V. 結 言

Cr 量が 25% で Ni 量のみが 4, 7, 10% と異なる 3 種の 2 相ステンレス鋼について、焼なまし温度を主として 900°C としその室温および低温における引張特性ならびにひずみ時効に関して検討を行ない、つぎの諸点を明らかにした。

(1) 室温における応力-ひずみ線図の形状は、いずれも降伏点を示さない通常の材料のそれと同様である。しかし -196°C での応力-ひずみ線図には、Ni 量が 4% と 7% すなわち γ 相が 40% と 50% の場合、数% の塑性変形ののちに降伏点現象に類似したものが現われる。

(2) この降伏点類似の現象は、両試料の場合とも焼なまし温度が 1000°C でも現われるが、1100°C に高まると消滅する。また試験温度が -78°C に高まっても不明確なものとなる。

(3) Ni 量が 4% と 7%、特に 4% の試料の均一塑性変

形領域におけるひずみ硬化率は、-196°C では広いひずみ範囲にわたって相当大であり、-78°C でも同様に大である。しかしこれらのいずれの場合も、一様伸びはそれらの室温における値と同じ程度に大きい。

(4) Ni 量が 7% の試料で -196°C における引張変形による前加工の影響を検討した結果、室温における引張強さは前加工量が増すにつれいちじるしく高まる。

(5) いずれの試料にもひずみ時効が現われ、その程度は Ni 量が少なく α 相の多いものほどいちじるしい。

(6) 降伏点類似の現象、ひずみ硬化率の増大および前加工による引張強さの向上は、いずれも γ 相よりの加工誘起マルテンサイトの生成に起因するものである。他方ひずみ時効では α 相の果たす役割が大きい。

本研究を行なうにあたり、試料の溶製と分析は大同製鋼株式会社中央研究所に依頼した。記して謝意を表します。

Ni を過剰に含む NiTi の時効析出と硬化*

鈴木 敏 之** 増 本 剛**

Toshiyuki Suzuki and Katashi Masumoto : Precipitation and its Hardening Effect in Ni-Rich NiTi. In order to clarify the precipitation and its hardening effect, and the relation between aging temperature and composition of precipitates in Ni-rich NiTi, the changes in hardness and microstructure with aging temperature and time have been examined. The composition of precipitates has also been determined by an electron probe microanalyser.

In the solution treatment of Ni-rich NiTi, the higher the cooling rate the higher becomes the hardness. A significant hardening effect is obtained even by air cooling. The hardness of water-quenched specimens decreases with aging time in the temperature range from 400 to 700°C. No hardness peak is detected at these temperatures. Optical microstructure experiment shows that no precipitates exist in the water-quenched specimens, but the precipitates appear after aging for 1 to 10 hr at 600°C or 0.1 to 1 hr at 700°C. The compositions of the precipitates determined in the specimens aged at 600 and 700°C are close to Ni_3Ti_2 and Ni_3Ti , respectively.

The above results indicate that the quench-hardening is caused by quenched-in substitutional defects and that although age-hardening occurs the hardness peak does not appear because the hardening effect is cancelled by lowering of quench-hardening as the number of substitutional defects decreases.

(Received August 19, 1972)

I. 緒 言

NiTi 相は高温で Ni 過剰側に広い非化学量論的組成領域をもつが、低温におけるその領域は極めて狭いと考えられている⁽¹⁾。したがって、Ni を過剰に含む NiTi を、析出を阻止するため高温から急冷した後時効すると析出がおり、それに伴って硬化が期待されるが、さきの報告⁽²⁾で明らかのように、急冷状態の硬さが最も大きく、時効に伴う

硬化は全く認められない。しかし、時効硬化するという報告⁽³⁾もあり、また、Sastri と Marcinkowski⁽⁴⁾ は急冷状態ですでに析出がおり、急冷硬化は Ni_3Ti の析出または、その前に形成される中間相によるものであると主張している。著者らは急冷状態の硬化は凍結された構造欠陥によるものであり、電気抵抗の温度変化から求めた Ni_3Ti の析出の活性化エネルギーが異常に小さいとも考えられないの

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1972 年 4 月金属学会東京大会に発表

(1) たとえば、R.J. Wasilewski, S.R. Butler, J.E. Hanlon and D. Worden : Met. Trans., 2 (1971), 229.

(2) 鈴木敏之 : 金属学会誌, 34 (1970), 337.

(3) 高柳 潔, 池田 長, 根岸 朗 : 金属学会昭和 41 年度秋期大会講演概要, 195.

(4) A.S. Sastri and M.J. Marcinkowski : Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), 2393.

