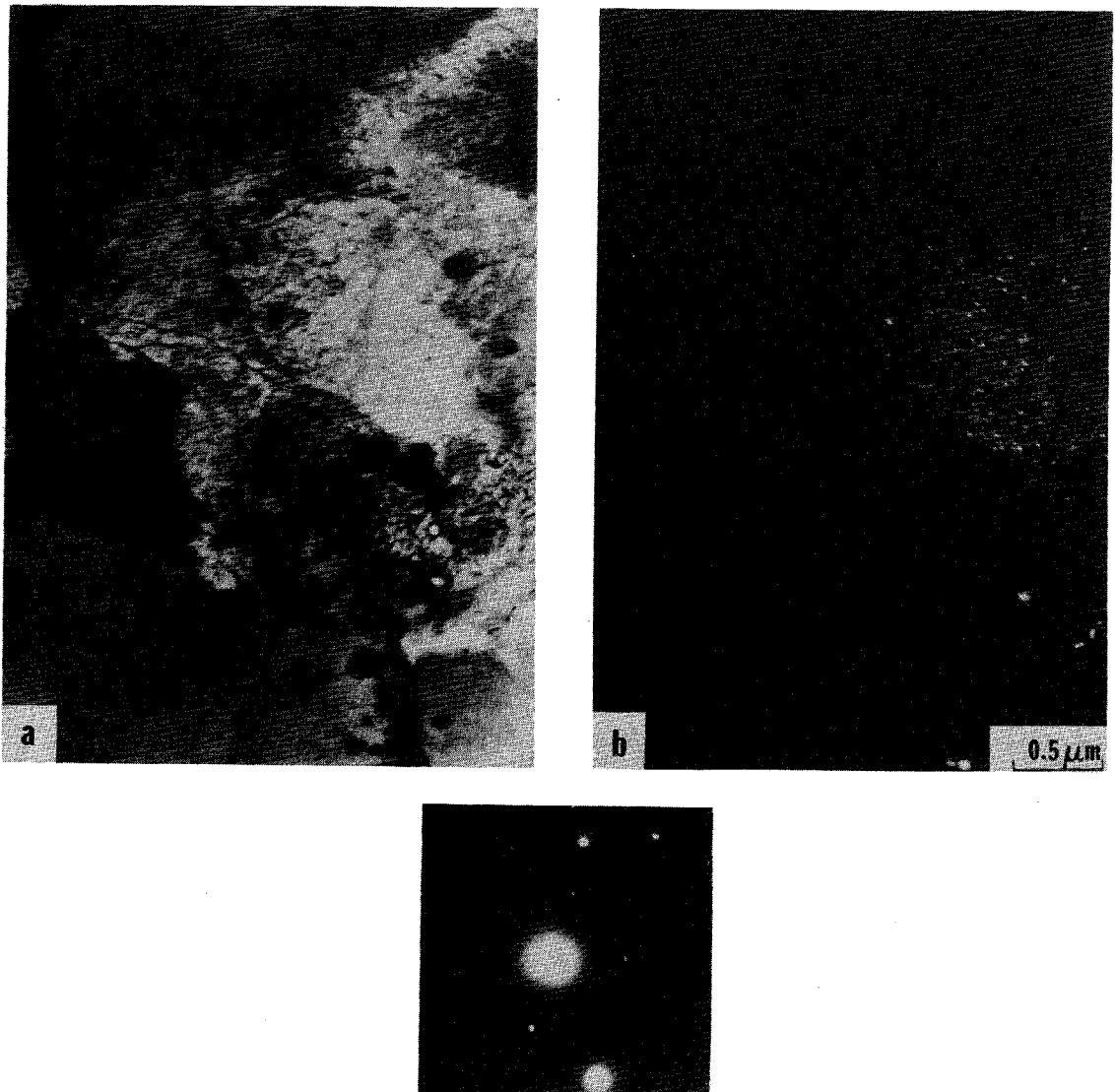


Figure 3-10 Transmission electron micrographs of Alloy 3 isothermally transformed at 650°C for 1 hour (austenitization at 1000°C).



Figure 3-11 Transmission electron micrograph of Alloy 1 isothermally transformed at 625°C for 1 hour (austenitization at 1000°C).

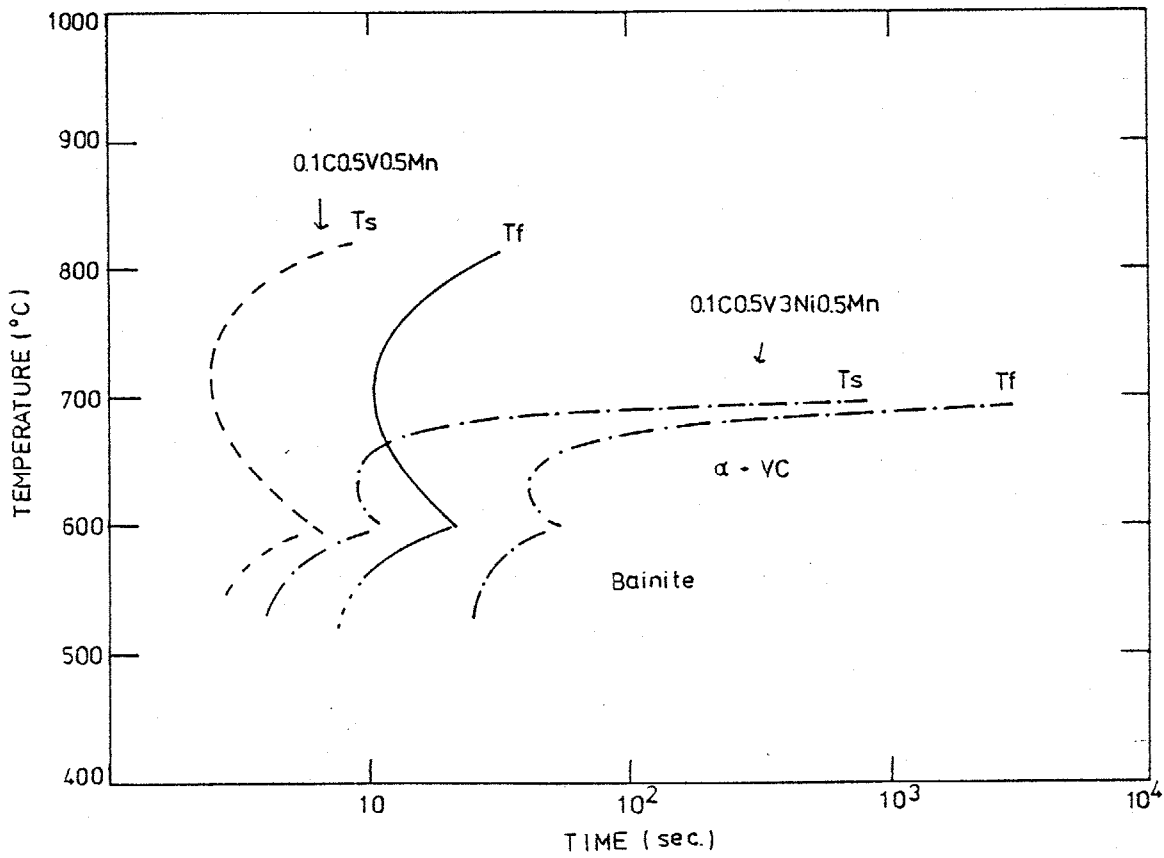
等温度域で等温変態した組織における VC の形状や分布と機械的性質を調べた。合金 4 および 5 の化学組成は表 3-1 に示した通りである。

### (1) 等温変態挙動

熱膨張測定や X 線光学顕微鏡観察によって定められた各合金の等温変態曲線図を図 3-12 に示した。後に示すように 1000°C でオーステナイト化した合金の旧オーステナイト粒径は合金 4 で 40~50 μm, 合金 5 で 20~30 μm であった。合金 4 における合金 5 の " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態 C 曲線の位置する温度範囲は C, および V 量の高い合金 1 (Fe-0.2% C-1% V) および合金 3 (Fe-0.2% C-1% V-3% Ni) の等温変態曲線図におけるそれとほとんど差がない (表 3-2 参照)。時間軸に対する位置は, 合金 4 については合金 1 の 1000°C オーステナイト化後の等温変態図におけるそれ (図 3-1) と同じであるが, 合金 5 は合金 3 のそれと比べ若干短時間側にある (図 3-3 参照)。C 曲線の低温側境界, すなわちベイナイト変態曲線との境界は, 表 3-2 で Fe-0.2% C-1% V 合金について論じたのと同様, 約 580°C と一定で Ni 添加による影響はほとんど見られない。

### (2) 等温変態組織の機械的性質

合金 4, 5 を 1000°C でオーステナイト化した後, 等温変態曲線図上の種々の温度で等温変態した組織の常温における機械的性質を表 3-4 にまとめ示す。合金別の引張諸性質を変態温度によって整理したのが図 3-13 であり, " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態組織についての注目し引張延性と常温におけるシャルピー吸収エネルギー値を変態温度に対して示したのが図 3-14 である。図 3-13 において合金 4 の " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態組織 (T. D.) の強度が 3% Ni 添加により高くする



XBL 792-8409

re 3-12 TTT diagrams of Fe-0.1%C-0.5%V-0.5Mn (Alloy 4) and Fe-0.1%C-0.5%V-3%Ni-0.5Mn alloy (Alloy 5) alloys austenitized at 1000 C.

Table 3-4 Mechanical properties of 0.1C-0.5V-0.5Mn Alloys  
Austenitized at 1000°C

Isothermal Transformation						
Temperature (Holding Time 1h)	$R_A$	$\sigma_{YS}$ (kg/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_{UTS}$ (kg/mm <sup>2</sup> )	R.A. (%)	$\epsilon$ (%)	CVN (kg-m)
0.1C-0.5V-0.5Mn Alloy (Alloy 4)						
750°C(T.D.)	52	38.4	59.2	84	21	2.4
700°C(T.D.)	53	41.8	59.9	78	20	3.6
650°C(T.D.)	55	41.8	61.3	76	20	0.8
600°C(T.D.)	60	50.9	66.2	78	20	0.5
550°C(B)	63	83.6	90.6*	0	9	0.3
0.1C-0.5V-3Ni-0.5Mn Alloy (Alloy 5)						
750°C(M)	63	90.6	110.0	45	36	6.1
700°C(M)	68	96.2	112.9	28	10	7.0
650°C(T.D.)	57	55.8	78.1	76	21	7.8
600°C(T.D.)	56	66.2	82.2	61	22	0.8
550°C(B)	63	87.1	98.3	38	20	0.5

\*Fracture stress

T.D. : Total decomposition product through the upper transformation C-curve

M : Martensite formed through quenching after ausaging

B : Bainite formed through the lower transformation regime

ことは明らかである。しかし、延性の差はほとんど無く、両合金ともに変態温度による約20%程度の伸びを示す。これに対して図3-14で明らかであるように、常温における吸収エネルギー値は各合金とも変態温度により著しく変化する。等温変態C曲線の1-2温度は合金4で約700°C、合金5で約625°Cであり、これより低い温度で等温変態した組織の吸収エネルギー値はその強度による約1kg・m以下であることを示す。これに対し1-2温度以上で等温変態した組織の靱性は良好であり、特に合金5の650°C等温変態組織は50°Cより低い変態温度での組織と比べ10倍にあたる8kg・mを示す。いずれの合金においても図3-14で矢印で示すC曲線1-2温度を境とする変態温度の高性による吸収エネルギー値の差は顕著であり、前節3.3.1.(2)項におけるFe-0.2%C-1%V合金の1000°Cオーステナイト化後の性質と類似していることから、これらの合金とも通ずる変態温度の変化による変態組織の本質的な差異を示唆するものと思われる。

### (3) 等温変態組織

1000°Cでオーステナイト化した合金4および5を" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態C曲線内の650°Cで1時間等温変態した組織の光顕写真を図3-15に示す。旧オーステナイト粒径は合金4において40~50 $\mu\text{m}$ であるのに対し合金5では20~30 $\mu\text{m}$ である。

次に透過電子顕微鏡による" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態微視組織の観察結果を図3-16~3-18に示す。図3-16および3-17は合金4および5と変態C曲線1-2温度より高い温度で変態した組織を観察した結果の典型的例であり、図3-16は合金4を750°Cで1時間、図3-17は合金5を650°Cで1時間等温変態したものである。図3-16とみ

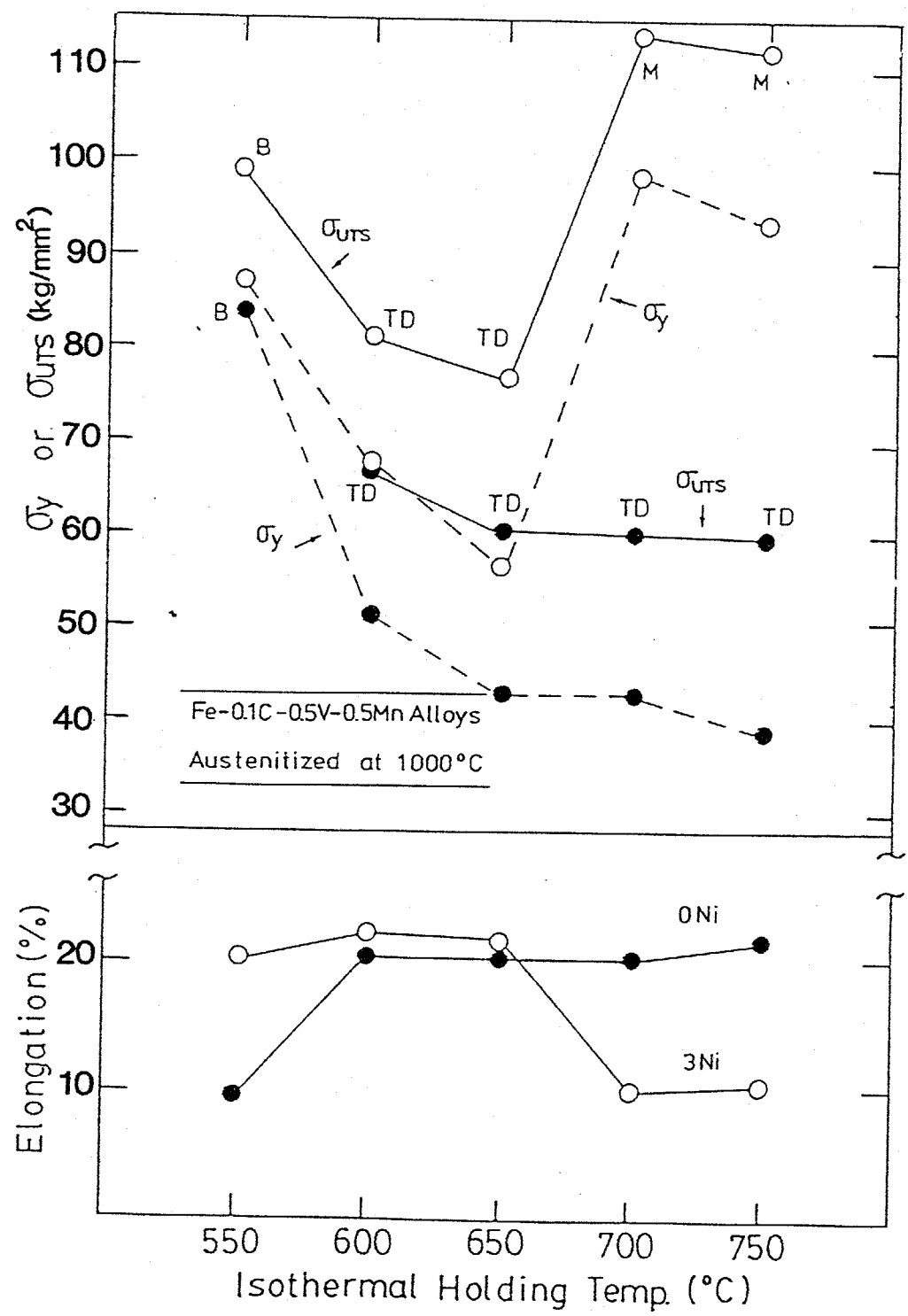


Figure 3-13 Tensile properties of isothermally transformed Alloy 4 and Alloy 5.

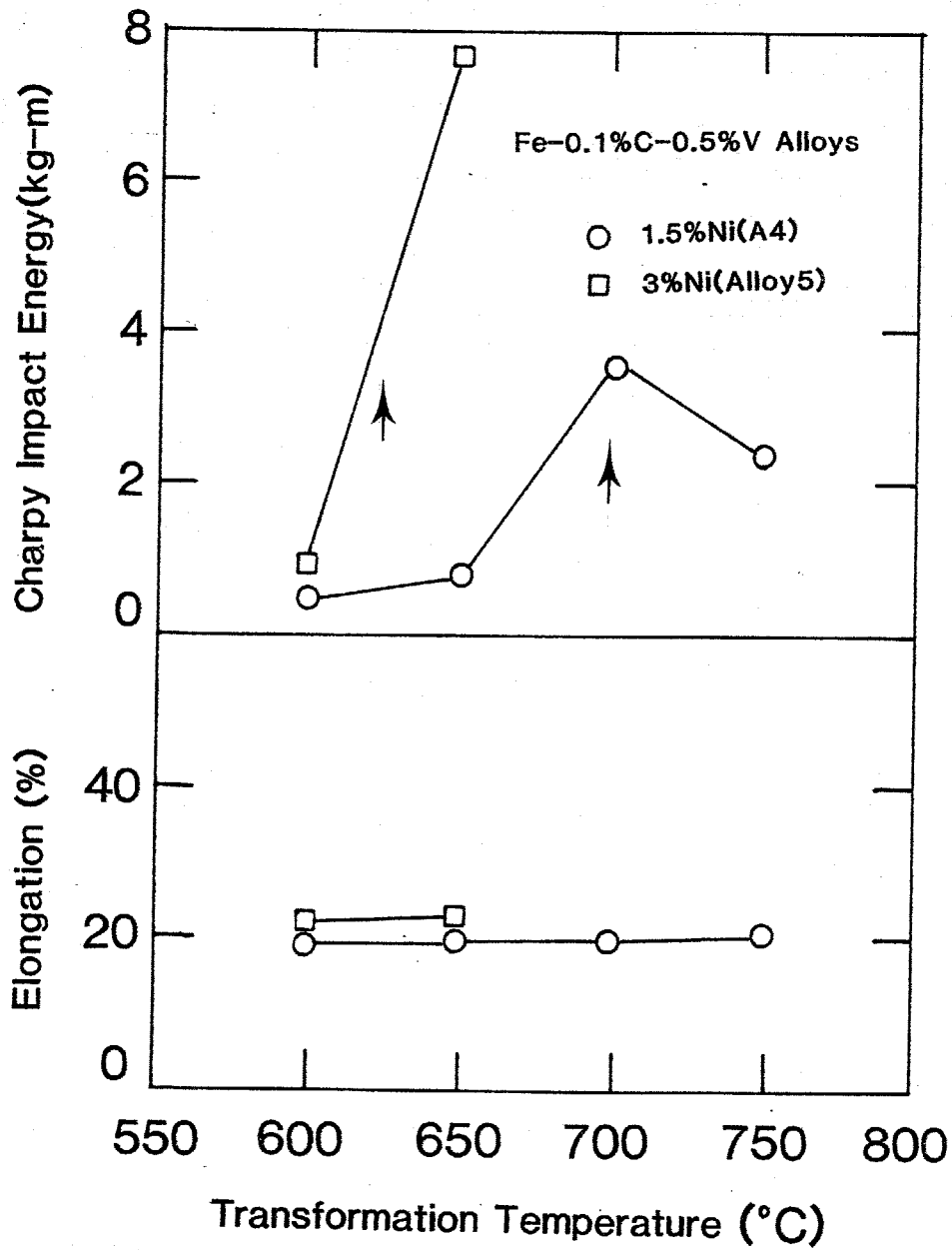


Figure 3-14 Room temperature Charpy impact energy and tensile elongation of isothermal austenite decomposition product of interest, ferrite and VC, in Alloy 4 and Alloy 5.

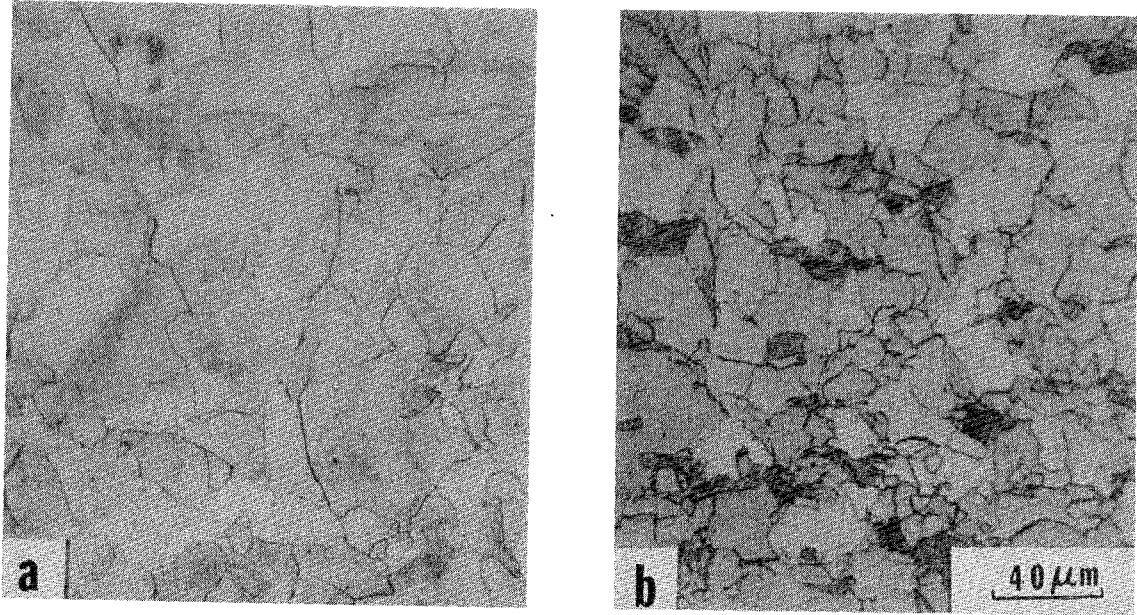


Figure 3-15 Optical micrographs of a) Alloy 4 and b) Alloy 5 both isothermally transformed at 650°C for 1 hour.

て VC 粒子は直径  $500 \text{ \AA}$  以下であってその分散は均一であるが、図 3-17 では  $100 \text{ \AA}$  程度の直径を有する粒子が互列状に配列している様子が暗視野像において認められる。このような粒子分散型の VC 形態は両合金の C 曲線 1-2 以上の変態温度において唯一観察されるものであり、繊維状 VC を見出すことはなかった。これに対し繊維状 VC の観察例を図 3-18 に示す。ここに示す組織は合金 4 を変態 C 曲線 1-2 温度以下の  $650^\circ\text{C}$  で 1 時間等温変態したものであり、VC の形態が図 3-16 および 3-17 に示したものと明らか異なる。しかし図 3-18 で注目すべき点は繊維状 VC が連なっている粒子により構成されていることであり、第 2 章図 2-11 に示したものを完全に連続した繊維状ではないうことである。本章の図 3-11 に示す合金 1 の C 曲線 1-2 温度以下で変態した組織で見られる繊維状組織も図 3-18 に示すものと本質的には類似しており、粒子分散型の相界面析出として知られる VC 以外の形態について単に連続繊維と分類することは疑問である。

以上の結果により、合金 4 を  $650^\circ\text{C}$  において変態 C 曲線 1-2 温度以上の変態温度で相界面析出による VC 粒子のフェライト中での分散が得られるのに対し、1-2 温度以下で変態した場合には繊維状 VC 形態が多く観察されることとなり、前項で述べた 1-2 温度を境目として変態温度の違いによる吸収エネルギーの顕著な差異と密接な関係があるものと考えられる。

### 3.4. 考察

#### 3.4.1. 等温変態挙動と及びオーステナイト化温度によるフェライト組成の影響

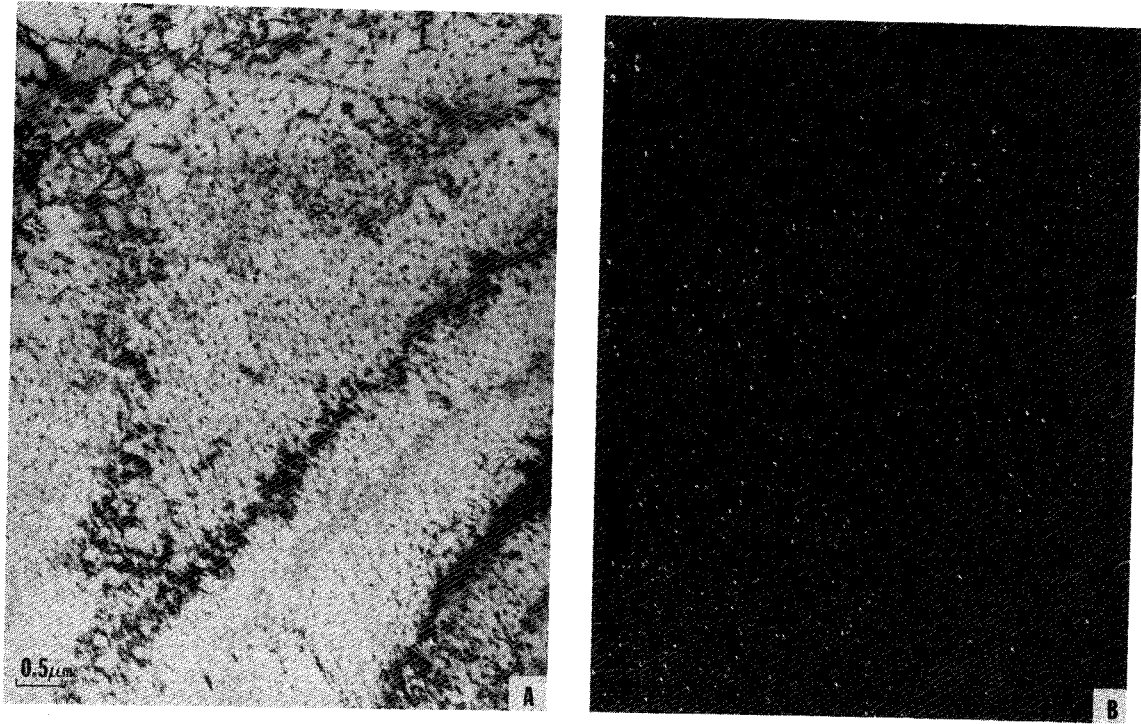


Figure 3-16 Transmission electron micrographs of Alloy 4 isothermally transformed at 750°C for 1 hour.

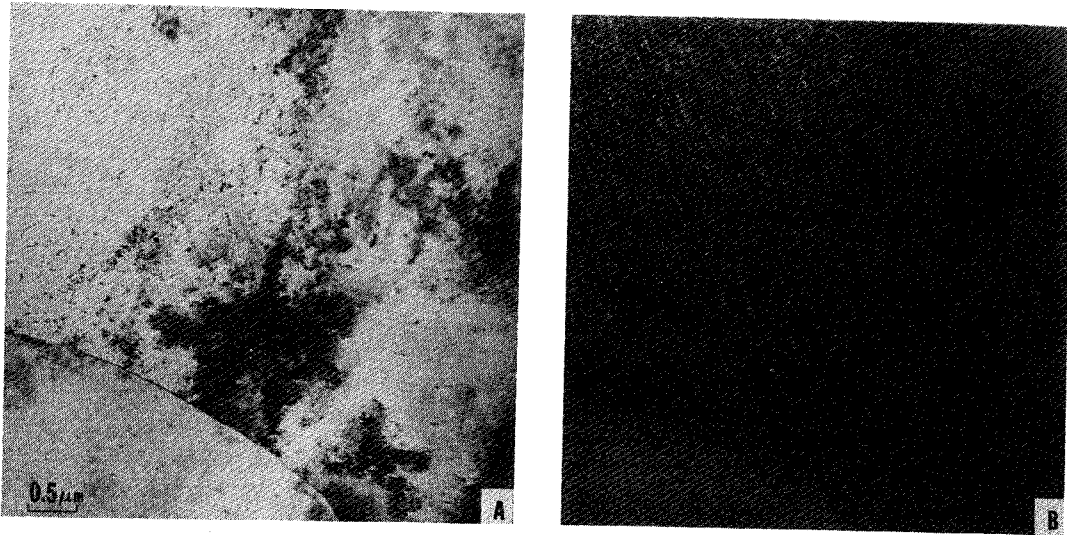


Figure 3-17 Transmission electron micrographs of Alloy 5 isothermally transformed at 650°C for 1 hour.

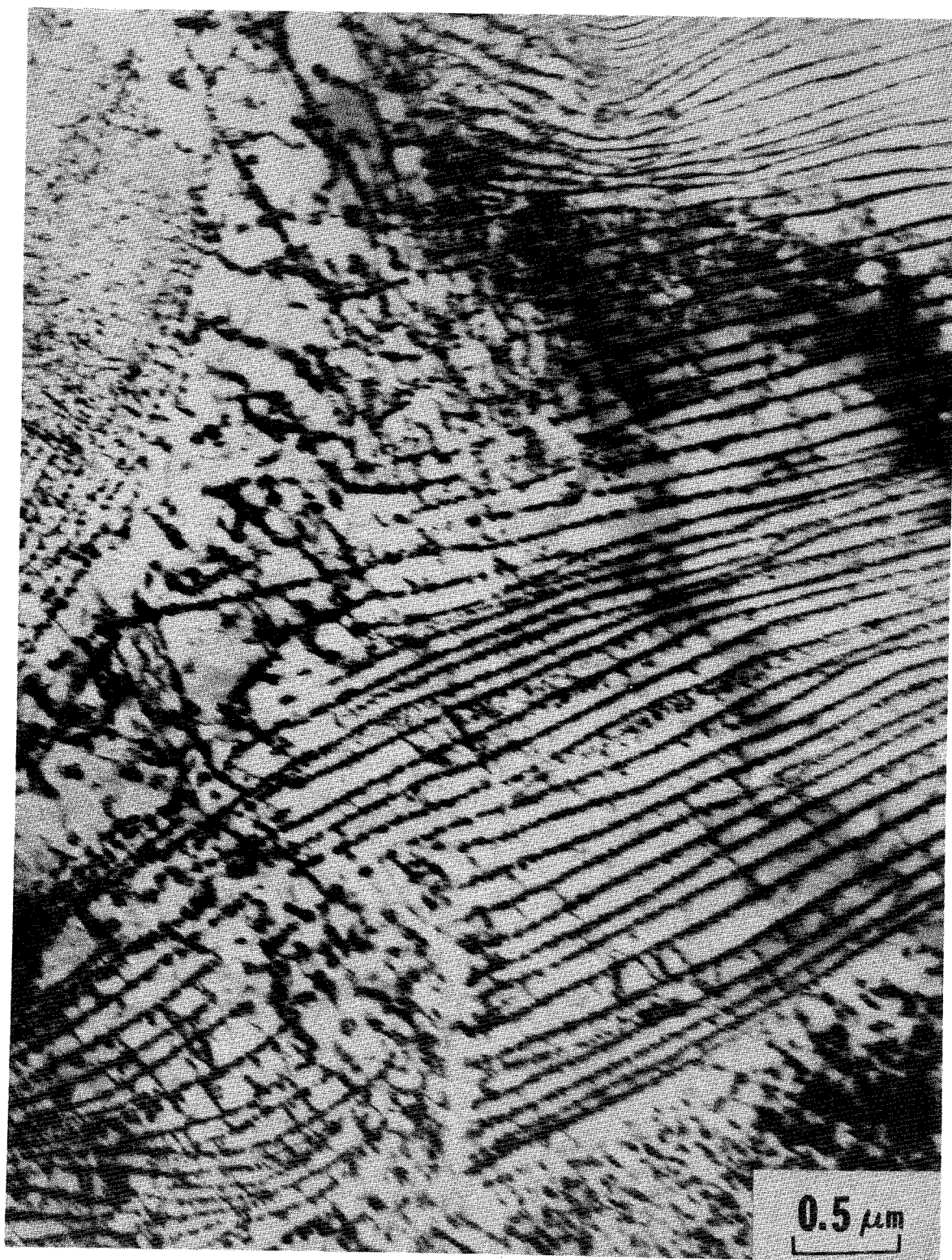


Figure 3-18 Transmission electron micrograph of Alloy 4 isothermally transformed at 625°C for 1 hour.

Fe-0.2%C-1%V合金の1200°Cから1000°Cへオーステナイト化後の等温変態挙動における差異は第2章図2-1~2-3と本章図3-1~3.3を比べることにより明らかとなり、変態温度域および曲線1-2温度における変態に要する時間について表3-2をまとめて比較を行った。合金1~3を1200°Cでオーステナイト化した場合と1000°Cでオーステナイト化した場合を比べると等温変態するオーステナイトに次のような組成から組織の差があると推察される。

- (1) 1000°Cオーステナイト化においては相当量の未固溶VCがオーステナイト中に残存する。
- (2) これによりオーステナイト中のCおよびV量は1200°Cオーステナイト化の場合に比べ少ない。
- (3) オーステナイト化温度の低下(1)の理由により、1000°Cオーステナイト化で得られる粒径は小さい。

(1)から(3)に起因する" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態挙動のオーステナイト化温度が低下することによって受ける影響として当然考えられるのは、変態C曲線が等温変態曲線図の上で短時間側に移行することであり、実際表3-2における比較によりこのことは明らかである。オーステナイト結晶粒の微細化による等温変態C曲線の短時間側への移行は、パーライト変態と拡散型変態においてよく知られており、これは細粒化による粒界面積の相対的増大が核発生位置を増加させる結果であることは容易に理解できる。

(2)の効果については、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態において強いγ安定化元素であるC量の低下が変態上限温度を上昇させても良いように思われる。表3-2において合金2から1へ合金3について若干の変態上

限温度の上昇は  $1000^{\circ}\text{C}$  オーステナイトの結果見られるが、先述  
 3.1. 節(1)項で述べたように、軟縮膨張測定の結果より C 曲線上限温度と  
 定める方法における誤差を考慮合わせると、むしろオーステナイト  
 化温度によってそれらはほとんど影響を受けまいと考える方が妥当  
 であると思われれる。このことは先に Davenport<sup>(11)</sup> によって報告され  
 ているように " $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ " 変態を擬似共析変態と考えることにより  
 説明できると思われれる。有名な合金 1 における擬似共析変態温度  
 はオーステナイト化温度を低下し、C および V 量を減らすること  
 によって変化する、すなわちオーステナイトが細粒化することによる変態時  
 間の短縮が起る。 $\gamma$  安定化元素である Ni を添加することによ  
 り、合金 2 における次第に擬似共析変態温度が低下するが、この  
 合金においてオーステナイト化温度を下げることの影響はオ  
 ステナイト中の C および V 量を減らすしめても C 量は変化せず  
 えず、したがって合金 1 と同様、各合金の変態 C 曲線上限温度はオ  
 ステナイト化温度とほぼ同一であると結論できる。

図 3-12 に示した Fe-0.1% C-0.5% V (合金 4 および 5) の等温変態  
 曲線図において、各合金の " $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ " 変態 C 曲線上限温度は Fe-0.2  
 % C-1% V 合金 (合金 1 および 3) のそれと同じである。このこ  
 とは " $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ " 変態が擬似共析変態であるとする先の考察によつて  
 理解できる。前記述べた合金 1 ~ 3 についての結果と異なるのは、  
 図 3-15 に示した合金 4 と 5 の旧オーステナイト粒径に差が見られる  
 ことである。  $1000^{\circ}\text{C}$  でオーステナイト化した合金 4 のオーステ  
 ナイト粒径が  $40 \sim 50 \mu\text{m}$  であるのに対し、合金 5 では  $20 \sim 30 \mu\text{m}$  であ  
 って、3% Ni を含有する合金 5 において明らかと小さい。オース  
 テナイト条件が同じであることから、この差異は未固溶 VC による

粒成長を抑制する効果に起因すると考えらるを得ない。すなわち本実験結果からは合金4に対する3% Ni添加がオーステナイト中のVC固溶限を若干低下せしめ、1000°Cオーステナイト化により未固溶炭化物量を増大させるるのであると推測するに可能であるがその詳細は今後の検討が必要である。

第2章における結果と合わせ " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 等温変態挙動で最も注目すべき点の一つとして、変態曲線の下限温度、すなわちベイナイト変態との境界温度が合金組成、オーステナイト化温度、すなわちNi添加量によってほとんど変化しない点が挙げられる。先に述べた測定誤差を含めてその温度は570°C~600°Cであり、Ni添加量の増大による変態上限温度の顕著な低下に比べほとんど変化しないと言って良いと思われる。通常の鉄鋼材料の等温変態と比べて等温変態曲線図上の変態温度域を分類すると、本研究に供した合金に特徴的であるのはベイナイト変態域と、それより高温で起る " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態域でフェライト中に分散する炭化物の種類が異なることである。すなわち本研究の対象である Fe-C-V 合金の等温変態においてパーライト変態は完全に " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態と置き換わると考えられるのに対し、等温変態温度が下りて低下し " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態に関する過冷度の増大するとせん断型  $\gamma \rightarrow \alpha$  変態への移行とともにセメントライト析出を伴うベイナイト変態が起る。これは " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態温度域においてVCの析出がセメントライト析出に優先するものであることを示している。工具鋼等の二次硬化鋼において、550°C以上の焼戻し温度でセメントライトと置き換わりつつ特殊炭化物が析出することもこの温度域での特殊炭化物の相安定性がセメントライトのそれより大きいことを示すものであり、特殊炭化物形成傾向が

特に強いと云ふVCに於いてはその差は顕著であると考えられる。しかる一方VCが析出するとの場合はセメントタイトの析出を伴うCの拡散に比べてかなり遅いVの拡散が十分な距離を必要とする必要があり、570°C~600°Cを境としそれ以下ではセメントタイト析出が速度論的に考えて優勢となるのであろう。本研究に於けるFe-C-V合金の" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態温度域下限がパーライト変態と比較してVCとセメントタイトの相安定性と析出速度との関連において決まるとすれば、 $\gamma/\alpha$ 相安定性と主として影響を及ぼすNi添加による変化は少ないことと定性的に理解し得ると考えられる。

### 3.4.2. 等温変態温度および変態組織と機械的性質との関連

" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "等温変態組織の機械的性質に関する本章の結果と第2章のそれと比べると、等温変態するオーステナイト中のCおよびV量を低減することにより次に挙げる顕著な相違点を見出される。

- (1) 1000°Cでオーステナイト化し、Fe-0.2%C-1%V合金の等温変態組織の強度は、同一組成の合金を同一温度で変態させた1200°Cオーステナイト化組織のそれと比べて低い(表2-2および表3-3)。1000°Cでオーステナイト化し、Fe-0.1%C-0.5%V合金の等温変態組織の強度は、ほぼ同量のCおよびVをオーステナイト中に固溶すると考えられる1000°Cでオーステナイト化し、Fe-0.2%C-1%V合金のそれと比べて若干低い(表3-3および表3-4)。
- (2) 等温変態組織の吸収エネルギー値は、第2章の合金1~3についての結果において変態温度およびNi添加量による著しく低

い値を示したのに対し、 $1000^{\circ}\text{C}$ でオーステナイト化した合金1~5はすべて変態C曲線1-2温度より高い温度で変態した組織と、これより低い温度で変態した組織では明らかに異なり、一般に前者は良好な靱性を示した。C曲線1-2温度以下で変態した組織は第2章における結果と同様ほとんどすべてが $1\text{ kg}\cdot\text{m}$ 以下の吸収エネルギー値を示した(表3-4および図3-14)。

- (3) これに対し引張試験における延性は組成および変態温度によるが常に良好であり、20%程度の伸びと60%以上の絞りを示した(表3-4および図3-13)。

以上の点につきその原因を考察する。

等温変態組織の強度はフェライト中に析出したVCの量、形態および分散状態にも依存するが、旧オーステナイト粒径およびフェライト粒の大きさにも依存する。同一のオーステナイト化条件ではオーステナイト中に固溶するCおよびV量を低下させた場合は主として変態に際して析出するVCの体積分率を減少させ、また変態温度の低下は主としてVCの分散形態を変えようと考えられる。

一方、オーステナイト化温度を低くすれば、オーステナイトの粒径を減少せしめ、Fe-0.2%C-1%V合金の場合には $1000^{\circ}\text{C}$ のオーステナイト化により未固溶炭化物をオーステナイト中に残留させることでこれがつるに促進される。以上のことから、 $1200^{\circ}\text{C}$ から $1000^{\circ}\text{C}$ へオーステナイト化温度を低下することは同一の組成および等温変態温度における変態組織の強度の低下が析出するVCの体積分率の低下に起因すること、またFe-0.1%C-0.5%V合金がほぼ同量のCおよびVをオーステナイト中に固溶していると考えられる。

1000°Cでオーステナイト化してFe-0.2%C-1%V合金の変態組織と比べ、同一の変態温度で若干低い強度を示すことは、オーステナイトの粒径の差と起因するものであることか推測される。

等温変態組織の吸収エネルギー値が1200°Cでオーステナイト化して合金1~3において変態温度よりむしろNi添加量による著しく低い値を示すのに対し、1000°Cでオーステナイト化して合金1~5についての本章の結果は明らかに異なる。それぞれ図3.5~3.7および図3.14において示したように、等温変態組織の吸収エネルギー値と変態温度の関係はそれぞれの合金における変態C曲線1-2温度を境としてかなり明瞭な遷移を示し、一般に1-2温度より高い温度で変態した組織は良好な値を示した。C曲線1-2温度以下で等温変態した組織の吸収エネルギー値は、第2章における合金1~3の場合と同様、変態温度、Ni添加量による著しく低く、またその値も1 kg・m以下であって、これらの合金において旧オーステナイト粒径の著しい減少が常温における吸収エネルギー値を改善する手段とばかり得ないことを示している。このことはC曲線1-2温度を境として、変態組織と起因した本質的な衝撃特性の差異を示唆して第2章の結果を裏付けるものである。

変態温度の差による衝撃特性の差を論じるには、常温における吸収エネルギー値の比較だけでは不十分であり、これを延性-脆性遷移温度(DBTT)との関連において論じる必要があると考えられる。これは材料のDBTTが室温付近にある場合、そのずれがかなり相違により常温の吸収エネルギー値と極端な違いが観察される可能性があるためである。合金3のC曲線1-2温度より高い650°Cで1時間の等温変態組織と、これ以下である600°Cで1時間等温した組織の

吸収エネルギー-遷移曲線の比較を図3-19に示す。前者(図中B)の常温における吸収エネルギー値は $17.6 \text{ kg}\cdot\text{m}$ であり、後者(図中A)は $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}$ であって $50^\circ\text{C}$ の変態温度差により著しい差異を示す。図3-19で明らかであるようにBの遷移温度は $0^\circ\text{C}\sim 20^\circ\text{C}$ の間であり、したがって常温で良好な吸収エネルギー値を示すが、Aでは試験温度 $150^\circ\text{C}$ に至るまでその低い吸収エネルギー値は一定であって、試験温度による延性-脆性遷移は本実験の温度範囲では認められなかった。Aで示されるような吸収エネルギーと試験温度の関係は合金5の $1000^\circ\text{C}$ オーステナイト化後とC曲線) -  $2$ 温度以下で変態した組織と比べて同様であり、 $150^\circ\text{C}$ までの試験温度範囲で試験温度の上昇とともに吸収エネルギー値の増加はほとんど認められなかった。

次に合金中のC, V量が異なる合金3と合金5(共に3% Niを含有する)のC曲線1 -  $2$ 温度以上である $650^\circ\text{C}$ で1時間等温変態した組織における吸収エネルギー-遷移曲線の比較を図3-20に示す。図中Bで示す曲線は図3-19で示した合金3についてのものであり、Cで示す曲線は合金5と $650^\circ\text{C}$ で1時間等温変態した組織に対応するものである。それぞれ合金の常温での吸収エネルギー値は合金3(B)で $17.6 \text{ kg}\cdot\text{m}$ 、合金5(C)で $7.8 \text{ kg}\cdot\text{m}$ である。本図で明らかであるように合金5の上部シエルフエネルギー値は合金3のそれより高い $22 \text{ kg}\cdot\text{m}$ であるがDBTTは合金3と比べて高く、DBTTを上部および下部シエルフエネルギーの中間値とする温度として決めると場合で $40^\circ\text{C}$ 付近であることがわかる。可なりこの場合、常温における吸収エネルギー値の差はDBTTの差に起因していることが明らかであるが、上部シエルフエネルギー値については共に良好な値を

示し、変態温度がC曲線1-2温度以上である場合において遷移温度と近くなることが可能であるのは良好な強靱性を得ることとできると結論される。ここでBおよびCの吸収エネルギー-遷移温度曲線にみける差異をまとめると以下の推察が可能である。

- (1) 遷移温度の差異は主として旧オーステナイト粒径の差異に起因する。合金3(曲線B)では旧オーステナイト粒径は $10\mu\text{m}$ 程度であり、合金5(曲線C)では $20\sim 30\mu\text{m}$ である。したがって合金5のDBTTは合金3のそれより高い。
- (2) 上部シユルフエネルギー-値が合金5において高いのは変態組織中の未固溶炭化物の量が合金3と比べて少ないためである。このことは(1)にみける両合金のDBTTの差異と相互に関連するものであり、未固溶炭化物の量を減らし、かつオーステナイト粒径を小さくするためには、合金4および5(Fe-0.1% C-0.5% V合金)の等温変態に先立つる低いオーステナイト化温度の採用が変態組織の吸収エネルギー-特性を改善し得るものであることを示唆する。

### 3.4.3. 等温変態組織にみけるVCの形状と機械的性質との関連

前項において述べたように、" $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ "等温変態組織の機械的性質、とくに衝撃特性は変態温度に強く依存し、変態温度が変態C曲線1-2温度以上であるか、以下であるかにより顕著な差を示すことは明らかである。合金1~5にみける旧オーステナイト粒径の比較、未固溶炭化物の量、ならびに変態温度による強度レベルの差異を含めて検討しても、C曲線1-2温度を境として吸収エネルギー-値の差異は説明し得ない。そこで変態組織中のVCの形状に

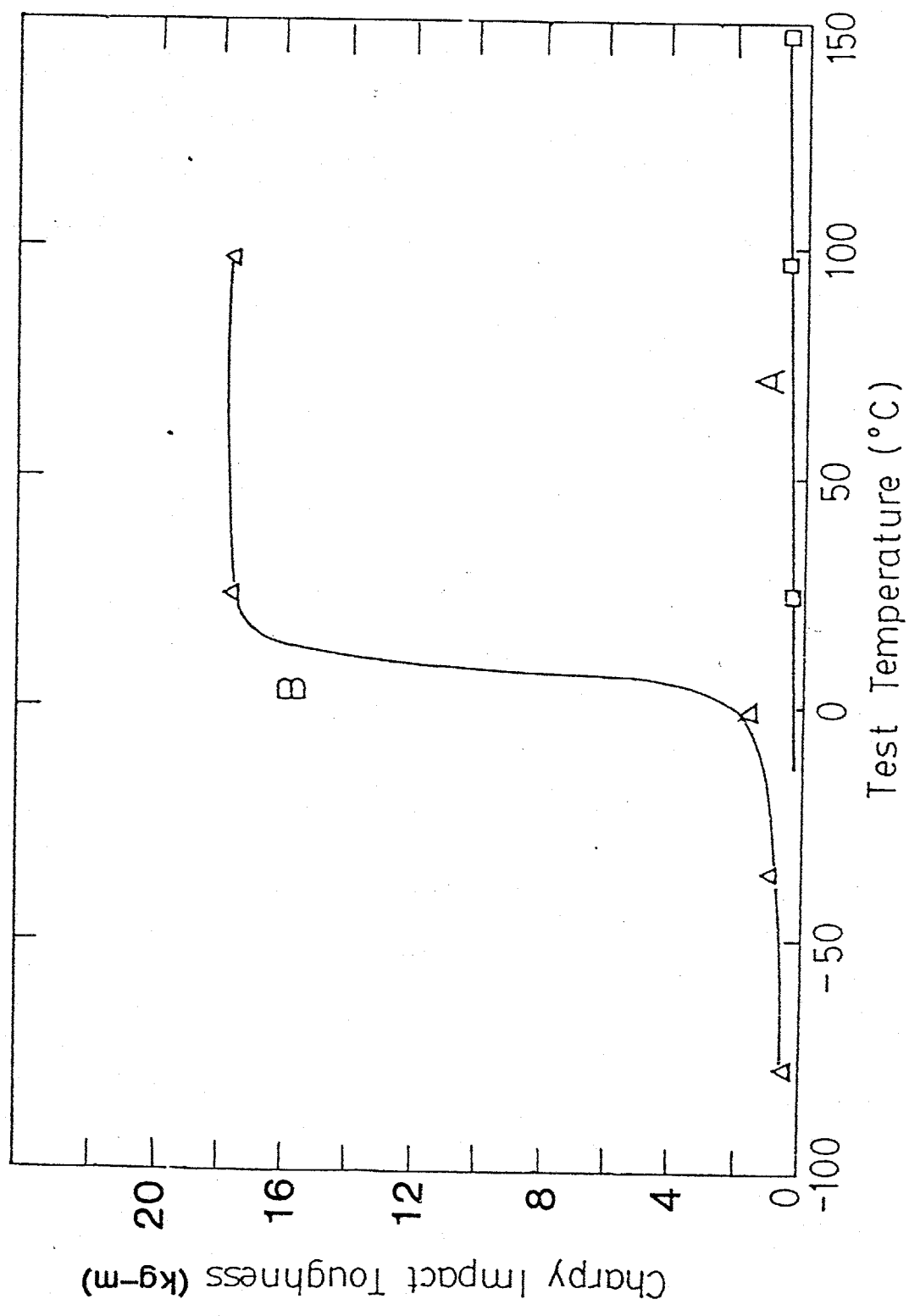


Figure 3-19 A comparison of Charpy transition temperature studies of Alloy 3 austenitized at 1000°C.  
Curve A: Isothermally transformed at 600°C for 1 hour.  
Curve B: Isothermally transformed at 650°C for 1 hour.

