

Photo. 1. Microstructure of a Nb treated steel, NC25 normalized 1hr, 1200°C and tempered.
 (a) 1hr (b) 6hr (c) 12hr (d) 24hr, 700°C (thin film)

もつた大きさ約 50Å 程度の微細な析出 NbC がかなり多数認められる。6hr 焼もどし材では 50~100Å 程度はかなり明瞭な析出 NbC が認められ、12hr 以上のものでは 120~200Å 程度に凝集粗大化している。このように析出 NbC の凝集粗大化の傾向は硬さの低下を定性的に説明しうるが NbC の分散析出がかなり不均一であるためその大きさや分布状態によつて硬さを定量的に説明することは困難である。ちなみに Photo. 1 の写真からその視野中の NbC の体積比を計算してみるといずれも 0.1% 以上となり、含有 Nb 量から計算した体積比 0.029% とは一致しない。

4. 結 言

Nb 処理鋼中に生成析出する Nb 化合物および熱処理によるその析出状態の変化と硬さの関係などについて調べた結果次の結論を得た。

(1) Nb 処理鋼中に生成析出する Nb 化合物は N をわずかに固溶した NbC である。

(2) これらの NbC は γ 域に加熱されると温度の上昇につれてしだいに凝集粗大化する。しかし高温でふたたび γ 中に溶け込むと以後の冷却の際に微細に分散析出して著しい強化をもたらす。

(3) 微細に分散析出した NbC は α 域での焼もどし処理によつてもしだいに凝集粗大化し、試料の硬さが低下する。

(4) NbC の析出は試料内でかなり不均一であり析出硬化の定量的な説明は困難であつた。

文 献

- 1) 谷野: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 794
- 2) P. DUWEZ and F. ODELL: J. Electrochem. Soc., 97 (1950), p. 299

66915'24'71-194-157:8
 : 669.295

(244) Ni-Al 時効硬化鋼におよぼす Ti の影響

金属材料技術研究所

○金尾正雄・青木孝夫

東京大学工学部 工博 荒木 透

金属材料技術研究所 沼田英夫

Effect of Ti on Ni-Al Age Hardening Steels

Masao KANAO, Takao AOKI

Dr. Tōru ARAKI and Hideo NUMATA

1. 緒 言

低 Ni-Al 時効硬化鋼は、地と、析出相の NiAl が同じ bcc 構造であり、その上格子定数の差が約 0.5% と低いので、特異な性質を有する。これは fcc の地に、fcc 規則格子の析出がみられる Ni 基合金や、オーステナイト鋼と比較して考えられ、興味深い。しかし、fcc の場合と比較して bcc 状態における研究はいまだわずかしかない。そこで著者らは、5% Ni, 2% Al を含む単純な鉄合金を用いて、その時効挙動を調べてきた¹⁾²⁾が、今回は Fe-5% Ni 合金について、硬化要素としての Al と Ti の比較を行なつたので、その結果について報告する。

2. 供試材および実験方法

5%Ni, 2%Al を含む鉄合金、および Al の一部または全部を、原子%で等量の Ti でおきかえた試料を、高周波真空誘導炉で約 7.5 kg 溶解した。Table 1 に供試材の化学成分を示した。インゴットは 1200°C に加熱したのち、10 mm ϕ 丸棒に圧延して供試材とした。試験としては、Vickers 硬さ測定、組織観察および電子および X 線回折などを行なつた。

3. 実験結果および考察

3.1 時効特性

各試料を 1000~1300°C に各 1hr 保持水冷したのち、550°C \times 7hr 時効した。各試料とも 1100~1200°C で最も硬化したが、その上下の温度の場合でもさほど大きな差はなかつた。ただし、Ti のみを含む試料 (No. 98) は、1300°C で溶体化処理した場合あまり時効硬化せず、高温の溶体化処理は不適當であつた。

