

モリブデン鋼に於ける變態點の降下に就て

(昭和4年10月萬國工業會議提出論文邦譯)

村上 武次郎
武井 武

I. 緒 言

或組成のモリブデン鋼を A_1 變態點以上より冷却するときは、其の冷却條件の如何によつて變態點は下降し、タングステン鋼等に於けるが如く、或條件の下に於ては所謂 2 段變態をなす事は、J. A. Mathews⁽¹⁾ によつて見出されたのであるが、其後この現象を秩序的に研究したのは Th. Swinden⁽²⁾ である。氏はモリブデン 1~8%、炭素 0.2~1.2% の試料を用ひ示差熱分析法により、最高加熱溫度、加熱時間、冷却速度を變じ、又繰返し加熱冷却を行ひ其の變化を研究した。其の結果變態點の降下を起す最低加熱溫度即ち lowering temperature はタングステン鋼の場合よりも遙に低く、或組成のものは約 800°C より冷却しても變態點が下降する。又モリブデン及炭素含量の増す程下降し易い。尙下降せる變態點即ち lowered temperature はモリブデンの含量増加する程低く、一旦下降を起した試料は lowering temperature 以下に繰返し加熱冷却を行はないと容易に正常變態を起さず、又冷却速度は大なる關係がないと述べて居る。又其下降の原因に就ては、種々の熱處理を施した試料の電氣抵抗測定結果等を參考して次の様に結論して居る。焼鈍した試料中に於てはモリブデンは鐵と固溶體を作らず、鐵と或化合物をつくり分離して存在するが、lowering temperature 以上の溫度になると段々にこの化合物は鐵に溶解する。而して一旦之が溶解した固溶體からは、セメンタイトの析出は炭素鋼の場合よりも困難で、變態點の下降するのはこの析出が炭素鋼に於けるよりも低い溫度になつて殆めて起るに依ると考へた。併し氏の述べて居る鐵とモリブデンの化合物は如何なるものであるか檢鏡上明でない。又之れが溶解度も實驗的に決定して居ない。従つてその下降の原因に就いても猶研究を要する。タングステン鋼に就いては著者の一人は武田學士と共に、熱膨脹測定並に顯微鏡的研究に由てこの下降の條件及び其の機構を研究した。本研究は鐵モリブデン-炭素合金に就て磁氣分析、熱膨脹測定及び顯微鏡組織の變化を研究し、變態點下降の條件及び機構を明にし様としたのである。

II. 磁 氣 分 析

0~70%Mo, 0~6%C の試料 65 種に就て種々の冷却條件の下に磁氣分析を行つた。試料は直徑

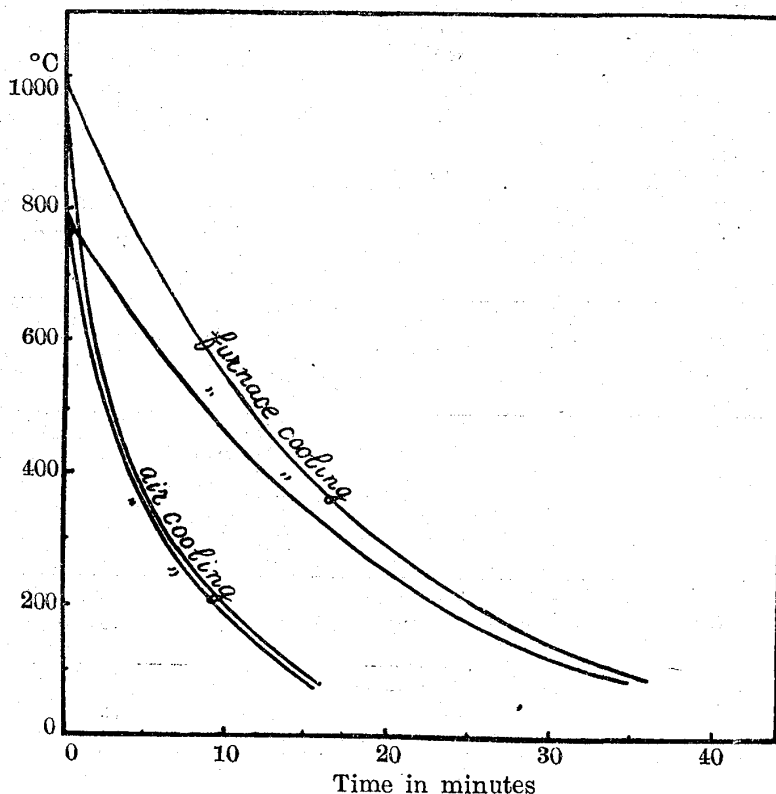
(1) Journ. Iron & Steel Inst., (1902) No. 1, 188

(2) Journ. Iron & Steel Inst., C. S. M., 5, (1913), 100

(3) 村上、武田; 鐵と鋼, 13 (1927), 183

5 mm 長さ 8 cm に仕上げたものを 1,000~800°C で焼鈍し徐冷したものをを用いた。モリブデン 50% 以上の試料は鑄造困難で棒状の試料を得られなかつたので、焼鈍したる粒状の試料を石英管に封入して使用した。本系合金はモリブデン 70% を含むものでも α 鐵を含み、 A_1 變態を明かに示すものがあるので更にモリブデン含量の多いものを調製し様としたが、磁氣分析に使用し得る程度の一様な組織のものを得られなかつたのでモリブデン 70% までに止めた。

第 1 圖



最高、加熱温度は 800~1,100°C でこの温度に達した後約 10 分間保ち、爐中或は空中で冷却しながら磁氣の強さを測定した。第 1 圖は其の冷却速度を示す。

磁氣分析に於ては A_3 點は A_2 點以上である場合には之を知る事が出来ないが、 A_3 點が下降して A_2 點と合した場合には A_2 變態と共に磁性の變化が起るに由て知られる。又 A_1 變態は三元合金であるから或温度範圍に於て進行するにより、 Ar_3 變態と區別し難い場合が屢々ある。第 2~13 圖は得たる磁氣温度曲線の數例で第 1 表

は實驗結果の全部を表示したものである。

第 1 表

試料番號	冷却速度	最高温度 (°C)	Ar_{3-2} (°C)	Ar_1 (°C)	Ar'_{1-3} (°C)	炭化物の變態點 (°C)
No. 12 (Mo 1.0%) (C 0.25%)	爐中冷却	800	760	—	500-420	約 200
		900	750	—	520-420	"
		1,000	720	—	520-400	"
	空中冷却	1,100	700	—	500-400	"
		800	670	—	430-350	"
		900	650	—	450-340	"
No. 13 (Mo 1.0%) (C 0.5%)	爐中冷却	1,000	—	—	480-350	"
		1,100	—	—	460-350	"
	空中冷却	800	680	—	550-460	"
		1,000	—	—	500-400	"
No. 14 (Mo 1.1%) (C 0.8%)	爐中冷却	800	660	—	520-400	"
		1,000	—	—	470-370	"
	空中冷却	800	—	—	560-480	"
		1,000	—	—	500-420	"
No. 15 (Mo 1.1%) (C 1.1%)	爐中冷却	800	—	660-600	—	"
		1,000	—	630—	520-450	"
	空中冷却	800	—	620—	550-450	"
		1,000	—	—	490-390	"

試料番號	冷却速度	最高溫度 (°C)	Ar ₃₋₂ (°C)	Ar' ₁ (°C)	Ar'' ₁₋₃ (°C)	炭化物の變 態點 (°C)
No. 16 (Mo 1.0%) (C 1.4%)	爐中冷却	800	—	700-670	—	〃
	〃	1,000	—	680—	550-470	〃
	空中冷却	800	—	610—	570-450	〃
	〃	1,000	—	—	440-360	〃
No. 17 (Mo 0.9%) (C 1.8%)	爐中冷却	800	—	700-670	—	〃
	〃	1,000	—	660—	550-450	〃
	空中冷却	800	—	650—	560-420	〃
	〃	1,000	—	620—	540-470	〃
No. 18 (Mo 0.9%) (C 2.8%)	爐中冷却	800	—	700—	—	〃
	〃	1,000	—	670—	—	〃
	空中冷却	800	—	630-560	—	〃
	〃	1,000	—	600-530	—	〃
No. 19 (Mo 1.1%) (C 3.9%)	爐中冷却	800	—	700—	—	200-130
	〃	1,000	—	680—	—	〃
	空中冷却	800	—	660—	—	〃
	〃	1,000	—	640—	—	〃
No. 22 (Mo 2.2%) (C 0.3%)	爐中冷却	800	770	?	550-500	400& 200
	〃	1,000	750	—	540-470	約 200
	空中冷却	800	740	—	530-380	〃
	〃	1,000	680	—	520-390	〃
No. 23 (Mo 1.8%) (C 0.5%)	爐中冷却	800	760	690-640	550-500	400& 200
	〃	1,000	730	—	530-490	約 200
	空中冷却	800	680	—	520-390	〃
	〃	1,000	600	—	500-360	〃
No. 24 (Mo 2.1%) (C 0.6%)	爐中冷却	800	620	—	500-420	〃
	〃	900	—	—	500-400	〃
	〃	1,000	—	—	460-380	〃
	空中冷却	800	—	—	500-390	〃
	〃	900	—	—	470-380	〃
	〃	1,000	—	—	460-320	〃
No. 25 (Mo 2.0%) (C 1.1%)	爐中冷却	800	—	700-670	—	400& 200
	〃	1,000	—	660—	560-450	約 200
No. 26 (Mo 2.2%) (C 1.4%)	爐中冷却	800	—	700-670	—	400& 200
	〃	1,000	—	670—	580-500	約 200
No. 28 (Mo 2.2%) (C 3.0%)	爐中冷却	800	—	700-680	—	〃
	〃	1,000	—	650—	530-500	〃
	空中冷却	800	—	650—	550-500	〃
No. 32 (Mo 3.9%) (C 0.3%)	爐中冷却	800	760	—	—	—
	〃	1,000	760	—	470-380	—
	空中冷却	800	760	—	500-450	—
	〃	1,000	650	—	400-300	—
No. 33 (Mo 3.9%) (C 0.5%)	爐中冷却	800	750	650—	—500	約 400
	〃	900	730	—	560-440	〃 200
	〃	1,000	700	—	450-360	〃
	〃	1,100	—	—	450-340	〃
	空中冷却	800	720	—	480-420	〃
	〃	900	690	—	450-390	〃
	〃	1,000	640	—	500-350	〃
〃	1,100	—	—	440-310	〃	
No. 36 (Mo 4.0%) (C 1.4%)	爐中冷却	800	—	680-630	—	〃
	〃	1,000	—	620—	550-450	〃
	空中冷却	800	—	—	510-410	〃
	〃	1,000	—	—	370-250	〃
No. 37 (Mo 4.1%) (C 2.1%)	爐中冷却	800	—	710—	—	〃
	〃	900	—	680—	530-450	〃
	〃	1,000	—	—	490-410	〃
	〃	1,100	—	—	420-340	〃
	空中冷却	800	—	670—	—500	〃
	〃	900	—	—	610-460	〃
	〃	1,000	—	—	500-380	〃
〃	1,100	—	—	400-300	〃	

試料番號	冷却速度	最高溫度 (°C)	Ar ₃₋₂ (°C)	Ar' ₁ (°C)	Ar'' ₁₋₃ (°C)	炭化物の變態點 (°C)
No. 38 (Mo 4%) (C 3%)	爐中冷却	800	—	690-650	—	〃
	〃〃	1,000	—	620—	510-430	〃
	空中冷却	800	—	—	500-420	〃
	〃〃	1,000	—	—	460-390	〃
No. 39 (Mo 3.7%) (C 3.7%)	爐中冷却	1,000	—	640—	520-470	200-140
	〃〃	800	—	—	550-400	〃
	〃〃	1,000	—	—	410-350	〃
No. 40 (Mo 3.8%) (C 4.9%)	爐中冷却	1,000	—	700-670	—	約 120
	〃〃	800	—	660-620	—	〃
	〃〃	1,000	—	650—	—	〃
No. 42 (Mo 6.9%) (C 0.3%)	爐中冷却	800	760	—	—	—
	〃〃	1,000	740	—	480-350	—
	空中冷却	800	740	—	—	—
	〃〃	1,000	690	—	500-310	—
No. 44 (Mo 7.0%) (C 1.1%)	爐中冷却	800	—	—	510-420	約 200
	〃〃	1,000	—	—	460-350	〃
No. 46 (Mo 6.9%) (C 1.3%)	爐中冷却	800	—	600-600	—	〃
	〃〃	900	—	—	600-450	〃
	〃〃	1,000	—	—	510-430	〃
	〃〃	1,100	—	—	410-290	〃
	空中冷却	800	—	—	520-430	〃
	〃〃	1,000	—	—	400-330	〃
	〃〃	1,100	—	—	380-280	〃
No. 47 (Mo 7.0%) (C 2.1%)	爐中冷却	800	—	680-620	—	約 200
	〃〃	1,000	—	—	420-370	〃
	空中冷却	1,000	—	—	400-350	〃
No. 48 (Mo 7%) (C 2.7%)	爐中冷却	1,000	—	640—	500-440	200-140
	〃〃	1,000	—	600—	480-400	〃
No. 49 (Mo 6.6%) (C 3.6%)	爐中冷却	1,000	—	680—	500-420	〃
	〃〃	800	—	610—	—380	〃
	〃〃	1,000	—	—	450-350	〃
No. 50 (Mo 7.1%) (C 4.7%)	爐中冷却	1,000	—	680-640	—	〃
	〃〃	800	—	650—	—	〃
	〃〃	1,000	—	—	550-350	〃
No. 52 (Mo 10.4%) (C 0.3%)	爐中冷却	1,000	770	—	—	—
	〃〃	1,000	720	—	—	—
No. 53 (Mo 10.5%) (C 0.5%)	爐中冷却	800	760	—	—	—
	〃〃	1,000	720	—	500-360	—
	空中冷却	800	710	—	420-360	—
	〃〃	1,000	—	—	400-250	—
No. 54 (Mo 10.4%) (C 0.8%)	爐中冷却	800	720	650-620	500-480	400& 200
	〃〃	1,000	690	—	500-450	約 200
No. 55 (Mo 10.4%) (C 1.2%)	爐中冷却	800	650	—	550-490	〃
	〃〃	1,000	—	—	550-380	〃
No. 56 (Mo 10.4%) (C 1.6%)	爐中冷却	800	—	700-660	—	400& 200
	〃〃	1,000	—	600—	—430	約 200
	空中冷却	800	—	—	600-560	400& 200
	〃〃	1,000	—	—	410-310	—
No. 58 (Mo 10%) (C 2.9%)	爐中冷却	1,000	—	650-590	500-440	200-100
No. 59 (Mo 9.4%) (C 3.4%)	爐中冷却	1,000	—	650—	540-460	〃
	〃〃	800	—	620-590	—	〃
	〃〃	1,000	—	—	460-360	〃
No. 60 (Mo 9.5%) (C 5.2%)	爐中冷却	1,000	—	670-600	—	約 120
	〃〃	1,000	—	610-580	—	〃
No. 62 (Mo 14.6%) (C 0.2%)	空中冷却	1,000	760	—	—	—

