

Fe-15Ni-Co-Mo-Ti 合金のマルテンサイトからの 逆変態オーステナイトの細粒化

中沢 興三*・河部 義邦*・宗木 政一*²

Grain Refinement of Austenite through Reverse Transformation from Martensite in Fe-15Ni-Co-Mo-Ti Alloys

Kozo NAKAZAWA, Yoshikuni KAWABE, and Seiichi MUNEKI

Synopsis :

The effects of 5Mo, 15Co or 2Ti addition to Fe-15Ni-10Co-5Mo base alloy on grain refinement of reversed austenite subjected to single austenitizing were studied at heating rates between 0.083 and 100 °C/s. Grain refinement was promoted by Co or Ti addition and was suppressed by Mo addition. Grain refinement was promoted in the base, (base+15Co) and (base+2Ti) alloys at the lower heating rates, whereas it was suppressed in the (base+5Mo) alloy. Refining processes depended on chemical composition and heating rate, and were classified into the following two groups in terms of the differences in the initial stage of formation of γ grains : (1) after completion of reverse transformation, γ grains were formed due to recrystallization of γ ; and (2) during reverse transformation, γ grains were formed probably by nucleation and growth of diffusionaly transformed γ . It was shown that the mechanisms of reverse transformation associated with chemical composition and heating rate played an important role in these refining processes.

1. 結 言

マルエージ鋼では、高い強度で優れた靱性および延性を両立させるためにはオーステナイト粒の細粒化が必要である。そのために細粒化処理として特殊加工熱処理¹⁾、冷間加工再結晶⁴⁾⁵⁾、ならびにマルテンサイト(α') \rightarrow オーステナイト(γ)繰返し熱処理⁶⁾⁷⁾が検討されてきた。

著者らは γ 粒の細粒化を目的として、15Ni-Co-Mo系マルエージ鋼に α' \rightarrow γ 繰返し熱処理を適用し、この処理によつて達成し得る細粒化の程度は化学成分によつて著しく異なること、Co増加およびTi添加は細粒化を助長すること、Mo増加は再結晶温度を高め細粒化を抑制することを明らかにした⁶⁾。また245 kgf/mm²級18Niマルエージ鋼および280 kgf/mm²級13Niマルエージ鋼に繰返し熱処理を適用し、適切な処理条件のもとでは細粒化が著しく、強度、延性および靱性の優れた組み合わせが得られることを示した⁶⁾。またCo増加が

強度を上昇させると同時に細粒化を助長し、特に延性向上に有効であることを示した⁷⁾。 α' \rightarrow γ 逆変態後の γ の再結晶挙動については、18Niマルエージ鋼についての報告⁸⁾があるが、 γ の細粒化におよぼす化学成分および加熱速度の影響について系統的に調べた報告はなく、不明の点が多い。

本研究は、Fe-15Ni-10Co-5Mo合金およびこれを基準として5Mo、15Coおよび2Tiをそれぞれ単独添加した4合金について、種々の加熱速度で加熱した時の α' \rightarrow γ 逆変態中の組織変化および逆変態後の γ の組織変化を詳細に観察し、細粒化におよぼす化学成分および加熱速度の影響を明らかにするためにおこなつたものである。

2. 実験方法

用いた試料はFe-15%Ni-10%Co-5%Mo合金を基準合金として、これにさらに5%Mo、15%Coおよび2%Tiをそれぞれ添加した4種類の合金である。化学成分

昭和51年10月本会講演大会にて一部発表 昭和55年10月28日受付 (Received Oct. 28, 1980)

* 金属材料技術研究所筑波支所 工博 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Sakura-mura Niihari-gun 305)

*² 金属材料技術研究所筑波支所 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals)

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

Alloy	Ni	Co	Mo	Ti	Fe
A Base	14.85	9.62	5.01	0.02	Bal.
B +5Mo	14.58	9.85	9.94	0.02	Bal.
C +15Co	14.94	23.05	4.90	0.02	Bal.
D +2Ti	14.92	9.94	5.02	1.96	Bal.

Al 0.053~0.078, Mn, C, P, S, Si < 0.005

を Table 1 に示す。これらは真空高周波溶解で 3.5kg ずつ溶製した。铸塊は 1200°C の水素雰囲気中で 24 h の均質化処理後、ただちに 1250°C の大気炉に移し、1 h の加熱保持後、鍛造圧延し、直径 10 mm の丸棒とした。これら圧延材は、ソルトバス中 1250°C × 2 h の高温溶体化処理を施し、水冷後液体窒素温度に深冷し、供試材とした。この 1250°C × 2 h 処理は、析出物の完全固溶化のためおよび結晶粒をあらかじめ粗大にして逆変態 γ の細粒化過程を観察しやすくするためである。

供試材より直径 4 mm 長さ 10 mm の試片を作製し、これに高周波加熱式変態点測定装置を用いて熱処理を与えた。試片は常温より As 点以上の種々の温度に 0.083~100°C/s の範囲の一定の加熱速度で加熱後急冷し、あるいはその温度で所定時間保持後急冷した。この時の平均冷却速度は 10~20°C/s であった。この加熱冷却中に変態点 (As, Af, Ms, ならびに Mf 点) を測定した。なお試片加熱時に生成した γ は、常温まで冷却すると、加熱条件にもよるが、一部分未変態のまま γ として残留する場合もある。しかし大部分の γ は α' に変態するので、加熱時の γ の組織変化はおもに α' の状態で観察した。旧 γ 粒界を明瞭に現出させるために、上記の熱処理を付与した試片にさらに 500~550°C にて 10~30 min 時効処理を施し、研磨後 10% クロム酸水溶液で電解腐食を行った。 γ 粒度は、linear intercept 法によつて求め、intercept の平均長さ \bar{l} および ASTM No. で表した。以後この \bar{l} を γ 粒径と呼ぶことにする。

3. 実験結果

3-1 γ 粒径におよぼす加熱速度の影響

Fig. 1 は、 γ 化処理として合金 A, C および D では 900°C で 1 h, 再結晶温度の高い合金 B では 1100°C で 10 min 保持後冷却した時の γ 粒径を、加熱速度の変化に対して示したものである。これらの γ 化処理条件を選んだのは、 γ の整粒化が進み、試片間の γ 粒径の比較が容易になるためである。すべての合金について、熱処理前約 500 μm であった γ 粒径は、いずれの加熱速度で

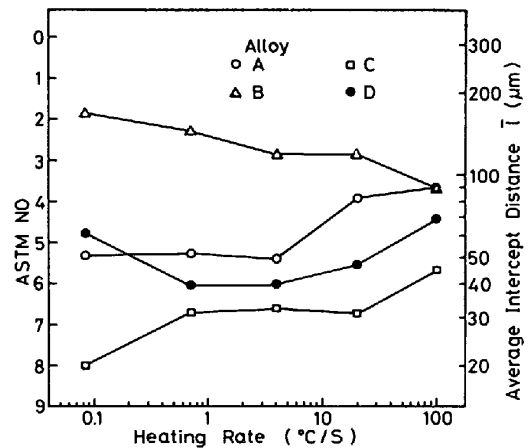


Fig. 1. Austenitic grain size of the alloys subjected to single austenitizing (900°C × 1h for the alloys A, C and D or 1100°C × 10 min for the alloy B) as a function of heating rate. Initial grain size was about 500 μm .