1000°C \times 1hr 溶体化処理したのち、種々の温度で 7 hr 時効した硬さを Fig. 1 に、また 550°C で時効した場合の硬化曲線を Fig. 2 に示した。7hr の時効では、各合金とも 550°C 時効で最も硬化した。Al と Ti の比率に関しては、Al と Ti を原子%で等量添加した試料 (No. 96) が最も硬化し、時効硬化量は 250 Vickers 硬さ

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

Alloy No.	C	Ni	Al	Ti	Si	Mn	P	S	ΣN
94	0.003	5.38	2.09	N.D.	0.002	N.D.	0.001	0.004	0.0018
95	0.004	5.38	1.56	0.83	0.001	N.D.	N.D.	0.004	0.0003
96	0.003	5.38	1.04	1.67	0.001	N.D.	N.D.	0.005	0.0004
97	0.004	5.37	0.49	2.50	>0.001	N.D.	N.D.	0.004	0.0006
98	0.003	5.35	0.04	3.10	>0.001	N.D.	N.D.	0.005	0.0011

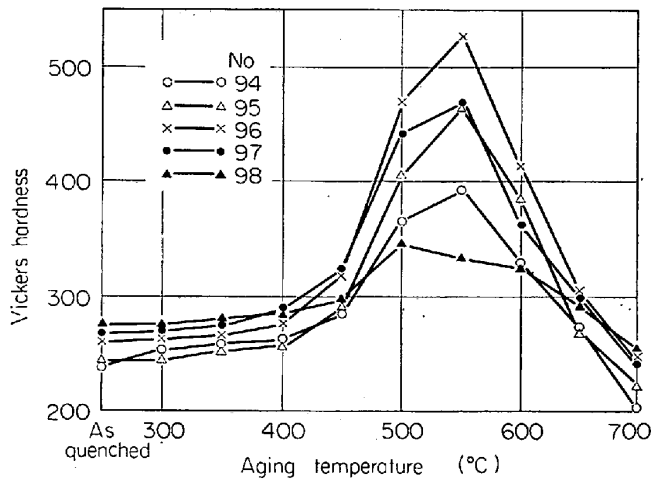


Fig. 1. Effect of aging temperature on aged hardness.

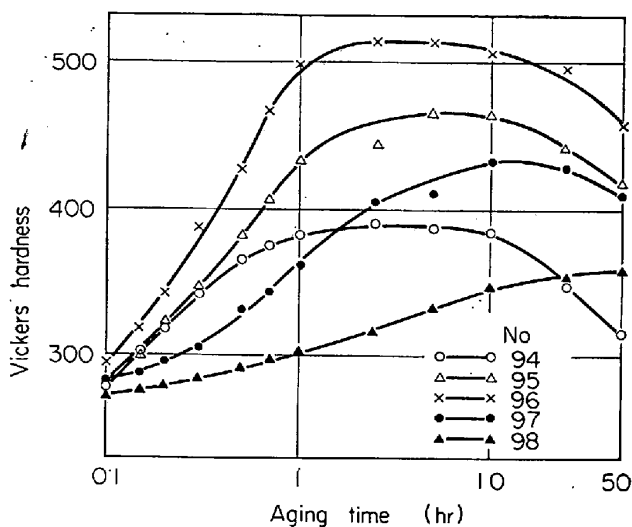


Fig. 2. Changes of hardness during aging at 550°C

をこえた。その他の比率でも共存した場合は Al または Ti の単独添加より硬化した。このように Al と Ti の複合添加が有効なことは、Ni 基合金やオーステナイト鋼でもしばしば認められている。しかし最も硬化する比率については異なっているようである。また MIHALISIN ら³⁾は Ni-Al-Ti 合金において、fcc の地と fcc 析出物との格子定数の差が最も大きくなる比率で、最高の硬さが得られたと述べている。今回の実験では、No. 94~96 の試料では確かにこの misfit の大きい方が硬かったが、Ti の多い試料では後述のように析出相が変わり、比較できなかった。

