

6. オーステナイト中における δ -Nb 炭窒化物生成反応の平衡濃度積を、 δ -Nb 炭化物 $\text{NbC}_{0.87}$ と ϵ -Nb 窒化物 NbN とが相互に理想固溶体を形成するものと仮定した場合の計算値と比較検討した結果、 δ -Nb 窒化物は低温 (1000°C 付近) においては ϵ -Nb 窒化物と同程度に安定な化合物であるが、高温になるにしたがつて ϵ -相より不安定になると推察した。

本研究の一部は文部省科学研究費の援助を受けて実施した。ここに深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) F. W. STARATT: J. Metals, 10 (1958), p. 799
- 2) C. A. BEISER: ASM, Preprint 138 (1959)
- 3) W. B. MORRISON, J. H. WOODHEAD: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 43~46
- 4) E. E. FLETCHER, A. R. ELDER and E. C. BAIN: Trans. Amer. Soc. Metals, 54 (1961), p. 1~11
- 5) R. PHILLIPS, W. E. DUCKWORTH and F. E. L. COPLEY: J. Iron Steel Inst., 202 (1964), p. 593~600
- 6) W. B. MORRISON: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 317~325
- 7) C. A. EDWARDS, D. L. PHILLIPS and H. N. JOHNS: J. Iron Steel Inst., 142 (1940), p. 199~236
- 8) 盛 利貞, 藤田清比古, 時実正治, 山口 紘: 鉄と鋼, (1964), p. 911~917
- 9) G. BRAUER and R. LESSER: Z. Metallk., 50 (1959) 1, p. 8~10
- 10) G. BRAUER and R. LESSER: Z. Metallk., 50 (1959) 8, p. 487~492
- 11) G. BRAUER: J. Less-Common Metals, 2 (1960), p. 131~137
- 12) G. BRAUER and J. JANDER: Z. Anorg. Chem., 270 (1952), p. 160~178
- 13) "X-ray Powder Diffraction File", ASTM 8-181
- 14) N. SCHÖNBERG: Acta Chem. Scand., 8 (1954), p. 208~212
- 15) R. P. SMITH: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 190
- 16) F. KAZINCZY, A. AXNÄS and P. PACHLEITNER: Jernkont Ann. 147 (1963), p. 408~433
- 17) 成田貴一, 小山伸二: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 788~791
- 18) R. P. SMITH: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 220~221
- 19) 今井勇之進, 庄野凱夫: 鉄と鋼, 52 (1966), p. S-110
- 20) P. MANDRY, W. DORNELAS: C. R. Acad. Sc. Paris, 263 (1966), p. 1118~1121

Fe-Ni-Mn マルテンサイト合金の恒温時効硬化について*

田中 実**・鈴木朝夫***・淀川正進****

On the Isothermal Age-hardening of Fe-Ni-Mn Martensitic Alloys

Minoru TANAKA, Tommo SUZUKI and Masayoshi YODOGAWA

Synopsis:

The age-hardening behaviours of the Fe-Ni-Mn martensitic alloys have been studied in relation to hardness, microstructure, lattice constant, electrical resistivity and magnetic properties comparing with those of the non-age-hardenable Fe-Ni and Fe-Mn martensitic alloys. The results obtained in this study are summarized as follows.

(1) In the age-hardenable Fe-Ni-Mn alloys, the matrix becomes etchable accompanying the reveal of fine particles during age-hardening. In this hardening stage, the electrical resistivity decreases and the lattice constant of matrix is maintained in almost constant while the half width of X-ray diffraction line increases. The reversion can be observed in the age-hardened Fe-Ni-Mn alloys.

(2) In the non-age-hardenable Fe-Ni alloy, austenite appears during aging and grows in lamellar and the half width decreases abruptly on a short time aging.

(3) Although the age-hardening of Fe-Ni-Mn martensitic alloys cannot be ascribed to one factor, it seems likely that the strain hardening due to the formation of the coherent precipitate or zone in the matrix is a major factor. It is difficult to consider that such coherent precipitate or zone will be formed in the non age-hardenable Fe-Ni or Fe-Mn martensitic alloys.

(4) The formation of such precipitate or zone will be possible when the miscibility gap island can be assumed in the martensitic matrix of Fe-Ni-Mn alloys.

(Received 22 Jan. 1968)

* 昭和43年1月22日受付

** 東京工業大学精密工学研究所 工博

*** 東京工業大学精密工学研究所

**** 東京工業大学大学院

1. 結 言

Fe-Ni および Fe-Mn 二元合金のマルテンサイト組織はなんら時効硬化性を示さないが、Fe-Ni-Mn 三元合金のマルテンサイト組織はきわめて顕著な時効硬化性を示す。そしてこれと類似の硬化現象は Fe-Ni-Co²⁾ および Fe-Mn-Co³⁾ 合金にも観察され、いずれの場合にも過飽和の準安定なマルテンサイト (α' 相) が溶質原子濃度の高いオーステナイト (γ 相) と溶質原子濃度の低いフェライト (α 相) に分解する過程に生起することが認められた。このような硬化挙動は、従来開発されてきた 18% Ni 系マルエージング鋼の時効硬化が主として金属間化合物の析出によるものである場合と様相を異にしており、金属組織学的に興味があり、注目すべきであろう。

本研究は、前報に引続き Fe-Ni-Mn 合金の時効硬化挙動を詳細に観察するために、2, 3 の代表的な試料につき恒温時効による諸性質の変化を調べ、硬化機構の解明を行なったものである。試験の結果は必ずしも満足すべきものではなかったが、ある程度の成果は得られたと考えられるので、その大要をここに報告する。

2. 試料および実験方法

Fe-Ni-Mn 合金の試料には、前報¹⁾の結果において、最高の硬化を示した 12%Ni 6%Mn 合金、中程度の硬化を示した 9%Ni 5%Mn 合金およびほとんど硬化のおこらなかった 7%Ni 4%Mn 合金の 3 種を選択した。また非硬化性の二元合金の試料として 24%Ni 合金および 12%Mn 合金を用いた。これらの二元合金は 12%Ni 6%Mn 合金とほぼ同一の Ms 点をもつものである。

各試料は、電解鉄、電解ニッケル、電解マンガン为原料として、35kVA 高周波溶解炉によつて約 4 kg ずつ溶製し、脱酸剤として 0.1% のアルミニウムを添加したのち 50 mm ϕ の金型に鑄造した。鑄塊は 1250~1000 °C で 20 mm ϕ に熱間圧延して素材とした。各試料のニッケルおよびマンガンの化学分析結果は Table 1 のとおりである。その他の不純物元素は 0.02% C, 0.02% Si, 0.007% P, 0.006% S 以下であつた。

硬さ測定用試片は 15×15×5 mm に切削したもので、金属組織試験および X 線試験にも用いた。硬さはロックウェル A スケールで測定した。組織観察は電解研磨後硝酸アルコール溶液で腐食し、光学顕微鏡および二段カーボンレプリカ法を用いて日本電子製 30kV 小型電子顕微鏡により行なった。また 0.1 mm まで圧延した薄板試料を熱処理したのち、リン酸のクロム酸飽和溶液で電解研

Table 1. Chemical compositions of samples.

Alloy Element (wt%)	12Ni6Mn	9Ni5Mn	7Ni4Mn	24Ni	12Mn
Ni	11.64	9.03	6.95	23.87	—
Mn	6.25	5.23	3.87	—	12.52
Fe	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.

