

# Fe-36wt%Niインバー合金の熱膨張、強度その他諸特性に及ぼす加工-熱処理条件と合金元素の影響

Effects of Cold-working and Heat-treatment Conditions and Alloying Elements on Thermal Expansion, Strength and Other Properties of Fe-36wt%Ni Invar Alloy

中間 一夫\*

Kazuo NAKAMA

Synopsis: Fe-36wt%Ni invar alloy has been widely used for precision parts where dimensional change with temperature is unfavorable. Strengthened invar alloy is in increased demand for structural members such as power cables and electronic devices. Generally, cold-working and proper heat-treatment on, and additions of alloying elements to invar alloy can strengthen the alloy, although these manipulations also influence the magnitude of thermal expansion. In this study, for the purpose of developing high-strength low thermal-expansion alloy, effects of cold-working and heat-treatment on thermal expansion and effects of additions of C and other carbide-forming elements on strength were investigated. As a result, it was revealed that mean thermal expansion coefficient between 50°C and 150°C decreased when Fe-36wt%Ni invar alloy was cold-drawn and increased when aged around at 500°C. Change in positron lifetime with aging temperature infers that the increase in thermal expansion by drawing was due to introduced lattice defects such as atomic vacancies. Reason for the increase in thermal expansion by aging at 500°C is not clear, but inhomogeneous Ni distribution could cause the phenomenon. In terms of strengthening, V was most effective to raise age hardness among additives which form NaCl type carbides. Moreover, when Ti replaced one quarter of V, age hardness reached the maximum. It was due to (V,Ti) C type carbides which precipitated more densely in the V-Ti bearing alloy than VC in the V added alloy.

Key words: invar; thermal expansion; cold-drawing; precipitation hardening; positron lifetime

## 1. 緒言 — 高強度インバー合金開発の背景 —

Fe-Ni合金において、特に質量%でNiが約36%のときに常温付近における熱膨張係数が最も低くなることが知られている<sup>1)</sup>。熱膨張係数が小さい合金はインバー合金として知られており、Fe-36wt%Ni合金は代表的なインバー合金の一つである。このような低熱膨張特性を利用し、Fe-Ni系インバー合金やその改良合金は、精密制御機器等に用いられている<sup>2)</sup>。

1896年にGuillaume<sup>3)</sup>がFe-35at%Ni合金の常温付近の熱膨張が極めて小さくなることを発見して以来、この近辺の組成を有するFe-Ni合金は、温度によって長さが変わらないことから、invariableを略してインバー合金と呼ばれてきた。Fig.1<sup>4)</sup>に、Fe-Ni合金の熱膨張係数 $\alpha_H$ に及ぼす合金組成と温度の影響を示す。Fe-Ni合金の常温付近の熱膨張係数は、Ni量が約36wt%のときに極小となり、こ

の組成から増加しても減少しても増大する強い組成依存性を持つ。また、このインバー組成近傍では、Fig.2<sup>4)</sup>に示すように、1原子当たりの磁気モーメントを表すSlater-Pauling曲線から外れて飽和磁化が急激に低下するなどの現象も知られている。この特異な現象を理解するために長い間研究対象とされてきた。

中でも最も根本的な疑問は、なぜFe-36wt%Niインバー合金の熱膨張が小さくなるのかである。インバー合金の低熱膨張は、温度上昇に伴い、格子振動に起因する膨張と、自発体積磁気ひずみの消失による収縮が相殺することで生じる現象であると理解される<sup>5)</sup>。温度が高くなると自発磁化による体積ひずみがなぜ小さくなるのかを説明するために、これまで幾つかの解釈が提示されている。KondorskyとSedov<sup>6)</sup>は、Fe-Ni合金中の原子間相互作用について、Fe-NiとNi-Ni原子対には強磁性的相互作用が働き自発磁化を形成するのに対し、Fe-Fe原子対は潜在的な反強磁性的性

\* 研究・開発センター 高合金鋼グループ長 博士 (工学)

質 (latent antiferromagnetism) を持つことから、ある程度Fe含有量が増加するとスピンの反平行のところが増え、飽和磁化が低下すると考えた。Weiss<sup>7)</sup> は、Fe原子には高スピンと低スピンの2つの電子状態があるとする2 $\gamma$ モデルを提唱し、温度の上昇に伴い、格子定数が小さく反強磁性的である低スピン状態が励起されるために格子の収縮を伴うとした。また、Kachi<sup>8)</sup> は、Fe-Ni合金にはNi濃度のゆらぎがあり磁氣的に2つの相が存在する可能性を示し、これによりインバー組成での飽和磁化の低下や格子定数の不連続性を説明した。近年では理論的モデルに基づいた検討が行われており、Wesselinowa<sup>9)</sup> は、局在モーメント計算により実質的にWeissの2 $\gamma$ モデル<sup>7)</sup> に近い結果を得ている。一方、Rancourt<sup>ら</sup><sup>10)</sup> の考えはKondorsky<sup>ら</sup><sup>6)</sup> の潜在的反強磁性説に近く、Fe-Fe原子対のフラストレーション度の組成依存から自発体積磁気ひずみを説明するモデル計算を行っている。

Fe-Ni系インバー合金の熱膨張に関して興味ある現象の一つに、冷間加工すると加工度の上昇に伴い更に熱膨張係数が小さくなることが知られている<sup>11-14)</sup>。これは加工による結晶面のすべりで誘導された最隣接原子の変化のためとの報告があり<sup>11,13)</sup>、すべりによって増加したFe-Fe原子対は、Fe-Ni原子対より原子間距離が大きい<sup>15)</sup> ことから、格子振動による熱膨張を打ち消す自発体積磁気ひずみが冷間加工状態では大きいことに起因するとしている。しかし、このような原子対数変化の直接観察例はなく、圧延加工でFe-Fe原子対が増加すると仮定した場合、その推定増加量は飽和磁化測定値から必要とされる増加量より遥かに少ないため<sup>16)</sup>、原子対数変化だけでは説明できないとする考えもある。また一方で、冷間加工の影響に関しては、格子欠陥の増加に原因を求める考え<sup>17)</sup> もあり、このような熱膨張の変化を生む原因について十分に理解されているとはいえない。むしろ、冷間加工後に比較的低温 (100 ~

