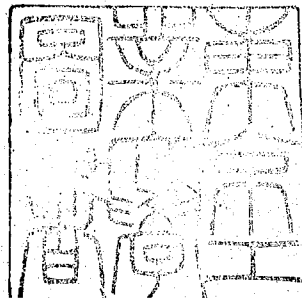


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	マルテンサイト組織鋼の時効挙動、硬化機構ならびに熱処理変形に関する基礎的研究
Title(English)	
著者(和文)	鈴木朝夫
Author(English)	
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第256号, 授与年月日:1969年1月22日, 学位の種別:論文博士, 審査員:田中 実
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第256号, Conferred date:1969/1/22, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

マルテンサイト組織鋼の時効
挙動、硬化機構並びに熱処理変
形に関する基礎的研究



鈴木朝夫

東京工業大学 267943

目次

第1章	緒論	(1)
第2章	マルエージング鋼の時効硬化と熱処理変形	
2.1	緒言	(13)
2.2	試料および実験方法	(15)
2.3	実験結果と考察	
2.3.1	マルエージング鋼の合金元素と時効硬化	(17)
2.3.2	マルエージング鋼の熱処理変形	(23)
2.4	結言	(27)
第3章	3元組成立方晶マルテンサイト合金の時効硬化性	
3.1	緒言	(29)
3.2	試料および実験方法	(32)
3.3	Fe-Ni-Co マルテンサイト合金に関する結果と考察	
3.3.1	時効硬化性	(34)
3.3.2	α/β 相境界と α 相の格子常数	(38)
3.3.3	膨張計曲線	(39)
3.3.4	考察	(44)
3.4	Fe-Ni-Mn マルテンサイト合金に関する結果と考察	
3.4.1	時効硬化性	(46)
3.4.2	膨張計による結果	(50)
3.4.3	顕微鏡組織と α 相の格子常数	(52)
3.4.4	考察	(54)
3.5	Fe-Mn-Co マルテンサイト合金に関する結果と考察	
3.5.1	時効硬化性	(57)
3.5.2	α/β 相境界と α 相の格子常数	(59)
3.5.3	膨張計による結果	(60)

3.5.4	Fe-50%Co-Mn 合金の変態挙動	(64)
3.5.5	恒温 $\delta \rightarrow \alpha$ 変態 について	(68)
3.5.6	考察	(72)
3.6	3元組成立方晶マルテニサイトの恒温時効硬化機構に関する一考察	(78)
3.7	結言	(82)
第4章	構造用鋼の焼戻脆性に関する二・三の実験	
4.1	緒言	(86)
4.2	試料および実験方法	(88)
4.3	真空溶解した構造用鋼の衝撃値に関する結果	(92)
4.4	焼戻脆性におよぼす冷間加工の影響に関する結果	(98)
4.5	考察	(103)
4.6	結言	(107)
第5章	3元組成立方晶マルテニサイトの恒温時効およびその分解過程	
5.1	緒言	
5.1.1	Fe-Ni-Mn マルテニサイトの恒温時効と復元	(109)
5.1.2	Fe-Ni-Co マルテニサイトの恒温時効	(120)
5.2	試料および実験方法	(121)
5.3	Fe-Ni-Co マルテニサイトの恒温時効実験の結果と考察	
5.3.1	恒温時効による諸性質の変化	(123)
5.3.2	恒温時効により析出するオーステナイト濃度	(126)
5.3.3	恒温時効による組織変化	(130)
5.3.4	考察	(132)
5.4	Fe-Ni-Mn マルテニサイトの分解過程に関する結果と考察	
5.4.1	組成および時効温度による変え速度変化	(133)
5.4.2	Fe-(Ni-Mn) 擬2元系の溶解度線	(136)
5.4.3	各構成2元系の結合エネルギーパラメーター	(140)

5.4.4	硬化組成域と硬化の程度	(144)
5.5	緒言	(147)
第6章	鋼の焼入変形におよぼす鋼材方向性の影響とその原因	
6.1	緒言	(150)
6.2	試料および実験方法	(152)
6.3	熱処理変形の型による工具鋼の分類の結果と考察	
6.3.1	工具鋼における熱処理変形の比較	(155)
6.3.2	膨張率による比較	(157)
6.3.3	顕微鏡組織の比較	(159)
6.4	高クロム工具鋼の熱処理変形に関する結果と考察	
6.4.1	炭化物量と熱処理変形の関係	(160)
6.4.2	加熱・冷却速度による変態点の変化	(164)
6.4.3	炭化物の性質とその存在形態	(167)
6.5	低合金工具鋼の熱処理変形に関する結果と考察	
6.5.1	鍛造比と熱処理変形	(170)
6.5.2	膨張率による結果	(174)
6.5.3	組織の不均一性	(175)
6.5.4	マルテンサイト変態の初期段階と方向性	(179)
6.6	緒言	(182)
第7章	総括	(185)
謝辞		(189)
補遺		
1	状態図からの結合エネルギーパラメータ算出の熱力法	(190)
2	正則溶液近似にもとづく3元系の相分離	(193)

第一章

緒論

今日では金属材料の工業的利用ならびに金属学の理論の面において時効硬化現象の応用ならびに研究は、アルミニウム合金においてこの現象が発見されて以来最も重要なものの一つとなっている。この間時効硬化の研究および工業的応用面での長い間の対象はアルミニウム合金であった。その結果時効硬化の前提条件はまず固溶度の温度依存性であり、また高温からの急冷によって過飽和固溶体が得られることであって、平衡状態図に見合った安定相が微細に析出するとする析出説が提唱された。1938年に Gunier と Preston⁽¹⁾ によって母体格子と coherent な状態にある G.P. zone の形成が Al-Cu 合金において指摘され、その後いわゆる低温時効と呼ばれる段階では析出ではなくこのような一相凝集あるいは整合凝集として特徴づけられる時効硬化現象であり、他の多くの合金系について見出されるようになった。しかしながら bcc 金属とくに鉄合金あるいは鉄鋼材料においてはごく近年にいたるまで、時効硬化の工業的利用と云う点に関してはほとんど注目されていなかった。これはマルテンサイト硬化と云うすぐれた手段によって目的にかなった材料が容易に得られて来たことが大きな原因と考えられる。鉄鋼における研究はむしろ軟鋼における焼入時効として知られる時効硬化、あるいは構造用鋼において焼戻脆性として知られる時効脆化などのように実用上あまりに不利な作用をももたらうものとして、これらの防止と云う観点に立って行なわれてきた。ところが機械文明の発達にともなって一層強く、一層靱い材料が必要となり、特に航空機、ミサイル、ロケット、宇宙機器などでは比強度（強度／比重）の大きいことが要求されるようになってきた。50 kg/mm² の引張強度をもつジュラルミンは航空機用構造用材料として広く用いられてきたが、アルミニウムの約3倍の比重をもつ鋼では少なくとも150 kg/mm² の引張強度をもたなければジュラルミンに匹敵しないことになる。この要請にたいする最近のまわめて重要な発展の一つはアルエージング鋼、P.H ステンレス鋼などを代表とする時効硬化による強化であり、また他の一つはオースファム鋼、Trip 鋼（Transformation Induced Plasticity⁽²⁾）のような加工熱

処理法である。

マルエージング鋼は高い引張強さと良好な靱性を兼ね備えた鋼が最大の特徴であって、しかもこれが簡単な熱処理によって達成されることにある。正方晶であり、硬く、脆い普通の炭素を固溶したマルテンサイトと異なっており、マルエージング鋼は Fe-Ni マルテンサイト組織 (18~25% Ni) を基盤とする炭素をほとんど含まない組成のため、そのマルテンサイトは立方晶であり硬さも HRC 25 程度で多量の可動転位の存在によってマルテンサイト状態ですぐれた展延性をもち、再加熱によっていわゆる焼戻し軟化が見られず As 点でオーステナイトに可逆的に変態する。この As 点温度以下 400~500°C と云う低い温度で保持することがマルエージング処理であって、最終の所要強度はその靱性を大きく損なわずに他の置換型固溶元素 (Mo, Co, Ti あるいは Ti, Al) の析出または凝集によって達成される。またマルテンサイトの Hysteresis のために bcc 過飽和固溶体が冷却速度の影響を受けずに容易に得られ、質量効果の小さいことは工業的応用面から見て他の加工熱処理によって得られる強靱鋼と比較すると、製品の形状・寸法などで制約を受けにくい鋼ですぐれている。

マルエージング鋼の標準組成および物理的・機械的性質をまとめて表 1-1, 2, 3 に示す。⁽³⁾これによってマルエージング鋼の特徴を列記すれば (1) 高い引張強さ (2) 良好な靱性 (3) 低い熱処理温度 (4) 炭素を含まないための無脱炭 (5) 前述のように焼入れの際の質量効果が小さいこと (6) 常温での加工硬化能が小さく、したがって加工成形能が大いこと (7) 時効硬化処理における寸法変化が小さいこと (8) 応力腐食割れに対する大なる抵抗性 (9) 変態割れの少ないこと (10) 溶接性が良いことなどである。反面 Ni, Co, Mo など資源的な面で制約の多い、高価な元素を多量に含む価格が高いことが最大の欠点と云える。

しかしながらマルエージング硬化現象は Mo を硬化要素とする 18% Ni マルエージング鋼のみならず、Fe-Ni 合金を基本合金とする Fe あるいは Ni と容易に金属間化合物を作る置換型元素、すなわち W, Nb, Ta, Ti, Al, Be などとの三元系合金

(4) ではもちろん、各2元素においては時効硬化性はないが3元組成域で顕著な硬化性を示す Fe-Ni-Mn ⁽⁵⁾, Fe-Ni-Co ⁽⁶⁾⁽⁷⁾, Fe-Mn-Co ⁽⁸⁾, Fe-Ni-V ⁽⁹⁾ などの3元素合金にもあって、それぞれについて硬化挙動が調べられまたその硬化機構にたいして考察がなされてはいるが、まだ確かな理論は見出されていない。

これらの合金元素の適正な組合せはさらに低廉な、強力な新しい鋼種の開発の可能性を、また超高張力鋼としての用途のみならず工具用鋼、ばね用鋼あるいは電磁気用材料として広く他の応用面においても利用し得る可能性を期待できる。著者もすでにここに行なった基礎研究と平行して、価格は低下させても強靱性を低下させない新しいマルエージング鋼の開発を行なっており、これに関して現在特許を申請中である⁽¹⁰⁾。この中でも最も著しい成果の一例を示すと、Cr, Mo を適当量含む Fe-Ni-Mn 系合金では引張強さ 180 kg/mm^2 , 降伏強さ 145 kg/mm^2 , 伸び 12% , 絞り 40% ⁽¹¹⁾, また $0.1\% \text{ C}$ を含む Fe-Ni-Mn 系合金では引張強さ 160 kg/mm^2 , 降伏強さ 100 kg/mm^2 , 伸び 18% , 絞り 60% ⁽¹²⁾, また Fe-Ni-Be 合金では引張強さ 220 kg/mm^2 , 伸び 5% , 絞り 5% ⁽¹³⁾ が得られている。これらの新しいマルエージング鋼は $18\% \text{ Ni}$ マルエージング鋼の価格が引張強さ 1 kg/mm^2 あたり 7 円であるのに対してそれぞれ 3 円, 1.5 円 および 12 円 となっており、 Fe-Ni-Be 系合金は別として性能はもちろん価格の奥でもすぐれたものと云えよう。上述の例にも見られるように一般に強度を上げるとは反面靱性の劣化をひき起こすことになる。すなわち時効硬化とは多くの場合時効脆化であって実用化にあたっては脆化の程度を極力おこえて硬化させることが最上の目標となる。したがって強靱鋼の開発には強化機構と同時に脆化についての深い知識を必要とする。

マルエージング鋼は準安定なマルテンサイト相であるために時効における最終安定段階は、 Fe-Ni 平衡状態⁽¹⁴⁾ から推察されるように少なくとも溶質元素濃度の低い α 相とそれの高い δ 相の2相共存状態であると考えられる。特に Fe-Ni-Mn , Fe-Ni-Co および Fe-Mn-Co 3元合金は各2元素状態図からみて、安

定相としての金属間化合物の存在は考えられない。そしてそれぞれの3元系を構成する2元系、すなわち Fe-Ni , Fe-Mn および Fe-Co マルテンサイトは何ら硬化性をもたず、これらを組合せた3元組成マルテンサイトになるといわずれも硬化性をもつようになることは興味あることである。これら3種の3元マルテンサイト合金の硬化領域、硬化挙動には同一の硬化機構による硬化と考えられる多くの類似点が見出され、その硬化原因はいずれも過飽和・準安定マルテンサイトが α 相と β 相の2相に分解する過程において、マルテンサイト基質中の濃度揺動によつて生ずるものと考えられる。この考え方の一つの根拠となるものは復元現象の存在である。これら合金のもつ共通点から推定されるマルエージング硬化が生ずるための条件はつぎの3つである。

- (1) マトリックスはマルテンサイト組織(bcc相)であること。
- (2) 最終安定平衡状態が $\alpha+\beta$ の2相状態であること。
- (3) 3元組成合金であること。

条件の(1)は3元合金 Fe-A-B 組成図上の Fe-A 2元系から Fe-B 2元系に至る帯状のマルテンサイト領域を規定し、条件(3)はこの領域の3元組成のある範囲を切り取り、その硬化領域が規定されるように思われる。また条件(2)は焼入れによつてマルテンサイト組織を得られる3元合金でも Fe-Ni-Mo ⁽¹³⁾, Fe-Ni-Be ⁽¹⁴⁾ マルテンサイトのように2元系に安定な金属間化合物が存在して、最終安定相として α 相と β 相の他にこの化合物相が考えられるものと区別する必要がある。

前述の Al-Zn ⁽¹⁵⁾, Al-Ag ⁽¹⁶⁾, Al-Cu ⁽¹⁷⁾ 合金においてはG.P. zoneの生成に関してそれぞれ metastable phase boundary が考えられ、これによつて初期の析出硬化すなわち一相凝集あるいはG.P. zoneの形成による自由エネルギー減少の方向が説明されている。例えば Al-Zn 合金では過飽和に溶入元素(Zn)を固溶したfcc基質中に球状のG.P. zoneが生成し、そのZn濃度は濃度におけるfcc相のmiscibility gapを低温度に外推した値に一致している。これは自由エネルギーの最も低い状態

へ変化するよりもむしろ活性化エネルギーの最も低い経路をとって変化が生ずることを示しており、この場合の最終安定平衡状態はほとんど Al を固溶しない hcp 相の Zn である。

Fe-Cu 合金⁽¹⁸⁾の時効硬化も Al-Zn 合金の場合とほぼ同様で、時効により bcc 相マトリックス中で Cu 原子の球状の zone が生じ、一定の大きさに達すると fcc 格子に変態すると考えられている。Fe-Cu および Fe-Au 合金⁽¹⁹⁾はマトリックスが bcc であり、析出相が fcc である点で前述の 3 種のマルエージング合金に共通している。また他の 3 元鉄合金の時効硬化について見れば Köster⁽²⁰⁾ によって行われた Fe-Co-Cr 合金の研究がある。その硬化挙動は硬化速度域はもちろ物理的性質の変化においても前述の 3 種の 3 元合金すなわち Fe-Ni-Mn, Fe-Ni-Co, Fe-Mn-Co 合金のそれにそめて類似していることがわかる。この Köster による研究はわずかに 3 種の Fe-Co-Cr 合金について調べているにすぎず、このため硬化領域はほぼそりとしながこの結果を同じく Köster⁽²¹⁾ による Fe-Co-Cr 3 元状態図に重ねると硬化の著しい組成は Fe-Co-Cr 3 元マルテンサイト領域にあり、さらにこのマルテンサイトは平衡状態⁽²²⁾において $\alpha + \beta$ の 2 相に分解することがわかる。これは前述の硬化の条件を満たしており、前記 3 種の 3 元合金のマルエージング硬化と同一の範囲にはいるものと思われる。Fe-Co-V 合金⁽²³⁾においても時効硬化が認められ、その硬化領域も Fe-Co-V 3 元系平衡状態図⁽²⁴⁾に重ね合わせると、やはり前記の条件に合致しており Fe-Co-Cr 合金と同様である。

このように見えて来るとここに挙げた各種の 3 元鉄合金が時効硬化性をもつかどうかの基準としては先に示した条件 (3) の持つ意味を知ることであり、3 元組成合金に一相凝集の可能性があるかどうかによることになる。これにたいする答は 2 元系に miscibility gap が存在しなくても miscibility gap island として 3 元組成域に生ずる可能性も熱力学的考察から論じた Meijerling⁽²⁵⁾ の理論に含まれると考えられ、これをこの種合金系に適用して可能性を論ずることになる。

一方炭素を含んだマルテンサイトの焼入の際に生ずる焼入脆性に関しても析出説が最初に考えられたがその直接の証拠が得られず、現在依然として未解決に残されている。これに関して脆化した試料を冷間加工することによって顕著な靱性の回復が得られることから⁽²⁶⁾、脆化の原因が燐化物のような安定相ではなく、種々の格子欠陥を凝集の場所とする脆化家団の形成あるいは G.P. zone のような一相凝集であるとする考え方が生じて来る。焼入脆性は硬化をともなわない時効脆化である点でマルエージング個の時効現象と異なっている。また炭素鋼には現はれず、炭素を含まない Ni, Cr, Mn 鉄合金には現はれず、エースに P を全く含まない構造用鋼にも現はれず、つまり C, P および置換型元素すなわち Cr, Mn, Ni の単独あるいは複合した多元系合金鋼において脆化が生ずる点でここには示したマルエージング合金の時効硬化と共通している。またマルエージング鋼において Mo を添加することは靱性を損なわずに強度を増す方策であって、これは 18% Ni マルエージング鋼の場合と同様、前述の新しく開発した Fe-Ni-Mn 基マルエージング鋼においても明らかに認められており⁽²⁷⁾、この点焼入脆性における Mo の役割と通じるものがある。硬化をともなわない時効挙動の一つとして構造用鋼の焼入脆化現象を調べ、これにこれを硬化し脆化するマルエージング鋼の時効挙動と比較することは興味あることと考えられる。

また前記の時効硬化性鉄合金のうちで Fe-Co-X 合金すなわち Fe-Mn-Co, Fe-Ni-Co, Fe-Co-Cr, Fe-Co-V 合金などは主として電磁気材料として広く用いられその研究も比較的多い。これらは前述のようにすべてマルエージング硬化現象を示すと考えられるが、これらの合金は FeCo 規則格子の影響を受けるため時効挙動は Fe-Ni-Mn 合金と異なった他の硬化現象が重なって現はれる。また焼入れの過程においても規則格子生成の影響が強く現われ、特異な現象を呈する可能性がある。著者は Fe-Mn-Co 合金の時効硬化性追求の過程において従来からこの合金について知られている通常のマルテンサイト変態とは異なり isothermal な $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が存在することを見出した⁽²⁸⁾。この現象は広く金属学

における相変態の動力があるいは熱力学的考察にとつて興味あるものと思われる。

本論文の主たる目的は時効硬化性を有するこれらの三元鉄合金の中でも最も基本的なものである Fe-Ni-Mn, Fe-Ni-Co および Fe-Mn-Co 合金の3種についてその硬化挙動を詳細に調べ、マルエージング硬化の機構にたいして前述した考え方をもとに理論的な検討を加え、鉄鋼材料の進歩の上に重要な基礎的資料を提供しようとするものである。

また前述したようにマルエージング鋼は硬化処理の段階では寸法変化が小さいことが特徴であり、一般的に使用上にはほとんど問題となるようなことはないと思われるが、一旦焼入を行なうことになるとその変形はかなり大きく普通の鋼のそれに匹敵する。普通の炭素を含む鋼の場合は加工可能な状態すなわちフェライトと炭化物の存在する焼化状態を基準としてマルテサイト変態による大きな膨張を考慮しなければならぬのと異な⁽²⁹⁾って、マルエージング鋼では最初の加工でその状態がすでに立方晶マルテサイト組織であり、再焼入れしてもふたたびその立方晶マルテサイトにならぬので、焼入変形はそれほど大きくないと考えられがちである。しかしながら炭素を含まないマルエージング鋼およびこれの基本合金である Fe-Ni 二元系マルテサイト合金にありても、熱応力による試験片の形状に由来する変形の不均一性⁽³⁰⁾と、鍛造・圧延した鋼材に存在する繊維組織による鋼材方向性の影響を受ける組織的な不等方性によつて、他の一般の鋼種と同様焼入変形はかなり大きなものとなるのである。

本論文のその目的は実用的見地から熱処理変形に関してマルエージング鋼ならびに炭素を含む従来の鋼について、マルテサイト変態によつて生起する鋼材方向性に依存する不等方的熱処理変形について調べ、マルエージング鋼だけでなく工具鋼に関するこの問題を解明し、熱処理変形の小てい鋼種を用光し、またマルテサイト変態機構に関しても言及しようとするものである。

本論文は以上のような観点から詳細な実験にまとずき、十分な理論的考察と

検討を行なった結果を取まとめたものである。それらは合せて7章からなる。第2章はマルエージング鋼において問題となることがらについて調査し、研究すべき方向を決めた導入部である。第3章から第5章までは主として時効硬化および脆化の機構に使用するものであり、第6章は熱処理変形に関するものであり、第7章は以上の研究の結果を総括するためのものである。

第2章においては代表的な市販18%Niマルエージング鋼および著者らによって開発された新しいマルエージング鋼について基本的な時効硬化の性質、および熱処理変形の不等方位性について調べ、基礎研究の立場からはマルエージング硬化機構解明のためにとるべき方法を、また工業的応用と云う見地からは熱処理変形の不等方位性の生ずる機構を明らかにするための方法について言及した。

第3章においてはマルエージング硬化にまつ基本的なものと考えられる3元系立方晶マルテンサイト組織を有するFe-Ni-Mn, Fe-Ni-CoおよびFe-Mn-Co合金について時効硬化性を調べ、これら3種の3元マルテンサイトに共通する実験事実をもとに、他の時効硬化性をもつ2元・3元合金の硬化挙動、硬化理論を考慮しながら、マルエージング硬化に対して新しい硬化機構理論を導き定性的な考察を行なった。またFe-Co-Mn合金において見出したisothermalな $\alpha \rightarrow \alpha'$ 変態について、その原因をFeCo規則格子に関連して論じ、他のFe-Co-X合金においてもこの現象の存在することを指摘した。

第4章においてはマルテンサイトの焼戻しによつてマルエージング鋼のように硬化はしないが、著しい脆化を生ずる構造用鋼の焼戻脆性現象についてニニの実験を行ない、マルエージング硬化との関連において時効脆化に対して考察を加え、この現象が一相変態のごとて析出前段階によるものであることを推論した。

第5章は本論文の中心をなすもので、Fe-Ni-MnおよびFe-Ni-Coマルテンサイトの恒温時効実験により得られた事実をもとに、準安定・過飽和マルテンサイトの分解過程について考察を加え、第3章において定性的に示した考え方

を統計熱力学的な取扱ひによって、定量的な議論へと発展させた。Fe-Mn-Mn三元合金の bcc 相における時効硬化は三元組成内にもみ現はれる miscibility gap island に基づく一相凝集あるいは整合凝集すなわち G.P. zone 形成による硬化であることを理論的に示した。

第6章においては第2章で示したようにマルエージング鋼においても著しい鋼材方向性に由来する熱処理変形にたいして、鍛造ののち鍛伸あるいは圧延された鋼一般に共通する現象として把握し、広く体積変化をともなうマルテサイト変態において生起する変態歪をその原因として焼入変形の不等方性を論じ、変態の初期段階のマルテサイト片生伏機構について検討を加えた。

第7章において以上の研究結果を総括し、その意義を述べ、さらに将来のこの合金の同定並びに硬化機構解明に対する問題点についても言及した。

表1-1 マルエジング鋼の標準組成(%)

	Ni	C	Mn	Co	Mo	Ti	Al
18%Ni type	17.0 ~19.0	0.03	0.10	8.0 ~9.5	4.0 ~5.2	0.3 ~0.8	0.05 ~0.15
20%Ni type	19.0 ~20.0	0.03	0.10	—	—	1.3 ~1.6	0.15 ~0.30
25%Ni type	25.0 ~26.0	0.03	0.10	—	—	1.3 ~1.6	0.15 ~0.30

表1-2 18%Niマルエージング鋼の機械的性質

	annealed	aged (482°C, 3hr)
Hardness (HRC)	28~30	50~52
Proportional limit	—	140~154 kg/mm ²
Yield point	66~67 kg/mm ²	240~268 "
Tensile strength	97~98 "	175~193 "
Elongation	17 %	10~12 %
Reduction in area	75 %	48~58 %
Notch T.S.	—	260~270 kg/mm ²
NTS/T.S.	—	1.41~1.53

表1-3 18%Niマルエージング鋼の物理的性質

Melting point (°C)	1427~1454
Transformation points Ms (°C)	149
Mf (")	93
As (")	538~704
Length-change in ageing %	Q04
Specific gravity (g/cm ³)	7.93
Thermal exp. coefficient 21° 482°C	10.1 × 10 ⁻⁶
Young's modulus (kg/mm ²)	7140
Poisson's ratio	0.30
Electrical resistivity (μΩ-cm) annealed (816°C) aged (482°C, 3hr)	60.5 38.5

才1章引用文献

- (1) A. Guiner ; Ann. Physique , 12 (1939) 161
G. D. Preston ; Proc. Roy. Soc., A 167 (1938) 526
- (2) V. F. Zackay, E. R. Parker, D. Fahr and R. Busch ; Trans. ASM, 60 (1967) 252
- (3) 大和久 ; 日本金属学会会報, 3 (1964) 719
- (4) S. Floreen ; Trans. ASM, 57 (1964) 38
- (5) B. M. Kardonsky and M. D. Perkas ; Metallography and Heat-Treatment of Metals, No 4 (1966) 7 (in Russian)
- (6) R. F. Decker ; Proc. of the Conference on the Relation between Structure and Strength in Metals and Alloys (Her Majesty's Office 1963)
- (7) J. R. Mihal'sin ; Trans. ASM, 59 (1966) 60
- (8) W. Köster ; Arch. Eisenhütt., 8 (1935) 491
- (9) 田中他 ; 未発表 (小形, 卒業論文)
- (10) 田中, 添原, 鈴木, 山本 ; 申請中
- (11) 田中, 添原, 鈴木, 山本 ; 1966年10月, 日本金属学会山口大会に発表
- (12) 田中, 添原, 高橋 ; 1968年4月 日本金属学会東京大会に発表
- (13) 田中他 ; 未発表 (松本, 卒業論文)
- (14) M. Hansen ; Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill (1958)
- (15) V. Gerold and W. Schweitzer ; Z. Metallkunde, 52 (1961) 76
- (16) R. Baur and V. Gerold ; Z. Metallkunde, 52 (1961) 671
- (17) R. H. Betton and E. C. Rollason ; J. Inst. Met. 86 (1957~58) 77
- (18) E. Hornbogen and R. C. Glenn ; Trans AIME 218 (1966) 1064
- (19) E. Hornbogen ; Acta Met. 10 (1962) 525
- (20) W. Köster ; Arch. Eisenhütt., 8 (1935) 491
- (21) W. Köster ; Arch. Eisenhütt., 6 (1932) 113
- (22) W. Köster and G. Hofmann ; Arch. Eisenhütt., 30 (1959) 249

- (23) D. L. Martin and A. H. Geisler ; Trans. ASM 44 (1952) 461
- (24) W. Kösten and H. Schmid ; Arch. Eisenhütt. 26 (1955) 345, 421
- (25) J. L. Meijering ; Philips Res. Rep., 5 (1950) 333 , 6 (1951) 183
- (26) A. S. Keh and W. C. Ponn ; Trans. ASM, 52 (1960) 81
- (27) 田中他 ; 未発表 (高橋, 修士論文)
- (28) 鈴木 ; 1967年10月日本金属学会札幌大会に発表
- (29) B. S. Lement ; Distortion in Tool Steels, ASM, (1956)
- (30) E. Ameen ; Trans ASM, 28 (1940) 472

オ 2 章

マルエージング鋼の降伏硬化と

熱処理変形

2-1 緒言

マルエージレグ鋼の中でも代表的な18%Niマルエージレグ鋼のMoの役割は第一章で言及したようにFe-Niマルテンサイトに時効硬化性を付与する硬化要素として一応理解できる。しかしそれが硬化にどのように寄与しているかについては、現在のところ Fe_2Mo の析出とする考え⁽¹⁾と Ni_3Mo の析出とする考え⁽²⁾があつて、未だに確かなものはない。またCoは著しく時効硬化性を助長するものとして認められているが、⁽³⁾その役割はDeckerによつて規則格子生成の可能性が推定されているにすぎない。また微量のMn, Cr, Cなどの多くの元素は18%Niマルエージレグ鋼の靱性を悪くするものとして知られており、⁽⁴⁾この鋼の硬化機構はもちろん標準組織において靱性が良好である理由にいたつては全く不明の状況である。

この章のオの目的はまず18%Niマルエージレグ鋼を中心としてこの鋼の成分元素を一つづつ取上げて、その性質および時効挙動におよぼすそれぞれの役割について分解して調べ、今後のこの種鋼の開発およびマルエージレグ硬化現象一般について調べて行く上の基礎資料を得ることである。その方法としてFe-Ni-Co-Mn合金のNi, MoおよびCo含有量と硬化挙動との関係、さらにFe-Mn合金がFe-Ni合金と同様に立方晶マルテンサイト組織をもつことから、Fe-18%Ni-5%Mo合金のNiの一部または全部をMnによつて置換したとその硬化挙動の変化を調べることにする。さらに市販18%Niマルエージレグ鋼を入浴することができるのでこれについて若干の基本的な実験を行なう。

第一章でも述べたようにマルエージレグ鋼の一つの特徴は熱処理変形の少ないことである。確かに時効硬化処理にともなう変形は表1-3にも見られるようにわずかであるが、その導入変形はかなり大きくまた一般の鋼に存在する鋼材のネ等方性の影響も少なからずものと予想される。

この章のオの目的はマルエージレグ鋼の熱処理変形がどの程度のものであるかを市販マルエージレグ鋼および著者の開発したマルエージレグ鋼について

て調べ、実用上においてこれなどの程度問題となるが、またこれの解決のため、あるいはその原因追究のためにはどのような方法をとればよいかについて考察することである。

2.2 試料および実験方法

試料は電解鉄、電解ニッケル、電解マレガレ、金屈ユバルト、金屈モリブデンを溶解原料としてタンマレ炉で350grづつ溶解し、18mmφのニエル型に鋳込み8mm角に熱間圧延した。表2-1は溶解した試料の配合値を示した。二三の試料について化学分析を行なった結果いずれも配合値にほとんど一致していた。ただしMnを含むものについてはNiおよびMnの分析を行なった。各試料の炭素含有量は0.02~0.03%である。

各試料について3.5mmφ、長さ50mmの試片を用い、ライツ自記膨張計によって変態点を測定した。硬さ試験は6×8×15mm³の試片について900°Cに1hr加熱後空冷し、液体窒素中で20minサブゼロ処理をし、さらに真空中で300~600°Cの各温度で1hr加熱空冷の階段焼入れを行ない、その硬度HRAまたはHV(荷重10kg)硬さをも測定した。なお一部の試料については比重、格子定数の変化を調べた。比重は水浸法により、格子定数は理学電気乾ガイガーワックスによりCrターゲットを用いて行なった。また市販18%Niマルエージング鋼についてはニコロ高圧硬さ計によって高圧硬さを測定した。

つぎに主として熱処理変形の試験に用いた試料は表2-2に示す組成のものである。鋼1~4までは真空溶解鋳造によって80kgを溶解したもので、これを10mmφに鍛伸して素材とした。熱処理変形にあよぼす鋼材の不等方性の影響を調べるためには鋼1は80mmφの太物、鋼5(18%Niマルエージング鋼)は40mm角の太物を用いた。これらの素材からの試験片採取方法、測長試験片、測長方法は第6章の図6-1および図6-2に示したものと同一である。

表2-1 試料鋼の配合組成、または化学組成(その1)

alloys elements	Fe-Ni-(Co)-(Mo)								Fe-Ni(Mn)-5Mo				
	N (%)	NI (N5)	MI (M5)	N2 (N6)	N3 (N7)	N4 (N8)	M3 (M7)	M4 (M8)	X1	X2	X3	X4	X5
Ni	18	15	18	18	18	18	20	23	14.4	10.8	7.2	3.6	-
Mo	-	5	3	5	7	10	5	5	5	5	5	5	5
Co	(7)	(7)	(7)	(7)	(7)	(7)	(7)	(7)	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	1.6	3.3	4.9	6.6	8.2

表2-2 試料鋼の化学組成(その2)

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Co	Al	Ti
1	0.02	0.02	4.02	6.72	3.75	1.94	3.84	—	—
2	0.09	0.12	2.20	4.12	1.13	1.36	—	0.94	—
3	0.02	0.01	4.20	11.97	0.10	—	—	—	—
4	0.01	0.01	0.21	23.67	0.03	—	—	—	—
5	0.02	—	—	18.38	—	4.83	8.86	0.05	0.50

2-3 実験結果と考察

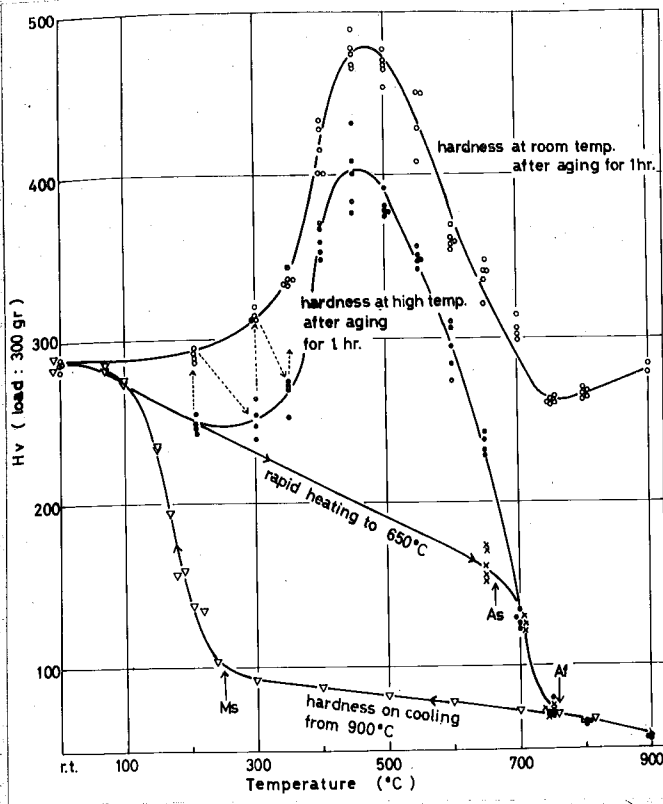
2-3-1 マルエーゼル鋼の時効硬化挙動と合金元素

標準の 18%Ni マルエーゼル鋼の時効硬化挙動および時効による物理的・機械的性質の変化についてはすでに多くの研究結果が発表されている。ここでは常温における硬さの変化とともに高温硬さ計によつて測定した高温硬さの結果を図 2-1 に示す。高温硬さ計に試料を取り付けて常温で測定したのち、 300°C に昇温し 1 分保持してその温度で硬さを測定し常温(ほぼ 20°C)まで冷却して常温硬さをも測定、またまた 350°C に昇温し 1 分保持後その温度の硬さを測定、さらに常温に冷却して常温硬さを得た。このようにして 50°C づつ温度の昇降を繰り返して、 800°C までの硬さ測定を行なった。硬さの測定に要する時間は 1 秒に約 2 min を要し、したがつて高温硬さの測定は保持時間 50 min から開始し、約 5 秒の測定を用いたのち冷却した。 800°C からの冷却過程においては温度をゆっくりと連続的に下げながら硬さの測定を行なった。

図 2-1 から硬化は $450\sim 500^{\circ}\text{C}$ で著しく、常温硬さと高温硬さとの差は約 HV80 であつて時効硬化の生ずる温度範囲ではほとんど平行である。過時効になるにつれてその差は大きく高温硬さは急激に低下し、 750°C 以上になるとその差は著しい。これはこの温度以上ではオーステナイト組織であつて冷却のときの硬さの変化にも見られるように、 250°C 付近から始まるマルテライト変態によつて硬化し、常温と高温での組織がそれぞれマルテライトとオーステナイトと異なつてゐるためである。オーステナイトを冷却したときにはゆるやかな硬さの増加があり、温度依存性を示している。Ms 点はほぼ 250°C であり、常温においては時効前の硬さに完全に戻つてゐる。常温から 650°C に急速に加熱したときの 650°C における硬さは、時効を段階的に行なはせつつ昇温したときの硬さに比較して低く、それ以上の温度では両者がよく一致している。これは急速加熱したことによつて時効硬化の過程を通さずにマルテライト変態によつてオーステナイト化するためと考えられる。したがつて As 点はほぼ 675°C であ

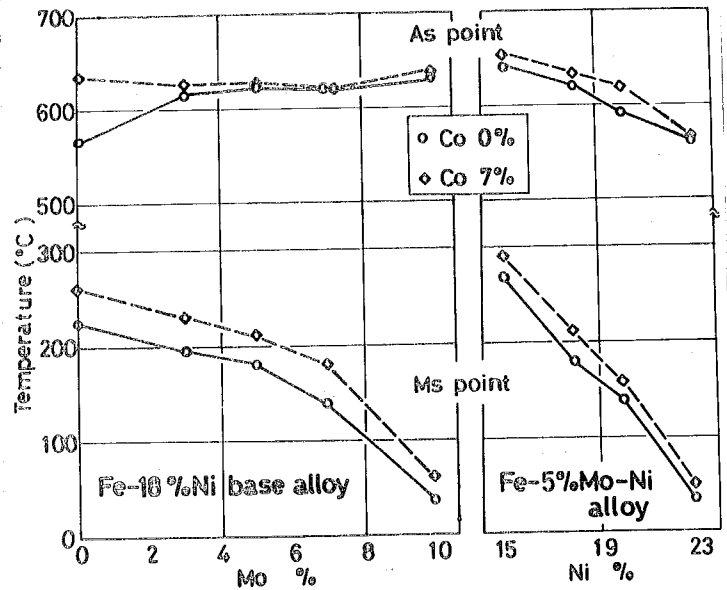
[2] 2-1

18% Ni マルエーゼス鋼の高温硬
計による硬工変化



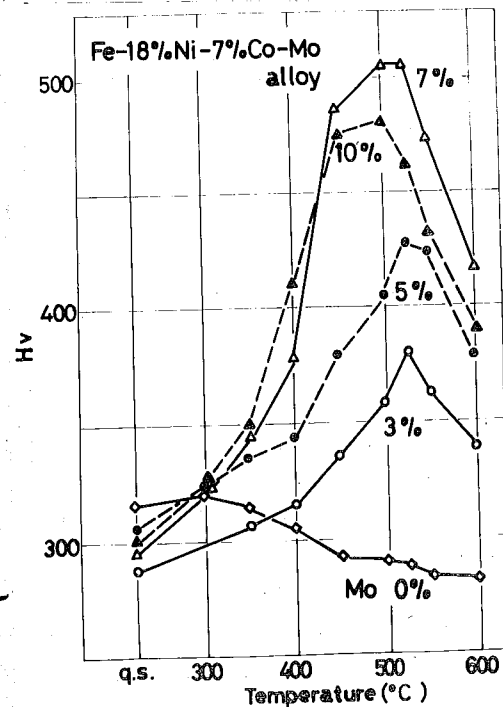
[2] 2-2

18% Ni マルエーゼス鋼の合金
元素と Ms 点の関係



[2] 2-3

等時(1hr) 階段焼効の硬工変化
の一別



る。時効前の常温硬さ、 200°C 、 1hr 保持したときの硬さ（この温度で 1hr 保持しても全く硬化しない。）、および急速加熱したときの 650°C の硬さを結びとほぐ直線となり、これは時効硬化しない場合のマルテサイトの高温硬さを示し、その傾斜はマルテサイトの硬さの温度依存性の程度を示している。一般に bcc 相の硬さの温度依存性は fcc 相のそれよりも大きいことに対応している。またその傾斜から常温と $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ の間の硬さの差は Hv80~90 であり、時効硬化した場合の高温硬さと常温硬さの差とほぼ等しいことは、時効硬化した組織状態でも硬さの温度依存性はマルテサイトのそれとほとんど同じであることを示している。

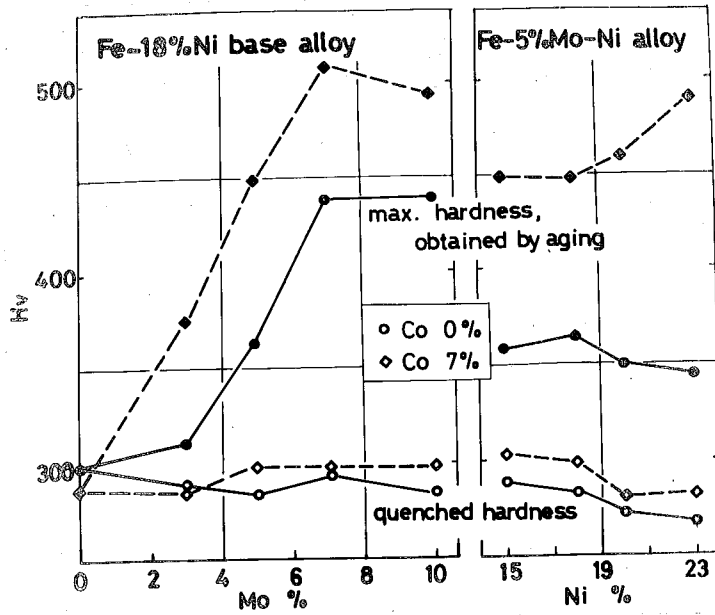
つぎに 18%Ni マルエージング鋼における合金元素 Ni, Co および Mo のこのような時効硬化におよぼす影響について調べた。まず図 2-2 に膨張計実験により得られた変態点とこれらの合金元素との関係を示す。Fe-18%Ni および Fe-18%Ni-7%Co 合金を基として Mo を添加すると、 M_s 点は低下することがわかる。 A_s 点はわずかに上昇する傾向がある。Fe-Ni-5%Mo および Fe-Ni-7%Co-5%Mo 合金の Ni 量を変化させた場合には A_s , M_s 点とも低下することが知られる。これらを通して 7%Co の添加の影響についてみれば、いずれの場合も、 A_s , M_s 点ともわずかに上昇させている。これらの現象は一般の鋼の M_s 点におよぼす合金元素の影響とほとんど同じである。

図 2-3 に等時階段時効による硬さの変化の一例として、Fe-18%Ni-7%Co-Mo 合金の Mo 量を変えた場合の結果を示す。このような時効硬化実験の結果を Mo, Co および Ni の含有量に対してまとめると図 2-4 のようになる。これによればこれらの合金元素の増減によつて時効前すなわち焼入れ・サブゼロ処理後の硬さはほとんど影響を受けないが、Ni 量が多くなると硬さは幾分低下している。とくに Ni, Mo を多く含む試料 (Fe-23%Ni-5%Mo, Fe-23%Ni-7%Co-5%Mo, Fe-18%Ni-10%Mo, Fe-18%Ni-7%Co-10%Mo) は焼入状態で軟く、サブゼロ処理によつて著しく硬化して図 2-4 に示した硬さに達するので、これらの合金のサブゼロ処理後の硬さ

が低いのはオーステナイトがあまり残留するため、図2-2に示したMs点の結果に
 対応するものと考えられる。図2-3に示したFe-18%Ni-7%Co合金と同様に
 Fe-18%Ni合金も焼戻しによつて十分に軟化し、時効硬化性は全くない。こ
 れらに3%のMoを添加することによつて硬化性が現われ、さらにMoを5~10%
 と増すと硬化性は著しくなるが、それ以上の添加に対しては一定となることが
 認められる。さらにCoを含まないものと7%のCoを含むものとも比較すると
 CoはFe-18%Ni-Mo合金の時効硬化性を著しく増し、その作用はMo量に
 ほとんど影響を及ぼさず加算的であることがわかる。一方Fe-Ni-(Co)-5%Mo合金
 のNiとCo量に対する硬化性について見れば、Coを含まないものではNi量の
 増加によつて硬化量は減少する傾向を示すのに対して、Coを7%含むものでは
 Niの増加によつて硬化量は増加している。この場合のCoの硬化性におよぼす影
 響はむしろ相乗的である。これはこの鋼におけるCoの役割を推定する上につ
 の重要な資料を提供するものである。すなわちマルエージング硬化においてCo
 はMoとの関係において作用するものではなく、Niとの関係において硬化性を助
 長するものであることを示すものと考えられる。したがつてFe-Ni-Co三元合
 金の時効硬化性を追求することは大なる意味をもつものである。またFe-Mo
 二元合金の時効硬化は⁽⁵⁾⁽⁶⁾Mo 8~10%以上で見出されるが、Niを含むマルテンサイ
 ト組織合金では3%のMoですでに硬化性を有することは興味あることである。

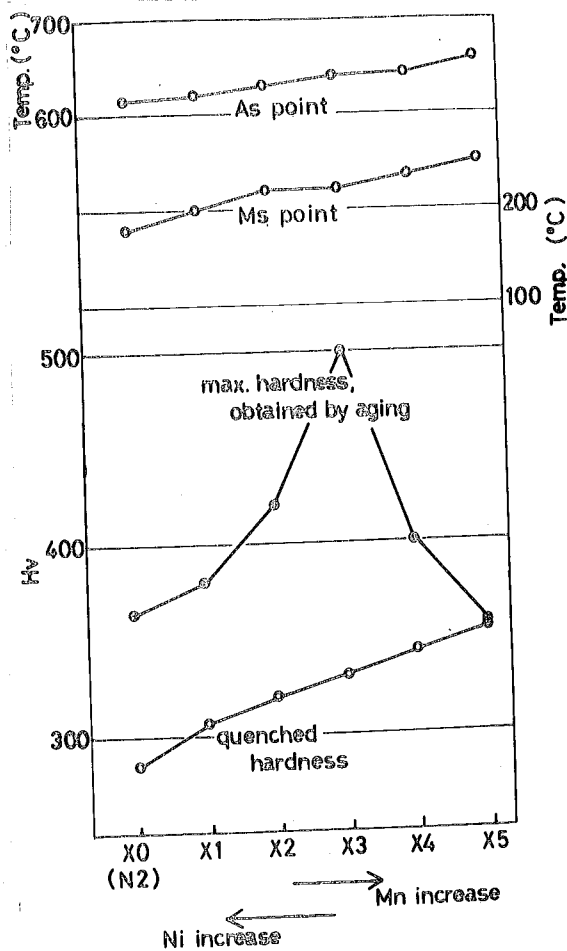
Fe-18%-5Mo合金においてNiをMnによつて置換した場合の時効硬化性につ
 いての結果を図2-5に示す。NiをMnに置換するにあつてはFe-NiとFe-Mn
 の二元状態図を参考にして同一Ms点をもつように配合したが、図2-5によれ
 ばこれら溶鉄鋼のMs点は180~250°Cであつてほぼ目的を達しているものと
 思われる。NiをMnに置換するにつれて時効硬化量は増加し、Fe-2.7%Ni-
 4.9%Mn-5%Mo合金で最も大きな硬化を示す。さらにMn量を増すと硬化量
 は減り、完全にMnに置き換えたFe-8.2%Mn-5%Mo合金は全く硬化しない
 ことが知られる。この結果からつぎの二つの事実が明らかになる。その一つと

図2-4



合金元素量と焼入サツセロ処理後の硬さおよび最高時効硬さとの関係

図2-5



Fe-18%Ni-5%Mn合金のNiをMnで置換した場合の変態点および時効硬化性

して Mn に完全に置換した場合でも基本はマルテンサイト組織であるが、硬化性が全くないことは、Fe-Ni-Mo 合金の時効硬化にとって Ni の存在は必要条件であつて、Mo と Ni の相互作用によつて硬化することを示している。その二として適当量の Mn の存在によつて硬化が著しくなることは、Ni と Mn が共存することによつて Mo 以外の別の硬化原因が追加されていることを示しており、Mo が存在しなくても時効硬化が生ずるものである。これにおいてマルエージング硬化を理解するためには、基本的な Fe-Ni-Mn 3 元合金の時効挙動も追求する必要があるものと考えられる。

2.3.2 マルエージング鋼の熱処理変形

図2-6に表2-2に示した鋼種の時効硬化曲線を示す。合金4はFe-Ni 2元マルテンサイト合金であり、時効硬化性はない。600°C附近のわずかな硬化はマルテンサイト逆変態点(A_s と A_f)の上に加熱されたために、オーステナイト化し冷却によってふたたびマルテンサイト化したための硬化である。合金3のFe-Ni-Mn 3元マルテンサイト合金は顕著な時効硬化性を有し、前節で述べたように5% Moの存在がなくても硬化することを示している。合金1はFe-Ni-Mn合金にCr, Moなども添加して靱性の改善をはかつたもので、その時効硬化量はNiとMnの含有量が少ないので合金3に比較して小さい。合金2は約0.1%のCを含むものでこのため焼入れ硬さも他の合金に比較して高くなっている。硬化温度も550°Cと合金1および3に比べてやや高く、硬化量も小さく特殊鋼の焼戻し低抗性も示す焼戻し硬さ曲線と類似している。合金5の市販18% Niマルエージング鋼の硬化挙動はすでに図2-1に示した。

これらの各合金について、鍛造・焼鈍後の長さを基準として焼入れによる寸法変化を示したのが図2-7である。合金1, 3, 4は焼鈍状態ですでに立方晶マルテンサイトであり、これらを焼入れしてもふたたびマルテンサイトになるので体積変化は伴わない。事実焼入れを繰り返しても比重の変化を見出すことはない。しかしながら図2-7に見られるように長さの変化においては焼入れによって一般に収縮する傾向が強く、とくに合金5は著しい。これは焼入れによって試片の各方向に一様に膨張せず、試片の長さ方向と直径方向では膨張の割合が異なるためと考えられる。Ameen⁽⁷⁾によればこのような現象は試験片の形状にもとづくものと考えられており、変態を伴わない熱収縮の場合にも、あるいは変態にもとづく膨張の場合にも存在するものである。したがって長さ方向に収縮がある場合にはそれに見合った量の膨張が直径方向になければならない。合金2は炭素を約0.1%含むので焼入れによって正立方晶マルテンサイトになる。このためいずれの焼入れ温度によっても0.05~0.08%の膨張を示し、これは

0.1%の炭素鋼の焼入変形とほぼ同等である。焼入れによる比重の変化は0.1%程度で、これを長さの変化に換算した値は長さの変化の測定値より小さいである。

したがってこの場合も方向による変形の不均一があつて、通径方向にわずかに収縮が生じている可能性がある。

炭素0.1~0.2%を含む鋼の熱処理変形について、横山・松倉⁽⁸⁾は鍛伸方向に平行に切り出した試験片とこれと直角方向から切り出した試験片では焼入変形が相違すると報告している。これによれば縦試験片(鍛伸方向に平行方向)では長さ方向に膨張があるが、横試験片(直角方向)の長さの変化はかえって収縮することが多い。これは焼入変形が試験片の各方向にたいして不均等になる原因として、前述の形状効果だけでなく鋼材方向性による不等方的変形があることになる。

合金1, 3, 4および5に見られた焼入れによる大きな収縮の原因を調べるために、合金1および5の太物の鋼材からの縦・横試験片について、焼入れによる長さの変化を試験した。図2-8に合金5の結果を示す。なお合金1は縦・横試験片の長さの変化に有意差はなく、方向による不等方性はほとんどないものと思われる。合金5では縦試験片は大きな収縮を示し、横試験片では逆に膨張している。焼入温度を高くすると両試験片の差は小さくなる傾向が見られる。同一温度で焼入れを繰り返すとせば、縦・横試験片についてそれぞれ小たたび先の焼入れの際に生じた変形と同量の変形が導入され、両試験片間の寸法の差はますます大となること知られる。以上のことからこのような鋼材方向性による変形の不等方性は体積変化を伴う過程、すなわち横山・松倉⁽⁸⁾低炭素鋼について述べているような加熱変態時に生ずるが、あるいは冷却中のマルテンサイト変態の際に生ずるものと考えられる。

合金5, 18%Niマルエージング鋼の焼入硬化の際の変形について、900°C焼入れを行った場合を図2-9に示す。この場合には縦・横試験片間には差は全くなく、比重の変化とよく符合している。800°Cに加熱した場合には縦試験片において

比値と殆どしなくなっているのは、 A_1 点を越えてオーステナイトになり、冷却によつてマルテンサイト化し、通常の焼入れと同じ結果となったためであり、ここでも鋼材の方向性の影響が働いていることが明瞭に認められる。この結果から鋼材の方向による焼入変形の不等方性は、加熱の際に生ずるよりもむしろマルテンサイト生成の冷却過程において生ずるものと考えられる。

実用的な面から見れば時効硬化の際に生ずる変形は非常に小さく、18%Niマルエージング鋼において表1-3に示した通り、わずかな収縮を示し最高硬度に達する 500°C 、1hr 時効処理において $-0.02\sim-0.04\%$ である。

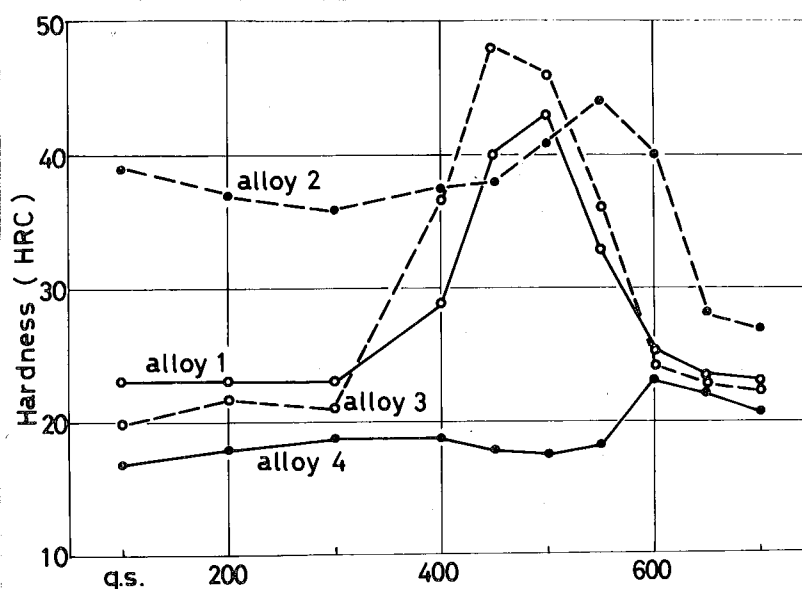


図2-6 試料鋼の時効硬化曲線

図 2-7 試料鋼の焼入変形

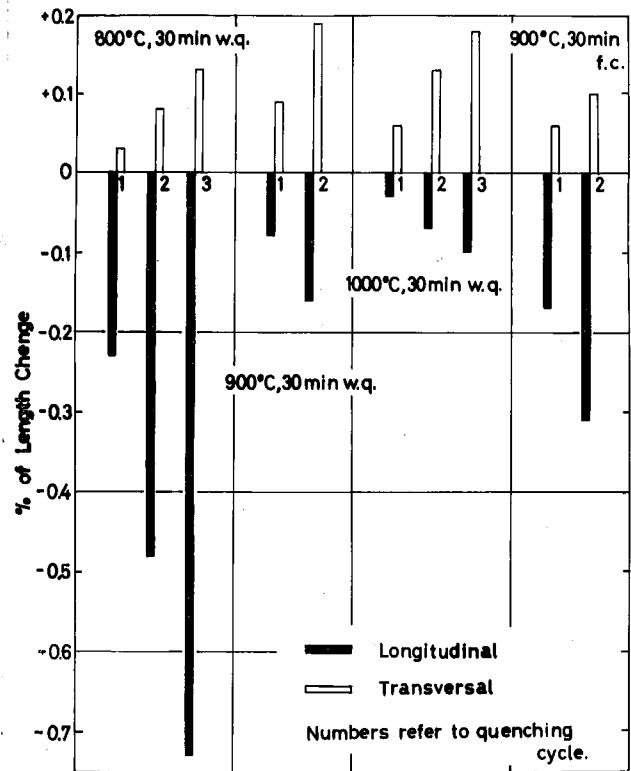
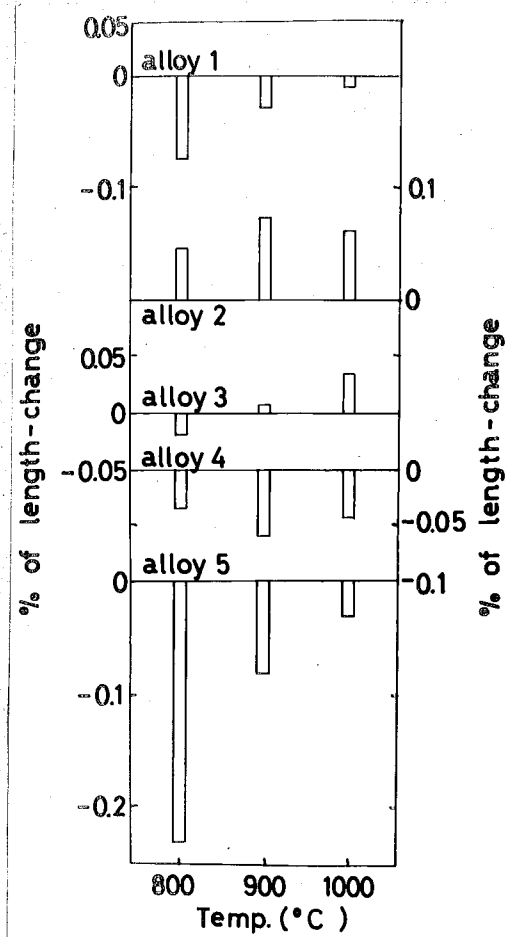


図 2-8

18%Niマルエージング鋼の繰り返し
し焼入れの際の変形

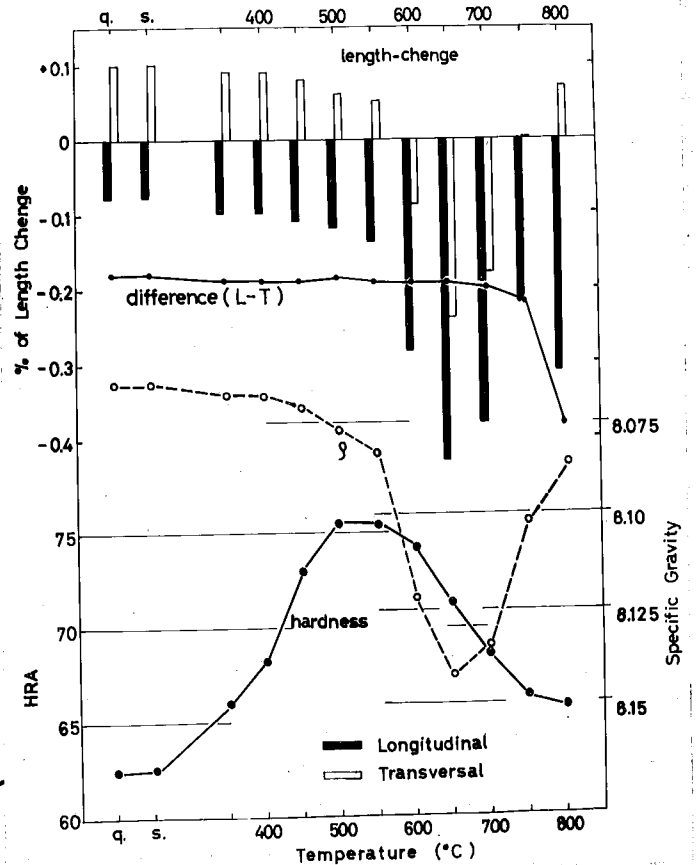


図 2-9

18%Niマルエージング鋼の時効処
理による長さと比重の変化

2.4 結果

種々のマルエージレグ鋼について、その時効硬化性および熱処理変形について実験した。得られた結果を要約するとつぎのようである。

(1) 18% Ni マルエージレグ鋼の硬化性におよぼす合金元素の影響として、5~10%のMo添加は硬化性を著しくするが、それ以上では変化しない。1% Coの添加は硬化性を著しく助長する。1% Coを含む場合にはNi量の増加によつて硬化性は大きくなる。