で、急冷状態で析出がおこるとは考えていない⁽²⁾⁽⁵⁾。このように、析出はいつ始まるのか、それが NiTi の硬さにどのように寄与しているのか、といった点については全くわかっていない。また、最近 Wasilewski ら⁽¹⁾は $\text{Ni}_{58}\text{Ti}_{42}$ という組成をもつ化合物相が 625°C 以下で安定に存在することを見出した。そうならば、時効に伴う析出物の組成は 625°C を境にして異なるはずである。

本研究は Ni を過剰に含む NiTi の時効に伴う硬さの挙動と光学顕微鏡による組織観察の結果から、析出過程とその硬さへの寄与を明らかにしようとするものであり、時効温度と析出物の組成との関係も調べた。

II. 試料の作製ならびに実験方法

試料は原料として電解ニッケル(純度 99.9%)とスポンジチタニウム(純度 99.8%)を用い、非消耗電極アーク炉にてアルゴンガス雰囲気中で溶解した。本実験に用いた試料の化学分析の結果を Table 1 に示す。得られたボタンインゴットは均一化のため真空中で 1000°C に 25 hr 以上加熱した後、炭素鋼のシースに封入して 900~1000°C でプレス鍛造し、シースを機械的な方法で取り除いて円板状の試料とした。試験片はこの円板状の試料から主として放電加工により切り出し、1000°C で 1 hr 加熱後水冷の溶体化処理のあと、所定の熱処理を施し種々の測定に供した。なお熱処理はすべて 2×10^{-5} mm Hg 以上の真空中で行ない、急冷処理は前報⁽²⁾と同じ方法によった。

Table 1 Chemical analyses of Ni-rich NiTi(at%)

Ni	Ti	Impurities
55.16	44.65	0.19

実験としては溶体化処理ならびに時効に伴う硬さの変化の測定、光学顕微鏡による組織観察、X線マイクロアナライザー(日本電子株式会社製 JXA-3A 型)による析出物の組成の解析などを行なった。

III. 実験結果

55.16 at% Ni を含む NiTi を 1000°C に加熱した後、異なった冷却速度が得られるように、種々の媒体中に焼入れたときの硬さを Table 2 に示す。一般に、析出硬化型合金の溶体化処理では理想的な過飽和固溶体の状態が最も軟らかいが、Ni を過剰に含む NiTi では冷却速度が大きいほど硬さも大きく、また空冷程度のおそい冷却速度でも、炉冷した試料に較べるとかなり硬化する。

Ni を過剰に含む NiTi は急冷状態が最も硬く、400~600°C で 20 hr の時効では析出硬化は全く認められないことはさきに報告した⁽²⁾。Fig. 1 は時効時間を 100 hr とした

Table 2 Effect of cooling rate on the hardness of NiTi containing 55.16 at% Ni

Quenching media	Temperature (°C)	Hardness DPN
Iced brine	-6	653
Water	20	648
Oil	20	620
Air	20	588
Furnace cooled		300

Fig. 1 Hardness vs. aging time curves for NiTi containing 55.16 at% Ni

場合の時効時間-硬さ曲線である。700°C で時効した場合は短時間で急激に軟化する。また、600°C 時効の場合は、0.5 hr と 20 hr とに明瞭な 2 段の軟化が認められるが、硬化はやはり認められない。400°C と 500°C の時効でも軟化は極めておそいが、硬さは単調に低下している。このように、時効時間を 100 hr とすると、600°C 以上の温度における時効では硬さは充分焼鈍した試料のそれに近づくことから、析出はほぼ完了すると考えられるが、この間に硬化が認められないので、 Ni_3Ti または Ni_3Ti_2 の析出は見かけ上硬さに全く寄与しないとみてよい。

Fig. 1 の時効時間-硬さ曲線に対応して時効に伴う組織の変化を示したのが Photo. 1~3 である。Photo. 1 は 400~700°C における 100 hr 時効後の組織を示したものである。1000°C から水冷した 55.16 at% Ni を含む試料には、前報⁽²⁾でも述べたように $\text{Ti}_4\text{Ni}_{10}\text{O}$ とみられる相が分散析出しているが、平衡状態図から考えられる第 2 相の析出は認められない。これを 400°C で 100 hr 時効しても、光学顕微鏡的な変化は全く認められない。500°C で 100 hr 時効すると、析出物は未だ認められないが、基底はかなり腐食されやすくなっており、析出過程が若干進んだことがわかる。また、600°C で 100 hr 時効したのものには Widmanstätten 組織が観察され、前述の硬さの挙動からも析出はほぼ完了したものと思われる。同温度における 1 hr および 10 hr 時効後の組織を Photo. 2 に示したが、1 hr 時効したものは部分的に腐食されやすくなっているが析出物は認められず、10 hr 時効したものには Widmanstätten 組織が認められる。時効温度を 700°C とした場合の組織の変化を Photo. 3 に示すが、硬さの挙動から予測されたように、1 hr の時効ですでに多くの析出物が認められる。しかし、析出物の形態は 600°C で 100 hr 時効した場合と明らかに

(5) 鈴木敏之, 増本 剛: 金属学会誌, 36(1972), 796.

