

γ 型 Fe-Co-Cr-Ni 基耐熱合金, LCN-155 の時効析出相 および析出相におよぼす添加元素の影響について*

(γ 型耐熱合金の焼戻過程に関する研究—III)

今井勇之進**・増本 健**

Minor Phases in the Gamma-Type Fe-Co-Cr-Ni Base Heat-Resisting Alloy,
LCN-155 Aged and Effect of Additional Elements on These Phases.

(Study on tempering process of γ type heat-resisting alloys.—III)

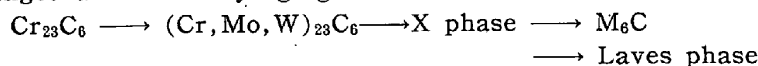
Yūnoshin IMAI and Tsuyoshi MASUMOTO

Synopsis:

The precipitates in the commercial LCN-155 alloy aged at a temperature between 500°C and 950°C for a time up to 3,000 hours were identified by the electrolytic extraction method. Further, the effect of additional elements such as N, Mo, W, and Cb on these phases was examined.

The results obtained were as follows:

1. The phases which were identified in the commercial LCN-155 alloy were the carbides, Cb(C, N), $M_{23}C_6$, X phase and M_6C , and the intermetallic compound, Laves phase. These phases changed as follows by aging:



2. The stable Cb compound, Cb(C, N), was detected in the almost examined alloys containing Cb, but, as an exceptional case, it was unstable in a narrow range between about 750°C and 850°C in the alloys containing Cb, Mo, and W.

3. The principal precipitates which contributed to age-hardening were the carbides $M_{23}C_6$ and X phase. Though the carbide $M_{23}C_6$ was stable in the alloys without N, it was less stable than X phase in the alloys with N, Mo, and W. (The X phase was a new type secondary phase which was detected by authors.)

4. The carbide M_6C and the Laves phase were identified in alloys of this type containing Mo, W, and Cb aged at a higher aging temperature above about 750°C for a longer time, and scarcely made a contribution to hardening.

5. At about 500°C, no precipitate was found by aging in spite of producing a remarkable volume-change so called as the 1st stage in the tempering process.

6. It was considered that the two steps of age-hardening in the LCN-155 alloy were caused by carbide reaction changing from $M_{23}C_6$ to X phase and the excellent age-hardening ability of this type alloy containing N, Mo, and W would be due to a nature of the X phase.

I. 緒 言

本合金の焼戻過程は 500°C および 750°C 附近の二段階にわけて考えることができ、このうち第二段の変化によりいちじるしい硬化が生じる¹⁾。前報でこの時効硬化特性におよぼす添加元素、すなわち C, N, Mo, W, Cb の単独および複合の効果をしらべた結果、C, N, Mo, W の共存が重要な役割を持ち、その時効硬度曲線に二段硬化現象が認められることから時効過程をしらべる必要があることを指摘した²⁾。本合金系中の析出相に

ついでの研究は外国において若干行われているが^{3)~6)}、これらの結果は上記の現象を説明するのに十分ではない。そこで本報ではこの点をあきらかにすべく X 線解析により析出相の種類、時効温度-時間と析出相との関係および添加元素の影響を検討した。

II. 試料および実験方法

使用した試料は前報と同様 Table 1 の 8 種である。

* 昭和 33 年 4 月本会講演大会にて発表

** 東北大学金属材料研究所 工博

Table 1. Chemical compositions (weight %)

Number of specimens	Cr	Ni	Co	C	N	Mo	W	Cb	Fe
1	19.87	20.10	19.75	0.11	0.011	—	—	—	Bal.
2	20.71	20.01	19.64	0.13	0.012	—	—	0.92	//
3	19.76	20.00	20.26	0.15	0.085	—	—	—	//
4	19.75	20.11	19.90	0.17	0.080	—	—	1.10	//
5	19.23	20.52	20.24	0.15	0.015	3.83	2.56	—	//
6	19.21	19.79	20.37	0.15	0.008	3.25	2.90	0.76	//
7	20.09	19.74	19.92	0.14	0.068	3.75	2.54	—	//
8	19.63	20.24	19.93	0.15	0.060	3.22	2.52	0.90	//

この各試料に対して一次析出物を十分に溶けこましえる溶体化処理, すなわち1,300°Cで30分保持後油冷し, その後500°Cから950°Cの温度範囲に最高3,000時間まで時効処理した。

熱処理材中の析出物を解析するには5mm直径, 70mm長さの丸棒を電解抽出して得た残渣物をDebye-Scherrer法によりX線回折し, その回折像を既知の化合物のと比較し, または未知のものはHull-Daveysche曲線により検討することにより行なつた。なおX線カメラの直径は9cm, targetはCrおよびCuであつた。