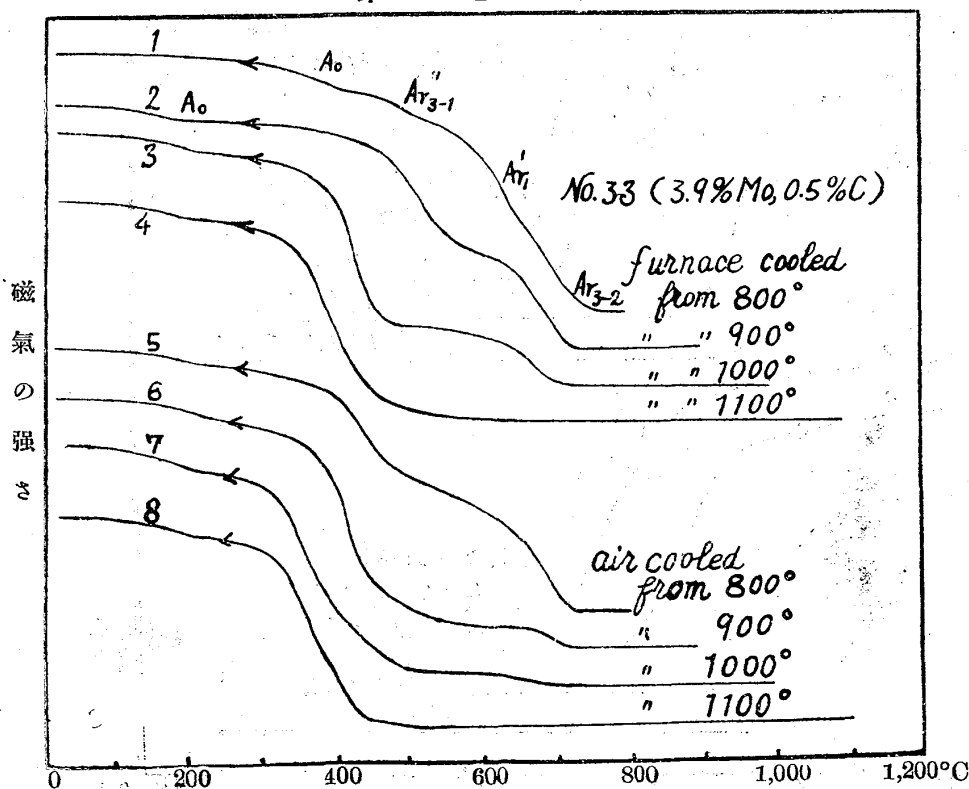
試料番號	冷却速度	最高溫度 (°C)	Ar ₃₋₂ (°C)	Ar' ₁ (°C)	Ar'' ₁₋₃ (°C)	炭化物の變 態點(°C)
No. 63 (Mo 14.5%) (C 0.25%)	爐中冷却	800	740	—	—	—
	〃〃	1,100	710	—	—	—
	空中冷却	800	690	—	—	—
	〃〃	1,000	670	—	460-380	—
		1,100	—	—	530-400	—
No. 64 (Mo 15%) (C 0.7%)	爐中冷却	800	—	750—	—	約 200
	〃〃	1,000	—	750—	510-380	?
No. 65 (Mo 15%) (C 1.1%)	爐中冷却	800	680	—	510-450	約 200
	〃〃	1,000	—	—	500-390	〃
No. 66 (Mo 15%) (C 1.5%)	爐中冷却	800	—	660—	500—	〃
	〃〃	1,000	—	—	600-350	〃
	空中冷却	800	—	620—	—350	〃
	〃〃	1,000	—	—	400—	〃
No. 67 (Mo 15%) (C 1.9%)	爐中冷却	800	—	670-620	—	〃
	〃〃	1,000	—	—	550-390	〃
No. 68 (Mo 14%) (C 2.8%)	爐中冷却	1,000	—	660-600	—	200-100
	空中冷却	800	—	—	550-450	〃
	〃〃	1,000	—	—	510-390	〃
No. 69 (Mo 14.1%) (C 4.9%)	爐中冷却	1,000	—	660-610	—	〃
	空中冷却	800	—	640-560	—	〃
	〃〃	1,000	—	600-510	—	〃
No. 74 (Mo 19.7%) (C 0.8%)	爐中冷却	1,000	760	—	—	—
	空中冷却	800	720	—	—	—
	〃〃	1,000	700	—	550—	—
No. 75 (Mo 19%) (C 1.1%)	爐中冷却	800	740	—	—	—
	〃〃	1,000	680	—	500-400	—
	空中冷却	800	650	—	600-470	—
	〃〃	1,000	640	—	620-400	—
No. 76 (Mo 19.5%) (C 1.4%)	爐中冷却	800	720	—	540-400	約 200
	〃〃	1,000	—	—	500-410	〃
	空中冷却	800	—	—	470-370	〃
	〃〃	1,000	—	—	400-300	〃
No. 79 (Mo 19%) (C 3.1%)	爐中冷却	1,000	—	680-600	—	200-120
	空中冷却	800	—	—	580-450	〃
	〃〃	1,000	—	—	500-250	?
No. 84 (Mo 25%) (C 1.1%)	爐中冷却	1,000	740	—	—	—
	空中冷却	800	700	—	—	—
	〃〃	1,000	640	—	460-300	—
No. 85 (Mo 24%) (C 1.3%)	爐中冷却	1,000	700	—	500—	—
	空中冷却	1,000	640	—	450—	—
No. 86 (Mo 25%) (C 1.9%)	爐中冷却	800	—	680-600	510-480	200-140
	〃〃	1,000	—	610—	500-410	〃
	空中冷却	800	—	—	580-350	〃
	〃〃	1,000	—	—	440-330	〃
No. 87 (Mo 25%) (C 2.8%)	爐中冷却	800	—	680-610	—	〃
	〃〃	1,000	—	610-550	480-380	〃
	空中冷却	800	—	—	610-500	〃
	〃〃	1,000	—	—	470-370	〃
No. 88 (Mo 24%) (C 3.5%)	爐中冷却	1,000	—	680-600	—	〃
	空中冷却	1,000	—	—	550-450	〃
No. 105 (Mo 34%) (C 1.5%)	爐中冷却	1,000	680	—	—	—
	空中冷却	1,000	650	—	—	—
No. 106 (Mo 35%) (C 2.1%)	爐中冷却	800	—	640-600	—	約 200
	〃〃	1,000	—	600—	—470	〃
	空中冷却	800	—	600—	—500	〃
	〃〃	1,000	—	—	420-350	〃
No. 115 (Mo 39.5%) (C 1.7%)	爐中冷却	1,000	700	—	—	—
	空中冷却	1,000	680	—	—	—

試料番號	冷却速度	最高溫度 (°C)	Ar ₃₋₂ (°C)	Ar' ₁ (°C)	Ar'' ₁₋₃ (°C)	炭化物の變態點 (°C)
No. 117 (Mo 39% C 3.2%)	爐中冷却	800	—	720-650	—	200-100
	爐中冷却	1,000	—	680—	520-430	"
	空中冷却	800	—	700—	—500	"
	空中冷却	1,000	—	600-400	-400	?
No. 126 (Mo 47% C 1.8%)	爐中冷却	1,000	760	—	—	—
	空中冷却	1,000	720	—	—	—
No. 127 (Mo 44% C 2.4%)	爐中冷却	1,000	—	630—	530-420	痕跡
	空中冷却	1,000	—	—	540-380	"
No. 133 (Mo 49% C 2.3%)	爐中冷却	1,000	750	—	—	—
	空中冷却	1,000	700	—	—	—
No. 135 (Mo 50% C 3%)	爐中冷却	800	—	700-650	—	約 200
	爐中冷却	1,000	—	700-550	550-460	"
	空中冷却	800	—	680—	-480	"
	空中冷却	1,000	—	620—	-390	"
No. 145 (Mo 60% C 3.1%)	爐中冷却	1,000	740	—	—	—
	空中冷却	1,000	690	—	—	—
No. 147 (Mo 58% C 4.2%)	爐中冷却	800	—	700-550	—	—
	爐中冷却	1,000	—	650—	570-500	約 200
	空中冷却	800	—	680-580	—	"
	空中冷却	1,000	—	570—	-480	"
No. 166 (Mo 70% C 4.4%)	爐中冷却	800	—	700-540	—	"
	爐中冷却	1,000	—	—	600-450	"
	空中冷却	1,000	—	—	570-400	"

(1) 最高加熱溫度の影響

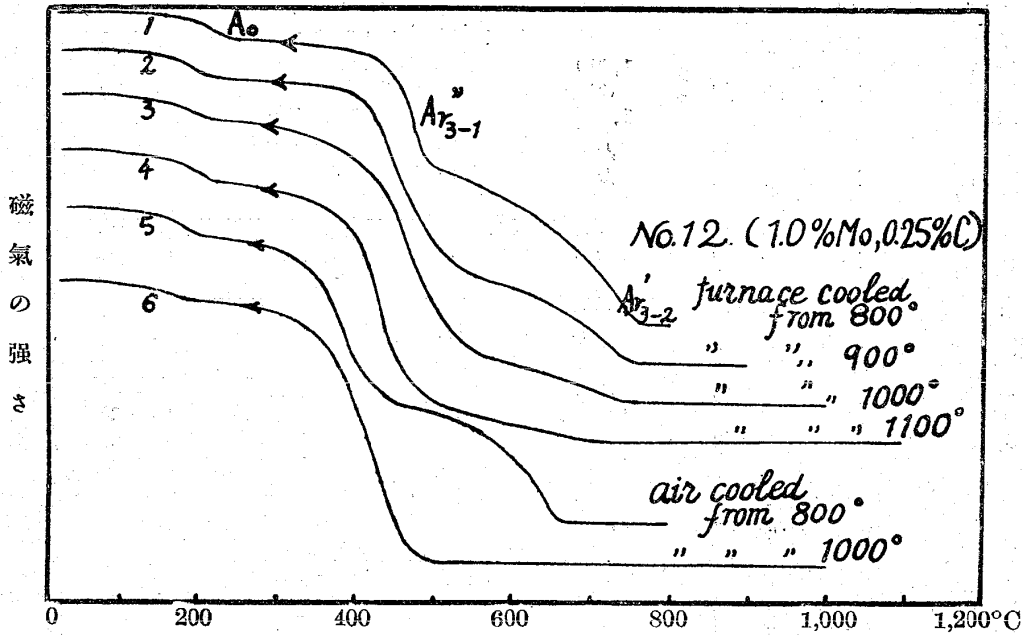
第 2~7 圖は各試料を種々の最高溫度より爐中冷却及び空中冷却した場合に於ける結果の數例である。

