

論 文

マルテンサイト系 Fe-Ni-Si 合金の析出硬化に関する研究*

金尾 正雄**・荒木 透***・中野 恵司**

Study on Precipitation Hardening of Martensitic Fe-Ni-Si Alloys

Masao KANAOKA, Toru ARAKI, and Keishi NAKANO

Synopsis:

Age hardening behaviours and precipitation process of martensitic Fe-Ni-Si alloys containing 10~18% Ni and 0~5% Si were investigated. The results obtained are summarized as follows:

- 1) Fe-Ni-Si alloys having lath martensite structure were remarkably hardened by aging in the temperature range between 300 and 525°C after water quenched from austenite region.
- 2) When aged isothermally at 500°C or below, the age-hardening process of the Fe-Ni-Si alloys took place in two stages.
- 3) The first stage of hardening, which was accompanied by increment of electric resistivity and slight contraction of lattice parameter of martensite matrix, seems to be due to the formation of solute rich clusters (or zones) in the bcc matrix. In the electron diffraction patterns from thin foil specimen, there were faint super lattice spots suggesting the clusters are ordered (DO₃ type) ones.
- 4) In the second stage of hardening, electric resistivity decreased and lattice parameter of martensite increased. Observations by transmission electron microscopy indicated that the hardening of the second stage seems to be due to the precipitation of a transition phase on dislocations.

(Received Sept. 3, 1970)

1. 緒 言

bcc 時効硬化型鉄合金の強化に Si の添加が有効であるということは古く¹⁾から知られており、またたとえば 2 相組織を有するステンレス鋼 V2B²⁾ に Ni や Be とともに約 3% の Si が添加されているなど、商用鋼にも用いられてきた。しかし、その強化の原因が Si に関係した金属間化合物の析出によるものか、固溶硬化によるものか、あるいはベリリウム化合物の析出の基地となるフェライトの量を増加させるためか (V2B の場合) は、はつきりとは認識されていなかった。

最近マルエージ鋼が開発されたのに伴い、マルテンサイト系鉄合金の析出硬化現象が活発に研究されるようになった。その結果、Ni と Si をともに含むマルテンサイト鋼が析出硬化することは FLOREEN³⁾、田中ら⁴⁾によつてすでに報告され、また実用化も検討⁵⁾されている。Si は安価な元素であり、今後とも析出硬化型の鋼の硬化要素として考慮されると考えられる。しかし、その析出過程や硬化機構に関してはほとんど研究が行なわれておらず、不明である。

一方、著者らはこれまで Fe-Ni-Al⁷⁻⁹⁾、Fe-Ni-Be¹⁰⁾ 合金についてその析出挙動を調べてきたが、この両系においては析出相が規則化体心立方構造である特徴があつた。Fe-Ni-Si 系合金の析出相については、いわゆるセンプーム合金 (Ni 14~18%, Si 8~12%, 残部 Fe) に関連して、岩間ら¹¹⁾が格子定数 6.148Å を有する単純立方格子の σ 相 (Fe₁₁Ni₅Si₄) であることを示しており、前 2 系と比較して析出過程を考えることは意味がある。そこで著者らは Fe-Ni-Si 3 元合金の析出硬化機構について若干の検討を行なつたので報告する。

2. 供試材と実験方法

再電解鉄、電解 Ni および金属 Si を原料とし数種の Fe-Ni-Si 合金を溶製した。1150°C に加熱し、10 mm ϕ 丸棒に圧延して供試材とした。化学成分を Table 1 に示した。電気抵抗の測定試料は、さらに焼なましを加え

* 昭和43年9月、44年10月本会講演大会にて発表
昭和45年9月3日受付

** 金属材料技術研究所

*** 東京大学工学部 工博

Table 1. Chemical composition of alloys tested (wt%).

Alloy No	Ni	Si	C	Mn	P	S	Cu	Al	ΣN	Fe
S 0	10.37	—	0.003							Balance
S 1	10.35	1.60	0.003							//
S 2	10.24	2.73	0.003							//
S 3	18.16	3.33	0.002	N D	0.001	0.003	0.001	<0.001	0.0012	//
S 4	17.52	4.95	0.005							//

つつ、冷間圧延と引抜きにより 1 mm ϕ まで落した。溶体化処理は 1000°C \times 1 hr WQ したのち一応液体窒素中に 7hr サブゼロ処理した。

おもにピッカース硬さ測定によつて熱処理の効果を調べ、マルテンサイトマトリクスの格子定数測定、レプリカおよび薄膜試料の電顕観察および電子回折、電気抵抗測定などを行なつて硬化機構を調べたが、これらの方法はすでに報告⁷⁻¹⁰⁾した方法と同じである。また残留オーステナイトの測定を X 線ディフラクトメータで行なつたが、オーステナイト (γ) の 111 回折線、マルテンサイト (α') の 110 回折線 (Cr K_{α} 線使用) のピークについて point by point 法で測定した。カーボンマルテンサイトの場合と異なつて立方晶マルテンサイトである本合金では、このふたつのピークははつきりと分離しており、最大強度のピークを利用することができた。引張試験はインストロン型万能試験機を用い、歪速度約 $6 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ で引張つた。試験片の寸法は平行部の直径 4 mm ϕ 、平行部の長さ 28 mm であつた。

