

18% Ni マルエイジング鋼の時効過程における析出と変態

Precipitation and Transformation during Age-Hardening
Process in 18%Ni Maraging Steel

佐藤 信二*

Shinji Sato

垣生 泰弘**

Yasuhiro Habu

上田 正雄***

Masao Ueda

大橋 延夫****

Nobuo Ohashi

Synopsis :

To study the mechanism of age-hardening process in maraging steels, the changes in hardness and substructure during isothermal ageing at 360~560°C were observed on the commercially produced 18%Ni Maraging steel, and the laboratory melted plain 18%Ni steel and 18%Ni steels containing Co or Mo or Ti. Phase transformations were also detected with a differential thermal analysis. Results obtained are as follows:

Very rapid hardening at the early period of ageing in Maraging steel can be attributed to the formation of super lattice containing titanium and subsequently to the precipitation of rod-like Ni_3Ti . Continual hardening in the later stage of ageing is due to the slow precipitation of Laves phase of spherical Fe_2Mo . At the over-ageing period the nucleation and growth of nickel-rich γ' -phase take place with a disappearance of previously precipitated Ni_3Ti and the crystallographic direction of growth of this phase in matrix martensite is identical to that of Ni_3Ti .

1. 緒 言

当社では昭和39年より東大宇宙航空研究所で開発中のロケット用として18% Ni マルエイジング鋼板を製造してきたが、その間製造上の種々の問題を解決すると同時に機械的性質の改善に努めてきた。

INCO 社ではじめて開発された本鋼種は、鋼の

強化方法に関する1つの発展方向を示すものとして注目を集め、多方面からの研究が行なわれている。とくに冶金学的には、時効過程における硬化の機構を解明するために努力が払われているが、まだ不明の点が多い。

初期には Floreenら¹⁾ が時効硬化の主要な役割をはたすものとして (Fe_2Mo) Ni 短範囲規則格子の形成を挙げているが、Reisdorf ら²⁾ の中性子回折による実験により否定された。Reisdorf ら²⁾

* 技術研究所特殊鋼研究室

*** 技術研究所特殊鋼研究室 (現水島研究室長)

** 技術研究所特殊鋼研究室 (現製鋼研究室)

**** 技術研究所特殊鋼研究室長・工学博士

および Baker ら³⁾ はリボン状の orthorhombic Ni_3Mo および粒状の H. C. P. Ni_3Ti の析出を認め、これらが時効硬化の原因であると述べている。一方 Pitler ら⁴⁾ は 28% Ni-2.5% Ti 鋼について、棒あるいは板状の Ni_3Ti が地のマルテンサイトの {110} 面上に析出することを報告し、さらに Miller ら⁵⁾ は 18% Ni マルエイジング鋼について棒状の Ni_3Ti および粒状の Laves 相 Fe_2Mo の析出を報告した。このように析出物の種類と形状について初期の研究は必ずしも一致していないが、その後の研究^{6)~9)} により少なくとも Ti は H. C. P. Ni_3Ti として棒状に析出することが認められてきたようである。しかし Mo については、Fleetwood ら⁹⁾ は Laves 相 (Fe_2Mo)、Marcus ら¹⁰⁾ は時効初期に Ni_3Mo 、過時効段階で Fe_2Mo また Banerjee ら¹¹⁾ は $\sigma\text{-FeMo}$ の存在を報告しており、組成や構造について一致しないばかりかその析出時期についても Miller ら⁵⁾ が主張するように、Mo の析出は Ni_3Ti の析出より遅いとの報告に対し、Peters ら¹²⁾ は Mo の析出は潜伏期なしに起こると述べ不明確な点が多い。

一方 Miller ら⁵⁾ は Ni_3Ti 析出の前段階として Fe_3Al 型 (DO_3 型) Ni_3Ti 規則格子の形成を、また Kardonskiy ら¹³⁾ は 8% Ni-1.5% Ti 鋼について CsCl 型 NiTi 規則格子の形成を報告しており、時効初期の硬化が必ずしも析出のみによらないことを示唆している点が注目される。

また本鋼種における Co 添加の効果についても不明な点が多かったが、Peters ら¹²⁾ により少なくとも Mo の固溶限を下げることににより Mo 添加量を増加させるのと同様な効果があることが認められている。

以上多くの研究にもかかわらず、なお不明な点は

- (1) Mo を含む析出物はどうのような組成、構造を持つか
- (2) Ti や Mo を含む析出物が析出する前段階として、規則格子の形成が実際に起こるか
- (3) これらの変化がどのように組み合わさって硬化をひき起こすのか

などである。さらに過時効段階における硬さ

の低下は、本鋼種の場合、オーステナイト相の発生によるという点で多くの研究が一致しているが、それ以前の段階で析出した析出物の再溶解やそれとオーステナイト相発生との関係については詳しく調べられていない。

これらの点についての理解を深めるために、硬さ測定、電子顕微鏡による下部組織の観察および昇、降温時の示差熱分析などを行なった。

2. 実験方法

実験の主対象とした商用の 18%Ni マルエイジング鋼（以下単にマルエイジング鋼と略す）は、アーク炉製鋼後、消耗電極型真空炉で再溶解した約 10 t 鋼塊を鍛造、圧延したあと $820^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ A. C. の溶体化処理（以下溶体化処理はすべて同条件）を施した厚さ 15mm の板である。またこのほかに 18% Ni, 18% Ni-9% Co, 18% Ni-5% Mo, 18% Ni-1% Ti および 18% Ni-2.5% Ti 鋼についても実験したが、これらは真空高周波炉で溶製した 5 kg 鋼塊を鍛造・圧延後、溶体化処理した直径 9 mm の丸棒および厚さ 3 mm の板である。これらの試験材の化学組成を Table 1 に示す。

