

鐵 と 鋼 第十一年 第十一號

大正十四年十一月二十五日發行

論 說

金 屬 硬 化 論

(大正十四年十月十七日日本鐵鋼協會第十週年紀念大會講演)

本 多 光 太 郎

I 緒 言

金屬硬化論は昔より最も多く論難せられたる問題の一つで其の文献も非常に多數に上つて居る然し從來提出された諸學説を區別すれば大凡次の6種に分類する事が出来る。即ち

- | | |
|---------------|--------------------------|
| 1. β 鐵説 | β iron theory |
| 2. 非結晶質説 | Amorphous theory |
| 3. 固溶體説 | Solid solution theory |
| 4. 内部歪説 | Interstrain theory |
| 5. 迂り阻止説 | Slip-interference theory |
| 6. 結晶廻轉説 | Orientation theory |

是等の學説中第一の β 鐵説は β 鐵の存在已に否定せられたる今日全く賛成者を見出すことは出来ない。即ち β 鐵が相の變化でない以上急冷に依つて之を常溫に保持するを得ない筈である。第二の非結晶質説に於ては鐵を構成する結晶の堺界及迂りの面は非常に硬き非常結質よりなり、之れが焼入及び常溫加工に依る硬度を與ふるものであると考へる然し是等の層は非常に薄いもので而も全體としての鐵に大なる硬度を與ふるものであるから其の比硬度は極めて大なるものと考へなければならぬが之が頗る困難である勿論結晶の境界及迂り面に於ては原子の配列が内部に於けるよりも多少錯雜して居るは勿論であるが之がため非常に強さを増すと考へるのは無理である。非結晶質賛成論者はガラスを例にとり其の非結晶質にして硬きと同様凡て非結晶質のものは非常に硬いものと考へて居るが之は假定に過ぎない。例へば蠟及び松脂等は普通の意味に於て非結晶質であるが餘り堅くない殊に高溫度に於てもそうである。非結晶質説は英國に於て産れたるものであるが今は其の郷國に於てすら賛成者は極

めて少ない有様である、私はもふ數年も経れば此の説は學界から忘れられてしまふと思つて居ります。

他の四つの學説は後の説明に依つて明かなる如く何れも硬度現象の一部分の説明にはなるが全部を其の何れか一に依つて説明する事は出来ない。私の考に従えば金屬の硬度を論ずるには一般に二種の硬度を區別しなければならぬ。即ち

- (1) 金屬を構成する箇々の結晶の固有の硬度。
- (2) 結晶粒の集合状態或は外部よりの作用に依りて生ずる硬度。

第一種の硬度は物質固有の硬度で金屬を構成する原子の性質及配列に依つて定まるものである従つて原子の構造が明かになり之の配列が與えらるれば其の硬度は理論的に計算し得らるゝものである。例へばダイヤモンドの硬いとか岩鹽の結晶が弱いと云ふは固有の硬度である。

第二種の硬度とは結晶の集合状態、常溫加工、溫度或は壓力等によつて受くる固有硬度の増減である從來の硬度論に於ては此の二種の硬度を混同して論ずるから複雑を來して纏り難いのである。

II 結 晶 固 有 の 硬 度

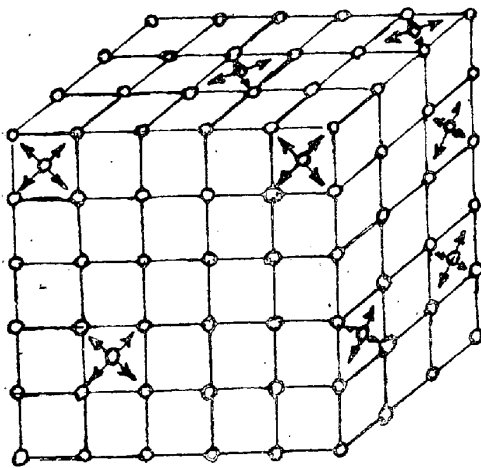
最初結晶固有の硬度を論ずることにする。一般に結晶を構成する原子は物質に固有なる空間格子に沿つて配列し互に引力斥力の作用を及ぼし釣合を保つて居る。即ち各隣接する二個の原子の間に作用する力は次式に依つて表はさる。

$$F = \frac{a}{r^{m+n}} - \frac{b}{r^m}$$

但し m 及 n は正の整数で a, b は恒數である此の第一項は斥力で第二項は引力を表すのである。其の故外力の作用を受けない場合は此の二力は互に消し合つて各分子は釣合の位置を保つて居る、之に外

