

## 研究 速 報

# オーステナイト鋼に析出した六方晶炭化物 $V_2C$ について\*

田中良平\*\*・篠田隆之\*\*\*・石井友之\*\*\*\*

## On the Hexagonal Carbide $V_2C$ Precipitated in Austenitic Steels

Ryohei TANAKA, Takayuki SHINODA, and Tomoyuki ISHII

### Synopsis:

Hexagonal carbide  $V_2C$  has never been found in steel.

The present authors, however, found that this carbide was precipitated in 16% chromium-12% nickel-0.12% carbon austenitic steels containing vanadium by the electron microscopic and electron diffraction methods.

The carbide  $V_2C$  had lattice constants of  $a=2.8 \text{ \AA}$  and  $c=4.5 \text{ \AA}$ , and axial ratio  $c/a$  of about 1.6, and dispersed as small grain-like particles, near by carbide  $M_{23}C_6$  which precipitated in grain boundary.

The precipitation of the  $V_2C$  carbide was found to occur only in the steels with a comparatively low value of  $V/(C+N)$  atomic ratio, and the carbide seemed to be a transitional phase since it disappeared after a prolonged heating.

(Received May 7, 1970)

### 1. 結 言

周期律表 Va 族元素の  $M_2C$  型炭化物は合成によつてその存在が知られているにもかかわらず、鋼中での析出は認められていない<sup>1)</sup>。オーステナイト鋼に析出する V 炭化物に関してもすでに 2, 3 の報告がありいずれも立方晶の VC または  $V_4C_3$  を認めているのみである<sup>2,3)</sup>が、筆者らは、16Cr-12Ni ステンレス鋼の高温強度に対する V の影響を研究して、六方晶の  $V_2C$  が特定の鋼および限られた温度、時間の範囲内で析出することを見出したので、ここに報告する。

### 2. 供試鋼および実験方法

供試鋼は 16Cr-12Ni-0.12C 鋼を基本組成にして V を 0.4, 0.8, 1.2 および 1.5% 添加し、それぞれ V4, V8, V12, および V15 とした。なお、 $V/(C+N)$  原子比の値はそれぞれ 0.56, 1.14, 1.64 および 2.15 である。これらの鋼について 1100°C, 1 hr の固溶化熱処理後 600, 700 および 800°C のクリープ破断試験および 650 および 700°C の時効処理を行なつた。組織観察はクリープ破断材および時効材について抽出レプリカ法 (第 1 段階腐食ピレラ液, 第 2 段階腐食 10% プロムアルコール) で行なつた。析出物の同定は抽出レプリカ膜の制限視野電子線回折および薄膜の透過電子線回折で行なつた。

### 3. 実験結果

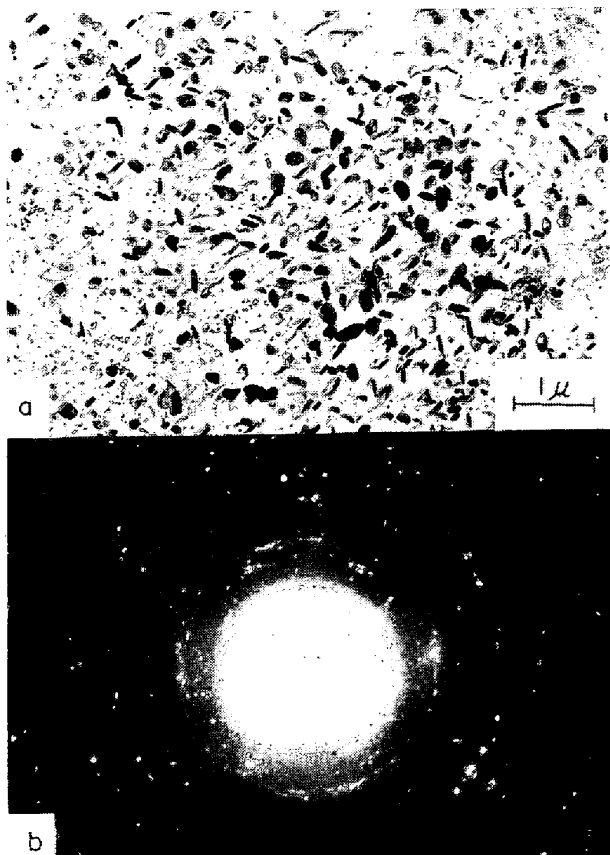
600°C のクリープ破断材では炭化物  $M_{23}C_6$  が主として粒界に塊状をなして析出するのみで V 炭化物の析出は認められなかつた。しかし 700°C 破断材では比較的短時間で  $M_{23}C_6$  が現われるのに続いて、粒界の  $M_{23}C_6$  の近傍に粒状の析出物が多数認められさらに長時間を経過するとこれらとは別の糸状析出物も多量に認められるようになる。抽出レプリカの制限視野電子線回折によれば糸状析出物は立方晶の VC であるが、粒状析出物は立方晶 VC とは明らかに異なり、六方晶の回折パターンを示した。Photo. 1 (a) に抽出レプリカ法で観察された粒状析出物の 1 例を示したが、この写真中で 0.1~0.3 $\mu$  程度のやや細長い黒点状に見える析出粒子がそれで、その制限視野電子線回折の結果が Photo. 1 (b) である。その解析結果を ASTM カードの  $\gamma$ -VC と比較して表示したが、両者はよい一致を示している。ASTM カードでは  $\gamma$ -VC となつているが併記されている  $VC_{0.42\sim 0.50}$  の化学式および結晶系から考えて、粒状の析出物は  $V_2C$  といわれているものであるとしてまちがいないと考えられる。

