Fe-Ni-Cr-Ti オーステナイト合金の時効組織に 及ぼす Mn の影響*

平 賀 啓二郎** 石 川 圭 介**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 9 (1984), pp. 957-964

Effects of Manganese Content on Microstructures of Aged
Fe-Ni-Cr-Ti Austenitic Alloys

Keihiro Hiraga** and Keisuke Ishikawa**

Aged microstructures of a series of Fe-(10-25)Ni-16Cr-(0-18)Mn-2.4Ti-1.5Mo alloys have been investigated by microstructural observations and Vickers hardness measurements. The alloys were solution-treated at 1423 K for 7.2 ks and aged at 973 K for 173 ks and 346 ks. The solutionized microstructures of the alloys were; (a) single-phase austenite (γ), (b) $\gamma + \chi (+\sigma)$ + small amount of δ ferrite and (c) $\gamma + \chi$ + large amount of δ ferrite. The aged microstructures and hardening responses for the respective solutionized microstructures were as follows:

For (a), the uniform precipitation of γ' phase was observed. The hardness increase by aging for 173 ks and 346 ks was about 185 Hv and 190-220 Hv, respectively. For (b), the precipitation of χ phase along grain boundaries and intragranular coarse γ' phase were observed. The aged hardness remarkably decreased with an increase in the amount of $\chi (+\sigma)$ phase in the solutionized microstructure. For (c), the decomposition of δ ferrite into $\chi + \gamma$ phases and a little or no γ' precipitate in γ grains were observed. Only a small increase in hardness due to the δ ferrite decomposition was obtained by aging for durations up to 346 ks.

Relations between the aged microstructures and the average electron concentration (e/a) or the average electron-vacancy number ($\bar{N}_v$) of the alloys have been also discussed.

(Received April 21, 1984)

Keywords : iron-base superalloy, iron-nickel-chromium-manganese-titanium alloys, aged microstructures, gamma-prime precipitation, chi phase, sigma phase, delta ferrite decomposition, average electron concentration, average electron-vacancy number

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Ibaraki)

* 1981 年 11 月日本金属学会京都大会に一部発表

I. 緒 言

A286†に代表される Fe-Ni-Cr-Ti 合金は、延性と靱性に富むオーステナイト (γ) 地に整合な γ' -Ni₃Ti が均一に析出した組織を有し、極低温用の高強度材料としても有力である⁽¹⁾。これらの合金は元来耐熱材料であるため Ni 濃度の高いことが特徴であるが、その Ni の一部を Mn で置換すると、 γ 相の安定性を損わずに極低温における物理的性質が改善されることが期待される⁽²⁾。

この場合機械的性質の保持のためには、Fe-Ni-Cr-Ti 系と同質の組織が得られる範囲で Mn 置換を行なう必要がある。しかし従来このような観点から合金組織と Mn 量の関係について調べられた例はないため、先に著者らは Fe-Ni-Cr-Ti 合金中の Ni を Schaeffler 図の⁽³⁾に従って Mn で置換した一連の合金の溶体化組織を調べた^{(4)††}。その結果これらの合金では γ 単相組織のほか、 γ 相に χ , σ および δ フェライト†††の共存する組織が現われること、さらにこれらの異相と Mn 置換量の関係について明らかにした。本研究では前報に引続き、種々の溶体化組織を示す Fe-Ni-Cr-Mn-Ti 合金について時効組織と時効硬さを調べ、これらに及ぼす Mn 置換ならびに χ , σ , δ 相の影響について検討することを目的とする。

II. 試料および実験方法

使用した合金は前報と同様である。化学分析値を Table 1 に示した。No.1~12 合金は Schaeffler 図⁽³⁾上の $Cr_{eq.} = \%Cr + \%Mo + 1.5 \times \%Si \approx 17.5$ に対し、Ni を 16~24% と