実験は板材から 3 mm 厚 $\times$ 15 mm 角の試片を切り出し、 $360 \sim 580^\circ\text{C}$ で 1.5 min $\sim$ 100 h の時効処理を施したのちロックウェル C 硬さを測定した。硬さは 5 点以上の平均をとった。つぎに電子顕微鏡により下部組織を直接観察するため、マルエイジング鋼の 15 mm 厚板を 3 mm まで切削したあと

Table 1 Chemical composition of specimens (wt%)

Specimen	C	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Others
18%Ni Maraging steel	0.028	18.19	9.30	5.00	0.43	0.10	Zr : 0.006 B : 0.003
18%Ni	0.016	17.97	—	—	—	—	Si : 0.16
18%Ni-9%Co	0.022	18.10	8.88	—	—	—	Si : 0.22
18%Ni-5% Mo	0.021	18.28	—	4.92	—	—	Si : 0.24
18%Ni-1% Ti	0.025	18.02	—	—	0.95	—	Si : 0.25
18%Ni-2.5% Ti	0.025	17.44	—	—	2.48	—	Si : 0.24

Mn $\leq$ 0.10%, P, S $\leq$ 0.010% —Not analyzed

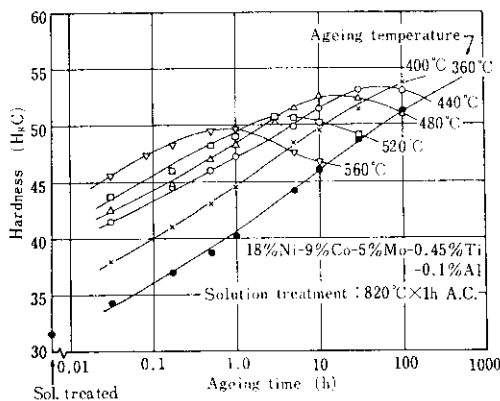


Fig. 1 Age-hardening curves of 18%Ni Maraging steel at 360~560°C

0.3mmまで冷間圧延し、Ar 気流中で溶体化処理および所定の時効処理を行なったのちHF-H₂O₂-アルコール溶液中で0.04mm厚まで化学研磨し、最後に氷酢酸-クロム酸溶液中での電解により薄膜試料を作成した。抽出レプリカ試料は、硬さ測定用に用いた試片についてカーボン1段抽出法により作成した。使用した電子顕微鏡は日本電子(株)製 JEM-6A型で、加速電圧100kvである。また示差熱分析に供するため、5mmφ×8mmの円筒状試片を、マルエージング鋼については15mm厚板から、その他の鋼については9mmφの丸棒から削り出した。測定は理学電機工業(株)製示差熱分析装置で行ない、昇温速度は主として、5°C/min、一部20°C/minとした。

なお、これらの試料の時効処理は、時効温度400°C以上時効時間1h以内の場合は鉛浴炉で行なったが、それ以外は管状炉を使用した。

3. 実験結果

3・1 時効による硬さ変化

360~560°Cでの時効によるマルエージング鋼の硬化曲線をFig. 1に示す。560°C時効では約1hで最高硬さ49.5に達するが、360°C時効では100hの時効によっても最高硬さに達せず、しかも最高硬さは53以上となる。すなわち硬化速度は高温ほど大きいが高硬さは低温ほど高い。一般に推奨

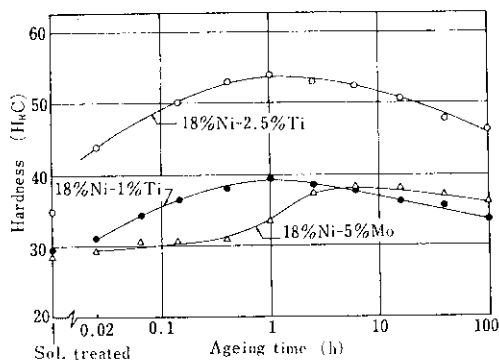


Fig. 2 Age-hardening curves of 18%Ni-5%Mo, 18%Ni-1%Ti and 18%Ni-2.5%Ti steels at 500°C after solution treatment for 1h at 820°C

されている480°C時効では約15hで最高硬さに達している。また

- (1) 適切な時効温度では初期の硬化が非常に速い
- (2) 硬化は時間とともに滑らかに起こり、段階的な変化はみられない

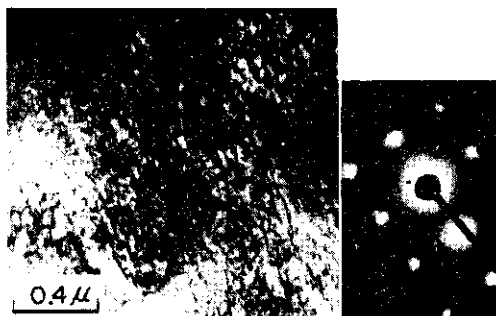
ことなどが注目される。このような時効硬化特性をもたらすMoおよびTiそれぞれの効果についてさらに明らかにするために、18%Ni-5%Mo, 18%Ni-1%Tiおよび2.5%Ti鋼について500°C時効における硬化挙動を調べた。その結果をFig. 2に示す。Ti含有鋼は1%Ti, 2.5%Ti鋼ともマルエージング鋼と同様に硬化が非常に速く、約1hの時効で最高硬さに達しその後は軟化が起こる。一方Mo含有鋼は約25minの潜伏期ののちに硬化が始まり、約10hで最高硬さに達する。その後の硬さ低下はTi含有鋼に較べてややゆるやかである。この結果は、マルエージング鋼の初期硬化が非常に速いことに関しTiが重要な役割を果たしていることを強く示唆している。

3・2 時効過程における下部組織の変化

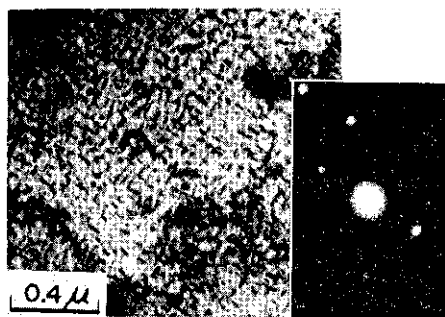
マルエージング鋼の溶体化処理状態および480°C×1~30h時効状態における下部組織をPhoto. 1a~eに示す。まず溶体化処理状態(Photo. 1-a)では転位密度の高い帯状組織となっており、これはいわゆる massive martensite 組織と呼ばれる



