

フェライト系 Fe-Ni-Al 合金の析出硬化*

金尾正雄**・荒木 透***・沼田英夫**・青木孝夫**

Precipitation Hardening of Ferritic Fe-Ni-Al Alloys

Masao KANAO, Toru ARAKI, Hideo NUMATA and Takao AOKI

Synopsis:

With solution treatment at 800°C, ferritic Fe-5Ni-2Al alloy showed almost the same age hardening property as that of solution treated one in full austenite condition. By utilizing this phenomenon, the precipitation process of ferritic Fe-Ni-Al alloy was investigated.

Two kinds of extra spots besides bcc lattice reflection were observed in the electron diffraction patterns of the aged specimens. The one was the spot due to epitaxial oxide film sometimes produced on the specimen surface, which could be removed by careful treatment of the specimen. The other kind of spot was the super lattice reflections of ordered precipitates, and using this reflected beam, it was reaffirmed through dark field image that CsCl type (B2) precipitates arise in the same orientation as the bcc matrix. In the aged Fe-5Ni-1Al-1.7Ti alloy DO₃ type diffraction pattern was obtained, but not the case in Fe-5Ni-2Al alloy aged at 550°C or above. By measurements of electric resistivity and lattice parameter of α -solid solution parallel with observation of electron diffraction pattern, it was assumed that the precipitation of NiAl occurred from the beginning of aging, e.g., at 550°C.

(Received Mar. 19, 1968)

1. 結 言

金属間化合物の析出硬化を利用した鉄鋼材料は、材料の使用条件が苛酷になるにしたがつて、最近いちじるしい発展をみせて来たが、開発の歴史が比較的新しいために、硬化機構は十分には解明されておらず、現在活発に研究が続けられている。実用鋼種もしだいに増加しており、そのうち Ni と Al をおもな硬化要素とする構造用鋼は、オーステナイト系のものを除いてもたとえば PH 15-7Mo, 17-7 PH などの PH ステンレス鋼, Nitalloy N 鋼などの窒化鋼^{1)~3)}, 熱間工具鋼⁴⁾⁵⁾ などが商用されている。

Ni と Al を含む鋼の硬化機構に関して、17-7 PH ステンレス鋼ではかなりの数の研究がなされており^{6)~12)}, マルテンサイトマトリックス中に微細な NiAl がコヒレント (coherent) に析出して硬化することにほぼ一致している。しかし Fe-Ni-Al 系のマレージング鋼の研究ではやや異なつた結果がみられる。

SPEICH¹³⁾は Fe-20Ni-2.6Al 合金の 500°C 時効で、ピーク硬さの 3hr はもちろん、1,000hr 時効でも薄膜および抽出レプリカ試料に析出物を認めなかつた。FLOR-EEN¹⁴⁾は Fe-18Ni-2.5Al 合金を 900°F×72hr 時効した試料に存在する析出相は既知の相に一致せず、metastable であつて時効により成分と構造が変化するのであろうと述べている。HORNBOGEN¹⁵⁾は Fe-28at%Ni-12at%Al 合金のマルテンサイト中の時効で、低温度(400°C)

においては (Fe,Ni)₃Al 相 (DO₃ 構造) が、800°C 時効では (Fe,Ni)Al 相 (CsCl 型, B2 構造) の析出を伴うことを報告した。また CHILTON と BARTON¹⁶⁾は 18 Ni マレージング鋼の Ti を 1% Al で置換した鋼で、強化に寄与する析出物は Ni₃Mo と ordered Fe₃Al であると主張した。

一方窒化鋼や熱間工具鋼などのフェライト系の Ni-Al 鋼の時効挙動について、いくつかの特異な現象で存在することが示されている。たとえば SEABROOK³⁾は 5Ni, 2Al を含む Nitalloy N 鋼が過時効を生ずる恐れのあるひずみ取り焼なましを行なつても時効効果がそこなわれず、規則-不規則反応に似た挙動を示すことを明らかにし、さらに時効特性について次のように述べている。(1) ほとんど前歴に関係なく、最終の時効温度によつて定まる最終硬さとなる。(2) 100hr 時効しても過時効しない。(3) ある温度で時効した試料を、引きつづいてより高いまたはより低い温度で時効すると、第二の温度に依存する硬さに近づく。(4) 溶体化温度からの冷却速度は時効硬さに影響しない。

さらに硬化機構について SEABROOK³⁾は、(1) マトリックスにおける規則-不規則反応、(2) 析出物における規則-不規則反応、(3) コヒレンシを失なうことなし

* 昭和42年4月本会講演大会にて発表
昭和43年3月19日受付

** 金属材料技術研究所

*** 東京大学工学部教授 工博

Table 1. Chemical composition of alloy tested (wt%).

System	Alloy No.	C	Ni	Al	Si	Mn	P	S	Cu	ΣN
Fe-Ni-Al	1	0.004	5.03	1.91	0.009	N. D.	0.001	0.003	<0.01	—
	2	0.004	4.93	2.42	0.004	<0.001	0.001	0.004	0.001	0.0010
Fe-Ni-Al-C	3	0.18	4.97	1.91	0.034	0.004	0.001	0.004	<0.01	—
	4	0.17	4.74	2.35	0.003	<0.001	0.001	0.004	0.002	0.0012

に可逆的に固溶体に入ったり出たりする例えば Ni_3Al のような相の析出の三つの可能性をあげている。その後 GOULD と BEATTIE¹⁷⁾ は抽出レプリカの電顕観察と回折および電解残査の化学分析によつて $NiAl$ 相を認め、時効によつて抽出レプリカで観察される析出物の量が増加するので、この相の析出によつて硬化するのであらうと述べている。ただこの報告で示された程度の大きさの析出物によつて著しい硬化が生ずるかどうか疑問が残る。しかし HUGHES¹⁸⁾ は Cr を多く含むフェライト系の $Fe-24Cr-4Ni-Al$ 合金で $NiAl$ の析出を認めており、 PH ステンレス鋼やマレージング鋼の研究結果を参照すれば、フェライト系 $Fe-Ni-Al$ 合金の時効硬化が Al と Ni を主とするものとの金属間化合物の析出を伴うものであらうことは確かと考えられるが、析出の過程や析出物のはたす役割など未だ明確でなく、また前述のような通常の析出硬化と異なる挙動の機構についても不明である。

著者らは焼もどした $Fe-5Ni-2Al$ 合金を用いてこれらの問題について研究を進め、この合金が析出硬化系であること、 $CsCl$ 型の $NiAl$ がマトリックスとコヒレントに存在することなどをすでに報告したが¹⁹⁾²⁰⁾、さらにこれら時効過程における硬化の機構について検討を加えた結果について報告する。

2. 供試材と実験方法

2.1 供試材

再電解鉄、電解 Ni 、高純度 Al を原料にして真空高周波誘導炉で $Fe-5wt\% Ni-2wt\% Al$ 合金を溶製した。供試材の化学成分を Table 1 に示した。実験上の都合で使いわけたが、No. 1 と No. 2、No. 3 と No. 4 はほとんど同じものである。また微量元素の影響をみるために $Fe-5 Ni-2Al$ 合金に Mo 、 Nb など数種の元素を単独に加えた試料も作成した。インゴットはすべて $1200^{\circ}C$ に加熱し、 $10 mm \phi$ 丸棒に圧延して供試材にした。電気抵抗の測定用試料は、さらに数回の焼なましを加えながら $2 mm \phi$ の針金に冷間で引抜いた。なお焼入れは $1000^{\circ}C \times 1hr$ 水焼入れを行なつた。

