

# 電気抵抗測定によるニッケル・マルエージ鋼の析出研究\*

添野 浩\*\*・黒田 哲郎\*\*\*

Resistometric Study of Precipitation in Maraging Steels

Kō SOENO and Tetsurō KURODA

## Synopsis:

Precipitation characteristics in 18%, 20% and 25% nickel type maraging steels were investigated by measuring the changes in electrical resistivity at liquid nitrogen temperature. Generally, the changes in resistivity are large in the remarkably precipitation-hardened steels, and the aspect of the changes in resistivity well coincides with that of the changes in tensile strength.

In the 18% nickel type maraging steel, the precipitation kinetics and its mode are assumed to be different in the temperature ranges above about 425°C and below. Consequently, the precipitates formed in the temperature ranges also seem to be different with each other. Activation energy for precipitation is about 35 kcal/mol, and it can be deduced from this result that the precipitating atoms may diffuse through martensitic matrix with the help of some kinds of lattice defects. However, at the stage of over about 70% in total resistivity change, the activation energy seems to be increased to 44~49 kcal/mol.

In the case of 20% and 25% nickel type maraging steels, the resistivity increase, assumed to be due to the formation of cluster zone, was found at the early stage of precipitation. Activation energy for the formation of cluster zones was determined as 55~65 kcal/mol but, in the early stage of the formation, the activation energy was calculated as about 35 kcal/mol. The precipitation rate in the 25% nickel type maraging steel was faster than that of the 20% nickel type maraging steel and the maximum precipitation-hardened state appeared in the stage of the growth of cluster zones. In comparatively higher aging temperature range, stable austenite, retained even in liquid nitrogen temperature, was formed and resulted in resistivity increase. The formation of austenite was more easily in the 18% and the 25% nickel maraging steels than in the 20% nickel maraging steel, and was accelerated by cold work.

Precipitation rates in nickel maraging steels were accelerated by cold work but its effect was not so significant as might be expected.

(Received July 9, 1969)

## 1. 緒 言

ニッケル・マルエージ鋼は靱性にとむ超高張力鋼として注目され、1960年頃から多くの研究がなされている。おもな硬化元素として、18% Ni マルエージ鋼には Co と Mo、また 20% Ni および 25% Ni マルエージ鋼には Al と Ti が含まれている<sup>1)</sup>。硬化元素の Mo は Fe<sub>2</sub>Mo, Ni<sub>3</sub>Mo などとして析出するとされ<sup>2)~8)</sup>、また Co は Mo の固溶量を減じて析出量を増し、間接的に硬化に寄与すると考えられている<sup>8)9)</sup>。Ni と Al を含む鋼の析出に関しては 17-7 PH ステンレス鋼でかなりの研究<sup>10)~14)</sup>が行なわれ、NiAl (CsCl 型, B2 構造) が析出することにはほぼ一致している。しかし Fe-Ni-Al 系マルエージ鋼では析出相が明確でない場合があり<sup>15)16)</sup>、また (Fe, Ni) Al (CsCl, B2), (Fe, Ni)<sub>3</sub>Al (DO<sub>3</sub> 構造) などの析出相も報告されている<sup>17)~20)</sup>。なお Fe-Ni-Ti 系マルエージ鋼での析出は Ni<sub>3</sub>Ti であるとの結果が多いが<sup>15)21)~23)</sup>、

以上のような析出相の研究はいずれも比較的高温で十分時効した試料での研究で、安定相が析出するまでの過程については十分明らかにされていない。析出過程を検討する 1 つの方法として、析出を連続的に測定する方法が考えられるが、これも 18% Ni マルエージ鋼<sup>24)</sup>を除いては十分行なわれていない。そこで本報では、18% Ni, 20% Ni および 25% Ni マルエージ鋼の析出速度を液体窒素 (-196°C) での比抵抗変化から検討した結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試 料

用いた試料の組成を Table 1 に示す。No 1~No 4

\* 昭和44年3月本会講演大会にて発表  
昭和44年7月9日受付

\*\* (株)日立製作所日立研究所 工博

\*\*\* (株)日立製作所日立研究所

Table 1. Chemical compositions of alloys used.

No	Ni (%)	Co (%)	Mo (%)	Al (%)	Ti (%)	Nb (%)	Mn (%)	C (ppm)	N (ppm)	O (ppm)	H (ppm)
1	18	9					0.15	tr.	5.6	313	1.9
2	18	9	3				0.15	tr.	7.5	213	2.5
3	18	9	5				0.15	tr.	12.0	90	2.7
4	18	9	5		0.5		0.15	tr.	17.0	60	1.5
5	20						0.15	tr.	4.0	76	3.7
6	20			0.5	1.8		0.15	tr.	19.0	63	2.8
7	20			0.5	1.8	0.5	0.15	tr.	12.0	122	3.6
8	20					0.5	0.15	tr.	11.0	113	4.4
9	25						0.15	tr.	2.7	73	2.9
10	25			0.5	1.8		0.15	tr.	18.0	60	2.5
11	25			0.5	1.8	0.5	0.15	tr.	11.0	365	2.0
12	25					0.5	0.15	tr.	14.0	101	4.0

の試料で 18% Ni マルエージ鋼における Co, Mo, Ti の影響, No. 5~No. 12 の試料で 20% Ni および 25% Ni マルエージ鋼における Al, Ti, Nb の影響を調べた。

いずれも真空溶解した電解鉄に純金属の添加元素を配合して, 非消耗電極型アーケ炉 (Ar 霧囲気) で約 80 g 溶製した。この方法で溶解すると, ほぼ配合値どおりの合金試料になることを予備実験で確認しているので, Table 1 には配合値のみを示した。1000°C × 8hr の均質化焼鈍後 10φ の丸棒に熱間鍛造し, さらに 800°C で中間焼鈍を行ないながら冷間スエーリングと冷間伸線によって 1.2 mm φ および 0.6 mm φ の線材を作成した。以上の線材を 650°C で 48hr 湿水素焼鈍して C と N をトレース程度にまで除去した。これは, 置換型溶質原子の析出のみによる比抵抗変化を明らかにするためである。

線材は, いずれも 1000°C × 4hr 加熱後水冷してマルテンサイト組織にし, 0.6 mm φ の試料は焼入れ後直ちに, また 1.2 mm φ の試料は 0.6 mm φ まで冷間線引 (加工度 75%RA) してからいすれも液体窒素中に 16hr 深冷して比抵抗の測定に用いた。冷間線引した試料を作成した理由は, 析出速度に及ぼす加工の影響を明らかにするためである。

## 2.2 析出の測定

析出を, 液体窒素温度における比抵抗を測定して調べた。すなわち試料を時効温度まで急熱して所定時間保持してから室温まで急冷し, さらに液体窒素中に浸漬してその温度での比抵抗を測定する操作をくり返した。比抵抗の測定は通常の電位差計法で行ない, 0.01Ω の標準抵抗を用いて試料に 0.1A の定常電流を流し, 試料上の規定寸法間の電位差を測定して求めた。250°C 以下の低温時効では試料をシリコンオイルに入れて加熱したが,

350°C から 500°C までの時効では Ar 霧囲気の電気炉中で加熱した。Ar 霧囲気炉の場合, 試料は約 30 sec 以内に時効温度に達する。

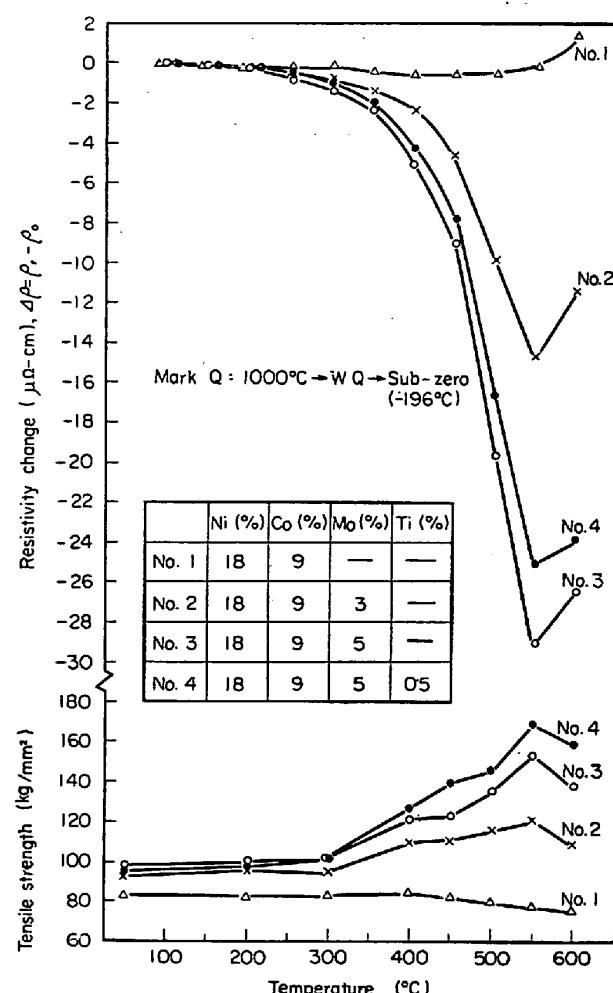


Fig. 1. Variation of electrical resistivity during isothermal aging (30 min at each temperature), and effect of aging temperature on tensile strength.