(2) (1)の結果から18% Ni マルエージレグ鋼にCoの役割はNiとの関係において硬化を助長するものと推定される。

(3) 18% Ni マルエージレグ鋼のNiをMnによつて置換していくと、およそNiとMnの比をもつ組成で時効硬化性が最大となる。これはFe-Ni-Mn三元合金に於ける時効硬化原因があることを示すものである。また完全にMnに置換した場合には硬化性が消失することからFe-18% Ni-Mo合金の時効硬化によつてNiの存在は不可欠のものであることを示している。

(4) マルエージレグ鋼の時効による寸法変化は小さく、0.04%程度の収縮である。しかし焼入れのときの変形は大きく、試験片の形状にもとづく不均等な変形、および鋼材の方向性による不均衡変形が支配していることを示した。

参考文献

- (1) G. P. Miller and W. I. Mitchel : J. Iron Steel Inst., 203(1965)899
- (2) B. G. Reisdorf : Trans ASM 56(1963) 183
- (3) R. F. Decker, J. T. Eash and A. J. Goldman : Trans ASM 55(1962)58
- (4) R. F. Decker : proc. of the Conf. on the Relation between Structure and Strength in Metals and alloys (Her Majesty's Office 1963)
- (5) E. P. Chantkoff and W. P. Sykes : Trans AIMME 30(1930) 566
- (6) W. Kösten : Arch. Eisenhüttenw. 6(1932) 17
- (7) E. Amoon : Trans ASM, 28(1940) 472
- (8) 横山・松倉 : 日本冶金学会誌 14-B (1950) 1

第 3 章

3 元組成立方晶マルテンサイト合金の時効硬化性

3.1 緒言

第1章において述べたようにマルエージング鋼はTi, AlあるいはCo, Mo, Tiを含む18~25% Ni低炭素マルテンサイトを時効硬化させるもので、主としてMoあるいはTiなどの金属間化合物の析出による硬化であることが認められている^{(1)~(3)}。さらに最近Fe-Niマルテンサイト系にBe, Nb, Ta, Wなどの中3元素を添加した場合の時効挙動に関する研究も行われているが、この場合もこれらの元素とFeまたはNiとの2元素系に金属間化合物が存在することから、これらの元素を過飽和に固溶したFe-Niマルテンサイト相から、金属間化合物が析出する過程において硬化すると考えることは妥当であろう。しかしFeおよびNiとの2元素系に金属間化合物が存在しないCo, またはMnを添加したFe-Ni-Co^(5X6), Fe-Ni-Mn⁽⁷⁾, Fe-Mn-Co⁽⁸⁾ 3元合金においても硬化を示すことが報告されており、これらのマルテンサイト相の時効硬化を同じように考えることは難しい。マルエージング硬化現象を追求するためには、このような単純な3元素合金の挙動についてまず研究を行なうことが基礎となるであろう。

Fe-18Ni-7Co-5Moマルエージング鋼のCoは、時効硬化に著しい影響を与える⁽⁹⁾ことは第2章にも示したとおりである。しかしCoの役割については、Decker⁽¹⁰⁾によって規則格子の生成が硬化を助長するのではないかという推定がなされているにすぎない。Fe-Ni-Co合金の時効硬化性を追求することは、この鋼のCoの役割を知る上に重要である。

Fe-Ni-Co 3元合金の研究は加瀬⁽¹¹⁾により3元状態図が発表されており、また従来アンバー系合金として多くの研究があるが、これらは主としてオーステナイト領域について行われたものが大部分であり、マルテンサイト領域での機械的性質に関する研究は少なく、わずかにDecker⁽⁵⁾の報告があるのみである。最近になって、Mihalisin⁽⁶⁾はFe-Ni-Co合金の480°C時効において19~28% Ni, 18~32% Coを含む組成のものが著しい硬化性があることを認め、この硬化は微細なオーステナイトの析出と基質内における規則化に起因すると報告している。

著者はすでに数年前より Fe-Ni-Co 合金がマルエージング的硬化的挙動を示すものと推定して実験を続けていたが、たまたまこの Fe-Ni-Co 系合金においては、その合金成分によって規則化に起因する硬化領域と、オーステナイトの析出による格子歪に起因する硬化領域とを比較的明瞭に区別し得ることが認められた。

Fe-Ni-Mn 3 元合金は部分的に従来主として Ni_3Fe と Ni_3Mn の規則格子に、あるいは恒温マルテンサイト変態に関連した研究⁽¹²⁾⁽¹³⁾が行われていたが完全な系状態図あるいは組織図は作られていない。またマルテンサイト相の時効挙動に関しては最近マルエージング鋼の研究が盛んになるまでは、ほとんど注目されなかった。Decker⁽⁵⁾ は Fe-18%Ni マルエージング鋼におよぼす種々の元素の影響を調べ、Mn は靱性を劣化させる元素として報告している。また最近 Fe-Ni-Mn マルエージング鋼の Ni を Mn に置換した場合の時効硬化性について詳細な研究⁽¹⁴⁾および Fe-Ni-Mn 3 元合金の時効硬化性について研究⁽¹⁵⁾が発表された。

著者も才2章に示しのように 18% マルエージング鋼の Ni を Mn で置換した場合、Fe-Ni-Mn 合金およびこれに他の元素を添加した場合⁽¹⁶⁾の時効硬化性について調べてきた。その結果 Fe-Ni-Mn 合金と Fe-Ni-Co 合金とは、まわめて類似しているものと想像され、これらの両者を比較検討することはマルエージング硬化現象追求の一つの有力な手段と考えた。

前述のように Fe-Ni-Mn, Fe-Ni-Co 3 元合金のマルテンサイト組織は時効硬化挙動を示し、マルエージング鋼の硬化機構の解明に一つの手掛かりを与えるものと思われるが、Fe-Co, Fe-Mn の 2 元系状態図から考えて Fe-Co-Mn 3 元合金についての時効硬化性を上記の 2 つの 3 元合金と比較対照して研究することは、興味深いことと考えられる。Fe-Co-Mn 3 元平衡状態図は Köster⁽¹⁷⁾によって詳細に研究されており、これによれば全系にわたって中間相は存在せず単相マルテンサイトは長時間の保持によって α 相と δ 相に分解することが知られている。また Fe-Mn-Co 合金の時効硬化については同じく Köster⁽¹⁸⁾の報

告のあり、その結果を検討すると、その硬化挙動は時効温度域はもろろん、その他の物理的性質の变化も Fe-Ni-Mn, Fe-Ni-Co 3 元合金マルテンサイトの時効挙動と非常によく似ていることが判った。したがって Fe-Mn-Co 合金の時効硬化現象は Küster の結論、すなわち Fe-Co 規則格子の生成による硬化だけとは考えられず、Fe-Ni-Co の合金の場合と同様にほかの硬化要因が作用しているものと考えられる。

3.3 節は Fe-Ni-Co 3 元合金のマルテンサイト相内における時効硬化性について硬化領域を決定し、その硬化機構を推定するにいたった実験経過の報告である。

3.4 節では Fe-Ni-Co 合金についての結果と対比させながら、主として Fe-Ni-Mn 3 元合金のマルテンサイト相について広範囲にその成分量による時効硬化性の变化を調べて、その硬化の生ずる領域を確定し、膨張計、X線試験および顕微鏡組織試験によって得られた相の諸性質と関連させて硬化原因追求の基礎的データを得ようとしたものである。

3.5 節では前記二つの 3 元合金系と同様の方法により主として Fe-Co-Mn 3 元合金のマルテンサイト相について、広範囲にその組成による硬化性の变化を調べ、その硬化の起る領域を確定し、膨張計、X線試験および顕微鏡組織試験によって得られた相の諸性質と関連させ、また前記 Fe-Ni-Mn, Fe-Ni-Co 合金の結果と対比させて硬化原因を追求するものである。

さらに本章では、これらの共通の要素をもつ三つの鉄 3 元マルテンサイトの時効硬化性について鉄 2 元マルテンサイトと比較しつつ、それらの確定した硬化領域から硬化の生ずる条件を統一的に見出そうとしたものである。

この実験の過程において Fe-50%Co-Mn 合金に特有な、恒温からの変態が存在することを見出し、これについて恒温保持中の長さの变化からこの変態の温度と時間との関係を調べ、また X線、組織試験等によって生成相の性質を調べて、この変態の本質について考察を加えた。

3.2 試料ならびに実験方法

3.3 節に用いた Fe-Ni-Co 合金試料は電解鉄、電解ニッケル、金属コバルトを溶解原料としてタンマン炉によって 350g を溶製した。溶解に要した時間は 15~20 min であり、溶け落ちた後、石炭棒で攪拌し溶け残りがないことを確かめた後 0.1% のアルミニウムを脱酸剤として添加し 20mm ϕ の金型に鑄造した。数種を溶製した試料について化学分析を行なった結果 Ni および Co の配合値と分析値に大きな差はなかったため、すべて配合値によった。不純物の分析結果は 0.02% C, 0.02% Si, 0.007% P, 0.006% S, 0.003% N 以下であった。

20mm ϕ の鑄塊試料は焼鈍後、1250 $^{\circ}$ C ~ 1000 $^{\circ}$ C で熱間圧延し 10mm 角にした。鍛造性はかなり悪く、この間 4~5 回の加熱を必要とした。これから 7 $\times$ 10 $\times$ 15mm の硬さならびに X 線用試験片、3.5mm ϕ $\times$ 50mm の膨張計用試験片を製作した。これらの試験片は真空中で 1000 $^{\circ}$ C ~ 900 $^{\circ}$ C、1hr の加熱を行なった後、水冷し、たゞちに夾持装置中に 30min 浸してそれを小く試験に供した。時効処理は真空中で 300 $^{\circ}$ C ~ 900 $^{\circ}$ C 間 50 $^{\circ}$ C 間隔で順次 1hr 保持して水冷後、ロッドセル A 硬さを測定した。

X 線回折は理学電機製のガイガーフレックスによって行なった。対陰極は Cr でフィルターを用いず K_{α} , K_{β} 線を使用し、電圧、電流はそれぞれ 35 kV, 7mA である。スリット系は第一スリット開口角 1 $^{\circ}$, 第二スリット開口角 1 $^{\circ}$, 第四スリット幅 0.3mm である。 α 相については $(110)_{\alpha}$, $(200)_{\alpha}$, $(211)_{\beta}$, $(211)_{\alpha}$ の回折線から格子定数求めた。この試験には硬さ測定用試験片を酸洗いして用いた。

膨張計試験はライフ社製自記膨張計によって行なった。あらかじめ 900 $^{\circ}$ C ~ 1000 $^{\circ}$ C に加熱した炉に真空中に保った試験片を急に挿入して加熱した。このときの室温から 600 $^{\circ}$ C までの平均加熱速度は 80 $^{\circ}$ C ~ 120 $^{\circ}$ C/min である。またこれより低い加熱は自動温度調節計によって制御した。冷却は炉をぬきとって、内部を真空に保った保護管の中へ空冷した。また室温以下の冷却には保護管に夾持装置をのけて冷却した。

3.4節のFe-Ni-Mn合金試料は電解鉄、電解ニッケル、電解マンガン为原料としてタンマン炉で350g溶解し、0.1%のアルミニウムを脱酸剤として添加したのを、20mmφの金型に鑄造した。試料はFe-Ni系9種、Fe-Mn系9種、Fe-Ni-Mn系30種、計48種である。またとくに8.7%Ni、4.0%Mn合金についてはアルミニウム脱酸をせぬものも溶製した。各試料についてはNiおよびMnの化学分析を行ない、実験結果はすべてこの分析値によって整理、検討した。他の不純物元素は0.02% C, 0.02% Si, 0.007% P, 0.006% S, 0.003% N以下であった。20mmφの鋳塊試料は焼鈍後、1250°~1000°Cで熱間圧延により10mm角にしたが、いずれも熱間加工性は良好で2回程度の中間加熱を施すのみで圧延することができた。

これらの圧延試料から硬さほらびにX線用の試験片および膨張計用試験片を作製し、それぞれ試験に供した。各試験はすべて3.3節と同様の方法で行った。

3.5節のFe-Mn-Co合金試料は電解鉄、電解マンガン、金属コバルトを溶解原料としてタンマン炉によって350g溶製した。溶解・鑄造の方法は3.3節と全く同様である。Mnの歩留りが悪いのでCo, Mnについて化学分析を行なった。不純物の分析結果は0.02% C, 0.02% Si, 0.007% P, 0.006% S, 0.003% N以下であった。20mmφのインゴットは焼鈍後1250°~1000°Cで熱間圧延し10mm角にした。この合金の熱間鍛造性は良好であった。

これから硬さほらびにX線用試験片、膨張計用試験片を作製し、それぞれ試験に供した。硬さ測定、X線、膨張計試験はすべて3.3および3.4節と同様の方法で行ったものである。

また別に恒温保持中の長さの変化測定では1/1000mm精度のダイヤルゲージを利用した膨張計を自作し、3.5mmφ×55mm長さの試験片について行なった。試験片取付部を900°C×1hrアルゴン気流中で加熱したのを、所定の温度に保った炉に急にうつしかえて恒温処理を行ない、そのときの長さの変化

3.3 Fe-Ni-Co マルテンサイト合金に関する結果^{*1}について考察

3.3.1 時効硬化性

図3-1にNi, Co量にたいするサブゼロ処理後の焼入れ硬さ、すなわち時効処理前の硬さの分布を示す。図中4点はその小を小溶製した組成点であり、硬さはHRAで示した。これによると純鉄にNiおよびCoを添加するとともに硬さが増し、ほぼHRA 60~65に達する。さらに合金元素量が増すと、急に軟化する一線があって、これは α/δ の相境界に対応するものと考えられる。図3-2および3-3はNi量を10, 15, 20%と一定にして、Co量を変えた試料の等時階段焼もどし（保持時間1分）の際の硬さの変化を示したものである。Ni 10%の場合、Co 25%以上で450°C付近に硬化が認められるが、硬化量はHRA 2~5程度であり大きくない。またNi 15% Co 20%およびNi 15% Co 25%の試料にも同程度の硬化が認められる。しかしNi 15% Co 35%の試料に付ると、この450°Cの硬化のほかに550°C付近にも硬化が生じ、さらにCoが増すと、この高温側の硬化は1度いに顕著に付っている。同様の傾向はNi 20%のものについてまとめに図3-3においても認められ、Ni 20% Co 30%およびNi 20% Co 35%試料では低温側の硬化は高温側の著しい硬化にのみよって、一つの山のように見えている。このNi 20% Co 35%試料は最も硬化の著しいもので、HRA 14.5の硬さの上昇を示している。等時焼もどしの時間を2 minとして鉛浴中で加熱した場合に於ては、低温側の硬化量は1分保持した場合とほとんど変わらないが、高温側の硬化はより高温度に移動し硬化量も少なくなる。これは低温側の硬化が主として温度に依存して起り、高温側硬化には時間の必要であることを示すものと思われる。以上の結果からFe-Ni-Co 3元合金には低温側の短時間の加熱でも生ずる小さい硬化と、高温側の等温的に生起する著しい硬化の二つの硬化現象が存在することが明らかとなった。

また図3-3に示したNi 20% Co 40%試料はサブゼロ処理によってマルテンサイト化が進行したため硬さの上昇が見られ、その後の時効処理で硬化するが、

* 田中・鈴木・小村：日本金属学会誌 31 (1967) 1016, Bull. T.I.T. No. 22 (1967). 65

なお残留オーステナイトを含むため、 $Ni 20\% Co 35\%$ 試料より硬化量は少ない。しかしこの試料は焼入れ後常温に数日間放置するとオーステナイトの安定化が起り、その後サフゼロ処理を行ってもマルテンサイトにはならず、時効処理によっても十分な硬化を示さない。さらに Co が多い $Ni 20\% Co 45\%$ 試料ではサフゼロ処理を行ってもオーステナイト一相であって、その硬さも低く、時効硬化性はない。このようなことは、この種の合金の時効硬化には時効前の基質のマルテンサイト (bcc) であることが必要であることを示すものである。

以上の結果を時効硬化量として合金組成にたいしてまとめたのが図3-4である。この場合の時効硬化量とは時効によって得られた最高硬さとサフゼロ処理後の焼入れ硬さとの差である。これによると時効硬化が最も著しい組成範囲は、 $Ni 20\% Co 35\%$ と $Ni 30\% Co 10\%$ を結ぶ直線を含むその付近の領域であって、もっぱら高温側の硬化によるものである。この領域は Ni, Co が少しでも増すと、オーステナイト相に移行する α と β の相境界に接したマルテンサイト領域である。また低温側の硬化が認められる組成範囲は α 相内の広い領域にわたっており、 $Co 20 \sim 60\%$ の $Fe-Co$ 2元合金にもこれと同様の硬化が認められる。図3-5はこれらの低温側硬化および高温側硬化の生ずる組成範囲を硬化温度とともに示したものである。

図 3-1

Fe-Ni-Co 合金の焼入れ・サブゼロ処理
後の硬さ分布 (HRA)

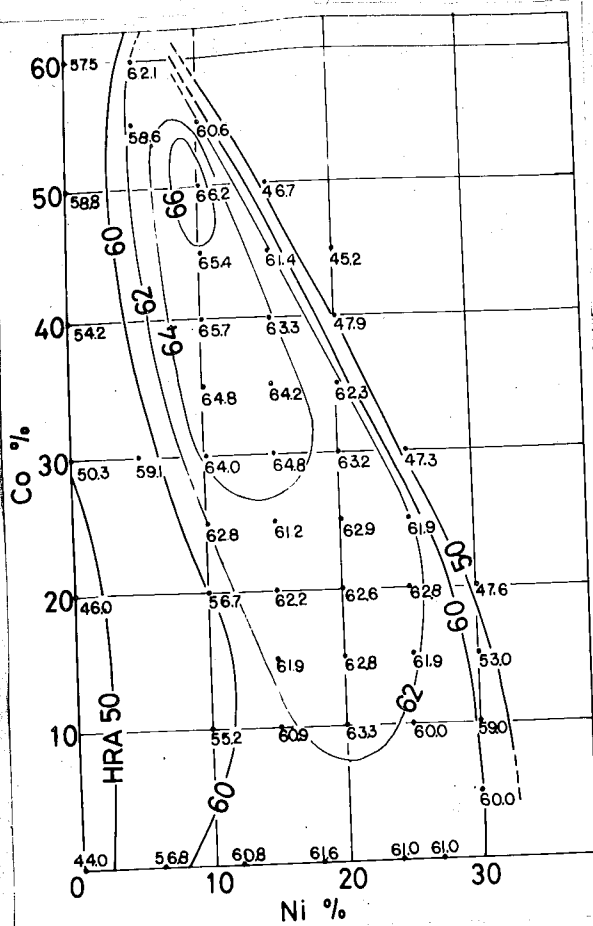


図 3-2

Fe-10%Ni-Co と Fe-15%Ni-Co 合金の等
時階段時効硬さ曲線 (時効時間: 1 hr)

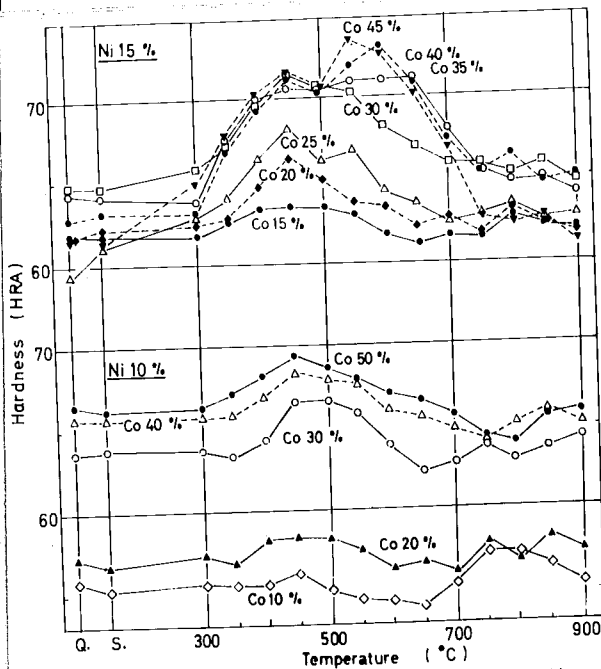
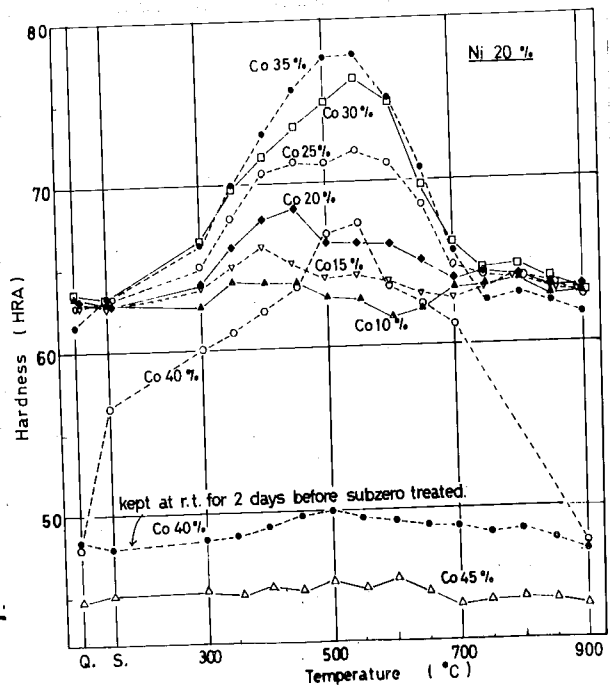


図 3-3

Fe-20%Ni-Co 合金の等時階段時効硬
さ曲線 (時効時間: 1 hr)



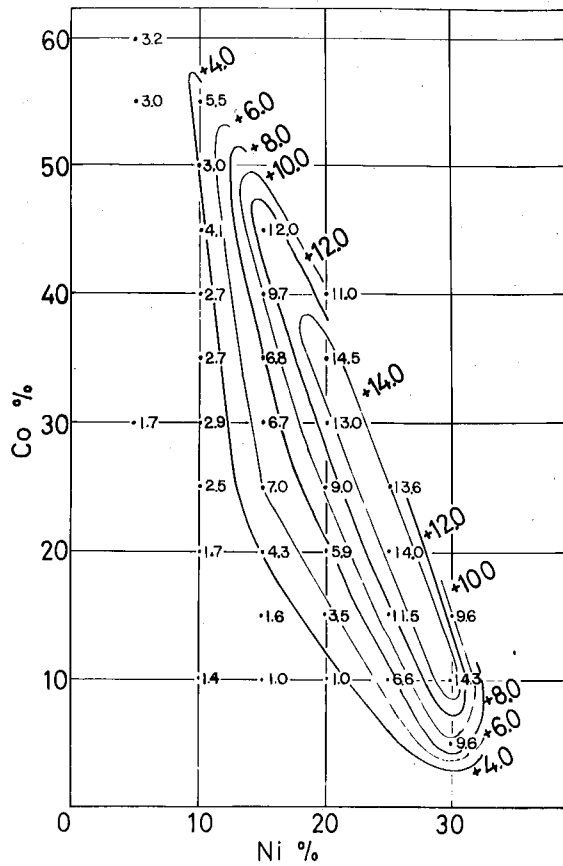


図 3-4

Fe-Ni-Co 合金の時刻硬化量, ΔH

[$\Delta H = (\text{最高時刻硬}) - (\text{焼入硬})$]

硬は HRA による.]

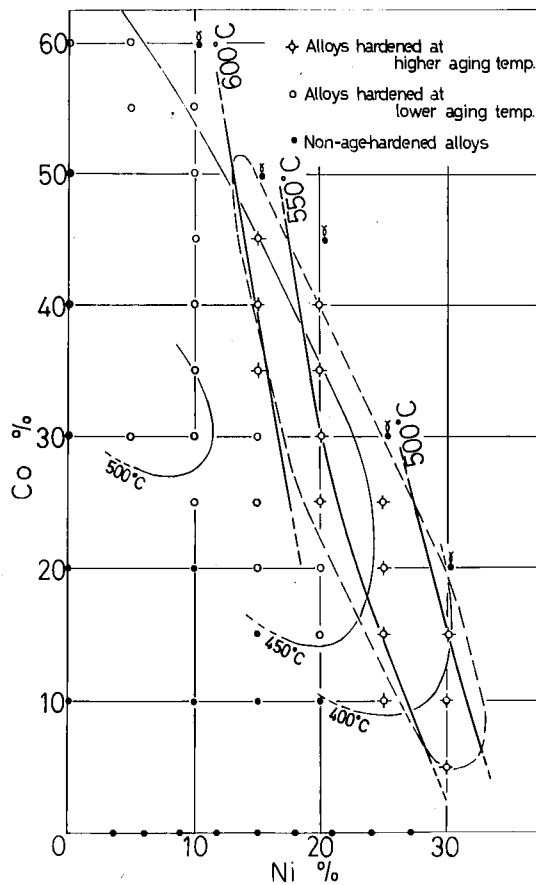


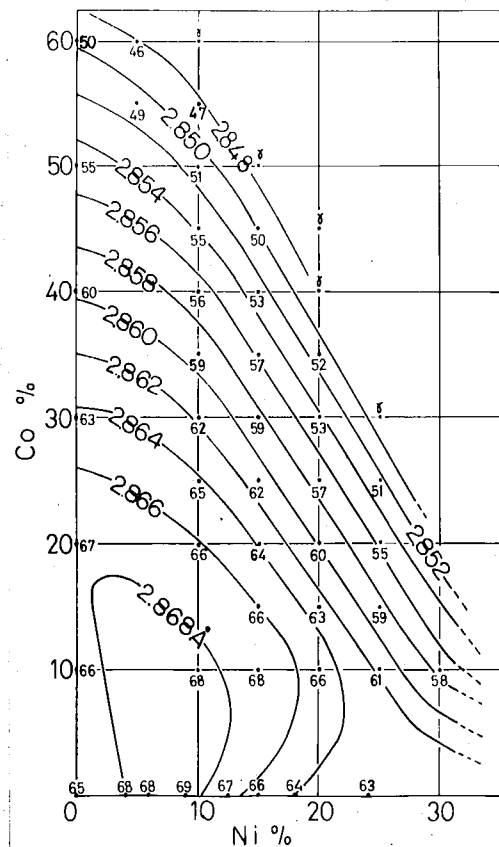
図 3-5

Fe-Ni-Co 合金の時刻硬化の分類と最高硬

さの得る時刻温度

図 3-6

Fe-Ni-Co 合金の bcc 固溶体の格子常数値の分布 (単位: Å)



3.3.2 α/δ 相境界と α 相の格子定数

前述のように時効硬化性は α 相にあって、 δ 相には全く認められない。したがって α/δ 相境界をより確定にし、また時効硬化現象を追求するための基礎資料とする α 相の格子定数を求めるためにX線実験を行なった。その結果を図3-6に示す。これによれば α 相領域は図3-1の硬さの変化から推定した結果とよく一致していることが認められる。また α 相の格子定数はFe-Co合金ではCo 15%までは増加し、それ以上のCo量になると急に減少を示すようになる。またFe-Ni合金ではNi 8%までは格子定数は増加するが、それ以上のNi量になるとわずかに減少する傾向が見られる。これらの傾向および値は従来の結果とよく一致している。Fe-Ni-Co三元系においては、二元系の関係を合成したような変化を示し、一般にNi量を一定にしてCoを増しても、またCo量を一定にしてNiを増しても格子定数は減少し、その減少率およびCoおよびNiが多くなるほど大となること、すなわち等格子定数線が存在していることが認められる。

3.3.3 膨張計曲線

全試料についてマルテンサイト変態および、その逆変態の挙動についてその変化の有無を膨張計によって調べた。図3-7はNiを15%に一定してCo量を変えた試料の膨張計曲線である。これによればCo 0%のFe-Ni合金では冷却曲線上にマルテンサイト変態開始を示す膨張(Ms点)、終りによる収縮(Mf点)が、また加熱曲線上にはマルテンサイト逆変態開始を示す収縮(As点)、終りによる膨張(Af点)が見られる。これに対してFe-Ni-Co合金ではFe-Ni合金に対するこれらの各点のほかに、Coが増加するにつれて曲線上に特異な点が数ヶ所に認められるようになる。たとえば図3-7におけるCoが20%以上の試料では、加熱曲線上450~500°Cの温度でわずかな膨張が認められるようになる。いまこの膨張が始まる温度をO点と名づけた。またNi 15% Co 20%の試料には、700~800°Cでオーステナイト生成によると思われる収縮が二段に生じているのが認められ、さらにCoが増加したNi 15% Co 25%、Ni 15% Co 30%などの試料では一層顕著になっている。こゝでは最初に収縮が始まる温度をAs1点と名づけ、第二段の収縮が始まる温度および終る温度をそれぞれFe-Ni合金のマルテンサイト逆変態に対応するものとしてAs、Af点とした。これらの理由については後述する。

またNi 15% Co 40%の試料には冷却曲線上に折点が見られ、これはNi 15% Co 50%の試料に見られる折点に対応するものである。この組成のものはオーステナイト相であって常温で強磁性を示し、キュリー点で熱膨張係数が急に変化するため膨張曲線上に折点として現われる。したがってNi 15% Co 40%試料に現われる折点も冷却中のオーステナイトの磁気変態点を示すもので、この温度をO点とした。以下順次組成にたいするこれらの各変態点の変化を説明する。

Ms点[†]およびO点の変化をNi, Coにたいしてまとめたものが図3-8であり、加熱^(1/)の結果とよく一致している。これによらずとNi量を一定にしてCoを添加すると

10°~13°C/wt % の割合で Ms 点は上昇するが, Co が 15% 以上ではそれ以上の上昇は全く一定にあり, さらに Co が増加すると急激に常温以下に低下し, オーステナイトの安定な領域に入る。白点は前述したように冷却中のオーステナイトに関するもので Ms 点の白点より低い合金組成のものに見出される。-196°C の Ms 点を示す線より右側はオーステナイト相であって, その白点のみが示されている。図 3-4, と図 3-8 を対比させると著しい硬化を示す領域は, Ms 点の約 400°C 以下であって組織的にはマルテンサイト範囲内に存在し, この遅効硬化現象はその名のとおりマルエージングであることがわかる。

図 3-9 は Ni, Co 量にたいする加熱変態点 (Asi, As および Af 点) の関係を示したものである。加熱変態点は Ms 点の変化と同様に Co 添加によって上昇しほゞ一定と化したのち低下する傾向を持っているが, Ms 点に比較してその変化は小さい。また Co が 15% 以上に達すると Asi 点と名づけられた収縮が見られ, Co 量が多くなるにしたがって As 点との温度差が大きくなっていく。

つぎに Ni 20% Co 30% 試料について膨張計曲線の形状におよぼす加熱速度の影響から, Asi 点および Or 点の挙動を追求した。その結果を示した図 3-10 によれば, As, Af および Or 点は加熱速度によって大きな変化を示さないが, Asi 点は加熱速度が遅くなるほど低温から始まっている。また加熱速度が非常に早くすると Asi 点は上昇して As 点に接近し, 両者を区別できなくなっている。これは, この現象が加熱時間に依存することを示すもので, Fe-Ni 合金のマルテンサイト変態のような athermal な変態ではなく, おそらく拡散をともなう isothermal なオーステナイトへの変態であると考えられる。したがって Asi 点の明確に現われないような Fe-Ni-Co 合金でも, 加熱速度を非常におそくすることによって, Asi 点の認められるようになるものと思われる。事実, Fe-Ni 合金においても 600°~700°C に恒温保持すれば室温より, 濃度の高いオーステナイト生成による収縮が起る⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。Fe-Ni-Co マルテンサイトでは拡散をともなうオーステナイト生成が, 無拡散のマルテンサイト変態よりも Fe-Ni マル

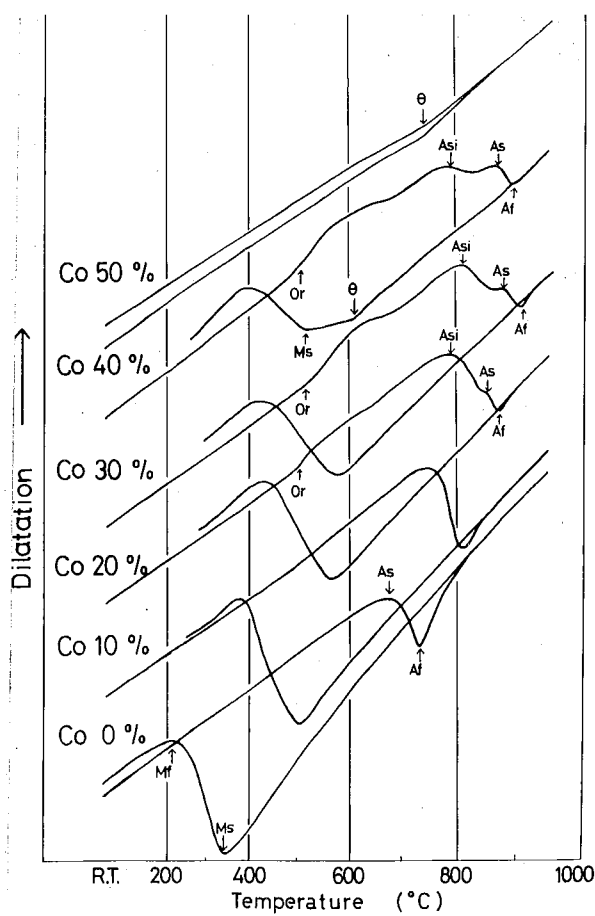
テンサイトと比較して起りやすく、単に連続加熱によっても拡散とともにオーステナイト生成が容易に生ずるものと考えられる。また As, Af 点は加熱速度によつてわずかに上昇するが、Fe-Ni マルテンサイトの逆拡散マルテンサイト変態によるオーステナイト生成に対応するものとして As, Af と名づけたものである。

Ms 点は図 3-7 に示したように Co 20% 以上になると認められるが、その温度は組成によつてあまり変化しない。加熱速度がおそくすると多少低温にすく傾向はあるが、As 点のように大きな変化は認められない。また Ms 点は Co 5% を中心とする Fe-Co 合金にも認められる。図 3-11 はこゝろ Ms 点および As 点の生ずる組成範囲をその温度とともに示したものである。

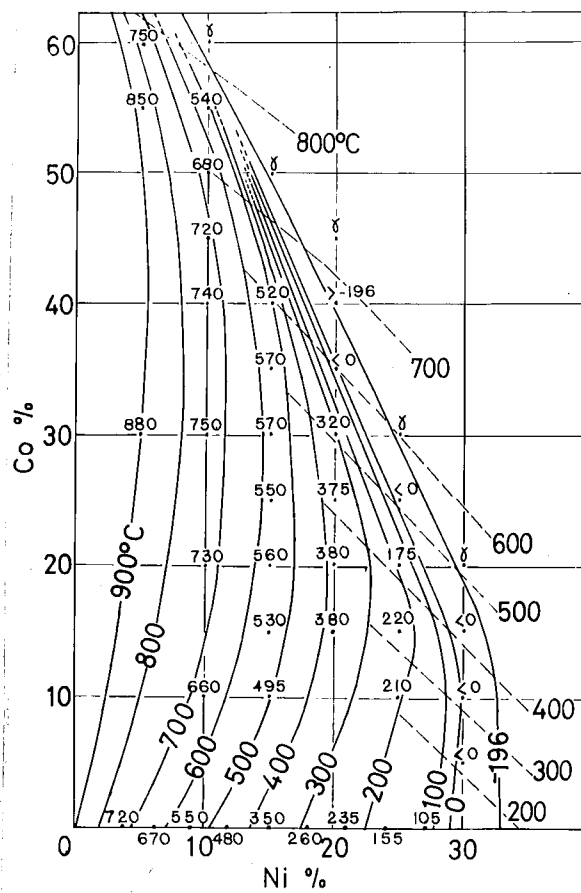
↑ 純鉄, Fe-Co 合金, および合金元素濃度の低い Fe-Ni-Co 合金の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態の温度も便宜上 Ms 点と呼ぶ。

四 3-7

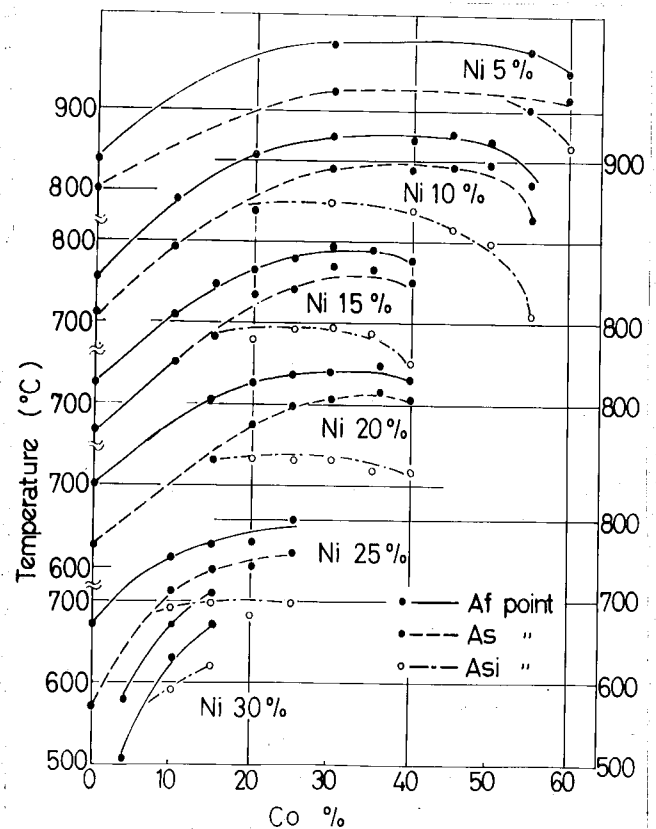
Fe-15%Ni-Co合金の膨張計曲線



四 3-8

Fe-Ni-Co合金を空冷したときの冷却変態
点(Ms点とθ点)の等温線

四 3-9

Fe-Ni-Co合金を80°C/minで加熱した
ときの加熱変態点(Asi, AsとAf)と組
成との関係

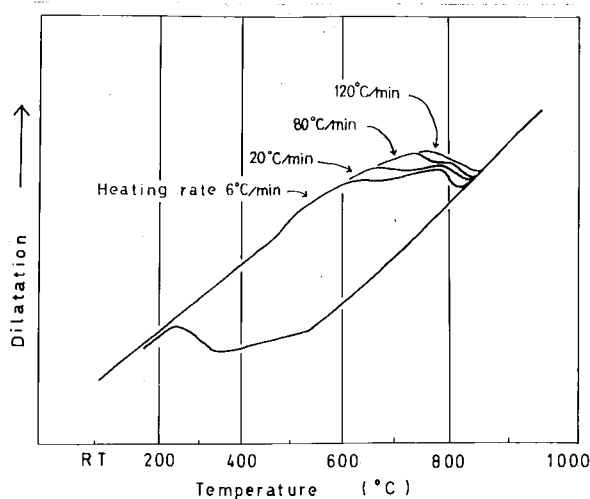


図 3-10

Fe-20%Ni-30%Co 合金の変態点によらず加熱速度の影響

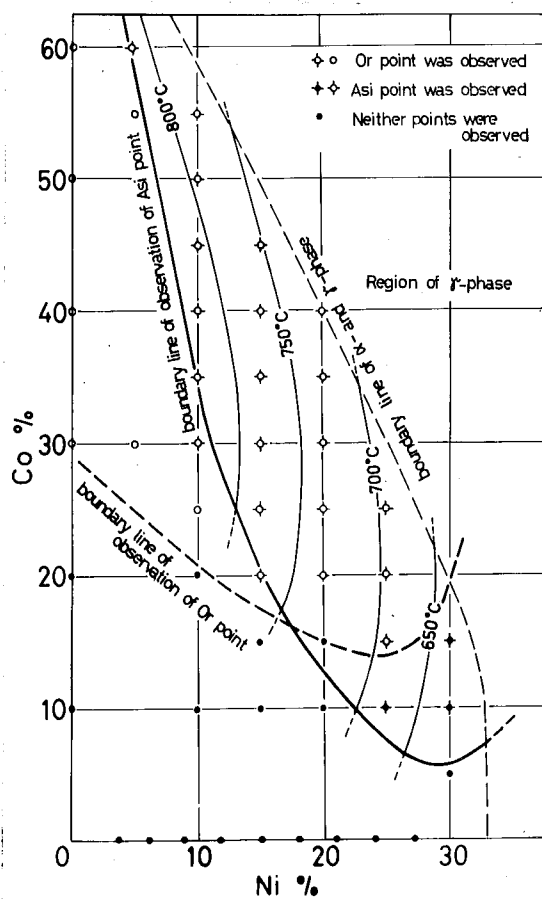


図 3-11

Asi 点の等温線と Asi および Or 点の観察される組成範囲

3.3.4 考察

低温側硬化の特徴の一つは図3-5に示したように、Fe-Ni-Co 3元系は相図の広い組成範囲で $400^{\circ}\sim 500^{\circ}\text{C}$ の温度で HRA 2-5 程度の硬化が起り、Co 30% 以上の Fe-Co 合金にもわずかに硬化が認められることである。その特徴は短時間 (2 min) の加熱によっても硬化が起り、硬化量も長時間 (1 hr) の場合とほとんど変わらないことであり、これは高温側硬化の挙動と著しい相違がある。

一方 α 点の温度分布に分布を示した図3-11を図3-5と対比させると低温側硬化の認められる組成域と、 α 点が生ずる組成域とは全く一致しており、50% Coを中心とする Fe-Co 合金にもこの二つの現象は共通している。また α 点も加熱速度によってほとんど変化を受けないことは前述したとおりである。

以上のことを総合すると低温側硬化および、膨張計曲線上に現われる α 点は Fe-Co 合金の特性に由来するものであり、両者は相互に関連をもつものと考えられる。

Fe-Co 合金では規則格子生成によって硬さは増加しないことが報告⁽¹⁾も見られるが、Marcinkowsky⁽²⁾によれば規則化によって変形抵抗は増加することを示している。本実験の Fe-50% Co 合金の膨張計加熱曲線は横小⁽¹⁾の結果と一致しており、これによると不規則状態の Fe-Co 合金を加熱すると規則化が起り、その際体積膨張が起る。この膨張は α 点と名づけたものに相当し、Fe-Ni-Co 合金における α 点もこの規則化による膨張であると考える。さらにこの膨張および低温側硬化の生ずる温度分布に組成範囲がよく一致することから見て、低温側硬化は規則化に伴う硬化と考える。茅⁽²⁾によれば Fe-Co 規則格子生成の活性化エネルギーは小さく、したがって短時間の加熱によって容易に硬化し、また膨張計加熱曲線上の α 点はほとんど加熱速度によらないことが説明できる。

高温側硬化の起まるのは Fe-Ni-Co 3元マルテンサイト領域内の組成であって、1 hr 保持の場合 $500^{\circ}\sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度で最も硬化し、その硬化量は HRA 14~15 程度の大きさに達する。図3-11と図3-4を対比すると高温側硬化が起る組成

域は Asi 域を生ずる組成域とほぼ一致している。Asi 域は加熱速度によつてその温度および組成範囲が変化するので、両者の範囲が完全に対応するとは限らない。しかし硬化を生ずる範囲内のマルテンサイトは硬化しない Fe-Ni マルテンサイトと比較して、拡散によるオーステナイトが生成しやすい性質をもつていられる。このようなオーステナイト生成は Asi 域より低い温度に長時間保持する場合にも当然起ると考えられる。Fe-Ni 合金においても Owen⁽²⁴⁾ は準安定相であるマルテンサイトを $500^{\circ}\sim 350^{\circ}\text{C}$ で長時間、たとえば 400°C で 124 日、 350°C で 600 日保持すると α と β の二相に分離し低温で生ずる β は Ni の高濃度であることを示し、またこの結果から Fe-Ni 合金の平衡状態図を作っている。同様に Fe-Ni-Co 3 元組成のマルテンサイト準安定相であつて最終の安定平衡状態は α と β の二相であると考える。Fe-Ni 準安定マルテンサイトの焼もどしによつて平衡状態に達する過程は、マトリックス中に合金元素濃度の高い zone が、ほぼ 300 原子⁽¹⁹⁾ の大きさに達すると核となつて成長を始め、その後 β 相に変態すると考えられている。

このようにオーステナイト生成の過程で基質中に濃度偏析が起る場合、溶質元素に対する格子常数変化を示した図 3-6 からわかるように、高温側硬化を示す組成範囲内のマルテンサイトでは溶質元素の濃度変化に対して格子常数変化が大きいので、濃縮された zone の周辺には大きな格子歪が生ずる可能性があり、これが Fe-Ni-Co 合金の時効硬化の一つの原因と考えることが出来る。また Fe-Ni-Co 3 元マルテンサイトにおいては Co および Ni の二種の溶質元素を含み、この二元素の濃縮の方向は一義的には定まらず、両者の拡散のエネルギーの差、熱力学ポテンシャル曲線の状態、安定相の濃度などによつて Fe-Ni マルテンサイトより複雑な経路をとつて高濃度オーステナイトが生成されることが考えられ、マルテンサイト中に Ni と Co が共存することによつて生ずる特性は硬化析出と直接をすびつくりであり、今後さらに Fe-Ni マルテンサイトの分解と比較させて Fe-Ni-Co マルテンサイトの分解の経路を調べることは必要であろう。

3.4 Fe-Ni-Mn マルテンサイト合金に関する結果ならびに考察^{*2}

3.4.1 時効硬化性

Fe-Ni-Mn 3元状態図または組織図については部分的な研究²¹は、三あるにすぎない。十分なものはない。しかし Fe 側の α 相相範囲については Fe-Ni および Fe-Mn 2元系からおよその見当をつけることができる。⁽²⁵⁾ 準安定相であるマルテンサイト範囲についても、それぞれの焼入状態図から Ni と同一の Ms 点を与える Mn 量は Ni の約半であり、Mn の Ni 当量は 2 と考えられる。このような目安によって同一 Ms 点をもつように組成表を選び試料を溶製した。

図 3-12 は $1000^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C} \times 1$ 秒 保持後水冷し、さらに -196°C の深冷処理を行なったものの焼入硬さ (HRA)、すなわち時効処理前の硬さの分布を Ni, Mn 量に対して示したものである。これによると純鉄に Ni または Mn を添加するとともに硬さを増して一定値に達するが、固溶硬化作用は Ni に比べて Mn の方が大きく、この影響する元組成域においても同様に認められる。そして合金元素量のある程度以上に増加すると急に硬さは低下するが、これは α/γ 相境界に相当するもので、オーステナイト相が軟いためと考えられる。また Fe-Mn 系には 10~15% Mn にオーステナイトと共存して ϵ 相 (h.c.p) が存在し、このためにやはり Mn が増加すると軟化するものと思われる。

図 3-13 および図 3-14 は階段焼もどし (保持時間 1 秒) による硬さの変化の一例である。図 3-13 は Mn 量を約 4% と一定にして Ni 量を変化させた試料についての結果で、Ni を含みぬ Fe-3.4% Mn 合金においては焼もどし温度 400°C より 700°C まで十分に軟化し、 700°C 以上で硬さの上昇がみられるが、これは 700°C 以上で γ に変態し、冷却中 $\gamma \rightarrow \alpha$ のマルテンサイト変態が起る最初焼入状態にもどるためである。Ni を 3% および 6% 添加したものではやゝ軟化抵抗を示すようになるが、やはり $450^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 付近から軟化が始まり、ついで硬さは上昇しているが、その温度は Fe-Mn 合金の場合より低温側に移動している。これは Ni 添加によって As 点²⁶が低下し軟化がより低温で起こるためと考えられる。
*2 田中・鈴木・渡川：日本金属学会誌 31 (1967) 1075, Bull. T.I.T. No. 82 (1967) 79.

えらう。さらにNiが8.7%の試料では、500°Cを中心として著しい硬さの上昇が認められ、時効硬化性を示すようになる。時効温度が500°C以上になると、軟化が起こり、時効硬化はせいぜいものと同様にAs点以上の温度で再び生じ、冷却にさいしてマルテンサイトが生成し、その結果硬さも高くなり、最初の焼入状態にもどっている。なおこの試料の溶製の際にAlを脱酸しはかつたものについての結果が図中黒点で示されているが、硬化の極相には0.05%程度のAlはほとんど影響を与えぬようである。Ni量がさらに多くなると時効硬化性は一層顕著になるが、20%Ni 4%Mn試料では焼入状態でオーステナイトが残留して、硬さは低く、深冷処理によってはいじめてマルテンサイト組織となる。この試料の時効硬化による硬さの増加量は16%Ni 4%Mn試料、13%Ni 4%Mn試料ほどより少なくなっているが、これは深冷処理後もなおオーステナイトが残留しているためと考えられる。23%Ni 4%Mn試料は、深冷処理を行ってもオーステナイト組織で、その焼入硬さは低く、時効硬化性は全く認められない。以上のようにFe-Ni-Mn合金の時効硬化には、基質が適量のNiとMnを含むマルテンサイト相(bcc)であることが必要条件と考えられ、これはFe-Ni-Co合金の場合も基質が適量のNiとCoを含むマルテンサイト相であることが必要であったことと全く同様である。Niを一定にしてMn量を変えた場合の結果が図3-14である。すなわち10%Ni 5%Mn、10%Ni 7%Mnの試料は著しい時効硬化を示すことが認められる。

各試料について以上のような時効硬化曲線から時効硬化量および最高硬さの得られる時効温度を合金組成にたいしてまとめたものが図3-15である。すなわち、時効硬化の最も著しい範囲はNi 12%, Mn 6% (Ni当量にすると $12 + 6 \times 2 = 24\%$)を中心としてNi 24%, 当量線と長軸方向とすゝ細長い楕円状に拡がっており、その中心部の組成もこの時効によって得られる最高硬さはHRA 75.2で、時効硬化量 ΔH ($\Delta H = \text{最高硬さ} - \text{焼入硬さ}$)はHRA 12.2に達する。硬化領域は金属組織的にはおのづかの相境界に接近したマルテンサイト領域であり、

図 3-12

Fe-Ni-Mn合金の焼入れ、サバセロ処理後の
硬さ分布(HRA) (図中の文字は組織字
英を示したもの)

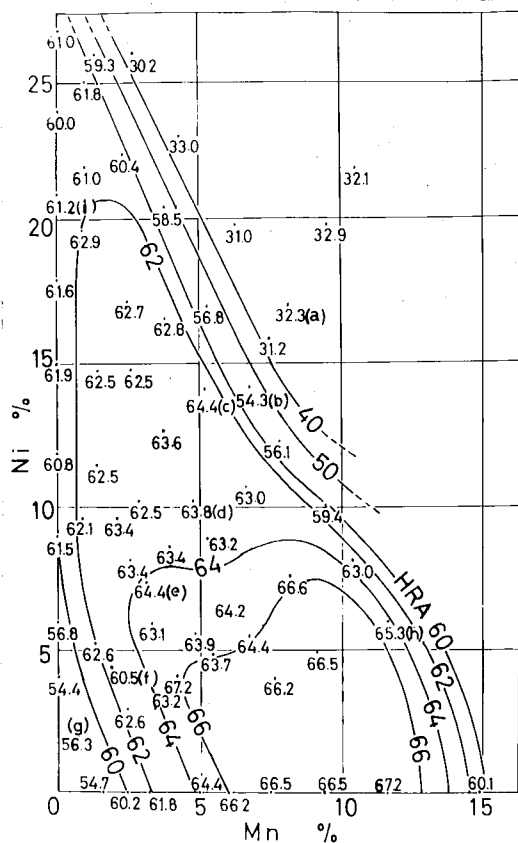


図 3-13

Fe-Ni-4% Mn合金の等時階段焼入れ曲
線 (焼入れ時間: 1hr, ---●--- : Al脱酸
をしないもの。)

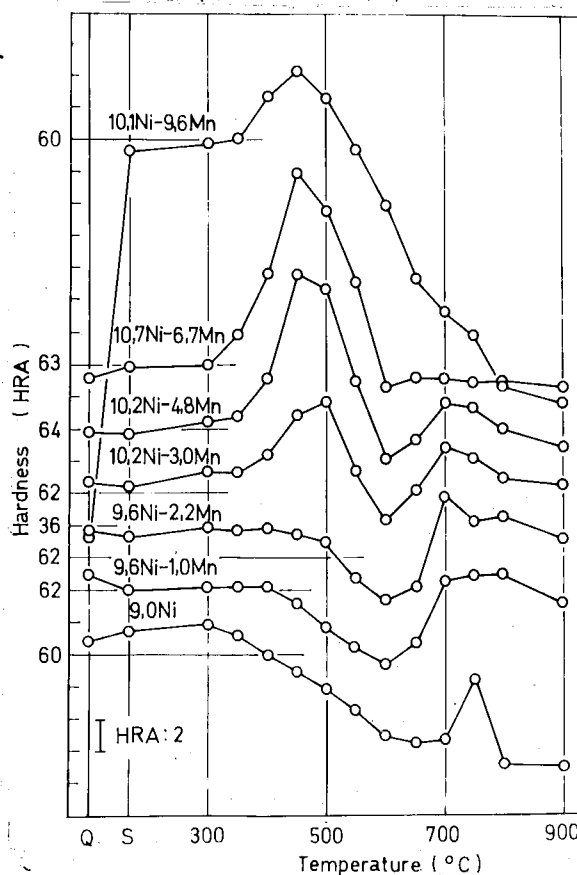
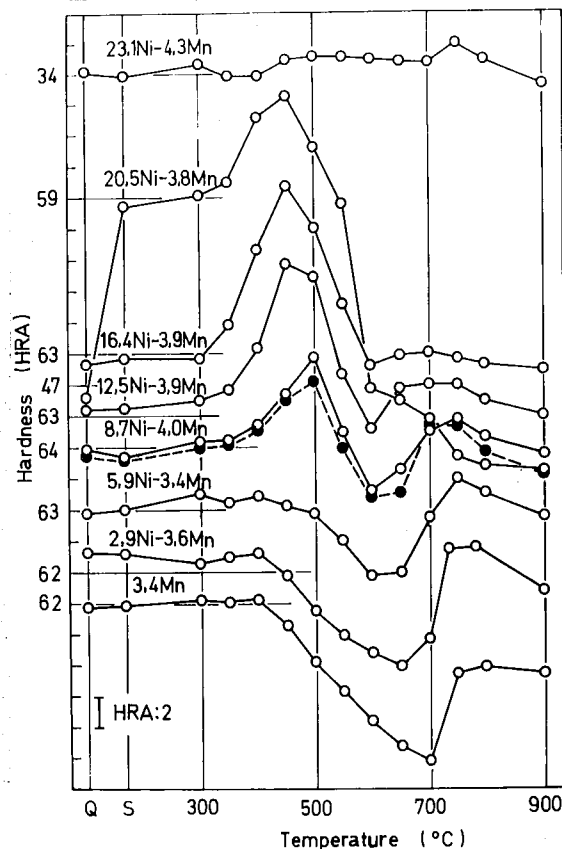


図 3-14

Fe-10%Ni-Mn合金の等時階段焼入れ曲
線 (焼入れ時間: 1hr)

3.4.2 膨張計による結果

以上のように時効硬化域はマルテンサイト相内にあると認められるため、全試料についてマルテンサイト変態およびその逆変態の挙動を膨張計によって調べた。図3-16は得られた膨張曲線の二つの例であり、これらの結果からFe-Ni-Mn合金のMs点およびAs点の等温線と求めたものが図3-17および3-18である。すなわち、Ms点およびAs点はNi, Mnが増加するにつれて低下する。しかしAs点の低下はMs点ほど大きくない。Ms点の等温線が各試料の組成点にほぼ近接して画かれていることは、試料の溶製の際に予想したようにMs点にたいしてMnのNi当量がだいたい2であることを示しているものと認められる。最も時効硬化が著しい範囲は前述のようにNi 24% 当量線上に含有するマルテンサイト組織をもつ試料に生ずるのである。図3-16に示したNi 10% Mn 4.8%の試料は図3-14のように400°C~500°Cの加熱で著しく硬化するが、その膨張曲線には、硬化に対応する長さの変化は認められない。そしてこのような傾向はすべての硬化する試料について共通的な現象である。

前述のFe-Ni-Coマルテンサイトの加熱曲線ではマルテンサイト逆変態、すなわちオーステナイトへの格子変態の開始するAs点よりも低い温度領域で収縮がみられ、これは拡散をともなうオーステナイト生成であると推定した。本実験のFe-Ni-Mnマルテンサイトには、このような収縮は全く見られなかったことが対照的である。膨張曲線の形状は、Fe-Ni-Mn, Fe-Ni, Fe-Mn合金のいずれの試料についても加熱速度1°C/minおよび80°C/minの範囲による差異は認められなかった。しかしFe-Niマルテンサイトでは、長時間保持の場合には350°C~400°Cにおいて拡散によってNi濃度の高いオーステナイトが生成することを知られており、⁽²⁴⁾ Fe-Ni-Mnマルテンサイトも長時間の保持によって溶質原子の少ないα相とこのような多量のβ相に分解して平衡に達するものと考えられる。

