

70632

鉄・ニッケル合金の析出硬化におよぼす Al, Be, Ti の複合添加の影響*

金尾正雄**・荒木 透***・沼田英夫**・中野恵司**

Effects of Combined Additions of Al, Be, and Ti on Precipitation Hardening of Fe-Ni Alloys

Masao KANAO, Toru ARAKI, Hideo NUMATA, and Keishi NAKANO

Synopsis

Effects of combined additions of Al, Be, and Ti on age hardening characteristics and precipitated phases in Fe-4~7% Ni alloys were investigated. The results obtained were as follows: (1) When Al and Be were added simultaneously, the maximum aged hardness obtained was the average of those of the single additions. The precipitated phases were NiAl and NiBe, both being CsCl type. The hardening was considered due to formation of clusters with ordered structure and also to precipitation of NiAl. (2) When Be and Ti were added simultaneously, the age hardening effect was found to be additive and NiBe and Ni₃Ti phases were separately recognized in the electro-chemically extracted residue. (3) When Al and Ti were both added, fine spherical Ni₂AlTi phase was precipitated and the hardness increase due to aging was remarkable. (4) Even if 24% Cr was added to Fe-4% Ni alloys, the combined effect of Al+Ti was also recognized. The precipitated phase of Fe-24% Cr-4% Ni-Ti alloy was mainly χ phase.

(Received Mar. 23, 1970)

1. 緒 言

著者らは、これまで Fe-Ni bcc 合金に対し、Al または Be を単独に添加した場合の析出硬化現象について研究し、いずれの場合も規則化体心立方格子相が析出する¹⁾²⁾こと、しかし Al の場合は時効の初期から析出がほとんど終了するまで連続的に硬化する³⁾が、Be の場合は析出前段階で硬化し、析出とともに軟化が生ずる²⁾ことなどを明らかにした。また Fe-5%Ni-Al 合金に対する Ti の影響を調べ、Al と Ti が原子比率で1対1の場合複合効果を生じてもつとも硬化し、析出相は Ni₂AlTi であることを示した。したがって、このような特徴を有する硬化元素 Al, Be, Ti を複合添加した場合の効果がどのようなになるか興味深い。そこで著者らは 5~7%Ni を含む鉄合金に Al と Be, Be と Ti, Al, Be と Ti を複合添加した場合の析出硬化特性を調べ、析出相の同定を行なった。また Al と Ti を複合添加した場合の挙動については、一部はすでに報告⁴⁾したが、さらに時効組織を明らかにするとともに、Ti を含む場合析出相が共存元素によつて影響される傾向が見られたので、とくに 24%Cr を添加した場合についても研究した。

2. 実験方法

用いた試料は再電解鉄、電解 Ni と Cr, 高純度金属

Al と Ti および約 6%Be を含む Fe-Be 母合金を用い、真空高周波誘導炉で溶製した。分析結果は実験結果の各項目ごとに示したが、不純物としては、C : 0.002~4%, P : 0.001~2%, S : 0.003~5%, Mn < 0.001%, Si : 0.001~4%, Cu < 0.01% 程度であつた。10 mm ϕ 丸棒に圧延し供試材とした。

マトリクス格子定数の測定、電解残査の X線回折、抽出レプリカの電子回折などを行なつたが、これらの方法はいずれもすでに報告¹⁾⁴⁾した場合と同様な方法を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 Al と Be の複合添加

3.1.1 時効硬化特性

Table 1 に用いた供試材の化学成分を示した。BA1 は Fe-7%Ni 合金に対して Al のみを、BA6 はそれと原子比率で等量の Be のみを添加したもの、それ以外は Al の一部を原子比率で等量の Be で置きかえたものである。Fe-Ni-Al 合金の析出物 NiAl の格子定数⁵⁾は約 2.89 Å で、Fe-Ni-Be 合金の析出物 NiBe のそれ⁶⁾は約

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

昭和45年3月23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 Fe-7% Ni-Be, Al alloys tested (wt %).

Alloy No	Ni	Be	Al
BA 1	6.98	—	1.08
BA 2	7.02	0.025	1.19
BA 3	6.93	0.095	1.07
BA 4	6.91	0.18	0.74
BA 5	6.89	0.31	0.38
BA 6	6.96	0.39	—

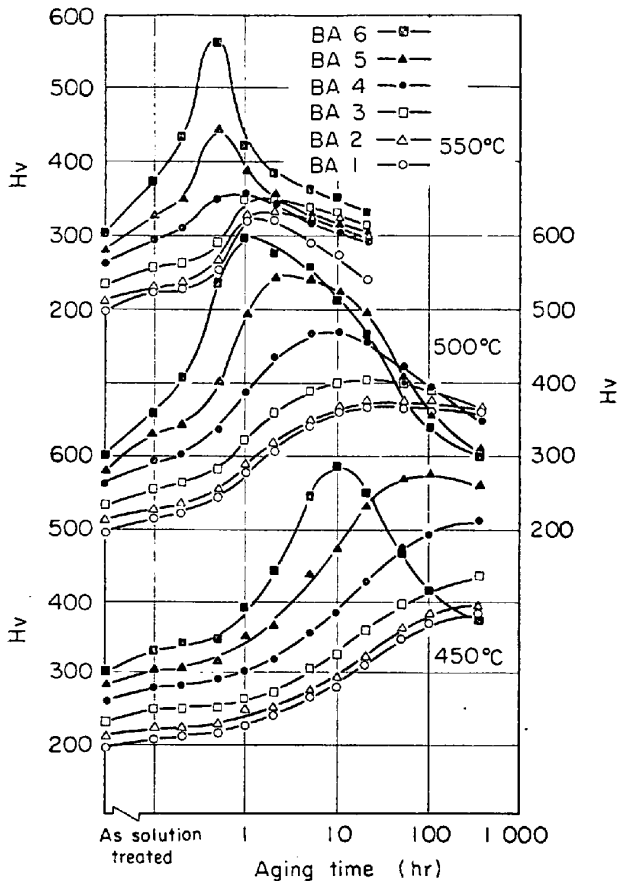
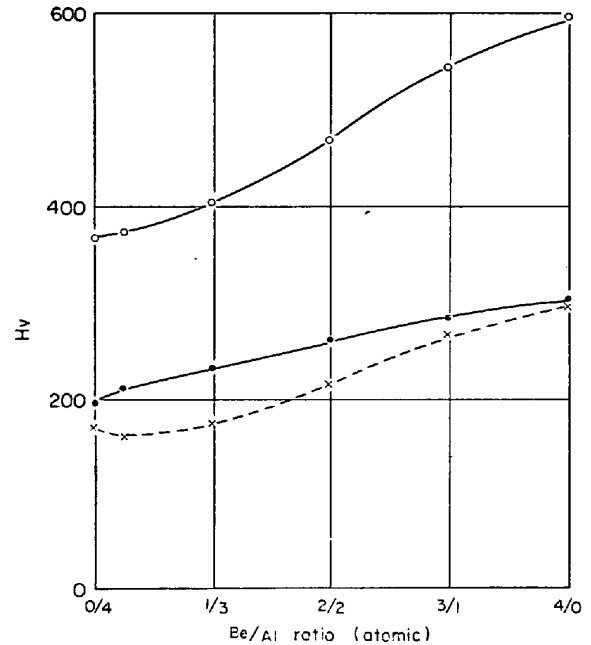


Fig. 1. Isothermal aging curves of Fe-7%Ni-Al, Be alloys at 450, 500 and 550°C after water quenched from 1000°C.

2.62 Å であるので、Al と Be を複合添加した場合に析出相が単一の規則化 bcc 構造であり、かつその格子定数が母相における添加の割合に応じて直線的に変化すると仮定して、マトリクスと析出物の格子定数が同じになるように成分を選ぶとほぼ BA 2 の組成になる。

Fig. 1 は 1000°C で溶体化処理し水冷したのち恒温時効した場合の、時効時間による硬さの変化を示したものである。Be の比率が高くなるにしたがって、次第に硬化が著しく、時効速度が速く、かつ過時効軟化が著しかった。Fig. 2 は Fig. 1 のデータから得られた焼入硬さ、最高時効硬さおよびその差、すなわち時効による



(●): As solution treated hardness, ○: Maximum aged hardness, ×: Increased hardness due to aging)

Fig. 2. As solution treated and maximum aged hardness as a function of Be vs. Al ratio.

