

669.15'24'725-19455:539,389.2:621.785.78
 マルテンサイト系Fe-Ni-Be合金の析出硬化に関する研究*

金尾正雄**・荒木 透***・沼田英夫**・中野恵司**

Study on Precipitation Hardening of Martensitic Fe-Ni-Be Alloys

Masao KANAO, Toru ARAKI, Hideo NUMATA and Keishi NAKANO

Synopsis:

Age hardening behaviours and precipitation process of martensitic Fe-5%Ni-Be alloys were investigated. The results obtained were as follows:

(1) Fe-5%Ni-Be alloys containing 0.47%Be or above were remarkably hardened by aging in the temperature range between 400°C and 550°C after water-quenched from austenite region.

(2) There were two types of equilibrium precipitates in the aged alloy. One was finely distributed general-type precipitate, and the other was stringer-like one produced by grain boundary reaction. Both of them were CsCl type NiBe having lattice parameter of about 2.62Å. The reaction was suppressed by the addition of small amount of Ti or Zr, accompanied by significant improvement of hardening.

(3) Through the transmission electron microscopy and X-ray diffraction analysis, it is considered that the alloys are hardened by the formation of clusters with ordered structure rich in solute atom on the matrix lattice.

(4) General-type precipitates were formed with the same orientation as the bcc martensite matrix. However, as the misfit of the two bcc lattices was relatively large, the coherency strain and in the lattice was possibly lost and the specimen was over-aged by the precipitation. Double diffraction phenomenon was often observed on the diffraction patterns from the precipitated specimens.

(5) Fe-5%Ni-Be alloys showed reversion phenomenon when they were re-heated for short period at e. g. 625°C after pre-aged for 7hr at 450°C.

(Received July 17, 1968)

1. 結 言

フェライトまたはマルテンサイト組織を有する Fe-Ni-Be 系合金が時効硬化することは、以前から知られている¹⁾²⁾。実用鋼としてもかなり古くから用いられており³⁾、現在もおもにマルエージ鋼として開発が行なわれている^{4)~7)}。強化機構に関して、Mott⁸⁾はベリリウムステンレス鋼 V 2 B の析出硬化は主としてフェライトにおける高温と低温でのベリリウム化合物の固溶限の差によると述べている。FLOREEN⁹⁾は Fe-18Ni-0.44Be 合金を 1500°F × 1hr 溶体化処理したのち、900°F × 72hr 過時効した試料の抽出レプリカを電子回折した。その結果析出物のはつきりした回折像を得たが、既知の相と一致しない結果を得ている。このように詳細な硬化機構は今日においてもほとんどわかっていない。

そこで著者らは基本となる単純 Fe-5%Ni-Be 合金を用い、その時効硬化機構について 2, 3 検討を行なったので報告する。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

再電解鉄、電解 Ni および約 6% の Be を含む Fe-Be

母合金を用いて、真空高周波誘導炉で約 3.5 kg の Fe-5%Ni-Be 合金を数種溶製した。1200°C に加熱して 10 mm φ 丸棒に圧延し供試材とした。Table 1 に供試材の化学成分を示した。このうち試料 No 1~3 は Be の量を変えたものであつて、原子数でいえば Be は Ni の大体 1/5, 3/5, 1/1 を狙ったものである。また試料 No 4, 5 は粒界反応を抑える目的で Fe-5%Ni-0.4%Be 合金に Zr または Ti を微量添加したものである。なお溶体化処理としては 950°C × 1hr 加熱後水冷処理を行なった。

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マルテンサイトマトリクスの格子定数測定、電解残渣の X 線回折、レプリカおよび薄膜試料の電顕観察および電子回折などによつて硬化機構を調べた。マトリ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 線を使用して行なった。背面反射範囲に生じた (211)K_β と K_α, (200) K_β と K_α および

* 昭和42年10月、43年4月本会講演大会にて発表
 昭和43年7月17日受付

** 金属材料技術研究所

*** 東京大学工学部 工博

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

Alloy No	C	Ni	Be	Mn	Si	Cu	P	S	Zr	Ti	ΣN
1	0.036	5.03	0.15	<0.001	0.003	<0.001	0.001	0.003			0.0014
2	0.003	4.83	0.47	<0.001	0.003	<0.001	0.001	0.004			0.0014
3	0.006	5.06	0.81	<0.001	0.003	<0.001	0.002	0.004			0.0010
4	0.003	5.04	0.38				0.001	0.004	0.004		0.0043
5	0.003	4.95	0.38				0.001	0.004		0.10	0.0016

(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。本実験におけるマトリクスはNi マルテンサイトで立方晶であり、格子定数の測定は比較的容易であった。

析出物同定のための残査の抽出は、5~10% の磷酸水溶液中で、10mA/cm² の電流密度で電解抽出した。残査はデ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 ϕ 丸棒の試料より、圧延方向に直角に約 0.7 mm の薄片を機械的に切り出し、エメリー紙研磨と化学研磨（弗酸 5% 過酸化水素水 85%，水 10%）で約 50 μ に予備研磨したのち、氷酢酸 135cc、無水クロム酸 25g、水 7cc の電解液を用い、Bollmann法で電解研磨した。

3. 実験結果と考察

3.1 熱処理の影響

Fig. 1 に試料 No 1~3 を溶体化処理後 300~700°C の温度に各 5hr 時効した試料のビッカース硬さ (Hv) を示した。試料 No 1 の焼入れ硬さは No 2 より高いがこれは Table 1 でわかるようにC量が多いのが主原因であろう。Be 0.15% の試料 No 1 は時効硬化はみられず、時効温度 400°C 付近から焼もどしによる軟化が始まっている。Be 0.47% を含む試料 No 2 は、5hr 時効では 500°C で最大の硬化を示しており、さらに Be の多い試料 No 3 は 450°C がピークであった。

Fig. 2 は恒温の時効硬化曲線である。450°C 時効では、試料 No 1 には最初焼もどし効果による軟化がわずかにみられたが、長時間時効するとわずかに硬化した。Be 量が多くなるにしたがって時効硬さのピークは短時間側に移行し、かつ到達硬さも著しく高くなって、試料 No 3 では Hv 約 700 になった。また試料 No 2 について時効温度の影響をみると、400°C では 100hr 時効してもピークに達せず、450°C と

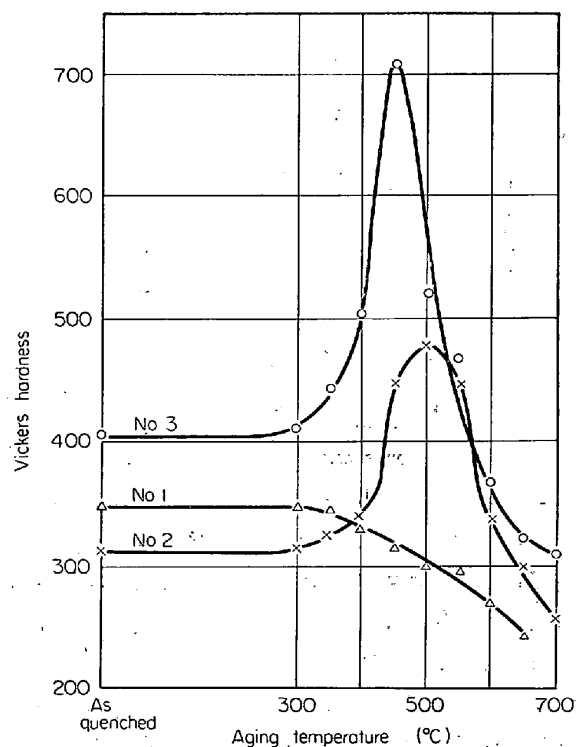


Fig. 1. Effect of aging temperature for 5hr on aged hardness of Fe-5%Ni-Be alloys water quenched from 950°C.

