鋼の変態におよぼす合金元素の影響についての一考察*

和田 次 康**

A Consideration on the Effect of Alloying Element
on the Transformation of Steel*

By Tsuguyasu Wada**

Abstract

Thermodynamic method proposed in the previous paper to deal with the transformation of steel has been developed for three-components iron alloys. An equation has been derived as to the effect of a third element on the M_s temperature of an iron-carbon alloy, and the results are compared with the experimental ones. Calculation is also made of the equation to derive the carbon-equivalent for hardenability and crack-sensitivity in the weld heat-affected zone on the basis of M_s temperature, and comparisons are made between calculated and empirical equations. The change in M_s temperature of an Fe-Ni-C alloy calculated by the present method is in good agreement with the experimental value. The effects of other alloying elements on M_s temperature and the coefficient in the equation of carbon equivalent for weldability can be calculated in reasonable agreement with experimental values.

1. 緒 言

高炭素鋼,あるいは低炭素合金鋼の溶接性は熱影響部の硬化性あるいは割れ感受性によりほとんど決まるといってよい。そしてその場合,母材の炭素当量によってこれらの特性はだいたいの判断をすることができる¹⁾。母材の炭素当量はたとえばよく知られている Dearden-O'Neill の式²⁾などのように, C 以外の元素の量にある係数を乗じて加え合わせたものであるが,これら合金元素の影響をあらかじめ推定できるならば,新しい鉄鋼材料の研究開発には大変便利であろうと思われる。合金元素の影響はたとえば最高硬さ試験,各種の割れ試験, CCT 曲線の測定などの結果から決めることができるが,その影響と合金元素のもつ何かの特性との関連性が明らかになれば,炭素当量に対する係数を実測することなく推定することも可能ではないかと考えられる。

以上の見地から,著者はまず鋼のマルテンサイト変態に着目することにした。溶接硬化性あるいは割れ感受性についてマルテンサイト変態のはたす役割りは大きく,とくに低温割れはマルテンサイト変態と密接な関係があるといわれる。したがって,きわめて定性的に考える

と,ある元素が溶接性を改善するかどうかは,その元素が M_s 点を上昇させるどうかと密接な関係があるといつてよいであろう。

ある元素が M_s 点にどのように作用するかは,実験的にもいろいろしらべられており,また理論的には Cohen, Kaufman ら³⁾をはじめとするマルテンサイト変態の熱力学的研究と, Zener⁴⁾, Oelsen, Wever⁵⁾ などの鉄の変態におよぼす合金元素の影響に対する熱力学的表現を組み合わせるならば,かなり統一的な解釈ができるように思われる。もちろん, Zener, Oelsen, Wever らのパラメーター ΔG_i あるいは Q_B は,すでに指摘したように⁶⁾ 厳密には二つのパラメーターの和として表わすべきものである。

この論文は前報⁶⁾の理論を 3 元素に拡張し,鉄-炭素系の M_s 点に対する合金元素の影響を理論的に考察し,それらの実測値および溶接における炭素当量の係数との比較検討を行なったものである。

もちろん,溶接における硬化性あるいは割れ感受性は,固溶体となった成分による影響のみでなく,非金属介在物の状態,結晶粒度等が複雑に影響するので,それらについては別に十分の考慮をあらわなければならない。現在の段階では,ある合金元素の,変態点に及ぼす影響と溶接性に及ぼす影響とが,どの程度の関連性をもっているかを検討するのが先決であろう。

* 原稿受付,昭和37年12月20日

** 正員,東北大学金属材料研究所 Member, The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals. Tohoku University

2. 計算方法

最初に三元系合金の Allotropic Phase Boundary (A.P.B.) について前報⁶⁾の理論を拡張しよう。

A-B-C 三元系固溶体の r 相と α 相の自由エネルギーが等しくなる条件は、正則溶液モデルを仮定すればつぎのように書かれる。

$$\begin{aligned} (1-x_B-x_C)\Delta F_A + x_B\Delta F_B + x_C\Delta F_C \\ + x_B(1-x_B-x_C)\Delta w_{AB} + x_Bx_C\Delta w_{BC} \\ + x_C(1-x_B-x_C)\Delta w_{AC} = 0 \quad \dots\dots\dots(1) \end{aligned}$$