した低 C 低 Si 合金、およびこれらの合金の Ni を $Ni_{eq.} = \%Ni + \frac{1}{2} \times \%Mn + 30\%C$ に従い最大 18% までの Mn で置換した合金である。2.4%Ti は γ' 析出を図るため、また Mo は γ -Ni₃Ti の粒界反応⁽⁵⁾を抑止させる⁽⁶⁾ため添加した。No.13 合金は Cr 量がやや高いことを除きほぼ A286 合金に相当し、比較材として使用した。前報では Table 1 の合金の溶体化組織と平均電子濃度 e/a あるいは PHACOMP⁽⁷⁾に用いられる平均電子空孔濃度 $\bar{N}_v$ との間に強い相関が認められたので、Table 1 には前者の値を付記した。両者の物理的な意味は異なるが、数値的には $\bar{N}_v = 10.66 - e/a$ の関係にある。

各合金は高周波溶解炉で Ar 雰囲気中 17 kg インゴットに溶製し、1423 K で 7.2 ks 均一化焼鈍後、13□mm の棒材に熱間鍛圧し空冷した。これより 13□×20 mm の試片を切出し、1423 K で 7.2 ks 溶体化後油冷し、引続き 973 K で 173 ks および 346 ks 時効した。次に溶体化材と時効材の中央部より適宜試料を採取し、組織観察およびビッカース硬さ試験 (荷重 98N) を行なった。組織観察法および δ 相量の測定法はいずれも前報と同様である。

III. 実験結果

1. 溶体化組織

1423 K で溶体化した合金の組織を Ni, Mn 量および e/a で整理したものを Fig.1 に示す。各合金の e/a 値に応じ、(a) γ 単相 (およそ $e/a \geq 7.75$)、(b) $\gamma + \chi (+\sigma)$ + 少量の δ (およそ $7.65 \leq e/a < 7.75$) および (c) $\gamma + \chi$ + 多量の δ (およそ

Table 1 Chemical compositions of studied alloys.

Alloy	Mass%									
	C	Mn	Ni	Cr	Mo	Ti	Others	Fe	$Ni_{eq.}^*$	e/a^{**}
1	0.004	0.00	15.90	15.90	1.44	2.27	alloy 1 to 13 $P < 0.003$	bal.	16.0	7.83
2	0.005	11.33	10.01	15.90	1.45	2.30		bal.	15.8	7.60
3	0.005	0.00	18.50	15.92	1.46	2.28	$S < 0.005$ $N < 0.005$ alloy 1 to 12	bal.	18.7	7.88
4	0.005	5.79	15.90	15.90	1.43	2.36		bal.	19.0	7.76
5	0.005	11.10	12.99	15.83	1.51	2.28		bal.	18.7	7.66
6	0.005	0.00	21.10	15.92	1.47	2.37	$Si < 0.11$ $Al < 0.04$ alloy 13	bal.	21.3	7.92
7	0.005	5.67	19.02	15.95	1.48	2.41		bal.	22.0	7.82
8	0.005	11.34	15.90	15.91	1.46	2.37		bal.	21.7	7.71
9	0.003	0.00	24.03	15.91	1.46	2.37	alloy 13 $Si : 0.39$ $Al : 0.17$ $V : 0.28$ $B : 0.006$	bal.	24.1	7.97
10	0.005	5.75	20.96	15.92	1.48	2.39		bal.	24.0	7.86
11	0.005	11.59	19.02	15.92	1.43	2.32		bal.	25.0	7.77
21	0.004	17.98	15.94	15.90	1.45	2.29		bal.	25.1	7.65
13	0.043	1.98	24.81	15.98	1.36	2.38		bal.	27.1	7.92

* Nickel equivalent = $\%Ni + 0.5 \times \%Mn + 30 \times \%C$

** Average electron concentration defined as : $e/a = \sum_i f_i (e/a)_i$

where f_i = atomic fraction of element i , and $(e/a)_i$ = electron concentration of i element (defined as the number of electrons outside the closed inert-gas core).

† 主成分 Fe-25Ni-15Cr-2.2Ti

†† 以下前報と略記する。

††† 以下単に δ 相と表記する。

Fig.1 Phase diagram of studied alloys after solution treatment at 1423 K for 7.2 ks followed by oil quenching. Volume percent of chi phase (χ), chi plus sigma phases ($\chi + \delta$) and mass percent of delta ferrite (δ) in the alloys are also shown. e/a and $\bar{N}_v$ are average electron concentration and average electron-vacancy number, respectively.

