

## 論 文

UDC 669.293 : 669.292 : 669.14.018.295 : 669.112.228.1 : 669.112.227.312

低炭素高張力鋼の初析フェライト反応におよぼす  
Nb および V の影響小林 洋\*・梶 晴男\*<sup>2</sup>・笠松 裕\*Influence of Nb and V on the Proeutectoid Ferrite Reaction in Low  
Carbon High Strength Steels

Hiroshi KOBAYASHI, Haruo KAJI, and Yutaka KASAMATSU

## Synopsis :

The formation kinetics and the growth rate of proeutectoid ferrite (p.f.) have been examined by means of optical microscopy in commercial low carbon high strength steels containing Nb(0.04–0.08 wt%) and V(0.10 wt%) at temperatures ranging from 640°C to 700°C.

The growth of p.f. immediately after solution treatment is remarkably retarded by a small amount of Nb addition. In contrast, V addition rather promotes it. The nucleation is also dramatically suppressed by Nb, but not so much by V. The precipitation of Nb(C,N) from austenite increases both the growth and the nucleation rate of p.f.

The growth of p.f. containing Nb and V in solution has been discussed in terms of their carbide forming potential and variation of  $A_{e3}$  temperature with their additions. The effects of Nb and V can be explained by the “impurity drag” model and “no-partition  $A_{e3}$ ” concept, respectively. The acceleration of p.f. reaction resulting from Nb(C,N) precipitation is tentatively ascribed to the reduction of C and Nb atoms in solution. The “pinning” effect of Nb(C,N) particles appears to be relatively small on the growth retardation of p.f.

## 1. 結 言

Nb および V は高張力鋼，とくに制御圧延鋼板の重要な元素として知られ，数多くの研究がなされてきた。しかし，従来の研究はオーステナイトの再結晶挙動におよぼすこれら元素の影響あるいはこれら元素の炭窒化物の析出に関するものが多く，鋼の変態挙動におよぼす影響はほとんど明らかにされていない。

初析フェライト反応は鋼の焼入性あるいはその形態が鋼の強度および靱性と深い係わりがあるため，工業的にも極めて重要な研究課題である。合金鋼の初析フェライトの成長をはじめ理論的に考察したのは KIRKALDY<sup>1)2)</sup>らおよび AARONSON<sup>3)4)</sup>らである。彼らは “no-partition  $A_{e3}$ ” なる概念を導いた。フェライトの成長におよぼす Si, Al, Ni, Mn<sup>3)</sup>等の影響はこの概念に基づく理論と一致する。しかし Mo の影響はこの理論と全く合わないことが示された<sup>5)</sup>。KINSMAN ら<sup>5)</sup>はこれを解釈するために

結晶粒界移動における “Impurity drag” 模型<sup>6)</sup>を適用した。KINSMAN らのこの理論は Mo ばかりでなく Nb, V あるいは Ti 等の炭化物形成元素はフェライトの成長をより顕著に抑制することを予想している。しかし，Mo 以外のこのような元素の初析フェライト反応におよぼす影響は従来研究されておらず，この理論の妥当性は確かめられていない。

Nb および V は組織の変化を通じて，鋼の焼入性，溶接熱影響部の靱性あるいは高張力鋼板の機械的性質等に大きな影響をおよぼすことは以前から知られていた。しかし，その原因は必ずしも明確にされていない。これはオーステナイトが分解する際の変態生成物の形成挙動が不明であることによる。

これらの点にかんがみ，初析フェライト反応におよぼす Nb および V の影響を明らかにすることは極めて重要であると考えられる。本研究では低炭素高マンガンを基本成分とした高張力鋼を用いて，初析フェライト反応の

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 12 月 8 日受付 (Received Dec. 8, 1980)

\* (株)神戸製鋼所加古川製鉄所 工博 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd., 1 Kanazawa-cho Kakogawa 675-01)

\*<sup>2</sup> (株)神戸製鋼所加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of steels studied. (wt%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Al	Nb	V	N
1	0.05	0.34	1.75	0.008	0.008	0.052	—	—	0.0036
2	0.05	0.35	1.75	0.007	0.010	0.046	0.043	—	0.0034
3	0.05	0.35	1.74	0.010	0.009	0.044	0.083	—	0.0036
4	0.05	0.36	1.75	0.008	0.008	0.047	—	0.100	0.0044

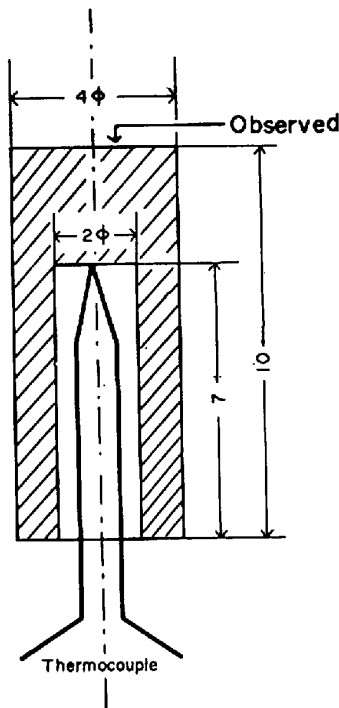


Fig. 1. Profile of specimen used.

速度論を詳細に調べ、それによぼす Nb および V の影響を検討した。

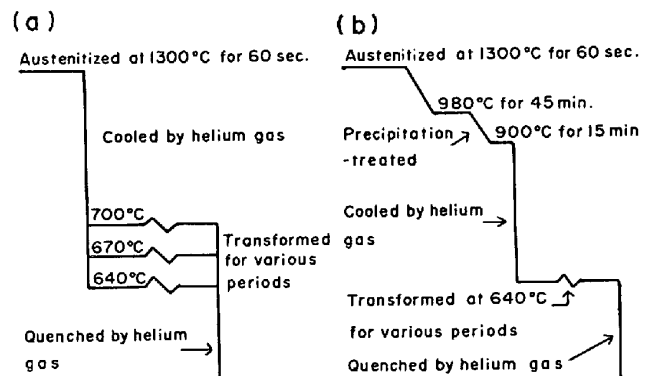
## 2. 実験方法

### 2.1 試料の作成

試料は Fe-0.05%C-0.35%Si-1.75%Mn の基本組成からなる鋼に Nb あるいは V を添加したものである。試料は  $\approx 10^{-2}$  mmHg の真空中で高周波誘導炉により溶製した。その化学組成を Table 1 に示す。溶解後鑄造した試料は 1200°C に加熱後熱間鍛造によつて 10 mm φ の棒とした。その後 Fig. 1 に示す形状に機械加工を行った。

### 2.2 初析フェライト反応を調べるための恒温変態処理

Fig. 2(a) は初析フェライト反応を調べるための熱履歴を模式的に示す。まず、Fig. 1 に示した試料を高周波加熱によつて温度を制御しながら  $\approx 10^{-4}$  mmHg の真空中で 1300°C までを 5 s 以内で加熱し、そこで 60 s 保持して試料のオーステナイト化および Nb あるいは V の炭窒化物の溶体化処理を行った。この際のオーステナイ



(a) Ordinary isothermal transformation.  
(b) Isothermal transformation from precipitation-treated austenite.

