

(4) 顕微鏡組織によつても加工は析出を促進する。600°C では主として結晶粒界に、700°C では析出物は地に均一に分布し、5% 加工で 4~5 倍に反応が進行する。800°C では析出物は球状化し、加工度大なる程量が多く分布均一となる。一般に窒素の少ないものは所々に大きい凝集物が見られる。

(5) 0~50% 加工した試料を 1100°C 迄焼戻した場合加工度大なる程硬度の山は低温側に移動する。また一定加工度 26% に就ては 950°C~1050°C 附近で窒素の多いほど軟化し難い。

試料 E を寄稿された住友金属製鋼研究所に謝意を表す。(昭和 31~4 月寄稿)

## 耐熱鋼の研究 (IX)\*

(16-25-6 合金の析出硬化に及ぼす含有 C, Mo, N 量の影響)

浅野 栄一郎\*\*

### STUDY OF HEAT RESISTING STEEL (IX)

*Eiichiro Asano*

#### Synopses:

The influences of added C, Mo, and N contents on precipitation hardening were investigated. There were 23 kinds of samples with varying chemical compositions of C, Mo, and N. For the purpose of studying the influence of varied contents of added elements on precipitation hardening, 13 groups were made by various combinations of all samples. After hot forging to bars, all samples were solution treated at 1200°C for 1 hour. Then, they were aged at 800°C up to 150 hours. Hardening was measured by hardness at 1, 3, 15, 30, 50, 75, 100, and 150 hours. And, the microstructure of such aged samples was also observed.

It was concluded from this experiments as follows;

(1) Carbon contents had more remarkable influences on precipitation hardening than Mo or N contents. If the carbon contents increased, hardness was raised and phenomena of double peaks on hardening process became more evident.

(2) Although influence of Mo contents was not found immediately after solution treatment, more Mo meant more hardening when it was aged at 800°C. If Mo content was much less than 6%, softening was indicated after 150 hours aging at 800°C.

(3) In the experiment of Reports (IX), the influence of N content on precipitation hardening was not apparent. This was already investigated in Reports (V) in much more details.

#### I. 緒言

Timken 16-25-6 合金の析出現象においては、含有成分特に C, Mo, N 量の変動が可成敏感に作用し、結果においては耐熱合金としての特性にも影響をおよぼすものであることは、著者の数々の実験結果より充分想像される処である。これに関しては現在までの実験によつて大体の目安はついてはいるが、実際の製造における C 量, Mo 量の限界を知る迄には到っていないのでこの方面の知識を得ておく事が必要であると考えられる。

また、析出に有効な、或は耐熱合金としての 16-25-6

合金に有効な C 量, Mo 量, N 量の限界は互の成分量の变化によつて相互に影響を受ける事が考えられる。従つて、本報では、含有 C, Mo, N 量が夫々、あるいは交互に作用して析出現象に如何なる影響を及ぼすかを調べる目的で実験を行つた。

#### II. 試料及び実験方法

実験に供したる試料は Table 1 における 23 種の成

\* 昭和 29 年秋期大会にて講演

\*\* 東都製鋼 K.K. 技術部

Table 1.

Sample No.	Chemical components %							
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Fe
B 4	0.10	0.54	1.24	24.82	16.00	5.89	0.160	Balance
B 6	0.04	0.75	1.33	24.32	17.43	6.22	0.103	//
B 9	0.03	0.99	1.21	25.66	18.15	6.82	denitrified	//
C 1	0.14	1.09	1.28	23.62	16.87	5.91	denitrified	//
C 3	0.20	1.02	1.32	25.74	17.58	5.64	0.08	//
C 4	0.15	1.06	1.30	24.53	16.65	6.01	0.12	//
C 5	0.17	1.12	1.31	25.29	15.94	5.35	0.14	//
C 7	0.17	1.10	1.32	23.80	17.46	5.78	0.04	//
C 8	0.18	2.17	1.45	25.61	15.58	4.22	0.08	//
C 9	0.15	1.13	1.26	24.82	16.08	5.49	0.12	//
C 10	0.19	2.23	1.54	25.08	16.00	4.68	0.14	//
C 11	0.23	2.15	1.37	24.54	17.06	5.25	denitrified	//
C 12	0.22	2.09	1.42	24.36	17.12	4.26	0.04	//
C 13	0.23	2.03	1.38	23.94	16.68	4.40	0.08	//
C 14	0.23	2.31	1.62	26.09	17.12	4.78	0.12	//
C 16	0.20	2.05	1.36	24.06	16.84	5.41	denitrified	//
C 18	0.05	0.75	1.27	25.32	17.67	5.23	0.10	//
C 19	0.04	0.77	1.36	25.32	17.55	5.33	0.16	//
C 20	0.07	0.72	1.36	25.21	17.44	5.26	denitrified	//
C 21	0.09	0.71	1.33	25.64	17.13	5.53	0.04	//
C 22	0.11	0.71	1.22	25.96	17.53	5.66	0.10	//
C 23	0.11	0.78	1.29	25.10	17.42	5.26	0.16	//
C 24	0.04	0.81	1.44	25.53	17.51	5.46	0.10	//
C 26	0.04	0.80	1.27	25.96	17.72	3.93	denitrified	//