も 200 μm 以下となり、 γ 化処理による細粒化効果が現れている。しかし、化学成分あるいは同一合金においても加熱速度が変わると、細粒化の程度に差異を生ずる。

15Ni-10Co-5Mo の基準合金 A について、0.083~4°C/s の加熱速度の範囲で γ 粒径はあまり変化せず約 50 μm である。4~100°C/s の範囲では、加熱速度の増加とともに γ 粒径は増大し、100°C/s で 90 μm である。

10Mo の合金について、加熱速度の増加とともに γ 粒径は減少し、0.083°C/s で約 170 μm 、100°C/s で約 90 μm である。

25Co の合金 C について、加熱速度の増加とともに γ 粒径は増大する傾向を示し、0.083°C/s で約 20 μm 、0.69~20°C/s の範囲で約 30 μm 、100°C/s で約 45 μm である。

2Ti を含む合金 D については、極小の γ 粒径を示す加熱速度範囲が存在する。0.083~0.69°C/s の範囲では、加熱速度の増加とともに γ 粒径は減少し、0.083°C/s で約 60 μm 、0.69~4°C/s では約 40 μm と極小を示す。4~100°C/s の範囲では加熱速度の増加とともに γ 粒径は増大し、100°C/s で約 70 μm である。

以上のように、合金 A および C は加熱速度が低速であるほど細粒化が促進されるのに対し、合金 B では加熱速度が高速であるほど細粒化が促進される。合金 D では、加熱速度が極端に高速あるいは低速であると細粒化は抑制され、適度の加熱速度で細粒化が促進されている。

SAUL ら⁹⁾は、175 kgf/mm² および 210 kgf/mm² 級 18Ni マルエージ鋼について、 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 繰り返し熱処理による細粒化では、加熱速度の影響は小さいと報告しており、本実験結果とは異なっている。著者⁶⁾は 15Ni-Co-

Mo系マルエージ鋼について、加熱速度を20~30°C/sとして繰り返し熱処理を適用し、Co増加およびTi添加が細粒化を助長し、Mo増加が抑制することを示した。これはFig. 1の20°C/sの結果に示されているように、本実験と一致する。

低合金炭素鋼では、結晶粒度が加熱速度によつて敏感に変化することが知られ¹⁰⁾¹¹⁾、その場合、一般に加熱速度が高速であるほど γ 粒径はより微細になる。本実験のように、加熱速度が低速であるほど γ 粒径が微細になることもある場合とは極めて対照的である。

3.2 細粒化過程

3.2.1 細粒化過程の特徴

各合金について、種々の加熱速度で種々の温度に加熱後急冷して組織変化を追跡し、細粒化過程を詳細に観察した。その結果、合金成分が異なると、また同一合金においても加熱速度が異なると細粒化過程が異なるが、それぞれの細粒化過程の特徴は、微細 γ 粒の形成挙動の相違から、大別して、二つの細粒化過程に分類することができた。次項以降に、各合金の細粒化過程を詳しく述べるが、それらの説明を容易にするために、まず二つの細粒化過程の特徴をFig. 2に示した模式図に基づいて説明する。

まずFig. 2の過程(1)については、 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態が100%完了後、それより高い温度で γ の再結晶が開始し、通常の核生成成長の再結晶過程をたどるものである。Af点以上の温度でも再結晶が始まるまでは、 γ は加熱前の旧 γ 粒界を受け継いだままで、 γ 粒径は不変である。再結晶が始まると、まず旧 γ 粒界に沿つて優先的に多数の微細な γ 粒が核生成し、また粒内にも少数の γ 粒が核生成する。その後それらが成長合体して未再結晶領域を食い、全体が再結晶粒でおおわれるようになる。このようにして加熱前の粗大組織は細粒組織となる。

つぎにFig. 2の過程(2)については、 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態の進行中に、すなわちAs点とAf点間の温度において、微細な γ 粒が旧 γ 粒界に沿つて優先的に多数析出し、また粒内に少数析出し、これらの微細 γ 粒が γ 化完了後もそのまま継承されて細粒組織を形成するのが過程(1)には見られない過程(2)の特徴である。したがつて、100% γ 化した直後は、巨視的には加熱前の粗大な組織を受け継いだかに見えるが、旧 γ 粒界などにすでに微細 γ 粒が形成されている。それら微細 γ 粒を除く領域は未再結晶状態である。その後再結晶が始まると、既存微細 γ 粒の成長合体がおこるが、未再結晶領域も過程(1)と同様に通常の核生成成長の再結晶過程をたどり細粒組織となる。しかし、完全 γ 化前に形成された微細 γ 粒の存在のために、過程(1)と比較して細粒化が助長されている。

3.2.2 Fe-15Ni-10Co-5Mo合金

Fig. 1に示したように、合金Aの γ 粒径は0.083~4°C/sの低速加熱で小さいが、20~100°C/sの高速加熱では大きい。これに対応して細粒化過程に違いが認められ、低速加熱ではFig. 2の過程(2)、高速加熱では過程(1)に準ずる組織変化を示した。それぞれの代表例として、0.69°C/sおよび20°C/sで加熱した時の組織変化をPhoto. 1に示す。

まず0.69°C/sについて、As点(690°C)とAf点(825°C)間の750°C(Photo. 1(a))では、微細な γ 粒が優先的に旧 γ 粒界に沿つて形成し、また粒内にも少数形成している。800°C(Photo. 1(b))では、旧 γ 粒界に沿つて微細 γ 粒がさらに形成している。750°Cおよび800°Cでは、熱膨張曲線上から推定すると、それぞれ全体の90%および95%が γ 化し、一部未変態のままである。上述の微細 γ 粒を除く部分の組織は($\alpha + \gamma$)の2相混合組織と考えられる。850°C(Photo. 1(c))ではす

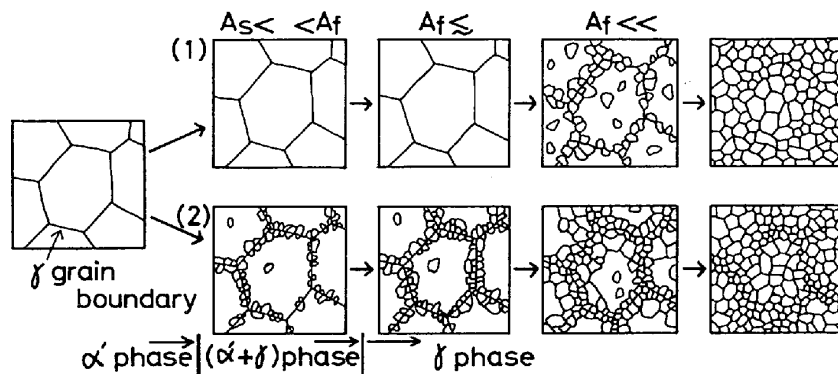


Fig. 2. Schematic illustration of two refining processes, showing difference in the initial stage of new grain formation.

