

論 文

UDC 669.15'24'295-194.55 : 621.785.78 : 539.4 : 620.18

Fe-8%Ni-Ti マルエージ鋼の析出挙動と機械的性質*

三島 良直**・鈴木 朝夫***・田中 実****

Age-Hardening Behaviors and Mechanical Properties of Fe-8%Ni-Ti Maraging Steels

Yoshinao MISHIMA, Tomoo SUZUKI, and Minoru TANAKA

Synopsis:

An attempt has been made to survey the effect of the nature of properties, i.e., on the combination of strength and ductility in Fe-8%Ni-1.5%Ti alloys and Fe-8%Ni-1.5%Ti-0.3%Al alloys. It is confirmed that the precipitate contributing to hardening is Ni₃Ti phase (DO₂₄) in higher nickel martensitic alloys and that in lower nickel martensitic alloys NiTi phase (B2) tends to precipitate at lower aging temperatures, by the effect of small amounts of aluminum addition on aging kinetics and hardening response, by transmission electron microscopy and by crude thermodynamic consideration. For Fe-8%Ni-1.5%Ti alloys, fine and coherent precipitation of NiTi phase on the initial stage of hardening at low aging temperature below 525°C is found to be extremely brittle. On the other hand, semicoherent precipitation of Ni₃Ti η phase at high aging temperature above 525°C results in a better combination of the strength and ductility.

1. 緒 言

Ti は Fe-Ni マルテンサイトの時効硬化性を附与する第3元素としては Be につぐ大きな効果をもっている¹⁾。実用上も Ti は 20Ni および 25Ni マルエージ鋼の主要な硬化要因元素として、また 18Ni マルエージ鋼に高強度を与える目的で用いられている²⁾。Fe-Ni-Ti 系合金の時効硬化の研究は主として Al, Nb を含む実用鋼やこれに関連する高 Ni マルテンサイト合金に集中しており、析出相も Ni₃Ti η 相 (DO₂₄) であることに一致している。低 Ni 合金あるいは高 Ti 合金では NiTi 相 (B2) あるいは Fe₂Ti Laves 相が析出相として報告されている³⁾。従来の結果を総合すると基質の Ni 濃度の減少にしたがって析出相の遷移があると考えられているが、統一的な考察はいまだなされていない。機械的性質の挙動についても Ni₃Ti η 相が析出する実用鋼や高 Ni 合金の研究が多く、NiTi 相が析出するような低 Ni 合金に関する研究はほとんどない。Fe-Ni-Mn 合金⁴⁾⁵⁾や Fe-Ni-Al 合金⁶⁾の析出硬化は著しい脆化をとまうが、これは NiMn 相や NiAl 相の結晶構造 (B2) とその析出

状態に大きく依存するものと考えられる。低 Ni の Fe-Ni-Ti 合金の硬化も B2 型結晶構造をもつ NiTi 相の析出によるとすれば、その機械的性質の変化挙動を上記合金のそれと比較することは興味ある問題である。

この研究ではまず KARDONSKY ら⁷⁾によつて NiTi 相が同定されている Fe-8Ni-1.5Ti マルテンサイト合金について、析出挙動とそれにおよぼす Al 添加の効果を調べた。その結果をもとに Fe-Ni-Ti 3元系の析出相に関して熱力学的考察を加えた。これによつてここで見出された 8Ni, 1.5Ti 合金の析出相のシーケンスおよび Fe-Ni-Ti 合金の Ni 濃度の変化による析出相の遷移を統一的かつ総合的に説明することができた。またこれら合金の時効析出過程における機械的諸性質をも調べ、NiTi 相の析出は脆化をとまない、Ni₃Ti η 相の析出は合金の強靱性を向上させることが認められた。本文はこれら研究経過の報告である。

2. 試料および実験方法

析出挙動の研究や機械的性質の研究に用いた合金試料は電解鉄・電解ニッケル・金属チタンなどを溶解原料とし

* 昭和49年4月本会講演大会にて発表 昭和51年5月24日受付 (Received May 24, 1976)

** 東京工業大学大学院 (Graduate School of Tokyo Institute of Technology), (現: Graduate School, Univ. of Cal. Berkeley)

*** 東京工業大学精密工学研究所 工博 (Research Laboratory of Precision Machinery & Electronics, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuda Midori-ku Yokohama 227)

**** 東京工業大学名誉教授 (現 芝浦工業大学) 工博 (Emeritus Professor, Tokyo Institute of Technology, Now at Shibaura Institute of Technology)

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

Alloy	C	Ni	Ti	Al	Fe
8Ni, 1.5Ti	0.005	7.98	1.48	—	bal.
8Ni, 1.5Ti, 0.3Al	0.006	7.96	1.47	0.28	bal.

て真空溶解によつて 50 kg の鋳塊を得た。鋳塊は熱間圧延により 12 mm ϕ の棒材とし、1000°C \times 5 h の均質化処理を行なつた。化学分析結果を Table 1 に示す。

硬さはピッカース硬さ計により 10 kg 荷重で測定した。電子顕微鏡用試片は 0.15 mm まで圧延した薄板を所定の熱処理後、過塩素酸 5%、醋酸 95% 混合溶液で電解研磨により薄膜とし、日本電子製 200 kv 電子顕微鏡 (JEM 200) によつて組織観察・電子回折実験を行なつた。引張試験は平行部 20 mm、直径 4 mm、全長 70 mm の丸棒試験片を用いて、新興通信製インストロン型万能試験機 (TOM 1000) によりクロスヘッド速度 0.5 mm/min の至速度で行なつた。引張試験後の破面観察は日本電子製走査電子顕微鏡 (JSM 15) を用いて行なつた。

いずれの試験においても試片はすべて 950°C \times 1 h 真空中で溶体化処理を行ない水焼入れ後、液体窒素中に 30 min 浸漬してマルテンサイト組織とした。この処理によつて全ての合金はラスマルテンサイトになっていることを光学顕微鏡および電子顕微鏡 (以下光顕および電顕と略す) により確認した。時効処理は温度変動を $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内に自動調節された管状真空電気炉および鉛浴炉を用いた。

3. 実験結果

3.1 8Ni, 1.5Ti 合金の時効硬化挙動

Fig. 1 は 8Ni, 1.5Ti マルテンサイト合金およびこれに 0.3% の Al を添加した合金の恒温時効による硬さの変化である。これらの結果を整理して硬さが最高値の 1/2 に達する時間および最高値に達する時間の対数と時効温度の逆数との関係を示したのが Fig. 2 (a) である。両合金の硬化はこの温度域を通じて同一の過程ではなく、およそ 525°C を境として析出過程に明らかな相違があり、高温側時効と低温側時効の 2 つに分けられる。それぞれの時効温度で得られた最高硬さを示した Fig. 2 (b) からも 525°C 付近に遷移のあることが認められる。ここで硬さが最高値の 1/2 に達する時間が初期の析出過程を代表すると仮定すると、8Ni, 1.5Ti 合金への Al の添加は低温時効の初期過程を促進しその温度域をわずかに上昇させるが、低温時効の後半および高温時効の全過程にはほとんど影響を与えないことが認めら

