

た変成温度が上昇するに従つて CO_2 , H_2O は減少し, H_2 , CO は増加する.

2. 軽油分解温度を加減し適当に空気を混合した後900~980°Cの変成温度でNi触媒の下で常に一定組成の滲炭用の搬送ガスを得ることが出来る. 例えば変成温度900°C, 混合比1:4にて CO_2 0%, CO 20.8%, CH_4 0.7%, H_2 40.5%, H_2O 0.33%, N_2 残りの組成のガスが作られる

3. 変成ガスの露点を調節し, ベンゼン添加量を加減することにより滲炭能力及び滲炭量の調整が出来る. (参照 Fig. 4, Fig. 9).

4. 光輝状態での鋼の滲炭処理には非常に良好な結果が得られる.

5. ガソリン気化変成ガスについても滲炭用搬送ガスとして用い軽油と同様な結果が期待出来る.

搬送ガスのみでは強滲炭性ではないが炭化水素を適量加えることにより強滲炭性ガスとなり軽油によつて鋼の

ガス滲炭が容易に行われ得ることが明らかとなつた.

(昭和29年12月寄稿)

文 献

- 1) 内田: 金属学会誌, **17** (1953) 505
- 2) 錦織: 電気製鋼, **24** (1953) 169
- 3) 熊野, 蔵田, 足立, 山田: 鉄と鋼, **40** (1954) 112
- 4) 粉生, 原: 金属, **24** (1954) 702
- 5) J. R. Gier: Trans ASM **29** (1941) 670
- 6) Norbert K. Kaebel: Metal Progress **65** (1954) 90
- 7) A. G. Hatchkiss and H. M. Webber: "Protective Atmosphere" (1953)
- 8) 東京瓦斯: "油ガス" (1954)
- 9) J. A. Dow "Gas Carburizing" Metals Handbook (1938) A.S.M.
- 10) 熊野, 蔵田, 足立, 山田: 鉄と鋼, **40** (1954) 264

耐 熱 鋼 の 研 究 (VII)*

(再び 16-25-6 合金の高温時効に及ぼす固溶体化処理の影響に就いて)

浅 野 栄 一 郎**

STUDY ON HEAT-RESISTING STEELS (VII)

Eiichiro Asano

Synopsis:

The influence of temperature and time during the solution-treatment on age-hardening was studied. There were four kinds of samples with varying chemical compositions. Three of them were standard Timken 16-25-6 alloys, varying nitrogen content from 0.04%, 0.10% to 0.16%. Another one was denitrized by adding Ti. After hot-forging to bars, they were solution-treated at 1100°C (2010°F), 1150°C (2100°F), and 1200°C (2190°F) for 40 minutes, 1 hour, 3 hours, 6 hours, and 10 hours respectively. The hardness was measured and the microstructure was observed immediately after solution-treatment. The hardness was lower when it was solution-treated at a higher temperature and for a longer time. Sometimes the residual influence of hot-forging on grain boundary was observed even after solution-treatment. Some solution-treatment, operated at a rather low temperature or for a short time could not remove completely the influence of hot forging on grain shape, but another solution-treatment at a high temperature or for a long time removed the forged shape of the grain boundary.

The influence of the hot forging before solution-treatment, observed in grain boundary after solution-treatment, was more easily removed in sample of 0.04% N than in sample of 0.16% N.

All samples, solution-treated under different conditions, were aged at 800°C, (1470°F) and hardness was measured from 1 hour to 200 hours. The samples which were solution-treated at a higher temperature for a long time had lower hardness than the samples heated at a

* 昭和28年10月本会講演大会にて発表 ** 東都製鋼株式会社技術部

lower temperature for a shorter time. But, when they were heated at 800°C (1470°F) and reached stable maximum hardness after 30~100 hours aging, their hardness became almost uniform. This means that a sample, completely solution-treated, hardened in a larger range and reached the maximum stable hardness of the other aged samples which started from a higher hardness immediately after solution-treatment at a lower temperature and a shorter time heating, overcoming the difference of hardness at beginning of aging process.

The microstructure of all samples was observed after aging at 800°C (1470°F) for 200 hours. The grain-size was larger and the coagulated size of precipitated particles were more or less larger and the distribution of precipitated particles was more typical of the general precipitation type of the sample of solution-treatment at a higher temperature and longer time than the sample at a lower temperature for a shorter time.