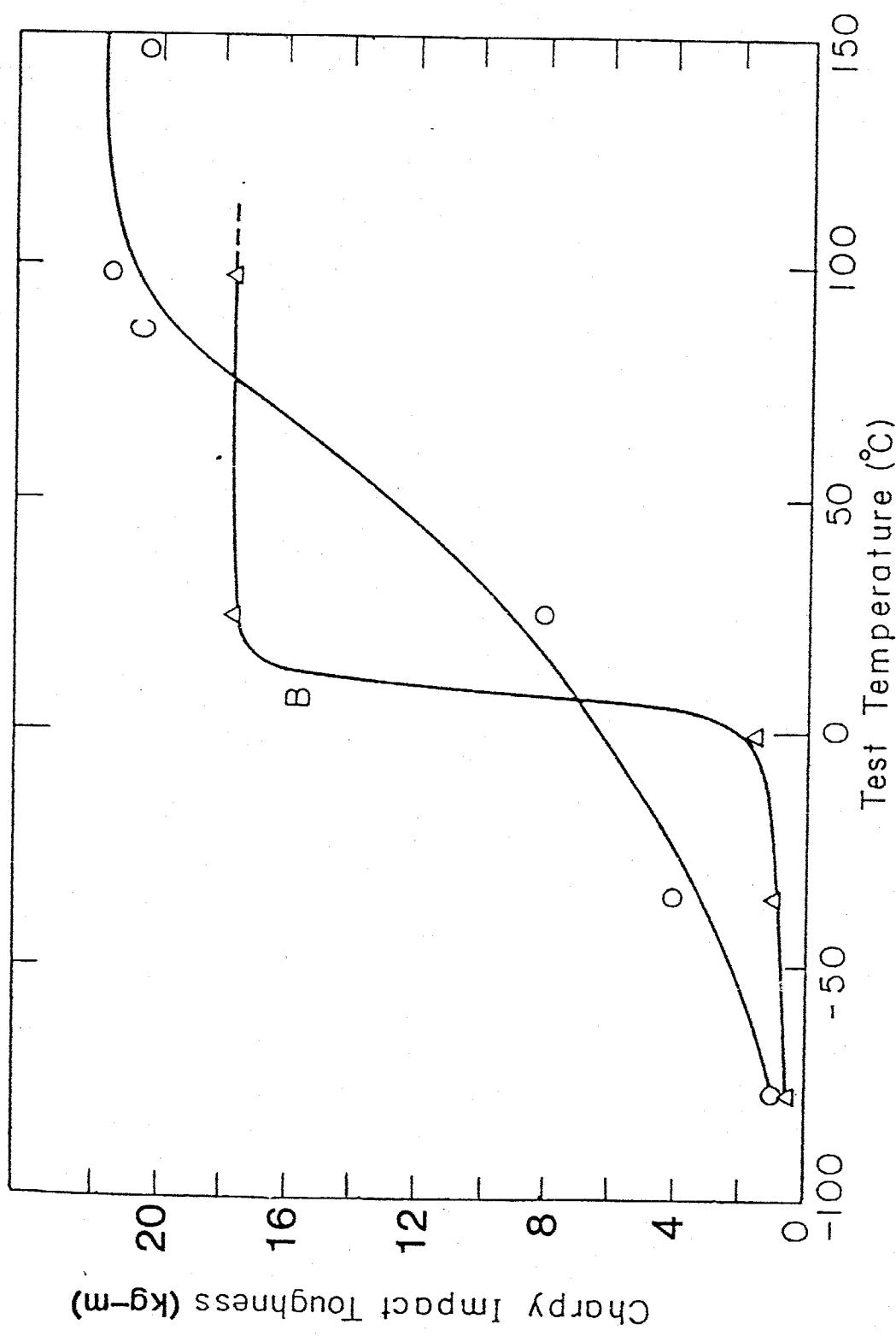


Figure 3-20 A comparison of Charpy transition temperature studies between Alloy 3 (Curve B) and Alloy 5 (Curve C) isothermally transformed at 650°C for 1 hour after an austenitization at 1000°C.

関して本質的差異を考へる必要があると思はれる。合金1~3について図3.9~3.10, 合金4, 5については図3-16~3-17に示したC曲線1-2温度以上で変態した組織の透過電顕による観察結果で明らかである。フェライト中のVCは必ずしも粒状を呈する。最も変態温度の低い合金5とび4の650°C1時間の等温変態組織とびいては(図3-17), VCの点列状の析出形態は明瞭であるが, 個々の粒子は100Å以下であって, 粒子間隔もこれと同程度あるいはこれ以下である。これに対し合金1, 合金5のC曲線1-2温度以下で等温変態した組織とびいては, 図3-11とび図3-18にそれぞれ示したようにVCは連続した繊維状として観察されることが多い。また従来繊維状としてのみ分類されていたVCの形状が必ずしも明瞭な繊維として観察されるものではなく, 粒子が互いに接している結果として観察されることは図3-18とびいて明らかである。しかし, そのいずれにしてもC曲線1-2温度以下で等温変態した組織が著しく低い吸収エネルギー値を示すことは, このような繊維状VCの析出が起こる場合であることを結論づけ, これは第2章の結果から推察したものと一致する。

繊維状VCの析出による合金の脆化機構は明らかでない。図3-21に合金4とび5の変態C曲線1-2温度を境とし, その上下で変態した組織の常温とび4のシャルピ-試験後の破面の比較を示す。1-2温度以上で変態したものの(図3-21(a)とび(c))はディンプル状破面であるのに対し, 1-2温度以下で変態したものの(図3-21(b)とび(c))は典型的なへき開破壊を呈しており, 粒状のVC分散と比べ, 繊維状VCとびいてはその表面とび4の転位の集積, これによる応力集中がへき開破壊を生ずる原因であると推察される。

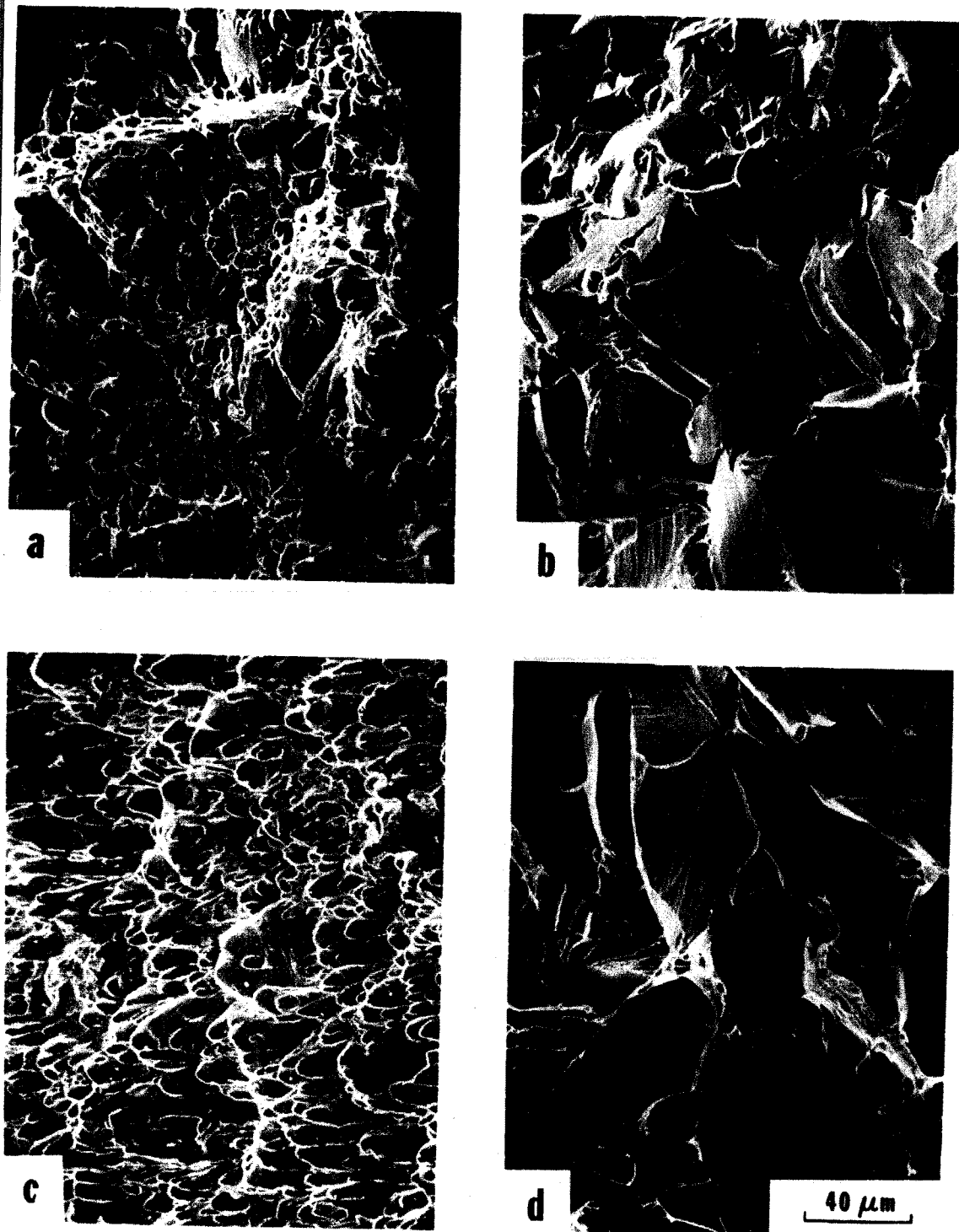


Fig. 3-21 Fractographs of isothermally transformed Alloy 4 and Alloy 5.

- a) Alloy 4 transformed at 750°C for 1 hour
- b) Alloy 4 transformed at 600°C for 1 hour
- c) Alloy 5 transformed at 650°C for 1 hour
- d) Alloy 5 transformed at 600°C for 1 hour

かし微視的なVCの形状と変形機構，すなわち破面との関連は明らかでなく，今後ひきめ速度と変形機構の関連等について研究する要があると思われる。

### 3.5. 小 括

Fe-C-V合金における" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態組織の機械的性質におよぼすオーステナイトの組成の影響を第2章における合金1~3と1200°Cオーステナイト化後の等温変態と比較する目的で，合金4, 5の1000°Cオーステナイト化後の等温変態について調べた本章結果を要約すると以下の通りである。

- (1) オーステナイト化温度を1200°Cから1000°Cに低下した合金1~3の等温変態C曲線は，変態温度域において大きな差を生じないが，TTT曲線図上で明らかと短時間側に移行する。これはオーステナイト化温度の低下，すなわち未固溶炭化物の存在により旧オーステナイト粒径が著しく小さくなるためである。
- (2) 合金中のCおよびV量を低くした合金4, 5の1000°Cオーステナイト化後の" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "等温変態挙動は合金1および3のそれと各々ほぼ同じである。
- (3) 合金1~5の等温変態組織の異なった引張強さは変態温度の低下とともに上昇するが，延性は変態温度，すなわちNi添加量によらず常に良好であった。
- (4) これに対し，常温での吸収エネルギー値はすべての合金で変態温度に強く依存し，C曲線1-2温度以上で等温変態した組織は良好な靱性を有するのに対し，それ以下の温度で変態した

組織では常と著しく低い値を示した。

- (5) C曲線1-2温度以下で等温変態した組織の吸収エネルギー値は150°Cまでの試験温度範囲では、合金中のCおよびV量と低下してもほとんど改善はみられず、C曲線1-2温度の上下で変態した組織の常温とみける吸収エネルギー値の差とDBTTの僅かな差と起因するものと推定することはできない。
- (6) 透過電顕による変態微視組織観察の結果、C曲線1-2温度以上での変態組織中に分散するVCは粒状であるのに対し、1-2温度以下での変態組織中においてはVCは常に繊維状の形態で存在することを確認した。したがってC曲線1-2温度以下での等温変態組織が著しく低い吸収エネルギー値を示すことは、フェライト中の繊維状VCの存在と起因するものと推論した。

## 第4章

Fe-C-V合金オーステナイトの等温変態において  
 $\delta/\alpha$ 界面に析出する炭化物VCの電子顕微鏡観察

## 4.1. 緒言

前章まで、 $0.1\sim 0.2\%$  C および  $0.5\sim 1\%$  V を含有する Fe-C-V 合金の等温変態によって得られる組織中の炭化物 VC が粒状ならびに種々の繊維状形態をとる得ること、この変態組織の衝撃靱性は VC がフェライト中で粒状に分散したときのみにおいて良好であることが明らかとなった。この種の合金の強度は同量の炭素を含有する従来の非調質鋼と異なるフェライト・パーライト組織に比べて明らかに高く、また Fe- $0.2\%$  C- $1\%$  V 合金ならびに Fe- $0.1\%$  C- $0.5\%$  V 合金を  $1000^\circ\text{C}$  でオーステナイト化した後等温変態した組織は変態温度の差異ともなく VC の形状による常に引張延性が優れていることは第3章の結果より明らかである。このとき変態組織の強度は変態温度の低下ともない上昇するが、これとともに繊維状 VC の析出傾向が強まることが認められ、これは Edmonds の結果と一致する。<sup>(9)</sup> したがってこれらの合金において変態温度の低下ともなく VC の繊維状析出を抑制することはできれば、特別な焼入焼戻しの調質処理を施さなくとも、" $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ " 変態を利用するだけで優れた強靱性を得る可能性がある。このためには " $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ " 変態において VC が析出する過程を詳細に調べ、繊維状形態をとる要因を明らかにする必要があると思われる。

Davenport<sup>(11)</sup> は Fe-C-V 合金の " $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ " 変態における粒状 VC の系列析出 (Interphase Precipitation; 相界面析出) を変態中の  $\gamma/\alpha$  界面と最も平行な (100) 面上で VC 粒子が均一に析出する結果であると考えた。これは透過電子顕微鏡観察ならびに制限視野回折の結果、Baker と Nutting<sup>(33)</sup> によって示された VC がフェライト中で析出する場合の晶癖面  $\{100\}_\alpha$  のうちの1つのバリエーション

が観察されることを根拠としている。これに対し繊維状 VC  
 はしばしば  $\gamma/\alpha$  界面に垂直に成長し得ようとして観察され、このことは  
 (8.19.39) <sup>(9.10.12)</sup>  
 -Mo, あるいは Fe-C-Cr 合金 <sup>(7)</sup> においても報告されている。可  
 述べたように相界面析出した炭化物と繊維状に析出した炭化物  
 の合金系で同時に存在すること、さらには同一のフェライト粒  
 も相接して存在することが認められており、VC が 2 つの形状  
 があるとは変態中のオーステナイト中に局所的要因を考  
 察があると考えられる。Campbell <sup>(7)</sup> は、Fe-C-Cr 合金におい  
 て炭化物の析出形態の差異を  $\gamma/\alpha$  変態フロントにおける  $\gamma/\alpha$   
 の性質と関連づけて説明した。それによれば繊維状炭化物は  
 高エネルギーの高い  $\gamma/\alpha$  境界において析出するのに対し、粒  
 状炭化物は低エネルギーの整合界面が成長する際の素過程である  
 高エネルギー界面の形成とともに析出すると考え  
 Berry <sup>(8)</sup> あるいは Barback <sup>(40)</sup> は Fe-0.2% C-4% Mo の合金  
 において変態温度の低下とともに繊維状  $\text{Mo}_2\text{C}$  の析出が多く見  
 出されることを示し、これを Campbell の結果を用いて説明している。  
 フェライトとオーステナイトの方位を関係づける。例えは Kur-  
 lov-Sachs (K-S) <sup>(35)</sup> 関係等の  $\gamma/\alpha$  界面の整合性は変態温度が低下  
 ほど成り立つものであり、Campbell による繊維状炭化物の形成  
 条件とは両立しにくくと思われる。したがって Fe-C-Mo 合金  
 による結果を彼らは変態温度の低下とともに、低エネルギーの整  
 合  $\gamma/\alpha$  界面が  $\text{Mo}_2\text{C}$  を形成するの必要を Mo の拡散が容易な  
 高エネルギーの非整合界面に置き換わることとすると説明した。

以上のように種々の合金系において " $\gamma \rightarrow \alpha +$  特殊炭化物変態  
 して析出する炭化物の形状について種々の観察が報告され、ま

こゝれに対する解釈が試みられている。しかしこゝれはひゞもりの合金系においても常に成立するとは言えず、炭化物の形状を決める因子についてはいまだに定説がないと言つて良いと思われる。

本論文の第3章までの結果から Fe-C-V 合金の " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態に際し析出する VC の形状は変態温度に依存し、変態温度の低い場合、とくに C 曲線ノーズ温度以下の等温変態において繊維状に至る傾向の強いことが明らかとなり、したがつて等温変態温度を変えた場合に VC の析出する過程を調べることによつて、繊維状 VC が析出する要因を明らかにする必要があると思われる。このやうな目的で本章では  $1200^{\circ}\text{C}$  でオーステナイト化した Fe-0.2% C-1% V-1.5% Ni 合金の等温変態に際して析出する VC の形状を透過電顕により研究し、繊維状 VC が析出する要因を考え、本合金を実験に供したのは、(1) Ni を含まない合金において " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 等温変態 C 曲線が著しく短時間側に位置し、ノーズ温度においては十数秒で変態が完了することから、熱膨張測定による C 曲線の決定、予びにその後の試片の熱処理に対する信頼性が高いこと、予びに、(2) 3% Ni を添加した合金と比べ、C 曲線の形状がノーズ温度の上下において対称的であり、かつ広い温度範囲にわたるため、ノーズ温度に対称な C 曲線上の変態過程と比較し得ることによる。オーステナイト化温度として  $1200^{\circ}\text{C}$  を採用したのは、この温度で合金中の C および V のほぼ全量がオーステナイトに固溶すること、したがつて未固溶炭化物の存在等の要因に影響されないオーステナイトの等温変態過程を観察し得るためである。

## 4.2. 実験方法

### 4.2.1. 試料の溶製

本実験に供した合金は高純度鉄、バナジウム、ニッケルおよびマンガン(すべて純度99.9%以上)とろびレカーボン(原材料: ココナッツ)を用い高周波炉により5kg鋼塊を真空中で溶製した。この鋼塊を1200°Cで鍛造し、中約70mm、厚さ7.5mmの板材とした。本合金の配合組成はFe-0.2%C-1%V-1.5%Niであり、その化学組成を表4-1に示す。なお本合金には第3章までと同様、脱酸ろびレカーボン純物Sを固定する目的で0.5%程度のMnを添加した。

Table 4-1 Chemical composition of the alloy(wt-pct)

C	V	Ni	Mn	P	S	Fe
0.17	1.03	1.50	0.5*	0.003	0.006	bal.

\* nominal composition

### 4.2.2. 熱膨張測定

本合金の等温変態曲線図を熱膨張測定により定め、熱膨張測定に用いた試片、測定方法ろび測定装置は前出(第2章2.2.)のとおりである。オーステナイト化条件は次項、結果において述べる理由により、1200°C 30minとし、このとき得られるオーステナイト粒径は約120 $\mu$ mであった。各等温変態温度における変態開始、終了時間は第3章図3-4で示した方法で求め、その変態量と時間の関係は同図における総変態量に対応する膨張量に対する%と、これを与える等温保持時間を求めることにより定め、

### 4.2.3. 組織観察

熱膨張測定に基づいて定められたC曲線から1-2温度として65

℃, 300℃とそれに対峙する2つの温度である710℃および600℃  
 の4等温変態の進行とともに組織変化を種々の変態時間につ  
 て観察した。

組織観察に供した試片は鍛造した板材から厚さ約2.5mmの試  
 片を切り出し、前章までと示したと同様、27型電気炉によるオ-  
 ステナイト化、300℃と710℃による所定時間の等温変態を行  
 い、水投入した。この熱処理材から長さ約10mmの試片を切り  
 し、ベ-フウイト中に埋め込んだのを、通常の湿式研磨300℃と  
 1%ナイタル液によるエッチングを行って断面の光顕観察を行っ  
 た。透過電顕観察用試片を作製するためにはまず試片を両面から  
 等しく研磨し約0.5mm厚とした。この際、試片に対する加工の影  
 を最小にするよう表面がウインダーによる1回の研磨を0.1mm以  
 下にするよう注意し、また試片の加熱を避けるため十分に水冷し  
 ながら研磨を行った。次いでこの試片をH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HF溶液で化学研  
 磨することにより、約0.1mm厚の薄片を得たのを、直径3mmの円  
 試片を打った板にした。薄膜は前章まで述べたのと同様、Twin-  
 jet Polisherを用いCH<sub>3</sub>COOH-CrO<sub>3</sub>溶液を電解液として行い、  
 それと試料をJEM7A, Philips 301, およびSiemens 102電子顕  
 鏡により加速電圧100kVで組織観察した。

## 4.3. 結果

### 4.3.1. オ-ステナイト化条件の決定

先に述べたように、" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態に先立つオ-ステナイト  
 温度を未固溶炭化物の残存を少なくする目的で1200℃とするこ  
 ととした。第2章においてはこの温度でのオ-ステナイト化時間

を1時間とし、本章ではオーステナイト化時間とオーステナイトの粒径との関連を調べ、本章の目的に最も適したオーステナイト化条件を見出すこととした。オーステナイト化時間を15分、10分および1時間とし、その後水冷してマルテンサイト組織とした合金の光顕写真を図4-1に示す。各オーステナイト化条件におけるオーステナイト粒径は保持時間15分に対し $100\mu\text{m}$ (4-1(a))、30分に対し $120\mu\text{m}$ (4-1(b))であり、1時間に対しては $200\mu\text{m}$ (4-1(c))であった。いずれの組織においても光顕写真からは未固溶炭化物の存在を認めるとはできず、 $1200^\circ\text{C}$ オーステナイト化によって合金中のVおよびCはほとんどオーステナイト中に固溶すると考えられる。しかしながら15分と30分の保持による粒径の増大は $100\mu\text{m}$ から $120\mu\text{m}$ であるのに対し、1時間の保持で粒径は $200\mu\text{m}$ に成長する。このように30分から1時間と保持時間を延ばした時に急速な粒成長が起ることを示すことから、30分の保持までの少量のVCが未固溶炭化物として残存しており、これ以上の保持時間によってこれらが固溶することにより粗大粒になると推測した。

以上の結果から未固溶炭化物をほぼ完全に固溶するためには $200^\circ\text{C}$ 、1時間のオーステナイト化処理が必要と考えられる。しかしながら本章においては、" $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ "変態が部分的に進行し、ねじりでの透過電顕観察を行うことを目的としており、オーステナイト粒界から変態が開始することと考えるとその粒径の増大は薄膜試料において変態組織と遭遇する機会を著しく減じる。このため本章におけるオーステナイト化条件は $1200^\circ\text{C}$ 、30分とすることと決定した。

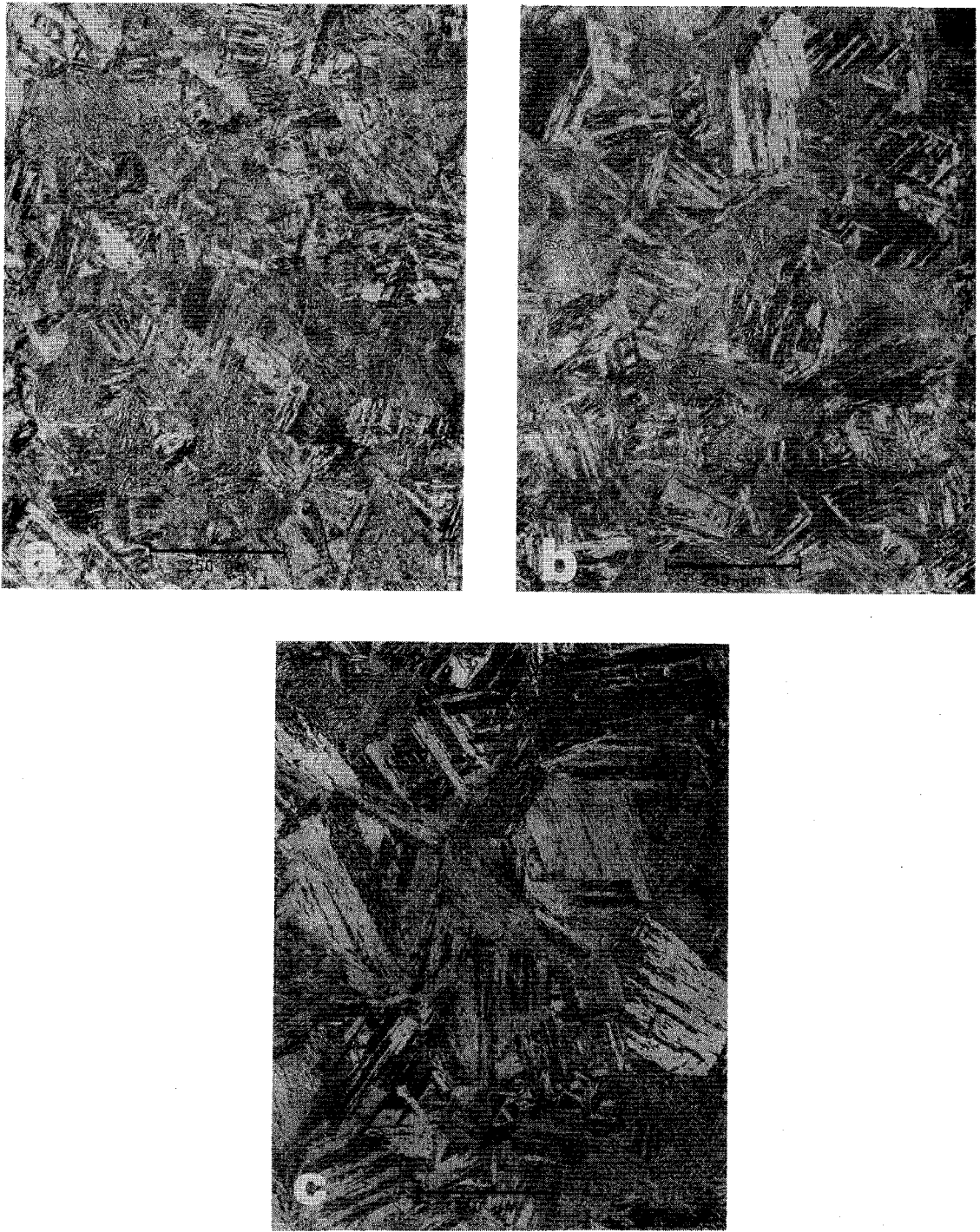


fig. 4-1 Optical micrographs of Fe-0.2%C-1%V-1.5%Ni alloy austenitized at 1200 °C for a) 15 min, b) 30 min and c) 1 hour.

### 4.3.2. 等温変態C曲線

1200°Cで30分オーステナイト化後、種々の温度で等温保持した合金における等温変態を熱膨張測定により検知し、変態開始する $t$ と終了時間を求めて作製したTTT曲線図を図4-2に示す。図において" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態に対応するC曲線は約580°C以上、約730°Cまでの温度範囲で典型的なC曲線を呈し、第2章の合金2における結果(図2-4)とほぼ一致する。C曲線1-2温度は約650°Cであり、C曲線はこの温度に対してほぼ対称である。C曲線上の変態開始時間に関するデータは1-2温度付近からそれ以上において比較的バラツキが多いが、これは熱膨張測定時のオーステナイト化温度からの急冷に際し、わずかな過冷によっても変態が開始してしまうためであると思われる。約580°C以下の温度域における変態曲線はベイナイト変態に対応するものであり、その形状も第2章図2-4での結果と良い一致を示している。

### 4.3.3. 等温変態条件と変態速度

C曲線1-2温度以上での変態、 $t$ とそれ以下での変態に際してフェライト中に析出するVCの形態を比較する目的で、1-2温度と対称な2種類の等温変態温度を選んだ。これは710°Cおよび600°Cであり、図4-2のTTT曲線図上でその位置を示すように両温度における変態開始、 $t$ と終了時間はほぼ同じであり、それぞれ約30秒および60秒である。これらの温度より1-2温度に近い対称な温度をとった場合は、変態開始時間が著しく早くなり試片の熱処理が不正確になることが考えられ、むしろ逆に1-2温度から離れて対称な温度では、高温側で変態上限温度に

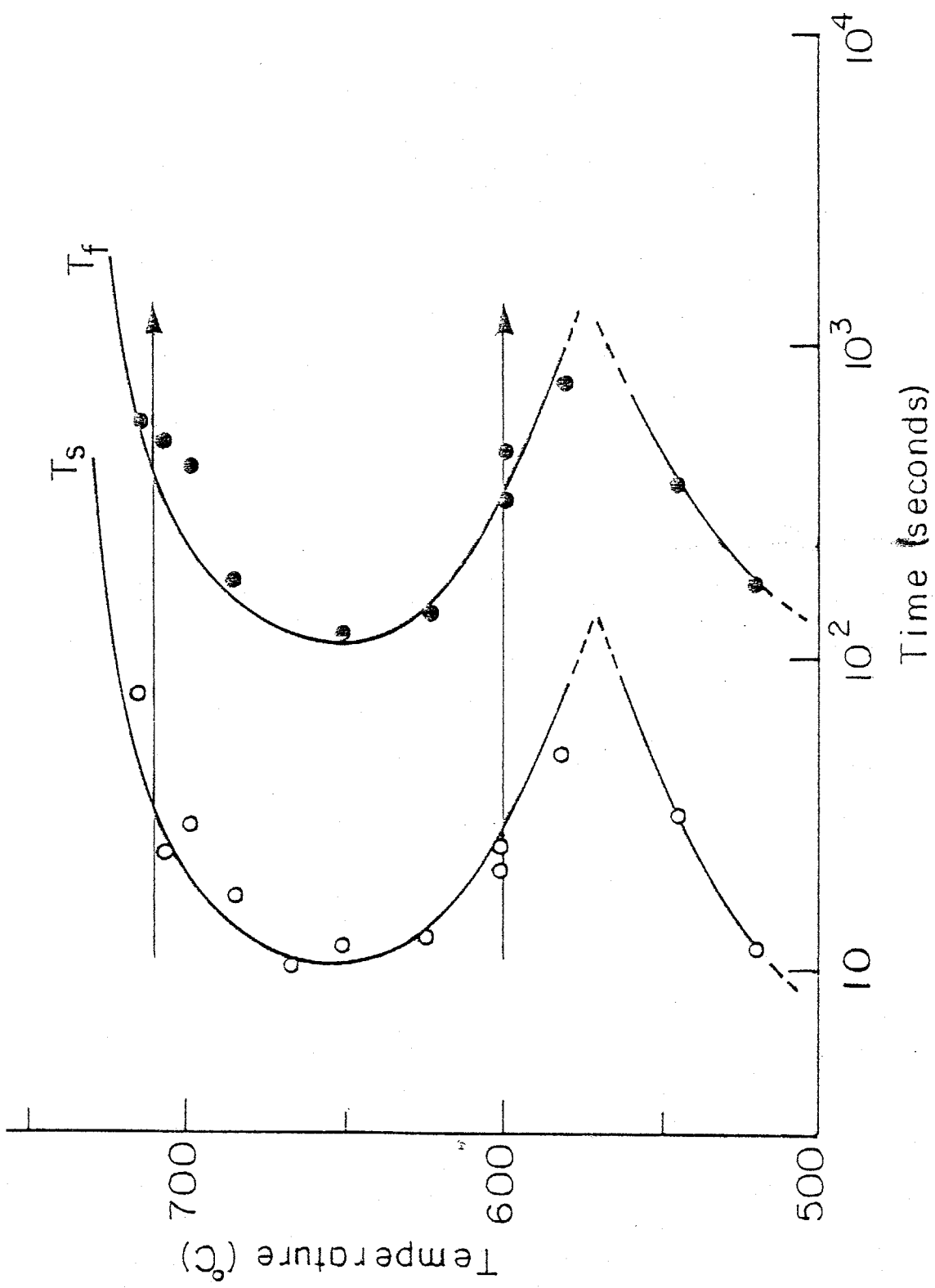


Fig. 4-2 Isothermal transformation(TTT) diagram of Fe-0.2%C-1%V-1.5Ni alloy.

が、等温側ではベイナイト変態との境界に近くより実験的困難ともなる。

2つの変態温度について膨張曲線より求めた変態量と等温保持時間の関係を図4-3に示す。この図において明らかであるように両温度では変態開始するまでに終了温度は同じであるが、変態量の時間に対する増加の割合は異なる。それぞれ変態開始後、変態が20%に達するのに必要な時間はほぼ同じであるが、その後10°Cでの等温変態では600°Cでの変態と比べて加速し、約3分後80%に達したのち、徐々に変態を終了する。これに対し600°C等温変態では変態量は時間に対し均一に増加し約4分30秒後に変態量80%に達し、以後変態終了まではその速度が低下する。

以下、上記のような変態挙動を示す2つの温度における等温変態の進行ともなう析出するVCの析出過程と、 $\gamma/\alpha$ 境界の形について顕微鏡観察した結果を示す。組織観察した合金の等温変態条件は各温度について、

- (1) ともに20%程度の変態量を示す85秒の等温保持、
- (2) ともに100%変態するに要する時間360秒と若干の余裕を見込んで420秒の等温保持、

ある。さうと比較のため1-2温度、650°Cにおける420秒の等温保持後の組織についても観察を行った。

#### 4.3.4. 光学顕微鏡観察

##### (1) 部分変態(20%)組織

600°Cより10°Cで85秒間等温変態した組織の光顕写を図4-4(a)~(d)に示す。この時間の等温保持により、両変態温

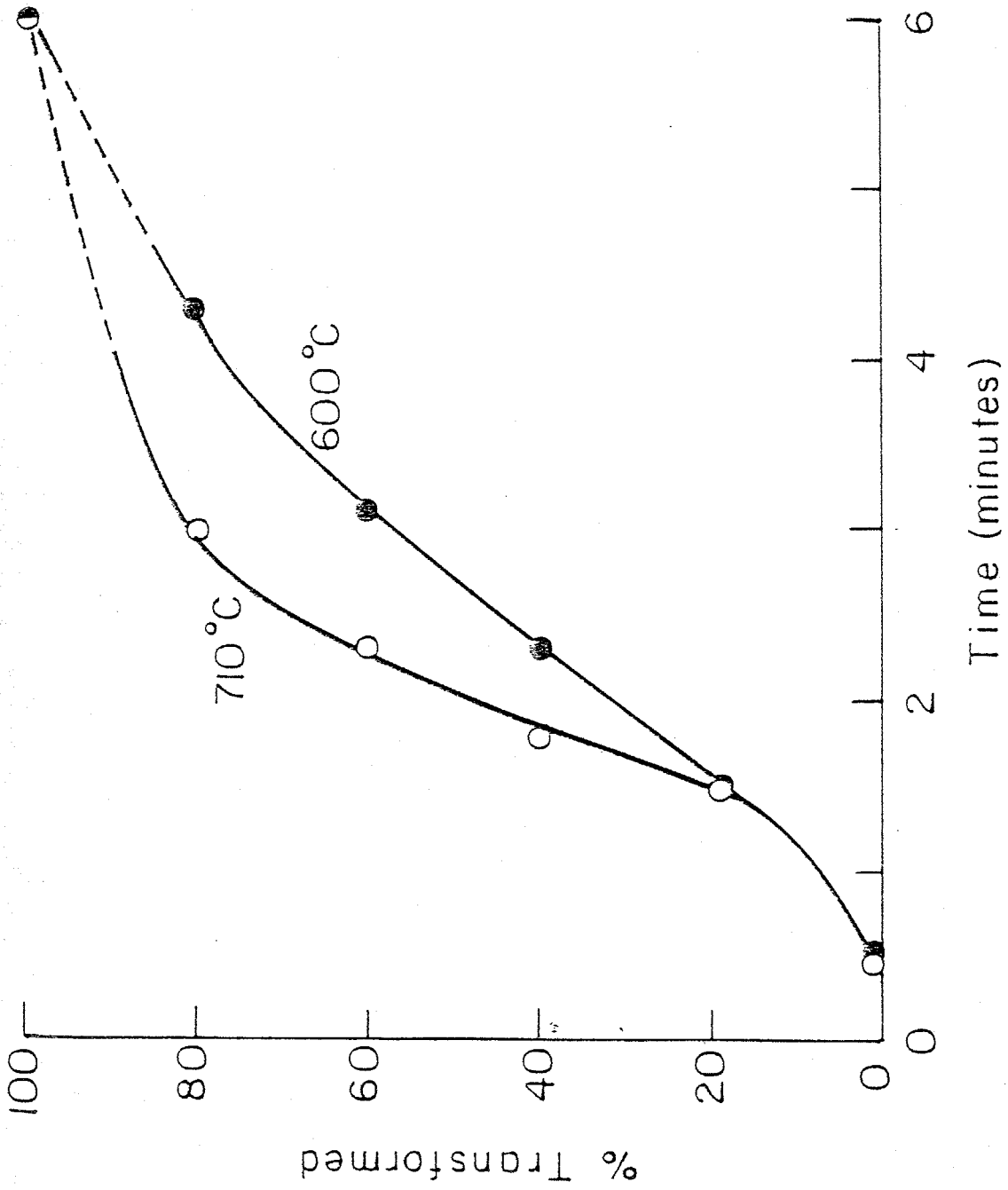


Fig. 4-3 Progress of austenite decomposition in the alloy during isothermal holding at 710°C and 600°C.

度において " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態は其れ約20%進行している。図4-4  
 において、両変態温度で其れフェライト組織がオーステナイト粒  
 界において生成しており、残るオーステナイト粒内は等温保持後の  
 水冷によりマルテンサイト組織を呈していることが明らかである。  
 600°C等温変態(4a, 4b)と710°C等温変態(4c, 4d)における最  
 も顕著な差異は、フェライト組織のオーステナイト粒界での発生  
 箇所の分布である。すなわち600°C変態においてはほとんどすべ  
 ての粒界において生成しているのに対し、710°C変態ではフェライ  
 ト組織が全く生成していない粒界を多く見出させる。またオ  
 ステナイト粒内へ向って成長するフェライト組織とオーステナイト  
 (写真ではマルテンサイト)との界面の形状は、710°Cでの変態  
 組織において比較的平面的であることがわかる。

図4-4(d)の矢印で示したフェライト組織はオーステナイト粒  
 内で生成したように見える。しかしこのようなフェライト組織は  
 光顕写真がオーステナイト粒界から3次元的に生成したフェライト  
 組織の断面を示すものであることを考えると、その生成箇所を粒内  
 と断定することはできないと思われる。

## (2) 等温変態完了後の組織

図4-5に600°C, 650°Cおよび710°Cで420秒間等温変態し  
 た合金の光顕写真を示す。この時間の等温変態により、各変態温  
 度ともに " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態は完了している。図4-5(a), (b)は1  
 ーズ温度より高い710°C等温変態組織であり、以下(c), (d)は650  
 °C, (e), (f)は600°Cにおける変態組織であり、すべて全面がフェ  
 ライト組織となっている。本図において明らかであるようにフェライ  
 ト粒径は変態温度の低下とともに微細になり、710°C変態で70~

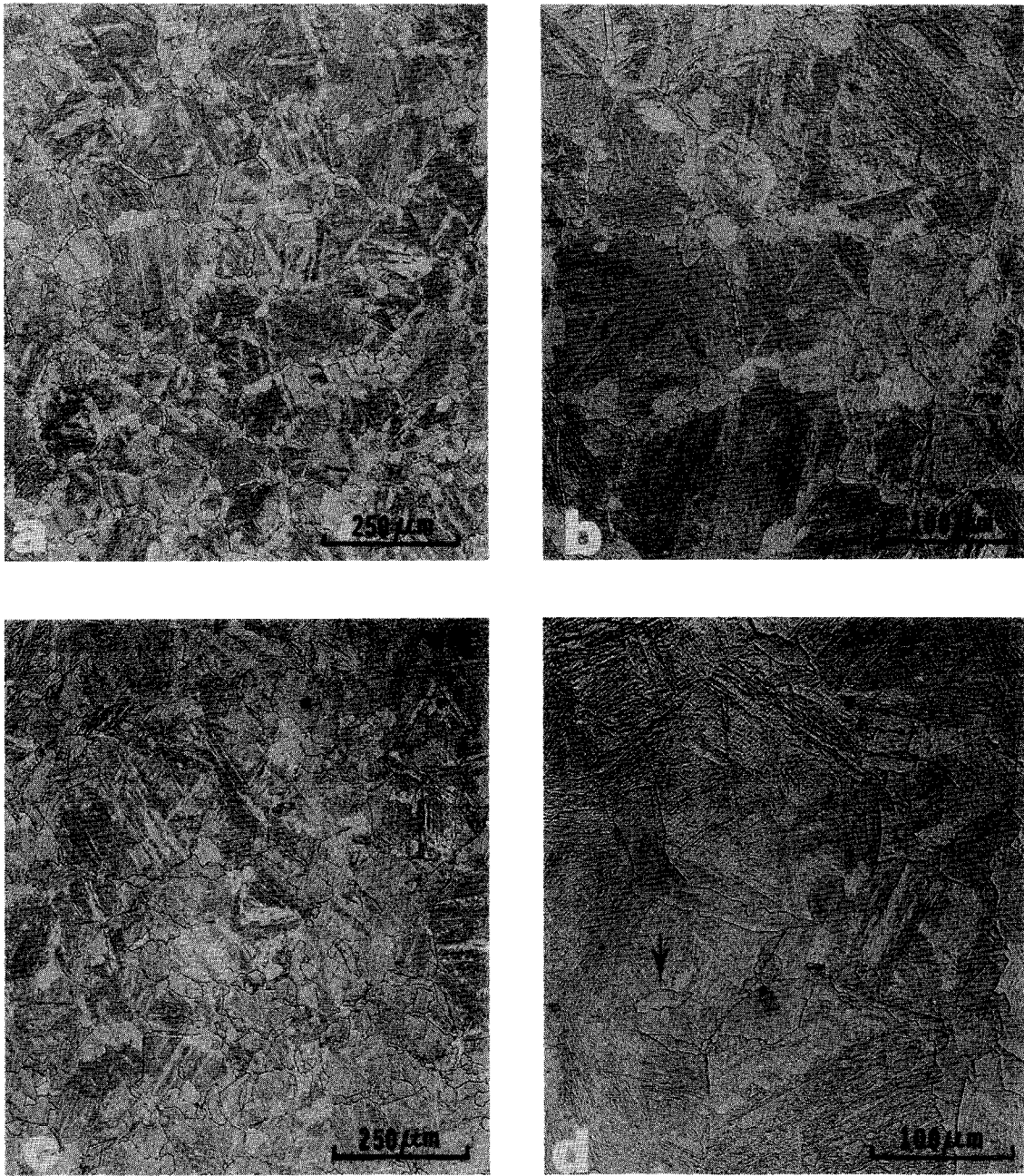


Fig. 4-4 Optical micrographs of partially transformed Fe-0.2%C-1%V-1.5Ni alloy.  
a), b); isothermally transformed at 600°C for 85 sec.  
c), d); isothermally transformed at 710°C for 85 sec.

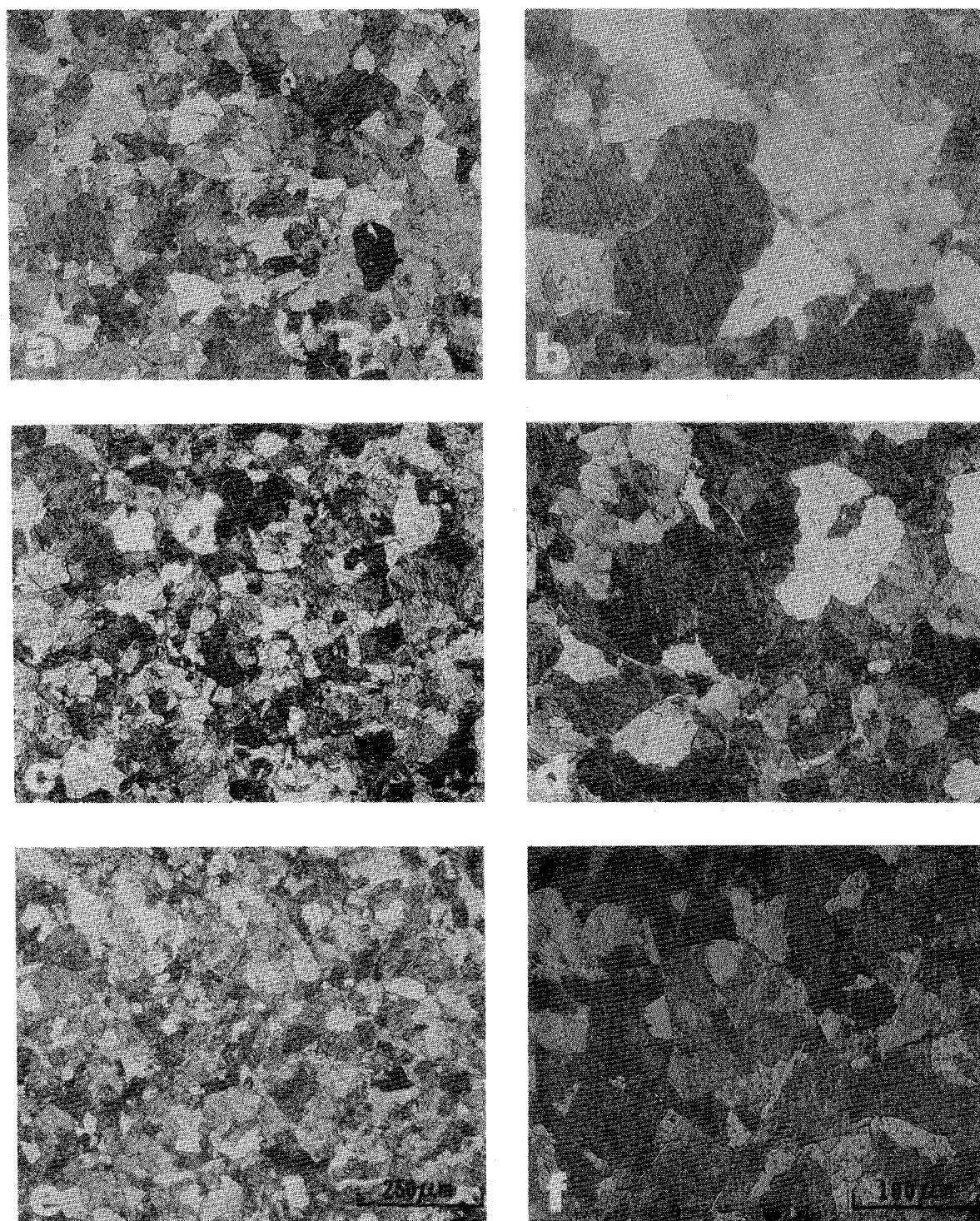


Fig. 4-5 Optical micrographs of fully transformed Fe-0.2%C-1%V-1.5Ni alloy.  
a), b); isothermally transformed at 710°C for 420 sec.  
c), d); isothermally transformed at 650°C for 420 sec.  
e), f); isothermally transformed at 600°C for 420 sec.