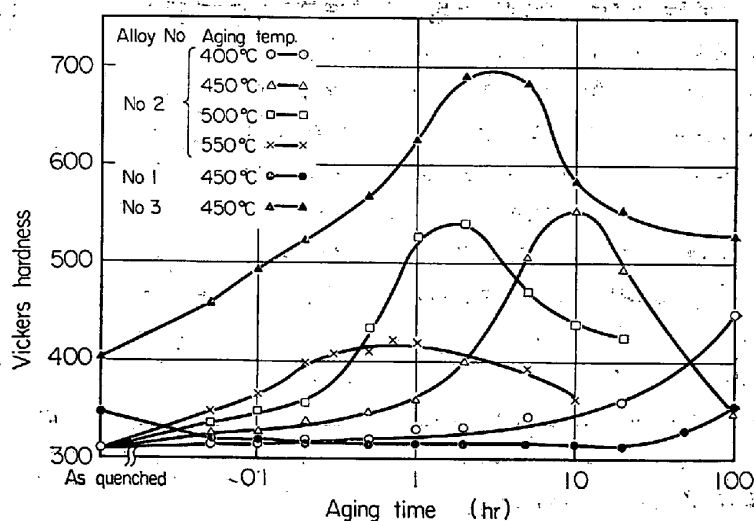


Fig. 2. Effect of aging temperature and Be content on age hardening curves of Fe-5%Ni-Be alloys.

Table 2. Effect of various heat treatments on Hv of Fe-5% Ni-0.5% Be alloy.

Alloy No.	950°C × 1hr WQ	950°C × 1hr WQ 450°C × 5hr WQ	950°C × 1hr WQ 700°C × 5hr WQ	950°C × 1hr WQ 700°C × 5hr WQ 450°C × 5hr WQ
No 2	310	449	257	255
No 3	402	707	312	315

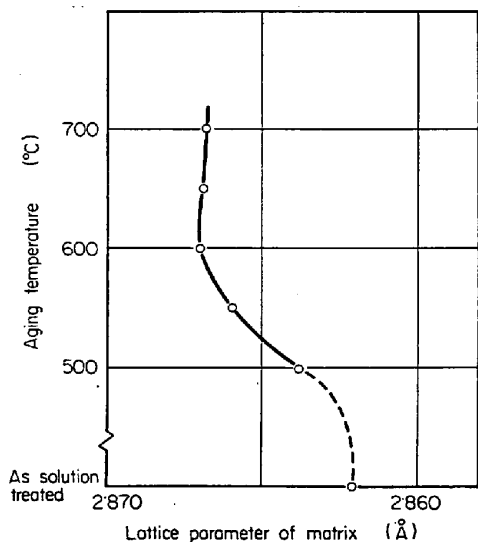


Fig. 3. Effect of 5hr aging on lattice parameter of quenched Fe-5%Ni-0.5%Be alloy.

500°C 時効では Hv 約 240 の硬化により 540 前後にまで硬化し、550°C 時効では過時効を示した。以上のよう一般にみられる時効特性を示した。

Fe-Ni-Al 合金においては、フェライト(α)に対する析出相 NiAl の固溶限が、600°C 付近からいじりく変化して 700°C では非常に大きくなるため、 α からオーステナイト(γ)への変態が高温で生ずる低 Ni 含有量の場合には、約 700°C 以上の α 領域で溶体化処理すると、 γ 領域で溶体化処理した場合とほぼ等しい時効硬化能が生ずる⁹⁾。同じ現象が Fe-Ni-Be 合金においても存在するかどうか調べるため、700°C の α 相溶体化処理に関する実験を行なった。結果を Table 2 に示した。その結果、700°C × 5hr の熱処理を行なったものは、450°C 時効によつて全く硬化を示さなかった。したがつて Fe-Ni-Be 三元合金では、Fe-Ni-Al 系と異なり α 領域での溶体化処理実用の可能性は薄い。Fig. 3 はいろいろの温度で 5hr 時効したときのマトリクス格子定数の変化を示したものである。Be 原子が小さいため、Be に関する金属間化合物が析出すると、格子定数は増大する。この曲線の 600°C 以上の温度の部分、この熱処理条件での溶解度曲線ともいえる。Fe-Ni-Al 合金の場合と異なり、Fe-Ni-Be 合金では、ほとんど変化を示さず、上述の結果になつたものと考えられる。

3.2 組織と析出相の同定

Photo. 1 は試料 No 1~3 の溶体化処理状態の光学顕微鏡組織である。角ばつた粒界をしており、マッシュマルテンサイトであることを示している。Be 含有量が増加するとともに結晶粒が著しく微細化した。Photo. 2 a は試料 No 2 を 450°C × 2hr 時効した場合であるが、450°C 時効で時効硬さのピークに達するまでは、光学顕微鏡にはつきりした変化は生じなかつた。Photo. 2 b は



Photo. 1. Microstructures of Fe-5%Ni-0.5%Be alloy water quenched from 950°C.
(a) Alloy No 1, (b) Alloy No 2,
(c) Alloy No 3. ×240 (2/3)

