

621,785,797:669.15-194:669.111.3

オースフォームによる合金鋼の強化*

渡辺 敏**・荒木 透**・宮地博文**

Strengthening of Alloy Steels by Ausforming

Satoshi WATANABE, Toru ARAKI and Hirofumi MIYAJI

Synopsis:

Strengthening mechanism of ausforming were investigated for some alloy steels.

Thin foils taken from ausformed alloy steels showed that special carbides could be directly formed at subboundaries in the deformed austenite. Carbon extraction replica also showed that carbides distributed along cell boundaries in ausformed martensite after tempering, while in directly transformed one carbides were extracted along lath boundaries. Furthermore, by means of direct observation, both austenite and martensite subjected to ausforming were revealed to have a cell structures.

From the above results, it was suggested that the structure having a number of cells which had been developed in austenite during ausforming was introduced to martensite through the transformation. In such an inheritance, carbide precipitates on the dislocation network should have an important role.

It will be discussed that the cellular structure is responsible to the strengthening by ausforming.

(Received March, 7 1969)

1. 結 言

オースフォームによる合金鋼の強化については従来強度に関する研究が多く、靱性が低下しない理由についてはまだ十分な説明が与えられていないようである。

SHYNE¹⁾らはオースフォームされた Cr-Ni-Mo-V 鋼の組織を光学顕微鏡で詳細に観察した結果、マルテンサイト葉が通常の組織より微細化していることをみだし、これが強化の主原因であると考えた。KULA と DHOSI²⁾は 4340 鋼について、また HOSOI と PINNOW³⁾は 13% Cr 鋼について同様な実験を行ない、いずれもオースフォームによりマルテンサイト葉が微細化する事実を認めている。そのご JUSTUSSON⁴⁾は 0.32%C-3%Cr-1.5%Ni 鋼をもちいてこの点を詳細にしらべ、マルテンサイト葉の微細化だけでは強化の現象を完全に説明することができないことを明らかにした。

田村ら⁵⁾は透過電顕法によつて初めてオースフォームされた Fe-Ni ならびに Fe-Ni-C 合金マルテンサイトの微細組織を観察し、Fe-Ni-C 合金内部では転位密度がいちじるしく増加しており、またそれらの上には炭素原子が集合して析出準備段階あるいは析出硬化の段階にあることを報告した。このような転位密度の増加は、オーステナイトの加工によつて発生した転位がマルテンサイト中に受けつがれるためと考えると説明に都合がよい。しかしこの場合、fcc 中の転位が変態を経由してそ

のまま単純に bcc 中の転位にかわりうるか否かが問題になる。茨木と吉村⁶⁾は Venable のマルテンサイト変態機構をもとにして転位の受けつぎに対する考察を行ない、オースフォーム鋼では $\gamma \rightarrow \alpha$ 直接変態によつて受けつぎが可能になるものと考えた。

一方オースフォームの間にオーステナイトから直接合金炭化物が析出し、その微細な分散によつて強化されるとする考え方もあらわれた。McEVILY⁷⁾らは 3%Mo-3%Ni-0.2%C 鋼を 565°C で 84% オースフォームし、そのまま温度に保持することにより 5 hr 後に Mo_2C を検出した。彼らはオースフォームしたままの状態での炭化物の検出には成功しなかつたが、多方面からこの問題を検討することにより、炭化物直接析出の確実性を主張した。そのご THOMAS⁸⁾は特殊な暗視野像法を使用し加工オーステナイト中に微細な炭化物が析出していることを実際に示した。

筆者らは合金炭化物が主としてオースフォームされたオーステナイトの転位線上に析出すること、ならびにこれらの転位がタンゲルしてセル組織を形成していることを見いだした。セル組織はまた、それに引続く変態によつて生じたマルテンサイト中にも存在することが認められた。これらの事実、一群の転位構造が変態を経由し

* 昭和44年3月7日受付

** 金属材料技術研究所

*** 東京大学工学部工博

Table 1. Chemical composition and structure of alloy at room temperature.

Alloy	Type	C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	P	S	N	Structure*
S	Fe-Cr-Ni-Mo-C	0.26	17.00	6.90	1.99	0.87	0.49	0.002	0.006	0.0041	Austenite
M 1	Fe-Mo-C	0.29			4.95	0.04	N. D.	0.001	0.008	0.0018	Martensite
M 2	〃	0.25			4.35	0.04	0.06	0.001	0.006	0.0021	〃
N 1	Fe-Ni-C	0.30		30.40			0.07	0.001	0.002	0.0009	Austenite
N 2	Fe-Ni	0.004		30.65			0.06	0.001	0.003	0.0008	〃

* For both ausformed and directly quenched

てオーステナイトからマルテンサイトに移行しうることを示唆するものである。この場合強化は単にマルテンサイト中における転位密度の増加ばかりでなく、上述のセル組織の形成にも依存するものと考えられる。またこのような強化の機構に対して、炭化物がはたす重要な役割りについても検討を行なった。

2. 試料および実験方法

2.1 試料の化学成分

実験にもちいた合金とその化学成分を Table 1 に示す。合金 S は、加工オーステナイトの微細組織の観察ならびに変態に際する転位の挙動をしらべる目的で作られた。したがって、常温でオーステナイト単相になるように成分を調整した。合金 M1 および M2 は、オースフォームしたマルテンサイト組織と焼もどしにともなう炭化物の析出挙動、ならびに機械的性質の変化を追求するための試料とした。なお M1 は主として炭化物の析出挙動の観察に、また M2 は機械的性質の測定にもちいられたが、基本的には同じ合金として取りあつかわれた。なおこれらのいずれの試料も、オースフォーム後の組織はマルテンサイトであつた。合金 N1 と N2 は、オーステナイトとそれから生ずるマルテンサイトの組織的関連をしらべるためのものである。両合金とも常温ではオーステナイトであるが、サブゼロ処理によつて組織の大部分はマルテンサイトに変態した。合金 N2 は炭素を含んでいないので、N1 と N2 を比較することにより、転位の継承におよぼす炭素の役割りが明らかになるものと期待された。

2.2 供試材

原材料は電解鉄、電解クロム、電解ニッケル、金属モリブデンなどできるだけ純粋な金属を使用し、炭素はフェロカーボンによつて添加した。溶解には高周波真空溶解炉を使用し、7.5 kg のインゴットに鑄造した。

これらのインゴットは 1100°C で 2 hr 保持後 60 mm 角に鍛造し、ついで 20 mm 角に圧延して素材とした。素材からさらに機械加工によつて種々の厚さを有する幅

20 mm、長さ 150 mm の板状素材を作製し、これをオースフォームして供試材とした。

2.3 オースフォーム処理

オーステナイト化に際し、素材は酸化脱炭を防ぐためにすべて石英管中にアルゴンガスとともに封入された。つぎに石英管をわつて素材を取りだし、急冷後あらかじめ所定の温度に予熱された電気炉に装入し、内外の温度差がなくなるまで保持してからオースフォームを行なった。

オーステナイト化温度ならびにオースフォームの温度は各合金の特徴に応じて多少の調整を行なったが、そのほか保持時間についても、素材の板厚を考慮して 3~10 min の範囲で変化させた。これらの処理を、おのこの合金について Table 2 に一括した。

Table 2. Ausforming process.

Alloy	Austenitizing temp. °C × 1hr	Ausforming		
		Temp. °C	Holding time min	Reduction %
S	1100	550	10	72
M 1	1100	550	3	32~34
M 2	〃	〃	3~10	32~80
N 1	1000	500	3	25
N 2	〃	〃	3	〃

Fig. 1 は、本実験で採用したプレスによるオースフォームの方法を図示したものである。加工度が 20%、40%、60% および 80% と増すにつれて、素材の初めの厚さをそれぞれ 3.75 mm、5 mm、7.5 mm、15 mm とし、これを図の上下のダイス間に挿入して 500 t プレスにより最終厚 3 mm まで一度に圧下した。素材の長手方向への送りは 1 回に 10~20 mm であり、加工に要した時間は 15 sec 以内であつた。またダイスは使用前約 200°C に予熱したので、加工中の素材の温度降下はほとんど無視できるものと思われる。80% の加工のものはむしろ発熱の傾向が認められた。

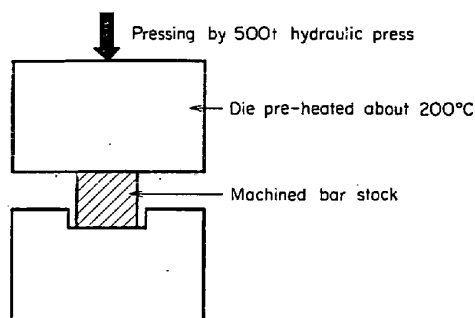


Fig. 1. Schematic illustration of ausforming process in which machined bar stock having various thickness are reduced to 3 mm of final by pressing.

