

熔融状態から超急冷した Fe-C-Mo および Fe-C-W 系合金中の非平衡オーステナイト相

論 文

峯村 哲郎*・井上 明久*²・児島 慶享*³・増本 健*²

Nonequilibrium Austenite Phase in Melt-quenched Fe-C-Mo and Fe-C-W Alloys

Tetsuroh MINEMURA, Akihisa INOUE, Yoshitaka KOJIMA, and Tsuyoshi MASUMOTO

Synopsis :

By melt-quenching technique, nonequilibrium austenite alloys possessing high strength and hardness combined with good ductility have been found in Fe-C-Mo and Fe-C-W ternary systems. This formation region is limited to about 1.0~2.4 wt% C and 3~22 wt% Mo for Fe-C-Mo and 1.0~2.4 wt% C and 3~24 wt% W for Fe-C-W. The austenite phase has ultra-fine grains of about 0.2 μm in diameter. Their Vickers hardness and tensile strength increase with increase in the amounts of C and Mo or W, and the maximum values attain about 710 DPN and 1450 MPa for Fe-C-Mo and about 700 DPN and 1500 MPa for Fe-C-W, respectively. Elongation increases with decreasing C and Mo or W contents and reaches about 2% for Fe-1.4% C-9% Mo and Fe-1.4% C-15% W. The relatively large elongation at low concentrations of C and Mo or W results from the transformation-induced plasticity of austenite to martensite. In addition, the changes in microstructure and mechanical properties of the tempered austenitic alloys have been investigated and it has been observed that a large secondary hardening occurs in a wide range of about 600~900 K for Fe-C-Mo and 500~900 K for Fe-C-W. The hardening is due to bainite transformation from austenite to ferrite and M₃C in the temperature range from 500 to 700 K and due to the formation of carbide in the range from 700 to 900 K and martensite transformation after tempering. Thus the present alloys may be attractive as fine gauge high-strength materials.

1. 緒 言

最近、著者らは熔融状態から超急冷した高炭素高合金鋼に得られる種々な急冷相の結晶構造、形成範囲および機械的性質を明らかにし、強靱な炭素鋼を得るために極めて有効な手法の一つであることを示してきた^{1)~6)}。たとえば、超急冷することによつて、Fe-C-(Cr, Mo, W)系合金^{1)~3)}の極高炭素(約 4 wt%)組成に高い強さとねばさを兼ね備えた非晶質相が、また Fe-(Ni, Mn)-Al-C系合金⁴⁾には同様なねばさと強さを有する Ni₃Al 型の非平衡相が得られることを見出した。さらに著者らは Fe-C-Cr 系合金⁵⁾⁶⁾においてフェライト形成元素である Cr を 6~32 wt% と多量に含む高炭素(約 1.6~2.4 wt% C)組成で極微細粒組織を有する非平衡オーステナイト相が形成することを見出し、それら合金が C と Cr

の固溶強化および微細粒強化により高い硬さと引張強さを持つことを明らかにした。また、この非平衡オーステナイト相は焼もどしによつて平衡相のフェライトと (Fe, Cr)₇C₃ 炭化物に変態し、その際ねばさを著しく害することなく顕著に二次硬化することを示した。

本報はこれら一連の研究の一つであり、Cr と同族のフェライト形成元素である Mo あるいは W を含む Fe-C-X 系三元合金においても微細粒の非平衡オーステナイト相が形成することを示すと共にこの相の形成範囲、機械的性質、焼もどしによる平衡相への遷移過程などについて調べた結果を報告する。

2. 試料および実験方法

本実験に用いた試料は 0.6~2.6 wt% C, 3~25 wt% Mo の組成範囲の Fe-C-Mo 系合金および 0.6~2.6

昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 4 月 13 日受付 (Received Apr. 13, 1981)

* 東北大学大学院 工博 (現:(株)日立製作所日立研究所) (Graduate School, Tohoku University, Now Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., 3-1-1 Saiwai-cho Hitachi 317)

*² 東北大学金属材料研究所 工博 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University)

*³ (株)日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.)

wt% C, 5~25 wt% W の Fe-C-W 系合金である。以下に示す組成値はすべて重量 % で表された目標組成であるが, 分析値との差異は C で ± 0.05 wt% 以内, Mo で ± 0.5 wt% 以内および W で ± 0.3 wt% 以内であった。所定の組成に配合した電解鉄, 白鉄およびモリブデンあるいはタングステンをアルゴン雰囲気中高周波炉で溶解後, 内径約 4 mm ϕ の不透明石英管中に吸い上げて棒状母合金を作製した。

急冷試料の作製には単ロール急冷装置⁷⁾を用い, ロールの回転数 (約 5000 rpm), ノズルの孔径 (0.5~0.7 mm ϕ) および溶湯の噴出圧 (30 000~40 000 Pa) を調整することによつて試料の冷却条件を一定に保つようにした。このような条件で直径 200 mm ϕ の鋼製ロールを用いた場合の試料の冷却速度は試片厚さの関数として与えられる計算式⁸⁾から見積ると約 10^5 K/s であつた。作製した試料は厚さ約 0.03 mm, 幅約 2 mm であり, これから長さ約 30 mm の試片を切り出して種々の実験に供した。

焼もどし処理においては石英管中に真空封入した試片について 373~873 K の温度範囲で 1 h の等時処理, および 973 K で 1~50 h の等時処理を行つた。組織の判定

には加速電圧 200 kV の透過顕微鏡および X 線回折として FeK α 線 (Mn フィルター) を用いたディフラクトメータを用いた。硬さ測定には微小ビッカース硬度計 (荷重 50 g) を, また引張試験にはインストロン型引張試験機 (1.7×10^{-4} /s の歪み速度) をそれぞれ用いた。さらに, オーステナイト相の Ms 点の測定にはリボン状試片が測定できるように改良した縦型の熱膨張計を使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 非平衡オーステナイト相の形成範囲および格子定数

熔融状態から超急冷した Fe-C-Mo および Fe-C-W 系合金の組織図を Fig. 1(a) および Fig. 2(a) に示す。図中に示す数値は各合金のビッカース硬さ (DPN) である。両図の (b) にはそれぞれの三元系合金の 1273 K での平衡等温断面図⁹⁾¹⁰⁾を参考のため示してある。急冷相の種類および各相の形成範囲は 2 つの合金系で類似している。すなわち, ○印で示した組成の合金はオーステナイト (γ) 単相の微細粒組織である。この γ 相形成域より低炭素低合金組成側 (▲) にはマルテンサイト