90  $\mu\text{m}$ , 600°C変態で30~50  $\mu\text{m}$ であり, 1-ス温度650°Cでの変態ではその中間である。すべての等温変態組織においてフェライト中のVCの存在は全く確認できない。

#### 4.3.5. 透過電子顕微鏡観察

##### (1) 710°Cにおける等温変態組織

##### (i) 部分変態組織

図4-6~4-9は710°Cで85秒間等温変態した合金の透過電子組織を示す。図4-6は互列析出(相界面析出)として知られているフェライト中にみられるVC分散形態の典型的なものである。微細なVC粒子の列間隔はおよそ120Åである。図の右側のマルテンサイト組織(溶入前には未変態オーステナイト)との界面(以後 $\gamma/\alpha$ 界面と呼ぶ)は平面的であって, VCの非常に微細な粒子列はこれと平行であることが観察できる。粒子の列間隔は界面近隣のフェライト側で界面と近づくほど徐々に狭くなっていくのが認められる。これは恐らく試料を溶入する際、710°Cより低い温度での変態が若干起ることによると考えられる。図中Aで示した部分には, 互いにほぼ直角を2方向に配列する短い転位が認められるが, フェライト中の転位密度は高くはない。図4-7(a)はやや曲率を持ち,  $\gamma/\alpha$ 界面とVCの互列析出を示す。このように $\gamma/\alpha$ 界面に対してVC粒子の列はその界面と沿っていることが認められ, 常にそれに対しておおよそ平行である。これに対し, 図4-7(b)では $\gamma/\alpha$ 界面は鏡面状であり, 図中AではVC粒子の列が界面と平行であるが, Bで示す位置では平行ではない。よってこのとき図4-6と比べて多くの特定の方向と並んで直線的な転位が母相フェライト中

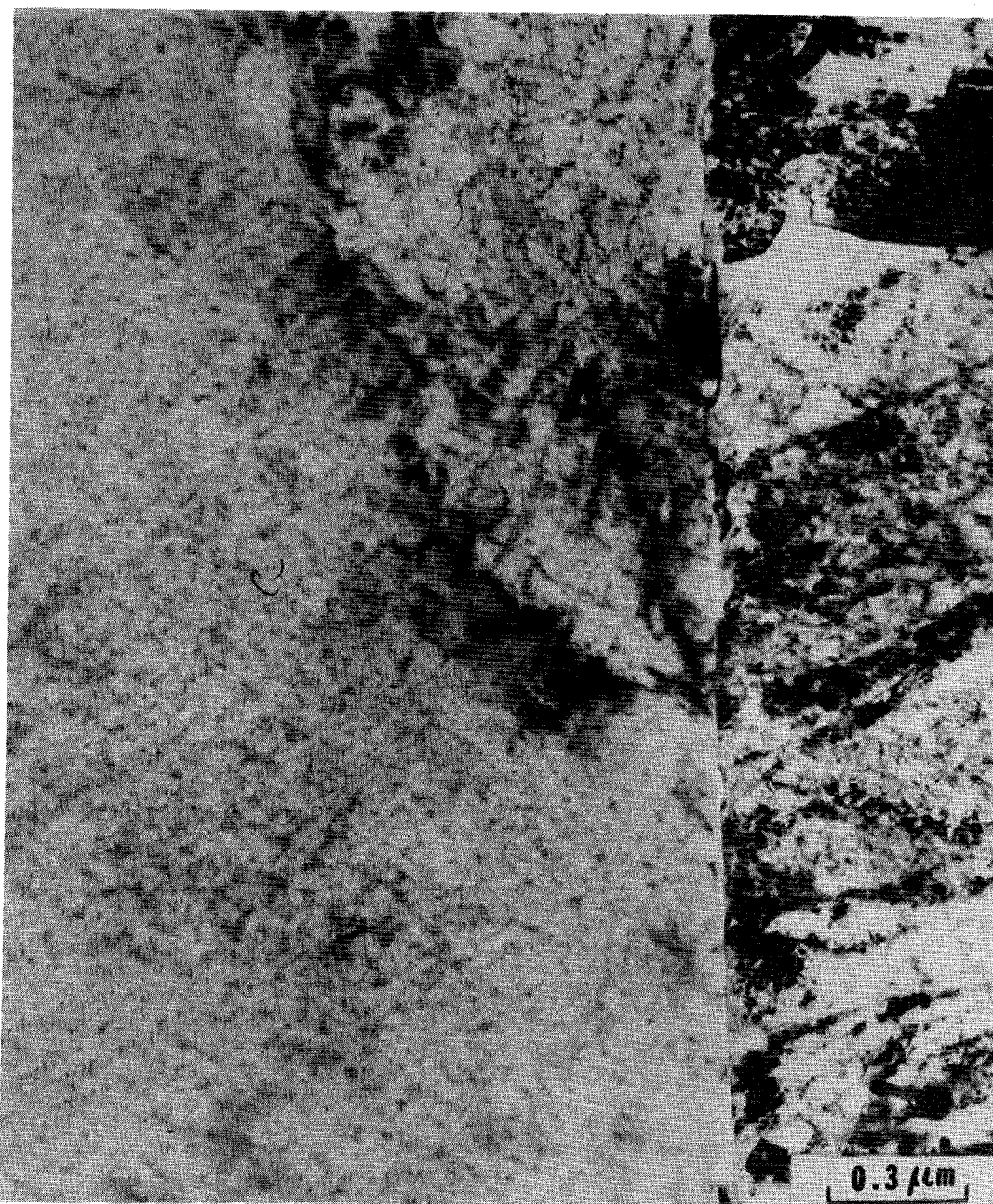


Fig. 4-6 Transmission electron micrograph of the ally partially transformed at 710°C for 85 sec.

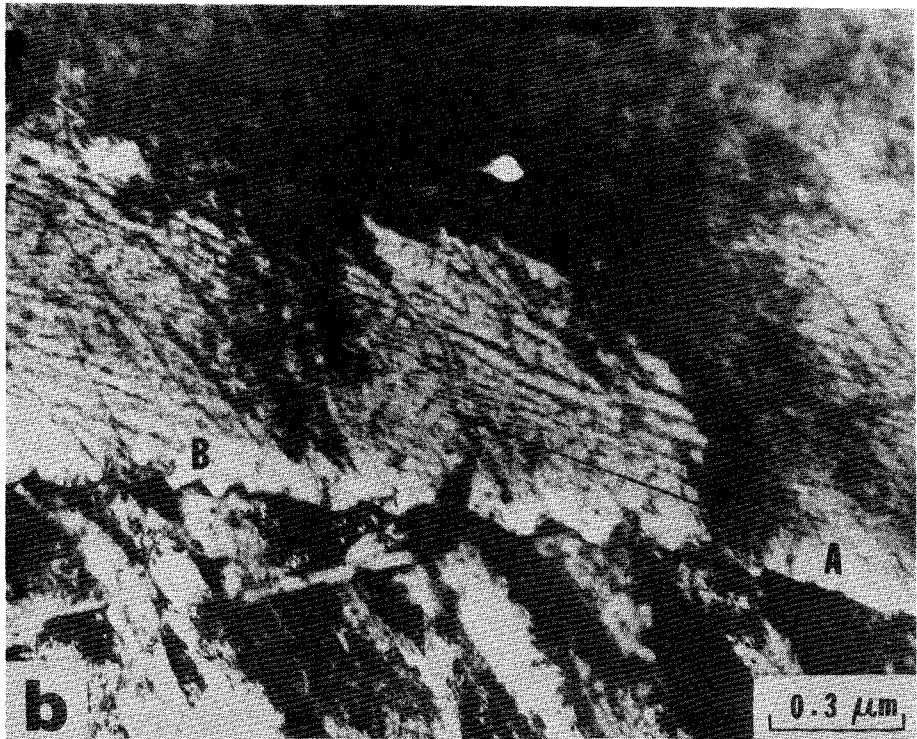


Fig. 4-7 Transmission electron micrographs of the alloy partially transformed at 710°C for 85 sec.

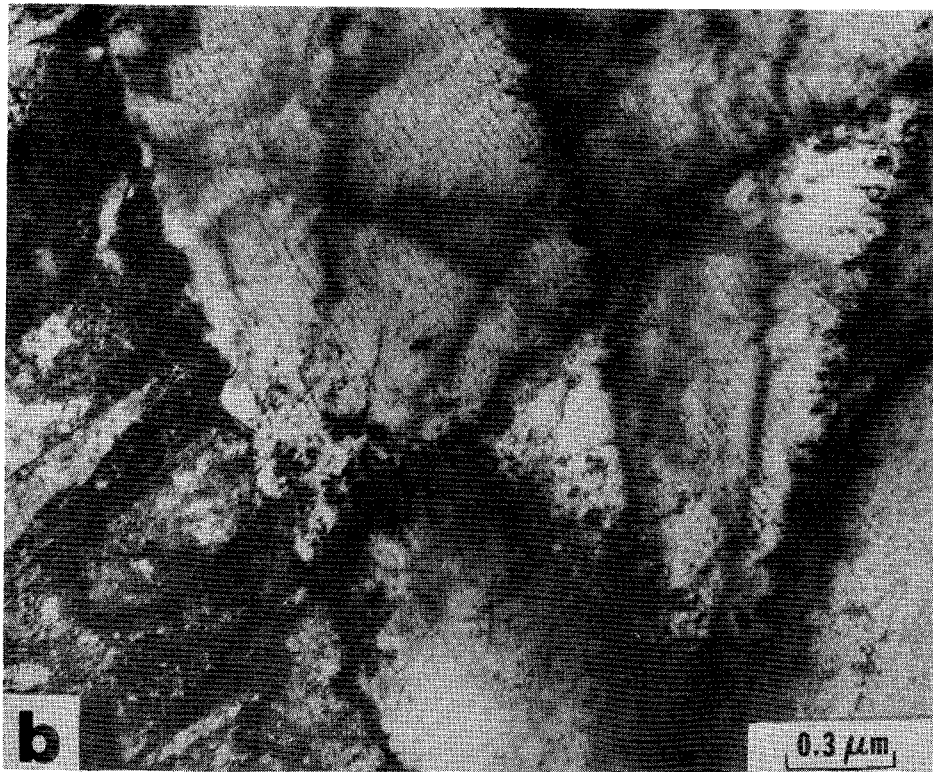
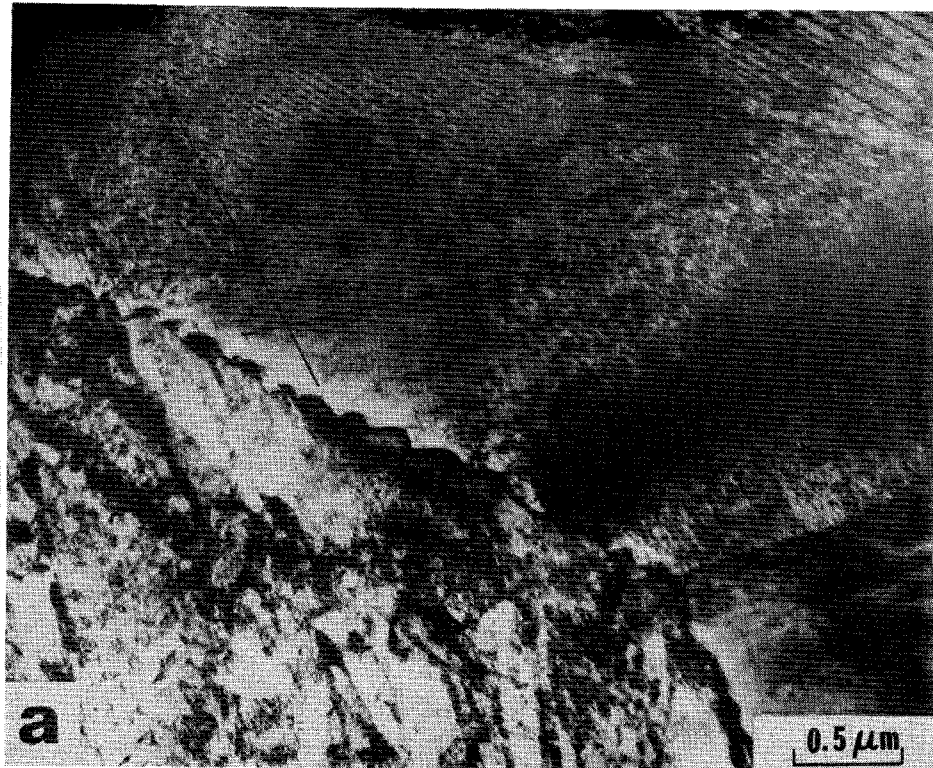


Fig. 4-8 Transmission electron micrographs of the alloy partially transformed at 710°C for 85 sec.

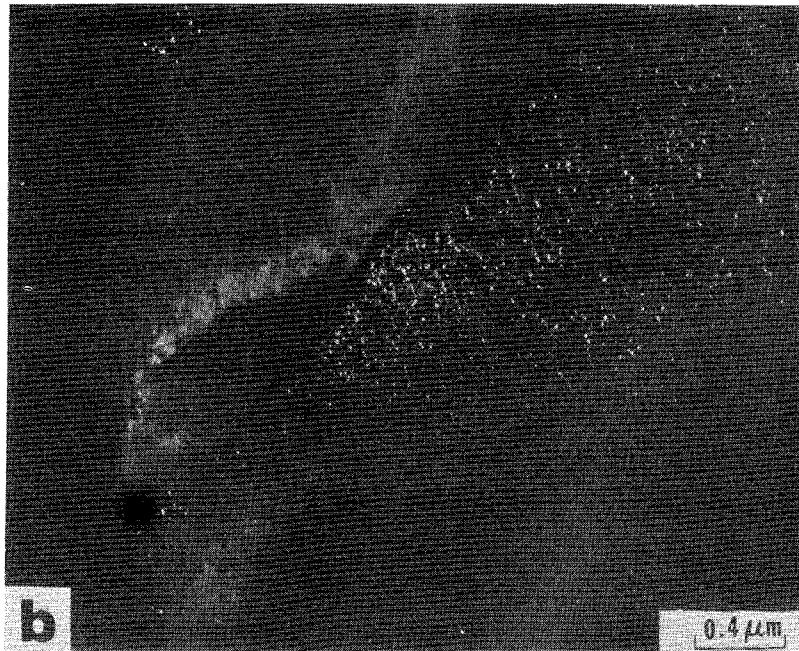
に見られる。図4-8はこれと同様、鋳造体の $\gamma/\alpha$ 界面を示すが、フェライト中の転位は $\alpha$ 図で矢印によって示して2方向に配列している。図4-9は隣接するいくつかのフェライト粒を示すものである。 $\alpha$ 図の中央上部が未変態オーステナイトが焼入れによりマルテンサイト組織となったものであり、いくつかのフェライト粒に囲まれた様相を示す。この倍率では個々のVC粒子を明瞭に観察することはできないが、フェライト粒内に転位あるいは双晶の存在が認められる。各フェライト粒内に存在する方向の揃った転位、あるいは右上のフェライト粒内にある双晶と見られる組織をフェライト中に観察されたVCの形状に何らかの影響を与えているものと思われる。図に示すb図に示す中央のフェライト粒にみられる繊維状組織も一方向に配列した転位上でVC粒子が優先粗大化した結果であると解釈することも可能である。この粒内の中央下部には微細点列状VCが観察されるが、繊維状に見える部分でのこれらの粒子は明らかでない。

#### (ii) 等温変態完了後の組織

710°Cで420秒間等温保持し、" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態が完了したのち水焼入れした組織を図4-10~4-13を示す。図4-10は点列状VCの明視野と暗視野像である。列間隔は約150Åであり、部分変態組織において観察された最も微細分散(図4-6)にみられる100Åと比べほぼ同程度の微細分散を呈している。また、部分変態組織と同様にフェライト中にはそれぞれ異なる方向に並んだ転位も認められる。これと同様の組織を図4-11(a)に示すが、これは1方向に配列した転位上においてVC粒子の粗大化が認められる。また図4-11(b)においては、このようなVC粒子の粗大



ig. 4-9 Transmission electron micrographs of the alloy partially transformed at 710°C for 85 sec.



g. 4-10 Bright and dark field micrographs of the alloy completely transformed at 710°C for 420 sec.

化は図の中央部にみける転位密度の高い部分であり顕著であり、また矢印で示したように、転位にはある領域でVC粒子が存在しない個所が認められる。図4-12に示した明視野像(a)では中央部に繊維状の組織が観察されるが、これに対応するVCの暗視野像(b)から、上述したような転位上での優先粗大化するよりもそれともなうVC粒子の偏在に起因するものであることが明らかである。図4-13に示す明視野をとり暗視野像は変態組織中に双晶が存在することを示す。これにより図4-9(a)で示したような変態組織内のフェライト粒内にもみける直線状の形態は微細双晶であることが裏付けられるが、これらの双晶上でVCの優先粗大化が起るか否かは確認できなかった。a図で明らかのように各双晶の間には微細な点列状VCの存在が認められる。

## (2) 600°Cにみける等温変態組織

### (i) 部分変態組織

600°Cにみいて " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態が約20%進行する85秒間等温保持した合金の微視組織を図4-14, 4-15に示す。これらの図にみいて高転位密度を有するオースタ組織は710°Cでの部分変態組織にみけるのと同様、未変態オースタイトが投入され際してマルテンサイトとなるものである。この等温変態条件ではフェライト中のVC分散は著しく微細であると考えられ、その存在形態を明らかにすることはできなかった。したがって " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態した組織はマルテンサイト組織に比べると低い転位密度を有するフェライト組織として観察される。このときの  $\gamma/\alpha$  界面形状の典型的なものは図4-14および4-15にみられる。これらの図からみれば  $\gamma/\alpha$  界面は曲面あるいは平面的であり、710°Cでの変態に

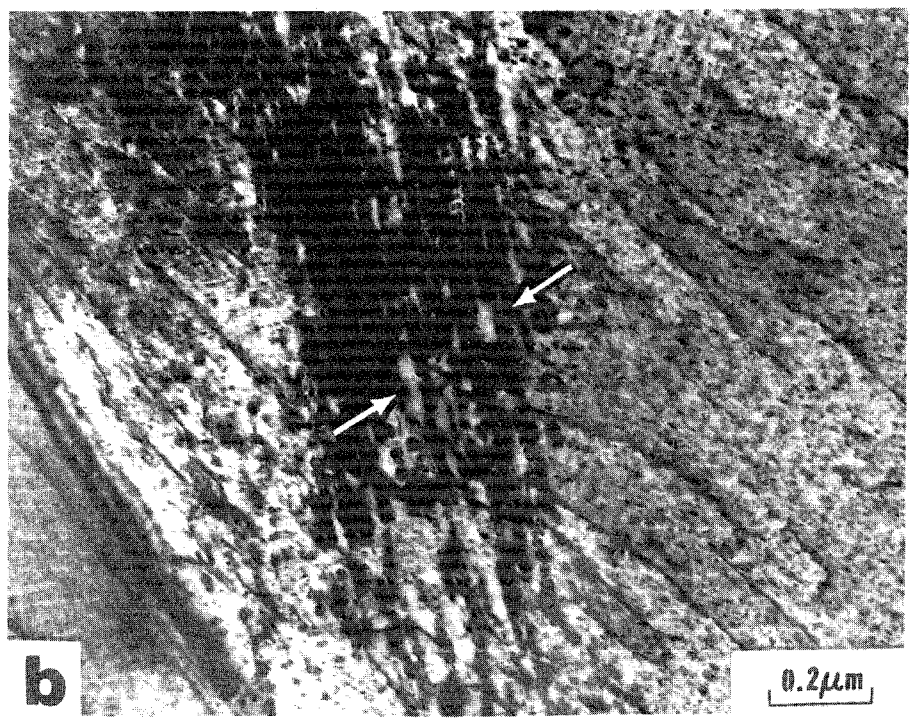
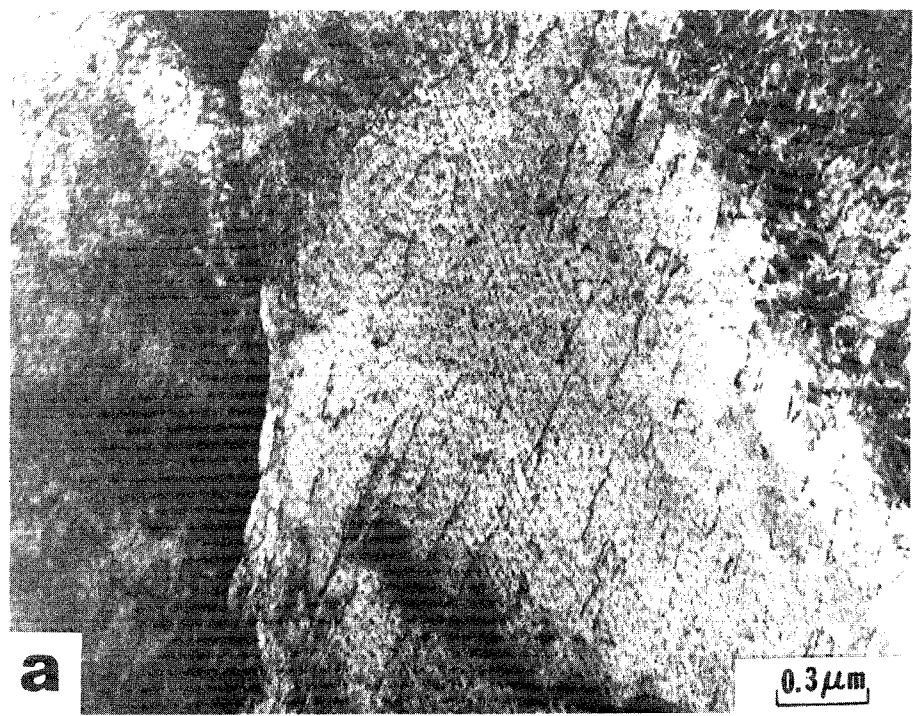


Fig. 4-11 Transmission electron micrographs of the alloy completely transformed at 710°C for 420 sec.

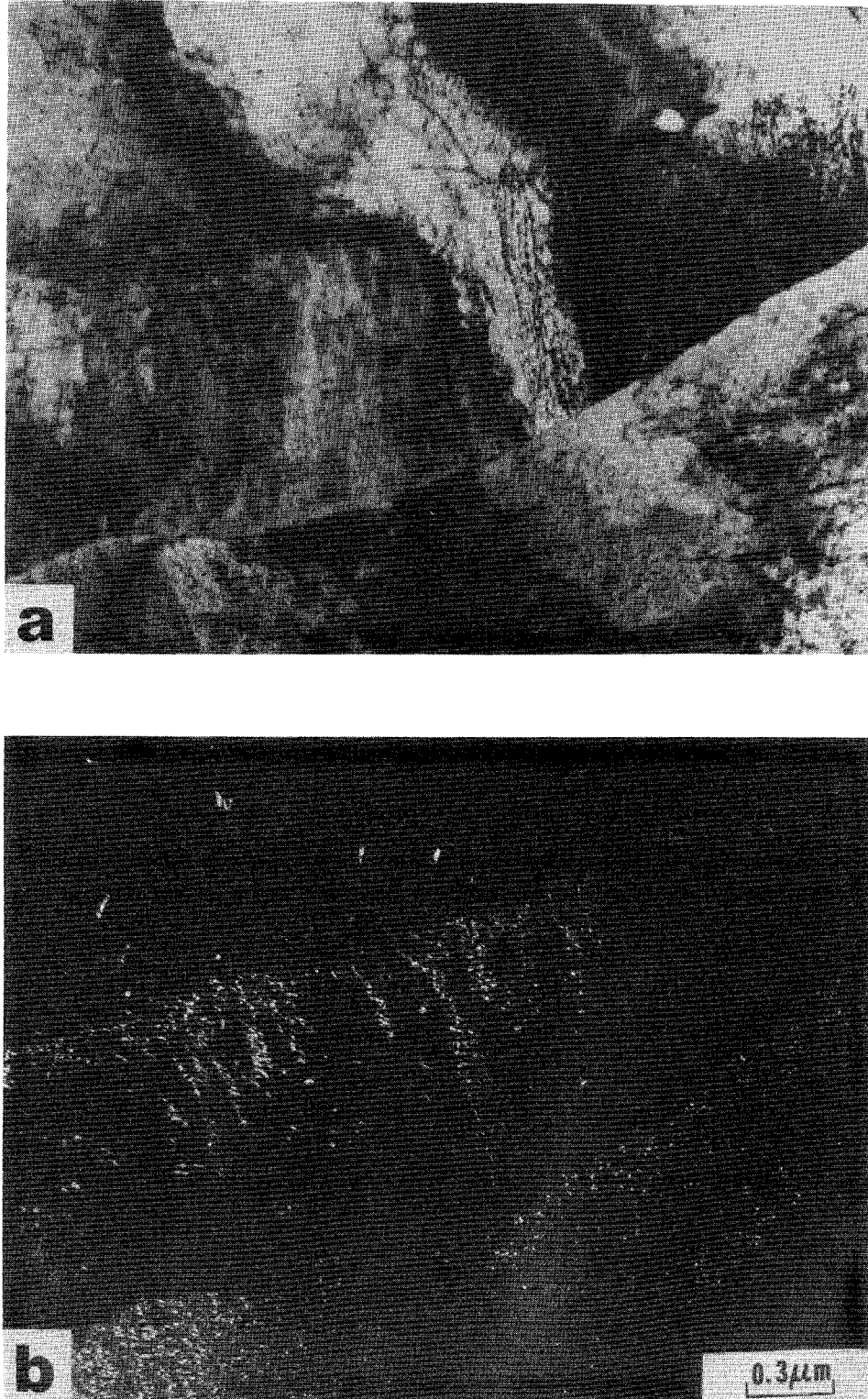
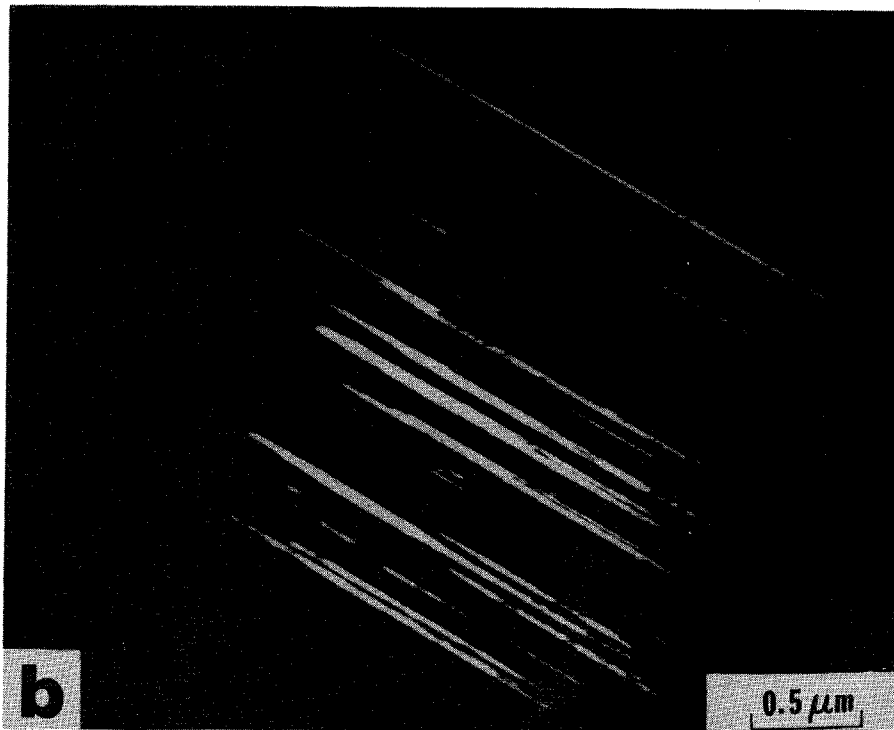
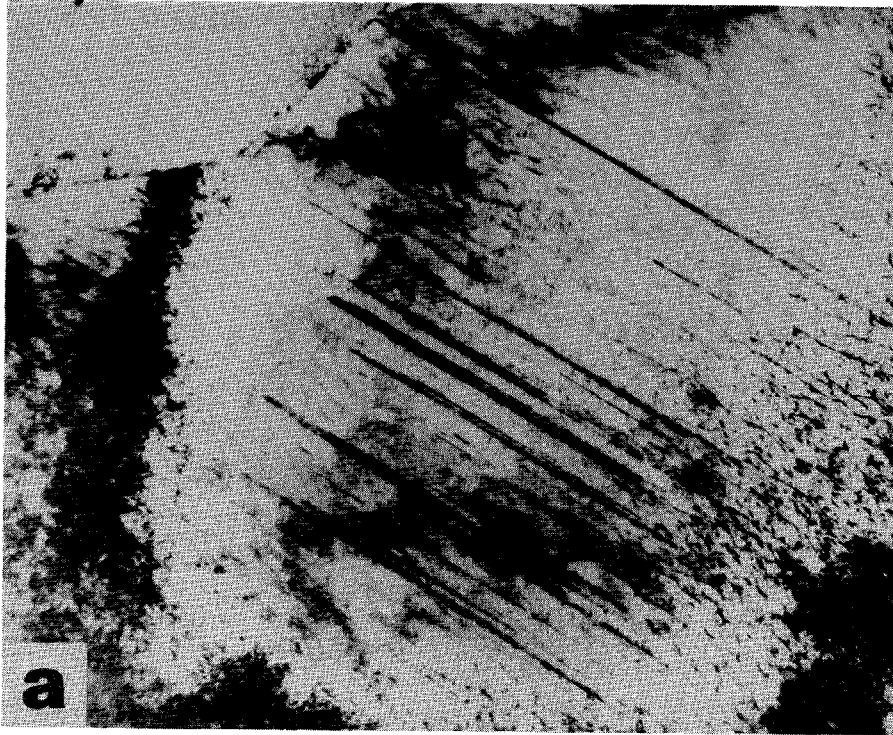


Fig. 4-12 Transmission electron micrographs of the alloy completely transformed at 710°C for 420 sec. Dark field micrograph shows VC dispersion in ferrite.



ig. 4-13 Bright and dark field micrographs of the alloy completely transformed at 710°C for 420 sec showing the presence of micro-twins in ferrite.

について観察された鋸歯状の界面はこの変態条件と関係は全く認められなかった。図4-14(a)はひとつのフェライト粒がオーステナイト中に成長している様子を示し、図4-14(b)は2つ以上のフェライト粒が相対する方向から成長し、未変態オーステナイトを挟む様子を示している。ともかく $\delta/\alpha$ 界面はゆるやかな曲面であり、各フェライト粒内の転位密度は710°Cでの変態と比べ総じて高いように思われる。また界面近傍では710°C変態と同様、特定の方向に配列した転位を観察できる。図4-15は組写真であり、大きなフェライト粒と著しく直線的な $\delta/\alpha$ 界面を示す。フェライト粒組織中央部のゆるいS字形曲線は旧オーステナイト粒界でありと考えるが、これと境を相接するフェライト粒内の転位配列は明らかに異なる。この境界に対して右側の粒では、図中央部に高い転位密度で特定の方向に配列した転位群が見られる以外は比較的転位密度は低く、特に右方の直線的な $\delta/\alpha$ 界面近傍では転位が少い。これに対し、左側の粒では転位密度は高く、ほぼその粒全面にわたり特定の方向に密に配列した転位を観察できる。

## (2) 等温変態完了後の組織

600°Cにおいて等温変態が完了すると考えられる420秒間等温保持したのち、水焼入れした合金の組織を図4-16~4-18に示す。等温変態したフェライト粒組織は図4-16(a), (b)に示すように部分変態とみられると大きき差異はなく、比較的高い転位密度を有し、かつ特定の方向に配列した転位を有するフェライトが多く観察される。部分変態組織では認められなかったフェライト中にみられるVCの分散形態をこの420秒間の等温保持によって明らかにすることができた。図4-16(a)の左上に挿入した写真は、図中枠内部分の拡大

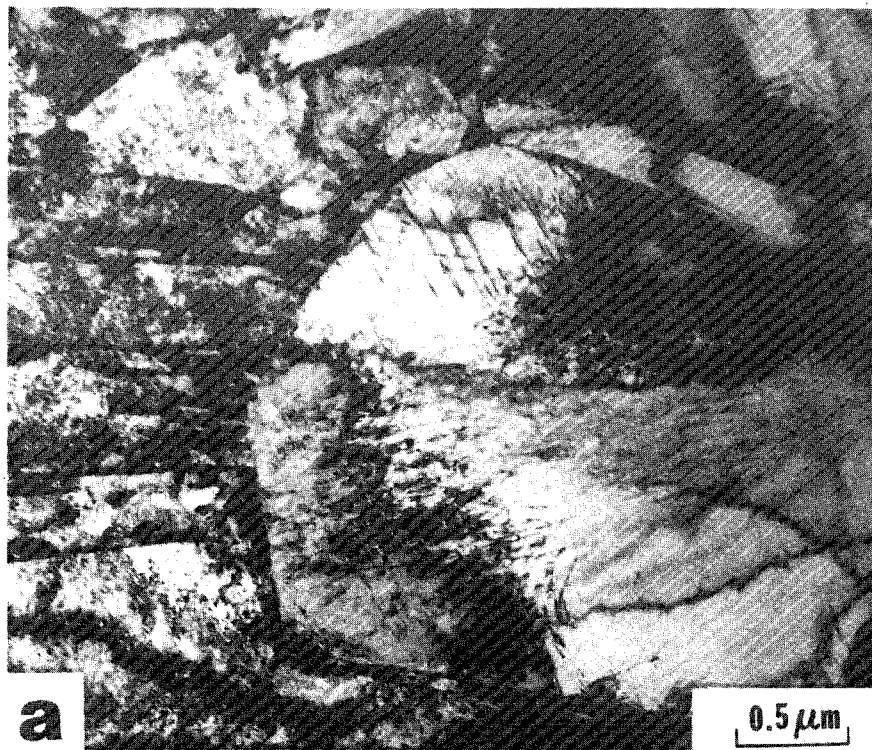


Fig. 4-14 Transmission electron micrographs of the alloy partially transformed at  $600^{\circ}\text{C}$  for 85 sec.



ig. 4-15 Composite transmission electron micrograph of the alloy partially transformed at 600°C for 85 sec.

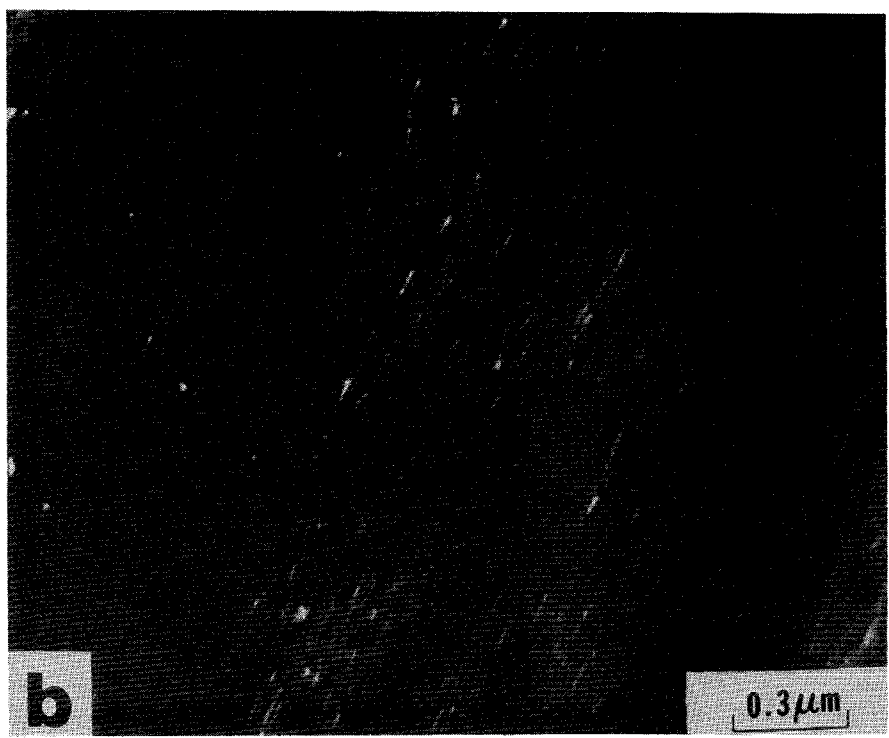
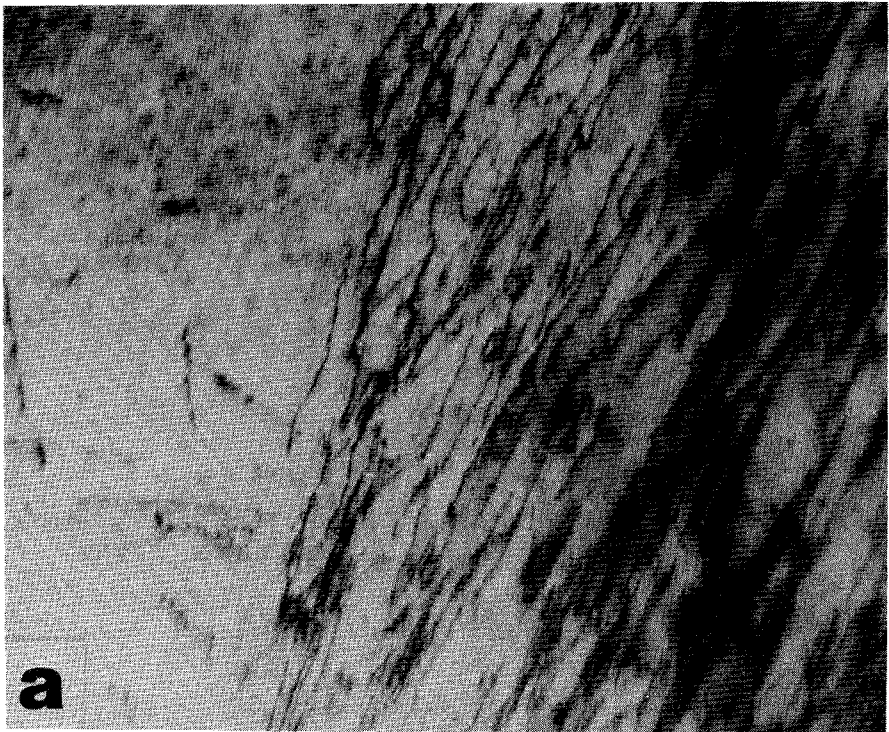
大写真であつて、約  $40\text{\AA}$  の間隔をもつ列状 VC の存在を示す。これは点列状 VC を観察して本研究における結果で最小の列間隔であり、この温度での部分変態する  $\gamma$  と変態完了後の組織観察においてフェライト中の VC 形態を十分な分解能を保持して観察することは甚だ困難であつたことを裏付けるものである。

このような点列状 VC を観察することの困難さに対して、この変態条件では VC の転位上での優先粗大化なしには観察されず。図 4-17(a), (b) に示したように、a 回の明視野像における特定の方向に配列した転位上で b 図のようす VC の暗視野像が得られる。しかしこれだけではフェライト母相中に前記のようす微細点列状の VC 析出が起つていふか否かを確認できないが、図 4-16(a) をみればそれが存在すると思つても良いように思われる。図 4-18 a, b には別視野の明視野像および VC の暗視野像を示す。a 図の明視野像で記号 B で示した部分は転位密度が低く、これに対応する暗視野像では個々の VC 粒子を分離して観察することは不可能であるが、比較的均一な分散を認めることができる。これに対し、b 図の記号 A で示す領域では VC の暗視野像は明らかと密であり、対応する明視野像において明らかをうに局所的に転位密度が高いことと対応している。VC の優先粗大化は、b 図の記号 C で示すフェライト粒界においても見られる。

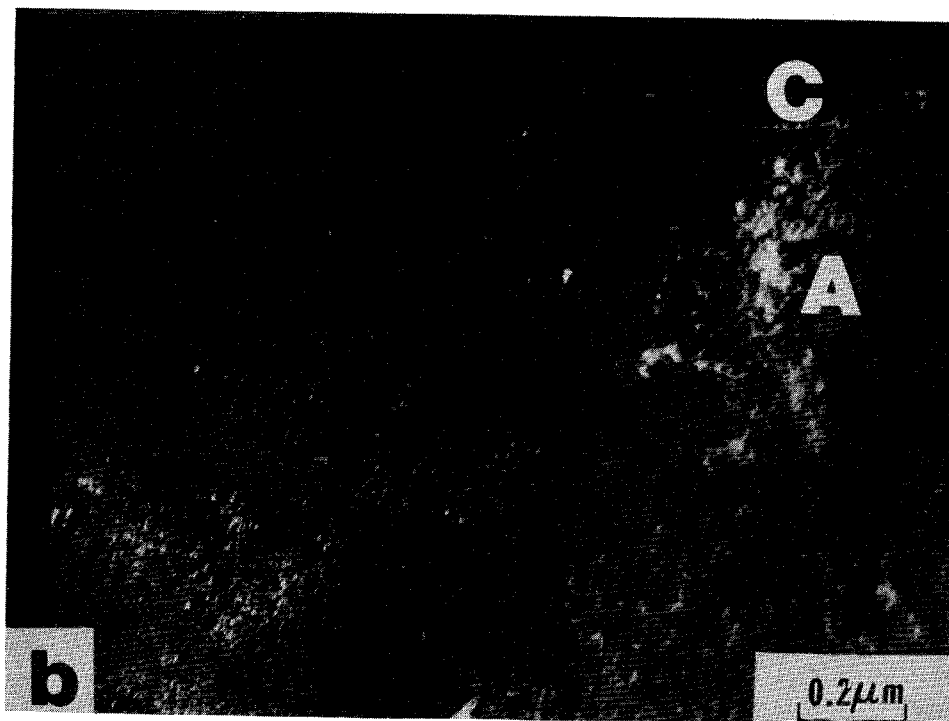
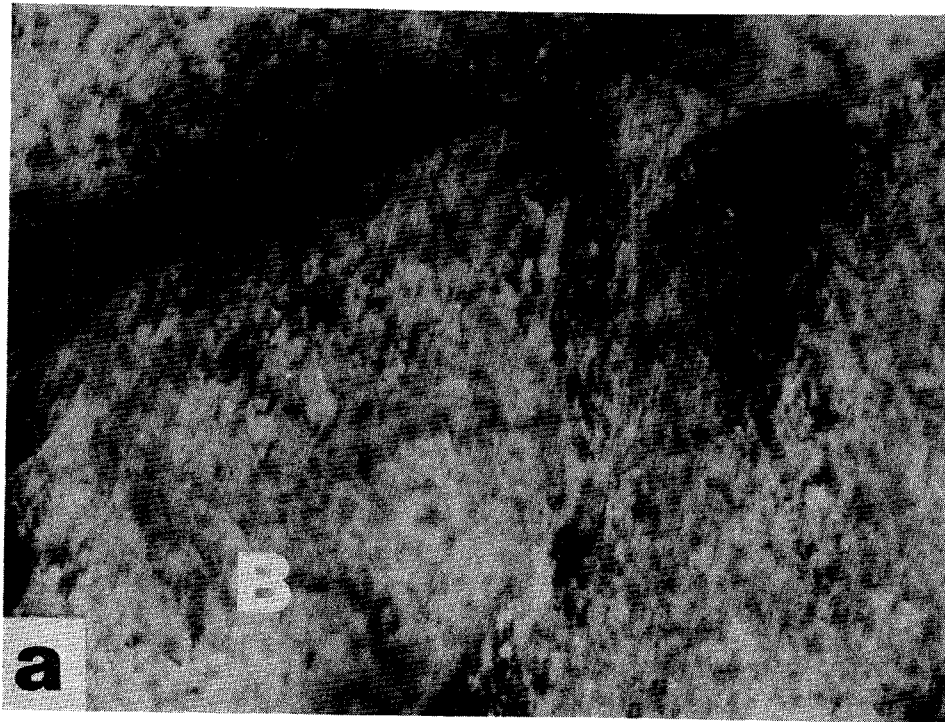
以上示したように、この等温変態条件での変態組織において、転位密度が高く、また特定の方向に配列した転位を有するフェライトと、著しく微細な点列状 VC の析出、 $\gamma$  と  $\gamma$  と転位あるいは粒界における VC 粒子の粗大化が主要特徴である。



4-16 Transmission electron micrographs of the alloy completely transformed at 600°C for 420 sec.



ig. 4-17 Bright and dark field micrographs of the alloy completely transformed at 600°C for 420 sec showing VC on dislocations.



g. 4-18 Bright and dark field micrographs of the alloy completely transformed at 600°C for 420 sec, showing VC on dislocations and at ferritic boundaries as well as in the matrix.

