日本金属学会誌 第 50 巻 第 5 号 (1986) 507-514

Fe 基超合金の時効組織と極低温における機械的性質に 及ぼす添加元素の影響*

平 賀 啓二郎** 石 川 圭 介**
長 井 寿** 緒 形 俊 夫**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 5, No. 5 (1986), pp. 507-514

Effects of Minor Elements on Microstructures and Low Temperature Mechanical Properties of an Iron-Base Superalloy

Keihiro Hiraga**, Keisuke Ishikawa**, Kotobu Nagai**
and Toshio Ogata**

A study has been made on effects of C, B, Al, and Mo on cellular precipitation, grain-boundary and intragranular microstructures, and mechanical properties at 4 K of an A286-type iron-base superalloy. Base composition was low C (≤ 0.005) and Si (≤ 0.1) Fe-25Ni-15Cr- (2.4 and 3) Ti (mass%), and 0.06C, 0.006B, 1Al, 1-1.5Mo, and 1.4Mo+0.006B were independently added to the alloy in order to explicitly examine the effects of the respective elements.

The independent addition of C, B, Mo and Mo+B suppressed the cellular precipitation in the alloy aged at 973 K after solution-treatment at 1373 K for 3.6 ks followed by water quenching. Particularly, C and Mo completely retarded the precipitation for times up to 720 ks. Aluminum, however, showed no retarding effects on the cellular reaction.

Microstructural observations and fractographs revealed that there were three metallurgical factors which degraded the low temperature ductility (reduction of area and total elongation in tensile tests) and toughness (Charpy absorbed energy) of the nearly peak-aged alloy: (a) Cellular precipitates, (b) grain-boundary precipitates such as TiC and Fe₂B which are responsible for intergranular fracture, and (c) coarse intragranular precipitates which consist mainly of TiC and act as nucleation sites for intragranular voids or cracks. The C addition can only suppress (a), but introduces (b) and (c). The B bearing alloys of which ductility and toughness are higher than those of the C bearing alloys are free from (a) and (c), but not from (b). The Mo addition to low C alloys eliminates these three factors, which results in marked enhancement in ductility and toughness at 4 K.

(Received December 9, 1985)

Keywords: iron-base superalloy, A286-type alloy, minor elements, cryogenic temperature, mechanical properties, carbon, boron, molybdenum, aluminum, cellular precipitation, grain-boundary precipitates, intragranular precipitates.

I. 緒 言

A 286 に代表される γ' 強化型 Fe 基合金†は本来耐熱合金であるが、常温強度が高く††低温域での機械的性質の温度依存性が小さいため、最近極低温用の高強度材料としても有力視されている⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。しかし本合金の延性と靱性は極低温で同一の強度水準†††を示す窒素強化型合金⁽⁶⁾や Fe-Ni-Cr オーステナイト合金の冷間圧延材⁽⁷⁾に比べて低い。たとえば 4~77 K でのシャルピー吸収エネルギーは後者の多くで 100 J を上回るのに対し、A 286 では 50~70 J 程度である^{(4) (5) (8) (9)}。

γ' 強化型 Fe 基合金は、Fe-Ni-Cr-Ti よりなる基本組成に C, B, Al, Mo, V, Si など多種の元素が添加されており、オーステナイト (γ) 地に均一析出した γ' のほか、炭化物、硅化物、硼化物等が分散した組織を呈す⁽¹⁰⁾。このうち γ' は、通常の 973~1023 K 時効のピーク硬さ近傍では、転位による切断が可能な直径 10 nm 前後の微細析出物であり⁽¹¹⁾、応力集中やクラック形成の優先サイトとなる性格を持たない。したがって γ' による強化自体が延性と靱性を低くしている原因とは考えられず、むしろ添加元素に基づく γ + γ' 構造以外の組織に問題があると推察される。

これらの元素の添加は主に耐熱性能への配慮によるもの

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

* 1984 年 10 月日本金属学会広島大会に一部発表

† ASTM A453, AISI 660, AMS 5737 など、

†† 0.2% 耐力 ≥ 700 MPa.

