

論 文

UDC 669.14.018.8 : 621.785.783 : 669.15'24'26'71-194

Al を含む低 Ni 強力ステンレス鋼の時効硬化について*

古川 徹**・小沼 静代***・田中良平****

Age Hardening Behaviors of Low Nickel Stainless Steel Containing Aluminum

Toru FURUKAWA, Shizuyo ONUMA, and Ryohei TANAKA

Synopsis:

From previous studies on 17-7 PH stainless steel and on Nitralloy-N steel, it had been expected that steels having martensitic or ferritic structure and containing proper amounts of Ni and Al might be hardened by aging at about 500°C, and therefore, age hardening behaviors of low carbon 16% Cr-2 or 3% Ni stainless steel containing 1% Al were investigated. The steel containing 0.19 C-16 Cr-3 Ni-1 Al (R1) exhibited a remarkable hardening by aging at about 500°C after solution treatment at 1100°C, and a tensile strength over 150 kg/mm² was obtained after aging for 1 to 10 hrs at 500°C. This steel, even if tempered at 700°C, was remarkably hardened by aging after the tempering. A steel containing 0.10 C-16 Cr-2Ni-1 Al (S1) also exhibited almost the same age hardening behavior as that of steel R1, but its tensile strength obtained was somewhat less than that of steel R1. A CsCl type structure with a lattice constant of about 2.9 Å was found in the overaged specimens of steel R1 by means of the electron diffraction technique. It was concluded that this phase was intermetallic compound NiAl (α') and the remarkable age hardening properties observed in steels investigated could be attributed to the precipitation of the α' phase from martensitic or ferritic matrix.

(Received Dec. 27, 1971)

1. 結 言

17Cr-7Ni-1Al を含むいわゆる 17-7 PH ステンレス鋼は焼入れ後 400~550°C で時効すると炭素の有無に関係なく著しく硬化し、その硬化はマルテンサイト相あるいはフェライト相から金属間化合物 NiAl を母体とする相 (α' 相) の析出によるものであることが報告されている^{1)~3)}。これらの報告から、17-7 PH ステンレス鋼に限らず、適量の Ni と Al をともに過飽和に固溶するマルテンサイト組織あるいはフェライト組織の鋼を 500°C 付近で時効処理すれば硬化するであろうことが推測され、この反応を利用して Nitralloy-N 鋼あるいは 0.25% C-5% Ni-2% Al 型の析出硬化型構造用特殊鋼が開発された^{4)~6)}。

筆者らは同様の反応を応用して 17-7 PH ステンレス鋼よりも安価な析出硬化型ステンレス鋼を開発しようと試みた。従来の析出硬化型ステンレス鋼は 17-7 PH のように 18Cr-8Ni を基礎として開発されたものと、17-4 PH のように 16Cr-2Ni (SUS 44, AISI 431) を基礎として開発されたものとに大別されるが、後者の 16Cr-

2Ni 鋼の 2% の Ni 量をあまり変えず、これに適量の Al を添加するだけで析出硬化性を付与することができるものと考えられる。このような観点から、この種の鋼の組織、時効硬化性、機械的性質および析出相の同定などを行なった。

2. 試料および実験方法

前述の研究目的のために、Table 1 に示した 4 鋼種を溶製した。このうち R2 は通常の SUS 44 の規格に該当する成分のもので、R1 はこれに Al を 1% 添加したものである。この場合金属間化合物 NiAl の Al と Ni の原子比は 1:1 で、これを重量比に換算すると約 1:2.2 になるが、16Cr-2Ni に Al を添加すると δ -フェライトが増加するので、これを防ぐために R1 は Cr をやや低くし、Ni および Mn をやや高くしたものである。

* 昭和44年3月本会講演大会にて発表
昭和46年12月27日受付

** 新潟大学工学部 工博

*** 新潟大学工学部

**** 東京工業大学 工博

Table 1. Chemical composition of specimens.

Steel	C %	Al %	Ni %	Cr %	Mn %	Si %	P %	S %
R 1	0.19	1.12	3.14	15.29	1.38	0.62	0.005	0.009
R 2	0.16	—	2.25	16.75	0.68	0.60	0.011	0.011
S 1	0.10	1.11	2.22	15.95	1.03	0.58	0.005	0.009
S 2	0.09	—	0.21	16.99	0.41	0.30	0.011	0.010

Note; N: 0.005~0.008% (推定値)

また S1 は δ -フェライトを増加させるため Ni を 2.2% に、C を 0.1% にそれぞれ減らしたもので、S2 は Al と Ni をともに添加せずに溶製した通常の 17Cr ステンレス鋼 (SUS 24 相当) である。

試料は、高周波真空溶解炉を用い、低圧アルゴンガス雰囲気中で溶解および鑄造を行なった。各鋼とも約 6 kg 溶解し、平均直径約 75 mm の鋼塊とした。この鋼塊を熱間鍛造によって直径約 12 mm の丸棒にし、これを素材とした。顕微鏡組織の観察および硬さ測定用の試験片はこの素材を長さ約 12 mm に切断して用いた。引張試験片は、上記の素材をさらに熱間鍛造して直径約 9 mm の丸棒にした後 700°C で焼なましをし、その後両端のつかみ部を直径 7.10 ± 0.02 mm に、中央の平行部を直径 5 ± 0.02 mm に機械加工を行ない、さらにつかみ部はピッチ 1.25 mm のメートルねじを転造して Fig. 1 に示す形状、寸法の引張試験片にした。熱膨張試験片は、素材をさらに熱間鍛造によって直径約 7 mm の丸棒にした後機械加工によって $5 \text{ mm } \phi \times 70 \text{ mm}$ に仕上げた。

各試験片とも、上記の加工後固溶化熱処理をはじめ各種の熱処理を行ない、その後それぞれの目的に応じた実験を行なった。

顕微鏡組織観察試料の腐食方法としてはクロム酸電解腐食法 (10 g · CrO₃, 100 cc · H₂O), あるいはクロム酸電解腐食後改良型 村上氏液で再腐食する方法によつた。本鋼種のマルテンサイトおよび δ -フェライト両相の熱処理による組織変化を観察するためいろいろの腐食法を試みたが、各腐食法それぞれに特性があり、また両相の腐食速度が異なるので両相を同時に細部まで観察できるように腐食することは非常に困難であつた。したがつ

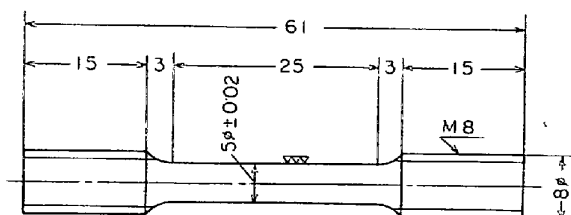


Fig. 1. Dimension (mm) of test piece for tensile test.

