- (12) N. V. Bondarenko : J. Appl. Chem. USSR., **39** (1966), 2522.
- (13) D. Dumas, K. Grjotheim, B. Högdal and H. A. Øye : Acta Chem. Scand., **24** (1970), 510.
- (14) I. G. Murgulescu and S. Zuca : Z. Phys. Chem., **21** (1961), 379.
- (15) R. D. Reeves and G. J. Janz : Trans. Faraday Soc., **61** (1965), 2300.
- (16) T. Ohta : *Viscosity in Fluoride and Chloride Melts*, Universitetet of Trondheim, (1974), 98.
- (17) W. Brockner, K. Grjotheim, T. Ohta and H. A. Øye : Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **79** (1975), 344.
- (18) T. A. Litovitz and C. M. Davis : *Physical Acoustics*, Vol. II Part A, Academic Press (London), (1965), 281.
- (19) A. I. Ivanov : *Sbornik Statei Obshchei Khim.*, Akad. Nauk S. S. S. R., **1** (1953), 758.
- (20) E. P. Dergunov and A. G. Bergman : Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R., **75** (1950), 815.
- (21) K. Grjotheim, J. L. Holm, B. Lillebuen and H. A. Øye : Acta Chem. Scand., **26** (1972), 2050.
- (22) T. A. Litovitz, R. Meister and R. Higgs : J. Chem. Phys., **22** (1954), 1281; **40** (1964), 13; T. A. Litovitz : J. Acoust. Soc. Am., **30** (1958), 383; **32** (1960), 1221, 1108; **34** (1962), 616; Meister and T. A. Litovitz : J. Appl. Phys., **31** (1960), 854.
- (23) O. J. Kleppa and F. G. McCarty : J. Phys. Chem., **70** (1966), 1249.
- (24) K. Grjotheim, R. Nikolic and H. A. Øye : Acta Chem. Scand., **24** (1970), 489.

Fe-20 wt % Cr-25 wt % Ni-Be オーステナイト 合金の粒界反応型析出

近 崎 充 夫* 添 野 浩*

Mitsuo Chigasaki and Kô Soeno : Cellular Precipitation in Fe-20 wt% Cr-25 wt% Ni-Be Austenitic Steels. Precipitation in Fe-20 wt% Cr-25 wt% Ni-(0.41, 0.50, 0.58) wt% Be austenitic steels has been investigated by microscopy and hardness measurement. Besides the homogeneous precipitation, the cellular precipitation is observed. It is also found that the cellular precipitation increases with increasing Be content.

Effects of small amounts of additional elements on the cellular precipitation have been investigated. Cellular precipitation is markedly suppressed by adding a small amount of Nb or Zr. Recrystallization of cold worked Fe-20 wt% Cr-25 wt% Ni austenitic steels containing a small amount of quaternary additional elements has also been investigated. The results show that the elements which raise the recrystallization temperature of the Fe-20 wt% Cr-25 wt% Ni steel have a tendency to suppress the cellular precipitation in the Fe-20 wt% Cr-25 wt% Ni steels containing 0.41 to 0.58 wt% Be.

(Received February 4, 1977)

I. 緒 言

粒界反応は反応界面(セル界面)の移動によって進行し、多くの場合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から、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。また粒界反応と再結晶とはいずれも微量の添加元素によって著しく抑制されるという共通点がある。著者らは先にマルテンサイト系 Fe-10 at% Ni-Al, Fe-10 at% Ni-Be 合金およびオーステナイト系 Fe-32.5 wt% Ni-Be, Fe-32.5 wt% Ni-Ti 合金における粒界反応が、それぞれマルテンサイト系 Fe-10 at% Ni 合金およびオーステナイト系 Fe-32.5 wt% Ni 合金の再結晶温度を上昇させる元素の微量添加によって著しく抑制されることを指摘した⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

