オーステナイト系 Fe-32.5 wt% Ni-Ti および Fe-32.5 wt% Ni-Be 合金における粒界反応

近 崎 充 夫* 添 野 浩*

Mitsuo Chigasaki and Kô Soeno : Cellular Precipitation in Fe-32.5 wt% Ni-Ti and Fe-32.5 wt% Ni-Be Austenitic Steels. Precipitation in Fe-32.5 wt% Ni-(2, 4, 5) wt% Ti and Fe-32.5 wt% Ni-(0.24, 0.49, 0.66) wt% Be austenitic steels has been investigated by microscopy and hardness measurement. Besides homogeneous precipitation, cellular precipitation is observed. Cellular precipitation leads to the formation of cells with lamellar morphology and the matrix orientation changes discontinuously across the cell boundary. It is also observed that cellular precipitation becomes remarkable with increasing Ti or Be content.

Effects of small amounts of additional elements on the cellular precipitation have been investigated. Cellular precipitation is markedly suppressed by small additions of Nb or Zr, though higher aging temperature decreases the effect of these elements rapidly. Recrystallization of cold worked Fe-32.5 wt% Ni austenitic steels containing small amounts of ternary additional elements has also been investigated. It is shown that the elements which raise the recrystallization temperature of the Fe-32.5 wt% Ni austenitic steel have a tendency to suppress the cellular precipitation in the Fe-32.5 wt% Ni austenitic steels containing 2 to 5 wt% Ti or 0.24 to 0.66 wt% Be. The results are discussed from the point of view that the interaction between additional elements and grain boundary is similar to that between additional elements and cell boundary.

(Received September 30, 1975)

I. 緒 言

粒界反応は結晶粒界から発生したマトリックスと析出相との層状組織が結晶粒内へ移動することによって進行し、多くの場合、粒界反応界面すなわちセル界面は大傾角粒界とみなすことができる^{(1)~(4)}。したがって粒界移動という観点にたてば、粒界反応を再結晶と類似の現象としてとらえることができる。著者らは先にマルテンサイト系 Fe-Ni-Al および Fe-Ni-Be 合金における粒界反応の発生について検討し、粒界反応の防止、抑制のためにはマルテンサイト系 Fe-Ni 合金の再結晶温度を上昇させる Nb, Ti, Mo などの添加が有効であることを指摘した⁽⁵⁾。

本報告は、オーステナイト系 Fe-32.5 wt% Ni-Ti および Fe-32.5 wt% Ni-Be 合金における粒界反応の発生ならびに各種添加元素による粒界反応の抑制効果を、それらの添加元素がオーステナイト系 Fe-32.5 wt% Ni 合金の再結晶に及ぼす影響と比較して検討した結果である。

II. 実 験 方 法

Table 1 に試料の化学組成を示す。Fe-32.5 wt% Ni-Ti および Fe-32.5 wt% Ni-Be に対する添加元素としては Nb, Zr, Ti, Mo, V, W, Cu, Cr, Co などをえらんだ。試料の溶解、加工および実験方法などは先の報告とほぼ同様なので詳細を省略する。ただし試料 [A] の溶体化処理

は 1150°C で 1 hr 保持後水冷とした。また再結晶温度測定用の試料 [B] については 1000°C で 30 min 焼鈍し、100°C で 75% 加工して、これを 500°C から 900°C までの各温度でそれぞれ 30 min 焼鈍した時の引張り強さの減少から再結晶温度を推定した。なお試料 [A] の平均の結晶粒径は Fe-32.5 wt% Ni-Ti 系合金で約 150 μ , Fe-32.5 wt% Ni-Be 系合金で約 200 μ であった。

III. 実験結果および検討

1. Fe-32.5 wt% Ni-Be および Fe-32.5 wt% Ni-Ti 合金における粒界反応と均一析出

Fe-32.5 Ni-Be および Fe-32.5 Ni-Ti 合金ではマルテンサイト系 Fe-Ni-Al, Fe-Ni-Be 合金と同様⁽⁵⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾、粒界反応と均一析出とが並行して進行する。Photo. 1 に光学顕微鏡組織を示したが、濃く腐食された部分が粒界反応部である。結晶粒界によって、また同一の結晶粒界でも場所によって粒界反応の発生にかなりの差が認められる。なおいずれの合金においても Photo. 1(a) にみられるような結晶粒内を直線状に走る焼鈍双晶がしばしば観察されたが、粒界反応は双晶境界からは発生しにくいようである。粒界反応は結晶粒界から成長したいくつかのセルからなっている。各セルは Photo. 2 の透過電子顕微鏡組織に示したようにマトリックスと析出相との層状組織である。セル内の析出相の層間隔は時効温度が低いほど、また溶質原子濃度