第 2 圖



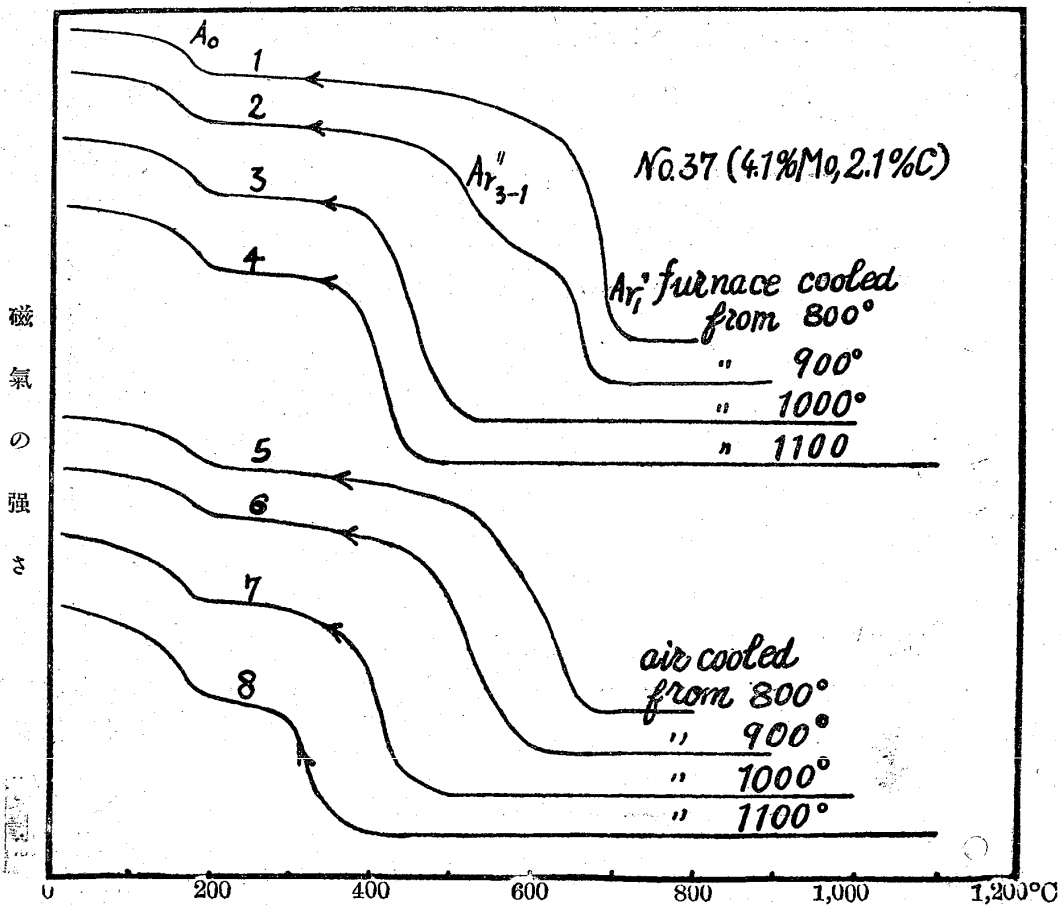
る。圖に於て縦軸は磁氣の強さを表し横軸は溫度を示す。又相重なるを防ぐため其零點を移して表はした。此等の曲線を見るときは同一試料を同一速度で冷却しても、其の冷却曲線の形は最高加熱溫度の如何によつて著しく變化する事が知られる。例へば第 2 圖に於ては 800°C より爐中冷却した場合

第 3 圖

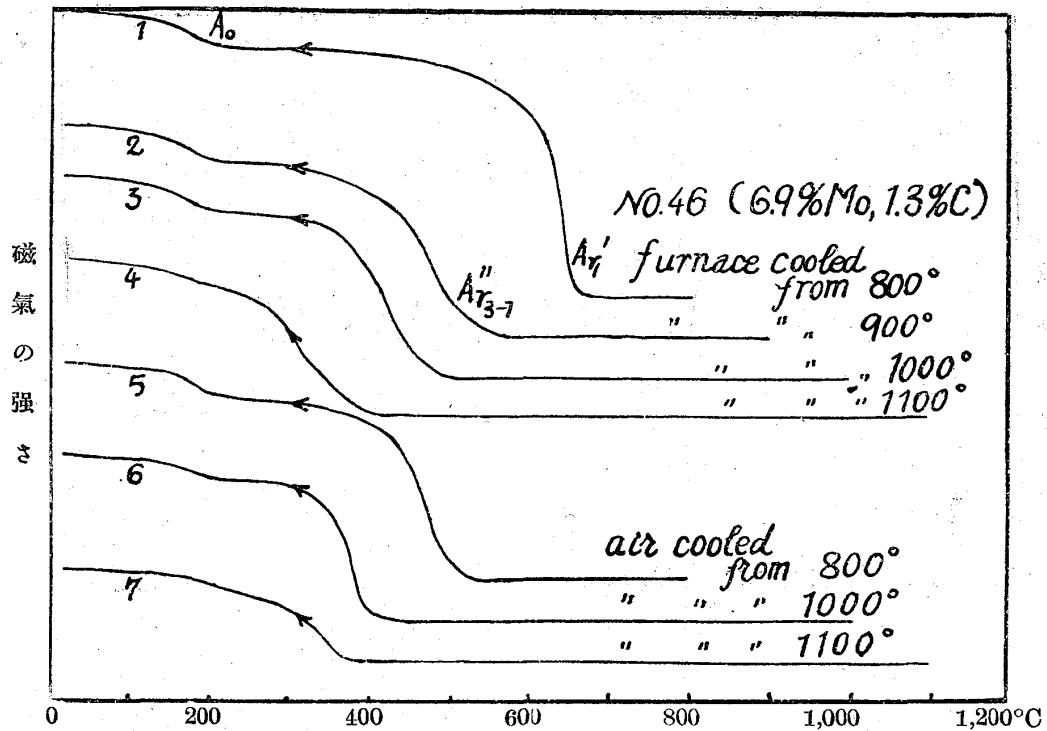


には 750°C 附近 650°C 附近、500°C 附近及び 400°C 附近の 4 つの變態が現はれる。750°C 附近の變態は Ar_{3-2} 、650°C 附近は Ar'_1 變態、500°C 附近の變態は降下したる變態即ち Ar''_{1-3} であり、400°C 附近は炭化物の磁氣變態である。然るに 900°C より冷却するときは Ar_{3-2} 變態は其量を減

第 4 圖

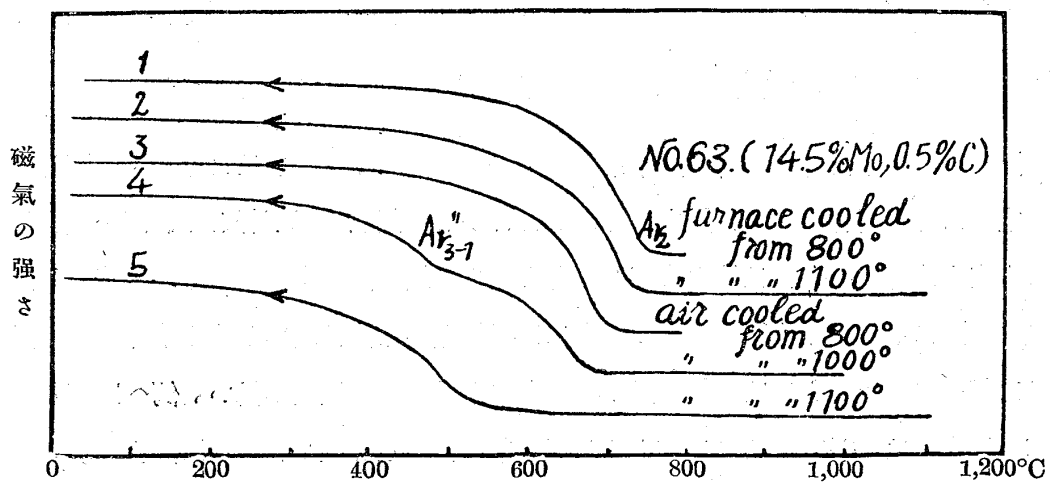


第 5 圖



じ 600°C 以下に降下した變態は其量を増す。又 400°C の變態は其量を減じて 200°C 附近に於てセメントイトの變化(A₀)を見る。(1) 更に最高溫度を高くして 1,000°C より冷却するときは、更に Ar₃₋₂ 變態の量を減じて降下變態の量を増し、且變態溫度の降下著しくなり、1,100°C より冷却するときは 700°C 附近の變化は消失して全部降下變態のみとなる。又第 4 圖に於ては 800°C より冷却したる場合に於ても Ar₃₋₂ 變態はなく、700°C 附近に於ける Ar₁ 變態と 200°C 附近に於けるセメントイ

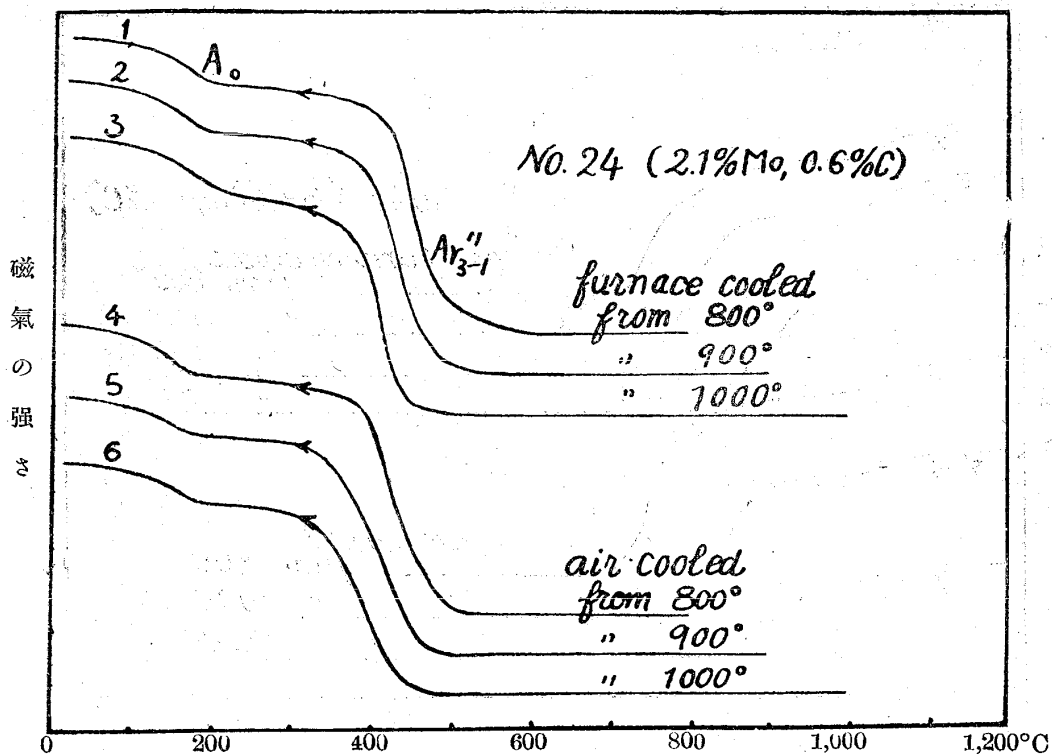
第 6 圖



トの變化(A₀)とであるが、最高溫度が上昇するに従ひ Ar₁ 變態の一部降下して 2 段變態となり、更に最高溫度が高くなれば全部降下變態のみとなる。

(1) 武井、金屬の研究 6 (1929), 261

第 7 圖



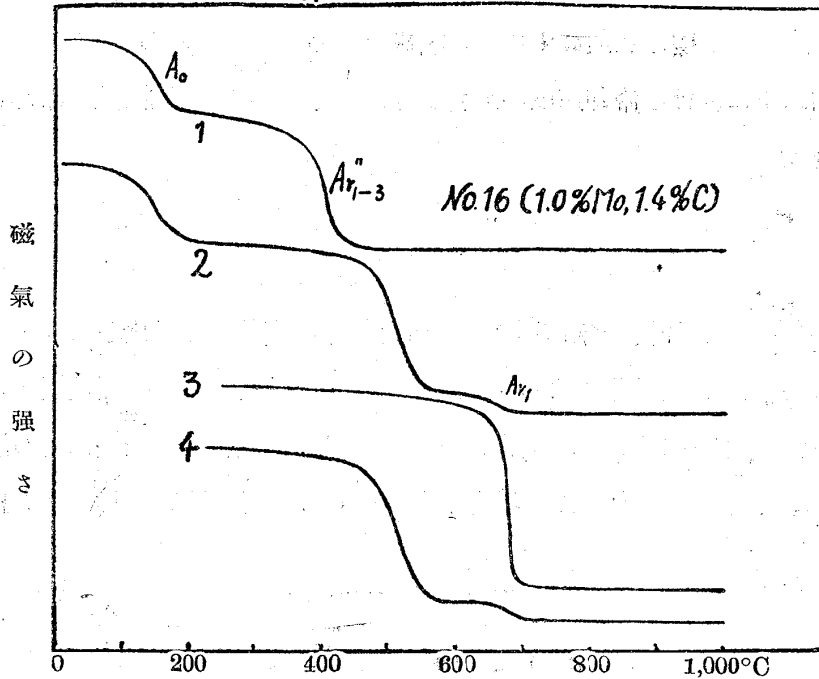
同様の関係は何れの試料に於ても見られる。即ち最高温度が上昇するに従ひ正常變態の量を減じて降下變態の量を増し、遂に降下變態のみとなる。併しその降下變態の量及温度並に變態の降下を起すべき最高加熱温度は、其試料の組成及び冷却速度によつて異なる。例へば爐中冷却の場合には第3圖及第7圖に於ては既に 800°C より冷却しても一部變態の降下が現れて居るが、他の試料に於ては 900°C 以上より冷却しなければ變態の降下は現はれない。又第6圖の如きは 1,100°C より冷却しても變態點の降下を見ない。

