

論 文

UDC 669.15'24'3'71-194.2 : 621.785.78 : 620.187 : 620.186.1

1%Cu-3%Ni-1%Al 鋼の時効*

渡 辺 敏 幸**

Aging of 1%Cu-3%Ni-1%Al Steel

Toshiyuki WATANABE

Synopsis:

Microscopic observations have been made on a 1%Cu-3%Ni-1%Al steel in the solution-treated and aged state in order to make clear the mechanism of aging induced by simultaneous addition of Cu, Ni, and Al.

The extraction replica, transmission electron microscopic and electron diffraction studies have shown that precipitation of ϵ phase occurs in the initial stage of aging, and subsequently, B2 type super lattice intermetallic compound α' phase (NiAl) precipitates preferentially at grain boundaries and with the progress of aging it precipitates in matrix. Identification and analysis of dispersed precipitates by EPMA have shown that Ni is enriched into dispersed precipitates with progress of aging.

On the basis of these results, aging mechanism of the steel has been discussed.

1. 結 言

単独では時効硬化があまり期待されない量の析出物形成元素を複合添加して、2種以上の異なつた析出物を析出させることによつて、時効硬化現象にいわゆる相乗効果の生ずることが知られている。析出物形成元素を複合添加することによつて、相乗効果の得られることは現象上興味深いばかりでなく、低合金鋼の強化に時効硬化現象を経済的に有効に利用する観点からも魅力があるといえよう。複合析出物の相乗効果を金属組織学的にとらえたものは炭化物を主体としたもので、Cu-Mo₂C¹⁾系、NbC-Mo₂C系²⁾についての報告がある。ここに取挙げたCu-Ni-Al鋼はCu(ϵ 相)とNiAl(α' 相)の相乗作用によつて時効硬化すると考えられる鋼で基本的な性質についてはすでに報告した³⁻¹⁰⁾。ここではCu-Ni-Al時効硬化鋼に認められる時効硬化の相乗効果を時効処理に伴う金属組織の変化の関連においてとらえその機構について検討した。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

溶解量約 200 kg の高周波誘導炉で大気中溶解した約

200 kg の鋼塊を皮削りした後 1100°C に加熱後圧延を経て直径10 mmの丸棒にして供試材とした。Table 1に供試材の化学成分を示した。試料 No 1 は基本鋼で析出物形成元素 Cu, Ni, Al を適量添加したものである。試料 No 2~3 は基本鋼から Cu または Ni, Al を除いたもので基本鋼の比較材として用いた。

2.2 実験方法

直径 10 mm の丸棒から長さ 15 mm の円柱状試片を切り出し、これを 850°C で 30 min 間加熱した後大気中放冷したものに所定の時効処理を施した。熱処理を施した試料は長手方向の中央で切断し、横断面のかたさをビッカース硬度計で測定し、各々の時効硬化性を求めた。かたさ試片の残部で光学顕微鏡試料を作成し、光学顕微鏡によつて観察するとともに、二段レプリカ法によつて抽出レプリカ用試料を作成し、電子顕微鏡によつて観察した。また別途 0.5 mm の厚さに冷延した試料に前と同一条件の熱処理を施した試料から作成した薄膜についての電子顕微鏡観察をした。

抽出レプリカを10数枚金属 Co ブロック上に張り合わせた試料についてX線マイクロアナライザーによる同定を行ない抽出物中の化学成分を同定した¹¹⁾。なお測定は加速電圧 20 kV, 吸収電流 0.30 μ A, ビーム径 50 μ で

* 昭和 49 年 3 月 12 日受付 (Received March 12, 1974)

** 大同製鋼(株)中央研究所 (Central Research Laboratory, Daido Steel Co. Ltd, Daido-cho, Minami-ku, Nagoya 457)

Table 1. Chemical composition of the steels.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Al
No 1	0.14	0.25	0.51	0.015	0.012	1.02	3.02	0.03	0.98
2	0.14	0.25	0.41	0.011	0.015	0.10	2.95	0.04	0.95
3	0.13	0.30	0.48	0.016	0.011	0.98	0.12	0.05	0.01

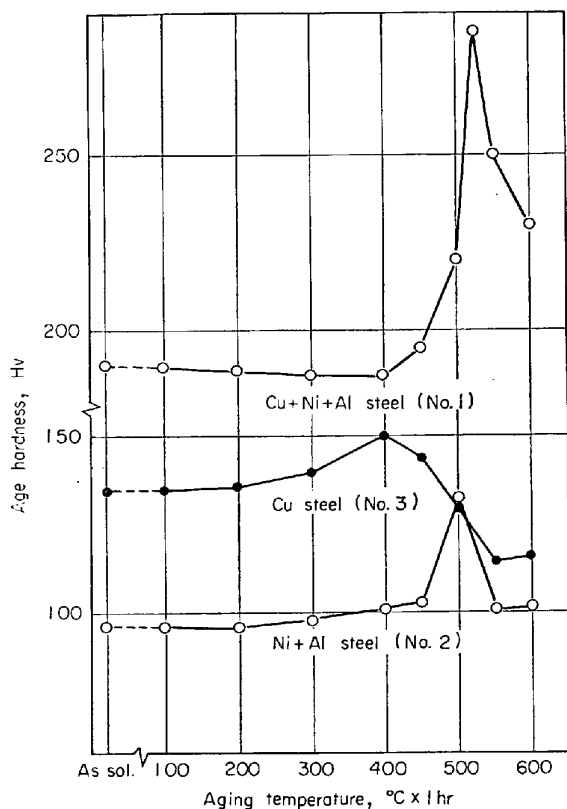


Fig. 1. Comparison among age hardness of the steels indicated in Table 1.

行なった。

かたさ測定試片の残部を 10% H_3PO_4 溶液中で電流密度 20mA/cm², 極間電圧 1.3V で電解して得た電解抽出残査を Co ターゲット Fe フィルターを用いて X 線回接し, 抽出残査を同定した。

3. 実験結果

3.1 時効硬化性

試料 No 1~3 の鋼のかたさと時効処理温度との関係を Fig. 1 に示した。時効硬化元素として Ni, Al を添加した試料 No 2 の鋼の場合には 500°C に, Cu を単独に添加した試料 No 3 の鋼では 400°C 附近にかたさのピークが存在する。Cu, Ni および Al を複合添加した基本鋼 (No 1) では前掲の両者よりも高い 525°C にかたさのピークが認められる。

