

UDC 669.15'24'26-194.55-157.8 : 621.785.78 : 539.67

論 文

内部摩擦法によるマルエージ鋼の時効過程の研究*

白石 春樹**・荒木 透***

Study on Aging Processes of Maraging Steels by Internal Friction Measurement

Haruki SHIRAISHI and Toru ARAKI

Synopsis:

The maraging reactions of Fe-Ni-Cr ternary and Fe-Ni-Cr-Co quaternary alloys with and without 1% Nb addition are studied by measuring internal friction and relative shear modulus during isothermal anneal in the temperature range between 300°C and 600°C for 5 to 10 000 min.

The results are summarized as follows.

1) Several stages of internal friction and relative shear modulus changes are found and related to the following processes. I_1 ; carbide precipitation, I_2 ; short range ordering, I_3 , G_1 , and I_4 ; precipitation and resolution of Nb containing metastable phase, G_2 ; clustering of Cr atoms, I_5 and G_3 ; austenite formation, I_6 and G_4 ; recrystallization of formed austenite. The simple TTT diagrams which give the beginning and end of the aging reactions are proposed.

2) Nb addition prevents the short range ordering in base alloys.

3) Nb containing metastable phase precipitates at temperatures lower than 450°C and this phase resolves between 400°C and 500°C.

4) The clustering of Cr atoms occurs in all samples, even in the alloy containing only 3.5%Cr.

1. 緒 言

マルエージ鋼は、高い延性を有する bcc マルテンサイトマトリクスに析出硬化を組合わせて、鋼に高い強靱性を与えることに成功したものとえよう。マルエージ鋼の析出硬化現象については、高温析出と低温析出の2段階があることがほぼ明らかにされている。高温析出については結晶学的にもかなり明らかになってきているが、低温析出過程にはまだ不明の点が多い。これまで、電子顕微鏡観察、電気抵抗、格子定数、ディラトメータ、硬度および強度試験などが標準的な研究手段であつたが、必ずしも明確な結果が得られているとはいえない。最近では、中性子線回折や、メスバウアー効果などの測定によつて、興味ある結果もできているが、まだデータが少ない。

内部摩擦は構造敏感な性質であり、析出過程の研究に

もしばしば適用されている。測定方法そのものは極めて簡単であるから、高温における等温時効中に、その温度での内部摩擦を連続測定することにさほどの困難はない。

これはマルエージ鋼のように等温時効中にオーステナイトが形成され、これが再冷却中に再びマルテンサイト化して、常温における測定を混乱させる恐れのある場合には、有利な点といえる。従来、マルエージ鋼の時効過程の内部摩擦をはかつた例はあるが¹⁾、鋼組成、時効の温度、時間などが狭い範囲に限られたものであつた。当研究ではこの点を改善するとともに、より積極的に、マルテンサイトの時効過程の研究手段としての内部摩擦法の長所、短所も明らかにすることを目途とした。

当初、この研究の目的として、マトリクスの組成をかえたとき、Nb を含む金展間化合物の析出がどのような影響を受けるかを内部摩擦法を用いて明らかにしようとした。しかし、研究の結果、この方法はたんにこのよう

* 昭和 44 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 11 月 21 日受付 (Received Nov. 21, 1974)

** 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku Tokyo 153)

*** 東京大学工学部 工博 (現在: 金属材料技術研究所) (College of Engineering, The University of Tokyo)

な限られた目的だけに有効であるのではなく、短範囲規則化、準安定相の析出や再固溶、Crのクラスター化、オーステナイトの形成などマルエージ鋼の諸過程を極めて敏感にとらえ得ることが明らかになった。しかし、内部摩擦法の欠点はそれのみでは生じている過程の同定が困難であり、ほかの補助的手段を必要とすることである。この意味で時効過程の同定には多くの文献のほかの方法によるデータを援用した。当報告においてはほかの手法と組合わせた場合、内部摩擦法が有効な研究手法であることを示し得たと考える。なお、本研究と同じ材料については、すでに荒木らにより時効過程の硬度、電気抵抗測定および電顕観察などが行なわれているので^{2)~4)}内部摩擦および剛性率によるデータを解釈するに際して、これらの文献および未発表のデータも参考にした。

2. 実験方法

当実験に用いた試料は、電解鉄、電解クロム、電解ニッケル、フェロニオブなどの素材をまぜ合わせて高周波真空誘導溶解炉によつて溶製した。インゴットは熱間鍛造、熱間圧延、冷間圧延し、最終的には0.5~1.0 mm厚みの板材とし、内部摩擦試験片およびそのほかに用いた。内部摩擦試験片は、厚み0.5 mm、幅1~2 mm、平行部長さ150 mmで引張試験片と同じように肩をつけ、この部分をチャックで保持するようにした。

実験に供した材料の化学組成をTable 1に示す。NC-1, NC-5, CN-5はマトリックス組成がFe-Ni-Cr 3元系であり、後の2つはNbを約1%添加したものである。CNC-1, CNC-2系はCo添加の影響をみたものである。これらはすべてマルエージ鋼である。H材はフェライトであり、マルテンサイトとフェライト地における時効過程を比較するためにつけ加えた。

熱処理法、内部摩擦測定上のおもなパラメータについ

てもTable 1下に示している。オーステナイト化熱処理は800°C, 1hr, 石英管中に封入して行ない、そのまま水焼入れした。この後、ドライアイス-アセトン混合液中につけてサブゼロ処理を行なつた後に、等温時効処理を行ない、その過程に直接、その温度で内部摩擦、剛性率を測定した。時効温度は300~600°C, 時効時間は5~10 000 minの範囲であつた。

