

UDC 669.14.018.29 : 669.15'24'25'28-194.55 : 669.112.227.346.2 :  
669.112.229.1

論 文

18%Ni マルエージング鋼における  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態\*

細見 広次\*\*・芦田 喜郎\*\*・波戸 浩\*\*

安宅 龍\*\*・石原 和範\*\*・中村 均\*\*

 $\alpha' \rightarrow \gamma$  Reverse Transformation in an 18%Ni Maraging Steel

Koji Hosomi, Yoshio Ashida, Hiroshi Hato,

Ryo Atagi, Kazunori Ishihara, and Hitoshi Nakamura

## Synopsis:

Mechanism of  $\alpha' \rightarrow \gamma$  reverse transformation has been examined by means of dilatometric measurements, X-ray analysis and structural observations in an 18% Ni maraging steel.

The mechanism is changed in the range of heating rate between 100 and 500 °C/min. At the lower heating rates, the stabilization (decrease in Ms and increase in the content of retained  $\gamma$ ) and the unstabilization (increase in Ms) of reverted  $\gamma$  are observed, and this phenomenon is concerned with the partitioning of the solute atoms in  $\alpha'$  during heating. Under these conditions, surface relieves are observed during the reverse transformation and  $\gamma$  grain boundaries inherit the former features completely when heated to the temperature range from Af to  $\gamma$  recrystallization temperature. From the above results, the mechanism of  $\alpha' \rightarrow \gamma$  reverse transformation at lower heating rates is inferred as follows; first,  $\alpha'$  is partitioned to solute rich and solute poor regions by short range diffusion, and in the subsequent  $\alpha' \rightarrow \gamma$  transformation, martensitic character participates partially.

On the other hand, at the higher heating rates, either stabilization or unstabilization of the reverted  $\gamma$  is not observed, and accordingly it is considered that  $\alpha'$  transforms to  $\gamma$  martensitically without the diffusion process.

## 1. 緒 言

Fe-Ni 系合金のマルテンサイト ( $\alpha'$ ) からオーステナイト ( $\gamma$ ) への逆変態挙動については、 $\gamma \rightarrow \alpha'$  正変態との関連性および強化、靱化という点においてこれまで数多く研究されている。これらは主として Fe-高 Ni および Fe-Ni-C 合金のプレート状  $\alpha'$  の逆変態についての研究であり、高速加熱の場合は剪断を伴う無拡散変態 (martensitic) によつて元の  $\gamma$  に逆変態し<sup>1)~6)</sup>、多量の格子欠陥<sup>1)~3)</sup>および表面起伏<sup>4)5)</sup>が認められ、その結果として強度は元の  $\gamma$  より著しく高い<sup>1)~3)</sup>。また低速加熱の場合も高速加熱の場合とほぼ同様に多量の格子欠陥や表面起伏が認められている<sup>7)8)</sup>が、一部拡散変態 (diffusional) による  $\gamma$  の生成も報告されている<sup>6)9)</sup>。その場合低 Ni 濃度のフェライト ( $\alpha$ ) と高 Ni 濃度の  $\gamma$  が生成され、 $\gamma$  の化学安定化が起こる<sup>6)</sup>といわれている。

一方、ラス状  $\alpha'$  の逆変態挙動の研究も数多く、低 Ni

鋼<sup>10)</sup>、9%Ni 鋼<sup>11)12)</sup>、18%Ni マルエージング鋼<sup>13)~34)</sup>などに関する報告がある。一般に低速加熱 (例えば 18% Ni マルエージング鋼では、13 000°C/min 以下<sup>16)</sup>または 1 300°C/min 以下<sup>18)</sup>) では diffusional に  $\gamma$  が生成し、高速加熱の場合は martensitic に  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態が起こる<sup>15)~19)</sup>と考えられている。低速加熱の場合 diffusional な変態であると考えられているのは、 $\alpha' \rightarrow \alpha_p + \gamma_r$  ( $\alpha_p$ : 低 Ni 濃度の  $\alpha$ ,  $\gamma_r$ : 高 Ni 濃度の  $\gamma$ ) の分解反応が起こる例えば<sup>10)13)18)</sup>ことに基づくが低速加熱の場合でも一部 martensitic な  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態が関与するという報告もある<sup>15)17)</sup>。また低速加熱によつて生じる  $\gamma$  の結晶粒は再結晶温度以下ではまったく不変であり<sup>15)35)</sup>、その  $\gamma$  を冷却することによつて再び得られる  $\alpha'$  は光学顕微鏡的に微細化され<sup>27)36)</sup>、特異なストリンガー (stringer) 状を呈する<sup>35)37)~40)</sup>。この現象は特に 18% Ni マルエージング鋼において顕著であるが、Fe-Ni 2 元系合金についても認められている<sup>41)</sup>。以上のように、ラス状  $\alpha'$  の逆変

\* 昭和 47 年 10 月日本金属学会にて発表 昭和 52 年 1 月 26 日受付 (Received Jan. 26, 1977)

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

Table 1. Chemical composition of specimen (wt%).

| C     | Si    | Mn     | P     | S          | Ni         | Co   |
|-------|-------|--------|-------|------------|------------|------|
| 0.016 | 0.028 | <0.005 | 0.006 | 0.010      | 17.82      | 7.95 |
| Mo    | Ti    | Al     | Cu    | $\Sigma N$ | $\Sigma O$ | Fe   |
| 5.12  | 0.43  | 0.089  | 0.010 | 0.0030     | 0.0027     | bal. |

態挙動は非常に複雑であり、明らかでない点が多い。

そこで本研究は代表的なラス状  $\alpha'$  組織を呈する 250 Grade 18%Ni マルエージング鋼を用いて、種々の加熱速度における変態点、各温度における  $\gamma$  量、逆変態  $\gamma$  の Ms 点などの測定、および電子顕微鏡観察、高温顕微鏡による表面起伏の観察等により、 $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態挙動を明らかにしようとするものである。

## 2. 供試材および実験方法

本実験では工場生産設備により製造された 250 Grade 18% Ni マルエージング鋼を供試材とした。その化学成分を Table 1 に示す。2 t 大気溶解ののち消耗電極式真空再溶解を行ない、1200°C × 15 h のソーキング処理後熱間鍛造にて製作されたスラブ材からさらに 15 mm 角の試料を作製した。試料の均一化を図るため、すべて 1200°C × 1 h 水冷の溶体化処理を施した。