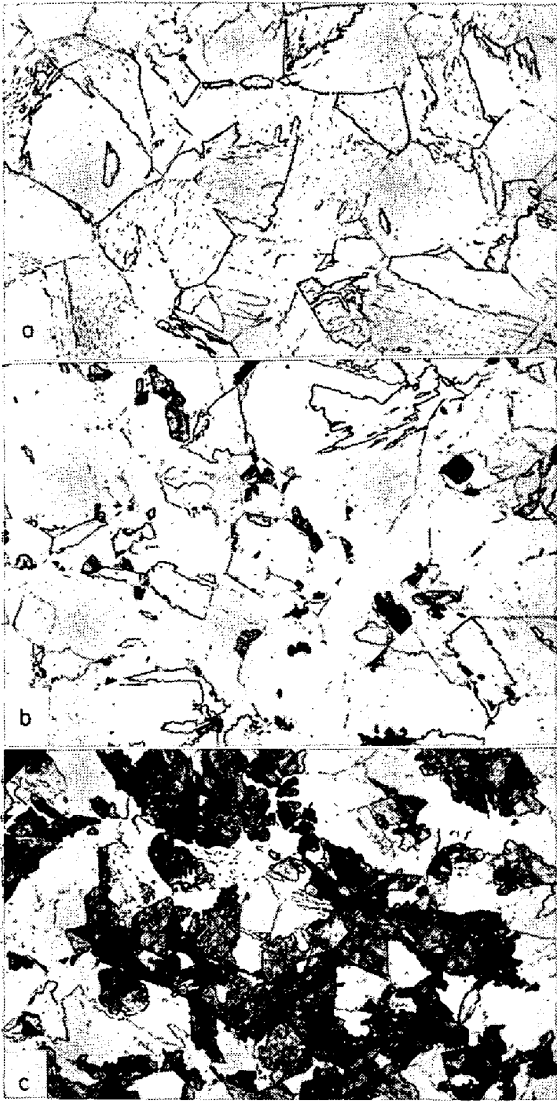


Photo. 2. Microstructures of Fe-5%Ni-0.5%Be alloy water quenched from 950°C and aged for (a) 2hr (b) 10hr (c) 20hr at 450°C.
×240 (2/3)

時効硬化のピークを示した 450°C × 10hr 時効した試料の光学顕微鏡組織であるが、黒く腐食された部分は粒界反応が生じた部分である。時効硬さのピークの直前から粒界反応が生じ以後急速に発達することが観察された。

Photo. 3 は溶体化処理状態の試料の透過電顕写真であるが、内部にタンゲルした転位を数多く含むラス (lath) から成り立っており、マッシュマルテンサイトである。同じ Ni 量の場合 Fe-Ni-Al 合金ではマッシュフェライトがかなり生じていた⁹⁾ので、Be は焼入性をいちじるしく増加させるようである。ラスの境界はおもに約 3, 4° 以内の小傾角境界であつた。このような組織において時効が行なわれているので、Ni 量は比較的低いが、この合金の時効はいわゆるマルエージということになる。

Photo. 4 a は 450°C × 8hr 時効した試料の組織である

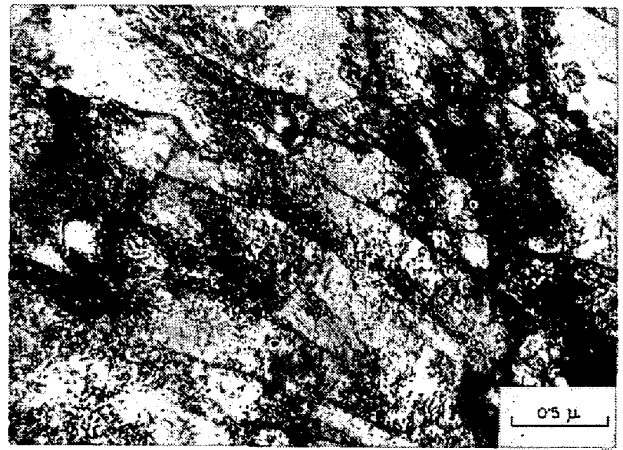


Photo. 3. Transmission electron micrograph of Fe-5%Ni-0.5%Be alloy water quenched from 950°C showing massive martensite.

が、溶体化処理状態の組織と比較すると、いくらか転位の再配列が始まっているように見受けられる程度であつて、その他の変化は確認することができなかつた。Photo. 4 b は 450°C × 20hr 時効したものであるが、タンゲルした転位はかなりはつきりしてきて、転位線上に析出が始まっているようにみうけられる。Photo. 4 c は同じ条件であるが、粒界反応が始まっている部分である。過時効状態が進むと粒界反応による析出物以外に、粒内にも析出物が観察されたが、その例を Photo. 4 d に示した。

析出相を同定するために、550°C × 7hr 時効した試料の電解残査を X 線回折した。Table 3 にその結果を示したが、NiBe によく一致した。NiBe は表中 * 印が示すように規則格子であつて、NiAl と同じ CsCl 型 (B2 構造) であり、体心立方格子の体隅を Ni が占め、体心を Be が占めたものである。そして析出相とマトリクスの格子定数の差は約 9% であつた。

著者らはこれまで Fe-5Ni-Al 合金の析出挙動について研究⁸⁾⁹⁾し、NiAl がマトリクスにコヒレントに析出することを示した。そしてマトリクスと析出物がいずれも bcc 構造であり、かつ格子定数の差が 0.5% でごく小さいという特徴があり、通常の析出現象と著しく異なつた挙動を示すのも、このことが大きな影響を与えているものと考えられる。Fe-Ni-Be 合金においては、結晶構造については Fe-Ni-Al 合金の場合と全く同様であつたが、格子定数の差が大きいという特徴があり、この両系の時効特性や硬化機構を比較することは興味深い。

