高強度マルエージング型ステンレス鋼の低温時効脆化挙動

浅 山 行 昭*

Yukiteru Asayama : The Behavior of Embrittlement Produced by Low Temperature Aging of High Strength Maraging Stainless Steels. The precipitation process of Fe-12Cr-7Ni-4Mo-0.7Ti steel has been studied to make clear the behavior of the embrittlement produced by aging on maraging stainless steels.

It was identified from the measuring the changes in electrical resistivity that the two types of metastable precipitations P_1 and P_2 , tentatively named, were present at low aging temperatures.

From the results of derivatives of resistivity changes obtained by low temperature aging after high temperature aging, P_1 seems to be precipitate contained predominantly the solute atoms other than Mo, and P_2 to be Mo rich precipitate.

The embrittlement occurred after some incubation time when aged at low aging temperatures, regardless of the heat treatment condition before the low temperature aging.

The activation energy for precipitation reaction determined from resistivity measurements was about 180 kJ/mol for the P_1 precipitation and 250 kJ/mol for the P_2 . The activation energies conformed to the values determined from the embrittlement behavior.

It is inferred from the activation energies that the embrittlement is rate controlled by P_2 precipitation, although P_1 precipitation takes place in an earlier stage than P_2 precipitation when the low temperature aging is performed immediately after solution treatment. However, the embrittlement is rate controlled by P_1 precipitation when the low temperature aging is performed after the high temperature aging.

It has become clear that the precipitation of P_1 is essential for the embrittlement, while the notch toughness depends strongly on hardness and Mo content in matrix before or after P_1 precipitation. This may be the reason that the rate controlling process of the embrittlement differs with heat treatment before low temperature aging.

(Received September 6, 1978)

I. 結 言

強度と靱性を兼ね備えた画期的な材料としての18Ni マルエージング鋼の出現⁽¹⁾以来、各種のマルエージング型強靱鋼が開発されてきたが、これらの中には靱性ないしは延性が時効条件によって極端に劣化するものがある^{(2)~(7)}、マルエージング鋼といえども靱性は組成により変化し、必ずしも良好な靱性を示すものばかりとはいえないことが判ってきた。

このような時効に伴う靱性劣化は析出相の結晶構造や、析出状態と密接な関係を有しているとか⁽⁷⁾、あるいは低合金鋼の焼もどし脆性に対応する一種の脆化現象であるといわれている⁽⁸⁾。特に焼もどし脆性と関連づけられる点としては Mo の添加が脆化防止に効果的であるという実験結果に基づいている⁽²⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

著者は先にマルエージング型ステンレス鋼の時効に伴う脆化現象について研究し、500°C 以下の温度で恒温時効を施した場合に組成と時効温度によって決まる一定の潜伏期間を経たのちに、切欠靱性が急激に劣化することを報告した⁽¹¹⁾⁽¹²⁾が、この脆化には低合金鋼の焼もどし脆化機構では説明困難ないくつかの現象があって、本質的には焼もどし脆化とは異なるものと思われた。

低温時効によって脆化した試料を高温で短時間再時効すると靱性は大きく回復したが、この現象は硬度の変化と合せ考えると復元現象にもとづくものと考えられた。したがって、時効による脆化は低温時効反応と密接な関係を有するものと推論した。

一方脆化しはじめるまでの潜伏期間から求めた活性化エネルギーは 220 kJ/mol であって、 α Fe 中の溶質原子の拡散に要する値にほぼ等しく、従来マルエージング鋼の低温

* 三菱重工業株式会社名古屋航空機製作所(Nagoya Aircraft Works, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Nagoya)

時効反応の活性化エネルギーとして求められているもの⁽³⁾⁽¹³⁾よりも高い値を示した。したがって、低温時効のうちでも slow reaction に相当する段階で脆性破壊が起っているとすれば一応の説明はつけけれども、マルエージング鋼の低温時効は転位を通しての溶質原子のパイプ拡散にもとづくものといわれていて⁽¹³⁾、このような機構にも、はたして slow reaction が存在するのかどうか、また Al 合金などでいわれている凍結空洞をもとにした考え方が転位密度の大きい bcc 型合金にも適用できるかどうかは疑問であろう。

