

© 1986 ISIJ

マルテンサイト系析出硬化型ステンレス鋼の時効硬化に及ぼす Ti, Si の影響

論文

星野和夫*・廣津貞雄*2

Effect of Ti and Si on Precipitation Hardening of Martensitic Stainless Steel

Kazuo HOSHINO and Sadao HIROTSU

Synopsis :

The effects of Ti and Si on the age-hardening response and ductility after aging were studied for low C, N-14Cr-7Ni martensitic stainless steel, and the main results obtained are as follows:

- (1) The age-hardening response of steels containing Ti singly is dependent on the logarithm of effective Ti contents ($[Ti]$) and the effect of $[Ti]$ is almost the same as that in Fe-18Ni alloy.
- (2) While the age-hardening response of steels containing Si alone is small, that of steels containing Ti in the presence of more than 2 at% Si is very large. In this case, the effects of $[Ti]$ and Si on the equal age-hardening response are dependent on the value of $\ln[Ti]^6Si^7$. This can be explained by the solubility of G phase ($Ni_{16}Ti_6Si_7$) in matrix.
- (3) In the steels containing both Ti and Si, the age-hardening rate is controlled by the super saturation of G phase.
- (4) A higher ductility of steels can be attained at higher strength level by combined additions of Ti and Si than by single addition of Ti. This is explained by the fact that in the latter steels δ phases (Ni_3Ti) precipitate easily along grain boundaries and intergranular fractures occur at lower stress level.

1. 緒 言

ステンレス鋼のもつ耐食性に加えて析出硬化により強度を賦与した析出硬化型ステンレス鋼の歴史は古く、各種の析出硬化鋼が開発されてきている¹⁾。また、極低炭素高 Ni マルテンサイト地での析出硬化を利用したマルエージング鋼の開発に刺激されてマルエージングステンレス鋼も出現した。現在まで提唱されてきた両者の合金は数十種類にも及ぶ¹⁾。いずれの材料も時効硬化元素として、Al, Cu, Mo, Ti, Nb, Co, P, V などが単独あるいは複合で添加されたものである。

著者らは、少量の Si と Ti を複合添加した準安定オーステナイトステンレス鋼を冷間圧延し加工誘起マルテンサイトを誘発させた後時効すると、著しく硬化することを見出した²⁾。その後、焼入状態でラスマルテンサイトを呈する 14Cr-7Ni 系においても Si と Ti の複合添加が時効硬化に有効であることを確かめ³⁾、マルテンサイト系析出硬化鋼を開発するに至った⁴⁾⁵⁾。

一般にフェライト地に Ti, Si を含有した系を時効処理すると硬化することは WASHUHT により指摘され⁶⁾、

それ以降時効硬化挙動、析出機構などに関する研究がなされている⁷⁾⁸⁾。また、Fe-18Ni あるいは Fe-18Ni-Co マルテンサイトにおいて Si の単独添加ではそれほど顕著な時効硬化性を示さないが⁹⁾¹⁰⁾、Ti と Si の複合添加で著しい時効硬化を示すとされている¹¹⁾。Cr を含有する合金系においては Fe-10Cr-2Si-2Ti のフェライト系および Fe-10Cr-2Si-2Ti-17Mn のフェライト-マルテンサイト二相系についての研究があり¹²⁾、時効硬化性が報告されている。12Cr-4Ni-3Mn¹³⁾、12Cr-7Ni¹⁴⁾ で Ti と共存しない Si が著しい時効硬化性をもたらすという報告もある。

上述したように、Si が時効硬化に及ぼす効果はマトリックスを構成する主要元素によつて異なり、また、Ti と共存する場合と共存しない場合の Si の効果も定かでない。そして 14Cr-7Ni のごとき低 Ni のラスマルテンサイト地の時効硬化や時効後の靱性に及ぼす Ti, Si の影響を系統的に検討した研究は見当たらない。本論文は 14Cr-7Ni をベースとして、Ti, Si をそれぞれ単独添加した場合および Si と Ti を複合添加した場合の時効硬化挙動について検討したものである。なお、析出物の形

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 6 月 3 日受付 (Received June 3, 1985)

* 日新製鋼(株)周南製鋼所 工博 (Shunan Works, Nisshin Steel Co., Ltd., 4976 Oaza-Tonda Shinnanyo 746)

*2 日新製鋼(株)周南研究所 (Shunan R & D Laboratory, Nisshin Steel Co., Ltd.)

Table 1. Chemical composition of specimen (wt%).

