

| | |
|-------------|--|
| 氏 名 | 齋 藤 尚 文 |
| 授 与 学 位 | 工 学 博 士 |
| 学位授与年月日 | 平成 2 年 3 月 28 日 |
| 学位授与の根拠法規 | 学位規則第 5 条第 1 項 |
| 研究科, 専攻の名称 | 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻 |
| 学 位 論 文 題 目 | 高純度鉄中の炭化物析出に対する合金元素の効果 |
| 指 導 教 官 | 東北大学教授 木村 宏 |
| 論 文 審 査 委 員 | 東北大学教授 木村 宏 東北大学教授 西澤 泰二 東北大学教授 平野 賢一 |

論 文 内 容 要 旨

α -鉄中での炭化物の析出に対する合金元素の効果調べることは、材料開発という点からも、金属物理学的な観点からも重要である。例えば一般に用いられる鉄鋼材料には合金元素が含まれているが、炭化物の析出状態や分布状態は機械的性質に影響を与えることが知られている。従って、 α -鉄中の炭化物の析出に対する合金元素の効果調べることは、鉄鋼材料開発のための重要な基礎研究である。一方、 α -鉄中の炭化物の析出挙動は格子欠陥と直接に関連している。そのために、炭化物の析出挙動を調べることで、炭素原子と格子欠陥との相互作用についての情報を得ることができる。

α -鉄中で析出する炭化物にはセメントイト(520K以上の温度で析出する)と ϵ -炭化物(520K以下の温度で析出する)の二種類がある。そして、これらの炭化物の析出挙動は試料に含まれる合金元素や格子欠陥に大きく影響される。従って、 α -鉄中での炭化物の析出挙動を調べるためには、これらの因子に注意しなければならない。炭化物の析出に対する合金元素の効果は何種類かの元素については調べられている。しかし、その多くはセメントイトの析出に対する合金元素の効果について調べたものであり、 ϵ -炭化物の場合はほとんど調べられていない。そして合金元素の効果も、その原因まで実験的に調べた研究はさらに少ない。また α -鉄中での炭化物の析出に対する格子欠陥の影響については、原子空孔については多くの研究がある。それに対して不純物元素もしくは微量元素の影響を調べた例は少ない。これは鉄が高純度化しにくい金属であることによるのであるが、炭化物の析出挙動やそれに対する合金元素の効果調べるためには、不純物の制御には十分に留意

しなければいけない。しかし、従来の研究にはこの点が不十分なものがある。そこで本研究では、高純度鉄を素材とした試料を用いて、 ϵ -炭化物の析出挙動に対する何種類かの合金元素の各々の単独効果および複合効果について調べた。合金元素としては、炭素原子と引力的な相互作用を持たないSi、それに対して炭素原子と引力的な相互作用を持つTi,V,Crと、炭素原子に対する相互作用の相異なるものを選んだ。

本研究は次のような特徴を持っている。

- 1 高純度電解鉄（純度99.99%）を素材として、るつぼ溶解によって試料を作製した。るつぼはカルシア・ライニングしたものをを用いたので、炭素以外の不純物元素はすべて10mass ppm以下である。従って、 ϵ -炭化物の析出に対する残留不純物元素の影響を最小に抑えることができる。
- 2 試料中の転位密度を最小にするために、試料の熱処理はすべて α -単相域でおこなった。従って、 ϵ -炭化物の析出挙動に対する転位の影響を最小に抑えることができる。
- 3 ϵ -炭化物の析出挙動は電気抵抗測定によって調べる。従って、精度よく、かつ迅速に調べることができる。
- 4 ϵ -炭化物の析出速度を支配する因子（炭素原子の拡散係数、析出粒子数および固溶炭素量）を実験的に調べることにより、析出速度に対する合金元素の効果の原因を解明することができる。

炭素原子の拡散係数に対する合金元素の効果は、析出の見掛けの活性化エネルギーを解析して炭素原子の拡散の活性化エネルギーを求め、炭素原子の拡散の活性化エネルギーに対する合金元素の効果を検討することで調べた。