析出物を電解抽出するにあつて, まず結晶粒の落下の防止, 完全な析出物のみ分離, 析出物の分解の防止(特に時効時間のみじかい場合には析出量が少なく, しかも微細に分布しており, 析出物のみ完全分離することは困難である。)などの点から電解に最適な方法および条件を検討する必要があつた。

電解槽は密閉型を用い, 電解液量は約800ccであつた。また電解中の炭化物などの酸化を防ぐには, 一般に行なわれているように硫酸水溶液の電解水素を試料の下より大きな気泡として発生せしめて容器内を還元性雰囲気にするとともに, 液の攪拌および試料に附着した残渣物の落下を促進せしめるようにした。しかしこの程度の気泡では十分な還元雰囲気を得ることができないので, 電解中に陰極に生じる非常に細かい発生機の霧状水素を利用して, 試料の表面を霧状水素がつつむように工夫した。また電解条件の検討のために電解液として塩酸アルコール溶液, 塩酸水溶液, 塩化第二鉄(45%)水溶液, 硫酸(25%)-磷酸(25%)-酒石酸(5%)水溶液, 塩酸(10%)-クエン酸(5%)水溶液の各種を用い, 電流密度として10, 50, 100, 200 mA/cm²を選択して実験を行なつた。なおこの各電解液および電解条件の検討のさい, 約1mm直径の線材を電解して析出物の溶解性, 結晶粒の混入の可能性などをチェックした。この結果, 電解状態, 電解条件などの点で塩酸水溶液(10%)あるいはクエン酸を5%含む塩酸水溶液中で電流密度5~10

mA/cm²で電解するのがよく, しかも相当長時間かかつて電解(10時間/1g)することにより結晶粒の落下および析出物の分解を防ぐことができた。ただ電解液の交換はひんぱんに行なわねばならない。電解後の電解液からの残渣物の分離は一般にガラスフィルターを用いたが, 特に時効初期のように析出物がこまかい場合には遠心分離器あるいは沈殿法により行なつた。また残渣物の大きさによる析出物の種類をしらべるには沈殿法により, 攪拌後30秒, 2分, 5分と放置して上澄から残渣をとりだした。この残渣の洗滌は水, 湯水, 稀塩酸, 湯水, 水, アルコール, エーテルの順にていねいに行なつたが, ただMo, Wを含む場合はその水化物が混入するおそれがあるので洗滌のさいに十分水洗後稀苛性ソーダ水溶液で洗滌した。

III. 実験結果および考察

1. 実用材(No. 8)中の時効析出相

LCN-155耐熱合金中の析出相については複雑で研究者により結果がまちまちである。今日までに本合金中に見出された相はCr₇C₃, M₂₃C₆, M₆C, M'₆C(またはM₁₂C), Cb(C, N), Laves相, M₄C₃, σ相^{3)~6)}である。しかし著者らによると時効材中に存在する析出相はM₂₃C₆, X相, M₆C, Laves相, Cb(C, N)の5種であつた。Table 2 a~dは750°Cに10, 100, 500, 1,000時間時効した合金の電解残渣物のX線回折結果および回折線の解析結果をしめしている。すなわち溶体化処理後の析出相はCb(C, N)のみであるが, その後10時間時効でM₂₃C₆が, 100時間でX相が, 500時間で金属間化合物のLaves相およびM₆C炭化物があらわれる。さらにTable 2 dの1,000時間時効ではCb(C, N)およびM₂₃C₆の回折線はうすれ, X相, Laves相の回折線が明瞭になる。またTable 3はNo. 8の実用材を500, 650, 750, 900°Cに各時間時効したさいのあらわれる析出物の種類, その格子常数, およびその比較量をしめしており, またFig. 1はこの結果から得た

Table 2. X-ray data on the commercial LCN-155 alloy (No. 8) aged at 750°C for different hours.

a) Aged at 750°C for 10h.					c) Aged at 750°C for 500h						
Cr K_{α} radiation											
d Å	I	Cb(C, N) $a_0=4.405$ Å	$M_{23}C_6$ $a_0=10.612$ Å		d Å	I	Cb(C, N) $a_0=4.404$ Å	$M_{23}C_6$ $a_0=10.641$ Å	X-phase $a_0=10.824$ Å	M_6C $a_0=11.069$ Å	Laves phase $a_0=4.73$ Å $c/a=1.63$
2.531	S	111			3.266	V VW			311		
					3.118	V VW			222		
2.383	V VW		420		2.709	VW			400		
					2.539	M	111			331	
2.195	S	200			2.494	VW			420		
					2.423	V VW					
2.167	VW		422		2.382	VW		420			
					2.360	V VW					110
2.042	W		333-511		2.334	VW			422		
					2.212	W					
1.878	VW		440		2.199	M	200				
					2.172	W		422			103
1.601	VW		622		2.130	VW				333-511	
					2.083	S			333-511		
1.555	S	220			2.048	VW		333-511			200
					2.014	V VW					112
1.328	S	311			1.979	V VW					201
					1.916	W			440		
1.272	MS	222			1.881	VW		440			
					1.803	W		531	600		
1.250	VW		660-822		1.605	V VW		622			
					1.556	M	220				
					1.518	W			551-711		
					1.410	VW			553-731		
					1.328	S	311				213
					1.276	M			660-822		
					1.273	W	222				
					1.256	VW		660-822			
					1.251	VW			555-751		
					1.232	W		555-751			205

