18%Ni マルエージング鋼における比熱測定による 470°C ピークの発熱反応について*

徳 永 洋 一** 森 重 光 之***

Youichi Tokunaga and Mitsuyuki Morishige: The Aging Reaction of the Evolution Peak at 470°C by Calorimetric Analysis in 18%Ni Maraging Steel. Relations between the evolution peaks and the age-hardening in 18%Ni-Co-Mo maraging steels have been investigated by means of calorimetric analysis and hardness testing. The specific heat versus temperature curve of the quenched specimen is characterized by the appearance of three evolution peaks at 350, 470 and 530°C, respectively, and also an absorption peak at about 500°C. The 470°C peak which seems to be caused by the formation of Mo zones, is clearly observed in alloys containing the critical amount of coexisting Co and Mo. After various age-hardening treatments, the behavior of heat evolution during reheating have been compared with those of the hardness tests. The results are useful in providing information on the aging reaction of the 470°C peak and its relation to that of the 530°C peak. In 475°C isothermal aging, for example, Mo zones are formed in the early stage of hardening, and then these zones are considered to be replaced by the intermetallic compounds in the later stage which corresponds to the aging reaction of the 530°C peak.

(Received February 27, 1979)

I. 緒 言

18Ni マルエージング系の実用鋼種は 820~850°C の固溶化処理後、480°C で 3 h 程度の時効を施すことが多い⁽¹⁾。本鋼種の基本合金は Fe-Ni-Co-Mo 系であるが、この場合の時効硬化はマルテンサイト晶内の変態転位を析出サイトに金属間化合物が微細に分散析出して起こることもほぼ定説になっており、析出相として Ni_3Mo , Fe_2Mo Laves 相, FeMo σ 相などが報告されている⁽²⁾⁽³⁾。しかし、実際には、この基本合金における時効硬化は単一の析出過程によるものではなく、たとえば Peters と Cupp⁽⁴⁾ や 添野と土屋⁽⁵⁾⁽⁶⁾ は硬度と電気抵抗変化を中心に検討した結果、約 460°C の時効温度を境にして、反応の kinetics が異なる低温相と高温相が析出することを指摘している。ここで、高温相の方は上述のような Mo を含む金属間化合物と見なし得るが、低温相は容易に復元分解することなどから、一種の擬析出状態、たとえば Mo 原子が集合した rich zone⁽⁷⁾⁽⁸⁾ が推定されている。

一方、著者らも比熱測定によって極低炭素の 18Ni-8Co-5Mo 鋼には 350, 470 および 530°C 付近にそれぞれピークをもつ 3 種類の発熱反応と、さらに 500°C 付近に上記 470°C ピークの反応生成物が復元分解する吸熱ピークも存在することを指摘した⁽⁹⁾。そして、470°C ピークの発熱反応は Ni マルエージング鋼だけでなく、ステンレス系のマ

ルエージング鋼でも特徴的に現われ^{(9)~(11)}、その機構として、転位と Mo 原子の弾性的相互作用に基づく、一種の歪時効説を提案した。根拠として、この種の時効反応が起こるためには、マルテンサイト変態ないし冷間加工⁽¹²⁾ で高密度の転位を導入して置く必要があり、かつ時効温度域での引張り試験で明確なセレーションが見られたからである⁽¹³⁾。とくに後者の PL 効果は、その後、Maeder⁽¹⁴⁾ も 18%Ni-9%Co-5%Mo 鋼について再確認しているが、当然ながら、このような動的歪時効が現われる材料では必ず静的歪時効現象も認められる筈である。ただ、マルエージング鋼の場合には、通常の時効と異なり、冷間加工ではなく、マルテンサイト変態で導入された莫大な密度の転位が対象となり、その弾性的応力場に Mo 原子の富化領域ないし富化相が形成されることになる。そして、著者らは、このような Mo 原子の再配列状態を rich zone ないしクラスターと呼んできたわけであるが、もちろん、これは形成機構から考えて、本質的に転位の存在とは無関係なスピノーダル分解やジュラルミン系合金の GP zone などとは異なることも指摘して置きたい。