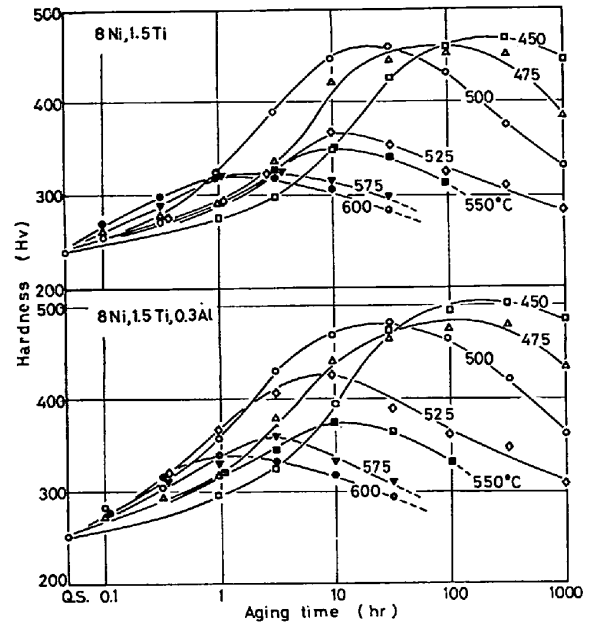


Fig. 1. Hardness changes in Fe-8Ni-1.5Ti and Fe-8Ni-1.5Ti-0.3Al alloys aged isothermally.

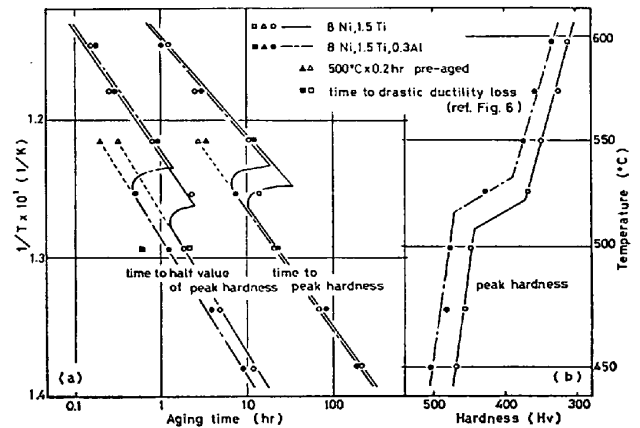


Fig. 2. Arrhenius plots of age-hardening processes (a) and changes in peak hardness (b).

れる。500°C であらかじめ短時間の低温時効を行なつたのち、550°C で高温時効を行なうと析出反応は促進され低温時効の延長上にのることが Fig. 2 に示されている。このときも Al の影響が認められることは、添加した 0.3% の Al が低温で最初に核生成する相の析出反応のみ作用していると考えられる。

透過電顕組織および電子回折実験によれば低温時効に相当する 475°C、500°C および高温時効の 575°C いずれの温度においても硬さが最高値の 1/2 に達する時点までは析出相は認められず、回折図形においてもわずかに散漫になつた基質の回折斑点のほかには析出相の存在を示す特徴は見出されなかつた。硬さが最高値に到達する直前から微細な針状析出物が認められ、時間の経過とともに粗大化していく。粗大化した状態の一例として Photo.

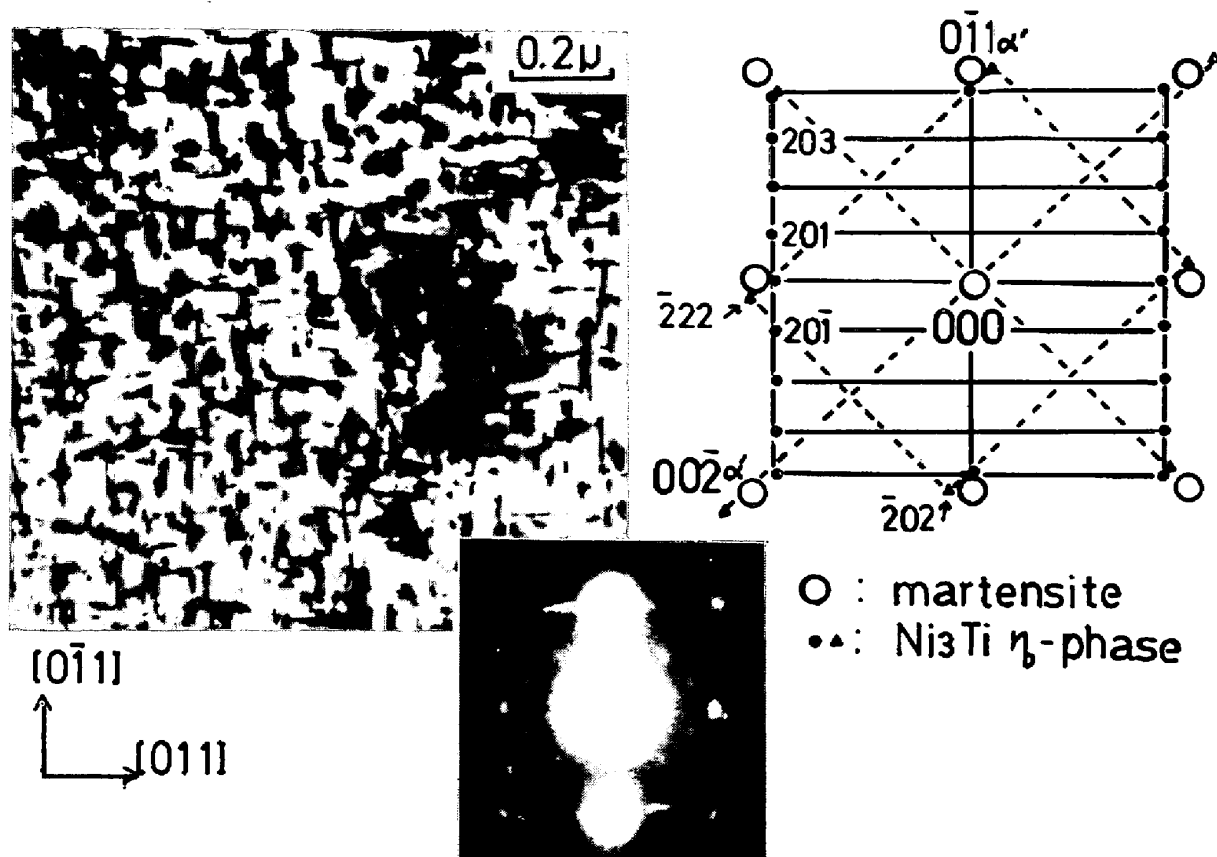


Photo. 1. Transmission electron micrograph and selected area electron diffraction of Fe-8Ni-1.5Ti aged at 650°C for 1 h.

