

鉄鋼の焼き入れ時効*

美馬 源次郎**

On the Quench-Aging of Steel

Genjiro MIMA

1. ま え が き

合金における析出硬化現象は同素変態を持たないアルミニウム合金の強化法として古くから開発され発展したが、現在では非鉄あるいは鉄を問わずあらゆる金属材料強化の有力な手段として利用され、その研究も膨大な数に達している。ここでまずはじめにこれら金属材料の時効に関する研究が歴史的にどのように推移してきたかという問題について考えてみることにする。図1にこの点に関する簡単な統計的結果を示す。これは世界的に著名な金属関係の学術雑誌 (J. Inst. Metals, J. Iron Steel Inst., AIME, J. Metals, Acta Met., Z. Metallk., Arch. Eisenhütew., Stahl u. Eisen,) に掲載された論文のうち時効関係の文献の占める割合を示したものである。図から明らかなように鉄鋼、および非鉄合金共に時効に関する研究には1933年前後、1945年前後さらに1950年頃から現在にいたる3つのピークが存在す

る。1950年以前の2つのピークは共に第2次世界大戦とそれに関する工業技術の発展と密接な関係があると考えられ、鉄鋼の時効研究の場合についていえば耐熱鋼あるいは高合金工具鋼に関する研究が主流をなしている。その後1949年電解研磨の技術がとり入れられ、さらに1956年電子顕微鏡によつて転位の直接観察が成功するにいたり、試料を薄膜にして内部の組織を直接観察することが時効現象研究の有力な手段として多用されるようになった。ここにいたつて金属材料研究に新時代が到来したといつて過言ではない。この時期から時効研究の比率は急激に上昇し現在にいたつている。しかし現在一般の電子顕微鏡あるいはX線による時効現象の研究の多くが典型的になり、新しい研究手段として超高圧電子顕微鏡の開発あるいはMössbauer効果、核磁気共鳴などを用いる新しい研究方法が開発されつつあることを考えれば1970年前後が1つのピークとなりうる可能性がある。この1950年前後から始まるピークにおいては高張力鋼、

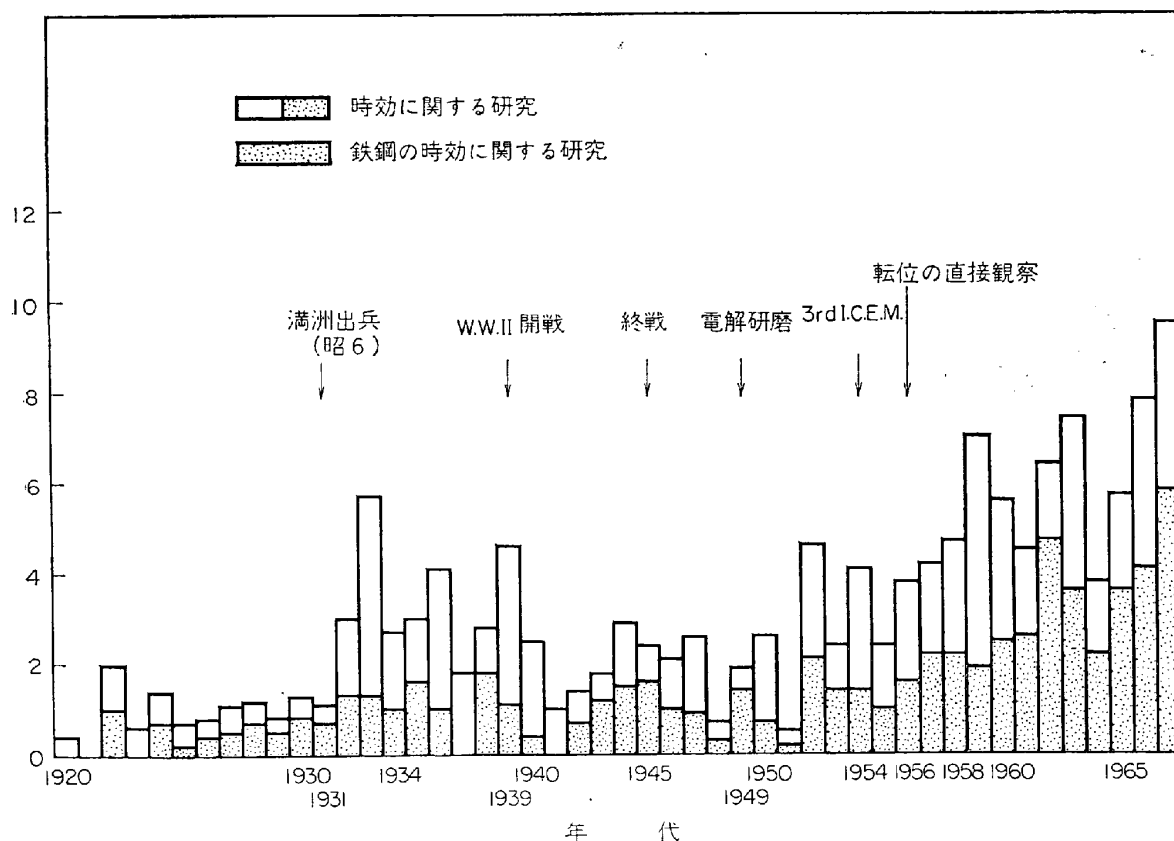


図1 時効に関する研究の占める割合

* 昭和43年1月6日受付 (依頼技術資料)

** 大阪大学工学部 工博

超高張力鋼の開発,あるいは PH-ステンレス鋼の本格的開発,さらに各種合金鋼マルテンサイトの焼きもどし二次硬化あるいはオーステナイト鋼の焼き入れ時効におよぼす V, Nb, Ta, Ti などの強炭化物形成元素の微量添加の効果の解明に関する研究などがその時代の工業的要求を敏感に反映して主流をなしてきたといえる。実際の鋼材の時効現象は有用な合金添加元素による析出現象のほかに脱酸あるいは脱窒生成物の析出もあり非常に複雑であるが,ここではいままで述べたように歴史的に鉄鋼の焼き入れ時効研究の主流をなしかつ現在広く研究されている部門について最近注目されているいくつかの問題点について

- (1) 各種合金鋼マルテンサイトを焼きもどす場合
 - (2) 置換型溶質元素を過飽和に含んだフェライトの時効の場合
 - (3) 各種オーステナイト鋼の焼き入れ時効の場合
- 以上3つの場合にわけて概説することを試みる。

2. 鉄鋼の焼き入れ時効

2.1 マルテンサイトの焼きもどしと析出現象

マルテンサイトの焼きもどしは一般に5段階にわたって起こるといわれている。焼きもどしによる変化は大体 70°C 位で始まりこの段階において ϵ -炭化物が析出する¹⁾。この ϵ -炭化物を析出する 70~150°C の温度範囲での変化を第一段階の変化と称する。 ϵ -炭化物は六方晶の結晶構造を持ち他のマルテンサイトとつぎのような結晶方位関係を持つていることがわかっているが,析出の

$$(011)_M // (0001)_\epsilon$$

$$(101)_M // (10\bar{1}1)_\epsilon$$

$$[100]_M // [11\bar{2}0]_\epsilon$$

機構については必ずしも明らかにされているとはいえない。たとえば高炭素マルテンサイトは ϵ -炭化物を析出さ

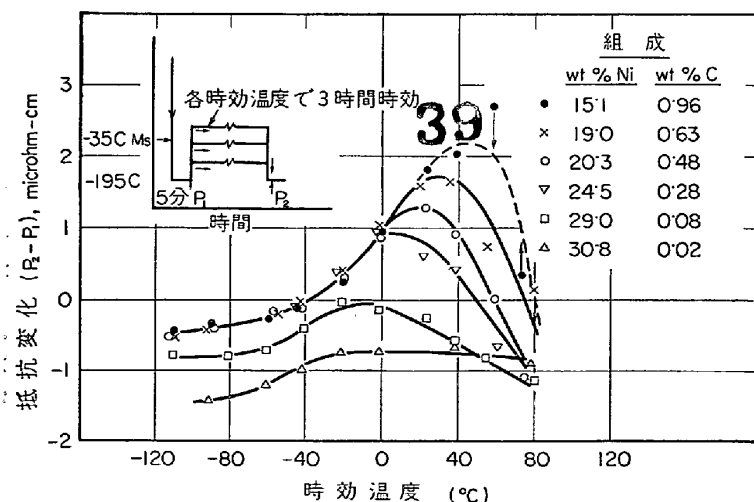


図2 Fe-Ni-C 鋼マルテンサイトの焼きもどしによる電気抵抗変化²⁾ (電気抵抗測定温度 -195°C, 各時効温度での時効時間 3 時間)

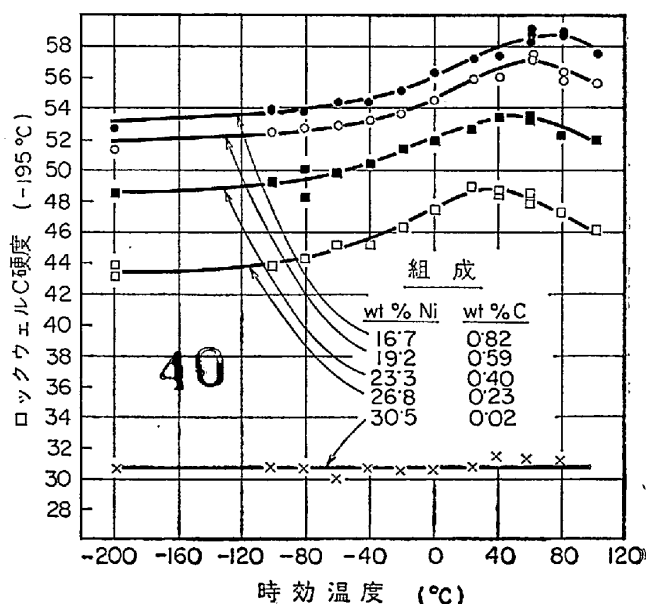


図3 Fe-Ni-C 鋼マルテンサイトの焼きもどしによる硬度変化²⁾ 硬度測定 -195°C, 各温度で 3 時間時効)

せるとともに 0.23~0.25% C の低炭素マルテンサイトに变化するといわれているが 15~30% Ni を含んだ Fe-Ni-C マルテンサイトにおいては図2, 3に示すように炭素量が 0.2% 以下の試料の場合にでも 0°C ~40°C の間で電気抵抗の上昇および硬度の上昇が観察されている²⁾。この変化は温度範囲からいえば焼きもどしの第一段階の変化に対応するが,従来考えられている ϵ -炭化物の析出では満足に説明できない。最近このようなX線あるいは電子顕微鏡によつても直接的な実験結果を得ることのできない場合に Mössbauer 効果を用いた実験によつて新しい実験事実が発見されている。たとえば Mössbauer 効果の測定によつて ϵ -炭化物は,化学的には Fe_2C

あるいは Fe_{20}C_9 のように書かれてはいるが,炭素原子の周囲の結合状態は炭素原子が析出前に不規則に分布していた状態とほとんど変わらず,ただ炭素原子が集合することによつてその周囲の歪エネルギーを解消しただけであることが明らかにされている^{3,4)}。このような結果から ϵ -炭化物の析出初期の段階では一種の炭素原子のクラスターのようなものが生成すると考えることができるならば,あるいは前述の Fe-Ni-C マルテンサイトの焼きもどし第一段階の変化をうまく説明することができるかもしれない。その他 Mössbauer 効果の測定は炭素量の定量⁵⁾あるいは炭素原子の周囲の歪場の測定など^{3,4)}、鉄鋼の時効研究の有力な手段となりつつある。 ϵ -炭化物が析出した後,さらにマルテンサイトを焼きもどしていくと残留オーステナイトの分解,セメンタイトの析出を経て Cr, Mo, W, V などの合金元素を含む合金

鋼マルテンサイトの場合には 500~700°C の温度範囲においてこれら合金元素の炭化物の析出によるいわゆる焼きもどしの第4段階とよばれる二次硬化が起こる²³⁾²⁴⁾。この二次硬化現象は周知のごとく実用的に非常に重要な意味を有しているためマルテンサイトの焼きもどしに関する研究の大部分はこの問題を扱っている。現在では実用合金鋼の基本となるCr鋼, Mo鋼, Cr-Mo鋼,あるいはV鋼に V, Mo, W, Nb, Ta, Ti などの強炭化物形成元素あるいは Au, Cu など種々の元素を微量添加し二次硬化量の上昇および二次硬化温度を下げることを試みるとともに個々の添加元素の効果を明らかにする試みが多数の研究者によって行なわれている。