試料はオースフォーム後すべて水焼入れした。合金 N1 および N2 の一部はマルテンサイト変態をおこさせるために、引続き液体窒素中でサブゼロ処理を行なった。また比較のために、各合金について直接焼入れした試料も同時に作製した。

2.4 実験方法

組織の観察には主として電子顕微鏡直接観察法がもちいられた。薄膜の作成方法は以下のごとくである。すなわちバルクの試料から $0.5 \times 15 \times 20$ mm の板を切りだし、両面をエメリー紙で研磨したのち化学研磨を行なった。研磨液は、合金 S の場合 HCl 1 容、 H_2O_2 1 容、 H_2O 1 容の混合液、それ以外の合金には 5% HF + 95% H_2O_2 の混合液をもちいた。試料の厚さが約 0.2 mm になったときふたたび両面をエメリー紙で軽く研磨し、さらに化学研磨で最終的に約 0.1 mm まで減厚してから電解研磨を行なった。電解液は H_3PO_4 200 cc, CrO_3 100 g の混合液で、液温は約 80°C である。電解は初め平行板電極を使用して $4 \sim 5 \text{ A/cm}^2$ の電流密度で予備研磨し、ついで改良 Bolmann 法に切りかえて仕上研磨を行なった。

合金 M1 については、炭化物の析出挙動をしらべるために補助的に抽出レプリカ法がもちいられた。試料はバフ研磨ののち Villela 試薬で強く腐食し、カーボン蒸着を行なつてから 10% 塩酸アルコール溶液中で約 30 mA/cm^2 の電流密度で電解した。

機械的性質は硬さの測定がおもになつたが、これは試験片の加工が困難なためである。硬さはピッカース硬さ計により荷重 30 kg で測定し、5 個の値の平均をとつた。合金 N1 および N2 は、同一試料内でオーステナイトとマルテンサイトの硬さを別個に測定する必要上マイクロピッカース硬さ計をもちい、荷重 50 g で測定した。合金 M2 の一部については引張試験を行なった。試

験片は平行部の幅 3 mm、標点距離 30 mm、厚さ 1.5 mm の板引張試験片で、加工には研磨と放電加工を併用した。試験片の表面は電解研磨を行なつて平滑に仕上げた。試験機は容量 5 t のインストロン型引張試験機で、歪速度は 1 mm/min とした。なお測定値として 2 本の値の平均をとつた。

3. 実験結果

3.1 直接焼入試料ならびにオースフォーム試料のマルテンサイト変態における差異

すでに報告⁹⁾したように、合金 S をもちいて行なつた実験の結果、マルテンサイト変態に関して両試料間に本質的な差異が存在することが明らかになった。この点をさらに補足的な結果をもちいて説明する。

直接焼入れした合金 S に冷間圧延を加えてゆくと、3% の圧延ですでに積層欠陥を生じ、10% まで次第にその数を増す。定性的ではあるが、積層欠陥の発生頻度とオーステナイトの加工硬化の傾向はよい一致を示した。また 5% の圧延によつて ϵ 相を生じ、それとともにわずかにマルテンサイトと思われる組織が発生していた。ただしその分布は不均一で局部的である。

Photo. 1 に 10% 冷間圧延した直接焼入試料の圧延組織を示す。黒いレンズ状のバンドは、積層欠陥の集合によつて生じた ϵ 相である。これらの各相からの電子線回折の結果、オーステナイトと ϵ 相の間にすでに確立された

$$(111)_\gamma // (0001)_\epsilon, [1\bar{1}0]_\gamma // [\bar{1}210]_\epsilon.$$

なる庄司—西山の関係が存在することを確かめた。

Photo. 2 は ϵ 相の変態によつて生じたマルテンサイトと推定される組織である。なお別の視野でオーステナイ



Photo. 1. ϵ phase formed from directly quenched austenite to which 10% of reduction is subjected by rolling at room temperature (alloy S).

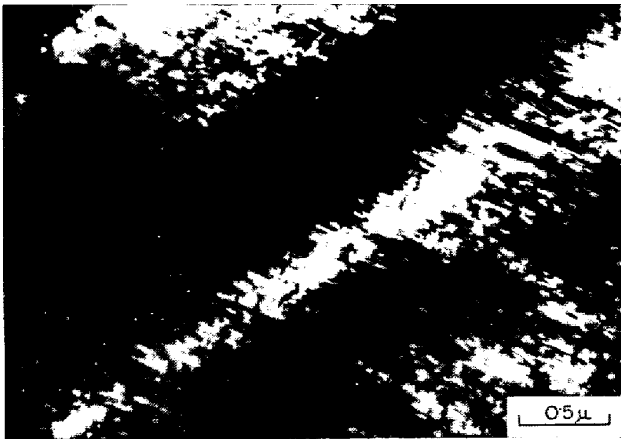


Photo. 2. Martensite formed from directly quenched austenite to which 10% of reduction is subjected by rolling at room temperature (alloy S).



Photo. 3. 5% cold rolled structure of 72% ausformed austenite (alloy S):
a) Showing some dark bands formed in austenite.
b) Dark field image due to $(01\bar{1})_\alpha$ spot which is arisen from electron diffraction of an area containing dark bands, showing them to be martensite.

トとマルテンサイトの間に Kurdjumov—Sachs の関係がなりたつことを確かめた。

一方オースフォームした試料では、変態の様相が明らかに異なる。3%の圧延では変態はまだ起こらず、オースフォームしたままの組織と比較して実質的な変化は認められない。さらに圧延を継続すると、組織は一部マルテンサイトサイトに変態するにもかかわらずそれに先行するε相は見いだされなかつた。

Photo. 3a は5%冷間圧延した72%オースフォーム試料の組織であるが、オーステナイト中に黒い直線状のバンドが発生している。Photo. 4 にその回折像を示すが、その中にはマルテンサイトからのスポットが含まれている。

Photo. 3b は $(01\bar{1})_\alpha$ スポット (Photo. 4 の丸印) によつて作られた暗視野像である。これを Photo. 3a と比較すれば分るように黒いバンドの部分のコントラストが反転しており、この組織がマルテンサイトであることを示している。なお、近接する $(00\bar{2})_\epsilon$ のスポットによつて右下にオーステナイトのコントラストの一部が反転しているのがみられる。

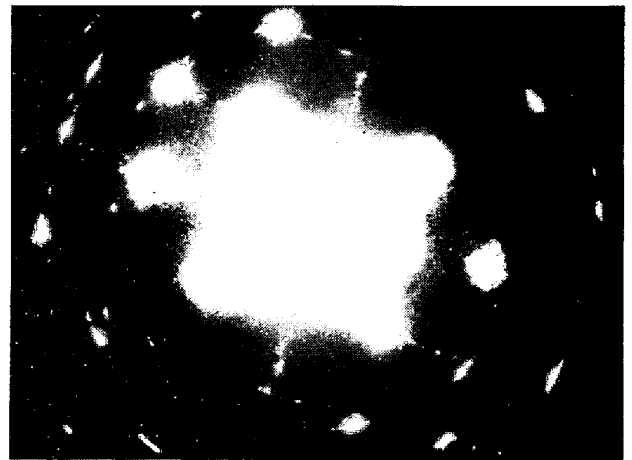


Photo. 4. Diffraction pattern from Photo. 3a and the key diagram.

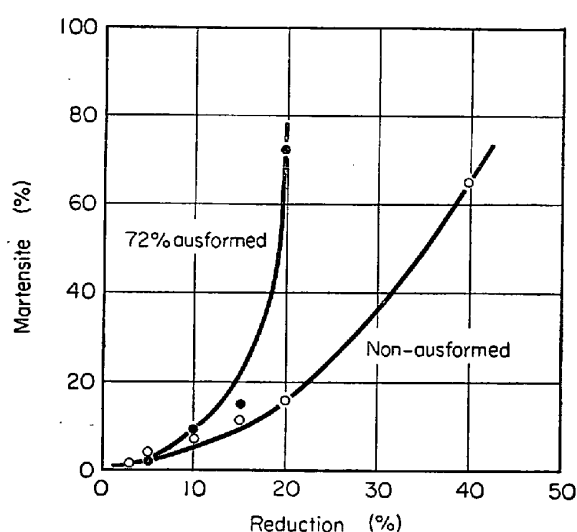
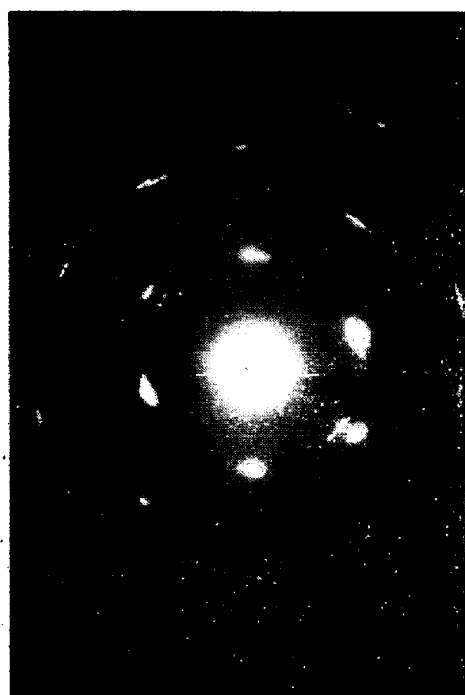


Fig. 2. Increased amount of martensite transformed with cold working of austenite at room temperature. (Alloy S)

つぎに重要な相違は、加工にともなうオーステナイトのマルテンサイトへの変態量がいちじるしく異なる点である。Fig. 2 は両試料について、加工度と変態したマルテンサイト量の関係を示したものである。直接焼入試料では加工度の増大とともに変態が漸進的に進行するのに対し、オースフォーム試料では 10% 付近から変態量が急激に増大し、20% の加工によって組織の約 70% が変態を完了する。

以上のような変態挙動の相違は、両試料のオーステナイトの間に本質的な差異が存在することを示唆している。もちろんオースフォームされたオーステナイト組織が、途中で何らの加工も受けない直接焼入試料の組織と異なるのは当然である。しかし、オーステナイト系ステンレス鋼などを常温で加工してマルテンサイトに変態させても特別な効果が現われない点から考えると、オースフォームという処理はたんにオーステナイト中の転位密度を増加させるだけでなく、高温で加工すること自体のなかに強化をもたらす付加的な要因が存在するように思われる。すでに報告した結果によれば、加工オーステナイトの転位線には 50~100 Å のきわめて微細な炭化物が析出している。Photo. 5 は 72% オースフォームしたままの合金 S の試料からえられた電子線回折の結果であつて、オーステナイトを示す基本スポットのほかに析出物のスポットも含まれている。それらはスポットというよりむしろ不完全なリングをなし、方位がかなりランダムであることを示している。ASTM カードと照合した結果、この析出物は同図に示されるように MoC と推定された。

以上の事実から、オーステナイトを高温で加工すると多数の転位が発生し、それとともに転位線に合金炭化物が直接析出することが明らかになった。このような組織上の差異が、変態挙動にも大きな影響を与えるものと思われる。



MoC (Molybdenum mono carbide)

d from ASTM card	I/I_0	hkl	Observed d	Remarks
2.741	70	004	—	spot
2.537	60	100	—	
2.474	100	101	2.47	
2.087	80	103	2.10	
1.862	80	104	1.90	possibly
1.660	60	105	—	
1.466	80	110	1.44	spot
1.372	40	008	—	
1.333	50	107	—	possibly
1.291	90	114	1.29	
1.270	30	200	1.27	
1.260	50	201	1.27	
1.207	30	108	—	possibly
1.196	50	203	1.18	
1.152	60	204	—	
1.099	60	205	1.07	

Photo. 5. Identification of carbide precipitated during ausforming of alloy S (thin foil).

