

論 文

UDC 669.14.018.295-157.8 : 669.15'24'26-194 : 621.785.78 : 539.389.3

8 Ni-6 Cr 系マルエージング鋼の析出強化機構*

木村 勲**・矢田 浩***・中沢 崇徳***

Mechanism of Precipitation Hardening in 8 Ni-6 Cr Maraging Steel

Isao KIMURA, Hiroshi YADA, and Takanori NAKAZAWA

Synopsis

Precipitation characteristics and strengthening mechanism in 8% Ni-6% Cr-Co-Mo maraging steels were investigated. The precipitates contributing to strengthening of the steel were spherical ones of about 200Å in diameter and ribbon-like ones of about 100Å in width and 300~500Å in length. The both types of precipitates were identified with Fe_3Mo Laves phase. In the steel, the addition of Co accelerated precipitation hardening by retarding recovery of dislocation during aging. The precipitation hardening of the steel can be explained in terms of Orowan's theory.

(Received Aug. 19, 1971)

1. 結 言

前報に報告したように¹⁾, マッシブマルテンサイト (massive martensite) 組織を与える合金系の研究から極低炭素 Ni-Cr 系鋼が良好な特性を示すことがわかり, これに対する硬化元素の検討から 180 kg/mm² 級のマルエージング超高張力鋼として 8Ni-6Cr-9Co-6Mo 系を選定したが, 本報では時効硬化特性, 析出物, 析出挙動におよぼす成分効果 (Mo : 0~9.5%, Co : 0~15%), および強化理論について調査検討した。

18 Ni系マルエージング鋼の析出硬化挙動については, 数多くの研究がなされており^{2)~5)}, 強化に寄与する析出物は主として Ni_3Mo であるとする説が有力であるが, 低 Ni 型の本鋼種では析出相が異なることが予想される。また析出物中には通常含有されないが強化には著しく寄与する Co の効果については諸説^{3)~8)}があり, いずれも実験的な証明がなされていない。強化理論に関しても Orowan モデルにより説明できると考えられているが⁹⁾, 定量的に説明された例はない。また Ansell モデルで評価した例¹⁰⁾もあり, いずれが正しいかはつきりしていな

い。

これらの点を 8 Ni-6 Cr 系マルエージング鋼について明らかにするため, 硬度測定, 透過電子顕微鏡観察, 電解抽出残渣分析などにより調査検討を行なった。

2. 実験方法

2.1 試料

本実験に用いた試料は電解鉄, 低炭素フェロクロム, 金属モリブデン, コバルト, ニッケルを原料として 20 kg 真空溶解炉で溶解し, 7 kg 鋼塊 3 本に分注した。この鋼塊を板厚 13 mm および 3 mm に熱間圧延し, 原則として 1000°C 1 hr (ただし 8% 以上の Mo を含む試料については 1200°C 1 hr*) の溶体化処理後空冷し各種試験片を製作した。

試料の化学成分および変態点を Table 1 に示す。極低炭素 (C < 0.02%) 8 Ni-6 Cr 基本成分系に対し, 硬化元素の Mo を 0~9.5%, Co を 0~15% の範囲で変化させた 9 成分系である。

2.2 実験方法

硬度測定 : 10 kg 荷重のヴィッカース硬度測定により等温時効 (450, 500, 550°C ; 0.25~480 hr) 硬化曲線

* 昭和 45 年 10 月本会講演大会にて発表
昭和 46 年 8 月 19 日受付

** 新日本製鉄(株)技術研究所 工博

*** 新日本製鉄(株)技術研究所

* 8%以上の Mo を含む試料では 1000°C の溶体化処理後, 未溶解の $\epsilon-Fe_3Mo_2$ の残留が認められたので 1200°C で溶体化処理を行なった。

Table 1. Chemical composition and transformation temperature of alloys studied.

Alloy system		Chemical composition (%)					Transformation temp. (°C)		
		C	Ni	Cr	Mo	Co	A_{c1}	A_{c3}	M_s
Base	8Ni-6Cr	0.009	8.50	6.00	—	—	555	691	375
Effect of Mo	7Co -0Mo	0.020	8.24	5.25	—	7.05	635	717	430
	// -4Mo	0.022	8.15	5.61	4.25	7.05	520	805	415
	// -6Mo	0.016	8.30	4.95	6.06	6.95	637	842	390
	// -8Mo	0.008	7.73	6.30	7.68	6.03	705	782	248
	// -9.5Mo	0.022	7.45	6.10	9.50	7.20	710	814	165
Effect of Co	6Mo -0Co	0.008	8.25	6.05	6.10	—	580	814	322
	// -7Co	0.016	8.30	4.95	6.06	6.95	637	842	390
	// -9Co	0.026	8.71	6.25	5.50	9.60	650	770	292
	// -15Co	0.014	7.85	6.30	5.80	14.40	670	775	320

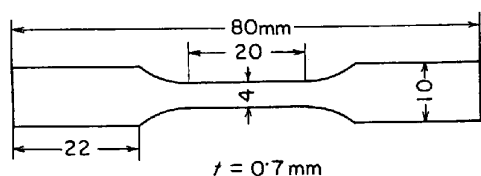


Fig. 1. Tensile specimen.

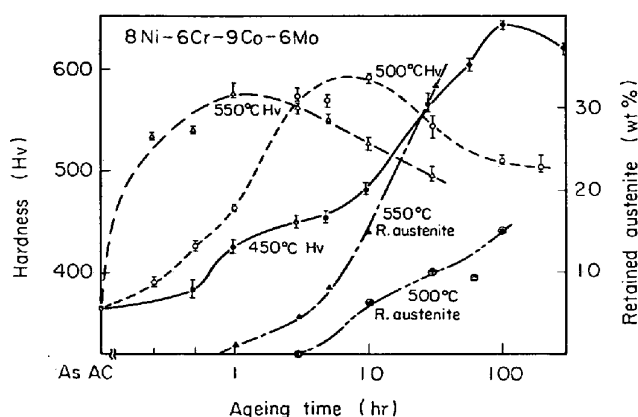


Fig. 2. Isothermal age-hardening curves and isothermal change in retained austenite of 8Ni-6Cr-9Co-6Mo steel aged at 450, 500, 550°C.

を求めた。

透過電子顕微鏡観察：熱処理材から $30 \times 30 \times 0.2$ mm の板を切出し、化学研磨 ($\text{HF}-\text{H}_2\text{O}_2$) で 0.1 mm まで減厚後、電解研磨 ($\text{H}_3\text{PO}_4-\text{CrO}_3$) により薄膜試料を作製した。電子顕微鏡は HU-11B を使用し、加速電圧 100 kV で微細組織観察および制限視野電子線回折を行なった。

析出物の電解抽出：電解液 [5% HCl メチルアルコール - 3.6% ZnCl_2]、電流密度 [5~10 mA/cm^2] の条件で電解抽出を行ない、抽出された残渣の化学分析および X線ディフラクトメーター (対陰極: Co, 30kV, 10mA)

による同定を行なった。

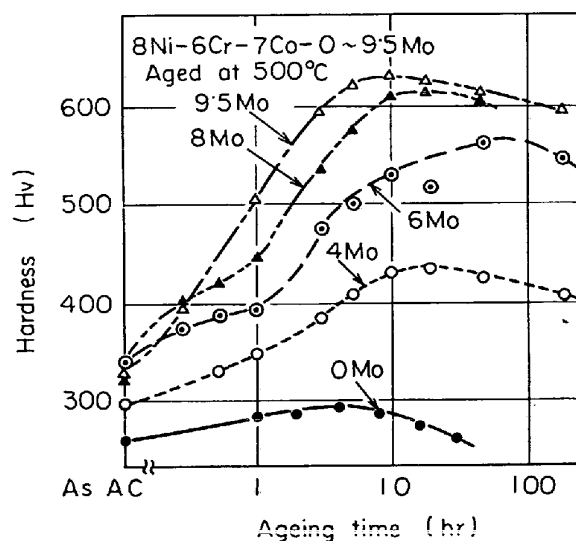
残留オーステナイト定量：フェライトの (110) 反射とオーステナイトの (111) 反射の X線回折積分強度の比を求め篠田らの結果¹¹⁾により補正し、オーステナイトの重量%を求めた。

引張試験：8Ni-6Cr-9Co-Mo 系について、板厚 3 mm の板を 1 mm 冷間圧延後 1000°C 1 hr の溶体化処理を行ない、Fig. 1 に示す引張試験片を作製し、その後時効条件を種々に変化し分散状態を変化させ、インストロン引張試験機により室温で試験を行なった。歪速度は $4.2 \times 10^{-3}/\text{sec}$ であった。

3. 実験結果

3.1 時効硬化挙動

Fig. 2 に 8Ni-6Cr-9Co-6Mo 系の等温時効硬化曲

Fig. 3. Effect of Mo content on the age-hardening in 8Ni-6Cr-7Co-0~9.5 Mo steels aged at 500°C .