Fig. 2. Heat-treatment schedule for proeutectoid ferrite reaction study.

ト結晶粒径は steel 1, 2, 3 および 4 でそれぞれ 0.40 mm, 0.28 mm, 0.25 mm および 0.38 mm であつた。その後 640°C, 670°C および 700°C までヘリウムガスを吹きつけて、約 150°C/s の冷却速度で急冷し、おのおのの温度で 10 s から 3600 s まで時間を変えて恒温変態させ、所定の時間経過後再びヘリウムガスを吹きつけて室温まで冷却した。このことにより、未変態のオーステナイトをマルテンサイトとし、初析フェライトの量をおのおのの反応温度あるいは時間の関数として変化させた。これらの熱処理を行った試料を 3% ナイタルにて腐食し、光学顕微鏡による写真撮影を行った。その後初析フェライトだけを別紙にトレースし、画像解析装置により、形成した初析フェライトの面積率を求めた。さらにもとのオーステナイト粒界に沿つて形成した最大の初析フェライト幅をも測定した。

### 2.3 オーステナイト相からの Nb(C, N) の析出処理

Nb は V に比較すればオーステナイトから炭窒化物として比較的析出しやすい元素である。そこで steel 2 および 3 については、初析フェライト反応におよぼすオーステナイトから析出した Nb(C, N) 粒子の影響を調べた。Fig. 2(b) は Nb(C, N) をオーステナイトから析出させるための熱履歴を模式的に示す。まず steel 2 および 3 を 1300°C で 60 s の溶体化処理後オーステナイトからの Nb(C, N) の析出速度がもつとも大きくなる

80°C で 45 min, ひき続いて 900°C で 15 min の時効処理を行った。しかる後に Fig. 2(a)と同様に 640°C まで急冷し, 所定の時間恒温変態処理を行い, 形成した初析フェライトを 2-1 と同様の方法で測定した。

#### 2.4 電子顕微鏡観察

Fig. 2(a)および Fig. 2(b) に示した熱処理を施した steel 3 については, オーステナイト温度域での時効処理後あるいは初析フェライトの形成にともなつて析出する Nb(C,N) の粒子を抽出レプリカ法により電子

顕微鏡にて観察した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 初析フェライト反応の速度

Photo. 1 は steel 1~4 を 1300°C で加熱後直ちに 640°C で恒温変態させた場合に形成するフェライトの成長過程を示す。いずれの試料においても時間の経過とともにフェライトの量は増加している。V を含む steel 4 は基準鋼である steel 1 とほぼ同様の変態挙動を示すが, Nb