3.2 オースフォームされたマルテンサイトの

焼もどしと機械的性質

3.2.1 焼もどし硬さ

加工オーステナイトの挙動については合金 S によつて一応明らかにされたが、この合金はマルテンサイトの挙動をしらべるには適当でない。そこで合金 M1 および M2 を使用し、焼もどしの過程を通じてオースフォームされたマルテンサイトの強化の原因を解明しようと試みた。

現在までの研究¹⁰⁾によれば、オースフォーム鋼を焼もどすと一般に二次硬化が不明りようになる現象が認められるが、これは加工の段階ですでに合金炭化物が析出するためと考えられ、また実際に炭化物が存在することは THOMAS らや筆者らによつて確認されている。しかし低加工度の場合には二次硬化を生ずる傾向があるように思われる。また一方、オースフォームした方が二次硬化がいちじるしくなる例も報告¹¹⁾されている。

Fig. 3 は、150~700°C の範囲で 5 hr の等時焼もどしを行なつた合金 M1 の硬さの変化を示したものである。この場合はオースフォーム試料にも二次硬化が認められるが、これは加工度が 32% 程度で小さかつたためであろう。なお加工度の大小によつて硬化のピークが明りようになったり不明りようになったりすあ理由については後述する。

3.2.2 焼もどしにともなう炭化物の変化

つぎに合金 M1 について 600°C で 100 hr まで等温焼もどしを行ない、各段階で抽出レプリカを作製して炭化物の析出挙動をしらべた。as ausform の状態では MoC の抽出が期待されたが、この状態のものを含めて焼もどし初期のものはカーボン膜の密着性がよく、電解によつてはく離することができなかつた。Photo. 6 に 30 min

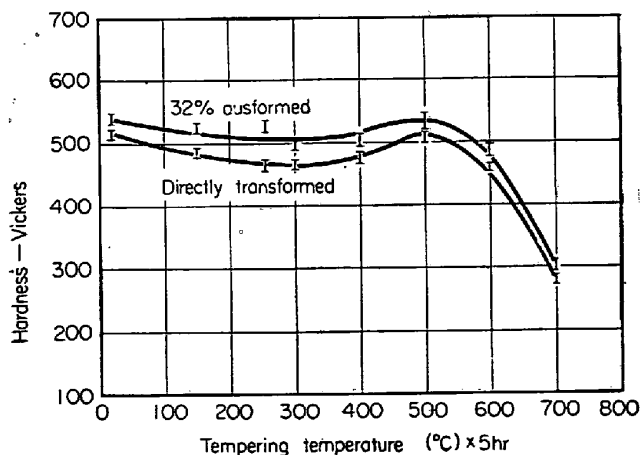


Fig. 3. Isochronal tempering curves of ausformed and directly transformed specimens (Alloy M1)

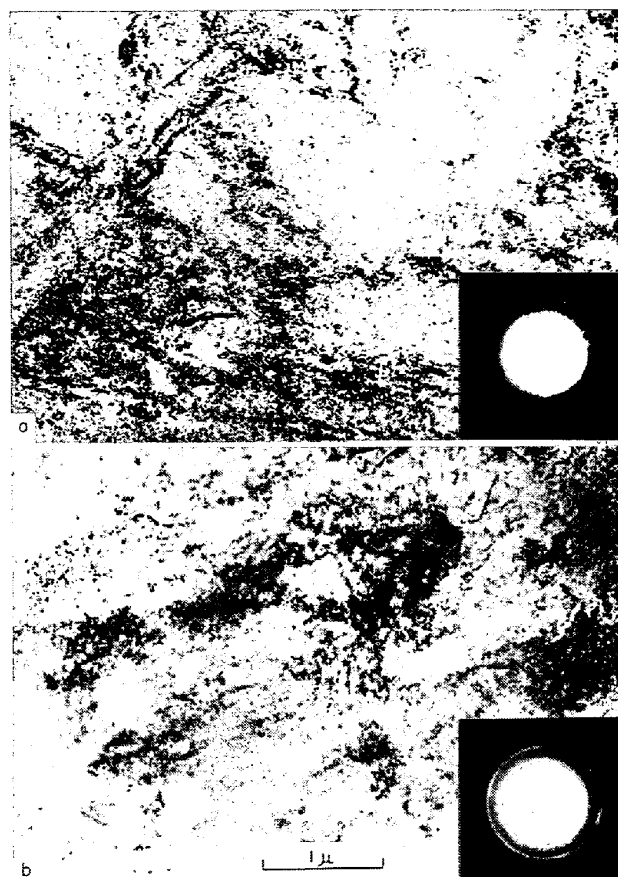


Photo. 6. Carbon extraction replicas of tempered structure of alloy M1 at 600°C for 30 min.

- a) Non-ausformed
- b) 32% ausformed

焼もどした後の組織を示す。αの直接焼入試料では母相の全面にわたつて雲状の析出物が認められ、これに対応して回折図形には少なくとも3つのリングが存在する。これらの線による析出物の同定には成功しなかつたが、MoC、Fe₃C あるいは Fe₂MoC のような既知の炭化物ではない。また線がブロードになっていることは、粒子がきわめて微細であることを示している。一方 32% オースフォーム試料では、すでに炭化物らしい小さな粒状析出物が現われている。回折図形には前記の雲状析出物に対応するリングも存在するが、それとともに内側にかすかに Mo₂C と推定されるリングが現われている。直接焼入試料で初めて粒状析出物が認められるようになるのは 1.5 hr 後であり、これに対応して Mo₂C のリングも現われる。Photo. 7 に 2 hr 焼もどし後における両試料の組織を示す。同図 a の直接焼入試料では明らかにマルテンサイトのラス (lath) 境界にそつて析出がおこっているのに対し、b のオースフォーム試料では、析出はある種のブロックの周辺にそつていることがわかる。

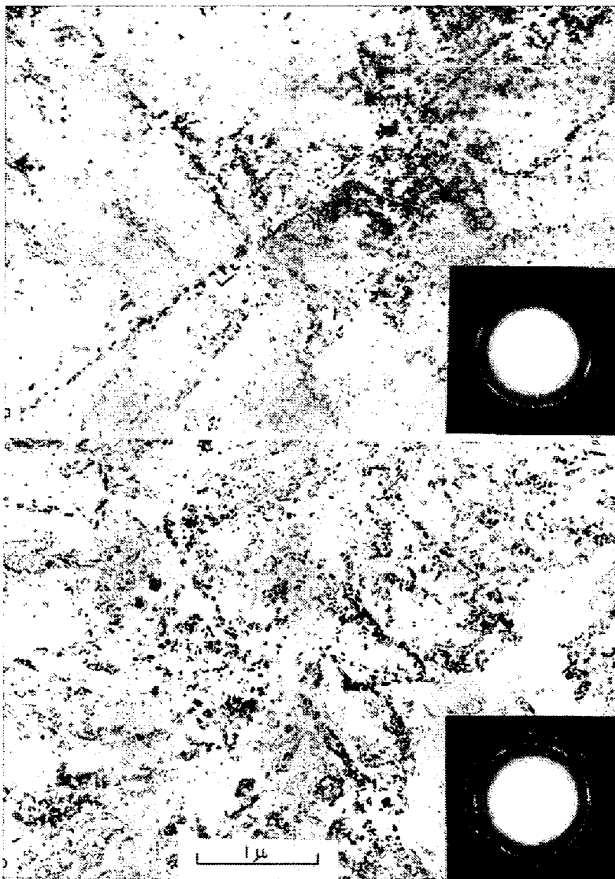


Photo. 7. Carbon extraction replicas of tempered structure of alloy M1 at 600°C for 2 hr:

- a) Non-ausformed, in which carbides are formed along to lath boundary.
- b) 32% ausformed, in which carbides are formed around to some blocks.

Mo_2C の特徴的な針状晶が認められるようになるのは、両試料とも 5 hr の焼もどし後である。しかしその大きさは直接焼入試料のほうが大きく、オースフォーム試料ではブロック境界上の粒状析出物は明りようであるが、針状晶はやつと認められる程度にすぎない。これは前者においてより早く針状析出がおこったことを示唆している。600°C の等時焼もどしにおける硬さについてはすでに報告¹¹⁾したが、その場合硬さのピークは前者では 30 min、後者では 1 hr 付近とみられるので、この点でもほぼ符合している。8 hr および 20 hr の焼もどしにおいて、両者の差異は一段と明りようになる。20 hr の組織を Photo. 8 に示すが、直接焼入試料では針状晶の形成がかなり早いことがわかる。Photo. 9 は 50 hr 焼もどし後の組織である。直接焼入試料では針状晶の密度が減少しはじめ、寸法もやや小さくなる傾向を示す。なおラス増界上の粒状析出物の配列は不明りようになるが、こ

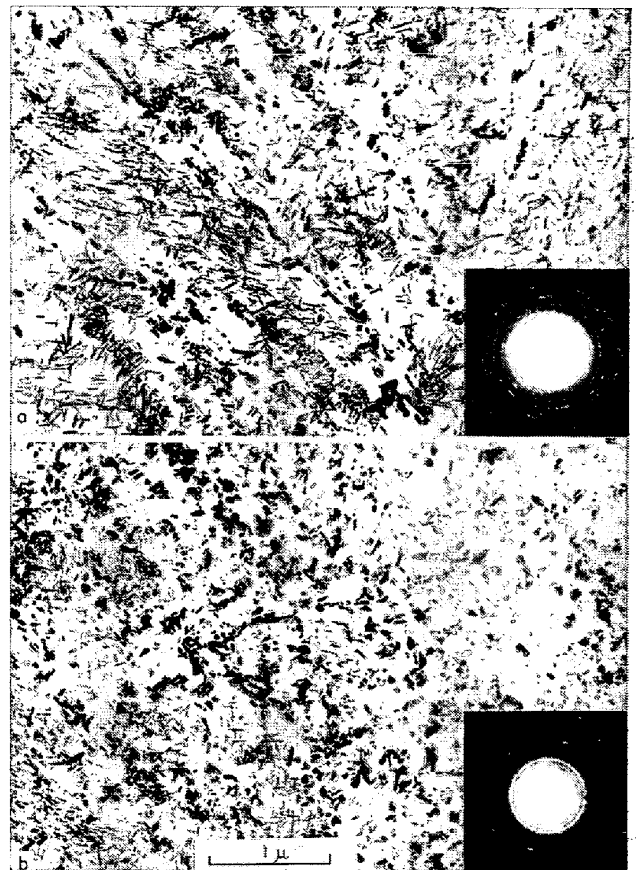


Photo. 8. Carbon extraction replica of tempered structure of alloy M1 at 600°C for 20 hr:

- a) Non-ausformed, in which lath boundary particles and large needle precipitates are coexisted.
- b) 32% ausformed, in which smaller needle precipitates are existed within block edged by carbide particles.

