18%Ni マルエージング鋼の析出挙動と切欠靱性に及ぼす Mo rich zone の影響

浅 山 行 昭*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 11 (1985), pp. 972-980

Aging Behavior and Role of Mo Rich Zone on the Notch Toughness in 18%Ni Maraging Steels

Yukiteru Asayama*

To investigate the effect of molybdenum rich zone on the notch toughness which was the most significant precipitates in age-hardening of 18%Ni maraging steels, the precipitation behavior during aging of these steels was initially studied by electrical resistivity change, and then the notch tensile strength as a measure of notch toughness was examined on specimens aged under appropriate conditions.

It was found that the molybdenum rich zone precipitated only in the presence of cobalt on aging at lower temperatures. But the precipitation of this zone overlapped that of Ni_3Mo which was predominantly formed by aging at higher temperatures.

In the 18%Ni maraging steels containing titanium, the precipitation of the molybdenum rich zone and that of Ni_3Mo scarcely overlapped each other on isothermal aging even at higher temperatures. But precipitates based on titanium were produced together with the molybdenum rich zone.

When re-aging was conducted at lower temperatures after aging at higher temperatures, only the molybdenum rich zone was found to precipitate without overlapping other precipitates, although a small amount of nickel rich zone was formed at the beginning of the re-aging.

It was found from the tensile testing of notch specimens re-aged after aging at higher temperature that the formation of the molybdenum rich zone resulted in the degradation of the notch toughness in the 18%Ni maraging steel. The reason for it is that even the rich zone would be fine precipitates coherent with the matrix which was able to significantly affect the deformation process.

However, one of the reasons why the 18%Ni maraging steels possess good toughness in spite of their much higher strength on the conventional aging would be that the molybdenum rich zone produced by the combination of cobalt and molybdenum does not consume nickel in the matrix, in contrast to precipitates based on other hardening elements consuming nickel in the matrix.

(Received January 9, 1985)

Keywords : 18%Ni maraging steel, molybdenum rich zone, combination of cobalt and molybdenum, re-aging, notch toughness, deformation process, coherency of precipitates

I. 緒 言

Ni を 18% 含むマルエージング鋼において、Mo 以外の硬化元素で強化すると、Co を添加しても、それによる硬化量の増加は少なく、その効果は加算的であるが、Mo を硬化元素とする場合は、Co の効果は相乗的であって顕著に硬化する。しかも、Co と Mo の相乗作用は高い強度水準においても、それほど靱性は低下しない⁽¹⁾⁽²⁾。その理由について、Banerjee ら⁽³⁾は Co を添加すると時効硬化に寄与する析出相の核生成 site が多くなり、多数の析出相が

微細に分布し、強度と靱性にとって理想的な分散強化状態が得られるためとしている。また、Floreen と Speich⁽²⁾によれば、マルエージング鋼の優れた靱性は Mo の金属間化合物が粒界に析出し難い傾向をもつための直接的な効果と、Mo が不純物の粒界偏析を阻止する間接的な効果の両作用によって得られるとしている。

18%Ni マルエージング鋼は、およそ 730 K を境にして低温側と高温側の時効反応に分かれ⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾、低温側では Mo の rich zone が Co の助けをかりて主に析出してくるといわれており、これが 18%Ni マルエージング鋼の硬化にお

* 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)

いて主役をなしていることが最近の研究で、ほぼ明確になってきた⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

しかし、基質と整合した微細な析出相が生成すると、転位はこの析出相を cut して粒界まで直線状に進み、ここで転位が堆積して過大な内部応力を発生し、脆性破壊をひきおこすといわれているので^{(10)~(15)}、Mo rich zone といえども、基質と整合した微細析出相であるならば、靱性は低下することが予想される。実際の時効では Mo rich zone のほかに高温相や、その他の析出相が重複して生成するので、Mo rich zone が靱性に及ぼす影響については必ずしも明確でない。

Co と Mo で強化した 18%Ni マルエージング鋼の靱性が高強度にもかかわらず良好である理由を、Co と Mo の相乗作用によって生成くる Mo rich zone の特異な性質によるということで説明できるのか、あるいは、他の何らかの要因によって高靱性が保持されているのかについて解明することは、今後の高強度鋼の開発にとって有用なことと考えられる。そこで本研究では、まず、Mo rich zone 以外の析出を極力抑える熱処理方法を研究し、次いで、Mo rich zone が靱性に及ぼす影響について究明したので報告する。

