

## VII. 結 言

異方性MK磁石合金の磁性におよぼす熱処理の影響および組織の変化を調べ、つぎのような結果を得た。

1. この合金の熱処理において、3つの重要な温度範囲がある。すなわち溶体化処理温度、磁場冷却の有効温度範囲および焼戻時効温度である。
2. 溶体化処理には、1200~1250°Cの温度で、10~20mnの保持時間が適当である。
3. 磁場冷却の有効温度範囲は、Curie点の附近であり、この温度より150°C以下では、磁場を附加する必要はない。直流磁場の強さは、1000エルステッド以上が必要である。磁場は直流磁場の代りに交流磁場でもよい。最適冷却速度は、900~800°Cの間で、1~2°C/sである。
4. 時効硬化の温度は600~625°C、保持時間は1~

3hが適当である。

5. 柱状晶の組織をもつ磁石は、通常の結晶粒の鑄造組織のものに比べ、(BH)<sub>max</sub>は約15%大きい。
6. 最も磁氣的に優れた状態における組織において、析出物の存在は、電子顕微鏡またはX線解析によつても識別することはできない。(昭31—5月寄稿)

## 文 献

- 1) A. H. Geisler: Trans. A. S. M. **43** (1951) 70~104
- 2) L. Néel: Compt. rend. **225** (1947) 109~11, 1550
- 3) C. Kittel, E. A. Nesbitt, W. Schockley: Phys. Rev. **77** (1950) 839~40
- 4) K. J. Kronenberg: Zeit f. Metallkunde **45** (1954) 441~47

耐熱合金 Timken 16-25-6 に関する研究 (III)<sup>†</sup>

(焼戻における諸変化および析出物について)

今井 勇之進\*・田野崎 和 夫\*\*

## STUDY ON TIMKEN 16-25-6 TYPE HEAT-RESISTING ALLOY (III)

(Change of the Properties during Tempering and Precipitates)

Yunoshin Imai and Kazuo Tanosaki

## Synopsis:

Change of the properties during tempering (0°~1000°C) of the solution-treated (1250°C×1h. W. C.) Timken 16-25-6 alloy were studied by measurement of hardness, differential dilatation, specific heat, electric resistance and microstructure.

By electron microstructural studies, X ray diffraction analysis and chemical analysis of electrolytically separated residues, the microconstituents of the aged (550°~900°C) Timken 16-25-6 alloy were studied.

The results were summarized as follows:

(1) Two stages of contraction, heat evolution and decrease of electric resistance at 500°~550°C and 750°~1000°C by the precipitation were observed during tempering of the solution-treated Timken alloy. The temperature range and the amount of changes of the latter was greater than that of the former. It seemed that at least there were two kinds of precipitates at 700°~1000°C and the transition temperature of these was at about 825°C.

(2) From the dilatation change, it seemed that the precipitate below 600°C dissolved once, and at above 700°C another precipitation occurred, but the precipitate above 800°C existed with the precipitate below 800°C.

(3) The microconstituents of Timken 16-25-6 alloy were composed of double carbide M<sub>4</sub>C; {(Cr, Fe, Ni)<sub>3</sub>Mo<sub>1</sub>}C below 800°C and double nitride CrMoN<sub>x</sub>; {(Cr, Fe, Ni)<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>}N<sub>1</sub> as well as double carbide M<sub>6</sub>C; {(Cr, Fe, Ni)<sub>5</sub>Mo<sub>1</sub>}C above 800°C.

No evidence was found of the formation of sigma phase in this alloy.

† 昭和 29 年 10 月本会講演大会にて講演 \* 東北大学教授, 金属材料研究所 \*\* 日立製作所, 日立研究所

## I. 結 言

前報に Timken の時効硬化<sup>1)</sup>について報告したが本報においてはその原因となる析出物を決定し、またその温度による変化を調べる目的で溶体化処理後焼戻時の変化を硬度、熱膨脹、比熱、電気抵抗等によつて調べ、また各温度で時効を行つたものを電解抽出して残渣を X 線および化学分析によつて決定し、さらに電子顕微鏡によつて結晶発達の状態を調べた結果について述べる。なお針状試料の X 線廻折試験の結果にも触れた。