以上のように、Ni マルエージング鋼の基本合金では、いくつかの時効反応が重複して起こることになるが、まず本報では、いわゆるマルエージング強化の主役とも考えられる 470°C ピークの発熱反応のみに焦点を合わせ、その出現条件と時効硬化段階での寄与について検討したい。

** 九州大学工学部鉄鋼冶金教室 (Department of Iron and Steel Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

*** 九州大学大学院、現在：住友金属工業株式会社 (Graduate School, Kyushu University, Fukuoka : Present address : Sumitomo Metal Industries Ltd., Amagasaki)

* 1976 年 10 月 日本金属学会仙台大会に発表

II. 試料および実験方法

本研究では、Ti を含まない 18%Ni 系鋼種について Co と Mo 量をそれぞれ 10% 以下の範囲で種々組合わせた試料を多数溶製したが、これらの代表例として時効硬化挙動の検討に用いた 18Ni-5Mo および 18Ni-10Co-4.5Mo 鋼の化学組成と変態温度を Table 1 に示す。全試料はいずれも電解鉄、電解ニッケル、金属コバルトおよび金属モリブデンを配合し、高周波電気炉を用いて、約 0.1 Pa で 1.2 kg ずつ溶解し、鍛造割れを防ぐため溶湯に Mn を 0.1% 添加したのち、直径 36 mm あるいは 14 mm の金型に鋳造した。各インゴットは 1200°C・2 h の均質化後、1200~900°C で鍛造あるいはスエーピングにより、比熱測定用として直径 22 mm、あるいは硬度測定と X 線回折用として直径 9 mm まで加工した。ついで、これらを真空中、950°C・2 h の溶体化加熱後、氷食塩水焼入れ、続いてドライアイスとアルコールを用いた深冷処理を施したのち、切削加工して各測定に供した。なお、焼入試料は、すべて massive 型マルテンサイト組織を呈していた。

比熱は広根・長崎式装置を用い、 $\phi 20$ mm $\times$ 20 mm の試料を真空中、約 1.4°C/min の平均昇温速度で 600°C 付近まで測定した。時効硬化挙動の検討は $\phi 8$ mm $\times$ 15 mm の試料を用い、所定の条件で塩浴加熱、水冷したのち、側

Fig.1 Specific heat versus temperature curves of the binary, ternary and quaternary alloys. Heating rate 1.4°C/min.

Table 1 Chemical composition and transformation temperature of alloys used for maraging treatment.

Alloy	Composition (wt%)*						Ms temp. (°C)	As temp.** (°C)
	C	N	Mn	Ni	Co	Mo		
18Ni-5Mo	<0.001	0.0019	0.07	17.86	—	5.01	180	560
18Ni-10Co-4.5Mo	<0.001	0.0017	0.004	18.05	10.09	4.51	228	565

* Others (%) Si: 0.005~0.008, P: 0.003~0.004, S: 0.004~0.006

** by X-ray diffraction. 1°C/min heating

面を研削研摩し、荷重 20 kg のヴィッカース硬度を測定して行なった。また、時効温度が 500°C 付近を越えると、逆変態によるオーステナイトが出現するので、これを定量するために、Fe-K α の X 線回折ピークから {110}_M と {111}_T の相対強度比を求めた。

III. 実験結果ならびに考察

1. 470°C 発熱ピークの出現条件

Fig.1 は Ni, Co, Mo を種々組合わせた 2 ないし 4 元系マルテンサイト鉄合金の平均昇温速度 1.4°C/min における比熱-温度曲線を示す。まず、低温側 350°C ピークの発熱反応は Fe-23%Ni を含むすべての合金で出現し、Co を加えることにより確実に促進される。したがって、この反応では高転位密度のマルテンサイト晶内で Ni および Co 原子がなんらかの再配列を起こしたことがうかがわれ、また Fe-23Ni-10Co 合金の曲線で判るように、この

発熱域を過ぎた高温側で、はっきりした吸熱反応が見られないことも特徴である。現状では、その形態として規則相^{(15)~(17)}なども考えられるが、詳細は不明である。ただ、350°C ピークの発熱反応によるマルエージング強化への直接的な寄与は小さいので、一応、無視できる。

