

耐 熱 鋼 の 研 究 (XIII)*

(X-線廻折その他による 16-25-6 合金の析出物の解析)

浅 野 栄 一 郎**

STUDY OF HEAT-RESISTING STEEL (XIII)

Eiichiro Asano

Synopsis:

The precipitated particles were determined by means of X-ray diffraction, electronic microscope, chemical analysis, and selective etching for both of regular 16-25-6 alloy and 16-25-6 alloy containing Ti. Samples for X-ray diffraction test and for an electronic microscope were extracted from aged specimens by electrolytic decomposition in 3% HCl solution. For X-ray diffraction test, there were two methods. One applied the usual X-ray diffraction tester using photograph film, and another used a tester which measured the diffraction and intensity automatically with Geiger counters. The author's data were compared with the known carbides crystallographic data (from ASM Diffraction Data Cards.)

It was concluded that precipitated particles in Timken 16-25-6 alloy contained two kinds of carbides, M_6C , $(Fe, Cr)_{23}C_6$, at least. These particles were also analyzed chemically, and evidence of the presence of nitride was found simultaneously. Presence of σ phase was not found. On the other hand, the carbide M_6C was observed through microscope by using selective etching reagent. Thus, with the regular 16-25-6 alloy, it was concluded that precipitated particles perhaps were M_6C , $(Fe, Cr)_{23}C_6$, and $Cr MoN_2$. In the case of 16-25-6 alloy containing Ti, the intermetallic compound M_2Ti (perhaps Ni_2Ti) were observed apparently, besides carbides M_6C and $M_{23}C_6$.

I. 結 論

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、第 (I) 報から第 (K) 報にわたって、硬度、微少硬度、顕微鏡組織、電子顕微鏡組織、格子常数の変化などによつて種々の方面から現象論的に実験研究してきた。これによつて、本合金における析出現象については明らかになったが、その析出物がなんの化合物であるかについては、前述の方法では確認できなかった。

本実験の目的は、種々の方法、主として X 線廻折による解析によつて 16-25-6 合金の析出物がなんであるかを調査研究することである。また、Ti を加えたる 16-25-6 合金についても同様の実験を試みた。

II. 試料および実験方法

(1) 試料

X 線廻折、化学分析、電子顕微鏡の目的で行なつた電解分離による析出のために用いた試料は、#B4、#B12 でこれを種々の条件に熱処理した。他方、選択腐蝕に供した試料は #B4、#B6 で、これは第 (V) 報の実験に使

用したものを、そのまま再研磨して選択腐蝕した。これらの化学成分の分析結果は Table 1 に示す通りである。また、含 Ti 16-25-6 合金としては #D5 を用いた。

(2) 析出物抽出のための電解分離法

試料 #B4、および #B12 および #D5 を熱間鍛造にて約 5 mm 棒につくり、これを溶体化処理後、それぞれの温度、時間に時効させて、試料に供した。試料を電解して、マトリックスを液中に溶解させ、析出物を残渣として分離抽出するように試みた。電解液は、種々試みたる結果 3.6% HCl 水溶液を使用した。

電解液中の残渣は、定量濾紙によつて分離し、終りに蒸留水およびエチル・アルコールによつて洗滌、乾燥した。

(3) 電解分離した析出物の X-線廻折法

電解分離により抽出した析出物は、X 線廻折法によつて解析した。これには、廻折 X 線の 2θ およびインテンシティをガイガーカウンター法によつて直接チャート上

* 昭和 31 年第 51 回講演大会にて発表

** 東都製鋼 K.K. 技術部

Table 1. Chemical components of samples.

| Sample marks | C | Si | Mn | Ni | Cr | Mo | Ti | N | Fe |
|--------------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|---------|
| #B 4 | 0.10 | 0.54 | 1.24 | 24.82 | 16.00 | 5.89 | — | 0.16 | Balance |
| #B 12 | 0.15 | 0.81 | 1.30 | 25.15 | 15.61 | 7.17 | — | 0.139 | // |
| #D 5 | 0.04 | 1.25 | 1.48 | 23.79 | 15.77 | 6.58 | 1.32 | — | // |

に自動的に記録せしめる Spectrogoniometer 法と通常の Debye-Scherrer 法 (写真法) の2つを用いた。

ガイガー・カウンター法による場合は, Cu および Cr の2種のターゲットを使用して, 同一試料より2種の廻折結果をとり, 結果の正確を期した. Cu ターゲット使用の場合の管球条件は 40KVP, 20mA に安定させ, Ni フィルターを使用して β 線を吸収した. Cr ターゲットを使用した場合は, 管球を 40KV, 8mA に安定させ, フィルターは用いていない. 本実験の主なる目的は, 各廻折線の θ をもとめることにあるので, スケーリング・スピードは比較的早く, 10/mn とした.