* 株式会社日立製作所日立研究所(Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., Hitachi)

† Kaufman と Cohen⁽⁶⁾ によれば Fe-32.5 Ni 合金の Md 点, Ms 点はそれぞれ約 25°C, -155°C である。

Table 1 Chemical compositions of the alloys used.

Alloy system	Be(wt%)	Ti(wt%)	Elements added(at%)	Mn(wt%)
[A]	0.24	—	—	0.2
	0.49	—	—	0.2
	0.66	—	—	0.2
	0.66	—	Nb: 0.1	0.2
	0.66	—	Zr: 0.1	0.2
	0.66	—	Ti: 0.1, 0.5	0.2
	0.66	—	Mo: 0.1	0.2
	0.66	—	V: 0.5	0.2
	0.66	—	W: 0.5	0.2
	0.66	—	Cu: 1.0	0.2
	0.66	—	Cr: 1.0	0.2
	0.66	—	Co: 1.0	0.2
	—	2	—	0.2
	—	4	—	0.2
	—	5	—	0.2
	—	5	Nb: 0.1, 0.5	0.2
	—	5	Zr: 0.1	0.2
	—	5	Mo: 0.1	0.2
[B]	—	—	—	0.1
	—	—	Nb: 0.1, 0.5, 1.0	0.1
	—	—	Zr: 0.1, 0.5, 1.0	0.1
	—	—	Ti: 0.1, 0.5	0.1
	—	—	Mo: 0.1, 3.0	0.1
	—	—	V: 0.5, 1.0	0.1
	—	—	W: 1.0, 3.0	0.1
	—	—	Cu: 1.0, 3.0	0.1
	—	—	Cr: 5.0	0.1
	—	—	Co: 1.0, 5.0	0.1

が高いほどせまくなる傾向であった^{(9)~(13)}。Photo.2(b)は Fe-32.5 Ni-5 Ti 合金におけるセル界面の近傍を観察した例である。セルの直前には微細な均一析出相が観察される。

電子線回折によれば、いずれの合金においてもセル内のマトリックス(FCC[†])の結晶方位は隣接する結晶粒のマトリックス結晶方位にはほぼ一致した。Photo.3は Fe-32.5 Ni-0.66 Be 合金の明視野像および暗視野像である。セルが結晶粒界から上下の結晶粒へと成長しようとしている。Photo.3(b)の暗視野像(下側の結晶粒の(111)回折斑点による像)における下側の明るい領域は同一の結晶方位をも

つが、これから知られるように最初直線状であった結晶粒界はセルの形成、成長にともなって曲線状に変化する。すなわちマトリックスの結晶方位はセル界面を境として不連続的に変化しており、粒界反応を析出にともなう一種の結晶粒界移動現象と考えることができる。

次に 600~900°C 間の温度で 30 min 間の時効および等温時効における粒界反応量、均一析出部の硬度変化などを測定した。粒界反応量は溶質原子濃度が高いほど多くなる。Fig.1 および Fig.2 は 600°C から 900°C までの各温

Photo.1 Cellular precipitation in Fe-32.5 Ni-Be and Fe-32.5 Ni-Ti alloys.

(a) Fe-32.5 Ni-0.49 Be alloy aged at 550°C for 22 hr ($\times 100\times 5\%$)

(b) Fe-32.5 Ni-5 Ti alloy aged at 750°C for 0.5 hr ($\times 800\times 5\%$)

