

# Fe-9%Ni-4.5%Mn マルテンサイト合金の時効硬化と機械的性質におよぼす Mo 添加の影響\*

淀川 正進\*\*・鈴木 朝夫\*\*・田中 実\*\*

## Effect of Molybdenum Addition on the Age-hardening Behaviours and Mechanical Properties of Fe-9%Ni-4.5%Mn Martensitic Alloy

Masayoshi YODOGAWA, Tomoo SUZUKI, and Minoru TANAKA

### Synopsis:

The age-hardening behaviours of an Fe-9%Ni-4.5%Mn martensitic alloy have been investigated metallographically concerning with hardness, strength and ductility. The effect of molybdenum addition on these properties of the Fe-9%Ni-4.5%Mn alloy has also been studied to obtain a good combination of strength and toughness. The results obtained in this paper are summarized as follows:

(1) The age-hardening of the Fe-9%Ni-4.5%Mn martensitic alloy is due to the hardening by coherent strain associated with the two phase decomposition in martensitic matrix and the precipitation of NiMn. The 0.2% proof stress increases with increase of hardness but the embrittlement occurs simultaneously. This brittleness is improved with the precipitation of austenite in the overaging and softening stage. The addition of molybdenum to this alloy hardly changes its hardening behaviours whereas improves its ductility.

(2) In the Fe-9%Ni-4.5%Mn alloy containing 6%Mo, the similar age-hardening due to the precipitation of NiMn at 400~550°C with that in the Fe-Ni-Mn alloy is found and the age-hardening due to the precipitation of Fe<sub>2</sub>Mo is also observed at 500~700°C. The former hardening mechanism is Mott-Nabarro type and the latter one is Orowan type. These difference is clearly observed in the shape of stress-strain curves.

(3) The optimum combination of strength and toughness is obtained in the Fe-9%Ni-4.5%Mn-6%Mo alloy aged at 500°C for 10 hr having  $\sigma_{0.2}=152$  kg/mm<sup>2</sup>,  $\sigma_B=162$  kg/mm<sup>2</sup>,  $\delta_u=4.3\%$ ,  $\delta_t=12.6\%$  and  $\psi=37\%$ . The microstructure of this alloy corresponds to the aging stage in which Ni Mn particles are 150~200 Å in diameter, Fe<sub>2</sub>Mo particles are about 300 Å in diameter and austenite is not yet formed.

### 1. 緒 言

Fe-Ni-Mn 3 元合金のマルテンサイト組織は顕著な時効硬化性を有する<sup>1)</sup>。この合金は、焼入状態では溶質原子過飽和な準安定立方晶マルテンサイトであり、長時間時効により得られる平衡状態では溶質原子濃度の低いフェライトとそれの低いオーステナイトの混合組織となり、Fe-Ni および Fe-Mn 2 元合金の場合と同様である。しかしその時効過程は全く異なる。Fe-Ni-Mn 3 元 bcc 相には miscibility gas island の存在することが熱力学的に推定される<sup>2)</sup>。そのため最初に 2 相分離が生じ

溶質原子濃度の高い zone が形成され、それが中間相の fct NiMn となり、この過程で著しい硬化を示す<sup>3)</sup>。そしてこの zone および NiMn 粒子は母相と整合関係にあり、整合ひずみによるひずみ硬化が時効硬化の主要な原因と考えられる<sup>4)</sup>。また高温あるいは長時間時効では、オーステナイトが旧オーステナイト粒界およびマルテンサイトのラス境界から板状に析出し、このオーステナイトの生成に伴い NiMn は不安定となり母相中に再固溶して、オーステナイトとフェライトの平衡安定混合組織となり、それとともに硬さは減少する<sup>3)4)</sup>。

この時効硬化過程において、硬化とともに著しい脆化

\* 昭和 49 年 12 月 9 日受付 (Received Dec. 9, 1974)

\*\* 東京工業大学精密工学研究所 工博 (Research Laboratory of Precision Machinery and Electronics, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ōokayama Meguro-ku Tokyo 152)

が生じ、引張試験を行なうと硬化段階の広い範囲にわたり早期破断を起こす<sup>6)~7)</sup>。しかし、さらに炭素をはじめ 2, 3 の元素を添加することにより、この合金の強靱性を改善することは可能であり、著者らはこの合金を主体として、金属組織と強靱性について研究実験を行なっている<sup>6)</sup>。特に Mo は靱性を改善する元素として多くの鋼に添加されており、またマルエージ鋼においては金属間化合物を生成させる元素として重要な役割を果たしている。

本研究は、時効硬化性 Fe-Ni-Mn 3 元合金にこの Mo を添加し、その時効挙動 および 機械的性質 におよぼす Mo 添加の影響を検討したもので、NiMn と Fe<sub>2</sub>Mo の 2 種類の析出物が合金の強靱性に対して特異な影響を与えることが見出された。本文はその実験経過の概要の報告である。

## 2. 試料および実験方法

Fe-Ni-Mn-Mo 合金の試料には、時効硬化性を有する 9%Ni-4.5%Mn のものを基本合金とし、これに 3%, 6%, 9%Mo を添加した 3 種類の合金の 4 種を選択した。各試料は、電解鉄、電解ニッケル、電解マンガン、金属モリブデンを原料として、35 kV 高周波溶解炉により約 6 kg ずつ大気中で溶製し、脱酸剤として 0.1% のアルミニウム、0.2% の珪素を添加したのち 60 mm φ の金型に鑄造した。鑄塊は 1 250°~1 000°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、マンガン、モリブデ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% N であり、P, S はそれより 1 桁小さい値であった。

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 線試験にも使用した。硬さはビッカース硬度計を用いて 10 kg 荷重で測定した。組織観察は電解研磨後ナイトルで腐食し、光学顕微鏡により行なつた。また 0.2 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磨により薄膜とし、日本電子製 200 kV 電子顕微鏡によつて透過組織を観察した。X 線試験は島津製ガイガーフレックスにより

CrK<sub>α</sub> 線を用いて、マルテンサイト相については主として (211) 回折線から格子定数と半値幅を求め、オーステナイト相については (110)<sub>α</sub> と (111)<sub>γ</sub> の回折強度からその存在量を求めた。また CuK<sub>α</sub> 線を用いてモノクロメーターを使用し step scanning 法により析出物の同定を行なつた。

示差熱分析は、理学電機製示差熱分析装置により銅を中性体として使用し 15°C/min の加熱速度で行なつた。示差膨脹試験は、本多-佐藤式熱膨脹計を用いて純鉄焼鈍材を中性体とし 5°C/min の加熱速度で行なつた。引張試験は、平行部 5 mm φ × 20 mm, 全長 70 mm の丸棒試片を用いて、インストロン型引張試験機により室温において 2.5×10<sup>-2</sup>/min のひずみ速度で行なつた。

時効挙動を調べる前処理としての溶体化は、1 000°C × 1 hr あるいは 1 200°C × 1 hr 真空中に保持後水焼入れを行ない、さらに液体窒素中に 30 min 浸漬した。時効処理は、温度変動を ±3°C 以内に自動調節された真空電気炉および鉛浴炉を用いて行なつた。

## 3. 実験結果

### 3.1 硬さの変化 (等時時効)

4 種類の供試合金 (M1, M2, M3 および M4) を 1 200°C × 1 hr 溶体化後水冷しさらに -196°C に深冷処理したのちの組織は、M1, M3 についてその例を Photo. 1

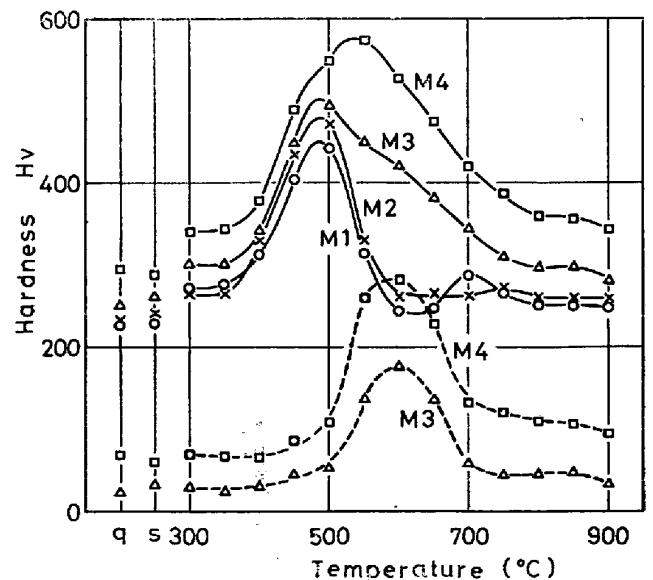


Fig. 1. Hardness of Fe-9%Ni-4.5%Mn-Mo alloys aged for 1 hr at the indicated temperatures after water quenching from 1 000°C. Broken lines indicate the difference in hardness between M3 and M1, and M4 and M1. (q : quenched state, s : subzero-treated state)

Table 1. Chemical compositions of alloys (wt %).