I. 緒 論

Timken 16-25-6 耐熱合金に於ける高温時効に及ぼす固溶体化処理の影響に就いては耐熱鋼の研究の初期に於いて実験し本誌上に報告した¹⁾。今回はその実験を更に拡張して主として含有N量の異つた試料を使用して、固溶体化処理の温度及び時間の影響を調査した。第(I)報¹⁾では一般に固溶体化処理の加熱温度が高く長い程固溶体化処理後の硬度は低いが、これを800°Cにて時効させるとやがて何れも近似した硬度に到達する事を報告した。本報にては第(I)報と異つた試料即ち含有N量の異つたものに就いてほぼ同じ方法で実験を試みたが、その結果は第(I)報と同様の傾向を示した。本実験ではその他、固溶体化処理前迄の熱間鍛造の影響が固溶体化加熱によつて、どの程度除かれるかを顕微鏡組織により、また固溶体化処理の相違による時効速度の変化の度合を硬度変化量により推論した。

II. 試料及び実験方法

実験に供したる Timken 16-25-6 材料は第(V)報²⁾第(Ⅴ)報³⁾にて使用したものと同一チャージであるので、ここでは便宜上化学成分表のみを記すこととする。

固溶体化処理は1100°C, 1150°C, 1200°Cの3種の温度を選び加熱時間は上記の各温度について40mn, 1h, 3h, 6h, 10hの5種類を採つた。尚加熱は前回迄の方法と同様に真空雰囲気中で行い、加熱後は空中放冷している。固溶体化処理を終了した試料は検鏡によつて加熱以前の熱間鍛造の影響が加熱後にどの程度残留している

かを調査し、然る後に800°Cにて時効を繰返しながら硬度変化を測定し安定硬度に到達後再び全試料を検鏡して析出物の状態を調べた。尚時効過程を示す硬度曲線には各測定回の冷却残留歪の影響が含まれており必ずしも真の時効過程を表わすものでないで、第(V)報²⁾に報告した結果と多少異つているのは止むを得ない。しかしながら、本報に於ける測定方法によつてもその傾向は確認することが出来るものであり比較検討には差支えないものである⁴⁾。

III. 実験結果及び考察

(1) 固溶体化処理前の熱間加工に及ぼす固溶体化加熱の影響

本合金は最初熱間加工を受けた後に、固溶体化処理を行つて析出物の固溶体化及びその他の材質の均質化をはかるのが本来の製造工程であるが、既に第(Ⅳ)報⁵⁾にても報告した如く再結晶温度が他の鋼種に比べて比較的高いので不十分な固溶体化処理では夫以前の熱間加工の形跡を除ききれないことが想像できる。本実験では固溶体化処理直後の顕微鏡組織を調べ結晶粒の形状乃至は粒界の乱れ具合により此の問題を観察した。それによると固溶体化処理後の結晶粒の形状は加熱温度の高低、時間の長短によつて大体次の三つに分類することが出来た。即ち(a)未だ加工の影響が結晶粒の形状に残留しているもの(○印)、(b)次の段階として一部には加工の影響が残っているが、他の結晶粒には加工の影響が消えている中間的なもの(◎印)、(c)最後の段階として何れの結晶粒にも加工の影響の残留が認められず且つ再結晶終

Table 1

No.	C%	Si%	Mn%	Ni%	Cr%	Mo%	N%	Fe%
B 4	0.10	0.54	1.24	24.82	16.00	5.89	0.16	Balance
B 6	0.04	0.75	1.33	24.32	17.43	6.22	0.103	//
B 10	0.02	0.74	1.32	24.12	17.43	6.29	0.042	//
B 9	0.03	0.99	1.21	25.66	18.15	6.82	*	//

* Denitrified by Ti

了後の粒子成長の段階にあるもの(・印)等である。そこで、便宜上、上記の三段階を夫々別の記号で示して図に表わしたものが Fig. 1 である。Fig. 1 (A) は含有N量が0.16%のもの、Fig. 1 (B) は0.10%Nのもの、Fig. 1 (c) は0.04%Nのものである。

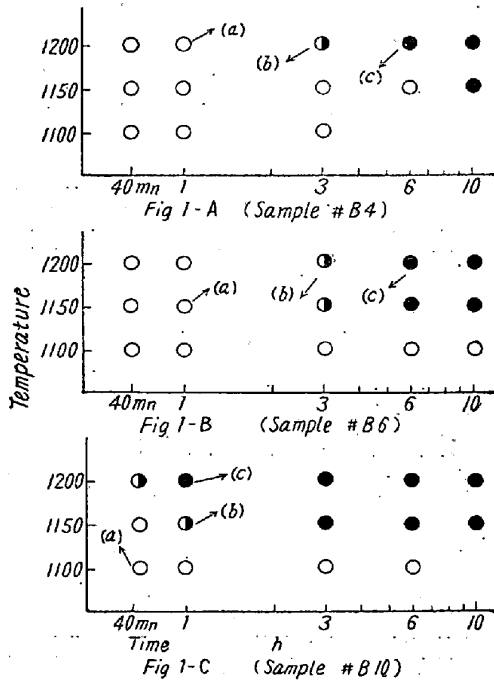


Fig. 1.