№	C	Si	Ni	Cr	N	Ti	Si (at%)	[Ti]* (at%)
S 1	0.002	0.03	6.71	14.40	0.005	tr	0.06	—
S 2	0.003	0.31	6.78	14.49	0.015	tr	0.61	—
S 3	0.002	2.79	6.85	13.35	0.005	tr	5.36	—
T 1	0.005	0.03	6.93	15.11	0.013	0.39	0.07	0.38
T 2	0.004	0.08	6.75	14.15	0.011	0.61	0.16	0.65
T 3	0.023	0.06	6.75	14.22	0.009	1.39	0.12	1.46
ST 1	0.004	0.34	6.88	15.10	0.016	0.28	0.67	0.24
ST 2	0.014	0.36	6.65	14.52	0.011	0.48	0.71	0.45
ST 3	0.005	0.34	7.57	14.89	0.013	0.57	0.67	0.58
ST 4	0.009	0.33	6.97	14.49	0.008	0.69	0.65	0.72
ST 5	0.005	0.37	7.50	14.82	0.011	0.74	0.74	0.79
ST 6	0.009	0.34	6.95	14.24	0.010	0.99	0.67	1.06
ST 7	0.005	0.36	7.18	14.21	0.006	1.28	0.71	1.43
ST 8	0.005	0.96	6.78	14.88	0.015	0.32	1.87	0.29
ST 9	0.004	1.09	6.85	14.98	0.014	0.55	2.12	0.56
ST 10	0.003	0.92	6.93	14.65	0.009	0.74	1.80	0.75
ST 11	0.003	1.51	7.49	15.03	0.040	0.18	2.93	0.04
ST 12	0.004	1.54	6.72	14.72	0.014	0.33	2.99	0.26
ST 13	0.005	1.64	6.75	14.84	0.012	0.46	3.18	0.46
ST 14	0.008	1.48	6.93	14.63	0.008	0.78	2.87	0.82
ST 15	0.005	1.98	7.23	14.57	0.013	0.30	3.83	0.27
ST 16	0.005	2.51	6.67	13.34	0.011	0.18	4.83	0.14
ST 17	0.007	2.55	6.86	13.99	0.012	0.28	4.91	0.24
ST 18	0.005	2.51	7.24	14.34	0.014	0.29	4.83	0.25
ST 19	0.006	2.54	6.83	14.08	0.014	0.57	4.89	0.56
ST 20	0.009	2.87	6.67	13.98	0.012	0.20	5.65	0.14
ST 21	0.006	2.96	8.03	14.47	0.017	0.32	5.67	0.27
ST 22	0.006	3.07	6.77	13.70	0.013	0.37	5.88	0.34
ST 23	0.008	2.95	6.87	13.80	0.014	0.42	5.65	0.38

* [Ti] means the effective Ti contents that are gotten by subtracting the Ti contents as TiC and TiN from the total Ti contents.

態, 結晶構造については別報で述べる¹⁵⁾。

2. 供試材および実験方法

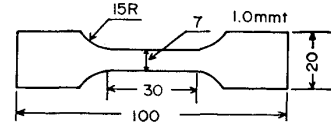
供試材の化学成分を Table 1 に示す。低炭素、窒素の 14Cr-7Ni をベースとし、Ti, Si の含有量を変動させたものである。Ti の一部は微量の C, N のゲッタリングに消費されていると考えられるので、C, N の全量が Ti で固定されているとして、化学量論的に C, N に消費される Ti 量をトータル Ti から差し引いたものを有効 Ti ([Ti]) とし、at% で示した。Si についても at% を併記した。

S1~3 は Ti フリーの系で、Si 量の変動している。T1~3 は極低 Si 系で、[Ti] 含有量が変動している。ST1~23 は Si と Ti が複合添加されたもので、Si, Ti 量がそれぞれ変動している。

これらの供試材は全て実験室で作成されたものである。真空高周波炉で溶製した 30 kg の鋼塊を 10 mm 間に熱間鍛造した後、1100°C×5 h の溶体化処理を施した。その後、機械切削で 6 mm 仕上げ、3 mm まで冷間圧延し、1050°C×10 min の熱処理を施した。酸洗後、再び 1 mm まで冷間圧延し、1050°C×3 min の均熱後水冷し、直に冷剤中(エチルアルコール+ドライアイス)で 5 h のサブ・ゼロ処理を施した。この状態でいずれの試料も残留オーステナイトが残存していないことを X 線回折にて確認した。

これらの供試材について、ソルトバスを用いて 480°C を中心に 425~525°C の温度範囲の等温時効を実施

Smooth tensile test



Notched tensile test

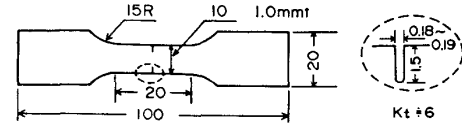


Fig. 1. Dimension of tensile test specimen.

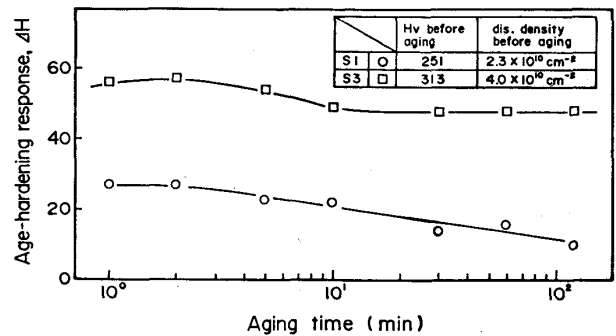


Fig. 2. Age-hardening response curve of S1 and S3 aged at 480°C.

し、硬さ測定および引張試験を実施した。硬さ測定は荷重 30 kg のビッカース硬度計で実施した。引張試験は Fig. 1 に示す形状の試験片を用いた。

なお、一部の供試材については X 線回折により得られるプロフィールをフーリエ解析し、particle size と root mean square strain を求め、転位密度を推定した¹⁶⁾。

3. 実験結果

3.1 時効硬化に及ぼす Si, Ti の影響

Si, Ti とともに含まない基本鋼 S1 と 5.5 at% Si を含有する S3 の 480°C での等温時効による時効硬化度 (ΔH : 時効後の硬さ-時効前の硬さ) を Fig. 2 に示す。Fig. 2 中には時効前の硬さおよび転位密度をも示している。時効前には S1 と S3 の間に約 60 (HV) の差がある。これは Si による固溶硬化とラスマルテンサイト相の転位密度の差によるものであろう。480°C の時効では S1, S3 とともに短時間で硬化するが、両者とも ΔH は小さく、両者の ΔH の差も約 30 (HV) と小さい。5 min 以降の時効では S1 は軟化し始め、その軟化割合は時間の経過とともに大きくなる。S3 も時効時間が 5 min 以降で若干軟化するが、10 min 以降ほとんど一定の ΔH を示す。すなわち、5.5 at% Si 添加では著しい時効硬化をもたらさないし、また 10~100 min の間では ΔH は変化しない。