| Alloy | Ni   | Mn   | Mo    | Fe   |
|-------|------|------|-------|------|
| M1    | 9.17 | 4.53 | <0.02 | Bal. |
| M2    | 9.17 | 4.14 | 2.98  | Bal. |
| M3    | 9.14 | 4.32 | 6.00  | Bal. |
| M4    | 9.10 | 4.30 | 9.08  | Bal. |

a および Photo. 2 a に示すように、いずれも典型的なラス・マルテンサイトである。このような金属組織を有する合金を各温度に 1 hr 加熱し室温で測定したときの硬さの変化を Fig. 1 に示す。時効前の溶体化処理および深冷処理後の合金の硬さは、Mo 添加量の多い合金程大きく、Mo による固溶体硬化と認められる。時効温度を上げて行くと、M1 および M2 は 350°C 以上で急激に硬化し、485°C でピークに達し、さらに高温では軟化し、600°C でほぼ焼入硬さに戻る。M3 は、硬化段階は M1, M2 と同様であるが、軟化過程は著しく異なり、硬さは極めて緩慢に減少する。M4 は M3 と類似の傾向を示すが、ピークに達する温度は 535°C と M1~M3 に比して 50 deg 高い。最大時効硬化量  $\Delta H_v$  (最高硬さ-焼入硬さ) は Mo の添加量の多い合金ほど大きく、M1 で  $\Delta H_v=220$ , M4 で 280 程度である。

M3, M4 の硬さと M1 の硬さとの差を、Fig. 1 中にそれぞれ破線で示した。この曲線は両合金とも 600°C 付近にピークを持つ硬化の山を示す。すなわち、M3, M4 には 485°C にピークを持つ低温側の硬化と、600°C にピークを持つ高温側の硬化とが存在し、この両者が重複して緩慢な軟化過程を示すものと考えられる。低温側の硬化は Mo 無添加の M1 と一致するので、Ni, Mn によるものであり、高温側の硬化は Mo の関与するもので少なくとも 3% Mo まではほとんど現われない。

### 3.2 示差熱分析および示差熱膨脹試験

上記の 2 段の硬化現象をさらに確認するために、示差熱分析および示差熱膨脹試験を行なった。Fig. 2 は各供試合金の示差熱分析曲線である。M1 の曲線には、400°~550°C にかけての発熱の山 I、550°~600°C に吸熱の谷 II および 630°~680°C に大きな吸熱の谷 V が存在する。この発熱の山 I は Ni, Mn 高濃度の zone および fct NiMn の生成に伴うものであり、それに続く吸熱 II はこれらの復元すなわち再固溶によるものである。この析出過程および復元現象については、著者の 1 人により詳細な報告がすでになされている<sup>3)8)</sup>。吸熱 V は母相のマルテンサイトのオーステナイトへの変態に伴うもので全膨脹試験によるとこの合金 M1 の  $A_s$  は 635°C,  $A_f$  は 690°C と求められ、よく対応している。これに対し M4 は複雑な挙動を示し、3 つの発熱の山と 3 つの吸熱の谷が存在する。400°~520°C の発熱の山 I と 520°~570°C の吸熱の谷 II は、M1~M4 に共通して現われることより、zone, NiMn の生成および復元によるものであることは明白である。しかし、Mo 添加量が増加するに従い復元温度の低下がわずかながらも認められる。580°~620°C にかけて大きな発熱の山 III が存在し、析

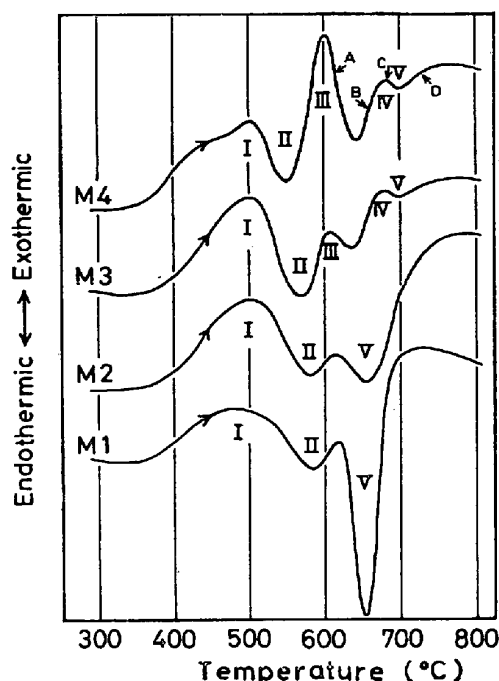


Fig. 2. Differential thermal analysis curves of Fe-9%Ni-4.5%Mn-Mo alloys water quenched from 1 200°C and subzero-treated at -196°C.

出反応の生起を予想させるが、後述するように、これは  $Fe_2Mo$  の析出に伴う発熱である。620°~660°C にかけて曲線上に谷が存在する。この谷の前後の 615°C (図中 A) および 660°C (図中 B) まで加熱したのちただちに冷却し X 線試験を行なったが、いずれの試料においても  $Fe_2Mo$  の回折線が現われた。したがって、この谷は  $Fe_2Mo$  の復元あるいは再固溶による吸熱ではなく、曲線が発熱のピークを過ぎたのち発熱・吸熱の原点へ復帰したことによる見かけ上の谷である。680°C 付近には小さな発熱の山 IV が出現している。この合金 M4 では、後述するように高温あるいは長時間時効により溶質原子濃度の高いオーステナイトが安定相として析出する。この安定オーステナイト相の析出により発熱が生じたものと推定される。700°C 付近には吸熱の小さな谷 V が存在する。マルテンサイトのオーステナイトへの変態は吸熱反応であり、逆にオーステナイトのマルテンサイト変態は発熱反応である。この吸熱の谷の前の 680°C (図中 C) まで加熱したのち冷却しても発熱反応は全く認められないが、谷を過ぎたのちの 730°C (図中 D) より冷却すると 150°~50°C に明りような発熱の山が現われる。すなわち、この合金は 680°C まで過熱してもオーステナイトに変態しないが、730°C に加熱するとオーステナイトとなり冷却に際してマルテンサイト変態の生じることを

意味している。したがって  $700^{\circ}\text{C}$  付近の吸熱の谷  $V$  は母相のオーステナイト変態に伴うものである。全膨張試験によるこの合金 M4 の  $A_s$  および  $A_f$  はそれぞれ  $655^{\circ}\text{C}$  および  $720^{\circ}\text{C}$  で、ほぼ対応している。以上のように M1 には zone および fct NiMn の生成による発熱の山のみしか現われないが、M4 ではそれに加えて  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  の析出による発熱の山が出現する。また M2 はほぼ M1 と同様の挙動を示し、M3 では  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  による発熱の山が現われ始めている。一方、オーステナイト変態に伴う吸熱の谷は、M1 では著しく大きい、Mo を添加すると急激に小さくなり吸熱量は減少し、同時に吸熱の生じる温度すなわち変態温度の上昇することが特徴的である。

Fig. 3 は、M1 および M4 の示差熱膨脹曲線である。M1 の曲線には  $380^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$  にかけて異常な収縮が認められ、M4 では  $350^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$  に加えて  $550^{\circ}\text{C} \sim 630^{\circ}\text{C}$  にも異常な収縮が観察される。前者は zone および NiMn の生成に伴うものであり、後者は  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  の析出によるものである。これらの挙動は示差熱分析の結果ともよい一致を示している。また両合金とも  $550^{\circ}\text{C}$  以上で急激に収縮しているが、これはオーステナイトの生成によるものである。

以上のように、Mo 無添加の M1 では  $400^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$  で zone および fct NiMn が生成し、これに伴って発熱現象が起こり体積は収縮し、顕著な時効硬化が生起する。一方、この合金に 9% Mo を加えた M4 では、この低温側の挙動に加えてさらに  $550^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$  で  $\text{Fe}_2\text{Mo}$

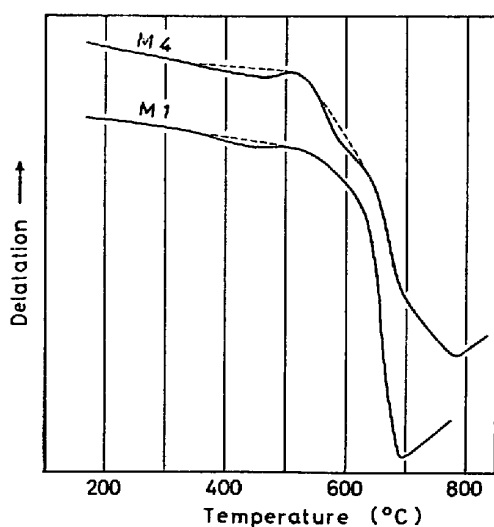


Fig. 3. Differential dilatation curves of Fe-9%-Ni-4.5%Mn and Fe-9%-Ni-4.5%Mn-9%Mo alloys water quenching from  $1200^{\circ}\text{C}$  and subzero-treating at  $-196^{\circ}\text{C}$ .