500℃) で時効処理した場合にも熱膨張の変化をもたらしていることからすると<sup>11,13,15)</sup>、これらの温度域で活動する格子欠陥そのものが冷間加工材の特色ある挙動に影響している可能性がある。

Fe-36wt%Ni合金は、このままでは強度はそれほど高くないが、合金元素の添加や塑性加工の組み合わせにより高強度化して構造用強度部材として使用されることがある。その一例として、架空送電線への応用<sup>18-20)</sup> がある。架空送電線は、電線を鉄塔間に張る強度を確保するために高強度の芯線を中心部に、その周りに電導率の高いアルミ合金導体を配置した構造となっている。インバー合金は芯線に用いられ、送電時の電線温度上昇に伴う電線の垂れ下がり抑制に役立っている。また、芯線には、使用時の強風、積雪、振動による捻じれや曲がりに耐えうる延性も必要である。インバー合金製芯線は、線材引抜加工と熱処理の組み合わせにより製造される<sup>20)</sup>。芯線の強度は、引抜加工時に付与された歪みと、熱処理時の過飽和固溶体からの析出により強化される。良好な強度-延性バランスを確保するためには、合金成分や製造工程等の適正な設計が重要になってくる。

また、熱膨張も合金成分や製造条件の影響を強く受ける特性である。Fe-Ni系やその他のインバー合金の熱膨張係数は、前述したように冷間加工により小さくなること<sup>11-14)</sup>に加え、合金元素の種類と量により変化すること<sup>21,22)</sup>、加工後の熱処理により大きくなること<sup>11,13,15)</sup> が知られている。送電線用インバー合金線には、通常、高強度化のため合金元素が添加されており、製造工程において引抜加工と熱処理を受けるため、これらの影響を明らかにすることは、芯線製品の特性向上および品質管理の面で工業上も価値が高い。

現在使用されている架空送電線用インバー合金線の強度は、同用途向け鋼線と同じかやや低い程度にとどまっている<sup>20)</sup>。インバー合金線を更に高強度化できれば、適用可能な線路範囲が広がるほか、比強度増大による軽量化や鉄塔

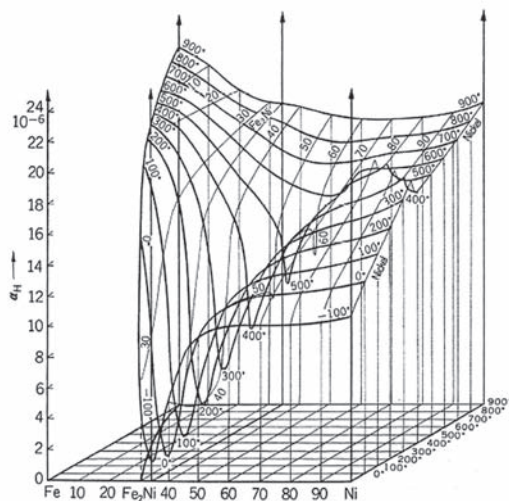


Fig.1 Thermal expansion coefficient as functions of temperature and composition in Fe-Ni alloys.<sup>4)</sup>

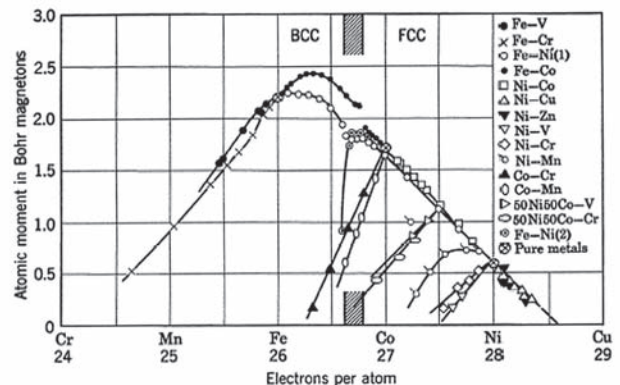


Fig.2 Slater-Pauling curve.<sup>4)</sup>

を含む送電線路建設コストの低下など、設計自由度や経済性においてメリットが大きいと考えられる。このような状況の下、また今後予想される世界的電力需要増加への対応のため、従来のインバー合金線の強度を上回る高強度材が求められている。

送電線芯線への適用を目的とした高強度インバー合金の開発については幾つか事例がある。Sasakiら<sup>19, 23)</sup>は、Mo, Cr等の微量添加と靱性を劣化させない範囲でC量を選定したFe-Ni系合金について報告している。この合金に対して適切な中間焼鈍と冷間加工を付与し、強度、捻回特性、絞りおよび伸びを確保したとしている。詳細な合金組成や製造工程は開示されていないが、これによりFe-36wt%Ni合金と比較して1.5倍の強度を得ている。これに近い事例として、Hamadaら<sup>24)</sup>は、Fe-35.88wt%Ni合金に、0.33wt%Cと2.49wt%Mo、2.09wt%Coを添加した合金の開発例を紹介しており、Suzuki<sup>18)</sup>も、C, Mo, Co添加型のインバー合金の開発例を報告している。上記3例はいずれもMo系炭化物の時効析出を利用した析出強化型インバー合金であるといえる。

炭化物による析出強化を目的とした別の事例に、Nakamuraら<sup>20)</sup>の報告がある。Fe-36wt%Ni付近のマトリクス相がオーステナイト相であることに着目し、整合析出を狙い結晶構造に近いNaCl型炭化物であるVCを析出させて強化を実現している。