析出粒子数は透過電子顕微鏡（TEM）観察によって調べることができる。

固溶炭素量の影響については、炭素量を幅広く変化させた試料を用いて実験を行い、常に同一炭素量のところで議論することにした。

第一章は、Fe-C合金中の ϵ -炭化物の析出および ϵ -炭化物の析出挙動に対する合金元素の効果を調べた研究を概観し、それらの研究の問題点を指摘したうえで本研究の目的を調べたものである。

第二章は、試料の作製および実験方法について述べたものである。

第三章は、実験の結果である。この章は四つの節にわかれている。

第一節は373Kでの ϵ -炭化物の析出速度に対するSiの効果調べた結果について述べている。得られた結果をまとめると、次のようになる。

- 1 Siを添加してもFe-C二元系と同様に ϵ -炭化物が析出する。そしてSiの添加によって ϵ -炭化物の析出速度は遅くなるが、その原因はSiが ϵ -炭化物の析出粒子数を減少させるためである。

- 2 Siを添加してもCの拡散の活性化エネルギーは変化しなかった。つまり、SiとCの間には引力的な相互作用は存在しない。
- 3 固溶炭素および ϵ -炭化物として析出した炭素の電気比抵抗寄与は、Siを添加しても変化しない。

第二節は373Kでの ϵ -炭化物の析出速度に対するTi,V,Crの効果を述べた結果について述べている。得られた結果をまとめると、次のようになる。

- 1 Tiの添加によって ϵ -炭化物の析出速度は速くなる。そしてその程度はTi量に依存する。これは、Tiの添加によって析出粒子数が増加するためである。
- 2 130at.ppmVの添加によって ϵ -炭化物の析出速度はやや速くなるが、その程度はTiに比べれば小さい。
- 3 110at.ppmCrの添加によって、 ϵ -炭化物の析出速度も析出粒子数もほとんど変化しない。
- 4 Fe-Ti-C合金においてのみ、急冷直後に粒内に析出物が観察された。その大きさは、 $8 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ 程度である。析出したC量は、9 at.ppmTiの添加で110at.ppm, 220at.ppmTiの添加で390at.ppmである。
- 5 Tiの添加によって、Cの拡散の活性化エネルギーは増加する傾向にある。これは、TiとCの間に引力的な相互作用が存在するためである。
- 6 固溶炭素および ϵ -炭化物として析出した炭素の電気比抵抗寄与はTi,V,Crの添加の影響を受けない。

第三節は、323Kおよび室温での炭化物の析出に対するSi,Ti,Cr,Vの効果を調べた結果について述べている。得られた結果をまとめると次のようになる。

- 1 323Kで時効した場合には、Fe-C二元系およびFe-M-C三元系(Mは合金元素)でも ϵ -炭化物が析出する。
- 2 323Kで時効した場合、Siは ϵ -炭化物の析出速度を遅らせる。これはSiやの添加で析出粒子数が減少するためである。
- 3 323Kで時効した場合、SiはCの拡散の活性化エネルギーを変化させなかった。
- 4 室温で時効した場合に、Siを添加すると時効曲線は二段階の析出を示し、一段目において微細な(大きさ約 $0.05 \mu\text{m}$)炭化物が析出した。
- 5 323Kで時効した場合、9 at.ppmのTiは ϵ -炭化物の析出速度を増加させるが、約100at.ppmのVやCrは ϵ -炭化物の析出速度をほとんど変化させなかった。また、9 at.ppmTiの添加で析出粒子数は増加したが、約100at.ppmのV,Crを添加しても析出粒子数はほとんど変化しなかった。これは373Kで時効した場合と同じ傾向である。
- 6 室温で時効した場合、110at.ppmのCrはやはり炭化物の析出速度をほとんど変化させなかった。しかし、Tiの添加によって、炭化物の析出速度は速くならなかった。
- 7 室温で時効した場合、130at.ppmのVの添加によって析出曲線は明瞭な二段階の析出を示した。この一段目では微細な炭化物が析出した。

