

Fe-W, Fe-Nb および Fe-Ta 系合金の析出硬化*

70622

竹山宗芳**・長谷川正義***・岡本昌文***・所 一典****

Precipitation hardening in the Fe-W, Fe-Nb, and Fe-Ta System Alloys

Muneyoshi TAKEYAMA, Masayoshi HASEGAWA,

Masafumi OKAMOTO, and Kazunori TOKORO

Synopsis:

Fe₂W, Fe₂Nb and Fe₂Ta Laves phases (MgZn₂ type C 14) were found in iron alloys containing 6.95 wt % W, 0.35~2.50 wt % Nb and 0.86~2.40 wt % Ta. The activation energy for the formation of this phase was estimated at about 51.0 kcal/mol in the Fe-W, 61.5~64.3 kcal/mol in the Fe-Nb and 60.0~60.4 kcal/mol in the Fe-Ta binary alloy by hardness measurements. An addition of niobium or tantalum to pure iron was effective for solution and precipitation hardening, and both elements showed the similar effects as solute at once. In the ternary alloys containing nickel, manganese, cobalt, silicon and chromium, the precipitation process of Laves phase was similar to that in the binary alloy, on the other hand, in the Fe-W-Mn ternary alloy containing 5.6 wt % manganese the reversed austenite precipitated in Widmanstätten wise in the ferritic matrix at aging temperature 650~850°C, and this austenite transformed to martensite by water-quenching from aging temperature.

(Received Mar. 28, 1970)

1. 緒 言

置換型溶質原子を含むフェライト系鉄合金の析出硬化として、Be, Ti, P, Al, Cu, Mo, W, Nb などの硬化元素を多量に添加した合金系の析出に関する研究例が HORNBOGEN¹⁾によつて総合的に報告されている。しかしこれら硬化元素のうち Mo, W, Nb, Ta を含む各2元素合金の鉄側状態図においては、約1000°C以下のα相の固溶限がいまだに明確にされておらず、少量の硬化元素を含む鉄系合金の析出硬化に関する研究例は Fe-Mo 系合金²⁾を除いてはほとんど報告されていないのが現状である。

そこで本研究で^{3)~6)}は主として少量の W, Nb を含む2元素鉄合金の析出硬化特性を検討し、Fe-W 系合金についてはフェライト中における析出硬化の可能性を生成する金属間化合物と関連づけて検討し、Fe-Nb系合金については Nb の添加量を変化させ、α, γ, δ 相の各領域から水冷し、その後の時効による析出硬化特性について調べた。また同時に W および Nb と比較的類似した性質をもつ Mo および Ta を添加した Fe-Mo, Fe-Ta 系合金についても析出硬化特性を検討し、それぞれ比較して調べたが、Fe-Mo 系合金だけは過去の文献⁷⁾⁸⁾例を用いた。

さらに基本となる Fe-W, Fe-Nb および Fe-Ta 2元

系合金に対して、とくに鉄と金属間化合物を形成しにくい Ni, Mn, Co, Si, Cr などの第3元素を添加し、2元素合金の時効特性に対する影響を調べ、これら3元素合金の析出硬化現象を生成する金属間化合物の析出形態と関連づけて検討した。

2. 供試材および実験方法

実験に供した試材の化学組成を Table 1 に示した。

試料はいずれも大気中にて小型高周波炉(マグネシアルツボを使用)によつて約1.0 kg を溶製した。できたインゴットはすべて1100°Cで2 hr 均熱後8~12 mm 角に鍛伸し供試材とした。また溶解原料には電解鉄を使用し、添加元素としては W および Nb を除きいずれも純金属を用いた。

各試料は溶体化処理後、各温度で時効し、これを硬さ、光顕、EPMA などによつて時効過程を調べ、析出物の同定は10% KBr 水溶液にて電解抽出し、抽出された残渣をディフラクトメーターで Fe フィルターを通した Co

* 昭和42年10月, 43年10月, 44年3月, 10月本会講演大会にて発表

昭和45年3月28日受付

** 早稲田大学理工学部大学院

*** 早稲田大学理工学部 工博

**** 早稲田大学理工学部

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

Alloy system	W	Nb	Ta	Others
Fe-W	6.59			
Fe-W-Ni	6.95			4.33 Ni
Fe-W-Mn	8.90			5.63 Mn
Fe-W-Co	5.62			4.30 Co
Fe-Nb	0.35 0.95 2.50			
Fe-Nb-Ni		2.61 2.57		0.42 3.12 } Ni
Fe-Nb-Mn		2.42 2.51		0.37 2.28 } Mn
Fe-Nb-Co		2.48 2.52		0.29 4.18 } Co
Fe-Nb-Si		2.52		0.47 Si
Fe-Nb-Cr		2.45		1.02 Cr
Fe-Ta			0.86 2.40	
Fe-Ta-Ni			2.46	4.89 Ni
Fe-Ta-Mn			2.52	3.19 Mn
Fe-Ta-Co			2.30	4.96 Co

Other impurities C~0.005% N<0.01%

X線を用いて回折した。またマトリックスの格子常数はフィルターを通さない Fe X線を用い、背面反射範囲に生じる各 K_{α} , K_{β} の回折線から格子常数を算出し $\sin^2 \theta$ 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。

3. 実験結果および考察

3.1 各合金系の焼鈍状態および溶体化処理

3.1.1 Fe-W 系合金について

この合金系の2元系鉄合金の鉄状態図⁹⁾から推測すると焼鈍状態において Fe_2W の $MgZn_2$ 型の Laves 相が析出するはずであり、予想どおり本研究の各試料はいずれも Fe_2W の析出物が Fig. 1 に示されるとおり X線回折によつて同定された。しかし Fe-W-Ni 系合金だけは、WINKLER¹⁰⁾らの Fe-W-Ni 3元系状態図に記載されていない Fe_2W 以外の新しい金属間化合物の回折線が検出された。この新しい析出物の結晶構造および組成については未知であるが、Wと同族元素である Mo を含む Fe-18Ni-5Mo 合金¹¹⁾で検出された Ni_3Mo の回折線とは一致していない。またこの析出物は焼鈍後 650°C に加熱した後水冷すると回折強度が著しく減少するので Fe_2W よりも低い温度でマトリックス中に固溶し始めるものとみられる。

