

# バナヂウム鋼の物理冶金學的研究

(昭和 3 年 11 月日本鐵鋼協會第 4 回講演大會講演)

大 屋 正 吉

*Masakichi Oya*:— METALLOGRAPHICAL INVESTIGATION OF VANADIUM STEEL. Utilizing dilatometric, Magnetic and Microscopic analyses, a Systematic investigation of Vanadium Steel was carried out and the equilibrium diagram was proposed, from which the following result was deduced:

(I) The solubility of carbon in  $\gamma$ -solid solution, markedly decreases by addition of Vanadium, and hence the existing range of  $\gamma$ -phase in this system is very narrow.

(II) In the region of  $\gamma$ -phase, there exist three primary surfaces in which  $\alpha$ -phase,  $Fe_3C$  and  $V_4C_3$  begin to separate, respectively.

(III) The  $A_1$  point, that is, eutectoid temperature, in  $Fe-Fe_3C$  system is raised about  $15^\circ$  by addition of 0.5%V and remains constant on further increasing Vanadium.

(IV) The binary eutectoid reaction ( $\gamma \rightarrow \alpha\text{-solid solution} + V_4C_3$ ) takes place in the temperature range from  $745^\circ$  to  $1,330^\circ$ .

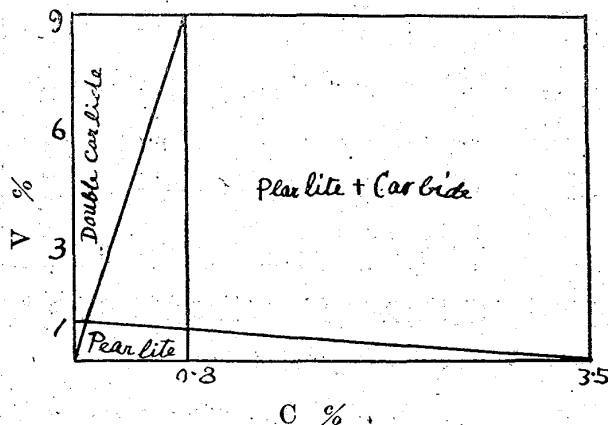
(V) A non-variant reaction,  $V_4C_3 + \gamma \rightleftharpoons Fe_3C + \alpha$ , takes place in the neighbourhood of the composition 0.5% V, 0.9%C.

## I 緒 言

鋼に少量のバナヂウムを加へると著しくその強さ及硬さを増加する事は既に古くから知られた事實で高速度鋼其の他の高級鋼には常に之を加へて居る。

バナヂウム鋼に関する文献を擧げると Nicolardot,<sup>(1)</sup> L. guillet,<sup>(2)</sup> P. Pütz,<sup>(3)</sup> Porterin,<sup>(4)</sup> Mc. Williams and Barnes,<sup>(5)</sup> Arnold and Rhead<sup>(6)</sup> 及 Mauret<sup>(7)</sup>

第 1 圖



等の研究がある。然るに此等の論文は何れも部分的の研究で數種の試料に就きてバナヂウムが鋼の變態點に及ぼす影響を調べ或はバナヂウム鋼中に存在する炭化バナヂウムの化學式を決定し若くはその機械的性質を論じてゐるに過ぎない。又 L. guillet は第 1 圖の如きバナヂウム鋼の組織圖を提出してゐるが

- (1) Nicolardot:— Le Vanadium, 1905, 147.
- (2) L. Guillet:— Jour. Iron & Steel Inst., (1905) 2, 123.
- (3) P. Pütz:— Metallurgie, 3 (1906,) 649.
- (4) Portevin:— Rev. d. Met., 6 (1909,) 1352.
- (5) Mc Williams and Barnes:— Jour. Iron & Steel Inst., (1911) 1, 714.
- (6) Arnold and Rhead: Jour. Iron & Steel Inst., (1912) 1, 215
- (7) E. Maurer:— Stahl u. Eisen, 45 (1925,) 1629.

0.2% C 及 0.8% C の物でバナヂウム 10% 以下の試料 10 數種に就いて實驗したに止まるも依て著者は更に多數のバナヂウム鋼に就いて系統的研究をなしバナヂウム鋼中に存在する成分を研究してその状態圖を決定し變態點及顯微鏡組織の變化を明にしたのである。

## II 試 料

試料はフェロバナヂウムと瑞典鋼とを求むる組成になる様に配合して調製した。

バナヂウム 10% 以下、炭素 1.5% 以下の試料は 1.5kg 宛熔融し徑 1 吋の丸棒に鑄造し之を徑 5mm に鍛鍊して種々の試料を取つた。此等の試料の中鍛鍊不可能の物 (第 2 表中 × 印) 及 10% V 以上、1.5% C 以上の試料は 50gr 宛熔融し徑 5mm の金型に鑄込んだ。又金型鑄物の爲組織が細く或は鍛鍊に依り組織が崩壞して結晶晶出順序を判定し難きものは上述の如くフェロバナヂウムと瑞典鋼を求むる組成になる様に配合し 30gr 宛熔融し融體より爐中冷却をなして顯微鏡試料を作つた。

第 1 表  
フェロバナヂウムの組成

	V%	C%	Si%
(1)	31.45	0.29	1.26
(2)	49.78	0.20	0.52

る組成になる様に配合し 30gr 宛熔融し融體より爐中冷却をなして顯微鏡試料を作つた。

用ひたフェロバナヂウム及瑞典鋼の組成は第 1 表に示す通りでフェロバナヂウムの組成に於て (2) は (1) を消費して不足を來したので買ひ足したのである。

### 瑞 典 鋼 の 組 成

記 號	成 分					記 號	成 分				
	C%	Si%	P%	S%	Mn%		C%	Si%	P%	S%	Mn%
0.10	0.10		0.021	0.021	0.38	0.80	0.81	0.31	0.028	0.019	0.21
0.20	0.20		0.016	0.023	0.39	0.90	0.89	0.31	0.028	0.015	0.19
0.30	0.29	0.30	0.015	0.017	0.44	1.00	1.02	0.27	0.027	0.020	0.20
0.40	0.40	0.33	0.023	0.021	0.43	1.10	1.10	0.27	0.029	0.020	0.23
0.50	0.50	0.27	0.029	0.020	0.41	1.20	1.19	0.28	0.031	0.017	0.22
0.60	0.59	0.32	0.025	0.018	0.44	1.30	1.28	0.31	0.026	0.023	0.22
0.70	0.71	0.27	0.029	0.023	0.21	1.50	1.48	0.24	0.026	0.020	0.18

第 2 表は試料の組成を表示したもので記號中 ⊙ 印のある物は配合の組成で他は全部分析の結果である。

第 2 表

記 號	組 成		記 號	組 成		記 號	組 成		記 號	組 成	
	V%	C%		V%	C%		V%	C%		V%	C%
7	1.00	0.21	10	0.99	0.87	1V2C	0.82	1.90	13	1.89	0.15
8	0.98	0.37	11	0.98	1.14	1V3C	0.75	2.66	14	1.84	0.33
9	1.00	0.61	12	0.98	1.50	1V4C <sup>⊙</sup>	1.00	4.00	15	2.10	0.70

16	2.11	0.91	3V4C <sup>Ⓞ</sup>	3.00	4.00	35	7.30	1.15	15V0.1C <sup>Ⓞ</sup>	15.00	0.10
17	2.06	1.20	25	4.85	0.25	36	7.01	1.39	15V0.3C <sup>Ⓞ</sup>	15.00	0.30
18 <sup>Ⓞ</sup>	1.95	1.45	26	5.06	0.46	7V2C	6.55	1.82	15V0.9C <sup>Ⓞ</sup>	15.00	0.90
2V2C	2.00	2.00	27	4.84	0.59	7V3C	6.56	2.94	15V1.2C <sup>Ⓞ</sup>	15.00	1.20
2V3C	1.90	2.86	28 ×	5.37	0.90	7V4C <sup>Ⓞ</sup>	7.00	4.00	15V2.0C <sup>Ⓞ</sup>	15.00	2.00
2V4C	1.70	3.89	29 ×	5.42	1.13	37	9.76	0.21	15V3.0C <sup>Ⓞ</sup>	15.00	3.00
19	2.99	0.25	30 ×	5.12	1.53	38	9.79	0.40	15V4.0C <sup>Ⓞ</sup>	15.00	4.00
20	3.18	0.42	5V2C	4.80	1.90	39	9.93	0.79	20V0.1C	21.03	0.26
21	2.89	0.74	5V3C	4.82	3.26	40	9.92	0.21	20V0.3C	21.44	0.31
22	2.97	0.84	5V4C <sup>Ⓞ</sup>	5.00	4.00	41	9.16	1.14	20V0.6C	21.27	0.57
23	3.21	1.26	31	6.52	0.13	42	9.68	1.20	20V0.9C	20.03	0.87
24	2.92	1.42	32	6.86	0.31	10V2C	9.62	2.27	20V1.2C	20.19	1.25
3V2C	2.86	1.90	33	6.60	0.49	10V3C	9.39	3.14	20V2.0C	21.12	1.93
3V3C	3.40	3.24	34	7.07	0.94	10V4C <sup>Ⓞ</sup>	10.00	4.00	20V3.0C	19.10	2.87

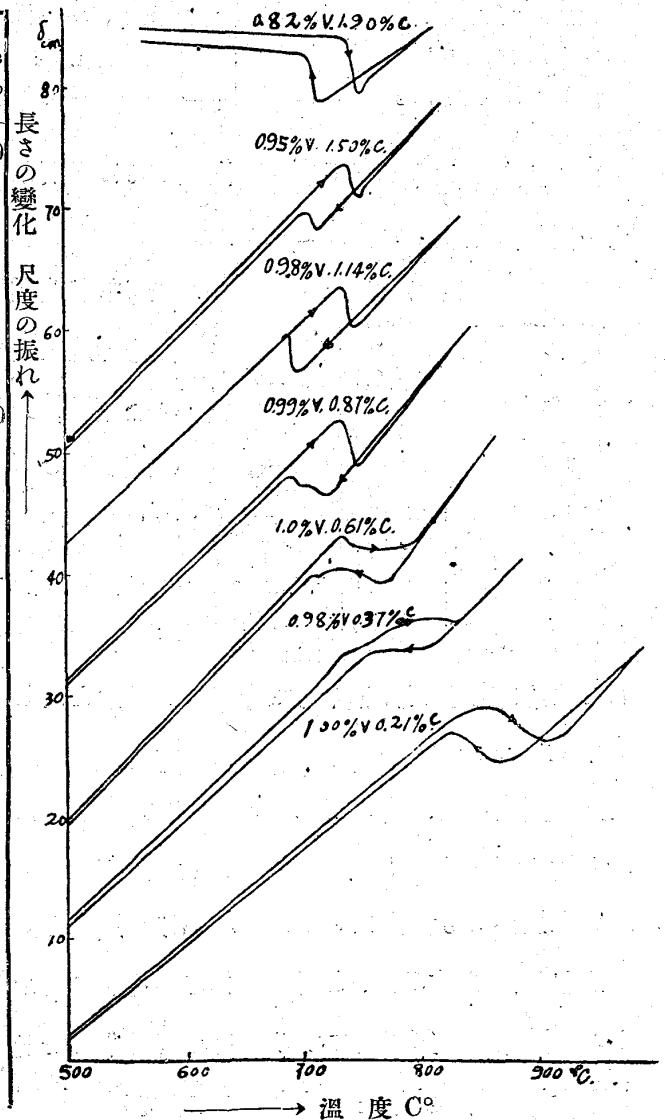
III 熱膨脹及状態圖

始め試料全部に渡り全膨脹計に依り變態點を測定したが變態量が微弱で明瞭を缺くものに就いては示差膨脹計を用ひた。此等の膨脹計は當研究所に於て常に用ひらるるものである。其測定結果を表示すれば第3表に示す通りである。又第2a圖は其代表的曲線を示す。第3表中 A<sub>1</sub> は不變系反應に依

第 3 表

記 號	組 成		A <sub>r3</sub> C°	A <sub>r1-3</sub> C°	A <sub>r1</sub> C°	A <sub>c1</sub> C°	A <sub>c1-3</sub> C°	A <sub>c3</sub> C°
	% V	C%						
7	1.00	0.21	890°	825	—	—	840	930
8	0.98	0.37	—	805~700	700	735	735~860	—
9	1.00	0.61	—	765~700	700	735	735~790	—
10	0.99	0.87	—	720~700	700	732	732~765	—
11	0.98	1.14	—	—	698	734	—	—
12	0.98	1.50	—	—	714	736	—	—
1V2C	0.82	1.90	—	—	715	735	—	—
1V3C	0.75	2.66	—	—	722	740	—	—
1V4C <sup>Ⓞ</sup>	1.00	4.00	—	—	717	735	—	—
13	1.89	0.15	990	945~900	—	—	950~980	1030
14	1.84	0.33	—	905~775	—	—	825~975	—
15	2.10	0.70	—	780~700	700	735	735~815	—
16	2.11	0.91	—	750~707	707	736	736~780	—
17	2.06	1.20	—	—	710	740	—	—
18	1.95	1.45	—	—	695	735	—	—
2V2C	2.00	2.00	—	—	720	740	—	—
2V3C	1.90	2.86	—	—	725	740	—	—
2V4C	1.70	3.89	—	—	726	740	—	—
19	2.99	0.25	—	1050~975	—	—	1005~1120	—
20	3.18	0.42	—	1000~910	—	—	930~1075	—
21	2.89	0.74	—	910~830	—	—	855~940	—
22	2.97	0.84	—	780~700	700	730	730~810	—
23	3.21	1.26	—	745~707	707	730	730~770	—
24	2.92	1.42	—	—	700	732	—	—
3V2C	2.86	1.90	—	—	725	745	—	—
3V3C	3.40	3.24	—	—	722	740	—	—
3V4C <sup>Ⓞ</sup>	3.00	4.00	—	—	717	740	—	—
25	4.85	0.25	—	—	—	—	—	—
26	5.06	0.46	—	—	—	—	—	—
27	4.84	0.59	—	1090~975	—	—	1000~1140	—
28	5.37	0.90	—	1040~930	—	—	955~1080	—
29	5.42	1.13	—	830~700	700	735	735~885	—
30	5.12	1.53	—	810~695	695	?	?	—

