

Table 7. Chemical compositions of each position in heats (%).

Ch. No.	Positions	C	Si	Mn	P	S
No. 2	Top	0.55	0.45	0.55	0.012	0.016
	Middle	0.53	0.41	0.51	0.011	0.014
	Bottom	0.55	0.44	0.46	0.011	0.013
No. 4	Top	0.73	0.61	0.72	0.010	0.061
	Middle	0.72	0.62	0.74	0.011	0.064
	Bottom	0.71	0.68	0.72	0.011	0.066

つC%は平均している。この他の試料についても顕著な偏析は認められず、総じてこの程度の分析値の相異を No. 2 などの試料に見られた不明の現象に関係づけることは困難である。

V. 結 言

鋳鋼中の硫化物介在物が脱酸方法によつて、顕著に形状および分布状態が変るのに着目し、この種の介在物および酸化物系の清浄度の異なつた試料によつて高周波焼

入における焼割れ試験を試みた。その結果、次の事柄が結論される。

(1) 鋳鋼に存在する分散した珪酸塩、アルミナ系および球状または多角形の硫化物介在物は、焼割れ感受性に対する影響が明らかでない。

(2) これに対して、一次晶粒界にあらわれる共晶型硫化物は影響を与える。C 0.72% 炭素鋳鋼では面積率約 0.1% から、焼割れ感受性を増大せしめた。

(昭和36年11月寄稿)

文 献

- 1) 本間: 鉄と鋼, 48 (1962) 7, p. 856
- 2) R. D. CHAPMAN and W. E. JOMINY: Metal Progress, Sept. (1953), p. 67
- 3) 本間: 昭和 37 年春季大会前刷
- 4) SIMS, C. E. and F. B. DAHLE: Trans. Amer. Foundrymen's Assoc., 46 (1938)
- 5) S. L. CASE and K. R. VAN HORN: Aluminum in Iron and Steel, (1953)
- 6) 三谷, 広瀬, 小林: 大阪府工業奨励館報告 No. 4~2, (1952)

γ 型 Fe-Co-Cr-Ni 基耐熱合金に現われる

新二次相について\*

(γ 型耐熱合金の焼戻過程に関する研究—VI)

増 本 健\*\*

New Secondary Phase in the γ Type Fe-Co-Cr-Ni Base Heat-Resisting Alloy

(Studies on tempering process of the γ type heat-resisting alloys—VI)

Tsuyoshi MASUMOTO

Synopsis:

An unknown phase, which had been detected in the aged LCN-155 type alloys and temporarily designated as "X", was examined and discussions were made on the correlation with the additional elements such as C, N, Mo, W and Nb, the precipitate reaction in alloy during aging, the X-ray diffraction pattern, the lattice parameter, the specific gravity, and the chemical composition.

As the results, it was concluded that an unknown phase in the LCN-155 type alloys should be the new secondary phase unlike the well-known phases such as  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  and  $\eta'$  phase.

Further, a model of crystal structure was presented for the new phase. It was presumed that this phase, which was newly named as "π", might be the carbo-nitride compound having the following crystal structure:

\* 昭和 34 年 4 月本会講演大会にて発表 \*\* 東北大学金属材料研究所, 工博

Symmetry.....	Cubic
Space group.....	Fd 3 c
Unit cell dimension.....	$a_0=10.70-10.75 \text{ \AA}$
Number of atoms per unit cell .....	104
Chemical formula.....	$M_{11}(C, N)_2$
	(Cr, Co, Ni, Fe) <sub>8</sub> (Mo, W) <sub>3</sub> (C, N) <sub>2</sub> in the LCN-155 type alloy.

## I. 結 言

著者はすでに 5 報にわたってオーステナイト系 Fe-Co-Cr-Ni 基耐熱合金の焼戻過程に関する研究の結果を報告した<sup>1)~5)</sup>。この研究で、本系合金の焼戻過程に現われる析出相を検討している際に、非常に微細にかつ均一に粒内分布した時効硬化能のいちじるしい一つの新しい相を見出した<sup>6)</sup>。筆者はこの相を未知の析出相という意味で一応“X”と表記してきたが、この相は本合金系の高強度を荷つている重要な析出相である<sup>7)8)</sup>。そこで本報告では、この相が今日まで知られている化合物とは異なる新しい相であることを確認し、さらに進んでその化学組成、結晶構造なども考察した。

## II. 試料および実験方法

使用した試料は LCN-155 の合金成分のうち Co, Cr, Ni の各 20% および Fe の約 35% を基本成分とするオーステナイト合金に C, N, Mo, W および Cb の添加量の配合を変えた 16 種 (C および N = 約 0~0.2%, Mo+W = 約 0~10%, Cb = 約 0~1.5%) で、その化学成分を Table 1 に示す。

本研究ではまず“X”相と合金成分との関連性を調べて、この相のみが析出する合金を溶製し、この合金から

電解抽出法により“X”相のみを採取した。この残渣をもとにして、そのX線回折像、結晶型および格子常数を調べて既知の化合物と比較検討し、さらに時効温度-時間と格子常数との関係および炭化物反応過程から“X”相の合金中での挙動を考察した。またこの相の比重および化学式を求め、さらにホトメーターを用いて測定した回折線強度からその結晶構造をも推定した。

析出相の電解抽出は先に報告した方法<sup>3)4)</sup>と同様で、10% 塩酸水溶液中で約 10~20mA/cm<sup>2</sup> の電流密度で電解し、その後懸濁法により洗滌、採取した。またX線回折は Cu および Cr target を用いた Debye-Scherrer 法で行なった。

