

UDC 669.14.018.29 : 669.15'24-194.55 : 669.112.227.1 : 620.186.8 :
539.4.016.3 : 621.785.783 : 621.785.616

論 文

13%Ni マルエージング鋼におけるオーステナイト中の
金属間化合物の析出と焼入マルテンサイトの靱性*

細見 広次**・芦田 喜郎**・波戸 浩**

石原 和範**・中村 均**

Precipitation of Intermetallic Compounds in Austenite and Its Effects
on Toughness of As-Quenched Martensite in 13%Ni Maraging SteelKoji Hosomi, Yoshio Ashida, Hiroshi Hato,
Kazunori Ishihara, and Hitoshi Nakamura

Synopsis:

The precipitation of intermetallic compounds in austenite and its effects on the toughness of as-quenched martensite in 13% Ni maraging steel have been studied by means of Charpy impact tests and structural observations. The heat-treatment process investigated comprises intermediate isothermal holding in the temperature range from 800°C to 1100°C after homogenization at 1200°C reheating of the martensite to the austenite region below 1100°C after quenching to room temperature from 1200°C.

Not only the intermediate holding but also the reheating introduced a drastic decrease in Charpy impact energy of the as-quenched martensite. Structural observations revealed the coarse precipitates on prior austenite grain boundaries and within the grains for both heat-treatments. Prolonged intermediate isothermal holding was necessary to cause the precipitation within the grains. However, when the martensite was reheated to the range between A_f and the austenite recrystallization temperature, the precipitation within the grains was promoted in short time, due to the presence of the nucleation sites formed in martensite on the heating up to the austenitic region, or probably to the internal strains of the reverted austenite.

These precipitates were considered to be intermetallic compounds of Fe_2Mo or $(Fe, Co)_7Mo_6$. The major loss in the toughness of as-quenched martensite of 13% Ni maraging steel was associated with the precipitation of intermetallic compound containing Mo during holding in the austenite regions.

1. 結 言

13%Ni マルエージング鋼は約 10 年前 J. R. MILANISIN¹⁾によつて開発された超高強度のマルエージング鋼であり、400 ksi 級の強度でしかもかなりの延性および靱性を備えた鋼として注目を集めている。本鋼の標準化学成分は Fe-13%Ni-15%Co-10%Mo-0.2%Ti であり従来の 18%Ni 系マルエージング鋼とくらべ合金系としては Fe-Ni-Co-Mo 系で同じであるが、Co, Mo, 特に Mo 添加量が多いという特色がある。本鋼の時効後の強度-延性および靱性についてはこれまで熱間加工直ちに時効処理を行つた方が溶体化処理を加工後に考えた場合よりすぐれている^{2)~4)}こと、溶体化処理を行なう場合

には通常 18%Ni 系マルエージング鋼で実施されている温度よりかなり高温の 980°C が優れた性質をもたらす²⁾ことなどが報告されている。

本鋼は Mo を多く含むため、Fe-Mo 2 元系状態図⁵⁾および Fe-Co-Mo 3 元系状態図⁶⁾より、900°C 付近で Mo を含む金属間化合物が析出する可能性があり、A. MAGNÉE²⁾はこの温度付近で溶体化したあと時効すると粗大な μ 相の $(Fe, Co)_7Mo_6$ の析出が粒内に認められるが熱間加工後直ちに時効した場合にはこの粗大析出物は認められないことを報告している。このことは溶体化処理が μ - $(Fe, Co)_7Mo_6$ の核発生の容易な基質を提供したと理解でき、オーステナイト (以後 γ) 中での析出の可能性を示すものと考えられる。しかしこのような金属

* 昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 1 月 10 日受付 (Received Jan. 10, 1977)

** (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel Ltd., 1-3-18 Wakihamacho Fukiai-ku Kobe 651)

Table 1. Chemical composition of the 13%Ni maraging steel.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Co	Mo	Ti	Al	ΣO	ΣN	Fe
0.002	0.010	<0.003	0.004	0.007	12.82	15.22	9.72	0.24	0.010	0.0018	0.0020	bal.

間化合物は本鋼では γ 中で析出するのではなく、 γ 域への加熱中マルテンサイト（以後、 α' ）中で析出し成長合体したあと固溶しないで γ 中に残留するという指摘⁴⁾もありこの問題についてはこれまで明らかにされていない。

また本鋼のような析出強化型鋼において α' の時効処理により超高強度を与える場合、その基質となる α' には十分な靱性が具備されていなければ時効後すぐれた靱性を同時に維持しえないと考えられる。しかしながら、これまで本鋼の焼入れままの α' がどのような靱性を有するか、またこの α' の靱性が溶体化条件によりどのような変化をするかは全く検討されていない。

そこで本鋼について、焼入れままの α' の靱性の溶体化条件による変化を γ 中の金属間化合物の析出という観点から検討し、 γ 域での析出の靱性におよぼす影響を把握したので以下に報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材および熱処理方法

本研究には1次溶解（真空高周波溶解）および2次溶解（消耗電極式真空再溶解）を行なった13%Ni-15%Co-10%Mo-0.2%Ti マルエージング鋼の60 kg 鋼塊を用いた。その化学成分を Table 1 に示す。この鋼塊の一部を1200°C×24 h ソーキング後熱間鍛造により15mm 角の試料を製造し実験に供した。この供試材を用い本鋼の靱性劣化現象を γ 中の粗大析出物の析出との関連で把握するため次の熱処理を行なった。すなわち、①1200°C×60 min の固溶処理後600~1100°Cの50°Cごとの各温度において恒温保持しその後水冷により α' 化（以後この処理を階段焼入と呼ぶ）、および②1200°C×60 min の固溶処理後水冷により α' 化させ、この α' を γ 域の各温度へ再加熱しその後再び水冷により α' 化（以後この処理を単に再加熱と呼ぶ）の2処理である。なお一部の長時間の再加熱を除いてこれらの熱処理は全てソルトバス中で行なった。この場合、加熱速度は約700°C/minであった。

2.2 実験方法

所定の熱処理を施したあと材料試験、組織観察、破面観察などを行なったがすべての試験および観察は α' の状態（時効しない状態）で実施した。材料試験としてはシ

ャルピー衝撃試験および硬さ測定を室温で行なった。シャルピー衝撃試験片はJIS 4号（2mm Vノッチ）を用いた。組織観察は主として光学顕微鏡（腐食液：HNO₃+CH₃COOH）で行ない一部透過型電子顕微鏡観察も行なった。析出物の同定には電解抽出残査（電解液：HCl+CH₃COOH）のX線回折（Co, K_α）およびEPMAによる分析を行なった。また破面観察はシャルピー衝撃試験後の破面を走査型電子顕微鏡を用いて実施した。