2.1.1 Cr鋼の二次硬化と添加元素の効果

図4に示す Fe-C-Cr 合金の恒温組織状態図⁶⁾から明

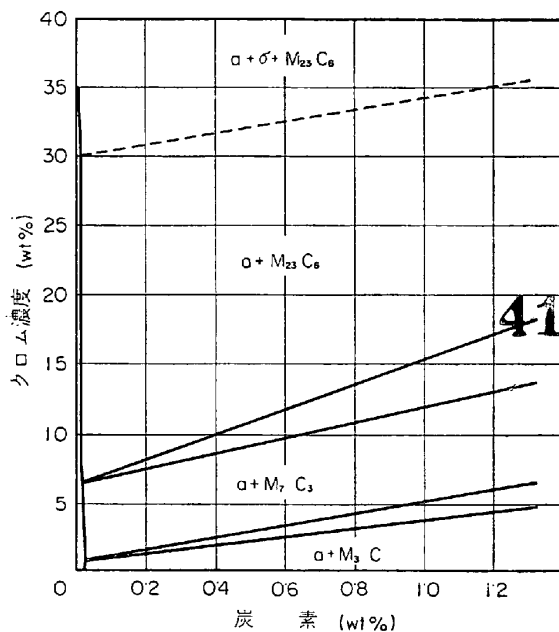


図4 700°CにおけるFe-C-Cr系の恒温組織状態図⁶⁾

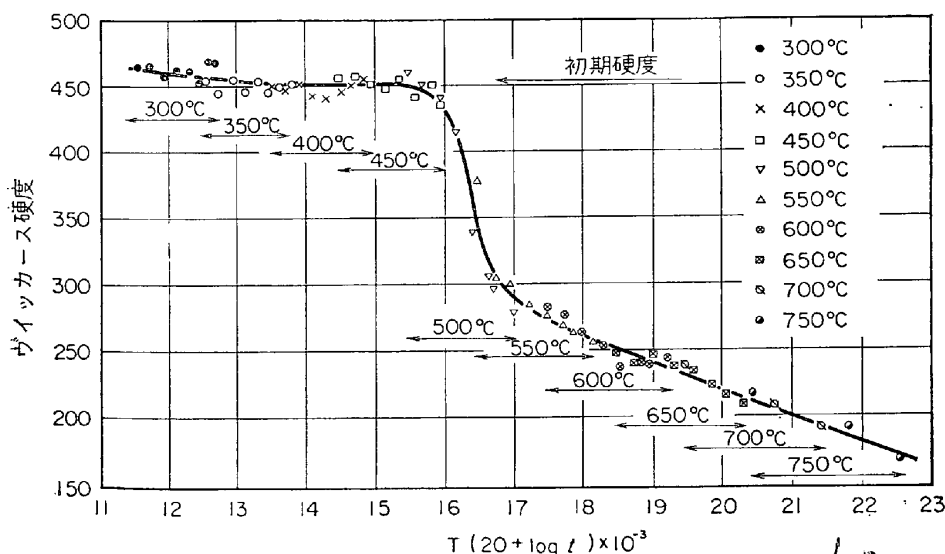


図5 0.14%C-12%Cr鋼の焼きもどし曲線⁸⁾

らかなように ~700°C 近傍においては成分によつて $(\text{FeCr})_3\text{C}$, $(\text{FeCr})_7\text{C}_3$, $(\text{FeCr})_{23}\text{C}_6$ の各炭化物が存在する⁷⁾。また焼きもどしの進行とともに上記の順に炭化物が変化していき、二次硬化時には $(\text{FeCr})_7\text{C}_3$ が存在する。しかし図5に示すように一般には Cr のほかに合金元素のない場合には二次硬化はそれほど著しくない⁹⁾¹⁰⁾。一般に合金鋼マルテンサイトの焼きもどしにおいても炭素鋼マルテンサイトの場合と同様に約400°C前後の温度範囲で Fe_3C あるいは $(\text{FeM})_3\text{C}$ が析出し、その後500~700°Cの温度範囲でこのセメンタイトは徐々に合金元素炭化物に置換されていく。したがつてこれら合金元素炭化物がどのようなところで析出しどのように成長するかによつて合金元素の炭化物の分布、形状が大きく影響され、したがつて二次硬化量も大きく左右されることになる。一般にこれら合金元素炭化物の析出場所 (Nucleation site) としてつぎの2つの場合が考えられる。

a. Separate nucleation

500°C以上でセメンタイトはフェライト地に再溶解し、その後合金元素炭化物がセメンタイトが、もと存在していた位置とは無関係に転位線などに析出する。

b. In situ nucleation

すでに析出しているセメンタイトと同じ位置にこれら合金元素炭化物が析出する。これはつぎの3つの場合が考えられる¹⁰⁾。

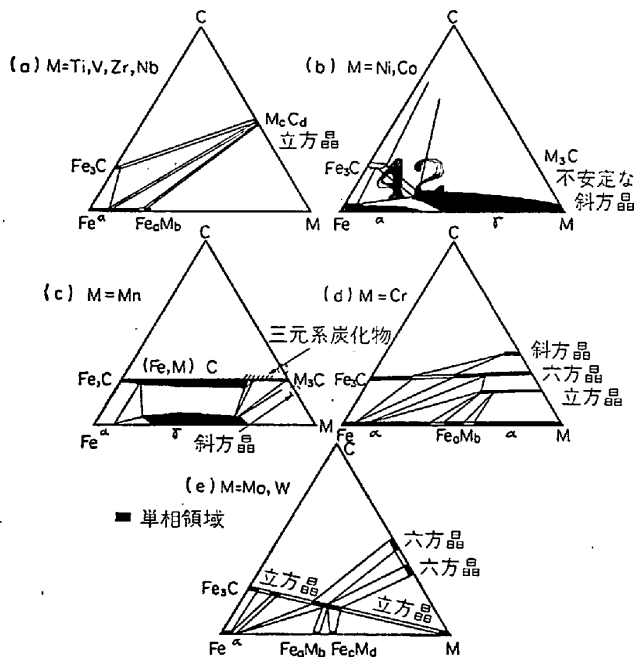
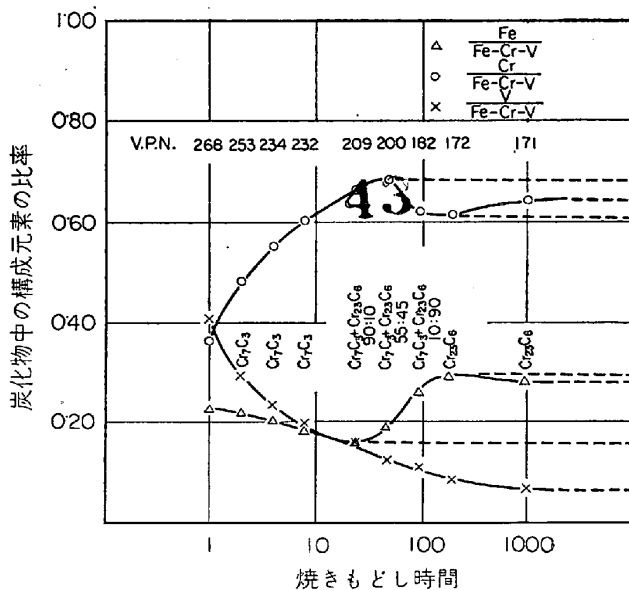
b-1) 合金元素炭化物がセメンタイトとフェライト地の境界に析出しフェライト地からの合金元素の拡散によつて律速されながら成長する。

b-2) 合金元素炭化物がセメンタイトの内部に析出し合金元素の拡散によつて成長する。

b-3) セメンタイト中に合金元素が徐々に溶け込み合金元素濃度が合金元素炭化物の成分に近くなつたときセメンタイトが合金元素炭化物に変態する。

以上のことからセメンタイトに溶けやすい合金元素の

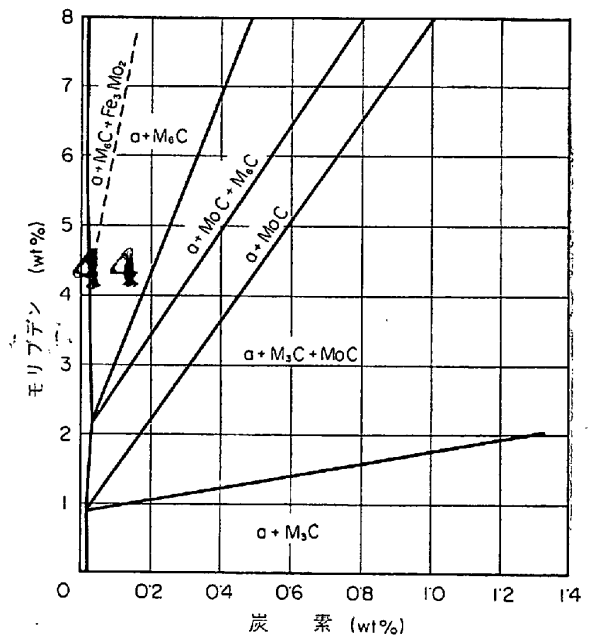
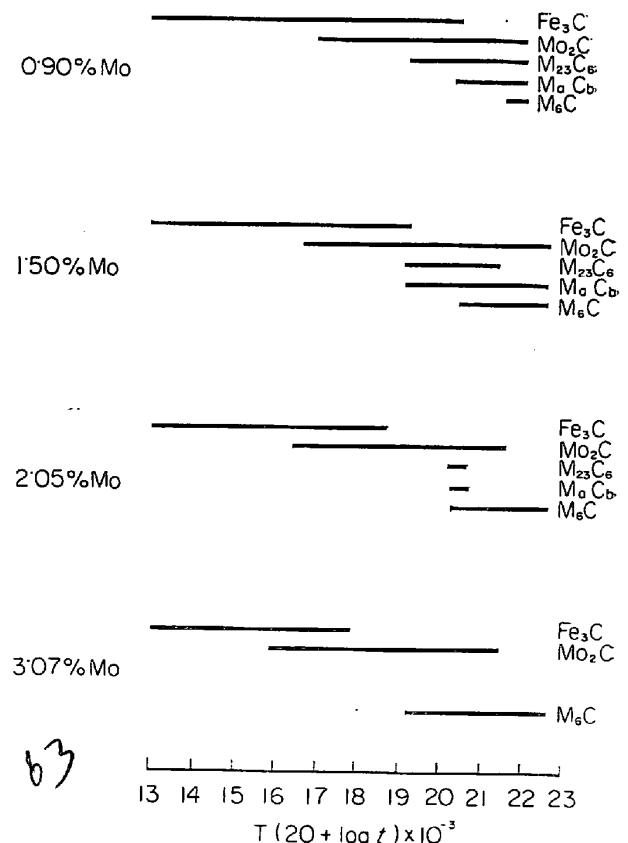
場合には In situ nucleation を起こしやすいということが容易に想像される。ところで Cr は図6¹¹⁾から明らかなように Mn についてセメンタイトによく溶ける。事実また Cr 鋼の場合の Cr_7C_3 (厳密には $(\text{FeCr})_7\text{C}_3$) はセメンタイトの周囲または内部に析出(In situ nucleation) し、セメンタイトを溶かしながら成長することが明らかにされている¹³⁾。このように二次硬化領域において析出する Cr_7C_3 の分布、形状、大きさはすでに析出しているセメンタイトに支配され、粗大化しやすい。Cr 鋼の

図 6 三元系炭化物に関する状態図の基本的な型¹⁾図 7 700°C 恒温焼きもどし中の炭化物と炭化物の成分変化 (0.21% C, 8.91% Cr, 0.38% V)¹⁴⁾

二次硬化がそれほど顕著でないのはこのためである。しかし Cr のほかに V のような合金元素があれば Cr_7C_3 の粗大化をある程度阻止でき、二次硬化が期待できる。たとえば図 7¹⁴⁾に示すように V が 0.4% 程度添加されると析出初期段階の Cr_7C_3 中には Cr と V が同量程度含まれている。これは C 原子が V の周囲に偏析しその炭素濃度の高いところで Cr_7C_3 が核生成 (Separate nucleation) する可能性を示すものである。

2.1.2 Mo 鋼の二次硬化と添加元素の効果

Mo 鋼の焼きもどしの場合に形成される炭化物およびその形成順序に関する研究は多くの研究者によつて行な

図 8 700°C における Fe-C-Mo 系の恒温組織状態図⁶⁾図 9 モリブデン鋼の焼きもどし中に認められる各種モリブデン炭化物²⁰⁾

われており^{15)~19)26)49)51)}、その一例として 700°C における恒温組織状態図と 0.12% C-Mo 鋼の焼きもどし中の炭化物の形成順序および Mo 鋼の焼きもどしによる硬度変化の一例をそれぞれ図 8⁶⁾、図 9²⁰⁾、図 10²⁰⁾に示す。

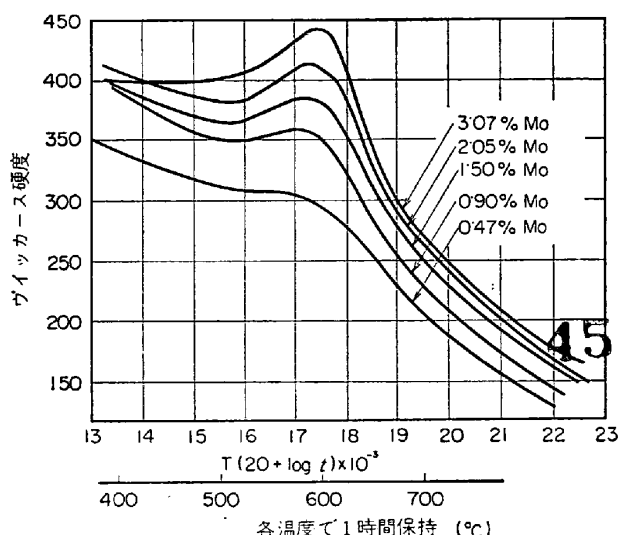
図10 モリブデン鋼の焼きもどし曲線²⁰⁾

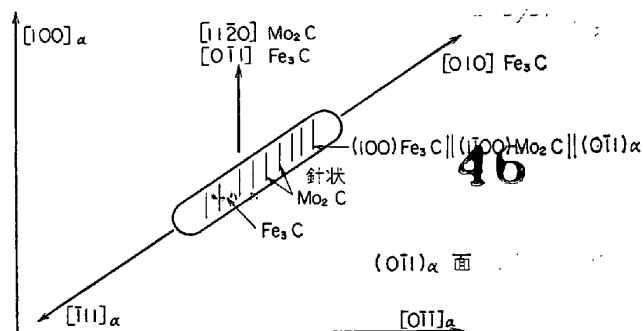
図9における MaCb なる炭化物は構造的に Fe_3C と $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ の中間に位置する Fe_2MoC なる化学組成を持つていと報告されている¹⁵⁾. Mo 鋼の二次硬化に寄与するのは Mo_2C である. したがって二次硬化量を上昇せるとともに良好な耐焼きもどし性をうるためにはできるだけ微細な Mo_2C をフェライト地に均一に析出させ, しかも M_6C なる平衡相へ移行するのを極力阻止しなければならない. Mo は W とともに図6から明らかなようにセメンタイトへの溶解度が Cr に比してはるかに小さく, 転位線上あるいは微細な介在物などに微細な状態で析出する (Separate nucleation). しかも電子顕微鏡による直接観察の結果, 微細な Mo_2C はかなり大きい整合歪を持つていることが知られている. Mo_2C はフェライト地と次のような結晶方位関係を持つている²¹⁾²²⁾. しかし