II. 実験方法

本研究に用いたマルエージング鋼の化学成分を Table 1 に示す。No.1, 3, 14 合金は Co を含有する 18%Ni マルエージング鋼であるが、No.16 と MMA No.6 合金は無 Co の 14%Ni マルエージング鋼である。供試材のうち、No.1 合金は市販の 18%Ni マルエージング鋼 (250 Grade) で、厚さ 4 mm の板材である。他の供試材は高周波真空溶解炉によって溶製した 10 kg 鋼塊から製造した板材である。

まず、鋼塊は熱間鍛造によって厚さ 30 mm、幅 90 mm に延ばしたあと、1523 K で 72 ks (20 h) 均質化処理を施し、次いで、厚さ 20 mm、幅 70 mm まで皮削りしてから熱間圧延し、厚さ 4 mm、幅 100 mm の板材にしたあと、1123 K で 3.6 ks (1 h) 溶体化処理を施した。最後に、冷間圧延によって厚さ 2.0 mm、幅 100 mm の板材に仕上げた。これらの板材から、電気抵抗測定用の試験片と、切欠引張試験片を製作した。

電気抵抗測定用試験片は、板状供試材から研削と剪断加工によって一辺 0.5 mm、長さ 250 mm の角型線材を作り、これを外径約 16 mm のらせんコイル形状に成形して、

Fig.1 Dimensions of notch tensile specimens in mm.

$L=84$ mm, $l=64$ mm and $t=3.0$ mm in No.1 alloy.
 $L=51$ mm, $l=32$ mm and $t=2.0$ mm in No.14 alloy.

その両端に各々 2 本の Ni 線を点溶接して製作したが、加工の影響を除くために、点溶接前に溶体化処理を施した。その条件は 1093 K で 1.2 ks 加熱後水冷とした。

切欠引張試験片は No.1 と 14 合金から Fig.1 に示す試験片を圧延に対して直角の方向から採取し、1093 K で 1.2 ks 加熱後水冷の溶体化処理を施したあと、切欠先端に正確に 1.0 mm 深さの疲労き裂を入れた。この状態で所定の時効処理を施して試験に供した。なお、切欠引張試験片の形状は板材寸法の関係から、No.1 合金については長さ 84 mm、厚さ 3.0 mm とし、No.14 合金については長さ 51 mm、厚さ 2.0 mm とした。

時効処理は硝石系の中性ソルト中で加熱し、時効後の冷却はすべて水冷とした。電気抵抗測定用試験片の時効処理は累積加熱によって行った。

引張試験は 5×10^{-3} Pa の真空チャンバーの中で行ない、cross head の速度を 2.5×10^{-6} m/s とした。

電気抵抗は電位差計法により、試料を液体窒素に浸漬して測定した。

III. 実験結果

1. 時効に伴う抵抗変化

No.3 および 16 合金の等時時効による抵抗変化とその微分曲線を Fig.2 に示す。Co を含む No.3 合金の微分曲線では、770 K 付近に③で示す大きなピークと、890 K 付近に⑤で示すもう一つのピークが認められる。前報⁽⁹⁾で述べたように、③は Mo rich zone の析出に基づくものであり、⑤は Ni_3Mo の析出によるものである。No.3 合金は Ti を 1.8% 含有しているため、②で示すところに Ni_3Ti (DO_3) 規則相の析出と、④で示す温度に Ni_3Ti (DO_{24}) 相の析出に基づく変化が認められる。一方、No.16 合金では Mo 含有量は多くても、Co を含有していないため、Mo

Table 1 Chemical composition of alloys (mass%).