(2) 冷却速度の影響

第2~7圖に於て空中冷却の場合と爐中冷却の場合とを比較するときによくその影響を知る事が出来る。即ち空中冷却の場合に於ては爐中冷却の場合よりも變態點の降下著しく、同一最高加熱温度から冷却しても空中冷却の場合には爐中冷却の場合よりも變態の降下する量多く、又降下したる變態點も低い。又第6圖に示すが如く爐中冷却の場合には變態點の降下はないが空中冷却では下降する場合がある。又冷却速度大なるときは變態の降下を起すべき最高加熱温度が低い。例へば第5圖に見る如く爐中冷却の場合には、800°C より冷却しては猶變態の降下を見ないが、空中冷却の場合には 800°C より冷却しても全部變態が下降する。

又高温度から冷却しても A_1 點附近を比較的徐々に冷却するならば下降を起さない。第8及9圖は其例を示す。第9圖は試料 No. 24 を 800°C より冷却したる場合であるが、冷却速度によつて其變態點は著しく異なる。即ち、曲線1は爐中で冷却し 700~600°C 間を冷却するに約 2.5 分を費し、

第 8 圖

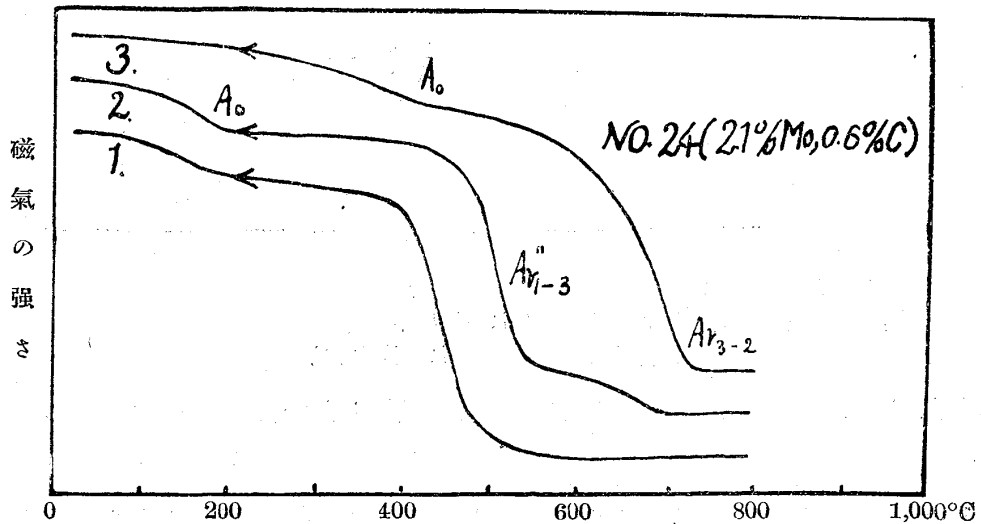


曲線 1. 1,000°C より空中冷却
 曲線 2. 1,000°C より爐中冷却
 曲線 3. 1,000°C より緩冷し 700~600°C 間を 30 分にて冷却
 曲線 4. 1,000°C より冷却し 800°C に約 30 分間保ちたる後 爐中冷却

曲線 2 は稍々徐冷して同溫度間を冷却するに 3.5 分間を費し、曲線 3 は更に徐冷し同溫度間の冷却に 5.0 分を費したものである。曲線 1 に於ては變態點は全く下降し、曲線 2 に於ては一部分下降して居るが、曲線 3 に於ては下降變態を見ない。又第 8 圖は試料 No. 16 を 1,000°C より冷却した場合であるが、空中冷却すると變態點は全く下降し(曲線 1) 爐中冷却ならば一部分下降する(曲線 2)。所が 1,000°C から冷却し 700~600°C 間を

30 分間費して徐冷すると曲線 3 の様に殆ど下降しない。

第 9 圖 800°C より冷却



曲線 1. 700~600°C 間を 2.5 分にて冷却
 曲線 2. " 3.5 分にて冷却
 曲線 3. " 5 分にて冷却

次に考ふべき事は一度 lowering temperature 以上の高溫度迄加熱し、次に或溫度 (A_1 點以上) 迄冷却し、其の溫度に相當時間保つたならば、最初の最高加熱溫度の影響が無くなるか否かと云ふ事である。この點を確むるために次の實驗を行つた。試料 No. 16 を 1,000°C に加熱した後 800°C 迄爐中冷却し、この溫度に 30 分間保ちたる後爐中冷却した所第 8 圖曲線 4 の如く、1,000°C から爐中冷却した場

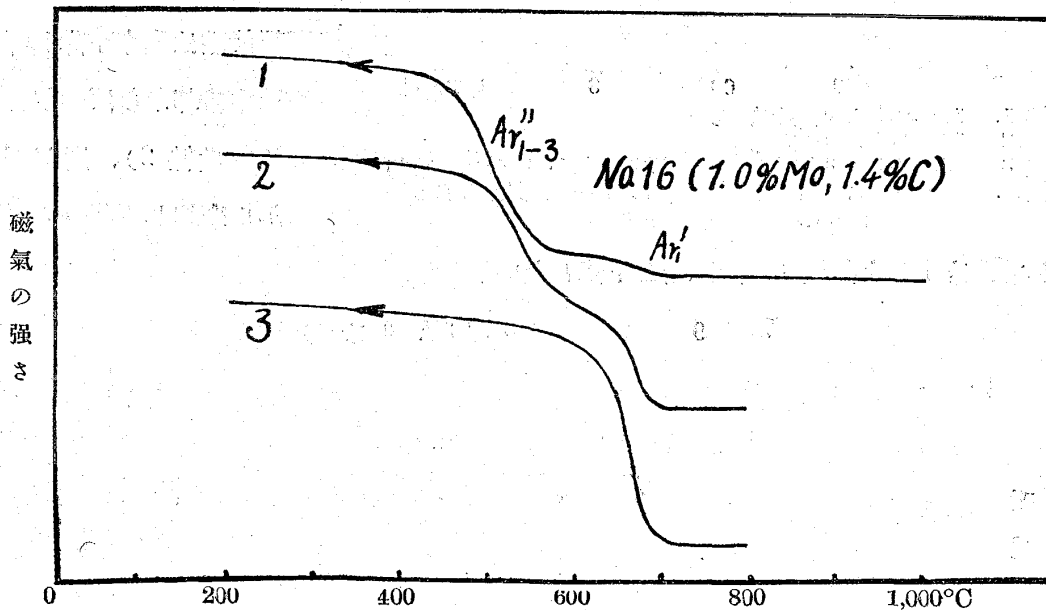
合(曲線 2)と殆んど變らない。之に依れば一度高温度に熱した以上は、之を徐冷して 800°C 附近に保つても、800°C が最高加熱温度である様な状態にするのは困難であると考へられる。

是等の事實上より見れば、 A_1 點以上に於ける冷却速度の影響は殆んどないが、 A_1 點附近の冷却速度が甚だ大なる影響ある事が知られる。

(3) 加熱時間の影響

Swuiden⁽¹⁾ は最高加熱温度に放置する時間が下降現象に關係ある事を多くの實驗から見出して居る。著者も放置時間を種々に變へて實驗したが、其結果によると所定の温度に 5 分乃至 10 分間放置するならば、それ以上の加熱時間は變態點の下降に大なる影響がない。5 分以内の場合には完全にその温度に相當する組織にならないために、異なる結果を與ふる場合がある。第 10 圖曲線 1 は 1,000°C に

第 10 圖

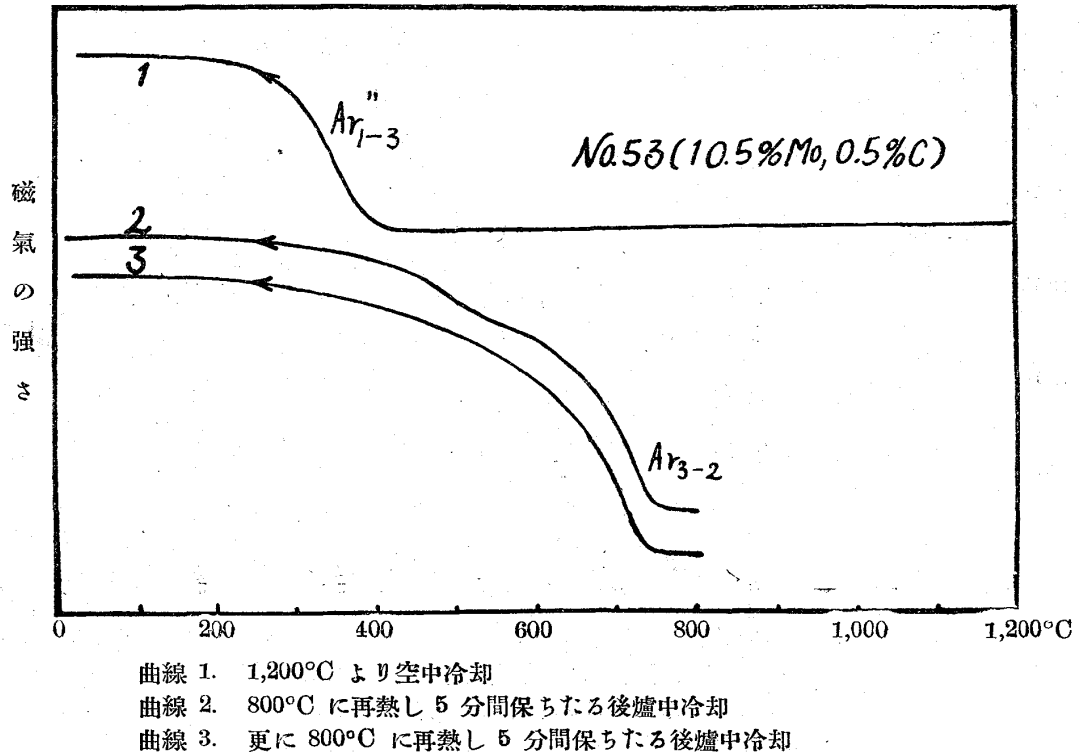


- 曲線 1. 1,000°C に 30 分間保ちたる後爐中冷却
 曲線 2. 800°C に再熱し 5 分間保ちたる後爐中冷却
 曲線 3. 更に 800°C に再熱し 5 分間保ちたる後爐中冷却

30 分間放置した後爐中冷却したものであるが、10 分間放置した場合の第 8 圖曲線 2 と殆んど變らない。

又 Swuiden は一旦變態點の下降を起した試料は之を A_1 點直上まで再熱しても、或は 500~600°C 附近を充分徐々に冷却しても、容易に常態に戻らずして 2 回乃至 3 回之を繰返す事によつて、初めて常態に復すると述べて居る。著者の結果も之に類似した所がある。第 8 圖 曲線 2 の如く變態點が一部分下降した試料を冷却後再び 800°C 迄加熱し、5 分間放置した後爐中冷却すると、第 10 圖曲線 2 の如く下降の度は減するが、未だ一部分は明かに下降して居る。更に之を再熱し 800°C に 5 分間

第 11 圖



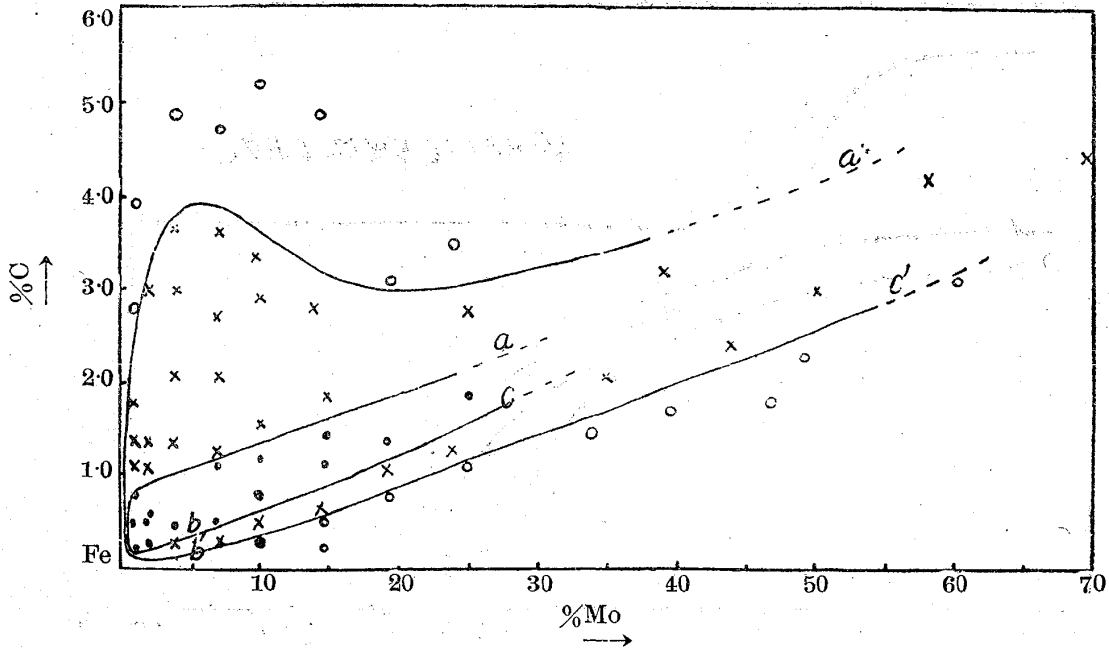
放置した後爐中冷却すると、曲線 3 の如くに今度は下降しない。第 11 圖に於ても之と同様な関係が見られる。即ち 1,200°C より冷却して曲線 1 の如くに、下降を起した試料を 800°C 迄再熱して、5 分間放置した後爐中冷却すると、曲線 2 の如く一部分下降する。更に之を再熱し 800°C に 5 分間放置した後爐中冷却すると曲線 3 の如くに最早下降を起さない。斯の如く加熱前の熱処理が變態點の下降に影響するのは事實であるが、何れの場合に於ても A_1 點附近を充分徐々に冷却するならば下降は起さないのである。又必ずしも 2 回或は 3 回も再熱しなければならぬ必要はなく、その温度固有の状態まで加熱すれば 1 回で充分である。

