

## 緒言

金属における析出硬化現象は鋼のみならず金属合金材料強化の有力な方法として古くから研究が行われ膨大な数の研究報告がある。本報告では鋼の時効現象について最近研究に注目されたいいくつかの興味ある問題点について概説すると共に著者等によって行われた研究の一部を報告する。

近年透電電子顕微鏡による試料の直接観察が可能になりこの方法による時効現象と金属格子中に存在する格子欠陥との関連が急速に明らかになると共に時効の原因、機構がかなり明確に知られる様になった。鋼材の時効現象に関する研究では炭化物の析出に関するものが圧倒的に多く最近では  $\text{Cr}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Ti}$  等を添加した場合の合金元素の炭化物の析出に及ぼす各種格子欠陥の影響に関する報告に興味あるものが多い。炭素と合金元素の鉄合金中にフェライト系の場合について時効現象の研究は実用的意義が大きいマルエージング鋼<sup>(1)</sup>が用いられる場合にはあまり行われなかったが近年この方面における研究がかなり行われる様になり鋼中には置き換型溶質原子の zone 形成等に関し注目研究結果が報告されている。これらの諸点について以下に鋼の時効現象とオーステナイト鋼における場合、フェライトにおける場合、マルテンサイトの焼戻しにおける場合は大別し概説する。

## (1) オーステナイト鋼における時効現象

## a. オーステナイト鋼における炭化物の析出

この方面における研究は実験上の容易なもので 18%Cr-12%Ni 等の安定なオーステナイト系不銹鋼について行われたものが多い。この種の不銹鋼<sup>(2)</sup>の炭素を添加し約 1300°C から室温に焼入れると容易に過飽和の溶質元素と合金固溶体を得られる。これを 500~700°C の温度において時効処理を施すと一般には  $\text{Cr}_2\text{C}_6$  が析出する。しかしこれに  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Ti}$  等の強力な炭化物形成元素を添加すればクロム炭化物は合金添加元素の炭化物に置換される。しかもこの種の炭化物の析出の機構は非常に複雑である。これらの炭化物の析出の形態として少くとも

- (1) 粒界又は双晶境界において析出する場合
- (2) 転位に析出する場合
- (3) 積層欠陥上に析出する場合
- (4) マトリックス中に全面に析出する場合

以上の4つの場合が考えられる。一般に空格子あるいは溶質原子の過飽和度によつてどの析出の形態が優先するかが決まる(3)(4)の場合には両者の過飽和度が大きくないと起り難い場合が多い。一般に良く知られている  $\text{Ti}_2\text{C}$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{V}_4\text{C}_3$  等の炭化物は焼入れ歪等により格子中に転位上に析出し易い。時効温度において転位が上昇運動を行つて時効処理を行う転位上には常に合金炭化物が析出し鋼目には合金炭化物が集合するのが認められる。これに興味あることは合金オーステナイト系

鋼にしばしば認められる積層欠陥に非常に微細な NbC あるいは TaC が析出し、しかもこれらの積層欠陥の成長に伴い、析出反応が起るため {111} 面上に細い炭化物の網目をつくるとしてある。18%Cr-10%Ni 不銹鋼に TaC あるいは 2% W の V を添加すると TaC, NbC が積層欠陥上に析出するといわれている<sup>(4)</sup> NbC, NbC, TaC, 等の積層欠陥上への析出機構は南<sup>(5)</sup>の Silcock et al. の提案したモデルによれば NbC 等の析出物の生成と積層欠陥の成長は次の様に関連づけられる。焼入れられた試料中には

$\frac{1}{2}\langle 110 \rangle \rightarrow \frac{1}{3}\langle 111 \rangle + \frac{1}{6}\langle 11\bar{2} \rangle$  なる反応によって生成した extra {111} 面を持つ積層欠陥があればこの積層欠陥を導く  $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$  部分転位の expansion side に Fe 原子より大きい原子半径を持つ Nb 原子が集りて NbC が核生成する NbC とオーステナイトの方位関係は

$$\{111\}_\gamma // \{111\}_{NbC}, \quad \langle 110 \rangle_\gamma // \langle 110 \rangle_{NbC} \quad \text{であり}$$

$$a_{NbC} - a_\gamma / a_\gamma = 0.23 \quad (a: \text{格子定数}) \quad \text{であるから NbC の厚}$$

