

Fig. 2. Effect of balanced sulphur content on glass boil defects.

るため今回は素地鑄鉄の化学成分の変化ならびに前処理について検討を加えつぎのような事項を理解することができた。

- 1) すべて boil はショットブラストの時間が増加すると減少する。
- 2) 過共晶あるいは高 C・E で析出したキッシュ・グラファイトは鑄物表面に酸化されたピットを形成し boil の発生を著しく増加する原因となる。
- 3) boil の発生は焼鈍により増加する。これは鑄物表面に凝固の際粗大なグラファイトあるいはキッシュ・グラファイトの酸化により生じた小さなピットに酸化物を形成する量が増加するためである。
- 4) boil の発生は Mn あるいはパーライトの存在により影響されない。
- 5) Mn によつて十分固定された S は boil の発生に影響を与えない。

文 献

- 1) E. R. EVANS, A. D. MORGAN: Inst. Vitreous Enamellers Bull., 10 (1960), p. 261
- 2) L. F. PORTER, P. C. ROSENTHAL: Trans. Amer. Soc. Metals., 44 (1952), p. 310
- 3) C. A. ZAPFFE, C. E. SIMS: Metal & Alloys., 13 (1941), p. 444
- 4) A. I. ANDREWS: Porcelain Enamels (1961), p. 107, Garrad Press
- 5) W. G. TONKS: J. Research & Development., 6 (1956), p. 241
- 6) L. VIELHABER: Ceram. Abst., (1950), p. 197

(189) Fe-C系の粒成長について

(Fe-X 2元系の粒界に関する研究—I)

東京大学工学部

工博 松下幸雄・佐川竜平・白石春樹

Grain Growth of Fe-C Solid Solution.

(Study on grain boundary of Fe-X binary alloys—I)

Dr. Yukio MATSUSHITA, Ryuhei SAGAWA and Haruki SHIRAISHI.

1. 緒 言

一般に粒界の存在は材料の諸特性に対して大きな影響を有している。例えば粒界の構造、合金元素を添加した際における粒界の構造変化、粒界移動、粒界拡散などは諸種の機械的性質、再結晶などの重要な 1 因子であろう。

内部摩擦を惹起する諸現象の内の 1 として粒界の緩和に基づくものがある。従来この現象は粒界の相互のすべりによつて生じるものとして説明されてきた。しかるにこのすべりとは具体的にはどういふことなのか、各種の性質が諸種の格子欠陥によりいわば原子的な次元から解明されてきたに反してこのような説明は全く不満足といわなければならない。他方粒界の動的性質という面から見れば粒界の移動 (migration) がある。粒界移動は内部摩擦における粒界緩和現象となんらかの関連を有しているのではないかという疑問が生じてくる。

粒界の移動はそれ自身としても再結晶や粒成長に関連して直接の重要性を有している。上記 2 個の現象を原子的な次元より把握せんとすれば、粒界拡散現象を明らかにする必要がでてくるであろう。以上の諸理由に基き当実験においては純鉄およびその 2 元系合金に関してこれら 3 現象間の関連を追求してみることにした。第 1 報として Fe-C フェライトの粒成長を解析し、従来得られていた内部摩擦のデータと比較検討した。

2. 試料および実験方法

実験に使用した素材の化学組成は Table 1 の通りである。

素材は 10mm φ の丸棒であつたが、これを冷間圧延によつて 0.5mm の板となし、この板を 850°C, 5 hr の湿水素処理によつて脱炭、脱窒を行なつた。内部摩擦 Snoek ピークの測定により C, N が 10⁻⁴ wt% 以下であることを確認した。次にトルエンを通過させた水素により約 0.02% の C を添加し、これを 800°C で湿水素処理を適当時間行なつて脱炭し C 量の異なる試料を作成した。C 量の決定は、Snoek ピークの高さ測定によつて行ない、[C wt%] = (Q⁻¹)_{max} の関係から算出した。

