Fe-Ni-Co マルテンサイト合金の恒温時効硬化について*

田 中 実** 鈴木 朝 夫**

Minoru Tanaka and Tomoo Suzuki : On the Isothermal Age-Hardening of Fe-Ni-Co Martensitic Alloys. It has previously been reported that the age-hardening process of Fe-Ni-Co martensitic alloys takes place in two stages where the initial hardening occurs due to ordering and the second occurs due to strain hardening of matrix. In this paper, the second stage hardening of these alloys during isothermal ageing was investigated metallographically comparing with the behaviours of the age-hardenable Fe-Ni-Mn alloys which were already reported.

The results obtained in this paper are summarized as follows :

(1) The precipitation of the austenite from the martensitic matrix occurs more easily in the hardening stage of the Fe-Ni-Co alloys than that of the Fe-Ni-Mn alloys.

(2) The second stage hardening of Fe-Ni-Co alloys is accompanied with the increment of the lattice parameter of the martensitic matrix and of the amount of the precipitated austenite.

(3) From some considerations based on the measurements of the lattice parameters of the austenite, it seems that the concentration of solute atoms in the austenite is lowered as the ageing process advances, and also that the ferrite conjugated with the austenite separates changing its concentration of solute atoms in the matrix. The main reason for the second stage hardening seems to be due to strain hardening occurred by the precipitation of the ferrite above mentioned.

(4) The results of the measurements of the order-disorder transformation points of Fe-Ni-Co alloys suggest that (i) Ni atoms are substituted for Co atoms when Ni atoms are alloyed to the Fe-Co ordered structure, and (ii) the ordering energy parameter of the Fe-Ni *bcc* phase is greater than that of the Ni-Co *bcc* phase.

Comparing with the energy parameters of *bcc* phases of binary alloy systems, such as Fe-Ni, Fe-Co, Ni-Co, Fe-Mn and Ni-Mn, it is concluded that the separation of the martensitic matrix into the two *bcc* phases due to the miscibility gap island is possible in the Fe-Ni-Mn system but impossible in the Fe-Ni-Co system.

(Received April 6, 1970)

I. 緒 言

Fe-Ni-Co マルテンサイト合金の時効硬化は、基質の規則化と微細なオーステナイト(γ)相の析出によっておこることが報告されている⁽¹⁾。たまたま著者らもこの合金についての研究を行ない、マルテンサイト組織の時効硬化は低温側と高温側との2段階におこることを認め、前者は基質の規則化によるものであり、後者は基質が $(\alpha+\gamma)$ の2相共

存の平衡状態に分離する過程における基質内の格子ひずみによるものであらうと報告した⁽²⁾。そしてこの高温側硬化の機構は、Fe-Ni-Mn マルテンサイト合金の時効挙動⁽³⁾⁽⁴⁾と類似点の多いことから、マルテンサイト相内における miscibility gap island の存在に起因するものと推論した⁽⁵⁾。

しかし Fe-Ni-Co マルテンサイト合金の時効挙動には、Fe-Ni-Mn 合金のそれと相違する点として、(i) γ 相の析出

** 東京工業大学精密工学研究所 (Research Laboratory of Precision Machinery and Electronics, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

* 1966年4月本会東京大会および1969年10月本会広島大会に発表

(1) J.R.Mihalisin : Trans.ASM, **59**(1966), 60.

(2) 田中, 鈴木, 小村 : 金属学会誌, **31**(1967), 1016.

(3) 田中, 鈴木, 淀川 : 金属学会誌, **31**(1967), 1075.

(4) 田中, 鈴木, 淀川 : 鉄と鋼, **54**(1968), 776.

(5) 田中, 鈴木, 淀川 : Proc. of the International Conference on the Strength of Metals and Alloys, Supplement to Trans.JIM, **9**(1968), 417.

