Fe-Pt-Mn 3 元合金の時効硬化について*

田 中 実** 鈴木 朝 夫**

Minoru Tanaka and Tomoo Suzuki : On the Age-Hardening of Fe-Pt-Mn Alloys.

The age-hardening behaviours in Fe-Pt-Mn martensitic alloys which are expected from the previous researches in the age-hardenable Fe-Ni-Mn alloys have been ascertained experimentally in this study.

The results obtained in this study are summarized as follows :

(1) A prominent age-hardening response in the Fe-Pt-Mn martensitic alloys is observed and the strain hardening due to the formation of the coherent zone (probably PtMn β phase) in the matrix will be a major factor of age-hardening as in the case of Fe-Ni-Mn alloys.

(2) Comparing the Fe-Pt-Mn alloys with the Fe-Ni-Mn alloys, the following characteristics are found which are attributable to the prominent hardening response in the former alloys. (i) Because the affinity with the solute atoms Pt and Mn in the Fe-Pt-Mn alloys is stronger than that with Ni and Mn in the Fe-Ni-Mn alloys, the former alloy system has an extended miscibility gap island and a more excessive supersaturation of solute atoms in martensite, thus increasing the precipitated zone. And the *bcc* PtMn ordered phase and the *bcc* NiMn ordered phase can be considered as the coherent precipitated zone in both alloy systems respectively. In both precipitated zones, the shearing resistance by the dislocation may depend on the binding affinity in each zone. (ii) Because the lattice strain due to solid solution of Pt and Mn atoms in the Fe matrix is greater than that of Ni and Mn atoms, it can be expected that the strain-hardening response increases in the Fe-Pt-Mn alloys when the precipitation of the coherent zone occurs.

(3) The *fcc* PtMn β_1 phase having a CuAu type ordered structure is observed on the over-aged stages in Fe-Pt-Mn alloys. This β_1 phase can also be found in a state of coexisting with ferrite after slow cooling from the austenite region and precipitates from austenite at about 680°C with an exothermic change and an expansion in length.

(4) It may be concluded that in the ternary iron-base martensitic alloys which are composed of a binary alloy system having the *bcc* phase (containing a CsCl type compound) in 50-50 atomic pct composition and iron, such as Fe-Mn-Pd, Fe-Ni-Zn and Fe-Ni-Pd alloys, an age-hardening response can be expected in a similar way to the Fe-Pt-Mn alloy due to the same hardening mechanism.

(Received June 23, 1971)

I. 緒 言

著者らは Fe-Ni-Mn マルテンサイト合金において顕著な時効硬化性のあることを見出し、この硬化挙動を金属組織学的に究明して G.P. zone の生成にともなうひずみ硬化が主原因であることを明らかにした⁽¹⁾⁽²⁾。さらにこの 3 元系 *bcc* 相に miscibility gap island が形成され得ることを熱力学的考察によって示し、これにもとづいて zone が生成される可能性のあることを指摘した⁽³⁾。このような研究結果は、Fe-Ni-Mn 系と同様に 3 元系内に miscibility gap を形成し得る熱力学的条件を備えている他の 3 元マルテンサイト合金にもまた時効硬化性が見出される可能性のあることを暗示していると考えられる。Fe-Ni-Mn 3 元合金については復元現象の研究⁽⁴⁾および X 線・電子線回折による

時効組織の解明も行なわれているが⁽⁵⁾、可能であれば他の 3 元マルテンサイト合金とくに周期律表において隣接しておらぬ元素同志で構成されている合金系について時効硬化現象を調べることが望ましい。

このような観点から本研究ではまずすでに判明している Fe-Ni-Mn 合金の時効硬化性の要因を多くの 2 元系・3 元系状態図について調査し、この条件に最も適合する 3 元マルテンサイト合金として Fe-Pt-Mn 系を選択し、その時効硬化性の確認を試みた。本研究の結果は比較的満足すべきものであったと認められ、また同時に *bcc* 相における zone の生成機構の今後の研究に多少の参考になるものと考えられるので、ここにその実験結果の概要を報告する。