が析出し同様に発熱が生じ体積は収縮し硬化が起こる。そして低温側と高温側の2段の硬化が重複し、Fig. 1に示されたような1つの大きな時効硬化の山が現われるものと確認された。

### 3.3 硬さの変化 (等温時効)

Fig. 4 は、4種類の合金の  $400^{\circ}\text{C}$ 、 $450^{\circ}\text{C}$ 、 $500^{\circ}\text{C}$  および  $550^{\circ}\text{C}$  等温時効による硬さ変化である。 $400^{\circ}\text{C}$  時効ではいずれの合金も 1 hr 以後で硬化し、硬さは 1000 hr で最大となる。全般に Mo 添加量の多い合金ほど硬さは大

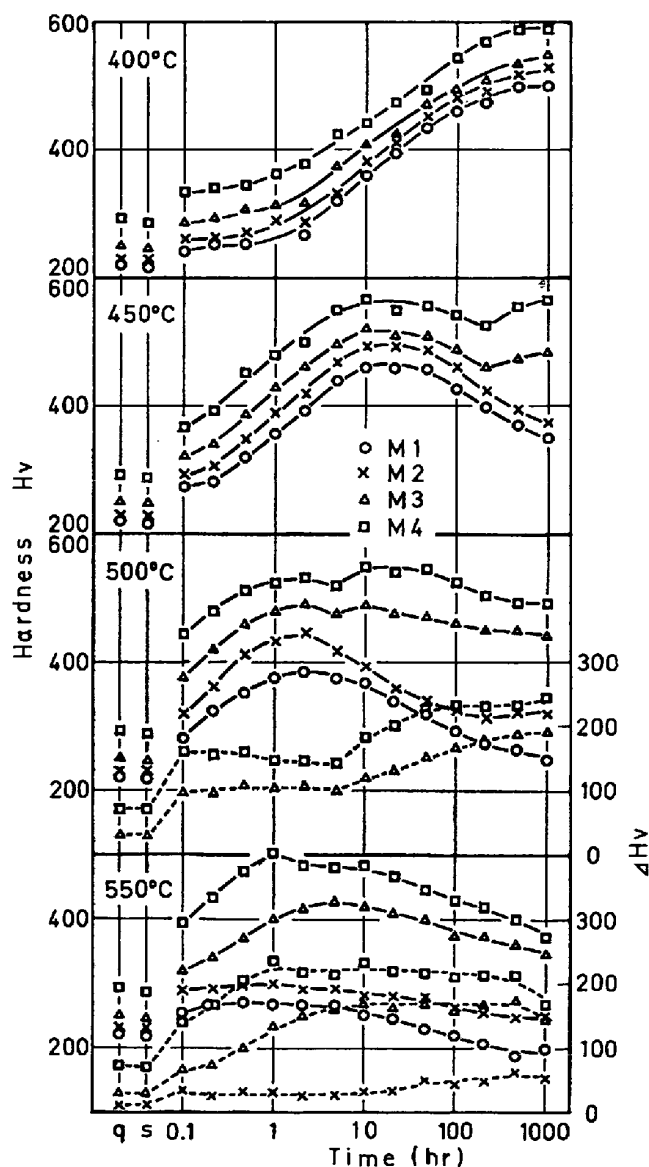


Fig. 4. Hardness of Fe-9%-Ni-4.5%Mn-Mo alloys isothermally aged at  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $450^{\circ}\text{C}$ ,  $500^{\circ}\text{C}$  and  $550^{\circ}\text{C}$  after water quenching from  $1000^{\circ}\text{C}$ . Broken lines indicate the difference in hardness ( $\Delta H_v$ ) between M2 and M1, M3 and M1, and M4 and M1. (q: quenched state, s: subzero-treated state)

きく、明りような Mo による固溶硬化を示す。450°C 時効は 400°C の場合と同様の傾向を示すが、最大硬さに達する時間は 20hr と短く、最大時効硬さは多少小さい。また M3, M4 は 200hr 以後再び硬化を始めている。こ

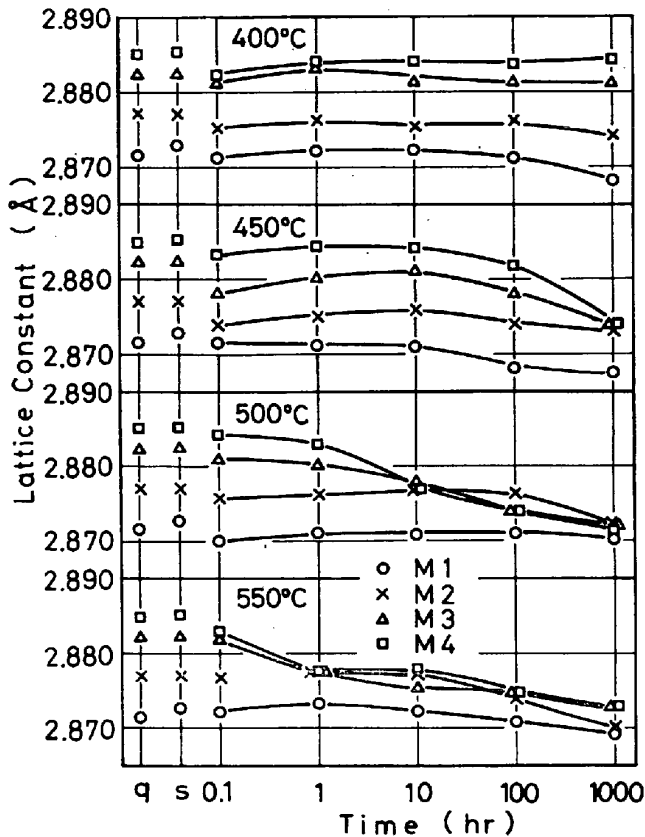


Fig. 5. Lattice constant of martensite of Fe-9%Ni-4.5%Mn-Mo alloys isothermally aged at 400°, 450°, 500° and 550°C after water quenching from 1000°C. (q: quenched state, s: subzero-treated state)

の傾向は 500°C 時効ではさらに顕著に現われ、M1, M2 が 2hr で最大硬さに達したのち軟化するのに対し、M3, M4 は、5hr から再硬化し、硬さは 10~20hr で極大となり以後緩慢に減少し、2 段の硬化を示す。短時間側の硬化は Mo 無添加の M1 硬化挙動と一致し、等時時効における低温側硬化に対応し、zone および fct NiMn の生成によるものと考えられる。長時間側硬化は等時時効の高温側硬化に対応し、 $\text{Fe}_2\text{Mo}$  の析出による硬化と認められる。図中に M3, M4 の硬さと M1 の硬さとの差を破線により示したが、これは  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  の析出のみによる硬化量を表わしていると思なしてよいであろう。すなわち、500°C 時効の場合には 2hr 以後で  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  の析出による硬化が始まり、この硬化が最大となるのは 500~1000hr である。しかし、短時間側と長時間側時効の硬さの和としては、10~20hr で最大となる。550°C 時効では、M1 はほとんど時効硬化せぬため、zone および NiMn による硬化作用は小さい。M3, M4 の硬化も 500°C 時効に比して小さく、M3 は 50hr, M4 は 1hr で最大となる。長時間側時効硬化を表わす破線には明りようなピークが現われず、硬化は M3 では 10~100hr で、また M4 では 1~10hr で最大となる。また、Mo を 3% しか含まぬ M2 も 500° および 550°C 時効では、長時間側硬化がわずかながら認められる。

### 3.4 マルテンサイトの格子定数

Fig. 5 は、各合金の等温時効に伴うマルテンサイトの格子定数の変化である。時効前のマルテンサイトは、Mo 添加量の多い合金ほど大きな値の格子定数を有し、Mo の合金量の増加とともに格子定数が増大することを示す。このような傾向を有する 4 種類の供試合金を 400

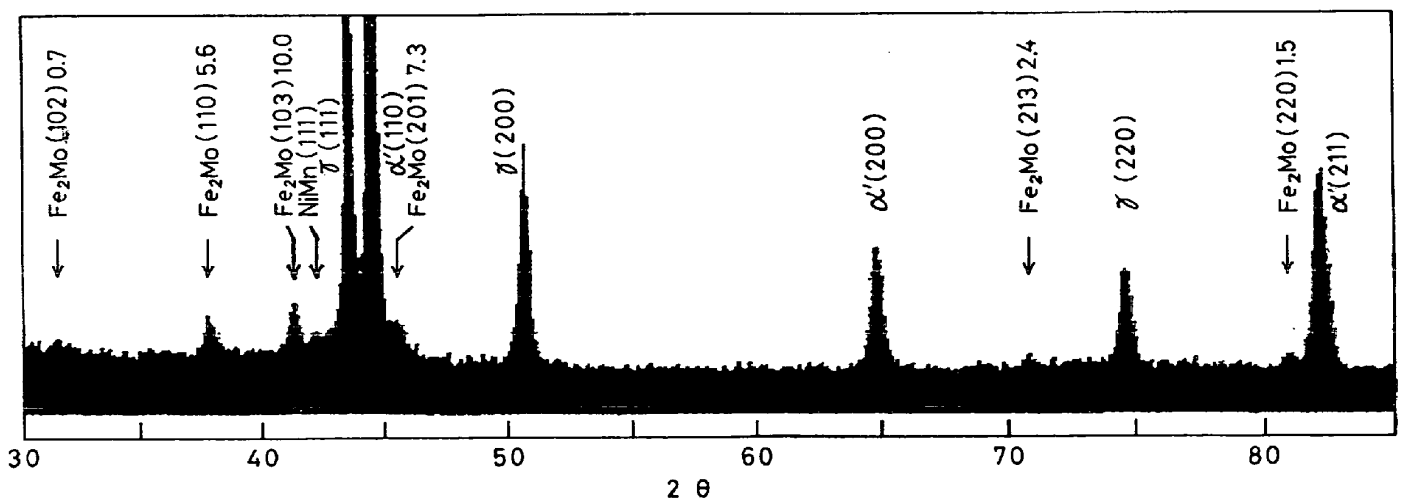


Fig. 6. X-ray diffraction chart of the Fe-9%Ni-4.5%Mn-9%Mo alloy aged at 550°C for 1000 hr. Relative intensity of the  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  phase calculated is indicated.