ここで x_B, x_C はそれぞれ B, C 成分のモル分率, $\Delta F_A, \Delta F_B, \Delta F_C$ はそれぞれ純 A, B, C 成分の r 相と α 相のエネルギー差, Δw_{AB} , etc. はそれぞれ AB 間, etc. の interchange energy の r 相と α 相の間の差である。

(1) 式を書きなおすと

$$\begin{aligned} -x_B^2w_{AB} + x_B(\Delta F_B + \Delta w_{AB} - \Delta F_A) \\ - x_Bx_C(\Delta w_{AB} - \Delta w_{BC} + \Delta w_{AC}) \\ + x_C(\Delta F_C + \Delta w_{AC} - \Delta F_A) - x_C^2w_{AC} = -\Delta F_A \\ \dots\dots\dots(2) \end{aligned}$$

(2) 式を x_C で微分すれば

$$\begin{aligned} -2x_B\frac{dx_B}{dx_C}w_{AB} + (\Delta F_B + \Delta w_{AB} - \Delta F_A)\frac{dx_B}{dx_C} \\ - (\Delta w_{AB} - \Delta w_{BC} + \Delta w_{AC})\left\{x_C\frac{dx_B}{dx_C} + x_B\right\} \\ + \Delta F_C + \Delta w_{AC} - \Delta F_A - 2x_Cw_{AC} = 0 \quad \dots\dots\dots(3) \end{aligned}$$

これを整理すれば

$$\frac{dx_B}{dx_C} = -\frac{\Delta F_C + \Delta w_{AC} - \Delta F_A - 2x_Cw_{AC} - x_B(\Delta w_{AB} - \Delta w_{BC} + \Delta w_{AC})}{\Delta F_B + \Delta w_{AB} - \Delta F_A - 2x_Bw_{AB} - x_C(\Delta w_{AB} - \Delta w_{BC} + \Delta w_{AC})} \quad \dots\dots\dots(4)$$

すなわち A.P.B. 上の B 成分濃度 x_B が、第3成分 C を添加することにより変化する割合は (4) 式で与えられる。

(4) 式で B, C 成分がいずれも稀薄であり, $x_B, x_C \gg 1$ なるときは

$$\left(\frac{dx_B}{dx_C}\right)_0 \approx -\frac{\Delta F_C + \Delta w_{AC} - \Delta F_A}{\Delta F_B + \Delta w_{AB} - \Delta F_A} \quad \dots\dots\dots(5)$$

となりきわめて簡単となる。

この計算を Fe-C 系のように侵入型固溶体にも適用できるかどうかはやや問題であろう。正則溶液モデルは、溶質、溶媒原子の大きさがほぼ同程度の置換型固溶体ではよい近似といえるが、Fe-C 系にも適当かどうかは問題であるからである。統計力学的に侵入型固溶体について計算すれば、異なった式が得られる。しかし r 相と α 相では固溶原子のしめる位置が異なるので、エントロピー項が消去されず、(1) 式のように簡単な表現と

Fig. 1 $\log(r_2/x_C)$ plotted against $(1-x_C)^2$, where $r_2 = P_{CO}^2/P_{CO_2}$, from the results by R.P. Smith

はならない。

オーステナイト中の炭素の活量の測定は、R.P. Smith⁷⁾をはじめ多くの研究者により行なわれているが、活量係数の対数を $(1-x_C)^2$ に対して目盛ってみると、Fig. 1 に示すようによい直線が得られる。このことはオーステナイト相では正則溶液の表現が近似的にできることを示している。いっぽう α 相でも、活量は濃度とよい直線関係を示すので⁷⁾、当然正則溶液法則は成り立つであろう。異種原子間の相互作用の関係は不明であるが、 Δw_{Fe-C} に厳密な物理的意味を与えず、パラメーターとしてとりあつかうかぎり、少なくとも稀薄溶液の範囲では、(1) 式の表現を用いても近似としてはそう悪くないのではないかと思われる。