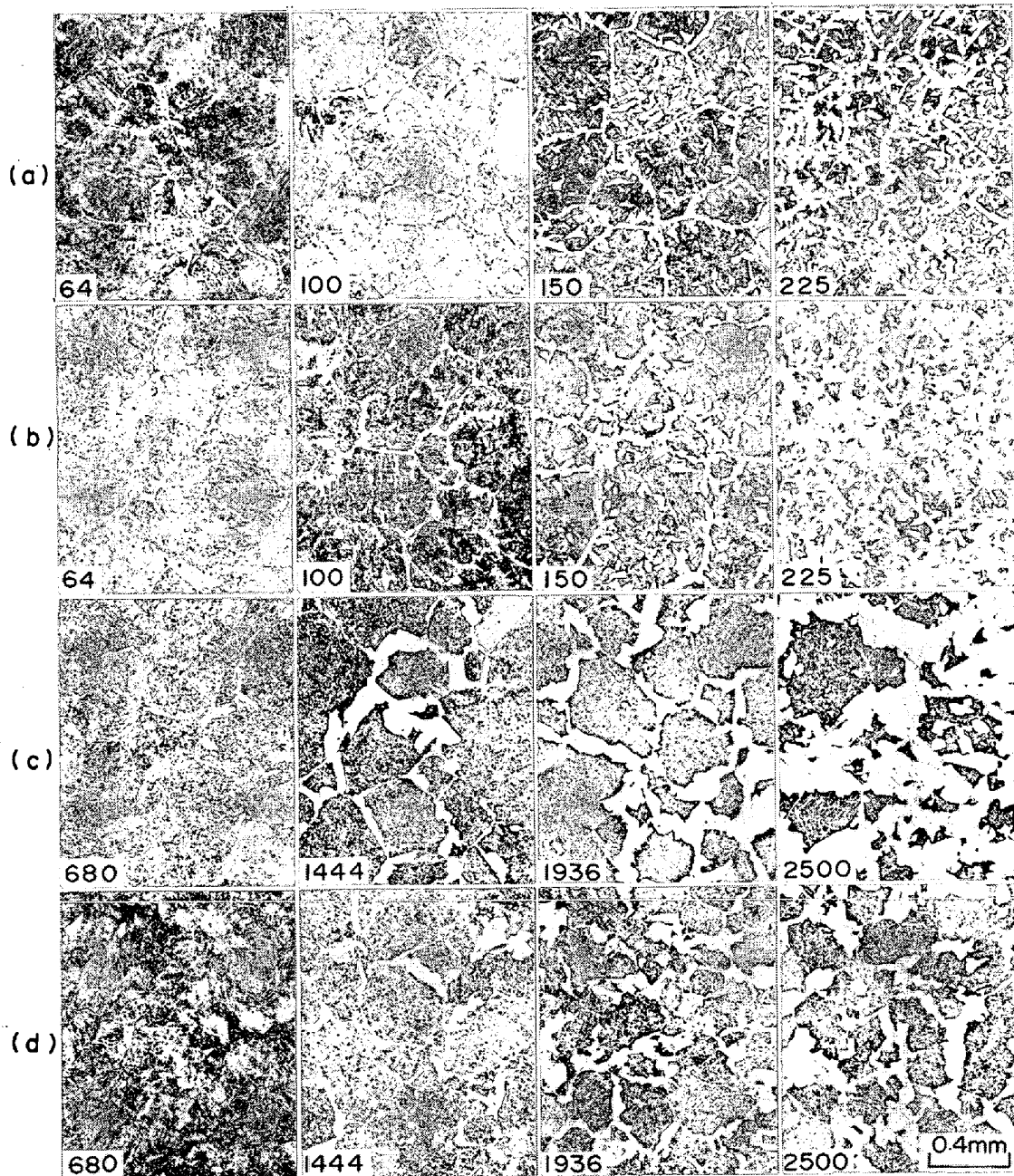


Photo. 1. Growth of proeutectoid ferrite at 640°C. Steels were quenched directly to 640°C from solution temperature. Figures indicate the holding periods in second. (a) : steel 1, (b) : steel 4 containing 0.10%V, (c) : steel 2 containing 0.043%Nb, (d) : steel 3 containing 0.083%Nb.

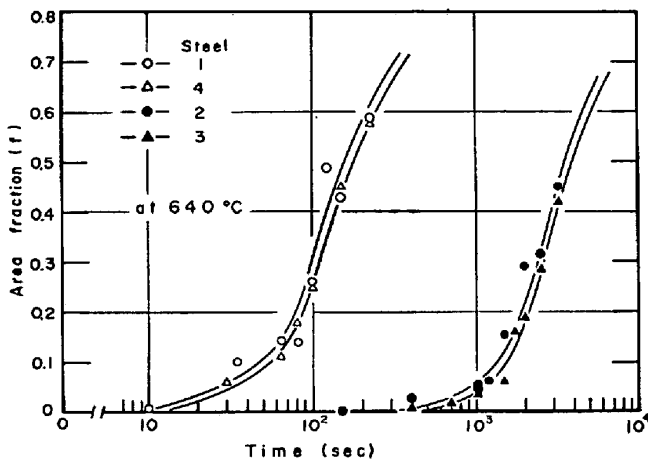


Fig. 3. Area fraction of proeutectoid ferrite as a function of reaction time at 640°C. Steels were quenched directly to 640°C from solution temperature.

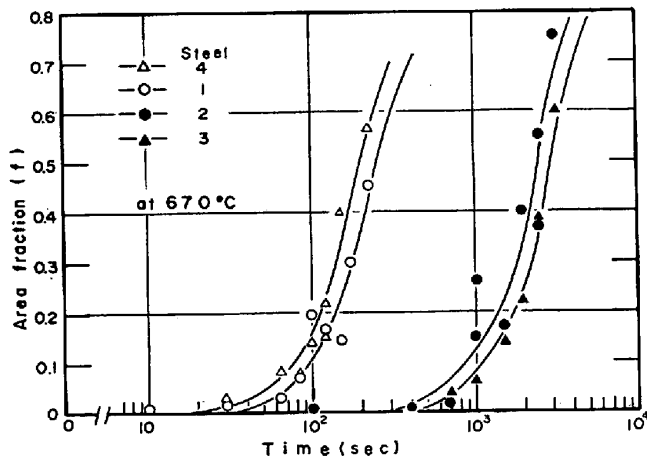


Fig. 4. Area fraction of proeutectoid ferrite as a function of reaction time at 670°C. Steels were quenched directly to 670°C from solution temperature.

を含む steel 2 および 3 の変態挙動は前二者とは異なり、フェライトの形成速度は著しく遅れることがわかる。また、旧オーステナイト結晶粒内でのフェライトの形成は著しく少なくそこでの核生成も抑制されていることがわかる。Fig. 3 はこれらの写真から求めた 640°C で形成したフェライトの面積率( $f$ )の時間変化を示す。いずれの試料においても  $f$  は時間に対して S 字型曲線を描いて変化している。V の添加は全体としてのフェライト反応にはほとんど影響をおよぼさないが、Nb は 0.043% の添加でも著しくこれを抑制することが明瞭である。Fig. 4 は 670°C で恒温変態させた場合の  $f$  の時間変化を示す。この場合にはフェライトの形成に対して Nb は抑制するが、V はむしろ促進する傾向がうかがわれる。steel 1 と 4 における  $f$  の変化は 640°C の場合に比べて長時間側に移動しており、フェライト反応は遅くなる。しか

し、steel 2 および 3 の  $f$  の変化は逆に短時間側に移動しており、フェライト反応は速くなっている。そのため、670°C においては 640°C に比べて、Nb によるフェライト反応の抑制効果は相対的に減少している。700°C における結果は省略する。

Photo. 2 は steel 2 および 3 を 1300°C で加熱後 980°C および 900°C で時効処理を行った後に 640°C で恒温変態させた場合のフェライトの成長過程を示す。Photo. 1 (c) および 1 (d) との比較から明らかなように時効処理した試料のフェライト反応は溶体化後直ちに変態させた試料のそれに比べて著しく速くなっている。Fig. 5 はこのような時効処理を行った steel 2 および 3 の 640°C での  $f$  の時間変化を示す。なお、同図中にはオーステナイト化後直ちに变態させた steel 1, 2 および 3 における  $f$  の変化も比較のため示した。この図はオーステナイト温度域で時効処理を行うと steel 2 および 3 のフェライト反応の速度は時効処理しない steel 1 にはおよばないが著しく大きくなることを示している。

3.2 初析フェライトの成長速度

初析フェライトの成長が ZENER の模型<sup>8)</sup>に従ったオーステナイト中での C の拡散によつて律速されるものとするれば、フェライトの成長距離 ( $d$ ) は次式によつて表される。

$$d = k \cdot t^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

ただし  $k$  は速度定数、 $t$  は成長時間である。すなわち測定される初析フェライトの幅は時間の平方根に比例して増加することになる。

Fig. 6 は steel 1~4 を 1300°C で加熱後直ちに 640°C で恒温変態させた場合に観測された最大の初析フェ

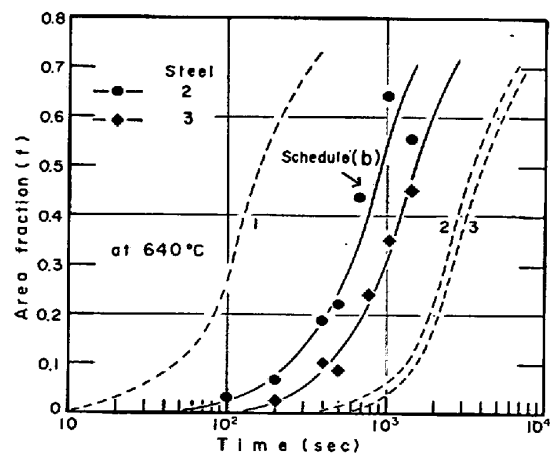


Fig. 5. Area fraction of proeutectoid ferrite as a function of reaction time at 640°C in steel 2 and 3. Steels were aged at 980°C for 45 min and 900°C for 15 min before transformation. Dotted lines with figures indicate the results from Fig. 3.