図 3-16

Fe-Ni-Mn合金の膨張計曲線の二・三の例

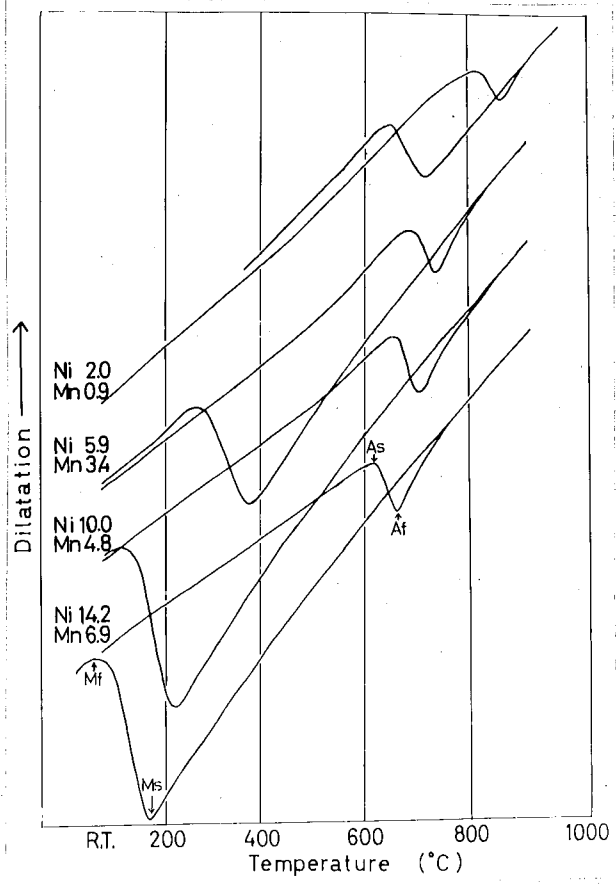


図 3-17

Fe-Ni-Mn合金を空冷したときの冷却変態点(Ms点)の等温線

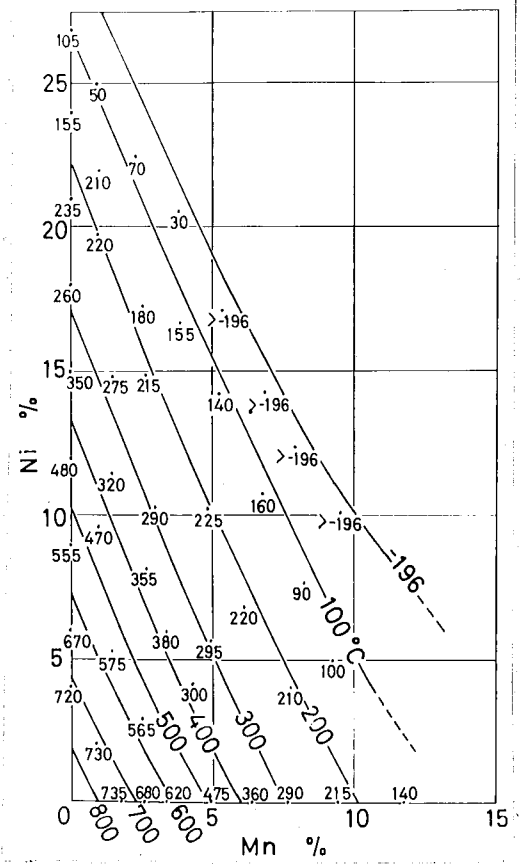
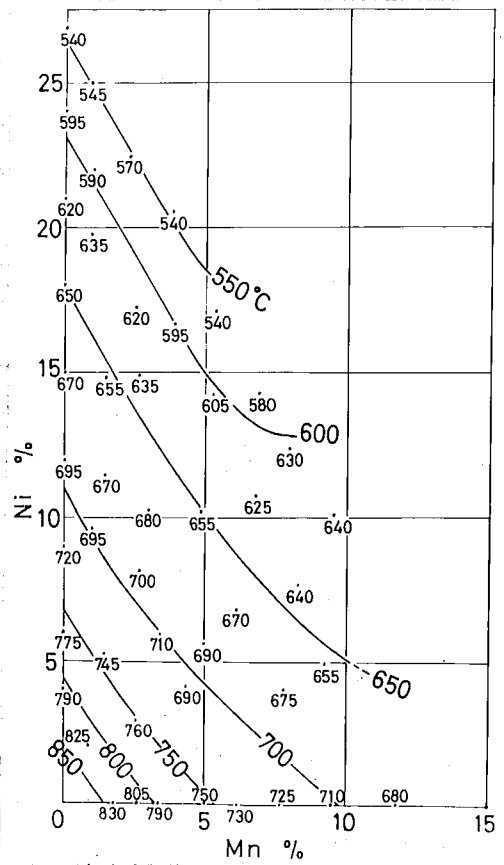


図 3-18

Fe-Ni-Mn合金を加熱したときの変態点(As点)の等温線



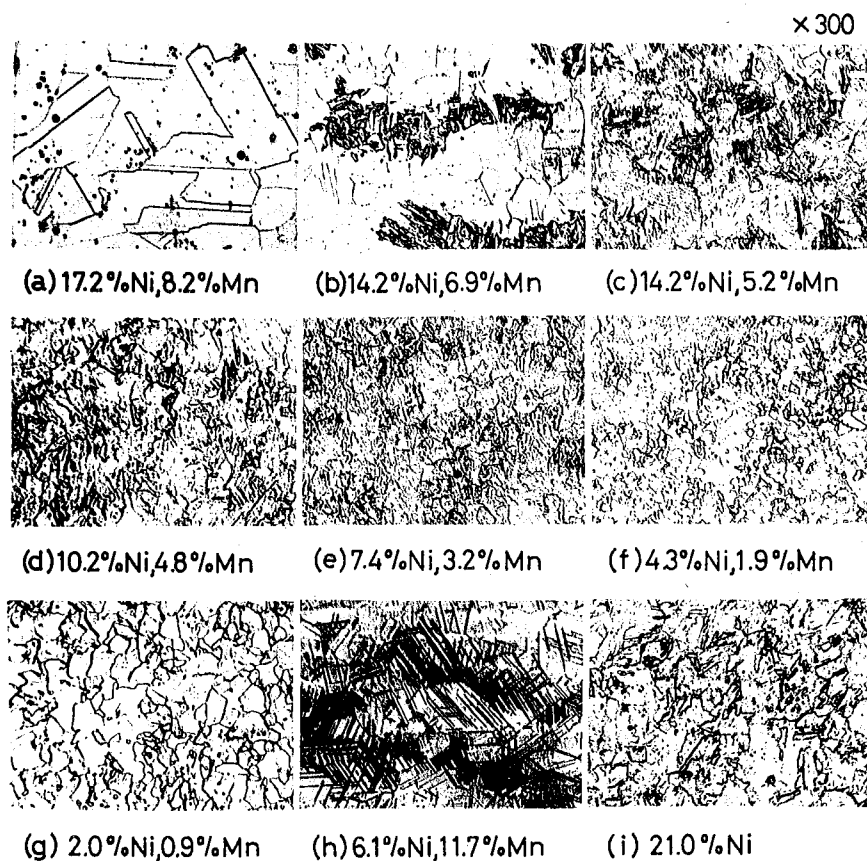


写真 3-1

Fe-Ni-Mn合金の焼入状態の顕微鏡組織

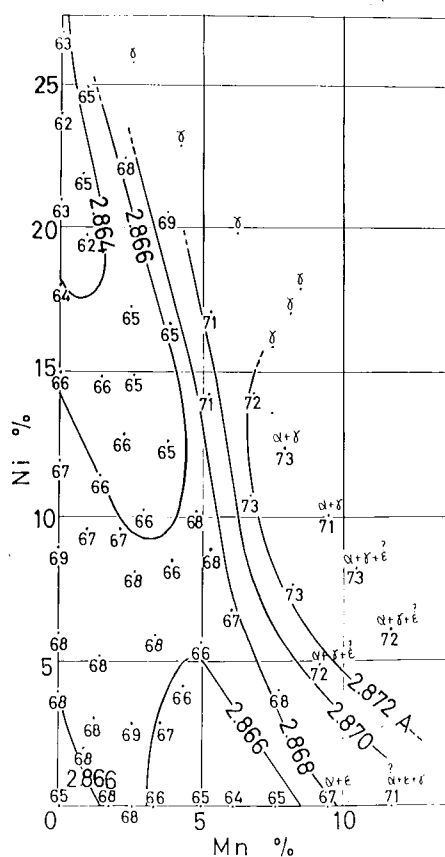


図 3-19

Fe-Ni-Mn合金bcc固溶体の格子常数値
の分布 (900~1000℃より焼入れ, -196°
Cでサグゼロ処理)

3.4.4 考察

前述の Fe-Ni-Co 合金の高温側時効硬化の顕著なものは、 400°C 以下に Ms 点をもつる元合金マルテンサイト組織のものであり、これがこの合金の時効硬化の条件であると考えた。これと同様に本実験の Fe-Ni-Mn 合金においても、その時効硬化は 350°C 以下に Ms 点を有する元組成のマルテンサイト組織において顕著であることが認められた。一方 Fe-Mn および Fe-Co 二元状態図において Fe におよぼす Mn および Co の影響には多くの共通した点が存在する。すなわち Mn および Co は Fe に固溶して Ni と同様に γ 領域を拡張し、それぞれ Fe 二元系に $\gamma \rightarrow \alpha$ のマルテンサイト変態をもち、またこの過飽和準安定マルテンサイト (α_H) は長時間の時効によつて $\alpha + \gamma$ の二相に分解することが知られている。^(29,30) これらのことから Fe-Ni 系にも共通することであり、また Fe-Ni-Mn の三元合金に対しても適用出来るであろう。それは Mn を Ni 当量で示し得ること、あるいは図 3-17 に示した Ms 点の変化からも想像できることである。したがって、Fe-Ni-Mn 三元過飽和マルテンサイトも Fe-Ni-Co 三元過飽和マルテンサイトと同様に、最終的には溶質元素濃度の高い γ とそれの低い α に分解することが平衡状態であり、この変化の過程で硬化が生ずるものと考えられる。

このような多くの共通点を持つ一方 Fe-Ni-Mn マルテンサイトと Fe-Ni-Co マルテンサイトはまた相違する点も多い。その一つはマルテンサイトの分解に関するものである。Fe-Ni-Co マルテンサイトでは、加熱速度のおおしい場合に、通常の As 点における逆変態が起こる温度よりも低温において拡散を伴ったオーステナイト生成による収縮 (Asi 点) が現われる。この Asi 点の現われる組成域と硬化領域がよく一致することから、Fe-Ni-Co マルテンサイトは拡散による γ 生成が Fe-Ni マルテンサイトと異なっており、この析出過程で硬化が生ずるものと考えた。Fe-Ni-Mn 合金においては、硬化域内の Fe-Ni-Mn マルテンサイトと、硬化しない Fe-Ni または Fe-Mn マルテンサイトの間に実験範囲での γ の現出についての相違はなく、加熱速度の違いの場合も γ の現出のみが認め

られた。このことのみによって Fe-Ni-Co 合金の時効硬化と Fe-Ni-Mn 合金の硬化が本質的に異なるかどうかを推定することは困難で、さらにマルテンサイト分解の速度論的実験および考察が必要と考えられるが、特記すべき相違点がある。

②は溶質元素濃度に対する格子定数変化が非常に大きく、マルテンサイト相内に時効によって濃度揺動が生ずればかなり大きな格子歪を生ずる可能性がある。これが硬化の一つの原因と考えることができた。これに対して Fe-Ni-Mn 合金においては図 3-19 に示したとおり、この範囲内では濃度変化にたいしてそれほど大きな変化を示さない。しかしオーステナイト相域にまで仮想的なみを考えれば、このみの格子定数はかなり大きなものとなる可能性をもっていて、Fe-Ni-Co 合金の場合と同様に濃度揺動に対して格子歪を生ずると考えられる。

③は、状態図に用いるものである。Ni-Co 2 元素⁽⁵⁾には中間相はなく、全率固溶であり、Cu₃Au 型の規則格子 Ni₃Co があるのに対して Ni-Mn の 2 元素⁽⁶⁾には同じく Cu₃Au 型の Ni₃Mn のほかに等原子比組成に bcc (高温) または fct (低温, Cu₃Au 型規則格子) 構造をもつ中間相があり、また Mn 隅はやはり複雑になっていると想像される。Kardonsky⁽⁵⁾ は Fe-Ni-Mn マルテンサイトの時効硬化を規則格子 Ni₃Mn の析出であると考えているが、いいかたを言えばこれは規則化した γ 相であって、析出が規則化していることが硬化の必要条件とは考えられない。この考え方を採るとすれば Fe-Ni-Co 合金の硬化を γ の微細な析出によるとした Mihalisin⁽⁶⁾ の結論をこの Fe-Ni-Mn 合金にあてはめることの方がより一般であろう。しかしむしろここで注目したいのは、Ni-Mn 相 (bcc) の存在である。Fe-Ni-Mn 3 元素において Fe と同一の結晶構造をもつ Ni-Mn 相と Fe に Ni, Mn が固溶した γ 相 (マルテンサイト) との熱力学ポテンシャル曲面のつながり方によっては、Ni-Mn 相の析出を期待することも可能である。

いずれにしても、Fe-Ni-Mn 3 元過飽和準安定マルテンサイトが濃度の高い γ を析出する中間段階において、Fe-Ni-Co 合金の時効硬化について考えた

同様の濃度揺動，あるいはNiMn相のようなbccの中間相の析出が生じ，やがてα+βの2相平衡状態に達するものと考えられよう。時効硬化はこのβを析出する前段階において生ずるものである。

3.5 Fe-Mn-Co マルテンサイト合金に関する結果と考察^{*3}

3.5.1 時効硬化性

図3-20にMn, Co量にたいしてサブゼロ処理後の焼入硬さ, すなわち時効処理前の硬さの分布を示す。図中の点はそのそれぞれ溶製した組成(分析値)を示したものであり、これによるとCo 50%, Mn 10%を中心とする硬さの大きい領域の存在し、これから組成がずれるにしたがって硬さは減少している。α相内の大部分はHrA 62~68の硬さを有し、Fe-Ni-CoおよびFe-Ni-Mn合金のそれと比較して硬い。Co, Mnが増すと急に軟くなる一線があって、これはα/βの相境界に相当するものであり。

図3-21はMnをほぼ15%に一定してCo量を変えた試料の等温階段焼もとし(保持時間1hr)による硬さの変化である。これによるとCo 5%を含む試料ではほとんど硬化性を示さないが、Coが10%になると硬化が明らかに認められるようになる。Coが増すにつれて硬化は大きくなる。Co 25%で硬化は最も著しく、その硬化量はHrA 10程度である。さらにCoが増すとより低温から硬化がはじまるようになる、時効曲線は裾広がりになってくる。Co 60%以上では焼入れ、サブゼロ処理してもオーステナイト相であってHrA 35と軟かく、時効硬化性は全く認められない。また最高硬さに達する時効温度は硬化する全試料について475°~525°Cの間にあって、組成による変化は認められなかった。

以上の結果を時効硬化量として組成にたいしてまとめたのが図3-22である。これによると時効硬化の最も著しいのはMn 15%, Co 20~50%の組成を含む広い範囲であり、αとβの相境界に接したα相域内であると考える。このFe-Mn-Co α相域はCo 50%付近まで高Mn側にわずかにふくれており、また図3-20に示したようにCo 50%, Mn 10%付近の試料は焼入硬さが大であり、したがって硬化量としては少なくなっている。このために硬化領域もα相の外縁にそって曲玉状をしているものと思われる。また前述した低温からの硬化が

*3 鈴木: 日本金属学会誌 31(1967)1081, Bull. T.I.T. No.82(1967)91.

はじまり硬化曲線の裾振ぬりに付る組成はほぼ Co 5% を中心としており、これは Fe-Ni-Co 合金の低温側硬化に相当するものと考える。

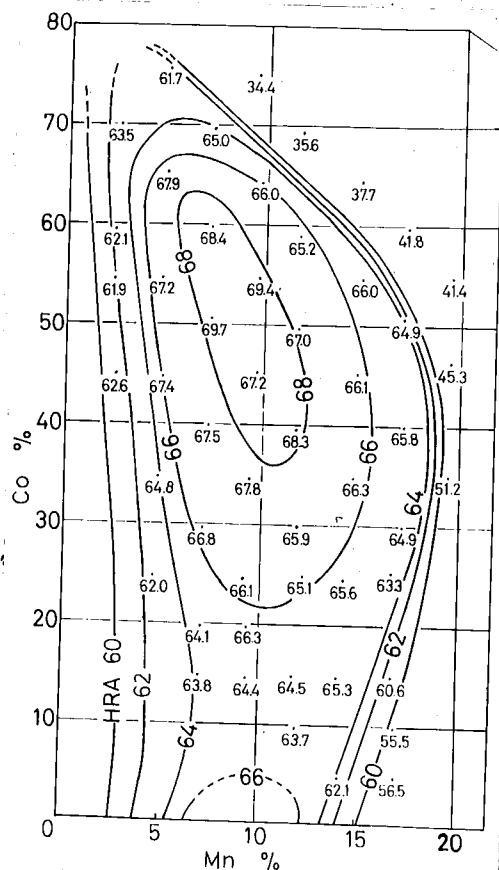


図 3-20

Fe-Mn-Co 合金の焼入れ、カフセロ状態の硬さの分布

図 3-21

Fe-15%Mn-Co 合金の等時階段時効硬化曲線

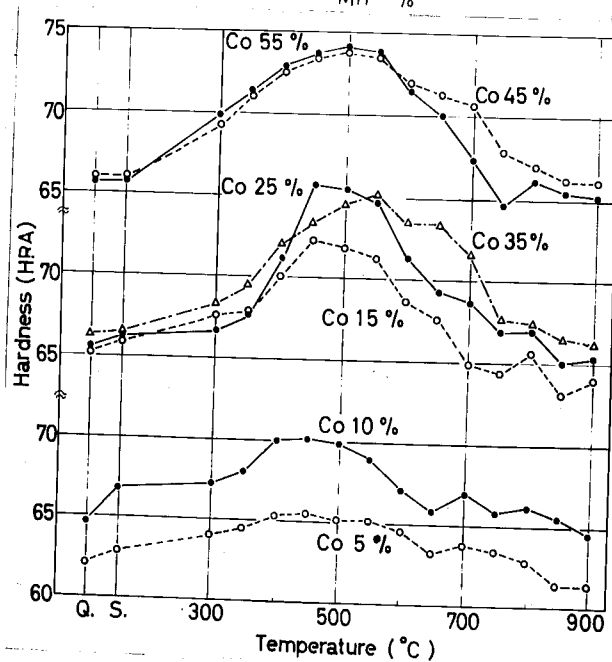
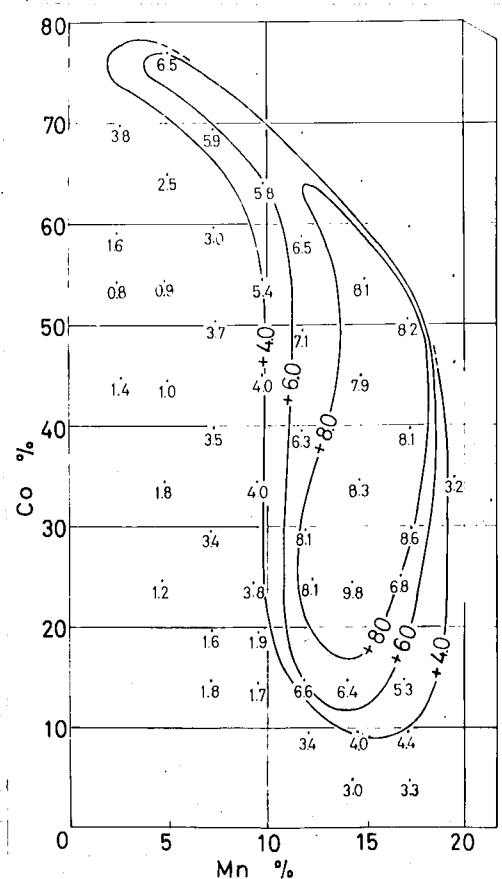


図 3-22

Fe-Mn-Co 合金の時効硬化量, ΔH (HRA),
 $\Delta H = (\text{最高時効硬化}) - (\text{焼入れ硬化})$



3.5.2 α/δ 相境界と δ 相の格子常数

上記のように時効硬化は δ 相域内で起こることがわかったので、この領域をはっきりとさせ、 δ 相、 ϵ 相の存在をX線回折によってたしかめた。図3-23に示すように δ 相領域は硬さの結果とよく対応しており、 ϵ 相はFe-15% Mn 試料に認められ Mn 15~20% を含む Co 60% までの試料に見出された。これらは Küster によって示された常温における組織図⁽²⁹⁾とよく対応しているものと思われる。また δ 相の格子常数は Mn 量が増すと一般に大となり、Co 量によつては最初わずかに大きくなり、さらに Co が増すと急に小さくなっている。Mn を一定にして Co を増すと格子常数はほとんど変わらずほぼ一定値を保ちその後急に減少する。また Mn 5~10% Co 50% 付近で等格子常数線の屈曲しているのが認められる。これは図3-20 に示した焼入状態で硬い領域にほぼ対応し、後に述べるように Fe-Co 規則格子生成と関連しているものと思われる。

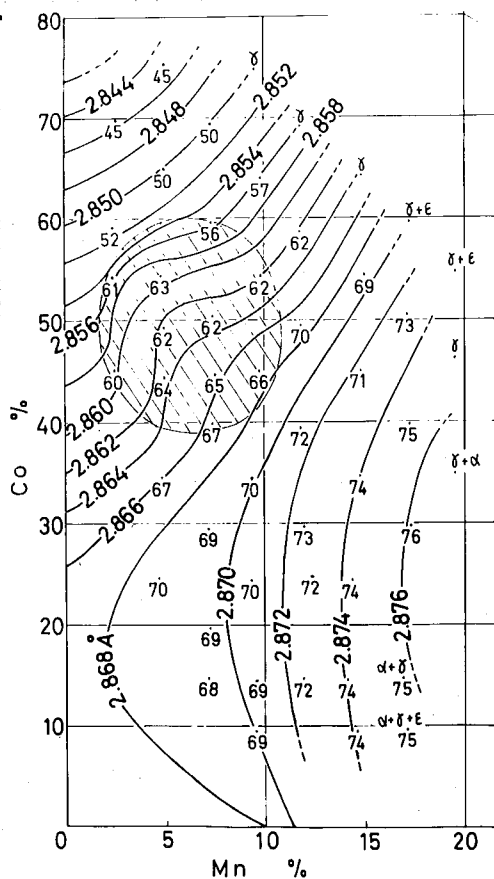


図3-23

Fe-Mn-Co 合金 bcc 固溶体の格子常数值の分布

3.5.3 膨張計による結果

この合金系の時硬硬化に関連して膨張計によってみられる諸変化の様子を調べた。膨張曲線の代表例を図3-24に示す。真空中放冷を行なった場合について見ればFe-Co-Mn合金においてもFe-NiあるいはFe-Mn合金に対応するマルテンサイト変態の特徴を有する A_s , A_f および M_s , M_f 点が存在し、こゝれが基本的な変化のほか、特異な点の二、三認められる。まず加熱曲線上には200°Cおよび400°C付近にわたる膨張の起り、こゝうら400°Cの膨張はC. 50%を中心とするFe-CoおよびFe-Ni-Co合金のある組成範囲に認められる3.3節で O_r と名づけたものと同じものと考えられ、Fe-Co規則格子生成にともなう変化であると思われる。この400°Cの膨張の現われる組成範囲は50% Co線を中心としてMn濃度の増すにつれて対称的に広く扇状に広がっている。Fe-50% Co合金およびMnの少ないFe-50% Co合金は O_r 点だけが現われるが、上記の扇状領域内のMnの多い合金では200°C付近の膨張(O_r' 点と呼ぶ)も同時に認められるようになる。そしてこの O_r' 点は O_r 点の存在するもののみに現れ出す。 O_r 点の温度は組成によって変化し、Fe-Co合金で約500°Cであり、Mnが増すにつれて400°Cまで低下する一方、 O_r' 点は組成による変化は少ない。この O_r 点は、どのような内部変化に対応するものかは不明であるが、 O_r 点と同様に規則化と関係をもつ変化であると考えられる。

このほかにもFe-Mn-Co合金特有の変化がある。たとえば図3-24に示したように試料Eを真空中放冷した場合の冷却曲線には620°Cで膨張の起り、さうに360°Cでふたに膨張の認められる。この高温側の膨張のほしめる温度を F_s 点、低温側の膨張のほしめる温度を通常の M_s 点に対応するものとして M_s 点と名づけた。この理由については後述する。また試料Fでは高温度における膨張(F_s 変態が著しく、低温の膨張(M_s 変態)はわずかに認められる程度に減りしている。逆に試料Dにおいては500°C付近の F_s 点の膨張量はわずかで、 M_s 点で大きな膨張の起っている。

冷却速度を $7.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とおそくすると試料 A では真空中放冷の場合とほとんど差異はないが、試料 B および C では 570°C 付近に F_5 点の現われ、その後さらに低温で M_5 点の観察され、二段の膨張をすることがわかる。またこの場合試料 D、E および F では F_5 点のみで M_5 点は全く認められない。また F_5 点の現われなかった試料 A も冷却速度を $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とおそくすることにより F_5 点の明瞭に認められるようになる。このような変化の様子は $\text{Fe}-\text{C}$ 系マルテンサイト変態における A_{r1} 、 A_{r2} の両変態の関係と非常によく類似している。

この F_5 点および M_5 点を、 $7.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で真空中で放冷した場合について組成にたいして示したのが図 3-25 および 3-27 である。これによれば M_5 点は一般に Mn の増加すると低下し、 M_5 点が -196°C の線の外側は δ と相あるいは $\delta + \epsilon$ と相とになっている。しかし、 Co 50% の線を中心とする領域においては実線で示した M_5 点のほか、実線で示すように F_5 点の現われ二段の膨張を示すようになる。 F_5 点の現われる領域は冷却速度によって変化し、真空中放冷して冷却速度を速くした場合には図 3-26 に示したように縮小する傾向をもっている。さらに冷却速度を速くしたたとえば水冷した場合にはこの領域は低 Mn 側にさらに縮小するものと思われる。

このように Co 50% を中心とする両側の領域は特徴ある挙動を示し、さらにこの挙動は、50% Co を中心としていることから $\text{Fe}-\text{Co}$ 規則格子と密接な関係をもつものと考えられる。またこの組成域の特質は A_5 点についてまとめた図 3-27 にも認められる。これによれば Mn 量の増加によって A_5 点は一般に低下するが前記領域付近においては Mn 量の増加にともなう A_5 点の低下が小さく、 $\alpha \rightarrow \delta$ 変態が起こりにくくなっている。これは $\text{Fe}-\text{Co}$ 2 元系において Co 50% 付近の $\alpha \rightarrow \delta$ 変態が高温度にもう上がっていることと対応するものと思われる。

なお図 3-25 の上方に示した一点鎖線群は $\delta-\text{Co}$ の磁気変態点の等温度曲線である。磁気変態点は Co に Fe および Mn が固溶するにつれて低下している。

また $\text{Fe}-\text{Mn}-\text{Co}$ 合金では $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Co}$ 合金にみられるような拡散を伴うオーステナイトを示す A_1 点はほとんど認められなかった。

図 3-24

Fe-Mn-Co合金の膨張計曲線の一例

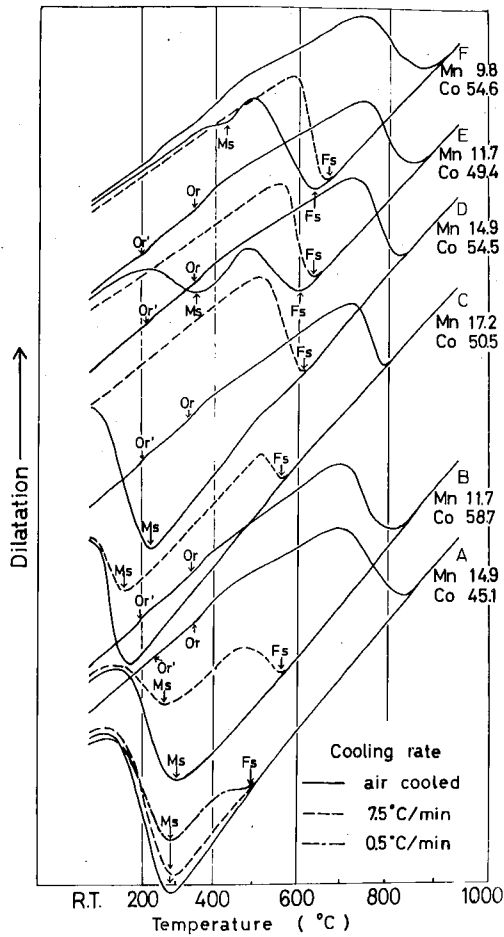


図 3-25

Fe-Mn-Co合金を7.5°C/minで冷却した
とその変態点(Msとθ変)の等温線

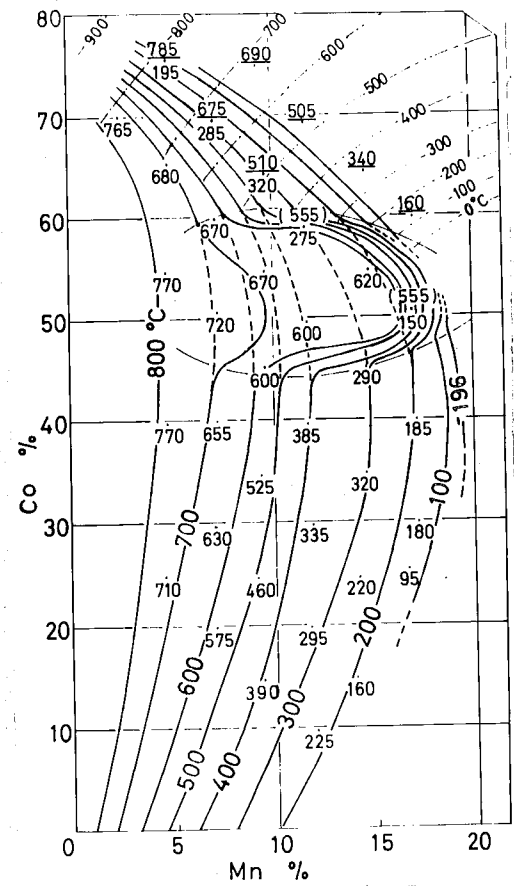
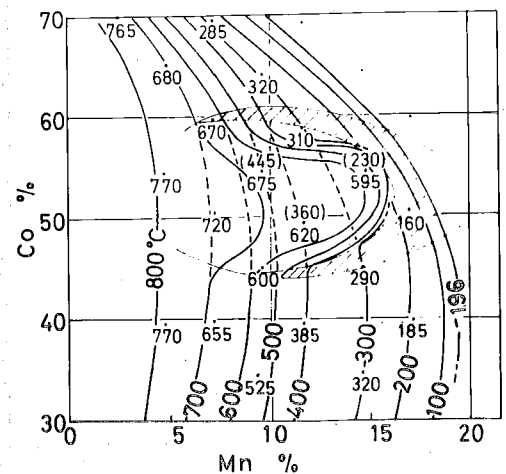


図 3-26

Fe-Mn-Co合金を空冷したとその変態点
(Msとθ変)の等温線



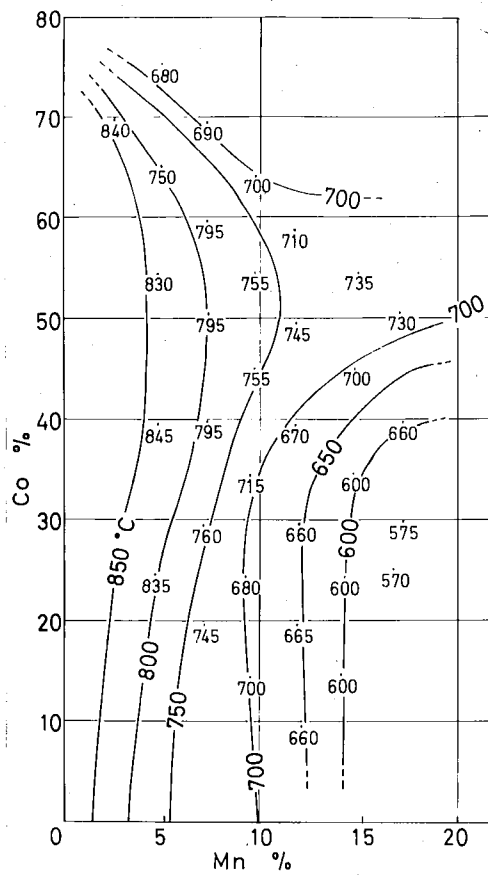


図 3-27

Fe-Mn-Co 合金の変態突 (As 突) の等温線

図 3-28

種々の方法で冷却したときの合金 B (Mn 11.7%, Co 58.7%) の膨張計曲線

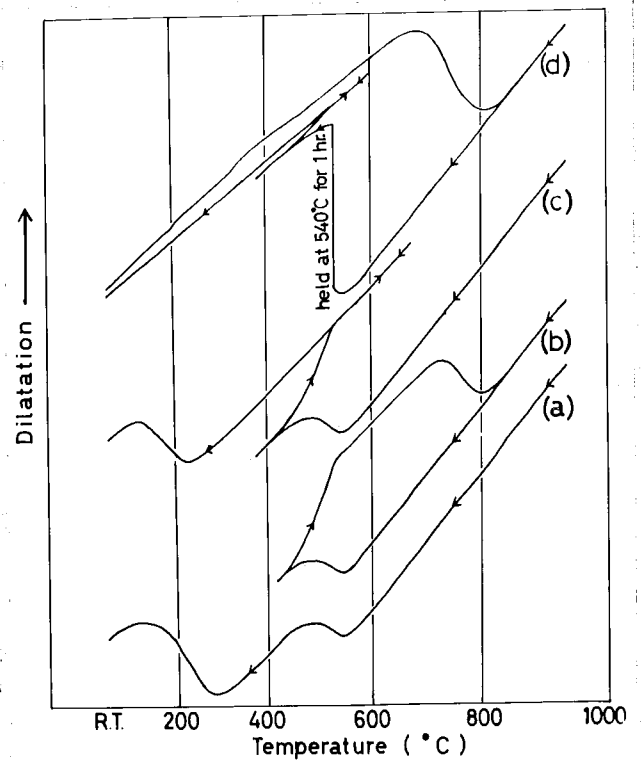
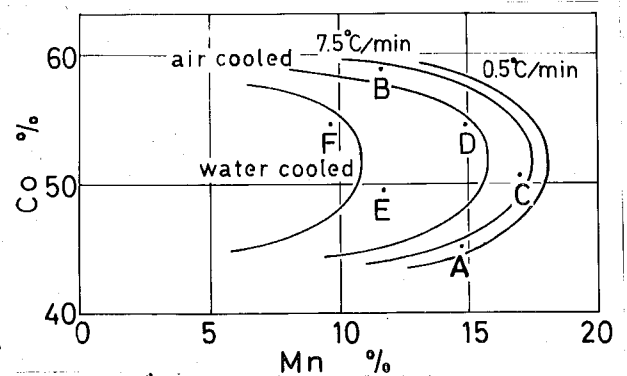


図 3-29

Fs 変態の臨界冷却速度によらず組織の影響



3.5.4 Fe-50% Co-Mn合金の変態挙動

上述のようにFe-Mn-Co合金のCo 50%を中心とする組成域の試料には δ 相が、冷却のさいに、 α 相生成によると思われる膨張が高温側(F_s 点)と低温側(M_s 点)において二段に生じていることが観察された。これらの挙動を試料Bによって冷却を中断し再加熱あるいはその温度に保持する等として詳しく調べた結果を図3-28に示す。図3-28の曲線(b)によれば F_s 点における膨張が終了後、 M_s 点まで冷却する前にふたたび加熱すると、加熱中 F_s 点に相当する温度まで連続的に異常膨張を示し、 F_s 点以上では通常の熱膨張のみとなる。このときの異常膨張の傾斜は α 相および δ 相の中間であり、 $\alpha+\delta$ の2相状態に付いているものと思はれる。さらに加熱すると $\alpha \rightarrow \delta$ の変態を示す収縮がはじまり、常温からの加熱曲線に合流して δ 相となっている。

つぎに曲線(c)のように再加熱までは曲線(d)と同様にして $\alpha \rightarrow \delta$ 変態の収縮がはじまる前に冷却をすると加熱線にそって直線的に熱収縮し、 M_s 点で残りの δ が α に変態し常温に至るが、各段階における膨張量の合計は冷却速度を速くして M_s 点だけで膨張させた曲線(d)の場合と同じである。また曲線(d)に示すように F_s 点よりわずかに下の温度に保持すると、時間とともに膨張しその後の冷却によっても M_s 点は現われない大部分の δ が保持温度で α に変態してしまっている。

以上の結果、 F_s 点における膨張も $\alpha \rightarrow \delta$ の変態であること、この変態は F_s 点以下の温度範囲内で時間的項を含む変化として進行すること、かついて未変態の δ は M_s 点にいたり athermal 変態によって α 化することが判った。これは鋼の場合と同様にT.T.T.図を画けることを意味し、 F_s 点はほぼその nose の温度に相当するものと思われる。したがって一定の冷却速度に依りては組成によって、すなわちT.T.T.図上の nose 位置によって、 F_s 点の有無およびその変態量に差が生ずる。これを図3-24に示した試料についてまとめたのが表3-1であり、試料A~Fの順に F_s 変態が生じやすく、このことは図3-29に

示すように Mn 含有量が少ないほどまた Co が 50% に近づくほど T.T.T. 図上の nose が短時間側に移動し、Fs 点の生ずる臨界冷却速度が速くなるためである。

写真 3-2 に水冷したものと $7.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で冷却したものの組織を示す。いずれも試料においても水冷したものは、massive なマルテンサイト組織であるが試料 C では Ms 点が高いため針状マルテンサイトに近くなっている。冷却速度を $7.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とおそくした場合、試料 B, C では図 3-24 に示しによつて一部 Fs 変態も生ずるが、Ms 変態も残るため、マルテンサイト組織を残している。これにたいして試料 D, E では、この冷却速度の場合もっぱら Fs 変態が起こり、Ms 変態は起こらぬため、粒界のはっきりとしたフェライト組織に近いものとなり、冷却速度による組織の差が明瞭である。以上のような観察結果から、このような変化の開始温度を Fs 点 (ferrite starting point) と名付け、こゝで起こる変態を Fs 変態と名付けたのである。

このような組織の差が時効硬化性に与える影響について調べた結果を表 3-1 に併記した。いずれの試料も水焼入れの場合にはかなりの硬化性を示すが、 $7.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で冷却した場合には Fs 変態が有力になる試料ほど時効硬化性は弱くなっている。また同じく表 3-1 に示したように時効処理前の硬さを比較すると試料 A および B では冷却速度のおそいものの方が水焼入れしたものに比して硬く、試料 C, D および E ではほとんど差がなく、試料 F では逆に水焼入れの方が硬い。この結果は Fs 点で変態を起こした部分は時効硬化温度域を以相として通過するのでこの温度以下で冷却中に時効を受け、硬化が冷却中に起こり、あるいは引き続き硬化が起こると考えよることと説明できる。したがって水焼入れを行なったものの硬さ分布を示した図 3-10 において Mn 5~10% Co 50% 付近で焼入れ硬さが他と比較して硬く、また図 3-23 において穿格子帯数線が乱れているのはこの組成においては水焼入れによつても Fs 変態を阻止できず、冷却中の時効によつて一部硬化した結果であると考えるべき。

表 3-1 変態と時効硬化量によぼす冷却速度の影響

Specimens		A	B	C	D	E	F
Water-quenched (W.C.)	Ms point	○	○	○	○	○	○
	Fs point	×	×	×	×	×	○
	Ageing response	S	S	S	S	S	S
Air-cooled	Ms point (°C)	290	310	160	230	360	445
	Fs " (°C)	×	×	×	595	620	675
Cooled at 7.5°C/min (S.C.)	Ms " (°C)	290	275	150	×	×	×
	Fs " (°C)	×	555	555	620	640	670
	Ageing response	S	S	W	W	VW	VW
Cooled at 0.5°C/min	Ms point (°C)	280	×	×	×	×	×
	Fs " (°C)	495	560	550	○	○	○
Comparison of hardness before ageing		W.C. < S.C.	W.C. < S.C.	W.C. ≤ S.C.	W.C. ≤ S.C.	W.C. ÷ S.C.	W.C. > S.C.

Note, S: Strong W: Weak VW: Very Weak



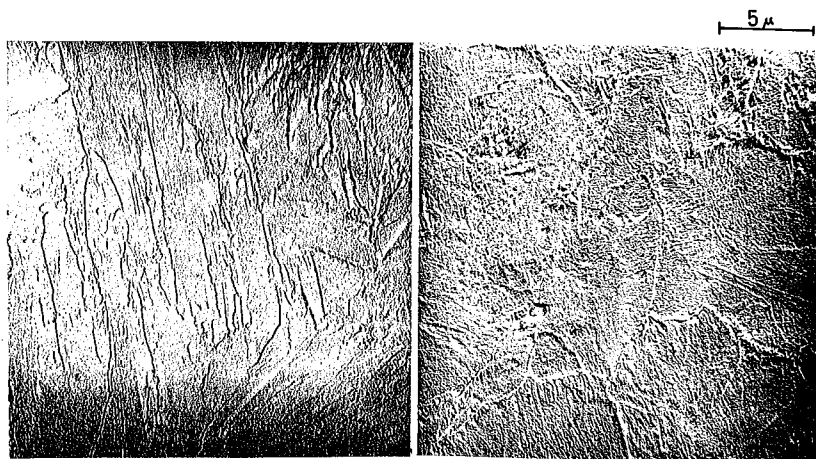
Cooled at the rate of $7.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$



Water quenched

写真 3-2

Fe-Mn-Co 合金の顕微鏡組織、



(a) water quenched from 900°C

(b) held at 420°C for 25 hr, after heating at 900°C

写真 3-2

試料 C の焼入組織と恒温保持したときの組織の比較

(レプリカ電顕)

3.5.5 恒温 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態について^{*4}

前述のように Fe-50% Co-Mn 合金には恒温 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態があり、T.T.T. 図が画けると想像したが、こゝではダイヤルゲージを利用した膨張計によって恒温変化の様子を詳細に調べた。用いた試料は表 3-1 中の B および C 合金である。図 3-30 に Ms 点を 290°C にもつ合金 C の結果を示す。これによれば保持温度が高くなるにつれて反応時間曲線は短時間側にずれ、また膨張量も小さくなっていくことが知られる。しかし 528°C を超えるとかえって反応時間は長時間側に移動している。しかし恒温保持中に $\gamma \rightarrow \alpha$ 化が 100% 進行したかどうかはこのまゝでははっきりしないので通常の加熱・冷却曲線を同一の装置によって測定し、これから各温度における α 相と γ 相の膨張係数の差を知り、恒温保持中の膨張量と比較することにする。B 合金の膨張計曲線を示した図 3-31 から α 相の膨張係数は 11.5×10^{-6} 、 γ 相のそれは 21.5×10^{-6} であることが知られる。C 合金による結果もほぼ同様であった。これから $\gamma \rightarrow \alpha$ の変化が 100% 進行すれば各温度において、図中の矢印で示した分量の膨張量の観察されるはずであり、またその膨張量は恒温保持の温度が下がるに従って $(21.5 - 11.5) \times 10^{-6} = 10^{-5}$ の傾斜で増加するはずである。

図 3-32 に各保持温度で得られる平衡時の膨張量と 10^{-5} の傾斜とを比較して示した。これによればいずれの合金も保持温度 490°C 以下では、ほぼ 10^{-5} の傾斜に一致し、この温度以下では平衡時において 100% の α 化が行なわれていることが知られる。それ以上の温度では長時間の保持によっても γ を残留し、100% の α 化は起らず、その残留量は温度が上がるに従って急速に増加し、ほぼ 560°C 以上では全く変化が生ぜず、 γ は安定であることがわかる。

各温度に保持して変態が終了したのち室温に冷却して X 線回折を行なった結果いずれの場合も bcc 相であるが、格子定数に有意差を見出すことはできなかった。しかしながら半値巾は図 3-32 に併記したように著しく異なり、恒温保持中に α 化が充分に進行したものの半値巾は恒温保持で α 化したもの

りに比較して大きく、直接焼入した場合と全く同じであつた。これは前節で示したように Ms 変態によつて残留オーステナイト化したものである。一方恒温保持中の α 化は *nucleation and growth* によつて生成した内部歪の少ない α 相であることが知られる。しかし恒温保持温度が低くなるにしたがつて半値中核しだいに増加し、変態速度には体積変化による歪が大きく作用していることを示しているものと思はれる。これらの二つの α 相は組織的には前述の写真 3-2 にも示したように、マルテンサイト組織とフェライト組織の差とつて現われているが、写真 3-3 に X 線回折による C 合金の焼入組織と 420°C x 25 分保持後の組織を示す。これによつてもその組織的な差は明瞭であり、前述の半値中の結果によく対応するものと思はれる。

この恒温変態を図 3-32 より得られる全膨張量を Δl_s 、時間 t における膨張量を Δl とすれば長さの变化量 $P = \frac{\Delta l}{\Delta l_s}$ とする。図 3-30 から $P/(1-P)$ と t の関係をとると図 3-33 となり、また B 合金については図 3-34 とする。これから反応の初期と後期をそれぞれほぼ直線性が得られ、Austin-Rickett の式 $\frac{P}{1-P} = kt^n$ によつてこの変化が表現できることを示している。なお Johnson-Mehl の式では少し大きくあてはまうらしい。これから $k = A \exp(-\frac{E}{RT})$ の式によつて求めた見かけの活性化エネルギーは B および C 合金についてそれぞれ 40500、および 37800 cal/mol である。なお Austin-Rickett の式の n はそれぞれ 1.72 および 2.08 であつた。また図 3-35 および 3-36 に B および C 合金の T.T.T. 線図を示したが、これは C 曲線と云ふよりは Ms 変態を含めて鋼におけるごく典型的な S 曲線をしていることがわかる。また B および C 合金とも nose の位置はほぼ同じであり、その温度は 525°C であつて、図 29 に示した臨界冷却速度の結果とよく一致している。

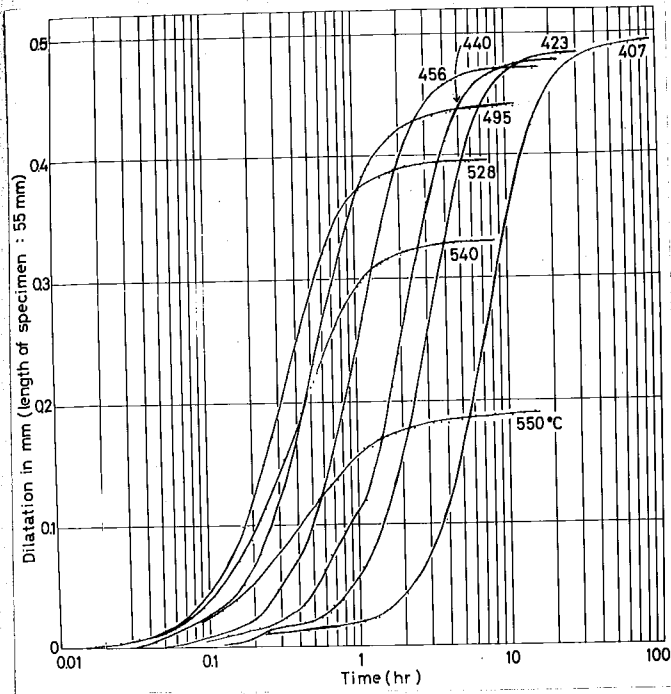


図 3-30

試料Cの恒温変態における膨張-時間
曲線

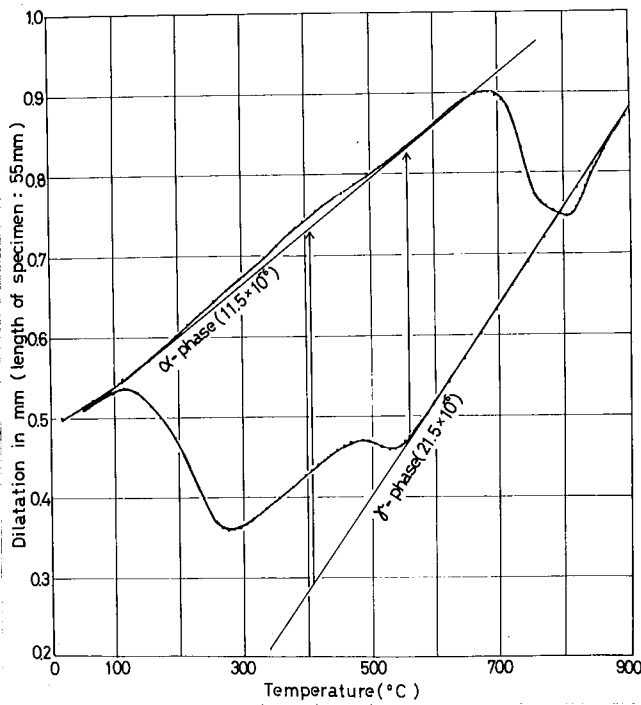


図 3-31

試料Bの膨張計曲線

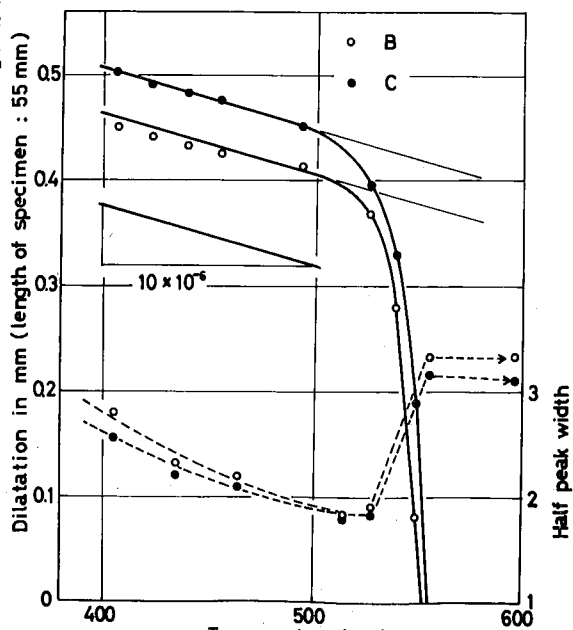


図 3-32

恒温変態における全膨張量と変態生成
相(bcc)の半価巾

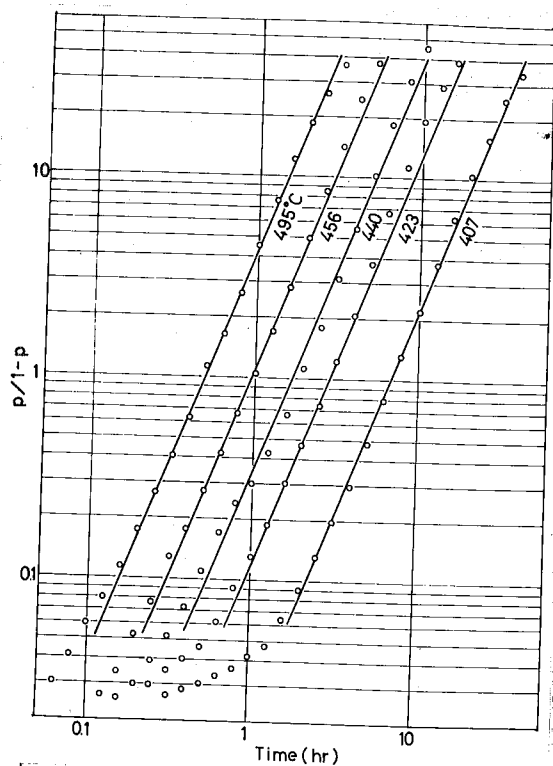


図 3-33

試料Cの $P/(1-P)$ と t の関係

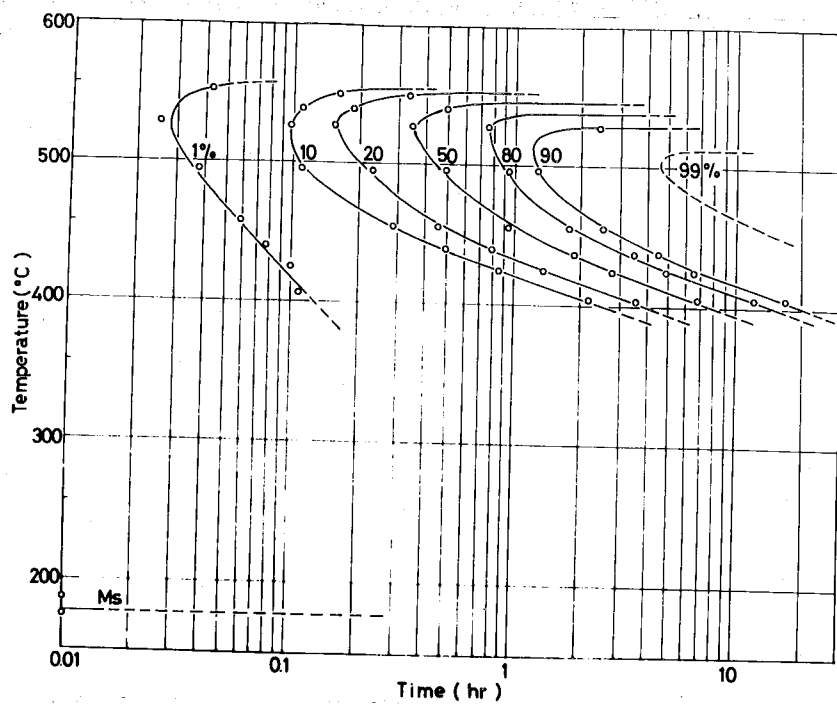


図 3-35

試料Cの T.T.T. 図

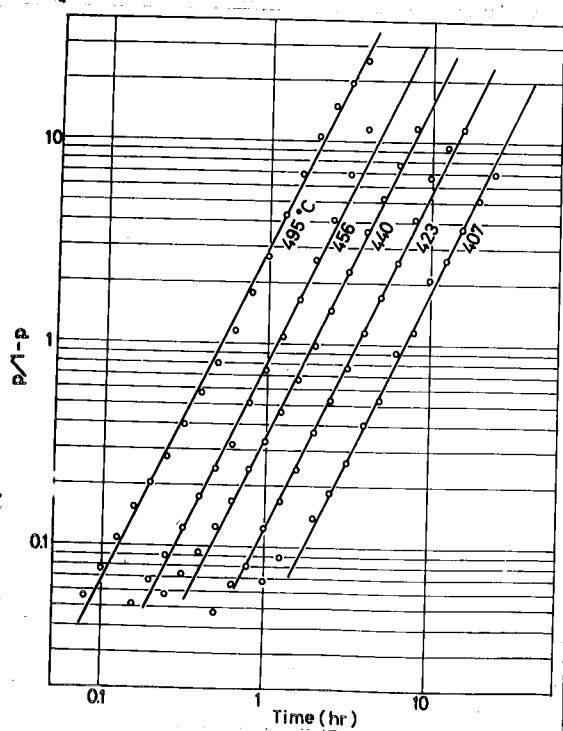


図 3-34

試料Bの $P/(1-P)$ と t の関係

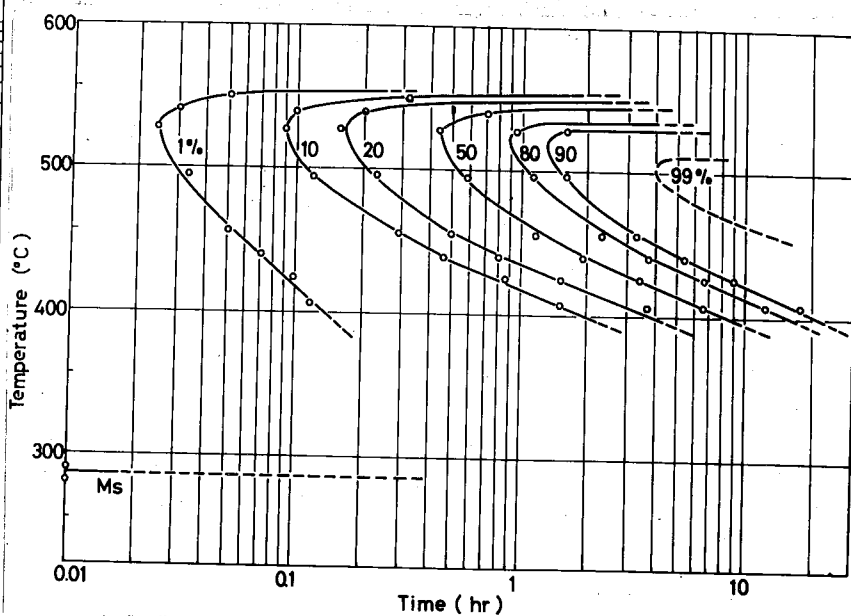


図 3-36

試料Bの T.T.T. 図

3.5.6 考察

Fe-Ni-Co合金の時効硬化は3.3節に述べたように二つの硬化現象が重なったものであり、その一つは低温において現われ、Fe-Co規則格子生成に関連すると考えられる硬化であり、他の一つは高温において生じFe-Ni-Mn合金の時効硬化と種々の類似点をもつ硬化である。

一方Fe-Mn-Co合金についてはKoster⁽⁸⁾は時効による硬化は主に物理的性質の変化を規則格子生成と結びつけて説明している。しかし本実験において認められたFe-Mn-Co合金の硬化域はCo 50%領域を中心とするものではなく、図3-10に示したようにむしろCoの少ない領域でより著しく、したがってこの硬化のすべてを規則格子生成のみによって説明することは困難であると思われる。Co 50%付近のものは低温側からすでに硬化がはじまり、硬化曲線の裾のみに残ることはさきに述べたが、これはFe-Ni-Co合金に見られた低温側硬化に相当するものであってFe-Co規則格子生成に由来する硬化であり、一方硬化の主要な部分はFe-Ni-Co合金の高温側硬化と同様に他合金マルテンサイト域内の組成において生じており、この過飽和準安定相であるマルテンサイトは長時間の時効によって最終安定相すなわち溶質元素濃度の低い α 相と高い β 相に分解する。これは3.3および3.4節において報告したFe-Ni-Mn合金、Fe-Ni-Co合金の時効硬化の条件と全く同じであり、Fe-Mn-Co合金においても硬化は溶質元素濃度の高い β 相生成の前過程として生ずるものと思われる。しかしFe-Mn-Co合金ではFe-Ni-Co合金の場合と異なってマルテンサイト中で濃度揺動が生じていても、図3-23に示したように時効によって $\alpha+\beta$ に分解すると考えたときに想像される $\alpha \longleftrightarrow \beta$ の共転線 α/β の方向と等格子常数線 a_0 の方向とが一致している区間が多く、この部分では濃度変化に伴う格子常数変化は少なく、大きな格子歪を期待することはできそうにない。しかし、硬化の最も著しい領域すなわち低Co域の格子常数変化は大きくFe-Ni-Co合金におけると同様の格子歪による硬化は十分考えられる。また実験で求め得る格子常数は限定された成分範囲内であり、

実際に環境振動が生ずればこの範囲外のさらに高濃度な α を考えなければならず、そのような α の格子常数は実際には不明であって、他の部分についてもFe-Ni-Coの場合のような格子歪による硬化の可能性を否定することはできない。またFe-Ni-Mn合金の場合のように^(2P)、Ni-Mn二元系の等原子比に現われるbccあるいはfcc相のときものが周期率表の関係から見てCo-Mn二元系あるいは、Feを固溶したる元素に現われる可能性もあり、さらに今後このような合金の時効挙動を総合的に追求する必要があると思われる。

時効硬化性のほかFe-Mn-Co合金のもう一つの特徴はCo 50%を中心とする組成域の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態でFs点と名付けにわけてある。この変態はさきにも述べたように鋼の恒温変態と類似し、*isothermal*な変態であってT-T-T図が存在するものと思われる。Fs変態は $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態であり、このときの未変態 γ は通常のMs点において、マルテンサイト化することから、Fs変態において生成した α および残留した γ ともに溶質元素濃度の変化はないものと思われる。またFs変態では*nucleation and growth*によって α を生成し、その組織はフライト的であり、一方Ms点では、*martensitic*変態によって α が生成し、その組織はマルテンサイトである。このような α の生成過程の相違は、また実験的確認はないが γ より直接規則状態の α (α_{ord}) が生成することによるものと考えられる。Fe-Co規則格子のTcは730°Cであり、Mn添加による変化の方向は不明であるが、Fs点に相当する600°C付近ではすでに規則状態の方が安定であると考えられる。Tc以下の温度では規則状態の α_{ord} の自由生成エネルギーは不規則状態の α_{dis} のそれと比べて低く、 $\Delta F^{\gamma-\alpha_{dis}} > \Delta F^{\gamma-\alpha_{ord}}$ である。しかもFs点付近ではまだ $\Delta F^{\gamma-\alpha_{dis}}$ は小さく（ほとんど0に近い）マルテンサイト変態を起こすに必要とする駆動力とはなり得ない状態であるのに対して $\Delta F^{\gamma \rightarrow \alpha_{ord}}$ は図3-27に示したAs点の50% Coを中心とする組成にたいして高くなっていることからしてもかなり大きくなっていると考えられ、 $\gamma \rightarrow \alpha_{ord}$ の変化は進行する可能性をもっている。規則化は原子の位置交換程度の短距離拡散で十分で、