摩により薄膜とし、日立製 100kV 電子顕微鏡によつて透過電顕組織も調べた。X 線試験は理学電機製ガイガーフレックスによりクロム K_{α} , K_{β} 線を用いて α および α' 相については主として (211) 回折線からその格子常数と半値幅を求め、 γ 相については (110) $_{\alpha}$ と (111) $_{\gamma}$ の回折強度からその存在量を求めた。

電気抵抗は 1.5 mm ϕ に線引したものを 520 mm (有効測定長さ 500 mm) に切断して試片とし、電位差計法により 0°C において測定した。また 3.5 mm ϕ × 20 mm の試片を用いて飽和磁束密度 Bs (最大磁場 Hm = 3000 Oe, 磁束密度 B = 25KG で)、および抗磁力 Hc (Hm = 2500 Oe, B = 25KG で) を自記磁束計により H-B 曲線を自記させて求めた。

時効挙動を調べる前処理としての溶体化は、本報告のすべての試片について 900°C × 1hr 真空中に保持後水焼入れを行ない、さらに液体窒素中に 30min 浸漬した。恒温時効処理は、温度変動を ± 3 deg C 以内に自動調節した鉛浴炉中で行なった。なお薄膜用試料のうち長時間時効のものおよび電気抵抗試片の時効処理には真空電気炉を用いた。

3. 実験結果

3.1 硬さ変化

Fig. 1 は種々の時効温度に保持した際の硬さの変化を示したもので、測定点に付記した数字は X 線試験から求めた γ 相の量であり、図中の矢印は γ 相の回折線が現出しはじめたところを示している。24Ni 合金および 12Mn 合金は時効温度が高くなるにつれてわずかに軟化するが、その変化量はきわめて僅少である。24Ni 合金が 550°C の長時間時効で多少硬くなるのは、 γ 相が生成し時効温度からの冷却で α' 相になるためである。12Ni 6Mn 合金では時効前の硬さは HRA 61 であるが、いずれの時効温度においても硬化がおこり、最高硬さに到達後さらに時効時間が長くなると軟化する。硬さは 400°C × 20hr の時効で HRA 77.5 の最高値となる。時効温度の高いほど短時間で最高硬さに到達するが、その硬さの

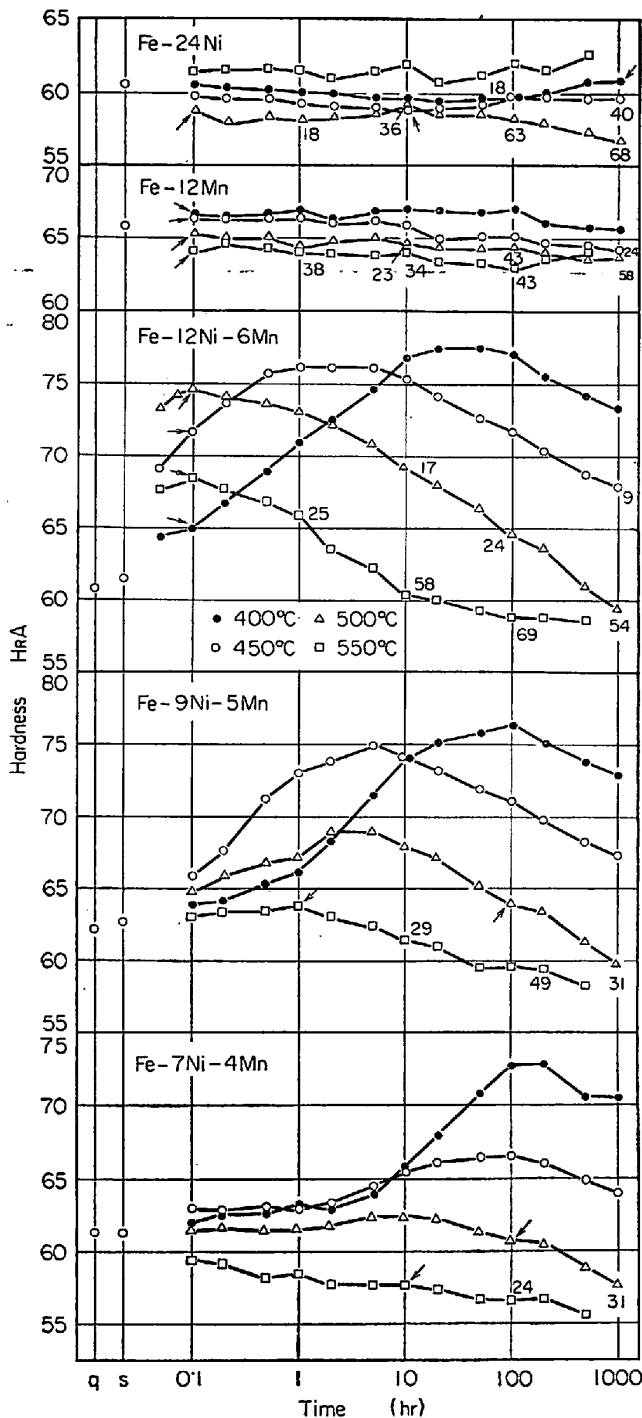


Fig. 1. Hardness after aging at 400°, 450°, 500° and 550°C for the prepared alloys quenched from 900°C and subzero-treated at -196°C. Numerals attached to the plots show the volume percent of austenite estimated from X-ray test. Small arrows in this figure indicate the aging time when austenite was detected in X-ray test.

値は低くなる。9Ni5Mn合金の硬化挙動は、12Ni6Mn合金と比較すると、最高硬さに達するまでの時効時間は長くなり、最高硬さは多少低くなる傾向がある。この傾

向は 7Ni4Mn 合金では顕著に認められ、400°C×100hrの時効処理でのみ著しく硬化するが、450°Cの加熱では硬化は少なく、500°Cあるいは550°Cの加熱ではほとんど硬化は認められない。

12Ni6Mn 合金は時効前の組織は α' 相のみであるが、いずれの時効温度に加熱する場合でも 0.1 hr で図中の矢印で示されるように γ 相が検出された。そしてこの γ 相の量は硬化の著しい段階ではほとんど変化なく、過時効で軟化する段階から増加する。これに対し 24Ni 合金では γ 相の検出されはじめる時期は、12Ni6Mn 合金の場合よりも遅いことが注目される。24Ni 合金を 550°C で時効したものに γ 相が全く認められないのは、時効後の冷却で再び α' 相になったためと考えられる。

3.2 金属組織

Photo. 1 および 2 は、24Ni 合金および 12Ni6Mn 合金のレプリカによる電子顕微鏡組織である。24Ni 合金では、時効前の焼入組織は α' 相のみであるが (Photo. 1-a), 時効によつて α' 相の粒界あるいは内部に γ 相が現出しはじめ (Photo. 1-b, 1-c および 1-d), 時効が進行するにつれて Photo. 1-e, 1-f, 1-g および 1-h に示されるように層状に発達することが認められる。この過程はすでに ALLEN⁴⁾によつて詳細に報告されているのと同様である。

12Ni6Mn 合金では、時効前は α' 相で (Photo. 2-a), Photo. 2-b は 450°C×0.1hr の処理をしたもの、Photo. 2-c は 450°C×1hr の処理をしたもので、最高時効硬さを示した組織である。この状態は時効前のものに比較して腐食されやすく、基質には微細な凸凹が認められ、粒界が明瞭となる。そしてこの場合、 γ 相は X 線試験では存在が確かめられているにもかかわらず、この組織検査では認めるのが困難である。Photo. 2-d は 450°C×10hr 時効の組織で、わずかに過時効状態になったものであるが、なおかなりの硬さを有している状態である。これも基質が一様に腐食されて微細な凸凹を呈し、 γ 相の存在はほとんど認められない。Photo. 2-e および 2-f は 450°C で長時間時効したものの組織で、微細な粒子が基質に均一に分布している。これらの写真で比較的大きく島状に現出している部分は γ 相と考えられる。500°C で 100hr および 1000hr 時効したものは Photo. 2-g および 2-h のような組織で、 γ 相が層状に現出して ($\alpha + \gamma$) の混合組織になっている。