線および残留オーステナイト量の変化を示す。溶体化処理状態 (as AC) では H_v : 360 と比較的低い硬度であるが、時間の経過とともに硬化し H_v : 570~640 程度のピーク値に達し、その後過時効軟化する。通常の析出硬化挙動に見られるように時効温度が高くなると硬化は早くなり、この析出硬化反応が熱活性化過程であることを示している。ピーク硬度は時効温度の上昇とともに低下する傾向を示す。時効温度が 500, 550°C と高くなると長時間時効側で残留オーステナイトが認められるようになる。この現象は 18Ni 系マルエージング鋼でも報告されており、高温時効中にマルテンサイトから拡散律速反応によって Ni の濃縮したオーステナイトが析出し残留

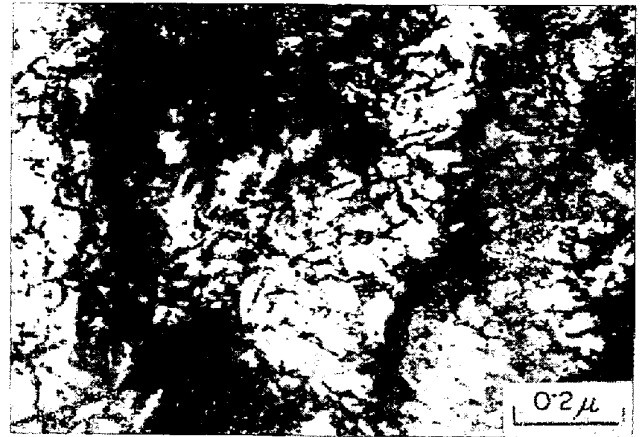


Photo. 2. Transmission electron micrograph of 8Ni-6Cr-9Co-6Mo steel aged 1hr at 500°C.

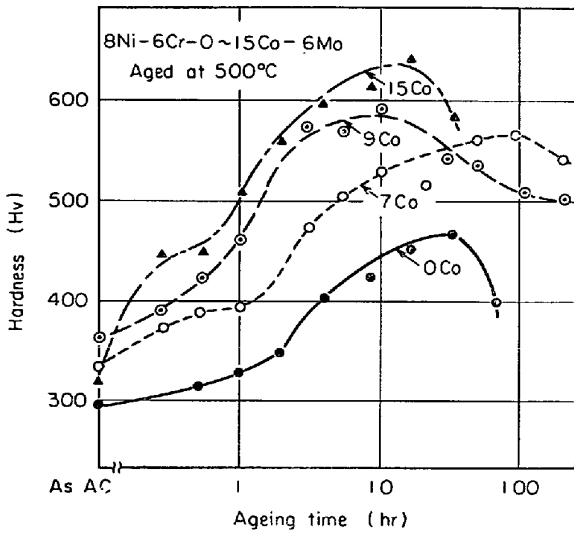


Fig. 4. Effect of Co content on the age-hardening in 8Ni-6Cr-0~15Co-6Mo steels aged at 500°C.

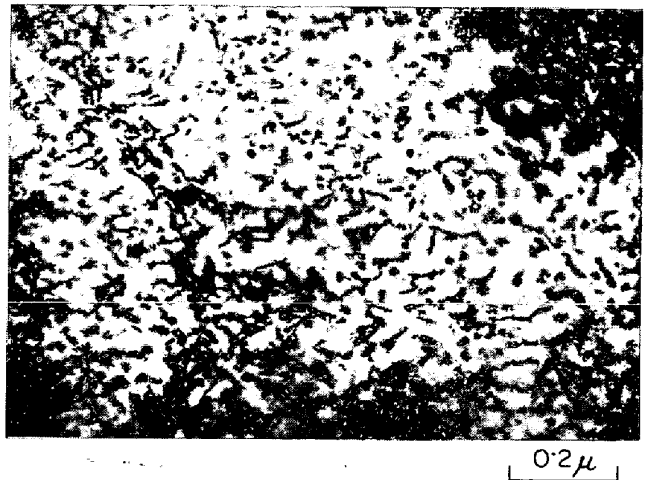


Photo. 3. Transmission electron micrograph of 8Ni-6Cr-9Co-6Mo steel aged 10hr at 500°C.

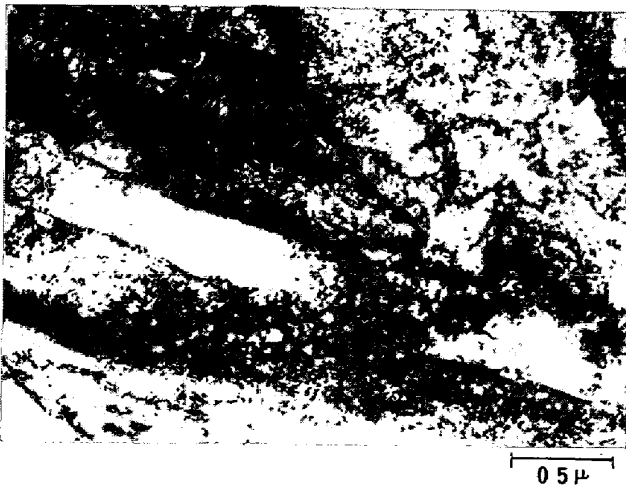


Photo. 1. Transmission electron micrograph of 8Ni-6Cr-9Co-6Mo steel solution-annealed 1hr at 1000°C.

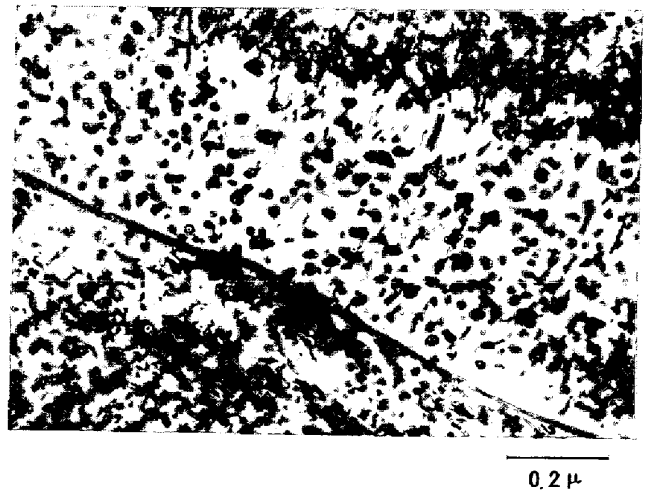


Photo. 4. Transmission electron micrograph of 8Ni-6Cr-9Co-6Mo steel aged 100hr at 500°C.