††† 4 K での 0.2% 耐力が 900~1000 MPa.

で、高温長時間保持の下での γ' の安定性向上、粒界反応型析出の抑制、炭化物等の析出による粒成長や粒界すべりの抑制、またクリープ切欠延性を改善させるなどの役割を果たす⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾。しかし極低温での使用に際しては、時効処理の後、組織ならびに特性の変化を来すような環境下に置かれることから、これらの配慮すべてが必要とされるわけではない。

以上のことは、極低温で用いる γ' 強化型 Fe 基合金中の添加元素に関し、その役割と各元素の取捨選択の点で検討の余地があることを示している。この場合第一に考慮すべきことは、Fe 基合金中の Ni_3Ti を主成分とする γ' が準安定相であり、基本組成のままでは $\gamma + \gamma'$ 組織に安定相 $\gamma - \text{Ni}_3\text{Ti}$ ⁽¹³⁾ の粒界反応型析出物が共存し、低温域での延性と靱性が著しく損なわれる⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ ことである。つまり添加元素の基本的役割として、まず粒界反応型析出の抑制効果と極低温における機械的性質への影響に着目し、検討することが必要と考えられる。その点、従来の本合金系の析出に関する報告^{(16) - (23)} では、いずれもすでに 0.02~0.07% の C および 0.4~0.9% の Si を含む合金を基本系としているか、ないしは C, Si 以外の元素が複数添加された系が用いられており、個々の元素単独の効果が必ずしも抽出されておらず明らかとはいえない。したがって本研究では、粒界反応型析出の抑制効果を示すとされる⁽¹⁰⁾⁽¹⁹⁾⁽²²⁾⁽²⁴⁾ B, Al, Mo, さらに炭化物の主要生成元素である C をそれぞれ単独に取上げ、調べることにした。

II. 実 験 方 法

使用した合金の化学分析値を **Table 1** に示す。A 286 に類似の Fe-Ni-Cr 組成に Ti を 2.4% (No.1) ないし 3% (No.2) 加えた低 C, 低 Si 合金を本研究の基本系とした。前者は市販材中の Ti 量にほぼ匹敵する。後者は、本合金系の粒界反応型析出が、Ti 量が 3% 以上となる領域で急激に著しくなること⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁹⁾ から、添加元素の抑制効果を

Table 1 Chemical compositions of studied alloys.

Alloy	mass%							
	C	Ni	Cr	Mo	Ti	Al	B	Others
1 Base	0.003	24.24	15.83	—	2.32	0.05	—	Alloys 1 to 11
2	0.005	25.25	14.96	—	2.87	0.07	—	
3 Base+C	0.056	24.30	16.07	—	2.23	0.06	—	Si $\leq$ 0.11 Mn $\leq$ 0.01
4	0.053	25.26	15.11	—	2.83	0.05	—	
5 Base+B	0.004	24.73	15.63	—	2.40	0.07	0.006	Alloy 12
6	0.003	25.55	14.87	—	3.03	0.06	0.007	
7 Base+Al	0.005	25.39	15.76	—	2.25	0.85	—	Si: 0.48 Mn: 1.52 V: 0.23
8	0.005	25.37	15.20	—	3.01	0.82	—	
9 Base+Mo	0.003	24.03	15.91	1.46	2.37	0.03	—	Alloys 1 to 12
10	0.005	25.64	15.23	1.07	3.00	0.06	—	
11 Base+Mo+B	0.006	24.63	15.25	1.40	2.23	0.04	0.006	P<0.003 S<0.005 N<0.005 Fe: Bal.
12 Corresponding to A286	0.060	26.05	15.26	1.20	2.60	0.20	0.005	