このように脆化が時効のどのような段階ないしは過程で起るかについては、まだ十分解明されているとはいえない。そこで本研究は Cr を 12% 含む 7Ni6Co4Mo0.7Ti 鋼を主に用いて、電気抵抗の変化から析出過程を検討すると共に、切欠靱性と機械的性質についても検討し、両者の関係から時効脆化挙動を究明しようと試みたものである。

II. 実験方法

実験に用いた試料は Cr を 12% 含む 7Ni6Co4Mo0.7Ti 系のマルエージング型ステンレス鋼であって、その化学成分を Table 1 に示す。なお電気抵抗の測定には比較のために前報⁽¹²⁾で用いたマルエージング型ステンレス鋼 4Ni12Co5Mo 鋼も用いた。

Table 1 Chemical composition of 7Ni6Co4Mo0.7Ti steel. (%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Co	Ti	Al
7Ni6Co4Mo0.7Ti	0.02	0.27	0.10	0.012	0.009	7.20	12.90	3.99	5.68	0.68	0.006

Tensile Specimen

Specimen for Measurement
of Electrical Resistivity

Fig.1 Dimensions of specimens(mm).

7Ni6Co4Mo0.7Ti 鋼は高純度金属を用いて高周波真空溶解後再び消耗電極型真空溶解炉によって製造したものである。

切欠引張試験片および平滑引張試験片は鋼塊を熱間圧延し、そのあと溶体化処理を施してから製作したが、電気抵抗測定用試験片については熱間圧延した状態の試料から放電加工によって製作し、そのあと溶体化処理を施した。溶体化処理はすべて 1050°C に 1800 s 加熱後水冷した。

平滑引張試験片および電気抵抗測定用試験片の形状を Fig.1 に示す。切欠引張試験片は前報⁽¹¹⁾と同一形状のものを使用した。電気抵抗測定用試験片は Fig.1 に示すように、溶体化処理後に純 Ni 線を点溶接し、所定の時効処理後液体窒素中で電位差計法により測定した。

時効処理はすべて中性塩浴中で行い、冷却は水冷した。

時効に伴う相変化を調べるために、前報⁽¹¹⁾と同様の方法により切欠引張試験片残材の腐食液浸漬溶解残渣について X 線回折を行った。

III. 実験結果

1. 等時時効と機械的性質

360~600°C の各温度で 14400 s 時効処理を施した 7Ni6Co4Mo0.7Ti 鋼の機械的性質を Fig.2 と 3 に示す。

Fig.2 は硬度と切欠引張強度の結果であるが、硬度は従来のマルエージング鋼と異り、480°C と 540°C の 2 個所の時効温度において極大値を示しているのが注目される。

一方切欠引張強度は 420°C までの時効温度ではほぼ一定の高い値を示しているが、440~500°C の範囲の温度で時効すると極端に低い値を示し、脆化する。この脆化は 480°C に硬度の極大値をもつ時効反応と対応しているように思われる。

520°C 以上の温度で時効すると時効時間が 14400 s 程度ではもはや脆化せず、切欠引張強度は高い値を示している。540°C に硬度の極大を有する時効反応では脆化しないものと思われる。

Fig.3 は引張強度、耐力、伸び、絞りの結果を示す。引張強度と耐力は硬度と同様に 480°C と 540°C のそれぞれの時効温度で極大値を示す。一方、伸び、絞りは引張強度や耐力と異り、時効温度によってあまり大きな変化はなく、最低値でも伸び 11%、絞り 58% であって、この値から切欠靱性が極端に低下する脆化を想像することはできない。

Fig.2 Effect of aging temperature on hardness and notch tensile strength of 7Ni6Co4Mo0.7Ti maraging steel.
Aging time: 14400 s

Fig.3 Effect of aging temperature on tensile properties of 7Ni6Co4Mo0.7Ti maraging steel.
Aging time: 14400 s

2. 等時間累積時効による電気抵抗の変化

Fig.4 は 7Ni6Co4Mo0.7Ti 鋼と 4Ni12Co5Mo 鋼について 300°C より 20°C おきに 600 s づつ同一試験片を加熱時効したときの電気抵抗の変化とその微分曲線を示したものである。

Fig.4 Resistivity changes and their temperature derivatives curves in isochronal aging of 7Ni6Co4Mo0.7Ti and 4Ni12Co5Mo maraging steels.