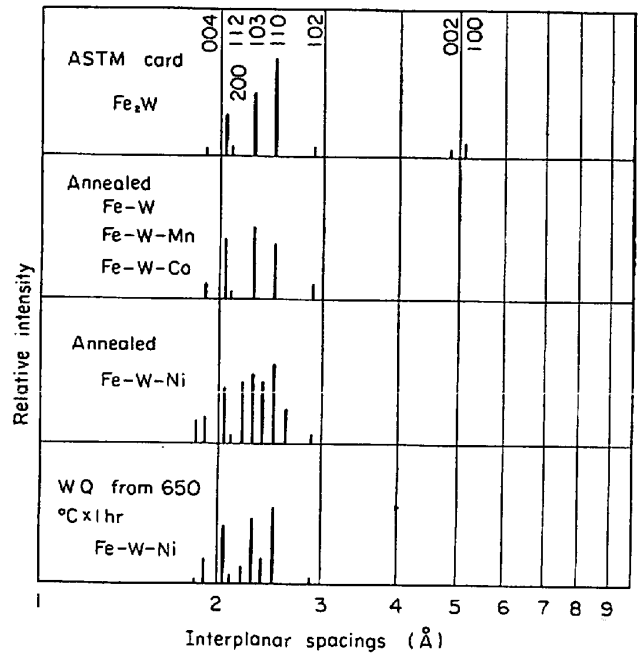


Fig. 1. A plot of the positions and relative intensities of the diffraction patterns with the published data on Fe_2W .

このように焼鈍状態で検出された析出物はいずれも 1300°C で 1 hr 保持後水冷によつて完全にマトリックス中に固溶し、常温で Fe-W 2元系はフェライト、Fe-W-Ni 系は massive なマルテンサイト、Fe-W-Co 系はフェライトの結晶粒界がせん断変形したが組織がそれぞれ光学顕微鏡によつて観察された。また Fe-W-Mn 系はフェライトとマルテンサイトの共存組織がみられたが 1380°C からの水冷によつて完全なフェライト組織となった。

一方、フェライト系の Fe-Mo 2元系合金は 10 at% 以上の Mo が添加されると高温 (1200°C 以上) からの水冷によつて塑性変形し、フェライト中に双晶が生成する報告例¹²⁾があるが、Fe-W 2元系および Fe-W-Mn 系においてはこのような双晶は認められず、結晶粒の粗大化したフェライト組織だけであつた。

また Ni, Mo, Co などのオーステナイト生成傾向の強い各元素は鉄への添加によつて γ -Fe 域を拡大させる傾向があるので、Fe-W 2元合金の α 域で存在する磁気変態点の Ni, Mn, Co 添加による変化を示差熱分析測定によつて調べた。

測定方法として毎分約 2°C の昇温速度によつて焼鈍状態の各合金を 900°C 付近まで加熱し、中性体に純 Ni (99.5 wt%) を用いた。

その結果 2元系および Ni, Co 添加材では 760°C 付近で磁気変態点¹³⁾が検出されており、この温度付近でも α

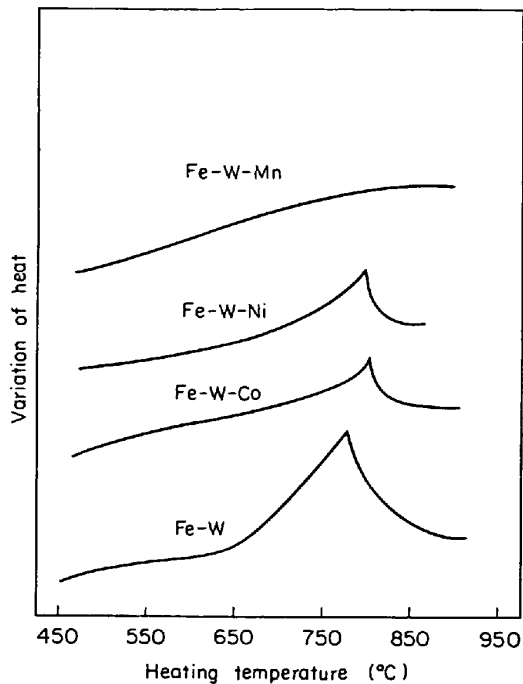


Fig. 2. Differential thermal analysis curves of several alloys ($0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

域は Ni, Co の添加による大きな変化がないとみられる。しかし Mn 添加材はこの変態点が完全に消失しており 760°C 付近で完全に γ 域に入ったものと考えることができる。

したがって Fe-W-Mn 合金は後述の時効温度 750°C において、溶体化処理によって生成した δ -フェライトのマトリックスが、オーステナイトに変化する可能性が十分考えられ、析出硬化現象にも影響を与えるものとみられる。

3.1.2 Fe-Nb 系合金について

Fe-Nb 2 元系合金の焼鈍状態における析出物はいずれも X 線回折から Fe_2Nb の MgZn_2 型の Laves 相が検出されたが、これを α , γ , δ の各領域から水冷したところ、 $0.35\% \text{Nb}$ および $0.95\% \text{Nb}$ 合金は 1200°C の γ 域からの水冷によって Fe_2Nb は完全に固溶した。しかし α 域での溶体化においては $0.95\% \text{Nb}$ 合金はまだ未固溶の析出物が常温で光学顕微鏡および EPMA によって認められており、 α 域での溶体化時間を長時間保持 (5~50hr) しても析出量は変化していない。一方 $0.35\% \text{Nb}$ 合金は 900°C で 5 hr 保持することによって析出物は α 域で溶体化した。これは SPEICH¹³⁾, ABRAHAMSON¹⁴⁾ らが指摘したとおり α 相の最大固溶限が 0.9% 以下とみられ、HANSEN の作製した α 相の最大固溶限が 1.8% という値とはかなり異なっていることが確認された。また $2.50\% \text{Nb}$ は 1300°C の δ フェライト域で溶体化後水

冷によつて常温でフェライト相が光学顕微鏡によつて観察された。

以上の結果からこの Fe-Nb 2 元系合金の溶体化温度および保持時間を $0.35\% \text{Nb}$ で 900°C 5 hr, $0.95\% \text{Nb}$ 合金で 1200°C 1 hr $2.5\% \text{Nb}$ 合金で 1300°C 1 hr に決定した。

つぎに Ni, Mn, Co, Si, Cr を含む各 3 元系合金はいずれも 1300°C で 1 hr 保持後水冷した。その結果 Ni, Mn, Co を多く添加した合金系では溶体化領域が γ 相となるため水冷によつてマルテンサイトあるいはフェライトの結晶粒界がせん断変形した massive なフェライト組織を示した。一方この Ni, Mn, Co 量の少ない合金系およびフェライト生成傾向の強い Si, Cr を含む 3 元系合金は溶体化領域が δ 相となるので 2 元系合金と同じように常温でフェライト組織が観察された。またこれら 3 元系合金の焼鈍状態における析出物はいずれも Fe_2Nb の Laves 相だけが X 線回折によつて検出されておりこの Fe_2Nb は 1300°C で完全に固溶した。