炭化物析出強化とは異なる強化の例として、Satoら<sup>25)</sup>によるFe-28.5wt%Ni-12.5wt%Co-0.25wt%C合金がある。これは、強化方法として冷間加工時に生成する加工誘起マルテンサイトを利用するものであり、マルテンサイト相生成のため熱膨張係数はやや大きくなるが、鋼線を上回る高強度を得ている。

以上の事例より、従来の高強度化方法は、大きく分けて2つに分類できる。1つめは炭化物析出による強化、もう1つはマトリクスのマルテンサイト変態による強化である。いずれも、電線用芯線という製品形状から冷間引抜による加工を前提とした方法である。炭化物析出強化は、Fe-Ni系インバー合金本来の低熱膨張特性に与える悪影響が比較的小さい一方、延性確保の観点からC量をあまり増やすことができず強化量は中程度である。マルテンサイト変態を利用した強化方法は、高強度が得られるものの、熱膨張係

数の増加が抑えられず、また高価なCoを多量に含有しており合金コストの上昇が避けられない。このように、いずれの強化方法にも一長一短があり、工業製品としての性能とコストの観点からはまだ改良の余地があると思われる。

本研究の目的は、インバー合金の高強度化に関し、熱膨張及び強度への各種因子の影響を明らかにすることによって、その開発指針を得ることである。この目的のため、炭化物による析出強化を狙って炭化物の種類と量を変化させたFe-Ni系インバー合金を作製し、冷間加工-時効処理を施した試料を用いて、合金組成と時効条件が強度や熱膨張特性等に及ぼす影響を調査した。また、冷間加工-時効材の熱膨張変化には炭化物の析出現象だけでなく格子欠陥の寄与が大きいと考えられることから、インバー合金の特性変化を格子欠陥との関わりの中で明らかにすることも目的の一つとした。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

本研究の供試材は、2つのシリーズに分けられる。シリーズIでは、インバー合金の熱膨張その他特性に及ぼす冷間加工と時効処理の影響を明らかにすることを目的として、Table 1に示すFe-36wt%Ni合金（“Invar”）を供試材とした調査を行った。真空誘導炉で溶製した50kgインゴットを、1150℃で直径40mmに熱間鍛造し、1000℃-30min保持後水冷の固溶化熱処理を施した。次いで、旋盤加工により直径38mmの棒材とした後、冷間引抜により直径27mm（減面率50%）に加工した。これら引抜材に（200～700）℃ - （0.25～100）h保持後水冷の時効処理を行い、固溶化熱処理まま及び引抜ままのものと併せて供試材として実験に供した。

シリーズIIでは、インバー合金の高強度化を目的として、Cと種々炭化物生成元素を添加したFe-36wt%Ni合金を供試材として種々調査を行った。供試材は、真空誘導炉にて溶製した1kg又は50kgインゴットであり、これらをそれぞれ直径20mm又は40mmに熱間鍛造し、1100℃又は1200℃-30min保持後水冷の固溶化熱処理を施した。直径20mmの棒材からは、直径14mm×高さ21mmの圧縮試験片を作製し、約20～60%の圧縮加工をした後、（550～750）℃

Table 1 Chemical composition of the investigated alloys , in wt %.

| Alloy      | Fe      | C     | Si   | Mn   | Ni    | Co    | V    | Ti    | Cr    |
|------------|---------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|
| Invar      | Balance | 0.001 | 0.19 | 0.19 | 35.79 | <0.01 | 0.01 | 0.001 | <0.01 |
| 36Ni-VTiCr | Balance | 0.293 | 0.22 | 0.21 | 35.53 | <0.01 | 0.59 | 0.19  | 0.56  |

-2h保持後水冷の時効処理を行い実験に供した。一方、直径40mmの棒材については、シリーズIと同様の手順で引抜-時効処理したものを供試材とした。但し、固溶化熱処理温度は炭化物を固溶化させるため1200℃とした。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 機械的性質

硬さについては、ピッカース硬さ測定機にて、棒状の供試材の断面内中周部を荷重100gfにて測定した。引張試験については、棒材長手方向に平行な方向から、平行部直径6mmで標点間距離25mmの試験片を作製し、常温にて試験した。

### 2.2.2 熱膨張特性

棒状の供試材の中周部から、直径3mmで長さ10mmの試験片を長手方向に平行に作製した。富士電波工機製Formastor-Fを用いて、真空中で室温から300℃まで3℃/minで昇温し、このときの温度変化に伴う試験片長さを測定して熱膨張係数を算出した。

### 2.2.3 磁気特性

供試材から角2mmの立方体形状の試験片を作製し、東英工業株式会社製の振動試料型磁力計VSM-5を用いて、約 $4 \times 10^4$ A/mの磁場中における磁化の強さを室温から約350℃まで測定した。これにより自発磁化の温度依存性を調べ、磁化曲線を外挿して磁化がゼロとなる温度を求めこれを磁気変態温度 $T_c$ とした。

### 2.2.4 ミクロ組織

析出物などの観察に透過電子顕微鏡を用いた（日立製作所製HF-2000を使用）。異方性の確認や格子定数の測定にはX線回折装置（理学電機株式会社製RINT-2500）を用いた。

### 2.2.5 陽電子寿命

試料中に入射された陽電子が電子と対消滅するまでの時間は消滅サイトの電子密度に依存し、陽電子寿命と転位のもつバーガースペクトルの大きさとの間には相関があることが知られている<sup>26)</sup>。このような陽電子の特徴を利用して、格子欠陥の種類を特定し、加工や時効による変化を調べた。陽電子寿命測定には、陽電子線源としてカプトン箔に密封された<sup>22</sup>Naを用い、この線源を2枚の試料で挟む外部線源法にて行った。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 Fe-36wt%Ni合金の熱膨張、硬さその他諸特性に及ぼす加工と熱処理の影響（シリーズI）

