結果を Fig. 8 に示す。360° オーステンパーのもので、350° 焼戻における R- γ' の分解による硬化が認められる。

5. 振り試験

オーステンパー処理のものと油焼入-焼戻処理のものと剪断強さを比較するために、Ni-Cr-Mo 鋼について振り試験を行った。丸棒試験片を使用し、これに油焼入-焼戻あるいは 260~400° で 30 min のオーステンパー処理を施したのち、手動振り試験機で振りモーメント Mt と両チャック部の相対振り角 ϕ との関係測定し、これより弾性理論で計算して振り破壊係数 τ を求めた。

Fig. 9 Results of torsion tests after austempering or oil quenching and tempering for Ni-Cr-Mo steel.

る。焼入-焼戻処理のものでは、350° 以上の焼戻で τ の変化が少いが、 ϕ は焼戻温度が高くなると著しく大きくなる(一般に破壊応力 τ_0 と τ の間には $\tau_0/\tau=3/4 \sim 1$ なる関係

論で計算して振り破壊係数 τ を求めた。

Fig. 9 は焼戻あるいはオーステンパーの温度と振り試験における τ , ϕ および硬度 H (Rc) との関係を示す。また Fig. 10 はこれを τ , ϕ 対 H 線圖に書き換えたものである。

Fig. 10 Relations between ϕ , τ and H for Ni-Cr-Mo steel.

があり、材料が粘りほど 3/4 に近くなる⁽¹⁴⁾ので、この場合焼戻温度が高くなると τ_0 は小さくなるものと思われる)。オーステンパリングの場合、260, 300° 処理のものでは相當の強さを有するが、350, 400° 処理のもの、すなわち中間段階で恒温変態したものは τ , ϕ いずれも小さい。また同一硬度について比較すると、低硬度の範囲では焼入-焼戻処理のものがオーステンパー処理のものより τ , ϕ ともに大きい。高硬度ではオーステンパー処理のほうが ϕ が大きい。

IV. 総 括

構造用特殊鋼の中間段階の低温域およびマルテンサイト域における恒温変態。恒温処理後の組織成分と剪断強さなどを調べた。主な結果は次の通りである。

(1) 中間段階では下ベイナイトが生成し、これはさらに $\alpha+\theta$ に分解する。なお変態終結線の右側の領域でもオーステナイト(主として γ')が残留する。(2) マルテンサイト変態域では、冷却および恒温変態によるマルテン化について、中間段階の C 曲線の延長上と見られる時間で下ベイナイト変態が起る。恒温処理後の R- γ' 量は熱浴保持時間とともに増加し、下ベイナイト変態の時間で max になりその後は減少する。

終りに臨み、本研究は名古屋大学教授武田博士の御懇篤なる御指導によるもので深謝するとともに、九州大学教授谷村博士の御懇篤なる御鞭撻に對して感謝の意を表する。

(14) 金屬便覧, (1952), 345.

超耐熱材料の研究(第1報) MoSi₂ の生成条件について

岩瀬慶三* 小川和彦* 藤城四郎*

K. Iwase, K. Ogawa and S. Fujishiro: Study on the Formation of MoSi₂ (I). Among the carbides, the nitrides, the borides and the silicides of the transition metals, molybdenum disilicide has been less studied upon than the others, though its samples are rather easily available as refractory hard metal pieces. It is, however, relatively difficult to prepare pure samples of the compound, as the vapor pressures of Mo and Si differ much from each other (the vap. press. of Si: 1 mm Hg at 1,219°C according to I. C. T.). After examining the conditions for preparing solid MoSi₂ by powder method, we succeeded in obtaining samples of high purity MoSi₂ (99.6 %), which we subjected to X-ray and chemical analysis. In experimenting for the effects of the following factors, namely, the particle size of the powders, the duration of the mixing time, the temperature and the atmosphere of reaction and the ratio of mixture to reaction kinetics, we found that the most important condition is to add several percents more of Si than is stoichiometrically evaluated prior to the process, as explained in § III-3-(4) and Fig. 4 and 5 below.