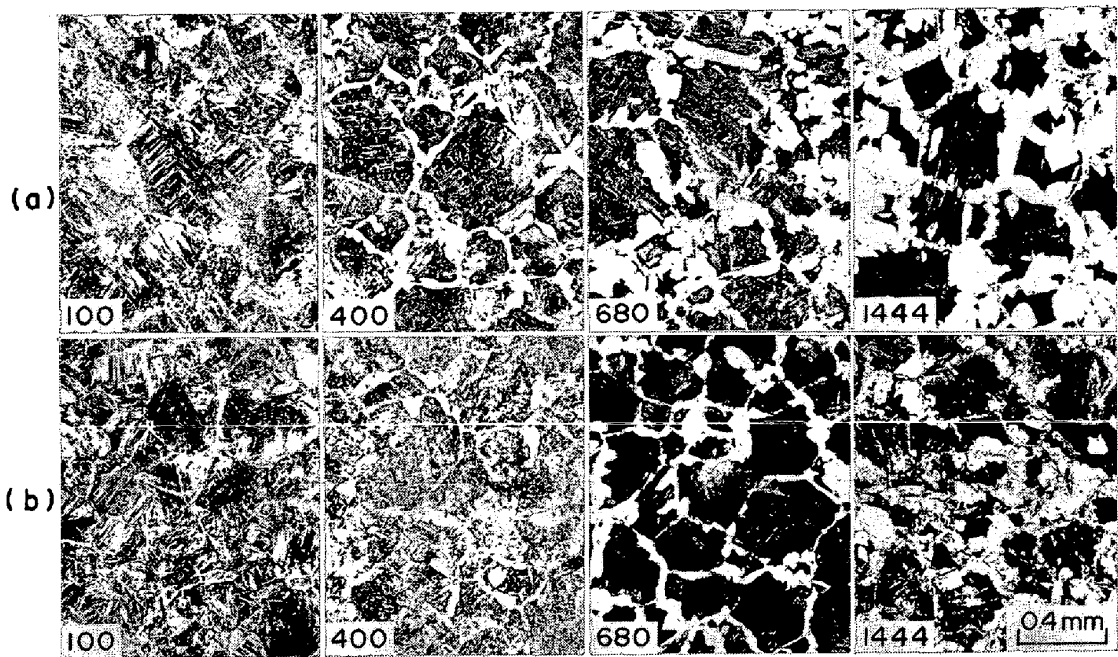


Photo. 2. Growth of proeutectoid ferrite at 640°C. Steels were aged at 980°C for 45 min and subsequently 900°C for 15 min before transformation. Figures indicate the holding periods in second. (a) : steel 2, (b) : steel 3.

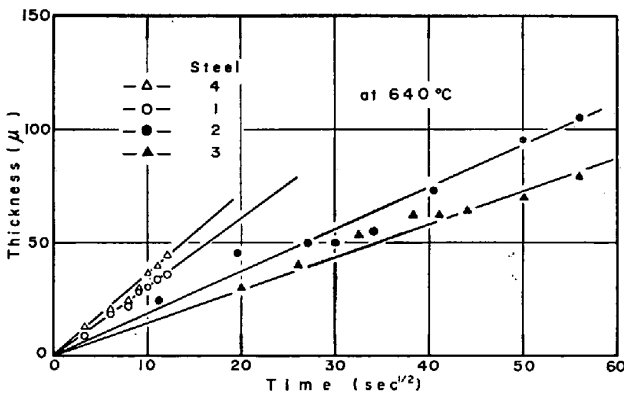


Fig. 6. Greatest allotriomorph thickness of ferrite as a function of growth time at 640°C. Steels were quenched directly to 640°C from solution temperature.

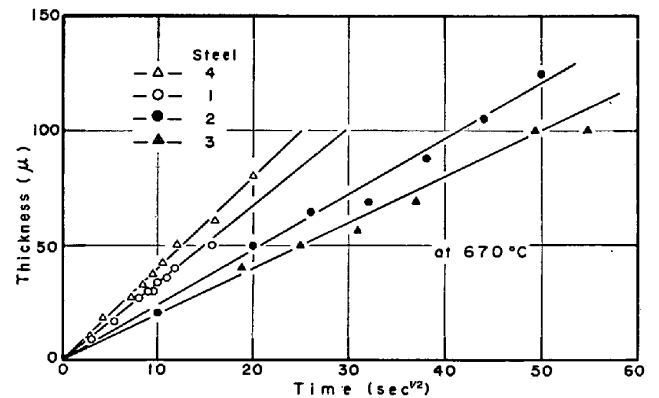


Fig. 7. Greatest allotriomorph thickness of ferrite as a function of growth time at 670°C. Steels were quenched directly to 670°C from solution temperature.

ライト幅と成長時間の平方根の関係を示す。いずれの試料においても、フェライトの最大幅はほぼ(1)式に従って増大していることがわかる。速度定数、 $k$ は図中に示したこれらの直線の傾きから求められ、steel 4, 1, 2 および 3 の順で大きいことがわかる。すなわち V はフェライトの成長を促進し、Nb はそれを著しく抑制する。Fig. 7 は 670°C におけるフェライトの最大幅と成長時間の平方根との関係を示す。この場合もフェライトはほぼ(1)式に従って成長することが明らかであり、また Nb および V のフェライトの成長におよぼす影響は 640°C の場合と同様の傾向である 700°C における結果は省略する。

Fig. 8 は steel 2 および 3 を 980°C および 900°C であらかじめ時効処理後 640°C で恒温変態させた場合の最大のフェライト幅と成長時間の平方根との関係を示す。この場合でもフェライトは(1)式に従って成長していることが明らかである。同図中には steel 2 および 3 の Fig. 6 で示した結果も示した。時効処理した steel 2 および 3 のフェライトの成長速度は直ちに変態させた場合に比べて大きくなっていることがわかる。とくに steel 3 におけるその成長速度の増加が著しい。