## III. 実験結果

先の第3報で報告したように LCN-155 実用合金 (No. 8 系合金) を高温時効した際の析出相の種類および相遷移は非常に複雑で、析出相は主として  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$ , Cb(C, N), “X”, Laves 相の 5 種で、時効により (約 800°C 以下の場合)  $M_{23}C_6 \rightarrow$  “X”  $\rightarrow$   $M_6C$  + Laves 相と遷移する<sup>9)</sup>。すなわち LCN-155 合金に現われる“X”相は  $M_{23}C_6$  に引き続いて準安定相として析出するが、この“X”相を解明する上にこの相と LCN-155 合金中の成分と如何なる関係があるか、またこの相のみが析出す

Table 1. Chemical composition

Number of alloys	Elements (Weight %)								
	C	N	Cr	Co	Ni	Mo	W	Cb	Fe
1	0.11	0.011	19.87	19.75	20.10	—	—	—	bal
2	0.13	0.012	20.71	19.64	20.01	—	—	0.92	//
3	0.15	0.085	19.76	20.26	20.00	—	—	—	//
4	0.17	0.080	19.75	19.90	20.11	—	—	1.10	//
5-A	0.15	0.015	19.23	20.24	20.52	3.83	2.56	—	//
5-B	0.24	0.014	19.68	21.32	19.00	2.98	2.90	—	//
6-A	0.15	0.008	19.21	20.37	19.79	3.25	2.90	0.76	//
6-B	0.20	0.018	19.80	20.63	17.84	3.34	2.39	1.38	//
7-A	0.17	0.019	20*	20*	20*	1.32	1.66	—	//
7-B	0.095	0.018	19.99	19.92	19.66	3.41	2.53	—	//
7-C	0.14	0.068	20.09	19.92	19.74	3.79	2.54	—	//
7-D	0.15	0.13	20*	20*	20*	4.88	4.55	—	//
8-A	0.08	0.163	22.28	20.80	21.24	3.46	2.40	1.12	//
8-B	0.15	0.06	19.63	19.92	20.24	3.22	2.52	0.90	//
9	0.01*	0.15*	20*	20*	20*	3.5*	2.5*	—	//
10	0.013	0.091	20.12	20.01	19.80	3.05	2.55	1.02	//

\* Additions.

Table 2. Correlation between the secondary phases and the additional elements in alloys

Number of alloys	Weight %			Atomic %			Major phases identified by X-ray analyses (750°C × 1000h)	Lattice parameter (Å)	
	C	N	Mo+W	C/N	Mo+W/C	Mo+W/N		M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	"X" phase
1	0.11	0.011	—	10.0	—	—	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (a)	10.54	—
2	0.13	0.012	—	10.8	—	—	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (m), CbC(a), Laves phase(r)	10.58	—
3	0.15	0.085	—	1.76	—	—	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (a)	10.55	—
4	0.17	0.080	—	2.12	—	—	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (m), CbC(a), Laves phase(r)	10.57	—
5-A	0.15	0.015	6.39	10.0	42.6	426	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (a), Laves phase(r)	10.65	—
5-B	0.24	0.014	5.88	17.1	24.5	420	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (a), Laves phase(r)	10.64	—
6-A	0.15	0.008	6.15	18.8	41.0	769	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (a), Laves phase(r) CbC(v.r)	10.66	—
6-B	0.20	0.018	5.73	11.1	28.6	318	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (a), Laves phase(r) CbC(v.r)	10.65	—
7-A	0.17	0.19	2.98	0.89	17.5	16	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (a), X phase(?)	10.62	—
7-B	0.095	0.18	5.94	0.53	62.5	33	X phase(a)	—	10.75
7-C	0.14	0.068	6.33	2.06	45.2	93	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (m), X phase(m)	10.67	10.78
7-D	0.15	0.13	9.43	1.15	62.8	73	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (a), X phase(r)	10.67	10.82
8-A	0.08	0.163	5.86	0.49	73.2	36	X phase(a), CbC(r), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (r), Laves phase(r)	10.65	10.82
8-B	0.15	0.06	5.74	2.50	38.2	96	X phase(a), CbC(r), M <sub>6</sub> C(r), M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (r), Laves phase(r)	10.64	10.78
9	0.01	0.15	6.00	0.07	600	40	Laves phase ?	—	—
10	0.013	0.091	5.60	0.14	430	62	Laves phase ?	—	—

Remarks: a...abundant, m...medium, r...rare, v...very

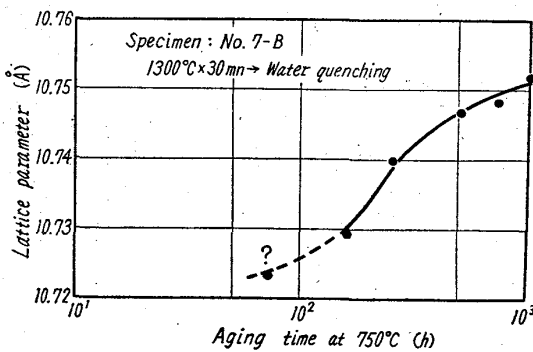


Fig. 1. Lattice parameter of "X" phase in No. 7-B alloy aged at 750°C

るような組成の合金があるかを検討する必要がある。

(1) X相と合金成分との関連性

Table 2は 1300°Cで 30mn 間溶体化処理した後750°Cで 1000h 時効した合金中の析出相の種類と C, N, Mo, W, Cb の配合量との関連を示す。No. 1~No. 6の合金では主として M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>炭化物が析出するが, No. 7および No. 8の合金では "X" 相も析出する。とくに No. 7-Bの合金ではすべての時効温度-時間に対して "X" 相のみが安定に存在する。各合金にあらわれる M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の格子常数は Mo, W を含まぬ場合約10.57 Å, 含む場合 10.64~10.67 Å でほぼ一定の値を示しているが, 一方 "X" 相は 10.70~10.82 Å 程度の範囲の値を示し, Cb を含む場合やや高くなる傾向がある。