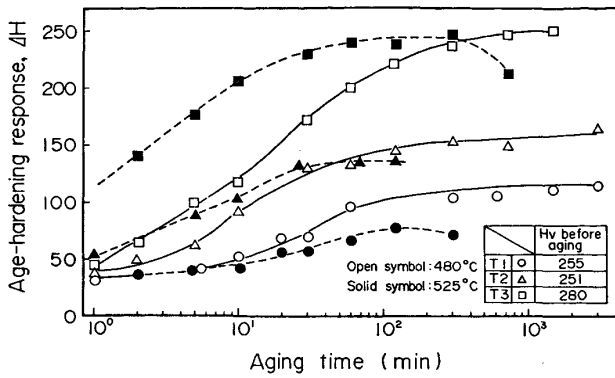


Fig. 3. Age-hardening response curve of T1, T2 and T3 aged at 480°C and 525°C.

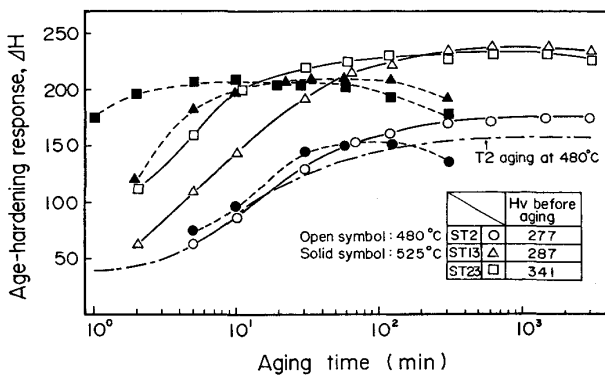


Fig. 4. Age-hardening response curve of ST2, ST13 and ST25 aged at 480°C and 525°C.

Si を含まず Ti 含有量の異なる T1, T2, T3 の 480°C, 525°C での等温時効による ΔH の変化を Fig. 3 に示す。

480°C 時効の場合、600 min まで時効時間の経過とともに ΔH は増加し、その後 3000 min まで ΔH はほぼ一定の値を示す。Ti 含有量によつて ΔH の絶対値は異なるが、 ΔH の時間依存性にはほとんど差がない。

525°C 時効の場合、 ΔH は約 30 min まで連続的に増加し、約 60 min でほぼ飽和値に達し、その後 300 min までほぼ一定の ΔH を示す。それ以降では軟化の傾向にある。

480°C と 525°C での ΔH の最高値 (ΔH_{max}) を比較すると、525°C の ΔH_{max} は 480°C のそれよりも小さい。

[Ti] を 0.38~0.46 at% 含有し、Si の含有量の異なる ST2, ST13, ST23 の 480°C, 525°C での等温時効での ΔH の変化を Fig. 4 に示す。

480°C 時効の場合、いずれの試料も時効時間につれて連続的に ΔH は増加し、Si 量が高くなるにしたがつて時効硬化速度が大きくなる傾向にあり、速く飽和する。飽和後 3000 min まで ΔH はほぼ一定である。ST2

と ST13 の [Ti] はほぼ等しいが、ST13 の ΔH_{max} は ST2 のそれよりも著しく大きい。ST23 の [Ti] は ST2 のそれよりも低いにもかかわらず、ST23 の ΔH_{max} は ST2 のそれよりも大きい。ST13 と ST23 では 120 min 以降の時効でほとんど同じ ΔH を示しているが、成分的には ST23 の Si は ST13 のそれよりも高く、ST23 の [Ti] は ST13 のそれよりも低い。以上 ST2, ST23 の ΔH_{max} , ΔH の相互の比較より、ST 系の時効硬化は Si 量にも大きく依存していることがわかる。そして、T1 ([Ti]=0.38 at%) の ΔH_{max} は高々 110 であり (Fig. 3)、この値に S3 (Si=5.36 at%) の ΔH_{max} を加算しても、ST23 ([Ti]=0.38 at%, Si=5.65 at%) の ΔH_{max} よりも著しく低いことから、時効硬化に対し Ti と Si は相乗作用を有することが推測される。

525°C 時効の場合、ST2, ST13, ST23 とともに 480°C 時効に比べて時効硬化速度が大きく、また、Si 量が高いほど短時間で ΔH は飽和し、120 min 以降で軟化を示している。すなわち、ST 系では ΔH_{max} に達する時間が Ti 系に比べ著しく短時間側に移行していることがわかる。

以上、S 系、T 系、ST 系では時効硬化挙動にかなり大きな差異がある。S 系では ΔH_{max} は小さいが、T 系、ST 系のそれは大きく、ST 系では Ti と Si の効果は加算的でなく相乗作用を有する。そして、ST 系は T 系に比して ΔH_{max} に達する時間が短時間側に移行する。

3.2 時効後の切欠強さに及ぼす Si, Ti の影響

480°C で 1 h 時効後の切欠強さ (NTS) と硬さとの関係を Fig. 5 に示す。図中の点線は σ_B (kg/mm²) = 1/3Hv として引張強さ (σ_B) を推定したものである。供試材の [Ti] 範囲内では、Si 含有量の高いものほど