b) Aged at 750°C for 100h.					d) Aged at 750°C for 1,000h.						
d Å	I	Cb(C, N) $a_0=4.406$ Å	$M_{23}C_6$ $a_0=10.642$ Å	X-phase $a_0=10.782$ Å	d Å	I	Cb(C, N) $a_0=4.401$ Å	$M_{23}C_6$ $a_0=10.639$ Å	X-phase $a_0=10.824$ Å	M_6C $a_0=11.078$ Å	Laves phase $a_0=4.72$ Å $c/a=1.63$
2.538	S	111			2.789	V VW				400	
					2.632	VW					
2.378	VW		420		2.538	W	111			331	
					2.361	MW					110
2.199	S	200			2.333	VW					
					2.205	M	200				
2.171	VW		422		2.174	MS		(422)			103
					2.132	VW				333-511	
2.075	W			333-511	2.083	S			335-511		
					2.048	VW		333-511			200
2.048	M		335-511		2.015	MS					112
					1.976	M					201
1.906	VW			440	1.911	VW			440		004
					1.801	V VW		531	600		
1.879	VW		440		1.607	V VW		622			
					1.554	W	222			551-711	
1.796	VW		531		1.505	VW			551-711		
					1.438	V VW				553-731	
1.604	VW		622		1.364	VW					300
					1.324	S	311				213
1.557	S	220			1.306	V VW					
					1.280	MW			660-822		
1.328	S	311		660-822	1.269	W	220				
					1.251	VW			751-555		
1.272	MS	222			1.256	VW		660-822			
					1.229	W		555-751			205
1.255	W		660-822		1.180	W					220

S.....strong, M.....medium, W.....weak, V.....very.

Table 3. X-ray phase identification of the commercial LCN-155 (No.8) aged at various temperatures.

Temp. (°C)	Time (h)	Cb(C, N)	M ₂₃ C ₆	X-phase	M ₆ C	Laves phase (Mg-Zn ₂ type)		
		a ₀ Å	a ₀ Å	a ₀ Å	a ₀ Å	a ₀ Å	c ₀ Å	c/a Å
As solution-treated (1,300°C × 0.5h → O.Q.)		4.408 (a)	—	—	—	—	—	—
500	1	4.421 (a)	—	—	—	—	—	—
	10	4.403 (a)	—	—	—	—	—	—
	100	4.401 (a)	—	—	—	—	—	—
650	100	4.405 (a)	—	—	—	—	—	—
	250	4.403 (a)	10.612 (m)	—	—	—	—	—
	1000	4.401 (a)	10.611 (a)	—	—	—	—	—
750	10	4.405 (a)	10.612 (a)	—	—	—	—	—
	100	4.406 (a)	10.642 (m)	10.782 (r)	—	—	—	—
	250	4.404 (m)	10.641 (r)	10.824 (a)*	11.069 (v r)	4.73 ₀	7.68 ₅	1.62 ₅ (v r)
	1000	4.401 (r)	10.637 (r)	10.830 (a)*	11.078 (r)	4.72 ₀	7.70 ₄	1.63 ₂ (m)
	3320	4.393 (v r)	10.616 (v r)	10.820 (a)*	11.047 (r)	4.71 ₃	7.69 ₄	1.63 ₃ (m)
850	10	4.405 (a)	10.590 (m)	(10.714?)	—	—	—	—
	100	4.403 (m)	10.622 (m r)	10.794 (m)	—	—	—	—
	500	4.400 (r)	10.645 (r)	10.792 (a)*	—	4.72 ₂	7.68 ₇	1.62 ₈ (r)
	2000	4.399 (v r)	10.620 (v r)	10.848 (a)*	11.087 (v r)	4.71 ₁	7.69 ₂	1.63 ₃ (m)
900	1	4.409 (a)	10.652 (m)	10.887 (m)*	—	—	—	—
	10	4.416 (m)	10.635 (r)	10.877 (m)*	—	—	—	—
	168	4.413 (m)	10.626 (r)	10.880 (m)*	—	4.72 ₃	7.68 ₈	1.62 ₈ (m r)

a abundant, m medium, r rare, * broad line.