$$(110)_\alpha // (0001)_{\text{Mo}_2\text{C}}$$

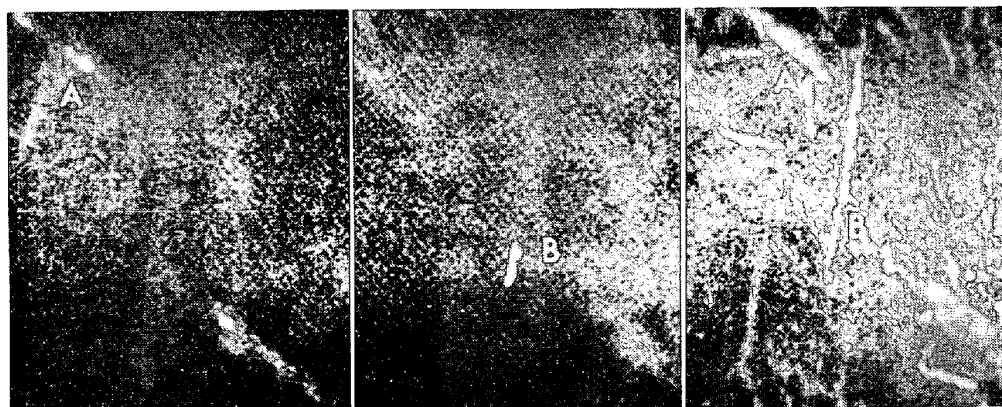
$$[001]_\alpha // [11\bar{2}0]_{\text{Mo}_2\text{C}}$$

$$[\bar{1}10]_\alpha // [1\bar{1}00]_{\text{Mo}_2\text{C}}$$

一部の Mo_2C は明らかにセメンタイトの内部で核生成

図11 フェライト地, Mo_2C およびセメンタイトの結晶方位関係²⁵⁾

(In situ nucleation) するという実験事実がある. すなわち Raynor, Whiteman and Honeycombe はセメンタイトと Mo_2C からの回折点による暗視野像を巧みに用いることによって写真1²⁵⁾, 図11²⁵⁾に示すように Mo_2C の In situ nucleation の一例を示した. このようなセメンタイトの内部に Mo_2C が核生成することは微細な Mo_2C を得るという目的からは望ましくない. 一方この Mo 鋼の二次硬化を促進させるという目的のためには種々の元素を微量添加することが有効である. IRANI ら²⁷⁾ によつて行なわれたこの種の実験の結果の一例を示すと図12のごとくである. Nb , Ta , Ti , などの強炭化物形成元素の場合には NbC , TaC , TiC などの微細な炭化物の生成, あるいは Nb , Ta , Ti などの周囲に C が偏析しそこで Mo_2C が析出するために起こる Mo_2C の微細化 (析出場合が多くなるために) などの効果が考えられるが, Au のような非炭化物形成元素の場合にも著効があることは一見奇妙に思える. IRANI ら²⁷⁾ は (Mo -rich zone) $\rightarrow \text{Mo}_2\text{C} \rightarrow \text{M}_6\text{C}$ のような Mo 炭化物の析出過程を考え, Au などの元素が Mo -rich zone の析出場所になるという考え方を提出したが, 現在このような zone の形成は否定されている²⁸⁾. 一般的に鉄と異なつた原子半径を持つ合金元素が焼きもどし中に転位上に偏析あるいは析出し転位の密度の減少を阻止することは十分起こりう



a. セメンタイトからの回折点による暗視野像
b. " " "
c. Mo_2C からの回折点による "

写真1 Mo_2C のセメンタイト中での "In situ nucleation"²⁵⁾

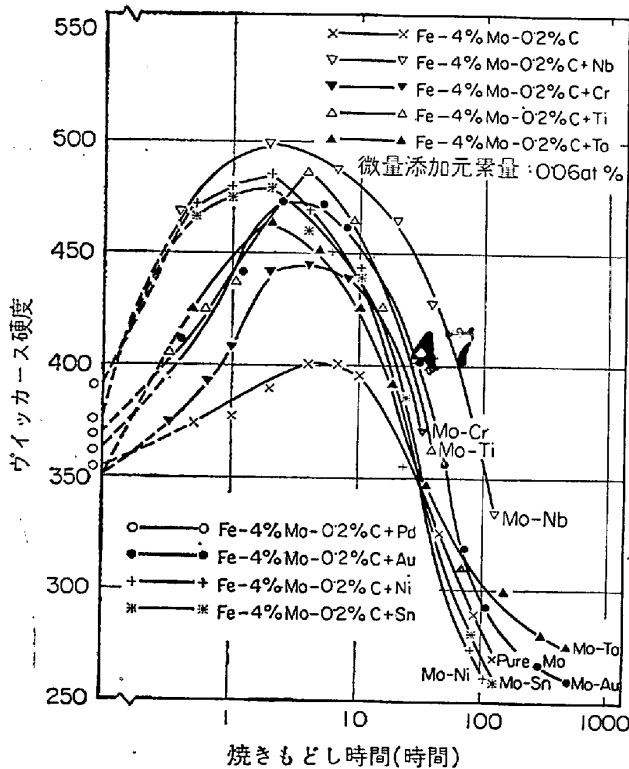


図12 モリブデン鋼の 600°C 恒温焼きもどしによる硬度変化におよぼす添加元素の影響²⁷⁾.

ることであるから、微量添加元素は転位密度を高く保つことによつてその上に析出する Mo_2C を結果的に微細化するという効果を發揮しているのかもしれない。一方 Mo_2C が M_6C に変化するにつれて粗大化するとともにその整合歪を失い、過時効の状態を呈する。図12において一般に微量添加元素を含んでいる場合は単純な Mo 鋼の場合に比して早く二次硬化するが、また早く過時効現象を起こしている。同様のことが真空溶解した Mo 鋼と大気中で溶解した Mo 鋼について認められている。すなわち Mo_2C から M_6C への変化が真空溶解した Mo 鋼の場合、大気中溶解した Mo 鋼の場合に比して著しく遅い¹⁰⁾。これは大気中溶解した Mo 鋼中に多量に存在すると考えられる微細な介在物が Mo_2C の析出の際の核となると同時に Mo_2C 中に In situ nucleation によつて析出する M_6C の場合にも核として働くためであると考えられている。したがつて Mo 鋼に Au のような元素を微量添加した場合にも微細な介在物と同様に Mo_2C および M_6C の析出の際の核作用を行なうと考えたと一応図12の結果を説明することができる。しかし、いずれにしても微量添加元素の効果はほとんど不明であるといつてよく、まず実験結果を系統的に整理することが必要である。さらに今後の研究が期待される分野である。

2.1.3 V 鋼の二次硬化

V 炭化物は VC および V_2C の 2 種類が存在するが V 鋼中に認められる炭化物は VC 炭化物の組成範囲の下限にあたる V_4C_3 である。700°C における恒温組織状

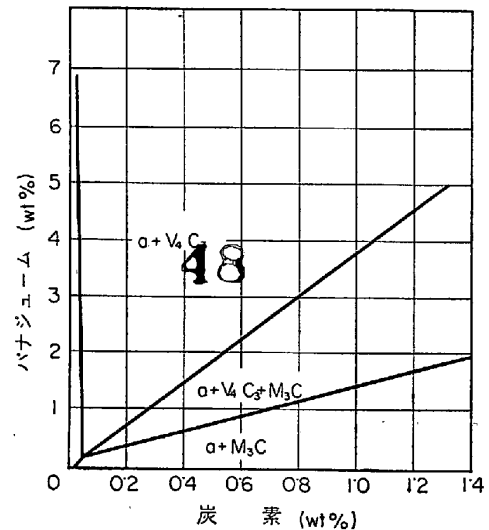


図13 Fe-C-V 系の 700°C における恒温組織状態図⁶⁾.

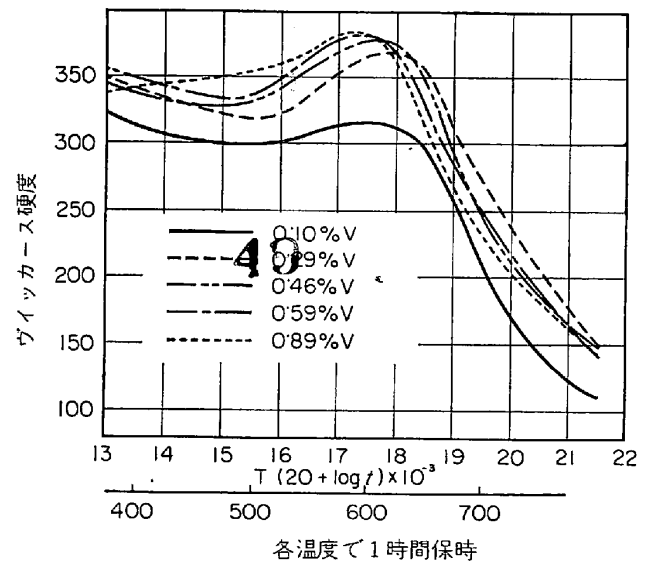


図14 バナジウム鋼の焼きもどし曲線²⁰⁾.

態図を図13⁶⁾に示す。図14²⁰⁾はV鋼の焼きもどし二次硬化の一例を示す。はじめはV炭化物は大部分が非常に微細な粒子として転位線上に析出し²⁹⁾³⁰⁾ (一部には二次硬化段階初期においてもフェライト地に均一に析出するという説もある³¹⁾)。焼きもどしの後期においてはフェライトの転位密度の小さいところで転位とは関係なしに均一に析出するといわれている。今V鋼を恒温焼きもどしする場合を考え、ある時間 t において析出したVの全体のV量に対する割合を W とすると

$$W = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n\right]$$

あるいは

$$\ln(1/1-W) = (t/\tau)^n \quad \tau: \text{定数}$$

のようにあらわされる。この関係は低炭素鋼の歪時効の場合にも成立し n は 2/3 になることが知られている³²⁾。

Fe-0.5%V-0.1%C 鋼の場合を例にとつて $\log \ln (1/$

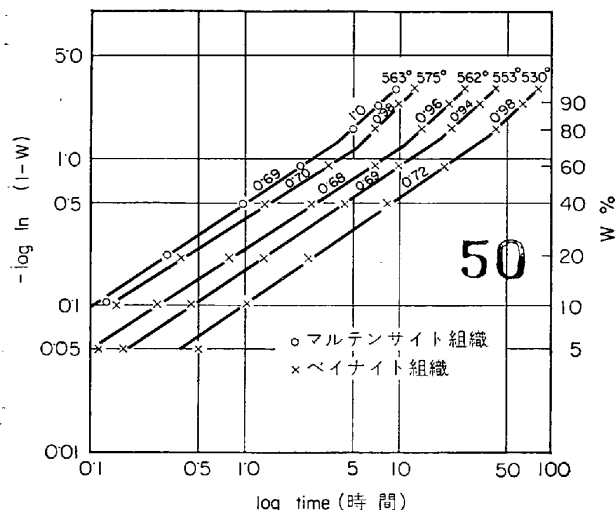
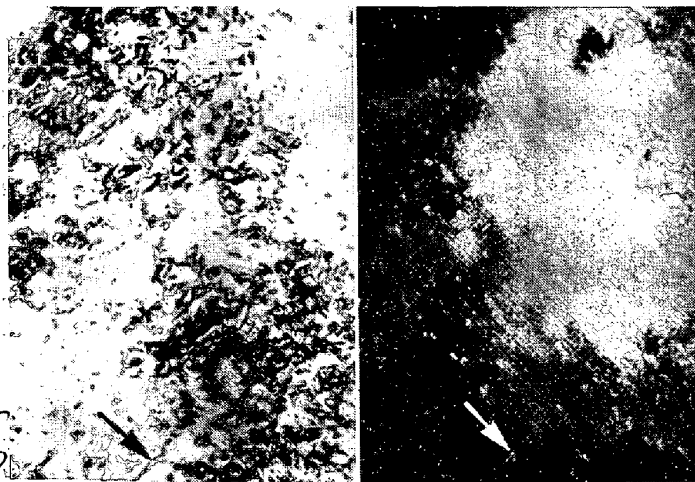


図15 Fe-0.5%V-0.1%C鋼の 700°C における恒温焼きもどしに伴う V 炭化物の析出³⁰⁾。

$1-W$ 対 $\log t$ プロットを示すと図15のようになり、 $W < 70\%$ の範囲では $n \sim 0.7$ となり大体 $2/3$ になる。これは低炭素鋼の歪時効の結果から類推すれば運動論的な立場からも V 炭化物は $W < 70\%$ の範囲では転位線上で核生成し成長するといえることができる。

$W > 70\%$ の範囲では n は大体 1 に近くなる。これは焼きもどしが進行するとともに転位線上の微細な V 炭化物が成長すると、これまでその微細な V 炭化物により抑制されていた転位の上昇運動が始まる。したがって転位の再配列が起こり、再配列した転位線上に再び微細な V 炭化物が核生成するとともにすでに存在していた炭化物が成長する過程に対応しているといわれている³⁰⁾。運動論的な実験結果をこのように解釈することは歪時効のモデルが必ずしも完全でないこと、また歪時効に関する運動論に疑問点³³⁾³⁴⁾があることなどを考えれば問題があるかもしれない。しかし V の場合は V_4C_3 一種の炭化物が



a. 明視野像
b. 暗視野像 (V_4C_3 の回折点による)

写真2 Fe-0.2%C-1.0%V 鋼を 550°C で 5 時間焼きもどした場合の V 炭化物²⁹⁾。

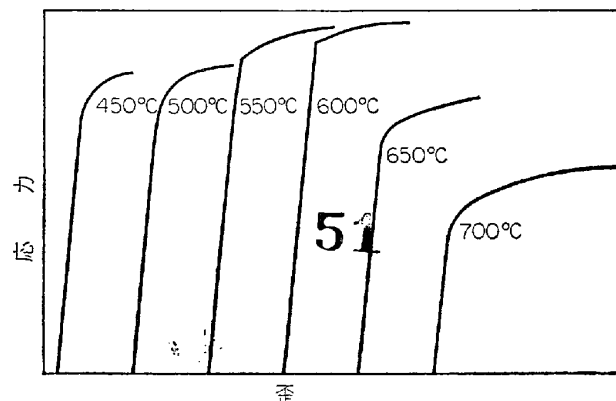


図16 各温度で 1 時間焼きもどした Fe-0.1%C-0.5%V 鋼の引張り応力-歪曲線²⁹⁾。

析出するだけであること、また、析出が進行するにつれて V, C の量が減り Fe_3C が析出しやすくなるが、530~560°C という焼きもどし温度ではまず Fe_3C の析出は考えられないことから $W = 70\%$ のところで析出する炭化物の種類が変わるとは考えられない。二次硬化段階において析出した V 炭化物の一例を写真 2²⁹⁾ に示す。非常に微細でかなり大きい整合歪を持っていることがわかる。このように V 炭化物は微細でかつ多量に存在し、しかも整合歪により内部応力を上昇させるため、あたかも常温における炭素原子のように転位を固着し、転位の迂回運動に対する大きな障害となる。このことはたとえば図16²⁹⁾に示すようにほぼ最高硬度に達する直前の温度まで焼きもどし、その温度で引張り試験を行なえば降伏現象を生ぜしめることができることから想像される。さらに微細な V 炭化物により転位の上昇運動をも阻害し転位密度の減少を抑制している。したがって V 鋼の著しい焼きもどし二次硬化および耐焼きもどし性はこのような微細な V 炭化物の効果によると結論することができる。焼きもどしが進行すると微細な V 炭化物はフェライトの $\{100\}$ 面に平行な板状炭化物に成長する。この時、次のような結晶方位関係を満足する³⁵⁾³⁶⁾。図6に示すように V の

$$(100)_\alpha // (100)_{V_4C_3}$$

$$[011]_\alpha // [001]_{V_4C_3}$$

Fe_3C への溶解度は Ti, Nb とともに Mo よりさらに小さく、現在のところ Fe_3C から In situ nucleation により生成したという報告はない。今まで合金元素の炭化物の析出を主として述べたが窒化物によつて同様の効果が期待できる。とともに實際上、Nb, Ti, V のような NaCl 型立方晶炭化物 (NbC , TiC , VC) を形成する元素が共存するときには NbC , TiC , VC などの炭化物が全率固溶体をつくるために互いにとけ込んでいるとともにこれら炭化物の炭素原子のいくらかはさらに窒素原子によつて置換されているものと思われる。一例を図17³⁷⁾図18³⁷⁾に示す。以上基本的な合金鋼マルテンサイトの焼きもどし二次硬化について述べた。このような主として炭化物の析出による正統的な

