

Fig. 2 に示すような 5 型式の荷重—時間曲線が得られている。Ⅳ型の曲線が得られる最高の試験温度を遷移温度と定義した。

III. 実験結果

実験結果のうち焼鈍試片および 10% の引張歪を与えた試片の常温時効の遷移温度に対する結果を示すと Fig. 3 のようになる。図中の矢印はクラック発生 of 最高試験温度、すなわちわれわれのいう遷移温度を示す。

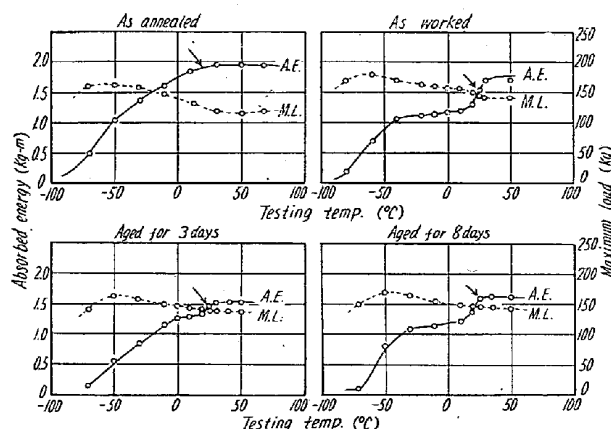


Fig. 3. Variation of testing temperature vs. absorbed energy and maximum load curves with strain aging at room temperature. (For the specimens strained 10%) Arrows show transition temperature.



Photo. 1. Load-time curves of the specimens strain-aged for 8 days at room temperature. (Strained 10%). Time mark 1/300 s



Testing temp. 50°C 50°C
Absorbed energy 1.95kg-m 1.47kg-m
Maximum load 85kg 144kg
(a) Annealed at 940°C (b) Strain-aged for 8 days (strained 10%)

Photo. 2 Difference of load-time curves between annealed and strain-aged specimens. Time mark 1/300 s

Photo. 1 には 10% 引張歪を与えた試片を常温で 8 日間時効させたのちに得られた荷重—時間曲線のうち遷移温度近傍のものを示す。Photo. 2 は焼鈍試片 および歪時効試片の遷移温度以上で試験した結果得られた荷重

—時間曲線である。Fig. 3 の示すように 8 日間まで常温時効させても遷移温度はいずれもほぼ 25°C で殆んど変わらない。最高荷重も殆んど不変である。焼鈍試片の吸収エネルギーは単調な変化を示すが引張歪を与えた試片のそれは、ある試験温度範囲にわたって水平部分を有することが特長である。水平部分が生じる例は第 1 報の冷間加工試片 および 焼入時効の 進んだ試片 でもみられた。Photo. 2 を得た試験温度はいずれも 50°C で両者とも試片は破断までいたらなかったが荷重の時間的変化にはいちじるしい差がみられる。

IV. 結 言

- (i) 軟鋼の歪時効にともなう遷移温度の変化はほとんど不変で焼入時効にともなう遷移温度の変化のいちじるしさにはおよばない。
- (ii) 歪を与えた試片の吸収エネルギーはある試験温度範囲で水平部分を示す。
- (iii) 最高荷重は歪時効の進行に関係なくほぼ一定である。
- (iv) 焼鈍試片に比べて歪時効試片の吸収エネルギーは全体的に低くかつ最大荷重は幾分大きい。

文 献

- 1) 作井, 中村, 大森: 鉄と鋼, 46 (1960) 2, p. 140

(112) 鋼の時効性におよぼす P, N の影響

(内部摩擦測定による)

八幡製鉄所, 技術研究所

大竹 正・青木宏一・○木村 勲

Influences of Phosphorus and Nitrogen on Aging of Steel.

(By measurement of internal friction)

Tadashi Ohtake, Kouichi Aoki and Isao Kimura.

I. 緒 言

鋼中の P, N 量が時効性におよぼす影響については縦来加工硬化ないし加工脆性に関したものが多く, 特に P の純粋な時効性に対する影響についてはほとんど知られ

Table 1. Chemical analysis of the steels tested.