写真法では, Cu ターゲットを用い 40 KV, 6 mA, 1.5 h の条件で撮影し, 通常の Debye-Scherrer 法のごとく, コンパレーターの測定値より廻折線の θ を計算によりもめた.

(4) 電解分離した析出物の電子顕微鏡写真

電解分離により析出した析出物は, 電子顕微鏡によっても観察した. これには, レプリカを使用せず, 直接観察する透過方式を用いた.

(5) 析出組織の選択腐蝕

本実験に採用した選択腐蝕法は, Alkaline-Permanganate と呼ばれるもので, 4% NaOH 水溶液と, KMnO_4 飽和液を 1:1 の割合で混合した腐蝕液で, H. F. Beattie および F. L. Snyder¹⁾によると, Fe-基あるいは, Ni 基合金で, M_6C のみを着色検出するが MC , M_4C およびマトリックスには影響しないといわれ F. Kayser および M. Cohen²⁾も同じことを述べている. 村上試薬についてはすでに知られていることであり詳細は省略するが, 上記の Alkaline-Permanganate とほぼ同じ作用を示すものと考えられる. これらの2種の選択腐蝕液を使用して, 16-25-6 合金の析出組織を検出し, M_6C の存在を調べた.

III. X線廻折結果の解析法

Timken 16-25-6 合金の析出に際して, 現われそ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などより推定して M_6C , M_{23}C_6 , Cr_{23}C_6 , Cr Mo N_2 , $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, Cr_3C_2 , Mo_2C (含 Ti 合金では,

M_2Ti)などを予想し, さらに一部では σ 相の存在も唱えられているので, 上記の析出物の他に Fe-Cr-Mo-Ni σ および Fe-Cr σ をも追加した. M_6C , M_{23}C_6 , Cr_{23}C_6 , $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, Cr_3C_2 , Mo_2C , M_2Ti は A. S. T. M. X-ray Diffraction Data Cards (1952) より, その他の M_6C M_{23}C_6 および Cr Mo N_2 は H. F. Beattie および F. L. Snyder¹⁾の論文から, また Fe-Cr-Mo-Ni σ , Fe-Cr σ は, A. G. Allden²⁾の論文より, これらの化合物の各 (hkl) に対するそれぞれの面間隔 d と, 相対的なインテンシテイの値を得た. その他, 含 Ti 16-25-6 合金では上述の他に M_2Ti を考えた.

これらの化合物が Cu および Cr ターゲットによる X線によつて廻折された場合, すべての面方向の d に対する廻折線の θ を Bragg の式によつて計算し, θ をもとめた.

この計算によつてもとめた θ と, 電解分離した実際の析出物の廻折線の示す実測 θ とを比較し, 同時に両者の示すインテンシテイの関係をも考慮しながら, 実測廻折線の示すものを解釈して, 実在する析出物の種類を決めた. たとえば, $\text{CuK}\alpha$ については, M_6C , M_{23}C_6 , Cr_{23}C_6 , CrMoN_2 , $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, Cr_3C_2 , Mo_2C , Fe-Cr-Mo-Ni σ , Fe-Cr σ の資料中のすべての面方向の d から計算によつて得た θ と, 著者のチャートの示す θ とを一つ一つについて比較し, 同時にそのインテンシテイを考慮に入れて, 実測廻折線がどの化合物を表わすものかを検討した.

この場合, 化合物は複雑な形を示し, たとえば H. F. Beattie¹⁾等によれば, M_6C は $\text{M}_3'\text{Mo}_3\text{C} \sim \text{M}_4'\text{Mo}_2\text{C}$ であり, M' は Fe, および Cr であるが, 両者は固溶した形であろうとみている. これは, M_{23}C_6 の場合にも同様で, かような固溶の程度により既存の参考データの化合物の格子常数も若干変化してくることは当然で, これにより d が変化し, したがつて θ も変化してくる. したがつて, 計算上の θ と実測 θ とが合致しないのは, 格子常数がわずかに変つている場合もあるので, かようなときに格子常数が若干変化したものとして, 立方晶系では計算しなおして, さらに検討を加えた.

また電解分離した析出物に, マトリックスのオーステ

ナイトが一部混合してくることも考える。マトリックスは約 50% Fe であるので、Cu ターゲットの際には先ず問題ないが、Cr ターゲットを使用したさいには、オーステナイトの線もあらわれうることになる。これに対しては第 (V) 報にて測定した本合金のマトリックスの格子常数より $d = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ によつて、(111) (200) (220) (311) の各 d を求め、さらに Bragg の式より θ を計算して、廻折線解析の参考とした。

以上の解析法により、各試料に対し、それぞれ Cu および Cr ターゲットの使用の結果を別個に出し、つぎに両者を併せ検討し、両者に共通な結果はそのまゝとし、一方がやや不明瞭で他方が明瞭なものに対しては、明瞭なものの方を採用して、最終的な結論を出した。写真法によつて実験結果をえた一部の試料についても、カウンタ法の結果と比較検討した。