\* 昭和45年5月7日受付

\*\* 東京工業大学 工博

\*\*\* 東京工業大学

\*\*\*\* 東京工業大学 大学院



Index (hkl)	d (Å)	
	Present work	ASTM card $\gamma$ -VC (VC0.42~0.500~0.1)
100	2.47	2.50
002	2.32	2.28
101	2.22	2.19
102	1.685	1.69
110	1.455	1.44
103	1.30	1.30
112	1.22	1.22
201	1.185	1.205

a) and b) Small grain-like vanadium and its diffraction pattern.  
 Photo.1. Identification of hexagonal carbide  $V_2C$  by electron diffraction (Extraction replica).

N) 比が2以下の鋼でも析出する  $V_2C$  はあまり長時間になると消失して析出相は  $M_{23}C_6$  と VC のみになる。また 800°C 破断材では  $M_{23}C_6$  と糸状の VC のみが観察されて粒状の  $V_2C$  は全くみられなかった。

650°C および 700°C で単純に時効処理のみを施した鋼でもクリープ破断材と同様の傾向が認められ、炭化物は  $M_{23}C_6$ ,  $V_2C$  および VC の順に析出し、かつ V/

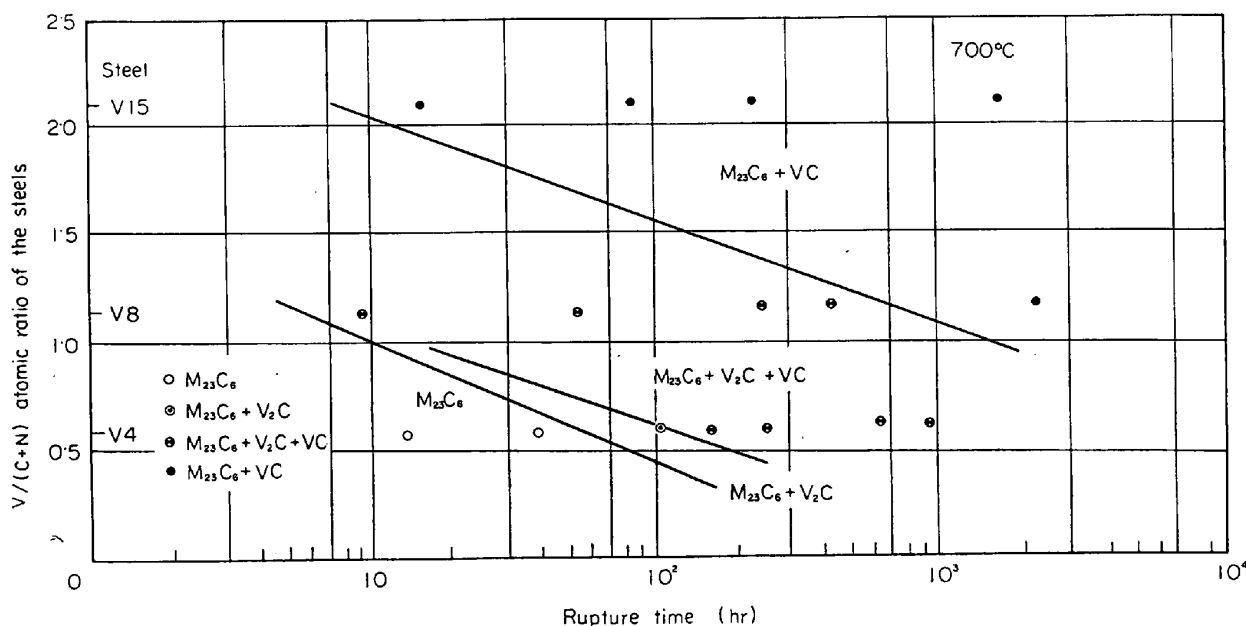


Fig. 1. Carbide precipitation diagram for the 16Cr-12Ni austenitic steels containing various amount of vanadium (creep-ruptured at 700°C).