3. 実験結果および考察

3.1 α' の靱性におよぼす階段焼入の影響

階段焼入したときの α' のシャルピー衝撃値はFig. 1に示すように、1200°C×60 minの固溶処理後 γ 域の800~1000°Cで恒温保持すると低下する。特にいずれの温度でも30 min以上の恒温保持により衝撃値の低下の程度が大きい。この衝撃値低下のより長時間側での変化を調べるため、900°Cに7200 minまで恒温保持した場合のシャルピー衝撃値を求めた。その結果をFig. 2に示す。この図よりわかるように、階段焼入による本鋼の α' の脆化は2段に変化し240 minまでの衝撃値の低下とそれ以降の長時間側での低下とにわかれる。

このように階段焼入したとき生成した α' が著しく脆化している現象は、18%Ni系マルエージング鋼におい

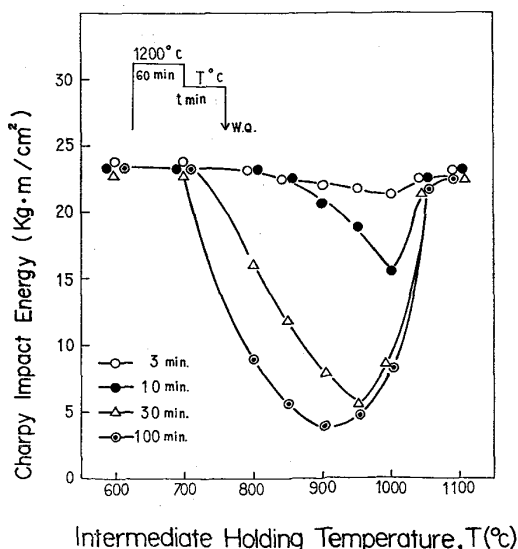


Fig. 1. Influence of intermediate isothermal holding on the toughness of the as-quenched martensite.

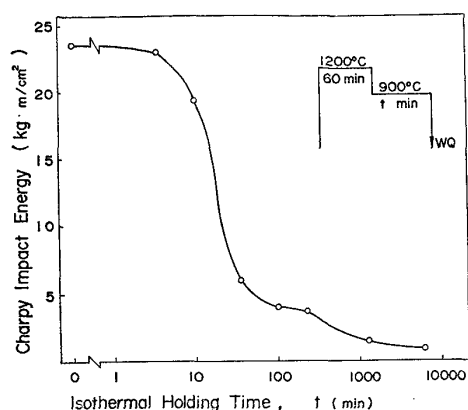
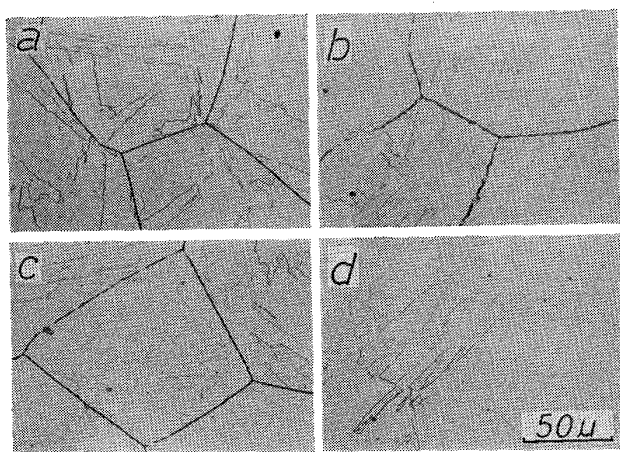


Fig. 2. Influence of prolonged intermediate isothermal holding at 900°C on the toughness of as-quenched martensite.



a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C, d) 1100°C (×4/9)

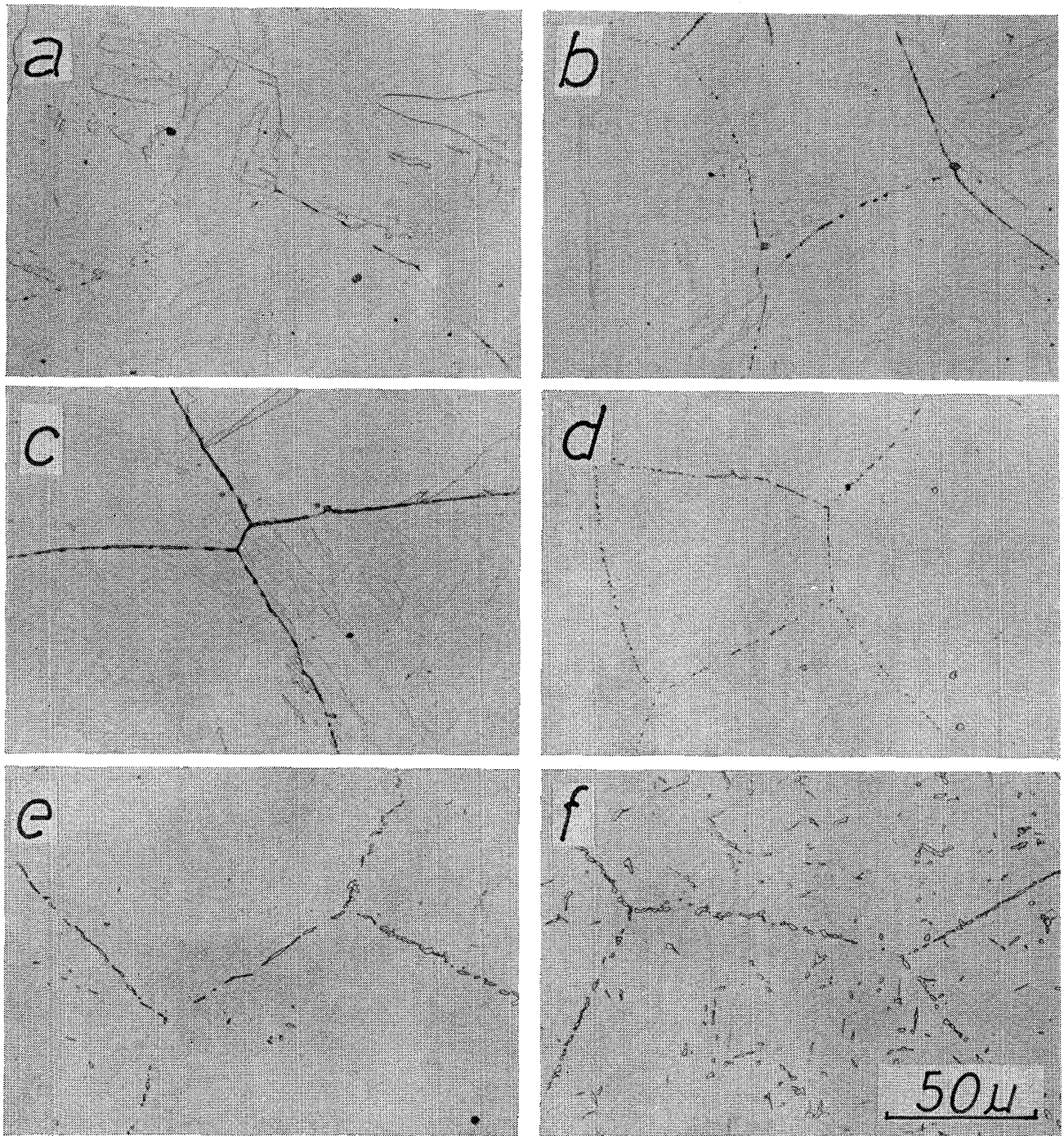
Photo. 1. Optical micrograph showing precipitation on prior austenite grain boundaries (Intermediate isothermal holding for 100 min at various temperatures).