分のものである。これらの試料は 16-25-6 合金の標準成分のものを含めて C, Mo, N 量を夫々変えたものでその他の成分 Ni, Cr, Si, Mn 等の量はどれも同じである。また脱Nは Ti で行つたため、脱N試料には Ti の影響も含まれているものと思われる。

23種の成分は、Mo, N 量をほぼ同じにして C 量の異なるもの、C, N 量をほぼ同じにして Mo 量の異つたもの、C, Mo 量をほぼ同じにして N 量の異つたものの各グループを作り、Table 2 の如く 13 グループに分類した。

各試料は熱間鍛造によつて 10mm 角棒とし、これより試片を切断した。溶体化処理は C 量の高目のものも試料中に含まれているので、どれも 1200°C×1h 加熱とし加熱後大気中に放冷した。溶体化処理後、硬度を測定し組織を鏡後、800°C にて時効せしめた。測定は 1h, 3h, 15h, 30h, 50h, 75h, 100h にてそのつど水冷して硬度を測定後、再び時効を繰返して 150h 迄時効し、顕微鏡組織を鏡した。

### III. 実験結果及びその考察

#### (1) 時効に及ぼす C 量の影響

溶体化処理 (1200°C×1h) 直後の硬度は、全般的な傾向としては C 量が多い方が高い。これは 1~7 グループにおいて、例外なく認められた。

これらの試料を 800°C にて時効した場合の硬化曲線を

全部示すと数が多くなるのでこゝでは一部の例を示しながら説明を加える事とする。グループ 1 では C 量が多い方が時効の全般にわたつて硬度が高いが、溶体処理後からの硬化量の面より見れば、C 量の多い方が初期の数時間だけ硬化量が多く、その後は、C 量が低い方の試料の硬化量が大きくなり、どれも 150h 以後では軟化の時期に入る。かように標準成分の 16-25-6 合金では、800°C×150h の時効でも軟化を示さぬものが多いが、Ti にて脱Nした試料ではそれより以前に軟化が現われ易いが、これは既に第 (VI) 報にてもみられた処である。

Fig. 1 はグループ 2 に関するもので、硬度は C 量の多い #C 4 にて常に高いが硬化量では #C 4 が多いのはやはり初期の数時間だけで、その後は C 量の少ない #B 6 の方が硬化量大となつている。#C 4 と #B 6 の C 量の中間に位する #C 22 は、硬化過程でも両者の中間を示している。C 量の多い #C 4 では 1h 以後で一時硬化の中止 (或は多少の軟化) が現われ、30h 以後再硬化しているが、75h 以後では軟化の時期に入ってくるグループ 3 は #20, #C 16, #C 11 の 3 個の試料について試験したものであり、グループ 1 と同じく Ti で脱Nしてあるが Mo 量がグループ 1 より多少少ないためか、析出による硬度上昇はグループ 1 程著しくはない。C 量の多い #C 11 #C 20 より硬度が高くかつ、1~3h 頃迄硬化後に、一旦軟化、或いは硬化の中止を示し、その後再び硬化し、100h