1に 8Ni, 1.5Ti 合金を 650°C × 1 h 時効したときの電顕組織と回折図形を示す。これは試料面が (100) のときの析出相は互いに 90° に交差する棒状に観察される, 試料面が (111) の場合には基質の [112] の 3 方向に針状およびその断面である点状に析出物が観察される。この状態での析出物の大きさはおよそ長さ 1000 Å, 太さ 200 Å である。これらの結果を総合するとこの析出相は格子常数 $a=5.093 \text{ \AA}$, $c=8.276 \text{ \AA}$ の $Ni_3Ti \eta$ 相 (DO_{24}) と同定され, $(011)_\alpha // (0001)_\eta$, $[111] // [11\bar{2}0]_\eta$ の方位関係を満足しており, [111] 方向に長い棒状に析出していることがわかる。この方位関係は bcc 母相に六方晶が析出する場合に一般的な Burgers の関係であり, 実用マルエージ鋼や高 Ni 合金での $Ni_3Ti \eta$ 相や Ni_3Mo 相の析出の場合と同一である⁸⁾⁹⁾。8Ni, 1.5Ti 合金およびこれに 0.3% Al を添加した合金では高温時効に相当する温度ではもちろん低温時効でも最終的には $Ni_3Ti \eta$ 相が析出することが認められた。

KARDONSKY ら¹⁾はほぼ同一の組成合金で NiTi 相の析出を報告しており, ここで認められた低温時効はこの NiTi 相の析出に相当すると考えることができよう。しかしここで用いた 8Ni, 1.5Ti 合金およびこれに Al を

添加した合金のいずれにおいても低温時効の温度域で, $Ni_3Ti \eta$ 相の析出に先立つ時点で電顕によって NiTi 相の析出を確認することはできなかつた。

3.2 Fe-Ni-Ti 3 元系の析出相

B2 型の結晶構造をもつ NiTi 相と NiAl 相は連続固溶体を形成しないがそれぞれ Al あるいは Ti を固溶し, Al/Ti=1 の組成で Ni_2TiAl (Heusler 型) を形成する¹⁰⁾。これに対して $Ni_3Ti \eta$ 相は全く Al を固溶しない¹⁰⁾。前節において低温時効では 0.3% Al の添加の効果が認められ, 一方 $Ni_3Ti \eta$ 相が析出する高温時効にその効果が認められなかつたことはこれらの事実と深い関係をもつと考えられる。このことから Fe-Ni-Ti 合金について Al および Si の添加が時効硬化性に与える効果を調べることによつて硬化に寄与する析出相を区別することが可能と考えられた。そこでタンマン炉によりアルゴン雰囲気中で溶解した 300 g の鋳塊を圧延して得た試料について時効実験を行なつた。なお一部の材料について化学分析も行なつたが, 結果は配合組成で整理した。

18Ni, 1Ti 合金および 8Ni, 1Ti 合金の時効硬化性におよぼす Al, Si 添加の影響を等時時効曲線により Fig. 3 に示した。添加元素の時効硬化性に対する効果と最高

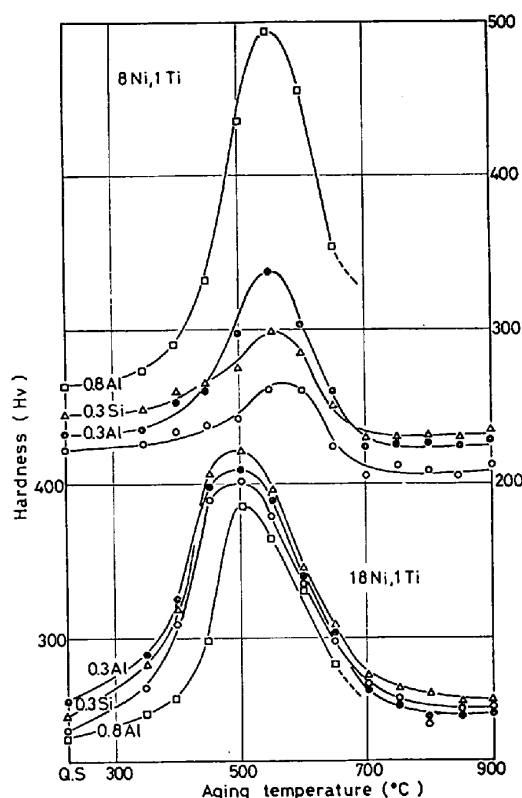


Fig. 3. Hardness changes in Fe-18Ni-1Ti and Fe-8Ni-1Ti alloys aged for 1 h.

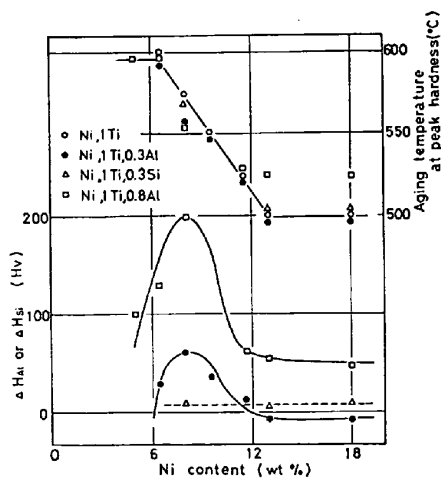


Fig. 4. Effect of aluminum and silicon addition on age-hardening behaviors in Fe-Ni-1Ti alloys.

