

# Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>分散型耐摩耗用銅合金

## Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Dispersed Anti-Wear Copper Alloy

Aiming at the development of a new wear resistant copper alloy the authors investigated influences of various alloying elements on the wear resistance and structure of brass, with the following results.

Wear resistance became milder as the amount of Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> contained increased, and the optimum wear resistance was recorded when the matrix was in the β-phase. Also, the solute Si was found to have an enhancing effect on wear resistance.

With these results as well as metal strength taken into account the authors considered the following composition most desirable.

Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, 5~6%; Cu, 58%; Al, 1%; Si, 0.8%; Zn, residue.

This new copper alloy excels such other copper alloys as bronze, aluminum bronze, high strength brass, and phosphor bronze in wear resistance. With its service life more than twice as long as conventional copper alloys it is finding application as a rubbing material for rolling mills, machine tools, cranes, and ships.

諏訪正輝\* Masateru Suwa

松本克夫\*\* Katsuo Matsumoto

### 1 緒 言

高速高荷重あるいは低速高荷重下で摺(しゅう)動する部分、すなわち大形めねじ、ギヤ、ウォームホイール、軸受、油圧機器などの境界潤滑摩耗に関する材質上の問題は、機器の性能や寿命を支配する点で重要である。摺動負荷伝達装置は多種多様であるが、その機構性能をさらに向上させるためには、材料強度はもちろんのこと、耐摩耗性、耐かじり性、耐焼付性のよりすぐれた材質が要求される。このような観点から、たとえば分塊圧延機や工作機械などの摩擦部分に実用されるすぐれた耐摩耗合金を見いだすことを目的として、高力黄銅に着目しその耐摩耗性改善に着手した。

高力黄銅とは、6:4黄銅のα相やβ相にAl, Fe, Mn, Sn, Niなどを固溶させて強靱(じん)性、耐食性および耐摩耗性を増した合金である。古くからマンガン青銅として知られ、明治12年に船舶用推進器材料に使用されたのが最初である。その後マンガン黄銅ともいわれたが、今日ではMnよりもAlが合金強度に大きな影響を与えることが明らかになり、高力黄銅と呼ばれるようになった。使用目的に応じて成分組成が選ばれ、船用プロペラ、インペラ、ポンプ、歯車、ウォームホイールなど高強度、耐海水性、耐摩耗性を必要とする部分に使用されている。しかしながら高力黄銅の耐摩耗性は、装置の大形化、高性能化に追従できず、不十分となってきた。しかも高力黄銅系合金の耐摩耗性に関する検討例もほとんど見あたらない状況である。

そこで筆者らは、高力黄銅の耐摩耗性に及ぼす合金元素の影響について検討するうち、単一元素添加では効果なく、MnとSiとが共存してはじめて耐摩耗性が向上することを確認した<sup>(1)</sup>。これはケイ化マンガンによる効果であろうと考え、XMA分析により、Mn<sub>3</sub>Si、MnSiやMnSi<sub>2</sub>ではなくMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の生成を認めた。合金マトリックスを溶解して抽出したMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>粒子の摩擦係数を測定したところ0.17であり、二硫化モリブデンや

グラファイトの0.11とほぼ同程度の低摩擦係数である。このようなMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>粒子を約5%黄銅中に分散させることによって、リン青銅、アルミニウム青銅などよりもすぐれた耐摩耗材料の開発に成功した。以下、図1の順に従ってMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>分散合金の性質につき報告する。

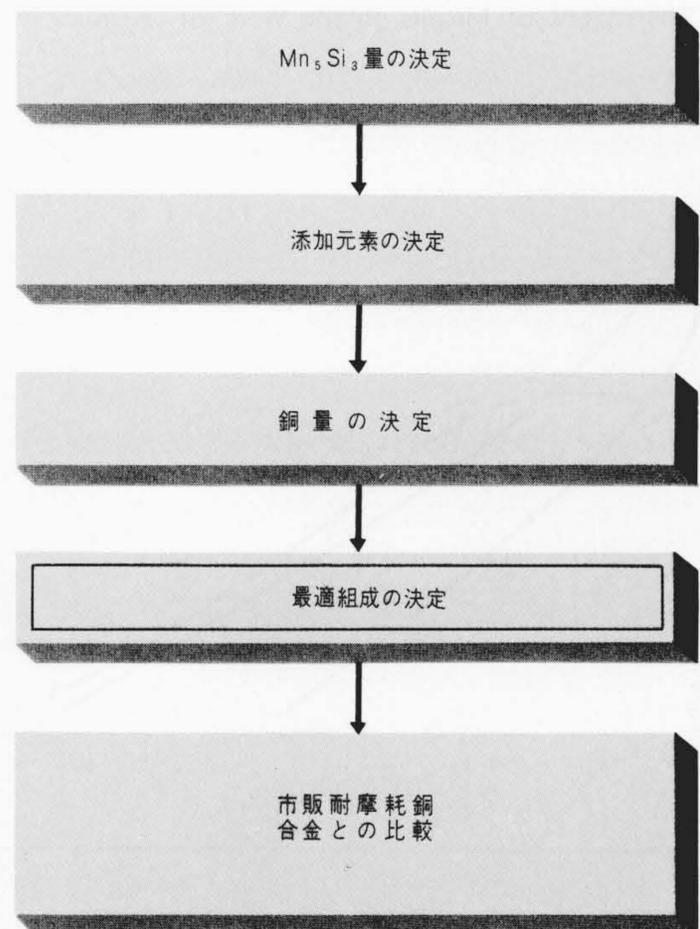


図1 本報告の構成図 開発合金の組成を決定した経過を示す。

Fig. 1 Composition of Present Paper

\* 日立製作所日立研究所 \*\* 日立製作所勝田工場

## 2 Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>分散による効果

### 2.1 黄銅の耐摩耗性に及ぼすMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の影響

大越式迅速摩耗試験機により、荷重2.1kg、摩擦速度0.1~3.62m/s、湿度70%の大气ふんい気、無潤滑乾燥摩擦下で、黄銅の摩耗に及ぼすMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>量の影響について検討した。図2はその一例を示すものである。本図はβ黄銅(Cu-48Zn)にMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>を添加した結果である。本図によりMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>量の多いほど、各摩擦速度において摩耗が減少する傾向が明らかである。なお一般には、0.1m/sより低速では摩耗は速度とともに減少

