

討 17 炭素を含まない Fe-Nb 系および Fe-Zr 系合金の析出硬化

早稲田大学理工学部 工博 長谷川 正 義

○岡 本 昌 文

所 一 典

1. 緒 言

Fe-Nb 系および Fe-Zr 系合金において、 α , γ , δ の各領域より急冷すると過飽和固溶体が形成されこれを低温で時効することにより析出硬化現象が期待できるが、これらの合金系の時効析出に関する研究は極めて少なく、特にこの合金系の時効析出に及ぼす第 3 元素の影響についての研究はほとんどない¹⁾、従つて本研究はフェライト系 Fe 基置換型固溶体としての Fe-Nb および Fe-Zr 系合金における析出硬化の可能性を検討すると共に、これらの合金系の析出硬化現象におよぼす第 3 元素の影響を調べ、さらに Fe-Nb および Fe-Zr 系合金における析出硬化の機構を生成金属間化合物の形態などと関連づけて検討する。

2. 供試材および実験方法

実験に供した Fe-Nb 系および Fe-Zr 系合金の化学組成の例を表 1 に示した、各 2 元合金は電解鉄、高純度 Nb および Zr を原料とし、真空中にて小型高周波炉により溶製した、一方第 3 元素を含む各 3 元合金は電解鉄、純金属または合金鉄を原料とし、Si ($<0.2\%$), Mn ($<0.4\%$), Al で脱酸して大気中溶製した。第 3 元素としては Al, Si, P, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo, W などを選択し、これを約 0.3~5% の範囲で添加した。溶製した試料は 1100°C にて均熱後 10 mm² に鍛伸して供試材とした、試料は溶体化後 500~550°C の範囲で時効させ、これを硬さ、光顕、電顕、X 線回折による格子定数測定などにより時効過程を調べ、また析出物の同定を電解抽出残渣の X 線回折および bulk 試料の EPMA により行なつた。

3. 実験結果

3.1 Fe-Nb 系合金における析出硬化

(1) 溶体化処理

1~2.5% Nb を含む Fe-Nb 2 元合金を δ 域にて 1 hr 保持後水冷すると焼鈍状態において認められた Fe₂Nb は完全に固溶する。このとき Fe-1.04% Nb 合金のみはマトリックスが針状組織を示したが、これは水冷時に $\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha'$ なる相変態が生じたためであり、 α' は一種の無拡散変態に基づく組織である。 δ 域より水冷した過飽和固溶体の硬さを図 1 に示したが、0.63 at% Nb では前述の針状組織の生成により、硬さは逆に増加している。図 1 にて Fe-Nb 2 元合金の硬さを純鉄へ外挿すると Hv120 となるが、これは焼鈍純鉄よりはるかに大である。これは 1300°C 水冷による応力の残留に基づくためで、転位密度は純鉄より高い。Fe-Nb 3 元合金の溶体化温度としてはいづれも光顕で析出物が完全に固溶し、かつ針状組織の認められない温度とした。従つて Mn, Ni, P, Si を含む一部の合金系は 1200~1250°C とし他の系はすべて 1300°C にて溶体化処理を行なつた。

表 1. 供試材の化学組成の例

Nb (wt%)	第 3 元素 (wt%)	Zr (wt%)	第 3 元素 (wt%)
1.04	—	0.11	—
1.84	—	0.36	—
2.50	—	0.74	—
2.50	1.14 Al	1.08	—
3.42	1.26 Si	0.39	0.38 Al
2.94	0.13 P	0.40	0.71 Si
2.49	1.02 Cr	0.35	1.94 Cr
1.52	2.28 Mn	0.27	0.64 Mn
2.46	2.14 Co	0.30	1.68 Co
2.21	3.12 Ni	0.35	3.01 Ni
2.82	1.79 Cu	0.35	1.71 Cu
2.54	3.08 Mo	0.29	2.18 Mo
2.59	2.19 W	0.39	1.09 W