つぎに、最も高温側で現われる 530°C ピークの発熱反応は合金組成に Mo を要し、かつその増加で発熱量も確実に大きくなることから、前述したように、金属間化合物の析出に対応するものである。要するに、Fe-Ni-Mo 系または Co 量の少ない Fe-Ni-Co-Mo 系マルテンサイト合金では 350°C および 530°C の両発熱反応が存在するに過ぎない。

つぎに Fig.1 の Fe-18%Ni-10%Co-4.5%Mo 合金で代表される比熱-温度曲線では、上記両発熱反応のほかに、470°C 付近にピークをもつ発熱反応と、引続いて、その復元に相当する吸熱反応も加わる。このような変化は、すでに電気抵抗測定⁽⁵⁾⁽¹³⁾によっても同様に確認されているが、

これらのなかで、とくに 470°C ピークの発熱反応が緒言でも述べた Mo zone の形成、つまり著者らが一種の歪時効と見なしたものに相当し、かつ次節で明らかにするように、マルエージング強化の主役を果すものである。

以上述べた各発熱、吸熱反応は、マルテンサイト晶内の各溶質原子の拡散によって律速されるから、当然、比熱測定時の昇温速度の差で、その進行も影響を受ける。つまり、Fig.2 で示すように、昇温速度が小さいほど、とくに 470°C ピークの発熱温度域が低温側にずれ、350°C ピークのそれと重なってくる傾向があり、したがって、400°C 付近で恒温保持すれば、十分に 470°C ピークの反応が進行することも予想できる。このように Ni マルエージング型鋼種における各時効反応は互いに重複した温度域で進行し、とくに 470°C ピークの発熱は、その復元による吸熱と相殺されて現われることに留意しなければならない。いずれにしても、本鋼種で 470°C 発熱ピークが出現するためには、Co と Mo の臨界共存量とも言えるものが存在する。そこで 18%Ni 系で両元素の配合量を種々変えた試料を溶製し、平均昇温速度約 1.4°C/min で測定した比熱-温度曲線上に 470°C ピークが出現し得る組成を検討した。結果を Fig.3 に示す。同図で△印を付した試料は、たとえば前掲 Fig.1 で Fe-18Ni-6.5Co-5Mo 合金の曲線のよ

うに 470°C ピークがやや不明瞭な場合に相当する。また、×印を付した試料でも復元吸熱と重複して、見掛上、470°C ピークが現われないことも考えられるので、若干厳密性を欠くが、実用鋼種に含まれる Co 量、6~12%の範囲では、臨界共存量として $\text{Co}\% \times \text{Mo}\% \approx 32$ の関係が与えられる。なお、従来、Ni マルエージング鋼の時効硬化能が Co と Mo の重量%の積に比例し、その値に応じて各強度レベルの鋼種が得られるという事実⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾も、470°C ピークの発熱反応が重要な役割を果していることを示唆しよう。

2. 470°C 発熱ピークと時効硬化との関係

比熱変化と時効硬化との関係を検討するために Fe-18Ni-5Mo および Fe-18Ni-10Co-4.5Mo 合金を選び、塩浴を用いて比熱測定時の昇温速度に近い状態で連続加熱しながら、所定の温度から水焼入れした試料について硬度および残留オーステナイト量を測定した。結果を比熱-温度曲線と併わせて Fig.4 と 5 に示す。まず、Co を含まない Fe-18Ni-5Mo 合金では 350°C ピークの発熱も小さく、400°C 付近までの硬化は小さいが、530°C ピークの発熱が開始する 450°C 付近から明確な硬化がはじまり、これは発熱変化の終了温度で、かつオーステナイトへの逆変態開始温度にほぼ相当する 560°C 付近で最高硬度値に到達する。

一方、Fig.5 に示すように、Fe-18Ni-10Co-4.5Mo 合

Fig.2 Specific heat versus temperature curves of Fe-18%Ni-10%Co-4.5%Mo alloy at various heating rate.

Fig.3 Effect of Co and Mo on the appearance of the 470°C peak in a series of Fe-18%Ni-Co-Mo alloys.