3.1.3 Fe-Ta 系合金について

Fe-Ta 2 元系合金の焼鈍状態における析出物は Fe_2Ta の Laves 相が X 線回折によつて検出されたが、これを α , γ , δ の各領域から水冷したところ、 $0.86\% \text{Ta}$ 合金は 900°C の α 域で 5 hr 保持によつて析出物が固溶し水冷によつて α 相の過飽和固溶体が生成した。これは ABRAHAMSON および HANSEN らが指摘した α 相の最大固溶限 $1.0\text{wt}\%$ という条件にほぼ一致するとみられる。また 1200°C の γ 域で 1 hr 保持した後水冷すると無拡散変態を示し、常温で massive 組織が得られた。一方、 $2.4\% \text{Ta}$ 合金は 1300°C の δ 域で析出物が完全に固溶した。

つぎに Ni, Mn, Co を添加した 3 元系合金は焼鈍状態において Fe_2Ta の Laves 相だけが検出され、この Fe_2Ta は 1300°C で完全に溶体化し、水冷によつてマルテンサイトあるいは結晶粒界だけがせん断変形した massive なフェライト組織が認められた。

3.1.4 鉄中における W, Nb, Ta の固溶体硬化

Fe-W, Fe-Nb および Fe-Ta の各 2 元系合金では焼鈍状態で MgZn_2 型の Laves 相だけが認められ、 1300°C からの水冷によつて常温でフェライト組織をもつた過飽和固溶体が生成した。この W, Nb, Ta の固溶によつて硬さの上昇を示すいわゆる固溶体硬化がみられ、硬化量を W, Nb, Ta 含有量の原子百分率に対してプロットすると Fig. 3 のようになる。

この結果から判断するとフェライトの固溶体硬化機能について Nb と Ta は原子百分率について比較すると

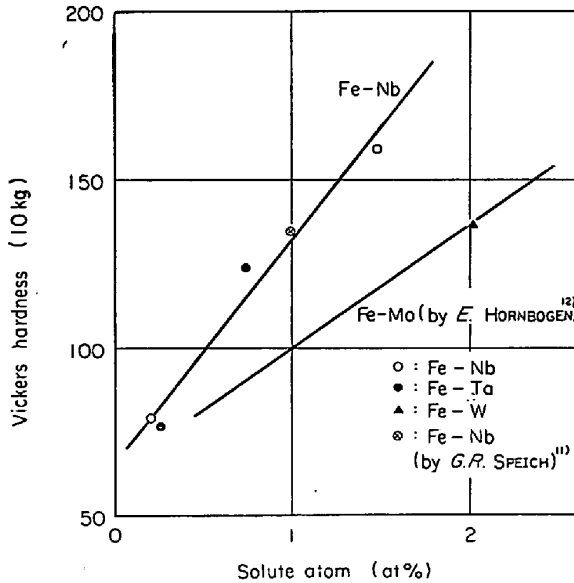


Fig. 3. Hardness of as-quenched Fe-Nb, Fe-Ta and Fe-W binary alloys.

同等であると考えられる。この点については Mo と W についても同様であると考えてよい。また鉄にたいする固溶体硬化には Nb あるいは Ta は Mo あるいは W を添加するより効果的である。

3.2 各合金系の析出硬化特性

3.2.1 Fe-W 系合金について

各合金を 1300°C (ただし Mn 添加材は 1380°C) から水冷後各温度で時効処理した。まず 2 元系については析出硬化がほとんどみられないが、光学顕微鏡によって組織観察すると溶体化後 850°C 2 hr で析出し始め、フェライトの結晶粒界および粒内に分散して析出した。また過時効の段階ではこの析出物は Fe₂W の Laves 相であることが X 線回折によつて確認された。

Co を含有した 3 元系合金¹⁵⁾は 2 元系合金と同じように析出硬化がほとんど認められない。しかし 850°C で恒温時効すると 2 hr で析出物が結晶粒内に生成しており X 線回折によつて Fe₂W の回折線が検出された。このように析出過程は 2 元系とほぼ同じであるが、結晶粒界に析出する時期は粒内析出よりも著しく短時間側にずれている。これは 1300°C からの水冷によつて無拡散変態をおこし、massive 組織の過飽和固溶体となり、結晶粒界がせん断変形を伴うために粒界近傍の転位密度が増大し、時効によつて核生成が粒界でおこりやすくなるためと考えられる。

一方 Ni および Mn を添加した各 3 元系合金については Fig. 4, 5 に各温度で恒温時効したときの析出硬化特性を示したが Ni 添加材は 2 段の析出硬化ピークが認められ、650°C で 500hr 時効した過時効の段階では X

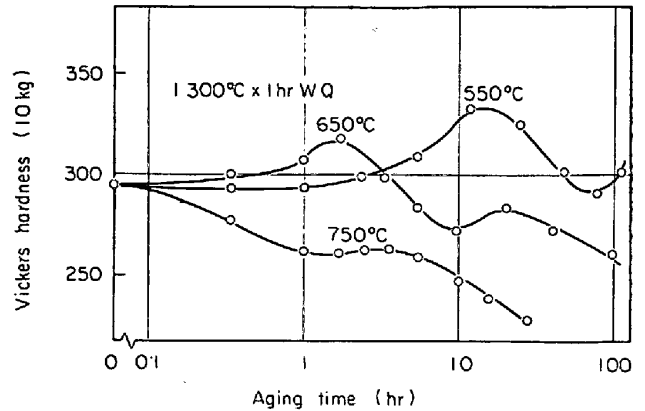


Fig. 4. Isothermal aging curves in the Fe-W-Ni alloy at several temperatures.

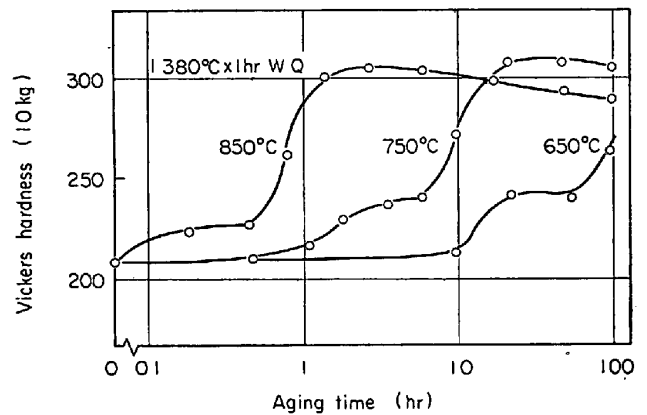


Fig. 5. Isothermal aging curves in the Fe-W-Mn alloy at several temperatures.

