

© 1983 ISIJ

論 文

非水溶媒電解抽出法によるマルエージ鋼の析出物の同定

岡田 康孝*・遠藤 丈*・仲山 剛*

Identification of the Precipitates in Maraging Steels by Non-aqueous Electrolyte Extraction Method

Yasutaka OKADA, Jyo ENDO, and Tsuyoshi NAKAYAMA

Synopsis :

Many works with respect to precipitates in maraging steels have been presented. However, the precipitates at the peak-aging condition (the maximum tensile strength level) have hardly been identified due to their very fine shape, complicated multi-phase precipitation, and similar crystal structures.

Fine precipitates formed at peak-aging condition were extracted by a non-aqueous electrolyte extraction method. The chemical composition and the crystal structure of the extracted residue were analyzed by the ICP analysis and electron diffraction analysis, respectively. As the result, fine precipitates formed at the various aging processes (under aging, peak aging, and over aging conditions) of the maraging steels were identified. The change of the precipitates in the various alloy series of maraging steels with aging time at 500°C are as follows :

1) Ni-12.5Co-6Mo-1.2Ti steels :

The precipitation of Ni_3Ti and FeMo was confirmed. In 17.5%Ni steel, Ni_3Mo was identified at the peak-aging condition.

2) Ni-12.5Co-6Mo steels :

It was confirmed that FeMo precipitated at the start and then Ni_3Mo did. The precipitation of Ni_3Mo was accelerated by the increase of nickel concentration.

3) Ni-12.5Co-1.2Ti steels :

Only Ni_3Ti was confirmed. This precipitates was very fine and needle-like shaped.

1. 緒 言

マルエージ鋼のもつ高い強度と優れた延性、靱性を解明するために、引張強さで 2400 MPa (245 kgf/mm²) 以上の高強度マルエージ鋼を主体に、これまでに合金元素¹⁾ および母相組織²⁾ の影響について検討してきた。この結果、優れた延性、靱性を得るには少なくとも残留析出物や残留オーステナイトがなく、しかも 100% ラスマルテンサイトの母相が必要なことが判明した。しかしながら成分系によつては析出物の種類、析出状況が変化し、延性および靱性が著しく変化することが認められている³⁾。このためマルエージ鋼の延性、靱性を解明するには、析出物を、強度が最も高くなる時効条件（最高時効条件）で明らかにする必要がある。

マルエージ鋼の析出物に関しては多数の報告があり、これらを集約すると主な析出相として Ni_3Ti ^{4)~9)}, Ni_3Mo ^{7)10)~13)}, $FeMo$ ¹⁴⁾¹⁵⁾, Fe_2Mo ^{6)8)15)~17)} などの金属間化

合物が挙げられる。析出物の同定には透過電子顕微鏡 (TEM) 観察、抽出レプリカ法、塩酸あるいはリン酸水溶液による電解抽出法などが用いられているが、いずれも高温あるいは長時間の時効により過時効とし、析出物が成長し、粗大化した状態で測定しており、最高時効条件で析出物を同定した例はほとんどない。またマルエージ鋼の析出物は結晶構造が同じか面間隔が似たものが多重析出する場合が多く、X線や電子線回折のみで結晶構造を同定することは困難である。

マルエージ鋼の電解抽出については BANDI¹⁸⁾ らの報告が最も詳しい。彼等は塩酸あるいはリン酸水溶液により電解抽出を行つている。しかしながら炭化物などとは異なり金属間化合物は酸化、溶解が容易で、最高時効における微細な析出物を同定するには至つていない。また Ni_3Ti については全く抽出できなかつた。

最近、リン化合物など炭化物より不安定な介在物の電解抽出にアセチルアセトン系およびサルチル酸メチル系の

昭和 57 年 9 月 本会講演大会にて発表 昭和 57 年 4 月 2 日 受付 (Received Apr. 2, 1982)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori 660)

Table 1. Chemical composition of steels.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Co	Ti	Al	N
U 1	0.007	0.01	0.01	0.001	0.002	10.34	5.84	12.30	1.20	0.065	0.0023
U 2	0.007	0.01	0.01	0.003	0.001	12.42	6.16	12.58	1.21	0.066	0.0021
U 3	0.008	0.01	0.01	0.001	0.001	14.85	6.24	12.61	1.13	0.064	0.0027
U 4	0.006	0.01	0.01	0.001	0.001	17.27	6.32	12.68	1.21	0.067	0.0021
U 5	0.005	0.01	0.01	0.001	0.001	9.76	6.08	11.75	—	0.022	0.0018
U 6	0.007	0.01	0.01	0.001	0.001	12.42	6.12	12.12	—	0.023	0.0020
U 7	0.007	0.01	0.01	0.001	0.002	15.02	6.28	12.15	—	0.014	0.0020
U 8	0.004	0.01	0.01	0.001	0.002	17.25	6.16	11.82	—	0.016	0.0018
U 9	0.005	0.01	0.01	0.001	0.002	10.41	—	12.35	1.21	0.067	0.0025
U10	0.003	0.01	0.01	0.001	0.002	12.42	—	12.55	1.22	0.070	0.0025
U11	0.006	0.01	0.01	0.001	0.002	15.08	—	12.57	1.28	0.067	0.0024
U12	0.005	0.01	0.01	0.001	0.002	17.57	—	12.52	1.24	0.069	0.0025
U13	0.004	0.01	0.01	0.004	0.002	17.41	6.00	—	1.21	0.070	0.0029
U14	0.002	0.01	0.01	0.004	0.002	17.48	6.16	5.93	1.26	0.074	0.0025
U15	0.004	0.01	0.01	0.001	0.002	17.57	1.14	6.16	1.23	0.063	0.0024
U16	0.001	0.01	0.01	0.001	0.002	17.60	3.20	6.47	1.04	0.060	0.0020

