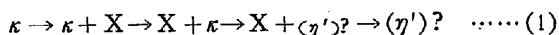


Table 2. Data of η and κ carbides.

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 工修〇増本 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

Table 1. Chemical composition.

Specimen number	Weight percentage											
	C	N	Cr	Co	Ni	Mo	W	Cb	P	Si	Mn	Fe
No. 1-A	0.24	0.014	19.68	21.32	19.00	2.98	2.90	—	—	0.24	0.38	Bal
No. 1-B	0.15	0.015	19.23	20.24	20.52	3.83	2.56	—	—	0.46	0.41	—
No. 2-A	0.20	0.018	19.80	20.63	17.84	3.34	2.39	1.38	—	0.38	0.40	—
No. 2-B	0.15	0.008	19.21	20.37	19.79	3.25	2.90	0.76	—	0.41	0.39	—
No. 3-A	0.14	0.068	20.09	19.92	19.74	3.79	2.54	—	—	0.51	0.41	—
No. 3-B	0.095	0.18	19.99	19.92	19.66	3.41	2.53	—	—	0.61	0.37	—
No. 4-A	0.08	0.163	22.28	20.80	21.24	3.46	2.40	1.12	0.010	0.78	1.30	—
No. 4-B	0.15	0.06	19.63	19.92	20.24	3.22	2.52	0.90	0.016	0.57	1.42	—
No. 5	0.013	0.091	20.12	20.01	19.80	3.05	2.55	1.02	—	—	—	—
No. 6	0.17	0.080	19.75	19.90	20.11	—	—	1.10	—	—	—	—
No. 7-A	0.17	0.19	20	20	20	1.32	1.66	—	—	—	—	—
No. 7-B	0.15	0.13	20	20	20	4.88	4.55	—	—	—	—	—
No. 8	0.01	0.15	20	20	20	3.5	2.5	—	—	—	—	—

Table 2. Lattice parameter and percentage composition during aging.

Heat treatment (solute at 1300°C)	Lattice parameter (Å)				Percentage composition of carbides			
	Specimen No. 4-A		Specimen No. 3-A		Specimen No. 4-A		Specimen No. 3-A	
	κ	X	κ	X	κ	X	κ	X
750°C × 10 h	10.612	(10.717)	—	—	~90	?	—	—
// × 100 //	10.642	10.782	10.625	?	70	30	100	—
// × 500 //	10.641	10.824	10.624	10.735	20	80(B)	40	60(B)
// × 1000 //	10.637	10.823	10.674	10.776	10	90(B)	50	50
// × 3320 //	10.616	10.784	10.625	10.754	10	90(B)	35	65
850°C × 10 h	10.589	(10.714)	—	—	55	45	—	—
// × 100 //	10.622	10.794	10.608	?	20	80(B)	—	—
// × 500 //	10.645	10.792	10.553	(10.680)	20	80(B)	35	65(B)
// × 2000 //	10.620	10.848	10.615	10.756	5	95(B)	75?	25?
900°C × 1 h	10.652	10.897	10.679	—	50	50(B)	100	—
// × 10 //	10.642	10.877	10.642	—	20	80(B)	100	—
// × 168 //	10.645	10.880	10.631	10.735	5	95(B)	60~50	~40

B: Broad line

LCN-155 合金中の主成分 Co, Cr, Ni, Fe を母合金として, Mo, W, Cb, N, C の添加量を変えて, それら元素と X 相との相関性を研究し, さらに X 相の組織, 硬度等より時効性を検討した.