IV. 実験結果

(1) X線廻折結果

カウンタ法によつてえられた実験結果のチャートの一部を Fig. 1~5 に示す。これらは縦軸に相対的なインテンシティの相対的強さ、横軸に廻折角 2θ をとつている。下側に附記した化合物の種類と、その面方向 (h, k, l) は、顕著なピークを示したものに限り、小さいピークははぶいて図上の繁雑をさけた。しかし、V 考察に示した解析結果は、さらに小さいピーク全体にわたつて検討した結果である。また γ は電解分離したさいの抽出析物中に混入したマトリックスの一部があらわれたものである。

Fig. 1 は試料 # B4 を溶体化処理後 $800^\circ\text{C} \times 40\text{mn}$

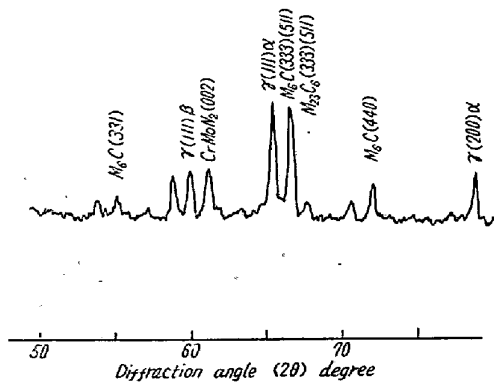


Fig. 1. Spectrometer recording of precipitated particles from 16-25-6 alloy (after $800^\circ\text{C} \times 40$ minutes aging), using chromium radiation. Miller indices of carbides and nitride are written in above the reflection on the chart. The angles given in the chart are two theta.

時効したもの (Cr ラディエーション) であり、Fig. 2 は試料 #B12 を $800^\circ\text{C} \times 75\text{h}$ 時効したものの Cr ラディエーションのチャートで、Fig. 3 は同上の Cu $k\alpha$

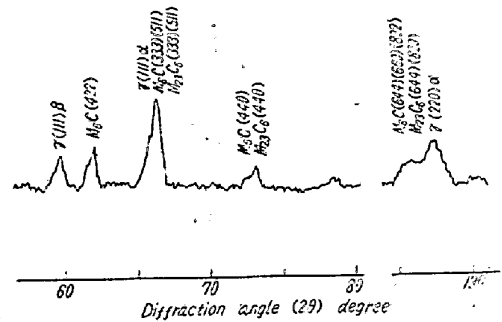


Fig. 2. Spectrometer recording of precipitated particles from 16-25-6 alloy (after $800^\circ\text{C} \times 75$ hours aging), using chromium radiation. Miller indices of carbides and nitride are written in above the reflection on the chart. The angles in the chart are two theta.

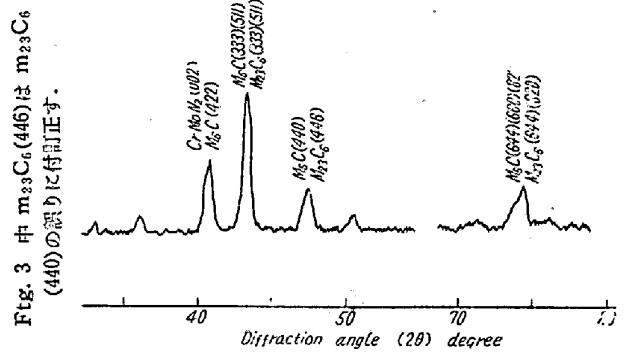


Fig. 3. Spectrometer recording of precipitated particles from 16-25-6 alloy (after $800^\circ\text{C} \times 75$ hours aging), using nickel-filtered copper radiation. Miller indices of carbides and nitrides are written in above the reflection on the chart. The angles given in the chart are two theta.

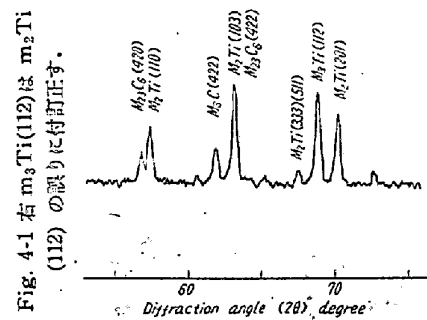


Fig. 4-1. Spectrometer recording of precipitated particles from sample #D5 after aging using chromium radiation. Miller indices of carbides and intermetallic compounds are written in above the reflection on the chart. The angles given in the chart are two theta.