て γ 域で γ 粒界にTiCが析出することによってもたらされる熱脆化⁷⁾ときわめて類似している。そこで本鋼でもみられる熱脆化現象の原因を検討するため、階段焼入した場合の組織観察を行なった。その結果をPhoto. 1およびPhoto. 2に示す。Photo. 1は恒温保持温度(100 min保持)を変化させた場合であるが、衝撃値の低下する800~1000°Cでは旧 γ 粒界に析出物が観察され階段焼入により γ 粒界に析出の起こったことがわかる。なお、基質はいずれの条件でもマッシュ・マルテンサイトである。またPhoto. 2は900°Cで恒温保持した場合の時間的変化であるが、比較的短時間保持では粒界は直線的であり、時間の経過とともに粒界の直線性が失われ析出物がめいりようにみられるようになる。1440 min以上の長時間保持すると、粒界上の析出物は著しく粗大化し大きさは5 μ 程度にもなる。またこのような長時間

保持をすると粒内にも多数の析出物が観察され、7200 minでは棒状の粗大析出物も認められる。これらの組織変化をシャルピー衝撃値の変化とを対応させると、比較的小さな粒界析出物の観察される場合の衝撃値の低下が1段目にあたり、2段目の低下は粒界上の析出物が著しく粗大化し粒内にも析出物が観察されるような過程に対応する。

つぎに階段焼入により衝撃値が低下した場合の破面を調べた結果、いずれの条件でも破壊の様式は旧 γ 粒界に沿った粒界破壊であった。その例として、900°Cに恒温保持した場合の破面観察結果をPhoto. 3およびPhoto. 4に示した。この結果よりわかるように、保持時間10 minでは粒内延性破壊と粒界破壊とが混在した破壊形態であるが、保持時間が長くなると完全に粒界破壊である。これらの粒界破面には多数のdimpleが認められ、かなりの塑性変形をともなつた延性的粒界破壊といえる。このような粒界上でのdimpleの形態は恒温保持時間によって変化し、30 minまでの保持ではdimpleは比較的細かく深い。また100 min保持ではdimpleは浅くしかも大きくなっている。一方保持時間が長くなるにしたがつて粒界上のfacetが変化している(Photo. 4)。すなわち、長時間保持の場合には著しく粗大化した析出物をかこむridgeが認められ塑性変形量が少なくなっていることが推察される。また粗大に成長した析出物自身に亀裂の発生していることがわかり、数個に分割された析出物をかこむように低いridgeが存在する。このことは粒界析出物が比較的小さなときには、析出物の界面でのvoid核発生と凝集によりdimpleを形成するが、粒界析出物が著しく粗大化した状態では析出物自身の破壊が起こるため粒界での塑性変形が著しく少なくなること示唆している。シャルピー衝撃値が保持時間とともに低下するのは粒界偏析および粒界析出により脆弱化した粒界での塑性変形による応力集中の緩和の程度が析出物の粗大化とともに小さくなるためであり、Fig. 2でみられた衝撃値の長時間側での2段目の低下は粗大に成長した粒界析出物自身の破壊が巨視的な粒界破壊を助長するためと推察される。なお、1440 min以上の保持により粒内にも粗大析出物が観察されたが、この粒内析出物は破壊の形態に全く影響しないことがわかった。

本鋼で観察された熱脆化の原因はこれまでの実験結果より γ 域で粒界への析出により起こることがわかつたので、この析出物の同定を行なった。まず900°Cで240 min恒温保持した試料の電解抽出残査を用いX線回折を行ないTable 2の結果を得た。この結果より、Fe₂MoおよびFe₇Mo₆に近い回折ピークが得られたことがわか



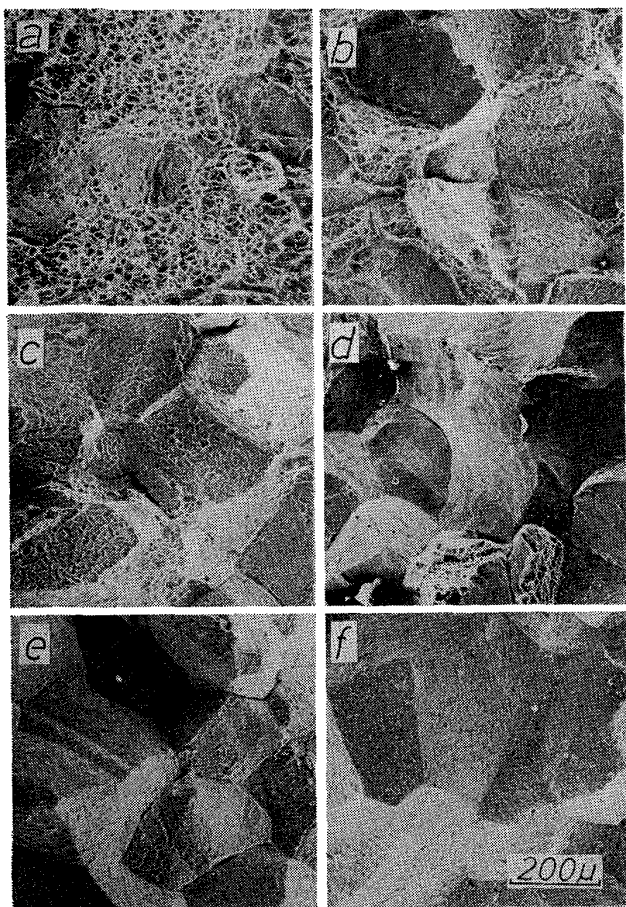
a) 5min, b) 10min, c) 30min, d) 240min, e) 1440min, f) 7200min

Photo. 2. Optical micrograph showing precipitation on prior austenite grain boundaries and within grains (Intermediate isothermal holding at 900°C for various periods.)