両試料共時効温度の上昇に伴って電気抵抗は減少し、400°C を越える頃より減少は一層激しくなるが、7Ni6Co4Mo0.7Ti 鋼では 480°C 付近より逆に増加に転じ、540°C で一旦極大値に達したあと、再び漸減し、600°C を過ぎる頃より急速な減少を示す。一方 4Ni12Co5Mo 鋼では 520°C 付近までは抵抗の減少が続き、それ以上の温度でやっと増加に転じ、600°C において極大値に達したあと 7Ni6Co4Mo0.7Ti 鋼と同様に急速な減少を示す。

微分曲線では電気抵抗減少量の極大値としてのピークがいくつか認められ、Fig.4 にこれらピークを $P_1 \sim P_4$ として示した。7Ni6Co4Mo0.7Ti 鋼では P_1 に相当するものが必ずしも明確ではなく、4Ni12Co5Mo 鋼では P_3 に相当するものが欠如している。

P_4 は後述するように両試料共 R 相の析出によるものである。 P_3 は 4Ni12Co5Mo 鋼に現われないことから、Ti が関与した金属間化合物の析出によるものと思われるが、詳らかではない。

7Ni6Co4Mo0.7Ti 鋼の電気抵抗が 480°C 以上の時効温度で、また 4Ni12Co5Mo 鋼では 520°C 以上の時効温度で増加したのは低温時効相の復元によることは明かであり⁽¹⁴⁾、したがって P_1 および P_2 は低温時効相の析出に相当するものであろう。

7Ni6Co4Mo0.7Ti 鋼では低温側の時効反応にもとづく P_2 と、高温側時効反応にもとづく P_3 ないしは P_4 に対応して強度にも 2 つの極大値が現われたものと思われる。特に P_2 の復元が比較的低い温度で開始しているため、強度の谷間が一層鮮明に現われたものであろう。

3. 恒温時効

Fig.5に 360~480°C の間の所定温度において恒温時効した場合の硬度と切欠引張強度を示す。前報⁽¹²⁾において示した 4Ni12Co5Mo 鋼や 8Ni2Mo1Al 鋼の場合と同様に、時効温度によって決る一定の潜伏期間を経たのちに、切欠引張強度は急激に低下する。

Fig.6は 360~440°C の間の所定温度で恒温時効した場合の電気抵抗の変化を示したものである。切欠引張強度が低下しはじめるまでの潜伏時間は 420°C までの時効温度

Fig.5 Effect of holding time in isothermal aging on hardness and notch tensile strength of 7Ni6Co4Mo0.7Ti maraging steel.

Fig.6 Isothermal resistivity changes of 7Ni6Co4Mo0.7Ti maraging steel.

に対しては電気抵抗が約 13% 減少したところに相当しているが、440°C 時効においてはそれよりも少なく、約 11% の電気抵抗の減少時点ですでに切欠引張強度は低下しはじめているので、440°C 以上の時効はそれ以下の温度で時効した場合と様相が若干異っているものと思われる。

4. 高温時効後の低温時効

560°C に 7200 s 時効したあと再び 360~420°C の所定の温度において恒温時効を施した場合の硬度と切欠引張強度の結果を **Fig.7** に示す。前報⁽¹²⁾に示した結果と同様に低温時効温度によって決る一定の潜伏期間を経たのちに切欠引張強度の低下がはじまる。しかし潜伏期間は **Fig.5** に示した溶体化処理後直ちに低温時効を施した場合よりもかなり短く、潜伏期間を経たのちに切欠引張強度が低下していく状態も **Fig.5** に比べるとかなり緩慢であり、バラツキも大きい。

Fig.7 Effect of temperature and holding time in isothermal re-aging after aging at 560°C for 7200 s on hardness and notch tensile strength of 7Ni6Co4Mo0.7Ti maraging steel.