Fig.4 Changes in specific heat and hardness during heating of Fe-18%Ni-5%Mo alloy.

Fig.5 Changes in specific heat and hardness during heating of Fe-18%Ni-10%Co-4.5%Mo alloy.

金では、350°C ピークの発熱もやや大きく、したがって、この発熱がはじまる 300°C 付近から硬化は見られるが、ただ 350~400°C の範囲では、470°C ピークの反応も一部重複しているようである。ついで、400°C 付近から始まる急激な硬化が 470°C ピークの発熱反応に対応し、480°C 付近からその復元吸熱反応も加わってくるので、いったん軟化したのち、530°C ピークの反応による硬化段階に続く。いずれにせよ、450~550°C 付近では後述するように、復元吸熱だけでなく 470°C および 530°C 両ピークの発熱反応も重複しているので、連続加熱のデータだけでは、それぞれの反応による硬化への寄与を正確に分離できない。ただ、Mo zone から復元過程を経て金属間化合物へ移行する場合は、後述の理由で一種の *in situ* 型変態と推定され、かつ Fig.5 で 2 つの硬度ピーク値を比較しても判るように、470°C と 530°C 両ピークの反応で出現する析出相の間では硬化への寄与が大差ないといえる。

つぎに恒温時効硬化過程における 470°C ピーク発熱反応の役割を検討する。まず参考までに、このピークが現われない Fe-18Ni-5Mo 合金について 475°C 時効硬化曲線と、各硬化段階まで時効を施したのち水冷した試料の再加熱による比熱-温度曲線を Fig.6 に示す。明らかに 2 つの硬化段階が見られ、時効開始直後に現われる第 1 段の小さな硬化は 4 min 12 s 時効材で 350°C ピークの発熱が減少していることから、主にこの反応に起因しよう。以後、長時間にわたって、いわゆる Nucleation-Growth 型の曲線を辿りながら硬化してゆく第 2 段階では 530°C ピークの発熱反応が進行していることもわかる。もともと、こ

のピークの発熱変化は、焼入材の比熱-温度曲線を見ると、すでに 450°C 付近からはじまり、少なくとも逆変態開始温度に相当する 560°C 付近まで続いている。したがって、475°C 恒温時効では、まず 530°C ピークの反応が、その発熱域の低温側に相当する部分から順次進行し、最高硬度値付近の 20 h になっても、まだ完全には終了しない。かつ、この時効過程では、当然マルテンサイト母相の回復や長時間側で再結晶⁽²⁰⁾が起こる可能性もあるから、硬化量がそのまま発熱変化量と対応するものではない。いずれにせよ、Co を含まない Fe-Ni-Mo 系マルテンサイト合金の時効硬化は、主に Ni_3Mo や Laves 相などとして推定されている金属間化合物が析出する単一の過程で進行することになる。

同様の方法で、以下に 470°C ピークが明瞭に現われる Fe-18Ni-10Co-4.5Mo 合金における硬化過程を検討しよう。まず、Fig.7 は 400°C 時効における結果を示す。この時効温度は、図に示した焼入材の比熱-温度曲線上で、ちょうど 350°C ピークの発熱変化が終了した温度に見えるが、実際には、前掲 Fig.2 で推定したように、470°C ピークの発熱反応も十分に進行し得るはずである。時効開始直後の第 1 段硬化は Fe-18Ni-5Mo 合金の場合同様に、主として 350°C ピークの発熱反応によるもので、4 min 12 s 時効材では、まだ 470°C ピークの反応はほとんど進行していない。以後、第 2 段の硬化がすすむ 1 h および 4.5 h 時効材では 470°C ピークの発熱量が確実に減少してくるが、反応途中から水冷しているため、その後の再加熱で得られる比熱-温度曲線には、すでに形成されていた Mo-zone の復元による吸熱と残りの部分の反応による発熱とが互いに相殺された結果を示すことになる。これが比熱-温度曲線の 500°C 付近で、しばしばデータがばらついたり、あるいは不規則な形を呈する原因でもある。したがって、400°C 恒温時効では、最高硬度付近まで硬化した 45 h 時効材だけでなく、さらに長時間の 400 h 時効材に至るまで、まだ復元ピークの形が不完全であるから、470°C ピークの発熱反応が完全には終了していなかったことになる。そして、このような長時間時効材でも、530°C ピークの発熱挙動にはほとんど変化が見られないので、少なくとも、この時効段階まで Mo zone から金属間化合物への移行は起こっていないといえよう。