700°C クリープ破断材の組織観察結果から得られた各種炭化物の析出過程を鋼の  $V/(C+N)$  原子比を縦軸に、破断時間を横軸にとつて図示すると Fig. 1 のようになる。この図から明らかなように  $V_2C$  の析出は  $V/(C+N)$  比の大きい鋼ほど速くなり、 $V/(C+N)$  比が2より大きくなると  $V_2C$  の析出は認め難くなる。また  $V/(C+N)$

比の大きい場合には  $V_2C$  は現われにくく、また、いつたん析出した  $V_2C$  も長時間時効では消失する傾向がある。これらの事実から  $V_2C$  は  $V/(C+N)$  比の比較的小さい鋼で、しかも限られた加熱条件のときのみ析出する遷移相と考えられる。

Photo. 2 は V4 鋼の 700°C, 300 hr 時効材で析出し

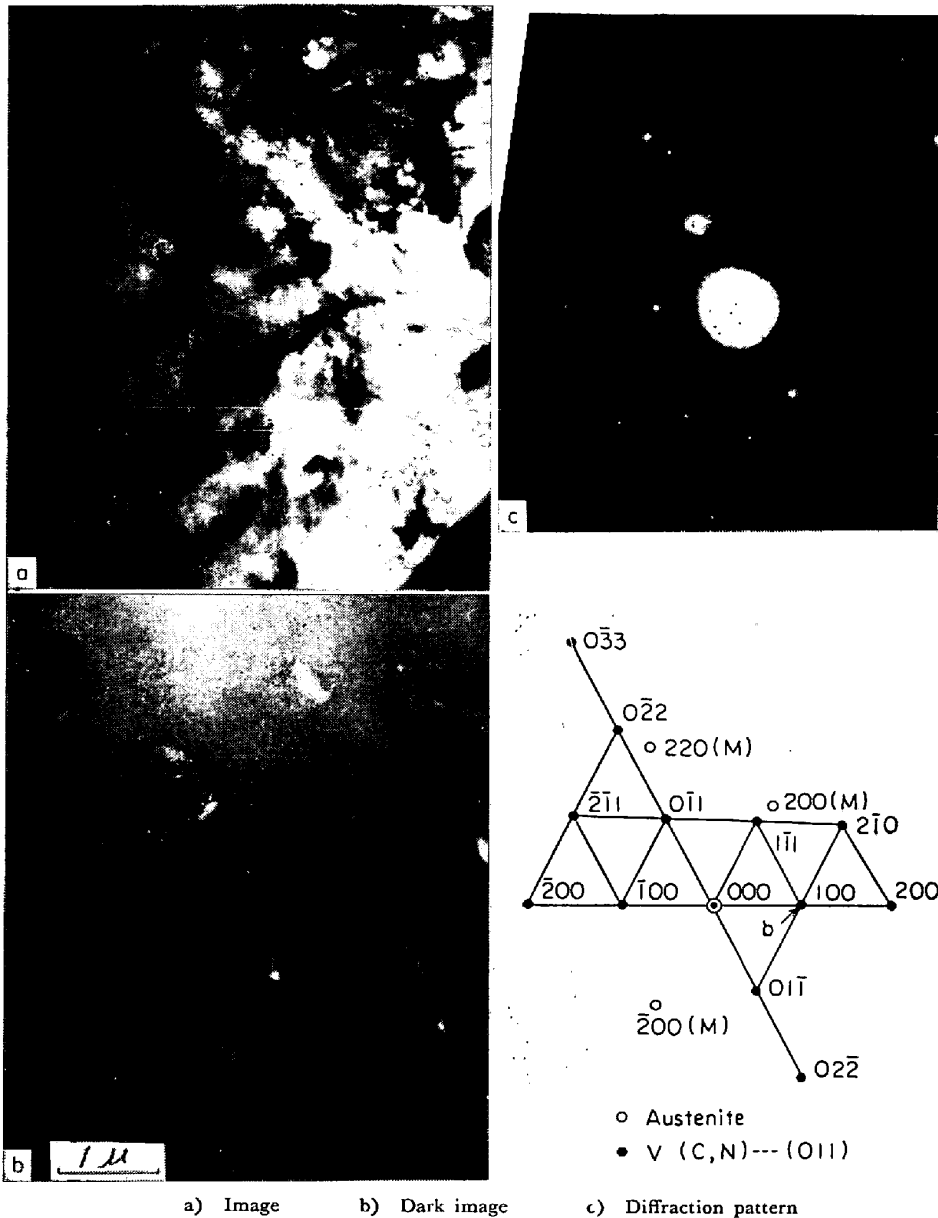


Photo. 2. Transmission electron microstructures and diffraction pattern of small grain-like carbide  $V_2(C, N)$  precipitated in the steel  $V_4$  aged for 300 hr at  $700^\circ C$ .

た粒状の  $V_2C$  について行なつた電顕による直接観察組織の一例である。(a)は粒内にみられた粒状の析出物で、その形態から判断して、Photo. 1の抽出レプリカで観察された粒状析出物と同種のものと考えられる。(b)は析出物の暗視野像で、粒状の析出物が光っているのがわかる。(c)における析出物のネットパターンは六方晶系の  $\{011\}$  逆格子面に該当し、マトリックスの格子定数から計算すると  $a=2.8\text{\AA}$ ,  $c=4.5\text{\AA}$  および  $c/a=1.6$  程度になる。これは  $V_2C$  ( $31\text{at}\%C$ ,  $a=2.884\text{\AA}$ ,  $c=4.568\text{\AA}$ ,  $c/a=1.584$  六方晶)<sup>3)</sup>,  $VN_{0.35}$  ( $a=2.837\text{\AA}$ ,  $c=4.541\text{\AA}$ ,  $c/a=1.6$  六方晶)<sup>4)</sup>などの文献と照合して  $V_2C$  であることはほぼまちがいないものと考えられる。ただ、格子定数の値および本実験に用いた鋼の化学組成から、窒