2.2 実験方法

おもにビッカース硬さ測定によつて時効の効果を調べ、フェライトマトリックスの格子定数、電気抵抗の測定、電解残査の X 線回折、レプリカおよび熱処理した $10 mm \phi$ の試料から切出して作成した薄膜試料の電顕直接観察などによつて硬化機構を調べた。マトリックスの格子定数の測定は、X 線ディフラクトメーターで、フィルターを通さない Fe X 線を使用して行なつた。背面反射範囲に生じた $(211) K_{\beta}$ と K_{α} 、 $(200) K_{\beta}$ と K_{α} および $(310) K_{\beta}$ の 5 本の回折線からそれぞれ格子定数を算出し、 $\sin^2 \theta$ に対してプロットして、 $\theta = 90^{\circ}$ に直線的に外挿して 5 桁まで求めた。電気抵抗の測定は、前述の $2 mm \phi$ の針金試料を用い、真空カプセルに封入して溶体化処理を行なつたのち、真空中で直接通電により時効温度に急速に加熱し、所定時間保持したのち通電を中止するとともに Ar ガスを吹き付けて急冷し、 $300 mm$ の試料中央均熱部 $50 mm$ の間で $0^{\circ}C$ における電気抵抗を測定し、同一試料を再び加熱時効して急冷後測定する操作を繰返した。したがつて時効時間はこの場合積算したものである。

析出物同定のための残査の抽出は、 $5 \sim 10\%$ の H_3PO_4 水溶液中で、 $10mA/cm^2$ の電流密度によつて電解抽出した。残査はディフラクトメーターで Fe フィルターを通した Co X 線を用いて回折した。電顕直接観察の薄膜試料は、熱処理した $10 mm \phi$ 丸棒の試料より、圧延方向に直角に約 $1 mm$ の薄片を機械的に切り出し、エメリー紙研摩と化学研摩（弗酸 5% 、過酸化水素水 85% 、水 10% ）で約 50μ に予備研摩したのち、氷酢酸 $135cc$ 、無水クロム酸 $25 g$ 、水 $7cc$ の電解液を用い、Bollmann 法で電解研摩した。粒界反応の生じた部分の面積率の測定は、ハルパートカウンターによつた。

3. 実験結果と考察

3.1 時効挙動

Nitralloy N 鋼や 17-7 PH ステンレス鋼など Ni と Al を含む鋼には通常の鋼にみられない時効の可逆性 (Reversibility of age hardening) と呼ばれる特異な性質がある。Fig. 1 は Nitralloy N 鋼の例¹⁷⁾であるが、

525°C × 22hrの時効と γ 変態点以下の 690°C での焼もどしを繰返した場合、図に示したように硬さの可逆性があり、あたかも規則-不規則反応が行なわれているような特徴を示している。

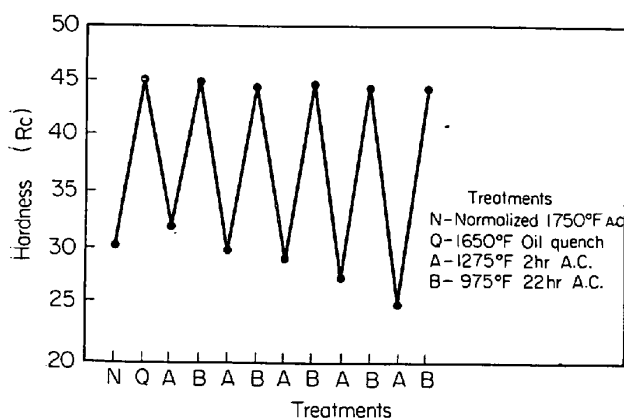


Fig. 1. Results of various heat treatments on hardness of Nitralloy after Seabrook.

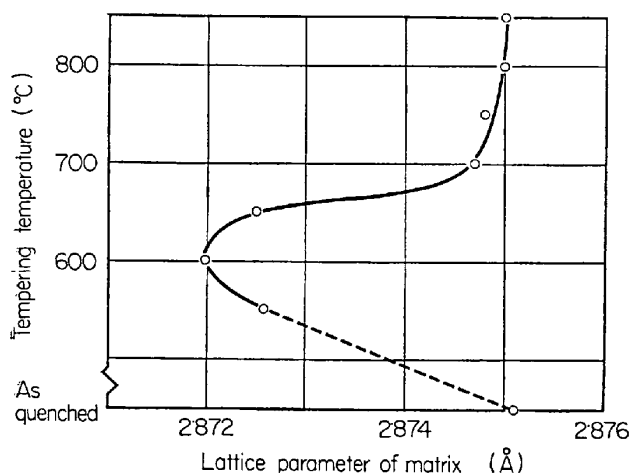


Fig. 2. Effect of 1hr tempering on lattice parameter of quenched Fe-5Ni-2Al alloy.

17-7 PH ステンレス鋼においては、この現象は約650°C 以上において現われるオーステナイト (γ) 相に析出物が再固溶するためと考えられている²¹⁾。本供試鋼においても同様の可逆現象は存在するが、変態点が高いので、Nitralloy N 鋼の場合も含めて他の理由が考えられなければならない。

すでに前報¹⁹⁾において著者らは Fe-5Ni-2Al 合金の焼もどし温度と時間の時効硬化におよぼす影響を調べ、この合金は 700°C 前後でフェライト (α) であるにもかかわらず均一固溶体の範囲が著しく大きいことを示しこの合金の時効硬化機構が析出硬化であつても、時効の可逆性を説明することができることを主張した。

Fig. 2 は 1000°C × 1hr 保持水冷した試料 No. 2 を縦

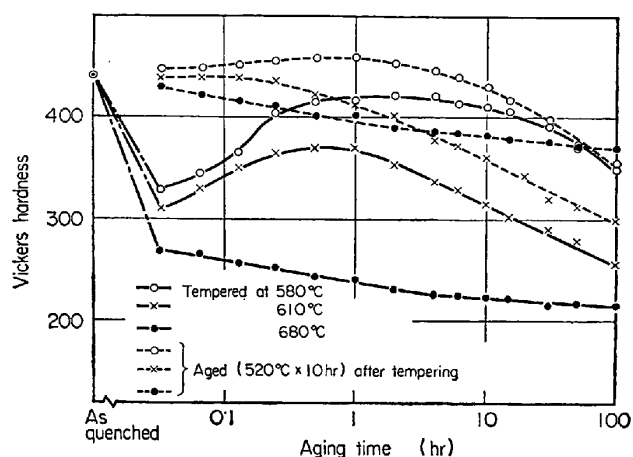


Fig. 3. Effect of tempering time and temperature on tempered hardness and tempered and aged hardness of Fe-5Ni-2Al-0.2C alloy.

軸の各温度に 1hr 再加熱し水冷した時のマトリックスの格子定数の変化である。Al 原子が大きいので Ni と Al の金属間化合物が析出すると格子定数が縮小するので、格子定数は溶質元素の固溶量と密接な関係がある。そこで Fig. 2 の曲線はこの熱処理条件での溶質元素の固溶量の変化の様子を現わしていると考えてよいであろう。図から 600°C をこえると急速に固溶限が変化し、700°C の加熱ではすでに γ 中で溶体化処理した場合に近い値を有することがわかる。 γ における加熱温度もいくらか時効硬さに影響する¹⁹⁾が、焼入れ後焼もどし処理を行なう場合には、 α 中における焼もどしがすなわち溶体化処理となるわけである。そこで時効の可逆性は、約 700°C 以上での α の固溶限が大きくかつ短時間で平衡に達することを考えれば、 α 中でコヒレントな析出物が析出したり再固溶したりする機構によつて説明することができる。