つぎに、同じ Fe-18Ni-10Co-4.5Mo 合金を用い、実用のマルエージング処理温度に近い 475°C で時効した場合の硬化過程を検討した。結果を Fig.8 に示す。時効開始直後の第 1 段硬化は、上述 400°C 時効の場合に比べてかなり大きく、かつ飽和硬度値 $\text{Hv} \approx 350$ が前掲 Fig.5 で連続加熱試料の 400°C 付近における値に相当することから、この段階でも一部 Mo zone の形成を伴う 470°C ピークの反応が進行していると考えられる。そして、470°C ピークの発熱は第 2 段階の硬化が十分に進んだ 1 h 時効材ではば

Fig.6 Specific heat versus temperature curves of Fe-18Ni-5%Mo alloy: Aged at 475°C. Aging time is shown by the arrow, in conjunction with the hardness aging curve.

Fig.7 Specific heat versus temperature curves at Fe-18%Ni-10%Co-4.5%Mo alloy: Aged at 400°C. Aging time is shown by the arrow, in conjunction with the hardness aging curve.

Fig.8 Specific heat versus temperature curves of Fe-18%Ni-10%Co-4.5%Mo alloy: Aged at 475°C. Aging time is shown by the arrow, in conjunction with the hardness aging curve.

終りかけているが、しかし、530°C ピークの反応は、まだ、さほど進行していない。漸く、4.5 h および 20 h 時効材において復元吸熱ピークが低下し、同時に 530°C ピークの発熱も次第に減少してくるから、結局、第 2 段階硬化の後期段階で、それ以前に形成されていた Mo zone から、順次、金属間化合物へ移行することが推定される。ついで 20 h 以後の過時効段階では、まだ逆変態によるオーステナイトを確認できなかったので、軟化の主因は金属間化合物の粗大化と、一部、基地の回復、再結晶によるものであろう。

最後に、Fig.9 は同じ Fe-18Ni-10Co-4.5Mo 合金の 525°C 時効硬化過程を検討した結果である。この温度ではオーステナイトへの逆変態も問題になるが、図中に併示したように、これは過時効軟化がある程度進行してしまう 4 h 付近から始まるので、少なくとも Fig.9 に示した比熱 - 温度曲線では考慮しなくてもよい。まず、時効開始直後の第 1 段階硬化段階に相当する 1 min 12 s 時効材については、硬化量、比熱変化ともに、Fig.8 の 475°C-4 min 12 s 時効材のそれに似ている。しかし、第 2 段階硬化の初期に相当する 9 min 時効材でも、すでに 530°C ピークの反

Fig.9 Specific heat versus temperature curves of Fe-18%Ni-10%Co-4.5%Mo alloy: Aged at 525°C. Aging time is shown by the arrow, in conjunction with the hardness aging curve.

応が一部進行しているようで、比熱-温度曲線は 470°C ピークの発熱とその復元吸熱および 530°C ピークの発熱が互いに重複した形を呈している。そして、最高硬度値に近い 1 h 時効材になると、前 2 者の反応は終了し、以後ほとんど硬化を伴わず、むしろ軟化の傾向を示しながら 530°C ピークの反応が進行する。

以上要するに、Co と Mo が共存する Ni マルエージング型鋼種では、時効硬化の主役は 470°C ピークの発熱反応、つまり著者らが一種の歪時効と見なしてきた Mo zone の形成によるもので、Fig.7 の 400°C 時効の例でも判るように、この反応のみが進行する場合に高い強度が得られることも明らかである。換言すると、従来、450°C 付近を境にして低温側で高い時効硬度が得られるといわれてきたことも⁽⁴⁾、これを裏書きしよう。しかし、その高温側での硬化が Mo を含む金属間化合物が析出する単一の過程で進行するという解釈には若干問題がある。つまり、時効温度まで極端な急熱でもしない限り、450°C 付近を越えた高温側の恒温時効では、いったん Mo zone の形成を経て金属間化合物に移行するはずで、したがって、同一の Mo 量でも多量の Co が共存するほど、470°C 発熱反応が促進され、多量の Mo zone の形成、ひいては微細な金属間化合物の分散析出をもたらす、高い強度水準に達し得る。これがマルエージング鋼における Co の主要な役割であろう。