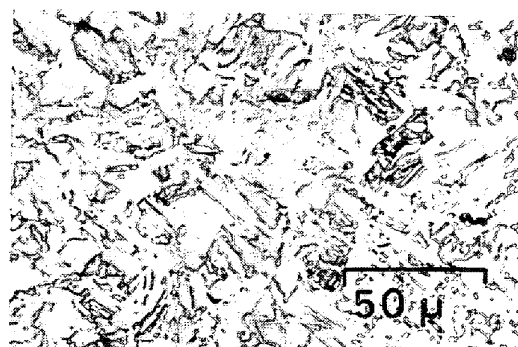
これらのピークの高さを比較すると, Cu, Ni および

Al を複合添加した試料 No 1 の鋼のピークの高さが, 試料 No 2 および No 3 でそれぞれに認められるピーク高さよりも極めて高い。時効硬化が僅かしか得られない量の Ni, Al を含有する鋼に, 単独ではそれほど大きな時効硬化の期待できない量の Cu を複合添加することによって, それぞれ単独添加では得られなかつた大きな時効硬化が認められる。時効かたさのピークの得られる温度も高温側に移動する。時効かたさのピークの得られる温度も高温側に移動することとあわせて, 時効硬化元素の複合添加によって, ここで得られた効果はいわゆる相乗効果と称するもので興味深い現象である。

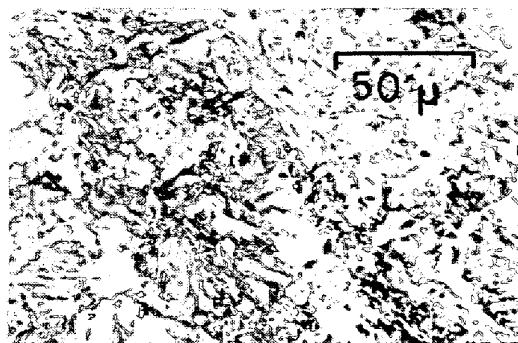
3.2 時効処理に伴う微細組織の変化

3.2.1 光学顕微鏡組織

試料 No 1~No 3 の鋼の溶体化処理状態での光学顕微鏡組織はいずれもフェライト+粒状炭化物の組織を呈している。時効かたさのピークの得られる温度で時効処理しても光学顕微鏡組織には何んらの変化は認められず



As solution treated

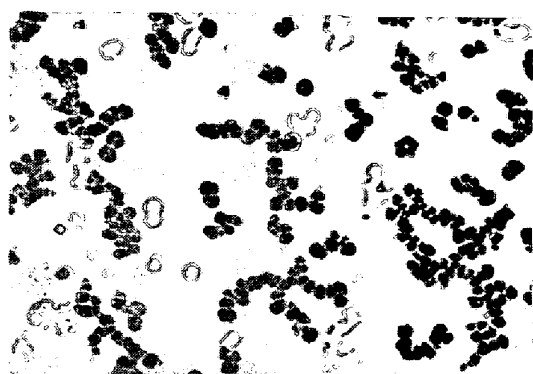


Aged at 525°C for 1 hr

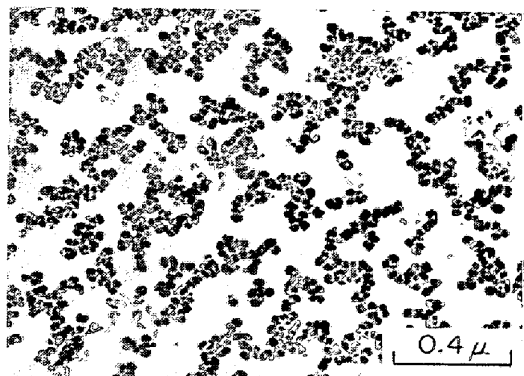
Photo. 1. Microstructures of steel No 1 : Etchant 1% nital.

Table 2. Electron diffraction patterns of the particles extracted steel No 1 heat treated at the indicated condition.

Heat treatment			Diffraction pattern of ϵ phase			Notes
As solution treated	Aged at 525°C for 3hr	Aged at 525°C for 10hr	d-Å	I/I_1	(hkl)	
2.08 1.81	2.45	2.45	2.08 1.81	100 53	(111)	Cu ₂ O
	2.09	2.09			(200)	
	1.81	1.81				
	1.50	1.50	1.277 1.089	33 33	(220)	Cu ₂ O
	1.27	1.27			(311)	
	1.09	1.09				



As solution treated



Aged at 525°C for 1hr

Photo. 2. Extraction replica images of steel No 1.

やはりフェライト+粒状炭化物の組織となつている。

1 例を Photo. 1 に示した。

3.2.2 電子顕微鏡組織

溶体化処理のままおよび溶体化処理の後 525°C で 3 hr の時効処理を施した試料 No 1 の鋼の抽出レプリカの電子顕微鏡像を Photo. 2 に示した。黒色の粒状体は抽出された析出物で、溶体化のままの状態から存在し、時効処理を施すと粒径が変化する様子が認められる。時効処理の条件を種々に変えた試料の抽出レプリカの電子顕微鏡像から抽出物の粒径を求めた。結果を Fig. 2 に示した。時効の初期の段階では時効が進むにつれて粒径が小さくなっていく傾向が認められる。

種々の時効処理を施した試料 No 1 のレプリカ上の抽

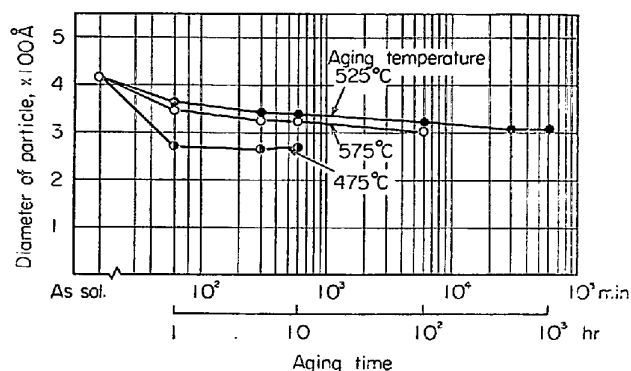


Fig. 2. Relation between the extracted particle size and the aging time.

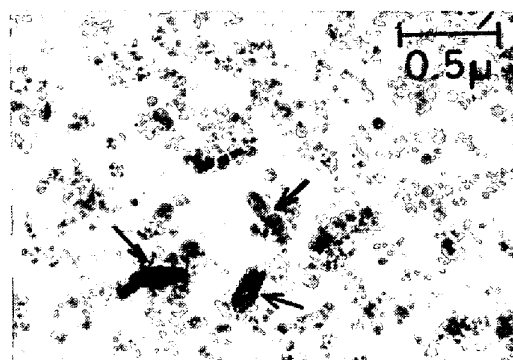


Photo. 3. Extraction replica image of steel No 1 aged at 525°C for 50hr.