Alloy	Cr	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Co	Ti	Al
No. 1	—	0.006	0.010	0.030	0.005	0.010	18.76	4.81	8.44	0.43	0.110
No. 3	—	0.023	0.010	0.001	0.001	0.004	18.31	3.07	14.10	1.84	0.107
No.14	—	0.025	0.030	0.001	0.002	0.007	18.55	3.15	14.35	1.36	0.107
No.16	2.98	0.007	0.018	0.014	0.002	0.002	14.17	5.11	—	0.65	—
MMA No.6	2.99	0.006	0.004	0.011	0.003	0.002	14.05	1.95	—	1.50	—

Fig.2 Electrical resistivity changes and their temperature derivative curves of No.3 and 16 alloys in isochronal aging for 600 seconds at 10 or 20 K interval.

rich zone の析出は認められず、690 K 付近に、①で示すように、Ni rich zone の析出に基づくピークがわずかに認められる外は 800 K まで、あまり大きな変化はない。高温側では 890 K 付近に No.3 合金と同様に、 Ni_3Mo に基づく⑤ピークが認められる。

Co は Mo の固溶度を低下させ、析出 site を増やす効果があるといわれているので⁽²⁾⁽⁴⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾、Co を含む No.3 合金では Ni_3Mo の析出が始まる以前に低温相としての Mo rich zone の析出が先ず起る。これが Co と Mo の相乗効果の本性である。

なお、No.3 合金の微分曲線で、730 K 付近に①で示す微分値の若干の停滞は No.16 合金の①で示した Ni rich zone の析出が終了した温度とほぼ一致しているの、Ni rich zone と $Ni_3Ti(DO_3)$ の析出が重畳して現われたものと思われる。

次に、No.3 と 14 合金について等温時効を施した場合の抵抗変化とその微分曲線を求めた。いずれもほぼ同様の傾向を示したので、Fig.3 と 4 に No.3 合金の結果を示す。微分曲線には多くの析出反応に基づく変化が現われる。まず、ピークに達する前にややふくらみが認められるが、これは $Ni_3Ti(DO_3)$ 規則相の析出によるものであろう。ピークは主に Mo rich zone の析出に基づくものと思われる。高温で時効したものにはピークを過ぎたところで微分値の低下にやや停滞が認められるが、これは $Ni_3Ti(DO_{24})$ 相の析出と考えられる。時効時間と共にやがて微分値は極小に達し、続いて再び増加し始め、第 2 のピークに達する。これは Ni_3Mo の析出によるものであろう。

Fig.3 Electrical resistivity changes in isothermal aging of No.3 alloy.

Fig.4 Logarithmic time derivative curves of electrical resistivity changes in isothermal aging of No.3 alloy shown in Fig.3.

Fig.5 Arrhenius plots constructed from the aging time corresponding to peak of Ni_3Mo precipitates in logarithmic time derivative curves of electrical resistivity changes in Nos.3 and 14 alloys.

Ni_3Mo に基づくピークについてアレニウスプロットを求めると、Fig.5 に示すように、良好な直線関係が得られ、これから活性化エネルギーを求めると 265 kJ/mol 前後の値となる。この値は高木らが比熱測定によって求めた値とほぼ一致している⁽¹⁸⁾。

Mo を硬化元素とする 18%Ni マルエージング鋼では、緒言でも述べたように、約 730 K を境にして低温側と高温側とでは析出の挙動が異なるといわれている。Ti 含有量

の少ない 18%Ni マルエージング鋼では、前報⁽⁹⁾で報告したように、等時時効を施すと、低温相である Mo rich zone と高温相である Ni_3Mo の析出温度は接近して現われ、やがて両者の析出反応は見掛上重なってしまう。その温度が 730~750 K であるために、低温側と高温側では析出挙動が一見異なった様相を呈するかのようには認知されずに過ぎない。しかし、Ti を含有する 18%Ni マルエージング鋼では、高温側で Ti の高温相が $\text{Ni}_3\text{Ti}(\text{DO}_{24})$ 相として析出してくるので、基質中の Ni 量は低下し、Mo の高温相である Ni_3Mo の析出は一層高温側に押しやられることになる。しかも、Mo rich zone の析出に要する活性化エネルギーは Ti 含有量と共に上昇するので⁽⁹⁾、高温で等温時効を施しても、Mo の低温相と高温相の析出は重なることはない。したがって、特定の温度で低温側と高温側で析出の挙動が異なるのではなく、本質的には、時効は同一過程で進行するといえる。しかし、この場合でも、Mo rich zone の析出過程では、Ti の低温相と高温相の析出は Mo rich zone の析出と重複している。

要するに、Ti 含有量の少ない 18%Ni マルエージング鋼では、よほど低温で長時間の時効を施さない限り、低温相と高温相は重複して析出してくるし、Ti を含有しているものでは低温相と高温相の析出は分離できるが、Ti が関与した化合物の析出が起るので、溶体化後直ちに時効処理して靱性に関する特性を調べても、それが直ちに Mo rich zone の影響とはいえない。

2. 高温時効後に低温時効を施した場合の析出挙動

Fig.6 は No.3 合金を 833 K で 7.2 ks 時効したあと、再び低温側で等時時効を施したときの抵抗変化を示したものである。600 K を過ぎると抵抗は減少しはじめ、790 K

Fig.6 Electrical resistivity change and the temperature derivative curve in isochronal aging of No.3 alloy after aging at 833 K for 7.2 ks.