硬さの得られる時効温度とを Ni 量に対して示したのが Fig. 4 である。

ここで ΔH_{Al} , ΔH_{Si} は Al, Si を添加したときの時効硬化量の増分である。なお 0.3%Al あるいは 0.3% Si を単独添加した合金には時効硬化性はない。0.3%Si の添加は Ni 量によらず時効硬化性を少し増すだけであることが Fig. 4 に示されている。これに対して 0.3%, 0.8%Al の添加は、Ni 量が 12% 以下では時効硬化性を

著しく増大させ、12% 以上の Ni を含む合金には Al 添加の効果が認められないことが注目される。Ni 量 8% を中心とする組成域には時効硬化性に対して Ti と Al の複合効果が顕著に認められる。金尾らは 5%Ni フェライト合金の Al と Ti の複合効果は Al/Ti=1 のとき最大であると報告している¹¹⁾。彼らは非常に脆く硬い Ni_2TiAl の析出をその原因としている。8Ni, 1Ti 合金 (1.17 at%Ti) への 0.3%, 0.8%Al の添加はそれぞれ 0.62 at%, 1.65 at%Al に相当し、Al/Ti 比はそれぞれ 0.53 および 1.40 である。したがってこれら合金の析出相は NiTi に Al が、また NiAl に Ti が置換した Ni (Ti, Al) 相と考えられる。

Fig. 4 に示した最高硬さの得られる温度についても

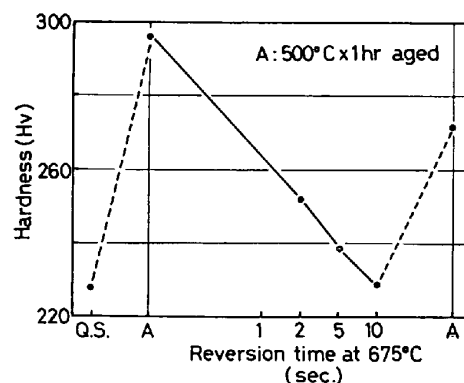


Fig. 5. Reversion behavior in 8Ni-1Ti-0.3Al alloy.

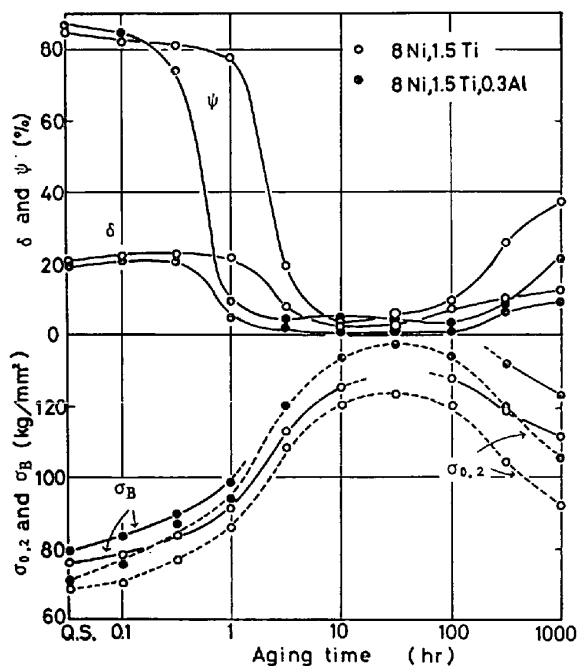


Fig. 6. Mechanical properties of Fe-8Ni-1.5Ti alloys aged isothermally at 500°C after water-quenching from 950°C and subzero-treatment.

12%以上の合金ではNi量によつて変化しないが、12%以下になるとその温度は上昇しており、析出機構がNi量によつて遷移する傾向が認められる。8Ni, 1Ti, 0.3Al合金の復元実験の結果をFig. 5に示したが、このような復元現象は18Ni合金には存在しない。結局1%Tiを含む合金ではNi含有量10%附近に析出機構に遷移のあることがAl添加の効果および復元挙動の有無などによつて明らかとなつた。

3.3 8Ni, 1.5Ti合金の時効による機械的性質の変化

Fig. 6および7は8Ni, 1.5Ti合金とこれに0.3%Alを添加した合金を500°および550°C恒温時効した

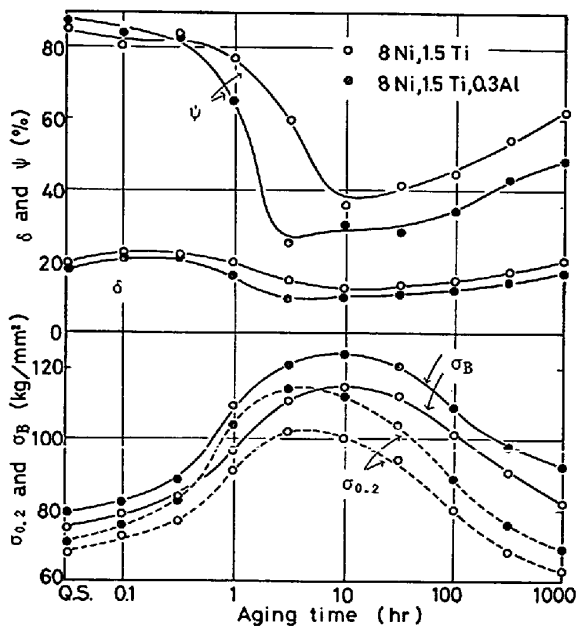


Fig. 7. Mechanical properties of Fe-8Ni-1.5Ti alloys aged isothermally at 550°C after water-quenching from 950°C and subzero-treatment.

ものの引張強さ (σ_B), 0.2% 耐力 ($\sigma_{0.2}$), 伸び (δ) および絞り (ψ) の変化である。低温時効に相当する 500°C 時効で硬化が進行中の段階では降伏後わずかな伸びで破断した。これは早期破断であつて引張強さは硬さから期待されるより低く観察された。500°C 時効において 8Ni, 1.5Ti 合金は 3.2 h で急激な伸び・絞りの低下を示す。一方 Al を含む合金ではこれに相当する伸び・絞りの低下はより短時間で生じ、1 h で延性は著しく減少する。これらの伸び・絞りの低下した時効引張試片の破面形態は脆性破面であることが Fig. 2 および 3 に示されている。この破面では劈開破面と粒界破面が混在しており、破面すなわち主クラック進行方向に垂直な方向の粒界にもき裂が認められる。低温時効の硬化進行中の過程を $\sigma_{0.2}$ の変化を指標として最高値の 1/2 に達する時間で比較すると Al を含む合金の方がわずかに短時間側にずれている。これは硬さの変化からみた Fig. 2(a) の結果とよく一致している。また Fig. 6 における伸びあるいは絞りの変化を指標として時効過程をみても Al 含む合金の方が短時間にずれており、両合金の時効初期挙動の相違は Fig. 2(a) に示したように延性値の急激な変化に顕著に認められる。

Fig. 7 の高温時効に相当する 550°C 時効の引張試験結果によれば、Fig. 6 の 500°C の結果と比較して硬化が進行中の段階においても Ni_3Ti 相の析出による強化はそれほど延性を損なわない。この時効温度でも伸び・絞りの変化から Al 添加の影響は認められるが、500°C の場合ほど顕著ではない。高温時効の場合引張強さが最高値を示す直前から $\sigma_{0.2}$ と σ_B の差が大となり、過時効とともに加工硬化性が増すことを示している。換言すれば $\sigma_{0.2}$ が最高値に達した後もなお強度増加があり、