れは針状晶が凝集して粒状晶に変化し、外見上ランダム配列をとるようになるからであろう。これに対し、オースフォーム試料では針状晶の成長がさらに進み、またその方向はブロックによってかなり差がある。これは、一応母相の方位がブロックごとに異なることを示すものと考えられる。

従来の研究¹²⁾ならびに電子線回折の結果からみて粒状析出物もまた Mo_2C であると考えられるが、確認の意味で直接焼入試料に対してのみ電解抽出残渣の X 線回折を行なった。Fig. 4 にこれを示す。as quench の状態では M_6C のみが検出されたが、これらがオーステナイト化の際の未溶解炭化物であることは明らかである。600°C × 30 min では比較的多量の残渣が抽出されたが、これらのものからは十分な回折強度がえられず、低角の範囲に

若干のピークが認められるにすぎなかった。そのうちの 1 本は前記の雲状析出物に対応していたが、結局これらは抽出レプリカの場合と同様に Fe_3C を含めた既知の炭化物のいずれとも合致しなかった。おそらく対称性のきわめてわるい遷移炭化物の一種であろう。なお高温の焼もどしで、しかも Mo/C の比が大きい場合は Fe_3C の過程をへずに直接合金炭化物が析出することはすでに認められている¹⁰⁾。また M_6C のピークがいちじるしく減少しているのは、おそらく遷移炭化物の共存効果によつて相対強度の低下をまねいたものであろう。2 hr の焼もどしでは Mo_2C のピークがあらわれるが、これは電子線回折の結果と時間的に一致している。50 hr あるいは 100 hr 後には Mo_2C が M_6C に変化することも考えられるが、初めから残査中に M_6C が存在しているのでこの点は確認できなかった。なお長時間焼もどし後における球状 Mo_2C の存在についてはすでに報告¹²⁾がある。以上

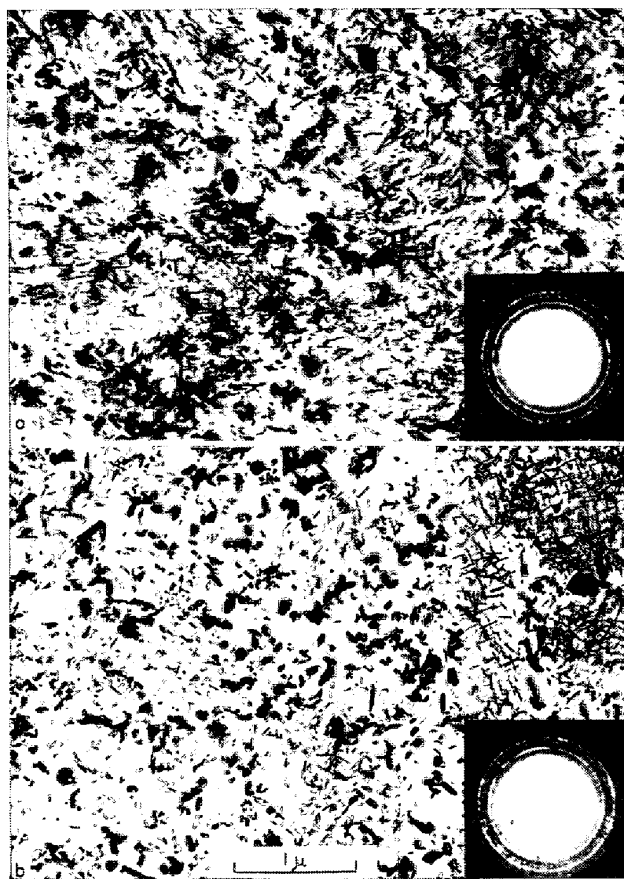


Photo. 9. Carbon extraction replicas of tempered structure of alloy M1 at 600°C for 50 hr:

- a) Non-ausformed, showing particles in full growth after long tempering.
- b) 32% ausformed, showing needles grown up within each block.

の結果から、主としてオースフォーム試料にみられる粒状析出物もまた Mo_2C であると結論することができる。

針状晶が母相からの析出によつて生じたものであるのに対し、粒状晶が粒界、亜粒界あるいは転位上への優先析出にもとづくものであることは明らかである。X線回折の結果では粒状晶もまた Mo_2C であるから、その析出量から推定するとオースフォーム試料では母相の Mo や炭素濃度が直接焼入試料より相対的に低下し、当然針状 Mo_2C の析出や成長にも相違が現われるものと考えられる。Fig. 5 は、針状晶の長さの最大値が焼もどしによつて変化していく状況を示したものである。オースフォーム試料では、針状晶の出現も成長もともに遅れることがわかる。

3.2.3 薄膜観察

本実験においては、Fig. 3 に示されるようにオースフォーム試料にも二次硬化現象が認められた。これは抽出レプリカの結果からも明かなように、母相から針状晶が析出することに対応している。この炭化物は焼もどしの途中の段階で析出するものであつて、オースフォームの強化に本質的な意味をもつものではない。一方抽出レプリカによつて示された粒状晶のブロック状配列は組織中にセル構造が存在することを示唆しており、またこれはオースフォームに特徴的な現象と考えられる。したがつて、強化は粒状晶の分布に影響をおよぼす組織上の差異にもとめられなければならない。そこで電顕直接観察によつて、 Mo_2C の析出状況や析出位置の比較検討を行なつた。

直接焼入試料では、as quench の状態でよく発達したラス構造が認められた。プレート内部には高密度の転位が均一に分布していたが、双晶は存在しなかった。Photo. 10 は組織の一例である。また場所によつては炭化物らしい針状の析出物も認められたが、これはおそらく薄片に切断する段階で試料を樹脂で固定するとき 200°C 程度に加熱されたことによるものと推定された。焼もどしが進行するにつれて組織は次第に明りようになるが、ラス構造そのものは 20 hr でも認められた。ラスプレートの幅は場所によつてかなり異なり、大きなプレートでは内部にも若干の析出粒子が存在していた。Photo. 11 は 10 hr 焼もどし後の組織で、ラス境界上に粒状 Mo_2C が析出していることを示す。一方 Photo. 12 は 8 hr 焼もどした場合の大きなプレート内部にみられた針状 Mo_2C の析出状況を示したものである。谷野ら¹⁴⁾¹⁵⁾によれば、母相と Mo_2C との整合関係において $[001]_\alpha$ と $[11\bar{2}0]_{\text{Mo}_2\text{C}}$ の間のミスマッチがもつとも小さく、したがつて針状晶

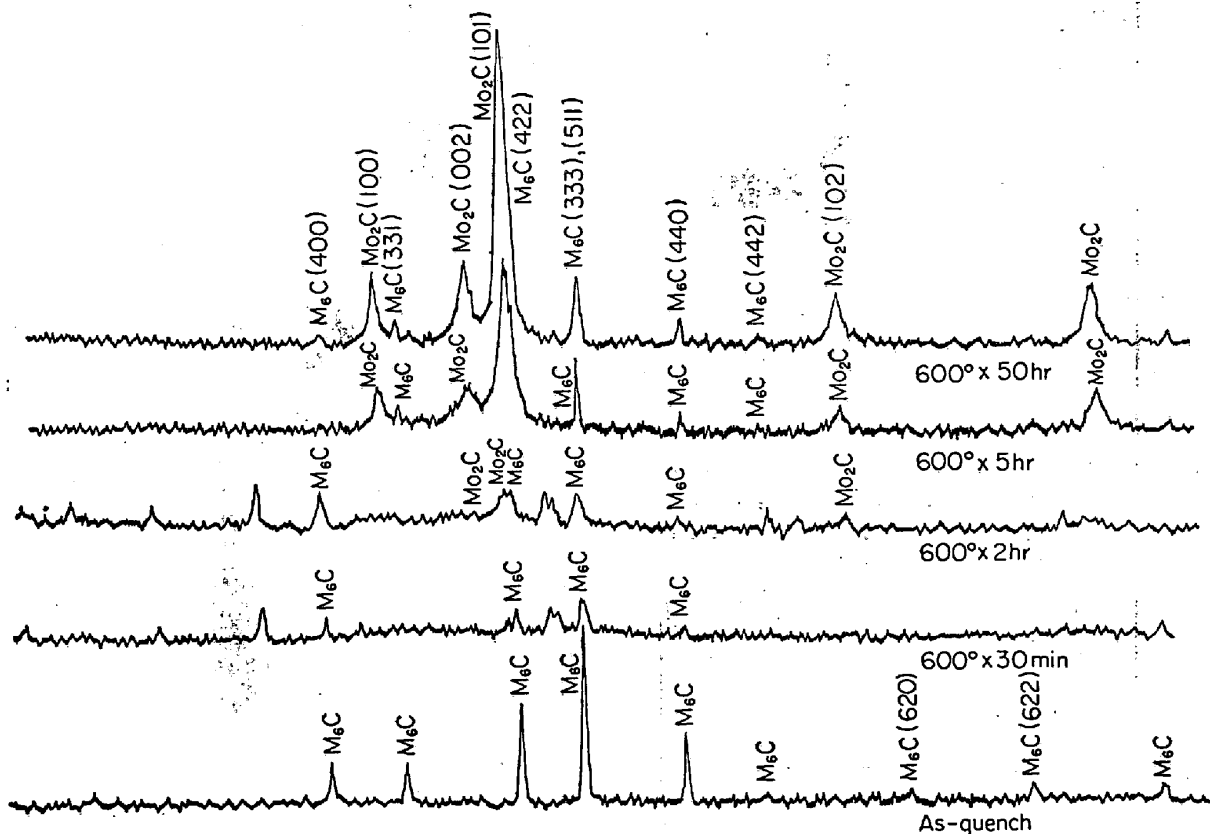


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of carbides electrolytically isolated from directly transformed specimens tempered at 600°C for various time.