力が作用して空間格子を變形すれば釣合は破れて之れに對抗する力を生ずる。之の力は原子配列の有様と其の性質とに依つて異なるもので物質の強さ及び硬度を定むるものである。各物質間では原子は夫々固有の配列をして居るから物質は各固有の強さと硬度とを有すべきである。

次に麻留田組織の硬度を考へると X 線分析の結果に依れば麻留田に於ける鐵原子の配列は α 鐵と同じく體心立方型で炭素原子は鐵原子の空間格子間の何所かに存在して居る。然らば何故に是等の炭素原子の存在が α 鐵に著しい硬度を與ふるか又格子内にある炭素原子の位置は何故に X 線分析に依つて見出すことが出来ないか次に是等の問題に答へる。



第一圖

炭素原子は格子内では鐵原子と或距離にて釣合を保たなければならぬが餘り近く近づく事は相互の斥力のために出来ない筈である。又周圍の鐵原子に對して對稱的の位置を取らなければならぬ。

従つて炭素原子の取るべき一つの位置は第一圖に示す如く立方格子面の中心にあつて公算の法則に従ひ其所彼所と點々分配されたるものと考へなければならぬ、此の炭素原子は隣接する六個の鐵原子に原子力を及ぼして丁度四角の枠に對角線の張りを入れた様な状態となり格子の構造を非常に強くする。此の考は所謂硬化炭素に物理的説明を與えた事になる。此の説に依れば焼入鋼の硬度は炭素量に比例すべきである。此の結論は含有炭素量 0.6% 位の鋼までは事實と良く一致する、然るに炭素が之以上加つても硬度が左程増加せざるは一方大洲田組織を混へて來ると他方麻留田の結晶が次第に大きくなり爲めに硬度を減ずるからである。

數年前松下徳次郎博士は麻留田には α 、 β の二種ありて α 麻留田は β 麻留田より腐蝕し易く又焼入鋼を徐々に高温度に熱すると α 、 β は夫々約 180° 及 330° 附近の温度で焼戻さるる事を發見した、 α 、 β 麻留田は共に體心立方型の原子配列を存するから其の相違は空間格子内に於ける炭素原子の位置の相違によるものと見なければならぬ、其の位置の一つは前に述べた如く立方格子の面心であるが同様の理に依り他の位置は立方體の體心と角隅との中央であると考へられる。此の位置は前の位置よりも不安定であるから α 麻留田に相當し前の位置は β 麻留田に相當すると見なければならぬ。

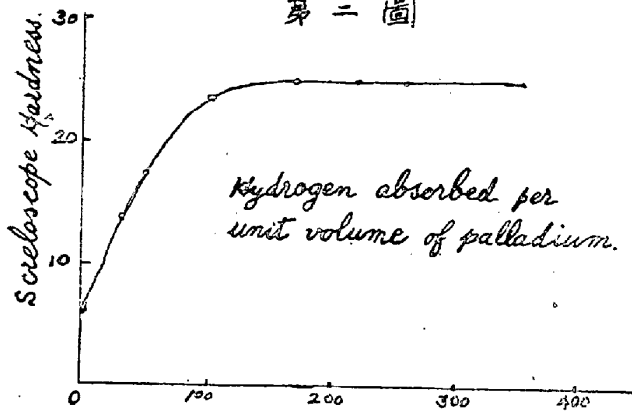
かやうに炭素原子が鐵格子面の中心に進入して居れば勢之に隣接せる鐵原子を押して鐵原子の格子の局部歪及び膨脹を來すべきで従て全體として體積の膨脹を生ずるのである。又炭素原子が鐵格子内の所々に散在して居れば廣い空間に對してはこの炭素原子の分布は全々不規則なものである。従つて炭素原子として一定の干涉圖を表はさないのは當然であつて X 線分析で炭素原子の位置を見出すことは不可能である。

以上は麻留田の固有硬度の説明であるが實際の場合には麻留田の結晶粒は非常に小で且つ大なる内部歪を受けてある従つて後に述ぶるが如く麻留田の固有の硬度はこの二つの原因のために著しく増大して居る。即ち吾人の實驗上觀測するものはこの増加せる硬度である。