本報ではさらに Fe-20 wt% Cr-25 wt% Ni-Be オーステナイト合金における粒界反応⁽⁷⁾および Fe-20 wt% Cr-25 wt% Ni オーステナイト合金の再結晶におよぼす各種添加元素の影響を比較検討したので、その結果を報告する。

II. 実験方法

Table 1 に試料の化学組成を示す。Fe-20 wt% Cr-25 wt% Ni-Be 合金および Fe-20 wt% Cr-25 wt% Ni 合金に対する添加元素として Nb, Zr, Ti, Mo, V, W, Cu, Co などを選んだ。試料の溶解、加工および実験方法などは前報と同様⁽⁵⁾⁽⁶⁾なので詳細を省略する。なお Fe-20 wt% Cr-25 wt% Ni-Be 合金の溶体化処理は 1150°C, 1 hr 保持後水冷としたが、試料の平均結晶粒径は約 200 μ であった。

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

Table 1 Chemical compositions of the alloys used.

Alloy system	Be (wt%)	Elements added (at%)	Mn (wt%)
[A] Fe-20 wt% Cr-25 wt% Ni-Be	0.41	—	0.2
	0.50	—	0.2
	0.58	—	0.2
	0.58	Nb : 0.1, 0.5	0.2
	0.58	Zr : 0.1	0.2
	0.58	Mo : 0.1	0.2
	0.58	Ti : 0.1	0.2
	0.58	V : 0.5	0.2
	0.58	W : 0.5	0.2
	0.58	Cu : 1.0	0.2
[B] Fe-20 wt% Cr-25 wt% Ni	—	—	0.1
	—	Nb : 0.06, 0.30	0.1
	—	Zr : 0.06, 0.31	0.1
	—	Mo : 0.06, 0.58	0.1
	—	Ti : 0.12, 0.81	0.1
	—	V : 0.55, 1.09	0.1
	—	W : 0.31, 0.61	0.1
	—	Cu : 0.86	0.1
	—	Co : 1.89	0.1
	—	—	0.1

III. 実験結果および検討

1. Fe-20 wt% Cr-25 wt% Ni-Be オーステナイト合金の粒界反応型析出と均一析出

Fe-20 Cr-25 Ni-Be 合金ではマルテンサイト系 Fe-Ni-Al, Fe-Ni-Be 合金およびオーステナイト系 Fe-Ni-Be, Fe-Ni-Ti 合金と同様, 粒界反応と均一析出とが並行して進行する⁽⁵⁾⁽⁶⁾. **Photo.1** に Fe-20 Cr-25 Ni-0.58 Be 合金の光学顕微鏡組織を示した. 粒界反応は結晶粒界から発生し粒内へ成長するが, 前報と同様, 結晶粒界によって発生, 成長にかなりの差がみられ, 双晶境界からはほとんど発生しないようである.

電子線回折によれば, 本系合金においても粒界反応部のマトリックスは隣接する結晶粒のマトリックスとほぼ同一

Photo.1 Cellular precipitation in Fe-20 Cr-25 Ni-0.58 Be alloy aged at 650°C for 2.5 hr ($\times 100$).

の結晶方位を有し, したがって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. **Photo.2** は粒界反応発生の様子を透過電子顕微鏡で観察した例である. **Photo.2(b)** は上側の結晶粒の (111) 回折線による暗視野像であるが, 粒界反応の発生により結晶粒界が上下に移動しているのがみられる. なお **Photo.2** では結晶粒内に微細な均一析出相も観察される.

次に 650~750°C の各温度で等温時効して, 粒界反応量および均一析出部の硬度変化などを測定した. **Fig.1~3** に結果を示した. 粒界反応と均一析出とが並行して進行するが, 粒界反応は Be 含有量の多いほど, したがって均一析出による硬度増加の大きいほど短時間で発生し, しかも反応量の増加も急速である. なお時効温度が上昇した場合にも粒界反応はより短時間から発生するが, 粒界反応量は特に高温の時効では逆に減少する傾向が認められた. たと

Photo.2 Thin foil electron microscopy of cellular precipitation in Fe-20 Cr-25 Ni-0.58 Be alloy aged at 600°C for 6 hr. ($\times 26000 \times \frac{2}{3}$)
(a) A bright field image.
(b) A dark field image formed by (111) diffracted beam of the upper grain.