硬さの増加量を、Be と Al の比との関係として図示したものである。これらの値は Be の割合が増加するとともに増加しており、ほぼ Al または Be 単独添加の場合を結んだ直線関係にあつた。直線からのずれはわずかで、これは Al と Be の効果が加算的であることを示唆している。

3.1.2 組織

BA 1 の焼入組織は、透過電顕観察の結果 Fe-5%Ni-2%Al 合金²⁾と同じくマッシュマルテンサイトとマッシュフェライトと思われる部分が混在していた。すでに示した²⁾ように Be は焼入性を増加するようで、Be の割合が増すにしたがい、マッシュマルテンサイトのみの組織となつた。

Photo. 1 は 500°C×50 hr 時効した各試料の光学顕微鏡組織である。Al または Be の単独添加の場合、粒界反応が生じており、セルが粒界から発達しているのが見られたが、Al と Be を複合添加した試料ではほとんど現われておらず、興味深い。

3.1.3 析出物の同定

Table 2 は 600°C×65 hr 時効した試料から 5% 磷酸水溶液で電解抽出した残渣の X 線回折の結果であつて、マトリクスの格子定数も併記した。残渣の X 線回折結果は各試料ともただ一種の B 2 構造 (CsCl 型) の回折線のみが得られた。格子定数と供試料の組成から、BA 1 は NiAl, BA 6 は NiBe 考えられる。他の BA 3, 4, 5

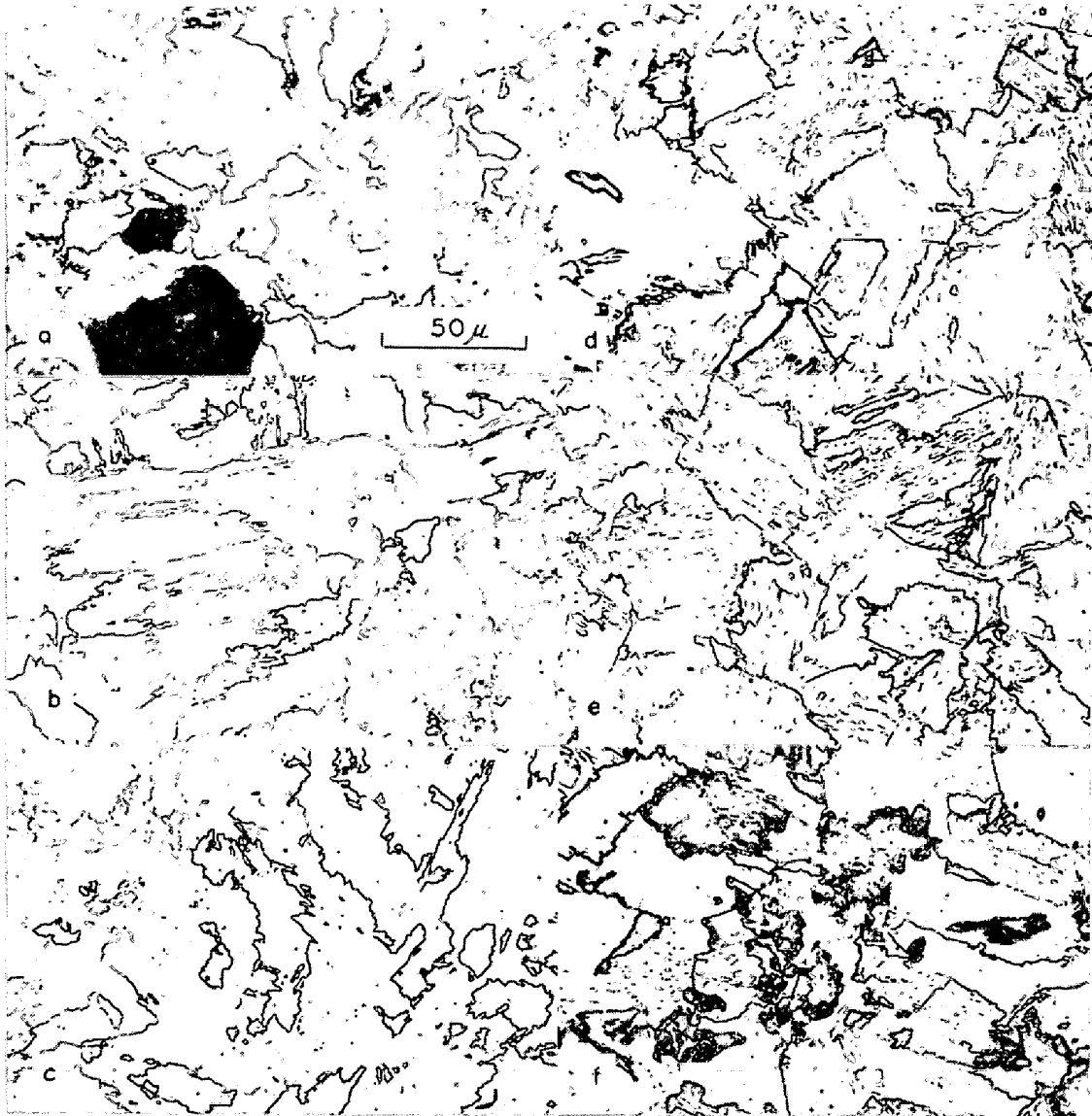


Photo. 1. Microstructures of Fe-7%Ni-Al, Ti alloys water cooled from 1000°C, aged for 50 hr at 500°C. a) BA 1, b) BA 2, c) BA 3, d) BA 4, e) BA 5, f) BA 6

Table 2. Lattice parameter of matrix and precipitated phase identified.

Alloy No	Matrix bcc(Å)	Precipitate ordered bcc (Å)
BA 1	2.871	2.882
BA 3	2.872	2.616
BA 4	2.873	2.617
BA 5	2.870	2.615
BA 6	2.870	2.614

については、BA 6 にきわめて近いことから微量の Al を固溶した NiBe と考えられる。ここで Al が関与する金属間化合物は過時効凝集しにくいために抽出できなかったと考えられる。たとえば BA 1 には粒界反応による大きな NiAl が存在するので抽出しやすかったが、粒界反応の生じにくい BA 2 は NiAl と同定することはでき

が、ごく微量しか抽出できなかつた。そこで Al が関与するであろう析出物の存在を確かめるために抽出レプリカの電子回折を試みた。Photo. 2 は BA 3 の 600°C × 500hr 時効した試料の抽出レプリカ写真および電子回折像である。この像を解析すると Table 3 に示すように 2 種類の B 2 構造の回折線が存在し、格子定数から NiBe と NiAl と考えられる。しかも NiAl による回折線のほうが強く、より多量に存在しており、明りように区別することはできないが、多数のやや小さい析出物が NiAl と考えられる。

3.1.4 析出過程

Fig. 3 に 500°C で時効した場合の、マトリクス格子定数の時効時間による変化を示した。図中矢印は硬化のピークを示す時間である。Al 単独添加の BA 1 は析

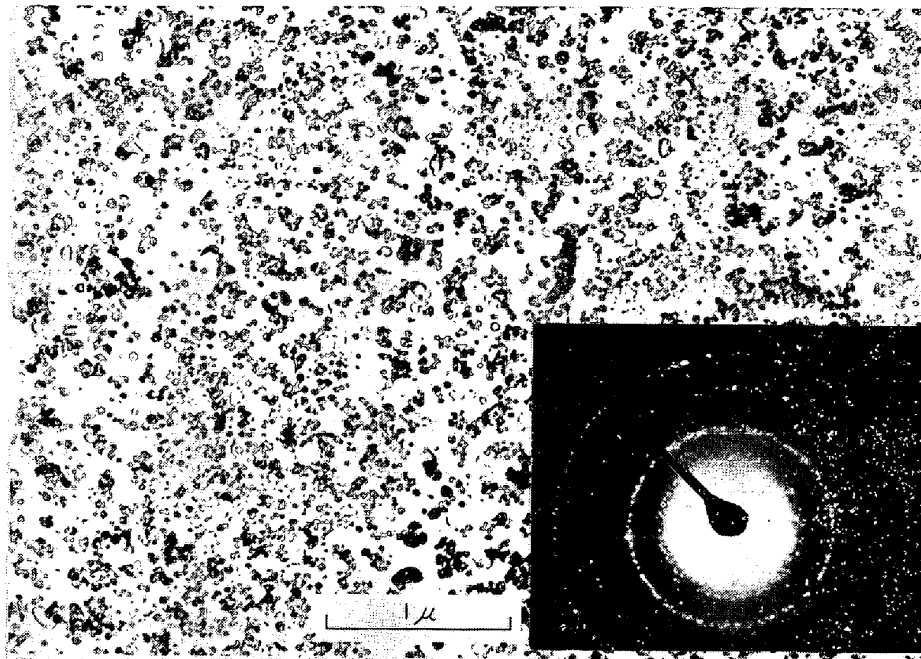


Photo. 2. Electron micrograph of Fe-6.93%Ni-0.095%Be-1.07Al alloy aged 500 hr at 600°C (extraction replica).