次に鐵 = ツケル合金の硬度に就て一言する。炭素を含まない鐵 = ツケル合金中 = ツケル 15% 乃至 30% を含有するものは約 800 度の高温度から水中或は液體空氣中に焼入すれば麻留田組織となり大いに硬度を増加する。此の現象も亦炭素鋼の場合と同様に説明する事が出来る。即ち A_1 線以上では鐵原子は面心立方型の配列を取るが原子の一部は = ツケル原子で置代へられてある。若し温度が A_1 線以下に下れば原子の配列は體心立方を取る。然るに急激な冷却では配列が急に面心立方より體心立方に變化するのであるから或 = ツケル原子は自己の取るべき正しき位置に移動するに十分なる時間を持たないものも出來て體心立方の面の中央に残ることになり恰も炭素鋼の場合の炭素の役目をなして此の合金に大なる硬度を與えるものと考へらる。

以上の説明に對し次の様な疑問を抱く人が往々ある。即ち大洲田は面心立方型の原子の配列を有するにかゝらず何故に麻留田の如く硬くないか。此の疑問は大洲田に於ける單位立方の一邊の大きさが α 鐵の場合に比して 4 割程大である事を考ふれば自ら諒解されるのである。何となれば原子力は原子

第二圖



間の距離の増加するに従つて著しく減少するからたとひ面心にある原子のために強さを増すも全體として麻留田よりも著しく弱くなるのである。

一般に金屬の硬度は他の原子が其の金屬の空間格子内に浸入するため大に増加するものであるこの種の例は他にも求むる事が出来る例へばパラヂウムは多量の水素を吸収して著しく硬度

を増すものである第二圖は加瀬學士の研究の結果である。縦軸はショアー硬度で横軸はパラヂウムの單位體積に對する水素吸収量である硬度に關係するのは表面に極く近い部分のみである。そうして水素は先づ表面に近い部分に吸収され次第に内部に擴散するから硬度が初め吸収水素量に比例して増加し後一定の値に到着するのは當然である。水素原子はパラヂウムに吸収されて其の空間格子の間に浸入して居る事はX線的研究に依つて己に明かにされた事實である。水素がパラヂウム原子二つに對して約一原子の割合で吸収されてパラヂウムの硬度は五倍以上にも増加するは著しい現象である。又鋼の麻留田の體積が吸収炭素のために膨脹する如くパラヂウムの體積が吸収炭素のために著しく膨脹するは當然とは云へ面白い現象である。又電解鐵が水素を吸収して二倍以上も其の硬度を増すは同様の理由に依るのである。

次に固溶體の硬度に就て一言する若し二つの金屬が凡ての割合で互に固溶體を作る場合には合金の硬度は一般に各金屬の硬度よりも大で其の最大值は二つの金屬が等しい原子量の割合にて合金を作る時にある。固溶體の組織は顯微鏡的には均一であるから其の硬度は固有の硬度と見られる。従て固溶體の硬度は原子力に依て説明さるべきもので私は後に之が簡單なる説明を與へ様と思ふ。純粹の金屬の場合には空間格子は互に平行なる三組の直線系に依つて成立つて居るが固溶體の場合には格子間所々に異種の原子が入込んで居るから空間格子は所々に多少局部の歪を生ずる従て多くの學者は固溶體の硬度増加を次の様に説明してゐる。即ち固溶體の空間格子は異種の原子の浸入により格子の局部變形を生じ大なる歪力を生ずる爲め硬度の増加を生ずるものであると。然し何故格子の歪が硬度の増加を生ずるかを説明しなければ之は單に説明を他に嫁したに過ぎない。

III 常溫加工に依る硬度の増加

次に第二種の硬度を論ずるに二つの重要な場合を擧げることとする。即ち常溫加工に依る硬度の變化と結晶粒の大小による其の變化とである。先づ第一に常溫加工の場合を論じやう。

常溫加工の度を進むるに従ひ金屬の硬度は初めは急速に増加し後次第に一定の値に近づくものである。其の理由は硬度の増加は内部歪の増加によるのであるが内部歪は加工の度と共に初めは比例的に増加するが然し凡ての金屬は各固有の降伏點を有するから内部歪は際限なく増加する事なく一定の