内部摩擦および剛性率の測定にはKe型の逆吊り振り振子法を用いた。振動数0.2~0.8 cps, 試料表面の最大歪 $(4 \times 8) \times 10^{-5}$ であつた。磁性に起因する内部摩擦をさけるために、150 Oeの直流磁場をかけた。試料系および加熱系全体を真空容器に入れ、真空度を $\sim 10^{-4}$ mm Hgに保つた。内部摩擦 Q^{-1} は、自由減衰法にしたがい次式より対数減衰率 δ を求め、これより $Q^{-1} = \delta/\pi$ として求めた。

$$\delta = (1/n) \ln (A_0/A_n) \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 A_0 , A_n : 0番目(最初)および n 番目の振動の振巾

振動は光学挺子を用いて検出し、電磁オシロ用カメラに記録した。 A_0 , A_n は実際には正確に求め難いので以下の方法によつた。まず、振動の1つの山 A_0 に着目し、その両側の谷 $A_{-1/2}$, $A_{1/2}$ を直線で結ぶ。 A_0 の山の頂点より垂線を下ろし、 $A_{-1/2}$, $A_{1/2}$ とを結ぶ線との交点 A_0' を求める。つぎに $A_0 + A_0'$ の長さをはかる。つぎの山 A_1 についても同じことをおこなつて、 $A_1 + A_1'$ を求める。対数減衰率は次式によつて正確に求めることができる。

$$\delta = \ln(A_0 + A_0') / (A_1 + A_1') \dots \dots \dots (2)$$

この式が(1)式と一致することは、 $A_n = e^{-n\delta}$, $A_0' = (A_{-1/2} + A_{1/2})/2$ などの関係をつかつて示すことができる。実際の減衰の様子は記録紙に描かれているから、上述の手続は対数減衰率が大きくても容易に実行できる。

Table 1. Chemical composition of maraging steels studied (wt %) and experimental procedures.

	C	Ni	Cr	Co	Nb	P	S
NC-1	0.010	16.13	3.47			0.001	0.007
NC-5	0.010	16.00	3.42		0.91		
CN-5	0.010	8.73	13.91		1.08		
CNC-1	0.003	6.52	11.53	5.63		0.001	0.009
CNC-2		5.91	12.79	5.43	0.99		
H	0.004	4.15	24.31		1.10	0.001	0.011

(800C 1hr→WQ) in evacuated silica tube→Subzero treatment

(-80C for more than 1 day)→isothermal aging

Ke type inverted torsion pendulum method

Frequency of measurement 0.2~0.8 cps

Maximum strain amplitude at specimen surface $(4 \sim 8) \times 10^{-5}$

Applied magnetic field 150 Oe

このほか、横振動などのノイズよりの誤差を減少させるために、内径 3~4 mm、長さ 10~20 mm のガラス管に真空グリースをつめて、その中をつり線を通し、横ゆれなどをなるべく速く減衰させるようにしている。さらにこのため、つり線の径を太くし (~1 mm)、振動数を遅くし (~0.2 cps)、スタート時の振幅を測定時の振幅より 2~3 倍にして、実際測定するときはノイズがより速く減衰するように工夫してある。

剛性率の相対的变化は次式により与えられる。

$$G/G_0 = f^2/f_0^2 \dots\dots\dots (3)$$

f は任意の時効温度、時間における固有振動数であり、 f_0 はある基準状態でのそれである。ここでは基準状態として焼入材の室温状態を選んだ。

最後に実験誤差について述べる。等温時効の初期においては、室温より目的温度にまでなるべく速く温度をあげようとするため、オーバシュートが見られ、大きいときには 10°C に達した。室温より目的温度にまであげるのに 30~40 min を要する。時効時間の原点は試料温度が目的温度に到達したときにとつた。時効時間としては室温-時効温度に達するまでの時間を補正すべきだがやっていない。これらの点を考えると短時間側においては温度、時間ともあまり正確でない。したがって、測定は試料温度が目的温度に達してから 5 min 後に始めるようにした。時効温度については、等温時効を始めた後、20~30 min 以後で温度が安定した後は $\pm 3^\circ\text{C}$ 以下であつた。内部摩擦の温度勾配が最大の場合で、この温度のバラツキは内部摩擦の相対誤差率 $\pm 3\%$ をもたらす。当実験では相対的な変化のみを問題にしているから誤差の絶対値は問題にしない。以上述べたことにより、内部摩擦の総合の相対誤差率は時効時間 1 hr 以内で $\pm 10\%$ 、それ以後で $\pm 5\%$ 以下と評価された。

剛性率はある特定の回数の振動に要する時間をストップウォッチで測定し、(3) 式より計算して求めた。550~600°C では減衰が大きく、振動は数回~10回程度で消滅してしまう。先に述べたように、測定時間を長くするために振動数を低くしている。この場合の測定精度は $\pm 3\%$ 程度である。測定の不正確さを補うために測定回数をますようにした。温度が低い場合は測定時間を十分長くとれるので、精度は向上し、 $\pm 0.5\%$ 以内と考えられる。内部摩擦より誤差率が低くなるのは剛性率の温度変化がはるかに小さいためである。

結果の再現性については、ここで用いた試料をつかつて調べていないが、電解鉄を使った結果では上述の誤差率の範囲内で測定装置そのものの信頼性を確認している。温度依存性については同一試料について 300~600°C

C の範囲で測定を 3 回くり返した結果よい一致を得た。等温時効については 350°C と 450°C、10 000 min までの測定を行ない、一定値になることを確認している。

