

UDC 669.14.018.292 : 669.15'24-194.55 : 669.112.227.346.2
: 669.112.227.1 : 621.3.013.1 : 539.31.4

論 文

18Ni 350 級マルエージ鋼の相変態と磁性,
物理的および機械的性質の関係*

木 村 康 夫**・内 堀 勝 之***

所 一 典***・本 川 博 之***

Relation between the Phase Transformations and the Magnetic, Physical
and Mechanical Properties in 18Ni 350 Grade Maraging Steels

Yasuo KIMURA, Katsuyuki UCHIBORI,

Kazunori TOKORO, and Hiroyuki MOTOKAWA

Synopsis:

The behavior of the martensite→austenite and austenite→martensite transformations in maraging steels containing 17.5%Ni, 12.5%Co, 4%Mo and 0~2.5%Ti has been studied by magnetic, dilatometry, and differential thermal analyses.

The martensite→austenite transformation during heating occurs in two successive stages in 17.5Ni-12.5Co-4Mo-Ti maraging steels with 0~1.3%Ti, but in one stage in a 17.5Ni-12.5Co-4Mo-2.5Ti maraging steel.

The reversion temperature shifts to higher temperatures as the titanium content is increased. Austenite reversed in the first stage is stable down to the liquid nitrogen temperature. However austenite reversed in the second stage transforms partially to martensite during cooling to room temperature, depending on the chemical composition of steels.

While the ferromagnetic to paramagnetic transformation always coincides with phase transformation on heating, they differ slightly on cooling. The Curie temperature of austenite reversed on heating is around 120~270°C, depending on the titanium content and elevated temperature.

The tensile strength increases with the increase of titanium content in steels, but the ductility decreases. The density increases as the volume of reverted austenite increases.

1. 結 言

Al, Ti, Nb を含む 18~27%Ni 鋼が 1960 年に BIEBER¹⁾により, ついで Co, Mo および Ti を含む 18%Ni 鋼が 1962 年に DECKER²⁾により研究開発されてから Ni マルエージ鋼は高強度と靱性を兼ねそなえた鉄鋼材料として著しい発展をしてきた. 現在用いられている Ni マルエージ鋼は主として Co, Mo および少量の Ti, Al を含む 18%Ni 鋼である. この鋼は固溶化処理後空冷した状態で靱性のあるマルテンサイト組織を有し, 500°C 附近で時効とすると Ni, Mo, Ti などを含む金属間化合物が析出し高強度と靱性を共有するようになる^{2)~5)}.

る^{2)~5)}.

18Ni マルエージ鋼は合金元素 Co, Ti, Mo を増加して 200 ksi (140 kg/mm²) 級から 300 ksi (210 kg/mm²) 級へ強度が高められてきた⁶⁾. これらの 18 マルエージ鋼の析出硬化現象, それに伴う機械的, 物理的, 化学的性質などの変化について多くの研究報告がある^{7)~9)}. さらに 18Ni 300 級マルエージ鋼よりも Co, Ti 含有量を増加した 350ksi (245 kg/mm²) 級の 18Ni マルエージ鋼が 1968 年 INCO にてよつて開発された¹⁰⁾. その後 18Ni 350 級マルエージ鋼について強度, 靱性などの機械的性質および組織の改善などの研究が多数発表されている^{11)~20)}.

* 昭和 49 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 12 月 26 日受付 (Received Dec. 26, 1974)

** 三菱製鋼(株)技術開発センター 工博 (Mitsubishi Steel Mfg-Co. Ltd.)

*** 三菱製鋼(株)技術開発センター (Research and Development Center, Mitsubishi Steel Mfg-Co. Ltd., 1-9-31, Shinonome Koto-ku, Tokyo 135)

Table 1. Chemical composition of 18Ni 350 grade maraging steels used (wt%).

Mark of steel	C	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Si	Mn	P	S
0 Ti	0.005	17.34	12.75	3.59	tr.	0.13	0.007	tr.	<0.005	<0.005
0.4Ti	0.006	17.06	12.38	3.73	0.42	0.16	0.007	tr.	<0.005	<0.005
1.3Ti	0.011	17.41	12.63	3.55	1.29	0.14	0.012	tr.	<0.005	<0.005
2.5Ti	0.013	17.14	12.75	3.51	2.55	0.16	0.010	tr.	<0.005	<0.005

18Ni マルエージ鋼の特性は析出以外にマルテンサイトの変態態によつて大きく変化する。18Ni 200~300 級マルエージ鋼では逆変態で生成したオーステナイトによる密度²¹⁾、硬さ²¹⁾、機械的性質²²⁾²³⁾および磁性²⁴⁾²⁵⁾の変化が報告されているが、18Ni 350 級マルエージ鋼について逆変態および残留オーステナイトの挙動についてほとんど研究されていない。

そこで、18Ni 350 級マルエージ鋼の強度に大きな影響を及ぼす Ti 含有量を変化させ、逆変態で生成したオーステナイトによる密度、硬さおよび磁性の変化を調べるとともに固溶化処理後の冷却によるマルテンサイト変態ならびに時効による逆変態を磁気分析、熱膨脹、示差熱分析などによつて測定し、変態挙動と諸性質の関係を調べた結果を報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

試料は 18Ni 350 級マルエージ鋼に相当する 17.5% Ni-12.5%Co-4%Mo を基礎として Ti を 0, 0.4, 1.3 および 2.5% 含有する 4 種類のマルエージ鋼である。溶解原料には電解鉄、電解ニッケル、電解コバルト、金属モリブデン、スポンジチタン、アルミニウムを使用した。試料はマグネシアるつばを使用して真空高周波誘導炉で 10 kg 溶解した。熱間鍛造により約 16 mm ϕ の丸棒にして供試材とした。これらの供試材の化学成分は Table 1 に示すとおりである。

2.2 実験方法

Ti を 1.6% 含有する標準成分の 18Ni 350 級マルエージ鋼を一般に 820°C で 1hr 固溶化処理後空冷し 480°C で 3hr 時効処理する。電子顕微鏡組織観察の結果によれば Ti 含有量が多くなると固溶化温度が高くなる傾向があり、Ti 2.5% を含有するマルエージ鋼を固溶化するには少なくとも 900°C 以上に加熱する必要がある。0~1.3% Ti を含有する場合は 820°C で 1hr、2.5% Ti を含有する場合は 900°C で 1hr 固溶化処理した。

2.2.1 機械的性質および密度

(1) 機械的性質

固溶化処理後空冷した試料につき 450~750°C まで 50

°C おきの温度で時効した後にビッカース硬さを測定した。

引張試験は固溶化処理のままおよび固溶化処理後 480°C で 3 hr 時効した試験片についてクロスヘッド速度 2 mm/min で行なつた。試験片の平行部の直径 6.0 mm 平行部の長さ 42.0 mm、標点間距離 30.0 mm である。

(2) 密度

固溶化処理後空冷し 450~750°C まで 50°C ごとの温度で 3 hr 時効した 11 mm 径で 15 mm 長さの試験片について磁性および硬さ測定に先だつて密度を測定した。試験片の重量を先ず空気中で測定し、ついで 25°C の蒸留水に浸漬して 0.1mg のオーダまで秤量して試料の密度を求めた。オーステナイトの残留した試料では密度が増加する。