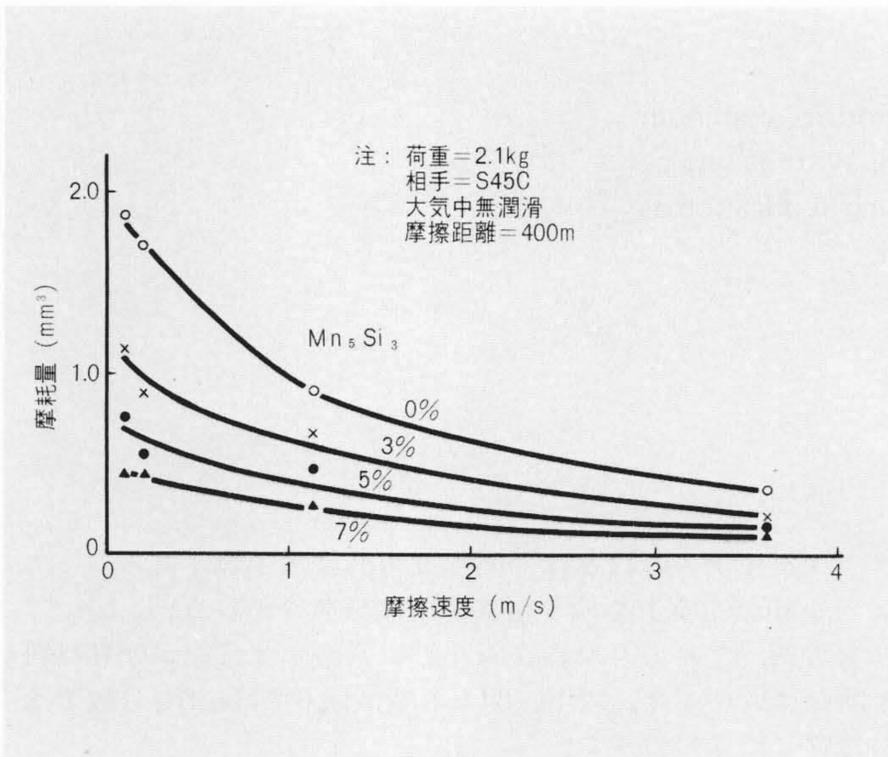


図2 β黄銅の摩耗に及ぼすMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の影響 Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の多いほど耐摩耗性は良好となる。

Fig. 2 The Effect of Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> on the Wear of β-Brass

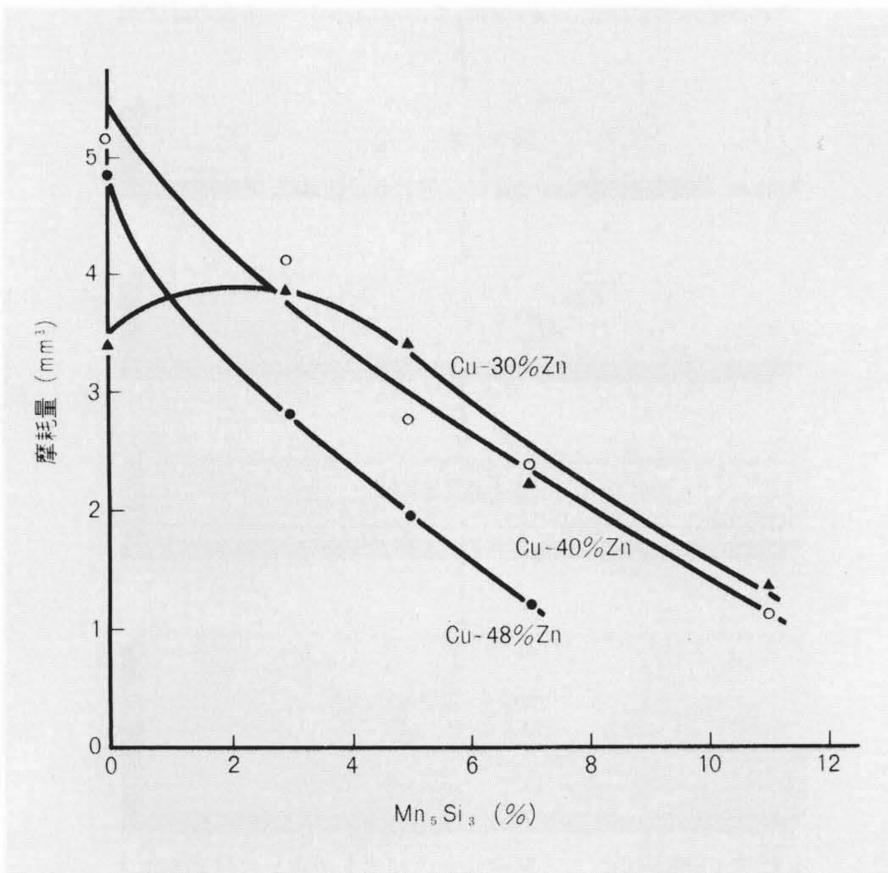


図3 黄銅の摩耗に及ぼすMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の影響 各マトリックスに対してMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の多いほど低摩耗となる。マトリックスはβ単相(Cu-48%Zn)が好ましい。

Fig. 3 The Effect of Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> on the Wear of Brass

し、3.62m/s以上の高速域では増大する傾向を有するものと推定するが未検討である。

図2と同条件下でα+β黄銅(Cu-40%Zn)およびα黄銅(Cu-30%Zn)の摩耗に及ぼすMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の影響についても検討した。そして各Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>量ごとに各速度における摩耗量の総和をとって整理すると図3のようになった。α黄銅に対しては、Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>無添加の場合、3%添加材より低摩耗であり例外的挙動を示しているが、全般的には各マトリックスに対してMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>量が多くなるに伴い摩耗は減少する。そして本図からマトリックスの影響も明らかにわかる。すなわち、αやα+β黄銅よりもβ相中にMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>を分散させたほうが、より低摩耗となり、かつ少量のMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>によって摩耗が抑制できることを示している。つまり、β黄銅にMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>を分散させるほうが好ましいということである。