る。18%Ni 系マルエージング鋼の熱脆化は $\text{TiC}^{7,9)}$ あるいは $\text{Ti(C,N)}^{7,9)}$ はの粒界析出に基づくことが指摘されているが、13%Ni マルエージング鋼では、本実験範囲内でこれらの回折ピークは認められなかつた。つぎに粒界での成分偏析を調べるため EPMA による線分析を行ない Fig. 3 の結果を得た。この結果よりわかるように粒界の析出物に対応して Mo が増加するが Ti および C

の増加は認められない。また S の粒界偏析も認められる。

以上の X 線回折および EPMA 分析の結果より、階段焼入により粒界に析出するのは Mo を含む金属間化合物であり、 Fe_2Mo あるいは μ 相の $(\text{Fe,C})_7\text{Mo}_6$ と推定される。本実験の範囲では、TiC あるいは Ti(CN) の粒界析出は認められなかつたが、これは本鋼の C 量が 0.002 % と少なく TiC の粒界析出が軽減される¹⁰⁾ためである



a) 10min b) 30min c) 100min
d) 240min e) 1440min f) 7200min (×4/9)

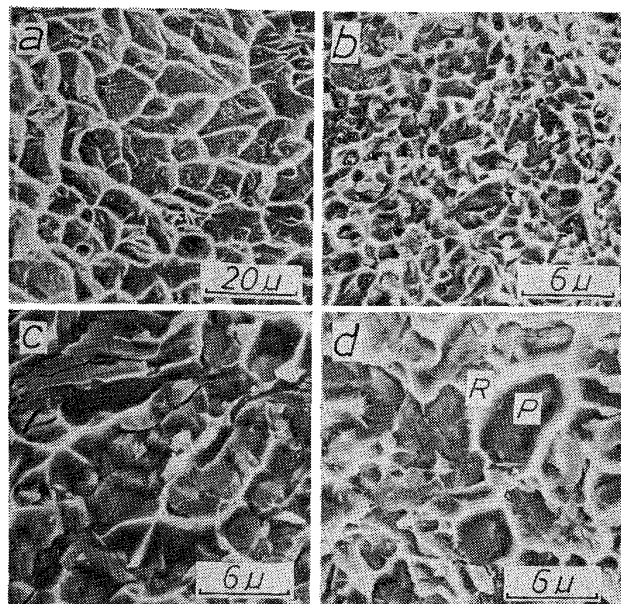
Photo. 3. Scanning electron micrograph showing intergranular fracture (Intermediate isothermal holding at 900°C for various periods).

う。また長時間の恒温条件では粒内にも粗大で形態のことなる析出物が認められたが、それらのいずれが Fe_2Mo あるいは $(\text{Fe}, \text{Co})_7\text{Mo}_6$ と対応するかは不明である。

3.2 α' の γ 域への再加熱による靱性変化

本鋼は階段焼入により γ 域で γ 粒界および粒内に Fe_2Mo あるいは $(\text{Fe}, \text{Co})_7\text{Mo}_6$ が析出することおよび粒界に析出した金属間化合物の存在により、生成した α' の旧 γ 粒界は脆化していることがわかった。このような脆化は 18%Ni 系マルエージング鋼でも認められている⁷⁾がこの熱脆化を避けるため高温により急冷したあと α' を γ 域へ再加熱した場合、階段焼入とは異なる形態の微細 TiC の γ 域での析出が認められている¹²⁾。そこで本鋼の α' の γ 域への再加熱にともなう析出挙動およびその靱性への影響を調べるため以下の実験を実施した。

Fig. 4 は再加熱温度を変えた場合の α' の硬さおよびシャルピー衝撃値であり、Photo. 5 は光学顕微鏡組織観



a) 100min b) 240min c) 1440min d) 7200min (×4/9)

Photo. 4. Scanning electron micrographs showing fracture facets on grain boundaries (Intermediate isothermal holding at 900°C for various periods).

P : precipitate, R : ridge

Table 2. Values of d-spacings for precipitates extracted from the sample after intermediate holding at 900°C for 240 min.

Present work dÅ		Fe_2Mo , dÅ ASTM	Fe_2Mo , dÅ calculated ⁹⁾	Fe_7Mo_6 , dÅ ASTM	TiC, dÅ ASTM
2,783	w.		2,745	2,72	2,508
				2,51	2,508
2,377	m.	2,36	2,306	2,37	
2,328	v-w.				
2,230	m.			2,27	
2,203	m.				
2,182	v-s.	2,18			2,179
2,120	v-s.				
2,082	s.		2,079	2,07	
2,051	m.	2,05	2,041	2,04	
2,033	v-s.	2,02		2,02	
1,967	w.	1,98	1,945		
			1,805		
1,707	w.		1,795		
			1,769		
1,604	m.		1,663		1,535
1,502	s.				
1,466	w.		1,439		
1,373	m.	1,37	1,351		
1,330	m.	1,33			
1,307	v-s.	1,29	1,303		1,311
1,295	w.				
1,280	v-w.		1,277		1,255
1,225	w.	1,23			
1,199	m.	1,18	1,186		1,086