Ni-Al 系と Ni-Ti 系を比較すると、Al のほうが効果的であつたが、これは No. 98 の場合、析出相は CsCl 型の NiTi ではなく、主として Laves 相が大きく析出したためと考えられる。硬化速度は、Ti の比率が増加するにしたがつて遅くなつた。

3.2 組織

No. 94 の焼入れ状態の光学顕微鏡組織は、低 Ni 鉄合金の焼入れ組織にみられる不規則な鋭角的な形状を含む組織を示した。電子顕微鏡の直接観察を行なつた No. 94 と No. 96 の焼入れ試料は転位がセル構造を作っており、martensitic な変態が生じていることを示している。Al を Ti で置きかえていくと、不規則な光学顕微鏡組織は見られなくなり、また結晶粒は細かくなつた。なお、Ti を多く含む試料は 1200°C でも均一なオーステナイトにはならなかつた。

すでに報告²⁾したように、5%Ni, 2%Al を含む鉄合金には 2 種類の析出物がみられた。ひとつは粒界より粒内に繊維状に発達した粒界反応によるものであり、他は細かく分散した coherent な析出物で、両者とも格子定数が約 2.885Å の NiAl (CsCl 型) であつた。地の格子定数 2.871Å との misfit は約 0.5% であつた。この粒

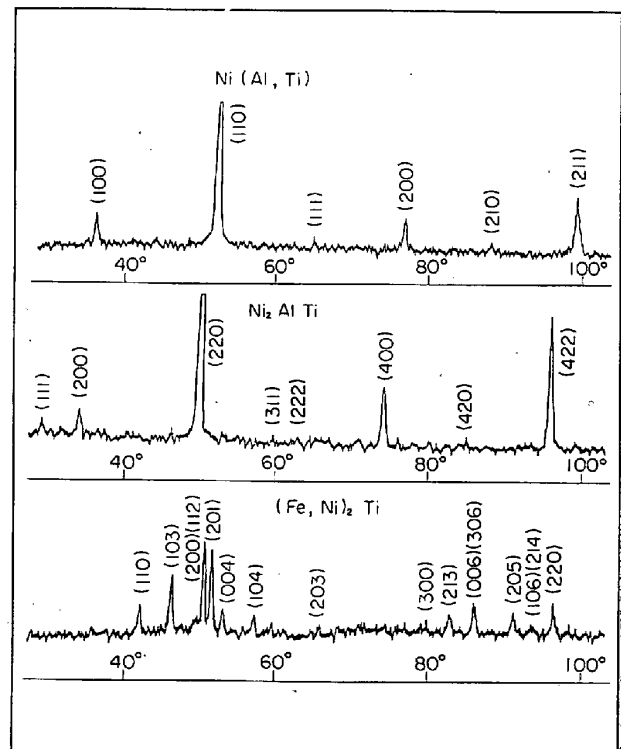
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Ni(Al, Ti), Ni₂AlTi and (Fe, Ni)₂Ti.

Table 2. Precipitated phases identified.

Alloy No.	Precipitated phases
94	NiAl
95	Ni(Al, Ti)
96	Ni ₂ AlTi
97	Ni(Ti, Al), (Fe, Ni) ₂ Ti, Ti(N, C)
98	(Fe, Ni) ₂ Ti, Ti(N, C), NiTi