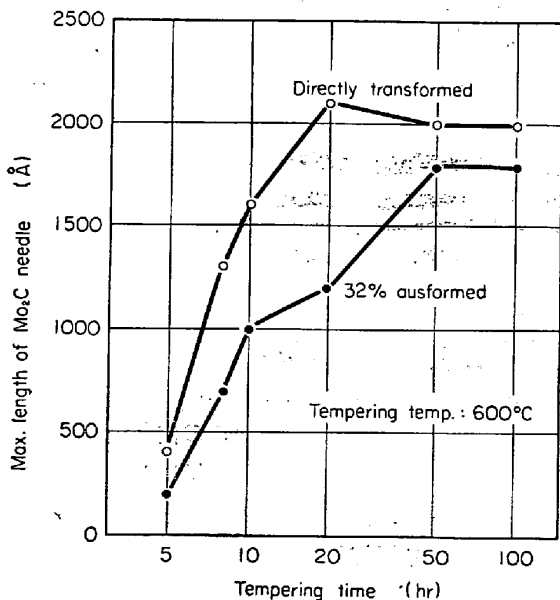


Fig. 5. Growth of Mo₂C needle crystal during isothermal tempering at 600°C, showing difference between ausformed and directly transformed specimens. (alloy M1)

は〈100〉方向に成長する。薄膜の試料面は(111)で針状晶はこの面上の3つの〈112〉方向にのびているが、これ



Photo. 10. As quenched structure of non-ausformed alloy M1 (thin foil).

は上述の関係とよく一致している。

これに対し、オースフォーム試料では場所によつて通常のラス構造も存在するが、組織の大部分は異なったセル状を呈していた。Photo. 13 に as ausform 組織の1例を示す。組織自体はきわめて複雑であるが、セルが形成されていることは明らかである。またセルの内部の転位密度が少なくなっていることがわかる。焼もどしが進行すれば、直接焼入試料と同様に組織が単純化し、セル

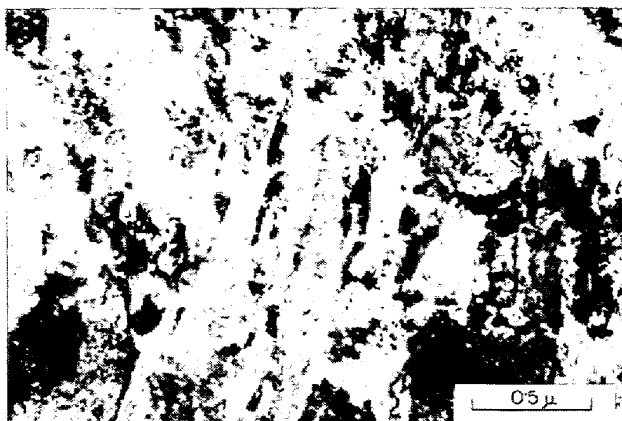


Photo. 11. Structure of non-ausformed alloy M1 tempered at 600°C for 10 hr, showing carbide particles precipitated on lath boundary. (thin foil)

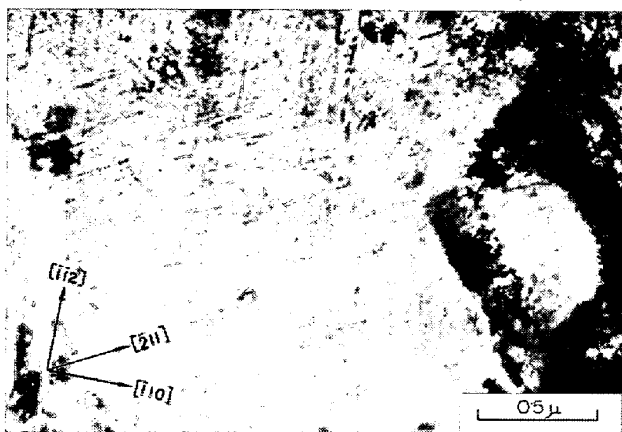


Photo. 12. Structure of non-ausformed alloy M1 tempered at 600°C for 8 hr, showing carbide needles precipitated within a matrix. (thin foil)

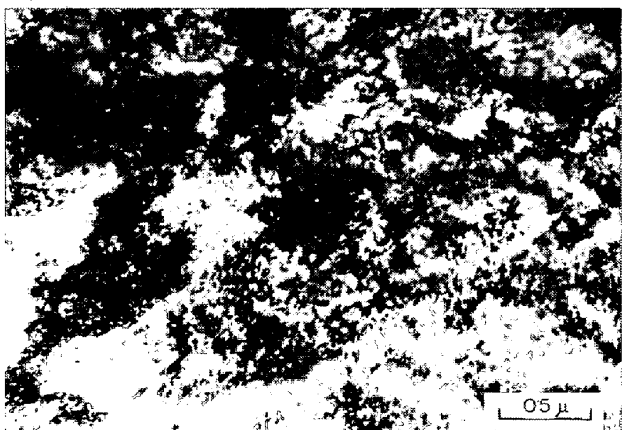


Photo. 13. As ausformed structure (32%) of alloy M1.

構造はより明りようになる。Photo. 14 に 10 hr 焼もどした試料の組織を示す。セル壁上に粒状 Mo_2C が析出

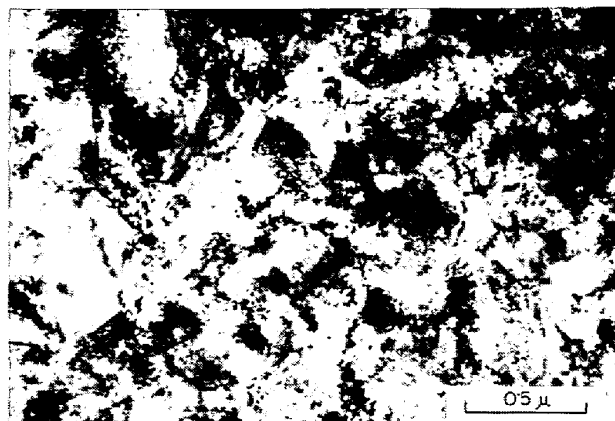


Photo. 14. Structure of 32% ausformed alloy M1 tempered at 600°C for 10 hr, showing carbide particles precipitated on sub-boundary. (thin foil)

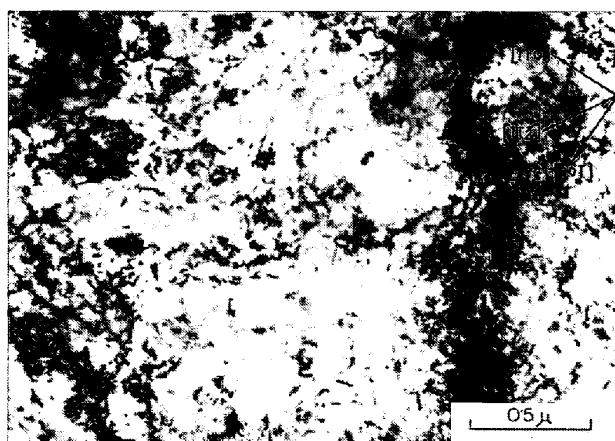


Photo. 15. Structure of 32% ausformed alloy M1 tempered at 600°C for 8 hr, showing carbide particles precipitated on dislocations in a large sub-grain. (thin foil)

しているのが認められる。セルの大きさもまた場所によつてかなり異なり、大きなものでは内部の転位線上にも析出がおこっているのが観察された。Photo. 15 は 8 hr 焼もどした試料における大きなセルの内部を示す。とくに写真の左側の部分に、転位線上に析出した多くの析出物を認めることができる。すでに報告¹¹⁾したように、転位線上で Mo_2C の成長がおこっていることは、スポットがアーキングをともなっていることから間接的に立証できる。50 hr 以上の焼もどしでは、セル壁上の析出物の配列は次第にくずれて不明りようになり、また再結晶化が顕著になる。

これらの観察から、抽出レプリカで認められたブロック状境界は、実際はこのようなセル壁に対応するものであることが明らかになった。セル壁上に析出がおこりや

すいのは当然であるが、微細な MoC あるいは類似の炭化物がそこにあらかじめ存在していれば、炭化物の成長を促進する効果があるものと考えられる。なお MoC は焼もどし過程における最終安定相¹³⁾とみなされているが、本例のようにオーステナイトから強制析出する場合（恒温変態とは異なる）についてはほとんど研究されていないようである。実際に検出されたのは Mo_2C であり、したがって焼もどしのごく初期に炭化物反応がおこったか、あるいは MoC を核として成長がおこったかいずれかであろう。この Mo_2C はその後の焼もどしによってもきわめて安定で、おそらく M_6C への変態は生じなかつたものと推定される。これは本合金が真空溶解されたためであろう¹¹⁾¹⁶⁾。しかし本実験における主要な目的はオースフォーム後の変態組織中にセル構造が存在することを示す点にあり、炭化物の変化については深く追求しなかつた。

3.2.4 機械的性質

オースフォーム試料に存在するセルは機械的性質に直接影響すると予想されるので、つぎに引張試験の結果についてその影響を検討した。

この目的のために、加工率を 20% から 80% まで変化させた試料を 600°C 、30 min 焼もどしてからセルの寸法を測定した。一般に加工度の低いものはセル境界が不明りようであるが、高くなるにしたがつて明りようになる。Photo. 16 に 80% 加工した試料の組織を示す。この場合セル直径は 0.25μ とみつもられた。もしこれらのセル壁が通常の結晶粒界と同様に転位の運動に対する障壁となりうるならば、セルの直径 d_s と強度との間に Petch の関係が成り立つはずである。Fig. 6 は $d_s^{-1/2}$ と硬さの関係をプロットしたもので、両者の間に良好な直線関係が存在することを示している。なお試験片はすべ

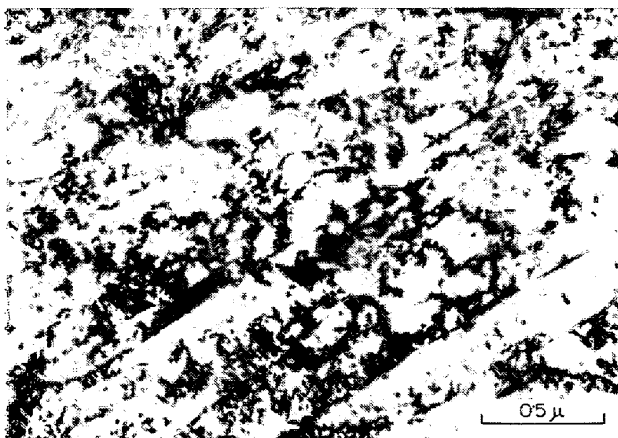


Photo. 16. 80% ausformed structure of alloy M2 showing to be a number of subgrains in martensite (thin foil).