値を越えない。従て硬度も一定の値に達するのである。二三の文献には非常に強度の加工を施せば硬度は一定の値に止まらないで遂に多少減少するとあるが之れは金屬の性質ではなくて測定法の缺點に依るのである。例へばブリネル球の大きさに比して餘り薄き加工板の硬度を測るとか或は球の大きさに比して餘り大きい壓力を用ゐるとかの如きである。

何故に常溫加工が硬度の増加を生ずるかに就てはまだ十分な説明がないが私は之を次の様に説明して居る。

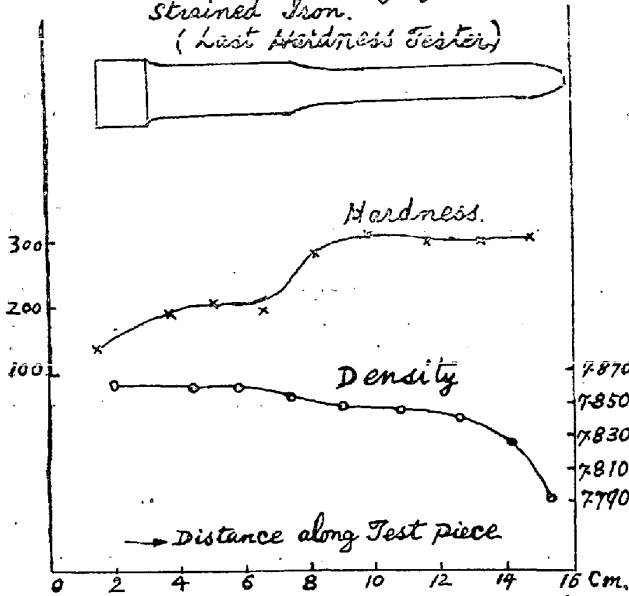
試片は常溫加工を受くるに従ひ先づ迂り易き面より次第に迂りて變形を生ずるものなるが故に加工度の進行に従ひ次第に迂り易き面を減ずるが故に迂りを生じ難くなる即ち硬化するものである。かく迂りの生じ難くなる原因には種々ある例へは加工によつて粒の細分すること、結晶粒の廻轉内部歪等である。此中前の二つの原因に就ては後に説明するから此所には單に内部歪に就て述べるのである。

常溫加工によつて試験片の各部は變位を生ずるも其の度合は所に依つて異つて居る即ち或る一部は之に接する他の部分より餘計に變位する所もあるし又少しく變位する所もある。従つて加工後結晶粒の或群は張力を受け他の群は壓力を受くるとなる。勿論此の歪力は單一なる張力或は壓力であることもあるが又靜水壓的張力或は壓力の事もある。是等の張力及壓力は微小なる互に相釣合へる無數の局部歪力を形成して試料中に散在する然し歪力の總和は常に零である。換言すれば試料の各小部分は上記の張力及壓力より成る一組の歪力を受けて居る。之が加工を受けた金屬の状態即ち内部歪の状態である。かくの如く内部歪を受くる試片は迂り面の屈曲により或は結晶粒の細微化に依つて迂りを生じ難いことは明かである。即ち内部歪は硬度の原因となる。

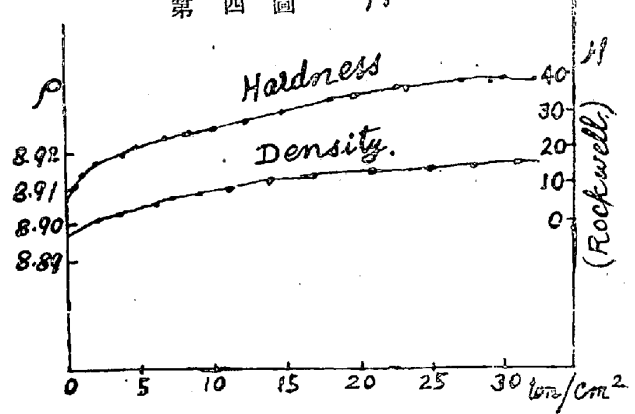
麻留田組織は急激の冷却によりて生ずるもので且つ生成の際著しい膨脹を伴ふものであるから大なる内部歪を有することは容易に想像される従て麻留田の固有硬度は之が爲めに増加して居るものと見なければならぬ。然し鋼の常溫加工に依りて生ずる硬度の増加は大凡そブリネル硬度 150 を越えないから上記の硬度の増加もこれ以下であると考へられる。