非硬化性の 24Ni 合金と硬化性の著しい 12Ni6Mn 合金との組織を比較すると、(i) 前者は γ 相の現出および成長が明瞭であるが、後者はこれが不明瞭であること、(ii) 後者の基質は時効に伴なつて腐食されやすくなり、

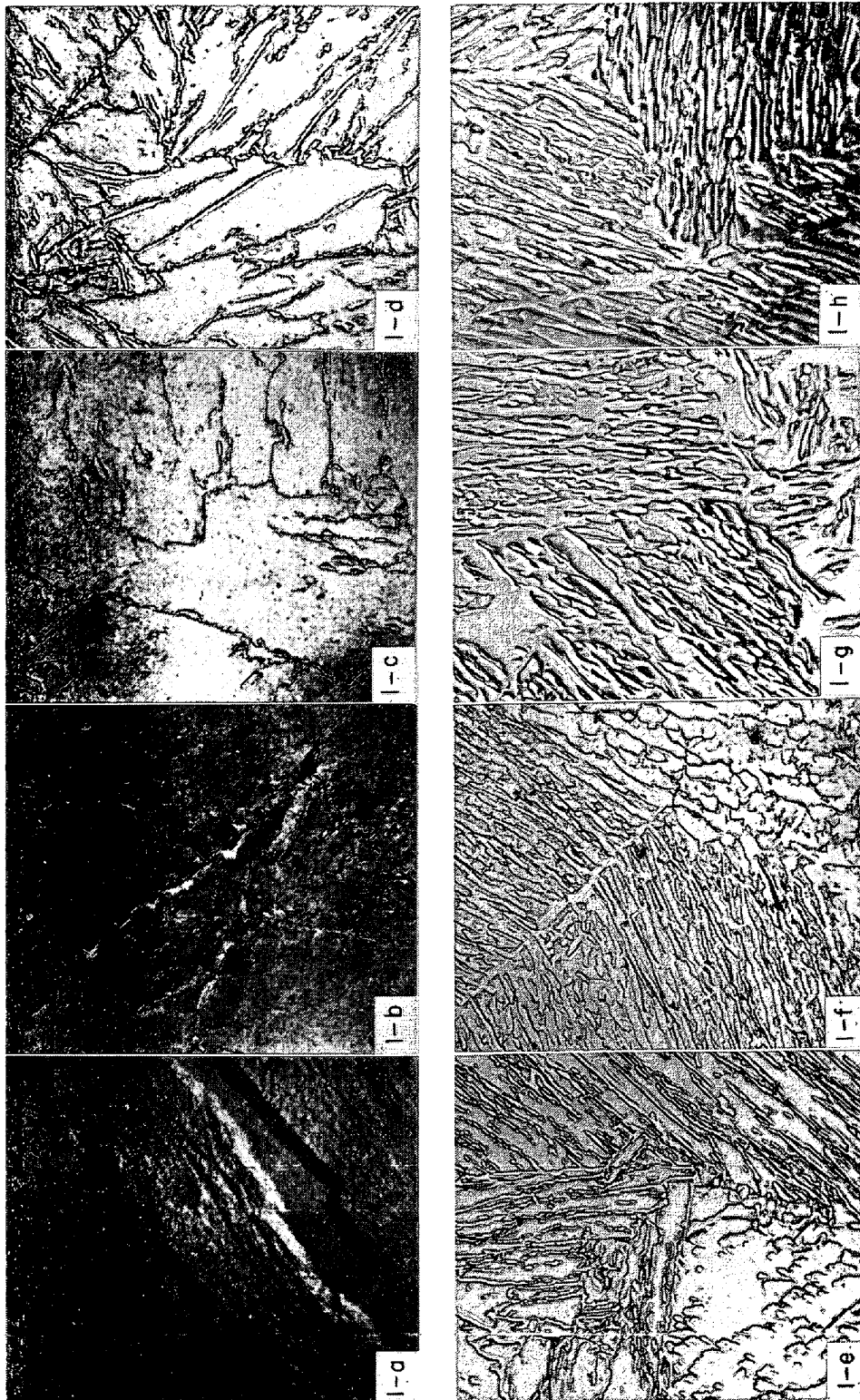


Photo. 1. Some electron replica micrographs of the 24Ni alloy.

- (a) As quenched followed by subzero-treatment, (b) Aged at 450°C for 0.1hr., (c) Aged at 450°C for 1hr.,
 (d) Aged at 450°C for 10hr., (e) Aged at 450°C for 100hr., (f) Aged at 450°C for 1000hr.,
 (g) Aged at 500°C for 100hr., (h) Aged at 500°C for 1000hr.

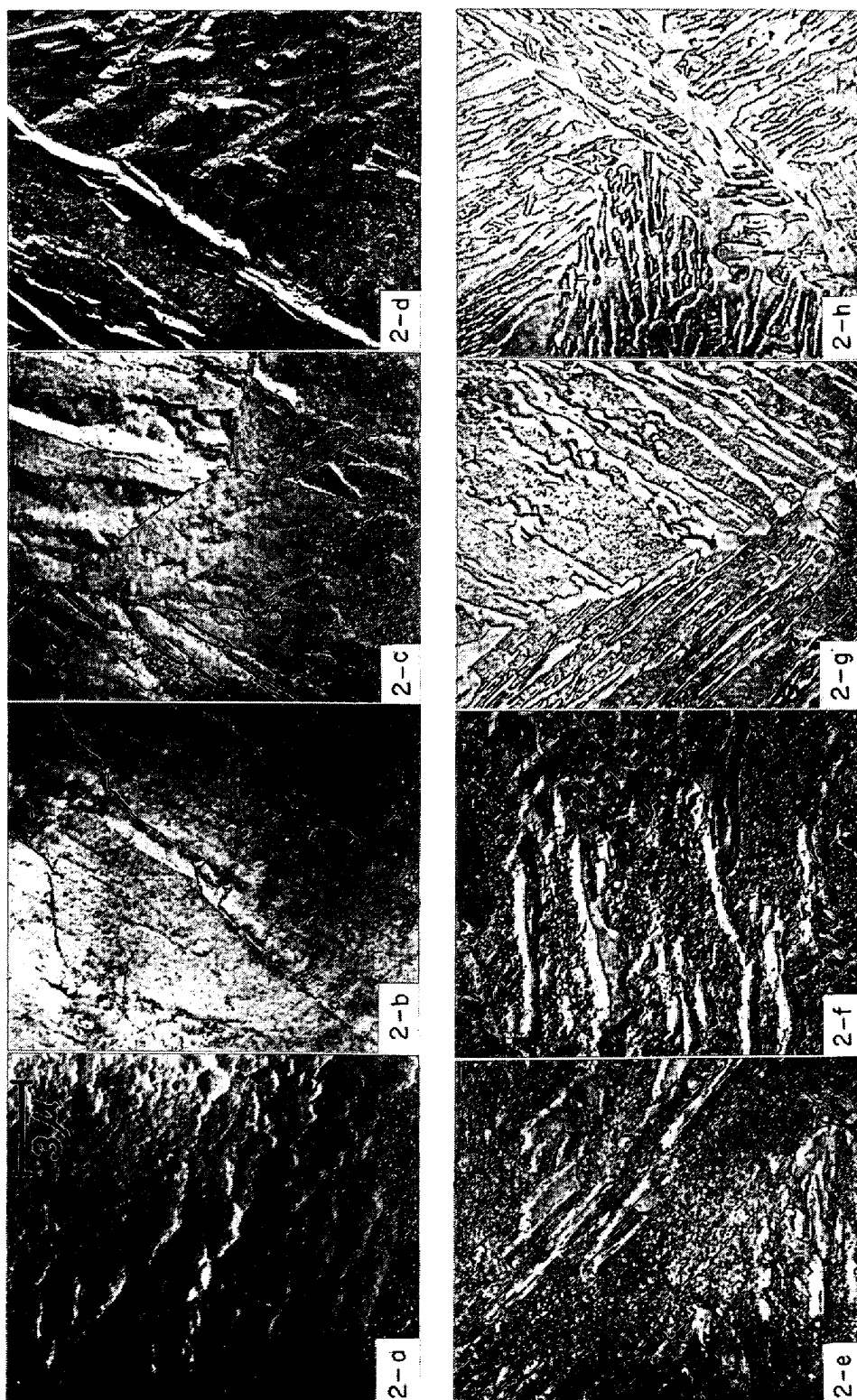


Photo. 2. Some electron replica micrographs of the 12Ni6Mn alloy.