### 2.2 黄銅の強度に及ぼすMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の影響

黄銅の耐摩耗性のみについては、Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>量の多いほど効果は大である。しかしながら、Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>はD8<sub>8</sub>形の結晶であり、このような金属間化合物が多くなれば当然合金は脆(せい)弱となることが予想される。いかに耐摩耗性が改善されても、低強度で脆弱であれば装置用構造材料としては不適格である。したがって機械的性質の面からMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の許容量、すなわち上限が決定される。図4は強度に及ぼすMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の影響について検討した結果の一例を示すものである。

図4(a)により引張強さはMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>増大に伴い若干増す傾向であり、問題はない。しかし、同図(b)によれば、伸びが激減する傾向にある。このことから、β黄銅中で六角柱状に成長したMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>は引張強さに対するよりも、伸びに対して影響が大きく、tough hnessの点から上限が設定される。すなわち、Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>が7%以上になると伸びも7%以下になり、Uノッチ付シャルピー衝撃値も1.2kg-m/cm<sup>2</sup>以下となるので、Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の上限は約7%となる。

β黄銅にMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>を7%添加した場合の引張強さは、45kg/mm<sup>2</sup>である。さらに高強度とするためにβ相中に添加元素を固溶させた場合についても、図4により説明できる。

高力黄銅の強度に対して、最も影響の大きい元素は亜鉛当量の最大であるSi、次いでAlである。前述の7%Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>分散β黄銅に0.8%Siを添加すると引張強さは約10kg/mm<sup>2</sup>増大し、Si0.8%およびAl1%添加すると約15kg/mm<sup>2</sup>増大する。しかし一方、伸びはそれぞれ4%および2%まで低下している。したがってMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>を7%分散させる場合は、亜鉛当量の大きい添加元素による強化は非実用的となる。また50kg/mm<sup>2</sup>以上の高強度が必要な部品に対しては、Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の上限は5ないし6%ということにもなる。

次に図5はMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>5.2%、Al1%、Si0.8%一定としてCu量を変えた際の引張強さと伸びの値について検討した結果を示したものである。Cu量を54ないし65%まで変え、Znを残部とした場合であり、Cu量が多くなっても固溶SiとAlのためにマトリックスはβ相となっている。本図から、伸びはCu量の増大に伴い漸増するが、伸びを5%以上とするには、Cuが56%以上であることが必要である。また引張強さは、Cu58%以上になるとしだいに減少し50kg/mm<sup>2</sup>以下になる。このことから高強度耐摩耗銅合金とするにはCu約58%が好ましいといえる。

### 3 油中摩擦による組成の影響の検討

図6はCu58%、Al1%一定としてMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>0~5.2%、Si0ないしは0.8%添加し残部Znより成る合金を溶製し、西原式金属摩耗試験機により相手材SNC-1(Hv205)、タービン油#140

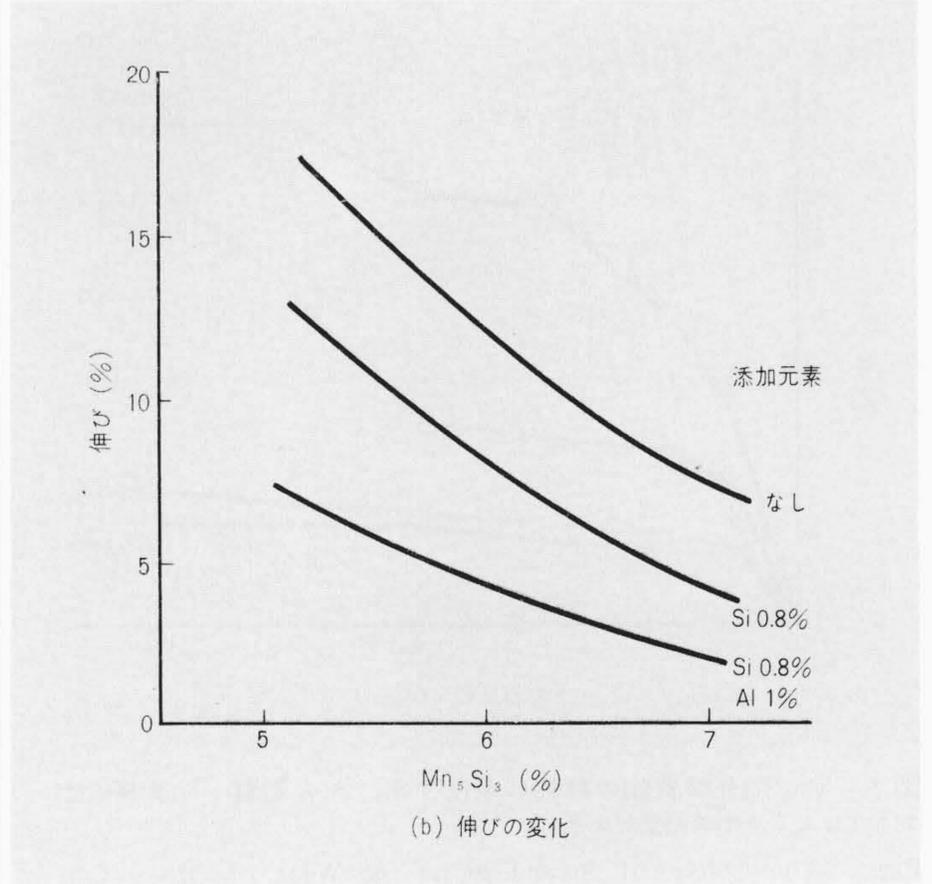
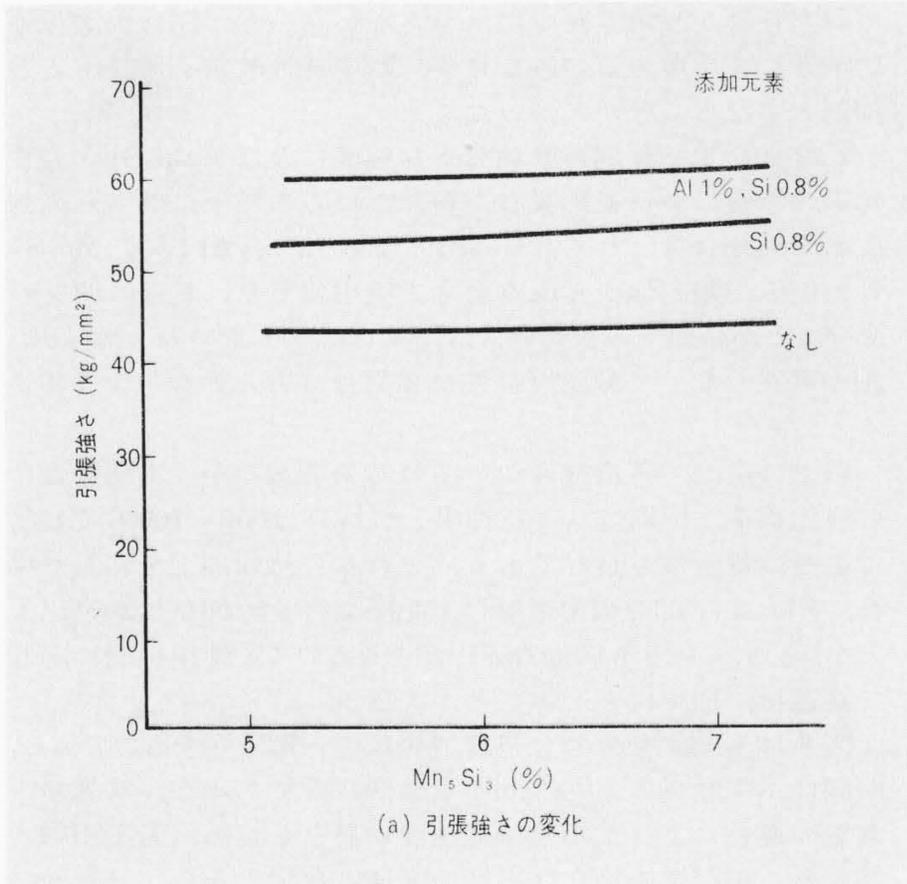