出物の電子回折線を観測したところ、回折線は溶体化のままでは不鮮明であるが時効処理が進むにつれて明りようにかつシャープになっていくことが認められた。

それぞれの時効処理材より得た回折線から求めた格子定数を Table 2 に示した。Table 2 に認められるように抽出物のほとんどは金属 Cu の格子定数と一致した。ここで認められる Cu は単純な金属銅でなく、銅に少量の鉄を固溶した銅と鉄との固溶体すなわち ϵ 相と考えるのが妥当であろう。なお ϵ 相に相当するパターンの他に Cu₂O に相当するパターンが認められたが、これは抽出物が空气中で酸化したものと推察される。

抽出粒の径は前掲の Fig. 2 のごとくに変化していく



Photo. 4. Extraction replica image and electron diffraction pattern of steel No 1 aged at 525°C for 100hr.

が析出相そのものには、時効処理が 25hr 以内では変化が認められない。Photo. 3 に示すように 50hr 時間の時効処理材では粒内の析出相にはほとんど変化は認められないが、粒界とくに炭化物とマトリックス境界には粒内とは形態の異なつた析出相が認められた（写真中に矢印で示した）。粒界析出物はさらに長時間の時効処理を施すことによつて発達し、100hr の時効処理で Photo. 4 にみるごとく棒状形態となる。

これらの粒界析出物の電子線回折像の解析の結果も、同 Photo. に示した。規則格子線は認められないが CsCl 型の規則格子金属間化合物 NiAl (α' 相) にほぼ一致した回折線が認められる。

500hr の時効処理材の粒界析出物とその電子線回折像には、Photo. 5 のごとく微弱ではあるが α' 相の (100), (110), (210) 面からの規則格子線も認められる。(100) 電子線回折スポットの暗視像からも粒界析出物が α' 相

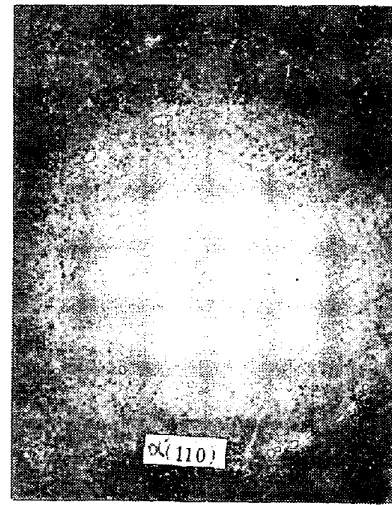


Photo. 5. Extraction replica image and electron diffraction pattern of steel No 1 aged at 525°C for 500hr.

であることが確認された。また粒界析出物の近傍にはいわゆる precipitate free zone が認められ α' 相が周囲の ϵ 相をとり込んで成長していくことが推察される。一方粒内析出物は前掲のごとく 50hr までの時効ではいずれも ϵ 相であるが、100 時効処理材ではそのレプリカの電子線回折像の Photo. 6 に認められるごとく、 ϵ 相は相当する電子線回折像の他に α' 相の (110), (211) 面に対応する回折像が認められる。この場合の粒内析出物の形態はいずれも粒状で、前掲の粒界析出物のごとき針状形態の析出物は認められない。Photo. 5 に認められるように 500 hr の時効処理を施しても粒内析出物の形態には変化が認められない。

1000hr の時効処理材の粒内での析出状況を Photo. 7 に示した。粒内析出物の形状は前掲のものとほとんど大差はないが、電子線回折像に著しい変化が認められる。Photo. 7 の回折像と回折線に指数付けをしたスケッチ図とから規則格子状金属間化合物 NiAl (α' 相) に一致する



Photo. 6. Extraction replica image and electron diffraction pattern of steel No 1 aged at 525°C for 100hr.

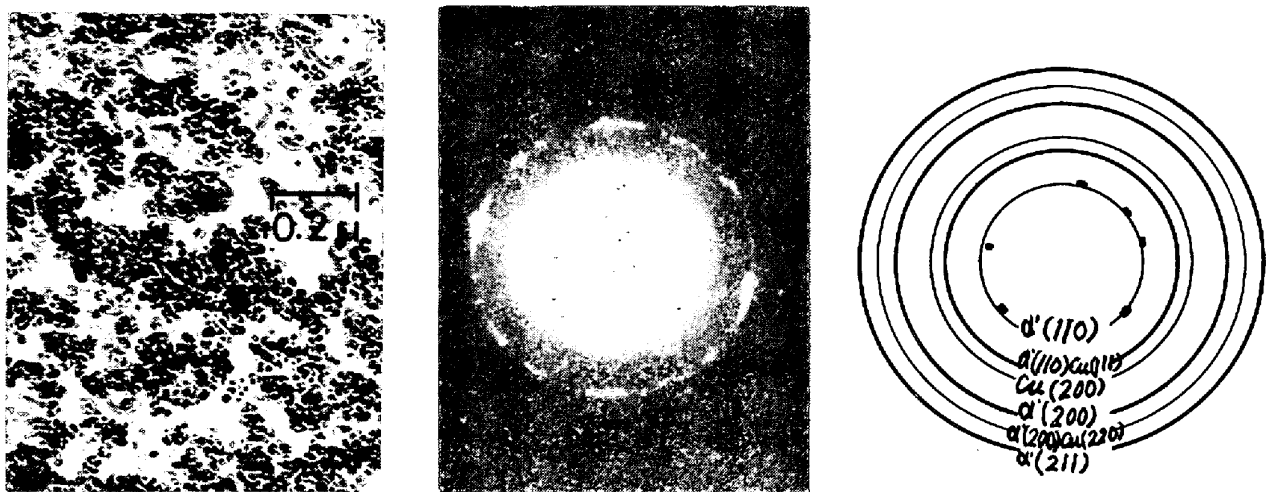


Photo. 7. Extraction replica image and electron diffraction pattern of steel No 1 aged at 525°C for 1 000°C.