すでに述べたように、この試料には粒界反応が生ずるので、電解残査にはこの反応による大きな析出物と小さい粒内析出物が混在するはずである。しかし上記 X 線回

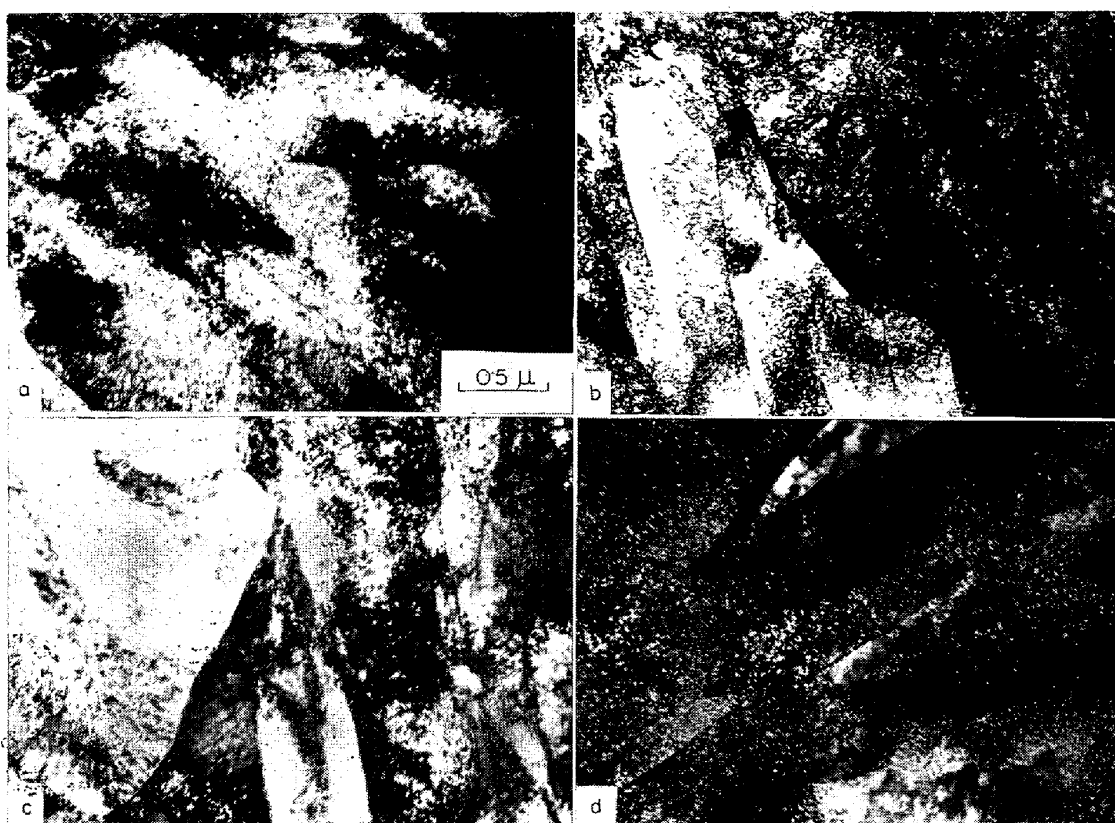


Photo. 4. Transmission electron micrographs of aged Fe-5%Ni-0.5%Be alloy.

(a) Aged 8hr at 450°C, (b) Aged 20hr at 450°C;
(c) Aged 20hr at 450°C, (d) Aged 7hr at 550°C;

Table 3. Results of X-ray diffraction of electrochemically extracted residue.

ASTM Card			Alloy Number			
Ni Be			No 2		No 3	
d (Å)	I/I_0	hkl	d (Å)	Intensity	d (Å)	Intensity
2.61	80	100*	2.623	S	2.623	S
1.85	100	110	1.852	S	1.852	S
1.51	60	111*	1.511	W	1.512	W
1.30	60	200	1.308	VW	1.306	VW
1.17	70	210*	1.170	W	1.171	W
1.07	80	211	1.056	M	1.068	M
0.923	60	220				
0.870	70	300*, 221*				
0.825	80	310				
Lattice parameter		Precipitate matrix	2.6152 Å 2.8670 Å		2.6215 Å 2.8656 Å	
$(d_{\text{matrix}} - d_{\text{ppt}}) / d_{\text{matrix}} \times 100$			8.8%		8.5%	

* Superlattice reflection

折では1種類の相の回折図形しか存在しなかった。これは残査の中に細かい粒内析出物を抽出できなかったか、あるいは2種類の析出物の結晶形や格子定数に差がなかったかのいずれかであろう。そこで抽出レプリカの電子

回折によつて2種類の析出物を別々に同定した。

Photo. 5は550°C×7hr時効した試料No2の抽出レプリカの電顕像であるが、2種類の析出物が存在している。回折像は粒内析出の部分の制限視野回折像である。

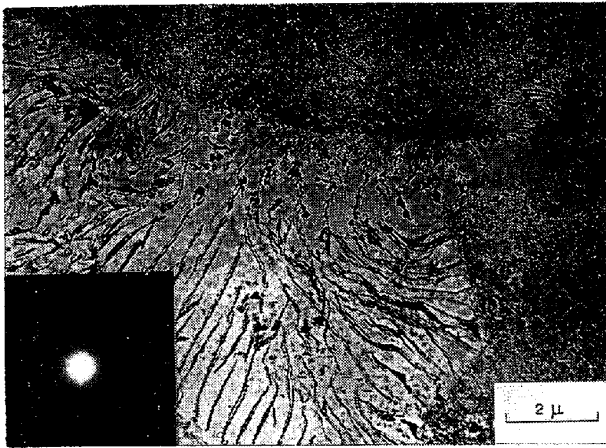


Photo. 5. General and cellular type precipitation of Fe-5%Ni-0.5%Be alloy water quenched from 950°C and aged 7hr at 550°C (extraction replica).

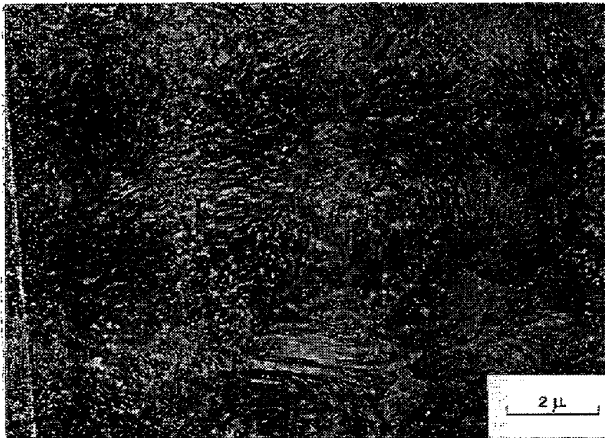


Photo. 6. Cellular type precipitation of Fe-5%Ni-0.5%Be alloy water quenched from 950°C and aged 100hr at 450°C (extraction replica).

が、規則格子反射も明りように認められ、CsCl 型の Ni Be であった。またこの粒界析出の部分からも全く同様な回折像が得られた。このように粒界反応を生ずること安定析出相の結晶構造が粒界反応によるものと粒内析出の両者とも同じであること、粒界反応析出物（セル型析出物）の形状が繊維状であることなどは Fe-Ni-Al 合金と同じであった。ただ Ni₃Be のほうが粒界反応型析出物の層間隔の大きさの温度依存性が大きい。たとえば Photo. 6 は 450°C × 100hr 時効した場合であるが、550°C と比較して層間隔の大きさが相当に異なっていた。

Fig. 4 は Fe-5Ni-0.4Be 合金に対して、Zr 0.044% または Ti 0.1% を添加した場合の影響を示したもので、450°C の時効硬化曲線である。標準の試料は Hv 560 程度に硬化するのに対して、Zr または Ti を微量添加す

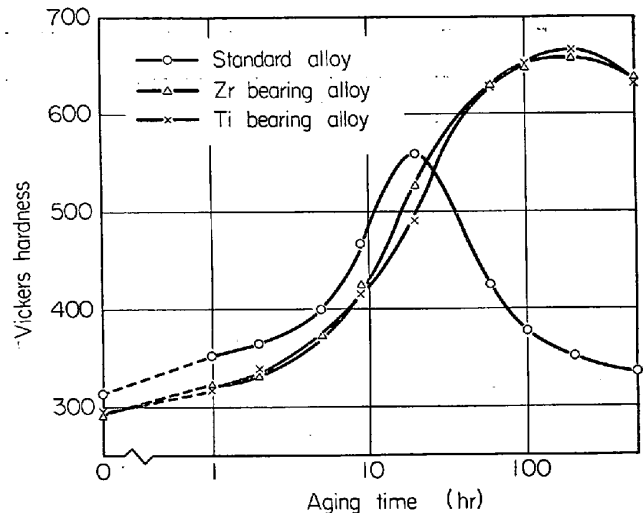


Fig. 4. Effect of alloying addition on hardness of Fe-5%Ni-0.5%Be alloy as a function of aging time at 450°C.