Table 3. Result of electron diffraction analysis of a extracted replica for Fe-6.93% Ni-0.095% Be -1.07% Al alloy aged for 500hr at 600°C.

Experimental result		ASTM card				
BA 3		NiAl		NiBe		
$d(\text{Å})$	$d(\text{Å})$	I/I_0	hkl	$d(\text{Å})$	I/I_0	hkl
2.84	2.87	40	100	2.61	80	100
2.61						
2.02	2.02	100	110	1.85	100	110
1.845						
1.653	1.655	20	111	1.51	60	111
1.511						
1.434	1.434	20	200	1.30	60	200
1.280	1.285	10	210	1.17	70	210
1.170	1.171	70	211	1.07	80	211
1.069						
1.015	1.015	20	220	0.923	60	220
0.915						
0.862				0.870	70	300
						221
0.825				0.825	80	310

出が生ずると格子定数は小さくなるが、時効のピークまで次第に低下しており、すでに報告³⁾したように、時効硬さのピークを示す時間までにほとんどの析出が行なわれたと考えられる。また Be のみの BA 6 は析出により格子定数は大きくなるが、硬化のピーク付近から増加しており、やはりすでに報告³⁾したように析出と同時に整合歪を失ない軟化するのであつて、硬化は析出前段階による。複合添加した場合、単一の析出物を作らず、

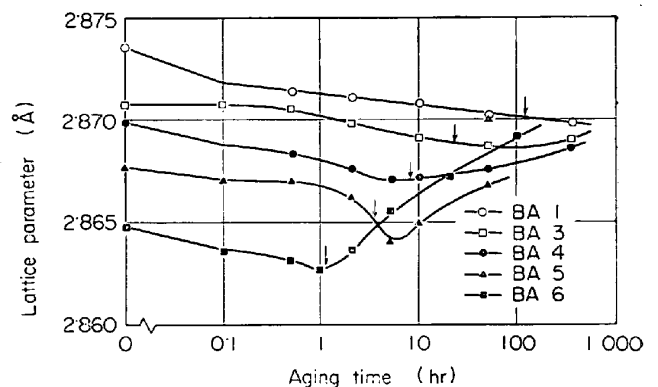


Fig. 3. Change of lattice parameter of matrix with aging time at 500°C.

Al と Be に関する析出物が別々に生ずるので、マトリクス格子定数は2つの現象が重なつて単純には考えられないが、おおよそどの試料も硬さのピークに達した時間付近で縮小から増大に転じている。縮小は硬化をもたらす規則化されたクラスターの形成と NiAl の析出によるものと考えられ、増大は軟化をもたらす NiBe の析出による。NiBe の析出が相対的に多くなると軟化が始まるため、時効硬さがピークに達する時間と格子定数が縮小から増大へ変化する時間が、ほぼ一致したのであろう。

3.2 Be と Ti の複合添加

すでに示したように Fe-5%Ni 合金に Al と Ti を複合添加すると、複合効果を生じた⁴⁾。一方 Be は Al と同様な構造の析出相を生じ、類似した挙動が多いので、

Be と Ti の複合添加の効果を調べた。Table 4 に供試材の化学成分を示した。BT 1 は BA 6 の Be 0.4% の半量を原子比率で等量の Ti でおきかえたものであり、BT 2 は Be, Al, Ti を等量添加したもの（合計で Be 0.4% にほぼ相当する）である。

Fig. 4 は上記試料および Al と Be を等量添加した BA 4 を、1000°C×1 hr 水冷後 500°C で恒温時効したときの硬度曲線で、Fig. 5 は BT 1, BT 2, BA 1, BA 4 および BA 6 を種々の温度で 5 hr 時効した硬さである。Be の一部を置換してより硬化したものはなかったが、Al と Be の複合添加より、Be と Ti の複合添加がより効果的であつた。一方、Al, Be, Ti を原子比率で

Table 4. Chemical composition of Fe-7% Ni-Be,Ti alloys tested (wt %).

Alloy No	Ni	Be	Ti	Al
BT 1	6.98	0.17	1.02	—
BT 2	6.93	0.12	0.70	0.37

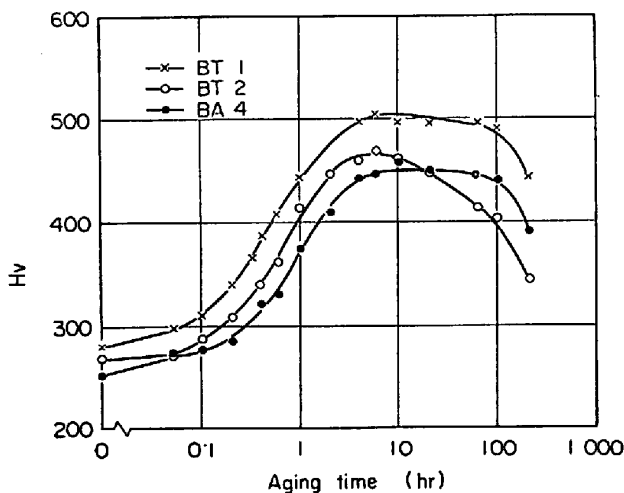


Fig. 4. Isothermal aging curves of Fe-7%Ni-Be, Ti alloys at 500°C.

等量ずつ添加した BT 2 は、少ない Be 量にもかかわらず BA 4 と同程度硬化したが、この程度 (0.12%) の Be の単独添加では硬化は生じないであろう²⁾。Be に Al や Ti を複合添加すると、著しい相乗効果こそ生じはしなかつたが、しかし Be がわずかの場合でも加算的な効果は生じた。

BT 1 の析出相は、650°C×65 hr 時効試料を 5% 磷酸水溶液で電解し残査を X 線回折した結果、Fig. 6 に示すように NiBe と Ni₃Ti であり、Al と Ti が共存した場合と異なり、Al と Be の場合のように Be の化合物と Ti の化合物が別個に析出した。

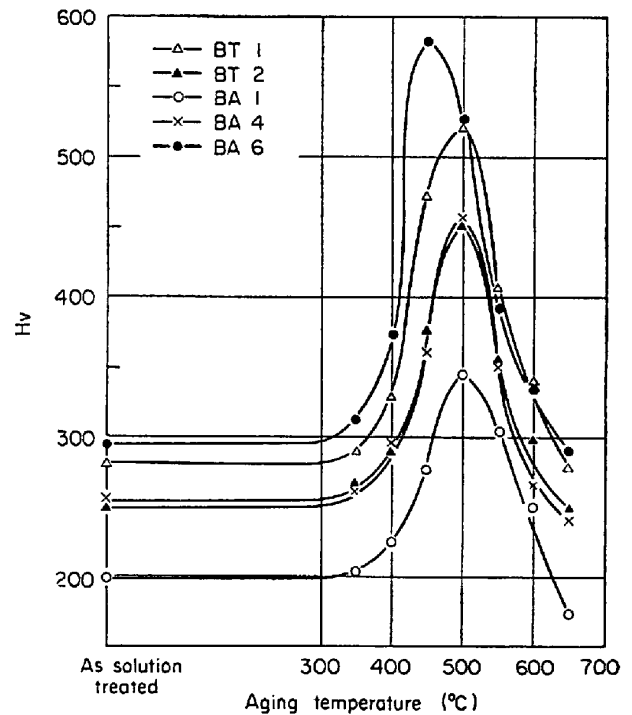


Fig. 5. Effect of aging temperature for 5 hr on aged hardness of alloys tested.

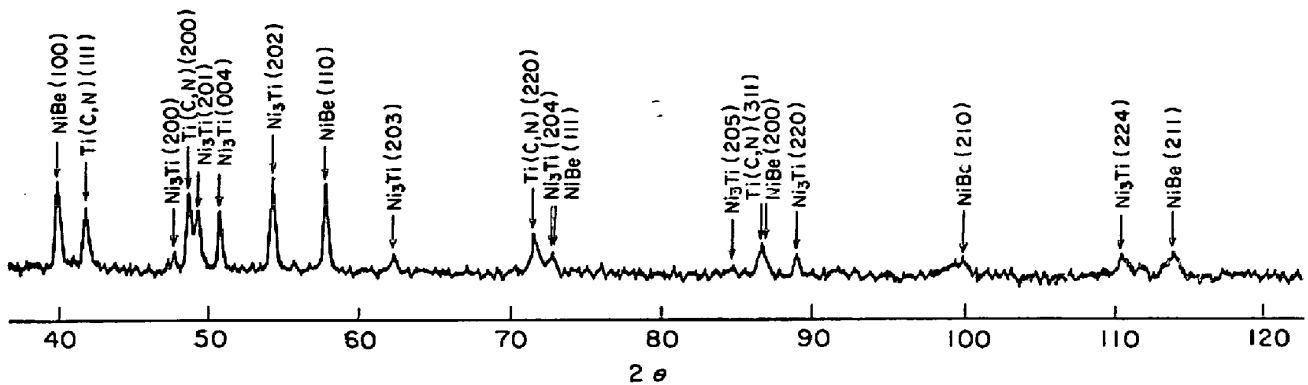


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of electrochemically extracted residue of Fe-6.98%Ni-0.17%Be-1.02%Ti alloy aged for 65 hr at 650°C.