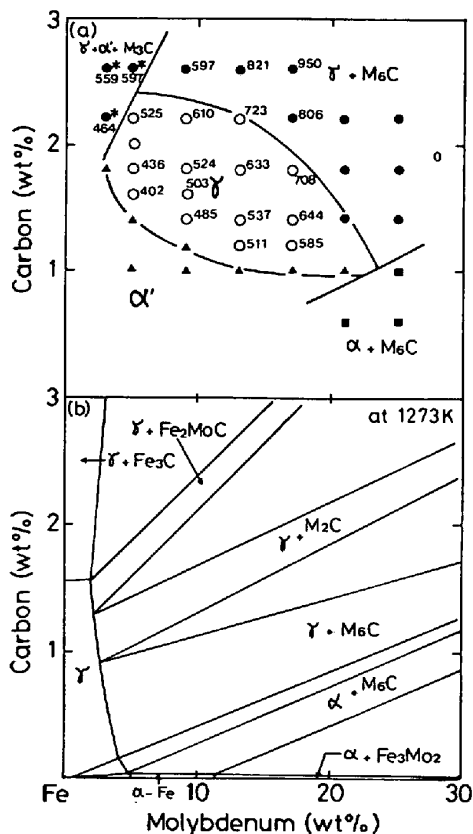


Fig. 1. Phase diagram of melt-quenched Fe-C-Mo system together with Vickers hardness (DPN) (a) and equilibrium phase diagram at 1273 K (b).

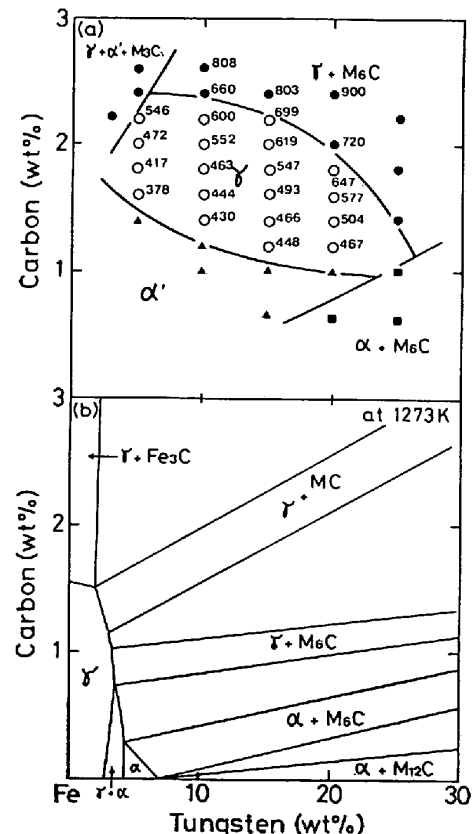


Fig. 2. Phase diagram of melt-quenched Fe-C-W system together with Vickers hardness (DPN) (a) and equilibrium phase diagram at 1273 K (b).

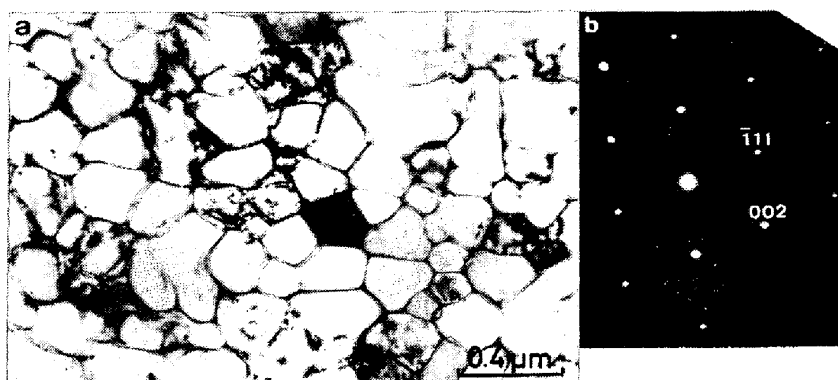


Photo. 1. Microstructure of austenite in as-quenched Fe-1.6%C-9%Mo alloy. (a) bright field image, (b) selected area diffraction pattern.

(α') が, 低炭素高合金側 (●*) には $\gamma + \alpha' + M_3C$ の炭化物の三相共存領域が, また高炭素高合金側 (●) には $\gamma + M_6C$ の炭化物の二相共存領域が形成される. さらに高合金組成側 (■) はフェライト (α) + M_6C の共存領域である. なお, 各領域の境界近傍には隣接する相の共存する領域が存在すると考えられるが, これらの領域が狭いため確定できなかつた.

Fig. 1 および 2 における γ 組織の代表例として Fe-1.6%C-9%Mo 合金の透過電顕組織とその制限視野電子回折図形を Photo. 1 に示す. 電子回折図形 (b) からわかるように, この組織は fcc の γ 単相であり, 透過電顕組織に見るように平均約 0.2μ の極微細粒から成っている. 同一組成の合金の常温における平衡相は α と合金炭化物の共存組織⁹⁾¹⁰⁾ であることから, この γ 相は超急冷によつて得られた非平衡相といえる. すでに報告したように Fe-C-Cr 系合金⁵⁾⁶⁾ でも同様な非平衡 γ 相が見い出されており, 周期律表において同族のフェライト形成元素である Cr, Mo, W の第三元素 (X) として多量に含んだ Fe-C-X 系合金を超急冷することによりいずれの系においても非平衡 γ 相が形成されることが明らかになった.

ところで, 図中における γ 相形成範囲に隣接した低炭素低合金の α' 相は形成された γ 相に含まれる C や Mo, W が少なく Ms 点が室温以上に存在するために冷却中にマルテンサイト変態した結果生成したものといえる.

次に, 非平衡 γ 相への C や Mo, W の固溶量を推測するために調べた γ 相の格子定数の測定結果について述べる. Fig. 3 および Fig. 4 はそれぞれ Fe-C-Mo 系および Fe-C-W 系合金に形成された非平衡 γ 相の格子定数の C, Mo および W の濃度依存性を示す. 各図 (a) は C 量を一定にした場合の Mo あるいは W 量による格子定数の変化を, また (b) は Mo を 9 wt% あるいは W を 15 wt% と一定した場合の C 量による変化を

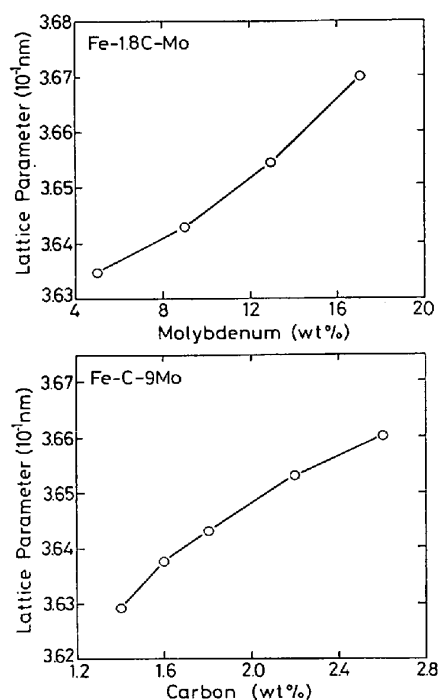


Fig. 3. Change in the lattice parameter of austenitic Fe-C-Mo alloys as a function of molybdenum (a) or carbon (b) content.