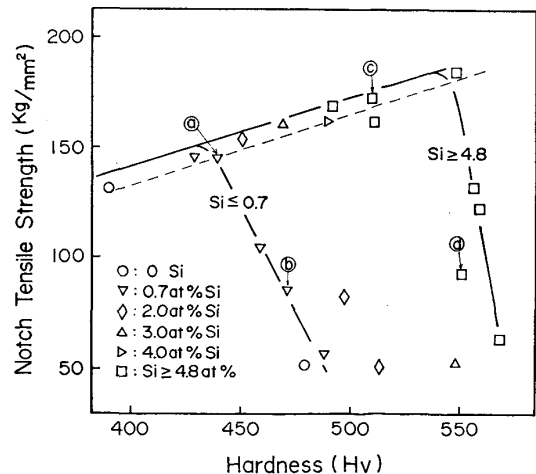
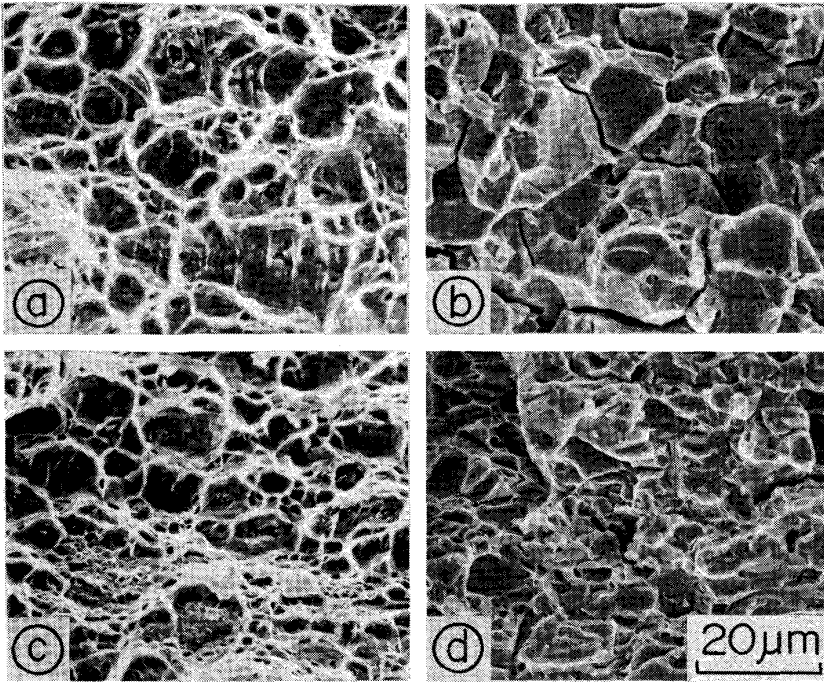


Fig. 5. Relation between hardness and notch tensile strength after aging at 480°C for 60min.



(a) ST3
(b) ST5
(c) ST18
(d) ST22

Photo. 1. Fractography of fractured surface after notch tensile test.

時効硬さは高いレベルが得られている。そして、Si 含有量が 0.75 at% 以下の材料においては Hv440 まで NTS は上昇するが、それ以上の時効硬さレベルでは硬さの上昇につれて NTS は低下する。Si 含有量が 4.8 at% 以上の系においては HV 540 まで硬さの上昇につれて NTS は上昇し、HV 550 で NTS は急激に低下している。Si 含有量が 2, 3, 4 at% の系の実験データが少ないため、これらの系の挙動は定かではないが、Si ≤ 0.75 at% の系と Si ≥ 4.8 at% の系との中間に位置していると思われる。

Fig. 5 中に (a)~(d) で示した試料の切欠引張試験後の破面を Photo. 1 に示す。(a)は 0.67 at%Si の ST3 の破面であり、Fig. 5 の図中の点線より上に属するものの代表的な例で、ディンプル破面を呈している。(b)は 0.74 at%Si で NTS の極めて低い ST5 の破面であるが、典型的な粒界破面を呈している。Si が 0.75 at% 以下で NTS が点線より下に属するものの破面はすべてこの粒界破面である。(c)は Si 含有量が 4.8 at% で NTS が点線よりも上にある ST18 の破面でディンプル破面を呈している。(d)は Si 含有量が 5.9 at% で NTS が極めて低い ST22 の破面であるが、へき開破面を呈している。Si 含有量が 2 at% 以上で NTS が点線より下に属するものの破面はすべてこのへき開破面であった。

4. 考 察

4.1 時効硬化に及ぼす Si, Ti の影響

480°C × 60 min 時効後の ΔH に及ぼす Si の影響を

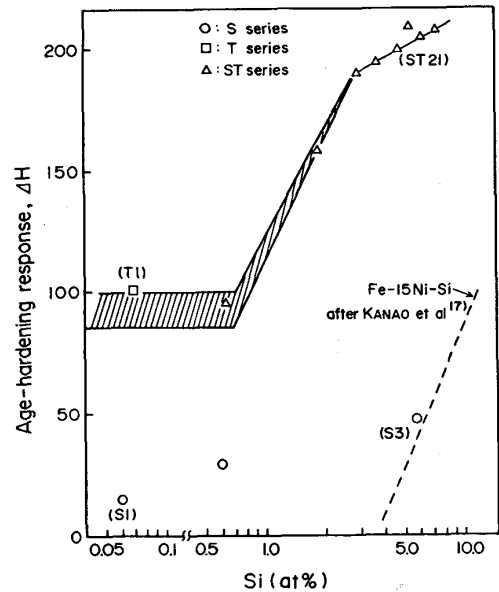


Fig. 6. Effect of Si contents on age-hardening response aged at 480°C for 60 min.