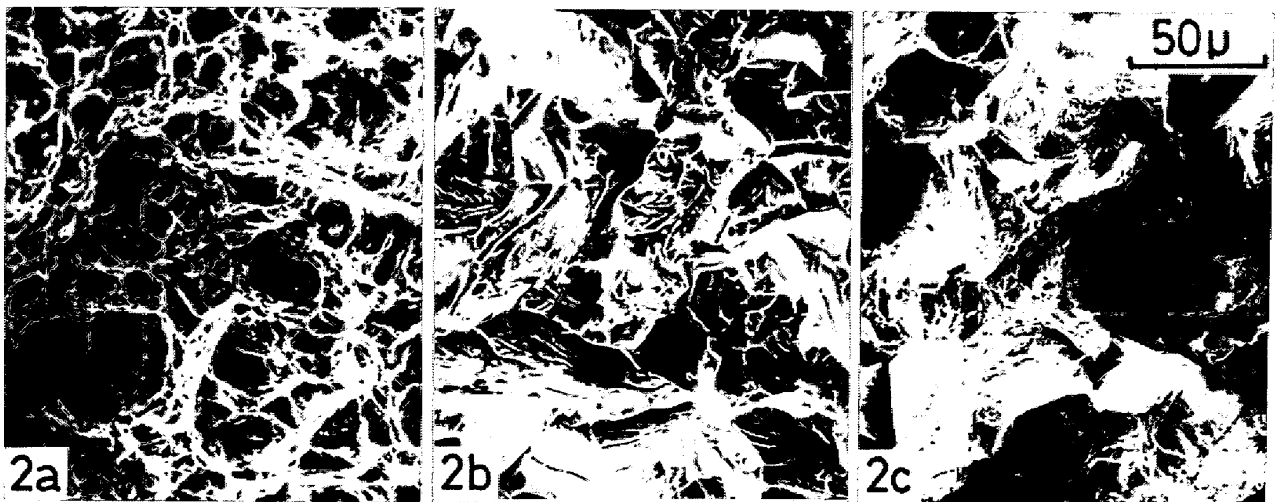


Fig. 2. Some fractographs of tensile specimens of Fe-8Ni-1.5Ti alloy aged at 500°C for 1 h (a), 3.2 h (b) and 1000 h (c).

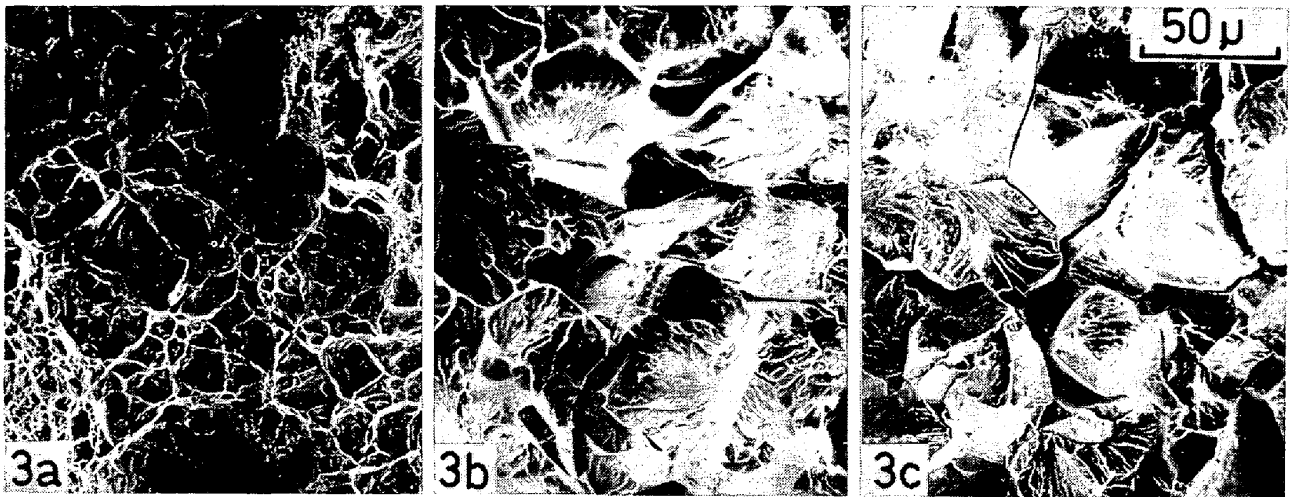


Photo. 3. Some fractographs of tensile specimens of Fe-8Ni-1.5Ti-0.3Al alloy aged at 500°C for 0.3 h (a), 1 h (b) and 3.2 h (c).

$\sigma_{0.2}$ と σ_B の最高値を示す時期はずれている。これに比して低温時効では早期破断を生ずるため σ_B を決め難い範囲があつて明確ではないが、その傾向は少ないように思われる。これら合金において最良の強度と靱性*の組合せは 8Ni, 1.5Ti, 0.3Al 合金の 550°C × 10 h 時効で引張強さ 124.6 kg/mm², 0.2% 耐力 112.6 kg/mm², 伸び 10.2%, 絞り 30.8% であつた。また 8Ni, 1.5Ti 合金の 550°C × 3.2 h も比較的良好な強靱性を有し、引張強さ 111.0 kg/mm², 0.2% 耐力 102.0 kg/mm², 伸び 15.0%, 絞り 60.0% であつた。このように低温時効のものに比較して高温時効したものでは硬化過程において早期破断を示さず比較的強靱なものが得られたことは興味深い。

4. 考 察

Al の添加が時効硬化性を著しく大きくすること、および顕著な復元現象を示すことなどからみて、8Ni, 1Ti 合金の時効硬化は NiTi 相の析出によるものと考えてよさそうである。また Al の添加が析出速度を早めることからみて、8Ni, 1.5Ti 合金の低温時効も NiTi 相によるものと考えられよう。つぎに Fe-Ni-Ti 3 元系における NiTi 相および Ni₃Ti η 相の溶解度線の推定を試みた。

HUME-ROTHERY¹²⁾ は A-B-C 3 元系で B-C₂ 2 元系に $m:n$ の比を持つ金属間化合物 B_mC_n があるとき、 α 相 (A 偶固溶体) に対する B_mC_n の溶解度等温線の形状は $b^m \cdot c^n = K$ あるいは $m \ln b + n \ln c = \ln K \dots (1)$ に従うことを Al 合金において示した。ここで b および c は $\alpha/\alpha+B_mC_n$ 境界の等温線上の原子濃度で示した