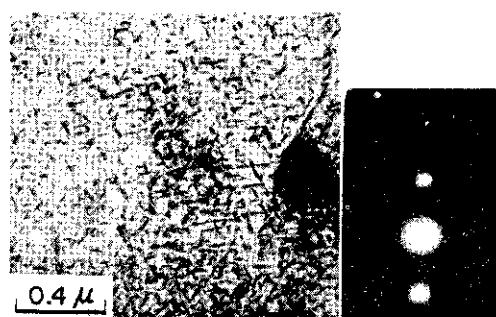
(a) Solution treated(820°C×1h A. C.)



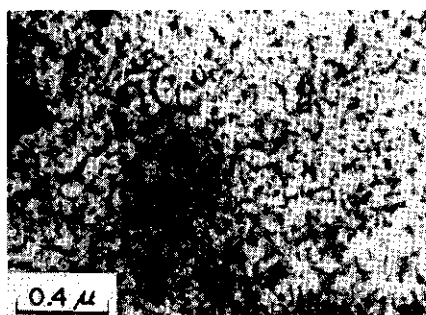
(b) Aged for 1 h



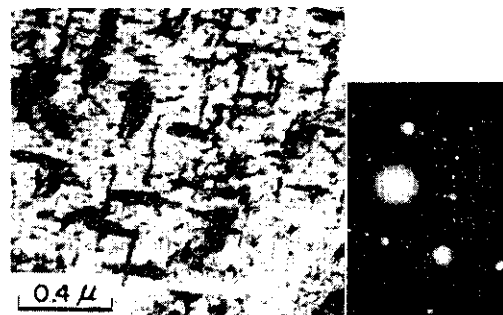
(c-1) Aged for 3 h



(c-2) Aged for 3 h



(d) Aged for 10 h



(e) Aged for 30 h

Photo. 1 Transmission electron micrographs and diffraction patterns of 18%Ni Maraging steel after solution and ageing treatments. Ageing temperature: 480°C

ものである⁵⁾ (以下これを α' 相と呼ぶ)。これを 480°C で 1 h 時効すると (**Photo. 1-b**), 硬化は最高硬さに対して約 80% 進行する (**Fig. 1** 参照) が, 転位密度はあまり減少しておらずまた析出物の明確な像は得られない。しかし同写真に付した制限視野電子回折像には, 溶体化処理状態で得られる

α' 相からの B. C. C. spot 以外に {100} 面回折相当位置に “extra spot” が認められる。硬化がほぼ 90% 進行した 3 h 時効状態 (**Photo. 1-c-1, c-2**) では細かい棒状析出物が方向性をもって析出しているのが明確に認められる。**Photo. 1-c-1** および **c-2** は試料面が α' 相のそれぞれ {100} および {111} に平

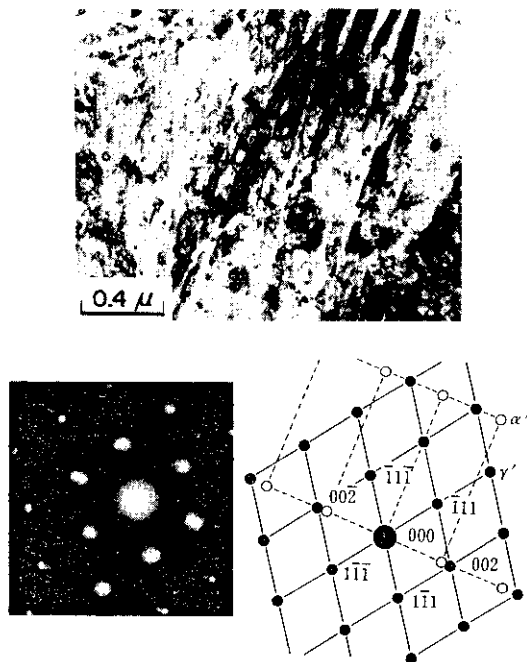


Photo. 2 Transmission electron micrograph of substructure of 18% Ni Maraging steel aged for 1 min at 700°C showing the large plate-like precipitates (upper right corner). Selected area diffraction pattern and its schematic explanation show that these precipitates are γ' phase

行な場合の例であるが、析出物の長手方向は地の $\{100\}$ 面上では $\langle 110 \rangle$ 方向、 $\{111\}$ 面上では $\langle 112 \rangle$ 方向に平行となっている。しかも $\{111\}$ 面上の析出物の長さは $\{100\}$ 面上でのそれより長い。したがってこの析出物は地の α' 相の $\{110\}$ 面上で $\langle 111 \rangle$ 方向あるいはそれに近い方位に平行に析出していると判断される。これらの析出物のレプリカ上への抽出あるいは薄膜の制限視野回折像についての解析はいずれも困難であったため同定はできなかったが、Pitlerら⁹⁾は28% Ni-2.5% Ti 鋼について同様な析出物を Ni_3Ti と同定しておりまた後述するように18% Ni-2.5% Ti 鋼にも同様な析出物が認められることから、この析出物は Ni_3Ti であると考えられる。