非水溶媒が用いられ注目されているが^{18)~20)}, マルエージ鋼のように金属間化合物で, しかも極めて微細な析出物の抽出に適用された例はない. 筆者らは, これらの非水溶媒による電解抽出をマルエージ鋼の析出物に適用したところ MS 系電解液にて, 最高時効条件はもちろんのこと, これより短時間の時効条件においても微細な析出物を抽出することができた. また, 得られた抽出残渣の高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP 分析法) による析出物組成の定量分析と電子線回折の両者により析出物を同定することができた. さらに各種の合金組成を有するマルエージ鋼を用い, 時効時間を変化させたものについて析出物の同定を行った結果, 合金組成および時効条件と析出物との対応を明らかにすることができ, 析出物と強度, 延性および靱性との関係を解明するための新しい知見が得られたので報告する.

2. 実験方法

2.1 供試鋼

供試鋼は Ni を 4 水準に変化させた 10~17.5Ni-12.5Co-6Mo-1.2Ti を 1 つのシリーズとし, さらに Mo あるいは Ti を除いたシリーズおよび Co, Mo 量を変化させた 16 合金を 17 kg の真空高周波誘導溶解にて溶製した. 鋼塊は 1200°C × 10 h の均質化処理ののち, 熱間鍛造, 熱間圧延および冷間圧延にて 2.5 mm 厚の素材とした. 化学組成を Table 1 に示す.

2.5 mm 厚素材は 860°C × 1h → W. Q の溶体化処理および真空中における 500°C × 3~10000 min の時効ののち 1.5 mm × 20 mm × 20 mm の試験片とし, 硬さ測定 (マイクロビッカース硬度, Hv, 荷重 200 g), 電解抽出および電子顕微鏡観察に用いた.

2.2 電解抽出

Table 2 に示す条件にて行った. なお電流密度は, 試料について, それぞれの電解液の電位-電流曲線を求め,

Table 2. Electrolytic extraction conditions.

Symbol	Solution	Current density
HP	20% H ₃ PO ₄	20 mA/cm ²
AA	10% Acetylacetone 1% TMAC ⁵⁾ Methanol (bal.)	20 mA/cm ²
MS	1% Salicylic acid 4% Salicylic methyl 1% TMAC ⁵⁾ Methanol (bal.)	20 mA/cm ²

- 1) Galvanostatic extraction method.
- 2) Electrolytic cell: 500 ml. beaker.
- 3) Volume of electrolyte: 500 ml.
- 4) Electrolysis temperature: Room temperature.
- 5) TMAC: Tetra-methyl ammonium chloride.

これをもとにして設定した. リン酸水溶液 (HP 系) は BANDI らの文献¹³⁾にあつたもので, メタノール-アセチルアセトン溶液 (AA系) およびメタノール-サルチル酸メチル溶液 (MS 系) は非水溶媒である. 電解中は電解液の攪拌と抽出物の酸化防止のためアルゴンガスにてバブリングを行った. 抽出残渣は 0.2 μ のニュークルポアフィルターで, ろ過を行い, ICP 分析および電子線回折に供した. なお, 組成の分析結果は母材を 100% とする重量% (wt%) で表示した.

2.3 電子顕微鏡観察

得られた抽出残渣は超音波で攪拌し, 分散させたのち, カーボン蒸着膜の上に滴下し, 電子顕微鏡により析出物の形状観察および電子線回折を行った. また一部のものについては同一電解条件 (MS 系) にて電解腐食を行い, プランクレプリカ法により観察した.

3. 実験結果

3.1 硬度変化

全鋼種の 500°C 時効による硬度変化 (ΔHv, 溶体化処理材との差) を Fig. 1 に示す. Ni を変化させた 3 種類のシリーズのうち Ni-Co-Mo-Ti 系および Ni-Co-Ti 系は Ni 量の増加にともない硬度はほぼ単調に上昇し,