Fig. 6 に示す。図中の点線は、金尾らが Fe-15Ni-Si 合金で 475°C 時効で得た ΔH に及ぼす Si の影響を示したものである¹⁷⁾。○印は S 系のデータである。ベースとなる Fe-14Cr-7Ni はほとんど時効硬化能を有せず、5.5 at%Si での ΔH は高々 50 である。この値は金尾らの Fe-15Ni 合金系の時効硬化能とほぼ等しい。本合金系で 5.5 at% 以上 Si を添加した場合、Fe-15Ni 合金の時効硬化能と同じ傾向を迎えるのか否かは定かでない。太田と市井は 12Cr-7Ni-3.6Si 合金を 480°C × 8 h 時効し、50 kgf/mm² の強度上昇があるとしている¹⁴⁾。この

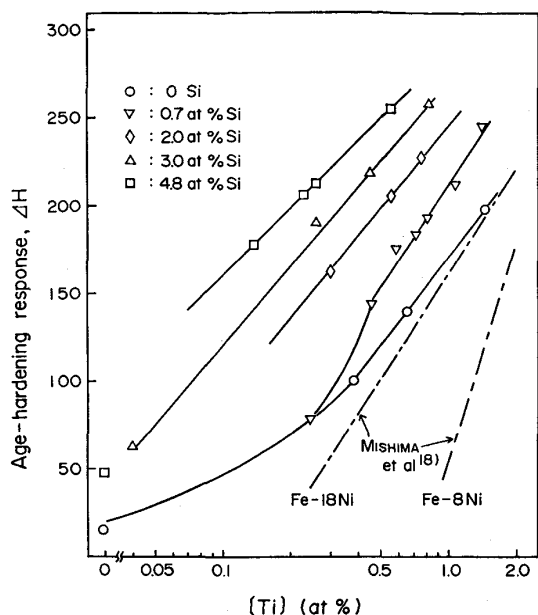


Fig. 7. Effect of [Ti] and Si contents on age-hardening response aged at 480°C for 60 min.

強度上昇は $\Delta H=150$ に相当すると推定される。合金の基地を構成する Cr, Ni 含有量がほとんど同じにもかかわらず時効硬化能が約 3 倍も異なっていること、本実験では 480°C 時効では 5 min 以降で若干の軟化傾向があることなど両者の結果にはかなり異なつた点がある。太田と市井の研究では Si 以外に 0.8Mo, 1.1Cu が添加されており、Si 単独の効果か否か疑問の残るところである。本系の結果や金尾らの Fe-15Ni 合金の結果からみて、6 at% 程度の Si 単独添加では時効硬化能は小さいと結論する。

□と△印は [Ti] が約 0.3 at% ([Ti]=0.24~0.38 at%) での Si の影響を示したものである。図中のバンドは、後述する Fig. 7 の Ti 単独添加で [Ti] が 0.24~0.38 at% での ΔH の幅を示すものである。0.3 at% [Ti] 共存下での Si の ΔH に及ぼす影響は複雑であり、三つの領域に分かれている。各領域の限界の Si 量は定かでないが、0.7 at% までの Si は ΔH にほとんど効果をもたない。それ以上で 3 at% まで遷移領域が存在し、Si 量の増加につれて ΔH は急激に増大する。3 at% 以上での ΔH の Si 量依存性は小さくなり、Si 量の対数関数に依存した挙動をとる。基本鋼 (S1) と 5.5 at% Si 添加鋼 (S3) との ΔH の差は高々 30 であるが、[Ti] が約 0.3 at% 共存する場合、Si 無添加鋼 (T1) と 5.7 at% Si 鋼 (ST21) との ΔH の差は約 110 であり、Si と Ti は時効硬化に対し相乗作用を有していることがはつきりとわかる。

Fig. 7 は 480°C×60 min 時効による ΔH に及ぼす

[Ti] の影響を Si の濃度別に整理したものである。同図中の鎖線は、Fe-18Ni 合金、Fe-8Ni 合金における Ti が ΔH に及ぼす影響について三島らがまとめたデータ¹⁸⁾である。

Si を含有しない T 系の ΔH は [Ti] が 0.3 at% 以上では [Ti] の対数に依存しており、しかも Fe-18Ni 合金とほぼ同じ時効硬化能を有している。三島らによると¹⁸⁾、Fe-18Ni 合金では Ni_3Ti η 相による析出硬化であり、Fe-8Ni 合金では NiTi による析出硬化としている。そして、析出相の差異は Fe-Ni-Ti 固溶体における Ni-Ti の金属間化合物の溶解度線に依存し、NiTi 相と Ni_3Ti η 相の両溶解度線は 8 at% Ni 近傍で交差していると結論づけている。T 系は 7Ni レベルにもかかわらず Ni_3Ti η 相による析出硬化である¹⁵⁾。T 系と Fe-Ni 系との差異は Cr の有無に起因していると考えられる。Cr が固相領域での Ni-Ti 金属間化合物の溶解度にいかなる影響を及ぼすかを直接に説明するデータはない。溶鉄中では Cr は Ti の活量をあげること¹⁹⁾、固相においても高温域で Cr_2Ti の金属間化合物が容易に析出すること²⁰⁾ などから、Cr は Ti の溶解度を低減させると考えられる。すなわち、Cr を含有することによつて NiTi 相や Ni_3Ti η 相の溶解度線が低 Ni 側に移行し、 Ni_3Ti η 相が安定相となる Ni 濃度が、Fe-Ni-Ti 系と異なると推察される。