がきわめて容易であること, (ii) 復元現象が認められぬことなどが挙げられる。これらの相違点が両合金系の硬化機構に対していかなる影響を与えるかを解明することは興味ある問題と考えられ, Fe-Ni-Co 合金について恒温時効に伴う諸変化を調べ, Fe-Ni-Mn 合金についての結果との比較検討を試みた。本文はその試験の概要の報告である。

II. 実験方法

Table 1 は試料の化学分析結果である。30 Ni 10 Co, 25 Ni 20 Co および 20 Ni 35 Co の 3 種の合金は, 前報⁽²⁾の結果に基づいて時効硬化の著しい範囲から選択した。また比較のために非硬化性の 20 Ni 7 Co 合金および Fe-24 Ni 合金をも用いた。

Table 1 Chemical compositions and transformation points of prepared Fe-Ni-Co alloys

Alloys	Ni (wt%)	Co (wt%)	Ms (°C)	As (°C)	As _i (°C)	
					Heating rate	
					48°C/hr	450°C/hr
30 Ni 10 Co	29.58	10.05	-5	630	500	565
25 Ni 20 Co	25.52	19.55	175	710	515	590
20 Ni 35 Co	20.32	33.80	220	800	510	610
20 Ni 7 Co	20.52	7.25	300	640	590	—
24 Ni	24.73	—	190	550	—	—

Other elements : 0.02% C, 0.023% Si, 0.006% P, 0.005% S, 0.002% N, Al tr.

As_i : austenite starting point isothermally

試料は電解鉄・電解ニッケルおよび金属コバルトを原料とし, 高周波電気炉で真空溶解し, 直径 30 mm の金型に真空鑄造した。溶解量は約 2 kg である。鑄造した試料は焼なまし後 1250°~1000°C で熱間圧延によって直径 10 mm の棒材とし, これを適當の寸法に切断・加工して試片とした。

かたさはビッカースかたさ計 (荷重 10 kg) で測定した。X線試験, 金属組織試験は既報⁽²⁾と同様の方法で行なった。なお γ 相のみよりなる多くの合金について格子定数の測定を行なったが, これにはタンマン炉によって溶製した 200 g 程度の試料を用い, 格子定数は主として (220) γ 回折線から求めた。また試料の規則-不規則変態点を理学電機製の Thermoflex を用いて, 純銅試片を中性体として, 示差熱分析によって測定した。試片は直径 7.8 mm, 長さ 16 mm の円柱状で, その底面の中央に熱電対を挿入する直径 2.2 mm, 深さ 8 mm の穴を有するものである。

III. 実験結果

1. かたさおよびX線試験

Fig. 1 は各試料を 900°C に 1 hr 保持後水冷し, さらに液体窒素中でサブゼロ処理したものを 400°, 450°, 500°, 550° および 600°C で恒温時効した場合のかたさの変化を

示したものである。非硬化性の 20 Ni 7 Co 合金を除けば, 他の 3 試料はいずれも典型的な時効硬化曲線を示している。Co 含有量の多い試料ほど 0.1 hr の時効時間でかなりの硬化が認められるが, これは前報⁽²⁾で述べた Fe-Co 規則格子の形成による低温側硬化に相当する。

Fig. 1 Hardness after aging at 400°~600°C for the alloys quenched from 900°C and subzero-treated at -196°C

Fig. 2 および 3 は, 30 Ni 10 Co 合金, 25 Ni 20 Co 合金の恒温時効に伴う基質の格子定数と (211) α 回折線の半価幅および析出 γ 相の格子定数と析出量を測定した結果である。 γ 相の析出量は, (220) γ と (200) α の回折線の積分強度から決定した。20 Ni 35 Co 合金についても Fig. 2 および 3 と類似の結果が得られた。

これらの結果から, マルテンサイト基質の格子定数は時効による硬化とともに増加する傾向があり, これは基質の Ni および Co の濃度が減少することを示している。そして同時に溶質原子濃度の高い相の析出を暗示するものと考えられる。(211) α 回折線の半価幅は, 0.1 hr 時効によって一度かなり減少し, その後硬化とともに増加し, 過時効軟化の状態になると再び減少する。この傾向は Fe-Ni-Mn 合金の場合ときわめてよく類似しており, 時効初期の減少はマルテンサイト生成のため誘起された格子ひずみの消失, 硬化段階における増加は格子ひずみの増大によるものと考えられる。時効に伴う γ 相の析出量は, 硬化の進行とともにかなり多くなっており, いずれの試料でも最高かたさに達したときその量は 20~30 vol% になっている。これは Fe-Ni-Mn 合金の場合に最高かたさのときの γ 量が 5~10