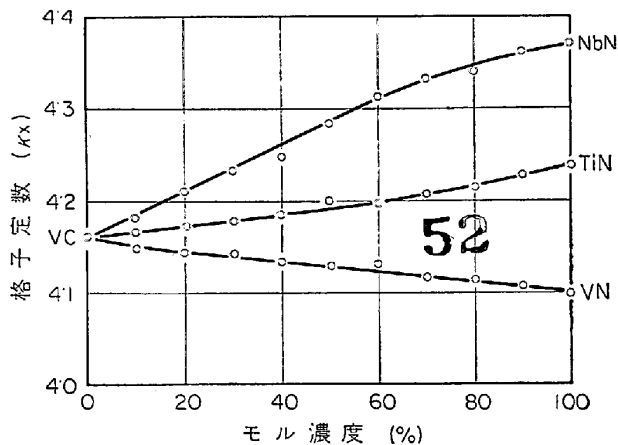


図17 パナジウム炭化物-窒化物系の組成と格子定数³⁷⁾.

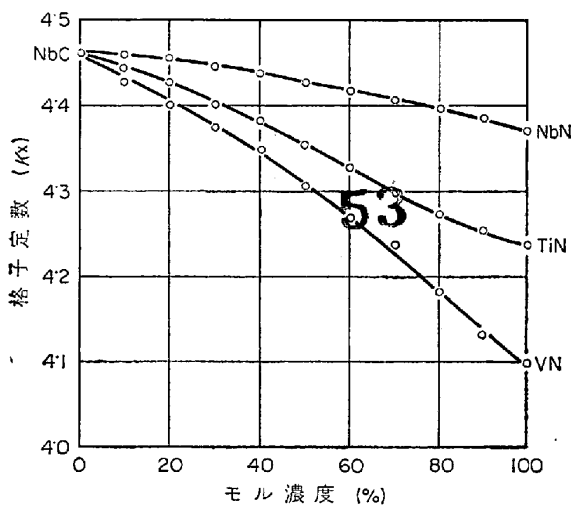


図18 ニオブ炭化物-窒化物系の組成と格子定数³⁷⁾.

焼きもどし二次硬化による鋼の強化方法は図12に示したように微量添加元素によつてさらに発展する可能性もあるが、現在200~300 kg/mm²の強度水準までに発展した構造用高張力鋼の今一層の発展に資するにはこれだけでは限界があるように思われる。このような状態に対する1つの突破口が鋼のオースフォーミングおよびマルエイジング鋼の出現によつて開かれたように思われる。これらについてはすでに詳細な解説³⁹⁾³⁹⁾⁴⁰⁾があるのでここでは詳述しないが、オースフォーミングの場合は鋼をオースフォームすることにより転位を多量に導入し、その転位線上に非常に微細な炭化物を析出させ、転位を固着し高転位密度を保持し、さらにその炭化物により転位のすべり運動に対して抵抗を与えることによつて鋼の強化をはかっている。したがつて鋼の析出硬化の立場からいえば従来の場合と大きな差はない。しかしオースフォームした鋼は、強度が著しく上昇するにもかかわらず延性が低下しないという実用上、非常に重要な性質に対しては定性的にすら説明が与えられていない。この問題を明らかにすることは従来の炭化物の析出という現象を用いて靱性を失うことなく鋼を強化するという問題に重

要な手がかりを与えるものと思われる。一方析出硬化という立場からすればマルエイジング鋼の硬化機構はオースフォーミングの場合と異なり、鋼の強化法から炭化物の析出ということを切りはなしたという点で非常に重要な意味を持っている。ある意味ではアルミニウム合金のような非鉄金属材料のG. P. zoneによる硬化と同じ立場に鋼の硬化をおいたともいえる。これはあとに述べるように鋼の靱性と強度を両立させるという根本的に重要な問題に従来の方法とは異なつた一つの可能性を開いたといえることができる。このほか通常の低炭素鋼にV, Nb, Taなどを添加することによつて微細なV, Nb, Taの炭化物を析出させたり、あるいは鋼中の窒素をAlの添加によりAlNとして析出させたりすることにより主として結晶粒度を微細化し低温における靱性を改良することが行なわれている^{41)~47)49)50)}。しかし鋼の時効析出という観点からは新しい問題とはいえないのでここでは詳述しない。

2.2 置換型溶質原子を過飽和に固溶したフェライトの時効と析出現象

アルミニウム合金と同様に鉄鋼においてもフェライト領域内で温度によつて固溶限が著しく変化するような置換型溶質元素があれば時効処理を行なうことによつて微細な析出物をつくるのが可能なはずである。もしその析出物がフェライト地と整合性を持っていれば変形に際して転位はこのような析出物を切つて進む場合が考えられる。この場合析出物相互の距離を小さくすれば非常に強く、しかも靱性のある材料を得ることができるであろう。この多量の置換型固溶原子をマルテンサイト変態させることにより過飽和に固溶させ、整合性のよい析出物を多量に析出させることに成功した例がマルエイジング鋼である。このマルエイジング鋼の開発のほかに合金鋼マルテンサイトの焼きもどし二次硬化の研究においてAuのような元素を微量加えても著しく二次硬化性が上昇する事実が明らかにされ、Au原子あるいはAu原子のzoneのようなものの炭化物析出の際の核作用が問題にされるようになった。それ以来それまで実用性に乏しいためあまり研究されなかつた置換型溶質元素を含むフェライトの焼き入れ時効をより詳細に研究する必要があると考えられるようになった。ここではこれら二元系フェライトのうち今後問題になると考えられる溶質原子がzoneを作りやすい系の過飽和フェライトの時効現象について述べる。鉄側に端子固溶体を持つ鉄二元系は20種前後を数えるが、この中でフェライト地と整合性のよい析出相を形成するとして知られている二元系にはFe-Au, Fe-Cu, Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-W, Fe-Beの各二元系がある⁵²⁾。この内Fe-Auについてはフェライトの{100}面上に板状のG. P. zoneを認めたという報告がある⁵³⁾。これら二元系においていずれの場合にも平衡相が析出する以前に析出する準安定相は平衡相における合金元素濃

度をはるかに越えた合金元素濃度を示している。たとえば Fe-Au, Fe-Cu 二元系では析出する準安定相 (Fe-Au の場合は Au の G. P. zone) はほぼ純粋な Au, Cu であり, Fe-Mo, Fe-W 二元系の場合には時効温度に対応する Mo, W 側の端子固溶体に近く 90 at% 近くの Mo, W を含有している。Fe-Cr 二元系についても平衡相としてシグマ相が析出するはずであるが 500°C 近傍で時効すると 90 at% 近くの Cr を含有する Cr-rich 相が析出する。これら準安定相の析出現象は (特に Fe-

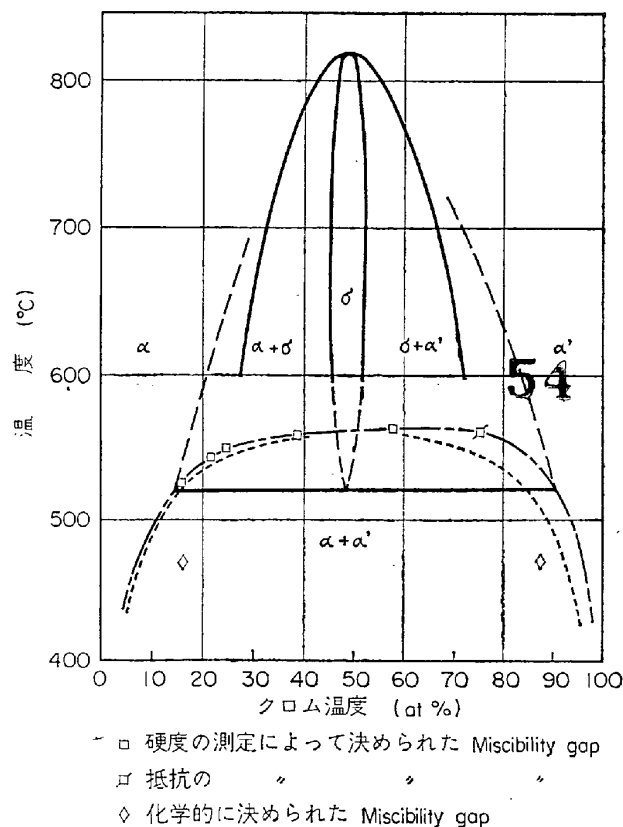


図19 Fe-Cr 系の miscibility gap⁵⁶⁾.

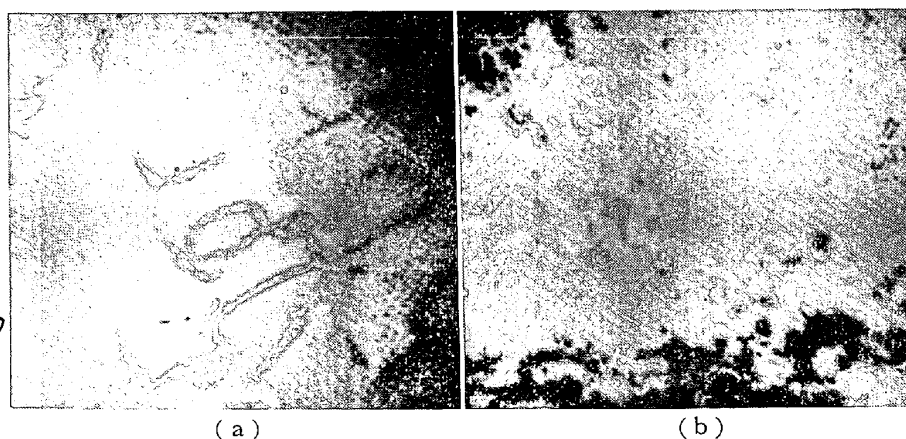


写真3 a. Fe-20 at% Mo 合金に認められた転位線上の Mo のクラスター⁶¹⁾
 (500°C において 64 時間時効)
 b. Zone の成長とともに発生した転位⁶¹⁾

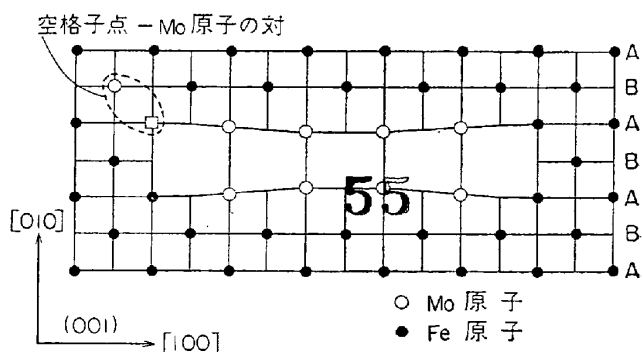


図20 α 鉄中における Mo-zone の成長のモデル

Cr, Fe-Mo, Fe-W の場合には) 準安定状態でこれら二元系に Miscibility gap を想定することによってうまく説明することができる。つぎに個々の二元系について概説する。

2.2.1 Fe-Cr 二元系

13~80 at% Cr を含有する Fe-Cr 二元系合金を 550°C 以下の温度範囲で時効すると著しく脆化する。これは Fe-Cr 二元系の 475°C 脆性として広く知られている。この脆化現象は Cr 濃度が 13~80 at% の場合 550°C 以下の時効温度が本二元系に (準安定状態で) 存在する miscibility gap の下になるため焼き入れ状態の均一な固溶体が非常に微細な Cr-rich 相と Fe-rich 母地とに分離し, Cr-rich 相が運動する転位に対して大きなマサツ力を与えるために起こると一般に考えられている^{54)~59)}。この miscibility gap については FISHER ら⁵⁴⁾, あるいは WILLIAMS ら⁵⁶⁾により十分研究されており Cr-rich 相は 500°C 近傍での時効の際には 90 at% の Cr を含有していることを明らかにされている⁵⁶⁾。現在, 報告されている研究結果をまとめると miscibility gap は図 19⁵⁶⁾ のようになると考えられている。Cr-rich 相はスピノーダル分解によって生じるとする報告が現在 1 つあるがこの点については不明である⁶⁰⁾。

2.2.2 Fe-Mo 二元系

20 at% 以上の Mo を含有する Fe-Mo 合金を ~1400°C より水中に焼き入れ ~500°C で時効した場合 Mo-rich zone の形成が認められている⁶¹⁾⁶²⁾。この Mo-rich zone は焼き入れに伴って空格子点の集結が起こり, それらがつぶれてできた {100} α 上の転位ループのまわりに生成する (図 20)。転位ループと zone の形成が密接に関係している点においてアルミニウム合金に認められている G. P. zone とは必ずしも同じではない。Mo-rich zone は転位ループの中心に向かって成長し, (写真 3) 円板上の