Fig.3に、Table 1に化学成分を示すInvarを、減面率50%で引抜加工後、200～700℃で0.5～8h時効したときの硬さ変化を示す。硬さは、固溶化熱処理状態で123HVであり、引抜加工により213HVに上昇した。引抜材を200～700℃で時効処理した場合、時効温度200～500℃では硬さ変化は殆どなく、500℃を超える辺りから硬さは低下し、650℃-2h以上または700℃-0.5h以上の時効によりほぼ固溶化熱処理状態に近い硬さにまで低下した。この硬さ変化は、後述する以下の組織変化に対応している。即ち、転位が移動する500℃以上の時効で軟化が生じはじめ、再結晶が生じる650℃以上の時効で固溶化熱処理状態同等の硬さになった。

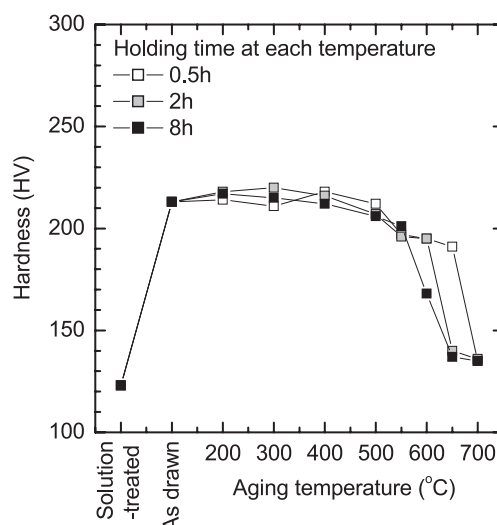


Fig.3 Variation in hardness of cold-drawn Invar alloy with aging temperature and time.

Fe-Ni系インバー合金の熱膨張曲線は、磁気変態温度付近に変曲点を持つ特徴的な温度依存性を有することが知られている。本供試合金Invarにおいても同様であり、200℃を超えるところにある変曲点以下の温度はいわゆるインバー領域となり低熱膨張特性を発現する。Fig.4<sup>35)</sup>に、Invarの50～150℃平均熱膨張係数 $\alpha_{50-150^\circ\text{C}}$ に及ぼす引抜加工および時効温度の影響を示す。 $\alpha_{50-150^\circ\text{C}}$ は、固溶化熱処理状態では約 $1.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ であるが、引抜加工により約 $1.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ まで低下した。引抜材に2hの時効処理を施すと、400℃までの時効で $\alpha_{50-150^\circ\text{C}}$ は上昇して固溶化熱処理状態と同程度に回復し、450～550℃時効では更に上昇して500℃-2h時効で約 $2.4 \times 10^{-6}/\text{K}$ のピークを示した。650℃以上の時効では再び固溶化熱処理状態と同程度の $\alpha_{50-150^\circ\text{C}}$ になった。なお、引抜加工せずに500℃時効した場合も、引抜後500℃時効材と同様に $\alpha_{50-150^\circ\text{C}}$ は上昇した。

Fig.5に、Invar固溶化熱処理材、引抜材および引抜-時効材の自発磁化曲線から求めた磁気変態温度 $T_c$ を示す。 $T_c$ は、500℃時効により上昇し、650℃時効により低下

した。自発磁化の強さ自体も、500℃時効材では他より大きい傾向があった。500℃時効処理で $T_c$ が高くなる様子は、熱膨張係数が500℃時効により上昇する実験結果との類似性がみられる。なお、引抜材の $T_c$ は固溶化熱処理材と変わらないが、自発磁化は低かった。

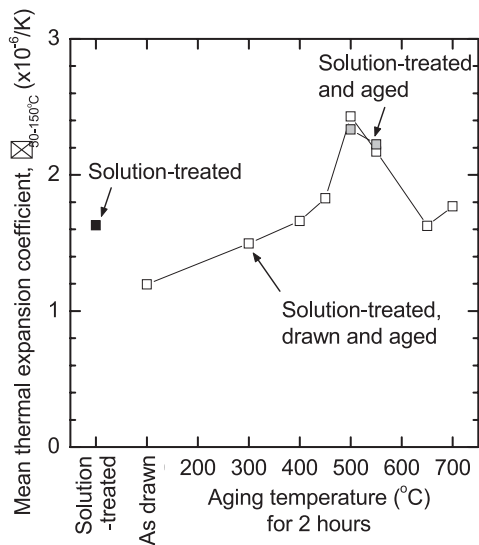


Fig.4 Effects of cold-drawing and annealing temperature on mean thermal expansion coefficient between 50 and 150°C. <sup>35)</sup>

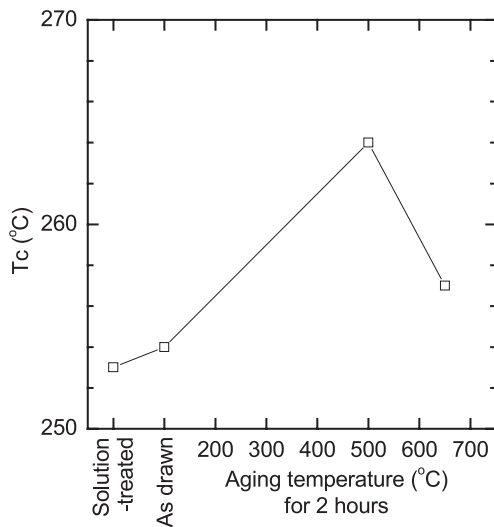


Fig.5 Effects of cold-drawing and aging treatment on magnetic transition temperature,  $T_c$ .