図4 黄銅の強度に及ぼす合金元素の影響 Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>および亜鉛当量の大きい元素が多くなると伸びは低くなる。  
 Fig. 4 The Effect of Alloying Elements on the Strength of Brass

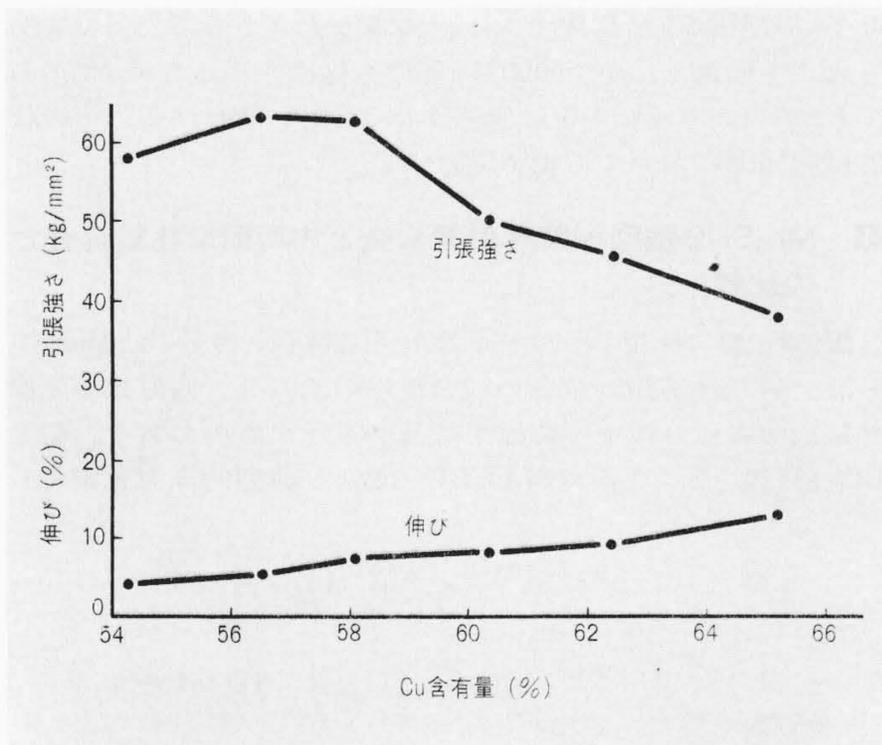


図5 Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>分散黄銅の強度に及ぼすCuの影響 Cu量は約58%が適正である。  
 Fig. 5 The Effect of Copper Content on the Strength of Brass Containing Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>