3. Ms 点に対する第3成分の影響

もっとも重要な鉄-炭素系に第3成分が添加された場合について考える。上にのべたとおり、鉄-炭素系についても上の計算が応用できるものとする。

計算はまず T_0 温度に対する第3成分 X の影響をもとめ、つぎに T_0 温度と M_s 点との関係を考察する。

Fe-C-X 系の A.P.B. は一つの曲面となるが、ある一定の T_0 における x_C, x_X の関係は、数学的につぎの式で表わされる。

$$\frac{dx_C}{dx_X} = -\left(\frac{\partial T_0}{\partial x_X}\right)_{x_C} / \left(\frac{\partial T_0}{\partial x_C}\right)_{x_X} \quad \dots\dots\dots(6a)$$

したがって稀薄溶液では5式を用いて

$$\left(\frac{\partial T_0}{\partial x_X}\right)_{x_C} = \left(\frac{\partial T_0}{\partial x_C}\right)_{x_0} \cdot \frac{\Delta F_X + \Delta w_{Fe-X} - \Delta F_{Fe}}{\Delta F_C + \Delta w_{Fe-C} - \Delta F_{Fe}} \quad \dots\dots\dots(6b)$$

ここで x_C, x_X はそれぞれ C および X のモル分率で

Fig. 2 Values of dT_0/dx_C in iron-carbon alloy

ある。鉄-炭素系では dT_0/dx_C は状態図から推定できる。また M_s 点の温度を T_{Ms} とすれば、ある炭素濃度範囲では dT_0/dx_C の代りに dT_{Ms}/dx_C をとつても大きな誤差はないと考えられる。状態図および M_s 点の実測値から、鉄-炭素系の dT_0/dx_C の値を各炭素濃度について求めてみると、Fig. 2 のようになる。

(6b) 式でのパラメーター $\Delta F_G + \Delta w_{Fe-C}$ は、つぎのようにして比較的正確に求められる。

前報⁶⁾でのべたように、平衡にある α - γ 相の j 成分の濃度 x_j^α , x_j^γ はつぎのように書かれる。

$$\ln x_j^\alpha - \ln x_j^\gamma = (1 - x_j^\gamma)^2 w_j^\gamma / RT - (1 - x_j^\alpha)^2 w_j^\alpha / RT + \Delta F_j / RT \quad (7)$$

x_j^γ , x_j^α の稀薄な場合は

$$\ln x_j^\alpha - \ln x_j^\gamma = (\Delta w_j + \Delta F_j) / RT \quad (8)$$

Fe-C 系の $\alpha/\alpha+\gamma$ および $\alpha+\gamma/\gamma$ 境界線は正確に測定されている。たとえば Hansen⁸⁾ の状態図から、850°C では x_C^α は 0.03×10^{-2} , x_C^γ は 0.65×10^{-2} となるが、これから (8) 式により $\Delta F_G + \Delta w_{Fe-C}$ を求めると -6.87 Kcal/mol の値が得られる。すなわち (6) 式はつぎようになる。

$$\left(\frac{\partial T_0}{\partial x_X} \right)_{x_C} = - \left(\frac{\partial T_0}{\partial x_C} \right)_{x_X} \cdot \frac{\Delta F_X + \Delta w_{Fe-X} - \Delta F_{Fe}}{6,870 + \Delta F_{Fe}} \quad (9)$$

ΔF_{Fe} は多くの人により計算されているが、たとえば Kaufman⁹⁾ の値

$$\Delta F_{Fe} = 1202 - 2.63 \times 10^3 T^2 + 1.54 \times 10^6 T^3 \text{ cal/mol} \quad (10)$$