調べるには前者よりむしろ適当と考え使用した。

No.3~10 は基本系に C, B, Al, Mo をそれぞれ単独添加, No.11 は Mo と B を複合添加したものである。C, B および Mo の添加量は A 286 合金の標準的な値とし、Al に関しては Wilson らの報告⁽¹⁹⁾ で、3Ti 合金[†]の粒界反応型析出の抑制に効果があったとされる値、約 1% を用いた。No.12 は Ti 濃度がやや高いがほぼ A 286 に相当し、比較材とした。

各合金は前報⁽¹⁴⁾⁽²⁵⁾と同様にして 17 kg ないし 3kg (No. 1, 11) インゴットに溶製して熱間鍛造および圧延によって $\phi 13$ mm の棒材とし、1373 K で 3.6 ks 溶体化処理の後水冷した。その際の平均結晶粒径は No.3, 4 および 12 では 45~50 μm , ほかはおよそ 90 μm であり、それぞれ以後の時効処理によってもほとんど変化しなかった。なお本研究では以上の溶体化処理材を基準材としたが、No.3, 4, 9 および 12 の一部については 1423 K で 3.6 ks 溶体化し、結晶粒径を増大させたものも用いた^{††}。ただし以下の各章では、特に断らない限り 1373 K 処理材の結果と検討を示すことにする。

溶体化処理材より、組織観察用試料、JIS 4 号 2 mm V ノッチシャルピー試験片、および平行部径 $\phi 3.5$ mm, 同長さ 20 mm の丸棒引張試験片を採取した。973 K で最長 720 ks まで時効した試料の組織観察⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾とビッカース硬さ試験 (荷重 98 N) を行ない時効特性を調べた。これに基づいて引張およびシャルピー試験片に時効処理を施し、4 K で試験した。それぞれの試験法は別報⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾と同様である。引張試験はインストロン型試験機を用い、ひずみ速度 $1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で行なった。

III. 実 験 結 果

1. 時効組織および時効硬化特性

3Ti 合金の時効組織を **Fig.1** に、また各合金の粒界反応型析出の反応曲線を **Fig.2** に示す。3Ti 合金の基本系では、時効初期より粒界反応型析出を生じ、析出物のコロニーの体積率 V_f は 86.4 ks で 0.8 (**Fig.1(a)**), 360 ks で 1 に達する。これに対し、C, B および Mo をそれぞれ単独に添加すると当該反応は抑制される (**Fig.1(b), (c), (e)**)。C のこのような効果について特に言及された例はないが、720 ks 時効後も V_f は 0 であり、Mo と共に明らかに強い抑制作用を有す。C 添加材では粒内全域に μm オーダーの粗大析出物の分散していることが特徴的で、A 286 近似材の No.12 と類似している。電解抽出残渣の X 線回折⁽²⁵⁾より、これらの粗大析出物の主体は TiC であると同定された。B の抑制効果は C ないし Mo よりもやや弱く、172.8 ks 時効から微量の粒界反応型析出物を生じ、720 ks で V_f は 0.01 となる (**Fig.1(c)**)。一方 Al は、本研究で用いた合金

[†] ただし C $\geq$ 0.05%, Si $\geq$ 0.4% を含む合金。

^{††} それぞれ 1373 K 処理材, 1423 K 処理材と略記する。

Fig.1 Typical microstructures of aged alloys, clearly showing the effect of the respective elements on the cellular reaction in 3Ti alloys. (a) Alloy 2, base, remarkable cellular precipitation. (b) Alloy 4, 0.05C, quite a similar structure to (f). (c) Alloy 6, 0.007B: Slight cellular precipitates are observed. (d) Alloy 8, 0.8Al: Cellular reaction has not been retarded. (e) Alloy 10, 1.1Mo. (f) Alloy 12.

Fig.2 Volume fraction of cellular precipitate (V_f) as a function of aging time.

