

氏 名	やぎ さわ こう へい 八 木 澤 孝 平
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 56 年 11 月 11 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 35 年 3 月 東京大学理学部物理学科卒業
学 位 論 文 題 目	Fe-Be 合金および Fe-Mo 合金の時効析出に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 平野 賢一 東北大学教授 須藤 一 東北大学教授 木村 宏

論 文 内 容 要 旨

析出硬化はマルテンサイト変態や固溶硬化による方法とならんで、鉄合金の重要な強化法の 1 つになっている。

鉄合金においては炭化物、窒化物、および金属間化合物の析出が利用されている。炭化物や窒化物の析出によって合金を著しく硬いものにすることができるが、その反面、合金の靱性や高温強度に問題があるので置換型添加元素の金属間化合物による強化が次第に重要性を増してきている。マルエージング鋼やマルエージングステンレス鋼では炭素や窒素の含有率をなるべく低く押さえ、置換型溶質元素の金属間化合物を析出させることによって強化させている。マルエージング鋼やマルエージングステンレス鋼が1960年頃から開発されたのを契機として多くの研究者によって置換型 Fe 基 2 元合金の時効析出の研究が行われた結果、21 種の 2 元合金で析出が起こることが知られている。しかし置換型 Fe 基 2 元合金の時効析出の研究がまだ十分行われていないため、今後の研究にまつ所が多い。21種の 2 元合金の溶質のうち、Cr, Mo, W, Ti, Nb, Al, Si, Be, Cuなどは実用鉄合金に用いられており、それぞれの Fe 基 2 元合金の時効析出が研究されてきたが、Fe-Be 合金や Fe-Mo 合金では時効析出について次のような問題が残されてきた。

Fe-Be 合金は著しい時効硬化を示すことで注目されるものであるが時効析出過程には明らかでない点がある。Mo は有用な添加元素として多くの鉄合金に用いられているが、Fe-Mo 合金の析出相については詳しい研究がなされていない。

本研究はFe-Be合金の時効析出過程を電顕観察およびメスバウア効果の測定によって解明し、また、Fe-Mo合金の析出相の結晶構造を電顕観察およびX線回析によって解明した結果をまとめたものであり、全編5章から成るものである。

第1章は緒論であり、置換型Fe基2元合金の時効析出に関する従来の研究結果の概要を述べるとともに、Fe-Be合金の時効析出過程およびFe-Mo合金の平衡析出相の結晶構造に関して未解決のまま残されている問題点について述べ、本研究の目的と意義を示している。

第2章は1100℃で均一化处理した後水焼入れしたFe-23 at% Be合金試料を300℃から820℃の温度範囲で15秒から1000時間まで等温時効した場合の合金中の時効析出過程を電顕観察によって調べた結果について述べたものである。

電顕観察は日立HU-11A型電子顕微鏡を用い、100 kVの加速電圧で行った。

従来の研究結果では、Fe-Be合金を時効することによって規則格子構造(CsCl型)、変調構造、および平衡析出相(FeBe₂の組成、MgZn₂型Laves相)が形成されることが知られていたが、本研究の結果、これらに加えてさらに2種類の間析出相が形成されることが見出された。これらの中間析出相はMgCu₂型の面心立方構造をもつ中間析出相(I)と正方晶の中間析出相(II)である。このうち、中間析出相(I)は時効によって結晶粒内に微細に析出するものであり、Fe-Be合金の著しい時効硬化の主因になっている。中間析出相(II)は粒界付近に析出するものである。

Fe-Be合金の時効析出過程は規則格子構造、変調構造および平衡析出相が形成される低温時効型(約500℃以下)と平衡析出相のみが形成される高温時効型(約500℃以上)とに分類されると云われていたが、本研究の結果、規則格子構造、変調構造、中間析出相(I)、(II)、および平衡析出相が形成される温度範囲にしたがって、低温時効型、中間温度時効型、および高温時効型に分類されることが明らかになった。また結晶粒内と粒界付近とでは析出の様相が異なることがわかった。

Fe-23 at% Be合金の時効析出過程について得られた結果をまとめると次のようになる。

- (1) 低温時効(500℃以下)：粒内では規則格子構造、変調構造、および中間析出相(I)が形成される。粒界付近では規則格子構造、変調構造が形成されるが中間析出相(I)は形成されず、長時間の時効後に中間析出相(II)が形成される。
- (2) 中間温度時効(500℃から800℃まで)：規則格子構造および変調構造は形成されず、粒内に中間析出相(I)が形成され、その後の時効によって平衡析出相が中間析出相(I)から生成、成長してゆく。粒界付近では中間析出相(I)は形成されず、比較的時効の早い段階で平衡析出相が形成される。
- (3) 高温時効(800℃以上)：中間析出相は形成されず、粒内ではまず目の粗い転位網が形成される。これは試料の均一化处理の後の焼入れの際に粒内に導入された転位が再配列したものである。その後の時効によってこの転位網上に平衡析出相が形成される。一方、粒界付近では平衡析出相が粒界反応型の不連続析出によって形成される。