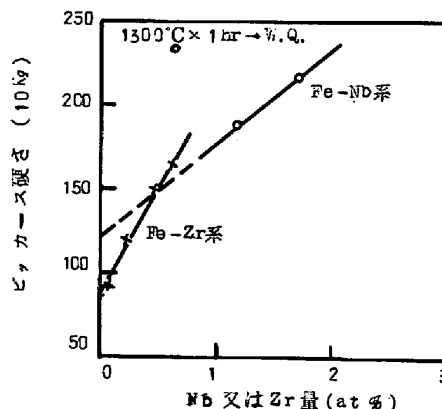


図 1. 急冷した Fe-Nb および Fe-Zr 2 元合金の硬さ

(2) 時効硬化特性

Fe-Nb 2 元合金の時効曲線は図 2(a)に示したごとくいずれも単一の硬さピークを示し、これは Nb 量の多い程大となり、またその位置は Nb 量と共に短時間側へ若干移行する。またこの合金の時効によるマトリックスの格子定数変化を X 線回折により求めた結果を図 3(a)に示したが、硬さピークの開始点付近よりすでに格子定数の減少が認められている。また時効中の顕微鏡組織の変化を硬さ変化と対応させてみると、硬さのピーク付近ですでに微細な析出物が粒界に認められ、硬さの減少に伴って析出物がマトリックス全面に析出する。さらに過時効の段階では小さい析出物は消滅して、析出物の凝集成長が認められた。なお G. K. Speich¹⁾によると Fe-Nb, Fe-Ti 合金の析出核の生成はまづ粒界で始まり、転位上、マトリックスの順で生じるとしている。

第 3 元素を含む Fe-Nb 系合金の時効曲線の例を Fe-2.5% Nb-3.0% Mo 合金について図 2(b)に示した。

この合金系は Fe-Nb 2 元合金に比べて硬さの増加が急激で、かつその増加量が著しく大である。

また図 3(b)からこの合金系の過飽和固溶体の格子定数が Fe-Nb 2 元合金より大であり、またその減少の割合が 2 元合金より顕著であるのが特徴である。次に Fe-Nb 3 元系合金の 650°C における時効曲線の主なものについて図 4 にまとめて示した。これによると硬さのピークはいずれも Fe-Nb 2 元合金よりも短時間側へ移行し、析出が第 3 元素により促進されたと考えられる。特に Ni, Co, Cu, P, Mo などの添加試料に著しい。また硬さのピークを著しく大とする元素として Mo, Al, P, Si, Cu などがあるが、同量の Nb を含む Fe-Nb 2 元合金よりも時効硬さのピークは第 3 元素添加によりいずれも大となっている。第 3 元素を添加した場合の析出物の形態は Fe-Nb 2 元合金と若干異なる合金系もあるが、いずれも析出は粒界、転位上、マトリックスの順に生ずるものと思われる。なお不連続析出はどの合金系においても全く認められなかった。

(3) 析出物の同定

析出物の同定は 650°C 時効の試料について電解抽出残渣(電解液: 10% KBr)の X 線回折および bulk 試料の EPMA による解析を行なった。試料は主として硬さのピークを若干過ぎた時点で 50~100 hr 時効したものについて行なった。表 2 に各試料(100 Hr 時効)の解析結果の例を示したが、主な析出物はいずれも Laves 相である Fe₃Nb (MgZn₂ 型)²⁾ であり、単に Fe₃Nb の格子定数が時効時間により若干異なる程度であつた。