Fig.2 Examples of microstructures after solution treatment at 1423 K for 7.2 ks followed by oil quenching.

(a) Alloy 2, $\gamma + \chi$ + large amount of δ structure, scanning electron micrograph. (b) Alloy 11, single-phase austenite, optical micrograph. (c) Alloy 12, $\gamma + \chi/\sigma$ + small amount of δ structure, scanning electron micrograph. (d) Alloy 13, γ + carbides structure similar to those of A286-type alloy, optical micrograph.

$e/a \leq 7.65$ かつ $Ni \leq 13\%$) と大別して 3 種の組織†の現われることがわかる。Fig.2 はこれらの組織の典型例であ

† 後に示すように、 σ 相が χ 相と共存することよりも δ 相の多寡の方が時効組織に及ぼす影響が大きい。このため本研究では No.8 と No.12 合金を 1 つのグループ ($\delta \leq 0.4\%$) として扱い、溶体化組織を区分した。

る。(a) の場合、No.13 合金のほかはいずれも平均結晶粒径約 200 μm 程度の均一な γ 単相組織を示す (Fig.1(b))。

C 量の多い No.13 合金は、粒内に炭化物が分散した、より細粒な組織を呈する (Fig.2(d))。Fig.2(c) は (b) の場合に相当し、主として γ 相の粒界に少量の χ ないし σ 相†† および δ 相が散在している。また Fig.2(a) は (c) の場合の例で、 γ 粒と δ 粒が混在し、かつこれらの粒界に沿って少量の χ 相が存在していることが認められる。

Fig.3 は Fig.2 中の各相について EDAX で点分析を行った結果である。主要成分元素を A 遷移元素 ($e/a < 7$) と B 遷移元素 ($e/a \geq 7$) に分類⁽⁴⁾⁽⁷⁾⁽⁹⁾ していえば、 χ/σ および δ 相には A 元素の濃縮と B 元素の減少が、一方 γ 相ではこれと逆の傾向にあることがわかる。また前者の傾向は δ 相に比べて χ/σ 相でより著しいことが認められる。

2. 時効組織

Fig.4 に、溶体化組織が γ 単相となった合金の時効組織を、Mn 濃度の高い No.11 合金の場合を例に取って示す。Fig.4(a) には γ -Ni₃Ti の粒界反応型析出などの不均一な

析出は観察されず、溶体化組織 (Fig.3(b)) との間に光顕オーダーでの相違は認められない。しかし透過電顕による制限視野回折像には、母相 γ の [001] 晶帯の (hkl) 斑点に加

†† 以下 χ/σ 相と表記する。なお両相をその形態や EDAX による組成分析で区別することは困難である⁽⁴⁾⁽⁸⁾。 χ/σ 相と δ 相は王水による腐食像の違い、および組成分析で判別できる。

え、 $(h/2\ k/2\ l/2)$ の位置に規則格子反射が存在し、 $L1_2$ 型の γ' が析出していることを示している (Fig.4(b)). さらに $(001)_{\gamma'}$ 反射による暗視野像 (Fig.4(d)) より、本合金で

Fig.3 Segregation of alloying elements in the χ/σ and δ ferrite phases shown in Fig. 2. $\Delta C_i = C_i(\chi/\sigma, \delta) - C_i(\text{mean concentration of element } i, \text{ given in Table 1})$. $C_i(\chi/\sigma, \delta)$ was obtained by EDAX.