(Received March 29, 1956)

* 京都大学理學部金相學研究室

I. 緒 言

新しいそして従来の材料よりも高温に耐える耐熱材料としてサーメット類が研究され出してから已に久しいが、そのうちでは TiC , Cr_3C_2 を主體とするものがある程度成果を擧げているようである。これらと比較して高温強度に優れかつ熱傳導性のよい $MoSi_2$ の優秀性は各方面より注目されはじめている。この金屬珪化物は第 4, 5, 6 族の遷移元素と金屬珪素との金屬間化合物の一種でその存在は古く Moissan, Hönigschmid らによりすでに指摘されていたが、純粹なものが合成され始めたのは最近のことである。 $MoSi_2$ を例にとれば高温破断強度では K151A の約 2 倍、熱傳導率はニクロム程度、電氣傳導率は 18-8 ステンレス鋼に近く、金屬的でありながら、 1500° 50 hr の空氣酸化に耐えるといわれている。かゝる實用的價值のみならず、金屬珪化物は物性論的にも注目すべき點が多々ある。すなわち前述の如く電氣傳導度、熱傳導度がかなりよく（電氣抵抗 10^{-4} ~ $10^{-5} \Omega$ 程度⁽¹⁾）、熱起電力の正常なことから⁽³⁾ セラミックよりむしろ金屬に近いと考えられているが、最近 $TiSi_2$ の如きは 1200° 以上から融點まで電氣抵抗は負の溫度係数を示し、半導體的性質をもつことが明らかにされている⁽⁴⁾。従つてより純度の高いものゝ高温におけるホール効果、磁性などを測定することも Schwartzkopf の指摘する如く興味あることである。また珪化物の中には超電導性を示すものが多く V_3Si はあらゆる超電導化合物中最も高い遷移點 $17.1^\circ K$ を有することが最近報告されている⁽⁵⁾。著者らはかゝる物性論的にも實用的にも興味あるモリブデンシリサイドの一連の研究として、先に $MoSi_2$, Mo_5Si_2 , Mo_3Si の化學的耐蝕性の比較をすでに報告したが⁽⁶⁾、本報告ではその耐熱性の特に優秀な $MoSi_2$ の生成條件とその化學分析法について報告する。

各種金屬珪化物の合成については Brewer⁽⁷⁾ $MoSi_2$ の耐酸化性については Kieffer⁽⁸⁾ らの貴重な報告があるが、その生成反應の過程については詳細な報告が見当たらない。またこれらの報告においては、この物質の檢出は X 線分析では未反應 Mo 量の檢出に十分でないことを指摘することが出来たので併せて報告する。

II. 實驗試料および方法

一般に金屬珪化物の製造法は粉末法、電弧熔融法、ガス

- (1) O. Hönigschmid, Compt. rend., **143**(1906), 224.
- (2) F. W. Glaser, J. Appl. Phys., **22**(1951), 103.
- (3) M. J. Arvin, J. Appl. Phys., **24**(1953), 498.
- (4) F. W. Glaser, D. Moskowitz, Powder Metall. Bulletin, **6**(1953), 178.
- (5) G. F. Hardy, J. K. Mulm, Phys. Rev., **93**(1954), 1004.
- (6) 岩瀬, 小川, 藤城, 防蝕腐蝕討論會, (1954), 日本化學會日本金屬學會共催.
- (7) Leo Brewer, J. Amer. Cer. Soc., **33**(1950), 291.
- (8) R. Kieffer, E. Cerwenka, Z. Metallk., **43**(1952) 101.

滲珪法の 3 方法があるが、著者らは粉末法すなわち粉末間の固相反應によつて試料を作つた。珪素は 98.6% 市販品を微粉化し、酸處理により約 1% 程度の Fe を除いたものを用いた。粒度は Photo 1. a にみる如く平均粒度 $4 \sim 5 \mu$ である。

