

討 16 鋼の強靱化に実用される置換型固溶元素による時効硬化現象

東京大学工学部

工博 荒木 透

1. 緒 言

鋼は一般に炭素量をかなり含み、強度の向上には何らかの意味で炭素が重要な役割を果たしている。各種の冷却変態組織の強度およびそれを焼もとして用いる場合の二次硬化など、炭化物の析出分散組織もしくは転位と炭素(窒素)との相互作用などが直接強度に関与している。

一方 Al, Cu, Ni 合金などの類では、格子間侵入型固溶元素ないしその化合物の意義は少なく、合金金属元素を主とする、いわゆる「置換型固溶元素による時効(析出)硬化現象」かもっぱら強化機構にあずかっており、ジュラルミンによって切りひろがれた強力合金実用化に主役を演じてきている。鉄鋼においてももちろん後者の機構は可能であり、古くから高コバルト高速度鋼(SKH-5相当)が炭素を必要としないで二次硬化を示すことが知られていたし、また Fe-NiAlCu, Fe-NiCrMo など主とする時効硬化系の礫石合金や耐熱鋼、PH ステンレス鋼の登場は、合金金属元素のみによる時効硬化現象が新しい鋼の強化手段として利用されうることを見次明らかにしてきた。なお現今超強力鋼としてのマレージング鋼の登場などこの方面の知識も急激に豊富となり、強靱鋼、窒化鋼その他実用鋼としての範囲も急激に増大しつつある。

これらの高合金鋼の時効による強化の過程は置換型固溶元素に由来するものではあるが、その機構のすべてが必ずしも明らかではない。しかし一般にその過時効の段階では、準安定または安定の金属間化合物が母相中に析出して分散する組織形態をとるのが普通であるので、簡単のため総括して「金属間化合物による析出硬化」という表現に含める。以下、鉄鋼の強靱化に主として用いられる上記時効硬化について概観し若干の問題点について考察して話題を提供したい。

2. BCC 母相の鋼に利用される置換固溶型時効硬化元素

1) フェライト、マルテンサイト系の母相の時効硬化現象: 実用鋼種に利用される合金系としては、Fe との 2 元系ですでに少量の添加によって有効な強化を示すものもある。これらは比較的低合金鋼にも利用されうるので、実用鋼の一例として、ドイツで発表されている 1.5% Cu の極低炭素鋼¹⁾がある。オーステナイト(γ)よりの焼入れによって過飽和に Cu を固溶するフェライト(α)は昇温時効により fcc-Cu 相を析出するか、その前駆段階の硬化が利用される。 α 鉄中の Cu の固溶限は 900°C で 1.5% 以上あるが低温域では 0.1% のオーダーに下がり、Cu 原子のミクロ的凝集によって球状の G.P. ソーンを作り硬化を示す。Au はソーンの形態が異なるが Cu と似た挙動を示すことが知られる。²⁾

他にも時効硬化添加元素として、Zr (Fe₂Zr), Nb (Fe₂Nb), Ta (Fe₂Ta), P (Fe₄P-Fe₃P) などとは α 相に対する固溶度が低く、少量の添加で連続析出による時効硬化のみられる元素として可能性がある。しかし実用上には種々不満足な点もあり単独の使用は一般的でない。

Ti, Mo, W, Be, Al, Si および全率固溶の Cr, V などとは比較的高濃度の配合によって α 固溶体の昇温時効により実用可能な硬化現象を示すか、その機構にはそれぞれ相違があって靱性に及ぼす影響も異なる。例えば、Ti は金属間化合物 Fe₂Ti (Laves) を転位などを核として微細析出する。Mo は安定析出相が Fe₇Mo₆ (μ) とされているが、高濃度の場合スピノータル分解とみられる bcc の Mo 富化相 η の準安定析出がみられ、それらの前駆段階には転位輪を核とする Mo ソーンの存在も主張されている。W もこれと似た析出挙動であるが、過時効析出の平衡相として Fe₂W (Laves 相) をもっている。Be の時効挙動も複雑で、Be ソーン様のコヒレント凝集体から bcc 規則格子に移行して徐々に整合度を失ない過時効となる。

さらに高温の時効では平衡相FeBe₂(Laves)の連続析出もみられる。高濃度では濃度の異なる規則格子相間にミクロ分解して変調構造などを示し多様性かみられる。Al, Siなどには長範囲、短範囲の規則化のからんだ時効硬化かみられる。FeCr, FeV系には金属間化合物 σ 相形成の成分範囲に、短範囲規則化やスピノーダル分解と関連した時効硬化が観察されている。