回折線が明りように認められる。また 500hr 以下の時効処理材に認められていた ϵ 相に相当する回折像はきわめて弱くなるとともに Cu_2O に相当する回折線は全く認められない。このことはレプリカ膜上に抽出された析出物中に ϵ 相に相当する相の混在比がきわめて少量になったこと、言い換えれば析出した ϵ 相が少なかつたものと推察される。

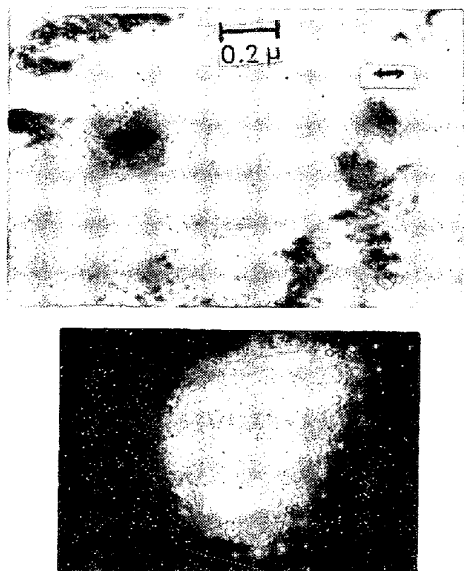
3.2.3 薄膜の電子顕微鏡観察

Photo. 8 に溶体化処理のまま薄膜の電子顕微鏡像を示した。溶体化処理のままでは明りような析出物は認められず輪かくの不鮮明な等軸状のコントラストが認められる。このコントラストは中心部に近づくにつれて黒化度が強くなっている。電子線を吸収または散乱させる要因が中心部ほど強くなっているものと推察されよう。この部分の電子線回折を行なつてもマトリックス以外にそれとわかる回折線は得られなかつた。なお Photo. 8 に前

掲の Photo. 2 の抽出レプリカの電子顕微鏡像で認められた析出物の平均粒径を矢印で記入した。ここに認められる等軸状のコントラスト以外には析出物は認められず前掲 Photo. 2 の抽出レプリカ上に抽出された析出物は薄膜内に認められる等軸状コントラストの一部に対応していることが推察される。525°C で 5 hr の時効処理を施した場合の薄膜の電子顕微鏡の明視野像とその電子線回折像を Photo. 9 に示した。溶体化処理にくらべて比較的明りような析出物が粒内に全面析出している。粒径は溶体化のままにくらべて小さく、また析出物の中でも、粒径の小さなものほどコントラストがはつきりしている。電子線回折像はダイレクトビームがマトリックスの (111) 面に垂直¹³⁾¹⁴⁾で、マトリックス (111) 面の回折像とは偏角をもつた弱い回折点が認められる。フェライトマトリックス中に ϵ 相が析出する場合は $(111)_{\text{Fe}} // (011)_{\text{Cu}}$ ¹⁵⁾ を満足することから、弱い回折点は $(110)_{\text{Cu}}$

からの回折点と仮定して面間隔を求めたところ ϵ 相とほぼ一致した。また弱い回折点について暗視野像を観察したところ Photo. 9c のごとく明視野像に認められた析出物と対応していることが認められた。抽出レプリカ像の観察結果とあわせて、薄膜上に認められる析出物は ϵ 相に相当するものと推察される。

525°C × 100hr の時効処理材の電子顕微鏡の明視野像



Note: arrow shows average size of extracted particles in photo. 2.

Photo. 8. Transmission electron micrograph of steel No 1 as solution treated.

についても Photo. 10 に示すごとく、5 hr の時効処理材と同様な粒内析出物が認められた。電子線回折の結果から粒内析出物は 5 hr の時効処理材と同様に ϵ 相と同一定された。

1000hr の時効処理材の薄膜の電子顕微鏡像を Photo. 11 に示した。粒内析出物の形態は 100hr の時効処理材とほぼ同様である。ダイレクトビームは (100) 面に対して垂直であることから、電子線回折像は同図 B のごとくに指数付けした。体心立方晶における規則格子点が観察される。面間隔から析出物を同定したところ、結晶構造 B2(CsCl)-bcc を有する規則格子型の金属間化合物、 α' 相 (NiAl) と一致した。規則格子点、(100) について暗視野像を求めたところ、同図 c のように、粒内析出物に一致することが認められた。電子線回折の結果から $(100)_a // (100)_{a'}$, $\langle 100 \rangle_a // \langle 100 \rangle_{a'}$ が推察された。 α' 相とマトリックスとの面間隔はきわめて近い値を有するので、 α' 相の電子線回折点は Photo. 11 に認められる規則格子点 (100), (210), (320) 等以外はすべてマトリックスの電子線回折点と重複しているものと推察される。

薄膜の電子顕微鏡観察の結果、溶体化のままでは Cu のクラスターを、短時間の時効処理材では ϵ 相の析出を長時間の時効処理材では α' 相 (NiAl) の析出に帰因すると推察される現象を認めた。これらの現象は前掲の抽出レプリカの電子顕微鏡の観察の結果とほぼ一致してい

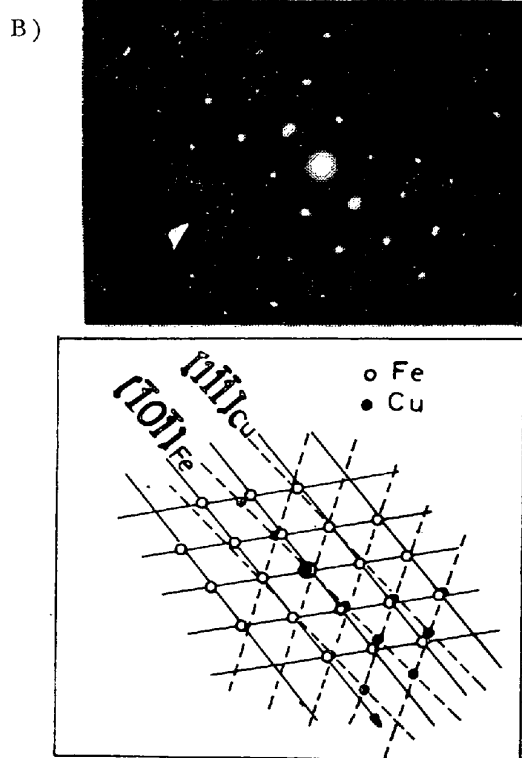
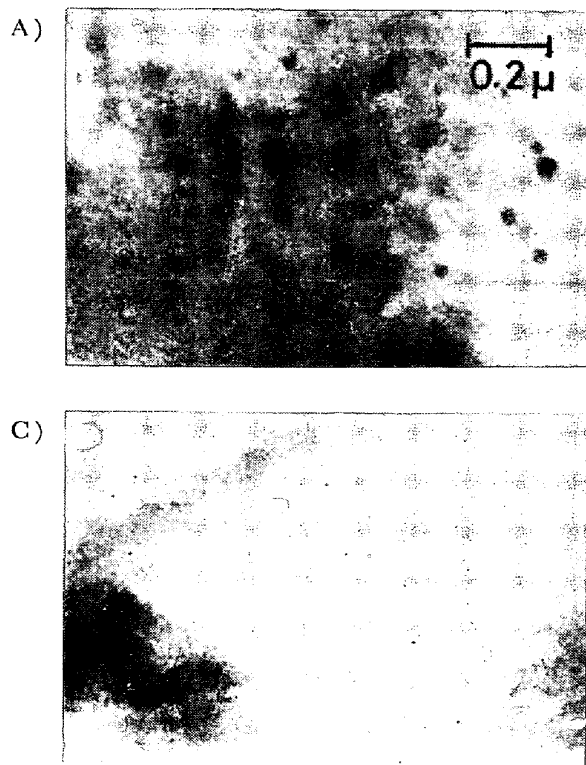


Photo. 9. Transmission electron micrograph of steel No 1 aged at 525°C for 5hr.