で最低値を示したあと、析出相の復元に基づく抵抗増加が急速に起る。また、790 K までの抵抗変化も 2 段階の減少となって現われており、その状況は微分曲線に明瞭に認められる。微分曲線において、690 K のピークは Ni rich zone の析出に基づくものであろう⁽⁹⁾。また、760 K のピークは Mo rich zone ないしは、Ti 低温相の析出に基づくものと推定される。Fig.7 は MMA No.6 合金について Fig.6 と同様の等時時効を施したときの抵抗変化を示したものである。MMA No.6 合金は Co を含んでいないので、Fig.2 に示した No.16 合金の析出挙動から、Mo rich zone の析出は起らないものと推定される。したがって、再時効において低温相が析出するにしても、それは Ni rich zone と Ti 低温相であろう。しかし、微分曲線においては Ni rich zone の析出に伴う 690 K のピークが認められるのみで、Ti 低温相の析出による変化はほとんど認められない。このことから、Fig.6 の 760 K ピークは、おそらく Mo rich zone の析出によるものと推定される。

Fig.8 は No.3 合金を 793 K で 48 ks、ないしは 833 K で 11 ks 時効したあと、再度 733 K で等温時効を施した場合の抵抗変化を示したものである。最初の時効時間は、それぞれの時効温度で抵抗が 0.58 になるように Fig.3 から選定したものであるが、実際には Fig.8 に示すように、833 K の方がわずかに低い値となった。再時効においては時効時間と共に抵抗は最初ゆるやかに低下するが、 10^3 s 以降において、やや大きな抵抗減少となる。しかも、最初に 833 K で時効したものの方が、793 K で時効したものよりも抵抗減少は大きい。微分曲線においても 10^3 s までの反応と、そのあとピークに達する時効反応の 2 つに分れる。前者はそのあとの時効反応の影響を差引けば、最初の時効処理による差はほとんどない。Fig.6 の結果から、これは

Fig.7 Electrical resistivity change and the temperature derivative curve in isochronal aging of MMA No.6 alloy after aging at 833 K for 7.2 ks.

Fig. 8 Electrical resistivity changes and their logarithmic time derivative curves in isothermal aging at 733 K after aging at 793 K for 48 ks or 833 K for 11 ks in No. 3 alloy.

Ni rich zone の析出によるものと思われる。後者の時効反応は最初の時効条件によってピークの大きさが異なる。すなわち、833 K で時効したものは、793 K で時効したものよりも再時効において、さらに大きな抵抗変化を示す。これは高温ほど固溶度の大きい析出相が低相側で再時効を施したために析出してきたと考えれば理解できる。したがって、これまでの結果と合せ考えると、ピークを示す時効反応は高温において顕著に復元する Mo rich zone の析出によるものと推定される。

Fig. 9 は No. 1 合金を 813 K で 3.6 ks 時効したあと、693 K から 773 K のそれぞれの温度で再時効した場合の抵抗変化と、その微分曲線を示したものである。再時効温が 693 K の場合には、抵抗は再時効時間と共に、最初ゆるやかに減少するが、 10^3 s を過ぎたところで抵抗減少は一段と大きくなる。その様子は微分曲線に明瞭に現われている。最初のゆるやかな減少は、おそらく、Ni rich zone の析出に基づくものと思われる。続いて現われる大きな抵抗減少は Mo rich zone の析出によるものであろう。

再時効温度が高くなると、Ni rich zone は早期に析出するか、あるいは再時効温度がさらに高くなると、その析出はむしろ抑制され、再時効の初期から Mo rich zone の析出が始まるようになる。再時効温度が 753 K 以上になると、長時間側において逆変態のオーステナイト (γ_R) の析出に伴う抵抗の増大が現われはじめる。

No. 1 合金においては前報⁽⁹⁾の Fig. 6 から分かるように、813 K で 3.6 ks 時効した場合には、 Ni_3Mo の大部分はすでに析出しており、基質にはもはや Ni_3Mo を析出させるだけのポテンシャルはほとんどないものと思われるので、 Ni_3Mo の析出に基づく抵抗の減少は認められなかった。

No. 3 と 14 合金についても 833 K で 7.2 ks 時効したあ

Fig. 9 Electrical resistivity changes and their logarithmic time derivative curves in isothermal aging at temperatures from 693 to 753 K after aging at 813 K for 3.6 ks in No. 1 alloy.