は低温度でよく成り立つと考えられる。

つぎに M_s 点の X 成分による変化を考えよう。 M_s 点の変化は T_0 の変化とマルテンサイト変態の駆動力にもとづく温度差の二つの部分に分けることができる。すなわち、 T_0 と T_{Ms} の温度差を ΔT_{Ms} とすれば

$$\frac{dT_{Ms}}{dx_X} = \frac{dT_0}{dx_X} + \frac{d}{dx_X} \{ \Delta T_{Ms} \} \quad (11)$$

マルテンサイト変態の駆動力となるエネルギーは、Fe-C 系で C は濃度に無関係にほぼ一定で約 290 cal/mol³⁾ といわれる。Fe-Cr, Fe-Ni 系では、溶質元素の濃度にほぼ

比例して増加するとも云われていたが、最近の研究¹⁰⁾では溶質濃度によりやや増加するが、Fe-C 系と同じ程度の 300 cal/mol 前後とも云われる*。いずれにしても今のよう Fe-C 系に対する第 3 成分の影響を考える場合には、ほぼ一定と考えてよいであろう。マルテンサイト変態における駆動力を ΔF_{Ms} , T_0 における ΔF_{Fe} , Δw_{Fe-C} 等には[°], T_{Ms} におけるそれらには' (ダッシュ) を付けて区別すると、 ΔF_{Ms} は

$$\begin{aligned} \Delta F_{Ms} = & (1 - x_C - x_X)(\Delta F_{Fe}' - \Delta F_{Fe}^\circ) \\ & + x_C(\Delta F_{C'} - \Delta F_{C}^\circ) + x_X(\Delta F_{X'} - \Delta F_{X}^\circ) \\ & + x_C(1 - x_C - x_X)\{\Delta w_{Fe-C}' - \Delta w_{Fe-C}^\circ\} \\ & + x_C x_X\{\Delta w_{C-X}' - \Delta w_{C-X}^\circ\} \\ & + x_X(1 - x_C - x_X)\{\Delta w_{Fe-X}' - \Delta w_{Fe-X}^\circ\} \end{aligned} \quad (12)$$

稀薄溶液では、 ΔF_G , ΔF_X , Δw_{Fe-C} 等がとくに大きな温度変化をもたない限り、(12)式右辺の各項のうち ΔF_{Fe} の項が支配的であると考えられる、すなわち近似的に

$$\Delta F_{Ms} \approx \Delta F_{Fe}' - \Delta F_{Fe}^\circ \quad (13)$$

ΔF_{Fe} は、とくに 800°K 以上では、温度に対して直線関係にないから、 ΔT_{Ms} は主として T_0 温度により変ることになる。 ΔF_{Fe} の従来知られている値から、 $\Delta F_{Ms} = 290$ cal/mol としてもとめた ΔT_{Ms} を各 T_0 温度についてプロットしてみると Fig. 3 のようになる。

実験的にも M_s 点は T_0 温度よりも約 200°C 低く、これは 0.4~1.6 wt% C の範囲で変化しないことが認められている³⁾。C 濃度のうすい範囲では、Fig. 3 に示すように C 濃度の減少とともに T_0 濃度と M_s 点との温度差は大きくなるものと考えられる。

すなわち (11) 式の右辺第 2 項は、0.4% C 以上では無視でき、0.4% C 以下では、 X 成分添加による T_0 温度の変化によりある値をもって来ると考えられる。すなわち後の場合には

$$\frac{dT_{Ms}}{dx_X} = \left(\frac{\partial T_0}{\partial x_X} \right)_{x_C} \cdot \frac{dT_0}{dT_0} \{ \Delta T_{Ms} \} \quad (14)$$

Fig. 3 Relation between ΔT_{Ms} and T_0

* これらの値はまた別の立場たとえばマルテンサイト変態を断熱変化とみる立場などから考察すると、また別の値となるが、ここでは深くふれないことにする。

Fig. 4 Values of $d(\Delta T_{Ms})/dT_0$

したがって (11) 式は

$$\frac{dT_{Ms}}{dx_X} = \left(\frac{\partial T_0}{\partial x_X} \right)_{x_0} \cdot \left[1 + \frac{d}{dT_0} \{ \Delta T_{Ms} \} \right] \quad \dots\dots\dots (15)$$