(4) 組成の影響

第 12 圖及び第 13 圖は變態點の下降と組成との關係を示す。第 12 圖は爐中冷却の場合、第 13 圖は空中冷却の場合である。爐中冷却の場合には最高温度 800°C ならば變態點の下降を起す組成範圍は第 12 圖曲線 abc で囲まれた部分であるが、1,000°C から冷却するときには下降を起す範圍は $a' b' c'$ となる。又空中冷却の場合には 800°C より冷却すれば變態點の下降を起す範圍は第 13 圖 abc 内の部分で、1,000°C より冷却すると $a' b' c'$ 内の部分となる。何れの場合に於ても加熱温度高ければ下降を起す合金の組成範圍が大となる事が知られる。又同一最高温度より冷却した場合の下降範圍、即ち兩圖に就いて夫々 abc 或は $a' b' c'$ の範圍を比較するときは第 12 圖よりも第 13 圖の方、即ち冷却速度の大なる方が下降を起す合金の組織範圍の大なる事が知られる。

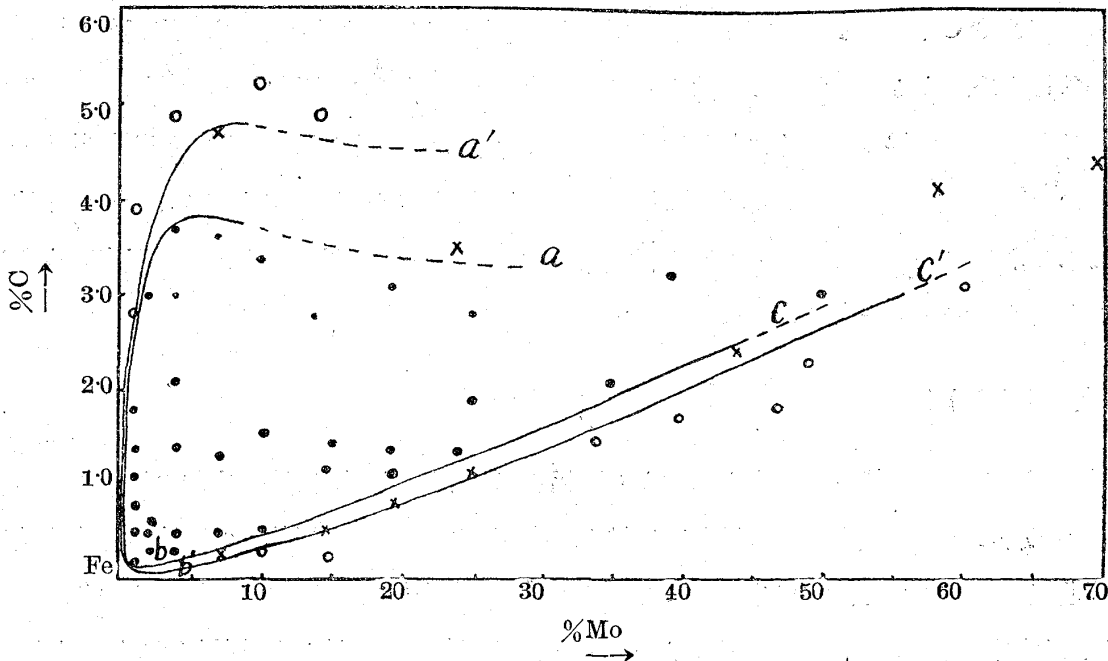
變態點の下降を起す合金の組成範圍は上記の如く甚だ廣い。而してその範圍内の合金に於てもその

第 12 圖 爐中冷却



- × : 1,000°C より爐中冷却したる時變態點の降下するもの
- : 800°C より爐中冷却したる時變態點の降下するもの
- : 變態點の降下せないもの

第 13 圖 空中冷却

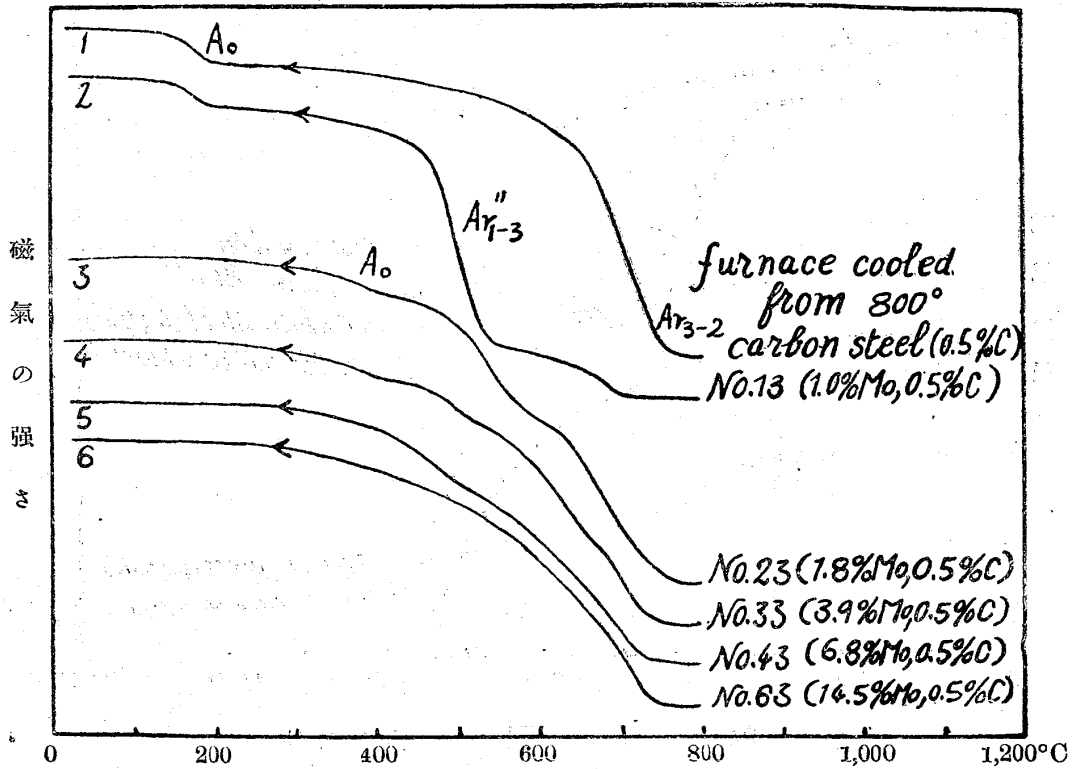


- × : 1,000°C より空中冷却したる時變態點の降下するもの
- : 800°C より空中冷却したる時變態點の降下するもの
- : 變態點の降下せないもの

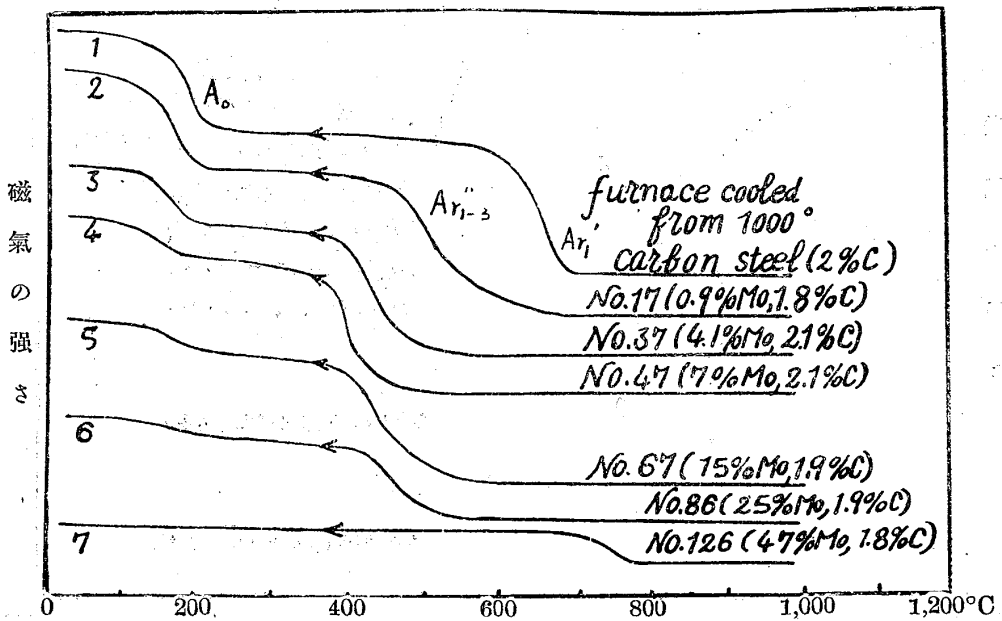
完全下降の難易は組成によつて大いに異なるものである。

(a) 炭素量一定なるときモリブデンに因る變態點下降の影響は第 14 圖乃至第 17 圖によつて知られる。炭素量約 0.5% の鋼を 800°C より爐中冷却した場合に於ては、第 14 圖に示すが如く、Mo

第 14 圖 約 0.5% C

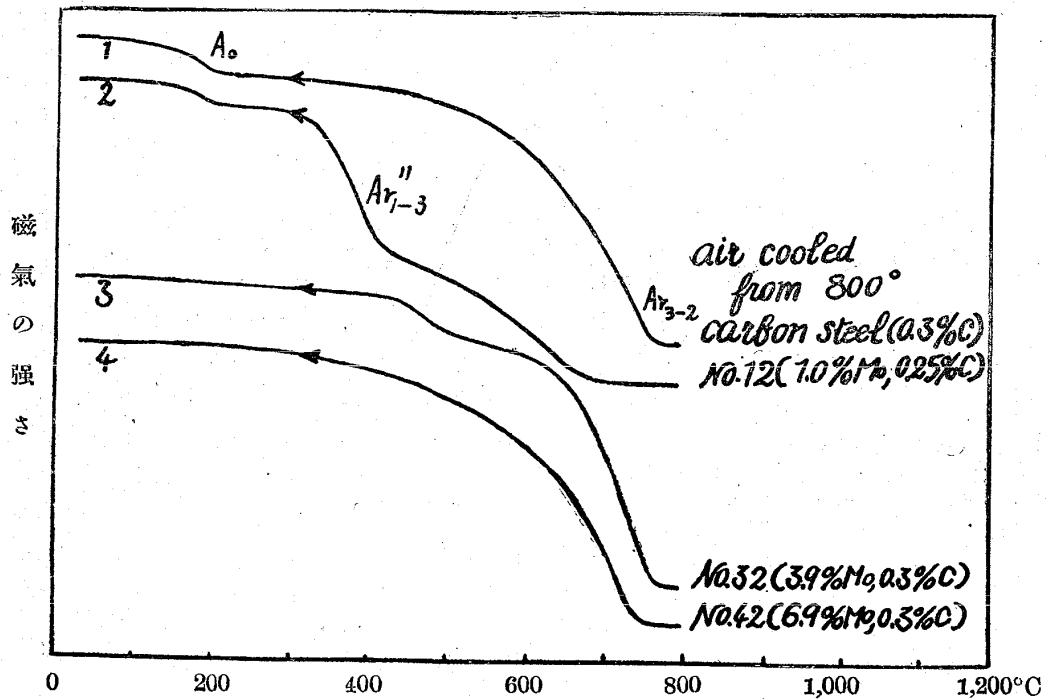


第 15 圖 約 2% C

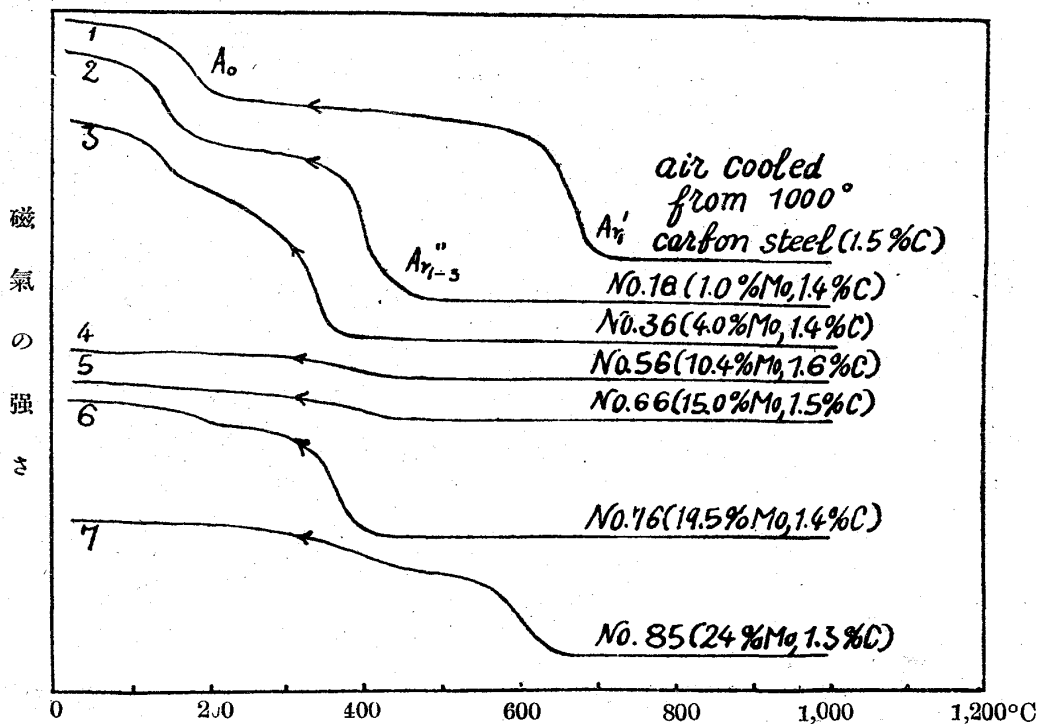


を含まないものに於ては變態の降下はないが、1% Mo が入ると著しく變態の降下が見られる。所で更に Mo を増すと正常變態の量を増して下降變態の量を減じ、14.5% Mo になると全く變態の降下がない。又炭素量約 2% の試料を 1,000°C より爐中冷却した場合に於ては第 15 圖に示すが如く、Mo を含まないものには變態の降下はないが、0.9% Mo のものには變態の降下が現はれ、7% Mo までは Mo 含量の増すに従ひ降下の量著しくなる。併し更に Mo を増すときは降下の量を減じ、47% Mo の試