Fig. 1は No. 7-B の合金を 750°C で時効した際の "X" 相の格子常数を示している。この図によると "X" 相は約 60h より析出し始め, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>を経ずに直接析出することが判る。初期の格子常数は約 10.72 Å 程度であるがその後時効とともに 10.75 Å まで増加する。この事実は "X" 相が M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>と同様に安定相として存在することを示し, "X" 相を解明しうる重要な鍵となった。

(2) "X" 相の回折像

先に述べたように LCN-155 実用合金では数種の相が共存するのでその X線回折像は非常に複雑である。とくに "X" 相の格子常数や回折線の配列が他の炭化物の M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>や M<sub>6</sub>C と非常に類似しているために "X" 相のみの回折像を分離解析することは困難である。しかし幸なことに No. 7-B の合金に "X" 相のみが析出することを見出し得た。また実用合金 No. 8-A の合金に特殊な熱処理を行なうことにより "X" 単一相組織の合金を得ることができた。すなわち第3報の時効析出相図<sup>9)</sup>から判るように, CbC は 850°C以下では析出せず, むしろ残留一次 CbC も分解することや, 金属間化合物の Laves 相は 750°C以下では析出し難いことから, 1300°Cで 30mn 間溶体化処理した後, 750°Cで 1000h 時効し, さらに再溶体化処理 (1250°C × 1h) を行なつて 750°Cで 500h 重複時効することにより単一 "X" 相

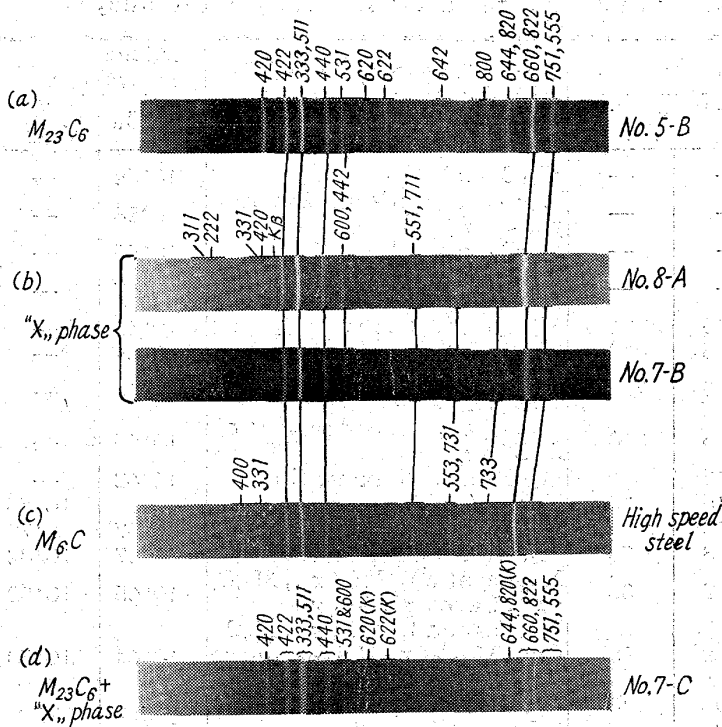


Photo. 1. X-ray diffraction patterns of  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  and "X" phase

のX線回折像を得ることができた。Photo. 1はかくじて得た No. 7-B および No. 8-A 合金中の "X" 相のX線回折像、および比較のために No. 5-B 合金中の  $M_{23}C_6$

および高速度鋼中の  $M_6C$  のX線回折像を示す。なお (d) は No. 7-C 合金から得た  $M_{23}C_6$  と "X" 相の混合回折像である。また Table 3 は "X" 相の Cu および Cr target による回折像の各面の格子面間距離および回折線強度を示す。この図表から判るように "X" 相の回折像は  $M_{23}C_6$  よりもむしろ  $M_6C$  に良く類似した回折線の配列をしている。しかし  $M_6C$  炭化物特有の (400), (331) の線がほとんど認められないのに、逆に (600) の線が強くなっているなどの顕著な差を認めることができる。

(3) "X" 相の結晶型および格子常数

"X" 相は約  $10.70 \sim 10.75 \text{ \AA}$  程度の格子常数を持つ面心立方格子の化合物である<sup>9)</sup>。この格子常数は今日まで認められている各種面心立方格子構造の化合物<sup>10)\*1</sup>のうち  $M_{23}C_6$  と  $\eta'$  ( $M_{12}C$  炭化物) の炭化物の格子常数に近く、ほぼそれらの中間の値である。一方  $M_6C$  炭化物とは  $0.3 \text{ \AA}$  以上の差がある。  $\eta'$  相は低炭素高タンゲステン鋼や Co-W-C 系合金中に  $M_6C$  ( $\eta$ ) と回折像が全く同型でありながら格子常数のいちじるしく小さい ( $10.84 \sim 10.90 \text{ \AA}$ ) 化合物として見出されたものである<sup>7)~9)</sup>。 "X" 相はX線回折線の配列から考えれば  $M_6C$