のようにほかの添加元素が共存しない場合、当該反応を抑制せず (Fig.1 (d)), 時効初期の V_f を基本系のそれよりも大きくする (Fig.2)。

2.4Ti 合金の粒界反応型析出の生成傾向は 3Ti 合金よりも弱く、720 ks 時効後の基本系の V_f は 0.14 程度である。Al を除く各元素の抑制効果は 3Ti 合金の場合と同様で、B 添加材を含め、720 ks 時効しても V_f は 0 であった (Fig.2)。

Fig.3 は Al 添加材を除く各合金の時効硬化曲線である。なお No.11 の硬化曲線は No.9 のそれとほとんど同様であった。添加元素によって粒界反応型析出が抑制された合金では、基本系よりも長時間側まで硬化が持続するが、合金間でその硬化挙動に相違が認められ、特に 3Ti 合金で顕著である。すなわち、C ないし B 添加材では硬化速度が大きく 360 ks 以降軟化し始めるのに対し、Mo 添加材の

Fig.3 Age hardening curves.

硬化は緩やかで 720 ks でも過時効に至らない。各合金中の γ' の平均直径 $\bar{d}_{\gamma'}$ には Fig.4 のような差が認められ、C と B の添加、特に後者は γ' の成長を速くし、一方 Mo は遅らせる効果を持つことがわかる。Mo の効果は多種の添加元素を含む No.12 でも見られる。一般に本合金系のピーク時効における $\bar{d}_{\gamma'}$ は 10 nm 程度で、それ以前の硬化量や臨界せん断応力はほぼ $\bar{d}_{\gamma'}^{1/2}$ に比例する⁽¹¹⁾⁽²³⁾ことから、合金間の硬化挙動の違いは、各元素の γ' の成長速度への影響の相違を反映したものと判断される。

2. 極低温における機械的性質

ここでは基本系と粒界反応型析出の抑制された合金を対象とし、ピーク時効近傍、 $H_v \geq 300$ 、かつ No.6 の V_f が

Fig. 4 Effect of minor elements on average diameter of γ' particles ($\bar{d}_{\gamma'}$) after aging for 172.8 ks, which is closely related to the hardening characteristics in Fig. 3. $\bar{d}_{\gamma'}$ was measured from dark field micrographs taken by using (100) γ' reflection in [001] γ' zone.

Fig. 5 Mechanical properties at 4 K of 3Ti alloys aged at 973 K for 172.8 ks, showing improvement in ductility and toughness by retardation of the cellular precipitation. Note the remarkable enhancement in the Mo bearing alloy.

$\sigma_{0.2}$: 0.2% proof strength. σ_B : tensile strength. ϵ : total elongation. ϕ : reduction of area. vE : Charpy absorbed energy.

ほぼ0と見なせる条件として, No.2については86.4 ks時効材, ほかについては172.8 ks時効材を選び, 供試材とした. Fig. 5に示すように, 本条件で3Ti合金の4 Kにおける強度($\sigma_{0.2}$, σ_B)はほぼ同一水準となる. 時効材の延性(ϵ , ϕ)と靱性(vE)は粒界反応型析出が抑制されると上昇し, かつ上昇量はC添加材 < B添加材 < Mo添加材の順で大きい. 特にMoによる効果は著しく, ϕ と vE はCないしB添加材の2倍以上に達する.

2.4Ti合金で得られる結果もほぼ同様である(Fig. 6). BないしMoを添加すると延性と靱性は共に向上し, とりわけMoの vE への効果が顕著である. MoとBを複合添加したNo.11はMo単独添加材とほとんど同じ特性を示す. 2.4Ti合金では基本系でも V_f が0.04と小さく(Fig. 2), No.2より靱性が高いため, Bの vE への効果は3Ti合金の場合に比べて相対的に弱い. さらに, C添加は延

Fig. 6 Mechanical properties of 2.4Ti alloys in the same conditions as those in Fig. 5. Note that the vE of C bearing alloy and alloy 12 is rather lower than that of the base alloy.

性を改善する一方で, 靱性をむしろ基本系のそれより減少させることがわかる. No.12合金の延性と靱性は粒界反応型析出の抑制された2.4Ti合金と比較して最も低く, 延性は基本系に, 靱性はC添加材のそれに近い.