線回折によつて焼鈍時で検出された 2 種類の金属間化合物と同じ析出物が同定された。このうち 650°C で 20hr 時効した 1 段目の過時効の段階では EPMA による W-K_α, Ni-K_α 線の回折強度の変化(Photo. 1 (a) を参照) および X 線回折による析出物の回折線がみられず、750°C 時効で 1 段目の硬さピークが消失することから、最初の 1 段目の析出硬化機構はクラスターの生成による可能性も十分に考えられる。しかし 650°C で 500hr 時効した過時効の段階を EPMA で検討したところ、Photo. 1 (b) に示すように W-rich および Ni-rich な相が検出された。この W-K_α と Ni-K_α 線の強度に相関性がみられないが Fe₂W 以外の Ni を含有した新しい金属間化合物が生成することは前述の X 線回折からも明らかである。

つぎに Mn を添加した 3 元系合金は Fig. 5 に示すように 2 段の析出硬化が認められたが、とくに 2 段目の硬度の上昇は著しい。この合金系の析出過程を Photo. 2 の光学顕微鏡で観察したところ、750°C, 1.5hr ですでに Fe₂W の析出物がマトリクス中に析出しており、析

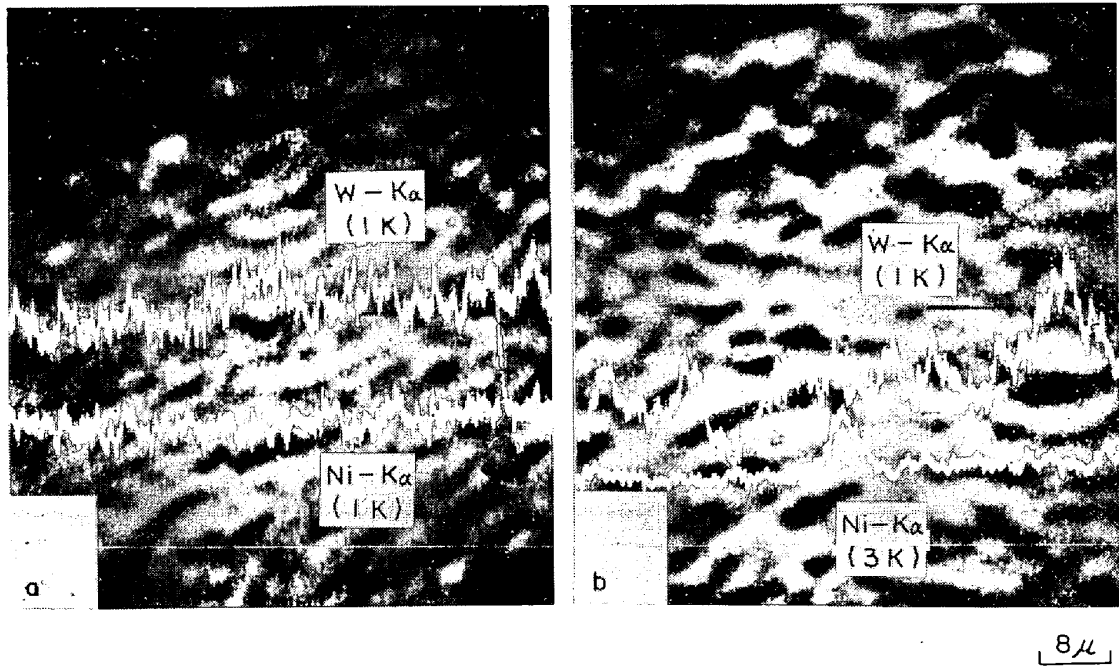


Photo. 1. Line scans of X-ray intensity and microstructure Fe-W-Ni alloy water quenched from 1300°C and aged for (a) 20hr (b) 500hr at 650°C.

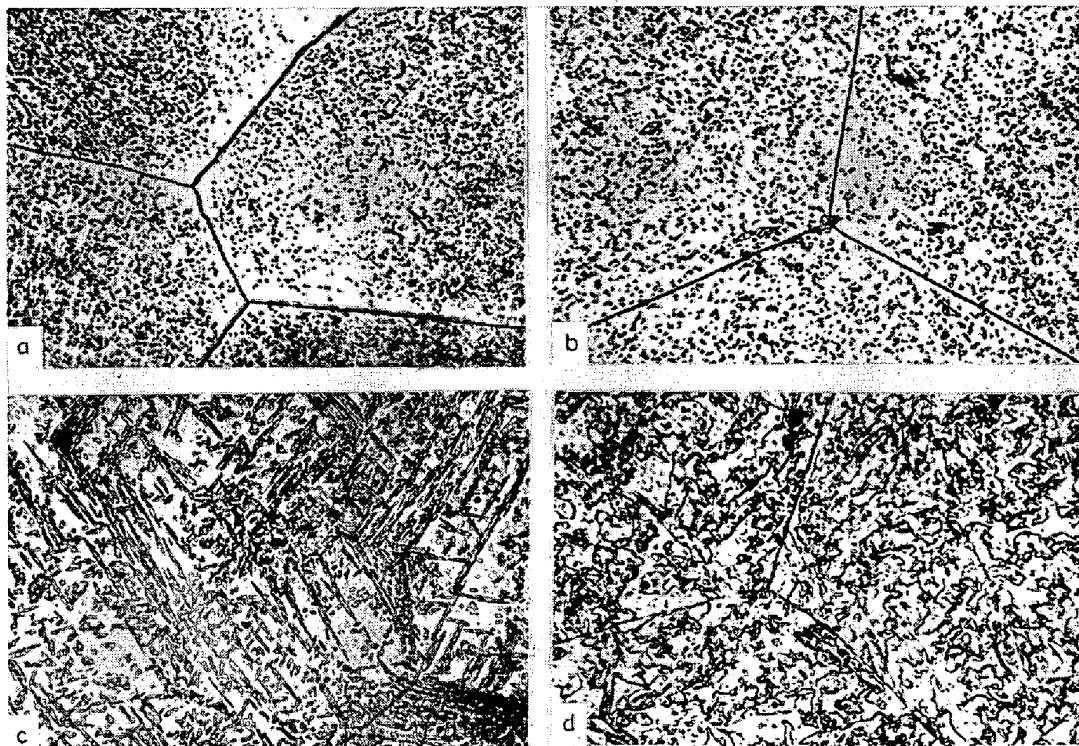


Photo. 2. Microstructures of Fe-W-Mn alloy water quenched from 1380°C and aged at 750°C for (a) 1.5hr, (b) 5hr, (c) 8hr, (d) 64hr. (×280)