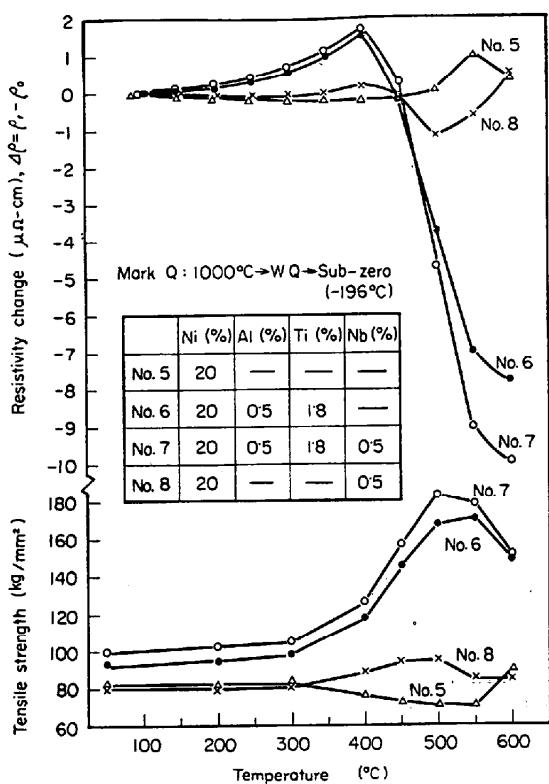


Fig. 2. Variation of electrical resistivity during isochronal aging (30 min at each temperature), and effect of aging temperature on tensile strength.

比抵抗のほかに、 $0.6 \text{ mm} \phi \times 20 \text{ mm} l$  の試料を用い、時効とともに引張り強さの変化も測定した。用いた試験機はアムスラー社製微少万能試験機で、Cross Head 間の距離を 10 mm に固定し、一方の Cross Head を 16 mm/min の速さで移動させて引張り試験を行なつた。

### 3. 実験結果および検討

#### 3.1 等時時効

18% Ni マルエージ鋼における Co, Mo, Ti の影響 20% Ni および 25% Ni マルエージ鋼における Al, Ti, Nb の影響をみるため、Table 1 の試料を  $1000^\circ\text{C}$  から水冷後液体窒素中で 16hr 深冷し、これを  $100^\circ\text{C}$  から  $600^\circ\text{C}$  まで  $50^\circ\text{C}$  とびに 30 min 等時時効した場合の比抵抗変化と、 $100^\circ\text{C}$  から  $600^\circ\text{C}$  までの時効温度でそれぞれ 30 min 時効した試料の引張り強さとを測定した。結果を Fig. 1～Fig. 3 に示すが、いずれの場合も比抵抗変化の大きい試料ほど時効硬化量が大きい。

$550^\circ\text{C}$  あるいは  $500^\circ\text{C}$  以上の時効試料で比抵抗が増加する場合があるが、これは後に恒温時効試料の X 線回折で明らかにされるように、オーステナイトとフェライト

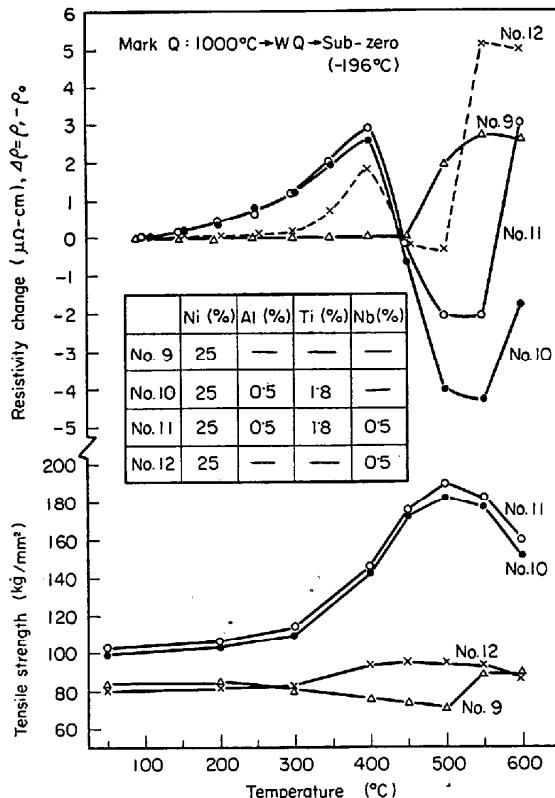


Fig. 3. Variation of electrical resistivity during isochronal aging (30 min at each temperature), and effect of aging temperature on tensile strength.

トに分解する拡散律速の反応<sup>25)～27)</sup>の進行に関係している。時効初期に比抵抗が増加する現象は非鉄合金ではしばしばみられ<sup>28)</sup>、その理由は必ずしも明確でないが、析出原子の集合領域 (cluster zone) が伝導電子の波長に等しい約  $10\text{\AA}$  程度の大きさになつたとき伝導電子の散乱が大きくなり比抵抗が増加するとの考え方<sup>29)</sup>が一般にとられている。このような比抵抗の増加が 20%Ni および 25%Ni マルエージ鋼にあらわれ、18%Ni マルエージ鋼にあらわれない理由については後に検討する。

#### 3.2 18%Ni マルエージ鋼の恒温析出

18%Ni マルエージ鋼の代表的な鋼種として Table 1 の試料 No. 3 をとり、 $350^\circ\text{C}$  から  $500^\circ\text{C}$  まで  $25^\circ\text{C}$  とびの温度で恒温析出を行なつた場合の比抵抗変化を測定した。結果の一部を Fig. 4 に示す。析出にともなう引張り強さの変化も測定したが、この結果を Fig. 5 に示す。比抵抗と引張り強さの変化傾向はよく対応している。すなわち、1 min 時効後においてもかなり大きい比抵抗減少が測定されるが、これに対応して強度の増加が認められ、 $\Delta\rho$  が大きく変化する保持時間の範囲で引張り強さの増加も著しい。また  $\Delta\rho$  の時間的変化が終期に

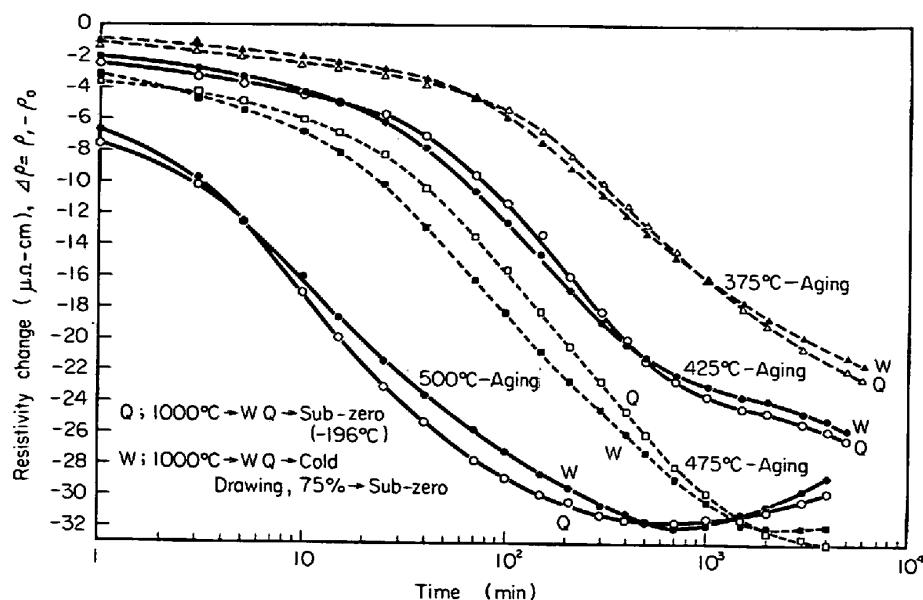


Fig. 4. Resistivity change at liquid nitrogen temperature during isothermal aging. Specimen No 3, 18% Ni-maraging steel.