## II. 試料および実験方法.

本実験には Timken の標準試料を用いた。その成分は C 0.11, N 0.14, Cr 14.93, Ni 26.95, Mo 5.72, Mn 1.83, Si 1.72% である。溶体化処理として 1200°C および 1250°C に 1 h 保持後水冷した。試料の寸法は熱膨脹用には  $\phi 5 \times l 70$  mm, 硬度および顕鏡用には  $\phi 8 \times l 13$  mm, 電気抵抗には  $\phi 0.5 \times l 120$  mm, 比熱の測定には高木一長崎<sup>2)</sup>法を採用し外径約 20 mm, 内径約 10 mm, 外側の高さ 30 mm, 内側の高さ 20 mm の試料を用いた。電解抽出は 10% HCl 溶液に炭素陰極を用い約 0.03 amp/cm<sup>2</sup> の電流密度にて行つた。X 線分析は粉末状試料には Cr の K $\alpha$  (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> filter), 針状試料 ( $\phi 0.5$  mm) には Fe の K $\alpha$  (Mn filter) を用い Debye-Scherrer 法によつた。

## III. 実験結果および考察

### (1) 焼戻における諸変化

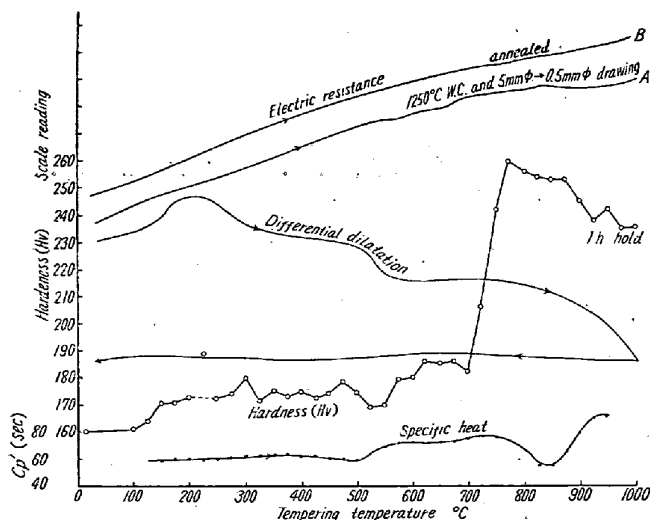


Fig. 1. Change of properties during tempering of solution-treated (1250°C) materials.

Fig. 1 に 1250°C 水焼入後焼戻における硬度、示差

熱膨脹、比熱および電気抵抗の変化を示す。熱膨脹は同一試料の 1000°C まで焼戻徐冷したものを中性体とし 3°C/mn の速度で加熱したものであるがこれによれば 200°C 附近に膨脹の山があり、500°C~550°C と 750°C~1000°C に二段の収縮が見られる。200°C 附近の異常膨脹は硬度では僅かに上昇気味であるが、かなりばらつき組織、比熱および電気抵抗では殆ど変化なく、また磁気分析によるものも明らかでない。中性体を Ni, Cu 純 Fe にかえ種々な条件の下で調べたが変化と断定するにはかなり疑問がある。400°C~500°C と 750°C~1000°C の二段の収縮は多少温度のずれはあるが他の変化にも認められる所であり後述のごとく明らかに析出に基くものである。しかも注目すべきは前者に比し後者の方が温度範囲も広く収縮量も約 2 倍なる点である。いずれにせよこの大きい収縮は Timken 硬化の主原因が  $\sigma$  相の出現でなく炭化物等の析出であることの有力な証拠である。比熱変化は 2°C/mn の加熱速度の場合で縦軸の Cp' は 2.5°C を高めるに要した時間 (秒) で比熱に比例する量である。これによれば 400°C~500°C, 750°C~950°C の二段に発熱変化が認められ、熱膨脹変化と同様、後者は温度範囲も広く発熱量も大きい。電気抵抗は 3°C/mn の加熱速度では確たる変化が認められないが A 曲線は 1250°C 水冷後  $\phi 5$  mm  $\rightarrow$   $\phi 0.5$  mm に線引加工したままの試料についての変化を示してある。B 曲線は 1000°C まで焼戻したものを冷却後同一条件で加熱した際の変化であり一目盛ずらして示してある。この場合は加工により複雑となつてはいるが 500°C~700°C と 830°C~1000°C の二段に減少が認められる。やはり高温の方が変化が大きい。これは勿論加工特有の変化も加つているが析出による変化が促進、拡大されて表わされていると考えられる。硬度変化は各温度に 1 h 保持後空冷せるもので一つの試料を繰り返し加熱測定した。このように短時間加熱では 725°C で初めて著しい硬度上昇が起り、775°C 附近で最大となり以後徐々に低下している。注目すべきは 1000°C においてもなお 725°C 附近よりもかなり高い点である。