出過程は2元系と同様であつた。さらに5hr時効で析出物の凝集化が始まり、8hr経過するとフェライト中に逆変態によるオースナイトがウィッドマンステッテン状に析出し始めた¹⁶⁾¹⁷⁾。さらに64hr経過するとともに

フェライト地の全面にオーステナイトが析出した。このように析出したオーステナイトは時効温度750°Cから水冷するために $\gamma \rightarrow \alpha'$ の無拡散変態をおこしX線回折から常温において γ 相を検出することができなかつた。

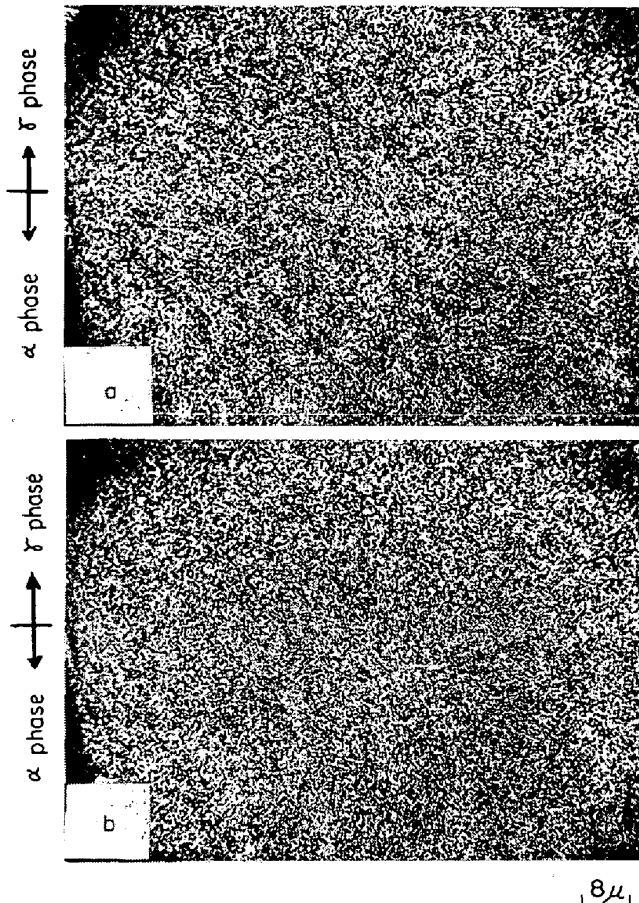


Photo. 3. Microstructure and X-ray image of Fe-W-Mn alloy water quenched from 1380°C and aged for 8hr at 750°C (a) W-K α (b) Mn-K α .

この逆変態オーステナイトの生成によるフェライト地の濃度変化について EPMA によって検討した。すなわち Photo. 3 に示す通り、W-K α 、Mn-K α 線で元素分析したところ、フェライト地と逆変態オーステナイトの境界部（時効後の水冷によつて α' 相となる）において W-rich 相が検出され (Photo. 3 (a) を参照)、X線回折よりこの rich な相は Fe₂W であった。また Photo. 3 (b) の Mn-K α 線図は Mn rich 相が検出されず、均一に Mn は分布しており、 α と γ 相（時効後の水冷で α' 相となる）での濃度の変化は認められなかつた。

ところでこれら Fe-W 系合金における Fe₂W の析出の活性化エネルギーは硬さ測定によつて、いずれも 50~51 kcal/mol の範囲内に入り、一般に置換型溶質原子の拡散から期待される活性化エネルギー (55~65 kcal/mol) に近い値を示した。また W と同族元素である Mo を添加した Fe-6 at% Mo 2 元系合金における析出の活性化エネルギーは 59 kcal/mol であり、Fe₂W の析出形態は Fe-Mo 系で析出する Fe₂Mo の Laves 相の析出形態に近いものと思われる。

析出の促進効果はとくに Ni, Mn を添加した 3 元系合金で認められた。Ni 添加材は 2 元系と比較して基質が massive なマルテンサイトであるのでフェライトに比べ高密度な転位が含まれ、Fe₂W の核生成の site が増加するため、析出を促進化させるものと考えられる。一方 Mn 添加材は基質がフェライトにもかかわらず、促進化するのは 2 元系の W 量 (6.59%) よりも多く添加 (8.90%) しているため W の過飽和度が大きくなつて析出時期を早めると考えられる。

3-2-2 Fe-Nb 系合金

各 2 元系合金試料を α , γ , δ の各領域から水冷し、その後 650°C で時効したときの析出硬化特性を Fig. 6 に示した。その結果いずれも析出硬化がみられ、とくに 0.35% Nb 合金でさえも硬さの上昇が存在することから、 α 域での溶体化によつて過飽和固溶体を形成することが確認された。また 0.95% Nb 合金は γ 域で溶体化が可能であり、2.5% Nb 合金は δ 域で溶体化し時効による析出硬化量は非常に高い。これら 2 元系合金はいずれも Fe₂Nb の析出によつて硬化しており、析出過程は SPEICH¹³⁾ らが指摘したように結晶粒界にまず最初析出し、その後転位、マトリックスに分散して析出するものと思われる。また X線回折および光学顕微鏡組織観察からは中間相 (Fe₇W₆) が検出されず、不連続析出^{18)~20)} の形態も伴っていない。

つぎにオーステナイト生成元素である Ni, Mn, Co を少量 (約 0.3~0.42 wt%) 添加した 3 元系合金は 1300°C 溶体化し水冷するといずれも常温でフェライト組織を示し、これを 650°C で時効したときの析出硬化特性

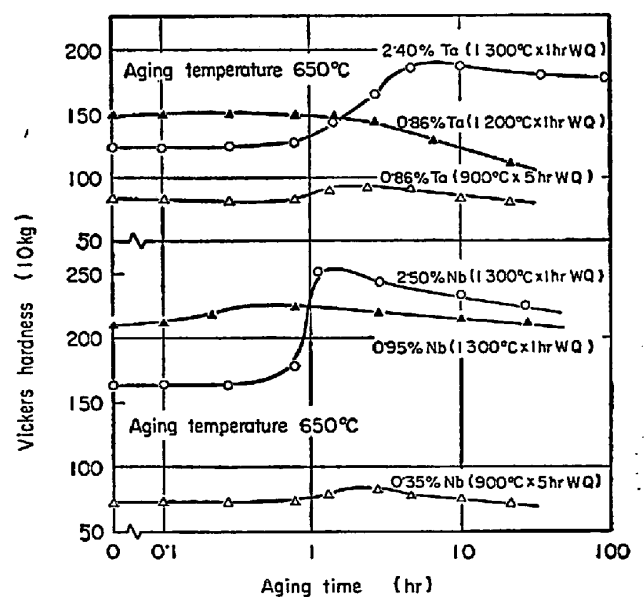


Fig. 6. Isothermal aging curves in the Fe-Nb and Fe-Ta binary alloys.