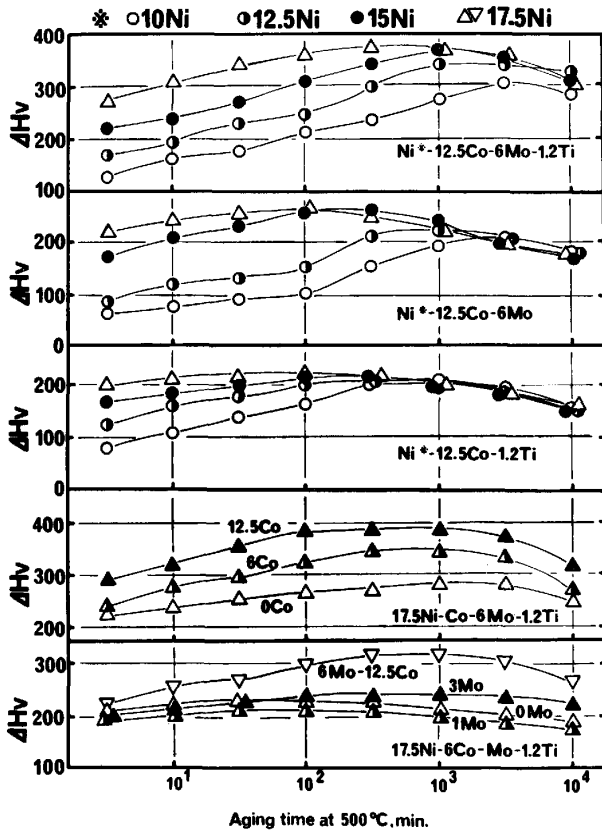


Fig. 1. Age-hardening curves of various kind of maraging steels aged at 500°C. ΔHV shows the increase of hardness due to aging.

Ni により析出が促進されていることがわかる。Ni-Co-Mo 系についても同様の傾向が認められるが、Ni 量が 12.5% 以下では 2 段階の硬度変化が明瞭である。一方 15% 以上では短時間から硬度上昇が著しい。Co は全体の硬度を上昇させている。Mo は 1% 以下では硬度上昇は認められないが 3% で硬度上昇が認められ 6% ではその効果は顕著である。

以上の硬度変化をもとにして、最高時効より短時間側 (短時間時効)、最高時効、過時効の各過程を対象に 500°C で 30、300 および 3000 min を選択し、この時効条件にて析出物の解析を行った。

3.2 電解液の比較

Fig. 2 は代表的な成分系に属する 3 鋼種を用い、析出量の多い 500°C × 3000 min の時効条件で、3 種類の電解液を使用して抽出した結果である。U12 鋼について注目すると Ni は MS 系電解液のみに検出され、HP 系および AA 系ではいずれも少量の Ti のみが分析され、Ni は検出できなかった。MS 系における Ni 量と Ti 量の比は原子 % (at%) に変換するとほぼ 3:1 となり Ni₃Ti を抽出しているものと考えられる。一方 HP 系および AA 系の微量 Ti は、清浄度、鋼中の C および N

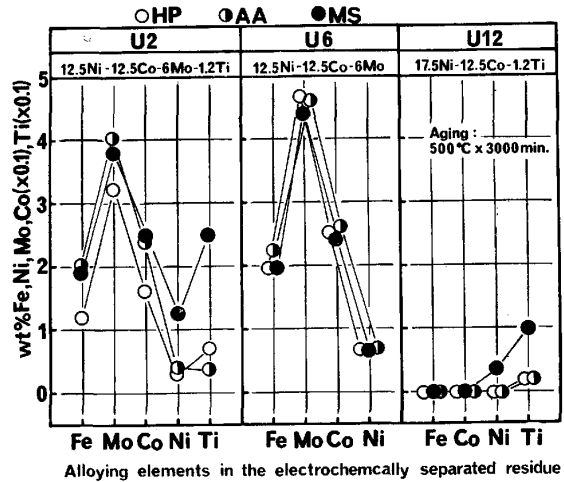


Fig. 2. Effect of the electrolytic solutions shown in table 2 on the chemical composition of the extracted residue.

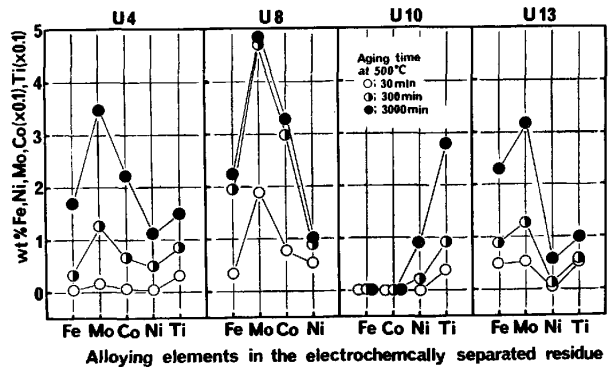


Fig. 3. Chemical composition of the extracted residue of the various maraging steels. (MS solution)

量から考えて介在物の Ti(C, N) であると考えられる。次に U2 鋼をみると、同様に MS 系のみが Ni と Ti の値が高く、これに対して HP 系、AA 系は著しく低い値を示している。これらの結果から MS 系だけが Ni₃Ti を抽出でき、HP 系および AA 系では Ni₃Ti を抽出できないことが判明した。HP 系の結果は BANDI¹³⁾ の結果と一致する。また、U6 鋼のように、Ti を含まない成分系においても MS 系は Fe, Co, Mo を HP 系、AA 系と同程度に抽出できることからマルエージ鋼の電解抽出液としては MS 系が適当であることが明らかになった。以下に述べる抽出はすべて MS 系で行っている。なお今回の電解では Ni₃Ti の抽出に電位依存性があり、必ずしも定量化に至っていないが、析出物の同定には支障はなかった。