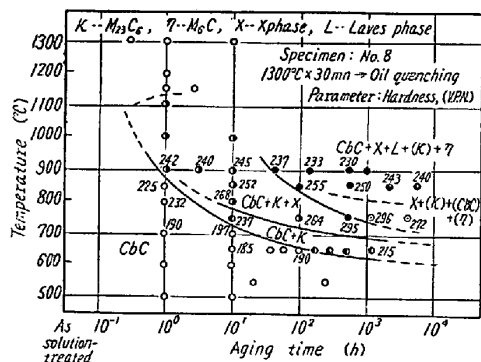


Fig. 1. Secondary phases in the commercial LCN-155 alloy (No.8) aged at various temperatures.

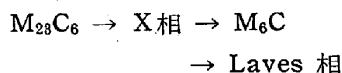
時効温度-時間-析出相の関係の図、いわゆる時効析出相図である。この実験結果から各相の挙動はつぎのように考えられる。まず、Cb(C, N) は非常に高温まで安定なために溶体化処理後も残留し、そのため時効材の析出相中にも含まれる。そこで時効による Cb(C, N) の析出温度を正確に知ることはできなかつた。しかし Cb(C, N) の X 線回折線の強度から約 850°C 以上の温度で析出するものと考えられる。つぎに M₂₃C₆ 炭化物は時効初期の析出相としてあらわれ、低温および短時間側で安定である。たとえば 650°C では 1,000 時間でも M₂₃C₆ のみしか認められないが、750°C 以上では不安定でだいに減少してしまう。沈殿法により析出物の大きさをし

べて見ると M₂₃C₆ の成長は割合はやく、650°C、200 時間ですでに約 2~3μ になる。この M₂₃C₆ 炭化物は、この時期でオーステナイトの結晶粒の落下がはげしく電解が困難になることから、結晶粒界に析出するものと考えられる。その後ついで X 相があらわれる。この化合物は約 10.8 Å の面心化合物であるが、著者らは 1957 年秋にこの炭化物について発表¹⁰⁾し未知の相として“X”と名づけた。その後 HAGEL および BEATTIE も同様に本合金中にこの化合物を認め、M₆'C であるとした⁶⁾。確かにこの化合物の格子常数は GOLD SCHMIDT や KISLYAKOVA⁸⁾らがタングステン鋼などに見出した M₆'C に近い値をしめしている。しかしこの化合物は後に M₁₂C⁸⁾¹¹⁾であると考えられている。われわれの実験結果では Fig. 1 からもわかるように、この相が M₂₃C₆ と M₆C 炭化物の中間段階にあらわれることから M₆'C または M₁₂C とは考えることができなく、別相としてとりあつかうべきであると考えた¹²⁾。なおこの点に関しては後報で詳細に報告する予定である。この X 相は非常にこまかく、ガラスフィルターを透過してしまう。沈殿法によるとこの相は最もこまかい残渣中に多く含まれていることから時効硬化に最も重要な役割を持つ析出相と考えられる。事実、Fig. 1 の硬度と析出相の関係からもわかるように X 相の析出とともに硬化がいちじるしい。さらに高温長時間側では Laves 相があらわれる。最初この 2.01 およ

び 1.91 \AA の回折線を特長とする化合物を Hull-Davey-sche 曲線から, a/c が約 1.6 の Hexagonal 型 (Laves 相) あるいは 8.83 \AA の体心立方型 (Chi 相) のいずれかであると考えた. しかしその後, HAGEL⁶⁾ らのいう AB_2 型の Laves 相と考えた方がよいことを認めた. (この化合物は約 $a_0=4.7 \text{ \AA}$, $c_0=7.7 \text{ \AA}$, $c/a=1.6$ の MgZn_2 型の結晶構造を持つと考えられている.)

Laves 相は比較的大きな形状に成長し, 沈殿法により沈下のはやい, すなわち大きい残渣中に多く, この相の析出範囲で軟化する傾向があることから本合金の時効硬化にはほとんど寄与しないと考えられる.

以上, 実用合金中の二次析出相の時効変化はつぎのように考える.



なお M_6C 炭化物は X 相について Laves 相とほぼ同じくしてあらわれるが, この相の時効硬化能も非常に少ないと思われる.

2. 析出相と添加元素との関係

上述せるように実用合金中の析出相は 5 種であつたがこれら相に対する Mo, W, Cb, N の効果をしらべるために試料 No. 1~No. 7 の時効による析出相を X 線解析し, さらに各析出相の時効による格子常数の変化を検討した.

Fig. 2, 3, 4 は試料 No. 5, 6, 7 の各時効析出相図および硬度値をしめす. なお No. 1~4 の試料については 750°C で, 10, 100, 500, 1,000 時間時効材についてのみしらべた.