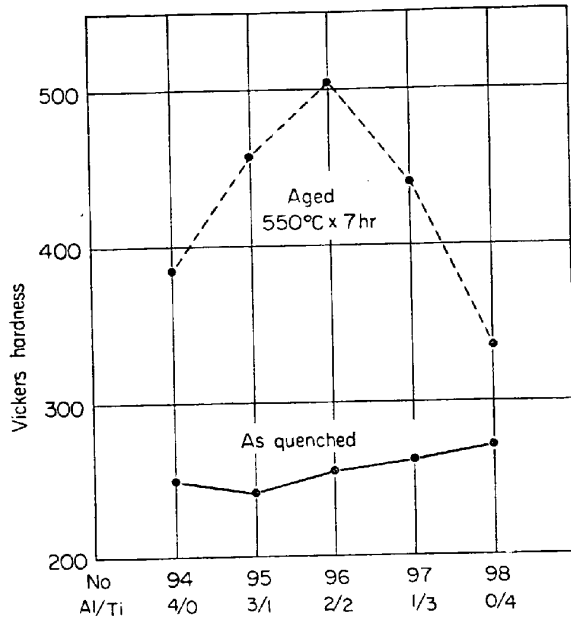


Fig. 7. Quenched and aged hardness as a function of Al/Ti ratio.

Table 5. Chemical composition of Fe-5% Ni-Al, Ti alloys tested (wt %).

Alloy No	Ni	Al	Ti
94	5.38	2.09	N.D
95	5.38	1.56	0.83
96	5.38	1.04	1.67
97	5.37	0.49	2.50
98	5.35	0.04	3.10

3.3 Al と Ti の複合添加

3.3.1 Fe-5%Ni-Al, Ti 合金について

Fe-5%Ni 合金に Al と Ti を複合添加すると著しい複合効果があり、とくに Al と Ti の割合が原子比率で等しい場合にもつとも著しく、そのときの析出相はマトリクスと整合な Ni_2AlTi であった。Fig. 7 は Table 5 の各試料を $1000^{\circ}C \times 1$ hr 水冷したのち $550^{\circ}C \times 7$ hr 時効したときの硬さを、成分との関係として図示したものであつて、上記結果を明示している。Fig. 8 は焼入硬さとその後 $550^{\circ}C \times 7$ hr 時効したときの硬さに対する焼入温度の影響を示したもので、各試料とも $1100^{\circ}C \sim 1200^{\circ}C$ が最も硬化した。

Table 6 は $1000^{\circ}C$ から水冷したのち $575^{\circ}C \times 100$ hr 時効した試料に存在する析出相を同定した結果で、4% 磷酸水溶液で電解した残渣を X 線回折したものである。このうち試料 No 97 で Ni (Ti, Al) を Ni_2AlTi と区別することは、規則格子線が弱く、その線の有無から判断するのは事実上不可能であつた。しかし試料 No 95 と試料 No 98 の回折ピークを参照して、試料 No 97

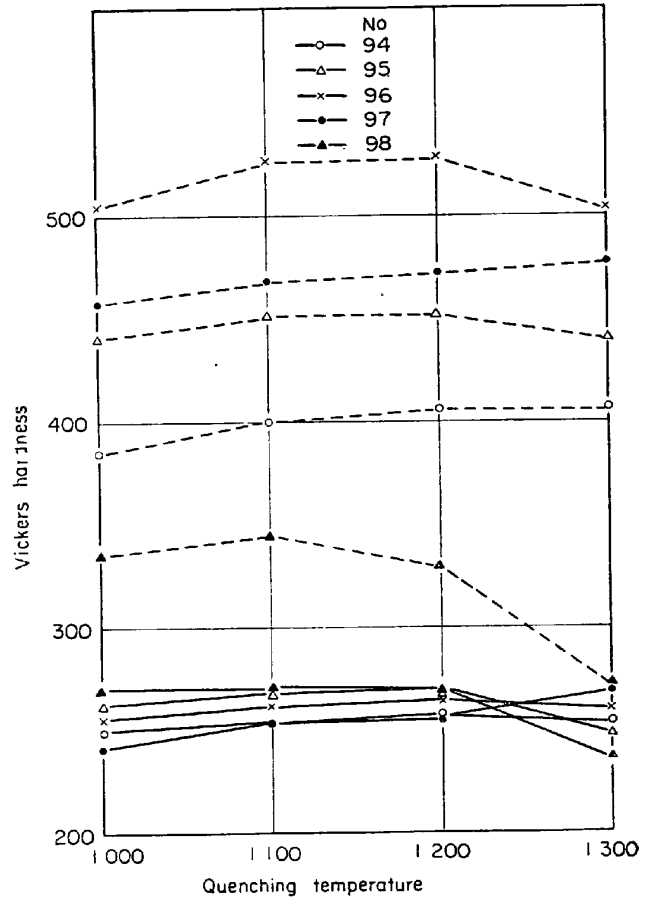


Fig. 8. Effect of quenching temperature on quenched (full line) and aged hardness (dotted line).

Table 6. Precipitated phases identified.

Alloy No	Precipitated phases
94	NiAl
95	Ni(Al, Ti)
96	Ni_2AlTi
97	Ni(Ti, Al), (Fe, Ni) $_2$ Ti, Ti(N, C)
98	(Fe, Ni) $_2$ Ti, Ti(N, C), NiTi

における Ni(Ti, Al) の存在を推定した。これらの析出状態をみるために光学および電子顕微鏡組織観察を行なった。

Photo. 3 は、 $1000^{\circ}C \times 1$ hr 加熱後水冷した組織である。Ti の多い試料は $1000^{\circ}C$ では均一なオーステナイトにならなかった。Photo. 4 は $575^{\circ}C \times 100$ hr 時効組織で溶体化時に硬化元素濃度に著しい偏析が存在したため、No 97, No 98 では部分的に析出状態に差異を生じた。各試料の抽出レプリカ写真をみると、No 94, 95 では粒状の NiAl が観察された。Photo. 5 は No 96 で粒状の析出物が抽出され回折線は Ni_2AlTi を示している。この合金の時効試料の透過電顕回折像はすでに示したが、マトリクスと析出物は整合状態にあつた。No