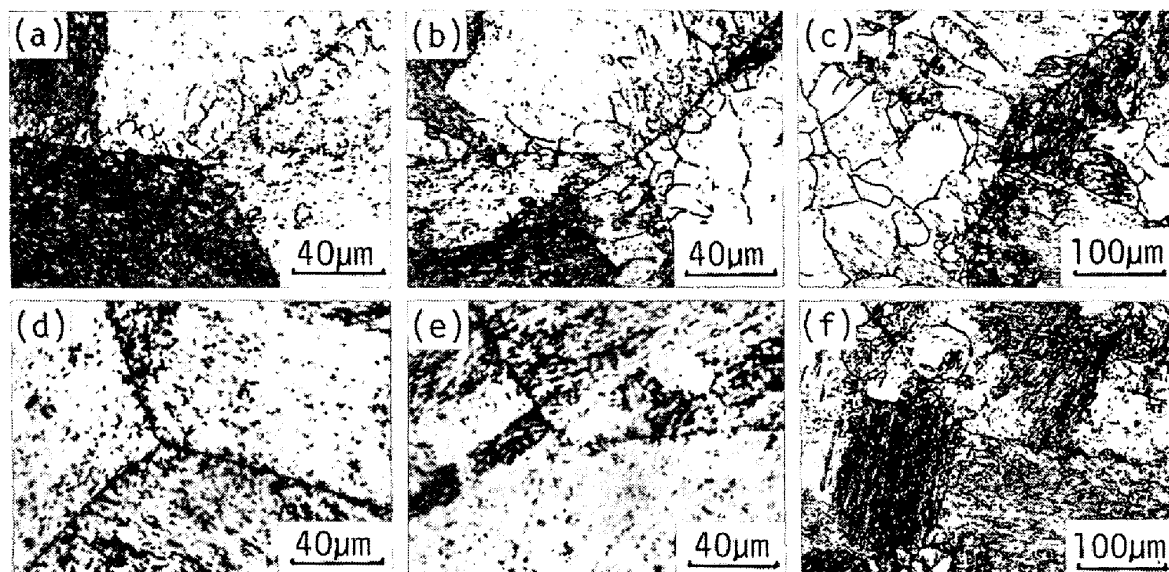


Photo. 1. Microstructural change in the alloy A with heating temperature at 0.69°C/s (a, b, and c) and 20°C/s (d, e, and f). (a) 750°C; (b) 800°C; (c) 850°C; (d) 750°C; (e) 800°C; (f) 900°C×30s.

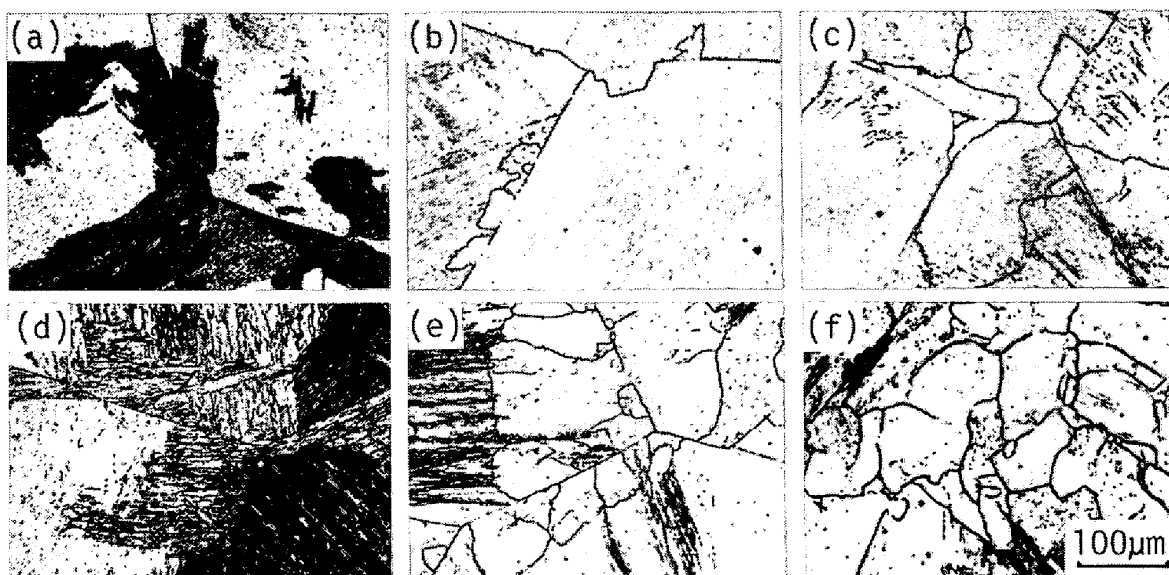


Photo. 2. Microstructural change in the alloy B with heating temperature at 20°C/s (a, b, and c) and 100°C/s (d, e, and f). (a) 900°C; (b) 1075°C; (c) 1100°C×10s; (d) 900°C; (e) 1050°C; (f) 1100°C.

でに 100% γ 化し、未再結晶部分に新しい γ 粒界が認められ、再結晶が開始したと思われる。このとき形成される γ 粒の粒径は先に形成された γ 粒より大きいが、両者はともに細粒組織を構成する。

つぎに 20°C/s について、 A_s 点 (715°C) と A_f 点 (750°C) の間では、0.69°C/s のときに認められたような旧 γ 粒界に沿った微細な γ 粒は形成されない (Photo. 1(d))。 A_f 点より 50°C 高い 800°C (Photo. 1(e)) では、 γ 粒界は加熱前の γ 粒界をそのまま継承して、粒内は未再結晶状態である。900°C になると再結晶が開始し、旧 γ 粒界に沿って微細な γ 粒が核生成しているのが

認められた。900°C で 30 s 保持すると (Photo. 1(f))、旧 γ 粒界の微細 γ 粒はさらに成長し、粒内にも少数の微細 γ 粒の形成が認められる。再結晶の初期に形成される粒界および粒内の微細 γ 粒の形成頻度は、0.69°C/s の場合より低い。さらに長時間加熱されると、これら微細 γ 粒が成長し、全体が再結晶 γ 粒で覆われて細粒組織となる。

3-2-3 Fe-15Ni-10Co-10Mo 合金

合金 B は、いずれの加熱速度においても過程 (1) に準ずる組織変化を示した。しかし、100°C/s では通常の再結晶挙動を示して合金 A と同程度に細粒化されているの