3. 実験結果

3.1 内部摩擦と剛性率の温度依存性

NC-1, NC-5, CNC-1 焼入材の内部摩擦と剛性率の温度依存性を Fig. 1 に示す。内部摩擦について特徴的なことを箇条書にすると。

1) 100~200°C におけるピークは焼入ピークと呼ばれるもので、軽位と侵入型不純物原子との相互作用によるものと考えられている。当実験の等温焼鈍の範囲は、300°C 以上であるから、この現象は関係していない。

2) NC-1, CNC-1 材についてであるが、内部摩擦は 300~600°C の範囲で単調に増大する。525°C で 2 hr 時効した NC-5 材も同様の挙動を示す。通常、純鉄の場合、結晶粒界ピークが 450°C 附近に存在するが、当実験では認められない。鉄基 2 元系合金においては溶質原子による結晶粒界ピークが存在するが⁵⁾、当実験ではそれに該当するピークも認められない。したがって、当実験の 300~600°C の内部摩擦へのおもな寄与は、いわゆるバックグラウンド内部摩擦と呼ばれているものからきており、転位の粘性流動的な運動による歪に起因していると考えられる。

3) 600~700°C の間で内部摩擦が減少するのは、オ

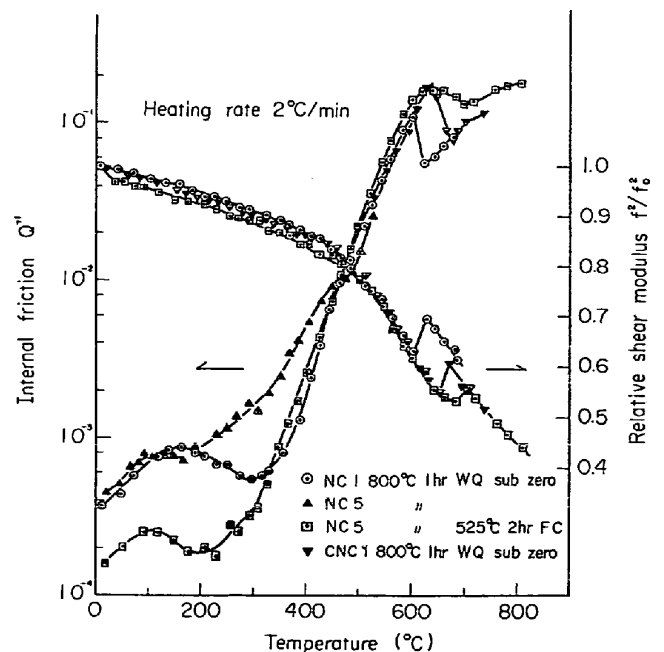


Fig. 1. Temperature dependence of internal friction and shear modulus of 3 marage steels.

ーステナイトが形成されることによる。これはディラトメータ、電気抵抗、電顕観察などほかのデータとよく一致しているのでまちがいのないところである。

4) NC-5 材の焼入材では $\sim 500^{\circ}\text{C}$ で曲線に異常な曲がりを生じる。これは、 500°C 以下では Nb を含む化合物の析出によつて、昇温中に内部摩擦が連続的に低下することによる。これは後に述べる等温時効のデータによつてより明確に示される。さらに、この種の析出の生じる上限の温度がほぼ 500°C であることを示している。

剛性率の変化はより単純であり、上記 2) 項の内部摩擦の急増減では剛性率は急減しており、またオーステナイトの形成によつて剛性率は増大する。

そのほか、図には示していないが、内部摩擦装置内で 800°C まで昇温し、1 hr 保持した後に降温しながらオーステナイトの内部摩擦と剛性率を測定すると、 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ で Fig. 1 の結果と比べて内部摩擦は 1 桁以上低く、相対剛性率 (G/G_0) は $0.05\sim 0.10$ 高くなる。この挙動はのちに述べるように、等温時効に際して生じるオーステナイトとはその挙動を異にしている。

試料調整後の素材、すなわち、冷間圧延状態のままの素材の内部摩擦の温度依存性は、Fig. 1 とまったく同じであつたが、測定温度範囲内で内部摩擦が約 2 倍の大きさで高いほうへ平行移動していた。冷間圧延状態では、焼入状態より転位密度がより大きいことが予想されるから、これは上に述べたこの温度域での内部摩擦がおもに転位によるバックグランド内部摩擦によるとする考え方に 1 つの支持を与えていると思われる。

3.2 マトリクス材の等温時効における内部摩擦と剛性率変化

Fig. 2~3 に焼入れした NC-1 材の内部摩擦と剛性率の等温時効中の変化を示す。NC-1 材の場合、内部摩擦の減少する過程と増大する過程が数個ずつ存在する。各過程とも温度が高くなると短時間側にずれる。各過程に低温短時間側より番号をふつて呼ぶことにする。すなわち $I_1, I_2, I_3, \dots$ とする。さらにあとの考察で説明するように同じ現象が 2 段階に生じていると考えられる場合には、 I_{21}, I_{22} というように示した。また、Fig. 2 よりわかるように、同一図内で番号がとんでいる場合があるが、これはほかの試料を含めて、各過程に対して低温、短時間側から若い番号をつけるように首尾一貫させたためにこのようになったのである。したがって、同じ番号の過程は試料が異なっても同じ機構による過程を意味している。NC-1 材では 360°C 以下にまず内部摩擦の減少する過程があり、 $300\sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲に内部摩擦が増加する過程が 2 つ認められる。さらに、 $550\sim 600^{\circ}\text{C}$