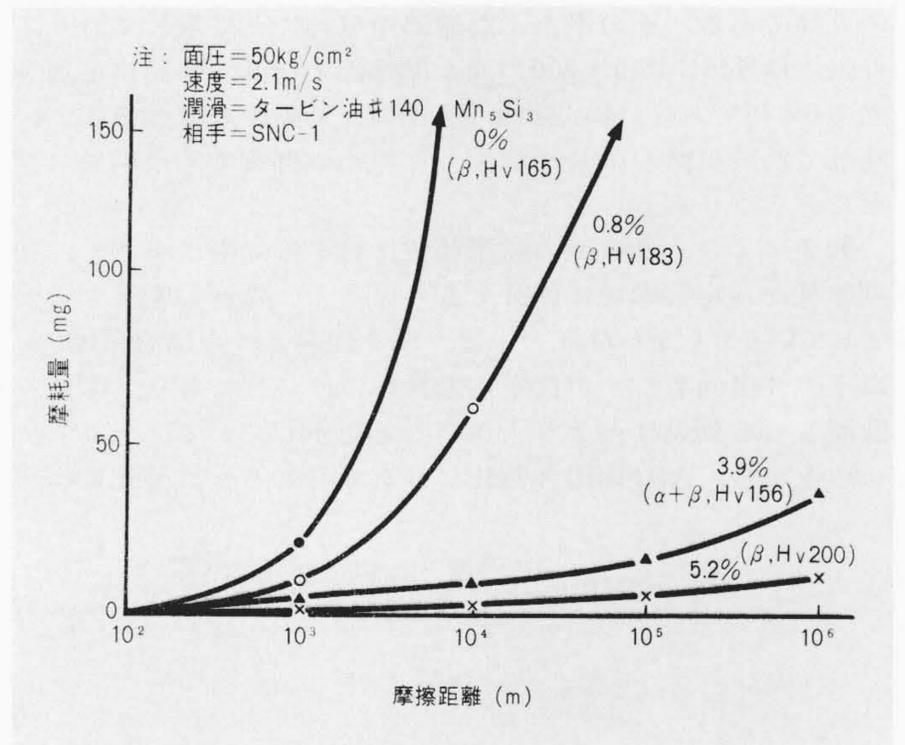


図6 黄銅の潤滑摩耗に及ぼすMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の影響 油潤滑下においてMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の効果はより明確に現われる。  
 Fig. 6 The Effect of Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> on the Wear under Lubrication in Brass

潤滑、摩擦速度2.1m/s、面圧50kg/cm<sup>2</sup>で摩耗試験を行なった結果を示すものである。上記の溶製合金を固定側試料とし、SNC-1製リング状回転試験片を50kg/cm<sup>2</sup>で加圧、周速2.1m/sで摩擦した場合の結果である。

図2および図3と同様、本図からもMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の多いほど耐摩耗性は向上していることは明らかである。Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>有無の差および量差による耐摩耗性の差は、乾燥摩擦の場合より、より明確になる傾向である。

さらに注目すべき点は、黄銅の耐摩耗性はα+β組織よりβ組織のほうが良好といわれている<sup>(2)</sup>にもかかわらず、筆者らの結果では、Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>0%や0.8%のβ黄銅より、Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>3.9%のα+

β黄銅のほうが良いことである。また一般に耐摩耗性は、軟質材のかたさに逆比例するといわれている<sup>(3)</sup>が、図6に関するかぎりその傾向は認められない。これらのことからマトリックスの違いや硬度差よりもMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の効果のほうが大きいことが明らかである。

次に合金元素が摩耗に及ぼす影響を検討するために、Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>を5.2%一定としたβ黄銅にSiおよびAlを添加した合金について比較した。その結果は図7に示すとおりである。摩耗試験機は自家製であり、往復繰返し摩耗試験機である。往復摩擦であるから摩擦方向が正逆転換する可動側試験片端部で、当然摩擦速度はゼロとなる。図中に示した速度はしたがって平均

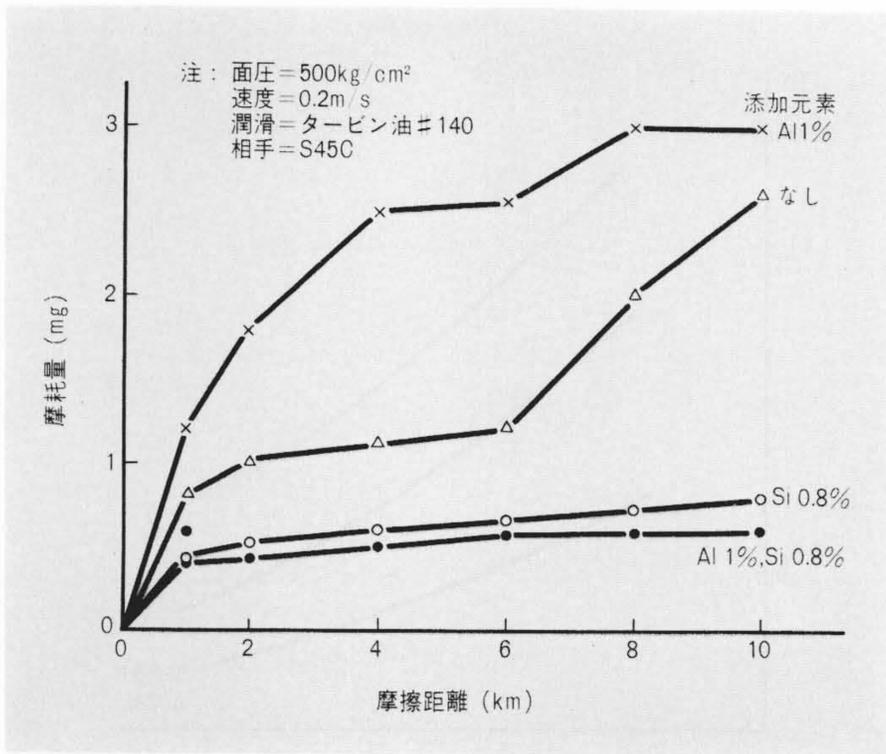


図7 Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>分散黄銅の摩耗に及ぼすSi, Alの影響 耐摩耗性に対してはAlよりSiの効果が大きい。

Fig. 7 The Effect of Si and Al on the Wear of Brass Containing Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>

速度である。なお、銅合金側を固定片として、その形状は15φの丸棒である。その平坦な端部が可動片と接触しており、可動片はS45Cで15×200の面が摩擦面となり、平行に往復運動するものである。本試験機の特徴は、可動片の摩擦痕(こん)端部で油膜破断が生じやすく、そのため材質の差が明確に観察できる点にある。

図7により、固溶Alの耐摩耗性に対する効果は小さく、初期摩耗から定常摩耗に移行するのに多くの繰返し摩擦を必要としていることがわかる。一方、Siを固溶させた場合5,000回以下の往復回数ですでに定常摩耗域にはいっており、摩耗を低減させる効果はAlより大きいことを示している。