第 2 a 圖



5V2C	4.80	1.90	—	—	720	735	—	—
5V3C	4.82	3.26	—	—	720	735	—	—
5V4C	5.00	4.00	—	—	720	745	—	—
31	6.25	0.13	—	—	—	—	—	—
32	6.86	0.31	—	—	—	—	—	—
33	6.60	0.49	—	—	—	—	—	—
34	7.07	0.94	—	—	—	—	—	—
35	7.30	1.15	—	1030~955	—	—	990~1050	—
36	7.01	1.39	—	825~720	720	730	730~860	—
7V2C	6.55	1.82	—	735~700	700	735	735~775	—
7V3C	6.56	2.94	—	—	725	745	—	—
7V4C	7.00	4.00	—	—	715	740	—	—
37	9.76	0.21	—	—	—	—	—	—
38	9.79	0.40	—	—	—	—	—	—
39	9.93	0.79	—	—	—	—	—	—
40	9.92	0.91	—	—	—	—	—	—
41	9.16	1.14	—	—	—	—	—	—
42	9.68	1.20	—	—	—	—	—	—
10V2C	9.62	2.27	—	875~715	715	735	735~920	—
10V3C	9.30	3.14	—	—	725	745	—	—
10V4C	10.00	4.00	—	—	715	745	—	—
15V2C	15.00	2.00	—	—	—	—	—	—
15V3C	15.00	3.00	—	995~930	—	?	?	—
15V4C	15.00	4.00	—	840~705	705	746	745~900	—
20V2C	21.12	1.93	—	—	—	—	—	—
20V3C	19.10	2.87	—	—	—	—	—	—

る變態、又  $A_1 \sim 3$  としたの  $\gamma \rightarrow (\alpha + V_4C_3)$  の二元共析反應に依る變態を示す。表中横線(一)を引きたるは測定したが變化のない事を示す。

さてバナヂウムを加ふるに從つて炭素鋼に於ける  $A_1$  點が上昇するか下降するかは  $\gamma$ -相に於ける三元系不變反應が包共析反應であるか三元共析反應であるかを決定するに重要な事である。P. Pütz は  $A_{r1}$  は 0.2%V の添加に依り 10°C 上昇しそれ以上加へても變化はないと云ひ、Portevin は  $A_1$  點は寧ろ下降するので P. Pütz の結果は表面脱炭の爲めだらうと云つてゐる。著者は以上の熱膨脹測定に依り大體  $A_1$  を測定したがバナヂウムの添加に依る  $A_1$  温度の變化が極めて微少であり又此

問題は上述の如く不變系反應を決定するに重要な事柄であるから尙一層精密な實驗に依つて確めた。

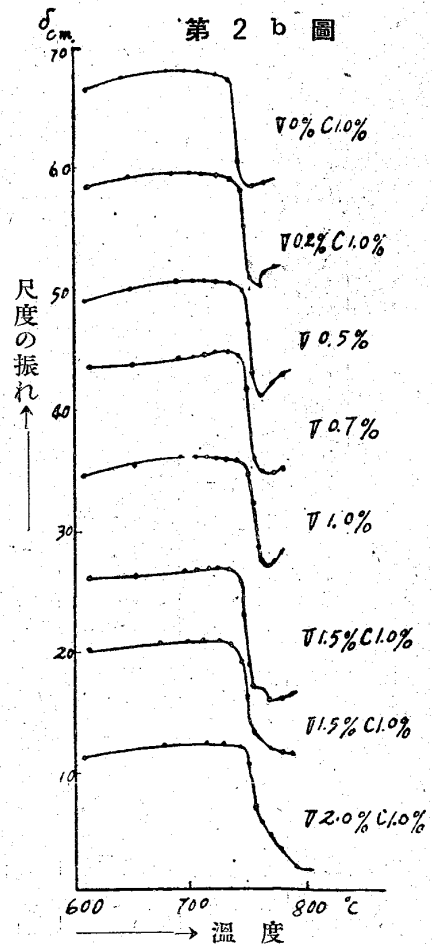
第 4 表

配 合		$A_{c1}$ °C	$A_{c1-2}$ °C
C%	V%		
1.0	0.0	730	—
"	0.2	740	—
"	0.5	745	—
"	0.7	740	—
"	1.0	740	—
"	1.5	745	745~770
"	2.0	745	745~785

即ち示差熱膨脹計に依り加熱冷却速度共極めて遅くし(變態點附近 30 分に 10°C 位の速度)で  $A_1$  點の温度を測定した。その結果は第 4 表及第 2b 圖の通りである。(バナヂウムを加ふるに從ひ冷却に際

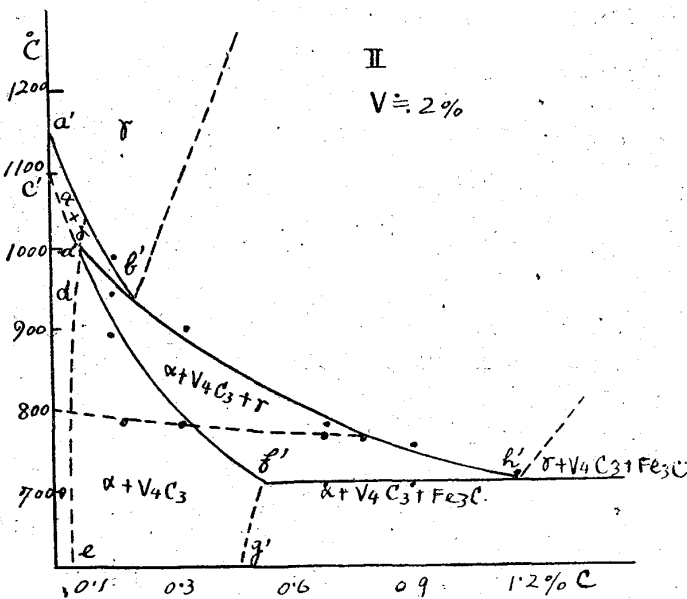
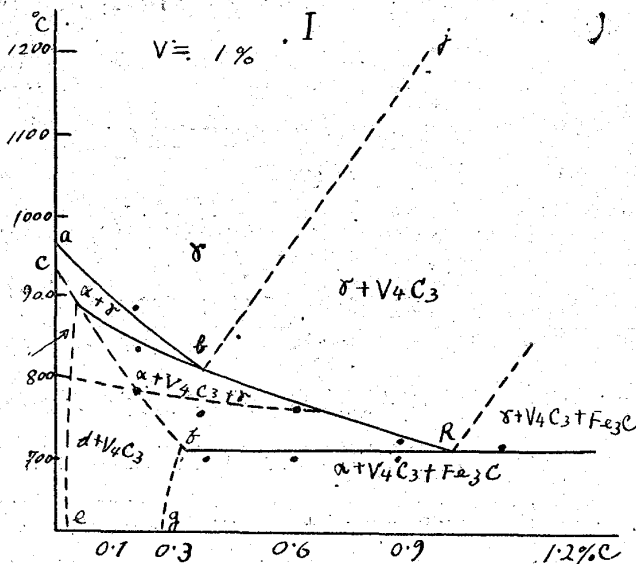
しては冷却速度充分遅くしても過冷却が大となり比較にならぬ故  $A_{c1}$  を取つた。

此の實驗結果に依れば Fe-Fe<sub>3</sub>C 系の  $A_1$  點は 0.2%V を加へると約 10°C 上昇し更に 0.5%V を加へると 15°C 上昇するが此れ以上加へても變化ないと云ふ結論に到達した。從つて不變系反應は包共析反應であると考へられる。そしてその不變點はバナヂウムの濃度 0.5% 以内にすることを物語るもので此事は後述する通り顯微鏡試験の結果と一致するのである。



第3圖は上記の結果及顯微鏡試験の結果を綜合して構成したる断面状態圖である。又  $A_2$  線は磁氣分析の結果得たものである。

第 3 圖



第3圖 (I) (II) はバナヂウム含量約 1% 及 2% で鐵—セメンタイト系面に平行の切斷状態圖である。

此の切斷面に於て  $fg$  及  $f'g'$  より炭素含量少なき物は磁氣分析に依り  $A_0$  變態なく従つてセメンタイトのない範圍で  $\gamma \rightarrow \alpha + V_4C_3$  なる二元共析反應を以て  $\gamma$  晶は消失し不變系反應をしないのである。

曲線  $ab$  及  $a'b'$  は  $\alpha$ -晶の初析線即ち  $A_3$  變態の開始線

曲線  $bj$  及  $b'j'$  は  $V_4C_3$  の初析線

曲線  $cd$  及  $c'd'$  は  $\alpha$ -晶の析出即ち  $A_3$  變態の終結線

曲線  $de$  及  $d'e'$  は  $\alpha$ -晶に於ける  $V_4C_3$  の溶解度曲線

曲線  $dbh$  及  $d'b'h'$  は二元共析反應 ( $\gamma \rightarrow \alpha + V_4C_3$ ) の開始線

曲線  $df$  及  $d'f'$  は二元共析反應 ( $\gamma \rightarrow \alpha + V_4C_3$ ) の終結線

直線  $fh$  及  $f'h'$  は包共析反應線

曲線  $fg$  及  $f'g'$  は  $V_4C_3$  に於ける  $Fe_3C$  の溶解度曲線

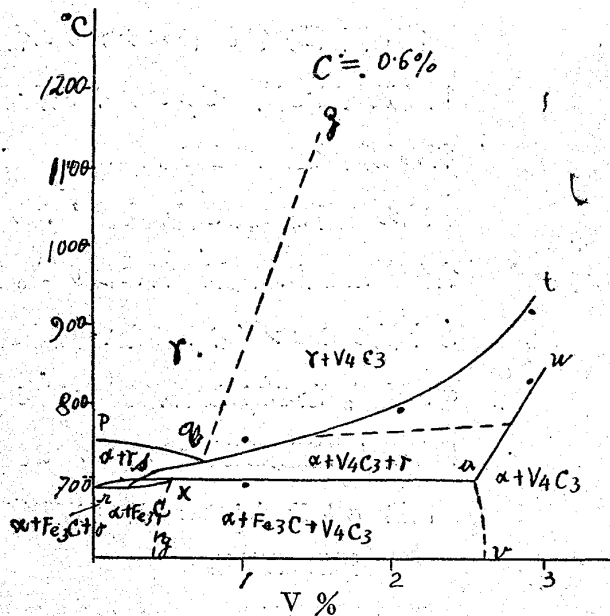
又實線は實測の結果得たるものであり 點線は理論上推定したものである。

又第3圖 (III) は炭素含量約 0.6% で鐵—バナヂウム面に平行な切斷状態圖である。

此の圖に於て曲線  $uv$  よりバナヂウムの多い部分は磁氣分析に由て  $A_0$  變態なく

従て前述の如く不變系反應をなさず  $\gamma \rightarrow \alpha + V_4C_3$  なる二元共析反應を以て  $\gamma$ -晶の消失する範圍である。又

第 3 圖 III  
III



- 曲線  $pq$  は  $\alpha$ -晶の初析線即ち  $A_3$  變態の開始線
- 曲線  $qz$  は  $V_4C_3$  の初析線
- 曲線  $rs$  は二元共析反應 ( $\gamma \rightarrow Fe_3C + \alpha$ ) 開始線
- 曲線  $rx$  は同 終結線
- 曲線  $st$  は二元共析反應 ( $\gamma \rightarrow \alpha + V_4C_3$ ) 開始線
- 曲線  $uw$  は同 終結線
- 直線  $saxu$  は不變系反應線 ( $V_4C_3 + \gamma \rightleftharpoons \alpha + Fe_3C$ )
- 曲線  $xy$  は  $\alpha$ -相に於ける  $Fe_3C$  及  $V_4C_3$  の溶解度線
- 曲線  $wv$  は  $V_4C_3$  に於ける  $Fe_3C$  の溶解度線