(a) Si powder

(b) Mo powder
Photo. 1

電流 10 mA, 露出時間 30 min である。

化學分析法: $MoSi_2$ は非常に王水に溶け難く 1 hr づゝ數回にわたつて煮沸しても 0.05~0.2% の Mo しか溶出しない。従つてこの點を利用し、反應生成物を王水で煮沸し未反應 Mo を溶解し $MoSi_2$, Si を分離し、溶液側に溶出した Mo を容量分析により決定した。すなわち反應生成物 5~0.3 g を瑪瑙乳鉢で微粉にし、10cc 濃硫酸でまず煮沸した後濃硝酸數滴を加え、さらに 10 min 加熱した。これに 2~3cc の濃硫酸を加え徐々に加熱、硫酸の白煙が出るまで煮沸し、硝酸を完全に分解した。これを室温まで放冷し、100cc の蒸溜水でうすめ濾過し $MoSi_2$ と Si を濾別分離。溶液側には未反應モリブデンが Mo^{+6} として溶けている。これを小林式アマルガム還元器で Mo^{+3} まで還元し N/10 過マンガン酸カリ水溶液で滴定した。未反應 Mo の多寡により最初の試料を 5~0.3 g の間に適當にと

Mo はモリブデン酸アンモンを熱分解、還元したもので Photo. 1. b の如く $1 \sim 2 \mu$ のものを使用した。これを一定の原子比に混合 2 t/cm² で加壓成型して、電氣爐に入れて加熱する。反應の進行の決定は従来の X 線分析法では未反應 Mo, Si の量を十分正確に決定できないので、以下述べる如く新しく化學分析を用いた。X 線は島津製回轉陰極強力 X 線装置を使用し、對陰極は $Cu(K\alpha)$ を

り、過マンガン酸カリ水溶液の消費量をいつも 20cc 前後になるようにして測定誤差をおさえるようつとめた。かくしてこの方法によると、馴れれば $\pm 0.1\%$ 程度の正確さで未反応 Mo 量の分析が行われる。

III. 実験結果

1. MoSi_2 の X 線分析による検査

上述せる如く既報告⁽⁷⁾⁽⁸⁾では X 線分析に $\text{CuK}\alpha$ を使い Debye-Scherrer 法で試料の確認を行つている。著者も Table 1 に示す如き反応条件下で生成した MoSi_2 と考え得べきものを X 線解析を行つた結果、Photo 2 にみられる

Table 1

	Reaction-temperature	Atmosphere	Reaction time (hr)	Amount of Mo unreacted by chemical analysis
a)	1120°	in Argon	1.5	more than 96.5%
b)	1200°	"	1.5	about 70.0%
c)	1300°	"	1.5	7.5%
d)	1300°	"	3	less than 0.5%
e)	1400°	in Vacuum	3	less than 0.5%

Photo. 2

如く試料 (a) については MoSi_2 は殆んどなく Mo, Si のみを検出することが出来、また試料 (b) については未反応 Mo, Si の廻折線もわずかみることでもできるが試料 (c) (d) は Table 1 第 4 列の化学分析値よりみれば未反応 Mo の量に著しい相違があるにも拘らず廻折線では MoSi_2 のみがみとめられるにすぎない。すなわち (c) では Mo が 7.5% も未反応のまゝ残っているにも拘らず X 線的には検出

されない。従つて従来文献において X 線解析法のみが採用されているのは、得られたものが純粋な MoSi_2 であるか否かを確かめるには不十分であることを示唆している。従つて著者は MoSi_2 の生成過程を知るために X 線分析に並行して未反応 Mo 量を化学分析で求めてゆくことにしたのである。

2. 格子常数

MoSi_2 の構造はすでに W. Zachariasen⁽⁹⁾により報告されている如く正方格子よりなる。著者らは $\text{CuK}\alpha$, $\text{FeK}\alpha$

Table 2

	by W. Zachariasen	Sample prepared in vacuum 1200° 1. hrs $\text{FeK}\alpha$	Sample prepared in Argon 1300° 1.5 hrs $\text{CuK}\alpha$	Sample prepared in Argon 1400° 1.5 hrs $\text{CuK}\alpha$
(002)	3.91	3.91	3.90	3.84
(101)	2.95	2.96	2.95	2.93
(110)	2.25	2.25	2.26	2.23
(004)	1.95	1.95	1.96	1.94
(200)	1.59	1.59	1.60	1.59
(022)	1.48	1.48	1.49	1.47
(121)	1.41	1.41	1.42	1.40
(123)	1.30	1.31	1.31	1.30
(024)	1.25	1.26	1.26	1.25
(031)	1.06	1.06	1.06	1.05
(130)	1.01	1.01	1.02	1.01
(132)	0.98	0.99	0.98	0.98