一方硬度は低温時効によって若干増加する傾向があるものの測定誤差の範囲程度であってほとんど変化がなく、切欠引張強度の大きな変化に比べると対照的である。

Fig.8は 560°C に 7200 s 時効後、再度 360~422°C の所定の温度で恒温時効を施した場合の電気抵抗の変化を示したものである。**Fig.6**に示した溶体化処理後直ちに低温時効を施した場合の電気抵抗の変化に比べると、その減少量は小さいけれども、低温時効によって確実に減少していて、高温時効後に低温時効を施しても確かに何らかの析出が起っていることを示している。この析出と切欠引張強度の低下が対応しているとすれば、切欠引張強度は電気抵抗が高々 2~3% 減少した段階で低下しはじめていて、溶体化処理後直ちに低温時効を施した場合に比べると低温時効

Fig.8 Isothermal resistivity changes of 7Ni6Co4Mo0.7Ti maraging steel after aging at 560°C for 7200 s.

相の析出のかなり初期に脆化が始まるといえる。

高温時効条件を変えてもほぼ同様の結果が得られた。

5. 低温時効相の復元

溶体化処理後 360~440°C の所定温度で恒温時効を施した Fig.6 の試験片を 540°C に短時間再加熱すると、電気抵抗は急速に増加する。その状況を Fig.9 に示す。540°C の再加熱によって明らかに復元現象が起っていることが判る。しかしいずれの場合も時効前の状態に復するのではなく、540°C の時効曲線に漸近してくる。また低温時効が進

Fig.9 Resistivity changes during reversion of 7Ni6Co4Mo0.7Ti steel at 540°C after for various times at 360~440°C.

行し、電気抵抗が減少しているもの程復元に要する時間は長くなる傾向にあるが、440°C 時効の場合のように、低温時効後の電気抵抗減少量は 400°C や 420°C の場合よりも少ないにもかかわらず、復元には長時間を要しているので、復元は低温時効の進行ばかりでなく、低温時効相の析出温度にも影響を受けるものと思われる。

Fig.10 は 440°C に 86400 s 低温時効した切欠引張試験片を 520°C ないしは 540°C で再び加熱した場合の切欠引張強度と硬度の結果を示したものである。低温時効によって低下していた切欠引張強度は高温側での再加熱によって短時間に急速に上昇し、脆化前の状態に復元する。一方硬度は切欠引張強度とは逆に急速に低下する。この切欠引張強度の高温再加熱に伴う急速な上昇は Fig.9 に示した電気抵抗の復元にもとづく増加と一致するものであり、切欠引張強度の脆化挙動は低温時効相に強く支配されているものと考えられる。

Fig.10 Changes in hardness and notch tensile strength during reversion of 7Ni6Co4Mo0.7Ti steel at 520 and 540°C after 86400 s at 440°C.

このように、低温時効によって低下した切欠引張強度も再度高温で時効すれば低温時効相の復元によって一旦は回復し、良好な値を示すけれども、高温時効時間が長くなると、Fig.10 にみられるように、切欠引張強度は再び低下してくる。

Fig.11 は溶体化処理後低温時効を施すことなく、いきなり高温において恒温時効を施した場合の硬度と切欠引張強度の結果を示したものであるが、520°C では時効時間が長くなるとやはり切欠引張強度は低下してくる。しかし低温時効後に 520°C で高温時効を施した Fig.10 の結果に比

Fig.11 Effect of holding time in isothermal aging at 520~560°C on hardness and notch tensile strength of 7Ni6Co4Mo0.7Ti maraging steel.