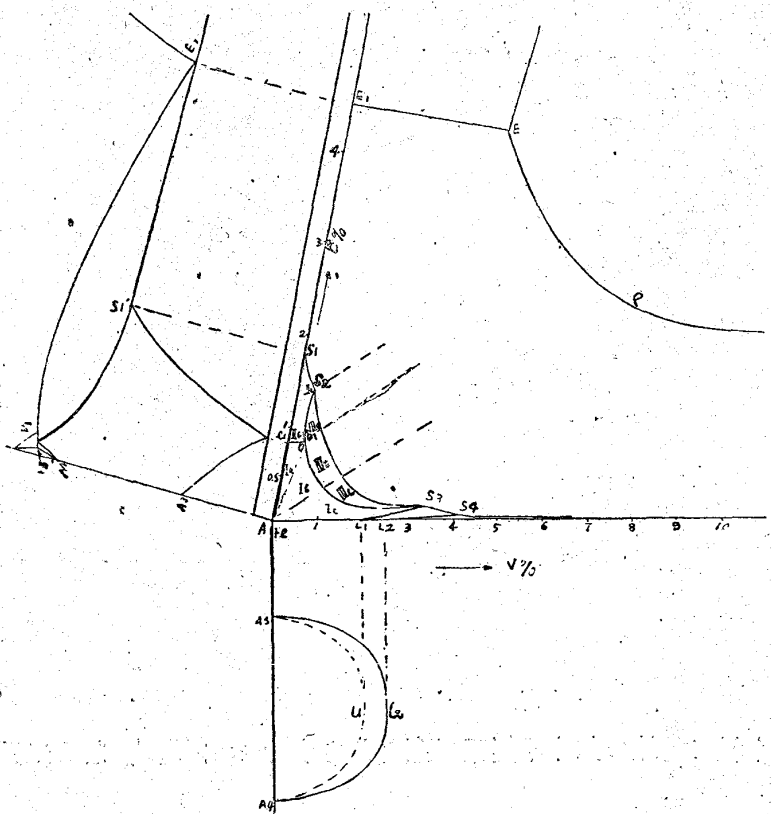
第 4 圖はバナヂウム鋼即バナヂウム及炭素含量低き部分の變化を示す總合狀態

圖で上記の測定結果及顯微鏡的研究の結果より得たものである。曲線  $S_1S_2S_3$  は  $\gamma$ -固溶體の共晶溫度に於ける炭素溶解度を示し  $E_1E$  は  $\gamma$ -固溶體 ( $S_1 \sim S_2$ ) と  $Fe_3C$  の二元共晶線、 $EP$  は  $\gamma$ -固溶體 ( $S_2 \sim S_3$ ) と炭化バナヂウムの二元共晶線で  $E$  は三元共晶點である。

曲線  $S_2S_3$  及  $EP$  がバナヂウムを増すに従て著しく下方に曲れるはバナヂウムが増すに従て  $\gamma$ -固溶體に於ける炭素溶解度及共晶の炭素組成が著しく減少する事を示す。

又  $S_2$  點は三元共晶點 ( $1, 122^\circ C$ ) に於て融體  $E$  と平衡にある  $\gamma$ -固溶體で不變面上にある可く其組成は約  $0.5\% V, 1.4\% C$  である従て  $S_2$  及  $E$  を結び付けた直線上の組成の物は初晶  $\gamma$ -固溶體晶出の後二元共晶反應をなすに三元共晶反應をなす。又  $S_1S_2$  上の  $\gamma$ -固溶體は  $E_1E$  上の融體と平衡を保ちつゝ變化し  $S_2S_3$  上の  $\gamma$ -固溶體は  $EP$  上の融體と平衡を保ちつゝ變化するものである。

第 4 圖



又曲面  $S_1S_2Oe_1$  は  $\gamma$ -固溶體よりセメンタイトの初析面を表はし曲面  $S_2S_3O$  は  $V_4C_3$  の初析面、曲面  $e_1O S_3L_1A$  は  $\alpha$ -晶の初析面を表はす。従て曲線  $e_1O$  は  $\alpha$ -晶と  $Fe_3C$  との共析線、 $OS_3$  は  $\alpha$ -晶と  $V_4C_3$  との共析線であり  $S_2O$  は顯微鏡試験の條に詳述する通り初め  $\gamma$ 晶  $\rightarrow Fe_3C + V_4C_3$  なる變化をなし  $S_2O$  上の一<sup>(8)</sup>點  $O_1$  以下に於ては  $V_4C_3 + \gamma$ 晶  $\rightarrow Fe_3C$  なる變化をなすと考へらる。又  $O$  點は包共析點で  $V_4C_3 + \gamma$ 晶  $\rightarrow \alpha$ -晶  $+ Fe_3C$  の變化をなす點で其組成は約 0.5%V, 0.9%C で溫度は 745° である。

著者は先きに鐵-バナヂウム系の研究結果鐵の  $A_4$  點はバナヂウムの添加に依り下降し  $A_3$  點は上昇し約 2.5%V に於て結合ループを作り従て 2.5%V 以上に於ては  $\gamma$ -晶を生ぜない事を述べた。然るに炭素を加ふる時は  $\gamma$ -晶の生成範圍は  $L_1$  點の 2%V より  $S_3$  點の約 3.5%V に擴大するもので曲線  $L_1S_3$  は其範圍の増すことを示す。即 Fe-V-C 三元系に於ては  $\gamma$ -晶は界域  $S_1S_2S_3L_1A$  に擴がるのである。又界域  $S_3S_4L_2L_1$  は冷却の途中一部分  $\gamma$ -晶を生ずる範圍であり  $L_2S_4$  以上に於ては  $\gamma$ -晶を生ぜないのである。

又  $\gamma$ -固溶體の冷却に際して起る變化は其組成に従て次の如く考へられる。

界域 Ia の組成のものは初析晶として  $\alpha$ -晶を析出し  $\gamma$ -相の組成が  $e_1C$  上の點に到達すれば共析晶として  $\alpha$ -晶及セメンタイトを同時に析出し或溫度範圍に於て次第に變化し終る。

又界域 Ib の組成のものは同様に初析晶として  $\alpha$ -晶を析出するが  $\gamma$ -晶の組成は次第に曲線  $OS_3$  に近づき其の曲線上の點に達すれば共析晶として  $\alpha$ -晶と  $V_4C_3$  とを同時に析出し溫度の降下に從ひ  $\gamma$ -晶の組成は同曲線に沿ふて變化し  $O$  點に達すれば前記の包共析變化を起して一定溫度 745° に於て變化し終る。

又界域 Ic の組成のものは同様に初析晶として  $\alpha$ -晶を析出し次に共析晶として  $\alpha$ -晶と  $V_4C_3$  とを同時に析出し  $\gamma$ -相の組成は曲線  $S_3O$  に從て變化し  $O$  點に達する迄に變化し終る。

界域 IIa の組成のものは初析晶としてセメンタイトを析出し  $\gamma$ -相の組成が  $S_2O$  上の點に達すれば共析晶としてセメンタイトと  $V_4C_3$  とを同時に析出し ( $O_1$  點以下に於て包析變化)  $O$  點に達して前記の包共析反應を起して變化し終る又界域 IIb の組成のものは初析晶としてセメンタイトを析出し曲線  $Oe_1$  上の點に達すれば共析晶としてセメンタイトと  $\alpha$ -晶を同時に析出す。

界域 IIIa の組成のものは初析晶として  $V_4C_3$  を析出し  $\gamma$ -相の組成が  $S_2O$  上の點に達すれば共析晶としてセメンタイトと  $V_4C_3$  とを同時に析出し ( $O_1$  點以下に於ては包共析變化)  $O$  點に達して前記の包共析反應を起して變化し終る。又界域 IIIb の組成のものは初析晶として  $V_4C_3$  を析出し  $\gamma$ -相の組成が曲線  $OS_3$  上の點に達すれば共析晶として  $\alpha$ -晶と  $V_4C_3$  とを同時に析出し  $O$  點に達して包共析反應を起して  $\gamma$ -相は消失す。又界域 IIIc の組成のものは同様に初析晶として  $V_4C_3$  を析出し  $\gamma$ -相の組成が  $OS_3$  上の點に達すれば共析晶として  $\alpha$ -晶と  $V_4C_3$  を析出し或溫度範圍に於て次第に變化し終る。

(8) 大屋、金屬の研究、9(昭和 3), 349,

IV 磁氣分析

磁氣分析は當研究所で常に用ひられる磁力計法に依つた。試料は徑5mm、長さ75mmで初め試料全部に渡り標準状態に達するために900°に30°分間焼鈍して後極めて徐々に冷却し冷却曲線を取つた。その結果はA<sub>0</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>變態の外に160°附近に磁氣變態點及450°附近に極めて微弱の變化を示すものがあつた。故に此等異常變態を認めた試料は後に詳述する通り種々の熱處理を施して更にその變態を研究した。

第5表は各試料の變態點を示す、表中記號(×)を附したのは160°、230°附近或は450°附近の磁氣變態點の存在する事を示す。

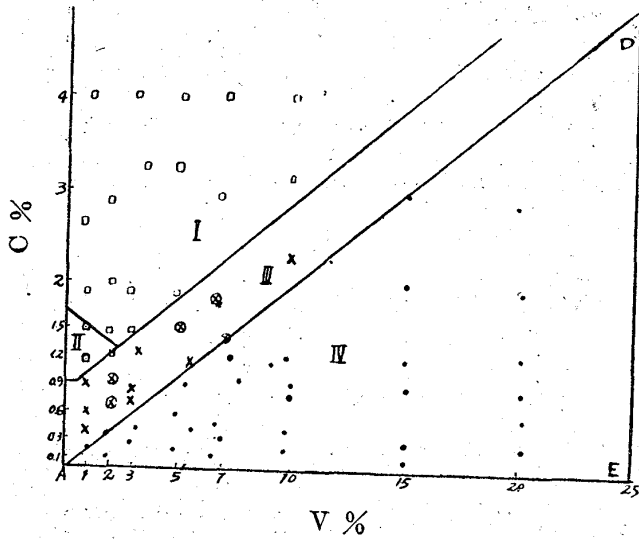
第 5 表

記 號	組 成		A <sub>2</sub>		A <sub>1</sub>		160° 附近 の變 態	210° 附近 の變 態	450° 附近 の變 態	記 號	組 成		A <sub>2</sub>		A <sub>1</sub>		160° 附近 の變 態	210° 附近 の變 態	450° 附近 の變 態
	V%	C%	Ac <sub>2</sub> C°	Ar <sub>2</sub> C°	Ac <sub>1</sub> C°	Ar <sub>1</sub> C°	態	態	態		V%	C%	Ac <sub>2</sub> C°	Ar <sub>2</sub> C°	Ac <sub>1</sub> C°	Ar <sub>1</sub> C°	態	態	態
7	1.00	0.21	785	780	—	—	—	—	—	30	5.12	1.53	770	765	740	715	—	—	×
8	0.98	0.37	780	760	—	705	—	×	—	5V2C	4.80	1.90	—	—	740	705	×	×	—
9	1.00	0.61	770	760	—	705	—	×	—	5V3C	4.82	3.26	—	—	750	725	×	×	—
10	0.99	0.87	755	735	—	700	—	×	—	5V4C <sup>⊙</sup>	5.00	4.00	—	—	745	720	×	×	—
11	0.98	1.14	—	—	750	715	—	×	—	31	6.52	0.13	815	810	—	—	—	—	—
12	0.98	1.50	—	—	740	705	—	×	—	32	6.86	0.31	810	810	—	—	—	—	—
1V2C	0.82	1.90	—	—	740	725	×	×	—	33	6.60	0.49	800	800	—	—	—	—	—
1V3C	0.75	2.66	—	—	750	725	×	×	—	35	7.30	1.15	775	775	—	—	—	—	—
1V4C <sup>⊙</sup>	1.00	4.00	—	—	740	725	×	×	—	36	7.01	1.39	760	750	—	695	—	×	×
13	1.89	0.15	790	790	—	—	—	—	—	7V2C	6.55	1.82	760	730	—	700	—	×	×
14	1.84	0.33	785	785	—	—	—	—	—	7V3C	6.56	2.94	—	—	745	725	×	×	—
15	2.10	0.76	780	760	—	705	—	×	×	37	9.76	0.21	825	825	—	—	—	—	—
16	2.11	0.91	775	755	—	705	—	×	×	38	9.79	0.40	810	805	—	—	—	—	—
17	2.06	1.20	—	—	750	700	—	×	×	39	9.93	0.79	810	780	—	—	—	—	—
18	1.95	1.45	—	—	745	700	×	×	—	41	9.16	1.14	790	780	—	—	—	—	—
2V2C <sup>⊙</sup>	2.00	2.00	—	—	750	710	×	×	—	42	9.68	1.20	790	780	—	—	—	—	—
2V3C <sup>⊙</sup>	1.90	2.86	—	—	750	725	×	×	—	10V2C	9.62	2.27	780	775	—	715	—	×	—
19	2.99	0.25	800	800	—	—	—	—	—	10V3C	9.39	3.14	—	—	745	725	—	×	—
20	3.18	0.42	790	790	—	—	—	—	—	10V4C <sup>⊙</sup>	10.00	4.00	—	—	745	725	—	×	—
21	2.89	0.74	775	770	—	—	—	—	—	15V0-1C <sup>⊙</sup>	15.00	0.10	857	848	—	—	—	—	—
22	2.97	0.84	775	765	—	708	—	×	—	15V0-3C <sup>⊙</sup>	"	0.30	857	848	—	—	—	—	—
23	3.21	1.26	770	745	—	703	—	×	—	15V0-9C <sup>⊙</sup>	"	0.90	850	845	—	—	—	—	—
24	2.92	1.42	—	—	740	698	—	×	—	15V1-2C <sup>⊙</sup>	"	1.20	845	840	—	—	—	—	—
3V2C	2.86	1.90	—	—	740	700	×	×	—	15V2C <sup>⊙</sup>	"	2.00	840	840	—	—	—	—	—
3V3C	3.40	3.24	—	—	745	725	×	×	—	15V3C <sup>⊙</sup>	"	3.00	840	840	—	—	—	—	—
3V4C <sup>⊙</sup>	3.00	4.00	—	—	745	725	×	×	—	20V0-1C	21.03	0.26	840	840	—	—	—	—	—
25	4.85	0.25	805	805	—	—	—	—	—	20V0-6C	21.27	0.57	840	820	—	—	—	—	—
26	5.06	0.46	800	800	—	—	—	—	—	20V0-9C	20.03	0.87	840	840	—	—	—	—	—
27	4.84	0.59	780	780	—	—	—	—	—	20V1-2C	20.19	1.25	850	850	—	—	—	—	—
28	5.37	0.90	778	775	—	—	—	—	—	20V2-0C	21.12	1.93	855	855	—	—	—	—	—
29	5.42	1.13	780	770	—	700	—	×	—	20V3-0C	19.10	2.87	845	845	—	—	—	—	—