No.	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	Insol. Al	Total N	Nas AlN	Total N-Nas AlN	
1	0.19	0.01	0.49	0.022	0.012	0.003	0.003	0.0052	0.0001	0.0051	Rimmed
2	0.22	0.01	0.42	0.025	0.025	0.002	0.002	0.0070	0.0002	0.0068	
3	0.15	0.01	0.40	0.022	0.017	0.003	0.002	0.0058	0.0001	0.0057	
4	0.27	0.01	0.58	0.058	0.010	0.004	0.005	0.0060	0.0002	0.0058	
5	0.18	0.02	0.54	0.043	0.009	0.003	0.005	0.0046	0	0.0046	
6	0.25	0.01	0.54	0.073	0.021	0.003	0.005	0.0067	0	0.0067	
7	0.22	0.02	0.50	0.064	0.020	0.004	0.006	0.0061	0	0.0061	
8	0.13	0.24	0.52	0.025	0.011	0.009	0.004	0.0093	0.0053	0.0040	Si Killed
9	0.21	0.23	0.76	0.036	0.015	0.002	0.004	0.0119	0.0011	0.0108	
10	0.21	0.23	0.76	0.038	0.018	0.002	0.003	0.0115	0.0008	0.0107	
11	0.12	0.21	0.59	0.030	0.014	0.010	0.006	0.0089	0.0051	0.0038	
12	0.12	0.21	0.59	0.030	0.012	0.010	0.005	0.0093	0.0057	0.0036	
13	0.17	0.23	0.64	0.029	0.014	0.008	0.030	0.0120	0.0054	0.0066	
14	0.17	0.23	0.66	0.032	0.017	0.007	0.015	0.0131	0.0035	0.0096	
15	0.19	0.23	0.58	0.028	0.020	0.013	0.002	0.0149	0.0078	0.0041	Si+Al Killed
16	0.18	0.24	0.58	0.028	0.019	0.014	0.004	0.0119	0.0093	0.0026	
17	0.23	0.24	0.72	0.018	0.020	0.024	0.007	0.0124	0.0112	0.0012	
18	0.17	0.23	0.69	0.016	0.021	0.024	0.012	0.0104	0.0097	0.0007	
19	0.18	0.22	0.59	0.026	0.019	0.017	0.006	0.0115	0.0102	0.0013	
20	0.17	0.23	0.59	0.026	0.018	0.017	0.006	0.0113	0.0098	0.0015	

ていない、一方最近内部摩擦 (I. F.) の測定によつて、鋼中 solute N を $10^{-6}\%$ の精度まで定量可能になり、その一応用として時効の本質を極める上に有用な手段となつてゐる。そこで、I. F. 測定を併用しつつ鋼中 P, N の時効性におよぼす影響について調査した。

II. 実験方法

供試材は Table 1 に示す 20 種の熱間圧延鋼板で、試料はいずれも 950°C 1 h 加熱焼準後、5 号引張試験片および I. F. 試験片 ($2 \times 10 \times 180 \text{ mm}$) に加工し、これを 550°C 3 h 加熱徐冷した。

歪時効量は引張試験および I. F. 測定によつて、下記 (1)~(4) のごとく求めた。

(i) 引張試験による時効量の測定

σ_A ...10%引張応力,

σ_B ... $100^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ h}$ 時効材の降伏点 (Y.P.)

Y.P. 増加量 $\Delta\sigma_y = \sigma_B - \sigma_A$ (kg/mm^2) (1)

Aging Index = $(\sigma_B - \sigma_A) / \sigma_A \times 100 (\%)$ (2)

(ii) 10%引張後の I.F. の変化測定

Q_{15}^{-1} ...10% 引張後 15mn 後の I.F

Q_{180}^{-1} ... " 180mn "

Q_{aged}^{-1} ... " $100^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ h}$ 時効後の I.F

時効量 $S_1 = Q_{15}^{-1} - Q_{180}^{-1}$ (3)

$S_2 = Q_{15}^{-1} - Q_{\text{aged}}^{-1}$ (4)

また鋼中 N 量は

(i) 化学分析から total N (1') および固溶 N $\cong$ total N - N as AlN (2') を求め

(ii) I. F. peak の高さ Q^{-1} から

solute N (total) = $0.00442 \times T \times (1/Q)_{\text{max}}$ (3')