\*1 本論文の講演概要の Table 2 を参照<sup>10)</sup>

Table 3. X-ray data of "X" phase

(h k l)	Cu $K_\alpha$		Cr $K_\alpha$		(h k l)	Cu $K_\alpha$		Cr $K_\alpha$	
	I	d $\text{\AA}$	I	d $\text{\AA}$		I	d $\text{\AA}$	I	d $\text{\AA}$
111					662			W	1.231
200					840				
220					753, 911				
311			VW	3.232	842	VW	1.172	VW	1.172
222			VW	3.088	931				
400	VW	2.689	VW	2.682	844				
331	VW	2.456	VW	2.458	664				
420	VW	2.386	VW	2.385	771, 755	W	1.079		
422	M	2.195	MS	2.195	10-00, 860				
511, 333	VS	2.063	S	2.063	10-20, 862	VW	1.054		
440	W	1.899	M	1.895	773, 951	VW	1.037		
531					10-22, 666				
442, 600	W	1.793	M	1.785	10-42				
620					577, 11, 11				
533					880				
622	VW	1.615	VW	1.613	11-31, 971	VW	0.939		
444					10-44, 882	W	0.933		
551, 711	VW	1.505	W	1.502	668, 10-60	VW	0.921		
640					973, 11-33				
642			VW	1.433	10-62				
553, 731	VW	1.400	W	1.400	12-00, 884	W	0.895		
800					777, 11-51	W	0.886		
733	VW	1.312	VW	1.307	12-02				
644, 802	VW	1.295	VW	1.293					
660, 822	WM	1.266	S	1.265					
751, 555	VW	1.241	VW	1.240					

Table 4. Results of chemical analyses

A) Chemical compositions of residues extracted electrolytically

Number of alloys		Elements (%)									Total %	[M]/[C, N] ratio
		C	N	Cr	Co	Ni	Mo	W	Fe	Cb		
No. 7-B 1300°C × 0.5 h → W.Q. 750°C × 1000 h	wt%	1.47	2.62	31.85	13.77	17.77	22.50	5.47	6.64	—	102.1	4.95
	at%	6.65	10.16	33.26	12.69	16.44	12.74	1.61	6.46	—	100	
No. 8-B 1300°C × 0.5 h → W.Q. 750°C × 1000 h	wt%	1.82	2.24	19.55	9.77	7.83	20.57	4.90	5.05	24.57	96.3	4.08
	at%	9.57	10.11	23.76	10.48	8.43	13.55	1.68	5.71	16.71	100	

B) Atomic percent composition of elements in extracted residues

Number of alloys	Atomic ratio		Atomic ratio of metal atoms						
	C	N	Cr	Co	Ni	Mo	W	Fe	Cb
No. 7-B	39.6	60.4	39.9	15.3	19.8	15.3	1.9	7.8	—
No. 8-B	48.6	51.4	29.6	13.1	10.5	16.9	2.0	7.1	20.8

型炭化物と考えられるが、格子常数の点ではむしろ  $M_{23}C_6$  および  $\eta'$  に近く、 $M_6C$  とは大きな差がある\*2。

(4) “X” 相の比重および化学組成

750°C で 1000 h 時効した No. 7-B および No. 8-B の電解抽出残渣物の比重を測定した後、その化学分析を行なった。X線解析結果では No. 7-B は “X” 相のみ、No. 8-B は “X” 相を主体とし、その他少量の Cb(C, N),  $M_{23}C_6$  相, Laves 相を含んでいた。Table 4 は両合金の残渣の化学分析値および原子率に換算した値 (A), および C と N の原子比と金属元素間の原子比 (B) を示している。No. 7-B 合金からの残渣はすべて “X” 相であるから、No. 7-B の分析結果は “X” 相の化学成分を示す。すなわち金属原子と C+N 原子との比は約 4.95:1 で、C と N との比は約 4:6 である。また金属原子の組成は Cr 40, Mo 15, W 2, Co 15, Ni 20 および Fe 8 の割合である\*3。一方 No. 8-B では “X” 相以外に多少の別相を含むので “X” 相のみの化学成分を示さないが、[M]/[C, N] は約 4.08 で、C と N との比は 1:1 である。また金属原子の組成は Cr 30, Mo 17, W 2, Cb 21, Co 13, Ni 10, Fe 7 の割合である\*3。この両者の化学組成は化学分析および電解抽出上の誤差を考慮しても明らかに類似している。

以上の結果から “X” 相は C の他に N を相当量含み (約 50%), また金属原子として Cr を主体とする Cr+

Fe+Co+Ni を約 80%, Mo+W を約 20% 含み、金属原子と侵入型原子との比が約 5 の化合物であると考えられる。この [M]/[C, N] の比は  $M_{23}C_6$  および  $M_6C$  の場合の比が 3.83 および 6.0 であるから、ほぼこの中間の値である。なお No. 8-B の場合は金属原子中に Cb を 21% も含むが、これは残渣中に Cb 化合物や Laves 相が混入しているためであろうが、また “X” 相中にも相当量の Cb が溶け込んでいるとも考えられる。前述のように本合金の “X” 相の格子常数が増加しているのはこのためであろう。

また No. 7-B および No. 8-B の残渣の比重を測定した結果、前者は約 6.98, 後者は 7.46 であつた。この値は  $\eta'$  の値 ((Fe, W)<sub>12</sub>C=15.4) よりはるかに低く、むしろ  $Cr_{23}C_6$  の値 (6.91) に近い。今 “X” 相が  $M_{23}C_6$  または  $M_6C$  の結晶構造を持ち、その構成元素が上記の No. 7-B から得た化学組成から成るとしてその比重を計算した。その結果 Fm3m 型の結晶構造の場合には比重は 7.75, 一方 Fd3m 型の場合には 7.96 であつた。この値は “X” 相の実測値より相当大きい。