顕微鏡組織は前報でも既に報告したが Villela 液で腐蝕すれば 600°C で主に結晶粒界に析出し 725°C で地の析出が始まるが村上試薬によれば 725°C 附近から粒界が着色し始め地の析出物は 825°C に至つて初めて着色し始める。850°C で Villela 液によつては前と大差ないのに村上試薬によれば地一面に非常に細かく多量析出しているのが認められる。硬度もこの附近まではかなり高く保たれる。875°C で全面に析出し粒も大きく両試薬による差は認められなくなる。ここで注目すべきは Vill-

ela 液と村上試薬とで着色に 100°C 位のずれがあることである。すなわち結晶粒界の認められるのが前者は 600°C、後者では 725°C、地の析出物が認められるのが前者で 725°C、後者では 825°C である。以上の関係を図式的に示せば Fig. 2 のごとくである。Photo. 1 はそれぞれ 725°C、800°C および 900°C×1h の Vill-ela 液で腐蝕した顕微鏡組織である。

以上の熱膨張，比熱等種々な変化を総合すれば 500°C 附近と 725°~1000°C の二段に析出が認められ，さらに 725°C 以上での析出は一種類よりむしろ二種類の析出物

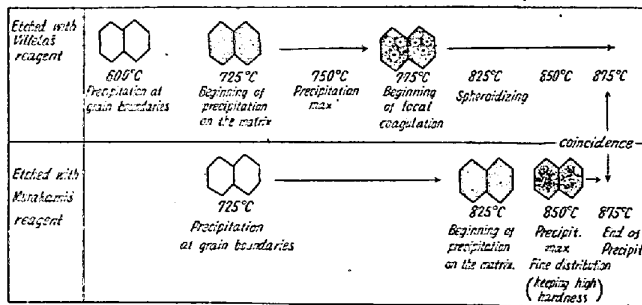
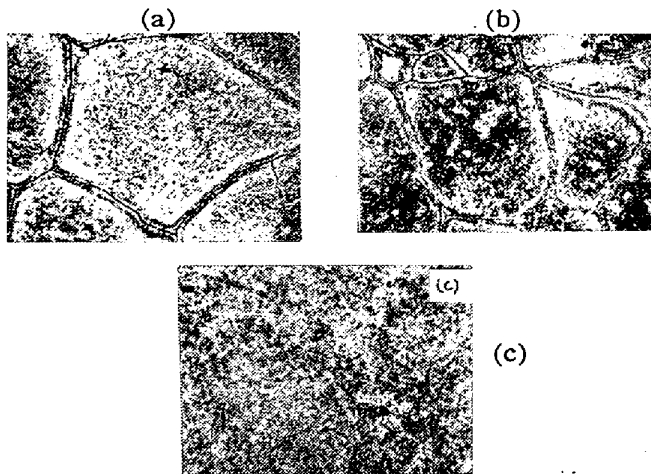


Fig. 2. Change of microstructure with etching reagents. (schematic)



(A) 1250°C W.Q., 725°C×1h. A.C.×400(1/2)  
 (B) " " 800°C×1h. A.C. "  
 (C) " " 900°C×1h. A.C. "

Photo. 1. Microstructure of tempered alloys.

によるものでその境界は 825°C 附近と考えられる，勿論加熱時間が変ればこの境界は移動する。

(2) 析出物の遷移について

一般に析出物の遷移についてはつぎの3つの場合が考えられる。

- A) 析出物が溶け込まずに存在し別個に析出する場合 (共存)
- B) 析出物が溶け込んで新しく別なものが析出する場合
- C) 析出物がそのまま他に変化して行く場合