2.2.2 磁性

(1) 保磁力および飽和磁気

保磁力および飽和磁気は自記磁束計および試料振動型

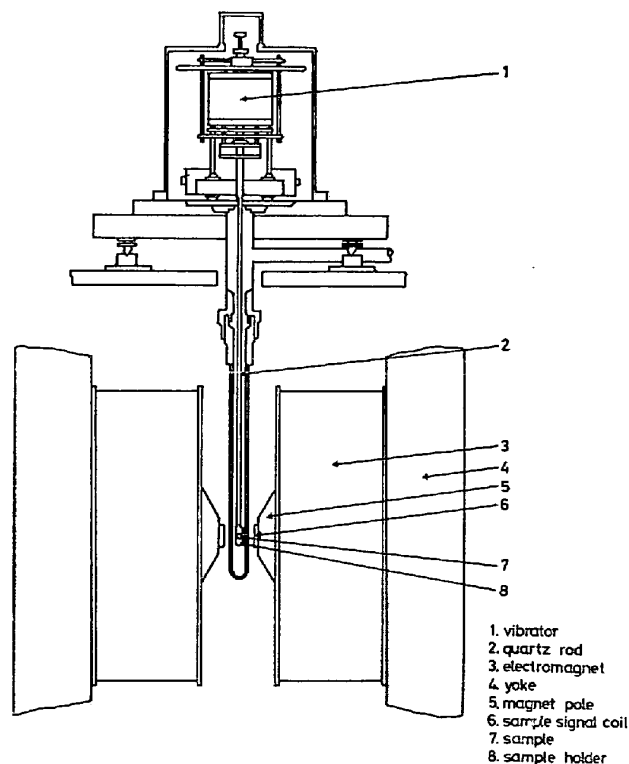


Fig. 1. Schematic figure of vibrating sample magnetometer.

磁力計 (VSM) でヒステリシスループを測定して求めた。自記磁束計の場合には 11 mm 径で 15 mm 長さの試験片を電磁石の間にはさんで測定した。試料振動型磁力計は Fig. 1 に示すような装置で、2 mm 径、4 mm 長さの試験片を磁界中で振動させて生ずる電圧をピックアップして磁性を測定できる²⁶⁾。磁界の強さ 10 KOe と 17 KOe で測定した 1 グラムあたりの磁気モーメント (σ) の両者の差はほとんどなかったから 10 KOe の磁界でほぼ飽和している。飽和磁化は 17 KOe, σ - T 曲線は 10 KOe の磁界で測定した。

(2) σ - T 曲線

固溶化処理後の試料を室温で VSM にセットし、加熱炉で最高 900°C まで加熱後室温へ冷却した過程中連続的に 1 グラムあたりの磁気モーメント (σ) と温度 (T) との関係測定した。また 650°C および 700°C で 3 hr 時効した試料については室温で VSM にセットし液体窒素によつて室温から -196°C まで冷却後室温まで昇温した。さらに加熱炉で室温から 650°C または 700°C まで加熱後室温まで冷却した場合の σ - T 曲線を測定した。この場合の昇温および冷却速度は 3°C/min にした。

2.2.3 熱分析

熱膨張は固溶化処理した 3 mm 径、10 mm 長さの円柱状試験片に 2 mm 径、深さ 3 mm の穴をあけ、熱電対を溶接し、自動記録装置 Formaster によつて昇温および冷却速度 3°C/min で測定した。

示差熱分析は固溶化処理した 5 mm 径で 3 mm 厚の円板状試験片を用いて行なつた。昇温および冷却速度はともに 7.5°C/min であるが、約 300°C 以下の冷却過程では装置の構造上冷却速度が 7.5°C/min 以下となつた。

3. 実験結果

3.1 Ti 含有量による機械的性質の変化

Ti 含有量による 18 Ni マルエージ鋼の固溶化処理のままおよび時効後の機械的性質の変化を Fig. 2 に示す。固溶化処理のままの場合 Ti 含有量の増加に伴つて引張強さおよび 0.2% 耐力は上昇し、それぞれ 134 kg/mm², 113 kg/mm² に達する。伸びは 15% 前後でほとんど変化しないで、絞り率は約 75% から約 70% までわずかに低下する。時効処理後の場合、引張強さは 1.3 Ti で、227 kg/mm² になり、2.5 Ti では低下する。2.5 Ti の析出硬化量は大きい、延性が乏しく、見掛け上低い応力で破壊しているため 2.5 Ti の引張強さが 1.3 Ti よりも低くなつたと思われる。0.2% 耐力は Ti 含有量の増加に伴つて高くなり、2.5 Ti のとき 214 kg/mm²

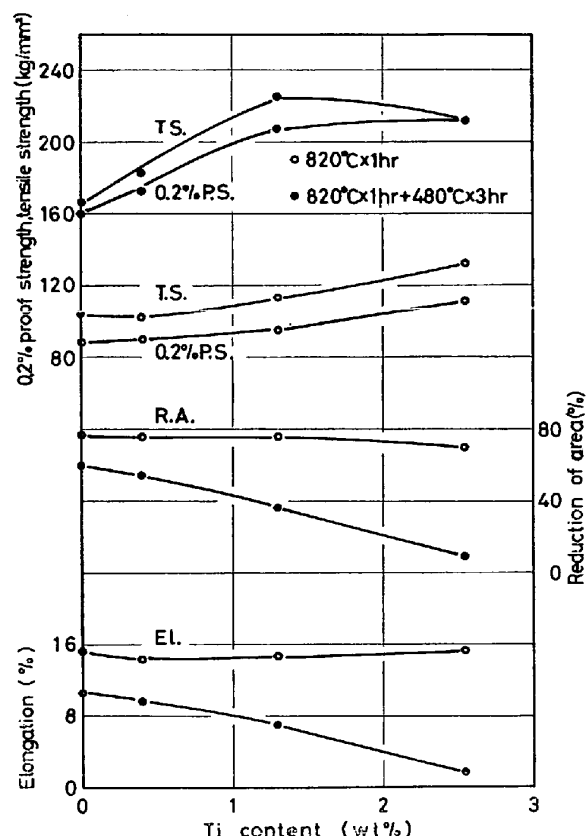


Fig. 2. Effects of titanium content and heat-treatment on the mechanical properties of the 17.5Ni-12.5Co-4Mo-Ti maraging steels.

である。伸びおよび絞り率は 0 Ti のときそれぞれ 10%, 58% であるが、2.5 Ti のときそれぞれ約 1%, 10%, 以下に低下する。このように時効処理後の延性は Ti 含有量の増加とともに低下するが、0.2% 耐力は増加する。時効後の機械的性質は Ti 1.3~1.8% 附近がもつとも優れている¹⁰⁾。

3.2 時効による硬さ、密度および磁性の変化

3.2.1 硬さ

Ti 含有量のことなるマルエージ鋼を固溶化処理後 450~750°C まで 50°C ごとに 3 hr 時効したときのビッカース硬さの変化を Fig. 3 に示す。固溶化処理のままおよび時効後の硬さはともに Ti 含有量の増加により硬くなり、最高のビッカース硬さは 0 Ti のとき 486, 1.3 Ti のとき 623, 2.5 Ti のとき 734 である。最高の硬さがえられる温度は Ti 含有量の増加に伴つて高温側に移動し、0 Ti のとき 450°C 附近、1.3 Ti のとき 500°C 附近、2.5 Ti のとき 530°C 附近でえられる。最高硬さのえられる温度を越えると硬さは急激に低下し、750°C で時効したときの硬さは固溶化処理後の硬さとほぼ等しい値まで低下する。

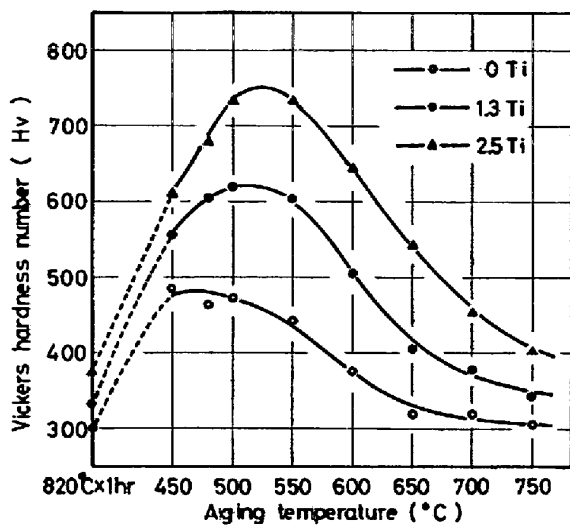


Fig. 3. Effect of aging temperature on Vickers hardness of the 17.5Ni-12.5Co-4Mo-Ti maraging steels aged for 3 hours.