No. 1 および No. 3 の試料では M_{23}C_6 のみが析出し安定に存在し, 他の相は認められない. また No. 2 および No. 4 では Cb(C, N) がすべての時効時間で認められ, $750^\circ\text{C} \times 10 \text{ h}$ 以上で M_{23}C_6 が析出する. ただ No. 2 のみは $750^\circ\text{C} \times 1,000 \text{ h}$ で Laves 相と思われる非常にうすい回折線が認められた.

また No. 5 (Fig. 2) の Cb, N を含まぬ試料では初期に M_{23}C_6 が析出し, 以後安定相として時効硬化相の主体をなしている. さらに高温, 長時間側では Laves 相特有の (112), (201) の回折線があらわれるが, その線はきわめてうすい. No. 6 (Fig. 3) の Cb を含む試料では大部分の試料に Cb(C, N) が認められ, 時効によつて析出するかいなかは明瞭ではなかつた. まず初期に M_{23}C_6 が析出し, 後 M_6C および Laves 相があらわれる. M_6C はほぼ Laves 相と同時に析出し, $900^\circ\text{C} \times 168 \text{ h}$ 以上で M_{23}C_6 に変つて安定相になる.

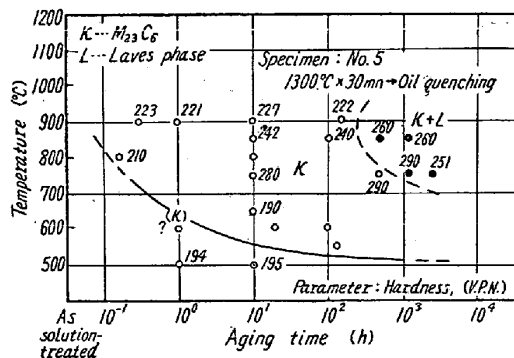


Fig. 2. Secondary phases in No. 5 alloy aged at various temperatures.

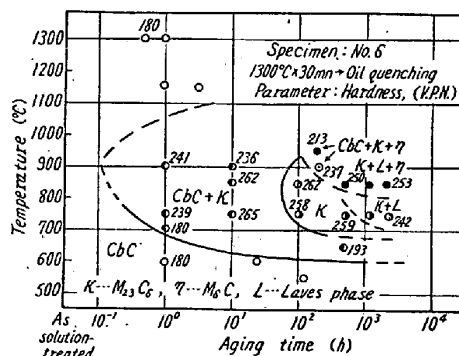


Fig. 3. Secondary phases in No. 6 alloy aged at various temperatures.

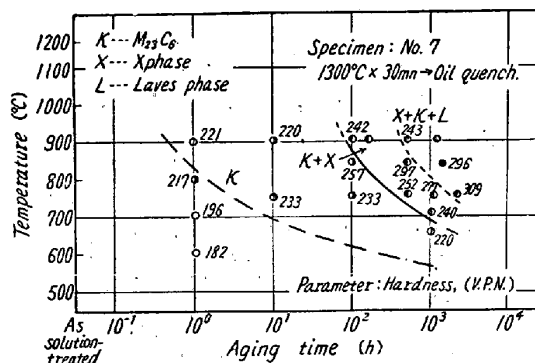


Fig. 4. Secondary phases in No. 7 alloy aged at various temperatures.

この系の合金でも No. 5 と同様 M_{23}C_6 が時効硬化の主因をなし, M_6C および Laves 相の析出範囲ではむしろ軟化する傾向をしめしている. No. 7 (Fig. 4) の N を含む試料は前報²⁾ で述べたように二段硬化の顕著な合金である. この試料ではまず M_{23}C_6 が析出し, その後長時間側で X 相が, 最後に Laves 相があらわれる. Fig. 4 の硬度値からわかるように第一段の硬化 ($190 \rightarrow 230 \text{ VPN.}$) は主として M_{23}C_6 の析出により, 第二段の硬化 ($\rightarrow 300 \text{ VPN.}$) は X 相の析出による. すなわちこの系の合金では X 相が時効硬化の主体をなしていると考えられる.

Table 4. Relation between the secondary phases and the additional elements.

Base alloys	Additional elements	Secondary phases				
		M ₂₃ C ₆	X-phase	M ₆ C	CbC	Laves phase
Fe-Cr-Co-Ni-C	— Cb N Cb, N	○* ○* ○* ○*	— — —	— — —	— ○ ○	— ○? —
Fe-Cr-Co-Ni-Mo-W-C	— Cb N Cb, N	○* ○* ○* ○*	— — ○* ○*	— ○ — ○	— ○ — ○	○ ○ ○ ○

Remark: { ○.....Phase identified by X-ray analysis
*.....Phase contributing to age-hardening

以上の結果および格子常数の変化から析出相に対してつぎのように考察しうる。(Table 4 に析出相と添加元素の関係をまとめてある.)