これによると #B4 (0.16%N) では、上記の (b) 段階になるには 1200°C×3h の加熱が必要であり (c) 段階となるには 1200°C×6h 以上或いは 1150°C×10h の加熱が必要となる。次に #B6 (0.10%N) では 1150°C×3hにて (b) 段階が認められ 1150°C×6hにて (c) 段階となる。更に #B10 (0.04%N) では 1200°C×40mn 或いは 1150°C×1h で早くも (b) 段階が見られ、(c) 段階は 1200°C×1h の加熱で認められるということになる。

この方法では加熱時間の分類が粗い事及び顕微鏡組織上の結晶形状乃至は粒界の乱れからの判定に基く為その結果は定性的であるが、大体の傾向は Fig. 1 より推定することが出来る。即ちこれによつて含有N量の相違から判断すると 0.16%, 0.10%, 0.04% の3種類ではN量の多いものの方が固溶体化処理を行つても、夫以前の熱間加工の影響が消えにくいと考えられる。この事が材料高温使用に際して加工効果の残留割合を示すものであると断定することは早計であるが現在迄の著者の他の実験⁶⁾に於いても含有量 0.16%N が加工効果に効能があり、且つ加熱されてもその効果が残留し易いものに対し、0.04%N 量の試料では同じ温度の加熱によつて加工効

果が失われ易いという結果が得られており、本報の結果と一致している。

(2) 固溶体化処理直後の硬度

前記の諸条件で固溶体化処理を行つた各試料の硬度は Fig. 2 の如きである。これによると加熱温度の高い程且つ加熱時間の長い程硬度は低下しているがその影響は加熱温度によるものが大で、時間の差による影響は温度程には著しくない。一般に1150°Cの加熱によつて 1100°Cの場合よりずつと軟化するが 1150°C と 1200°C との硬度差は前者の場合程大きくはなかつた。Fig. 2 は各試料別に示した図であるがこれを書き換えて(図面省略)同一加熱条件に於ける試料別の比較を行うと全般に脱Nの為に Ti を添加した試料の硬度が大であり次に0.10%Nの試料がこれに続いているが一方 0.16%N の試料は 1150°C と 1200°C 間に硬度の低下が見られないのに比し他の試料は 1100°C, 1150°C, 1200°C と温度が上昇するにつれて軟化する傾向が強い。

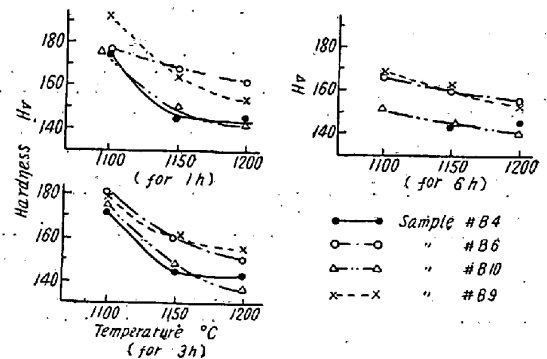


Fig. 2.

(3) 時効硬度に及ぼす固溶体化処理の温度、時間の影響

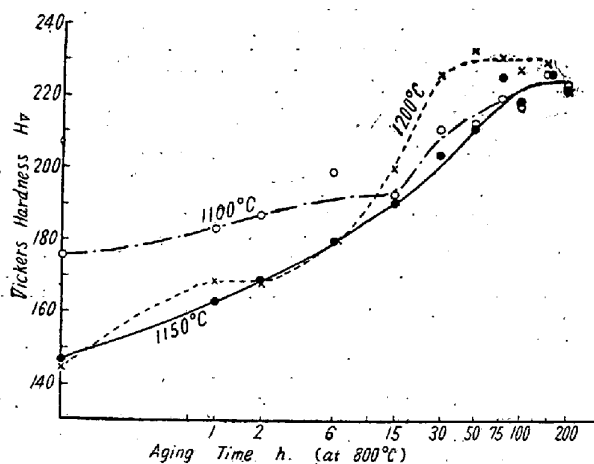
前項で記した如く固溶体化処理後の硬度に於いて、その加熱時間の影響は温度による影響程には著しく認められなかつたが、この事はその後の時効硬度の測定に於いても見られる。従つてここでは各試料の固溶体化処理の各時間毎にその加熱温度が時効に及ぼす影響を検討する事にした。

時効硬度の測定結果は次の三つの点より考察した。即ち (a) 時効硬度数の変化、(b) 固溶体化処理直後の硬度数と時効後の硬度数の差 ΔH によつて示される硬化量の変化 (c) 各試料が或る時間の時効によつて最高安定硬度に到達した場合の硬化量 ΔH_{max} 、(実際にはこれに硬度数 1~3 を加えたもの) を 100 とし各時間の硬化量 ΔH_t を ΔH_{max} の百分率で示す方法の三つの表示法を採つた。これによると 3 種の加熱温度 1100°C, 1150