Fig.1 Amounts of cellular precipitation and the hardness of the homogeneously precipitated regions as a function of aging time at 650°C (solid curves) and as a function of aging time at 600°C (broken curves). H_{VG} : Hardness in the cellular precipitation regions.

えば Fe-20 Cr-25 Ni-0.41 Be 合金について言えば, 700°C 時効の場合, 650°C 時効に比較して粒界反応の開始は早い, 反応量は時効時間が 60 hr を越すと逆に 650°C よりも少なくなる. また 750°C 時効では 1 hr 後にすでに粒界反応の発生があるが, さらに長時間時効しても反応量はほとんど増加せず, 均一析出部の硬度も 10 hr を越えると低下しはじめる. すなわち温度の上昇とともに粒界移動が活発化して, 粒界反応はより短時間から発生, 成長する. ただし本系合金では粒界反応と並行して結晶粒内では均一析出も同時に進行しており, これが温度の上昇とともにさらに急速に進行するために, 高温の時効では結果的に粒界反応の成長速度が低下し, したがって反応量も低下するもの

Fig. 2 Amounts of cellular precipitation and the hardness of the homogeneously precipitated regions as a function of aging time at 700°C. H_{VG} : Hardness in the cellular precipitation regions.

Fig. 3 Amounts of cellular precipitation and the hardness of the homogeneously precipitated regions as a function of aging time at 750°C (solid curves) and as a function of aging time at 800°C (broken curves). H_{VG} : Hardness in the cellular precipitation regions.

と考えられる. なお, 0.50 Be, 0.58 Be 合金では, 粒界反応の発生, 成長が急速で 650~750°C 時効, 特に均一析出部の硬度が時効時間とともに低下する 750°C 時効においても, 比較的短時間のうちに反応量が 100% に達する. しかし時効温度が 800°C になると, Fig. 3 に破線で示したように 0.58 Be 合金の粒界反応量もやはり減少する傾向である. Fig. 1~3 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ほとんど変化せず, Be 含有量が多いほど, また時効温度が低いほど高くなる.

2. 粒界反応におよぼす添加元素の影響

Fe-20 Cr-25 Ni-Be 合金における粒界反応および Fe-20 Cr-25 Ni 合金における再結晶におよぼす添加元素 (Nb, Zr, Mo, Ti, V, W, Cu, Co) の影響を検討した.

Fig. 4 に 75% 冷間線引した Fe-20 Cr-25 Ni 合金の焼鈍による軟化におよぼす添加元素の影響の例を Nb, Zr, Mo, Co について示した. いずれの試料においてもあるせまい温度範囲, たとえば Fe-20 Cr-25 Ni 合金は 600~625°C, Fe-20 Cr-25 Ni-0.06 at% Nb 合金は 700~725°C の範囲で, 引張り強さが急激に減少する. なお透過電子顕微鏡観察によれば, オーステナイト系 Fe-32.5 Ni 合金と同様, 引張り強さが急激に低下する温度付近で再結晶が顕著に進行するのが認められた⁽⁸⁾.

Fig. 4 Effect of Nb, Zr, Mo or Co addition on the annealing curve of the 75% cold drawn Fe-20 Cr-25 Ni alloy. Annealing time: 30 min.

Fig. 5 は引張り強さが大きく減少する中間の温度, たとえば Fe-20 Cr-25 Ni 合金では 613°C, を再結晶温度と考えて, 各添加元素についてまとめたものである. Fe-20 Cr-25 Ni 合金の再結晶温度は Nb, Zr, Mo などの添加によって顕著に上昇する.