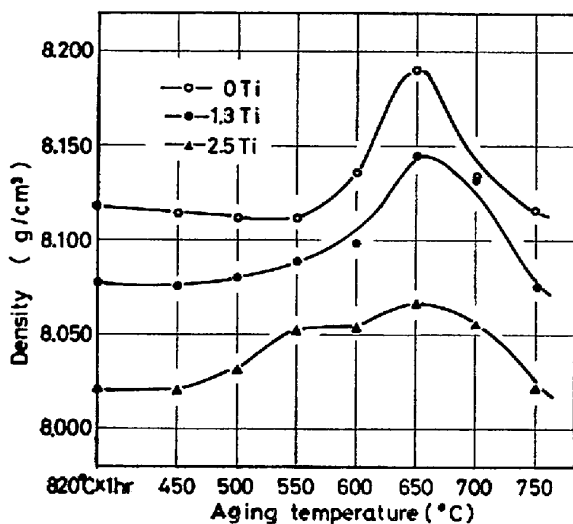


Fig. 4. Effect of aging temperature on density of various 17.5Ni-12.5Co-4Mo-Ti maraging steels aged for 3 hours.

3.2.2 密度

Ti 含有量のことなるマルエージ鋼の固溶化処理後の密度は 0 Ti のとき 8.117 g/cm³, 1.3Ti のとき 8.075 g/cm³, 2.5Ti のとき 8.022 g/cm³ で Ti 含有量の高いほど低くなる。時効による密度の変化は Fig. 4 に示すとおり、500~550°C 附近の時効温度範囲では 0 Ti の場合のみ一旦わずかに低下するが、1.3Ti および 2.5Ti の場合には増加する。密度は 650°C 附近で最高値を示した後低下し、750°C のとき固溶化処理後の値にほぼ等しくなる。時効による密度の増加は残留オーステナイトの量に関係する²¹⁾ために、硬さの挙動と非常に異なる。

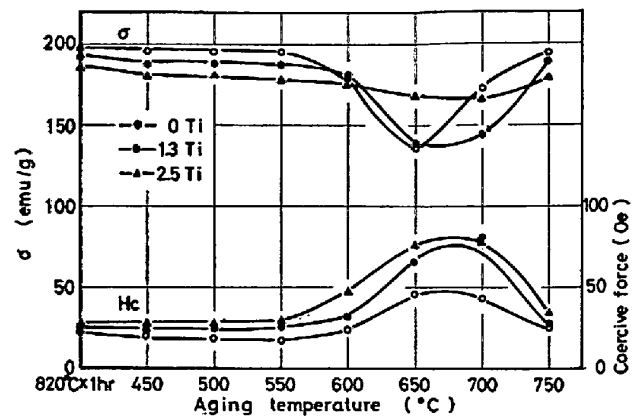


Fig. 5. Effects of aging temperature on magnetic moment/g (σ) and coercive force of the 17.5Ni-12.5Co-4Mo-Ti maraging steels aged for 3 hours.

3.2.3 磁性

Ti 含有量のことなるマルエージ鋼を固溶化処理後450~750°C まで 50°C ごとに 3hr 時効したときの保磁力および1グラムあたりの飽和磁気モーメント (σ_s) の変化を Fig. 5 に示す。固溶化処理後の保磁力は Ti 含有量の多少にかかわらず 25Oe 前後で 550°C 附近から上昇し 650~700°C 附近で最大値をとる。Ti 含有量の少ないほうがやや低い時効温度で最高値をとり、最高値は低い。0 Ti の保磁力の最高値は 45Oe, 1.3Ti および 2.5Ti は 77~79Oe である。750°C における時効後の保磁力は急激に低下し、固溶化処理後の値へもどる。

固溶化処理後の σ_s は Ti 含有量が少ないほど大きく、0Ti で 195.3 emu/g, 1.3Ti で 190.2 emu/g, 2.5Ti で 183.4 emu/g, である。時効温度が高くなるに伴って σ_s は低下するが、2.5Ti を除けばある温度を越えると急激に低下する。Ti 含有量が多いほど急激な低下開始温度は高く、低下量は少ない。急激な低下は 0 Ti の場合 550°C, 1.3Ti の場合 600°C で始まる。 σ_s の最低値は 0Ti で 135 emu/g, 1.3Ti で 138 emu/g, 2.5Ti で 155 emu/g である。

試料の飽和磁化は試料に含まれている強磁性相の飽和磁化の強さとその量に比例する。時効による σ_s の低下は逆変態で生成したオーステナイトに基づき、 σ_s の増加はマルテンサイト変態による残留オーステナイトの減少による。しかし逆変態で生成されたオーステナイトは後述するようにマルテンサイトよりも飽和磁化は低いが強磁性であるから、 σ_s から簡単にオーステナイト量を見出すことはできない。 σ_s が最低値をとる時効温度のとき、近似的にオーステナイト量は最高値をとると考えられる。Fig. 4 に示した密度の変化、Fig. 5 に示した σ_s

の変化を比較すると、密度の増加と σ_s の減少はいずれのマルエージ鋼でも大体良く対応している。

3.3 σ - T 曲線

3.3.1 固溶化処理した場合

0Ti, 0.4Ti, 1.3Ti および 2.5Ti の固溶化処理後の σ - T 曲線を Fig. 6 に示す。昇温および冷却過程の σ - T 曲線に大きなヒステリシスが存在する。昇温過程の σ の急激な減少はマルテンサイト逆変態、冷却過程の σ の急激な増加はマルテンサイト変態に基づく。昇温過程における σ は 0Ti, 0.4Ti および 1.3Ti の場合、2段階の過程をへて減少しているが、2.5Ti の場合には1段の過程で減少するようになる。0Ti, 0.4Ti および 1.3Ti の場合1段目および2段目の逆変態開始温度はそれぞれ 600°C 前後で終了温度は 780°C 附近である。2.5Ti の

場合には逆変態開始温度 650°C 附近、終了温度 820°C 附近でいずれも Ti 含有量の少ない場合に比べて高温側に移動している。

昇温して σ が 0 になったのち、さらに昇温して 850°C で 15 min 保持後室温まで冷却したときの σ は 0Ti, 0.4Ti および 1.3Ti の場合にはほぼ最初の値にもどっているが、2.5Ti の場合には最初の値より 19 emu/g 低い値しかもとらない。しかしさらに昇温し 900°C から冷却すると最初の値へもどる。2.5Ti は 850°C で 15 min 固溶化処理しても均一なオーステナイトになっていないことがわかる。 σ - T 曲線からえられるマルテンサイト変態点 (M_s 点) は 0Ti, 0.4Ti および 1.3Ti では約 300°C, 2.5Ti では 850°C から冷却したとき約 240°C, 900°C から冷却したとき約 270°C である。完全に固溶化されていない状態のオーステナイトは割合安定でマルテンサイト変態しにくいことがわかる。

3.3.2 650 および 700°C で時効した場合

0Ti および 1.3Ti の逆変態は2段階の過程をへて進行するから、1段目および2段目の逆変態温度に相当する 650 および 700°C を選んで時効した。まず 0Ti, 1.3Ti および 2.5Ti を 650 または 700°C で 3hr 時効した。このような熱処理をした試料を液体窒素温度まで冷却後室温までもどし、さらに所定の温度(650 または 700°C)まで昇温し、その温度に 5 min 保持後ただちに室温まで冷却、さらに 300°C まで昇温し、この間の σ の変化を VSM を用いて測定し σ - T 曲線を求めた。Fig. 7 に 650°C で時効した場合、Fig. 8 に 700°C で時効した場合の σ - T 曲線を示す。