Fig. 3 より $d(\Delta T_{Ms})/dT_0$ を求め、 T_0 温度に対してプロットしてみると Fig. 4 のようになる。

4. 実測値との比較

(1) Fe-Ni-C 系について

Howard と Cohen¹¹⁾ は Ni をふくむ 0.75~1.35% C の鋼の M_s 点を測定している。その実験結果と、この論文の方法による計算結果とを比較してみよう。この場合は C 濃度が高いので、(15) 式右辺の ΔT_{Ms} の坂は無視できる。したがって

$$\frac{dT_{Ms}}{dx_{Ni}} = - \left(\frac{dT_0}{dx_C} \right) \cdot \frac{\Delta F_{Ni} + \Delta w_{Fe-Ni} - \Delta F_{Fe}}{6,870 + \Delta F_{Fe}} \quad \dots\dots\dots (16)$$

C 濃度が高いので、上にのべたように $dT_0/dx_C \approx dT_{Ms}/dx_C$ とみなされる。 ΔF_{Ni} , Δw_{Fe-Ni} はよく調べられているので⁹⁾, ΔF_{Fe} とともに Table 1 に示す。

この表から、Howard らの結果と比較するため、1.1% C の T_0 温度 350°C すなわち 623°K における ΔF_{Ni} 等の値を決め、 (dT_0/dx_C) は Howard らの Ni を含まない試料の M_s 点の実測値から -52 なる値が得られたのでこれを用い、 dT_{Ms}/dx_{Ni} を計算した。

その結果を Fig. 5 に示す。計算値(点線)は Howard らの実測値とさきわめてよく一致している。

(2) その他の系

その他の合金元素の M_s 点に対する影響は、十分信頼できると思われる実測値は意外に少ない。Table 2 に Klier と Troiano¹²⁾ がまとめた、 M_s 点に対する合金元素の影響の実験値を示す。これに対し、 $\Delta F_X + \Delta w_{Fe-X}$ を主として West¹⁵⁾ の値ならびに著者その他の値から

Table 1 Numerical values for parameters

Temperature °K.	ΔF_{Ni} , cal/mol	Δw_{Fe-Ni} , "	ΔF_{Fe} , "
700	-3200	134	441
600	-3360	1718	590
500	-3500	209	738

Fig. 5 Comparison between the calculated and experimental M_s point in Fe-Ni-C alloys

推定し、それらを用いて ΔT_{Ms} を計算すると同じく Table 2 の最後の2列のようになる。これを実測値と比較すると、Cr, Ni, Cu, Si, W, Mo はほぼよい一致を示すが、V, Co はよい一致とはいえない。Mn, Al は傾向は一致するが、絶対値は計算値のほうがやや小さい。

この計算に用いた $\Delta F_X + \Delta w_{Fe-X}$ の値は、高温での実測値あるいはそれを直線的に低温に外挿したものであるから、そこから誤差を生ずることも考えられる。また M_s 点の実測値の測定精度も問題であろう。Zener¹⁷⁾ は ΔF_{Fe} を磁気的部分と非磁気的部分に分けて、単一パラメーター理論の方質を解決する方法を考えている。このような効果は、この論文の計算では、 ΔF_X , Δw_{Fe-X} のエントロピー項の変化として現れてくるはずである。したがってそのような効果がある場合は、高温からの直線的な外挿は誤差を生ずるかもしれない。

いずれにしても、この計算の途中の各所にとり入れてある近似の粗さを考えると、計算値と実験値は、Co をのぞいては、かなりよい一致を示すといつてよいであろう。

(3) 炭素当量との比較

溶接熱影響部の硬化性あるいは割れ感受性に対する炭素当量の計算式は、多くの研究者によって提出されている¹⁾、そのなかでも重要と思われるのは、Dearden-O'Neill の式²⁾と、それに Si の項を加えた式¹⁸⁾ であろう。最近 Winterton¹⁾ は従来提出された炭素当量の計算式を検討し、新しく M_{90} の温度に基礎をおいた計算式を提出し、割れ感受性の表現に適していることを報告している。