2 がある程度以上になると  $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$  部分転位が先端される積層欠陥の先端の歪場を解消するといえる。しかし NbC の他端にもこの歪場が生じるため積層欠陥が成長するにつれて、空格子束を放出し、NbC 粒子はその他端にもこの空格子束を吸収してその歪場を解消しようとする。積層欠陥が成長し  $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$  部分転位が移動した後再び同様の析出反応が起れば積層欠陥上に微細な NbC の数が増加して行くことになる。積層欠陥上への析出は多くのオーステナイト鋼において認められることが析出する炭化物は立方晶構造を持つ NbC において認められたと同様の方位関係を持つものが大多数である。この様に {111} 面上に析出した微細な炭化物は転位の通過に際して抵抗となり硬化に寄与するといえる。以上述べた粒界、転位、積層欠陥への析出の他に、炭化物はマトリックス中に析出する。マトリックス中の析出が起る場合粒界近傍に析出物の認められる depleted zone が認められること。又 W を含む不銹鋼は 1300°C から直接 700°C 近くの時効温度へ焼入れるとマトリックス中の析出は認められる。これは過飽和の空格子束がほとんどなくするためと考えられる。この様な実験事実からマトリックス中の析出は vacancy cluster あるいは vacancy-solute cluster に核生成して起ると考えられる。Fe-Mo 系では後に述べる様に 20% Mo 合金において vacancy cluster が 1100°C 以上で析出する。また Mo-rich zone が生成するといわれている<sup>(6)</sup>。

b. オーステナイト鋼における金属間化合物の析出

オーステナイト鋼中には (20~30%) Ni を主合金元素とする合金に Ti を添加し硬化させていることがよく行われる<sup>(7)</sup>。この合金系において問題となる金属間化合物は数種あるが、実際上重要なものは Nb<sub>3</sub>Ti とその準安定析出相 (γ') である。Ti を含む鋼は他の金属間化合物に比して析出がマトリックス全面に起り易く、析出量が多く、析出物相互の間隔が狭いこと、さらには母地との coherency がよい上に韌性にも寄与しているためである。Ti と同様の効果を期待出来る添加元素は V, Nb, Ta, Mo 等が挙げられる。γ' は一般にマトリックス中に全面に析出した場合粒界近傍には depleted zone が認められること。析出過程に原子空孔が大い役割を果していることが想像される。γ' から

大方晶の  $M_3Ta$  に変態する場合にほゞ中の積層不整の部分に大方晶の  $M_3Ta$  が粒生成することが認められている。<sup>(8)</sup>

(2) マルテライトの焼戻し過程における析出現象 (二次硬化現象)

炭素鋼マルテライトの焼戻し過程において生成する鉄炭化物の研究は古くから行われ居り現在においてモッサウアー効果と利用した研究<sup>(9)</sup>が著者によるほど多くの研究があるが<sup>(10)(11)(12)</sup>ここでは  $Mo, V$  等を含んだ合金鋼マルテライトの焼戻し過程に生成する  $V_4C_3, Mo_2C$  等の炭化物をとりあげてその析出過程について述べる。合金鋼マルテライトを焼戻し行くと約  $400^\circ C$  付近に  $\epsilon$ -炭化物としてそれ以上の温度範囲でセムライトが析出する。これは  $500 \sim 700^\circ C$  の温度で二次硬化が起ると共に  $Mo, V$  等の炭化物が析出する<sup>(10)(11)(12)</sup> のためであるが現在では炭化物の析出初期における形態、あるいは析出の起る場所に研究の興味が集まっている様に思われる。析出する場所については

- (1).  $500^\circ C$  以上でセムライトはフェライト中に溶解しその後  $Mo$  等の炭化物がセムライトが存在した位置とは無関係に転位線上に析出する。
- (2). すでに析出しているセムライトの一部又はセムライトとフェライトの境界に  $Mo$  等の炭化物が析出する。(in situ nucleation)