II. Fe-Pt と Fe-Ni および Pt-Mn と Ni-Mn 2 元状態図の比較

Fe-Ni-Mn 合金 *bcc* 相において Fe 隅のマルテンサイト

** 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)

* 1969 年 10 月本会広島大会および 1970 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 田中, 鈴木, 淀川: 金属学会誌, **31** (1967), 1075; Bull. TIT, No. 82 (1967), 79.
(2) 田中, 鈴木, 淀川: 鉄と鋼, **54** (1968), 776; Trans. ISIJ, **5** (1968), 236.

(3) 鈴木: 金属学会誌, **32** (1968), 1019; Trans. JIM, **11** (1970), 257.

(4) 淀川: 金属学会誌, **34** (1970), 407; Bull. TIT, No. 106 (1971), 115.

(5) 田中, 長倉, 鈴木, 淀川: 1970 年 10 月金属学会尼崎大会講演概要, p. 67.

領域にまで張り出すように広い miscibility gap island が形成される理由は Ni-Mn 系 *bcc* 相における正則溶液パラメーターが大きな負値であることによる。これはすでに述べたように⁽³⁾ Ni-Mn 系状態図において等原子比組成域において *fcc* 相の規則格子 (CuAu 型) の安定な温度域よりも高い温度で *bcc* 相が安定に存在することによって明らかである。実験によって確認することは難しいが NiMn (H) 相は CsCl 型規則構造を持っているものと推定される。Fe-Ni-Al 合金においても miscibility gap island が形成されるが⁽⁶⁾ Meijerling のような正則溶液近似では説明できないような特異な形状をしており、Hardy⁽⁷⁾ は第 2 近接原子対を考慮している。しかしながら基本的な形式としては Fe-Ni-Mn 系の場合と共通に考えられ、Ni-Al 系のパラメーターが大きな負値であることが miscibility gap 形成の原因となるものであろう。なお等原子比組成に存在する NiAl β' 相は CsCl 型の規則格子構造をもつ金属間化合物である。

等原子比組成域に *bcc* 相 (CsCl 型化合物を含む) をもつ系は非常に多く⁽⁸⁾、とくに Ni-Mn 系のように高温相として存在する 경우가多く、低温相は主として *fcc* 相に基づく CuAu 型規則構造をもつ化合物である。これらの 2 元系の中からそれぞれの元素と Fe との 2 元系状態図を考慮して 3 元系 Fe 隅に *bcc* 相領域とくにマルテンサイト組織範囲をもち、miscibility gap を形成する可能性を有する系を選べと、Mn-Pt, Mn-Pd, Ni-Zn, Ni-Pd 系などが挙げられる⁽⁹⁾。これら各系における等原子比組成化合物はいずれも β あるいは β' 相と呼ばれるものである。この中でとくに注目すべき系は Mn-Pt 系であり、これと Fe とで構成される 3 元系は Fe-Ni-Mn 系とよく類似している。すなわち周期律表において Pt と Ni は同族であり、Fe-Pt 2 元系は Fe-Ni 系と同様のマルテンサイト変態・エリンバー現象・規則格子などがあつてほとんど同じように考えてよいであろう。したがって Fe-Ni-Mn マルテンサイト合金の Ni を Pt で置換してもマルテンサイト変態挙動はきわめて類似しているものと推定される。また Fig.1 に示すように Pt-Mn 系の PtMn β 相 (CsCl 型規則相) は NiMn (H) 相 (*bcc* 相あるいは CsCl 型規則相) と異なり、*fcc* 相に変態することなく直接融解し、またその融解点もかなり高いことから *bcc* 相における Pt 原子と Mn 原子の近接原子対結合は非常に安定なものと考えられる。これらの理由から Ni 原子と Mn 原子との関係と同様あるいはそれ以上に Fe-Pt-Mn マルテンサイト相においては Pt 原子と Mn 原子の結合は強く、*bcc* 相 3 元組成域内に広範囲な miscibility gap

island が形成されており、PtMn β 相に相当する zone 生成によるひずみ硬化が期待される。これに対して Fe-Ni-Pt 合金のマルテンサイト組織においては、Ni-Pt 系が全率固溶の状態図[†]をもつことから判断して時効硬化性は期待できない。