変態点の測定には高周波誘導加熱式熱膨脹測定装置 (FORMASTOR-F) を使用し、加熱速度は 10~6000°C/min の範囲で行なつた。なお試験片形状は 3 mm  $\phi$  × 10 mm  $l$  の丸棒の中心に 2 mm  $\phi$  × 5 mm  $l$  の孔をあけたものである。測温は孔の底に PR-熱電対をスポット溶接して行なつた。

高温での  $\gamma$  量および室温での残留  $\gamma$  量は X 線回折により測定した。CoK $\alpha$  線を用い、(220) $\gamma$ 、(311) $\gamma$  : (211) $\alpha'$  の回折強度比より  $\gamma$  量を算出した。

透過型電子顕微鏡観察は HU 2000F 型を用いて加速電圧 200kV で実施した。また高温光学顕微鏡観察はニコン高温微小硬さ計 H-T-5 型を用いて行なつた。

## 3. 実験結果

### 3.1 熱膨脹曲線におよぼす加熱速度の影響

10~6000°C/min の各加熱速度について室温から 800°C までの熱膨脹曲線を求めた。その代表例を Fig. 1 に示す。加熱速度が 10 および 100°C/min の場合は昇温とともに約 500°C 付近からわずかに収縮が起こる。この温度を P 点とする。さらに温度が上昇すると急激な収縮が 2 段階で起こる。1 段階目の大きな収縮の開始する温

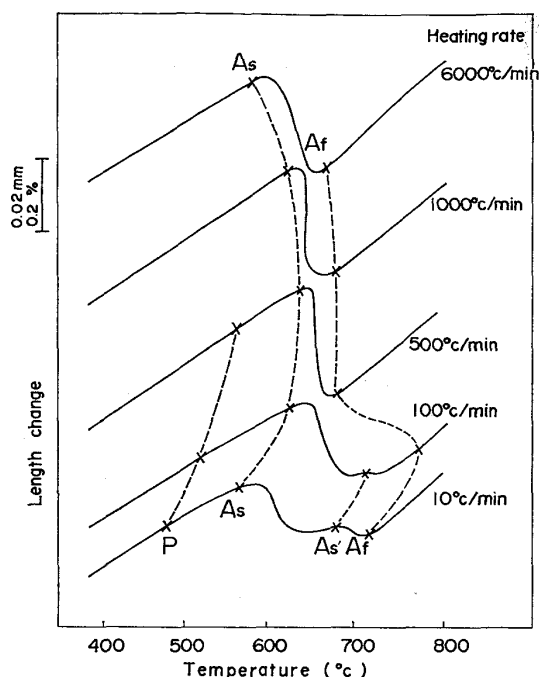


Fig. 1. Effect of heating rate on dilatometric behavior in 18%Ni maraging steel.

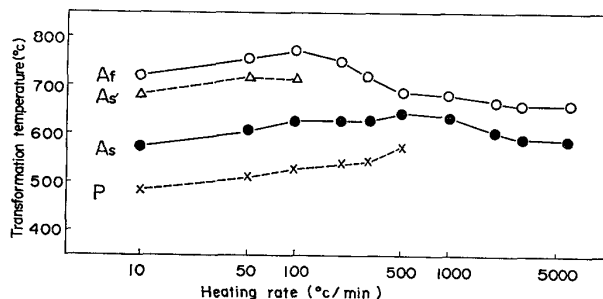


Fig. 2. Effect of heating rate on reverse transformation temperatures in 18%Ni maraging steel.

度を  $A_s$  点、2 段階目の比較的小さな収縮の開始する温度を  $A_{s'}$  点とする。その後熱膨脹は直線的となる。その終了温度を  $A_f$  点とする。 $A_s$  点~ $A_f$  点の急激な収縮は  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態によるものであり<sup>18)19)28)</sup>、また P 点から  $A_s$  点までのわずかな収縮は一般に析出によるものである<sup>18)19)28)</sup>とされているが、これについては後で考察する。一方、加熱速度の大きい 1000 および 6000°C/min では P 点は存在せず、 $A_s$  点から急激な収縮が起こり、1 段階で  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態が起こっているものと考えられる。

加熱速度と変態点との関係を Fig. 2 に示す。変態点の変化は約 100~500°C/min を境に挙動が異なる。すなわち、加熱速度が約 100°C/min 以下では、加熱速度の増加とともに P 点、 $A_s$  点、 $A_{s'}$  点、 $A_f$  点ともに上昇している。しかし約 500°C/min 以上では、 $A_s$  点、 $A_f$  点は若干低下するか、ほぼ一定である。また 100~500°C

/min の過渡範囲では加熱速度の増加とともに  $A_s$  点は若干上昇するが、 $A_f$  点は低下する。さらに P 点は約  $500^\circ\text{C}/\text{min}$  以上では認められず、 $A_s'$  点は約  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  を越えると現われなくなり、 $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態は 1 段階で起こっている。

以上の結果より、加熱速度の大きい場合と小さい場合とでは、約  $100 \sim 500^\circ\text{C}/\text{min}$  を境にして  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態挙動が異なることが予想される。

そこで以下の実験は、低速加熱の場合の代表例として  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 、高速加熱の場合の代表例として  $6000^\circ\text{C}/\text{min}$  をとりあげ、各々の  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態機構を明らかにしようとするものである。

### 3.2 低速加熱の場合の $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態

18%Ni マルエージング鋼を低速で加熱した場合の  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態機構を明らかにするために、各温度に昇温後即刻冷却したときの逆変態  $\gamma$  の  $M_s$  点および室温での残留  $\gamma$  量を測定した。さらにこれらによぼす各温度での保持時間の影響も検討した。加熱速度、冷却速度はともに  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  で行なった。

まず各温度に昇温後即刻冷却した場合の  $M_s$  点の変化を Fig. 3 に示す。 $A_s$  点から  $A_s'$  点の間で生成された  $\gamma$  の  $M_s$  点は、もとの均一な  $\gamma$  の  $M_s$  点(約  $210^\circ\text{C}$ )より低く、 $650^\circ\text{C}$  加熱では室温以下である。このように室温で安定な逆変態  $\gamma$  は、液体窒素温度においてもまた安定であつた。加熱温度の上昇とともに  $M_s$  点は上り、 $A_s'$  点でほぼ均一な  $\gamma$  の  $M_s$  点に戻る。この領域で逆変態  $\gamma$  の  $M_s$  点が均一な  $\gamma$  のそれより低いことは、安定化された  $\gamma$  のみが生成されていることを示している。 $A_s'$  点以上に加熱されると  $M_s$  点はさらに上昇し、ほぼ  $A_f$  点で最高値(約  $330^\circ\text{C}$ )を示す。その後  $M_s$  点は低下し、約  $840^\circ\text{C}$  でもとの均一な  $\gamma$  の  $M_s$  点と同一の約  $210^\circ\text{C}$  に戻る。 $A_s'$  点から約  $840^\circ\text{C}$  の領域で逆変態  $\gamma$  の  $M_s$  点が均一な  $\gamma$  の  $M_s$  点より高いことは、少なくとも不安定化された  $\gamma$  が存在することを示している。