活性化エネルギーも一般に小さく、冷却中の δ に存在する α の embryo は α_{old} の embryo でもあって、こゝが α_{old} の核となり、さらに成長していくと考えられる。

このようにして生成した α_{old} はさらに保持温度で生成しつゝ時効を受け、全部 α_{old} となり、さらに最終的には平衡は $\alpha+\delta$ の2相に分解するものと考えられる。一方Ms変態で生成したマルテンサイトを同一温度で時効させると時効初期にFe-Co-Ni合金の場合のように規則化によって低温側から硬化が生じ、いさづきFe-Ni-Co合金の高温側あるいはFe-Ni-Mn合金の硬化と類似した大きな硬化が生じ、さらに $\alpha+\delta$ の2相平衡に近むものと考えられる。またCoが少ないものでは規則化による硬化はほとんどなくもつぱら高温側から硬化のみとなる。

したがってFe-Mn-Co合金においてもFe-Ni-CoおよびFe-Ni-Mn合金と同様に過飽和準安定マルテンサイトの $\alpha+\delta$ の2相平衡にいたる中間過程において主要な硬化が生ずるものと考えられる。

なおFe-50%Co-Mn合金の恒温 $\delta \rightarrow \alpha$ 変態はMnを固溶したFe-Co合金の規則化温度域を冷却の場合には δ 相として通過するさいに現はれる現象である。したがってFe-Co合金の $\delta \rightarrow \alpha$ 変態を低下させるような他の δ 三元素添加の場合にもこの現象が現はれる可能性をもつことにする。このような δ 三元素としてNi, Cr, Vなどを挙げることもできよう。Niについては3.3節において行なった膨張計実験の範囲でもまたFe-Ni-Co合金をさらに溶製して膨張計実験を行なっても見出すことはできなかった。しかしながら3.3節の図3-1の結果からみるとFe-Co 50%-Ni合金の α 相は硬さが高く、これは本節のFe-Co-Mnの硬さ分布を示した図3-20とよく類似していることからFe-50%Co-Ni合金にも同様の現象を期待できるものと考えられる。Cr, Vについても予備的に実験を行なったが同様にこの現象は見出せなかった。実験において容易に見出すことができなかったのは変化の方向としては可能でも変化の速度がおそければ限られた実験範囲内で現われずとは限らないからであろう。

また、さらに第三元素とFeあるいはCoとの結合のいすれが起りやすいかによつてはFe-Co-Mn合金のようにFe-50%Co-X線上に現うはくるとは限らずCo-5%Fe-X線上に現うはくも可能性もある。これらの現象に対してはこんど実験事実を積み重ね、熱力学的考察を行うことによつていかり明確にすることが可能と考えられるが、今後に残された問題であろう。

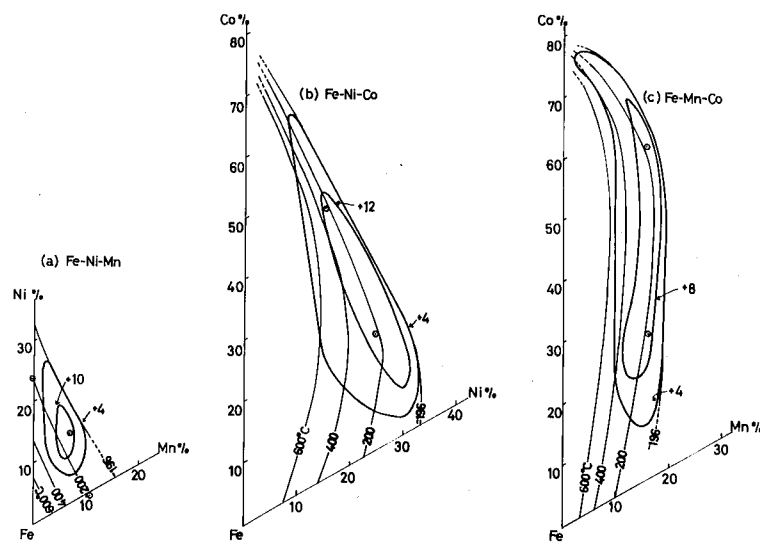


図3-37 Fe-Ni-Mn, Fe-Ni-Co および Fe-Mn-Co 三元合金の bainite 硬化領域と Ms 点

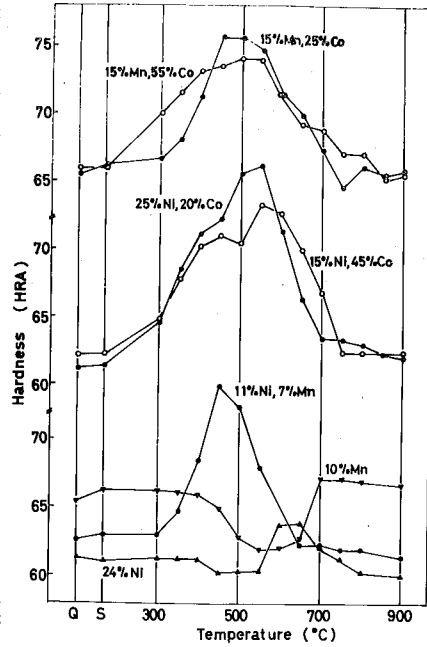


図 3-38

三つの Fe-Mn-Ni-Co マルチサイト合金の
効硬化曲線の代表例

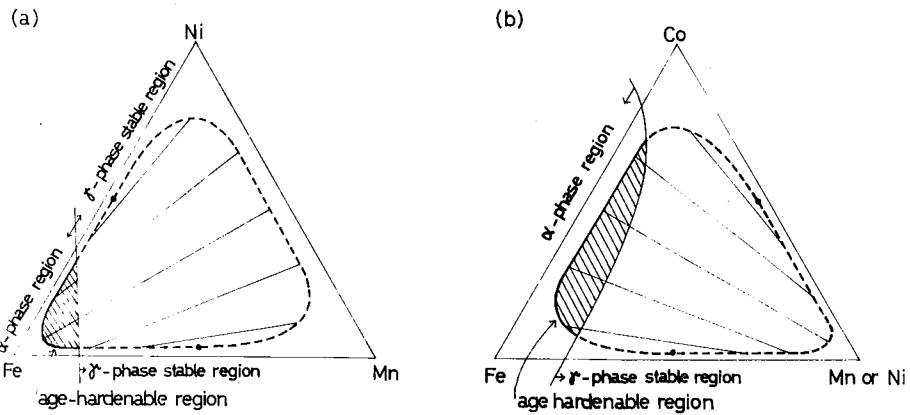


図 3-39

準安定 miscibility gap island と 硬化領域

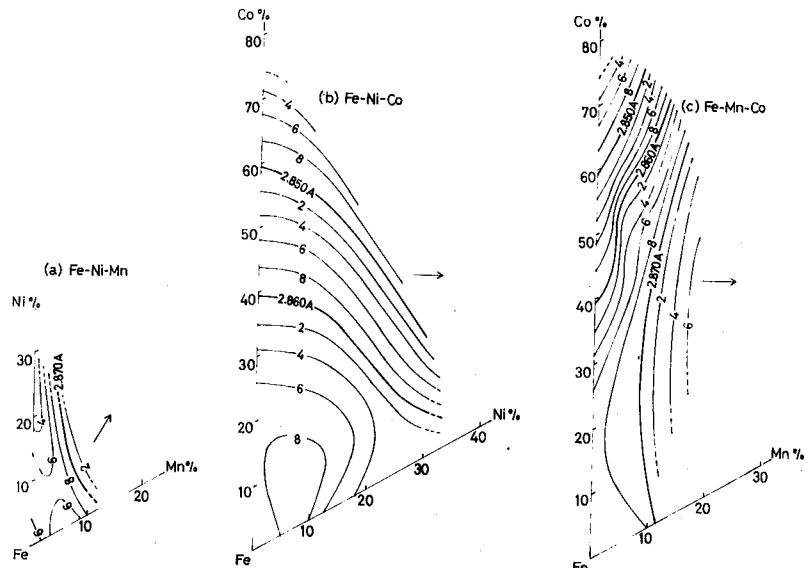


図 3-40

Fe-Ni-Mn, Fe-Ni-Co および Fe-Mn-Co マルチサイトの格子常改

表 3-2 ミニ組成、立方晶マルテンサイト合金の時効挙動

Alloys	Fe-Ni	Fe-Mn	Fe-Co	Fe-Ni-Mn	Fe-Ni-Co	Fe-Mn-Co
α region	< 30%	< 12%	< 80%	tie line of 30%Ni and 15%Mn (30%Ni equivalent line)	tie line of 30%Ni, 30%Ni-20%Co, 20%Ni-40%Co, 10%Ni-60%Co, 80%Co	tie line of 18%Mn-20%Co, 18%Mn-70%Co, 10%Mn-70%Co
Age-hardening region	non-hardened	non-hardened	non-hardened	elliptical region around 12%Ni, 6%Mn, its long axis lies on 24%Ni equivalent line	spindle-shaped region including 30%Ni-10%Co and 20%Ni-35%Co	comma-shaped region including 15%Mn-20%Co, 15%Mn-50%Co and 13%Mn-50%Co
Structure in hardening region	(> 10% martensite)	(> 5% martensite)	(78 ~ 80% martensite)	martensite formed at below 350°C	martensite formed at below 400°C	martensite formed at below 400°C
Quenched hardness (HRA)	(Ni 24%) 61.0	(Mn 10%) 66.5	—	(Ni 12%, Mn 6%) 63.0	(Ni 30%, Co 10%) 60.0	(Mn 15%, Co 20%) 65.0
Maximum hardness	—	—	—	75.2	74.0	74.8
Hardening response	—	—	—	12.2	14.3	9.8
Hardening temperature	—	—	—	450 ~ 500°C	500 ~ 600°C	475 ~ 525°C
Supplement	—	—	—	—	another hardening due to the ordering of Fe-Co	another hardening due to the ordering of Fe-Co
Binary system	FeNi ₃ (ordered f.c.c.)	—	FeCo (ordered b.c.c.)	(Ni-Mn) MnNi (b.c.c. & f.c.c.) MnNi ₃ (ordered f.c.c.)	(Ni-Co) CoNi ₃ (ordered f.c.c.)	(Mn-Co) —
Equilibrium state at 500°C	α (5%) + γ (28%)	α (3%) + γ (21%)	α (75%) + γ (90%)	α (poor) + γ (rich)	α (poor) + γ (rich)	α (poor) + γ (rich)

3.6 三元組成、立方晶マルテンサイトの時効硬化機構に関する考察^{*5}

時効硬化性について本章で得られた結果は表3-2に示すようにまとめられる。またこゝでは3.3, 3.4および3.5節の結果を比較検討するため得られた結果を図3-37, 3-38および3-40にまとめ再掲する。

図3-37はFe-Ni-Mn, Fe-Ni-CoおよびFe-Mn-Co合金の時効硬化の著しい組成領域とMs点の等温度線を示したものである。時効硬化域は焼入状態と時効状態の硬さの差すなわち硬化量で示してある。Ms点は膨張計試験によって得られたものである。この図から、こゝろ3元合金の時効硬化挙動にいくつかの類似点の存在することがわかる。第一に、顕著な時効硬化は3元組成の領域に起り、Fe-Ni, Fe-MnおよびFe-Co 2元合金には硬化は認められない。第二に時効硬化は低いMs点をもつマルテンサイト相にのみ生じ、その相は時効硬化しない。

こゝろFe-Ni, Fe-MnおよびFe-Co合金の準安定2元組成のマルテンサイトはどゝろの状態図⁽²⁷⁾に示されているように平衡状態でαとβの2相に分解する。またFe-Mn-Co合金の準安定三元組成のマルテンサイトもαとβの2相に分解すると報告されている⁽¹⁷⁾。したがってFe-Ni-MnおよびFe-Ni-Co合金の準安定マルテンサイトもFe-Mn-Coマルテンサイトの挙動と同じように分解すると考えられる。

図3-38はニ三元合金の代表的な時効硬化曲線を示したものであり、こゝろ合金の組成は図3-37中に記入されている。Fe-10% MnおよびFe-24% Ni合金は時効硬化しない。高い時効温度での硬化は時効温度で形成されたオーステナイトから冷却にさいしてマルテンサイトが形成されるためである。図3-37の硬化領域の中心に位置するFe-11% Ni-7% Mn合金では著しい時効硬化が見られる。Fe-Ni-Co合金も著しい時効硬化性を有しているが、Fe-25% Ni-20% CoおよびFe-15% Ni-45% Co合金に見られるように硬化は二段に生じている。Fe-Mn-Co合金においても時効硬化は大きく、Fe-15% Mn-55% Co合金では二段の硬化が認められる。Fe-Ni-CoおよびFe-Mn-Co合金の低温側硬化はFe-Co規則格子の形成によるものと結論した。Fe-Ni-CoおよびFe-Mn-Coマルテンサイト合

*5 M. Tanaka, T. Suzuki and M. Yodogawa; Trans JIM, Supplement 9 (1968) 417

金の高温側硬化はマルエーシング硬化現象に重要であり、この硬化はFe-Ni-Mn マルテンサイト合金の硬化挙動とともに本節において考察しようとするものである。

前述したようにFe-Ni-Co合金の時効硬化はMihalisin⁽⁶⁾によって研究されている。彼はマトリックスの規則化と微細なオーステナイトの析出によって硬化が生ずると結論した。Kardovsky⁽¹⁵⁾はFe-Ni-Mn マルテンサイト合金の時効硬化はNi₃Mn規則格子相の析出であると報告している。Ni₃Mn規則格子は規則化したオーステナイトの一つであるので、これが二つの硬化材構はいずれもオーステナイトの析出による硬化と云うことになる。Fe-Co-Mn マルテンサイト合金の時効硬化挙動はKöster⁽⁸⁾によって提案されたFe-Co規則格子の形成であるとして簡単に説明することはできない。著者は時効による相の形成はFe-Ni マルテンサイト合金とFe-Ni-Mn マルテンサイト合金とは異なった過程をとって進行することを確認した。Fe-Ni合金では相は時効初期にマトリックスの粒界または亜粒界に現われ、層状に成長する。これにたいして、Fe-Ni-Mn合金では、時効初期にマトリックスに coherent な微細粒子または zone が形成され、その後にお相が現われ、成長する。Fe-Ni-Mn合金においては著しい硬化は coherent な析出物の形成の段階で生ずることの観察された。^(30X+) したがって、お相の形成による硬化材構は考え難い。この coherent な析出物による硬化材構はFe-Ni-Co および Fe-Mn-Co マルテンサイト合金にも適用できると考えられる。問題はこれらの三元合金のマルテンサイト基質中で coherent な析出物の形成できる可能性を見出すことである。

三元合金の miscibility gap は熱力学的に次の式によって調べることができる。

$$G = H - TS = axy + bxz + cyz + RT(x \ln x + y \ln y + z \ln z)$$

ここで G は Gibbs の自由エネルギー、 x, y と z は3つの組成分 X, Y, Z のモル分率 ($x + y + z = 1$)、 a, b と c は異種原子間の結合エネルギーのパラメータである。第5章 緒言参照

メーターである。混合のエン트로ピーは、最後の項によって与えられている。

Meijering⁽³¹⁾ はこのパラメーター a, b および c がすべて負の場合, miscibility gap island は $T=0$ 以上で $\sqrt{c} > \sqrt{a} + \sqrt{b}$ ならば現われることを指摘した。換言すれば、三元合金内でエネルギーパラメーターの一つか他の二つに比べてより大きい負であるときに二相分離(析出)の可能性が考えられる。^{*}

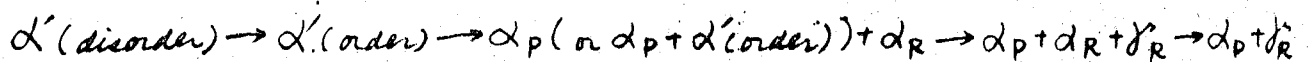
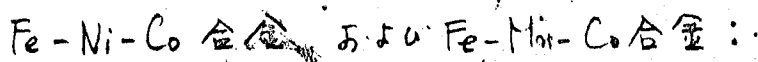
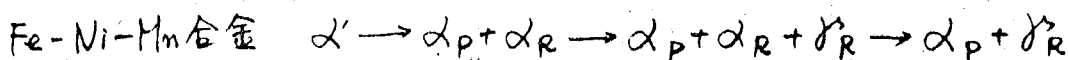
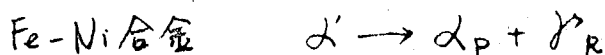
Fe-Ni-Mn マルチサイト合金においては、Ni-Mn系のb.c.c相のエネルギーパラメーターがFe-NiおよびFe-Mn系のエネルギーパラメーターに比べてより大きい負である場合は metastable miscibility gap island は図3-39aのようになる。この場合これらの合金系のb.c.c相のエネルギーパラメーターの値を推定することは容易ではない。しかしながらFe-Ni系のパラメーターはSteiner⁽³²⁾の結果から負であると考えられ、またFe-Mn系のそれはFe-NiとFe-Mn合金の状態図の類似性からやはり負と考えられる。Ni-Mn合金系では等原子比組成にNiMn相があり、910~750°Cの温度範囲でb.c.c相として安定に存在する。したがってFe-Ni-Mn合金ではNi-Mn系のエネルギーパラメーターはFe-NiおよびFe-Mn合金のそれに比べて強い負であると考えることができる。

Fe-Co合金については、FeCoの組成、規則格子は730°Cで不規則状態(b.c.c.構造)になる。これに対してCo-NiおよびCo-Mn系のエネルギーパラメーターはNi-Mn系のような大きい負の値であるとは推定できない。したがってFe-Co合金のエネルギーパラメーターがFe-NiおよびNi-Co合金のそれよりも大きい負であると考えれば、metastable miscibility gap island はFe-Ni-Co三元系については図3-39bのようになることが予想される。同様に metastable miscibility gap island はFe-Mn-Co系では図3-39bのようになる。この miscibility gap island 内では濃度移動は図3-39に示したような tie-lines によって生ずる。

いすれも3元素においても図3-39の斜線部分の *miscibility gap island* と *b.c.c* 相領域との重なった部分である。この重複した領域は図3-37に示した硬化領域と一致している。硬化しついで2元マルテンサイト Fe-Ni, Fe-Mn および Fe-Co 合金が図3-39の斜線をほとこした領域の外側にあることは興味あることである。すなわち, *metastable miscibility gap island* は Fe-Ni-Mn, Fe-Ni-Co および Fe-Mn-Co 2元マルテンサイト合金の時効硬化にとって必要なものであろうと考える。また固溶体における著しい硬化は析出物マトリックスに大きな歪を生ぜしめるときにおこる。析出物による内部歪 (ϵ) は格子定数の変化によって定められる ($\epsilon = \alpha \frac{da}{dc}$, ここで α は格子定数; c は溶質元素の濃度である)。図3-40は溶質元素濃度とマルテンサイトの格子定数との関係を示したものである。図3-40の矢印は図3-39の共やく相の *tie lines* の方向を示す。時効硬化性を有する3元マルテンサイト合金において, *b.c.c* 相の格子定数は矢印の方向に著しく変化している。このことは時効によってマルテンサイトマトリックス中で濃度揺動が生ずるときに大きな格子歪の予想されることを示している。

したがって Fe-Ni-Mn, Fe-Ni-Co および Fe-Mn-Co マルテンサイト合金の著しい時効硬化は主としてマルテンサイトマトリックスが溶質元素濃度の高い *b.c.c* 相 (α_R) と溶質元素濃度の低い *b.c.c* 相 (α_P) に分解することによってマトリックス中に生ずる格子歪によるものであると結論される。

準安定マルテンサイトの分解過程は次のように要約される。



ここで β_R は溶質元素濃度の高い β 相である。

3.7 結言

[A] Fe-Ni-Co 3元合金のマルテンサイト相の時効硬化性について調べた結果を要約するとつぎのようである。

(1) 時効硬化性を有する組成の合金は 300°C 以上の焼もとして硬化し、 450°C を中心とする低温側および 500°C ~ 550°C を中心とする高温側の二つの硬化の認められ、高温側の硬化は著しく、硬化量は HRA 14~15 に達する。

(2) 時効硬化の最も著しい組成は 30% Ni 10% Co と 20% Ni 35% Co の組成を結ぶ直線を含む領域である。

(3) 加熱膨張曲線上 $400 \sim 450^{\circ}\text{C}$ に異常膨張が見られる組成域と低温側硬化の生ずる組成域は一致し、この二現象は Fe-Co 規則格子生成によるものと推論した。

(4) 高温側硬化は Fe-Ni-Co 3元マルテンサイト組成の合金に生じ、この組成のマルテンサイトは Fe-Ni マルテンサイトに対して $\alpha_M \rightarrow \alpha + \gamma$ の変態が容易である。

ゆへ高温側硬化は過飽和準安定 Fe-Ni-Co 3元マルテンサイトが、高濃度オーステナイトと低濃度フェライトに分解する二相に付随して起こる格子歪による現象であることを示唆した。

[B] Fe-Ni-Mn 3元合金のマルテンサイト相の時効硬化性について調べた結果を要約するとつぎのようである。

(1) 時効硬化性を有する組成の合金は 450°C ~ 500°C の焼もとして最も硬化し、得られた最大硬化量は HRA 12.2 であった。

(2) 時効硬化の最も著しい組成は Ni 12%, Mn 6% を中心として 24% Ni 当量線を長軸とする楕円状の領域である。

(3) 時効硬化は Fe-Ni-Mn 3元組成の過飽和準安定マルテンサイトが溶質元素濃度の高い相とそれの低い相に分解する過程において生ずることを示唆した。

(4) この過程においてはマルテンサイト中に濃度揺動があるいは Ni-Mn 相 (bcc)

の析出が生ずるものと考へた。

[C] Fe-Mn-Co 3元合金の α 相と時効硬化性について調べた。その結果を要約するとつぎのようになる。

(1) 時効硬化性を有する組成の合金は $475^{\circ}\sim 525^{\circ}\text{C}$ の焼もとして最も硬化し、得られた最大の硬化量は HRA 9.8 である。

(2) 時効硬化の最も著しい組成は Mn 15% Co 20%, Mn 15% Co 50% および Mn 13% Co 50% の組成を含む曲玉状の領域である。

(3) 時効硬化は Fe-Ni-Co 合金の場合と同様に過飽和準安定マルテンサイトが α と β に分解する過程において生ずることを示唆した。

(4) 50% Co を中心とする領域では、低温より硬化がはじまり、階段焼もとし曲線の裾振かりに付く。これは Fe-Ni-Co 合金の場合の低温側硬化に相当するもので、規則格子生成によるものである。

(5) 50% Co を中心とする領域の Fe-Mn-Co 合金は通常の *a thermal* は H_{sc} よりも高い温度で $\beta \rightarrow \alpha$ の変態が、*isothermal* に進行し、Fe-C 系に類似した TTT 線図が画けることを示した。

(6) (5) の変態は、 β から規則状態の α 相が析出するためと結論した。

[D] 最後にこれら三種の3元合金の時効硬化の挙動から、3元組成立方晶マルテンサイトの $\alpha + \beta$ の安定状態に移行する前段階として溶質元素濃度の高い α 相とそれより低い α 相に分解する可能性が Meijering の考察から熱力学的に推測され、Fe-Ni-Mn, Fe-Ni-Co および Fe-Mn-Co マルテンサイト合金に *meta-stable miscibility gap* が現われる可能性を定性的に指摘した。

第3章引用文献

- (1) G. R. Speich : Trans. AIME, 227 (1936) 1426
- (2) B. G. Reisdorf : Trans ASM, 56 (1963) 783
- (3) G. P. Millen and W. I. Mitchell : J. Iron Steel Inst., 203 (1965) 899
- (4) S. Floreen : Trans. ASM, 57 (1964) 38
- (5) R. F. Decker : Proc. of the Conf. on the Relation between Structure and Strength in Metals and Alloys, Her Majesty's Stationary Office (1963)
- (6) J. R. Mihalisin : Trans. ASM, 59 (1966) 60
- (7) M. D. Perkas : Phys. Met. and Metallog., 15 (1963) No 4, 62
- (8) W. Köster : Arch. Eisenhütt., 8 (1935) 491
- (9) R. F. Decker, J. T. Eash and A. J. Goldman : Trans. ASM, 55 (1962) 58
- (10) S. Floreen and R. F. Decker : Trans. ASM, 55 (1962) 518
- (11) T. Kasé : Science Reports Tohoku Univ., 16 (1927) 491
- (12) R. E. Cech and J. H. Holloman : Trans. AIME, 197 (1953) 685
- (13) 石原, 師岡 : 日本金属学会分科会報告 II (1949), 46
- (14) W. R. Patterson and L. S. Richardson : Trans. ASM, 59 (1966) 71
- (15) B. M. Krandinsky and M. D. Perkas : Metallography and Heat-Treatment of Metals, No. 4 (1966) 7 (in Russian)
- (16) 田中, 漆原, 鈴木, 山本 : 1965年4月日本金属学会東京大会に発表
- (17) W. Köster and M. Speidel : Arch. Eisenhütt. 33 (1962) 873
- (18) W. B. Pearson : A Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys, Pergamon Press Inc., (1958)
- (19) N. P. Allen and C. C. Earley : J. Iron Steel Inst., 166 (1950) 281
- (20) T. E. Schell : Arch. Eisenhütt., 9 (1935) 163
- (21) 横山 : 日本金属学会誌, 20 (1956) 644, 647, 700; 21 (1957) 321
- (22) M. J. Marcinkowski and H. Chessin : Phil. Mag., 10 (1964) 837

- (23) 茅：日本金属学会分科会報告Ⅱ(1949) 54
- (24) E. A. Owen and A. H. Sully : *Phil. Mag.*, 27(1939) 614 ; 31(1941) 314
- (25) K. W. Andrews : *J. Iron Steel Inst.*, 184(1956) 414
- (26) W. C. Ellis and E. S. Greinen : *Trans. ASM*, 29(1941) 415
- (27) M. Hansen : *Constitution of Binary Alloys*, (1958), McGraw Hill
- (28) B. R. Coles and W. Hume-Rothery : *J. Inst. Metals*, 84(1951) 85
- (29) W. Köster and W. Schmidt : *Arch. Eisenhütt.*, 7(1933) 121
- (30) 田中・鈴木・辻川 : *鉄と鋼* 54(1968) 776
- (31) J. L. Meijering : *Philips Res. Rep.* 5(1950) 333, 6(1951) 183
- (32) W. Steinen and O. Knisment : *Arch. Eisenhüttenw.* 32(1961) 101

第 4 章

構造用鋼の延性脆性に関する二・三の実験

4.1 緒言

マルエージング鋼の強度は第2章において述べたごとく、立方晶マルテンサイトを焼戻して硬化させることによつて得られるが、Fe-Ni-Mn合金にみられるように焼戻硬化は界面において顕著な脆化をともなつていふことが知られる。また焼戻硬化させた鋼の顕微鏡組織は粒界が明瞭に観察されるようになり、破断は粒界を通過して進行するようになる。この現象は従来多くの研究者によつて調べられて来た構造用鋼の焼戻脆性に類似したものと考へられる。しかしながら焼戻脆性は硬化をともなうものではなく、この点でマルエージング鋼の焼戻硬化とは全く異なつてゐる。一方は炭素をほとんど含まない立方晶マルテンサイト、他方は炭素を含む正方晶マルテンサイトと異なつてはいるが、この章においてはマルテンサイト組織の焼戻の際に生ずる組織内の変化・現象を一般的に調べ比較する意味で構造用鋼の焼戻脆化の機構について検討する。

焼戻脆性に関しては従来より脆化の表示、合金元素あるいは不純物の影響、熱処理の影響、諸種の機械的性質、組織観察などによつて多くの研究者によつていろいろな工夫のもとに研究が行なわれ、近來は高純度の鋼について不純物の影響を⁽¹⁾⁽²⁾し、また真空溶解⁽³⁾を併用して焼戻脆性を明らかにしようすることが行なわれている。この結果現象そのものはかなり明らかとなつたが、その平反については未だ結論に達していない。

この章においてはまず真空溶解した構造用合金鋼がどのような衝撃値を示すかを大気中溶解鋼と対比してし、不純物元素(特に磷)の焼戻脆性にあはする影響について検討し、また冷間加工によつて脆性がどのような影響を受けるかについて調べた。

焼戻脆性が冷間加工によつて如何なる影響を受けるかを調べた研究としてはKehとDorn⁽⁴⁾が脆化試料について行なつたものが最も広範囲なものである。これによれば冷間加工後に脆化処理を行なうと遷移温度は加工度が増すほど低下する。この理由として仮するは脆化の原因はある溶質元素(おそらく磷)の粒界への偏析による粒界強度の低下であり、これを冷間加工すると塑性変形によつ

て導入された多くの格子欠陥に粒界近傍の溶質元素が再配分されるためである
と考へている。著者は靱性試料にも冷間加工を行なつてこのときの遷移温度の
変化を調べ、脆化試料のそれと比較することによつてさらに冷間加工の影響あ
るいは脆性そのものをはつきりさせることができると考へた。

4.2 試料ならびに実験方法

不純物元素の影響を調べるための試料鋼種としては Mn, Cr, Ni-Cr 鋼を用いた。これら鋼の溶製における溶解主原料としては市販軟鋼、および低磷鉄と、電解鉄およびフェロカーボンを使用した2通りとし、これに金屈クロム、電解ニッケル、電解マンガンなどを添加した。その試料の化学組成は表4-1に示すとおりである。また以上とは別に Cr 鋼について磷の影響をみるために、溶解主原料として電解鉄、フェロカーボンを用いこれに金屈クロム、電解マンガン、フェロファスホルを配合した。その試料鋼の化学組成を示せば表4-2のとおりである。

これら溶製鋼の真空溶解は 35 KVA 高周波炉を利用した真空溶解炉(到達真空度 10^{-5} mm Hg) によつて約 2 kg の鋼塊を溶製し、またこれと比較のための大気中溶製鋼は前記高周波炉により、大気中で約 3 kg の鋼塊を溶製した。これらの鋼塊を 13 mm 角に鍛伸し、これを焼なましたのち、焼入れ焼戻し処理を行なった。熱処理は全試片について 900°C 、1 hr の油焼入れを行なったのち、 650°C 、6 hr の焼戻しを行ない、水冷して靱性状態としたものを基準試料とした。これにさらにそれぞれの必要な焼戻し処理をほどこしたのち、V 型切欠標準シャルピー試片に仕上げた。衝撃試験のときの試験温度の調節は常温以下の温度についてはアルコールを液体窒素によつて所定の試験温度に下げ、これに試験片を 10 min 間浸漬したのち、たちちに試験機にうつして破断した。また常温以上の温度については 100°C までは水を、それ以上については油を使用した。

冷間加工の影響を調べるために使用した鋼種は SCr1 で、その組成は 0.35 % C, 0.83 % Mn, 0.042 % P, 0.015 % S, 1.24 % Cr, 0.49 % Ni, 0.01 % Mo, 0.21 % Cu, 0.012 % Al である。8 mm ϕ の鋼素研を電気炉中で 900°C 、1 hr 保持後油焼入れを行ない、 650°C 、6 hr 焼戻し後水冷した。これをふたたび 650°C 、3 hr 加熱後靱性試料となるものは水冷し、脆性試料となるものは

炉冷（冷却速度約 $50^{\circ}\text{C}/1\text{hr}$ ）して、これを靱・脆性試験の基準材とした。
冷間加工は引抜きにより中間において熱処理を加えることなしに $\phi 7.6$, $\phi 7.2$, $\phi 6.5$
および $\phi 5.7\text{mm}$ まで行なった。この場合の加工度はそれぞれ 10, 19, 34 お
よび 51% である。

実験のオ1は靱・脆性試験を單に冷間加工しただけのものである。オ2は基
準材の靱性試験に上記の冷間加工を行ない、これをふたたび 650°C , 3hr の
加熱を行なったのち水冷または炉冷の熱処理を行なったものである。オ3は基
準材の脆性試験をオ2と同様に加工と熱処理を施したものである。オ4は上記
オ2およびオ3の 19% 加工後熱処理をした試験材についてさらに加工して $\phi 6.5$
 mm とし（このときの加工度は約 19%, 全体としての加工度は 34% である
。）、ふたたび 650°C , 3hr 加熱後脆性試験であったものは水冷し、靱性試験で
あったものは炉冷して靱・脆性試験を逆転したものである。これらオ2～オ4の
実験は焼戻脆性の可逆性におよぼす冷間加工の影響を見たものである。

以上の熱処理および冷間加工を施した線材より、 5mm $\phi \times 55\text{mm}$ 長さで試験
の中央部に深さ 0.5mm 、底部 0.1mm R の V ノッチをつけた試験片を製作し、
容量 2kg-m の小型シャルピー試験機⁽⁵⁾を使用して、 -196°C までの温度で衝撃
試験を行なって衝撃値の遷移曲線求めた。硬さはすべての衝撃試験片について
各三處を HRB で測定し、それらの平均を採った。また試験片断面について微
小硬さ計によつて硬さ分布を調べ、試験片中央部まで均一の硬さをもつことをた
しかめた。またこの実験では主として最高・最低衝撃値のちやうど中間の衝撃
値と示す温度を遷移温度として示した。

表 4-1 溶製試料鋼の化学組成 (3a-)

Steel		C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cr (%)	Ni (%)	O (%)	Sol. N	Insol. N	Total N	
Vacuum-melted	A	V1	0.29	0.33	0.29	0.022	0.033	1.63	——	0.0009	0.0035	0.0032	0.0067
		V2	0.32	0.40	0.50	0.029	0.016	1.75	——	0.0014	0.0032	0.0038	0.0070
		V3	0.25	0.14	0.44	0.018	0.025	1.13	3.75	0.0006	0.0032	0.0029	0.0061
	B	V5	0.30	0.05	0.04	0.014	0.029	1.36	——	0.0002	0.0029	0.0012	0.0041
		V6	0.30	0.05	0.04	0.014	0.029	1.36	——	0.0002	0.0029	0.0012	0.0041
	Air-melted	A	A1	0.29	0.24	0.45	0.027	0.036	1.50	——	0.0066	0.0029	0.0099
A2			0.35	0.30	0.44	0.033	0.018	1.61	——	0.0052	0.0020	0.0140	0.0166
A3			0.30	0.40	0.48	0.020	0.027	1.08	3.92	0.0035	0.0026	0.0093	0.0119
A4			0.24	0.29	1.07	0.019	0.021	——	——	0.0060	0.0091	0.0020	0.0111
B		A5	0.24	0.32	0.06	0.008	0.026	1.32	——	0.0059	0.0015	0.0066	0.0081
		A6	0.32	0.29	tr.	0.011	0.017	1.43	——	0.0069	0.0020	0.0040	0.0060
		A7	0.24	0.34	0.02	0.011	0.024	0.89	3.90	0.0060	0.0008	0.0055	0.0063
		A8	0.24	0.32	1.26	0.011	0.015	——	——	0.0061	0.0091	0.0006	0.0097

Main material used for melting: A - 0.1 % C steel, low phosphorus pig iron, metallic Cr, etc.

B - electrolytic iron, ferro-carbon, metallic Cr, etc.

表 4-2 溶製試料鋼の化学組成 (重量%)

Steel	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cr (%)
V11	0.19	0.38	<u>0.01</u>	<u>0.020</u>	0.007	1.48
V12	0.25	0.36	<u>0.02</u>	<u>0.047</u>	0.008	1.45
V13	0.29	0.36	<u>0.01</u>	<u>0.067</u>	0.018	1.45
V14	0.30	0.38	<u>0.01</u>	<u>0.088</u>	0.019	1.42
V16	0.29	0.39	<u>0.66</u>	<u>0.020</u>	0.012	1.43
V17	0.32	0.46	<u>0.58</u>	<u>0.028</u>	0.009	1.42
V18	0.34	0.41	<u>0.62</u>	<u>0.054</u>	0.012	1.43
V19	0.35	0.44	<u>0.61</u>	<u>0.071</u>	0.013	1.44
V20	0.32	0.38	<u>0.68</u>	<u>0.073</u>	0.017	1.43
A11	0.31	0.39	<u>0.01</u>	<u>0.007</u>	0.007	1.45
A12	0.29	0.35	<u>0.01</u>	<u>0.024</u>	0.009	1.45
A13	0.30	0.35	<u>0.01</u>	<u>0.038</u>	0.009	1.46
A14	0.35	0.35	<u>0.01</u>	<u>0.052</u>	0.008	1.44
A15	0.35	0.36	<u>0.01</u>	<u>0.054</u>	0.009	1.47
A16	0.35	0.33	<u>0.67</u>	<u>0.024</u>	0.008	1.42
A17	0.36	0.35	<u>0.66</u>	<u>0.041</u>	0.008	1.42
A18	0.39	0.34	<u>0.67</u>	<u>0.054</u>	0.009	1.43
A19	0.34	0.34	<u>0.29</u>	<u>0.066</u>	0.005	1.43

4.3 真空溶解した構造用鋼の衝撃値に関する結果^{*1}

表4-1に示したこれら鋼種、溶解主原料および溶解方法を異にする試料鋼を、前記のように900°C、1hr 油冷後650°C、6hr 焼戻しの標準熱処理をしたのち、さらに450、500、650°Cの各温度に3hr保持し、一つは水冷、他は50°C/1hrの炉冷をした試料について常温で衝撃試験その他の試験を行なった。その結果を図4-1に示した。これによれば市販軟鋼を主原料とする鋼、すなわちV1、V3、A1、A3、A4鋼は一般市販鋼と同様に、大気中溶解鋼においても、また真空溶解鋼においても500°C焼戻し試料、および650°C焼戻し徐冷試料において脆性が認められる。これにたいして溶解主原料に電解鉄、フェロカーボンを使用した不純物の比較的に少ない試料鋼、すなわちV5、A5、A7、A8鋼にはいずれの鋼種においても、またいずれの溶解方法によるものもそのような脆性は全く現れない。一方溶解主原料が同じでありしかも溶解方法が相違する鋼、たとえばV5とA5、V1とA1を比較するといずれの鋼種においても急冷試料の衝撃値は必ず大気中溶解鋼に比較して真空溶解鋼の方が高くなっており、これは真空溶解鋼の著しい特徴である。また電解鉄を主原料とする高純度の鋼、たとえばV5、A8鋼などの急冷試料の衝撃値は市販軟鋼を原料とする鋼、たとえばV1、A4鋼などに比べて高くなっており、これはHultgren⁽³⁾の結果とよく一致している。

以上の結果で、真空溶解を構造用鋼にたいして行なった場合の衝撃値、焼戻脆性の様相は明らかであるが、さらに焼戻脆性に対しては遷移温度の比較を行なう必要があると考へ、Cr鋼を選び前記のように熱処理ののち650°C、3hr 焼戻し水冷、および徐冷した試料について試験温度に対する衝撃値の変化を調べた。その結果を図4-2に示した。これによれば完全靱性破壊を示す場合の衝撃値は、真空溶解したものでは電解鉄を主原料とするものでも、また市販軟鋼を主原料とするものでも、大気中溶解したもの比べてかなり高く、これは図4-1の結果と同様である。さらにまた徐冷試料においても試験温度が高く

*1 横山・鈴木：日本金属学会誌 27(1963)13

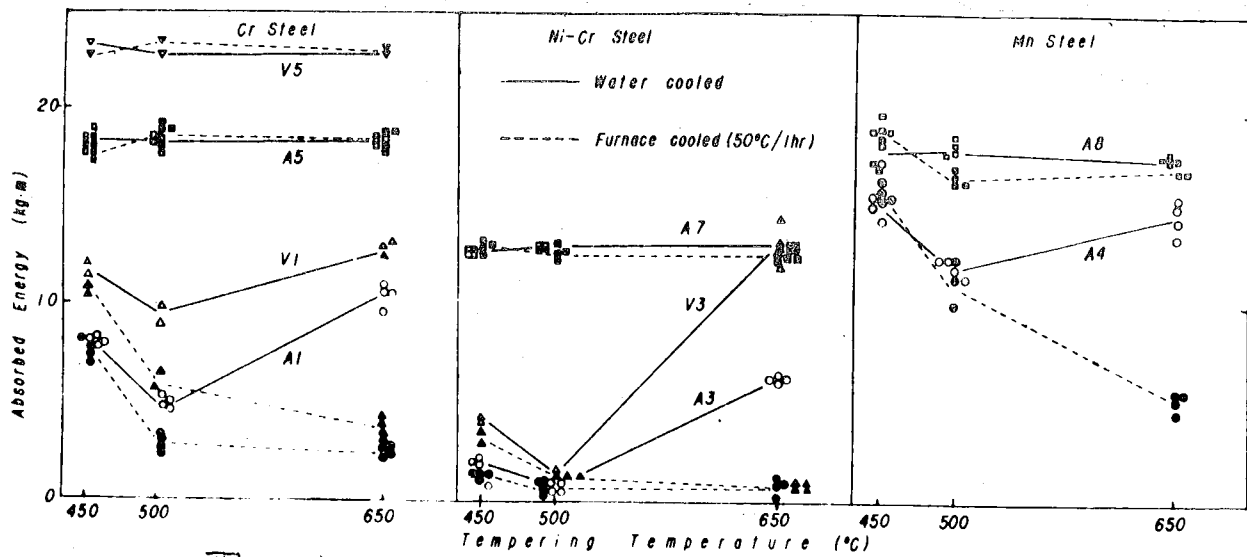


図4-1

焼戻温度と吸収エネルギーとの関係

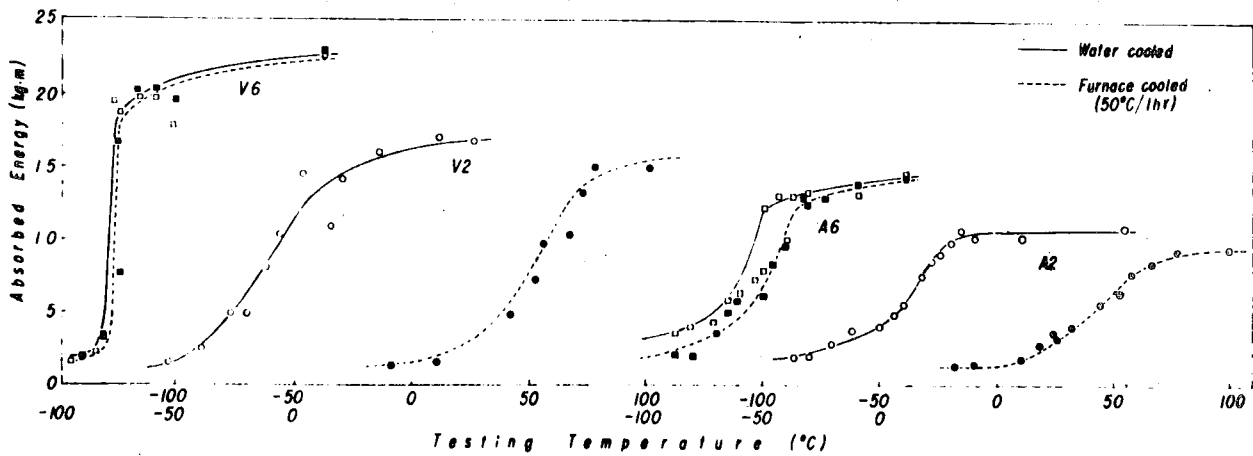
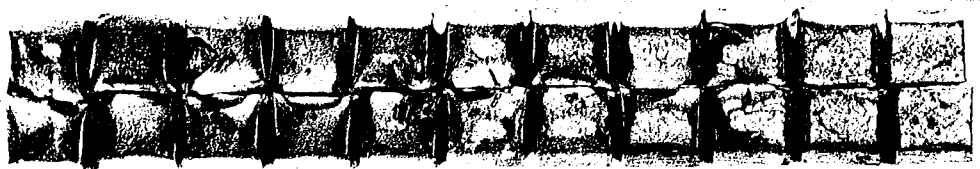


図4-2

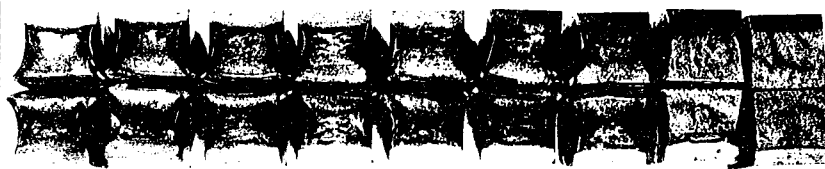
真空溶解および大気中溶解したCr鋼の吸収エネルギー
温度曲線

A6 (water cooled)



10 -8 -30 -43 -49 -52 -59 -64 -70 -80 -88

V6 (water cooled)



12 -51 -59 -65 -75 -78 -78 -80 -85 (試験温度℃)

写真4-1

真空溶解および大気中溶解したCr鋼の破面の比較

なり、完全靱性破壊を示す範囲ではこれと同様のことが認められる。また同一溶解方法について見れば純度の高い電解鉄を主原料とするものが、軟鋼を主原料とするものに比べてより高い衝撃値を示すことも前述したとおりである。一方遷移温度について見れば軟鋼主原料のものは溶解方法によらず(V2, A2鋼)水冷・徐冷試料間に差があつて、徐冷試料においては遷移温度は高温側に移動しており、脆性に対する感受性は欠となつてゐる。これに対して電解鉄を主原料とする純度の高いもの(V6, A6鋼)は水冷・徐冷試料間に差がほとんどなく、徐冷試料の遷移温度上昇は認められぬ。またこの場合の電解鉄を主原料とする真空溶解鋼(V6鋼)の衝撃値は遷移温度において急激な低下を示しており、その破面は靱性状態の破面か脆性破面のいずれかであり、その中間のものはほとんど現れないことは写真4-1に見られるとおりである。この場合の遷移温度によらず真空溶解の影響については後述の詳細な実験の結果からさうにはつきりとするであらう。

ここで表4-1に示したこれらの各鋼のガス分析結果について見れば、真空溶解によつてガス成分は減少するが酸素の減少はとくに著しく、真空溶解が有効であることが認められる。窒素については真空溶解によりやはり減少を示す。Crも多く含む大気中溶解鋼ではsol. N に比べて insol. N が多いが、同じ真空溶解鋼においては insol. N の減少が著しい。⁽⁶⁾ いずれにしても鋼中の窒素の含有量と硬度脆性の関係については従来幾多の研究が行われてゐるが、後述するように真空溶解鋼、大気中溶解鋼に脆性感受性に差があり、また鋼中の窒素量にも差が認められるが、これら両者の関係についてはこの研究の範囲からは結論しがたいように思われる。

つぎに真空溶解鋼と大気中溶解鋼のオーステナイト結晶粒度について実験した結果によれば、この実験の範囲ではいずれの鋼においても後者のオオやや粗大になつてゐる。このことはピクリン酸水溶液の腐食によつて現われる細状組織の欠乏とも一致し、また脆性破壊をした試料の破面と比較した写真4-1

によつても真空溶解鋼のオガきめの細かい破面によつていふことによく示されている。このように大気中溶解鋼と真空溶解鋼においてオーステナイト粒度に差があり、前者が後者に比べて遷移温度の上昇が見られていることは、オーステナイト細粒、粗粒鋼と焼戻脆性について行なつた Jaffe⁽⁹⁾の結果と傾向は一致しており、このための影響も考えられる。

上述のように溶解鉄を主原料とするものは銑炭値、遷移温度においてとくにすぐれていることがわかったが、なお真空溶解鋼の特徴を明瞭にするために焼戻脆性を強める元素である Mn, P をさらに加えた表4-2に示す試料を溶製して、前記と同様に銑炭値、遷移温度を試験した。その結果の1例を図4-3に示す。また各試料鋼の完全靱性破壊を示す最高銑炭値と P 含有量との関係を示せば図4-4, 5のとおりである。この結果によれば真空溶解、大気中溶解両試料鋼において Mn をほとんど含まない鋼種 (V11~14, A11~15) ではその最高銑炭値は P 量の増加とともにしだいに低下しているが、真空溶解鋼のオガが大気中溶解鋼に比べて P 量の多さにかかわらずその銑炭値は著しく大きく、2倍弱の値を示していることはすでに述べた同様である。また図4-5に示す Mn を 0.6% 程度含む鋼種 (V16~20, A16~19) では、Mn をほとんど含まない鋼種に比べて最高銑炭値は低下しておりまた P 量の増加によつてその低下は急となる。しかし真空溶解鋼のオガが大気中溶解鋼に比べて大きな銑炭値を示していることはまた前述の場合と全く同様である。

つぎに遷移温度と P 含有量との関係を示せば図4-6, 7のとおりである。図4-6に示す Mn をほとんど含まない鋼種で、フェロホスホルを添加せずしたがつて P 約 0.02% 程度のものでは、いずれの溶解方法によるものでも徐冷試料の遷移温度と急冷試料のそれとの間にはほとんど差は認められない。しかし P 量の増加とともに遷移温度は急冷試料では徐々に高温側に移動するのに対して、徐冷試料では急に高温側に移動し、焼戻脆性に対する感受性はしだいに大になっていく。これにたいして図4-7の Mn を 0.6% 含む場合には、溶解方法に

図4-3

Mnを含む真空溶解したCr鋼の
吸収エネルギー-温度曲線

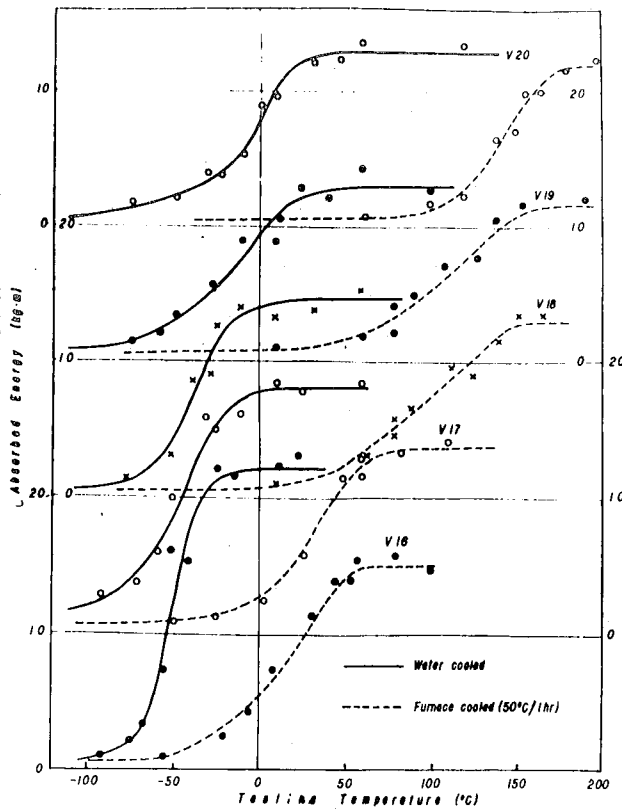


図4-4

Mnを含まないCr鋼の最高衝撃値によ
ばす燐の影響

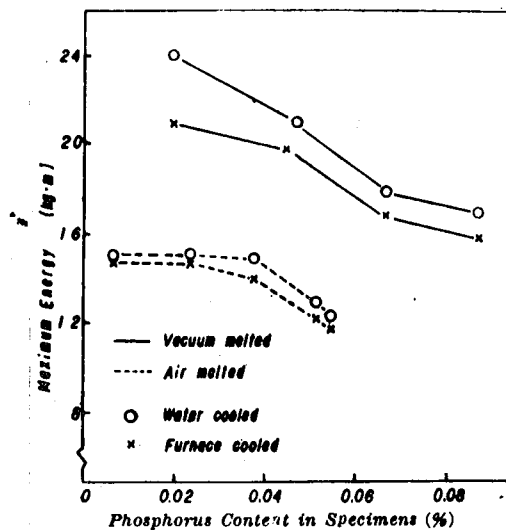
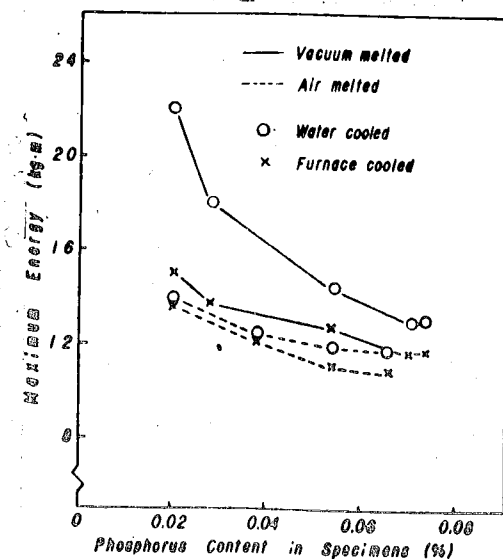


図4-5

Mnを含むCr鋼の最高衝撃値によ
ばす燐の影響



よらずP量の少ない鋼においても前の図4-6の場合と異なり、急冷試料間の遷移温度に差があってP量の増加とともにその差はますます大きくなり、Mnを含まない鋼種に比べて脆性の感受性は著しく大となっている。また真空溶解がこの種の鋼の遷移温度に及ぼす影響については、前述の図4-2の結果でははっきりとしなかったが、いまこの図4-6, 7の結果によれば真空溶解鋼は大気中溶解鋼に比べて同じP量についてみれば、遷移温度はつねに低温側であって真空溶解が脆化脆性の程度を減少せしめることをきわめて明瞭に示している。

以上のことから従来が知られているように、Pは脆化脆性に対して有害でありまたMnの存在下において一層その影響が大となるばかりでなく、試料そのもののものの衝撃値をも低下せしめることが明らかである。また真空溶解によって不純物元素を減少せしめ、結晶粒度をもとのとることによって、これら鋼の衝撃値、遷移温度を向上せしめることができ、とくに衝撃値の向上は著しいことが知られる。

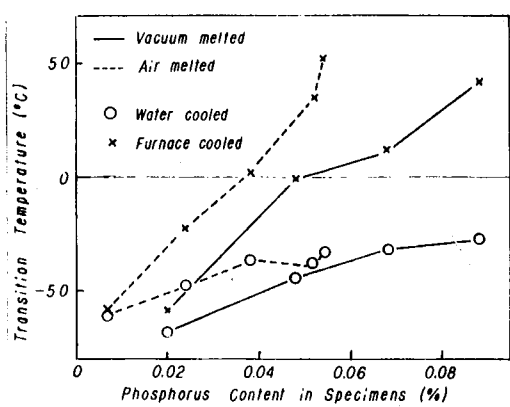
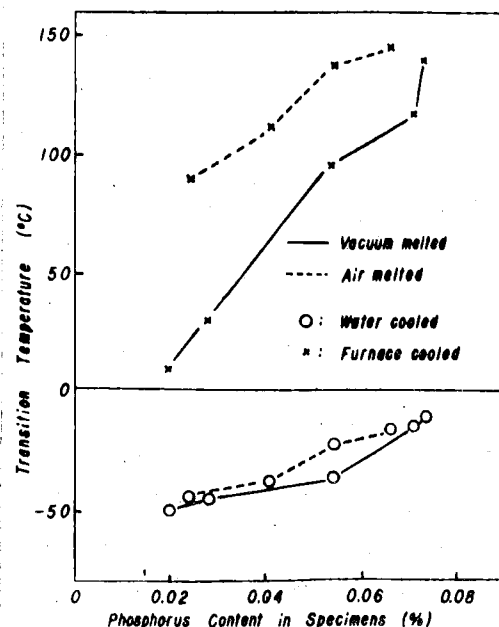


図4-7

Mnを含むC鋼の遷移温度に及ぼす燐の影響

図4-6

Mnを含まないC鋼の遷移温度に及ぼす燐の影響



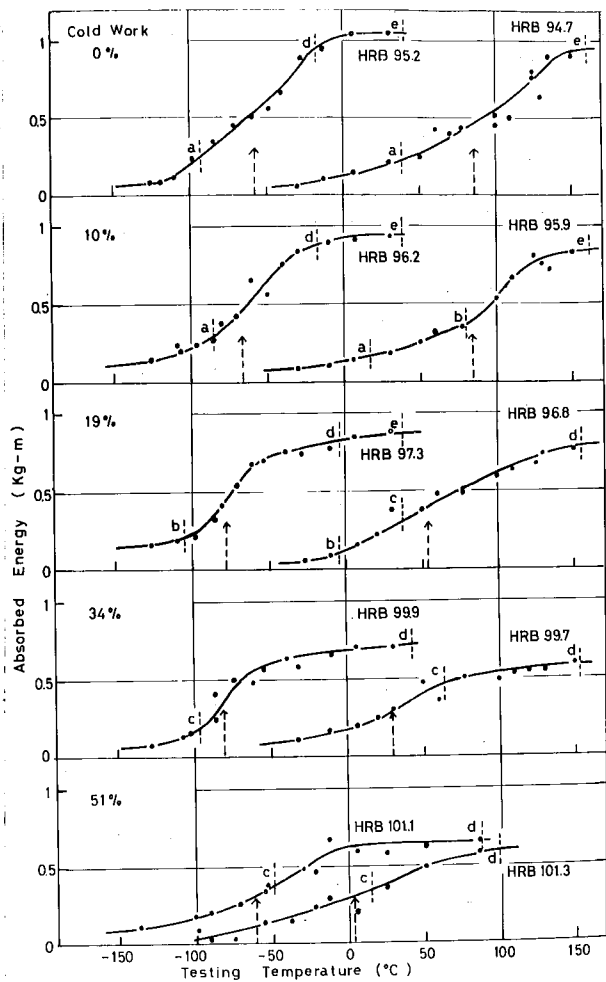
4.4 焼戻脆性におよぼす冷間加工の影響に関する結果^{*}

オ1の実験結果すなわち基準材を冷間加工した場合の結果は図4-8に示すように、基準材の軟・脆両試料とも最高衝撃値は加工度が大さくなるにつれて低下し、遷移曲線の姿勢が低くなっている。このため 15 ft-lb のように遷移速度もある一定の衝撃値(例えばこの場合 0.5 kg-m)を示す温度として表現した場合と、最高・最低衝撃値の中間値を示す温度を用いた場合とではかなり差がある。しかしその変化の傾向はいずれの遷移温度によっても変わりず、一般に脆性試料の遷移温度は加工度が増すにつれて低温側に移行し、一才軟性試料のそれは加工度が増してもそれほど低下せず、加工度が50%近くになるとかえって上昇しているのが認められる。また図4-8に各試料の硬さを附記したように両基準材とも加工による加工硬化が認められる。

オ2、オ3の実験、すなわち冷間加工後熱処理を行った場合の結果をそれぞれ図4-9, 10に示す。これらによれば冷間加工後の熱処理によって最高衝撃値はほとんどもとの基準材の値に回復しており、このことは硬さにおいても同様である。前処理の如何を問わず中間の加工度が大さくほど遷移温度の低下が大さく、またその低下は最終の熱処理が炉冷である場合のオが大きい。そして51%加工後に 650°C , 3hr 再加熱後炉冷したものの遷移温度は、脆化処理を受けたにもかかわらず基準材の水冷試料のそれとほぼ等しい -50°C まで低下していることは注目すべきことである。またオ4の実験、加工・既処理・加工・熱処理の実験の結果もその遷移温度曲線は最初から合計の加工度に等しい34%の加工を行なって熱処理した場合とほとんど同じであった。