* ここではいわゆる靱性値をいうのではなく、得られた延性値をもとに判断した一般的なねばさの表現である。

α 相の濃度であり、 K は温度に依存する定数である。(1) 式は理想溶体あるいは希薄溶体の仮定により成立することが HARDY によつて導かれている¹³⁾。これを用いて Fe-Ni-Ti 3 元系 Fe 偶における NiTi 相と Ni₃Ti η 相の溶解度線を想定することができる。Fig. 8 に 8% Ni 合金と 18% Ni 合金に Ti を添加したときの時効硬化量と Ti 量との関係を示した。この図より時効硬化量が 0 になる Ti 量をそれぞれ外挿して求め、これらの値を時効の温度域すなわち 500~550°C での 8% Ni 合金の NiTi 相および 18% Ni 合金の Ni₃Ti η 相の溶解度限と仮定した。Ni と Ti の原子濃度を両対数軸上にとり 8% Ni で上で求めた組成点 (1.8 at %Ti) をとおり傾き -1 の直線を、18% Ni で組成点 (0.094 at %Ti) をとおり傾き -3 の直線をそれぞれ引いたのが Fig. 9(a) であり、これを普通の座標にもどしたのが Fig. 9(b) である。Fig. 9 には現在までに Fe-Ni-Ti 3 元合金の研究に

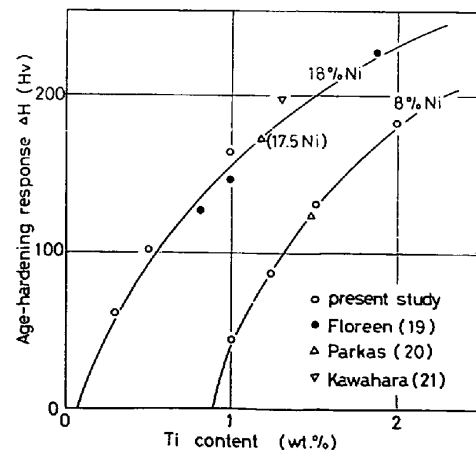


Fig. 8. Age-hardenability of Fe-18Ni and Fe-8Ni alloys containing Ti.

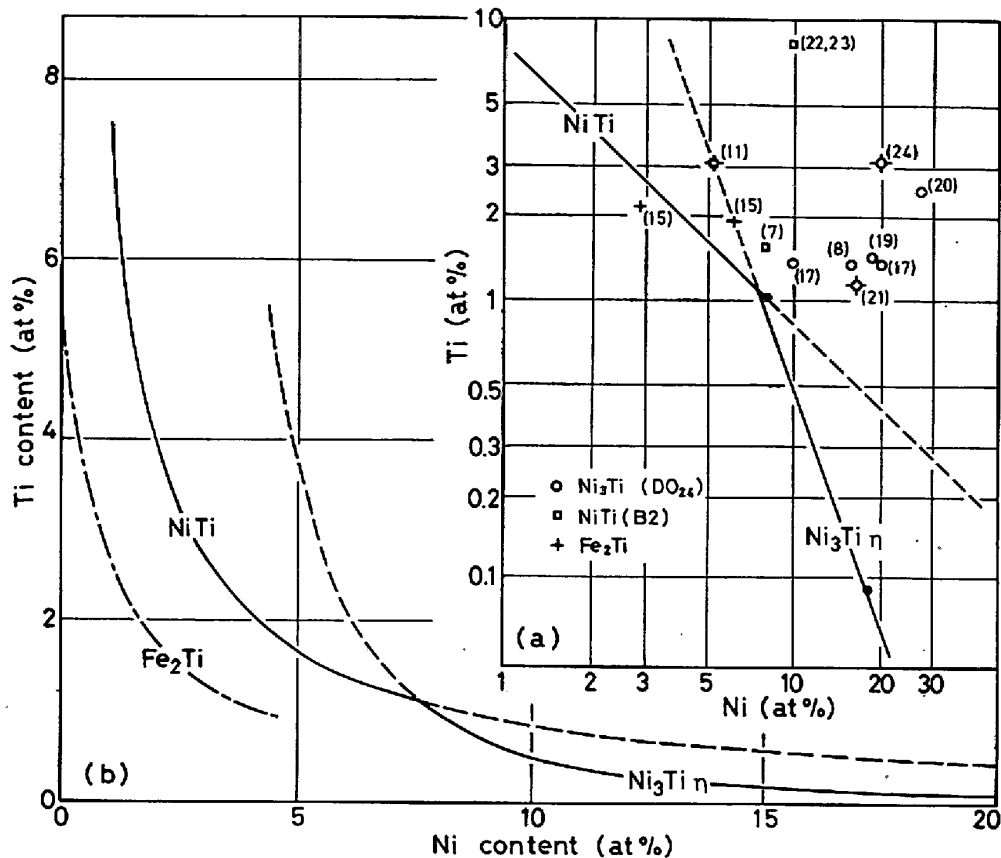


Fig. 9. Estimated solubility lines of NiTi, Ni₃Ti and Fe₂Ti phases in iron corner of Fe-Ni-Ti ternary system.

用いられた組成点と同定された析出相を同時に示し、SPEICH¹⁸⁾ および WASMUHT¹⁵⁾ の報告によつて推定した Fe₂Ti Laves 相の溶解度線も示した

これら溶解度線は多くの仮定によつて求められた半定量的なものであるが、現在までに得られている Fe-Ni-Ti 3元合金の諸結果をかなり具合よく説明できる。NiTi 相と Ni₃Ti η 相の両溶解度線は 8 at%Ni 近傍で交差している。したがつて低 Ni 濃度側の合金では NiTi 相に対する過飽和度は Ni₃Ti η 相のそれより大きく、Ni₃Ti η 相は相対的に準安定相となる。一方高 Ni 側の合金では逆に Ni₃Ti η 相に対する過飽和度は NiTi 相のそれより大きく、NiTi 相が相対的に準安定相となる。このことから Fig. 4 に示された 10%Ni 附近での析出相の遷移あるいは析出挙動の相違は定性的に理解できる。電気抵抗測定より得られた添野の結論もこのような Ni 量による析出機構の遷移を示唆している²⁵⁾。8Ni, 1.5Ti 組成近傍は Fig. 9 に示されるようにわずかな合金組成の変動や不純物元素などによつて安定な析出相が急に遷移する可能性をもつ範囲に相当している。例えば微量の C は有効な Ti 量を減少させるであろう。また 8Ni, 1Ti 合金では時効硬化性におよぼす Al の効果が