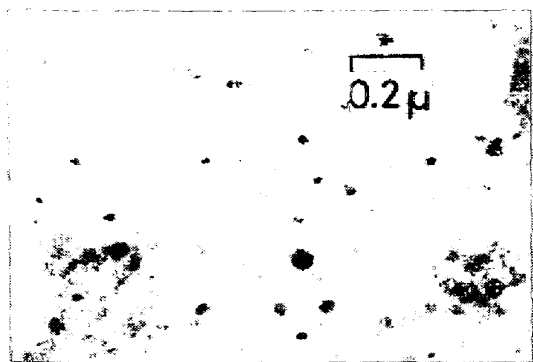


Photo. 10. Transmission electron micrograph of steel No 1 aged at 525°C for 100hr.

た.

3.2.4 電解抽出残渣のX線による同定

電解抽出残渣のX線による同定結果を Table 3 に示した. 溶体化処理材には CuFeS_2 に相当する強度の強い回折線が認められた. 一方 3~100hr の時効処理材には CuFeS_2 に相当する回折線は認められず金属銅 (ϵ 相) に相当する回折線が明りように認められた.

溶体化処理材では, Cu はクラスターとして存在すると推察された. この Cu は電気分解時にイオンとして電解液中に溶け込んだ後に, Table 3 に認められた鋼中では存在しない化合物 (CuFeS_2) を形成したものと推察される.

一方時効処理材中に存在していた ϵ 相は電気分解の時

にイオンとならずに金属銅に近い状態で残渣として沈殿したものと考えられる.

これらのことは Cu の鋼中での存在状態が溶体化処理材と時効処理材とでは, 電気化学的な安定性の点でも異なっていることを示しているものといえよう.

3~5hr の時効処理材に電子顕微鏡観察では認められなかった金属間化合物 NiAl_3 とよく一致している回折像が認められた. NiAl_3 は Ni-Al 二元系平衡状態向上では Al 量の高い領域に平衡相¹²⁾として存在しており, 本供試材の平均組成域では析出することは考えがたい.

局部的に Al の高い部分に NiAl_3 が生じるものと推定される.

3.2.5 X線マイクロアナライザーによる析出物

構成元素の同定

溶体化処理材の抽出レプリカ上に認められる析出物 (Photo. 2 参照) および 1000 hr の時効処理材の析出物 (Photo. 7 参照) のX線マイクロアナライザーによる測定結果をそれぞれに Fig. 3 および Fig. 4 に示した.

重ね合せたレプリカ膜の試料台として用いた Co からの回折線を除くと, 溶体化処理材では Cu, Mn, Fe が 1000hr の時効処理材ではこれら三元素に加えて Ni が認められる. 両処理材の抽出レプリカ (Photo. 3~7) には炭化物は認められないことから, 溶体化処理材の Cu クラスターは Cu, Fe, Mn で, 1000hr 時効処理材の

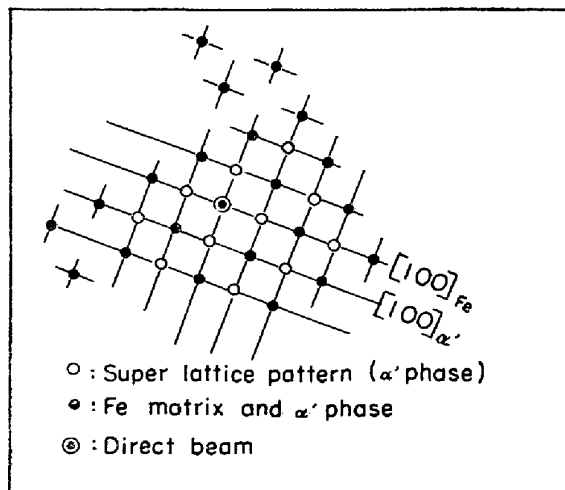
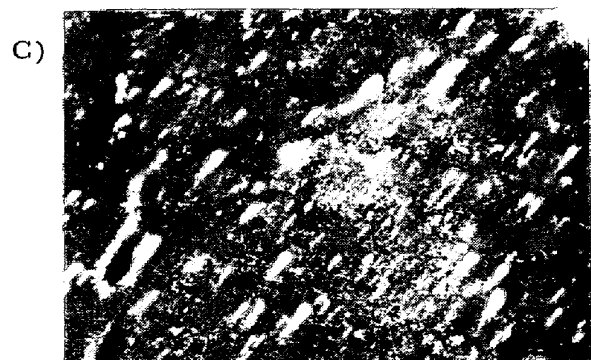
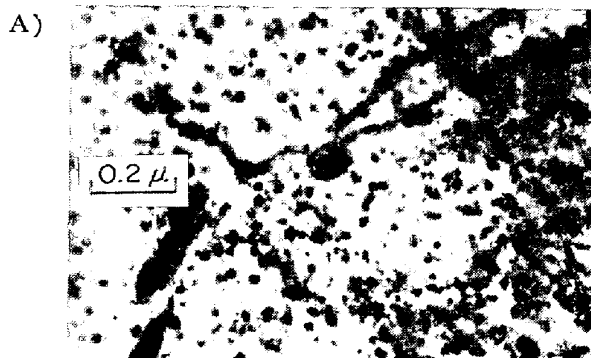


Photo. 11. Transmission electron micrograph of steel No 1 aged at 525°C for 1000hr.

Table 3. Details of the extracted residue of steel No 1 heat treated at the indicated condition.