Fig. 7に示すように, C添加材とNo.12の結晶粒径は1423 K処理によって, 低C材の1373 K処理材のそれと同様になる. いずれの合金も1423 K処理による粒径の増加とともに強度が減少し, No.4を除く合金の vE は上昇する. 延性(ϵ)に関してはMo添加材およびNo.12とC添加材とでは傾向が異なり, 前二者でほとんど変化が無いのに対し, 後者では粒径増大に伴って延性が減少する.

Fig. 7 Mechanical properties of aged alloys at 4 K as a function of average grain size ($\bar{d}$). Small symbols are for the alloys solution-treated at 1423 K for 3.6 ks before aging.

Fig.8 Fractographs of tensile (right) and Charpy (left) specimens tested at 4 K, showing lamellar fracture (L) in (a) and intergranular fracture (I) in (a) to (c) mixed with dimpled transgranular fracture (T). (a) Alloy 1. (b) Alloy 4. (c) Alloy 6. (d) Alloy 10. (e) Alloy 12: Slight intergranular fracture is observed in the tensile specimen.

Fig.8 に破面観察の典型例を示す。基本系では、ディンプルで覆われた延性粒内破面，粒界反応型析出物に対応するラメラ状破面⁽¹⁴⁾，および粒界破面が認められる(a)。C および B 添加材の破面は相互によく類似しており，延性粒内破面と粒界破面が混在し，かつ粒界破面率は引張試験片で大きい(b)，(c)。一方 Mo 添加材のシャルピー破面は凹凸に富み全面ディンプルで覆われ，引張破面は良く絞れたせん断型を呈している(d)。Mo と B を複合添加した No.11 の破面もこれと同様であり，これらの合金の延性や

靱性の高いことと対応している。以上述べたそれぞれの破面の様相は 2.4Ti 合金と 3Ti 合金で共通して認められた。No.12 の靱性は 2.4Ti 合金との比較では最も低かったが，シャルピー破面中に粒界割れは観察されず，ディンプル径が Mo 添加材の場合よりも小さいものの全面に延性粒内破面を呈しており，粒界破面は引張破面中に痕跡が見られる程度であった(e)。なお 1423 K 処理材の破面は以上と同様であり，粗粒化によって延性の減少した C 添加材でも，粒界破面の割合などに目立った差異は認められなかった。

IV. 考 察

C, B および Mo はいずれも単独で粒界反応型析出を抑制して基本系の延性や靱性を改善するが，その程度や破壊様式への影響は相互に異なることが明らかとなった。本章ではこれに関し，各元素の添加によって引起される粒界ないし粒内組織の相違から検討を加えることにする。

Fig.9 は 172.8 ks 時効材の粒界組織の典型例である。基本系，C 添加材，B 添加材および No.12 にはいずれも粒界析出物が密に存在している。すなわち基本系では粒界反応型析出物(b)： $\gamma + \gamma\text{-Ni}_3\text{Ti}$ の析出していない粒界に粒状析出物(a)が，C 添加材と No.12 では形状は異なるがいずれも TiC が(c)，(d)，さらに B 添加材では Fe_2B (e)，(f)： bct ， $a_0=0.51\text{ nm}$ ， $c_0=0.42\text{ nm}$ が析出している。なお基本系中の粒状析出物は，電子線回折と電解抽出残渣の X 線回折による解析では，本合金系で析出の可能性のある γ' ， γ ， Fe_2Ti ， σ およびその類似相，炭化物等⁽¹³⁾⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾のいずれとも対応せず同定できなかった†。