べて若干ではあるが低下しはじめるまでの時効時間は長くなっている。540°Cにおいては長時間時効においてやはり低下してくるが、この場合も低温時効後に高温時効を施したものに比べると、切欠引張強度の低下が始まる時効時間は長くなり、また低下の程度も小さく、700 MPa でほぼ一定になる。このように高温時効においても時効時間が長くなると切欠引張強度は低下してくるが、高温時効を施す前の状態によってその挙動は異なる。

6. 時効析出相の同定

520°C以上の高温で時効した7Ni6Co4Mo0.7Ti鋼をピクリン酸、塩酸、アルコール溶液中で溶解し、その残渣に

Fig.12 X-ray diffraction pattern from the residues obtained by dissolving 7Ni6Co4Mo0.7Ti steel aged at 600°C for 14400 s.

ついてX線回折を行うと、いずれもR相が認められ、時効温度が高い程回折線は鮮明に現れた。Fig.12にその一例を示す。4Ni12Co5Mo鋼においても前報⁽¹¹⁾で示したように高温時効においてはR相が認められている。このことからFig.4に示したピークP₄はR相の析出によるものと考えられる。なおP₃に相当する回折線は認めることができなかった。

7. 活性化エネルギー

Fig.5, および7から切欠引張強度が低下しはじめるまでの時効時間(潜伏期間), ないしは一定の硬度(HRC 40)に達するまでの時効時間と時効温度の絶対値の逆数との関係を求めるとFig.13に示すように、360°Cから420°Cないしは440°Cまでは直線関係が得られる。これから時効反応にもとづく見掛の活性化エネルギーを求めると、溶体化処理後直ちに時効を施した場合の切欠引張強度の潜伏期間からは246 kJ/mol, 硬度からは249 kJ/molという値が得られた。この値は4Ni12Co5Mo鋼や8Ni2Mo1Al鋼について求めた値⁽¹²⁾とほぼ一致している。しかし高温時効を施したあと低温時効を施した場合の切欠引張強度の潜伏期間から求めた値は163ないしは179 kJ/molという値が得られた。この切欠引張強度はバラツキが大きく、求めた活性化エネルギーも精度的に若干問題はあるにしても、溶体化処理後直ちに時効処理した場合よりもかなり低い値であることには間違いはない。

次に溶体化処理後直ちに低温時効領域において恒温時効を施した場合の電気抵抗の変化を示したFig.6および高温時効後に再度低温時効領域で恒温時効を施した場合の電気抵抗の変化を示したFig.8から一定の抵抗値まで減少す

Fig.13 Arrhenius plot constructed from hardness and notch tensile strength data, shown in Figs. 5,7 and 8.

Fig.14 Arrhenius plot constructed from resistivity data shown in Fig.6.

Fig.15 Arrhenius plot constructed from resistivity data shown in Fig.8.

るに要する時効時間と時効温度の絶対値の逆数との関係を求めると、溶体化処理後直ちに低温時効を施した場合には Fig.14 に示すように、420°C までは直線関係が認められる。もっとも電気抵抗の減少量が7%を越えると420°C においては若干直線からのずれを生ずるようになる。これら直線関係から活性化エネルギーを求めると、電気抵抗減少量の少ないところではその値は小さく、186 kJ/mol 程度であるが、電気抵抗の減少と共に急速に増加し、6%を越えるところより248 kJ/mol に達する。

一方高温時効後に低温時効を施した場合には Fig.15 に示すように、電気抵抗減少量の少ないところでは420°C までは直線関係があり、減少量が増加しても400°C までは直線関係が認められる。これら直線関係から活性化エネルギーを求めると電気抵抗の減少量によってはほとんど差はなく、ほぼ180 kJ/mol の値となる。

IV. 考 察

電気抵抗の減少量と活性化エネルギーの関係を求めると、Fig.16 に示すように、溶体化処理後直ちに低温時効領域で恒温時効を施した場合の電気抵抗の変化から求めた活性化エネルギーは初期の段階では小さいけれども、時効の進行に伴ってその値は大きくなり、電気抵抗の減少量が6%を越えるところよりほぼ一定値に落着く。一方高温時効を施したあと低温時効領域で恒温時効を施した場合の電気抵抗の変化から求めた活性化エネルギーは溶体化処理後直ちに低温時効を施したときの初期の値に一致して低い値を示し、しかも電気抵抗の減少量に関係なくほぼ一定の値を示した。このことから低温時効においては少なくとも2種類の低温時効反応が存在しているものと思われる。

Fig.16 Relationship between activation energy and resistivity change.