3. 実験結果と考察

3.1 組成と熱処理の影響

試料 S0~S4 を 450°C で恒温時効したときの、時効時間による常温硬さの変化を Fig. 1 に示した。Fe-10% Ni 合金に Si を 3% まで添加した場合、固溶硬化は著しいが時効硬化はごくわずかで、Ni 量を 18% に増加すると時効硬化は著しくなつた。したがつて以後の研究は 15% 以上の Ni を含むものについて行なつた。

Fig. 2 は Fe-18%Ni-3%Si 合金を 400, 450, 500°C で恒温時効したときの硬さの変化である。時効温度によつて到達硬さに著しい差があり、400°C における硬さ増加が約 130 VHN であるのに対し、500°C では 50 VHN に過ぎなかつた。しかし、これらの温度で硬度曲線はすべて同じ経過をたどつていた。すなわち最初数分間の時効によつて全硬化量の 50~70% に相当する急速な硬化があり、ついでしばらくゆるやかな上昇をみせたのち、第 2 段の急速な硬化がみられる。Fe-18%Ni-3%Si 合金においてこの 2 段階の硬化は 500°C 以下でみられた

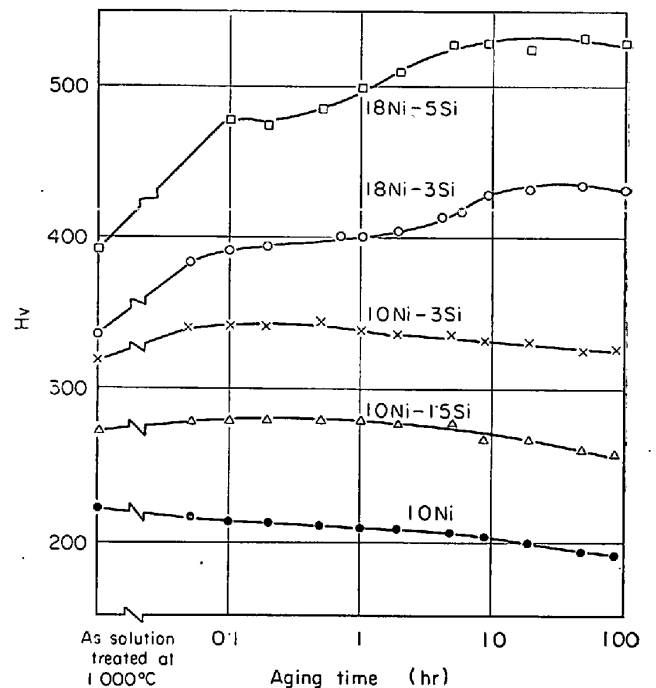


Fig. 1. Effect of Ni and Si content on aged hardness of Fe-Ni-Si alloy as a function of aging time.

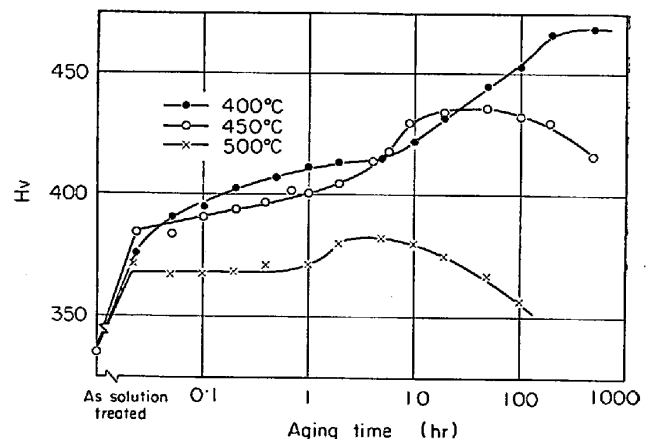


Fig. 2. The changes in hardness of Fe-18%Ni-3%Si alloy after aged at 400°C, 450°C and 500°C as a function of aging time.

(Fig. 3). この 2 段に分かれた硬化現象は等時時効硬度曲線 (Fig. 4) にも影響して、時効時間が 3 hr の場合 375°C と 450°C を中心としたふたつのピークが見られ

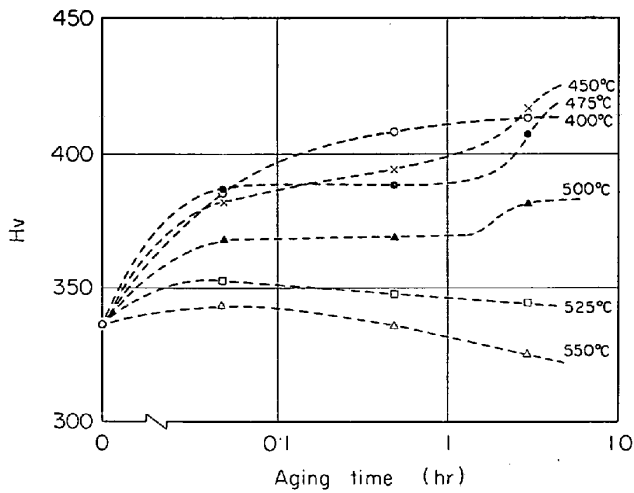


Fig. 3. Effect of aging temperature on hardness of Fe-18%Ni-3%Si alloy as a function of aging time.