次に常溫加工によつて硬度の増加する二三の實例を掲ぐる。我研究所の石垣豊造氏はアルムコ鐵の試験片を作りオルゼン抗張力試験機に依りて引切り其の一片を縦に二分し先づショア硬度計によつて其の一端から他端に 1 糎毎に硬度を計つた又其の他片は 1 糎毎に横に切り、各片の密度を測つた。其の結果は第三圖に示す如く歪の度増加するに従ひ密度は初め徐々に後急速に減少する。之に反して硬度は初め急速に後徐々に増加し遂に一定の値に達する。一般に常溫加工は硬度を増し密度を減ずると稱せられて居るが密度は必ずしも常に減少しない。例へば抗張試験線引轉子等の加工によつては密度は常に減少するが壓縮によつては却つて増加する。我研究所の田中友一氏は銅の圓柱を之によく適合する極めて丈夫な鐵型に入れて 1 萬乃至 2 萬氣壓の壓力を加えて壓搾した後其の硬度と密度とを測定した其の結果は第四圖に示してある。即ち前に加えた壓力の増大するに従ひ硬度及び密度は共に増加

第三圖 Iron.
Hardness, Density of
Strained Iron.
(Last Hardness Tester)



第四圖 Copper.

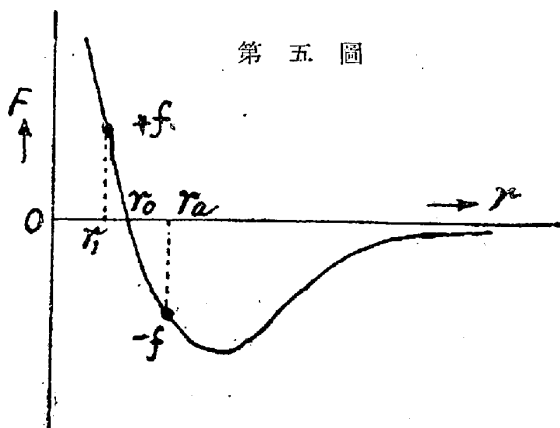


する従つて硬度の増加は必ずしも密度の減少を伴はないことは明である。

常温加工のために密度の變化する原因は二つある。即ち

- (一) 内部の歪
- (二) 結晶粒間の微細なる空隙

加工せる金属の内部には微細なる張力及壓力よりなる無数の歪の群が散在して居る。今此の一組をなす張力及壓力に依る空間格子の一邊の長さの變化を考へやう。第五圖(F, γ)曲線は γ が γ_0 より小なる側



第五圖

は大なる側より著しく急勾配である従つて假に切口の大き相等しと考ふれば張力及壓力の同じ値に對して空間格子の收縮は膨脹よりも少である。張力及壓力の各組に對して同一の關係が成立つから金属の密度は常温加工によつて減少すべきである。常温加工による原子間の距離の變化がX線の研究に依つて發見し得ないのは變化が極めて少で格子恒數の $\frac{1}{1,000}$ の程度の大さであるからである。

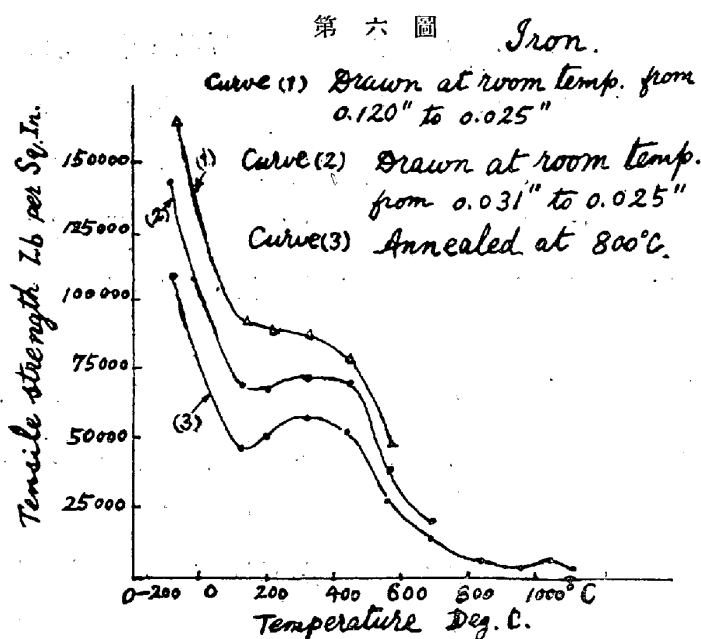
又タンマンの説のやうに微細なる結晶粒間には多少の空隙がないとも云はれない。之は金属の見掛の密度を小にする。抗張力試験線引轉子壓延等を受けたるものゝ密度の減少は以上の二原因に依るものと考へらる。然し其の何れが大であるかは未だ明瞭でないが多分第二の原因の方が大であるように思はれる。又一度強壓を加ふれば金属の密度は増加すると云ふ事實も第二の原因が第