Fig.6<sup>35)</sup> に、InvarのX線回折スペクトルを示す。引抜材と引抜-時効材では、引抜方向に平行な方向の回折スペクトルが得られるように回転軸を設定した。固溶化熱処理状態では、{111}面からの回折強度が最も強く、等方的な結晶粒分布を有していることを表している。引抜材では{220}ピークが高く、引抜による異方性が生じていた。この傾向は引抜-550℃時効材でも変わらず、引抜-650℃時効材の場合に固溶化熱処理状態と類似したピーク比となり

再結晶による等軸化が進行していた。このことから、時効温度550℃以下では引抜加工で導入された異方性が残存していることが分かる。

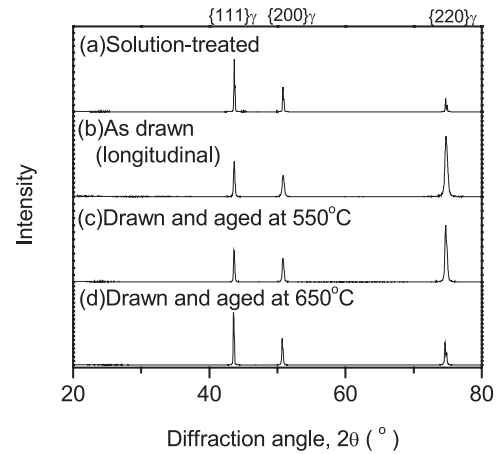


Fig.6 X-ray diffraction spectra. <sup>35)</sup>

Fig.7 (b) <sup>35)</sup> に、陽電子消滅法により測定した陽電子寿命スペクトルを2成分解析して得られた欠陥成分の寿命値を示す。Fig.7 (a) <sup>35)</sup> は、欠陥で消滅した陽電子の割合である。引抜加工により、陽電子の欠陥での消滅割合はほぼ100%となり、陽電子寿命値は110psから180psと大幅に上昇した。これは、引抜により単空孔または空孔クラスタが多量に導入されたことを意味している。引抜材を時効すると寿命値は変化し、300～400℃時効で転位での消滅を示す寿命値となった。500～550℃時効では寿命値は再び上昇すると共に、欠陥での消滅割合が減少しはじめた。650℃以上の時効により欠陥での消滅割合はゼロとなり、加工組織が完全に回復したことを表している。この欠陥寿命もまた熱膨張係数の変化と似た動きを示している。

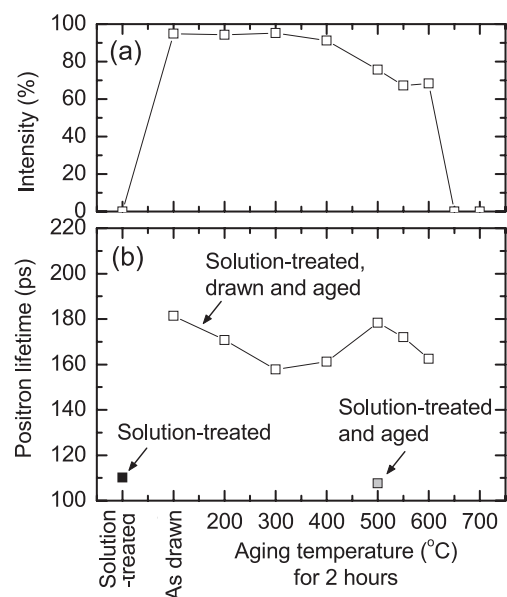


Fig.7 Lifetime and intensity of positron annihilated at defects. <sup>35)</sup>

Fig.4より、Invarの熱膨張に関して、特異な現象が2つあることに気づく。1つめは引抜材で熱膨張が低下することであり、2つめは500℃近傍の時効材で上昇することである。

1つめの引抜材の熱膨張係数低下現象について、従来、結晶面のすべりによるFe-Fe原子対の増加にその原因を求める説<sup>11,13)</sup>があった。これは、前述のように、Fe-Ni原子対よりも原子間距離が大きいFe-Fe原子対が増えることで、温度上昇に伴う自発体積磁気ひずみの消失による熱膨張を抑制するとの考えに立つものである。しかしながら、本研究においては、引抜加工後は固溶化熱処理状態と比較して格子定数が減少し、自発磁化が低下する結果となった。これらはいずれもFe-Fe原子対が増加した場合に予測される現象とは逆の結果であり、引抜による熱膨張係数低下は他に原因があると考えの方が妥当と思われる。引抜加工で生じた異方性が低熱膨張化に影響を及ぼした可能性について考える。今回の供試材と組成が近いFe-34.8%Ni合金の熱膨張係数の結晶方位依存性については過去に報告があり、 $[1\bar{1}0]$ 方向の方が $[001]$ 方向より大きいとされている<sup>27)</sup>。しかしながら、X線回折の結果では、時効温度550℃でも引抜による異方性はそのまま残っており、熱膨張係数が時効温度300℃で回復したことを踏まえると、本実験の結果は異方性とは無関係だといえる。一方、格子欠陥の増加にその原因を求める説<sup>17)</sup>もある。本実験においては、引抜後に低下した熱膨張係数は、300～400℃の時効処理で固溶化熱処理状態と同程度にまで上昇した。陽電子寿命測定結果より、この温度域は原子空孔の回復温度と重なっている。空孔の回復過程においては、緩和された空孔位置に原子が再配置されて全体の格子点数が少なくなるため体積が縮小する。昇温中にこのような現象が同時進行すれば熱膨張係数は小さくなることから、空孔の存在が引抜材の低熱膨張化の原因(の1つ)として不自然ではないと思われる。

2つめの500℃時効材の熱膨張係数上昇について考察する。まず、前述したのと同じ理由により、引抜異方性が原因ではない。加えて、固溶化熱処理後に引抜なしで500℃時効しても熱膨張係数が上昇することから、引抜加工の影響ではないことは明らかである。引抜-時効材の欠陥における陽電子寿命は500℃時効でピークとなり、熱膨張との類似性があったが、固溶化熱処理-500℃時効材(引抜なし)では長寿命成分が生じておらず、格子欠陥もまた直接の高熱膨張化の原因ではないといえる。磁気特性の面からみると、500℃時効材ではTcが上昇し自発磁化も大きかった。TcはCなどの固溶原子の存在で格子定数が大きくなると上昇することがある<sup>28)</sup>が、550℃時効材の格子定数は固溶化熱処理材と同等であり、Tc上昇は格子定数の影響ではない。Fe-Ni合金のTcはNi濃度の上昇に伴って上昇することが知られている<sup>29)</sup>。もし、500～550℃時効によりNi濃度の異なる微視的領域が形成され、部分的にNi濃度が高い領