Fig. 6 は Fe-20 Cr-25 Ni-0.58 Be 合金の 600°C 時効における粒界反応発生量におよぼす添加元素の影響である. 粒界反応は Nb, Zr の微量添加によって著しく抑制され,

W, Mo, Ti, V がこれに続くが, Cu, Co はほとんど抑制効果がない. この結果は Fe-20Cr-25Ni 合金の再結晶におよぼす添加元素の影響 (Fig. 5) とよい対応を示しており (W の添加が粒界反応の抑制に比較的有效なのは添加量が 0.5at% と多いためと考えられる), マルテンサイト系 Fe-Ni-Al, Fe-Ni-Be 合金およびオーステナイト系 Fe-Ni-Be, Fe-Ni-Ti 合金と同様, 本系合金でも再結晶温度を上昇させる元素の微量添加によって粒界反応が有効に抑制されることが知られる. 各種添加元素による粒界反応の抑制効果は Fig. 6 にみられるように, 結晶粒界における粒界反応の発生をおさえることおよび粒界反応界面の移動速度を低下させることによるものである. すなわち先の報告でも指摘したように⁽⁵⁾⁽⁶⁾, Fe-20Cr-25Ni 合金の再結晶温度を上昇させる Nb, Zr などが結晶粒界あるいは粒界反応界面に偏析して, 粒界反応の発生および反応界面の移動をさまたげるためと考えられる^{(3)(9)~(14)}. ただし, このような微量添加元素の偏析は温度の上昇とともに急速に低下すると考えられ⁽¹⁰⁾⁽¹⁴⁾, したがって粒界反応の抑制効果も時効温度の上昇とともに低下すると予想される⁽³⁾.

Fig. 7 に 700°C 時効の結果を示した. 600°C 時効で粒界反応抑制効果のあった Mo, Ti, V などは, 700°C 時効

Fig. 7 Effect of the additional elements on the amount of cellular precipitation in Fe-20Cr-25Ni-0.58Be alloy aged at 700°C.

では粒界反応をほとんど抑制しない. また Mo, Ti, V 以上に再結晶温度を上昇させる Nb, Zr, W, 特に Zr, W も 600°C に比較して抑制効果はかなり小さくなる. たとえば, 600°C, 40 hr 時効と 700°C, 4 hr 時効とを比較すれば, Fe-20Cr-25Ni-0.58Be 合金の粒界反応量はいずれも約 90% で一定であるが, 0.1at% の Zr を添加した場合, 600°C, 40 hr の反応量が約 1% であるのに対し, 700°C, 4 hr では約 12% と増加する.

IV. 結 言

以上の結果を要約すると次のとおりである.

(1) Fe-20Cr-25Ni-(0.41~0.58)Be オーステナイト合金では均一析出と粒界反応とが並行して進行する. 粒界反応は Be 含有量の多いほど短時間で発生し, しかも反応量の増加も急速である. なお時効温度が高くなれば, 粒界反応の開始は早くなるが, 特に高温の時効では逆に反応量が減少する傾向が認められた.

(2) 粒界反応部のマトリックスは隣接する結晶粒のマトリックスとほぼ同一の結晶方位を有し, したがって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.

(3) Fe-20Cr-25Ni オーステナイト合金の再結晶温度および Fe-20Cr-25Ni-Be オーステナイト合金の粒界反応におよぼす微量添加元素の影響は類似しており, 粒界反応の抑制には再結晶温度を上昇させる Nb, Zr などの添加が有効である.

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感謝します.

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.

Fig. 5 Effect of the additional elements on the recrystallization temperature of Fe-20Cr-25Ni alloy.

Fig. 6 Effect of the additional elements on the amount of cellular precipitation in Fe-20Cr-25Ni-0.58Be alloy aged at 600°C.