Fig. 7 に示すとおり固溶化処理後 650°C で 3hr 時効した 0Ti, 1.3Ti および 2.5Ti を液体窒素温度に下げ 650°C まで昇温し、冷却した σ - T 曲線は重なる。0Ti および 1.3Ti の場合、昇温および冷却過程でヒステリシスを示さないことから、これらのクニックは 650°C 時効で逆変態したオーステナイトのキュリー点 (T_c) であると思われる。2.5Ti の場合、逆変態で生成したオーステナイトが室温でわずかしき存在せず、しかもそのオーステナイトが液体窒素温度まで非磁性であるためにクニックを生じなかつた。18Ni 350 級マルエージ鋼を 650°C で時効したとき生成したオーステナイトは液体窒素温度まで冷却してもマルテンサイト変態しないで安定である。

Fig. 8 から明らかなとおり 700°C で 3hr 時効した場合には 650°C で時効した場合と異なり、Ti 含有量にかかわらず昇温曲線と冷却曲線とが一致しない。0Ti および 1.3Ti の昇温および冷却のいずれの σ - T 曲線にもそ

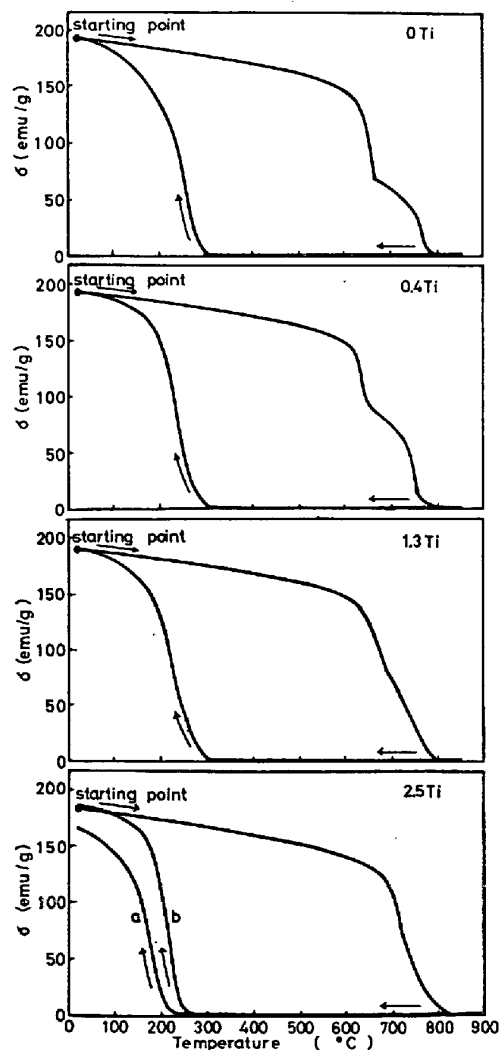


Fig. 6. Successive $\sigma(T)$ measurements up to 850°C of the 17.5Ni-12.5Co-4Mo-Ti maraging steels homogenized. The curve (b) in 2.5 Ti shows temperature dependence of magnetization in the steel cooled from 900°C.

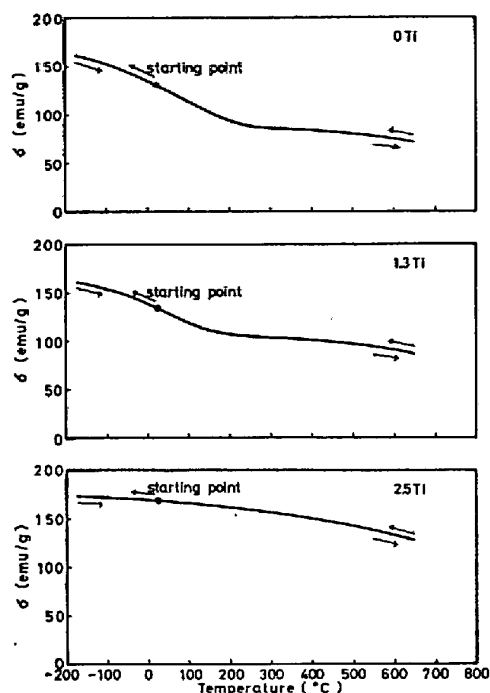


Fig. 7. Temperature dependence of magnetization in the 17.5Ni-12.5Co-4Mo-Ti maraging steels homogenized and aged at 650°C for 3 hours.

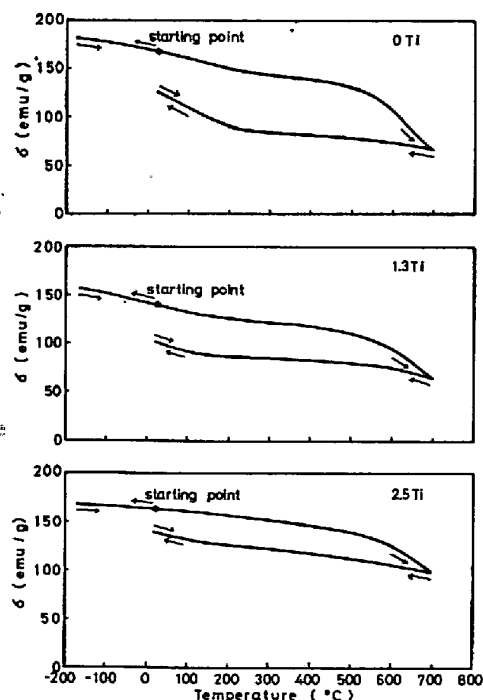


Fig. 8. Temperature dependence of magnetization in the 17.5Ni-12.5Co-4Mo-Ti maraging steels homogenized and aged at 700°C for 3 hours.

れぞれ 210°C および 130°C 附近にクニックがある。2.5Ti の場合には残留オーステナイトがわずかであり、

昇温の σ - T 曲線にクニックがほとんどないが、700°C に昇温した後はオーステナイトが増加するとともにオーステナイトが強磁性相になり、冷却の σ - T 曲線は 120°C 附近にクニックを生じる。これらのクニックは 700°C 時効で生成したオーステナイトのキュリー点を示す。オーステナイトは液体窒素温度まで安定でマルテンサイト変態しない。クニック点以下の温度ではオーステナイトは強磁性である。

BELYAKOV ら²⁷⁾は 18Ni 300 級マルエージ鋼の逆変態で生成したオーステナイトのキュリー点は高温まで加熱した場合ほど低くなることを示した。18Ni 350 級マルエージ鋼の同一組成の試料については、650 または 700°C で加熱したオーステナイトのキュリー点を比較すると、700°C で加熱したほうが低く、18Ni 350 級マルエージ鋼にも同様の傾向がある。

3.3.3 昇温途中の温度から冷却した場合

0Ti を固溶化処理後 650 または 700°C まで昇温し、それぞれの温度に 5 min および 30 min 保持後冷却した場合の σ - T 曲線を Fig. 9 に示す。

0 Ti を 650°C で 5 min および 30 min 保持する場合、保持時間が長くなるほど σ が低下し、マルテンサイト逆変態が進行する。その後冷却すると昇温曲線と異なる冷却曲線を示し、250°C 附近にクニックをもつ σ - T 曲線がえられる。さらに 300°C まで再昇温した曲線は冷却曲線に重なる。このクニックは逆変態で生成したオーステナイトのキュリー点である。