°C, 1200°C の加熱温度を示す図面が各試料及び夫々の加熱時間に依つて 20 種類づつ計60ヶの図面となるので紙面の都合上数種のを抜すいて示すことにする。

(a) 時効硬度数の絶対値より見たる場合

固溶体化処理直後の硬度がその加熱条件、特に加熱温度によつて異なることは既に Fig. 2 に示した。即ち固溶体化処理の温度が高い程、固溶体化加熱後の硬度は低くなるが、全般的に見るとこれを 800°C にて時効せしめた場合に 30~100h 後に安定硬度に迄硬化した時には此等の硬度は何れもほぼ同じ値に迄到達している。これは固溶体化処理温度の低かつたものは加熱後の硬度が比較的高いがその時効に際しての硬化量は固溶体化処理温度が高く、且つ加熱による軟化の大きかつた試料の時効硬化量に比して少いことを示している。即ち本鋼種に於いても他の析出合金の例と同様に、固溶体化処理に於いて完全に析出物を固溶せしめた場合の方がその後の析出硬化量が大きいことが確認された。以上の傾向は、#B4 (N 0.16%), #B6 (N 0.10%), #B5 (N 0.04%) の試料に於いて 1100°C, 1150°C, 1200°C に於ける 1h (Fig. 3) 3h, 6h, 10h の固溶体化処理の場合に見られるが、40mn の場合は多少異つた結果となる。40mn の固溶体



Sample # B4
Solution-treatment for 1h
Fig. 3.

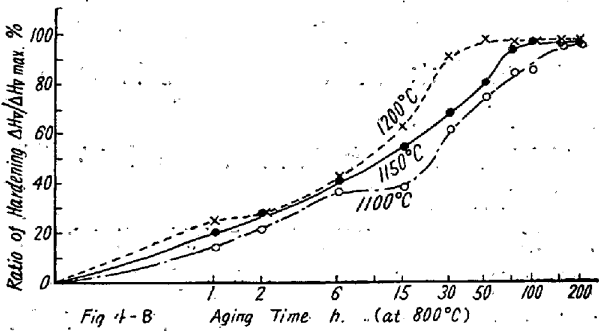
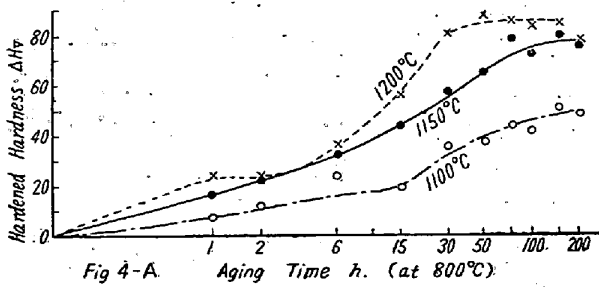
化処理を与えた試料は加熱後は 1100°C, 1150°C, 1200°C の順で軟化量が少いことは前記の場合と同じであるがこれを 800°C に時効しても同程度の硬度には到達せず依然として 1100°C, 1150°C, 1200°C の順で硬度が高い。これは 40mn の加熱では一部の温度では析出物の固溶が不完全であつた為に、時効による硬化量が小さいと共に、上述の如き現象——固溶体化処理の温度が高い程析出物の固溶が完全に行われて時効硬化量が大き

りそれが加熱直後の硬度差をカバーして時効後には加熱温度の高低に拘らずほぼ同一硬度に到達する——が現われず固溶体化処理直後に硬度の高かつた試料の方が時効後もやはり硬度が高いという結果になつたと思われる。尚、この場合も脱Nの目的で Ti を加えた #B9 は少々例外的であつた。

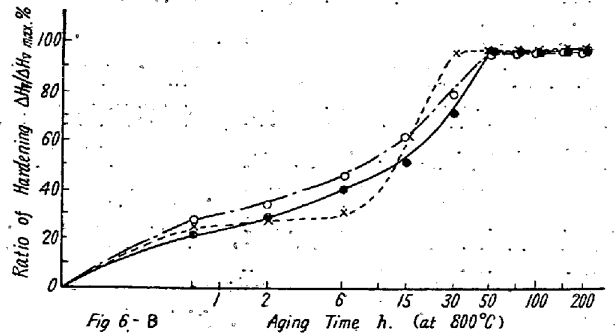
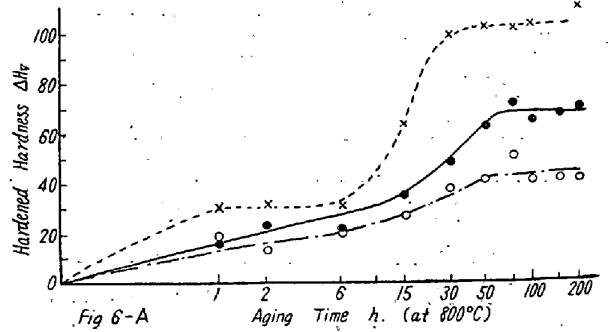
かように本鋼種に少量でも Ti を加えた合金では既に第 (V) 報²⁾にも一部述べてある如く Ti の影響が可成り大きく現われて Ti を添加せざる標準成分のものと同つた性質を示すが本鋼種に及ぼす Ti の影響については次の機会に検討し度い。