以上の化学分析および比重の結果から考えると “X” 相は Mo や W のような原子量の大きい元素の割合少ない、Cr の carbonitride であるといえよう。

(4) “X” 相の結晶構造

今まで X線回折像、格子常数、化学成分、比重の点から既知炭化物のそれらと比較して “X” 相を考察してきたが、既知炭化物ではすべての点で満足の行くように説明することはできなかつた。しかし X線回折像の配列、格子常数、化学組成、比重値、相の遷移 ( $M_{23}C_6 \rightarrow X \rightarrow M_6C$ ) などの点から “X” 相の結晶構造が  $M_{23}C_6$  (Fm

\*2  $M_6C$  の結晶構造のままにかかる格子常数まで減少し得るか疑問である。

\*3 いずれも炭化物形成能の小さい元素が多量含まれているが、X線回折の結果でも結晶粒の混入は認められなかつた。

3m 型)や  $M_6C$  あるいは  $M_{12}C$  (Fd3m 型) の結晶構造と極端に異なっているとは考えられない. 今“X”相に対して考えられる結晶構造は  $M_{23}C_6$  の Fm3m 型か,  $M_6C$ ,  $M_{12}C$  の Fd3m 型か, あるいはこれらに類似した別の結晶型かの 3 つの場合である. そこで次にこれらの可能性のある各結晶構造を順次に検討した.

一般に X 線回折線の強度は偏光因子, Lorentz 因子, 構造因子, 面の頻度数の積に比例するから, 次式により計算することができる.

$$I(hkl) \sim 1 + \cos^2 2\theta / \sin^2 \theta \times \cos \theta \\ \times P(hkl) \times |F|^2(hkl)$$

$\theta$ : ブラッグ反射角

$P(hkl)$ : 面  $(hkl)$  の頻度数

$F(hkl)$ : 面  $(hkl)$  の構造因子

なお構造因子は次式から求められる.

$$A(hkl) = \sum_n f_n \cos 2\pi(hxn + kyn + lzn)$$

$$B(hkl) = \sum_n f_n \sin 2\pi(hxn + kyn + lzn)$$

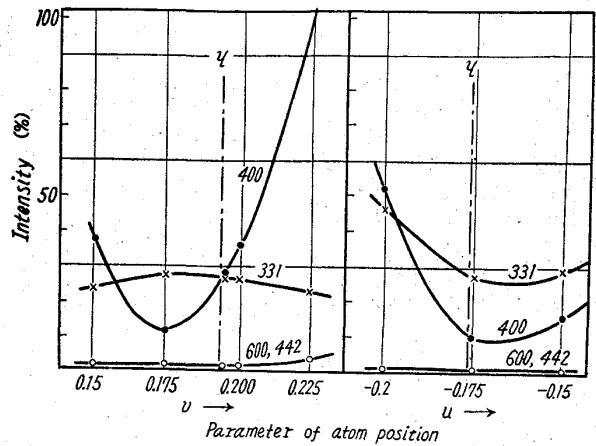
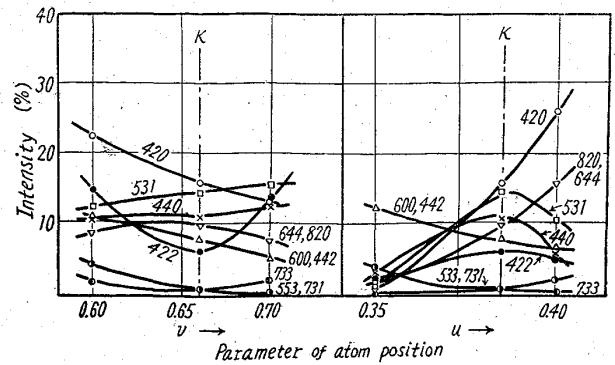
$$|F(hkl)| = \sqrt{A^2(hkl) + B^2(hkl)}$$

i) Fm3m 型または Fd3m 型の場合

$M_{23}C_6$  および  $M_6C$  の結晶構造は GOLDSCHMIDT<sup>10)</sup>により示されている. そこでまずこの結晶構造について調べた.

一般に各格子面の積分強度は構造因子中の原子散乱因子  $f_n$  および原子の位置を示す常数によつて変化する. すなわち各格子点を占める原子の位置および種類によつて回折像も変化する. それ故にまず“X”相を構成する原子, とくに  $f_n$  の値の大きい Mo, W が格子点のどの位置を占めるかを検討しなければならない. 実際には一定の格子常数をもつ単位胞子中の各原子の位置は隣接する原子間の距離や, その占める原子の半径によつて決まる. しかし一応簡単な目安をつけるために各原子の位置, すなわち Fm3m 型では a (4 原子), f (32 原子), c (8 原子), h (48 原子) の各位置, また Fd3m 型では d (16 原子), e (32 原子), h (48 原子) の各位置に, Fe, Co, Ni, Cr のような原子散乱因子の小さい A 群の原子と, W, Mo, Cb のように原子散乱因子の大きい B 群の原子が占める組合わせを考え, その各場合の結晶構造を持つ化合物の回折線積分強度を計算した. しかしいずれの場合も“X”相の回折像とは一致しなかつた. すなわち Fm3m 型および Fd3m 型の構造の各格子点を占める原子の種類の変化によつては“X”相の回折線を説明し得ないことを示している.