以上の2つの場合が考えられる。大部分の  $V_4C_3, Mo_2C$  はマルテライト変態の際に至り焼戻し過程中にはすでに消滅せられた。これらの転位上では微細な針状の板状で析出する。  $Mo_2C, V_4C_3$  と他のフェライトとの方位関係は以下の如くである。<sup>(13)(14)</sup>



板状の  $V_4C_3$  が析出する場合フェライト中の転位の一部が  $jog$  の形成等により  $\{100\}_\alpha$  上の、あるいは前後の方向関係を保った板状に析出し易い。Fe-Au系にはその転位線にそって  $\{100\}_\alpha$  上にAu原子が板状に析出することが知られているが Hornbogen によれば  $\{110\}$  面上の転位が  $jog$  形成などにより一部  $\{100\}_\alpha$  面上に移り Au 原子の転位線への偏析に伴って  $\{100\}_\alpha$  面上の転位が拡張しその積層層上に板状の Au 原子が析出する。<sup>(15)</sup>  $Mo, V$  等を含んだ合金鋼マルテライトの二次硬化は主としてこれらの転位線上に析出した微細な  $Mo_2C, V_4C_3$  によるものと考へてよい。一方最近では Honeycombe et al による Fe-Mo-C 鋼に於いてセムライトと  $Mo_2C$  との電子回折像と暗視野像とを切取に用いることにより、セムライトとフェライトとの境界において板生成することが示された<sup>(16)</sup> の様に、板生成した  $Mo_2C$  は実際はセムライトとフェライトの同様の interfacial dislocation による優先析出<sup>(16)</sup> といふ考へ方もあるが実験的検証は得られぬ。又この様に板生成した  $Mo_2C$  は転位上に析出したものより一般に大きい。合金鋼マルテライトの焼戻しに於いて既に述べた不銹鋼と同様に強力な炭化物形成元素 ( $Nb, Ta, Ti$ ) を微量添加することは二次硬化をより顕著にする<sup>(17)</sup> ことが出来る。これは  $Nb, Ta, Ti$  等により  $Mo_2C, V_4C_3$  等の主たる炭化物が変化することはそのか、  $Nb, Ta, Ti$  等の炭化物の析出によるのか明確でない。

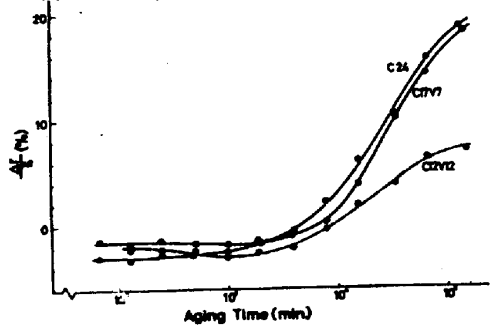
(3) フェライトにおける析出現象

a. 炭化物、窒化物の析出

炭素、窒素を過飽和に含んだフェライトから炭化物あるいは窒化物の析出は炭素鋼の降伏現象、歪時効現象あるいは遅れ降伏現象等と関連して内部摩擦、電気抵抗測定、さらには機械的性質の測定等を用いて研究された Cottrell の理論等いくつかの鉄鋼の研究に重要な理論が生れた。現在においてむしろかんに研究されたものが二つの問題について既に多くの解説が行われたためこの概要では詳述しないことにする。

b. 置換型合金元素を含むフェライトにおける析出現象

鋼を強化するとして立場からこの分野においてフェライトマトリックスと coherency のよい溶質原子の zone あるいは金属間化合物の析出を段階として準定常相の存在とその析出機構を知ることは非常に重要であるがフェライトにおけるこの種の研究はそれほど多く行われたとはいえない。ここではこの zone を形成する元素が知られている二元系について述べることにする。zone 又は cluster の存在が解明されているものは Fe-Au, Fe-Cu, Fe-Mo, Fe-W が挙げられる。Al-合金において認められるような G.P. zone の析出が報告されているのは Fe-Au 系のみである。Fe-Au 系においては板状の zone が  $\{100\}$  上に析出し Fe-Cu 系でははじめに球状の zone が析出し 300Å 以下になると棒状になり、成長する<sup>(15)</sup>。Fe-Au, Fe-Cu 系の zone は共に時効が進行するにつれて両方構造をもつ Au, Cu 側の固溶体に変態する。Fe-Cu 系についてはこの変態が zone から連続に起る (in situ transformation) ことが確認されている。周期律表の VTA 族に属する Cr, Mo, W と Fe との二元系においては準定常状態の Cr, Mo, W-rich の相が析出する。その内 Fe-Cr 二元系には  $19 \sim 80\%$  の Cr を含む合金を 475°C 付近で時効すると Cr-rich 相が析出し著しく脆化する<sup>(16)</sup>ことが知られている。この Cr-rich 相は約 600°C 以下 Fe-Cr 二元系に存在する miscibility gap における析出すると考えられる<sup>(18)(19)</sup>。Fig. 1 に著者等によって行われた実験の一部で Cr-rich 相の析出に対応していると考えられる電気抵抗変化を示す。