v.w. : very weak, w : weak, m : moderate, s : strong
v.s. : very strong

察結果である。本鋼の約 700°C / min の加熱速度におけるオーステナイト変態開始温度 (A_s 温度) および終了温

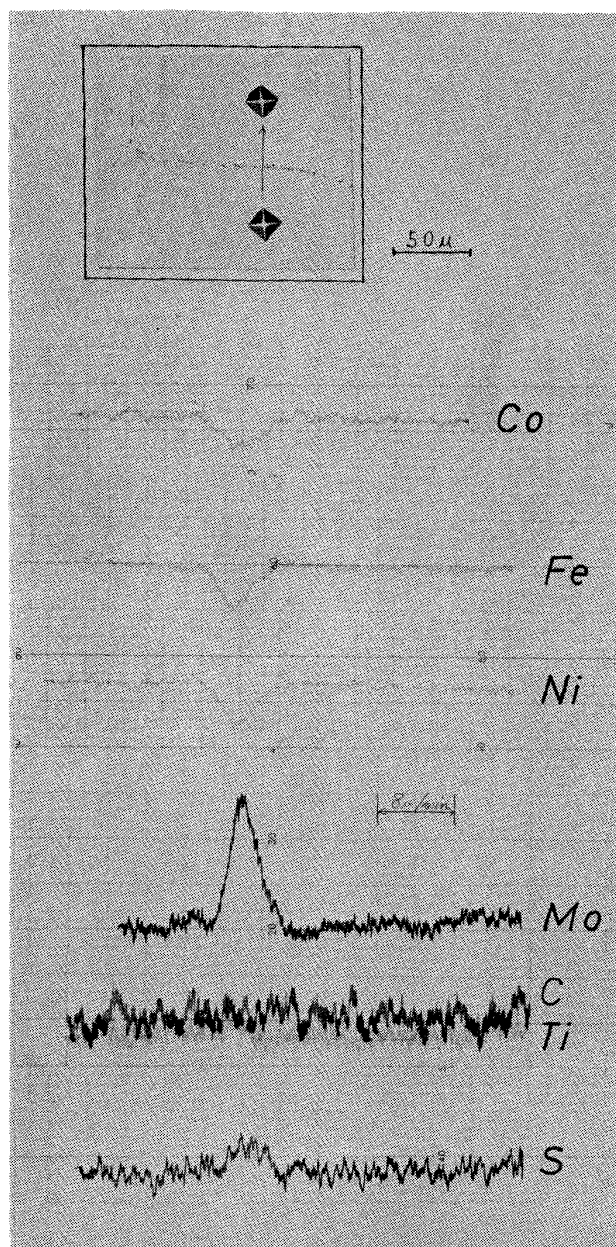


Fig. 3. Microsegregation on prior austenite grain boundary of the specimen isothermally held at 900°C for 240 min.

度(A_f 温度)はそれぞれ 680°C および 820°C であった。硬さは加熱温度の上昇とともに低下するが、850~950°C ではその低下の程度が異なり、1000°C 以上ではほぼ一定値になる。一方シャルピー衝撃値は加熱温度の上昇とともに高くなり、1000°C 以上への加熱により 1200°C より急冷したときの α' のそれと同じレベルまで回復する。

加熱温度変化にともなう組織変化は Photo. 5 に示したが A_f 温度以下の 800°C に加熱した場合には旧 γ 粒界は明確に観察されず粒内析出物もこの程度の倍率による観察では認められない。 A_f 温度以上の 850°C および

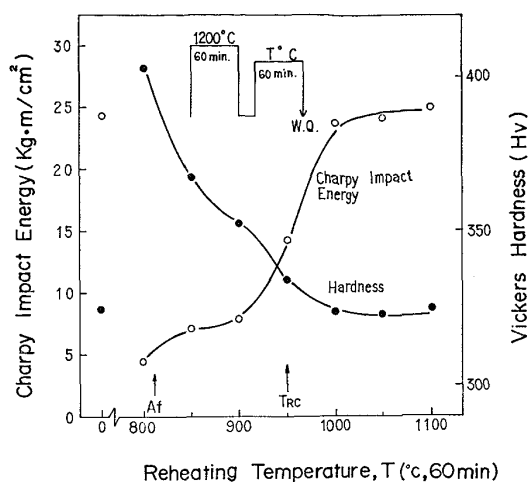
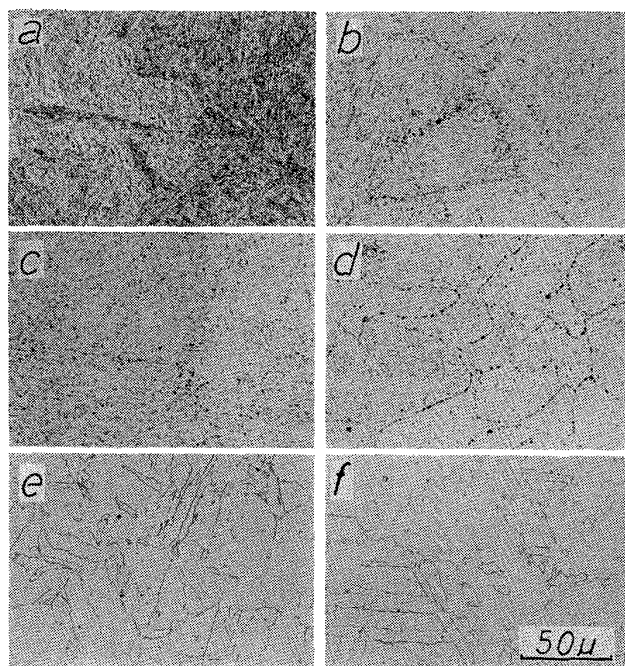


Fig. 4. Influence of reheating temperature on the toughness of the as quenched martensite.
 A_f : transformation finish temperature of $\alpha' \rightarrow \gamma$
 T_{RC} : recrystallization temperature of γ



a) 800°C b) 850°C c) 900°C ($\times 4/9$)
d) 950°C e) 1000°C f) 1100°C

Photo. 5. Optical micrograph showing precipitation on prior austenite grain boundaries and within the grains (Reheating of α' at various temperatures for 60 min).