0 Ti を 700°C で 5 min および 30 min 保持後冷却した σ - T 曲線は 650°C の場合と異なり、 σ が 200°C 附近から緩かに上昇し始め 120°C 附近から急激に上昇する。室温まで冷却後さらに 300°C まで昇温すると、 σ は 200°C 附近まで割合急激に減少しそれ以後緩かに減少する。120°C 附近の σ の変化は非可逆変化であるからマルテンサイト変態、200°C 附近から始まる σ の変化は可逆変化であるからオーステナイトの磁気変態に基づくものと考えられる。Fig. 9 における冷却曲線と再昇温曲線との間の σ の差約 50 emu/g はオーステナイトが 120°C 附近からマルテンサイト変態したための σ の上昇を示す。室温における σ は固溶化処理後から存在し逆変態しなかつたマルテンサイト、逆変態で生成した強磁性オーステナイトおよび一部のオーステナイトが変態したマルテンサイトの σ の 3 種類の合計である。

1.3 Ti を固溶化処理後 650 または 700°C まで昇温し、それぞれの温度に 5 min および 30 min 保持後空冷した場合の σ - T 曲線を Fig. 10 に示す。1.3Ti を 650°C まで昇温したときの冷却曲線にあらわれるオーステナイ

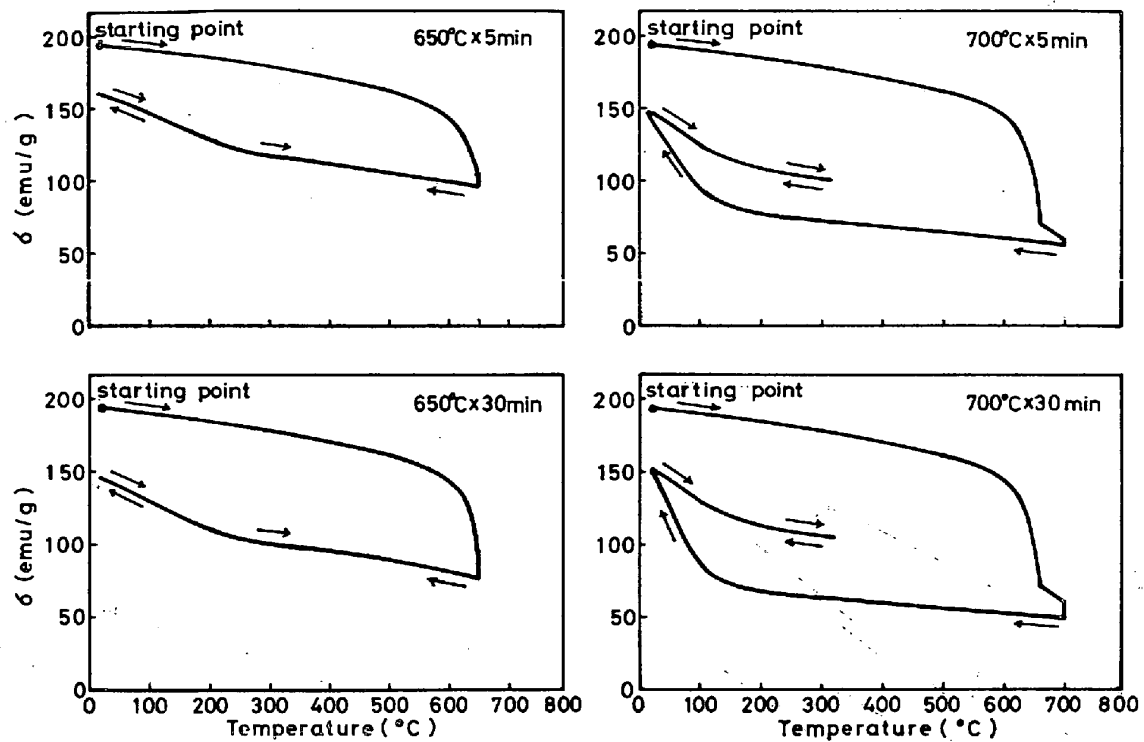


Fig. 9. Temperature dependence of magnetization in 17.5Ni-12.5Co-4Mo-0Ti maraging steel after homogenizing and heating up to 650 or 700°C.

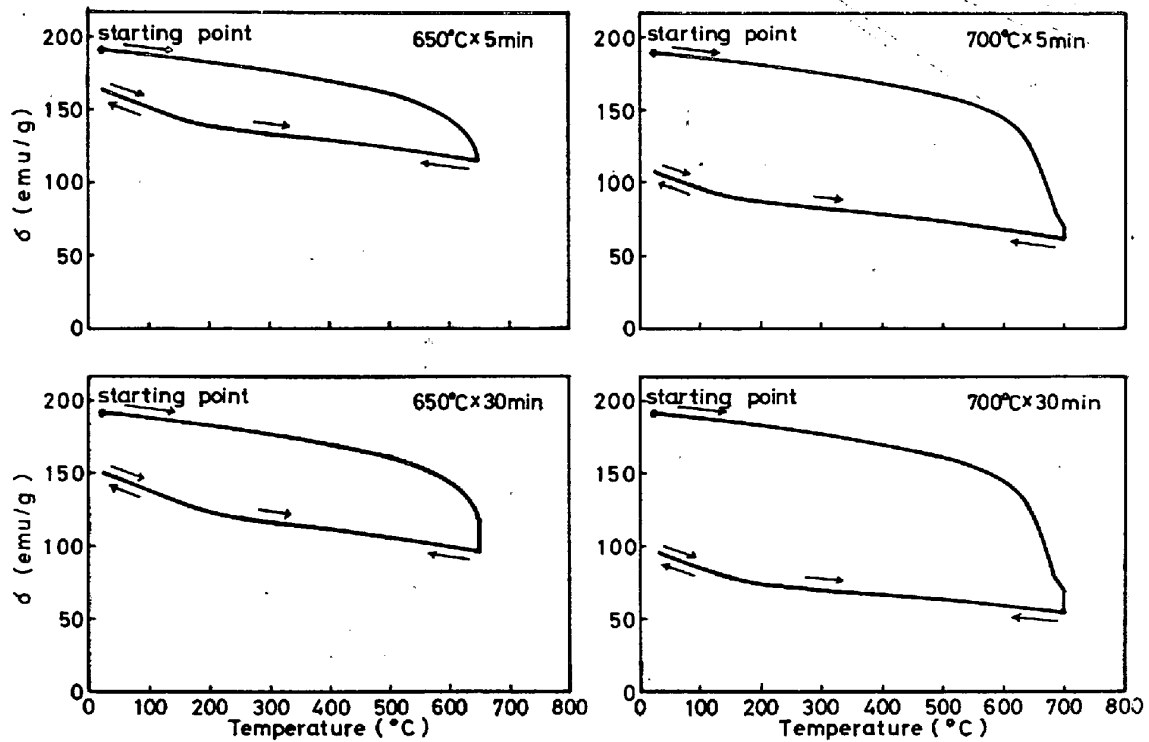


Fig. 10. Temperature dependence of magnetization in 17.5Ni-12.5Co-4Mo-1.3Ti maraging steel after homogenizing and heating up to 650 or 700°C.

Table 2. The Curie temperature T_c and martensite starting temperature M_s of 18Ni 350 grade maraging steels with or without titanium.