C を 0.2% 含む試料 No. 3 の焼入材を 580~710°C で 200hr までの種々の時間焼もどしして硬さを測定し、そのあとそれぞれの試料を 520°C × 10hr の同一条件で時効して同じ測定を行なつた結果を Fig. 3 に示した。加熱時間の増加に伴う炭化物の凝集によるわずかの軟化や焼入れによる高硬度のマルテンサイト生成やその焼もどしなど明らかに C による効果が見られる。これを除いて考えると、Fe-5Ni-2Al 合金の場合¹⁹⁾と同じ傾向であつて 580°C で長時間加熱すると析出物の凝集による軟化がみられ、680°C 加熱ではそのあとの時効による硬化量に焼もどし時間の影響はなく、かつその硬化量は大きかつた。610°C の場合は 580°C と 680°C の中間の様相を示し、710°C の場合は 680°C とほとんど同じであつた。

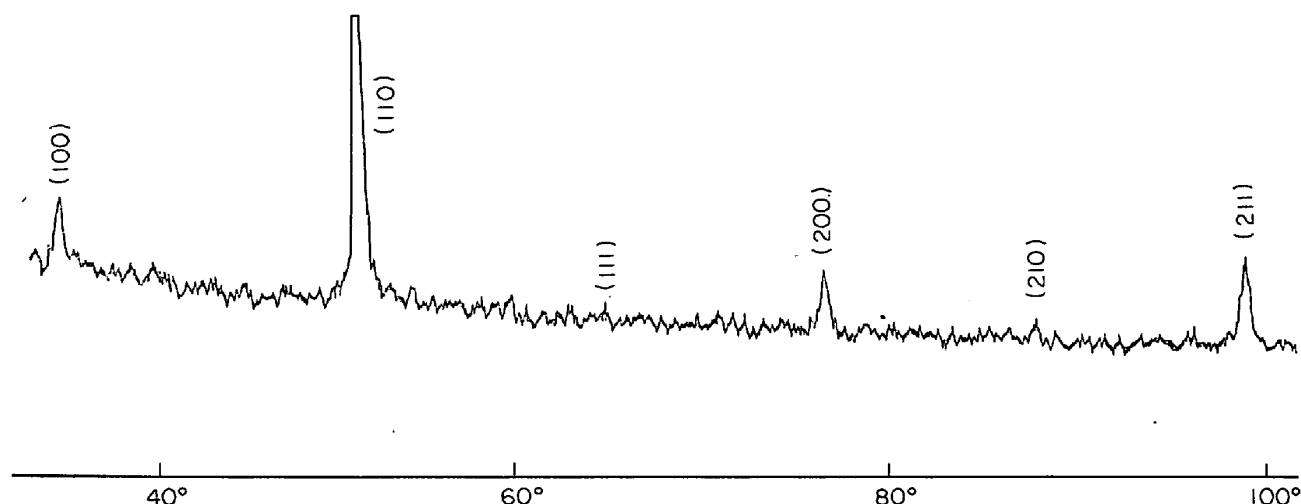


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of extracted residue of Fe-5Ni-2Al alloy aged for 16 hr at 580°C.

この結果からもし時効前に加工の必要があつて軟かい状態を得ることが必要な場合は、約630°C以上での焼もどしを行なうことによつて得られ、しかも時効硬さには影響が少ないことがわかる。また単に靱性の改善を目的とした炭化物調整のための焼もどしならば、どの温度で焼もどしても、通常の焼もどしに必要とされる程度の時間ならば、時効後も十分高い硬さを得ることができ、焼もどし条件の選択はかなり自由に行なうことが可能である。

3.2 析出相

時効した Fe-5Ni-2Al 合金には、粒内に分散した微細な析出物と、粒界反応による粒界より粒内に繊維状に発達した析出物が存在し、いずれも CsCl 型 (B2) の NiAl であることはすでに報告した²⁰⁾。

3.2.1 粒内析出

Fig. 4 は Fe-5Ni-2Al 合金を焼入れ後 680°C×24hr 焼もどしし、580°C×16hr 時効した試料から電解抽出した残渣をX線回折した回折図形である。bcc 構造を示

す線以外に (100), (111), (210) などの規則格子線が存在し、格子定数 2.885Å の CsCl 型であつて、NiAl と考えられる。また抽出レプリカにより二種類の析出物を別々に電子回折したが、このうち粒界反応によるセル型析出物についてはすでに示した²⁰⁾が、粒内析出についての結果を Photo. 1 に示した。これは 700°C で焼もどしたあと 575°C×100hr 時効した試料の抽出レプリカの電顕像とその回折像である。通常の抽出法では、得られる回折線が弱く規則格子による反射の存在を確認することがむずかしいので、とくに3%ナイトルで強く腐食して析出物を試料面に多量に集めてから、レプリカ膜に多量に抽出することによつて回折線を強めたものである。これも格子定数約 2.9Å の CsCl 型であつた。これら2種類の析出物の格子定数に差があるかどうかについては電子回折の低い精度のため不明である。

析出物とマトリックスとの方位関係については、すでに電顕直接観察によつて同じ方位で析出することを示した²⁰⁾。その後時効の過程を調べるために種々の条件で電子回折したが、禁制反射位置に酸化物によると思われる回折斑点を生じたり、さらに衛星状のエクストラスポットが観察されることもあつたので、得られた回折像について2, 3の検討を行なつた。

Photo. 2 は 550°C で時効した試料から得られた回折像の例である。これは試料面が (100)_a の場合であるが bcc 構造を示す回折斑点以外に2種類の別の回折斑点が存在している。ひとつは (110) 反射のまわりに対称的に生じているいくつかの衛星状の回折斑点であり、他のひとつはちょうど bcc の禁制反射の位置にある回折斑点であ

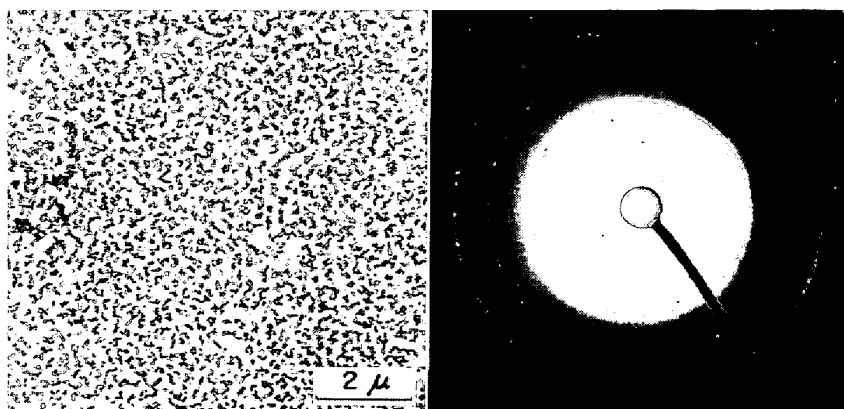


Photo. 1. General precipitation of Fe-5Ni-2Al alloy quenched from 1000°C, tempered 2hr at 700°C and aged 100hr at 575°C.

る。

衛星状の回折斑点が生ずる理由について考えると、こ

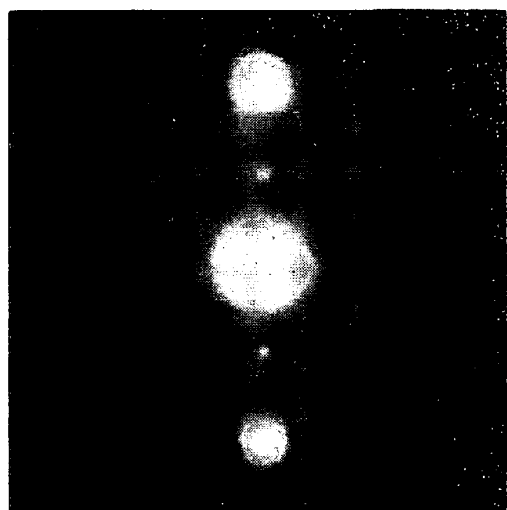


Photo. 2. Electron diffraction pattern taken from a Fe-5Ni-2Al alloy.