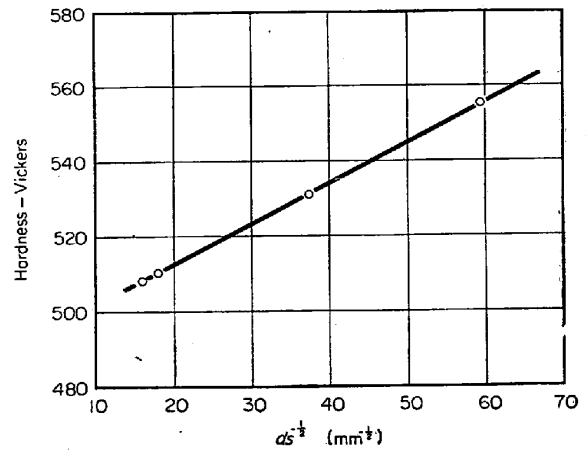


Fig. 6. Subgrainsize dependency of hardness for ausformed alloy M2.

て 600°C で 30 min 焼もどされたものである。これらの結果からみて、オースフォームによる強化は組織中のセルの形成にもとづいて解釈することができる。

3.3 加工オーステナイトの組織とその受けつき

焼もどし挙動の追求によつて、マルテンサイト中にセル構造が存在することが明らかにされた。このような組織がいかなる過程をへて発生するかをしらべることは、強化機構の解明につながる重要な問題である。

すでに筆者らは、合金 S の加工オーステナイト中にセル組織が発生していることを指摘⁹⁾した。そこでこれらのセルが変態後もそのまま受けつがれ、マルテンサイト中に移行すると考えることは一応妥当であるように思われる。このような推論を直接証明することは困難なので、以下合金 N1 と N2 をもちい、加工オーステナイトとそれをさらにサブゼロしてマルテンサイトに変態させた場合の両者の組織的関連をしらべることにした。

Photo. 17 は、直接焼入後ただちにサブゼロした合金

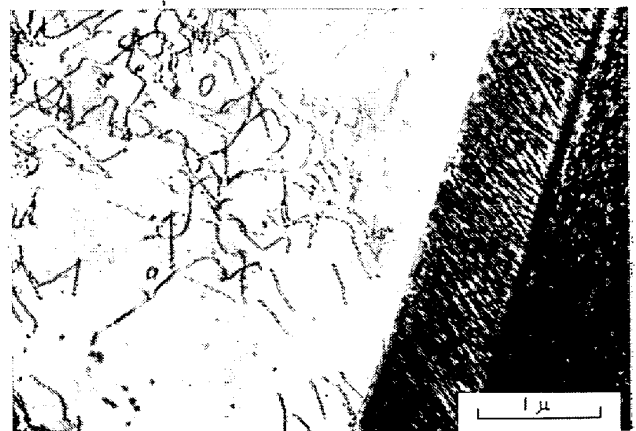


Photo. 17. Quenched and sub-zero treated structure of non-ausformed alloy N1 (thin foil).

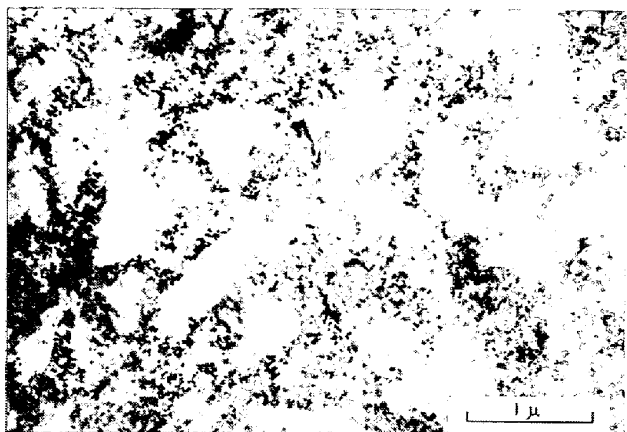


Photo. 18. Austenitic structure of 25% ausformed alloy N1 showing to be a number of subgrains (thin foil).

N1 の組織である。写真の左半分はオーステナイトで、その内部に存在する転位はおそらく変態応力によつて発生したものであろう。また右側のマルテンサイト中には多数の変態双晶が認められるが、転位あるいはセル壁などはまったく存在しない。Photo. 18 は、同じく合金 N1 を 25% オースフォームした場合のオーステナイト組織である。内部に多数のセルが発生していることがわかる。セル壁の細部は不明であるが、多数の転位が複雑にタングルしているものと思われる。Photo. 19 は、オースフォーム後ただちにサブゼロ処理して変態させた組織である。Photo. 17 と異なり、マルテンサイト中に黒い帯状組織が認められる。これらが bend contour でないことは試料の傾動によつて証明されたが、以下の事実からも確かめることができる。すなわち、写真の右上方にリング状につながっている帯状組織はすくなくとも 3 コの

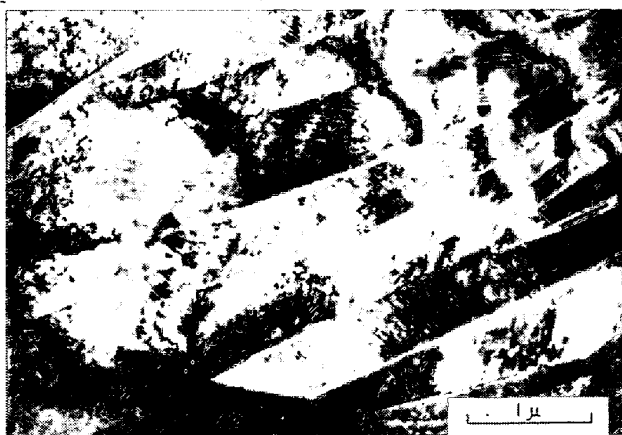


Photo. 19. Quenched and sub-zero treated martensitic structure of 25% ausformed alloy N1 having a number of subgrains as same as Photo. 15.

マルテンサイトプレートを貫通しているが、これらのプレートがそれぞれ結晶方位を異にすることは内部双晶の方向をみれば明らかである。したがつてもし contour であれば、このような連続した模様にはなりえないはずである。この部分は、おそらくもとオーステナイトのとき 1 つのセルを形成していたものであろう。その大きさが Photo. 18 と大体同じ程度であることも、間接的な証拠となりうる。

つぎに、強化に対して炭素が果たす重要な役割りについて検討を加えた。すでに田村ら⁹⁾や McEVILY ら¹⁰⁾によつて指摘されたように、炭素を含まない鋼はオースフォームしても強化されない。そこで合金 N1 と N2 の組織を比較し、強化されない理由をしらべた。

Photo. 20 に合金 N2 の加工オーステナイト組織を示す。この場合にも多数のセルが発生しているが、これをさらにサブゼロしてマルテンサイトに変態させるとセル

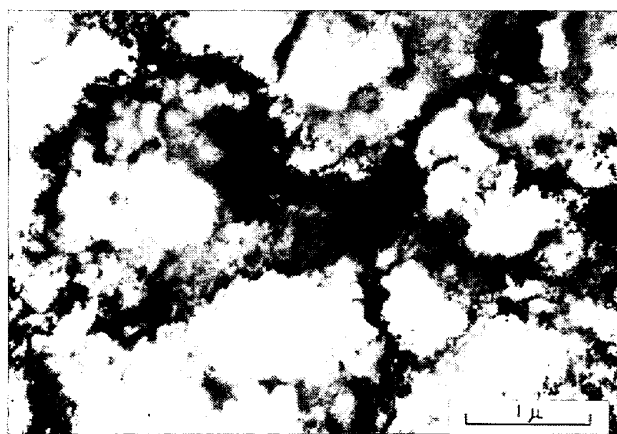


Photo. 20. Austenitic structure of 25% ausformed carbon free alloy N2 showing to be a number of subgrains. (thin foil)

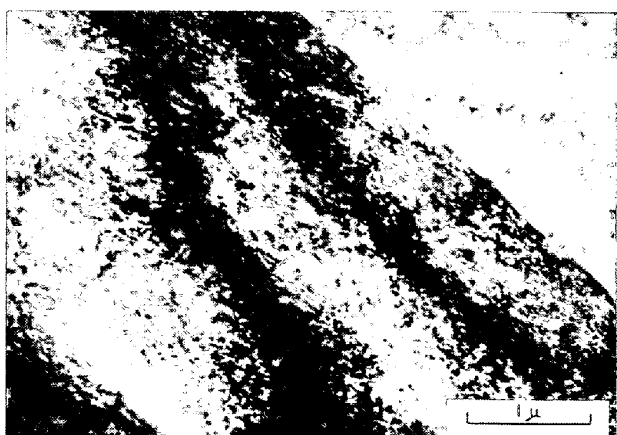


Photo. 21. Quenched and sub-zero treated martensitic structure of 25% ausformed alloy N2 having no subgrains as result of carbon free. (thin foil)

組織は消滅してしまう。Photo. 21にサブゼロ後の組織を示す写真中央部にある2本の帯状のしまは bend contour であつて、セル壁とは異なるものである。以上の事実は、加工オーステナイトに存在するセル組織あるいは一群の転位構造が、炭素の存在のもとにおいてのみマルテンサイト中に移行しうること示している。この場合強化の主体はあくまでセル組織であつて、炭素はおもにセルの受けつぎを可能にする間接的効果を有するものと解釈される。またセル壁上の炭化物はセル構造そのものを強化し、おのおののセルを独立した結晶と同じように挙動させる作用を有するものと考えられる。