### (3) 650°Cにおける等温変態組織

C曲線1-2温度である650°Cで420秒間等温変態した合金の組織を図4-19に示す。この時間の等温保持で等温変態は完了しており、その組織は710°Cおよび600°Cでの等温変態と異なるものと類似している。それぞれ微細な点列状VCとフェライト亜粒内で定まった方向に配列した転位が多く観察できた。図4-19aはほとんど平行に配列した転位組織を示し、詳細を見るとフェライト中には微細なVCの点列状析出を見出すことができる。この点列状VCは、b図に示す左側のフェライト粒と比べてより明瞭であり、その列間隔はおよそ100Å程度である。この列間隔は710°Cおよび600°Cで420秒間等温変態した組織と異なる、それぞれ150Å(図4-10)、および40Å(図4-16)と比べほぼその中間である。

## 4.4. 考察

1200°Cで30分間オーステナイト化したのを、種々の温度で $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ 等温変態したFe-0.2%C-1%V-1.5%Ni合金中のVC形状を観察した結果、変態温度と異なる多くの場合点列状析出(相界面析出)したVCのみが認められ、第2章で示したような繊維状VCが相界面において析出する過程を見出すことはできなかった。このことはDavenport<sup>(11)</sup>、あるいはHoneycombe<sup>(13,14,21)</sup>がFe-C-V合金において、Fe-C-MoおよびFe-C-Cr合金と比べて点列状炭化物分散が多く観察されると報告していることと一致するものである。しかし本章の結果から、変態組織中に特定の方向に配列した転位、あるいは微細双晶が観察され、これらの欠陥上におけるVCの優先粗大化が実際に観察されるVCの形状に影響を与えることが

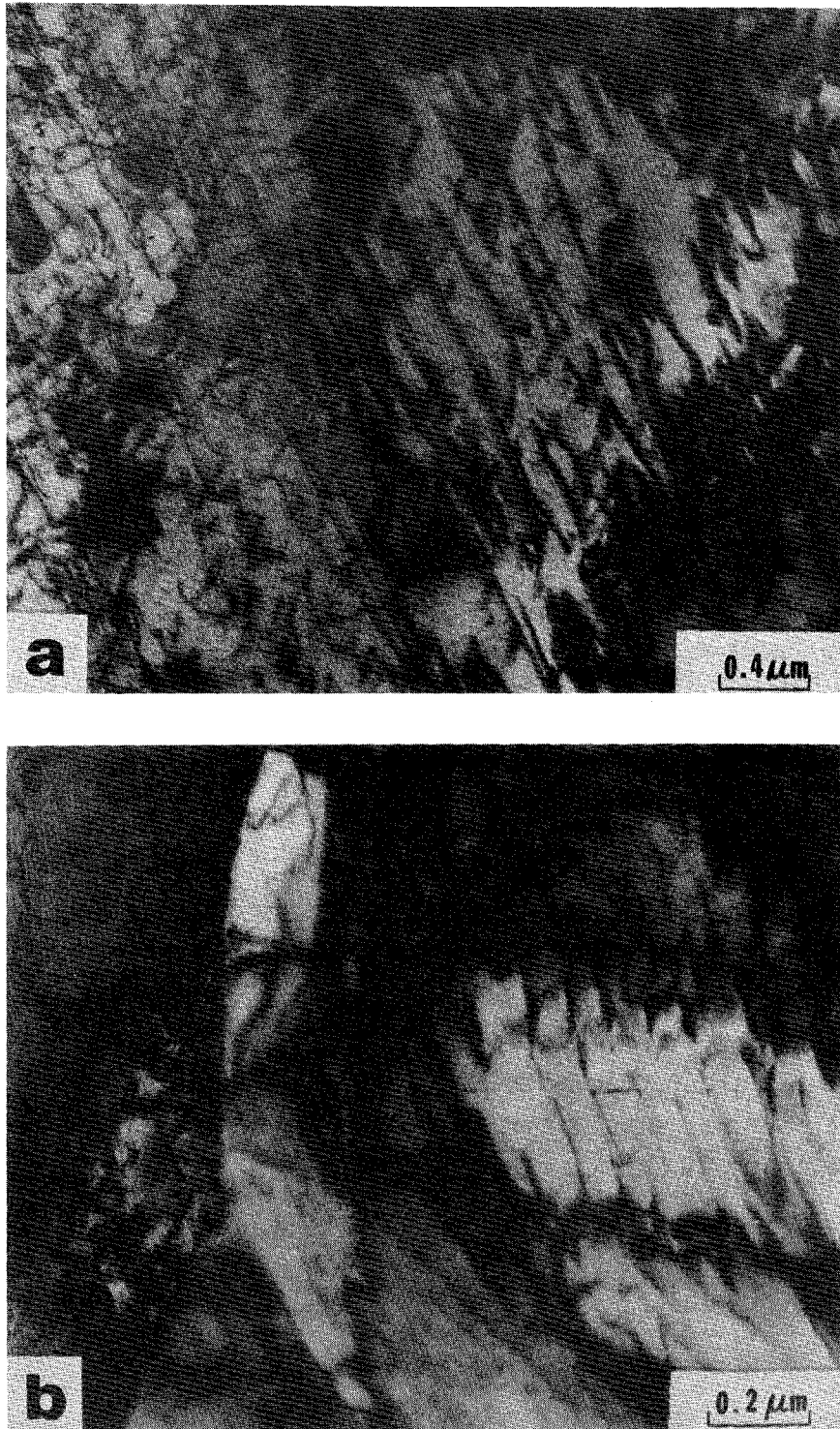


Fig. 4-19 Transmission electron micrographs of the alloy isothermally transformed at 650°C for 420 sec.

認められた。

以下に本章で観察した $\gamma/\alpha$ 界面の形状、VCの分散形態をとり、 $\gamma$ と変態組織中の欠陥について、等温変態温度の差違との関連において考察する。

#### 4.4.1. 各変態温度における等温変態の進行

710°Cおよび600°Cにおける" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "等温変態は、図4-2に示したようにその開始をとり終了時間がほぼ同じである。しかし図4-3に示すようにその中間における変態の進行状況は明らかに異なる。1-2温度より高い710°Cにおいては変態量20%から80%に達するまでが、600°C変態に比べて速い。両温度でともに20%の変態量を示す85秒間等温保持したものの光顕組織(図4-4)を比較すると、変態組織の生成箇所、とりとり成長の様相が異なっている。とりとり図4-4aあるいはbに示す600°Cでの変態組織はほとんどの旧オーステナイト粒界で生成し、とりとりその粒界の両側へ向ってほぼ均等に成長しているのに対し、710°Cでの変態組織(図4-4c, d)はこれより少ないオーステナイト粒界で生成し、特定の粒内へ向って成長している場合が多く見られる。とりとりなるとこれ以後の変態組織の成長過程は600°Cにおいては各オーステナイト粒で均等に進行するのに対し、710°Cでは特定のフェライト粒、とりとり恐らくオーステナイトと非整合で高エネルギーの界面を有するものがオーステナイト粒中で速く成長するものと考えられる。変態量が80%に達すると両温度ともに変態が著しく遅くなるのは、1つのオーステナイト粒中にその粒界で核生成した複数のフェライト粒が成長し、それらが相互に接近すること起因する<sup>(50)</sup>というパーライト変態の成長速度論について説明されている現象と同様であろう。

以上の光顕観察によって得られたオーステナイトからのフェライト析出組織の成長過程に関する知見をまとめると、次のように推測が可能である。

- 1)  $710^{\circ}\text{C}$ 変態においては、オーステナイト粒界を越えた後の成長がしやうし非整合 $\gamma/\alpha$ 界面を有するフェライトが生成し、これらの優先的に粒内に向って成長する。
- 2)  $600^{\circ}\text{C}$ 変態においては、オーステナイトのフェライトに対する過飽和度が高く、ほとんどのオーステナイト粒界においてフェライトが核生成する。通常の炭素鋼では変態温度が低いとき、初析フェライトは未変態オーステナイトと少くとも半整合<sup>(41,42)</sup>であると言われており、本合金においても同様であると考えられる。これらの成長は $710^{\circ}\text{C}$ 変態に比べてこれより遅いことが説明される。

#### 4.4.2. フェライト中のVCの形態

" $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ "変態の際に析出するVCの形態を観察して本章の結果は、第2章の結果から予想される繊維状VCの形成が $\gamma/\alpha$ 界面を有する変態の際に起るものではなく、変態温度による点列状のVC析出が大部分を占めることを明らかにした。Davenport<sup>(11)</sup>と、<sup>(10)</sup>Edmonds<sup>(10)</sup>の結果は、VCはフェライトの $\{100\}$ 面のうちの誰し一つの面と析出し、この結果、電子線の入射方向がこの面と平行であれば点列状に配列してVCが観察されるとしている。入射電子線の方がこれより傾いた場合、この列間隔はより大きく観察されることになり、またその傾きが大きく、特にその面と垂直であれば、均一に分散してVC粒子が観察されるであろう。実際、

710°Cで420秒等温変態した組織(図4-10~13)とみて観察される点列状VCの列間隔は150Å~330Åであり、それは局所的には均一に分散したVC粒子の存在を認めることとできるという本章の結果はこの考え方を支持するものである。変態温度と列間隔の関係は、それによって各変態温度で観察された値の最小のものを比較して求めるのが妥当であると思われる。420秒の等温保持後の列間隔は710°Cで150Å, 650°Cで100Å, 600°Cで40Åであり、等温変態温度の低下とともに著しく減らうことが確認できる。

図4-6に示した710°Cの部分変態組織は、平面的な $\gamma/\alpha$ 界面とそれに平行なVCの点列状析出の例である。この場合、 $\gamma/\alpha$ 界面はフェライトの(100)面と考えられ、この界面が列間隔に相当する分だけ移動したことでVCの析出が起こるというプロセスの繰返しの結果と推定される。これはDavenport<sup>(11)</sup>によって初めて相界面析出が一種の $\gamma/\alpha$ 界面反応であるとされた際と説明されたVCの析出機構を最も良く表わす実例である。図4-7b, 図4-8a,bに示すVCの点列状析出と $\gamma/\alpha$ 界面の方位はこれとは必ずしも一致せず、巨視的 $\gamma/\alpha$ 界面とVC列とは平行ではない。このときの $\gamma/\alpha$ 界面の形状は710°Cでの変態とみて特徴的な鋸歯状を呈している。このような形状の $\gamma/\alpha$ 界面の形成過程は明らかでない。Aaronson<sup>(4)</sup>、そしてHoneycombe<sup>(43)</sup>は炭素鋼あるいはFe-C-Cr合金の初析フェライトの成長について調べた際、整合な $\gamma/\alpha$ 界面を有するフェライトがその界面とみてステップ状の突起(ledge)を形成することと非整合界面を作り、そのステップの横方向への成長の繰返しによって $\gamma/\alpha$ 界面が前方に進む場合があることを示している。そしてCampbell<sup>(47)</sup>は、Fe-C-Cr合金とみえるクロム炭化物の点列状析

出をこのようなフェライトの成長と際して炭化物が ledge 上の非整合界面に析出する結果として説明している。しかし本実験において観察された  $\gamma/\alpha$  界面にみられる鋸歯状のステップは、析出粒子の径と比べて著しく大きく、互列した VC の析出機構と直接関連するとは考えにくい。

600°C 等温変態にみられる本章の結果(図4-14~18)はその部分変態組織において(図4-14, 15), VC の析出が著しく微細であるため  $\gamma/\alpha$  界面の形状との関連と見出すことはできなかった。変態進行中の  $\gamma/\alpha$  界面の形態として、710°C 変態にみられるそれとの差異を述べれば、それは一般に平面、あるいはゆるやかな曲面であって、鋸歯状の不規則な形状をして界面は見出せなかった。このような透過電顕による  $\gamma/\alpha$  界面の観察結果は、4.3.4 項で述べた光顕観察にみられる両変態温度での比較とは異なり、この種の議論においては、それらとどの程度微視的に見らるかについて留意することが必要である。

本章にみられる変態組織中の VC 形状の観察結果から VC の析出機構が変態温度と F<sub>0</sub> とどのように変化するかを明らかにすることはできなかった。しかしながら、" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態に際して繊維状 VC が  $\gamma/\alpha$  界面において形成される状況を見出せることはなく、変態温度の差異とそれとつぐ  $\gamma/\alpha$  界面の形状や性質が VC の析出形態を変えるものではないと考えて良いように思われる。

#### 4.4.3. 等温変態組織中の欠陥と観察される VC の形状

本章の結果により明らかになったことのひとつは、オーステナイトから生成する VC が分散したフェライト組織中に多くの転位

が観察され、それはほぼほぼ特定の方向に配列して存在する  
 ことである。600°C等温変態では710°Cにみける場合より転位密度が  
 高く、また両温度にみける変態組織中にはほぼほぼ微細双晶が形成  
 されることも認められた。710°Cにみける部分変態組織では前述  
 の鋸歯状 $\gamma/\alpha$ 界面が観察されたが、このとき変態組織中の転位はそ  
 のステップ両辺の方位とほぼほぼ一致しているように見える(図4-7b, 4-8  
 a, b)。これらの転位は部分変態した後、水投入時に際、未  
 変態オーステナイトがマルチサイト変態してとまり生成して可能  
 性もあるが、完全変態した組織中にも同様に特定の方向に配列した  
 転位が観察されることから、" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態に際して生成したと  
 結論される。このような転位の形成される原因は明らかでなく、  
 通常の低中炭素鋼および合金鋼の初析フェライト生成時にみえて  
 認められるという報告もないことから、VC析出をともなうフェウ  
 イトの生成時に特有のものであると考えられる。

このような特定の方向に配列した転位密度は均一ではなく、  
 同じフェライト粒内でも局所的に存在することはいずれも認められ  
 る。これは、図4-6にみいて平面的な $\gamma/\alpha$ 界面に対して平行な列  
 状VCが析出している際には、図中Aで示した箇所以外で転位の存  
 在が顕著には認められないのに対し、図4-7b, 8aのようには、VC  
 列が $\gamma/\alpha$ 界面と平行でない場合には多くの転位が認められるという  
 事実から、旧オーステナイトから成長するフェライト組織と未変態  
 オーステナイトとの界面の方位の違いに起因するものと推測される。  
 このような転位の存在は、等温保持時間が長くなればVC粒子の優  
 先粗大化サイトとなることは十分に考えられる。図4-9に示した  
 ように、部分変態組織にみても一見繊維状炭化物のようには観察さ

れらる組織は、図4-11, 12に示して710°Cで420秒間等温変態して組織においては、その上でVCの優先粗大化をともない、VCの形成は繊維状に観察される要因となっている。600°Cでの等温変態では710°Cでの変態に比べ転位密度が高いので、特定の方向に配列した転位と $\gamma/\alpha$ 境界との関連は求めにくいが、やはり85秒の等温保持に比べ420秒保持した場合には、図4-17, 18に示したような転位上での優先粗大化が認められる。

こゝに図4-9, 10及び4-13に示したように、" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態に際して微細双晶の形成が認められ、このことも明視野像によるVCの形成観察では繊維状炭化物の存在と誤認する可能性を与えている。本章においてはこれらの微細双晶上でのVCの粗大化を確認することはできず、<sup>(23)</sup>が、双晶界面での炭化物の粗大化は十分に起る可能性があるとと思われる。Vを含有する炭素鋼の初析フェライト中に微細双晶が存在することはHeikinnen<sup>(44)</sup>あるいはBaker<sup>(45)</sup>によつて報告されているがその理由は明らかでない。

本章の結果は本合金において、" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態に際し繊維状VCが生成する可能性を全く否定できるものではないと考える。しかしHoneycombeとDunlop<sup>(23)</sup>が指摘しているように相界面析出したVCの組織中の転位上で優先粗大化することは明らかであり、長時間の等温保持によつて得られる組織で観察される繊維状VCの形成要因としてこのことが重要であるとして良いと思われる。

相界面析出はDavenport<sup>(4)</sup>によつて $\gamma/\alpha$ 界面に於ける一種の界面反応<sup>(4,5)</sup>であることが初めて明らかとされたより以前に、各野<sup>(4,5)</sup>はFe-C-V合金の等温変態においてフェライト中に析出するVCを転位上での析出と考へたことはこゝに非常に示唆的であつたと考える。

## 4.5. 小 括

1200°Cでオーステナイト化して Fe-0.2% C-1% V-1.5% Ni 合金の等温変態挙動を主として組織観察により調べ、" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態に際して析出する VC の形状と等温変態温度の関係について次のような所見を得た。

- (1) 1200°Cでオーステナイト化して本合金中の C を 3 倍し VC オーステナイト中に完全に固溶するのには 30 分以上、この温度に保持する必要がある。
- (2) " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "等温変態は TTT 曲線図上において 580°C 以上、730°C 以下で C 曲線を示し、1-2 温度は 650°C であり、1-2 温度以上の 710°C、1-2 温度以下の 600°C と異なる等温変態の開始するに終了時間はほぼ等しく、よってこの両温度と 1-2 温度と異なる等温変態組織を観察し VC の形状と比較した。
- (3) 710°C と 600°C での等温変態はともに約 30 秒の等温保持によって開始し、360 秒後に終了するが、その間変態量の時間変化は同一ではない。600°C 変態においては変態量が 80% 程度に達するまではほぼ均一に進行するのに対し、700°C においてはこれより明らかに速い。
- (4) 20% 部分変態した組織の顕微鏡観察の結果、" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態は 600°C とおいてはほぼすべての旧オーステナイト粒界から均等に進行しているのに対し、710°C では特定の旧オーステナイト粒界から優先的に進行していることが認められた。
- (5) 変態組織中の VC の形態は、変態温度による点列状の、いわゆる相界面析出であり、" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態に際して  $\gamma/\alpha$  界面

での繊維状 VC の形成を見出さうことはなかった。

- (6) 等温変態組織のフェライト母相中には多くの転位としばしば微細双晶が観察された。フェライト中の転位密度は変態温度の低下とともに高くなるが、いずれの変態温度においても特定の方向に配列した転位が多く認められた。
- (7) 710°C の等温変態では銼齒状の  $\delta/\alpha$  界面がしばしば見出されたが、このときフェライト組織中に存在する転位の配列はそのステップの両辺の方位に対応していることが多い。
- (8) 点列状 VC の列間隔はその生成直後ではフェライト母相中の転位には影響を受けないが、変態温度の低下とともに狭くなる。710°C, 650°C, および 600°C で 420 秒の等温保持後、それらは 150 Å, 100 Å, および 40 Å である。
- (9) 点列状 VC はフェライト母相中の転位上で優先粗大化することから明らかとなった。このとき、フェライト中の転位配列が特定の方向に揃っていることが多く、等温保持時間が長くなるとともに VC が繊維状として観察される可能性が高い。

## 第5章

Fe-C-V合金のオーステナイトの等温変態において析出するVCの形状に関する考察

## 5. 1. 緒 言

第3章まで、オーステナイトの等温変態によって生じるフェライトおよびVCの混合組織において、VCの析出が合金の衝撃靱性に著しい影響を及ぼすこと、透過電子顕微鏡観察により繊維状のVCが観察される等温変態組織が著しく低い吸収エネルギーを示すことを明らかにした。オーステナイト中に固溶するCおよびV量が、0.1% C 及び 0.5% V、あるいはそれ以下である場合にはC曲線の1-2温度以上で " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態させると合金の組織はフェライト中に粒状VCのみが分散し吸収エネルギー値も高いが、それ以外のオーステナイト組成および等温変態温度では繊維状VCの存在が認められた。第3章までのこのような結果は、等温変態時間と1時間とし、合金組成、オーステナイト化条件、および変態温度と変態組織およびその強靱性との関係を調べて得たものである。しかし一方、第4章で Fe-0.2% C-1% V-1.5% Ni 合金の等温変態におけるVCの析出過程を調べた結果、変態C曲線上で変態を終了するのと等しい時間が400秒程度である1-2温度と対称な2つの変態温度において、VCが取り得る形態はそのいずれの場合にも互列状の粒子析出であって、変態温度を低くすることはその列をより粒間隔を減らすことであることが認められた。またこのとき、 $\gamma/\alpha$  界面において生成する転位等の格子欠陥は、しばしば相互に平行に配列していることも同時に認められ、これらの欠陥上での粒子の粗大化が結果としてその後の組織観察において繊維状の析出形態と与える可能性を示唆した。第4章のこのような結果は、Fe-C-V合金あるいはFe-C-Nb合金における $\gamma/\alpha$  変態において、その界面で析出するVCあるいはNbCが繊維状形態を取り

くいという従来の報告とみける一般的傾向と一致するものではあるが、しかし一方第3章までと透過電顕観察によって確認されている繊維状VCの存在、とりわけFe-C-Cr, Fe-C-Mo系合金で多く報告されている繊維状の特殊炭化物をすべて文脈上での優先粗大化等の二次的要因に基づくものと結論するとは疑問に思われる。

本章ではまず前章までと観察されたVCの形状を分類、整理することを先行し、次いで従来提唱されている特殊炭化物の析出機構によってそれらを説明し得るかどうかを検討する。次に過冷オーステナイトからフェライトが生成する場合の $\gamma/\alpha$ 界面の性質と変態温度の関連、とりわけそれら及び合金元素の影響に対する炭素鋼、とりわけ合金鋼とみける従来の報告と、Fe-C-V合金の" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "等温変態とみける観察された $\gamma/\alpha$ 界面の性質と変態温度の関連と比較した。さらにはパーライト変態とみける" $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$ "変態とみけるセメントタイトの形状と等温変態温度の関連についての従来の報告と比較して、セメントタイトと特殊炭化物の差異をもとづいてフェライト中の炭化物の形状の違いを検討し、Fe-C-V合金とみける観察されたVCの形状を決める支配因子を見い出すことを試みた。最後に、特殊炭化物形成傾向の強弱、とりわけ合金組成、等温変態条件の3つの要素によって、特殊炭化物形成元素と含有するFe-C-X合金とみけるオーステナイトの等温変態で得られる特殊炭化物の形状を制御するための指針を提案した。

## 5.2 Fe-C-V合金とみけるオーステナイトの等温変態と際し析出するVC形状の分類

特殊炭化物形成元素と含有する種々のFe-C-X系合金の等

温変態とみいて観察されるフェライト中の炭化物の形は、従来の粒状 (particle) と繊維状 (fibrous) の2つに分類されてきた<sup>(11, 13, 14)</sup>。ともに変態中の  $\gamma/\alpha$  界面で析出する一種の界面反応であるといわれているが、しばしば点列状に観察される炭化物の粒状分散を指して相界面析出 (Interphase Precipitation) という名で呼ばれる<sup>(11)</sup>。しかし前章までの Fe-C-V 合金とみいる観察例では、これらの2つの形状のうち特に繊維状形態はさらに細かく分類することは可能であり、また必要であると思われる。なぜなら第4章の結果が示すようにある種の繊維状 VC は  $\gamma/\alpha$  界面とみいて変態時に生成したものでなく、転位等の格子欠陥上で粒状 VC が優先粗大化した結果みられるものである可能性が強い。したがって本章での考察とみいてはまず粒状析出と繊維状析出を以下のように便宜的に定義し、次いでこれらとみいての観察例を分類、整理することとする。

- (1) 粒状炭化物: 「相界面析出」と名付けられ、しばしば点列状に観察される VC。
- (2) 繊維状炭化物: 透過電子顕微鏡観察とみいて、上記粒状炭化物以外の形態の総称。その成因が第4章で述べたように欠陥上での粒状炭化物の優先粗大化等、二次的要因によることと推測される場合もこれと含む。

### 5.2.1. 粒状 VC の観察例

相界面析出の典型的な例が図5-1に示されるものである (第4章図4-6を再録)。Davenport<sup>(11)</sup> はこのまう点列状に配列した粒子分散をフェライトの  $\gamma/\alpha$  界面と最も平行な (100) 面と炭化物が均一析出した結果としていす。実際、第4章で観察された点列

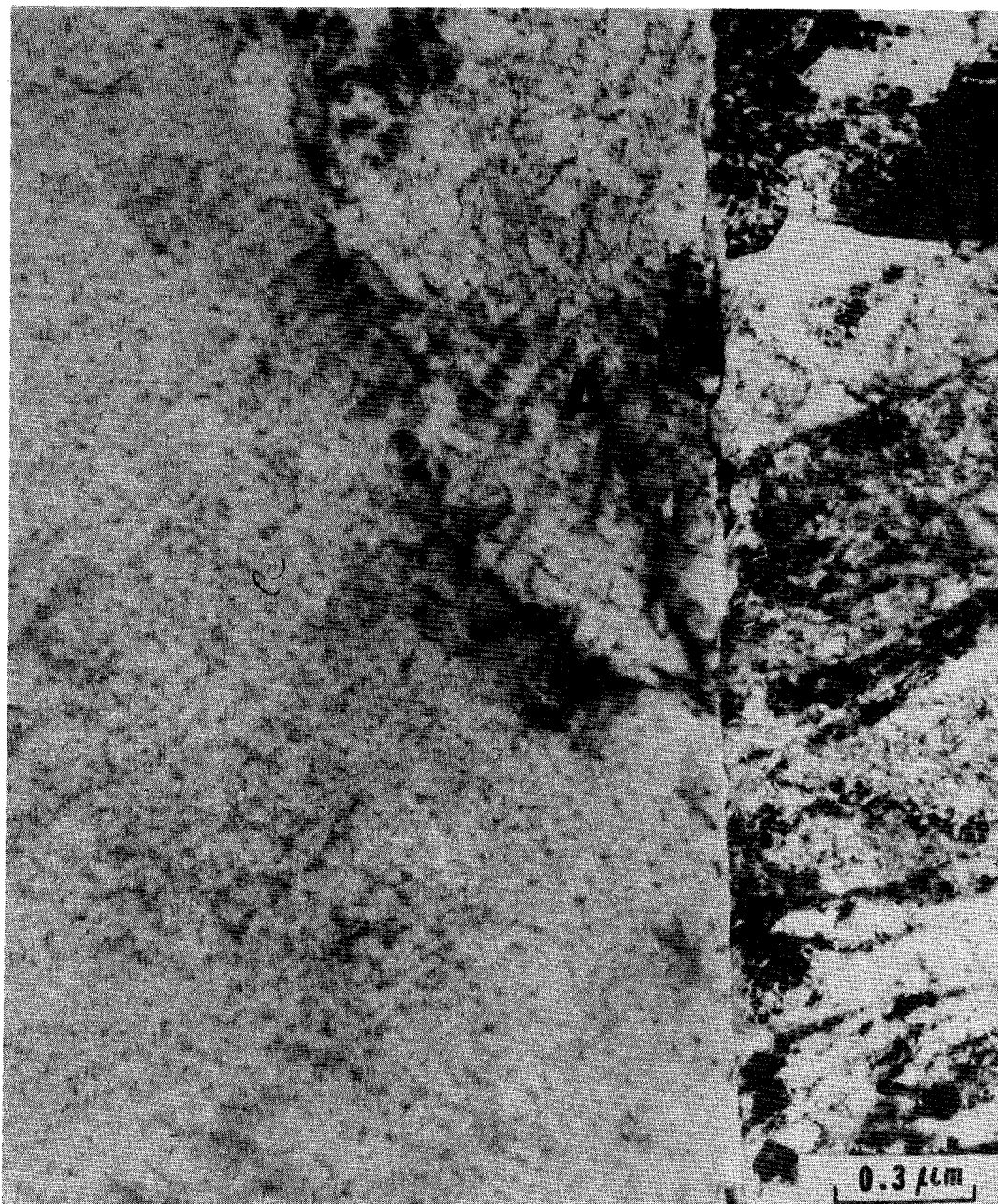


Fig. 5-1 A typical interphase precipitation in partially transformed Fe-0.2%C-1%V-1.5%Ni alloy. Austenitized at 1200°C for 30 min and isothermally transformed at 710°C for 85 sec.

れに配列したVCの観察例についても、VC粒子の列が $\gamma/\alpha$ 界面とある角度をなしている場合(第4章図4.7および4.8), その角度は $45^\circ$ よりも十分に小さく、 $\gamma/\alpha$ 界面に最も平行に近い(100)面で析出が起こり、他のドリアントでは析出しないうこの説を支持するものと考えられる。

このような状況を模式的に表わすと図5.2のようになる。方向(I)から見ると粒子の均一分散が、方向(II)からは点列状に配列した粒子が観察されることになる。これ以外の方向から見ると、方向(II)から見られるほど粒子の配列はランダムを増し、また各列は中を持つようになり、よって列同士の間隔も不明瞭になるであろう。電顕観察のためには得られた薄膜の方位の任意性を考えるとこのような状況は、より頻繁に遭遇するのが当然であり、前章までの組織観察についても明瞭な点列状配列が観察された例は多くはない。

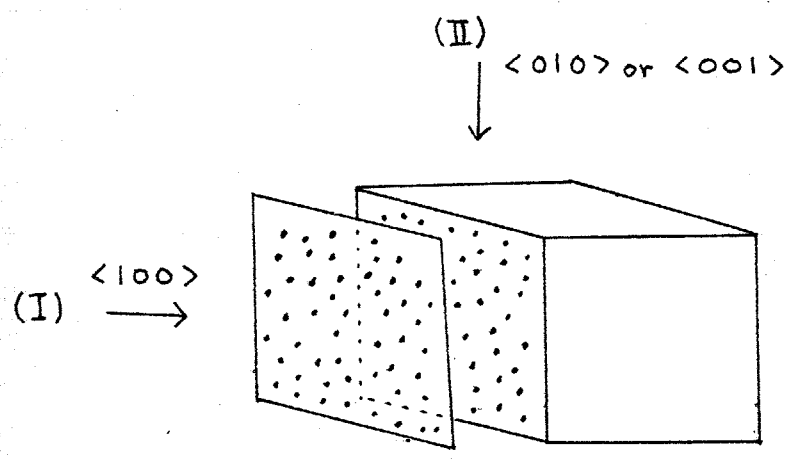


Fig. 5-2  
A schematic representation of interphase precipitation.

方向(II)に近い方向から観察する状況において留意すべき点は、薄膜による電顕像が膜厚を通した投影であり、よってVC粒子の分散が局所的に密に観察され、析出粒子が小さく、顕微鏡の分解能(理論分解能ではなく、諸種の観察条件を含めた Image Quality)によっては個々の粒子を分離できない可能性がある点である。このよう

析出状況は析出粒子の密度が高い場合、あるいは等温保持時間の増大とともに粒子間の凝集と析出の不均一化が起る場合には顕著となると思われ、合金内のVCの分散状態と組織写真との対応には十分注意が必要である。

### 5.2.2. 繊維状炭化物の観察例

先に述べたようにFe-C-V合金とみして観察される繊維状炭化物は通常言われるところの連続繊維を指すとは限らず種々の形態をとる。いずれの形態も粒状炭化物形態とは二者択一ではなく、少なくとも繊維状形態が観察されるときにはその周辺部、あるいは繊維間に粒状炭化物が存在することは前述した。繊維状炭化物の観察例を分類すると4種に大別できる。これらの代表例は合金組成、等温変態条件とともに図5.3~5.6を示し、それぞれの繊維状形態の模式図を図5.7を示す。

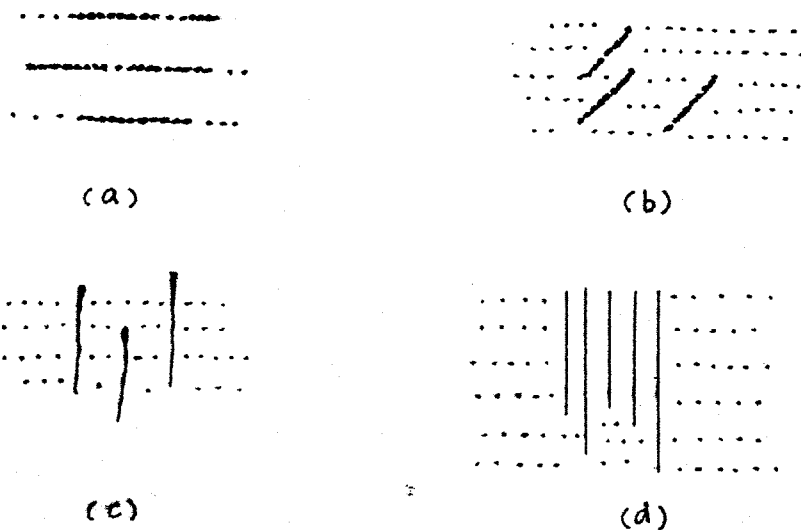


Fig. 5-7 Classification of observed VC morphologies—a schematic-

図5.3より図5.7aは、列状炭化物の各列において粒子間隔が狭いことに対応すると考えるのが妥当である。この場合、織

状に見える炭化物は明らか粒子が連続して観察されるものである。前述べたようにこのことは必ずしも個々の列における粒子間隔が狭いことを示すとは言えず、確率的にも析出粒子の体積率の高い状況で起るとして良いと思われる。図5.4よりむしろ図5.7bは粒子列とはかなり高角度を有する短繊維状形態である。このとき短繊維はやはり数個以上の粒子から成っており、これは第4章で述べたように" $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態"ともない $\gamma/\alpha$ 界面で生成したと思われる転位上での優先粗大化に起因するものと考えるのが妥当と思われる。" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態に際して生じるこのような転位はしばしば平行に配列しているのを観察され、それら転位群自体があとかも繊維状の析出物のように見えることはすでに述べた。以上の二つの繊維状形態については、高分解能電子顕微鏡を用いた暗視野法による $\gamma$ に試料傾斜を用いた詳細な実験によりその本質を明らかにする必要がある、今後の課題であると考えらる。

図5.5(図5.7c)よりむしろ図5.6(図5.7d)に見える繊維状VCは明らか連続繊維であり、またそれは近傍の粒状炭化物の列に対してほぼ直角であることが特徴である。このような炭化物形態は $Fe-C-Mo$ <sup>(8)</sup>、 $Fe-C-Cr$ <sup>(9)</sup>三元合金で多く観察される繊維状炭化物における特徴と類似したものであり、 $Fe-C-V$ 三元合金においてもBarbackiらおよびEdmonds<sup>(10)</sup>によって報告されているものである。これらの繊維状炭化物は共存する粒状炭化物の列方位との関係から(100)面に垂直なものと考える<sup>(12)</sup>、その生成、成長過程は粒状のものとは比べて本質的に異なるものと考えて良いであろう。とくに図5.6(図5.7d)における繊維は極めて直線的であり、 $\gamma/\alpha$ 界面反応による炭化物の析出形態としても稀な例として興

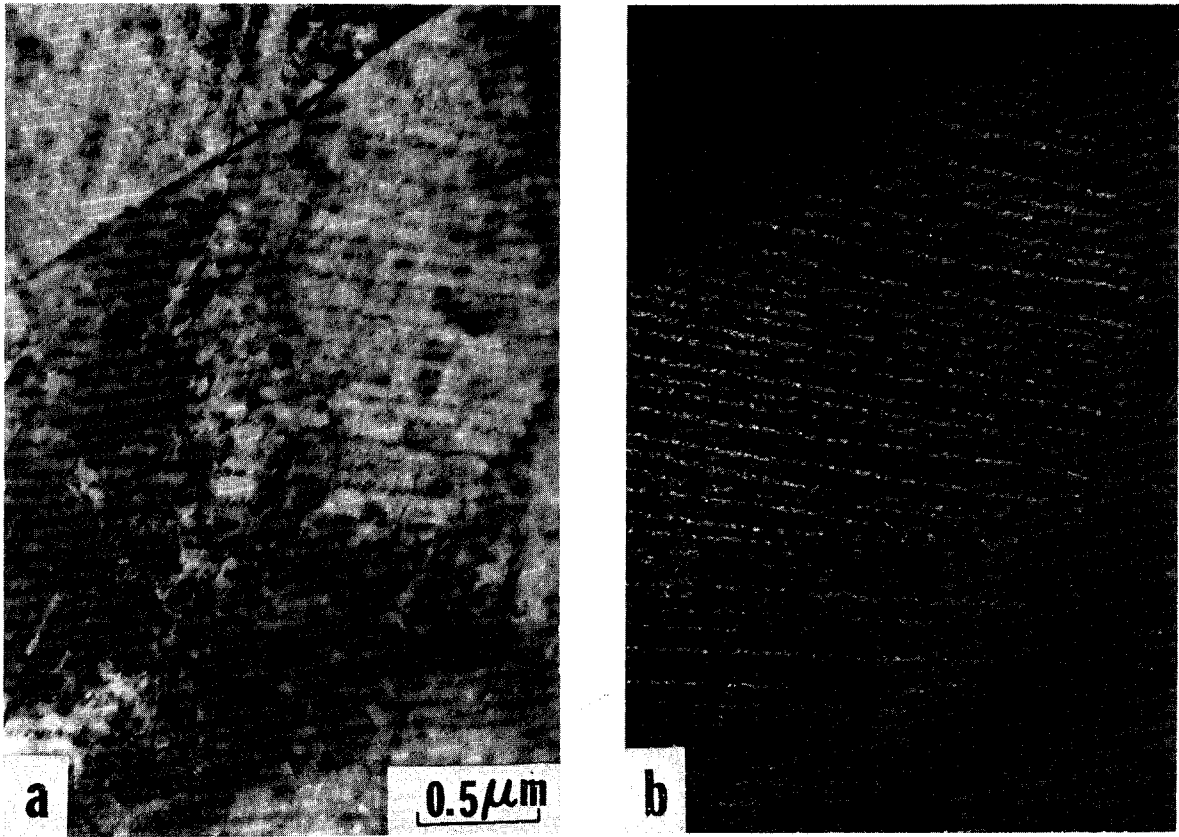


Fig. 5-3 VC morphology in ferrite in Fe-0.2%C-1%V-1.5%Ni alloy isothermally transformed at 650°C for 1 hour. Austenitization at 1200°C for 1 hour.

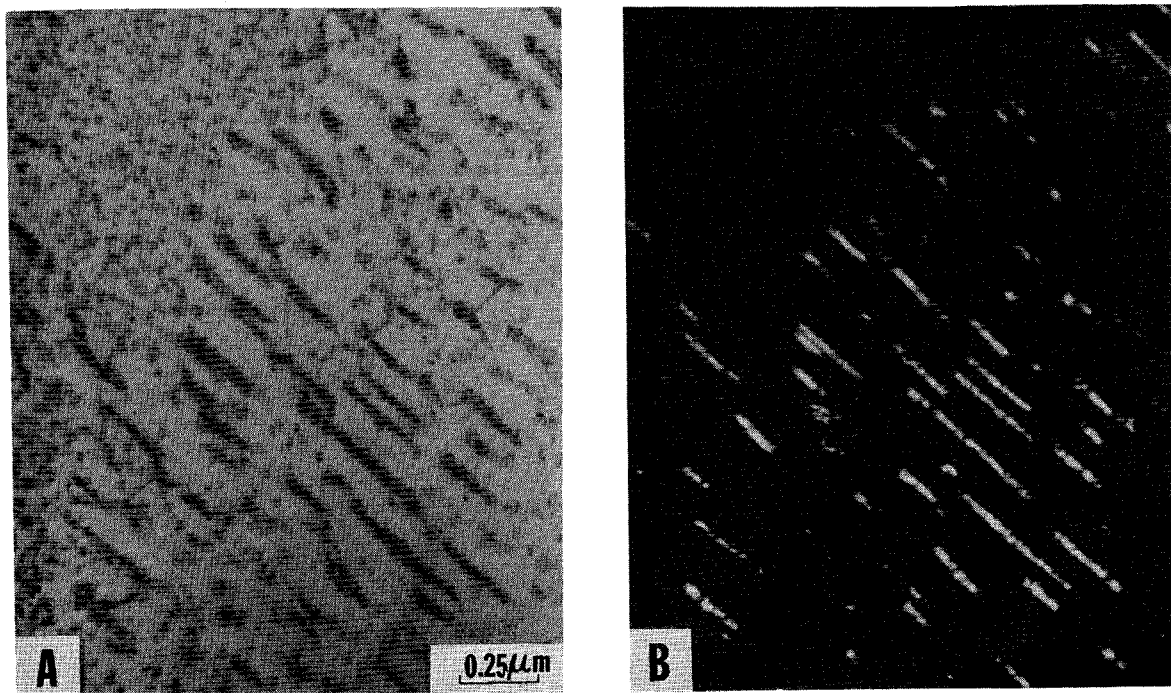


Fig.5-4 VC morphology in ferrite in Fe-0.2%C-1%V alloy isothermally transformed at 650°C for 1 hour. Austenitization at 1200°C for 1 hour.

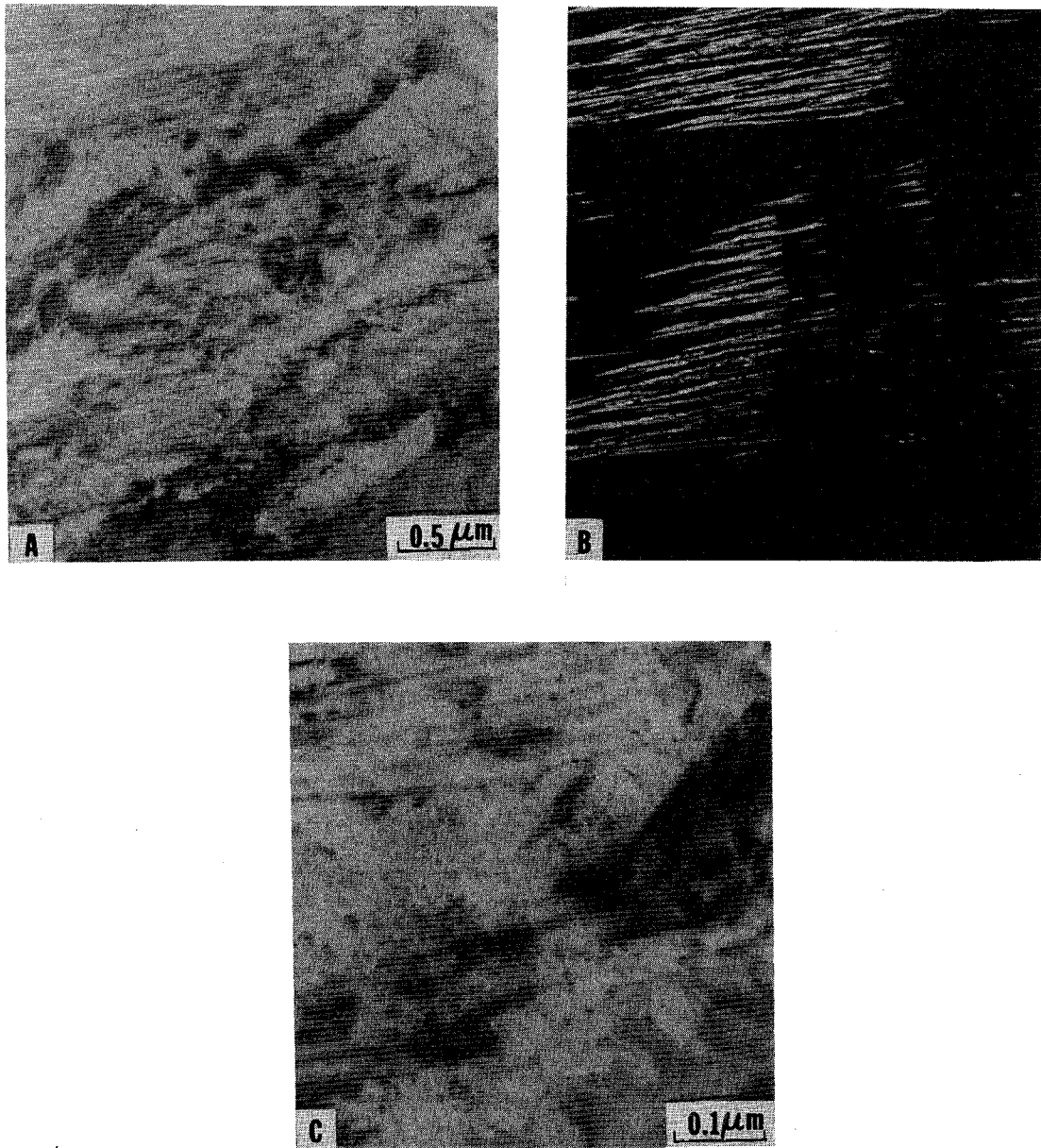


Fig. 5-5 VC morphology in ferrite in Fe-0.2%C-1%V-3%Ni alloy isothermally transformed at 625°C, below the nose of the C-curve, for 1 hour. Austenitization at 1200°C for 1 hour.



Fig.5-6 VC morphology in ferrite in Fe-0.2%C-1%V-1.5%Ni alloy isothermally transformed at 625°C, below the nose of the C-curve, for 1 hour.

味深い。

以上述べたように、繊維状炭化物として認められる種々の形  
 状のうち図5.5および図5.6(図5.7cおよびd)にみられる繊維状形  
 態のみが $\gamma/\alpha$ 界面反応において粒状炭化物と本来区別されるべきも  
 のである。しかし第4章でFe-0.2%C-1%V-1.5%Ni合金の等温変  
 態過程にみられるVCの析出形状を観察した結果ではこれらの繊維状  
 形態の形成は認められる。図5.5, 図5.6はともに1200°C  
 で1時間のオーステナイト化後、等温変態する温度で1時間保持し  
 た合金の組織である。これに対し第4章で組織観察を行った合金  
 は1200°Cで30分オーステナイト化後、等温変態温度で最大7  
 分間保持したものである。オーステナイト化時間の差異は旧オ  
 ステナイト粒径に差異を与え、第4章4.3.1で述べたように保持時  
 間1時間で200 $\mu\text{m}$ であるのに対し、保持時間30分では120 $\mu\text{m}$ で  
 あって、こうして同項で考察しようとして1200°C30分保持では若  
 干の未固溶VCがオーステナイト中に残存すると思われる。こ  
 ろに第4章の組織観察に用いた試料は約2.5mm厚の薄板であるの  
 に対し、図5.5あるいは5.6を得た試片はシャルピ-試験片の切削加  
 工前の大きさであることも実験上の相違点として挙げることはでき  
 る。このような差異が変態組織中のVCの形状にどのような影響  
 を与えるかは明白ではないが、むしろせよFe-C-V合金において  
 も $\gamma/\alpha$ 界面においてFe-C-MoあるいはFe-C-Cr合金にみられるのと同  
 様の繊維状炭化物が形成される条件が存在することは否定できず、  
 また図5.5, 図5.6はともにFe-0.2%C-1%V合金のC曲  
 線1-2温度以下での等温変態組織であることは重要である。

### 5.3. 炭化物析出と $\gamma/\alpha$ 界面の性質との関連

" $\gamma \rightarrow \alpha +$  特殊炭化物" 変態におきる炭化物析出は変態進行中に $\gamma/\alpha$ 界面で起こる一種の界面反応析出であり<sup>(11)</sup> 鉄鋼の共析変態であるパーライト変態と類似したものと考えられる。この場合析出する特殊炭化物の形状を決める機構として提唱されているのは、Fe-C-Cr合金におきる $\gamma$ ロム炭化物析出に関する Honeycombe<sup>(7,46)</sup>のものか唯一のものと言えて良い。それによると $\gamma/\alpha$ 界面で析出する $\gamma$ ロム炭化物の形状は $\gamma/\alpha$ 界面の整合性と移動度との関連で決まる。Fe-0.2% C - 5~10% Cr合金におきる透過電顕、さらには光学顕微鏡観察から得られた結果を要約すると次のようである。

- (1) 炭化物析出は非整合系、高エネルギー $\gamma/\alpha$ 界面に起こり、このとき炭化物の形状は概ね繊維状である。
- (2) このとき繊維状炭化物は $\gamma/\alpha$ 界面に対しほぼ直角に成長し、これは非整合界面を通る $\gamma$ ロムの拡散で律速される。
- (3) 整合(あるいは半整合)系 $\gamma/\alpha$ 界面の移動度は低く、このためこれらは非整合界面を有するステップ(ledge)を形成する。これは $\gamma$ 界面と垂直方向への成長(lateral movement)をともなって成長する(図5.8)
- (4) 粒状炭化物はこのように ledge において析出し、よって列状の形態をとる。このとき列間隔は ledge の中に相当する。

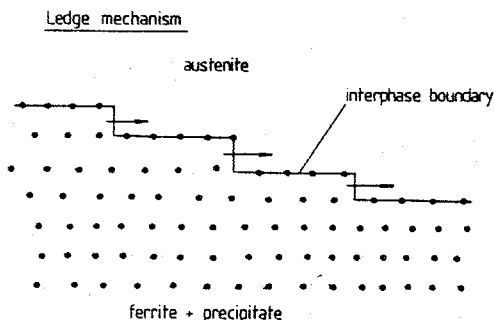


Fig. 5-8 Ledge mechanism in the growth of ferrite associated with interphase precipitation.<sup>(7,47)</sup>

(47)  
 これに付く加えると、最近 Richs は、Fe-Cu 合金のオーステナイトの等温変態により相界面析出が起こり、 $\gamma/\alpha$  界面で Cu 粒子が析出する際に、非整合  $\gamma/\alpha$  界面にある Cu 粒子間でフェライトが張り出る (bow out) ことによる成長を考へ提唱している。その模式図を図 5.9 に示す。

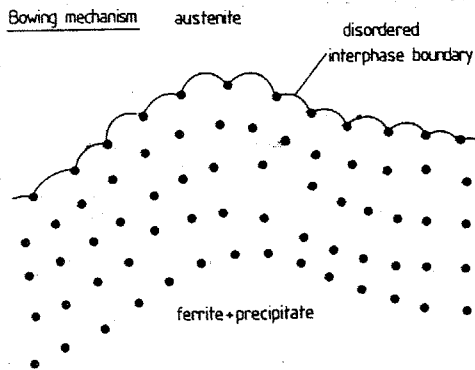


Fig. 5-9 Bowing mechanism in the growth of ferrite associated with interphase precipitation. (47)

さて上記のような炭化物の析出機構は本研究における VC の形状にも適用できるであろうか。第 4 章までの " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態ともない析出する VC の形状と等温変態温度との関連についての結果から次の 2 つの点がこの機構に対して疑問となる。

(1) 第 3 章の結果では、変態 C 曲線の 1-2 以上の温度において粒状析出が優勢なため、それより低い温度では繊維状析出が多く起こる。Fe-C-Cr 合金に対する析出機構の説明によれば、この結果は変態温度の低いほど非整合な  $\gamma/\alpha$  界面を有するフェライトが成長することによる。一般に過冷オーステナイトから析出するフェライトの  $\gamma/\alpha$  界面は変態温度の低いほど整合性が増ると述べている。


(2) 点列状の VC が整合な  $\gamma/\alpha$  界面が成長するための ledge の形成ともない析出するとすると、図 5.1 のような列状炭化物はほぼ平行で非常に平面的な  $\gamma/\alpha$  界面に垂直な方向への均一な成

長は考える必要ない。また第4章図4.7および4.8に示したように、 $\gamma/\alpha$ 界面上に鋳垂れスチーフが観察されるが、このスチーフの大きさはこの界面のフェライト側に存在する析出VCの列間隔に対して小さくとも数倍は大きい。

このような疑問点について考察するにため、等温変態温度によってオーステナイトから生成するフェライトの形状、 $\gamma/\alpha$ 界面の形態をより正確に整合性が一般にどのように変化するかと次に考えて見る。

Aaronsonは炭素鋼をより多くの合金鋼に及ぼすオーステナイトの $A_3$ 点以下の等温変態によって析出する初析フェライトの形状を観察し、変態温度の高い方から順に表5.1に示すように分類した。<sup>(46)</sup>

Table 5.1 Morphology of proeutectoid ferrite growing from the austenite boundaries.