第3章はFe-23 at% Be合金を低温時効した場合の規則格子構造と変調構造の形成の時間的順序、両構造が発達してゆく様子、および中間温度時効によって形成された中間析出相(I)と平衡

析出相の化学組成についてメスバウア効果の測定によって調べた結果を述べたものである。

メスバウア効果を用いたのは、試料中の Fe 原子の周囲の原子的スケールの情報が得られることから形成初期の変調構造でも検出できること、および、析出粒子が微細すぎて母相から抽出できない場合でも析出粒子の化学組成を調べることが可能であるためである。

メスバウア効果の測定は島津製作所製の MEG-1 型分析装置を用いて行った。中間析出相(I)を形成させるため焼入れ試料を 600℃で24時間時効した。また、平衡析出相を形成させるための試料は 650℃で 240時間時効した。これら時効した試料のメスバウア・スペクトルを、母晶中の Be 濃度、 γ 線吸収ピークの半値巾、内部磁場、アイソマー・シフトなどを表わす合計14個のパラメータを用いて最小二乗法により数値解析した結果、600℃で24時間時効した場合の中間析出相(I)および 650℃で 240時間時効した場合の平衡析出相の化学組成はそれぞれ 61 at% Be および 64 at% Be であることが示された。これらは FeBe₂相の化学量論的な値 66.7 at% Be に近い。

規則格子構造および変調構造を形成させるため焼入れ試料を 300℃で15分間、4時間、および 144時間時効した。メスバウア・スペクトルを解析するために次のようなモデルを立てた。すなわち、各試料は Be 濃度の高い領域と低い領域から成るとし、各領域ともに CsCl 型の規則格子構造をもつとした。各領域の Be 濃度、規則度、体積占有率、内部磁場、アイソマー・シフトなどを表わす合計20個のパラメータを用いて各スペクトルを解析した結果、焼入れ試料には既に規則格子構造と変調構造が形成されていること、および、規則格子構造と変調構造とは密接な関係をもっていて、時効の進行にともなって変調構造内の高濃度 Be 領域では Be 濃度、規則度、および体積占有率が増加してゆき、一方、低濃度 Be 領域では Be 濃度および規則度が低下してゆくことが明らかにされた。

第4章は Fe-Mo 合金の析出相の結晶構造を電顕観察と X線回折によって詳しく調べた結果を述べたものである。

X線回折の実験は理学電機社製の DF-3 型およびガイガー・フレックス装置を用い、CoK α 線によって行った。

実験に用いた Fe-Mo 合金は Fe-4.2 at% Mo (800℃)、Fe-6.1 at% Mo (800℃, 900℃)、Fe-7.7 at% Mo (800℃から 1000℃)、Fe-10.0 at% Mo (800℃から 1100℃)であり、各合金試料を 1250℃で均一化処理したのち水焼入れし、カッコの中に示した温度で主として15日間等温時効した。

X線回折による従来の研究では Fe-Mo 合金を時効した場合に形成される析出相として菱面体晶の μ 相 (Fe₃Mo₂) のみが存在するという結果と、 μ 相のほかに六方晶の λ 相 (Fe₂Mo) も存在するという結果が出されており、いずれの結果が正しいのが明確でなかったが、本研究の結果、 λ 相が析出相として存在すること、また、 λ 相析出粒子および μ 相析出粒子はともに内部に多数の積層欠陥を形成しており、このため析出粒子の X線回折パターンが散漫になることが明らかになった。

800℃から 1100℃の温度範囲で時効した試料を電顕観察し、析出粒子の結晶構造を電子回折によって調べた結果、析出相は約 940℃以下では λ 相であり、約 940℃以上では μ 相であることが

判明した。 λ 相析出粒子中に存在する積層欠陥は $\{00.1\}_h$ (添字 h は六方晶をあらわす), $\{10.1\}_h$, および $\{10.0\}_h$ 面に平行である。ただし $\{10.1\}_h$ 面上のものは $\{00.1\}_h$ 面上のものにくらべて $\frac{1}{2}$ から $\frac{1}{3}$ の頻度で観察され, $\{10.0\}_h$ 面上のものはまれに観察された。 μ 相析出粒子中の積層欠陥は $\{111\}_r$ (添字 r は菱面体晶をあらわす), および $\{100\}_r$ 面に平行であり, $\{100\}_r$ 面上のものは $\{111\}_r$ 面上のものにくらべて約 $\frac{1}{3}$ の頻度で観察された。