これらの計算式は普通つぎのような形に書かれる。

$$C.E. = \% C + \frac{\% Mn}{\alpha} + \frac{\% Ni}{\beta} + \dots\dots\dots (19)$$

ここで分母係数 $\alpha, \beta, \dots\dots$ 等の数値は、従来報告され

Table 2 Change of M_s temperature by alloying elements

Elements	Experimental ΔT_{Ms} per 1% alloying element			$\Delta F_X +$	ΔT_{Ms} calculated	
	Zuzin et al (12,13)	Payson & Savage (14)	Klier & Troiano (12)	Δw_{Fe-X}	at 0.95% C	at 0.5% C
Mn	-50°C (0.9~1.0% C)	-33°C (0.45% C)	-38°C (0.50% C)	-2440 (15)	-20.2	-23.5
Cr	-15 (")	-28 (0.50~0.55% C)	-22 (0.40% C)	-1200 *	-12.2	-13.7
Ni	-17 (")	-16.5	-19 (0.45% C)	-1680 **	-14.0	-16.0
Cu	-10 (")			-1280 (15)	-10.5	-11.9
Mo	0~-50 (")	-7 (0.49% C)	0 (0.5~1.0% C)	+1360 (15)	+ 3.5	+ 5.0
W	0~-50 (")	-4 (0.46~0.53% C)		+1360 (15)	+ 1.8	+ 2.6
V	0~-50 (")		0	+1000 ***	+ 3.8	+ 6.0
Si	0 (")	-11	0 (0.7~0.8% C)	+ 475 (15)	0	+ 2.2
Co	12 (")		19 (1.1% C)	+ 250 †	- 1.5	- 0.7
Al	30 (")			+1300 (15)	+11.5	+16.6

* This value was determined by Fisher, Hollomon and Turnbull⁽¹⁶⁾, and is in good agreement with the present author's value (6)

** Kaufman's value (9) at 623°C

*** An estimated value by the present author

† Calculated value from the result in the previous paper (6)

ている主なものは Table 3 のようになる。

これに対し、1%合金成分による M_s 点の変化にもとづいて炭素当量を計算し、比較してみよう。 M_s 点に基礎をおいた実験式も提案されたこともあるが⁽¹⁹⁾、今の場合 M_s 点を選んだのは理論的に導出しやすいことが第1の理由である。

C 濃度が比較的高く、(15) 式右辺の ΔT_{Ms} の項が無視できる場合は、(9) 式により

$$\left(\frac{\partial T_{Ms}}{\partial x_X}\right)_{x_c} = -\left(\frac{\partial T_0}{\partial x_G}\right)_{x_X} \cdot \frac{\Delta F_X + \Delta w_{Fe-X} - \Delta F_{Fe}}{6,870 + \Delta F_{Fe}} \dots\dots\dots(18)$$

炭素当量の計算式における分母係数 α_X は

$$\alpha_X = \left(\frac{\partial T_{Ms}}{\partial \%C}\right) / \left(\frac{\partial T_{Ms}}{\partial \%X}\right) = \frac{M_{Fe}(\partial T_0)}{M_G(\partial x_G)} / \frac{M_{Fe}(\partial T_0)}{M_X(\partial x_X)} \\ = -\frac{M_X}{M_G} \cdot \frac{6,870 + \Delta F_{Fe}}{\Delta F_X + \Delta w_{Fe-X} - \Delta F_{Fe}} \dots\dots\dots(19)$$

Table 3 の最後の列に、(19) 式を用い、C=0.5% として計算した分母係数の値を示す。ここで C=0.5% とした理由は、実際の低合金鋼の炭素量は 0.2% 以下であるが、Mn その他の合金元素の含有のため、 M_s 点は 0.4~0.5% C 程度に相当するものが多いことによる。