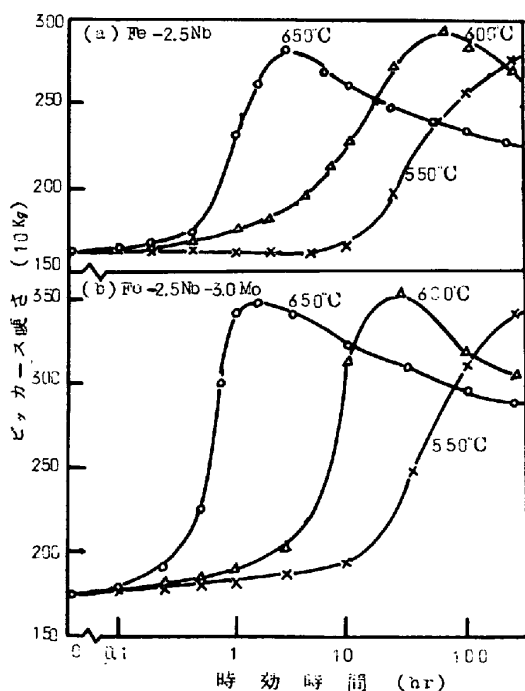


図 2. Fe-Nb, Fe-Nb-Mo 合金の時効硬化曲線

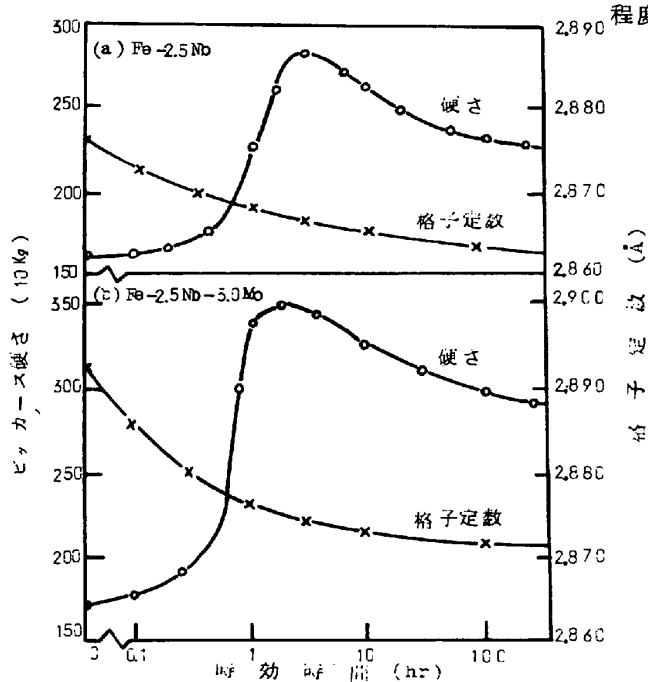


図 3. Fe-Nb, Fe-Nb-Mo 合金のマトリックスの格子定数変化(650°C)

また Fe, Nb の格子定数はオーステナイト元素の種類によつて若干相違したが, これは E P M A の解析結果から Fe, Nb に対するオーステナイト元素の固溶によるためと考えられる。⁵⁾

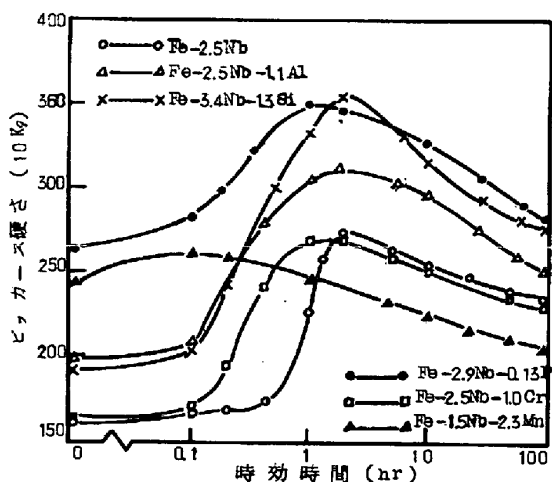


図 4. Fe-Nb 3 元系合金の時効硬化曲線 (650°C)