Table 1. Chemical compositions of raw material. (%)

| C | N | Si | Mn | P | S |
|--------|--------|--------|---------|--------|--------|
| 0.006 | 0.0094 | 0.0070 | <0.0005 | 0.00x | 0.0040 |
| Ni | Al | Co | V | Cr | Cu |
| 0.0019 | 0.0022 | 0.0019 | 0.0013 | 0.0008 | 0.0014 |

Table 2. Carbon content of specimens (%).

| | A | B | C | D | E |
|---|---------|--------|--------|--------|--------|
| C | <0.0001 | 0.0006 | 0.0023 | 0.0040 | 0.0097 |

これらのC量は Table 2 の通りである。

これらの試料を 0.5mm から 0.25mm まで冷圧し、さらに 500°C, 1hr の Ar 雰囲気中にて 1次再結晶焼鈍を行ない、粒成長実験の試料とした。

粒成長焼鈍は 600, 650, 700°C で 20min から 400 hr にわたって、試料を真空にした石英管中に封じ込んで行なった。焼鈍後、研磨、塩酸を微量添加したピクリン酸アルコール飽和溶液によつて腐食、粒界を現出せしめて、各試料の平均粒径の測定を行なった。

平均粒径の算出は、試料上に直線をひきこの直線による粒の裁断数が 100 個となる線分の長さを測定し、これを粒数でわつて粒径とした。同一試料に対して 5 回の測定を行ない測定値の内最大値と最小値を捨て、残り 3 個の値の算術平均をもつて平均粒径とした。

3. 実験結果および考察

実験結果を Table 3~5 に示す。

さて P. FELTHAM²⁾によれば純金属の粒成長に関して次式が成立する。

$$D^2 - D_0^2 = K_0 t \exp(-H/RT) \dots\dots\dots (1)$$

D: 時間 t における平均粒径, D₀: 時間 t = 0 における平均粒径, H: 粒界自己拡散の活性化エネルギー,

Table 3. Grain growth of annealed specimens at 600°C. (μ)

| | 1 1/3 hr | 74 hr | 114 hr | 200 hr | 412 hr |
|---|----------|-------|--------|--------|--------|
| A | 57.0 | 63.0 | 66.4 | 80.0 | 74.2 |
| B | 58.4 | 62.7 | 71.2 | 68.3 | 71.7 |
| C | 55.3 | 61.8 | 62.6 | 64.2 | 62.9 |
| D | 64.2 | 67.2 | 66.9 | 67.3 | 56.6 |
| E | 64.9 | 61.1 | 57.4 | 64.8 | 60.3 |

Table 4. Grain growth of annealed specimens at 650°C. (μ)

| | 1/3 hr | 1 hr | 4 2/3 hr | 16 hr | 65 hr |
|---|--------|------|----------|-------|-------|
| A | 52.7 | 58.4 | 54.4 | 56.6 | 66.7 |
| B | 60.2 | 65.6 | 76.5 | 74.2 | 77.3 |
| C | 53.5 | 74.7 | — | 99.5 | 71.2 |
| D | 61.0 | 64.2 | 65.0 | 67.3 | 70.2 |
| E | 68.8 | 70.1 | 81.9 | 67.6 | 79.9 |

Table 5. Grain growth of annealed specimens at 700°C. (μ)

| | 1/3 hr | 1 hr | 4 1/3 hr | 17 hr | 66 hr |
|---|--------|------|----------|-------|-------|
| A | 71.8 | 71.6 | 72.5 | 83.4 | 87.2 |
| B | — | 85.3 | 86.1 | 81.6 | 98.7 |
| C | 79.6 | 82.4 | 88.8 | 90.3 | 91.6 |
| D | 76.3 | 85.5 | 95.6 | 91.2 | 90.4 |
| E | 73.6 | 73.0 | 80.4 | 79.6 | 101.1 |

