

Fig. 3. Hardness of M 252 after prolonged heating.

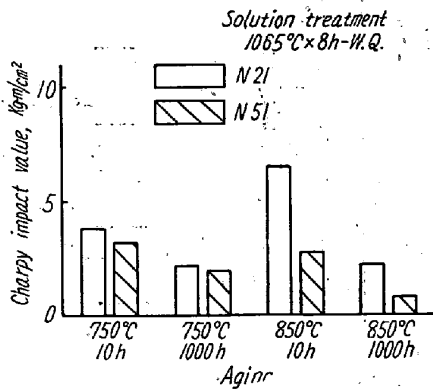


Fig. 4. Charpy's impact value after prolonged heating.

空气中で 800, 900°C にて 7φ×50 mm の試料を加熱した場合の酸化増重を比較すると Fig. 5 のごとくなり, Mo 10 および 11% では Mo による耐酸化性の差異はほとんどみとめられない。

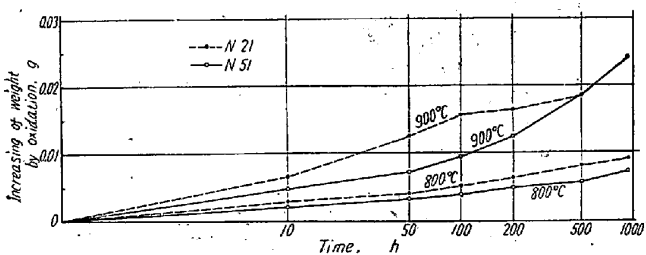


Fig. 5. Oxidation in air after prolonged heating.

(107) 新二次相に関する考察

Consideration on the New Secondary Phase.

Tsuyoshi Masumoto, et alius.

東北大学金属材料研究所 工博 今井勇之進
金属工学科 工修○増本 健

I. 緒 言

著者らはすでに 6 報にわたって LCN-155 耐熱合金の研究を行い, 第Ⅳ, 第Ⅴ報で時効析出物および時効硬度の研究結果を発表した. その際特に時効性の効果を持つと思われる一つの析出物を見出した. この化合物は N および Cb, N を添加した LCN-155 合金中に認めたもので, 著者は未知のものとして X 相として表記して発表して来た. 今回この X 相についてある程度の研究がまとまったのでここに報告する.

すなわち X 相がこれまで知られている炭化物とは別相であることを実験結果から考察し, さらに進んで化学分析, X 線回折等よりその結晶構造を考察する.

II. 実験方法

LCN-155 実用材より X 相単一組織を得る熱処理をほどこして, その単一 X 線回折像を得た. その結晶型および格子常数を求めて既知の炭化物と比較検討し, さらに時効時間と格子常数の関係, および炭化物反応過程から X 相が ϵ 相や η 相等とは別相なることを確認した. また X 相の比重, および化学式を求め, さらにホトメーターにより回折線強度を測定し, 構造因子からの回折線強度の計算値と比較して考察した. なお析出物の抽出は塩酸 10% 水溶液を使用し電流密度 20 mA/cm² で電解し, 後析出物が非常に微細のため懸濁法により残渣を採取し充分洗滌した後 Debye-Scherrer 粉末カメラ (半径 45 mm) で X 線回折を行なった. 回折線強度の計算はつぎの近似式を用いて計算した.

$$I(hkl) \sim 1 + \cos^2 2\theta / \sin^2 \theta \cdot \cos \theta P(hkl) | F|^2(hkl)$$

III. 実験結果および考察

X 相の格子常数は 10.70~10.75 Å を持つ面心立方格子の化合物である. この相に関してはすでに第Ⅱ報¹⁾において述べたが, その後 Hagell, Beattie²⁾ がやはり本合金系で見出し η' 相として発表した. その他 Ni 基合金中でも Beattie, VerSnyder³⁾ が η' 相を見出し, その格子常数は 10.85 Å であることを示している. η' 相は低炭素高 W 鋼中に η と回折像が全く同型でありながら格子常数の, いちじるしく小さい (10.84~10.90 Å) X 線回折像を示す相として見出され, さらに Kislyakova⁴⁾ も W-Co-C 系で認め Co₆W₆C 炭化物とした. また佐藤博士および西沢氏⁵⁾ も W 鋼中に η' 相が存在し M₁₂C 型炭化物であろうと推定した. 著者らも X 相を η' 相と一応考えたが種々の点より η' 相とは別相であることが考察された.