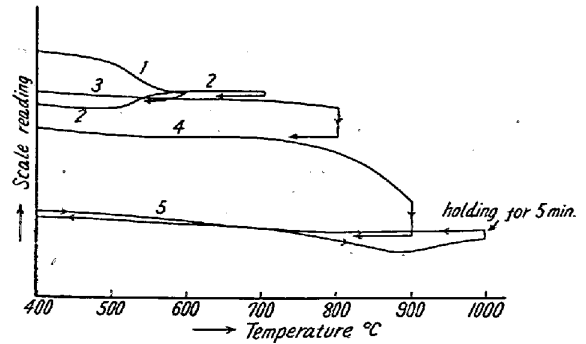
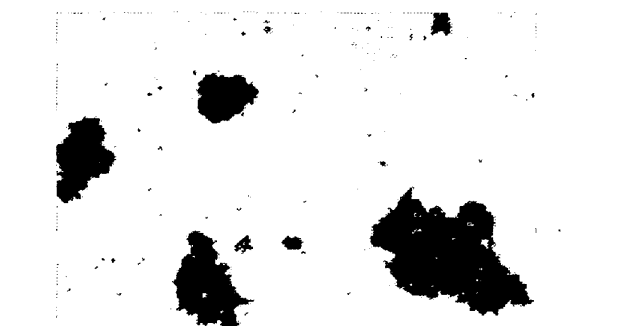
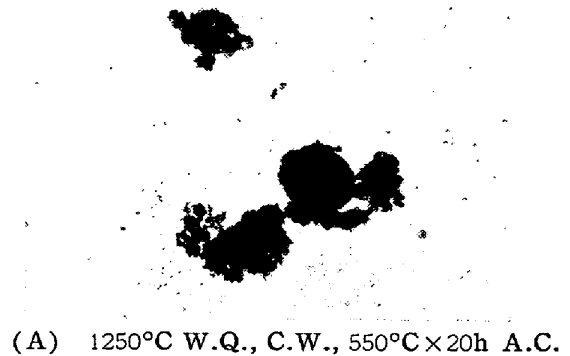
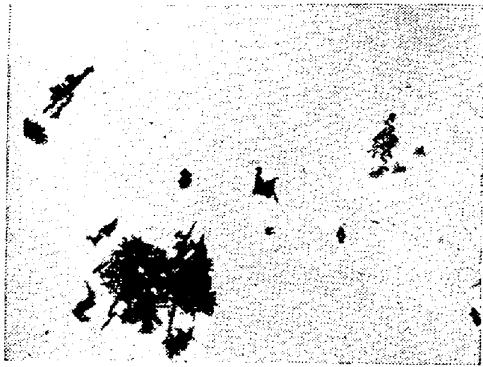


Fig. 3. Differential dilatation curve during heating and cooling of the solution-treated material.

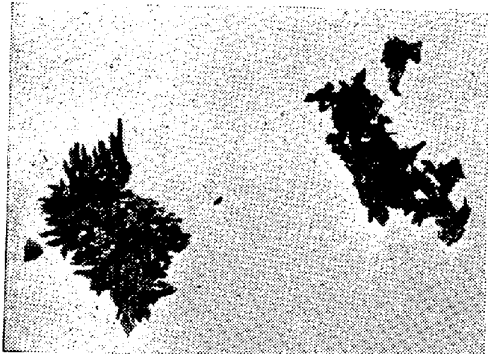
本実験においては前述のごとく大体 X, Y, Z 三種の析出物が考えられるが上のいずれの場合に相当するか調べて見た。Fig. 3 は 1000°C まで焼戻したものを中性体として 1250°C 水冷試料を 600°C 以上 100°C 置きに 1000°C まで加熱し各温度に 1h 保持後冷却した場合の熱膨張変化である。これによれば 600°C 加熱の際析出による収縮を生ずるがつぎの加熱に際し 500°C 附近より僅かに膨脹して析出物 X が溶け込むことを示す。これは Fig. 1 の比熱曲線からも背かれる。すなわち B) の場合に相当する。つぎに 800°C まで加熱および保持の際析出によつて収縮するが冷却後 900°C まで加熱す



(B) 1250°C W.Q., C.W., 600°C×30h. A.C.  
 Photo. 2. Electron micrograph of extracted residue. ×10000 (2/3)



(A) 1250°C W.Q., 700°C×30h. A.C.



(B) 1250°C W.Q., 750°C×40h. A.C.

Photo. 3. Electron micrograph of extracted residue. ×10000. (2/3)



(A) 1250°C W.Q., 815°C×8h. A.C.



(B) 1250°C W.Q., 815°C×50h. A.C.

Photo. 4. Electron micrograph of extracted residue. ×10000 (2/3)



Photo. 5. Electron micrograph of extracted residue. 1250°C W.Q., 900°C×20h. A.C.