を示したのが Fig. 7 である。これを 2 元系と比較すると全体の硬度は高いが析出硬化量はほとんど変わらず、また析出による最大硬度までの時効時間もほぼ同程度である。またこの 3 元系合金の析出物としてはいずれも Fe_2Nb の Laves 相だけが X 線回折によつて検出された²¹⁾。

一方, Ni, Mn, Co を多量 (約 2.3~4.2 wt%) 添加した 3 元系合金のうち Ni, Mn 添加材は溶体化後の水冷によつて massive なマルテンサイトを生成しており、時効による析出硬化特性は 2 元系と比較して短時間側に析出硬化の最大ピークが移動し、析出の促進化が認められた。また Co 添加材は溶体化後の水冷によつてフェライトの結晶粒界がせん断変形した massive 組織を示した。これを 650°C で時効したときの析出硬化特性は 2 元系と非常に類似しており、析出の促進化は認められなかつた。これらの Ni, Mn, Co を多量に添加した各 3 元系合金の析出硬化特性曲線は Fig. 8 に示した。

以上の結果から 3 元系合金における析出物としては Fe_2Nb の Laves 相だけが析出し、とくにオーステナイト生成元素を多く添加し、そのため基質がマルテンサイト化した Ni, Mn 添加材だけが析出硬化時期を早め、マトリックスの違いによつて析出の促進化がみられた。

3.2.3 Fe-Ta 系合金

Fe-Ta 2 元系合金は α , γ , δ の各領域で溶体化し、Fig. 6 に示すように 650°C の時効温度での析出硬化特性について検討した。その結果 0.86% Ta 合金はいずれの領域 (α , γ) から溶体化しても時効による析出硬化がみられ、過時効の段階で Fe_2Ta の Laves 相が検出された。また時効過程は Fe-Nb 系と類似しており、 Fe_2Ta の析出前段階における中間遷移相は存在しないと思われる。

またオーステナイト生成傾向の強い Ni, Mn, Co を多量 (3.2~5 wt%) に添加した各 3 元系の基質はマルテンサイトあるいはフェライト結晶粒がせん断変形した massive 組織を示し、2 元系でみられた析出硬化特性と

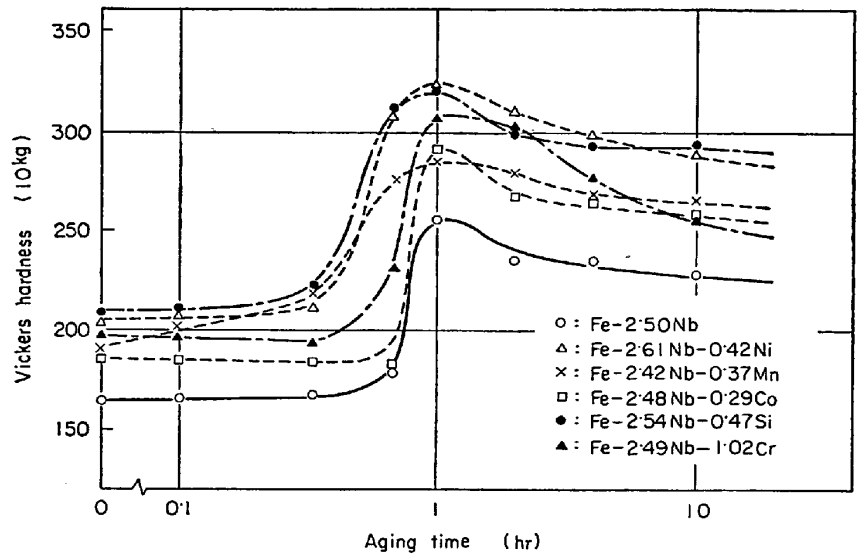


Fig. 7. Isothermal aging curves in the Fe-Nb-X (Ni, Mn, Co, Si, Cr) ternary alloys at 650°C after quenching from 1300°C.

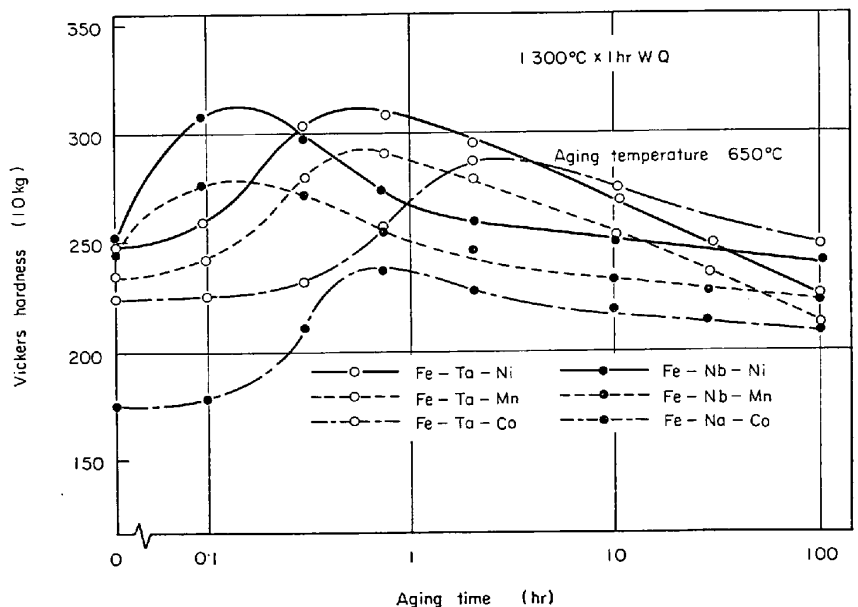


Fig. 8. Isothermal aging curves in several ternary alloys at 650°C after quenching from 1300°C.