Fig. 2 Change in lattice constants and half width during isothermal aging of Fe-30% Ni-10% Co alloy

Fig. 3 Change in lattice constants and half width during isothermal aging of Fe-25% Ni-20% Co alloy

vol%であったのと比較して著しく相違する現象である。Fig. 2 の 30 Ni 10 Co 合金の 600°C 時効のもの γ 量がほぼ 100% になっているのは、Table 1 に示したようにこの試料の Asi 点⁽²⁾が 600°C 以下で、Ms 点が常温以下のためである。析出 γ 相の格子定数は時効とともに多少増大するが、これは後述するように溶質原子濃度の相違によるものである。

Fig. 4 (b) は Fe-Ni-Co 3 元合金の γ 相領域の格子定数の測定結果であって、時効中に析出する γ 相の組成を推定する基礎資料とした。図に示されているように Fe 60%, Ni 35%, Co 5% の組成付近に格子定数の最大となるところがあり、これより組成がずれるにしたがって単調に減少し、等格子定数線はほぼ平行になっている。したがって、 γ 相の格子定数のみが測定されても直ちに γ 相の組成は決定されない。しかし試料の平均組成は判明しているので、この合金が α 相と

Fig. 4 $\alpha+\gamma$ phase boundary (a) and lattice constant of γ (fcc) (b) for ternary Fe-Ni-Co alloy

γ 相とに分離する際の共軛線の方法は、つぎのようにして推定される。

Andrews⁽⁶⁾ は、Fe-X-Y 3 元合金が与えられた温度で α 相と γ 相とに分離して平衡するとき、それぞれの相における (6) K.W. Andrews : J. Iron Steel Inst., 184 (1956), 414.

る成分 X と Y の濃度, $x^\alpha, y^\alpha, x^\gamma$ および y^γ を次式のように示した.

$$x^\alpha/[x^\alpha]_0 + y^\alpha/[y^\alpha]_0 = 1 \quad (1)$$

$$x^\gamma/[x^\gamma]_0 + y^\gamma/[y^\gamma]_0 = 1 \quad (2)$$

$$x^\alpha/x^\gamma = [x^\alpha]_0/[x^\gamma]_0 = p_x \text{ (一定)} \quad (3)$$

$$y^\alpha/y^\gamma = [y^\alpha]_0/[y^\gamma]_0 = p_y \text{ (一定)} \quad (4)$$

ここに $[x^\alpha]_0, [x^\gamma]_0$ は Fe-X 2 元系合金において平衡する α 相と γ 相の成分 X の濃度であり, $[y^\alpha]_0, [y^\gamma]_0$ は Fe-Y 2 元系合金において平衡する α 相と γ 相の成分 Y の濃度である. すなわち, 式 (1) は Fe-X-Y 3 元合金における $\alpha/(\alpha+\gamma)$ の相境界, 式 (2) は $(\alpha+\gamma)/\gamma$ の相境界をそれぞれ直線で表示したものである. これは幾何学的な仮定によるきわめて粗い近似法であるが, これによって一応 3 元状態図上に α 相と γ 相の境界線および共軛線を推定することができる.

Fig. 4(a) は, 供試合金の組成点から式 (3), (4) によって近似される共軛線を描き, 各試料について 800 hr 時効後測定された析出 γ 相の等格子定数線との交点を求めて, γ 相の組成を推定したものである. このようにして得られた 400°, 500° および 600°C における $(\alpha+\gamma)/\gamma$ 相境界線は, 式 (2) で近似されるような直線ではなく, それぞれ滑らかな曲線となる. またこれらの γ 相と平衡する α 相の組成は, 上記の共軛線と式 (1) で示される $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 相境界線との交点で求め, Fig. 4(a) 上にプロットしてある. Fig. 4(a) で求めた γ 相の組成は一応平衡状態に近いものと考えられるが, Fig. 2 および 3 に示したように γ 相の格子定数は時効時間の増加とともに増大する傾向がある. この増大は γ 相

内の溶質原子濃度の減少を示しており, したがって時効初期に析出する γ 相は少なくとも平衡状態の γ 相よりも溶質原子濃度の高いものであると考えられる.