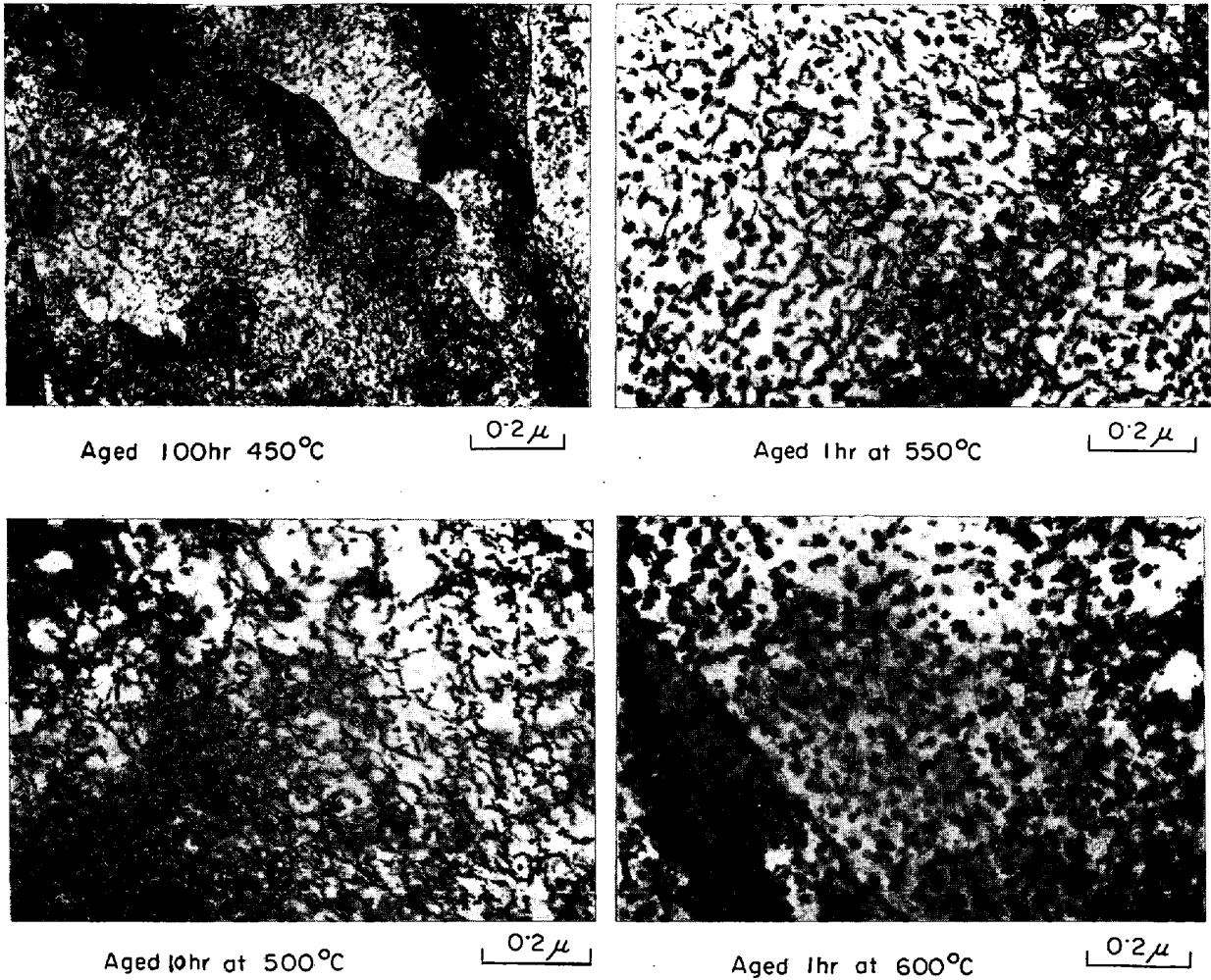


Photo. 6. Transmission electron micrograph of 8 Ni-6 Cr-9 Co-6 Mo steel aged to peak hardness at 450, 500, 550, 600°C.

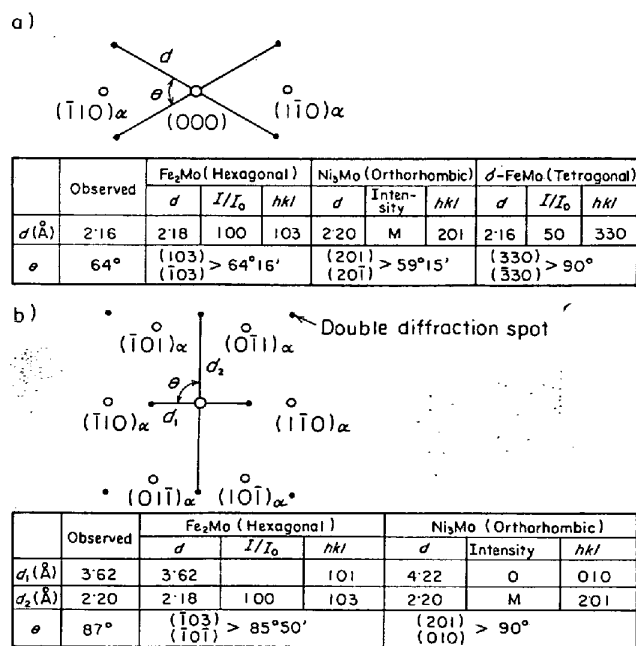


Fig. 5. Analysis of selected area diffraction pattern.

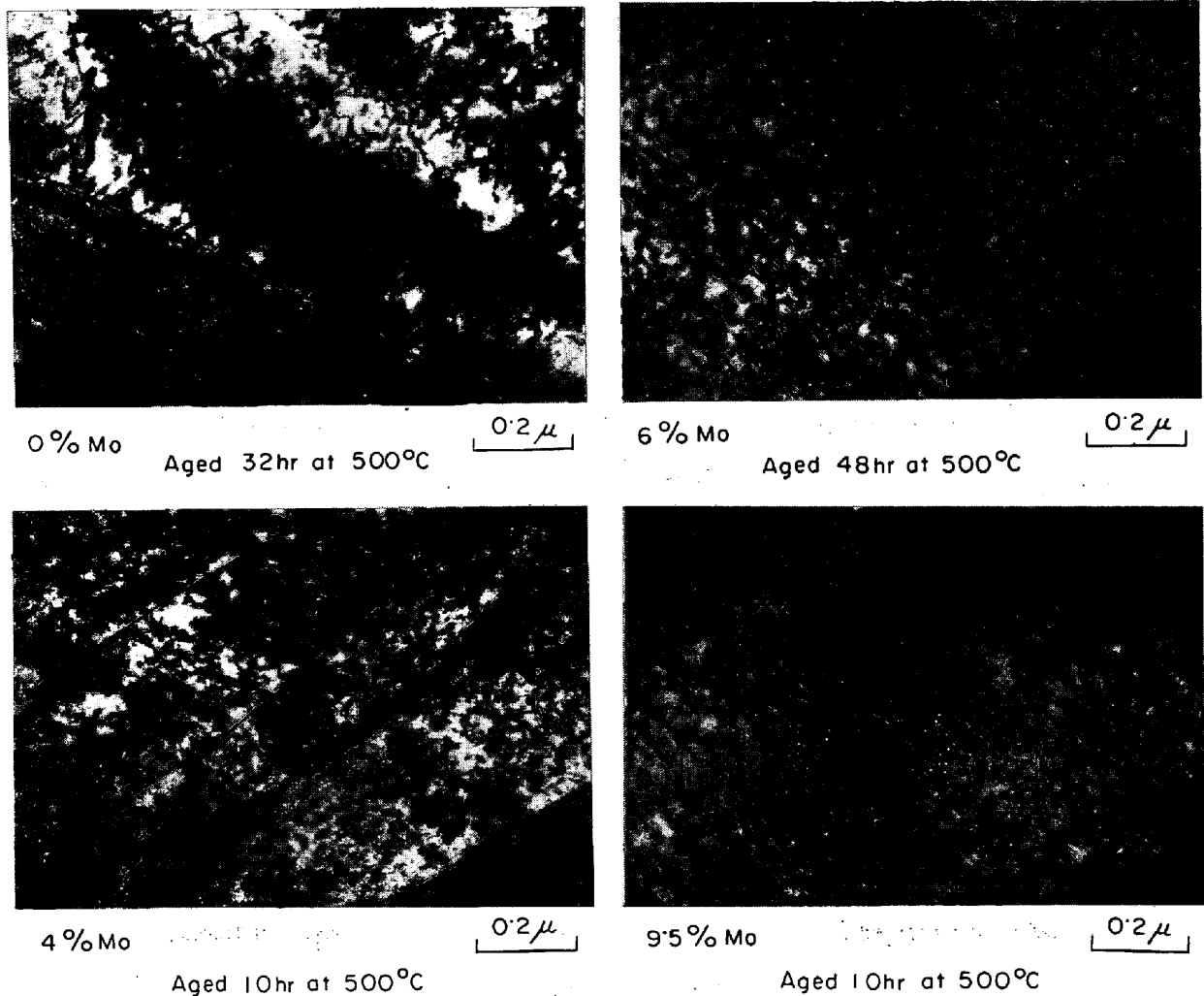


Photo. 7. Transmission micrograph of 8 Ni-6 Cr-7 Co-0~9.5 Mo steels aged to peak hardness at 500°C.