線などを用いて Debye-Scherrer 写真をとつたが、その面間隔は Table 2 の如くである。Table 1 と比較すれば直ちに判るように、未反応 Mo を有する試料も測定誤差内でよく文献値に一致し MoSi_2 の生成を示している。

3. MoSi_2 の生成過程

Mo と Si の混合物を 1:2 の化学量論比で反応せしめた場合、まず何度から MoSi_2 を生成するかをみた。Table 1 と Photo. 2 の両者を比較して直ちに判ることは、1120° まで殆んど反応せず X 線的にも Mo と Si の廻折線のみが出ている。しかるに 1200° 以上になると化学的にかなりの未反応部分を残していても X 線的には非常に強い MoSi_2 の廻折線を見る。また (b) では極く弱い Mo と Si による廻折線を見ることが出来るが (c) では Mo, Si は全く検出できない。なおこのことは各試料共反応時間を増しても同様であつてかなり

短時間に平衡に達することは明らかである。この結果から外国文献に採用されている $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた分析は未反応 Mo の検出に甚だ感度の悪いことが判る。そこで未反応 Mo 残留を化学的に定量すると Table 1 第 4 列の如くなる。すなわち 1120° 以下では無視できる程度に反応を起さ

(9) W. H. Zachariasen, Z. Phys. Chem., **128**(1927), 39.

ず、1200° 附近から急に反応し始める 1300° の (c) ではこれは反応温度が不十分なのでなく、後述の如く Si が一部蒸発するためと考えられる。

(1) 反応温度および時間の効果

時間効果は Fig. 1 に示す如くアルゴン中 1300° では 1.5 時間以上 15 hr まで殆んど變らない。これは 1300~1400° では非常に速かに平衡に達することを示す。X 線的に MoSi_2 の廻折線がみられるのはアルゴン中で 1200° 水素中では 1300° 以上である。1120° ではどの雰囲気でもまた X 線的、化学的に MoSi_2 の生成は認められない。これは一般固相反応にみる如く反応の開始がかなり温度に鋭敏であることを物語る。

Fig. 1 The effect of the heating time on the reaction at 1300° and 1400° (atmosphere argon).

(2) 雰囲気の影響

H. Forestier によれば一般に固相反応の初期における雰囲気の影響はそのガスの液化温度の高いほど、反応は速やかに進み、かつ真空中の場合すべてのガス中より最も進行が遅くなるといわれている⁽¹⁰⁾。それは表面における吸着ガスが表面原子をかく亂し、その分極を増大せしめる。この分極の増大は結合エネルギーと振動数の減少を來すことが知られている。この結果表面格子の安定度は減少し、固相表面の反応性を増大させると考える。また著者の一人小川は 2 種の金属粉の間に蒸気圧の差があれば蒸気圧の高い方の金属が低いものへ蒸着して擴散してゆく過程が初期反応を支配することを指摘している。従つて未反応において

Fig. 2 The Influence of various atmospheres on the reaction rate of MoSi_2 formation (value while 2 hrs).

も雰囲気の影響の起ることを期待し、アルゴン、水素、真空中で反応を行わせた。この結果は Fig. 2 の如くである。これによると雰囲気の影響の現われるのは 1200° 以下で水素アルゴン真空中の順に生成速

度は大きくなる。真空中で一番よく進むということは Forestier らの示唆に全く反するわけであるが、Si はその温度附近で非常に蒸発性大である (蒸気圧 1 mm Hg at 1219°C I. C. T.) ため Si の蒸気によつて Mo 粉末が包まれ、他の場合よりも反応は有利となる結果により速く反応が進んだものと思われる。しかし 1300° 以上にならないと目立つた反応の進行はみられない。またこの温度以上では雰囲気効果は明確には決められないようである。この場合真空中よりアルゴン中の方がむしろよいのは、真空中では Si の蒸発著しく Mo を包む効果よりも最初混合しておいた化学量論的比から大きく外れる効果の方が大なるため却つて進行度が小さいと思われる。

(3) 粒度および混合時間の影響

一般に固相反応では粒度をより小さく、また混合時間をより長くすれば低い温度でかつ速やかに反応が進むことが知られている。-325 mesh (43μ) の珪素と 5μ 以下の粒度をもつ珪素を用いた場合の反応温度および速度を調べたが殆ど相異を見ることは出来なかつた。また一定混合比のものをボールミルで 50 hr まで混合したが Fig. 3 の如く

Fig. 3 The effect of mixing time (ball milling) on the reaction rate of MoSi_2 formation (atmosphere in A) at 1300° for 3 hrs.