て、多くの腐食方法のうちから、試料の条件によつて上記の二つの腐食法を適当に用いることにした。

3. 実験結果とその考察

3.1 固溶化熱処理温度の決定

上記の組織観察用試験片を 700~1200°C に 1 hr 加熱して水冷した後組織観察およびビッカース硬さ測定を行なった。各鋼の固溶化温度と硬さの関係を Fig. 2 に示す。各鋼とも 700°C 付近に加熱後急冷すると最低の硬さを示し、それより温度が高くなるにつれて硬さは増加するが、いずれも 1100°C 付近で硬さは最大となり、R1 および S1 は固溶化温度がそれ以上になると、かえって硬さはわずかながら低下する傾向が認められる。炭素含有量の多い R 系の鋼は炭素含有量の少ない S 系の鋼に比べて、全体に硬さが高い。

引続いて、固溶化温度と組織変化の関係を調べた。鋼 S1 を例にとり、試料の縦断面の組織を Photo. 1 に示す。鍛造のままの状態では、同写真 (a) のように、鍛造方向にそつたしま状組織を示し、炭化物がかなり認められる。この素材を 900°C × 1 hr 加熱・水冷したものは、(b) のように、なおしま状組織が明らかに認められ、またかなり多量の炭化物と δ -フェライトが認められる。950°C 加熱・水冷でもなおしま状組織と炭化物はわずかに残るが、1000°C 加熱・水冷試料においてはこ

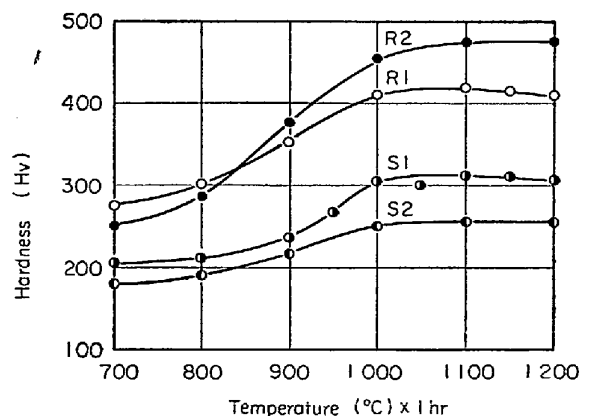
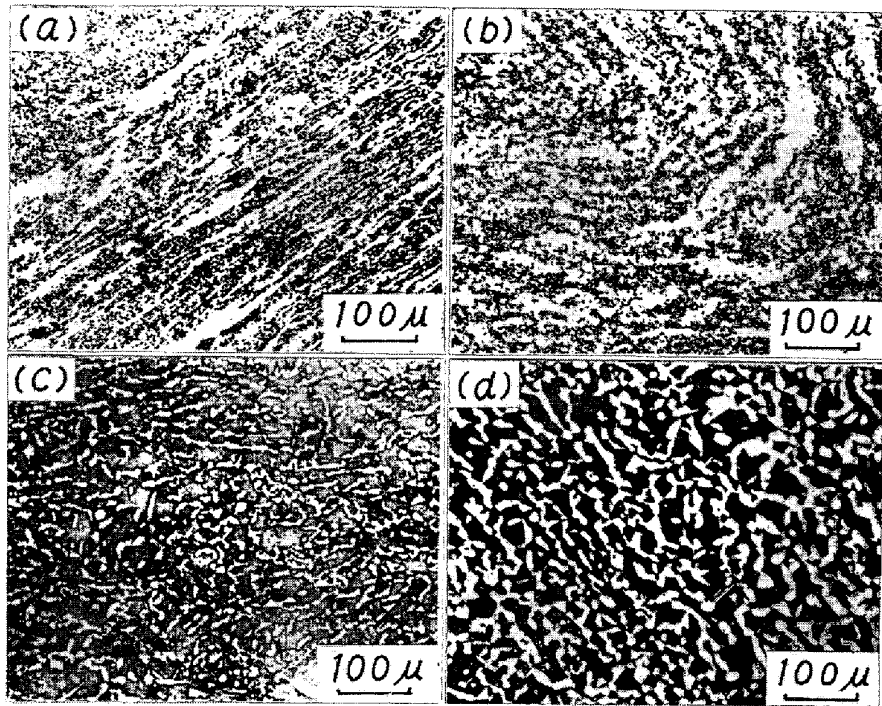
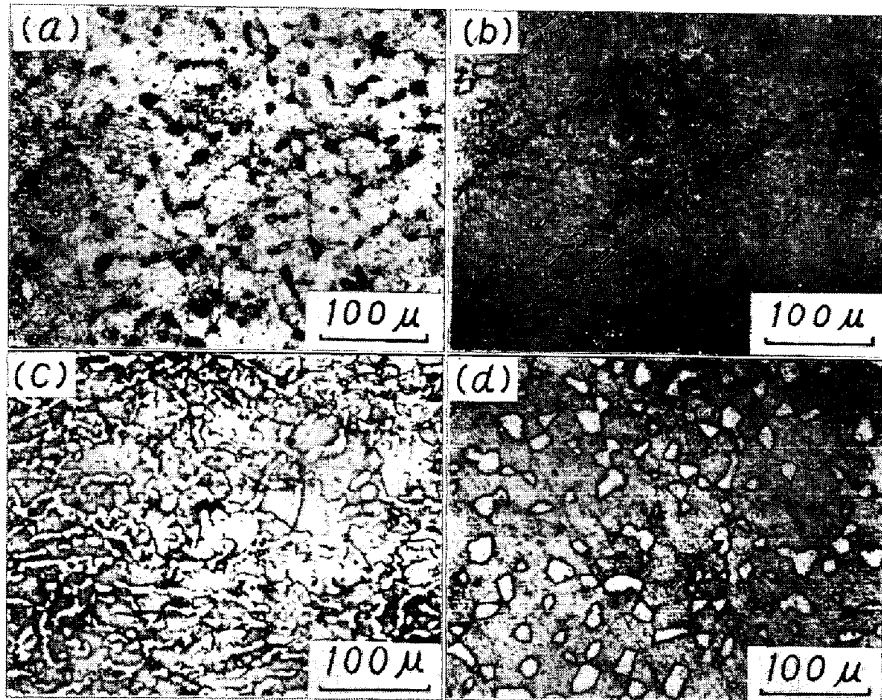


Fig. 2. Relation between solution temperature and hardness of the steels R1, R2, S1 and S2.



(a) as forged (b) 900°C×1 hr. WQ (c) 1100°C×1 hr. WQ (d) 1200°C×1 hr. WQ

Photo. 1. Influence of the solution temperature on the microstructure of the steel S1.



(a) R1 (Hv 420) (b) R2 (Hv 480) (c) R1 (Hv 310) (d) S2 (Hv 250)

Photo. 2. Microstructures of the steel R1, R2, S1 and S2 solution treated at 1100°C.