Mo-rich zone が完成されるころにはX-線的にMo-richの固溶体に対応する体心立方構造の反射が認められるようになる。すなわち、円板状に大きくなったMoの zone は Mo 側の端子固溶体に近い構造を持つようになる。格子定数からこの固溶体は 90 at% 前後のMoを含有していることがわかつている。これらの実験事実からこの準安定な固溶体の析出はFe-Cr 二元系において考えられているような準安定な miscibility gap を想定することによつてうまく説明することができる。この固溶体は中間状態を経て平衡相である θ 相に変化する。硬度は θ 相が析出した状態で最高である⁶²⁾。HORNBOGEN はこの miscibility gap はスピノーダル曲線によつて与えられると考えている⁵²⁾。この Fe-Mo 二元系に想定した miscibility gap は HORNBOGEN に従えば Fe および Mo 側の溶解度曲線から計算されるスピノーダル曲線であり、また zone による硬化が著しくないことなどにおいて、前述の Fe-Cr 二元系の場合とは少し異なっている。また zone から準安定固溶体さらに中間状態を経て θ 相へすべて連続的に変化する点でアルミニウム合金の zone とは著しく異なっている。

2.2.3 Fe-W 二元系

Fe-Mo 二元系とほとんど同様にして Fe-10 at%W 合金において~90 at%W を含有した W-rich の固溶体が認められている⁶²⁾。700°C 以上の温度では W-rich の固溶体は認められていない。この W-rich の固溶体の認められる上限温度は準安定状態での miscibility gap の上限温度と関係していると考えられる。

2.2.4 Fe-Be 二元系

Fe-20at% Be 合金において~400°C 低温時効した場合 Be がフェライトの {100} 面上に整合性を保ちながら析出する⁶³⁾。時効が進行すると徐々に整合性を失い規則格子を持つ体心正方晶の準安定相に変化しさらに安定相に変化する。この準安定相の溶解度曲線が図21⁶³⁾に示すように考えられている。Be が {100}_a 上で整合性を保っていると考えられる状態でも硬度のピークは認められない。

2.2.5 Fe-Au 二元系⁵³⁾⁶⁴⁾⁶⁵⁾

2.2.1~2.2.4 に示した各二元系においてはFe-Cr 二元系を除いて、合金元素の zone または合金元素に富んだ固溶体が析出している状態よりむしろ平衡相が析出した状態のほうが高い硬度を示す⁵³⁾。しかしここで述べる Fe-Au 系においては図22に示すように明らかにAu原子の zone により硬度のピークが形づくられている。また安定な面心立方構造を持つ Au 側の固溶体が析出すると硬度は過時効の様相を呈して減少する。フェライト地の硬度より、析出した Au 原子の zone の硬度は低いはずであるが zone 周辺の整合歪による硬化が硬度のピークを造っている

と考えられる。Auの zone は転位密度が小さいと {100}_a 上に板上に析出するが Au と Fe の原子半径の比 ($r_{Au}/r_{Fe}=1.126$) が大きい核生成の際に必要な歪エネルギー

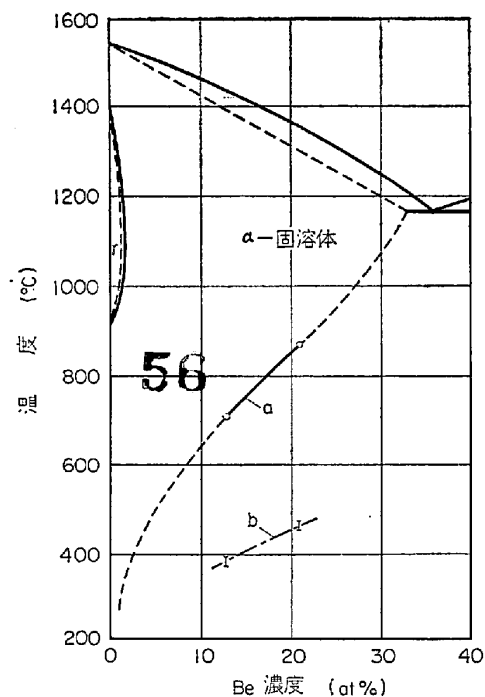
$6\mu V\epsilon^2$ (μ : 剛性率, V : 核の体積, $\epsilon=r_{Au}-r_{Fe}/r_{Fe}$) を助けるために転位線上への優先析出が起こりやすい。写真4に Au 原子の zone と転位線上への優先析出の一例を示す。

2.2.6 Fe-Cu 二元系^{64)66)~68)}

Cu 原子と Fe 原子の原子半径の比 ($r_{Cu}/r_{Fe}=1.003$) が小さいために始めは球状の Cu 原子の zone が析出しても 300Å 以上に成長すると棒状に変化する。その後その zone はそのまま成長して面心立方構造を持つ Cu 側固溶体に変化していく。

2.2.7 Fe-Cr-V 系

周期律表における Va 族の V, Nb, Ta と Fe との



a: 平衡状態での溶解度曲線
b: 規則格子を持った体心正方晶の準安定相の溶解度曲線
図21 Fe-Be 系の Fe 側の状態図⁶³⁾。

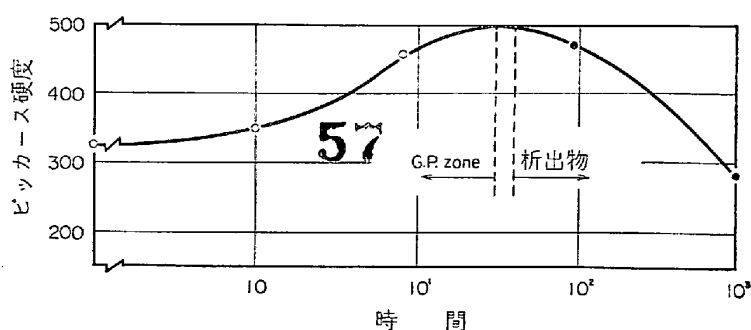


図22 Fe-3.8 at% Au 合金を 400°C で時効した場合の硬化曲線⁵³⁾。

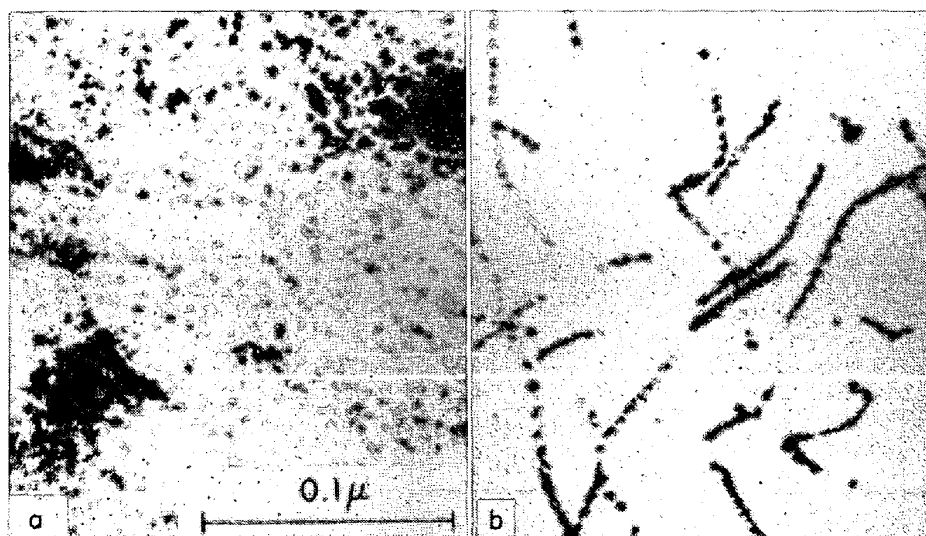
(a) Au-Zone 400°C-8時間⁵³⁾(b) Auの転位上への優先析出 500°C-24時間⁶⁴⁾

写真4 Fe-Au合金に認められるAu-ZoneとAuの転位線への析出

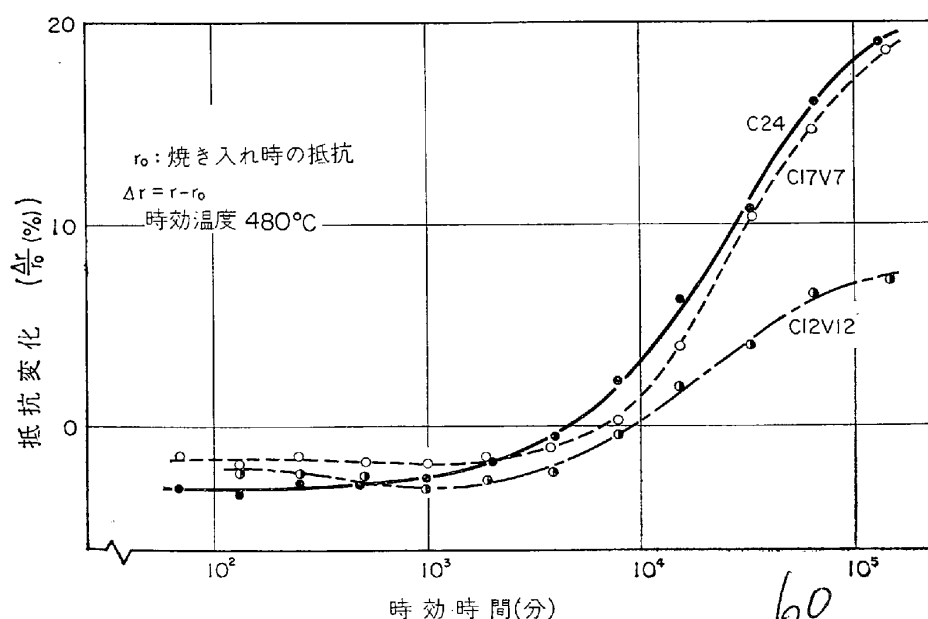
二元系における析出相についてはあまり知られていない。Fe-Cr-V三元系においてFe-Cr二元系の miscibility gap が拡張しているかどうかという問題について著者らによつて実験がなされたが、少なくともCr+V=24at%の断面についていえばFe-Cr二元系の miscibility gap は三元系内に拡張していると考えてよい、という結論に達した⁶⁹⁾⁷⁰⁾。しかしFe-V二元系においてもFe-Cr二元系におけると同様に miscibility gap が存在するかどうか、この点については現在まだ結論を下せない状態である。図23(a)にFe-24%Cr, Fe-17%Cr-7%V, Fe-12%Cr-12%V合金を480°Cで時効した場合の電気抵抗(液体窒素温度で測定)変化を示す。この抵抗の増加は miscibility gap に起因する固溶体分解により生成した図23(b)に示すような微細なCr-richある

いはそれ以上にNiを多量に含有する25%Ni-15%Cr前後の耐熱鋼について行なわれている。ところが後者の合金の強度はMo, Ti, Alなどを添加することによつてNi₃Mo, Ni₃TiあるいはNi₃Alなどの金属間化合物あるいは γ' と称されるこれら析出相の析出前段階にあたるものの析出によつて高められることが多い。したがつてNiが25%以上のオーステナイト鋼においては炭化物の析出現象よりもむしろNi₃Tiなどの金属間化合物の析出現象が主たる研究対象となつている。一方18Cr-(8~15)Niの範囲の鋼においては耐食性を向上させるという観点から従来V, Nb, Ta, Tiなどの強炭化物形成元素を添加することによりNbC, V₄C₃, TaC, TiCなどの炭化物をつくらせて、鋼中の炭素がCrと結合しCr₂₃C₆を形成することによつて起こる固溶Crの損失を防ぐことが

行なわれていたが、近年これらV₄C₃, NbC, TaC, TiCの析出によつてこの耐食鋼を積極的に強化するという点に関する研究がさかんに行なわれるようになった。したがつて18Cr-(8~15)Ni鋼を中心とするオーステナイト系耐食鋼における研究の中心はこれらV₄C₃, NbC, TaC, TiCなどの析出挙動、特に鋼中の格子欠陥、主として積層欠陥のこれら炭化物の析出過程におよぼす影響に関して研究の興味が集中しているように見受けられる。

2.3.1 オーステナイト耐食鋼における炭化物の析出現象について

次にオーステナイト系耐食鋼に

図23(a) 時効に伴う電気抵抗変化⁶⁹⁾

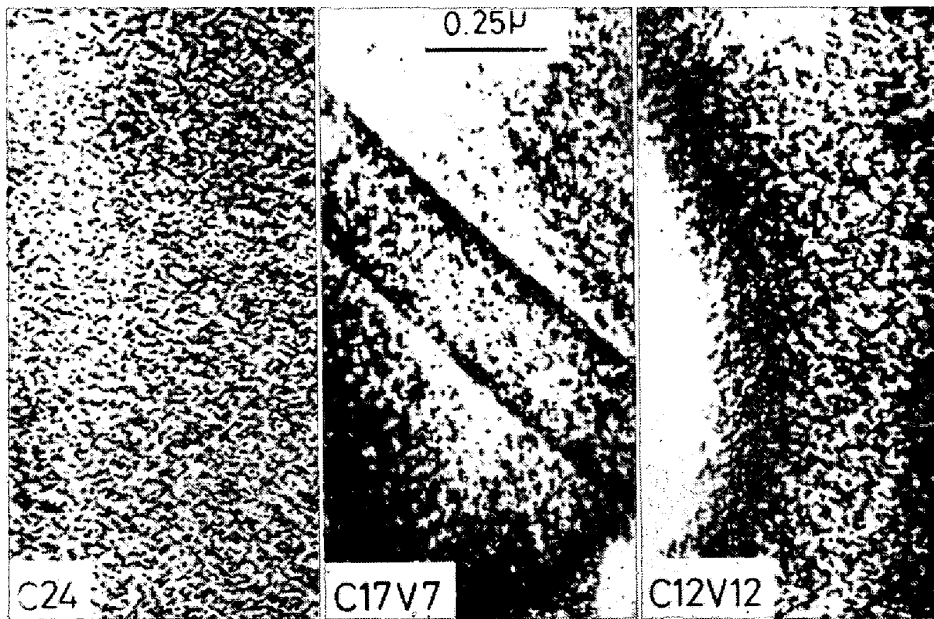


図23(b) 固溶体分解によって生じた析出物⁷⁰⁾(480°C-200日時効)

- (a) 粒界または双晶境界
- (b) 転位
- (c) 積層欠陥
- (d) オーステナイト地 (全面析出)