Table 2

Group	Sample	C%	N%	Mo%
1	B 9	0.03	denitrified	6.82
	C 1	0.14	"	5.91
2	B 6	0.04	0.10	6.22
	C 22	0.11	0.10	5.66
	C 4	0.15	0.12	6.01
3	C 20	0.07	denitrified	5.26
	C 16	0.20	"	5.41
	C 11	0.23	"	5.23
4	C 21	0.09	0.04	5.53
	C 7	0.17	"	5.78
5	C 24	0.04	0.10	5.46
	C 22	0.11	"	5.66
	C 9	0.15	0.12	5.49
6	C 19	0.04	0.16	5.23
	C 23	0.11	"	5.26
	C 5	0.17	0.14	5.35
7	C 8	0.18	0.08	4.22
	C 13	0.23	"	4.40
8	C 28	0.04	denitrified	3.93
	C 20	0.07	"	5.26
	B 9	0.03	"	6.82
9	C 24	0.04	0.10	5.46
	B 6	0.04	0.10	6.22
10	B 9	0.03	denitrified	6.82
	B 10	0.03	0.04	6.29
	B 6	0.04	0.10	6.22
	B 4	0.10	0.16	5.89
11	C 20	0.07	denitrified	5.26
	C 21	0.09	0.04	5.53
	C 24	0.04	0.10	5.46
	C 19	0.04	0.16	5.23
12	C 16	0.20	denitrified	5.41
	C 3	0.20	0.08	5.64
	C 5	0.17	0.14	5.35
13	C 12	0.22	0.04	4.26
	C 13	0.23	0.08	4.40
	C 14	0.23	0.12	4.78
	C 10	0.19	0.14	4.68

以後で軟化時期に入る兆しが認められる。これに対し、C量の低い #C 20 では溶体化処理直後の硬度は低いが、徐々に硬化し、硬化量は数時間以後は #C 11, #C 16 より多くなり、二段硬化し、硬化の現象も明瞭でなく、150 hで #C 11, #C 16 とほぼ同じ硬度に到達し、軟化の兆しは現われない。Fig. 2 は、グループ4について示したものでグループ3と似た傾向を示している。以下Fig. 3 はグループ6を示すがグループ5, 7と共に、その傾向は前述のものと大差ない。

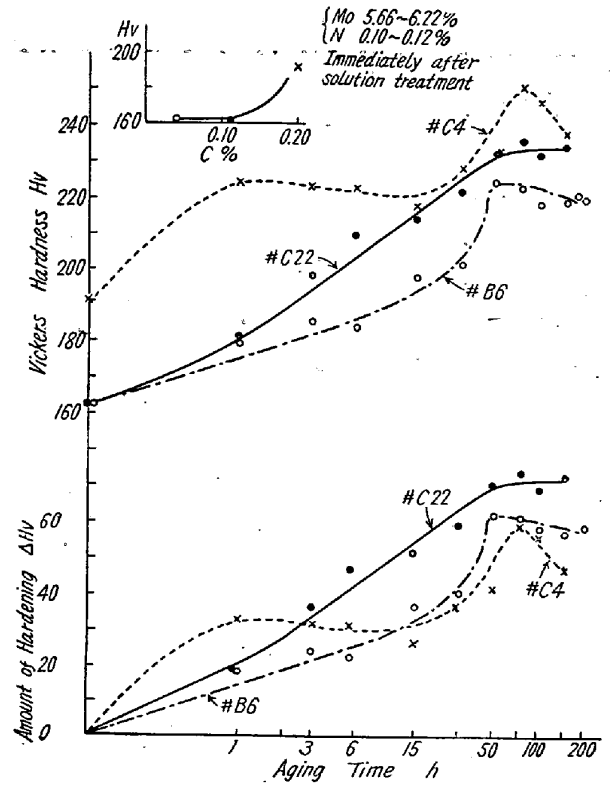


Fig. 1.