Photo.1 Microstructures of NiTi containing 55.16 at% Ni: (a) as quenched, (b) aged at 400°C for 100 hr, (c) aged at 500°C for 100 hr, (d) aged at 600°C for 100 hr ($\times 250$)

異なっている。

光学顕微鏡観察で時効温度によって析出物の形態が異なることがわかったが、それらの組成をX線マイクロアナライザーによって解析したところ、600°Cで時効した場合はWasilewskiら⁽¹⁾が $625 \pm 25^\circ\text{C}$ 以下で安定に存在すると主張している Ni_3Ti_2 に、また700°Cで時効した場合は Ni_3Ti に近い組成をもつ析出物が存在することが確かめられた。

IV. 考 察

Ni を過剰に含む NiTi の時効に伴う硬さの挙動から析出と硬さとの関係を考えて、次の3つに分けることができる。すなわち

(1) Sastri と Marcinkowski⁽⁴⁾ が主張しているように、急冷状態すでに析出がおこっているか、あるいは、中間段階まで析出過程が進行しており、その結果急冷状態で硬化がおこる。そして、時効に伴う軟化は過時効によるものである。

(2) 急冷状態の硬化はすでに報告したように構造欠陥によるものと考えられ⁽²⁾⁽⁵⁾、時効に伴う軟化は過飽和の構造欠陥の消滅によるもので、その結果 Ni_3Ti または Ni_3Ti_2 の析出がおこるが、これらの析出はNiTiの硬さに全く寄与しない。

(3) 急冷状態の硬化は(2)と全く同様であるが、時効に伴う軟化は過飽和の構造欠陥の消滅による軟化と、その結果おこる Ni_3Ti または Ni_3Ti_2 の析出による硬化の二つが合成されたもので、見かけ上析出硬化は観察されない。

本章ではこれらの中どれがおこっているかを明らかにするため考察を進める。

1. 急冷硬化と析出

まず、急冷状態の硬化は析出によるものであると仮定して実験結果を再検討してみる。55.16 at% Ni を含む NiTi に種々の冷却速度で溶体化処理を施したところ、Table 2 から明らかなように、冷却速度が大きいほど硬さも大きくなることがわかった。ある冷却速度を境にして、速度がお

Photo.2 Microstructures of NiTi containing 55.16 at% Ni aged at 600°C: (a) for 1 hr, (b) for 10 hr ($\times 250$)

そのため溶体化処理が完全に行なわれず、析出がおこるのであれば、それより大きい冷却速度では析出が阻止され、硬さは少なくとも大きくはならないはずである。もし水冷によっても析出を阻止することができないとすれば、 Ni_3Ti または Ni_3Ti_2 の析出の活性化エネルギーが異常に小さくなければならず、さらに、空冷程度の冷却速度でもかなり硬化するという実験結果を説明することがむずかしくなる。また、時効に伴う光学顕微鏡組織の変化を見ると、700°C 時効の場合は 0.1~1 hr で、600°C 時効の場合は 1~10 hr で析出物が認められるようになるが、急冷状態では析出物は認められず、析出が始まっている兆候もない。

このように、急冷状態で析出がおこるとしたのでは、実験結果を明解に説明することはむずかしい。

それでは、急冷硬化が構造欠陥によるとした場合はどうであろうか。さきに述べたように、NiTi 相の組成領域は高温では広いが低温ではきわめて狭いので、Ni を過剰に含む NiTi を徐冷すると Ni_3Ti が析出して基地の組成は化

Photo.3 Microstructures of NiTi containing 55.16 at% Ni aged at 700°C: (a) for 5 min, (b) for 1 hr, (c) for 10 hr ($\times 250$)

学量論的組成に近づき、構造欠陥の数は減少する。ところが、急冷すると Ni_3Ti の析出はおこらず、理想的な場合は

化学量論的組成からのずれに相当するだけ構造欠陥を含んだ状態が室温までもち米たされる。いま、非化学量論的金属間化合物の硬さが構造欠陥の濃度に依存するものとすれば、溶体化処理の冷却速度が大であるほど急冷状態の硬さが増すことは至極当然のことであろう。また、空冷程度の冷却速度でもかなり硬化することは、構造欠陥の消滅、いいかえれば Ni_3Ti の析出、の活性化エネルギーが大きく、相当数の構造欠陥が残留するために依然として硬化がみられると考えればよい。事実、 Ni_3Ti の析出の活性化エネルギーは前報⁽⁵⁾で報告したように 3.7 eV とかなり大きい。それに、急冷状態では析出は全くおこらないのであるから、光学顕微鏡組織にも何等问题はない。