以上の4つが考えられるが一般には時効温度、空格子点および溶質原子の種類、過飽和度によってどの析出場所が支配的となるかが決まる。 V_4C_3 あるいは NbC がそれぞれ積層欠陥、転位、オーステナイト地に析出した例を写真5, 6, 7に示す⁷¹⁾。写真6において V_4C_3 がマトリクス中に均一に析出しているように見えるがマトリクス中に存在が予想される微少な空格子点の集りまあるいは転位ループに析出しているということ

も考えられるため、厳密な意味においてマトリクス中の全面析出とはいえないかもしれない。さらに積層欠陥上に V_4C_3 が析出している場合の一例写真8を示す⁷²⁾。このように NbC , V_4C_3 などの析出過程についてはかなり詳細に研究が行なわれているが、これらオーステナイト鋼中への問題の炭化物の溶解度などの平衡状態図的な研究は溶質元素の過飽和量などを知るためには是非必

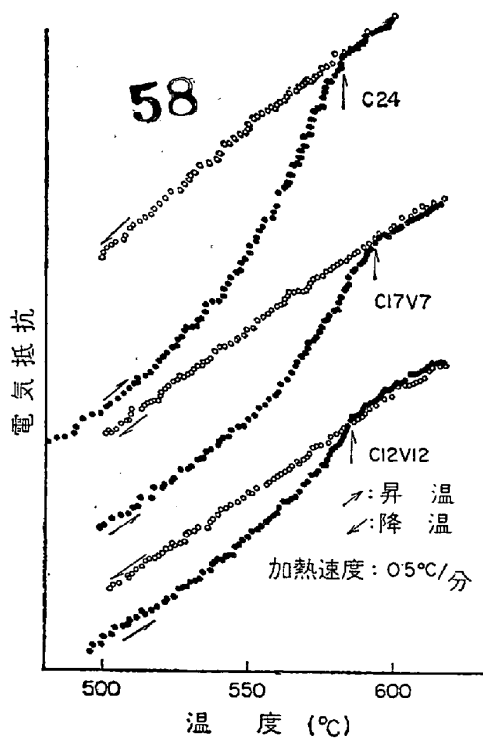
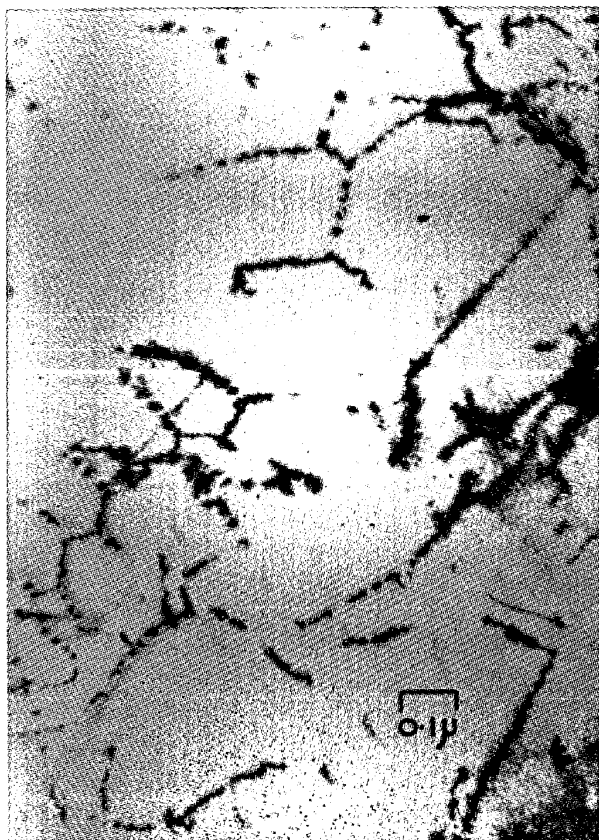


図24 480°C 時効後の再加熱による抵抗変化⁶⁹⁾

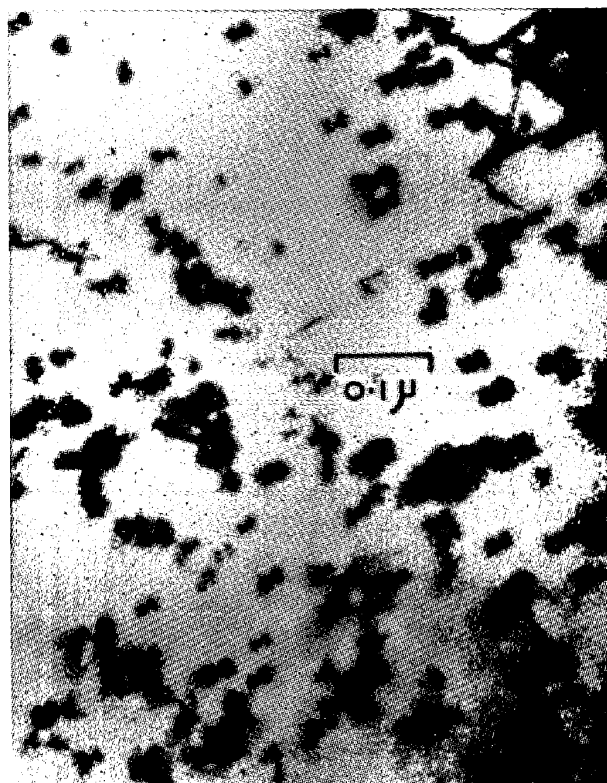
における炭化物の析出現象を少し詳しく述べる。この種の耐食鋼に約0.1%のCを添加した後、約1300°Cから室温以下に焼き入れると、容易にCなど溶質元素を過飽和に含む固溶体を得られる。これを500~700°Cにおいて時効処理を施すと、一般には $Cr_{23}C_6$ が析出する、しかしV, Nb, Ta, Tiなどが含まれている場合には $Cr_{23}C_6$ の析出は抑制されて V_4C_3 , NbC , TaC , TiC などが析出する³⁶⁾。しかしこれらの炭化物の析出現象はいささか複雑である。これら炭化物の析出場所として少なくとも



写真6 積層欠陥上に析出した NbC ⁷¹⁾

写真6 転位線上に析出したV炭化物⁷¹⁾

要であるにもかかわらず多くを見ない。一例として図25⁷³⁾に 20Cr-25Ni 鋼における NbC の溶解度に関する研究結果を示す。これからすれば 0.1% C を含有している場合には少なくとも NbC を完全に溶解するためには 1350°C 以上の温度から焼き入れる必要があることがわかる。次にもう少し詳しく Nb, V などの炭化物の析出現象について調べてみる。NbC については時効温度が 900~800°C の間では転位上に核生成して成長し、800°C 近傍においては、転位上に析出した NbC は成長するとともに析出物の界面から転位を放出し、その放出された転上位にさらに微細な NbC が放出する。700°C 近傍の時効温度においては NbC は主として積層欠陥上に析出し^{74)~77)}、後に述べる SILCOCK のモデル⁷⁸⁾に示される

写真7 マトリックス中に均一に析出したV炭化物⁷¹⁾

ように NbC が成長あるいはその数を増すとともに積層欠陥も成長しさらにその欠陥上に析出が起こる。このようにして帯状に集合した微細な NbC 析出物群が形成される。このように 800°C 以上で時効した場合には NbC は粗大化しやすく、したがって最高到達硬度も低い。またすぐに過時効現象を起こす。800°C 以上で時効した場合の析出の場所としての転位は介在物あるいは未溶解の NbC などの周辺から焼き入れ歪により生じる場合が多い。理論的には介在物などの硬い相の熱膨張係数を α' 、 γ 相のそれを α_γ 、硬い相の直径を d 、焼き入れによる温度変化を ΔT 、転位のバーガース・ベクトルの大きさを b とすると

$$[d(\alpha_\gamma - \alpha')/b] \cdot \Delta T$$

で示される数だけの転位が発生するはずである⁷⁵⁾。この

写真8 積層欠陥上に析出したV炭化物 a・b・c の順に時効時間が長くなる⁷²⁾

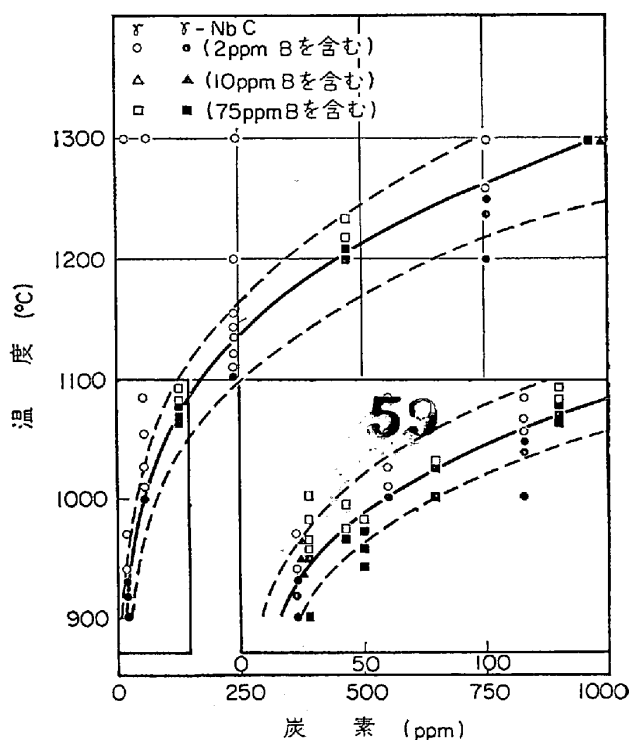


図25 20%Cr-25%Ni鋼における NbC の溶解度⁷³⁾.



写真10 NbC の成長によって形成された転位ループ⁷⁵⁾
(17%Cr-12%Ni-1%Nb鋼, 700°C - 7 時間
時効)

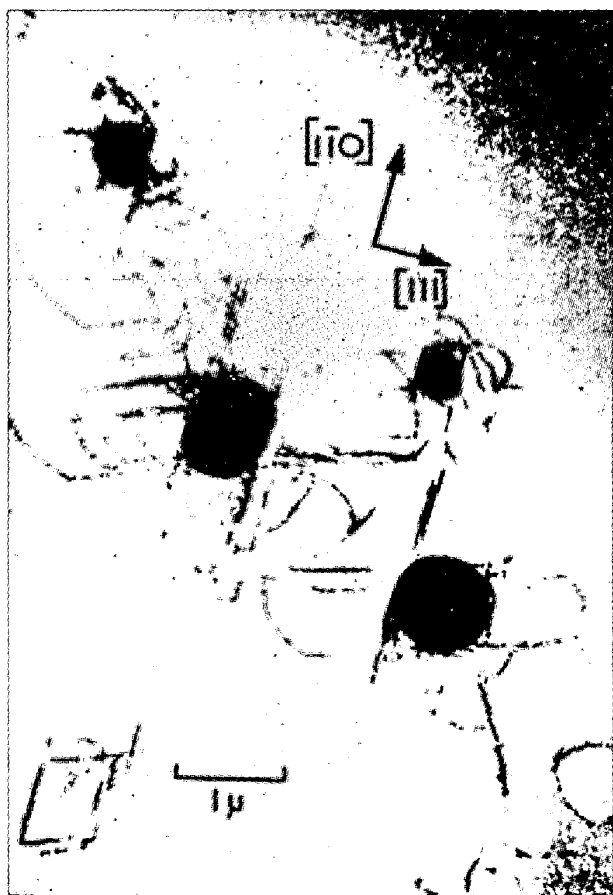


写真9 焼き入れ中に発生した転位とその上に析出した
微細な NbC⁷⁵⁾
(15%Cr-10Ni-0.8%Nb-0.3%V鋼)

ようにして発生した転位の一例を写真9⁷⁵⁾に示す。また NbC の成長の途中に発生した転位ループの一例を写真10⁷⁵⁾に示す。つぎに700°C 近傍で時効した場合に起こる積層欠陥上への析出現象について述べる。積層欠陥上への析出が強度を上げるという点で非常に有効であることは以下のグラフによって明らかである。すなわち焼き入れ後、少し加工を加えることにより積層欠陥を導入し、その後時効を行なうと、明らかに焼き入れ後加工を加えずに時効した場合より強くなっている。さらにこの場合強度の上昇のわりにはのびが減少していないことは注目に値する。この点を HONEYCOMBEらは強調しているが定量的な説明は行なっていない⁷⁹⁾。以下に一例として 18 Cr-10Ni 鋼について HARDING and HONEYCOMBE によって行なわれた実験結果を示す。(図26, 27, 28⁷⁹⁾) Nb と Ti の効果には大きな差異はないが、図28によればUの添加によつてさらに硬化することが明らかにされている。これはUの添加によりオーステナイト鋼の積層欠陥エネルギーが低下するために鋼中の積層欠陥の密度が増加するためであろうと説明されている。このようにNb, Tiなどの添加元素のほかに添加して効果のある元素としてオーステナイトの積層欠陥エネルギーを下げうるものという目安をたてることができる。この場合UのようにCとの結合力が強く炭化物を形成しやすい元素は非常に好都合であるといえる。一般に図26~28にお

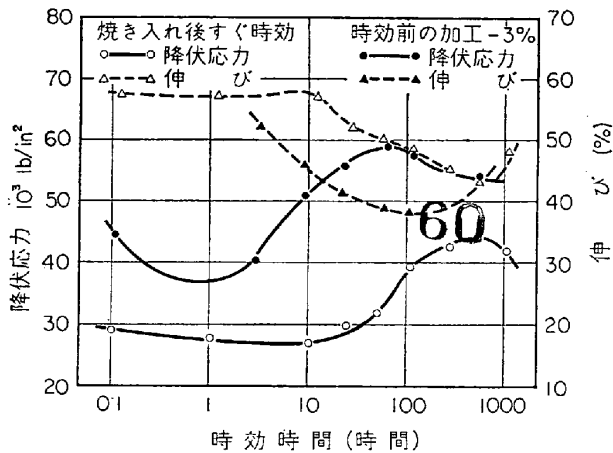


図26 18%Cr-10%Ni-1%Nb 鋼の 700°C における時効⁷⁹⁾.