に対し、 $0.083\sim 20^\circ\text{C/s}$ では特異な再結晶挙動を示し、本実験中最も細粒化が抑制された。

Photo. 2 は、 $0.083\sim 20^\circ\text{C/s}$ の一例として 20°C/s での組織変化、および 100°C/s の組織変化を示したものである。両加熱速度とも、Af 点 ($780\sim 800^\circ\text{C}$) より 100°C 高い 900°C (Photo. 2(a)(d)) では、旧 γ 粒界を継承したままで、再結晶はおこっていない。 1000°C でも未再結晶であった。Mo を多量に含有する合金 B は、再結晶温度が他の合金より高い。これは高融点の Mo が多量固溶しているために再結晶温度が上昇するため、あるいは 4.1 で述べるように、Mo の金属間化合物が加熱途中で微細析出して γ 中に存在し、これが γ の再結晶を抑制するためと考えられる。

$1050\sim 1075^\circ\text{C}$ (Photo. 2(b)(e)) になると、旧 γ 粒界に沿って優先的に微細 γ 粒が形成するが、それら γ 粒の性状および形成頻度は加熱速度によつて異なることが認められる。

20°C/s (Photo. 2(b)) では、旧 γ 粒界の一部が一方の粒内に張り出して新 γ 粒を形成しているように見えるもの、すなわち局所的な粒界移動によつて形成された γ 粒と思われるものが随所に存在する。一方、 100°C/s (Photo. 2(e)) では、粒界移動によつて形成されたと思われる γ 粒はほとんど存在しない。このような 20°C/s と 100°C/s の組織の相違は、それぞれ再結晶が進んだ Photo. 2(c) および (f) の組織にさらに明瞭に現れてくる。また γ 粒の形成頻度は、 100°C/s の方が 20°C/s より高い。 20°C/s の組織と類似の粒界の張り出しによる再結晶核の生成 (bulge nucleation) は、冷間加工を受けた

Ag, Cu, Ni の再結晶¹²⁾、あるいは熱間圧延を受けた Si-Mn 鋼の γ の再結晶の一部¹³⁾ において観察されている。このような再結晶のおこる条件は、中程度の加工を受け、比較的歪みエネルギーが低いことである。 20°C/s 以下の低速加熱では、4.3 で考察するように、再結晶の駆動力としての逆変態によるストアードエネルギーが減少する。おそらく本実験で観察された低速加熱における再結晶は、上述の bulge nucleation による再結晶と同じ機構によるものであろう。一方 100°C/s では、ストアードエネルギーが比較的高いため通常の再結晶がおこつたものと考えられる。

3.2.4 Fe-15Ni-25Co-5Mo 合金

合金 C は加熱速度が低速であるほど細粒化が助長される傾向を示し、本実験で用いたすべての加熱速度において過程 (2) に準ずる組織変化を示した。Photo. 3 は、低速加熱の例として 0.69°C/s 、高速加熱の例として 100°C/s の組織変化を示したものである。

0.69°C/s については、As 点 (680°C) と Af 点 (880°C) の間の 825°C (65% 変態) および 850°C (85% 変態) で、旧 γ 粒界に沿って多数の微細 γ 粒の形成が認められ、また粒内にも少数の微細 γ 粒が形成されている (Photo. 3(a)(b))。Af 点より高い 900°C で 30 s 保持すると、全面微細 γ 粒で占められ、旧 γ 粒界近傍では微細な γ 粒、粒内では粒界のものより大きな γ 粒からなる混粒状態となつている (Photo. 3(c))。合金 C では、これら γ 粒径が他の合金のものと同くらべ、著しく小さいのが特徴である。 0.083°C/s の加熱速度では本実験中最も微細な組織となつた。

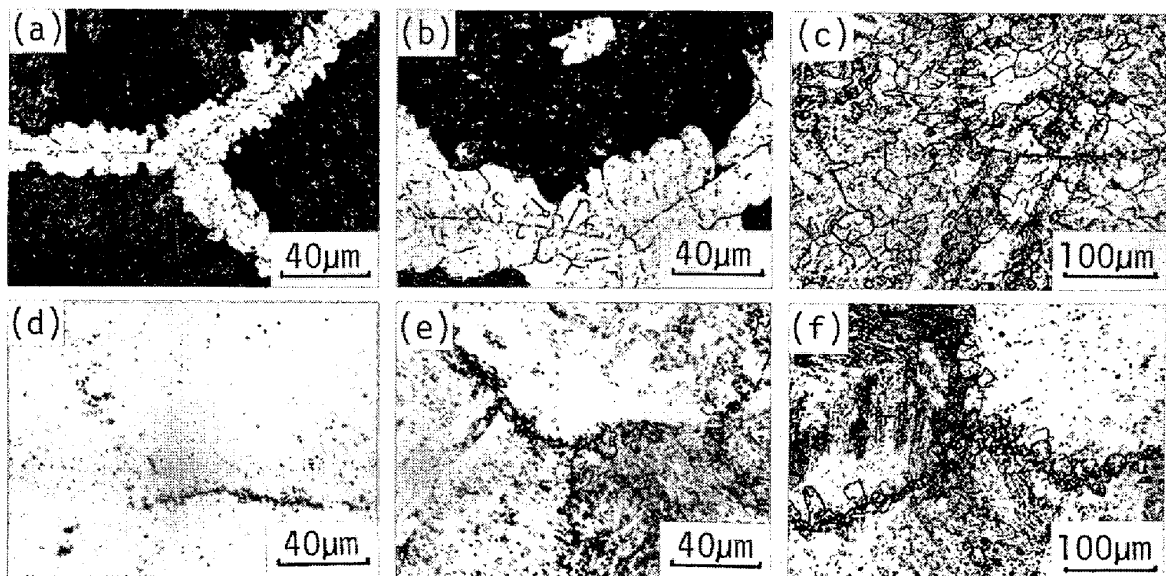


Photo. 3. Microstructural change in the alloy C with heating temperature at 0.69°C/s (a, b, and c) and 100°C/s (d, e, and f). (a) 825°C ; (b) 850°C ; (c) $900^\circ\text{C}\times 30\text{s}$; (d) 775°C ; (e) 900°C ; (f) $900^\circ\text{C}\times 30\text{s}$.