Transformation temperature	Transformation product	Initial Morphology
$A_3$  $M_s$	Equiaxed ferrite	Grain boundary alltrimorph
	Widmstätten ferrite	Side plate
	Bainitic ferrite	Dislocated lath

未変態オーステナイトと生成したフェライトの結晶学的関係は一般にKurdjumov-Sachs (K-S) 関係が成り立つとされている。<sup>(48)</sup>しかし、 $A_3$ 点近傍の高い変態温度ではK-S関係を持たない非整合 $\gamma/\alpha$ 界面が生成することが多く、このような界面の移動度が高いためオーステナイト粒界の成長と都合の良い側と優先的に成長が起こ

この場合が多い。このようなフェライトの成長を粒界アロトリアモルフ (Allotriomorph) と呼ぶ。<sup>(41,49)</sup> Hillert<sup>(50)</sup> とすれば、これより低い温度で生成するウイドマンステッパン型のフェライトにみけるサイドプレートは未変態オーステナイトと少なくとも半整合であり、また Liu<sup>(51)</sup> とすればこの二相の方位関係は K-S 関係と  $4^\circ \sim 20^\circ$  程度のおおである。この等温変態温度が下がり Bainitic フェライトになると  $\gamma/\alpha$  界面はほぼ完全に K-S 関係を満たし、よって整合であるとしている。<sup>(48,50)</sup> 変態初期の  $\gamma/\alpha$  界面の形状は非整合界面にみえては曲線的であり、整合界面は直線的であるとしているが、これはどの程度の微視的観察によるかに依存すると考えられ、後者の光顕観察にみける一般的傾向として解釈すべきであろう。

Edmonds と Honeycombe は Photo-emission microscopy により、Fe-0.2% C-12% Cr 合金のオーステナイト粒界から成長するフェライトと未変態オーステナイト界面を観察している。<sup>(43)</sup> これによると非整合界面を有すると思われる曲線的な  $\gamma/\alpha$  界面を持つフェライトがその界面形状を保つて成長することに対し、直線的な界面を有するフェライトにみける  $\gamma/\alpha$  界面には ledge が存在することはいはば認められ、このような ledge の形成、成長、消滅の繰り返してフェライト粒が成長することを示した。しかしこのとき観察された  $\gamma/\alpha$  界面上の ledge は約 2000 倍の倍率でも十分認識できるものであり、相界面析出にみける炭化物の大きさとは対応しない。

このように炭素鋼あるいはいくつかの合金鋼にみけるオーステナイトの等温変態で生じる初析フェライトの形状、 $\gamma/\alpha$  界面の性質に関する従来の報告からは、変態温度と整合性、フェライトの成長機構と炭化物析出 site の問題などについて Fe-C-V 合金にみける炭

化物の形成を支配する因子を見い出すことはできない。

炭素鋼における初析フェライトの生成速度に対する合金元素の個別の影響は最近 Aaronson のグループにより系統的に調べられている。<sup>(52~55)</sup> 彼らによつて Al, Si, Co 等  $\gamma$  相と  $\alpha$  相間と分配 (partition) しない元素や, Mn, Cr 等とその分配をともなう元素を添加した場合の Fe-C-X 合金における初析フェライトの成長速度について主として光顕観察によるデータが集積された。プロトリーオモルフと呼ばれる非整合界面の成長速度については 0.4% C を含有する系で Si, Ni を添加した場合, 炭化物 (この場合セメントライト) の界面で形成するほどにより著しく大きくなること, Cr, Mn を添加した場合とは逆に著しく遅くなることはいわゆる solute drag 効果によるものであるかと推測されている。<sup>(52)</sup> 彼らは第3元素 X と炭素との親和力の強弱によつて変わる  $\gamma/\alpha$  界面近傍での炭素活量変化と甚かく濃度勾配と,  $\gamma \rightarrow \alpha$  変態速度, さらには  $\gamma/\alpha$  界面の移動度と重要な関連を持つことを示唆しており, このことは特殊炭化物形成元素を X とする系では大きな役割を果たすと考えられる興味深い。

Abe<sup>(56)</sup>, Shiflet<sup>(57)</sup>, また Obara<sup>(58)</sup> は最近 V を添加した系合金 (Fe-0.12% C-0.11% V) においてプロトリーオモルフの形成が通常の炭素鋼に比べ特異となり, 厚さ方向の成長より長さ方向である旧オーステナイト粒界に沿って成長が顕著と見られることを報告しており, これを  $\gamma/\alpha$  界面における VC 析出による効果であると述べている。このように過冷オーステナイトからの初析フェライトの成長という基本的な相変態においても合金元素の影響, 特に特殊炭化物元素を添加した場合の挙動における特異な傾向は十分に理解されておらず, 興味深い今後の問題であろう。

5.4.  $\text{P}^\circ$ -ライト変態とよがるセメントタイトの形ね

鉄鋼材料とよがる代表的相変態のひとつである $\text{P}^\circ$ -ライト変態は " $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ " 反応であり、変態界面とよいてセメントタイトをフェライトが相互に核発生し、成長するものである。この時析出するセメントタイトの形ねは一般にラメラ-状として知られており、変態温度の低下とともにその層間隔が減少するとこられている。しかし $\text{P}^\circ$ -ライト変態とよいても、炭素濃度および等温変態温度によつては一般的に知られているものと異なるセメントタイト形ねが観察されている。<sup>(59~62)</sup> これは短繊維あるいは粒状形であり、"Abnormal Pearlite", "Semi-pearlite", "Divorced Pearlite" あるいは "Degenerate Pearlite" などと呼称されている。層ね、あるいはラメラ-状のもの、これと異なるもののどちらが "abnormal" 形態かの議論は別として、 $\text{P}^\circ$ -ライト変態とよがるこのようなセメントタイトの形ね変化が起こり得るという事実は $\text{Fe-C-V}$ 合金とよがる類似の界面反応によつて析出する $\text{VC}$ の形ね変化を考へる上で興味深い。

炭素鋼の $\text{P}^\circ$ -ライト変態とよがるセメントタイトの形ねと炭素量、および等温変態温度を変えて系統的に調べた報告は Ohmori とよがるものがある。<sup>(62)</sup> この等温変態組織図を図5.10に示す。この図に示すように、亜共析鋼とよがる "Degenerate Pearlite" の生成温度域は低炭素側ほど広くあり、ラメラ- $\text{P}^\circ$ -ライトより低温で、かつベイナイト変態温度域より高温で存在する。層ね $\text{P}^\circ$ -ライトの成長とは Sidewise Growth,<sup>(63,64)</sup> Edgewise Growth,<sup>(65~67)</sup> あるいは Branching Mechanism<sup>(50)</sup> 等種々の機構が複雑に関与していると考えられている。<sup>(64,68)</sup> Hillert はフェライトとセメントタイトが交互に生成し、成長して規則正しい層ね $\text{P}^\circ$ -ライトが成長する条件として定性的に両相

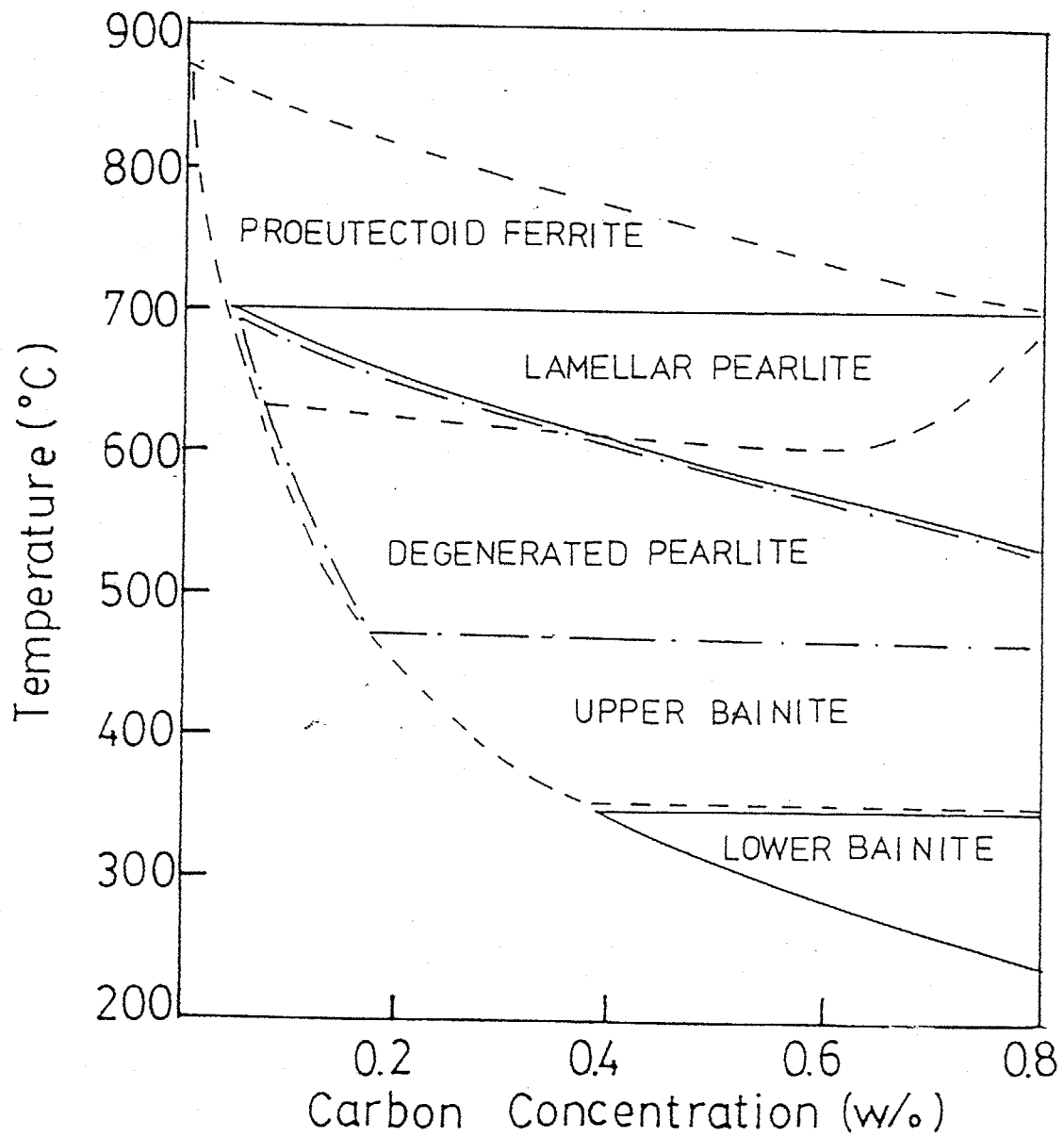


Fig. 5.10. Isothermal tranformation product map in proeutectoid carbon steels.(62)

の協調成長 (cooperative growth) を必要条件とし<sup>(50)</sup>。その説によれば、両相の成長における "協調 (cooperation)" はフェライトおよびセメンタイトの核生成と同時に達成されるものではなく、むしろ両相は互いにその成長を "競いあい (competing)"、その後徐々に協調が成立していくとしており、その協調度 (degree of cooperation) が高いほど、層状組織は規則的に育つとしている。またこのように協調がくみ出さず、むしろ "Degenerate Pearlite" が生成する要因として次の2つの条件を考へる。

- (1) 両相が協調成長して層状パーライトを作るより、フェライトあるいはセメンタイトが単独成長してウイドマンストップテンプレート状となる方が有利である場合。
- (2) フェライトあるいはセメンタイトと未変態オーステナイトの界面のいずれか一方が高い整合性を有し、しるがって他の低い整合性を有する高エネルギー界面でいずれかの相の成長が優先的に起る場合。

(1) の条件は、亜変析鋼においては上部ベイナイト変態に近い温度でフェライトのプレート形成において満たされるものであり、この際セメンタイト相は生成してフェライトとオーステナイトの境界に二次的に析出<sup>(69~71)</sup>する。(2) の条件としては例えは  $K-S$  関係、あるいはそれに近い  $\gamma/\alpha$  境界を有するフェライトが形成し成長する場合、隣接するセメンタイトとオーステナイトが非整合である場合はこれが優先的に成長する状況が考えられる。このように  $\gamma/\alpha$  界面の性質に限ると言うならば、2つの条件はともに変態温度の低下とともに満たされることが多くすると考えられ、このことは先の Ohmori の結果と一致している。<sup>(62, 72)</sup>

変態温度の低下とともに層状パーライトから "Degenerate Pearlite" へ移行する結果を Ohmori は次のように説明している。つまり、過冷度の小さい場合には初析フェライトが生成することによって未変態オーステナイトの組成が炭素濃度の高い方へ移行し、それが共析組成に達すると層状パーライトが生成するのに対し、過冷度が大きい場合には炭素の拡散が十分に起こらず、炭素が  $\gamma/\alpha$  界面に蓄積する。このようにして  $\gamma \rightarrow \alpha$  変態が進行するためにはセメントサイトの析出が起こり、次いでフェライトが生成するため組織が discrete (断続的) になる。Ohmori はこのように説明は直接  $\gamma/\alpha$  あるいは  $\gamma/\text{Fe}_3\text{C}$  界面の性質については述べていないが、炭素の拡散能と変態温度の関係とみて、協調成長に必要を条件を定性的に示しているものと考えられる。

### 5.5. "Degenerate Pearlite" と Fe-C-V 合金における等温変態組織との関連

亜共析鋼の等温変態におけるパーライト組織中のセメントサイトの形状を支配する因子とついでの上記の報告を概観すると、"層状パーライト" と "Degenerate Pearlite" の生成要因を次の二つの主因子によって区別することができると思われる。

- (1) 等温変態温度と  $\gamma/\alpha$  あるいは  $\gamma/\text{Fe}_3\text{C}$  界面における整合性の関連。
- (2) 反応を律速する炭素の拡散能と等温変態温度の関連。

以下、これらと Fe-C-V 合金の等温変態について置き換えて考察する。

まず、 $\gamma/\alpha$  界面の整合性と等温変態温度 ( $\gamma \rightarrow \alpha$  変態に対する

る過冷度の関連については第3項で述べた炭素鋼よりむしろ合金鋼にみける初析フェライトと未変態オーステナイトとの結晶方位関係、よりむしろ前項で述べたパーライト変態にみける $\gamma/\alpha$ 界面の性質と等温変態温度の関連がFe-C-V合金の等温変態にみても成り立つと考える。よりむしろ変態温度が高いほど $\gamma/\alpha$ 界面は非整合であり易く、逆にそれだけ低くなるほどK-S関係を持ち、移動度と乏しい界面の形成のしやすさである。このとき $\gamma/\alpha$ 界面で析出するVCの $\gamma$ 相への成長と、 $\alpha$ 相への成長のしやすさを考えて見る。析出VCはf.c.c.構造を有し格子常数は約 $4.4 \text{ \AA}$ である。同じf.c.c.構造をもつオーステナイトとの結晶方位関係は $(100)_\gamma \parallel (100)_{vc}$ ,  $\langle 110 \rangle_\gamma \parallel \langle 110 \rangle_{vc}$ , よりむしろ1対1の関係であることとみてあり、格子ミスフィットはすべての方位で約16%となる。これに対し、フェライトとの方位関係はBakerとNutting<sup>(33)</sup>によつて知られていて、 $(100)_\alpha \parallel (100)_{vc}$ ,  $[110]_\alpha \parallel [010]_{vc}$ であつて、そのミスフィットは最小で2.6%である。このことは $\gamma/\alpha$ 界面で析出するVCが $\gamma$ 相中よりは $\alpha$ 相中へ成長する方が有利であることを示し、またこのような関係は等温変態温度によらずである。これに対し、パーライト変態に際し $\gamma/\alpha$ 界面で析出するセメントライトは正方晶( $a \sim 4.6 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 5.2 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 6.9 \text{ \AA}$ )であつて、フェライトとはBagaryatskii<sup>(34)</sup>あるいはPitschとSchraden<sup>(74)</sup>によつて知られる $[0\bar{1}1]_\alpha \parallel [100]_{Fe_3C}$ ,  $(211)_\alpha \parallel (001)_{Fe_3C}$ という方位関係が知られていて、その両相に対して整合性に関する差はほとんどなく、したがつて $\gamma$ 相あるいは $\alpha$ 相中での成長のしやすさの差はほとんどないと考えられる。

上記の議論を要約すると、 $\gamma/VC$ 界面の移動度は変態温度によらず $\gamma/\alpha$ 界面の移動度より遅く、変態温度の低下とともに $\gamma/\alpha$ 界面

の移動度が遅くなることによる協調成長の成立し易くなるのに対し、 $\gamma/\text{Fe}_3\text{C}$ 界面の移動度は常に高く、変態温度の高い場合の $\gamma/\alpha$ 界面移動度が大きい場合に協調成長の成立し易いと考えることが出来る。

" $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ " 反応では高温で成立するフェライトとセメンタイト成長に関する"協調"は" $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ " 変態におけるフェライトとVCの成長に関して低温側で近くなることである、そのとき $\text{Fe}_3\text{C}$ はもう一、VCは繊維状という形態の差があるもののそれぞれの変態で見られる変態界面は垂直方向に起こる、いわゆる Edgewise Growth と等温変態温度の関係は定性的に説明し得る。

$\gamma/\alpha$ 界面はある等温変態温度において常に整合であり、必ず非整合でありうるものではない。例えば粒界アロトリアモルフにおける初析フェライトは旧オーステナイト粒界を以て、整合性のよい移動度と乏しい界面と非整合で優先的に移動する界面を有することが多いと考えられる。また Aaronsson<sup>(46)</sup> によって示された整合な $\gamma/\alpha$ 界面の移動するときに生じる"ledge"において界面は非整合である。このことは、Fe-C-V合金においてしばしば繊維状の炭化物が相界面析出による粒状炭化物と共存することに対応すると考えて良いと思われる。

つらと、Fe-C-V合金と炭素鋼と比較する際に注目すべき点は、第4章図4-5に示したように、C曲線1-2以下の低い変態温度でも変態組織が通常炭素鋼で見られるようなウイドマンステッテンフェライト状ではないことである。このことは、この合金において比較的低温で整合性と乏しい $\gamma/\alpha$ 界面が存在することを示すものと思われる、従来報告されているように、また第4章の結果が示すように、この合金系でVCの相界面析出が繊維状析出に対して優勢

であることと裏付けるものと考えられる。

炭素鋼におけるセメントライトの形成に必要な炭素の拡散と比べて、Fe-C-V合金の" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態に際しVCが析出するのに必要なVの拡散は明らかに遅い。しかしこれまで述べたように、この合金系で比較的低い等温変態においても $\gamma/\alpha$ 界面が非整合な高エネルギー界面であることが多いという事実は、これらと対してVの拡散によるVC析出を可能とする。VC析出と $\gamma/\alpha$ 変態界面の性質は相互に関連するものであり、どちらがより支配的であるかは明らかでない。前項5.3.で述べたように、初析フェライトの成長における合金元素の影響についてはいまだ未知の分野が多く、とくに特殊炭化物形成元素が及ぼす影響については今後の検討が必要である。

### 5.6. 特殊炭化物形成元素を含有するFe-C-X合金の" $\gamma \rightarrow \alpha +$ 特殊炭化物変態"における炭化物形成の制御

先に述べたように、Fe-C-MoあるいはFe-C-Cr系合金の" $\gamma \rightarrow \alpha +$ 特殊炭化物変態"では $Mo_2C$ あるいは $Cr_{23}C_6$ の繊維状析出が粒状析出に対して優先的に起こる<sup>(7,8,14)</sup>。これに対し、Nb, V, あるいはTiを含む系では粒状NbC, VC, TiCの析出が優勢であると述べている<sup>(8,16)</sup>。このことは、特殊炭化物形成傾向の強いものほど $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に際して粒状炭化物を析出する傾向の強いことを示唆する。NbC, VC, あるいはTiCはオーステナイトへの固溶度が小さく、またすべてf.c.c.(NaCl型)結晶構造を有する。またNbC, TiCもVCと同様の約 $4.3 \sim 4.4 \text{ \AA}$ の格子常数を有し、したがって前項の議論によればこれらの炭化物はオーステナイトの等温変態に際し $\gamma/\alpha$

界面で粒粒析出して良いように思われる。これに対し  $Mo_2C$  は h.c.p.,  $Cr_{23}C_6$  は格子定数  $10.7 \text{ \AA}$  程度の complex cubic 構造であり、本質的にはセメンタイトと同様に  $\gamma$ /炭化物、あるいは  $\alpha$ /炭化物界面における移動度の大きな差を与えることとできる。実際、Honeycombe<sup>(14)</sup> とすれば  $Mo_2C$  のフェライトに対するミスフィットとオーステナイトに対するそれはともに  $10 \sim 20\%$  であって、双方に対する成長のしやすさは同程度であると推測している。

以上のことから、" $\gamma \rightarrow \alpha$  + 特殊炭化物変態"において炭化物の粒粒分散を得るためには特殊炭化物形成傾向の強い Nb, Ti, V 等の元素と含有する Fe-C-X 合金と選択すべきであって、しかも変態時の  $\gamma/\alpha$  界面が非整合となりやすい高い変態温度を選べば良いことになる。これは Fe-C-V 合金の等温変態で、C 曲線 1-2 温度以上で粒粒 VC のみを観察したと第三章の結果と一致するものである。さらに繊維状形態を与える二次的要因として、 $\gamma/\alpha$  界面で析出する炭化物の体積比が大きくなり、粒子同士の接近しともなう界面と平行な繊維状形態が生じる場合と、変態温度の低下とともに  $\gamma \rightarrow \alpha$  変態によって生じる転位上での析出あるいは優先粗大化によるものがある。このいずれの場合も変態組織の衝撃靱性を著しく低くし、望ましく無い。したがって、必要強度の許す範囲で合金中の炭素原子に特殊炭化物形成元素の添加量を少なくし、高い変態温度を選ぶことでこれらの二次的な繊維形態をも除くことと可能であると考える。

### 5.7. 小 括

Fe-C-V 合金のオーステナイトの等温変態において析出する VC

の形状に関する従来の報告と本研究で認めるこれらの種々のVC形態と合わせ集録し、新しい分類を試みるとともにそれぞれの形態を決める因子について考察した。 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態における $\gamma \rightarrow \alpha$ 界面の性質と等温変態温度の関連、オーステナイト化温度によって決まるVおよびCのオーステナイトへの固溶量、および" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態における $\gamma/VC$ 界面の性質等を検討するとともに、類似のオーステナイト変態であるパーライト変態との比較も試み、以下のような結論を得た。

- (1) 従来、点列状析出と繊維状析出に大別されていたVCの形状のうち、繊維状形態は詳細な観察に基づいてこの分類が可能とができる。
- (2) Fe-C-Cr, Fe-C-Mo合金において多く報告されている連続繊維状炭化物は $\gamma/\alpha$ 界面に垂直方向に成長したものであって、点列状形態をとる相界面析出と本来区別されるものである。Fe-C-V合金では相界面析出が優先するが、このような連続繊維状の析出も起り得る。
- (3) 連続繊維を形成するか、相界面析出による点列状形態をとるかについてはパーライト変態における"協調成長 (cooperative growth)"の概念によつて定性的な説明が良く説明されることを明らかにした。
- (4) 協調成長の成立し、それによって変態界面に垂直な"edge-wise growth"が起るためには $\gamma/\alpha$ 界面および $\gamma/炭化物$ 界面の両者が同程度の移動度を有することは必要であり、逆にどちらか一方の界面が他の界面に比べ移動しにくい際に協調成長が崩れるものと考えれば、VCの相界面析出が起る条件に関する第3

章の結果を良く説明される。

- (4) 他の特殊炭化物形成元素を含有する Fe-C-X 合金の同種の変態について、析出する特殊炭化物の形状と変態温度の関連を考えると VC と同じ NaCl 型結晶構造を有する NbC, TiC の形状が VC のそれと似た傾向をとることから知られている。このことはオーステナイトの変態中における  $\gamma/\alpha$ ,  $\delta/\text{炭化物}$  それぞれの界面の整合性および移動度における相対的關係を比較することによって定性的に理解できる。
- (6) " $\gamma \rightarrow \alpha + \text{特殊炭化物}$ " 変態を利用して、フェライト中に特殊炭化物粒子の分散した組織を得るためにはオーステナイトと同じ f.c.c 構造を有する特殊炭化物形成傾向の強い元素を添加し、 $\gamma \rightarrow \alpha$  変態に関して比較的高い変態温度を選べば良いことが結論された。

第6章 Fe-C-V合金の非調質型厚肉構造用材料としての  
応用に関する材料学的研究

## 6. 1. 緒 言

特殊炭化物形成元素  $X$  ( $X$ ; Cr, Mo, V, Nb, Ti, W etc) を含有する Fe-C-X の合金における " $\gamma \rightarrow \alpha + \text{特殊炭化物}$ " 変態組織であるフェライトと特殊炭化物の混合組織は、パーライト変態によるフェライトとセメンタイトの混合組織に比べて著しく微細である。このため得られる強度もパーライト変態組織に比べて著しく高く、等温変態温度が低い場合とは同量の炭素を含有する炭素鋼のベイナイト組織よりも高い強度を示すことがある。<sup>(21, 28)</sup> このようなおーステナイトの変態は、いわゆる "Micro-alloyed Steel" と呼ばれる微量 Nb あるいは V を添加した非調質鋼において利用されている。このとき連続冷却後のフェライト・パーライト混合組織は、初析フェライトが上記変態による NbC あるいは VC の微細列状析出 (相界面析出) により強化されるため、通常の非調質鋼に比べて高い強度が得られる。ここで当然考えられることは、パーライト組織を有せず、特殊炭化物析出のみによってフェライトを強化する非調質鋼は得られないかという点である。例えば、Fe-0.2% C-1% V あるいは Fe-0.2% C-4% Mo の合金などは " $\gamma \rightarrow \alpha + \text{特殊炭化物}$ " 変態に関して一種の共析組成に近いとされており、<sup>(8, 11, 13, 14)</sup> セメンタイト析出、あるいは初析フェライト析出ともみなせる非調質鋼と見做すことができる。

しかし、" $\gamma \rightarrow \alpha + \text{特殊炭化物}$ " 変態を利用して非調質鋼の開発を考えた上で基礎となる、これらの合金の連続冷却変態挙動を調べた報告はほとんどない。その唯一と言えてよいものは、Edmonds の Fe-0.2% C-1% V の合金における連続冷却変態組織の強度、延性と冷却速度を調べたものである。<sup>(10)</sup> これによれば、冷却速度が遅

くるとほとんどの変態組織の強度は低下し、また引張延性は冷却速度  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  を境としてこれより大きい冷却速度では急激に劣化する。変態組織は VC が分散したフェライトであり、VC の形状は概ね粒状であって、冷却速度が大きいほど強度が上がるのは炭化物の析出とびと粒子の間隔が狭くなることで説明され、また  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  以上の冷却速度での延性低下の原因もこれらの間隔の減少、つまり粒子分散の微細化が一定以上に進むことと帰結されている。しかしこの報告では、その他の機械的性質、例えば靱性に関するデータは皆無であり、また他の合金系と異なる連続冷却変態についてはまったく報告がないと言ってよい。

" $\gamma \rightarrow \alpha + \text{特殊炭化物}$ " 連続冷却変態に関する報告が少しい理由として次のような点が挙げられる。つまり、1) 変態に際して析出する特殊炭化物をオーステナイト中に完全に固溶させるためには  $1200^\circ\text{C}$  以上の高いオーステナイト化温度が一般に必要であり、このためオーステナイト粒が粗大となり、変態後の組織にも良好な靱性を期待できないこと、つまり 2) 炭化物のオーステナイトへの固溶率が大きいと比較的低いオーステナイト化温度で成る Fe-C-Cr, および Fe-C-Mo 系合金では等温変態についての研究報告において繊維状炭化物が多く観察されており、やはり変態組織の靱性の観点からは好ましくないと考えられる。

しかしながら前章までに Fe-C-V 合金において  $1000^\circ\text{C}$  でのオーステナイト化により微細なオーステナイト粒を得るとともに、変態 C 曲線 1-2 温度以上で等温変態を行なうことにより粒状 VC の列状析出が得られ、変態組織は良好な強靱性を示すことが明らかとした。この等温変態温度が C 曲線 1-2 より高い場合の変態組

織が好ましいという事実は、オーステナイト域からの冷却中に変態する連続冷却変態によっても粒子分散組織が得られ、その良好な機械的性質を示す可能性を示唆するものと考えられる。連続冷却変態によつて粒状 VC が分散してフェライト組織と得ることができれば、セメンタイトの析出をフェライトの強化因子とする従来のフェライト・パーライト鋼に比べて高い強度を有するばかりでなく、析出炭化物がセメンタイトである場合と比べて安定な VC の微細析出による強化をより高温の  $500^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$  においても維持できることと期待される。またもし広い冷却速度範囲にわたつて粒状 VC の分散してフェライトが得られるとすれば、質量効果をともなう調質鋼に比べて厚肉構造用材においても厚さ方向に均一な組織を得ることも容易であると考えることができる。

以上のような観点から、本章では Fe-C-V 合金の連続冷却変態挙動並びに変態組織の機械的性質について、合金中の C および V 量、Ni 添加量、オーステナイト化温度、並びに冷却速度の及ぼす影響を系統的に調べた。合金の組成は C, V の原子濃度比をほぼ 1:1 とし、Fe-0.1% C-0.5% V, Fe-0.15% C-0.75% V, および Fe-0.2% C-1% V とし、変態温度域を下す強度を高める目的で 1.5% Ni あるいは 3% Ni を添加した。また、Fe-0.1% C-0.5% V 合金についてのみ微量 Nb を添加した。これは  $1000^{\circ}\text{C}$  オーステナイト化により Fe-0.1% C-0.5% V 合金はほとんど未固溶の VC を残す<sup>(25~27, 73)</sup>ことと推定されることと、オーステナイトの細粒化を未固溶の NbC により促進する<sup>(25~27, 73)</sup>ためである。オーステナイト化温度は第 3 章の結果から主に  $1000^{\circ}\text{C}$  を選び、またさうし低い  $900^{\circ}\text{C}$  とした場合についても試みた。以上の条件において先ず各合金の連続冷却

変態曲線を決定し、次いで種々の冷却速度で得られるオーステナイトの変態組織とその機械的性質を調べた。

## 6.2. 実験方法

### 6.2.1. 試料の溶製

本実験に供した合金は高純度鉄、バナジウム、ニッケルおよびマンガン(すべて純度99.9%以上)を3ビヒ炭素(原材料: ココナツツ)を用い、高周波炉により真空中で1トン10kgの鋼塊を溶製した。この鋼塊を1200°Cで鍛造して中約70mm、厚さ約15mmの板材とした。引張試験片およびシャルピ-衝撃試験片は圧延方向に対し、第2章図2-1に示したと同じ方向に切り出した。この際、その後の熱処理における脱炭素の影響を考え、試験片の規格寸法に対して少なくとも各方向2mm以上の削り代を見込んで切り出しを行った。本章で用いた合金の組成を表6-1にまとめて示した。

### 6.2.2. 連続冷却変態曲線の決定

各合金の連続冷却変態曲線図(CCT曲線図)は熱膨張測定を3ビヒ光顕観察により決定した。熱膨張測定に用いた装置、原理、試験片の形状および加熱、冷却方法は第2章2.2.2項で述べたとおりである。1000°Cあるいは900°Cでオーステナイト化した試験片を磁気ドラムに設定した速度に従って冷却し、その過程での収縮曲線の不連続点を時間に対してプロットしてCCT曲線を求めた。CCT曲線を決定するのに用いた冷却速度は10, 20, 60, 120, 300および600°C/minである。また冷却とともに収縮曲線の形がかわると4では変態組織領域を区別することはできないので、種々の

Table 6-1 Chemical composition of alloys(wt-pct)

Alloy	Nominal (wt-pct)					
	C	V	Ni	Mn	Nb	Fe
A1	0.1	0.5	1.5	0.5	0.025	bal
B1	0.1	0.5	3.0	0.5	0.025	bal
A2	0.15	0.75	1.5	0.5	-	bal
B2	0.15	0.75	3.0	0.5	-	bal
A3	0.2	1.0	1.5	0.5	-	bal
Alloy	Actual (wt-pct)					
	C	V	Ni	Mn	Nb	Fe
A1	0.12	0.53	1.49	0.46	0.02	bal
B1	0.12	0.53	3.05	0.44	0.03	bal
A2	0.15	0.75	1.51	0.47	-	bal
B2	0.17	0.74	3.00	0.51	-	bal
A3	0.20	0.95	1.49	0.48	-	bal

冷却速度で変態を終了して試片の光顕観察を行ない、収縮曲線との対応の試行錯誤を繰り返すことにより矛盾のないCCT曲線図を求めよ。

### 6.2.3. オーステナイト化処理を3び連続冷却処理

引張試験片、シャルピ-試験片、3び組織観察用に切出した試料はすべて2型電気炉によりアルゴン雰囲気中で1000℃あるいは900℃1時間のオーステナイト化処理を行なう。連続冷却変態処理は次の3つの方法で行ない、それぞれの処理につき機械的性質を調べよ。

- 1) 25.4mm厚板の中心部に相当する冷却：1020炭素鋼で作った厚さ25.4mmの板を厚さ方向に2等分し、それぞれを熱処理する試験片の厚さの半分と相当する深さのくぼみを切削によって得るクー-スを作製した。試験片は5本ずつその中に並べられ、対になるクー-ス板でふたをして四隅をボルトで固定してまずオーステナイト化する、その後真空中で冷却した。
- 2) "Fast Cool" : 1)より速い冷却速度であり、試験片をそのままオーステナイト化後空冷した。
- 3) "Slow Cool" : 1)より遅い冷却速度を得るために用いたクー-スと試験片を討入しオーステナイト化したのち、炉の直下にのみと直径約300mm、高さ500mmの容器に半分ほど満してドロマイト粉末中に落下し、クー-スが十分に埋まるように上からドロマイト粉末を十分におふせよ。

以上の3つの冷却方法によって得られる冷却速度はそれぞれ試験片中心部に固定した熱電対で冷却過程の温度変化を調べる予備実験を行ない求めよ。

#### 6.2.4. 機械試験予りびと組織観察

引張試験, シャルピ-衝撃試験方法は, 第2章2.2.5項に述べ通りである。光学顕微鏡観察は予りびと熱膨張測定に用いて試験片を樹脂に埋め込み, 第2章2.2.6項に述べた方法で研磨してのり, 5%ナイタル溶液で腐食して行った。電子顕微鏡による微視組織観察に用いて試験片はシャルピ-衝撃試験片より採取し, 第2章2.2.6に述べたと同様の方法で薄膜を得た。

### 6.3. 実験結果

#### 6.3.1. 連続冷却変態挙動

熱膨張測定予りびと光学顕微鏡観察によって定められた CCT 曲線図を図 6.1~6.6 に示す。熱膨張測定の際用いた冷却曲線は図 6-1 に示してあり, 以下図 6.2~図 6.6 までの CCT 曲線図にはそれぞれ機械的性質を調べた変態組織を得た冷却曲線と併せて示した。予りびとの合金において, ほとんどのオーステナイト化温度においても " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態温度域は広い冷却速度範囲にわたって一定であるが, 短時間側, すなわち冷却速度が速い方では若干低温側に移行している。この温度域は合金中の C 量, あるいは V 量には比較的依存せず (図 6.5 および 図 6.6), Ni 量の増大によって若干低温側に移行する (図 6.1 および 図 6.2, あるいは 図 6.3 および 図 6.4)。  
1.5% Ni を含有する合金での変態温度域は  $750^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ , 3% Ni 合金では  $700^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$  である。" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態域の時間軸に対する位置は, 1) C, V 量が多いほど (図 6.4~図 6.6), 2) Ni 量が少ないほど (図 6.1 および 図 6.2, あるいは 図 6.3 および 図 6.4), 予りびと 3) オーステナイト化温度が低いほど (図 6.1 および

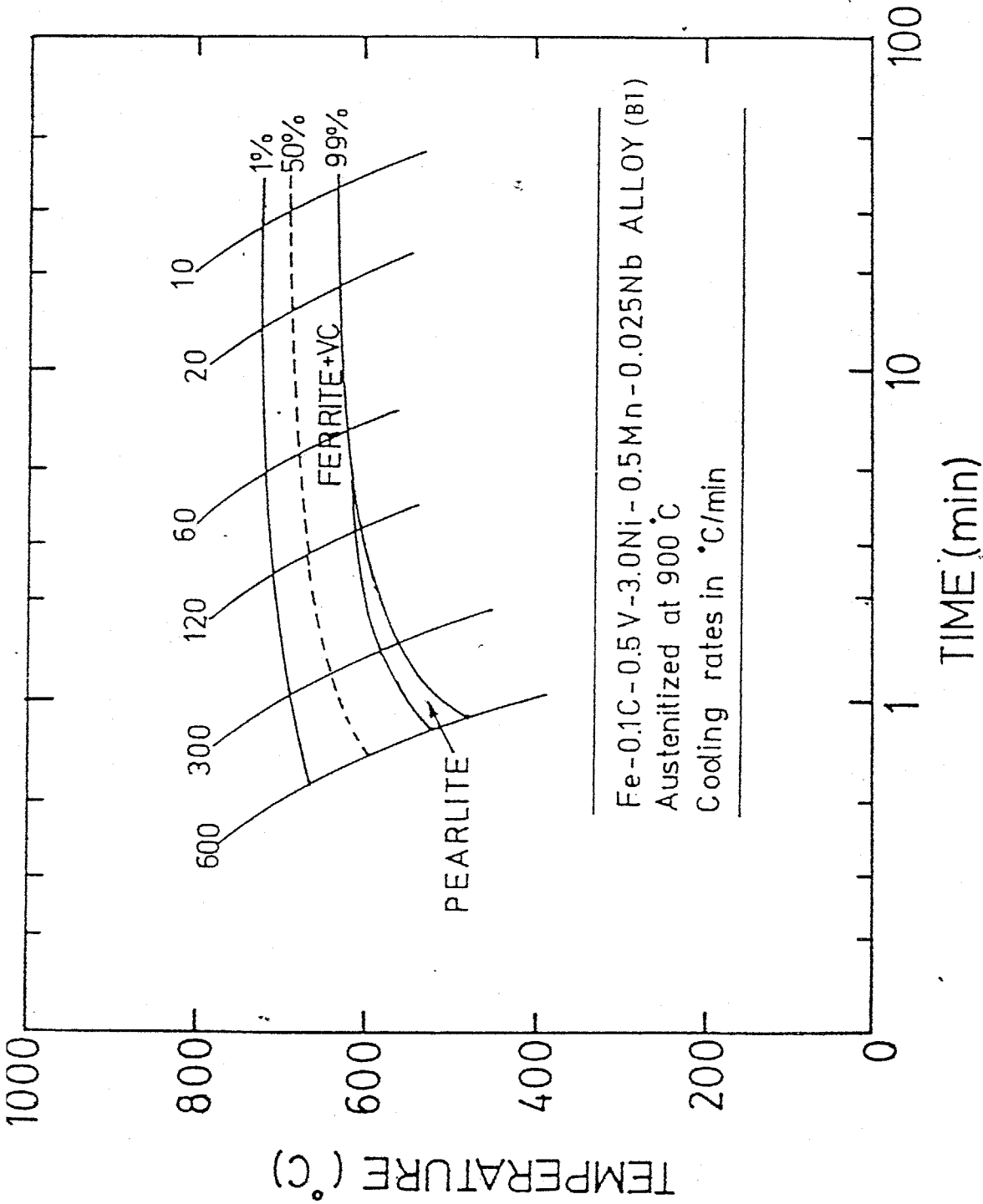


Fig. 6-1 CCT diagram of Fe-0.1C-0.5V-3.0Ni-0.5Mn-0.025Nb alloy austenitized at 900°C, cooling rates shown used for determination of CCT diagram.

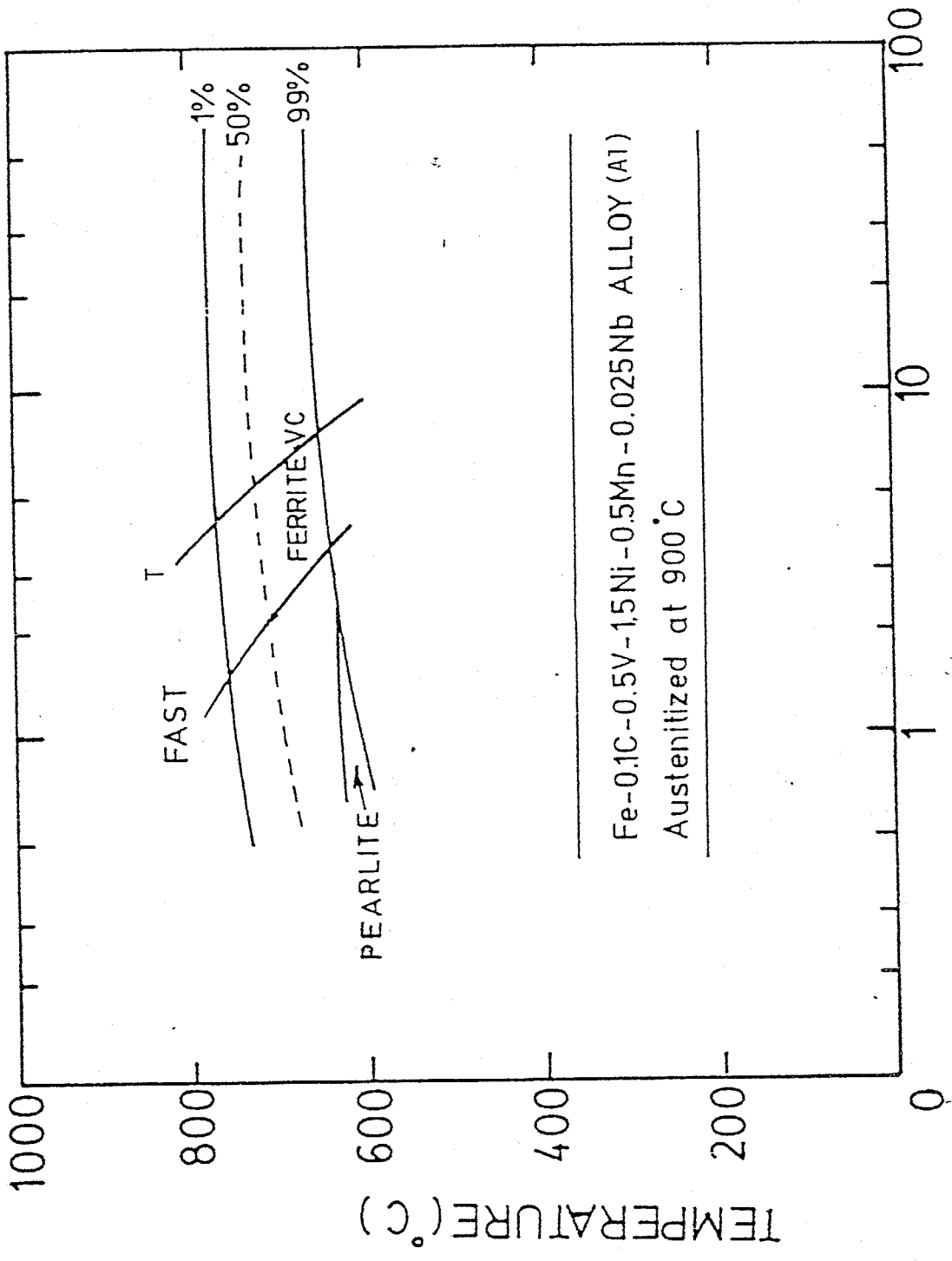


Fig. 6-2 CCT diagram of Fe-0.1C-0.5V-0.5Mn-0.025Nb-1.5Ni alloy austenitized at 900°C.