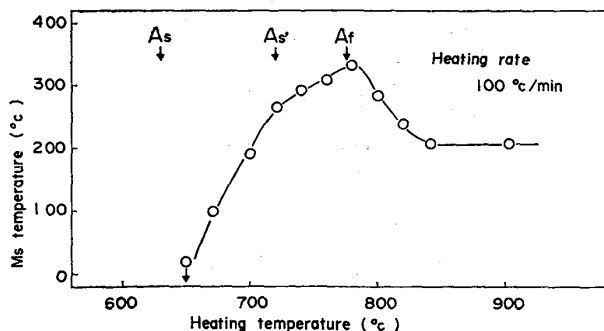


Fig. 3. Effect of heating temperature on  $M_s$  temperature in 18%Ni maraging steel (cooled right after heating).

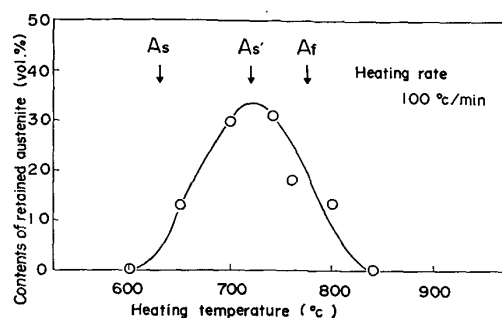


Fig. 4. Effect of heating temperature on contents of retained  $\gamma$  in 18%Ni maraging steel (cooled right after heating).

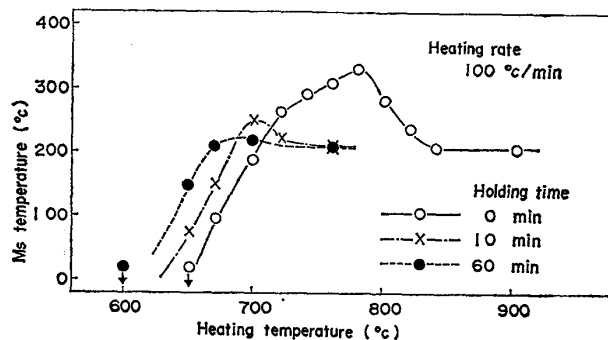


Fig. 5. Effect of holding time on  $M_s$  temperature in 18%Ni maraging steel.

Fig. 4 に各温度まで加熱後即刻室温まで冷却した場合の残留  $\gamma$  量の変化を示す。約  $630^\circ\text{C}$  の  $A_s$  点から  $A_f$  点以上の約  $840^\circ\text{C}$  の領域において室温で  $\gamma$  が残留し、最大値は約  $720^\circ\text{C}$  でほぼ 30% である。このことは  $A_s$  点から約  $840^\circ\text{C}$  までの領域では少なくとも安定化された  $\gamma$  が存在することを意味している。

以上の結果より、 $A_s$  点から  $A_s'$  点の間では安定化された  $\gamma$  のみが生成され、また  $A_s'$  点から  $A_f$  点以上約  $840^\circ\text{C}$  までの間では安定化された  $\gamma$  と不安定化された  $\gamma$  が共存することが明らかとなった。

つぎに各温度へ昇温後の保持時間の影響を検討した結果を示す。各温度で 10 min および 60 min 保持したのち冷却したときの逆変態  $\gamma$  の  $M_s$  点および室温での残留  $\gamma$  量を測定した。Fig. 5 に  $M_s$  点の変化を示す。保持時間の増加とともに  $M_s$  点の変化は保持温度に対して低温側に移動し、また高温域での  $\gamma$  の不安定化度は小さくなる。すなわち低温側の  $\gamma$  の安定化域では保持時間とともに安定化度は小さくなり、また高温側での  $\gamma$  の不安定化域では保持時間とともに不安定化度は小さくなる。60 min 保持ではまったく不安定化は起こらない。

室温での残留  $\gamma$  量によぼす保持時間の影響を Fig. 6 に示す。保持時間の増加とともに、残留  $\gamma$  量の変化は保持温度に対して低温側に移動し、ピーク高さは保持時間



1に示す。これは約  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $600^\circ\text{C}$  まで昇温し、60 min 保持後水冷したときの組織であり、Fig. 6の結果より、生成された逆変態  $\gamma$  はすべて室温で残留しており、その量は約 45% である。逆変態  $\gamma$  はウィッドマンステッテン状を呈しており、その幅は約  $0.1 \sim 0.2 \mu$ 、長さは約  $0.5 \sim 0.7 \mu$  である。回折パターンの解析結果から、 $\alpha'$  母相の試料面は  $(1\bar{1}1)_{\alpha'}$  であり、また逆変態  $\gamma$  の試料面での長さ方向は  $[132]_{\alpha'}$ 、 $[2\bar{1}3]_{\alpha'}$ 、 $[\bar{3}21]_{\alpha'}$  に対応している。一方その晶癖面を  $\{112\}_{\alpha'}$  と仮定して試料面との交線を求めると上記の長さ方向に一致するので、逆変態  $\gamma$  は  $\{112\}_{\alpha'}$  面上に生成されているものと考えられる。なお逆変態  $\gamma$  の指数付けについては③方向の内1方向のみ行ない、Photo. 1に示している。それによると  $(1\bar{1}1)_{\alpha'}$  と  $(0\bar{1}1)_{\gamma}$  が平行であり、KS の関係に近いと考えられる。

田村等<sup>(42)</sup>は、Fe-15%Mn-25%Co 合金において同様なウィッドマンステッテン状の逆変態  $\gamma$  の生成を認めており、これはスピノーダル分解による濃度分配に基づくことを示唆している。また PETERS<sup>(23)</sup> は金属間化合物の析出を起こさない Fe-Ni などの2元系合金では、逆変態  $\gamma$  は前  $\gamma$  粒界やラス境界に優先析出するが、Mo などを含むマルエージング鋼のような析出硬化型鋼では粒界析出も起こすが主として粒内にウィッドマンステッテン状に微細析出すると報告している。