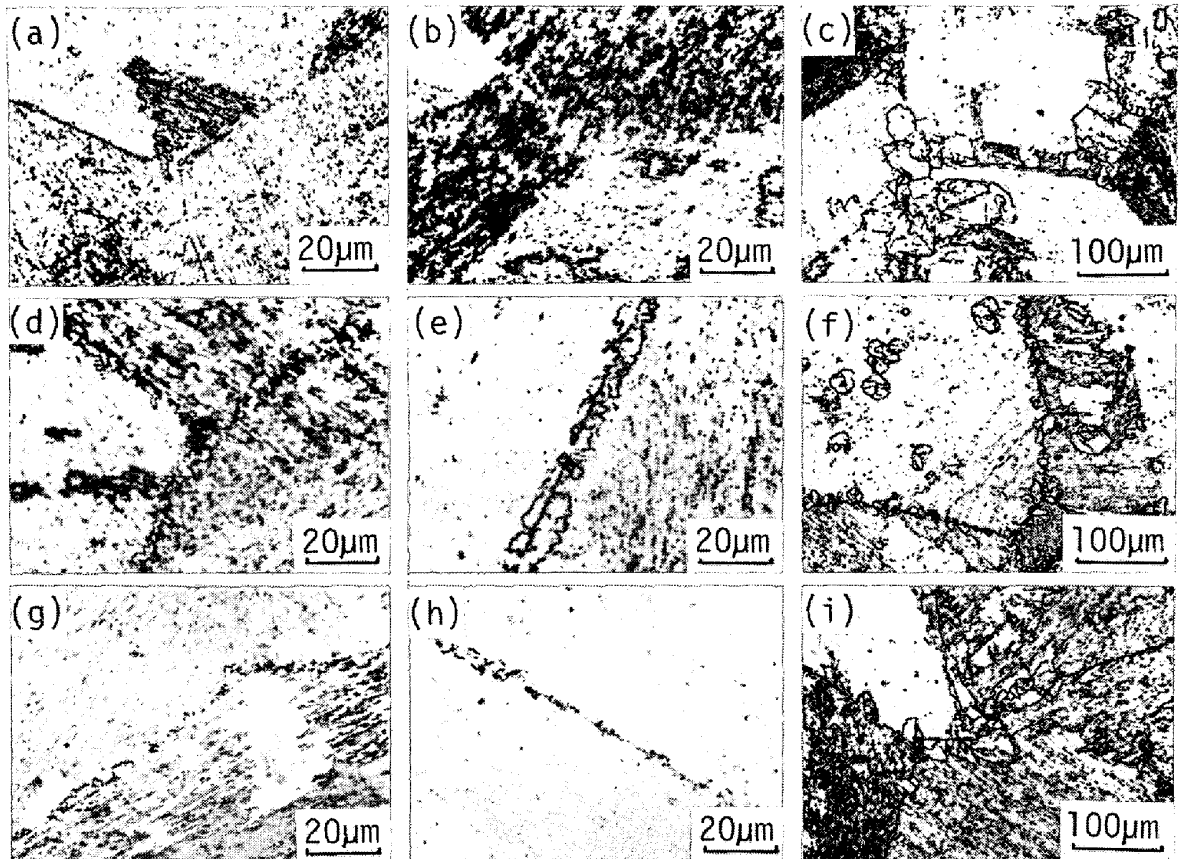


Photo. 4. Microstructural change in the alloy D with heating temperature at 0.083°C/s (a, b, and c) 0.69°C/s (d, e, and f) and 100°C/s (g, h, and i). (a) 750°C; (b) 850°C; (c) 900°C; (d) 750°C; (e) 825°C; (f) 900°C; (g) 775°C; (h) 800°C; (i) 900°C×2 min.

100°C/s については, As 点 (740°C) と Af 点 (800°C) の間の 775°C (30% 変態) で, 0.69°C/s の場合と同様に Af 点以下の温度から旧 γ 粒界に沿って微細 γ 粒が認められる (Photo. 3(d)). Af 点より 100°C 高い 900°C では, さほど再結晶は進んでおらず, 900°C で 30S 保持すると粒成長が明瞭になり, 再結晶が始まっている (Photo. 3(e)(f)). しかし微細 γ 粒の形成頻度は 0.69°C/s のものより著しく低い.

3.2.5 Fe-15Ni-10Co-5Mo-2Ti 合金

合金 D は, 0.69~4°C/s で細粒化が著しく, 0.083°C/s あるいは 20~100°C/s では相対的に γ 粒径は大きい. これに一部対応して, 0.083°C/s の場合は過程(1), 0.69~100°C/s では過程(2)に準ずる組織変化を示した.

Photo. 4 は, 0.083°C/s, 0.69°C/s ならびに 100°C/s の組織変化を示したものである. Photo. 4(a), (d) および (g) は, As 点と Af 点の間の温度に加熱した時の組織である. (a) は 0.083°C/s (As 695°C, Af 800°C) で 750°C に加熱して 70% γ 化した時, (d) は 0.69°C/s (As 715°C, Af 800°C) で 750°C に加熱して 80% γ 化した時, および (g) は 100°C/s (As 740°C, Af

780°C) で 775°C に加熱して 50% γ 化した時の組織をそれぞれ示している. 加熱速度が低速であるほど粒内の組織は微細になつている. 旧 γ 粒界に注目すると, 0.69°C/s および 100°C/s では旧 γ 粒界に沿って微細 γ 粒が形成されているが, 0.083°C/s ではこのような微細 γ 粒は認められない.

100% γ 化して後の組織をみると, 0.083°C/s については, 850°C (Photo. 4(b)) では旧 γ 粒界を継承しており, その粒界に沿って微細 γ 粒は認められない. 900°C になると (Photo. 4(c)) 再結晶が始まり, 旧 γ 粒界に沿って微細 γ 粒が形成される. 0.69°C/s および 100°C/s では, γ 化完了直後の温度において, 旧 γ 粒界に沿って As 点と Af 点の間で形成された微細 γ 粒が引き続き認められる (Photo. 4(e)(h)). さらに 900°C になると (Photo. 4(f)(i)), 再結晶が始まる.

4. 考 察

4.1 逆変態挙動におよぼす化学成分と加熱速度の影響

粗粒 γ 組織は単純加熱によつて細粒化した. 加熱時の $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態は, 細粒化過程に不可欠であると同時に大きな影響をおよぼしていると考えられる. そこで組織観

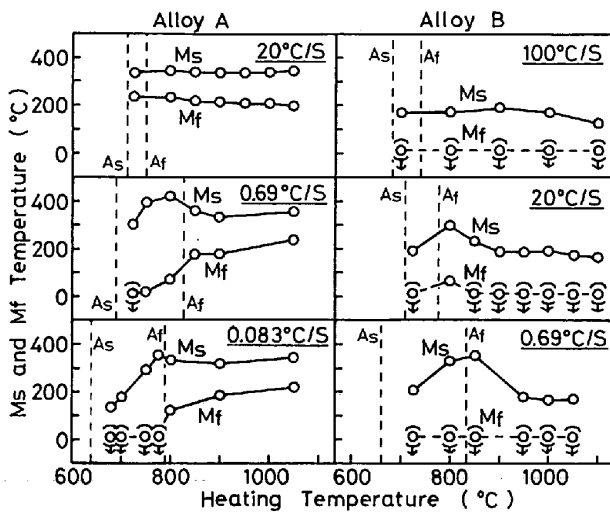


Fig. 3. Ms and Mf temperature as a function of heating temperature at various heating rates in the alloys A and B.