主なる硬化元素の析出初期の挙動をまとめると次表のごとくである。

合金元素	析出物	析出形態	晶癖面	原子直径比 (r_s/r_{Fe})	註	転位・粒界 上の析出
Au	Au-zone	板状	100	1.14	—	—
Cu	Cu-rich zone	球状、棒状	—	1.00	(700°Cで棒状)	—
Be	Be-rich (bcc)	板状	100	0.88	B2規則格子(コヒレント)	粒界上、転位上
〃	Be ₂ Fe (Laves)	〃	111	—	(高温の時効)	—
Mo	Mo-rich zone	〃	100	1.11	→ η' (bcc)	—
〃	Mo ₆ Fe ₇ (μ)	〃	110	—	—	転位上
W	W-rich zone	〃	100	1.12	→ η' (bcc)	—
〃	W ₆ Fe ₇ (μ)	〃	110	—	—	転位上
〃	WFe ₂ (Laves)	〃	?	—	(高温の時効)	—
Nb	NbFe ₂ (Laves)	〃	110	1.17	—	転位上
Ti	TiFe ₂ (Laves)	〃	110	1.15	—	〃
P	Fe ₃ P	〃	100	—	Fe ₄ P → Fe ₃ P	転位上・母相上

2) 鉄基多元系合金
においては、上記各元素にNi, Coを共存させた系の時効(析出)硬化が重要である。鉄中のNiの存在によって、時効による過飽和 α 固溶体よりの析出相は一般にNiを含む金属間化合物ないし規則格子相に変化する。とくにAl

, Ti, CuなどはNiによってフェライトまたはマルテンサイトの過飽和度か上かり硬化範囲を低濃度に移す傾向があり、Coの共存はMo, Wの過飽和度を上げることにより時効硬化効果を高める。またFe-NiおよびCr, Mo, W, Be, Mnなどを合金することにより変態点を下しマルテンサイト相として格子欠陥を増し析出挙動はいちじるしく変化する。含Ni系についての析出初期の挙動の例は次表のごとくである。

合金元素	析出物	析出形態	晶癖面	原子直径比 (r_s/r_{Fe})	註
Ni, Al	NiAl (bcc)	(球状?)	—	~1.0, 1.15	B2規則格子(コヒレント)
Ni, Ti, Al	Ni ₂ AlTi	—	—	~1.0, 1.16, 1.15	—
Ni, Ti	Ni ₃ Ti (γ' - η)	(片状)	<111>	~1.0, 1.16	(DO ₃ 規則 → DO ₂₄ 板状)
Ni, Be	NiBe (bcc)	—	—	~1.0, 0.88	B2規則格子(コヒレント)
Ni, Nb	Ni ₃ Nb (Ortho)	板状	—	~1.0, 1.15	—
Ni, Cu	Cu-rich zone	球状	—	~1.0, 1.00	→ ϵ (fcc)
Ni, Mn	Ni-Mn-rich (bcc)	板状	—	~1.0	—
Ni, Mo	Mo-rich zone	〃	110	1.0, 1.11	zone板 → C14板状(Ni ₃ Mo)

3) 実用鋼としてはつぎのような種類に分けて考えられる。まずフェライト系としては、5%Ni-2%Alの窒化鋼で代表されるような比較的合金の強靱鋼で、時効によりB2型

規則格子のコヒレント析出による強化を示し、復元処理もしくは700°C辺でのフェライト域での固溶化処理後の再時効によっても十分な時効硬化を示す。Alの一部をTiに置きかえても同様の硬化を示し、むしろ効果は大きい。C, Bなどの少量共存は粒界反応を抑えて好都合である。さらに、この鋼種にCr, Mo, W, Cu, Nb, Beなどを適宜配合してマルテンサイト系とすることにより高い強度の析出硬化系強靱鋼、工具鋼として種々の用途に適したものが設計される。

16%ないし25%のNiを含むbccのFe-Niマルテンサイト相に硬化元素を配合したものかマレージンス鋼である。その標準鋼の硬化系には、Ni-Mo-Co(Ti)を主とするものとNi-Ti-Nbを主とするものがある。200Kg/mm²の超高強度で靱性を有する高合金超強力鋼である。