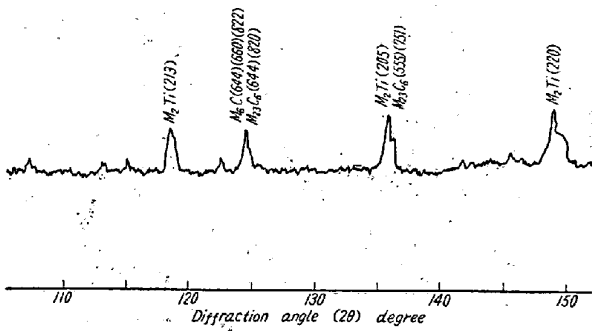


Fig. 4-2. Spectrometer recording of Precipitated particles from sample #D5 after aging using chromium radiation. Miller indices of carbides and intermetallic compounds are written in above the reflection on the chart. The angles in the chart are two theta.

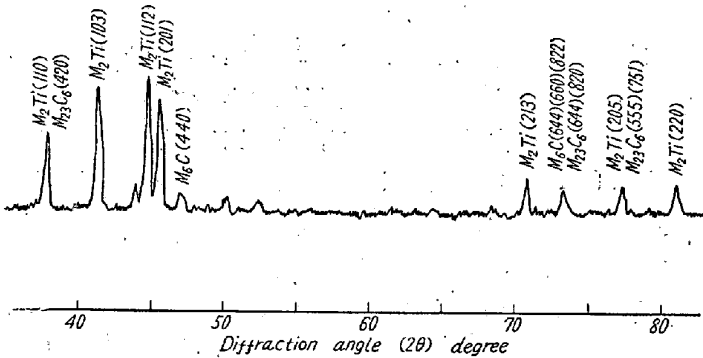


Fig. 5. Spectrometer recording of precipitated particles from sample #D5 after aging, using nickel-filtered copper radiation. Miller indices of carbides and intermetallic compounds are written in above the reflection on the chart. The angles given in the chart are two theta.

のチャートである。また、Fig. 4 は、含 Ti 16-25-6 合金として #D5 を溶体化処理後 800°C×75 h + 650°C×75 h の時効を加えたもの、Cr ラディエーションのチャートであり、Fig. 5 は同じもの、Cu $k\alpha$ におけるチャートである。

(2) 電解分離による抽出析出物の化学分析結果

電解分離によつて抽出した析出物中には、マトリックスの一部混入がさげ難いが、その化学成分の構成の傾向を知ることは出来るし、したがつて析出物の種類を予想

してX線解析の予備知識ともなし得、かつ解析結果の裏付けともなるものである。

試料 #B12 について、800°C×70 h および 700°C×150 h の時効をした試片から抽出した析出物について、N, Fe, Cr, Moなどにたいする化学分析結果と、それから計算した C10 とした場合の原子%比を Table 2 に示す。

この他にふくまれる元素は、主に Si と Ni であつたが、Nと親和力の高い Mo がマトリックスの 6% から 30%以上にましているの、Nと親和力の高い Si の高いことも、窒化物の存在から考えられることである。

また、A. G. Allten²⁾によれば、21% Ni, 18.7%Cr 3% W, 9% Mo 鋼でえられた Fe-Cr-Mo-Ni σ の化学分析結果を、34.4% Fe, 25% Mo, 25.3% Cr, 15.3% Ni と報告しているが、これに C, Nがないのは σ が CやNを固溶しがたいためであろう。

著者の分析結果では、C, N量ともかなりふくまれ、炭化物、窒化物の存在が予想される一方、Cr 量はそれ程多くはないので化学分析結果からも析出物は σ ではないと想像される。

(3) 電解分離による抽出析出物の電子顕微鏡写真

電解分離により抽出したる析出物を電子顕微鏡によりレプリカを用いずにて透過式にて直接観察した。(Photo 1) これによると、抽出された析出物中には、針状のものと六角状のものが見られ、針状のものが主体をなしている。また800°C×70 h 時効の試料から採つた析出物は700°C×150 h のものより粗大であつた。

しかし、電子顕微鏡の観察結果から、複雑な化合物の種類を推定することは出来ず、こゝでは参考に供するに留つた。

(4) 選択腐蝕による組織

(NaOH, k MnO₄) 試薬および村上試薬を使用して、Timken 16-25-6 合金の析出組織と、標準腐蝕による組織 (HCl 3, HNO₃ 1, グリセリン 2 容積比) とを比較した。

Photo. 2-(1) は試料 #B4 を 700°C×15 h 時効した場合の (NaOH, KMnO₄) 試薬の選択腐蝕であり、

Table 2 Chemical components of extracted precipitation particles.

| | Heat-treatment (sample #B12) | C % | N % | Fe % | Cr % | Mo % |
|----------|------------------------------|------|------|-------|-------|-------|
| Weight % | 800°C × 75 h | 1.23 | 2.14 | 12.07 | 14.99 | 36.00 |
| | 700°C × 150 h | 1.18 | 2.35 | 10.49 | 18.20 | 32.53 |
| Atom % | 800°C × 70 h | 10 | 15.2 | 22.8 | 28.5 | 37.1 |
| | 700°C × 150 h | 10 | 17.1 | 19.3 | 35.6 | 34.5 |