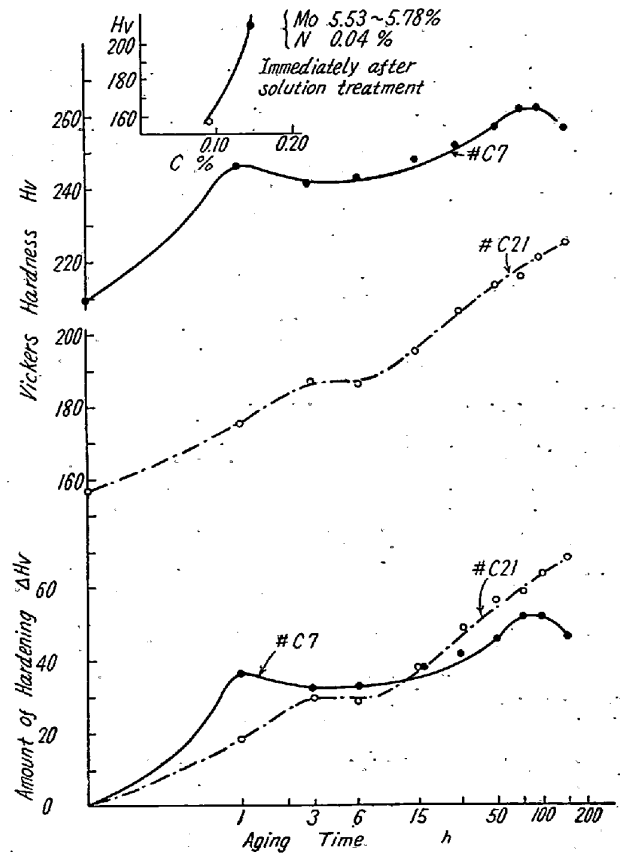


Fig. 2.

以上グループ1~7に亘つての全般的傾向より、16-25-6合金の析出硬化に及ぼす含有C量の影響を考察し

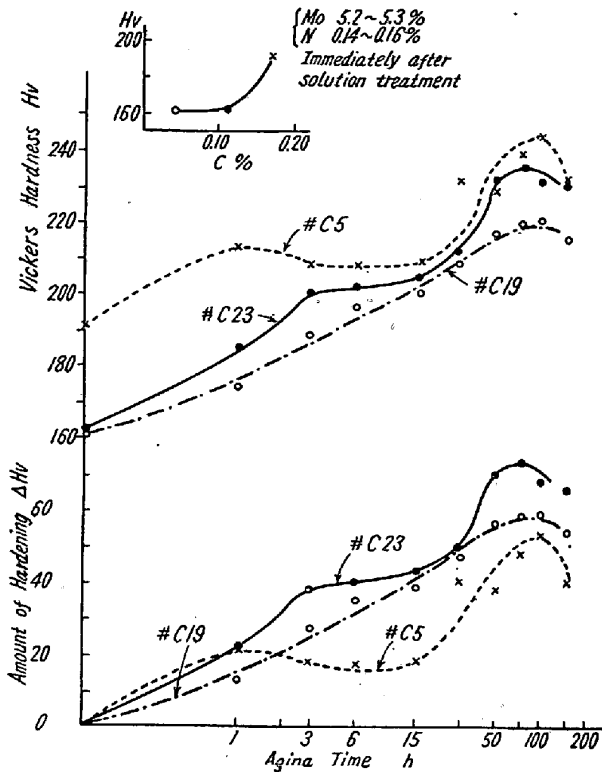


Fig. 3.

てみると、先ず溶体化処理直後の硬度では、C量の高い方が常に硬い事が認められる。これを800°Cで時効してゆくと、C量の多いものでは、初期の硬化が著しく、やがて初の硬度の山に到達し、次の段階では軟化か、或は硬化の中止を示し、後になって再び硬化する。しかし、その硬度は時効中の大部分の時期において低C量の試料より高いが、100h以後では軟化の時期に入る事が多い。これに対して、C量が低目の試料では、前記の如き二段硬化の現象が余り明瞭とはならない場合が多く、硬化は漸次行われて、100h以後となつても軟化の時期に入った兆しの認められないものが多い。これを溶体化処理直後附近の硬化量から検討してみると、最初の時効の数時間では、C量の多いものの方が硬化量が大いだがそれ以後ではC量の低いものの方が硬化量が大となる。析出物を検鏡した結果では、一般にC量が多いと析出物の大きさが大きく、変集し易いが、C量の低い方では析出物も比較的微細であつた。前述の如く、本報の実験では各成分、一個ずつの試料を800°Cに時効しながら適時試片を冷却して硬度を測定し、更に時効を続ける操作を繰返し行っているので、冷却残留歪による析出の促進が行われ真の析出速度を示さず、その傾向のみを表わしていると見るべきである。かような方法では、本合金の時効中に認められる二段硬化の過程は現われにくいもので

ある事は第(Ⅶ)報のデータよりも明らかであるが本報の実験結果ではこの様な条件の下でも、C量の多目の試料にて、二段硬化の過程が明瞭に認められたのは、C量が多いとこの過程が著しくあらわれるようになるためと思われ、C量の少ないものでそれが見られないのは、二段硬化がないのではなく、この時効方法では現われにくいと思われる。