このように考えれば、475°C 付近のマルエージング処理では、硬化段階の途中に見られる Mo zone から Mo 化合物への移行は *in situ* 型変態の可能性が大きい。理由の

1 つとして、上述のように、Co 量の多い合金で微細な金属間化合物の析出組織⁽²¹⁾が得られることも挙げられる。また、添野⁽⁸⁾が指摘しているように、低温時効(425°C-300 min)と高温時効(500°C-100 min)を組合せた 2 段階時効処理では、高温時効のみの場合に比べて微細な析出組織が得られることも、Mo zone が Mo 化合物の核形成に関与し、後者の分散に影響を与えている証拠であろう。いずれにせよ、475°C 付近の時効組織で、最終的には、転位上の不均一核形成により Mo 化合物が分散析出しているという、多くの実験事実⁽²²⁾がある以上、Mo zone からの移行が *in situ* 型でなければ、470°C ピークの発熱反応を一種の歪時効と見なす著者らの考え方も成立しない。つまり、475°C 時効硬化の段階では、まず、時効開始直後から、すでに転位芯を含む応力場内にきわめて微細な Mo 原子の zone ないしクラスターが形成され、これらが順次、凝集体しながら安定な zone へ成長したのち、硬化の後期段階で、そのまま Mo 化合物へ移行すると考えれば、うまく説明できよう。

なお、再三指摘したように、本鋼種に現われる各時効反応は互いに重複した温度域で進行するが、それぞれを分離した形で、*kinetics* をもとにした解析が必要であろう。この点については別の機会に報告⁽²³⁾したい。

IV. 結 言

硬化元素として Co と Mo を含む 18%Ni マルテンサイト型鉄合金について比熱測定と硬度試験を行ない、つぎの結論を得た。

- (1) 比熱-温度曲線で 470°C 付近にピークをもつ発熱反応は一定量以上の Co と Mo が共存する合金のみに明確に出現し、その条件として Co : 6~12% では $\text{Co}(\%) \times \text{Mo}(\%) \approx 32$ の関係がある。
- (2) Co を含まない Fe-18Ni-Mo 合金では、金属間化合物が析出する 530°C ピークの発熱反応のみで硬化する。
- (3) Co と Mo を含むマルエージング鋼で現われる大きな時効硬化能は主として 470°C ピークの発熱反応に起因し、これは Mo zone の形成、つまり前報までに著者らが提案してきた一種の歪時効と考えられる。
- (4) 一般のマルエージング処理で採用される 480°C 付近の時効では、まず 470°C ピークの発熱反応が十分に進行した後期段階で、Mo zone から金属間化合物への移行が起こると推定される。

終りに、本実験に熱心に協力された田中和成氏(現日新製鋼株式会社)、河村伸治氏(現北海道大学大学院生)および高木節雄氏(現九州大学大学院生)に感謝致します。

文 献

- (1) たとえば INCO databooks : 18per cent nickel maraging steels, (1976).
- (2) S. Floreen : Met. Rev., 13(1968), 115.