つぎに、ほぼ最高硬さに達する10 h 時効状態 (Photo. 1-d) では、やや幅を増した棒状析出物のほかに、直径100Å前後の粒状析出物が認められ

る。この小さな粒状析出物については後述するが同写真にみられる直径1000 Å程度の大きな粒子は、溶体化処理状態から存在するTiおよびZrの炭窒化物であることが確かめられた。最高硬さを過ぎてわずかに軟化の起こる30 h 時効状態 (Photo. 1-e) では、もはや棒状析出物がほとんどみられず、粒状析出物と新たに生じた長さ数1000 Å、幅数100~1000 Åの大きな析出相がやはり方向性をもって析出しているのが認められる。方位解析の結果、この大きな析出相は時効初期の棒状析出物と同様に地の α' 相の $\{110\}$ 面上でほぼ $\langle 111 \rangle$ 方向に伸びていることが確認された。従来からマルエージング鋼を長時間時効すると組織の一部にオーステナイト相があらわれ、そのオーステナイト相は冷却に際してマルテンサイト変態せずに残留することが知られている^{12) 14) 15)} (ここではこれを γ' 相と呼ぶ)。

そこで別の試片を700°Cで1 min 時効してみると、Photo. 2に示すように480°C×30 h 時効でみられた大きな析出相はさらに成長してあらわれる。この析出相について制限視野回折を行なうと同写真に付した回折像にみられるように α' 相からの spot に重なって γ' 相からの spot が確認された。

硬さがさらに低下する100 h 時効状態では、多量の γ' 相と約1000~数1000 Åに粗大化した粒状析出物が認められる。従来この粒状析出物について同定を試みた研究のほとんど^{2) 3) 5) 9)}は、抽出した析出物粒子を多数集め、その電子回折によって得られるリング状回折像から結晶面間隔のみを比較し、そしてマイクロアナライザーによる成分分析の結果を加えて議論しているが、レプリカ上には目的とする析出物のほかに、TiおよびZrの炭窒化物や硫化物あるいは γ' 相なども同時に抽出される可能性があり、この粒状析出物の組成や構造については必ずしも十分確認されているとはいえない。本実験においてこれらの粒状析出物は10 h および30 h 時効状態ではレプリカ上に抽出することができなかったが、100 h 時効状態では Photo. 3に示すように抽出することができた。これらの個々の粒状析出物について制限視野電子回折を行なったところ同写真に付したような回折像が得ら

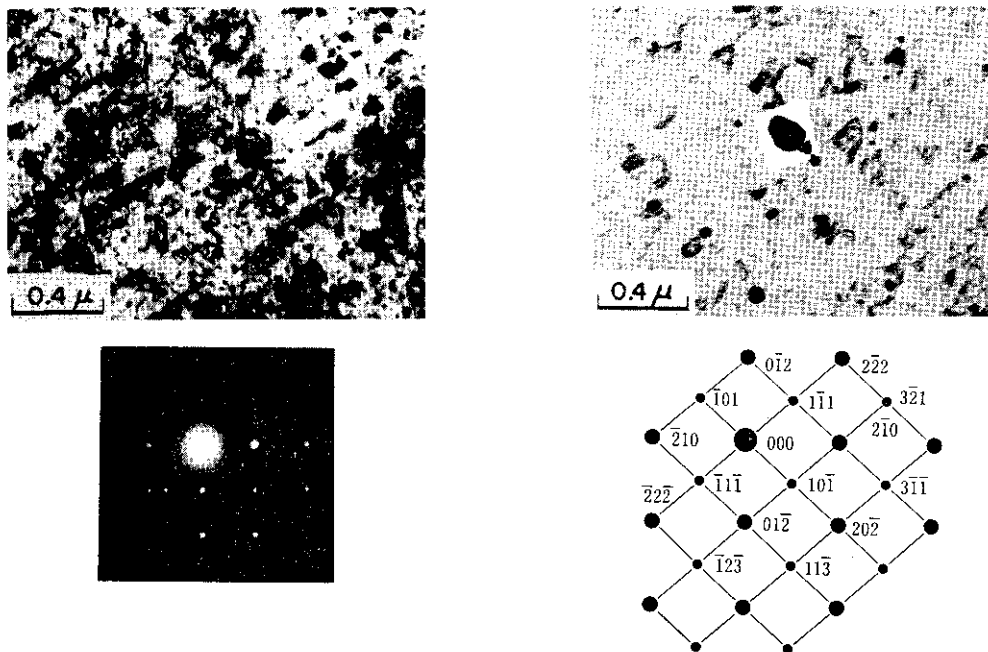


Photo. 3 Transmission electron micrographs of substructure and extracted precipitates of 18% Ni Maraging steel aged for 100 h at 480°C

Selected area diffraction pattern and its schematic explanation show that the crystal structure of this precipitate is H. C. P. (see **Table 2**)

れた。この像から結晶面間の角度を測定すると H. C. P. 構造をもっていることがわかり、また面間隔を解析すると **Table 2** に示すように、いわゆる Laves 相の Fe_2Mo であることが確認された。**Photo. 3** に付した回折像には、単純な H. C. P. 結晶の場合、通常あらわれない $\{113\}$, $\{303\}$ などの spot がみられるが、これは多重反射あるいは Fe_2Mo

の規則構造によるものであろう。なお Fe_2Mo 以外に Ti および Zr の炭窒化物も同時に抽出されていることが認められたが Ni_3Ti は認められなかった。

3・3 示差熱分析結果

溶体化処理あるいはさらに時効処理を施した 18% Ni 鋼およびマルエイジング鋼について、昇温過程で求めた示差熱分析曲線 (D. T. A. 曲線) を **Fig. 3** に示す。18%Ni 鋼は本来時効してもほとんど硬化しないが、溶体化処理後の昇温過程 (曲線 a) では 630°C 付近に、オーステナイト相生成に対応する 1 つの大きな吸熱ピークがあらわれるのみである。一方、溶体化処理状態のマルエイジング鋼 (曲線 b) には、450°C および 570°C 付近に 2 つの発熱ピークがあり、680°C 付近には 18%Ni 鋼のオーステナイト相生成ピークに対応する大きな吸熱ピーク、さらに 750°C 付近に小

Table 2 "d" spacings deduced from electron diffraction pattern on the spherical precipitates extracted from 18%Ni Maraging steel aged for 100h at 480°C and those of Fe_2Mo and Ni_3Ti calculated from lattice constant data in ASTM card