比較すると Ni, Mn 添加材だけが Fe_2Ta の析出を促進化させている。これは Fe-Nb 系で記述した現象と同じである。また massive なフェライト組織を示す Co 添加材は 2 元系と同様な析出硬化特性を示し、 Fe_2Ta の析出促進化は認められない。(Fig. 8 を参照)

3.4.2 Fe-Nb および Fe-Ta 系合金における析出硬化の比較検討

Fe-Nb および Fe-Ta 2 元系合金の焼鈍状態での析出物はそれぞれ Fe_2Nb および Fe_2Ta であるが、この両者は $MgZn_2$ 型の Laves 相で互いに同一の結晶構造を有していた。しかしほぼ同じ重量百分率をもつた 0.95% Nb と 0.86% Ta および 2.5% Nb と 2.4% Ta の合

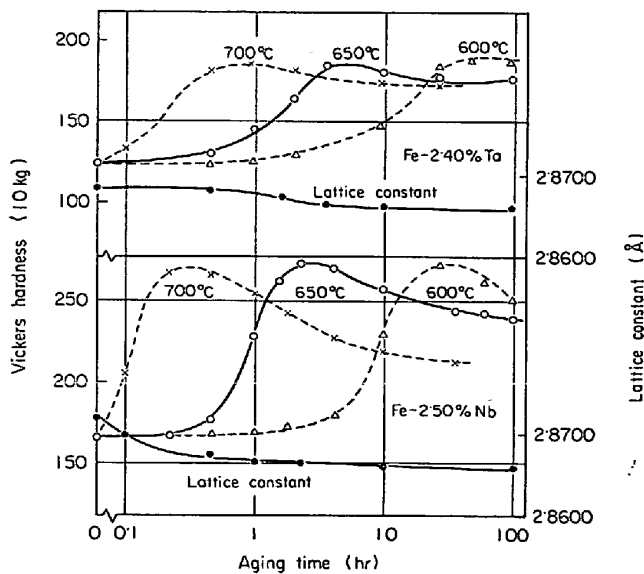


Fig. 9. Isothermal aging curves in the Fe-Nb and Fe-Ta alloy at several temperatures after quenching from 1300°C.

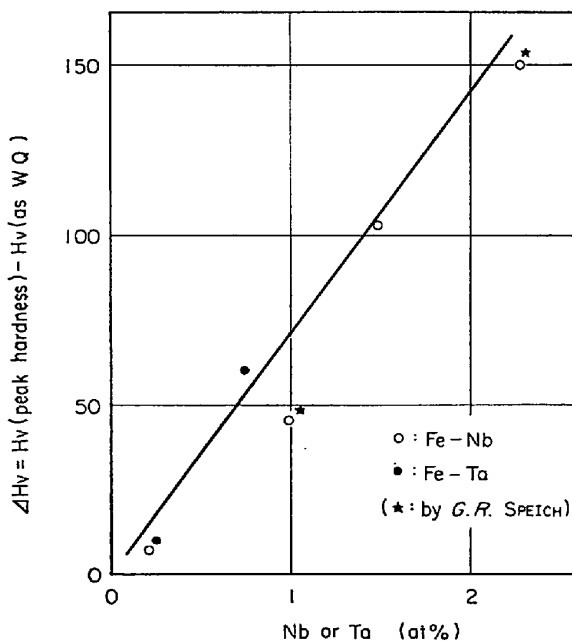


Fig. 10. Comparison of the effect of Nb- and Ta-content on precipitation hardening (600°C aging).

金の焼鈍状態での硬さは Nb のほうが高く、かつまた溶体化状態での固溶体硬化量も同様な結果がえられた。(Fig. 3 を参照) また 1300°C の δ 域で溶体化した Fe-2.5% Nb および Fe-2.4% Ta 合金の時効特性を Fig. 9 に示し比較検討したところ、Nb の場合のほうが析出による硬さの上昇が著しく、析出速度ははやく、析出による最大硬さに至るまでの時間が短い。しかし 900°C の α 域で溶体化した Fe-0.35% Nb と Fe-0.86% Ta の

析出硬化特性は非常に類似しており (Fig. 6 を参照)、硬さはほぼ同じ値となった。そこでこの両者の Nb, Ta を原子百分率で表わすとそれぞれ 0.21 at% Nb, 0.27 at% Ta とほぼ同じであり、析出硬化機能に対して Nb と Ta は原子百分率で比較すると同等であると考えられる。

以上の点についてさらに詳しく Fig. 10 に示すような原子百分率で析出による硬さの増加量をプロットすると直線的に変化し、Nb, Ta はほぼ同一の直線性を示した。したがって先に検討した固溶体硬化の場合と同様に同程度の析出硬化量を得るためには、Ta の場合には Nb の場合よりも重要百分率で多量 (約 2 倍) 添加する必要がある。

また Fe-Nb (Nb=0.35, 0.95, 2.50 wt%) 2 元系合金の析出の活性化エネルギーは硬さ測定より 61.5~64.3 kcal/mol となった。この値は SPEICH らが求めた Fe-Nb (Nb=1.67 wt%) 2 元系合金の 60 kcal/mol に非常に近い値であり、さらに Ni, Mn, Co, Si, Crなどを添加した 3 元系合金における析出の活性化エネルギーもほぼ同じ値を示した。また Fe-Ta 系合金はいずれも 60.0~61.5 kcal/mol の値を示した。したがって Fe-Nb および Fe-Ta 系合金における析出の活性エネルギーは普通にみられる鉄系合金の置換型溶質原子の拡散から予想される値 (55~65 kcal/mol) に近いことがわかる。

6. 結 言

Fe-W, Fe-Nb および Fe-Ta 系合金の析出硬化特性を検討した結果を要約すると次のとおりである。

(1) いずれの合金系も析出硬化の要因となる析出物は $MgZn_2$ 型の Laves 相であり、析出過程は互いに類似しており結晶粒界、転位上、マトリックスに逐次析出すると思われる。

(2) 各 2 元系および 3 元系供試合金における析出の活性化エネルギーはいずれも α -Fe 中の置換型溶質原子の拡散から予想される値と大きな差がなく、ほとんど同じ値であった。

(3) オーステナイト生成元素の Ni, Mn を添加して基質がマルテンサイト化した 3 元系合金の析出硬化特性は 2 元系合金の場合よりも短時間で析出し始め、析出の促進化が認められた。

(4) Fe-W-Mn 3 元系合金において逆変態オーステナイトが bcc のフェライト相から析出し、著しい析出硬化が生じ、析出の核成長が時間と温度とともに進行した。