一の原因より大である事を示して居る。

最近X線研究の結果新しい硬化説が提出された。此の説に依れば金属が加工によつて變形する際結晶粒は並進運動をするは勿論であるが多少廻轉をする。之の廻轉の方向は常に結晶内の迂り易い面が加工力の方向に向く様に生ずる。即加工の度が大なれば大なる程結晶粒は凡て其迂り易き面を加工の方向に向ける様になり其の結果變形し難くなり硬度を増すのである然し此の説は事實に符合せない所が多い。例へば硬化の起るのは加工の初の時間即ち未だ結晶粒の方向の著しく變化しない時にある、之に反して加工の終りの時期即ち結晶粒の迂り易い面の方向が著しく歪力の方向に向く様になれば硬度は反て増加しない。又此説によつて何故常温加工による硬度の増加が再結晶を初むる温度以下の焼鈍によつて除去せらるるかを説明するは甚だ困難である。又單結晶の場合に於てさえ迂りの面の廻轉によつて生ずる硬度の増加は 100%を越ゆる事は出来ない。況や多結晶の場合には此増加は著しく小である。之は已にマアシンク及ボラーの論せる所で著者も又結晶粒の廻轉は加工による硬度増加の一原因となると其の主要なる原因でないことを信するものである。

IV 加工硬化と温度

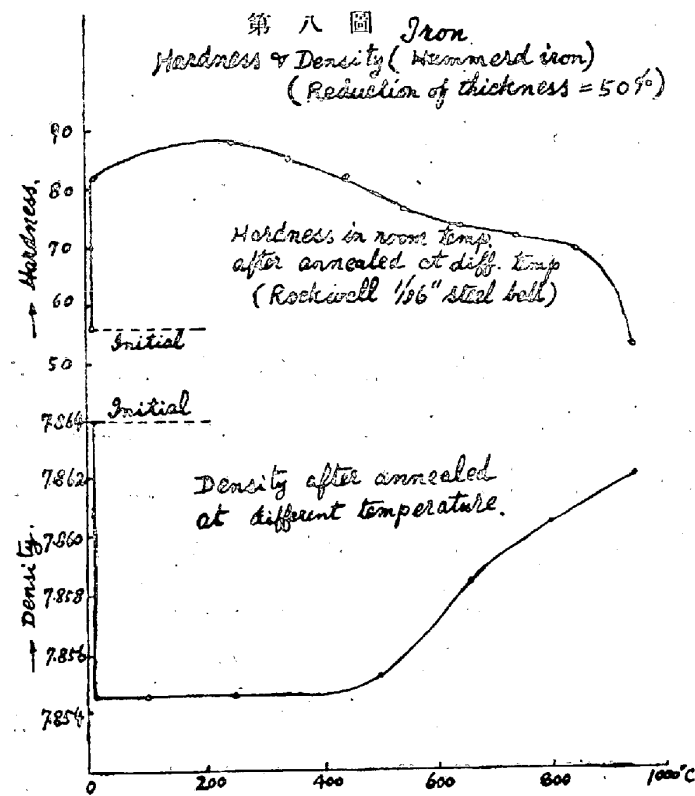
試験片を常温にて加工すれば内部歪を生じ其の強さは加工の度と共に増加する。又内部歪は隣接する部分の相互の變化の差によつて生ずるものであるから歪力を加ふる時間の長短によつて異なることは明である例へば 150° 附近で抗張力試験機により試験片を引切りて低温加工を與ふる時徐々に引切る場合は急速に引切る場合に比して抗張力は大きい。又温度と其温度に於ける抗張力との關係は第