### 3.3 Nb(C, N) 析出粒子の電子顕微鏡観察

Photo. 3 (a) は steel 3 をオーステナイト化後直ちに 640°C で 200 s 恒温変態させた試料の抽出レプリカ

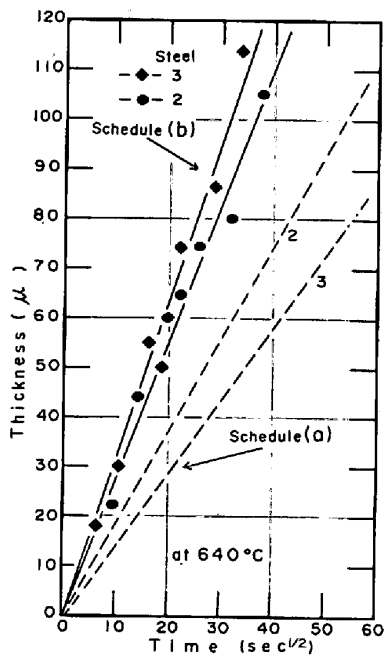


Fig. 8. Greatest allotriomorph thickness of ferrite as a function of growth time at 640°C in steel 2 and 3. Steels were aged at 980°C for 45 min and 900°C for 15 min before transformation.

写真である。旧オーステナイト粒界に沿って優先的に析出した多数の Nb(C, N) が観察される。この写真はもとのオーステナイト相が変態したマルテンサイト、恒温変態中に形成した初析フェライト相およびそれらとの界面も示している。しかし、いずれにおいても析出粒子はほとんど存在していない。この温度で 2000 s 保持すると旧オーステナイト粒界上の Nb(C, N) の析出粒子の大きさおよび数が増加する (Photo. 3 (b)) が、その一方では Photo. 3 (c) で示すようにフェライト相内にも微細な析出粒子が観察される。しかし、Photo. 3 (c) の下部は 640°C での準安定オーステナイトが変態したマルテンサイトであるが、そこには全く析出粒子は認められない。Photo. 3 (d) は 1300°C で加熱後 980°C および 900°C で時効処理を行った後に 640°C で 200 s 恒温変態させた試料の抽出レプリカ写真である。この試料では前二者とは異なり、オーステナイト結晶粒内でも多数の Nb(C, N) の析出粒子が存在している。この写真は時効処理により、Nb(C, N) がオーステナイト相から析出したことを明示している。

4. 考 察

4.1 TTT 曲線

Fig. 9 は 1300°C で 60 s 保持後熱膨張計によつて測定した steel 1~4 の TTT 曲線である。この場合には上部ベイナイトが出現する温度範囲まで示してある。

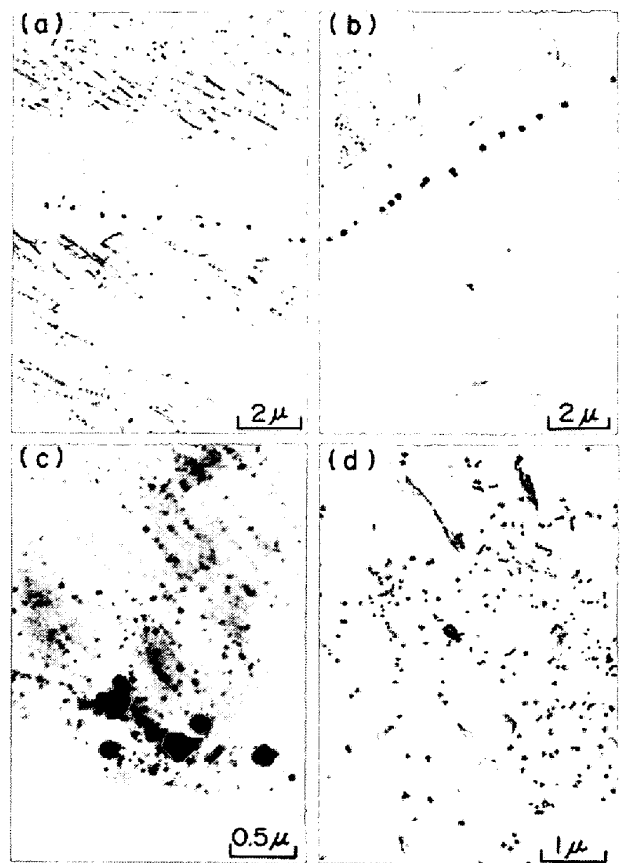


Photo. 3. Electron micrographs of precipitate particles of Nb(C, N) in steel 3. Nb(C, N) particles at prior austenite grain boundary of the steel directly transformed at 640°C for (a) : 200s, (b) : 2000s. (c) : Extremely fine Nb(C, N) particles formed in ferrite phase of the steel transformed in the same way as (b); (d) : Nb(C, N) particles formed in austenite phase of the steel aged at 980°C for 45 min and subsequently 900°C for 15 min before transformation.

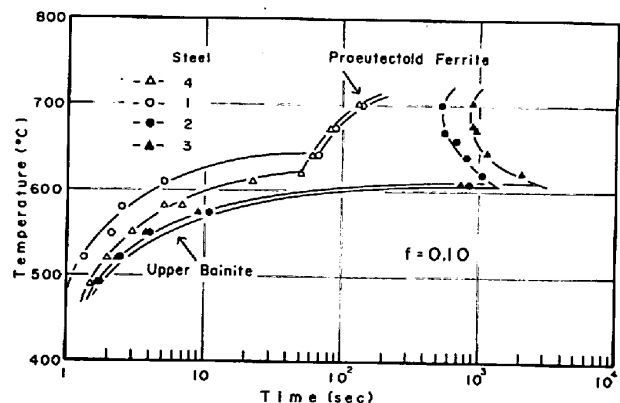


Fig. 9. Time-temperature-transformation diagram determined by dilatometry.

steel 1 および 4 では高温域で起こる初析フェライト反応は温度の低下とともに速くなり、それにほぼ連続して上部ベイナイト反応が起こる。これに対して、Nb を

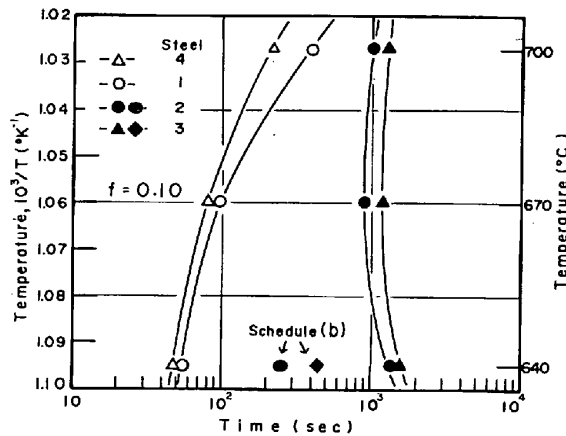


Fig. 10. Temperature dependence of the time to attain 0.10 area fraction of proeutectoid ferrite.