(a) As quenched followed by subzero-treatment, (b) Aged at 450°C for 0.1hr., (c) Aged at 450°C for 1hr., (d) Aged at 450°C for 10hr., (e) Aged at 450°C for 100hr., (f) Aged at 450°C for 1000hr., (g) Aged at 500°C for 100hr., (h) Aged at 500°C for 1000hr.

きわめて微細な凸凹を生ずることなどが主なる相違点と認められる。

Photo. 3 と 4 は 24Ni 合金および 12Ni6Mn 合金の透過電顕組織写真である。24Ni 合金の時効前の組織 (Photo. 3-a) は; massive なマルテンサイトで、多数の lath があり、各 lath の内部にはきわめて多くの転位が存在している。このような多数の転位は、 $450^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$ の時効により減少する。Photo. 3-b はこれを示し、写真中の幅の広い黒い部分は一部析出した γ 相であろう。Photo. 3-c は、 $450^{\circ}\text{C} \times 100\text{hr}$ 時効の組織で層状に並んでいるのは γ 相と考えられる。同様の状態は $500^{\circ}\text{C} \times 100\text{hr}$ 時効の組織 (Photo. 3-d) においてはきわめて明瞭となる。

12Ni6Mn 合金の時効前の組織 (Photo. 4 a) は、24Ni 合金の場合とほとんど相違はない。Photo. 4-b は最高時効硬さを示す状態の組織で、全面にきわめて微細な粒子が存在しているように認められる。この粒子の大きさは $10 \sim 100 \text{\AA}$ 程度と推定される。Photo. 4-c はかなり軟化した過時効状態の組織で、粒子は成長しておりそ

の大きさは $400 \sim 500 \text{\AA}$ 程度と認められる。写真には斑点の分裂している部分が各所に点在し、整合ひずみの存在することを示している。このような整合ひずみは確認は困難であるが Photo. 4-b の組織においても存在するものと思われる。Photo. 4-d は $500^{\circ}\text{C} \times 100\text{hr}$ 時効の組織で明瞭に析出物らしきものが認められる。この析出物の大きさは $800 \sim 1000 \text{\AA}$ 程度である。この析出物は制限視野電子線回折によつて同定することはできなかったが、Photo. 4-c および 4-d の場合には回折線に streak あるいは衛星斑点状のものが一部に認められた。このような析出物の存在は 24Ni 合金には全く観察されなかつた。

3.3 マルテンサイトの格子常数ならびに半値幅

Fig. 2 は各試料の時効に伴う α' 相の格子常数の変化を示し、横軸の q と s は焼入れおよびサブゼロ処理の場合である。12Ni6Mn 合金の格子常数は、 450°C 、 500°C および 550°C の時効の場合は加熱時間の増加とともに減少し、その変化は時効温度が高いほど急速である。 400°C 時効の場合は 10hr まではほとんど変化がなくむ

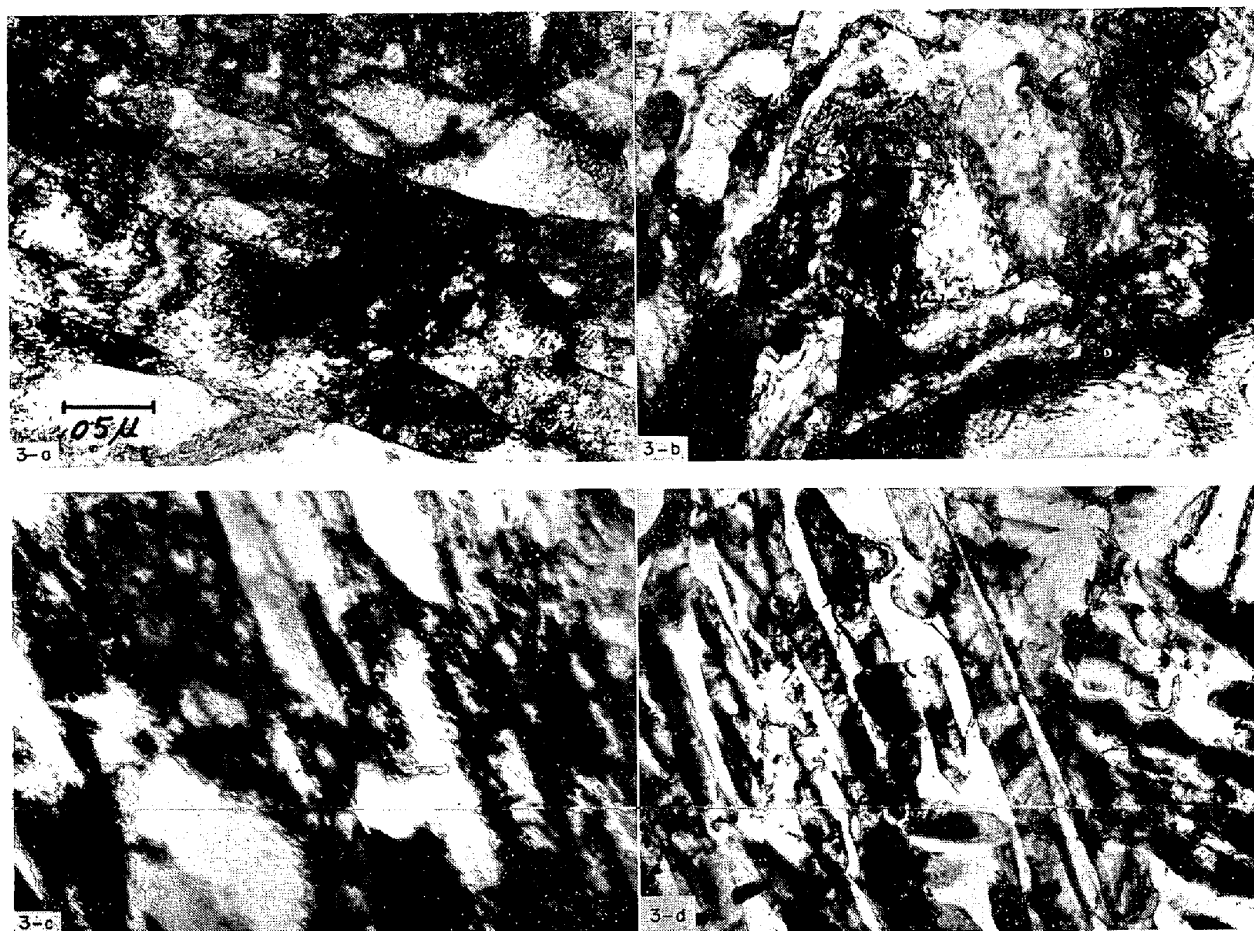


Photo. 3. Some transmission electron micrographs of the 24Ni alloy.
(a) As quenched followed by subzero-treatment, (b) Aged at 450°C for 2hr.,
(c) Aged at 450°C for 100hr., (d) Aged at 500°C for 100hr.