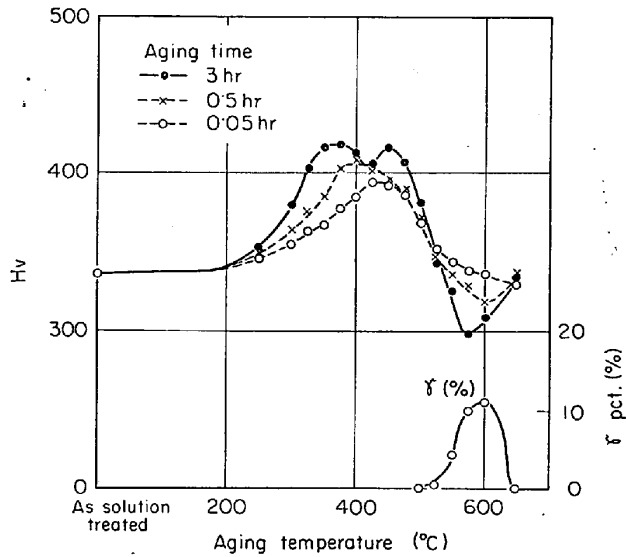


Fig. 4. The change in hardness and austenite content of Fe-18%Ni-3%Si alloy as a function of aging temperature.

た。高温のピークの硬さが低いのは時効時間が短いのと時効温度が高くなると到達硬さが急速に低下するからであろう。500°C 付近からの急速な軟化は γ の再形成 (reversion) も関係している。3 hr 時効後室温に水冷した試料に存在する γ 量を X 線法で測定したが、Fig. 4 に示されるように 500°C 付近から現われ、600°C で最高の約 10% を示したが、650°C ではほとんど存在しなくなった。硬さもいつたん約 300VHN と下がったのち、ほぼ溶体化処理状態にまで戻った。時効中生じた γ が増加するに従い、 γ 中のオーステナイト安定化元素濃度が減少するが、はじめのうちはその Ms 温度を室温以上にあげるにいたらない。しかし、ついには多量に生じた γ が

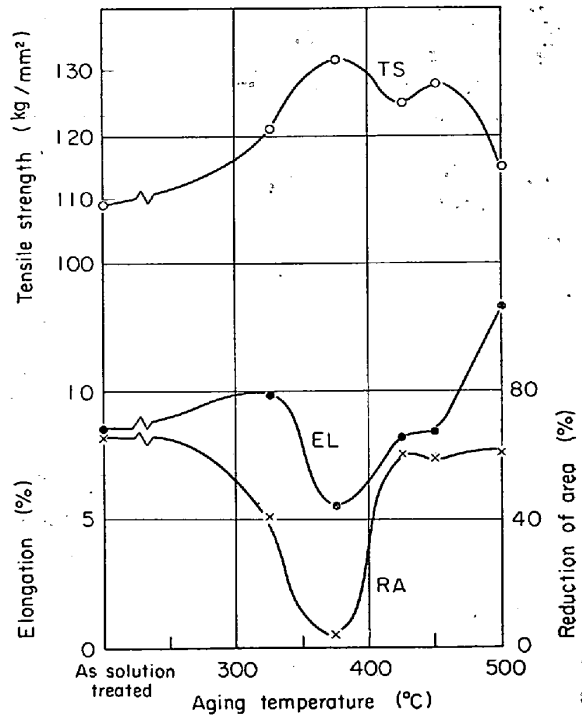


Fig. 5. The changes in tensile properties of Fe-18%Ni-3%Si alloy as a function of aging temperature.

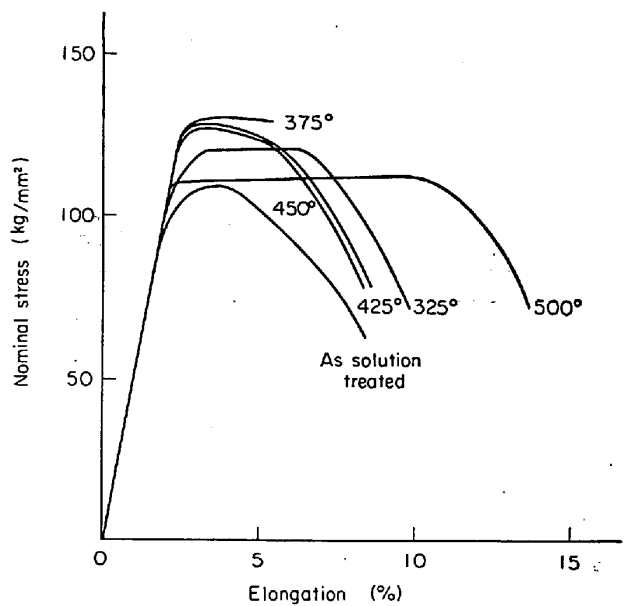


Fig. 6. The stress-strain curves of Fe-18%Ni-3%Si alloy aged at various temperatures for 3hr.

化学的に均一になり、 γ 安定化元素の濃度が平均成分に近づくので Ms 温度が上がり、残留 γ はついには減少するのであろう。なお、Fe-18%Ni-3%Si 合金を 2.5°C/min の速度で加熱したときの γ への変態は 540~700°C で生じ、Ms 点は 170°C、M_f 点は 100°C であった。このような 2 段階の硬化に対応する機械的性質の変化を



Photo. 1. Microstructures of Fe-18%Ni-3%Si alloy solution treated at 1000°C and aged for (a) 5hr, (b) 100hr at 500°C, and (c) 3hr at 575°C.