Photo. 1. Electron-micrographs of precipitated particles isolated from 16-25-6 alloy after aging at (1) 800°C for 70 hours, and (2) 700°C for 150 hours. $\times 3500$ (1/2)

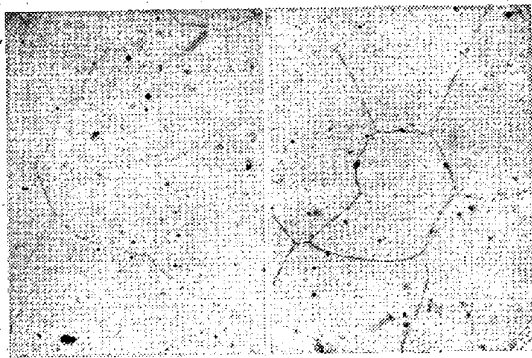


Photo. 2. Microstructure of 16-25-6 alloy after aging at 700°C for 15 hours, (1) etched by the alkaline permanganate reagent, (2) etched by Murakami reagent.

Photo. 2-(2) は同じ試料の村上試薬による組織である。この試料を標準腐蝕液で腐蝕したさいの組織では第(V)報にてのべたごとく、粒内にも微細な析出物が認められるが、選択腐蝕の結果では主に粒界のみがあらわれ、粒内には着色した析出物は見られない。さらに時効を続け700°C \times 100h の場合では、標準腐蝕では相当多量の析出物が粒内一面に分布してくるが、選択腐蝕では粒内に僅かに着色析出物が認められてくる程度である。しかし700°C \times 500h の時効後には、選択腐蝕によつても著しい析出物が粒内一面に分布してあらわれる。つぎに、時効温度を800°Cに上げると、800°C \times 40mn では、2段硬化の最初の硬度の山が出る時間であるが標準腐蝕では粒内にも析出物がかなり認められているのに対し、選択腐蝕では、粒内の析出物はほとんど着色されない。時効時間が、もう少し進んで800°C \times 6hとなり、硬度変化の第2段の硬化の時期となると、選択腐蝕の結果にも僅かながら粒内に着色析出物があらわれ始める。さらに時効時間が長くなつて、800°C \times 75hとなると、選択腐蝕によつても粒内一面に分布した析出物が認められてく

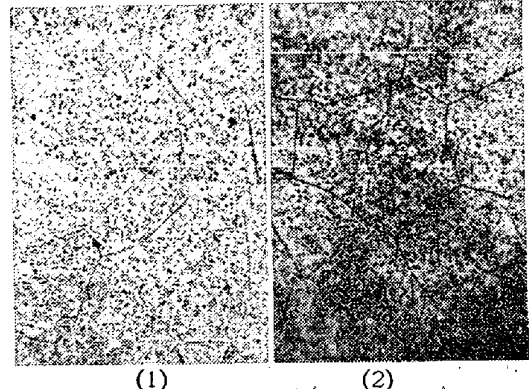


Photo. 3. Microstructure of 16-25-6 alloy after aging at 800°C for 75 hours, (1) etched by the alkaline permanganate reagent, (2) etched by Murakami reagent.

る。

時効温度が高くなつて900°Cとなり、たとえば900°C \times 1hでみると、その標準組織のみでは、粒内にも僅かながら析出物が見られるが、時効が一層進んで、900°C \times 15hとなると選択腐蝕によつても粒内析出物で着色される析出物の量も増加し、標準腐蝕組織と大差がなくなつてくる。

以上は、0.16%Nをふくんだ16-25-6合金の例であつたが、つぎに0.10%N含有の16-25-6合金においても同様の結果をえられたが、ここでは省略する。

選択腐蝕液として(NaOH, KMnO₄)試薬と、村上試薬との相違を、本報の結果からみると、両者とも同じ系統の結果をもたらすが、後者の方が力が強く、したがつてM₆C以外の炭化物も多少着色検出されうるとおもわれる。

V. 考 察

(1) X線廻折線の解析結果とその検討

実験結果を解析し、その結果を一覧表につくるとTable 3のごとくなる。

(a) 硬度の二段変化の部分の析出物

Timken 16-25-6合金を時効とすると、時効硬化過程が二段にあらわれることが多く、これについては第(V)報にても述べた。この場合の析出物について、第一の硬度の山を窒化物系、第二の硬度の山を炭化物系の析出物の析出に因ると考えている研究者⁴⁾⁵⁾も多い。本実験において、試料#B4, 800°C \times 40mnのものはこの硬度の第一の山を示す熱処理を加えたもので、800°C \times 50hのものは第二の山になるので、両者の電解抽出析出物の解析結果を比較した。その結果によると、何れも析出物としてM₆C, M₂₃C₆, Cr₂₃C₆, CrMoN₂の全部が存