これらの粒界析出物を含む合金中，基本系および C ないし B 添加材では粒界破壊を生じたが，その粒界面はいずれの場合も Fig.10 (a) のような微細なディンプルで覆われ，かつ強変形領域の，析出物が存在する粒界にクラックが認められる(b)，(c)。すなわち，これらの合金では粒界析出物が，粒界剥離を引起す要因となって粒界の強度を下げ，延性や靱性を低下させる原因の一つとなっていることがわかる。なお C ないし B 添加材中の粒界析出物の形成は，粒界反応型析出を生じ易い方位差の大きな粒界⁽³¹⁾⁻⁽³³⁾への C や B の優先的な偏析に基づくもので，これらの元素による当該反応の抑制効果に必然的に随伴するものと考えられる。実際， TiC や Fe_2B は時効のかなり早期から一部の粒界で形成される (Fig.11)。

一方 Mo 添加材および Mo と B の複合添加材では，極めて少量の TiC を除き，上記のような粒界析出物は認められない (Fig.9 (g)，(h))。すなわち Mo 添加は粒界反応型析出の抑制と同時に，基本系中の粒状析出物や B 添加材中の Fe_2B などの粒界析出物の生成をも抑制する。このため Mo 添加は C ないし B の場合よりも優れた延性と靱性の改

† 同様の析出物が文献(24)でも報告されている。

Fig.9 Effects of the respective minor elements on the grain-boundary microstructures of alloys aged for 172.8 ks, showing several kinds of intergranular phases in the alloys, TEM micrographs. (a) Alloy 1, unidentified granular precipitates. (b) Alloy 1, cellular precipitate. (c) Alloy 4, densely precipitated TiC. (d) Alloy 12, thin plate-like TiC. (c) and (d) are taken by using $(200)_{\text{TiC}}$ refraction. (e) and (f) Alloy 6, granular precipitates identified as Fe_2B . (f) is taken by using $(011)_{\text{Fe}_2\text{B}}$ reflection in $[\bar{3}11]_{\text{Fe}_2\text{B}}$ zone. (g) and (h) are for Alloys 10 and 11, respectively. No intergranular phases.

善効果をもたらしたといえる。なお以上の粒界組織の観察結果は、Mo が粒界反応型析出および粒界析出の核発生の段階からこれらを抑制することを示している。7 母相より原子半径の大きい⁽¹³⁾Mo の粒界への偏析がその機構に係わると考えられるが⁽³¹⁾⁽³²⁾、分析電顕による解析では確認できなかった。

Fig.10 (b) に示したように、C 添加材では粒界クラックに加えて粒内に分散した TiC の破碎が認められ、当該部位が変形末期に大きなボイドやクラック形成の基点を与えることがうかがえる。同様のことは No.12 でも観察される。

そこで粒内の直径 $1\mu\text{m}$ 以上の析出物の量 V_p を走査電顕写真より求め、これに対して各合金の 4 K での σ_E を整理した (Fig.12)。粒界破壊を生じなかった No.9~11 と No.12、特に結晶粒径や耐力が前者とおおよそ等しくなった No.12 の 1423 K 処理材との比較から、後者の靱性の低いのは明らかに V_p の大きいことによるもので、 V_p の大小が靱性のもう一つの支配因子であることがわかる。粒界破面の混在した C 添加材と B 添加材とで、前者の靱性がより低いのも同様の理由によると考えられる。なお、低 C 材の V_p はいずれも 0.2% 以下で一定であり、これらの合金では、先

Fig.10 SEM micrographs of intergranular fracture surface and transverse sections near fractured region of Charpy specimens tested at 4 K. (a) Alloy 6: The surface is covered with very small dimples and is almost identical to that in Alloys 1 to 5. (b) Alloy 4, showing intergranular cracks and crashed TiC particles. (c) Alloy 6, also showing a large intergranular crack.

Fig.11 Grain-boundary microstructures at an early stage of aging (14.4 ks). Intergranular TiC and Fe_2B have already precipitated in some grainboundaries. (a) Alloy 4, taken by using (200) TiC reflection. (b) Alloy 6.