の傾向は非常に少なくなり、1100°C 加熱・水冷試料では、(C)に示すように、しま状組織および炭化物は認められなくなる。しかしながら、 δ -フェライト量はかなり増加している。固溶化温度が1200°Cになると、(d)のように、結晶粒が成長するとともに δ -フェライトの量

は増し、約 40% 程度になる。

Fig. 2 と Photo. 1 の結果を総合して、固溶化処理としては 1100°C×1hr 加熱後水冷を採用することにした。

Photo. 2 は全 4 鋼種の試験片を 1100°C で 1hr 固溶

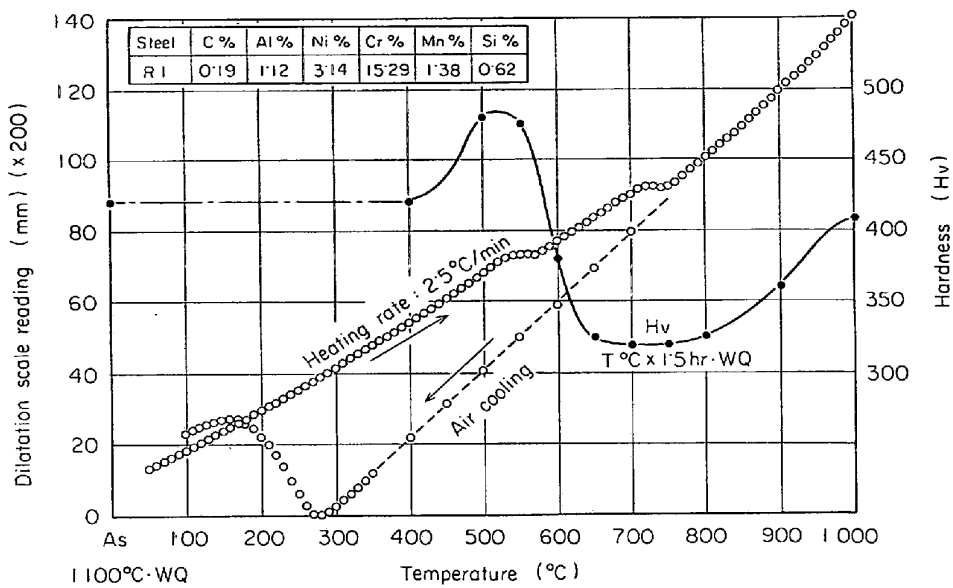
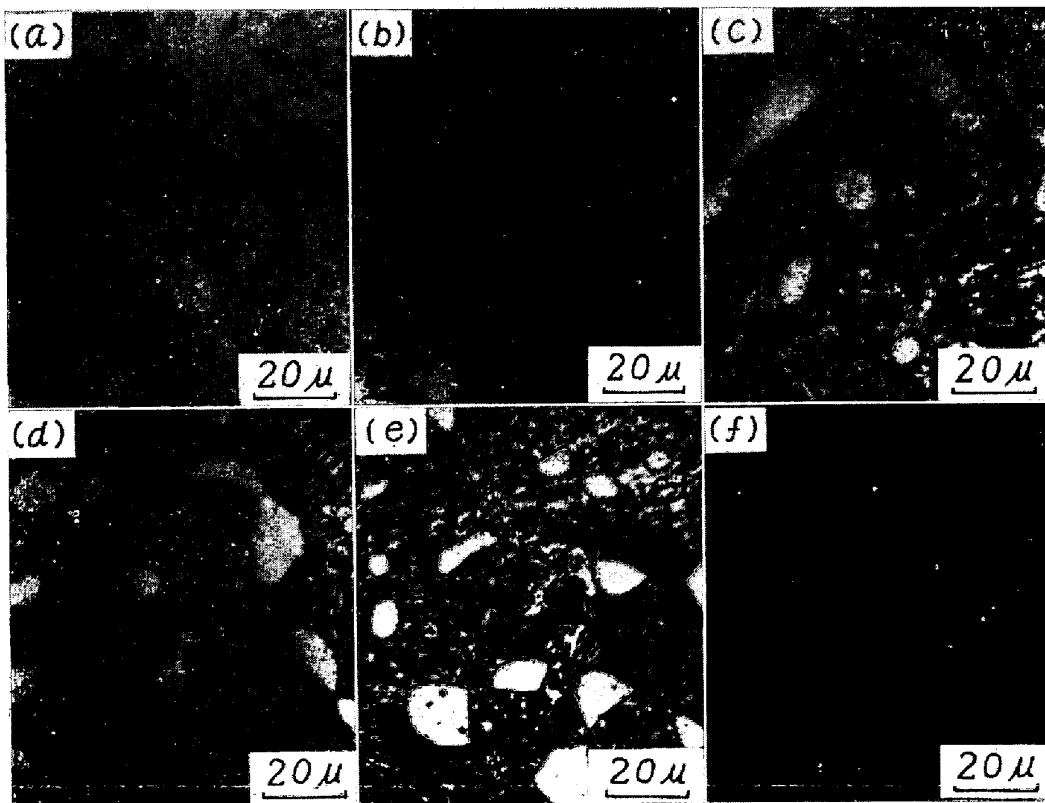


Fig. 3. Dilatation diagram and hardness change by heat treatment of the steel R1.

化後水冷した状態における顕微鏡組織を示す。鋼 R1 と S1 はともに Al と Ni を含む鋼であるが、0.19% C を含む R1 が 85~90% 程度のマルテンサイト地に 10~15% の δ-フェライトが点在しているのに対し (両相の量比は 150 倍の顕微鏡組織写真を用い、任意の 10 方向

における linear analysis の結果から求めた), 0.1% C を含む S1 ではマルテンサイト量は 70~75% 程度である。また, R2 と S2 はともに Al を含まない鋼種であるが, 0.16% C と 2.2% Ni を含む R2 では 90~95% がマルテンサイトでフェライト量が著しく少ないのに対



(a) 1100°C x 1 hr. WQ (b) 500°C x 1.5 hr. WQ (c) 600°C x 1.5 hr. WQ
 (d) 700°C x 1.5 hr. WQ (e) 800°C x 1.5 hr. WQ (f) 1000°C x 1 hr. WQ

Photo. 3. Change of microstructure by heat treatment of the steel R1.