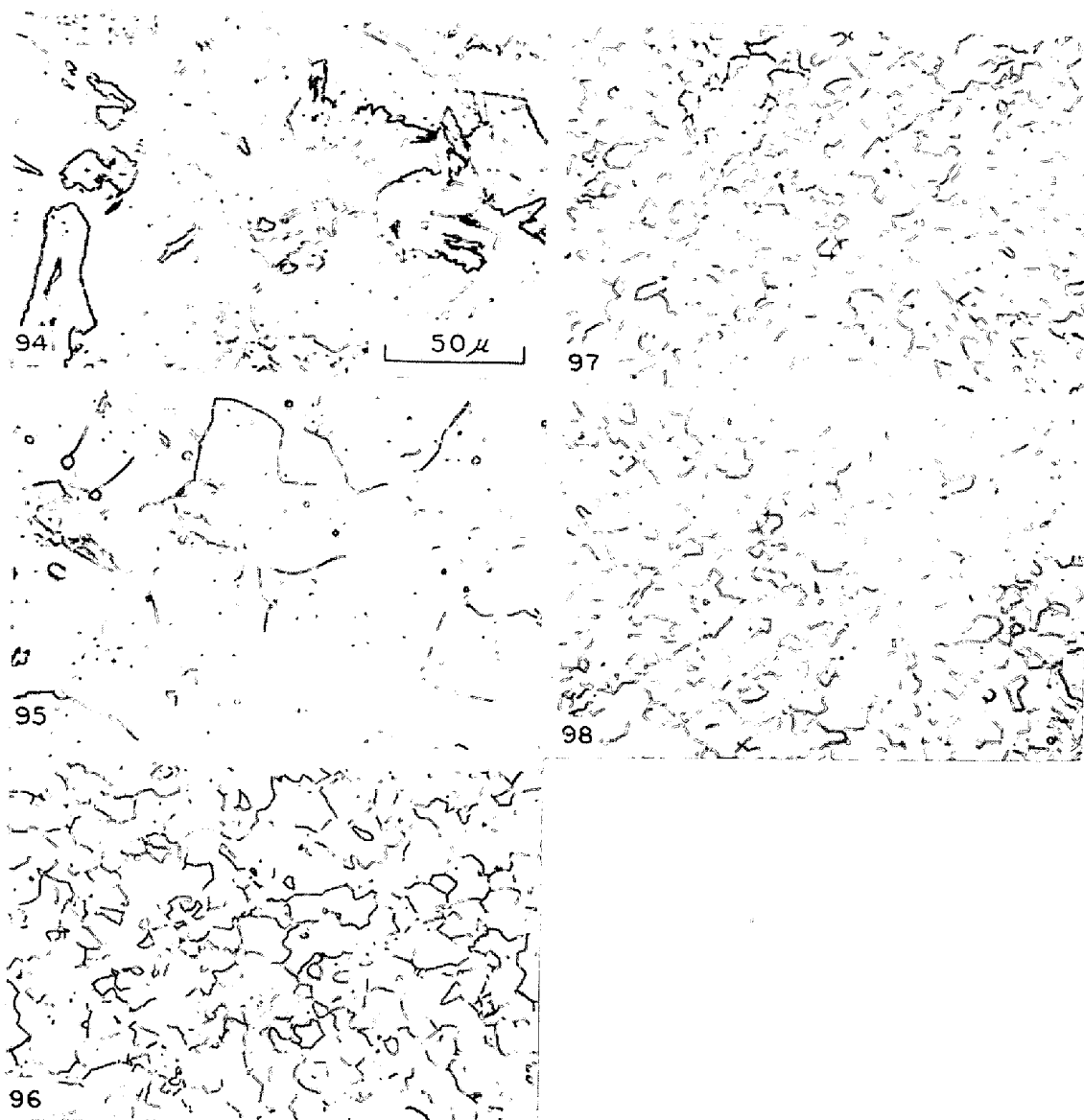


Photo. 3. Microstructures of Fe-5%Ni-Al, Ti alloys water quenched from 1000°C.

97 の合金では微細粒状析出物のみの領域 (Photo. 6) と、針状析出物と粒状析出物の混在した領域 (Photo. 7) が存在した。電子回折像から粒状析出物は Ni (Ti, Al) 針状析出物は $(\text{Fe, Ni})_2\text{Ti}$ と考えられる。Photo. 8 は Ti 単独添加の No 98 の時効組織で、ほとんどが針状の Laves 相であり、また前に述べたように不均質であつて、大きな Laves 相が存在する部分 (Photo. 9) も認められた。

3.3.2 24%Cr-4%Ni-Al, Ti 合金

Al を含む場合と異なつて、Ti を含む析出硬化鋼の場合組成によつて析出相が変る傾向が見られ、硬化挙動も変ることが考えられるので、Cr の影響もあわせて見るために約 24% の Cr を添加した Fe-4%Ni 合金に、前項と同じく Al と Ti の比率を変えて添加し、時効特性

Table 7. Chemical composition of Fe-24% Cr-4% Ni-Al, Ti alloys tested (wt %).

Alloy No	Cr	Ni	Al	Ti
CAT-1	23.84	4.10	1.64	N.D
CAT 2	24.30	3.92	1.06	0.66
CAT 3	23.25	3.98	0.85	1.57
CAT 4	23.83	4.40	0.55	2.33
CAT 5	24.42	4.03	0.02	3.06

を調べた。Table 7 に試料の化学成分を示した。変態点測定の結果、CAT 1~4 は 1000°C まで変態がなく、CAT 5 は約 950°C で 1000°C 加熱でわずかに二相領域に入った。これらのフェライト組織は Ti 量が増加するとともに結晶粒が微細になつた。

Cr を添加することによつて時効硬化速度は著しく早

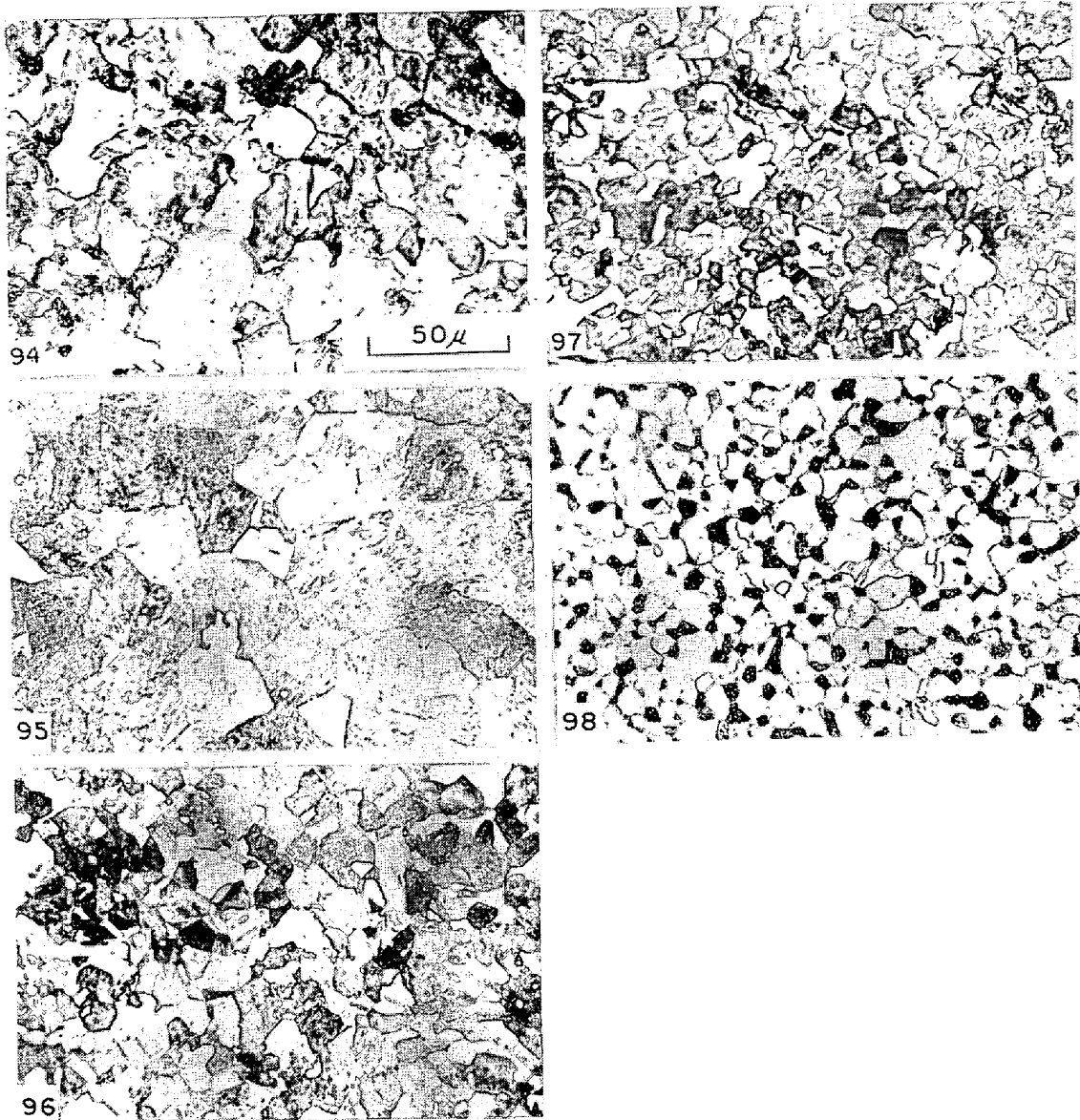


Photo. 4. Microstructures of Fe-7%Ni-Al, Ti alloys water quenched from 1000°C and aged 100 hr at 575°C.

くなつた。Fig. 9 は 1000°C から冷却速度を変えて冷却したときの硬さであるが、空冷ですでにかなり硬化している。Fig. 10 は 1000°C で溶体化処理したのち 550°C で恒温時効したときの硬度曲線である。Ti が多いほどゆるやかに硬化した。最高硬さは Cr を添加しないときと同じく Al と Ti を原子比率で 1 対 1 に含む試料で得られたが、Ti のみの試料もかなり硬化し、Cr を含まない場合とやや異なっていた。析出相の同定のため、575°C × 100 hr および 750°C × 100 hr 時効した試料を 5~10% 磷酸水溶液で電解し、抽出残渣を CoK α 線で X 線回折した。得られた結果を Table 8 に示した。もつとも硬化した試料 CAT 3 からは Cr を含まない場合と同じく Ni₂AlTi であったが、750°C × 100 hr 時効した試

Table 8. Precipitated phases identified.