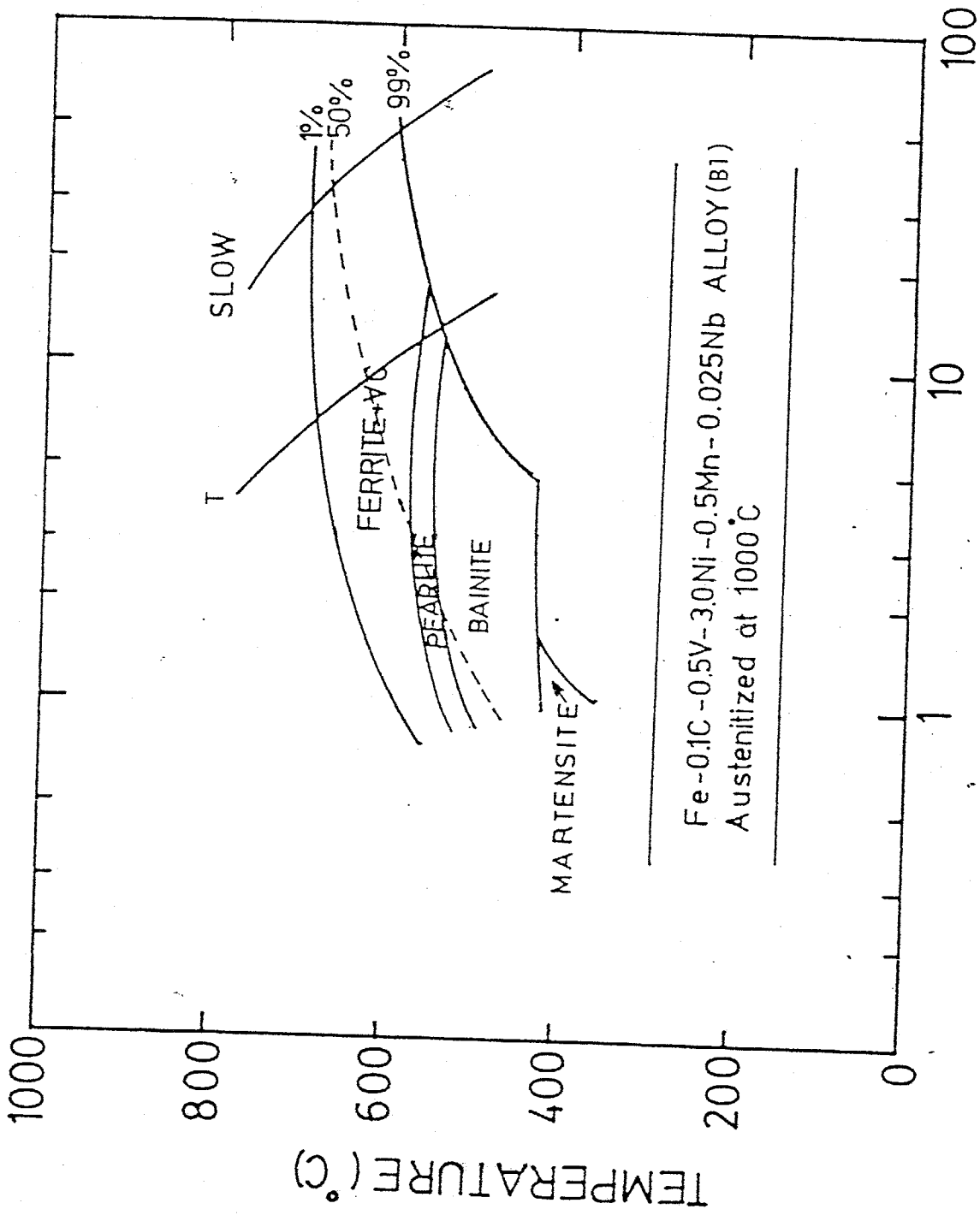
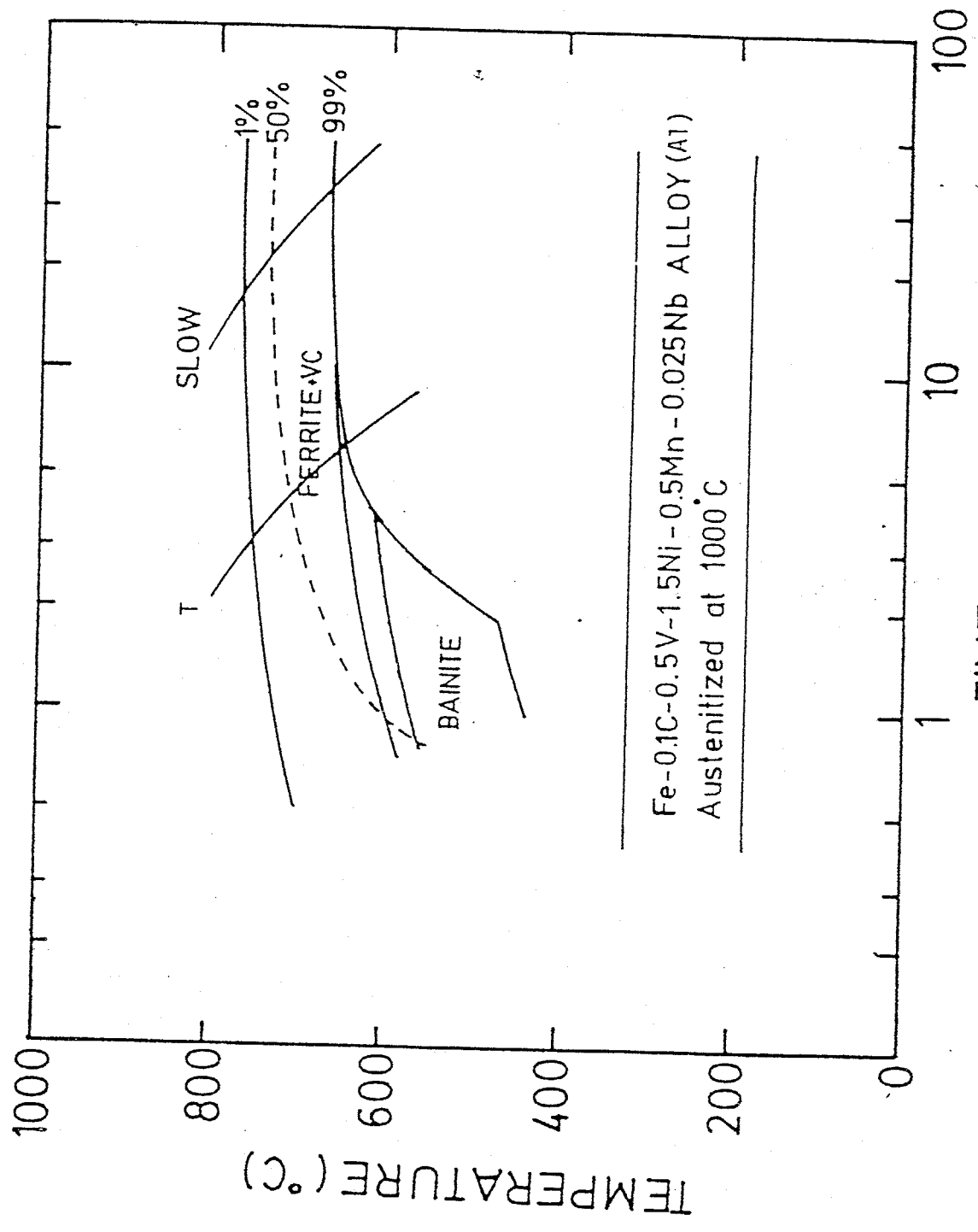


Fig. 6-3 CCT diagram of Fe-0.1C-3.0Ni-0.5Mn-0.025Nb alloy austenitized at 1000°C.



TIME (min)

Fig. 6-4 CCT diagram of Fe-0.1C-0.5V-1.5Ni-0.5Mn-0.025Nb alloy austenitized at 1000°C.

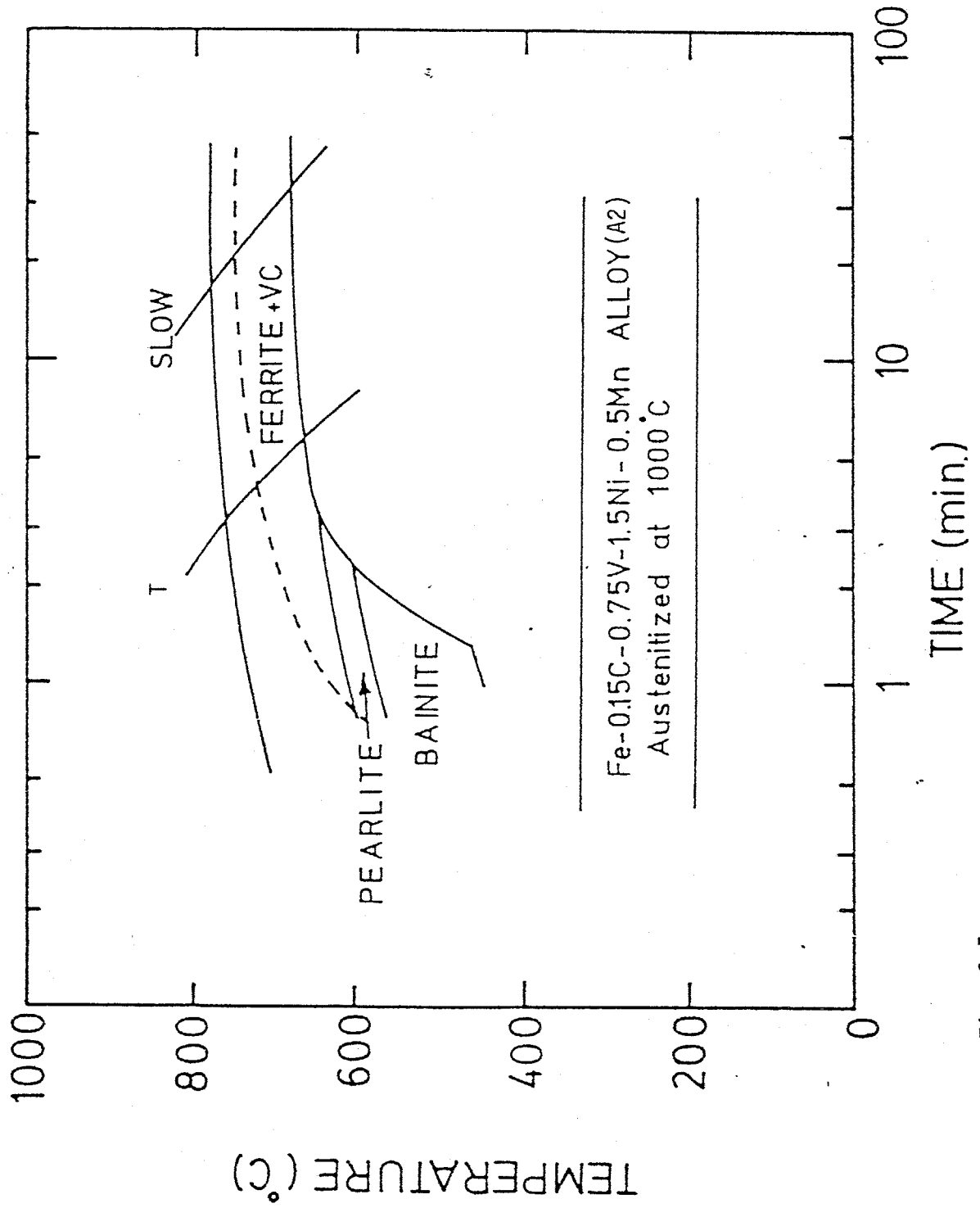


Fig. 6-5 CCT diagram of Fe-0.15C-0.75V-1.5Ni-0.5Mn alloy austenitized at 1000°C.

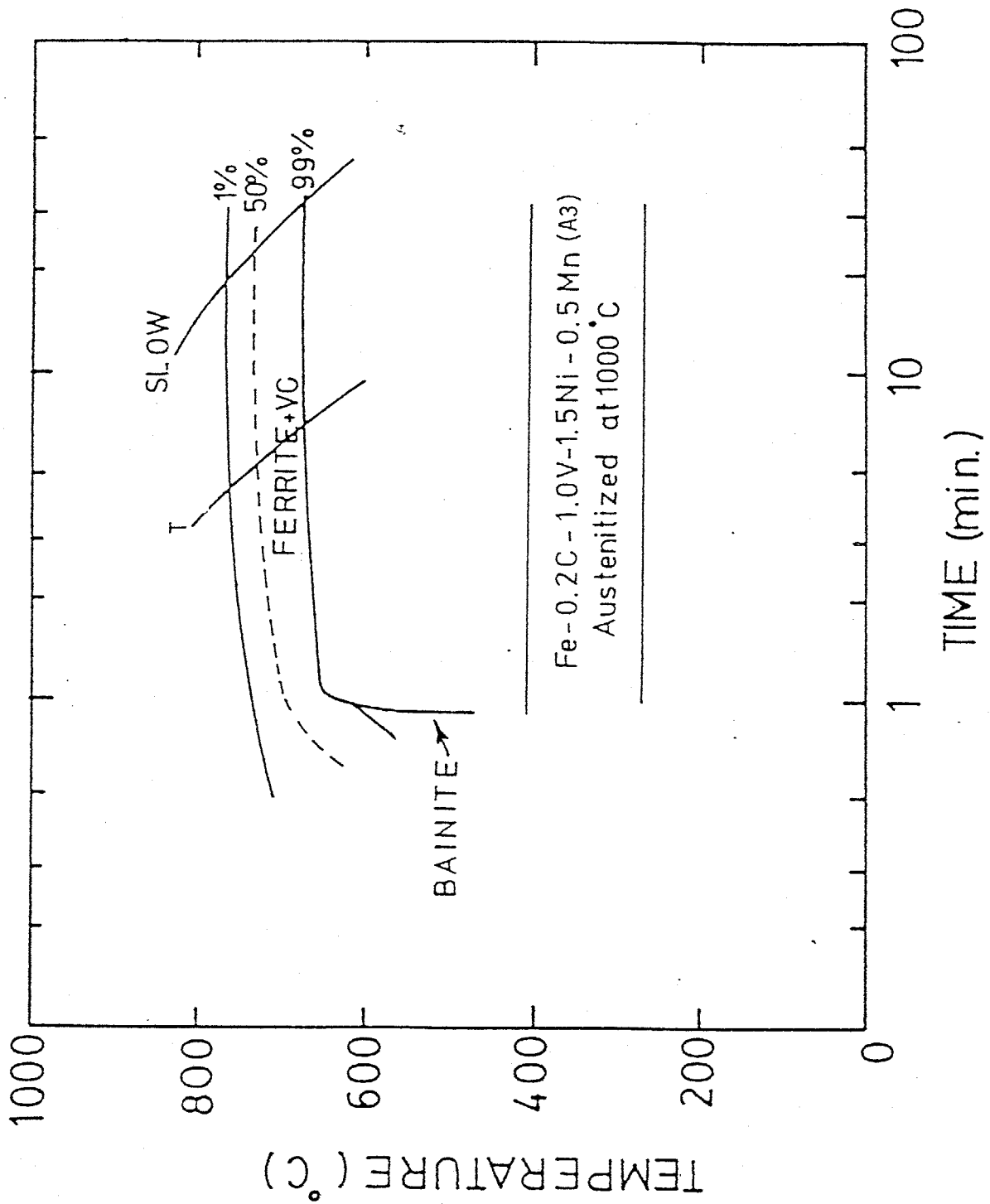


Fig.6-6 CCT diagram of Fe-0.2C-1.0V-1.5Ni-0.5Mn alloy austenitized at 1000°C.

図6.3, あるいは図6.2.および図6.4.) 短時間剛まで他の変態とともに共存し, したがってより速い冷却速度まで " $\alpha+VC$ " 組織が得られることとなる。ほとんどすべての合金で冷却速度が速い領域において, パーライト変態あるいはベイナイト変態が現われる。これらの変態は " $\gamma \rightarrow \alpha+VC$ " 変態温度域より低い温度で起るが, いずれもセメンタイト析出とともに生ずる変態であって本研究の目的からは好ましくない相を形成する。

### 6.3.2. 連続冷却変態組織の機械的性質

各合金の連続冷却変態組織の引張試験結果を表6-2にまとめを示す。冷却速度を $V$ とオーステナイト化温度によって変態組織の機械的性質は以下のように分類される。なお, 冷却速度については次のような記号を便宜上用いて区別することとする。

- i) 25.4 mm厚板の空冷に際し, その中心部に相当する冷却速度: T
- ii) 試験片作製のため切り出しと約15 mm角の角材の空冷速度(前出の"Fast Cool"に相当): F
- iii) 25.4 mm厚板をドロマイト中で冷却しに際し, その中心部で得られる冷却速度(前出の"Slow Cool"に相当): S

(1) 900°Cでオーステナイト化後, 冷却速度Tで連続冷却変態し組織

この条件で連続冷却し合金はすべて優れたシャルピ-吸収エネルギー特性と50~60 kg/mm<sup>2</sup>級の引張強さを示した。図6.7~図6.9に示すように室温での吸収エネルギー値はすべて20kg·m以上であり, C, V量によるが1.5% Niを添加した合金の延性-脆

性遷移温度 (DBTT)\* は  $-25^{\circ}\text{C}$  以下である。降伏強度, 引張強度, 予らびと上部シエルフエネルギーと合金中のC量と対して示したのが図6.10.である。この図から変態組織の強度は合金組成とあつるC量とあつてほとんど変化しないのに対し, 1.5% Niを添加した合金 (A1~A3) ではC量の増加とともに上部シエルフエネルギーが増大する。3% Niを添加する効果は変態組織の強度を上昇させるが上部シエルフエネルギーを下げ, またDBTTも高くすることから図6.7~6.10.を比較することは明らかである。

したがつて, この連続冷却変態条件によつて得られる強靱性の組み合わせで最も優れているのは, 合金A3 (Fe-0.2%C-1%V-1.5%Ni) とあつる降伏強度  $43\text{ kg/mm}^2$ , 引張強度  $56\text{ kg/mm}^2$ , 上部シエルフエネルギー  $32\text{ kg}\cdot\text{m}$ , 予らびとDBTT約  $-60^{\circ}\text{C}$  である。

(2)  $1000^{\circ}\text{C}$  でオーステナイト化後, 冷却速度Tで連続冷却変態した組織

オーステナイト化温度を  $1000^{\circ}\text{C}$  とすることは先の  $900^{\circ}\text{C}$  の場合と比べて主として合金中のC, あつるVのオーステナイトへの固溶量を増大させる。したがつて表6-2に示すように, 変態組織の強度はすべての合金とあつて高くなる。しかしこのとつる  $900^{\circ}\text{C}$  オーステナイト化と比べて吸収エネルギー特性は大きく変化する。各合金の吸収エネルギー-遷移温度曲線を図6.9, 6.11, あつる6.12.に示す。これらの図から明らかであるように, 合金A3を除くすべての合金は常温で著しく低い吸収エネルギー値を示すからDBTTは  $150^{\circ}\text{C}$  以下であるのに対し, 3% Niを添加した合金では試験温度  $150^{\circ}\text{C}$  と至るまでDBTTを示さない。図6.9.に示すように吸収エネルギー特性は合金A3とあつてのみ良好であり, 室温ではほぼ上部

\*: 本章で言うDBTTは上部あつる下部シエルフエネルギーの中間値をとる試験温度と指す。

Table 6-2 Tensile properties of continuously cooled Fe-C-V-Ni alloys.

Alloy	Aust. Temperature °C	Cooling Rate	Yield Strength Kg/mm <sup>2</sup>	Tensile Strength Kg/mm <sup>2</sup>	Elongation %	R.A. %
A1	900	25.4 mm*	42.0	51.8	33	73
A2	900	25.4 mm	42.7	52.5	37	78
A3	900	25.4 mm	43.4	55.0	35	76
B1	900	25.4 mm	53.2	63.0	31	70
B2	900	25.4 mm	54.6	65.8	32	74
A1	1000	25.4 mm	51.8	66.5	22	64
A2	1000	25.4 mm	65.1	81.2	24	64
A3	1000	25.4 mm	62.3	74.2	28	75
B1	1000	25.4 mm	79.1	91.7	22	60
B2	1000	25.4 mm	95.2	107.1	18	46
A1	1000	slow	42.0	53.9	31	71
A3	1000	slow	51.1	60.2	34	75
B1	1000	slow	57.4	72.1	29	68
B1	900	fast	49.0	62.3	30	69
B2	900	fast	59.5	67.9	31	72
A3	900	fast	44.8	52.5	34	75

\* A cooling rate corresponding to the center of a slab of 25.4 mm thick subjected to air cooling.

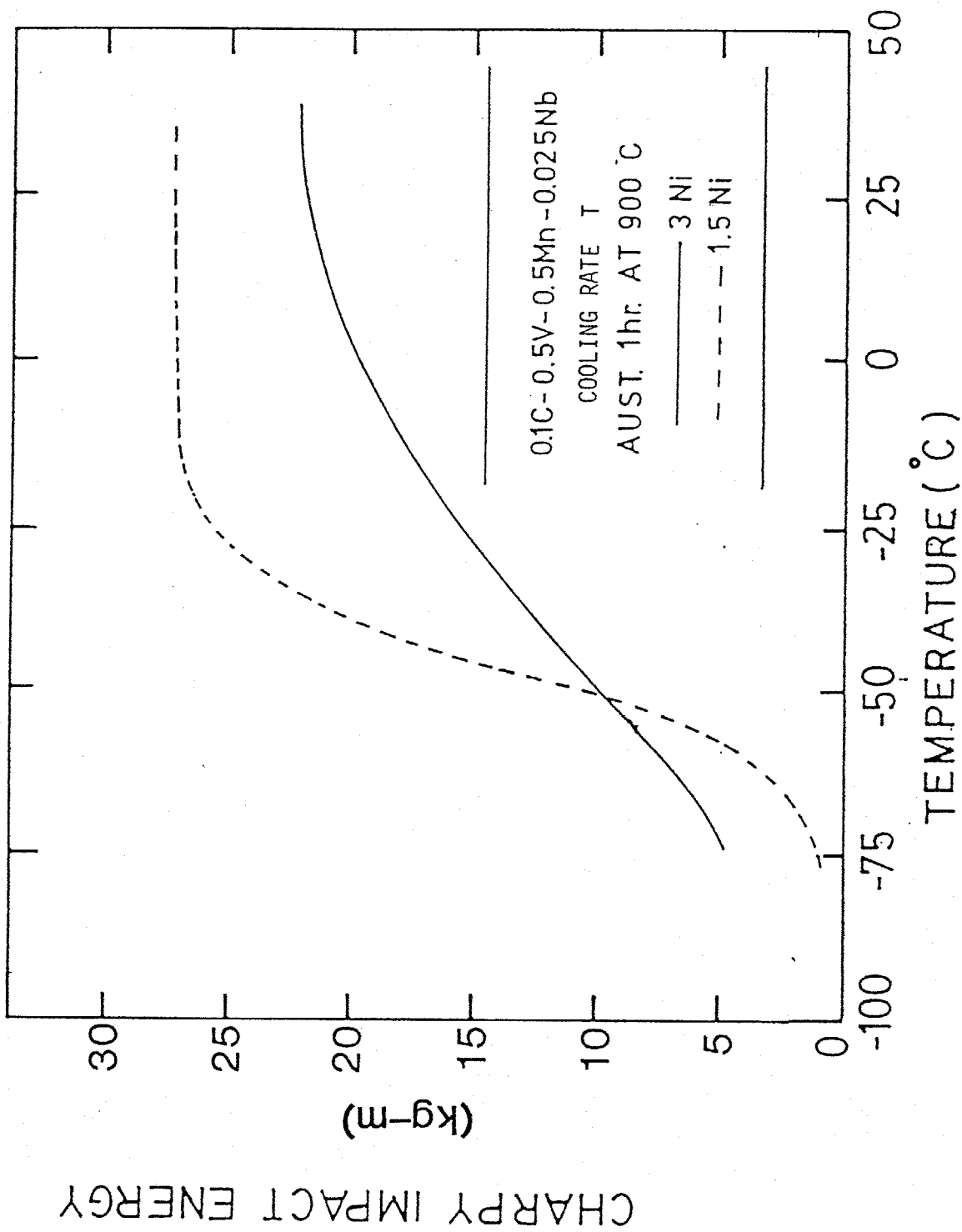


Fig. 6-7 Charpy impact toughness as a function of test temperature for Fe-0.1%C-0.5%V alloys (A1 and B1) austenitized at 900°C cooled at the rate T.

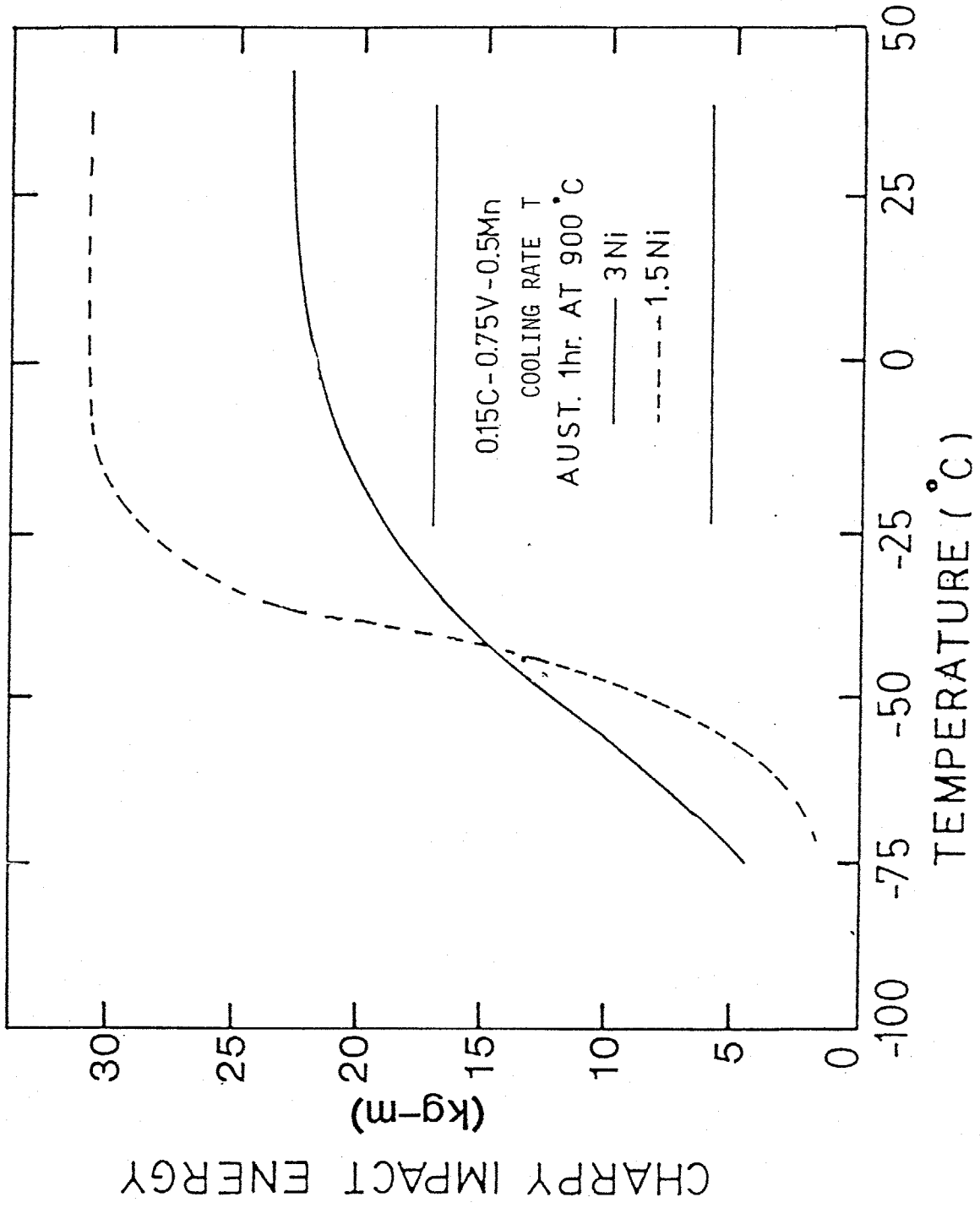


Fig. 6-8 Charpy impact toughness as a function of test temperature for Fe-0.15C-0.75V alloys (A2 and B2) austenitized at 900°C cooled at the rate T.

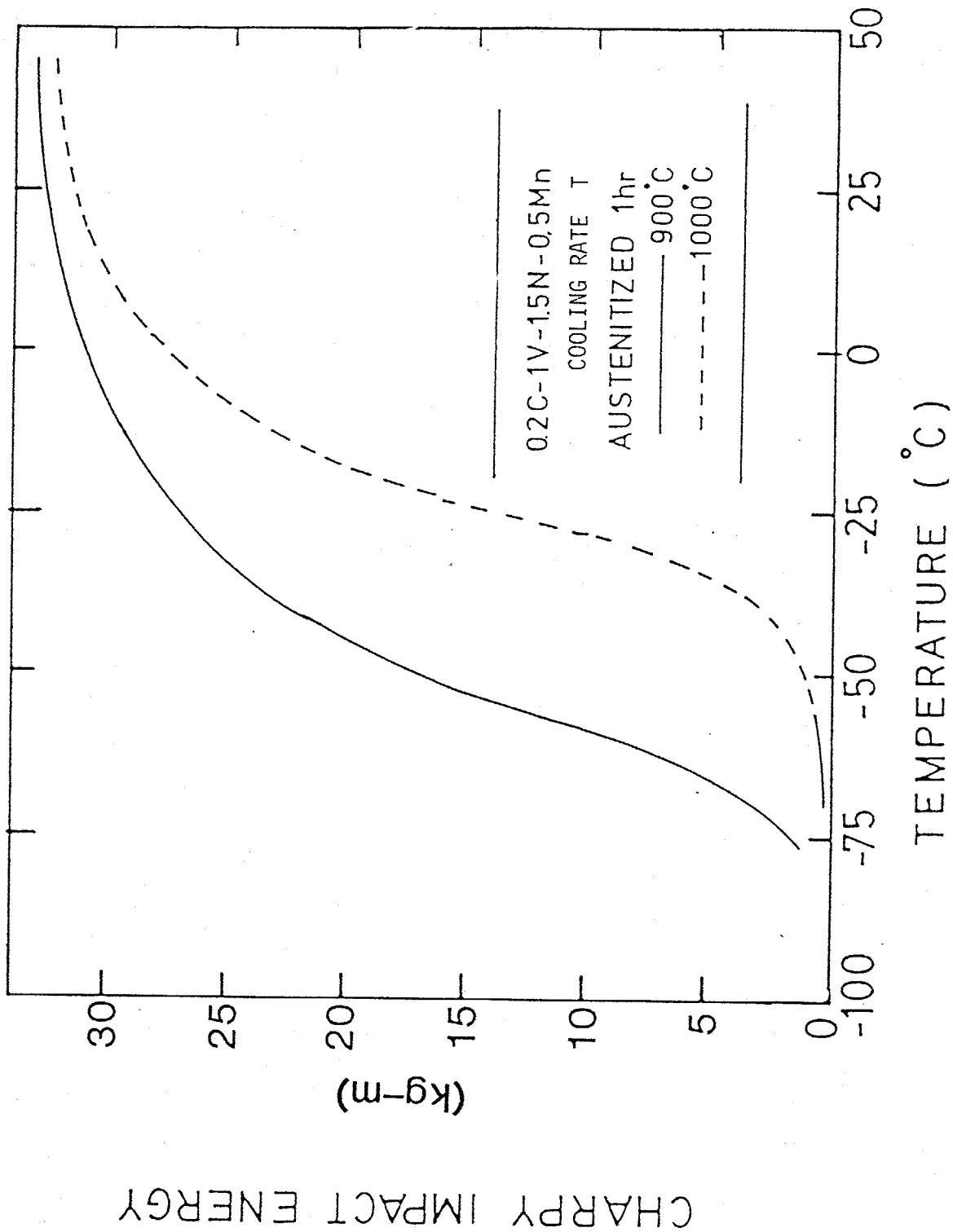


Fig. 6-9 Charpy impact toughness as a function of test temperature for Fe-0.2%C-1%V-1.5%Ni alloy(A3) cooled at the rate T after austenitization at 900°C and 1000°C.

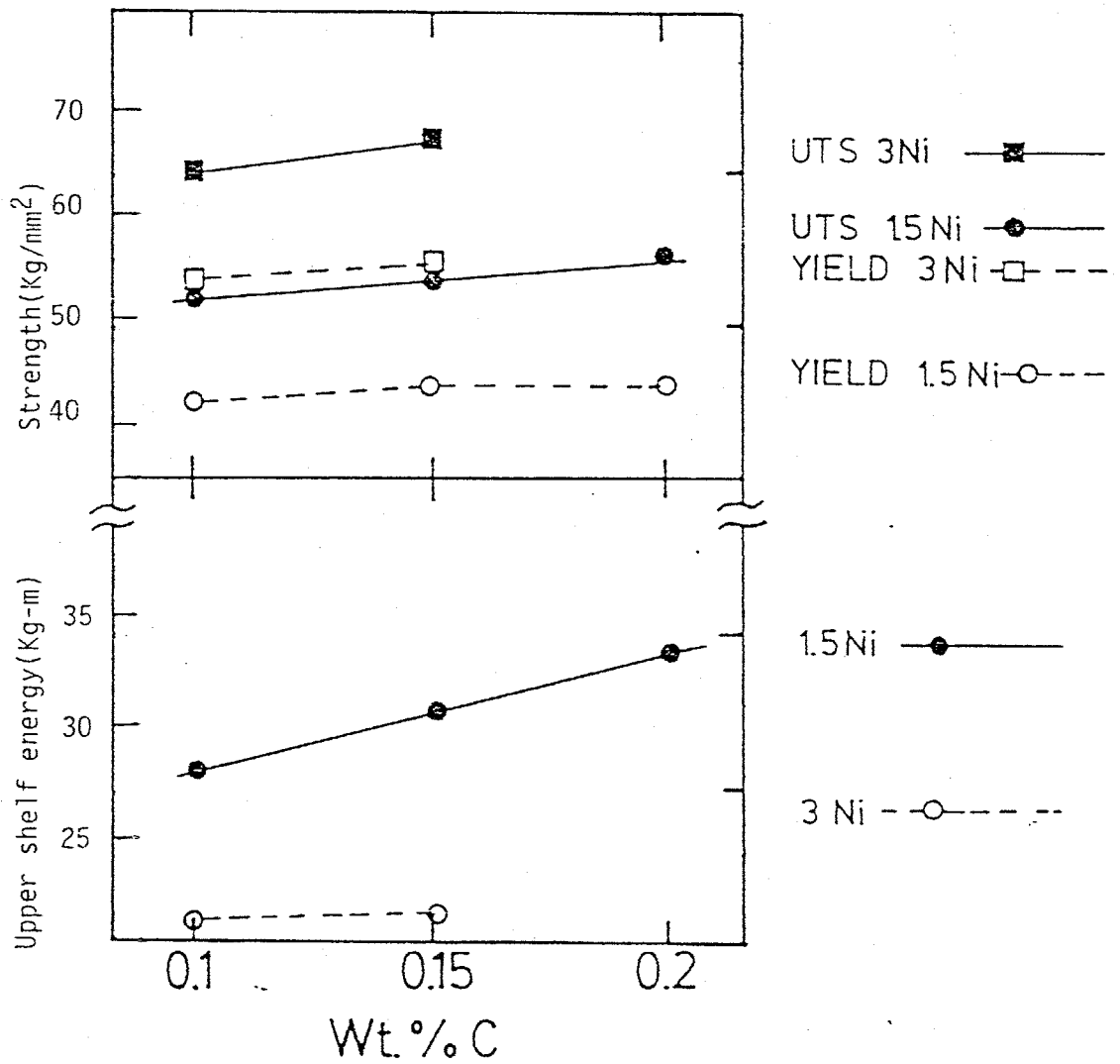


Fig. 6-10 Yield and tensile strength, and upper-shelf energy of continuously cooled alloys as a function of carbon contents. Austenitized at 900°C followed by cooling at the rate T.

シエルフエネルギー値である  $30 \text{ kg} \cdot \text{m}$  を有し、DBTTは  $900^\circ\text{C}$  オーステナイト化の場合より高いものの約  $-25^\circ\text{C}$  である。

これらの変態組織の強度と合金中のC量との関係を図6.13に示す。  $900^\circ\text{C}$  オーステナイト化に於ける図6.10の結果と比べると、強度はC量に依存して変化することはいずれも単調ではない。強度面からのみ比較すれば、Fe-0.15% C-0.75% V-3% Ni合金(B2)が最も高い強度を有すること、前述の吸収エネルギー特性と関する結果を合わせ考えると  $1000^\circ\text{C}$  オーステナイト化においても再び Fe-0.2% C-1% V-1.5% Ni合金(A3)が最も優れた強靱性の組み合わせを与え、降伏強さ  $62 \text{ kg/mm}^2$ 、引張強さ  $74 \text{ kg/mm}^2$ 、上部シエルフエネルギー  $30 \text{ kg} \cdot \text{m}$ 、そして DBTT 約  $-25^\circ\text{C}$  である。

### (3) 冷却速度 $S$ および $F$ で連続冷却変態した組織

$1000^\circ\text{C}$  でオーステナイト化したものを冷却速度  $T$  で連続冷却変態した合金はA3を除くすべての低い吸収エネルギー特性を示し、図6.1. および図6.4. に示した合金A1, B1のCCT曲線図は冷却速度  $T$  においてパーライト変態領域を通過する可能性を示している。このためA1, B1, およびA3について、より遅い冷却速度で変態した場合の組織の機械的性質を調べた。まず、図6-14に示したようにA3においては冷却速度を遅くすることによる吸収エネルギー特性への影響はほとんどないと言えて良い。これに対し図6.15, 図6.16. に示した合金A1, およびB2の結果は試験温度の高い場合と吸収エネルギー値の上昇が見られるが、冷却曲線のCCT曲線と対する位置の変化によって変態組織のDBTT等、吸収エネルギー特性を大きく変えるものではないことを示している。しかも、表6-2から明らかのように、冷却速度を遅くすることによ

1. 各合金の強度は低下する。

900°Cでオーステナイト化後、冷却速度Tで連続冷却変態した合金はすべて良好な吸収エネルギー特性を示した。しかしながら1.5%Niを添加した合金(A1, A2)と比べ、3%Niを添加した合金(B1, B2)の上部シェルフエネルギーは低く、また明瞭なDBTTを示さないという差異が認められる(図6.7, 6.8 および6.10)。したがってこれらの合金についてTより速い冷却速度Fにより連続冷却変態した場合、それぞれパーライト変態域と通過する可能性がより高い条件での変態組織の機械的性質を調べ、上記のNi添加量の増大による吸収エネルギー特性の差異がパーライトあるいはベイナイト等、他の変態組織が混在することによるものであるか否かを見出さうこととした。合金B1, B2の冷却速度TおよびFによって得た変態組織の吸収エネルギー遷移温度曲線の比較を図6-17および図6-18を示す。これらの図から明らかであるように、Tと比べて冷却速度FにおいてDBTTが若干低く上部シェルフエネルギー値とも若干改善されるものの、遷移温度曲線の形状そのものは本質的に変化は認められない。したがって表6-2において、冷却速度を速くすることにより両合金とも多少の強度増加が認められる。

### 6.3.3. 連続冷却変態組織の観察

#### (1) 光学顕微鏡観察

900°Cでオーステナイト化した合金B1を種々の冷却速度で連続冷却変態した組織の顕微鏡写真を図6.19に示す。a), b), c)はそれぞれ、20°C/min, 120°C/min, および600°C/minの冷却速度に対応する組織である。フェライト粒径は20°C/minおよび120°C/

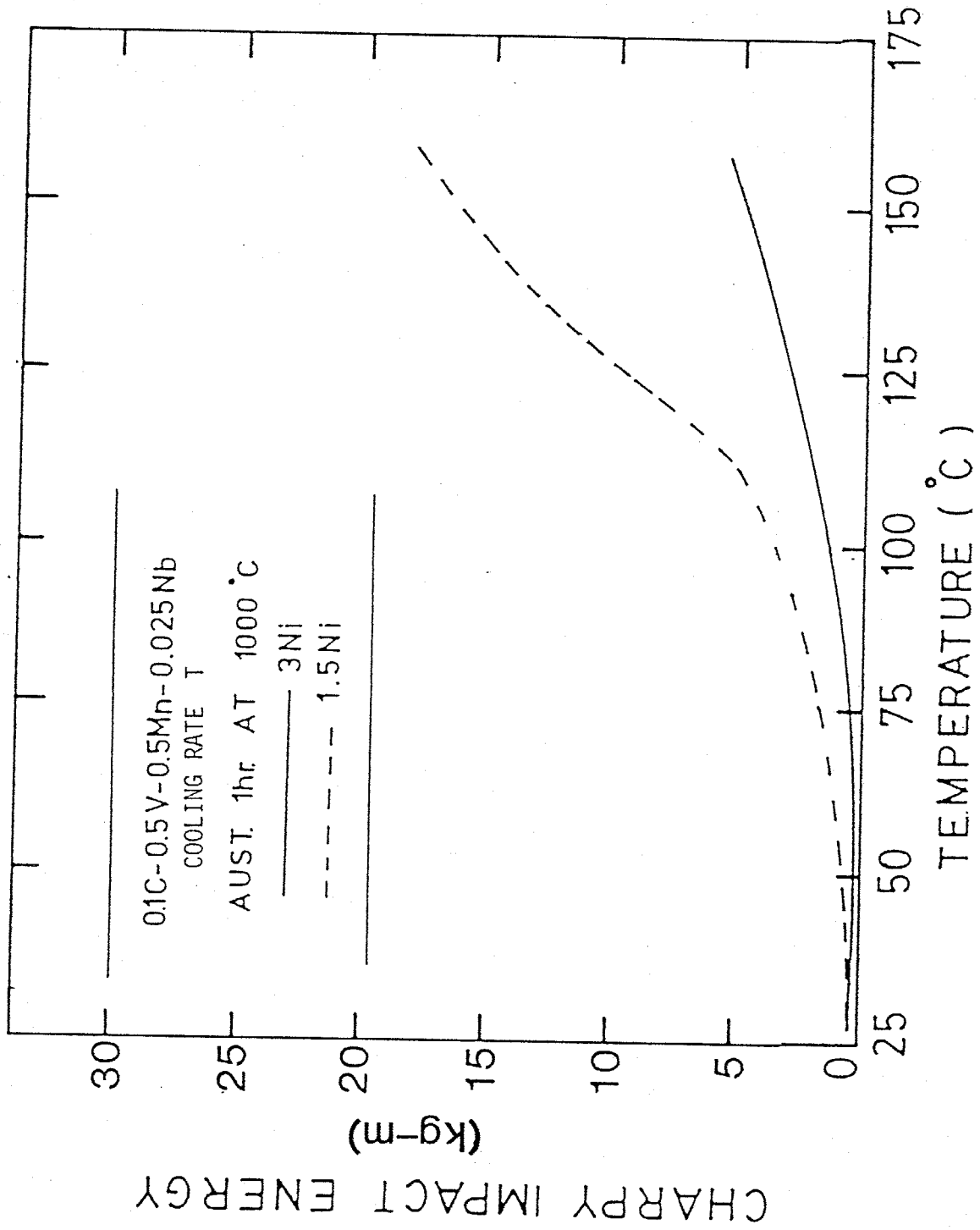


Fig. 6-11 Charpy impact toughness as a function of test temperature for Fe-0.1%C-0.5%V alloys (A1 and B1) austenitized at 1000°C cooled at the rate T.

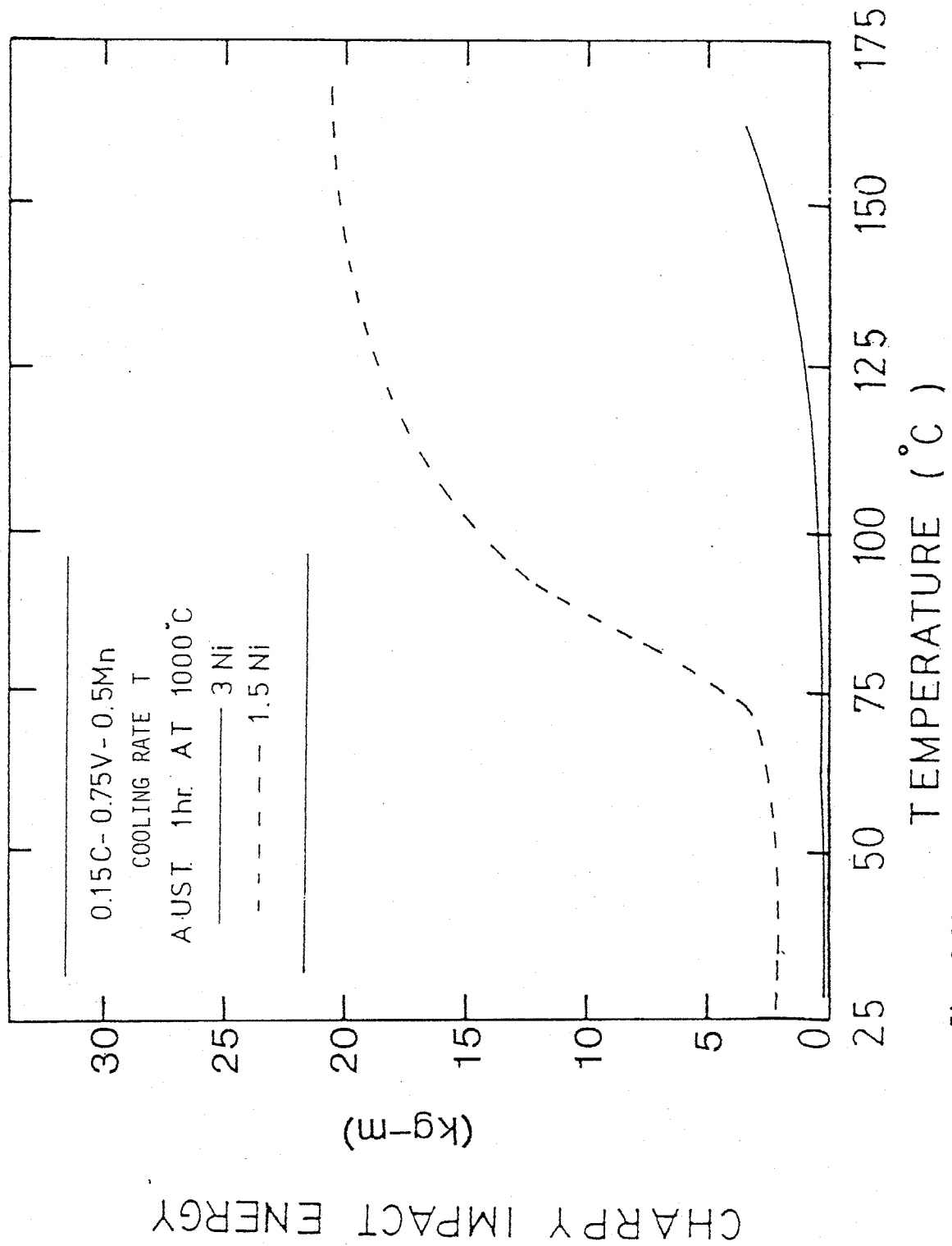


Fig. 6-12 Charpy impact toughness as a function of test temperature for Fe-0.15C-0.75V alloys (A2 and B2) austenitized at 1000°C cooled at the rate T.