3.3 MS 系溶液による抽出残渣の分析結果

代表的な 4 鋼種についておのおの 500°C × 30, 300, 3000 min の時効材を用い MS 系溶液により電解抽出

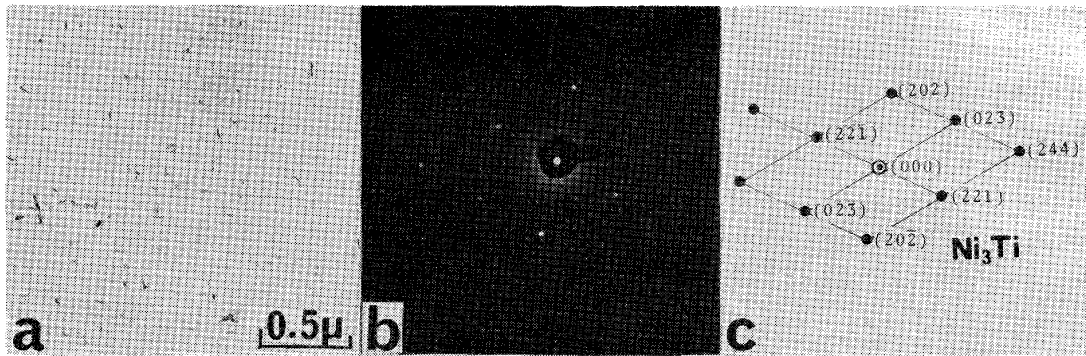


Photo. 1. Blank replica images of electron microscope showing the precipitates of Ni_3Ti in steel U10. (aging : $500^\circ\text{C} \times 300 \text{ min}$)
a) bright image, b) diffraction pattern, c) key diagram

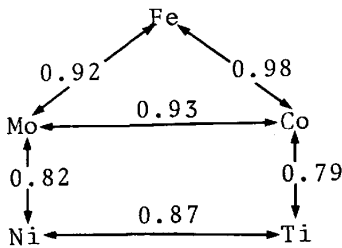


Fig. 4. Correlation between the amount of alloying elements in the extracted precipitates. (Number in the figure shows single correlation coefficient.)

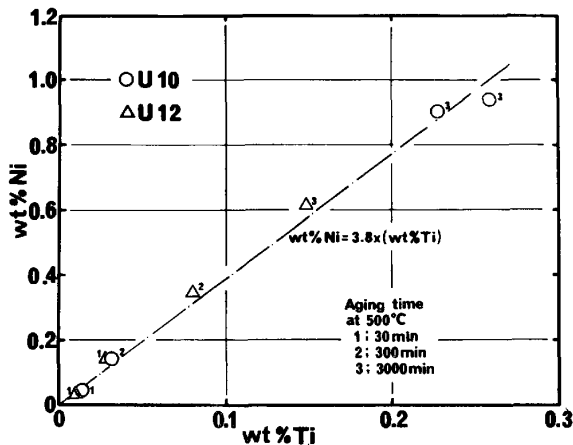


Fig. 5. Relation between the amount of nickel and titanium in the extracted residue of titanium containing steels. (U10, U12)

を行った。Fig. 3に ICP 分析の結果を示す。いずれも時効時間とともに合金元素量は増加する。また Mo を含む U4, U8 および U13 鋼においては Fe, Mo, Co, Ni が検出され、特に Mo 量は多く、at% に換算すると残りの Fe, Co, Ni を加えたものと同程度であった。一方、Ti を含む U4, U10 および U13 鋼では Ti が検出され、合金元素の時効ともなう増加量は Fe, Mo, Co と Ti とでは差が認められる。Fig. 4 は時効条件を変化させた各種の鋼 (サンプル数: 19) を用い、抽出残

渣中の合金元素間の相関を求めたものである。図によると Fe, Co, Mo の 3 者間に良好な相関が得られ、特に Fe と Co の間に高い相関が認められた。また Ni と Ti とにも比較的良好な相関が認められたが Ti と Mo および Fe の間には有意な相関が認められなかった。以上の結果から抽出された析出物は Mo グループ (Fe, Co を含む) と Ti グループ (Ni を含む) に大別できるものと推定される。

3.4 Ni_3Ti の同定

U9~U12 (10~17.5Ni-12.5Co-1.2Ti系) は Mo を含まない成分系で、Fig. 2 に示したように抽出残渣から Ni と Ti のみが検出された。Fig. 5 はさらに U10, U12 鋼を用い、各種の時効条件で抽出残渣の ICP 分析を行った結果を示したものである。Fig. 2 と同様に、残渣からは Ni と Ti のみが分析され両者の比は図より wt% で 3.8:1, at% では 3.1:1 となり Ni_3Ti が抽出されているものと推定される。Photo. 1 はブランクレプリカ法による電子顕微鏡写真を示す。析出物は約 $50 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$ の針状を呈し、電子線回折の結果から $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ であることが判明した。ICP による析出物の合金元素の分析と電子線回折により U10 および U12 鋼の析出物は Ni_3Ti であることが確定した。

4. 考 察

Ni-Co-Ti 系では析出物が Ni_3Ti のみで解析も簡単であったが、Ni-Co-Mo 系および Ni-Co-Mo-Ti 系では母材の主要元素である Fe, Ni, Co, Mo, Ti が抽出残渣に含まれており複雑な析出挙動が予想される。本章ではこれらの成分系についての析出物の解析結果を順を追って述べる。

