

800°C × 50h の予備時効で約 Hv 230 のが 650°C × 50h の加熱で約 Hv 320 となり、さらにふたたび 800°C に加熱すると Hv 230 に戻り、これが交互に現われる。この間の事情をさらに明らかにするために、種々の熱処理条件における硬度変化を調べ、顕微鏡組織を観察した。詳細は講演の際に譲ることとするが、結論として、#D5 にあつては通常の 700°C~850°C における析出物の他に 650°C の異常な硬化をもたらすものがあり、それは 650°C 辺りにて析出し、800°C では溶体化する析出物によると考えられ、その化合物は Ti の金属間化合物たとえば Ni<sub>2</sub>Ti ではないかと想像される。

## (82) 耐熱鋼の研究(XIII)

(16-25-6 合金の析出物)

Studies of Heat Resisting Steels (XIII)

E. Asano.

東都製鋼、技術部 浅野 栄一郎

### I. 緒 言

Timken 16-25-6 合金は析出硬化型耐熱鋼であり、その析出現象についてはすでに詳しく報告してきた。それにより、本合金の析出現象に関しては明らかとなつたがその析出物が何の化合物であるかについては確認されていなかつた。したがつて本報では主として X 線回折結果の解析によつて、16-25-6 合金の析出物が何であるかを調査する。一方、同様の試験を含 Ti 16-25-6 合金についてもおこなつたので、併せて報告する。

### II. 試料および実験方法

#### (1) 試料

本報に用いた試料は 16-25-6 合金の標準成分のものとして #B4, #B12, 含 Ti 16-25-6 合金の試料としては #D5 を用いた。その化学成分は Table 1 のごとくである。

実験の対象とする析出物は電解分離法によつて抽出したものと、通常の試料をそのまま用いた場合がある。前者は X 線回折による解析、析出物の化学分析および電子顕微鏡的観察に用い、後者は撰択腐蝕による組織の検鏡に用いた。

Table 1. Chemical components of samples.

Mark	C%	Si%	Mn%	Cr%	Ni%	Mo%	Ti%	N%	Fe%
# B 4	0.10	0.54	1.24	16.00	24.82	5.89	—	0.160	Balance
# B 12	0.15	0.80	1.30	15.61	25.15	7.17	—	0.139	"
# D 5	0.04	1.25	1.48	15.77	23.76	6.58	1.32	—	"

### (2) 実験方法

電解分離した析出物の X 線回折線の解析には Spectrogoniometer によるカウンター法を主に用い、これに通常のデバイ・シェラー法(写真法)を一部併用した。測定に用いた対陰極管は Cu および Ni の 2 種である。回折線の解析は Timken 16-25-6 合金の析出に現わるような析出物をその化学成分および現在までに発表された文献等より推定して M<sub>6</sub>C, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, CrMo-N<sub>2</sub>, (Cr, Fe)-C<sub>3</sub>, Cr<sub>5</sub>C<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C 等および Fe-Cr-Mo-Ni<sub>3</sub>, Fe-Cr<sub>3</sub> 等が存在するかも知れぬと予想し、A. S.T.M. X-ray Diffraction Data Cards その他の文献よりこれらの化合物の各(h, k, l)に対するそれぞれの面間隔 d を知り、Cu k<sub>a</sub> および Ni k<sub>a</sub> によるそれぞれの面方向の回折角 θ を算出した。これらの算出 θ と実際測定結果より得られたる θ とを比較し、かつその場合の intensity を考慮に容れて、析出物の種類を決定した。その他、電解分離した析出物を化学分析してその構成成分を知り、電子顕微鏡によつても観察した。

他方、通常の析出硬化した試料をそのまま撰択腐蝕したものの組織を観察した。使用した撰択腐蝕液は Alkaline-Permanganate は Fe 基あるいは Ni 基合金にて M<sub>6</sub>C のみを着色検出するが MC, M<sub>4</sub>C およびマトリックスには影響しないといわれるものである。

### III. 実験結果および考察

#### (1) 電解分離抽出した析出物の化学分析結果

この場合は試料中に、析出物抽出の際に混合したマトリックスが一部含まれているので、分析値は構成成分の真の値を示すものとはいえないが大体の傾向は表われているものと思われる。これによると C 1.18~2.24%, N 2.14~2.35%, Fe 10~12%, Cr 15~18%, Mo 33~36%位の配合率となつてゐる。ここに C 量、N 量がかなり含まれているのは析出物が主として炭化物、窒化物であることを予想させるものである。

#### (2) 電解分離抽出した析出物の X 線回折解析

Spectrogoniometer によつて得られるチャートは、講演の際に示す。ここではその結果のみを述べることとする。試料は #B 4, #B 12 ともにほぼ同じ結果を示しまた 700°C × 150h, 800°C × 70h の熱処理の間に析出物に著しい相違は認められない。X 線解析の結果、検

出されたる析出物は  $M_6C$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $CrMoN_2$  であり、その他は存在しないか、あるいは存在しても微量のため検出されなかつた。