かような考察より、C量の影響を帰納してみると、C量は、本実験の範囲内では他の含有Mo, N量にかゝりなく、本合金の析出硬化に著しい影響を示し、C量が多いと、硬度は高くなり、二段硬化の過程が現われ易くなるが、それと共に析出硬化後の軟化の時期も多少早くなり、析出物の大きさが粗くなると云える。

#### (2) 時効におよぼすMo量の影響

Fig. 4はグループ8における時効硬化曲線である。これによると、Mo量の相違による影響は、溶体化処理直後の硬度には認められない。800°Cの時効ではMoの多い#B9は、前半は他の試料より硬度はやや低いが6h以後では#B9の方が硬度が高くなる。また、溶体化以後の硬化量の点では、初の数時間には3種の試料に差が殆んどないが、それ以後では、Mo量の多い#B9における硬化量が一番多い。これは組織の点で一層明瞭

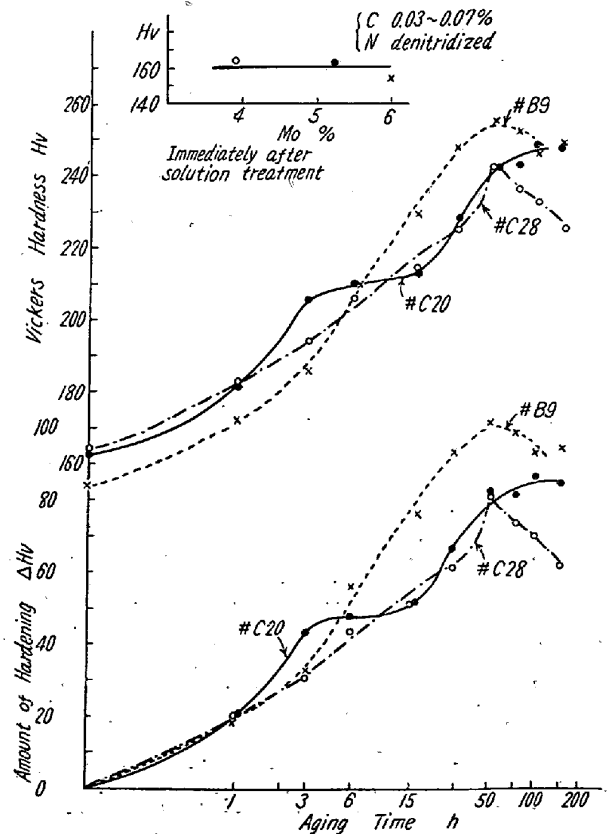


Fig. 4.

である。即ち、Ti にて脱Nした試料では、6% Mo の #B9 では 150h の時効により多量の析出物が生じたために、粒界の判定も出来ぬ位であったのに対し、5.2% Mo の #C20 では析出物の量が可成少く、粒内に均一に分布し、粒界も明瞭に認められ、その組織は Mo6% にて、Ti で脱Nしなかつた試料の析出程度となつている。Mo 量が更に減つて、Mo 3.9% となると析出物は更に減少し、やや不均一な分布状態である。かように、Mo 5.2% および 3.9% の試料では硬化に大差はないが 6% となると析出硬化がやゝ勝り、析出物の量も Mo が減少するにつれて減少して来る。

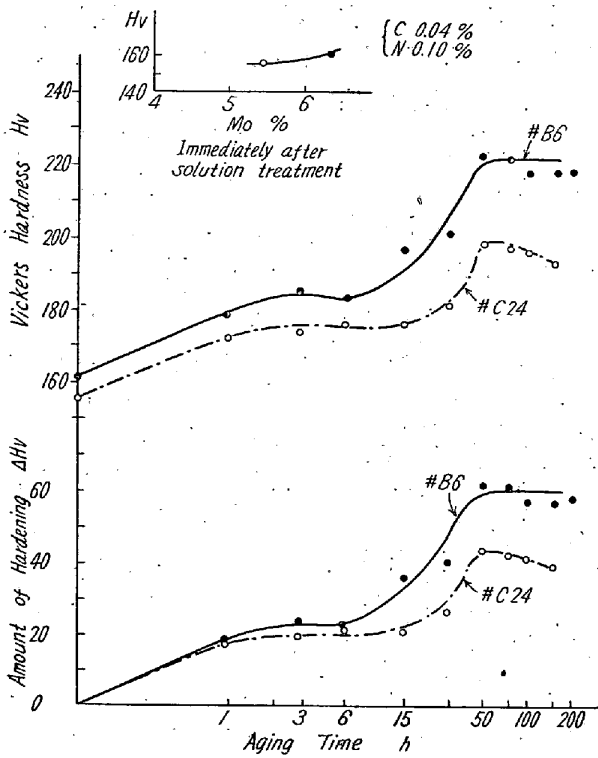


Fig. 5.