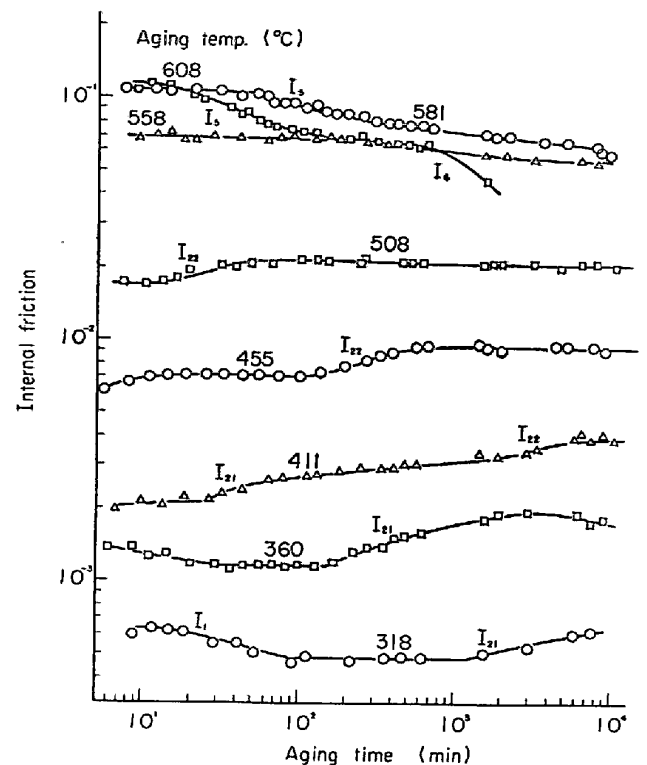


Fig. 2. Change of internal friction of NC-1 sample during isothermal maraging.

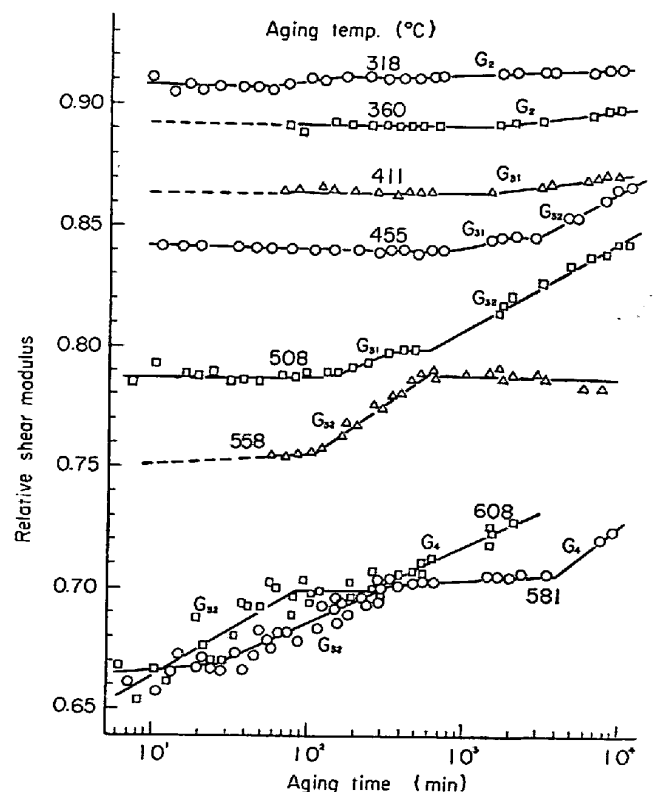


Fig. 3. Change of relative shear modulus of NC-1 sample during isothermal maraging.

の間に内部摩擦の減少する過程が2つある。CNC-1 材の内部摩擦変化は定性的には NC-1 材と同じであるが、 I_2 の過程における変化がより大きくなっている。

NC-1 材の剛性率変化を Fig. 3 に示す。CNC-1 材のそれは NC-1 材とほぼ同じである。この場合にも内部摩擦の例にならつて、各過程に対して低温短時間側より、 G_1 , G_2 ……と番号をつけた。ただ注意してほしいのは、内部摩擦と剛性率では同じ番号がついていても異なる時効過程が対応していることである。NC-1 材と CNC-1 材では剛性率の増加過程は2つある。これらの過程の温度、時間変化の様子および相対剛性率の変化の大きさは相互に異なるけれども、機構そのものは両試料で同じと考えられる。各過程の開始する温度と時間をとると、 G_3 の過程は通常のアウレニスプロットに従うが、 G_2 の過程はC曲線型の変化になる。剛性率の増加は図よりわかるように、時効時間の対数に対してほぼ直線的に変化している。このときの直線の勾配は時効過程が同じならば、時効温度が変わつてもほぼ一定である。2つ目の過程が新たに生じると直線に折れ目を生じるので、逆にこの事実より2つ目の過程の生成を知り得る。

時効温度は原則として 25~50°C おきにとつたが、図上では見やすさを考慮して 50°C おきに結果を示している。

3.3 Nb を含むマルエージ鋼の等温時効中の内部摩擦と剛性率変化

Fig. 4 に焼入れした NC-5 材の等温時効中の内部摩擦変化を示す。さきに述べたマトリクス材と異なる新たな2つの過程が現われる。1つは 450°C 以下に現われる内部摩擦の減少過程である。マトリクス材においても減少過程は現われるが、現象の見られる温度範囲が 350°C 以下とより低く、減少の大きさ自身もはるかに小さい。このように見かけ上は同じ減少過程としても本質は異なつていと考えられるのでこれを I_3 とした。 I_3 の過程は低温短時間では I_1 の過程と重畳していると考えられるが、両者の識別分離は不可能であつた。

いま1つの別の過程は 400~500°C の間で認められた内部摩擦の上昇過程である。これは内部摩擦の減少過程 I_3 が終了した後に生じる。これを I_4 と呼ぶことにする。マトリクス系に現われた I_2 過程と異なる機構によるとする理由は以下の通りである。