Plane	"d" spacing (Å)		
	measured	calculated	
		Fe_2Mo	Ni_3Ti
$\{011\}$	3.58	3.62	3.89
$\{102\}$	2.83	2.80	3.02
$\{110\}$	2.33	2.36	2.54
$\{3\bar{1}1\}$	1.48	1.51	1.63

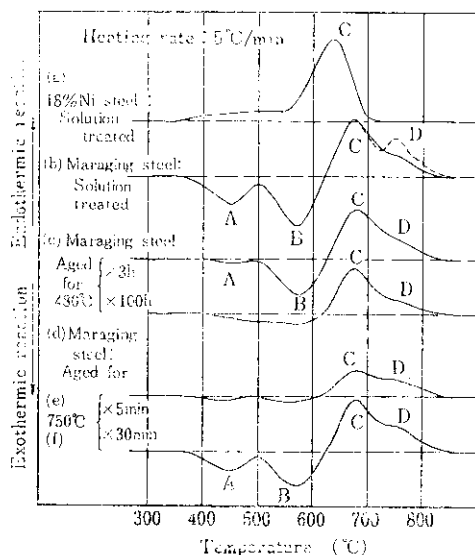


Fig. 3 Results of differential thermal analysis on 18%Ni and Maraging steels after solution or ageing treatments

さな吸熱ピークが存在する。この 750°C のピークは試料の昇温速度がたとえば 5°C/min と比較的遅い場合は、680°C ピークのすそに生じた肩のような状態であられるが、昇温速度がたとえば 20°C/min と速い場合は同曲線の点線のように、680°C のピークから分離して明瞭な別のピークとなる。溶体化処理状態のマルエージング鋼に生じたこれらの発熱および吸熱ピークを、低温側から順に A, B, C および D と名づけ、またほかの鋼種の曲線についてもマルエージング鋼の曲線の各ピークに対応させてそれぞれ同じ記号をつけることにする。

硬化がほぼ 90% 進行した 480°C × 3 h 時効状態の試料 (曲線 c) では、A ピークはほとんど消滅している。また硬さが最高値を過ぎて軟化が起きている 480°C × 100h 時効状態の試料 (曲線 d) では B ピークもほとんど消滅している。これらの結果から、A と B の発熱ピークはマルエージング鋼の時効硬化に主要な役割をはたす反応に対応し、しかも A ピークは時効初期の速やかな硬化をひき起こす反応に対応することがわかる。曲線 e および f はそれぞれ 750°C で 5 min および 30 min 時効した試料の D. T. A. 曲線である。5 min の

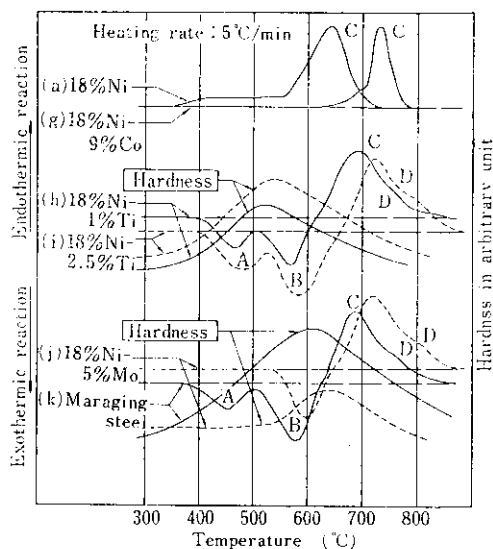


Fig. 4 Results of differential thermal analysis on specimens after solution treatment (Hardness was measured after rapid cooling to room temperature from each temperature)

時効によって C ピークは低下するが、30 min の時効によりふたたび増大している。また A および B ピークも同様に増大している。

D. T. A. 曲線におけるまず A と B のピークについて、それをもたらし反応の同定と試料の硬化特性や下部組織の変化などとの関係を明らかにするため、さらに各種組成の鋼について昇温時の示差熱分析を行なった。その結果を Fig. 4 に示す (一部の鋼種については各温度から冷却したときの硬さも示した)。まず 18%Ni-9%Co 鋼 (曲線 g) ではオーステナイトへの変態温度すなわち C ピークが約 100°C 高温側に移行するが、低温側で硬化をひき起こすような反応 (A, B ピーク) は起こらないことがわかる。つぎに 18%Ni-1%Ti (曲線 h) および 2.5%Ti (曲線 i) の D. T. A. 曲線はマルエージング鋼のそれと非常によく似ているが、Ti 含有量の増加とともに A, B, C いずれのピークもわずかに高温側にずれている。この場合、冷却後の硬さは A ピークの終了温度に加熱した試料で最高に達し、B ピークに対応する反応が起こる温度では軟化が始まっている。すなわち Ti 含有鋼の硬化は主として A ピークの反応によって起こることがわかる。

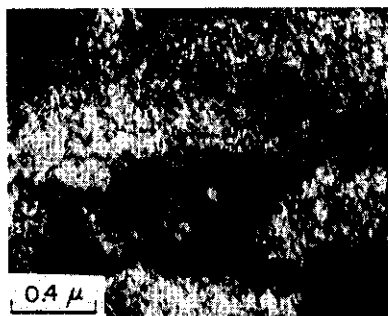
18%Ni-2.5%Ti 鋼について、AおよびB反応の起こる温度で処理した試料の下部組織をPhoto. 4に示す。同写真 (a) は 5°C/min の昇温速度で 540°C まで加熱後冷却、(b) は同じく 630°C まで加熱後冷却したものである。(a) では析出物はほとんど認められないのに対し、(b) では方向性を有する棒状析出物が認められる。方位解析の結果、これらは地の α' 相の $\{110\}$ 面上でほぼ $\langle 111 \rangle$ 方向に伸びていることが確かめられ、マルエイジング鋼の 480°C $\times$ 3 h 時効状態で認められた析出物とまったく同様である。したがってこの析出物は Ti の化合物、 Ni_3Ti であろう。