a) Cb(C, N) Cb 化合物は Cb を含むほとんどすべての熱処理材中に認めることができるのでその挙動をすることはむずかしい。しかし熱処理による格子常数の変化をしらべると Fig. 5 にしめすごとくなる。この図から主につぎのことがわかる。

(1) 溶体化処理温度を 1,150°C から 1,300°C にすると焼入状態で, No. 6 では 4.44₀→4.43₀ Å, No. 8 では 4.41₃→4.40₅ Å に減少する。

(2) 750°C × 10h 時効の No. 2, 4, 6, 8 ではおの 4.43₇, 4.40₇, 4.43₃, 4.40₅ Å である。

(3) 時効した場合, Mo, W を含まぬ No. 2, 4 では全系にわたって Cb 化合物が認められ, その格子常数の変化は少ない。しかし Mo, W を含む No. 6, 8 では約 750~850°C の範囲で Cb 化合物の量が減少し, 特に No. 6 では消失する。また消失直前で格子常数がいちじるしく減少し 850°C × 10h の No. 6 では約 4.41 Å に, 750°C × 3,320h の No. 8 では約 4.39 Å になる。

しかし 900°C では増加し, 900°C × 168h の場合 No. 6

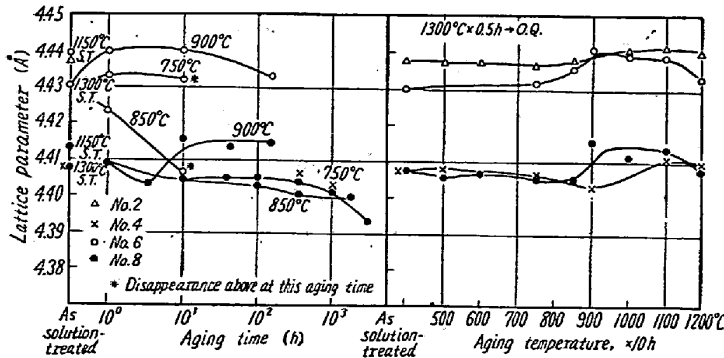


Fig. 5. Lattice parameter of Cb compound in each alloy aged at various temperatures as a function of aging time.

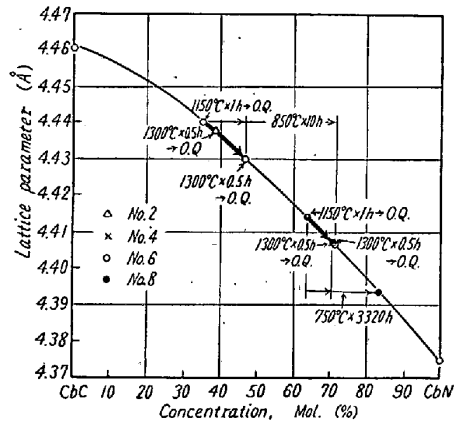


Fig. 6. Lattice parameters of Cb compound in each alloy and of solid solution of CbC and CbN.

では 4.41₅ Å, No. 8 では 4.43₃ になる。このことは左図からもあきらかである。

すなわち Cb 化合物の格子常数は Mo, W によつてほとんど変化しないが, N によりいちじるしく減少する。一般に, Fig. 6 にしめすように CbC (4.46₁ Å) と CbN (4.37₅ Å) は全率固液体をつくり, CbC に CbN を固溶するにしたがつてその格子常数は減少する。したがつてたとえば No. 2, 6 の試料中の約 4.44 Å の Cb(C·N) は約 CbC 65 mol%—CbN 35 mol% の組成, No. 4, 8 の 4.41 Å のものは逆に約 CbN 65 mol%—CbC 35 mol% の組成であると考えられる。以上のように考えると Fig. 6 に見られるごとく, 溶体化処理温度の上昇, あるいは 750°C 時効により Cb 化合物は N の多いものに変化すると推察しうる。(たとえば 750°C × 3,320h の No. 8 では CbN 約 85 mol% の化合物である.)

以上のことから, Mo, W が存在する場合は Cb 化合物, 特に炭化物は不安定で, 750~850°C の範

囲ではCは他の $M_{23}C_6$ のごとき炭化物に吸収され、Cb も炭化物または Laves 相に固溶すると考えることができる。これに反し CbN はこの温度付近で割合安定であり、Cb との結合力はCよりNの方が強いことをしめすものと思われる。しかし 850°C 以上の温度ではふたたび格子常数が増加し回折線も強くなることから、この温度以上で CbC が析出すると考えられよう。