ることによつて硬さは 670 に達した。光学顕微鏡で観察すると、Zr または Ti 添加合金には粒界反応が生じていないので、このような著しい硬化の相違を生ずるおもな原因は粒界反応が抑制されたことにあると考えられ単純な Fe-Ni-Be 合金の強度に及ぼす粒界反応の影響はいちじるしいものがある。

3.3 析出過程について

Fig. 5 は Zr を微量添加して粒界反応を抑制した試料 No. 4 を 500°C で時効したときの、時効時間による硬さとマトリクスである立方晶のマルテンサイトの格子定数の変化を示したものである。10hr の時効で硬さはピークを示しているが、格子定数は最初やや縮小しており、硬さのピークに達した付近から逆に増大に転じている。Be 原子は Fe や Ni 原子と比較して小さいので、Be を含む金属間化合物が析出すればマトリクスの格子定数は大きくなるはずである。したがって、この合金の時効過程は 2 段階にわかれ、析出は硬化のピーク付近から始まると考えられる。そこで硬化の原因を調べるために、時効初期状態に熱処理した試料 No. 2 より薄膜試料を作成し、電子回折像の変化を中心に透過電顕による観察を行なった。

Photo. 3 に示したように、時効初期においては数多い転位がタングルして存在していることもあつて、組織上の変化を電顕像として確認することはできなかったが、回折像には変化が生じていた。Photo. 7 がその例であつて、7 a は試料面が (100) の場合であるが、bcc 構造を示す回折斑点以外に禁制反射の位置に diffuse している弱い回折斑点が現われている。また 7 b は試料面が (110) の場合であるが、やはり同様に diffuse した禁制反射斑

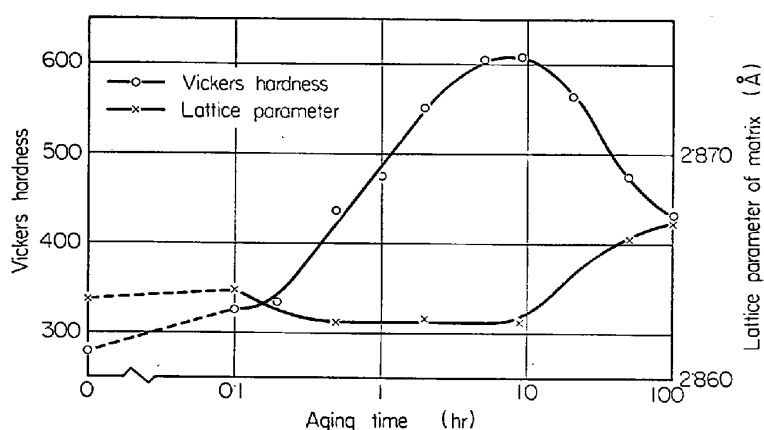


Fig. 5. Relationship between hardness and lattice parameter of matrix of Fe-5%Ni-0.4%Be-0.04%Zr alloy as a function of aging time at 500°C.

点が現われ、a, b とも全体としてはあたかも単一の CsCl 型構造の回折像のように見受けられる。

すでに報告した Fe-Ni-Al 合金の場合も、時効するとやはり初期から単一の CsCl 型の回折像となり、その場合は析出相の NiAl の格子定数がマトリクスとほぼ等しいので、規則格子による回折斑点以外は、マトリクスと析出相の斑点が重なっていると考えた⁹⁾。しかし Fe-Ni-Be 合金の場合は析出相の格子定数は Fe よりかなり小さいので、たとえ同じ方位に析出したとしても分離して見えるはずである。

電子回折像における禁制反射の出現から、当然規則化が生じている領域の存在が考えられる。そして得られた回折像が単一の回折像を示したことから、この領域は母格子上に形成されていると思われる。すなわち、母格子上に Be や Ni に富む規則化された微細な集合体 (クラ

スター) が多数形成されることによつて、いちじるしい硬さの増加が生ずるものと考えられる。このようなコヒレントな規則化されたクラスターは非鉄合金では、たとえば Al-Mg-Zn 合金などに存在するといわれていて、規則化 G. P. ゾーンと呼ばれている¹⁰⁾。不規則状態から規則化されると格子定数は減少すると考えられるので、前述の時効初期におけるマトリクス格子定数の減少は、このような母格子上の規則化された領域の生成によるものと考えられる。回折斑点が diffuse していることから、このクラスターの大きさはごく微細であろう。またこれまでの実験の範囲内では特定の方向へのストリークは認められなかった。したがって、この点から

クラスターの形状は球状ではないかと推定される。Be の原子直径が Fe とかなり相違しているので歪エネルギーが大きく、板状に形成されることも考えられるが、表面エネルギーが大きいために球状になるのかもしれない。

以上時効の初期の硬化段階について述べたが、つぎに金属間化合物 NiBe の析出段階について調べた。Photo. 8 a は 550°C × 7hr 時効したときの透過電顕写真であるが、無数の粒子が分散していて析出物と考えられる。そして bcc の禁制反射の位置に現われた回折斑点のビームを用いた暗視野像が Photo. 8 b であるが、コントラストが反転しており、禁制反射が析出物からきていることがわかった。Photo. 9 は別の視野の例であるが、同様な現象を示した。いずれの場合も回折像をみると数多くの回折斑点が生じており、複雑であつた。

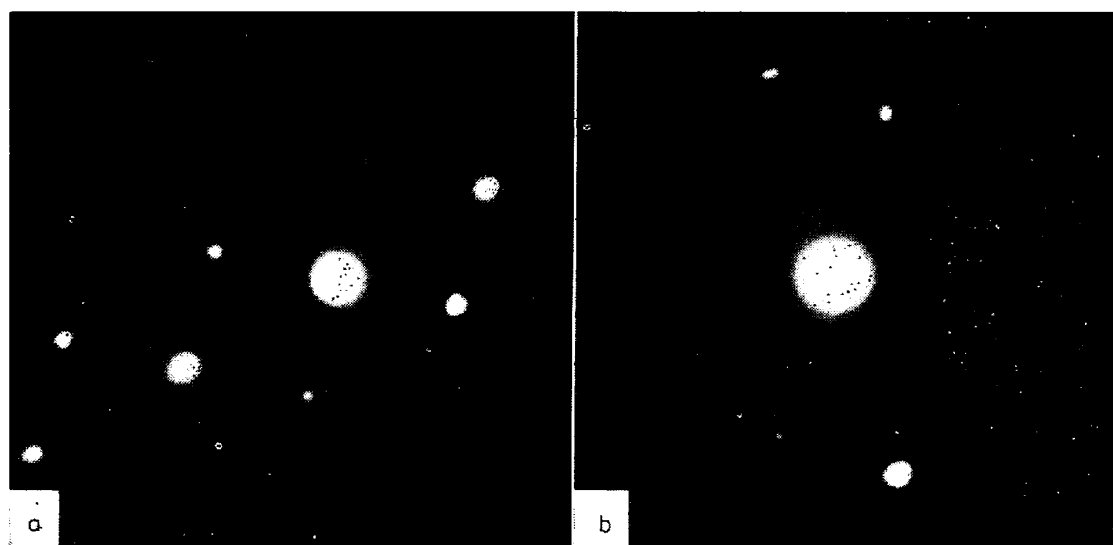


Photo. 7. Electron diffraction patterns of Fe-5%Ni-0.5%Be alloy quenched from 950°C and aged 7hr at 450°C. (a) (100)_{matrix} ⊥ beam, (b) (110)_{matrix} ⊥ beam.