示している. 非平衡 γ 相の格子定数は両合金系ともに $0.363 \sim 0.367$ nm と大きな値を示し, C, Mo あるいは W 量の増加に伴い, ほぼ直線的に増大する. 従来, Fe-C 系合金ではこのような多量の Mo や W を固溶した範囲での γ 相の格子定数を測定した例はない. そこでオーステナイト形成元素を含む Fe-C-Ni 系および Fe-C-Mo 系合金における γ 相の格子定数の従来の¹²⁾値と比較した結果を Fig. 5 にまとめた. 図中の数値は各合金の C 量を現している. 図には Fe-C-Cr 非平衡 γ 相の結果⁵⁾ も示してある. γ 相の格子定数の増大におよぼす合金元素の効果は Ni, Mn に比べ Cr, Mo, W の方ははるかに大きく, その程度は Cr, W, Mo の順に大き

くなる。

γ 相の格子定数におよぼす C, Cr, Mo, W の各元素の効果を比較するため、格子定数 (a) を各元素の回帰式で表すと次のようになる。

Fe-C-Mo 系合金 (C : 1.4~2.6%, Mo : 5~17%)

$$a(\text{nm}) = 0.3571 + 4.9 \times 10^{-4} \text{Mo}(\text{at}\%) + 6.0 \times 10^{-4} \text{C}(\text{at}\%)$$

Fe-C-W 系合金 (C : 1.4~2.2%, W : 10~20%)

$$a(\text{nm}) = 0.3583 + 5.4 \times 10^{-4} \text{W}(\text{at}\%) + 4.7 \times 10^{-4} \text{C}(\text{at}\%)$$

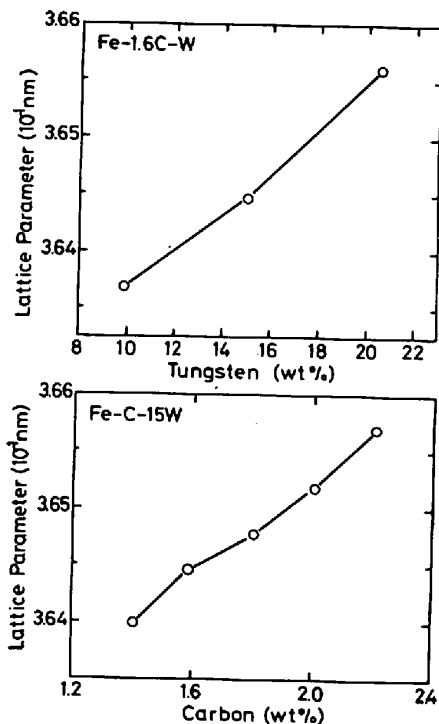


Fig. 4. Change in the lattice parameter of austenitic Fe-C-W alloys as a function of tungsten (a) or carbon (b) content.

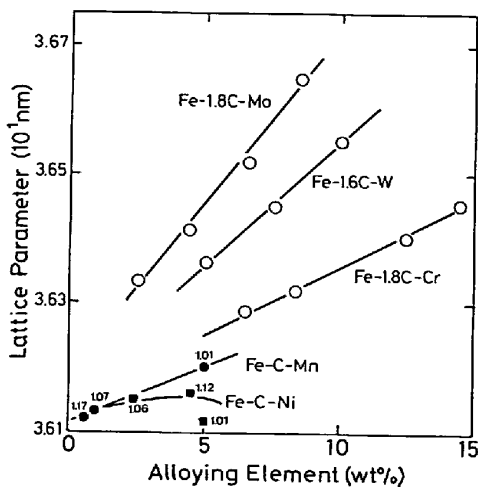


Fig. 5. Change in the lattice parameter of austenitic Fe-C-X (X=Mo, W, Cr, Ni or Mn) alloys as a function of the alloying element content.

(at%)

Fe-C-Cr 系合金⁵⁾ (C : 1.0~2.2%, Cr : 13~29%)

$$a(\text{nm}) = 0.3577 + 0.9 \times 10^{-4} \text{Cr}(\text{at}\%) + 4.6 \times 10^{-4} \text{C}(\text{at}\%)$$

()内の組成は測定範囲であり、また各元素量は原子%で表されている。これらの式において第一項の定数は室温における γ -Feの格子定数に相当する。これまでに室温における γ -Feの格子定数はFe-C系やFe-N系合金における残留 γ 相の格子定数を外挿することにより求められていた^{13, 15)}。また、RUHLら¹⁶⁾は0.39~1.96% C範囲の超急冷Fe-C系合金と残留 γ 相についての測定結果から γ -Feの格子定数として0.3572 nmの値を報告した。本研究の回帰式から得た γ -Feの格子定数はこの値とほぼ同じであり、このことはこの回帰式の妥当性を示唆するものである。また、回帰式から得た γ 相の格子定数におよぼす各元素の効果は侵入型固溶元素のCがいずれの合金系でも最も大きく、次に置換型固溶元素であるW, Mo, Crの順に小さくなる。これは置換型固溶の場合 γ 相の格子定数の増大に対して合金元素の原子寸法の大きさが大きな効果を有しているためと考えられる。

3.2 非平衡オーステナイト合金の機械的性質

溶融状態から超急冷して得たFe-C-Mo系およびFe-C-W系非平衡 γ 合金のビッカース硬さの組成依存性をFig. 1およびFig. 2の各図(a)に示す。非平衡 γ 相の硬さは両合金系ともに低C低合金組成で380~430DPNであるが、CおよびMoあるいはW量の増加に伴い増大し、最高約700DPNに達する。これらの硬さは従来のNi-Cr系オーステナイト鋼¹⁷⁾が200DPN程度であるのに比べ、2~3倍の高い値である。次に、硬さの増大におよぼす各元素の効果を比較するため、各元素1at%当たりの硬さの増大量をTable 1に示す。表にはFe-C-Cr系非平衡 γ 合金の結果⁵⁾およびIRVINEら¹²⁾によるNi-Cr系オーステナイト鋼における各元素の効果を比較のため示してある。非平衡 γ 合金における各元素の効果を比較するとCが36~49DPN/at%であり、他の

Table 1. Increment of Vickers hardness (ΔH_v) by solution of each alloying element in Fe-C-X (X=Mo, W or Cr) austenite phase.