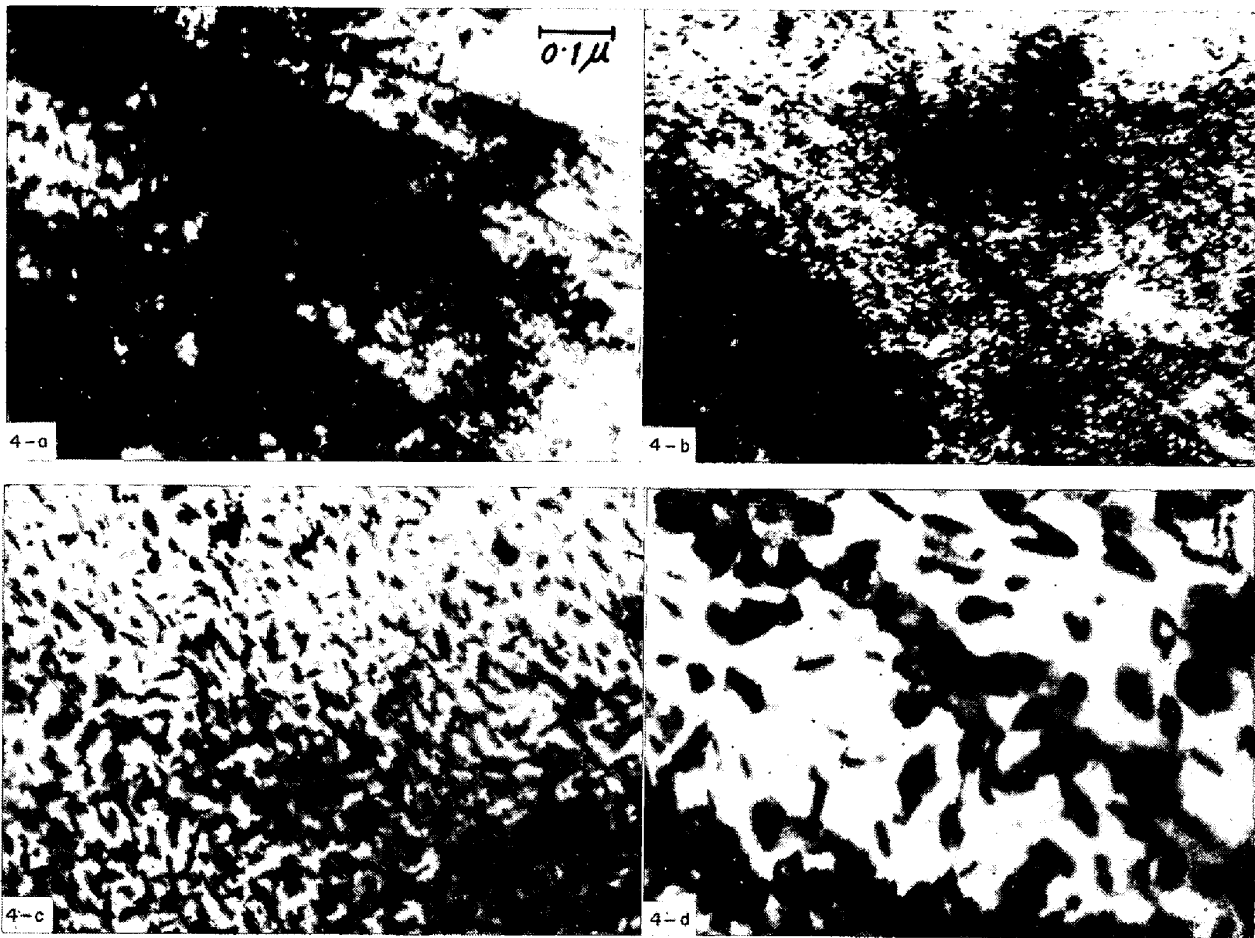


Photo. 4. Some transmission electron micrographs of the 12Ni6Mn alloy.

(a) As quenched followed by subzero-treatment, (b) Aged at 450°C for 2hr.,
(c) Aged at 450°C for 100hr., (d) Aged at 500°C for 100hr

しろ多少増加があり, 100hr および 1000hr 時効のものでは明瞭に減少している. このような格子常数の変化は, Fig. 1 の硬さの変化と比べると, 最高硬さに達するまでは大体一定値を示しているが, それ以後の軟化とともに減少する. 同様な傾向は 9Ni5Mn 合金についても観察される. 7Ni4Mn 合金の格子常数の変化はきわめて小さく, α' 相の格子常数の時効による変化量は Ni および Mn の含有量の少ないものほど小さくなっている. そしてこのような傾向は, 時効に伴って α' 相に固溶する Ni および Mn 量が減少し, Ni および Mn 濃度の高い相の析出を予想させる. 12Mn 合金および 24Ni 合金の時効による格子常数の変化は, 前者は減少し, 後者は増大するが, いずれの場合も α' 相内の溶質原子の分量の減少によることは明瞭である.

Fig. 3 は α' 相の (211) 線の半値幅の時効に伴う変化を示したもので, 硬化性の Fe-Ni-Mn 合金と非硬化性の Fe-Ni 合金あるいは Fe-Mn 合金とでは著しい差異が認められる. 24Ni あるいは 12Mn 合金の半値幅は

短時間の時効で急激に減少し, その減少は時効温度の高いほど顕著である. これはマルテンサイト変態によつて生じた格子ひずみが加熱により短時間に除去されたことを示している³⁾. 24Ni 合金の 550°C 時効の場合の半値幅が減少していないのは, 既述のように時効中に γ 相が生成され, 冷却の際に再び α' 相になるためと考えられる. 12Ni6Mn 合金についての半値幅の変化は, 0.1hr の時効によつてかなり著しく減少し, その後時効時間の増加とともに増大し, さらに長時間の時効によつて再び減少している. 時効初期の著しい減少は, α' 相生成に随伴した格子ひずみの除去によるものであろう. その後の半値幅の増加は, 透過電顕による組織観察の結果から考えて基質に coherent な粒子あるいは zone の形成による格子ひずみの増加によるものと推定される. 0.1hr 時効による半値幅の減少は, 12Ni6Mn 合金のほうが 24Ni 合金の場合より少なく認められ, 12Ni6Mn 合金ではこの段階ですでに coherent な粒子あるいは zone が形成され始めているのではないかと考えられる.

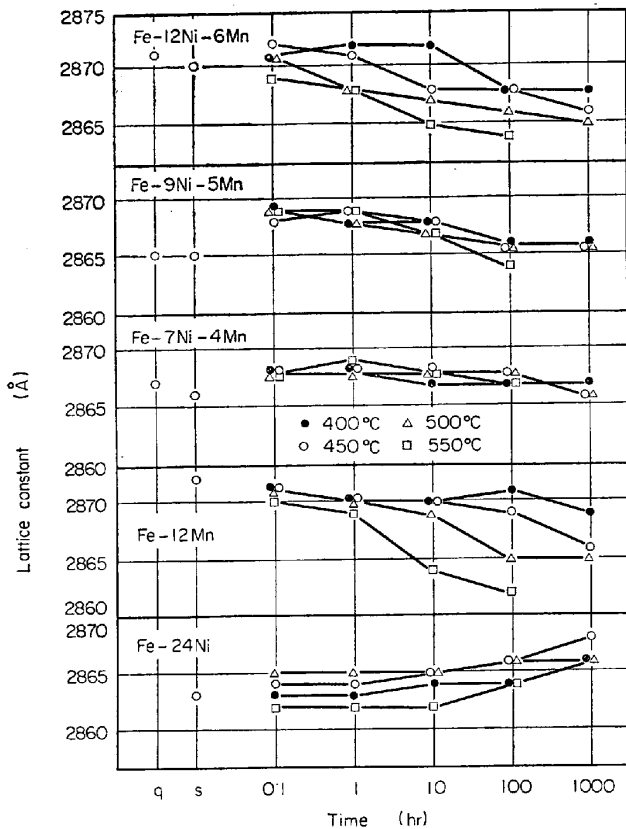


Fig. 2. Lattice constant of martensite after aging at 400°, 450°, 500° and 550°C for the prepared alloys.