界反応は、Ti の添加により抑えられ、No. 94 以外の試料には認められなかった。

3.3 析出相の同定

1000°C で溶体化処理後、575°C × 100hr 時効した試料に存在する析出相を同定するために、4% 磷酸水溶液で電解した残渣を X 線回折した。Fig. 3 は CoK_α 線による回折図形の例である。Fig. 3a は NiAl 型で、No. 95 から得られたものである。規則格子線(100), (111)および(210)反射が認められ、ordered bcc 構造を示している。この試料の場合 Al の一部が Ti でおきかえられていて、格子定数がわずかに大きくなっている(2.887 Å)。Fig. 3 b は Ni₂AlTi の回折図形で、最も硬化した No. 96 から得られたものである。考えられる規則格子線(111), (200), (311), (222)および(420)反射のうち、少なくとも相対強度が 3 以上のものは認められた。このうち(111), (311)反射が Ni₂AlTi を特徴づける additional な回折線であり、Heusler 合金型の、Ti が 000 の面心併進、Al が 1/2 1/2 1/2 の面心併進、Ni が 1/8 セルの各体心の位置にあるものと考えられる。この相については、TAYLOR と FLOYD⁴⁾が Ni-Al-Ti 合金で、HUGHES⁵⁾が Fe-Cr-Ni-Al-Ti 合金で存在を認めているが、彼らの得た格子定数とほぼ一致する 5.878 Å を得た。これは 2.939 Å × 2 であり、地の格子定数との misfit は約 2% であり、整合関係は良好と考えられる。

Fig. 3 c は Laves 相の回折図形で、No. 98 から得られたものである。これらの同定結果を Table 2 に示した。

3.4 時効の可逆性

Ni と Al を含むフェライト系の時効硬化型の鋼には、

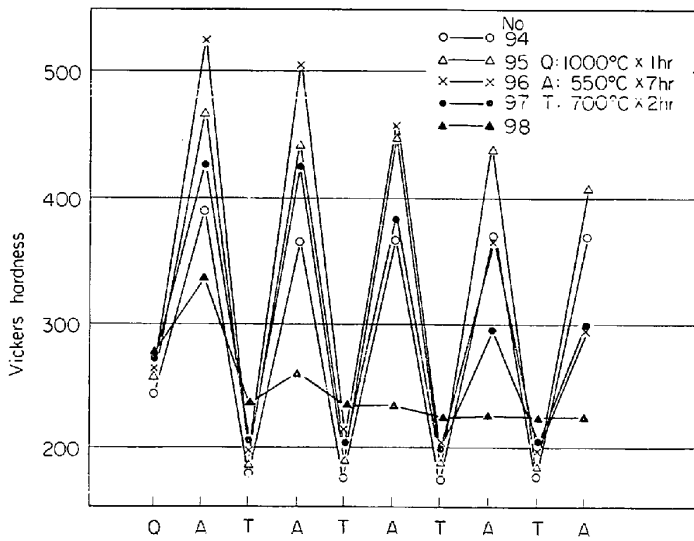


Fig. 4. Reversibility of age hardening.

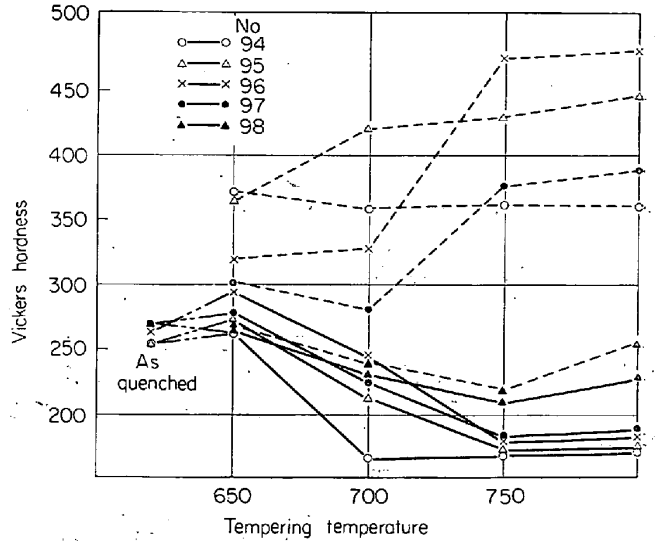


Fig. 5. Effect of tempering temperature on tempered hardness (full line) and tempered and aged hardness (dotted line).