はおよそ 11.5~14 nm 径の微細な γ' が γ 粒内に均一析出した組織の得られることがわかる。なお γ 単相の溶体化組織を示した合金の時効組織はいずれも以上と同様であることが確認された。Fig.4 の組織は、TiC や $M_{23}C_6$ などの析出物が少ないことを除けば、既存の析出型合金で観察されているもの⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾と同質であると言える。

Fig.5 に、溶体化時 $\gamma + \chi(+\sigma)$ + 少量の δ , となった合金の時効組織を、No.12 合金の場合を例にとって示す。走査電顕像には、溶体化時から存在していたと思われる粗大な χ/σ 相とより微細な粒界析出物が観察される (Fig.5(a)). 透過電顕観察では、本合金でも時効によって γ' が均一析出するものの、 γ' 径は約 44 nm と Fig.4(d) に比べ極めて粗大で析出密度も低いことが認められる (Fig.5(b)~(d)). また、粒界に析出しているのは χ 相であることがわかる (Fig.5(e) (f)). なお No.8 合金でも以上と同様の組織が観察された。

Fig.6 は溶体化組織が $\gamma + \chi$ + 多量の δ , となった No.2 合金の時効組織である。走査電顕像では、黒く見える A 粒と白い B 粒の混合した組織が観察される (Fig.6(a)). 透過電顕による観察結果は、B 粒には χ 相が全面に析出し (Fig.6(b)~(d)), これに少量の γ 相が混在していること (Fig.6(e) (f)) を示している。一方本合金の 1.2 MA/m の磁場中での磁化量は、溶体化時の $27.1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ から時効後は $0.3 \text{ Am}^2/\text{kg}$ まで減少しており、時効によって δ フェ

Fig.4 Typical aged microstructures of alloys which had single γ phase structure before aging. (a) Optical micrograph of alloy 11 after aging at 973 K for 173 ks. (b) SAD pattern corresponding to (c), zone axis $[001]_{\gamma}$. Super lattice spots confirm the presence of γ' precipitates. (c) Transmission electron micrograph of (a). (d) Dark field image of (c) taken from $(001)_{\gamma'}$ reflection in (b), showing uniformly dispersed γ' precipitates about 11.5 to 14 nm in diameter.

Fig.5 Typical aged microstructures of alloys which had $\gamma + \chi(+\sigma)$ + small amount of δ structure before aging. (a) Scanning electron micrograph of alloy 12 after aging at 973 K for 173 ks. (b) Transmission electron micrograph for intragranular part of (a). (c) Dark field image of (b) taken from $(110)_{\gamma}$ reflection in (d), showing uniformly precipitated coarse γ' particles about 44 nm in diameter. (e) Transmission electron micrograph of grain boundary precipitates shown in (a). (f) SAD pattern taken from the grain boundary precipitates in (e). The precipitates are identified as χ phase.

ライトが消失していることを示している。以上から、B粒は溶体化材中の δ 粒(Fig.2(a))に対応しており、時効中 $\delta \rightarrow \chi + \gamma$ の分解反応を起こして上記のような組織を呈したものと判断される。同様の組織はNo.5合金にも観察される(Fig.7(a))。Fig.5のNo.12合金でも先の反応によって δ 相が分解すると考えられるが、生成した相と溶体化時から存在した χ/σ 相とを区別することは困難であった。

一方Fig.6(g), (h)はFig.6(a)中のA粒の透過電顕観察の例である。A粒は溶体化時から存在した γ 粒(Fig.2(a))に対応すると考えられるが、これには γ' のコントラストおよび規則格子反射が認められない。すなわち本合金では γ' の析出は生じないものと判断される。No.5合金では γ 粒中に粗大な γ' がわずかに析出していることが認められた(Fig.7(b))。

これまで173 ks時効材について示したが、 γ' の粗大化

が見られるほかは、346 ks時効材の組織もFig.4~7と基本的には同様であった。

3. 時効硬さ

以上のように各合金はその溶体化組織、すなわち e/a に応じそれぞれ特徴的な時効組織を示した。したがって焼入れ硬さ(H_v)と時効硬化量(ΔH_v)についても e/a に対して整理することにし、結果をFig.8に示した。

溶体化時に γ 単相となった合金($e/a \geq 7.75$)では、 $H_v (\approx 131)$ および173 ks時効による $\Delta H_v (\approx 185)$ とも合金間にほとんど差が無い。いずれもA286相当のNo.13合金に匹敵する ΔH_v の値を示している。346 ks時効材には e/a 値の高い合金ほど ΔH_v の大きい傾向が見られ、合金間で長時間側での時効硬化特性にやや相違のあることが示唆される。