### 3.3 高速加熱の場合の $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態

高速で加熱した場合の  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態機構を明らかにするため、低速加熱の場合と同様に  $M_s$  点と残留  $\gamma$  量の測定および組織観察を行なった。加熱および冷却速度はともに  $6000^\circ\text{C}/\text{min}$  とした。

各温度に昇温後即刻冷却した場合の逆変態  $\gamma$  の  $M_s$  点を Fig. 7 に示す。低速加熱の場合と異なり、 $M_s$  点はまったく不変である。すなわち、高速加熱によって生じる逆変態  $\gamma$  は安定化も不安定化も起こさないことを示している。

Fig. 8 に  $A_s$  点と  $A_f$  点の間の  $600^\circ\text{C}$  に高速加熱し即刻冷却した場合と一定時間保持した後冷却した場合との室温での残留  $\gamma$  量を示す。加熱後即刻冷却した場合は残留  $\gamma$  量は 0% であるが、保持時間とともに増加し、10 min 保持で約 7%、60 min 保持で約 40% の残留  $\gamma$  が存在する。この値は低速で加熱し  $600^\circ\text{C}$  で各時間保持した場合の値とほぼ同じであり、各温度で保持する場合は加熱速度にかかわらず保持する温度、時間によって逆変態  $\gamma$  の状態が決定されることを示唆している。

つぎに組織観察結果を示す。 $6000^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $600^\circ\text{C}$  まで加熱し、その温度で 10 min 保持後室温まで冷却し

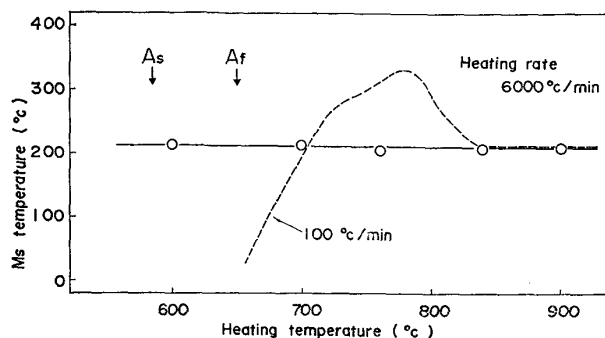


Fig. 7. Effect of heating temperature on  $M_s$  temperature in 18%Ni maraging steel.

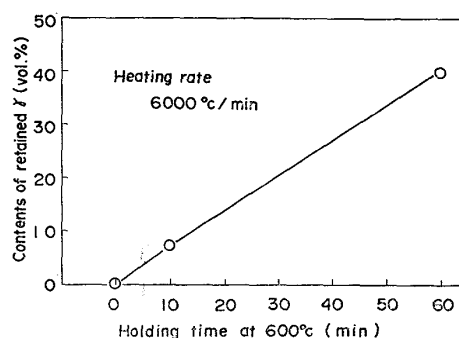


Fig. 8. Effect of holding time at  $600^\circ\text{C}$  on contents of retained  $\gamma$  in 18% Ni maraging steel.

た場合、残留  $\gamma$  量は 7% であつたが、そのときの光学顕微鏡組織を Photo. 2 に示す。腐食されにくい白い部分と著しく腐食される黒い部分とが認められる。白い部分はブロックに対応しており、高速加熱中に濃度変化を伴わずに martensitic に  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態し、冷却時に再び  $\gamma \rightarrow \alpha'$  変態が起こつた部分と考えられる。一方黒く腐食される部分は  $600^\circ\text{C}$  10 min の保持中に低速加熱の場合と同様な機構で生成された安定な  $\gamma$  (体積率で 7%) と逆変態していない  $\alpha'$  とから成る。

Photo. 3 a), b) はそれぞれ  $600^\circ\text{C}$  で 1 min および 60 min 保持後の透過電子顕微鏡組織を示している。1 min 保持では  $\gamma$  相は認められないが、60 min 保持の場合は低速加熱の場合と同様にウィッドマンステッテン状の  $\gamma$  が認められる、光学顕微鏡組織で認められた白い部分の下部組織は確認しえなかつた。

## 4. 考 察

### 4.1 逆変態 $\gamma$ の安定化と不安定化

実験結果より、低速加熱の場合は逆変態  $\gamma$  の安定化と不安定化とが生じ、一方高速加熱では安定化、不安定化のいずれも起こらないこと、さらに 3.2 の Fig. 5, 6 の説明で詳述したように、各温度での保持時間の増大と

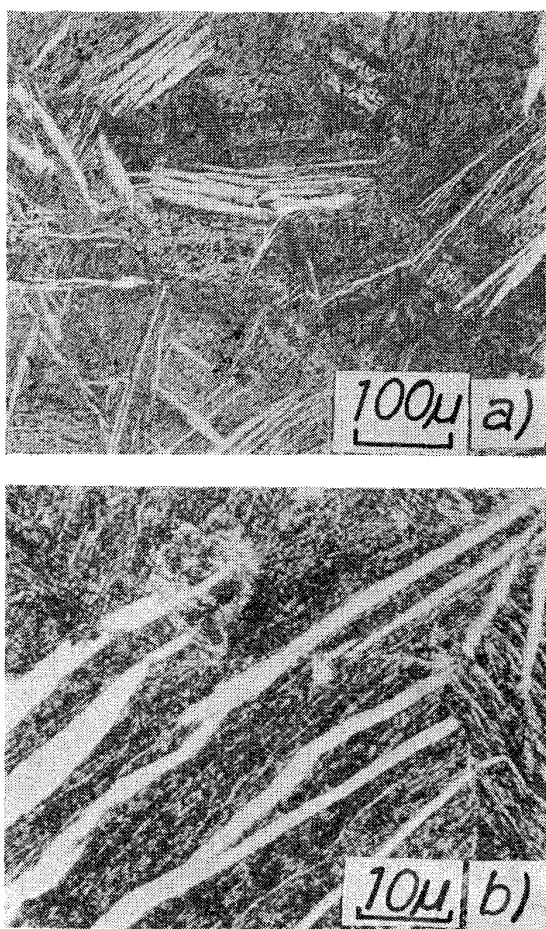
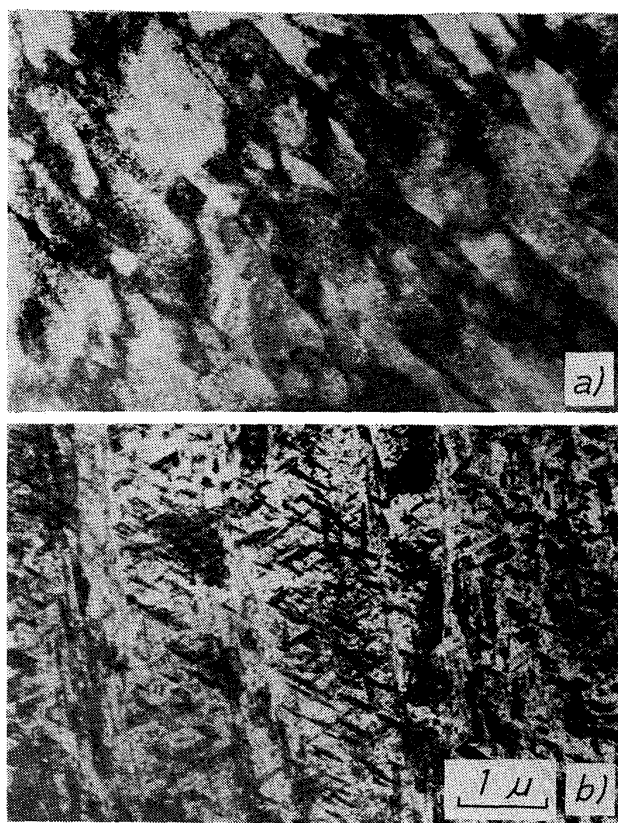