の粒界反応型析出物や粒界析出物の有無が靱性の支配要因であることが裏付けられる。

Fig.5, 6 に示した延性に対しても、粒界破壊を生じない、あるいは生じても痕跡程度の No.9~11 と No.12 との比較で同様の結果が得られる。ただし粒界破壊を生じた C 添加材と B 添加材とでは、1373 K 処理材の No.3 と 5, No.4 と 6 とで ϵ や φ の値に大きな差がないなど、 V_p との相関は明瞭ではない。これは、これらの合金の引張試験では粒界破壊が破壊様式の主体を占める (Fig.8) ため、粒内の破断抵抗を左右する V_p の大小の影響が現われ難いことによるものであろう。

粒界に TiC が形成されつつも No.12 が粒界破壊を生じ難かったのは、TiC の形態が C 添加材と異なる (Fig.9 (d)) こと、 V_p が大きく (Fig.12) 粒内破壊がより容易、あるいは TiC の析出した粒界の割合が異なる、などの理由によるがここでは特定できなかった。また 1423 K 処理によ

Fig.12 Charpy absorbed energy at 4 K as a function of volume percent (V_p) of intragranular precipitates which consist mainly of TiC. Fracture modes of the respective alloys are also shown. Small symbols are for the 1423 K-treated alloys.

って C 添加材の延性が減少するのは、粗粒化に伴う粒界総面積の減少によって各粒界への応力集中が強まり、粒界の剥離が助長されることによる。これに対し No.9~11 のように粒界破壊の要因を持たない合金では、粒径増加は延性や靱性の低下に必ずしも結びつかない。

本研究で用いた Mo 添加材では、4 K での $\sigma_{0.2}$ がおよそ 950 MPa に達しても ϵE は 100 J を大きく上回った。この結果は、 γ' 強化型 Fe 基合金の極低温での強度と靱性の関係を、添加元素の選択と制御によって、既存水準より大きく改善でき、ほかの強化法を採った合金⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾のそれに近づけ得る可能性を示すものといえよう。

V. 結 言

低 C, 低 Si の Fe-25Ni-15Cr-(2.4, 3) Ti を基本組成とする Fe 基合金の時効組織と極低温での機械的性質に及ぼ

す添加元素の影響について調べ、以下の結果を得た。

(1) 0.06%のC, 0.006%のB, および1~1.5%のMoをそれぞれ単独に添加することによって、基本系合金の973 K時効における粒界反応型析出は抑制される。ただしBの3Ti合金への抑制効果はほかの二者よりも弱く、172.8 ks以上の時効で少量の粒界反応型析出物を生じる。一方1%のAlの単独添加は粒界反応型析出の抑制効果を示さない。またCとB、特に後者は γ' の成長を速く、Moは遅くする効果を持ち、時効硬化挙動に影響を与える。

(2) ピーク近傍まで時効した合金の極低温における延性と靱性を支配する因子は：(a) 粒界反応型析出物、(b) 粒界破壊の原因となるTiCやFe₂B等の粒界析出物、および(c)変形時破碎することによってボイドやクラックの基点となり、粒内の破壊抵抗を弱める主にTiCよりなる粒内粒大析出物、の三者である。Cは(a)を抑制するが(b)と(c)の因子を導入する。Bは(a)を抑制し(c)の問題を引き起さないが(b)の因子を導入する。低C材にMoを添加すると(a)~(c)の因子はすべて抑制される。このため、C添加材<B添加材<Mo添加材の順で延性と靱性が大きくなる。また粒界破壊を生じないMo添加材では結晶粒径が増大しても延性や靱性は損なわれない。

(3) 以上より、極低温で用いる γ' 強化型Fe基合金中の添加元素の役割と選択に関し、最も重要な元素はMoであると結論される。低C材にMoを添加した合金では、強度と靱性の関係を既存の水準より大きく改善できる可能性が得られる。

試料作製と分析に御協力下さった高橋順次氏、谷治男氏、浅井義一氏はじめ金材技研強力材料部、加工部、化学分析室および電顕室の諸氏に感謝致します。また有益な御助言を戴いた太刀川恭治博士、前田弘博士ほか極低温グループの諸氏に感謝致します。