炭素を含まないbcc Fe-Niマルテンサイト母相よりの過飽和置換型固溶元素の時効硬化作用は、Ni-Ti-Nb系の場合比較的単純な金属間化合物相Ni₃Ti (DO₃超格子 → DO₂₄ η 相) およびNi₃Nb (orthorh. η 相) などの小板状Widmannstätten析出が観測される前の前駆(歪みもようの電顕観察される)段階で最高硬化が得られる。またこれらにBeを少量配合すると、さらに微細な析出現象を附加して強度を

高めしかも靱性のバランスを保つために有用である。一方Ni-Mo-Co(Ti)系では、Ni₃MoあるいはNi₃Ti+Fe₂Mo(Laves)あるいはFeMo(σ相)などの過時効析出物(金属間化合物)の同定が報告されているが、ヒーク硬化時のクラスターについては過飽和度や時効条件によって挙動に差があって明らかでない。Moによる時効硬化のヒークは低温ほどいちじるしく、マトリクス中に微細に核発生したクラスターが最高の硬度を出すと考えられており、より高温で転位上に核発生する析出物との間に硬化度の差があり復元現象も観察されている。析出物が凝集成長し転位の上昇回復がみられる時期に逆変態によるオーステナイトが生成析出して過時効の段階にいたる。

靱性の点からいって、Mo, Nb, Tiの順にこれらを(後者ほど)多く配合することは好ましくない結果を得る。母相のFe-NiCo, Fe-NiCr系は時効により若干の規則化現象による強化をも伴うものとも考えられている。Co, Crによつてはマルテンサイトの下部構造の微細化による強化も示唆されている。またCoはMoの析出前駆の凝集体かより微細となり低温時効を効果的とするから、強度を高め靱性をあまり失わないと考えられる。前述のBeの場合と併せ考えると、ソーンや凝集体の個々の性状や形態と分布の様相が強度靱性の上にもつ関連性が重要と考えられる。また一つの話題は、上記変調構造やスピノータル分解組織など核発生の障壁エネルギーを要しないで完全コヒレントなミクロ混在を示す組織のもつ強さで、その比例限-降伏強度が高い反面、その後の加工硬化度が比較的低い傾向である。

さらに靱性や延性に関する一つの話題は残留γや逆変態γの存在であつて、これらが降伏点を低下する反面、応力-歪曲線の一様のひずみを増加し靱性を保有させる効果は見逃せないものと考えられる。

PHステンレス鋼の類は元来少量の炭素量を含む17-7鋼などから出発したものであり、オースエージによるCr-複炭化物の析出などが相調整熱処理として用いられた。また0.1%Nを含むAM355のような窒化物析出をも利用したものがある。最近のマレージンスステンレス鋼AM367やわが国の16-4(Co-Mo-Cu系)などはマレージンス鋼と同じbccマルテンサイト系のもので加工性、耐食性がよく将来多くの用途を見出すものと思われるが、さらに硬化機構と延性の附帯の研究により安価な合金元素(例えばMn, Siなど)に置換する工夫も可能かと考えられる。工具鋼の類にも高硬度と靱性の組合せを要するものがあり、上記の各種時効硬化機構が有効に利用される例が今後増えてくるであろう。

参考として次表にbccおよびfcc母相の実用鋼にしばしば見出される金属間化合物相の結晶構造および代表的合金に表われる化学成分例を示した。

名 称	結 晶 構 造 (成分例) (単位胞原子数)	格 子 常 数	
		a ₀	c ₀ or b ₀
β (α')	B ₂ (Ni (Al, Ti)) 規則化bcc	2.91~2.92	—
γ'	L1 ₂ (Ni ₃ (Al, Ti)) 規則化fcc	3.6	—
η	DO ₂₄ (Ni ₃ Ti) hex	5.11~5.12	8.30~8.32
η	(Ni ₃ Nb) orthorh.	5.10	4.25, 4.50
Laves	C14 (Fe ₂ W) hex (12 ato.)	4.75~4.83	7.69~7.77
Laves	C15 (Fe ₂ Zr) cub. (24 ato.)	6.8~7.1	—
M (E)	D8 ₅ (Fe ₇ Mo ₆) trigo.	4.76~4.79	25.7~25.9
χ	B ₃₅ (Cr ₁₃ (Ti, V, Mo) ₁₀) bcc (58 ato.)	8.91~8.94	—
σ	D8 ₆ (FeCr) tetrago. (30 ato.)	8.79~	4.55~
G	— (Ni _x Ti _y Si _z) fcc	11.13~11.47	—
R	R ₃ (Fe _x Cr _y Mo _z) hex (159 ato.)	10.90~10.93	19.34~