第 16 圖 約 0.3% C



第 17 圖 約 1.5% C

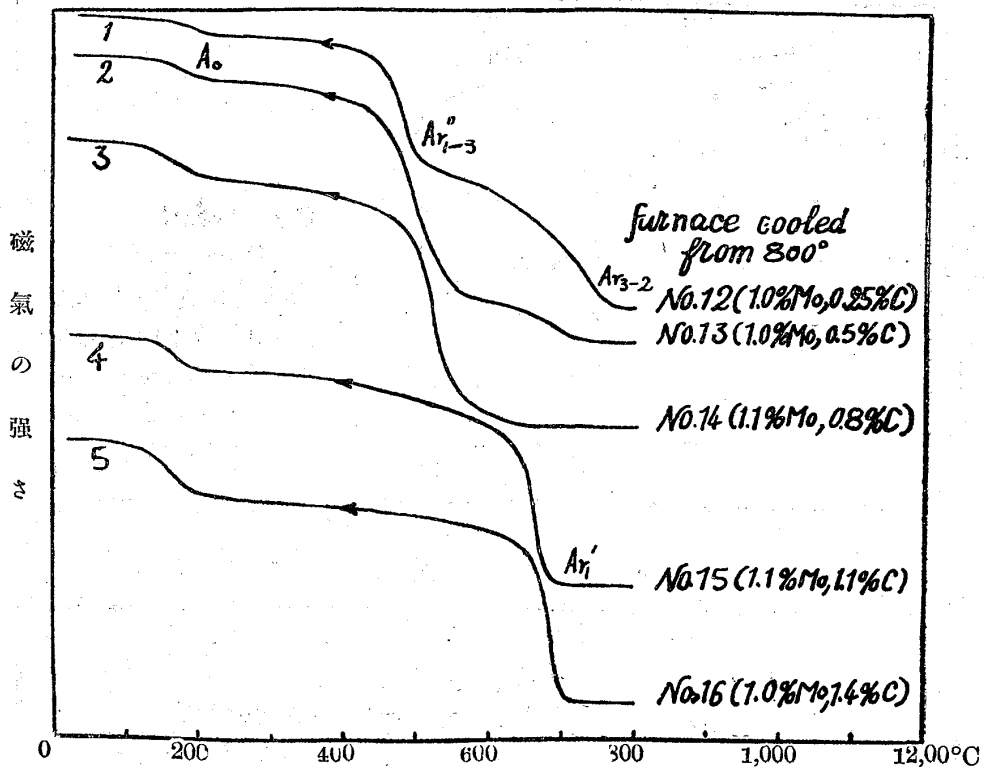


料には全く變態の下降はない。

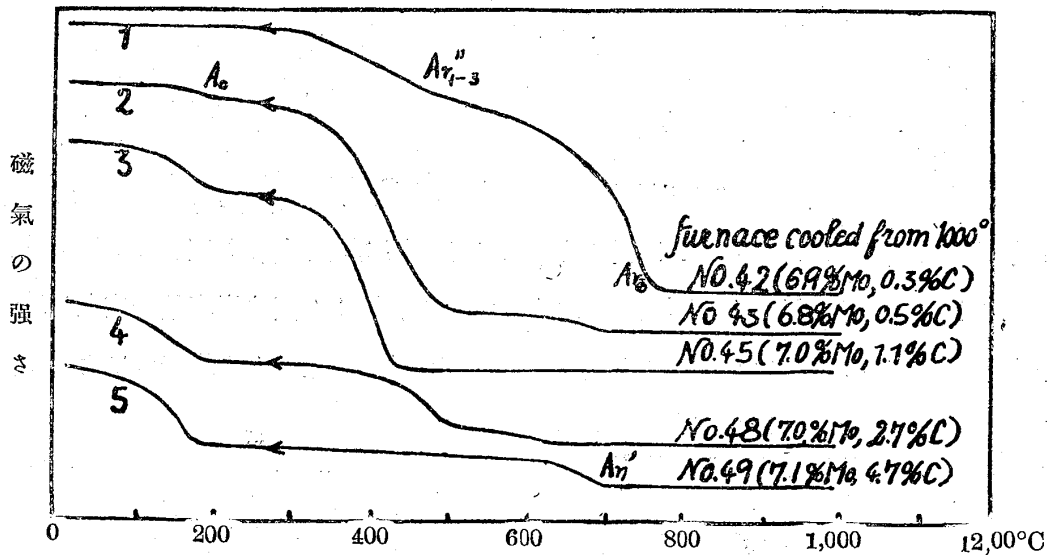
又空中冷却の場合に於ても同様で炭素量同一なるときは Mo 含量を増すに従ひ次第に變態の下降を増すが、或程度以上に Mo を加ふるときは下降變態の量を減じ、遂に全く下降變態を見ないに至ること、第 16 圖及第 17 圖に因て知られる。

(b) モリブデン量一定なるとき炭素による變態下降の影響は、第 18~21 圖に因て知られる。

第 18 圖 約 1.0% Mo

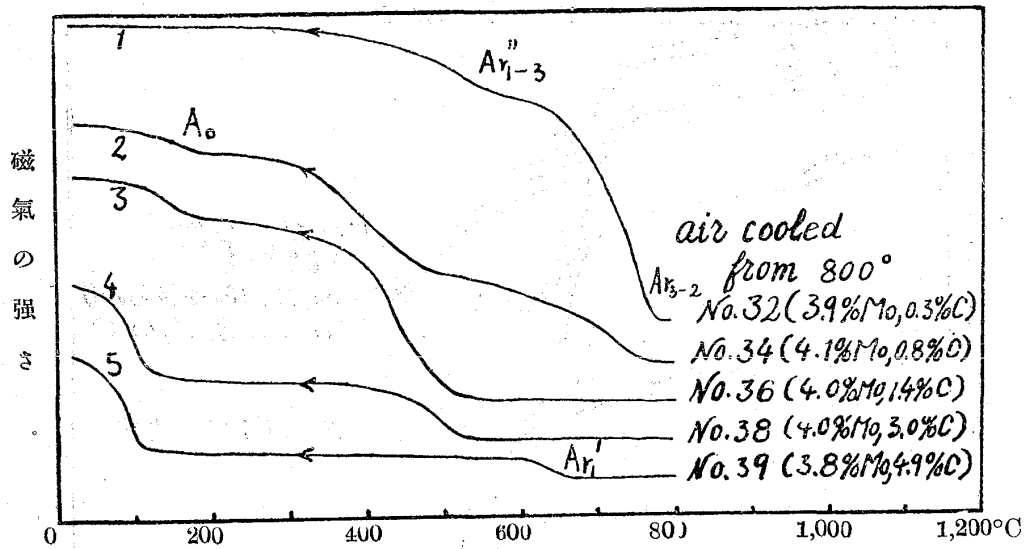


第 19 圖 約 7% Mo

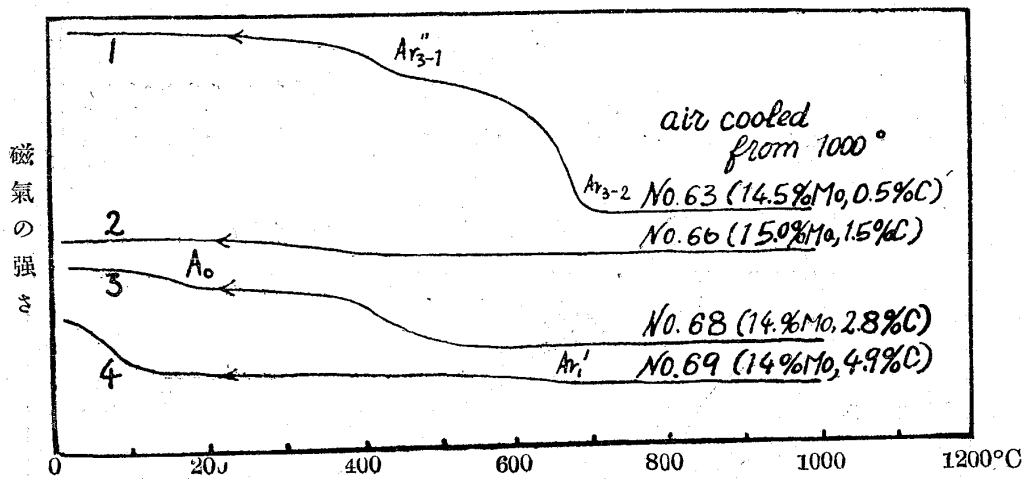


Mo 含量約 1% のものを 800°C より爐中冷却するときは、第 18 圖に示すが如く炭素量を増すに従つて次第に變態の降下を増し、0.8% C に於ては全部變態は降下するが、更に炭素量を増すときは變態の降下を減す。Mo 含量約 7% のものを 1,000°C より爐中冷却した場合に於ても、同様に 1.1% までは炭素量を増すに従つて變態の降下を増すが、それより炭素量を増すときは却つて變態の降下を減すること第 19 圖に見る如くである。又空中冷却の場合に於ても同様の關係あること、第 20 圖及第 21 圖に由て知られる。

第 20 圖 約 4% Mo

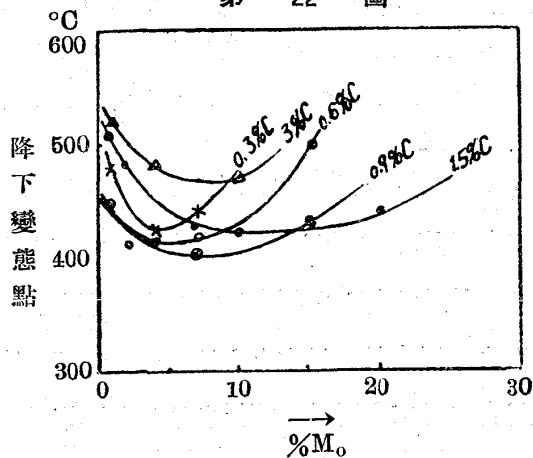


第 21 圖 約 15% Mo

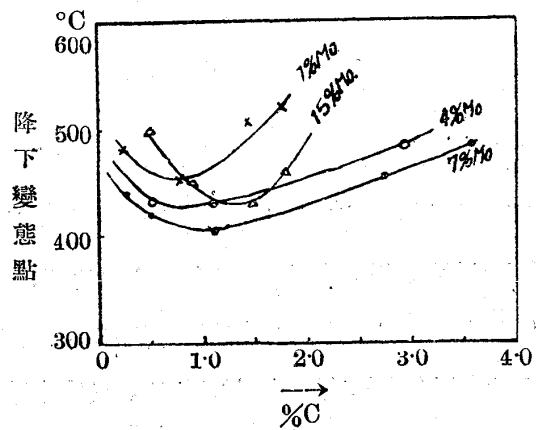


次に下降變態點も組成によつて大いに異なるものである。第 22 圖及第 23 圖は 1,000°C より爐中冷却した場合の下降變態點と組成との關係を示すものである。第 22 圖は炭素量一定なる時モリブデンによる下降變態點の影響を表し、第 23 圖はモリブデン量一定なる時炭素量による下降變態點の