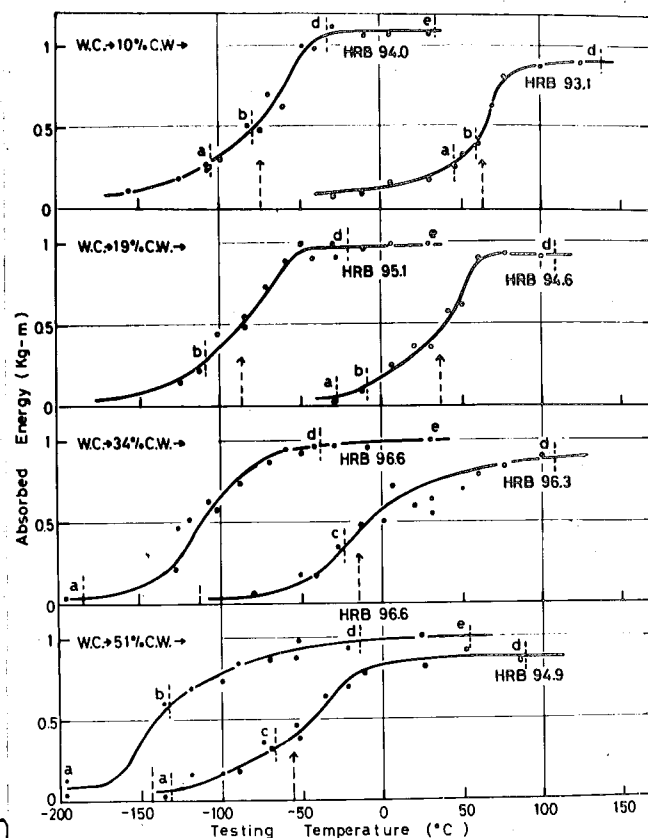
以上の実験から得られた結果および参考のために $\text{Keh}^{(4)}$ の結果も加工度と遷移温度についてまとめたのが図4-11である。これによれば前述のように冷間加工後炉冷を行なったものは加工度が増すにつれて遷移温度はしだいに低下しており、この結果は $\text{Keh}^{(4)}$ の結果と平行である。加工前の熱処理が炉冷であっても、水冷であってもほとんど差は認められない。また加工後再加熱し水冷した

*2 田中・漆原・鈴木：未発表



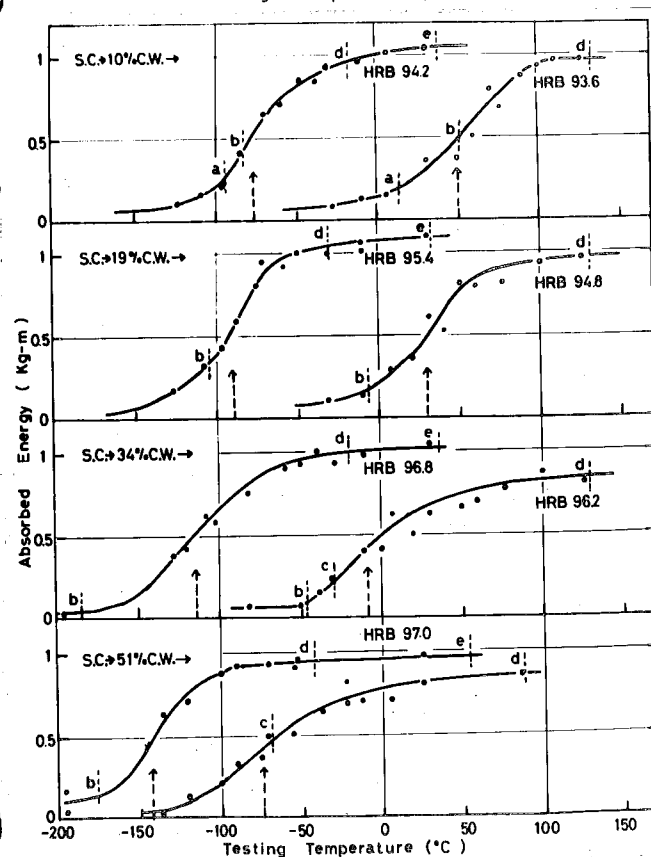
4-8

冷間加工した試料の吸収エネルギー-温度曲線



4-9

冷間加工後ZSに熱処理した試料の吸収エネルギー-温度曲線(水冷却)



4-10

冷間加工後ZSに熱処理した試料の吸収エネルギー-温度曲線(徐冷却)

ものも加工度が増すとともに遷移温度は低下していくが、その低下は前述のように炉冷の場合ほど大きくない。冷間加工を二回に分けて中間に炉冷あるいは水冷の熱処理をばせんでも、冷間加工を一度に行なって炉冷あるいは水冷を行なったものと全く差がなく、また基準材が炉冷であつても水冷であつても差がないので、遷移温度は總計の加工度と最終の熱処理(炉冷か水冷か)によつて決まることは明らかである。このことは換言すれば冷間加工を間にはこんでも焼戻脆性の可逆性がよくなれないことを意味するものと云えよう。

この衝撃試験に現われた試料の破面はおよそ図4-12に示すような5つの型に分類される。破面(a), (b)および(c)は脆性破面であつて吸収エネルギー 0.5 kg-m 以下において現われ、(a)が最も低温で現われるものできめの細かい破面を示し、試験温度が上がると破面の凹凸が大きくなつた(b)の型に移る。(c)の型は強度の冷間加工を行なった場合に現われるもので、ノッチの下だけで破断が進行せず縦に裂けるように破断を起す。これは強加工によつて繊維状組織が発達し横方向の強度が大そくたつたためと考えられる。なお強加工後熱処理を行なって硬さ、最高衝撃値がともにほぼ基準材のそれに回復しても、この型の破面が現われることが多い。(d)および(e)は延性破面であり塑性変形部分を破断面の最後に残してあり、標準シャルピー試片であれば破断後の試片はつなぎつた状態にあつてもよいと考えられる。(e)の型では破面は(d)に比べて凹凸が大きく、(d)よりも高い試験温度で現われる。これらの分類に従つて図4-8 ~ 10には現われる破断面の上限温度を遷移曲線上に示してある。多くの場合試験温度が低下するにつれ、したがつて衝撃値が低下するにつれて破断面の型は $e \rightarrow d \rightarrow b \rightarrow a$ と移り変つていくが、加工度の大きい場合には(c)の型が中間に現われる。このような破断面が $(d) \rightarrow (b)$ にうつり変る温度を遷移温度として採つても、前述の加工度による遷移温度変化の傾向はほとんど変わらないことが認められる。

よく知られてゐるようにピクリン酸水溶液による腐食によつて脆化試料には焼入前のオーステナイト粒界が現われるが、冷間加工によつてこのような粒界

腐食は認め難くなる。また最終の熱処理が炉冷であっても中間の加工度が大くなるにつれて粗界腐食が認められなくなり、遷移温度の低下と対応していることは Keh 5 の報告のとおりである。

つぎに基準材の軟・脆性試料の冷間加工性について見れば、51%引抜きを行なった場合脆性試料に縦割れが生じたものが見出され、脆性試料の加工性は靱性試料より劣るようである。図4-13に冷間圧延を行なった場合の硬さの変化を示す。これによれば5%程度の圧延によって一旦軟化するけれども、その後急激に加工硬化が生じているが靱・脆性試料間に本質的な差は見出せない。

しかし図4-8, 7および9に併記した硬さにも認められるように脆性試料の硬さは常に幾分低目になっている。冷間圧延の場合にも引抜きの場合と同様に50%以上の加工で加工性に差があり、脆性試料は耳割れを生じ65%以上の加工を行なうことができなかった。

4.5 考察

650°C より炉冷した場合に脆化が起るのは最も脆化しやすい550~500°C 附近をゆっくりと通過するため、この温度域で粒界偏析が生じ粒界強度も低下させるためと解されている。図4-12 に示したように冷間加工後の熱処理で炉冷した場合に遷移温度が低下するのも *Keh* は加工によって導入された格子欠陥に溶質元素が固着これ粒界との偏析をそまたげるためと説明している。

冷間加工後に650°C で再加熱して水冷の処理を行なった場合にも図4-12 に示すとおり遷移温度の低下が見られることは、水冷した基準材においても靱性に対しては最良の状態ではないことを意味するもので、650°C に保持したときにおいてすでにある程度の粒界偏析が生じているものと考えられる。すなわち水冷した場合も炉冷した場合にも粒界偏析あるいは粒界近傍の脆化雰囲気形成されているが、その程度が異なるだけであると考えられる。前述のように靱・脆いずれの基準材も冷間加工した場合にも遷移温度が低下するが、水冷基準材の低下はそれほど大きくなく加工度が増すとかえって上昇する傾向がある。これは *Keh* の説明しているような加工によって導入された欠陥への溶質元素の固着と云うことだけではなく、粒界近傍の脆化雰囲気が加工によって破壊され、粒界近傍の靱性が向上するとも云うことができよう。このことは脆化雰囲気がより強く形成されている炉冷試料の方がこの弱い水冷試料に比べて、より顕著であることを説明している。水冷基準材において加工度が増すとかえって遷移温度が上昇するのは通常の加工硬化によって塑性変形が起り難くなることによる脆化が現われ始めたものと考えられる。

靱性試料においては粒界が強く腐食されることから先ずある溶質元素の粒界析出が考えられたが、電顕などによって直接析出物を見出した報告は少なく、粒界析出よりもむしろ粒界近傍への偏析と考える方が妥当であろう。偏析の状態としては格子欠陥主として転位の近傍への雰囲気形成あるいは G. P. zone のような集合体の形成などのようなものが考えられ、基質と全く別の結晶構造を

もったオース相の析出ではないものと思われる。冷間加工によって遷移温度が上昇せず、逆に著しい低下を示すことに対しては析出物と考えるより coherent な集合体をも考える方が説明が容易である。

多くのこの問題に関する研究から 4.3 節に述べた真空溶解鋼と大気中溶解鋼の比較の結果から、P 含有量によって遷移温度は著しく左右されることは明らかであり、実用鋼の脆性脆性の主役はやはり磷であると考えられる。他の元素の影響が最も少ないと考えられる真空溶解した Cu-Mn 構造用鋼についてみれば、炉冷試料において 1 wt% P にたいして 2400°C 、水冷試料において同じく 690°C の遷移温度上昇があることが図 4-7 から認められる。なおこれは Rinebolt と Harris⁽¹⁰⁾ が炭素鋼において $720^{\circ}\text{C}/1\text{wt}\% \text{P}$ の上昇を認めているが、水冷試料のそれと同程度である。今水冷試料では基質全体に均一に磷が分布し偏析が全く生じていないと仮定すれば、固溶した磷の増加にたいして $690^{\circ}\text{C}/1\text{wt}\% \text{P}$ の遷移温度の上昇はこけられない。一方脆性試料においては粒界近傍に磷が偏析し、その附近の靱性が低下しもつぱらここで破断し、磷がなくなっている粒内は破壊に全く関与しないとすれば、脆性試料の遷移温度は偏析した部分のそれに相当することになる。したがってそのような遷移温度を示すための粒界近傍の磷の濃度は靱性試料のその $2400/690 \approx 3.5$ 倍でなければならぬ。鋼中の P 含有量の 3.5 倍が粒界近傍に偏析するということとは粒界表面層と粒内の体積の比が 3.5 であって、結晶粒を半径 r の球、表面層の厚さを δ とすれば、 $\delta = r/1.5$ となる。ここで粒度番号を 7~8 とすれば粒数は $1000/\text{mm}^2$ 以上で粒の半径は $15 \sim 20 \mu$ である。したがって $\delta < 2.0 \sim 1.5 \mu$ となり、粒界近傍 $4 \sim 3 \mu$ の中に偏析が生じていることになる。

1.8% P-Fe 合金について Hornbogen⁽¹¹⁾ は析出物は大傾角粒界、転位節、転位線上、基質内の順序で生ずることを報告している。これはど P 含有量の多い実用鋼においては析出物として粒界に析出するに至らず、格子欠陥などに偏析する析出前段階にあると考えられる。オーステナイトからマルテンサイト

が生成する場合、マルテサイトのは核は粒界などに生じて成長し、またオーステナイト粒界で生長は停止する。このようにマルテサイト組織における前オーステナイト粒界は粒内に比較して欠陥の多い場所であり、このようなところに燐が偏析し、ユットレル家囲気あるいは zone のような集合体が形成され易くなっているものと考えられるが、そのような領域は粒界近傍においてただ数μ以内のところであらう。

上述のように軟・脆性試験とも加工によって遷移温度を低下し、その程度は脆性試験においてより顕著でしかも加工を行なった後でもなおたたび脆性の可逆性は失われないうことは、このような脆化家囲気あるいは zone からの燐原子の離脱や集合が極めて容易におこなわれることを示しており、脆化家囲気形成を妨害する目的にたいしては冷間加工よりもむしろ高温の脆化温度域で加工を施すとは、より遷移温度の低下が予想され、その際においても脆性の可逆性に影響があるかどうかは興味あることで今後さらに検討したい問題である。

焼戻脆性に関する合金元素あるいは純物元素はいくつか報告されているが中でも P はもちろん C, Cr, Mn, Mo などの諸元素の脆化あるいは脆化阻止にはたす役割を説明しなければ、焼戻脆化現象を完全に解明したことになる。Cr, Mn, Mo などについて金子ら⁽¹²⁾はこれらの元素の燐化物形成傾向から燐との関係を説明している。これによれば Mo は最も鋼中において燐化物を作りやすい元素であって、基質中の実質的な P 濃度を低下させてこのために Mo は脆化を阻止する能力をもつことになる。しかしながらこれで他の Cr, Mn の影響あるいは Mo と同じような能力をもつ W などは脆化に影響をほとんど与えない元素などをすべて説明することはできない。また炭素を含まない合金には焼戻脆性が存在しないことからみて、最初の組織状態がマルテサイトであることが必要である⁽¹⁸⁾ことの他に、炭素も直接焼戻脆性にかかわりをもつ⁽¹³⁾と思われる。Cr, Mn などの合金元素は焼戻し過程において基質から炭化物へあるいは炭化物から基質へと移動する⁽¹³⁾と考えられ、そのような炭化物形成との関連に

おいてこれら諸元素と焼戻脆性の関係を調べる必要があると考えられる。

これに関し乙靱・脆性試料中に存在する炭化物を電解分解によって抽出し、その Ni, Cr, Mn 濃度を調べたところ脆性試料の炭化物中の Cr および Mn 濃度は靱性試料のそれに比較して比率で約 10% 程度大であることを認めたが、Ni 濃度の相違は明らかではなかった。またこの傾向は銲密度あるいは遷移塩度と同様に可逆的に変化することが認められている。しかしこの事実が焼戻脆性とのように結びつくかは目下のところ不明である。

焼戻脆性は少なくとも C, P, Mn (Cr) の諸元素を含む鋼において現われ、このうちの一つが欠けても焼戻脆化は生じない。すなわち多元系マルテンサイト鋼の焼戻脆いという特有な現象であり、また冷間加工の実験から推定されるように P の凝集によるものと考えれば、この凝集の駆動力となる自由エネルギー差としては前章においてマルエーシングの時効について考察したと同様多元系において可能となる *miscibility gap* の形成を想像することもできよう。そしてその凝集の *site* はそのような変化の活性化エネルギーの小さくなる経路として、表面エネルギー、歪エネルギーを小さくする場所すなわち格子欠陥であろう。そしてその格子欠陥は焼入れ、焼戻し状態の鋼においてはほとんどのオーステナイト粒界であると考えるべき。

4.6 結言

以上の研究によつて得られた結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 焼戻脆性の現象は電解鉄原料の純度の高い鋼には認められないが、軟鋼原料の鋼には明らかに認められる。しかし電解鉄原料の鋼に P , Mn を添加していくとしたい脆性に對する感受性は大きくなり、軟鋼原料の鋼と同様に焼戻脆性は顕著になる。

(2) Mn , P の量を同じくする真空溶解鋼と大気中溶解鋼を比較すれば、真空溶解鋼の遷移温度はつねに低温側である。これは P 以外の他の元素の影響もかなり大きいことを意味する。

(3) 冷間加工により靱・脆性試験とも最高衝撃値は加工度が大まくなると低下する。遷移温度は脆性試験では加工度が大まくなると低温側に移行し、また靱性試験のそのの低下は脆性試験に比較して小さい。

(4) 加工したのち熱処理を行なつたものでは、最高衝撃値は回復し、また加工前の状態が靱性あるいは脆性状態のいずれであっても最終の熱処理が同じであればその遷移曲線は一致する。加工度が大になると脆化処理をしても遷移温度は著しく低下し、靱性試験のそれに近づく。

(5) 焼戻脆性は P の粒界近傍への酸素の形成あるいは zone の形成によつて生じ、冷間加工によつてこれは容易に破壊されるために遷移温度が低下することと説明した。加工後の再熱処理によつては不均質析出の site が粒内に多量に導入されているため、脆化を促進する粒界近傍への偏析は押えられ遷移温度は低下する。

(6) 靱性試験も加工・熱処理を行なうことによつて遷移温度がとくに低下することから、 650°C 保持中にもある程度の粒界偏析が生じていると考えられ、水冷した材料でも靱性によつて最良の状態ではないことを示した。

(7) P の偏析は結晶粒界に生じたが、 $3\sim 4\mu$ の部分に生じ、このような偏析はマルエージレグ鋼にみられるような多元系合金に特有な溶解度係によつて説明することの可能性を指摘した。

参考文献

- (1) R. Hultgren and J. C. Chang; Trans. ASM, 46(1954) 1298
- (2) A. Preece and R. D. Carter; J. Iron Steel Inst., 173(1953) 387
- (3) S. R. Maloof; Trans. ASM, 44(1952) 264
- (4) A. S. Keh and W. C. Ponn; Trans. ASM, 52(1960) 81
- (5) 中村: 日本金属学会誌 21(1957) 486, 22(1958) 236
- (6) 横山・鈴木: 日本金属学会誌, 27(1963) 236, 240
- (7) Griffiths; J. Iron Steel Inst., 111(1925) 275
- (8) B. C. Woodfine; J. Iron Steel Inst. 173(1953) 240
- (9) L. D. Jaffe, F. L. Carr and D. C. Buffum; J. Metals, 5(1953) 1147
- (10) J. A. Rinebolt and W. J. Harris; Trans. ASM 44(1952)
- (11) E. Hornbogen; Trans ASM 55(1962) 719
- (12) 金子・西沢・王璽: 日本金属学会誌 29(1965) 159
- (13) 邦彦: 日本金属学会誌, 29(1965) 653

第 5 章

3元組成立方晶マルテライトの恒温時効

なすびにその分解過程

5.1 緒言

第3章においてFe-Ni-Co, Fe-Ni-MnおよびFe-Mn-Co 3元組成マルテンサイト組織において時効硬化の生ずる組成範囲を決定し, Fe-Ni や Fe-Mn などの2元系マルテンサイト組織にはほとんど時効硬化性はないが前記3元組成のマルテンサイト組織においては顕著な時効硬化性が認められることを示した。さらにこの三つの3元組成合金の時効硬化挙動にいくつかの類似点の存在することから, この合金の硬化機構は溶質元素濃度の高い zone の生成とこれに伴う格子歪による硬化であるとして定性的な考察を述べた。この考え方を発展させるためには, さらに詳細な実験と理論的な考察が必要と考えられる。

5.1.1. Fe-Ni-Mn マルテンサイトの恒温時効と復元

第3章においてはもっぱら等温時効によって時効挙動を調べてきたが本質的に硬化挙動を追求するには恒温時効にともなう物理的・機械的性質変化, 組織変化を知る必要がある。Fe-Ni-Mn マルテンサイトの恒温挙動についてはすでに著者らは実験を行っている。(1) 主として Fe-Ni-Mn 合金の最も硬化する組成(第3章図3-15参照)である 12% Ni, 6% Mn 合金の硬化性を全く示さない 24% Ni 合金についての恒温時効の結果について概観しよう。

これによれば Fe-24Ni 合金の硬さは時効温度が高くてもなすについてわずかに低下するが, 時効時間によってほとんど変化していない。Fe-12Ni-6Mn 合金は時効硬化性を有し, 時効温度の高いほど硬化は早く進行するが硬化量は少なくなっている。なお Ni, Mn 濃度の高い試料ほど硬化は早く, また硬化量も大きいことは第3章において述べたとおりである。

時効による相の存否および存在量はX線回折による(111)ピークの存否および(110)と(111)の回折強度から求められる。これによると Fe-Ni-Mn 合金は焼入状態ではマルテンサイト相であるが, いずれの時効温度でも 0.1 秒程度が検出され, このような短時間ですでに生成し始めることを示している。

これに対して Fe-24Ni 合金では始めておが析出される時間はおそくはっている。

レプリカによる電顕組織変化を写真 5-1 の Fe-24Ni 合金についてみれば焼入状態ではマルテンサイト相であるが、時刻によってマルテンサイトあるいはもとのオーステナイト粒界または亜粒界と思われる場所におが析出し始め、時刻が進むにつれて層状に発達していく過程が明瞭に認められる。この過程はすでに Allen⁽²⁾ によってくわしく報告されているものと同様である。一方写真 5-2 の Fe-12Ni-6Mn 合金では焼入組織は Fe-24Ni 合金とほとんど差がなく、また短時間時刻では顕著な変化は認められないが腐食しやすいやうに、粒界が明瞭となっている。最高硬さを過ぎた 450°C-10 分時刻ではマルテンサイト地に微細な粒子が一面に分布しているのが認められ、さらに長時間の時刻あるいは高い温度での時刻により、この粒子は成長し粗大化している。このときでも Fe-24Ni 合金の場合とほぼ同時に粒界に現はれるが、同じような組織状態とするには Fe-12Ni-6Mn 合金の方が長時間の時刻を必要とするようである。また 500°C × 1 分時刻になると粒子は消滅し $\alpha + \gamma$ の 2 相となっている。以上の結果硬化するマルテンサイトと硬化しないマルテンサイトとの間には溶質元素濃度の違いを生ずる過程が相違していることが金属組織的に明らかとなったが透過電顕によればさらに明瞭となっている。

透過電顕組織を示した写真 5-3 によれば Fe-24Ni 合金は焼入状態ではマルテンサイトであり、非常に多く、転位などの欠陥が存在する。このマルテンサイトは多数のマルテンサイト片 (lath) が束になったように並んだ構造をもっている。(写真 5-3 の (a))。これを 450°C-2 分時刻するとこの欠陥はかなり減少し、一部にオーステナイトが析出して来る (b)。450°C-100 分時刻になると析出したものは層状となり (c)、さらに 500°C-100 分では多量のパーライト組織を思わせるように発達しているのが認められる (d)、写真 5-1 の結果とよく対応している。写真 5-4 の Fe-12Ni-6Mn 合金は焼入状態では転位が多いマルテンサイトであり (a)、Fe-24Ni 合金のそれとほとんど差はない。450°C 恒温時

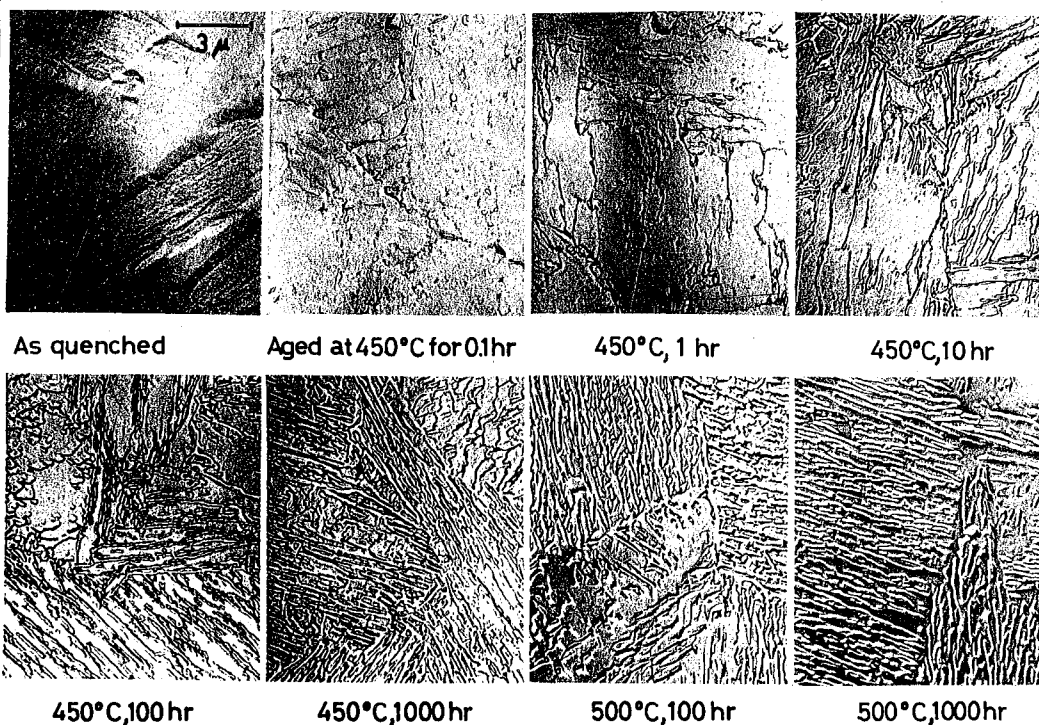


写真 5-1 24% Ni 合金の L₂ 相の電顕組織

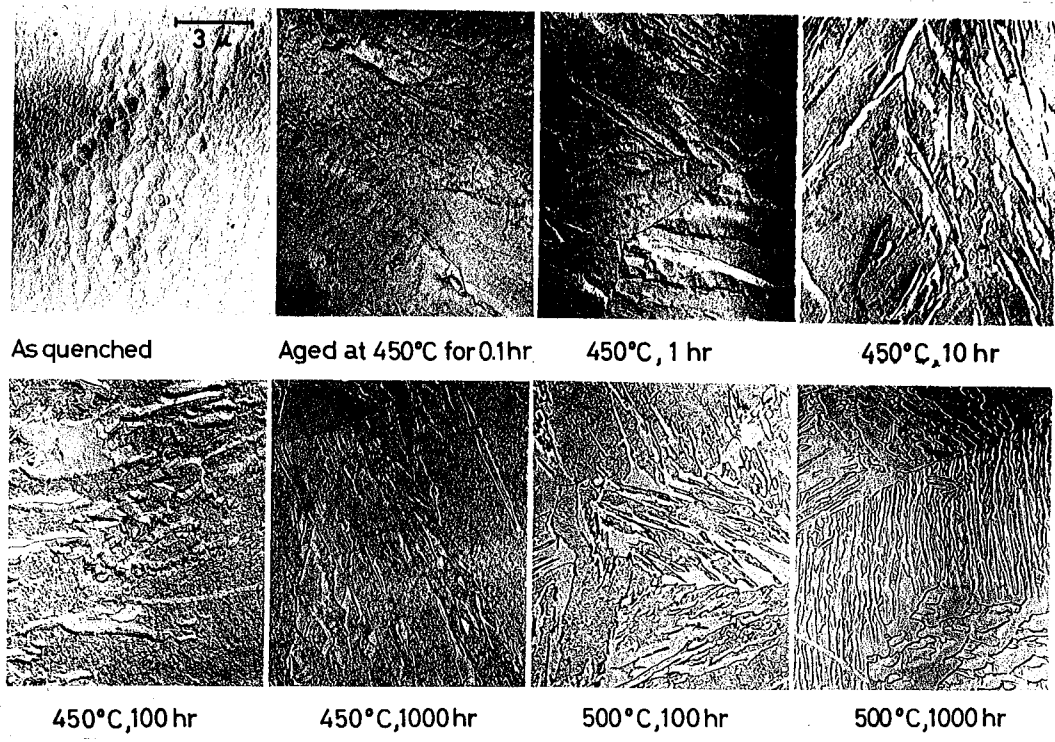


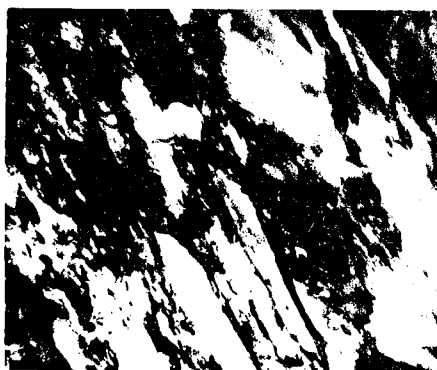
写真 5-2 12% Ni-6% Mn 合金の L₂ 相の電顕組織



(a) As quenched



(b) Aged at 450°C for 2 hr

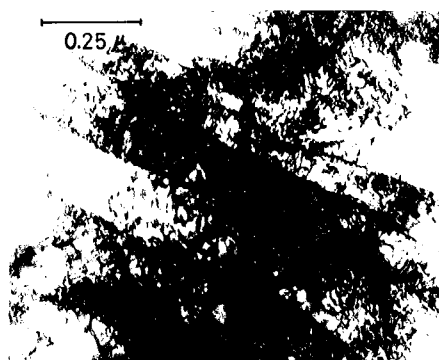


(c) 450°C, 100 hr

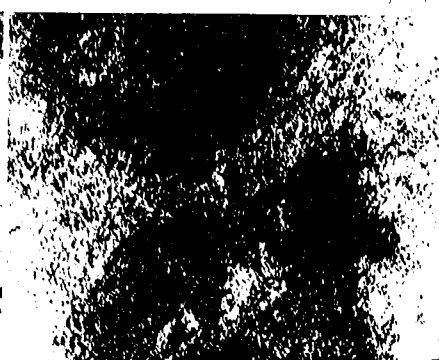


(d) 500°C, 100 hr

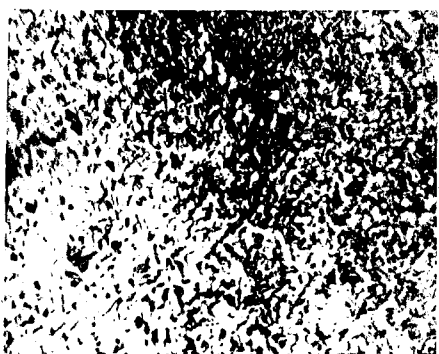
写真 5-3 24% Ni 合金の透過電顕組織、



(a) As quenched



(b) Aged at 450°C for 2 hr



(c) 450°C, 100 hr



(d) 500°C, 100 hr

写真 5-4 12% Ni-6% Mn 合金の透過電顕組織、

初め硬さの最大になる2点では前記のしづりカの10分時刻によって見出されたと同様にマルテンサイトが全面に非常に微細な粒子に認められ、その大きさは10~100 Åであると推定される。(b) 過時効状態で軟化のかけり進んだ450°C-100分時刻ではこの粒子は成長して、その像は大きく明瞭となっている。(c) このときこの粒子は板状あるいは針状に見付され、その大きさは400~500 Åであり、図中矢印で示した部分では斑点の分裂したような状態になっており整合いすみの存在することを示している。一方この段階ではオーステナイト相も認められ、先のしづりカによる観察と一致している。500°C-100分時刻は硬さの点からは450°C-10000分時刻に相当するが、析出物はさらに大きくかけり進みその密度は減少している。(d) このときの析出物は板状でありその大きさは800~1000 Åと考えられるが、coherency はすでに失われている。一方では層状にかけりの量の析出している。

いすれの時刻段階においても制限視野電子線回折によってこの析出物の回折像を確認できていない。しかしFe-12Ni-6Mn合金の450°C-100分および500°C-100分時刻においてFe-24Ni合金には全く認められなかった streak あるいは衛星点状のものの一部に認められた。これは析出物によるものと考えられるがその詳細は不明である。

図5-1 および図5-2にこれらの合金の450°C恒温時刻の物理的性質の変化をまとめて示す。Fe-12Ni-6Mnマルテンサイトの格子定数は時刻とともに減少し、時刻温度が高いほど急速である。格子定数変化を硬さの変化と比べると最高硬さに達するまでは一定であり、過時刻にいたり軟化するとともに減少している。これに対して、Fe-24Ni合金のそれは逆に増加している。これを表3章のFe-Ni-Mn合金の組成にたいする格子定数の変化を示した図に対応させると、これらの合金の時刻にともなう格子定数変化はいすれもマトリックスのNiおよびMnの濃度が減少することを意味するもので、MnおよびNi濃度の高い相の析出に対応する変化と考えられる。

マルテンサイトの $(211)_{K\alpha}$ ピークの半値中の恒温時刻に伴う変化は、Fe-Ni-Mn 合金と Fe-Ni 合金とに大きな相違が認められる。Fe-24Ni 合金と大きな相違が認められる。Fe-24Ni 合金の半値中は焼入状態で大きな値を示すか、短時間の時刻で急激に減少している。またその減少は時刻温度が高いほど短時間に起こることを認められている。これはマルテンサイト変態によって導入された歪み加熱により短時間に除去されることを示す。(3)

Fe-12Ni-6Mn 合金のマルテンサイトの半値中は 0.1 秒時刻で一旦減少してその後増加し、さらに長時間の時刻によってさらに減少している。時刻初期の半値中の減少は Fe-24Ni あるいは Fe-12Mn 合金のそれと同様にひずみの除去によるものと考えられる。その後増加はすでに述べたように電顕観察からみて coherent な粒子または zone の形成による内部ひずみの増加に対応していると考えられる。また焼入状態からの半値中の減少は Fe-24Ni 合金に比べて少ないのは 0.1 秒時刻ですでにこの粒子または zone の形成がはじまっているためであろう。半値中の最も増加する時刻段階、すなわち coherent な粒子または zone による内部ひずみが最大となる時刻時間は硬さの結果と対比させると最も硬化する時間に一致している。したがってこの時刻硬化の主たる原因はこの歪みとともに coherent な粒子の分散によるものと考えられ、また硬化段階での格子常数の変化が小さいことからいわゆる G. P. zone の形成によるものと推測される。(4)

Fe-Ni-Mn 合金の 450°C 恒温時刻による電気抵抗の変化は時刻とともに減少している。この減少は焼入状態の電気抵抗が低濃度合金ほど小さいので、マルテンサイトの Ni, Mn 濃度の減少を意味するものと思われ。さらに電気抵抗は硬化段階に入っても減少し続けており、この減少は明らかに格子常数の減少と対応する Ni, Mn 濃度の排除による結果であろう。一方 Fe-24Ni 合金は 450°C より短時間時刻では電気抵抗は変化せず、長時間に及ぶにしたがってわずかに増加している。Fe-Ni 合金のみ相の電気抵抗は溶質元素濃度によってほとんど

図5-1

450°C 恒速時効における24%Ni
合金の諸性質の変化

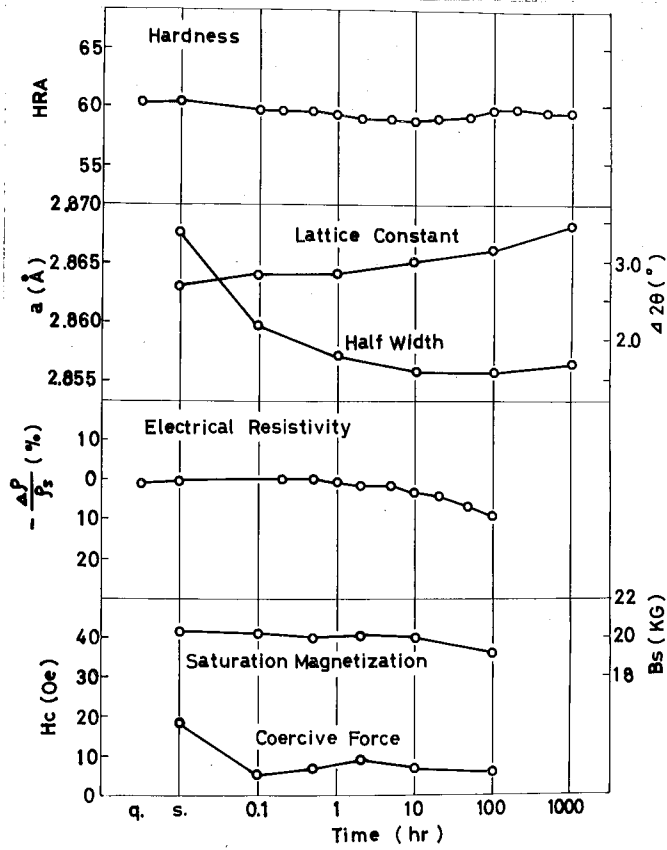
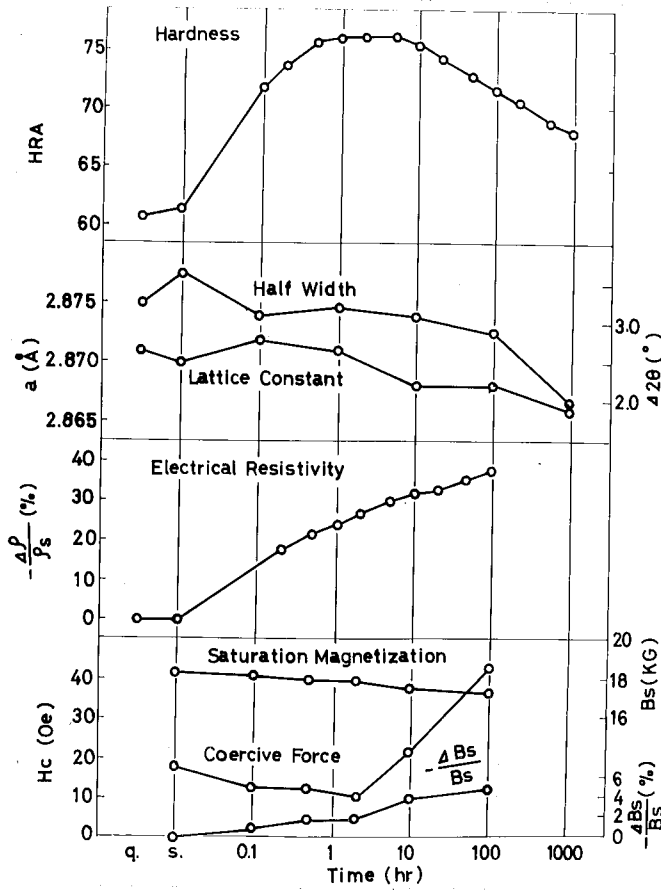


図5-2

450°C 恒速時効における12%Ni
-6%Mn合金の諸性質の変化



変化しない。⁽⁵⁾ このため Fe-24Ni 合金では Ni 濃度が変化したとしてもそれに伴う電気抵抗変化は殆んど現われないものと考えられる。その後の増加は電気抵抗の大きい γ の析出によるものである。

つぎに飽和磁束密度 B_s および抗磁力 H_c の変化について見ることにする。時効にともなう Fe-12Ni-6Mn 合金の B_s のわずかな減少は主として非磁性の γ の析出によるもので、その変化量は X 線回折によつては定量できるから硬化段階の γ の量を与えている。Fe-24Ni 合金の B_s も減少しているが、この合金の析出 γ は強磁性と考えられ、その変化量は γ の析出量を与えない。

Fe-24Ni 合金の H_c は短時間の時効で急激に減少し以後ほとんど変化しない。この減少は焼入水によつて導入された蓄エネルギーの除去によるもので半値中の変化と非常によく対応している。Fe-12Ni-6Mn 合金の H_c は 0.1 sec 時効で減少し、2 sec 時効以後急激に増加する。時効初期では焼入歪の除去さへて H_c は下る。しかし半値中の減少と同様整合歪の発生がすてに始まるため、その減少は Fe-24Ni 合金ほど大きくない。2 sec 時効以後の急激な増加は成長する粒子あるいは zone の *size effect* によるものである。また非磁性 γ の析出の影響も考えられる。

さらに時効硬化した Fe-Ni-Mn 合金に復元現象が認められれば、その硬化機構の解明に有力な手掛りを与えることになる。一例として Fe-12Ni-6Mn 合金についての時効-復元サイクル処理の結果を示した図 5-3 から、この合金の時効硬化は明らかに復元現象を伴つたものであることが認められる。硬さの変化について見れば $450^\circ\text{C} \times 0.1$ sec の時効硬化処理を行つたのちその時効温度より高い 540 および 560°C に 2 sec 間保持の復元処理を行つたと軟化する。この軟化は処理温度が高くなると時効硬化前の硬さすなわち焼入硬さに戻り、いわゆる *full reversion* に近くなつていく。復元後面の時効させにときの硬化曲線は最初 γ の量とほとんど差はない。一方このときの半値中は焼入状態に戻らず、さうに小なつていく。時効の各段階について半値中を見ると、焼入状態から短時間時効 (0.1 sec) で一旦減少し、その後の時効で硬化とともに増

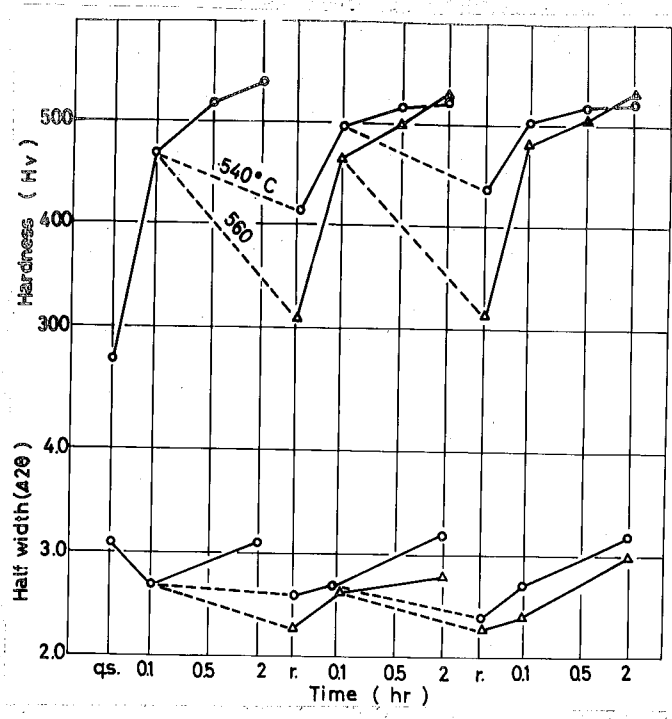


図 5-3

復元による硬さと半価巾の変化

図 5-4

450°C で暗効した 9% Ni-5% Mn 合金の復元温度による硬さと半価巾の変化

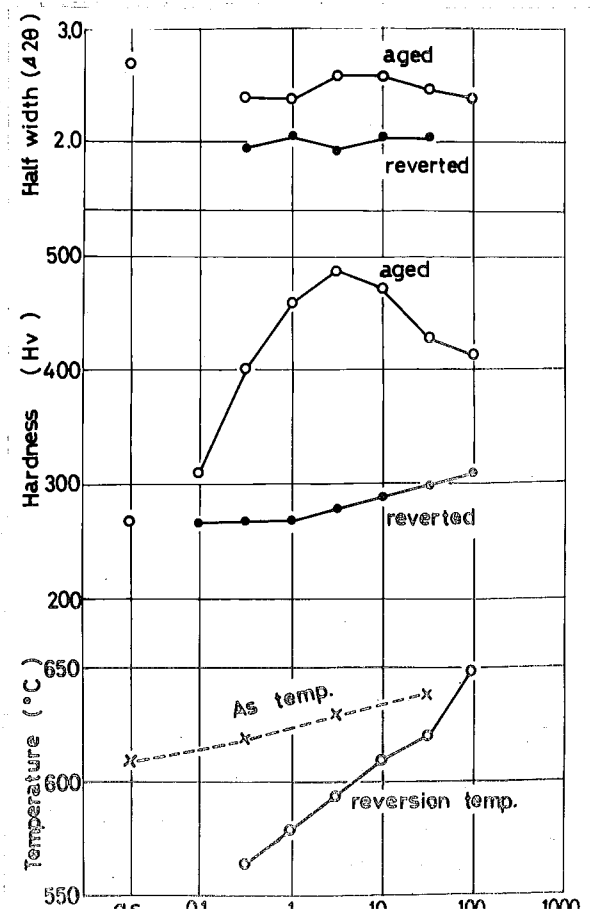
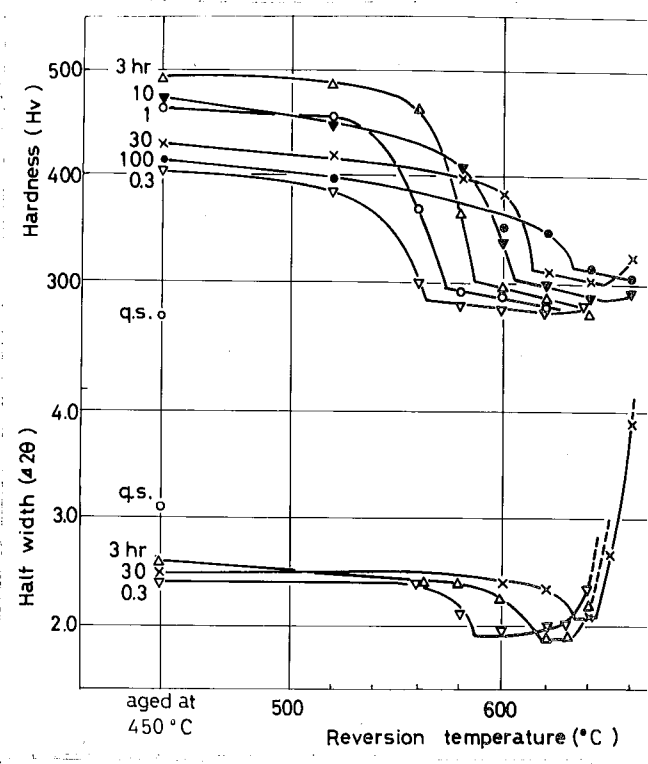


図 5-5

9% Ni-5% Mn 合金の暗効と復元による挙動

加する。これをさらに長時間時効すれば軟化とともに再び減少する。このとき、最初の半値中の減少は焼入ひずみの増加することに対応していると推測され、また半値中の最も増加するのは最も硬化する時効時間に一致していることは前述のとおりである。したがって復元処理によって得られる基質の状態は焼入状態と同じ過飽和固溶体に戻っているが、焼入水による内部歪みは完全に消えている。すなわち復元をさせたときの半値中は焼入状態の半値中のひずみ分を取り除いたときのそれを示していると考えられる。その後、時効-復元処理を繰返しにたいしては硬さ、半値中の変化とも完全なサイクルを画くようになる。

復元温度による変化について各時効段階の復元の様子を Fe-9Ni-5Mn 合金を代表例として図5-4に示した。これによると時効が進み、硬さが増すにしたがって、復元開始温度（軟化開始温度）および焼入硬さに戻る復元温度がいずれも高温に移動している。半値中の変化も硬さに対応しており、復元処理温度が上がるにつれて半値中は小さくはなっているが、硬さの変化よりも遅く、高温側にずれている。最高硬さを過ぎて軟化が生じた場合にも復元現象があらわれ、復元温度はさらに上昇しているのが認められる。なお 640°C 付近で半値中が急に大となるのはこの温度以上では As 点を起えて析出するので、再マルテンサイト化による焼入ひずみが導入されるためである。

Fe-9Ni-5Mn の結果をまとめると図5-5によれば、前述のように時効が進むにつれて復元温度は直線的に上昇しているが、Al-Cu 合金などを参考にすれば、zone の生長として説明できる。また時効させた合金の As 点はしだいに上昇しているのが認められるが、これは時効が進むにしたがって復元によって完全に焼入硬さに戻るはいり硬化成分がしだいに多く残留していくことに対応しており、この残留硬化分は zone 生成以外の他の原因による硬化すなわち溶質元素濃度の高い微細な析出しだいに析出し始めることによるものと考えられている。このため生成した zone が復元処理によって分解し基質中に戻っても、すぐに生

成したものはそのまゝ安定に存在するのでそのおの濃度および量に対する合にけ基質の溶質元素濃度は低下し、したがって過時如段階ではAs更の上昇するものである。

こゝようにFe-Ni-Mn合金にはAl-Cu合金⁽⁶⁾あるいはFe-Cr合金⁽⁷⁾におけるような偏元現象の存在することを見出したことはzone生成による硬化の可能性を一層強くするものである。また第3章において熱力学的考察によつて3元組成範囲に *miscibility gap* が形成され得ることをこの合金系に適用してzone生成の可能性を定性的に示した。

こゝではFe-Ni-Mn合金 bcc 相について *miscibility gap island* が存在する可能性を3元系を構成するFe-Ni, Fe-Mn およびNi-Mn二元系の実験結果あるいは平衡状態図から定量的に評価し、あわせて恒温時効実験より求める温度-反応-時間曲線から溶解度線を推定して、これらと比較検討しようとするものである。

5.1.2 Fe-Ni-Co マルテンサイトの時効

第3章においてはFe-Ni-Coマルテンサイトの時効硬化性について述べ、他の二つの三元組成マルテンサイトの結果から、この合金の硬化材構について共通的に定性的な考察を加えて来た。これは zone 生成による硬化の理論的可能性を示したものであって、実際のこの合金の硬化材構すべてを単一の材構によって統一させることはかなり問題とする場合もあるものと思われる。すでにFe-Ni-Co合金の時効硬化にはFe-Ni-Mn合金のそれとは多くの類似点をもつ一方、相違する点も多いことを述べて来た。すなわちFe-Ni-Co三元合金の時効硬化は低温側硬化と高温側硬化の二段の硬化が存在し、低温側硬化はFe-Co規則格子生成にもとづくものであり、高温側硬化は三元マルテンサイト組織において生じ、Fe-Ni-Mnマルテンサイトの硬化と類似のものであることを考察した。さらにFe-Ni-CoマルテンサイトはFe-Niマルテンサイトに比較して容易に高濃度の δ を析出することを示した。Fe-Ni-Coマルテンサイトの時効硬化原因は *Mikhalisin*⁽²⁾により微細なオーステナイトの析出による硬化および規則化による硬化が提出されているが、前述のようにFe-Ni-Mn合金に類似の zone 形成による硬化も存在するものと考えられる。

これらの点に関して総合的に考察するためにFe-Ni-Coマルテンサイト合金について恒温時効実験を行なう必要のあるものと思われる。

本章においてはFe-Ni-Co合金マルテンサイトの分解挙動を調べ、その結果をFe-Ni-Mn合金の硬化と対比させて検討しようとするものである。

5.2 実験方法

Fe-Ni-Mn合金については3.4節に用いた試料の中から硬化組成範囲内の試料23種を選び、これを1mm厚に冷間圧延して素材とした。時効の前処理として900°C/1hr加熱後水冷し、液体窒素中で30min深冷処理を行なった。この試験片を所定の温度に保持した鉛溶炉中に投入して所定の時間加熱し硬さ測定後30分間の加熱をくり返した。硬さ試験はスパーフィシャル硬さ計により15kg荷重(15-N)によって行なった。

Fe-Ni-Co合金について用いた試料の化学分析結果を表5-1に示す。Fe-30%Ni-10%Co, Fe-25%Ni-20%CoおよびFe-20%Ni-35%Coの三種の合金は3章の図3-4の結果にもとずいて硬化の最も著しいものとして選んだ。また時効硬化性を示さないものとして3元組成のFe-20%Ni-7%Coおよび2元組成のFe-24%合金を比較のために用いた。

一般にFe-Ni-Co合金は加工性が悪いので改善の意味で試料の溶製はすべて真空溶解鑄造によった。溶解量は2kgである。溶解原料は電解鉄、電解ニッケルおよび金属コバルトを用いた。30mmφの鑄塊試料は焼鈍後1250~1000°Cで熱間圧延により10mmφとし素材とした。硬さ試験はビッカース硬さ計(荷重10kg)で行った。組織観察は電解研磨後サリタル腐食を行ない、光学顕微鏡およびニッケル-ホーンレプリカ法を用いて30KV小型電子顕微鏡により行なった。透過電子顕微鏡による観察は0.1mmまで圧延した薄板を熱処理したのち、リン酸のクロム酸飽和溶液で電解研磨した薄膜によって日立製100KV電子顕微鏡によって行なった。X線回折は理学電材製のサイゴフレックスによりクロム K_{α} , K_{β} 線を用いて、主として(211) α および(220) γ ピークより格子定数あるいは半値中を求めた。オーステナイト量は($h10$) α と(111) γ の回折強度から求めた。520mm(有効測定長さ500mm)を切り取り試験片とし、電位差計法により0°Cにおいて測定した。

時効挙動を調べる前処理としての焼入は、本章のすべての試験について900°C

1) 真空電気炉中に保持して水焼入れを行ない、さらに液体窒素中に30min
 深冷処理した。恒温時処理は自動温度調節器をついた鉛浴炉で行ない、その
 際の温度変動は $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 以内である。なお薄膜用試片のうち長時間時効のもの
 および電気抵抗試験片の加熱は真空炉中で行なった。なおオーステナイト-相
 領域の格子定数を求めるための試料はタンク炉により200g溶製したもので
 ある。

表5-1 試料鋼の化学組成と変態点

Alloys	Ni (%)	Co (%)	Ms($^{\circ}\text{C}$)	Asi($^{\circ}\text{C}$)		As($^{\circ}\text{C}$)
				heating rate 48 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$	heating rate 450 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$	
30Ni, 10Co	29.58	10.05	-5	500	565	630
25Ni, 20Co	25.52	19.55	175	515	590	710
20Ni, 35Co	20.32	33.80	220	510	610	800
20Ni, 7Co	20.52	7.25	300	590	-	640
24Ni	24.73	-	190	-	-	550

C 0.02%, Si 0.02 3, P 0.006 7, S 0.005 7, N 0.002 4, Al tr.