見るために引張性質を調べた。

Fig. 5 は横軸の各温度にそれぞれ 3 hr 時効した試料の引張試験結果である。引張強さは硬さにほぼ比例し、やはりふたつのピークが生じた。伸び、絞りは強度の変化が比較的少ないのにしてかなりの変化を示し、ことに第 1 のピークに相当する条件で、延性が低下するのは当然であるが、ことに絞りがほとんど見られなかった。第 2 のピークはさほど引張強さが増加しないせいもあるが、延性の低下は比較的少なかった。過時効で著しく伸びが増加した。Fig. 6 はそれらの応力-歪曲線であつて、大きな変化が認められる。たとえば溶体化処理状態のものと同時効した試料はほぼ同じ引張強さにもかかわらず伸びが著しく異なつたが、局部伸びには大差がなく、一

様伸びが異なつていた。

3.2 組織

Fe-18%Ni-3%Si 合金を 1000°C 溶体化処理後 500°C で恒温時効したときの、時効時間によるレプリカ組織の変化を観察した。代表例を Photo. 1 に示した。

溶体化処理水冷の試料は直線的な粒界を示し、透過電顕法で観察するとラス (マッシュ) マルテンサイトであつた。0.025, 0.1hr 時効では変化は認めることはできず、第 2 段の硬化が始まる直前の 1 hr 時効試料の組織では、粒内は全面的に腐食されやすく荒れており、粒界にはわずかに γ 相が生じていた。硬化のピークをわずかに過ぎた 5 hr 時効試料では粒界の γ 相は成長し、亜粒界にも生ずるとともに、粒内に微細な析出物が多数観察された (Photo. 1 a)。過時効の 100hr 時効試料 (Photo. 1 b) では γ が粒界、亜粒界に層状に析出しており、粒内の析出物も成長した。なお Photo. 1 c に示すように γ が約 10% 存在する 575°C × 3 hr 時効試料では、はつきりと層状に γ が析出しているが、 γ 相中には析出物は見られなかった。また以上の写真でもわかるように Fe-Ni-Al や Fe-Ni-Be 系で見られた粒界反応は観察されなかった。

つぎに透過電顕による観察結果を示す。Photo. 2 は Fe-18%Ni-3%Si 合金の第 1 の硬化段階の組織で 450°C × 0.5hr 時効したものである。組織は溶体化処理状態とほとんど変わらず、典型的なラスマルテンサイト組織である。回折像についてはあとで考察する。Photo. 3 は Fe-18%Ni-3%Si 合金を 450°C × 8 hr 時効した試料で第 2 の硬化段階のものである。多数の微細な第 2 相が観察された。回折像には bcc 以外にかなり多数のはつきりした斑点が現われていたが、bcc 以外の斑点を用いて暗視野像を調べたところ、析出物のコントラストが反転し

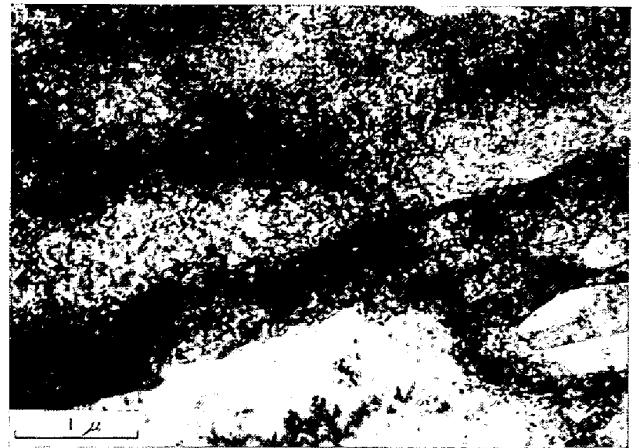


Photo. 2. Transmission electron micrograph of Fe-18%Ni-3%Si alloy aged for 0.5hr at 450°C.