Fig. 5. はグループ9における時効硬化曲線である。Mo 量の多目の試料である #B6 は、Mo のやや低い #C24 に対して硬度は常に高く、かつ溶体化後の硬化量も #B6 の方が大きい。時効が 150h 附近に迄延びると、Mo 量の多い #B6 では硬化が認められないのに対し、5.4% Mo では 50h 以後で軟化が始つて来る。この場合の組織においても、Mo 量の多いものの方が析出量が多い。

以上グループ8および9に共通の点より、本合金の時効におよぼす Mo の影響を考えると、Mo 4~6.8% の範囲では、溶体化処理後の硬度には Mo 量による影響は認められないが、これらを 800°C に時効せしめると Mo 量の多いものの方が時効硬化量が多く、高い硬度を示し同時に析出物の量も多い事が顕微鏡組織上にも認めら

れ、150h 後では Mo 量の少ないものでは軟化の兆しが現われ始める。

(3) 時効に及ぼすN量の影響

こゝではN量の影響として、Ti で脱Nした試料についても比較を行つているが、Ti で脱Nしたものでは脱Nの他に Ti の影響も含まれてくる事を予め述べておく。

Fig. 6 はグループ 10 に関する時効硬化曲線で、試料は低C高 Mo で、16-25-6 合金の標準成分に近いものである。グループ 10 の試料については、第(V)報において詳しく実験しているので、こゝでは簡単に触れておく。溶体化処理直後の硬度では、含有N量の影響は殆んど認められない。これを 800°C に時効させても、本実験の方法では、Ti による脱N試料を除いては、N量による系統的な影響は認められない。たゞ脱Nした試料では、析出量が非常に多く、硬度も高く結晶粒は微細であるが、150h 以後には軟化の兆しが見られる。

Fig. 7 は、グループ 11 の硬化曲線で、各試料の C 量は低く、Mo も標準成分より多少低目の 5.3~5.6% となつている。この場合の溶体化処理後の硬度には N 量による影響は認められない。これを 800°C にて時効せしめると、脱N試料が最も硬化し他の N 含有試料間では

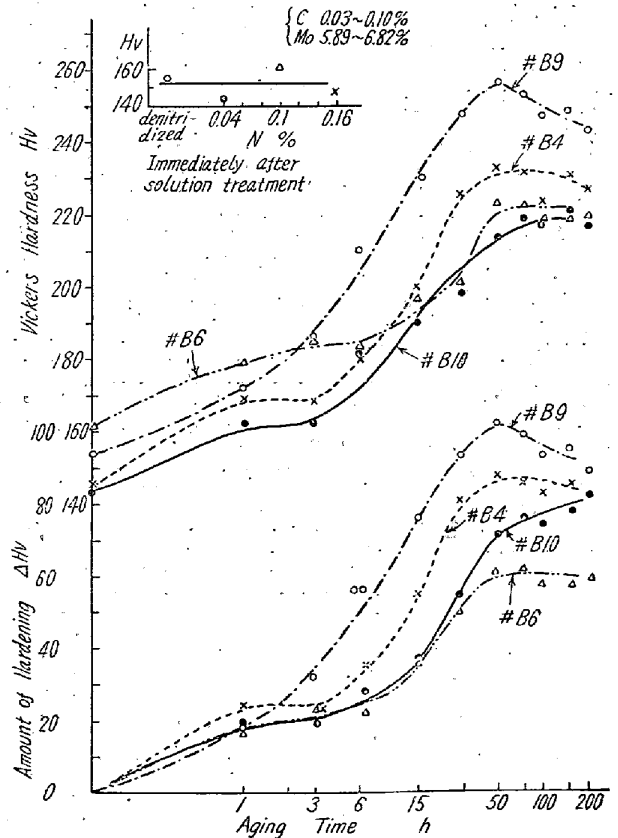


Fig. 6.