† Speich⁽¹⁴⁾は Fe-30 Ni-6 Ti 合金の粒界反応において、とくに時効温度が 700°C 以下の場合、セル内のマトリックスは時効温度からの冷却途中で BCC にマルテンサイト変態することを指摘している。しかし本研究で用いた Fe-32.5 Ni-(2~5) Ti 合金および Fe-32.5 Ni-(0.24~0.66) Be 合金では後に示す Fig.1~Fig.4 の時効処理後、室温で X 線回折 (CoK α 線を用いたディフラクトメーター法、フィルターは Fe) を行なったところいずれも BCC 回折線は観察されなかった。また Speich は Fe-30 Ni-6 Ti 合金で、第 1 の粒界反応が発生した後に、さらに第 2 の粒界反応が進行するのを観察している。したがって Fe-32.5 Ni-(2~5) Ti 合金においても 2 種類の粒界反応が生じている可能性もあるが、Fig.2 および Fig.4 の光学顕微鏡による粒界反応量の測定ではそれらをとくに区別していない。

度で 30 min 時効した結果である。粒界反応量および均一析出による硬度変化はいずれも上に凸の結果を示すが、そ

Photo.2 Thin foil electron microscopy of cellular precipitation.

- (a) Fe-32.5 Ni-0.66 Be alloy aged at 550°C for 5 hr ($\times 26000 \times$)
 (b) Fe-32.5 Ni-5 Ti alloy aged at 750°C for 0.5 hr ($\times 40000 \times$)

Photo.3 Thin foil electron microscopy of cellular precipitation in Fe-32.5 Ni-0.66 Be alloy aged at 550°C for 1.5 hr. ($\times 26000 \times$)

- (a) A bright field image
 (b) A dark field image formed by (111) diffracted beam of the lower grain

Fig.1 Effect of aging temperature on cellular precipitation and hardness in homogeneously precipitated regions for the Fe-32.5 Ni-Be alloys. Aging time: 30 min.

れらのピークに対応する温度は粒界反応量の方が高温となる。また粒界反応量に着目すれば、溶質原子濃度が高いほど粒界反応量のピーク温度は高温側にずれる傾向である。

粒界反応量は倍率 100 倍の光学顕微鏡の視野から点算法で約 10 個の試料について測定してその平均値をとったが⁽⁵⁾、硬度の測定値に比較してばらつきが大きかった。これは一つには結晶粒界によって粒界反応の発生に差があるため、組織観察の倍率を下げるかあるいは溶体化処理温度を下げて結晶粒径を小さくするなどによって測定値のばらつきは少なくなると考えられる。参考のために Fig.1, Fig.2 の Fe-32.5 Ni-0.66 Be, Fe-32.5 Ni-5 Ti 合金について、粒界反応量のばらつきの程度を示した。

Fig.3, Fig.4 は 550°C (Fe-32.5 Ni-Be) および 650°C (Fe-32.5 Ni-Ti) 等温時効の結果である。粒界反応は溶質原子濃度が高いほど、より短時間からしかも急速に発生する。たとえば Fe-32.5 Ni-0.49 Be 合金では均一析出部の硬度が最高値を越えて軟化しはじめた後に試料のほぼ全面が粒界反応でおおわれるのに対し、Fe-32.5 Ni-0.66 Be 合金では均一析出部の硬度が最高値に到達する以前に粒界反応量は 100% に近づく。また Fe-32.5 Ni-4 Ti 合金と Fe-32.5 Ni-5 Ti 合金とを比較すると、均一析出による硬化量にはたかだか 10 数% の差しかないが、粒界反応量は Fe-32.5 Ni-5 Ti 合金が約 3 倍程度多い。なお Fe-32.5 Ni-0.24 Be 合金の 550°C 時効では測定時間内において粒界反応は発生せず、硬度もほとんど増加していない。しかし時効温度が 650°C になると Fig.3 に破線で示したように、粒界反応の発生および硬度の増加がわずかにみられる。

Fig.2 Effect of aging temperature on cellular precipitation and hardness in homogeneously precipitated regions for the Fe-32.5 Ni-Ti alloys. Aging time: 30 min.