(b) 時効硬化量 ΔH 及び最高硬化量に対する ΔH の百分率より見た硬化過程

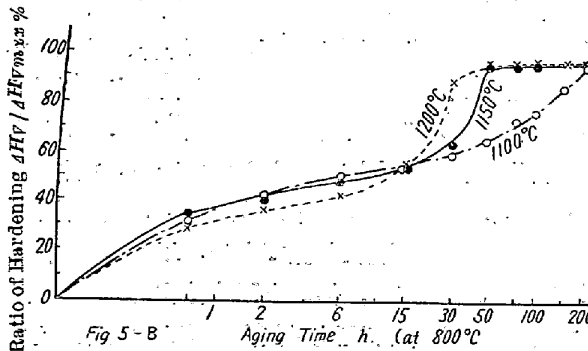
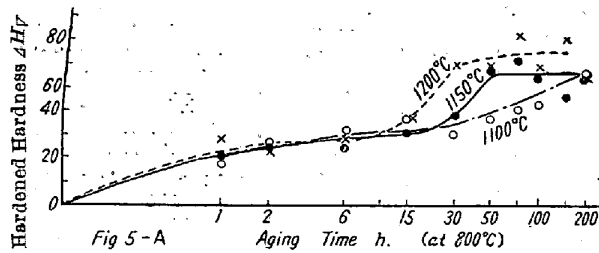
(a) に示した如く固溶体化処理の時間温度によつて固溶体化処理直後の硬度には相違があるが、これを 800°C にて時効させると何れも硬化してほぼ類似した安定硬度に達する。この過程を更に明瞭に表示する為に各試料の時効中の硬度より時効前の硬度を引いた ΔH_v を以て硬化量を表わし、時効時間との関係を示したものが Fig. 4~6 (A) である。この方法によると (a) に述べた如き高温で固溶体化処理を与えたものの方が時効に於ける硬化量が大きいという傾向が一層明瞭に示される。即ち、Fig. 4 (A) は #B4 に於ける 1h の固溶体化処理の場合で 1200°C に加熱したものが析出硬化速度、及び硬化量が最も大で、1150°C がこれに次ぎ 1100°C に於けるものが最も小である。Fig. 5 (A) は試料 #B6 (0.10% N) を 10h 固溶体化処理を与えた場合のもので、かように加熱時間が長くなつてもやはり同様の傾向を示すという例である。この場合も 1200°C, 1150°C, 1100°C の順で析出硬化量が次第に小となつている。同様に Fig. 6 (A) は試料 #B10 (0.04% N) を 3h 固溶体化処理を与えたものの時効硬化曲線である。以上の 3 例は、その程度の差はあつても、何れも固溶体化処理の加熱温度が大である程、硬化速度及び硬化量が大きなる事であるのであり、これは全試料の一般的傾向であり、且つ析出の一般的な考え方とも一致するものであるが数多いデータの内には、多少の例外的な例も示される。その例外的な場合の一つは試料 #B9 を固溶体化処理 6h したものに現われ、ここでは 1150°C のものが最も硬化速度が大きく、1200°C, 1100°C の順でこれに続いている。しかし安定硬度に到達した際の硬化量は 1200°C, 1150°C 両者ともほぼ同じである。この試料 #B9 は既に第 (V) 報²⁾にも述べた如き脱Nの目的で Ti を加えたものであつてその時効硬化速度が著しく速く、他の試料と相当異



Sample # B 4
Solution-treatment for 1h
Fig. 4.



Sample # B 10
Solution-treatment for 3h
Fig. 6.



Sample # B 6
Solution-treatment for 10h
Fig. 5

つた時効性を示すもので特に #B9 の成分のものに於いてかような例外的な性質が多く示されるようである。さて、次に上記の各データを最終硬化量 ΔH_{max} に対する各時間の硬化量 ΔH_t を百分率で示したものが Fig. 4~6 (B) である。この表示法によると $\Delta H_t / \Delta H_{max}$ に於いて析出速度、及び析出量の異なるものは ΔH_t が大であると共に ΔH_{max} も大であるし、 ΔH_t の小なる場

合には ΔH_{max} も比較的小となるので Fig. 4~6 (A) の場合程明瞭に固溶体化加熱の温度による差は表われなくなるが、一方各試料の最終安定硬化量に到達する迄の各時間に於ける硬化量の変化を絶対硬度値に余り影響されずに判断出来る。Fig. 4~6 (B) を全般的に見ると Fig. 4~6 (A) に述べたと同様に固溶体化加熱温度の高い程、析出硬化速度が大であるがその影響が表われるのは Fig. 4~6 (A) では初めからであるのに対し (B) の表示法では多少遅れて、硬化が著しくなる時期即ち 10 h 以後になつて現われている。

(c) 800°C × 200h 時効後の顕微鏡組織

既に第 (V) 報²⁾ で述べた如く、800°C × 200h の時効によつて析出物は相当程度凝集して球状化してくる。本報では、前記の種々の固溶体化処理を行つた各試料を 800°C × 200h の時効後に検鏡して、その顕微鏡組織、特に結晶粒度、析出の状態等を観察した。