900°C では粒界および粒内に多数の析出物が認められ、950°C では 60 min の保持中に γ の再結晶が起こり粒径は小さく (80 μ 程度) になるとともに再結晶により新たに形成された粒界および粒内に析出物が観察される。また 1000°C 以上での加熱では析出物は観察されない。800°C, 850°C および 900°C では旧 γ 粒径は 1200°C より

急冷したときのそれと同じ大きさ (300 μ 程度) であるが, A_f 温度よりかなり高温の 950°C では γ の再結晶が起こり結晶粒が小さくなることは 18%Ni 系マルエージング鋼でみられる γ の再結晶挙動¹³⁾とよくにている。しかし 60 min の保持中に再結晶の起こる温度は 18%Ni 系マルエージング鋼のそれにくらべ高い。これは本鋼の化学成分は 18%Ni 系マルエージング鋼のそれにくらべ著しく異なり, 特に Mo 含有量が多いために γ の再結晶を遅らせる¹⁴⁾ことおよび A_f 温度以上で完全に γ 化した状態で粒界析出物による粒界固着力が存在するためと考えられる。また本鋼を A_f 温度以上で γ の再結晶の起こらない温度に加熱すると生成した α' は stringer 状であるが, 再結晶した γ からは Block 状 α' が形成されることが Photo. 5 で認められる。このような γ の再結晶挙動とそれにとまう α' の形態変化は 18%Ni 系マルエージング鋼のそれ¹³⁾ときわめて類似している。

Fig. 4 において, 硬さは加熱温度の上昇により連続的に低下せず 850~950°C の温度域, 特に 900°C でその低下の度合が小さいことが認められたが, これは 900°C では硬さを増加させる要因があつた結果と考えられる。そこでこの硬さの増加が何にもとづくかを調べるため, 900°C 加熱における組織変化を透過電子顕微鏡により観察するとともに, 加熱後 α' へ変態させた状態での硬さを測定した。Photo. 6 はその結果であるが, 5 min 保持では比較的微細な析出物が認められ, 30 min では同様の大きさの析出物の外に粗大析出物が観察された。また硬さは 30 min 保持の方が高いことがわかつた。この硬化の原因を調べるため, 析出物の量的変化を電顕写真をもとに次式により概算した。

$$f = \frac{\pi}{6} \cdot \frac{N_l'^3}{N_a'^2} \cdot \frac{1}{t}$$

ただし, f : 析出粒子の体積率, N_l' : 電顕写真で観察される単位長さ当たりの粒子の数, N_a' : 電顕写真で観察される単位面積当たりの粒子の数, t : 電顕試料の厚

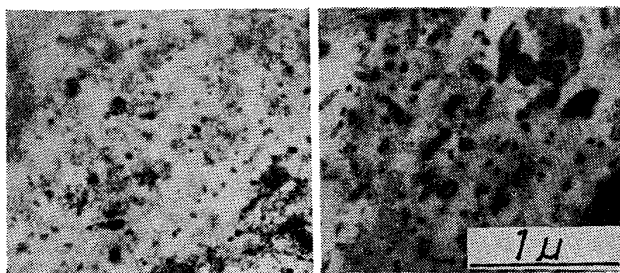


Photo. 6. Transmission electron micrographs showing precipitates within grain. (Reheating of α' at 900°C).

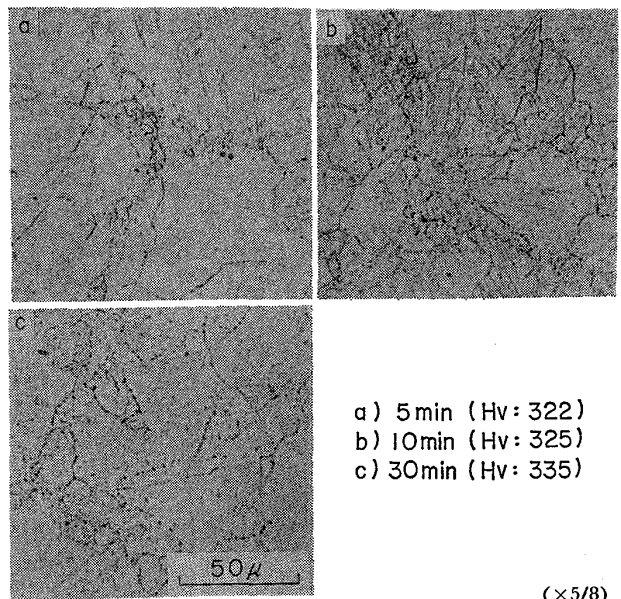


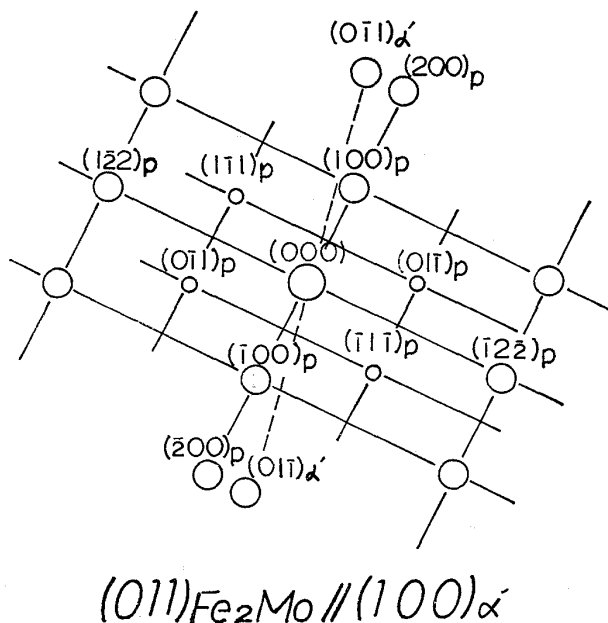
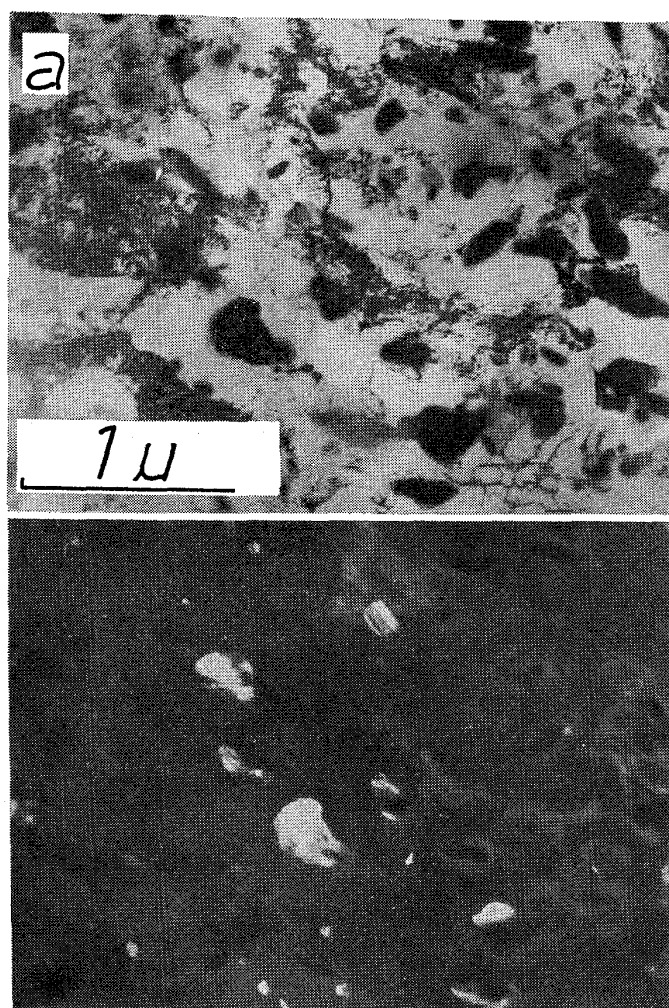
Photo. 7. Optical micrograph showing precipitation on prior austenite grain boundaries and within grains (Reheating of α' 950°C for various periods).