3.2 Fe-Zr 系合金における析出硬化

(1) 溶体化処理

Fe-Zr 系平衡状態図^{6)~8)}については現在不明の点が多いが, α -Fe に対する Zr の固溶度は極めて小さく, α 域急冷後の析出硬化はほとんど期待できない。また約 1330°C に共晶温度が存在することなどにより, Fe-Zr 系合金では約 1300°C 以下の γ 域溶体化後の時効現象を中心に検討した。Zr 0.1~0.74% の範囲では 1300°C×1 hr でほぼ完全に溶体化する。図 1 に Fe-Zr 2 元合金の溶体化硬さの変化を示したが, 約 0.8 at% Zr までの範囲では硬さは直線的に増加する。Fe-Nb 系合金に比べて硬さの勾配は急であるが, この直線を純鉄へ外挿すると Hv 90 で, Fe-Nb 2 元合金の外挿値に比べてやや小さい。オーステナイト元素を含む Fe-Zr 系合金は, 1300°C×1 hr では結晶粒の粗大化により溶体化硬さの減少が認められた合金系もあるが, 溶体化温度としては各系とも 1300°C×1 hr とした。

(2) 時効硬化特性

Fe-Zr 2 元合金の時効硬化曲線を図 5 に示したが, いずれも単一の硬さピークを示し, 約 0.3% Zr より硬化は顕著となるが, それ以上の Zr 量では硬さの増加は若干鈍化する。また Zr 量の増加に伴う硬さピークの位置は若干短時間側へ移行する。その時効硬化量は Fe-Nb 2 元合金に比べて小さいが, 最大硬さの時効に伴う減少は極めてゆるやかである。また時効過程の顕微鏡組織は Fe-Nb 系合金と類似しているが, γ -Fe に対する Zr の絶対固溶量が少なく, 従つて時効析出量も小である。

表 2. Fe-Nb 系合金における析出相 (650°C×100hr 時効)

系	X 線回折	E P M A
Fe-2.5Nb	Fe ₃ Nb	
Fe-2.5Nb-1.1Al	Fe ₃ Nb,	Fe, Nb rich
Fe-4.2Nb-2.7Si	Fe ₃ Nb, T ₁ 相	Fe, Nb rich, Si
Fe-3.1Nb-0.4P	Fe ₃ Nb, Fe ₃ P	
Fe-2.5Nb-2.2Cr	Fe ₃ Nb	
Fe-1.5Nb-2.3Mn	Fe ₃ Nb	Fe, Nb rich, Mn
Fe-2.2Nb-4.2Co	Fe ₃ Nb	Fe, Nb rich, Co
Fe-2.2Nb-3.1Ni	Fe ₃ Nb	Fe, Nb rich, Ni
Fe-3.0Nb-4.3Mo	Fe ₃ Nb	Fe, Nb rich, Mo

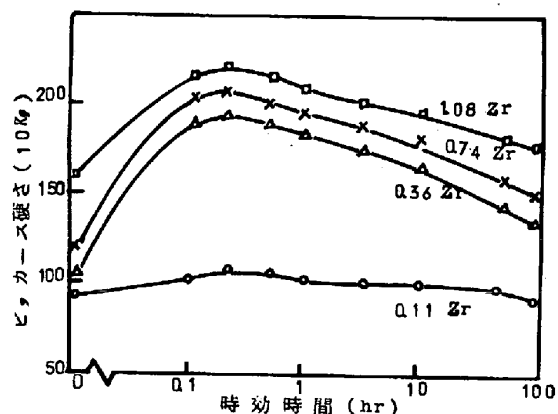


図 5. Fe-Zr 2 元合金の時効硬化曲線 (650°C)

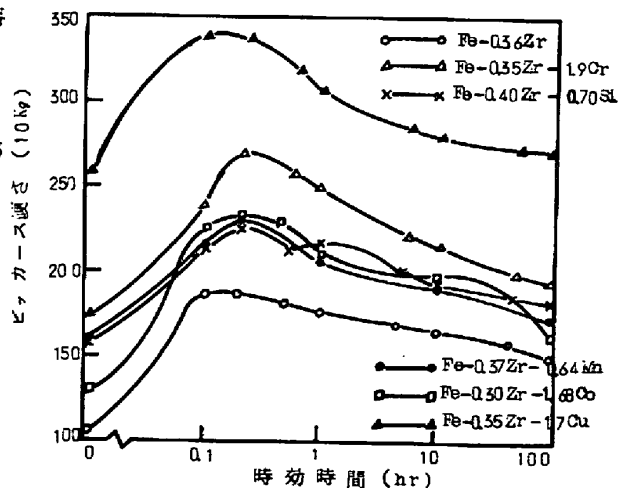


図 6. Fe-Zr 3 元系合金の時効硬化曲線 (650°C)