2. 金属組織試験

Photo. 1 は 3 種の供試合金の焼入れ後サブゼロ処理した組織と 30 Ni 10 Co 合金の水焼入組織である. 20 Ni 7 Co 合金 (1-a) および 20 Ni 35 Co 合金 (1-b) はマッシュなマルテンサイト組織を呈し, Ms 点の低い 30 Ni 10 Co 合金 (1-c) は針状のマルテンサイト組織である. 30 Ni 10 Co 合金の水焼入状態 (1-d) は大部分が γ 相である.

Photo. 2 は 25 Ni 20 Co 合金の時効による組織変化のレプリカ電顕写真である. 焼入れ, サブゼロ処理後の組織 (2-a) はマッシュなマルテンサイト組織である. Photo. 2(b) は 400°C, 100 hr の時効処理によって最も硬化した状態の組織で, 粒界に沿った線状の析出物と粒内における細かい粒状の析出物の 2 種類が認められる. この状態における γ 相の存在量は X 線試験の結果から 35 vol% 程度である. Photo. 2(c) は 500°C, 100 hr の処理で過時効になった状態で, 粒状析出物は粗大化し, 線状の析出物も大きく成長している. この状態の γ 相の量は 48 vol% 程度である. 600°C, 10 hr の時効処理では Photo. 2(d) のように線状の析出物はさらに大きくなり, 粒状の析出物はほとんど観察できない. この状態は明瞭な $(\alpha+\gamma)$ の 2 相状態で, γ 相の量は 60 vol% 程度である. そしてこのような $(\alpha+\gamma)$ の 2 相混合状態は, Fe-Ni あるいは Fe-Ni-Mn 合金を長時間時効して

Photo. 1 Microstructures of Fe-Ni-Co alloys, quenched and subzero treated

(a) As quenched (b) Aged at 400°C, 100 hr (c) Aged at 500°C, 100 hr (d) Aged at 600°C, 10 hr

Photo. 2 Some electron replica micrographs of 25% Ni, 20% Co alloy

($\alpha + \gamma$) の 2 相状態にしたときの組織と同様であり, Photo.2 で観察された一連の線状の析出物は γ 相であろうと推定される. Photo.3 は Photo.2(b) に示した 25 Ni 20 Co 合金の最も硬化した状態における透過電顕写真で, 方向性をもった針状あるいは板状の析出物が存在しているように認められる. この析出物は Photo.2(b) で観察された粒状析出物と同一のものと考えられ, Thomas ら⁽⁷⁾ によって確認された γ 相とも同一のものであろう.

Photo.3 Transmission electron micrograph of 25 Ni 20 Co alloy aged at 400°C for 100 hr

3. 熱分析試験

Fig.5 は Fe 50% Co 50% 合金を 1000°C から水冷したもの(曲線 a), および 1000°C で溶体化後 420°C で 24 hr 保持して徐冷したもの(曲線 b)の示差熱分析の結果である. 曲線 a には 350°C 付近から発熱変化が, さらに高温で吸熱変化が認められ, 前者は規則化に伴うものであり, 後者は規則格子の崩壊に相当する. 曲線 b ではこの後者の変化のみが観察される. そしてこの合金の規則 - 不規則変態点(T_c)は 730°C である. Fig.5 の曲線 c は Fe 50% Co 45% Ni 5% 合金についての結果で, T_c は 700°C である.