Table 6. Determination of constants in equation (2)

| | Temp. °C | m | -3+log k | H kcal/mol |
|---|----------|------|----------|------------|
| A | 700 | 0.77 | 0.161 | 22 |
| | 650 | 0.60 | 0.078 | |
| | 600 | 0.76 | -0.404 | |
| B | 700 | 0.60 | 0.165 | — |
| | 650 | 0.50 | 0.762 | |
| | 600 | 0.54 | -0.119 | |
| C | 700 | 0.29 | 0.787 | — |
| | 650 | — | — | |
| | 600 | 0.11 | 0.709 | |
| D | 700 | 0.11 | 1.33 | 32 |
| | 650 | 0.18 | 0.781 | |
| | 600 | 0.05 | 0.491 | |
| E | 700 | 0.56 | 0.475 | 59 |
| | 650 | 0.61 | -0.068 | |
| | 600 | — | — | |

* $k = k_0 \exp(-H/RT)$ 単位 μ^2/hr

K₀: 温度, 時間によらない常数

この式中の D₀ の値は決定困難であるから, D₀ を除去しさらに時間に関して一般化した次式をもつてデータを解析した。

$$D^2 - D_1^2 = k_0(t - t_1)^m \exp(-H/RT) \dots\dots\dots (2)$$

Table 3~5 の値を用いて, 最小 2 乗法により, m, log[k₀ exp(-H/RT)], H の値を推定すると Table 6 の値が得られた。

この表からわかるごとく, C の効果は m の値を減少させることおよび活性化エネルギー H の値を著しく増加させることの 2 点に現われている。

上表の活性化エネルギーの値をすでに G.M. MEAK¹⁾ が粒界緩和ピークに関して得ている活性化エネルギーと比較すると Table 7 が得られた。

両者を比較すると粒成長の活性化エネルギーは粒界緩和の活性化エネルギーよりかなり小さい。この主たる原因はデータの解析に純金属の場合に正しい(1)式を使用したためと考えられる。なお粒度決定の際のバラッキもある程度の原因をなしているであろう。しかしながら微量炭素による活性化エネルギーの著しい増加という点では両者とも同一の傾向を見せている。これら両現象をさらに深く比較するためには, ピーク温度, ピーク高さ, 粒度依存性などの因子に対しても考察を加えなければな

Table 7. Comparison of activation energy of grain growth with activation energy of grain boundary relaxation. (kcal/mol)

| | C% | | |
|--------------|----|--------|--------|
| | 0 | 0.0040 | 0.0097 |
| H growth | 22 | 32 | 59 |
| H relaxation | 46 | 65 | 77 |

らないが、両現象の活性化エネルギーのふるまいの似ていることはこれら両者間の関係を示唆するものであろう。

4. 結 言

純鉄に炭素を 0.0097% 以下添加して Fe-C 固溶体を作り、結晶粒成長の実験を行ない、粒成長の活性化エネルギーを決定し、粒界緩和内部摩擦の活性化エネルギーと比較した。多結晶体のデータの解析の困難さを考慮すると、多結晶などによる粒界移動の直接決定が最も望ましい。

文 献

- 1) G. W. MILES, G. M. LEAK: Proc. Phys. Soc. 78, 6, p.1529
- 2) P. FELTHAM: Acta. Met., (1957) 5, p. 97