以上から、Alは固溶体強化には有効であるが、強化によっ

て耐摩耗性が改善されるには至らない。一方、Siは固溶体強化剤として作用するのみならず、耐摩耗性改善を助長する添加剤ともなることがわかった。

2. および3. で黄銅の摩耗および強度に及ぼすMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>と合金元素の影響について概説したが、これらの結果に基づき高強度耐摩耗銅合金として、Cu58%, Si0.8%, Al1%, Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>5~6%, 残部Znから成る合金を実用化した。さらに伸びの高いことが必要である場合には、Alは添加しないほうがよく、Alが存在しなくても耐摩耗性に差異はほとんどないようである。

以上はすべて鑄造材についての結果であるが、本開発合金の自由鍛造、型鍛造および押し出し引抜きは600~700°Cで容易であり、量産性も良好である。これらの熱間加工を施した場合、SiおよびAlを固溶させた上記開発合金の伸びは20%以上となり、引張強さも60kg/mm<sup>2</sup>程度となるので、使用目的に応じて鑄造材、加工材を選ぶことができる。

図8は本開発合金の金型鑄造組織の一例を示すものである。同図に示す写真は、(a)、(b)ともに同組成であるが、鑄塊の大きさの違いによって凝固冷却速度が異なるため、若干組織が異なる。小鑄塊の場合は当然冷却速度は大となる。したがって六角柱状のMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>結晶も小さく、かつマトリックスはβ相のみとなる。同写真において六辺形に見える灰色の結晶体は、六角柱の軸に対して垂直に近い断面をのぞかせているMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>であり、細長い同色の結晶体は六角柱の主軸と平行な面を見せているMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>結晶体である。鑄塊が大きくなると、Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>も大きく成長し、かつ500°C以下でも徐冷されるためβ相のみであったマトリックス中に変態によるα相が現われる。その状態は同図(b)においても認められる。

#### 4 Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>分散型耐摩耗用銅合金と市販耐摩耗銅合金との比較

図9は一般に使用されている耐摩耗用各種銅合金鑄物とMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>分散型耐摩耗用銅合金との耐摩耗性の比較を、西原式金属摩耗試験機により行なった結果の一例を示すものである。砲金BC-2、アルミニウム青銅ALBC-2および典型的高力黄銅の一

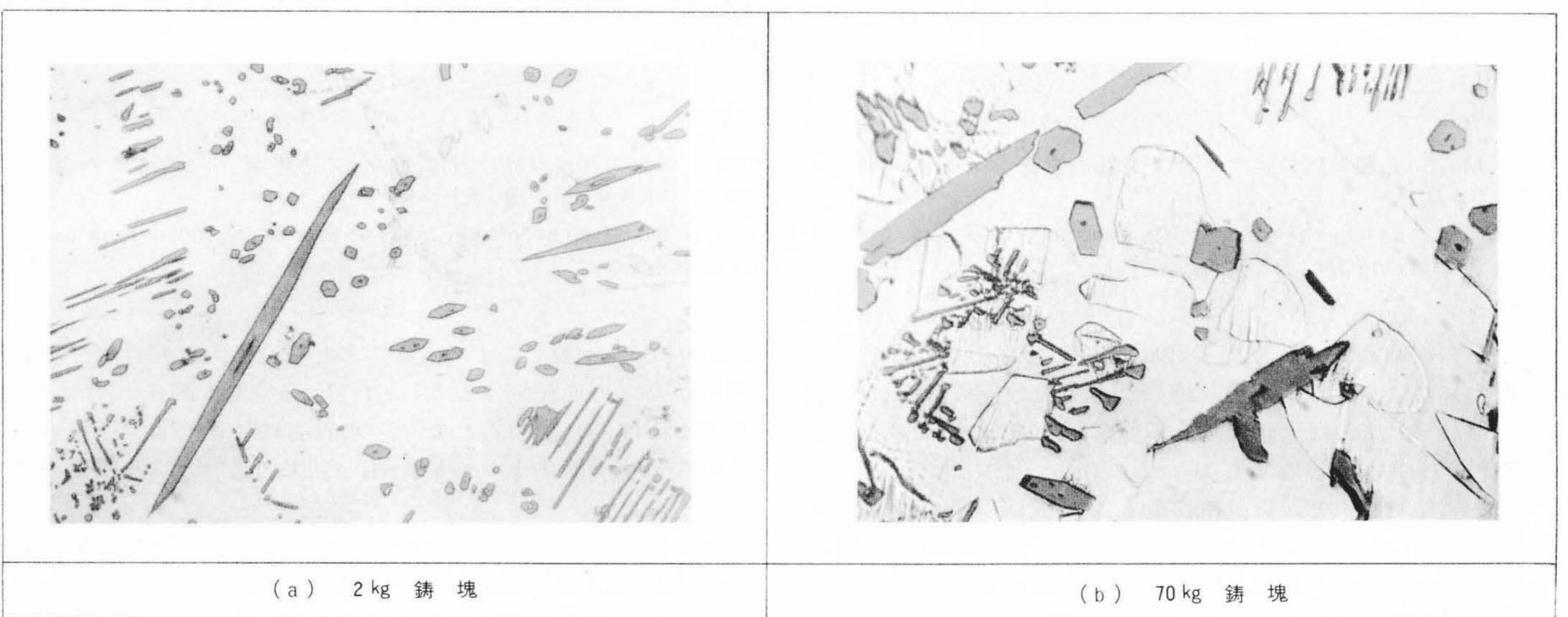


図8 Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>分散型耐摩耗用銅合金の組織 Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>分散型耐摩耗用銅合金の典型的金型鑄塊組織Cu58%, Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>5.23%, Si0.8%, Al1% 残部Zn (×400)

Fig. 8 Example of Structure of Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Dispersed Copper Alloy

表1 圧延機用部品としてMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>分散型合金を使用した場合の結果例 Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>分散型合金を使用したことにより従来品の2~4倍の耐用期間になっている。

Table 1 Example of Results When Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Dispersed Anti-Wear Copper Alloy Was Used for Rolling Mill Parts