一方、Ti と Si を複合添加すると、 ΔH は Si の濃度別に応じて [Ti] の対数に依存して上昇している。そして、約 0.7 at% のごく微量の Si と共存しても、[Ti] が 0.45 at% 以上では Ti 単独添加にくらべて大きい ΔH を示している。一定の [Ti] レベルでの Si 量の増大による ΔH の上昇度合も Si 量に対して比例的でなく、Fig. 6 での [Ti] が約 0.3 at% の系で述べたごとく Si の ΔH に及ぼす量的効果も Si の対数に依存していることが予想される。

HUME-ROTHERY²¹⁾は A-B-C 3元系で B-C 2元系の $m:n$ の比をもつ B_mC_n の溶解度曲線の形状が(1)式に従うとしている。

$$m \ln b + n \ln c = \ln K \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 b, c は $\alpha/\alpha+B_mC_n$ 境界の等温線上の組成 B, C の濃度であり、K は温度に依存する定数である。

その後、3元系の金属間化合物についても同様のことが実験的に確認された²²⁾²³⁾。

ST 系の析出物はマトリックスと整合性のある G 相 ($Ni_{16}Ti_6Si_7$) である¹⁵⁾。Fe-Cr-Ni-Ti-Si 固溶体の Fe 隅における $Ni_{16}Ti_6Si_7$ の 3元系金属間化合物の溶解度に対し上述の関係を拡大すると、(2)となる。

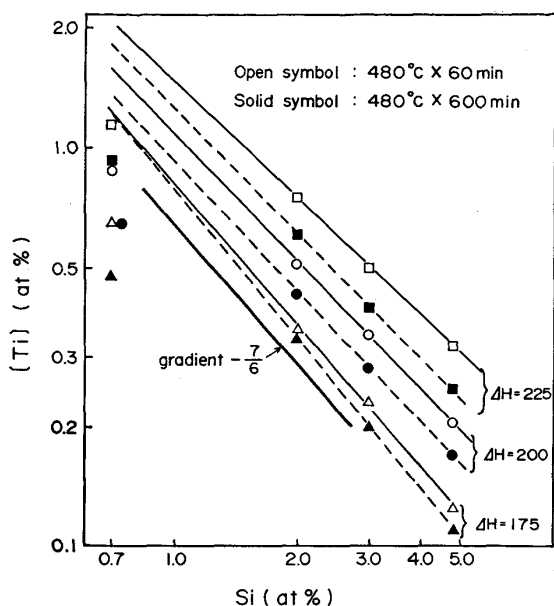


Fig. 8. Relation between [Ti] and Si contents to obtain a certain age-hardening response.

$$16 \ln \text{Ni} + 6 \ln [\text{Ti}] + 7 \ln \text{Si} = \ln K \dots\dots (2)$$

本実験の供試材の Ni は 6.65~7.57% なので, $\ln \text{Ni}$ をほぼ一定とみなすと, (3)式となる.

$$6 \ln [\text{Ti}] + 7 \ln \text{Si} = \ln K' \dots\dots (3)$$

ここで, $\ln K'$ は Ni 一定量下で, 温度によつて定まる溶解度線を決定する定数である.

G相の析出は $6 \ln [\text{Ti}] + 7 \ln \text{Si}$ に依存すると考えられる. いま, ST 系の ΔH vs Si-Ti 線図, すなわち Fig. 7 において, ある特定の $\Delta H (=175, 200, 225)$ が得られる [Ti], Si を内挿法にて求めた. その結果を Fig. 8 に示す. Fig. 8 には 480°C で ΔH がほぼ飽和する 600 min の結果についても示した. 60 min と 600 min とでは, 等 ΔH を得るに必要な [Ti], Si 量が異なり, 600 min の方が低 [Ti], 低 Si 側にある. これは時効時間の経過とともに, 析出がより平衡に近づくことによる析出度合の差として理解しうる. 60 min, 600 min 時効とも, $\ln [\text{Ti}]$ vs $\ln \text{Si}$ の勾配は $-1.2 \sim -1.1$ の範囲にあり, (3)式より導かれる $-7/6$ に近い値をもつことから, ST 系での時効硬化は Fe 隅の $\alpha/\alpha + \text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$ の溶解度線に基づく G 相 ($\text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$) の析出によるためと結論しうる.

ただ, 0.7 at% Si のデータは, この $\ln [\text{Ti}]$ vs $\ln \text{Si}$ の関係から大幅にはずれる. これは Si レベルの低い領域では G 相が準安定相となり, Ni_3Ti η 相が安定相となるためと考えられる. 現に, ST2η での観察結果によると, G 相と η 相の両析出物が観察される¹⁵⁾.

Fe-18Ni マルエージング鋼の時効硬化に対し, Ti と

Si は相乗作用があり, Si が Ti の溶解度を下げるためとされている¹¹⁾. しかし, 本実験での ST 系で著しい時効硬化を示すのは, G 相の析出によるものである.

4.2 時効硬化速度に及ぼす Ti, Si の影響

Fig. 4 において, Si 量の高いほど時効硬化速度の大きいことが指摘された.