As solution treated		Aged at 525°C for 3hr		Aged at 525°C for 5hr		Aged at 525°C for 10hr		Aged at 525°C for 100hr		Note
2 θ	d, Å	2 θ	d, Å	2 θ	d, Å	2 θ	d, Å	2 θ	d, Å	
39.2	3.412	34.7	3.839	34.7	3.839					NiAl ₃ K β
43.3	3.103	38.5	3.472	38.5	3.472					NiAl ₃ K α
50.3	2.683									CuFeS ₂ K β
		50.3	2.693							CuFeS ₂ K α
		55.4	2.468	55.4	2.468					NiAl ₃ K β
		58.5	2.340							NiAl ₃ K α
		60.1	2.286	60.1	2.286	60.1	2.286	58.9	2.338	NiAl ₃ K β
		64.9	2.133					60.1	2.286	Cu K β
										NiAl ₃ K α
66.3	2.093									CuFeS ₂ K β
66.8	2.079	66.7	2.082	66.7	2.082	66.7	2.082	66.8	2.079	Cu K α
		70.7	1.978	70.7	1.978	70.7	1.978	70.7	1.978	Cu K β
73.7	1.908									CuFeS ₂ K α
		77.8	1.823	77.8	1.823	77.8	1.823			NiAl ₃ K α
		78.7	1.805	78.7	1.805	78.7	1.805	78.7	1.805	Cu K α
79.5	1.790									
89.3	1.629									CuFeS ₂ K α
		98.7	1.508	98.7	1.508	98.7	1.508			NiAl ₃ K α
		109.4	1.402	109.4	1.403	109.4	1.402	109.7	1.400	Cu K β
		111.4	1.385	111.4	1.385					NiAl ₃ K α
114.5	1.361									
115.8	1.351									CuFeS ₂ K α
127.7	1.275	127.6	1.275	127.6	1.275	127.6	1.275	127.7	1.275	Cu K α
134.5	1.240									CuFeS ₂ K α

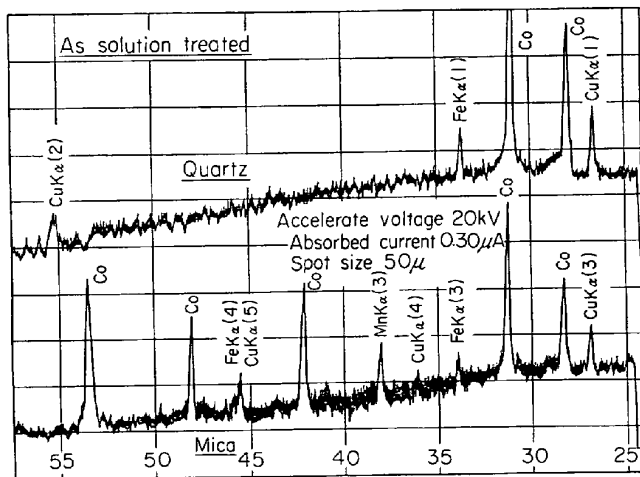


Fig. 3. Result of electron probe microanalysis of particles extracted from steel No 1 as solution treated.

析出物は Cu, Fe, Mn および Ni で構成されていることが推察される。電子顕微鏡観察の結果によれば、1000 hr の時効処理材には α' 相 (NiAl) が存在することから Al の存在も当然予測される。しかし本 X 線マイクロアナライザーの Al の検出感度が低いいためか検出されなかった。

Cu の強度に対する Ni の強度ピークの相対高さは時効が進むにつれて増加する傾向が認められる。そこで時効硬化に大きな影響を及ぼすと推察される Ni が ϵ 相中

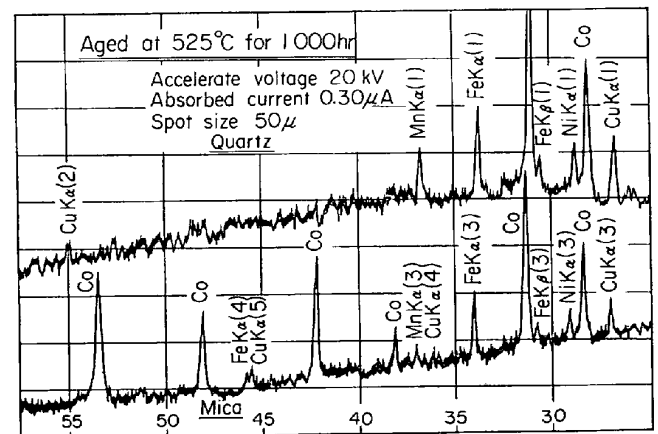


Fig. 4. Result of electron probe microanalysis of particles extracted from steel No 1 aged at 525°C for 1000hr.

に富化していく状況を以下の方法によつて調べた。

任意に選んだ 20 点の測定個所について Cu と Ni の特性 X 線強度を定時カウント法で同時測定した。得られた測定値を Cu と Ni の相対強度で表わし、最小自乗法によつてその傾きを求めた。この傾きから ϵ 相中における Cu に対する Ni の含有割合を求めた。各処理材についてこの操作を行ない、時効に伴う ϵ 相中の Ni の量の変化を求めた。結果を Fig. 5 に示した。

短時間の時効処理によつて、 ϵ 相中へ Ni が固溶し、100hr までの時効処理によつて ϵ 相中の Ni 量は漸増す

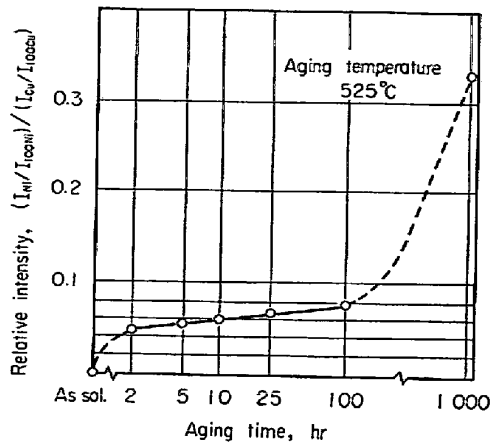


Fig. 5. Relation between relative intensity of Ni, Cu in particles extracted from steel No 1 after aging.

る。100hr までの時効処理材の粒内析出物はいずれも ϵ 相であることが、電子顕微鏡観察の結果確かめられている。1000hr の時効処理材では析出物は主として α' 相 (NiAl) で、この時期には析出物中への Ni 富化が急速に進んでいることが認められる。この場合の抽出相が Cu と Ni のみによつて構成されていると仮定してそれぞれの重量組成を求めると Cu は 75%, Ni は 25% であった。

前掲の電子顕微鏡観察の結果認められた相変化
第一段階 (Cu クラスター) → 第二段階 (ϵ 相) →
第三段階 (α' 相)

に対して抽出物中の Ni 含有量は以下のごとくに対応している。

第一段階 (Ni を含有しない) → 第二段階 (Ni 漸増) →
第三段階 (Ni 急増)

4. 考 察

抽出レプリカおよび薄膜の電子顕微鏡像の観察の結果、抽出残渣の X 線回折およびレプリカ上に抽出された主として析出物の X 線マイクロアナライザーによる構成元素の同定結果から、本鋼の時効に伴う微細組織の変化を以下に検討した。

溶体化状態では Cu がクラスターとして存在するものと推察される。Fe-1%Cu 鋼で、溶体化処理における加熱後の冷却を空冷とした場合に、空冷の途中に Cu クラスターが形成されること¹⁶⁾¹⁷⁾が報告されており、本鋼の場合も同様な現象が認められたものといえよう。

このクラスターの広がり方を推測するために、溶体化処理材の薄膜の電子顕微鏡像のクラスター部の黒化度の変化をコンパレータ型マイクロホトメーターによつて測定した。なお比較として時効処理材についても測定した。