Photo. 2. Optical micrographs of 18%Ni maraging steel ( $600^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ min}$  WQ, heating rate  $6\,000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

ともに  $\gamma$  の生成傾向は促進され、また生成された  $\gamma$  については保持時間の増大とともに、低温域での安定化および高温域での不安定化の程度は減少していくことが明らかとなった。

逆変態  $\gamma$  の安定化については数多く研究されている。プレート状  $\alpha'$  の場合は martensitic に  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態が起こり、その  $\gamma$  には多量の格子欠陥が含まれているため安定化がおけると一般に言われている<sup>36)43)~45)</sup>。(これを「機械的安定化」と呼ぶことにする。) 一方、その挙動は加熱速度によつて異なり、高速加熱の場合は安定化が起こらず、低速加熱の場合は合金元素 (主として Ni) の濃度分配による「化学安定化」が起こるという報告<sup>6)</sup>もある。ラス状  $\alpha'$  の場合も安定化が起こり、この場合はすべて化学安定化で説明されている<sup>13)14)46)</sup>。

一方、逆変態  $\gamma$  の不安定化現象についての報告は数少なく、マルエージング鋼について「化学不安定化」が報告されている<sup>19)22)29)</sup>のみで、Fe-Ni 系あるいは Fe-Ni-C 系合金のプレート状  $\alpha'$  およびラス状  $\alpha'$  では報告されていない。



a)  $600^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ min}$  WQ  
b)  $600^{\circ}\text{C} \times 60 \text{ min}$  WQ

Photo. 3. Transmission electron micrographs of 18%Ni maraging steel (heating rate =  $6\,000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

以上のように、 $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態機構および逆変態  $\gamma$  の性質については数多くの報告があるが、鋼種による違い、加熱速度、加熱温度による違いなどにより、種々の解釈がなされ、系統的に整理されていないのが現状である。

本研究は 250 Grade 18%Ni マルエージング鋼における逆変態現象を種々の角度から検討したものであるが、次のようなモデルを考えると本実験結果をすべて都合よく説明できる。以下の考察で安定化および不安定化の現象を溶質原子濃度の分配による「化学的」なものと考えた理由は、「機械的」と考えるとさらに安定化の起こりうる高速加熱の場合にはまったく安定化も不安定化も生じないこと、および  $M_s$  点を  $210^{\circ}\text{C}$  から  $330^{\circ}\text{C}$  へも上昇させる機構を「機械的不安定化」とは考え難いことによる。

まず低速加熱の場合は Fig. 9 のようなモデルを考える。平均の溶質原子濃度を  $C_0$ 、各時点でのそれを  $C$  とする。Fig. 1 において昇温過程で P 点に達するとわずかに収縮が起こるが、これは  $\alpha'$  中で溶質原子 (主として Ni と考えられる) の濃度のゆらぎが発生し、 $\alpha' \rightarrow \alpha'_r + \alpha'_p$  ( $\alpha'_r$ : 溶質原子濃度の高い  $\alpha'$ ,  $\alpha'_p$ : 溶質原子濃度

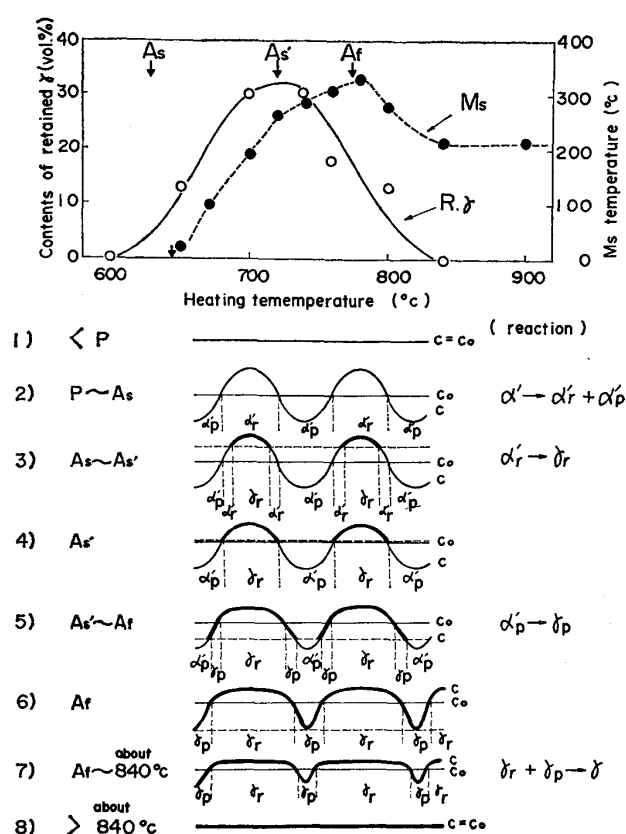


Fig. 9. Proposed model for decomposition of  $\alpha'$  and following  $\alpha' \rightarrow \gamma$  reverse transformation in 18%Ni maraging steel.