Fig. 10 Electrical resistivity changes and their logarithmic time derivative curves in isothermal aging at temperatures from 673 to 773 K after aging at 833 K for 7.2 ks in No. 14 alloy.

と、673 K から 773 K のそれぞれの温度で再時効したときの抵抗変化と微分曲線を求めた。いずれも同様の結果が得られたので、**Fig. 10** に No. 14 合金の結果を示す。Ti 含

有量の少ない No.1 合金に比べて, Mo rich zone が析出し始めるまでの時効時間は長い. これは最初の高温時効で析出した Ti 化合物が, 再時効において析出してくる Mo rich zone に対して障害になっているためであろう. したがって, 再時効における Mo rich zone の析出に要する活性化エネルギーも Ti 含有量と共に増大することが予想される. 微分曲線において, ピークに達するまでの再時効処理時間をアレニウスプロットにしてみると, Fig.11 に示すように, いずれの合金も良好な直線関係が得られたが, 活性化エネルギーは合金によって, それぞれ異なった値を示した. これらの値を Ti 含有量について整理してみると, Fig.12 に示すように, 活性化エネルギーは Ti 含有量と共に増大しており, 溶体化処理後直ちに時効処理を施した場合の Ti 含有量の活性化エネルギーの関係について求めた前報⁽⁹⁾の Fig.13 と全く一致した関係が得られた.

ところで, Fig.10 に示す微分曲線においては, 再時効温度が高くなると, 773 K の微分曲線にみられるように,

Fig.11 Arrhenius plots constructed from the aging time corresponding to peak of Mo rich zone precipitation in logarithmic time derivative curves of electrical resistivity changes in isothermal aging at lower temperature after aging at higher temperature.

Fig.12 Relationship between Ti content and activation energies obtained from the Arrhenius plots shown in Fig.11.

Mo rich zone の析出に伴うピークを過ぎて一旦極小値に達したのち, 再び微分値は増加するといった傾向を示す. Ti 含有量の多い合金では Fig.4 からわかるように, 最初に 833 K で 7.2 ks 時効しても Ni_3Mo はまだ十分に析出しておらず, 基質は Ni_3Mo を析出させるだけのポテンシャルが存在していると考えられるので, Fig.10 の微分曲線で極小値を過ぎて再び増大するのは Ni_3Mo の析出によるものと推定される. Ni_3Mo が析出すれば, 基質の Ni 含有量は低下するので, 753 K 以上の温度で再時効処理しても, No.1 合金に認められた γ_R の生成に基づく抵抗の増大は生じなかった.

3. 高温時効後に低温で再度等温時効を施した場合の硬度と切欠引張強度

813 K で 3.6 ks の高温時効を施した No.1 合金と, 833 K で 7.2 ks 高温時効した No.14 合金を, 再度 693 K, ないしは 753 K で等温時効し, そのあと硬度と切欠引張強度を計測した. その結果を Fig.13 と 14 に示す.

両合金共, 低温で再時効すると, 硬度は僅少ではあるが, 時効時間と共に上昇する. 一方, 切欠引張強度は, 低温再時効処理時間の増加に伴って特異な変化を示す.

No.1 合金では, 低温再時効の初期に, わずかに低下するものの, そのあと 10^4 s を過ぎるまでは, ほぼ一定の値を保持している. それ以降は, 低温再時効温度によって若干の差はあるものの, やや急激な低下を示すようになる.

No.14 合金においては, 再時効時間の増加に伴って最初から漸減し, 10^4 s までは再時効温度による差はほとんど認められない. また, 再時効したものは, いずれも pop-in 現象が明瞭に現われる. 693 K で再時効したものは, 10^4 s を過ぎても, 切欠引張強度は時効時間と共にさらに

Fig.13 Hardness changes of Nos.1 and 14 alloys re-aged isothermally at 693 or 753 K after aging at 813 K for 3.6 ks in No.1 or 833 K for 7.2 ks in No.14 alloy.