第四章は、実験結果についての考察である。この章は次の部分からなる。

第一節では、 ϵ -炭化物の析出速度に対する合金元素の効果を、合金元素と炭素との相互作用の有無および強弱に注目して検討した。そして、Si（そして当研究室のこれまでの研究からPも）のように炭素原子と引力的相互作用を持たない元素は、析出粒子数を減少させることで ϵ -炭化物の析出速度を遅らせること、そして炭素原子と引力的相互作用を持つ元素でも、急冷中に微細な炭化物が析出しない場合には ϵ -炭化物の析出速度をほとんど変化させないことがわかった。

第二節では、 ϵ -炭化物の析出核形成について検討した。本研究で用いた高純度 Fe-C 合金では不均一核形成がおこっていることを確認したうえで、析出核形成場所としての不純物原子および空孔について検討した。そして、本研究で用いた純度（99.99%）以上の純度の Fe-C 合金中では、原子空孔が ϵ -炭化物の析出核形成を助けるという可能性が最も大きいと結論した。そして ϵ -炭化物の析出挙動に対する原子空孔の効果に注目して実験を行うためには、少なくとも本研究で用いた試料（純度99.99%）程度の純度を持つ試料が必要であることを指摘した。

第三節では、Ti と C の間の結合エネルギーを、トラップ・モデルを用いて見積もった。そして、その値は 0.24eV と求められた。この値をもとに、この実験における C の拡散係数の減少の程度を計算したところ、高々 1/2 以下に減少するにすぎないことがわかった。つまり Ti 添加による析出粒子数の増加の方が、 ϵ -炭化物の析出速度に大きく影響することになる。

第四節では、V および Si を添加した時に析出した炭化物が、 ϵ -炭化物とは異なる低温炭化物であるのかどうかについて検討した。そして、より厳密に炭化物の構造解析が必要であるが、析出曲線が二段の析出を示すことや、この炭化物が 373K で復元を示すことから、 ϵ -炭化物とは別種の低温炭化物であると結論した。

第五章は総括である。

審査結果の要旨

近年、自動車用鋼板など低炭素鋼、極低炭素鋼が多量に生産されており、その性能向上のための研究に多大の努力がなされている。この種の開発研究の基礎として、フェライトからの炭化物析出についての研究は重要な位置を占めている。また鋼の高純度化に伴い、鋼の諸性質に対する各種合金元素の影響を性格に把握することが必要となってきた。すなわち、炭化物析出に対する合金元素添加の影響を解明することは、今後の新しい鋼の開発研究にとって重要な意味をもつ。しかしひとつの添加元素の影響は、同時に存在する不純物の種類と量、状態によって異なることがある。そこで、添加元素の影響の研究にはできるだけ純度の高い試料を用いなければならない。

本論文は、不純物の影響を極力抑えるために、この種の研究としては、従来にない高純度の試料を用いて、フェライトからの炭化物の析出に対する各種合金元素の影響を明らかにした研究成果を取りまとめたもので、全編5章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、高純度試料の作製方法、電気抵抗測定による炭化物析出過程の追跡、透過電子顕微鏡法による炭化物の同定などの実験方法について述べている。

第3章では実験結果について述べている。373K, 323Kにおける ϵ 炭化物の析出は、Siの添加によって遅れること、そしてこれは析出粒子数の減少によることを明らかにした。また、9および220at.ppmのTi添加により ϵ 炭化物の析出は速くなるが、Crは110,Vは130at.ppmまで添加してもほとんど効果のないことを見出した。室温時効によっては、VおよびSiを添加した場合には ϵ 炭化物とは異なる低温炭化物が析出するが、それ以外ではやはり ϵ 炭化物が析出すること、Crはほとんど影響をもたないこと、Tiは373, 323Kにおけるとは逆に析出を遅らせることを見出した。また、373Kでの析出速度に対するTiとPとの複合添加の影響も調べた。

第4章では、前章に述べた結果について、その原因を考察している。Siが析出粒子数を減らすのは、炭化物の優先析出場所を減らすためであり、323K以上の温度でTiが析出を速めるのは、急冷中に微細に析出したTiを含む特殊炭化物が ϵ 炭化物の析出場所となるためであるとしている。

第5章は総括である。

以上要するに本論文は、高純度の鉄合金試料を用いて、フェライトからの ϵ 炭化物等の析出速度に対するSi,Ti,Cr,V添加の効果を明らかにし、その原因について考察したもので、得られた成果は材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。