が高密度に分散しているが、時効温度の上昇とともに析出物は粗大化し、粗な分散状態となり、そして球状析出物の占める比率が大きくなっている。

Photo. 7 は 500°C 時効におけるピーク硬化状態の組織に対する Mo 量の効果を示したもので、Mo 量とともに析出量が多く、またリボン状析出物の比率も増しているが、析出物の大きさにはあまり差はない。なお Mo を含まない試料では析出物は認められない。

Photo. 8 は Co について同様に示したもので、Co 量とともに析出物が微細化し、より高密度に分散している。

3.3 析出物の同定

3.3.1 制限視野電子線回折

Mo を含む全試料の各時効状態について Fig. 5 に示す (a), (b) 二種類の回折図型が得られた。予想される析出物として Ni_3Mo , Fe_2Mo , $\sigma\text{-FeMo}$ などがあるが、(a) に示された回折図型の格子定数 (d)、と面間角 (θ)

を Fe_2Mo , Ni_3Mo , $\sigma\text{-FeMo}$ の d , θ と比較すると Fe_2Mo が最もよい一致を示している。同様に (b) の回折図型も Fe_2Mo とよく一致する。Photo. 9 は (a) 型の例を示したもので、 $(103)_{\text{Fe}_2\text{Mo}}$ による暗視野像では明視野像における球状、リボン状析出物ともにコントラストが逆転しており、 Fe_2Mo であることを示唆している。

3.3.2 電解抽出による析出物および析出量の検討

各時効状態での電解抽出残渣の X 線回折および化学分析を行なった。X 線回折では時効初期においては回折線が現われないが、ピーク硬度近くになると散漫な回折線が認められ、過時効状態になるにともない徐々に鋭い回折線となり Table 2 に示す結果が得られた。格子定数および回折強度は Fe_2Mo とよい一致を示している。

化学分析結果を Table 3 に X 線回折による同定結果とともに示した。分析値は残渣中の比率に収率を乗じて

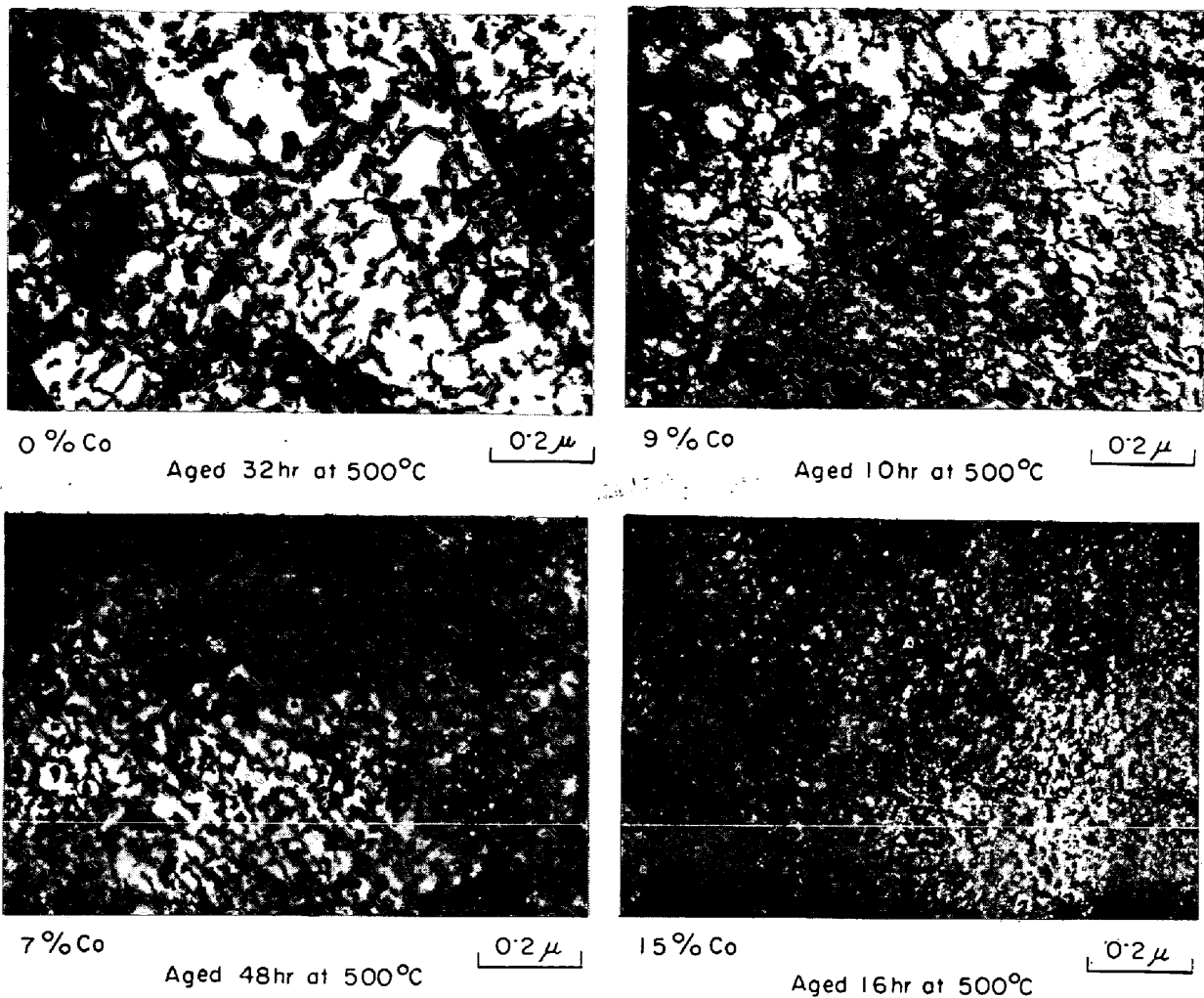


Photo. 8. Transmission electron micrograph of 8 Ni-6 Cr-0~15 Co-6 Mo steels aged to peak hardness at 500°C.

Table 2. Results of X-ray diffraction analysis of electrolytic extraction residues.

8Ni-6Cr-7Co-4Mo (500°C 192 hr)		8Ni-6Cr-15Co-6Mo (500°C 32 hr)		Fe ₂ Mo		
<i>d</i> (observed) (Å)	Intensity	<i>d</i> (observed) (Å)	Intensity	<i>d</i> (Å)	<i>hkl</i>	<i>l/lo</i>
2.182	S	2.174	M	2.18	103	100
2.064	M	2.055	W	2.05	200	60
2.022	S	2.019	M	2.02	112	100
1.987	M			1.98	201	60

素材に対する重量パーセントに換算したものである。残渣は主に Mo と Fe より成り、Cr, Ni, Co を微量含有している。(Ni+Cr+Co+Fe) と Mo の原子比はほぼ 2 に近い値を示している。なお 7 Co-8 Mo 系で原子比が大きいのはスケール (Fe₃O₄)、また 7 Co-6 Mo 系で原子比が小さいのは 3.38 Å の格子定数をもつ物質 (Mo 酸化物?) がそれぞれ混入したためと考えられる。

このため Mo 量の効果を明確にすることはできないが、Co 量に関しては 0% から 15% に増加しても析出量にあまり変化が認められない。9 Co-6 Mo 系について時効処理の効果を見ると、たとえば 500°C 時効では時効時間が 3, 10, 100 hr と増加すると、析出量は 4.8, 7.4, 9.4% と増加し、また時効硬化ピーク時の析出量は時効温度が 450, 500, 550°C と上昇するに伴い 5.5, 7.4,