つぎに 18%Ni-5%Mo 鋼(曲線 j) には、B、C および D の 3 つのピークがあらわれるが、A ピークはあらわれない。一方、各温度から冷却したときの硬さは B ピークの立ちあがりとともに上昇し、C ピークの反応が始まるとともに低下している。18%Ni-5%Mo 鋼を B ピーク終了温度、すなわち 630°C まで加熱後冷却した試料について下部組織を観察した結果、Mo 炭化物が多く析出しているほかには明瞭な析出物を認めることができなかったが、Photo. 3 や Table 2 に示したマルエイジング鋼の下部組織観察結果および硬さ測定結果をあわせて考えると、B ピークは Fe_2Mo の析出に対応するものと考えるのが妥当であろう。なお Ti および Mo が Fe-22.5%Ni 2 元合金の $\alpha \rightarrow \gamma$ (or γ') 変態点を上昇させることは Yeo¹⁶⁾ によって認められている。また Ti や Mo を単味で添加した 18%Ni 鋼と対比して、マルエイジング鋼の各温度からの冷却後の硬さは曲線 k とともに示されているように、同材料の A ピークの反応の開始とともに上昇し始め、B ピークの反応の進行とともにさらに上昇しつづけ、そして C ピークの反応、すなわちオーステナイト相の発生とともに低下していることが注目される。

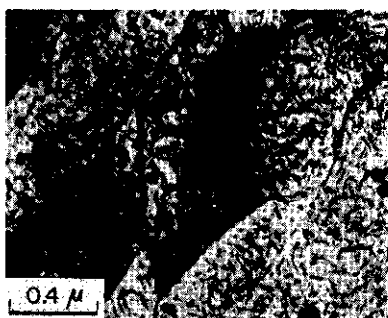
4. 考 察

4.1 初期硬化について

18%Ni-Ti 鋼およびマルエイジング鋼は溶体化処理後、恒温時効すると非常に速く硬化するが、一方 D. T. A. 曲線においては Ni_3Ti 析出物が明



(a) Heated to 540°C $\rightarrow$ A. C.



(b) Heated to 630°C $\rightarrow$ A. C.

Photo. 4 Transmission electron micrographs of 18%Ni-2.5%Ti steel heated to 540°C or 630°C at a rate of 5°C/min and air-cooled immediately

確に認められるピーク温度 (Fig. 3, 4 の B ピーク) より低温側でもう 1 つの明瞭な発熱反応 (A ピーク) が確認された。しかも両鋼種ともこの反応の開始に伴って硬さが上昇し始めている。一方 18%Ni-Mo 鋼では Fig. 4 の曲線 j に示されるようにこれに対応する反応は起こっていない。Photo. 1-(b) に示したように、480°C $\times$ 1 h 時効したマルエイジング鋼の下部組織の電子回折像には、地の α' 相からの通常の B. C. C. spot 以外に $\{100\}$ 面回折による “extra spot” が認められたことを考え合わせると、マルエイジング鋼の初期硬化には Ti が関与する規則格子の形成が主要な役割をはたしているものと考えられる。

Miller ら⁵⁾ はマルエイジング鋼について、 Ni_3Ti が析出する前段階として Fe_3Al 型 (DO_3 型) の Ni_3Ti 規則格子が形成される可能性を論じ、また Kardonskiy ら¹³⁾ は 8%Ni-1.5%Ti 鋼について CsCl 型 NiTi 規則格子の形成により硬化が起こることを報告しているが、本実験で認め

られた{100} spot は Fe_3Al 型規則格子ではあらわれないので CsCl 型のものと考えるのが妥当であろう。このような短範囲規則格子の形成は原子が比較的短距離を移動するだけで起こり得るので、マルエージング鋼の初期硬化が非常に速いことを説明することができる。この規則格子の形成は Ni_3Ti 析出の前段階と考えられるが、規則格子形成速度は Ni_3Ti の析出速度に較べて速いので D. T. A. 曲線においては A と B 2 つのピークに分離してあらわれたものと解される。

初期硬化における Mo の効果に関して Peters¹²⁾ は、18%Ni マルエージング鋼あるいは 18%Ni-5.5%Mo 鋼などについて電気抵抗や硬さの測定結果から Mo 化合物析出の kinetics を調べ、その析出には潜伏期がないと述べている。しかし彼らの実験結果¹²⁾によれば、18%Ni-5.5%Mo 鋼の 450°C 時効過程で電気抵抗の急激な減少は約 1 h 後から始まっており、硬さ変化ともほぼ対応している。この結果は著者らの得た 18%Ni-5%Mo 鋼の硬化挙動(Fig. 2)とよく一致している。また高橋¹³⁾は 16%Ni-5.5%Mo 鋼についての硬さおよび格子定数測定結果から、Mo 化合物の析出は初期に遅滞現象を伴うことを結論している。これらのことから 18%Ni-5%Mo 鋼における Mo 化合物の析出には、少なくとも巨視的には潜伏期があるとするのが妥当である。また Co は Mo の固溶限を下げる役割をはたすにすぎない¹²⁾といわれているので、マルエージング鋼においても Mo 化合物の析出挙動は、これらと本質的に同様であると考えられる。

4・2 時効中期 (480°C×3~15h) での硬化について

18%Ni-Ti 鋼の昇温時の D. T. A. 曲線 (Fig. 4 の曲線 h, i) およびそれに対応する硬さ変化から明らかなように、 Ni_3Ti 析出物はそれが電子顕微鏡で観察しうる大きさになった段階ではもはや硬化にあまり寄与していない。一方 18%Ni-Mo 鋼では、Mo 化合物の析出反応 (B ピーク) の開始とともに硬化が始まっている。これらのことから、マルエージング鋼の昇温時の D. T. A. 曲線の B ピークを両鋼種の B ピークの重なりと考え