b) $M_{23}C_6$ この炭化物は Cb, N, Mo, W の有無に関係なく時効初期において析出する。ただ Fig. 1~4 を比較するとわかるようにこの添加元素により析出時間が変化する。たとえば 750°C 時効では、Mo, W を含まぬ場合すべて 10 時間で認められ、その析出時間の差は少ないが、Mo, W を含む場合 No. 5 (約2時間), No. 6 (約5時間), No. 8 (約10時間), No. 7 (約20時間) の順におそくなる。これは熱膨張りおよび硬度²⁾の測定による析出速度、硬化速度と同じ傾向である。Fig. 7 は $M_{23}C_6$ 炭化物の格子常数の時効による変化をしめす。Mo, W を含まぬ場合は時効による格子常数の変化は少ないが、Mo, W を含む場合には 750°C および 850°C の時効で約 0.02~0.04 Å の増加を生じ、ある時間で最高値をしめす。これは Mo, W が時効とともに $M_{23}C_6$ 中に固溶するため、その後の減少はふたたび Mo, W が溶出し別の炭化物 (X相, M_6C) あるいは金属間化合物 (Laves相) に吸収されるためであろう。ただ No. 5, 6 の 750°C 時効では長時間でも格子常数の減少がみられない。このことはこれらの試料ではこの温度で $M_{23}C_6$ が安定であることをしめすものと考え

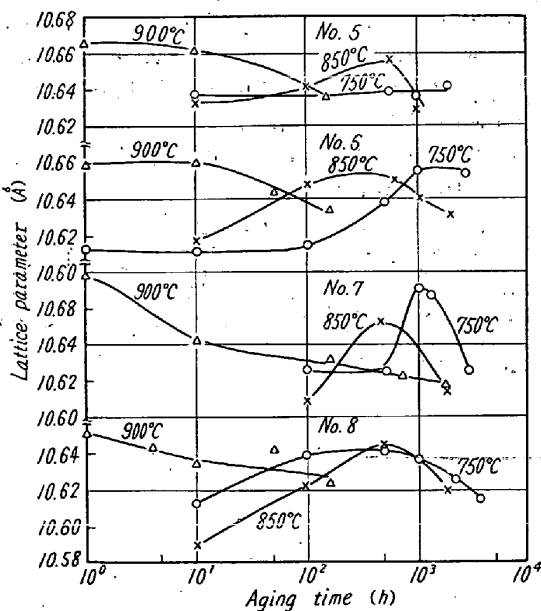


Fig. 7. Lattice parameter of $M_{23}C_6$ carbide in each alloy aged at various temperatures as a function of aging time.

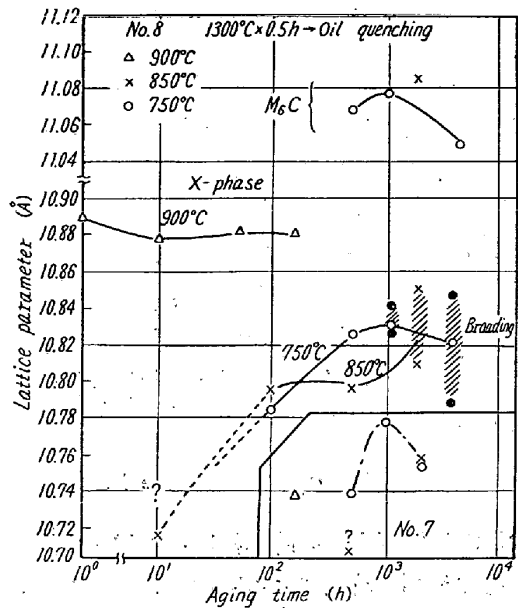


Fig. 8. Lattice parameters of X phase and M_6C carbide in each alloys (No. 7 and No. 8) at various temperatures as a function of aging time.

られる。

c) X相 No. 7, 8 の試料のみあらわれることから Mo, W, N が重要な役割をはたしていると考えられる。このX相は、No. 7, 8 の最も硬化のいちじるしい 750°C × 1,000 h 時効材の電解残渣物を沈殿法により大きさを分類してX線回折した結果、最もこまかい残渣物中に認められ、またその回折線が Broadening することから時効硬化の主体をなしており、前報²⁾の二段硬化現象の原因となつていると考えられる。また Fig. 8 は時効による No. 7, 8 中の X 相の格子常数の変化をしめす。すなわち 750°C で時効した No. 8 では時間とともに X 相の格子常数が約 10.78 Å から 10.83 Å まで増加し、 $M_{23}C_6$ よりややおくれて約 1,000 時間で最高値をしめす。また時効温度が 900°C では約 10.88 Å で 750~800°C の場合より格子常数が大きい。これに対し No. 7 の X 相の格子常数は図の右下にしめしたように約 10.74~10.78 Å 程度で No. 8 の X 相より 0.1 Å 程度低い値をしめしている。この変化が Cb の有無により生じたことから、相中に Cb が固溶すると考えられる。

d) M_6C M_6C は No. 6, 8 の Mo, W, Cb を含む合金にのみ高温-長時間側で $M_{23}C_6$ または X 相についてあらわれる。 M_6C の析出は Mo, W の存在が必要であるが、Cb を含むことにより炭化物を形成する C 量が減少し、そのため M_6C が析出しやすくなったのであろう。本合金系において M_6C は最終準安定炭化物と考えられるが、時効硬化に対しては重要な役割をはたさな