Photo. 10 は過時効した試料から得られた電子回折像の2, 3の例であるが, いずれにも多くの回折斑点が生じていた. Photo. 10 a は立方晶マルテンサイトの (310) がビームに垂直な場合であるが, いずれの逆格子点も数

多くの回折斑点群からなっていて, 多い場所では7~8個存在していた. Photo. 10 b は試料面が (100) の場合である.

これらの数多くの回折斑点は, 二重回折現象によつて

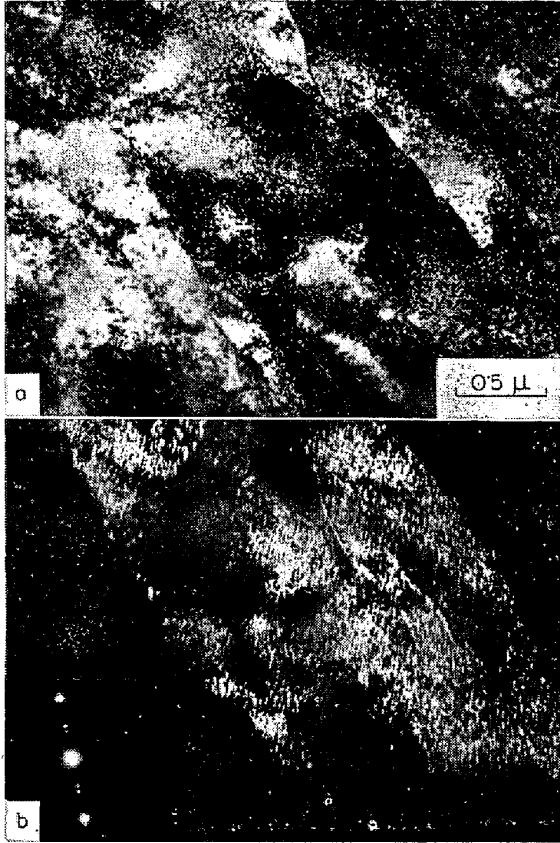


Photo. 8. Transmission electron micrographs of Fe-5%Ni-0.5%Be alloy water quenched from 950°C and aged 7hr at 550°C. (a) Bright-field, (b) Dark field micrograph from a super lattice reflection.

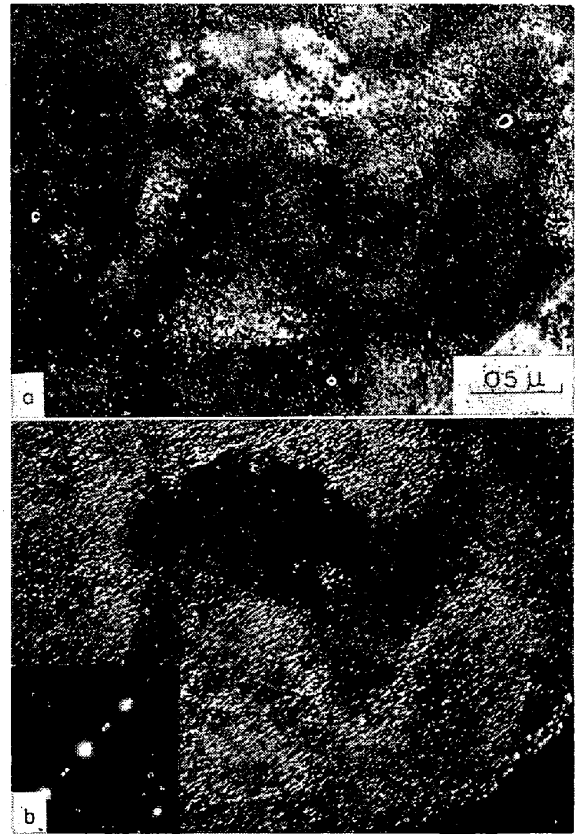


Photo. 9. Transmission electron micrographs of Fe-5%Ni-0.5%Be alloy water quenched from 950°C and aged 7hr at 550°C. (a) Bright-field, (b) Dark field micrograph from a super lattice reflection.

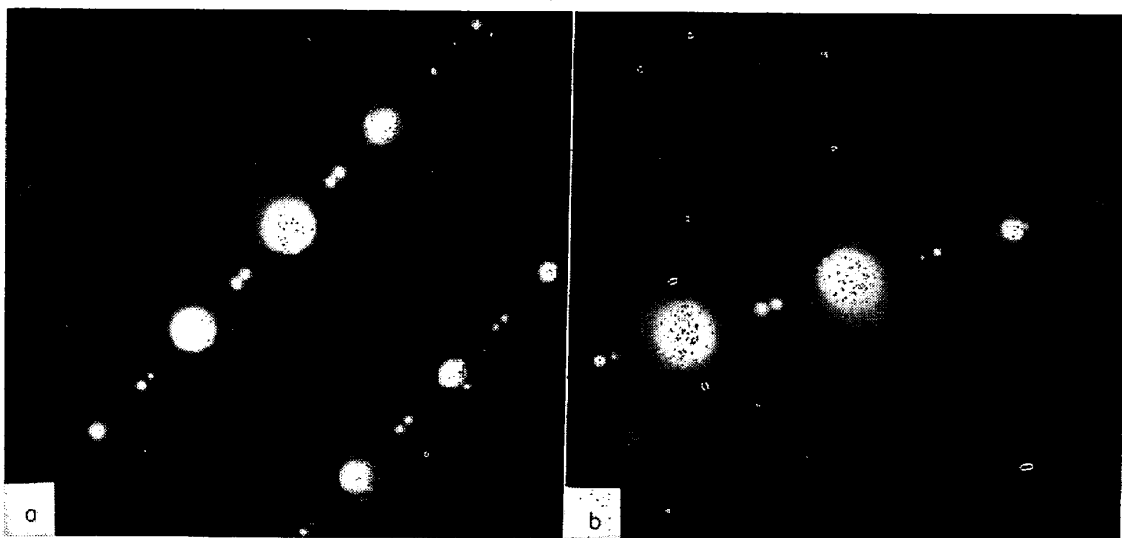


Photo. 10. Electron diffraction patterns of Fe-5%Ni-0.5%Be alloy quenched from 950°C and aged 7hr at 550°C. (a) (310) $\perp$ beam, (b) (100) $\perp$ beam.