Ti%	0		1.3	
	Holding time			
Holding temperature	5 min	30 min	5 min	30 min
T_c	650°C 700°C	260°C 150°C	240°C 150°C	190°C 160°C
M_s	700°C	120°C	120°C	—

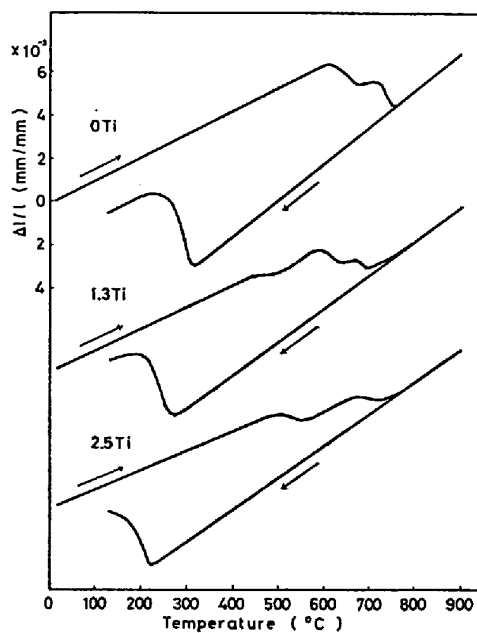


Fig. 11. Dilatometric heating and cooling curves for the 17.5Ni-12.5Co-4Mo-Ti maraging steels homogenized.

トのキュリー点は 200°C 附近で 0 Ti に比べてやや低いが、 σ - T 曲線は 0 Ti の場合と同様の挙動を示す。 700°C まで昇温して 5 min および 30 min 保持後冷却した場合には、オーステナイトのキュリー点は 650°C まで昇温した場合よりもやや低く 160°C 附近である。 1.3 Ti を 700°C まで昇温後冷却した場合にはオーステナイトの磁気変態が認められたが、0 Ti の場合に生じたマルテンサイト変態は認められなかった。 Table 2 に 0 Ti および 1.3Ti を 650 または 700°C まで昇温保持後冷却した場合のオーステナイトのキュリー点 (T_c) およびマルテンサイト変態点 (M_s 点) を示す。

3.4 熱 膨 脹

3.4.1 固溶化処理した場合

0 Ti, 1.3Ti および 2.5Ti を固溶化処理後 900°C ま

での加熱過程および冷却過程中的熱膨脹変化の測定結果を Fig. 11 に示す。 0 Ti の加熱の際には 600°C 附近から始まる 2 段の収縮がみられ、また冷却の際には 310°C 附近から始まる急激な膨脹がみられる。 1.3 Ti の加熱の際には 450°C 附近から始まる僅かな収縮後 590°C 附近から始まる 2 段の収縮がみられ、冷却の際には 285°C から始まる急激な膨脹がみられる。 また 2.5Ti の加熱の際には 470°C 附近からの収縮、 650°C 附近からの 1 段の収縮、冷却の際には 230°C 附近から始まる急激な膨脹がみられる。 $450\sim 470^{\circ}\text{C}$ 附近からの収縮は Ti が含まれていないときは認められず、Ti 含有量の多いほうが収縮量は大きい。 あらかじめ 400°C で 5hr 時効した 1.3Ti および 2.5Ti を室温から加熱すると、 $450\sim 470^{\circ}\text{C}$ 附近から始まる収縮が著しく小さくなることから、この収縮は析出反応に何らかの関係があると思われる。

18Ni 300 級マルエージ鋼の熱膨脹変化についてはすでに発表されており、加熱の際の 450°C 附近から始まる収縮は析出、 570°C 附近から始まる収縮はマルテンサイト逆変態により、また冷却の際の 300°C 附近から始まる急激な膨脹はマルテンサイト変態であると報告されている^{28)~30)}。

18Ni 350 級マルエージ鋼の熱膨脹変化も 18Ni 300 級マルエージ鋼と同様に説明できると思われる。 0 Ti および 1.3 Ti の場合にはマルテンサイト逆変態が 2 段で起こるが、2.5Ti の場合には 1 段で起こる。 1.3Ti および 2.5Ti にみられる 450°C 附近から始まる収縮は 0 Ti ではみられず、Ti が関与した析出によるものと思われる。 マルテンサイト変態点 (M_s 点) は Ti 含有量の増加とともに低下する。

3.4.2 昇温途中の温度から冷却した場合

固溶化処理した 0 Ti について室温から昇温し逆変態の 1 段目の温度範囲 650°C および 2 段目の温度範囲 700°C から冷却した場合の熱膨脹変化を Fig. 12 に示した。 650°C から冷却したとき、 900°C まで昇温して冷却したときのマルテンサイト変態による急激な膨脹がみられなかった。 Fig. 9 に示した σ - T 曲線の場合と同様な結果である。 650°C 附近で生成したオーステナイトは非常に安定でマルテンサイト変態しないことがわかる。 700°C から冷却したとき、 1000°C 附近に M_s 点がある。 σ - T 曲線と同様に 700°C 附近で生成したオーステナイトは一部がマルテンサイト変態し、一部が残留オーステナイトになる。

3.5 示差熱分析

3.5.1 固溶化処理した場合

固溶化処理した 0Ti, 0.4Ti, 1.3Ti および 2.5Ti の加

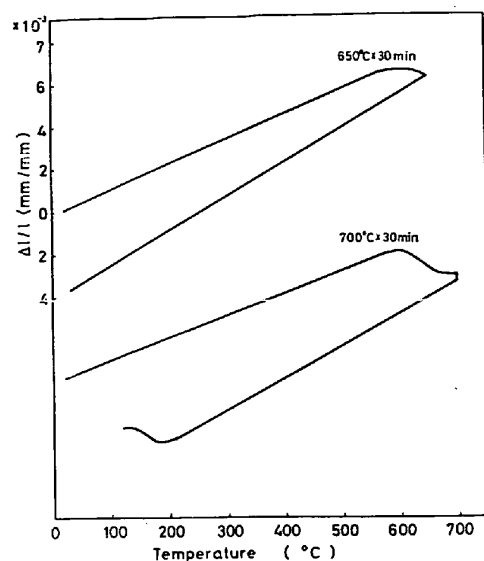


Fig. 12. Dilatometric heating and cooling curves up to 650 or 700°C for 17.5Ni-12.5Co-4Mo-1.3Ti maraging steels homogenized.

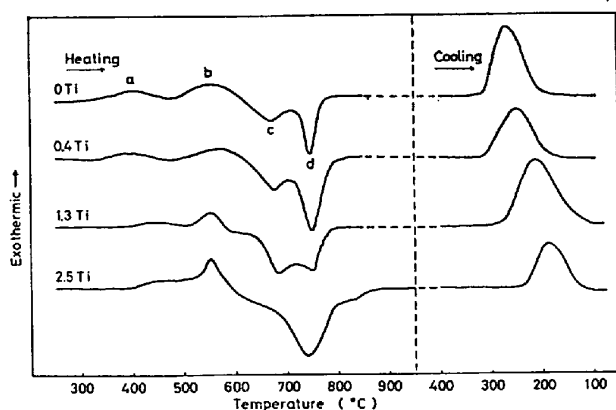


Fig. 13. Differential thermal analysis curves of the 17.5Ni-12.5Co-4Mo-Ti maraging steels after homogenizing and heating up to 850 or 950°C.

熱冷却の示差熱分析 (DTA) 曲線を Fig. 13 に示す。0 Ti および 0.4Ti の加熱の DTA 曲線では 400°C 附近と 550°C 附近に発熱ピーク, 670°C 附近と 750°C 附近に吸熱ピークがある。これらのピークを低温側から a, b, c, d と名付けることにする。1.3Ti は 0 Ti と異なり 400°C 附近の発熱ピーク a が小さくなり高温側に移動し, 550°C 附近の発熱ピーク b が鋭くなる。また 0 Ti では吸熱ピーク c が小さく, d が大きいのに対し, 1.3Ti では吸熱ピーク c, d がほぼ等しいようになる。2.5Ti では発熱ピーク a はさらに小さく, b が非常に鋭くなり, 吸熱ピーク c がほとんどなくなり, d のみが顕著になる。

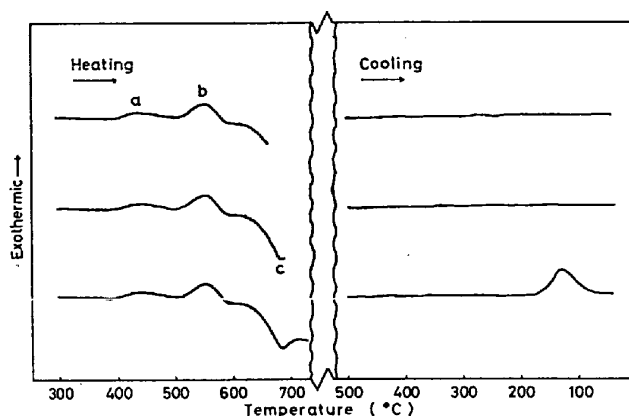


Fig. 14. Differential thermal analysis curves of 17.5 Ni-12.5Co-4Mo-1.3Ti maraging steel after homogenizing and heating up to 660, 690 or 730°C.