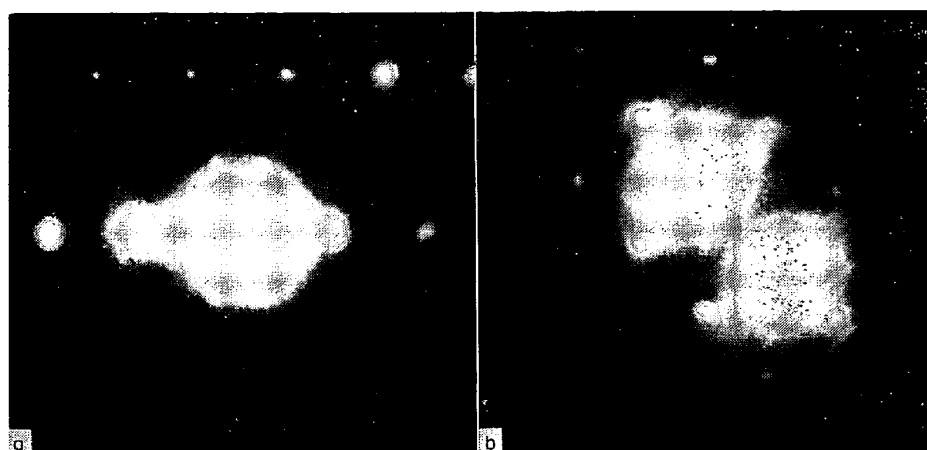


Photo. 3. Electron diffraction patterns taken from a 0.1%C-0.6%Mo steel.

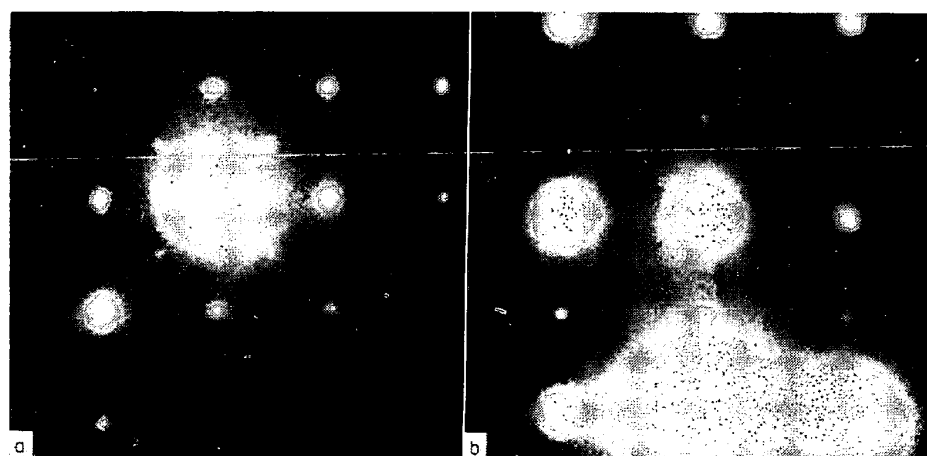


Photo. 4. Electron diffraction patterns of Fe-5Ni-2Al alloy quenched from 1000°C, tempered 1hr at 800°C and aged 1hr at 550°C. (a) $(100)_\alpha \perp \text{beam}$ (b) $(110)_\alpha \perp \text{beam}$.

れは時効反応による本質的なものでなく試料表面に生ずる酸化物によるものと考えられる. Photo. 3 は焼ならした 0.1C, 0.6Mo を含む低炭素キルド鋼を無水クロム酸, 酢酸溶液で電解研磨した薄膜試料をデシケーター中で 3 週間保存したのち回折して得られた回折像であるが 3a の回折像の (110) 反射のまわりにも衛星状の回折斑点がみられる. 炭化物の回折斑点にはこれらに相当するものではなく, 試料自体の本質的なものとは考えにくい. これら多数の回折斑点はすべて Fe_3O_4 の面間隔にほぼ一致していることから, エピタキシャルに成長した酸化物によるものと思われる. たとえばおもな回折斑点は相対強度 100 の (311) 反射, 相対強度 85 の (511) 反射などに相当する. FURSEY²²⁾は軟鋼試料を 5% 過酸化水素酸, 95% 酢酸混合液で電解研磨し, メタノール中で洗い, これ以上空気に触れさせないでヨード/メタノール法で酸化物フィルムをはがし電子回折した結果, Fe_3O_4 の存在を確認しており, 試料作成中あるいは保存中に

Fe_3O_4 型の酸化物が生じうることを示している. また Fursey は 8 個の (311) 反射がよく現われることを述べているが, この点も一致している. また最近 KEOWN と DYSON²³⁾は 0.1C, 0.1Nb を含む鋼の電子顕微鏡中で過熱された試料に Fe_3O_4 型のエピタキシャル酸化物が存在することを報告した. 事実 Fe-5Ni-2Al 合金の 800°C で溶体化処理した試料から薄膜を注意深く作成し, 直ちに回折するとエクストラスポットが生じないが, これをデシケーター中で 1~2 週間保持すると衛星状の回折斑点が得られた. 以上のことから, この回折像は変調構造を有する合金の特殊な場合に生ずる回折像²⁴⁾に類似しているが, 試料内部に生じた本質的な変化によるものでなく, Fe_3O_4 型の酸化物によるものと考えられる.

次に bcc の禁制反射の位置に生ずる回折斑点について考える. Photo. 3 b は前述の 0.1C, 0.6Mo を含む鋼で得られた回折像であるが, $\{100\}$ の位置に弱い回折斑点が認められる. これもやはり

表面のエピタキシャル酸化物によるものと考えられ、同様な例は KEOWN と DYSON²³⁾, BAIRD²⁵⁾ によつていくつかの鋼種について報告されている。Fe₃O₄ の {220} が Fe の {100} とほぼ等しい面間隔を有しているのと同じ位置に生じ間違いやすい。そこでこの回折斑点について再検討した結果、注意深く作成した薄膜を作成直後観察すると、前述の酸化物による衛星状回折斑点が観察されない状態で、溶体化処理試料では禁制反射は存在せず時効材には存在した。したがって注意深く実験をすれば酸化物の影響は防ぐことができる。以下著者らの観察した禁制反射は時効による本質的な変化するなわち規則格子反射を示しているものとして考える。

Photo. 4 は 550°C で時効した試料 No. 2 の粒界反応を生じていない領域から得られた回折像の例であつて、4a は試料面が (100)_α に、4b は (110)_α に平行な場合である。いずれにも規則格子反射が現われており、回折像全体は格子定数約 2.9 Å の CsCl 構造を示している。

この実験で用いた試料は BRADLEY²⁶⁾ の平衡状態図によれば、bcc と規則化 bcc の 2 相領域にあり、また前述の抽出レプリカや電解残査の X 線回折の結果、析出相は規則格子であるので、透過電顕の回折像の規則格子反射は析出相によるものであり、その他の反射はマトリックスの反射と重なっているのであろう²⁰⁾。Photo. 5 はこの規則格子反射を用いた暗視野像であるが、析出物と考えられる分布で存在している。この規則格子反射のビームを用いた暗視野像における析出物の反転は、粒界反応による大きな析出物によりさらに明らかに確認された (Photo. 8)。

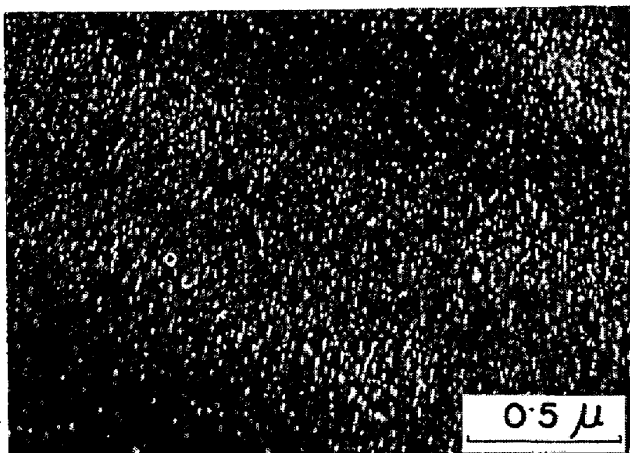


Photo. 5. Dark-field micrograph from a superlattice reflection of Fe-5Ni-2Al alloy water quenched from 1000°C, tempered 1hr at 800°C and aged 100hr at 600°C.