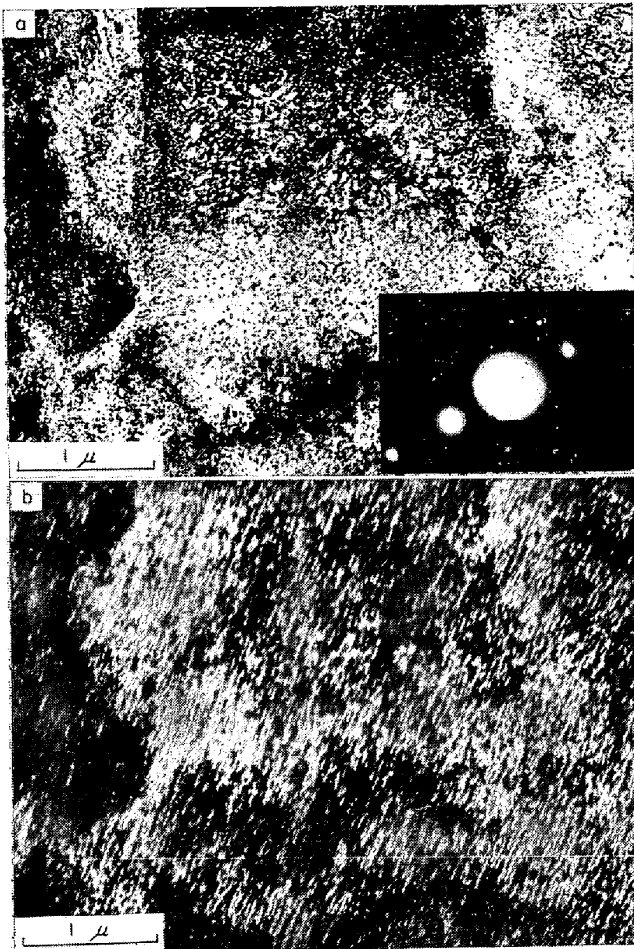


Photo. 3. Transmission electron micrographs of Fe-18%Ni-3%Si alloy aged for 8hr at 450°C. (a) Bright field, (b) Dark field micrograph.

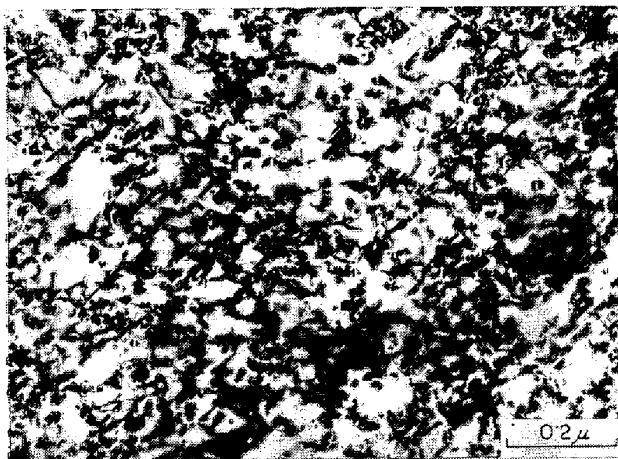


Photo. 4. Transmission electron micrograph of Fe-18%Ni-3%Si alloy aged for 8hr at 450°C.

よりはつきりと析出物がみられた(Photo. 3b). Photo. 4でわかるように粒状の析出物がおもに転位上に析出している. 回折像より読みとつた面間隔の1例をTable 2に示したが, 既知のものとは一致しなかつた.

Table 2. d values determined by electron diffraction of thin foil specimen of Fe-18%Ni-3%Si alloy aged 8hr at 450°C.

d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)
2.426	1.336	1.091	0.883
1.954	1.300	1.078	0.848
1.830	1.246	1.056	0.813
1.708	1.221	1.036	0.795
1.608	1.176	0.984	0.770
1.395	1.141	0.933	

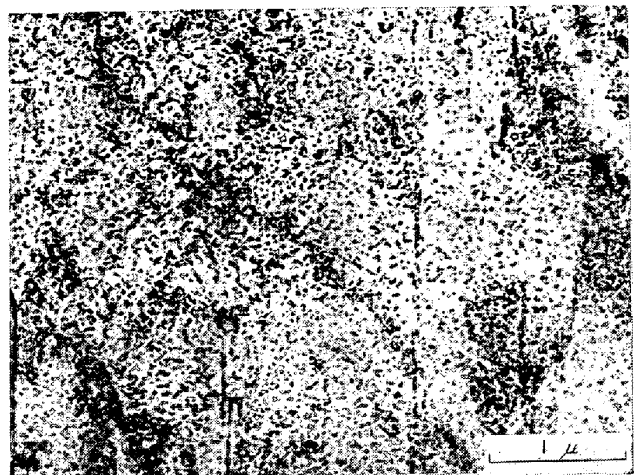


Photo. 5. Transmission electron micrograph of Fe-18%Ni-3%Si alloy [aged for 200hr at 450°C].



Photo. 6. Electron micrograph of Fe-18%Ni-3%Si alloy aged for 100hr at 500°C. (Extraction replica)

Photo. 5 は同じ試料を 450°C × 200hr 時効した組織で, マトリクスおよびラス境界に多数の析出物がみられた. 形状はいくらか角ばつたこめ粒状であつた. 回折像にはきわめて多数の斑点が存在していたが解析できなかつた. 抽出レプリカでも比較的容易に析出物が抽出できたが (Photo. 6) 回折線は既知の相と一致しなかつた. FLOREEN[®]も抽出レプリカの電子回折で 480°C × 72hr 時

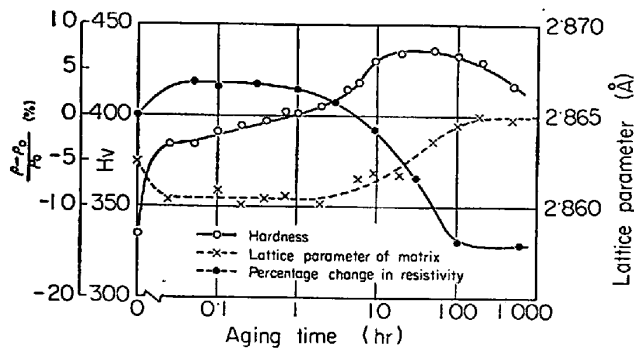


Fig. 7. Changes of hardness, lattice parameter and electric resistance of Fe-18%Ni-3%Si alloy as a function of aging time at 450°C.