- 1) I_2 は2段階に生じるが I_4 は1段階のみである。
- 2) I_2 は低温においても著しいが、 I_4 は低温になるにつれて消滅する傾向が認められる。
- 3) I_2 はその過程の開始温度と時間がアウレニスプロットに従うのに対して I_4 はこの関係よりずれる場合がある (NC-5)。

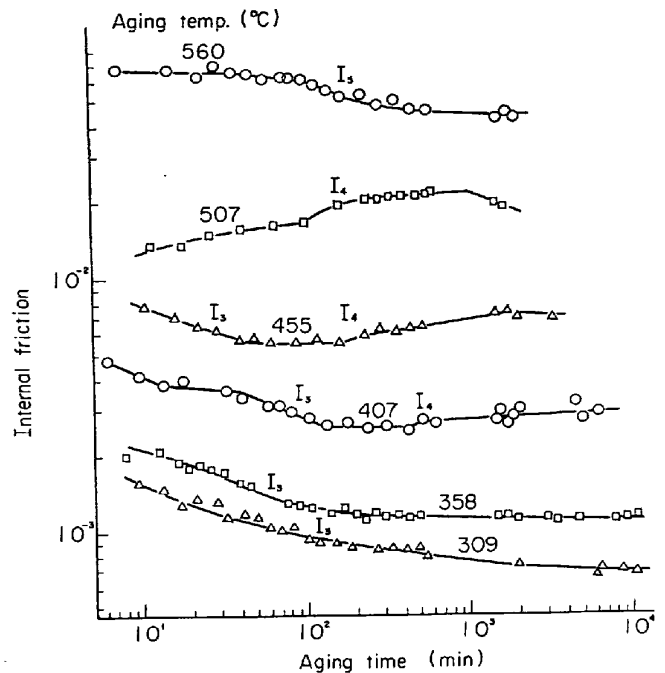


Fig. 4. Change of internal friction of NC-5 sample during isothermal maraging.

高温で認められる I_5 の過程はマトリクス材にも共通に認められる減少過程である。マトリクス材において認められた I_{21} , I_{22} の増大過程が認められなかつたのが、Nb を含む系統の材料の逆の特徴になつている。

剛性率の変化に関する過程では新しく G_1 の過程が NC-5 において認められた。この過程は I_3 に対応しており、あとで考察に示すように Nb を含む金属間化合物の析出によつて惹起されると推定される。

以上、NC-5 材を念頭において述べたが CN-5 及び CNC-2 材についてもほぼ同じことがいえる。

3.4 フェライト系鋼における等温時効中の内部摩擦と剛性率変化

H材はまへの5鋼種と異なりマトリックスはフェライト組織である。内部摩擦変化は単純で、小さな減少過程が1つだけ認められた。これに反して剛性率は顕著な変化を示す。Fig. 5 参照。剛性率の変化を時効時間の対数に対してとると、図に示すように直線で近似される。このような近似にしたがうかぎり2つの過程が認められるようである。これらを G_{21} , G_{22} とした。 G_2 の過程はすべての試料において認められたが、H材でもつとも顕著であり、CN 材、CNC 材、NC 材の順に剛性率の増大量は小さくなつていく。これは合金中の Cr 量の減少する順に一致していることを指摘しておく。

3.5 低温時効した CN-5 材の内部摩擦と剛性率の復元
高温時効と低温時効において形成される析出物が異なるだろうという予想に基づいて考えると、低温時効材を

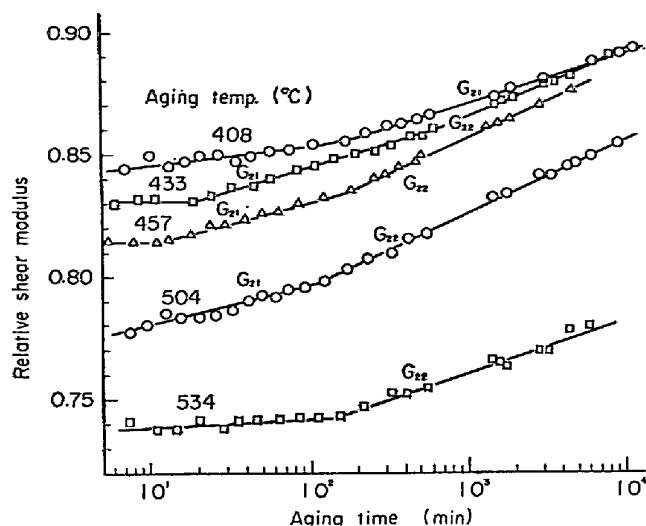


Fig. 5. Change of relative shear modulus of H sample during isothermal maraging.

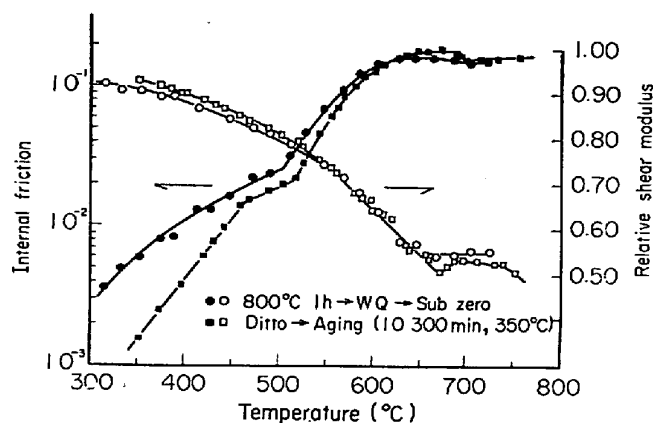


Fig. 6. Reversion of internal friction and relative shear modulus in CN-5 sample.