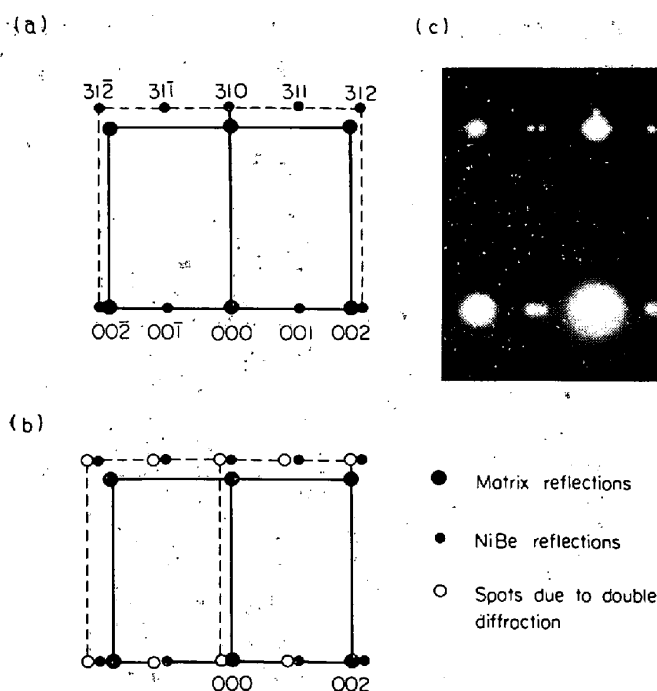


Fig. 6. The interpretation of the diffraction pattern obtained from aged Fe-5%Ni-0.5%Be alloy. (a) Primary patterns, (b) The extra reflections due to double diffraction when the 200 beam of matrix acts as a secondary source, (c) Diffraction pattern of Fe-5%Ni-0.5%Be alloy aged 7 hr at 550°C.

説明することができる。Fig. 6は Photo. 10 a の説明図である。(a)はマルテンサイトの(310)がビームに垂直な場合に、マルテンサイトと同じ方位にNiBeが析出したとき得られるであろう電子回折像を示したものである。このうち、 $31\bar{1}$, $00\bar{1}$, 001 , 311 などの回折斑点はNiBeの規則格子反射である。マルテンサイトの(002)によつて回折されたビームが、析出物に入つて再び回折されたとすると、(002)の逆格子点が原点となつて、b図

の白丸の位置に回折斑点が新たに生ずるのである。このことが各母格子面の回折ビームについて生ずると、数多い回折斑点が現われるわけで、c図のすべての余分な回折斑点は、これらが二重回折によつて生じたと考えた場合の位置に一致した。

Photo. 11 a は二重回折が生じていない場合の例である。マルテンサイトの(311)がビームに垂直な場合であるが、いくつかの強いマトリクス回折斑点の近くに弱い回折斑点が存在している。11 b がその説明図であるが、弱い回折斑点はやはりbccの311逆格子面を示しており、格子定数からいつてNiBeによるものである。以上述べたいくつかの回折像から、格子定数約 $2.6\text{\AA}$ のNiBeがマトリクスと同じ方位をもつて析出していると考えられる。

前に述べたように、Fe-5Ni-Be合金は時効によつて母格子に規則化クラスターが形成されることによつて硬化するものと考えられる。ひきつづいて平衡析出の段階に入るが、Fe-5Ni-Al合金の場合は析出物とマトリクスの格子定数の差がわずかであるために、平衡析出段階においても整合性をよく保ち、時効開始から平衡析出が行なわれている間連続的に硬化が進行し、さらに時効が進んでほとんど析出が終わり、凝集する段階に至つて軟化がゆるやかに生ずるものと考えられる。しかしFe-5Ni-Be合金では、格子定数の差が大であるので、2つのbcc格子が同じ方位にあつても析出によつて整合性を失ない急速に軟化し始めると考えられる。これは恒温時効時にFe-5Ni-Al合金では時効硬化のピークに達する時間までにマトリクス

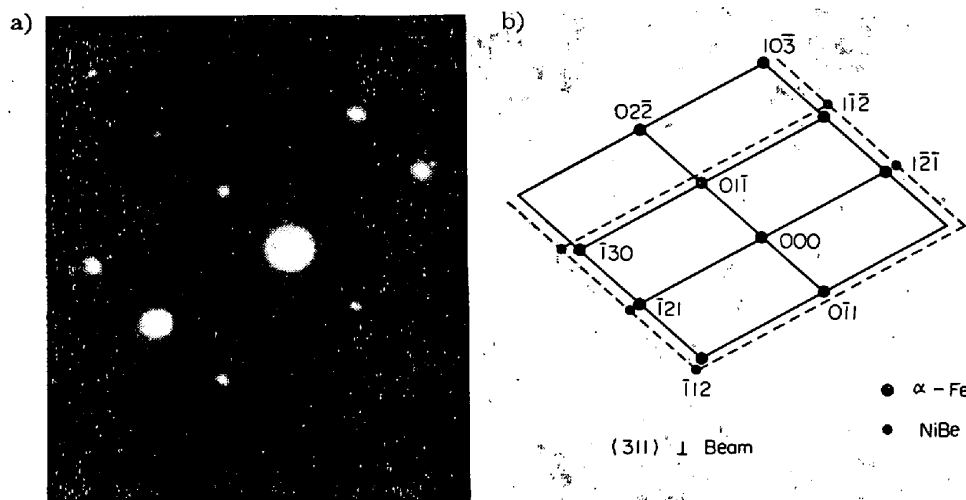


Photo. 11. Electron diffraction pattern of Fe-5%Ni-0.5%Be alloy quenched from 950°C and aged 7hr at 550°C.

の格子定数の変化が大部分終わるのに
対し、Fe-5Ni-Be 合金では、時効硬化
のピーク付近から析出を意味する変化
が始まることと一致する。

3.4 復元

Fig. 7 に、450°C × 7hr 時効して、
Hv 532 になった試料 No 2 を、625
°C に短時間再加熱したときの、硬さ
とマトリクスの格子定数の変化を示し
た。時効した試料を短時間高温で再加
熱すると、いつたんすみやかに硬さが
ほぼ時効前の値に戻り、その後その温
度での時効硬化が生じた。この結果は
この合金系に復元現象が存在すること
を示している。マトリクスの格子定数
は、前に述べたと同様に 450°C 時効
でわずかに縮小し、625°C 再加熱によ
る軟化に対応して元に戻っており、そ
の後の時効硬化に対応して大きくなつ
た。したがって、この硬化は析出によ
る硬化であろう。Fig. 8 は復元処理の
温度が 575°C の場合であるが、前図
と比較すると復元が不完全である。格
子定数の変化をみると、高温時効によ
る軟化に対応して大きくなって、時効
前に戻る傾向をみせた。その後450°C
時効時と同じく硬化に対応する増大が
みられ、これは溶体化処理後575°Cで
直接時効した場合と同じ傾向であつ
た。Fig. 8 には溶体化処理後、直接
575°C で時効した場合の硬化曲線をも
示したが、そのときの硬化量は復元処
理して軟化したあとの硬さの増加量よりむしろ少なかつ
た。すなわち、復元処理したものには低温時効の効果が
残っているので硬化量が大きく、もちろん到達最高硬さ
にはいちじるしい差が認められた。575°C 時効において
は、復元したあとの場合のほうが硬化に寄与する溶質元
素の量がかなり少ないはずであるにもかかわらず、硬化
量はほぼ等しいので、575°C 時効における溶質元素に富
んだクラスターの分布状態や寸法など硬化を左右する因
子に、前処理としての低温時効の影響が生じていること
が考えられる。