實驗誤差範囲内で相異をみることには出来なかつた (この圖表で分析値がばらつ

ているのは重量分析法によつたためである)。

(4) 珪素の影響

前節までの結果で判つた如く雰囲気を変える實驗から珪素が反応時に蒸發し最初混合しておいた化学量論的混合比から不足した状態になつていることに氣づいた。そこで豫め珪素を上述の原子比より過剰に加えて反応せしめその反應生成物を分析した結果、未反応モリブデンは Fig. 4 に

Fig. 4 The effect of the amount of the excess added Si than the stoichiometric ratio of MoSi_2 .

示す如く著しく減少してくることが判つた。これは 1300° 3 hrs のアルゴン中の結果である。しかし珪素をあまり多量過剰に加えることは逆に珪素を残すことになるのでその量を適當に調節せねばならない。これは未結合珪素と MoSi_2 として結合せる珪素の化学的分離がむずかしいので Fig 5 の如く反應前後の試料の重量變化(減少)量が過剰に加え

Fig. 5 Si amount of the product losing by vaporization after heating

0.4% より減少しなかつた。

以上の實驗により豫め珪素の量を化學量論比より過剰に加えておき、よく混合した後、真空中またはアルゴン中(700 mmHg)で反應せしめると 99.6% 程度の MoSi_2 が得られることが判つた。

4. MoSi_2 の組織

1300° 3 hr アルゴン中で作つた MoSi_2 を 1450° で 5 hr 100 kg/cm² 加壓燒結したものを HF-HNO₃ 混液で腐蝕した組織を Photo. 3 に示した。組織中黒い斑點は空孔である。X-ray density は 6.24 g/cm³ であるが、寫眞にみる如くかなりの空孔のため著者らの試料の見掛け比重は 5.6 g/cm³ であつた。Kieffer らは實驗的に 5.9~6.3 g/cm³ のものを得たと報告しているが、著者らは MoSi_2 の熔融法を研究しているので熔融試料について色々の物性を測定し

(11) 著者持許出願中。

たいと考えている。

×800

MoSi_2 1450° 2 hrs hot pressing with mixture of HNO₃-HF for a few minute. dark dots are pores, density 5.6 g/cm³

×1500

Photo. 3 Same as above sample.

合しておく必要のあることを示唆した。

(3) 加熱温度、時間、雰囲気、粉末粒度、珪素添加量などの生成條件を種々検討した結果、99.6% 以上の MoSi_2 を得ることが出来た。

終りに本實驗に協力して頂いた松原君、また X 線寫眞をとって頂いた深津君に謝意を表します。また本研究は文部省科學試驗研究費によるものでここに謝意を表します。

燒結硼化クロムの二三の性質

高木理逸** 田村皖司** 吉田進**

Riitsu Takagi, Kiyoshi Tamura and Susumu Yoshida : Some Properties of Sintered CrB.

The sample of CrB arc-melted in an argon atmosphere in a water-cooled copper crucible was pure than that obtained by sintering a mixture of Cr_2O_3 , boron and carbon black powders. The former was subjected to the following studies. It was ground, pressed and sintered to form test specimens. The optimum sintering temperature is ca. 1600~1700°. The resistance to oxidation at 1100° and corrosion against HNO₃, HCl and H₂SO₄ is rather bad except in the case of HNO₃. The ability of wetting CrB is shown to be best in Ni and to go worse in the order Fe-Cr-Co-Cu-Ag. Ag scarcely wets CrB. The reaction zones were examined by metallographic method and hardness test.

(Received April 25, 1956)

** 工業技術院機械試験所

* 1956年4月本會東京大會に發表