さ (3000 Å とした), である。なお上式は R. L. FULLMAN¹⁵⁾および E. E. UNDERWOOD¹⁶⁾の式より導びかれるものである。その結果, 5 min 保持では $f=3.5(\%)$, 30 min 保持では $f=8.9(\%)$ が得られ, γ 域での保持中, 保持時間とともに析出物の体積率が増えることがわかつた。以上のように γ 域の 900°C で保持中析出物の体積率が増えることおよび硬さが増加することはこの温度で析出が起こることを示している。

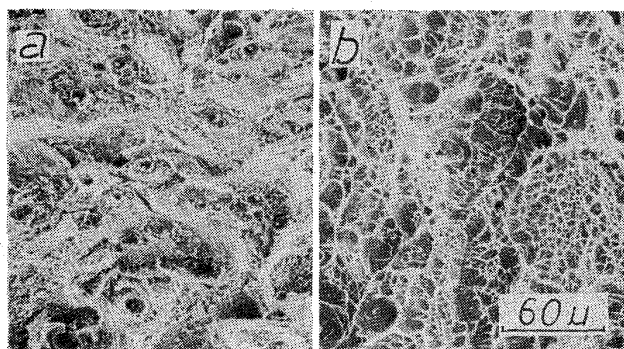
一方, Photo. 7 は γ 域で保持中に再結晶の起こる場合の光学顕微鏡組織観察結果であるが, 5 min の保持中の短時間内に γ の再結晶が起こつたあと, 新たな粒界上に析出物の存在することがわかる。このことも γ 域で析出の起こることを示すものである。

以上のような析出物の存在に対し, 本鋼の α' を γ 域へ加熱した場合, 加熱途上の α' 中で起こり得る析出の核生成・成長は重要な影響を与えと考えられ, この影響を無視することはできない。しかしながら, これまでの実験結果が α' 中に既に存在していた析出物が γ 中へ受継がれたあとの γ 中での粗大化および粗大化による軟化過程にのみ対応しているとすれば, γ 域で保持中に析出物の体積率が増えることおよび硬化することを説明しえない。したがって, α' 中での析出物の受継ぎおよび粗大化 (凝集) 過程の他に γ 中で析出の起こることは否定できない。

900°C で 30 min 保持した場合に認められた析出物の同定を行なうため電顕制限視野回折を実施したが, その結果を Photo. 8 に示す。この回折結果より, Fe_2Mo と



a) bright-field image, b) selected area diffraction pattern, c) dark-field image of the $(200)_p$ diffracted beam ($\times 7/9$)
 Photo. 8. Transmission electron micrographs showing precipitates within grain (Reheating of α' at 900°C for 30 min).



a) $900^\circ\text{C} \times 60\text{min}$ b) $1000^\circ\text{C} \times 60\text{min}$ ($\times 5/9$)

Photo. 9. Scanning electron micrograph of the specimen reheated to 900°C and 1000°C for 60 min.

同定されるスポットが得られた。したがって光学顕微鏡で粒内にみられた粗大析出物は Fe_2Mo である可能性が大きい。なお、粗大析出物以外の微細析出物については明瞭なスポットが得られなかつたため解析しえなかつ

た。

つぎにシャルピー衝撃試験片の破面観察を行なつたがその代表的な観察結果を Photo. 9 に示す。Photo. 9 a) は 900°C に加熱した場合であり延性的粒界破面と粒内 dimple とが混在していること、dimple の底に粗大析出物の存在することがわかる。このときの衝撃値は $7 \text{ kg} \cdot \text{m} / \text{cm}^2$ でありこの値は 900°C で 30 min の恒温保持を行なつた階段焼入材の衝撃値とほぼ同等である。破面観察によれば、階段焼入材では完全に粒界破壊であつた。またこの条件では析出物は粒界のみにみられ粒内には観察されなかつた。さらに γ 粒の大きさは 900°C で 30 min の加熱中には γ の再結晶が起こらないため、階段焼入材と同じ 300μ 程度の粗粒であつた。衝撃エネルギーが同様なレベルにあるにもかかわらず、破面的に差が認められるのは粗大な粒内析出物の有無が影響し 900°C へ再加熱した場合、再加熱にともなう γ 粒内の粗大析出物の存在のため粒内破壊も発生しやすくなるため

と推察される。したがって本鋼の再加熱により段階焼入にくらべて短時間で γ 粒内に析出する析出物(Fe_2Mo であろう)も α' の靱性を低下させるものと考えられる。このような粗大析出物の存在は本鋼の時効後の破壊靱性を低下させることが河部ら⁴⁾によつて指摘されている。

一方、1000°C加熱の場合には、Photo. 9 b) に示したように粒内 dimple のみ観察され粒界破面は認められなかつた。また粒内 dimple の核として、粗大析出物も認めがたい。これは組織観察結果とも一致する。したがつて1000°Cで再加熱したとき α' の衝撃値が1200°C水冷ままの α' のそれと同等まで回復する(Fig. 4)のは粗大析出物が存在しないため低エネルギーでの破壊が起らないからと考えられる。

以上の実験結果を段階焼入と再加熱という2つの熱処理間で比較すると以下のようなものである。本鋼の γ 中における金属間化合物の析出はいずれの熱処理においても粒内および粒界で起こるが、このうち粒内析出には段階焼入の場合長時間(900°Cでは1440 min以上)の恒温保持が必要であり再加熱の場合は短時間(5 min)の加熱でも起こる。この差は再加熱の場合、 α' よりの γ への加熱途上、 α' 中で起こりうる溶質原子の濃度または核生成の影響があるためと考えられるが、それ以外に再加熱時の martensitic に起こる $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態にともなう内部歪の存在が γ 中での析出に何らかの影響を与えるものと推察される。