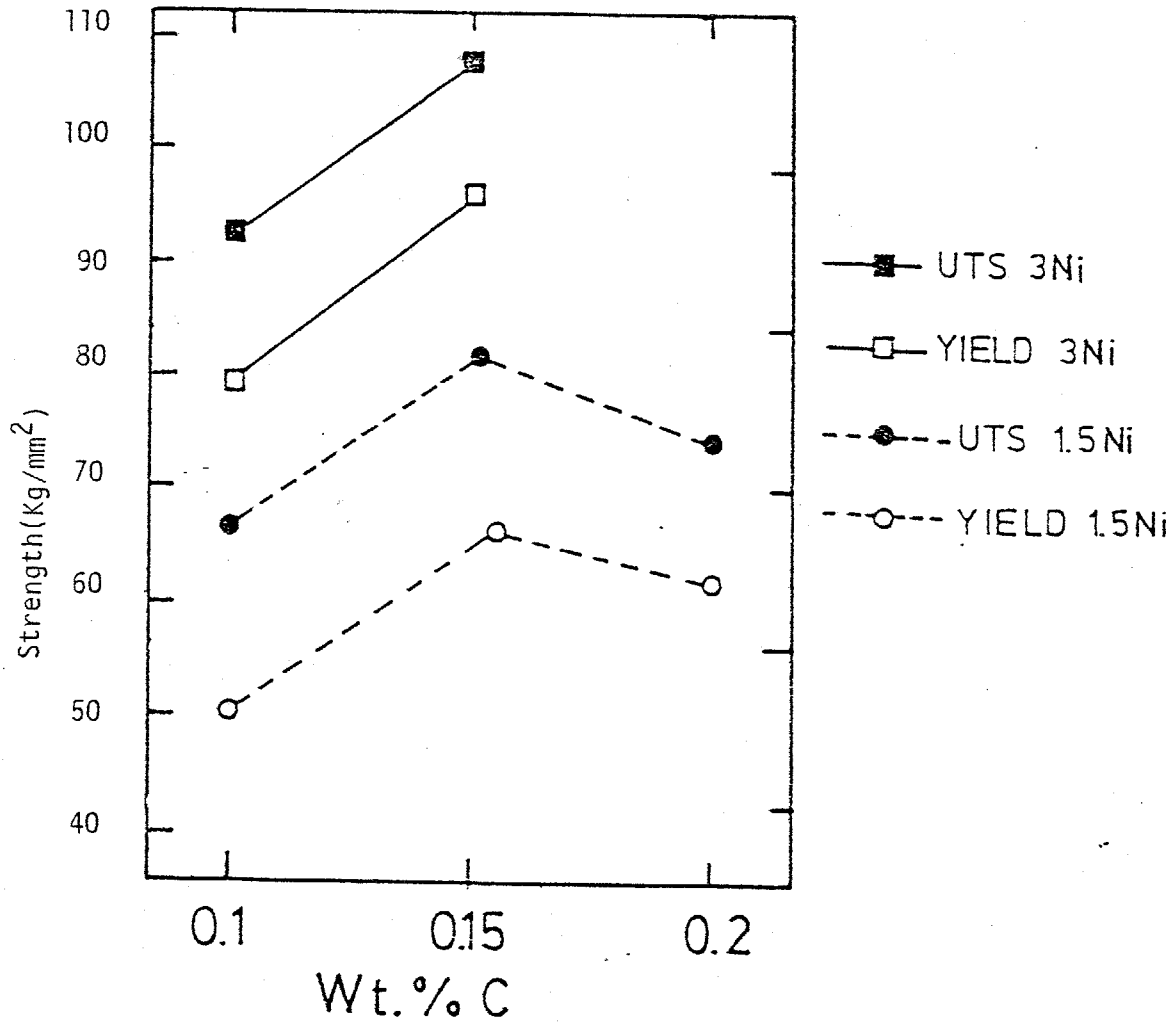


Fig. 6.13 Yield and tensile strength of continuously cooled alloys as a function of carbon content. Austenitized at 1000°C followed by cooling at a rate T.

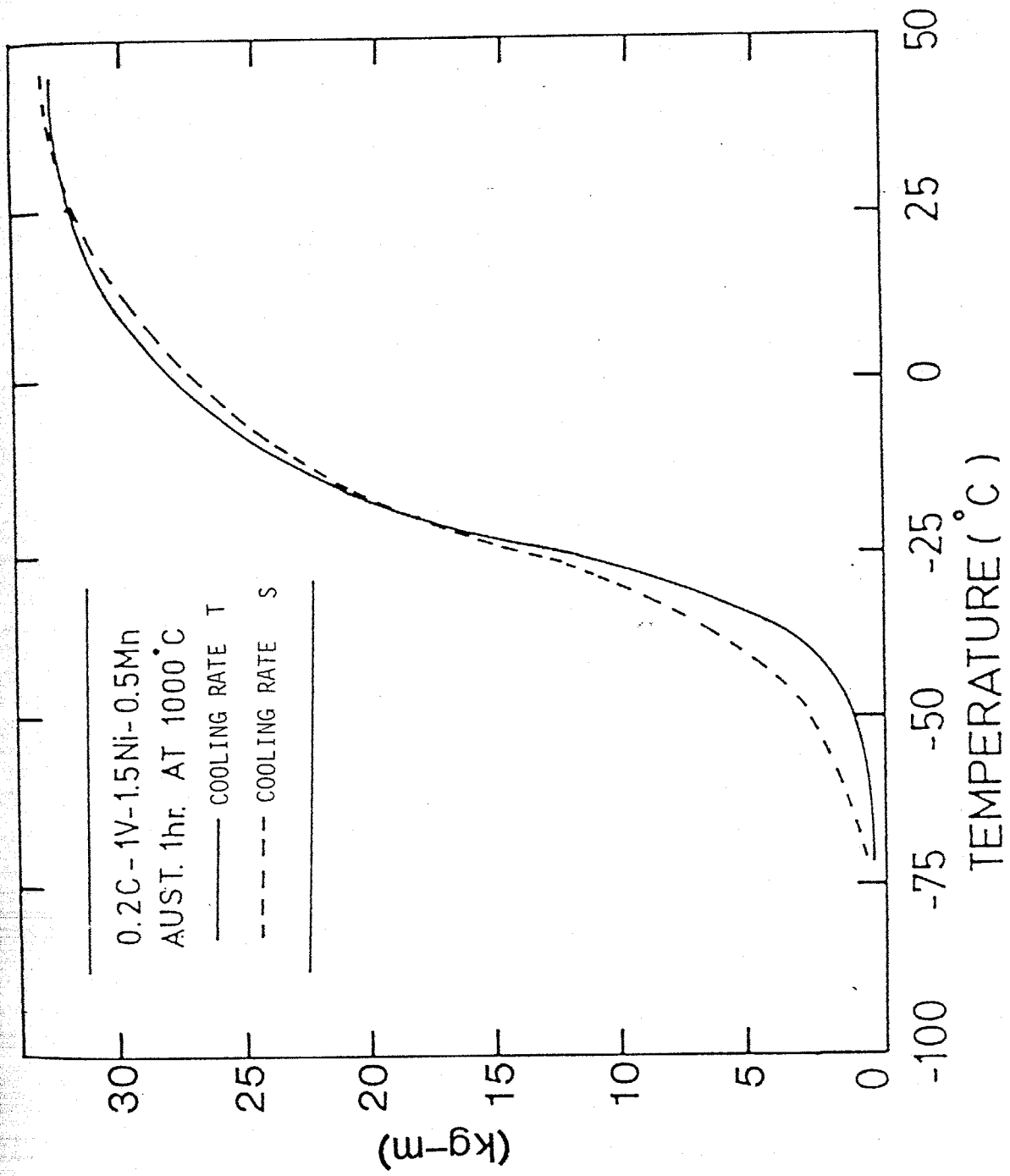


Fig. 6-14 Charpy impact toughness as a function of test temperature for Fe-0.2%C-1%V-1.5%Ni alloy(A3) austenitized at 1000°C cooled at the rate T.

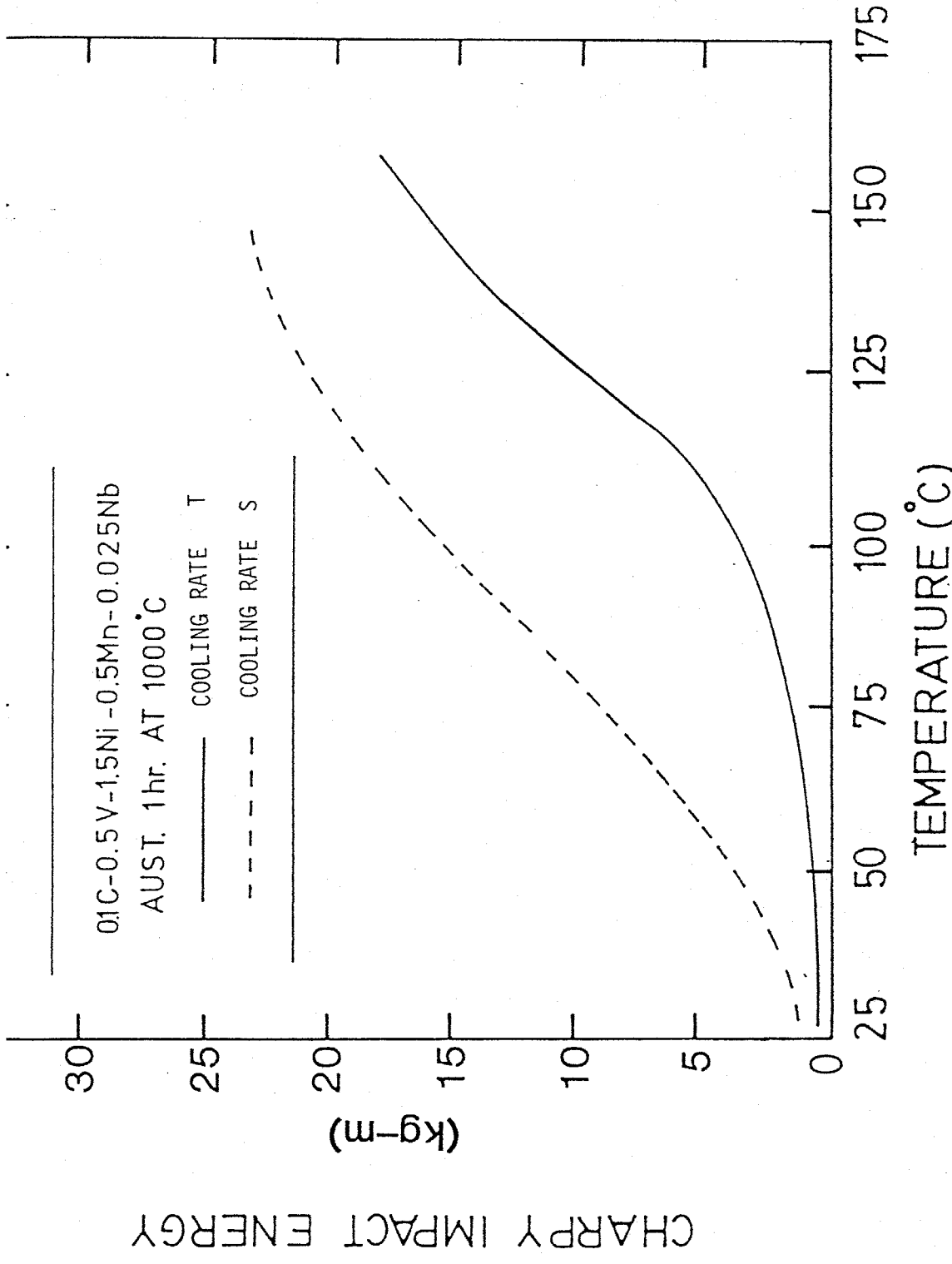


Fig. 6-15 Charpy impact toughness as a function of test temperature for Fe-0.1%C-0.5%V-1.5%Ni alloy(A1) austenitized at 1000°C cooled at the rate T and S.

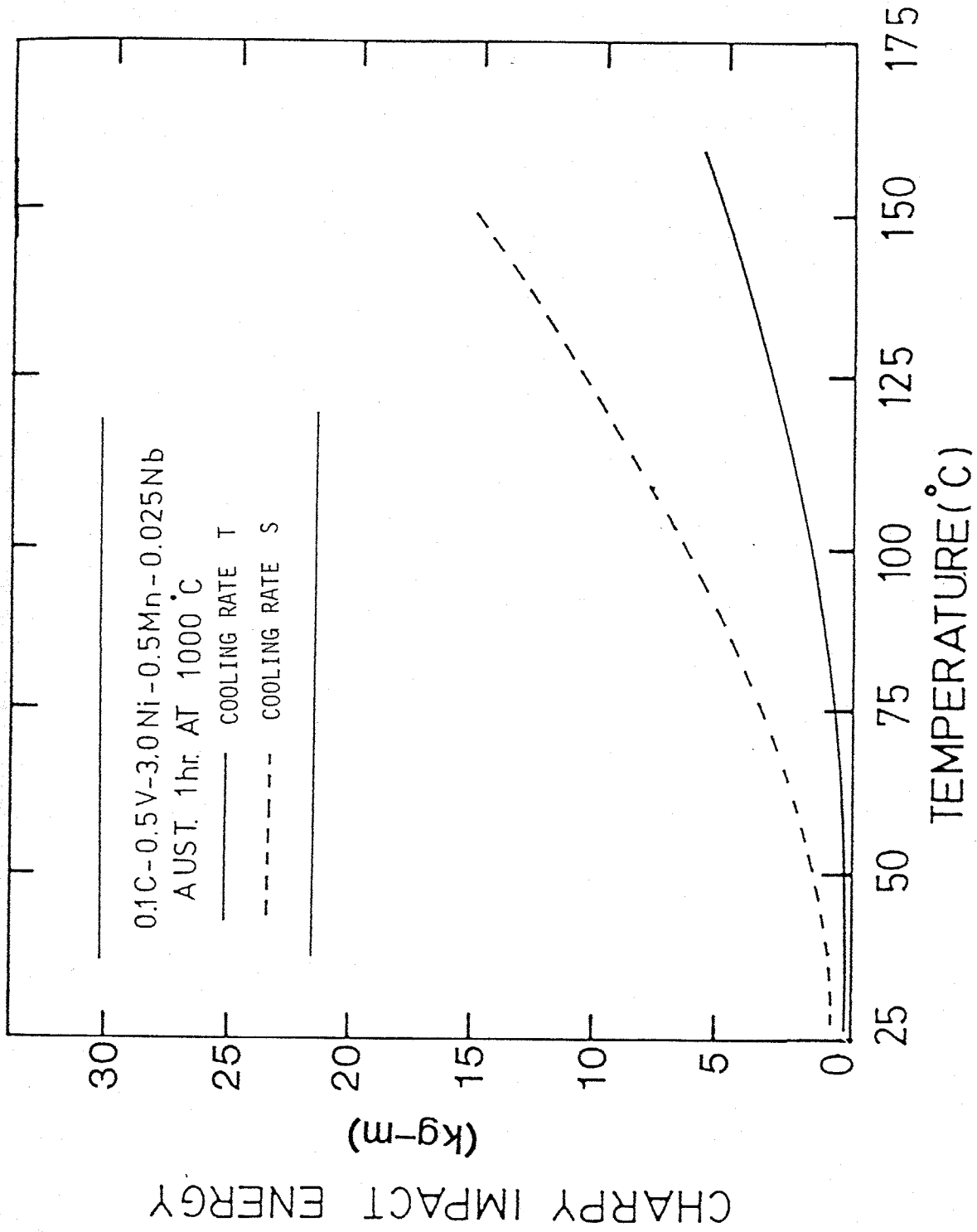


Fig. 6-16 Charpy impact toughness as a function of test temperature for Fe-0.1%C-0.5%V-3%Ni alloy(B1) austenitized at 1000°C cooled at the rate T and S.

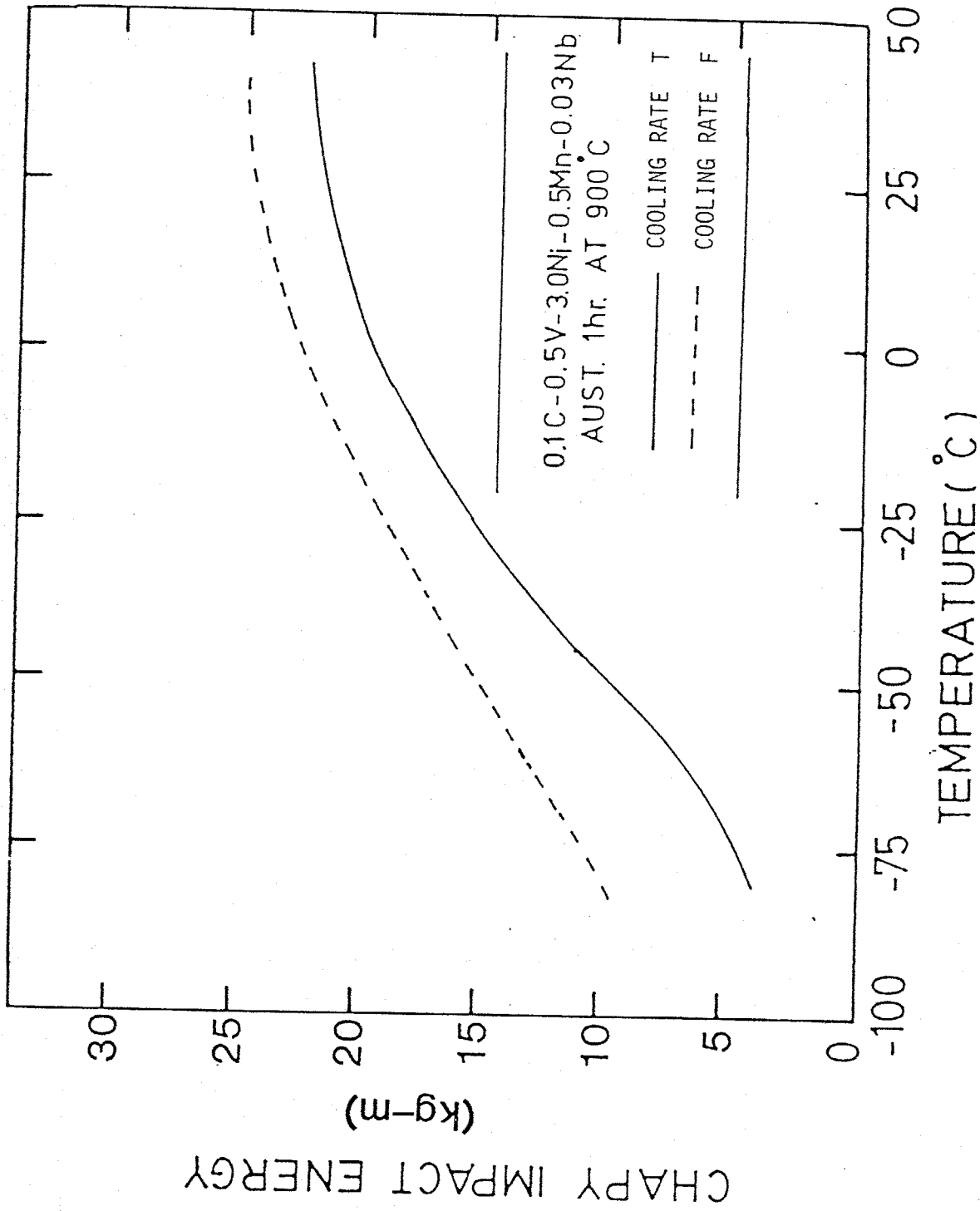


Fig. 6-17 Charpy impact toughness as a function of test temperature for Fe-0.1%C-0.5%V-3%Ni alloy(B1) austenitized at 900°C cooled at the rate T and F.

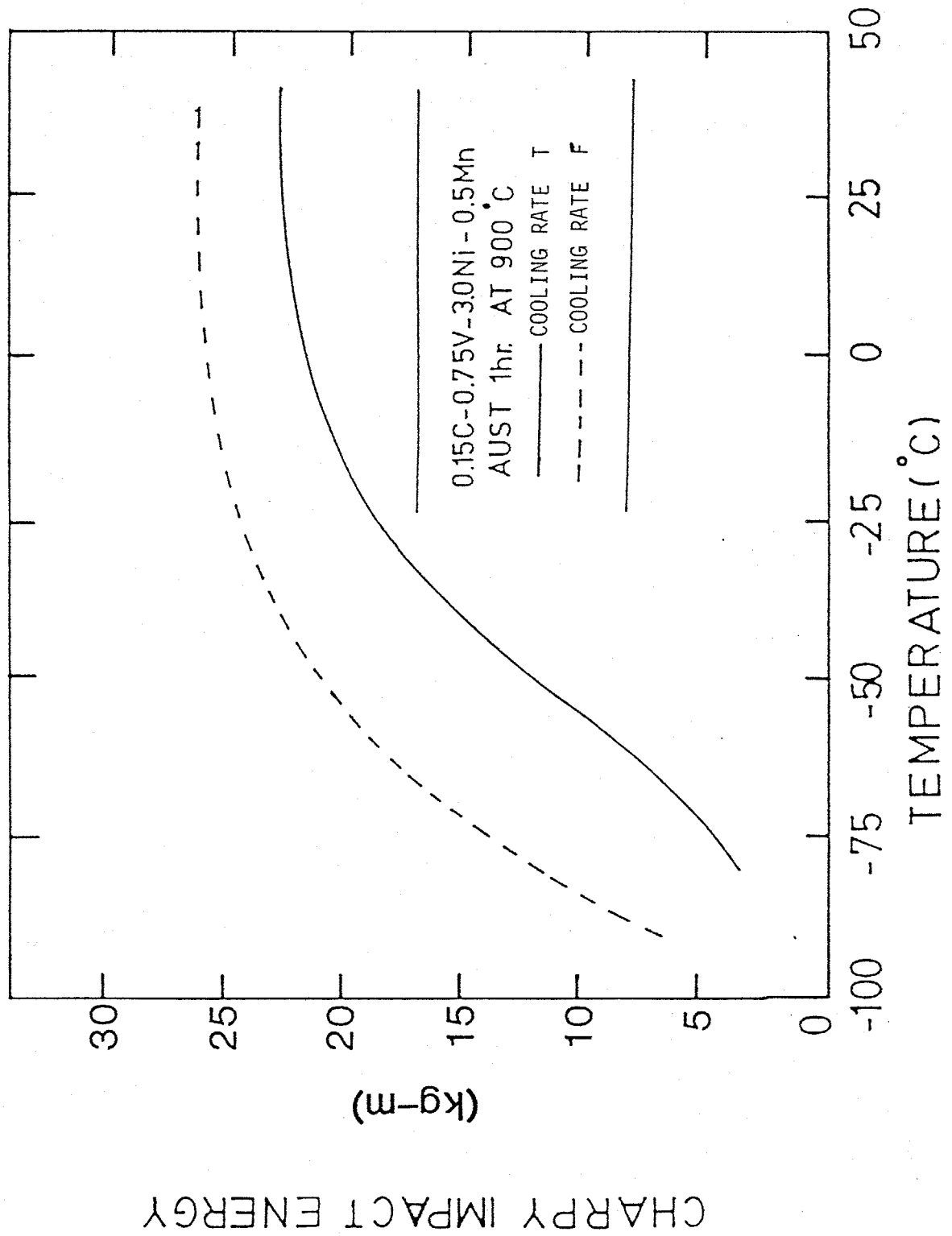


Fig. 6-18 Charpy impact toughness as a function of test temperature for Fe-0.15%C-0.75%V-3%Ni alloy (B2) austenitized at 900°C cooled at the rate T and F.

minの比較とみて大きさ変化は見られるが、 $600^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の場合ではこれより明らかに微細である。この合金のCCT曲線(図6.1.)との対照から $120^{\circ}\text{C}/\text{min}$ と $600^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却速度では若干のパーライト組織を生じる。それはb図あるいはc図でコントラストの強い部分に相当する。 $600^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で他の2つの冷却速度で得られるより微細なフェライト粒を観察できるのは、この冷却速度で通過する変態温度域が図6.1.に示したように低いことと相当であるといえる。

オーステナイト化温度の差異によるフェライト粒径の差異を図6.20.に示す。a図はオーステナイト化温度 $900^{\circ}\text{C}$ 、b図では $1000^{\circ}\text{C}$ の合金B1を $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で連続冷却変態して光顕組織であり、フェライト粒径はそれぞれ $10\mu\text{m}$ および $25\mu\text{m}$ である。これに対して合金A3においては図6.21.に示すようにオーステナイト化温度の差はフェライト粒径にあまり影響を与えない。冷却速度で連続冷却変態して組織のフェライト粒径は、 $900^{\circ}\text{C}$ オーステナイト化の場合約 $3\mu\text{m}$ 、 $1000^{\circ}\text{C}$ オーステナイト化の場合約 $5\mu\text{m}$ といえるが微細であった。図6-22は同じ合金でオーステナイト化温度一定のもとに冷却速度を変えた場合の組織を示しており、“ $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ ”変態組織におけるフェライト粒が冷却速度の違いほど大きくなることと明らかである。オーステナイト化温度、冷却速度、合金中のN量を一定とした場合の合金中のC、V量の差異によるフェライト粒径に及ぼす影響を図6.23.に示す。CCT曲線図上では“ $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ ”変態温度域がC、すなわちV量にほとんど依存しないにもかかわらず、C、V量の増大によってフェライト粒径は明らかに減少している。

## (2) 連続冷却変態組織の透過電子顕微鏡観察

連続冷却変態によつて得られる " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態に基づき点列状 VC 析出の例を  $1000^\circ\text{C}$  でオーステナイト化後、冷却速度  $T$  で変態した合金 A3 について図 6.24. と示す。前項 6.3.2., (2) 項で述べたように、この結果得られる変態組織の強靱性は優れている。b と示す暗視野像からこのときの平均粒子間隔は約  $120 \text{ \AA}$  である。この合金を  $900^\circ\text{C}$  でオーステナイト化したものを、同じ冷却速度で変態した組織を図 6.25. と示す。オーステナイト化温度を下げることで未固溶炭化物の量が增大するとともに変態に際して析出する VC の体積率は減少すると考えられる。a 図の暗視野像で認められる直径  $1000 \text{ \AA}$  程度の粒子は未固溶炭化物であることは明らかであり、この温度でのオーステナイト化によりこれらの均一に分散していることがわかる。フェライト母相中では b 図の明視野像において微細な析出相が分散しているようであるが、分解能が不十分でその大きさを決定することはできなかった。

図 6.26 と合金 A1 を  $1000^\circ\text{C}$  でオーステナイト化後、冷却速度  $S$  で変態した組織を示す。この合金は図 6.15 と示したように、常温で低い吸収エネルギー値を示す。フェライト中の VC 分散はかなり密であり、数ヶ所で粒子が互いに近接して繊維状の形態を呈している。このように VC の分散形態が変態組織の衝撃靱性を著しく低くすることは、第 2 章よりむしろ第 3 章の結果と一致するものである。

図 6.27 は合金 A1 を  $1000^\circ\text{C}$  でオーステナイト化後、冷却速度  $T$  で変態した組織である。この冷却速度により得られた変態組織は図 6.11 と示すように、試験温度が  $100^\circ\text{C}$  に至るまで低い吸収エネルギー

ギ一値とを呈する。明視野ならびに暗視野像で見られるように、VCの分散はより繊維状の形態を明瞭とす。図6.26と比較して両者の吸収エネルギー特性の差異(図6.11と図6.15)をVCの繊維状形態への移行の程度の差として解釈できる。

図6.4のCCT曲線図で明らかであるように、 $1000^{\circ}\text{C}$ でオーステナイト化して合金A1を冷却速度Tで変態すると僅かではあるが変態温度の低いところでパーライト変態域を通過する。図6.28はこの合金で観察されたパーライト組織を示す。b図の暗視野像はセメントライト相を示し、その長さ、太さは明らかとVCの分散と比べて粗大である。

#### 6.4. 考察

本章では、Fe-C-V合金におけるオーステナイトの連続冷却によって得られるフェライトとVCの混合組織の機械的性質を調べた結果、 $0.1\% \sim 0.2\% \text{C}$ を含有する合金でオーステナイト化温度、ならびに冷却速度を適当に選べば同量の炭素と含有する通常非調質鋼における“フェライト+パーライト”組織と比べ著しく高い強度と優れた衝撃靱性が得られることが明らかとなった。連続冷却変態によって得られる組織は図6.1~6.6に示したCCT曲線図から、冷却速度が遅いほどフェライトとVCの混合組織のみとなり、逆に速い冷却速度では、セメントライトを含むパーライトあるいはベイナイト組織と生じることがある。したがって、これらの合金を非調質鋼として応用する際にセメントライト相を組織中に含まない“フェライト+VC”組織の利益を利用するためには冷却速度が遅いほど良いこととなり、したがって厚肉構造用材等、表面から中心部までの

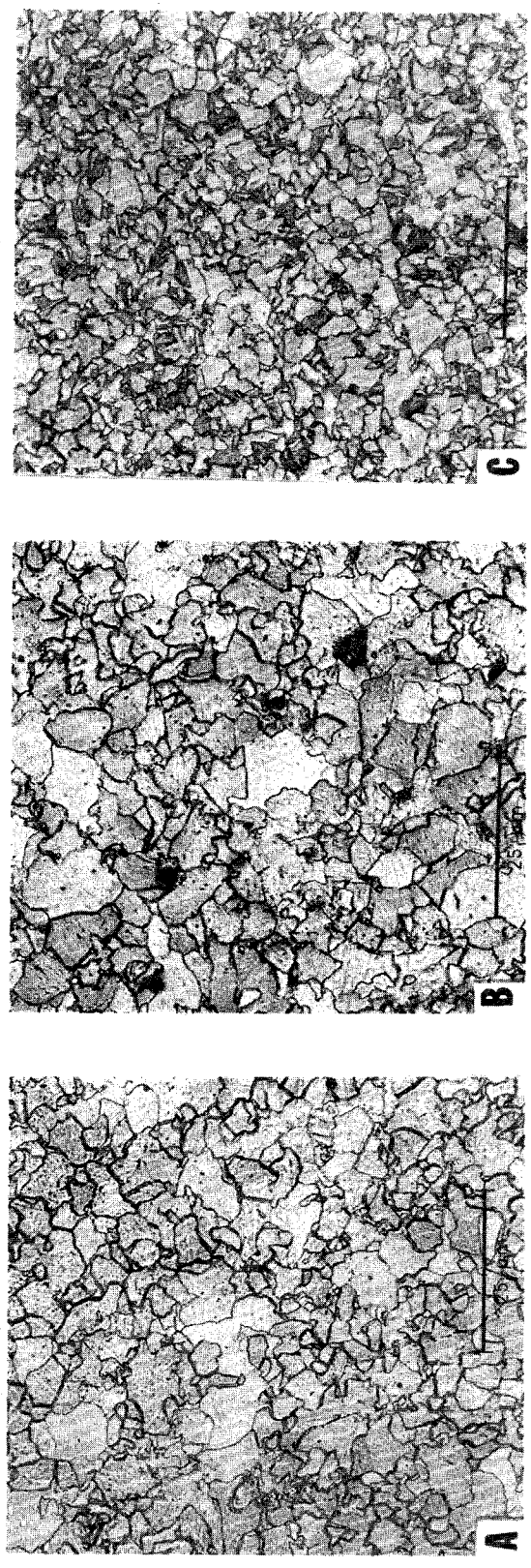


Fig. 6-19 Optical micrographs of Alloy B1 austenitized at 900°C.  
a) cooled at 20°C/min  
b) cooled at 120°C/min  
c) cooled at 600°C/min

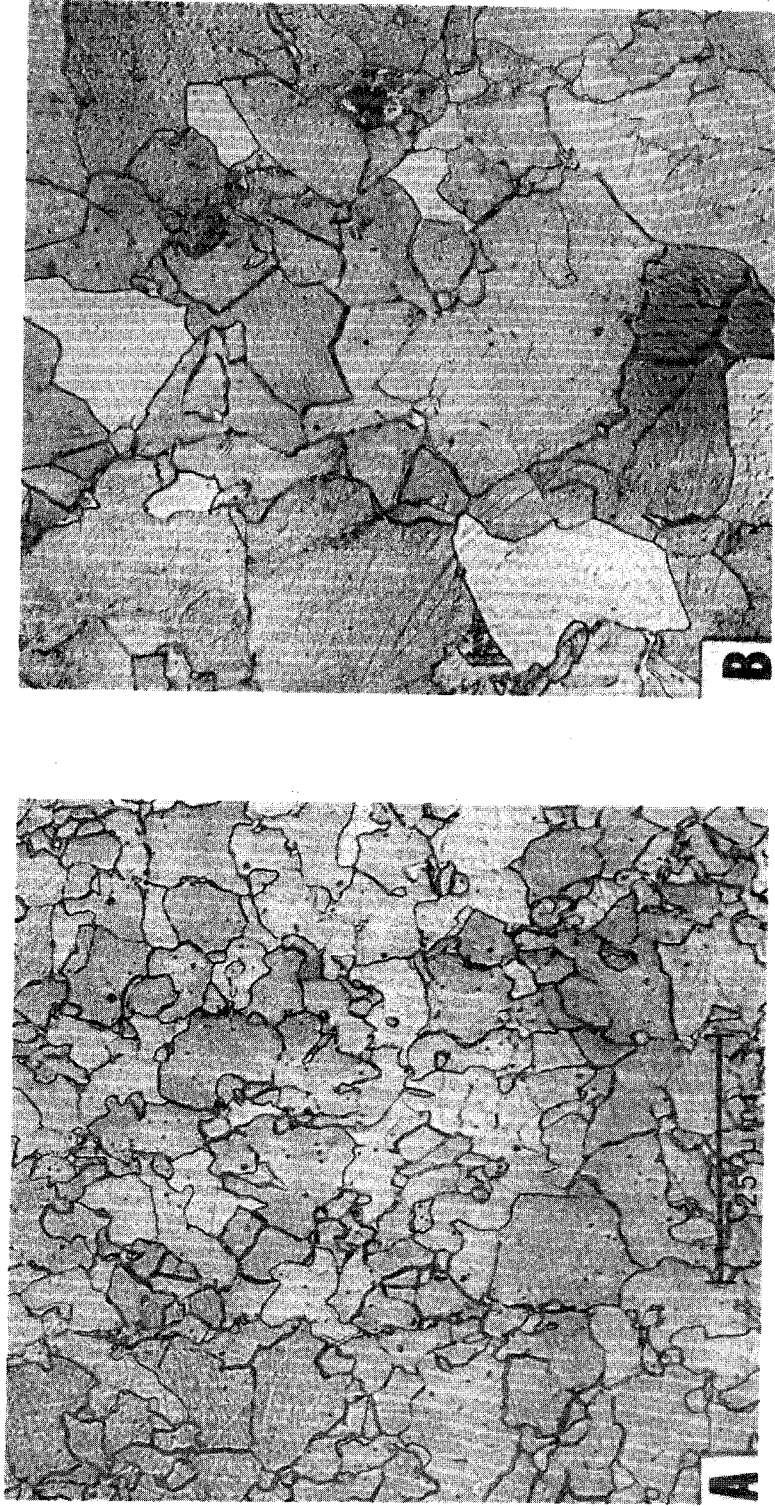


Fig. 6-20 Optical micrographs of Alloy B1 cooled at 10°C/min.  
a) austenitized at 900°C  
b) austenitized at 1000°C

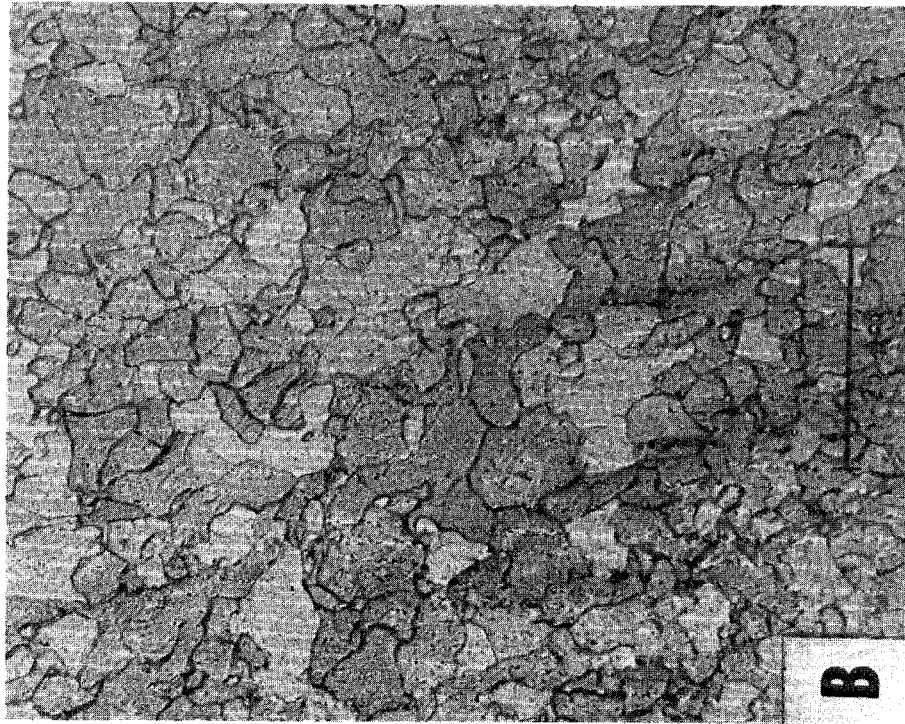
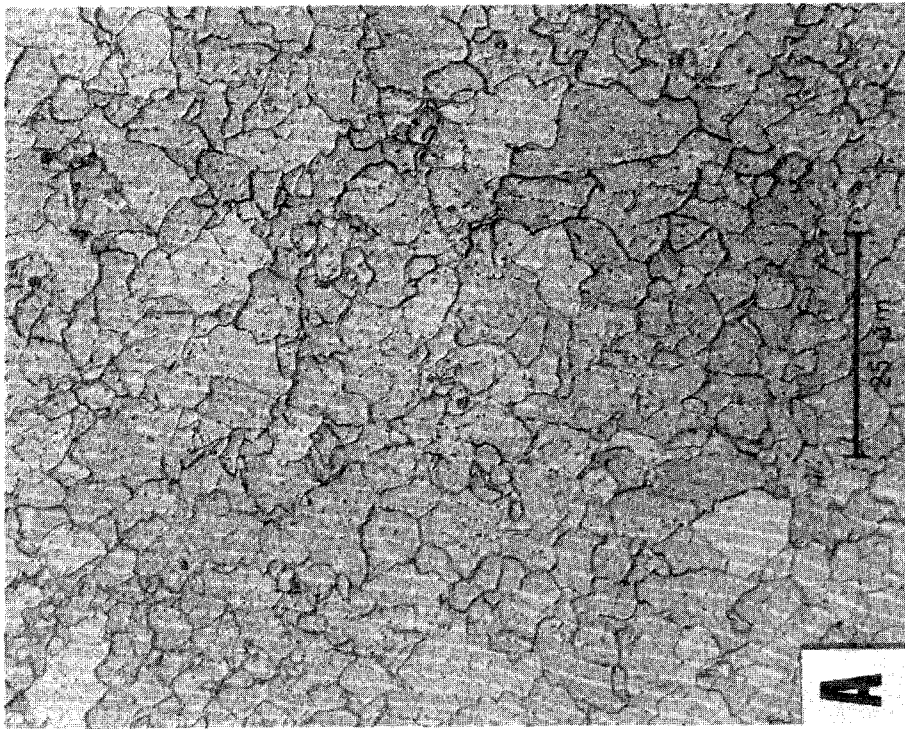


Fig. 6-21 Optical micrographs of Alloy A3 cooled at the cooling rate T.  
a) austenitized at 900°C  
b) austenitized at 1000°C

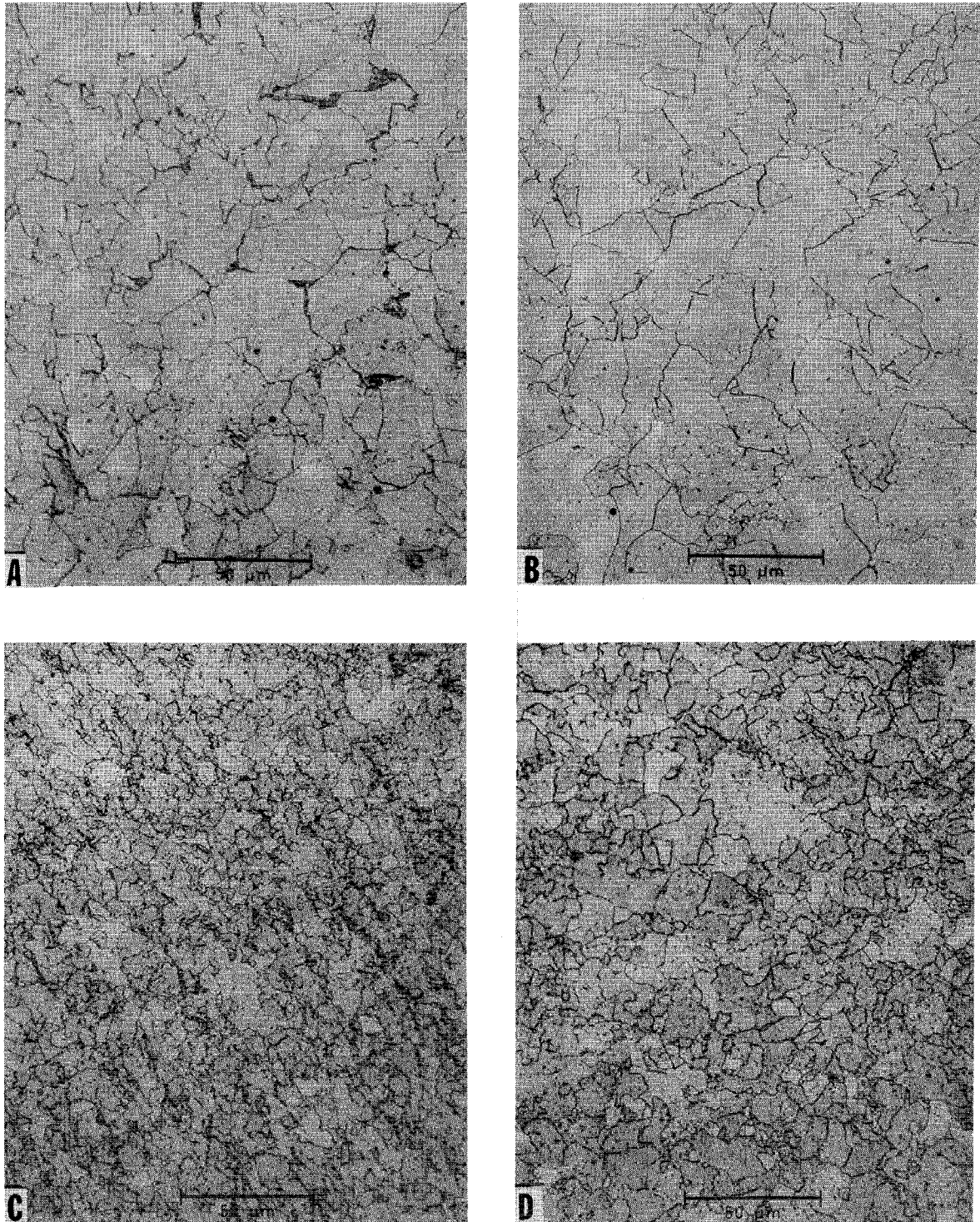


Fig. 6-22 Optical micrographs of  
a) Alloy A1 austenitized at 1000°C, cooled at the rate T.  
b) Alloy A1 austenitized at 1000°C, cooled at the rate S.  
c) Alloy A3 austenitized at 1000°C, cooled at the rate T.  
d) Alloy A3 austenitized at 1000°C, cooled at the rate S.

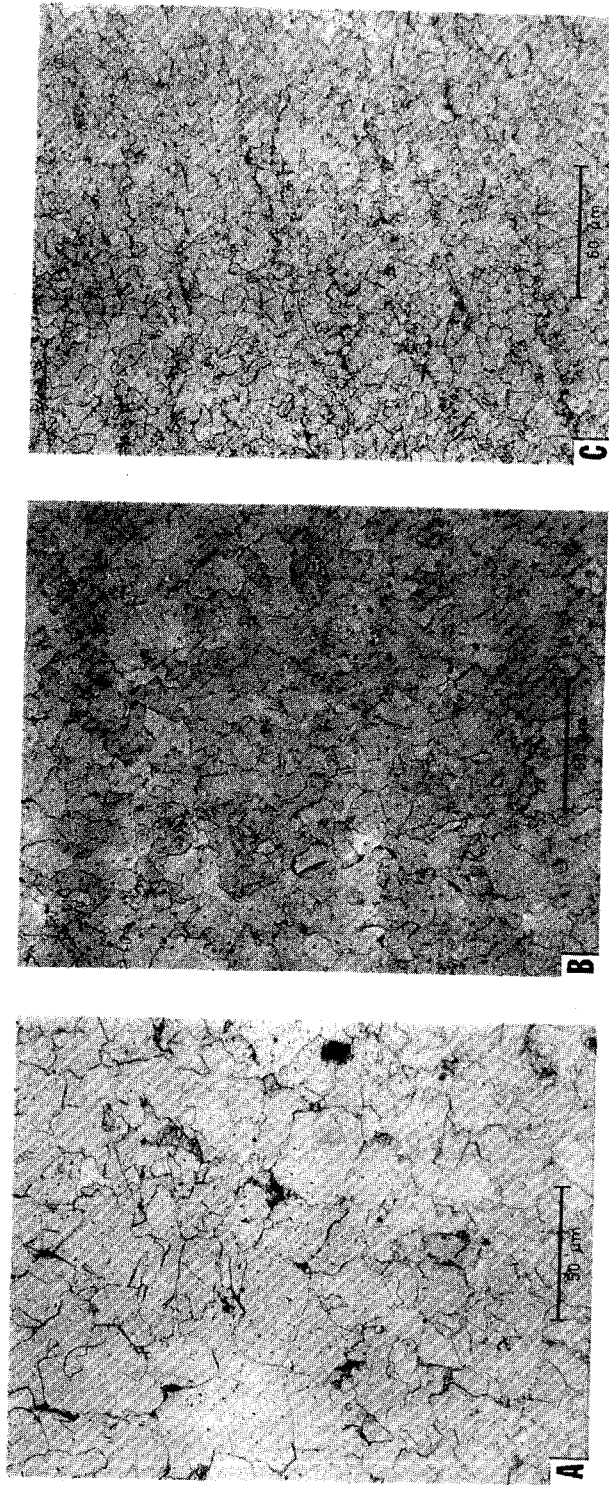


Fig. 6-23 Optical micrographs of alloys austenitized at 1000°C and cooled at the rate T. a) Alloy A1, b) Alloy A2 and c) Alloy A3.