高温にもつていつた場合の挙動を知ることは重要である。当実験ではこの種の実験は CN-5 材についてしか行なっていないが、その結果を Fig. 6 に示す。低温時効温度は 350°C 時間は約 10 000 min である。時効中に内部摩擦が低下し、剛性率は上昇する。同図中には非時効材、すなわち、焼入材の内部摩擦と剛性率の温度依存曲線も示されているから、これと比較していただきたい。この内部摩擦の低下は I_3 に対応している。剛性率の増加は G_2 によるものである。Fig. 6 の結果は、低温時効後毎分 2°C の速度で昇温しながら、内部摩擦と剛性率を測定したものである。低温時効による剛性率の増加分は約 500°C まで一定に保たれ、550~570°C の間で非時効材の曲線と一致してしまう。すなわち、この温度域で G_2 で析出した相の再固溶が生じたと考えられる。一方、低温時効材の内部摩擦はより高温まで焼入材と比べてより低く保たれるが、625°C で非時効材のそれ

と等しくなり、それより、高温側では大きさの順序が逆転する。すなわち、 I_3 の析出相の溶解温度は約 625°C 附近である。内部摩擦の大きさが逆転するのは以下のように考えられる。低温時効材では転位が材出物によつて固定されているため回復が遅れ、より高温まで転位密度が高く保存されている。このとき、析出物が溶解してしまうと、この高い密度の転位が内部摩擦過程に寄与するので、内部摩擦がより高くなると考えられる。

4. 考 察

当実験で見い出された内部摩擦及び剛性率の諸過程はほかの実験研究手段による諸結果と照合して、つぎのように推定することができよう。

1) 300~600°C 間の内部摩擦へのおもな寄与は、いわゆるバックグラウンド内部摩擦と呼ばれているものでマルテンサイト中の高密度の転位の粘性流動的運動に起因すると考えられる⁶⁾。

2) 結晶粒界による溶媒ピーク、溶質ピークの存在が予想されるが^{5)7)~10)}当実験では認められなかつた。存在するとすれば溶質ピークであるが、ピーク温度が高く観察されなかつたものと考えられる⁵⁾。ただし、この場合にもピークのすそ野が観察されている内部摩擦に部分的に寄与していると思われる。

3) 転位上及び粒界上に析出を生じた場合、粘性流動が抑止され、内部摩擦は減少する¹¹⁾¹²⁾。当実験の諸過程の中では I_1 と I_3 がこの場合に該当する。 I_1 では炭化物、 I_3 では Nb を含む準安定相が析出すると考えられる。転位上の析出物が再溶解するときは、上述の場合とは逆に内部摩擦が上昇すると考えられる。当実験では I_4 がこれに相当する。

4) 析出過程あるいは析出物の存在は内部摩擦を増大させるが^{11)~18)}当実験ではこの種の現象は観察されなかつた。

5) 短範囲規則化領域が地中に形成、成長するとき、内部摩擦は増大すると考えられる。これを示す直接の観察事実はまだないが、このためには規則化領域内で外部応力により原子の再配列を生じればよく、Zener ピークや, Snoek ピークにおける溶質原子の相互作用による第 2 ピークの出現など、類似の機構の存在からみて、十分あり得ることである¹⁹⁾²⁹⁾。当実験では、 I_{21} 、 I_{22} がこれに相当すると推定した。

6) 同素変態によつて内部摩擦の急激な変化、多くの場合、低下を生じる^{11)21)~23)}。当実験では I_6 がこれにあたり、オーステナイトが発生することによって考えられる。

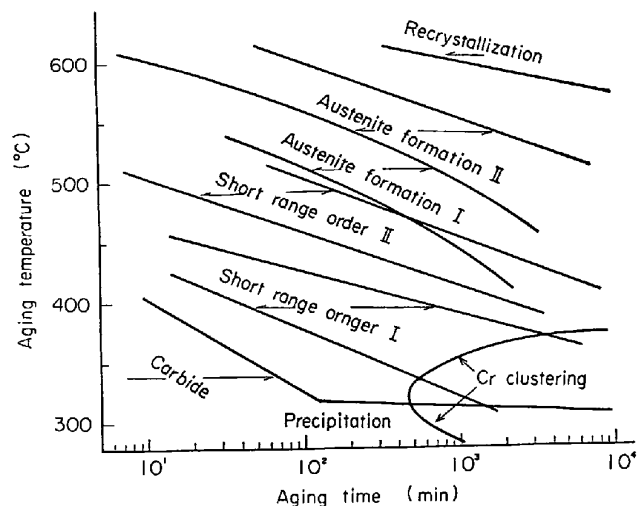


Fig. 7. TTT diagram of NC-1 sample.

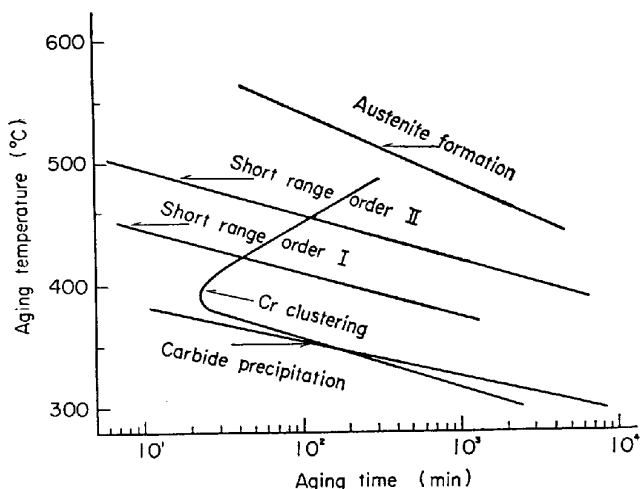


Fig. 8. TTT diagram of CNC-1 sample.