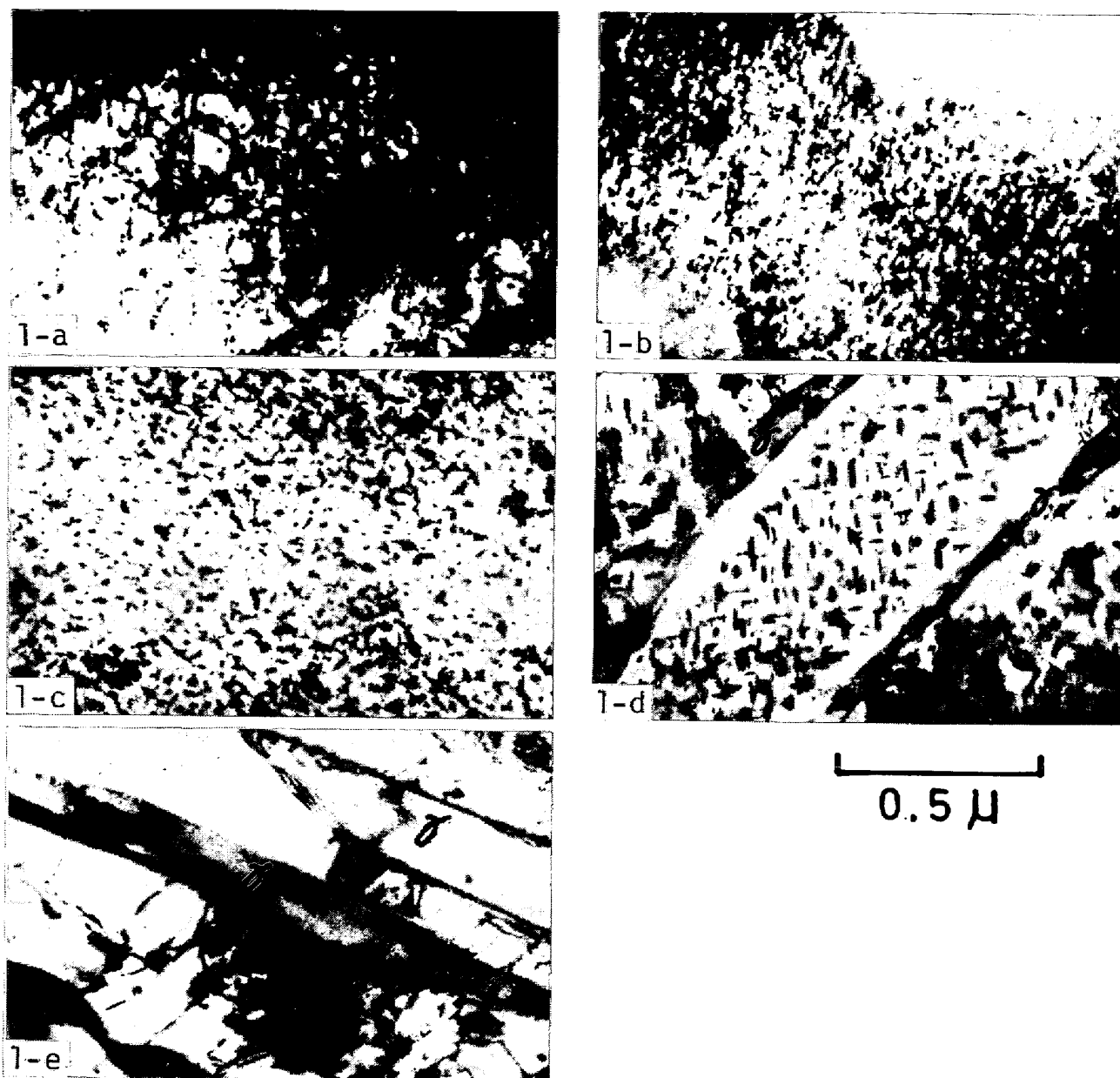


Photo. 1. Some transmission electron micrographs of Fe-9%Ni-4.5%Mn alloy. (a) As quenched followed by subzero-treated, (b) Aged at 500°C for 2 hr, (c) Aged at 500°C for 10 hr, (d) Aged at 500°C for 100 hr, (e) Aged at 500°C for 1000 hr.

°C で等温時効しても、格子定数にはほとんど変化が認められない。450°C 時効では 100hr までわずかに増加したのち減少する。500°C 時効では M1, M2 の格子定数には変化が見られないのに対し、M3, M4 は 1 hr 以後急激に減少する。550°C 時効では M1, M2 は 1 hr 以後緩慢に減少し、M3, M4 は 0.1hr 以上で著しく減少する。この格子定数変化を Fig. 4 の硬さ変化と対応させると、Ni, Mn 原子の関与する短時間側硬化については、最大硬さに達するまでの硬化段階では格子定数は不変かあるいはやや増加し、軟化過程に入ってから減少する。これに対し Mo の関与する長時間側硬化では、硬

化が始まるとともに格子定数は急激に減少し、両者の相違が明りように現われている。

### 3.5 析出物の同定

低温短時間側の時効硬化は zone および fct NiMn 相の生成によるものである<sup>3)</sup>。一方 Mo を含む合金の高温長時間側の硬化も Photo. 2 に示すように析出によるものであるが、この析出物を X線回折により同定した。銅ターゲットを使用し回折強度を増し、モノクロメーターを用いて散漫散乱を除き、step scanning 法により微弱な回折線の検出に努めた。Fig. 6 は、析出物の回折線強度が最大であった 550°C × 1000hr 時効した M4 の

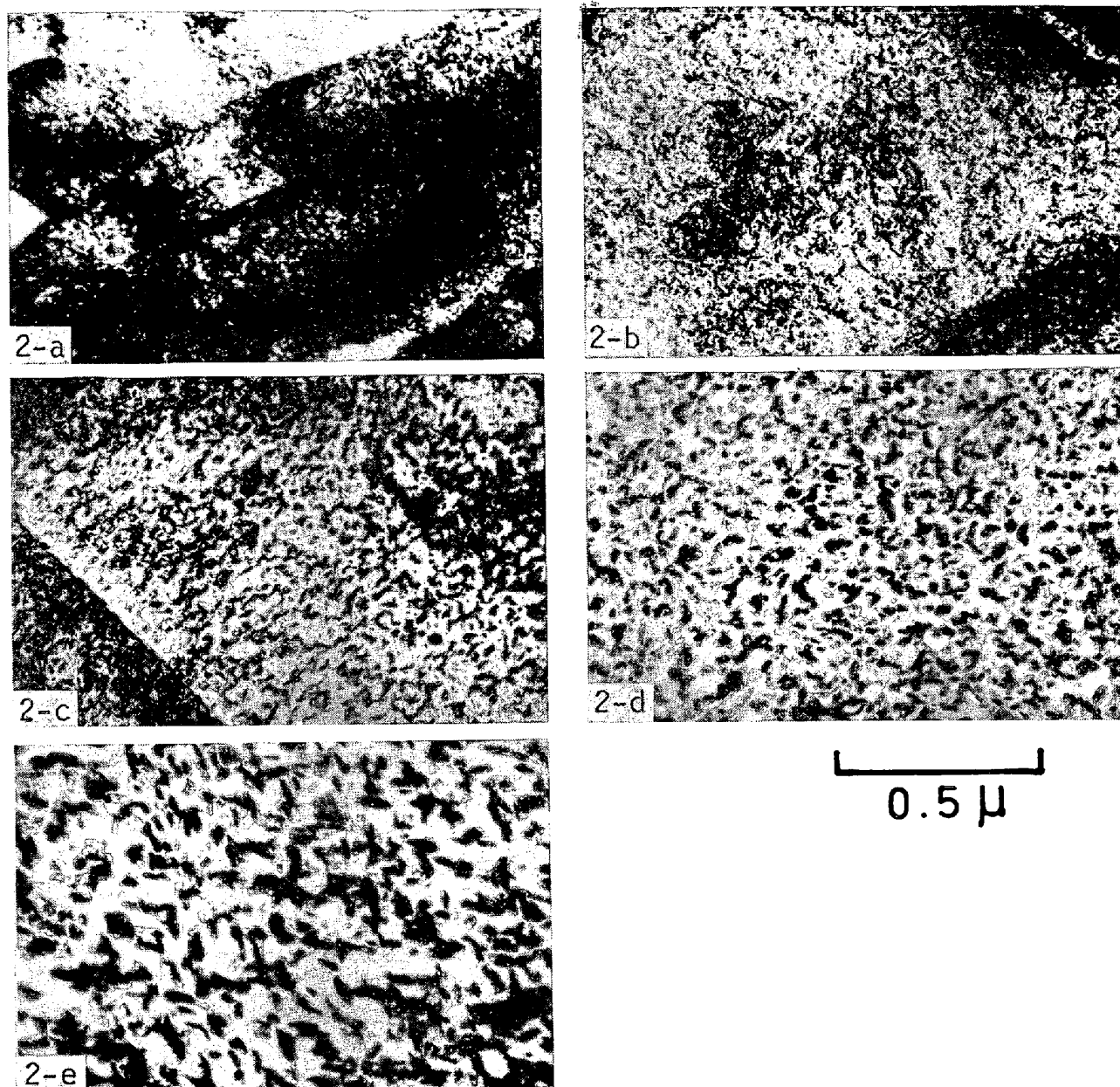


Photo. 2. Some transmission electron micrographs of Fe-9%Ni-4.5%Mn-6%Mo alloy. (a) As quenched followed by subzero-treated, (b) Aged at 500°C for 2 hr, (c) Aged at 500°C for 10 hr, (d) Aged at 500°C for 100 hr, (e) Aged at 500°C for 1000 hr.