7Ni6Co4Mo0.7Ti 鋼と 4Ni12Co5Mo 鋼の両鋼種を溶体化処理後に560°C で7200 s 高温時効し、次いで300°C から20°C 間隔で600 s ずつ等時間累積時効したときの電気抵抗の変化を測定すると Fig.17 に示すように、560°C の時効において電気抵抗はかなり減少しているにもかかわらず次の低温等時間累積時効により再び減少する。しかし7Ni6Co4Mo0.7Ti 鋼では470°C 付近より、また4Ni12Co5Mo 鋼では500°C 付近より電気抵抗の増加が始まり、急速に復元していく様子がわかる。電気抵抗変化の微分曲線では420°C 付近に析出反応にもとづくピークが認められるが、これは Fig.15 の結果から判断すると活性化エネルギーの低い低温時効反応に相当するピークであろう。

Fig.4 に示した7Ni6Co4Mo0.7Ti 鋼の時効に伴う電気抵抗変化の微分曲線において、低温時効反応のピークは1 つであり、2種類の低温時効反応に対応した状態では現われなかったが、Fig.17 からわかるように、これは2つの

Fig.17 Resistivity changes and their temperature derivatives curves in isochronal aging of 7Ni6Co4Mo0.7Ti and 4Ni12Co5Mo steels after aging at 560°C for 7200 s ($R = -12.39\%$).

ピーク温度がかなり接近して重複しているためであって、活性化エネルギーの低い P_1 の析出反応と活性化エネルギーの高い P_2 の析出反応の 2 種類が 7Ni6Co4Mo0.7Ti 鋼にも 4Ni12Co5Mo 鋼と同様に低温時効において存在するものと思われる。

溶体化処理後直ちに低温時効を施した場合に切欠靱性劣化開始までの潜伏期間から求めた活性化エネルギーは P_2 の析出反応にもとづく電気抵抗の変化から求めたものに等しく、また高温時効処理後低温時効を施した場合には切欠靱性劣化開始までの潜伏期間から求めた活性化エネルギーは P_1 の析出反応にもとづく電気抵抗の変化から求めたものとほぼ等しい値を示すので、溶体化処理後直ちに低温時効を施した場合に生ずる脆化と、高温時効後に低温時効を施した場合に生ずる脆化とはそれぞれ異った低温時効反応に律速されているものと思われる。

高温時効後に低温時効を施すと、低温時効相のうちでもほとんど P_1 のみが析出し切欠引張強度はかなり短い潜伏期間を経たのちに低下しはじめるけれども、硬度はあまり大きな変化を示さないで、 P_1 の析出は切欠靱性に対しては強く影響するが、硬度に対してはそれ程大きく寄与しないものと思われる。これに対し、溶体化処理後直ちに低温時効を施すと時効の初期には活性化エネルギーの小さい P_1 の析出が起るけれども、やがて活性化エネルギーの大きい P_2 の析出が始まり、硬度もかなり上昇し、Fig.18 に示すように 420°C までの時効であればほぼ HRC 42 に達したところで切欠引張強度は低下する。

Fig.18 Hardness at the point that the notch toughness begins to decrease on low temperature aging.