して、0.09% C を含み Ni をほとんど含まない S2 は約 75% のフェライト地に約 25% のマルテンサイトが存在する組織である。

3.2 固溶化試料の焼もどしによる組織および硬さの変化

Fig. 3 は鋼 R1 を固溶化処理後 2.5°C/min の速度で 1000°C まで加熱して空冷した場合の全膨張線図、および図中の黒丸の温度で 1.5 hr (1000°C は 1 hr) 加熱後水冷した場合の硬さの変化を示す。加熱による熱膨張曲線では 540°C 付近と 720°C 付近の 2 個所で収縮が認められる。500°C 以下および 600~700°C における平均熱膨張係数は約 1.2×10^{-5} で、マルテンサイトまたはフェライトの熱膨張係数に相当するが、750~1000°C 間の平均熱膨張係数は約 1.9×10^{-5} で、オーステナイト相のそれに相当する。したがって、720°C 付近で認められた第 2 段目の収縮は $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態にもとづく収縮と考えられる。なお、540°C 付近で認められた第 1 段目の収縮は、後記のように、マルテンサイト地の析出反応によるものとする。1000°C で 0.5 hr 保持後空冷すると 270°C 付近から著しい膨張が現われるが、この急激な膨張はマルテンサイト変態によるものと考えられる。

焼もどし温度による硬さの変化は図中の黒丸で示したような経過を示す。固溶化処理状態における硬さは Hv 約 420 であるが、加熱膨張線図の第 1 段収縮を示す温度付近すなわち 500~550°C で焼もどすと硬化して Hv 480 程度になる。これより焼もどし温度が高くなると急激に軟化し、650~750°C での焼もどしでは最低の硬さ Hv 約 320 になる。第 2 段目の収縮後の膨張段階すなわち温度が 800°C 以上になると硬さは再び増加し、1000°C に加熱して水冷すると Hv 約 410 になる。

この鋼の再加熱温度と組織変化の関係を Photo. 3 に示す。写真は鋼 R1 を 1100°C で 1 hr 固溶化後水冷した試料およびその後 500°C, 600°C, 700°C, 800°C の各温度で 1.5 hr 加熱・水冷した試料ならびに 1000°C で 1 hr 加熱・水冷した試料の組織を示す。1100°C 固溶化試料は約 87% のマルテンサイト地に 13% 程度の δ -フェライト相が点在する組織を示し、全体に非常に腐食されにくく、とくにマルテンサイト地は鮮明に現われにくい。500°C で焼もどした試料は、(b) のように、固溶化水冷試料に比べてやや腐食されやすいが、顕著な組織変化はみられない。焼もどし温度が 600°C になると腐食は速やかになり、(c) のように、粒状の析出物が大量に現われる。700°C 焼もどしの場合はこれとほぼ同様の組織を示す。 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態終了直上の 800°C に加熱・水冷した場合も、(e) のように、粒状の析出物が大量に

存在し、その組織は (c) とほとんど同じである。加熱温度が 1000°C になると析出物はほとんど基質に固溶され、わずかな量の未溶解炭化物が残っているにすぎない。1100°C では十分な固溶化処理温度となり、残存した析出物もすべて基質に固溶されて (a) の組織にもどることとなる。なお、600~800°C を中心にして認められる大量の析出物は、後述のように、 $M_{23}C_6$ 型炭化物である。

Fig. 3 の結果および Photo. 3 の組織観察の結果を総合して考察すると、Fig. 3 の熱膨張線図に認められる 550°C 付近での収縮は析出反応にもとづくものであり、720~750°C で生ずる収縮は、前述のように、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態にもとづくものと考えられる。したがって、500~550°C での焼もどしによつて生ずる硬化は 17-7 PH ステンレス鋼の析出硬化と同様の過程⁷⁾ (析出相については後で述べる) によるものであり、600°C 付近での著しい軟化は、いわゆる過時効軟化現象によるものであろう。そして、800°C 以上からの急冷試料にみられる硬化は、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態によつて生成していたオーステナイトが急冷中にマルテンサイト変態を生じたことによるものと考えられる。

Fig. 3 に示した R1 と同様の実験を、Al を含まないほかは R1 とほぼ同じ化学組成の R2 についても行なった。その実験結果を Fig. 4 に示す。R2 の熱膨張曲線では R1 で認められた 500~550°C での収縮は認められず、620°C 付近から膨張割合がわずかに小さくなり、720~770°C で顕著な収縮を示す。600°C 以下における平均熱膨張係数は 1.15×10^{-5} であり、780~1000°C における値は 1.9×10^{-5} で、780°C 以上ではオーステナイト化していることがわかる。

硬さは固溶化水冷時の Hv 475 から焼もどし温度の上

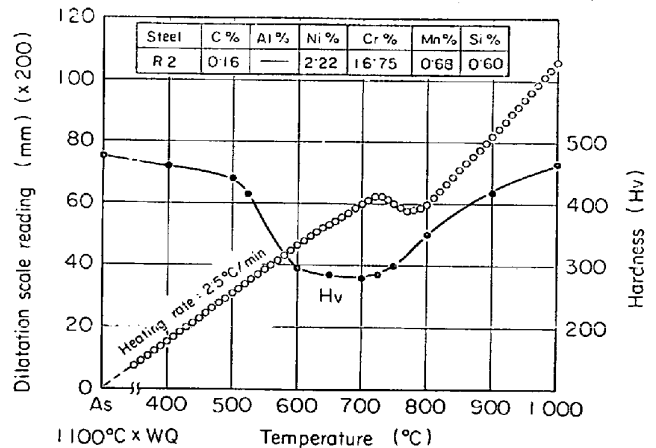


Fig. 4. Dilatation diagram and hardness change by heat treatment of the steel R2.

昇につれて低下し、とくに 500°C を越すと急激に軟化し、収縮の始まる直前の 700°C 付近では Hv 280 になる。これ以上の温度では硬さは再び増加する。

この R2 を 1100°C で固溶化水冷した後 500~1000°C に加熱・水冷した場合の顕微鏡組織観察を行なったが、R1 について示した Photo. 3 とほとんど同様の結果が得られた。

S1 および S2 についても同様の実験を行なったが、それらの焼もどしによる硬さ変化を比較のため R1 および R2 の結果とともに Fig. 5 にまとめて示す。Al と Ni をともに含む R1 と S1 では、C 含有量が異なるため硬さ値は違うが硬さ変化の経過は類似しており、500~550°C での焼もどしによつて硬化し、その後軟化して 700°C 付近で最低の硬さを示した後再び硬化している。Al を含まない R2 と S2 も化学組成と組織の違いによつて硬さ値はかなり違うが、硬さ変化の経過はやはりたがいに類似し、500~550°C での硬化はまったく認められず、逆に 500°C 付近から著しい軟化を生じ、700°C 付近で最低硬さを示す。

Fig. 3~5 の結果から、Al と Ni をともに含む R1 と S1 にみられる 500°C 付近での硬化は Al の存在に起因する現象であることがわかる。

3.3 時効の可逆性について

筆者の一人はさきに 17Cr-7Ni-1Al 系ステンレス鋼の析出硬化機構に関する研究¹⁾において、金属間化合物 NiAl を母体とする相 (以下 α' 相と表わす。) は 700°C 付近への加熱によつてフェライト相あるいはオーステナイト相に固溶されることを報告した。福井²⁾は同種の鋼を用いて、 α' 相は 680°C までの加熱により、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態によつて生じたオーステナイト相に固溶されると発表し、荒木ら³⁾は 5Ni-2Al 系析出硬化型構造用特殊鋼について、 α' 相は約 700°C までに基質のフェライト相に

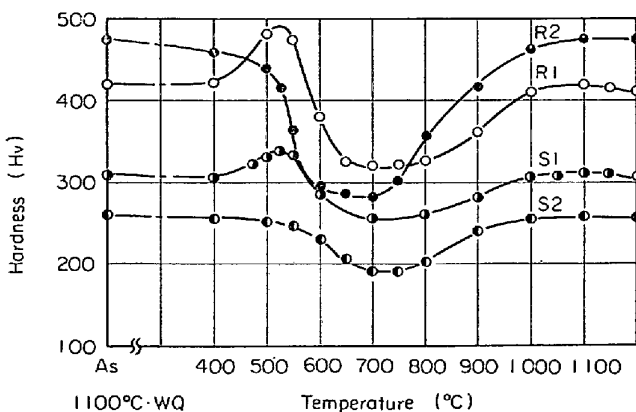


Fig. 5. Hardness changes by heat treatment of the steels R1, R2, S1 and S2.