先ず結晶粒度については固溶体化処理温度の高い程、及び時間の長い程結晶粒度が大となつている。是等の差は比較的短時間の固溶体化加熱、例えば 40mn, 1h, 3h, 等の場合では 1100°C, 1150°C, 1200°C の3種の加熱温度の間にも余り結晶粒の大小に相違は認められないが 6h, 10h となつてくると加熱温度の相違による結晶粒の大小が著しく現われてくる。又同一温度に於ける加熱時間の相違では比較的低温の 1100°C では時間による結晶

粒の大小も余り目立たぬが 1200°C では相違が明らかに認められてくる。高温時効後の粒界は 1150°C, 1200°C の固溶体化処理を与えたものでは明瞭に現われているのに対し 1100°C にて固溶体化加熱をしたものは余り明瞭に指摘し難くこれは 1150°C, 1200°C 加熱では多くの場合に試料が再結晶完了後の結晶粒成長の過程にあつたが 1100°C では結晶粒成長前の段階にあつたものが多く大小新旧種々の結晶粒が共存して標準の金属組織的な粒界を示さない為と思われる。さて析出物は 800°C × 200h の時効によつて一般に均一に分布して析出しているが、これを少々高倍率に拡大して観察すると固溶体化処理の相違によつて析出物にも多少の差が認められる。即ち一般に 1100°C, 1150°C の固溶体化加熱を与えたものより 1200°C 加熱のものの方が分布が均一に行われているが個々の析出物では 1100°C 或いは 1150°C 加熱のものの方が 1200°C で固溶化したものより大きい形状を示している場合が多い。部分析出、全面析出、凝集等の経過を経る一般的な析出現象としては、析出物の凝集によつて起る成分の拡散によつて後期の段階では、粒界近傍に析出物のない若しくは少い帯状の非析出帯が現われることが認められているが、本鋼種の場合には 800°C × 200h の時効でかような組織が見られるのは、1200°C 及び 1150°C で固溶体化加熱を与えた場合が大部分であり、その中でも 1200°C の場合が特に多かつた。(Photo.1) これは固溶体化処理温度が高い程、或いは時間が長い程、夫以前の析出物の溶体化が完全に行われるが加熱温度が低いと前の析出物の存在の影響が多少残つて次の析出の時に核の如き作用をするので生成する析出物が此等前回の析出物の影響のある位置に再び発生し易く、且つ、比較的早く成長凝集する。一方マトリックス中に析出物が

完全に溶け込んだ場合には時効によつて新たに析出物が発生する為均一に分布し、成長凝集も遅れて微細な析出物となつたのであらうと思われる。以上の現象は溶解度曲線より高温の場合であるが Geisler⁷⁾ は溶解度曲線以下で過冷却時効温度と析出物の大きさについて論じている。著者の場合は溶解度曲線の上側の問題であるが、その下側についての Geisler の説明と類似の事が溶解度曲線の反対側に於いてもいえるのではないかと思われる。

Photo 2, 3 は以上の状態を示す一例で、試料 # B6 を 1150°C, 1200°C にて 10h づつ固溶体化処理したものを 800°C × 200h 時効したものの組織である。先ず結晶粒の大きさは 1200°C 加熱のものの方が大きいことが明瞭に認められ析出物も均一に分布していることが判る。紙面の都合で高倍率のもの写真は一部省略するが析出物の大きさは 1150°C にて加熱したものの方が僅かながら大きい。

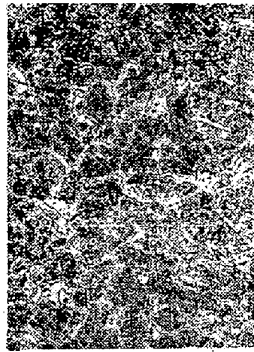
脱Nの目的で Ti を少量添加したものでは既に第(V)報²⁾に述べた如く析出物は微細ではあるが析出量が非常に著しく #B4, #B6, #B10 等と同じ方法では粒界、析出物等を観察し得ない。

(4) 含有N量の相違から見た時効硬化に及ぼす固溶体化処理の影響

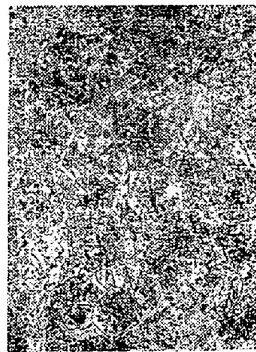
前述のデータを固溶体化処理の各加熱温度、各時間に分けて3種の表示法によつて、含有N量の影響の点から検討した。これによると 15 種類づつ 45 ケの図面となるので、ここでは、その内の一、二の例を採つて示すことにする。先ず全般的な傾向を示すと (Ti によつて脱Nされた #B9 は例外として) 比較的低温短時間の固溶体化処理の場合には、#B4, #B5, #B6 に於ける時効過程に相違が見られるが、固溶体化加熱温度が高くなり