このように低温時効前の熱処理によって切欠靱性を律速する析出反応が異なる理由は次のように考えることができる。もともと時効に伴う切欠靱性の劣化には P_1 の析出が不可欠の要素である。しかしながら P_1 が析出すればそのみで切欠靱性が直ちに劣化するというものではなく、おそらく強度もある値以上に達していることが必要になるものと思われる。すなわち、溶体化処理後直ちに低温時効を施した場合には時効の初期に P_1 が析出してくるけれども脆化するのに十分な強度にまで達していないので、 P_2 の析出によって硬度が上昇するに及んで脆化が始まるものと考えられる。したがってこの場合には脆化を律速しているのは P_2 の析出である。しかし高温時効後に低温時効を施した場合には高温時効によって脆化するのに必要な強度は高温時効によってすでに確保されているので切欠靱性を律速する析出反応は P_1 であると考えられる。

ところで高温時効後に低温時効を施すと、Fig.17 に示したように低温時効相のうち P_1 は析出するが P_2 の析出は認められなかった。その理由は必ずしも明確ではないが、 P_2 の析出に必要な溶質原子が最初の高温時効によって高温時効相として析出し、マトリックスの組成が P_2 に関して不飽和になったことも理由の 1 つとして考えられる。高温時効相のうち P_3 は前にも述べたように Ti が関与した金属間化合物と思われるが、抽出残渣の X 線回折においてはこれを同定することはできなかった。しかし P_3 は Fig.4 の微分曲線から判断すると、その析出量は P_4 に比べてかなり少ないので、高温時効相の大部分は P_4 であろう。 P_4 は Fig.12 ならびに前報⁽¹¹⁾において報告したように両鋼種共 R 相である。この R 相は Fe, Cr, Mo を主体とした平衡安定相^{(15)~(17)}であって、特に Mo は R 相の形成に不可欠のものといわれている⁽¹⁸⁾。このことから P_2 は少なくとも Mo を含む低温時効相ではないかと考えられる。

著者は先に 12Cr-12Co-4.6Ni-Fe 系 マルエージング鋼に Mo を添加したときに、Mo 含有量の少ない材料では低温時効において、それほど硬化しないにもかかわらず切欠靱性が劣化することを報告した⁽¹¹⁾。また 12Cr-12Co-4Ni-

5Mo 系マルエージング鋼を 850°C で溶体化処理し、 σ 相を析出させたあと低温時効を施すと、 σ 相が析出したことによってマトリックス中の Mo 含有量が低下するために、切欠靱性が低下しはじめるときの硬度は σ 相を析出させないものに比べてかなり低くなり、かつ潜伏期間も非常に短くなることを報告した⁽¹²⁾。このようにマトリックス中の Mo はその理由は必ずしも明確ではないが、低温時効に伴う切欠靱性の挙動にかなり強い影響を与える。したがって、 P_2 がもし Mo を含む低温時効相であるならば、溶体化処理後直ちに低温時効を施した場合の切欠靱性劣化を律速している P_2 の析出が時効硬化によって単に脆化に必要な強度を得ることを主な役割としているのではなく、 P_2 の析出によってマトリックス中の Mo が減少することも脆化を律速する主要な要因であろうと考えられる。また、高温時効後に低温時効を施した場合でも、最初の高温時効によって切欠靱性劣化に必要な強度がすでに確保されていることの他に、R 相の析出によってマトリックス中の Mo が減少していることも切欠靱性劣化に大きく寄与しているものと考えられる。

以上述べたように、 P_2 が Mo を含む低温時効相であるとするならば、種々の現象を矛盾なく説明することができる。 P_2 の析出に要する活性化エネルギーは 250 kJ/mol であり、この値は α -Fe 中の Mo の拡散に要する活性化エネルギー 240 kJ/mol⁽¹⁹⁾ にほぼ等しい。この点も P_2 が Mo を含む低温時効相の可能性を示唆しているものと考えられる。

一方、 P_1 に関しては明確ではないが、次のように考えることができよう。 P_1 の析出に要する活性化エネルギーは Peters ら⁽¹³⁾ が 18Ni マルエージング鋼の時効反応に伴う電気抵抗の変化から求めた値にほぼ一致していて、 α -Fe 中の置換型合金元素の拡散で予想される活性化エネルギーよりも低い。Peters らはその理由として転位を通しての Mo のパイプ拡散による Mo rich zone の生成のためであるとしている。しかし本研究で用いた鋼種においては高温時効後低温時効を施すと、Mo を含む低温時効相と考えられる P_2 は析出せず、 P_1 のみが析出したことから、 P_1 を Mo が関与した低温時効相と見なすことには若干無理があるように思われる。