	ΔH_v (DPN/at%)	
	Present data	Irvine et al.
C Fe-C-W	49	
Fe-C-Mo	40	25~41
Fe-C-Cr	36	
W	31	4
Mo	32	4
Cr	9	—

合金元素よりも最も効果が大きい。また、他の合金元素の中では格子定数に対する効果と同様に Cr に比べ Mo および W の方が効果が著しく大きい。従来、オーステナイト鋼において固溶強化は置換型元素よりも侵入型元素の方が大きく¹⁸⁾¹⁹⁾、また置換型固溶元素の場合は原子寸法の大きい方が有効である²⁰⁾ことが知られている。本実験においても、C の効果が最も大きく、次いで原子寸法の大きい Mo や W の効果が Cr に比べ大きい結果が得られており、従来のオーステナイト鋼における傾向と一致する。

次に、本実験によって得た硬さの増大におよぼす各元素の効果を従来知られている Ni-Cr 系オーステナイト鋼の場合と比較する。Table 1 に見るように、非平衡 γ 合金における硬さの増大に対する C の効果は Ni-Cr 系オーステナイト鋼でのそれと同程度であるが、しかし置換型元素の効果はオーステナイト鋼に比べかなり大きい。このような大きい相違は合金中の C 量が本合金系で 1.0~2.4% と大きいのにに対し、オーステナイト鋼では 0.09% にすぎないことから、C と Cr, Mo, W との間になんらかの相乗効果を考慮しなければならないことを

示唆している。

非平衡 γ 合金の引張強さ、降伏強さ、伸びを歪み速度 $1.7 \times 10^{-4}/s$ の引張試験により求めた結果を次に述べる。非平衡 γ 合金の応力-伸び曲線の代表例として 4 種の Fe-C-Mo 系非平衡 γ 合金の結果を Fig. 6 に示す。図に見るように、Fe-1.4%C-9%Mo および Fe-1.6%C-9%Mo の合金には塑性変形初期からセレーションが見られる。また、このような合金の引張強さおよび 0.2% 耐力はセレーションを示さない他の合金に比べかなり低い。一方塑性伸びに比較的大きい傾向がある。このような傾向は Fe-C-W 系合金においても同様に見られた。このセレーションを伴った変形挙動は変形中に加工誘起マルテンサイト変態が起こることに原因する。その証拠としてセレーション現象を示して破断した Fe-1.6%C-9%Mo 合金の試験片の透過電顕組織を Photo. 2 に示す。引張破断近傍の γ 相中には、写真に見るように、 α' マルテンサイトが生成しているのがわかる。すなわち、非平衡 γ 相の形成範囲でも低 C 低合金組成の合金は Ms 点が室温近くに存在し、引張変形中にマルテンサイトが誘起する不安定 γ 相である。また、セレーションを示す範囲における合金の塑性伸びが比較的大きいのは一種の変態誘超塑性 (TRIP) 現象であると考えられる。なお、非平衡 γ 相のマルテンサイト変態については別に詳しく報告する²¹⁾。

以上のような引張試験による応力-伸び曲線から得た Fe-C-Mo 系および Fe-C-W 系非平衡 γ 合金の引張強さ (σ_f) および 0.2% 耐力 ($\sigma_{0.2}$) の組成による変化を Fig. 7 および Fig. 8 にそれぞれ示す。図中、○印は引張強さを、●印は 0.2% 耐力を、また * 印はセレーシ

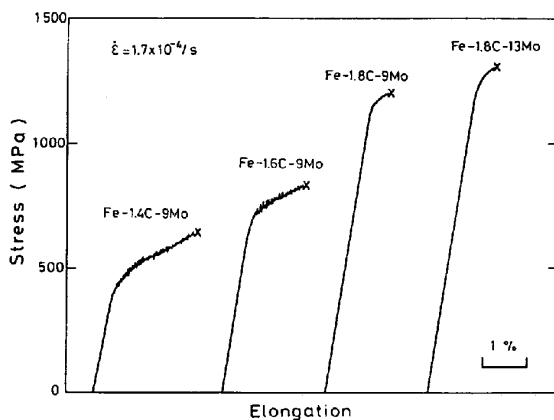


Fig. 6. Tensile stress-elongation curves of austenitic Fe-C-Mo alloys.

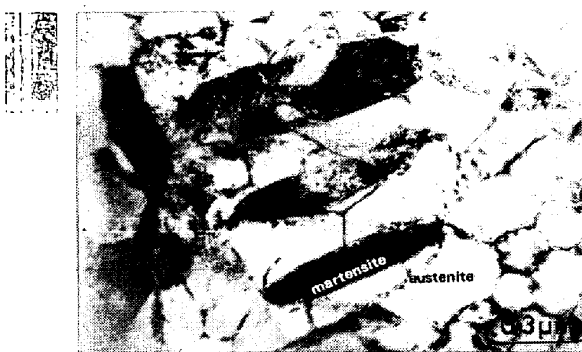


Photo. 2. Microstructure of stress-induced martensite phase in austenitic Fe-1.6%C-9%Mo alloy deformed by tension.

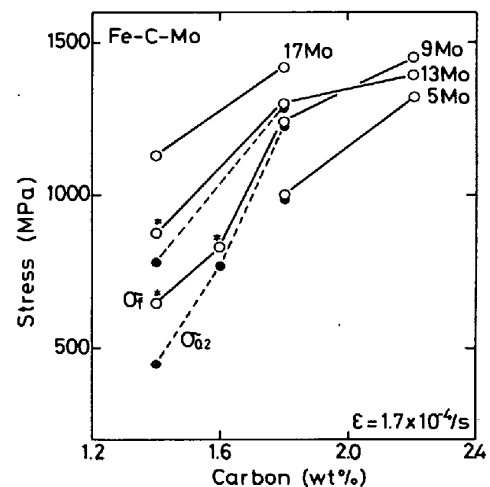


Fig. 7. Changes in tensile strength (σ_f) and 0.2% proof stress ($\sigma_{0.2}$) of austenitic Fe-C-Mo alloys as a function of the carbon or molybdenum content.