回折図形である。回折線には、母相のマルテンサイトのほかオーステナイトおよび析出物が認められる。オーステナイトは溶質原子濃度の高い平衡安定相として析出したものである。この合金の析出相としては  $\text{FeMo}$ 、 $\text{Fe}_2\text{Mo}$  および  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  が考えられる。これらの3種の相の回折角および理論回折強度と観察結果を比較すると  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  が極めてよい一致を示し、析出物は  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  と同定された。すなわち、Fig. 6 中に  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  の理論回折強度を付記したが、観察された強度とよく対応している。図中に記した以外にも(200)、(112)が強い理論強度を有するが、これらの回折角( $2\theta$ )はそれぞれ  $44.1^\circ$ 、

$44.8^\circ$  と推定され、マルテンサイトの(110)と重複するため観察できない。 $\text{Fe}_2\text{Mo}$  は六方晶 Laves 相であり、その格子定数は  $a=4.754 \text{ \AA}$ 、 $c=7.697 \text{ \AA}$ 、 $c/a=1.62$  と求められ、BECHTOLD ら<sup>9)</sup>が Fe-20%Mo 合金で得た結果にほぼ一致した。この  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  の回折強度は、Mo 含有量が多いほど、また時効温度が高く時効時間が長いほど増大し、析出量が増加することを示している。したがってこの  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  相は、NiMn が中間相あるいは準安定相であるのに対し、平衡安定相であると考えられる。Fig. 6 中にも NiMn の(111)回折線がわずかに認められるが、 $550^\circ\text{C} \times 100\text{hr}$  時効の試料に比してその強度は

弱く、短時間時効で生成した NiMn の再固溶がすでにかなり進んでいるものと推定される。

### 3.6 透過電顕組織

Photo. 1 および Photo. 2 は M1 および M2 を 500°C で等温時効したときの透過電顕組織である。M1 の時効前の組織 (Photo. 1a) は、きわめて多くの転位を含むラス束からなるラス・マルテンサイトである。この組織に最大硬さの得られる 500°C × 2hr 時効を施すと (Photo. 1b), 母相の全面におよそ 100 Å の大きさの NiMn 粒子が現われる。10hr になると (Photo. 1c) NiMn 粒子は 150~200 Å に成長する。10hr 時効では母相との整合ひずみによると考えられる strain contrast が観察された。100hr では (Photo. 1d), NiMn 粒子は 400~500 Å に成長し、円形粒子とその直径にほぼ等しい長さの棒状粒子が見られ、NiMn 相は円盤状をしていると認められる。またラス境界にオーステナイト ( $\gamma$ ) がレンズ状に析出している。1000hr になると (Photo. 1e), オーステナイトはさらに成長しオーステナイトとフェライト (マルテンサイト) の層状組織となり、NiMn 粒子の多くは母相中に再固溶し消滅するが、一部に 500~1000 Å に粗大化した粒子が残存している。X 線回折により求めたオーステナイト量は 500°C × 100hr, 1000 hr でそれぞれ 8%, 25% である。これらの時効過程についてはすでに詳細な報告をした<sup>3)</sup>。

M3 の時効前の組織 (Photo. 2a) は、M1 と同様にラス・マルテンサイトである。しかし一部に内部双晶を有するマルテンサイトも認められた。500°C × 2hr 時効すると (Photo. 2b), 全面に 2 種類の粒子が現われる。すなわち、80~100 Å の大きさの粒子と 150~200 Å の大きさの粒子である。前者は NiMn であり、後者は Mo の関与するものと推定されるが、電子回折により Fe<sub>2</sub>Mo の明りような回折斑点は認められず、Mo の cluster あるいは zone に近いものであろう。10hr 時効では (Photo. 2c), 150~200 Å に成長した NiMn 粒子と、300 Å 程度の Fe<sub>2</sub>Mo 粒子が観察される。この時効段階では Fe<sub>2</sub>Mo の回折斑点が認められ、Mo の cluster は Fe<sub>2</sub>Mo 粒子になつたと考えられる。100hr 時効では (Photo. 2d), Fe<sub>2</sub>Mo は 300~400 Å の大きさの球状あるいは縦長の回転楕円体状粒子となり、一方 NiMn は 400 Å 程度の板状粒子となる。1000hr 時効では (Photo. 2e), Fe<sub>2</sub>Mo は 500 Å 程度に成長し、NiMn はほとんど消滅する。Fe<sub>2</sub>Mo のような Laves 相は一般に粒界反応型析出を生じる場合が多い。M3 においては、Photo. 2b, 2c に見られるように Fe<sub>2</sub>Mo は基質の粒界あるいは亜粒界にも析出したが、粒界反応は認められなかつた。こ

れは、Fe<sub>2</sub>Mo の析出に先立つて Mo の cluster が生成し、これが Fe<sub>2</sub>Mo の核として作用するため、Fe<sub>2</sub>Mo は基質に均一に析出するものと考えられる。Photo. 2 中にはオーステナイトは観察されないが、M1 と同様に M3 においても時効時間が長くなるにしたがい、オーステナイトが旧オーステナイト粒界およびラス境界からレンズ状あるいは層状に析出してくる。X 線回折より求めたオーステナイト量は、500°C × 100hr, 1000hr でそれぞれ 3%, 26% である。

### 3.7 機械的性質

引張試験を主として M1 および M3 について行なつた。時効前の溶体化処理としては 1200°C × 1hr 加熱しそのため得られたマルテンサイト組織は、旧オーステナイト粒径が M1, M3 とともにおよそ 150 μ できわめて粗粒であつた。

Fig. 7 は M1 および M3 における各熱処理状態の引張試験の際の代表的な応力-伸び曲線を示したものである。M1 の時効前の曲線は、降伏後加工硬化し最大公称応力 ( $\sigma_B$ ) に達したのち応力の低下が続き、比較的大きな伸びを示す。500°C × 0.1hr 時効すると、0.2% 耐力 ( $\sigma_{0.2}$ ) は増すが加工硬化は減少する。最大の硬さの得られた 2 hr 時効では、弾性変形範囲で不安定破壊を生じ早期破

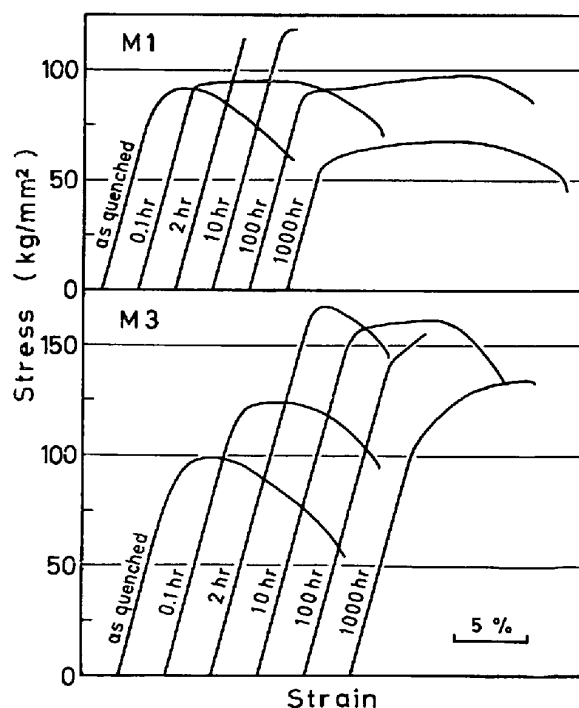


Fig. 7. Some tensile stress-strain curves of Fe-9%Ni-4.5%Mn and Fe-9%Ni-4.5%Mn-6%Mo alloys isothermally aged at 500°C after water quenching from 1200°C and and subzero-treating at -196°C.

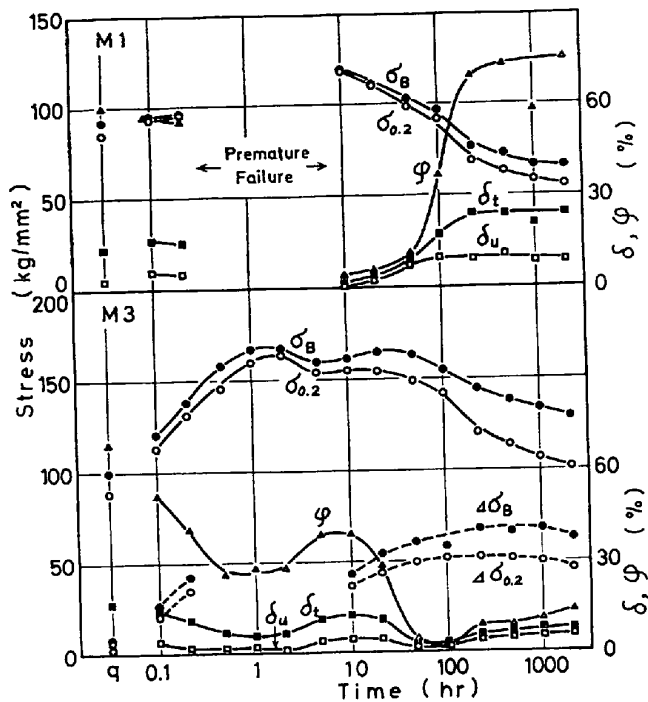


Fig. 8. Mechanical properties of Fe-9%Ni-4.5%Mn and Fe-9%Ni-4.5%Mn-6%Mo alloys isothermally aged at 500°C after water quenching from 1200°C and subzero-treating at -196°C. Broken lines indicate the difference in  $\sigma_{0.2}$  and  $\sigma_B$  ( $\Delta\sigma_{0.2}$  and  $\Delta\sigma_B$ ) between these alloys.