すでに Bui ら³¹⁾は 18Ni 250 級マルエージ鋼について, 佐藤³²⁾ら 18Ni 300 級マルエージ鋼について, 加熱過程の DTA 曲線に 2つの発熱ピークと 2つの吸熱ピークを認めている。発熱ピーク a および b はクラスター生成と析出に関する反応, 吸熱ピーク c および d はともにマルテンサイト逆変態に関する反応に対応している³¹⁾³²⁾。

0Ti, 0.4Ti および 1.3Ti では 850°C から, 2.5Ti では 950°C からの冷却過程の DTA 曲線でマルテンサイト変態に基づく大きな発熱ピークが認められる。ピークの示す温度は Ti 含有量が高くなるに伴って低温側に移動し, 0Ti の 270°C から 2.5Ti の 190°C へ低下する。なお, 発熱が開始する温度をマルテンサイト変態点 (M_s 点) とすれば, M_s 点は 0Ti および 0.4Ti で 310°C, 1.3Ti で 270°C, 2.5Ti で 230°C である。これらの温度は σ -T 曲線および熱膨脹変化曲線から求めた M_s 点とはわずかに異なる。

3.5.2 昇温途中の温度から冷却した場合

固溶化処理した 1.3Ti について室温から昇温し, 逆変態の 1 段目の温度範囲 660 および 690°C, 2 段目の温度範囲 730°C から冷却した場合の DTA 曲線を Fig. 14 に示す。図から明らかなように 1 段目の温度範囲から冷却した DTA 曲線にはマルテンサイト変態による急激な発熱がみられなかったが, 2 段目の温度範囲から冷却したときはマルテンサイト変態による発熱がみられた。Fig. 10 に示した σ -T 曲線と比較すると, マルテンサイト逆変態の温度範囲でも低め, 例えば 690°C の場合はマルテンサイト変態を伴わないが, 高め, 例えば 730°C の場合はマルテンサイト変態を伴っていることがわかる。

4. 考 察

4.1 析出と逆変態

加熱過程の DTA 曲線には 2 つの発熱ピークがある。本実験で 0Ti と 0.4Ti の発熱ピーク a と b ははつきり区別できるが、Ti 含有量が高くなると発熱ピーク a は小さくなり、高温側に移動し、発熱ピーク b は鋭くなる。

18Ni 250 級マルエージ鋼の電気抵抗および硬さの変化は $425^{\circ}\text{C}^{(33)(34)} \sim 450^{\circ}\text{C}^{(34)-(36)}$ よりも低い温度と高い温度で時効した場合で反応速度が異なる。低温側の時効では Mo に富むゾーンが形成されるといわれている³⁶⁾。発熱ピーク a はこの Mo に富むゾーンの形成に関係があると思われるが、このピークは Mo を含まない 18Ni 8 Co 鋼にも現われている³⁷⁾。

18Ni 350 級マルエージ鋼に関する RACK ら¹⁴⁾の研究によれば、時効硬化の初期に Mo がクラスター（前析出物）を形成するとともに、Co が短範囲に規則化する。そこで本実験で認められた発熱ピーク a は Mo のクラスターまたは Co の短範囲規則化によると考えるのが最もよさそうである。短範囲で規則化された Fe-Co 領域から吐出された Ni と Mo のクラスターが準安定な Ni_3Mo を形成し、また Co-Fe に富む領域が $\sigma\text{-FeTi}$ の形成に役立つといわれている¹⁴⁾。18Ni 250 級および 300 級マルエージ鋼の強化析出物は Ni_3Mo および σ 相 (FeTi)³⁸⁾⁽³⁹⁾ または Ni_3Mo と少量の $\text{Ni}_3\text{Ti}^{40)}$ である。本実験でえられた発熱ピーク b は Ni_3Mo 、 σ 相などの析出相の形成に対応するものと思われる。

マルテンサイト逆変態は 0Ti および 1.3Ti ではいずれの測定方法によっても 2 段の反応で進行するが、2.5 Ti の場合には 1 段の反応からなっている。18Ni 250 および 300 級マルエージ鋼で逆変態が 2 段になることはすでに DTA³¹⁾⁽³²⁾、熱膨脹¹⁶⁾⁽⁴¹⁾ によつて認められているが、本実験の $\sigma\text{-}T$ 曲線のように磁気的にも認められる。GOLDBERG ら⁴¹⁾によれば、 $22^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ ($1320^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 以下の速度で昇温したとき Ni に富む析出物が生成され、ついでこの析出物の分解でオーステナイトが逆変態により生成する。0Ti および 1.3Ti について逆変態の 1 段目で生成したオーステナイトは液体窒素温度まで安定でマルテンサイト変態をしないが、2 段目で生成したオーステナイトはマルテンサイト変態をすることから、1 段目の反応は主として Ni に富むオーステナイトが生成される反応、2 段目の反応は基地のマルテンサイトが逆変態する反応と考えられる。

REDDY ら²⁰⁾は 18Ni 350 級マルエージ鋼を 480°C で長時間時効後生成されたオーステナイトの Ni 含有量が

基地よりも約 1%多いことを見出ししている。1 段目の逆変態で生成したオーステナイトは加熱条件によつて異なるが、 200°C 附近にキュリー点をもち強磁性である。

2 段目の途中まで昇温してえられるオーステナイトには Ni に富むオーステナイトと基地のマルテンサイトが逆変態して生成したオーステナイトの少なくとも 2 種類が存在し、Ni に富むオーステナイトは安定であるから残留しやすいと思われる。

Fe-Ni-Co 系のオーステナイトは成分によるが強磁性である⁴²⁾⁽⁴³⁾。30%Ni-10%Co-Fe 合金で T_c 点 250°C 、 M_s 点 9°C 、26%Ni-10%Co-Fe 合金で T_c 点 177°C 、 M_s 点 140°C である。Co 一定にした場合 Ni 含有量が増加すると T_c 点が上昇し、 M_s 点が低下する。18Ni 350 級マルエージ鋼の場合、Ti および Mo が含有されており、Ni がさらに低いからこの値と異なるが、傾向は類似していると思われる。本実験で固溶化処理後の時効温度が相対的に低いとき生成したオーステナイトの T_c 点が高く、液体窒素温度まで安定であることは上記の事実によつて説明できるように思われる。

逆変態によるオーステナイトの生成は析出反応と関連がある。18Ni マルエージ鋼でもつとも重要な強化析出物 Ni_3Mo は準安定で、昇温すると分解して $\sigma\text{-FeMo}^{44)}$ または $\text{Fe}_2\text{Mo}^{45)}$ になるために Mo を含むマルエージ鋼は逆変態を起こしやすい。Fe-18Ni 合金への Mo 添加は逆変態を加速するが、Ti 添加はオーステナイト生成を遅らせる。これは基地の Ni 量の変化によるものと思われる²⁴⁾。これらの事実から、Ti 含有量の多い 2.5 Ti の逆変態開始が遅いことは説明できるように思える。