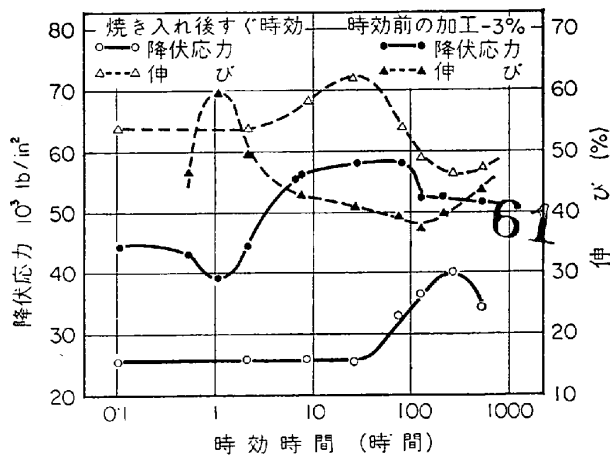


図27 18%Cr-10%Ni-1%Ti 鋼の 700°C における時効⁷⁹⁾.

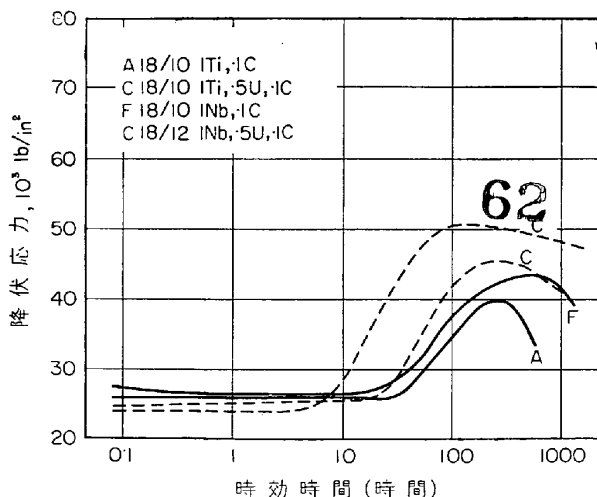


図28 18Cr-10%Ni-1%Ti 鋼および 18%Cr-10%Ni-1%Nb 鋼の 700°C における時効におよぼすUの影響⁷⁹⁾.

いて明らかなように時効過程は三段階にわたって起こっていることが知られる。これについて HONEYCOMBE ら

はつぎのように説明している。

1. 潜伏期間

この段階では降伏応力はほとんど上昇せず、鋼中にまず積層欠陥が核生成しマトリクス中へ成長していく。したがって加工を行なつてあるものはこの期間が非常に短い。

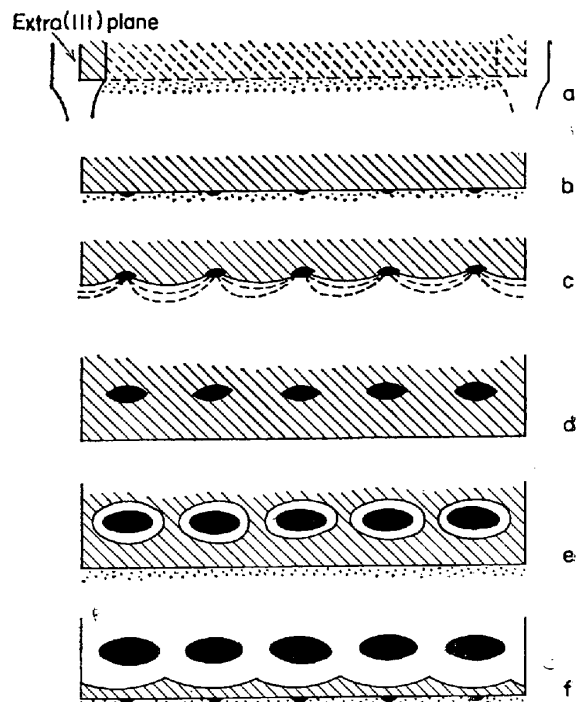
2. 降伏応力が急激に増加する期間

この段階では積層欠陥の平均長さが直線的に増加することが観察されており、成長をつづける積層欠陥上への炭化物の析出が進行する。しかしこの段階では積層欠陥のコントラストは失なわれない。

3. 過時効段階

積層欠陥のコントラストが次第に失なわれていくとともに析出粒子は粗大化し始める。

このようにして積層欠陥上に析出した炭化物はその粒子間隔が大体 100 Å、大きさが大体 50 Å であるから転位の運動に対して大きな抵抗となることは自明である。さらに最高硬度を過ぎるまで積層欠陥はその積層欠陥としての特性を失なっていないため、転位はこの積層欠陥を切る際にも大きい抵抗を受ける。また多数の積層欠陥の発生により結晶粒が細分されたと同様の効果が生まれ、結果粒微細化による強化と同様の効果も期待しうる⁷⁹⁾。つぎにこのような積層欠陥上への析出の機構について述



- V原子がフランクの半転位の拡張側へ偏析してくる
- V_4C_3 が核生成する
- V_4C_3 の間のフランクの半転位がクライムにより移動する
- V_4C_3 を欠陥面上に残してフランクの半転位が移動する
- V_4C_3 の周囲から転位が発生、転位ループが大きくなることにより V_4C_3 の積層欠陥を消滅させる
- 移動したフランクの半転位の拡張側へ再び V_4C_3 が核生成する

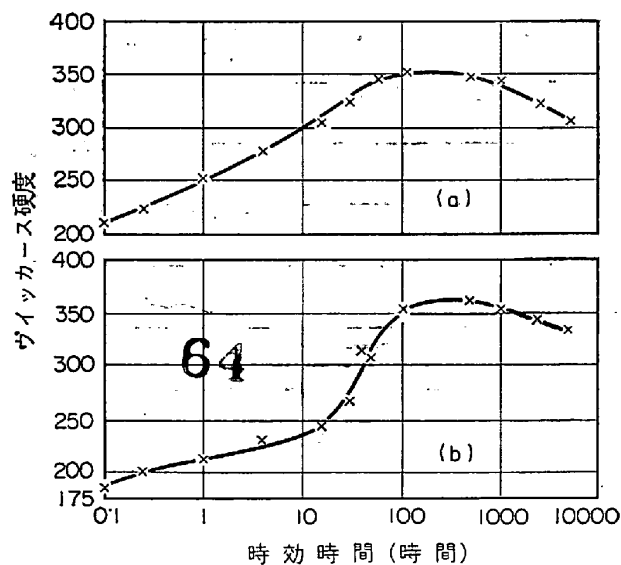
図29 積層欠陥上への V_4C_3 の析出

べる。この問題については SILCOCK が詳しく研究し、以下に述べるようなモデルを提出している。このモデルを IRANI らが V_4C_3 の析出に摘要した例を示すと図29⁷²⁾のようである。この例は SILCOCK のモデルを非常にわかりやすく表現している。すなわち焼き入れられた試料中に $1/2\langle 110 \rangle \rightarrow 1/3\langle 111 \rangle + 1/6\langle 11\bar{2} \rangle$ なる反応によつて積層欠陥が形成される。この積層欠陥は $\{111\}$ 面を余分に持っている型のもので、この積層欠陥を導く $1/3\langle 111 \rangle$ 部分転位の拡張側に鉄原子より大きい原子半径を持つ Nb あるいは V 原子が集まり、そこで NbC あるいは V_4C_3 が核生成する。今 NbC の場合を考えると NbC とオーステナイトの方位関係および NbC とオーステナイトの格子定数の差

$$(111)_\gamma // (111)_{NbC} \quad a_{NbC} - a_\gamma / a_\gamma = 0.23$$

$$\langle 110 \rangle_\gamma // \langle 110 \rangle_{NbC}$$

はここに示すようであるから NbC の厚さがある程度以上になれば $1/3\langle 111 \rangle$ 部分転位で先導される積層欠陥の先端の歪を解消することができる。しかし NbC の他端に歪が生じるため積層欠陥が成長することによつて空格子点を放出し、NbC 粒子はその他端において空格子点を吸収してその歪を解消しようとする。積層欠陥が成長し $1/3\langle 111 \rangle$ 部分転位が移動した後、再び同様の析出反応が起これば積層欠陥上に微細な NbC の数が次第に増加していくことになる。積層欠陥上への析出は多くのオーステナイト鋼において認められているが、析出物が炭化物の場合、その炭化物は立方晶構造を持ち、NbC にお



(a) 980°C で溶体化処理後油焼き入れ
(b) 1250°C で

図31 Fe-24%Ni-16%Cr-3%Ti 鋼の700°C における時効⁸⁵⁾。

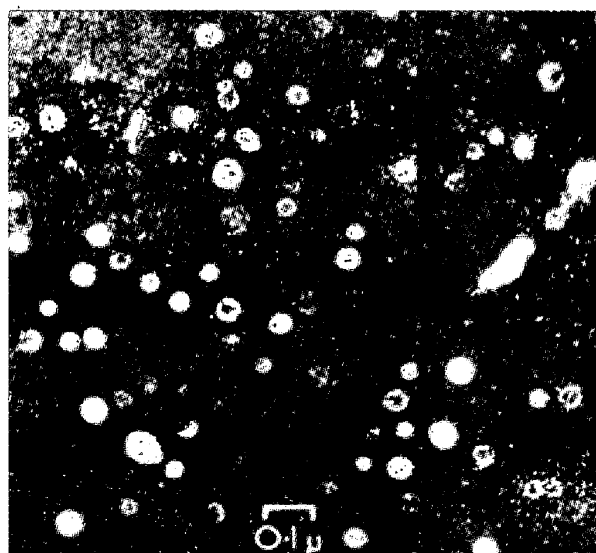


写真11 Fe-24%Ni-16%Cr-3%Ti 鋼を 700°C で 2500時間時効処理を行なったときの γ ⁸⁵⁾ (抽出シプリカ、 γ の200反射による暗視野)

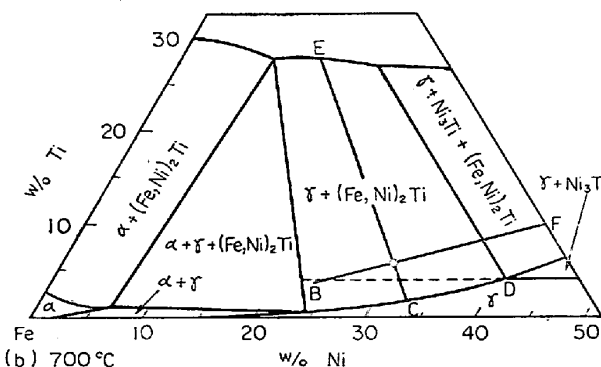
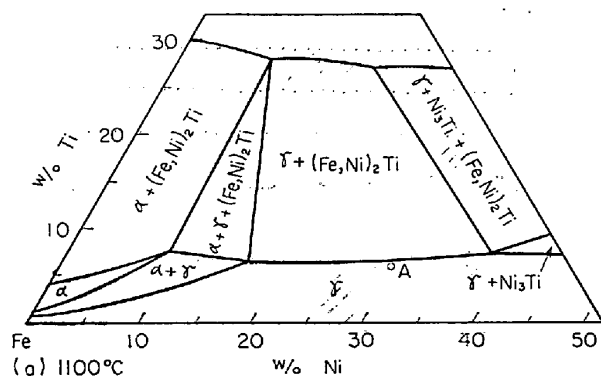


図30 200°C および 1100°C における Fe-Ni-Ti 系の恒温組織状態図⁸⁴⁾。

いて認められたと同様の方位関係を持つ⁸⁰⁾ものが大多数である。

2.3.2 オーステナイト鋼における金属化合物の析出

すでに述べたようにNb, Ta, Tiなどの炭化物による強化のほかに Ti, Al を加えて Ni_3Ti , Ni_3Al 相を析出させることによりオーステナイト鋼を強化することが行なわれる。現在さかんに研究されているマルエイジング鋼においても γ' 相 (Ni_3Ti , Ni_3Al , Ni_3Mo などの組成を持つ)の析出が硬化の主たる原因であるとする考え方が支持されている⁸¹⁾⁸²⁾。置換型溶質元素を持つオーステナイト鋼には多数の金属間化合物、たとえば γ' (B_3A), Eta (B_3A), Beta (BA), Laves phase (B_2A), Mu (B_7A_6),

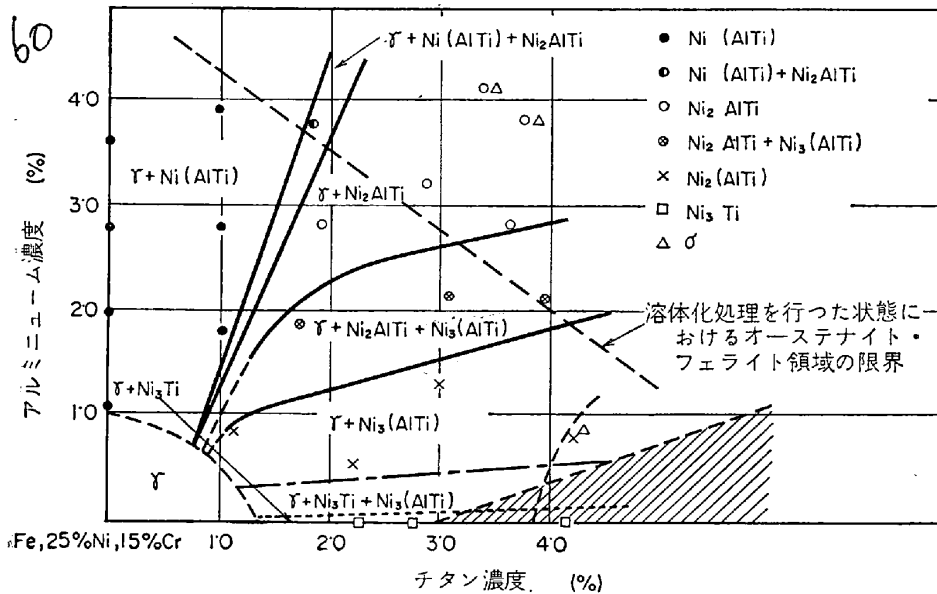


図32 Fe-25%Ni-15%Cr を基準とする Fe-25%Ni-15%Cr-Ti-Al 系の 800°C における恒温組織状態図⁸⁵⁾.

chi, sigma などがある⁸³⁾が γ' (B_{3A}) のほかはそれ自体高い硬度を持っていたとしても材料全体としての強度を有効に増すことはない。 γ' 相の析出による硬化が著しいのは、この相が他の金属間化合物に比して析出がマトリクス全面に起こりやすく、析出量が多くて、析出物相互の間隔が狭いこと、さらにマトリクスとの整合性がよい上に靱性にすぐれているためである。 γ' (B_{3A}) 相の中でも Fe-Ni-Ti 系の Ni_3Ti は強化に対する効果が著しく、それについて多数の研究が発表されている。 Ni_3Ti と同様の化合物は Ni_3Al , Ni_3V , Ni_3Nb , Ni_3Ta , Ni_3Mo があるが、ここでは主として Ni_3Ti の析出について述べる。図30に Fe-Ni-Ti 系の恒温組織状態図を示す⁸⁴⁾。図31は

boundary) のエネルギーがかなり大きいことによると推測されている。Fe-Ni-Ti-Al 系についても当然同様の時効挙動が観察されている。Fe-Ni-Ti-Al 系の 800°C における恒温組織状態図と硬化量の成分による変化を図32, 図33に示す⁸⁶⁾。