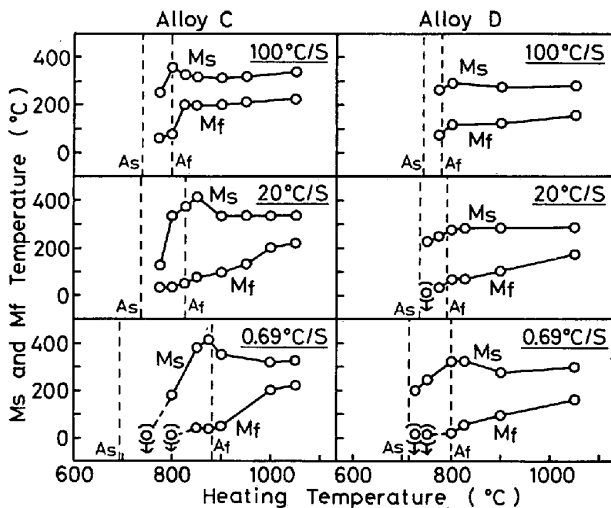


Fig. 4. Ms and Mf temperature as a function of heating temperature at various heating rates in the alloys C and D.

察用試片に熱処理を付与した際の熱膨張挙動によって測定した変態点から逆変態挙動を推察し、組織との関連を調べた。

Fig. 3 および 4 は、それぞれ合金 A, B および C, D について、一定加熱速度で加熱し、所定温度に到達後直ちに急冷した時の Ms および Mf 点の変化を加熱温度に対して示したものである。図中、As および Af 点も点線で示した。合金 A の 20°C/s では、As 点と Af 点の間の温度も含めて、加熱温度による Ms 点および Mf 点の変化はほとんどない。また合金 B の 100°C/s では、Mf 点は室温以下で変化の様子が不明であるが、Ms 点は加熱温度によってあまり変化はない。このような高速加熱で加熱温度による Ms および Mf 点の変化

がないのは、溶質原子の濃度変化を伴う逆変態はおこらず、せん断型の逆変態のみがおこった^{14)~17)}ことを示していると考えられる。

一方、合金 A の 0.69°C/s および 0.083°C/s、合金 B の 0.69°C/s、ならびに合金 C および合金 D のすべての加熱速度では、As 点と Af 点の間の温度で Ms 点が異常に低下あるいは上昇する。この特異な変化は低速加熱の時に明瞭に認められ、つぎに述べるように、溶質原子の濃度変化を伴う逆変態が関与したためと考えられる。

Fe-Ni 系合金および 18Ni マルエージ鋼の低速加熱における逆変態については、いくつかの機構が考えられている。 $\alpha' \rightarrow \gamma_{rich} + \alpha_{poor}$ の反応によって溶質原子 (主として Ni) が均一固溶体の平均濃度より高い γ (γ_{rich}) および低い α (α_{poor}) が拡散によって生成する^{14)~16)18)19)}。これと並行して一部濃度変化をおこさずにせん断型の逆変態がおこっている¹⁸⁾という考えがある。あるいは α_{poor} が前記と同様の反応式に従ってさらに γ と α に分解して γ 化が進行する¹⁶⁾¹⁹⁾という考えがある。これらの報告では γ 化後期の α_{poor} がどのような機構で γ 化するかについて不明の点が多い。その他の機構としては、 α' 中で拡散によって溶質原子の濃度変化がおこり、溶質原子濃度の高いものから順次逆変態が進行すると考える¹⁷⁾もので、逆変態機構としてせん断型の逆変態が関与していると考えている。このように拡散が十分に関与できる低速加熱の場合の逆変態挙動については統一された解釈はないが、いずれの場合でも拡散によって溶質原子の濃度変化がおこると考えている。このような溶質原子の拡散を伴う逆変態を、せん断型の逆変態と区別して、以下、拡散型の逆変態と呼ぶことにする。

γ の Ms 点は、格子欠陥の密度が高いと²⁰⁾²¹⁾、あるいは γ の大きさが微細になると^{22)~24)}、一般に低下する。せん断型の逆変態のみがおこり、それによって導入された格子欠陥密度の比較的高いと考えられる Fig. 3 合金 A の 20°C/s の Af 直上での Ms, Mf 点、回復および再結晶して欠陥密度が低くなると考えられる Af 点以上の高い温度での Ms, Mf 点と変わらないことから、格子欠陥の密度は本結果の Ms, Mf 点変化の要因として考え難い。また本結果のように Ms 点が異常に上昇する現象 (たとえば Fig. 3 合金 B の 0.69°C/s 加熱の場合など) の要因として γ の大きさは考え難い。

Ms および Mf 点の特異な変化を示した低速加熱の場合、As 点直上の逆変態初期では、Ms および Mf 点は著しく低い。これは溶質原子濃度の高い γ_{rich} のみが生成したためと考えられる。逆変態後期に入ると、Ms 点

は急激に、Mf 点は徐々に上昇し、Ms 点と Mf 点の温度差も増大する。Af 点付近において、Ms 点は極大を示し、Ms 点と Mf 点の温度差は最大となる。逆変態後期には、溶質原子濃度の低い γ (γ_{poor}) が生成し、逆変態初期に生成した γ_{rich} と共存する。これら γ_{poor} の高い Ms および Mf 点と γ_{rich} の低い Ms および Mf 点が重複したために、全体として高い Ms 点および低い Mf 点を示したものと考えられる。Af 点より高い温度では、 γ 相の均質化が進むために、Ms および Mf 点は均一固溶体の平均濃度をもつ γ の値に近づくものと考えられる。

合金 D の 100°C/s および 20°C/s では、As 点と Af 点の間の温度で Ms および Mf 点が低いことから、拡散型の逆変態が関与していたと考えられる。

合金 B の 20°C/s では、Af 点近傍の 800°C で、Ms 点は極大を示し、Mf 点も室温より高く極大を示している。この合金は Mo が多いために、高速加熱を除き、加熱に際し Mo を含む金属間化合物が析出しやすい。透過電子顕微鏡による観察で、800~900°C において多量の析出物が認められた⁶⁾。800°C における Ms および Mf 点の上昇は、Mo 化合物の析出による地の Mo 濃度が減少したためであり、Mf 点も Ms 点と同じく上昇していることから、逆変態はおそらくせん断型のみでおこつたと考えられる。合金 B の 0.69°C/s では、Af 点近傍の 850°C で Ms 点が 350°C と著しく上昇したにもかかわらず、20°C/s の場合と異なり Mf 点は室温以下となつている。また Ms 点は均一固溶体の γ の Ms 点より約 180°C 高く、その差は他の合金とくらべて著しく大きい。この場合は、析出物による地の Mo 濃度の減少に加えて、拡散型の逆変態が関与したためと考えられる。