木下ら⁽²⁰⁾はマルエージング型ステンレス鋼の低温時効反応が Mo や Cr によってあまり影響を受けないことから、18Ni マルエージング鋼と異なり、Co または Ni を主体とした rich zone の形成を示唆している。 P_1 の析出が硬度にはあまり大きな影響を示さない点から、木下らが指摘した Ni, Co rich zone の可能性もあるが、本研究結果からは詳らかではない。

V. 総 括

本研究は Cr を 12% 含む 7Ni6Co4Mo0.7Ti 鋼の時効に伴って生ずる切欠靱性の劣化と電気抵抗の変化から低温時効脆化の本性を究明しようとしたもので、得られた結果を要約すると次の通りである。

- (1) 低温時効には P_1 と P_2 の 2 つの析出反応が存在する。
- (2) P_1 の析出に要する活性化エネルギーは 180 kJ/mol であり、 P_2 のそれは 250 kJ/mol 程度である。
- (3) 高温時効後に再度低温時効を施せば、低温時効相のうち P_2 はほとんど析出せず、 P_1 のみが析出してくる。
- (4) 溶体化処理後直ちに低温時効を施せば、切欠靱性は P_2 に律速されて劣化するけれども、高温時効後に低温時効を施せば、 P_1 に律速されて切欠靱性は劣化する。
- (5) 低温時効によって脆化したものを高温で再時効すれば、低温時効相は急速に復元すると同時に、切欠靱性も回復する。
- (6) 高温時効では主に R 相が析出する。

文 献

- (1) R.F.Decker, J.T.Eash and A.J.Goldman : ASM Trans. Quart., **55**(1962), 58.
- (2) S.Floreen and G.R.Speich : Trans. ASM, **57**(1964), 714.
- (3) 添野 浩, 黒田哲郎 : 鉄と鋼, **55**(1969), 1243.
- (4) 安中 嵩, 荒木 透 : 日本金属学会誌, **36**(1972), 1202.
- (5) D.R.Squires and G.A.Wilson : Met. Trans., **3**(1972), 575.
- (6) 安中 嵩, 荒木 透 : 日本金属学会誌, **39**(1975), 129.
- (7) 三島良直, 鈴木朝夫, 田中 実 : 鉄と鋼, **63**(1977), 108.
- (8) 河部義邦 : 日本金属学会会報, **14**(1975), 767.
- (9) D.R.Squires, F.G.Wilson and E.A.Wilson : Met. Trans., **5**(1974), 2569.
- (10) 淀川正雄, 鈴木朝夫, 田中 実 : 鉄と鋼, **61**(1975), 2433.
- (11) 浅山行昭 : 日本金属学会誌, **41**(1977), 973.
- (12) 浅山行昭 : 日本金属学会誌, **42**(1978), 649.
- (13) D.T.Peters and C.R.Cupp : Trans. Met. Soc. AIME, **236**(1966), 1420.
- (14) 木下禾大, 徳永洋一, 遠藤博康 : 日本金属学会誌, **34**(1970), 233.
- (15) S.Rideout, W.D.Manly, E.L.Kamen, B.S.Lement and Paul A.Beck : Trans.AIME, **195**(1951), 872.
- (16) D.J.Dyson and S.R.Keown : Acta Met., **17**(1969), 1095.
- (17) Y.Komura, W.G.Sly and D.P.Shoemaker : Acta Cryst., **13**(1960), 575.
- (18) J.M.Haudin and F.Montheillet : Metallography, **11**(1978), 391.
- (19) C.Zener : J.Appl. Phys., **20**(1949), 950.
- (20) 木下禾大, 徳永洋一, 豊島孝行 : 日本金属学会誌, **33**(1969), 260.