一般に析出過程に対して JOHNSON-MEHL²⁴⁾ の実験式 (4) が適用しうる.

$$\ln \left\{ \frac{1}{1-f(t)} \right\} = \left(\frac{t}{\tau} \right)^S \dots\dots (4)$$

ここで, $f(t)$: 析出した割合, t : 時効時間, S : 時間指数, τ : 核生成, 生長の活性化過程に支配され, (5) 式で表わされる.

$$\tau = \tau_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \dots\dots (5)$$

ここで, τ_0 : 頻度定数, Q : 活性化エネルギー, R : ガス定数, T : 絶対温度である.

t 分後の ΔH_t とその温度での ΔH_{max} との比を $f(t)$ とし, T3, ST13, ST23 について, $\ln \{1/1-f(t)\}$ と t (min) との関係を図 9 にプロットした. 若干のばらつきはあるが, T3, ST13, ST23 とも各温度において (4) 式の関係性をほぼ満足している. 図より求めた S , $\ln \{1/1-f(t)\} = 1$ のときの t に相当する τ およびこの τ の値を (5) 式に代入し求めた見掛けの活性化エネルギー (Q_M) を図中にまとめて示した. T3, ST13, ST23 の間の Q_M には差異がない. JACK と HONEYCOMBE⁸⁾ は Fe-1.7at% Ti-7 at% Si 系の Fe_2TiSi の球状析出物の成長について検討し, 粒成長は拡散の遅い Ti に律速され, 粒成長の見掛けの活性化エネルギーは 65 kcal/mole と報告している. T 系, ST 系とも時効硬化の活性化エネルギーは Ti の拡散の活性化エネルギーにほぼ等しいことから, T 系, ST 系とも時効硬化は Ti の拡散速度に律速され

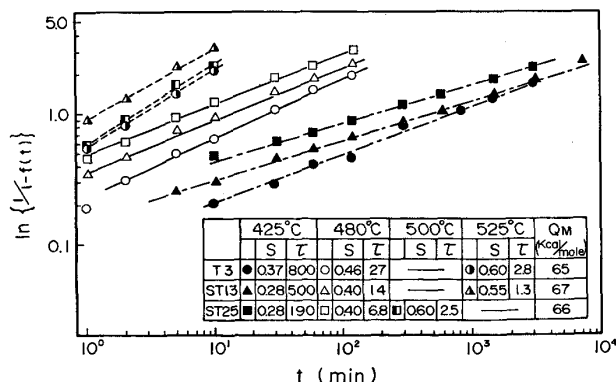


Fig. 9. Time-dependence of $f(t)$, which is the ratio of age-hardening response at a certain time to maximum of age-hardening response.

ていると考えられる。しかし、T系とST系との時効硬化速度の違いおよびST系でのSi量による時効硬化度の違いについてはTiの拡散からだけでは、説明しきれない。

ST13とST23では時間指数 S がほぼ等しく、 τ の値が異なっている。ST13, ST23のNi, [Ti], Siを(2)式に代入して求めた $\ln K$ の値は、それぞれ34.0, 37.2であり、ST23はST13に比してG相に対する過飽和度が大きく析出に対する駆動力が大きいといえる。そのために、析出サイトが密になりやすく時効硬化速度が大きくなると考えられる。このことはST23の方がST13よりもG相粒子の密度が高いという観察結果¹⁵⁾と対応している。

さらに過飽和度が大きく析出に対する駆動力が大きいので、ST23の方がST13よりもG相の成長速度が大きいといえる。

これら核生成サイトの密度および成長速度の差がST系でのSi含有量の違いによる時効硬化速度の差の原因と考えられる。

また、T系とST系との時効硬化速度の違いは析出する相が異なっていることから種々の要因が考えられる。たとえば η 相とG相との界面エネルギー差、過飽和度、析出物の形状などがあげられるが、これらのうちのどれが時間指数 S の違いに対し支配的であるのか現時点では定かでない。

4.3 時効後の切欠強度比に及ぼす Si, Ti の影響

3.2で時効後の切欠強さの硬さ依存性が0.75at%以下のSiを含有する系と4.8at%以上のSiを含有する系では異なることを示した。しかし、Si含有量が約2, 3, 4at%の系の挙動は定かではなかった。

Fig. 10は切欠強度比(NTS/TS, TS: 実測の引張強さ)を ΔH で整理したものである。NTS/TSを ΔH で整理すると、二つのグループ群に分かれる。一つのグループは、Siが0.75at%以下のものである(以下Aグループと称する)。もう一つのグループは、少なくとも2at%以上のSiがTiと共存している場合である(以下Bグループと称する)。

Aグループに属する系では、 $\Delta H \geq 175$ でNTS/TSは1以下となり、破面は粒界破壊を呈している。この系の時効硬化は Ni_3Ti η 相の析出によるものであるが、時効の比較的初期から粒界に塊状の η 相が析出する傾向にある¹⁵⁾。先述したように、この系の ΔH はTi含有量に依存している。そして、Ti含有量が高いほど粒界に占める η 相の密度が高くなっている。したがって、Ti量が高いほど粒界脆化を来たしており、本実験の条件下

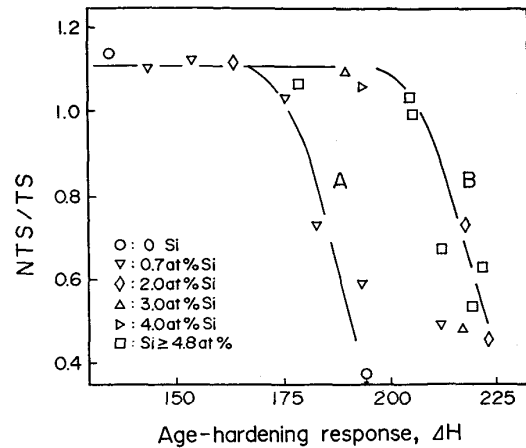


Fig. 10. Relation between age-hardening response and ratio of notch tensile strength to tensile strength after aging at 480°C for 60 min.