断する。10hr 時効では  $\sigma_{0.2}$  は著しく高いが、ほとんど変形せずに破断する。100hr になると  $\sigma_{0.2}$  は減少し、加工硬化は小さいが伸びは再び増加する。1000hr ではさらに  $\sigma_{0.2}$ 、 $\sigma_B$  とともに減少する。以上のように、M1 における zone および NiMn の生成による時効硬化の特徴は、硬さの増加が降伏応力の顕著な増大となつて観察されることと、それに伴い著しい脆化の生じることである。

M3 の時効前の応力-伸び曲線は、M1 の場合とほぼ同様である。500°C × 0.1hr 時効すると  $\sigma_{0.2}$  が増加し、2hr 時効ではさらに著しく増すが、M1 の場合のように不安定破壊を生ずることなくかなりの伸びを示す。すなわち Mo の添加により高強度における延性は著しく改善される。10hr 時効では  $\sigma_{0.2}$  はわずかに減少するが、伸びは増大する。100hr 時効では降伏後直線的に加工硬化度の大きな変形をしたのち破断し、伸びは小さい。1000hr 時効では  $\sigma_{0.2}$  は減少するが、加工硬化はさらに増す。この顕著な加工硬化は  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  による時効硬化の特徴と見ることができ、短時間側の zone および NiMn による時効硬化ときわめて対照的である。

Fig. 8 は、以上のような引張試験から得られた M1 および M3 の 500°C 等温時効による 0.2% 耐力 ( $\sigma_{0.2}$ )、引張強さ ( $\sigma_B$ )、均一伸び ( $\delta_u$ )、全伸び ( $\delta_t$ ) および絞り ( $\phi$ ) の変化である。M1 は、0.5~5hr の時効段階ではすべて早期破断を生じ、 $\sigma_{0.2}$ 、 $\sigma_B$  は求められず、また  $\delta_u$ 、 $\delta_t$ 、 $\phi$  は 0 である。100hr 以上の時効になると  $\delta$ 、 $\phi$  は著しく増大するが、 $\sigma_{0.2}$ 、 $\sigma_B$  は逆に減少し時効前の焼入状態よりも小さくなる。これらの機械的性質の変化を金属組織と対応させると、早期破断の生じるのは母相と整合関係にある zone あるいは NiMn が生成する時効段階に当り、 $\delta$ 、 $\phi$  の増大はオーステナイトの析出する過時効状態で、このオーステナイトも  $\delta$ 、 $\phi$  の増大に寄与しているものと考えられる。

M3 は、zone および NiMn による短時間側の硬化段階においても早期破断は全くしないが、 $\sigma_{0.2}$ 、 $\sigma_B$  の増大とともに  $\delta$ 、 $\phi$  は減少し、 $\sigma_{0.2}$ 、 $\sigma_B$  が最大となつたのち減少をはじめると  $\delta$ 、 $\phi$  は改善される。しかし長時間側の  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  の析出による硬化過程に入ると  $\delta$ 、 $\phi$  は再び減少し、特に 50~100hr 時効では短時間側硬化時よりもさらに小さくなる。200hr 以上の時効では、 $\delta$ 、 $\phi$  は再び増加する。また加工硬化量を表わす ( $\sigma_B - \sigma_{0.2}$ ) は 20hr 以上で時効時間とともに増大し、 $\text{Fe}_2\text{Mo}$  による硬化の特徴と認められる。

### 3.8 破面組織

Photo. 3 および Photo. 4 は、M1 および M3 の引張試片の破面中央部の組織で、いずれも Fig. 7 の引張曲線に対応している。M1 の時効前の焼入状態の破面は全面が dimple pattern から成る延性破面である。早期破断した 500°C × 2hr 時効の破面は粒界破壊を呈し、結晶粒が一部欠けたような形でへき開破面が部分的に観察される。この結晶粒径はおよそ 150  $\mu$  で旧オーステナイト粒径に一致し、旧オーステナイト粒界で破壊を生じたものと認められる。10hr 時効の破面も 2hr 時効のものと同様である。100hr 時効の破面も粒界破壊を呈するが、粒界表面にきわめて微細な river pattern 状のものあるいは dimple pattern が現われ、破壊時に粒界近傍で変形の生じていることを示す。これは Fig. 7 あるいは Fig. 8 での  $\delta$  および  $\phi$  の増加と対応しており、前二者と対照的である。1000hr 時効の破面は全面が大小の dimple pattern から成り、再び延性破面を呈し、Fig. 8 の  $\delta$ 、 $\phi$  の増加と対応している。

Photo. 4 において、M3 の時効前の焼入状態の破面は M1 と同様に延性破面である。500°C × 2hr 時効の破面は、微細な dimple pattern から成る延性破面と river pattern を有する脆性破面との混在したものである。10

hr 時効の破面は 2hr 時効のそれに類似しているが、大部分が延性破面で一部に脆性破面が認められる。これらの破面は M1 の同じ時効状態の破面が粒界破壊を呈するときわめて好対照であり、Fig. 7 の引張曲線の相違をよく表わしている。100hr 時効では旧オーステナイト粒界での粒界破壊となり、 $\delta$ ,  $\psi$  の著しい低下との対応を示す。1000hr 時効の破面も粒界破壊を呈するが、粒界表面にきわめて微細な dimple pattern などの複雑な模様が現われ、粒界近傍での変形の存在を示す。以上のように M1 と M3 の破面組織はきわだつた相違を示すが、これらは Fig. 7 あるいは Fig. 8 の機械的性質の相違をきわめてよく反映していると言える。

#### 4. 考 察

前報において、主として Fe-12%Ni-6%Mn 合金を用いて Fe-Ni-Mn マルテンサイト合金の時効過程を調べその詳細を報告した<sup>3)</sup>。本研究の Fe-9%Ni-4.5%Mn 合金の時効による組織変化は、その結果と全く同様である。しかし Fe-12%Ni-6%Mn 合金に比して時効過程は長時間側に移動し、例えば 500°C 等温時効において最高硬さの得られる時効時間は、Fe-12%Ni-6%Mn 合金の 0.1hr に対し M1 では 2hr である。また、Fe-12%Ni-6%Mn 合金の 500°C × 1000hr 時効では NiMn 粒子は完全に消滅しオーステナイトとフェライトの 2 相混合組織となるが、M1 には Photo. 1 e に示すように一

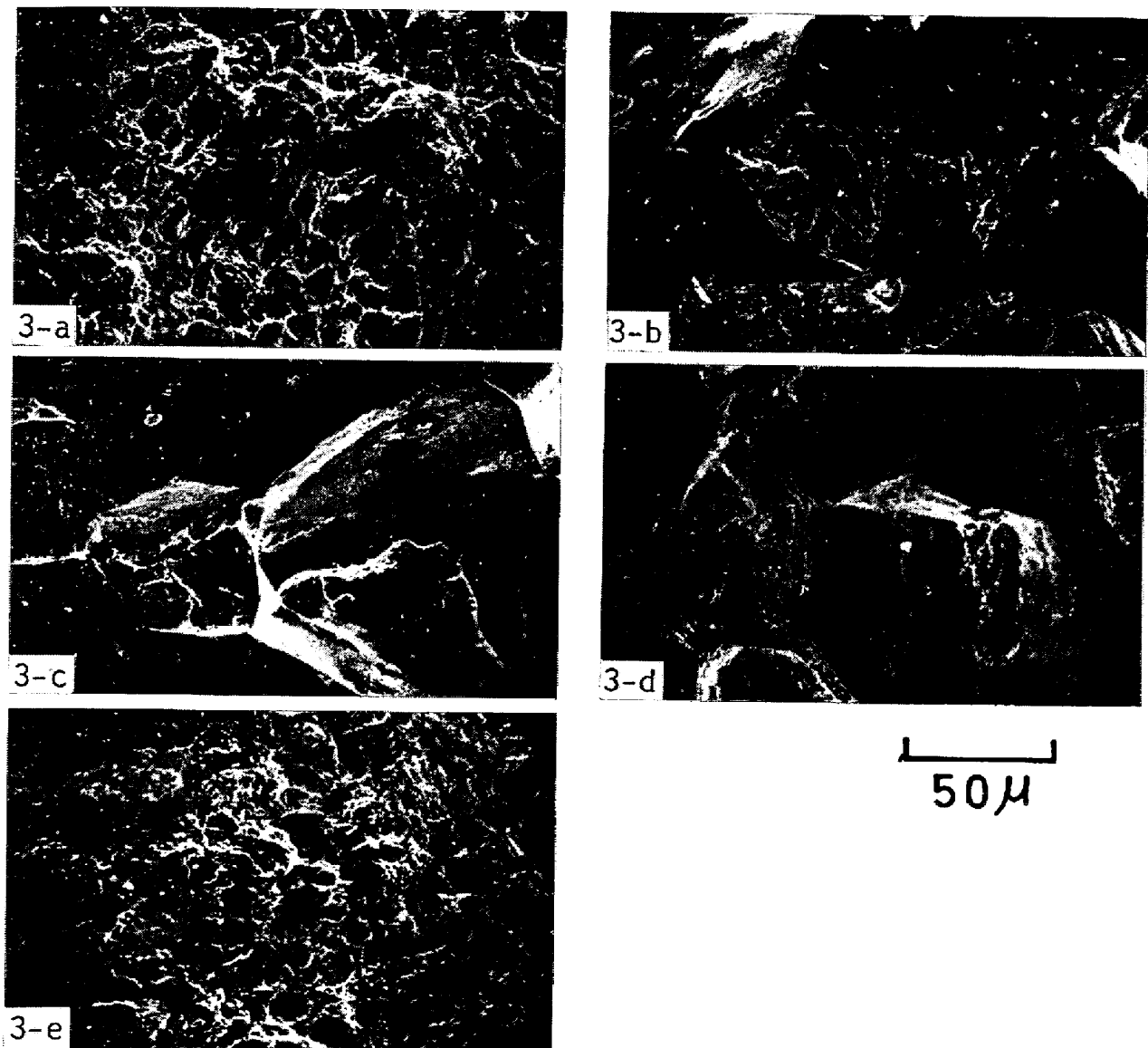


Photo. 3. Some fractographs of Fe-9%Ni-4.5%Mn alloy tested in tension. (a) As quenched followed by subzero-treated, (b) Aged at 500°C for 2 hr, (c) Aged at 500°C for 100 hr, (e) Aged at 500°C for 1000 hr.