を求めた。

III. 実験結果

Fig. 1 は Y.P. 増加量または aging index と total N

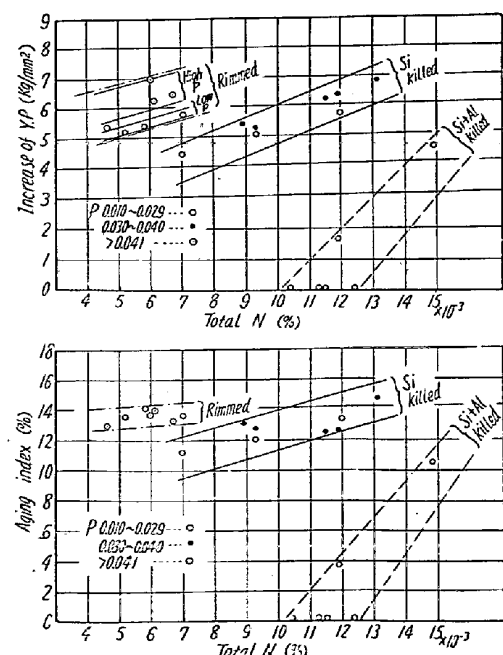


Fig. 1. Relation between increase of Y.P. or aging index and total N.

N の関係で rimmed 系, Si-killed 系, Si+Al killed 系でそれぞれ傾向範囲が異なる. すなわち total N はこの順に多くなっているが, 時効量はむしろ少なくなっているしかし同一脱酸型式のものでは total N の多いほど, また P の高いほど時効量は大となる.

Fig. 2 は同様に total N-N as AlN の関係で, すべてのデータが同一傾向範囲に入り時効性を左右する

因子が total N よりもむしろ total N-N as AlN であることを示し, 0.003% 以上で時効性は急激に大となり, 0.005% 以上ではほとんど一定値を示す. なお, この表示方法では鋼中 P 量の影響は明瞭でない.

Fig. 3 は I.F. peak の高さから, 全部を N として求めた solute N (total) との関係で Fig. 2 と同様に脱酸型式には無関係に各データは同一曲線上にのり, 時効性を左右するものが, 固溶 N であることを明示している. また $P > 0.030\%$ のものは, 低 P のものに比し, 時効性は大で, 特に solute N の低い方が P の影響は大きいように思われる.

Fig. 4 は 10% 引張後常温における I.F. の変化から求めた S_1 , S_2 , Q_{15}^{-1} と solute N (total) の関係で, solute N の多いほど, S_1, S_2, Q_{15}^{-1} は小さくなり, 鋼中 P 量が 0.030% 以上で

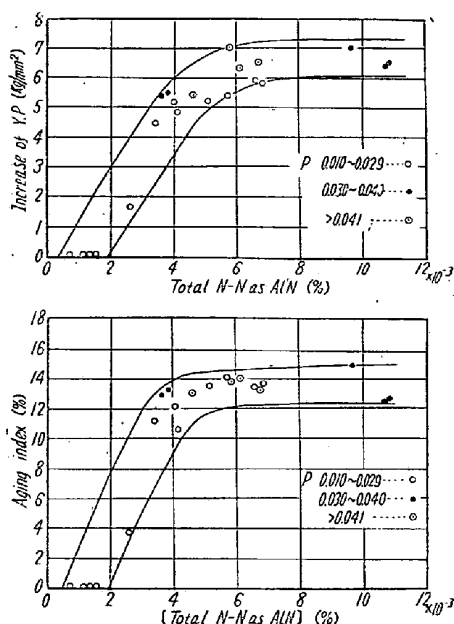


Fig. 2. Relation between increase of Y.P. or aging index and [total N-N as AlN]

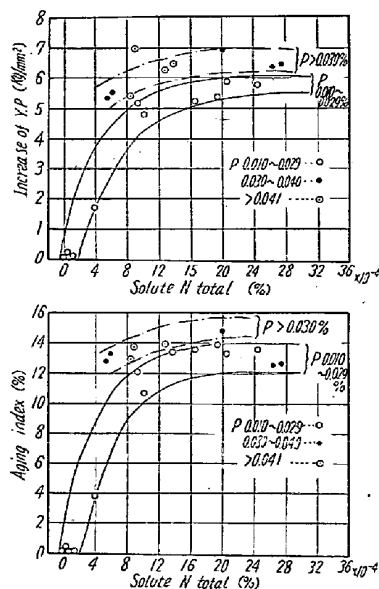


Fig. 3. Relation between increase of Y.P. or aging index and solute N by I.F.