域が生じれば、全体としてのTcにも影響を与える可能性がある。これについては検証ができておらず今後の課題である。

### 3.2 加工-熱処理したFe-36wt%Ni合金の熱膨張、硬さその他諸特性に及ぼす合金元素の影響(シリーズII)

Fig.8<sup>36)</sup>に、Fe-36wt%Ni-0.2wt%C合金の40%圧縮-時効後の硬さに及ぼす合金元素の影響を示す。V,Ti,Ta,Nb,Zrは、いずれもNaCl型の炭化物を生成することが知られており、結晶構造がマトリクスのオーステナイト相に近い。Cに対する原子数比が約1になるように各合金元素を添加した場合、硬化への寄与が最も大きかった元素はVであり、650℃時効により最高硬さを示した。Ti,Ta,Nbの時効硬化度は僅かであり、Zrは全く時効硬化しなかった。この結果は、オーステナイト相中の炭化物固溶量はVCが最も大きく<sup>30)</sup>、従って時効析出量も多いと予測されることや、VCの格子定数はマトリクスと最も近く<sup>31)</sup>、ミスフィット歪みを伴う整合析出の可能性があり、起因したものと考えられる。

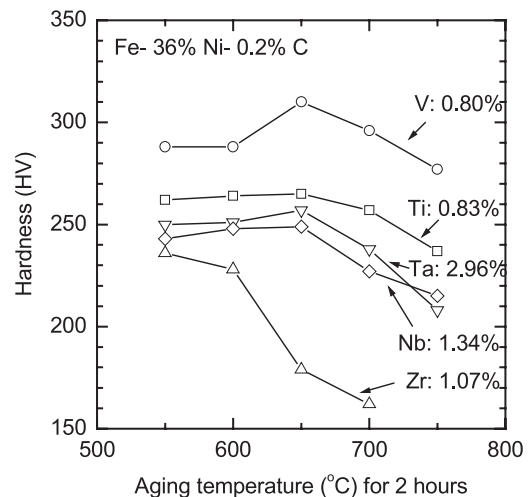


Fig.8 Effect of alloying element on age hardness of Fe-36%Ni-0.2%C alloy compressed by 40%.<sup>36)</sup>

上記結果を踏まえ、硬化への寄与度の高いVの添加を基本とし、他の合金元素を少量添加して析出炭化物組成を変えることによって、更なる硬化の可能性を検討した。検討した合金元素はTiとCrであり、原子番号がVの隣に位置しいずれも強力な炭化物生成元素である。Fig.9<sup>37)</sup>は、Fe-36wt%Ni-0.2wt%C合金の40%圧縮-時効後の硬さに及ぼすVとTi又はCr複合添加の影響を調べたものである。供試材は、原子比で  $(V+Ti+Cr)/C$ 比が約1になるように調整している。いずれの供試材も時効温度650℃-2hで最高硬さを示した。VとTiの比を変えた場合、Fig.9 (a)より、Vの約1/4をTiで置き換えたときに最も高い時効硬さが得られることが分かる。また、Fig.9 (b)はVとCrの比を変えた場合であり、Vを約半分までCrで置換しても650℃時

効硬さはあまり変わらないことを示している。TiでVの一部を置換すると、Fig.10 (a) に示すThermo-Calc計算結果のように、1200℃固溶化後に650℃で析出する炭化物量は減少する。それにも関わらず、Vの半分までTiで置き換えてもV単独添加の場合と同等の硬さが得られる理由について考察するため、40%圧縮後に650℃-2hの時効処

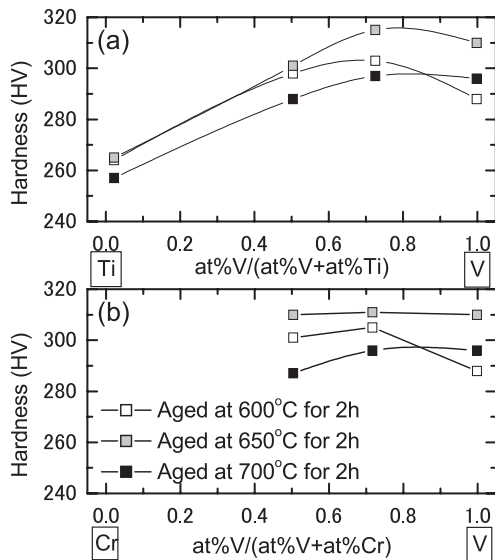


Fig.9 Effect of ratio of V to V+Ti (a) and V+Cr (b) on age hardness of Fe-36%Ni-0.2%C alloy compressed by 40%.<sup>37)</sup>

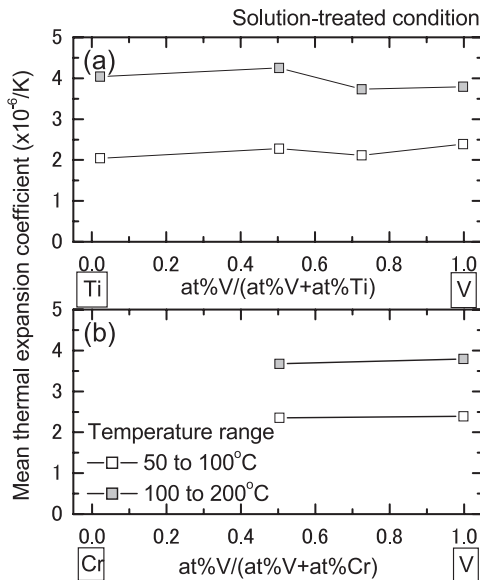


Fig.11 Effect of ratio of V to V+Ti and V+Cr on mean thermal expansion of Fe-36%Ni-0.2%C alloy.