部に粗大化した NiMn 粒子が残存する。しかしこの NiMn 粒子もさらに長時間時効を施せば消滅するであろう。Fe-Ni-Mn マルテンサイト合金の時効の特徴は 2 相分離による zone の生成であり、この zone は fct NiMn 相の核として作用し、zone が NiMn に移る過程で最大の硬さが得られる<sup>2)3)</sup>。zone および NiMn 粒子は母相と整合関係にあり、整合ひずみによるひずみ硬化が時効硬化の主たる原因と考えられ、NiMn 粒子が成長し粗大化すると整合性は失われ軟化を生ずる。さらにオーステナイトが生成されると NiMn は不安定となり母相中に再固溶する。すなわち NiMn は平衡安定相ではなく、

中間相あるいは準安定相である。

この Fe-9%Ni-4.5%Mn 合金に Mo を 3~9% 添加しても、Fig. 4 に見られるように  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  の析出による硬化との重複を除けば、その時効硬化挙動は本質的な影響を受けない。これは Fig. 2, Fig. 3 の示差熱分析熱膨脹曲線からも確認される。組織的にも、Photo. 2 に示すように、NiMn の生成および再固溶過程は、Mo の添加あるいは  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  の析出により影響されないと認められる。

Mo を含む合金の  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  の析出による時効硬化は、等時時効では NiMn によるものより高温側に、等温時

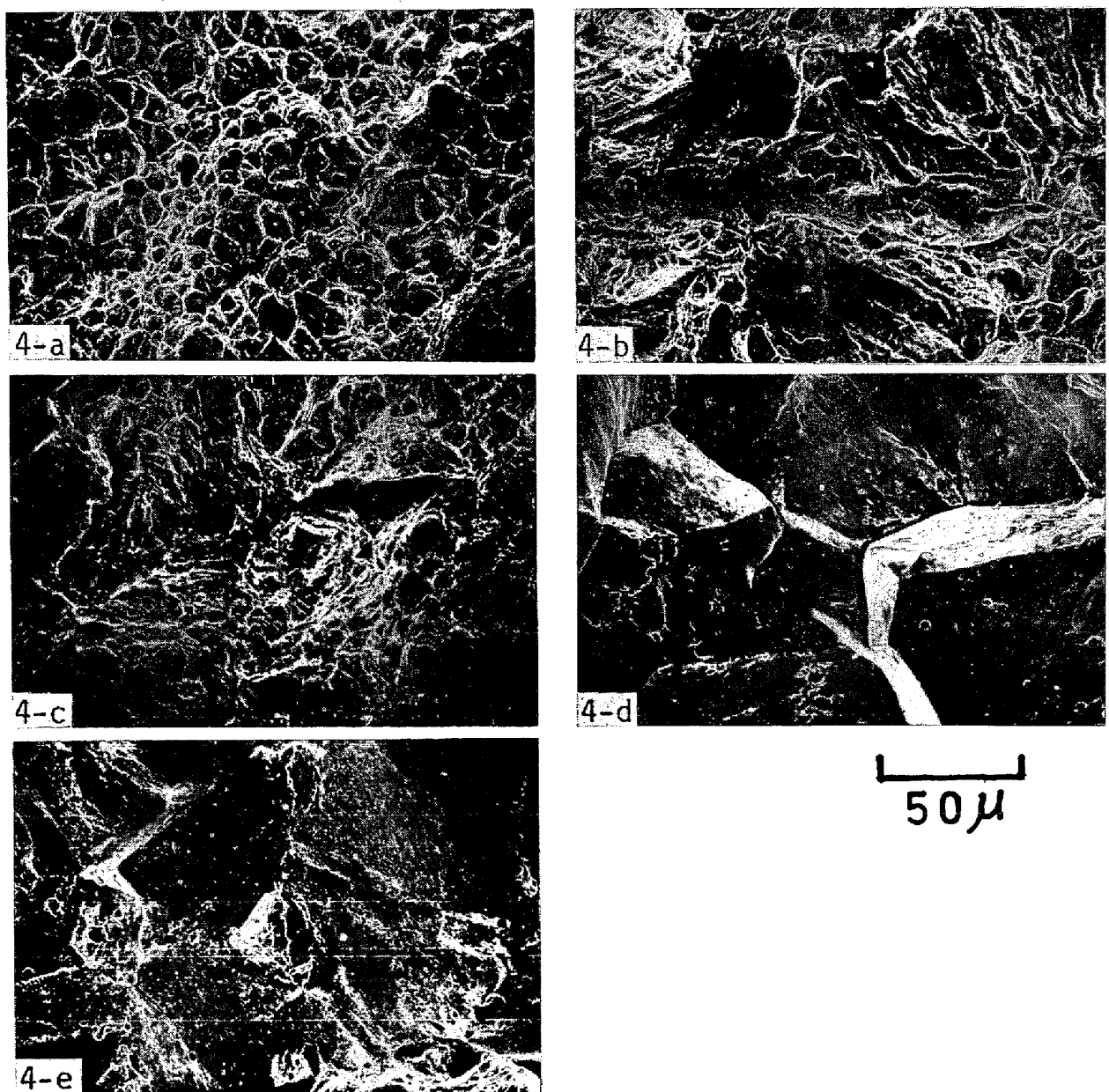


Photo. 4. Some fractographs of Fe-9%Ni-4.5%Mn-6%Mo alloy tested in tension. (a) As quenched followed by subzero-treated, (b) Aged at 500°C for 2 hr, (c) Aged at 500°C for 10 hr, (d) Aged at 500°C for 100 hr, (e) Aged at 500°C for 1000 hr.

効では長時間側に現われる。この両者は重複しているため、硬さあるいは強さについての Mo 無添加の M1 の場合との差を求めれば、これを  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  による硬化に対する寄与と見なすことができる。Fig. 4 および Fig. 8 において破線で示した  $\Delta H_v$  および  $\Delta \sigma_B$  の曲線がそれである。M3 の  $500^\circ\text{C}$  時効に例をとれば  $\Delta H_v$  および  $\Delta \sigma_B$  は 5hr まではほぼ一定あるいはわずかに減少するが 10hr 以上で増加し、500hr 付近で最大となる。すなわち、全体としての硬さは 10~20hr 以上の時効では軟化が進行するが、 $\text{Fe}_2\text{Mo}$  の寄与は 500hr で最大となることを意味する。また 0.1~5hr の時効範囲では  $\Delta H_v$ ,  $\Delta \sigma_B$  はほぼ一定であるが、その値は時効前のそれ、すなわち Mo の固溶硬化に相当するものに比して著しく大きい。これは Photo. 2 b に Mo の cluster あるいは zone と考えられる粒子が観察されたことから、 $\text{Fe}_2\text{Mo}$  の析出に先立つて Mo の cluster あるいは zone が生成し、ある程度の硬化を生じるものと考えられる。この傾向は  $400^\circ\text{C}$  および  $450^\circ\text{C}$  時効でも認められる。このような Mo cluster の生成は、Fe-Mo 2元フェライト合金ではすでに認められており<sup>10)</sup>、またマルエージ鋼においても考慮されていることで<sup>11)12)</sup>、本合金においても十分可能性はある。この cluster は母相と整合関係にあると予想されるが、粒子が微細なため整合ひずみによる strain contrast は観察できなかった。しかし内部ひずみに対応すると考えられるマルテンサイトの X線回折線の半値幅は、cluster の生成および  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  の析出初期段階では大きな値を示し、したがってこれらの粒子はこの時効範囲で母相と整合性を有すると推定される。 $\text{Fe}_2\text{Mo}$  は時効とともにその生成量は増加し、また母相への再固溶は認められないので、平衡安定相と考えられ NiMn の場合とは基本的に異なる。一方、18%Ni マルエージ鋼の析出相は  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  であるとする報告が多いが、一般に Ni の含有量が少なくなると  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  に代わって  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  の析出する場合が多くなる傾向がある<sup>13)</sup>。本合金では Ni の合金量が比較的少ない上に、Ni, Mn 高濃度の zone および NiMn がまず生成されるために、母相中の Ni 濃度はさらに低くなり、 $\text{Ni}_3\text{Mo}$  よりも  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  が析出しやすいものと考えられる。

オーステナイトの生成形態は M1~M3 のすべてについて Photo. 1 に示すように、旧オーステナイト粒界およびラス境界からレンズ状に析出し層状に発達する。生成速度も M1~M3 では有意差はなく、M4 がわずかに速い傾向を示した。すなわち、Mo 添加はオーステナイトの生成にほとんど影響を与えないと考えられる。したがって、Ni, Mn, Mo 過飽和のマルテンサイトが平衡