これは Fe-Mo 系において Fe-20%Mo 合金を 1400°C 以上で焼入れ後 500°C で時効した時  $\{100\}$  上に生成した転位環の周囲に 70% Mo を含む Mo-rich zone が析出する<sup>(6)</sup>ことが知られている。Fe-10%W 合金においては大体同様の状況にあり、90% W を含む W-rich zone が析出する<sup>(20)</sup>

引用文献

<p>Fig. 1 焼入れ温度 1150°C 時効温度 480°C 母材 Fe-24Cr</p>	<p>C24: Fe-24Cr C17V7: Fe-17Cr-7V C12W2: Fe-12Cr-12W</p>	<p>(1) R.K. Pitler and G.S. Ansell. Trans. ASM 57(1964)220 (2) J.M. Silcock J. Iron Steel Inst. 201(1963)109 (3) J.S.T. Van Aswegen et al. J. Iron Steel Inst. 203(1965)913.</p>	<p>(11) E. Smith et al. J. Iron Steel Inst. 187(1957)314 (12) A.K. Seal et al. J. Iron Steel Inst. 188(1958)393 (13)(14) Precipitation from Iron-base Alloy 1963. Acta. Met. 10(1962)525 (15) D. Raynor J. Iron Steel Inst. 204(1966)1114 (16) J.J. Trani J. Iron Steel Inst. 203(1965)826 (17) J.J. Trani Trans. AIME 230(1964)676 (18) R.O. Williams et al. J. Iron Steel Inst. 125(1957)218 (19) E. Hornbogen et al. Z. Metallkd. 52(1961)47.</p>
<p>(4) J.J. Trani et al. Phil. Mag. 10(1964)361 (5) J.M. Silcock et al. J. Appl. Phys. 32(1961)135 (6) E. Hornbogen Trans. ASM 51(1959)136 (7) T.W. Eichelberger Precipitation from Iron-base Alloy 1963. p. 85 (8) P.M. Girefex et al. Acta. Met. 15(1967)441. (9) K. Kuo J. Iron Steel Inst. 184(1956)258</p>	<p>(10) K. Kuo J. Iron Steel Inst. 184(1956)258</p>	<p>(11) E. Smith et al. J. Iron Steel Inst. 187(1957)314 (12) A.K. Seal et al. J. Iron Steel Inst. 188(1958)393 (13)(14) Precipitation from Iron-base Alloy 1963. Acta. Met. 10(1962)525 (15) D. Raynor J. Iron Steel Inst. 204(1966)1114 (16) J.J. Trani J. Iron Steel Inst. 203(1965)826 (17) J.J. Trani Trans. AIME 230(1964)676 (18) R.O. Williams et al. J. Iron Steel Inst. 125(1957)218 (19) E. Hornbogen et al. Z. Metallkd. 52(1961)47.</p>	<p>(11) E. Smith et al. J. Iron Steel Inst. 187(1957)314 (12) A.K. Seal et al. J. Iron Steel Inst. 188(1958)393 (13)(14) Precipitation from Iron-base Alloy 1963. Acta. Met. 10(1962)525 (15) D. Raynor J. Iron Steel Inst. 204(1966)1114 (16) J.J. Trani J. Iron Steel Inst. 203(1965)826 (17) J.J. Trani Trans. AIME 230(1964)676 (18) R.O. Williams et al. J. Iron Steel Inst. 125(1957)218 (19) E. Hornbogen et al. Z. Metallkd. 52(1961)47.</p>