15日間という一定の時間で時効した場合, 析出粒子中の積層欠陥の数密度は高温ほど低くなる傾向が顕著に見られた。940℃で4日間, および60日間時効したFe-10.0 at% Mo合金より抽出した析出粒子のX線回折パターンを調べた結果, 60日間時効した場合の析出粒子の回折パターンは4日間時効した場合のものにくらべて明りょうであり, 析出粒子内の積層欠陥が時効によって消滅してゆくことが明らかになった。

さらに800℃から1000℃の温度範囲で15日間時効した合金から析出粒子を抽出し, それらのX線回折パターンを調べた。その結果, 時効温度が低いほど析出粒子中の積層欠陥の数密度が高いことを反映して回折パターンの中の回折線はより散漫なものになっているが, $(11.0)_h$ 回折線のみは例外で比較的明りょうに現われることが示された。これは回折ベクトルと積層欠陥の面方位との角度関係, および, 積層欠陥の変位ベクトル \mathbf{d} による回折波(波数ベクトル $\mathbf{K}=[h, k, l]$)の位相変動 $2\pi\mathbf{K}\cdot\mathbf{d}$ を考慮することによって説明された。

Fe-Mo合金およびFe-W合金の λ 相析出粒子の内部構造を比較するため, 950℃で15日間時効したFe-3.3 at% W合金試料を電顕観察した。この合金の λ 相析出粒子中にも積層欠陥が形成されているのが観察されたが, Fe-Mo合金の λ 相析出粒子中の積層欠陥とくらべて数密度は極めて小さい。このことがFe-W合金ではFe-Mo合金の場合と異なって早くから λ 相の存在が確認されていた理由である。

第5章は総括であり, 以上の結果を要約したものである。

審査結果の要旨

析出硬化はマルテンサイト変態や固溶硬化とならんで鉄鋼材料の重要な強化法の一つであり、炭化物や窒化物の析出による強化は従来より広く利用されてきた。しかしこれらの場合には合金の靱性や高温強度に問題があるので置換型添加元素の金属間化合物を析出させることによる強化が注目されるようになった。マルエイジング鋼が1960年頃から開発されたのを契機として置換型 Fe 基二元合金の時効析出に関する研究が多くの研究者によって行われてきたが、まだ十分とは言えない。特に著しい時効硬化を示すことで知られている Fe-Be 合金の時効析出過程には明らかでない点があり、また Mo は有用な添加元素として多くの鉄鋼材料に添加されているにもかかわらず Fe-Mo 合金の析出相については決定的な研究がなされていない。本論文は、これらの点に着目して Fe-Be 合金および Fe-Mo 合金の時効析出を電子顕微鏡観察、電子回折の実験、メスバウア効果の測定、X線回折の実験によって研究した結果をまとめたもので、全編5章より成る。

第1章は緒論であり、従来の研究を総括し、本研究の意義と目的を述べたものである。

第2章は Fe-23 at.% Be 合金を 1100°C から焼入れた後、300°C から 820°C までの温度範囲で等温時効した場合の構造変化ならびに析出過程を電子顕微鏡観察および電子回折実験によって研究した結果を述べたものである。従来より知られている変調構造、規則構造ならびに Mg Zn 型構造の平衡析出相の形成を確認したのに加えて、Mg Cu₂ 型面心立方構造を有する中間析出相(I)、ならびに正方晶構造を有する中間析出相(II)の形成を新たに見出した。さらに結晶粒内に微細に析出する中間析出相(I)がこの合金の著しい時効硬化の主因であることを明らかにしたことは重要な成果である。

第3章は Fe-23 at.% Be 合金を 300°C および 600°C で時効した場合の構造変化の時間的順序や相互の関係をメスバウア効果の測定によって研究した結果を述べたものである。焼入れ中に形成された変調構造から規則構造が発達していく過程を明らかにし、また中間析出相(I)は 61 at.% Be を含有するものであることを示した。

第4章は 4.2 at.% より 10.0 at.% までの組成範囲の4種の Fe-Mo 合金について 1250°C より焼入れた後、800°C より 1100°C までの温度範囲で時効した場合に形成される析出相を電子顕微鏡観察と X線回折の実験によって研究した結果を述べたものである。従来の研究では、この合金の析出相は菱面体晶の Fe₃Mo₂ 相のみという結果と、950°C 以下では六方晶の Fe₂Mo 相も形成されるという結果が出ており、いずれが正しいのか明確ではなかった。本研究により Fe₂Mo 相の存在が確認され、また X線回折によって Fe₂Mo 相が検出困難であった原因が析出相粒子の内部に多数形成された積層欠陥にあることが明らかにされ、Fe-Mo 合金の平衡状態図ならびに時効析出過程に関する従来の問題点が解決された。

第5章は総括である。

以上要するに、本論文は従来不明な点が多かった Fe-Be 合金および Fe-Mo 合金の時効析出に関して有用な知見を加えたもので金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。