緒言において述べたように、高 Ni マレージング型鉄合金の析出相は DO₃ 型の (Fe,Ni)₃Al であるという報告¹⁵⁾¹⁶⁾がある。Fig. 5 は α 中に DO₃ 型または B2 型

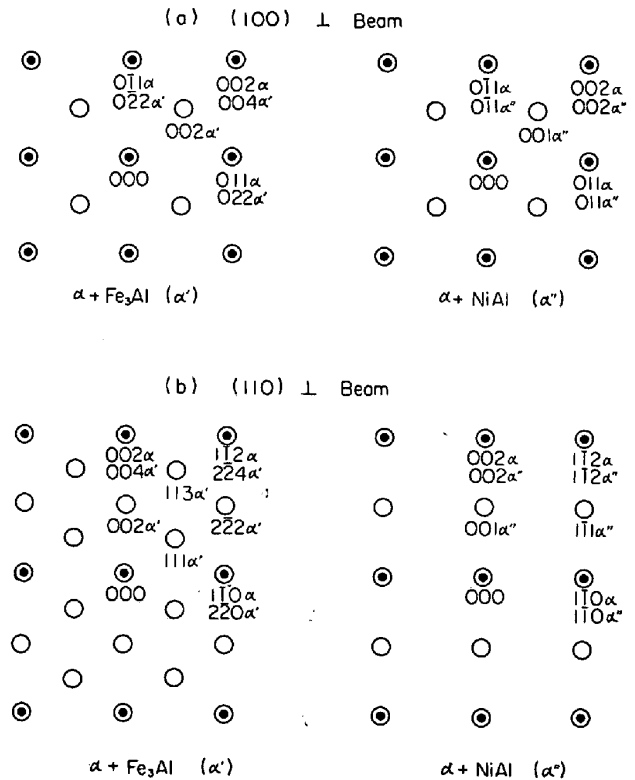


Fig. 5. Schematic diffraction patterns for coherent precipitation of Fe₃Al and NiAl in ferritic matrix: (a). (100)_α diffraction patterns, (b). (110)_α patterns, Note that closed circles represent matrix spots, open circles represent precipitates spots.

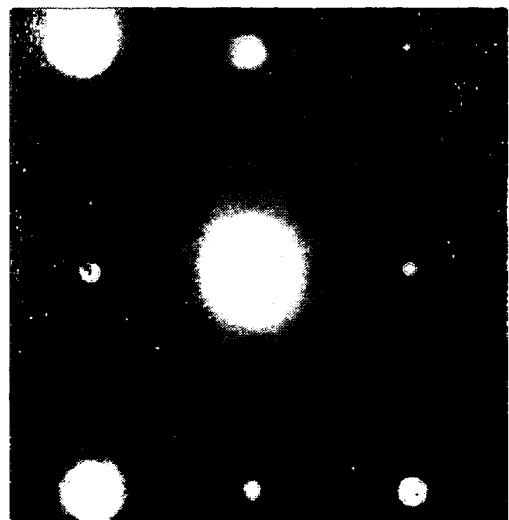


Photo. 6. Electron diffraction pattern of Fe-5Ni-1Al-1.7Ti alloy quenched from 1100°C tempered 1hr at 800°C and aged 10hr at 550°C.

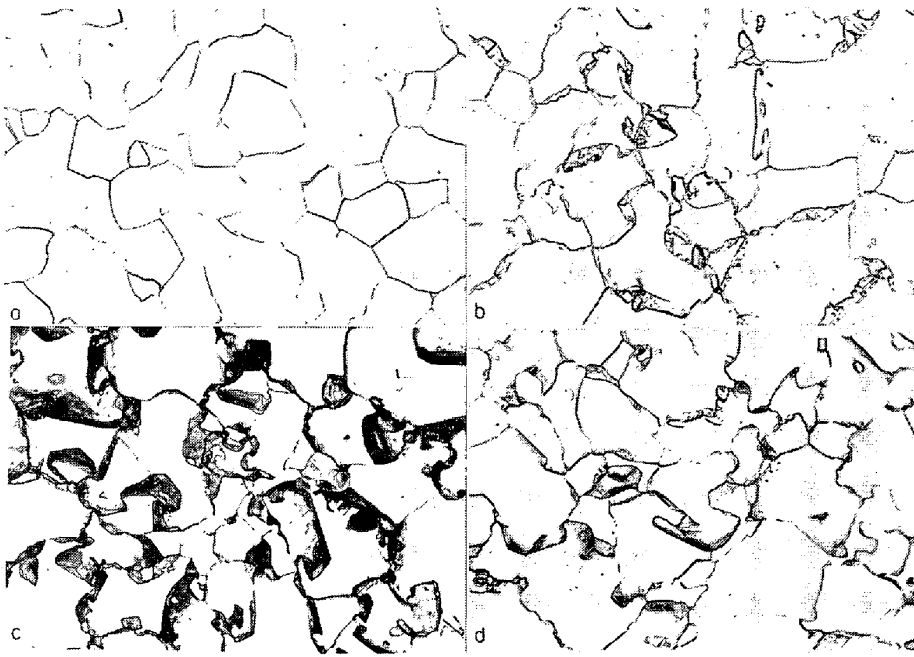


Photo. 7. Effect of aging temperature on microstructure of Fe-5Ni-2Al alloy quenched from 1000°C, tempered 2hr at 680°C and aged 10hr at (a) 450°C (b) 490°C (c) 580°C (d) 620°C. $\times 240$ (5/8)

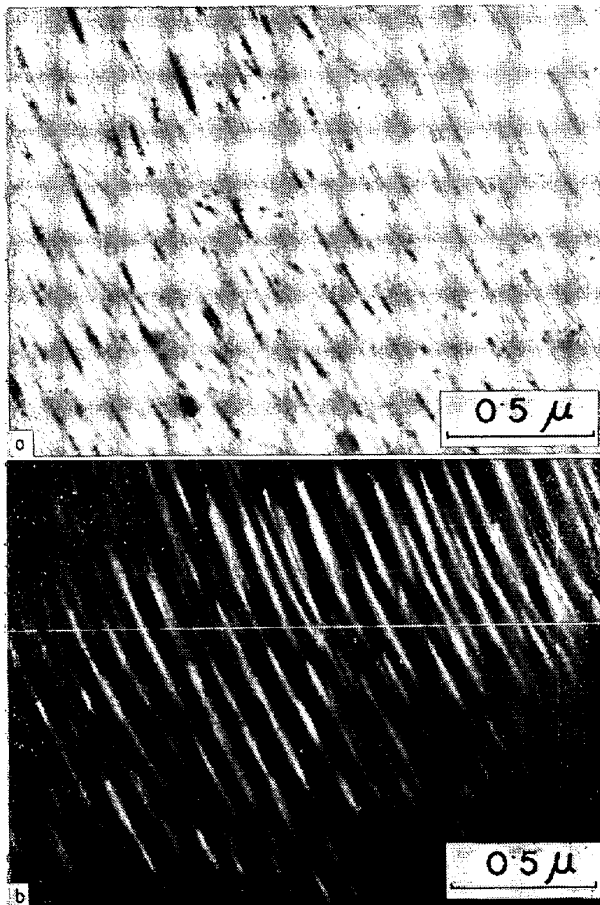


Photo. 8. Cellular type precipitates in Fe-5Ni-2Al alloy water quenched from 1000°C, tempered 1hr at 800°C and aged 100hr at 600°C: (a) bright-field, (b) dark-field micrograph.