5.3 Fe-Ni-Co マルテンサイト 恒温時効実験の結果と考察^{*1}

5.3.1 恒温時効による諸性質の変化

図5-6 は各試料を $900^{\circ}\text{C} \times 1$ 分 保持後水冷し、さらにサブゼロ処理を行なったものを $400, 450, 500, 550, 600^{\circ}\text{C}$ の各温度に恒温保持したときの硬さの変化を示したものである。Fe-30%Ni-10%Co, Fe-25%Ni-20%Co および Fe-20%Ni-35%Co 合金はいずれも顕著な時効硬化性を有し、時効温度が高いほど硬化は早く進行するが硬化量は減少している。第3章の図3-4によればFe-Ni-Co 3元組成図上において最も硬化の著しい組成は30%Ni, 10%Co と20%Ni, 35%Co を結ぶ直線を含む細長い範囲であったが、この領域の中心付近に位置する。25Ni-20Co 合金が同一の時効温度について比較すればこの三種の合金中で最も硬化量が多い。この合金の硬化は $400^{\circ}\text{C} \times 50$ 分の時効で最高硬さ HV639 に達し、焼入硬さ HV263 から HV376 の硬さ増加である。

この三種の合金を比較するとCo含有量の多いものほど短時間(0.1分)時効による初期硬さの増加が多い。これは第3章にのべたようにFe-Co規則格子生成による低温側硬化に相当するものと考える。また 550°C 時効について比較すると30Ni-10Co 合金は全く硬化を示さず、25Ni-20Co 合金ではわずかな硬化が認められ、20Ni-35Co 合金になるとかなり硬化している。すなわち硬化の生ずる最高時効温度はCoの多い合金ほど高くなっている。これは表5-2に併記したように試料によってAs点が変わるためであってCo量の直接の影響ではないと思われる。

20Ni-7Co 合金はいずれの時効温度でも全く硬化せず、第3章の結果から予想されたとおりである。

図5-7 に30Ni-10Co, 図5-8 に25Ni-20Co 合金の恒温時効にともなう基質の格子常数と半値中および析出オーステナイトの格子常数と生成量を示した。このようにすればマルテンサイト基質の格子常数はいずれの時効温度でも時効の進行と硬さの増大とともに増加し、過時効段階にいたりほぼ一定値に近づいてい

る。第3章のFe-Ni-Co合金の組成にたいする格子常数変化を示した図3-6と対応せると、この時刻に伴う格子常数変化はマルテンサイト基質のNiおよびCoの濃度が減少することを意味するもので、NiおよびCo濃度の高い相の析出に基因する変化と考えられる。他の試料の場合も全く同様の傾向が認められ、また24Ni合金は図5-2のFe-Ni合金と全く同様であった。

30Ni-10Coおよび25Ni-20Co試料においてマルテンサイト基質の(211) α ピークの半値中の恒温時刻に伴う変化は硬化性を有するFe-Ni-Mn合金のそれと全く同様である。(図5-1参照) すなわち焼入状態ではマルテンサイト化によって導入された歪が短時間の時刻によってある程度除去されるがその後の時刻処理によってふたたび増加し、随時刻にほり軟化が始まるとふたたび減少している。この結果は図5-3の硬さの結果とよく対応し、最高硬さに達する時間において半値中も最大と述べている。このことはFe-Ni-Mn合金の場合と同様に内部ひずみが硬化に伴って増加することを示すものである。20Ni-35Co合金においても以上のことは同様に観察された。また20Ni-7Coおよび24Ni合金では時刻によって半値中は急激に減少し、その様子は既述の硬化しないFe-MnおよびFe-Niマルテンサイト合金と全く同様である。

析出量は時刻によってしだいにその量を増し、時刻温度が高いほど短時間から析出が認められ、またその量も多く述べている。30Ni-10Co試料の600°C時刻でほとんど100%の析出に達するがこれは表5-2にみられるとおりこの温度が A_s 点より上にあり、またこの合金の M_s 点が低いためである。最高硬さに達したときの析出量は小さい試料および小さい時刻温度でもすでに20~30%に達している。これはFe-Ni-Mn合金の場合には最高硬さに達したときの析出量の10~5%以下であるのに比較して著しく相違する点である。

析出量の格子常数は(220) α によって測定するため、析出量が多くほどよいと推定することができたい。この格子常数は時刻温度によって差が認められ、一般に低温度で析出するものほど小である。また小さい時刻温度においても時間とともにこの格子常数は増加する傾向が見られる。

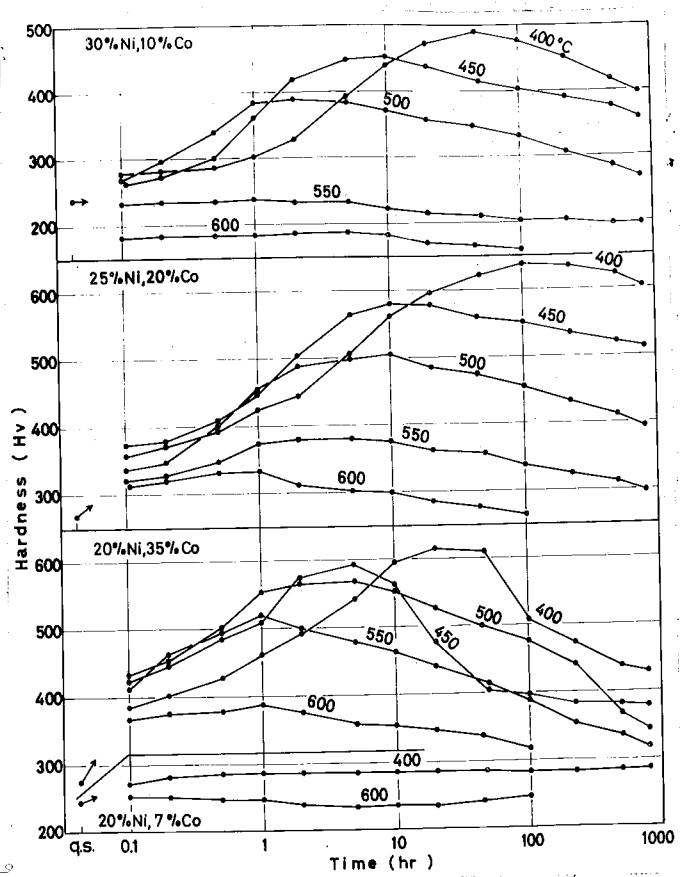


図5-6

Fe-Ni-Co合金を恒温保持したときの硬さの変化

図5-7

30%Ni, 10%Co合金の恒温溶解のときの格子常数・半価巾・オーステナイト量

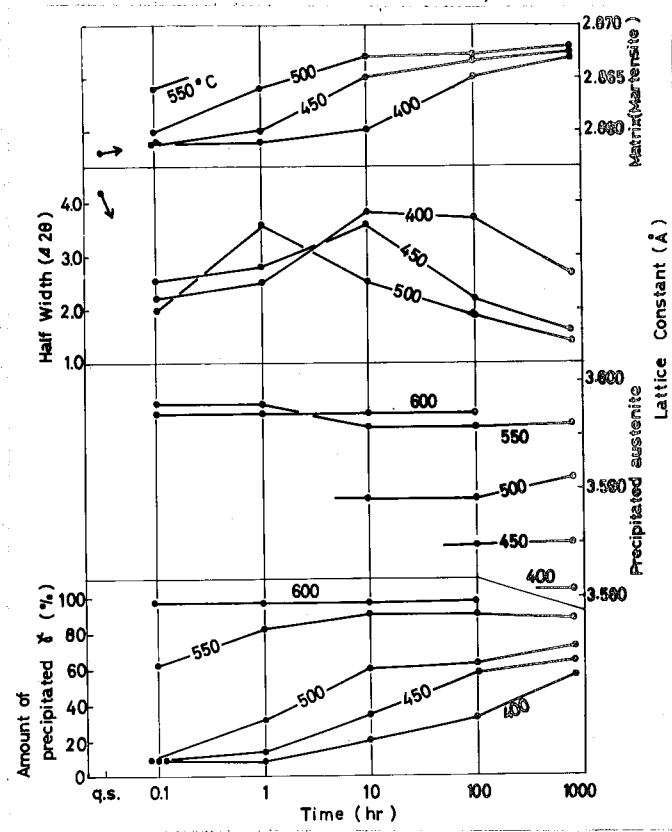
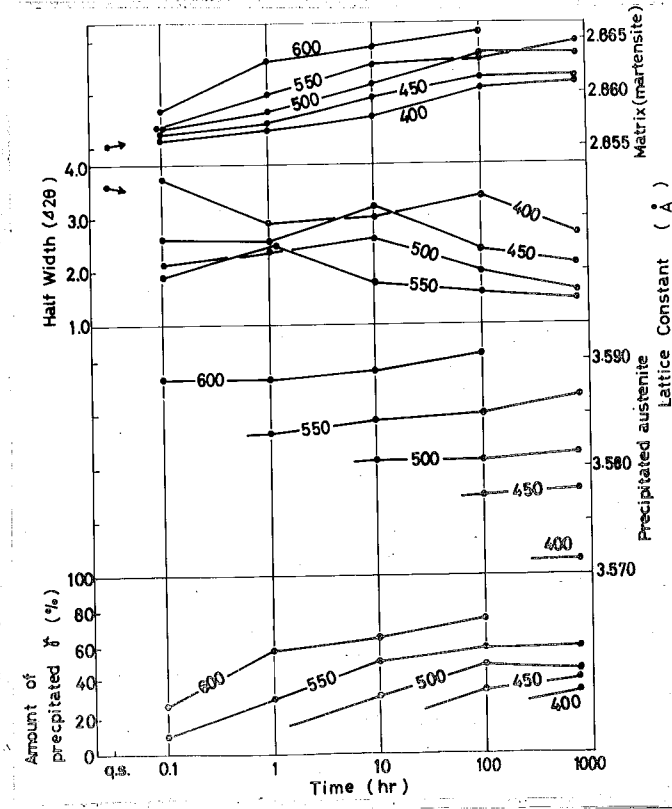


図5-8

25%Ni, 20%Co合金の恒温保持のときの格子常数・半価巾・オーステナイト量



5.3.2 析出オーステナイト濃度

800 ね 時刻によって得られた析出物の格子定数値を時刻温度に対して示したのが図5-9である。同時に図5-9にはFe-Ni合金の平衡状態において α と共転するものの格子定数値を示してある。図5-9および図5-8にみられるように低温の場合には800 ね 時刻では変化が完全に終了しておらず、 α と δ の量比、濃度ともに最終安定平衡状態には達していない。しかし図5-9によれば24 ね 試料の450°および500°Cの結果は平衡状態に比較的よく一致しているものと思われる。400°Cでは析出物量も少く、このため正確な数値ではないが、格子定数値は平衡状態のそれと比べてかなり相違しており、800 ね の時刻ではまだ変化の途中にあると思われる。これに対してFe-Ni-Co マルテンサイトの場合には3-3節に述べたように通常より低い温度で連続加熱によっても拡散による δ 生成が生ずることからみて、Fe-Ni マルテンサイトに比較して δ 生成ははるかに容易であり、早く平衡状態に達するものと考えられる。したがって400°C時刻でもかなり平衡に近い状態に達していると推定される。図5-9においてこれらの各合金における析出物の格子定数値がそれぞれ相違しているのは溶質元素濃度が相違するためである。

析出物の溶質元素濃度を推定する基礎資料として図5-10(b)にFe-Ni-Co合金の δ -相領域の合金の格子定数値を測定した結果を示した。この中でFe-Ni, Ni-Co およびCo-Fe 2元系 δ 相の格子定数はすでに多くの研究結果⁽⁹⁾があり、これらとよく一致している。図5-10(b)によれば40% Fe, 34% Ni 附近に格子定数の最大値があり、これより組成が小さくなるに従って単調に減少していることがわかる。3元組成の場合には自由度が一つ残されているので、図5-9の結果のみを图5-10に適用して析出物のNiおよびCo濃度を決定することはできない。

Andrew⁽¹⁰⁾によればFe-X-Y 3元合金においては近似的に、与えられた温度で平衡する各2元系 α および δ の濃度を $[x^\alpha]$, $[x^\delta]$, および $[y^\alpha]$, $[y^\delta]$ とすれば3元組成域においては $\alpha/\alpha+\delta/\delta$ 境界は次式で示される。この2元系

組成点を結ぶ直線で表はさる。

$$\frac{x^\alpha}{[x^\alpha]_0} + \frac{y^\alpha}{[y^\alpha]_0} = 1 \quad (\alpha/\alpha+\gamma \text{ 境界}) \quad (5-1)$$

$$\frac{x^\beta}{[x^\beta]_0} + \frac{y^\beta}{[y^\beta]_0} = 1 \quad (\alpha+\gamma/\gamma \text{ 境界}) \quad (5-2)$$

また共転する α , γ 相の組成比は

$$\frac{x^\alpha}{x^\beta} = \frac{[x^\alpha]_0}{[x^\beta]_0} = P_x (\text{const.}) \quad (5-3)$$

$$\frac{y^\alpha}{y^\beta} = \frac{[y^\alpha]_0}{[y^\beta]_0} = P_y (\text{const.}) \quad (5-4)$$

の関係が成立する。こゝでこの関係を使って便宜的に共転線 γ 方向を定め図5-10 (b)に図5-9の結果を適用すると図5-10 (a)の得られる。こゝで各試料より得られた400, 500および600°Cにおいて析出する γ の組成点およびFe-Ni, Fe-Coの平衡状態図より得られる組成はそれぞれなめらかな曲線で結ぶことができる。また $\alpha/\alpha+\gamma$ 境界線は合金元素濃度が低いので(5-1)式の直線の関係からあまりへたたりがないと仮定してこれをそのまま用いた。この図から各合金の平衡する α と γ の量比を計算すると図5-4および図5-5に示した実験により求められる量は比較的安当な値であることが確認できる。しかし時刻温度が低い場合にはむしろ計算値より低い値を示し、量的には完全な平衡状態に達していないと推定される。しかしながら図5-10(a)は前述のようにFe-Ni-Coマルテンサイト γ の生成がかなり容易であることから見てFe-Ni-Co 3元素の平衡状態を表わすものと考えることができる。これによれば $\alpha+\gamma/\gamma$ 境界は20% Co付近で高温側側に強く張り出しており、Ms点等温線も同様に張り出していることすなわちFe-Ni合金に対して20% Co添加ではMs点を上昇させそれ以上の添加では逆にMs点を低下させることと対応しているものと考えられる。また $\alpha+\gamma/\gamma$ 境界は先のAndrewsの仮定(5-2)式からは著しくはずれており、 $\alpha/\alpha+\gamma$ 境界も実際には少し高濃度側に張り出している可能性がある。

Fe-Ni, Fe-Ni-Coマルテンサイトはいずれも図5-7および図5-8に見られるように一定の時刻温度において析出する γ の初期の格子間数は小さく、多くの場合時間とともにわずかに増加する傾向があり、その増加は図5-10(b)からみて、

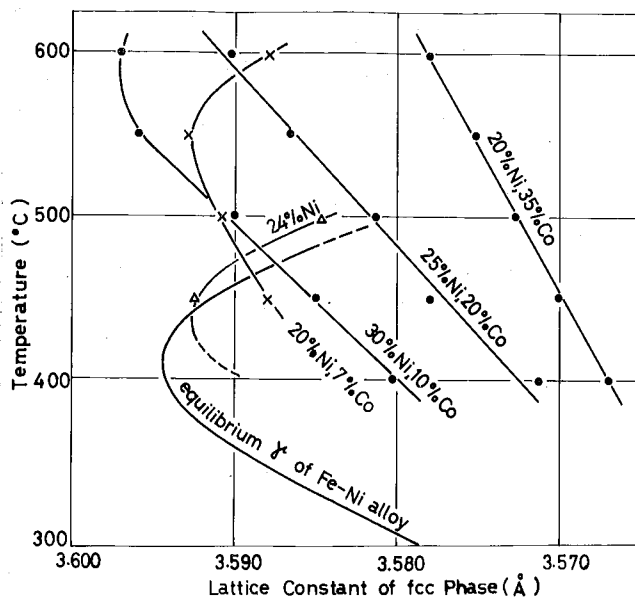


図5-9

恒温時初速度と析出オーステナイトの
格子定数との関係

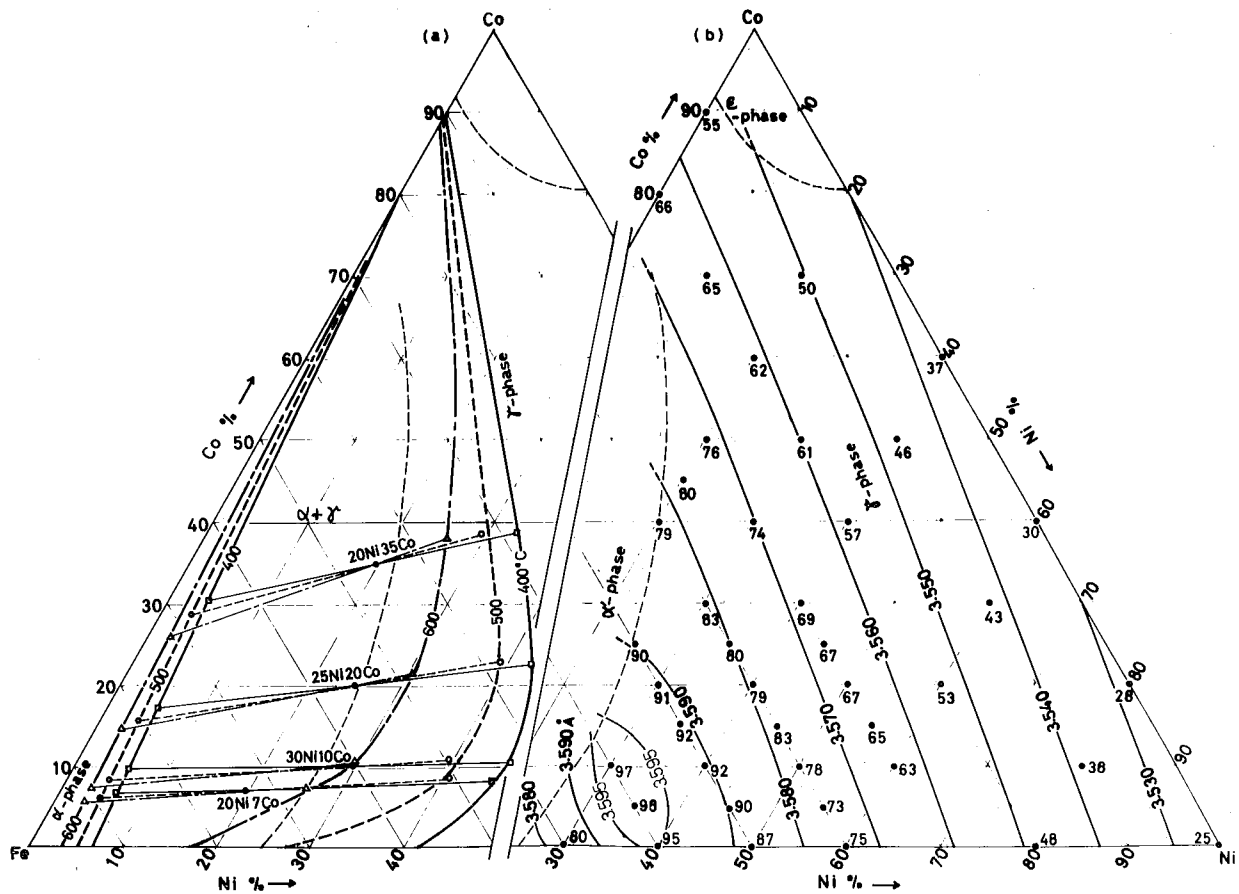


図5-10 Fe-Ni-Co 3元合金の $\alpha + \gamma$ 二相領域の相境界(a)
と α 相内の格子定数分布(b)

溶質元素濃度の減少を意味するもので初期に析出するものは平衡状態の濃度よりもかなり高濃度のものがある可能性がある。このことは図5-6に示すようにFe-Ni合金の場合にも認められる。ただしFe-Ni-Co三元合金の場合にはNiとCoの比が変化するかしないかについてはもちろん不明である。

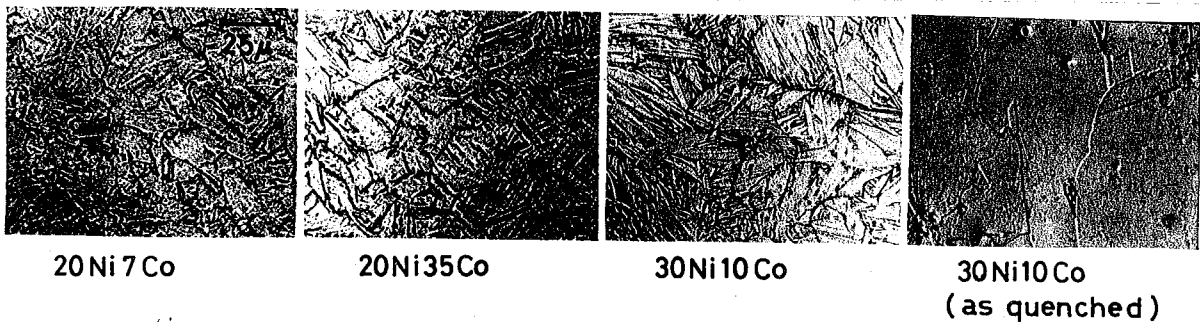


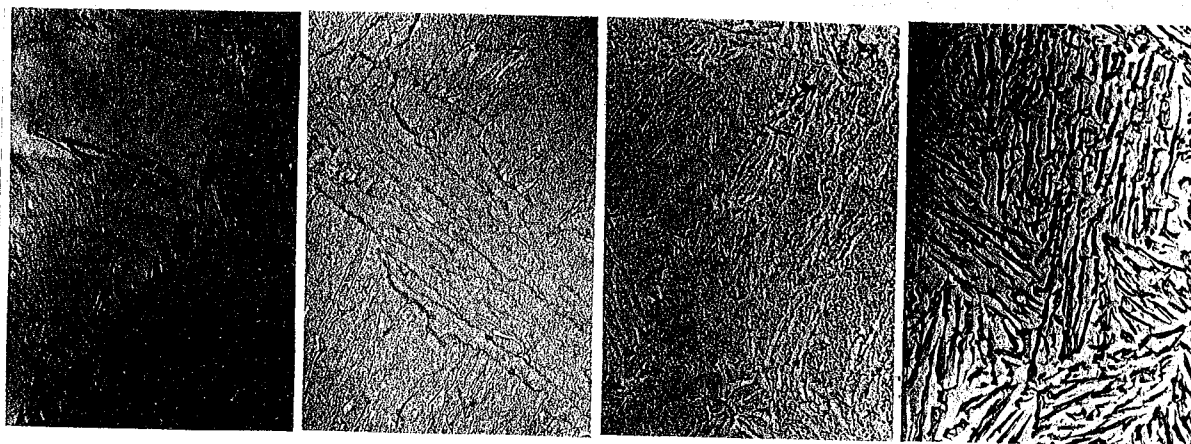
写真5-5 Fe-Ni-Co合金の焼入れまたはサブゼロ組織

5.3.3 恒温時効による組織変化

写真 5-5 に焼入サブゼロ状態の組織を示す。20Ni7Co および 20Ni35Co は massive なマルテンサイト組織であるのに対し、Ms 点の低い 30Ni, Co10 では針状のマルテンサイト組織を呈している。これはサブゼロ処理によって得られたもので、普通焼入状態では大部分がオーステナイト組織である。

写真 5-6 には 25Ni, 20Co 試料の時効による組織変化をレプリカ電顕写真によって示した。サブゼロ状態は写真 5-5 の 20Ni7Co あるいは 20Ni35Co 合金とよく似た組織になっている。これを最も硬くする $400^{\circ}\text{C} \times 100$ 時間の時効処理をすると線状のものと細かい粒状のもの析出しているのが明瞭に認められる。なおこの段階では X 線によれば 35% の δ が存在する。過時効状態にする $500^{\circ}\text{C} \times 10$ 時間のものでは線状の組織が大きくなり、その差から見ても (X 線の結果によれば δ 量は 48%) であろう。 $600^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間では 60% の δ に達しておりすでに $\alpha + \delta$ の状態になっているものと思われる。この最終組織は Fe-Ni あるいは Fe-Ni-Mn を長時間時効した場合の組織と、またこのような時効の経過に伴う組織変化は Fe-Ni-Mn 合金のそれと類似している。

写真 5-7 に恒温時効の際の Fe-25Ni-20Co 合金の透過電顕組織を示す。レプリカ電顕によって認められる針状の微細な析出物は基質に対して方位関係と有していることがこの写真から容易にわかる。



As quenched

Aged at 400°C
for 100 hr

500°C, 10 hr

600°C, 10 hr

写真 5-6 25%Ni, 20% Co 合金のレプリカ電顕組織

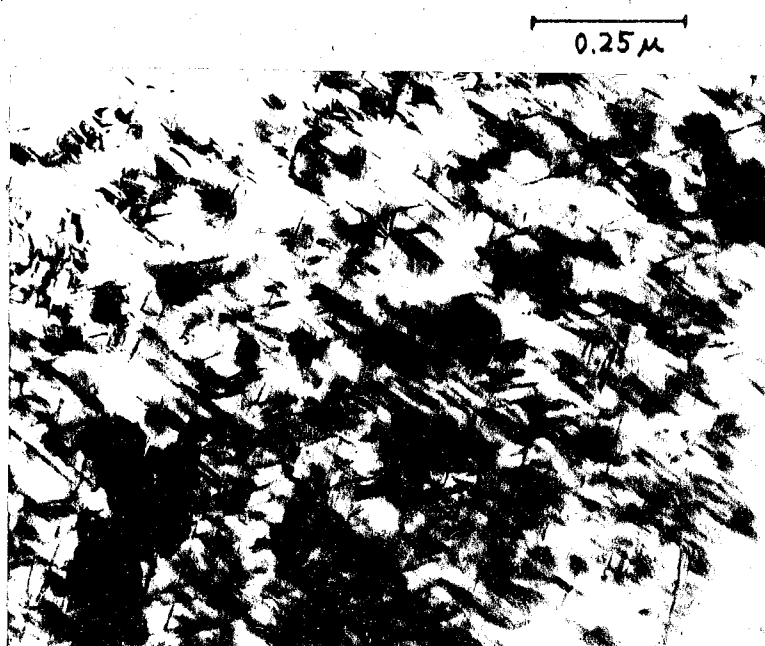


写真 5-7 25%Ni, 20% Co 合金の透過電顕組織
(400°C, 100 hr 時効)

5.3.4 考察

Fe-Ni-Co合金の時効過程はFe-Ni-Mn合金の時効過程とよく類似している反面、相違する点も多いことが以上の実験からはっきりした。類似点としては半値中、基質の格子常数変化など恒温時効に伴う変化を挙げることもできる。相違する点としては第3章においても指摘したように γ の生成に関与するものがある。Fe-Ni-Coマルテンサイトは恒温時効あるいは単に連続加熱によっても析出をともなう γ の析出の容易であり、このために200~1000℃程度の恒温保持によつてすでに $\alpha+\gamma$ の平衡状態に近づけることが可能であり、一応図5-10に示すようなFe-Ni-Co三元合金の $\alpha+\gamma$ の析出の容易さ、あるいは最高時効硬さに達したときにすでに20~30%の γ が存在することからこの合金の硬化は微細 γ の析出による硬化とするMihalizin⁽⁸⁾の考え方は、最も普通に受け入れられるものであろう。特にこの実験の範囲内から第3章で考察したようなzone生成をうづすける直接の証拠はまだ得られにくい。たゞFe-Ni-Co合金においてFe-Ni-Mn合金のごとき明瞭な復元現象は見出せないが復元現象の存在することは確かである。またPeters⁽¹¹⁾は最近Fe-Ni-MoおよびFe-Ni-Co-Mo合金の復元実験から4元合金には復元現象があるが、3元合金については復元はないと報告している。このことはFe-Ni-Mo合金の硬化とFe-Ni-Co-Mo合金の硬化が同一ではなく、Fe-Ni-Co-Mo合金においては第2章であげたようにCoを合金成分とするためにMoの化合物の析出による硬化に先行して他の復元可能な硬化原因が働いていることを示すものと考えられる。そしてこれがこゝであげたFe-Ni-Co合金に示されている硬化と同一のものでありFe-Ni-Co合金の硬化に対して第3章で考察したようなzone生成による硬化機構もまた否定することはできない。

これに対する直接の証拠はあきらかに電子回析によつて得られるものと考えられる。しかし現在の段階においては充分な電子回析像の撮映を行っていないので詳細についてのべることはできない。今後これについて電顕による実験結果を多くしていくことは確かな硬化原因解明ののびとほどもである。

5.4 Fe-Ni-Mn マルテンサイト分解過程に関する結果と考察^{*2}

5.4.1 組成および時刻温度による反応速度変化

硬化組成域内の Fe-Ni-Mn 合金 23 種について恒温時刻を行ない硬化の様子を調べた。図 5-11 は時刻温度の逆数と最高硬さに達する時間の対数とによって示したものである。いずれの試料も過冷さ小に高温相から nucleation and growth によって安定相に移行する場合、一般的にいわれる C 曲線を描いている。この C 曲線は核生成頻度が

$$e^{-\frac{A_0+Q}{RT}} \quad (5-5式)$$

に比例するとして説明されている⁽¹²⁾。ここで A_0 は核生成に要する活性化エネルギーで温度 T に依存し、 Q は拡散の活性化エネルギーで温度に依存しない。温度が低い場合には A_0 は無視し得るほど小さく、温度の逆数と対数時間図上でほぼ直線となる。温度が上がるにつれて A_0 は急速に大きくなり、平衡温度で ∞ になり反応は進行しなくなる。この中間に最も反応が早く進行する温度があり、これが nose と呼んで現われる。

図 5-11 の低温部分では直線になる傾向をもち、その傾斜はいずれの試料においてもほとんど差はなく、見かけの活性化エネルギーはおよそ 47500 cal/mol と見積られる。

図 5-11 に見られるように合金組成によって C 曲線の位置はそれぞれ相違しているが、Ni, Mn 両濃度がともに高い試料ほど nose の濃度が高く、短時間側に移動しており、反応に要する時間も短くなっている。この様子を Ni および Mn 濃度に対して整理したのが図 5-12 でありまた $\text{Ni/Mn} = 1$ の切断面を示したのが図 5-13 の実線である。これらから Ni と Mn の濃度が増すにつれて nose の温度、すなわち反応が最も早く進行する温度が上昇する様子がはっきりと認められる。しかしさらに Ni, Mn 濃度が増すと図 5-11 に見られるように nose は現われなくなる。これは図 5-13 に示したように溶質元素濃度の増加によって A_0 値が低下し、硬化に寄与する zone が生成するよりも先に直接 β が析出

*2 鈴木: 日本金属学会誌, 投稿中

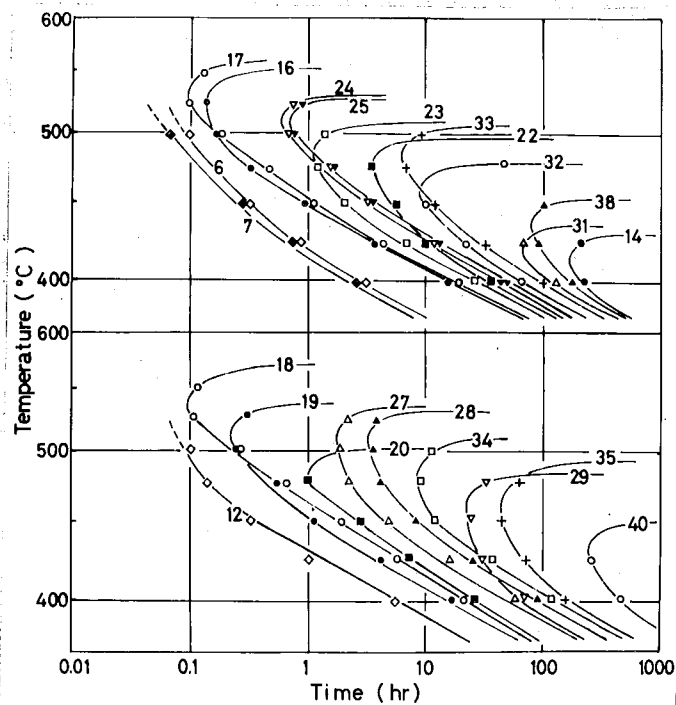


図 5-11

Fe-Ni-Mn 合金の最速硬結に達する
温度と時間との関係

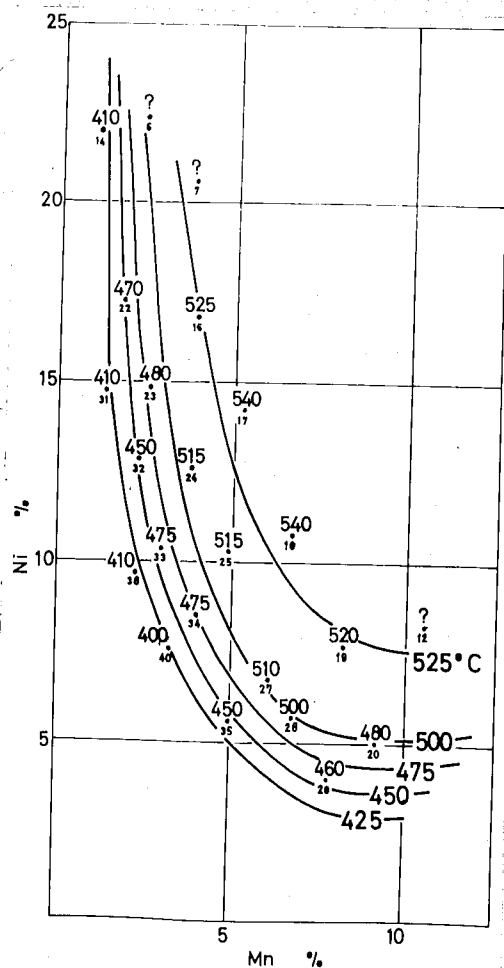


図 5-12

C 曲線の nose 温度と組成との関係

する温度域に於てこの温度以上ではFe-Niマルテンサイト組織の場合と同様に zone 生成の前段階として $\alpha + \delta$ の分解が生ずるものと考えられる。

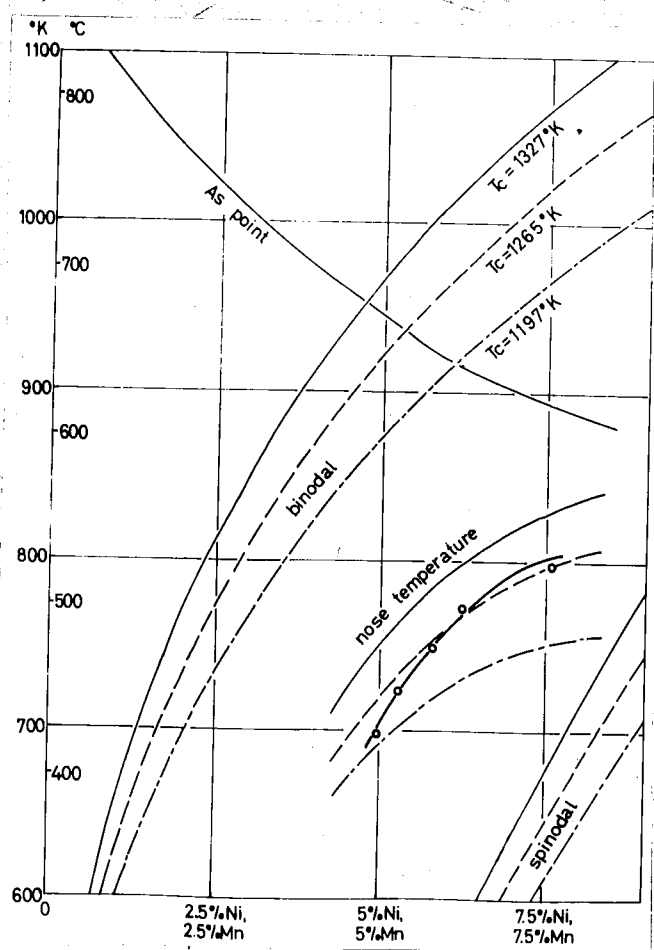


図 5-13 Ni:Mn 比が 1:1 にあつた Fe-Ni-Mn 系
の切斷状態図

5.4.2 Fe-(Ni-Mn) 擬二元系の溶解度線

3元系の miscibility gap については正則溶液近似にもとづいて Meijering によって取扱われている⁽¹³⁾。これによれば3元系の自由エネルギーはつきよう
に表わされる。

$$F = axy + byz + cxy + RT(x \ln x + y \ln y + z \ln z) \quad (5-6) \text{式}$$

ここで x, y, z は3成分 X, Y, Z の mol 分率 ($x+y+z=1$) a, b, c はそれぞれ異種原子間の結合エネルギーパラメータ[†]である。(5-6)式によって自由エネルギー曲面の状態を調べれば3元系 miscibility gap を知ることができ
る。このことは 元系を構成する三つの二元系に関する定数 a, b, c の大小によ
り3元系における相分離の様子を決定できることを意味する。その大ききの順
序を $a > b > c$ とし、 $b-c > a > 0$ であれば $T = a/2R$ 以上の温度で、また
 $\sqrt{c} > \sqrt{b} + \sqrt{a}$ であれば $T=0$ 以上で二元系に接しない3元系内の miscibility
gap が生ずる場合があることがわかる。そしてそのときの臨界点の温度および
組成はつきのように表わされる。

$$RT = -\frac{L}{8c}, \quad x = \frac{1}{2}, \quad y = \frac{c+b-a}{4c}, \quad z = \frac{c+a-b}{4c} \quad (5-7) \text{式}$$

ここで $L = a^2 + b^2 + c^2 - 2ab - 2ac - 2bc$ である。またこの場合 X 側と上記3元
臨界点を結ぶ線は擬二元系であって

$$\frac{1}{1-2x} \ln \frac{1-x}{x} = -\frac{L}{4c} \cdot \frac{1}{RT} \quad (5-8) \text{式}$$

で表わされ、溶解度線を簡単に知ることが出来る。この場合 $-L/4c$ の擬二元
系の見かけの結合エネルギーパラメータ[†]と考えられる。したがって X, Y, Z を
Fe, Ni, Mn とし Fe-Ni および Fe-Mn 系の結合エネルギーパラメータを等しいと
仮定すれば ($a=b$)、図5-13に示した切断は擬二元系を示していることに
なる。以後、この擬二元系を調べることによって3元組成内の miscibility gap の状

[†] 例えば $a = ZNTa$ ここで Z は最近接原子数, N は Avogadro 数 $Ta = T_{xy} - \frac{1}{2}(T_{xx} + T_{yy})$ であり
 T_{xy}, T_{xx}, T_{yy} はそれぞれの原子間の結合エネルギーである。

キ c が大きい負値であることは Z, Y 原子間の結合が強く、 $Y-Z$ 結合は一般の二成分と異なり、
 X と $(Y-Z)$ のパラメータは正となり miscibility gap が生ずる。

態を追求することにする。

C曲線の形状からあるいは $maze$ の温度 (T_{maze}) から平衡温度 (T_{equ}) あるいは溶解度線を知ることは容易ではない。Au-Pt合金⁽¹⁹⁾では T_{maze} の約 300°C 上に, Pb-Sn合金⁽¹⁵⁾では約 100°C 上に T_{equ} が存在している。したがってここでは Ni:Mn比1:1の切断面について実験で得られた $maze$ の温度よりもそれぞれ $150, 200, 250^{\circ}\text{C}$ 高い温度 (溶質元素濃度約12%のものについて) に溶解度線があるものと想定した場合について, (5-5)式を適用して $maze$ 温度を理論的に求め, 実験値と比較することにする。この際実験事実を比較的良好に説明するものとしてすべて正則溶液と仮定し, Beckerの核生成理論を用いて行おうことにする。それぞれの場合に対応する binodal および spinodal 曲線の図5-13に示しており, $x=0.5$ の中央における臨界温度 T_c は $1327, 1265$ および 1197°K であり, 見かけの結合エネルギーパラメータ ($2RT_c$) は $5273.5, 5027.1$ および 4756.9 cal/mol である。

(5-5)式における核生成の活性化エネルギー A_0 は歪エネルギーを無視すると

$$A_0 = 2a_0^2\sigma = 2a_0^2V(x-x_2)^2 \quad \text{----- (5-9)式}$$

により与えられる⁽¹⁴⁾。ここで σ は界面エネルギーであり, a_0 は立方体とした臨界核の一辺の長さであり, x は合金組成, x_2 は析出核の濃度である。

$$\text{また } a_0 = 4V(x-x_2)^2/\Delta F \quad \text{----- (5-10)式}$$

$$\Delta F = F(x_2) - F(x) - \frac{\partial F(x)}{\partial x}(x_2 - x) \quad \text{----- (5-11)式}$$

であり, $F(x)$ は (5-6)式の b, c , および z を0とした2元素に因る自由エネルギーである。(5-11)(5-10)(5-9)式により順次数値計算により A_0 を求めることができる。

また (5-5)式における Ω は拡散の活性化エネルギーであるが, この場合便宜的に先に求めた 47500 cal/mol を用いることにする。これらから $(A_0 + \Omega)/T$ をもとめ T に対して図を画くと C曲線が得られ, $maze$ の温度が図上より求まる。ここで得られた計算結果を図5-13に $maze$ 温度としてそれぞれの場合について

示した。これを先の実験結果と比較すると $T_c = 1265^\circ\text{K}$ とした場合に比較的よく一致しているが、形状においてはむしろ $T_c = 1327^\circ\text{K}$ とした場合の方が類似している。

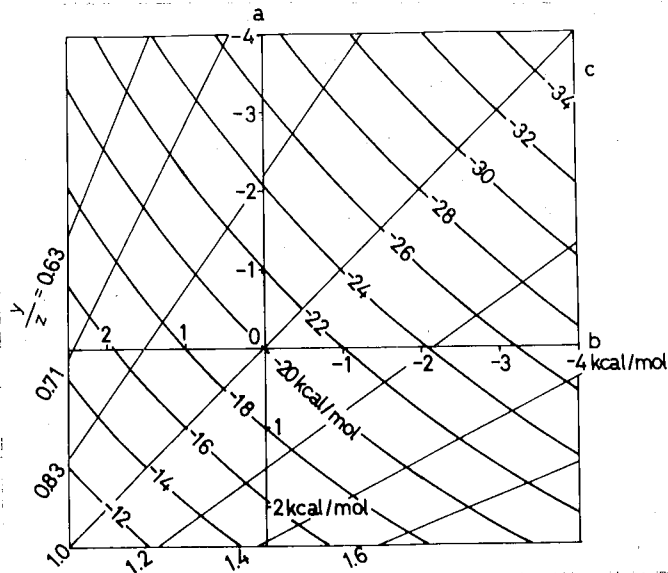
この計算はやはり荒い近似にもとずくものであるが、一般 $\text{Fe}-(\text{Ni/Mn})$ 擬二元系の *miscibility gap* の T_c はおよそ $1200 \sim 1300^\circ\text{K}$ 程度と考えてよいであろう。(5-8)式から

$$2RT_c = -L/4c \quad \text{----- (5-12) 式}$$

が得られ $2RT_c = 5000 \text{ cal/mol}$ とすれば、すなわち 450°C において擬二元系の固溶限が $x = 0.9613$ であるため a, b, c の組合せは図5-14に示すようになる。これから Ni-Mn 系の結合エネルギーパラメーター (c) は Fe-Ni , Fe-Mn 系の a, b に比べて著しく大きい負値でなければならぬことがわかる。また図5-14に示すように $a \neq b$ の場合に擬二元系は1:1の線上からずれる。しかし $a \neq b$ であっても $a, b, c < 0$ でありしかも三元系内に *miscibility gap island* が生ずるかぎり、その擬二元系の組成比は1:1から大きくずれることはなく、先に行なったように1:1切断面から *miscibility gap island* の広がりを見定することは充分可能である。

図5-15に $a = b = 0$ $c = -20000 \text{ cal/mol}$ とした場合の 450°C における溶解度線と *spinodal* 線とともに示した。

図 5-14



miscibility gap island を生ずる
ためのパラメータ a, b, c の組
合せとそのときの x と y の比

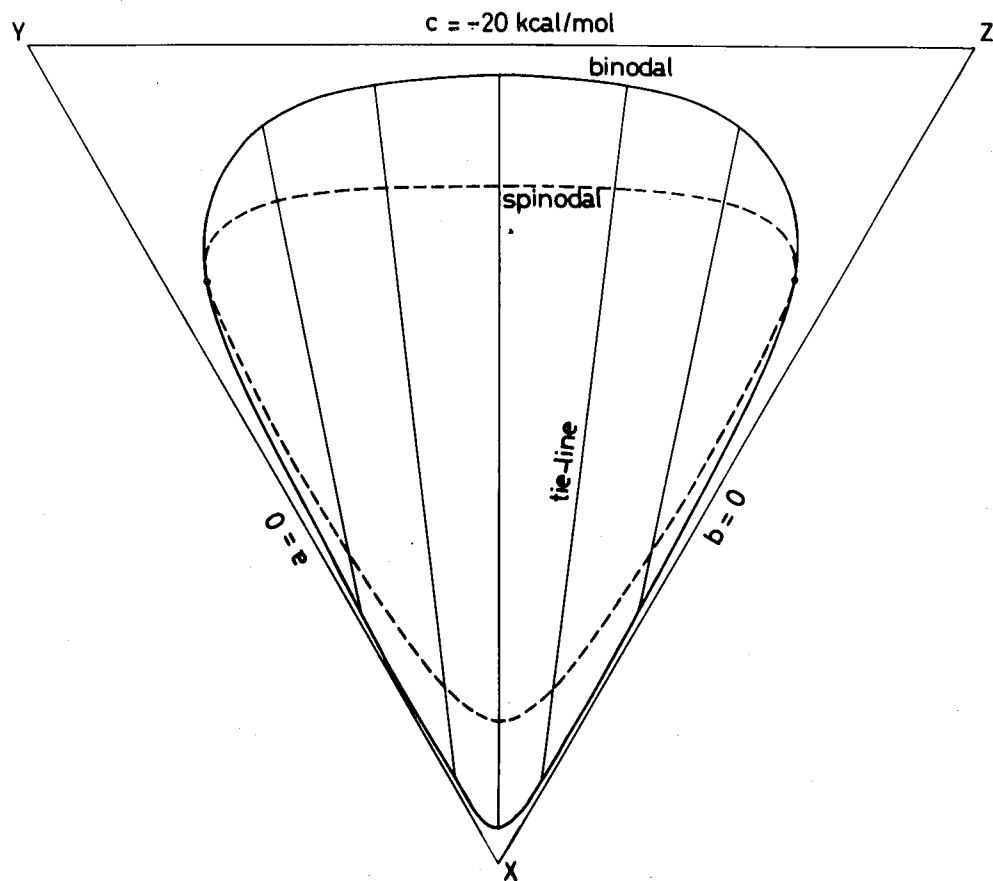


図 5-15

$a = -20 \text{ kcal/mol}$, $b = c = 0$, $T = 450^\circ\text{C}$ のときの
binodal と spinodal 線

5.4.3 各2元素の結合エネルギーパラメータの評価

このようにして推定した Fe-Ni, Fe-Mn および Ni-Mn 系の結合エネルギーパラメータが実際にどの程度に評価できるものかという問題である。一般に多くの合金系について直接活量の測定が種々の方法で行なわれ、これから結合エネルギーパラメータを知ることが出来る。しかし活量は溶液や全率固溶体を形成する場合には系全体について求められているが、こゝで問題とするのは bcc 相における活量であり、いずれの2元素においても bcc 相は系の一部にしか安定状態として存在しないので直接の実験による結果を期待することはできない。しかし得られている溶液あるいは fcc 相の結合エネルギーパラメータから状態図を利用して間接的に考察することによって求めることもできる⁽¹⁶⁾。

Fe-Ni 系については種々の方法によって、実験的に求められているが必ずしもこれらは相互に一致してはいない。一方 Kaufman と Cohen⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ は Fe-Ni 系平衡状態図およびマルテンサイト変態点 (As と Ms 点) の熱振動を考慮して熱力学的にこれを計算している。また Fe-Mn 系については今井⁽¹⁸⁾によって Kaufman と同様の方法によって計算がなされている。

Ni-Mn 系に関しては直接役に立つ熱力学データは現在のところ見当らない。前述のように Fe-Ni-Mn 3 元素 bcc 相に *miscibility gap island* が生ずるためには Ni-Mn 系が強い負のパラメータをもたなければならぬ。図 5-16 に示すように Ni-Mn 系⁽¹⁹⁾にはほぼ等原子比組成に NiMn(L) 相があり、これは $T_c = \sim 750^\circ\text{C}$ の fcc 相にもとづく CuAu I 型の規則格子である。さうにこの温度の上 910°C までは NiMn(H) 相は bcc 相として安定である。Ni および Mn は bcc 相としてよりも fcc 相の方が安定であり、しかも fcc 相のパラメータが負であるこの系が等原子比組成、 $750 \sim 910^\circ\text{C}$ の温度範囲に bcc 相が安定に存在するためには、bcc 相に関する結合エネルギーパラメータは fcc 相をより大きく負値でなければならぬことは容易に想像できる。

したがって Ni-Mn 系に fcc 相と bcc 相が存在することを利用すれば、
(付) 補遺 1 参照

Kaufman の方法を参考にしてこれらの相の結合エネルギーパラメーターを算出することができる。Kaufman⁽¹⁷⁾によれば

$$\Delta F_{Ni}^{\alpha \rightarrow \beta} + RT \ln \frac{1-x_\beta}{1-x_\alpha} = x_\alpha^2 A - x_\beta^2 B \quad (5-13) \text{式}$$

$$\Delta F_{Mn}^{\alpha \rightarrow \beta} + RT \ln \frac{x_\beta}{x_\alpha} = (1-x_\alpha)^2 A - (1-x_\beta)^2 B \quad (5-14) \text{式}$$

ここで $\Delta F_{Ni}^{\alpha \rightarrow \beta}$, $\Delta F_{Mn}^{\alpha \rightarrow \beta}$ は純 Ni および Mn の bcc 相と fcc 相の自由エネルギー差, x_α と x_β はそれぞれ平衡する bcc 相と fcc 相の Mn の mol 分率, A および B は

$$A = d^\alpha + e^\alpha T (1 - \ln T) \quad (5-15) \text{式}$$

$$B = d^\beta + e^\beta T (1 - \ln T) \quad (5-16) \text{式}$$

で表わされ, 熱振動を考慮した場合の bcc 相, fcc 相の結合エネルギーパラメーターである。

また平衡する x_α と x_β の濃度差が小さい場合にはその中点において $\Delta F^{\alpha \rightarrow \beta} = 0$ であると仮定し, 中点の濃度を x_m とすれば

$$\Delta F^{\alpha \rightarrow \beta} = (1-x_m) \Delta F_{Ni}^{\alpha \rightarrow \beta} + x_m \Delta F_{Mn}^{\alpha \rightarrow \beta} + x_m (1-x_m) (B-A) = 0 \quad (5-17) \text{式}$$

が得られる。ここで $\Delta F_{Ni}^{\alpha \rightarrow \beta}$ は Kaufman⁽¹⁷⁾ によるもの ($\Delta F_{Ni}^{\alpha \rightarrow \beta} = -3700 + 7.09 \times 10^{-4} T^2 + 3.91 \times 10^{-7} T^3 \text{ cal/mol}$) を $\Delta F_{Mn}^{\alpha \rightarrow \beta}$ は今井⁽¹⁸⁾ によるものを修正して (

$\Delta F_{Mn}^{\alpha \rightarrow \beta} = -3200 - 2.32 \times 10^{-3} T^2 + 3.03 \times 10^{-6} T^3$)[†] を用い, (5-17) 式より (B-A) を温度の関数として求めた。

つぎに (5-13) 式または (5-14) 式を用い, 求めた (B-A) と組合せて d^α , d^β , e^α および e^β を決定した。図 5-16 にはこうして求めた熱力学データから逆に計算した Ni-Mn 系の fcc-bcc 相境界を示したが実験値に比較的よく一致するものと考えられる。また Fe-Mn 系については (B-A) として求められている⁽¹⁸⁾ だけなので, Fe-Ni 系の場合と同様にして B および A をさらに計算した。

これらの計算結果および他の研究者によるニミの実験結果をまとめ表 5-2 に示す。Ni-Mn 系では同一温度で中点が 2ヶ所とれるので (5-17) 式から $\Delta F_{Ni}^{\alpha \rightarrow \beta}$ と $\Delta F_{Mn}^{\alpha \rightarrow \beta}$ とに一定の関係がある。この修正式は 400~900°K においてはほとんど今井の式と一致する。

表5-2 各2元素のエネルギーパラメーター

	Temp.	Fe-Ni	Fe-Mn	Ni-Mn
γ - phase		$200-0.17T$	$-3776-0.698T$	$-2863-0.577T$
	1000°K	+30 cal/mol		
	"	(+520 ⁽²²⁾)		
	"	(-1000 ⁽²¹⁾)		
	1123°K	-9		
α - phase	"	(-3900 ⁽²⁰⁾)		
		$-3400-0.75T$	$-2887-0.506T$	$-23505-2.343T$
	773°K(500°C)	-3980	-3278	-25316
	1000°K	-4150	-3393	-25848
	1123°K	-4242		
	"	(-100 ⁽²⁰⁾)		

した。これによりは報告者によってかなりの相違があり、特にFe-Ni系fcc相のSteiner⁽²⁰⁾の結果は他の結果と著しく異なっており、この結果から(5-14)(5-15)式を用いて求めたbcc相のミキシングエンタルピーは -100 cal/mol と非常に小さくほとんど理想溶液の挙動をすることになる。

三つの二元系を通じて比較できるのはここに行なった計算結果だけであるが、前に仮定したようにFe-Ni系とFe-Mn系のbcc相の結合エネルギーパラメータはほとんど等しい。またNi-Mn系では -25000 cal/mol 以上に評価されている。以上を総合するとFe-Ni, Fe-Mn系のパラメータは $0 \sim -4000 \text{ cal/mol}$ の範囲でほぼ等しく、これにたいしてNi-Mn系の場合は $-20000 \sim -30000 \text{ cal/mol}$ と大きな負値になっているものと見られる。

この結果は図5-14の条件によく一致すると云ってよく、Fe-Ni-Mn三元系bcc相内に *miscibility gap island* が存在するため条件を各二元系で満たしており、それは図5-15のようになっているものと考えられる。

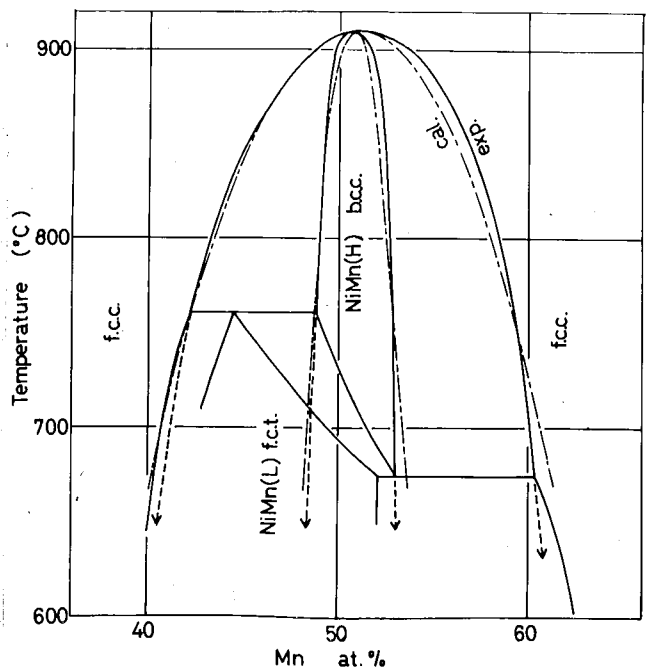


図5-16 Ni-Mn二元系平衡状態図と計算より求めたfccとbccの相境界

5.4.4 硬化組成域と硬化の程度

Fe-Ni, Fe-Mn 2元系マルテンサイトは全く時効硬化性を示さず, Fe-Ni-Mn 3元組成域内に硬化性が認められ, 才の章図3-15に見られるように最も硬化が著しい組成はNi:Mn比が1:1であるよりもむしろ2:1に近い。つきにこの理由について考えよう。fcc相は時効硬化性を全くもたないため残留量の少ない試料ほど硬化は大である。ほぼ完全なマルテンサイト組織と考えられるものはMs点の100°C以上のもろで, 図5-17に示すように $[Ni]\% = 24 - 2[Mn]\%$ で現れる直線の組成よりNiおよびMn濃度の少ないものであり, このより濃度が増すと残留量が増えて, 硬化性は急に低下する。これに対して硬化量は過飽和度 に比例するとすれば, NiとMnの濃度が増すほど大となるはずである。図5-17に図5-15から知られる450°CにおけるFe合金中の溶解度線とこれと共転するzone濃度から求めるzoneのvolume fractionを示した。したがって図5-17はマルテンサイト組成域での硬化の程度を示すことになり, 実験により求めた硬化域(図3-15)をよく説明している。また最も硬化する組成のNi:Mn比が1:1であるよりも2:1に近いことはMn側にはε相(fcc)領域があり, この硬化に全く寄与しないため硬化能を低下させていることも一つの理由であると考えられるが, 図5-17に示すようにMnのNi当量がほぼ2であることが大きな理由である。

zoneによる強化について, MottとNabarro⁽²³⁾はmisfitによって引き起こされる内部歪による強化を考え, またKellyとFine⁽²⁴⁾はzoneを転位が切ることによる化学的強化を考えかうそれぞれ

$$\sigma = 2\mu \epsilon f \quad (5-18) \text{式}$$

$$\sigma = \frac{f \Delta E}{2b^3} \quad (5-19) \text{式}$$

を導いている。ここで σ はzoneの存在することによるflow stressの増加分, ϵ は剛性率, ϵ はmisfit, f はzoneのvolume fraction, ΔE はzone中平均3.401節で述べたようにNiと同一のMs点を与えるMn量はNiの約1/2であり, MnのNi当量は2である。

の溶質原子を *matrix* にうつすときに必要なエネルギーである。Ni-Mn(H)相の格子定数 $2.974 \text{ \AA}^{(19)}$ と Fe-Ni-Mn マルテンサイト α の $\epsilon = \frac{1}{a} \cdot \frac{da}{dc} \div 0.04$ と見積られる。(ここで a は *matrix* の格子定数, c は濃度である) また最も硬化する組成 α として図5-17 から 0.12 をとれば, (5-18) 式の σ は 83.5 kg/mm^2 とする。一方 ΔE は定義からこの場合, 先の 5000 cal/mol を使用すれば $\Delta E = 0.217 \text{ eV}$ となり, (5-19) 式の σ は 22.5 kg/mm^2 とする。最硬化状態では脆化が著しく引張試験結果が得られないので硬さの測定値から換算すると析出による強化は 12% Ni 6% Mn で抗張力約 90 kg/mm^2 の増加となり, 一方 (5-18) 式の値に近い。このようにこの合金系の時効硬化は (5-18) 式で示されるように, zone 生成にともなう歪場による強化と考えることも可能であろう。このことはまた核生成に際して歪エネルギーは相当の寄与をしていると考えなければならず, 析出する核の形状や晶界面に影響を及ぼすものと考えられ, 今後の問題として残される。

また一方 (5-19) 式を適用した場合には測定値の約 $\frac{1}{4}$ 程度の寄与しか無い。ここで Ni-Mn 系におけるパラメーターの評価のさいに (5-13)(5-14) 式を用いたことは, Ni-Mn(H) 相 (bcc) が不規則状態であると仮定したことによる。しかしながらこれによって得られるパラメーターが -25000 cal/mol と見積られることは規則格子生成の臨界点は非常に高く, 900°C 附近では当然規則化状態になければならないことを意味する。完全規則状態の自由エネルギーは混合のエントロピー項は 0 となるが内部エネルギー項が大きくなり, $x=0.5$ の組成付近では不規則状態の自由エネルギー曲線よりも下に突き出すようになり, 規則格子がより安定となる。したがって図5-16のような状態図を得るためには bcc 相の結合エネルギーパラメーターの絶対値がもう少し小さくても可能であり, 先のパラメーター評価は大きく見積りすぎていることになる。しかしながら Ni-Mn 系のパラメーターがかなり大きい値であることには変わりはない。またこのことは、今まで述べたような枠組みによって析出する Ni, Mn 濃度の高い zone は zone

中で Ni と Mn が規則状態にあると考えるが、規則化した zone を析出の切り、単位相境界を得るための抵抗と 12 の強化を考慮しなければならない。

Williams⁽²⁵⁾ によればこのようである場合

$$\sigma = \frac{f\beta}{b} \quad (5-20) \text{式}$$

であり、 β は析出物の界面エネルギーでつきかよって表わされる。

$$\beta = \frac{\sqrt{2} S^2 \Delta E'}{a_0^2 N} \quad (5-21) \text{式}$$

ここで $\Delta E'$ は規則化エネルギー、 S は規則度、 a_0 は格子定数、 N は Avogadro 数である。 $\Delta E'$ に Ni-Mn 系のパラメータとして 20 kcal/mol を、 S として図 5-15 に示すように Fe をかなり固溶するもの $0.5 \sim 0.7$ とすれば $\sigma = 58.6 \sim 116 \text{ kg/mm}^2$ となり、その寄与はかなり大である。またこれは (5-19) 式の結果と合計することができる。これらの見地を総合的にみるとこの合金の初期硬化は歪場による強化と並んで zone が規則化していることによる強化もかなり大きな比重を占めている可能性があるものと考えられる。

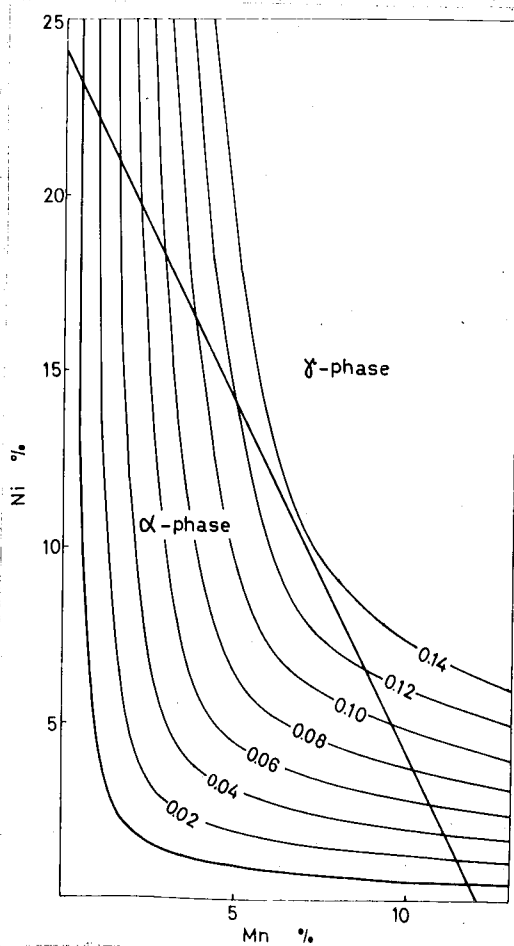


図 5-17

5-15 図の条件による計算による
α zone の volume fraction

5.3.5 結論

[A] Fe-Ni-Co 3元マルテンサイト合金の時効硬化実験を行ない Fe-Ni-Mn 合金のそれと比較検討した結果を要約するとつぎのようである。

(1) 恒温時効により基質の半値中は焼入状態より一旦減少し、時効の進行とともに再び増加し最高硬さにおいて最も大となり、過時効においてふたたび減少する。Fe-Ni-Mn合金の半値中の変化と全く同じである。

(2) Fe-Ni-Co 3元マルテンサイトは他のマルテンサイトと比較して多少の程度の時効時間でより容易に $\alpha + \beta$ の 2相平衡状態へと変化する。

(3) (2) のことから、Fe-Ni-Co 3元合金の $\alpha + \beta$ 境界を決定した。

(4) Fe-Ni-Co合金の時効硬化原因は微細な β の析出あるいは復元可能な zone の生成によるものと推定した。

[B] Fe-Ni-Mnマルテンサイト合金の時効硬化について、zone 生成による硬化機構の妥当性を熱力学的に検討した結果を総括するとつぎのようである。

(1) 時効硬化の速度は温度に対して C 曲線となし、*nose* の温度は Ni, Mn 濃度の大きいものほど高い。これは Ni および Mn の濃度がともに大きいものほど過飽和度が大きであり、Fe-Ni-Mn 3元系 bcc 相に溶解度面が存在することを示している。

(2) Meijering の方法を適用して Fe-Ni-Mn 3元系内の miscibility gap island の大きさから Fe-Ni, Fe-Mn および Ni-Mn 2元系の結合エネルギーパラメーターを推定した。

(3) さらに Fe-Ni, Fe-Mn および Ni-Mn 2元系の平衡状態図から bcc 相の結合エネルギーパラメーターを統計熱力学にもとづいて算出し、Fe-Ni および Fe-Mn 系のそれはほぼ零しく、Ni-Mn 系のそれはそれらよりむしろかなり大きい負値であることを示し、上記の推定に根拠を与えた。

(4) Ni-Mn 系のエネルギーパラメーターが大きい負値であることから析出する Ni, Mn 濃度の高い zone は規則状態であることを示す Ni, Mn 濃度

り高い zone は規則状態であることが予想され、この合金の硬化は zone に析出による歪硬化の原因のほかに、規則化粒子としての α 強化もありことを指摘した。

(5) 最も硬化する組成がおよそ 10~12% Ni, 5~6% Mn であることを Fe-Ni-Mn 3 元系 γ -マルテンサイト領域と溶解度の関係によって説明した。