固溶されると述べている。一般に、Ni と Al を含むフェライト系の時効硬化鋼には reversibility of aging (時効可逆性) として知られる特異な現象がある。これは 500°C 付近での時効処理と $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態温度直下の 700°C 付近での焼もどしをくり返した場合にみられるもので、析出していた NiAl が 700°C 付近への加熱に際しフェライト相に固溶して軟化し、これを 500°C 付近で時効すると再び NiAl が析出して硬化する反応が生じ、硬化と軟化が何回も再現するという現象である。

1%Al と 3%Ni を含む本鋼にもこの時効可逆性が期待されるので、R1 を用いて 700°C での焼もどしと 525°C での時効処理を数回くり返し、そのつど硬さを測定してこの現象の有無をしらべた。その実験結果を Fig. 6 に示す。図のように、700°C で焼もどした場合は Hv 300 程度、525°C で時効した場合は Hv 450 程度で、焼もどしと時効のくり返しによつて硬さは Hv 約 300 と約 450 の間を上下し、時効可逆性があることは明らかである。

3.4 時効硬化に及ぼす前処理温度と時効条件の影響

3.3 の実験結果にもとづき、R1 および S1 について 1100°C で固溶化急冷した試料および 1100°C から急冷後 700°C で焼もどしを行ないもつとも軟らかくもつとも機械加工しやすい状態 (炭化物は析出しているが、Ni と Al は基質に固溶していると考えられる状態) にした試料を 500°C 付近で時効した場合の硬化について実験し、時効硬化に及ぼす前処理温度と時効条件の影響を調べた。あわせて Al を含まない R2 および S2 についても

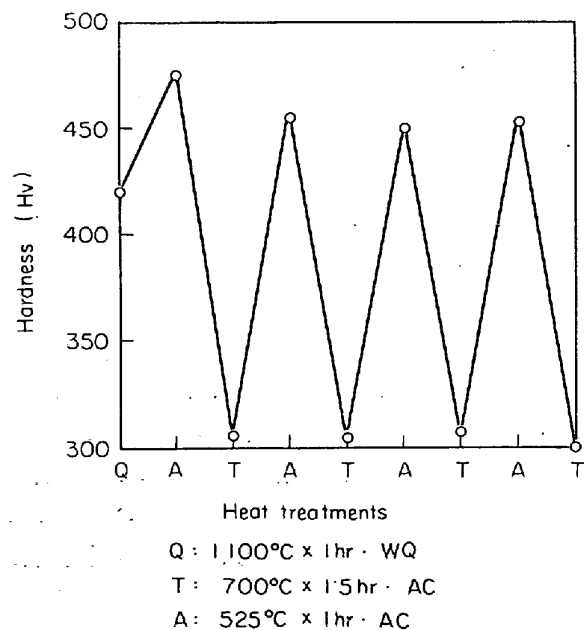


Fig. 6. Reversibility of the aging in the steel R1.

同様の実験を行ない、時効硬化に対する Al の影響を調べた。

Fig. 7 は 0.19% C, 1.1% Al および 3.1% Ni を含む R1 の 1100°C 固溶化試料およびこの処理後 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態点直下の 700°C で 1.5 hr 焼もどした試料を、それぞれ 475°C, 500°C および 525°C で時効した場合の硬さの変化を示す。いずれの時効温度でも、一般の時効硬化合金の場合と同様に、時効が進むにつれて硬さが増し、それぞれの温度によって定まる時効時間で最高硬さを示す。その後は過時効となりゆるやかに軟化している。その際、時効温度が高いほど最高硬さに達するまでの所要時間は短く、また得られる硬さ値は低い。

1100°C から水冷した試料と 700°C から水冷した試料の硬化挙動を比べると、時効前の硬さは前者が約 Hv 420、後者は約 Hv 320 で両者の間には約 100 の差があるのに対し、525°C × 1 hr 時効状態 (525°C で最高硬さを示す時効条件) では両者の硬さ値の差は非常に少ない。500°C および 475°C 時効では 525°C 時効の場合より最大硬化時における硬さ値の差はやや多くなるが、それでも Hv 20 以下である。すなわち、時効前の硬さ値は 1100°C 水冷材の方が 700°C 水冷材より高いが、

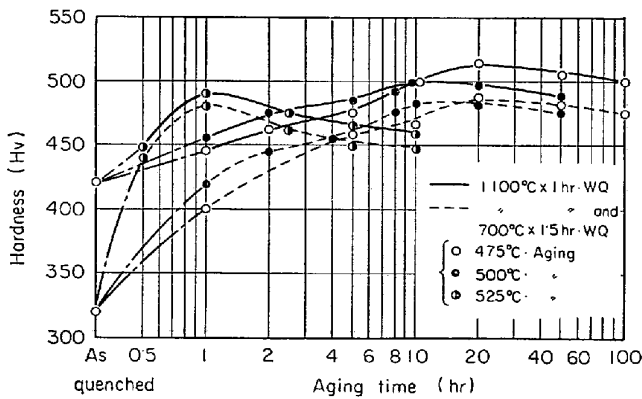


Fig. 7. Age hardening curves of the steel R1.

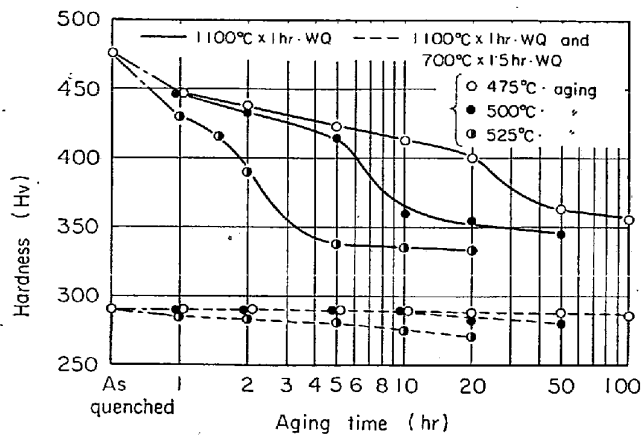


Fig. 8. Age hardening curves of the steel R2.