の金属間化合物がコヒレントに析出した場合の回折像模式図であるが試料面が (100) の場合は 5a に示したように B 2 と DO_3 構造の間に相違はみられない。しかし、(110) の場合は 5b のように相違がみられる可能性がある。Photo. 6 は Fe-5Ni-1Al-1.7Ti 合金を 1100°C から焼入れし、800°C $\times$ 1hr 焼もどししたのち 550°C $\times$ 10 hr 時効した薄膜試料の電子回折像である。この試料の析出相は Ni_2AlTi であることは、すでに電解抽出残査の X 線回折で確認している²⁷⁾が電子回折像でも Photo. 6 に示すように DO_3 型の回折像を示している。しかし Fe-5Ni-2Al 合金についてのこれまでの実験ではこのような回折像は観察されなかった。したがってこの合金の析出

相は少なくとも時効温度が 550°C またはそれ以上では B 2 型と考えるのが妥当と思われる。

3.2.2 粒界反応型析出

Photo. 7 に試料 No. 1 の焼入れ後 680°C $\times$ 2hr 焼もどした試料を種々の温度で 10hr 時効した時の組織を示した。450°C 時効では焼もどし試料とほとんど変わらないが、490°C 以上では粒界反応がみられ、粒界の進行の程度に温度依存性がみられる。

Photo. 8 a は薄膜試料の透過電顕写真であり、8b は (100) の規則格子反射を用いたその暗視野像である。析出物が反転しており、前項で述べたように規則格子反

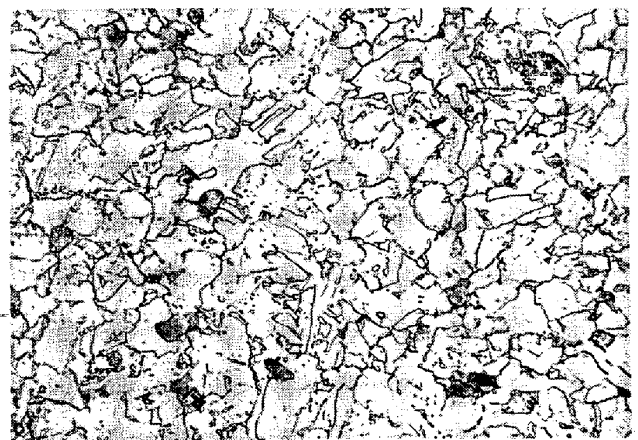


Photo. 9. Cellular type precipitates in Fe-5Ni-2Al-0.2C alloy quenched from 925°C, tempered 24hr at 680°C and aged 16hr at 580°C. $\times 500$ (7/9)

射が析出物から来ていることが明らかである。

0.2% C を添加した試料には粒界反応はわずかしこ生じない。Photo. 9 に一例を示す。C の存在は時効現象にあまり影響しないと考えられるが、粒界反応は著しく抑制された。GOULD と BEATTIE¹⁷⁾ は 5Ni, 2Al を含む Nitralloy 鋼に繊維状の NiAl を認め、マトリックスと析出物の格子定数の差が 0.5% 以上になると析出物の形が立方体から繊維状になる²⁸⁾ことから、部分的にその条件を満足した場所で生じたのであろうと述べている。著者らの実験で認めた粒界反応型析出物と同一種類のものであるかどうかは詳しい記述がないのではつきり言

えないが、恐らくは粒界反応によるものではないかと思われる。なお C を含む試料の時効した時の光学顕微鏡組織は微量の粒界反応型析出物を除けばカーボンマルテンサイトを焼もどした通常の組織であつた。

一般に粒界反応が生ずると機械的性質を悪化させることが多く、その反応を阻止することが望ましいことが多い。特定の微量元素を添加することによって反応が促進されたり阻止されたりすることは、多くの非鉄金属についての研究で明らかにされているのみならず、前報²⁰⁾の C, B の例によつても明らかであるが、その原因についてはまだほとんどわかっていない。特にフェライトもし

くはマルテンサイト系鉄合金については粒界反応阻止に有効な元素すらよくわかっていない。そこで 5Ni-2Al 鉄合金に約 0.2 at% の Mn, Co, Cu, Cr, Si, Ti, Mo, Nb をそれぞれ単独に添加してその効果を調べた。

Photo. 10 は 1100°C × 15 min 保持水冷後、800°C × 1hr 焼もどしし 550°C × 50hr 時効した試料の光学顕微鏡組織の例であるが、上記添加元素のうち Ti, Mo, Nb は粒界反応を阻止している。これらはいずれも強い炭化物形成元素であり同時に鉄との原子直径差がかなりある。また現象的に再結晶温度をいちじるしくあげる元素でもある。微量のこれらの元素が結晶粒界の格子欠陥にいわゆる雰囲気を作り、歪エネルギーを減少さ

せて粒界反応の核発生を阻止するのではないかと考えられるが、詳しい機構については今後多くの研究が必要であらう。なお Fig. 6 にこれらの合金の 550°C 時効硬化曲線のうち最も差を生じた例を示した。粒界反応の抑制に伴なつてわずかな硬さ増加は認められたが、いちじるしい相違はみられなかつた。

3.3 析出過程

本実験鋼において、格子定数が約 2.87 Å の α 鉄中に、格子定数が約 0.5% 異なる規則化 bcc 構造の NiAl がマトリックス析出することが明らかになつたが、硬化が析出のいかなる段階で生ずるかは

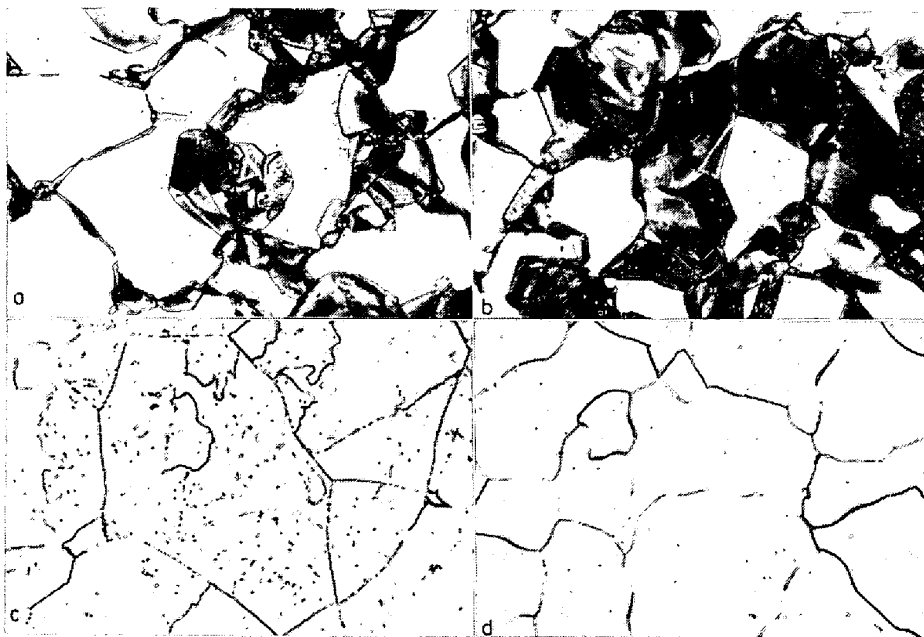


Photo. 10. Effect of alloying addition on microstructure of Fe-5Ni-2Al alloy quenched from 1100°C, tempered 1hr at 800°C and aged 50hr at 550°C. (a) Co (b) Cr (c) Nb (d) Mo bearing alloy. $\times 400$ (5/8)