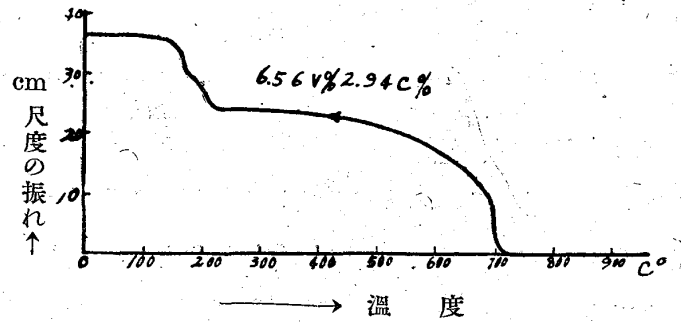
又第6~10圖は代表的曲線を示し第5圖は此等の變化をなす試料の組成範圍を圖示したものである。



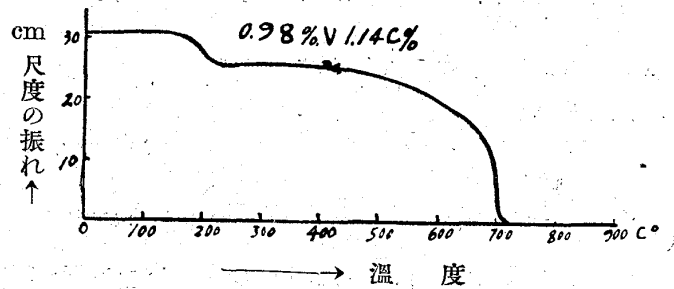
第 5 圖



第 6 圖



第 7 圖

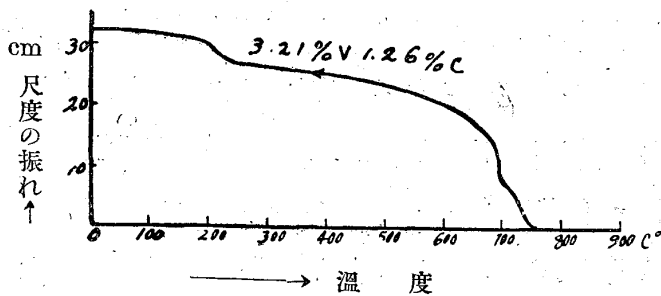


第五圖に於て界域 I に屬するものは第 6 圖の如く 160°C 附近 210°C 及 700°C 附近の 3 つの磁氣變態點を有す。

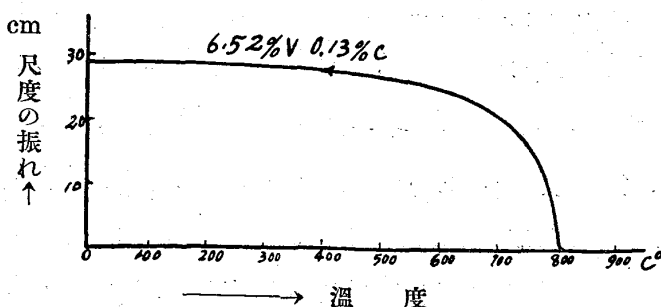
210°C 附近の變化は勿論セメンタイトによる A<sub>0</sub> 變態 700°C 附近の變化は A<sub>1</sub> 變態である、160°C 附近の變態に就いて後述する。

界域 II に屬するものは第 7 圖の如く 210°C の A<sub>0</sub> 變態及 700°C 附近の A<sub>1</sub> 變態の 2 つの磁氣變態を有す。

第 8 圖



第 9 圖

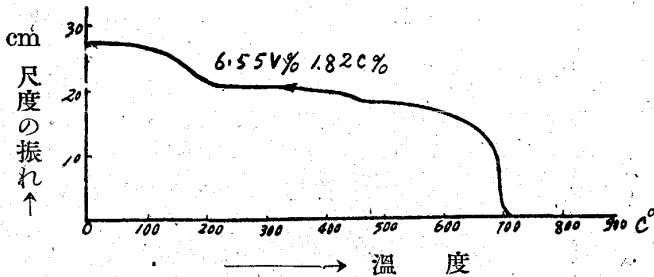


界域 III に屬するものは第 8 圖の如く 210°C の A<sub>0</sub> 變態 700°C 附近の A<sub>1</sub> 變態及 700°~780°C の A<sub>2-3</sub> の 3 つの磁氣變態を有す。

界域 IV に屬するものは第 9 圖の如く 780°~850° の唯一つの變態點を有す即ち鐵の A<sub>2</sub> 變態のみでセメンタイトの存在せない事を示す。

以上の磁氣變態點の外 1,100°C に於て數時間爐中冷却した試料に於て第 10 圖に示す如く磁氣溫度曲線上に 450°C 附近に變化を生ずるものがあつた。此の變態に就いては後に詳述する。

第 10 圖



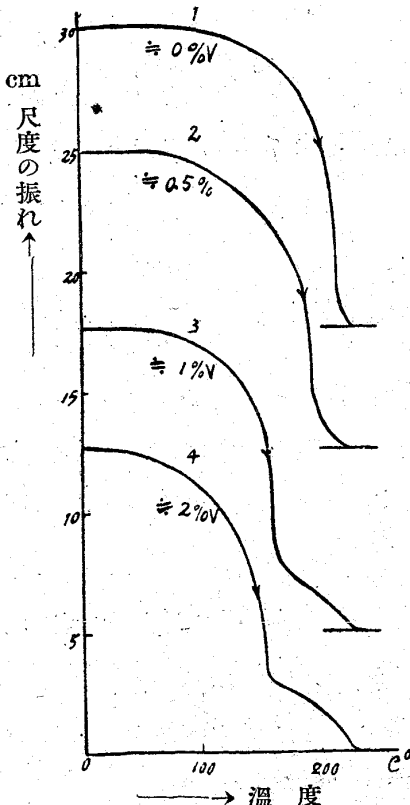
著者はバナヂウム炭素系の研究に於て一つの炭化バナヂウムの化學式が  $V_4C_3$  なる事に於て Arnold & Rhead 及 Maurer の説に一致した。第5圖に於て AD 線を延長するときはバナヂウム炭素系に於ける  $V_4C_3$  の組成の點に達す。又三角形 ADE 内の試料は唯

$A_2$  變態のみを有し  $A_0$  變態がないに由て  $[Fe+V]$  の固溶體と  $V_4C_3$  の二相よりなると考へらるる。

此事實は先年 Maurer が物理的性質の變化について證明してゐる。氏はバナヂウム約 10%迄のバナヂウム鋼 20 種を作り焼鈍したものゝ比抵抗と 950°C から焼入したものゝ比抵抗とを比較して焼入れたものゝ比抵抗が著しく大きいものは V:C の比が 5:17 以下でそれ以上此の比が大であると比抵抗の増加が少い。而して焼入れたものゝ比抵抗が大きいのは  $Fe_3C$  が  $A_1$  點以上に於て固溶體となるからであつて鋼中の V:C の比 5:17 以下なれば炭化バナヂウムの外にセメントイトが存在するから焼入に由て比抵抗が増加するがそれ以上に於ては  $Fe_3C$  が存在せないに由て比抵抗の増加がないのであると考へ V:C の比が 5:17 は  $V_4C_3$  なる化學式に最も近いに由て此の化合物が存在するとしたのである、此推論は本研究結果 (第 3 圖) より考へると完全に正確ではない。

即ち  $V_4C_3$  も鐵に溶けて  $\gamma$ -固溶體を作るのであるから  $Fe_3C$  がなく共更に高温度から焼入すれば比抵抗を増加するのである、然し 900°C 附近では  $V_4C_3$  の大洲田に溶解する量は少いに由て大體に

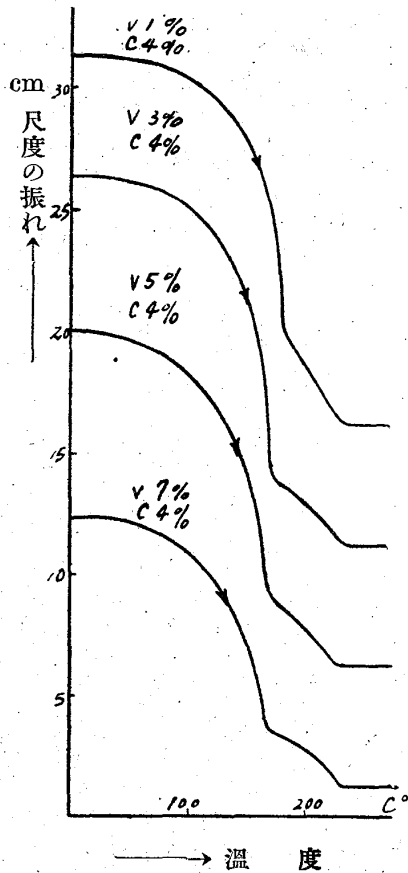
第 11 圖



於て此結果は正しいのである。230° 及 160° 附近の二段變態に就いて

界域 I の試料は第 6 圖に見る如く 230°C 160°C との二段の變態がある。此の二段變態の本性を知らんがため炭素量を一定 (約 3%) にして之れにバナヂウムを少量宛加へその變化温度が如何に變るかを見た。第 11 圖は其結果を示す、0%V の時は曲線 (1) に示すが如くその變態は 230° 邊に終つてゐる。之にバナヂウム 0.5% 入れると曲線 (2) に示すが如く此の變態の最も盛に起る温度は幾分下つて來るが變化は二段に分れない。バナヂウムが 1% 入ると曲線 (3) に示すが如く變態の盛に起る温度は一層降下し變化は明らかに二段に進行する。2%V に於ては曲線 (4) に示すが如く二段變態が尙一層著しくなつて第一段の變態温度は 160 ~ 170°C 附近に終る。更にバナヂウムを加へるときは二段の各變態の量は變化するが變態温度には變化がない。之に由て見ればバナヂウムを加ふるに從て  $A_0$  變態は次第に其温度が降下するに由て

第 12 圖

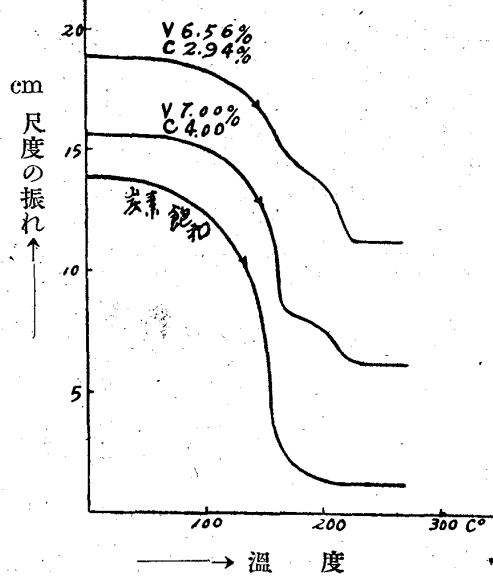


バナチウムはセメンタイトに溶解することが考へらる。

而して 2%V 以上に於て變化がないのは其の溶解限度に達し其飽和せるもの、變態溫度が 160~170°C であると考へらる。

又第 12 圖は炭素約 4%の試料にバナチウムを 7%迄加えた

第 13 圖



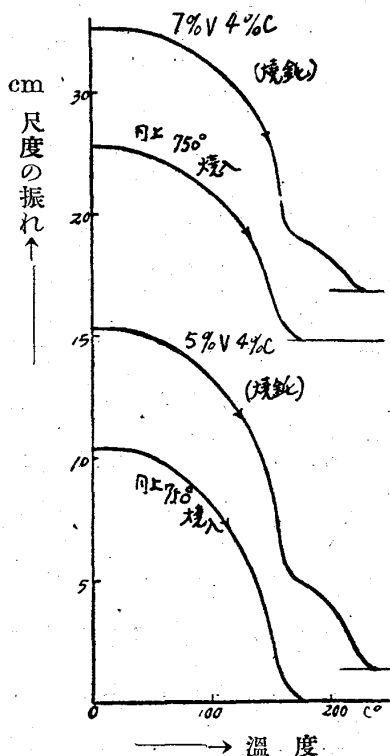
ものであるが之に由て見れば 160°C に終る變態の量はバナチウムの増す程明に減少するがセメンタイトの變態量には大差なく唯幾分減少する傾向がある。

次にバナチウムを一定にし炭素を次第に増した場合を考へると第 13 圖の如く 160°C に

終る變態の量は炭素の増す程増加しセメンタイトの變態はその量を減ず。

又此二段變態を有するものを  $A_1$  點以上より焼入すれば第 14 圖に示すが如くセメンタイトの變態

第 14 圖



は消失する。

之に由て見ると 230° の變態を有するセメンタイトは  $A_1$  に於て生じ 160° の變態は更に高溫度即ち融體より晶出せる際セメンタイトが、バナチウムを溶解して生じたものであることが知られる。而して  $A_1$  點に於て生ずるセメンタイトが 230°C の變態を有する事は此の溫度に於てはバナチウムのセメンタイトに於ける溶解度が非常に小なるためと考へられる。