このように、急冷硬化は凍結された過飽和の構造欠陥によりひきおこされると考えれば実験結果と矛盾しない。

したがって、急冷した非化学量論的 NiTi 相は、理想的な溶体化処理が行なわれたとすれば、NiTi 規則格子の基地に化学量論的組成からのずれに相当する構造欠陥が分布した状態であり、NiAl や CoAl の場合⁽⁶⁾と同様に、構造欠陥が硬化をもたらしているとみられる。

2. 時効析出とその硬さへの寄与

前節の考察で、Ni を過剰に含む NiTi の急冷状態の硬化は析出によるものではなく、過剰な Ni が NiTi 規則格子中に構造欠陥として存在することによるものであることがはっきりした。したがって、析出は時効の途中でおこると考えてよい。しかし、Fig.1 の時効時間-硬さ曲線を見ると、いずれの温度においても硬さのピークは認められない。このことから直ちに、析出は NiTi の硬さにほとんど影響をおよぼさないと結論してもよいのであろうか。

いま、Fig.1 の時効時間-硬さ曲線と Photo.1 の光学顕微鏡組織とを詳細に検討すると、600°C で時効した場合に二つの特異な現象が認められる。その一つは硬さが時間と共に単調に減少せず、2 段の軟化を示すこと、他の一つは 1 hr 時効した試料と 10 hr 時効した試料で、組織が全く異なるにもかかわらず硬さがほとんど変わらないことである。これらはいずれも、化合物の形成により構造欠陥が単純に消滅し、硬化はほとんどおこらないと考えたのでは説明がつかない。

それでは、構造欠陥の消滅による軟化と析出硬化とが同時におこっていると考えたらどうであろうか。

Ni 過剰な NiTi の構造欠陥は Ni 原子が Ti の格子点に入った substitutional defect と考えられる⁽⁷⁾。その Ni 原子が Ti 原子と結合して Ni_3Ti または Ni_3Ti_2 を作り析出するのであるが、化合物を作っても基地の Ti 原子の濃度はほとんど変化しないと仮定すると、substitutional defect の数は (1) 式にしたがって指数関数的に減少するとみてよいであろう。

(6) J.H. Westbrook: J. Electrochem. Soc., **103** (1956), 54.

(7) T. Suzuki and K. Masumoto: Met. Trans., **3** (1972), 2009.

† この場合は $K=1$ として求めた。

$$n = n_0 \exp(-Kt) \quad (1)$$

ここで n は substitutional defect の濃度、 n_0 は $t=0$ のときの substitutional defect の濃度、 K は反応恒数、 t は時間である。いま、600°C における時効時間-硬さ曲線を (a) とし、substitutional defect の数の時間による変化を示す曲線、すなわち (1) 式から求めた曲線を (b) とすると、Fig.2 のように表わされる。構造欠陥による硬化がその数に比例するとすれば、硬さも (1) 式にしたがって変化するはずである。全軟化曲線 (a) から substitutional defect による硬化 (b) を差し引くと曲線 (c) が得られるが、これが構造欠陥以外の原因による硬化分であり、析出によるものと考えられる。このように考えれば、特に 2 次硬化などを考えなくても、軟化が 2 段におこることを明解に説明することができるし、曲線 (c) のピークは 1~10 hr の間にあることから、曲線 (a) だけでは説明不可能な組織と硬さとの関係も理解できる。

Fig.2 Schematic illustration of the contribution of precipitation hardening to the hardness of Ni-rich NiTi

以上の考察から、急冷した Ni を過剰に含む NiTi を時効すると、構造欠陥を形成していた Ni 原子が化合物を作り析出するため、構造欠陥による硬化は減少するかわりに析出硬化をおこすが、両者が合成された時効時間-硬さ曲線が得られるため、見かけ上、硬さのピークは示さないものと考えられる。

V. 結 論

Ni を過剰に含む NiTi の時効析出とその硬さへの寄与ならびに時効温度と析出物の組成との関係を明らかにするため、時効に伴う硬さと光学顕微鏡組織の変化をしらべ、さらに X 線マイクロアナライザーによる析出物の解析を行ない、次の結論を得た。

(1) 析出は急冷状態ではおこらず、時効の途中でおこる。したがって、急冷硬化は析出によるものではない。

(2) 急冷硬化は凍結された構造欠陥 (substitutional defect) によるものである。

(3) 時効析出は NiTi に硬化をもたらすが、それに伴う substitutional defect の消滅のため急冷硬化は減少し、両者が合成される結果、見かけ上硬さのピークを示さない。

(4) 析出物は時効温度が 600°C のときは Ni_3Ti_2 に、700°C のときは Ni_3Ti に近い組成をもつものである。