第5章引用文献

- (1) 田中・鈴木・淀川：鉄と鋼 54 (1968) 776
- (2) N.P. Allon and C.C. Earley: J. Iron and Steel Inst.
- (3) 佐藤・大島・西小：日本金属学会誌 29 (1965) 497
- (4) A.H. Geisler: Phase Transformations in Solid (1957. John Wiley & sons) 387
- (5) R.M. Bozorth: Ferromagnetism (1951. D Van Nostrand) 181
- (6) R.H. Betor・E.C. Rollason: J. Inst. Metals 86 (1957-58) 77
- (7) R.O. Williams・H.W. Paxton: J. Iron and Steel Inst. (1957) 358
- (8) J.R. Mihalisin: Trans A.S.M. 59 (1966) 60
- (9) W.B. Pearson: A Handbook of Lattice Spacings, Pergamon Press Inc., (1958)
- (10) K.W. Andrews: J. Iron and Steel Inst. 184 (1956) 414
- (11) D.T. Peters: Trans. Met. Soc. AIME 239
- (12) H.K. Hardy・T.J. Heal: Progress in Metal Physics, Pergamon Press (19)
- (13) J.L. Meijering: Philips. Res. Rep. 5 (1950) 333, 6 (1951) 183
- (14) R. Becker: Ann. Physik 32 (1938) 128
- (15) H.K. Hardy: J. Inst. Metals 77 (1950) 457
- (16) 高木・長崎：日本金属学会分科会報告Ⅲ (1950) 1
- (17) L. Kaufman, M. Cohen: Trans. AIME, 206 (1956) 1393
- (18) 今井・泉山：日本金属学会誌 27 (1967) 170
- (19) B.R. Coles・W. Hume-Rothery: J. Inst. Metals, 84 (1951) 85
- (20) W. Steiner, O. Krisement: Arch. Eisenhuttw 32 (1961) 701
- (21) O. Kubaschewski, O. Goldbeck: Trans. Faraday Soc. 45 (1949) 948
- (22) R.A. Oriani: Acta Met 1 (1953) 448
- (23) N.F. Mott and F.R.N. Nabarro: Proc. Phys. Soc. 52 (1940) 85
- (24) A. Kelly: Phil Mag. 3 (1958) 1472 A. Kelly, M.E. Fine: Acta Met 5 (1957) 365
- (25) R.O. Williams: Acta Met 5 (1957) 241

第 6 章

鋼の焼入変形におよぼす鋼材方向性の影響とその原因

6.2 緒言

一般に熱間加工によって鍛伸あるいは圧延を行なった鋼材には、鑄造時に出来た樹状晶が延ばされて合金元素または不純物元素濃度の異なるうすい層の延伸方向に平行に繊維状に発達し、いわゆる繊維状組織あるいは層状組織と呼ばれているものが存在することが普通である。このような繊維組織は鋼材の性質にいろいろの影響を与え、実際にこの鋼材を使用する際に障害となることが多い。軟鋼、肌焼鋼あるいは構造用鋼においては焼鈍材の組織上に顕著に現われることはよく知られておりこれらの組織学的、機械的性質に関する研究は枚挙にいとまがない。

18% Ni マルエージング鋼においては熱処理前の状態がすでに立方晶マルテンサイトであるため焼入変形そのものは少ないはずであるが、第2章においてマルテンサイト変態を起すことによってかなり大きな変形が生じ、また鋼材方向性も焼入変形に大きな影響を及ぼしていることを示したが、その後に行なわれる時効処理による変形は少く、この点に関する問題はない。しかしながら工具鋼として用いる場合を考えれば、再焼入を行なう場合には大きな問題となる。この章では第2章で炭素が低いマルエージング鋼において明らかとなった焼入変形における鋼材の不等方性が一般に鋼に共通する現象であるので主として工具鋼を対象としてその原因を追求しようとするものである。

一般にダイス鋼その他の工具鋼においても素材の延伸方向に平行な繊維組織を呈し、これは熱処理によっても容易に均質化できない。したがって熱処理を行なう際に起る変形は素材の延伸方向に関して通常不等方的であり、このことは実際上においても問題となることからであって、従来この点に関して多くの研究がなされている。⁽¹⁾⁽²⁾ 第3章では種々の用途の合金工具鋼について焼入れの際に起る膨張あるいは収縮の延伸方向とこれに直角の方向とでどのような相違を示すかを調べた。その結果鋼材の延伸方向がこれと直角方向より大きな膨張を示す高合金ダイス鋼(代表としてSKD1)と、これと反対に直角方向が延伸方向より大きな膨張を示す低合金工具鋼(代表としてSKS3)とに分類

されることを示した。したがって第2章においてのへたマルエージング鋼の焼入変形の型は後者に属することにする。

前者SKD2などの高合金鋼については従来もFrehser⁽²⁾, Sachs⁽³⁾⁽⁴⁾などの研究が炭化物との関連においてなされているが、ここでは熱処理変形の際に起る不
等方性に対して組織に見られる延伸方向に並んだ炭化物がどのように影響する
かをさうにくわしく調べたものである。一方後者については顕微鏡組織におい
て明瞭な繊維組織が観察され、さらにこのような組織の成因は鋼塊中の元素の
偏析、およびその後の鍛造によつたものであることは明らかである。しかしこ
れが焼入変形の不等方性とどのような関連をもつかはまだ明らかではない。こ
うにおいては成分元素の偏析によつて繊維組織を呈すると考えられる低合金工
具鋼(SK53)を採り、鍛造比を種々変化させた試料により繊維組織の生ずる
過程およびその性質、鍛造比と熱処理変形の不等方性との関係を調べて、前記
現象の原因を追究しようとしたものである。

6.2 試料ならびに実験方法

6.3の実験に使用した試料の鋼種はJIS SKD1, SKD2, SKD12, SKS2, SKS3およびSUJ2でその化学組成は表6-1に示すとおりである。試験片の製作にはこれら市販の直径50~60mmの鋼材をそれぞれ焼鈍後素材の延伸方向に対して平行および直角方向の試験片(それぞれ縦試験片および横試験片とよぶ)として図6-1のことくに切り出したのち、図6-2に示すように杆機械上げを行なったものを測長試験片として用いた。またライノ膨張計用の試験片としては3.5mmφ×長さ50mmの丸棒に旋削したものを使用した。

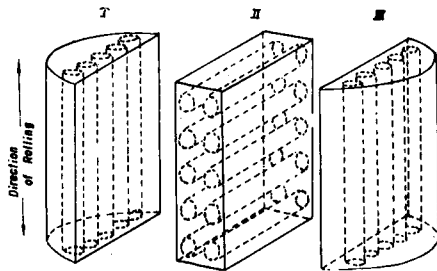
6.4ではSKD1(鋼A)と市販炭素鋼を溶解原料として使用して表6-2に示すように、SKD2の組成のものからCおよびCrを1%に減少させた8種類の炭化物範囲の試料鋼を溶解調製した。なお溶製した鋼のうち鋼Zは市販鋼材鋼Aを、鋼Nは市販鋼材鋼Cを再溶解したものである。溶解は35kVA高周波炉によって約3kgを65mmφのルツボ中に鑄造を行ない、これを断面10mm厚×35mm中に鍛伸したのち、900°C、1次の焼鈍を行なって試料とした。この場合鍛造比は9.5程度になっている。6.3に準ずる方法で縦試験片、横試験片および硬度、組織片を切り出し、5φ×長さ40mmに旋削して測長試験片とした。この場合のノッチ間距離は30mmである。

6.5の実験では試料鋼種は市販合金工具鋼3種で、C 0.94, Si 0.31, Mn 0.99, P 0.029, S 0.013, Cr 0.72, W 0.76%のものである。鋼塊は頭部410mmφ、底部300mmφの800kg丸型の鑄型に上注ぎを行ない、鋼塊頭部および底部を切断し中央部の400kgを使用した。この鋼塊の一部を鑄造のままの状態で残し、残部を鋼塊の高さ方向に鍛造したのち、そのさい所定の鍛造比ごとに一部分を切断して残し、さらにつぎの鍛造を行なって最大45までの種々の鍛造比を有するものを得た。なおこれらすべてを一括して780°Cの球状化焼鈍を行なって試料とした。素材の鍛伸方向およびこれと直角方向の試験片(それぞれ縦試験片および横試験片と呼ぶ)は試料素材の径の大きい場合には半径の中央

付直より，まに径が小さいものはほぼ全半径あるいはさらに径が小さいものは全直径にわたって図6-1に準ずる方法で採った。さらにこれを50 mmφ，1.74間距離35 mmの測長試験片に製作した。

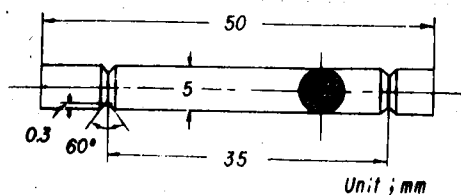
この実験においてはこれらの縦・横試験片はらひに硬質組織試験片をつねに1組として熱処理を行なった。そのさい試験片の加熱は縦型管状電気炉により真空中で行なつて，加熱中の試験片の曲りと酸化，脱炭を防止した。長さの測定にはカルファイス社製万能測微顕微鏡（精度1.5μ）を用いた。なお硬質試験片についてはビッカース硬度を測定するとともに顕微鏡組織試験をもあわせて行なった。なお膨張計実験には主としてライツ自記膨張計を用いたが場合によっては本多・佐藤式膨張計をも使用した。

図 6-1



鋼材の試験の切出し方法，IとIIは縦試験片，IIIは横試験片。

図 6-2



長さの変化測定試験片の形状と寸法

表 6-1

6.3 節で使用した鋼の化学組成(%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	W, Mo, V
A (SKD 1)	2.08	0.29	0.39	0.023	0.003	13.01	—
B (SKD 2)	2.04	0.13	0.46	0.018	0.008	12.06	W 3.10
C (SKD 12)	0.95	0.29	0.61	0.014	0.015	4.60	Mo 1.01 V 0.36
D (SKS 3)	0.97	0.19	1.03	0.016	0.006	0.80	W 0.70
E (SKS 3)	1.03	0.24	1.04	0.022	0.008	0.70	" 0.25
F (SKS 2)	1.09	0.26	0.49	0.017	0.007	0.99	" 0.60
G (SUJ 2)	1.02	0.31	0.37	0.011	0.012	1.51	—

表 6-2

6.4 節で溶軟した鋼の化学組成(%)

Steel	C	Cr
Z	2.11	11.95
Y	1.87	10.60
X	1.50	8.55
W	1.36	7.95
V	1.15	7.00
U	0.80	6.32
T	0.50	4.92
N	0.86	4.40
A	2.13	13.65
C	0.95	4.60
Carbide	7.90	47.37

6.3 熱処理変形^{*}による工具鋼の分類の結果から考察^{*}

6.3.1 工具鋼における熱処理変形比較

各試料鋼の縦・横試験片および硬度試験片を前述のように1組にしてそれぞれ温度に保った炉に挿入して15 min間保持したのち油に焼入れした。これについて熱処理前後の長さの変化および硬さを測定した。その結果を図6-3, 4に示す。これによれば、いづれの鋼も焼入れによって一般に膨張を示すが、SKD 1 (鋼A), SKD 2 (鋼B) では焼入温度が低く、膨張を示す場合には縦試験片は横試験片に比べて膨張量は大きくなっている。またこの鋼A, Bでは焼入温度が高く、残留オーステナイトが多くなって収縮を示し、硬さも低下するような場合でも縦試験片は横試験片に比べて収縮量は小さく、上述の縦・横試験片における長さの変化の関係はやはり保たれている。これに対してSKD 12 (鋼C), SKS 3 (鋼Dと鋼E), SKS 2 (鋼F), SUJ 2 (鋼G) では焼入れによって膨張する場合では縦試験片は横試験片に比べて膨張量は小さく、また鋼Cのように焼入温度が高く、残留オーステナイトが多くなって収縮を示し、硬さも低下する場合にも縦試験片は横試験片に比較して収縮量は大きくなっており、前群の鋼A, Bとは全く逆の関係を示していることが認められる。図6-5には鋼B・鋼Cおよび鋼Eの空気焼入れを行なった場合について同様の測定を行なったものの結果を示してある。これによれば、空気焼入れによってもまた前述の油焼入の場合に示された各鋼における縦・横試験片の長さの変化の傾向はよく対応していることが知られる。なお鋼Eでは775°Cの空冷では十分硬化しないのでこの図には省略した。以上の結果から焼入れによる縦試験片の膨張が横試験片のそれと比べて大きいもの——SKD 1, SKD 2と、縦試験片の膨張が横試験片より小さいもの——SKD 12, SKS 3, SKS 2, SUJ 2 および第2章のマルエージング鋼の2群に分類することができる。

*1 横山・鈴木：日本金属学会誌 26(1962) 426, Bull. T.I.T. No. 65(1965) 15

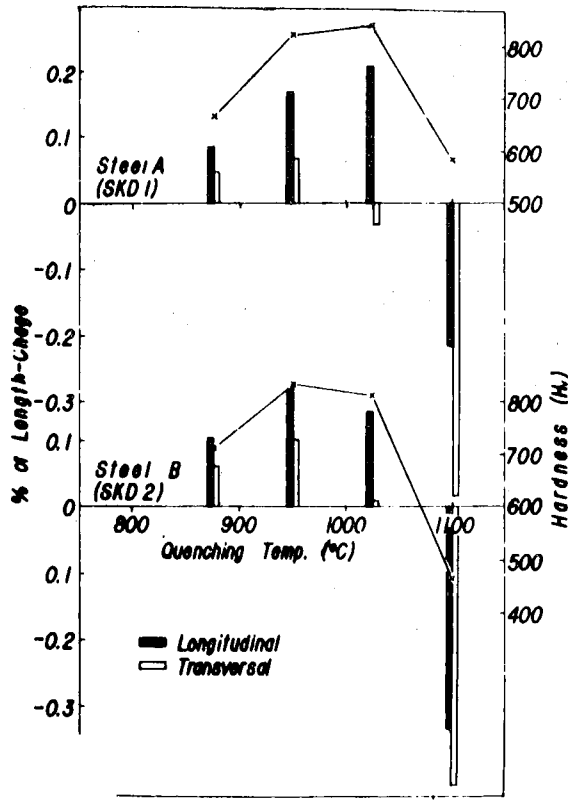


図 6-3

鋼 A および B の油焼入れによる長さの
変化率

図 6-4

鋼 C, D, E, F および G の油焼入れによる
長さの変化率

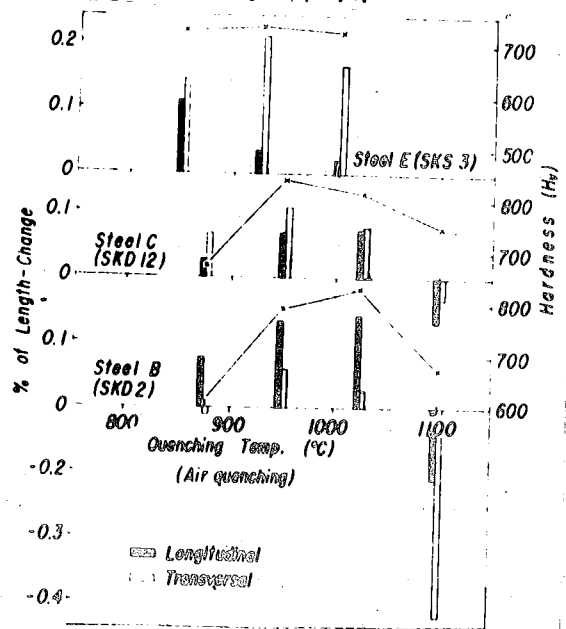
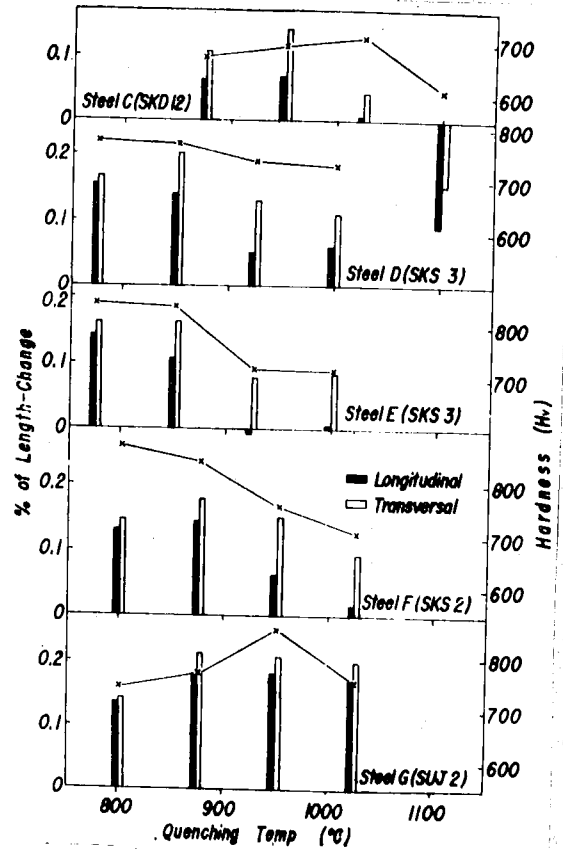


図 6-5

鋼 B, C および D の空気焼入れによる長さ
の変化率

6.3.2 膨張計による結果

以上に述べた縦・横試片に起る変形の測定はいずれも常温において行なったものであるが、つぎにその理由を明らかにする目的でこれら2群の鋼のうちからそれぞれ代表として鋼A (SKD2), 鋼D (SKS3) を選り、ライツ自記膨張計により、加熱、焼入れ冷却の途中の長さの変化の様相を観察した。試料を焼入れするにはあらかじめその温度に15 min 間保って炉を取り除き空冷して、そのさいの加熱、冷却の過程における長さの変化を印画紙上に自記させた。図6-6にはこのようにして鋼Aを950°, 1100°C から空冷したさいにえられた膨縮曲線が示してある。これによれば加熱、冷却曲線ともに縦・横両試片間に差があってこれを重ね合わせても一致しない。このように鋼Aにおいては加熱曲線においてすでに差があり、熱膨張係数、加熱変態点の相違するのが認められる。また冷却曲線にはより明瞭な差が存在する。すなわち縦・横両試片においてMs点(膨張計によるMs点)がかなり異なっていることであって、縦試片のMs点は横試片のそれと比べて高温側にずれている。そのためマルテンサイト生成による膨張が横試片より早く起り、その結果室温において焼入れによる膨張量が縦試片の方が横試片よりも大となっている。すなわち横試片はMs点までの収縮率も縦試片に比べて僅かに大きいから、とくに異なるとはMs点の低温側にずれていることであって、これにより全体の収縮量も大きくなり、これがためMs点に達してからマルテンサイト生成による膨張があってもなお室温において前述したような結果を示すと考えられる。図6-7には鋼Dの縦・横試片の850°, 1000°C より空冷による膨縮曲線を示してある。この結果を見ると鋼Aと異なって縦・横両試片間にはほとんど相違は認められない。なお室温に達してから両試片の膨張量あるいは収縮量は前述した測長試片測定の結果とよく一致していることが認められるがこれらの膨張収縮のどの段階で生じたかはこの結果だけでは不明であるが、これに関して6.4においてさらに検討を加える。

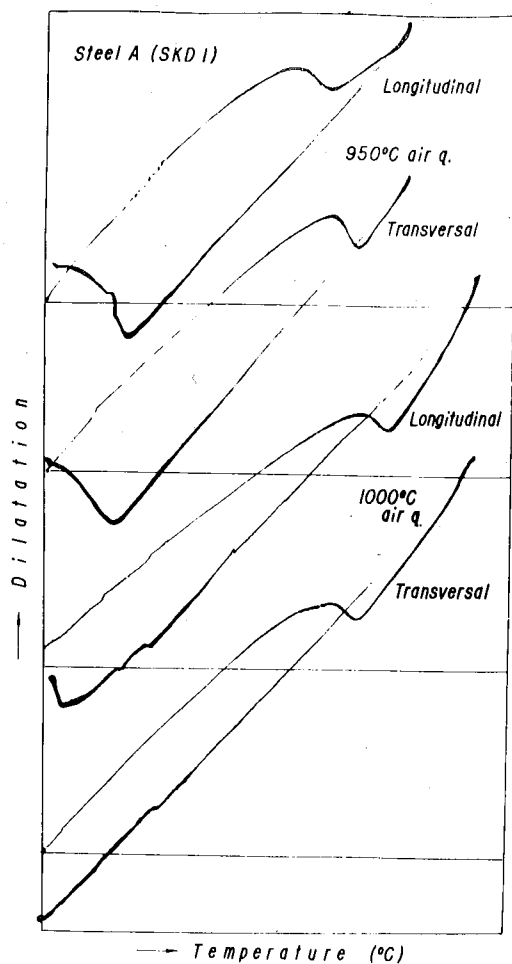


図 6-6

鋼 A の加熱・空冷によつて得られた膨張計曲線

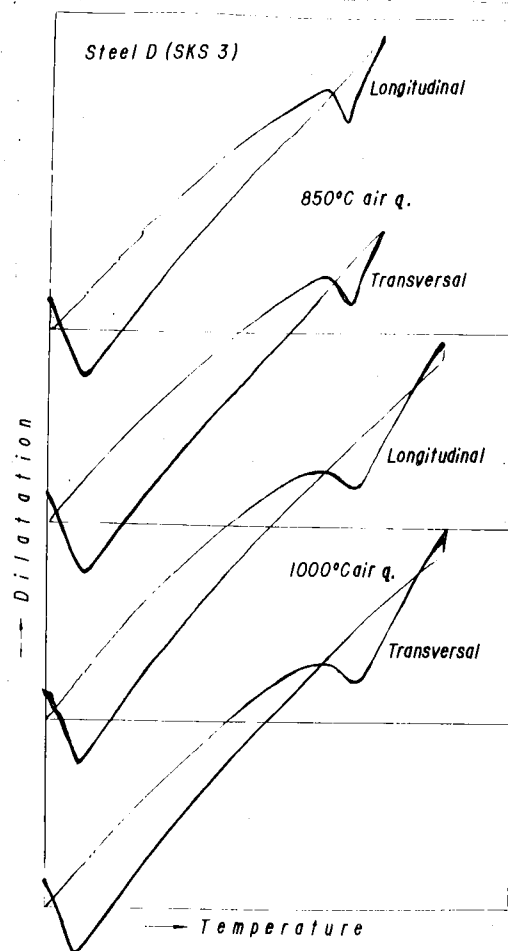
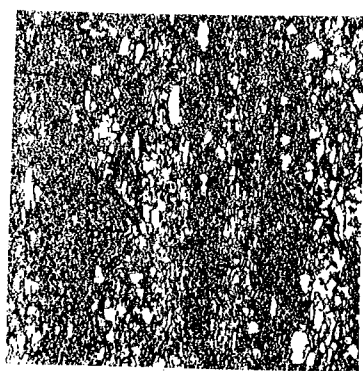
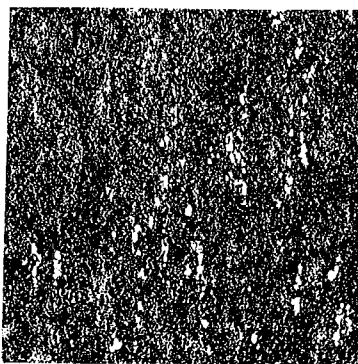


図 6-7

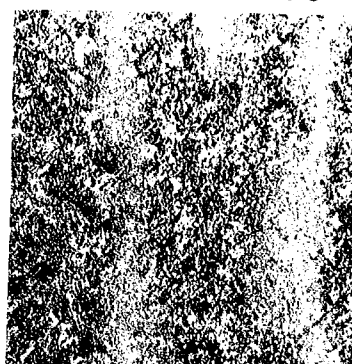
鋼 D の加熱・空冷によつて得られた膨張計曲線



SKD 1 (A)



SKD12 (C)



SKS 3 (D)

写真 6-1

鋼 A, C および D の焼鈍状態の顕微鏡組織。

×150

6.3.3 顕微鏡組織の比較

写真6-1に示すように焼鈍状態の顕微鏡組織はいづれの鋼においても明瞭な繊維組織が見られる。またこのような組織の方向性は焼入れによっても消失しない。第1群に属する鋼Aでは大きな形や炭化物の延伸方向に多量にばらんでいるのが認められ、これを第2群に属する鋼Cと比較すると同じような炭化物が認められたが、その量においてやはり相違している。また鋼Aでは炭化物が多く、それが延伸方向にばらんでいることによる方向性が著しいのに対して鋼Cでは炭化物が列や他に基質との間の腐食による縞状の組織が見られる。Fe-Cr-Cの常温組織図⁽⁵⁾からSKD2(鋼A)、SKD12(鋼C)ともにフェライトと炭化物の2相であるが、焼入れによる縦方向と横方向の長さの変化の様相は前述したようにこの両鋼種は全く逆の傾向を有している。このことはFrehser⁽²⁾、Sachs⁽⁴⁾なども指摘しているように、組織との関連から炭化物量とその形態が著しい影響を与えているものと推察される。鋼Cと同じ第2群に属する鋼Dでは腐食の相違からくる縞状の組織が現われ、これは成分元素の偏析によるものと見られるもので、試験片各部の成分の相違にもとづいて前記したような縦試験片と横試験片に焼入れによる長さの変化の差が与えられるものであることが察知される。

6.4 高クロム工具鋼の熱処理変形に関する結果^{*2}の検討

6.4.1 炭化物量と熱処理変形の関係

図6-8は溶製試料鋼8種ならびに市販鋼Aおよび鋼CのC量、Cr量の分析結果をFe-Cr-C組織図⁽⁵⁾上に記入したものである。この溶製した試料鋼は焼鈍状態で室温においてフェライトと γ 炭化物が存在し、かつ γ 炭化物量が段階的に変化させてある。写真6-2にはこれらの溶製鋼の焼鈍状態の顕微鏡組織を示してあるが、これによっても炭化物量は目的のように変化がつけられていることが認められる。これらの試料鋼は室温においてフェライトと γ 炭化物の2相と考え、フェライトの炭素固溶量は僅かであることからこれらの鋼の炭化物量は鋼中の炭素量に比例すると考えられる。これらの試料の縦・横試片について875°、950°、1025°、1100°Cの各温度に15min間保持後それぞれ油焼入れを行ない、長さの変化および硬さを測定した結果を図6-9、6-10、6-11および6-12に示した。これによればC量が2%程度で炭化物が20wt%位の鋼Z、鋼Y、鋼Xなどでは焼入れによる膨張は縦試片の方が横試片より大であり、また焼入温度が高くなって収縮を示す場合にはその収縮は縦試片の方が横試片より小であり、また特に図6-11の1025°C焼入れの場合の鋼X、Y、Zでは縦試片においては大きな膨張を示すのに対して、横試片は逆に収縮を示しており、他の焼入れ温度の場合に比べてその相違はいろいろしい。したがってこれらの鋼の焼至は前節に示した鋼Aと同様の炭化を示している。これに対してC量が1%以下にあり炭化物量も少くなるような鋼T、鋼U、鋼Nにおいては焼入れによる膨張は縦試片の方が横試片より大であり、前節の鋼Cほどあるいはオーステナイトマルテンサイト鋼と同様の炭化を示していることが知られる。炭化物量がこれらの鋼の中間にあるような鋼種では焼入れによる膨張、収縮は縦・横両試片間においてほとんど差が認められ、どのような鋼種の存在がうかがえる。この事実からこれらの鋼の基質はSKD12に示すような性質、すなわち焼入れによる膨張は縦試片に比べて横試片の方が大きくするような性質を持っているが、炭化物の多い鋼には主に

*主として、鈴木：日本金属学会誌26(1962)429による。

したがって縦試片において延伸方向に並んでも炭化物が多くはり、そのために
 この鋼の基質の性質が打削されついに全く違つてSKD 2に示されたような性質、
 すなわち焼入れによる膨張は縦試片の方が横試片のそれと比べて大きくなるよ
 うな性質を示すようにはると考えることができる。すなわち一般に鋼の基質は
 第2章に示したマルエージング鋼あるいはここに示したSKD 2のような方向
 性による焼入変形の特徴をもっているものと思はれる。これらの原因について
 は炭化物の多い鋼種、鋼乙、Y、X、U などでは縦試片においては縦方向に炭
 化物が並んでいて縦方向の膨張あるいは収縮に対して大きく作用をおよぼすと
 考えられる。この場合の焼入硬度は各図に併記したように各鋼とも同程度の値
 を示し、また焼入温度に対する硬化変化はいずれも同様であることが認められ
 る。これはこれらの鋼中の炭化物の量は異なっているが、主としてその基質の濃度
 が一定であることによるものと考えられる。

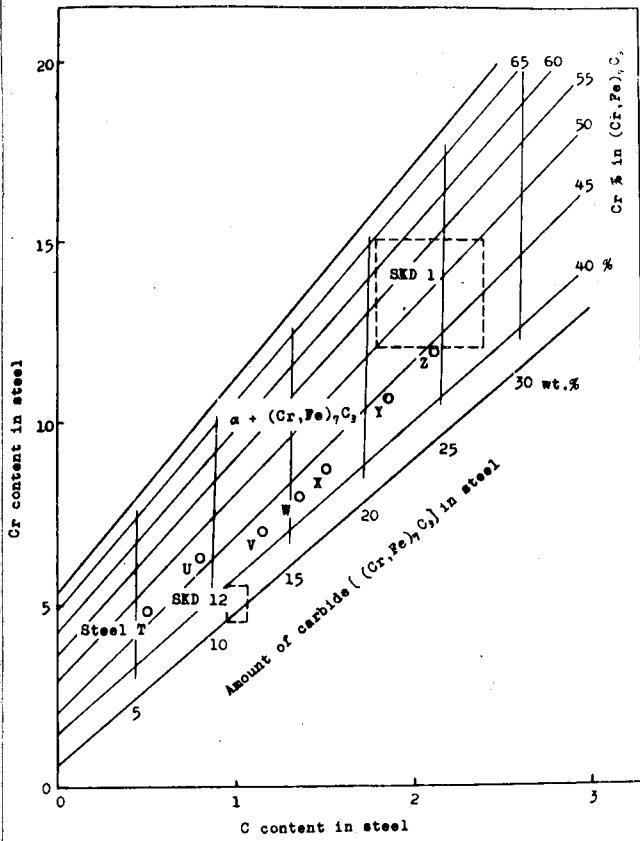


図 6-8

Fe-C-Cr 系組織図と溶解した鋼組成

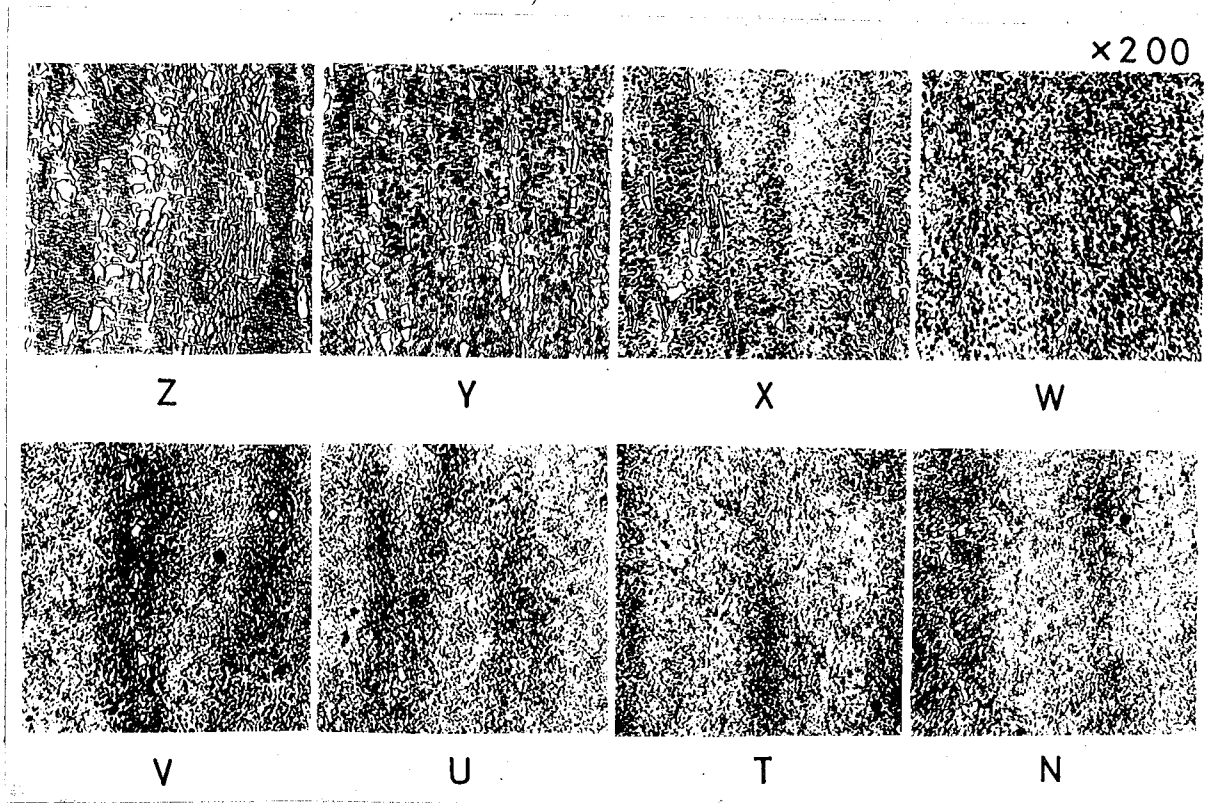


写真 6-2

溶解した Fe-C-Cr 鋼の焼鈍状態の顕微鏡組織

図 6-9

875°C から油焼入れしたときの長さの
変化率

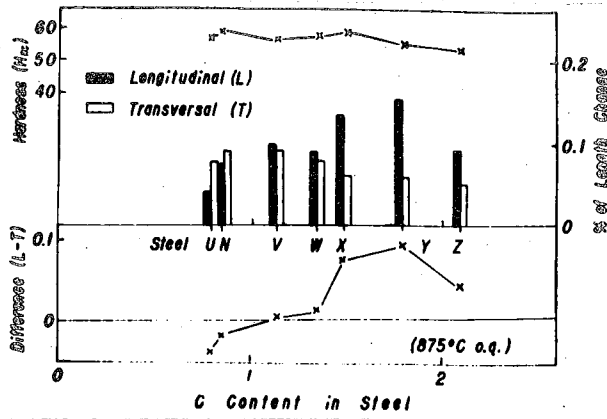


図 6-10

950°C から油焼入れしたときの長さの
変化率

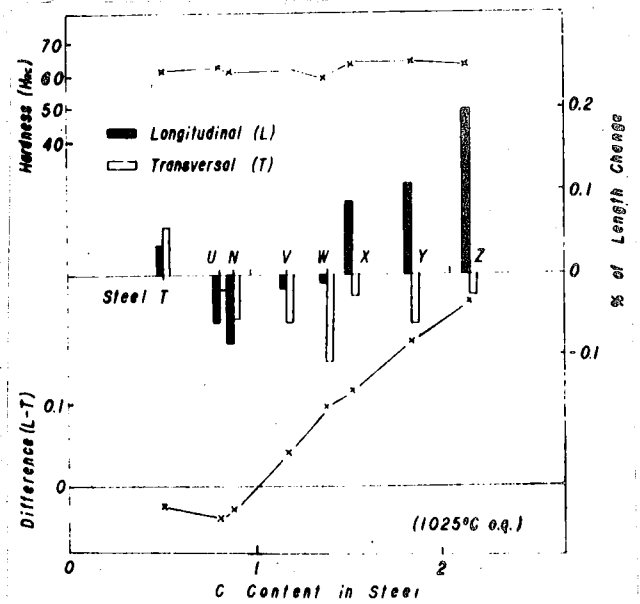
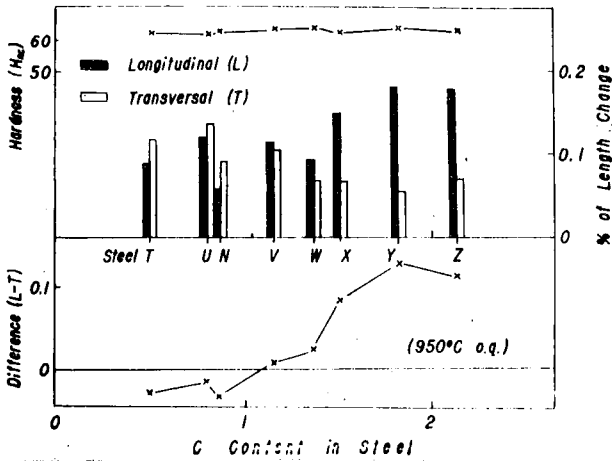


図 6-11

1025°C から油焼入れしたときの長さの
変化率

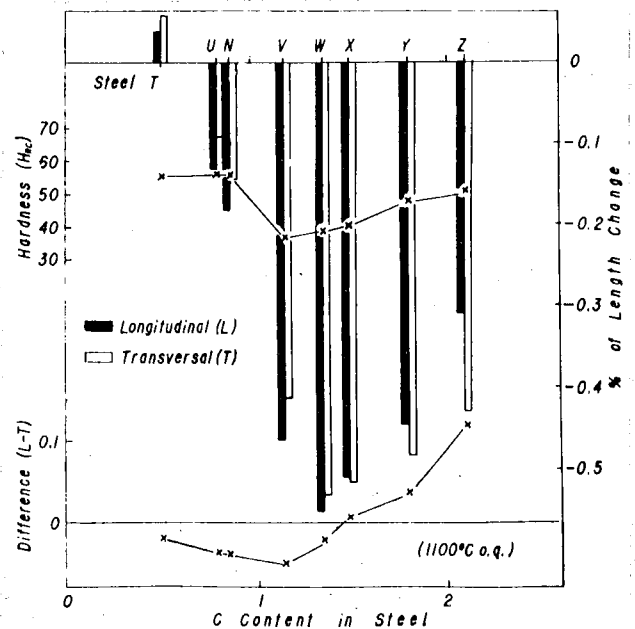


図 6-12

1100°C から油焼入れしたときの長さの
変化率

6.4.2 加熱・冷却速度による変態点の变化

つぎにこのようなり炭化物の作用をさうにくわしく見るために市販SKD1 (鋼A) を採り、本多式熱膨張計によって調べた。実験はあらかじめ所定の温度に加熱した炉に急に保持具にとりつけた試料を挿入して急熱し15min間この温度に保ったのち炉を取除き空冷して、加熱急冷中の長さの变化はういに加熱の速さを測定した。図6-13はその場合の焼入温度によるMs点の变化を示すものであつて、鋼Aは焼入温度の上昇とともに炭化物の溶け込みによってオーステナイト濃度が増加しMs点は低下しているが、縦試片によつて示されるMs点はいずれの焼入れでも横試片で示されるMs点に比べてつねに高温側にある。また試料挿入の炉の温度を高くすることによつて加熱変態点付近の加熱速度を速くすると、図6-14に示すように一般に加熱変態のほじまる温度は高温側になつて行く。その場合に横試片では加熱の速さに応じてしだいに変態点は上昇しているが、縦試片ではある程度の加熱速度以上からは変態点の上昇はおさえられていることが認められる。この図6-13および図6-14に示されたことからいへば空冷のさいのオーステナイトの収縮に対しては縦方向に並んだ炭化物が抵抗を示してマルテンサイト変態を早めるものであり、また急速な加熱時の基質の熱膨張に対しては炭化物が同様の作用をして加熱変態点を早めるものである。またこのことは昇温において高硬度を有する⁽⁶⁾炭化物は加熱変態点付近の温度においてもまた変形しにくく、変形に対して抵抗することからうかがえる。加熱・冷却いずれの場合においても縦方向に並んだ炭化物はたゞは変形に対して抵抗し、また変態を早める作用をしているものと考えられる。つぎにこの膨張計実験から求めた20°~700°C間の熱膨張係数を図6-15に示す。これによれば加熱速度にはよらず縦試片の熱膨張係数は横試片のそれと比べて小さくつており、このことも前にのべた事実と同様に縦方向に並んだ炭化物の影響を示す証拠であつて、鋼材の延伸方向においては基質の膨張に対してこれより膨張係数の小さい炭化物が膨張を抑えるような作用をしており、これに対して横

方向では基質および炭化物の膨張がそれぞれ独立に加算されて全体の膨張量となつて現われるものと考える。図6-16に加熱速度に対する加熱変態区間のうちの変化の様子を示してある。これによれば加熱変態桌の通過の状況は縦方向では急な加熱によつて前述のように横方向より早く変態の起り、変態にともなう収縮も大きくなく変態終了もゆっくり行はわれる。すなわち縦試片においては加熱・冷却の過程において長さの変化量が大きくないよう膨張・収縮が行はわれていると見る事ができる。SKD2について総合的に見れば縦と横試片では加熱時における膨張・収縮および加熱変態桌通過の状況が異なっているが、オーステナイト域に加熱されて焼入温度に達すると両試片の全体の熱膨張量は見かけ上ほとんど差がなくなっている。したがつて縦・横両試片間の焼入れによつて起る常温での膨張量あるいは収縮量の相違は結果的には焼入温度からの冷却過程に原因するといえる。すなわち前節において述べたように常温における両試片間の焼入れによる膨張・収縮量に差を生ずる理由はこれらの両試片のMs桌の相違することによるものが大であつて、またこのMs桌の相違は縦方向すなわち延伸方向に並んだ多量の炭化物によるものである。

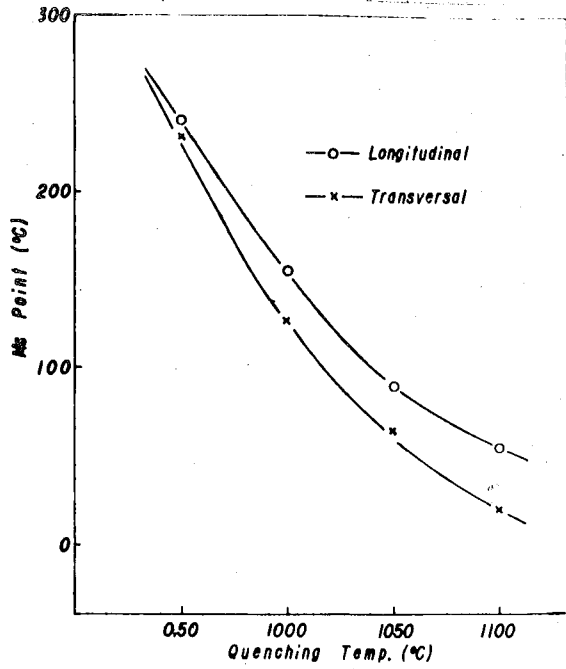


図 6-13

焼入温度と M_s 点の関係

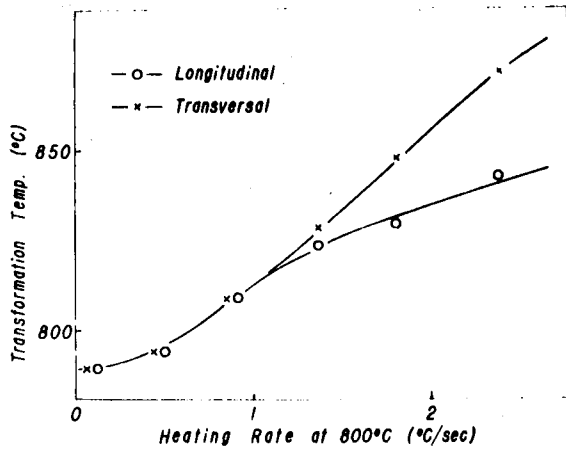


図 6-14

加熱速度と変態開始温度との関係

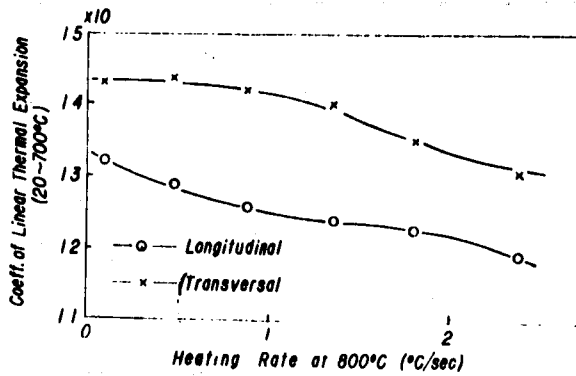
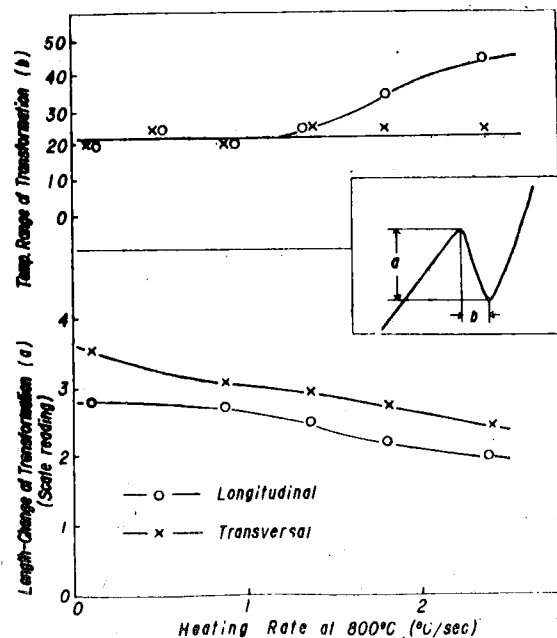


図 6-15

加熱速度と線膨張係数との関係

図 6-16

鋼Aの加熱変態点の挙動



6.4.3 γ 炭化物の性質とその存在形態^{*3}

つぎに以上の諸事実に対しては炭化物の成形性、基質に対する炭化物の膨張係数の関係その他が影響するものと考えられるので実際にも炭化物がどのような性質をもつかを調べた。高炭素フェロクロームは主として $M_{23}C_6$ 炭化物からなるが Fe が多く付ると M_7C_3 型炭化物に移行する⁽⁷⁾。その場合の成分は図 6-8 の $\alpha + (FeCr)_7C_3$ = 相共存領域の延長上の組成である。したがって高炭素フェロクロームを主原料として表 6-2 中に示したような γ 炭化物の成分に近いものを配合溶解したのち内径 4mm の石英管に吸上げて試片を製作した。これについて測定した熱膨張係数は 9.9×10^{-6} であり硬度は HV 1000 程度であり、また X 線回折を行なつて、 M_7C_3 の炭化物であることをたしかめた。得られた膨張係数は基値のそれ (12×10^{-6}) に比べて小さく、前述の考察のとおりであることが知られる。

鋼中における γ 炭化物量と焼入変形の関係をさうにくわしく調べるために、こゝで溶製した鋼について学振による非金属介在物面積率測定⁸のやり方と算法を応用して γ 炭化物量を測定した。焼鈍状態においては、フェライトと γ 炭化物の 2 相の範囲のこゝろ溶製鋼においてフェライト中に固溶される炭素量は鋼全体の炭素含有量に比べてごく僅かであつて、鋼中の C はほとんど γ 炭化物として使われる。したがつて鋼中の γ 炭化物量は鋼中の炭素量を x wt%、鋼中の γ 炭化物量を y wt% とすればこゝろはつぎのように表わされる。

$$x \approx 0.087 y \quad \text{----- (6-1 式)}^{\dagger}$$

表 6-3 中の炭化物の wt% はこゝろのようにして求めたものである。

こゝろ溶製鋼の 950°C 焼入れの場合の縦・横試片の長さの变化は C 量が 2% 程度で炭化物が 20 wt% 位の鋼では、その焼入による膨張は縦試片の方が横試片より大であり、これに対して C 量が 1% 以下で炭化物量 10 wt% 程度の鋼においては、焼入れによる膨張は縦試片の方が横試片より小となり、その中間にある炭化物量⁹のところ、縦・横試片の長さの变化率は見かけ上同等になる。

*3 横山 鉄木: "鉄鋼中の炭化物。鉄鋼の炭化物研究会 No.5 (1960) 6, No.8 (1962) 2"

このようなC2%位の炭化物の多い鋼種における、縦・横試片の焼入変形の相違は、延伸方向に並んだ炭化物とその量によるものであることは先にのべたとおりである。よってそのような炭化物の量および形態が焼入変形にどのような影響を与えるかを吟味するために炭化物の比重を6.90⁽⁸⁾としてwt%からvol%に換算し、さらに前述の卓算法によって求めた面積率と対比した結果を図6-17に示す。

その結果全炭化物量が12~13%までの鋼種では列に並んだ大きな炭化物は少なく、体積で1%以下であり、小さく分散した炭化物が大部分であるが、全炭化物量がそれ以上になると分散した炭化物は15vol%程度でなくなり大きな並んだ炭化物が増加していき、SKD11の組成のものになると約10%の体積を占めるようになる。この傾向はこれらの鋼の組織を詳細に観察することによっても認められる。これを焼入変形測定の結果と比較すると、列に並んだ炭化物の増加し始める鋼種と、縦試片の方が横試片より膨張量の大きくなり始める鋼種とはよく一致していることが認められる。すなわち前述したようにCが少ない鋼種では焼入れによって縦試片の膨張量は横試片のそれより小さかったものの、Cが多くなり列に並んだ炭化物の増加することによって縦・横試片の膨張量は同じになり、さらに縦試片の膨張量は横試片のそれより大となる。

この事実はこのように列に並んだ炭化物が焼入変形に大きな影響を与えることを示す一つの有力な証拠と考えられる。

+ 鋼中の炭素量 x , %炭化物量 y , %炭化物中の炭素量およびCr量を $[C]$ および $[Cr]$
%炭化物中のFeとCrの割合 $Fe:Cr = 1-a:a$ として、鋼中の炭素はすべて%炭化物中に含まれるとすれば $x = [C] \cdot y / 100$

$$\text{一方 } [C] = 36 / \{ 55.8(1-a) + 52a \} \times 7 + 36, [Cr] = 7 \times 52a / \{ 55.8(1-a) + 52a \} \times 7 + 36$$

これより $[C] = 0.0059 [Cr] + 8.44$, %炭化物中のCrは65~40%であるから

$$[C] = 8.82 \sim 8.67 \quad \text{したがって} \quad x \div 0.087 y \text{ と なる。}$$

表 6-3

溶製した鋼種別と炭化物量

Steel	C (%)	Cr (%)	Carbide wt %	Carbide vol% (a)	area proportion of carbide aligned in rolling direction (a)-(b) (b)	
Z	2.11	11.95	24.2	26.5	9.3	17.2
Y	1.87	10.68	20.7	22.8	6.3	18.5
X	1.50	8.55	17.2	19.0	4.2	14.8
W	1.36	7.95	15.6	17.3	1.4	15.9
V	1.15	7.00	13.2	14.6	0.6	14.0
U	0.80	6.32	9.2	10.2	0.0	10.2
T	0.50	4.92	5.8	6.4	0.0	6.4

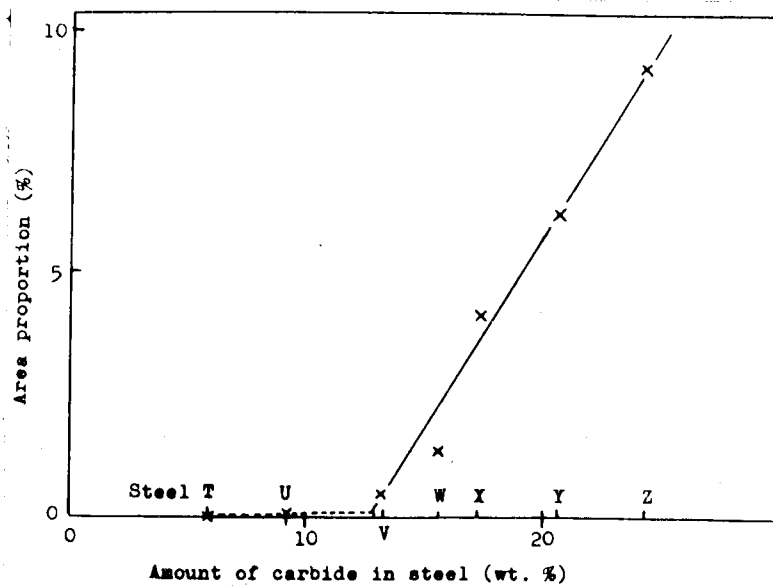


図 6-17

鋼伸方向に列に並んだ炭化物の面積率

6.5 低合金工具鋼の熱処理変形に関する結果ならびに考察^{*4}

6.5.1 鍛造比と熱処理変形

850°Cおよび1000°Cに15min保持後油焼入れしたさいの縦・横試片の長さの変化と鍛造比の関係を図6-18に示した。これによれば、鍛造のまゝの状態においては縦試片(鍛造の長さ方向)と横試片(直径方向)共に焼入れによる長さの変化の差は認められず、また方向性はないことが知れる。しかし330mmφの鍛造材を270mmφに鍛造したもの(鍛造比約1.5)では縦試片より横試片の方が焼入れによる膨張量が大きく、すでに両試片間に明瞭な差が現われており、きわめて僅かの最初の鍛造によって熱処理変形に方向性が生ずることを示している。なお、850°C焼入れのものより1000°C焼入れのものに両試片の差がいろいろしいことは3.3の結果とよく一致している。さらに鍛造比の増加の影響について、たとえば1000°C焼入れの場合を見れば、鍛造の進行につれて横試片の膨張量は変化しないが縦試片のそれはしだいに小となり、その結果両試片間の差は大とする傾向が認められる。

つぎに種々の鍛造比の1000°C焼入れの試料を段階的に焼戻しを行ない、またさらに焼鈍、焼入れ、サグゼロ処理などを行なったさいの長さの変化の様子を図6-19に示した。これによればいずれの試料も焼戻しによって収縮、膨張、収縮の通常の焼戻し過程をたどっている。鍛造材においては、すでに示したように縦・横両試片において焼入れによる寸法変化に差はなかったが、その後の焼戻しによっても差は生ぜず一般の焼戻過程に従って変化し、600°C焼戻し、または780°C焼鈍によって両試片とも焼入れ前より長さより収縮した状態に落ち着きしかも両者に差はない。このような収縮の生ずる原因は、Ameen⁽⁹⁾、服部⁽¹⁰⁾により報告されているように試験片の形状のためであって、目硬性のある鋼の焼入れによる変形は、比重の減少から算出される寸法変化量に比して、試験片の一方向にとくに著しく他の方向に少ない。本実験における円材状試片の焼入れにおいては直径の増加の割合が長さの増加より大である。このような焼入れによ

*4 主として、横山・鈴木・坂野・館：日本金属学会誌 28(1964) 489 による。

つて生じた長さの比は、焼通しうその後の段階に応じて試片が収縮または膨張しても一定に保たれ、その結果試片の長さは焼入れ前の焼鈍状態より収縮したことになる、これにたいして直径は膨張したことになる。この理由により焼入れ後の焼鈍によって長さ方向の収縮が観測されるものと考えられる。

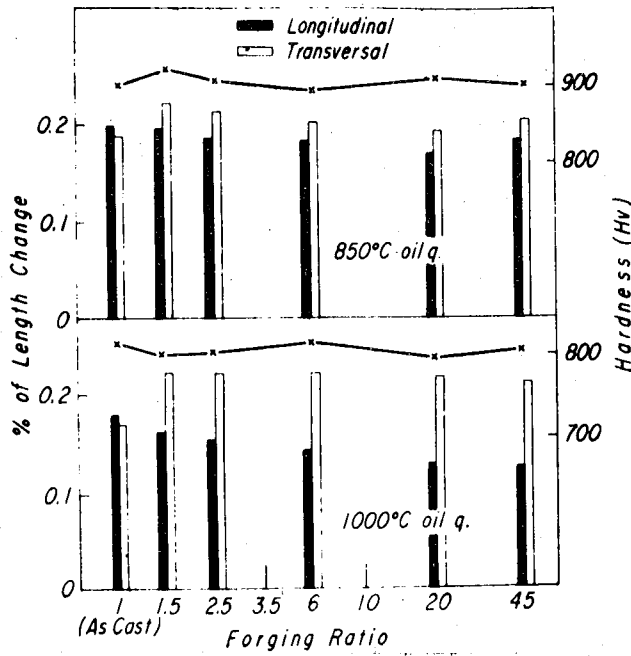
一方鍛造材においても鑄造材と同様に 780°C 焼鈍によって長さの収縮が見られるが、縦試片の収縮は大きく、縦・横両試片に差がある。そしてその差は先の焼入れによって生じた差とほぼ同じであり、焼通全過程を通じて変化せずそのまゝもちまたされたものであることが認められる。前述したような焼入れの試片に与える形状の効果は、この場合縦・横両試片の形状および寸法が全く同一であることから、両試片に等しく働くはずであり、したがって焼入れによる長さの変化に差が生ずるのは焼入れにたいしてこの形状効果のほか、縦試片は長さ方向に比して直径の膨張がより大となり、横試片では直径に比して長さ方向の膨張がより大きく作るような効果、すなわち鋼材方向性の効果が同時に働いたためと考えられる。なお試験片の直径の変化については実験の精度上から測定しなかったが、測長試片と同一形状の縦・横試片の比重の変化が全く等しかったことから推定できる。このような鋼材方向性の効果は、縦試片においては形状効果を助ける方向に、横試片では主としてさまたげる方向に働き、焼入れのさいに両効果の合成によって生じた試験片の長さの比は、その後の焼もどし過程においてそのまゝ保たれ、その結果 780°C 焼鈍による長さの収縮は縦試片で大きく、横試片で小さく、かつ両者の試片におけるそのような収縮の差は鍛造比のすそむとともに大となることが観測される。

つぎに 780°C 焼鈍した試片をふたたび前と同一条件で焼入れを行なった結果、図6-19に示したように、最初の焼鈍状態と基準にとれば縦・横両試片の長さの変化の差はさうに大とほつてゐる。しかし第2回目の焼鈍状態と基準とすれば、長さの変化はういに両試片の差は第1回の焼入れによるものと同様とほつてゐる。これは第2回の焼入れにおいてもふたたび第1回と同様の形状

効果と鋼材方向性の効果の効いて変形したことを示し、また一度熱処理を行なったものでもなお鋼材の方向性の存在することを示している。また図6-19から、焼もどしによって縦・横両試片の差に変化がなかったと同様に、サフセロ処理によって試片の膨張しても焼入れのさいに生じた両試片の長さの変化の差は変わらないことが知られる。

以上の結果から焼入れのさいに縦・横両試片の變形に差が生ずるのは、マルテンサイト生成の初期に原因があり、サフセロ処理によるマルテンサイトの増加、焼もどしによるこれの分解、残留オーステナイトの変化などには鋼材の方向性は影響を与えないものと思われる。