含む steel 2 および 3 の初析フェライト反応の速度は約 680°C で最大となり、それ以下では温度の低下とともに減少するが、約 600°C 以下で不連続的に変態速度は急増し、上部ベイナイト反応を起こしている。いずれの試料においても上部ベイナイト反応は極めて速く、それらの間には大きな差は認められず、Nb および V の影響は極めて小さい。これに比べて、初析フェライト反応の速度は試料によつて著しく異なる。以下ではこの初析フェライト反応に注目する。

Fig. 10 は Fig. 3, Fig. 4 および 700°C での結果から求めたもので steel 1~4 における  $f$  が 0.10 に達するまでの温度と時間との関係を示す TTT 曲線である。これらは Fig. 9 に示した高温範囲での初析フェライト反応の TTT 曲線とほぼ一致する。基準鋼である steel 1 および V を含む steel 4 の TTT 曲線はほぼ同様の变化を示すが、V の添加によつて初析フェライト反応はわずかに促進され、その程度は高温になるほど大きいことを示している。steel 2 および 3 のオーステナイト結晶粒径は Nb の影響により、steel 1 および 4 より小さく、核生成の観点からは初析フェライト反応を促進する方向に作用すると考えられるが、それにもかかわらず、steel 2 および 3 の TTT 曲線は steel 1 に比べ、長時間側に移動しており、Nb は微量の添加(0.043%)でも著しく初析フェライト反応を抑制している。

Ni および Mn<sup>1)</sup>は TTT 曲線を長時間側に移動させ、鋼の焼入性を向上させる元素としてよく知られている。しかし、これらの元素によつて鋼の焼入性を十分向上させるには約 1% 以上の比較的多量を必要とする。本研究で使用した試料は Mn を約 1.75% 含むのでこれによつてすでにフェライト反応は抑制されていることになるが、極めて微量の Nb がさらにフェライト反応を著

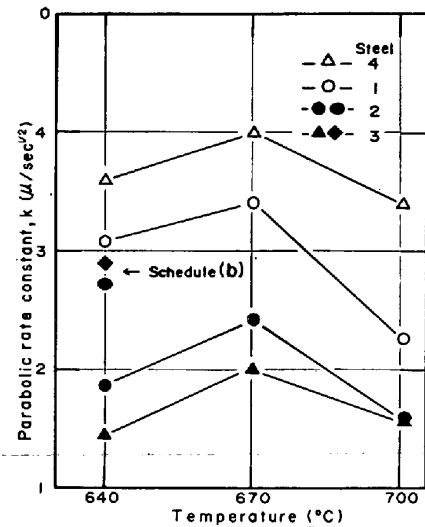


Fig. 11. Parabolic rate constant for proeutectoid ferrite growth as a function of reaction temperature in the steels studied.

しく抑制するのは興味深い事実である。微量の添加で鋼の焼入性を著しく向上させる元素としては B<sup>9)</sup> がよく知られている。B はオーステナイト粒界に偏析し、初析フェライトの核生成を抑制することを通じて全体としてのフェライト反応を遅らせ、焼入性を向上させるものと考えられている。前述の Ni および Mn はこれに対して、フェライトの成長を主に抑制することを通じて焼入性を向上させるものと考えられている。Nb はこれらのいずれの過程により大きな影響をおよぼすかを知ることは興味深く以下に検討する。

#### 4.2 析初フェライトの成長速度におよぼす Nb および V の影響

Fig. 11 には steel 1~4 について (1) 式に従つて求めたフェライトの成長のための速度定数、 $k$  を温度の関数として示す。いずれの試料においても 670°C での  $k$  がもつとも大きい。steel 1 と 4 の TTT 曲線は C 型を示さず、温度の低下にともなつて単調に短時間側に移行することを示した (Fig. 9 および 10)。すなわち steel 1 と 4 における全体としての初析フェライト反応は単にフェライトの成長によつて支配されているわけではない。一方 steel 2 と 3 では  $k$  が最大となる温度と TTT 曲線の鼻となる温度はほぼ一致しており、成長が重要な意味をもっている。

KIRKALDY ら<sup>1)2)</sup> および AARONSON ら<sup>3)</sup>によつて提案された “no-partition  $Ae_3$ ” 概念によると、Fe-C 合金の  $Ae_3$  よりも高い温度に  $Ae_3$ (no-partition  $Ae_3$ ) を上昇させる元素はフェライト相とオーステナイト相との界面 ( $\alpha/\gamma$ ) でのオーステナイト相側での濃度すなわち

Cの濃度勾配を増加させる。その結果、このような元素はフェライトの成長速度を増加させる。Si, Co および Al はこの範ちゆうに入る<sup>4)</sup>。また, Ni および Mn はこれらとは逆に “no-partition  $Ae_3$ ” を低下させ, フェライトの成長を抑制する<sup>4)</sup>。したがってフェライトの成長におよぼすこれらの元素による効果は “no-partition  $Ae_3$ ” 概念に基づく理論とよく一致する。しかし Mo の挙動はこの理論と全く合致しないことが示された<sup>6)</sup>。なぜならば Mo はフェライト形成元素であり, “no-partition  $Ae_3$ ” を上昇させると考えられるにもかかわらず, フェライトの成長を著しく抑制することが見出されたからである。KINSMAN ら<sup>5)</sup>はこの Mo の挙動を結晶粒界移動の “impurity drag” 模型<sup>6)</sup>に基づいて解釈した。それによると Mo は炭化物形成元素であり,  $\alpha/\gamma$  のオーステナイト相側で高濃度となつている C原子と相互作用が働く。そのため  $\alpha/\gamma$  が移動する際には, そこでの Mo 原子と C原子との結合を切ることが必要となる。その結果, Mo 原子はフェライトの成長には大きな障害となるのである。

