

# 材技研 1966

# NO. 2

# ニュース

科学技術庁 金属材料技術研究所

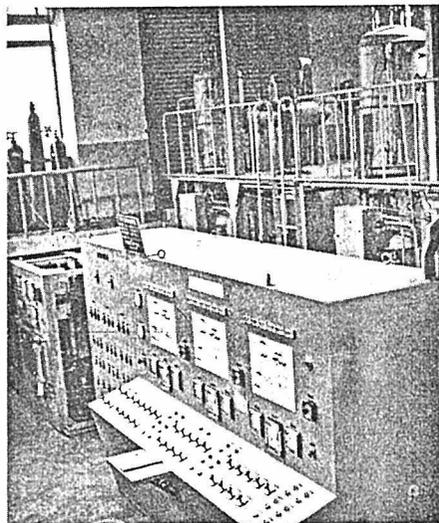
## 動水腐食試験装置

### 4号機

従来の動水腐食試験装置 1, 2 および 3 号機 (材技研ニュース No. 2, 1961., No. 2 1963., No. 8., 1964) で使用する試験水は比抵抗が  $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  以上の純水で, 試験中溶出あるいは機械的にはくりした腐食生成物は, バイパス回路を通して試験中一定の純度を保つようになっているが, 同装置 4 号機は, 純水に微量なガスあるいはイオンを添加して, 試験中一定の濃度を保ったときの各種金属の腐食挙動を調べることを目的とした。装置の概要はつぎの通りである。

最高使用温度	350°C
最高使用圧力	200kg/cm <sup>2</sup>
流速	2 ~ 15m/sce
分析可能な添加ガス およびイオン	水素, 酸素, 窒素, 塩素
試験水送入力	25l/hr max.
試験片形状, (1)板状 および枚数	100×17×0.8mm, 150枚
(2)管状	外径18mmφ, 厚さ1 mm, 長さ100mm30個
接液部	SUS32

本装置の構造は, ケミポンプで強制循環する主回路に試験片を投入し, 主回路には試験水調質槽で一定濃度に調整された試験水を, 高圧ポンプで常に一定量送り込んで主回路の圧力を一定に保ち



ながら, 減圧流量調整弁から排水するようになっている。調質槽の試験水が流出して一定量以下になると自動的に給水槽から純水が送り込まれて満水になり, これに目的のガスあるいはイオンを含む原水が入り調質槽の試験水は前回と同一濃度になって試験は連続して行なえるようになっている。

4号機を用いてオーステナイトステンレス鋼の流水中の腐食と溶存酸素との関係をしらべている。

## 減圧下における二、三の元素の蒸発速度

減圧下で鉄および鋼を熔融するときは、脱ガスや化学反応の他に溶鉄および合金元素の蒸発を伴う。この蒸発現象が合金成分の蒸発損失を招くという欠点となるばかりでなく、この現象を利用して有害元素の除去をはかるといふ利点を生むことも可能となる。しかし蒸発現象の機構についての見解は必ずしも統一されていないのが現状である。

製錬研究部製鋼研究室では先に行なった高濃度実用合金の蒸発速度の測定に引きつづき、2%以下の Cu, Mn, Sn, Si, S および P を含む溶鉄中の各元素の蒸発速度を測定し、その蒸発機構を検討した。約 600g を高周波溶解炉で熔融し、圧力  $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-4}$  mmHg, 温度  $1,550 \sim 1,650^\circ\text{C}$  の条件で適宜試料を採取し、濃度の時間変化を測定した。

図 1 は  $1,600^\circ\text{C}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  mmHg で溶解したときの各元素の濃度変化を示したものである。濃度の対数は時間経過により直線的に減少するが、その速度は各元素によってそれぞれ異なる。

溶解元素の蒸発速度の律速段階が何であるということについての見解は、溶鉄表面における元素の desorption または溶鉄表面への元素の移動速度の二つによって代表される。このうち後者については、Machlin の提唱する高周波攪拌による表面への輸送と表面に接した境界膜での物質輸送が考えられる。ここで二つの輸送速度が蒸発の律

速段階であると仮定し、現在までに提出されている信頼性の高い物理常数を用いて算出した理論速度と、測定された蒸発速度を比較したが、その差は非常に大きくこれらの仮定の妥当でないことが明らかとなった。