以上のように、低速加熱の場合に、溶質原子濃度の変化を伴う拡散型の逆変態が関与すると考えることは、Fig. 3 および 4 の結果を矛盾なく説明することができ、妥当であると思われる。その逆変態の機構そのものについては、本結果から十分に考察することはできない。しかし、3-2 に述べたように、低速加熱の場合でも逆変態完了後の γ は再結晶をおこした。再結晶の駆動力として歪みエネルギーが必要であるので、低速加熱でもせん断型の逆変態が一部おこつていると考えられる。また、同一加熱速度でも化学成分が変わると逆変態挙動が変化することについては、逆変態に先行しておこる金属間化合物の析出現象と関連している²⁵⁾ことも考えられるが、現時点では不明で、今後の研究に待たねばならない。

4.2 逆変態挙動と細粒化過程

粗粒 γ 組織からの細粒化過程は、大別して Fig. 2 に

示した二種の過程に典型化された。過程(1)では、 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態完了直後の γ は未再結晶であり、それより高い温度で γ は再結晶を開始し、微細 γ 粒が形成される。この再結晶の駆動力はせん断型逆変態がおこつたことによつて導入された歪みエネルギーであろう⁹⁾⁹⁾²¹⁾と思われる。せん断型の逆変態のみがおこつたと考えられる合金 A および合金 B の 20°C/s 以上の加熱速度の場合はずべてこの過程に準ずる組織変化を示した。

過程(2)では、As 点と Af 点の間の温度で、微細 γ 粒が旧 γ 粒界に沿つて多数形成されているのが特徴である。 γ 化完了後もそれら γ 粒は引き続き微細 γ 粒として存在し、それらを除いた部分は未再結晶状態である。前節 4.1 の考察に照合してみると、過程(2)の組織変化に準ずるものはすべて拡散型の逆変態が関与している。この場合、未再結晶部分も再結晶がおこつて微細化するもので、その駆動力としての歪みエネルギーは必要であり、歪みエネルギーを生ずるためのせん断型逆変態も一部おこつていたと考えられる。

拡散型の逆変態 γ の析出サイトとしては、旧 γ 粒界、ポケット境界、ラス境界などがあり、他にラス内にウィッドマンステッテン状に析出することもある¹⁷⁾²⁵⁾²⁶⁾。旧 γ 粒界やポケット境界に析出した γ は、旧 γ 粒と特定の方位関係をもたず、ランダムな結晶方位をもち、微細 γ 粒の核になりやすい。As 点と Af 点の間の温度で旧 γ 粒界に形成された微細 γ 粒は、拡散型の逆変態によつて核生成したものと考えられる。ラス境界にあるいはウィッドマンステッテン状に析出した γ は、ラスと特定の方位関係をもち、旧 γ 粒内あるいはポケット粒内で互いに類似の結晶方位をもっている。 γ 化が進行すると、これら γ は合体してもとの γ 粒単位の大きな γ を形成しやすい²⁷⁾。このため旧 γ 粒内では旧 γ 粒界とくらべて微細 γ 粒の形成頻度が低いと考えられる。

変態点の測定結果から、拡散型の逆変態が関与したと考えられる合金 B の低速加熱の場合、および合金 D の 0.083°C/s の場合において、例外的に過程(1)に準ずる組織変化を示した。この場合、拡散型の逆変態 γ が粒界に優先析出しなかつた、あるいは析出しても Af 点以上の温度までに光学顕微鏡で観察できるほど大きく成長しなかつたものと考えられる。

以上のように、過程(1)はせん断型の逆変態のみがおこつている場合に対応するが、一部例外として、拡散型の逆変態が関与する場合でも過程(1)の組織変化を示すものがあつた。過程(2)のすべては拡散型の逆変態が関与する場合に対応する。また過程(1)および(2)において、拡散型の逆変態が関与する場合でも、拡散型に加え

Table 2. Effect of special austenitizing treatment on grain size of each alloy. A heating rate was changed to another heating rate at T_f during heating from room temperature to T_a . T_a : austenitizing temperature ($900^\circ\text{C}\times 1\text{h}$ for alloys A, C, and D or $1100^\circ\text{C}\times 10\text{min}$ for alloy B). T_f : temperature just above A_f point. \bar{T}^* : grain size obtained at a constant heating rate from room temperature to T_a (the rate is shown in parentheses).

Alloy	T_f ($^\circ\text{C}$)	$R_{T_i\rightarrow T_f}$ ($^\circ\text{C}/\text{s}$)	$R_{T_f\rightarrow T_a}$ ($^\circ\text{C}/\text{s}$)	\bar{T} (μm)	\bar{T}^* , ($R_{T_i\rightarrow T_a}$) (μm), ($^\circ\text{C}/\text{s}$)
A	800	100	0.083	85	90 (100)
	800	0.083	100	52	51 (0.083)
B	850	100	0.083	109	83 (100)
	850	0.083	100	108	150 (0.083)
C	820	100	0.083	51	45 (100)
	820	0.083	100	21	20 (0.083)
D	800	100	0.69	87	70 (100)
	800	0.69	100	38	39 (0.69)
	800	0.083	0.69	67	61 (0.083)
	800	0.69	0.083	46	39 (0.69)

てせん断型の逆変態がおこつていると考えられる。

4.3 細粒化におよぼす加熱速度の影響

Fig. 1 に示したように、逆変態後の再結晶 γ の γ 粒径は著しく加熱速度の影響を受ける。加熱速度の変化に伴う逆変態挙動の変化は細粒化に大きな影響をおよぼす。 A_f 点と再結晶温度との間に温度差があると、再結晶挙動も加熱速度の影響を受け、 γ 粒径の加熱速度依存性の一部に反映されていたことも考えられる。そこで γ 粒径の加熱速度依存性のなかみを推察するために、加熱途中で加熱速度を変えて得られる γ 粒径を調べた。Table 2 にその結果を示す。まず室温より A_f 点直上の温度 T_f まで一定の速度で加熱する。つづいて T_f よりオーステナイト化温度 T_a まで別の速度で加熱し、 T_a で所定時間保持 (合金 A, C および D は 900°C で 1 h, 合金 B は 1100°C で 10 min) 後急冷し、 γ 粒径を測定した。Table 2 には室温より T_a まで一定速度で加熱した時の γ 粒径 (\bar{T}^*) もあわせて示す。

合金 A, C および D では、 γ 粒径の大きさは逆変態完了までの加熱速度によつて決められ、 T_f を境としてその後の加熱速度を変えてもほとんど変化しない。これらの合金の γ 粒径の加熱速度依存性は、おもに逆変態挙動の加熱速度依存性が反映されたものである。

一方、合金 B においては、 T_f を境にして加熱速度を変えると γ 粒径に変化が認められる。その結果をまとめると、(1) 逆変態完了後は T_a までの加熱が低速である

ほど γ 粒径は大きいこと、(2) 逆変態完了後の T_a までの加熱速度を同一にすると、逆変態完了までの加熱が低速であるほど γ 粒径は大きいこと、を示している。合金 B では、3.2.3 で述べたように、再結晶温度が高く A_f 点とオーステナイト化温度との差が極めて大である。