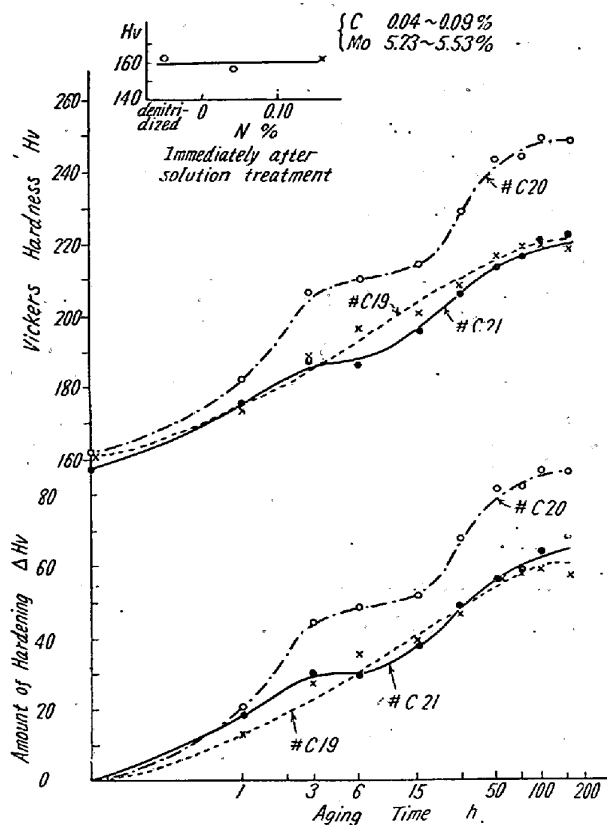


Fig. 7.

大差なく硬化する。グループ 12 の試料では脱N試料において溶体化後の硬度が高い他は、グループ 10, 11 とほぼ同じ傾向を示すが、C量が高いので、硬化過程に二段の山が現われている事は既に述べた。グループ 13 の試料はC量は高いがMo量が可成低くて4.2~4.8%となつている。溶体化後の硬度はN量にかゝりない事は他のグループと同様であるが、時効における硬化においても含有N量による相違は前列の如くには見られない。

以上、グループ 10~13 にわたつての全般的傾向より析出硬化におよぼす含有N量の影響を考察すると、溶体化処理直後の硬度では、N量の影響が殆んど認められない。これを800°Cにて時効せしめると、Tiにて脱Nした試料は硬化量が大きく、著しく硬化するが、一方他のN含有試料間ではNによる硬化量の相違は見られず、何れも脱N試料より硬化量が少い。脱N試料と含N試料との此の硬化の相違は、低Cの時には、Mo 6% 前後および5.4% 前後で余り変化はないが、C量が増加すると、Mo 5.5% 前後の硬化量よりMo 4.5% の硬化量が著しく減少し、Tiによる脱Nの影響が硬化曲線上では殆んど認められなくなる。しかして、顕微鏡組織上では、脱NしたものはTiの影響を受けて析出物は含N試料に比して著しく多量となるが、含N試料間ではNの含有量

の差による析出組織の違いは見られなかつた。

以上、本合金の析出硬化におよぼすC量、Mo量、N量の影響について考察を加えて来たが、実験方法の項に記した如く本実験では、各1個の試料を繰返し測定して来たために冷却残留歪の影響が加わつて真の硬化速度を測定し得るものではなく、その傾向を知るに留つた。析出過程におけるデリケートな現象の内、含N量の影響については既に第(V)報にて詳述した。

#### IV. 総括

本報における実験の目的は、Timken 16-25-6 合金の析出硬化におよぼす含有C、Mo、N量の影響を知る事であつた。即ち耐熱合金としての16-25-6においてその析出硬化現象が耐熱性の大きな要因をなすので、これに対する含有C、Mo、Nの影響を、その標準成分前後の範囲で知つておく事は、今後の材質研究のために必要であるのみならず、実際の製造面において貴重な資源を用い、繁雑な手数をわずらわしている以上、C、Mo、Nの必要なる限界を予想しておく事は大切である。しかして、C、Mo、Nは夫々交互に作用して析出を行つている事が予想されたので、23種の成分のものについて実験を行い、相互の影響を調べた結論を得た。