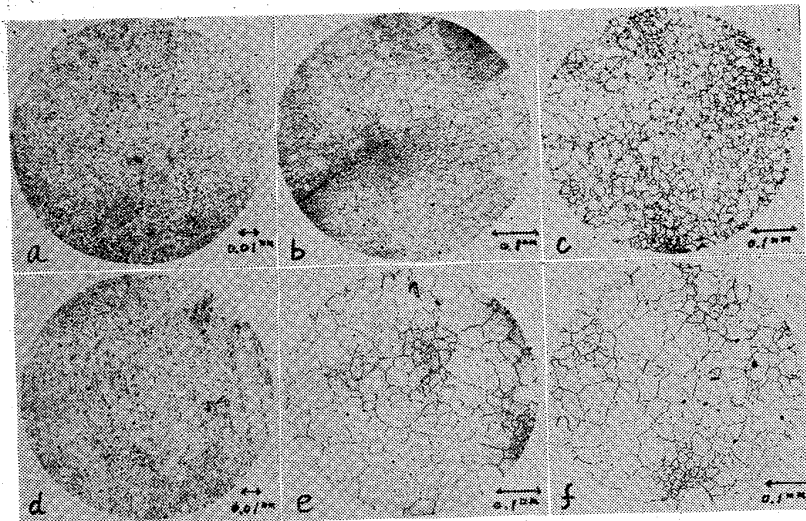
(190) 調質鋼の粒界現出について

日本製鋼所、室蘭製作所研究所
本間亮介・田部博輔・山下玉男・工藤浩一
Grain Boundaries Revealing of
Quenched-Tempered Steels.

Ryosuke HONMA, Hirosuke TABE,
Tamao YAMASHITA and Koichi KUDŌ.

1. 緒 言

鋼の顕微鏡観察において粒界を検出することは、割れの機構(粒界割れか、粒内割れか)の研究、あるいは機械的性質と結晶粒度の研究などにおいて重要なことである。



- Heat treatment—Spheroidized; 850°C-40 min-water quenched; Etched in picral. (×400)
- Same specimen as(a). Etched in picric acid-water-Lipon F solution and lightly polished. (×100)
- Same as(b). Re-etched in picral and lightly polished. (Original ×100)
- Heat treatment—Spheroidizing; 900°C-40 min-water quenched; Etched in picral. (×400)
- Same as(d). Etched in picric acid-water-Lipon F solution and lightly polished. (×100)
- Same as(e). Re-etched in picral and lightly polished. (×100)

Photo. 1. Photomicrographs of forged steel with composition of Table 1.

Table 1. Chemical composition of steel tested. (%)

| C | Si | Mn | P | S | Cr | Mo | V |
|------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| 0.80 | 0.30 | 0.23 | 0.010 | 0.010 | 1.81 | 0.25 | 0.08 |

Table 2. Commercial names of reagents tested.

| | |
|-------------|-----------|
| Lipon F | Salat |
| Monogen W | New bieve |
| My pet | Emarl S |
| Wonderful K | Acron |
| Number 1. | Pitch |
| Zab | Tel |
| Nissan Soap | Telstar |
| High top | Lipon P |
| Blue delux | Emarl 10 |

Table 3. Reagents which have effect to attack grain boundaries.

| Commercial name | Wetting agent in it |
|-----------------|-------------------------------|
| Lipon F | Sodium alkyl benzen sulfonate |
| Monogen W | Sodium alkyl sulfate |
| Emarl S | Sodium alkyl sulfate |
| Acron | Sodium alkyl benzen sulfonate |

る。しかし調質鋼の前オーステナイト粒界(以後「粒界」と呼ぶ)を明瞭に現わすには、一般に特殊な腐食技術が必要とする。

鋼のオーステナイト粒度を求める方法として浸炭法その他があるが、これらの方法は時間もかかり操作が煩雑で、粒度を正確に求めることができないとはかぎらない。そこで腐食液を使用して簡単に粒界を現わす方法が紹介されている。その考え方は腐食液の中に表面活性剤²⁾を添加して、粒界を優先的に腐食しようというのである。また粒界を明瞭に現わすため、脆化处理を併用³⁾することも行なわれている。

本報告では調質鋼の粒界を明瞭に現わす腐食液、腐食方法について研究した結果を紹介する。そのために市販の家庭用洗剤の大半を表面活性剤として腐食液の中に添加し、粒界腐食に効果のあるものを選び出した。さらにこの腐食法を使用した2, 3の試験結果を紹介した。

2. 腐食液および腐食方法についての試験

粒界を現わす試験に使用した供試材は Table 1 のごとき化学成分を持ち、寸法 15×20×10mm の鍛造材で球状化焼鈍後、850°C-1.5 hr 保持、水冷を行なった。したがって組織はマルテンサイトになっている。この供試材の研磨面を、普通に金属組織腐食液として使用されている飽和ピクリン酸水溶液中に