3. FCC母相の鋼の置換固溶型時効硬化元素

オーステナイト母相の強靱鋼としては、非磁性鋼、耐磨耗鋼などにFe-Ni-MnあるいはさらにCrを附加したものを用いられるが、時効硬化によって100kg/mm²以上の降伏強度のものができる。本鋼種は一般にCを含むため特殊炭化物、窒化物による強化が一般であるが、Ni-Al, Tiなどによる時効析出硬化の利用も可能であろう。これはオーステナイト系耐熱鋼に専ら有効に用いられているものである。

Niを多く用いた場合のγ相の時効硬化には、一般にNi₃(Al, Ti)のL1₂型fcc規則格子(γ'相)のコヒレント析出が最も有力である。これらはC量を低くして時効による析出硬化を強化の主役としたオーステナイト系耐熱鋼の成分設計に多く用いられている。この際にはNiAl(B2)bcc規則格子の析出やNi₃Ti hcp(η相)の存在は機構上強度、延性の両面で劣るため歓迎されないため成分範囲や第3元素の影響に関する検討が必要である。

オーステナイト系耐熱鋼等における時効析出現象は高温におけるクリープ現象の過程においても当然進行し、微少な塑性変形により析出、凝集が促進される挙動がクリープに対する抵抗力を左右する結果となる。析出物の生成と成長の点では、母相との整合度のよいγ'相のごとき相の析出が有利であるが、格子欠陥上の析出核発生条件や拡散速度なども関連している。

炭化物窒化物を析出硬化の主役とする適当な炭素含量を有する耐熱鋼種の場合には、Mo, Wなどによる若干のLaves相、σ相の存在が高温強度維持に若干の意義を有する場合がある。Laves相、σ相、μ相などはT.C.P. (topologically close packed) 構造をもった金属間化合物で常温ではきわめて硬くもろく、析出成長した段階では利用できない。しかし積層欠陥エネルギーの低い母相における微小で高温の析出の場合、靱性をあまり害しないで耐熱性に寄与しうることがある。TCP化合物相の生成についてはelectron vacancy (3d殻の空隙) に着目した定量的取扱いが米国において発展しており、とくにσ相による脆化などが問題となる高合金系の鋼の実用上着目すべきものであろう。

< 関連文献 >

- 1) K. Bungardt, H. Brandis: DEW Technische Berichte, 3 (1963) p. 41
- 2) E. Hornbogen: "Precipitation from Iron-Base Alloys" Ed. G. Speich, J. Clark (1963), (Gordon & Breach Publish.), P. 1
- 3) 美馬: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 691 ; 4) 武田, 湯川: 金属学会報, 6 (1967), p. 783, 850
- 5) 今井, 増本: 金属学会報, 1 (1962), p. 411 ; 6) 金尾, 荒木, 他: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 5106, 同54 (1968), 印刷中
- 7) E. Hornbogen et al: Arch. Eisenhüttenw., 37 (1966), p. 523
- 8) U. Heubner: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 547 ; M. V. Heimendahl & Heubner: Acta Met., 11 (1963), p. 1115
- 9) R. Lagneborg: Trans. Amer. Soc. Metals, 60 (1967), p. 67
- 10) G. Mima & M. Yamaguchi et al: ICSMA (Japan) Preprint (1967), p. 262
- 11) J. R. Mihalisin: Trans. Amer. Soc. Metals, 59 (1966), p. 60
- 12) 田中, 鈴木, 他: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 776 ; 13) E. Hornbogen, W. Meyer: Z. Metallk., 58 (1967), p. 372
- 14) G. Miller, W. Mitchel: J. Iron Steel Inst., 203 (1965), p. 899
- 15) B. Banerjee, J. Hauser: Symposium Transform. Hardenability of Steel (1967), Michigan, p. 133
- 16) E. Underwood, A. Austin et al: J. Iron Steel Inst., 200 (1962), p. 644
- 17) D. Peters, Capp: Trans. MS. AIME, 236 (1966), p. 1420
- 18) D. Peters: Trans. MS. AIME, 239 (1967), p. 1981 ; 22) 荒木, 他: 鉄と鋼, 53 (1967) p. 890, 54 (1968) p. 199
- 19) L. Woodyatt, C. Sims et al: Trans. MS. AIME, 236 (1966), p. 519
- 20) J. Newkirk: Internat. Conf. Strength Met. Alloys (1967) Tokyo, JIM.
- 21) H. Hughes, S. Keown: J. Iron Steel Inst. (U. K.), 206 (1968), p. 275