Sample # B6
Solution-treated
at 1150°C for 10h
Aged at 800°C for 200h



Sample # B6
Solution-treated
at 1150°C for 10h
Aged at 800°C for 200h

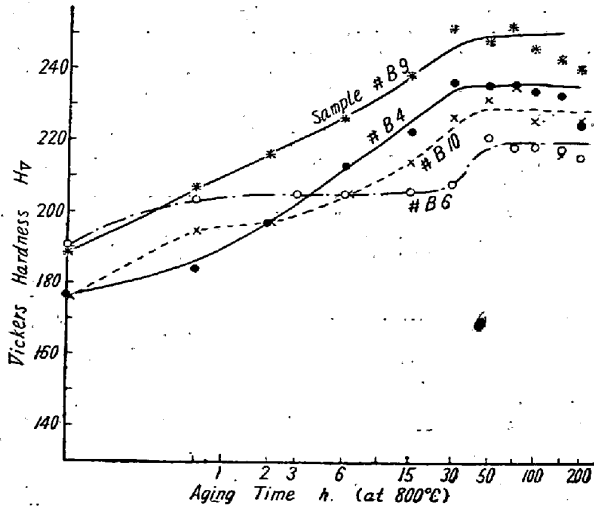


Sample # B6
Solution-treated
at 1200°C for 10h
Aged at 800°C for 200h
Photo.3. ×100(1/2 contracted)

Photo.1. ×400(1/2 contracted)

Photo.2. ×100(1/2 contracted)

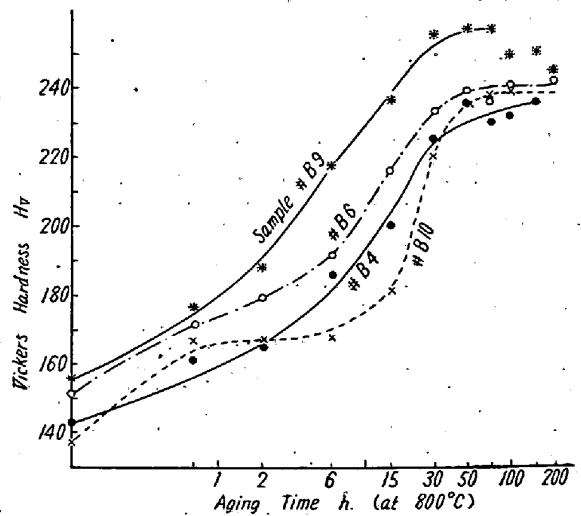
且つ時間が長くなるにつれて三者の相違は少なくなつて来る。例えば Fig. 7 は $1100^{\circ}\text{C} \times 40\text{mn}$ の固溶体化処理を与えたもので 800°C 時効で安定硬度に到達した後の試料により硬度差が認められる一例である。又、 1150°C



Solution-treatment at 1100°C for 40mn.
Fig. 7.

$1200^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ の固溶体化加熱の場合となると Fig. 7 に比して #B4, #B5, #B6 の差は少なくなり 150h 以後は何れもほぼ同程度の安定硬度に到達している。

尚、Ti で脱Nした #B9 については、著しく早い析出硬化を示しているが、他の3種の試料と含有N量の面から比較することは適當ではない。しかし、硬化過程に於ける他の相違としては #B4, #B5, #B6 の試料が何れも 50~100h 附近で最高安定硬度に達し、時効を更に 200h 迄続けても軟化の兆が見られないのに対し、#B9 では種々の固溶体化処理を施した殆んど全部の場合について $800^{\circ}\text{C} \times 150 \sim 200\text{h}$ の時効あたりから軟化の兆しが見われてくること認められ、且つこの傾向は固溶体化処理の温度の高いもの及び時間の長いものの方が大きいように思われる。固溶体化処理後の時効に伴い硬化量 ΔH 及び $\Delta H/\Delta H_{max}\%$ によつて上記のデータを書き換えて見ると #B4, #B5, #B6 の間には含有N量に関連した一連の關係は確認出来なかつた。全般的な傾向としては #B4, #B5, #B6 の3種では #B4 の ΔH が最大、#B6 の ΔH が最小という結果を示した場合が一番多いようである。しかしこの傾向も $\Delta H/\Delta H_{max}$ にて表現するとその差が少くなり各試料の全硬化量に対する各時効時間の硬化量の百分率では #B4, #B5, #B6 共にほぼ一致した値が得られる。Fig. 8 は $1200^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ の固溶体化処理を行った場合の 800°C の時効硬化過程の例で上述の傾向を示している。



Solution-treatment at 1200°C for 3h
Fig. 8.