時効による硬さ値の増加は後者の方が大きいので時効処理後の最高硬さは両者ほぼ同じになる。

Al を含まない R2 についての同様の実験結果を Fig. 8 に示す。この鋼の場合は、1100°C 水冷状態では約 Hv 480 であるが時効処理によつて、いわゆる焼もどし軟化を示すのみである。また 700°C 水冷試料はいわば完全焼もどし状態にあると考えられ、時効処理による軟化はもはやほとんどみられない。また、いずれの場合も Al を含む R1 で認められた著しい時効硬化現象はまったく認められない。

炭素含有量の少ない S1 および S2 についても同じ実験を行なつたが、R1 および R2 とそれぞれ類似の結果が得られた。

Fig. 9 および 10 は全試料の時効処理による機械的性質の変化を示す。Fig. 9 は R1 および R2 の 500°C 時効の結果で、Al と Ni をともに含む R1 は 1100°C 固溶化状態と 700°C 焼もどし状態とでは前者が硬さで約 Hv 100、引張強さで約 20 kg/mm² 高い値を示す

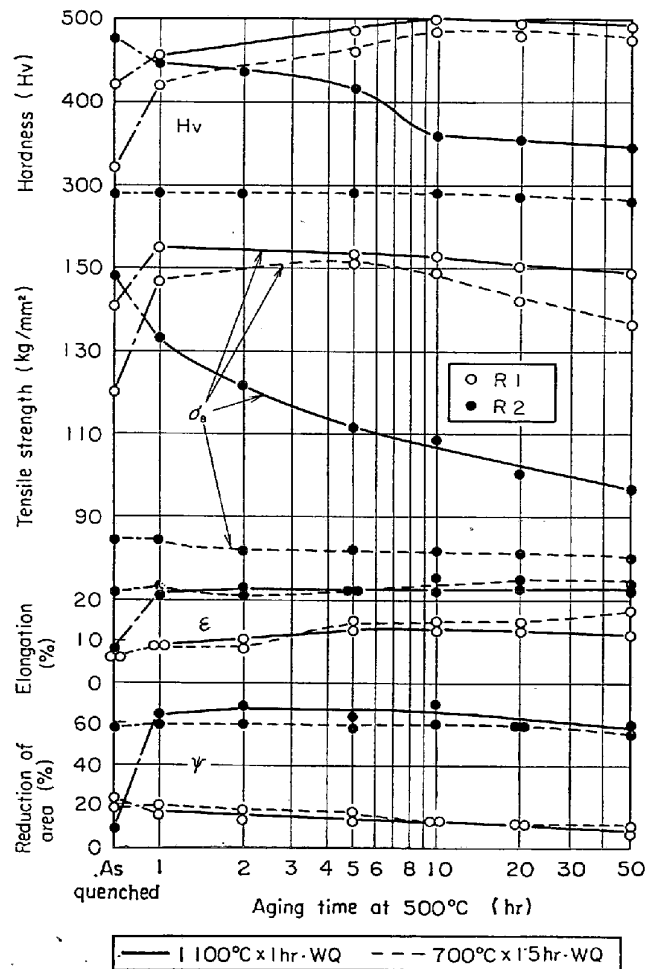


Fig. 9. Change in mechanical properties of the steels R1 and R2 by the aging at 500°C.

が、伸びおよび絞りりはほとんど同じである。これらを時効すると両者は類似した時効硬化の経過をたどり、前者の硬さおよび引張強さがわずかに高く、伸びおよび絞りりがわずかに少ないが、ほぼ同様の機械的性質を示す。いずれの前処理の場合も 10 hr 程度の時効処理によつて硬さは Hv 500 程度、引張強さは 150 kg/mm² 程度、伸びは約 15%、そして絞りりは約 10% 程度の機械的性質になる。

これに対して Al を含まない R2 では、固溶試料と 700°C 焼もどし試料とは時効処理によつて伸びおよび絞りりはほぼ同様の変化と値を示すが、硬さおよび引張強さは著しく異なつた値と変化を示す。すなわち、時効前の状態では 700°C 水冷試料に比べて 1100°C 水冷試料の硬さおよび引張強さは著しく高いが、伸びおよび絞りりは著しく少ない。これを時効すると、1100°C 水冷試料では時効の進行につれて硬さと引張強さはしだいに低下するが、伸びは 1 hr 時効で約 8% から約 22% に、絞りりは約 8% から約 65% に急増し、その後はほとんど変わらない。一方、700°C 水冷試料では、Fig. 8 で説明した硬さの変化と同様に、引張強さ、伸びおよび絞りりとも時効処理によつてほとんど変化しない。なお、時効処理後における硬さおよび引張強さは 1100°C 水冷試料の方が全体にかなり高いが、伸びおよび絞りりはほとんど同じである。

Al を含む R1 と Al を含まない R2 の機械的性質を、たとえば引張強さ約 150 kg/mm² の状態で比較すると R1 では 1100°C 固溶化試料および 700°C 水冷試料とも 5~10hr 時効で約 Hv 500、伸び約 15%、絞りり 12~15% であるのに対し、R2 では 1100°C 水冷状態がほぼこの引張強さに相当し、約 Hv 475、伸び約 8%、絞りり約 10% であり、すべての面で Al を含む R1 が優れた値を示している。

Fig. 10 は S1 と S2 について Fig. 9 と同じ実験を行なつた結果である。S 系の鋼は R 系の鋼に比べて炭素含有量が少ないため硬さおよび引張強さは低く、伸びおよび絞りりは大きいが、R 系の鋼と類似の経過を示している。また、本図から 0.1% 程度の低炭素の鋼は熱処理によつて機械的性質を大きくは改善できないことがわかると同時に、これに約 1%Al と約 2.5%Ni をともに加えることによつて、その析出硬化作用を利用して機械的性質を著しく改善できることが明らかである。

Al と Ni を含む鋼が 1100°C で固溶化水冷した場合と 700°C で焼もどした場合とにおいて、その後の時効処理によつて類似の硬化挙動とほとんど同じ機械的性質が得られるということは興味ある現象であつて、換言す