Table 3. Analysis of X-ray diffraction data.

| Sample | Heat * treatment | Radiation | M ₆ C | M ₂₃ C ₆ | Cr ₂₃ C ₆ | CrMoN ₂ | (Cr, Fe) ₇ C ₃ | Cr ₃ C ₂ | Mo ₂ C | Fe-Cr-Mo -Ni σ | Fe-Cr σ | M ₂ Ti |
|-------------|------------------------------------|-------------|------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|------------|-------------------|
| #B4 | mn 800°C × 40 | Cr | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × | × | × |
| | | Cu | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ? | × | × | × | × | × |
| | h 800°C × 50 | Cr | ◎ | ○ | ○ | ○ | ? | × | × | × | × | × |
| | | Cu α | ◎ | ○ | ○ | ○ | ? | × | × | × | × | × |
| | 700°C × h 150 | Cr | ◎ | ○ | ○ | ○ | ? | × | × | × | × | × |
| Cu α | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ? | × | × | × | × | × | |
| #B12 | h 800°C × 75 | Cr | ◎ | ○ | ○ | ○ | ? | × | × | × | × | × |
| | | Cu α | ◎ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × | × | × |
| | 700°C × h 150 | Cr | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × | × | × |
| | | Cu α | ◎ | ○ | ○ | ○ | ? | × | × | × | × | × |
| #D5 | h 800°C × 50 +650°C × 50h | Cr | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × | × | × | ◎ |
| | | Cu α | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × | × | × | ◎ |

All heat-treatments involve the aging after solution-treatment.

◎ Present (especially evident)

○ Present

? Presumably present or absent.

× Absent or not detected because of the minimum quantity.

在していることがわかった。しかし、窒化物としての CrMoN₂ を主にあらわすとおもわれるチャートのピークは、800°C × 40mn の熱処理をしたものの方が明瞭に大きくあらわれており、初期の CrMoN₂ が相対的に多量に存在しているとも考えるが断定を下すまでにはゆかない。

(b) 時効温度 700°C および 800°C の 2 種における廻折線の相違

700°C × 150h の時効と、800°C × 75h の時効によつてあらわれた析出物の廻折線を比較してみると解析結果から考えられる析出物の種類に相違は認めず、何れも同じ種類の析出物が出ているという結論が出る。しかし、廻折線のあらわれ方に若干の相違があり、700°C × 150h の熱処理をしてえられた析出物の方が、800°C × 75h のよりカウンター法における解像力がやや優れていることが認められる。これは、前者の熱処理の方が、微細な析出物をともなつたためと考えられる。

(2) 選択腐蝕による組織からみた析出物

I にてのべたごとく、(NaOH, KMnO₄) 試薬は、Fe 基あるいは Ni 基合金で M₆C のみを選択的に着色検出するといわれており、村上試薬もこれと類似した作用を示すと考えられる。選択腐蝕の結果のみから析出物の種類を断定することはできないが、析出物 M₆C の存在は、X線廻折の解析結果からも確認されているので、選択腐蝕にて、認められた着色析出物は、M₆C であると推定してよいと思われる。

選択腐蝕における M₆C と思われるものゝ組織と、標準腐蝕液による組織とを比較すると、全般的に時効の初期では標準腐蝕にて相当量の析出物が認められている。に拘わらず、選択腐蝕による M₆C はほとんど認められない。しかし、時効が進むにつれて、M₆C の着色検出の量も多くなり、長時間の時効後には、両腐蝕液の差はほとんどなくなってくる。これから考えると、M₆C は比較的遅くあらわれ、M₆C の他に他の析出物が先行するのではないと思われる。X線解析の結果によると析出物として M₆C, M₂₃C₆, CrMoN₂ の存在が確かめられるので、M₆C に先行する析出物は M₂₃C₆, あるは CrMoN₂ とも考えられ、H. F. Beattie および F. L. Snyder¹⁾も、粒界に出るのは M₂₃C₆ ではないかともいつている。しかし、選択腐蝕法より信頼性の高い X線解析結果によれば、#B4, 800°C × 40mn の時効にて M₆C の存在が認められているので、選択腐蝕結果からの結論としては、M₆C は、析出の初期にも出るが、とくに後期においていちじるしいと考えるのが適当である。

(3) 析出物に対する結論

X線廻折法による電解抽出析出物の解析を主し、その化学分析値を参考とし、一方、普通試片の選択腐蝕の結果をも検討したる結果、Timken 16-25-6 合金の析出物は、主として M₆C, M₂₃C₆ であり、これに CrMoN₂ が加わつたものと結論される。(Cr, Fe)₇C₃, Cr₃C₂, Mo₂C, Fe-Cr-Mo-Ni σ, Fe-Cr σ は検出され得ず、