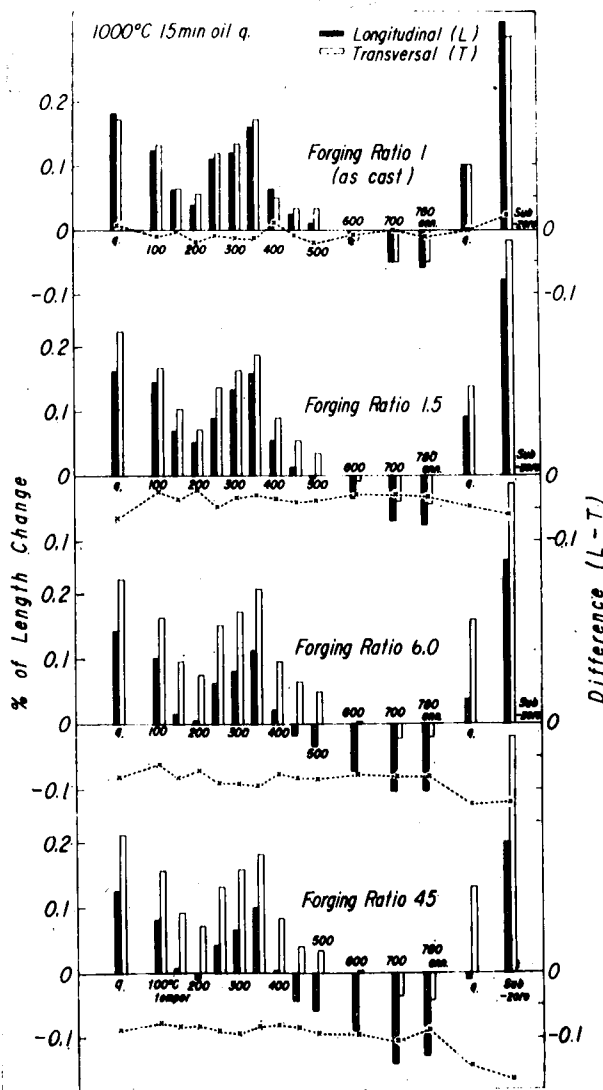
図 6-18



種々の鍛造比の試料の焼入れのときの
長さの変化率

図 6-19

焼入れおよびその後の熱処理に
よる長さの変化



6.5.2 膨張計による結果

前節の膨張計による結果はダイス鋼では縦試片の M_s 点は横試片のそれより高く、両試片の M_s 点に明らかな差が認められ、低合金工具鋼にはこのような M_s 点の差は確認できなかった。この節においては鍛造比の異なる試料について、ライフ膨張計の倍率を上げて M_s 点付近を拡大し、また試料の端面に厚さ10mmのクロムメッキをほどこして、空冷中の酸化による誤差を少なくするほどこしてさらに詳細にしるべし。その結果図6-20に示したように、鍛造材では縦・横試片の M_s 点に差は認められ、鍛造材において M_s 点に差があり、鍛造比の大きいほどその差が大なることが認められた。ダイス鋼の場合には縦試片の M_s 点は横試片のそれより $30^{\circ}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 高くはなっていたが、この鋼の場合には M_s 点に約 10°C の差があり、ダイス鋼の場合と反対に縦試片の M_s 点が横試片のそれより低くなっている。

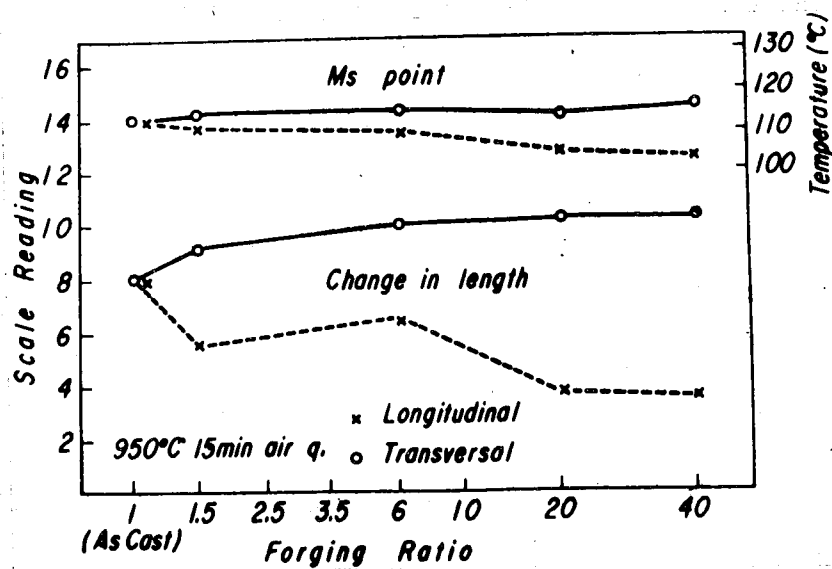


図 6-20

鍛造比と M_s 点および長さの変化の関係

6.5.3 組織の不均一性

鍛造材の焼入形状が素材の方向によって異なり、また膨張計によって示されるMs点が異なることは、顕微鏡下に見られる明瞭な繊維組織と炭化物の関係をもちろむと考えられる。鍛造のまゝ、780°Cで焼鈍したものの組織は、図6-21(a)に示したように濃く腐食される部分と淡く腐食される部分がある。この組織の硬度分布を示した図6-21(b)と比較すると腐食の濃淡とよく一致し、濃い部分の硬さは高く、淡い部分はそれより低い硬さを示している。鍛造材のこの不均一組織は鍛造によって鍛伸方向に伸ばされ、鍛造材の繊維組織に変化するが、これらの両部分の鍛造による硬度変化を示した図6-22によれば、鍛造比が大となるにしたがって硬度差は小となり、鍛造比45の試料ではほとんど差が認められにくい。これは鍛造比が大となるにしたがい組織の個隔がせまくなり、偏析元素の拡散が容易となり均質化が行なわれたこともあろうが、そのほかに硬度測定にさいして両者を分離測定することが困難になるためと考えられる。

写真6-3には鍛造材を870°C焼鈍した場合の濃く腐食された部分と淡く腐食された部分の組織の微相を示した。これによれば濃く腐食された部分は炭化物の球状化が良好で、その量も多いのにたいして、淡く腐食された部分は球状化が不完全で層状炭化物が多く、炭化物量も比較的少ないことが観察される。濃い部分で球状化が良好であるのかにかかわらず硬さが高いのは、炭化物量の相違によるものと考えられる。同様の鍛造材を観察すると、鍛造比が大となるにしたがい層状炭化物が減少し、またこれが明瞭に認め難くなり、鍛造比48の試料鋼では腐食による濃淡は依然存在するが、試料全体にわたって球状化がよく行なわれていることが認められる。

つぎに炭化物の形状および分布の不均一が最も明瞭な鍛造材について、780°C以上の温度で焼鈍を行ない炭化物の形状および硬さの変化をしるべし結果、焼鈍温度の上昇につれて、最初良好な球状化を示していた部分に層状炭化物が多く、硬さも高くなり、900°Cで試料全面に層状炭化物が見られるようになった。

・このニヒから試料の各部分において球状化の程度が異なるのは成分元素の偏析によるものと考えられるが、多くの研究結果⁽¹¹⁾⁽¹²⁾から Cr, W, V は球状化を促進させ、球状化適正温度を上昇させることが知られている。したがって本実験の試料鋼は濃く腐食される部分において C, Cr あるいは W の濃度高く、炭化物量も多く、また 780°C 焼鈍によって球状化がよく行われるのに対して、淡く腐食される部分においては、これらの元素濃度が低く、炭化物量も少なく、780°C 焼鈍ではすでに大部分の炭化物が地鉄に溶解込み冷却にさいして層状炭化物が生ずるものと考えられる。

このような元素の偏析はつぎの実験によっても確かめることができる。試料の大きさを適当にえうび 950°C より真空中放冷すると試料中の一部にトルースタイトが生ずる。このようにして得られる組織を写真 6-4 に示した。これから鍛造材に存在する腐食むらや樹状晶の一部であると認められ、しかもその後の鍛造によって繊維状組織に変化する様子がよくわかる。鋼塊の凝固にさいして先に晶出する樹状晶の合金元素濃度は低く、この部分に対応する T.T.T. 曲線は短時間側にずれたトルースタイトが生ずるが、樹状晶の向う部分ではマルテンサイトが生じたものである。以上の結果を総合すると鍛造材においては、鍛造によって鍛伸方向にのびされた合金元素濃度の異なる薄い層が互いに相接していることになり、これを加熱すればオーステナイト濃度も相違し、 M_s 点も異なってくる。このような M_s 点の相違する相接した層が焼入れのさい、相互に影響をおよぼして前述の縦、横両試片の膨張計による見かけの M_s 点を表え、また焼入変形に差を与えるものと考えられる。しかも焼入れ後のリブゼロ処理によっても両試片の焼入れによる変形量の差がそのまま保たれることから、 M_s 点付近から室温にいたる間に差が生じ、それ以上のマルテンサイト生成には方向性が影響は少ないものと考えられる。

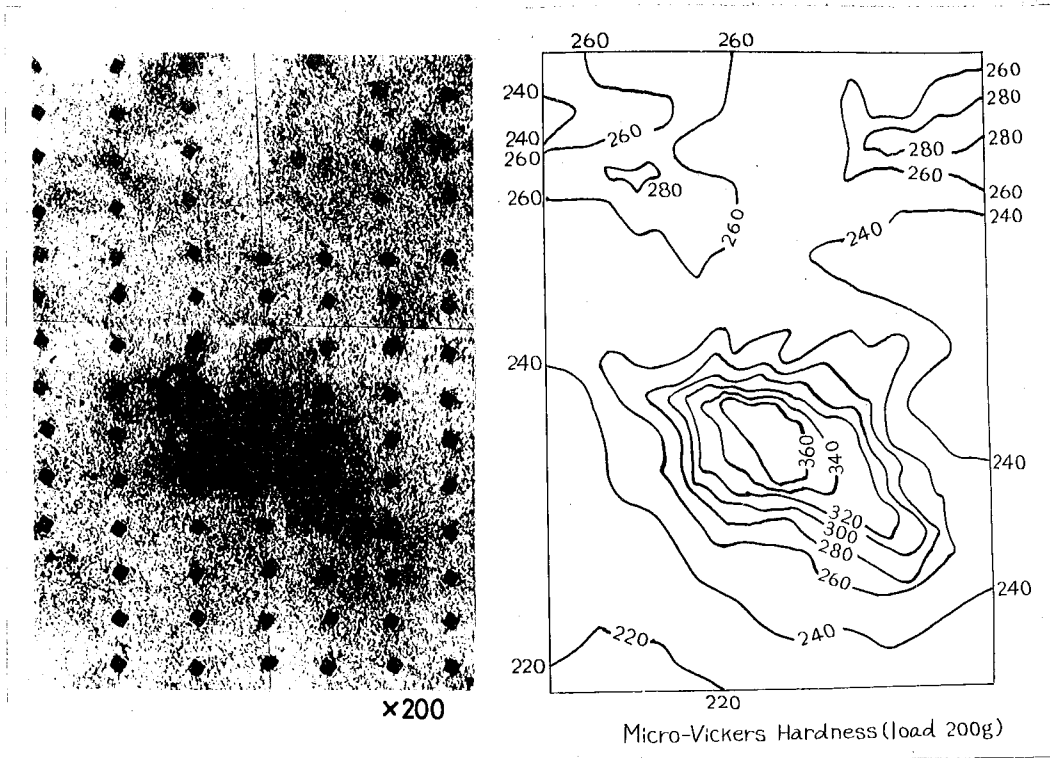


図 6-21

鍛造状態の鋼の組織と硬さ分布

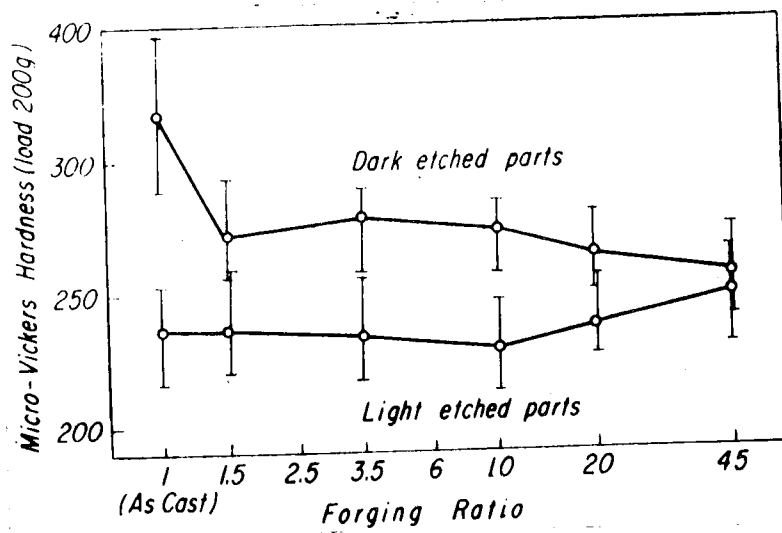


図 6-22

780℃で焼鈍した鋼の鍛造比と硬さ

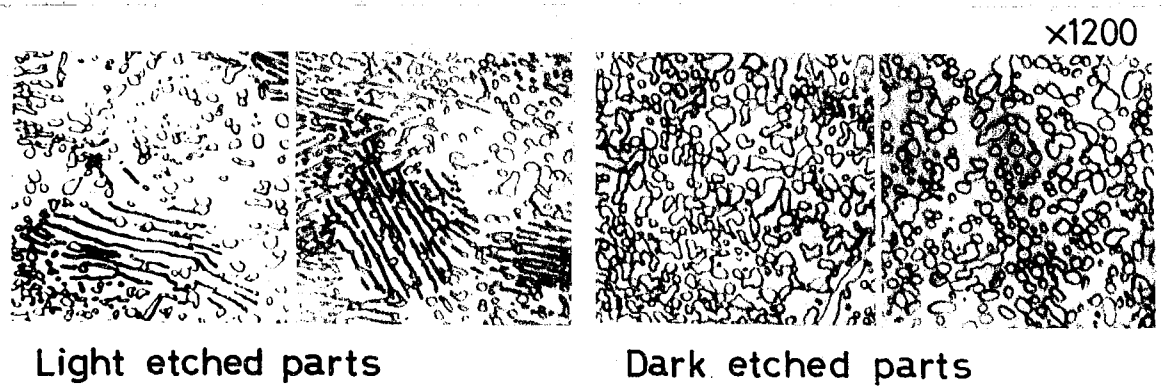


写真 6-3

780°Cで焼鈍した鍛造したものの鋼の顕微鏡組織。

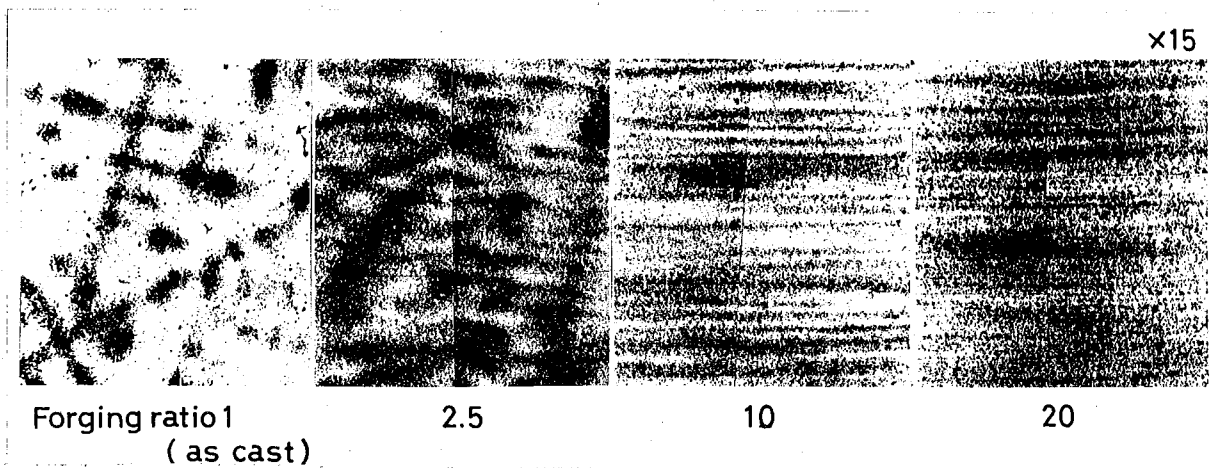


写真 6-4

鍛造による組織の変化の状況，組織はマルテンサイトコントロールシステム。

6.5.4 マルテンサイト変態の初期段階と方向性^{*5}

前節において縦・横試片における焼入変形の現われ方の差が M_s 点以下のマルテンサイト生成の初期段階において生じ、サブゼロ処理によって変態がさらに進行してもその差は変化しないことがはっきりしたが、つきにこの過程をさらに詳細に膨張計を利用して連続的に調べることも必要と考えられる。SKS3 は自硬性鋼であるので冷却速度をかなりおろしくしてもマルテンサイト変態をするので、この様子を調べるのに好都合である。6.5.2 に述べたライツ自記膨張計によって2種のSKS3 (本節の鋼および6.3節の鋼E) について縦・横試片を比較した。この実験に際しては、 200°C 以下がはっきり比較できるように膨張計感度を200倍に上げて用いた。その結果を図6-23に示す。2種のSKS3 においてその様相は若干異なっているが、いずれの場合も、縦・横試片の差はマルテンサイト生成と同時に現われ始め M_s 点 (この場合オーステナイトの収縮は直線的と仮定し、直線性のうちおける点を M_s 点とした) より約 60°C 下の温度までに大部分の差が生じてしまっていることがはっきりと認められる。つきに本多式膨張計によってサブゼロ冷却を行なってマルテンサイト変態をほぼ完了させる実験を行なった結果を図6-24に示す。これからマルテンサイト変態開始から終了までの温度中はおよそ 250°C あり、それでも最初の 60°C 位ですでに縦・横試片の差が生じてしまっていることが認められ、先に述べたサブゼロ処理後の長さの変化測定の結果と一致している。

M_s 点以下で温度低下とともに生成するマルテンサイト量あるいは残留するオーステナイト量については主として炭素鋼についていくつかの実験式が呈示されている。⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ 工具鋼においても、これらの関係に大まな差はないと考えられるので Koistinen と Marburger の式をこつにあてはめてみる。

$$V_M = e^{-1.10 \times 10^{-2} (M_s - T_g)} \quad \text{-----} \quad (6-2 \text{ 式})$$

こゝでは V_M は残留するオーステナイト量、 T_g は冷却温度である。これによれば M_s 点以下 60°C の温度区間でほぼ50%のマルテンサイトが生成していることに

*5 鈴木：未発表。

なり、したがってマルテンサイトが50%に達するまでに縦・横試片に長さの变化の差が生じてしまって、その後生ずるマルテンサイトは方向性に関係がないことになる。合金元素濃度の異なる層でも組織状態組織鋼をオーステナイト域から冷却する際に合金元素濃度の低い層に最初にマルテンサイトが生成し始めると考えられるが、熱収縮を続ける隣接する合金元素濃度の高い層の拘束によって、圧縮応力を受けつゝマルテンサイト変態が進行する。マルテンサイト片は一般にレンズ状であって⁽¹⁵⁾オーステナイト中にマルテンサイトが生成するとき歪は等方的ではない。すなわちレンズの厚み方向の变形が大きく、長さ方向には小さい。したがってレンズの厚み方向が鋼材の横方向に一致すれば縦方向の膨張はそれほど大とならずにマルテンサイトの生成が行われることになる。したがって圧縮応力を受けつゝ生成するマルテンサイトは縦方向よりも横方向により膨張するような方位に存在しているマルテンサイト *embryo* の方がより容易に生長核となり得るものと考えられる。

また一方引張および圧縮応力はいずれもMs点を上げマルテンサイト変態を促進するように作用する。⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾この結果一旦マルテンサイト変態が開始すると合金元素濃度の高いオーステナイト層においては遂に引張応力を受けその温度に相当するよりも高い温度から変態が開始するようになるが合金元素濃度の異なる両層のマルテンサイト量は変態開始温度の相違から依然として差のあつて、前述の応力関係は解消しなさいと考えられる。変態が進行してマルテンサイトのある程度以上(すなわち50%以上)に達する頃には両層のマルテンサイト量の差も相対的に小さくなり、その応力は急速に小さくなって、以後のマルテンサイト生成は方向性に無関係となる。このために縦・横試片にはそれ以上の差は生じなくなるものと考えられる。

この現象はもっぱら炭素を含む工具鋼について行つた実験結果にもとづいて考察したものであるが、第2章に示した炭素を含まない立方晶マルテンサイト生成の場合も本質的には差はないものと考えられ、マルエージング鋼において現れた大まかな焼入変形も、これによつて説明できる。

図 6-23

2種のSKS3の縦・横試片に於ける
Ms点附近の膨張計曲線

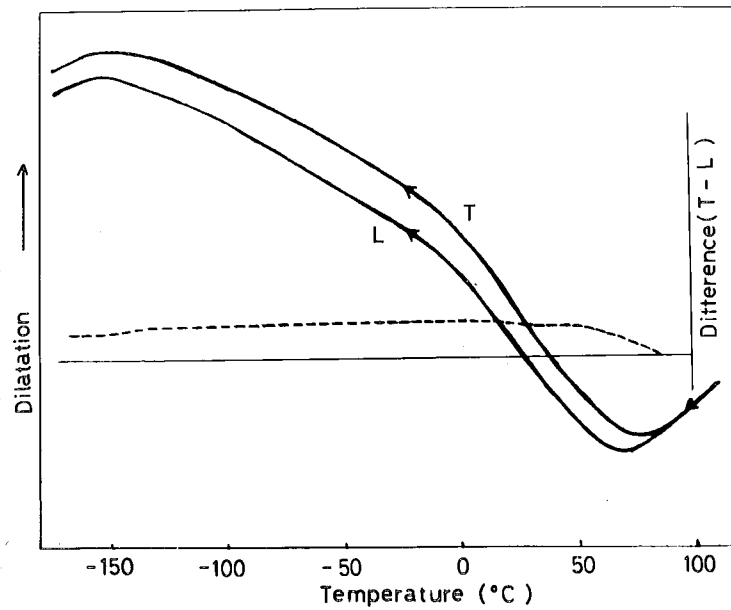
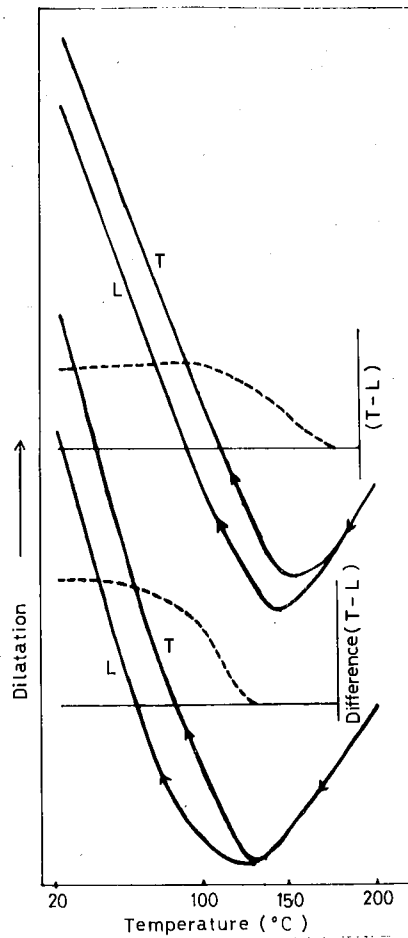


図 6-24

サブゼロ処理に於ける縦・横試片の膨張計曲線

5.6 結言

以上の研究によって得られた結果を要約すればつぎのとおりである。

(1) 種々の合金工具鋼はその焼歪の方向性に関してつぎの2群に分けられることを示した。すなわち焼入れによる膨張量が縦試片の方が横試片より大きく、収縮が起る場合にはその収縮量が縦試片の方が横試片より小さいもの—SKD2, SKD2. 焼入れによる膨張量が縦試片の方が横試片より小さく、収縮が起る場合の収縮量が縦試片の方が横試片より大きいもの—SKD12, SKS3, SKS2, SUJ2. なおこの現象は焼入条件には因りしない。

(2) γ 炭化物が存在するようなクロム鋼においてはC, Cr量が少く γ 炭化物が少ない鋼種では、焼入れによる膨張は横試片の方が大であるが、C, Cr量が多くなって γ 炭化物が多くなるにしたがって遂に焼入れによる膨張は縦試片の方が大になっていく。これは鋼種の中間のC, Cr量の鋼種(例えばC約1%, Cr約1%鋼, 950°C油冷の場合)においては縦・横両試片の焼入れによる膨張または収縮量にほとんど差を生じない。

(3) SKD2では焼入歪におよぼす γ 炭化物の影響が大であり、縦試片の膨張曲線には横試片のそれと対比して延伸方向に並んだ γ 炭化物に原因する種々の現象の存在を明らかにした。

(4) 合金工具鋼JIS SKS3においては鍛造したものの焼入歪形は試料採取の方向によって差はないが、鍛造比1.5のものは横試片の膨張量は縦試片のそれより大であり、すでに鋼材方向性が生じている。

(5) SKS3では焼入れのさい円柱状試片の歪形は、形状の効果と同時に縦試片では長さ方向に比して直径の膨張が大に、横試片では長さ方向に比して直径の膨張が小になる鋼材方向性の効果の切らさ、以後の焼もどしまたはサブゼロ処理によって焼入れのさいに生じた長さ・直径の寸法比は変化しない。この現象は鋼一般に共通のもうと考えられ、第2章のマルエージング鋼の焼入歪形の差にも適用できる。

(6) 繊維状組織は相接した細い合金元素濃度の異なる層よりなり、これらの層のMs点が相違することから鋼材の方向によって焼入変形に差が生ずることを示した。

(7) SKS 3, マルエージング鋼などでは縦・横試片の焼入変形の差はMs点より始まり、その下約60°Cまでの間に常温で測定される差の大部分が生ずる。この温度区間に生ずるマルテンサイト量は50%程度と見積られる。

(8) (7)の生ずる理由を相違する合金元素濃度の相違する層間のマルテンサイト変態開始温度の相違によって内部歪が生起し、変態初期において生成するマルテンサイトが優先方位をもつためであることを推論した。

第6章 参考文献

- (1) H. Scott and T.H. Gray ; Trans. ASM, 29 (1941), 503
- (2) J. Frehser ; Arch. Eisenhütt, 24 (1953), 483
- (3) K. Sachs ; J. Iron Steel Inst., 189 (1952), 216
- (4) K. Sachs and G.T.F. Jay ; J. Iron Steel Inst., 191 (1959), 353
- (5) 佐藤, 本田, 西沢 ; 鉄と鋼, 42 (1956), 1118
- (6) 佐藤, 西沢, 石原 ; 日本金属学会誌, 23 (1959), 403
- (7) 化学便覧: 昭和 33, 1556
- (8) 機械工学便覧 ; 昭和 26, 5-68
- (9) E. Ameen ; Trans. ASM, 28 (1940), 472
- (10) 服部 ; 東北大学理科報告, 18 (1929), 665
- (11) 山藤 ; 日本金属学会誌 (集録), 6 (1942), 450; 7 (1943), 11, 50
- (12) 佐藤, 矢島 ; 鉄と鋼, 36 (1950), 544; 37 (1951), 92; 38 (1952), 464
- (13) E.C. Bain and H.W. Paxton ; Alloying Elements in Steel, ASM, (1961)
- (14) D.P. Koistinen and R.E. Marburger ; Acta Met. 7 (1959), 59
- (15) M. Cohen : Phase Transformation in Solid (John Wiley & Sons Inc, 1951) 588
- (16) J.R. Patel and M. Cohen : Acta. met. 1 (1953) 531
- (17) 萩原・金沢・熊田 : 日本金属学会誌, 23 (1959) 299, 735

第 7 章

總 括

立方晶マルテンサイト組織鋼の時効硬化性について、主として基礎的な Fe-Ni-Co, Fe-Ni-Mn および Fe-Mn-Co 3 元系マルテンサイト合金の時効挙動を調べ、これら三種のマルテンサイト組織鋼の硬化挙動の類似性から、その硬化機構について熱力学的見地から検討を加え、この種のマルエージング硬化現象の原因を明らかにした。特にオーステンサイトからマルテンサイトへの変化機構について、統計熱力学、動力学を用いて定量的な理論へと発展させた。またマルエージング硬化現象に関連して、構造用鋼の焼戻脆性についての実験結果からその脆化機構に関しても検討を加えた。

またマルエージング鋼において焼入れによる変形がかなり大きく、その変形が不等方的であることから、マルテンサイト変態一般に共通する現象として立方晶マルテンサイトのみならず、広く一般の炭素を含む正立方晶マルテンサイト組織鋼の焼入変形について実験を行ない、焼入変形は鍛伸された鋼材一般に存在する繊維組織がその原因であることを示した。

以上の研究の結果、得られた結論を総括すると、つぎのようになる。

(1) 時効硬化性を全く示さない 2 元系マルテンサイト組織合金, Fe-Ni, Fe-Mn, Fe-Co を組合せた 3 元系マルテンサイト組織合金, Fe-Ni-Co, Fe-Ni-Mn および Fe-Mn-Co には顕著な時効硬化性があり、これは過飽和準安定マルテンサイトが、高温度オーステナイトと低温度フェライトの 2 相に分解することに伴随しておこる格子歪による現象であることを指摘した。なお Fe-Ni-Co, Fe-Mn-Co マルテンサイトの Co を多く含むものは、FeCo 規則格子生成と関連したより低温度で生ずる別の硬化が、重なって現われることを明らかにした。

(2) これら三種の 3 元合金の時効硬化原因として、3 元組成立方晶マルテンサイトが $\alpha + \beta$ の安定状態に移行する前段階として、溶質元素温度の高い α 相とそれの低い α 相に分解する可能性が熱力学的に推測され、Fe-Ni-Mn, Fe-Ni-Co および Fe-Mn-Co マルテンサイト合金に *metastable miscibility gap* が現われる可能性を定性的に示した。

(3) 実験より得られた Fe-Ni-Mn 3 元系内の miscibility gap island の大きさが Fe-Ni, Fe-Mn および Ni-Mn 2 元系の結合エネルギーパラメーターの組合せを推定した。さらにこれら 3 つの 2 元系の平衡状態図から、それぞれの結合エネルギーパラメーターを統計熱力学にもとづいて算出し、Fe-Ni および Fe-Mn 系のそれはほぼ等しく、Ni-Mn 系のそれはそれらよりかはるかに大きな負値であることを示し、上記の推定に根拠を与えた。

(4) Ni-Mn 系のエネルギーパラメーターが大きな負値であることを Fe-Ni-Mn アルテリサイト合金において析出する Ni, Mn 濃度の高い zone は規則状態にあることが予想され、この合金の硬化は zone 析出による歪硬化の原因のほかに、規則粒子としての強化もあることを指摘した。

(5) 50% Co を中心とする領域の Fe-Co-Mn 合金は通常の athermal な Ms 点よりも高い温度で、 $\gamma \rightarrow \alpha$ の変態が isothermal に進行し、Fe-C 系に類似した T.T.T. 線図が通けることを示した。これはめから過接規則状態の α 相が析出するためと結論した。

(6) 構造用鋼に現われる焼戻脆性は焼の粒界近傍への炭素の形成あるいは zone の形成によつて生じ、これが冷間加工によつて容易に破壊されるために、遷移温度が低下するものであることを示した。冷間加工後の再結晶処理によつては不均質複生成の site が粒内に多量に導入されるため、脆化を促進する粒界近傍への偏析は押えられ、遷移温度は低下する。焼の偏析は結晶粒界にそつた巾 3~4 μ の部分に生じ、このような偏析はマルエージング鋼にみられるように多元素合金に特有な溶解度線によつて説明することの可能性を指摘した。

(7) 棒線工具鋼の焼では焼入れのさい円柱状試片の変形は、形状の効果と同時に縦試片では長さ方向に比して直径の膨張が、横試片では長さ方向に比して直径の膨張が小になる鋼作方向性の効果が働き、以後の焼も同じことはサグゼロ処理によつては、焼入れのさいに生じた長さと直径の寸法比は変化し

ない。この現象はマルテンサイト変態を有する鋼一般に共通のものであり、マルエージレス鋼の焼入変形の大なる原因もここにあることを示した。一方向延伸方向に列に並んだ金属化合物が多い鋼種、例えば高炭素高合金工具鋼にあっては、金属化合物の影響を受けて鋼材方向性に関して熱処理変形の様子は上記一般の鋼とは全く逆転する。このことから、C, Mn 量を適当にしても金属化合物量を調節すれば、見かけ上熱処理変形の不等方性の全く存在しない鋼種を得ることができると考えられる。

(8) 縦・横試片の焼入変形の差は、 M_s 点より始まりその下約 60°C までの間に測定される大部分の差が生ずる。この温度区間で生ずるマルテンサイト量は 50% と見積られる。特殊工具鋼やマルエージレス鋼にこのような方向性が存在するのは、鍛造時に生ずる樹状晶に由来する鍛伸材における相違した合金元素、温度の異なる層によるもので、これは各層間のマルテンサイト変態開始の温度にずれがあり、このため内初変が主として、変態初期において生ずるマルテンサイト片が優先方位をとつたためであることを結論した。

以上が本論文の研究から結論されることであるが、本研究の主体となるのはマルエージレス硬化現象の基本型である Fe-Ni-Mn 系マルテンサイトの硬化機構に対して、通常の過飽和固溶体からの析出とは本質的に異なるものであり、miscibility gap にともなう zone 生成による歪硬化の機構に理論的な裏づけをえたことである。一つの機構によつてすべてのマルエージレス鋼の硬化機構が説明できることはもちろんであり、またここに取り上げた合金は焼入硬化とともに脆化も著しく、実用上その主な用途であるものではないが、高張力鋼としてのマルエージレス鋼の用途の基礎資料としてこの成果は大きな意義をもつと考えられる。実用化に対しては諸論において述べたように韌性を損わない硬化と云う点で、Fe-Ni-Mn 合金に代えて Mo, Cr あるいは C の添加が有効であり、すでに著者の属する研究所において実用化の実験が行われかなりの成果を挙げている。今後本研究で行なった合金系に対して

は電子顕微鏡・電顕・メスバウアー効果などの実験手段によつて、復元現象を考察し、より具体的な zone の実験的確認、またここに取上げるが、他のマルテンサイト組織合金の硬化性に関する基礎的実験、さらには強靱性あるいは脆化と云う観点に立つた合金組織学的実験の他にマルエーとス鋼の破断挙動に関する実験・考察が必要と考えられる。

Fe-Mn-Co 合金において著者の発見した規則格子生成と関連した isothermal な $\delta \rightarrow \alpha$ 変態は相変化の熱力学・動力学によつて興味ある問題であり、他の Fe-Co-X 合金系についての詳細な実験と考察が必要であらう。

焼戻脆性については現在もなお多くの問題が未解決であり、ここではマルエーとス鋼の硬化の動力学の一つの考察を示したものにすぎず、なお多くの解決すべき実問題が多い。

マルエーとス鋼の硬化機構の他に、この研究では強処理変形の不等方位性について研究した。その結果一般に鋼の焼入れに際しては常に鋼材の方位性の影響を考慮しておかなければならないことを指摘し、またマルテンサイト変態機構の解明に於いて有力な基礎資料を提供した。この実験事実を加工とマルテンサイト変態を組合せて強靱鋼を造るようとする加工強処理法などに応用できるものとして今後の研究に期待したい。

謝辞

本研究はすべて東京工業大学精密工学研究所において行なつたものである。
 研究の基礎から御指導いただいた故横山均次先生に深く感謝するものである。
 また本研究に補助を与えられ、長期にわたりこの研究を遂行し得たのは東京工業大学精密工学研究所田中実教授の適切な御指導・御助言によるものであり、ここに深く感謝の意を表す。また各実験について限りない協力を惜まなかつた添京富士夫・山本襄・小林五郎の諸氏ら並びに研究所・全居工学科の諸君に深く感謝する。透過電顕写真の撮影に便宜を与えられ、御助力を賜つた日立製作所中央研究所大谷秀晴博士、小切岡正彦氏に深甚の謝意を表す。また研究遂行にあたり実験上にも理論的考察の上にもつねに御援助・御助言・御激励を下こつた日立製作所中央研究所一、瀬幸雄博士・東京工業大学生産機械工学科坂田勝助教授・大同製鋼中央研究所福井彰一氏に深く感謝する。

補遺

1. 2元状態図からの結合エネルギーパラメーター
算出の熱力学
2. 正則溶液近似にもとづく3元系の相関係

補遺1 2元系状態図からの結合エネルギーパラメータ算出の強カワ

例を Ni-Mn 2元系にとれば自由エネルギーはつぎのように表わすことが出来る。

$$F^{\gamma} = (1-x) F_{Ni}^{\gamma} + x F_{Mn}^{\gamma} + F_M^{\gamma} \quad \text{----- (1)}$$

$$F^{\alpha} = (1-x) F_{Ni}^{\alpha} + x F_{Mn}^{\alpha} + F_M^{\alpha} \quad \text{----- (2)}$$

$$\Delta F^{\alpha \rightarrow \gamma} = (1-x) \Delta F_{Ni}^{\alpha \rightarrow \gamma} + x \Delta F_{Mn}^{\alpha \rightarrow \gamma} + \Delta F_M^{\alpha \rightarrow \gamma} \quad \text{----- (3)}$$

ここで x は Mn の mol 分率, F_{Ni}^{γ} , F_{Mn}^{γ} , F_M^{γ} は fcc 相の純マガン, 純ニッケルの自由エネルギーおよび fcc 固溶体の混合の自由エネルギー, 添字 α はそれぞれ bcc 相に関するものである。この式も温度の函数でありまた F_M^{γ} および F_M^{α} は温度と組成に依存するものである。 $\Delta F^{\alpha \rightarrow \gamma}$ は同一組成の fcc 相と bcc 相との自由エネルギーの差を表わしている。

fcc 相にたいして混合の自由エネルギーおよびエントルピーはつぎのまゝに示される。

$$F_M^{\gamma} = H_M^{\gamma} - T S_M^{\gamma} \quad \text{----- (4)}$$

$$H_M^{\gamma} = H_M^{\gamma} |_{T=0^{\circ}K} + \int C_p^{\gamma} dT \quad \text{----- (5)}$$

$$\text{ここで } C_p^{\gamma} = (1-x) C_{pNi}^{\gamma} + x C_{pMn}^{\gamma} + C_p^{\gamma} \quad \text{----- (6)}$$

C_p^{γ} は fcc 相の分子比熱を表はしている。

同様に

$$S_M^{\gamma} = S_M^{\gamma} |_{T=0^{\circ}K} + \int \frac{C_p^{\gamma}}{T} dT \quad \text{----- (7)}$$

正則溶液にたいして

$$S_M^{\gamma} |_{T=0^{\circ}K} = -R [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] \quad \text{----- (8)}$$

$$\text{また } H_M^{\gamma} |_{T=0^{\circ}K} = d^{\gamma} x(1-x) \quad \text{----- (9)}$$

C_{pM} は温度に依存しないと仮定すれば

$$C_{pM} = e^{\gamma} x(1-x) \quad \text{----- (10)}$$

ここで d^{γ} および e^{γ} は定数である。

(4)~(10)式をまとめると

$$F_M^{\gamma} = x(1-x)B + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad \dots (11)$$

$$\therefore B = d^{\gamma} + e^{\gamma} T(1 - \ln T) \quad \dots (12)$$

bcc 相 (α) には γ の代りに A を使うと同様の式が成り立つ。

$$F_M^{\alpha} = x(1-x)A + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad \dots (13)$$

$$A = d^{\alpha} + e^{\alpha} T(1 - \ln T) \quad \dots (14)$$

したがって

$$\Delta F_M^{\alpha \rightarrow \gamma} = F_M^{\gamma} - F_M^{\alpha} = x(1-x)(B - A) \quad \dots (15)$$

今平衡状態にある 2 相 (温度 x_{α} の bcc 相と温度 x_{γ} の fcc 相) の部分モル自由エネルギーは等しい。

$$\bar{F}_{Ni}^{\alpha} | x_{\alpha} = \bar{F}_{Ni}^{\gamma} | x_{\gamma} \quad \dots (16)$$

$$\bar{F}_{Mn}^{\alpha} | x_{\alpha} = \bar{F}_{Mn}^{\gamma} | x_{\gamma} \quad \dots (17)$$

また共通接線の関係から

$$\bar{F}_{Mn} = F + (1-x) \frac{\partial F}{\partial x} \quad \dots (18)$$

$$\bar{F}_{Ni} = F - x \frac{\partial F}{\partial x} \quad \dots (19)$$

式 (1), (2), (12), (14), (11), (18), (19) を式 (16), (17) に代入すると

$$\Delta F_{Ni}^{\alpha \rightarrow \gamma} + RT \ln \frac{1-x_{\gamma}}{1-x_{\alpha}} = x_{\alpha}^2 A - x_{\gamma}^2 B \quad \dots (20)$$

$$\Delta F_{Mn}^{\alpha \rightarrow \gamma} + RT \ln \frac{x_{\gamma}}{x_{\alpha}} = (1-x_{\alpha})^2 A - (1-x_{\gamma})^2 B \quad \dots (21)$$

が得られる。

以上の式において添字 Ni と Mn を Fe と Ni , Fe と Mn に置換すればそれぞれ $Fe-Ni$ 系, $Fe-Mn$ 系のものにさる。

$Ni-Mn$ 系は図 5-16 に見られるように同一温度で平衡する α と γ 相は 2 組あって ($x_{\alpha_1} \leftrightarrow x_{\gamma_1}$, $x_{\alpha_2} \leftrightarrow x_{\gamma_2}$)、その組成はそれぞれ接近しているの2、これらの中点 (x_{m1} , x_{m2}) において $F^{\alpha} = F^{\gamma}$ と仮定できる。(13), (15) 式より

$$B - A = - \frac{(1-x_m) \Delta F_{Ni}^{\alpha \rightarrow \gamma} + x_m \Delta F_{Mn}^{\alpha \rightarrow \gamma}}{x_m (1-x_m)} \quad \dots (22)$$

(22) 式より $(B-A)$ は温度の函数として求まる。またこの場合 x_{m1} を用いて x_{m2} を用いたものはほとんど差はない。

(20) 式に T_1, T_2 の値を入れて得られる 2 つの式 $(B-A) = f(T)$ から e^{α} , d^{α} , e^{β} および d^{β} を求める。

(The martensitic Transformation in the Iron-Nickel System

by L. Kaufmann and M. Cohen, Trans. AIME 206 (1956) 1393-1403.)

補遺2 正則溶液近似にもとづく3元系の相分離

2元系の Gibbs の自由エネルギーは正則溶液近似でつぎのように表はされる。

$$G = H - TS = aX(1-X) + RT\{X \ln X + (1-X) \ln(1-X)\} \quad \text{----- (1)}$$

ここで X は成分 X の mol 分率, a は異種原子間の結合エネルギーパラメーターである。今 a を正と仮定して $dG/dX = 0$ と置けば

$$T = \frac{a(1-2X)}{R \ln[(1-X)/X]} \quad \text{----- (2)}$$

これは $X = Y = 1/2$, $RT = a/2$ に臨界点をもつ対称な2元系の miscibility gap を表はす。

3元系に拡張すればつぎの式が最も適当なものと云える。

$$G = aXy + bXz + Cyz + RT(X \ln X + Y \ln Y + Z \ln Z) \quad \text{----- (3)}$$

ここで X, Y, Z は成分 X, Y, Z の mol 分率, a, b, c はそれぞれ異種原子間の結合エネルギーパラメーターである。(3) 式を偏微分すれば

$$\frac{\partial^2 G}{\partial X^2} = -2b + RT\left\{\frac{1}{X} + \frac{1}{Z}\right\}, \quad \text{----- (4a)}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial Y^2} = -2c + RT\left\{\frac{1}{Y} + \frac{1}{Z}\right\}, \quad \text{----- (4b)}$$

$$\therefore \frac{\partial^2 G}{\partial X \partial Y} = a - b - c + \frac{RT}{Z}. \quad \text{----- (5)}$$

$dx/dy = n$ で与えられる方向 v における曲率はつぎのように与えられる。

$$\frac{\partial^2 G}{\partial v^2} = \frac{1}{1+n^2} \frac{\partial^2 G}{\partial X^2} + \frac{2n}{1+n^2} \frac{\partial^2 G}{\partial X \partial Y} + \frac{n^2}{1+n^2} \frac{\partial^2 G}{\partial Y^2} \quad \text{----- (6)}$$

そこで

$$\frac{\partial^2 G}{\partial X^2} \cdot \frac{\partial^2 G}{\partial Y^2} > \left(\frac{\partial^2 G}{\partial X \partial Y}\right)^2 \quad \text{----- (7)}$$

ならば, (6) 式右辺は 0 にはならない。

スピノーダル上では (7) 式の両側は明らかに等しく, 曲率が 0 になる方向をもっており, その方向はつぎの式で表わされる。

$$n = -\frac{\partial^2 G / \partial X^2}{\partial^2 G / \partial X \partial Y} = -\frac{\partial^2 G / \partial Y \partial X}{\partial^2 G / \partial Y^2} \quad \text{----- (8)}$$

(7) 式の不等号を等号に変えて, (4) と (5) 式を代入すれば, 正則溶液近似によ

3元系スピノーダル曲面が得られる。

$$Lxy^2 + (2axy + 2bx^2 + 2cy^2)RT = (RT)^2 \quad \text{---- (9)}$$

$$\text{ここで } L = a^2 + b^2 + c^2 - 2ab - 2ac - 2bc \quad \text{----- (10)}$$

パラメータ a, b, c の種々の組合せによつて四つの範囲に分ける。

I: a, b, c すべてが負, II: 二つが負で, 残る一つが正,

III: 一つが正で, 他の二つが負, IV: すべてが正.

導かれた3元系のパラメータ L (10)式) は $(a+b-c)^2 - 4ab$ のように書ける。したがつて a, b, c が同符号をもたないとき, IIとIIIの場合には L は正である。IとIVの場合には L は正または負である。

(9)式はつぎのように表わすことができる。

$$RT = H \pm \sqrt{H^2 + Lxy^2} \quad \text{----- (11)}$$

ここで H は混合のエントルピーであり, $H = axy + bx^2 + cy^2$ である。 T および x, y, z は負の場合には物理的意味がないので, L が正のときは T は一つの正の値をもつ。これはII, IIIの場合とI, IVのある場合に相当する。Iの場合には H が負なので, L が負の場合には解は存在しない。IVの場合には H が正なので L が負の場合二つの解をもつ。

範囲Iでは $L < 0$ のとき相分離は生じない。 $L > 0$ のとき各2元系に相分離が存在しなくても3元系内に miscibility gap が現われる。II, IIIおよびIVの場合には各2元系にそれぞれ一つ, 二つ, 三つの相分離をもつ。(12)式で表わされる臨界温度より低い温度では3元系内のスピノーダル線は2条で3角形の2元系辺と交わる。

2元系の臨界点 ($x=y=1/2$, $RT=a/2$) 近傍のスピノーダル線の様子を見る。このためには温度一定にした方がよいのでつぎの dimension のないパラメーターを導入する。

$$\alpha = \frac{a}{RT} \quad , \quad \beta = \frac{b}{RT} \quad , \quad \gamma = \frac{c}{RT} \quad , \quad \lambda = \frac{L}{(RT)^2}$$

このようにすると(8)式はつぎのように書かえられる。

$$\lambda x y z + 2\alpha x y + 2\beta x z + 2\gamma y z = 1 \quad \text{---- (12)}$$

2元臨界点 ($\alpha=2$) 近傍では $z \ll 1$ であるので、この式はつぎのように近似される。
 $u^2 = (\beta + \gamma + \lambda/4 - 2)z$, ここで u は $(y-x)$ を表わす。

指折内は $(\beta - \gamma)^2/4 - 1$ のように書かえられる。スピロ-ダル線は臨界点 ($u=0, z=0$) で X-Y 辺に接する。その曲率は $|\beta - \gamma| > 2$ が $|\beta - \gamma| < 2$ であるかによって決まる。すなわち $|b-c| > a$ が $|b-c| < a$ による。前者の場合スピロ-ダル線は3角形の内側に、後者の場合外側 (Z の負の方向) に走る。したがって温度が低下するにつれて、 $|b-c| > a$ の場合には3元系内の相分領域は2元系辺に2元臨界点で接するようになり、 $|b-c| < a$ の場合には2元臨界点から相分領域が3元系内に広がるようになる。

説明の都合上エネルギーパラメーターに $a \geq b \geq c$ の順序をつけることにし、それら a', b', c' とする。

範疇 II の場合、一つの2元系臨界点をもつ場合 (a' が正, b', c' が負) では成分 Z の添加によって、 $b'-c' < a$ のときその臨界点は低下し (IIA), $b'-c' > a$ のとき上昇する (IIB)。

III の場合 (a', b' が正, c' が負) には二つの臨界点のうちの低い方 (X-Y 系) は成分 Z の添加によって同時に $b'-c' \leq a$ に従って低下あるいは上昇する (それぞれ IIA および IIB)。他の低い方の臨界点はいずれの場合でも Y 成分の添加によって上昇する。それは $a'-c' > b'$ が c' が負であるので常に成り立つからである。

IV の場合は $a' > b'-c'$ が常に成り立ち、最も高い臨界点は成分 Z の添加により常に低下する。この場合副分類は $a' > b'+c'$ の場合 (IVA) と $a' < b'+c'$ の場合 (IVB) である。前者では $a'-c' > b'$ と $a'-b' > c'$ であり、後者ではその反対になっている。したがって IVA では低い二つの臨界点はそれぞれ成分 X および Y の添加で上昇し、IVB では低下する。

I は $IA (L < 0)$ と $IB (L > 0)$ の二つに分類され、前述したように IA には相分岐は生じない。

a, b, c のいろいろの組合せを以上 8 つの分類に従って附図 2-1 および 2-2 に示す。8 分類のうち 7 つに相分岐が生ずる。

相分岐領域の温度による消長をばつさりにせよために他の表現をとることにする。

IB では $T > 0$ で 3 角形に接しない閉じたスピノーダル域があり、この島 (island) は温度上昇とともに小さくなり 3 元臨界点で消失し、均一溶液となる。

II では最初 2 辺で 3 角形に接してない半島状 (promontory) の領域があり、しだいに小くなる。 IIA では 2 元系臨界点 ($x=y=1/2, \alpha'=2$) で消失する。

IIB では $X-Y$ 辺に接しないようになり、"island" を形成し、3 元臨界点で消失する。

III では最初 $Y-Z$ 辺で接してないだけで、帯状 (band) になっている。温度上昇によつて、その巾が小さくなり、 $\beta'=2$ で $X-Z$ 辺 ($x=z=1/2$ の真で) と接しなくなり、"promontory" になる。その後の変化は $IIIA$ と $IIIB$ にたいしてそれぞれ IIA と IIB と同軌になる。

IV は最初 3 辺に接し、3 つの安定 1 相領域が各 X, Y, Z 隅から大きくなり、以後 III と II と同様の経過をとる。この過程において 3 相共存の可能性があり、興味ある問題があるがここではこれ以上触れない。

(3) 本のおよ次微分をとることによつてパラメータ a, b, c を含んだ式が得られ、これから 3 元臨界点は x, y, z のうちのいずれかが $1/2$ の相成りあり他はそれぞれ $1/2(n+1)$, $n/2(n+1)$ の相成りをもつことが導かれる。これを (3), (4) 式に、(7) 式に代入すれば

$$n = \frac{\beta + \gamma - \alpha - 4}{4 - 2\beta} = \frac{4 - 2\beta}{\beta + \gamma - \alpha - 4} \quad \text{が得られる。}$$

これから $\lambda = -8\alpha$ となり、(7) 式が得られる。

$$RT = -\frac{L}{8\alpha}$$

(13)

$$n = \frac{a + b - c}{a - b + c}$$

$$x = \frac{a + c - b}{4a}$$

$$y = \frac{a + b - c}{4a}$$

---- (14)

3元組成の臨界点の温度と組成はパラメータに順序をつけてつづきのようになる。

3.

$$RT = -\frac{L}{8c'}, \quad x = \frac{1}{2}, \quad y = \frac{c' + b' - a'}{4c'}, \quad z = \frac{c' + a' - b'}{4c'} \quad (15)$$

これによればⅡAとⅢAは解がない。IB, IBおよびⅢBに2つの式あり、3元臨界点をもつ。またこの点とX偏を結ぶ線は擬二元系となり、

$$\frac{1}{1-2x} \ln \frac{1-x}{x} = -\frac{\lambda}{4c'} \quad (16)$$

が得られ、これは(2)式と等価である。

以上を示した8つの分類にしたがって、その特徴をまとめて附表1に示した。

また溶解度線はつぎのようにして求められる。3元系のXの化学ポテンシャルは $\mu_x = G + (1+x)G/x - yG/y$ で表わされる。平衡状態にある2相の各成分の化学ポテンシャルは等しくなければならぬから、平衡する2相に1および2の添字をつければつぎの式が得られる。

$$\begin{aligned} \ln(x_1/x_2) + \alpha(y_1 - y_2) + \beta(z_1 - z_2) \\ = \alpha(x_1 y_1 - x_2 y_2) + \beta(x_1 z_1 - x_2 z_2) + \gamma(y_1 z_1 - y_2 z_2) \end{aligned} \quad (17)$$

$$\ln(y_1/y_2) + \alpha(x_1 - x_2) + \gamma(z_1 - z_2) = id \quad (18)$$

$$\ln(z_1/z_2) + \beta(x_1 - x_2) + \gamma(y_1 - y_2) = dd \quad (19)$$

これは4変数をもっている。(z₁, z₂は z = 1 - x - y によって x, y の変数となる。)

(17), (18), (19) を組合せると

$$\ln(x_1/x_2) - \ln(y_1/y_2) + \alpha(y_1 - x_1 - y_2 + x_2) + (\beta - \gamma)(z_1 - z_2) = 0 \quad (20)$$

$$\ln(x_1/x_2) - \ln(z_1/z_2) + \beta(z_1 - x_1 - z_2 + x_2) + (\alpha - \gamma)(y_1 - y_2) = 0 \quad (21)$$

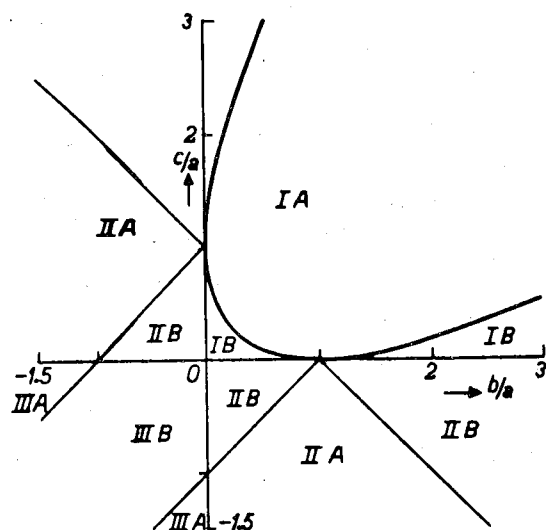
$$(x_1 + x_2) \ln(x_1/x_2) + (y_1 + y_2) \ln(y_1/y_2) + (z_1 + z_2) \ln(z_1/z_2) \quad \dots (22)$$

が得られる。miscibility gapの数値計算は x_1 を固定し x_2, y_1, y_2 の略値を図上2点 T_1 の5 = 4 を挿入し、近似解をもとめる。本文にあげた計算は電子計算機2" = 4 を行った。

(Segregation in Regular Ternary Solutions by J. L. Maiering
Philips Res. Rep. 5 (1950) 333, 6 (1951) 183 による。)

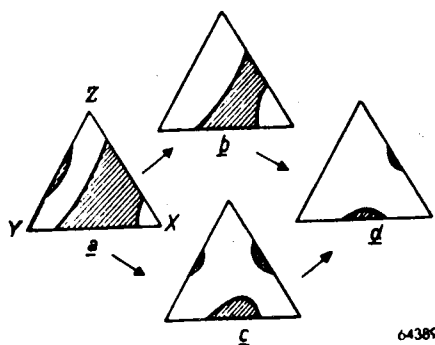
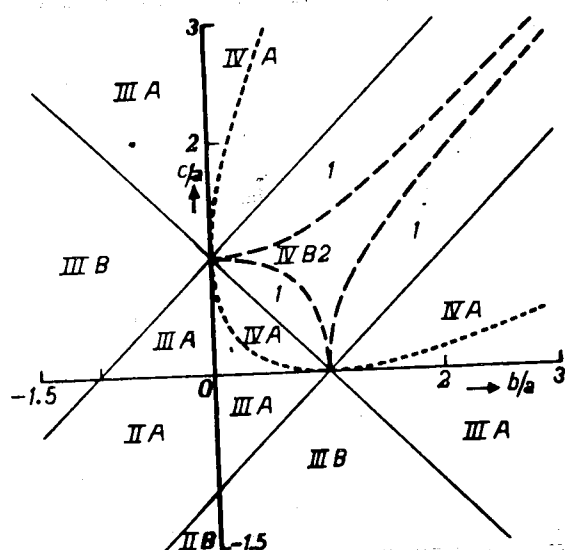
附圖 1

エネルギーパラメータ a, b および c の組合せによる正則3元系の分類 (a が負の場合)



भाग 2

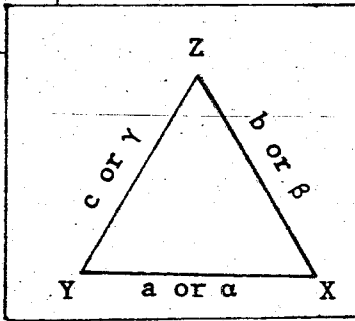
エネルギーパラメータ a, b および C の組合せによる正則3元系の分類 (a が正の場合)



附圖 3

分類 IV B における加型の場合の
不安定領域(斜線の部分)の端点
の二通りの方法

附表1 正則溶液三元系の相分高の分類

Categories	I A	I B	II A	II B	III A	III B	IV A	IV B
Sequence of the parameters	$0 > a' > b' > c'$		$a' > 0 > b' > c'$		$a' > b' > 0 > c'$		$a' > b' > c' > 0$	
Parameter $L = (a+b-c)^2 - 4ab$	$L < 0$	$L > 0$	$L > 0$		$L > 0$		$L > 0$ or $L < 0$	
Enthalpy of mixing H	for all concentration $H < 0$						for all concentration $H > 0$	
$RT = H^+ \sqrt{H^2 + Lxyz}$	no positive sol. of T		one positive solution of T				two positive sol. of T	
Binary segretation	none		one (Ta, X-Y sys.)		two (Ta, X-Y sys.) (Tb, X-Z sys.)		three (Ta, X-Y system) (Tb, X-Z ") (Tc, Y-Z ")	
$u = (\beta + \gamma + \lambda/4 - 2)z$ $= \{(\beta - \gamma)^2/4 - 1\}z$ $ b-c > a$ Tcrit : raised $ b-c < a$ Tcrit : lowered			addition of z $b'-c' < a'$ $b'-c' > a'$ Ta: lowered Ta: raised		addition of z $b'-c' < a'$ $b'-c' > a'$ Ta: lowered Ta: raised addition of Y $a'-c' > b'$ as c' is negative, Tb: raised		addition of z $b'-c' < a'$ the highest Ta: lowered $a' > b'+c'$ $a' < b'+c'$ addition of Y $a'-c' > b'$ $a'-c' < b'$ Tb: raised Tb: lowered addition of X $a'-b' > c'$ $a'-b' < c'$ Tc: raised Tc: lowered	
$T=0^\circ K$ Temperature increase ↓		island ↓ ternary crit.p.	promontory ↓ binary crit.p. ↓ island ↓ ternary crit.p.		band ↓ promontory ↓ binary crit.p. ↓ island ↓ ternary crit.p.		(IVA) band ↓ promontory ↓ binary crit.p. (IVB) *	
$RT = -L/8c'$, $x=1/2$, $y = (c'+b'-a')/4c'$ $z = (c'+a'-b')/4c'$	none	holds	none	holds	none	holds		
Pseudobinary section	above $T=0, \sqrt{-c'}/\sqrt{-b'+a'}$		above $T=a/2R (\alpha=2), b-c > a > 0$					
			$RT = -4c'/L \cdot (1-2z) / \ln(1-z)/z$					

* 附図3参照