効した Fe-18%Ni-3%Si 合金で同様に既知の相と一致しない結果を得ているが、これとも一致せず、今後の研究課題として残された。

3.3 析出過程

Fig. 7 は Fe-18%Ni-3%Si 合金を 450°C で恒温時効した後のピッカース硬さ、電気抵抗、格子定数の時効時間による変化を示したものである。すでに述べたように初期の数分の時効によつて全硬化量の約 50% 硬化し、その後 2~20hr にかけて第 2 の急速な硬化が見られた。電気抵抗は最初約 4% 増加し、ついで第 2 段階の硬化が始まる頃から次第に減少し、100hr 付近でほぼ一定の値になつている。α 固溶体中において固溶 Si の減少により、bcc 格子の格子定数が増加することはすでに確かめられている¹²⁾。マトリックスの格子定数の変化は短時間時効でいくらか縮小し、ついで 2 hr 付近から増加しはじめ時効硬化のピークをある程度過ぎた 100 hr 付近からほぼ一定になつている。このようにこの合金系におけるふたつの硬化段階では対称的な性質の変化がみられた。

時効初期における透過電顕像には特別な変化を認めることはできなかつたが、Photo. 7 に示したように回折像には変化が生じた。Photo. 7 は 110 面がビームに直角の回折図形であり、DO₃ 型規則格子位置に弱い diffuse した斑点が生じた。Fe と Si は Si 約 5% 以上で Fe₃Si 型規則格子を作ることはよく知られた事実である。したがつて、この禁制反射はマトリックスの規則化によつて生ずるのではないかという疑問も一応は考えなければならぬ。すなわち第 1 段階の硬化は、マトリックスの規則-

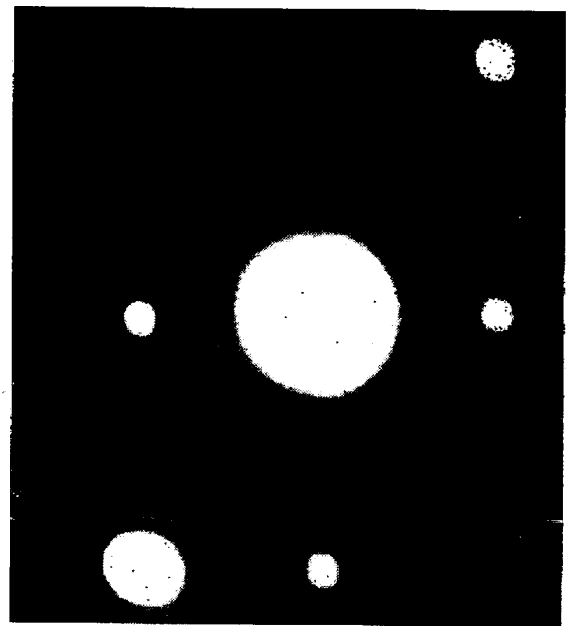


Photo. 7. Electron diffraction pattern of Fe-18%Ni-5%Si alloy aged for 0.1hr at 450°C. Showing several super-lattice spots.

不規則反応によるものか、析出の前段階のクラスターリングによるかいずれかが考えられる。後者の場合溶質元素が母格子に凝集してクラスターを作つたときに、規則化された状態で存在するのである。

この疑問の解決の一助として、Fe-15%Ni 合金に Si を 0~6% 添加した試料、Si を約 6% に一定にし、Ni を 0~6% 添加した試料を溶製し、組織と硬化の関係を調べた。Table 3 に供試材の化学成分を示したが、不純物は C 0.002, Co 0.016, Al 0.001, Mn Trace, P 0.005, S 0.001, Cu 0.001, ΣN 0.0026% 程度であつた。10 mm φ 丸棒に圧延後、1050°C × 1 hr 溶体化処理し、水冷したのち 475°C で恒温時効した。Fig. 8 は Fe-6%Si 合金およびそれに少量の Ni を添加した試料が規則化に伴つて硬化がいくらかでも生ずるかを見たとあるが、硬化はほとんど生じなかつた。Fig. 9 は Fe-15%Ni-Si 合金の 475°C における恒温時効曲線である。Si が 1% までは硬化しないが、1.5% を超えると硬化が生じており、また Fe-15%Ni 合金を基準として見るとより明りようであるが、いずれも 2 段階の硬化を示している。

Table 3. Chemical composition of alloys tested (wt%).

Alloy No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ni	15.34	15.47	15.49	15.55	15.48	15.58	15.42	15.32	15.47	0.002	3.01	5.78
Si	0.005	0.17	0.45	0.94	1.45	1.99	2.93	3.95	5.91	5.78	5.52	5.00
Fe	Balance	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

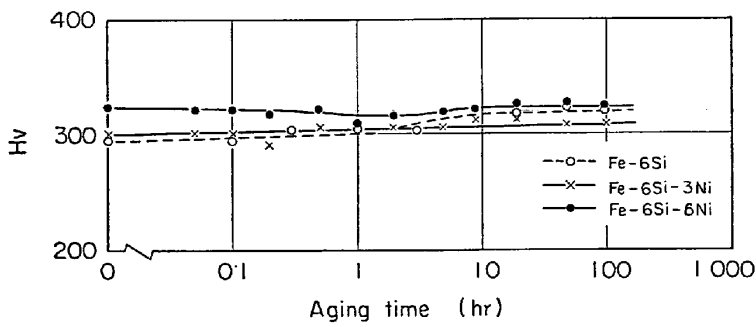


Fig. 8. The hardness changes of Fe-6%Si-0~6%Ni alloys as a function of aging time at 475°C.