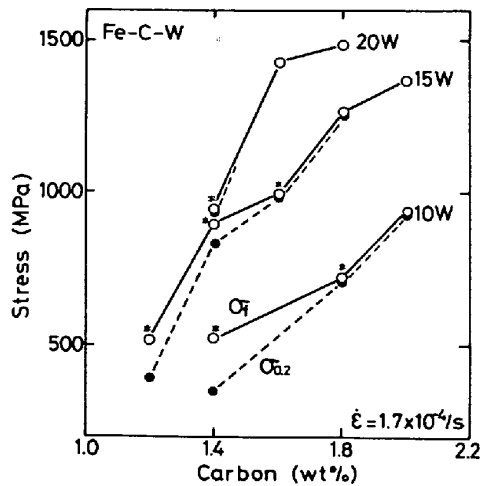


Fig. 8. Changes in tensile strength (σ_f) and 0.2% proof stress ($\sigma_{0.2}$) of austenitic Fe-C-W alloys as a function of the carbon or tungsten content.

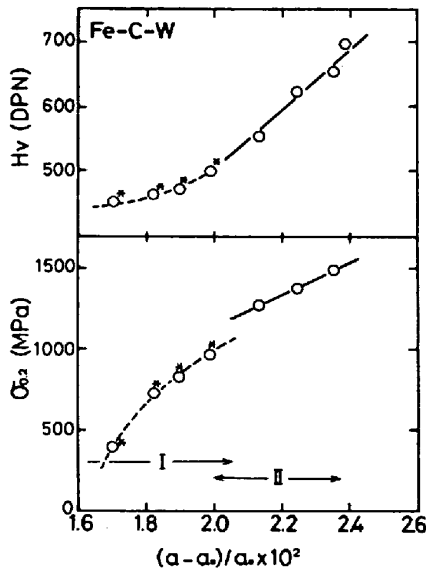


Fig. 9. Relation between Vickers hardness or 0.2% proof stress and $(a-a_0)/a_0$ for austenitic Fe-C-W alloys. a and a_0 are the lattice parameter of austenitic Fe-C-W alloys and austenitic pure iron, respectively.

ン変形挙動が見られた合金を示している。各合金の σ_f および $\sigma_{0.2}$ は低C低合金組成のセレーションを示す範囲では低く、350~1000 MPa 程度であるが、C および Mo, W 量の増加に伴いいずれも増大し、セレーションを示さない範囲では 1000~1500 MPa の値になる。これらの強さは従来の Ni-Cr 系オーステナイト鋼¹⁷⁾の降伏強さが約 400 MPa、引張強さが約 700 MPa であるのに比べていずれも著しく高い。

以上に述べたように、本合金系に形成した非平衡 γ 合金は硬さや強さが著しく高い。この硬化の要因をさらに

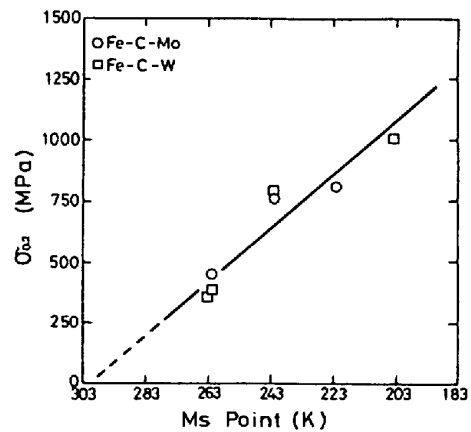


Fig. 10. Relation between 0.2% proof stress and Ms point for austenitic Fe-C-Mo and Fe-C-W alloys.

詳細に検討するため、固溶強化量の目安となる格子定数の変化率²⁰⁾ $(a-a_0)/a_0$ と硬さ (H_v) あるいは 0.2% 耐力 ($\sigma_{0.2}$) との関係を調べた。なお、 γ -Fe の格子定数 a_0 には平均値、0.3577 nm を用いた。一例として Fe-C-W 系非平衡 γ 合金の H_v および $\sigma_{0.2}$ の値と $(a-a_0)/a_0$ との関連性を Fig. 9 に示す。図中 I の範囲は引張変形マルテンサイトが誘起されてセレーションを示す合金であり、II の範囲ではセレーションの生じない合金である。II の範囲の合金では直線関係が見られるが、それに対して I の範囲では $\sigma_{0.2}$ 値は直線関係よりかなり低応力側に、また H_v はやや高値側にずれている。この傾向は Fe-C-Mo 系合金においても全く同様であった。加工誘起マルテンサイト変態の起こらない安定 γ 相の II の範囲では高い硬さや強さの主原因は合金元素の固溶による格子歪みの増加、すなわち固溶強化によると言える。しかしながら、I の範囲では加工誘起マルテンサイトの生成の影響が大きいと考えられる。一般によく知られているように、加工誘起マルテンサイトの生成は応力によって Ms 点が増加するために起こる²²⁾。すなわち、本実験におけるような常温試験では応力により Ms 点が増加し、常温より高くなれば応力を負荷するだけでマルテンサイト変態が起こる。そこで、I の範囲の Fe-C-Mo 系および Fe-C-W 系合金について 0.2% 耐力と Ms 点との関連性を調べた。Fig. 10 はその結果である。0.2% 耐力は合金の Ms 点の上昇に従い直線的に減少し、外挿すると室温付近 (298K) でほぼ零となる。このような関係からセレーションを伴って変形する非平衡 γ 合金の 0.2% 耐力は Ms 点を室温まで上昇するために費やされた応力と考えることができる。また、Photo. 2 において加工誘起マルテンサイトが生成した引張変形後の組織にはほとんど塑性変形による粒内転位が見られないこ

とも引張により生じた塑性変形がマルテンサイトの生成のみによるものであることを示唆している。したがって、I の範囲の合金の 0.2% 耐力は加工誘起マルテンサイトの生成に必要な応力であり、合金の Ms 点と密接な関係があると考えられる。Fig. 11 において 0.2% 耐力が II の範囲の直線関係より低応力側にずれているのは II の範囲が主に固溶強化により支配された降伏強さであり、それに比べマルテンサイトの生成に必要な応力が低いためであると推察される。また、この範囲の硬さが II の範囲の直線関係よりもやや高値側にずれているのは、ピッカース圧子による変形の際に生成したマルテンサイトが変形抵抗になるためと思われる。