これらの析出物を同定すると段階焼入の場合、 Fe_2Mo および μ 相の $(\text{Fe}, \text{Co})_7\text{Mo}_6$ と推定されるX線回折ピークが得られた。一方、再加熱の場合には制限視野電子回折により粗大な Fe_2Mo のみ同定しえたが他の析出物については明確な回折パターンが得られず同定しえなかつた。またいずれの熱処理においても観察された析出物につき、その析出位置、種類、形態などの対応は本実験では明らかにしえなかつた。しかしながら、少なくとも Fe_2Mo はいずれの熱処理でも存在するといえる。A. MAGNÉE ら²⁾は本鋼を980°Cで溶体化処理したのち、525°Cで時効すると、 μ 相の $(\text{Fe}, \text{Co})_7\text{Mo}_6$ の粗大析出物がみられるが、熱間加工後溶体化処理せず同じ温度で時効すると $(\text{Fe}, \text{Co})_7\text{Mo}_6$ は認められないことを報告している。このことは溶体化処理中に μ 相が析出したとも理解できる。(少なくとも980°Cの γ 域で μ 相が析出する可能性を示唆している。)したがつて再加熱した場合の透過型電子顕微鏡観察において同定しえなかつた析出物のうちには $\mu-(\text{Fe}, \text{Co})_7\text{Mo}_6$ の存在する可能性が大きく、再加熱の場合にもこの μ 相が γ 中で析出することは否定できない。

18% Ni 系マルエージング鋼では本鋼のような再加熱にともなう γ 中での析出は60 min程度の保持中は認められないといわれていた¹³⁾が、最近 E. NES ら¹²⁾は870°Cへの再加熱により γ 中で TiC が非常に微細に分散して析出することを指摘している。また彼らはこの TiC の存在により焼入 α' の延性が低下すると報告しているがこの温度付近への加熱冷却をくりかえしても α' の延性および靱性の低下は認められず、むしろこれらの性質は向上するという報告¹⁹⁾もあり18%Ni系マルエージング鋼の再加熱にともなう γ 中の析出と焼入 α' の性質との関係は必ずしも明確でない。これに対して本鋼のような13%Ni系マルエージング鋼ではこれまでのべたように、再加熱にともない γ 中での Mo を含む金属間化合物の析出および粗大化が起こり、焼入 α' の靱性は存在する粒界および粒内析出物により著しく低下した。この差は18%Ni系および13%Ni系マルエージング鋼の化学成分の差異、主として Mo 量の差によるものと考えられる。

4. 結 言

13%Ni-15%Co-10%Mo-0.2%Ti マルエージング鋼の焼入状態における α' の靱性がこの鋼を γ 域に保持したときに起こる金属間化合物の析出によつてどのように変化するかをシャルピー衝撃試験と組織観察とを対応させながら調べたような結果を得た。

1) 本鋼の α' の靱性は γ 域での析出現象により著しく影響され、粗大析出物が存在するとシャルピー衝撃値は低下する。この場合、段階焼入したときには延性的粒界破面のみが観察されるが、再加熱したときには粒内粗大析出物を核とした dimple 破面もみられる。

2) γ 域での析出は粒界および粒内で起こり、粒内析出は段階焼入の場合長時間の恒温保持後起こるが、 α' を γ 域へ再加熱したときには比較的短時間の加熱でも起こる。これらの析出物は Mo を含む金属間化合物であり、 Fe_2Mo あるいは $\mu-(\text{Fe}, \text{Co})_7\text{Mo}_6$ であると推定される。

3) この差は再加熱の場合、 α' よりの γ への加熱途上、 α' 中で起こりうる溶質原子の濃化または核生成の影響があるためと考えられるが、それ以外に martensitic に起こる $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態にともなう γ の内部歪の存在が析出を促進させる効果を有するためと推察される。

文 献

- 1) J. R. MIHALISIN and C. G. BIEBER: J. Metals, 18(1966) 9, p. 1033
- 2) A. MAGNÉE, P. VIATOR, D. CONTSOURADIS, and L. HABRAKEN: Cobalt, 55(1973)1, p. 3
- 3) A. G. HAYNES: "Maraging steels in the ultra-centrifuge for enrichment of uranium" May

- 1974, International Nickel Co.
- 4) 河部義邦, 中沢興三, 宗木政一: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1229
 - 5) A. K. SINHA, R. A. BUCKLOY, and HUME-ROTHERY: JISI, 205 (1967), p. 191
 - 6) R. F. DOMAGALA and C. R. SIMCOE: Cobalt, 54 (1972), p. 14
 - 7) 例えば D. KALISH and H. J. RACK: Met. Trans., 2 (1971) 9, p. 2665
 - 8) F. A. THOMPSON and R. F. WEST: JISI, 210 (1972) 9, p. 691
 - 9) G. J. SPAEDER, R. M. BROWN, and W. J. MURPHY: Trans. ASM, 60 (1967) 3, p. 418
 - 10) 波戸 浩, 石原和範, 芦田喜郎, 細見広次: 鉄と鋼, 59 (1973) 11, S 521
 - 11) W. C. JOHNSON and D. F. STEIN: Met. Trans., 5 (1974) 3, p. 549
 - 12) E. NES and G. THOMAS: Met. Trans., 7A (1976) 7, p. 967
 - 13) 細見広次, 芦田喜郎, 波戸 浩, 石原和範: 鉄と鋼, 61 (1975) 7, p. 1012
 - 14) 邦武立郎, 岡田康孝: 鉄と鋼, 60 (1974) 11, S 609
 - 15) R. L. FULLMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 197 (1953), p. 447
 - 16) E. E. UNDERWOOD: "Quantitative Stereology" Addison-Wesley Publ. Co., (1970)
 - 17) Symposium on "High Strength Martensitic Steels", Ostrava, Czechoslovakia, Sept., 1975, p. 13
 - 18) K. HOSOMI, Y. ASHIDA, R. ATAGI, and H. HATO: Proceedings of the First JIM International Symposium on "New Aspects of May 1976, p. 87
 - 19) 波戸 浩, 石原和範, 芦田喜郎, 細見広次, 鉄と鋼, 59 (1973) 11, S 523