半値幅が最も増大した時効状態は、Fig. 1 で最高時効硬化に達したときに大体一致している。そしてFig. 2 のように最高硬化に達するまでは、ほとんど格子常数の変化はない。したがって、この時効硬化の主たる原因は、基質に coherent な粒子あるいは zone が形成されておこるひずみ硬化であろうと考えられる。9Ni5Mn 合金についても 12Ni6Mn 合金とほぼ同様の傾向が認められるが、7Ni4Mn 合金では最高時効硬化に達する以前に半値幅は減少しはじめる。この 7Ni4Mn 合金は、他の 2 つの Fe-Ni-Mn 合金に比べると時効硬化性の弱い合金で 400°C × 100hr の時効処理でのみ比較的大きな硬化を示す。そしてこの硬化に際して格子常数の変化はほとんどなく、また γ 相の存在も全く認められない。したがって 7Ni4Mn 合金の 400°C 時効の際の硬化の原因を見出すことは困難であるが、この場合もまたマルテンサイト基質内における溶質原子の偏析によるものと推定される。

3.4 電気抵抗および磁気的性質

Fig. 4 は 450°C 時効の際の電気抵抗の測定結果である。3 種の Fe-Ni-Mn 合金は、いずれも時効とともに電気抵抗は減少する。そしてその減少は高濃度合金のほ

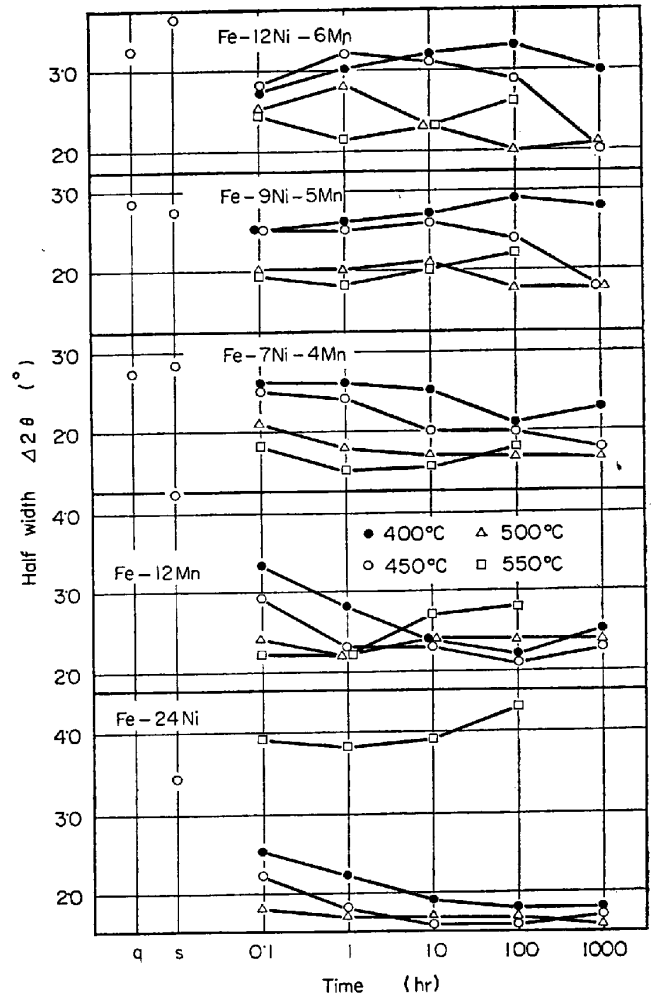


Fig. 3. Half width of (211) line of martensite after aging at 400°, 450°, 500° and 550°C for the prepared alloys.

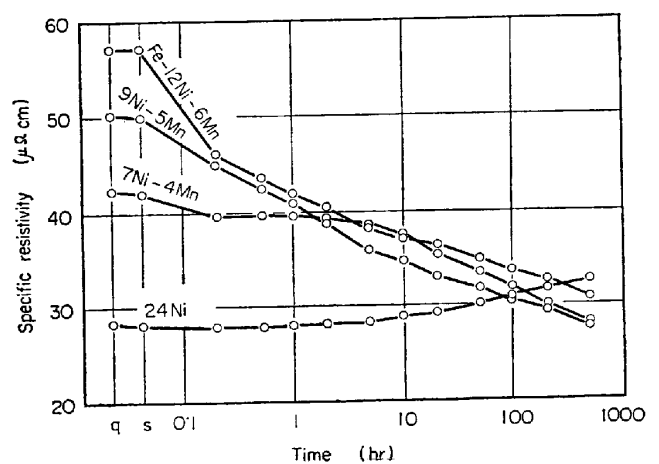


Fig. 4. Electrical resistivity after aging at 450°C for the 24Ni alloy and the Fe-Ni-Mn alloys.

うが低濃度合金よりも急速である。24Ni 合金は時効時間 10hr 位まではほとんど電気抵抗の変化を示さず、その後多少増大する。Fe-Ni 合金の α' 相の電気抵抗は、

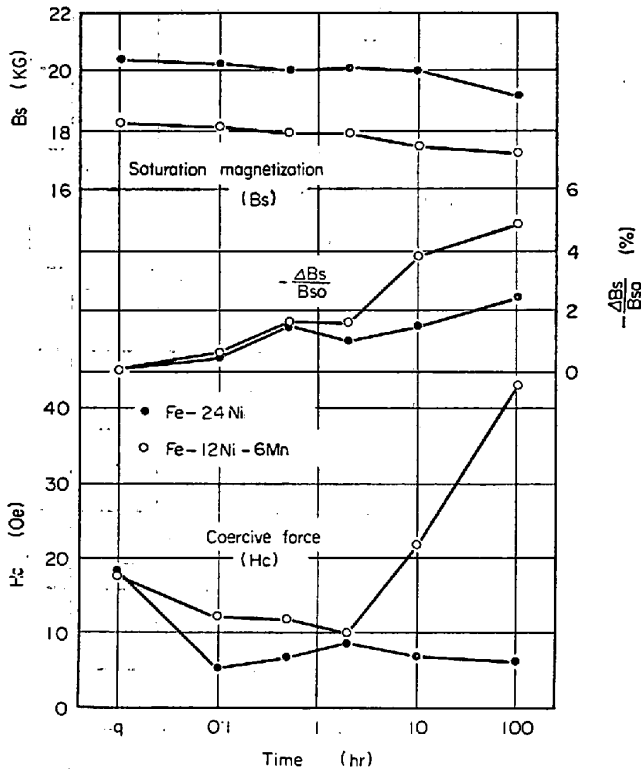


Fig. 5. Saturation magnetization and coercive force after aging at 450°C for the 24Ni alloy and the 12Ni6Mn alloy.