の低い  $\alpha'$ ) となるためと考えられる。ZWELL ら<sup>49)</sup>によると、Ni 量とともに格子定数は変化し、その最大値は約 13%Ni で得られる。したがって 18%Ni を有するマルエージング鋼に Ni 濃度のゆらぎが生じれば全体として収縮が起ころう。たとえば、格子定数  $2.870 \text{ \AA}$  の Fe-18%Ni が格子定数  $2.865 \text{ \AA}$  の Fe-30%Ni (体積率 40%) と  $2.870 \text{ \AA}$  の Fe-10%Ni (体積率 60%) とに完全に分解したとすると、平均の格子定数は  $2.868 \text{ \AA}$  となり線膨脹率で約 0.07% の収縮が起こることになる。Fig. 1 より  $500^\circ\text{C}/\text{min}$  以下の加熱速度では、P 点から  $A_s$  点までの線膨脹率での収縮は約 0.02% であり、量的に妥当である。この様な濃度のゆらぎがスピノーダル分解によるものか (マルエージング鋼においてスピノーダル分解をおこす可能性がある<sup>47)48)</sup>.) あるいは、析出前段階のクラスターのようなものかは不明であるが機構がいずれにせよ、以上の計算からもわかる様に P 点から  $A_s$  点までの間のわずかな収縮は  $\alpha'$  中での濃度のゆらぎに基づくものと考えられる。

この濃度のゆらぎをもつた  $\alpha'$  がさらに昇温され  $A_s$  点に達すると、濃度の最も高い  $\alpha'_r$  から順次  $\alpha'_r \rightarrow \gamma_r$  ( $\gamma_r$ : 溶質原子濃度の高い  $\gamma$ ) の変態が起こり、 $A_s'$  点で

は平均濃度  $C_0$  より高濃度側の  $\alpha'_r$  はほぼ  $\gamma_r$  に変態し終る。したがって  $A_s$  点から  $A_s'$  点までの間で生じた  $\gamma$  はすべてもとの平均濃度  $C_0$  より高く、その  $M_s$  点はもとの均一固溶体の場合より低くなり、大部分の逆変態  $\gamma$  は室温で残留する。さらに  $A_s'$  点以上に昇温されると、標準濃度より低い  $\alpha'_p$  が  $\alpha'_p \rightarrow \gamma_p$  ( $\gamma_p$ : 溶質原子濃度の低い  $\gamma$ ) に変態するため、 $M_s$  点はもとの均一固溶体の場合より高くなる。逆変態  $\gamma$  の状態を推定する場合、 $M_s$  点の変化は生成された  $\gamma$  の中で最も濃度の低い部分の  $M_s$  点を示していることに注意しなければならない。一方、生成された  $\gamma$  の中で高濃度の  $\gamma$  が多い程残留  $\gamma$  量は大きくなる。したがって  $M_s$  点と残留  $\gamma$  量との両者の兼ねあいによりはじめて逆変態  $\gamma$  の状態を推定する。そこで  $A_s'$  点以上に加熱され高い  $M_s$  点を示す場合にも、 $A_s$  点から  $A_s'$  点の間で生成された高濃度の  $\gamma$  が共存するため、依然として室温で  $\gamma$  が残留するものと考えられる。そして加熱温度の上昇とともに  $\gamma$  中で溶質原子の均一化が起こるため残留  $\gamma$  量は減少していく。 $A_f$  点に達すると、最も濃度の低い  $\alpha'_p$  が  $\gamma_p$  に変態するため、 $A_f$  点に加熱後即刻冷却したときの  $M_s$  点は最高値の約  $330^\circ\text{C}$  を示す。その後、生成された  $\gamma$  中では、 $\gamma_r + \gamma_p \rightarrow \gamma$  の形で濃度の均一化が進み、 $A_f$  点以上の加熱で  $M_s$  点は低下し、また室温での残留  $\gamma$  量もさらに減少する。そして約  $840^\circ\text{C}$  で均一な  $\gamma$  となるため、 $M_s$  点はもとの約  $210^\circ\text{C}$  に戻り、室温での残留  $\gamma$  量も 0% となる。

このように逆変態  $\gamma$  の安定化および不安定化は溶質原子濃度の不均一化が起こることによる「化学安定化」、 「化学不安定化」と考えられるが、その溶質原子濃度を推定してみる。本実験で用いた 250 Grade 18%Ni マルエージング鋼の均一な  $\gamma$  の  $M_s$  点は約  $210^\circ\text{C}$  であり、逆変態  $\gamma$  の  $M_s$  点の最高値は約  $330^\circ\text{C}$  であつた。また室温で残留する  $\gamma$  の大部分は液体窒素温度 ( $-196^\circ\text{C}$ ) においても安定であつたことより、逆変態  $\gamma$  の  $M_s$  点の最低値は  $-196^\circ\text{C}$  以下であると考えられる。Fe-Ni 2 元系合金の場合、 $M_s$  点が  $330^\circ\text{C}$  に相当する Ni 濃度は 14.1 wt% (13.5 at%)、同様に  $-196^\circ\text{C}$  に対しては 34.1 wt% (33.0 at%) である<sup>5)</sup>。また 18%Ni マルエージング鋼の均一な  $\gamma$  の  $M_s$  点  $210^\circ\text{C}$  は Ni 量に換算して 20.8 wt% (20.0 at%) であり、供試材の Ni 分析値は 17.82 wt% であるから Ni 以外の溶質原子の Ni 当量は約 3% と考えられる。したがって Ni のみが溶質原子濃度の不均一化に寄与していると仮定すると、逆変態  $\gamma$  の最も Ni 濃度が低い状態で約 11 wt%、最も高い状態で 31 wt% 以上と推定される。

以上のように考えると各温度に低速加熱後即刻冷却した場合の  $M_s$  点および室温での残留  $\gamma$  量の変化を十分に説明しうる。また安定化域では保持時間とともに  $\gamma$  の生成傾向が促進され、さらに生成された  $\gamma$  中では均一化が起こるため、 $M_s$  点および室温での残留  $\gamma$  量の変化は低温側に移動する。さらに不安定化域では同様な理由により、不安定化傾向が減少するものと考えられる。

一方、高速加熱の場合は  $M_s$  点に変化がなく、また残留  $\gamma$  も生じないことより、溶質原子濃度のゆらぎなしに直接  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態が martensitic に起こるものと考えられる。したがって逆変態  $\gamma$  の安定化も不安定化も生じない。

#### 4.2 低速加熱の場合の $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態機構

逆変態  $\gamma$  の安定化と不安定化とについて考察し、低速加熱の場合は  $\alpha'$  中で短範囲の拡散により溶質原子濃度の不均一化が起こったのち濃度の高い部分から順次  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態が進行すると考えられるが、 $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態機構そのものについても考察する必要がある。