オ3元素を含むFe-Zr系合金の時効硬化曲線の主なものを650°C時効の場合について図6にまとめて示した。時効硬さはオ1段目のピークの他に複雑な変化を示す合金系もあるが、オ1段目の硬さピークはFe-Zr 2元合金の硬さピークに対応すると思われ、このピークを大とする元素としてCr, Mn, Al などがある。同一Zr量においては、オ3元素添加によりオ1段目の硬さピークが約Hv120程度増加するFe-Zr-Cr合金もあるが、多くのFe-Zr 3元合金ではその増加量はHv100以下である。なお顕微鏡組織変化は各系ともFe-Zr 2元合金と若干相違する。

(3) 析出物の同定

時効試料の析出物の電解抽出液としては0.5% KBr + 10%クエン酸Na, 5~7% KBrなどを用いた。Fe-Zr 2元合金は650°C×100hr時効後においてはいずれもLaves相であるFe₂Zr (MgCu₂型)^{3), 4)}が認められた。オ3元素を含む試料において650°C×100hr時効では、Fe-Zr-Si, Fe-Zr-Ni, Fe-Zr-Mo, Fe-Zr-Wの各合金系でFe₂Zrが認められ、Fe-Zr-Si系においてはZrSiも認められた。しかしFe-Zr 3元合金試料においてはFe₂Zrの回折ピークの他に、解析不能の多くの回折線を認めたが、これらはその添加量などから考えてFe₂Zr₃M₂なる複合金属間化合物⁹⁾と考えられる。

4. 考察および結論

炭素を含まないFe-Nb系およびFe-Zr系合金の過飽和固体の時効処理によりいずれも析出硬化現象が認められたが、各2元合金ではいずれもLaves相であるFe₂NbおよびFe₂Zrであり、これらの分散析出により硬化する。また析出は結晶粒界、転位上、マトリックスの順に生ずると思われ、不連続析出は全く認められなかった。

オ3元素の添加によりFe-Nb系合金では2元合金と同様にFe₂Nbの析出が認められ、従つてFe-Nb系合金ではオ3元素は主としてFe₂Nbの析生成に影響して析出速度を促進し、時効硬化を増加させるものと考えられる。一方Fe-Zr系合金ではオ3元素添加によりFe₂Zrの他に他のZr化合物を析出し、その析出挙動は複雑であるが、Fe₂Zrを析出する合金系ではこの化合物による析出硬化はオ3元素により促進される傾向にある。Fe-Nb系およびFe-Zr系合金におけるオ3元素の影響としては原子直径因子、NbまたはZrに対するオ3元素の固溶度などを考慮すべきであろう。

参 考 文 献

- 1) E. Hornborgen : 'Precipitation from iron-base alloys', Gordon & Breach Scie. Pub., (1963).
- 2) G.R. Speich : Trans. AIME, 224 (1962), 850.
- 3) R.P. Elliott & W. Rostoker : Trans. ASM, 50 (1958), 617.
- 4) A.E. Dwight : Trans. ASM, 53 (1961), 479.
- 5) H.J. Goldschmidt : J. Iron Steel Inst, 161 (1960), 169.
- 6) R. Vogel : Arch. Eisenhüttenw, 5 (1931), 387.
- 7) H.J. Wallbaum : Arch. Eisenhüttenw, 14 (1940~41), 521.
- 8) E.T. Hayes, A.H. Roberson & W.L. O'Brien : Trans. ASM, 43 (1951), 888.
- 9) D.I. Bardos, K.P. Gupta & P.A. Beck : Trans. AIME, 221 (1961), 1387.