Fig.1 (a) Mn-Ni phase diagram

Fig.1 (b) Mn-Pt phase diagram

- (6) A.J. Bradley : J. Iron Steel Inst., **168** (1951), 233.
- (7) H.K. Hardy : Acta Met., **1** (1953), 210.
- (8) Y. L. Yao : Trans. Met. Soc. AIME, **224** (1962), 1146; A.E. Dwight : Trans. Met. Soc. AIME, **215** (1959), 283.
- (9) M. Hansen : Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, (1958).

† 活量測定の結果によれば Pt-B 2 元系 (B: Ni, Co, Fe, Mn) の *fcc* 相においては Raoult 則より負にかたよっており、そのかたよりは原子番号の少ない元素ほど大きい⁽¹⁰⁾。Pt-Mn 系 *fcc* 相の正則溶液パラメータも Pt-Ni 系に比較して大きな負値になっていることが知られる。

マルテンサイト組織で、7.5 deg/min の速度で加熱すると、400°C 付近で僅かな膨張がおり、さらに 550°~650°C の間で収縮する。400°C 付近の膨張は Fig. 2 における時効硬化段階に対応し、550°~650°C の収縮は過時効軟化段階に対応している。また 700°~800°C における急激な収縮は後述するようにオーステナイトになる変態に対応している。

900°C まで加熱した合金を空冷すると、Fig. 4 に見られるように 400°~200°C で急激な膨張がおり、この膨張の開始点は Ms 点であると考えられる。この場合に冷却速度を遅くすると、Fig. 4 の破線のように 650°~700°C で膨張変化がおり、この高温における膨張（本論文では便宜的に高温変態と呼ぶ）のおこったものでは低温の Ms 点におけるマルテンサイトの生成量は少なくなるか、あるいは全く消失する。そして高 Pt 高 Mn 合金たとえば 11 at% Pt 11 at% Mn 合金では、900°C より空冷を行なった場合にはこの高温変態のみが認められ、水冷を行なうと Ms 点が観察される。

Fig. 5 は膨張計試験の結果から Ms 点の等温線と高温変

Fig. 5 Ms points and the compositional range of the high temperature transformation for Fe-Pt-Mn alloys. The former is shown in full lines, and the latter in both broken and chain lines corresponding with cooling rates. The high temperature transformation points are shown with parenthesis

態のおこる組成範囲とを合金の化学成分に対して図示したものである。すなわち、Ms 点の等温線は Fe 隅から扇状に次第に低くなるように存在し、これに対して高温変態のおこる組成範囲は Pt/Mn=1 の線を対称軸とする拋物線状の曲線となって Fe 隅に向かって入り込んでいるように認められる。そしてこの組成範囲は 900°C からの冷却速度が速くなると高濃度側へ後退している。この高温変態のおこる領域は、Fe-Pt および Fe-Mn 2 元系合金には存在せず、Fe-Pt-Mn 3 元系合金に特有のもので、時効硬化現象と密接に関連していることを暗示している。