状態に移行するとき Ni, Mn は最終的にはオーステナイト中に濃縮され、Mo は主として  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  として析出し母相はこれらの原子濃度の低いフェライトになると考えられる。

M1 は硬化に伴い著しい脆化が生じ、引張試験では広い時効範囲にわたり早期破断を起こし、その破面は旧オーステナイトの粒界破壊組織を呈する。FENG ら<sup>14)</sup>は、この脆化の原因を Mn, Ni の粒界偏析によるものとしている。彼らの実験によると時効とともに Mn, Ni の粒界への偏析は増加するが、P はわずかにしか増えない。この結果からのみ結論を出すことには多少疑問は残るが、事実とすれば Fig. 7, Fig. 8 に示すように、焼戻脆性における P と同様にこの場合にも Mo の添加により Mn, Ni の粒界偏析が妨げられ、脆化は阻止されることになる。しかし、Fe-Ni-Mn 合金の脆化の原因を究明するには、さらに詳細な実験が必要である。

zone および NiMn による時効硬化のもう 1 つの特徴は、Fig. 7 に示すように硬さの増加が主として降伏応力の増大として観察されることで、加工硬化は時効前よりむしろ減少する。この傾向は Mo の添加によっても変わらない。一般に GP zone あるいは変形しやすい粒子を含む合金の応力-ひずみ曲線は母相のものと類似しており、金属間化合物のような硬い粒子を含む合金の曲線は母相のそれとは異なり、変形の初期に著しい加工硬化を示すことが知られている<sup>15)</sup>。前者の硬化機構は Mott-Nabarro 型であり、後者は Orowan の機構による。zone および NiMn による硬化は、M1 では早期破断を生じるが、M3 では硬化状態の引張曲線は伸びの減少を除けば時効前の曲線と類似している。また zone および NiMn 粒子は母相と整合関係にあり、転位はこれらの粒子を切断して通過できると考えられる。したがってこの硬化機構は Mott-Nabarro 型であろう。M3 のこの時効段階では Mo の cluster の生成も認められるが、これも転位の通過は可能と思われ同様の機構による硬化を生じると考えられる。

一方  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  による硬化は、M3 の  $500^\circ\text{C} \times 100\text{hr}$ , 1000hr 時効の引張曲線に典型的に示されるように、硬化率の高い大きな加工硬化が得られる。このときの金属組織には、Photo. 2 に示すように母相との整合性を持たない  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  粒子が存在する。したがってこの粒子は変形困難と推定され、Orowan 機構による硬化が生ずると考えられる。木村ら<sup>16)</sup>も 8%Ni-6%Cr 系マルエージ鋼の  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  析出による硬化を Orowan 理論により説明している。以上のように M3 には上記の 2 種類の機構による時効硬化のいずれもが現われる。この合金において

得られた最大強さは、 $450^{\circ}\text{C} \times 10\text{hr}$  時効での  $\sigma_B = 188 \text{ kg/mm}^2$  であるが、強度と靱性との最も良好な組合せとしては、 $500^{\circ}\text{C} \times 10\text{hr}$  時効における  $\sigma_{0.2} = 152 \text{ kg/mm}^2$ ,  $\sigma_B = 162 \text{ kg/mm}^2$ ,  $\delta_u = 4.3\%$ ,  $\delta_l = 12.6\%$ ,  $\varphi = 37\%$  である。この時効は、NiMn による硬化は過時効軟化段階で、 $\text{Fe}_2\text{Mo}$  による硬化としては初期段階の状態に相当する。すなわち転位の通過可能な粒子と不可能な粒子の適当な生成段階の組合せにより強靱性が得られるものと考えられる。このように異なる性質を持つ複数の析出相を有する合金の組成、時効条件を適当に選ぶことにより優れた強靱性を求めることは、強靱鋼開発の有力な一つの方法と考えられ、本研究はその好例と言うことができよう。

強度と靱性の良好な組合せの得られる時効段階を過ぎると、 $\text{Fe}_2\text{Mo}$  粒子の成長とともに延性は低下し、Photo. 4 に示すように粒界破壊を生じる。この原因としては、 $\text{Fe}_2\text{Mo}$  の析出とともに母相の Mo 濃度は減少し、Mo により阻止されていた Ni, Mn の粒界偏析が生起することが考えられる。さらに Photo. 2 に示すように  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  は粒界に析出する傾向があり、これが粒界の強度を下げているとすれば粒界破壊を促進するであろう。

M1~M4 のいずれの合金も高温あるいは長時間時効によりオーステナイトが析出し、時効後の水冷に際しても安定に残留する。このオーステナイトの生成は多くのマルエージ鋼においても現われ、延性あるいは靱性を改善すると認められている<sup>6)17)</sup>。M1 の長時間時効による著しい延性の回復は、このオーステナイトの及ぼす効果が顕著であると考えられる。M3 の  $500^{\circ}\text{C} \times 200\text{hr}$  以上の時効における伸びの増加もオーステナイトが寄与しているものと認められる。この靱性の改善は、粒界に生成するオーステナイトが、粒界破壊の原因と考えられる粒界に偏析していた Ni, Mn を吸収するためと推定される。したがって、この合金系において合金組成、時効条件をさらに選択し、NiMn,  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  およびオーステナイトの強度、靱性に及ぼす効果の最善の組合せを追求することにより、より一層優れた強靱性を得ることは十分可能であろう。

## 5. 結 言

本研究は、Fe-9%Ni-4.5%Mn マルテンサイト合金の時効硬化挙動とそれに伴う機械的性質の変化におよぼす Mo の影響ならびに時効組織と静的引張強度との相関関係について調べたものである。得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) Fe-9%Ni-4.5%Mn マルテンサイト合金の時効

硬化は、マルテンサイト基質内の 2 相分離と NiMn の析出によるひずみ硬化で、硬化とともに 0.2% 耐力は増加するが著しく脆化する。この脆化は過時効状態でオーステナイトの析出とともに改善されるが軟化する。この合金に Mo を添加しても硬化機構はあまり変化しないが、時効硬化状態における早期破断は起こらなくなり延性は改善される。

(2) Fe-9%Ni-4.5%Mn 合金に Mo を 6% 添加すると、時効硬化は Fe-Ni-Mn 合金の場合の NiMn 析出と  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  の析出による 2 段階で起こることが明りように認められるようになる。NiMn の析出は  $400^{\circ}\sim 550^{\circ}\text{C}$  で起こり、 $\text{Fe}_2\text{Mo}$  の析出は  $500^{\circ}\sim 700^{\circ}\text{C}$  で生じる。前者の硬化機構は Mott-Nabarro 型であり、後者のそれは Orowan 型である。これらの相違は応力-ひずみ曲線の形状に明りように示された。

(3) この研究で得られた強度と靱性の最善の組合せは 6%Mo 添加合金を  $500^{\circ}\text{C} \times 10\text{hr}$  時効したときに得られ、そのとき  $\sigma_{0.2} = 152 \text{ kg/mm}^2$ ,  $\sigma_B = 162 \text{ kg/mm}^2$ ,  $\delta_u = 4.3\%$ ,  $\delta_l = 12.6\%$ ,  $\varphi = 37\%$  であつた。このときの金属組織は、NiMn 粒子は  $150\sim 200 \text{ \AA}$  であり、 $\text{Fe}_2\text{Mo}$  は  $300 \text{ \AA}$  程度の大きさに析出しており、オーステナイトはほとんど析出していない状態に相当している。

この研究を進めるに当たり東京工業大学学生佐藤茂夫 永瀬勝美両君の協力を得たことを記し謝意を表する。

## 文 献

- 1) 田中, 鈴木, 淀川: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 1075; Bull. TIT, (1967)82, p. 79
- 2) 鈴木: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 1019; Traas. JIM, 11(1970), p. 257
- 3) 淀川: 日本金属学会誌, 38(1974), p. 408
- 4) 田中, 鈴木, 淀川: 鉄と鋼, 54(1968), p. 776; Trans. ISIJ, 5(1968), p. 236
- 5) M. TANAKA, F. URUSHIBARA, J. YAMAMOTO, and T. TAKAHASHI: Trans. ISIJ, 11(1971), Suppl. p. 1196
- 6) 田中, 山本: 鋼の強靱性, (1971), p. 195 (AMAX シンポジウム)
- 7) D. R. SQUIRES and E. A. WILSON: Met. Trans., 3(1971), p. 575
- 8) 淀川: 日本金属学会誌, 34(1970), p. 407; Bull. TIT, (1971)106, p. 115
- 9) C. J. BECHTOLDT and H. C. VACHER: J. Res. Nat. Bur. STAND., 58(1957), p. 7
- 10) E. HORNBORGEN: J. Appl. Phys., 32(1961), p. 135
- 11) G. P. MILLER and W. I. MITCHEL: JISI, 203(1965), p. 899
- 12) D. T. PETERS and C. R. CUPP: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 1420

- 
- |                                                                                                                        |                                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 13) 鈴木: 鉄と鋼, 59(1973), p. 132                                                                                          | Materials Science," Pergamon Press, 10(1963), p. 151               |
| 14) H. C. FENG, E. A. WILSON, and C. J. McMAHON, Jr.: Proc. 3rd Int. Conf. STRENGTH Metals and Alloys, 1(1973), p. 129 | 16) 木村, 矢田, 中沢: 鉄と鋼, 58(1972), p. 42                               |
| 15) A. KELLY and R. B. NICHOLSON: "Progress in                                                                         | 17) C. A. PAMPILLO and H. W. PAXTON: Met. Trans., 3(1972), p. 2895 |
-