製鉄所	A	B	C	D	E	F	G	
圧延機種	ユニバーサルミル	分塊ミル	連続熱延仕上ミル	厚板ミル	分塊ミル	厚板ミル	分塊ミル	
部品名	Vミル用スリッパメタル	スリッパメタル	スリッパメタル	スリッパメタル	圧下めねじ	圧下めねじ	チョックライナ	
重量(kg)	105	120	52	115	650	2,560	132	
従来材質	SAE430	ALBC	SAE430	ABB-2	ALBC	PBC	BC	
寿命	従来品	6週間	1ヶ月	1ヶ月	3ヶ月	7週間	8ヶ月	2ヶ月
	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> 分散型銅合金	15週間	3ヶ月	3ヶ月	6ヶ月	14週間	1年8ヶ月以上	12ヶ月以上

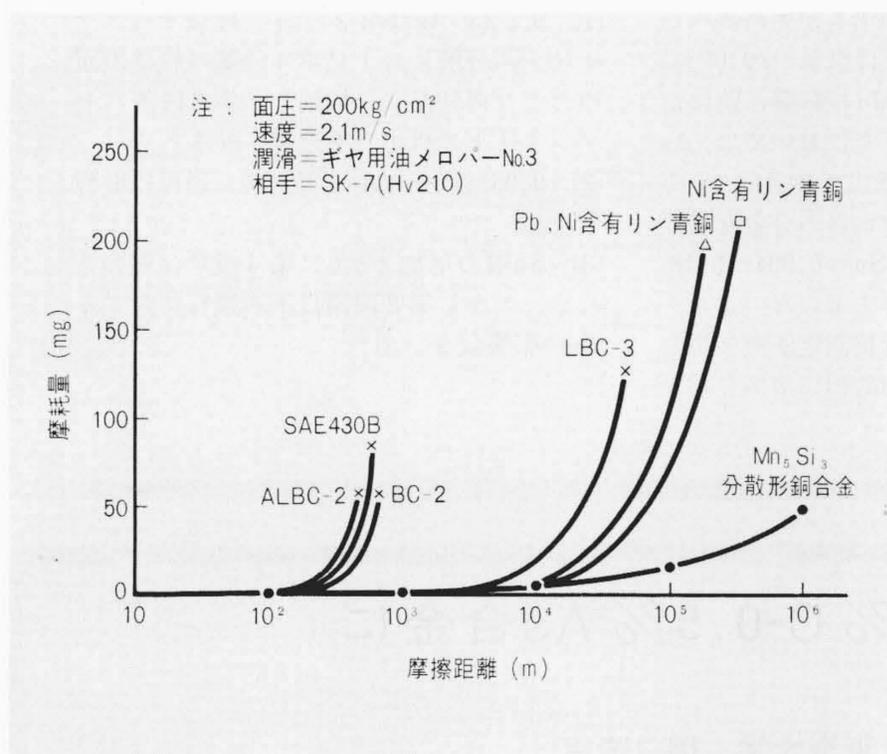


図9 各種銅合金鋳物の耐摩耗性 Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>分散型耐摩耗用銅合金は150kg砂型鋳塊の中央部より試験片を採取した。リン青銅より低摩耗である。

Fig. 9 Wear-Resistance of Copper Casting Alloys

種であるSAE430Aは、短摩擦距離でかじり、溶着を生じている。これらの合金は、面圧が100kg/cm<sup>2</sup>に低下しても同様にかじりを生ずる。一方、鉛青銅やリン青銅は正常摩耗であり、かじり、溶着は認められないが摩耗は大となる。

本図中のMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>分散型耐摩耗用銅合金は250mm角の砂型鋳塊中央部より切り出した試料であり、摩擦距離の増すほど、摩擦距離あたりの摩耗量、すなわち摩耗率は低下している。本図から摩擦距離が長くなるほどなじみ状態が良好となっていることがわかる。

### 5 Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>分散型耐摩耗用銅合金の応用例

おもなMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>分散型耐摩耗用銅合金の応用例として次のようなものがあげられる。すなわち、圧延機用摺動材料として、圧下めねじ、ウォームホイール、スラストメタル、スリッパメタル、メタルチョック用ライナ、ガイド、ブッシュなどがあり、クレーン用部品としては引込装置用スクリーナット、ブッシュなど、工作機械用部品としては軸受、ブッシュ、ウォームホイール、ライナなど、プレス鍛圧機械用としては軸

受、ブッシュ、シート、船舶用ウォームホイールおよびその他一般機械装置のギヤ、ウォームホイールなどがある。

表1はMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>分散型耐摩耗用銅合金の使用実績を示す一例として掲げたものである。本表は圧延機用部品として各社製鉄所で実際の装置に組み込んで、従来品の摩耗と比較した結果を示すものである。上述の点および本表からもわかるように、Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>分散型耐摩耗用銅合金の応用例は多岐にわたっており、従来の耐摩耗銅合金と比較して耐用期間が2~4倍に延長されている。

### 6 結 言

黄銅の諸性質に及ぼすMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の影響について述べた。Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>を含有する特殊黄銅の性質および特徴を列挙すれば次のとおりである。

- (1) 耐摩耗性はMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>量の多いほど良好となるが、伸びは漸減するので、Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の量は5ないし6%が最適である。
- (2) マトリックスは耐摩耗性に関するかぎりβ相が好ましく、また固溶Siも耐摩耗性改善を助長する。一方、固溶Alは耐摩耗性に対する効果はほとんどない。
- (3) Cu量は58%近辺が強度的に最適である。
- (4) 以上の結果からCu58%、Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>5~6%、Si0.8%、Al1%、残部Zn合金を圧延機、工作機械などの摩擦材料として実用化した。
- (5) この新耐摩耗材料であるMn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>を分散した合金を、圧延機用の圧下めねじやスリッパメタル減速機用ウォームホイール、工作機械用軸受などとして使用した結果、従来品の2倍以上の寿命であった。

今後はさらに応用範囲の拡大を図るうえでの問題点について検討する予定である。

最後に、種々指導や助言をいただいた日立研究所戸田主任研究員ならびに実験に協力された日立研究所小室勝博氏に深く謝意を表す。

### 参考文献

- (1) 諏訪、戸田：「Mnx Siy分散銅亜鉛合金の耐摩耗性」日本金属学会シンポジウム講演予稿、講演概要199 (1966-10)
- (2) 葉山：「銅合金の摩耗機構」精密機械 29, 377(1963)
- (3) E.Rabinowicz: "A quantitative study of the wear process" Proc., Phys. Soc., 66B, 929 (1953)