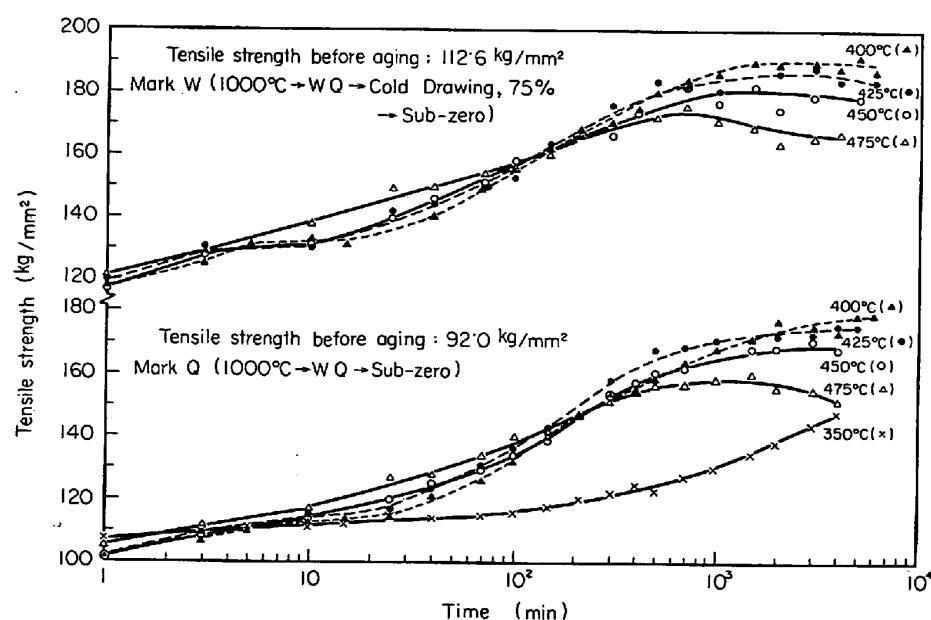


Fig. 5. Change in tensile strength during isothermal aging. Specimen No 3, 18%Ni-maraging steel.

近づいた段階で引張り強さも最大値に達する。なお加工試料(W)は焼入れ試料(Q)よりも最大強度で約10 kg/mm<sup>2</sup>大きいが、伸びはいずれの場合も最大強度において約10%で差が認められなかつた。

Fig. 4およびFig. 5のいずれにおいても、冷間加工による析出の促進効果は大きくなない。すでに多くの研究者によつて指摘されているように、マルテンサイトには高密度の転位が含まれている。したがつてこれを加工しても析出に対する影響が小さいものと思われる。

Fig. 6は一定の $\Delta\rho$ に到達するに要する時間と温度と

の関係を示した結果である。比抵抗の減少が主としてMoの析出によるとされているので<sup>24)</sup>、一定の $\Delta\rho$ に到達した段階は近似的に同じ析出状態に相当するとみられる。Fig. 6から、約425°C以下の析出速度は450°C以上での析出から期待される値よりも大きい。同様な結果はPETERSら<sup>24)</sup>の研究によつても指摘され、低温側では均一核発生でMo原子が集合したbcc-clusterが形成され、これは転位線への不均一核発生で形成される高温側析出相よりも不安定なものと推定されている<sup>29)</sup>。400°Cから450°C間ににおける曲線の曲がりは、析出の初期

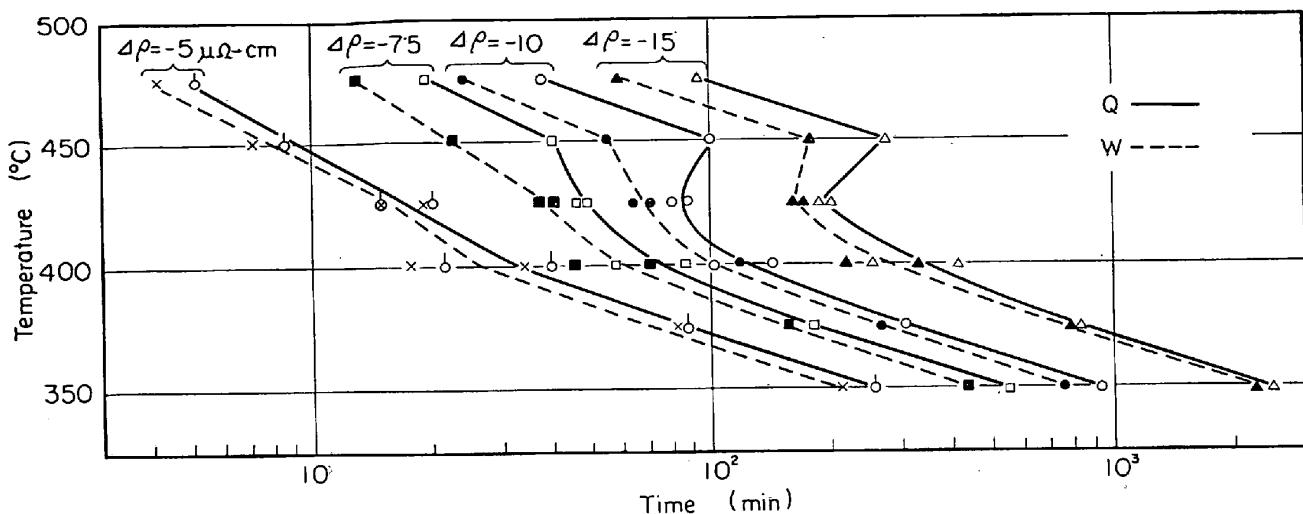


Fig. 6. Relation between temperature and time to reach a constant resistivity change.  
Specimen No 3, 18%Ni-maraging steel.

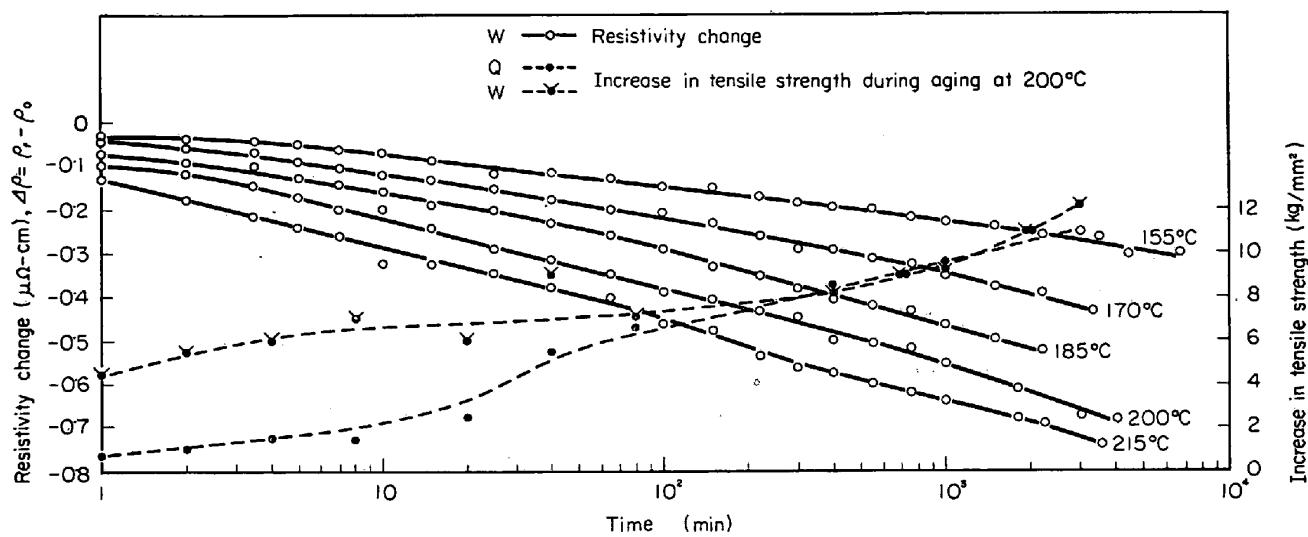


Fig. 7. Changes in resistivity and tensile strength during isothermal aging.  
Specimen No 3, 18%Ni-maraging steel.

段階において小さい傾向である。すなわち析出の初期には、高温側でも低温側と同様 Mo 原子の cluster が形成されることを示唆しているように思われる。 $\Delta\rho$  として  $-7.5 \mu\Omega\text{-cm} \geq \Delta\rho \geq -15.0 \mu\Omega\text{-cm}$  の範囲で  $-2.5 \mu\Omega\text{-cm}$  とびの値をとり、一定の  $\Delta\rho$  に到達するに要する時間と時効温度の逆数 ( $^{\circ}\text{K}^{-1}$ ) との関係から、350°C から 400°C までの析出に対する活性化エネルギー  $H$  を求める。Q-試料で  $H = 35 \pm 2 \text{ kcal/mol}$ 、W-試料で  $H = 33 \pm 2 \text{ kcal/mol}$  である。さらに 450°C 以上の高温側析出に対する  $H$  を明らかにするため、455°C らか 500°C まで 15°C とびの温度における恒温析出測定を追加し、 $\Delta\rho$  として低温側析出と同一数值をとつて  $H$  を求めると、Q-試料で  $H = 34 \pm 4 \text{ kcal/mol}$ 、W-試料で  $H = 36 \pm 3 \text{ kcal/mol}$  であった。低温側析出の  $H$  との差は  $H$  の

精度からみて問題にしえない。なお  $\Delta\rho$  として  $-17.5 \mu\Omega\text{-cm} \geq \Delta\rho \geq -20.0 \mu\Omega\text{-cm}$  の範囲をとると、測定点が少なくなるので精度がおちるが、44~49 kcal/mol 程度に増加する可能性がある。