著しかつたが、Fig. 2(b) にみられるように 8Ni, 1.5Ti 合金ではその効果がほとんど認められない。8%Ni 合金における Ti 量の増加は η 相を安定にする可能性がある。このように考えるとほぼ同一組成でありながら過時効状態で Ni₃Ti η 相を同定した本実験の結果と NiTi 相を同定した KARDONSKY らの結果とは必ずしも矛盾するものではない。

高 Ni 合金において Ni₃Ti η 相の析出前段階として規則化 zone の形成あるいは NiTi 相の前駆的析出の可能性は多くの研究者によつて指摘されている¹⁾²⁶⁾。Fig. 8 によれば高 Ni 合金の NiTi 相の過飽和度は低く準安定相ではあつても、時効初期には核生成の容易さが析出を支配するであろう。8Ni, 1.5Ti 合金の低温時効の初期もこの考え方によつて説明できる。なお Fig. 9 に示した Fe₂Ti Laves 相の溶解度線は Ni₃Ti η 相および NiTi 相のいずれに対してもより低濃度側に位置しており、SPEICH の示した状態図のように Fe-Ni-Ti 3元系 Fe 偶での α 相あるいは γ 相と共存する最終安定相は Laves 相である。

8Ni, 1.5Ti 合金の時効初期に高温時効に比較して低温時効ではより急激な延性値の低下があることを先に述

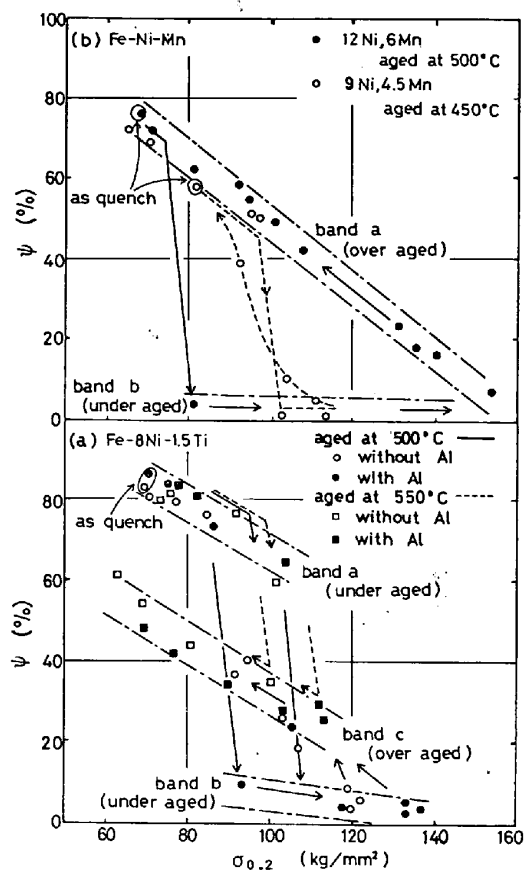


Fig. 10. Relation between 0.2% proof stress ($\sigma_{0.2}$) and reduction of area (ψ)

べた。強度と靱性との関係をよりよく理解するために、延性値の示標として絞りを、強度の示標として0.2%耐力をとり、その組合せが時効の進行とともに変化する様子を Fig. 10 に示した。Fig. 10(a) によれば 8Ni, 1.5Ti 合金および 0.3%Al を添加した合金では 500° および 550°C の時効初期において強度と延性の関係は band a 上を右下方に移動する。500°C 時効では硬化の進行したある時点で急激に band b へ転移ののち、ほとんど延性を失つてこの band 内を高強度方向へ移動する。強度が最高値に達したのち過時効に入ると band c に沿つて強度と延性の組合せは左上方へ変化する。これに対して 550°C 時効では硬化とともに延性の低下があつても、それは band c 内への低下にとどまつており、500°C 時効のように延性値がほとんど 0 にまで脆化することはない。過時効に入ると強度と延性の組合せは band c 内を右上方へと変化する。要するに Fig. 10 は、500°C 時効と 550°C 時効とでは硬化進行の初期過程に大きな相違のあることを明確に示している。過時効状態では両合金とも band c に沿つて強度は低下し、延性の回復が生じている。

Fig. 10(a) の不完全時効状態の band a と過時効状

態の band c とを比較すれば、不完全時効状態の方が延性はよい。しかし不完全時効状態で band b に転移した場合には、逆に不完全時効状態の延性は過時効状態のそれより著しく劣っている。先に示した強度と延性の比較的よい組合せを得る条件は 8Ni, 1.5Ti 合金では band a 内にとどまつた状態で、0.2% 耐力が最高値を示す処理であり、8Ni, 1.5Ti, 0.3Al 合金では band c 上の状態で引張強さが最高値を示す処理である。いずれの場合も強度を基準として band a あるいは band c 内での限界として選ばれている。Fig. 10(b) には比較のために Fe-Ni-Mn マルテンサイ合金の 0.2% 耐力と絞りとの関係を示した²⁷⁾。この合金の場合時効初期に NiTi 相と同じ B2 構造の NiMn 相が析出し、さらに時効が進むとともに fct NiMn 相 (Ll_0) に変り、また γ 相も析出し始めいずれも粗大化していくことが認められている²⁸⁾。Fig. 10(b) によれば Fe-Ni-Mn 合金でも時効初期に band a から急激に band b に転移しており、その様子は 8Ni, 1.5Ti 合金の時効の場合と同一である。しかしこの合金では 8Ni, 1.5Ti 合金に観察された不完全時効の初期の band a と過時効状態の band c とが一致している。これは過時効状態の析出物である Ni_3Ti η 相と NiMn 相 (Ll_0) との性質・形状・存在状態の相違ならびに γ 相の有無によるものであろう²⁷⁾。Ni, Mn 量の少ない 9Ni, 4.5Mn 合金では析出 γ 量も少なく、不完全時効と過時効はほぼ同じ道程を往復している。ここに示した両合金に見られるような時効初期の急激な延性の低下は優れた強靱性を示す 250 級 18Ni マルエージ鋼には認められず、強度と延性の関係図上で往路と復路はほとんど一致している。しかし Ti 量を多くしたより高強度なマルエージ鋼においては不完全時効状態における脆化は著しくなる²⁹⁾。これは band a から b に移る傾向によるものと考えられる。