reversibility of aging として知られる特異な現象が存在する。これは 500°C 前後の時効と、変態点以下の 700°C 前後の焼もどしをくり返した場合に、硬化と軟化の再現性がそこなわれないという現象である。これは Nitralloy N 鋼において SEABROOK が見だし、以来その理由については不明であつたが、著者ら⁶⁾はすでに Fe 5%Ni-2%Al 合金において、700°C 前後に加熱すると、析出相が容易にフェライト中に再固溶し、かつ溶解度が大きいことを明らかにし、これがこの現象の原因であることを示した。Fig. 4 は各試料を焼入れたのち、時効と焼もどしをくり返した場合の常温硬さの変化を示したものである。No. 94 はこの現象を明りように示している。しかし、Al を Ti でおきかえていくと、この条件では可逆性が低下した。これは Ti の存在により析出相が変わり、溶解度曲線が高温側にずれ、しかも平衡に達するのにかかりの時間を要するためと考えられる。

Fig. 5 は 1100°C × 15 min 加熱後水冷した試料を、650~800°C に 2hr 保持し水冷した時の硬さとその後 550°C × 7hr 時効した硬さを示したものである。すなわち、横軸の各温度はフェライト中における溶体化処理温度を意味する。No. 94 は 700°C ですでに時効の前後とも一定の値になり、より高温の処理で変化がない。しかし、Ti の比率が高まるにつれて、700°C では十分溶体化されないで、時効硬さはまだ低い状態にある。しかし 800°C になると、No. 98を除いては溶体化は著しく進行したものといえる。

700°C に加熱した場合生ずる析出相の同定を 25 hr 保持した試料で行なつた。その結果、No. 94 では電解残渣はほとんど得られず、No. 95, 96 は Ni₂AlTi, No. 97, 98 は Ni₂AlTi と Ti(N, C) の痕跡を含む Laves 相であつた。

4. 結 言

以上の結果をまとめると、次のとおりである。

- 1) Ni-Al 系が Ni-Ti 系より硬化したが、これ

は、Ni-Ti 系の場合 Laves 相が大きく析出したためと考えられる。

2) Al と Ti の同時添加は効果的で、どの割合の場合も単独添加より著しく硬化した。Al と Ti 量が原子%で当量の場合最も硬化し、その析出相は基質と coherent な Ni_2AlTi であり、地との格子定数の misfit は約 2%であった。

3) Ti の微量添加で粒界反応は抑制された。また Ti が多くなるほど時効速度が遅くなった。

4) 5%Ni-2%Al 鋼の時効の可逆性は、NiAl が α -Fe 中に約 700°C で再固溶することにより説明できるが、Ti の添加により Ni_2AlTi または Laves 相が生じ、溶体化温度としては 700°C は低く、800°C が必要であった。

文 献

- 1) 金尾, 青木: 鉄と鋼, 51 (1965) 5, p. 1097
- 2) 金尾, 青木, 荒木, 沼田: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 610
- 3) J. R. MIHALISIN and R. F. DECKER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960) p. 507
- 4) A. TAYLOR and R. W. FLOYD: J. Inst. Metals, 81 (1952), p. 25
- 5) H. HUGHES: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 204 (1965), p. 252
- 6) J. B. SEABROOK: General Electric Report No. R58MSD323

669.15'24'26-194:669.26
: 621.785.371 : 6 21.785.78

(245) Cr を含むマレージング鋼の時効に関する研究

東京大学工学部

工博 荒木 透・佐川竜平・増井浩昭

Study on Aging Behaviours of Maraging Steel Containing Chromium

Dr. Tōru ARAKI, Ryūhei SAGAWA
and Hiroaki MASUI

1. 緒 言

INCO で開発された極低炭素 Fe-Ni 系マレージング鋼の高価な Ni の一部を Cr で置換した Fe-Cr-Ni 系マレージング鋼について著者達は研究してきた。今回は極低炭素 Fe-Cr-Ni 合金に析出硬化元素として Ti を中心に、Ti の一部を Nb や Be で置きかえ、その時効挙動を調べた。また Cr と Ni の成分比を変えた場合、機械的性質などにどのような差異が生ずるかについてもあわせて調べた。