X 相と既知炭化物の比較

[X 線回折像] 実用合金 LCN-155 中の時効反応は複

雑で数種の相が析出し、そのX線回折像も多数現われることからX相単一組織を得ることが問題であった。すなわち実用合金の時効析出相図⁶⁾からCbCは750°C付近で少ないこと、およびLaves相が析出しにくいことから、溶体化処理を1300°C、30分行なった後、750°Cで500時間時効し、さらに溶体化処理を繰返し750°C1000時間時効で遂にX相単一相のX線回折像を得ることができ

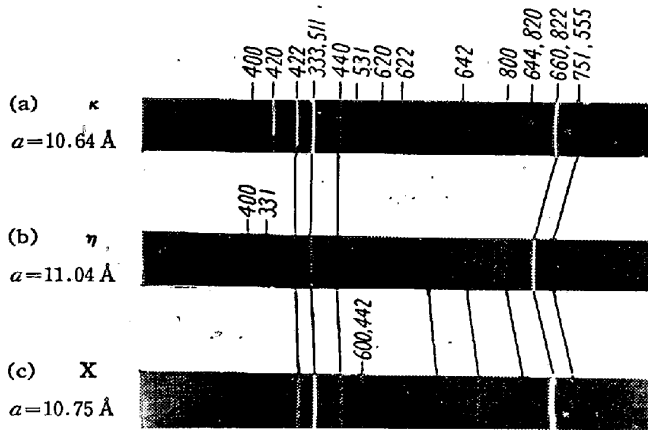


Fig. 2. X-ray photographs of carbides.

た。Fig. 1 (a) は LCN-155 合金から得られた κ 相、(b) は高速度鋼からの η 相、(c) は X 相の回折像である。その後の研究から次報に示す試料 No. 3-B でも、やはり同一の回折像を持つ化合物を得ることができた。またホットメーターによる回折線の強度を測定した結果を Table 1 に示す。これらの結果から X 相は η 相に類似した回折線の配列を示しているが、しかし (400) および (331) の線が非常に薄く (600) の線が逆に強くなっている。

[格子常数] 格子常数を比較すると η 相は 11.05 \AA 、 κ 相は 10.65 \AA 、 η' 相は 10.90 \AA である。今日まで、認められた各種面心炭化物の格子常数と比較すると (Table 2) X 相は $10.70 \sim 10.75 \text{ \AA}$ の格子常数でいずれの炭化物とも一致せず η' 相と κ 相のほぼ中間の値を示している。X 線の格子常数からすればむしろ κ 相に近く、 η 相の 11.05 \AA よりも 0.3 \AA 以上の差を持ち、もし η 相としてもその結晶構造のままでかかる格子常数まで減少しうるかどうかが疑問であろう。さらに実用合金を 750°C で時効した際の各炭化物の格子常数の変化を Fig. 2 に示す。すなわち 1300°C 、30 分油冷後は CbC のみであるが 750°C で約 1 時間で κ 相が現われその後 10.78 \AA 程度の X 相があらわれる。その格子常数は時間とともに増加し約 1000 時間の時効で最高値を示す。その後約 4000 時間で X 相の格子常数は減少して 10.78 \AA

Table 1. Intensity of X'ray diffraction lines

Index	Intensity		
	(a) κ	(b) η	(c) X
200	VW	—	—
220	VW	—	—
311	VVW	—	VW
222	—	—	VW
400	VW	MW 20	VVW
331	—	MW 21	VW
420	MS 55	VVW	VW
422	MS 60	M 59	MS 46
511, 333	S 100	S 100	S 100
440	M 48	M 36	M 33
531	MW 19	—	—
600, 442	VW	VW	MW 20
620	W 19	VW	—
533	VVW	—	—
622	W 17	VW	VVW
551, 711	VVW	M 28	W 9
642	VVW	—	VVW
553, 731	VVW	M 28	W 15
800	W 18	VW	—
733	—	MS 46	W 10
644, 820	M 32	—	VW
660, 822	S 111	S 129	S 125
751, 555	MS 54	MS 52	W 13
662	VW	—	VW

S: Strong
 M: Medium
 W: Weak

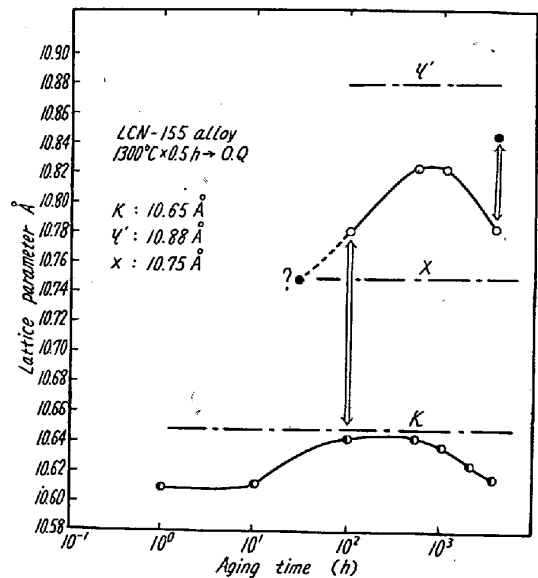


Fig. 2. Lattice parameter of carbides during aging at 750°C .