## Fe-1% C合金の焼き戻し過程に対するAsおよびSnの影響

日立製作所 大井 激 佐藤喜久治  
金属学会誌 36-4, 287 (昭47-4)

150~400°Cの低温で焼き戻して用いる高炭素鋼の靱(じん)性は、0.05% (すべて重量パーセント)のAsおよびSnを含有することによって低下すると思われる(小柴, 菊田, ほか1名:本誌, 別冊[33](1959), 37)。しかも一般にこの温度範囲における脆(ぜい)化現象とオーステナイト粒界脆化との関係は示されていない。したがって、低温で焼き戻した高炭素マルテンサイトという、きわめてかたくもろい材料の結晶内脆性が、As, Snおよびその他の合金元素によってどのように変化するかという問題が関与していると思われる。すなわち、よく知られているAs, Sn, Sb, Pなどによる低合金鋼の高温(400~600°C)焼き戻し脆性またはフェライト鋼の脆性(原因としてこれらの元素の粒界偏析があげられている)とは異なる機構によると考えられる。したがって、この現象を究明するためには、(1) マルテンサイトの低温焼き戻し過程に対してAs, Snなどがどのような影響を与え

るか、(2) どのようにして生成した焼き戻しマルテンサイトがどのような靱性を有するかを調べる必要がある。

本研究は上記の2項目のうちの、マルテンサイトの焼き戻し過程に対するAsおよびSnの影響を物理的方法によって調べることが目的とした。この過程に対する合金元素の影響を調べた研究は、Si, Mn, Cr, Niなどの主要な合金元素については従来も報告されていた。しかしここで着目するAsおよびSnの影響は全く知られていなかった。わずかにSnについては筆者らが先に調べた例があるが、この場合には微量(~0.07%)のSnの影響はSiおよびMnの影響の陰にかくれていた。そこで本研究においては、AsおよびSnの影響のみを検出する目的で、高純度Fe-1.0% C合金にこれらの合金元素(As=0.0004~0.52%, Sn=0.004~0.18%)のみを添加した試料を用いた。また、実験手段としては電気抵抗測定法を採用した。この方法によれば過飽和固溶体(Cを

過飽和に含むFe-C-AsまたはFe-C-Sn合金)からの溶質原子(C)の減少過程を比較的容易に、かつきわめて精密に測定できる。したがって、広い温度範囲(常温~540°C)にわたる複雑な焼き戻し過程の全容と、その各過程に与える微量のAsまたはSnの影響を把(は)握する目的に最も合致すると思われる。また、電気抵抗測定法による結果を確認する目的で透過電子顕微鏡観察法を一部採用した。

上述の実験の結果は次のとおりである。

- (1) 0.5%のAsは第2段階(残留オーステナイトの分解)および第4段階(転位の回復および再結晶)を抑制し、第3段階(セメントイトの析出)を遅滞させる。
- (2) 0.05%以下のAsは焼き戻し過程に影響しない。
- (3) Sn量の増加とともに第4段階は抑制される。しかし第3段階以下の過程に対するSnの影響はない。

## 焼き戻したFe-1% C-0.5% As合金における異常析出

日立製作所 大井 激 東京大学 橋口隆吉  
金属学会誌 36-4, 291 (昭47-4)

焼き入れ焼き戻したFe-1.0% C-0.5% As合金(すべて重量パーセント)における、Cの $\alpha$ Feに対する再固溶を調べたところ、次の結果を得た。すなわち、焼き入れ焼き戻後、急冷してから300°Cで時効した試料をさらに高温で順次焼鈍すると、~500°Cにおいて異常な析出が起こった後、650°C以上でようやくCの再固溶が起こることがわかった。この現象は、鉄鋼中の有害元素と考えられるAsと、同じく最も重要な合金元素であるCとの相互作用を理解する手がかりになると考えられる。

ところで、 $\alpha$ Fe中のAsとCとの間に正の相互作用が存在することは、添野と土屋が内部摩擦のスネークピークを測定することによって見いだしている。しかし彼らが見いだした相互作用は比較的弱い(主ピークの活性化エネルギーと副ピークのそれとの差はわずか0.07eVである)ものであった。したがって、この相互作用のみによっては、上述のように~500°Cの高温において初め

て顕著になる異常析出現象を説明することは困難である。

そこで本研究では、電気抵抗測定法および内部摩擦測定法によって、Asを含むFe-C合金中の自由C原子の焼鈍過程を調べ、さらに電子顕微鏡直接観察法によって異常析出の前後における析出物の分布および形態を調べた。その結果、次のことが明らかになった。

- (1) 0.5% As合金の500°Cにおける異常析出は電気抵抗的には検出できても、電子顕微鏡による組織観察によっては全く検出できない。したがってこの異常析出は、固溶C原子が既存の球状セメントイト上に析出する過程と考えるべきである。
- (2) 異常析出を起こす合金においても、焼き入れ後に自由C原子が存在することが内部摩擦測定によって明らかになった。また、これが300°C以下において通常の2段階析出を起こすことを電気抵抗測定法によって見いだした。

- (3) 720°C焼鈍のみの履歴をもつ試料においては異常析出は顕著ではない。

これらの実験事実と矛盾しないモデルとして、次のようなAs-C複合体の存在を考えた。

- (4) Fe-C-Asアルファ固溶体中にはAs-C複合体が存在する。ただし、その合成エネルギーおよび分解エネルギーはいずれも $\alpha$ Fe中のCの移動エネルギーより大きい。そして特にAsとCとの結合エネルギーは、1.3eVという著しく大きい値をとる。

このモデルを承認すれば、異常析出が起こる理由および焼鈍材において異常析出が顕著でない理由をそれぞれ次のように説明できる。

- (5) 500°C付近でAs-C複合体が分解する。その結果生じた過飽和C原子が上記(1)項の異常析出に寄与する。
- (6) 焼鈍材においては既存の球状セメントイト数が焼き入れ焼き戻し材に比べて少ないために、過飽和C原子の析出速度が遅い。