六圖(13)曲線の如くで抗張力は液体空氣の低温より次第に減少し約20度にて極小に達して後増加し約250度にて極大に達し其の後徐々に減少するものである。常温附近に於て鐵は何等の變態を有せない従て變形を伴はざる他の物理的性質と温度の關係は常温附近に何等の異常點を見出さない。故に抗張力の上記の異常は切斷作業即ち加工變形に伴ふ現象でなければならぬ。即ち加工に依つて生ずる材料の硬化に基くのである。加工硬化は内部歪によつて生ずるが内部歪は常温よりも少し温度の高い程急速に起るべきで

あるから同一の速度で引切れれば温度の高き程内部歪は増進すべく従て硬度を増すべきである。勿論材質の硬度は單に温度の函数として見れば温度の上昇するに従ひ減少するものである。硬度の増加は抗

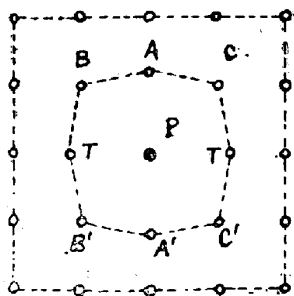
張力の増加を伴ふが故に抗張力と温度との關係は上記の二つの相反する源因のために第六圖に示すが如き常溫附近に極小を生ずるのである。又 15°以上に於ては加工速度の大なる時は十分に相對的變位を生じて硬化する時間を有しないから抗張力も小で且極大の温度は少し上昇するのである。但し常溫に於ては加工速度の小なる程僅かではあるが抗張力は減少する。之れは徐々に歪力を加ふれば柔粘的延長の爲め局部收縮の始まる前、試片は多少一様に細くなるから抗張力が減少するのである。又豫め加工せる試片は焼鈍せる試片よりも新加工による内部歪の増加は小であるから各温度に於ける抗張力は第六圖(1)(2)曲線に示す如く加工せるものより大で且極大は著しく表れなくなる。



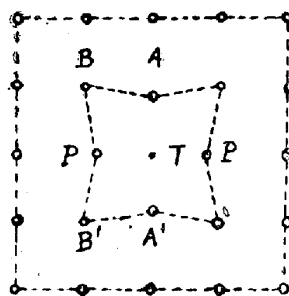
次に常溫加工せるものを焼鈍する場合を論ぜん。常溫加工せる試験片を次第に高温度に焼鈍し常溫にて硬度を測れば其の結果第七圖に示す如く硬度は始め多少増加し極大を経て後減少する。硬度が始め増加するは次の様に説明する事が出来る例へは抗張力試験にて試験片を引延ばし加工硬化の生ずる道行を考ふるに延長の度進むに従て各部の相接する部分に變位の相違を生じ従て歪力去る後内部歪を生じ硬度を増すのである。然るに常溫にて普通速度で引延する時は各部の相對的非可逆的變位は徐々に起るものであるから歪力に相當する終局の値を取るに至らない従て相對的變位は常に外力と同じ方向に進まんとする傾向を有するのである。夫故外力を取去れば彈性的の變位は消失するも非可逆的變位は其儘に残り之れが尙外力の方向に進行せんとする傾向を有する。従て多少温度を高めて其の傾向を増進せしむれば歪は更に外力の方向に進行して歪の強さを増し多少硬度を増すのである。

終りに固溶體の硬度の變化を論じやう。溶質の硬度は其の原子の性質即ち原子力によつて定まるものであるが其の空間格子中に他種の原子が入込めは空間格子は所々に歪を生ずる其の有様は第八圖甲(異種の原子の大なる比容積を有する場合) 乙(異種の原子の小なる比容積を有する場合) の如くである即ち甲に