前記の JUSTUSSON ら¹⁴は 3%Cr-1.5%Ni 鋼の強化と炭素量の関係をしらべ、オースフォーム鋼の強度上昇が炭素量によらず一定であることを示した。これはわずかの炭化物によつてセル壁が固定されさえすれば、オースフォームの効果が現われることを示している。もちろん炭素が増せば強度の絶対値は増すが、これは直接焼入鋼でも平行して上昇することが認められているので、固溶硬化あるいは析出前段階の炭化物に起因する母相の強化現象と考えるべきであろう。

4. 考 察

オースフォームによる強化の基本的条件は、炭化物による転位の固着にあるように思われる。そこでまずこの問題について考察する。

炭化物の形成には、オーステナイト中における成分元素の拡散移動を必要とする。オースフォームの間に炭化物が形成される事実についてはすでにのべたが、なおそれ以外に若干の間接的証拠をあげることができる。Fig. 7は合金Sについて測定した加工オーステナイトの格子定数の変化である。加工度にとまつてその値が減少す

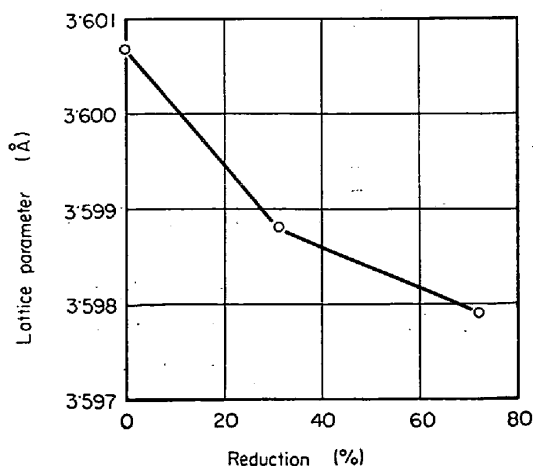


Fig. 7. Change of lattice parameter of austenite after deformation at 550°C (Alloy S).

るのは、fcc 格子から炭素が移動したことを意味している。また Fig. 8 は合金 N1 について測定したオースフォームによるマルテンサイトの正方性の低下を示す実験結果である。25%のオースフォームによつてC軸から炭素が移動し、立方晶マルテンサイトに変化している。

しかし炭化物を構成する Mo, Cr, V などの置換型元素の拡散は炭素のような侵入型元素の拡散よりはるかにおそいので、合金炭化物の形成は置換型元素の拡散によつて律速される。GERBERICH ら¹⁷によれば恒温変態はオースフォームによつていちじるしく促進されるが、これは転位の運動、交差などによつて空孔濃度が急激に増し、それによつて鉄原子や合金元素の拡散が容易になるためであろう。実際 THOMAS ら¹⁸は Portevin-Lechatelier 効果を利用してオーステナイト中における置換型固溶元素の拡散速度を比較し、Mo, Cr, V, Nb のなかで Mo がもつとも早いことを見だしている。

上述の理由によつて、オースフォーム中に炭化物の形成が促進されることは確実と言えよう。しかし亜共析鋼の場合、その過冷オーステナイトは通常炭素に対して不飽和であるから、たとえ加工度を大きくしても母相から強化に影響するほど多量の炭化物が析出してくるとは考えられない。したがつても炭化物が形成されるとすれば、セル壁あるいは転位などが優先析出の場になることは明らかである。オースフォームの間に転位はタングルしてセル壁を生ずるので、そのような場所は炭化物の析出位置としてとくに適している。またセル壁の付近は複雑な応力場をともなっているので、そこに析出がおこれば全体として弾性エネルギーが低下し、転位配列が安定化して動きにくくなるものと考えられる。すでに筆者らによる直接観察の結果、加工オーステナイト中の転位はその全長にわたつて微細な合金炭化物により固着をうけていることが明らかにされている。

つぎに、これらの固着転位がどのようにしてマルテンサイト中に受けつがれるかについて考えなければならない。オーステナイトとマルテンサイトの結晶格子間には Kurdjumov-Sachs の関係、あるいは西山の関係が成立つことが知られている。しかし最終的にこのような関係が成立つにしても、それに至る変態の過程にはいろいろな可能性が考えられる。Fig. 9 は, VENABLE¹⁵が提唱した変態様式のモデルである。転位の拡張が容易におこりうる状態にあれば、ε相をへて変態することはエネルギー的にも好都合である。茨木と吉村¹⁹は、積層欠陥エネルギーの低い Cr-Ni 鋼をオースフォームすると 10% の加工では多くの ε相が発生するのに対し、30% ではほとん

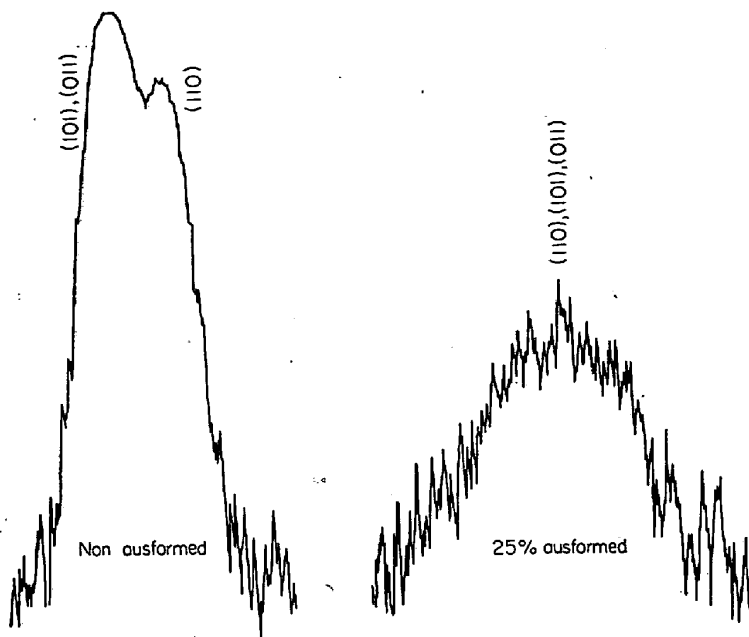


Fig. 8. Line profile $\{110\}_\alpha$ measured by X-ray showing decrease of tetragonality in austenitized martensite containing carbon. (alloy N1)

ど観察されなくなることを報告した。彼らは $\gamma \rightarrow \alpha$ 直接変態がおこる場合には、オーステナイト中の転位は何らかの過程をへてマルテンサイト中に受けつがれるが、VENABLE のモデルのような $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ 変態にしたがう場合には転位が ϵ 相を生成するためにつぎつぎに拡張をおこすので、受けつぎはおこりえないものと考えた。

すでにのべたように、合金 S を常温で圧延すると Photo. 1 に示されるような積層欠陥あるいは ϵ 相を発生するが、あらかじめオースフォームしたものでは $\gamma \rightarrow \alpha$ 直接変態が観察された。これらの結果は彼らの見解を支持

する根拠になる。その場合直接変態を引きおこす原因が問題になるが、筆者らは炭化物による固着が転位の拡張を抑制する効果を生ずるものとする。本来積層欠陥は炭化物の析出しやすい場所として知られている。それらがノードの部分に析出して成長すれば、部分転位と析出物との相互作用によつて欠陥はさらにひろがり、その上に新しい析出がおこり、かくして両者は相互に関連しながら成長をくり返す¹⁹⁾ ASWEGAN ら²⁰⁾²¹⁾ は高温長時間加熱したオーステナイト鋼中において、この種の析出を観察している。本例における拡張の阻止は、これとは相反する現象のようにみえる。しかし析出物が

5 Å 程度のきわめて微細なものであれば、転位線の下側に析出してその自己エネルギーを下げ、とくに全長にわたつて析出がおこれば強力な固着作用を生ずることは十分期待しうることである。もつとも析出物がある大きさ以上になれば、それらの効果は急速に低下するものと思われる。また一方、転位相互間の応力場による拡張抑制の付加的効果も考えられよう。いずれにしてもオースフォーム鋼では、オーステナイトは完全転位を含んだままマルテンサイトに変態しうることになる。

つぎに高速で前進してくる $\gamma \rightarrow \alpha$ 界面を通つて、転位がどのようにマルテンサイトに移行するかという問題について考えなければならぬ。加工オーステナイト中の転位は全長にわたつて固着を受けているので、拡張の抑制はもちろんその移動自体も強力に阻止されるはずである。マルテンサイトプレートの先端には、せん断変態にともなつて大きな応力が発生するの

で、転位の受けつぎがおこるためには変態応力に抵抗する強力な固着作用の存在が一つの前提条件になるものと思われる。しかし実際の受けつぎには転位の形式やバースベクトルなども関連してくると考えられるので、問題はきわめて複雑である。最近田村²²⁾ は格子変換マトリクスを使つてこの問題を論じ、らせん転位が受けつがれやすいことを結論した。しかし変態転位と受けつがれる転位との間の動的な相互作用についてはまだ不明の点が多く、厳密な取りあつかいはむずかしい。格子変換における (111) 不変面上の転位は受けつぎの可能性が大

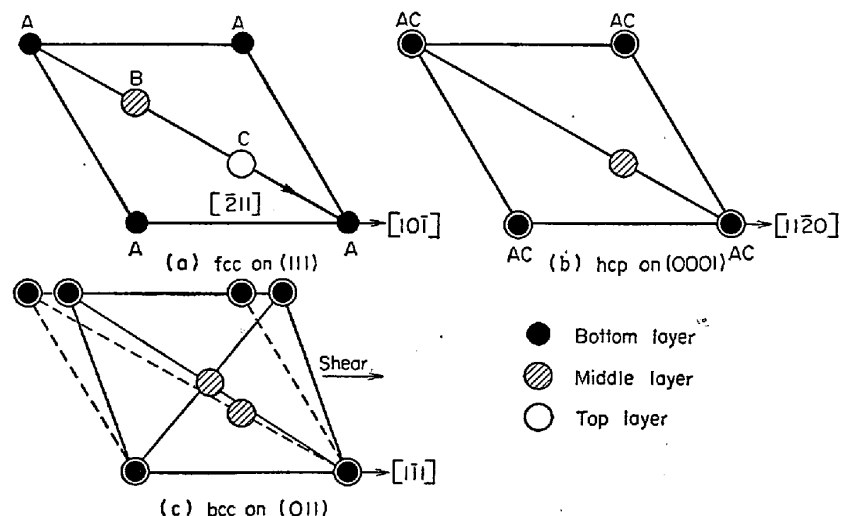


Fig. 9. The atomic movements required in the sequential transitions $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$. (after venable)