では、 ΔH が175以上でNTS/TSは1以下になる。

Bグループに属する系の時効硬化は整合性のあるG相の析出に伴うものである。基底に微細に析出する整合粒子は400~500Åより小さいと、転位によりcutされやすいとしている²⁵⁾。本系のG相は、480°C×60min時効では高々50Åと小さいので、転位により容易にcutされると考えられる。そして、析出物のまわりには転位は堆積せず、粒界に堆積すると考えられる。この場合、G相は粒界に優先析出しにくいいため、粒界が特に粒界脆化を来たすことなく、マトリックスの靱性そのものに支配され、へき開破壊を示したと考えられる。本実験の条件下では、 ΔH が210以上になるとマトリックス自体の靱性が損なわれる結果としてへき開破壊が起こると考えられる。

以上のように、本系でのSiは単独添加ではほとんど時効硬化を示さないが、Tiと複合添加されると著しい時効硬化を示すばかりでなく粒界析出をも抑制しうるので、Ti単独添加に比べてより高い ΔH 領域まで靱性を保ちうる。Siは溶体化状態で固溶による硬化あるいはラスマルテンサイト内の転位密度の上昇による強化が持ち来たされるため、時効後の強度レベルで比較すると、Ti単独添加の系とTi, Si複合添加の系とではSiの添加の有意性はさらにはつきりとする。

5. 結 言

低炭素、低窒素14Cr-7Ni合金の時効硬化、時効後の靱性に及ぼすTi, Siの影響について検討した。主な結果は次のとおりである。

(1) Ti単独添加の場合、時効硬化度は[Ti]の対数に依存し、その[Ti]依存性はFe-18Ni合金のそれ

とほぼ等しい。

(2) Si 単独添加の場合, 時効硬化度は小さい。

(3) Ti と 2at% 以上の Si が複合添加された場合, 著しい時効硬化度を示す。等時効硬化度を示す Ti と Si 量は $6 \ln[\text{Ti}] + 7 \ln[\text{Si}] = \text{const.}$ であり, G相($\text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$) の溶解度から説明しうる。

(4) Ti と 2at% 以上の Si が複合添加された場合, 時効硬化速度はG相に対する過飽和度に依存していると考えられる。

(5) Ti 単独添加よりも Ti と 2at% 以上の Si が複合添加された場合の方が, 高強度まで靱性を保ちうる。これは Ti 単独添加の場合, 粒界に η 相が析出しやすいのに対し, Ti と Si 複合添加の析出相G相は粒界析出しにくいと考えられる。

文 献

- 1) ステンレス鋼便覧 (長谷川正義編) (1973), p. 483 [日刊工業新聞社]
- 2) 藤岡外喜夫, 星野和夫, 金刺久義, 沢重洗介: 日本特許 1093947
- 3) 藤岡外喜夫, 星野和夫, 沢重洗介, 西村正博: 日本特許 1093951
- 4) 星野和夫, 広津貞雄, 西村正博: 日本金属学会会報, 20 (1981), p. 408
- 5) T. UTSUNOMIYA and K. HOSHINO: Proc. 1984 ASM Int. Conf. on New Dev. in Stainless Steel Tech. 8410-7 (1984)
- 6) R. WASMUHT: Arch. Eisenhüttenwes., 5(1931), p. 45
- 7) J. P. HENON, G. WACHE and J. MANENC:

- Mem. Sci. Rev. Met., 63 (1966), p. 99
- 8) D. H. JACK and R. W. K. HONEYCOMBE: Acta Metall., 20 (1972), p. 787
- 9) S. FLOREEN: Trans. ASM, 57 (1964), p. 38
- 10) S. FLOREEN and G. R. SPEICH: Trans. ASM, 57 (1964), p. 714
- 11) B. M. Кардонский: Металловед и Терм. Обработка. Металлов (1970). 7, p. 2
- 12) J. MARANDEL, H. MICHEL and M. GANTOIS: Metall. Trans., 6A (1975), p. 449
- 13) G. T. BROWN and R. T. ALLSOP: JISI, 194 (1960), p. 435
- 14) 太田雞一, 市井一男: 鉄と鋼, 64 (1978), S 386
- 15) 星野和夫, 宇都宮武志: 鉄と鋼, 72(1986), p. 249
- 16) G. K. WILLIAMSON and R. E. SMALLMAN: Phil. Mag., 1 (1955), p. 34
- 17) 金尾正雄, 荒木 透, 中野恵司: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1183
- 18) 三島良直, 鈴木朝夫, 田中 実: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 496
- 19) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Met. Sci. J. 8 (1974), p. 298
- 20) P. DUWEZ and J. L. TAYLOR: Trans. ASM, 44 (1952), p. 495
- 21) W. HUME-ROTHERY: Phil. Mag., 22 (1936), p. 1013
- 22) A. T. LITTLE, W. HUME-ROTHERY and G. V. RAYNOR: J. Inst. Met., 70 (1944), p. 491
- 23) A. T. LITTLE, G. V. RAYNOR and W. HUME-ROTHERY: 同上., 69 (1943), p. 423, 467
- 24) W. A. JOHNSON and R. F. MEHL: Trans. Metall. Soc. AIME, 135 (1939), p. 416
- 25) 田中 実, 山本 襄: Toward Improved Ductility and Toughness, Climax Molybdenum Dev. Co., (Japan), (1970), p. 950