4.2 密度と飽和磁化

全組織がマルテンサイト組織のみからなつたとき ($p=0$) の密度を d_m 、オーステナイト組織のみからなつたとき ($p=1$) の密度を d_a 、両者が混合した組織の密度を d とすれば、オーステナイトの含有量 (p) は

$$p = (d - d_m) / (d_a - d_m) \quad \cdots \cdots (1)$$

で示される。

また、マルテンサイトの飽和磁化を σ_{sm} 、オーステナイトの飽和磁化を σ_{sa} とすると、オーステナイトを p だけ含有するときの飽和磁化 (σ_s) は

$$\sigma_s = \sigma_{sm}(1-p) + \sigma_{sa}p \quad \cdots \cdots (2)$$

で示される。オーステナイト非磁性の場合には $\sigma_{sa} = 0$ であるから

$$\sigma_s = \sigma_{sm}(1-p) \quad \cdots \cdots (3)$$

となり、(1) および (3) 式から密度と飽和磁化には簡単な関係がある。本実験で示したとおり、固溶化処理後の加熱条件によつて σ_{sa} が変化するため、密度と飽和磁化

の関係は複雑になる。しかし，密度が高くなると飽和磁化が低くなることは定性的に正しい。

5. 総 括

17.5%Ni-12.5%Co-4%Mo を基礎として Ti 含有量を 0, 0.4, 1.3 および 2.5% とした 18Ni 350 級マルエージ鋼のマルテンサイト逆変態による硬さ，磁性，密度などの変化を調べるとともに，マルテンサイト変態および逆変態の過程を磁気分析，熱膨脹，示差熱分析によつて調べた。その結果をまとめると次のとおりである。

1. Ti 含有量の増加とともに引張強さは増加するが，延性が低下する。残留オーステナイト量の増加に伴い保磁力および密度は増加する。

2. マルテンサイトは逆変態完了まで強磁性である。 M_s 点は Ti を含まないとき 300~310°C，1.3%Ti を含むとき 280~300°C，2.5%Ti を含むとき 230~260°C である。 M_s 点は Ti 含有量増加とともに低温側へ移動する。

3. マルテンサイト逆変態は Ti 含有量が 0 および少ないときは 2 段の過程で進行するが，Ti 含有量が多い場合には 1 段の過程で進行する。逆変態の開始および終了温度は Ti 含有量の増加とともに高温側へ移動する。

4. 1 段目の逆変態過程で生成したオーステナイトは液体窒素温度まで安定である。

5. 2 段目の逆変態過程で生成したオーステナイトは冷却過程で Ti を含まない場合，オーステナイトの一部がマルテンサイト変態する。1.3%Ti を含む場合には 2 段目の逆変態温度範囲で短時間保持ではマルテンサイト変態しないが，長時間保持で一部がマルテンサイト変態する。

6. 逆変態で生成したオーステナイトのキュリー点 (T_c) は Ti 含有量，固溶化処理後の時効温度，時効時間によつて変化する。

文 献

- 1) C. G. BIEBER: Metal Prog., 78 (1960) 11, p. 99
- 2) R. F. DECKER, J. T. EASH, and J. GOLDMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 55 (1962), p. 58
- 3) S. FLOREEN and R. F. DECKER: Trans. Amer. Soc. Metals, 55 (1962), p. 518
- 4) A. J. BAKFR and P. R. SWANN: Trans. Amer. Soc. Metals, 57 (1964), p. 1008
- 5) G. P. MILLER and W. I. MITCHELL: JISI, 203 (1965), p. 899
- 6) International Nickel Co.: 18% Nickel Maraging Steels, Summary Data (1965)
- 7) R. F. DECKER, C. J. NOVAK, and T. W. LAN-
DIG: J. Metals, 19 (1967) 11, p. 60
- 8) G. P. CONTRACTOR: Cobalt, 33 (1966), p. 187
- 9) 例えば析出の機構の総説として 鈴木朝夫: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 822
- 10) G. W. TUFFNELL and R. L. CAIRNS: Trans. Amer. Soc. Metals, 61 (1968), p. 798
- 11) R. J. HENRY and R. A. CARY: Metal Prog., 96 (1969) 9, p. 127
- 12) C. S. CARTER: Met. Trans., 1 (1970), p. 1551
- 13) D. KALISH and H. J. RACK: Met. Trans., 2 (1971), p. 2665
- 14) H. J. RACK and D. KALISH: Met. Trans., 2 (1971), p. 3011
- 15) E. SCHMEER, J. KÖHLER, und H. KLINGELE: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971), p. 489
- 16) H. SCHEIDL: Rodex-Rundschan, (1972), p. 212
- 17) H. J. RACK and D. KALISH: Met. Trans., 3 (1972), p. 1012
- 18) 波戸，石原，芦田，細見: 鉄と鋼, 59 (1973), S 522, 523
- 19) 河部，金尾: 鉄と鋼, 59 (1973), A 165
- 20) T. R. REDDY, S. H. GHUDE, and R. V. TAMHANKER: Trans. Indian Inst. Metals, 26 (1973) 3, p. 1
- 21) D. L. CORN and A. R. WAZZAN: JISI, 206 (1968), p. 600
- 22) R. C. HALL, G. N. McINNIS, and S. KLIZ: JISI, 207 (1969), p. 1310
- 23) C. A. PAMPILLO and H. W. PAXTON: Met. Trans., 3 (1972), p. 2895
- 24) D. T. PETERS: Trans. Amer. Soc. Metals, 61 (1968), p. 62
- 25) 添野，土屋: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1363
- 26) 石川，近角: 磁気(近角編)，実験物理学講座 17, (1968), p. 196 [共立出版]
- 27) L. N. BELYAKOV, V. L. NIKOL'SKAYA, and S. S. RYZHAK: Metallov. Termick. Obrab. Metallov., (in English), (1965) 6, p. 26
- 28) A. GOLDBERG: Trans. Amer. Soc. Metals, 61 (1968), p. 26; 62 (1969), p. 219; JISI, 208 (1970), p. 289
- 29) G. MAEDER, G. CIZERON, and P. LACOMBE: Mem. Sci. Rev. Met., 66 (1969), p. 179
- 30) S. D. AUTOLOVICH: Met. Trans., 5 (1974), p. 623
- 31) N. BUI and F. DABIS: Cobalt, 57 (1972), p. 192
- 32) 佐藤，垣生，上田，大橋: 川崎製鉄技報, (1969) p. 148
- 33) 添野，黒田: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1243
- 34) 河部，金尾，宗木: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1388
- 35) D. T. PETERS and C. R. CUPP: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1420
- 36) D. T. PETERS: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1981

-
- 37) 木下, 徳永, 豊島: 日本金属学会誌, 33(1969), p. 260
- 38) *J. M. CHILTON and C. J. BARTON*: Trans. Amer. Soc. Metals, 60 (1967), p. 528
- 39) *W. A. SPITZIG, J. M. CHILTON, and C. J. BARTON*: Trans. Amer. Soc. Metals, 61(1968), p. 635
- 40) *K. SHIMIZU and H. OKAMOTO*: Trans. JIM, 12 (1971), p. 273
- 41) *A. GOLDBERG and D. G. OCONNER*: Nature, 213 (1967), p. 170
- 42) *R. G. DAVIES and C. L. MAGEE*: Met. Trans., 1 (1970), p. 2927
- 43) *C. SERVANT, G. CIZERON and P. LACOMBE*: JISI, 211 (1973), p. 75
- 44) *W. R. BANDI, J. L. LUTZ, and L. M. MELNICK*: JISI, 207 (1968), p. 348
- 45) *H. MARCUS, L. H. SCHWARTZ, and M. E. FINE*: Trans. Amer. Soc. Metals, 59 (1966), p. 468
-