析出の活性化エネルギーは他の研究者によつても求められていて、たとえば比抵抗変化から 42.8 kcal/mol<sup>24)</sup>、35 kcal/mol<sup>30)</sup>、硬度変化から 26~32 kcal/mol<sup>24)</sup>、30 kcal/mol<sup>16)</sup>、25~50 kcal/mol<sup>31)</sup>などの値が報告されている。Fe-Mo 二元系における Mo の析出についても 42.8 kcal/mol<sup>24)</sup>、38 kcal/mol<sup>32)</sup>、53 kcal/mol<sup>33)</sup>などの値が報告されているが、53 kcal/mol を除き置換型溶質原子の拡散から期待される活性化エネルギー (60~70 kcal/mol) より著しく小さい。この原因についても考察され、たとえば転位の芯に沿う拡散機構なども提唱され

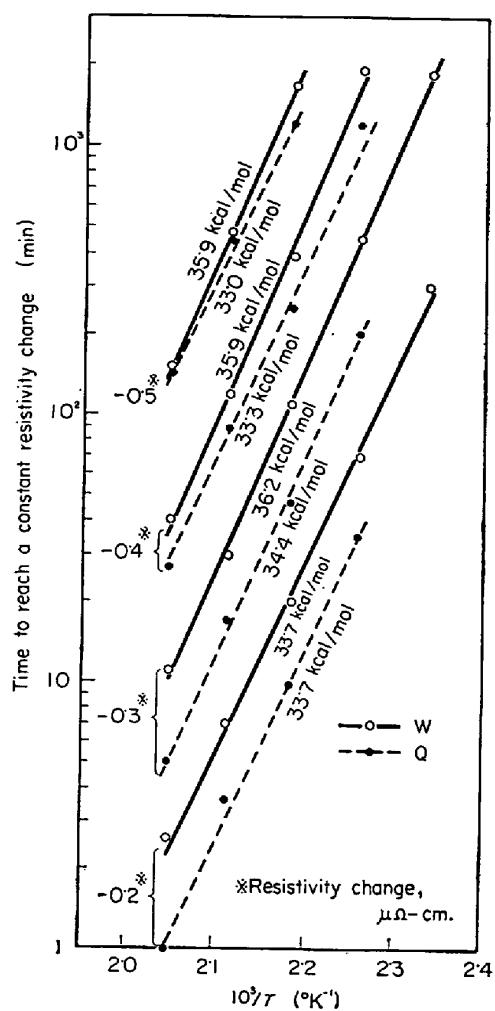
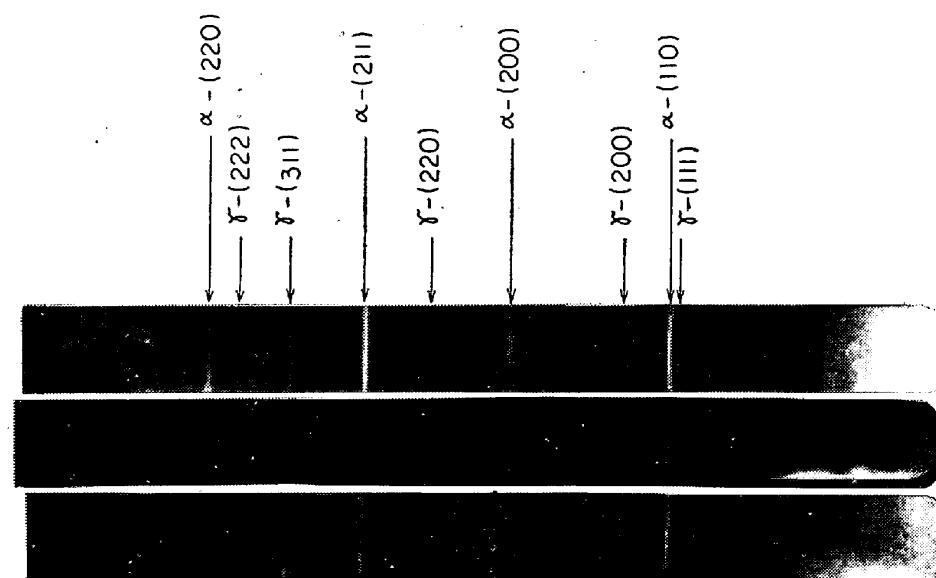


Fig. 8. Arrhenius plot constructed from resistivity data, Fig. 7.

ているが<sup>24</sup>、現段階では確実な議論をすすめるための基礎データがなく機構は明確でない。

350°C以上における恒温析出の測定では、比抵抗減少がかなり急速なため析出初期の状態が明らかでない。そこで155°~215°C間の一定温度に保持して比抵抗変化を測定し、初期析出に相当する活性化エネルギーを求めた。200°C時効における機械的性質の変化も含めて結果をFig. 7およびFig. 8に示す。Q-試料の比抵抗変化もW-試料と同様な傾向なので測定結果を省略したが、Fig. 8の活性化エネルギーは350°C以上の析出測定から求められた値と同程度であった。

Photo. 1は500°Cで4000min時効した試料のCo-K<sub>α</sub>による回折線である。いずれも比抵抗測定に用いた試料なので、-196°Cにくり返し深冷されている。Fig. 4の測定から、18%Niマルエージ鋼の比抵抗は明らかに増加段階に入っている。20%Niと25%Niマルエージ鋼の比抵抗変化は後に示されるが(Fig. 9, 10), 25%Niマルエージ鋼の比抵抗がわずかに増加している。一方、γ相の回折線は18%Niマルエージ鋼で最も明りょうであるが25%Niマルエージ鋼にも認められる。すなわち、γ相の回折線強度と比抵抗の増加傾向は定性的にはよく一致している。オーステナイトへの逆変態は一般にNi量が増加するほど著しいが、さらにMoの添加によって促進され、Ti添加によって減少することが知られている<sup>27</sup>。MoおよびTiは、それぞれFe<sub>2</sub>Mo, Ni<sub>3</sub>Tiの析出反応を通して基質のNi濃度を変化させ、オーステナイトの生成に影響を与えると考えられてい



Upper, Specimen No. 3 in Table 1.  
Lower, Specimen No. 11 in Table 1.

Middle Specimen No. 7 in Table 1.  
Radiation: Co-K<sub>α</sub>

Photo. 1. Diffraction patterns of specimens aged at 500°C for 4000 min.

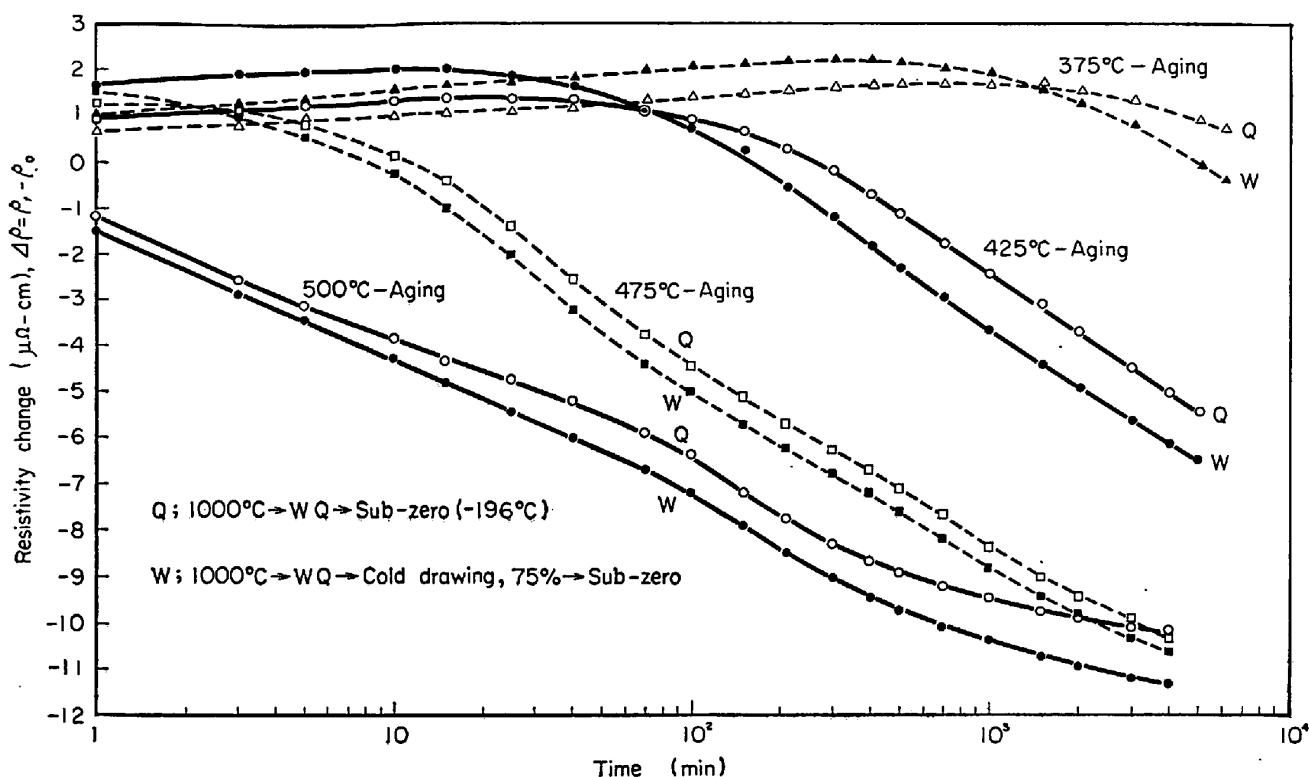


Fig. 9. Resistivity change at liquid nitrogen temperature during isothermal aging.  
Specimen No 7, 20%Ni-maraging steel.