一方、溶解元素  $m$  の溶鉄表面における desorption が律速段階であるとしたときの  $t$  時間後の濃度  $X_{mt}$  (%) は

$$-\ln \frac{X_{mt}(\%)}{X^{\circ m}(\%)} = 100 \times \frac{S}{V} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot f \sqrt{\frac{Mm}{2\pi RT}} \cdot f_m \cdot P^{\circ m} \cdot t = kt$$

と表わされる。ここで  $V$ -溶鉄の体積,  $S$ -表面積,  $\rho$ -密度,  $f$ -蒸発係数,  $Mm$ - $m$ の原子量,  $f_m$ -ヘンリー基準の活量係数,  $P^{\circ m}$ -基準状態での  $m$ の蒸気圧である。これらの各係数に現在まで提出されている数値を与えて算出した理論速度係数  $K$  と実測の速度係数の非常に良く一致することから、律速段階として desorption を仮定することの正しいことが明らかとなった。勿論この仮定は、濃度が著しく低い場合や攪拌の少ない場合のように合金元素の輸送速度が問題となるときにまで拡張されると限らない。

図 2 は S の蒸発速度におよぼす他元素の影響を示すものであるが、図から C, O および Si は S の蒸発速度を増し、Cr は減少させることが明らかである。Cr は溶鉄中の S の活量を減じ、C は活量を増加せしめる元素であるが、Cr および C を含む Fe-S 合金の S の活量係数と純 Fe-S 合金の S の活量係数の比と、Cr と C を含む Fe-S 合金の蒸発速度の増減の一致することがわかった。すなわちこれらの合金系では、各原子の相互作用によって S の蒸発速度が決められることになる。また Si および O も S の活量を増加せしめる元素として知られているが、これら元素と S の相互作用だけで S の蒸発速度を説明することはできない。したがって、Si および O を含む Fe-S 合金の S の蒸発速度の増加は、SO, SiS および  $\text{SiS}_2$  ガス生成の影響によるものと推察される。

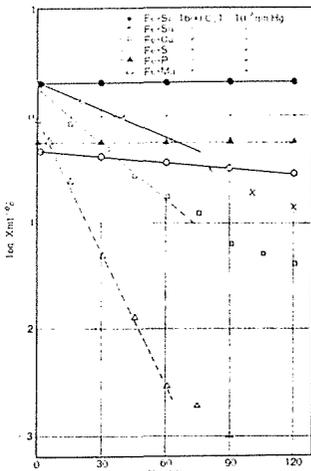


図 1 溶融鉄合金中の P, Si, Mn, Cu, Sn および S の濃度変化

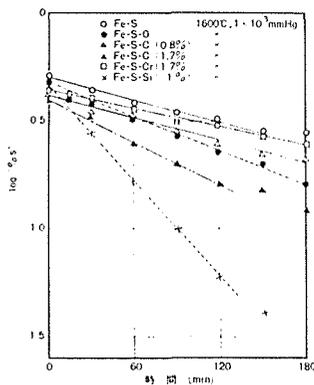


図 2 二、三の元素を含む溶融 Fe-S 合金中の S の濃度変化

## 特殊熱処理による高温強度の向上

耐熱合金の高温強度は熱処理によってかなり影響を受けることが次第に明らかになって来た。材料強度研究部高温強さ研究室では従来炭素量を変えた 18Cr-12Ni ステンレス鋼のクリープ破断強度と熱処理との関係を実験して来たが、今回高炭素 18Cr-12Ni 鋼 (0.29% C) に 2 段階溶体化処理を与えるとクリープ破断強度が著しく向上することを見出した。約10年前、Betteridge が Nimonic に対してこのような処理を行ないクリープ破断強度が向上することを示したがその後このような研究を見かけない。

2 段階溶体化処理とは鋼中に分散している炭化物を完全に固溶化した後 (1175~1250°C で 1 時間加熱) そのまま炉の電源を切り 1000~1120°C まで冷却しその温度で試料を数時間保持してから水焼入する。このようにすると 2 段階目の温度で固溶しきれない炭化物が結晶粒界 (結晶粒は 1 段階目の処理でかなり粗大化している) に析出し、しかも興味あることにこれが鋸歯状になる。写真 1 は通常の 1 段階溶体化処理後 (1250°C で 1 時間加熱、