素を一部固溶していることが考えられ、その点では  $V_2(C, N)$  と表記すべきかもしれない。

#### 4. 考 察

以上のように Va 族の  $M_2C$  型炭化物  $V_2C$  がオーステナイト鋼中において析出することを確認したが、IRANI<sup>2)</sup> や SILCOCK<sup>3)</sup> はこの  $V_2C$  については述べておらず、 $V_2C$  の薄膜による観察結果についてはいまだ報告をみない。これは Fig. 1 に関連して説明したように、 $V_2C$  は  $V/(C+N)$  比が大きい鋼では現われにくくなることを考えれば、SILCOCK の用いた鋼 ( $1.5\text{wt}\%V$ ,  $0.13\text{wt}\%C$ ,  $V/C$  原子比  $2.72$ ) および IRANI らの用いた鋼 ( $4.5\text{wt}\%V$ ,  $0.02\text{wt}\%C$ ,  $0.02\text{wt}\%N$ ,  $V/(C+N)$  原子比  $29$ ) では  $V/(C+N)$  比が大きすぎてこれを認めることができなかつたものと推測され、本研究の結果ととくに矛盾しないものと考えられる。

#### 5. 総 括

V を添加した  $16Cr-12Ni-0.12C$  鋼のクリープ破断材および時効材の電顕による組織観察の結果、六方晶の  $M_2C$  型炭化物  $V_2C$  がオーステナイト中に析出することを確認した。この炭化物は  $a=2.8\text{\AA}$ ,  $c=4.5\text{\AA}$  および  $c/a=1.6$  の格子定数を持ち  $V/(C+N)$  原子比の比較的小さい鋼において、しかも

$650^\circ C$  および  $700^\circ C$  の限られた加熱時間のときにのみ現われ、長時間の加熱によつて消失するところから遷移相的析出相であろうと考えられる。

#### 文 献

- 1) 成田: 日本金属学会会報, 8 (1969) 1, p. 49
- 2) J. J. IRANI and R. T. WEINER: J. Iron Steel Inst., 203 (1965), 9, p. 913
- 3) J. M. SILCOCK: Acta Met., 14 (1966) 5, p. 687
- 4) ASTM カード (1961) 7-257, 6-0624
- 5) W. B. PEARSON: Handbook of lattice spacing and structures of metals, 2 (1967) p. 455 [Pergamon Press]