3.3 非平衡オーステナイト合金の焼もどしによる組織と機械的性質の変化

本研究では、非平衡 γ 合金の代表的組成として Fe-1.6%C-9%Mo および Fe-1.4%C-15%W 合金を選び、これら合金の焼もどしによる組織と機械的性質の変化を調べた。Photo. 3 は Fe-1.4%C-15%W 合金の非平衡 γ 相を 673K で 1h 焼もどした組織の明視野像 (a)、制限視野電子回折図形 (b) および 121c 回折斑点からの暗視野像 (c) である。明視野像に見るように焼もどし組織には細長い形状を持つ板状晶が方向性を持って折出して

おり、また母相の粒内には多数の転位が導入されている。電子回折図形はこの組織が α と M_3C 炭化物の 2 相から成り立っていることを示している。炭化物の回折斑点 121c から得た暗視野像より細長い形状の折出物が M_3C 炭化物であることがわかった。 M_3C 炭化物の折出形態、折出面あるいは α 相の内部組織などから考えて、この焼もどし組織は非平衡 γ 相がペーナイト変態することによって形成された α と M_3C 炭化物の 2 相共存組織であると推察される。

Photo. 4 はさらに高温の 873K および 973K で 1h 焼もどしを行つた明視野像 (a), (c) とそれらの制限視野電子回折図形 (b), (d) をそれぞれに示す。873K では (a) ならびに (b) からわかるように γ と α' の 2 相から成っている。 γ 粒界には炭化物と思われる折出物状のコントラストが見える。以上の結果から、この温度ではペーナイト変態や共析変態は起こらず、非平衡 γ 相から炭化物の析出のみが起こり、このため γ 相の Ms 点 (207K) が室温以上に上昇して熱処理後の冷却時に γ 相の一部がマルテンサイト変態したものと推察される。973K では (c), (d) に見るように非平衡 γ 相は α と炭化物に変態し、炭化物の球状化が進行した組織となる。この炭化物は電子回折図形から格子定数が約 1.12 nm の fcc 構

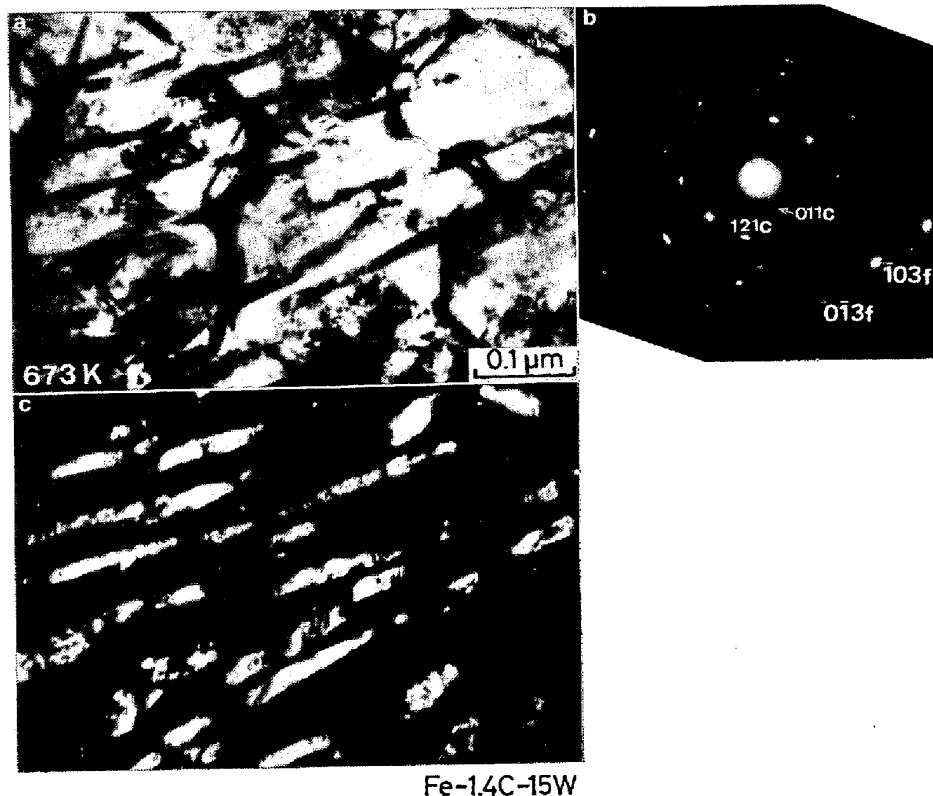


Photo. 3. Microstructure showing the transformation to ferrite and M_3C carbide in austenitic Fe-1.4%C-15%W alloy on tempering for 1 h at 673 K. (a) bright field image, (b) selected area diffraction pattern, (c) dark field image taken from the 121 reflection spot of M_3C carbide.

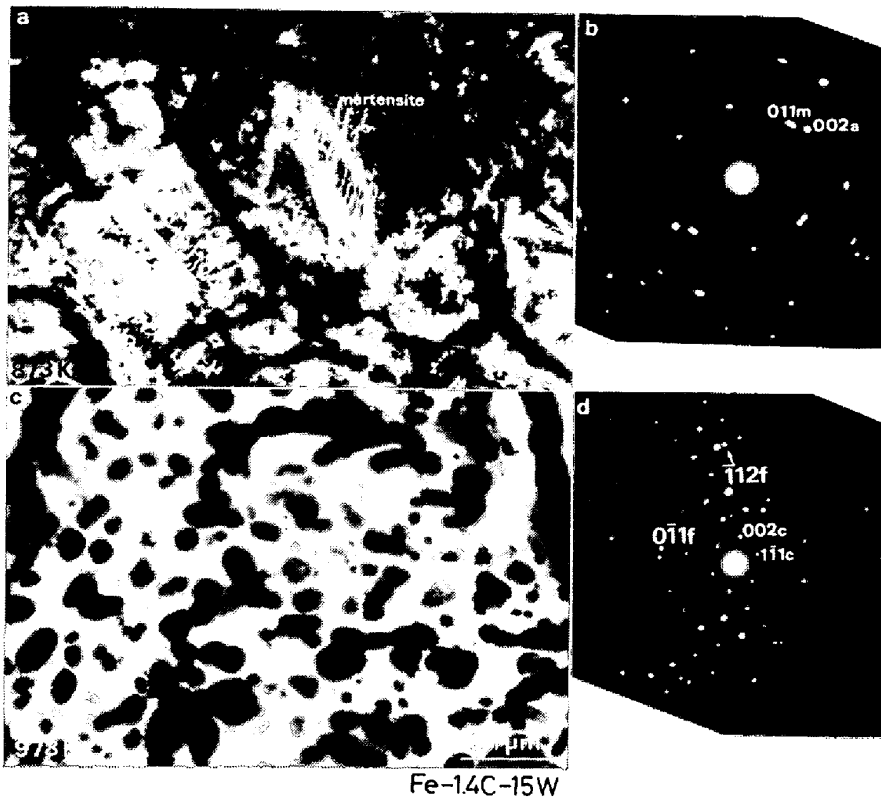


Photo. 4. Microstructures in austenitic Fe-1.4%C-15%W alloy on tempering for 1 h at 873 K and 973 K. (a) bright field image, (b) selected area diffraction pattern at 873 K and (c) bright field image, (d) selected area diffraction pattern at 973 K.