II. 試料および実験方法

使用した試料は LCN-155 合金成分のうち Co, Ni, Cr 各 20%, Fe 35% を基合金としたオーステナイト中に添加元素 C, N, Mo, W, Cb の配合量を変えた 13 種である. すなわち Table 1 に示すごとく C, N 約 0~0.2%, Mo+W 0~10%, Cb 0~1.5% の範囲に変化せしめた. 実験方法は主として電解抽出し, 後 X 線回折を行い, 時効炭化物の種類およびその格子常数を測定した. さらにホトメーターにより得られた回折線強度より各相の相対量を求めた. また溶体化処理後 1200°C まで 50°C おきに各 1 時間焼戻した硬度値の変化, および 750°C で長時間時効した硬度変化を求めて X 相の時効性

を検討し, さらに電子顕微鏡, 光学顕微鏡により組織, 析出形態, 析出物の形状を調べた.

III. 実験結果

第 V 報で LCN-155 合金に Cb, N の添加量を変えた 4 種の試料について時効析出相図を発表したが No. 3-A 中の相と実用合金中から得られた X 相と同種化合物であるかどうか. さらに X 相が安定相として存在しうる組成があるかどうか検討する必要がある. Table 2 は No. 3-A および No. 4-A の試料を各温度に時効した場合の κ 相および X 相の格子常数の変化および各相の相対量を求めたものである. なお相対量は X 線回折線の最も強度の高い (333) の面の回折線をホトメーターにより測定して, その積分強度から求めたものでパーセントで示してある. 750°C で時効した際の格子常数の変化は前報 Fig. 2 のごとく X 相の格子常数は 500 時間で最高値に達する. しかし長時間側時効では Laves 相が析出する

ため回折像が複雑になり 4000 時間で現われる $10\cdot85 \text{ \AA}$ の相が X 相であるか η' 相であるか明確ではない。また 350°C , 900°C 時効では $10\cdot88 \text{ \AA}$ の格子常数を有することから X 相は $10\cdot75 \text{ \AA}$ から $10\cdot90 \text{ \AA}$ 程度に変化しうるとも考えられる。これに対し No. 3-A の試料の X 相の格子常数はほぼ一定値を示し $10\cdot75 \text{ \AA}$ 程度である。この値は実用合金中から得られた (前報) 単一 X 相の格子常数と一致している。X 相は LCN-155 合金中に Cb および Cb, N を添加しない試料には現われず単に κ 相のみであることから X 相と関係深い元素は N であることが予想される。それゆえ N 量を変化せしめた試料を溶解するとともに Mo, W, C 量を変えた試料も作製して各元素の相関性を調べた。Table 3 は各試料を 1300°C , 30 分溶体化処理した後 750°C で 1000 時間時効後の析出相を X 線分析した結果を示す。この結果 X 相は No. 3-A, B, No. 4-A, B, No. 7-B の 5 つの試料にのみ存在し、他の試料は κ 相が安定相として存在した。もちろん Laves 相も長時間側で認められ、Cb 添加試料は Cb

Table 3. X-ray phase identification of alloys aged at 750°C for 100 hours

Specimen number	Phases
No. 1-A	$\kappa +$ (Laves)
No. 1-B	κ
No. 2-A	CbC, κ Laves
No. 2-B	CbC, κ Laves
No. 3-A	κ, X
No. 3-B	X
No. 4-A	CbC, X, κ , Laves
No. 4-B	CbC, X, κ , Laves
No. 5	κ, CbC
No. 6	?
No. 7-A	X, κ
No. 7-B	X, κ
No. 8	?

化合物が認められている。特に No. 3-B の試料は X 単一相の X 線回折像が得られ、前報の Fig. 1 と同じ配列を示し格子常数は $10\cdot70 \text{ \AA}$ であつた。また C の非常に少い試料および Mo, W の添加しない試料では現われぬことから N, Mo, W が X 相と相関性を持つことが考えられる。それゆえ C, N, Mo, W の各量およびそれらの比率と X 線から得られた格子常数およびそれらの相対量を比較した。その結果を Table 4 に示す。すなわち X 相の析出に対し、C は必要元素であるが C/N の比が小さい (いい換れば N 量の多い) 場合、(Mo+W) がある値以上含まれる場合に現われる。また Cb はほとんど無関係であることが明らかとなつた、以上の事実から考えると N が最も重要な役割をなしているが、N がいかなる役割を X 相に与えているかについて考察すれば、つぎの場合が考えられる。すなわち N は carbonitride として炭化物に固溶しているか、あるいは X 相の析出を間接的に促進しているかの二つの場合が考えられよう。いずれにしてもこれらのことは X 相の解明に対する重要なヒントになると思われる。