第 22 圖



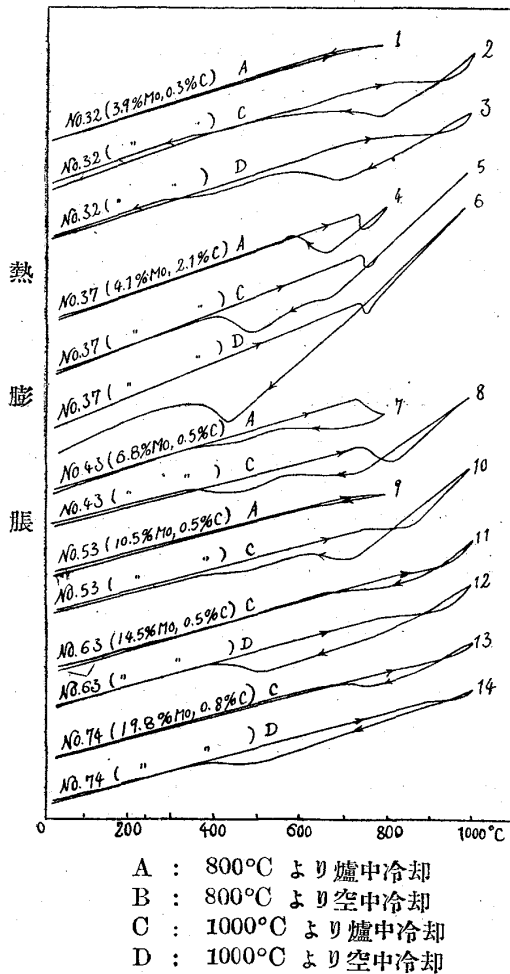
第 23 圖



影響を示す。之に由て見れば下降變態點は炭素量によつて異なるが、モリブデン量4~10%に於て最も低く、それよりモリブデン量を増しても減じても上昇する(第22圖)。又炭素量による下降變態點の變化は、モリブデン含量によつて異なるが、何れも或程度までは炭素量を増すに従つて降下し、更に増すときは上昇する(第23圖)。而して共折組成に近い組成の合金が最も降下し易いやうである。

III 熱 膨 脹

第 24 圖



磁氣分析に依ては A_2 點以上に於ける變化を知る事が出來ないので、更に熱膨脹測定によつて變態點の下降を研究した。當所に常用する熱膨脹測定装置により磁氣分析に用ひた試料を其儘使用した。冷却速度も第1圖と略等しい速度を用ゐた。

第24圖は其數例を示す。縦軸には熱膨脹に比例する尺度の読みを採り、横軸には溫度をとつた。之に由て見れば最高加熱溫度の高い程又冷却速度の速い程、降下し易い事明で、磁氣分析より得た結果と一致して居る。尙磁氣分析の際に或試料は 800°C から冷却しては A_1 變化なく従つて速に冷却しても下降を起さないが、1,000°C から冷却すると明かに下降した(第6圖及第11圖)。之等の試料は熱膨脹に於ても同様の現象が認められる。試料 No. 53 は 800°C より冷却した場合には第24圖曲線9の如く何等の變化もないが、1,000°C に熱すると曲線10の如く 800°C 以上に於て緩慢な收縮があり、冷却に際してはこの變化が下降する。斯様な變化をなす試料の組成範圍は第12圖及第13圖に於ける $b b' c' e$ 内で

ある。この範圍の内でもモリブデンの含量 7~20% 合金が比較的下降を起し易い。

IV 顯 微 鏡 組 織

同一試料でも冷却條件の如何によつてその變態點の變化する事上述の通りであるが、之に伴つて顯微鏡組織も變化するもので、其の變化は全くタングステン鋼の場合と同様である。即ち 700°C 附近に於て變化が完了し正常變態を示すものは、通常の炭素鋼と同様の組織を示すが、變態點の降下したものに於ては針狀地鐵が現はれる。種々の試料の冷却條件の差異による組織の變化を顯微鏡寫眞 Nos. 1~18 に示した。No. 1 は A_1 點附近を徐々に冷却した場合、即ち變態點の降下を起さない場合

の組織で普通の炭素鋼と同様に地鐵及波來土より成る。No. 2 は同一試料を 800°C より爐中冷却(第 18 圖曲線 2)したもので、變態點は一部下降した場合である。No. 3 は $1,000^{\circ}\text{C}$ から空中冷却した試料の組織で變態點が全部下降した場合である。No. 2 に於ては地鐵の一部は針狀に發達し、No. 3 に於ては殆ど全部の地鐵が針狀を呈して居る。No. 4 は No. 2 と同一條件で冷却する途中に於て下降した變態の起る前に焼入した場合の組織である。大部分初析晶の地鐵と麻留田から成つて居る。そしてこの場合の地鐵は針狀でない。之等に由て見れば下降した變態點で生ずる地鐵は針狀に現はれるものであつて、 600°C 以上で析出する地鐵は針狀に現はれないと云ふ事が判る。

Nos. 5~11 はモリブデン 2.1%、炭素 0.6% を含む試料の冷却條件に伴ふ組織の變化を示す。Nos. 5~7 は第 9 圖曲線 1~3 を得た試料の組織である。冷却曲線と組織とを比較するときは變態點の下降した試料には地鐵が針狀に現はれ、且この針狀地鐵の量は變態點下降の著しい程多い事が一層明かに知られる。又 No. 8 に見らるゝ様に最高加熱温度が高ければ針狀地鐵は大きく發達する。同じ試料を 800°C から爐中冷却(第 9 圖曲線 2)の途中に於て 600°C で焼入すると、No. 9 の如く少量の初析地鐵と吐粒洲及麻留田から成る組織が得られる。No. 10 と No. 11 は下降した變態の進行中に焼入したもので、No. 10 は下降した變態が少しく起り初めた時に焼入した試料の組織で、針狀の地鐵と麻留田から成つて居る。No. 11 は焼入温度が更に低いので針狀地鐵の量多く麻留田は吐粒洲に變つて居る。之に由て見れば針狀地鐵は下降せる變態點の初期より現はれ初め、溫度磁氣曲線上急に磁性の増す範圍に於て漸次に析出するものである事が知られる。No. 12 及び No. 13 は過共析鋼が變態點の下降を起した場合の組織である。(第 10 圖曲線 1) No. 12 の如く炭素量のあまり多くない場合には針狀組織は容易に現はれるが No. 13 の如く炭素量の多い場合には針狀組織は細かくて識別し難い。No. 14 は同じ試料を No. 13 と同一條件で冷却中、下降變態の起る前に焼入したもので、白色の炭化物の外に吐粒洲(黑色部分)と麻留田がある。之に由て吐粒洲は正常變態(700°C 附近)に於て生じたことが知られる。

Nos. 15~18 はモリブデン約 10% を含み炭素量の各異なる試料の組織を示す。No. 15 は加熱に際して 700°C 附近には何等の變化もなく、それよりも高温度に於て熱膨脹曲線上緩慢な收縮を示す。(第 24 圖試料 53) 試料が、冷却に際して變態の下降した場合の組織である。この場合には針狀組織は甚だ細かい。No. 16 は多量の複炭化物を有する亞共析鋼の下降を起した場合の組織で、針狀組織が明かに現れて居る。No. 17 は最高加熱温度の高いために磁氣曲線上 A。變態を認めない場合(第 17 圖曲線 4)の組織で、複炭化物と麻留田から成つて居る。又 No. 18 は全部變態の下降した過共析鋼の組織である。モリブデン含量が 10% 位になると針狀組織は極めて細くなる。モリブデン及び炭素の量を増すときは其組織は共晶及び初析晶の量を増し、變態點の下降に伴ふ組織の變化は著しくない。之れ大洲田の量が減じ且その粒が細くなるためである。之等の組織に就いては更に後日本三元系合金の組織と共に論述しやう。

V 變態點降下の機構

上述の如くモリブデン鋼に於ける變態點の降下は最高加熱溫度、冷却速度並に組成に由て異なる。若しこの降下が Swuiden が云へる如く lowering temperatura 以上に於て鐵-モリブデン化合物が溶解するに歸因するとすれば、其溫度以下の溫度から冷却するならば冷却速度の如何に拘はらず下降を起さない筈である。所が第5圖に見るが如く 800°C から空中冷却すると下降するが爐中冷却すると下降しない場合がある。即ち lowering temperature は冷却速度に由て異なる。是れ lowering temperature といふやうな化合物が溶解し始める一定の溫度の存在せざる事を示すものである。更に又氏の見解が正しいとするならば變態點下降の程度は化合物の量即ちモリブデン含量に比例すべきである。併し實際には下降の程度と組成との關係は前に述べた如く斯く簡單なものではない。

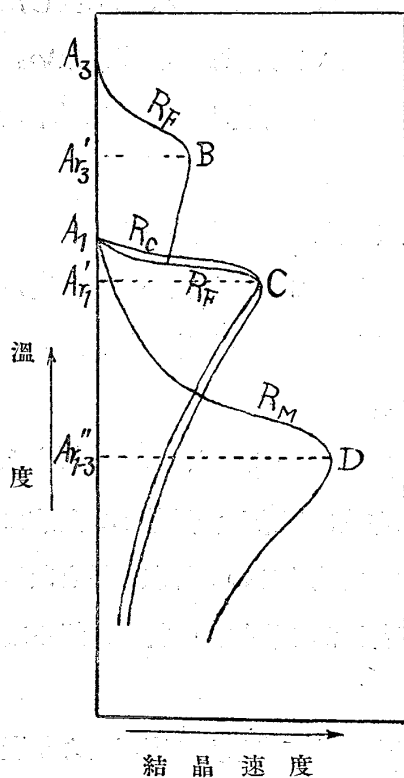
尙變態點は最高加熱溫度を高くし、或は冷却速度を速くするに従つて、漸次に下降するものではなくて第10圖曲線2等に見る様に階段的に下降する。鐵-モリブデン化合物が lowering temperature 以上に於て溶解すると云ふ考へで、この現象を説明するのは困難である。

2 段變態の現象はタングステン、ニツケル、クロム又はマンガン等の1種又は2種以上の元素を含む特殊鋼に容易に見らるゝ所のものである。冷却速度を早くするならば普通の炭素鋼に於てもこの現象が現はれる。この場合には組織は波來土又は吐粒洲でなくて麻留田である。

故にモリブデン鋼に於ける變態點の降下は著者の一人に由て提出せられた麻留田生成の機構と同様に考へる事が出来る。即ち各組織成分の結晶速度は過冷の程度によつて異ると云ふタンマンの説に基いて説明する事が出来る。

第25圖は亞共析鋼に於ける地鐵と炭化物と麻留田との結晶速度と結晶速度との關係を示す。縦軸に結晶溫度をとり横軸に結晶速度をとつた。R_F, R_C, R_M は各々地鐵、炭化物及び麻留田(炭素と溶解せるα鐵)の結晶速度曲線である。共析晶(地鐵及炭化物)及び麻留田の結晶速度は A₁ 點よりも過冷する程増加し或溫度 C 及び D に於て極大に達し、更に溫度が降下すれば減小する、又初析地鐵の結晶速度曲線には一つの極大點 B がある。共析晶の R_F と R_C との極大値が C 點に於て一致する

第 25 圖



(1) 村上、東北帝大工學報告、8 (1929), 245.

(2) Tammann; Lehrbuch der Metallograrohie, 3. Aufl., (1923), 11.

(3) 茲に結晶速度とは結晶核の出来る速度と結晶生長速度との合成速度を意味する。

ことはこの溫度に於て地鐵と炭化物が同時に析出する事を意味する。即ち B, C, D 點は夫々 Ar'_3 , $A'r_1$, Ar''_1 (又は Ar''_{3-1}) 點に相當する。

麻留田の結晶速度は A_m 點より降下する程増すのであるが、D 點に来て初めて極大に達するので、この溫度に於ては最早炭化物及び地鐵の結晶速度は甚だ小さいものと考へられる。

又過共析鋼に於ては地鐵の結晶速度曲線は共析地鐵に對する一つの極大を考へ炭化物の結晶速度曲線は、夫々初析炭化物と共析炭化物との析出に相當する二つの極大を考へ全く第 25 圖と同様にして結晶速度と結晶溫度との關係を表はす事が出来る。麻留田の結晶速度曲線は第 25 圖と同様である。

扱亞共析鋼に於ては A_3 點以上より極めて徐々に冷却した場合には、初析地鐵は A_3 點より析出し始め、 A_1 點に於て炭化物と地鐵が同時に析出して共析晶となる。所が加熱溫度が高いか或は冷却速度大なるときは之等の相は過冷し結晶溫度は下降する。この場合の結晶速度は第 25 圖 R_F 及び R_C の如く、結晶速度の極大點(初析地鐵では Ar'_3 共析晶では Ar'_1)までは溫度が降るに従て結晶速度を増すが、更に溫度降下するときは却て結晶速度を減ずる。故に今鋼が大洲田から地鐵及び炭化物を析出する事なく Ar'_1 點以下まで過冷したとすれば、 500°C 以下に於て麻留田が容易に生ずる。何となれば Ar'_1 點以下に於ては共析晶の結晶速度は著しく減少し麻留田の結晶速度は曲線 R_M に由て示さるゝ如く、溫度の降下に従つて益々増加するからである。而してモリブデン鋼に於ては斯くして生じた麻留田は水中焼入のやうな極めて早い冷却速度でなければ常溫までそのまゝに持來す事が出来ない。従つて空中冷却或は爐中冷却では更に麻留田より炭化物を析出する。變態點の下降した試料に A_3 變化の現はるゝは如上の理由によるものである。