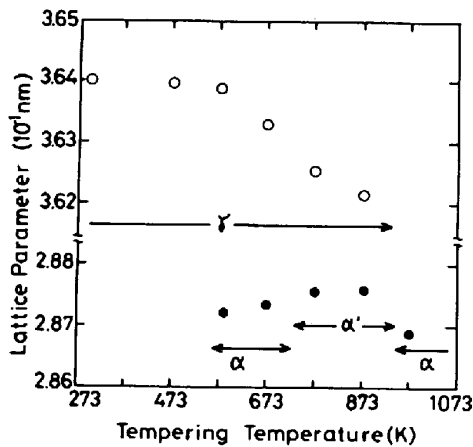


Fig. 11. Change in the lattice parameter of matrix in austenitic Fe-1.4%C-15%W alloy after tempering at various temperatures for 1 h.

造を有している。よつて、この炭化物は $M_{23}C_6$ あるいは M_6C であると推測されるが、この組織写真からのみではそれらを判別することはできなかった。

さらに、Fe-1.4%C-15%W 非平衡 γ 合金の焼もどしによる組織変化をX線回折により調べ、それぞれの母相の格子定数を各焼もどし温度に対して整理した結果を Fig. 11 に示す。図中には透過電顕観察の結果をも考慮して得た各相の形成温度範囲を示してある。急冷状態の

γ 相の格子定数は 0.3640 nm であり、473K まではほとんど変化しないが、それ以上の温度では焼もどし温度の上昇に伴い減少し、973K で γ 相は消滅する。673K ~ 873K の温度範囲の格子定数の大きな低下は、透過電顕観察から明らかのように、炭化物の析出に伴う γ 相中の C および W の固溶量の低下によるものと考えられる。一方、573K 以上の温度ではペーナイト変態により形成したと思われる bcc 相が現れ始める。この bcc 相は透過電顕観察から 773 ~ 873K では α' 相であり、それより高温では共析変態により生成した α 相であることがわかった。

以上のような透過電顕およびX線回折の結果から、Fe-1.4%C-15%W 非平衡 γ 合金の 1 h 焼もどしによる組織は次のようにまとめられる。

- 室温 ~ 473K : γ 相
- 573 ~ 673K : ペーナイト組織 ($\alpha + M_3C$) + γ
- 773 ~ 873K : $\alpha' + \gamma +$ 炭化物
- 973K ~ : $\alpha +$ fcc 炭化物 ($M_{23}C_6$ または M_6C)

同様な方法で Fe-1.6%C-9%Mo 非平衡 γ 合金の焼もどしによる組織の変化を調べた結果、各温度における焼もどし組織は Fe-1.4%C-15%W 合金とほぼ同じであ

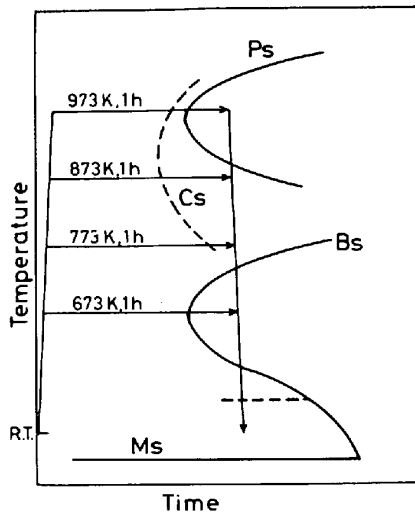


Fig. 12. Schematic TTT diagram of austenitic Fe-C-Mo or Fe-C-W alloys.

つたが、わずかな相違として Fe-1.4%C-15%W 合金に比べ 573~473K でのペーナイト変態量および 773~873K でのマルテンサイト変態量が少なかった。

このような焼もどし処理による組織の複雑な変化は Fig. 12 に示すような TTT 図を仮定することにより理解できる。非平衡 γ 合金についての 573~673K での 1h 焼もどしによる $\alpha + M_3C + \gamma$ 組織の生成はこの温度付近に Nose を持つペーナイト変態開始線より右側の領域に入ったためであると推測できる。さらに高温の 773~873K では低温のペーナイト変態と高温の共析変態の S 曲線の Bey に当たるため、 γ 相はいずれの変態も起こさず、初析炭化物の析出のみが起こる。その結果、 γ 相の Ms 点が室温以上となり冷却時に γ 相の一部がマルテンサイトに変態する。また、973K の 1h 焼もどしによる γ 相の消滅は共析変態の終了領域に入ってしまうためと考えられる。このように考えた場合、Fe-1.6%C-9%Mo 合金が Fe-1.4%C-15%W 合金に比べペーナイト量やマルテンサイト量が少ないのは TTT 図において S 曲線が W 系合金よりも長時間側に位置しているためと推察される。これらは W に比べ Mo が鋼の焼入性向上に効果的であることを示唆しており、商用の合金鋼において認められている傾向と一致している。

次に、非平衡 γ 合金の焼もどしによる機械的性質の変化について述べる。Fig. 13 に Fe-1.6%C-9%Mo および Fe-1.4%C-15%W 合金を各温度で 1h 焼もどした際の硬さの変化を示す。Fe-1.4%C-15%W 合金の硬さは 573K 焼もどしにより増大し始め、673~873K で 1000 DPN 程度の非常に高い値となる。一方、Fe-1.6%C-9%Mo 合金の硬さは 573K までほとんど変化しないが 673~773K で 700 DPN 近くまで増大した後、さらに高

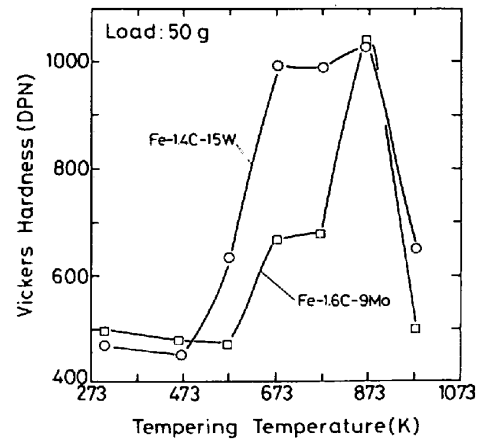


Fig. 13. Change in Vickers hardness of austenitic Fe-1.4%C-15%W and Fe-1.6%C-9%Mo alloys after tempering at various temperatures for 1 h.