2. 硬化過程と析出相

膨張計試験では Fig. 4 に示したようにマルテンサイト組織となった Fe-Pt-Mn 合金を加熱すると 550°~650°C 付近で収縮が認められたが、この収縮が終了した状態から冷却して再加熱すると、Fig. 4 の 9 at% Pt 9 at% Mn 合金の結果に見られるように長さの変化は直線的になって特別の変化はおこらなくなる。そしてこの場合の冷却・再加熱曲線は 9 at% Pt 9 at% Mn 合金を 900°C から 7.5 deg/min で徐冷し、高温変態が終了した後の冷却曲線とはほぼ一致していることが認められる。したがって、このような高温変態は一種の析出反応であり、この析出反応が阻止されてマルテンサイトになった場合に、これを再加熱すると析出がおり、その過程に時効硬化するものと推定される。

Fig. 6 は 9 at% Pt 9 at% Mn 合金を加熱・冷却したとき

Fig. 6 Differential thermal analysis curves for 9 at% Pt, 9 at% Mn alloy at the rate of 5 deg/min

の示差熱分析試験結果の一例である。図中の (a) は 900°C から水冷したマルテンサイト組織の試片を 5 deg/min の速度で加熱したときの結果で、420°C 付近と 520°C 付近に 2 段階の発熱変化が認められる。420°C の発熱は、Fig. 2 の硬化および Fig. 4 における僅かな膨張に対応している。520°C の発熱は、Fig. 2 における過時効軟化および Fig. 4 の収縮に対応しており、安定相の析出に起因するものと推定される。Fig. 6 の示差熱分析曲線では、2 段階の発熱現象の後に 740°C 付近に吸熱現象があり、これは Fig. 4 の曲線での大きな収縮変化、すなわちオーステナイトへの変態、に対応しているものと考えられる。そしてこのようにオーステナイト一相になった状態 (900°C) から 5 deg/min の速度で徐冷すると Fig. 6 の (c) で示すように Fig. 4 で認められた高温変態に対応するかなり著しい発熱反応が 660°C 付近でおり、その後常温まで徐冷して再び加熱したときには (Fig. 6 (b)), 前述のような 420°C と 520°C の 2 段階の発熱現象は消失している。

Fig. 7 は、時効にともなう変化の過程をさらに詳しく調

べるために、9 at% Pt, 9 at% Mn 合金について 400°C で等温時効したときのかたさ、格子定数、半値幅の変化を求めた結果である。すなわち、時効が進行し硬化するにつれて基質の格子定数はしだいに減少する一方その半値幅は硬化とともに大となっており、前述の諸試験結果を参照するこの合金の時効硬化は zone 生成によるひずみ硬化によるものと考えられる。最高かたさを過ぎて過時効段階に入ると半値幅は急激に小さくなり、格子定数はほぼ一定値になる。

Fig. 7 Changes in hardness, lattice constant of matrix, and half width of (110) line for 9 at% Pt, 9 at% Mn alloy aged at 400°C

Fig. 8 に固溶体における溶質原子による基質の格子定数の変化を示した。これによると Pt と Mn が固溶した場合、Ni と Mn が固溶した場合よりも格子定数の変化は著しく、基質に対して misfit のより大きいことがわかる。

Fig. 9 は 9 at% Pt 9 at% Mn 合金を 400°C で 5, 20, 100 および 500 hr 時効したときの (110) α 回折線を示したものであるが、時効時間が 100 hr になると基質の回折線が急に鋭くなると同時に回折角 (2θ) が 41° の付近に析出物の回折線が明瞭に観察されるようになる。この析出物は Fig. 1 に示した Pt-Mn 状態図の等原子比組成に存在する β_1 相と呼ばれる低温相で、CuAu 型規則構造をもつ金属間化合物 (PtMn) であることが同定された。Fig. 10 は 500°C × 500 hr 時効により析出した化合物の X 線回折図であり、

Fig. 8 Variation of lattice spacing of Fe-Pt-Mn and Fe-Ni-Mn alloys as a function of composition