4.1 Fe と Co の相関

Fig. 6 は MS 系溶液の電解抽出で得た残渣について、Fe と Co の相関を示したものである。12.5% の Co

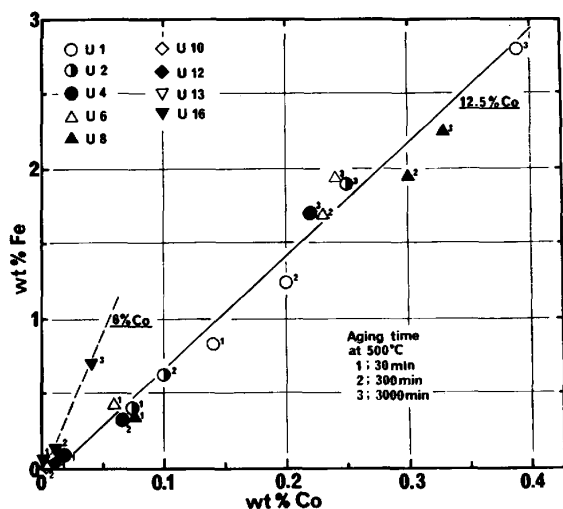


Fig. 6. Relation between iron and cobalt in the extracted residue of various maraging steels.

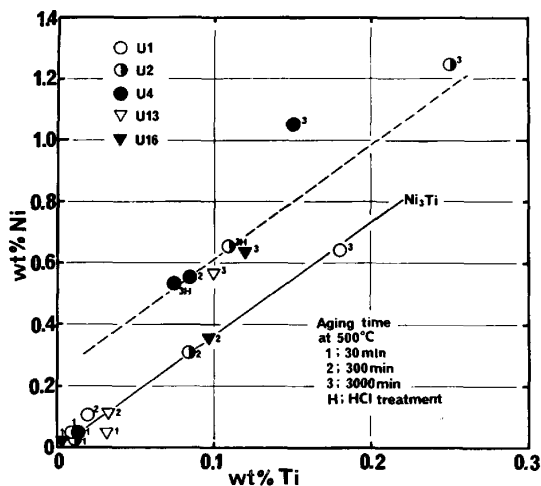


Fig. 7. Relation between the amount of nickel and titanium in the extracted residue of titanium and molybdenum containing maraging steels.

を含む鋼では残りの成分，時効条件にかかわらず良好な直線関係が得られた。また6%のCoを含む鋼では残渣中のCo量は約1/2になり母材の添加量にほぼ比例している。従つてCoは単独で析出するのではなく，Feを含む析出物中に含まれ，Feに置換しているものと推定される。以下の解析ではCo量はat%でFe量に換算し，Feに含めて計算を行つた。

4.2 Ni と Ti の相関

3.4 節から Ni-Co-Ti 系の析出物は Ni_3Ti であることが判明したので Ni-Co-Mo-Ti 系についても Ni_3Ti を想定し，Ni と Ti の相関を求めた。結果を Fig. 7 に示す。Ni 量は Ni_3Ti に一致するものと，これより Ni の多いものに分類される。

Ni_3Ti については Fig. 2 の結果から考えて酸に対して分解しやすいと考えられるので，Ni を過剰に含む残

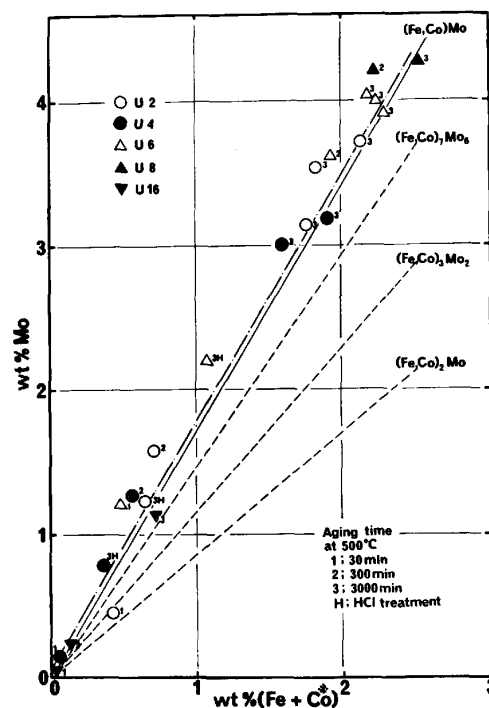


Fig. 8. Relation between the amount of molybdenum and iron in the extracted residue of molybdenum containing maraging steels. The amount of molybdenum which composes Ni_3Mo is subtracted in this relation. (*Amount of cobalt is converted into the amount of iron)

渣について 0.1N の塩酸で処理し，再び Ni と Ti の相関の変化を求めた。結果は同じく Fig. 7 に示す。塩酸処理により Ni と Ti の関係はほぼ Ni_3Ti に平行して変化し，Ni が過剰な抽出残渣にも Ni_3Ti が含まれていることが推定された。

4.3 Fe と Mo の相関

4.2 節で述べた過剰の Ni が Ni_3Mo を形成すると想定し，残る Fe, Co および Mo のうち Co は 4.1 節で述べたように，析出物中の Fe に置換されるとして at% で Fe に換算し，Fe+Co と Mo の相関を求めた。結果は Fig. 8 の一点鎖線で示すように，Fe と Mo の金属間化合物のうち $FeMo$ に一致した。このことは，他の Fe と Mo からなる金属間化合物が存在しないこと，過剰の Ni が Mo 以外の合金元素と金属間化合物を形成しないことおよび Ti が Ni 以外の Fe などと金属間化合物を形成していないことを示唆している。なお U1 および U13 鋼については 4.5 節で詳しく述べる。