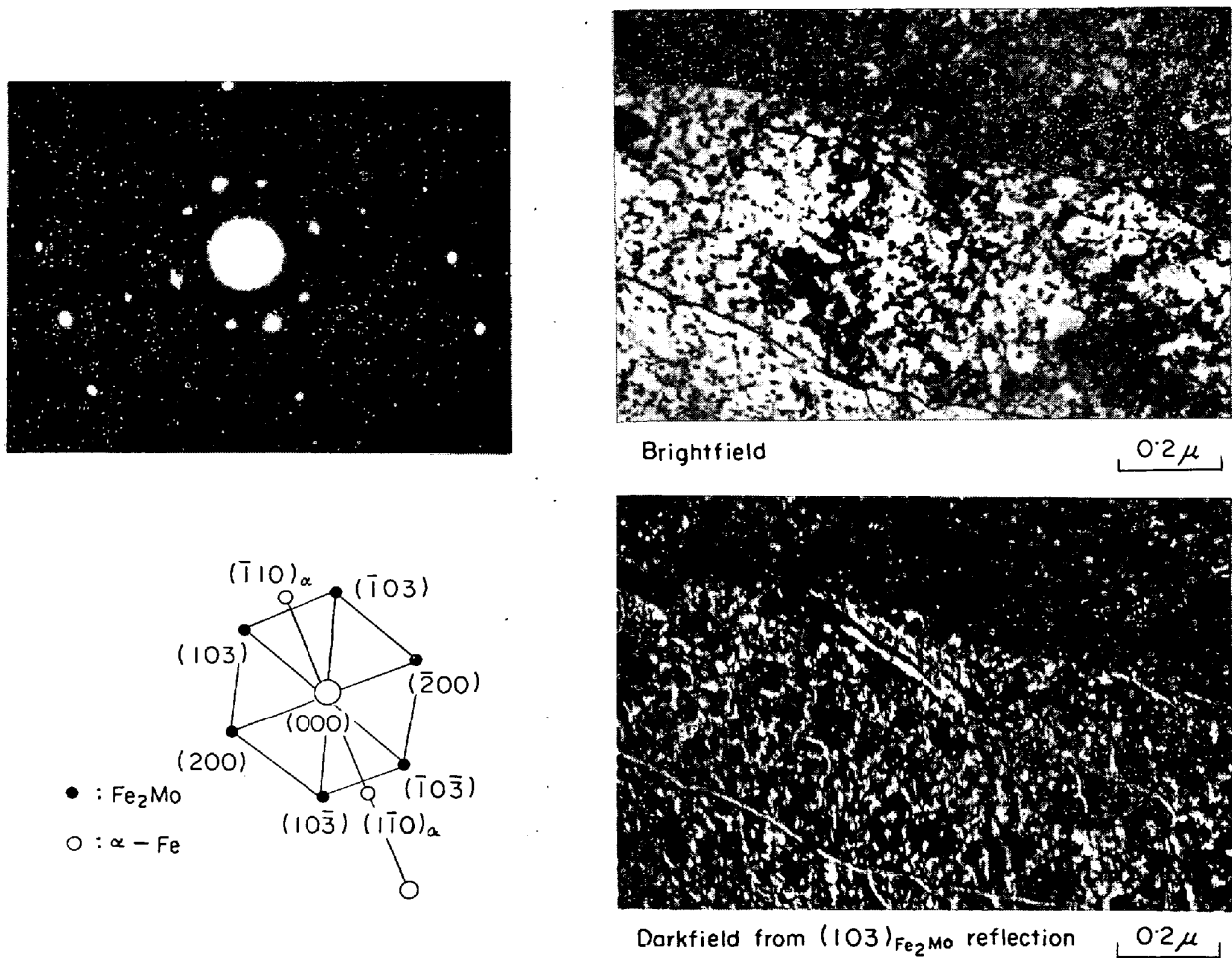


Photo. 9. Analysis of selected area diffraction pattern, brightfield, and darkfield from $(103)_{\text{Fe}_2\text{Mo}}$ reflection of 8 Ni-6 Cr-9 Co-6 Mo steel aged 3 hr at 500°C.

Table 3. Residues analysis from electrolytic extraction.

Alloy system	Heat treatment	Chemical composition (%)						Amount of residues	Atomic ratio	X-ray Diffraction
		Ni	Cr	Co	Mo	Fe	$\frac{\text{Ni} + \text{Cr} + \text{Co} + \text{Fe}}{\text{Mo}}$			
7Co-4Mo	1 000°C 1 hr AC +500°C 10 hr	0.41	0.58	0.14	2.34	1.44	4.9	1.89	—	
	// +500°C 192 hr	0.21	0.68	0.18	3.36	2.12	6.6	1.65	Fe ₂ Mo	
7Co-6Mo	// +500°C 1 hr	0.08	0.18	0.06	1.68	0.58	2.6	0.93	—	
	// +500°C 48 hr	0.31	0.90	0.22	5.62	3.09	10.1	1.39	Fe ₂ Mo+(X)	
	// +500°C 192 hr	0.17	0.43	0.13	3.20	1.83	5.8	1.38	Fe ₂ Mo+(X)	

Table 3. Continued.

Alloy system	Heat treatment	Chemical composition (%)						Atomic ratio		X-ray Diffraction
		Ni	Cr	Co	Mo	Fe	Amount of residues	$\frac{\text{Ni} + \text{Cr} + \text{Co} + \text{Fe}}{\text{Mo}}$		
7Co-8Mo	1 200°C 1 hr AC + 500°C 1 hr	0.04	0.28	0.015	0.42	0.50	1.26	3.48	(Fe ₃ O ₄)	
	// + 500°C 48 hr	0.52	1.00	0.16	3.46	2.49	7.6	2.08	Fe ₂ Mo + (Fe ₃ O ₄)	
	// + 500°C 192 hr	0.53	0.66	0.25	3.72	2.37	7.5	1.76	Fe ₂ Mo	
7Co-9.5Mo	1 200°C 1 hr AC + 500°C 10 hr	0.26	0.96	0.18	3.69	2.86	8.3	2.02	Fe ₂ Mo	
	// + 500°C 192 hr	0.36	0.47	0.12	2.97	1.60	5.5	1.48	Fe ₂ Mo	
0Co-6Mo	1 000°C 1 hr AC + 500°C 32 hr	0.50	0.52	0.02	3.14	1.99	6.2	1.65	Fe ₂ Mo	
	// + 500°C 64 hr	0.52	0.58	0.03	3.52	2.33	7.0	1.67	Fe ₂ Mo	
9Co-6Mo	1 000°C 1 hr AC + 450°C 10 hr	0.012	0.056	0.0004	0.16	0.02	0.24	0.98	—	
	// + 450°C 100 hr	0.48	0.73	0.16	2.91	1.25	5.5	1.55	Fe ₂ Mo	
	// + 500°C 3 hr	0.34	0.59	0.16	2.44	1.22	4.8	1.64	Fe ₂ Mo	
	// + 500°C 10 hr	0.48	0.98	0.19	3.63	2.06	7.4	1.77	Fe ₂ Mo	
	// + 500°C 100 hr	0.62	1.23	0.33	4.24	3.00	9.4	2.12	Fe ₂ Mo	
	// + 550°C 1 hr	0.45	0.87	0.25	3.73	2.16	7.5	1.71	Fe ₂ Mo	
	// + 550°C 10 hr	0.47	1.39	0.31	4.49	3.23	9.9	2.10	Fe ₂ Mo	
	// + 600°C 1 hr	0.53	1.10	0.27	4.48	3.41	9.9	2.04	Fe ₂ Mo	
15Co-6Mo	1 000°C 1 hr AC + 500°C 16 hr	0.55	0.79	0.31	3.35	1.34	6.3	1.54	Fe ₂ Mo	
	// + 500°C 32 hr	0.61	1.06	0.38	3.48	1.70	7.2	1.87	Fe ₂ Mo	

(X : Mo Oxide ?)

9.5% と増加する傾向が認められる。

4. 考 察

4.1 析出硬化挙動

4.1.1 析出過程

以上の実験結果より本鋼種の析出過程は次のように推定される。

溶体化処理状態はPhoto. 1に示したように転位が密度高く均一に分布した組織で、時効処理によりこれら転位は回復・消滅を開始し、同時に転位を析出核として析出

が進行する。(Photo. 2) 析出物から転位が離れたものは球状に成長するが、転位上の析出物は転位の歪エネルギーと界面の整合歪エネルギーを相殺するように転位線に沿ってリボン状に成長する。このリボン状析出物はさらに時効が進行すると、転位が消滅し、析出物の成長により界面との整合が失われるにつれて、比表面積の小さいエネルギー的に安定な球状に変化していく。

このような析出過程を考えることによつて、以下に述べる析出硬化挙動に対する時効条件、Mo, および Co の影響はよく説明できる。

4.1.2 時効条件の影響

Fig. 6 はピーク硬度を時効温度でプロットしたものである。8 Ni-6 Cr-7 Co-4 Mo あるいは 8 Ni-6 Cr-7 Co-8 Mo 系では 450°C 時効のピーク硬度が 500, 550°C のピーク硬度の外挿線よりかなり高硬度側にずれているが、8 Ni-6 Cr-15 Co-6 Mo 系では 3 点ともほぼ直線上に乗っている。先に示した Photo. 6 の 8 Ni-6 Cr-9 Co-6 Mo 系の各時効温度のピーク硬化状態の透過電顕組織において、時効温度の上昇とともに析出物は粗大化し粗な分散状態になる傾向が示されたが、450°C と 500°C の間の変化は 500°C, 550°C 間の変化よりかなり大きく、このような傾向は Co 含有量 9% 以下の試料では共通して認められた。一方 15% Co を含有した試料では高温時効による粗大化の程度が小さく、時効温度による析出状態の変化は連続的であつた。したがつて Fig. 6 で認められた Co 量による硬化挙動の相違は析出状態の変化との対応で一応説明できる。しかしながら、このよ

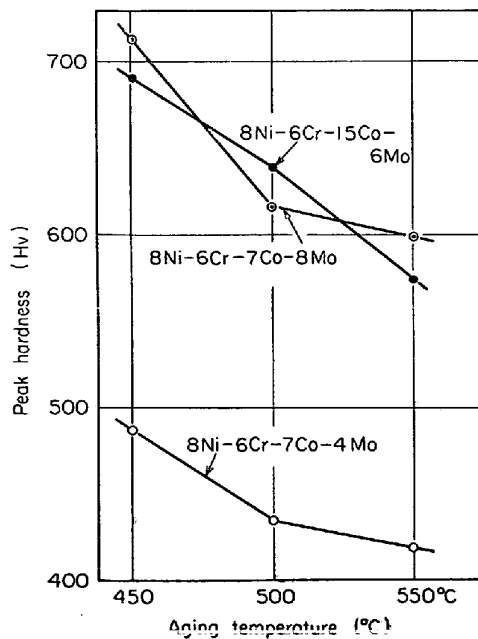


Fig. 6. Effect of aging temperature on peak hardness of the 8Ni-6Cr-Co-Mo steels.