Vは炭化物を形成する元素であり, KINSMAN らによればフェライトの成長を抑制することが予想される。しかし, Fig. 11 ではVの添加は  $k$  の値を増加させ, フェライトの成長を促進することが示されており, Vの挙動はこの理論では説明できない。Fe-V 系の平衡状態図のFe側では  $\gamma$  ループを形成している。すなわち, V は “no-partition  $Ae_3$ ” を上昇させ, フェライトの成長を促進することも考えられる。このように, V の挙動は “no-partition  $Ae_3$ ” 概念に基づく理論とむしろ一致する。

Vのこのようなフェライト成長の促進効果とは逆に Nb の添加は  $k$  を減少させ, フェライトの成長を抑制することが示されている。(Fig. 11) Nb のように微量 (0.043%) でもフェライトの成長を著しく抑制する元素は従来見出されていない。GRAY<sup>10)</sup> らはオーステナイトがフェライトに変態する過程においては Nb は  $\alpha/\gamma$  に Nb(C, N) として析出することを示した。このような析出粒子はその界面の移動を著しく抑制することが考えられる。しかし, このような析出粒子は徐冷された場合のみ形成される。また, このような Nb(C, N) は  $\alpha/\gamma$  の移動方向に沿つて規則的に列状の分布をする特徴を有する。本研究では加熱後は恒温変態させており, 冷却速度は著しく速い。したがつてこのような Nb(C, N) の析出が起こる可能性は少ない。Photo. 3 (c)にはフェライト相中には微細が Nb(C, N) な析出しているが, もとのオーステナイト相では析出していないことを示した。これは Nb(C, N) がオーステナイト中では極めて析出が困

難であることを示唆しており, Nb のほとんどは固溶しているものと考えられる。なお, フェライト相に観察される微細な Nb(C, N) はフェライトの形成後に時間とともに析出したものであり, これらは初析フェライトの成長には何ら影響しないものである。また, 旧オーステナイト粒界上に析出した粗大な Nb(C, N) 粒子は初析フェライトの成長とは全く無関係である。このように, Nb はフェライトの成長に対しては析出粒子の形で影響をおよぼしている可能性は少ない。

Nb は V と同様 BCC 金属であるが Fe-Nb 系は Fe-V 系とは異なり,  $\alpha$  相の全率固溶体を形成しない。むしろ, 平衡状態図からは “no-partition  $Ae_3$ ” を低下させることが考えられる。また, Nb は炭化物形成傾向の強い元素である。これらはいずれもフェライトの成長を抑制する方向に作用することは前述したとおりである。すなわち, Nb は固溶状態でフェライトの成長を抑制するものと考えられ, これは従来の理論と矛盾なく説明することが可能である。

4.3 初析フェライトの核生成速度

一般に相変態の核生成頻度を厳密に測定することは困難である。そこで, 本研究ではフェライトの核生成速度  $N_v$  を実験的に求めた恒温変態曲線ならびに成長速度定数  $k$  から次式を用いて概算してみた。

$$f(t) = 1 - \exp(-8\pi N_v k t^{5/2} / 15) \dots\dots\dots (2)$$

ただし  $f(t)$  は時間,  $t$  におけるフェライトの面積分率である。これは DUBE<sup>5)</sup>による Johnson-Mehl<sup>11)</sup> 式の修正式である。Fig. 12 はこのようにして求めた steel 1 ~ 4 の  $N_v$  を温度の関数として示す。steel 1 と 4 の  $N_v$

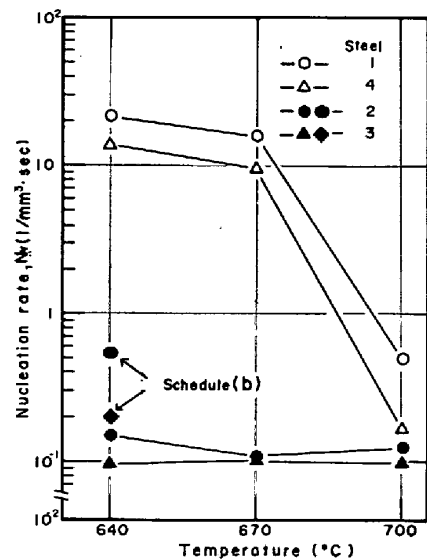


Fig. 12. Rate of nucleation of ferrite allotriomorph calculated from eq. (2) as a function of reaction temperature.



は温度の上昇につれて急激に減少する。温度にともなう  $N_v$  の変化は  $k$  のそれに比べ著しく大きい。steel 1 と 4 の曲線はこのように核生成の速度によつてほとんど決定されることがわかる。steel 1 と 4 の核生成速度は従来求められた値<sup>12)</sup>と比較してかなり小さい。これは本研究で使用した鋼の Mn 量および Si 量が多いことあるいは C 量が少ないことなどによるものと考えられる。V の添加は  $N_v$  をわずかに減少させるにすぎない。これに対して Nb の添加は  $N_v$  を著しく減少させる。また、その際の  $N_v$  は温度依存性をほとんど示さないことが特徴である。Photo. 1 にも示したように、Nb を含んだ試料のフェライト結晶粒の数は少なく、その核生成が抑制されていることがわかる。KINSMAN ら<sup>4)</sup>は Mo も初析フェライトの核生成を著しく抑制することを示した。Nb および Mo の原子半径は Fe のそれよりかなり大きく、これらの原子はオーステナイトの結晶粒界あるいは転位等の種々の欠陥にトラップされることが考えられる。このことはそれらの欠陥エネルギーを減少させるので、初析フェライトがそこで不均一核生成するための活性化エネルギーを増加させることになる。一般的には不均一核生成が支配的であると考えるとよく、Nb はこのようにして初析フェライトの核生成を著しく抑制するものであろう。この観点にたてば、V の原子半径は Fe のそれとほとんど同じであり、初析フェライトの核生成にはわずかの影響を与えるにすぎないことも容易に説明しうる。以上のように、Nb は初析フェライトの成長よりもむしろ核生成を著しく抑制し、それによつて全体の初析フェライト反応を遅らせていることが結論される。