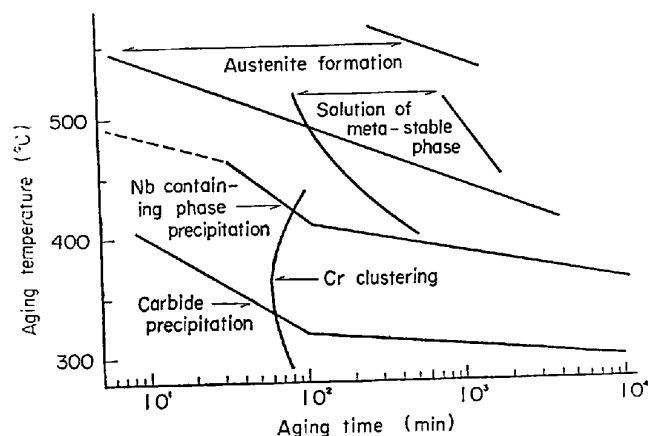


Fig. 9. TTT diagram of NC-5 sample.

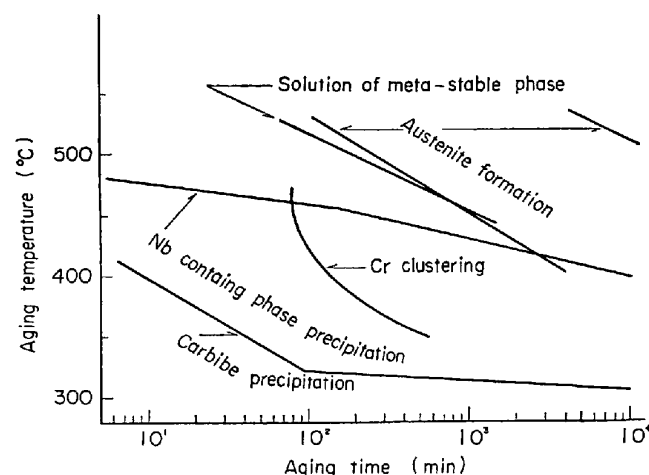


Fig. 10. TTT diagram of CN-5 sample.

7) 第2相が析出する場合、地と析出物との剛性率は一般に異なるから剛性率変化を生じる。G₁はNbを含む準安定相の析出、G₂はマトリクスにおけるCrのクラスタリング、G₃はオーステナイトの発生に対応すると考えられる。

8) 再結晶が生じると内部摩擦、剛性率ともに回復する。I₆とG₄がこの過程に相当すると考えられる。

以上の推定の結果をTTT状態図の形式でまとめたものがFig. 7~10である。CNC-2材の結果はCN-5材と似ているので図は略す。

炭化物析出過程I₁はすべての試料に見られるべきであるが、Nbを含む系では、Nbを含む準安定相の析出過程I₃と重なり、あらわには認められない。

短範囲規則化が生じることはすでに18Ni鋼において知られている²⁴⁾。当実験においてはこの現象はベース材においてのみ認められ、しかも2段階に生じる。NC-1

材において、I₂₁とI₂₂の過程の見かけの活性化エネルギーをそれぞれ両者の開始時間をアウレニウスプロットにのるものとして求めると、I₂₁: 32 ± 2 kcal/mol, I₂₂: 63 ± 5 cal/mol となった。後者はマトリクス内部の通常の体拡散から予想される値であるが、前者は異常に小さく転位やラス境界近傍の結晶格子の歪んでいる領域での拡散現象が関与しているためであろう。柴田らはNC-1材の硬度による等時時効曲線に2つのピークを見出し、低温側ピークがI₁に、高温側ピークがI₂₁に対応している。また約550°C付近における電気抵抗の増加はI₂₂に対応する。

Nbを含む材料では、安定析出相はFe₂Nbであるが^{25)~26)}、安定相析出以前にbcc遷移相が析出する²⁷⁾。Nbを含まないマルエージ鋼の場合にもこのような遷移相の析出は知られており、低温時効はこれによるとされている^{29)~34)}。当実験におけるI₃の過程は時効時間、温度範囲からみて、この低温時効過程にはほぼ一致している。また、これらの低温相は復元現象を示す^{33)35)~37)}。この過程は当実験ではI₄としてとらえられている。従来の結

果では復元現象は up-quench による場合が多いが、当実験ではそれが等温時効においても生じることを推定し、その温度領域を示した。

Cr クラスタ形成の過程 G_2 は Cr 濃度によつて著しい影響を受ける。すなわち、この過程の開始線は C 曲線型になっているが、Cr 量が少なくなるにつれ鼻の位置は低温、長時間側へずれる。さらに、剛性率の変化量は Cr 量の高いほど大きい。すでに Cr-rich 相の析出はよく知られているが、Cr 量が 15% ないしそれ以上である場合が多い^{29)38)~43)}。当実験においては、Cr 量が低いので明確な第 2 相の析出ではなく、Cr のクラスタリングと考えられるが、3~4%Cr 程度の低濃度においてもこの過程が生じ得ることに注目すべきであろう。Fig. 6 に示されているこの過程の復元は Fe-Cr 2 元素系の電気抵抗の復元過程とよく一致している³⁹⁾。

逆変態オーステナイトの発生時期は諸試料間に大きな差は認められなかつた。NC-1 材ではオーステナイト形成は 2 段階で生じることが示された。

5. 結 論

Fe-Ni-Cr および Fe-Ni-Cr-Co マルエージ鋼の、Nb を含む場合と含まない場合について、5~10 000 min, 300~600°C 間の時効過程を、内部摩擦及び相対剛性率変化を測定することによつて研究した。