(1) 標準成分を含めて、含有C、Mo、N量の異なる24種の試料を用い1200°C×1hの溶体化処理後、800°Cに時効してその硬化過程を調べ、150h時効後に顕微鏡組織を観察した。しかしてこれ等の24種の試料を、その含有C、Mo、N量によつて3成分中の2種がほぼ同量な時に他の1成分による変化を求め得る如き13のグループに組合せ、その実験結果をグループ毎に検討した。

(2) 析出硬化におよぼすC量の影響としては次の如き結論を得た。即ちC量は析出に対し、他のMo、N量よりも著しい影響を示し、C量が多いと硬度が高くなり析出過程中の二段硬化の現象が一層顕著になる。これと共に、析出物の大きさが粗くなり易く、析出が促進されるので、硬化終了後の軟化の時期も早くなる。従つて、本実験の範囲よりC量の問題を考察すれば、耐熱合金として析出が早く完了する事は望ましくないので、C量は低い方が適当で、少くとも0.10%以下が望ましいと思われる。なお、C量の最低限が求められないのは、本合金の約半量以上がFe以外の添加元素で、溶解に際して金属元素として添加してもC量が仲々0.03以下には結果としてならない故である。

(3) Mo量の影響は、本実験の成分範囲では溶体化

処理直後の硬度には、認められなかつたが、800°Cに時効せしめると、Mo量の多いものの方が時効硬化量が多く、析出物の量も多い。一方、Moの少ないものでは、150h後で軟化の兆しが現われ始める。Moは、元来貴重な資源であるので、その使用量は成可く節約される事が望ましいのであるが、本実験の結果より時効硬化を耐熱性の一環として考えた場合には、Mo量は所定の6%を含有せしむべきと結論される。

(4) 析出現象におよぼす含有N量の影響は、本実験の範囲では、余り著しいものではない事が認められた。しかし、既に第(II)報に述べた如くNは加工効果を有効ならしめる為に必要であるので、その面から云つても

所定の0.16%を添加する事が望まれる。また、析出現象にNの影響がないというわけではなく、本報の実験方法ではその傾向が求められるのみで、デリケートな点が判らないために、析出にN量の影響が余り認められないという結論になつたのであつて、析出に及ぼす含N量の影響は第(V)報に述べた通りである。なお、Tiにて脱Nした試料では、析出硬度、硬化量が著しく、析出物の量も非常に多く、かつ結晶粒は微細となるが、800°Cの加熱で150h頃には既に軟化の兆しが現われる。これは、脱Nと共に、Tiの影響が相当に含まれている事によると思われる。(昭31~4月寄稿)

## 軸受鋼の時効変形に関する研究(III)\*

服 部 喬\*\*

### THE DIMENSIONAL STABILITY OF BALL BEARING STEEL (III)

Takashi Hattori

#### Synopsis:

The author analysed the quantity of retained austenite employing the integrated intensity of X ray diffraction lines and Hurlbut counter to quantify the results of dimensional stability of ball bearing steel mentioned in Report No. 1 and 2. The results were as follows:

- 1) The retained austenite increased with higher quenching temperature, and repeated quenching increased it too.
- 2) The retained austenite increased by tempering immediately after quenching.
- 3) The retained austenite decreased about 3~4% by one day of air cooling after quenching and prior to tempering, or by employing secondary tempering, compared with specimens tempered immediately after quenching.
- 4) The retained austenite decreased by subzero treatment and even after marquenching.
- 5) The quantity of spheroidized carbide decreased by higher quenching temperature and also by repeated quenching.
- 6) The crystal structure before quenching affects the diffusion of spheroidized carbide into matrix. Increase of the retained austenite was proportional to the degree of spheroidized carbide diffusion into matrix. The dimensional stability was also influenced by the crystal structure.
- 7) The quantity of retained austenite was influenced by the cooling rate according to the mass of specimens.

The above results can quantitatively prove the experiments on dimensional stability of ball bearing steel introduced by the previous two reports. Moreover, he studied relations between the dimensional changes by heat treatment and the retained austenite and magnetic properties, for further considerations on ball-bearing steel problems.

#### I. 結 言

果を定量化するのを目的としてX線廻折を用いて素材の

第1報、第2報において種々の角度から軸受鋼2種についての時効変形の研究を行つたが、更にこれらの結

\* 昭和30年4月日本金属学会講演大会にて発表

\*\* 日本精工株式会社、技術部