ると、時効中期において Ni_3Ti 析出物の成長により硬さがむしろ低下しようとするのを、Mo 化合物がつづいて析出することにより補なって、全体として硬化がなお有効に進行するものと解釈できる。

Mo 化合物は過時効段階では Photo. 3 に示したように Laves 相の Fe_2Mo であることが確認できたが、時効中期においてどのような構造をもつかは明確ではない。この点に関して Marcus¹⁰⁾は、析出ははじめ orthorhombic Ni_3Mo として起こり、長時間時効により Fe_2Mo となることを報告しているが、さらに検討の余地がある。

4・3 過時効段階について

マルエージング鋼の昇温過程ではオーステナイト相 (γ' or γ 相) の発生とともに硬さが低下し始めている (Fig. 4 の曲線 k)。また恒温時効過程でも軟化の始まる 480°C×30h 時効状態でかなりの量の γ' 相が認められている。このことはこの鋼の過時効段階における軟化に関し γ' 相の発生が大きな原因となっていることを示している。

一方 750°C で時効したマルエージング鋼の D. T. A. 曲線で、5 min 時効の場合 (Fig. 3 の曲線 e) は A, B, C いずれのピークも低下しているが 30min 時効によっていずれもふたたび増大している (Fig. 3 の曲線 f)。この鋼の γ' 相内では時効硬化反応が起こらないことを考慮すると、5 min 時効試料の組織の一部に生成したオーステナイト相 (γ' 相) が冷却にさいしてマルテンサイト変態せず残留するため、つづいて行なった熱分析のための昇温のさいに硬化反応や $\alpha' \rightarrow \gamma'$ (or γ) の変態量が少なく、したがって A, B および C ピークはいずれも低くなっているものと解される。一方 30 min 時効試料でこれらのピークがふたたびあらわれるのは、硬化反応や $\alpha' \rightarrow \gamma'$ (or γ) 変態がふたたび顕著に起こっていることを示している。このことは時効後の組織がふたたび α' 相になっていたこと、換言すればこの時効条件で生成していたオーステナイト相は、冷却にさいしてマルテンサイト変態し得るような状態 (γ 相) になっていたことを意味している。したがって 750°C の時効処理で生成するオーステナイト相は、時間の経過

とともに次第にその組成が変化していくものと理解される。

そこで高温での「マルテンサイト化しうるオーステナイト相 (γ 相)」の発生量と加熱温度との関係を確認するための実験を行なった。すなわちマルエイジング鋼試料をいったん $820^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 保持の条件で、完全にオーステナイト化したあと冷却すると組織はほぼ完全にマルテンサイト化し、その冷却時の D. T. A. 曲線にはマルテンサイト変態に対応する明瞭な発熱ピークがあらわれる。一般に発熱あるいは吸熱ピークの面積は、試料重量、熱伝導条件、試料と熱電対との接触条件、加熱および冷却条件などを一定に保てば、そのピークを生ずる反応の量に比例するはずである。

そこで1個の試料をまず 820°C で 1 h 保持したのち室温まで冷却中の D. T. A. 曲線を求め、ついでこの試料をふたたび昇温し $680 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 間の所定の温度に達したのち、ただちにあるいは一定時間保持後冷却中の D. T. A. 曲線を求め、曲線の低温側で生ずるマルテンサイト変態に伴う発熱ピークの面積を比較した。このようにして得られたマルテンサイト変態量および Ms 点と最高加熱温度との関係を Fig. 5 に示す。本実験では加熱速度を $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ としたが、その昇温時の D. T. A. 曲線には前述のように D ピークが C ピークと明瞭に分離してあらわれている。加熱後ただちに冷却した場合、最高加熱温度が約 720°C 以下のものではマルテンサイト変態は起こらないが、それ以上のものでは変態が一部起こり始め、最高加熱温度約 900°C のものではほぼ 100% の変態が起こる。Fig. 3 あるいは Fig. 4 の D. T. A. 曲線で C と D のピークはほぼ 720°C をはさんで両側に位置しており、したがってまず C ピークに対応する反応で生成したオーステナイト相は、その Ms 点が少なくとも室温以下のいわゆる γ' 相であること、したがって $\alpha' \rightarrow \gamma' + \alpha$ の反応で生じたものであろう。

ついで約 720°C 以上に加熱した試料は組織の一部またはほとんど全部がマルテンサイト変態を起こすが、その Ms 点はいずれも $206 \sim 233^{\circ}\text{C}$ の範囲にある。このことは、これらの加熱温度で生成するオーステナイト相はいずれもほぼ同一組成

を有していること、そしてそれは母相の α' 相とほぼ同一組成であることを示している。したがって D ピークは無拡散で起こる $\alpha' \rightarrow \gamma$ 変態に対応するものと解される。

つぎに、加熱後ただちに冷却するとマルテンサイト変態を起こさない 690°C 加熱の場合でも、その温度に一定時間保持した試料、たとえば 2 h 保持試料では約 40%、15 h 保持試料では約 95% と時間の経過にしたがって変態量が増加している。このことは前述した 750°C で前熱処理した試料についての結果とも一致しており、この温度での平衡状態ではオーステナイト単相であるべきことを示している。Allen ら¹⁹⁾によれば、マルエイジング鋼の基本となる Fe-18%Ni 2 元合金では、約 600°C 以下は α' 相と γ' 相との共存領域である。したがってマルエイジング鋼を比較的低温で恒温時効すると、その温度に応じて適当な時間が経過す

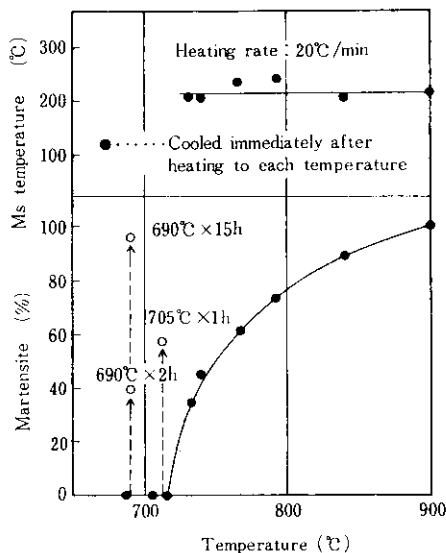


Fig. 5 Effects of maximum heating temperature and holding time on the volume percentage of martensite transformed during cooling and Ms temperature of Maraging Steel