つぎに時効性であるが、実用合金中では X 相が時効硬度の上昇にあづかっていることが判つているが、しかもその析出組織は微細に粒内に均一分布するために、クリープ性に良い析出物と考えられる。すなわち κ 相単一組織の試料は、ピッカース硬度値で 290 程度に対し X 相は 330 にも達し軟化も遅い。しかし No. 3-B の X 単一相の試料では、その時効性はあまり期待されない。このことから析出物が単一相で存在するよりも数段階の炭化物反応を経たためになんらかの原因で時効硬化を与えたと思われる。X 相の顕微鏡組織、電子顕微鏡による形状、析出形態については学会の際報告する。

IV. 考 察

Table 4. Additional elements and secondary phases.

Specimen number	Wt %			Ratio %			Å Lattice parameter		Percentage composition (at 700°C for 1000h)	
	C	N	Mo+W	C/N	Mo+W/C	Mo+W/N	κ	X	κ	X
No. 1-A	0.24	0.014	5.88	17.1	24.5	420	10.64	—	100	—
No. 1-B	0.15	0.015	6.39	10.0	42.6	426	10.65	—	100	—
No. 3-A	0.14	0.068	6.33	2.05	45.2	93	10.67	10.78	50	50
No. 3-B	0.095	0.18	5.94	0.53	62.5	33	—	10.70	—	100
No. 2-A	0.20	0.018	5.73	11.1	28.6	318	10.65	—	100	—
No. 2-B	0.15	0.008	6.15	18.8	41.0	769	10.66	—	100	—
No. 4-A	0.08	0.163	5.86	0.20	73.2	36	10.64	10.82	10	90
No. 4-B	0.15	0.06	5.74	1.50	38.2	96	10.65	10.80	10	90
No. 5	0.013	0.091	5.60	0.14	430.8	62	—	—	—	—
No. 6	0.17	0.080	—	2.12	—	—	10.57	—	100	—
No. 7-A	0.17	0.19	2.98	0.98	17.5	16	10.62	—	100	—
No. 7-B	0.15	0.13	9.43	1.15	62.8	73	10.67	10.82	75	25
No. 8	0.01	0.15	6.00	0.07	60.0	40	—	—	—	—

η' 相は W-C 系, Co-W-C 系などで認められたが本報告の X 相は η' 相と異なり W, Mo の割合少ない成分で, しかも N と相関性を持つことが明らかとなり η' 相とは別相と考えた方が実験結果をよく説明できよう。

(109) 含 N 21 Cr-4 Ni 系弁用鋼の研究 Effect of Various Elements on the Properties of "21-4N" Valve Steel.

Masanobu Kitahara, et alii.

特殊製鋼 工博 山中直道
工 日下邦男・工〇北原正信

I. 結 言

自動車工業の発展とともにエンジンは高圧縮比, 高オクタン価ガソリンを使用する傾向になったためにバルブの作動温度も上昇し, 排気ガスによる腐蝕の問題も起つて来ている。したがって高性能, 長寿命のバルブの要求に対して最近バルブ用耐熱鋼の研究も数多く発表されている。バルブ用耐熱鋼は鍛造性, 加工性はもちろん常温および高温の機械的性質が高く, 耐熱性, 耐蝕性に富んだものでなくてはならない。これらの要求性能を充たすのに W, Mo, Co 等高価な元素を合金させて性能向上をはかる研究が多く行われて来たが筆者らはこれら高価な元素を可及的に少くした "21-4N" 系のバルブ鋼すなはち C 0.6, Si 0.2, Mn 9.0, Cr 21.0, Ni 4.0, N₂ 0.4% を基本成分とし C, Si, Mn, および Ni を変化させ W, Mo, Co, Cb を添加してこれら合金元素