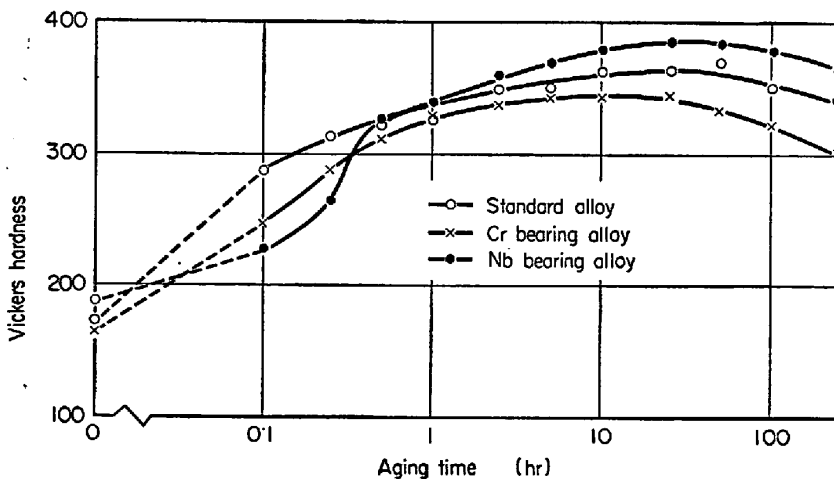


Fig. 6. Effect of alloying addition on hardness of Fe-5Ni-2Al alloy as a function of aging time.



Photo. 11. Electron micrographs of Fe-5Ni-2Al alloy water quenched from 1000°C showing (a) lath martensite (b) massive ferrite.

未だ明らかでない。そこで析出の過程を調べようと試みた。熱処理としては、1000°C でオーステナイト化して水冷し、800°C × 1hr 保持し水冷したのち時効した。

1000°C から水冷した組織は tangle した多数の転位を内部に含む lath からなっている lath martensite の部分 (Photo. 11 a) と、等軸の大傾角境界でかこまれ内部にランダムに分布したかなり多数の転位を含む massive ferrite と考えられる部分 (Photo. 11 b) とが混在した。この試料を 800°C に加熱すると、転位は整理され欠陥の少ないフェライトに焼もどされた。γ から焼入れした試料の電子回折像は bcc 構造を示したが、700°C までの温度に焼もどした試料には規則格子の回折斑点が弱くはあるが存在し、析出物が完全には固溶していないことを示している。しかしこれは 800°C の加熱では見あたらなくなつた。Fig. 2 をみると、700°C の焼もどしでは γ で溶体化処理した時よりわずかに格子定数が小さい。しかし 800°C ではほぼ同じ値になつていて、この温度では α 中での溶体化処理がほぼ完全に行なわれていることを示している。このため焼もどし温度を 800°C に選ぶこととした。

Fig. 7 は上述の熱処理を行なつた試料 No. 2 を、550°C で種々の時間時効した時の常温のビッカース硬さ、粒界反応の nodule を除いた部分の微小硬さ、粒界反応型析出の nodule fraction およびマトリックスである α の格子定数の変化を示したものである。時効によつてビッカース硬さは約 190 高くなつていくが、短時間時効で著しく硬化し、その後の変化はわずかである。粒界反応

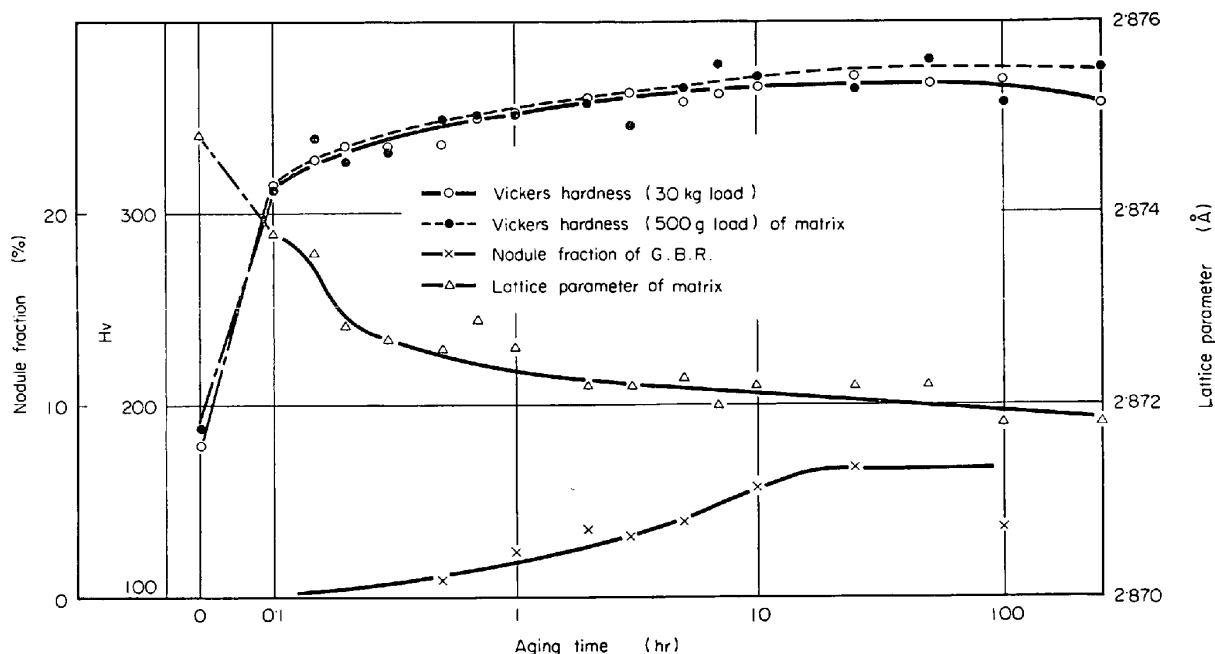


Fig. 7. Changes of various properties during aging at 550°C of Fe-5Ni-2Al alloy quenched from 1000°C and tempered 1hr at 800°C.

の影響はその生ずる面積が少ないこと、また硬さがかなり高いことなどの理由であり硬さに対しては大きくなかった。マトリックスの変化を調べるために行なつた格子定数の変化をみると、時効の最初から減少しており、かつ硬化のピークまでにほとんどの変化が終つていた。Fig. 8 は焼もどし温度が 680°C の場合の 550°C 時効時における格子定数と硬さの変化であるが、やはり同様の結果を示している。Fig. 9 は電気抵抗の変化を示したものであるが、時効の最初から減少して初期における抵抗の増加ないし停滞は認められなかった。このことは 550°C のみならず、 400°C 、 450°C の場合も同じである。また γ より焼入れた試料を連続的に昇温しながら電気抵抗を測定した結果にも抵抗の異常な増加の徴候は認められなかった。

熱処理した $10\text{ mm } \phi$ の試料から薄膜を作成し、電顕直接観察を行なつたが、時効の初期においては電顕像の変化を確認することができなかった。しかしそのような場合でも回折像には変化がみられ、3.2.1 項で検討した規則格子回折斑点が現われた。この回折斑点は時効硬さがピークに達していない $550^{\circ}\text{C} \times 0.05\text{ hr}$ や 0.1 hr 時効の試料にも現われた。もしこの合金に析出前段階が存在するならば、球状の規則格子を有する G. P. ゾーンとして存在する可能性が強いと思われるが、このようなゾーンと析出とを区別することは電顕像または回折像によつても困難である。これまでの各種の実験の範囲内では G. P. ゾーンまたは類似の析出前段階の存在の積極的な証拠は得ることができず、むしろこの合金は時効の初期から溶質原子の母格子からの離脱と Ni-Al の凝集が行なわれており、その初期において硬化が著しいと考えることが妥当と思われる。この推定は析出相とマトリックスが同じ bcc 構造であり、かつ格子定数の差が 0.5% ときわめて小さいため可能性が高い。このような条件下では、析出粒子が小さいときは母格子上のゾーン形成と事実上硬化の効果に差はないであろうし、また区別することは困難であろう。ただ過時効状態へ連続的に移行するかどうかには差が生ずるのではなからうか。母格子の格子定数の変化をみると、時効のはじめから連続的に縮小し、硬化のピークまでにほぼこの変化が終つており、最初からほぼ連続的に核生成-析出が行なわれるという考えを裏づけているように考えられる。