(5) Fe-Nb と Fe-Ta を比較検討した結果 α -Fe 中における固溶体硬化および析出硬化作用は同じであつ

た。

文 献

- 1) E. HORNBOGEN: Precipitation from Iron-Base Alloys, ed. G. R. SPEICH, J. B. ELARK, GORDON & Breach, New York (1963) 1
- 2) H. L. MARCUS, M. E. FINE, and L. H. SCHWARTZ: J. Appl. Phys., 38 (1967), p. 4750
- 3) 長谷川, 所: 鉄と鋼, 53 (1967) 10, S 458
- 4) 長谷川, 岡本, 所: 鉄と鋼, 54 (1968) 10, S 726~729
- 5) 長谷川, 竹山: 鉄と鋼, 55 (1969) 3, S 186
- 6) 竹山, 長谷川: 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 585
- 7) R. D. RAWLINGS and C. W. A. NEWBY: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 1001
- 8) A. URAKAMI, H. L. MARCUS, M. MESHII, and M. E. FINE: Trans. Amer. Soc. Metals, 60 (1967), p. 344
- 9) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill New York (1958)
- 10) K. WINKLER and R. VOGEL: Arch. Eisenhüttenw. 4 (1932), p. 165
- 11) G. R. SPEICH: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1426
- 12) E. HORNBOGEN: Z. Metallk., 52 (1961), p. 47
- 13) G. R. SPEICH: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 850
- 14) E. P. ABRAHAMSON and S. L. LOPATA: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 76
- 15) R. M. HOBBS, J. S. BRAMMAR, and A. R. WESTROPE: International conference on the strength of Metals and Alloys Pre-print, 706 (Tokyo Japan 1968)
- 16) N. P. ALLEN and C. C. EARLEY: J. Iron Steel Inst, 166 (1950), p.281
- 17) G. KRAUS: Acta Met, 11 (1963), p. 499
- 18) D. TURNBULL: Acta Met, 3 (1955), p. 55
- 19) E. HORNBOGEN: J. Appl. Phys., 32 (1961), p. 135
- 20) G. Elsen and G. WASSERMANN: Z. Metallk., 52 (1961), p. 263
- 21) D. J. ABSON, G. G. BROWN, and J. A. WHITEMANN: J. Aus. Inst. Metals, 13 (1968), p. 61

討 論

【質問】 1. Fe-W-Mn 系で逆変態オーステナイトはウィッドマンステッテン状に析出しなかつたかどうか。

【回答】

著者らが使用した Fe-W-Mn 系合金における逆変態オーステナイトはフェライト中からウィッドマンステッテン状に析出し、時効温度および時間の上昇とともにフェライト全面に成長していくことが光顕あるいは電顕によつて確認された。しかしこのオーステナイトの生成の要因となる Mn は EPMA 解析から濃度変化 (α , γ 相中の Mn 量) を伴っていない。また時効後水冷するためこのオーステナイトはマルテン化しており、常温では

X線回折によつて γ 相を検出しなかつた。

【質問】 2. 1300°C → WQ の状態で双晶 (焼入双晶と思われる) がかなりひんぱんに観察されるかどうか。

【回答】

Fe-Mo 2 元素合金において 10 at% 以上の Mo が添加されると高温 (1200°C 以上) からの水冷によつて塑性変形し、フェライト中に双晶が生成する報告例があるが、今回使用した W, Mn を含む Fe-W-Mn 系ではこのような双晶はみられず、結晶粒の粗大化したフェライト組織だけであつた。

【質問】 3. 溶体化状態 (フェライト時である種の ordering, 偏析を示唆するような実験事実はないかどうか。

【回答】

MARCUS が行なつた合金において過飽和固溶体から Fe_2Mo が析出すると、内部摩擦測定での Q^{-1} が減少しており、過飽和状態において一種の Mo-ordering が生じるものと考えられている。しかし本研究の Fe-W 系合金について内部摩擦で ordering 偏析を示唆するような研究は行なっていない。

【質問】 4. Fe_2W の析出サイトとしては特に目立つた点がないかどうか。

【回答】

MARCUS らは Fe-6 at% Mo 合金の 550°C および 650°C における析出過程を Mössbauer 効果, ヤング率などの方法で調べたが、その結果 Fe_2Mo だけの安定相が析出すると結論しており、550°C 時効で原子の clustering が生じ、650°C 時効ではこの clustering は認められないとしている。これは Fe-W, Fe-W-Mn 系合金についても同様な傾向を示すと思われるが、本研究の結果からは 650~850°C の時効温度範囲で Fe_2W が結晶粒界 → 転位 → マトリックスの順で析出しており、(光顕, 電顕観察) とくに clustering の存在については詳しく検討していない。

【質問】 5. Fe_2W の析出の活性化エネルギーはどのくらいか。

【回答】

硬さ測定から析出反応の活性化エネルギーは 51.0 kcal/mol の値であつた。これは置換型溶質原子の拡散から期待される活性化エネルギーの値に近いとみられ、また Fe-6 at% Mo 合金における析出の活性化エネルギー 59.0 kcal/mol にも近いとみてよい。

【質問】 6. C < 0.008% のとき低 C 鋼のフェライトとマルテンサイトの区別はいかなる方法で行なわれたか。

【回答】

マルテンサイト化した合金系は Ni, Mn などのオーステナイト生成元素を添加したために析出物の溶体化域が γ 相となり、水冷によつてマルテンサイト化した。ところで Fe-W-Mn 系では 1300°C WQ で一部 γ 域に入っているため $\gamma + \alpha$ の共存域に入り、急冷によつてこの γ 相だけが α' に相変態した。したがつて常温では $\alpha + \alpha'$ の共存組織になつているが、2.5% nital 腐食でこのフェライトとマルテンサイトの区別は十分にできた。

【質問】 7. Fe-W-Co に age-hardening が認められなかつたのは組織的に適当でなかつたかどうか。

【回答】

Fe-W-Co 系合金において時効による析出硬化量は非常に少ないが、組織観察すると Fe_2W の Laves 相が析出しており析出過程は2元系とほぼ同じであるが、結晶粒界で析出する時期が粒内析出よりも著しく短時間側にずれた。これは Co の添加のために 1300°C WQ によつて無拡散変態した massive 組織の過飽和固溶体となり結晶粒界がせん断変形を伴うために粒界近傍の転位密度が増大し、時効によつて析出の核生成が粒界でおこしやすくなるためと考えられる。

【質問】 8. EPMA で硬化に寄与している rich zone または precipitate を見出す分解能はないと思う。

【回答】

rich zone と述べたのは、実はフェライト中から析出

した逆変態オーステナイトのことであつて、各時効温度から水冷したためにマルテンサイト化し、常温で $\alpha+\alpha'$ の共存組織となり、時効時間とともに α' 相が増加するために硬度が上昇すると考えた。なおWおよびMnの濃度変化については過時効において始めて EPMA での解析が可能であつた。したがつて析出物 (Fe_2W) 以下の中間遷移相の生成の可能性 (最大硬度に達するまでの析出過程) を判定することができなかつた。

【質問】 9. Mn-rich 相により硬化していると書かれているが size からいつて EPMA にかかるとはすなわち析出硬化物とするのはおかしいと思う。電顕薄膜と電子線回折などの併用はされたのか。

【回答】

回答8と同じ