#### 4.4 初析フェライト反応におよぼす Nb(C, N) 析出粒子の影響

Photo. 3 (a)~(c)ではオーステナイト温度域でとくに時効処理を施さなくても、640°C で恒温変態させた steel 3 のオーステナイト粒界には Nb(C, N) の析出粒子が存在することを示した。640°C の準安定オーステナイト中での Nb 原子の拡散速度は極めて遅く<sup>13)</sup>、200~2000 s で Nb(C, N) の析出が起こることは考え難い<sup>7)</sup>。しかし、Nb(C, N) が析出するための状況に関してはオーステナイト粒界と粒内とは全く異なる。第一に、Nb 原子はオーステナイト粒界に偏析しやすく、そこでの Nb 濃度は粒内よりも高いことが考えられる。また、オーステナイト粒界付近での Nb 原子の拡散のための活性化エネルギーは粒内でのその約 1/2 程度であり、そこでの Nb の拡散は極めて速い。さらには Nb(C, N) の析出粒子が核生成する際の界面エネルギーの増加量はオーステナイト粒界では少なくすむ。これらはすべて Nb(C, N)

がオーステナイト粒界で優先的に析出する方向に作用する。そのため、オーステナイト粒界での Nb(C, N) の析出は粒内でのそれとはほとんど無関係に起こり、比較にならないほど速いものと考えられる。

Photo. 3 (d)には 980°C および 900°C での時効処理により、オーステナイト粒内に形成した Nb(C, N) の析出粒子を示した。このようにオーステナイト粒内でも Nb(C, N) を析出させるためにはあらかじめ時効処理を施すことが必要である。析出粒子は“ピン止め”<sup>14)</sup>効果により結晶粒界の移動をさまたげることはよく知られているが、 $\alpha/\gamma$  の移動に対しても同様の効果があることは十分考えられる。Fig. 11 には 980°C および 900°C で時効処理を行つた steel 2 および 3 の  $k$  も示してある。この図は時効処理により、フェライトの成長速度は予想に反して増加することを示している。また、Nb が固溶している場合とは逆に Nb 含有量の多い steel 3 の  $k$  が steel 2 のそれよりもわずかに大きいことが注目される。時効処理によつてオーステナイトから Nb(C, N) が析出すると固溶 C 量は減少する。固溶 C 量の減少はフェライトの成長を容易にする。すなわち、Nb(C, N) をオーステナイトからあらかじめ析出させておくことはフェライトの成長を促進する結果となり、また Nb 含有量の多い steel 3 の  $k$  が steel 2 のそれよりも大きくなるものと考えられる。時効処理によつて steel 2 と 3 のフェライトの成長速度は増加するが、時効処理をしていない steel 1 のそれよりも大きくなることはない (Fig. 11)。これはオーステナイトから析出した Nb(C, N) が  $\alpha/\gamma$  を“ピン止め”する効果が存在するためと考えられる。しかし、本研究の結果はこの“ピン止め”によるフェライトの成長の抑制作用は固溶量の減少による促進作用を上まわることではないことを示している。

Fig. 12 には時効処理した steel 2 と 3 における初析フェライトの核生成速度も示した。時効処理によつて核生成速度は著しく増加することがわかる。これは固溶した Nb が減少し、核生成の抑制作用が低下したことによるものと考えられる。しかし、この場合には Nb 含有量の多い steel 3 の核生成速度が steel 2 のそれよりも小さい。これは時効処理後に残留する固溶 Nb 量が steel 3 の方が多いことによると考えられる。

このように時効処理した場合には steel 3 のフェライトの成長速度は大きい。核生成速度に関しては逆に steel 2 のそれが大きい。これはフェライトの成長は固溶 C 量によつて、核生成は固溶 Nb 量によつて支配されていることによると考えられる。

## 5. 結 言

Nb および V を含んだ低炭素高マンガン鋼の初析フェライト反応を速度論的に研究し、以下のことを明らかにした。

1) V の添加は初析フェライトの成長を促進する。しかし、その核生成速度はわずかに低下させる。この促進作用は V の添加による “no-partition  $A_{c3}$ ” の上昇に起因するものと考えられ、“impurity drag” 模型とは一致しない。

2) Nb の添加は初析フェライトの成長ならびに特にその核生成を抑制し、初析フェライト反応を著しく抑制する。Nb による初析フェライトの成長抑制は “no-partition  $A_{c3}$ ” の低下ならびに “impurity drag” 効果のいずれによつても説明が可能である。

3) オーステナイト粒界での Nb(C, N) の析出は著しく速く、粒内での析出とはほとんど無関係に起こりうる。しかし、これらの析出粒子は初析フェライト反応にはほとんど影響しないと考えられる。

4) 時効処理によつてオーステナイトから Nb(C, N) を析出させると、初析フェライトの成長速度ならびに核生成速度はともに著しく増加する。これは Nb(C, N) の析出にともなう固溶 C 量ならびに固溶 Nb 量の減少に起因するものと考えられる。Nb(C, N) 析出粒子によるオーステナイトとフェライトとの界面の “ピン止め” 効果は比較的小さいと考えられる。

## 文 献

- 1) J. S. KIRKALDY: Can. J. Phys., 36(1958), p. 907
- 2) G. R. PURDY, D. H. WEICHERT. and J. S. KIRKALDY: Trans. AIME, 230(1964), p. 1025
- 3) H. I. AARONSON, H. A. DOMIAN. and G. M. POUND: Trans. AIME, 236(1966), p. 768
- 4) H. I. AARONSON and H. A. DOMIAN: Trans. AIME, 236(1966), p. 781
- 5) K. R. KINSMAN and H. I. AARONSON: “Transformation and hardenability in steels”, p. 39 Climax Molybdenum Company, Ann Arbor, MI, (1967)
- 6) K. LÜCKE and K. DETERT: Acta Met., 5(1957), p. 628
- 7) 小林 洋, 自在丸二郎: 日本金属学会誌, 40 (1976), p. 828
- 8) C. ZENER: J. Appl. Phys., 20(1949), p. 950
- 9) C. R. SIMCOE, A. R. ELSEA, and G. K. MANNING: Trans. AIME, 203(1955), p. 193
- 10) J. M. GRAY and R. B. G. YEO: Trans. ASM, 61(1968), p. 255
- 11) W. A. JOHNSON and R. F. MEHL: Trans. AIME, 135(1939), p. 416
- 12) H. I. AARONSON: “Decomposition of austenite by diffusional process”, (1962), p. 387 [Interscience, New York]
- 13) B. SPARKE, D. W. JAMES, and G. M. LEAK: JISI., 203(1965), p. 152
- 14) C. ZENER: quoted by C. S. SMITH, Trans. AIME, 175(1948), p. 151