×10000 (2/3)

る際にもやはり収縮を生ずる。すなわち析出物Yは溶け込まず連続的にZが析出する。前項の事柄と意思合せるとA)の場合に相当するごとく思われる。つぎに冷却後1000°Cまでの加熱に際しては900°C附近から僅かに膨脹し析出物YまたはZの溶解が考えられる。

## (3) 析出物について

## a) 電子顕微鏡試験

Photo. 2~5 はそれぞれ附記の熱処理を行つた棒状試料を電解抽出した析出物の電子顕微鏡写真である。600°C以下の焼戻においては析出が主として結晶粒界に起り電解に際し優先的に粒界のみが腐蝕されるために電解残渣中にオーステナイトの結晶が混在することがX線、化学分析の結果明らかとなつた。これを防ぐには加工を行つて送り面等に沿つて粒内にも析出させる方法が有効である。

以上の結果を観察すると1250°C W.Q. 加工→550°C×20h, 600°C×30hの2者は大差なくいずれもいわゆるleafy type<sup>9)</sup>である。1250°C. W.Q.→700°C×30hで細かな針状晶となり750°C×40hで結晶はやや粗大化する。815°C×8hも大差ない。815°C×50hでも大いさは殆んど変らないが針状は不明瞭はになり角状晶が混在している。900°C×20hは棒状および板状晶となり急激な発達認められる。このことより700°C以下と700~815°Cおよび815°C以上で析出物の種類が異なるものと考えられる。

## b) X線試験

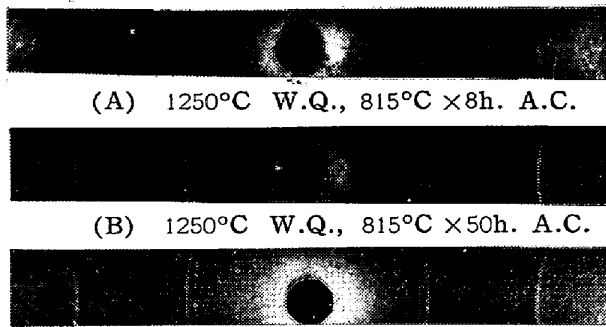
X線写真について析出可能と思われる諸相すなわちCr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>4</sub>C<sup>10)</sup>, Mo<sub>2</sub>C, MoC<sup>9)</sup>, CrN, Cr<sub>2</sub>N<sup>7)</sup>, Mo<sub>3</sub>N, Mo<sub>2</sub>N, MoN<sup>8)</sup>, M<sub>4</sub>C, M<sub>6</sub>C, CrMoN<sub>x</sub><sup>9)</sup>, σ相等の各相のd(またはsinθ<sup>2)</sup>について既知のデータまたは計算値と実測値とを比較検討した。電解抽出した粉末状試料に

Table 1. The results of X-ray analysis of extracted residue.

| Heat-treatment                                | Precipitates  |
|---|---|
| 1250°C×1h. W.Q., cold worked, 550°C× 5h. A.C. | —   |
| 1250°C×1h. W.Q., 600°C×30h. A.C.              | M <sub>4</sub> C (Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , CrMoN <sub>x</sub> ) |
| 1250°C×1h. W.Q., 700°C×30h. A.C.              | (M <sub>4</sub> C, CrMoN <sub>x</sub> )                                 |
| 750°C×40h. A.C.                               | M <sub>4</sub> C (CrMoN <sub>x</sub> , M <sub>6</sub> C)                |
| 815°C× 8h. A.C.                               | M <sub>4</sub> C, CrMoN <sub>x</sub> , (M <sub>6</sub> C)               |
| 815°C×50h. A.C.                               | M <sub>6</sub> C, CrMoN <sub>x</sub> , (M <sub>4</sub> C)               |
| 900°C×20h. A.C.                               | M <sub>6</sub> C, CrMoN <sub>x</sub>                                    |
| As forged                                     | M <sub>6</sub> C, (Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> )                     |

( ): Indistinct

対する結果は Table 1 のごとくである。Fe, Mn, Mo, Siの酸化物<sup>10)</sup>はこの表から除外した。700°Cは析出物初期で余り明瞭でないが750°Cでは立方晶のM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>(a<sub>0</sub>=10.68Å)が認められる。こゝでは簡単のためM<sub>4</sub>Cで示した。815°C×8hではこの外に六方晶の複窒化物CrMoN<sub>x</sub>(a=2.84Å, c=4.57Å, c/a=1.61)が現われている。815°C×50hではM<sub>4</sub>Cに入れ換つて立方晶のM<sub>6</sub>C(a<sub>0</sub>=11.03Å)が出現し、これより高温においてもM<sub>6</sub>CとCrMoN<sub>x</sub>が混在している。前述の諸変化と考え合せるとM<sub>4</sub>CからCrMoN<sub>x</sub>およびM<sub>6</sub>Cへの転移点は3h時効では850°C附近であり時間がたつにつれ低温に移動し70hでは800°C附近と考えられる。600°CでM<sub>4</sub>Cが認められているがこれは加工の影響によつて析出が促進されたためと考えられる。針金状試料についてもほぼ同様の結果が得られた。Photo. 6



(A) 1250°C W.Q., 815°C×8h. A.C.  
 (B) 1250°C W.Q., 815°C×50h. A.C.  
 (C) 1250°C W.Q., 900°C×21h. A.C.  
 Photo. 6. X-ray structure of extracted residue.