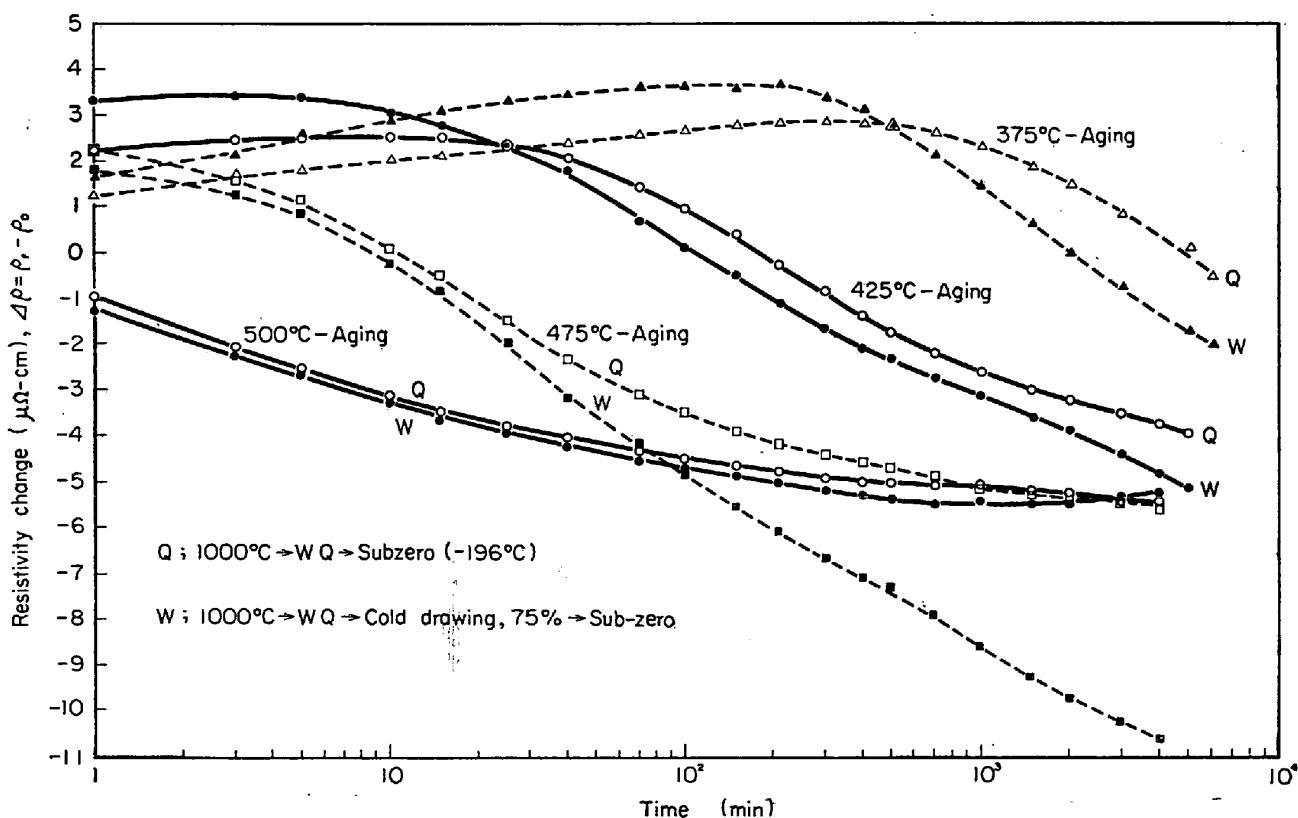


Fig. 10. Resistivity change at liquid nitrogen temperature during isothermal aging.  
Specimen No 11, 25%Ni-maraging steel.

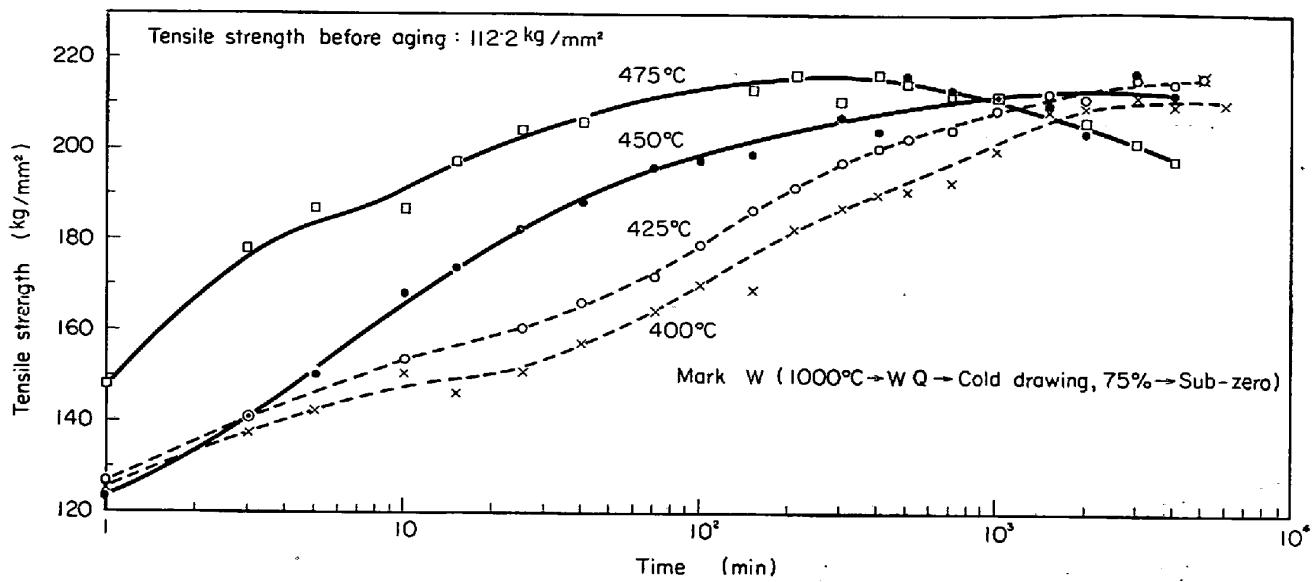


Fig. 11. Change in tensile strength during isothermal aging. Specimen No 7, 20%Ni-maraging steel.