Fig.6 は上記のような変態点 T_c の等温線であって, Fe-

Fig.5 Differential thermal analysis curves for Fe 50 Co 50 alloy and Fe 50 Co 45 Ni 5 alloy

Co 合金に Ni が添加されると, T_c は Fe 50% Ni 50% の方向へ向って低下していることがうかがわれる. このことは定性的に FeCo 規則格子に Ni が添加されると Ni と Co とが置換する傾向のあることを示しており, Fe-Ni 2 元系 bcc 相の規則化エネルギーは, Co-Ni 2 元系 bcc 相の規則化エネルギーよりも大きいものと推定される.

Fig.6 Isothermal lines of order-disorder transformation points for Fe-Ni-Co alloys

IV. 考 察

広根, 片山⁽⁸⁾ は, Bragg-Williams の近似法を用いて β -黄銅型の 2 元合金規則格子に第 3 元素を添加したときの変態点(T_c)と 3 元合金を構成する 2 元合金における規則化エネルギーの関係を導出しているが, この関係式はエネルギーパラメータの符号を反対にすると Meijering⁽⁹⁾ が 3 元合金における 2 相分離のスピノダル面を表示した式, すなわち

$$Lxyz + (2axy + 2bxz + 2cyz)RT + (RT)^2 = 0 \quad (5)$$

$$L = a^2 + b^2 + c^2 - 2ab - 2ac - 2bc$$

と全く一致する. ここに x, y, z は 3 元合金の成分量で $x + y + z = 1$ である. また a, b, c は 3 元合金を構成する各 2 元系合金の結合エネルギーパラメータ, R はガス常数, T は温度である.

一般に 2 元合金 (XY) の規則-不規則変態点(T_c)は,

$$2a'xy = RTc \quad (6)$$

$$a' = \left[\frac{1}{2} (V_{XX} + V_{YY}) - V_{XY} \right] NZ$$

で表示される. ここに a' は規則化エネルギーパラメータ, x, y は合金の成分で $x + y = 1$ を満足し, R はガス常数, Z は配位数, N はアボガドロ数である. また V_{XX}, V_{YY}, V_{XY} は成分原子 X, Y の隣接原子対の相互作用エネルギーである. そして a' は式 (5) の a と絶対値は等しく符号は反対である. 式 (5) の b, c もまた成分原子 Y, Z および X, Z のそれぞれの隣接原子対の相互作用エネルギーから a と同様に定められる.

したがって, Fe 50% Co 50% 合金の T_c から, この 2 元合金系の規則化エネルギーパラメータは $a' = 4Tc \approx 4000$ cal/mol となり, 結合エネルギーパラメータ a は -4000 cal/mol と推定される. Fe-Ni 2 元系の結合エネルギーパラメータ b は大体 0 と考えられる.

(8) 広根, 片山: 理研彙報, 21 (1942), 992.

(9) J.L.Meijering: Philips Res.Rep., 5 (1950), 333.

(7) G. Thomas, I.Cheng and J. R. Mihalisin: ASM Trans.Quarterly, 62 (1969), 852.

いま Fe-Ni-Co 合金について測定された T_c の値および上記の Fe-Ni と Fe-Co 2 元系合金の結合エネルギーパラメータの値を式 (5) に代入して、Ni-Co 2 元系合金の結合エネルギーパラメータ c を求めると 3000 cal/mol 程度の値が得られる。

したがって、Fe-Ni-Co 3 元合金を構成する Ni-Co 2 元合金系に bcc 相の 2 相分離が可能となるが、 c の大きさから考えて、この 2 相分離領域は 3 元系内で比較的狭いもので、450°C においては本研究の供試合金の組成のところまで広がっているとは推定できない。

以上のようなことから、Fe-Ni-Co マルテンサイト 3 元合金の時効硬化挙動は、Fe-Ni-Mn 合金のそれときわめて類似した点もあるが、後者の場合に推定された bcc 相内における 2 相分離によるひずみ硬化とはその軌を異にするものであらうと考えられる。すなわち、Fe-Ni-Co マルテンサイト合金では、時効によって γ 相の析出が容易であり、この γ 相が溶質原子濃度の高いものであるため、これと共転する溶質原子濃度の低い α 相が現出し、このような α 相の析出のために bcc 相内に格子ひずみを生じ、硬化すると考えるのが妥当であらう。