(1) については、逆変態によつて導入された歪みエネルギーが、その後オーステナイト化温度まで徐熱されると回復がおこるために減少すると考えられる。また (2) については、高速加熱ではせん断型の逆変態がおもにおこるのに対し、低速加熱では拡散型の逆変態が関与するようになり、逆変態による歪みエネルギーが減少すると考えられる。このようにストアードエネルギーが減少すると、3.2.3 で述べたような特異な核生成頻度の低い再結晶がおこり、 γ 粒径は比較的大きいと考えられる。室温よりオーステナイト化温度まで高速加熱されたものは、逆変態がせん断型のみでおこり、導入された歪みエネルギーそのものも高いうえに、回復によるエネルギーの減少も少なく、通常の再結晶がおこり γ 粒径は小さいと考えられる。以上のように、合金 B の γ 粒径の加熱速度依存性は、逆変態挙動および再結晶挙動の加熱速度依存性が重複したものと考えられる。

5. 結 言

Fe-15Ni-10Co-5Mo 合金およびそれらに 5Mo, 15Co および 2Ti をそれぞれ単独添加した合金において、 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態後の γ の細粒化におよぼす化学成分の影響および $0.083 \sim 100^\circ\text{C}/\text{s}$ の範囲で加熱速度の影響を詳細に検討した。得られた結果はつぎのようである。

(1) すべての合金の γ 粒径は、すべての加熱速度で加熱前 (約 $500 \mu\text{m}$) より細粒となる。それぞれの細粒化過程は、微細 γ 粒の形成挙動の相違から、大別してつぎの二種類の過程に典型化することができる。(1) $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態が完了後、 γ 粒界は旧 γ 粒界を継承し加熱前と同一であるが、それより高い温度で γ は核生成成長の再結晶をする。微細 γ 粒は再結晶によつて形成される。(2) $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態中に、すなわち A_s 点と A_f 点の間の温度で、微細 γ 粒はおそらく拡散的な逆変態による核生成成長によつて形成される。逆変態完了後、微細 γ 粒を除く未再結晶部分も核生成成長の再結晶をする。(1) と (2) ではともに初期に形成される微細 γ 粒は優先的に旧 γ 粒界に沿つて形成される。過程 (1) より過程 (2) の方が γ 粒は微細化される傾向を示す。

(2) 細粒化の程度は化学成分および加熱速度によつて著しい影響を受け、また細粒化過程と密接な関連をもつ。基準合金では、低速加熱のとき過程 (2)、高速加熱

のとき過程(1)の細粒化過程に準じ、その γ 粒径は加熱速度が低速であるほど小さくなる。15Co 添加合金では、すべての加熱速度で過程(2)に準じ、4合金中最も細粒化が助長され、 γ 粒径は加熱速度が低速であるほど小さくなる。5Mo 添加合金では、すべての加熱速度で過程(1)に準じ、4合金中最も細粒化が抑制されている。 γ 粒径は 100°C/s で基準合金と同じであるが、加熱速度が高速であるほど小さくなる。2Ti 添加合金では、0.69~100°C/s で過程(2)に準じ、基準合金より細粒化が助長される。 γ 粒径は、0.69~4°C/s で最小となり、加熱速度が高速になるほど大きくなる。0.083°C/s では過程(1)に準じて γ 粒径は増大し、基準合金より大きくなる。

(3) 細粒化過程は逆変態挙動と密接な関係をもつ。過程(1)はせん断型の逆変態のみがおこっている場合に対応する。過程(2)は拡散型の逆変態が関与する場合に対応する。例外的に、拡散型の逆変態が関与する場合でも過程(1)に準ずる場合もある。

本研究を遂行するにあたり、御指導いただいた金属材料技術研究所強力材料研究部長内山郁博士、また本稿をまとめるにあたり有益な討論をいただいた同研究部古林英一博士、藤田充苗博士、ならびに実験に協力された同研究部高橋順次氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 河部義邦, 宗木政一, 中沢興三, 谷治治男: 鉄と鋼, 63 (1977) 10, p. 1691
- 2) 河部義邦, 宗木政一, 中沢興三: 鉄と鋼, 64 (1978) 7, p. 1063
- 3) 宗木政一, 河部義邦, 中沢興三, 谷治治男: 鉄と鋼, 64 (1978) 5, p. 605
- 4) 添野 浩, 黒田哲郎, 土屋正利, 田口和夫: 鉄と鋼, 62 (1976) 8, p. 1009
- 5) 河部義邦, 宗木政一: 日本金属学会昭和 52 年度秋期大会講演概要 (1977), p. 119
- 6) K. NAKAZAWA, Y. KAWABE, and S. MUNEKI: Mater. Sci. Eng., 33 (1978), p. 49
- 7) 中沢興三, 河部義邦, 宗木政一: 鉄と鋼, 65 (1979) 5, p. 542
- 8) 牧 正志, 森本啓之, 田村今男: 鉄と鋼, 65 (1979) 10, p. 1598
- 9) G. SAUL, J. A. ROBERSON, and A. M. ADAIR: Met. Trans., 1 (1970), p. 383
- 10) R. A. GRANGE: Met. Trans., 2 (1971), p. 65
- 11) 松田昭一, 岡村義弘: 鉄と鋼, 60 (1974) 2, p. 226
- 12) J. E. BAILEY and P. B. HIRSCH: Proc. Roy. Soc. London, A267 (1962), p. 11
- 13) I. KOZASU, T. SHIMIZU, and H. KUBOTA: Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 367
- 14) G. KRAUSS and M. COHEN: Trans. TMS-AIME, 227 (1963), p. 278
- 15) A. GOLDBERG: Trans. ASM, 61 (1968), p. 26
- 16) A. GOLDBERG and D. G. O'CONNOR: Nature, 213 (1967), Jan 14, p. 170
- 17) 細見広次, 芦田喜郎, 波戸 浩, 安宅 龍, 石原和範, 中村 均: 鉄と鋼, 64 (1978) 5, p. 595
- 18) A. J. SEDRIKS and J. V. CRAIG: JISI, 203 (1965), p. 268
- 19) C. SERVANT, G. CIZRON, and P. LACOMBE: JISI, 211 (1973), p. 75
- 20) O. A. ANKARA, A. S. SATRI, and D. R. F. WEST: JISI, 204 (1966), p. 509
- 21) R. KOSSOWSKY and D. A. COLLING: Met. Trans., 4 (1973), p. 799
- 22) W. C. LESLIE and R. L. MILLER: Trans. ASM, 57 (1964), p. 972
- 23) V. M. KARDONSKIY: Phys. Metals Metallog., 40 (1975) 5, p. 91
- 24) 牧 正志, 友田 陽, 田村今男: 日本金属学会誌 38 (1974) 9, p. 871
- 25) D. T. PETERS: Trans. ASM, 61 (1968), p. 62
- 26) 姫野 誠, 柴田浩司, 藤田利夫: 鉄と鋼, 65 (1979) 2, p. 67
- 27) 渡辺征一, 邦武立郎: 鉄と鋼, 61 (1975) 1, p. 96