Ni 量が 15~30% 程度の範囲では大体一定値を示すので、 α' 相内における Ni 原子の移動を電気抵抗の変化によつて観測することは困難と思われる。Fe-Ni-Mn 合金においては、電気抵抗の減少がおこる時効の段階で著しく硬化することがわかる。このような電気抵抗の減少は、 α' 相内で Ni および Mn の濃度の減少することを示しており、Fe-Ni-Mn 合金の硬化は溶質原子の基質内における析出あるいは偏析によるものと認められる。

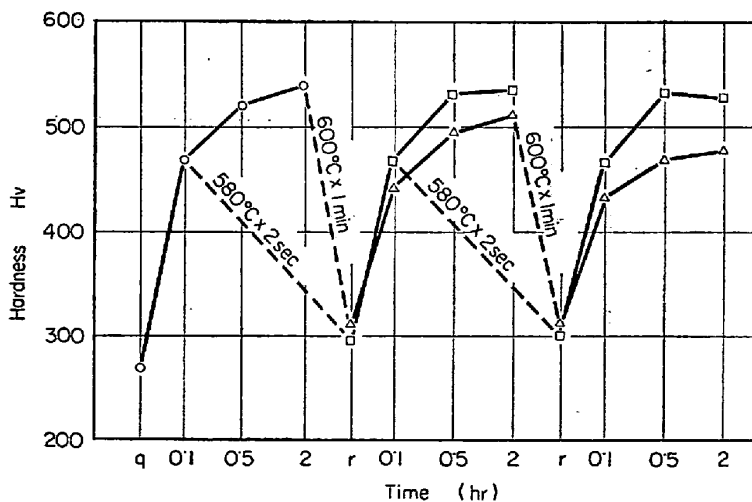


Fig. 6. Some results of reversion tests for the 12Ni6Mn alloy aged at 450°C.

Fig. 5 は 12Ni6Mn および 24Ni 合金の 450°C 時効の際の飽和磁束密度 B_s および抗磁力 H_c の測定結果を示したものである。12Ni6Mn 合金における時効に伴う B_s のわずかな減少は、非磁性の γ 相の析出によるものと考えられる。12Ni6Mn 合金の H_c は、0.1hr 時効で減少し、2hr 時効以後急激に増大する。この初期の減少は、 α' 相生成に随伴する格子ひずみが除去されるためであり、その後の急激な増加は、基質に coherent な粒子あるいは zone の生成による整合ひずみおよびこれらの粒子あるいは zone の成長による寸法効果に起因するものと考えられる。これらの結果は、Fig. 3 の X 線回折線の半値幅の変化と比較的よく対応している。

24Ni 合金では、時効による B_s の変化は 12Ni6Mn 合金に比べて僅少であり、 H_c は 0.1hr 時効の際に急激な減少を示すのみで、それ以後はほとんど変化しない。

3.5 復元現象

時効硬化した 12Ni6Mn 合金に復元現象が認められれば、その硬化機構の解明に有力な手がかりを与えることになる。Fig. 6 は 12Ni6Mn 合金について厚さ 1 mm の 10 mm 角の試片を用いて復元現象を調べた結果の一例である。すなわち、900°C から水焼入れ後サブゼロ処理をしたものを 450°C × 2hr の時効で最高硬さに達した試片を 600°C の鉛浴中で 1min 間加熱すると時効前の硬さと同程度まで軟化し、再び 450°C で時効すると図の三角印で示したように最初の時効硬さより多少低いが顕著な硬化がおこる。これを再び 600°C で 1min 間加熱すると第 1 回目と同様な軟化と再硬化が認められ時効による最高硬さは前回よりさらに低くなる。

またこの 12Ni6Mn 合金を 450°C で 0.1hr 時効硬化した試片を 580°C の鉛浴中で 2sec 加熱して冷却すると、その硬さは 600°C に 1min 加熱した場合と同程度の時効前の状態に戻り、これを 450°C で時効すれば図に四角印で示したように再び硬化してその挙動は 900°C から水焼入れ後サブゼロ処理をしたものと全く同様である。この処理は、2~3 回繰り返してもほとんど同様な軟化、硬化が認められる。すなわち 450°C で 0.1hr 時効硬化した試料は 580°C × 2sec の加熱で完全に復元することが認められ、時効に際して基質に coherent な粒子あるいは zone が形成されて硬化していることを強く暗示している。450°C に 2hr 時効し最高硬さに達した試片を 600°C に加熱した場合も一応時効前の硬さにまで軟化し再硬化するが、このときには 600°C の加熱で

γ 相が形成され冷却に際して α' 相に変化する可能性も考えられ、必ずしも復元現象とは認められない。これらの点は、この合金の時効硬化機構を解明する上にきわめて興味深いところで目下詳細な実験を行なっており近日中に報告する予定である。

このような結果から、12Ni6Mn 合金の時効硬化には、基質に coherent な粒子あるいは zone の形成がきわめて主要な役割を演じていると考えられる。

4. 考 察

本実験に用いた Fe-Ni, Fe-Mn および Fe-Ni-Mn 合金は、いずれも時効前の組織は α' 相であり、また最終的な平衡状態では α 相と γ 相との 2 相が共存し、その金属組織の状態はきわめて類似している。しかし時効過程では前述の実験結果で見られるようになり著しい相違が認められる。すなわち、Fe-Ni-Mn 合金では α' 相に coherent な粒子あるいは zone が微細に現出して著しい硬化が生ずる。しかし Fe-Ni, Fe-Mn 合金ではこのような粒子あるいは zone の生成は認められない。24Ni 合金では時効とともに多量の γ 相が析出し、層状に発達するが、12Ni6Mn 合金では過時効の段階になつてから γ 相の分量は次第に増加し、それに伴つて軟化する。

KARDONSKY⁷⁾は、Fe-Ni-Mn 合金の時効硬化を fcc Ni_3Mn 規則格子の析出によるものと考えており、電子回折によつて格子常数が $3.59\text{\AA}$ の fcc 相の回折斑点を認めている。本実験においても時効過程に fcc 相の生成が X 線回折で確認されているが、これは Ni_3Mn 規則格子でなく γ 相であろうと考えられる。その理由は、12Ni6Mn 合金の飽和磁束密度 B_s が時効に伴つて減少することが認められるからであつて、強磁性の規則状態の Ni_3Mn よりも非磁性の γ 相が析出すると推定するほうが妥当であろう。またこのような γ 相の析出は、Fe-Ni-Mn 合金にも、Fe-Ni あるいは Fe-Mn 合金にもおこり、硬化には直接関係せぬように考えられる。12Ni6Mn 合金の時効硬化した状態には復元現象も明瞭に認められるので、硬化はむしろ基質内における微細に分散した析出物の析出あるいは zone の形成によるひずみ硬化と考えられる。そしてこのような析出あるいは zone の形成は Fe-Ni および Fe-Mn 合金の α' 相にはおこらず、このことがこれら合金の時効硬化を示さぬ原因であり、Fe-Ni-Mn 合金の α' 相と著しく相違する点であると推定される。

Fe-Ni-Mn 合金の α' 相内における析出あるいは zone の形成は、この 3 元系内の bcc 相について metastable miscibility gap island の存在を仮定することによ

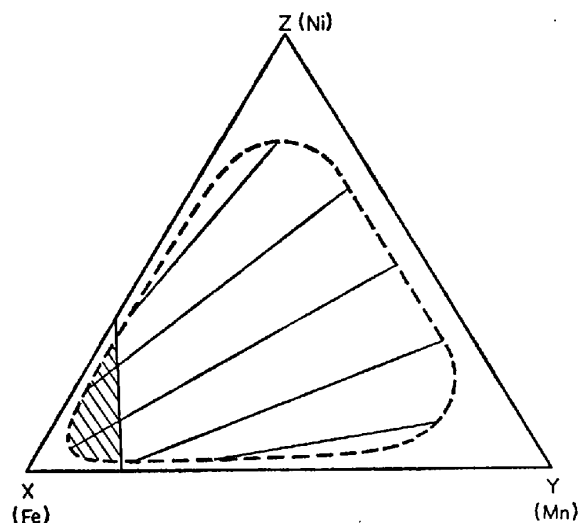


Fig. 7. Schematic representation of metastable miscibility gap island in bcc phase for Fe-Ni-Mn alloy system. The age-hardenable region is expected as shown in the hatched area where is an overlapped region between gap island and martensitic region.