低下していくのみであるが、753 K で再時効したものでは 10^4 s を過ぎると、切欠引張強度はやや増加傾向を示したのち、再び時効時間と共に低下するといった複雑な挙動を示す。

Fig.15 は No.14 合金の切欠引張試験片破面の一例である。高温時効を施しただけのものは剪断破壊しており、疲労破面に隣接したところに、わずかに応力に直角方向の三角形の破面領域が認められるのみである。693 K で 120 s 再

Fig.14 Changes in notch tensile strength in Nos.1 and 14 alloys re-aged isothermally at 693 or 753 K after aging at 813 K for 3.6 ks in No.1 or 833 K for 7.2 ks in No.14 alloys.

時効すると、三角形領域が若干拡大する外は、ほぼ高温時効のみ施したものと同様の破面を呈している。この三角形領域を走査型電子顕微鏡で観察しても dimple 状の破面が認められるのみである。しかし、再時効時間が長くなり、切欠引張強度が低下するにつれて、三角形の破面領域は拡大し、ついには破面の両側にわずかに剪断破面を残す外は応力に直角方向の破面が支配的となる。この領域を走査型電子顕微鏡で観察すると、擬劈開を主体とした破面が認められ、かなり脆化していることを物語っている。

No.1 合金においては、長時間の再時効によって切欠引

Fig.16 Fracture surface appearances of No.1 alloy. (a) Aged at 813 K for 3.6 ks. (b) Re-aged at 693 K for 432 ks after aging at 813 K for 3.6 ks.

Fig.15 Fracture surface appearances of No.14 alloy.

(a) Aged at 833 K for 7.2 ks.

(b) Re-aged at 693 K for 120 s after aging at 833 K for 7.2 ks.

(c) Re-aged at 693 K for 259.2 ks after aging at 833 K for 7.2 ks.

張強度が低下したもののでも、応力に直角方向の三角形領域がやや拡大するといった傾向を示す外は、いずれの試験片も剪断破壊した。この三角形領域を電子顕微鏡で観察すると、切欠引張強度が低下したものでは擬劈開破面がごくわずかに混在するものの、いずれの破面も dimple が支配的であった。Fig.16 に No.1 合金の破面外観を示す。

IV. 考 察

18%Ni マルエージング鋼は、高温で時効したあと、再度低温で時効すると、たとえ Ti を含有するものでも、まず Ni rich zone が析出し、引続いて Mo rich zone が析出するといった比較的単純な析出挙動を示し、Ti の影響は現われなくなる。したがって、低温で再時効を施した場合の硬度や、切欠引張強度の変化は、主にこれら 2 つの rich zone に影響されることになる。

No.1 合金の切欠引張強度は再時効の初期に、わずかに低下するものの、 10^4 s まではほぼ一定の値を示し、再時効によって析出してくる rich zone の影響をほとんど受けない。これは高温時効を施した No.1 合金の靱性もともとと良好なために、rich zone の析出によって靱性が本質的に劣化しても、切欠引張試験片の板厚 3.0 mm では、板厚効果により、rich zone の析出によって切欠引張強度がほとんど影響を受けなかったためであろう。しかし、再時効時間が 10^4 s を過ぎ、rich zone の析出がさらに進行すると、靱性は一層低下し、板厚 3.0 mm といえども切欠引張強度に影響を及ぼし、低下してくるものと思われる。この低下は、Fig.9 から判断すると、Mo rich zone の析出に強く影響されたものと推定される。

753 K の再時効によって切欠引張強度が低下しはじめる時効時間を、693 K の場合をもとに、Fig.9 の抵抗変化から推定すると、実際の時効時間よりも短くなる。しかし 753 K では Fig.9 から分かるように、逆変態オーステナイト (γ_R) はおそらく相当早い時期から生成してくるものと思われるので、Mo rich zone の生成によって劣化する靱性も、この γ_R によって相殺され⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、切欠引張強度の低下に及ぼす再時効温度の効果は見掛上小さくなったものと推定される。