變態點下降の原因を斯く考ふれば變態點下降に伴ふ多くの現象をよく説明する事が出来る。

冷却速度を増す場合、或は或溫度以上に最高加熱溫度を昇した場合に起る 2 段變態は一部麻留田の晶出に歸因するのである。即ち冷却速度が早いときは、 A_1 點に於て共析變化が一部分起り、残りの大洲田は下降溫度に於て麻留田に變るに由て 2 段變態となるのである。

下降を起した鋼の組織は針狀地鐵より成り麻留田によく似て居る事は既に述べたが、この事柄も上記の考へで説明する事が出来る。即ち麻留田が Ar''_{3-1} 點附近に於て非常に過冷した状態から急速に大洲田の劈開面に沿ふて析出し、之が更に溫度が降下する間に炭化物を析出するので針狀地鐵となるのである。併しニッケル、クロム、マンガン等を含む自硬鋼に於ては麻留田から炭化物の析出は起らないで、麻留田の儘で常溫に至るのである。

顯微鏡寫眞 No. 12 の如く過共析鋼に針狀地鐵の現はるゝは下降溫度に於て生じた麻留田より炭化物が析出して生じたもので、初析地鐵ではない。

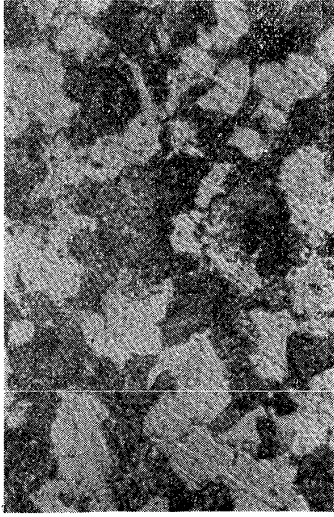
高モリブデン鋼に於て下降の起らないのは高溫度に於て大洲田を生ぜない爲である。又試料 No. 53, 63, 73 等は 800°C 以下に於ては大洲田を生ぜないに由て、第 24 圖に示すが如く 800°C 以上の溫度から冷却しなければ下降は起らないのである。

VI 總 括

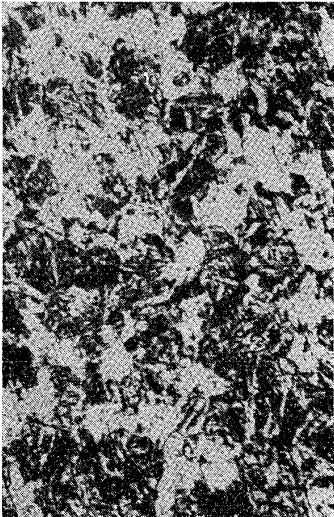
1. 磁氣分析並に熱膨脹測定法に由てモリブデン 0~70%、炭素 0~6% を含むモリブデン鋼に於ける變態點下降に及ぼす種々の條件を研究した。その結果變態點の降下は最高加熱溫度、冷却速度並に組成に由て異なる。
2. 最高加熱溫度が或溫度以上になると變態は正常變態點と下降變態點との 2 點に於て起る。而して加熱溫度を高くする程正常變態の量を減じ下降變態の量を増し遂に下降變態のみとなる。
3. 冷却速度の影響も加熱溫度の影響に類似して居る。即ち冷却速度の速い程變態點は下降し易い。尙正常變態點附近の冷却速度の影響は甚だ著しいが、それ以上の溫度に於ける冷却速度は大なる影響がない。
4. 種々の條件の下に冷却せる場合、變態點の下降を起す合金の組織範圍を決定した。之によれば共析組成に近い合金が最も下降し易い。
5. 冷却條件によつて試料の顯微鏡組織は大いに異なる。變態點の下降を起した試料には針狀地鐵が現れる。而して最高溫度の高い程、又冷却速度の遅い程其の組織は大きい。
6. 地鐵、炭化物、麻留田の各組織成分に就き結晶速度曲線を假定し、之によつて 2 段變態並に變態點下降に伴ふ諸現象を説明した。

(次頁に顯微鏡寫眞を掲ぐ)

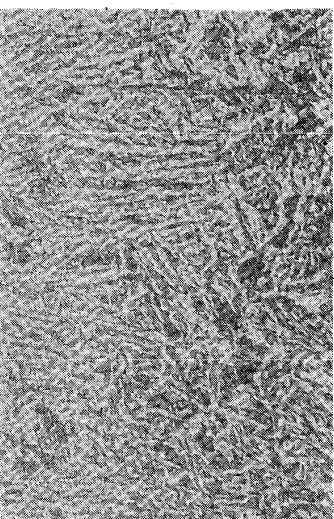
顯微鏡寫眞 (1) (5% ピクリン酸アルコール溶液にて腐蝕)



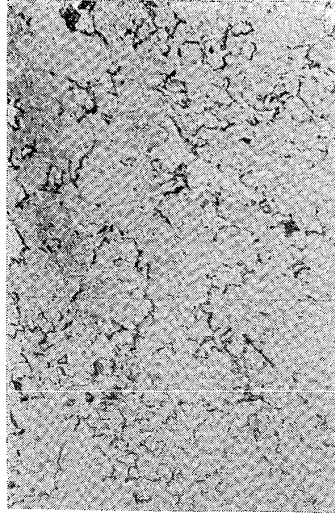
No. 1 Mo 1%, C 0.5%
800°C より徐冷
×400



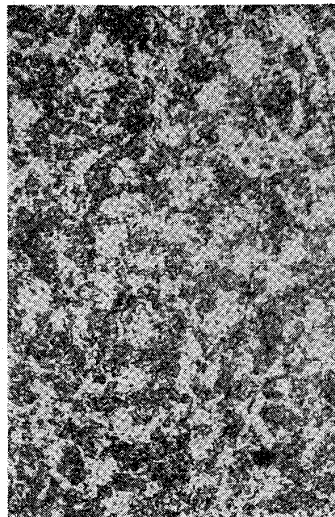
No. 2 No. 1 と同一試料
800°C より爐中冷却
×400



No. 3 No. 1. と同一試料
1,000°C より空中冷却
×400



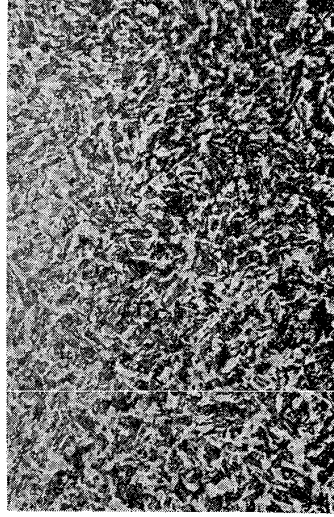
No. 4 No. 1 と同一試料
800°C より爐中冷却し
600°C にて水中焼入
×400



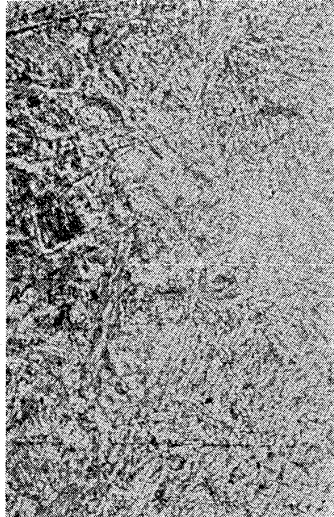
No. 5 Mo 2.1%, C 0.6%
800°C より爐中冷却し
700~600°C 間を 5 分にて冷却
×400



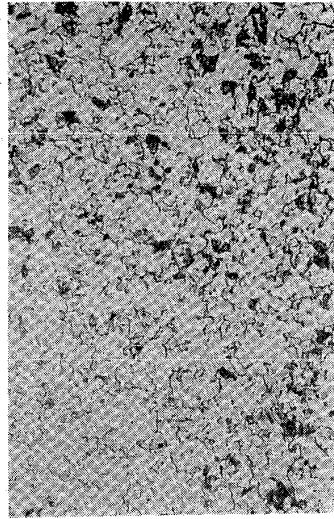
No. 6 No. 5 と同一試料
800°C より爐中冷却し
700~600°C 間を 3.5 分にて冷却
×400



No. 7 No. 5 と同一試料
800°C より爐中冷却
×400

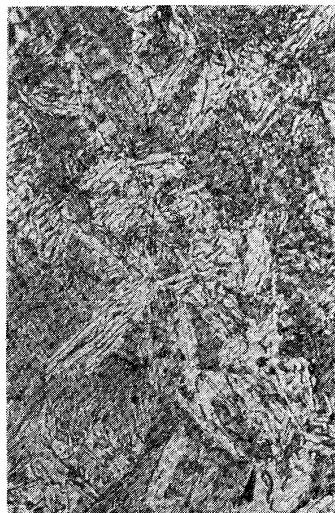


No. 8 No. 5 と同一試料
1,000°C より爐中冷却
×400

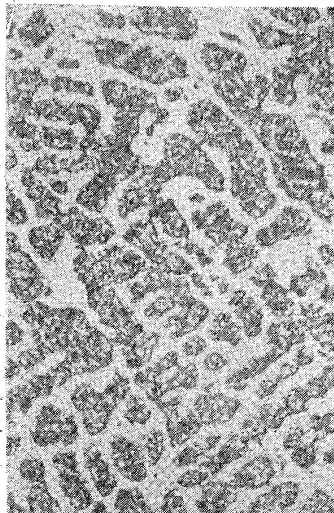


No. 9 No. 5 と同一試料
800°C より爐中冷却、700~600°C 間を
3.5 分にて冷却し 600°C より水中焼入
×400

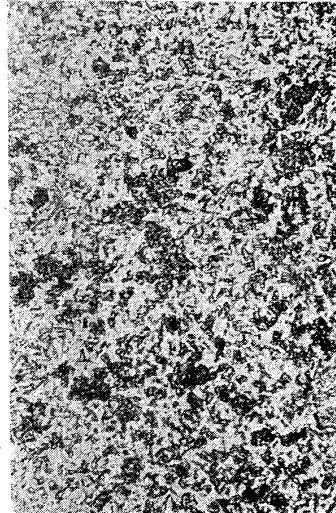
顯微鏡寫眞 (2)



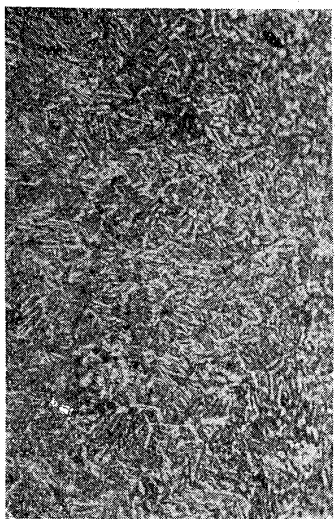
No. 10 Mo 2.2%, C 3.0%
1,000°C より爐中冷却
×400



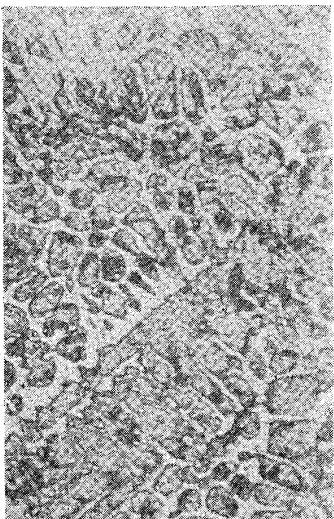
No. 13 Mo 10.2%, C 3.0%
1,000°C より爐中冷却
×200



No. 16 Mo 10.4%, C 0.8%
1,000°C より空中冷却
×400



No. 11 No. 5 と同一試料
1,000°C より爐中冷却し 420°C にて水中焼入
×400



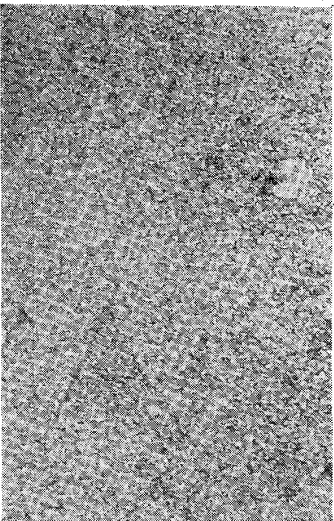
No. 14 No. 13 と同一試料
1,000°C より爐中冷却し 600°C より水中焼入
×200



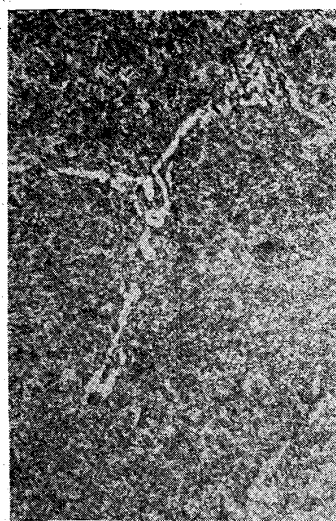
No. 17 Mo 10.4%, C 1.6%
1,200°C より空中冷却
×400



No. 12 Mo 1%, C 1.4%
1,000°C より爐中冷却
×400



No. 15 Mo 10.5%, C 0.5%
1,000°C より空中冷却
×400



No. 18 Mo 10.4%, C 2.0%
1,000°C より空中冷却
×400