此事實は又第 13 圖に示すが如くバナチウム量を一定にして炭素量を増す程 230°C の變態量が減少する事に由ても首肯せられる。

即炭素を増す程融體より晶出する炭化物の量を増し大洲田より折出するセメンタイトが減少するによる。

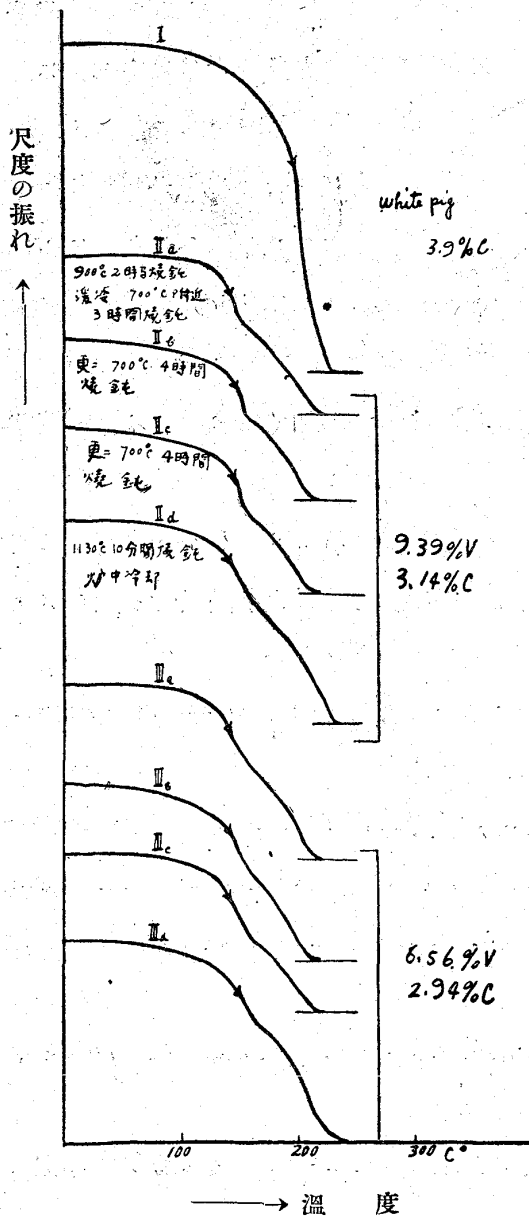
又二段變態を有する物を  $A_1$  附近にて長時間焼鈍するときは第 15 圖に示すが如く次第に其變態點が變化する。

圖に於て曲線 I は 3.9% C の白銑を焼鈍したもので純セメンタイトの A<sub>1</sub> 變態を比較の爲に示したもので變態は 230° 邊に終る IIa IIIa は 9.39% V. 3.14% C 及 6.56% V. 2.94% C の組成の物を 900°C に於て 2 時間焼鈍し極めて徐々に冷却し 700°C 附近に 3 時間焼鈍したものの加熱曲線である。IIa IIIa 共に第一段の變態は 150° 邊に終り第二段の變態は曲線 I に於けるセメンタイトの A<sub>1</sub> 變態より約 10°C 降下して 220°C 邊に終つてゐる。II<sub>b</sub> III<sub>b</sub> は此時の試料を更に 700°C 附近に 4 時間焼鈍したもので II<sub>c</sub> III<sub>c</sub> は尙更に 700° 附近に 4 時間焼鈍したものである。

此等の曲線を見るに第一段の變態は焼鈍に由て幾分上昇して 160°C 附近となり第二段の變態は大差はないが幾分下降の傾向を有し III<sub>b</sub> に於ては明かに IIIa より 5°C 降下してゐる。

然し何れの曲線を見るも焼鈍するに従ひ第一段、第二段の區別が不鮮明となり連続的となる傾向がある。

第 15 圖



之に由て見れば共晶點に於てはセメンタイトは或量のバナヂウムを溶解し溫度の降るに従て溶解度を減するのであるが普通の冷却速度に由ては析出し難く徐々に冷却し且 700°C 附近に於て焼鈍するときは次第に過飽和の状態よりバナヂウムを析出し平衡状態に近づくために 230°C の變化が増し二段變態が不鮮明となるものと考へられる。

II<sub>d</sub> III<sub>d</sub> は II<sub>c</sub> 及 III<sub>c</sub> の實驗を行ひたる試料を 1,100°C 迄熱し 10 分間焼鈍しスキツチを切り爐中冷却をなしたものの加熱曲線で第一段の變態終結溫度には大差ないが第二段の變態は I に於ける純セメンタイトの A<sub>1</sub> 變態と全く同じである。

是れ冷却速度が早い爲め共晶セメンタイトはバナヂウムを溶解し過飽和状態で冷却し A<sub>1</sub> に於て共析反應で析出したセメンタイトはバナヂウムを溶解してゐない爲である。

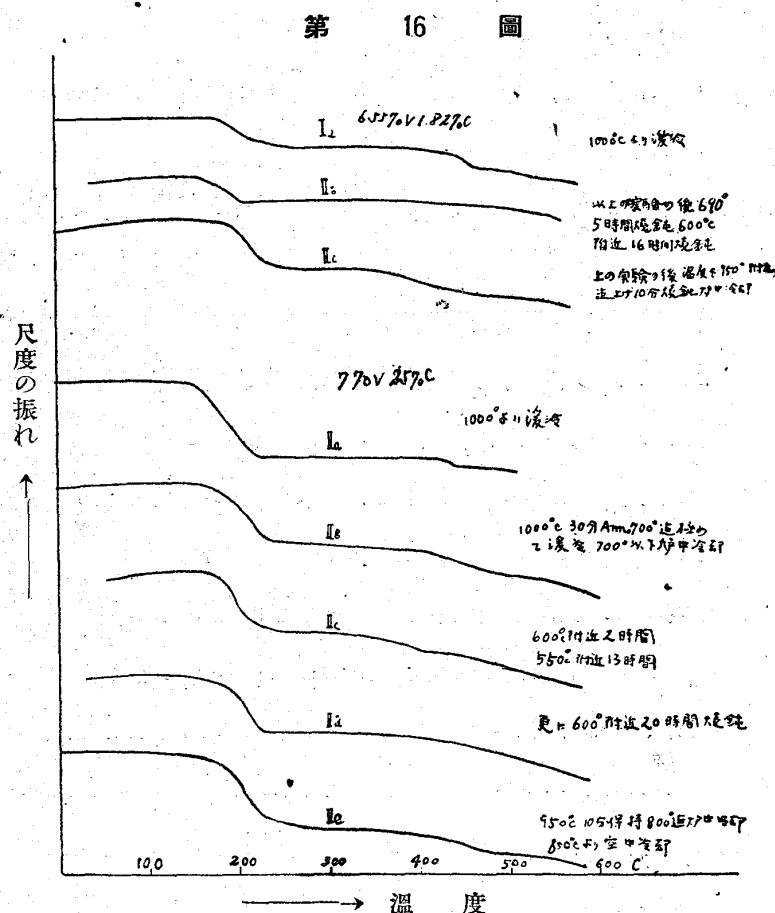
之を要するに此二段變態は Fe<sub>3</sub>C に於けるバナヂウムの溶解度が溫度に由て異なるに原因するもので第一段の變化は融體より晶出せるセメンタイト第二段の變化は主として A<sub>1</sub> に於ける共析反應で析出したセメンタイトに歸因するものである

450° 附近に於ける磁氣變態の本性に就いて

前述の如く第 5 圖○印の試料は磁氣溫度曲線上 450° 附近に於て變態を示すものであるがその變態量は極めて微少

で（鏡のふれ、5 mm~15 mm）で加熱、冷却速度を十分に遅くしても曲線上に微少な變化を示すに過ぎなかつた。又此の變態は主に界域 III の鋼に現はれる第 5 圖に於て○印を附したものは此變化を起したのである。

此變化が極めて微少な爲め著者は測定の誤差か或は外界の磁場の影響でないかの疑を懷き充分精細な注意を以て數回實驗を繰り返して見たが同様に曲線上に變化を認めた。故に此の磁氣變態を示すもの



の本性を知らんが爲めにその變態量の一番大きかつた試料に就き下に述べる様に種々の熱處理を施して研究した。上述の如く變態量極めて微少な爲め外界の磁場の影響を避ける目的で夜間實驗し鏡の振れ 1 mm を争つて讀み十分に注意を拂つて精密に測定した。第 16 圖 Ia 及 IIa は 6.55%V. 1.82%C 及び 7%V. 2.5%C の組成の試料を 1,000° に 2 時間焼鈍し電流を少し残し緩冷したもの、加熱曲線で Ia IIa 共に明かに 450° 附近に磁氣變態を示す。

I<sub>b</sub> は Ia の實驗の後 A<sub>1</sub> 點以下 690° に 5 時間 600° 附近に 16 時間焼鈍したものの、加熱曲線で I<sub>b</sub> の曲線に於ては A<sub>1</sub> 變態以上 560° 迄曲線は極めて滑らか

かで些の變化も示さない。

I<sub>c</sub> は以上の實驗の後 950° 迄溫度を上げ 10 時間焼鈍し常溫迄爐中冷却をなし加熱曲線を取つたもので曲線 I<sub>c</sub> に示す如く再び 450° 附近に明瞭に變化を生じた。

II<sub>b</sub> は IIa の實驗の後 1,000° で 30 時間焼鈍し 700° 迄極めて緩冷し (1,000° から 700° 迄 5 時間を要した) 700° 以下爐中冷却をなし加熱曲線を取つたものである、即ち A<sub>1</sub> 點以上の溫度で焼鈍して此の磁氣變態に影響するや否やを調べたものであるがその結果は曲線 II<sub>b</sub> に示す如く 450°C 附近に明に變化を示し IIa と變化がない。

II<sub>c</sub> は II<sub>b</sub> の實驗の後 600° で 2 時間、550° で 13 時間焼鈍したものの加熱曲線でその磁氣變態點は稍降下し 400° 邊に終つてゐるが消失しない。

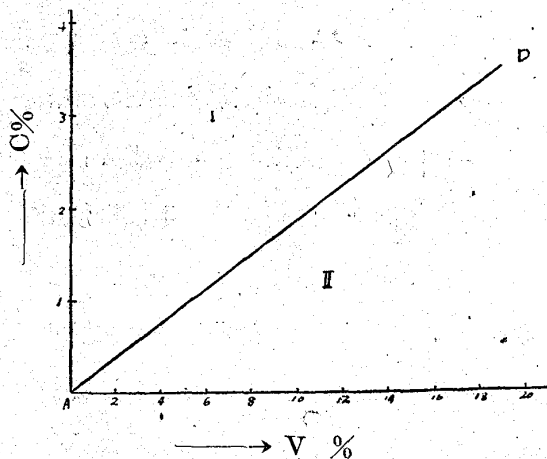
II<sub>a</sub> は更に 600° 附近で 20 時間焼鈍したものの、加熱曲線で曲線に見る如く A<sub>1</sub> 變態點以上の溫度に於ては極めて滑らかで全く變化を認めない。

IIe は IIa の實驗の後 950° 迄溫度を上げ 10 分間保持し 800° 迄爐中冷却 800° 以下常溫迄空中冷却をしたものに就き加熱曲線を取つたものである。曲線 IIe に示す如く再び 450° 附近に明瞭な變化を生じた。

此等の實驗結果を考察するに此の磁氣變態は I<sub>b</sub> II<sub>a</sub> に示す如く A<sub>1</sub> 點以下の溫度で充分焼鈍する時は消失し A<sub>1</sub> 點以上の溫度で焼鈍しても消失しない (II<sub>b</sub>)。故に A<sub>1</sub> 點で析出する成分の何物かが平衡状態に達してゐないか或はある不安定相が A<sub>1</sub> 點で析出し焼鈍に由て分解するに原因すると推論する事が出来る。例へば不安定な複炭化物が A<sub>1</sub> 點より析出し焼鈍に由て Fe<sub>3</sub>C と炭化バナヂウムに分解するとも考へ得る。

併し一定の組成を有する複炭化物ならば其變態點は一定でなければならぬが上記の實驗結果に於ては常に一定の溫度に起らない。冷却速度早い時は A<sub>0</sub> 變態點と 450° の間に時々小さな變化が曲線上に生じ (IIe) 此れを A<sub>1</sub> 點以下で充分長く焼鈍すると曲線上に全く變化を認めなくなる。又 II<sub>b</sub>、IIc に於て見る如く此變態點は A<sub>1</sub> 點以下の焼鈍に由て少しく降下する傾向を認め得る、此等の事實を綜合するとバナヂウム鋼の 450° 附近の磁氣變態はモリブデン鋼の如く A<sub>1</sub> 點以上に於てはセメントイトは多少の鐵を溶解し冷却速度が早いときは之が過飽和状態で A<sub>1</sub> 點以下に來り此の變化を起すものと考へらる。

第 17 圖



と考へらる。

要するに此の磁氣變態は平衡状態に達せざる爲めに起るもので平衡状態に於ては存在しないのである。

斯くの如く考ふるときは A<sub>1</sub> 點以下で充分よく焼鈍した試料に於ては 450°C 附近の變態はなく又 230° 以下の二段變化は合一して一つの A<sub>0</sub> 變態となるのである。

従つてバナヂウム鋼の焼鈍試料は A<sub>0</sub> 變態の有無に由て 2 種に分類せらる。而して其界域は第 17 圖に由て表はされる。又顯微鏡的研究の結果と併せ考へるときは各