V. 結 言

(1) Fe-Ni-Co 3 元マルテンサイト合金の時効硬化挙動は低温側と高温側の 2 段階におこることが認められているが、本研究の供試合金では 400°C~500°C、0.1 hr の恒温時効による硬化は前者に相当し、400°C~500°C、1~100 hr の恒温時効による硬化は後者に相当するものと認められた。

(2) 400°C~500°C、1~100 hr の恒温時効による硬化に伴い、マルテンサイト基質の格子定数は増加し、溶質原子濃度の高い γ 相の析出が認められた。

(3) 恒温時効過程において析出した γ 相に共転する α 相の存在を推定し、この α 相の析出がマルテンサイト基質内に格子ひずみを誘起し、硬化の原因になるものと考えた。

(4) 示差熱分析によって Fe-Ni-Co 3 元合金の規則-不規則変態点を測定し、その結果から Fe-Co 規則格子に Ni が添加されると Ni と Co とが置換され、Fe-Ni 2 元系 bcc 相

の規則化エネルギーは Co-Ni 2 元系 bcc 相のそれよりも大きいと推論した。そして Fe-Ni-Co 3 元系マルテンサイト合金では、Fe-Ni-Mn 3 元系マルテンサイト合金のように広範囲の miscibility gap island の存在を仮定して時効硬化挙動を説明するのは困難であると考えた。

補 遺

広根、片山⁽⁸⁾が導出した式はつぎのものである。

$$\begin{aligned} 4v_3\theta_c^2 - 4\theta_c(v_1x_Bx_C + v_2x_Cx_A + v_3x_Ax_B) \\ - v_3\{1 + (v_1/v_3)^2 + (v_2/v_3)^2 - 2(v_1/v_3) \\ - 2(v_1v_2/v_3^2) - 2(v_2/v_3)\}x_Ax_Bx_C = 0 \end{aligned} \quad (A-1)$$

ここに $\theta_c = kT_c/2zv_3$ であり、 k はボルツマン常数、 z は配位数、 v_1, v_2, v_3 は合金元素を A, B, C としたときのそれぞれ 2 元系合金における規則化エネルギーで、

$$\left. \begin{aligned} v_1 &= \frac{1}{2}(v_{BB} + v_{CC}) - v_{BC} \\ v_2 &= \frac{1}{2}(v_{CC} + v_{AA}) - v_{AC} \\ v_3 &= \frac{1}{2}(v_{AA} + v_{BB}) - v_{AB} \end{aligned} \right\} \quad (A-2)$$

であり、 x_A, x_B, x_C は合金成分 A, B, C の濃度で、 $x_A + x_B + x_C = 1$ を満足する。

また $v_{AA}, v_{BB}, v_{CC}, v_{AB}, v_{BC}$ および v_{AC} はそれぞれ隣接原子対 AA, BB, CC, AB, BC および AC の相互作用エネルギーである。

Meijering が導出した本文における式 (5) における a, b, c は、それぞれ

$$\begin{aligned} a &= ZNV_a = ZN\{V_{XY} - \frac{1}{2}(V_{XX} + V_{YY})\} \\ b &= ZNV_b = ZN\{V_{YZ} - \frac{1}{2}(V_{YY} + V_{ZZ})\} \\ c &= ZNV_c = ZN\{V_{XZ} - \frac{1}{2}(V_{XX} + V_{ZZ})\} \end{aligned}$$

で式 (A-2) の場合と同様に合金元素を X, Y, Z としたときの各 2 元系合金の結合エネルギーパラメータを示している。

したがって、式 (5) に V_a, V_b, V_c を代入し、

$kT/2ZV_a = \theta_c$ とおけば、

$$\begin{aligned} 4V_a\theta_c^2 - 4\theta_c(V_ax_y + V_bx_z + V_cy_z) \\ - V_a\{1 + (V_b/V_a)^2 + (V_c/V_a)^2 - 2(V_b/V_a) \\ - 2(V_c/V_a) - 2(V_bV_c/V_a^2)\}xyz = 0 \end{aligned}$$

となって式 (A-1) と全く同一のものになる。