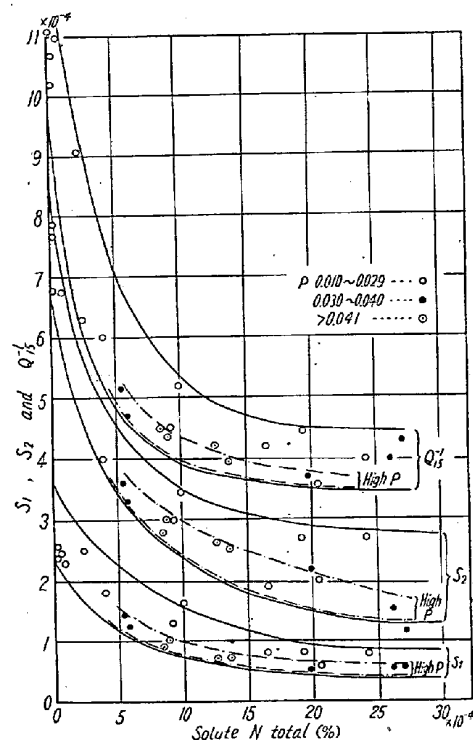


Fig. 4. Relation between S_1 , S_2 or Q_{15}^{-1} and solute N (total).

は S_1 , S_2 , Q_{15}^{-1} は一層小さく, P の影響が認められる. なお solute N $> 1.5 \times 10^{-3}\%$ となると, S_1 , S_2 , Q_{15}^{-1} は大体飽和するように思われる.

IV. 考 察

今回の試料中に含まれる N の形態を細分すれば, ⑧ AlN として Al と化合しているもの, ⑨ Silicon nitride として Si と化合しているもの, ⑩ 固溶している Al, Si, P などと化合物は作つてはいないが, これらの元素と N との結合力が強いのか, またはその元素のまわりの格子歪などにより, そのまわりに atmosphere として抱束されているもの, ⑪ 結晶中の転位, imperfection などに固着されているもの, ⑫ 結晶格子間に自由に固溶しているもの, となる. しかし, 実際に時効性に直接関係する N は時間とともに鋼中を拡散し得る形態であるべきであるから, ⑫ に属するものが大部分であり, あるいは付加的に⑩⑪の一部もこれに関係するかもしれない. 一般に化学分析による total N は⑧~⑫の N すべてを含んでおり, また固溶 N として求めた total N-N as AlN は⑫の外に⑧⑨⑪の形態で存在する N を含んでいる. Fig. 5 は I. F. peak から求めた solute N と化学分析による total N-N as AlN の関係を示したもので, 同じ total N-N as AlN に対して $P > 0.030\%$ のものは, $P < 0.030\%$ のものに比し, solute N は 7 割程度で, 後の 3 割は, I. F. peak の

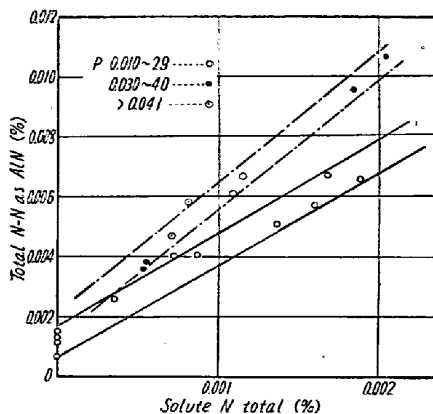


Fig. 5. Relation between [total N-N as AlN] and solute N (total).