は815°C×8h, 815°C×50h および900°C×21hのX線写真である。

c) 化学分析

電解抽出による析出物の化学分析は Table 2 のごとく

Table 2. Chemical composition (%) of extracted residues.

|                                  | C    | N    | Mo    | Cr    | Fe    | Ni    | Si   |
|----------------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|
| 1250°C W.Q. C.W. 600°C×30h. A.C. | 3.32 | 1.24 | 23.14 | 25.02 | 13.01 | 8.90  | 1.63 |
| 1250°C W.Q. 750°C×40h. A.C.      | 2.44 | 1.88 | 29.13 | 25.11 | 13.96 | 7.43  | 2.53 |
| 1250°C W.Q. 815°C× 8h. A.C.      | 2.41 | 2.93 | 21.26 | 37.75 | 11.04 | 8.21  | 3.34 |
| 1250°C W.Q. 815°C×50h. A.C.      | 1.10 | 1.71 | 34.68 | 20.56 | 9.46  | 14.41 | 5.27 |
| 1250°C W.Q. 900°C×20h. A.C.      | 2.36 | 2.17 | 33.21 | 24.81 | 10.18 | 12.50 | 3.79 |

Table 3. Corrected value for chemical composition of extracted residues.

(The sum except Si=100%)

| 1250°C×1h W.Q. | C    | N    | Mo    | Cr    | Fe    | Ni    |
|----------------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| C.W.           | 6.10 |      |       |       | 62.87 |       |
| 600°C×30h      | 4.44 | 1.66 | 31.0  | 33.52 | 17.43 | 11.92 |
|                | 5.40 |      |       |       | 58.15 |       |
| 750°C×40h      | 3.05 | 2.35 | 36.43 | 31.40 | 17.46 | 9.29  |
|                | 6.38 |      |       |       | 68.17 |       |
| 815°C× 8 h     | 2.88 | 3.50 | 25.43 | 45.15 | 13.20 | 9.82  |
|                | 3.42 |      |       |       | 54.22 |       |
| 815°C×50h      | 1.34 | 2.08 | 42.33 | 25.09 | 11.54 | 17.59 |
|                | 5.30 |      |       |       | 55.70 |       |
| 900°C×20h      | 2.76 | 2.54 | 38.96 | 29.10 | 11.94 | 14.66 |

Table 4. Chemical composition of double carbides and double nitride.

| M <sub>6</sub> C                                 |                            |       |       |
|--|----------------------------|-------|-------|
| Formula  | Chemical composition (wt%) |       |       |
|  | Cr                         | Mo    | C     |
| Cr <sub>5</sub> Mo <sub>1</sub> C <sub>1</sub>   | 70.66                      | 26.08 | 3.26  |
| Cr <sub>4</sub> Mo <sub>2</sub> C <sub>1</sub>   | 50.5                       | 46.6  | 2.90  |
| Cr <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> C <sub>1</sub>   | 34.2                       | 63.17 | 2.63  |
| Cr <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub> C <sub>1</sub>   | 20.8                       | 76.8  | 2.40  |
| Cr <sub>1</sub> Mo <sub>5</sub> C <sub>1</sub>   | 9.55                       | 88.25 | 2.20  |
| M <sub>4</sub> C                                 |                            |       |       |
| Formula  | Chemical composition (wt%) |       |       |
|  | Cr                         | Mo    | C     |
| Cr <sub>3</sub> Mo <sub>1</sub> C <sub>1</sub>   | 59.0                       | 36.3  | 4.54  |
| Cr <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> C <sub>1</sub>   | 33.7                       | 62.3  | 3.89  |
| Cr <sub>1</sub> Mo <sub>3</sub> C <sub>1</sub>   | 14.7                       | 81.8  | 3.40  |
| CrMoN <sub>x</sub>                               |                            |       |       |
| Formula  | Chemical composition (wt%) |       |       |
|  | Cr                         | Mo    | N     |
| Cr <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> N <sub>1</sub>   | 31.45                      | 59.8  | 8.75  |
| Cr <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> N <sub>1.5</sub> | 30.78                      | 56.79 | 12.43 |
| Cr <sub>1</sub> Mo <sub>1</sub> N <sub>2</sub>   | 29.6                       | 54.5  | 15.9  |