次に考えられることは各原子の位置の常数の変化による回折線強度の変化である. 一般に結晶構造が決つてい



(upper) a) Fm3m Space group (v:h position, u:f position)  
(lower) b) Fd3m Space group (v:h position, u:e position)

Fig. 2. Relation between the diffraction intensities of lattice planes and the parameters of atom positions

る場合には隣接原子の関係などから格子点の原子の位置はあまり移動するとは考えられない. そこで目安として“X”相の特徴ある回折線のみについて簡単に計算してみた. その結果を Fig. 2 に示す.“X”相の回折線強度と一致するためには Fm3m 型の場合, その結晶構造特有の回折線 (420), (531), (644, 820) などの強度が減少し, (600, 442) などが増加しなければならない. 一方 Fd3m 型の場合は (400), (331), (620) などが減少し, (600, 442) などが増加しなければならない. しかし Fig. 2 の a) および b) から判るようにいずれも満足しない.

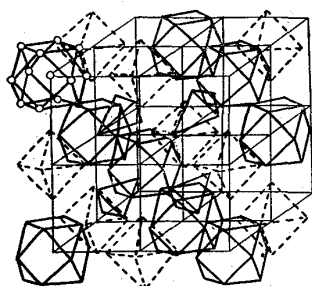
以上, 簡単な考察のみでは断定しかねるが, 一応“X”相の結晶構造は Fm3m または Fd3m 型ではないと考えられる.

ii) 新しい結晶構造の場合

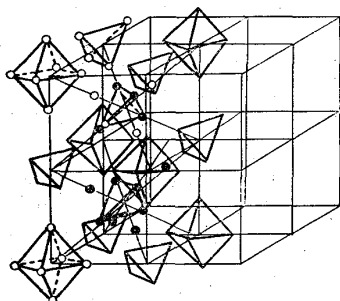
一般に,  $M_{23}C_6$  や  $M_6C$  のような複合炭化物の結晶構造は非常に複雑であるから, “X”相に対して全く新しい結晶構造を与えることは困難である. しかし幸なことに“X”相の回折像が  $M_{23}C_6$  や  $M_6C$  と類似した面心立方格子であるという点, および炭化物反応から  $M_{23}C_6$

Table 5. Comparison between the observed intensities of X-ray diffraction "X" phase and the calculated values of model I in Fig. 3.

<i>h k l</i>	No. 3-B, Xphase <i>I</i> obs. (CrK <sub>α</sub> )	Model I (24f:Mo) <i>I</i> calc.	<i>h k l</i>	No. 3-B, Xphase <i>I</i> obs. (CrK <sub>α</sub> )	Model I (24f:Mo) <i>I</i> calc.
111		4.8	620		1.6
200		3.7	533		1.5
220		9.4	622	V V W	3.9
311	(< 5)	2.3	444		1.8
222	(< 5)	9.1	551, 711	8.5	17.2
400	V V W	0.3	640		1.3
331	(< 5)	4.3	642		3.5
420	(< 5)	2.7	553, 731	14.8	21.1
422	45.5	38.1	800		0.1
511, 333	100	100	733	10.2	11.7
440	33.0	26.9	644, 820	V V W	8.1
531		6.7	660, 822	125.0	100.8
600, 442	16.0	22.4	751, 555	13.0	25.9



a) Model I: Simple face centered cubic structure (Fm3m)



● Interstitial atom (C, N)  
○ Substitutional atom

b) Model I: (Fd3C)

Fig. 3. Models of crystal structure presumed for new phase

多面体(h, a)が面心立方格子状に配列した Fm3m 型の結晶模型を考慮することができる。(Fig. 3 a))

b) CあるいはNの浸入型原子は置換型原子の位置する各多面体の面, すなわち正三角形あるいは正四角形と対応して対称の位置に入る。

c) 炭化物反応, 比重, 格子常数などから M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> および M<sub>6</sub>C の金属原子数や C + N 原子数に近い原子を含むと考えられるから, 単位胞子中の金属原子は92~96個前後, C + N原子は 16~24 個前後, その比, [M]/[C, N] は 3.83~6.0 程度と推定される。

と M<sub>6</sub>C 炭化物の中間に析出する準安定化合物である点などから次の仮定をもうけて結晶模型を推測した。

a) "X" 相の回折像のうち (333), (600) および (660) の回折線が強くなっていることから M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> や M<sub>6</sub>C と同様にオーステナイト相の結晶構造と類似していると考えられる。すなわちオーステナイト相の格子常数 (約 3.56 Å) の 3 倍 (約 10.68 Å) の格子常数を持つ単位胞子を考え、各原子により形成される正四面体(e) 正八面体(f), および中央に 1 原子を含む正

以上の仮定と International Table<sup>12)</sup> を基にして数種の結晶模型を組立て, その各模型の格子面の積分強度を計算した。その結果 Fig. 3b) の結晶模型で, f) の位置 (正八面体) に B 原子群 (原子半径の大きい元素) が入る結晶構造の場合に "X" 相の回折線強度と良く一致することが判った。Table 5 は Fig. 3b) の Model I に関して得た計算値および "X" 相の実測値の回折線強度の比較を示している。この強度 I は (333, 511) 面の値を 100 とした時の相対強度を示している。この Model I の結晶構造は Table 6 に示すように Fd3C 型に相当し, 金属原子は f の 24 個, e の 48 個, b の 16 個の計 88 個, また C および N 原子は b 位置の 16 個で, 金属原子と C + N 原子との比は 11 : 2 である。

以上の結果および前述した化学分析結果から "X" 相の化学式は (Cr, Co, Ni, Fe)<sub>8</sub>-(Mo, W)<sub>8</sub>-(CN)<sub>2</sub> であると推定し得る。またこの場合の比重を計算すると約 7.35 で, ほぼ "X" 相の実測値と一致する。