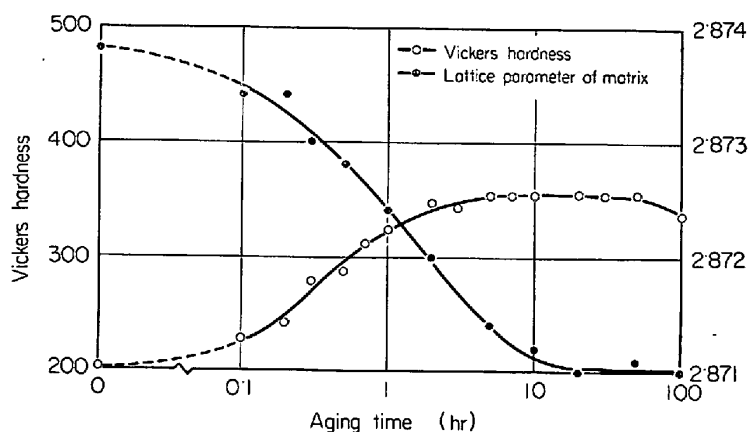


Fig. 8. Relationship between hardness and lattice parameter of matrix as a function of aging time at 550°C of Fe-5Ni-2Al alloy quenched from 1000°C and tempered 2hr at 680°C .

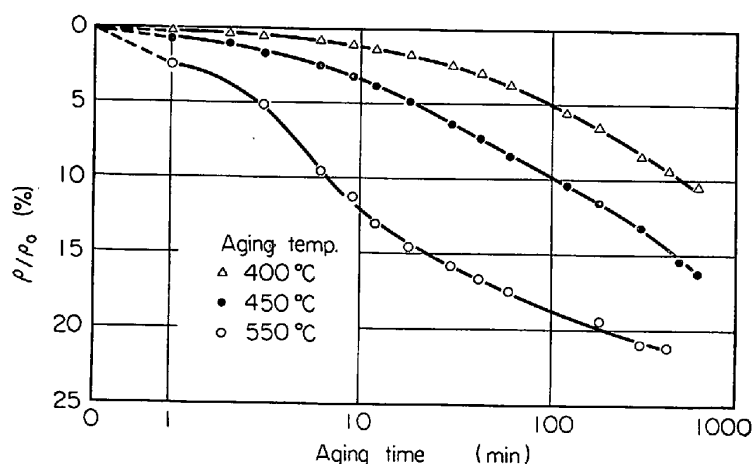


Fig. 9. The percentage changes in resistivity at 0°C as a function of aging time.

4. 結 言

フェライト系 Fe-Ni-Al 合金の時効挙動と硬化機構を調べるために、5%Ni, 2%Al を含む鉄合金について熱処理の影響と析出挙動について研究した。この合金は焼入れ後 800°C に焼もどしすると、 α -固溶体の格子定数の測定や透過電顕試験結果から γ 状態で行なつた場合と同程度の溶体化が行なわれることが明らかになり、また焼もどし効果によつて lath martensite を主とする焼入組織はフェライト状態になつた。この現象を利用して、フェライトにおける Fe-Ni-Al 合金の析出過程について調べた。

その際電子回折像に bcc 構造以外の別の回折斑点が現われたので検討を加えた結果、試料表面にエピタキシャルに生じた酸化物による回折斑点と、析出相の規則格子による反射であることが明らかになり、かつ時効材にお

いてマトリックスと規則化 bcc の析出物が同じ方位にあることを再確認した。この析出相は少なくとも 550°C またはそれ以上の温度で時効した場合は NiAl (B2 構造) と考えられ、DO₃ 構造 (Fe₃Al 型) の回折斑点は Fe-5Ni-1Al-1.7Ti 合金では認められたが、Fe-5Ni-2Al 合金では認められなかった。

電気抵抗、電顕観察、X線による格子定数の測定からこの合金は時効の初期から析出が生じていると推定されこれはマトリックスと安定析出物とのコヒレンシイが良好であるので可能であると考えられる。

おわりに本研究の実験の一部を担当し、多大の協力を下さった金属材料技術研究所中野恵司君に感謝の意を表する。

文 献

- 1) H. J. FRENCH and J. O. HOMERBERG: Trans. ASST., 20 (1932), p. 481
- 2) W. S. MOUNCE and A. J. MILLER: Metal Prog., 77 (1960) 2, p. 91
- 3) J. B. SEABROOK: Metal Prog., 79 (1961) 2, p. 80
- 4) R. F. MEHL et alli: Precipitation from solid solution, (1959), p. 315 [ASM]
- 5) Metals Handbook, Vol 1 (1961), p. 638 [ASM]
- 6) E. E. UNDERWOOD, A. E. AUSTIN and C. K. MANNING: J. Iron Steel Inst., 200 (1962), p. 644
- 7) 古川: 日本金属学会誌, 29 (1965) 1, p. 34
- 8) H. L. MARCUS, J. N. PEISTRUP and M. E. FINE: Trans. Amer. Soc. Metals, 58 (1965): p. 176
- 9) H. C. BURNETT, R. H. DUFF and H. C. VACHER: J. of Res. of Nat. Bureau of Standards, 66C (1962), p. 113
- 10) B. R. BANERJEE, J. J. HAUSER and J. M. CAPENOS: Amer. Soc. Metals Trans. Quart., 57 (1964), p. 856
- 11) 湯川, 水谷, 坂: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 850
- 12) 湯川, 水谷, 坂: ibid, 31 (1967) p. 855
- 13) G. R. SPEICH: Trans. AIME, 227 (1963), p. 1426
- 14) S. FLOREEN: Trans. Amer. Soc. Metals, 57 (1964), p. 39
- 15) E. HORNBOGEN und W. A. MEYER: Z. Metallk., 58 (1967) 6, p. 372
- 16) J. M. CHILTON and C. J. BARTON: Amer. Soc. Metals Trans. Quart., 60 (1967), p. 528
- 17) G. C. GOULD and H. J. BEATTIE: Trans. AIME, 221 (1961), p. 893
- 18) H. HUGHES: J. Iron Steel Inst., 203 (1965) p. 1019
- 19) 金尾, 青木: 鉄と鋼, 51 (1965) 5, p. 1097
- 20) 金尾, 青木, 荒木, 沼田: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 610
- 21) 福井: 日本金属学会講演概要, (1964) 10月, p. 91
- 22) A. FURSEY: Nature 207 (1965) 4998, p. 747
- 23) S. R. KEOWN and D. J. DYSON: J. Iron Steel Inst., 204 (1966), p. 832
- 24) P. H. HIRSCH et al.: Electron microscopy of thin crystals, (1965), p. 321 [Butterworths]
- 25) J. D. BAIRD: J. Iron Steel Inst., 204 (1966) 11 p. 1122
- 26) A. J. BRADLEY: J. Iron Steel Inst., 163 (1949), p. 19
- 27) 金尾, 青木, 荒木, 沼田: 鉄と鋼, 53 (1967) 7, p. 887
- 28) W. C. HAGEL and H. J. BEATTIE Jr: Trans. AIME, 215 (1959), p. 967