うな低温時効での著しい硬化は D. T. PETERS によつて 18 Ni 系マルエージング鋼でも報告されており、低温時効で第二の析出物が現われるため硬化が著しくなるとされている¹³⁾。本鋼種でもこのような低温時効析出物の存在の可能性があるので、これらの系について 450°C でピーク硬度まで時効後 550°C に加熱する復元実験を行なつた。結果を Fig. 7 に示すが、18 Ni 系マルエージング鋼におけるような急激な硬度低下はこれら 3 試料では観察されず、低温時効析出物の溶解現象はなく、したがつて第二の析出物は存在しないと考えられる。

時効温度の上昇とともにピーク硬度は低くなるが、これに対応して析出物は粗大化し析出物の数が減少し (Photo. 6), また析出量は増加している。(Table 3) このような時効状態の変化は、時効温度が低いほど転位の回復・消滅が遅れ、析出場所としての転位が長時間にわたつて存在すること、あるいは臨界核の大きさが小さいため析出物の数が増えることによると考えられる。硬化と析出状態の関係は析出物が微細で密に分散している場合に硬度が高く、析出物の数すなわち粒子間隔が硬化現象をよりよく説明していると考えられるが、この点については後述する。

4.1.3 Mo の影響

Mo は析出硬化元素であり、Mo 量とともに硬化速度が大きくなり、またピーク硬度も高くなる (Fig. 3)。Fig. 8 は各時効温度のピーク硬度を Mo 量でプロットしたものである。Mo による固溶硬化は比較的小さいが、時効硬化性に対する効果は著しく、約 8% まで Hv: 70/% Mo の率で硬化する。500°C 以上の時効では硬度上昇は Mo 8% 程度で飽和に達するが、450°C での時効ではこの現象は見られない。さきに示した Photo. 3 によると、Mo 増量とともに析出物の数が増加するが、その

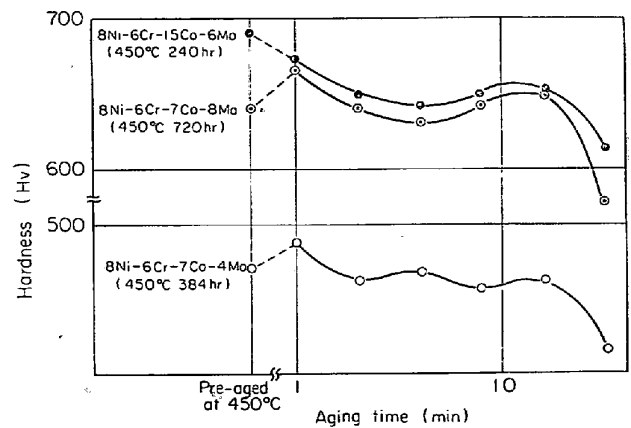


Fig. 7. Change in hardness during reversion of 8Ni-6Cr-Co-Mo steels at 550°C after pre-aged to peak hardness at 450°C.

大きさはあまり変わらない。このような析出挙動の変化は、Mo 量とともに転位を析出場所として利用する比率が大きくなることを示唆している。溶体化処理後の冷却中に生成した高転位密度のマッシュマルテンサイトは、時効処理により転位密度を減じていくが、その減少率は時効温度の上昇とともに大きくなると考えられる。したがって比較的高温の時効では転位の消滅が早く、Mo 約 8% で全部の転位が析出場所として利用しつくされる結果、析出物の数が一定となり、硬度値が飽和に達する。一方時効温度が低い場合は、転位の消滅が遅れ、析出場所として働く転位が多く存在し Mo 量 9.5% まで硬度値が飽和に達しないと考えられる。このように Mo 量により析出物の数が増加し硬化量が増すことは、時効温度での転位の回復挙動と関連させて説明することができる。

4.1.4 Co の影響

Co の時効硬化挙動に対する効果は Fig. 4 に示したように、硬化速度を著しく早くし、またピーク硬度を高くする。ピーク硬化時の透過電顕組織は (Photo. 8)、Co 量とともに析出物が微細化し、密に分散する傾向を

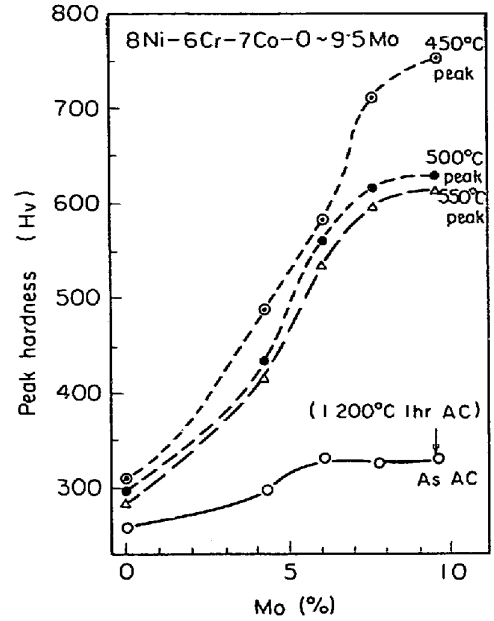
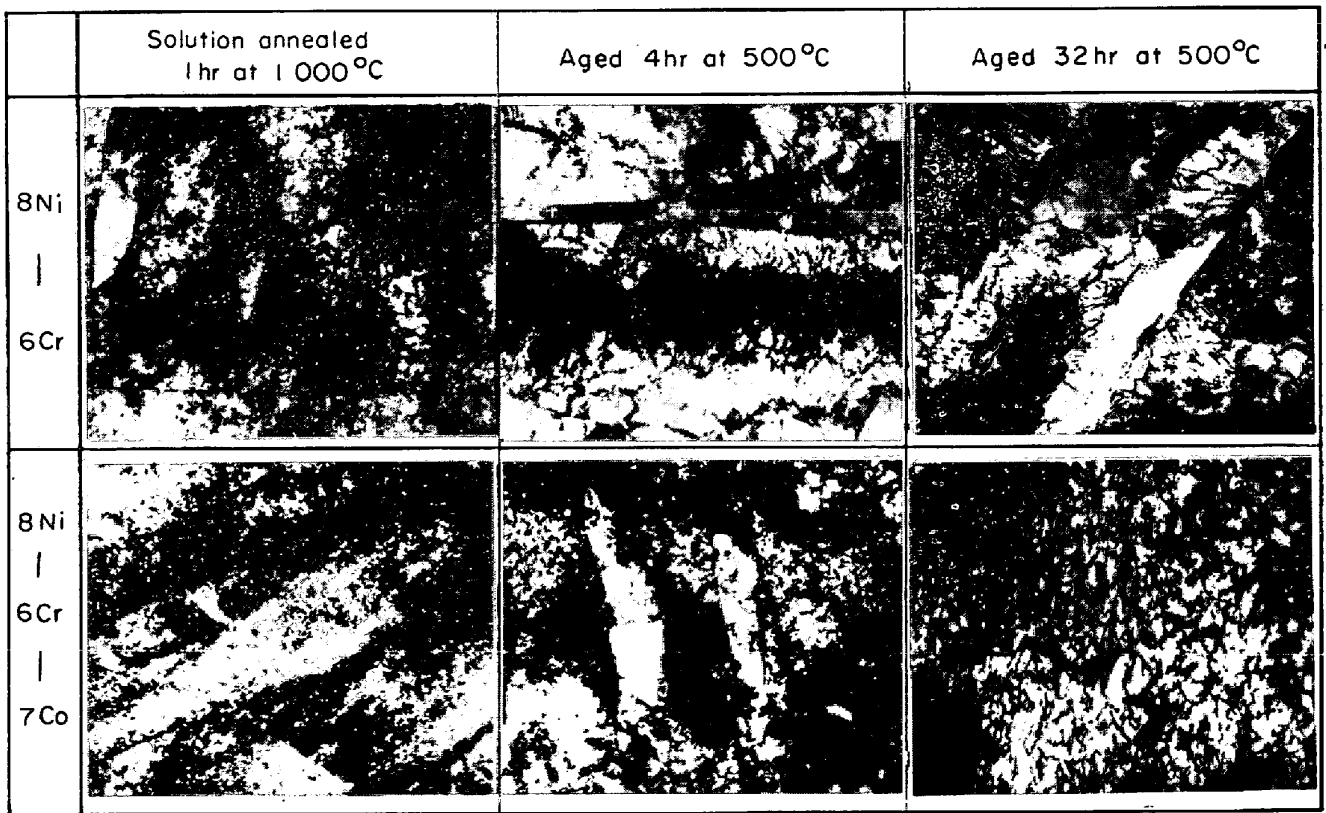