既に述べた如く本実験に於いては時効硬度測定に於いて各一ケの試料を繰返し時効、冷却、測定を重ねながら 200h 迄時効せしめた為に冷却残留歪の影響も加わつて必ずしも真の析出速度を現わしているとは考えられないが、各試料何れも同じ条件で測定が行われているので、その傾向の相違は摺む事が出来ると思われる。従つて以上のデータから含有N量の相違による時効硬化過程の微妙な差を見出すことは無理であり、ここでは其の傾向のみを述べたものである。

IV. 総 括

- 4種の試料 #B4 (0.61%N) #B10 (0.04%N) #B6 (0.10%N) 及び脱Nの目的で Ti を添加した #B9 を使つて時効に及ぼす固溶体化処理の温度、時間等の影響を調べた。
- 各試料は 1100°C , 1150°C , 1200°C の3種の温度に於いて 40mn, 1h, 3h, 6h, 10h の5種の加熱時間に就いて固溶体化処理を施し、硬度、顕微鏡組織を調べた。固溶体化処理直後の硬度は加熱温度の高い程、且加熱時間の長い程軟化が著しいが、その程度は時間よりも温度の相違に影響される方が大きい。又、結晶粒の形粒より熱間加工の影響が固溶体化加熱によつて除かれる状態を定性的に観察したがそれによると含N量 0.04%, 0.10%, 0.16% の順に熱間加工の影響が固溶体化加熱によつて取り除かれにくくなり含有N量大(この場合 0.16%)の方が加熱によつても加工効果が失われ難いと推論されこれは著者の他の実験結果⁶⁾と一致した傾向を示すものである。
- 前記の試料を 800°C にて、1h~200h 迄時効せし

め随時硬度を測定してその硬化状態を調べた。一般に固溶体化処理の温度の高いもの、時間の長いものは固溶体化処理直後の硬度は低いがこれを時効させてゆくと硬化量も大きく 30~100h の安定硬度に達する時期には固溶体化処理の温度、時間にかかわらずほぼ同一硬度に到達することが認められた。本報では此等の硬化の状態を硬度値硬化量及び最終硬化量に対する硬化量の百分率の³通りの方法で表現した。

4. 800°C×200h の時効後の顕微鏡組織を調べ結晶粒度、析出物の分布状態、大きさ等を検鏡した。全般的な傾向としては固溶体化処理が高温で長時間行われたもの程結晶粒は大きく、析出量も多く析出も均一に分布されているが、個々の析出物の凝集程度は逆に小さいことが観察された。

5. 脱Nの目的で Ti を添加した試料 #B9 では時効

硬化過程、顕微鏡組織その他の面で Ti を添加しなかつた標準成分の 16-25-6 合金とは著しく異つた性質を示した。これについては前報迄の報告で随時触れて来たが詳細に亘る考察は別の機会に譲りたい。

(昭和 29 年 10 月寄稿)

文 献

- 1) 著者: 鉄と鋼, **38**, No. 6 (1952) 389
- 2) 著者: 鉄と鋼, **40**, No. 8 (1954) 785
- 3) 著者: 鉄と鋼, **40**, No. 11 (1954) 1072
- 4) 著者: 鉄と鋼, **38**, No. 5 (1952) 328
- 5) 著者: 鉄と鋼, **39**, No. 5 (1953) 531
- 6) 著者: 鉄と鋼, **38**, No. 7 (1952) 474
- 7) A. H. Geisler, Phase Transformations in Solids (1951) 387

鉄鋼中の微量炭素迅速定量法の研究 (I)*

(学振法 (ガス測容法) の微量炭素定量への応用)

池 上 卓 穂**・神 森 大 彦***・天 野 明***

RAPID DETERMINATION OF SMALL AMOUNTS OF CARBON IN IRON AND STEEL (I)

(Modification of the Gas Volumetric [Gakushin] Method for
Determining Low Carbon Contents)

Takuho Ikegami, Ohiko Kamatori and Akira Amano

(1) In order to determine the small amounts (under 0.05%) of carbon in iron and steel, the authors modified the apparatus of the Gakushin method (gas volumetric method), reducing the volume of the gas burette from 350 ml to 60 ml, the graduation of the burette from 0.1 ml to 0.02 ml, and the dead space of the combustion tube to 50 ml.

(2) For accurate and rapid measurement of the volume of carbon dioxide, drainage-correction and temperature-correction were necessary after the absorption of carbon dioxide by the potassium hydroxide solution, and the authors constructed a convenient correction table.

(3) Using the authors' apparatus, 0.01 to 0.05% carbon in iron and steel could be determined with the accuracy $\pm 0.002\%$ within about 12 minutes. But this method had the disadvantage of needing temperature- and drainage-corrections after each measurement of gas volume.

I. 緒 言

近時酸素製鋼法の採用により極低炭素鋼の製造が容易に行われるようになり、またケイ素鋼等は品質改善の立場から炭素含有量の益々少いものが生産されるようになりこれに伴つて熔鋼中の微量炭素の炉前迅速分析が必要

となつた。鉄鋼中の微量炭素定量法としては JES 鋼中炭素定量法¹⁾を微量炭素定量に適するよう工夫を加えた重量法²⁾、試料の燃焼によつて生じた炭酸ガスを水酸化

* 昭和 29 年 10 月本会講演大会にて講演

** 八幡製鉄所技術研究所, 理博

*** 同技術研究所