一方、No.14 合金においては、高温時効後の強度は No.1 合金よりも相当に高く、靱性は逆に低下しているの、再時効によって Ni、ないしは Mo rich zone の析出に伴い、板厚が 2.0 mm という薄板であっても、直ちに靱性の劣化は切欠引張強度に影響し、No.1 合金とは違った挙動を示したものである。同様の傾向は前報⁽²¹⁾の Fig.14 から同い知ることができる。

ところで、No.14 合金の場合も 10^4 s までは再時効温度の効果が認められなかった。Fig.6 から分かるように、690 ないしは 700 K 以上の温度で再時効を施すと、Ni rich zone の析出は抑制されるので、753 K で再時効を施した場合には Ni rich zone の影響は小さく、主に Mo rich zone

の析出に支配されるが、693 K では、Fig.10 から分かるように、 10^4 s までは主に Ni rich zone が析出し、753 K とは異なった rich zone の析出に支配される結果、切欠引張強度の低下には、見掛上再時効温度の効果が現われなかったものと推定される。したがって、単一の rich zone の析出にのみ支配されるような温度範囲で再時効処理を施せば、前報⁽²¹⁾の Fig.15 に認められたように、時効温度の効果は明瞭に現われてくるものと思われる。

Ni rich zone や γ_R の析出の有無は当然硬度にも影響するので、Fig.13 に示した再時効に伴う硬度変化にも、切欠引張強度の場合と同様に、再時効温度の影響は見掛上現われてこなかったものと推定される。

No.14 合金の等温再時効において、 10^4 s を過ぎると 693 K では Ni rich zone の外に Mo rich zone も析出してくるので、切欠引張強度は、さらに低下してくるが、753 K では、切欠引張強度は一旦増加に転じたのち再び低下するといった複雑な変化を示す。これは Fig.10 の抵抗微分曲線から判断すると、析出が Mo rich zone から Ni_3Mo へ移行する過程で起っており、低温相から高温相への析出相の転換が切欠引張強度に敏感に影響したものと推定される。

いずれにしても、本研究で判明した事項のうち最も重要なことは Mo rich zone が析出すれば、靱性は劣化するということである。

再時効によって析出してくる Mo rich zone は既存の Mo 高温相を核として生長し、その分散状態があまり変わらないとする考え方もあるが⁽²²⁾、高温になると急速に復元するので、既存の Mo 高温相を核として生長するというよりも、むしろ高温相とは独立に基質内に核が発生し、生長すると考える方が自然であろう。したがって、再時効によって析出してくる Mo rich zone も基質と整合した微細析出相として生成してくるものと考えられるので、Mn や Al、Ti で析出硬化を計った鋼⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽²³⁾⁻⁽²⁵⁾の多くに認められている時効初期の靱性の急激な低下と同様の機構により、引張試験中に Mo rich zone を cut した転位が粒界に堆積し、そこに大きな応力集中を生じ、粒界ないしは劈開破壊を引き起すものと考えられる。

18%Ni マルエージング鋼は Co と Mo の相乗作用によって生成してくる Mo rich zone によって強化されることが最近の研究によって明確になってきたが⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽²⁶⁾、靱性が良好である理由については必ずしも十分に解明されていない。高強度、高靱性の理由として、析出相の大きさと分布が強度と靱性にとって理想的な状態になっているためであろうとする考え方がある⁽³⁾⁽²⁷⁾。しかし、Mo rich zone も靱性の低下をもたらす低温時効相であることが判明した今、Co と Mo で強化を計った 18%Ni マルエージング鋼の良好な靱性を、強化の主役である Mo rich zone そのものの特性に求めることはできない。靱性は、おそらく、基質の性質に強く支配されているものと推察される。

Mn や Al, Ti で強化を計った析出硬化鋼においては、強化に寄与する析出相は、すべて Ni と結びついた金属間化合物であり、析出の初期には少なくとも基質と整合した微細析出相であると同時に、基質の Ni の低下をもたらし、靱性は一層低下すると考えられるのに対し、Mo rich zone は基質と整合した微細な析出相として生成してくるけれども、基質の Ni の低下をもたらしことがない。したがって、基質中に適正な Ni を含有しているかぎり⁽²⁸⁾、Mo rich zone が析出して、鋭い刃によってもたらされる応力集中は交差すべりによって緩和され、靱性の低下をもたらしことがないものと推定され、これが高靱性である大きな理由の一つと考えられる。