4.4 電子線回折

4.3 節で得た結果を確認するため，抽出残渣を電子顕微鏡で観察し，電子線回折を行つた。まず Photo. 2 は U2 鋼の過時効条件 ($500^{\circ}C \times 3000min$) における結果で，単結晶パターンは $\sigma-FeMo$ と同定された。次に Photo. 3

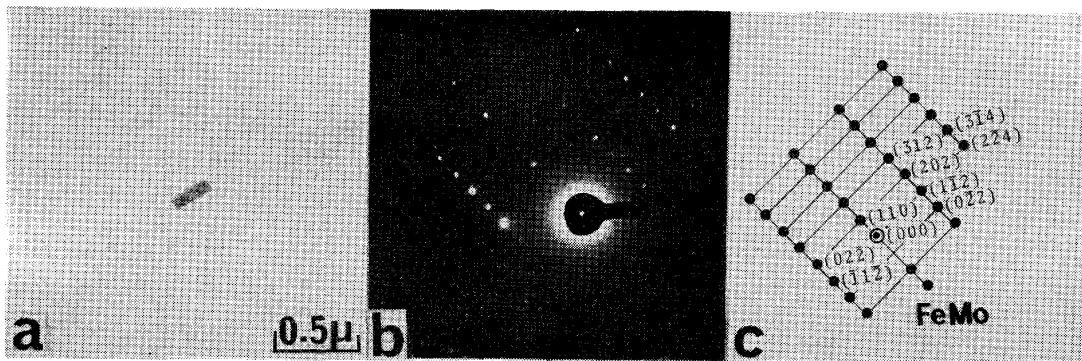


Photo. 2. Electron micrographs of the extracted residue of steel U2 showing the metallic compound of FeMo. (aging : $500^{\circ}\text{C} \times 3\,000\text{ min}$)
a) bright image, b) diffraction pattern, c) key diagram

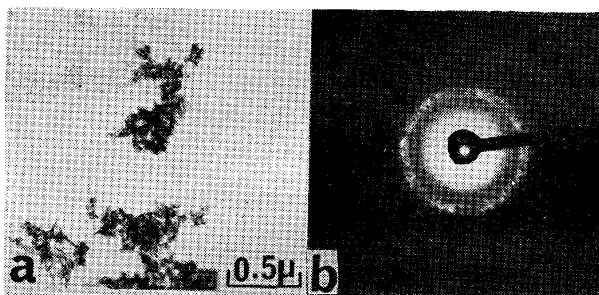


Photo. 3. Electron micrographs of the extracted residue of steel U4. (aging : $500^{\circ}\text{C} \times 300\text{ min}$)
a) bright image, b) diffraction rings

および Photo. 4 は Mo と Ti を共に含み、実用鋼に近い成分を有する U4 鋼について、最高時効条件 ($500^{\circ}\text{C} \times 300\text{ min}$) で観察した結果である。Photo. 3 の微細な針状析出物に対して得られた多結晶リングの解析結果は Table 3 に示すように、ASTM カードの Ni_3Ti と Ni_3Mo によく一致する。なかでも Ni_3Ti は実験で得た全ての面間隔でよく一致しており、少なくとも Ni_3Ti は存在すると考えられる。また Photo. 4 の単結晶パターンは Ni_3Mo と同定され、残る多結晶リングについては Table 4 に示す解析結果より、少なくとも FeMo が存在することがわかった。

Table 3. The d-spacings computed from the diffraction rings shown in Photo. 3.

Experimental results. (\AA)	Metallic compounds	
	Ni_3Ti	Ni_3Mo
2.18	2.21	2.220
1.93	1.95	1.951
1.71	1.72	(1.784)
1.28	1.276	1.280
1.096	1.095	1.094
0.820	0.819	

以上の電子線回折結果から U2 鋼の析出物として FeMo U4 鋼に FeMo, Ni_3Mo , Ni_3Ti が存在することが明らかになった。この結果は 4.1, 4.2 および 4.3 節で述べた抽出残渣の組成分析の解析結果とよく一致しており、析出物をその組成と結晶構造の両面から同定することができた。

4.5 U1 鋼および U13 鋼の析出物

Ni の少ない U1 鋼と Co を含まない U13 鋼の Fe と Mo の関係は Fig. 9 に示すように FeMo より Fe が多い。U1 鋼については溶体化処理のままで Fe_2Mo の組成を有する残渣が認められ、時効時間とともに Fe と Mo の関係は FeMo の組成比 (図中の一点鎖線) に平行移動して変化している。この結果から、U1 鋼では時効前に Fe_2Mo が未固溶析出物として存在し、時効と