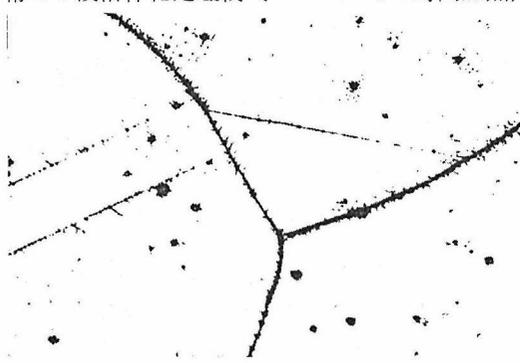
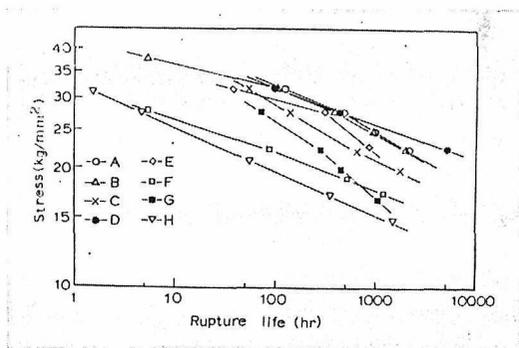


写真 1 : 1 段階溶体化後の組織 ×350



写真 2 : 2 段階溶体化後の組織 ×350



- A : 1250°C × 1hr → 1060°C × 20hrWQ
- B : 1200°C × 1hr → 1060°C × 20hrWQ
- C : 1175°C × 1hr → 1060°C × 20hrWQ
- D : 1250°C × 1hr → 1000°C × 20hrWQ
- E : 1250°C × 1hr → 1090°C × 20hrWQ
- F : 1100°C × 1hrWQ
- G : 1200°C × 1hrWQ
- A~G : 0.29% C 18Cr-12Ni 鋼, 全て 700°C × 2hr 時効
- H : 0.05% C 18Cr-10Ni 鋼, 1040°C × 0.5hrWQ

図 : 600°C におけるクリープ破断試験結果

水焼入, 700°C で 2 時間時効) の組織を示す。写真 2 は 2 段階処理 (1250°C で 1 時間, 1000°C まで炉冷そこで 20 時間保持水焼入, 700°C 2 時間時効) 後の組織を示す。このようなジグザグ化は 2 段階目における粒界移動が炭化物に妨げられて自由にならないために起ると考えられる。

1 段階目の温度, 2 段階目の温度, 2 段階目における保持時間の影響等を実験したが, 結果の一部を図示した。図からわかるように 600°C における 1000 時間破断強度で比較すると, 通常の 1 段階処理のものはほぼ 17.5kg/mm<sup>2</sup>(F) であるのに対して 2 段階処理の最良のものは 26kg/mm<sup>2</sup>(D) と約 50% も強度が増大した。

このような強化の理由について考えてみると, 高温クリープ破断はほとんど粒界で起りそれは粒界すべりによる粒界 3 重点の応力集中による割れ発生が原因になっている。2 段階処理により粒界がジグザグになるとこのような粒界すべりによる応力集中が起らず粒界割れの発生が抑制されるものと考えられる。

このような 2 段階溶体化処理の影響を高炭素の他の耐熱合金について広く研究することは実用上からも大いに意味があると思われる。

## 鉄の結晶粒界の強さ

鉄中に酸素の含有量が高いとその粒界が脆化を起し易いと言う事はよく知られている。又酸素量が可成り高くても少量の炭素が加われば極端な脆化は避けられる事も又実験的に示されている。粒界の脆化と述べたけれどもその意味は低温において比較的応力の下に脆性的に破壊が起り、その破壊の通路が結晶粒界に沿って走り易いと言う事である。