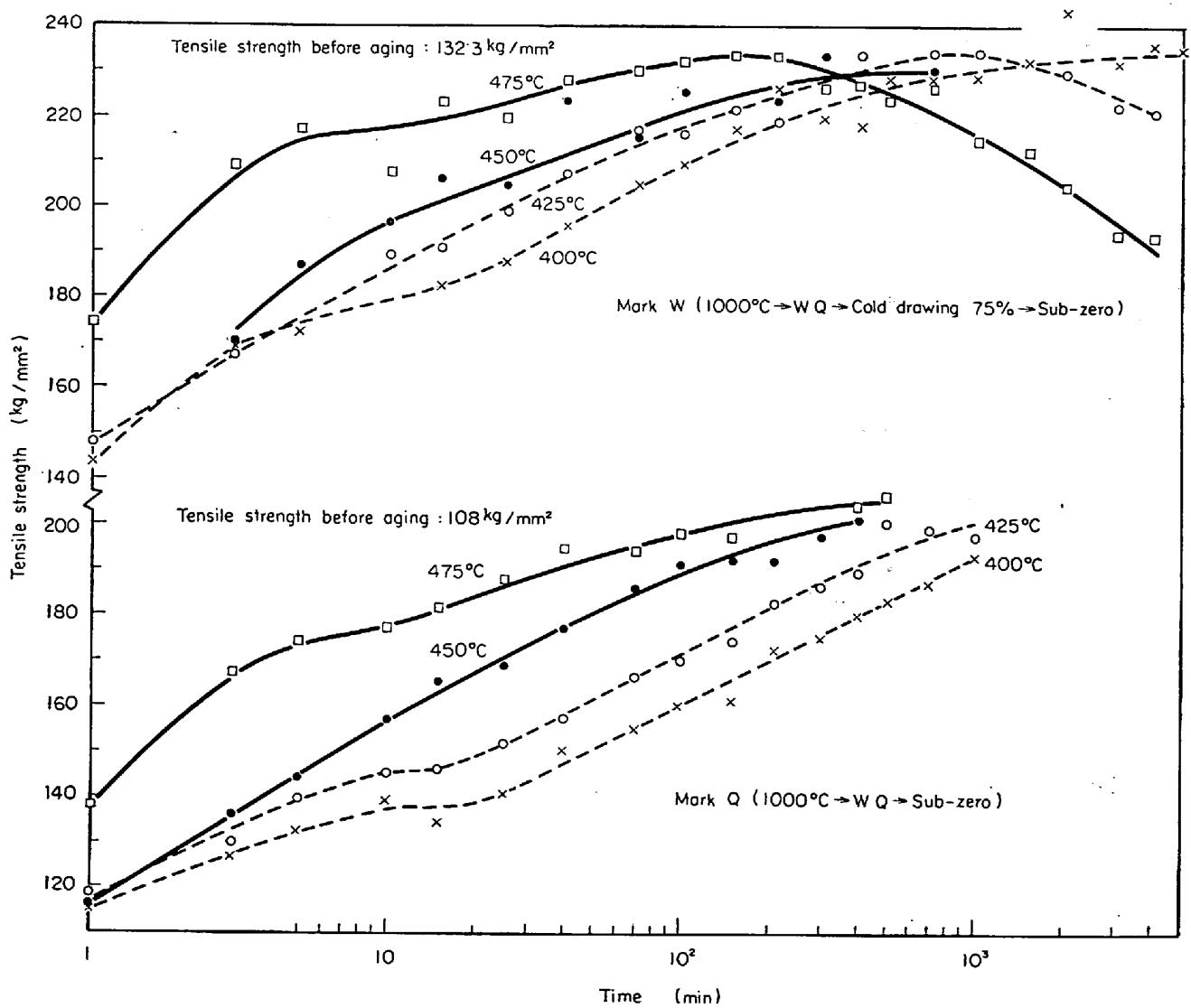


Fig. 12. Change in tensile strength during isothermal aging. Specimen No 11, 25%Ni-maraging steel.

る<sup>27)</sup>。これは Photo. 1 の結果に一致している。なおオーステナイトの生成による比抵抗増加はQ-試料に比較してW-試料のほうが短時間側にずれている。同様な傾向は25%Ni マルエージ鋼でも認められた。すなわちオーステナイトへの逆変態は冷間加工によってやや促進される傾向がある。

### 3.3 20%Ni および 25%Ni マルエージ鋼の恒温析出

20%Ni および 25%Ni マルエージ鋼の代表的鋼種として Table 1 の試料 No. 7 と No. 11 について恒温析出の研究を行なった。18%Ni マルエージ鋼と同様 350°C から 500°C まで 25°C とびの温度で析出を行ない比抵抗変化を測定したが、結果の一部を Fig. 9 および Fig. 10 に示す。Fig. 11 および Fig. 12 は時効によってもなう引張り強さの変化である。Q-試料もW-試料も各温度で同一時間時効した試料について引張り試験を行なつたが、20%Ni および 25%Ni マルエージ鋼のQ-試料には時効によって著しく脆化する場合があつた。このためQ-試料では 20%Ni マルエージ鋼と 25%Ni マルエージ鋼の結果の一部を省略した。

すでに指摘したように、18% Ni マルエージ鋼と異なる点は、析出初期に比抵抗が増加し、ある最大値に達してから減少することである。比抵抗の増加が析出原子の cluster zone の形成によるとすれば、比抵抗が最大に達してから後の減少は cluster zone の成長段階に相当する。 $\Delta\rho$  と引張り強さの変化とを比較すると、硬化は cluster zone の成長段階で著しいことがわかる。

比抵抗が最大値になるまでの時間と時効温度の逆数との関係から cluster zone 生成の活性化エネルギーを求めた結果が Fig. 13 である。W-試料の活性化エネルギーがQ-試料に比較してやや小さい傾向であること、また 20%Ni マルエージ鋼に比較して 25%Ni マルエージ鋼の活性化エネルギーが小さいことなどが注目されるが、いずれも 18%Ni マルエージ鋼で求められた活性化エネルギーより大きく、 $\alpha$ -Fe 中の置換型溶質原子の拡散から予想される値と大きい差はない。なお cluster zone の生成が完了する時間で比較して、W-試料はQ-試料の約 1/2 である。

Fig. 13 あるいは時効による引張り強さの変化からも明らかのように、25%Ni マルエージ鋼の析出速度は 20%Ni に比較して大きい。析出相が  $Ni_3(Al, Ti)$  とすると、Al, Ti が一定でも (Table 1 参照) Ni 量が増加すると焼入れ試料における  $Ni_3(Al, Ti)$  の過飽和度が増加することになる。析出速度の差はこれによつて説明されよう。

Fig. 14 は  $\Delta\rho$  の最大値 (以下  $\Delta\rho_M$  と略記) と時効温度との関係である。 $\Delta\rho_M$  は 20%Ni に比較して 25%

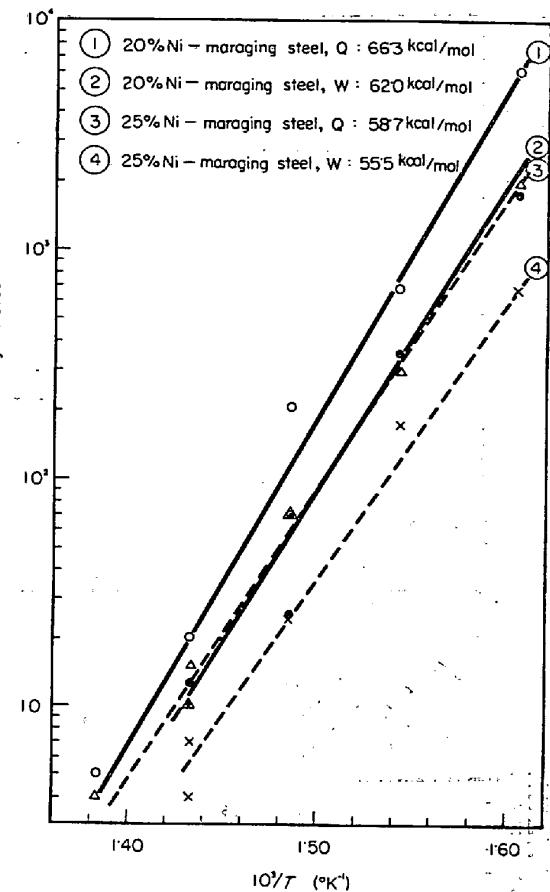


Fig. 13. Arrhenius plot constructed from maximum resistivity increase.

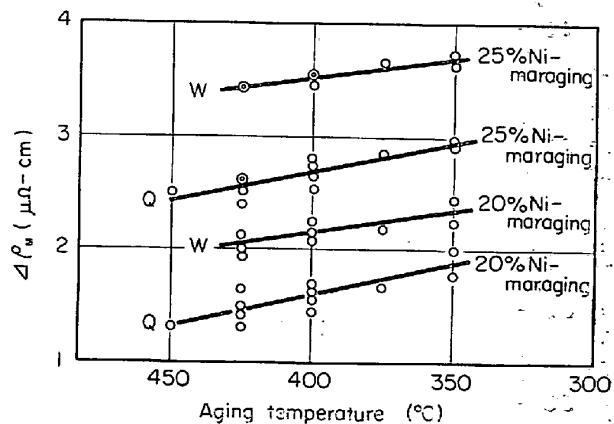


Fig. 14. Variation of maximum resistivity increase with aging temperature.

Ni マルエージ鋼のほうが大きく、また同一鋼種では冷間加工試料のほうが大きい。さらに時効温度が低いほど大きい。すでに指摘したように、20%Ni マルエージ鋼に比較して 25%Ni マルエージ鋼は析出相に対する過飽和度が大きい。したがつて析出初期に形成される cluster zone の数も多いことが予想され、これが  $\Delta\rho_M$  の大きい原因になつていると考えられる。時効温度が低いほど  $\Delta\rho_M$  が増加する現象も多くの Al-合金で認められて