PtMn β_1 相の格子定数および軸比をそれぞれ $a=4.01 \text{ \AA}$, $c/a=0.918$ としたときの回折角 (2θ) の位置と強度比の計算値をも併記したものである。なおこのときの PtMn β_1 相の量比はその強度比から 18~20% 程度、基質の溶質元素濃度は Fig. 8 に示した格子定数値から Pt および Mn がそれぞれ 0.5 at% 程度と推定された。他の研究結果によれば (12) 50 at% Pt, 50 at% Mn 組成において β_1 相は格子定数 $a=3.990 \text{ \AA}$ および軸比 $c/a=0.918$ であると報告されており、本研究の場合は析出する PtMn β_1 相に Fe が固溶している可能性も考えられるので Fig. 10 の結果とよい一致を示しているものといえよう。この PtMn β_1 相 (CuAu 型規則構造を有する *fcc* 相) の析出が、これに先行して生成する zone すなわち PtMn β 相 (CsCl 型規則構造を有する *bcc* 相) とどのような関連によって形成されるかは目下検討中である。

Fig. 9 Change in profiles of X-ray diffraction line for 9 at% Pt, 9 at% Mn alloy aged at 400°C

Fig. 2 に示したように Fe-Pt-Mn 合金は Fe-Ni-Mn 合金と比較して時効硬化性は著しく大きい。Fig. 2 の Fe-12% Ni-6% Mn 合金は、Fe-Ni-Mn 系で最も時効硬化性の大きなものであるが、それと同一の溶質元素濃度を有する 9 at% Pt 9 at% Mn 合金にはきわめて顕著な硬化が認められる。この理由として、Fe-Pt-Mn 合金は Fe-Ni-Mn 合金と比較した場合に、(1) miscibility gap island が広く、過飽和度が大きく、析出 zone の体積率が大きいこと、(2) 析出 zone の基質との misfit が大きく、格子ひずみが大きいこと、(3) Pt 原子と Mn 原子の結合力が Ni 原子と Mn 原子との結合力より大きく、規則化した zone の切断抵抗が大きいことなどが挙げられる。

Fe-Pt-Mn 合金と Fe-Ni-Mn 合金について両者の最終安定平衡状態を比較することもまた興味深い。すなわち、前者は溶質元素濃度の低いフェライト相と PtMn β_1 相の 2 相共存状態であるが、後者では溶質元素濃度の低いフェライト相とその高いオーステナイト相の 2 相共存状態である。これはそれぞれの合金系において PtMn β_1 相と NiMn (L) 相との安定性の差に起因するものであり、Mn 原子に対する Pt 原子と Ni 原子の結合力の差を示す一つの例証と認められる。そしてこのような両合金系の最終安定平衡状態の金属組織の相違は両者の時効硬化の強弱を支配する

最終安定平衡状態を比較することもまた興味深い。すなわち、前者は溶質元素濃度の低いフェライト相と PtMn β_1 相の 2 相共存状態であるが、後者では溶質元素濃度の低いフェライト相とその高いオーステナイト相の 2 相共存状態である。これはそれぞれの合金系において PtMn β_1 相と NiMn (L) 相との安定性の差に起因するものであり、Mn 原子に対する Pt 原子と Ni 原子の結合力の差を示す一つの例証と認められる。そしてこのような両合金系の最終安定平衡状態の金属組織の相違は両者の時効硬化の強弱を支配する

(11) B.R. Coles and W. Hume-Rothery : J. Inst. Metals, **84** (1951), 85.

(12) W.B. Pearson : A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, Inc., (1958).