此の様な現象の報告は既にあるけれどもその数は少く未解決の問題が多い。例えば酸素の少い鉄においても炭素量を極端に減らすと粒界は脆化するであろうか。更につきつめて言えばどの様な不純物も殆ど存在しない様な理想的な結晶粒界は強いであろうか。又若干関連のある重要な問題としては、低温で急激に相変態が起つた場合、その相境界は強いであろうか。実は根本的には、酸素や炭素その他の元素が粒界強度を何故変えるかと言う事が判っていない。例えば炭素の存在によつて酸素の粒界偏析の割合は大きな影響を受けるであろうか。又は炭素は酸素の有無に関らず粒界のバインダーとして必要且つ有効な元素であると言うだけなのであろうか。

此の様な問題の解決は未だ先の事として此の問題に関連した観察結果を若干挙げてみたい。先ず当然の事ながら、従来粒界割れの問題はすべて多結晶について行われてきた。所で鉄単結晶の中には普通極く小さな結晶粒が幾つも島の様に残っている。その様な鉄単結晶を低温で引張り試験して見ると、酸素量が、数10ppm から数100ppm の範囲で、若し炭素量が10~20ppm 以下ならば島結晶粒の粒界に割れが生じ易いし炭素量が100ppm 位あると粒界割れは極めて生じ難い。粒界割れは、変形双晶が粒界によつて止められた場所に生ずる。(写真参照)

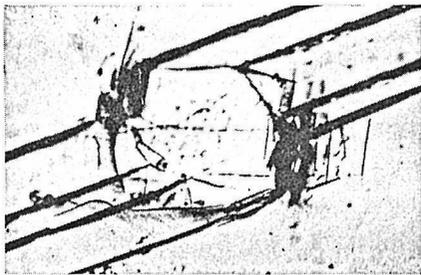


写真 双晶と島結晶との交叉部に観察された粒界き裂2カ所 ×250

炭素と粒界強度との関係、特に粒界割れの発生との関係がよく判る。

次に酸素量が30~40ppm位でその他にアルミニウムを300ppm 位含み従つて粒界強度に影響し得る酸素量は大変少いと思われる鉄多結晶を-196°Cにて引張り試験を行つた所、炭素量が10ppm以上(それ以下の試料は得ていない)であれば粒界は充分強く破壊は劈開型であつた。伸びや破壊強度は結晶粒の大きさに依つて異なる。しかし10ppm~100ppm の範囲でそれらは余り炭素量によらなかつた。伸びは例えば結晶粒の平均直径が122 $\mu$  位の場合20%であつた。実は此の様によいのびとよい粒界強度は試料をよく真空焼鈍した場合に観察されたもので、若し例えば水素鈍焼した試料をすぐに試験すると伸びはずつと小さかつた。のびは低温焼鈍では回復せず700°Cにて充分焼鈍して後始めて回復したから、此の回復は水素にはなく炭素や酸素の分布に関係しているものと考えられる。

低酸素鉄のもう一つの例は溶融した鉄で酸素その他の各不純物元素はそれぞれ10ppm以下と考えられる。結晶粒の直径が100 $\mu$  以上では、炭素量を数ppmまで減少させると液体窒素温度で全く伸びが出ないのに炭素量が10ppm位ある場合には10%程度ののびが見られた。炭素量が数ppm位でも結晶粒さ小さければ低温ののびが見られたけれども、同じ試料を500°Cから急冷すると、のびは出なくなつた。

いろいろの徴候から考えて、酸素量が少くてもなおかつ、炭素は粒界の強化に必要なものの様に思われる。そうして炭素の総量と共にその分布が重要な点である様に見える。粒界の強化に必要な炭素量は酸素量の少い場合には極めて少くてすむ。尚烈しい粒界脆化の為に、のびが殆ど零であつた場合にも破壊の発生は塑性変形(じりや双晶変形)によつて誘発されたものと考えられる。

この事は破壊応力の結晶粒度依存性等から結論される。又上記の試料に就いて粒界の脆化は常温ののびにはあまり影響しなかつた。

### 材技研ニュース通巻85号の訂正

3頁左段下から3行目「V Ga」は「VとGa」の誤。

同 下1行目「拡散部」は「拡散部」の誤。

図1の縦軸は「巾( $\mu$ )」を示す。以上お詫し訂正する。

(通巻 第86号)

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

編集兼発行人 吉 村 浩  
印刷 刷 奥 村 印刷株式会社  
東京都千代田区西神田1の10

東京都目黒区中目黒2丁目300番地  
電話 目黒(712)3181(代表)