Alloy No	Heat treatment	
	1000°C × 1hr WQ 575°C × 100 hr	1000°C × 1hr WQ 750°C × 100 hr
CAT 1	NiAl	NiAl
CAT 2	Ni ₂ AlTi	Ni ₂ AlTi, Ti(N, C)
CAT 3	Ni ₂ AlTi	Ni ₂ AlTi, λ
CAT 4	λ , NiTi, (Fe, Ni) ₂ Ti	λ
CAT 5	λ , (Fe, Ni) ₂ Ti	λ

料からは微量の λ 相が認められた。CAT 4, 5 ではおもに λ 相であった。この相に関しては HUGHES と LLEWELYN⁹⁾ が Fe-25%Cr-4%Ni-3.5%Ti 合金で同様な相を見出し、格子定数 8.838 kX の体心立方格子で Fe₃₅Cr₁₃Ni₃Ti₇ を与えているが、本実験においてもほぼ一致

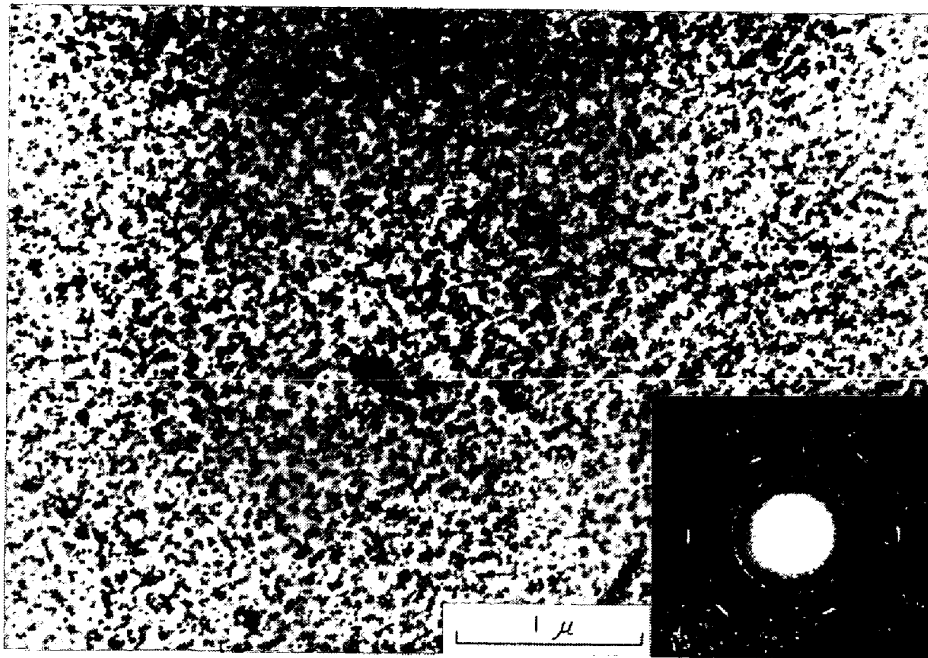


Photo. 5. Electron micrograph of aged Fe-5.38%Ni-1.04%Al-1.67%Ti alloy (No 96) (extraction replica).

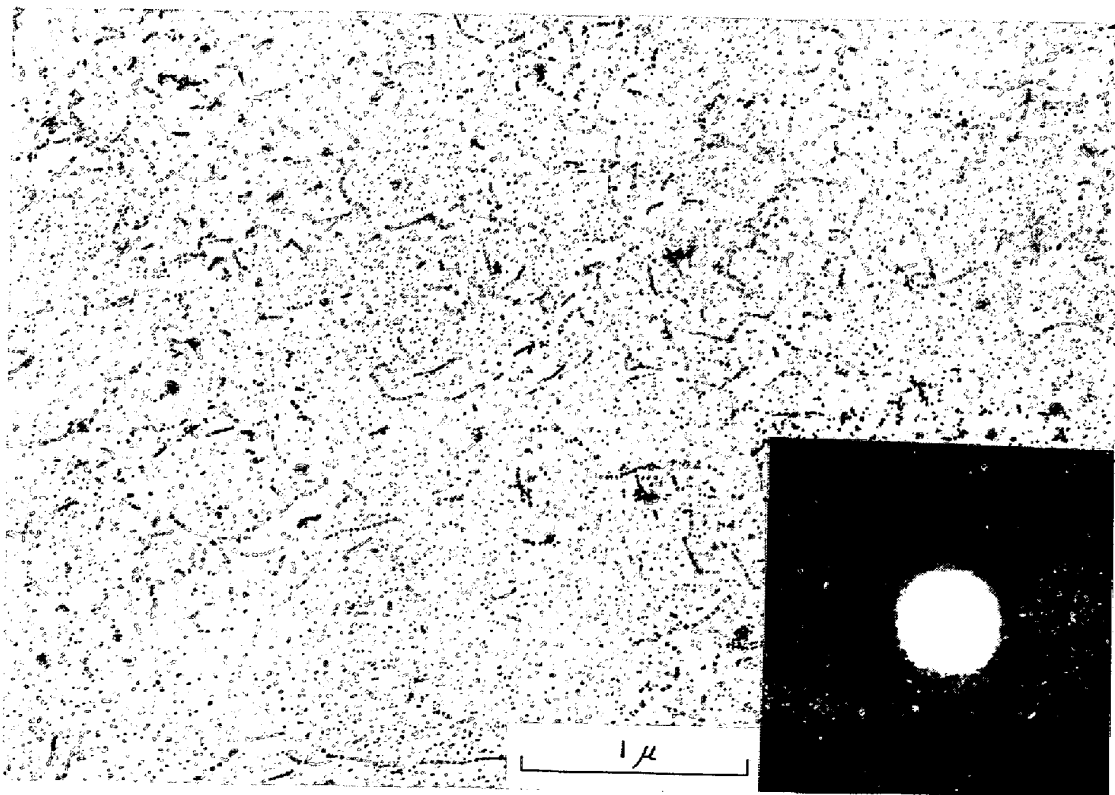


Photo. 6. Electron micrograph of aged Fe-5.37%Ni-0.49%Al-2.50%Ti alloy (No 97) (extraction replica).

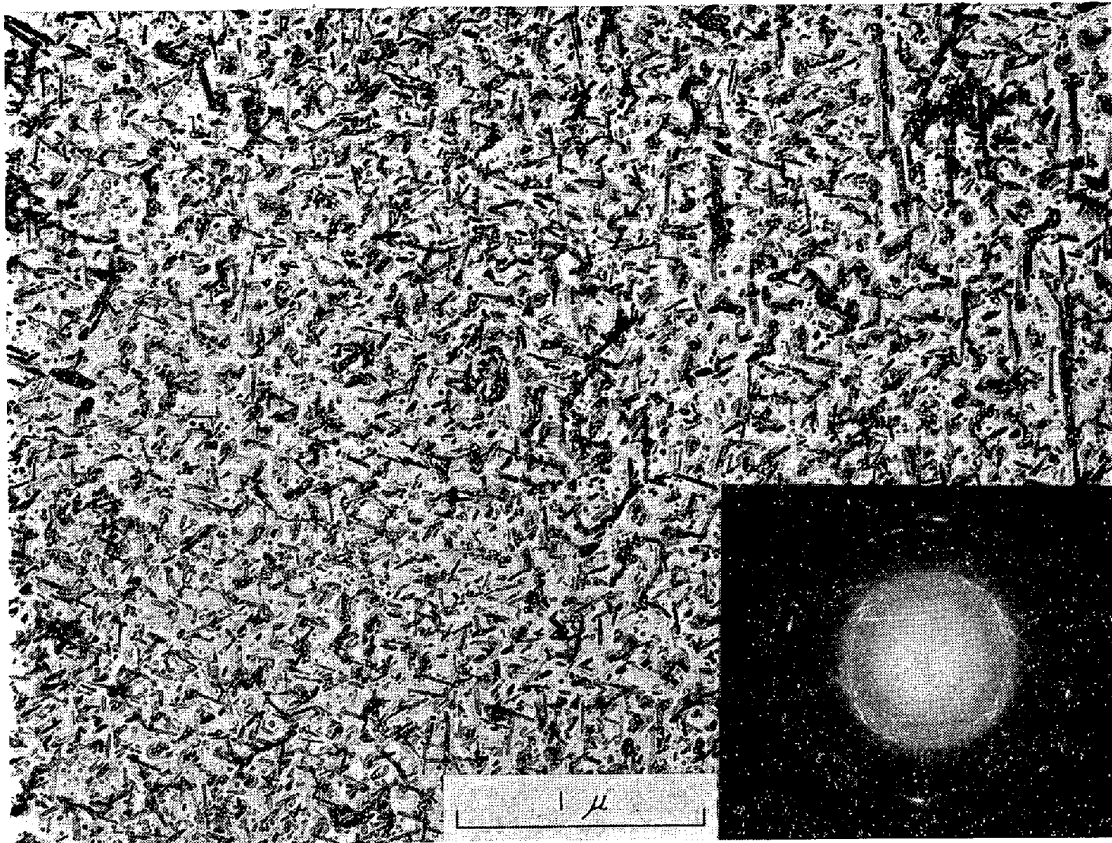


Photo. 7. Electron micrograph of aged Fe-5.37%Ni-0.49%Al-2.50%Ti alloy (No 97) (extraction replica).