くである。

Si 以外の和を 100% として計算した値は Table 3 のごとくなる。

ここで C と N は共に侵入型元素で同様な機能を持つから両者の和をとりまた Cr, Fe, Ni は類似しているからその和をとった値を表中に記入してある。次に複炭化物 M<sub>4</sub>C, M<sub>6</sub>C の具体的な形について考える。M 中の Cr(Fe, Ni), Mo および C の比を決定するためにこのあらゆる場合を考え原子比を重量比に換算したのが Table 4 である。これには CrMoN<sub>x</sub> もあげてある。

分析の誤差等を見ると正確な解析を行うのは無理であるが Table 3 と比較した場合、例えば 750°C×40h に対しては M<sub>4</sub>C;(Cr<sub>3</sub>Mo<sub>1</sub>C) がよく一致し、また 815°C×8h に対しては M<sub>6</sub>C;(Cr<sub>5</sub>Mo<sub>1</sub>C<sub>1</sub>) がかなり近い。然し X 線解析の結果より考えて後者の場合 2 種以上の析出物が共存しているので M<sub>4</sub>C, M<sub>6</sub>C, CrMoN<sub>x</sub> の種々な組合せを考える必要があり、その検討は一般に困難であるが、例えば 900°C×20h について見ると 60% の M<sub>6</sub>C;(Cr<sub>5</sub>Mo<sub>1</sub>C<sub>1</sub>) と 40% の CrMoN<sub>x</sub>;(Cr<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>N<sub>1</sub>) が共存する時の計算値 Cr;55.4%, Mo;39.9%, C+N;5.45% と実測値とはかなりよい一致を示している。し

たがって M<sub>4</sub>C, M<sub>6</sub>C, CrMoN<sub>x</sub> の具体的な形はそれぞれ {Cr, Fe, Ni}<sub>3</sub>Mo<sub>1</sub>C, {(Cr, Fe, Ni)<sub>5</sub>Mo<sub>1</sub>}C および {(Cr, Fe, Ni)<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>}N<sub>1</sub> と考えられる。

以上析出物に関する実験の結果を総合すれば 800°C 以下では M<sub>4</sub>C;(Cr<sub>3</sub>Mo<sub>1</sub>C<sub>1</sub>), 800°C 以上では CrMoN<sub>x</sub> と M<sub>6</sub>C;(Cr<sub>5</sub>Mo<sub>1</sub>C<sub>1</sub>) が主として析出しこれが時効硬化の主因をなすものと考えられる。

#### (4) σ 相について

武田博士<sup>11)</sup>達によれば Fe-Cr(16%)-Ni(25%)-Mo(6%) 合金においては σ 相が現われるというが C, N を含むいわゆる Timken 合金の時効硬化の主因は上述の如く炭化物(高温では窒化物も)の析出と考えられる。

Leslie<sup>12)</sup>等は Timken 16-25-6 と 25Cr-12Ni および 25Cr-20Ni 合金を 840°C×475 および 1000h 時効した結果顕微鏡的に改良村上試薬により他の二種では σ 相を認めているが Timken では σ 相は見出されず炭化物のみを認めており析出物として M<sub>6</sub>C あるいは M<sub>4</sub>C をあげている。また Clark 等<sup>13)</sup>は Timken 16-25-6 を 12,500 psi の荷重の下で 700°C で長時間(12377h) クリープ試験を行つた試料について X 線廻折によつて σ 相の検出を行い少量の σ 相の析出を認めているにすぎない。

一般にオーステナイト系合金鋼における σ 相の研究<sup>14)-23)</sup>は α 系に比し少いが最も良く研究されかつ σ 相が容易に析出すると考えられている 25Cr-20Ni 耐熱鋼<sup>23)</sup>においてさえ σ 相の析出速度はおそく 800°C で σ 相析出に少くも 24h を必要とし平衡までには 1000h を要しこの場合も C があれば σ の析出前に必ず炭化物が析出することが確かめられている。これらのことを考え合わせると Timken 16-25-6 において 100h 位までに析出するのは主に前述のごとき複炭化物および窒化物であり σ 相はたとえ析出しても極めて長時間後に微量析出するにすぎないと考えられる。第 1r から σ の析出は Fig. 1 または Fig. 3 に見るような大きい収縮を伴わないのが普通である。