第八圖 甲



乙



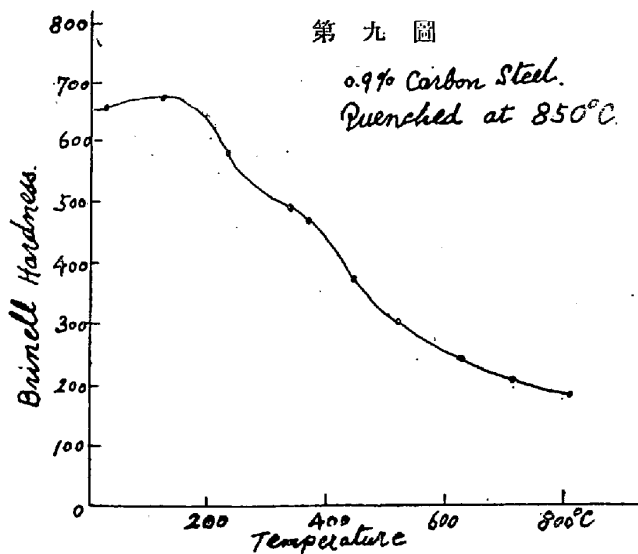
終りに固溶體の硬度の變化を論じやう。溶質の硬度は其の原子の性質即ち原子力によつて定まるものであるが其の空間格子中に他種の原子が入込めは空間格子は所々に歪を生ずる其の有様は第八圖甲(異種の原子の大なる比容積を有する場合) 乙(異種の原子の小なる比容積を有する場合) の如くである即ち甲に

於ては異原子を通る直線 AA' は壓力を受け之に隣れる BB', CC' の線は張力を受け恰も常溫加工を受けた物質内の局部歪力の場合と同一の狀況となる。AA' と直角の方向に就ても同様である。又第八圖乙に於ては反對に AA' は張力を受け BB' CC' は壓力を受くる事となる。従つて何れの場合にも異種の原子が固溶體として空間格子内に入る時は空間格子は局部歪を受けて迂りを生じ難くなり硬度を増すべきである。

實測の結果に依れば固溶體の硬度は溶質の量と共に増し且其の増加の割合は溶質の原子容の大なるもの程大である。然し溶質の原子容が溶媒のそれより小なる場合でも硬度は増加する是等の結果は上記の考によりてよく了解せられる。

V 結晶粒の微細化による硬度

次に結晶粒の微細化による硬度の變化を論じよう。歪力による金屬の變形は其の内部の迂り面に生ずる迂りに依るのであるから此の迂りを妨ぐるものは硬化の源因となる。結晶の境界は確かに迂りを妨げる源因となる何となれば迂面の方向は粒によつて異なるから或粒の迂り面方向に作用する力も



隣接する他の粒の迂面とは一般に或る傾をもつて居るから此粒に迂りを生ぜしむるには單に其の分力のみが有效である更に其隣の粒に就ても同様であるからである。故に境界の數の増すに従て即ち結晶粒が小なれば小なる程硬度を増すべきである。又アルミニウムの單結晶に就ての實驗によりて明かなるが如く結晶粒の境界は其内部より多少強きが故に境界面の増加は此意味に於ても亦硬度の一源因となる。アングス (Angus) 及サンマース (Summers) は銅眞鍮 青銅等に就て結晶粒の數と硬度増加との關係を研究

せるに單位面積中にある粒の數の増すに従て硬度は始め急速に増すも其數 1 耗平方に付き數百を越ゆれば緩慢となり粒の數千を増す毎にブリネル硬度僅に十を増すのみである。

炭素鋼の焼入によつて生ずる麻留田は結晶粒非常に小であるから其爲め固有の硬度は増加すべきである。即ち麻留田の固有の硬度は内部歪及結晶粒の微細なるため二重に増加されて居る。

今炭素 0.9% を有する炭素鋼を 850 度より水中に焼入せる後種々の溫度にて焼戻し常溫に於ける硬度を測るに其の結果は第九圖に示す通りである。即ち麻留田組織の硬度は焼入せるまゝにては約 680 にして之を 100 度に焼戻すれば残留大洲田は多少麻留田に變化して少し硬度を増す。更に高溫度で焼戻するに従ひ 200 度と 380 度附近で硬度は急速に減少する。之は α 及 β 麻留田の焼戻による減少に相當して居る。又 400 度以上で硬度の漸次に減少するのは結晶作用によりて粒の大き増大するがため

ある。即ち約 380 度にて麻留田は凡て焼鈍されるに拘らず其の硬度が波來土の硬度に比して著しく大なるは結晶粒の非常に小なる爲である。

以上の事實に基づき麻留田固有の硬度を考察するは興味ある事柄である。私の推測によれば觀測値 680 の内にて内部歪力によるものは 150 を越えないから之を 120 とし結晶の微細度によるものを約 200 と見て殘餘の 360 は麻留田固有の硬度となる。