逆変態機構については従来から、濃度変化等の拡散が

起こればこの事実のみによつて  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態は diffusional であると考えられている。したがってマルエージング鋼の場合低速加熱では diffusional に、また高速加熱では martensitic に  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態が起こるという考えが一般的である。しかし、低速加熱によつて濃度のゆらぎが生じたのち  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態を起こす場合でも、 $A_f$  点以上再結晶温度以下の温度に再加熱された  $\gamma$  粒はもとの  $\gamma$  粒とまったく同じであり<sup>15)35)</sup>、さらにその  $\gamma$  から生成される  $\alpha'$  はストリンガー状を呈し、パケットあるいはブロックの形状がもとの  $\alpha'$  を受け継いでいる<sup>35)</sup>ことから、単純に diffusional な変態とは考え難い。

また、高温光学顕微鏡により、鏡面研磨を施した試料を昇温しその表面状況を観察したところ(Photo. 4), 約  $600^\circ\text{C}$  から表面に起伏が認められるようになる。この起伏が martensitic な変態によるものかどうかは実証できなかったが、その形状がブロックあるいはパケットに対応していることから、少なくとも一部 martensitic な変態が関与している可能性がある。

低合金鋼の逆変態に関する研究において、diffusional

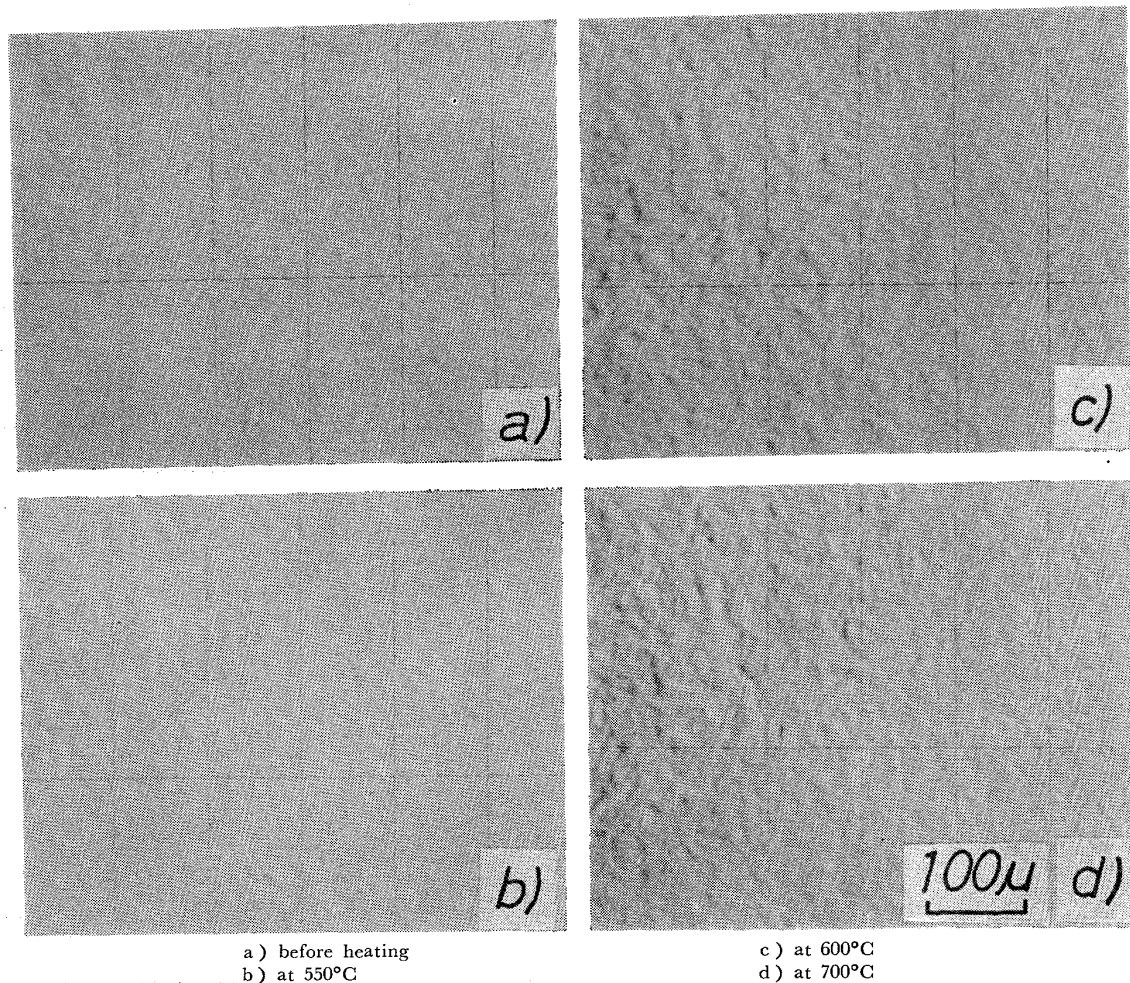


Photo. 4. Optical micrographs at elevated temperatures of previously surface polished 18% Ni maraging steel (heating rate =  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

な変態であつてもラスに沿つて同一方位の  $\gamma$  が生成し、それらが成長合体して全体としてもとの  $\gamma$  粒径を受け継ぐという報告<sup>53)</sup>があるが、一方この様な変態は martensitic な要素をもっているとする報告<sup>54)</sup>もある。

以上に述べたとおり、マルエージング鋼および低合金鋼における  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態機構については、今後解明されるべき問題が多く残されているが、本実験結果より一部 martensitic な変態が関与している可能性のあることが示された。

## 5. 結 言

250 Grade 18%Ni マルエージング鋼を用いて種々の加熱速度における  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態機構を検討した。その結果を要約すると以下のとおりである。

- 1) 約 100~500°C/min の加熱速度を境に  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態機構が異なる。
- 2) 低速加熱の場合は、逆変態  $\gamma$  の安定化および不安定化が起こる。これらはそれぞれ溶質原子濃度の不均一化に基づく「化学安定化」および「化学不安定化」であると考えられる。
- 3) 高速加熱の場合は、逆変態  $\gamma$  の安定化も不安定化も起こらない。
- 4) 各温度での保持時間の増大とともに、加熱速度の大小にかかわらず  $\gamma$  の生成傾向は促進され、また生成された  $\gamma$  については低温域での安定化および高温域での不安定化の程度は減少する。
- 5) 室温で安定な逆変態  $\gamma$  は  $\alpha'$  のラス内に存在し、ウィッドマンステッテン状を呈している。
- 6) 低速加熱の場合は、まず  $\alpha'$  中で短範囲の拡散により溶質原子濃度の不均一化が起こり、その後溶質原子濃度の高い部分から順次  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態が進行する。その逆変態機構が martensitic か diffusional かは結論づけられないが、実験事実を総合的に検討した結果、一部 martensitic な変態が関与しているものと推察される。
- 7) 高速加熱の場合は、溶質原子濃度のゆらぎなしに直接  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態が martensitic に起こるものと考えられる。