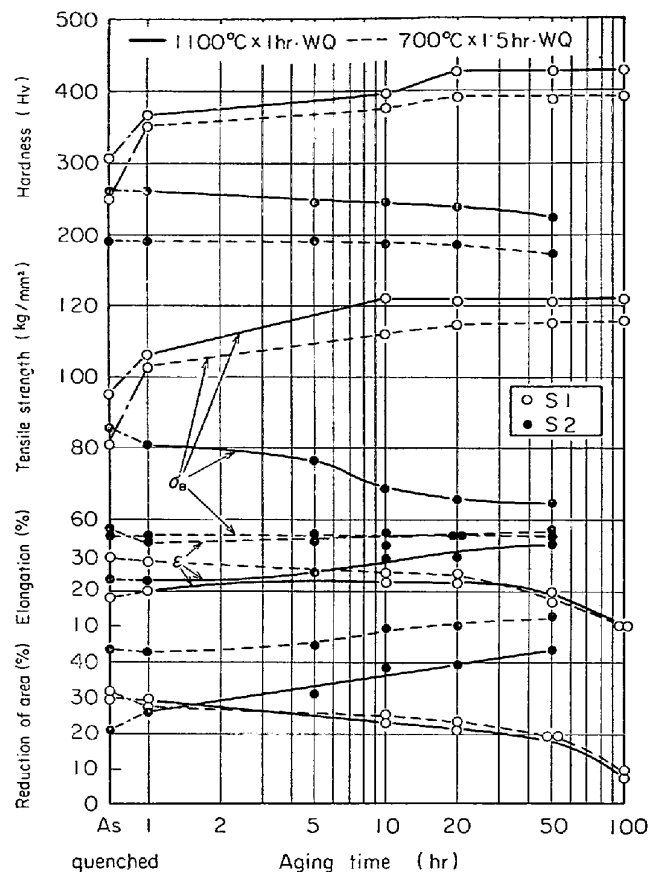


Fig. 10. Change in mechanical properties of the steels S1 and S2 by the aging at 500°C.

れば 700°C 以上の非常に幅広い温度から冷却を行なつても適正な時効処理を行なえばほぼ同じ機械的性質が得られることを意味しており、一つの部品の場合によつてはやむをえずかなり加熱温度が異なるような場合でもその部品全体にわたつて良好な機械的性質が得られる特徴があるといえる。

3.5 過時効状態の試料による析出相の同定

Al と Ni をともを含む鋼における α' 相の析出については、たとえば 17Cr-7Ni-1Al 系ステンレス鋼についての筆者の報告⁷⁾をはじめ湯川ら²⁾、UNDERWOOD ら³⁾、BURNETT ら⁹⁾および BANERJEE ら¹⁰⁾の報告があり、また 5Ni-2Al 系構造用特殊鋼については荒木ら⁵⁾⁶⁾、SEABROOK¹¹⁾および GOULD ら⁴⁾の報告がある。そして両鋼種とも、時効処理による著しい硬化の主たる原因は α' 相の析出によるものと考えられている。

上記の各報告を参考にして推測すると、約 1% Al と約 2.5% Ni を含む本実験のステンレス鋼においても時効処理による α' 相の生成が考えられ、またこの反応が上記 2 鋼種の場合と同様に本鋼種の著しい時効硬化の原因と考えられるので、電子顕微鏡による組織の観察および電子回折による同定を行ない、 α' 相の析出を検討し

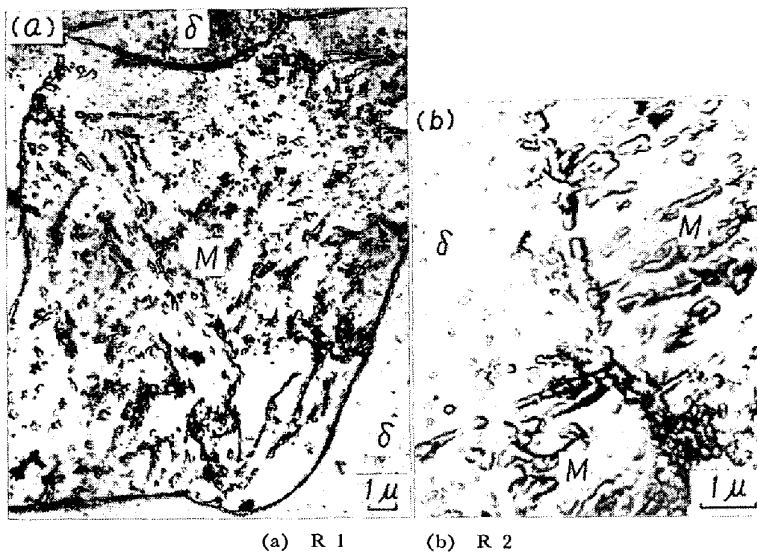
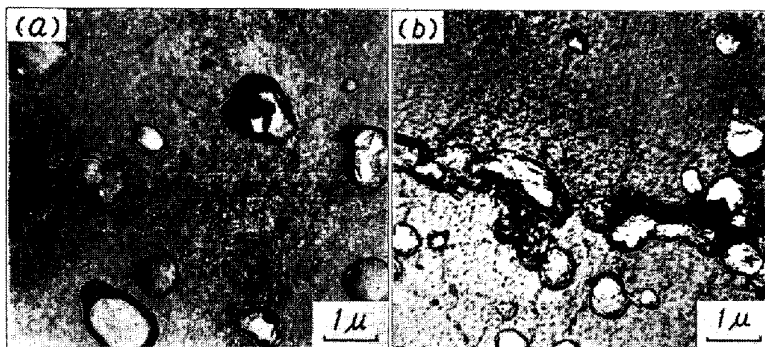


Photo. 4. Electron replica micrographs of the steels R 1 and R 2 aged at 570°C for 100 hr after solution treatment at 1100°C.



(a) tempered at 700°C for 1 hr
(b) aged at 570°C for 70 hr after tempering at 700°C for 1 hr.

Photo. 5. Electron replica micrographs of the steel R 1.

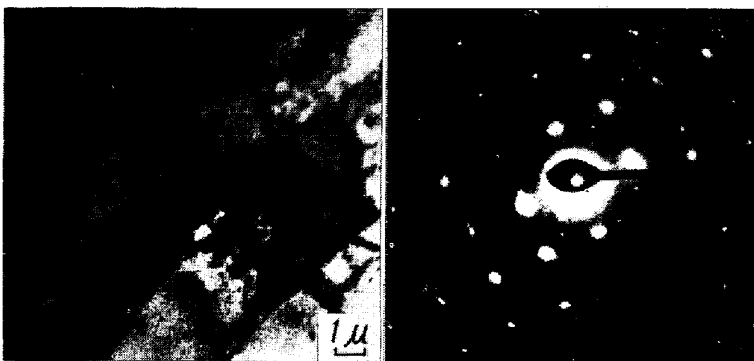


Photo. 6. Transmission electron micrograph and electron diffraction pattern of the steel R 1 aged at 570°C for 100 hr.