- (3) 鈴木朝夫：日本金属学会会報，**11**(1972)，649.
- (4) D.T.Peters and C.R.Cupp：Trans.Met.Soc. AIME, **236**(1966)，1420.
- (5) 添野 浩：日本金属学会誌，**39**(1975)，528.
- (6) 添野 浩，土屋正利：日本金属学会誌，**41**(1977)，647.
- (7) J.M.Genin and G.Le Caer：Scripta Met., **8**(1974)，15.
- (8) C. Servant, G. Maeder and G. Cizeron：Met. Trans., **6A**(1975)，981.
- (9) 木下禾大，徳永洋一，豊島孝行：日本金属学会誌，**33**(1969)，260.
- (10) 木下禾大，徳永洋一，豊島孝行：日本金属学会誌，**33**(1969)，254.
- (11) 木下禾大，徳永洋一，遠藤博康：日本金属学会誌，**34**(1970)，233.
- (12) 徳永洋一，草場 隆：日本金属学会誌，**39**(1975)，13.
- (13) 徳永洋一，大北智良：日本金属学会誌，**37**(1973)，1330.
- (14) G.Maeder：Métaux, **52**(1976)，226.
- (15) S. Spooner, H. J. Rack and D. Kalish：Met. Trans., **2**(1971)，2306.
- (16) A.F.Yedneral, O.P.Zhukov, M.A.Kablukovskaya, B.M.Mogutnov and M.D.Perkas：Phys. Met. Metallog., **36**(1973)，46.
- (17) 添野 浩：日本金属学会誌，**39**(1975)，1059.
- (18) R.F.Decker, J.T.Eash and A.J.Goldman：Trans.ASM, **55**(1962)，58.
- (19) S.Floreen and G.R.Speich：Trans. ASM, **57**(1964)，714.
- (20) A.F.Yedneral and M.D.Perkas：Phys. Met. Metallog., **26**(1968)，66.
- (21) たとえば B.R.Banerjee, J.J.Hauser and J.M.Capenos：J.of Mat. Sci., **2**(1968)，76.
- (22) たとえば，清水謙一，岡本尚機：日本金属学会誌，**35**(1971)，204.
- (23) 高木節雄，徳永洋一：未発表.

18%Ni マルエージング鋼の繰返し歪時効による強化*

高 木 節 雄** 徳 永 洋 一***

Setsuo Takaki and Youichi Tokunaga：The Strengthening of 18%Ni Maraging Steel by the Repeated Strain Aging. The Strengthening behavior by the repeated strain aging and the low temperature aging process in maraging steels containing 18%Ni, 8%Co and 5%Mo have been investigated by specific heat and electric resistance measurements and also by the tensile test. The effect of cold working in the solution treated condition on the tensile strength and on the low temperature aging reaction is not significant. On the specimen aged at 475°C for a few minutes, cold working, however, greatly increases the tensile strength and also promotes the low temperature aging reaction in the following aging. During the first aging, Mo rich zones are formed on dislocation lines and pin down them, and the subsequent cold working increases the dislocation density by multiplication. The newly introduced dislocations supply sites for Mo zone formation, resulting the promotion for the reaction of low temperature aging in the following aging. Therefore, the repetition of aging and cold working results in a remarkable increase of the tensile strength. For example, the tensile strength of specimens treated 10 cycles repeated strain aging (5% reduction in area and 475°C-2 min aging) reaches 1700 MPa, which exceeds the highest tensile strength 1530 MPa attained by the static aging at 475°C for 20 h.

(Received February 27, 1979)

I. 緒 言

従来，Ni マルエージング鋼は，過飽和に置換型溶質原子を含んだ鉄合金マルテンサイトを 500°C 前後で時効することにより，変態転位を核にして微細な金属間化合物が析出して強化するといわれてきた。しかし，このような化合物が析出する前に，あるいは低温側で擬析出段階に相当する時効反応も存在することが報告されている^{(1)~(3)}。た

とえば，著者らは比熱測定により，本鋼種で 350, 470，および 530°C にそれぞれ発熱ピークをもつ 3 種類の時効反応が存在し，なかでも 470°C のそれがマルエージング強化の主役を果たしていることを指摘した⁽⁴⁾。そして，この 470°C ピークの時効反応には，高温側で吸熱をとまなう復元現象が見られることから^{(4)~(7)}，置換型溶質原子，とくに Mo 原子がクラスターないし rich zone⁽⁸⁾⁽⁹⁾を形成する，一種の低温時効反応と見なされ，その形成機構として

** 九州大学大学院 (Graduate School, Kyushu University, Fukuoka)

*** 九州大学工学部鉄鋼冶金学科 (Department of Iron and Steel Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

* 1977 年 10 月日本金属学会広島大会および 1978 年 10 月日本金属学会富山大会に発表