界域の成分は次の如く表はされる。但し Fe<sub>3</sub>C には或程度 of バナヂウムを溶解するのである。



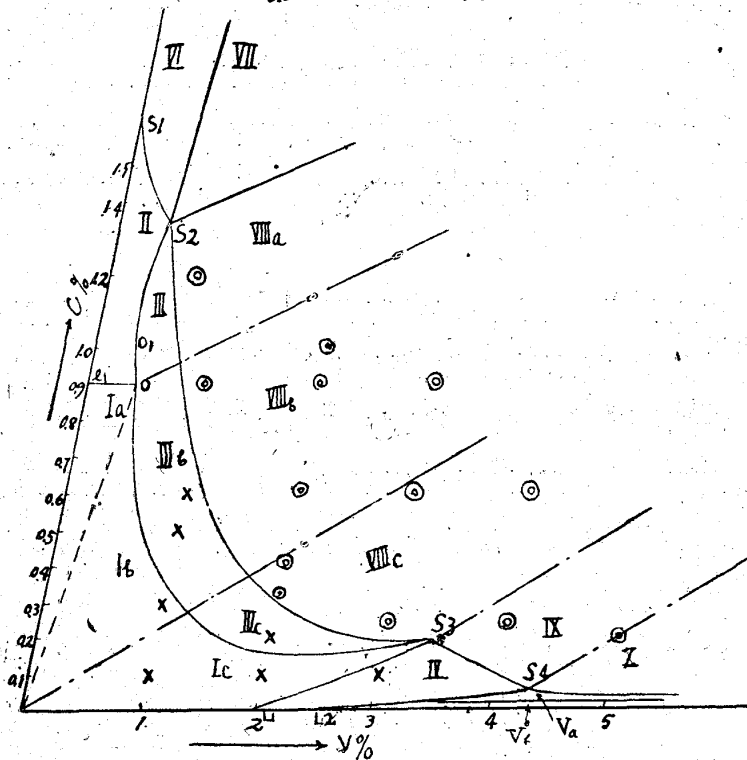
## VI 顯微鏡試驗

i)  $\gamma$ -固溶體に於ける炭素飽和線の決定 第 4 圖に於て  $\gamma$ -固溶體に於ける炭素飽和限度を示す曲線 S<sub>1</sub> S<sub>2</sub> S<sub>3</sub> は顯微鏡試驗に依て決定した。

勿論熱分析に於て二元共晶反應の有無に依て知る事が出来る筈であるが少量の共晶の存在は熱分析では明かでない。依て著者は各求むる成分になる様にフェロバナヂウム及瑞典鋼を配合しタンマン爐で熔融し爐中冷却をした試料に就き共晶組織の有無を調べて決定した。共晶組織は冷却速度餘りに

急速であると平衡状態に達せず不安定の物として現れ又餘りに徐々に冷却すると共晶組織は崩壊して明瞭でない故に適當な冷却速度を必要とするのである。炭化バナヂウム ( $V_4C_3$ ) は腐蝕せず共明かに

第 18 圖



見られるもので共晶組織としてはよく小球體の集群をなす。

實驗の結果は第 18 圖の示す通りで ⊙印は共晶組織の明に存在するもので ×印は共晶組織のないものである。

此の結果に依れば鐵—セメントイト系の炭素飽和限度 (1.7% C) はバナヂウムの添加に依り著しく炭素の少ない方に移動する。顯微鏡寫眞 No. 1 は 0.7% V, 1.2% C の組成の物を爐中冷却したもので少量の  $V_4C_3$  が共晶として晶出しゐるを示す。

寫眞に見る如く共晶として晶出したる  $V_4C_3$  は腐蝕せず共明に見られる。

No. 2 は 1% V 0.9% C の組成の物を

融體から爐中冷却の後焼鈍し 1,190°C から焼入れたもので結晶境界に黒く腐蝕されたのは共晶として晶出したる  $V_4C_3$  が融解した部分で尙融解せず残れる  $V_4C_3$  が少量白く存在する。地は麻留田である。

No. 3 は 2% V, 0.6% C の組成の物を No. 2 と同様な熱處理をして 1,190° から焼入れたもので此の組成の物に於ては共晶  $V_4C_3$  が未だ融解せず結晶境界に白く残存するのが見られる。地は麻留田である。

No. 3 は 3% V, 0.25% C の組成の物を融體から爐中冷却した後 1,150° に焼鈍し極めて緩冷した物でバナヂウム含量 3% に於ては炭素含量 0.25% にて共晶  $V_4C_3$  の晶出するを示す。

かくの如く極めて少量のバナヂウムの添加に依り共晶が現はれるに由て不純物に非ざるかの疑を懐かしめる、併し不純分でない事は同じフェロバナヂウムと電解鐵との配合に依り炭素のないものを作る時は No. 5 に見る如く共晶は存在せない。故に不純物でなく共晶炭化物である事が立證される。

共晶として晶出した  $V_4C_3$  はその量が少ないとよく小球體となつて結晶境界に網狀に連なり恰も初析晶の如き組織を呈す、例へば No. 4 及 6 の如きそれである。

然し共析晶であるならば之を熱すれば共晶點以下に於て溶解し終る筈であるが高温から焼入て一部分融解する迄残存するは共晶として晶出した事を記明するものである。

ii) 焼鈍組織 バナヂウム鋼の焼鈍組織を研究する爲め  $1,100^{\circ}$  に1時間焼鈍し極めて緩冷した試料に就き顕微鏡試験を行つた。

第18圖界域 (I) に屬するものは寫眞 No. 9~12 に示すが如く初析地鐵を有す。而して No. 9 は界域 Ia に屬するもので普通の炭素鋼の如く初析地鐵と波來土を示すが寫眞 No. 10 は界域 Ib に屬し初め大洲田より初析地鐵を析出し次に地鐵及  $V_4C_3$  の共析晶次に O 點に於て波來土生じたものである。初析地鐵の結晶粒の周圍に點々の集合せるは地鐵及  $V_4C_3$  の共析晶で黒く腐蝕せられたるは波來土である。又界域 Ic に屬するものは寫眞 No. 11 及 12 に見る如く波來土を有せず初析地鐵及地鐵と  $V_4C_3$  の共析晶よりなる。

寫眞 No. 13 は 2% V, 0.2% C で少量の初析地鐵は存在するが大部分共析晶である、此の共析晶は曲線  $OS_3$  に近づくに従つて其量を増す。又此の初析地鐵及共析晶 ( $V_4C_3$  + 地鐵) の組織を有するもの No. 12 を  $A_{1-3}$  點以上より焼入するときは寫眞 No. 14 に見る如き點々の組織より麻留田に變化するを以て共析晶なる事が確認せられる、界域 Ic の試料が波來土組織を有せないのは大洲田が曲線  $OS_3$  に沿うて變化し不變點 O に達する迄に炭化物は共析反應で  $V_4C_3$  として析出し終るため磁氣分析の結果 A。變態を示さずセメンタイトを有せない事と一致する。

寫眞 No. 15 は界域 II に屬する組成のもので大洲田よりセメンタイトの初析晶を析出した後大洲田の組織が  $e_1O$  に達して二元共析反應を起し地鐵及セメンタイトを共析出し波來土をつくるものである。故に炭素鋼の過共析鋼と全く同じで結晶境界に初析セメンタイト地は波來土である。

此の II の界域は極めて狭くバナヂウムの濃度約 0.5% 以内にある事は前述の如くである。界域 III に屬するものは  $V_4C_3$  の初析晶を有するものである。

界域 IIIa に屬する組成の物は、大洲田より  $V_4C_3$  の初析晶を析出した後大洲田の組成が  $OS_2$  に達して第二次反應をなし O 點に於て波來土をつくる可きものであるか此の界域は第18圖に見る如く極めて狭く此の界域に屬する試料を作ることは困難であつた。

界域 IIIb に屬する物は、大洲田より  $V_4C_3$  の初析晶を析出した後大洲田の組成が  $OS_3$  に達して二三共析反應  $\gamma \rightarrow \alpha + V_4C_3$  をなし次に O 點に於て波來土を作るものである。No. 16 は此界域に屬する物で前述の ( $\alpha + V_4C_3$ ) の共析晶及黒く腐蝕された波來土を明に見る事が出来る。此の焼鈍組織では  $V_4C_3$  の初析晶は明瞭でないが此れを  $1,000^{\circ}$  から焼入れると No. 17 に見る如く  $V_4C_3$  の初析晶が主として結晶境界に残存する。更に高温  $1,150^{\circ}$  から焼入れると No. 18 に見る如く此の初析晶も溶け込んで均一な麻留田の組織となる。

此の試料を高温から冷却の途中に於て焼入れると此れが初析晶なる事が一層明瞭となる。No. 19 は  $1,250^{\circ}$  から徐々に冷却し  $A_1$  點より少し上の温度  $730^{\circ}$  から焼入れたもので結晶境界の  $V_4C_3$  が明瞭となる。黒く腐蝕されたのは二元共析晶 ( $\alpha + V_4C_3$ ) が吐溜洲組織を呈せるもので地は麻留田である、更に温度を下げ  $A_1$  を終らしめる時は No. 20 に見る如く結晶境界に  $V_4C_3$  の小球が網狀に連



なるを見られる。

此の初析晶附近が眞白くなれるは初析  $V_4C_3$  を多く析出した爲その周圍の組成がバナヂウム及炭素に乏しくなり地鐵を生じたものと思はれる。No. 16 に見る如く焼鈍されたものには此れを見ないから此れはバナヂウムの擴散速度の遅い事に依ると考へらる。薄く腐蝕された部分が共析晶 ( $\alpha + V_4C_3$ ) の粗留波土組織を呈したもので黒く腐蝕されたのが波來土である。No. 20 は初析晶  $V_4C_3$  を示す爲特に倍率を大にした。

界域 IIIc に屬するものは寫眞 No. 27 に示す如く結晶境界に初析晶  $V_4C_3$  を有し地は共析晶 (地鐵 +  $V_4C_3$ ) で波來土の組織を現はさない。磁氣分析の結果に於ても A<sub>0</sub> 變化を示さないで OS<sub>3</sub> なる二元共析反應 ( $\gamma \rightarrow \alpha + V_4C_3$ ) で  $\gamma$ -晶消失するのである。

界域 IV に屬するものは寫眞 No. 22 に見る如く冷却の途中に於て  $\gamma$ -晶を生成した部分が所々に共析組織を呈してゐる。寫眞に於て黒く腐蝕された部分がそれで白い部分は常溫に至る迄  $\gamma$ -晶を生成しなかつた部分である。

界域 V に屬するものは冷却の途中に於て  $\gamma$ -晶を生成しないに由て全く共析組織を見ないが界域 Va は  $\delta$ -晶とそれより析出せる  $V_4C_3$  より成り Vb は  $\delta$ -晶の均一組織である。

No. 23 は炭素量僅に 0.7% であるが  $\delta$ -晶の結晶境界に極めて少量の共晶炭化物が存在する。即ち界域 V は炭素含量 0.7% 以下に在り極めて狭い範圍なる事が知られる。

界域 VI の組成の物は No. 24 に示す如く初晶大洲田及二元共晶 ( $\gamma + Fe_3C$ ) の組織を有す。結晶境界に着色されたのが共晶組織 ( $\gamma + Fe_3C$ ) で大洲田の變化は界域 II と同じである。

界域 VII の物は初晶大洲田、二元共晶及三元共晶組織を有す。

No. 25 は界域 VII に屬し初晶大洲田、小球體の群をなせるは二元共晶 ( $\gamma + V_4C_3$ ) 結晶境界に白く見へるは三元共晶變化に依つて生じたレーデブライトである。此の試料は大洲田より曲線 S<sub>2</sub>O に依つて大部分セメンタイトを析出し O 點に於て波來土を作つたものである。

界域 VIII に屬するものは三元共晶組織を有しない。

No. 26 は界域 VIIIa に屬する組成の物で結晶境界に着色されたセメンタイト中に白く見へるは共晶として晶出した  $V_4C_3$  である。セメンタイトは  $\gamma$ -固溶體より析出したもので地は波來土である。

第 18 圖 OS<sub>2</sub> 線と S<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 線とは極めて接近してゐるから此界域の物は晶結の後大洲田から殆んど初析晶  $V_4C_3$  を析出する事なく大洲田の組成は OS<sub>2</sub> に達すると考へられる。又前述の如く曲線 OS<sub>2</sub> は Fe-Fe<sub>3</sub>C 側に甚しく接近しバナヂウムの濃度 0.5% 以内にあるから OS<sub>2</sub> 線に従て析出する  $V_4C_3$  は極めて少量である。故に寫眞 No. 26 に見る如く大部分セメンタイトが析出して共晶  $V_4C_3$  の周圍に集り更に大洲田の組成が O 點に達した時波來土を生じたものと思はれる。

又此の結晶境界の組織が共晶  $V_4C_3$  の周圍に  $\gamma$ -固溶體より析出した Fe<sub>3</sub>C が集つた組織である事は此れを焼入れして見れば證明する事が出来る。

No. 27 は No. 26 と同じ組成の物を鍛錬の後焼鈍したもので着色されたセメンタイトが白い  $V_4C_3$  を包んでゐるのが見られる。此れを  $900^\circ$  から焼入れると No. 28 に見る如くセメンタイトは減少し更に高温  $1,100^\circ$  から焼入すると No. 29 に見る如く  $Fe_3C$  は全く溶け込んで  $V_4C_3$  のみ残る。此の如く共晶温度近く迄上げて焼入れして残存するを以て此の  $V_4C_3$  は共晶として晶出したものである。