た。レプリカ電顕組織観察用試料は直径約 12 mm、長さ約 15 mm の丸棒を使い、腐食法としては 10% しょう酸水溶液あるいは 10% 硫酸水溶液による電解腐食を適宜用いた。透過観察用薄膜試料は幅 25 mm、長さ 40

mm、厚さ 1 mm の平板を使い、所定の熱処理後エメリー紙研磨と化学研磨（ふつ酸 20%、塩酸 30%、硝酸 20%、残り水）で 100~200 μ の厚さに予備研磨した後 60% 硫酸 40% の溶液中で Bollman 法によつて電解研磨した。電解研磨後は表面に生ずる酸化物の影響を避けるためできるだけ早く顕微鏡による諸観察を行なつた。

Photo. 4 は R1 と R2 を 1100°C で 1 hr 固溶化して水冷した後 570°C で 100 hr 時効した試料の 2 段レプリカによる電子顕微鏡組織を示す。磷酸のクロム酸飽和溶液中で電解研磨後 10% しょう酸水溶液中で電解腐食を行なつた。R1 の過時効組織である (a) では、大きい析出物（抽出レプリカにより電子回折した結果 $M_{23}C_6$ 型炭化物と同定された。）は主としてマルテンサイト地に存在しているが、微細な析出物はマルテンサイト地およびフェライト地の全面に認められ、その大きさは 300~600 Å 程度と考えられる。これに対して R2 の組織 (b) では、炭化物はやはり主としてマルテンサイト地に存在しており、ごく少量が粒界を越えてフェライト粒内に 1~2 μ の範囲のところまで存在しているのが観察されるが、(a) で見られた微細な析出物はマルテンサイト地にもフェライト地にも認められない。

Photo. 5 は R1 を 1100°C で固溶化水冷後 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態点直下の 700°C で 1 hr 焼もどした試料およびその後 570°C で 70 hr 時効した試料の 2 段レプリカによる組織を示す。(a) は焼もどしたままの組織で、焼もどしによつて生じた炭化物は認められるが、Photo. 4 (a) に見られた微細な析出物は認められない。これに対して (b) では焼もどしによつて生じた炭化物のほか、全面に微細な析出物が多数認められる。

Fig. 6~10 の実験結果と Photo. 4 および 5 の組織観察結果を比較して考察すると、Photo. 4 の (a) および Photo. 5 の (b) に認められる微細な析出物が時効処理による硬化に寄与しているものと考えられるが、これらの微細析出物の本質については抽出レプリカによる電子回折によつて同定することができなかつた。

そこで過時効試料の薄膜を作り、これを電子回折して

析出物の同定を行なうことにした。

Photo. 6 は R1 を 1100°C で固溶化水冷後 570°C で 100 hr 時効した試料の薄膜透過像および電子回折パターンを示す。同時に得た金箔の回折リングを標準にしてこれらの回折パターンを解析すると、bcc 構造を示すスポットのほかに規則格子相を示す bcc の {100} および {210} に相当するスポットの一部が認められ、格子定数約 2.9 Å の CsCl 型結晶構造の相が存在していることがわかる。この鋼の化学組成および前報⁹⁾の結果などから、この CsCl 型結晶構造を示す相は金属間化合物 NiAl を母体とする相 (α' 相)* と考えられる。

上記の薄膜電子回折結果、および R1 と R2 における化学組成ならびに時効処理による組織変化の差違などから、Photo. 4 の(a) および Photo. 5 の(b) で全面に認められた微細な析出物は α' 相と考えられる。

以上の各実験結果を総合して考察すると、約 1% Al と 2~3% Ni を含む鋼 R1 および S1 を 700°C 以上の温度から急冷した後 500°C 付近で時効した場合に認められる硬化は、17-7 PH ステンレス鋼の時効硬化と同様に、主としてマルテンサイト相および δ -フェライト相における α' 相の析出によるものと考えられる。

4. 結 言

16 Cr-2 Ni 系ステンレス鋼に約 1% の Al を添加して時効硬化挙動を研究した。得られた結果を要約するとつぎのごとくである。

(1) 0.19 C-16 Cr-3 Ni-1 Al 鋼 (R1) は、1100°C で固溶化処理を行なつてマルテンサイト組織に変態させた後 500°C 付近の温度で時効すると著しく硬化し、150 kg/mm² を越える引張強さが得られ、16 Cr-2 Ni ある

いは 17 Cr ステンレス鋼に比べてはるかに良好な機械的性質が得られる。

(2) 700°C で焼もどしをして軟化した場合も、その後の時効処理によつて著しく強さおよび硬さは増加するが、その値は 1100°C で固溶化処理後時効した場合よりわずかに低い。

(3) R1 鋼より炭素量の少ない 0.1 C-16 Cr-2 Ni-1 Al 鋼 (S1) も R1 とほぼ同様の時効硬化挙動を示したが、得られた引張強さは最高 120 kg/mm² 強で、R1 より小さい。

(4) 電子顕微鏡による組織観察ならびに薄膜電子回折などの結果から、鋼 R1 は時効処理によつて格子定数約 2.9 Å で CsCl 型結晶構造を有する相が析出することがわかつた。この相は、17-7 PH ステンレス鋼や Nitralloy-N 鋼などの時効硬化の原因となる相と同様に、金属間化合物 NiAl を母体とする相で、本実験の時効処理による著しい硬化もこの相の析出によるものと考えられる。

文 献

- 1) 古川: 日本金属学会誌, 32 (1968) 2, p. 105
- 2) 湯川, 水谷, 坂: 日本金属学会誌, 31 (1967) 7, p. 850, p. 855
- 3) E. E. UNDERWOOD, A. E. AUSTIN, and G. K. MANNING: JISI, 200 (1962) 8, p. 644
- 4) G. C. GOULD and H. J. BEATTIE: Trans. AIME, 221 (1961), p. 893
- 5) 金尾, 荒木, 沼田, 青木: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 610
- 6) 金尾, 荒木, 沼田, 青木: 鉄と鋼, 54 (1968) 8, p. 967
- 7) 古川: 日本金属学会誌, 30 (1966) 12, p. 1167
- 8) 福井: 日本金属学会講演概要, 第 55 回富山大会, 1964, p. 91
- 9) E. C. BURNETT, R. E. DUFF, and E. C. VACHER: J. of Research of NBS, 66 C (1962), p. 113
- 10) S. R. BANERJEE, J. J. HAUSER, and J. M. CAPENOS: Trans. ASM, 57 (1964), p. 856
- 11) J. B. SEABROOK: Metal Prog., 79 (1961) 2, p. 8)
- 12) A. J. BRADLEY: JISI, 163 (1949), p. 19

* この α' 相の母体である NiAl は FeAl との間に全率固溶体をつくるとの論文もあり¹²⁾, 本研究のように Ni 含有量が 2~3% と少ない場合には、NiAl 中のかなりの部分が Fe で置換されることも考えられる。本研究ではとくに α' 相を抽出して化学分析することは行なっていないので明らかではないが、筆者の一人が先に明らかにしたように、17-7 PH ステンレス鋼に析出する α' 相は Ni: Al 比がほぼ 1 であり⁷⁾, さらに 5% Ni-2% Al の Nitralloy-N 鋼でも α' 相中の Ni: Al はほぼ 1 と報告されている⁴⁾。これらのことから、本研究の場合も NiAl を主体とする α' 相と考えて大きな誤りはないものと考えられる。