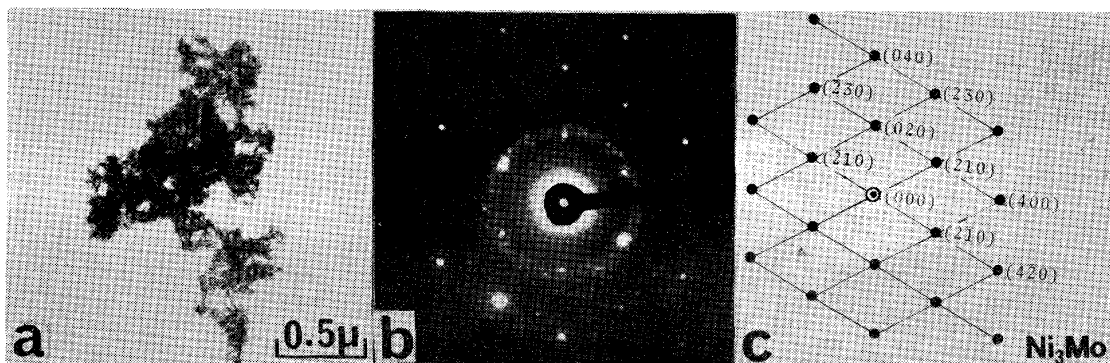


Photo. 4. Electron micrographs of the extracted residue of steel U4. (aging : $500^{\circ}\text{C} \times 300\text{ min}$)
a) bright image, b) diffraction pattern and rings, c) key diagram

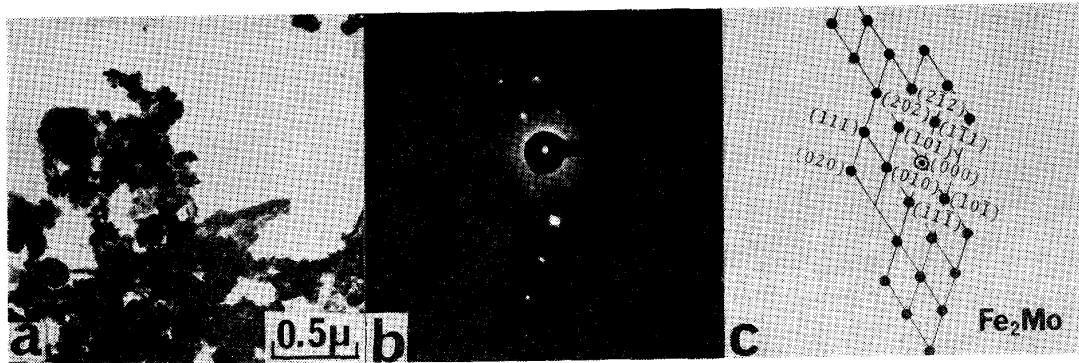


Photo. 5. Electron micrographs of the extracted residue of steel U13. (aging : 500°C×3 000 min) a) bright image, b) diffraction pattern, c) key diagram

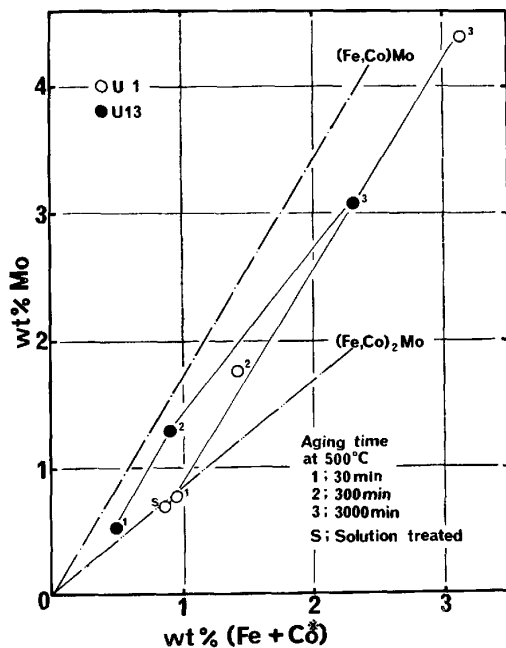


Fig. 9. Relation between molybdenum and iron in the extracted residue of steel U1 and U13. (*Amount of cobalt is converted into the amount of iron)

ともに FeMo が析出したものと考えられる。

一方 U13 鋼では FeMo の組成比より Fe が多くなる 500°C×3 000 min の時効で、Photo. 5 に示すように Fe₂Mo が認められたことから 500°C×300 min の時効までは主に FeMo が析出し、その後 Fe₂Mo が析出したと考えられる。

4.6 合金の化学組成、時効条件と析出物の関係

各種の合金および時効条件について、ICP分析の解析で得た析出物を Table 5 にまとめて示す。なお表のなかに抽出残渣の電子線回折で確認されたものを示しているが、両者はすべて一致し、組成分析結果の解析が正しいことを示している。合金組成、時効条件と析出物の関係をまとめると以下のとおりである。

1) Ni-Co-Mo-Ti 系では Ni₃Ti が析出し、次いで

Table 4. The d-spacings computed from the diffraction rings shown in Photo. 4.

Experimental results. (Å)	Metallic compounds	
	FeMo	Ni ₃ Mo
2.18	2.163	(2.21)
2.11	2.125	2.13
1.91	1.931	(1.95)
1.46	1.461	(1.51)
1.29	1.286	(1.33)
1.273	1.273	1.276
1.226	1.240	—
1.153	1.148	(1.17)
1.089	(1.112)	1.087
1.079	1.081	(1.068)
1.032	1.035	(1.038)
0.833		0.831

Table 5. Various precipitates analyzed by ICP analysis and identified by electron diffraction analysis.