Fig.3, Fig.4 には粒界反応部の硬度も示した。粒界反応部の硬度は時効時間ではほとんど変化せず、溶質原子濃度が高いほど、また時効温度が低いほど高くなる。これはセル内の層状析出物の層間隔の変化と対応している。すなわち層間隔がせまいほど硬度は高い。

以上のべたオーステナイト系 Fe-32.5 Ni-Be, Fe-32.5 Ni-Ti 合金における粒界反応と均一析出についての結果は、全般的にはマルテンサイト系 Fe-Ni-Al, Fe-Ni-Be 合金でみられたとほぼ同様の傾向である⁽⁵⁾。ただし粒界反応あるいは均一析出が顕著に進行する温度はマルテンサイト系合金に比較してオーステナイト系合金の方がかなり高温となる。またマルテンサイト系 Fe-Ni-Al, Fe-Ni-Be 合金では溶質原子濃度が低くなると粒界反応は発生せず均一析出のみがみられたが、本研究における Fe-32.5 Ni-

Fig.3 Amount of cellular precipitation and hardness in homogeneously precipitated regions as a function of aging time at 550°C for the Fe-32.5 Ni-Be alloys.

Fig.4 Amount of cellular precipitation and hardness in homogeneously precipitated regions as a function of aging time at 650°C for the Fe-32.5 Ni-Ti alloys.

(0.24~0.66)Be, Fe-32.5 Ni-(2~5)Ti 合金ではいずれも均一析出と粒界反応とが並行して進行した。

2. 粒界反応におよぼす添加元素の影響

Fe-32.5 Ni-Be, Fe-32.5 Ni-Ti 合金における粒界反応および Fe-32.5 Ni 合金の再結晶におよぼす添加元素 (Nb, Zr, Ti, Mo, V, W, Cu, Cr, Co) の影響を検討した。

Fig.5, Fig.6 に 75% 線引加工した Fe-32.5 Ni 合金の焼鈍による軟化におよぼす Nb, Ti, V, W 添加の影響を示す。加工したオーステナイト系 Fe-Ni 合金ではいずれもあるせまい温度範囲たとえば Fe-32.5 Ni 合金は 575~600°C, Fe-32.5 Ni-0.1at% Nb 合金は 675~700°C の範囲で抗張力が大きく減少する。Photo.4 は Fe-32.5 Ni 合金の軟化過程における透過電子顕微鏡組織の変化である。再結

Fig.5 Annealing curves of the 75% cold drawn Fe-32.5 Ni binary alloy and the 75% cold drawn Fe-32.5 Ni ternary alloys containing Nb or Ti. Annealing time: 30 min.

Fig.6 Annealing curves of the 75% cold drawn Fe-32.5 Ni binary alloy and the 75% cold drawn Fe-32.5 Ni ternary alloys containing V or W. Annealing time: 30 min.

晶粒は焼鈍温度 530°C でもすでにわずかに観察されるが、590°C 付近で急速に成長し数も増加して、700°C ではほぼ全視野が再結晶粒となる。すなわち抗張力が大きく減少する温度範囲で再結晶が顕著に進行するのが認められた。そ

こで Fe-32.5 Ni 合金の再結晶温度として便宜上抗張力が大きく減少する 575°C と 600°C の中間の温度、すなわち 588°C を取った。なおこの温度はマルテンサイト系 Fe-10 at% Ni 合金に比較して約 120°C 高い⁽⁵⁾。Fig. 7 は以上のようにして求めた再結晶温度を各添加元素についてまとめた結果である。Fe-32.5 Ni 合金の再結晶温度は、Nb, Zr, Ti, Mo などの添加によって顕著に上昇する。

Fig. 8 は Fe-32.5 Ni-0.66 Be 合金を各温度で 30 min 時効した後の粒界反応量におよぼす添加元素の影響である。粒界反応は Zr, Nb などの微量添加によって著しく抑制されるが、Cu, Co, Cr などはいわずかな抑制効果を示すのみである。この結果を Fe-32.5 Ni 合金の再結晶温度におよぼす添加元素の影響 (Fig. 7) と比較すると、Fig. 8 から、粒界反応を抑制する効果は Zr, Nb, Ti, Mo, V, W, Cr, Cu, Co の順序で低減するとみられ、粒界反応の抑制および再結晶温度の上昇におよぼす添加元素の影響は類似の傾向を示している。なお Ti 添加の場合にみられるように添加量が多いほど粒界反応を抑制する効果が大きくなる。Fig. 9 は Fe-32.5 Ni-0.66 Be 合金の 550°C 等温時効における粒界反応量におよぼす添加元素の影響である。Zr, Nb などは結晶粒界におけるセルの形成を遅らせると同時にセルの移動速度を低下させることによって粒界反応の発生量を顕著に抑制している。これらの効果は先の報告で指摘したように Fe-32.5 Ni 合金の再結晶温度を上昇させる微量の

Photo. 4 Thin foil electron microscopy of the 75% cold rolled Fe-32.5Ni alloy after annealing. Annealing time : 30 min.