若し存在してもごく微量にしか過ぎないと考えられる。

含 Ti 16-25-6 合金の析出物は上記析出物 (CrMoN₂ を除く) と同系のものおよび M₂Ti であると思われる。

(a) M₆C

M₆C の構造については、H. F. Beattie および F. L. Ver Snyder¹⁾によれば、(Cr, Fe)₃Mo₃C~(Cr, Fe)₄Mo₂C であろうと説明されている。著者は A.S.T.M. X-ray Diffraction Data Cards 中より、M₆C として Fe₃Mo₃C によつて計算を行つた。こゝに、Fe と Cr の原子半径にはほとんど差がないので、Fe 原子の一部あるいは全部が Cr に代つても、格子常数の変化は、測定できぬ程小さいものに過ぎぬので、Fe₃Mo₃C よりえた計算値は (Fe, Cr)₃Mo₃C とほとんど同一と考える。したがつて、著者の用いた (Fe, Cr)₃Mo₃C と合致した析出物中の M₆C は H. F. Beattie のいうごとく (Fe, Cr)₃Mo₃C または (Fe, Cr)₄Mo₂C に近いものと考えられる。

さらに、この M₆C は CuKα によつても検出されているので、M₆C 中の Fe はほとんどないか、あるいは極く少量であると想像される。

(b) M₂₃C₆ および Cr₂₃C₆

M₂₃C₆ の構造については、H. F. Beattie などによれば、Cr₂₁(Cr, Mo)₂C₆ であろうと考えている。一方、Cr₂₃C₆ は Cr₂₁Mo₂C₆ まで Mo を固溶しようとするべている。著者の計算の元となつた M₂₃C₆ は A.S.T.M. のデータによる (Cr, Fe, Mo)₂₃C₆-Fe₂₁Mo₂C₆ によつたもので、この Fe は Cr に置換しても格子常数その他にほとんど変化がないから (Cr, Mo)₂₃C₆-Cr₂₁Mo₂C₆ と考える。この M₂₃C₆ から得た、θ と、Cr₂₃C₆ のデータからえた θ とはほとんど重複してあらわれているので、結果として M₂₃C₆ と Cr₂₃C₆ の存在が確められたとしても、M₂₃C₆ と Cr₂₃C₆ の両者が別個に存在しているとは限らない。こゝでは、むしろ M₂₃C₆ が存在したというべきで、M₂₃C₆ は、Cr₂₁Mo₂C₆ またはそれに近いものと考えらるべきである。

(c) CrMoN₂ については H. F. Beattie 他のデータ (六方晶形, a₀=2.84Å, C₀=4.57Å) の示す面間隔 d より計算によつて求めた θ から、著者の析出物にもこれが存在すると考えられたものである。著者の電解抽出析出物の化学分析の結果においても 2%N が認められ、これが窒化物として存在していたことは容易に想像されそれが CrMoN₂ であろうと想像される。

(d) (Cr, Fe)₇C₃

(Cr, Fe)₇C₃ については、X 線廻折の結果から、存否

の断定を下すまでには根拠が薄いので、存在のうたがいもあるという程度にすべきと思われる。

(e) M₂Ti

含 Ti 16-25-6 における M₂Ti の存在は CuKα によつても認められるので、チャート上の M₂Ti は Fe₂Ti より Ni₂Ti とみるべきである。しかし、これは Fe₂Ti の存在を否定するものでもろんなく (Fe₂Ti は顕微鏡にて認められる) むしろ Ni₂Ti の存在も認められたと見るべきである。

V. 総 括

本報では電解分離した析出物を X 線廻折、化学分析などによつて調査し、また普通の析出試料を選択腐蝕し、Timken 16-25-6 合金の析出物が何であるかを調べた。以下実験方法および結果を総括する。

1. 時効により析出した試料より電解法によつて析出物を分離抽出し、これを X 線廻折によつて解析し、他方化学分析によつて構成成分をも調べた。X 線廻折は、廻折線の 2θ およびインテンシティをスペクトロゴニオメーターによるカウンター法により直接チャート上に自動的に記録せしめる方法を主として用い若干の試料では写真法をも併用した。他方、M₆C, M₂₃C₆, Cr₂₃C₆, CrMoN₂ (Cr, Fe)₇C₃, Cr₃C₂, Mo₂C, Fe-Cr-Mo-Niσ, Fe-Crσ などの化合物につき、既存のデータよりそれぞれの化合物の各 (hkl) の面間隔 d とインテンシティの値をえて、Bragg の式により、これらの化合物が、CrKα CuKα の放射線によつて示す廻折線の θ を計算によつてもとめ、計算結果と、カウンター法のチャート上の θ および Debye-Scherrer 写真上の θ と比較検討した。