3. ま と め

本稿では合金鋼マルテンサイト、オーステナイト鋼を問わず、主として焼きもどし処理あるいは焼き入れ時効処理を行なうことによりいかに強度を上げるか、という問題について述べた。どちらかといえば鋼の強度だけを上げることは比較的容易である。しかしその鋼が実用し

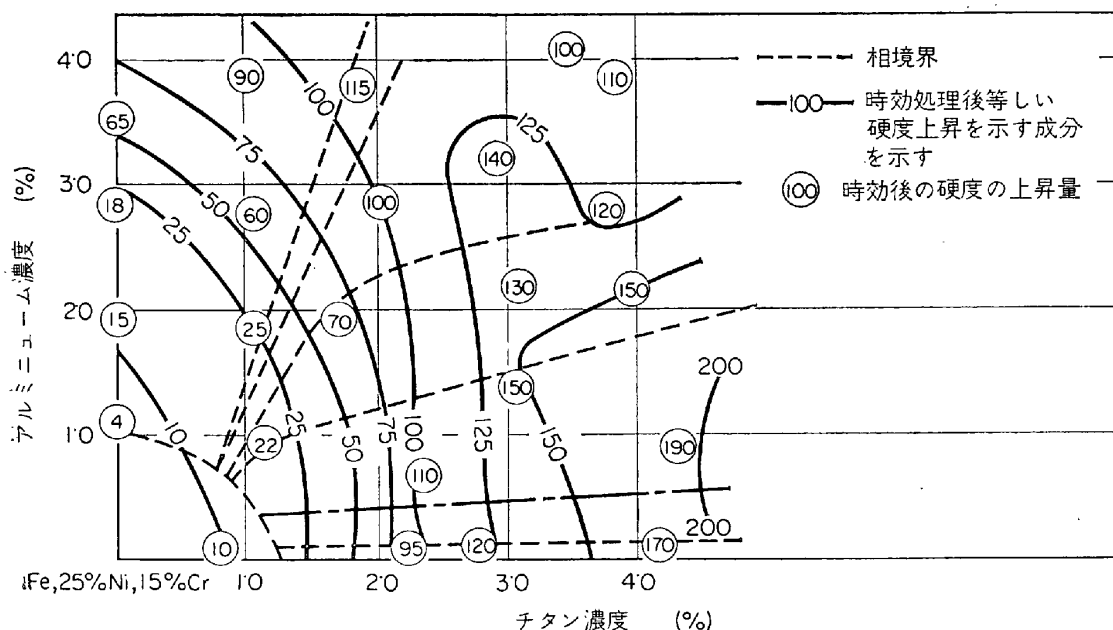


図33 Fe-25%Ni-15%Cr-Ti-Al 鋼の 800°C 時効後の硬度⁸⁶⁾.

うるかどうかという問題を決定するのは多くの場合、靱性、耐酸化性、耐食性、耐応力腐食性、さらに水素脆性に対する感受性のような性質である。今ここで主として構造用材をとりあげ、強度と靱性について考えてみる。現在室温付近で実用的に確実に靱性を向上させると同時に強度をも上昇させうるもつともよい方法は結晶粒を微細化することであると思われる。析出現象を利用して鋼を強化すれば一般に最高強度を示す状態では、鋼材の靱性は程度の差はあるが低下する。析出現象を靱性を損なわないでできるだけ有効に利用するには時効処理を行なう前にできるだけ多量の溶質原子を過飽和に固溶させ、よつて微細な析出物を多量に析出させることが必要である。と同時にこのとき、析出物が地と整合性を持つていることが材料の靱性を保つために重要である。たとえばすでに述べたようにマルエージング鋼は第1の条件を満たすために過飽和固溶体としてマルテンサイトをを用い、第2の条件を満たすために溶質原子に置換型の Ni, Mo, Ti, Al などを用い、地と整合性のよい γ' 相を多量に析出させ靱性を損なうことなしに材料の強化に成功している。このように侵入型、置換型を問わず多量の溶質原子を固溶しうること、および非常に高密度に転位、その他の欠陥が存在する点でマルテンサイトは鉄鋼の析出硬化を考える場合、普遍的な重要性を持つている。強度を上げるという立場から転位が高密度に存在することは重要であるが強度とともに靱性をうるためには転位の存在状態が問題になるように思われる。この問題についてはオースフォームした鋼の靱性と転位の状態との関連を明らかにすることにより1つの解答が得られるであろう。その他最近さかんに研究されはじめたスピノーダル分解によつて生じる溶質元素濃度の微少なゆらぎを持つ組織も、地と整合性のよい小さい析出物と同様に靱性を損なわないで鋼を強化することに有効であると考えられるが、このような組織は特殊な合金系において認められているが、一般に用いられる合金鋼の成分範囲内で存在する可能性は少ない。したがって今後研究されねばならない分野ではあるが、鋼を強化する方法としてどの程度の有用性を持つか不明である。今後の強力な鋼材の開発には粒界の効果微量添加元素の効果、微細な析出物の効果などを分離し系統的に整理するとともに、これらを有効に組み合わせることがまず最も有効であるように思われる。

文 献

6) J. H. WOODHEAD and A. G. QUARRELL: J. Iron

- Steel Inst. 203 (1965), p. 605
- 7) K. BUNGARDT, E. KUNZE u. E. HORN: Arch. Eisenhüttenw. 29 (1958), p. 193
- 8) K. J. IRVINE, D. J. CROWE and F. B. PICKERING: J. Iron Steel Inst. 195 (1960), p. 386
- 9) A. K. SEAL and R. W. K. HONEYCOMBE: J. Iron Steel Inst. 188 (1958), p. 9
- 10) K. A. RIDAL and A. G. Quarrell: J. Iron Steel Inst. 200 (1962), p. 359
- 11) H. J. GOLDSCHMIDT: J. Iron Steel Inst. 160 (1948), p. 345
- 12) K. KUO: J. Iron Steel Inst. 185 (1957), p. 297
- 13) F. WEVER u. W. KOCH: Stahl und Eisen 74 (1954), p. 989
- 14) S. W. K. SHAW and A. G. QUARRELL: J. Iron Steel Inst. 185 (1957), p. 10
- 15) D. J. DYSON and K. W. ANDREWS: J. Iron Steel Inst. 202 (1964), p. 325
- 16) 佐藤, 西沢, 玉置: 日本金属学会誌, 24(1960), p. 395
- 17) A. K. SEAL and R. W. K. HONEYCOMBE: J. Iron Steel Inst. 188 (1958), p. 343
- 18) K. KUO: J. Iron Steel Inst. 173 (1953), p. 363
- 19) K. W. ANDREWS and H. HUGHES: J. Iron Steel Inst. 193 (1959), p. 304
- 20) K. J. IRVINE and F. B. PICKERING: J. Iron Steel Inst. 194 (1960), p. 137
- 21) D. J. DYSON, S. R. KEOWN, D. RAYNOR and J. A. WHITEMAN: Acta Met. 14 (1966), p. 867
- 22) 谷野, 西田, 青木: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 894
- 23) K. KUO: J. Iron Steel Inst. 184 (1956), p. 258
- 24) T. M. F. RONALD and C. BODSWORTH: J. Iron Steel Inst. 203 (1965), p. 252
- 25) D. RAYNOR, J. A. WHITEMAN and R. W. K. HONEYCOMBE: J. Iron Steel Inst. 204 (1966), p. 1114
- 26) P. G. STONE and J. D. MURRAY: J. Iron Steel Inst. 203 (1965), p. 1094
- 27) J. J. IRANI and R. W. K. HONEYCOMBE: J. Iron Steel Inst. 203 (1965), p. 826
- 28) D. RAYNOR, J. A. WHITEMAN and R. W. K. HONEYCOMBE: J. Iron Steel Inst. 204 (1966), p. 349
- 29) E. TEKIN and P. M. KELLY: J. Iron Steel Inst. 203 (1965), p. 715
- 30) J. M. DARBYSHIRE and J. BARFORD: Acta Met. 15 (1967), p. 671
- 31) E. SMITH: Acta Met. 14 (1966), p. 583
- 32) S. HARPER: Phys. Rev. 83 (1951), p. 709
- 33) R. BULLOUGH and R. C. NEWMAN: Proc. Roy. Soc. 266A(1962), p. 209
- 34) F. S. HAM: J. Appl. Phys. 30 (1959), p. 915
- 35) 谷野, 西田: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 794
- 36) R. W. K. HONEYCOMBE: Memorial Lecture

- Meeting on the 10th Anniversary of the Foundation of National Research Institute for Metals p. 4
- 37) Pol. DUWEZ and F. ODELL: J. Electrochem. Soc. (1950), p. 299
- 38) 田村: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 140
- 39) 荒木: " , 52 (1966), p. 163
- 40) 鈴木: 日本金属学会会報, 3 (1964), p. 241
- 41) R. PHILLIPS, W. E. DUCKWORTH and F. E. L. COPLEY: J. Iron Steel Inst. 202 (1964), p. 593
- 42) K. J. IRVINE and F. B. PICKERING: J. Iron Steel Inst. 201 (1963), p. 944
- 43) K. BORN u. W. KOCH: Stahl und Eisen 72 (1952), p. 1268
- 44) H. J. WIESTER, W. BADING, H. RIEDEL, u. W. SCHOLZ: Stahl und Eisen, 77 (1957), p. 773
- 45) J. J. IRANI, D. BURTON and F. KEYWORTH: J. Iron Steel Inst. 204 (1966), p. 702
- 46) J. M. GRAY, D. WEBSTER and J. H. WOODHEAD: J. Iron Steel Inst. 203 (1965), p. 812
- 47) K. J. IRVINE, F. B. PICKERING and T. GLADMAN: J. Iron Steel Inst. 205 (1967), p. 161
- 48) R. G. BAKER and J. NUTTING: J. Iron Steel Inst. 192 (1959), p. 257
- 49) 氏家: 日本金属学会会報, 5 (1966), p. 17
- 50) 今井, 庄野: " , 5 (1966), p. 762
- 51) R. F. CAMPBELL, S. H. REYNOLDS, L. W. BALLARD and K. G. CARROLL: AIME., 218 (1960), p. 724
- 52) E. HORNBOKEN: Precipitation from Iron-base alloy (1963), p. 1
[Gordon and Breach Science Publishers]
- 53) E. HORNBOKEN: Acta Met. 10 (1962), p. 1187
- 54) R. M. FISHER, E. J. DULIS and N. G. CARROLL: AIME., 197 (1953), 690
- 55) R. O. WILLIAMS and H. W. PAXTON: J. Iron Steel Inst. 185 (1957), p. 358
- 56) R. O. WILLIAMS: AIME., 212 (1958), p. 497
- 57) M. J. MARCINKOWSKI, R. M. FISHER and A. SZIRMAE: AIME., 203 (1964), p. 676
- 58) G. MIMA, M. YAMAGUCHI: Acta Met. 13(1965), p. 1097
- 59) G. MIMA, M. YAMAGUCHI: Trans. JIM. 7(1966), p. 117
(日本金属学会誌, 29 (1965), p. 1189)
- 60) R. LAGNEBORG: Amer. Soc. Metals. 60 (1967), p. 67
- 61) E. HORNBOKEN: J. Appl. Phys. 32 (1961), p. 135
- 62) E. HORNBOKEN: Z. Metallk. 52 (1961), p. 47
- 63) U. HEUBNER: Arch. Eisenhüttenw. 34 (1963), p. 547
- 64) E. HORNBOKEN: Acta Met. 10 (1962), p. 525
- 65) W. KÖSTER u. E. BRAUN: Z. Metallk. 41 (1950), p. 238
- 66) A. H. QURESHI: Z. Metallk. 52 (1961), p. 979
- 67) E. HORNBOKEN: Amer. Soc. Metals 57 (1964), p. 120
- 68) G. WASSERMANN u. P. WINCIEZ: Arch. Eisenhüttenw. 29 (1958), p. 785
- 69) 美馬, 山口: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 470
- 70) G. MIMA and M. YAMAGUCHI: International Conference on the Strength of Metals and Alloys Preprint p. 262
- 71) J. M. SILCOCK: Acta Met. 14 (1966), p. 689
- 72) J. J. IRANI and R. T. WEINER: J. Iron Steel Inst. 203 (1965), p. 913
- 73) M. DEIGHTON: J. Iron Steel Inst. 205 (1967), p. 535
- 74) V. CIHAL and J. JEZEK: J. Iron Steel Inst. 202 (1964), p. 124
- 75) J. M. SILCOCK: J. Iron Steel Inst. 201 (1963), p. 409
- 76) J. S. T. ASWEGEN, R. W. K. HONEYCOMBE and D. H. WARRINGTON: Acta Met. 12 (1964), p. 1
- 77) R. D. NAYBOUR: J. Iron Steel Inst. 204(1966), p. 1200
- 78) J. M. SILCOCK: Phil. Mag. 10 (1964), p. 361
- 79) H. J. HARDING and R. W. K. HONEYCOMBE: J. Iron Steel Inst. 204 (1966), p. 259
- 80) J. J. IRANI and D. DULIEU: J. Iron Steel Inst. 204 (1966), p. 1229
- 81) R. K. PITLER and G. S. ANSELL: Amer. Soc. Metals. 57 (1964), p. 220
- 82) R. D. GARWOOD and R. D. JONES: J. Iron Steel Inst. 204 (1966), p. 512
- 83) R. F. DECKER and S. FLOREEN: Precipitation from Iron-base Alloy (1963) p. 69
[Gordon and Breach Science Publishers]
- 84) G. R. SPEICH: AIME., 227 (1963), p. 754
- 85) J. M. SILCOCK and N. T. WILLIAMS: J. Iron Steel Inst. 204 (1966), p. 1100
- 86) F. G. WILSON and F. B. PICKERING: J. Iron Steel Inst. 204 (1966), p. 628