## 文 献

- 1) G. KRAUSS and M. COHEN: Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962), p. 1212
- 2) G. KRAUSS: Acta Met., 11(1963), p. 499
- 3) N. K. NAGPAUL and D. R. F. WEST: JISI, 208(1970), p. 276
- 4) H. KESSLER and W. PITSH: Arch. Eisenhüttenw., 38(1967), p. 321
- 5) H. KESSLER and W. PITSH: Acta Met., 15(1967), p. 401
- 6) G. KRAUSS and M. COHEN: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 278
- 7) H. KESSLER and W. PITSH: Acta Met., 13(1965), p. 871
- 8) H. KESSLER and W. PITSH: Arch. Eisenhüttenw., 39(1968), p. 223
- 9) S. JANA and C. M. WAYMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 1187
- 10) N. P. ALLEN and C. C. EARLEY: JISI, 166(1950), p. 281
- 11) 大岡耕之, 杉野和男: 日本金属学会誌, 30(1966), p. 435
- 12) 大岡耕之, 三村 宏, 矢野清之助, 杉野和男, 樋泉 武: 日本金属学会誌, 30(1966), p. 442
- 13) S. FLOREEN and R. F. DECKER: Trans. ASM, 55(1962), p. 518
- 14) G. R. SPEICH: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 1426
- 15) R. F. DECKER: Proc. of the Conf. at the National Physical Lab. 7~9, Jan. (1963), p. 647
- 16) W. A. PETERSEN: Weld. Research Suppl. Sept. (1964), p. 428
- 17) A. J. SEDRIKS and J. V. CRAIG: JISI, 203(1965), p. 268
- 18) A. GOLDBERG and D. G. O'CONNOR: Nature, 14(1967), p. 170
- 19) A. GOLDBERG: Trans. ASM, 61(1968), p. 26
- 20) R. D. GARWOOD and R. D. JONES: JISI, 204(1966), p. 512
- 21) D. T. PETERS and C. R. CUPP: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 1420
- 22) 川原浩司: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 1062
- 23) D. T. PETERS: Trans. ASM, 61(1968), p. 62
- 24) R. C. HALL, G. N. McINNIS, and S. KLIZ: JISI, 207(1969), p. 1310
- 25) 佐藤信二, 垣生泰弘, 上田正雄, 大橋延夫: 川崎製鉄技報, 1(1969), p. 148
- 26) G. THOMAS, I-LIN CHENG, and J. R. MIHALISIN: Trans. ASM, 62(1969), p. 852
- 27) 川原浩司: 金属材料技術研究所研究報告, 13(1970)1, p. 32
- 28) B. VIALATTE and B. DUBOIS: JISI, 209(1971), p. 147
- 29) エス・エス・リイジャク, 他: 金相学と熱処理, 33(1972)6, p. 68
- 30) V. I. ZEL'DOVICH and V. D. SADOVSKIY: Phys. Metals Metallog., 34(1972)3, p. 66
- 31) V. F. CHERVINSKIY, S. V. GRACHEV, and V. Ya. ZUBOV: Phys. Metals Metallog., 29(1970) 5, p. 146
- 32) I. N. BOGACHEV, V. A. STRIZHAK, and M. S. KHADZEV: Phys. Metals Metallog., 29(1970) 5, p. 108
- 33) J. P. THÉVENIN, G. BANEAU, G. CIERON, and P. LACOMBE: Mém. Sci. Rev. Mét., 68(1971), p. 827
- 34) C. A. PAMPILLO and H. W. PAXTON: Met. Trans., 3(1972), p. 2895
- 35) 細見広次, 芦田喜郎, 波戸 浩, 石原和範: 鉄と鋼, 61(1975), p. 1012
- 36) 今井勇之進, 泉山昌夫, 花田修司: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 898

- 37) A. GOLDBERG: *Trans. ASM*, 62(1969), p. 219  
38) P. C. MAXWELL, A. GOLDBERG, and J. C. SHYNE: *Met. Trans.* 1(1970), p. 2759  
39) J. P. THÉVENIN, G. CIZERON, and P. LACOMBE: *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 68(1971), p. 215  
40) V. D. SADOVSKIY: *Proc. of 3rd Int. Sympo. on "High Strength Martensitic Steels"*, Ostrava, Czechoslovakia, Sept., 1975, p. 13  
41) K. HOSOMI, Y. ASHIDA, R. ATAGI, and H. HATO: *Proc. of 1st JIM Int. Sympo. on "New Aspects of Martensitic Transformation"*, Kobe, Japan, May, 1976, p. 87  
42) 山下三千雄, 友野 宏, 時実正治, 田村今男: *日本金属学会誌*, 35(1971), p. 401  
43) B. EDMONDSON and T. KO: *Acta Met.*, 2(1954), p. 236  
44) A. ANKARA: *JISI*, 208(1970), p. 819  
45) 須藤 一, 内田憲正: *日本金属学会誌*, 36(1972), p. 779  
46) V. I. ZEL'DOVICH and V. D. SADOVSKIY: *Phys. Metals Metallog.*, 28(1971) 4, p. 147  
47) 田村今男: *鉄鋼材料強度学*, (1969), p. 33, p. 153 [日刊工業新聞社]  
48) 鈴木朝夫: *鉄と鋼*, 59(1973), p. 822  
49) L. ZWELL, D. E. CARNAHAN and G. R. SPEICH: *Met. Trans.* 1(1970), p. 1007  
50) 泉山昌夫, 土屋正行, 今井勇之進: *日本金属学会誌*, 34(1970), p. 291  
51) J. M. MARDER and A. R. MARDER: *Trans. ASM*, 62(1969), p. 1  
52) Ye. A. FOKINA, L. V. SMIRNOV and V. D. SADOVSKIY: *Phys. Metals Metallog.*, 31(1971)6, p. 199  
53) 渡辺征一, 邦武立郎: *鉄と鋼*, 61(1975), p. 96  
54) 松田昭一, 岡村義弘: *鉄と鋼*, 60(1974), p. 226