Table 3 の結果をみると、まず Cr に対する係数は計

Table 3 Calculated and experimental coefficients of carbon equivalent for weldability

Elements	Dearden-O'Neill	Kihara-Suzuki	Winterton	Calculated
Mn	6	6	6~32	12
Si		25		125
Ni	15	15	20	17
Cr	5	5	10	20
Mo	4	4	-50	-56
V	5		-10	-46
Cu	13		40	24
Co	150			400

算値がやや大きすぎる、V についても計算値は絶対値がやや大きすぎるのが目立つが、その他はかなりよい相関関係が見られる。Mo については、Winterton の値は他の二つとやや異なるが、この正確な値は将来の研究にまたなければならぬであろう。Mn も計算値がやや大きい、 $\Delta F_{Mn} + \Delta w_{Fe-Mn}$ の値は West⁽¹⁵⁾ のものを用いているので、この値を再検討する必要がある。

5. 結 論

以上、 M_s 点に対する合金元素の影響および溶接による硬化性に対する炭素当量因子を、熱力学的パラメータより計算し、従来の実測値と比較検討した。合金元素の添加による M_s 点の変化は、熱力学的にあらわすことができ、とくに稀薄溶液の条件では比較的簡単な式が得られる。熱力学的パラメータとしては、止むを得ぬものは West⁽¹⁵⁾ の古い値を使用した、その他の場合は著者の値を含めてできるだけ正確と考えられるものを選んで使用した。

結果的にみると、 M_s 点の変化および溶接の炭素当量ともに経験的な値と計算値とはかなりよく傾向が一致している。ただし一致しない場合もあり、たとえば Co は M_s 点においては異なった傾向を示す。しかし Co は溶接炭素当量に対しては実測値と計算値は同傾向を示している。合金元素による M_s 点の変化の実測値も、正確さの点では多少の疑問があり、とくに Mo, W, V 等はその感が深い。溶接の炭素当量も研究者により値が大きく異なるため、Mn, Mo 等は計算値と実測値が一致しているかどうか判断に迷うところがある。

しかし、少なくとも現在の数値を比較したところでは、かなり相関性があるように思われる。熱力学的パラメータの値は、Oelsen⁽⁵⁾ が指摘しているように、原子番号

に対して規則性を示すと思われる。Oelsen の Q_B は二つのパラメーターに分けるなら、値を多少修正しなければならぬと思われるが、この点は将来さらに詳細に実測されることが期待される。しかし現在の段階でも、まったく未知の元素を鉄鋼に添加する場合、その元素と鉄との二元状態図からパラメーターを決定するか、または Oelsen の原子番号に対する規則性からパラメーターの値を推定し、上にのべた計算方法により溶接硬化性あるいは焼入性を推定することはある程度可能であると思われる。

最後に御指導をいただいた本間正雄教授に感謝の意を表す。本研究の費用の一部は文部省科学研究費によるもので、ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) K. Winteron: Weld. J., **40** (1961), 253 s.
- 2) J. Dearden and H. O'Neill, Trans. Inst. Weld. (U. K.), **3** (1940), 203.
- 3) L. Kaufman, M. Cohen: Progress in Metal Physics, Vol. **7**, (1958), 165.
- 4) C. Zener: Trans. AIME, **167** (1946), 513.
- 5) W. Oelsen, F. Wever: Arch. Eisenhütt., **19** (1947/48), 97; W. Oelsen: Stahl u. Eisen, **69** (1949), 468.
- 6) 和田: 金属学会誌, **25** (1961), 707.
- 7) R.P. Smith: J. Amer. Chem. Soc. **68** (1946), 1163.
- 8) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, p. 353, McGraw-Hill (1958).
- 9) L. Kaufman, M. Cohen: Trans. AIME, **206** (1956), 1393.
- 10) A. Gilbert, W.S. Owen: Acta Met., **10** (1962), 45.
- 11) R.T. Howard and M. Cohen: Trans. AIME, **176** (1948), 384.
- 12) E.P. Klier and A.R. Troiano: Trans. ASM, **32** (1944), 517; discussion for the paper: H.H. Chiswick and A.B. Greninger: Trans. ASM, **32** (1944), 483.
- 13) V. Zuzin, V. Sadovsky and S. Baranchuk: Metallurg. **14** (1939), 75.
- 14) P. Payson and C.H. Savage: Trans. ASM, **33** (1944), 261.
- 15) W.A. West: Trans. AIME, **167** (1946), 535.
- 16) J.C. Fisher, J.H. Hollomon and D. Turnbull: Trans. AIME, **185** (1949) 691.
- 17) U. Roesler, H. Sato and C. Zener, Theory of Alloy Phases, p. 255, ASM. (1955).
- 18) 木原, 鈴木, 金谷: Trans. National Res. Inst. Metals **1** (1959), 51.
- 19) C.L.M. Cottrell, J. Iron Steel Inst. **173** (1953), 17.