4. 結 言

Fe-5Ni-Be 合金について、マルテンサイトマトリクス

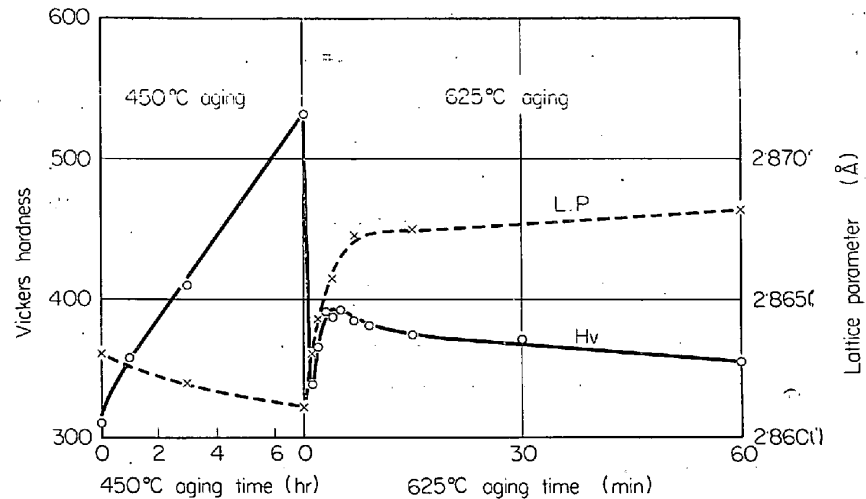


Fig. 7. Change in Vickers hardness and lattice parameter of matrix of Fe-5%Ni-0.5%Be alloy during reversion treatment at 625°C after preaged 7hr at 450°C.

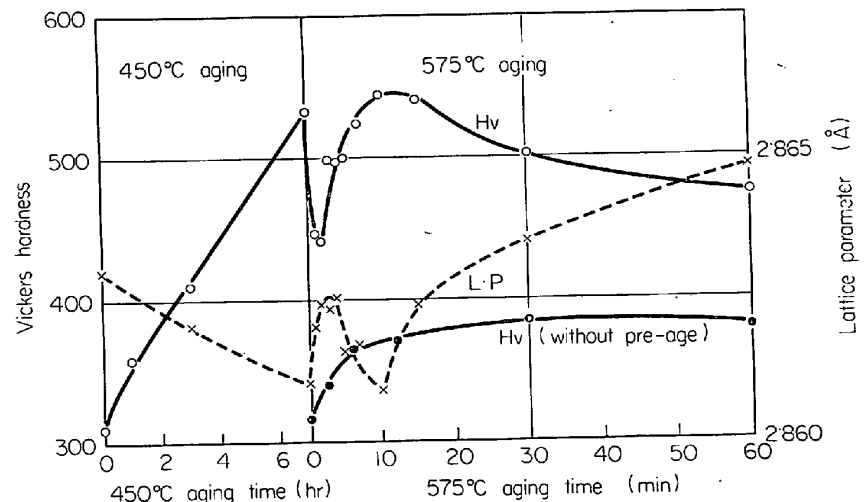


Fig. 8. Change in Vickers hardness and lattice parameter of matrix of Fe-5%Ni-0.5%Be alloy during reversion treatment at 575°C after preaged 7hr at 450°C.

における時効硬化特性を調べるとともに、硬化機構につ
いて検討を行なつた。得られた結果を総括するとつぎの
とおりである。

(1) オーステナイト相 (γ) で溶体化処理した Fe-
5%Ni-Be 合金は、Be 量 0.15% ではほとんど時効硬化
しなかつたが、0.47% またはそれ以上の場合 400~550
°C の温度で著しく時効硬化した。 γ で溶体化処理して
水冷した組織は立方晶のマッシュマルテンサイトであつ
たので、この時効はいわゆるマルエージである。

(2) この合金の時効には粒界反応が存在した。恒温
時効において、時効硬化のピークに達する直前の時効時
間から繊維状の析出物を含むセルが生じ、成長した。セ
ルの内部のマトリクスと析出物の層間隔の時効温度依存

性は大きかった。この粒界反応は Ti や Zr を微量添加することによつて抑制することができ、その結果時効硬さを著しく増加した。

(3) 平衡析出相は粒内析出物および粒界反応による析出物のいずれも、格子定数約 $2.62\text{\AA}$ で CsCl 型 (B2 構造) の NiBe であり、マトリクスとの格子定数の差は約 9% であった。

(4) 透過電子顕微鏡観察および X 線回折による格子定数の測定などから、Fe-5Ni-Be 合金は、母格子に Be や Ni に富む規則化されたクラスターが形成されることによつて硬化するものと考えられる。

(5) 平衡析出相の NiBe は立方晶のマルテンサイトと同じ方位に析出するが、Fe-Ni-Al 系と異なつて、マトリクスと析出物の格子定数の差が大であるため整合性を早期に失なつて軟化した。なおその際マトリクスと析出相は同じ体心立方であつて、同じ方位に存在する上、格子定数がいくらか異なるためにしばしば二重回折現象を生じた。

(6) Fe-5Ni-Be 合金には明りような復元現象が存在

した。

文 献

- 1) H. B. BENNECK und P. SCHAFMEISTER: Arch. Eisenhüttenw., 5 (1932) 12, S. 615
- 2) S. FLOREEN: Trans. Amer. Soc. Metals, 57 (1964), p. 38
- 3) N. F. MOTT: Iron Age, 171 (1953) June. 18, p. 149
- 4) 田中, 漆原, 鈴木, 山本: 日本金属学会講演概要, (1964) 10 月, p. 89
- 5) J. SMOLINSKI: J. Iron Steel Inst., 204 (1966), p. 57
- 6) 荒木, 佐川, 増井: 鉄と鋼, 53 (1967) 7, p. 890
- 7) 日下, 岩丸, 荒木: 鉄と鋼, 53 (1967) 4, p. 528
- 8) 金尾, 荒木, 沼田, 青木: 鉄と鋼, 54 (1968) 8, p. 967
- 9) 金尾, 青木, 荒木, 沼田: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 610
- 10) A. KELLY and R. B. NICHOLSON: Precipitation Hardening (Progress in Materials Science vol. 10), (1961), p. 216