文 献

- (1) J.W.Morris, Jr. and E.N.C.Dalder : J. Metals, **37** (1985), No.11, 24.
- (2) E.N.C.Dalder and M.Greenlee : Adv. in Cryogenic Eng., **28** (1982), 883.
- (3) C.Loier, M.C.Ottman and C.Leimonie : Mater. Sci. Eng., **63** (1984), 91.
- (4) 堀内健文, 小川陸郎, 嶋田雅生, 登根正二 : 神戸製鋼技報, **34** (1984), No.3, 47.
- (5) 高野正義, 森山俊哉, 嶋田雅生, 鈴木章 : 鉄と鋼, **71** (1985), 1956.
- (6) たとえば, H.Nakajima, K.Yoshida, Y.Takahashi, E.Toda, M.Oshikiri, K.Koizumi, S.Shimamoto, R.Miura, M.Shimada, S.Tone, H.Masumoto and T.Sakamoto : Adv in Cryogenic Eng., **30** (1984), 219.
- (7) 緒形俊夫, 石川圭介 : 鉄と鋼, **71** (1985), 1647.
- (8) H.Suto and B.S.Chun : Trans. ISIJ, **20** (1980), 554.
- (9) *Handbook on Materials for Superconducting Machinery*, Battelle Columbus Lab., Ohio, (1975).
- (10) D.R.Muzyka : *The Superalloys*, Ed. by C.T.Sims and W.C.Hagel, John Wiley and Sons, New York, (1972), p.113.
- (11) A.W.Tompson and J.A.Brooks : Acta Metall., **30** (1982), 2197.
- (12) A.J.Lena : *Precipitation from Solid Solution*, ASM, Cleveland, Ohio, (1959), p.299.
- (13) R.F.Decker and S.Floreen : *Precipitation from Iron-Base Alloys*, Ed. by G.Speich and J.B.Clark, AIME, (1965), p.69.
- (14) 平賀啓二郎, 石川圭介 : 日本金属学会誌, **46** (1982), 892.
- (15) K.Hiraga and K.Ishikawa : Trans. NRIM, **27** (1985), 10.
- (16) B.R.Clark and F.B.Pickering : J. Iron Steel Inst., **205** (1967), 70.
- (17) K.J.Irvin, D.T.Liewellyn and F.B.Pickering : *ibid.*, **199** (1961), 153.
- (18) F.G.Wilson and F.B.Pickering : *ibid.*, **204** (1966), 628.
- (19) R.Blower and G.Mayer : *ibid.*, **201** (1963), 933.
- (20) T.W.Eichelberger : Trans. ASM, **51** (1959), 136.
- (21) D.Raynor and J.M.Silcock : Met. Sci. J., **4** (1970), 121.
- (22) F.G.Wilson : *Effect of Second-Phase Particles on the Mech. Prop. of Steel*, ISI, (1970), p.16.
- (23) D.Dulieu and B.Aronsson : Jernkont. Ann., **150** (1966), 787.
- (24) 平賀啓二郎, 石川圭介 : 日本金属学会誌, **48** (1984), 950.
- (25) 平賀啓二郎, 石川圭介 : *ibid.*, **48** (1984), 957.
- (26) K.Ishikawa and K.Tsuya : Cryogenics, **17** (1977), 900.
- (27) T.Ogata, K.Hiraga, K.Nagai and K.Ishikawa : *ibid.*, **22** (1982), 481.
- (28) T.J.Headley, M.M.Karnowsky and W.R.Srenson : Met. Trans., **13A** (1982), 345.
- (29) J.M.Silcock and N.T.Williams : J. Iron Steel Inst., **204** (1966), 1100.
- (30) D.B.Williams and E.P.Butler : Int. Met. Rev., **26** (1981), 153.
- (31) E.Hornbogen : Met. Trans., **3** (1972), 2717.
- (32) 渡辺亮治 : 合金の析出, 幸田成康監修, 丸善, (1972), p.223.