おもな結果は以下のとおりである。

1) 等温時効中に内部摩擦の増大過程が 2 つ、減少過程が 4 つ、剛性率の増大過程が 4 つ見い出された。これらの過程の生因をつぎのように推定した。I₁: 炭化物析出、I₂: 短範囲規則化、I₃, G₁ 及び I₄: Nb を含む準安定相の析出と再溶解、G₂: Cr 原子のクラスター化、I₅ 及び G₃: オーステナイト形成、I₆ 及び G₄: 形成されたオーステナイトの再結晶。これらに基づいて、時効反応の開始及び終了のみを与える簡単な TTT 状態図を作製した。

2) 短範囲規則化と考えられる過程は Nb を含まないベース材においてのみ認められた。

3) 1%Nb を含むすべての試料において、準安定相の析出と認められる過程は 450°C 以下のみで生じた。この相の再溶解は 400~500°C の間で認められた。

4) Cr 原子のクラスター化と考えられる現象は、Cr 濃度が 3.5% の低濃度の場合にも認められた。

文 献

- 1) R. E. MINER, J. K. JACKSON, and D. F. GIBBONS: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 1565
- 2) 荒木透, 佐川竜平, 増井浩昭: 鉄と鋼, 53(1967), p. 890
- 3) 荒木透, 増井浩昭, 柴田浩司: 鉄と鋼, 54(1968), p. 459
- 4) 荒木透, 柴田浩司: 鉄と鋼, 57(1971), S 554
- 5) H. SHIRAISHI and T. ARAKI: Trans. ISIJ, 10 (1970), p. 385
- 6) G. SCHOECK, E. BISOGNI, and J. SHYNE: Acta Met., 12(1964), p. 1466
- 7) B. F. MASLENNIKOV and S. S. GORELIK: Fiz. Metal. Metalloved., 34(1972), p. 354
- 8) A. A. KARMAZIN, M. M. KAS'YAN, and V. I. STARTSEV: Fiz. Metal. Metalloved., 34(1972), p. 1279
- 9) J. T. A. ROBERTS and P. BARRAND: Metal Sci. J., 3(1969), p. 97
- 10) K. NUTTALL: J. Inst. Metals, 29(1971), p. 266
- 11) W. J. BRATINA and W. C. WINGARD: J. Metals, 8(1956), p. 186
- 12) M. A. QUADER: J. Appl. Phys., 33(1962), p. 1922
- 13) W. KOSTER, L. BANGERT, und M. EVERS: Z. METALLK., 47(1956), p. 564
- 14) A. C. DAMASK and A. S. NOWICK: J. Appl. Phys., 26(1955), p. 1165
- 15) A. S. NOWICK: J. Appl. Phys., 22(1951), p. 925
- 16) B. A. MYNARD and G. M. LEAK: Phys. stat. sol., 40(1970), p. 113
- 17) 幸島誠一, 斎藤勝男: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 326
- 18) K. J. WILLIAMS: Acta Met., 15(1967), p. 393
- 19) C. ZENER: Phys. Rev., 71(1947), p. 34
- 20) D. O. WELCH: Mater. Sci. Eng., 4(1969), p. 9
- 21) V. S. POSTNIKOV, I. M. SHARSHAKOV and V. G. KOMAROV: Fiz. Metal. Metalloved., 33(1972), p. 222
- 22) R. CABARAT, P. GENCE, L. GUILLET and R. LeROUX: J. Inst. Metals, 80(1951-52), p. 151
- 23) R. I. GARBER and Zh. F. KHRITONOVA: Fiz. Metal. Metalloved., 26(1968), p. 888
- 24) S. SPOONER, H. J. RACK, and D. KALISH: Met. Trans., 2(1971), p. 2306
- 25) E. P. ABRAHAMSON and S. L. LOPTA: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 76
- 26) W. S. GIBSON, J. R. LEE, and W. HUME-ROTHERY: JISI, 198(1961), p. 64
- 27) R. M. FORBES JONES and D. R. WEST: JISI, 208 (1970), p. 270
- 28) 竹山宗芳, 長谷川正義, 岡本昌文, 所一典: 鉄と鋼, 56(1970), p. 1747
- 29) D. J. ABSON and J. A. WHITEMAN: JISI, 208 (1970), p. 594
- 30) A. F. YEDNERAL and M. D. PERKAS: Fiz. Metal. Metalloved., 30(1970), p. 418
- 31) V. M. KARDONSKY: Fiz. Metal. Metalloved.,

- 36(1973), p. 1271
- 32) A. F. YEDNERAL and M. D. PERKAS: Fiz. Metal. Metalloved., 33(1972), p. 315
- 33) YE. A. ALEKSENKO, G. P. KULINICHEV, and M. D. PERKAS: Fiz. Metal. Metalloved., 29(1970), p. 335
- 34) 河部義邦, 金尾正雄, 宗木政一: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1388
- 35) D. T. PETERS: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 1981
- 36) 木下禾大, 徳永洋一, 豊島孝行: 日本金属学会誌, 33(1969), p. 254
- 37) 木下禾大, 徳永洋一, 遠藤博康: 日本金属学会誌, 34(1970), p. 233
- 38) K. BUNGARD und W. SPYRA: Arch. Eisenhüttenw., 27(1956), p. 777
- 39) R. O. WILLIAMS and H. W. PAXTON: JISI, 185(1957), p. 358
- 40) R. O. WILLIAMS Trans. Met. Soc. AIME, 212(1958), p. 497
- 41) R. LAGNEBORG: Trans ASM, 60(1967), p. 67
- 42) H. H. ETTWIG and W. PEPPERHOFF: Arch. Eisenhüttenw., 41(1970), p. 471
- 43) 宮崎 亭, 中垣正敏, 矢島悦次郎: 日本金属学会誌, 38(1974), p. 70