つて可能になる。MEIJERING⁸⁾によれば、3 元系 X-Y-Z 合金を構成する 3 つの X-Y, X-Z および Y-Z の各 2 元系の相互作用エネルギーパラメータ a , b および c がすべて負の場合に、 $\sqrt{-c} > \sqrt{-a} + \sqrt{-b}$ のときには Fig. 7 の破線で示されるように 3 元系内に miscibility gap island (溶解度限に囲まれた組成領域) が形成されこの領域内の合金は 2 相分離をおこすことが指摘されている。

Fe-Ni-Mn 3 元系合金の bcc 相についての各 2 元系合金の相互作用エネルギーパラメータを知ることは困難であるが、Fe-Ni 系のパラメータは負であることが STEJNER⁹⁾らの結果から推定され、Fe-Mn 系のパラメータもまた、Fe-Ni 系と状態図が類似していることから、負であると推定される。Ni-Mn 系には、等原子比組成に Ni-Mn 相が存在し、 $910\sim 750^\circ\text{C}$ の温度範囲では bcc 相を構成している¹⁰⁾。したがつて $400\sim 450^\circ\text{C}$ において bcc 相の擬安定平衡を仮定するとき、Ni-Mn 系合金のエネルギーパラメータは Fe-Ni 系あるいは Fe-Mn 系合金のエネルギーパラメータよりもかなり強い負の値を示すものと期待される。

いま Fig. 7 において、X, Y および Z をそれぞれ Fe, Mn および Ni とすると、 $-c$ の値は $-a$, $-b$ に比してかなり大きくなり、図の破線で囲まれたような miscibility gap island の存在が可能となる。

したがつて、Fe-Ni-Mn 合金の α' 相は時効に伴つて bcc 相内で溶質原子濃度の低い α_1 相と溶質原子濃

度の高い α_2 相の 2 相に分離するものと考えられる。Fig. 7 の破線で囲まれた領域内の直線は分離した 2 相の組成の共軛線を示したものである。

以上のことから、Fe-Ni-Mn 系 3 元合金のマルテンサイト組織においては、上述の metastable miscibility gap island の存在によって、 α_1 相内に溶質原子濃度の高い bcc の α_2 相が基質と coherent に形成され、それによる整合ひずみに基づく硬化作用がおこるものと考えられる。また同時に、Fe-Ni および Fe-Mn 系マルテンサイト組織では合金の組成が Fig. 7 の miscibility gap island の外にあるので、 α' 相内における 2 相分離の可能性はなく、時効硬化を示さぬものと考えられる。

したがって、Fe-Ni-Mn 3 元合金の時効硬化は、Fig. 7 の斜線の部分のように α' 相の得られる領域と metastable miscibility gap island との重なり合った領域においておこるものと想像され、これはすでに実験的に著者らの決定した硬化領域¹⁾と比較的よく一致している。

多くの合金の時効硬化挙動が 1 つの硬化機構によつて説明され難いと同様に、Fe-Ni-Mn 系マルテンサイト合金の時効硬化もまた上述のようなひずみ硬化のみによつて起こるものではなく、当然他の硬化要素も考慮されるべきであろう。たとえば基質に γ 相が微細に分散することも硬化の原因になると考えられ、Fe-Ni-Co 合金の場合にはこれが主なるものと報告されている¹¹⁾。しかし本研究の結果では、 α' 相が 2 つの bcc 相 ($\alpha_1 + \alpha_2$) に分離することが Fe-Ni-Mn 合金の時効硬化の主原因と認められた。そして α' 相の分離は metastable miscibility gap island の存在によつて生起し、これが非時効硬化性の Fe-Ni あるいは Fe-Mn 合金と時効硬化性の Fe-Ni-Mn 合金との相違を説明するのに妥当性があるように認められた。

5. 結 言

本研究は、マルテンサイト組織の Fe-Ni-Mn 3 元合金の時効硬化挙動について、硬さ、金属組織、格子常数、電気抵抗、磁氣的性質および復元現象などを測定、観察し、非時効硬化性の Fe-Ni および Fe-Mn 合金との比較検討を行なつたものである。試験結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 時効硬化性を有する Fe-Ni-Mn 合金では、硬化に伴い基質は腐食されやすくなり微細な粒子が存在するような金属組織を呈し、電気抵抗は減少し、基質の格子常数はほとんど変化しないが X 線回折線の半値幅は増大する。そしてこの時効硬化した合金には明瞭な復元現象が認められる。

(2) 非時効硬化性の Fe-Ni 合金では、時効に伴い γ 相が現出し、成長して層状に発達し、基質の X 線回折線の半値幅は短時間のうちに急激に減少する。

(3) Fe-Ni-Mn 3 元合金のマルテンサイト組織の時効硬化は、溶質原子濃度の高い微細な粒子あるいは zone の形成に伴う整合ひずみによつて生ずるひずみ硬化が主要なるものと考えられ、非時効硬化性の Fe-Ni あるいは Fe-Mn 2 元合金のマルテンサイトには、このような粒子あるいは zone が形成されないものと認められた。

(4) Fe-Ni-Mn 3 元合金のマルテンサイト組織は、metastable miscibility gap island の存在によつて 2 相分離する可能性のあることを指摘し、これによつて溶質原子濃度の高い粒子あるいは zone が、Fe-Ni-Mn 系マルテンサイトには形成されるが、Fe-Ni 系あるいは Fe-Mn 系マルテンサイトには形成されないことを示した。

この研究を行なうにあたり東京工業大学精密工学研究所漆原富士夫、山本襄両氏の助力を得たことを記し感謝の意を表する。また電子回折試験について種々討議を賜つた本学金属工学科長倉繁磨助教授、透過電顕写真の撮影、磁気測定に便宜を与えられ、ご助力を賜つた日立製作所中央研究所大原秀晴博士、一瀬幸雄博士、小切間正彦氏に深甚の謝意を表する次第である。

なお、この研究の一部は、昭和 39 年、40 年の文部省科学試験研究費によつて行なつたものである。

文 献

- 1) 田中、鈴木、淀川：日本金属学会誌，31(1967)，p. 1075
- 2) 田中、鈴木、小村：日本金属学会誌，31(1967)，p. 1016
- 3) 鈴木：日本金属学会誌，31(1967)，p. 1081
- 4) N. P. ALLEN and C. C. EARLEY: J. Iron. Steel Inst. 166 (1950), p. 281
- 5) 佐藤、大島、西山：日本金属学会誌，29(1965)，p. 497
- 6) R. M. BOZORTH: Ferromagnetism (1951, D. Van Nostrand) 181
- 7) В. М. КАРАОНСКИЙ and М. Д. ЛЕРКАС: МЕТАПОВЕБЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ, (1966) 4, 7
- 8) J. L. MEIJERING: Philips Res. Rep, 5 (1950), p. 333, 6 (1951), p. 183
- 9) V. W. STEINER und O. KRISEMENT: Arch. Eisenhüttenw. 32 (1961), p. 701
- 10) B. R. COLES and W. HUME-ROTHERY: J. Inst. Metals 84 (1951), p. 85
- 11) J. R. MIHALISIN: Trans. ASM, 59 (1966), p. 60