温の 873K では W 系合金と同じ約 1000 DPN に達する。973K の焼もどしではいずれの合金の硬さも著しく低下し、Fe-1.6%C-9%Mo 合金で約 500 DPN、Fe-1.4%C-15%W 合金で約 650 DPN となる。このような硬さの焼もどしによる変化を組織と関連付けると、573~673K における硬さの増大は γ 相のペーナイト変態によるためであり、さらに高温での増大はマルテンサイト化によるものと考えられる。また、973K では共析変態により α 相中に微細析出した炭化物の分散強化が硬さに大きく寄与していると推測される。

4. 結 言

熔融状態から超急冷した Fe-C-Mo および Fe-C-W 系三元合金に見出された非平衡 γ 相の組織と機械的性質およびそれらの焼もどしによる変化を透過電顕観察、X 線回折、硬さおよび引張試験により調べ、次のような結果を得た。

(1) γ 単相は約 0.2 μ 径の微細粒組織を有し、Fe-C-Mo 系では 1.0~2.4%C、3~22%Mo の範囲に、また Fe-C-W 系では 1.0~2.4%C、3~24%W の範囲に形成した。この γ 相はその周辺に形成する種々の急冷相に比べ曲げ変形の可能なねばい相であつた。

(2) この非平衡 γ 相の格子定数は次のような回帰式で表すことができた。

Fe-C-Mo 系 (C : 1.4~2.6%, Mo : 5~17%)

$$a(\text{nm}) = 0.3571 + 4.9 \times 10^{-4} \text{Mo}(\text{at}\%) + 6.0 \times 10^{-4} \text{C}(\text{at}\%)$$

Fe-C-W 系 (C : 1.4~2.2%, W : 10~20%)

$$a(\text{nm}) = 0.3583 + 5.4 \times 10^{-4} \text{W}(\text{at}\%) + 4.7 \times 10^{-4} \text{C}(\text{at}\%)$$

(3) 非平衡 γ 合金のビッカース硬さは Fe-C-Mo 系

で 436~708 DPN および Fe-C-W 系 378~699 DPN の範囲内にあり, C および Mo, W の増加に伴い増大する. この硬さの増大に対する各元素の効果は C で 36~49 DPN/at%, Mo で 32 DPN/at%, W で 31 DPN/at% であり, C が最も大きな効果を示す.

(4) 低 C 低合金組成の非平衡 γ 合金は塑性変形初期から加工誘起マルテンサイトの生成によるセレーションを伴った引張変形挙動を示す. 引張強さはこのようなセレーションを示す範囲では 350~1000 MPa であるが, C および Mo, W の各元素量の増加と共に増大しセレーションを示さない組成では 1000~1500 MPa の値を示す.

(5) セレーションを示す非平衡 γ 合金の 0.2% 耐力とその M_s 点との間には直線的な比例関係が見られ, この範囲の 0.2% 耐力は加工誘起マルテンサイトの生成応力に相当すると考えられる.

(6) 非平衡 γ 相を各温度で 1 h 焼もどした際の組織は次のように大別される.

室温~473K : γ 相

573 ~673K : ベーナイト ($\alpha + M_3C$) + γ

773 ~873K : $\alpha' + \gamma +$ 炭化物

973K ~ : $\alpha + fcc$ 炭化物 ($M_{23}C_6$ または M_6C)

(7) 非平衡 γ 合金の硬さは焼もどしによるベーナイトあるいはマルテンサイトの生成により増大する.

文 献

- 1) A. INOUE, T. MASUMOTO, S. ARAKAWA, and T. IWADACHI: Trans. JIM, 19 (1978), p. 303
- 2) IDEM: Rapidly Quenched Metals III, vol. 1, ed. by. B. CANTOR, (1978), p. 265 [The Metals Society, London]
- 3) A. INOUE, T. IWADACHI and T. MASUMOTO: Trans. JIM, 20 (1979), p. 468
- 4) A. INOUE, Y. KOJIMA, T. MINEMURA, and T. MASUMOTO: Trans. JIM, 20 (1979), p. 468
- 5) 峯村哲郎, 井上明久, 増本 健: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 382
- 6) T. MINEMURA, A. INOUE, Y. KOJIMA, and T. MASUMOTO: Met. Trans., 11A (1980), p. 671
- 7) たとえば, A. INOUE, S. ARAKAWA, and T. MASUMOTO: Trans. JIM, 19 (1978), p. 11
- 8) H. A. DAVIES: Rapidly Quenched Metals III, vol. 1, ed. by, B. CANTOR, (1978), p. 11 [The Metals Society, London]
- 9) T. WADA: Metals Handbook, 8, 8th ed., (1973), p. 408
- 10) R. A. CARY and R. J. HENRY: 同上., p. 415
- 11) D. TURNBULL and J. C. FISHER: J. Chem. Phys., 17 (1949), p. 71
- 12) W. B. PEARSON: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, (1958), p. 929, 933 [Pergamon Press]
- 13) C. C. ROBERTS: Trans. TMS-AIME, 197 (1953), p. 203
- 14) Y. IMAI, M. IZUMIYAMA, and M. TSUCHIYA: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., 17A (1965), p. 173
- 15) K. H. JACK: Proc. Roy. Soc., 208A (1951), p. 200
- 16) R. C. RUHL and M. COHEN: Trans. TMS-AIME, 245 (1969), p. 241
- 17) 鉄鋼 (日本規格協会編) (1978), p. 795
- 18) K. J. IRVINE, D. T. LEWELLYN, and F. B. PICKERING: JISI, 199 (1961), p. 153
- 19) D. J. DYSON and B. HOLMES: JISI, 208 (1970), p. 469
- 20) M. E. MOTT and R. F. N. NABBARO: Rep. of Conf. on Strength of Solids, (1948) p. 16 [Phys. Soc., London]
- 21) 峯村哲郎, 井上明久, 増本 健: 鉄と鋼, (投稿予定)
- 22) J. R. PATEL and M. COHEN: Acta Met., 1 (1953), p. 531