楮上述の如く曲線  $OS_2$  (第 18 圖) が  $Fe-Fe_3C$  側に極めて接近して居るために大洲田の組成が  $OS_2$  線に達して上述の如くセメンタイトのみを析出すると云ふ事は  $OS_2$  線に沿うて起る反應を顯微鏡的に決定する事を甚だ困難にする。

併し  $Fe-Fe_3C$  系の  $A_1$  點はバナヂウムの添加に依て上昇するから  $O$  なる不變系反應は包共析反應と考へられる。又  $E$  點 (第 4 圖) は三元共晶點なるを以て曲線  $S_1S_2$  は  $S_1$  より  $S_2$  に向つて降下し曲線  $S_2S_3$  は  $S_3$  より  $S_2$  に向つて降下してゐる。故に  $Fe_3C$  及  $V_4C_3$  の初析面の交線  $OS_2$  は谷となつて二元共析反應をしなければならない。此等の事實より考察すると  $OS_2$  なる第二次反應は或點以上に於ては二元共析反應  $\gamma \rightarrow V_4C_3 + Fe_3C$  をなし  $O$  點に至る途中に於て反應は  $V_4C_3 + \gamma \rightarrow Fe_3C$  なる二元包析反應に變り  $O$  點に於て包共析反應  $V_4C_3 + \gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$  をなすと考へられる。

界域  $VIII_b$  に屬する組成の物は No. 6 及 No. 7 に見る如く  $III_b$  の組織に共晶  $V_4C_3$  を有す。(界域  $III_b$  に屬する No. 16 と對照) 界域  $VIII_b$  及  $III_b$  の組織の物は  $A_1$  點以上の温度から焼入れると波來土より麻留田となるを以て波來土は  $A_1$  點に於て生じた事が解る。

No. 30 は金型鑄造の後鍛錬焼鈍したものである。此れを  $770^\circ$  から焼入れると No. 31 に見る如く波來土より麻留田となり共析晶は残る。黒く着色されたのが麻留田となつた部分で稍薄く着色されたのが残存せる共析晶である。白い細かい球は共晶及初析晶  $V_4C_3$  である。組織の細いのは金型鑄造の爲である。

界域  $VIII_c$  に屬するものは No. 8 に見る如く界域  $III_c$  に屬する物に共晶炭化物を有す。(界域  $III_c$  に屬する No. 21 と對照)

界域  $IX$  に屬するものは No. 32 に示すが如く界域  $IV$  に屬する物に共晶炭化物を有す。(界域  $IV$  に屬する No. 22 と對照)

界域  $X$  に屬する試料は No. 33 に見る如く初晶  $\delta$ , 共晶 ( $\delta + V_4C_3$ ) の組織を有す。又 No. 23 も此界域に屬するものである。

### (iii) $\gamma$ -相生成限度

第 18 圖界域  $IV$  の組成のものは冷却の途中に於て一部  $\gamma$ -晶を生じ一部は  $\gamma$ -晶とならず  $\delta$  のまゝ常溫に至る。又界域  $V$  の組織の物は全く  $\gamma$ -晶を生ぜず常溫に至る。

故に界域  $IV$  の組成のものは或る温度から焼入れると  $\gamma$ -晶を生じ次第に温度を上げて焼入れれば  $\gamma$ -晶は増すが  $\gamma$ -晶單相となる事なく更に温度を上げて焼入れると却て  $\gamma$ -晶は減じ界域  $V$  に近いものは高温に於ては再び  $\alpha$ -晶のみとなる。

寫眞 No. 34 は界域 IV に屬する組成の物を 1,100° から焼入れたもので明かに  $\alpha$ -晶と  $\gamma$ -晶と二相になつてゐるのが見られる。異色の部分が麻留田で白色の部分が地鐵である。此れを 1,250° から焼入れても No. 35 に見る如く  $\alpha$  及  $\gamma$ -相の量は變化するが均一な麻留田組織とならない。

次に界域 V の組成のものは融解する迄溫度を上げて焼入するも  $\gamma$ -晶を生成しない。即ち麻留田の組織を得られない。No. 36 は No. 23 と同じ組成(5.5%V, 0.7%C)で極めて少量の共晶の共晶を有するが此れを 1,250° から焼入れても寫眞に見る如く麻留田の組織を得られない。 $\delta$ -晶と共晶より成る。

### VII 前研究者の研究結果の考察

最後に文献に依る幾多の研究者の實驗結果を本研究の結果と對照して考察せよう。

L. Guillet<sup>(1)</sup> はバナヂウム鋼の組織を次の 3 種に分けてゐる。

此の特殊成分は之を分離して研究せなかつたが	0.2%C	0.8%C	
	V%	C%	
バナヂウム鋼の炭滲に依り此相が増すから炭素の	(I) 0.0~50.7	0.0~0.5	波來土のみ
化合物である事は確かであり恐らく複炭化物であ	(II) 0.7~3.0	0.5~7.0	波來土+特殊成分
らうと云つてゐる。Arnold 及 Rhead は此成分を	(III) 3.0 以上	7.0 以上	特殊成分

バナヂウム、セメントと命名し  $V_4C_3$  の化學式を決定した。此化學式に就いては Maurer<sup>(3)</sup> の説も一致してゐる。

著者も亦 9.68%V, 1.2%C の組成の物を電解し炭化物を分離し分析の結果は Fe=1.3%, C=14.5% 殘餘バナヂウムとなり Arnold 及 Rhead の實驗結果と全く一致した。此の炭化物の X 線分析の結果は面心立方格子の干涉線を現はし V-C 系に於て炭素の高い方にある化合物  $V_4C_3$  なる事も確認された。故に此特殊成分は複炭化物でなく  $V_4C_3$  なる事に於て著者は Arnold 及 Rhead, 又は Maurer の説と一致する。

諸 Guillet の實驗に依れば(II)に屬するものは 850° から焼入しても特殊成分は變化せなかつたが波來土は麻留田となつた。又 (III) に屬する鋼中の特殊成分は 1,250° 迄溫度を上げて焼入したが組織に變化がなかつたと報告してゐる。斯くの如く高溫から焼入しても變化しない成分があると云ふ事が今迄の學者の説明のつかなかつた所で Mars は自著に鑛滓の如き不純物の爲熱處理の影響を受けないのでないかと書いてゐる。

然し Guillet の所謂特殊成分は不純物でない。何となれば同じフェロバナヂウムと電解鐵を用ひ炭素のないバナヂウム含量 2%の物を作つて見ると寫眞 No. 5 に見る如く全く此の特殊成分を見ない。

此の特殊成分が高溫から焼れても變化しない事は現著者の状態圖に依れば容易に説明し得られる。第 4 圖 OS<sub>3</sub> なる二元共析線は O 點(高745°)より S<sub>3</sub> 點(1,330°)迄急激に上昇してゐる。そして S<sub>3</sub> 點は約 3.5%V, 0.2%C 位の組成に在る。

故に S<sub>3</sub> 點附近の組成の物は 1,300° 以上にならなければ均一  $\gamma$ -固溶體とならぬので S<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 線よりバナヂウム炭素、含量多い物は炭化物は共晶として晶出する。従つて共晶溫度迄上げなければ即ち一部分融解せなければ溶け込まないのである。

又(II)の特殊成分+波來土より成る物の中0.8% Cの場合には約1% V以上では著者の状態圖の $\gamma$ -固溶體界域外に屬し $V_4C_3$ は共晶として晶出する。故に此炭化物は共晶溫度迄上昇しなければ溶け込まないのである。

(III)の成分の鋼即ち特殊成分より成る物が $1,250^\circ$ 迄上げて焼入しても變化しないのは著者の状態圖界域 X (第18圖)に屬し初晶 $\delta$ , 共晶( $\delta+V_4C_3$ )の組織である爲めである。

又 Guillet の試料は一旦鍛鍊して焼鈍したものであるから共晶として晶出した $V_4C_3$ は鍛鍊に依つて破壊せられ焼鈍に由て一層球狀化した爲 $V_4C_3$ が共晶として晶出した事を判定出来なかつたのであろう。融體より爐中冷却した試料に於てはその共晶組織の明に見られる事は顯微鏡試験の條に述べた通りである。

Arnold 及 Rhead は 地鐵+ $V_4C_3$ なる共析組織を認め此れにバナヂウム波來土と命名してゐる。著者も亦顯微鏡的及熱膨脹測定の結果からも此れを立證したものである。

然し Arnold 及 Rhead は 10.3% V, 1.07% C の組成の物を  $850^\circ$ ,  $1,000^\circ$ , 及  $1,050^\circ$  から焼入し未だ鑢にかゝる程軟く  $1,300^\circ$  から焼入したら甚だ硬くなり  $1,400^\circ$  から焼入すると黄玉程の堅さのものを得た。故にバナヂウム鋼には  $1,300^\circ \sim 1,400^\circ$  の間に  $A_1$  に似た共析反應があると云つてゐる。然し本研究に従へば  $\gamma \rightleftharpoons \alpha + V_4C_3$  の共析反應溫度は一定溫度で起るものでなく約  $745^\circ$  (O 點) より約  $1,330^\circ$  ( $S_3$  點) の溫度範圍に亘るもので  $1,300^\circ \sim 1,400^\circ$  から焼入して甚だ硬くなつたのは恐らく共晶點に達したものと考へられる。

此の如く從來不可能であつた現象は現著者の状態圖に依て容易に説明せられるのである。

### VIII 概 括

熱膨脹磁氣分析及顯微鏡試験に依つてバナヂウム鋼の系統的研究を行ひバナヂウム鋼中に存在する成分を決定しその状態圖を提出した。

i)  $\gamma$ -固溶體に於ける炭素の飽和限度を示す曲線はバナヂウムの添加に依り著しく炭素の低き方に移動す。

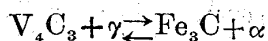
ii) 従て鐵-バナヂウム-炭素系に於ては  $\gamma$ -固溶體の界域が極めて狭い。

iii)  $\gamma$ -固溶體界域中には $\alpha$ -固溶體、 $Fe_3C$  及  $V_4C_3$  の3つの初析面が存在する。

iv) 鐵-セメント系  $A_1$  點即ち共析溫度は 0.5% V の添加に依り  $15^\circ$  内外上昇しそれ以上加へても變化ない。

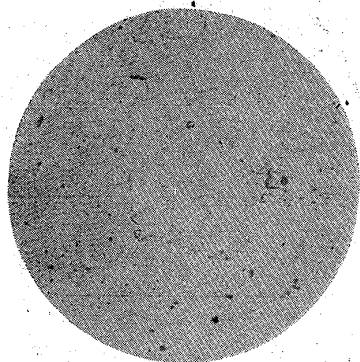
v) ( $\gamma \rightarrow \alpha$ -固溶體+ $V_4C_3$ )の二元共析反應を確めその二元共析線は約  $745^\circ$  より  $1,330^\circ$  の溫度範圍に亘る。

vi) 約 0.5% V, 0.9% C の所に次の包共析反應をなす不變系點存在す。



終りに臨み本研究に際し終始御懇篤なる御指導を賜つた本多、村上、石原寅次郎三先生に中心から御禮を申上げ又實驗を熱心に手傳つて下さつた菅野潔君にも謝します。

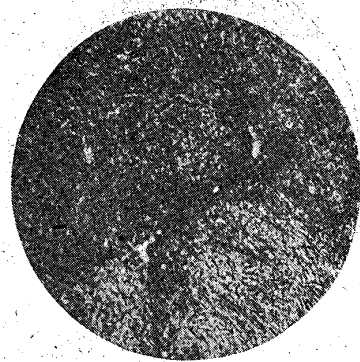
腐蝕液は特に記載せざるものはすべてピクリン酸を使用した



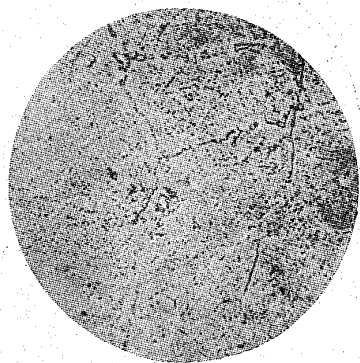
No.1 0.7%V 1.2%C 融體より  
爐中冷却、腐蝕せず 400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



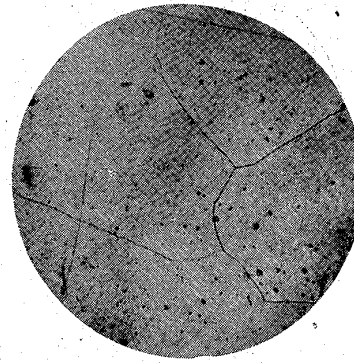
No.2 1%V 0.9%C 1,190° 焼入  
400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



No.3 2%V 0.6%C 1,190°  
400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



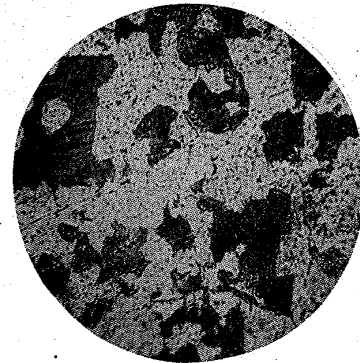
No.4 3%V 0.25%C 融體より  
爐中冷却せしものを焼鈍 400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