いと考えられる。

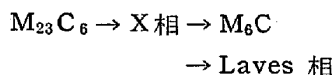
e) Laves 相 約 750°C 以上の高温-長時間側であらわれ, Mo, W を含まぬ試料のうちの No. 2, および Mo, W を含む No. 5~No. 8 の5種, 特にNo. 6 の Cb を含む試料に析出する。しかし本合金系では Laves 相の析出による硬化はほとんど認められない。なお Laves 相 (AB₂型) を形成する A 原子は Cb, Mo, W からなつていてと考えられる。

以上の析出相は焼戻第二段階で生じたものであるが, しかし第一段階に相当する 500°C 附近では何らの析出物も認めることができなかつた。

IV. 総 括

LCN-155 実用合金の時効析出相を電解抽出により採取し, その種類, 時効による変化を X 線回折によりすべて時効析出相図を作製し, 時効硬化と析出相の関係および各析出相と添加元素の関係を検討した。その結果をまとめるとつぎのごとくなる。

1. LCN-155 実用合金中の時効析出相は Cb(C, N), M₂₃C₆, X 相, Laves 相, M₆C 相の5種で, 時効とともにつぎのように変化する。二段硬化は M₂₃C₆ および X 相の析出により生ずる。



2. Cb(C, N) は Mo, W と共存する場合約 750~850°C の範囲で不安定で Cb は他の相に入る。この析出期はおそらく 900°C 以上であると思われ, この時効硬化性はあまり期待できない。

3. M₂₃C₆ 炭化物は添加元素, Cb, N, Mo, W の有無にかかわらず時効初期に析出し, Mo, W を含む場合は時効時間とともに Cr₂₃C₆ より (Cr, Mo, W)₂₃C₆ に変化する。ただ添加元素により析出時期が変化し, N は特におくらせ, Mo, W は逆に促進させる傾向をしめす。この炭化物は N を含まぬ場合本合金系では安定相で, 時効硬化の主因をなす。

4. X 相は Mo, W に N を含む本合金系に, M₂₃C₆

について析出し, 安定相として時効硬化を促進する。この相は 10⁷~10⁸ Å の格子常数を持つ面心立方格子構造で, 特に N と深い関係を持つ。

5. M₆C は本合金系では Mo, W のほかに Cb を含む場合のみ, X 相あるいは M₂₃C₆ についてであらわれ, 特に高温-長時間側で析出する。しかし時効硬化にはほとんど寄与しない。

6. Laves 相は Mo, W あるいは Cb の存在のもとで高温-長時間側で析出する。炭化物を形成する C が不足した場合にあらわれ, A 原子として Cb, Mo, W, B 原子として Cr, Ni, Co, Fe により AB₂ 型の Laves 相を形成すると考えられる。この相の析出硬化は期待し得ない。

7. 以上の結果から LCN-155 実用材の二段硬化現象は M₂₃C₆ から X 相への炭化物反応により生じ, 本材料の秀でた時効硬化特性は主に X 相の性質に基因していると考えられる。

なおこの X 相については後報する予定である。

(昭和 36 年 3 月寄稿)

文 献

- 1) 今井, 増本: 鉄と鋼, 47 (1961) p. 139~145
- 2) 今井, 増本: 鉄と鋼, 47 (1961) p. 1607~1613
- 3) B. M. ROSENBAUM: NACA TN (1948) 1580
- 4) J. LANE, N. J. GRANT: Trans. Amer. Soc. Metals, 44 (1952) p. 113
- 5) H. J. BEATTIE, F. L. VER SNYDER: Trans. Amer. Soc. Metals, 45 (1953) p. 397
- 6) W. C. HAGEL, H. J. BEATTIE: Trans. Amer. Soc. Metals, 49 (1957) p. 978
- 7) H. J. GOLDSCHMIDT: J. Iron & Steel Inst., (U.K.), 160 (1948) p. 345, 170 (1952) p. 189
- 8) E. N. KISLYAKOVA: Zhurnal Fizicheskoy Khimii, 17 (1943) p. 103
- 9) R. KIEFFER, P. SCHWARZKÖPF: Hartstoffe und Hartmetalle, (1953) p. 248
- 10) 今井, 増本: 鉄と鋼, 43 (1953) p. 1067
- 11) 佐藤, 西沢, 大橋: 日本金属学会誌, 21 (1957) p. 662
- 12) 今井, 増本: 鉄と鋼, 45 (1959) p. 387~389