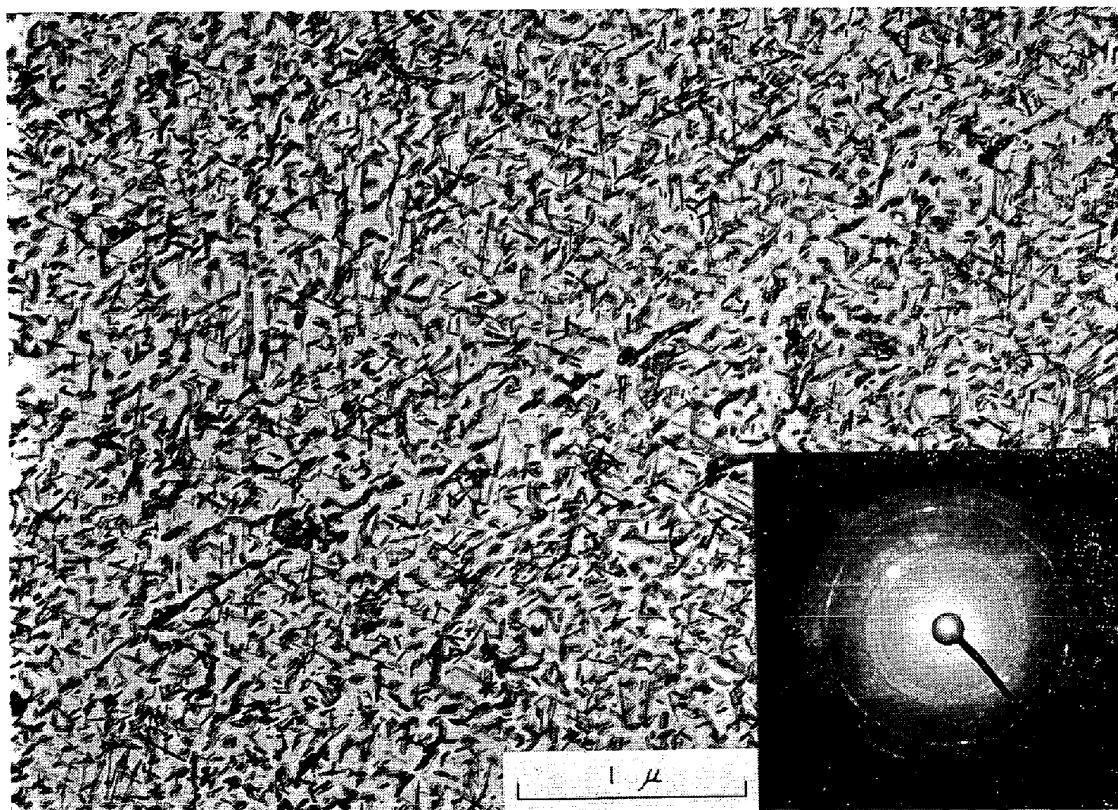


Photo. 8. Electron micrograph of aged Fe-5.35%Ni-3.10%Ti alloy (No 98) (extraction replica).

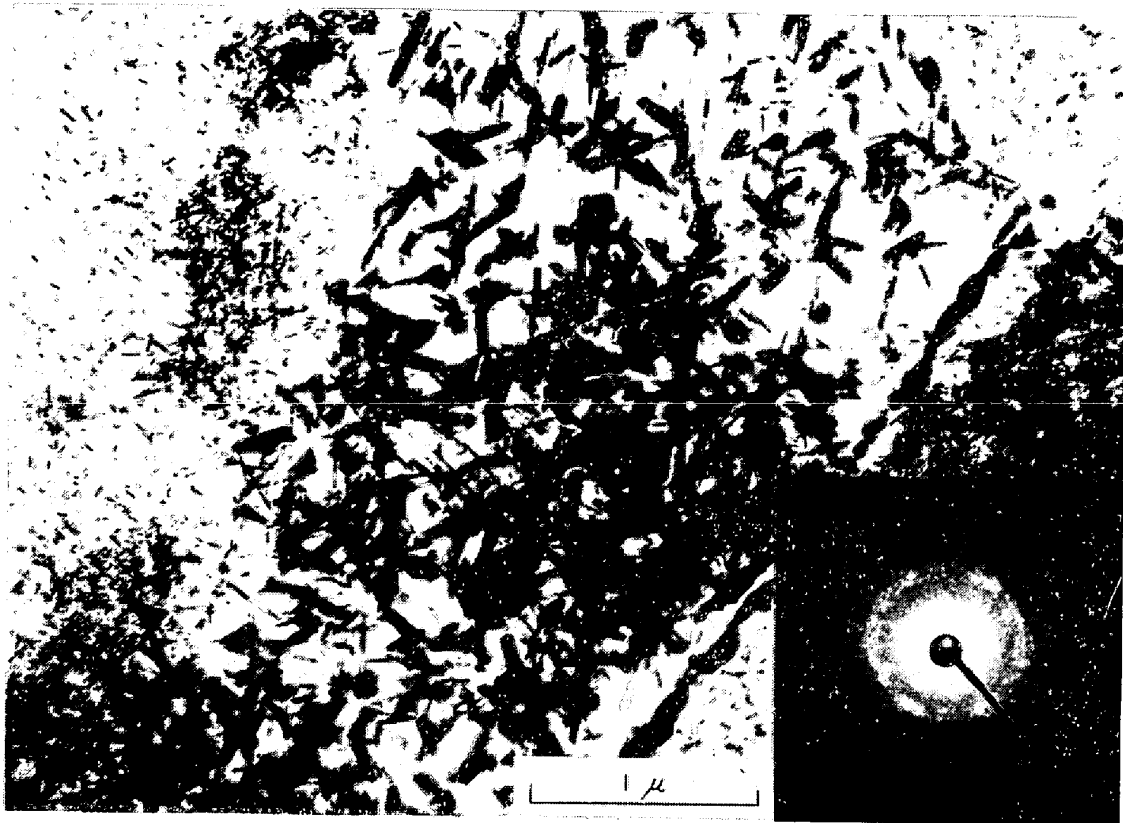


Photo. 9. Electron micrograph of aged Fe-5.35%Ni-3.10%Ti alloy (No 98) (extraction replica).

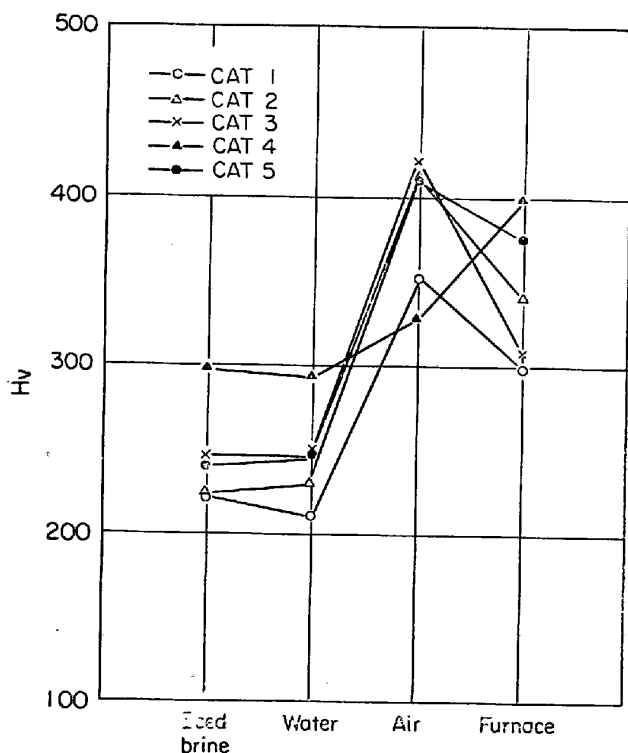


Fig. 9. Hardness change due to various cooling media.

した 8.875 \AA を得た. この格子定数はマトリクスであるフェライトのほぼ 3 倍であり, ミスマッチは約 2.8%

で析出の初期においては硬化に有利であると考えられる. Fig. 11 に X 線回折図形を示したが, a は CAT 4 を $750^{\circ}\text{C} \times 100 \text{ hr}$ 時効した試料から得られたもので λ 相のみが認められたものであり, b は CAT 4 を $575^{\circ}\text{C} \times 100 \text{ hr}$ 時効した試料から得られたもので, λ 相以外に NiTi, Laves 相も認められたものである. 種々の Al と Ti の組み合わせを有する Fe-25%Cr-4%Ni 合金の析出相について HUGHES⁶⁾ が報告しているが, 上記の析出相の同定結果はその結果によく一致した.