結果を Fig. 6 に示した。溶体化処理材では黒化度はマトリックスに隣接する付近でなだらかに変化するが、クラスターの中心部分で急激に黒化度が強くなっている。溶体化処理材の抽出レプリカ上に認められた抽出粒の平均直径は同図黒化度が強い部分の間隔とほぼ一致しており、抽出レプリカ作成時にこの部分が抽出されたものといえよう。マトリックスよりも黒化されている部分の直径は 1000Å 以上に達し、この程度の広がり方を有するクラスターが形成されているものと推察される。

一方時効処理材では黒化度の変化は急激で、しかもその広がり方の大きさは小さくなっている。これは時効に伴い Cu が ϵ 相に凝集したためのものといえよう。これらの一連の現象が Fig. 2 に示した結果となつて表われた

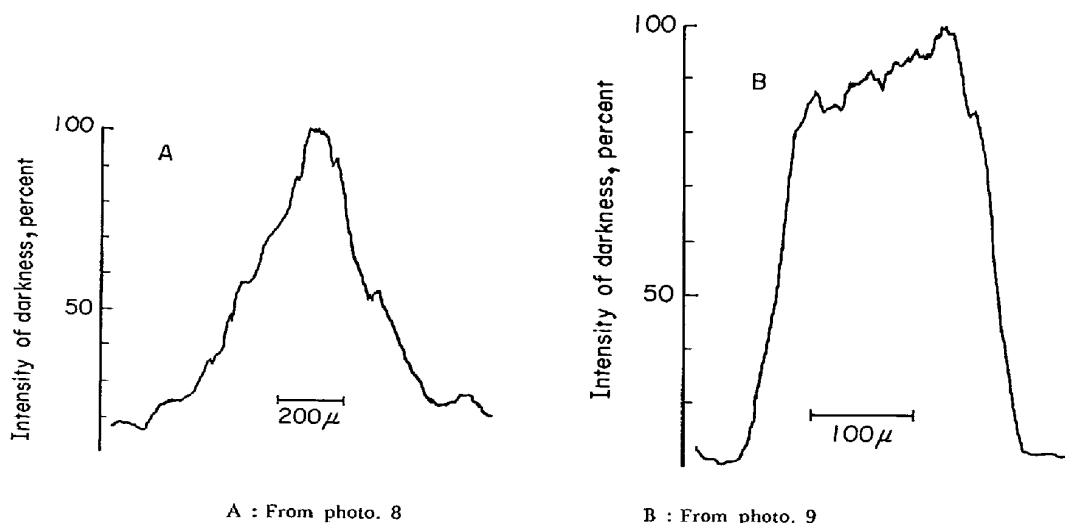
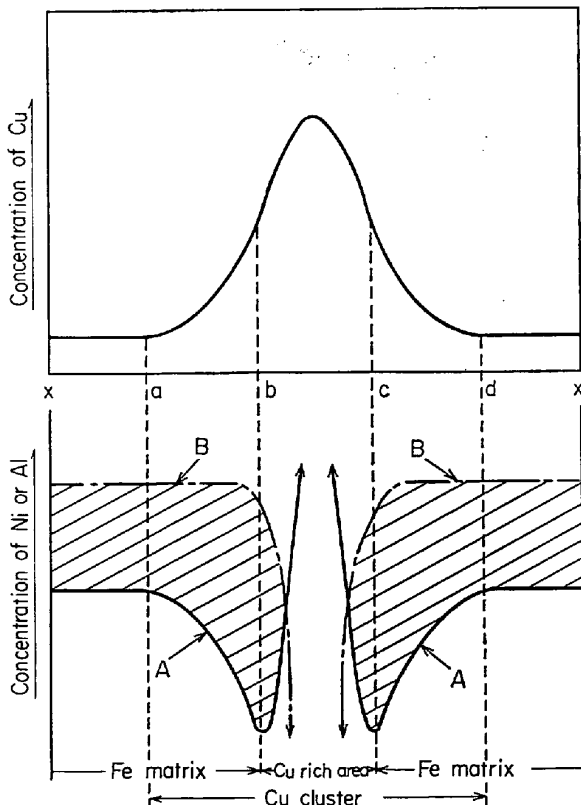


Fig. 6. Microphotometer curves of the image of ϵ particle.

ものである。溶体化処理状態に認められる Cu クラスターには Fe が、時効に伴い Ni が含有されていくことから、形成された Cu クラスターは Cu-Ni-Fe 三元系と考えることもできよう。この系は組成によつてはスピノーダル分解することが知られている¹⁸⁾。溶体化状態で存在する Cu クラスターは、時効に伴うクラスター→ ϵ 相への変化過程で (1) 濃度のゆらぎにより、これが Ni と Fe を固溶した Cu rich な ϵ 相と Cu の poor な相に分離すること¹⁹⁾ (2) クラスター内に ϵ 相の核が生成すること²⁰⁾の両者が考えられる。しかし本実験の範囲からは明らかにできなかった。

Cu が鉄マトリックスに固溶すると、マトリックスに対する α' 相の固溶限が減少することが報告されている²¹⁾。一方 Cu-Ni-Al 合金に関する研究²²⁾によれば、鉄マトリックスに対するよりも Cu マトリックスに対する α' 相の固溶限は大きいという。

これらの報告による情報もあわせてクラスター近傍に



A : Concentration distribution of Ni and Al in matrix which conjugated with precipitated α' phase (NiAl)
B : Concentration distribution of Ni and Al dissolved in matrix.
Hatched area : Amount of Ni and Al which contribute to the precipitation of α' phase (NiAl) upon aging

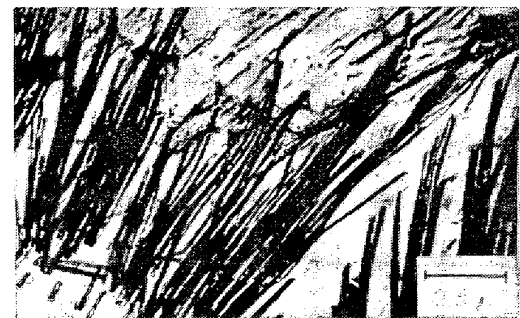
Fig. 7. Schematic diagrams of concentration distribution of Cu, Ni and Al around Cu cluster in steel No 1 after solution treatment.