V. 結 論

18%Ni マルエージング鋼について、溶体化処理後直ちに時効処理した場合の析出挙動、ならびに、一度高温で時効したあと、再度低温で時効処理した場合の析出挙動と欠靱性を調べた結果、次のことが判明した。

(1) マルエージング鋼の時効において、低温時効相である Mo rich zone が析出するためには、Co の存在が不可欠である。

(2) Ti を含有する 18%Ni マルエージング鋼では、低温と高温で析出挙動が異なることはなく、温度には関係なく、同一機構で析出は進行する。

(3) 高温時効後に再度低温で時効すると、Ti 含有の有無にかかわらず、Ni rich zone に引続いて Mo rich zone が再び析出してくる。

(4) 再時効によって析出してくる Mo rich zone の生成に要する活性化エネルギーも、Ti 含有量と共に増大する傾向を示す。

(5) 再時効によって析出してくる Mo rich zone は高温になると顕著に復元する。

(6) Mo rich zone といえども、他の低温時効相と同様に、本質的には靱性の低下をもたらし。

(7) Co と Mo によって強化した 18%Ni マルエージング鋼が高靱性である理由は、強化の主役である Mo rich zone が析出して、基質の Ni 含有量は低下しないためと考えられる。

終りに、試料の溶解、製造に多大の御協力を賜った三菱製鋼(株) 井上正文、土橋一雄、坂下修一の諸氏に深甚な

る謝意を表します。また、試験片の製作、熱処理、電気抵抗の測定等多くの実験に御協力を頂いた三菱重工(株)名古屋航空機製作所材料研究課の川瀬嘉孝、岡田真樹の両氏に深く感謝致します。

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: ASM Trans.Quart, **57**(1964), 714.
- (3) B.R.Banerjee, J.J.Hauser and J.M.Capenos: J.of Mat. Sci., **2**(1968), 76.
- (4) D.T.Peters and C.R.Cupp: Trans. Met. Soc. AIME, **236**(1966), 1420.
- (5) D.T.Peters: Trans. Met. Soc. AIME, **239**(1967), 1981.
- (6) 添野 浩, 黒田哲郎: 鉄と鋼, **55**(1969), 1243.
- (7) 添野 浩: 日本金属学会誌, **39**(1975), 528.
- (8) 高木節雄, 徳永洋一: 日本金属学会誌, **44**(1980), 696.
- (9) 浅山行昭: 日本金属学会誌, **48**(1984), 122.
- (10) 須藤 一, 大貫 仁: 日本金属学会誌, **39**(1975), 792.
- (11) 添野 浩: 日本金属学会会報, **20**(1980), 928.
- (12) 添野 浩, 田口和夫: 鉄と鋼, **66**(1980), 677.
- (13) 村上陽太郎: 日本金属学会会報, **17**(1978), 190.
- (14) 安中 嵩, 荒木 透: 日本金属学会誌, **36**(1972), 1202.
- (15) 安中 嵩, 荒木 透: 日本金属学会誌, **38**(1974), 877.
- (16) G.P.Miller and W.I.Mitchell: J.Iron Steel Inst., **203**(1965), 899.
- (17) A.F.Yedneral and M.D.Peaks: Phys. Met. Metallog., **26**(1968), No.5, 66.
- (18) 高木節雄, 筋田康稔, 徳永洋一: 日本金属学会誌, **45**(1981), 1101.
- (19) C.S.Carter: Met. Trans., **1**(1970), 1551.
- (20) B.Francis: Met.Trans., **7A**(1976), 465.
- (21) 浅山行昭: 日本金属学会誌, **44**(1980), 963.
- (22) 徳永洋一, 高木節雄: 日本金属学会会報, **21**(1982), 234.
- (23) 三島良直, 鈴木朝夫, 田中 実: 鉄と鋼, **63**(1977), 496.
- (24) D.R.Squires and E.A.Wilson: Met. Trans., **3**(1972), 575.
- (25) D.R.Squires, F.G.Wilson and E.A.Wilson: Met. Trans., **5**(1974), 2569.
- (26) 徳永洋一, 森重光之: 日本金属学会誌, **43**(1979), 834.
- (27) H.J.Rack and David Kalish: Met.Trans., **2**(1971), 3011.
- (28) 河部義邦: 日本金属学会会報, **14**(1975), 767.