4. 結 言

約 5% の Ni を含む Fe-Ni 合金に Al と Be, Be と Ti, Al と Ti, および Al, Be と Ti を複合添加した場合の析出硬化特性と析出相を調べ, また 24%Cr を添加した場合の Al と Ti 複合添加の効果を調べた. 得られた結果を総括すると次のとおりであった.

(1) Al と Be を複合添加すると, 時効硬さは単独添加の場合の平均された値が得られ, 相乗効果は得られなかった. 析出相は規則化体心立方格子の NiAl と NiBe が別個に存在した. 硬化は規則化されたクラスターの形成と NiAl 相の析出によつて生じ, 軟化は NiBe 相の析出の時点と一致した. 単独添加の場合, とともに粒界反応を生ずる Al と Be を複合添加するとこの反応は抑制さ

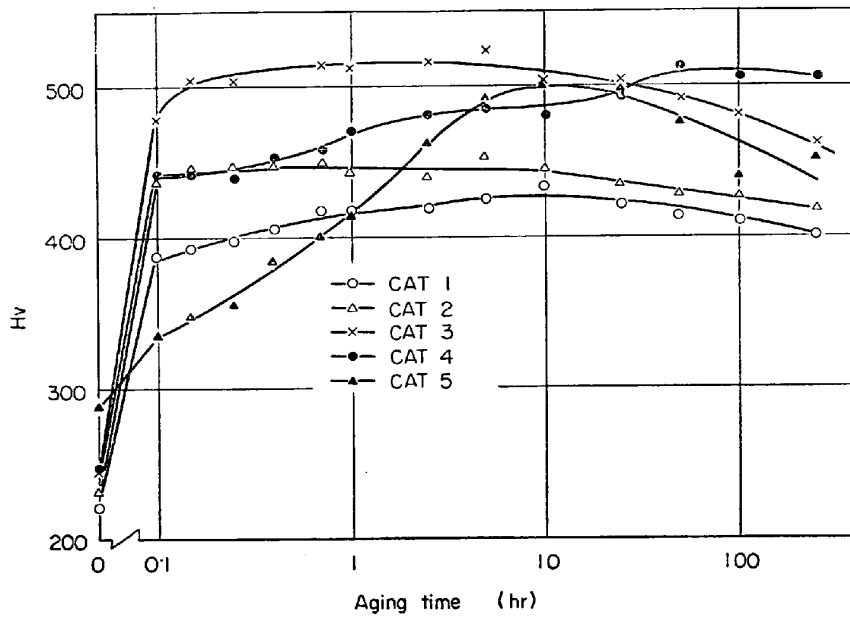


Fig. 10. Isothermal aging curves of Fe-24%Cr-4%Ni- Al, Ti alloys at 550°C.

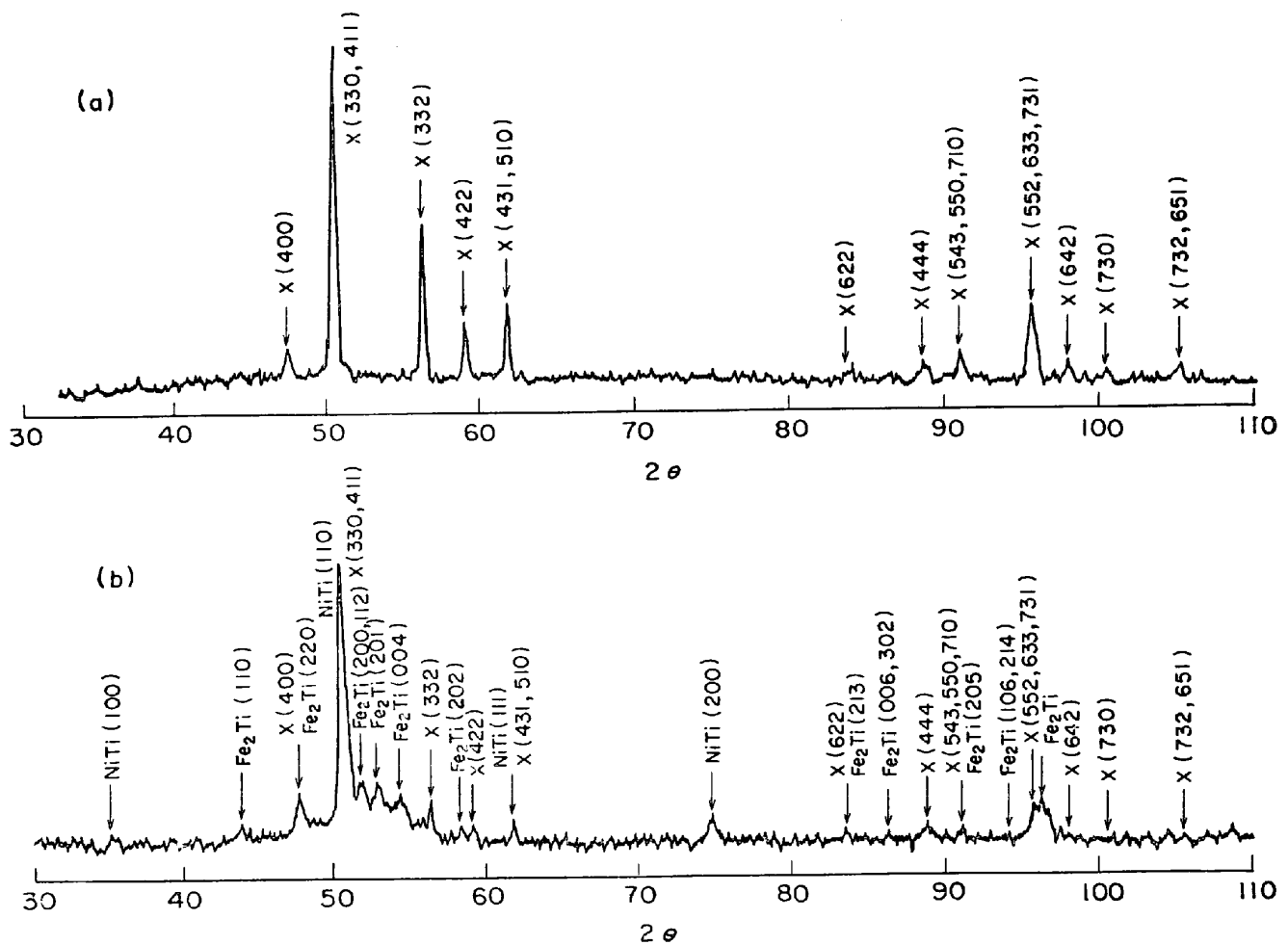


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of electrolytically extracted residue of Fe-23.83%Cr-4.40%Ni-0.55% Al-2.33% Ti alloy aged for 100 hr at (a) 750 °C and (b) 575°C.

れた。

(2) Be の一部を原子比率で等量の Al や Ti で置きかえると, Be 単独添加の場合より硬化は少なかったが, Ti は Al より硬化には有効であつた。Be と Ti を複合添加した場合, 析出相に Ni_3Ti と $NiBe$ が認められ, 別個に析出すると考えられる。

(3) Al と Ti を複合添加すると複合効果が生じたが, その時の析出相は粒状の Ni_2AlTi であつた。また Al の比率が多い場合は粒状の $NiAl$ が, Ti の比率が多い場合は粒状の $NiTi$ と針状の Laves 相が混在した。

(4) Fe-4%Ni-Al, Ti 合金に 24%Cr を添加すると時効硬化速度は著しく早くなつた。また最高時効硬さは Cr を添加しない場合と同じく Al と Ti が原子比率で等量の場合もつとも高かつたが, Ti 単独添加の場合も硬化が著しかつた。析出相は Al と Ti が等量の場合までは Cr を添加しないときと同じ相であつたが, Ti の

多い試料では Cr 添加により λ 相が生じた。

終わりにこの実験の一部を担当された金属材料技術研究所青木孝夫技官に感謝の意を表す。

文 献

- 1) 金尾, 青木, 荒木, 沼田: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 610~613
- 2) 金尾, 荒木, 沼田, 中野: 鉄と鋼, 55 (1969) 1, p. 48~58
- 3) 金尾, 荒木, 沼田, 青木: 鉄と鋼, 54 (1968) 8, p. 967~977
- 4) 金尾, 青木, 荒木, 沼田: 鉄と鋼, 53 (1967) 7, p. 887~889
- 5) H. HUGHES and D. T. LLEWELYN: J. Iron Steel Inst., 192 (1959) 6, p. 170
- 6) H. HUGHES: J. Iron Steel Inst., 203 (1965) p. 1019~1023