2. 試料および実験方法

試料は電解鉄、電解クロム、電解ニッケルおよびフェロニオブ、フェロベリリウムを用いて、Baltzer 式真空高周波炉で溶製した。試料の化学分析値を Table 1 に示す。これを 1100°C で均熱後、熱間鍛造、冷間圧延して試験片を作製した。溶体化処理は 800°C × 1hr, 950°C × 30 min, 1100°C × 10 min で行ない、空冷後深冷処

Table 1. Chemical composition of specimens.

Specimen	C wt%	Cr %	Ni %	Ti %	Nb %	Be %
C-1	0.003	13.84	8.38	—	—	—
C-2	0.003	13.79	8.36	0.85	—	—
C-3	0.004	13.75	8.23	0.51	0.5*	—
C-4	0.003	14.*	8.*	0.5*	—	0.10
N-5	0.004	2*	18.*	0.9*	—	—
N-6	0.004	2.01	17.64	0.45	0.48	—

* Charged composition

Mn < 0.01%, Si < 0.01%

P < 0.001%, S < 0.005%

理 (-65°C) を十分ほどこした。引張り試験は厚さ 0.9 mm の板試片で行なった。電気抵抗測定は長さ 40 cm, 断面積 1.2 mm² の細長い板状試片を Bridge 回路に組み、連続加熱測定を行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 溶体化処理温度と時効硬度曲線

溶体化処理温度 (800°C, 950°C, 1100°C) と時効処理温度 (400°C, 450°C, 500°C) とを組み合わせて時効硬度曲線を求めた。その結果つぎの事柄がわかった。

(1) 時効最高硬度は Ti の一部を Be で置きかえた C-4 が最も高く、つぎに Ti のみの C-2, N-5, そし

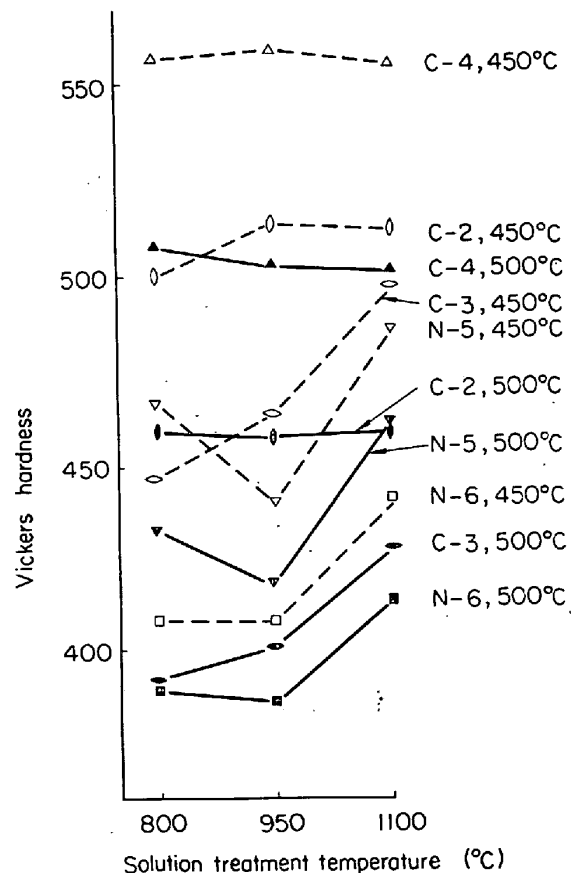


Fig. 1. Effect of solution treatment temperature on the maximum aging hardness at 450°C, 500°C.