これに対し、 $\chi(+\sigma)$ と少量の δ 相が共存していた合金($e/a < 7.75$)では、 e/a の減少とともに H_v が上昇する一方で ΔH_v は急激に低

下して行く。 δ 相量の多い合金($e/a \leq 7.65$)では ΔH_v はさらに低くなる(No.5合金)が、 δ 相量が最も多いNo.2合金で再び ΔH_v が上昇する傾向を示している。

IV. 考 察

本章では時効組織および硬さと χ/σ および δ 相、さらにはMn量との関係についてまず検討を加える。 e/a 減少に伴う焼入れ焼さの上昇は、 χ/σ 相量が増加し、溶体化による γ 粒(No.2, 5合金では γ と δ 粒)の成長が抑制され細粒化する(Fig.2)こと、および χ/σ 相による分散強化によるものと判断される。一方 e/a の低い合金で ΔH_v が減少する原因は、Fig.5, 7に見られるように γ' の析出密度ないしその量が減少し、かつ γ' 自体も粗大化して行くことによる。

γ' の析出密度低下に寄与する因子としては、第一に χ/σ

Fig.6 Typical aged microstructure of alloys which had $\gamma + \chi +$ large amount of δ structure before aging. (a) Scanning electron micrograph of alloy 2 aged at 973 K for 173 ks (cf. Photo.1 (a)). (b) Transmission electron micrograph corresponding to B-grain in (a). (c) Dark field image of (b) taken from $(220)\chi$ reflection in (d). (d) SAD pattern from C in (b), zone axis $[001]\chi$. (c) and (d) are slightly tilted from (a). (e) Dark field image of (b) taken from $(002)\gamma$ reflection in (f). (f) SAD pattern from D in (b). (b) to (f) clearly show delta ferrite decomposition during aging into $\chi + \gamma$ structure. (g) and (h) are transmission electron micrograph and corresponding SAD pattern for A-grain in (a), showing no γ' precipitates in the grain.

や δ 相が共存することによる効果があげられる。すなわち、これらはA遷移元素を濃縮し(Fig.3), しかも時効中粒界への析出により前者の量が増加する(Fig.5, 7)ため, γ' 形成に与かる γ 中の Ti の濃度を下げ, γ' の析出量を減少させると考えられる。しかし, Fe-25Ni-15Cr 合金中の Ti の固溶限の推定値(約 0.9%)⁽⁵⁾を本研究の合金に適用す

ると, χ/σ や δ 相が共存しない場合, γ' を形成する Ti はおよそ 1.5% と見積られる。Fig.3 を見る限りこれらの相が共存することによる γ 中の Ti の減少量は, 粒界析出物の分を考慮しても, 0.5% に満たない。したがって χ/σ や δ 相による影響だけによっては, 必ずしも γ' の析出密度の低下を説明し切れない。

Fig.9 に γ 相の格子定数 a_0 に及ぼす Mn の影響を示す。Mn 量とともに a_0 が増大すること, また溶体化材の方が時効材より a_0 の大きいことが認められ, Mn と Ti の固溶が γ 相の格子を拡大させる⁽⁹⁾ことを物語っている。そこで, 1次固溶体の溶質原子の固溶限に関する原子半径因子 Δr ⁽¹¹⁾を本合金系にも適用し, 次式によって求めた値を図に併記し Mn の影響を見積った。

$$\Delta r = |\bar{r}_\gamma - r_{\text{Ti}}| / \bar{r}_\gamma \quad (1)$$

ここで $\bar{r}_\gamma$ は a_0 より求めた γ 相の平均原子半径, r_{Ti} は配位数における Ti の原子半径で Pauling による値, 0.147 nm⁽¹²⁾を採用した。

本図によれば, Mn 量の増加は Δr を減少させ, Ti の固溶限を拡大させる方向の働きを持つものと考えられる。ちなみに式(1)による計算では, a_0 がおよそ 0.367 以上, すなわち Mn 量が 10% を越えると, い