の Fe-P site の peak としては認められていないところから、P と半結合状態で P のまわりに固着されているがその状態は鋼中を容易に移動し得て時効性にも関与しうるものと考えられる。しかし、この P にもとづく半結合状態の N atmosphere が時効性に対する間接的な P の影響として現われているように解されるがこれらの点についてはさらに実験を重ねて検討する必要がある、断定的なことはいえない。

V. 結 言

結果を要約すれば、

1. 各種時効量と total N の関係をみると、Rimmed 系、Si-killed 系、Si+Al killed 系では傾向範囲が異なる。しかし total N-N as AlN, solute N (total) などでは同一曲線上にのり、時効性が固溶 N に起因することは明瞭である。
2. 時効性は total N-N as AlN $< 0.003\%$, solute N (total) $< 0.0002\%$, $S_1 > 2.0 \times 10^{-4}$, $S_2 > 6.0 \times 10^{-4}$ で極度に小さくなる。
3. 鋼中 P 量の影響は $P > 0.030\%$ で時効性は増大の傾向にあり、特に鋼中 solute N の低い場合にその影響はいちじるしい。
4. P の時効性におよぼす影響の mechanism については、N の鋼中における存在形態に対して影響を与えているようで、時効性に対しては間接的に作用するよう思われるが、なお不明な点もあり、さらに実験を重ねて検討する必要がある。

(113) 塩基性鋼滓中のフッ素の定量

(塩基性鋼滓の化学分析法の研究—Ⅳ)

東都製鋼

工博 若 松 茂 雄

Determination of Fluorine in Basic Slag.

(Study on the chemical analysis of basic slag—Ⅳ)

Shigeo Wakamatsu.

I. 緒 言

塩基性鋼滓中の F は従来 $PbFCl$ による重量法¹⁾、あるいは $PbFCl$ の沈殿を HNO_3 で溶解したのち、 $AgNO_3$ を加え $AgCl$ を生成させ過剰の $AgNO_3$ を $KCNS$ 標準液で滴定する容量法²⁾が多く用いられている。しかし、これらいずれの方法も操作が繁雑で分析に長時間を要するばかりでなく、熟練者でなければ良好な結果を得ることができない。著者は未熟練者でも容易に、しかも迅速にフッ素の定量のできる簡易な分析法を見いだすために、燃焼法を検討し、簡易な装置で比較的短時間に精度よく定量する方法を確立した。

また、迅速法として試料を酢酸で分解し、残分として残った CaF_2 中の Ca を定量し、 CaF_2 量を算出する方法³⁾がある。この方法についても検討を加え、分析操作の改良を行なった。

II. F の定量 (燃焼法)

1. 分析操作

試料 $0.05 \sim 0.2 g$ を予め SiO_2 $0.5 g$ および V_2O_5 $0.5 g$ をまぜ合せて入れてある磁器ボートにはかり採り、管内の中央部の温度約 $1300^\circ C$ の燃焼管 ($800 \sim 900^\circ C$ の部分に銀鋼を詰める) 内に挿入する。気密にセンをしたのち水蒸気を添加した酸素を $50 \sim 100 ml/mn$ の割合で送入し、生成した SiF_4 を吸収ビン (3 コを連結して使用する) 中の水に吸収させる。約 $10mn$ 後酸素の流速を $200 \sim 300 ml/mn$ とし、燃焼炉の温度を徐々にあげ約 $10mn$ 後 $1400^\circ C$ に達するようにする。試料を炉内に挿入してから $60mn$ 後酸素の送入をやめる。吸収液を $500 ml$ 三角フラスコへ移す。このさいガラスキャップ、導管などを水で洗い主液に合せる。フェノールフタレインを指示薬として $0.01N$ $NaOH$ 標準液で滴定する。つぎにマンニット $0.5 g$ を加え引きつづき $0.01N$ $NaOH$ 標準液で滴定し、つぎの式によつて F 量を算出する。

$$F(\%) =$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{第1滴定 } 0.01N \text{ } NaOH \text{ 使用量}(ml) + \\ 3[\text{第2滴定 } 0.01N \text{ } NaOH \text{ 使用量}(ml)] \end{array} \right\} \times 0.0190$$

試 料 (g)

2. 検 討

CaF_2 を SiO_2 と混じて酸素気流中で加熱すると SiF_4