Fig. 7 Effect of the elements added on the recrystallization temperature of Fe-32.5 Ni alloy.

Fig. 8 Effect of the elements added on the amount of cellular precipitation in the Fe-32.5 Ni-0.66 Be alloy. Aging time : 30 min.

Zr, Nb などが Fe-32.5 Ni-Be 合金の結晶粒界あるいは移動するセル界面に優先的に偏析することによってと考えられる^{(3)(15)~(20)}。ただし粒界反応と並行して結晶粒内では均一析出も進行している。したがって粒界上でのセルの形成が遅れた場合、均一析出の進行によるセル界面前方での析出の駆動力の低下は一層大きくなり、この効果もセル界面の移動速度の低下に寄与していると考えられる⁽²¹⁾⁽²²⁾。

Fig. 10, Fig. 11 は Fe-32.5 Ni-5 Ti 合金の等時時効および 650°C 等温時効に対する添加元素の影響である。Fe-32.5 Ni-5 Ti 合金における粒界反応の抑制には Nb が最も

Fig. 9 Effect of Zr, Nb, Ti, Mo, Cr or Co addition on the amount of cellular precipitation in the Fe-32.5 Ni-0.66 Be alloy aged at 550°C.

Fig. 10 Effect of the elements added on the amount of cellular precipitation in the Fe-32.5 Ni-5 Ti alloy. Aging time: 30 min.

有効で次いで Zr が続き、Mo もわずかに抑制効果を示す。一方 Cu, Co はやはり粒界反応を抑制しないが、Ti に比較して再結晶温度上昇の効果がかなり小さい V, W も、Fig. 10 にみられるようにほとんど抑制効果を示さないのが注目される。すなわち Fe-32.5 Ni-Ti 合金には再結晶温度を上昇させる Ti が硬化元素として含有されているので、Fe-32.5 Ni-Ti 合金における粒界反応は Ti 以上に再結晶温度を上昇させる Nb などによってはじめて有効に抑制されることが考えられる。

Fig. 11 Effect of Nb, Zr, Mo or Cu addition on the amount of cellular precipitation in the Fe-32.5 Ni-5 Ti alloy aged at 650°C.

以上のように、粒界反応と再結晶温度におよぼす添加元素の影響との間には著しい類似性がある。ただ Fe-32.5 Ni-Be および Fe-32.5 Ni-Ti 合金の粒界反応に対する Nb と Zr の効果は逆転している。これは各種の微量添加元素が結晶粒界あるいはセル界面に偏析する程度は Fe-32.5 Ni-Be 合金と Fe-32.5 Ni-Ti 合金とでほぼ類似してはいるが、必ずしも同一でないことを示すものと思われる。その原因について本研究の結果から明確に指摘することはできないが、両合金における硬化元素、析出相の差などが偏析状態に影響をおよぼしていると考えられる。たとえば添加元素がセル内の層状析出相に固溶しやすい場合には、セル界面で添加元素は層状析出相に吸収され、界面での添加元素の偏析量は低下し、それにとまって界面の移動に対する抑制力も低下するであろう。

また微量添加元素による粒界反応の抑制効果は時効温度の上昇とともに急速に低下する傾向である。Table 2 は

Table 2 Effect of Zr, Nb or Ti addition on the amount of cellular precipitation in the Fe-32.5 Ni-0.66 Be alloy.

Alloy	Aging		
	550°C, 6 hr	650°C, 30 min	850°C, 30 min
Fe-32.5 Ni-0.66 Be	75%	73%	73%
Fe-32.5 Ni-0.66 Be+0.1 at% Zr	0%	0.5%	19.5%
Fe-32.5 Ni-0.66 Be+0.1 at% Nb	0%	1%	33%
Fe-32.5 Ni-0.66 Be+0.1 at% Ti	1%	17.5%	75.5%