- (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) 近崎充夫, 添野 浩 : 金属学会誌, **40** (1976), 419.
 (7) W.Grünberger and J.Edelmann : Z. Metallk., **60** (1969), 57.
 (8) 近崎充夫, 添野 浩 : 金属学会講演概要, (1974.11 月), 309.
 (9) K.Mäder and E.Hornbogen : Z. Metallk., **60** (1969), 475.
 (10) K.Lücke and K.Detert : Acta Met., **5** (1957), 628.
 (11) J.C.M.Li : J. Appl. Phys., **32** (1961), 525.
 (12) K.T.Aust and J.W.Rutter : *Recovery and Recrystallization*, Interscience, (1963), 131.
 (13) P.Gordon and R.A.Vandermeer : *Recrystallization, Grain Growth and Textures*, ASM, (1965), 845.
 (14) J.W.Cahn : Acta Met., **10** (1962), 789.

高温における V 族遷移金属中の水素の拡散および それに及ぼす添加元素の影響

江 口 豊 明* 諸 住 正太郎**

Toyoaki Eguchi and Shotaro Morozumi : Diffusion of Hydrogen at High Temperatures in the Group V Transition Metals and Alloying Effect on the Diffusion. Diffusion coefficients of hydrogen in the Group V transition metals, i. e. vanadium, niobium and tantalum, and those in vanadium alloys containing chromium, iron, niobium and titanium were measured in the temperature range of 500~1100°C by the absorption method. The following results were obtained :

(1) Diffusion data at high temperatures in the Group V transition metals in the present experiment coincided well with data obtained at low temperatures by different methods, e.g. electrical resistivity, etc., but not with data at moderate temperatures measured by the same absorption method.

(2) Below some critical temperature of the metals (540 to 700°C), the values of diffusion coefficient deviated downward from the linearity of Arrhenius plots. This deviation might be attributed to the effect of surface layers, probably oxide films, of the specimens, which would depress the absorption process of hydrogen in the metals.

(3) The diffusion coefficient of hydrogen in vanadium was decreased by alloying chromium, iron or niobium, but increased by addition of 40 at. % titanium.

(4) Variations of the vibrational frequency term, D_0 , and the activation energy, ΔH_D , with the alloy concentration were almost parallel to that of the electric specific heat coefficient so far reported. Therefore, it was concluded that the screening of proton by electrons seemed to play an important role in the diffusion process, as with the case of the solubility of hydrogen in the metals.

(Received February 7, 1977)

1. 緒 言

最近, 核融合炉, 高温ガス炉の開発に伴い, それらに用いられる材料を対象として高融点金属材料における水素の透過が問題になってきている。ところで, そのような材料の 1 つと考えられている V および VI 族遷移金属ならびにそれらの合金における水素の挙動については, まだ十分明らかにされていない。そもそも, 水素の透過度は, 金属表面での反応が律速とならない場合には, その金属中の水素の溶解度と拡散速度によって支配される。著者らは前報⁽¹⁾⁽²⁾

においてモリブデン合金⁽¹⁾およびバナジウム合金⁽²⁾の水素溶解度についての実験結果を報告した。すなわち, 合金化により合金の 1 原子当り電子数 (e/a 値) を 4 から 6 まで変化させたとき, 合金中の水素の溶解エンタルピー (ΔH_s) は e/a 値に対しておおむね一本の曲線で表わされ, e/a 値が 5.6 以上では ΔH_s は正の値, 5.6 以下では負の値となることを確証した。

さて, V 族遷移金属中の水素の拡散係数は研究者によって大きな差異がみられる⁽³⁾⁽⁴⁾。たとえば, ニオブ, タンタルにおいては高温領域で得られている拡散の活性化エネルギー

* 東北大学大学院, 現在: 吾嬬製鋼所仙台製造所 (Graduate School, Tohoku University, Sendai. Present address: Azuma Steel Works, Sendai Plant, Sendai)

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)