わゆる 15% 則($\Delta r \leq 0.15$)の領域に入り Ti の固溶が一層有利になると評価される。

また Mn 置換にかかわる B 遷移元素と Ti の電気陰性度 ϕ_i ⁽¹³⁾は, $\phi_{\text{Ti}} < \phi_{\text{Mn}} < \phi_{\text{Fe}} < \phi_{\text{Ni}}$ である。各元素の ϕ_i によって合金の ϕ をにわかに見積ることはできないが, Mn 置換による Mn の増加と Ni および Fe の減少は, 電

Fig.7 Aged microstructures of alloy 5 after aging at 973 K for 173 ks. (a) Scanning electron micrograph. (b) Transmission electron micrograph, showing a slight γ' precipitation in the alloy (cf. Fig.4 and 5).

Fig.8 Plots of Vickers hardness for as-quenched condition (H_v) and hardness increase by aging at 973 K for 173 ks and 346 ks (ΔH_v) vs. e/a or $\bar{N}_v$.

気陰性度因子⁽¹¹⁾の面でも Ti の固溶限の拡大に有利に働いている可能性がある。以上の検討から、 $e/a < 7.75$ の領域における Mn 置換は、 χ/σ および δ 相を増加させることによる間接的な効果と、 γ 母相中の Ti の固溶限を拡大する直接的効果とにより、 γ' の析出密度ないしその量を減少させているものと考えられる。なお γ' の粗大化の要因について検討することは本研究の範囲では難しい。

Mn 置換が時効組織に及ぼすもう一つの影響として、

Fig.9 Effects of Mn content on the lattice parameter (a_0) of γ -matrix. Δr is the atomic size factor defined as $\Delta r = |\bar{r}_\gamma - r_{Ti}| / \bar{r}_\gamma$, where $\bar{r}_\gamma$ is the average atomic radius of γ phase and r_{Ti} is the CN 12 atomic radius of Ti (ref.12).

Fig.10 Phase diagram of studied alloys after aging at 973 K for 173 ks and 346 ks.

Fig.6 に示すような δ 相の分解があげられる。フェライトを含む Fe-Ni-Cr 合金 ($\alpha + \gamma$ 2 相合金⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ や 铸造合金⁽¹⁶⁾) で最も普通に観察されるのは $\delta \rightarrow \sigma + (\gamma)$ の反応であり、やや例外的に Mo を含む SUS 316 合金の溶接金属で $\delta \rightarrow \chi + \sigma$ ($+ R$ ⁽¹⁷⁾) の反応が報告されている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。これらに対し、本研究の Mn 置換を行なった合金では $\delta \rightarrow \chi + \gamma$ の分解の起こることが特徴である[†]。前報の結果をも考え合わせると、Fe-Ni-Cr-Ti 系の Ni を Mn で置換することは、合金中の χ 相を σ 相に比べて安定化させる効果をも与えていると考えられる。なお γ' が析出しない No.2 合金の時効硬化は上の反応によって生じた多量の χ 相によるものである。No.5 合金では、 γ' 析出量がわずかで、かつ δ 相の分

[†] この反応により γ が生ずるのは、 δ 相中の A 遷移元素濃度が χ/σ のそれよりやや低いこと (Fig.3) に対応した現象である。

解で生成する χ 相も No.2 より少ないため, ΔH_v が供試材中最も小さくなったと判断される。

Fig.10 に本研究で得られた結果を Ni, Mn 量と e/a に対して整理した。Fig.1 および 8 との比較から, Mn を含む合金で Fe-Ni-Cr-Ti 合金と同質の時効組織と硬さを得るためには, 溶体化組織が γ 単相となる組成, すなわち $e/a \geq 7.75$ となる領域で Mn 置換量を制御すれば良いと言える。

V. 結 言

析出型オーステナイト合金中の Ni の一部を Mn で置換した Fe-(10-25)Ni-16Cr-(0-18)Mn-2.4Ti-1.5Mo 合金を 1423 K で溶体化し, (a) γ 単相, (b) $\gamma + \chi/\sigma$ + 少量の δ ($< 0.4\%$) および (c) $\gamma + \chi$ + 多量の δ ($> 5\%$) の各組織を得た後, 973 K で 173 ks および 346 ks 時効したときの組織と時効硬さを調べ, これらに及ぼす Mn の影響について検討した。