同じ試料を 475°C × 500hr 時効したときのレプリカ写真を Photo. 8 に示した。亜境界などに大きく析出しているのは γ 相である。Si が 1% までの試料には析出相は存在せず、硬化が生ずる成分範囲と析出が生ずる成分範囲と一致しており、この三元合金の時効硬化は析出現象に伴うものといえよう。鉄と強い規則格子を作る傾向のある Mn, Co, Al などを Fe-Ni 二元系に対し添加した場合に、規則格子を作るようにならず、2 相分離を促進する場合があるといわれており¹³⁾、Si も同じく鉄と強い規則格子を作る元素であつて、同様な関係にあることは十分に考えられる。さらに Fig. 10 は、Ni 量がほぼ一定 (15~18%) で Si 量が 2~6% のいくつかの試料を 450°C または 475°C で恒温時効したときの時効時間による格子定数の変化を示したものである。いずれの試料も前に述べた Fe-18%Ni-3%Si 合金と同形であつて、研究した範囲の成分では合金量にかかわらず同一硬化機構と考えられる。

前述のように、第 1 の硬化段階においては電気抵抗は

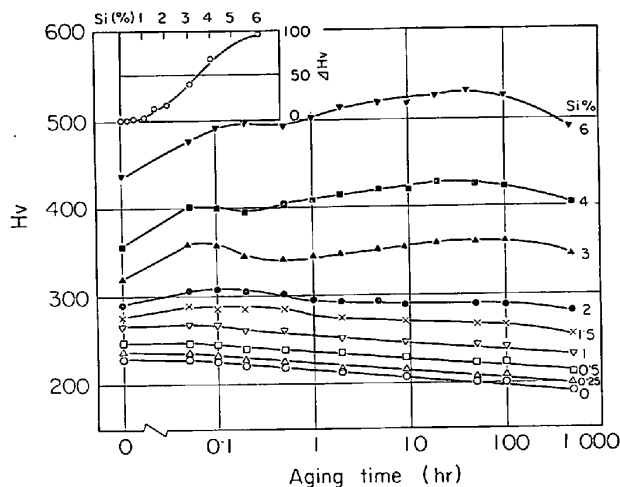


Fig. 9. Effect of Si content on hardness of Fe-15%Ni-Si alloy as a function of aging time at 475°C.

増加し、格子定数はわずかに収縮した。短範囲規則度の存在時や、規則化核の大きさが伝導電子の平均自由行程と同程度になり、電子の散乱に有効な寄与をおよぼすときなどで電気抵抗が増加する例があるが、一般に規則格子生成によつて電気抵抗がかなり減少することはよく知られている¹⁴⁾。そして電気抵抗の増加は通常 G P ゾーン形成に際し観察されている。

このように考えてくると、時効初期に得られた規則格子反射はマトリクスの規則化によるものでなく、析出過程の変化に伴うものと思われる。

そこで著者ら¹⁰⁾がすでに Fe-Ni-Be 合金で述べたと同じく、母格子に溶質元素に富んだクラスター（あるいはゾーン）が形成されることによつて硬化し、またクラスターが規則化されているため全体として規則化

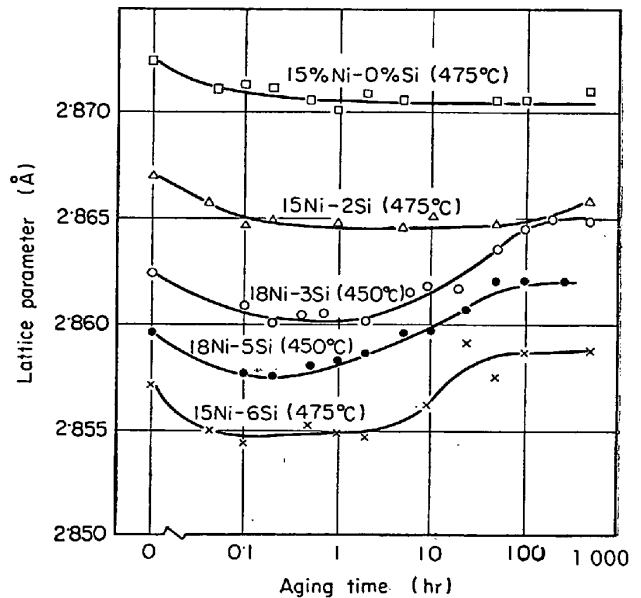


Fig. 10. The changes in lattice parameter of various Fe-15~18%Ni-Si alloys as a function of aging time.