の影響を調べた。供試材は Table 1 に示すごとき成分で 35 KVA 高周波誘導炉で 7kg 鋼塊を溶製し, 16φ mm に圧延して使用した。

II. 実 験 結 果

(1) 硬度変化

900~1150°C の 50°C 毎の各温度に 30 mn 保持して油冷した場合の硬度を測定した。

C の低いものは油冷硬度も低い C が 0.5% まで増加すると急激に上昇する。油冷温度が上昇すれば硬度は低下するが C の低いものほどこの傾向がいちじるしい。Si が増加すると硬度はやや減少するが温度変化による硬度変化はきわめて少い。Ni は 4% 付近で最高の硬度を示す。Mn による影響はあまり顕著ではない。

(2) 常温機械的性質

供試材を 1050°C × 30 mn 油冷後, 常温で引張試験およびシャルピー衝撃試験を行なった。常温および高温の衝撃試験の結果を Fig. 1 に示す。

C が増加すると抗張力, 降伏点は上昇し C 0.3% で抗張力 110 kg/mm², 降伏点 67.5 kg/mm² が C 0.6% に増加すると抗張力 125 kg/mm², 降伏点 90 kg/mm² に上昇する。伸, 絞りは急激に減少し, 衝撃値も C 0.3% が 0.6% に増加すると 10 kg m/cm² から 2 kg m/cm² に減少する。Si が増加すると抗張力, 降伏点はやや減少するがあまり顕著ではない。衝撃値も同様であるが伸, 絞りは減少する。Ni は 4% まで抗張力, 降伏点を増加し 4% 付近で最高を示し抗張力, 降伏点はそれぞれ 125 kg/mm², 90 kg/mm² となる。伸, 絞りおよび衝撃値も Ni と共に増加する。Mn は抗張力, 降伏点にあまり

Table 1. Chemical composition of steels tested.

Specimen No.	Chemical composition										Note
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	N ₂		
CMN-11	0.29	0.22	9.12	0.030	0.012	4.09	19.40			0.51	N ₂ : No added
- 1	0.40	0.21	9.12	0.025	0.011	4.19	20.78	0.04		0.53	
- 2	0.49	0.18	9.04	0.028	0.012	4.13	21.30	0.04		0.58	
- 3	0.59	0.19	9.12	0.025	0.013	4.19	21.08	0.04		0.55	
- 5	0.61	0.18	9.92	0.030	0.009	4.14	21.08	0.05		0.44	
- 4	0.61	0.16	9.04	0.029	0.017	4.13	20.73	0.05		0.08	
- 6	0.58	0.50	9.12	0.026	0.010	4.19	20.83	0.05		0.47	
- 7	0.59	0.98	9.12	0.026	0.010	4.12	21.10	0.05		0.46	
- 8	0.59	1.51	9.12	0.025	0.010	4.13	20.07	0.04		0.45	
- 9	0.43	2.00	9.08	0.024	0.005	4.12	20.08	0.06		0.42	
-16	0.48	0.21	8.93	0.024	0.009	0.20	21.22			0.47	
-17	0.49	0.18	8.87	0.028	0.015	2.19	21.30			0.48	
-18	0.47	0.20	9.12	0.027	0.010	6.05	21.26			0.45	
-14	0.49	0.21	3.06	0.025	0.016	3.95	21.09			0.38	
-13	0.49	0.24	4.60	0.026	0.014	4.17	21.14			0.41	
-12	0.55	0.30	7.68	0.026	0.016	3.74	21.00				
-15	0.51	0.19	11.09	0.028	0.012	4.01	18.75				