II.W. 関係到着文献リスト (7月-2月)

§ Commission I. Gas Welding and Allied Preprocesses.

- I-177-62 Provisional list of the delegates and experts of Commission I and Sub-Commissions and Working Group A,B,C,D,E,F and G.
- I-178-62 Meeting of Commission I on 25 June 1962.
- I-179-62 Meeting of Commission I on 27 June 1962.
- I-180-62 Meeting of Commission I on 28 June 1962.
- I-181-62 Meeting of Commission I on 29 June 1962.
- I-182-62 Draft of Resolution.
- I-183-62 Meeting of Oslo.
- I-184-62 Circular letter to members and experts of commission I.
- I-185-62 Modifications to the agenda of the meeting of Oslo.
- I-186-62 Meeting of Oslo.
- I-187-62 Meeting of Oslo.
- I-191-62 Proposal for a colloquim on Brazing at the Annual Meeting 1963 in Helsinki.
- I-199-62 Liste des documents de la commission I etablies depuis la reunion de New-York ainsi que lors des dernieres reunions de Oslo.
- I-200-62 Lettre circulaire aux Sociétés Nationales.
- I-201-62 Circular letter to all delegates and experts of Commission I.
- I-202-62 Circular letter to all delegates and experts of Commission I.
- I-203-62 Circular letter to all delegates and experts of Commission I.
- I-204-62 Circular letter to all delegates and experts of Commission I.
- I-205-62 Annual Report of Commission I.
- I-206-62 Circular letter to all delegates and experts of Commission I.
- I-207-62 Circular letter to all delegates and experts of Commission I.

- IB-237-61 Terminology used in Oxygen-cutting.
- IB-240-62 Proces-verbal de la reunion des 5 et 6 avril 1962 à la Haye.
- ID-404-60 Comparative study of the welding methods suitable to plastics and used in various countries.
- ID-407-61 Proposals concerning standardized methods for gas butt welding of steels and non ferrous metals.
- ID-409-62 Definition de la flamme normale.
- IE-521-62 The influence of the level of professional education of welder on the quality of the gas-pressure welded joints.
- IE-523-62 Report of the activity of the working group IE
- IG-700-62 Programme de travail pour les essais.
- IG-701-62 Programme d, activité proposé pour le Group de Travail "Soudage des tubes".
- IG-702-62 Answer to the Questionnaire.
- IG-704-62 Autogeen lassen van pijp.
- IG-705-62 Rapport sur le travail préparatoire fait en vue de former un Groupe de Travail "Soudage des tubes".
- IG-706-62 Conclusions.

§ Commission II. Arc Welding.

- * Annual Report of Commission II.
- * COMMISSION II Minutes Annual Assmby Lists of members of Sub-Commissions/addressees, etc..

- II-A-94-62 The presence and growth of Micro-fissures in multi-run mild steel weld deposite.
- II-A-95-62 Influence of water content of basic electrode coatings on Micro-fissuring in single and multi-run metal arc weld deposite.