れば $\alpha' \rightarrow \gamma' + \alpha$ 変態による γ' 相が生成される。この γ' 相は地の α' 相にくらべて Ni が富化されているため安定であるが、Photo. 1-c や 1-e に示したように、これらの γ' 相は時効初期から中期にかけて析出していた棒状の Ni_3Ti が消滅する

とともに、地に対し Ni_3Ti 析出物と同じ結晶方位関係をもって発生していることが注目される。さらに

- (1) H. C. P. と F. C. C. とは構造的に近い関係にあること
- (2) Ni_3Ti 内には本鋼において唯一の austenite former である Ni が多量に含まれていること

を考慮すると、 γ' 相はあらかじめ析出していた Ni_3Ti を核として発生する可能性が大きい。示差熱分析によれば Ti は 18%Ni 鋼の $\alpha' \rightarrow \gamma$ 変態点を上昇させるが、これは Ni_3Ti が初めに析出して Ni を固定化することにより γ' 相の発生が高温側に移行するためであろう。一方、18%Ni-5%Mo 鋼にくらべてマルエージング鋼の変態点が低い (Fig. 4) のは、析出している Ni_3Ti が γ' 相発生の核として働くことによるものと解される。

5. 総 括

市販組成の 18%Ni マルエージング鋼および 18%Ni 鋼とそれに Co, Mo, Ti をそれぞれ単独に添加した数種の鋼について、恒温時効過程における硬さ変化を測定し、また下部組織の直接観察と析出相の電子回折による構造解析やさらに昇、降温時の示差熱分析を行なって以下の結果を得た。

- (1) マルエージング鋼および 18%Ni-Ti 鋼は恒温時効すると非常に速く硬化するのに対し、18%Ni-Mo 鋼は約 30min ないし 1h の潜伏期のちに硬化が起こる。
- (2) マルエージング鋼を 480°C で恒温時効した

ときの下部組織の変化は、

- ① 硬化が約 80% 進行した 1h 時効状態では、少なくとも電顕観察では析出物は認められなかったが、電子回折像には規則格子形成を示すものと考えられる $\{100\}$ extra spot が認められる。
- ② 硬化が 90~100% 進行した 3~10h 時効状態では、H. C. P. 構造の Ni_3Ti と考えられる棒状析出物が地の α' 相の $\{110\}$ 面上で $\langle 111 \rangle$ 方向に伸びて析出しており、またそのほかに微細な粒状析出物も認められる。
- ③ 最高硬さからやや軟化が起こる 30h 時効状態では、粒状析出物が成長する一方、それまで認められていた棒状析出物はほとんど消滅し、その代りに地の α' 相に対しこの棒状析出物と同一の結晶学的方向に Ni の富化したオーステナイト相 (γ' 相) が出現している。100h 時効試料での粒状析出物は Laves 相の Fe_2Mo と確認された。
- (3) マルエージング鋼の昇温過程における示差熱分析曲線には、450°C (A) および 570°C (B) に発熱ピーク、680°C (C) および 750°C (D) に吸熱ピークがあらわれる。その他の鋼種についての同様な実験結果と対比することにより、マルエージング鋼の A ピークは Ti の関与する規則格子形成、B ピークは Ni_3Ti および Fe_2Mo 析出物の析出、C ピークは拡散機構による Ni の富化したオーステナイト相 (γ' 相) への変態、D ピークは無拡散機構によるオーステナイト相 (γ 相) への変態によるものと判断される。

参 考 文 献

- 1) S. Floreen and R. F. Decker : Trans. Amer. Soc. Metals, 55(1962), 518
- 2) B. G. Reisdorf and A. J. Baker : Tech. Rept. AFML-TR-64-390, (1965)
- 3) A. J. Baker and P. R. Swann : Trans. Amer. Soc. Metals, 57(1964), 1008
- 4) P. K. Pitler and G. S. Ansell : Trans. Amer. Soc. Metals, 57(1964), 220
- 5) G. P. Miller and W. I. Mitchell : J. Iron & Steel Inst. 203(1965), 899
- 6) R. D. Garwood and R. D. Jones : J. Iron & Steel Inst. 204(1966), 512
- 7) K. A. Malyshev and M. M. Vasilevskaya : Phys. Metals & Metallog., 18(1964), 80
- 8) E. Hornbogen and W. A. Mayer : Z. Metallkunde, 58(1967), 445

- 9) M. J. Fleetwood, G. M. Higginson and G. P. Miller : Brit. J. Appl. Phys., **16**(1965), 645
- 10) H. Marcus, L. H. Schwartz and M. E. Fine : Trans. Amer. Soc. Metals, **55**(1966), 468
- 11) R. B. Banerjee and J. J. Hauser : Tech. Rept. AFML-TR-64-390, (1965)
- 12) D. T. Peters and C. R. Cupp : Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., **236** (1966), 1420
- 13) V. M. Kardonskiy and M. D. Perkas : Phys. Metals & Metallog., **19**(1965), 133
- 14) W. A. Petersen : Welding J., **43** (1964), 428-s
- 15) D. L. Corn and A. R. Wazzan : J. Iron & Steel Inst. **206**(1968), 600
- 16) R. D. G. Yeo : Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., **227** (1963), 884
- 17) G. R. Speich : Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., **227** (1963), 1426
- 18) 高橋正毅, 梶野宗次 : 日本金属学会昭和41年秋期大会シンポジウム講演予稿, (1966), 62
- 19) N. P. Allen and C. C. Early : J. Iron & Steel Inst. **188**(1950), 281