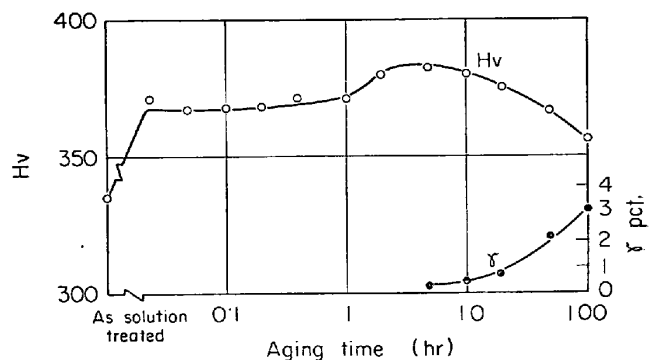


Fig. 11. The change in hardness and austenite content of Fe-18%Ni-3%Si alloy as a function of aging time (Aged at 500°C).



Photo. 8. Microstructures of Fe-15%Ni-Si alloys aged for 500hr at 475°C. (a) 0.005%Si, (b) 0.45% Si, (c) 0.94%Si, (d) 1.45%Si, (e) 1.99%Si, (f) 2.93%Si.

bcc の回折斑点が得られたと考えることができよう。

格子定数が時効初期においてやや収縮することは Fe-Ni-Be 合金¹⁰⁾においても観察された。Fig. 8 に示したように Fe-Ni 2元合金においても焼もどしによつて格子定数は収縮する傾向が得られたが、これですべての収縮を説明することはできないようである。おそらくクラスターにおける規則化の効果も幾分かは寄与しているのではなかろうか。

第2の硬化段階においては電気抵抗は低下し、格子定数は膨張しており、また組織観察においても析出相が認められた。微細な析出相がおもに転位上に析出することによつて硬化が生じたと考えられる。電子回折図形が過時効試料のそれと異なるので、遷移析出相と思われる。

電気抵抗および格子定数の変化から、450°C時効では約 100 hr 付近でほぼ析出が終了して過時効状態にはい

つたことを示した。また γ 相が最高硬さを示す頃から現われ (Fig. 11) 軟化傾向を促進しているのが認められた。平衡析出相については、GREINER¹⁵⁾の 600°C における 3元状態図によれば格子定数が約 6.13\AA である立方晶の λ 相と考えられる。また岩間ら¹¹⁾はセンパーム合金について析出相は格子定数 6.148\AA の単純立方格子 σ 相 ($\text{Fe}_{11}\text{Ni}_5\text{Si}_4$) であると述べており、ほぼ一致している。

4. 総 括

以上の結果を要約すると次のとおりである。

1) マルテンサイト系 Fe-Ni-Si 合金は、 γ 中で溶体化処理したのち、300~525°C で時効すると著しく硬化した。そして 500°C 以下の温度では 2 段時効を示した。

2) Fe-15%Ni-Si 合金の Si 量を変えて組織と時効

硬化との関係を調べた結果、硬化が生じた成分範囲と析出が認められた範囲が一致し、この合金系の時効硬化は析出現象に伴うものであつた。

3) 第1段階の硬化域では電気抵抗の増加とわずかな格子定数の収縮が生じ、また薄膜試料の電顕像観察では変化は認められなかつたが、回折像には DO_3 型の規則格子反射が存在した。これよりこの段階の硬化は、規則化された、溶質元素に富むクラスターが母格子上に形成されるためと考えられる。

4) 第2段階の硬化域では電気抵抗の減少、格子定数の増大が見られ、電顕直接観察の結果こめ粒状の遷移析出物が、転位上に微細に析出し、硬化したと考えられる。

5) 過時効軟化は安定析出相の析出と、 γ の再形成による。なお、Fe-Ni-Al, Fe-Ni-Be 合金などで見られた粒界反応型析出は認められなかつた。

6) とくに第1段階の硬化による延性の低下は著しかった。最後にこの実験の一部を担当された金材技研沼田英夫技官、東大大学院和田仁氏に厚く感謝の意を表す。

文 献

- 1) R. WASMUHT: Precipitation from Solid Solution (1959), p. 248 [ASM]
- 2) N. F. MOTT: Iron Age, 171(1953), June 18, p. 149~153
- 3) S. FLOREEN: Trans. Amer. Soc. Metals, 57 (1964), p. 39~46
- 4) 田中, 漆原, 鈴木, 山本: 日本金属学会講演概要 1964年10月, p. 89
- 5) 日下, 佐々木, 荒木: 鉄と鋼, 53(1967) 10, p. S432
- 6) 大田: 鉄と鋼, 54(1968) 3, S221
- 7) 金尾, 青木: 鉄と鋼, 51 (1965) 5, p. 1097~1100
- 8) 金尾, 青木, 荒木: 鉄と鋼, 52(1966) 4, p. 610~613
- 9) 金尾, 荒木, 沼田, 青木: 鉄と鋼, 54(1968) 8, p. 967~977
- 10) 金尾, 荒木, 沼田, 中野: 鉄と鋼, 55(1969) 1, p. 48~58
- 11) 岩間, 武田: 日本金属学会誌, 24(1960), p. 538~540
- 12) たとえば大沢, 村田: 日本金属学会誌, 4(1940)8, p. 228
- 13) 田村: 鉄鋼材料強度学, (1969), p. 33[日刊工業新聞社]
- 14) 平林, 岩崎: 規則格子と規則-不規則変態, (1967), p. 78, 79, 121[日本金属学会]
- 15) E. S. GREINER and E. R. JETTE: Trans. Met. Soc. AIME, 152(1943), p. 48~64