また、Ti を加えたる 16-25-6 合金試料 #D 5 にても同様の実験をおこないたる結果、 $M_2Ti$  の存在が非常に顕著に認められた。一方、通常の 16-25-6 合金にて現われる  $M_6C$ ,  $M_{23}C_6$  も存在していることが判つた。

### (3) 摂拌腐蝕の結果

摂拌腐蝕結果の実例については、講演の際に示し、ここでは全般的な傾向について述べる。摂拌腐蝕によつて着色される  $M_6C$  と思われる析出物は析出の極く初期にはほとんど現われないが、やがて粒界に認められる様になり、時効が大いに進行した後では粒内にも多量に認められる。しかし、これらの着色析出物の量は通常の腐蝕液(HCl, HNO<sub>3</sub>, グリセリン)にて見られる組織の析出物の量より少ないが、これは  $M_6C$  以外の化合物も存在していることによるものと思われる。

### (4) 結論

かように 16-25-6 合金の析出物は  $M_6C$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $CrMoN_2$  が主であり、また含 Ti 16-25-6 合金では、上述の化合物の他に  $M_2Ti$  が顕著に現われてくることが確認されたが、この  $M_2Ti$  は Cu  $k\alpha$  にても明瞭に検出される点から  $Fe_2Ti$  よりも  $N_2Ti$  であろうと想像される。

## (83) 鋼塊の凝固過程に関する研究(I)

(大型鋼塊の固液両相境界線附近における熔鋼の化学的変化)

Study on Solidification Process of Ingots (I)  
(Variation of Chemical Properties of Molten Steel Adjacent to the Boundary between Liquid and Solid Metal in Large Ingot)

*Y. Nakagawa, et alii.*

日本製鋼所 室蘭製作所

製鋼部 松本 茂樹・守川平四郎

研究部 前川 静弥・○中川義隆

### I. 緒言

鋼塊に現出する「ザク庇」「ゴースト」砂庇等種々の欠陥の軽減法に関する研究は従来多数報告されているがその大部分は熔鋼とすでに凝固完了せる鋼塊を取扱つてゐる。最近この種の調査研究方法がかなり進歩して鋳込直前における熔鋼の諸性質や状態および鋼塊の諸欠陥に関

する実態を相当詳細明確に把握し得るようになつたにもかかわらず、軽減方法に關してはまだ適切合理的な方法を確立し得ない実情である。その理由の一つとして液状の熔鋼が凝固を開始して完全に固態に達するまでの過程についての調査研究の不充分なことが挙げられる。

筆者らは鋳型内に注入せられた熔鋼が完全に凝固するまでの諸現象について種々実験をおこなつてゐるが茲では凝固過程においてとくに固液両相附近の熔鋼の化学的変化について調査した結果を取まとめて報告する。

## II. 実験方法

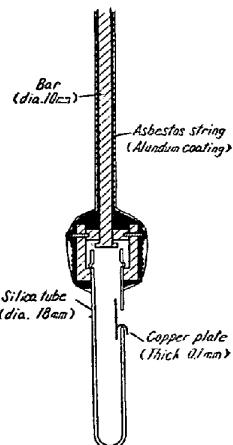
### (1) 要旨

凝固過程において特殊試料採取器を用い鋳型内熔鋼を所望の位置(固液両相境界附近および押湯上部より採取して  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , 等のガス、酸化物ならびに C, Si, Mn, P, S 等一般化学成分の変化を調査した。

### (2) 鋳型内熔鋼試料採取器および採取方法

凝固過程における熔鋼試料の採取方法には多くの難点はあるが種々試作試験の結果 Fig. 1 に示す採取器によつて容易にその目的を達し得るようになった。

なお予備試験により種々の熔鋼の組成、温度、鋼塊の大きさ等について本採取器の熔鋼内における最高保持時間(銅板が熔融して石英管内に熔鋼の侵入するに要する時間)を求めて置けば所望の位置における熔鋼を確實に採取し得る。例えば 9~20ton 鋼塊押湯部の温度 1510~1480°C で熔鋼表面



下 1~2.5m の位置の場合は 35~75 秒熔鋼中に保持すれば充分である。採取した熔鋼はただちに水冷して  $H_2$  分析試料に、また残部をその他の分析試料に供した。

### (3) 分析方法

採取せる試料は真空熔融法で全酸素を、真空抽出法で水素を、温硝酸法で  $SiO_2$  および  $Al_2O_3$  を、ヨードアルコール法で  $MnO$  および  $FeO$  を、蒸溜法で窒素を、また通常の化学分析法で C, Si, Mn, P および S をそれぞれ測定した。

## III. 実験結果の概要

### i) 化学成分の変化

鋳込直後より凝固過程における熔鋼の化学成分変化の一例を Fig. 2 に示す。全実験を通じて P, S および C の液相への濃縮はかなり大きく Si および Mn は軽微