Fig. 8. Effect of Mo content on the peak hardness in 8Ni-6Cr-7Co-0~9.5Mo steels aged at 450, 500, 550°C.



0.5 μ

Photo. 10. Transmission electron micrograph of 8 Ni-6 Cr and 8 Ni-6Cr-7 Co steels solution annealed 1 hr at 1000°C, and aged 4, 32 hr at 500°C hereafter.

示している。電解抽出残渣分析 (Table 3) によると、Co は析出物中に含まれず、また Co 量による析出物の組成、析出量の変化は認められない。したがって Co は基地組織のマッシュマルテンサイトそのものに何らかの影響をおよぼしていると考えられる。Photo. 10 はこのような考えのもとに、析出硬化元素 Mo を含まない、8 Ni-6 Cr 系と 8 Ni-6 Cr-7 Co 系について、時効にともなう透過電顕組織の変化を示したものである。Co の存在によりマッシュマルテサイトの回復がかなり遅れ、500°C 32 hr 時効後もかなり高い転位密度を示している。以上の実験事実より Co の効果は次のように説明できる。Co 量とともにマッシュマルテンサイト中の転位の消滅が遅れ、析出場所としての転位が多く存在する結果、析出物の数が多くなり、微細で密な分散状態を示す。また析出場所が多いこと、あるいは転位を利用した短回路拡散によつて硬化速度が早くなると考えられる。Co が転位の回復を遅らせる理由については、はつきりしないが、一つの考えとして、Co は積層欠陥エネルギーを減少させる効果があるので、交叉切り (cross-slip) を妨げ転位の回復を遅らせるという説⁹⁾が提出されている。[Co 効果に関しては 18 Ni 系マルエージング鋼で、そのほかにも、(i) Co による規則相 Fe₂(Co-Ni) の生成⁶⁾、(ii) Co の固溶硬化⁷⁾、(iii) Co による Mo の溶解度積の低下³⁾、などの考え方が提出されている。今回の実験結果により (ii) は Co による析出硬化時の硬度上昇が溶体化処理のままに比べてはるかに大きいことから、また (iii) は Table 3 で示したように Co を増量しても析出物の量はほとんど変わらないことから否定される。本実験では電子線、X線回折では規則化相は認められなかつたが、Fe, Co, Ni と原子番号の連続した組合せの規則化相は電子線、X線回折では検出不可能と考えられるの

で、(i) の規則化説は必ずしも否定できない。

4.2 強化理論

この系の析出強化を分散強化に対する代表的な理論である OROWAN と ANSELL のモデルによつて検討した。OROWAN は転位が粒子間で張り出し (bow out) ループを残して通過するモデルを考え¹⁴⁾降伏応力 σ を

$$\sigma = \sigma_s + \frac{Gb}{2\pi} \phi \frac{2}{D-d} \ln \frac{D-d}{2b} \dots\dots\dots (1)$$

で表わした。ここで $\phi = 1/2 \cdot \{1 + 1/(1-\nu)\}$ 、 ν : ポアソン比、 G : 基地の剛性率、 b : バーガース・ベクトル、 σ_s : 基地の降伏応力、 D : 粒子間隔、 d : 粒子直径である。

ANSELL は粒子を集積転位が剪断するモデルを考え¹⁵⁾降伏応力 σ を、(i) $r < 2Gb/\sigma$ 、($d < 4Gb/\sigma$) の場合

$$\sigma = \frac{G_p}{C} \cdot f^{1/3} \cdot \frac{1}{0.82 - f^{1/3}} \dots\dots\dots (2)$$

(ii) $r > 2Gb/\sigma$ 、($d > 4Gb/\sigma$) の場合

$$\sigma = 2 \left\{ \frac{G \cdot G_p \cdot b}{2(D-d)C} \right\}^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

で表わした。ここで r : 転位の曲率半径、 G_p : 粒子の剛性率、 C : 定数、 f : 粒子の体積率である。

8 Ni-6 Cr-9 Co-6 Mo 系の各時効状態について、析出物の体積率 f は Table 3 に示した電解抽出残渣の収率を原子率に換算した値を、また析出物の粒径 d は 10 万倍の電子顕微鏡組織写真 5 視野より直接測定した。リボン状析出物に関しては長径と短径の平均を用い、球状とリボン状析出物の径を加重平均した。球状粒子の均一な分布状態に対しては、粒子の中心から中心への平面上での間隔 D は d と f から求められる。ここでは Kocks¹⁶⁾による D の算出式

$$D_k = 1.18(\pi/6)^{1/2} \cdot d \cdot f^{1/2} \dots\dots\dots (4)$$

Table 4. Dispersion parameters and tensile properties of 8Ni-6Cr-9Co-6Mo steel for various states of aging.

Aging treatment	Dispersion parameters of precipitate				Tensile properties			
	True particle diameter d (Å)	Planar particle diameter d_p (Å)	Volume fraction f	Kocks' particle spacing D_k (Å)	Calculated by Orowan's model	Results of tensile test		
					(kg/mm ²) σ_y	(kg/mm ²) $\sigma_{0.2}$	(kg/mm ²) σ_B	(%) Elongation
450°C 10 hr	30	25	0.002	600	153.2	145.2	155.2	8.4
450°C 100 hr	96	79	0.046	383	192.6	198.3	205.0	3.7
500°C 3 hr	147	120	0.039	636	158.7	165.9	170.2	3.6
500°C 10 hr	160	131	0.062	550	170.7	183.0	192.7	4.1
550°C 1 hr	202	166	0.062	694	158.0	167.1	186.1	4.9
600°C 1 hr	244	200	0.084	717	158.2	139.8	169.3	11.1

を用いて求めた。一方析出粒子の表面間の距離は、 $(D_k - d)$ あるいは $(D_k - d_p)$ で与えられる。ここで d_p は平面上での粒径で $d_p = 0.82d$ である。このようにして各時効状態について、 d , d_p , f , D_k を測定、計算した結果および引張試験結果を Table 4 にあわせて示した。

実測した $\sigma_{0.2}$ を Orowan パラメーター： $2/(D_k - d_p) \cdot \ln(D_k - d_p)/2b$ でプロットして Fig. 9 に示した。 $\sigma_{0.2}$ と OROWAN パラメーターはほぼ直線関係にあるが 600°C 1 hr 時効材は下方にずれている。この直線の勾配は $5 \times 10^{-4} \text{ kg/mm}^2$ と (1) 式から算出された $(G \cdot b/2\pi) \cdot \phi = 3.7 \times 10^{-4} \text{ kg/mm}^2$ に近い値を示している。 $(b = 2.5 \text{ \AA}, \nu = 0.30, G = 7730 \text{ kg/mm}^2)$ 基地の $\sigma_{0.2}$ として析出硬化の起こらない 8Ni-6Cr-7Co 系の 500°C 3 hr 時効材の値 92 kg/mm^2 を使い、OROWAN の (1) 式により降伏応力を計算した結果を Table 4 に併せて示したが、600°C 1 hr 時効材を除くと実測値とかなりよい一致を示している。600°C 1 hr 時効材のプロットが下方にずれる、あるいは計算値が実測値より高くなる現象は、この試料が残留オーステナイトを 13% と、かなり含有していることと関連していると考えられる。そこで $[\alpha + \gamma]$ 二相合金の耐力に対して混合則が成立すると仮定して、オーステナイトの耐力を 30 kg/mm^2 として α 相の耐力を計算すると 156 kg/mm^2 となり、Fig. 9 のプロットは直線上に乗り、また計算値 158 kg/mm^2 とかなりよい一致を示すようになる。したがって 600°C 1 hr 時効処理材のマルテンサイト相の強化機構は 450~550°C 時効材と同一のものであると推定される。

一方 ANSELL のモデルに関しては、すべての析出状態は $d < 4G \cdot b/\sigma$ の場合に相当する。ここで析出粒子の剛

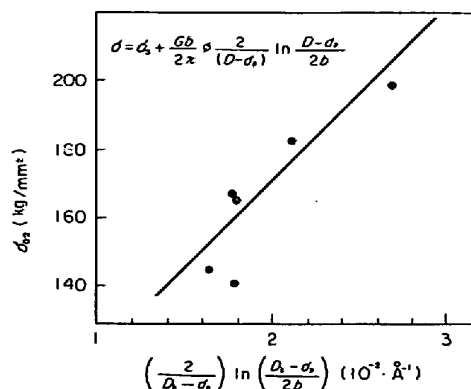


Fig. 9. Orowan plot of tensile data for various states of dispersion in 8Ni-6Cr-9Co-6Mo steel.