Fe-32.5 Ni-0.66 Be 合金の粒界反応量に対する Zr, Nb, Ti 添加の効果を 550°C, 6 hr; 650°C, 30 min および 850°C, 30 min 時効について Fig.8, Fig.9 から求めて比較したものである。Fe-32.5 Ni-0.66 Be 合金の粒界反応量はいずれの時効条件でも 73~75% ではほぼ一定であるが、たとえば 0.1 at% の Nb を添加した場合、550°C, 6 hr 時効後の粒界反応量が 0%, 650°C, 30 min が 1% であるのに対して 850°C, 30 min では 33% と急速に増加する。このような時効温度の上昇にともなう抑制効果の低下は再結晶に対する添加元素の効果を考えれば容易に推論される。すなわち Nb, Zr などの元素は再結晶を停止させるのでなく、単に再結晶を遅らすにすぎない。温度が高くなれば粒界移動に対する添加元素の抑制力は熱エネルギーによって打ち破られ、再結晶したがって粒界反応も活発に進行し得る。

IV. 結 言

以上の結果を要約すると次のとおりである。

(1) オーステナイト系 Fe-32.5 Ni-(0.24~0.66) Be および Fe-32.5 Ni-(2~5) Ti 合金では均一析出と粒界反応が並行して進行するが、粒界反応の発生は溶質原子濃度の高いほど顕著となる。なおいずれの合金においてもセル内のマトリックス結晶方位は隣接する結晶粒の結晶方位にはほぼ一致し、粒界反応を析出にともなう一種の結晶粒界移動現象としてとらえることができる。

(2) オーステナイト系 Fe-32.5 Ni 合金の再結晶温度は Nb, Zr, Ti, Mo などの添加によって著しく上昇する。

(3) Fe-32.5 Ni-Be, Fe-32.5 Ni-Ti 合金の粒界反応および Fe-32.5 Ni 合金の再結晶温度の上昇に対する微量添加元素の影響は類似しており、粒界反応の防止、抑制には再結晶温度を上昇させる Nb, Zr などの添加がとくに有効である。また添加元素による粒界反応の抑制効果は時効温度の上昇とともに急速に低下する。これらは粒界反応と再

結晶を、粒界移動という観点から、類似の現象としてとらえることができることを示している。

本研究を行なうに当たり、一部測定を手伝っていただいた田口和夫氏に謝意を表する。

文 献

- (1) 渡辺亮治：金属学会会報, **6** (1967), 435.
- (2) 渡辺亮治：合金の析出, 丸善, (1972), 223.
- (3) E. Hornbogen : Met. Trans., **3** (1972), 2717.
- (4) K. N. Tu : Met. Trans., **3** (1972), 2769.
- (5) 近崎充夫, 添野 浩：金属学会誌, **39** (1975), 817.
- (6) L. Kaufman and M. Cohen : Trans. Met. Soc. AIME, **206** (1956), 1393.
- (7) 金尾正雄, 荒木 透, 沼田英夫, 青木孝夫：鉄と鋼, **54** (1968), 967.
- (8) 金尾正雄, 荒木 透, 沼田英夫, 中野恵司：鉄と鋼, **55** (1969), 48; **56** (1970), 1854.
- (9) J. W. Cahn : Acta Met., **7** (1959), 18.
- (10) D. Turnbull : Acta Met., **3** (1955), 55.
- (11) D. Turnbull : Defects in Crystalline Solids, Phys. Soc. London, (1955), 203.
- (12) D. Turnbull : Impurities and Imperfection, ASM, (1955), 121.
- (13) C. Zener : Trans. Met. Soc. AIME, **167** (1946), 550.
- (14) G. R. Speich : Trans. Met. Soc. AIME, **227** (1963), 754.
- (15) K. Mäder and E. Hornbogen : Z. Metallk., **60** (1969), 475.
- (16) K. Lücke and K. Detert : Acta Met., **5** (1957), 628.
- (17) J. C. M. Li : J. Appl. Phys., **32** (1961), 525.
- (18) J. W. Cahn : Acta Met., **10** (1962), 789.
- (19) K. T. Aust and J. W. Rutter : Recovery and Recrystallization, Interscience, (1963), 131.
- (20) P. Gordon and R. A. Vandermeer : Recrystallization, Grain Growth and Textures, ASM, (1965), 205.
- (21) H. I. Arronson and J. B. Clark : Acta Met., **16** (1968), 845.
- (22) J. Petermann and E. Hornbogen : Z. Metallk., **59** (1968), 814.