(5) "X" 相の形状

Photo. 2. は 750°C で 1000h 時効した No. 7-B 合金中の X 相の電子顕微鏡写真である。前報<sup>9)</sup> に示したように M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> に次いで析出する No. 8-B 実用合金中の "X" 相は針状晶であるが, しかし "X" 相のみが析出する No. 7-B 合金では主として角板状の形状をなしている。下の回折写真は角板状晶の 1 つを制限視野で電子回折したもので, この板状晶が "X" 相であることを示している。

IV. 考 察

著者は先に LCN-155 合金中に存在する 10.75~10.85 Å 程度の面心立方晶の化合物が新しい二次相であろうと推定して発表したが<sup>8)</sup>, その後 HAGEL および BEATTIE<sup>13)</sup> も本系合金中にこの相と思われる化合物を認め, η' と

Table 6. Crystal structure presumed to be a new secondary phase

Symmetry	Cubic
Space group	Fd 3 C
Unit cell dimension	$a_0 = 10.70 \sim 10.75 \text{ \AA}$
Number of atoms per unit cell	104=88M, 16C
Atomic parameters	(000, 0 1/2 1/2, 1/2 0 1/2, 1/2 1/2 0) 16 C at 5/8 5/8 5/8; 5/8 7/8 7/8; 7/8 5/8 7/8; 7/8 7/8 5/8 (b positions) 16 M at 1/8 1/8 1/8; 1/8 3/8 3/8; 3/8 1/8 3/8; 3/8 3/8 1/8 (b positions) 48 M at $v\bar{v}\bar{v}$ ; $v\bar{v}\bar{v}$ ; $\bar{v}\bar{v}\bar{v}$ ; $\bar{v}\bar{v}\bar{v}$ ; $1/4-v$ , $1/4-v$ , $1/4-v$ ; $1/4-v$ , $1/4+v$ , $1/4+v$ ; $1/4+v$ , $1/4-v$ , $1/4+v$ ; $1/4+v$ , $1/4+v$ , $1/4-v$ ; $1/2+v$ , $1/2+v$ , $1/2+v$ ; $1/2+v$ , $1/2-v$ , $1/2-v$ ; $1/2-v$ , $1/2+v$ , $1/2+v$ ; $1/2-v$ , $1/2-v$ , $1/2+v$ . (e positions) ( $v = -0.175$ ) 24 M at $w00$ ; $0w0$ ; $\bar{w}00$ ; $0\bar{w}0$ ; $00\bar{w}$ (f positions) ( $w = 0.195$ )
Atomic substitution	In $M_{11}C_2$ , W, Mo and Cb occupied the 24 (f) positions and Fe, Cr, Co and Ni occupied the 64 (e and b) positions.

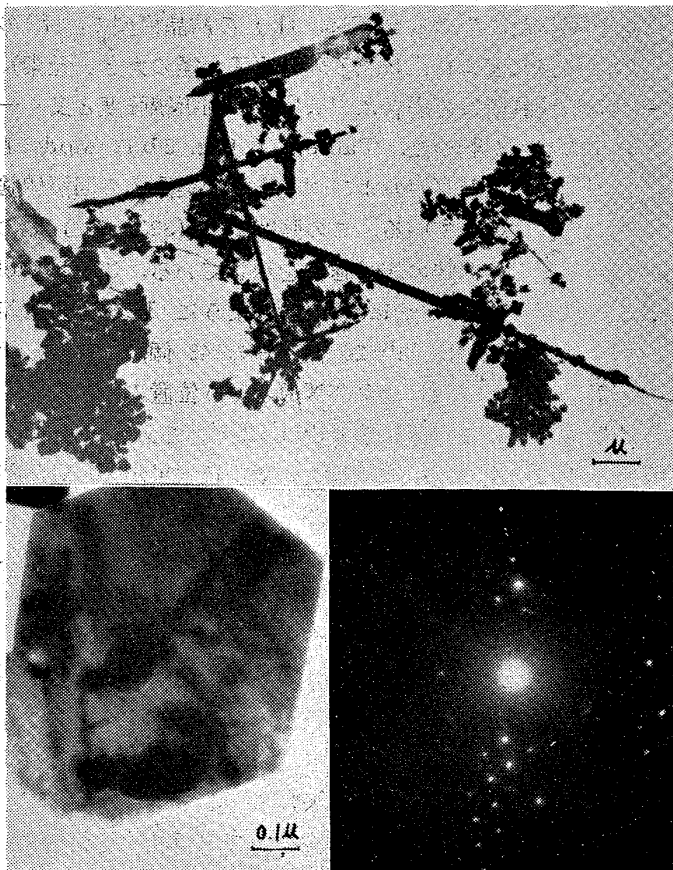


Photo. 2. Photograph of a new secondary phase ("X") by electron microscope.