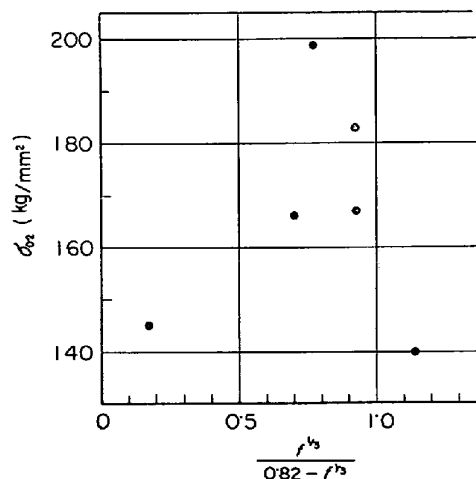


Fig. 10. Ansell plot of tensile data for various states of dispersion in 8Ni-6Cr-9Co-6Mo steel.

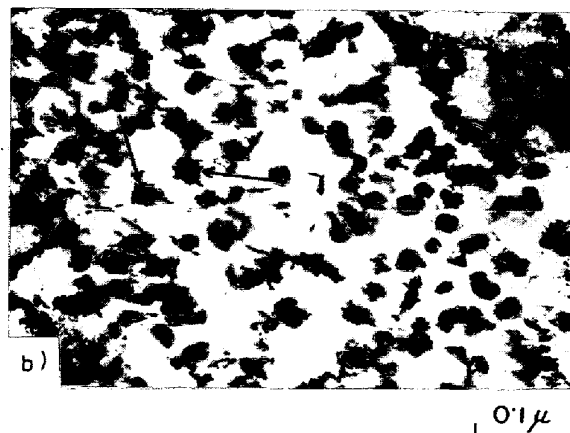
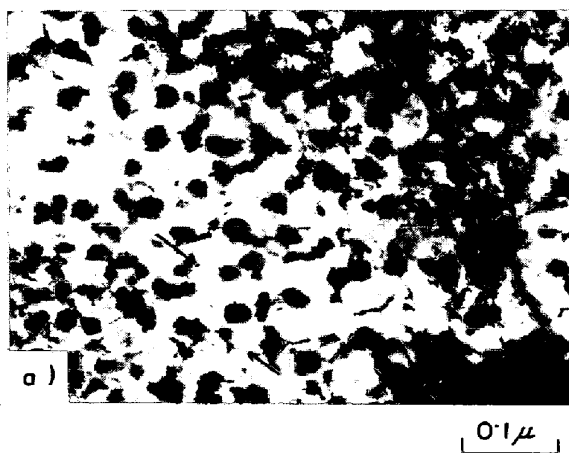


Photo. 11. Transmission electron micrograph of 8Ni-6Cr-9Co-6Mo steel aged 1 hr at 600°C, and then strained 1.5% by tension (The arrows indicate the dislocations bowed out and the dislocation loops around the precipitates).

性率(G_p)は時効条件に依存しないと仮定し、実測した $\sigma_{0.2}$ を ANSELL はパラメーター $f^{1/3}/(0.82-f^{1/3})$ でプロットして Fig. 10 に示したが、 $\sigma_{0.2}$ と ANSELL パラメーターの間にはつきりした相関が認められない。

さらに上記結果を確認するため、引張歪を与えた試料から薄膜試片を製作し電子顕微鏡による観察を行なった。600°C 1 hr 時効材について観察した例を Photo. 11 に示した。その結果転位が粒子間で張り出している状態 (Photo. 11. a) および粒子の周りにループが残されている状態 (Photo. 11. b) が観察されたが、粒子間に集積した転位あるいは粒子が転位によつて剪断された状態は観察されなかつた。以上の結果を総合するとこの系の析出硬化機構は OROWAN の理論で説明できると考えられる。

4. 結 論

極低炭素 8 Ni-6 Cr-Co-Mo 系マルエージング鋼について、時効硬化特性、析出物、析出挙動におよぼす成分効果 (Mo: 0~9.5%, Co: 0~15%), および強化理論について調査検討した結果以下のことが明らかになった。

i) 強化に寄与する析出物は球状粒子と、リボン状粒子の二種類である。これらの析出物はいずれも Fe_2Mo Laves 相である。

ii) 析出反応は次のような経過をとる。溶体化処理状態では高密度の転位を含んだマッシュマルテンサイト組織で、時効開始とともに転位が回復し始め、同時に転位を析出核として析出が進行する。そして時効ピーク硬化状態では 150~200 Å 径の球状析出物と 100×300 Å のリボン状析出物が混在するようになる。過時効になると析出物は粗大化し球状析出物の占める割合が増す。高温時効の場合は過時効時にマルテンサイト境界あるいは基地-析出物界面に微細にオーステナイトが析出し、 Fe_2Mo 析出物を溶解しつつ成長するため軟化が著しい。

iii) Mo 増量とともに析出物の分散状態が高密度になり、それにともない硬化量が増加するが約 8%で飽和に達する。

Co は析出物には含まれないが、硬化速度を大きくし、かつ析出物を非常に細かく密に分散させ、析出硬化を間

接的に高める。これは Co の添加によつて、基地の転位の回復が遅れ、析出場所として働く転位が多く存在するためと考えられる。

iv) 時効温度が低くなると最高時効硬度は高く、硬化速度は遅くなる。析出物は時効温度の低下とともに微細化し、密な分散を示すようになるが、これは転位の回復・消滅と関連して説明できる。

v) この系の強化機構は OROWAN の理論により説明できる。過時効状態における軟化は析出物の粗大化によるものであるが、高温時効では析出、残留したオーステナイトによる寄与が大きいと思われる。

文 献

- 1) 木村, 矢田, 本田: 鉄と鋼, (投稿中)
- 2) J. M. CHILTON and C. J. BARTON: Trans. ASM, 60 (1967), p. 528
- 3) S. FLOREEN and G. R. SPEICH: Trans. Quart. ASM, 57 (1964), p. 714
- 4) S. FLOREEN: Metal Mat. Met Rev., 2 (1968), p. 115
- 5) G. P. MILLER and W. J. MITCHEL: JISI, 203 (1965), p. 899
- 6) R. F. DECKER, J. T. EASH, and A. J. GOLDMAN: Trans. ASM, 55 (1962), p. 58
- 7) B. R. BANERJEE and J. J. HAUSER: Wright-Patterson Air Force Base Rep., AFML-TR-66-166 (1966)
- 8) B. R. BANERJEE, J. J. HAUSER, and J. M. COPENOS: Metal Science Journal, 2 (1968), p. 76
- 9) A. J. BAKER and P. R. SWANN: Trans. ASM, 57 (1964), p. 1008
- 10) K. DETERT: Trans. ASM, 59 (1966), p. 262
- 11) 篠田: 日本金属学会誌, 22 (1958), p. 489
- 12) D. T. PETERS: Trans. Quart. ASM, 61 (1968), p. 62
- 13) D. T. PETERS: Trans. AIME, 239 (1967), p. 1981
- 14) E. OROWAN: Symposium on Internal Stresses on Metals and Alloys, 451, Institute of Metals (1948)
- 15) G. S. ANSELL: Precipitation from Iron-Base Alloys, AIME Conference 28 (1965), p. 231
- 16) U. F. KOCKS: Acta Met., 14 (1960), p. 1629