著者らは Fe-Ni-Mn マルエージ鋼の添加元素の影響について調べ、均質な組織内部に微細な析出物が非整合に均一に分散した状態が最も強靱であると結論した³⁰⁾。須藤らは各種の時効硬化性合金をとりあげ不完全時効と過時効の引張破断延性を強度一定の条件で比較した。彼らは一般的に不完全時効状態の方が過時効状態より延性が高く、降伏点が低く加工硬化性が大であるが、一方直径 200 Å 以下の整合相が析出する場合には不完全時効状態での延性の低下が著しく大であると結論している³¹⁾³²⁾。整合性の悪い・硬い粒子の分散強化がある場合、転位は tangle を形成し降伏点は低くても加工硬化性が大となり強度は増加する。このことは引張強さと 0.2% 耐力との差が大きくなることによつて示され、Fe-Ni-Mn-Mo 合

金²⁷⁾や本実験の 8Ni, 1.5Ti 合金の高温時効がこの場合に相当する。これに対して転位により cut されやすい整合性のある微細な析出相の場合の強化は降伏点の上昇によるものであり、析出相のまわりに転位の集積が起こらないので加工硬化性は小さくなる。この場合析出相を cut した転位は粒界に堆積し、そこに大きな応力集中を生じ粒界破壊をひき起こすことを安中ら⁶⁾析出相が NiAl 相(B2)である 18Ni, 2Al 合金の研究から結論している。G. P. zone, B2 や DO₃ 構造の規則化整合相あるいはスピノード分解相は bcc 相の劈開面である (100) 面に析出することが多い。このことも劈開破壊や粒界破壊のような脆性破壊を容易にするであろう。Photo. 2 および 3 において劈開破面と粒界破面が混在しており、また安中らの観察と一致する主クラック進行方向に垂直方向の粒界に副クラックが認められることを先に指摘した。

以上のように多数の時効硬化性合金の研究結果を総合して得られた強度と靱性に関する一般的な結論は 8 Ni, 1.5Ti 合金の時効による機械的性質の変化挙動に、前述した Fe-Ni-Ti系における析出相遷移を考えると、全く矛盾なく適用される。

5. 結 言

(1) Fe-8Ni-1.5Ti 合金の時効硬化は高温時効と低温時効の 2 つに分けられる。低温初期時効は Al の添加によつて促進され、核生成の容易な NiTi 相(B2)の析出によるものと考えた。低温・高温いずれの時効条件でも完全時効状態(最高硬さの状態)から針状の析出物が認められるようになり、Ni₃Ti η 相(DO₂₄)と同定した。

(2) 500°C 時効初期における著しい脆化は微細な整合相 NiTi の析出によるものと考えられた。Ni₃Ti η 相の析出する 550°C 時効状態における機械的性質は比較的良好であり、時効硬化性合金の強度と靱性の最良の組合せは非整合相あるいは整合性の悪い析出相が析出するような時効条件を選ぶことによつて得られる。

(3) 時効硬化性におよぼす少量の Al 添加の効果から、Fe-Ni-Ti 3 元系の析出相は Ni 量 8~10%Ni 附近で遷移していることを示した。高 Ni 合金では Ni₃Ti η 相(DO₂₄)が、低 Ni 合金では NiTi 相(B2) が析出し得ることを簡単な熱力学的考察によつて示した。これによつて従来種々の Ni 量の合金について得られている諸結果を具合よく説明できること、また η 相が析出する場合でも時効初期においては核生成の容易な NiTi 相の析出あるいは規則化 zone 形成の可能性のあることを指摘した。

文 献

- 1) 鈴木: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 822; Trans. ISIJ, 14 (1974), p. 67
- 2) C. S. CARTER: Met. Trans., 1 (1970), p. 1551
- 3) 田中, 山本: 鋼の強靱性, (1971), p. 195 (AM AX シンポジウム)
- 4) D. R. SQUIRES and E. A. WILSON: Met. Trans., 3 (1971), p. 575
- 5) H. C. FENG, E. A. WILSON, and C. J. McMAHON: Proc. 3rd Int. Conf. of Strength of Metals and Alloys, (1974), p. 129
- 6) 安中, 荒木: 日本金属学会誌, 36 (1972), p. 1202; 39 (1975), p. 1194
- 7) V. M. KARDONSKY and M. D. PARKAS: Phys. Metals Metallog., 19 (1965), 2, p. 133
- 8) A. F. YEDNERAL, V. M. KARDONSKY, and M. D. PARKAS: Phys. Metals Metallog., 24 (1967), 4, p. 85
- 9) 清水, 岡本: 日本金属学会誌, 35 (1971), p. 204
- 10) A. TAYLOR and R. W. FLOYD: J. Inst. Metals, 8 (1952/53), p. 25
- 11) 金尾, 青木, 荒木, 沼田: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 887
- 12) W. HUME-ROTHERY: Phil. Mag., 22 (1936), p. 1013
- 13) H. K. HARDY: J. Inst. Metals, 8 (1952/53), p. 432
- 14) S. FLOREEN: Trans. ASM, 57 (1964), p. 38
- 15) R. WASMUHT: Arch. Eisenhüttenw., 5 (1931), p. 45
- 16) M. D. PARKAS and V. I. SNITSAR: Phys. Metals Metallog., 17 (1964) 3, p. 75
- 17) 川原: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 1062; 33 (1969), p. 849
- 18) G. R. SPEICH: Trans. AIME, 224 (1962), p. 850
- 19) G. P. MILLER and W. I. MITCHEL: JISI, 203 (1965), p. 899
- 20) K. A. MALYSHEV and M. M. VASILEVSKAYA: Phys. Metals Metallog., 18 (1964) 5, p. 80
- 21) B. R. BANERJEE and J. J. HAUSER: Transformation and Hardenability in Steels, (1967), p. 133 (AMAX シンポジウム)
- 22) J. P. HENON, J. MANENC, and C. CRUSSARD: Compt. Rend., 259 (1963), p. 671
- 23) A. V. GAVRILOVA, M. V. DZHIBUTI, and Y. D. TYAPKIN: Phys. Metals Metallog., 24 (1967) 6, p. 126
- 24) G. R. SPEICH: Trans. AIME, 227 (1963), p. 754; p. 1426
- 25) 添野: 日本金属学会誌, 39 (1975), p. 1059
- 26) 鈴木: 日本金属学会会報, 11 (1972), p. 649
- 27) 淀川, 鈴木, 田中: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2433
- 28) 淀川: 日本金属学会誌, 34 (1970), p. 407; 38 (1974), p. 408
- 29) 河部: 日本金属学会会報, 14 (1975), p. 767
- 30) M. TANAKA, F. URUSHIBARA, J. YAMAMOTO, and T. TAKAHASHI: Proc. ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 1196
- 31) 須藤: 日本金属学会会報, 14 (1975), p. 7
- 32) 須藤, 大貫: 日本金属学会誌, 39 (1975), p. 792