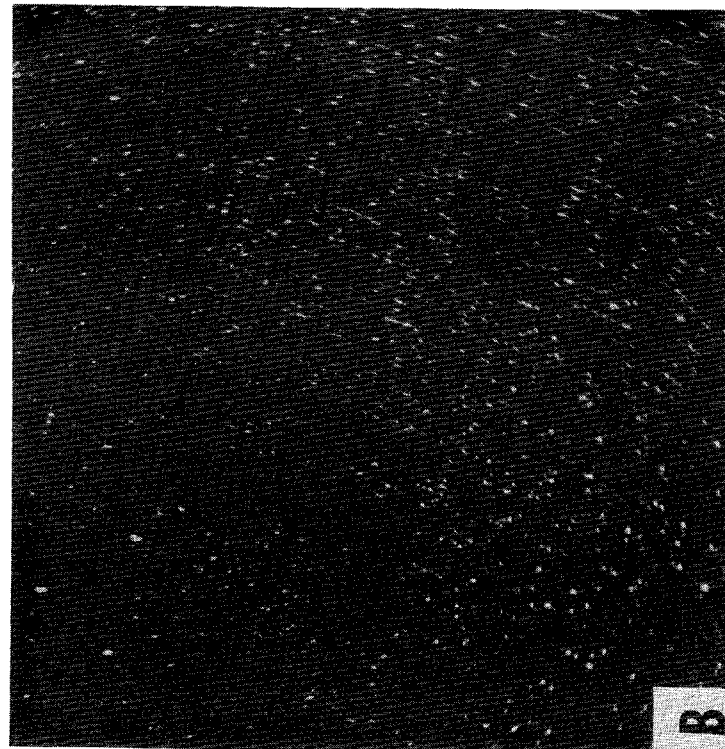
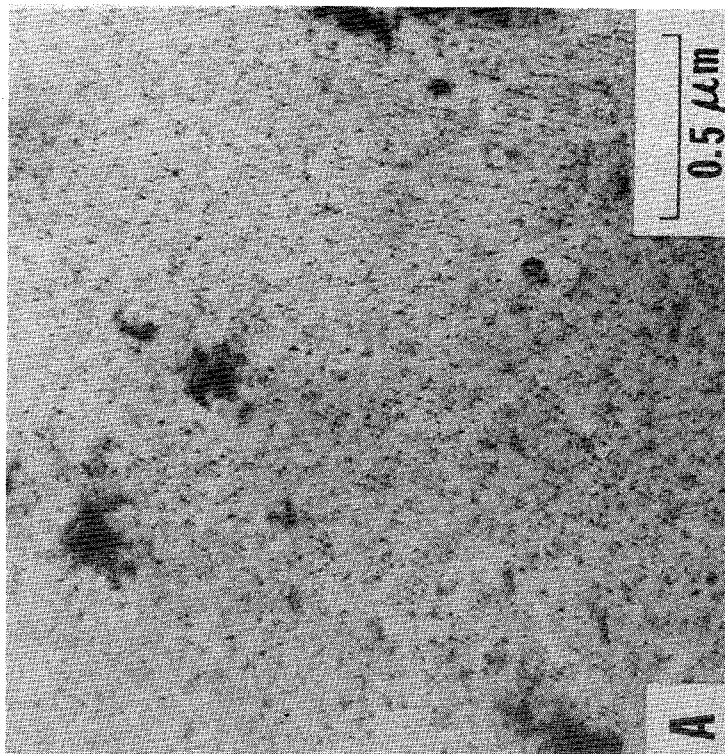


Fig. 6-24 Transmission electron micrographs of Alloy A3 austenitized at 1000°C and cooled at the rate T.  
a) Bright field image  
b) Dark field showing VC precipitates

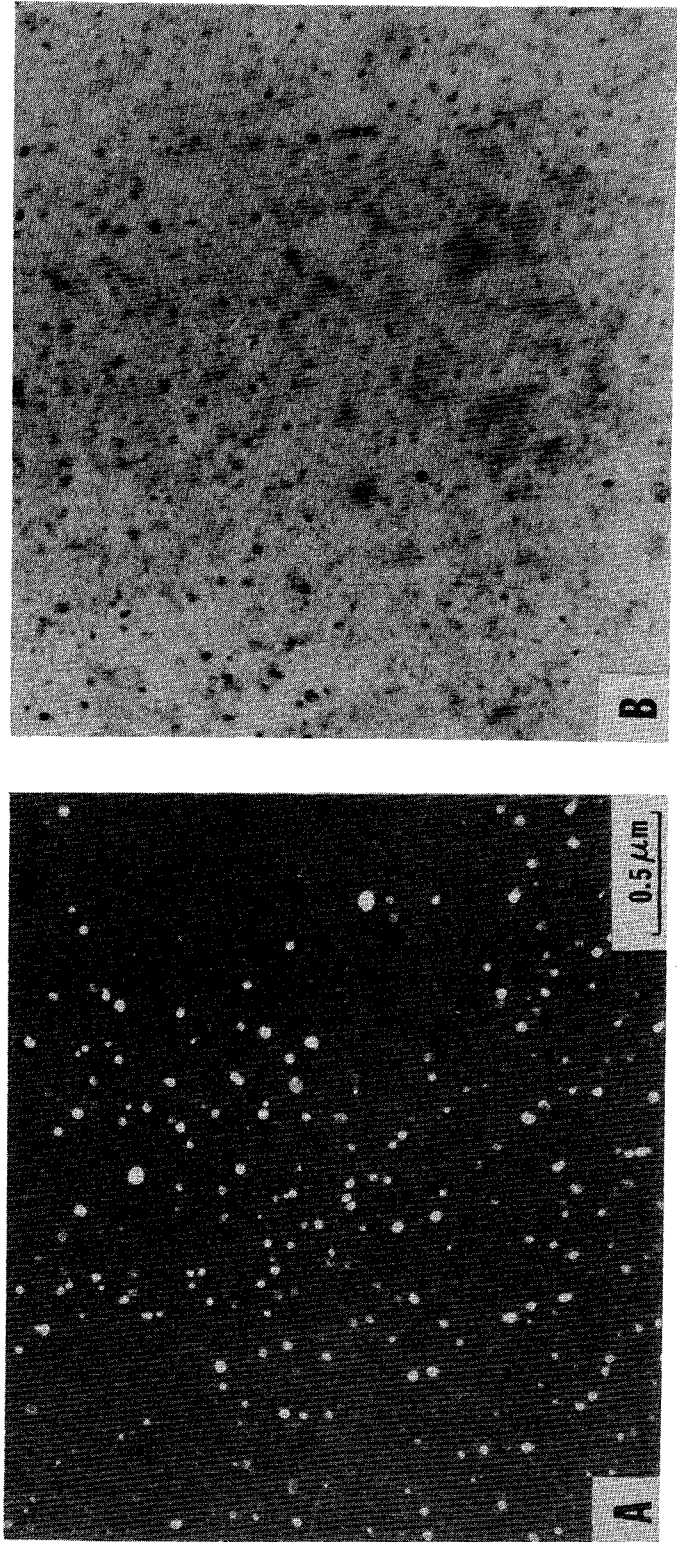


Fig. 6-25 Transmission electron micrographs of Alloy A3 austenitized at 900°C and cooled at the rate T.  
a) Dark field image showing undissolved carbides  
b) Bright field image

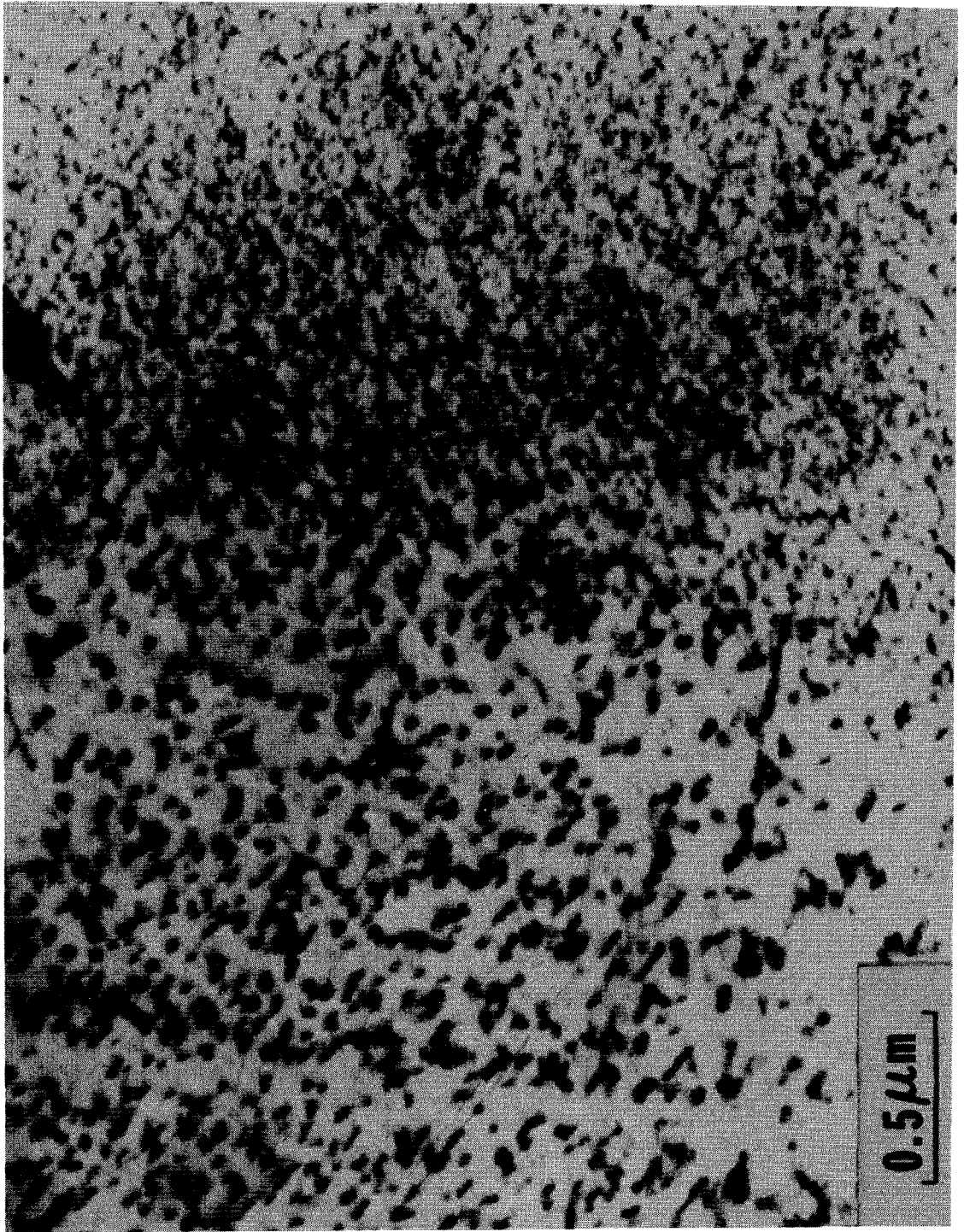


Fig: 6-26 Bright field transmission electron micrograph of Alloy Al austenitized at 1000°C and cooled at the rate S.

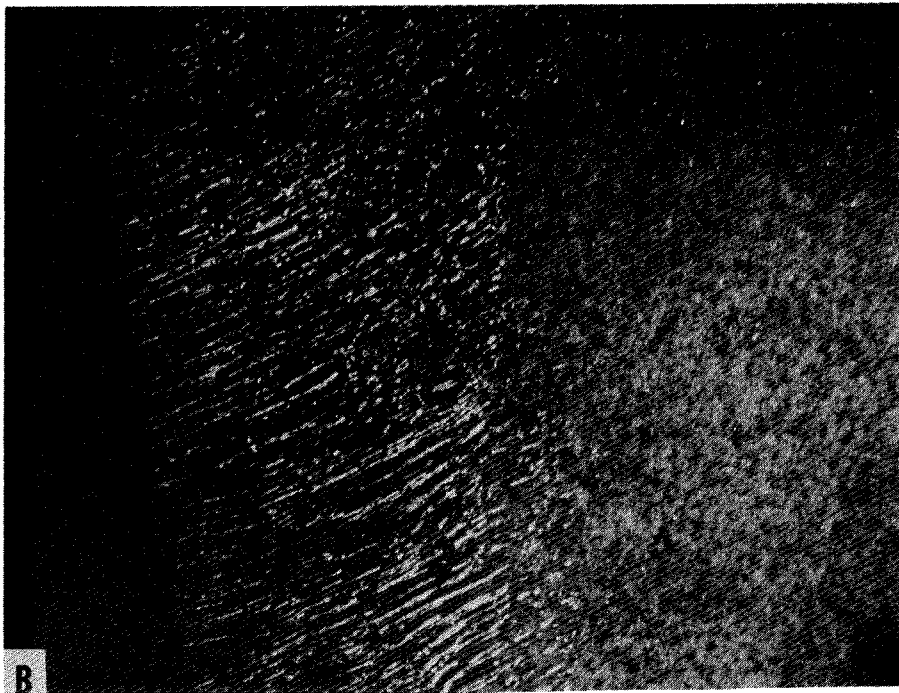
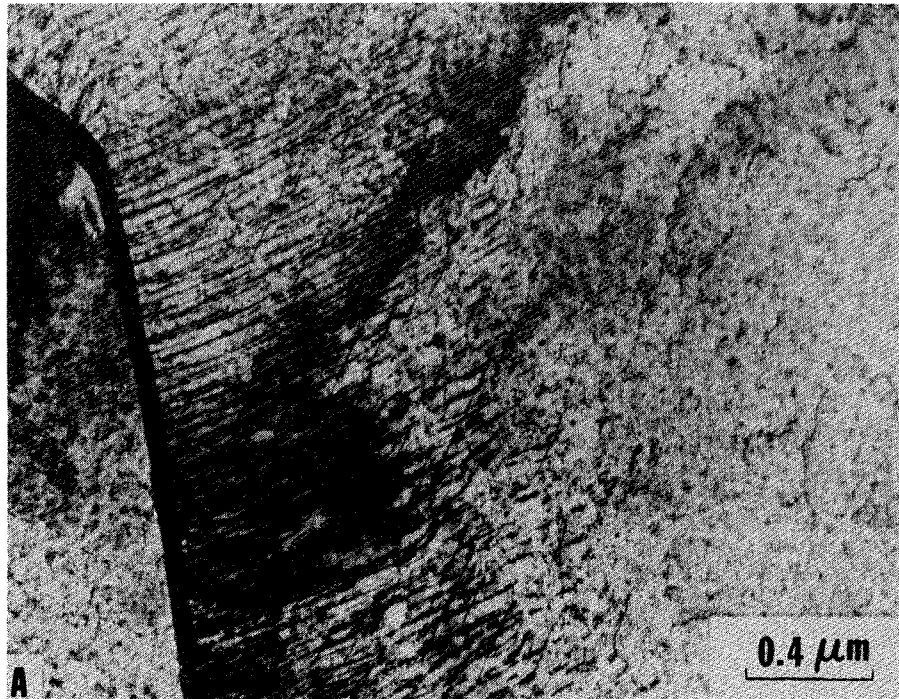


Fig. 6-27 Transmission electron micrographs of Alloy Al austenitized at 1000°C and cooled at the rate T.  
a) Bright field image  
b) Dark field showing vanadium carbide precipitates

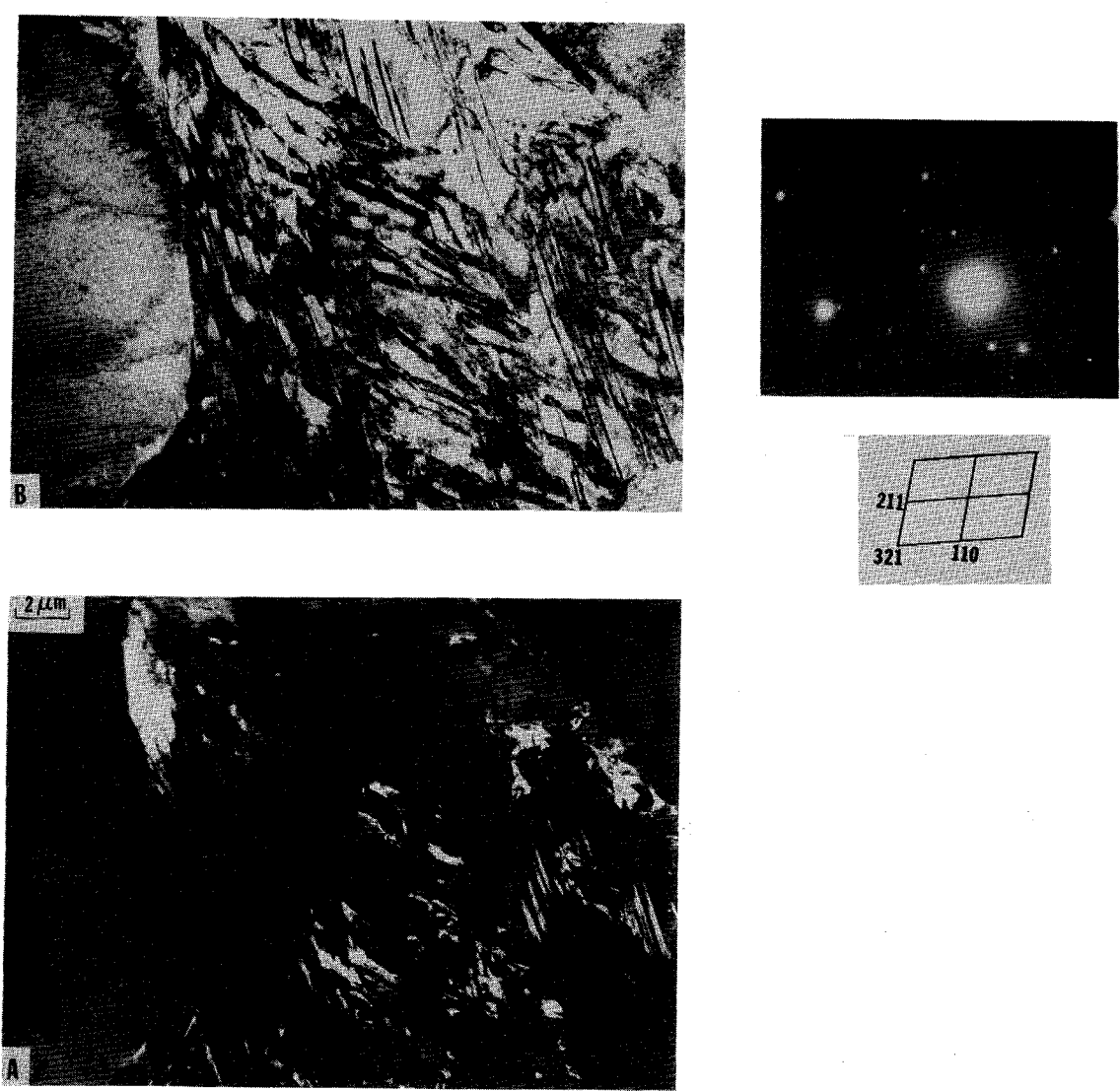


Fig. 6-28 Transmission electron micrographs of Alloy Al austenitized at 1000°C and cooled at the rate T, showing pearlite region.  
a) Bright field image  
b) Dark field showing pearlitic cementite.

冷却速度が著しく異なり、しかも表面部でも内部からの熱伝導に支配されてかなり冷却が遅くなる材料において均一な組織を得る必要がある場合と極めて有用であると考えられる。

以上のような観点から、本章の結果を合金組成とオーステナイト化温度がオーステナイトの連続冷却変態に及ぼす影響、さらに冷却速度と変態組織の関連、さらには変態組織の機械的性質、とくにシャルピ-吸収エネルギー-特性を決定する因子について以下に考察する。

#### 6.4.1. 合金組成、オーステナイト化温度と連続冷却変態挙動

本章の実験に供した合金組成は V/C 比を重量比約 5、原子比で約 1 とした Fe-0.1% C-0.5% V、および Fe-0.15% C-0.75% V、さらに Fe-0.2% C-1% V 合金に 1.5% Ni を添加した A シリ-2 と Fe-0.1% C-0.5% V および Fe-0.15% C-0.75% V 合金に 3% Ni を添加した B シリ-2 である。Fe-0.1% C-0.5% V 合金 (A) および B (1) には未固溶炭化物によるオーステナイト粒の微細化を促進する目的で約 0.025% の Nb を添加した。同一のオーステナイト化条件では、Ni 添加量が VC (あるいは NbC) のオーステナイトへの固溶度に影響を与えないと仮定すれば、炭素量と V 量の多い合金ほど未固溶炭化物の量が多くなると考えられる。本章の実験で用いたオーステナイト化温度は 1000°C 及び 900°C である。

Aaronson<sup>(53)</sup>, Wada<sup>(73)</sup> によれば 1000°C にあつてオーステナイト中における VC の固溶限は 0.1% C を含有する Fe-C-V 系合金の場合、0.5% V に相当する。このことから本章の実験では各オーステナイト化温度でオーステナイト中に固溶し得る C、さらに V 量はすべての合金で 0.1% C-0.5% V、あるいはそれ以下であり、

合金組成によるものは一定であると考えられる。図6.2, 6.5および6.6の比較によって明らかであるように, CCT曲線図上で" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態温度域が合金中のC, かつV量によるものは同じであるの以上のことから理解できると思われる。このことによる3つの図を比較すると, 合金中のCおよびV量が高いほどパーライト, ベイナイト等のセメントタイトを含む相の生成する領域が短時間側にあらわれ, " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態域が冷却速度のより速い方まで拡張しているのだからである。このことは, あるオーステナイト化温度でオーステナイト中に固溶するC, かつV量か合金による一定であり, これによって未固溶炭化物の量が合金中のCおよびV量が高いほど多くなるためであると思われる。つまり未固溶炭化物が多いほどオーステナイト粒径は微細となり, 拡散変態における核生成と容易になることにより変態が短時間起こることになる。

" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態温度域は1.5%Niを添加したAシリーズ合金より, 3%Niを添加したBシリーズ合金において低くなる。またBシリーズではCCT曲線図上でその変態域はより長時間側に存在する(図6.1と6.2, あるいは図6.3と6.4)。これはNiがオーステナイト安定化元素であり, " $\gamma \rightarrow \alpha$ "変態に関与するにもかかわらず変態においてもその傾向を抑制する効果をもつと考えられると容易に理解できる。しかし等温変態の場合と異なり, 連続冷却変態においてはNi量を増加することによってパーライトあるいはベイナイト変態等のセメントタイト析出とともにオーステナイト変態が冷却速度の大きい場合に促進されることになり, 広い冷却速度範囲にわたりフェライトとVCの混合組織のみを得ようとする目的には不都合である。等温変態温度域を下げる, これによって変態組織の微細化を計

る上では一般的にはNi量が多いほど良いと考へ勝つてゐるが、本章の結果では変態挙動に及ぼす影響の見地から1.5% Ni添加から3% Ni添加と比べて優れていると結論される。

オーステナイト化温度を $1000^{\circ}\text{C}$ から $900^{\circ}\text{C}$ に低下させることは、より多くの未固溶VCをオーステナイト中に残存せしめることにする。これによつて" $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ "変態で析出するVCの体積率が低下し、フェライトの強化は低減すると考へられるが、図6.20で合金B1について示したように、旧オーステナイト粒径の減少と起因して変態組織にみえるフェライト粒を微細にする効果は顕著である。図6.7~6.9に示したように $900^{\circ}\text{C}$ でオーステナイト化したものを冷却速度 $T$ で変態した組織のシャルピ-吸収エネルギー-特性はすべて優れており、室温で少なくとも $20\text{kg}\cdot\text{m}$ 以上の値が得られた。

吸収エネルギー-特性は後に述べる変態組織中のVCの形状とも関連して議論すべき問題ではあるが、少なくともオーステナイト化温度の低下による未固溶炭化物量の増大、それと起因するオーステナイト粒の微細化するに伴ふ未固溶炭化物の分散形態が変態組織の衝撃特性にとって有益でないことは明らかである。また、オーステナイト粒の微細化による" $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ "変態の促進効果は、より速い冷却速度でもフェライトとVCの混合組織のみを得る目的には望ましいことと思われる。

以上の議論を総合すれば、より広い冷却速度範囲に於て" $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ "連続冷却変態のみが起こり、しかも未固溶炭化物によるオーステナイト粒の微細化とこれと起因して変態組織にみえる微細フェライト粒を得るためには、 $\text{Fe}-0.2\% \text{C}-1\% \text{V}-1.5\% \text{Ni} (\text{A3})$ の $900^{\circ}\text{C}$ オーステナイト化が最も適していると考へられる。

## 6.4.2. 変態組織とその機械的性質

### (1) 変態組織のフェライト粒径

連続冷却変態によって得られる " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 組織のフェライト粒径は図6.19~6.23に示したような種々の要因で変化するので、これらの要因を大別すると次のようになる。

- (i) 旧オーステナイト粒径を小さくする要因、すなわちオーステナイト化温度を低くし、また未固溶炭化物の量を増大せしめることで変態組織のフェライト粒も小さくなる。
- (ii) 連続冷却変態温度域が低いほど、また冷却速度が速いほど、冷却後の組織とみられるフェライト粒は微細化し、前者は合金へのNi添加量の増大によって最も顕著と起る。

すなわち、フェライト粒を微細化するとは旧オーステナイト粒を小さくすることと、CCT曲線図上で " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態領域を低温側に移行させ、かつより速い冷却速度で変態させることが望ましいこととなる。しかしながら前項の連続冷却変態挙動と合金組成に関する前項の考察でも述べたように、1.5% Niを添加した合金(Aシリーズ)に比べて3% Niを添加した合金(Bシリーズ)は、変態温度域と低下させる効果は顕著であっても、冷却速度の速い変態域でパーライト、あるいはベイナイト等の形成を促進してしまう(図6.1, 6.2, あるいは図6.3, 6.4)。このことは " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態を利用してセメントライト相を含有しない組織を広い冷却速度範囲で得ようとする本章の目的とは反する。したがって変態組織とみられるフェライトの微細化は高C、V合金を低い温度でオーステナイト化し、未固溶炭化物の存在で旧オーステナイト粒径を微細化することによって達成するのが最も良いと考えられる。図6.6に示した合金A3のCCT

曲線において、十分に広い範囲の冷却速度に対して " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態による組織が得られることは明らかであり、また図6.21のように、この合金を  $900^\circ\text{C}$  まで加熱し  $1000^\circ\text{C}$  でオーステナイト化したものを冷却速度  $T$  で変態した場合に得られるフェライト粒径は  $3 \sim 5 \mu\text{m}$  と著しく微細である。このときの機械的性質も表6.2, 図6.9 及び図6.14で示すように優れた強靭性を示す。

## (2) フェライト中のVC形状と変態組織の機械的性質

連続冷却変態組織には " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態にともなって  $\gamma/\alpha$  界面で析出したVCのほか、この合金のV含有量の高い合金ほど多くの未固溶炭化物が存在する。一般に冷却速度が速い場合、現れるパーライト、あるいはベイナイト相は変態組織とより複雑になるが、ここでは主として CCT 曲線図上でフェライトとVCの混合組織のみが得られる冷却速度において析出するVCの形状と機械的性質との関連を述べる。

$900^\circ\text{C}$  でオーステナイト化した合金A3の冷却速度  $T$  による変態組織には、図6.25に示すように  $0.1 \mu\text{m}$  あるいはそれ以下の球状未固溶炭化物がかなり均一に分散している。このことはより細かい、恐らく相界面析出によって析出したと思われる析出相も存在するが、電子顕微鏡の分解能が十分でなくその形態を明らかにすることはできなかった。しかし  $900^\circ\text{C}$  オーステナイト化では、すべての合金がこの温度でオーステナイトに固溶するし、とりわけV量が多い合金ほど多い組成を有し、したがって未固溶炭化物の存在と、その結果 " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態の際に析出するVCの体積率の低いことが変態組織の特徴であると考えることができる。表6.2, 図6.7 ~ 6.9で明らかになるように、冷却速度  $T$  で連続冷却した各合金の強

度と靱性の組み合わせは、同程度の炭素と含有する通常の非調質鋼に比べて十分に優れていると言えて良い。とくに吸収エネルギー特性は優れており、常温で上部シエルフエネルギー値が得られ、それは  $20 \text{ kg}\cdot\text{m}$  以上であった。このことは第2章および第3章の結果と比較してみても、" $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ "変態で析出するVCが繊維状形態をとるという点を強く示唆するものである。

これに対し  $1000^\circ\text{C}$  でオーステナイト化した合金の機械的性質は、合金組成、冷却速度等に依存してかなり複雑に変化する。とくに吸収エネルギー特性は合金によって顕著な差があるからである。表6.2で明らかになるように、 $1000^\circ\text{C}$  でオーステナイト化した合金と種々の冷却速度で変態して得た組織は合金B2の冷却速度Tの場合を除きすべて優れた引張延性を示す。しかし冷却速度Tによる変態組織の吸収エネルギー特性を合金A1とA3で比較すると著しく異なり、図6.9および6.11で明らかになるように上部シエルフエネルギー値、DBTTともA3が優れた値を示すのに対し、A1では試験温度  $100^\circ\text{C}$  に至るまでほとんど脆性的破壊を生じた。

図6.24に示した合金A1の等温変態組織は典型的な巨列状VC析出を示しており、第3章でも述べたように強度と靱性の良好な組み合わせを与え得る組織である。一方図6.26、図6.27に示した合金A3の組織は粒状VCがより密に存在しており、図6.27で特に顕著であるようにそれはしばしば繊維状の形態を示している。このような組織が、良好な引張延性値を与えながらもかかわる吸収エネルギー特性において著しく低い性質を示すことは第3章における結果と一致する。

## 6.5 小 括

V/C 重量比を5, 原子比を約1に保ち, 0.1% C, 0.15% C, および 0.2% C を含有する Fe-C-V 合金に 1.5% 又は 3.0% の Ni を添加し, これらの連続冷却変態挙動, 変態組織の微視構造並びにその機械的性質を調べた結果, 得られた知見を要約すると次の通りである。

- (1) この合金の CCT 曲線図上で, " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態域は長時間側に向って広い範囲に存在し, オーステナイトの連続冷却によってセメントライトと組織中に含まれず, フェライト中に VC が分散して組織を得ることが可能である。
- (2) " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態温度域は合金中の C 並びに V 量に依存せず, 同一量の Ni を含有する合金についてはほぼ一定であった。1.5% Ni を添加した合金 (A シリーズ) と 3% Ni を添加した合金 (B シリーズ) を比較すると, その変態温度域は B シリーズにおいて明瞭に低い。
- (3) セメントライトの析出をともなうパーライトあるいはベイナイト変態は Ni 量の増加により促進される。また同様の効果は合金中の C, 並びに V 量が減りうるほど強くする。
- (4) オーステナイト化温度を  $1000^{\circ}\text{C}$  から  $900^{\circ}\text{C}$  と下ると, 各合金とも未固溶炭化物量が増大し, これによってオーステナイト粒の微細化とともに変態後のフェライト粒の微細化も起る。このことと起因して,  $900^{\circ}\text{C}$  オーステナイト化の方が CCT 曲線を短時間側に移行せしめる。
- (5) 以上のことから, より広い冷却速度範囲で " $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態組織のみを得る目的には, Fe-0.2% C-1% V-1.5% Ni 合金 (

A3) の  $900^{\circ}\text{C}$  オーステナイト化が最も早くこれと連続冷却変態挙動を与える。

- (6)  $900^{\circ}\text{C}$  でオーステナイト化しそのり、冷却速度  $T$  で変態した合金のすべてが優れた吸収エネルギー特性を示した。これは未固溶炭化物によるフェライト粒径の微細化、そのり析出する VC の体積率の低いことと " $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ " 変態による VC の粒析出を促進するに由来すると推測した。
- (7)  $1000^{\circ}\text{C}$  でオーステナイト化しそのり冷却速度  $T$  で変態した合金はすべて良好な引張強さ、そのり引張延性を示すが、吸収エネルギー特性は合金組成により著しく異なる。常温で上部シエルフエネルギー値である  $30 \text{ kg}\cdot\text{m}$  を有し、遷移温度  $-25^{\circ}\text{C}$  を与える合金 A3 の変態組織中の析出 VC は相界面析出による点列状の形態であるのに対し、試験温度  $100^{\circ}\text{C}$  に至るまでは脆性的な合金 A1 では VC の繊維状形態を観察した。第3章の結果と同様、合金による顕著な吸収エネルギー特性の差は VC の析出形態の差によるものと結論した。
- (8) Fe-C-V 合金による " $\gamma \rightarrow \alpha + \text{VC}$ " 連続冷却変態と利用し、特に厚肉構造用材料を考えると新しい非調質鋼を得るための材料学的研究を行った結果、従来のフェライト+パーライト組織を有する非調質鋼と比べ高い強度と優れた靱性を有する鋼を得ることが可能であると思われた。例えば Fe-0.2% C-1% V-1.5% Ni 合金を  $1000^{\circ}\text{C}$  でオーステナイト化後、25.4 mm 厚板中心部の冷却速度で等温変態した組織は、降伏強さ  $62 \text{ kg}/\text{mm}^2$ 、引張強さ  $74 \text{ kg}/\text{mm}^2$ 、上部シエルフエネルギー  $30 \text{ kg}\cdot\text{m}$  であって DBTT は約  $-25^{\circ}\text{C}$  であった。この合金を  $900^{\circ}\text{C}$  で

オーステナイト化後同様の冷却速度で変態すると降伏強さ 43 kg·m, 引張強さ 56 kg/mm<sup>2</sup> と強度は低下するが, 上部フェイルドエネルギー - 32 kg·m, DBTT 約 -60°C を得る。と。

第7章

總

括

本論文は、特殊炭化物形成傾向の強い合金元素を含有する低炭素鋼における " $\gamma \rightarrow \alpha + \text{特殊炭化物}$ " 変態という比較的新しく見出た  $\alpha$ -フェライトの相変態を利用し、セメンタイトを組織中に含ませるための強靭性のあぐれに非調質鋼の開発を指向して研究成果を述べたものである。

合金系として Fe-C-V 系を選び、先ず  $\alpha$ -フェライトの等温変態における合金組成および  $\alpha$ -フェライト化条件と、" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ " 変態における等温変態温度および変態組織、およびその機械的性質との関連を調べ、次に連続冷却変態においてより広い冷却速度範囲で均一な組織を得て、これにより良好な強靭性を得るための合金設計上の指針を与えることを目的として研究を進めた。

本論文は7章よりなり、以下各章の概要と、得られた結果を要約して述べる。

第1章「緒言」では、特殊炭化物形成元素を含有する低炭素鋼における  $\alpha$ -フェライトのフェライトおよび特殊炭化物への分解に関する従来の研究を概観し、本研究の目的および意義を明らかにするとともに本研究で Fe-C-V 合金を研究の対象としたこと、および合金組成の決定に関する考え方を示した。

第2章「Fe-0.2%C-1%V 合金における  $\alpha$ -フェライトの等温変態と機械的性質」では 0.2%C 鋼に 1%V を添加した合金と、等温変態温度域を下げ、変態組織を微細にする目的で 1.5% あるいは 3% Ni を添加した合金を 1200°C で  $\alpha$ -フェライト化したものの種々の温度での等温変態挙動、変態組織およびその機械的性質を調べた。その結果、1)  $\alpha$ -フェライトの等温変態によって得られる ( $\alpha + VC$ ) 組織は合金組成や変態温度によらず著しく低いシャル

ピ-吸収エネルギー値を $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ 変態組織には粒状, 短繊維状, さらびに長繊維状等, 種々のVCの形態が観察される。相界面析出として知られる点列状のVCはすべての合金において上記いずれかの形態をとる繊維状VCと共存することから明らかとなった。さらに, 3) 変態組織の低い吸収エネルギー値は高いオーステナイト化温度による粗大オーステナイト粒にのみ原因があるものではなく, 種々の繊維状形態を有するVCの存在によるものと推論した。

第3章「Fe-C-V合金における $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ 変態組織の機械的性質におけるオーステナイト組成の影響」では, 等温変態するオーステナイト中のCおよびV量が変態組織中のVCの形状, さらびに機械的性質について調べた。さらびに, Fe-0.2% C-1% V合金を $1000^{\circ}\text{C}$ でオーステナイト化して未固溶炭化物VCを残すこと, さらびに合金組成自体を $1000^{\circ}\text{C}$ におけるVCの固溶限内と考えるとするFe-0.1% C-0.5% Vとした場合について調べた。その結果は次のように要約される。

(1) 0.1% Cおよび0.5% Vを含有する合金を $1000^{\circ}\text{C}$ でオーステナイト化した際の等温変態して得られる $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ 組織中のVCの形状は, C曲線1-2以上の温度で変態した場合概ね粒状であり, その結果優れた吸収エネルギー特性と良好な引張特性が得られる。

(2)  $1000^{\circ}\text{C}$ でオーステナイト化したFe-0.2% C-1% V合金においては未固溶炭化物によるオーステナイトの細粒化効果と相まって, 上記変態条件においてさらびに優れた強度と靱性の組み合わせが得られる。

第4章「Fe-C-V合金オーステナイトの等温変態において $\gamma/\alpha$ 界面に析出する炭化物VCの電子顕微鏡観察」では、等温変態組織において吸収エネルギー特性を著しく低下させる繊維状VCの生成する処理条件を見い出すことを目的とし、Fe-0.2%C-1%V-1.5%Ni合金を1200°Cでオーステナイト化処理し、その後、等温変態過程で $\gamma/\alpha$ 界面に析出するVCの形状を電子顕微鏡で観察した。その結果、次の点に明らかとなった。

- (1) 変態組織中のVCの形態は変態温度により点列状のいわゆる相界面析出であり、 $\gamma/\alpha$ 界面での繊維状VCの形成は見られなかった。
- (2) 等温変態組織の母相フェライト中には多くの平行に配列した転位や微細双晶が観察された。このような欠陥の密度は変態温度の低下とともに増大し、したがってこれは $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に基づいて生成するものであると考えられる。
- (3)  $\gamma/\alpha$ 界面で点列状に相界面析出したVCはこれらの欠陥上で優先粗大化し、そのため組織観察において繊維状形態として認められる可能性があることを指摘した。

第5章「Fe-C-V合金におけるオーステナイトの等温変態により析出するVCの形状に関する考察」では、従来報告されているV, Nb, Cr, Mo, Ti, Wなどを含有するFe-C-X系合金の等温変態における" $\gamma \rightarrow \alpha$ +特殊炭化物"変態と、炭素鋼における初析フェライトあるいはパーライトの生成と比較し、炭化物がとり得る形状について考察を行った。その要約を以下に示す。

- (1) CrあるいはMoを含有するFe-C-X系合金で多く報告されている変態に際して $\gamma/\alpha$ 界面に析出する連続繊維状炭化物はFe-C

- V合金系においても形成するとはある。しかし、Fe-C-V合金においては巨列状の粒状VC析出の方が優先する。

(2) 連続繊維状炭化物の形成はパーライト変態による協調成長が成り立つ場合に類似すると思われる、そのとき $\gamma/\alpha$ 界面と $\gamma$ /炭化物界面がともに高エネルギー界面であることは必要条件と考えられる。

(3) 相界面析出の促進は、VCと同じオーステナイトと整合をF.C.C.、NaCl型結晶構造ととる特殊炭化物と形成するNb, Tiを含有する合金においても実現可能と思われる。これらの炭化物は変態温度より未変態 $\gamma$ と整合であると考えるが、それによって変態温度が高い場合に未変態 $\gamma$ と非整合界面を有するフェライトと協調成長が成り立つと予想される結果、相界面析出が起って良いように思われる。

第6章「Fe-C-V合金の非調質型厚肉構造用材料としての応用に関する材料学的研究」では、前章までで得られた知見をもとに、優れた強度と靱性を併せ有する非調質鋼の開発を目的として、数種の合金の連続冷却変態挙動並びに変態組織と機械的性質の関連を調べた。その結果を要約すると以下の通りである。

(1) CCT曲線図上で" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態域は長時間側に向けて広い範囲にわたって存在し、オーステナイトの冷却変態によって種々の冷却速度でVCが微細に分散したフェライト組織を得ることは可能である。このことは厚肉材の中心部にみえる冷却速度が表面に比べ著しく異なることによる組織の不均一性を生じる調質鋼に比べて、新しい非調質型の厚肉構造用材料と成り得る可能性を与える。

(2) 900°Cでオーステナイト化したものを、25.4mm厚板の中心

部と相当する冷却速度(T)で変態した組織はすべて優れた吸収エネルギー特性を示した。これは未固溶炭化物によるフェライト粒の微細化、すなわち析出するVCの体積率の低いことが" $\gamma \rightarrow \alpha + VC$ "変態の際してVCの粒析出を促進するためであると推測した。

(3) 1000°Cでオーステナイト化したものを、冷却変態した組織はほとんどの合金で著しく低い吸収エネルギー値を示した。透過電顕観察により、このような変態組織中ではVCの織維状形態が存在していることが明らかとなった。

(4) 広い冷却速度範囲で" $\alpha + VC$ "組織となり、しかも変態組織中のVCが互列状粒子分散であって高い靱性を得るためにはFe-0.2%C-1%V-1.5%Ni合金を900°Cでオーステナイト化したものを、連続冷却変態させることが最も優れていると結論した。

## REFERENCES

1. W.B.Morrison and J.H.Woodhead; J.Iron Steel Inst., 1963, 201, p.43.
2. W.B.Morrison; J.Iron Steel Inst., 1963, 201, p.317.
3. J.M.Grey, D.Webster and J.H.Woodhead; J.Iron Steel Inst., 1965, 203, p.812.
4. 谷野 満、西田卓彦、大岡耕之、吉川克業 : 日本金属学会誌、1965, 29, p.734.
5. M.Tanino and K.Aoki; Trans. Iron Steel Inst. Japan, 1968, 8, p.337.
6. J.M.Grey and R.B.S.Yeo; Trans ASM, 1968, 61, p.255.
7. K.Campbell and R.W.K.Honeycombe; J.Iron Steel Inst., 1973, 211, p.209.
8. F.G.Berry and R.W.K.Honeycombe; Met. Trans., 1970, 1, p.3279.
9. D.V.Edmonds and R.W.K.Honeycombe; J.Iron Steel Inst., 1973, 211, p.209.
10. D.V.Edmonds; Met. Trans., 1973, 4, p.2527.
11. A.T.Davenport and R.W.K.Honeycombe; Proc.Roy.Soc.London, 1971, 322, p.191.
12. A.T.Davenport, F.G.Berry and R.W.K.Honeycombe; Met.Sci.J., 1968, 2, p.104.
13. R.W.K.Honeycombe; Structure and Strength of Alloy Steel, Climax Moly. Co. Ltd., Villers House 41/47, Strand, London, p.20.
14. R.W.K.Honeycombe; Met. Trans., 1976, 7A, p.915.
15. S.Freeman; The Effect of Second Phase Particles on the Mechanical Properties of Steels, ISI, 1971, p.58.
16. R.W.K.Honeycombe; Scand.J.Metall., 1979, 8, p.21.
17. G.R.Purdy; Acta Met., 1978, 26, p.477.
18. G.R.Purdy; ibid., p.487.
19. Y.Ohmori; Trans. Iron and Steel Inst., Japan, 1972, 12, p.350.
20. F.G.Berry, A.T.Davenport and R.W.K.Honeycombe; The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids, Inst. Metals Monograph, No.33, 1969, p.288.
21. A.D.Batte and R.W.K.Honeycombe; J.Iron Steel Inst., 1973, 211, p.284.
22. H.C.Sutton and J.A.Whiteman; J. Iron Steel Inst., 1971, 209, p.220.
23. G.L.Dunlop and R.W.K.Honeycombe; Phil. Mag., 1975, 32, p.61.

24. G.L.Dunlop, D.V.Edmonds and R.W.K.Honeycombe; Creep Strength in Steel and High Temperature Alloys, The Metals Society, 1974, p.222.
25. J.M.Silcock and A.W.Denham; The Mechanism of Phase Transformation in Crystalline Solids, Inst. of Metals Monograph, 1969, no.33, p.59.
26. B.Uhrenius and H.Harvig; Met. Sci., 1975, 9, p.67.
27. B.Aronsson; Climax Moly. Symp. on Steel Strengthening Mechanisms, Zurich, 1969, p.77.
28. A.D.Batte, D.V.Edmonds and R.W.K.Honeycombe; Proc. 2nd International Conference on Strength of Metals and Alloys, Asilomar, California, 1970, p.585.
29. C.Wert; Thermodynamics in Physical Metallurgy, ASM, 1973, p.178.
30. G.Airroldi and M.Asdente; Phys. Stat. Sol., 1969, 32, p.691.
31. R.D.Bernard and A.J.M.Chivers; Metal Sci. J., 1973, 7, p.147.
32. M.Idnurm and A.F.Brown; Acta Met., 1973, 21, p.1337.
33. R.G.Baker and J.Nutting; ISI Special Report, No.64, 1959, p.1.
34. Y.A.Bagaryatskii; Doklady AN SSSR, 1950, 73, p.1161.
35. G.V.Kurdjumov and G.Sachs; Z. Phys., 1930, 64, p.325.
36. E.Nes and G.Thomas; Met. Trans., 1976, 7A, p.967.
37. D.K.C.MacDonald; Thermoelectricity: An Introduction to Principles, John Wiley, New York, 1962.
38. R.D.Barnard; Thermoelectricity in Metals and Alloys, Taylor and Francis, London, 1972.
39. Y.Ohmori; Trans.Iron Steel Inst., Japan, 1975, 15, p.194.
40. A Barbacki and R.W.K.Honeycombe; Metallogr., 1976, 4, p.277.
41. H.I.Aaronson; Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, Interscience Publishers, New York, 1962, p.387.
42. C.S.Smith; Trans. ASM, 1953, 45, p.533.
43. D.V.Edmonds and R.W.K.Honeycome; unpublished work quoted in 14.
44. V.K.Heikinen; Acta Met., 1973, 21, p.709.
45. T.N.Baker; Acta Met., 1973, 21, p.261.

46. R.W.K.Honeycombe; Commemorative Lecture by the Twenty-Eighth Gold Medalist of the Japan Institute of Metals, Annual Spring Meeting of the Japan Institute of Metals, Tokyo, April 1983.
47. R.A.Ricks, P.R.Howell and R.W.K.Honeycombe; Met. Trans., 1979, 10A, p.1049.
48. R.F.Mehl, C.S.Barrett and D.M.Smith; Trans. AIME, 1933, 105, p.215.
49. C.A.Dube, H.I.Aaronson and R.F.Mehl; Rev. Met., 1958, 55, p.201.
50. M.Hillert; Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, Inter-Science Publishers, New York, 1962, p.197.
51. Y.C.Liu, H.I.Aaronson, K.R.Kinsman and M.G.Hall; Met. Trans., 1972, 3, p.1319.
52. J.R.Bradley and H.I.Aaronson; Met. Trans., 1981, 12A, p.1729.
53. H.I.Aaronson, M.R.Plichta, G.W.Franti and K.C.Russel; Met. Trans., 1978, 9A, p.363.
54. G.J.Shiflet, H.I.Aaronson and J.R.Bradley; Met. Trans., 1981, 12A, p.1743.
55. G.J.Shiflet, J.R.Bradley and H.I.Aaronson; Met. Trans., 1978, 9A, p.999.
56. T.Abe, H.I.Aaronson and G.J.Shiflet; Technical Program, 109th AIME Annual Meeting, Las Vegas, Nevada, 1980, p.242.
57. G.J.Shiflet and H.I.Aaronson; *ibid.*, p.242.
58. T.Obara, H.I.Aaronson and G.J.Shiflet; Technical Program, TMS-AIME Fall Meeting, Pittsburgh, Penn., 1980, p.48.
59. R.A.Grange; Trans. ASM, 1947, 35, p.879.
60. 大森靖也: 鉄と鋼、 1971, 57, p.1562.
61. Y.Ohmori and R.W.K.Honeycombe; Proceedings ICSTIS, Suppl.Trans ISIJ, 1971, 11, p.1160.
62. Y.Ohmori, A.T.Davenport and R.W.K.Honeycombe; Trans ISIJ, 1972, 12, p.128.
63. R.F.Mehl and W.C.Hagel; Progr. in Metal Phs., 1956, 6, p.74.
64. R.J.Dippenaar and R.W.K.Honeycombe; Proc.Roy.Soc., London, 1973, A333, p.455.
65. W.H.Brandt: J. Appl. Pys., 1945, 16, p.139.
66. E.Scheil; Z. Metallk., 1946, 37, p.123.

67. C.Zener; Trans. AIME, 1946, 167, p.550.
68. M.P.Puls and J.S.Kirkaldy; Met. Trans., 1972, 3, p.2777.
69. Y.Ohmori; Trans.Iron and Steel Inst., Japan, 1971, 11, p.95.
70. Y.Ohmori, H.Ohtani and T.Kunitake; Trans. Iron and Steel Inst., Japan, 1971, 11, p.250.
71. G.R.Srinnivasan and C.M.Wayman; Acta Met., 1968, 16, p.607.
72. 大森靖也: 日本金属学会報、 1976, 15, p.93.
73. T.Wada, H.Wada, J.F.Elliott and J.Chipman; Met. Trans., 1972, 3, p.2865.
74. W.Pitsch and A.Schrader; Arch. Eisenh., 1958, 29, p.485.

## 謝

## 辞

本論文を作製するにあたり東京工業大学大学院総合理工学専攻材料科学科、田中良平教授には懇切なる御指導をいいただきましてことを深く感謝いたします。また、同大学精密工学研究所梅川莊吉教授、鈴木朝夫教授、総合理工学専攻材料科学科、森勉教授よりびに金属工学科、菊池実助教授には有益かつ適切なる御助言をいいただきましてことと心からお礼申し上げます。

本研究は1975年4月より5年半にわたり著者が在籍したカリフォルニア大学バークレー材料科学科において主として行なったものであり、その間御指導、御鞭撻をいいただきまして Victor F. Zackay さんよりびに Earl R. Parker 両教授に深く感謝の意をしております。