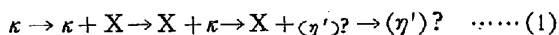
と 10.85 \AA の回折線が現われる。なお横の破線は各相の格子常数を示し、X相は本合金中より得られた単一X相の格子常数を、 η' 相は Gold, Schmidt 等の値を示している。ここで問題になるのは長時間側で二つの面心立方格子相が認められたこととさらに高温時効温度で 10.88

Table 2. Data of η and κ carbides.

Phase	Type	a in Å	Space group	Worker
$\text{CO}_3\text{W}_3\text{C}$	η_1	11.01	Fd 3 m	Adelsköld
$\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$	"	11.04	"	Westgren
$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$	"	11.12	"	Adelsköld
$\text{Ni}_3\text{W}_3\text{C}$	"	11.15	"	"
$\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{C}$	"	11.05	"	Kuo
$\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$	"	11.08	"	Westgren
$(\text{Fe}, \text{W}, \text{Mo})_6\text{C}$	"	11.03	"	Krainer
$(\text{Fe}, \text{W}, \text{Ta}, \text{Nb})_6\text{C}$	"	11.04	"	"
$\text{Co}_2\text{Mo}_4\text{C}$	η_2	11.25	"	Kuo
$\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$	"	11.21	"	Rautala
$\text{Fe}_2\text{Mo}_4\text{C}$	"	11.26	"	Kuo
$\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{C}$	"	11.25	"	"
$\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$	η'	10.85	"	Kislyakova
Cr_{23}C_6	D ₈₄	10.64	Fm 3 m	Westgren
Mn_{23}C_6	"	10.57	"	"
$(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$	"	10.57~10.64	"	"
$\text{Fe}_{21}\text{W}_2\text{C}_6$	"	10.52	"	Krainer
$\text{Fe}_{21}\text{Mo}_2\text{C}_6$	"	10.54	"	"
$(\text{Cr}, \text{Mo}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$	"	10.53	"	Westgren
$(\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$	"	10.65	"	"
N-155	η : 10.94~11.00 Å η' : 10.87~10.84 Å	κ : 10.76~10.73 Å		
G-18B	η : 11.05~11.03 Å η : 10.83 Å	κ : 10.66 Å		
M845	η : 10.99 η' : 10.84	κ : 10.62~10.72 (Hagell, Beattie)		

Åの相が存在することである。

これらの事実を説明すると、つぎの反応過程が考えられる。



一般に η' は η よりも炭素原子の少ない M_{12}C 炭化物と考えられることから時効反応は $\kappa \rightarrow \eta \rightarrow \eta'$ と進行するのが普通である。それゆえ本合金系の X 相は η' と同一相と考えることは困難であり別の安定相と推定される。ただし (1) 式の 10.88 Å が X 相でないという証拠はないので η' と記した相もやはり X 相の格子常数の大きい相とも考えうる。

結晶構造の考察——实用合金より得られた X 相の比重は 7.46 の値を示し、各種炭化物の比重の測定値、および X 線からの計算値と比較すると η 相より Mo, W の量の少ない炭化物とも考えられる。比重値は X 相の考察に対し重要なデータといえる。さらに化学分析値および回折線強度、配列から構造を推定しうる。すなわち前述の実験結果から η 相とほぼ同じ結晶構造を持ち 10.75 Å の面心立方格子として考え、原子位置の変化、および置換原子の種類等から回折線強度の変化を計算して考察した。この考察に関しては講演の際報告する。

IV. 結 言

X 相は κ 相と η 相とは異なる新相である。

文 献

- 1) 今井, 増本: 鉄と鋼, **43** (1957) 1062
- 2) Hagell, Beattie: Trans. ASM, **49** (1957) 978
- 3) Beattie, VerSnyder: Trans. ASM, **49** (1957) 883
- 4) 佐藤, 西沢, 大橋: 日本金属学会誌, **21** (1957) 662
- 5) Kislyakova: Zhurnal Eizicheskoy Khimii, **17** (1943) 103
- 6) 今井, 増本: 鉄と鋼, **44** (1958) 452

(108) 新二次相と添加元素との関係 およびその時効硬化

Co-relation between the New Secondary Phase and Additional Elements and Its Age-Hardening.

Tsuyoshi Masumoto, et alius.

東北大学金属材料研究所 工博 今井勇之進
" 金属工学科 工修○増本 健

I. 緒 言

前報で实用 LCN-155 合金中に認められる X 相の存在性およびその結晶構造をすでに考察したが、さらに