理を行った試験片の析出炭化物数密度と大きさを測定した。V,Ti複合添加合金に析出する炭化物はTiを約半分含んだ (V,Ti) Cであり、V単独添加合金のVCとは異なる。Fig.10 (b) に示すように、V,Ti複合添加により炭化物は小さくなり数密度は増加した。これは、Fig.9 (a) に見られるように、V,Ti複合添加合金では600℃時効でもV単独

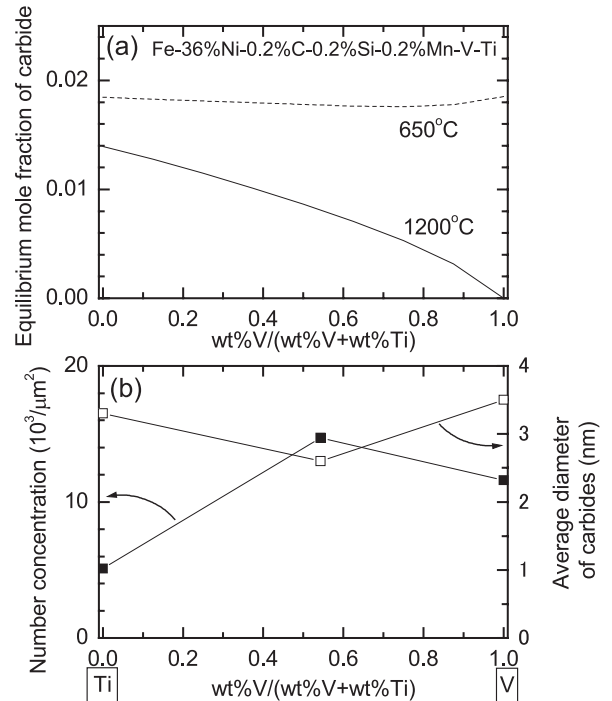


Fig.10 Effect of ratio of V to V+Ti on computed amount of carbide at equilibrium (a) and on measured number and size of carbide of Fe-36%Ni-0.2%C-0.8% (V+Ti) alloy compressed by 40% and aged at 650°C.

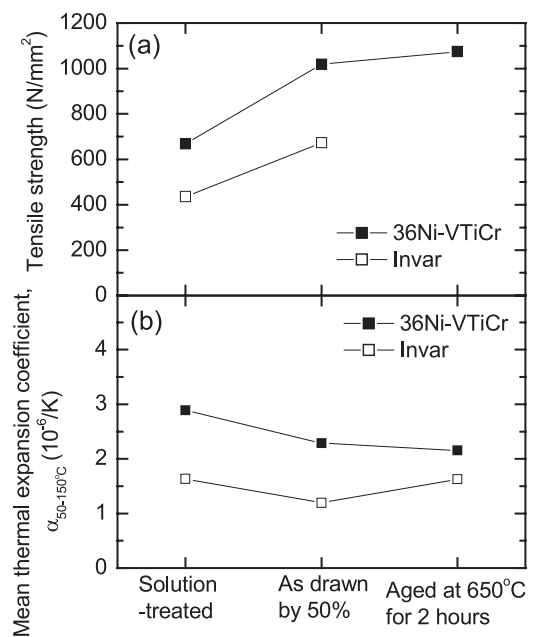


Fig.12 Strength and thermal expansion of experimental alloy.

合金より高い時効硬さが得られていることから、より低温側で炭化物析出が生じていることを表している。即ち、拡散が制限される低温域で過飽和固溶体からの析出反応が始まるため析出サイトが増加し、これにより析出物数密度の増加とこれに伴う析出強化量の上昇<sup>32)</sup>がもたらされていると考えられる。

Fig.11には、平均熱膨張係数に及ぼすVとTiの比、VとCrの比の影響を示す。VとTiの比で整理したFig.11 (a)より、熱膨張係数は、50～100℃の低温域ではTi量の減少によりやや上昇し、100～200℃の高温域では逆にTi量の減少でやや低下する傾向があった。これらの傾向は、Cの増加がTcを上昇<sup>33)</sup>させて高温域での熱膨張係数を低下させると共に、低温域での熱膨張係数は上昇<sup>21)</sup>させることを考慮に入れると、Ti量の減少で固溶Cが増加したことによるものと推測される。

以上の結果を基に、高強度インバー合金の合金設計を検討した。Fe-36wt%NiにCを0.3wt%添加し、炭化物析出による高強度化と低熱膨張化を同時に達成するため、Cに対する原子比が1となるようにV,Ti,Crを3:1:3の原子比で添加したTable 1の36Ni-VTiCr合金を試作合金として、2.1で既述した方法で供試材を作製して調査に供した。Fig.12 (a)に、試作合金36Ni-VTiCrの固溶化熱処理材、50%引抜材、及び50%引抜-650℃時効材の引張強さを示す。650℃時効により、同様の手順で作製したInvarの引抜材よりも引張強さで400N/mm<sup>2</sup>大きい高強度化が実現できている(CやV等を添加していないInvarは時効硬化せず650℃時効では固溶化状態に近い程度にまで軟化する)。また、Fig.12 (b)<sup>37)</sup>には同条件での50～150℃平均熱膨張係数を示す。CやV等の合金元素を添加した36Ni-VTiCrの熱膨張はInvarよりも大きい。しかしながら、650℃時効材の熱膨張係数は低下しInvarのそれに近づいた。適切な条件で時効すれば、合金元素が炭化物としてマトリクスから排出され、熱膨張係数はInvarには及ばないまでも低下する。このように、CとV,Ti,Cr等の添加により、インバー合金の高強度化が図られることが分かった。但し、今回試作した36Ni-VTiCrでは、狙いの炭化物に制御できておらず、添加合金元素量の最適化を図る必要がある。