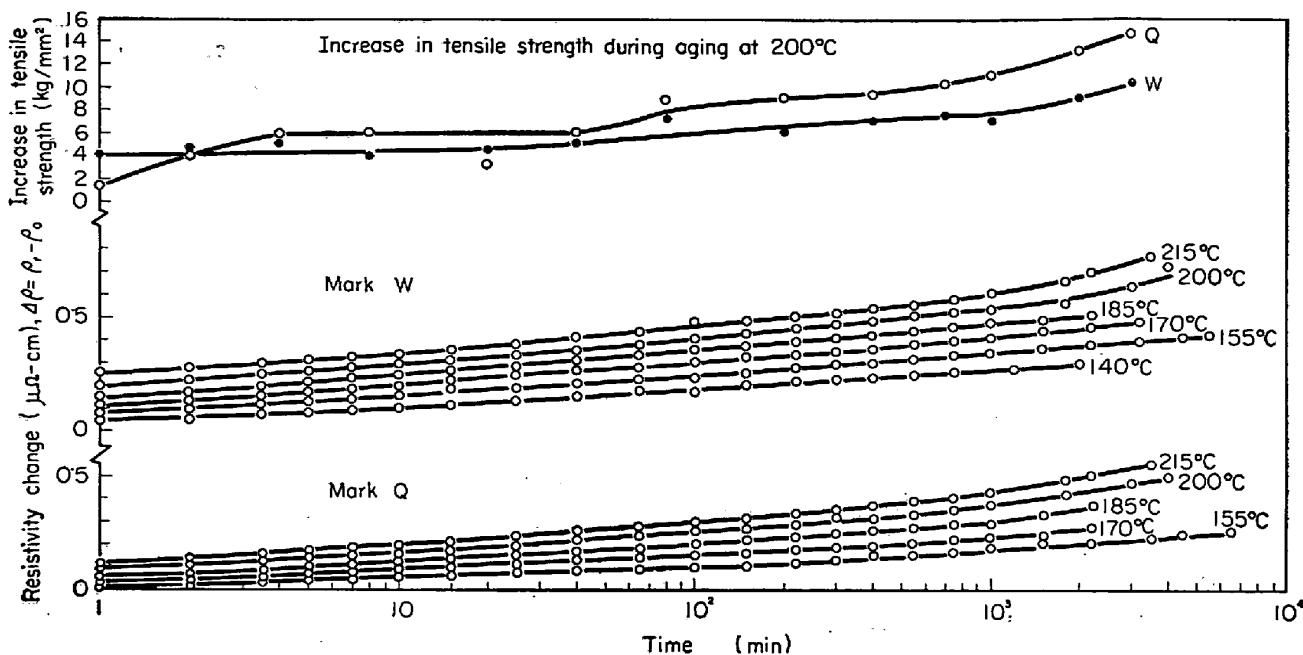


Fig. 15. Changes in resistivity and tensile strength during isothermal aging.  
Specimen No 7, 20%Ni-maraging steel.

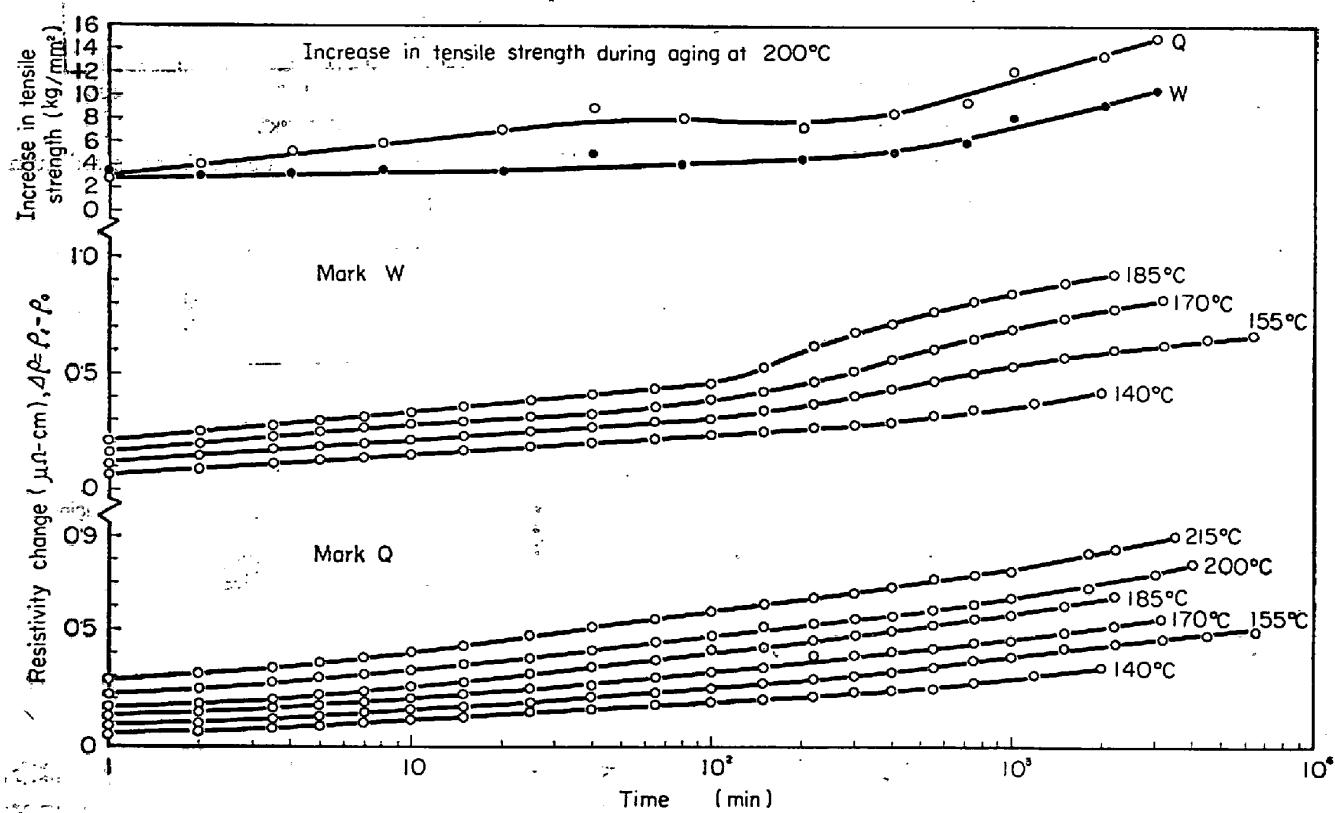


Fig. 16. Changes in resistivity and tensile strength during isothermal aging.  
Specimen No 11, 25%Ni-maraging steel.

るが<sup>33)</sup>、これも時効温度の低下による過飽和度の増加で cluster zone の数が増加すること、また時効温度が低下すると cluster zone の成長速度も減少するので伝導電子の散乱に寄与する約 10 Å 程度の cluster zone も増加す-

ることなどが考えられる。なお加工試料の  $\Delta\rho_M$  が大きいのは加工によって cluster zone の nucleation site が増加したことによると推定される。

350°C 以上における析出の測定では  $\Delta\rho_M$  に到達する

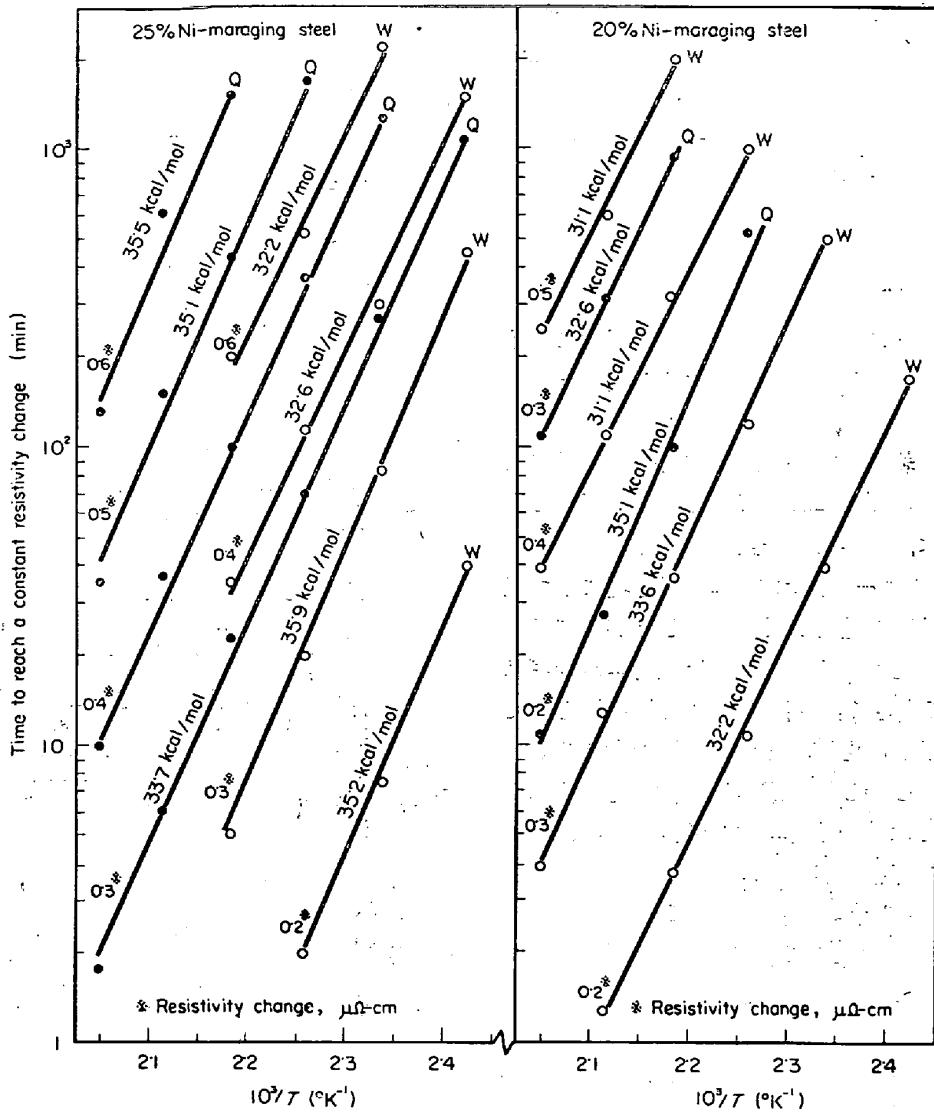


Fig. 17. Arrhenius plot constructed from resistivity data Fig. 15, 16.