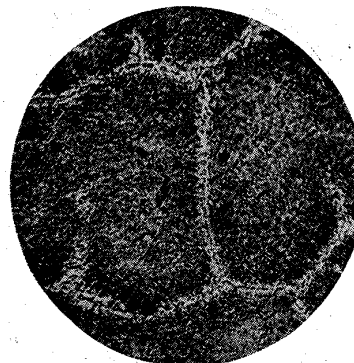
No.5 2%V 0%C, 20%H2NO3+5%  
HNO3 の水溶液にて腐蝕 400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



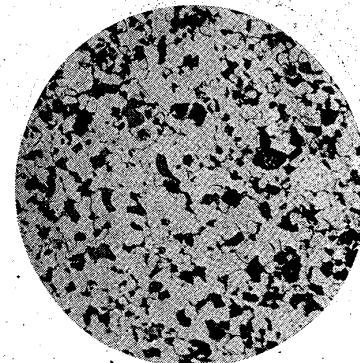
No.6 2%V 0.9%C 融體より  
爐中冷却、焼鈍、腐蝕せず 400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



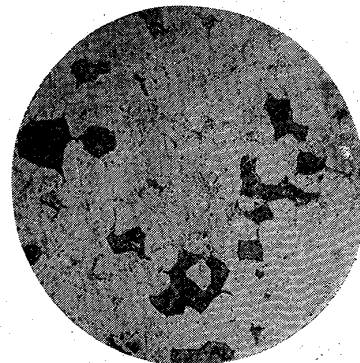
No.7 No.6 と同じ但しピ  
クリン酸にて腐蝕す 400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



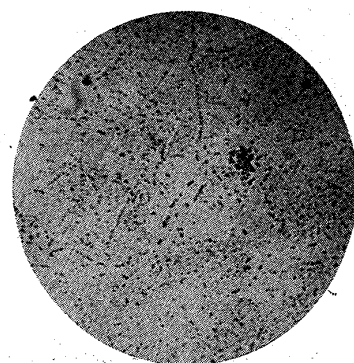
No.8 3%V 0.55%C 融體より  
爐中冷却 400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



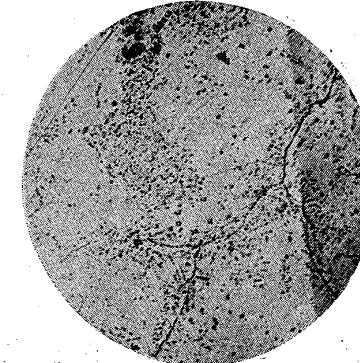
No.9 0.2%V 0.3%C 焼鈍  
400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



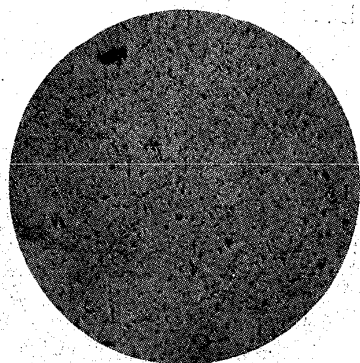
No.10 0.5%V 0.3%C 焼鈍  
400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



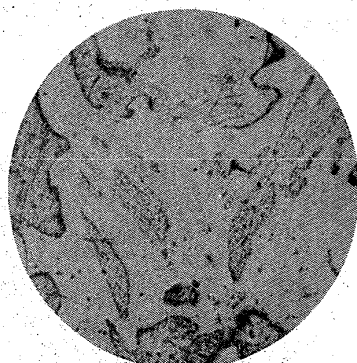
No.11 1%V 0.1%C 焼鈍  
400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



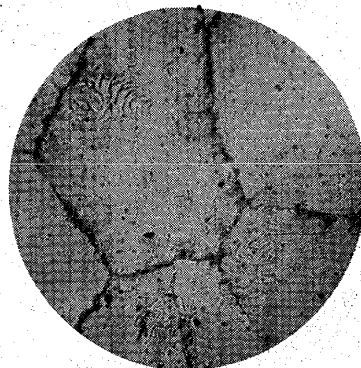
No.12 2%V 0.15%C 焼鈍  
400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



No.13 2%V 0.20%C 焼鈍  
400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



No.14 No.12 と同じ 1,000 から焼入  
400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



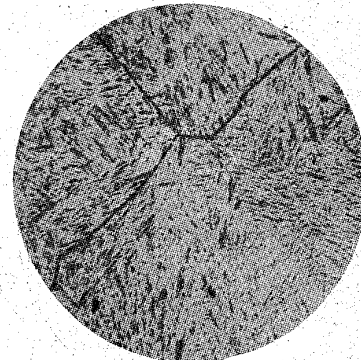
No.15 0.4%V 1.4%C 焼鈍、ピク  
リン酸曹達にて腐蝕 400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



No.16 1%V 0.9%C 焼鈍  
400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



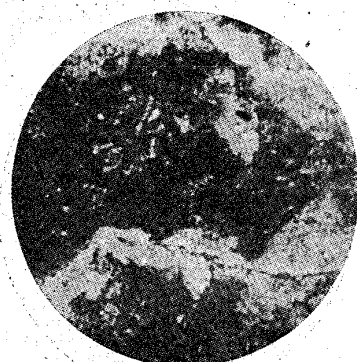
No.17 左同 1,000° から焼入  
800×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



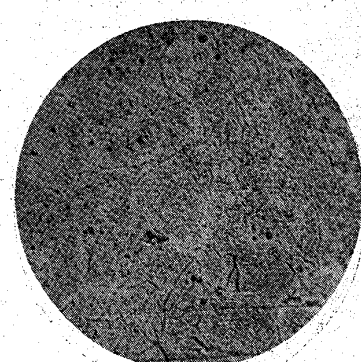
No.18 左同 1,150° から、焼入  
400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



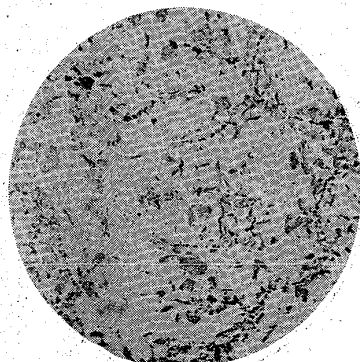
No.19 No.16 と同じ物を 1,250°  
より緩冷し 730° から焼入 400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



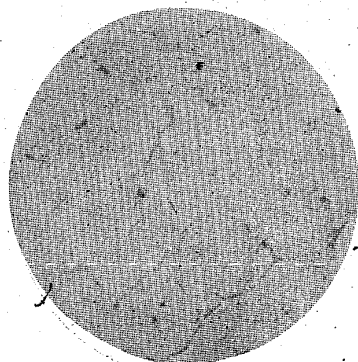
No.20 左同 6,000° から焼入  
800×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



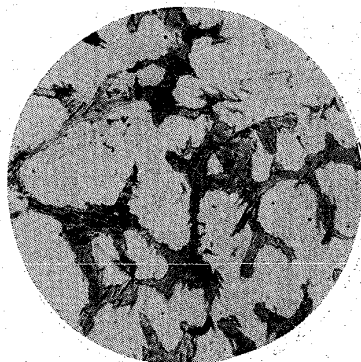
No.21 2%V 0.25%C 焼鈍  
400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



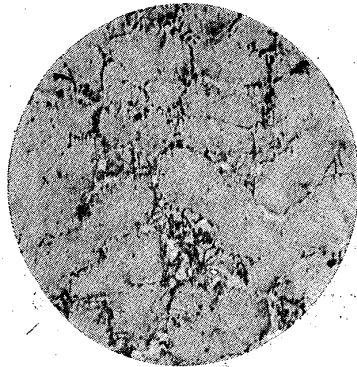
No.22 3.5%V 0.15%C 焼鈍  
400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



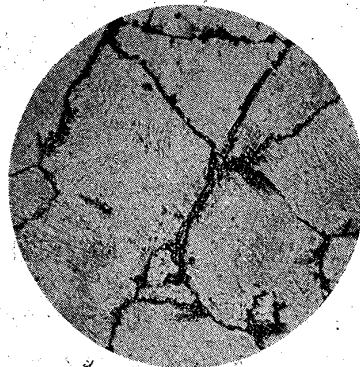
No.23 5.5%V 0.10%C 焼鈍  
100×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



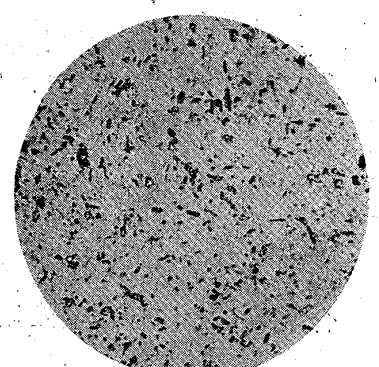
No.24 1%V 3%C 焼鈍、ピク  
リン酸曹達にて腐蝕 100×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



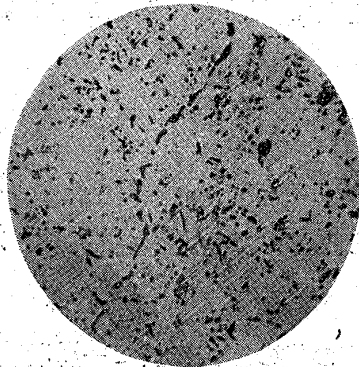
No.25 2%V 2.5%C 融體より  
爐中冷却 100×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



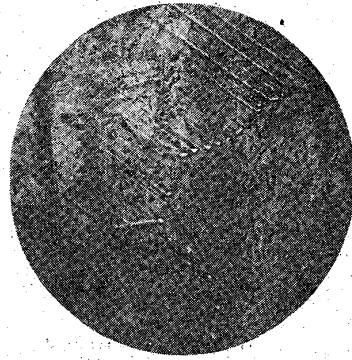
No.26 0.98%V 1.5%C 融體より緩冷、  
ピクリン酸ソーダ腐蝕 400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



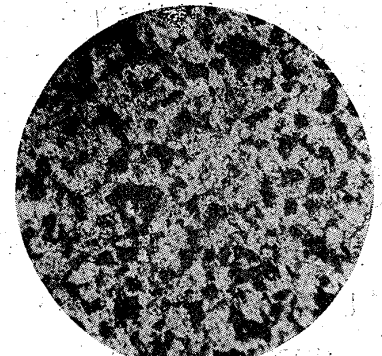
No.27 No. 26 と同じ但し鍛錬  
せしものを焼鈍、ピクリン酸  
曹達腐蝕 400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



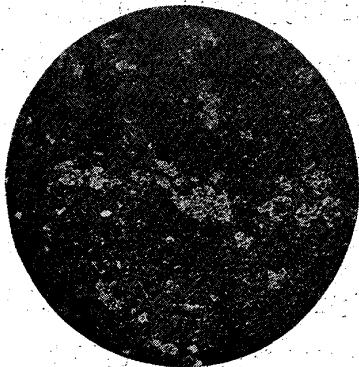
No.28. 前同 900° から焼入ピクリ  
ン酸曹達にて腐蝕 400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



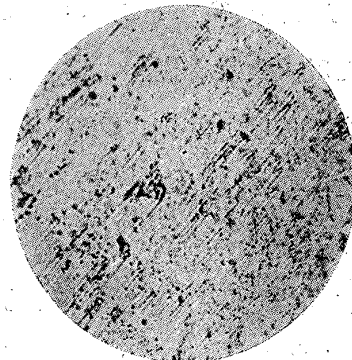
No.29 前同 1,000° から焼入ピク  
リン酸曹達にて腐蝕 400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



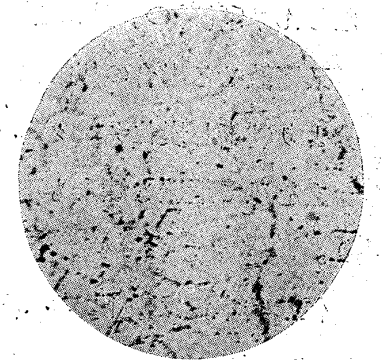
No.30 2%V 0.9%C 鍛錬せし  
物を焼鈍 400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



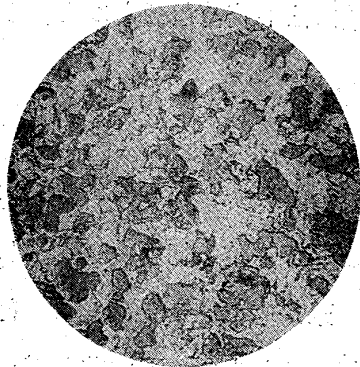
No.31 前同 770° 焼入  
400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



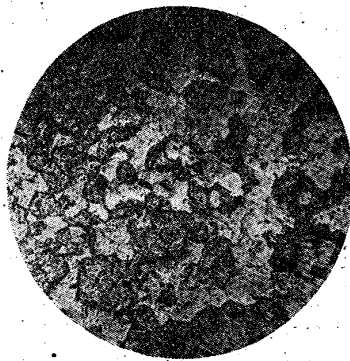
No.32 4%V 0.25%C 融體より緩冷  
400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



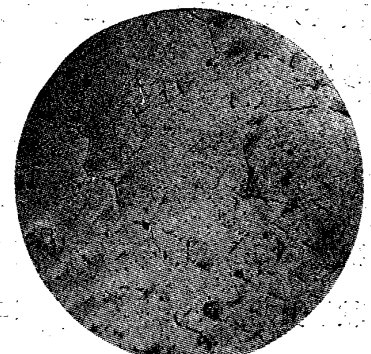
No.33 6%V 0.3%C 金型鑄  
物せし物を焼鈍 400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



No.34 3.5%V 0.15%C 1,100°  
より焼入 200×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



No.35 前同 1,250° から焼入  
200×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>



No.36 No.23 を 1250° から焼入  
400×<sup>2</sup>/<sub>3</sub>