(1) 時効組織および硬さは溶体化組織に密接に関連し, (a) の場合 Fe-Ni-Cr-Ti 合金と同質の $\gamma + \gamma'$ 組織と時効硬さが得られた。このような組織を得るための条件は, 合金の平均電子濃度 e/a を指標とし, およそ $e/a \geq 7.75$ となる領域で Mn 置換量を制御することである。

(2) $e/a < 7.75$ で (b) の溶体化組織を示す合金では, 粒界に χ 相, γ 粒内には粗大で析出密度の低い γ' が析出し, (a) の場合に比べて時効硬化量は急減する。

(3) $e/a \leq 7.65$ かつ $\text{Ni} \leq 13\%$ の組成で (c) の溶体化組織を示す合金では, 時効によって $\delta \rightarrow \chi + \gamma$ の分解反応が起こる。その結果 γ' を含まない, あるいはわずかしかならない γ 粒と, χ 相が全面に析出した旧 δ 粒とが混合した時効組織を呈し, 時効硬化量は供試材中最も低くなる。

(4) $e/a < 7.75$ の領域で Mn 置換することによる γ' の析出密度減少の原因として, これが Ti 濃度の高い χ/σ および δ 相の増加させ γ 相中の Ti 量を減少させること, またより直接的に γ 相中の Ti の固溶限を拡大させ, γ' 形成に

与かる Ti 量を減少させることが考えられた。

最後に, 試料作製および分析に御協力を頂いた高橋順次氏, 谷治治男氏, 浅井浅一氏をはじめ金材技研強力材料部, 工業化部, 筑波支所電顕室の諸氏および上原 満博士に感謝致します。また有益な御助言を頂いた太刀川恭治博士ほか極低温グループの諸氏に感謝致します。

文 献

- (1) R.P.Reed, R.L.Tobler and R.P.Mikesell : Adv. in Cryogenic Eng., **22** (1977), 68.
- (2) K.Hiraga, K.Ishikawa, T.Ogata and K.Nagai : Proc. Int. Cryogenic Materials Conf., Butterworth, Surrey, (1982), p.41.
- (3) たとえば, W.T.Delong, G.A.Ostrom and E.R.Szumachowski : Welding J., **35** (1956), 521S.
- (4) 平賀啓二郎, 石川圭介 : 日本金属学会誌, **48** (1984), 950.
- (5) 平賀啓二郎, 石川圭介 : 日本金属学会誌, **46** (1982), 892.
- (6) D.Raynor and J.M.Silcock : Met. Sci. J., **4** (1970), 121.
- (7) R.G.Barrows and J.B.Newkirk : Met. Trans., **3** (1972), 2889.
- (8) J.K.Lai : Mater. Sci. Eng., **58** (1983), 195.
- (9) R.F.Decker and S.Floreen : Precipitation from Iron-Base Alloys, Ed. by G.R.Speich and J.B.Clark, AIME, (1965), p.69.
- (10) J.M.Silcock and N.T.Williams : J.Iron Steel Inst., **204** (1966), 1100.
- (11) W.Hume-Rothery and G.V.Raynor : The Structure of Metals and Alloys, The Institute of Metals, London, (1962), p.97.
- (12) L.Pauling : Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., 小泉正夫訳, 共立, (1975), p.366.
- (13) R.E.Watson and L.H.Bennet : Phys.Rev., B, **18** (1978), 6439.
- (14) 田村今男, 磯上勝行, 牧 正志, 藤原正二 : 日本金属学会誌, **40** (1976), 353.
- (15) 前原泰裕, 小池正夫, 藤野光克, 邦武立郎 : 鉄と鋼, **67** (1981), 147.
- (16) 熊田健三郎, 辰本宏昭 : 日本金属学会誌, **34** (1970), 706.
- (17) J.K.Lai and J.R.Haigh : Welding J., **58** (1979), 1s.
- (18) G.F.Slattey, S.R.Keown and M.E.Lambert : Met. Technol., **10** (1983), 373.