までの初期の過程が十分明らかにされない。そこで $140^\circ \sim 215^\circ\text{C}$ 間の一定温度に保持した場合の比抵抗変化を測定した。 $200^\circ\text{C}$ 時効の際の機械的性質の変化も含めて結果を Fig. 15 および Fig. 16 に示す。また比抵抗変化の測定から求めた活性化エネルギーを Fig. 17 に示すが、18% Ni マルエージ鋼の活性化エネルギーと同程度の値が得られた。すなわち析出初期には小さい活性化エネルギーで析出原子が移動することを示すもので、このための拡散機構として、たとえば過剰空孔の影響とか転位の芯に沿う拡散など、なんらかの格子欠陥を媒介とする機構を考える必要がある。

Fig. 9 および Fig. 10 から明らかなように、 $\Delta\rho_M$ に到達後における  $\Delta\rho$  の時間的变化は単純でない。 $215^\circ\text{C}$ 以下の時効でも、たとえば Fig. 16, W-試料の  $185^\circ\text{C}$  時効曲線にみられるように単純でない場合がある。18% Ni マルエージ鋼でも同様で、このような  $\Delta\rho$  の時間的

変化を詳しく検討することが今後の問題として残される。恒温析出用いた試料 No. 7 と No. 11 には 0.5% の Nb が添加されているので、これによる析出の比抵抗変化も含まれていて結果がさらに複雑になるきらいがある。なお 25% Ni マルエージ鋼の  $475^\circ\text{C}$  時効において、Q-試料に比較して W-試料の比抵抗減少が約  $10^2 \text{ min}$  以後において著しい。一方 Fig. 12 から明らかなように、引張り強さも減少していく明らかに過時効の段階に入っている。したがつて比抵抗の顕著な減少は析出相の成長による析出原子の溶解度減少<sup>35)</sup>がおもな原因になつていると思われる。

20% Ni および 25% Ni マルエージ鋼と 18% Ni マルエージ鋼の析出との相違点として最も注目されるのは 18% Ni マルエージ鋼では cluster zone の生成に相当すると思われる比抵抗増加が認められないことである。この理由は十分明らかでないが、18% Ni マルエージ鋼では

215°～155°C 間の析出測定でも比抵抗増加があらわれないことから、cluster zone の生成が速やかで時効前にすでに形成されている可能性が考えられる。なお 18% Ni マルエージ鋼では析出の活性化エネルギーも小さく、20% Ni や 25% Ni マルエージ鋼のような値(55～65 kcal/mol)は得られない。

#### 4. 総括

ニッケル・マルエージ鋼の析出を液体窒素温度における比抵抗変化から検討した結果を要約すると次のとおりである。

(1) 析出硬化が著しい試料の比抵抗変化は一般に大きく、また恒温析出の測定においても比抵抗の変化と引張り張きの変化とは傾向がよく一致している。

(2) 18%Ni マルエージ鋼は約 425°C を境にして低温側と高温側とで析出の進行が異なり、したがつて析出相にも差があると推定される。析出の活性化エネルギーは約 35 kcal/mol で小さく、析出原子の拡散機構としては、なんらかの格子欠陥を媒介とする機構を考える必要があると思われる。しかし析出が全比抵抗変化の約 70% 以上進行した段階では、活性化エネルギーが 44～49 kcal/mol 程度に増加する可能性がある。

(3) 20%Ni マルエージ鋼に比較して 25% Ni マルエージ鋼の析出速度は大きいが、いずれも析出初期に cluster zone の生成によると推定される比抵抗増加があらわれる。比抵抗の増加量は時効温度が低いほど大きくまた 25%Ni マルエージ鋼のほうが大きい。さらに同一鋼種では冷間加工試料のほうが大きい。cluster zone 生成の活性化エネルギーは約 55～65 kcal/mol であるが、生成初期には約 35 kcal/mol の小さい値で析出原子が移動すると考えられる。なお最大の析出硬化は cluster zone の成長段階であらわれる。

(4) 高温時効で、液体窒素中に深冷してもマルテンサイト化しない安定なオーステナイトが生成し、試料の比抵抗が増加する。安定オーステナイトの生成傾向は 20%Ni マルエージ鋼に比較して 18%Ni および 25%Ni マルエージ鋼が大きく、また冷間加工によつても生成が促進される傾向がある。18% Ni マルエージ鋼で安定オーステナイトの生成傾向が大きいことは、析出相が Ni<sub>3</sub>Mo のような Ni との化合物でないことを示唆していると思われる。

(5) 冷間加工によつて析出は促進されるが、その影響はあまり大きくなない。たとえば 20%Ni と 25%Ni マルエージ鋼の cluster zone の生成時間で比較すると、75% の冷間引抜加工試料で約 1/2 に短縮される。

終わりに本研究を遂行するにあたり熱心に測定に従来された小野寺久吉氏、ならびに橋本健一氏に深甚なる謝意を表する。

#### 文 献

- 1) たとえば荒木: 鉄と鋼, 52(1966), p. 163
- 2) B. G. REISDORF: Trans. ASM, 56(1963), p. 783
- 3) S. FLOREEN and G. R. SPEICH: Trans. ASM, 57(1964), p. 714
- 4) A. J. BAKER and P. R. SWANN: Trans. ASM, 57(1964), p. 1008
- 5) G. P. MILLER and W. J. MITCHEL: J. Iron Steel Inst., 203 (1965), p. 899
- 6) J. M. CHILTON and C. J. BARTON: Trans. ASM, 60 (1967), p. 528
- 7) H. MARCUS, L. H. SCHWARTZ, and M. E. FINE: Trans. ASM, 59 (1966), p. 468
- 8) K. BUNGARDT et al.: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968) p. 719
- 9) D. T. PETERS and C. R. CUPP: Trans. AIME, 236 (1966), p. 1420
- 10) E. E. UNDERWOOD, A. E. AUSTIN, and C. K. MANNING: J. Iron Steel Inst., 200 (1962), p. 644
- 11) 古川: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 34
- 12) H. L. MARCUS, J. N. PEISTRUP, and M. E. FINE: Trans. ASM, 58(1965), p. 176
- 13) BANERJEE, J. J. HAUSER, and J. M. CAPENOS: Trans. ASM, 57(1964), p. 856
- 14) 湯川, 水谷, 坂: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 850, 855
- 15) G. R. SPEICH: Trans. AIME, 227(1963), p. 1426
- 16) S. FLOREEN: Trans. ASM, 57(1964), p. 38
- 17) E. HORNBØGEN und W. A. MEYER: Z. Metallk. 58 (1967), p. 372
- 18) 金尾, 荒木: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1097
- 19) 金尾, 青木, 荒木, 沼田: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 610, 53 (1967), p. 887
- 20) 金尾, 荒木, 沼田, 青木: 鉄と鋼, 54(1968), p. 115
- 21) K. A. MALYSHEV and M. M. VASILEVSKAYA: Thys. Met. and Metallog., 18(1964) 5, p. 150
- 22) R. D. GARWOOD and R. D. JONES: J. Iron Steel Inst., 204 (1966), p. 512
- 23) I-Lin CHENG and G. THOMAS: Trans. AIME, 61 (1968), p. 14
- 24) D. T. PETERS and C. R. CUPP: Trans. AIME, 236 (1966), p. 1420
- 25) G. KRAUSS and B. L. AVERBACK: Trans. ASM, 52 (1960), p. 434
- 26) N. P. ALLEN and C. C. EARLEY: J. Iron Steel Inst., 166 (1950), p. 281
- 27) D. T. PETERS: Trans. ASM, 61 (1968), p. 62
- 28) A. KELLY and R. B. NICHOLSON: Progress in Material Science, vol. 10 (1963), p. 148
- 29) D. T. PETERS: Trans. AIME, 239(1967), p. 1981
- 30) K. DETERT: Arch. Eisenhüttenw., 37(1966), p. 579
- 31) S. FLOREEN and D. F. DECKER: Trans. ASM, 55 (1962), p. 518
- 32) G. ELSEN und G. WASSERMANN: Z. Metallk., 52 (1961), p. 263
- 33) R. D. RAWLINGS and C. W. A. NEWHEY: Trans. AIME, 242 (1968), p. 1001
- 34) たとえば E. HOLMES and B. NOBLE: Metals, 95 (1967), p. 106
- 35) A. W. COCHARDT: J. Metals, April (1957), p. 434