おける主要合金元素の分布状況と α' 相の固溶限の変化の様子を模型図 (Fig. 7) とした。図で b-c 部は Cu 濃度がきわめて高い域で、 α' 相に対しては Cu マトリックスとしての性質を示すと考える。a-b, d-c 部は Cu を多量に固溶した Fe マトリックスで、この部分は α' 相の固溶限は小さい。a-x, d-x は Cu をやや固溶限以上に固溶した Fe マトリックスで、 α' 相の固溶限は a-b, d-c 部より大きい。

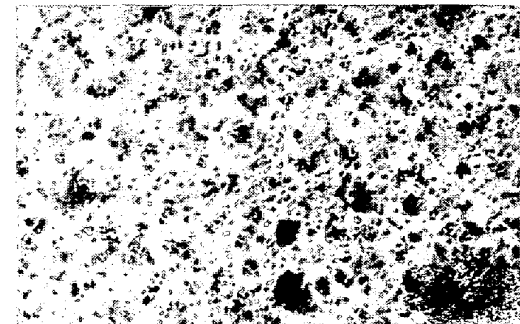
時効の初期の段階では Cu クラスターへの Cu の凝集が進むとともに、マトリックスに対する α' 相のとくに過飽和度の高い部分 (a-b, d-c) で α' 相の zone が形成されよう。

このように溶体化状態でマトリックスに固溶した Cu がマトリックスに対する α' 相の固溶限を減じたために Cu, Ni, Al の同時添加によつて時効硬化の相乗効果 (Fig. 1) が認められたものと推察される。本鋼の α' 相の析出に対する Cu の役割はマレージング鋼の Ni_3Mo の析出に対する Co の作用²³⁾に類似しているものといえよう。

ϵ 相の近傍から生成した α' 相を主体とする zone が最終的には α' 相として析出したものと考えられる。Nitalloy N (5%Ni-2%Al)²⁴⁾、17-7pH 鋼と^{25)~28)} 同様に本鋼の時効硬化の主体は α' 相と推察されるが、化学組成としては Cu を多量に固溶した α' 相 (Ni, Cu)Al であると推察されよう。



Steel No 2 aged at 550°C for 5hr



Steel No 3 aged at 500°C for 5hr

Photo. 12. Extraction replica images of overaged steel No 2 and No 3.

結晶系, 化学組成ともほぼ類似していながら粒内に認められた α' 相は粒状, 粒界では針状の α' 相が認められた. α' 相の粒内析出物は粒状を呈し, 粒界析出物が針状を呈することが α' 相の本質であるか否かを調べるために, 鋼 No 2 および No 3 の時効処理材の抽出レプリカの電子顕微鏡を観察した結果を Photo. 12 に示した.

Cu を含まない Ni-Al 鋼 (No 2) の場合には粒内および粒界を起点とする析出物はいずれも長く伸びた毛髪状を呈している. 一方時効硬化元素として Cu のみを含有する鋼 No 3 の析出物は粒状を呈している. 本鋼 (No 1) の場合に粒内析出した α' 相が粒状として析出するのは, 溶体化処理材にすでは存在する Cu を起点として析出した ϵ 相に in situ に α' 相が形成されたためと推察される.

5. 結 論

1%Cu, 3%Ni および 1%Al を時効硬化元素として含有する鋼の時効硬化処理に伴う金属組織の変化を調べ以下を得た.

1) 溶体化処理状態では 1000 Å 程度の広がりを持つ Cu を主成分とするクラスターが多数存在することが推察された.

2) 短時間の時効処理で, 直径 300~500 Å の Cu を主体とする ϵ 相の析出が認められた.

3) 長時間の時効処理で, 結晶粒界には針状の, 粒内には粒状の α' 相 (NiAl) が認められた. なお α' 相の析出は粒界析出が優先していた.

4) 短時間の時効で認められる ϵ 相に, 時効が進むにつれて Ni が富化していく.

5) 長時間の時効で認められる α' 相には Cu が多量に固溶していることが推察された.

6) 本鋼に認められる Cu, Ni および Al の複合添加によつて生ずる時効硬化の相乗効化のしくみを考察した.

本研究の実施に当たり, 数々の有益な助言と指導をいただいた大同製鋼(株)浅田千秋博士, 同研究開発本部長藤原達雄博士, 研究を協力いただいた吉田鎮雄研究員, 鈴木叶氏, 竹内倉二氏に感謝の意を表します.

文 献

- 1) I. TAMURA: Trans. JIM, 9(1968), p. 412
- 2) J. J. IRANI and R. W. HONEYCOMBE: JISI, 203 (1965), p. 826
- 3) 渡辺, 浅田: 電気製鋼, 37(1966), p. 41
- 4) 渡辺, 浅田: 電気製鋼, 37(1966), p. 130
- 5) 渡辺, 浅田: 電気製鋼, 39(1968), p. 125
- 6) 渡辺, 浅田: 電気製鋼, 40(1969), p. 6
- 7) 渡辺, 浅田: 電気製鋼, 41(1970), p. 27
- 8) 渡辺: 電気製鋼, 45(1974), p. 44
- 9) T. WATANABE and C. ASADA: Trans. JIM, 9 (1970), p. 387
- 10) 渡辺, 浅田: 日本金属学会強化鋼シンポジウム予稿 (1965, 10月) p. 31
- 11) 吉田, 渡辺: 鉄と鋼, 52(1966)10, p. 150
- 12) M. HANSEN: Constitution of Binary alloys, Published by McGraw Hill (1958)
- 13) P. B. HIRSCH, et al.: Electron Microscopy of Thin Crystals, Published by Butterworth, 1965
- 14) K. W. ANDREWS, et al: Interpretation of Electron Diffraction Patterns Published by Plenum Press
- 15) A. R. COX: JISI, 207(1969), p. 358
- 16) H. HORNBÖGEN and H. P. JUNG, Z. METALLKDE, 55(1964), p. 691
- 17) K. GRANGE: Trans. ASM, 51(1957), p. 62
- 18) E. BIEDERMANN: Stahl u. Eisen, 42(1956), p. 289
- 19) G. BORELIUS: Ann. Phys. Lpz., 28(1937), p. 507
- 20) R. BECKER: Pro. Phys. Soc., 52(1940), p. 71
- 21) M. ROUND, E. K. ZEHME, and G. P. MILLER: Iron and Steel, 45(1972), p. 502
- 22) G. WASSERMANN: Metalwissenschaft und Technik, 21(1967), p. 10
- 23) S. FLOREU and G. R. SPEICH: Trans. Quart. ASM, 57(1964), p. 528
- 24) G. C. GOULD and H. J. BEOTTE: Trans. AIME, 221(1961), p. 893
- 25) 湯川, 水谷, 坂: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 850
- 26) E. E. UNDERWOOD, A. E. AUSTIN and C. K. MANNING: JISI, 200(1962), p. 644
- 27) 古川: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 34
- 28) H. L. MARCUS, J. K. PEISTRUP, and M. E. FINE: Trans. ASM, 58(1965), p. 176