Fig.10 A chart of X-ray diffraction for 9 at% Pt, 9 at% Mn alloy aged at 500°C for 500 hr (Cu target, a monochromator and a scintillation counter was used). The diffraction angle (2θ) and relative intensity of PtMn β_1 phase calculated as $a=4.01 \text{ \AA}$ and $c/a=0.918$ are also indicated

ことがあるとしても、時効硬化機構に本質的な差異を与えるものとは考えられない。すなわち、Fe-Ni-Mn 3 元系において Ni 原子と Mn 原子の結合力が、Fe-Pt-Mn 3 元系における Pt 原子と Mn 原子との結合力の程度に強いものであったとすれば、Fe-Ni-Mn 合金にも最終安定平衡相として NiMn(L) 相が現出して、Fe-Pt-Mn 合金の場合と類似の状態となり、両合金系は全く同様に取扱うことができると考えられる。

以上の実験の結果、Fe-Pt-Mn マルテンサイト合金には著しい時効硬化現象の存在することが認められた。したがって、Fe-Ni-Mn マルテンサイト合金の硬化機構の研究から予想されたように、等原子比組成域に bcc 相 (CsCl 型化合物を含む) が形成される 2 元合金系と Fe とを組合せた 3 元マルテンサイト鉄合金、たとえば Fe-Mn-Pd, Fe-Ni-Zn および Fe-Ni-Pd 系などの合金においても、miscibility gap が形成され、Fe-Pt-Mn 合金と同様に時効硬化性が観察されるものと推定され、これらはすべて同一の硬化機構によるものと考えられる。そしてそれらの合金の時効硬化性の強弱は (1) 溶質原子間の結合力および (2) 溶質原子の基質に対する misfit の大小によって主として支配されることになる。

本研究に使用した Fe-Pt-Mn 合金は Fe-Ni-Mn 合金と比較すればマルテンサイト相における zone 生成の機構を X 線によって解明するのに好都合な試料と考えられ、今後の研究によって一層興味深い成果が得られるものと期待される。

V. 結 言

本研究は Fe-Ni-Mn 3 元マルテンサイト合金の時効硬化機構の研究結果に基づき、Fe-Pt-Mn 3 元合金についても同様な時効硬化のおこることを予想し、これを実験によ

て確かめたものである。本研究における主なる結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) Fe-Pt-Mn マルテンサイト合金は著しい時効硬化性を示し、Fe-Ni-Mn 合金の場合と同様にマルテンサイト基質内に coherent な zone が形成されるためのひずみ硬化が時効硬化の主原因と認められた。

(2) Fe-Pt-Mn 合金と Fe-Ni-Mn 合金とを比較すると、前者は著しく大きな時効硬化を示し、その原因として次のことが見出された。(i) Fe-Pt-Mn 合金における Pt 原子と Mn 原子の結合力が Fe-Ni-Mn 合金における Ni 原子と Mn 原子の結合力より強いために、前者においては miscibility gap island が広く、マルテンサイトにおける溶質原子の過飽和度が大きくなり、析出 zone の体積率が大きくなる。また両合金系における析出 zone はそれぞれ規則化した bcc PtMn 相および bcc NiMn 相と考えられこれら両相における結合力の差異が転位による zone の切断抵抗に差異をもたらすものと考えられる。(ii) Fe 基質内に Pt 原子と Mn 原子が固溶したときの格子ひずみは、Ni 原子と Mn 原子が固溶した場合よりも大きいので、Fe-Pt-Mn 合金では zone の析出によるひずみ硬化が大きくなるものと考えられる。

(3) Fe-Pt-Mn 合金の過時効状態において CuAu 型の規則構造を有する *fcc* PtMn β_1 相が見出された。この β_1 相はフェライトと共存して観察され、約 680°C で発熱反応と膨張変化を伴ってオーステナイトから析出する。

(4) この研究の結果、等原子比組成域に bcc 相 (CsCl 型化合物を含む) が形成される 2 元合金と Fe を組合せた 3 元マルテンサイト合金、Fe-Mn-Pd, Fe-Ni-Zn および Fe-Ni-Pd 合金などにおいても Fe-Pt-Mn 合金と同様に時効硬化のおこることが期待され、これらはすべて同一の硬化機構によるものと結論された。

終りに本実験に協力された東京工業大学学生割田俊明、古田健二両君に謝意を表す。