Steel	Nominal chemical composition. (wt%)				Precipitates (aging at 500°C)		
	Ni	Co	Mo	Ti	30 min	300 min	3 000 min
U 1	10	12.5	6	1.2	A	A, B	A, B
U 2	12.5	12.5	6	1.2	A, B	A, B	A, B*
U 4	17.5	12.5	6	1.2	A, B	A*B*C*	A, B, C
U 6	12.5	12.5	6	—	B	B*C	B, C
U 8	17.5	12.5	6	—	B, C	B, C*	B, C
U 10	12.5	12.5	—	1.2	A*	A*	A
U 12	17.5	12.5	—	1.2	A*	A*	A*
U 13	17.5	—	6	1.2	B	A, B	A, B, D*
U 16	17.5	6	3	1.2	A	A, B	A, B

Precipitates; A : Ni₃Ti, B : (Fe, Co)Mo or FeMo

C : Ni₃Mo, D : (Fe, Co)₂Mo or Fe₂Mo

*Identified by electron diffraction analysis. (Undissolved precipitates, identified as Fe₂Mo, were observed in steel U1 before aging.)

FeMo が析出する。後者は Ni 量の増加により促進され、硬化の促進に寄与していると考えられる。

2) Ni-Co-Mo 系では FeMo, Ni₃Mo の順に析出する。後者は Ni 量の増加により促進される。なお Fig. 1 の U6 鋼に認められた 2 段階の硬化はそれぞれ FeMo と Ni₃Mo の析出によく対応する。

3) Ni-Co-Ti 系では Ni₃Ti のみが析出する。

5. 総 括

MS 系電解液による電解抽出によりマルエージ鋼中の

微細な析出物を抽出することができた。また、残渣の ICP 分析による合金元素の定量分析と電子線回折により、析出物の組成と結晶構造の両者から析出物を同定することができた。合金の成分系、時効条件と析出物の関係は以下のとおりである。

1) Ni-12.5Co-6Mo-1.2Ti 系：まず Ni_3Ti が析出し、その後 FeMo が析出することが明らかになった。FeMo の析出は Ni 量の増加により促進され、硬化の促進に寄与していると考えられる。Ni が 17.5% になると最高時効条件付近から Ni_3Mo が認められた。また Co を添加しないと Ni_3Mo の代わりに Fe_2Mo の析出が認められた。

2) Ni-12.5Co-6Mo 系：FeMo が析出し次いで Ni_3Mo が析出し、両者は 2 段階の硬度上昇によく対応することが明らかになった。なお Ni_3Mo の析出は Ni 量の増加により促進された。

3) Ni-12.5Co-1.2Ti 系： Ni_3Ti のみが認められた。なお Ni_3Ti は Ni 量にかかわらず微細な針状であることが明らかになった。

終わりに本論文の発表を許可された住友金属工業(株)中央技術研究所所長 西岡邦夫博士に深く感謝致します。また本研究の遂行に際し多大な御激励を賜った同所副所長 邦武立郎博士ならびに同所所次長 行俊照夫博士に厚く感謝致します。さらに本研究に協力された前田健次郎氏、沖野吉輝氏に心から感謝致します。

文 献

1) 岡田康孝, 邦武立郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 791

- 2) 岡田康孝, 邦武立郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2700
- 3) 邦武立郎, 岡田康孝: 鉄と鋼, 66 (1980), S 1227
- 4) G. R. SPEICH: Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1426
- 5) R. K. PITLER and G. S. ANSELL: Trans. ASM, 57 (1964), p. 220
- 6) G. P. MILLER and W. I. MITCHELL: JISI (1965), p. 899
- 7) B. R. BANERJEE, J. M. CAPENOS, and J. I. HAUSER: ASTM (1966), p. 115
- 8) 佐藤信二, 垣生泰弘, 上田正雄, 大橋延夫: 川崎製鉄技報, 1 (1969), p. 148
- 9) I.-L. CHANG and G. THOMAS: Trans. ASM, 61 (1968), p. 14
- 10) B. G. REISDORF: Trans. ASM, 56 (1963), p. 783
- 11) A. J. BAKER and P. R. SWANN: Trans. ASM, 57 (1964), p. 1008
- 12) J. M. CHILTON and C. J. BARTON: Trans. ASM, 60 (1967), p. 528
- 13) W. R. BANDI, J. L. LUTZ, and M. MELNICK: JISI (1969), p. 348
- 14) J. M. DRAPIER, P. VIATOUR, A. C. MAGNEÉ, and D. COUTSOURADIS: Cobalt (1971), p. 29
- 15) A. MAGNEÉ, P. VIATOUR, J. M. DRAPIER, D. COUTSOURADIS, and L. HABRAKEN: Cobalt, (1973), p. 3
- 16) H. MARCUS, L. H. SCHWARTZ, and M. E. FINE: Trans. ASM, 59 (1966), p. 468
- 17) 細見広次, 芦田喜郎, 波戸 浩, 石原和範, 中村均: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 95
- 18) 滝本憲一, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, 40 (1976), p. 834
- 19) 黒沢文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 539
- 20) 鈴木節雄, 渡辺四郎, 安田 浩, 佐藤秀之: 鉄と鋼, 64 (1978), S 362