## IV. 総括

1. 1250°C で溶体化処理したものの焼戻における硬度、示差熱膨脹、比熱および電気抵抗の変化を調べた結果いずれも 500°C 附近と 750°C 以上の二段に析出による変化が認められる。しかも後者は前者に比し温度範囲も広く変化量も大きい。また顕微鏡組織によるものごとが確かめられ villela 液と村上試薬の着色の具合等より 725°C 以上での析出物は一種類よりむしろ二種類と考え

られその境界が 825°C 附近と思われる。

2. 繰返し加熱冷却による熱膨脹変化から析出物の遷移を考えるに 600°C 以下の析出物が一旦溶け込んで 700°C 以上で新たに析出を生ずるが 800°C 以上の析出物はこれより低温の析出物とは別個に析出する。

3. 電解抽出した析出物の電子顕微鏡試験によれば 700°C 以下は leafy type, 700°C 以上で針状晶となり 815°C 附近より角状晶混在し 900°C で著しい成長を示す。このことから大体三種類の析出物が予想される。

4. 析出物の X線および化学分析の結果を総合すれば 800°C 以下の温度では複炭化物  $M_4C$ ;  $\{(Cr, Fe, Ni)_3Mo_1\}C$ , 800°C 以上では複窒化物  $CrMoN_x$ ;  $\{(Cr, Fe, Ni)_1Mo_1\}N_1$  および複炭化物  $M_6C$ ;  $\{(Cr, Fe, Ni)_5Mo_1\}C$  が主として析出しこれが時効硬化の主因をなすものと考えられる

5. 文献等より考えると Timken 16-25-6 において  $\sigma$  相は析出し難く 10000h 等極めて長時間後に初めて微量析出するものと思われ 100 h 位の時効硬化の原因は主として炭化物および窒化物の析出と考えられる。

(昭 31—4 月寄稿)

#### 文 献

- 1) 今井, 田野崎: 鉄と鋼 **42** (1956) No. 8 P. 663
- 2) 長崎—高木: 応用物理 **17** (昭 23) p. 104
- 3) A. B. Kinzel: J. of Metals, may (1952) p. 469
- 4) A. Westgren, G. Phragmén and Tr. Negresco: J. Iron & Steel Inst. No. 1 (1928) p. 383
- 5) W. Crafts, J. L. Lamont: Trans. A.I.M.E. **188** (1950) p. 561
- 6) A. Westgren, G. Phragmén: Z. für Anorg- und Allgem. Chem. **156** (1926) p. 27
- 7) R. Blix: Z. für Phys. Chem. **3-4** (1929) p. 229
- 8) G. Hägg: Z. für Phys. Chem. **7-8** (1930) p. 338
- 9) H. J. Beattie: Trans. A.S.M. **45** (1953) p. 397
- 10) 久保輝一郎: X線廻折による化学分析法 (1947)
- 11) 武田, 永井, 花井: 日本鉄鋼協会第41回 (昭26年 4月) 講演大会講演
- 12) W. C. Leslie, M. G. Fontana: Trans. A. S. M. **41** (1949) p. 1213
- 13) C. L. Clark, M. Fleischmann, J. W. Freeman: Trans. A.S.M. **44** (1952) p. 89
- 14) E. J. Dulis, G. V. Smith: A.S.T.M. (1950) Special Technical Publication No. 110 p. 30
- 15) V. T. Malcolm, S. Low: " p. 38
- 16) G. N. Emmanuel: " p. 82
- 17) J. H. Jackson: " p. 100
- 18) R. S. Stewart, S. F. Urban: " p. 128
- 19) W. O. Binder: " p. 146
- 20) F. W. Schmitz, M. A. Scheil: " p. 165
- 21) G. N. Emmanuel: Metal Progress **52** (1947) p. 78
- 22) P. Payson, C. H. Savage: Trans. A.S.M. **39** (1947) p. 404
- 23) J. Morley, H. Kinkby: J. Iron and Steel Inst. **172** (1952) p. 129

#### 新しくきまった J I S

|             |               |    |
|-------------|---------------|----|
| G 3201—1956 | 炭素鋼鍛鋼品        | 改正 |
| G 0302—1956 | フェロアロイの分析試験検査 | "  |
| G 2301—1956 | フェロマンガ        | "  |
| G 2302—1956 | フェロシリ         | "  |
| G 2303—1956 | フェロクロ         | "  |
| G 2304—1956 | シリコマン         | "  |