#### 4. 結言

以上の研究の結果、Fe-36wt%Niインバー合金の熱膨張その他特性に及ぼす加工と熱処理の影響と、強度その他特性に及ぼす合金元素の影響に関し、以下の知見が得られた。(1) Fe-36wt%Ni合金の熱膨張係数は、引抜加工で低くなり、500℃近傍で時効処理すると高くなった。引抜による低熱膨張化は、加工で導入された原子空孔等の格子欠陥の影響と推測される。また、500℃時効による高熱膨張化は、引抜加工有無に関わらず生じており、その原因は不明なが

ら微視的スケールにおけるNi濃度の変化によるものの可能性がある。

(2) Fe-36wt%NiにCその他の合金元素を添加し、引抜加工-時効処理後の硬さ又は引張強さに及ぼす合金元素の影響を比較した結果、VとTiを原子比で3:1の割合で添加した場合に最も高い時効硬さが得られ、Vの一部をCrで代替しても時効硬さへの影響は小さかった。この結果を基にC,V,Ti,Crを添加した試作合金は、無添加合金と比較して、引抜-時効後に約400N/mm<sup>2</sup>高い引張強さを有していた。

#### 5. 謝辞

本論文は、筆者が京都大学大学院工学研究科に社会人ドクターとして在籍中に、白井泰治教授のご指導のもとで作成した学位論文その他の論文<sup>34-37)</sup>から抜粋し、若干の手を加えてまとめ直したものです。白井先生及び研究室の方々のご指導とご協力に対し、改めまして深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) H. Saito: Physics and Applications of Invar Alloys, Maruzen, Tokyo, (1978), 4.
- 2) M. Kishida and T. Masumoto: Materia Jpn., 36 (1997), 1080.
- 3) C. E. Guillaume: Compt. Rend., 125 (1897), 235.
- 4) H. Saito: Physics and Applications of Invar Alloys, Maruzen, Tokyo, (1978), 18.
- 5) K. Fukamichi: Materia Jpn., 36 (1997), 1064.
- 6) E. I. Kondorsky and V. L. Sedov: J. Appl. Phys., 31 (1960), 5, 331S.
- 7) R. J. Weiss: Proc. Phys. Soc., 82 (1963), 281.
- 8) Y. Kachi: Kotai-butsumori, 3 (1968), 10, 499.
- 9) J. M. Wesselinowa, I. P. Ivanov and P. Entel: Phys. Rev. B, 55 (1997), 21, 14311.
- 10) D. G. Rancourt and M. -Z. Dang: Phys. Rev. B, 54 (1996), 17, 12225.
- 11) H. Saito: Physics and Applications of Invar Alloys, Maruzen, Tokyo, (1978), 474.
- 12) H. Kagawa: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng., A, 51 (1985), 757.
- 13) M. Kishida, S. Sawaya and Y. Saito: Netsu Shori, 34 (1994), 287.
- 14) M. Kishida and S. Sawaya: Netsu Shori, 34 (1994), 326.
- 15) T. Yokoyama and K. Eguchi: Phys. Rev. Lett., 107 (2011), 065901.



- 16) S. Chikazumi, T. Mizoguchi and N. Yamaguchi: J. Appl. Phys., 39 (1968) , 939.
- 17) S. Chikazumi and T. Mizoguchi: Kotai butsuri, 3 (1968) , 67.
- 18) K. Suzuki: Materia Jpn., 36 (1997) , 1075.
- 19) S. Sasaki, T. Takebe, K. Miyazaki, M. Yokota, K. Sato, S. Yoshida and I. Matsubara: Sumitomo Electric, 125 (1984) , 54.
- 20) K. Nakama, T. Kariya, T. Isomoto, M. Sanai and T. Nishikawa: Materia Jpn., 49 (2010) , 69.
- 21) M. Tsuda: Tetsu-to-Hagané, 80 (1994) , 944.
- 22) T. Kanamaru and S. Hirotsu: Nisshin Steel Tech. Rep., 33 (1975) , 18.
- 23) M. Yokota, N. Ogasa, T. Kondo and K. Sato: Bull. Jpn. Inst. Met., 21 (1982) , 4, 260.
- 24) K. Hamada, Y. Yamaoka, H. Tsubono and Y. Kawabata: Wire J. Int., 4 (1988) , 84.
- 25) K. Sato, T. Ohno, Y. Masugata, N. Shimada and H. Shiga: Hitachi Metals technical review, 12 (1996) , 49.
- 26) Y. Shirai, K. Matsumoto, G. Kawaguchi and M. Yamaguchi: Mat. Sci. Forum, 105-110 (1992) , 1225.
- 27) H. Kagawa, J. Kawamura and S. Chikazumi: Collected Abstracts of the Autumn Meeting of the Physical Society of Japan (1981) , 141.
- 28) G. F. Bolling, A. Arrott and R. H. Richman: Phys. Stat. Sol. 26 (1968) , 743.
- 29) S. Chikazumi: Physics and Applications of Invar Alloys, Maruzen, Tokyo, (1978) , 3.
- 30) K. Narita: Bulletin of Japan Inst. Met., 8 (1969) , 49.
- 31) K. Narita: Bulletin of Japan Inst. Met., 7 (1968) , 742.
- 32) C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel: Superalloys II, John Wiley & Sons, Inc., NY, (1987) , 66.
- 33) G. F. Bolling, A. Arrott and R. H. Richman: Phys. Status Solidi, 26, (1968) , 743.
- 34) K. Nakama, S. Furuya, K. Sugita, K. Inoue and Y. Shirai: Tetsu-to-Hagane, 99 (2013) , 380.
- 35) K. Nakama, S. Tatsutani, K. Sugita and Y. Shirai: J. Japan. Inst. Metals, 77 (2013) , 537.
- 36) K. Nakama, K. Sugita and Y. Shirai: Metallography, Microstructure, and Analysis, 2 (2013) , 383.
- 37) K. Nakama, S. Tatsutani<sup>1</sup>, K. Sugita and Y. Shirai: J. Japan. Inst. Metals, 78 (2014) , 37.

■ 著者



中間 一夫