2. 他方上述の電解分離した析出物を化学分析して構成成分を調べ、また電子顕微鏡によつても観察した。

3. 選択腐蝕は、一般の析出試料について行ない、腐蝕液は、Alkaline-Permanganate, および村上試薬を用いた。これらの選択腐蝕は、主として M₆C を選択着色すると考えられる。

4. X 線解析、化学分析、選択腐蝕などの結果を総合すると Timken 16-25-6 合金の析出物は M₆C, M₂₃C₆, CrMoN₂ などであると考えられ、(Cr, Fe)₇C₃ は不明確なるも、存在のうたがいありと考えられる。また Cr₃C₂, Mo₂C, Fe-Cr-Mo-Niσ, Fe-Crσ は認められなかつた。M₆C, M₂₃C₆, CrMoN₂ などの化合物は 800°C×40mn, 800°C×75h, 700°C×150h のいずれの時効時間においても存在していることが認められた。これらの化合物中、M₆C は (Cr, Fe)₃Mo₃C~(Cr, Fe)₄Mo₂C

に近い形のもので、 $M_{23}C_6$ は $Cr_{21}(Cr, Mo)_2C_6$ と同係のものと思像される。含 Ti 16-25-6 合金では $CrMoN_2$ を除く上記析出物および M_2Ti (Ni_2Ti および Fe_2Ti) の存在が考えられる。(昭和 32 年 1 月寄稿)

文 献

- 1) H. F. Beattie & F. L. Snyder, Trans. A.S.M. vol. 45 (1953) 397
- 2) A. G. Allten, J. of Metals, Aug. (1954) 904

- 3) F. Kayser & M. C. Cohen, Metal Progress June (1952) 79
- 4) 小野, 小川: 鉄と鋼, vol. 38 (1952) 181
- 5) 今井, 田野崎: 鉄と鋼, vol. 40 No. 9 (1954) 940
- 6) 今井, 田野崎: 鉄と鋼, vol. 42 No. 12 (1956) 1132

鋼中のリンの迅速光度定量方法*

若 松 茂 雄**

RAPID PHOTOMETRIC DETERMINATION OF PHOSPHORUS IN STEEL

Shigeo Wakamatsu

Synopsis:

The procedures described were developed to provide a method for determination of the phosphorus in steel that is free from some of disadvantages in the conventional photometric method.

Dissolve a 0.1 gram sample in a 200 ml Erlenmyer flask with 3 ml of nitric acid (1 to 1) and 5 ml of perchloric acid (60%). Evaporate to fumes and then fume for approximately 2 minutes, cool, add 60 ml of water, and 0.5 gram of sodium sulfite, heat to boiling, and cool to 10 to 20°C. Precipitate the iron by the dropwise addition of ammonium hydroxide (1 to 1), and add 8 ml of sulfuric acid (1 to 5). Transfer to a 100 ml volumetric flask, add 5 ml of ammonium molybdate solution (5%). After 1 to 2 minutes, add 10 ml of sodium fluoride solution (5%) and 0.05 ml of stannous chloride solution (10%). Dilute to the mark and mix. Measure the transmittancy against water at 660m μ .

I. 緒 言

モリブデン青によるリン酸の比色定量(本報告では呈色の測定を肉眼によるものを比色定量とよび、機器によるものを光度定量とよぶこととする。)は古くから行われている¹⁾。また基礎的な研究は最近も報告²⁾されている。しかし鉄鋼中のリンの光度定量に利用されたのは比較的最近のことで、外国でも報告数はあまり多くない³⁾⁴⁾⁵⁾。本邦では従来リンバナドモリブデン酸アンモニウムによる比色定量法が一般に用いられ、学振法⁶⁾としてもこれが採用されていて、モリブデン青による光度定量法に関する報告は数が少ない⁷⁾。ただし最近 Hill の方法⁸⁾を改良した光度定量法⁹⁾が JIS 法として採用されることに内定しているが、この方法はヒ素の影響が顕著で、この妨害を除去するのに手数を要し、本報告の目的とする迅速法としては適当でない。

鋼中の微量のリンを定量するのに従来のリンバナドモ

リブデン酸アンモニウム法では精度が十分でなく、モリブデン青法による迅速簡易な光度定量法の確立が望まれているにもかかわらず、前述のように本法に関する研究があまり活潑でないのは、呈色の条件がむずかしく、かつ呈色の安定性が悪いのに主なる原因があるように考えられる。

著者は先年従来モリブデン青による鋼中のリンの光度定量法を検討し、フッ化物を使用して呈色の再現性を改善し学振に報告⁹⁾したが、その後さらに実験を行ない、また著者の方法を追試された特殊製鋼(株)の報告¹⁰⁾をも参考として、一層本法の精度をたかめ、かつ適用範囲を拡げることができたので報告する。

II. 試薬および装置

* 昭和 32 年 4 月本会講演大会にて発表

** 東都製鋼株式会社技術部