して報告している。確かに  $\eta'$  相は "X" 相の格子常数に近い  $10.84 \sim 10.95 \text{ \AA}$  の格子常数を持つが、しかしその X 線回折像は  $M_6C$  と全く同型であり、ただ  $M_6C$  よりも炭素原子の少ない、しかも Mo, W のような元素の多い炭化物 ( $A_6B_6C$ ) と考えられている。また  $\eta'$  相は  $M_{23}C_6 \rightarrow M_6C \rightarrow \eta'$  の炭化物反応を経て析出する。しかるに著者の実験にとると LCN-155 合金では  $M_{23}C_6 \rightarrow X \rightarrow M_6C$  の遷移が生じ、"X" 相は  $M_{23}C_6$  と  $M_6C$  炭化物の中間に存在する準安定相として析出するし、また N 量の多い No. 7-B 合金では  $M_{23}C_6$  の析出を経ることなしに割合低温・短時間時効により直接オーステナイト相より析出する (Fig. 1)。もし "X" 相が  $\eta'$  相であるとするるとこのような Mo, W 量の比較的少ない合金からただちに Mo, W 量の多い、 $[M]/[C, N]$  の比の小さい  $\eta'$  が析出したり、また  $M_{23}C_6$  の次に  $\eta'$  ( $M_{12}C$ ) が析出し、最後に再び  $\eta'$  よりも  $[M]/[C, N]$  の比の大きい  $M_6C$  に遷移することになる。

以上の "X" 相に対する実験結果および考察の結果を纏めると Table 7 のようになり、"X" 相が新しい析出相であると考えた方が総ての点で良く説明できる。

すなわち LCN-155 合金中に析出する  $10.75 \text{ \AA}$  程度の面心立方晶化合物は Cr の他に炭化物形成能の小さい

Table 7. Consideration on new phases

Properties	$M_{23}C_6$ ( $\kappa$ ) phase	$M_6C$ ( $\eta$ ) phase	$M_{12}C$ ( $\eta'$ ) phase	New phase
X-ray diffraction	×	○?	○?	○
Lattice parameter	○?	×	○?	○
Crystal structure	×	×	×	○?
Density	○?	×	×	○?
Chemical composition	○?	×	×	○
Aging reaction	×	×	×	○



Co, Ni, Fe 元素の多い, Mo, W の少ない carbonitride で, Fd3C の結晶構造を持つと推測される。そこで著者はあらためてこの相を“ $\pi$ ”相と名付ける。

### V. 結 言

LCN-155 系合金に見出した未知の相を合金成分との関連性, 化合物の遷移, X線回折像, 格子常数, 比重, 化学組成などの点から既知化合物(主に  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$ ,  $\eta'$ )と比較しながら検討した。その結果, 既知の相とは異なる新しい相であろうという結論に達した。さらにこの新しい相に対して1つの可能性のある結晶構造モデルを提案した。すなわち新しい相は面心立方格子 (Fd3C型)で, 格子常数は約  $10.70 \sim 10.75 \text{ \AA}$ , 単位格子中の原子は104個 (内88個が置換型原子, 16個が浸入型原子), その化学式は  $M_{11}(C, N)_2$  であると推定した。なお LCN-155 合金中に見出した相の化学組成は  $(Cr, Co, Ni, Fe)_8-(Mo, W)_3-(C, N)_2$  であると考えられる。

最後に本研究を行なうに当つて御指導を頂いた東北大学教授今井勇之進先生, 並びに有益な御教示を頂いた東北大学教授小川四郎先生に深く感謝致します。

(昭和 36 年 9 月寄稿)

### 文 献

- 1) 今井, 増本: 鉄と鋼, 47(1961)2, p. 139~145
- 2) 今井, 増本: 鉄と鋼, 47(1961)11, p. 1607~1613
- 3) 今井, 増本: 鉄と鋼, 47(1961)12, p. 1689~1696
- 4) 今井, 増本: 鉄と鋼, 47(1961)14, p. 1903~1911
- 5) 今井, 増本: 鉄と鋼, 48(1962)5, p. 696~703
- 6) 今井, 増本: 鉄と鋼, 43(1957)3, p. 1062~1065
- 7) H. J. GOLDSCHMIDT: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 170 (1952), p. 189
- 8) E. N. KISLYAKOVA: Zhurnal Fizicheskoy Khimii, 17 (1943) p. 103
- 9) 佐藤, 西沢, 大橋: 日本金属学会誌, 21 (1957) 11, p. 662~666
- 10) H. J. GOLDSCHMIDT: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 160 (1948) p. 345
- 11) W. B. PEARSON: International series of monographs on metal physics and physical metallurgy, 4 (1958), "A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metal and Alloys.
- 12) "International Tables for X-ray Crystallography", published for the International Union of Crystallography by the Kynoch Press, (1952)
- 13) W. C. HAGEL, H. J. BEATTIE: Trans Amer. Soc. Metals, 49 (1957) p. 978~1004
- 14) 今井, 増本: 鉄と鋼, 45 (1959) 3, p. 387~389

## 溶融亜鉛による鋼材の侵食について\*

山 根 寿 巳

### On Erosion of Steel Plates in a Molten Zinc Bath.

Toshimi YAMANE

#### Synopsis:

The erosion of mild steel has been studied by E. J. Daniels in detail, but it was not understandable what composition steel should be used. There is an opinion that one should use a deoxidized and high-tensile strength steel plates such as boiler plates for zinc dipplating kettles. However, concerning the erosion by molten zinc bath, it is not always good to use such kinds of steel plates. It happens sometimes that a good erosion resistance to molten zinc bath is proved when an old steel plate is used which has been made by an inexperienced steelmaking technique. These are influenced by many factors. In this experiment, the author investigated the influences of carbon, manganese, silicon contents in steel plates, the deoxidation of steel, the molten zinc bath temperature and effects of aluminum addition in the zinc bath.

Experimental results show that a low-carbon steel plate shows a good erosion resistance molten zinc, and about 0.1% C steel is good for the practical use, and a deoxidized steel shows good erosion resistance to molten zinc bath. On the contrary, a high-silicon or a high-

\* 昭和 36 年 10 月本会講演大会にて発表 \*\* 日立造船(株)技術研究所, 工博