きいと考えられるが、詳細は今後の検討にまたなければならない。

1本の転位の受けつきについてもその機構は複雑であるから、セル構造の受けつきを直接検証することはきわめて困難である。しかし種々の実験結果から、その可能性を間接的に論ずることはできる。

五弓ら²³⁾は、4340鋼について、オースフォームされたマルテンサイトの強度が丁度オーステナイトの加工硬化分だけ上昇することを見いだした。同様の結果は本実験においても認められる。Fig. 10は、合金N1およびN2のオーステナイトとマルテンサイトの硬さを別個に測定した結果である。合金N1を25%オースフォームすると、オーステナイトの硬さは約75 Hvだけ上昇する。つぎにこれをサブゼロするとマルテンサイトの硬さもほぼ同程度の上昇を示し、オーステナイトの加工硬化がそのままマルテンサイトに受けつがれていることがわかる。一方炭素を含まない合金N2のオーステナイトは同じ加工度によって合金N1に近い硬化を示すにもかかわらず、変態してマルテンサイトになるとオースフォームしない場合と同じ硬さになってしまう。オーステナイトの硬化はセル組織からの寄与によるものと考えられるので、セルの受けつきがあればマルテンサイトの硬さは当然その分だけ高くなる。

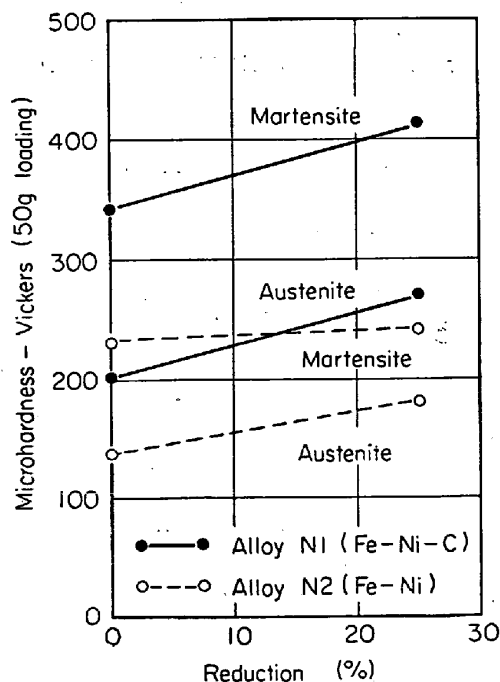


Fig. 10. Relation between work hardening of ausformed austenite and hardness of the resulted martensite, which shows significant effect of carbon.

マルテンサイト中に存在するセルの特徴も、これがオーステナイトからの受けつきによるものであることを示している。すなわちオースフォーム試料の電子線回折では、しばしば各回折スポットにアーキングの現象がみられ、測定の結果、各セルの間に最大 $8 \sim 10^\circ$ の方位差が存在することが確かめられた。さらに組織観察により、これらセルの間がねじり境界によつて構成されていることが推測された。実際、セル境界上に回転 Moire が観察されることはすでに報告¹¹⁾した。ねじり境界の存在は母相がかなり大きな塑性変形を受けたことを示すもので、単に変態だけで生じたものではない。すなわちこれらの特徴は、まずオーステナイトの塑性変形によつて生じ、それが変態によつてマルテンサイト中に導入されたものとししか考えられない。

Fig. 6の結果からみると、セル壁は転位の運動に対して通常の結晶粒界と同じ程度に有効な障害になるものと推測される。普通セルは $1 \sim 2^\circ$ の方位差しかもたないが、オースフォームによつて形成されるものはかなり方位差が大きいのて上述のような効果が生ずるのであろう。またすでにのべたように、セル壁上の炭化物はおそらくこれを補強する効果を有するものと考えられる。

従来発表されたオースフォームに関する実験結果は、セル形成による強化機構によつて以下のように説明することができる。まずそれらの結果を要約するとつぎのごとくである。

- (1) 強度は加工度に比例して増大する。
- (2) 強度が増大するにもかかわらず、靱性が低下しない。

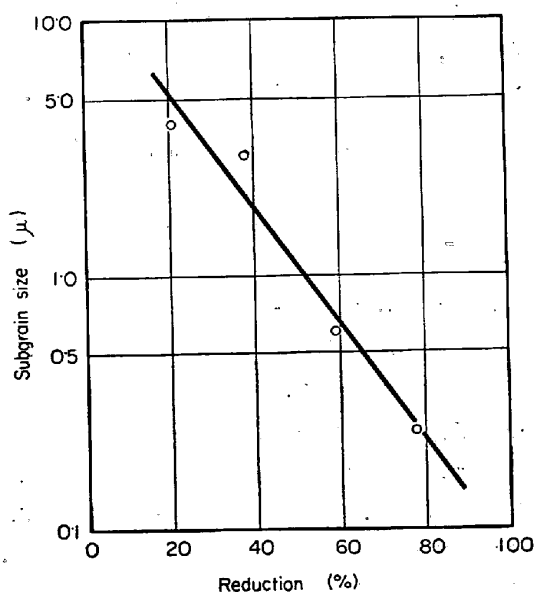


Fig. 11. Effect of reduction on subgrain size produced in ausformed martensite.

(3) 耐焼もどし性が増加するとともに、二次硬化が不明りようになる。

まず (1) について考えよう。Fig. 11 は、合金 M2 について加工度と d_s の関係を示したものである。加工度は d_s の対数に比例するので当然 $d_s^{-1/2}$ にも比例し、したがって Petch の関係を通じて降伏強さや硬さに直接比例することになる。実際にも、加工度と d_s の間に上記の関係が成り立つことは容易に予測できる事柄である。

つぎに (2) については、これが細粒鋼の一般的特徴であることを指摘したい。GRANGE²⁴⁾ は、特殊な熱処理によって作られた超微細鋼について同様な効果を報告している。おそらくセル内部における転位の可動領域によって、応力集中の緩和が効果的に行なわれるためである。

最後に (3) の理由について考察する。一般に合金鋼の焼もどし硬さ曲線は 300°C 付近でいつたん極小値を示すが、これは θ 炭化物の析出によってマルテンサイトの炭素による固溶硬化が減少するためである。オースフォーム鋼でもこの温度範囲で θ 炭化物を析出することが知られているが、それにもかかわらず硬さが低下しないのは強化の主原因がセル構造にもとづいているからであろう。従来オースフォーム鋼は焼入れの段階ですでに合金炭化物を生じ、そのために耐焼もどし性が増大すると考えられてきた。しかしその場合は初めから微細な炭化物が母相全面に一樣に分散析出し、二次硬化と同じ状態になつていなければならない。すでにのべたように、亜共析鋼の場合このような全面析出は考えられず、また母相の強化を主体とするモデルでは、靱性の低下しない理由を説明することはできない。むしろ合金炭化物をセル壁上に偏在させ、母相中での析出を抑制することによってオースフォームの効果が生ずるものと考えられる。

5. 結 言

以上の結果を要約すれば、オースフォームによる合金鋼の強化に対してつぎの結論がえられる。

1. オースフォームによる強化は、主としてマルテンサイト中に存在する炭化物の分散したセル組織にもとづくものである。
2. セル構造は過冷オーステナイトの加工によって形成され、これが変態を経由してマルテンサイトに受けつがれる。したがって、オースフォームの効果は一種の結晶粒微細化効果とみなされうる。
3. 鋼もどしにともなう炭化物の成長は主としてセル

壁上で顕著であり、その結果粒内における析出は抑制される。

4. セル構造の受けつぎには炭化物の存在が必要である。

文 献

- 1) J. C. SHYNE, V. F. ZACKAY and D. J. SCHMATZ: Trans. Amer. Soc. Metals, 52 (1960), p. 346
- 2) E. B. KULA and J. M. DHOSI: *ibid.* 52(1960), p. 321
- 3) Y. HOSOI and K. E. PINNOW: *ibid.* 53(1961), p. 591
- 4) W. M. JUSTUSSON and D. J. SCHMATZ: *ibid.* 55 (1962), p. 640
- 5) 田村, 吉村, 茨木, 多賀谷: 日本金属学会誌, 27 (1963), p. 206
- 6) 茨木, 吉村: *ibid.* 29 (1965), p. 1171
- 7) A. J. McEVILY Jr., R. H. BUSH, F. W. SCHALLER and D. J. SCHMATZ: Trans. ASM Quart., 56 (1963), p. 753
- 8) V. F. ZACKAY: High-Strength Materials: Proceedings of the Second Berkeley International Conference, (1964), p. 251, John Wiley.
- 9) 渡辺, 荒木, 宮地, 安中: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 893
- 10) V. F. ZACKAY and W. M. JUSTUSSON: Iron and Steel Inst. Special Rept., No 76, (1962), p. 14
- 11) 渡辺, 荒木, 藤木: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1294
- 12) K. A. RIDAL and A. G. QUARRELL: J. Iron and Steel Inst., 195 (1960), p. 307
- 13) K. KUO: *ibid.* 173 (1953), p. 363
- 14) 谷野, 西田, 青木: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 894
- 15) M. TANINO, T. NISHIDA and K. AOKI: J. Iron and Steel Inst., 205 (1967), p. 874
- 16) K. A. RIDAL and A. G. QUARRELL: *ibid.* 200 (1962), p. 366
- 17) W. W. GERBERICH, C. F. MARTIN and L. RAYMOND: Trans. Amer. Soc. Metals, 57 (1964), p. 324
- 18) J. A. VENABLE: Phil. Mag., 7 (1962), p. 35
- 19) J. M. SILCOCK: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 409
- 20) J.S.T. Van ASWEGAN and R.W.K. HONEYCOMB: Acta Met., 10 (1962), p. 262
- 21) J.S.T. Van ASWEGAN, R.W.K. HONEYCOMB and D. H. WARINGTON: *ibid.* 12 (1964), p. 1
- 22) 田村: 日本金属学会第 62 回東京大会功績賞受賞講演
- 23) 五弓, 木原, 岸: 日本金属学会会誌, 31(1967), p. 1176
- 24) R. A. GRANGE: Trans. Amer. Soc. Metals, 59 (1966), p. 26