

クロム鋼の組織成分に就て

(日本鐵鋼協會 第7回講演大會講演)

村上武次郎

初田數衛

ON THE STRUCTURAL CONSTITUENTS OF CHROMIUM STEELS.

Takejiro Murakami and Kazue Hatsuta.

SYNOPSIS:- In low chromium-high carbon steels, the magnetic transformation below 200° takes place in two steps, which were previously attributed to existence of two carbides, i. e., cementite and α -double carbide by one of the present writers. By annealing and slow cooling the specimens, the change takes place in one step. This transformation temperature in well annealed specimens, gradually decreases, as the chromium content increases. The corrossibility of the carbide existing in low chromium steels by boiling picrate solution gradually decreases, as the chromium content increases. From these facts it is concluded that the chromium dissolves in cementite forming a θ -solid solution, and the α -carbide is not a double carbide. β -carbide previously proposed by one of the present writers is also the θ -phase dissolving much chromium and not a double carbide.

The corrossibility of carbides by several etching reagents, and the X-ray spectrum of carbides in many alloys of this system were investigated. In this system there exist two other carbides, γ - and ϵ -phases, besides θ -phase, above described. The γ - and ϵ -phases are solid solutions dissolving iron in trigonal and cubic carbides, Cr_7C_3 and Cr_4C , respectively and not double carbide, confirming the view of Westgren, etc.

From these results a constitutional diagram at the room temperature showing the fields in which several phases exist was constructed, that of Westgren etc. being somewhat modified.

I. 緒 言

クロム鋼に現はるゝ組織成分に就ては古くより種々の研究がある Osmond¹⁾は炭素量 0.07~2.12%、クロム量 0.22~16.74% 15種のクロム鋼に就て其變態並に顯微鏡組織を研究し、クロム鋼中に於けるクロムの存在状態に就て次の如く述べて居る。クロムは鋼中に於て少くとも3種の状態に於て存在する。即ち(1)鐵に溶けて固溶體をなすか、(2)鐵及炭素と化合物をつくるか、又は(3)炭化物をつくりて固溶體となるかである。而して組成による諸性質の差異を此存在状態の差異に由て

説明した。

又鐵-クロム-炭素系に現はるゝ炭化物に就ては Carnot & Goutal¹⁾は數種のフェロクロムより一の炭化物を分離し、分析の結果 $Fe_3C \cdot 3Cr_3C_2$ なる化學式を與へた。又2種のクロム鋼より $3Fe_3C \cdot Cr_3C_2$ なる炭化物を得た。

又 Behrens & van Linge²⁾は50% Cr のフェロクロムよりは Cr_3FeC_2 又 13.3% Cr 5.5% C のフェロクロムよりは $Cr_2Fe_7C_3$ なる炭化物を分離した。又 Williams³⁾は酸化クロム、鐵及石油

¹⁾ Osmond, Journ. Iron & Steel Inst., (1892), II, 126.

¹⁾ Carnot & Goutal, Compt. rend., **125** (1898), 1240.

²⁾ Behrens & van Linze, Journ. Chem. Soc., 1894, AII, 452.

³⁾ Williams, Compt. rend., **127** (1898), 410.

コークスの混合物を電気爐で加熱し $3Fe_3C \cdot 2Cr_3C_2$ なる炭化物を得た。

併し此等の分離した炭化物は果して純粹なる一の複炭化物であるか、又種々の炭化物の混合物であるかが疑問である、従て其分析結果より與へた化學式は純粹なる炭化物であるか疑はしい。

Arnold & Read¹⁾ は炭素量を約 0.85% に一定し、クロム量 0.65~23.70% の 7 種のクロム鋼をよく焼鈍し、電解して其残渣を分析した。其結果 15.02~23.7% クロム鋼よりは常に $2Fe_3C \cdot 3Cr_4C$ なる一定組成の炭化物残渣が得られたに由て、之が眞の複炭化物で他の炭化物残渣は炭化鐵及炭化クロムの混合物又は固溶體であらうというて居る。併し此の如き方法で複炭化物の化學式を決定することは出来ない。若し複炭化物及地鐵のみより成る鋼をつくる事が出来るならば、電解に由て複炭化物のみを分離することが出来るけれども、かゝる鋼を得ることは殆出来ない。従て電解残渣の中には種々の炭化物が混合して居るであらう。故に複炭化物の存否及其化學式は如此化學的方法のみにて決定することは出来ないのである。

因て著者の一人²⁾ は先年磁氣分析及顯微鏡的研究に由て、此系合金の組織並に其變化に就て研究し、此の系には鐵及クロムの固溶體の外 Fe_3C 、 Cr_4C 、及 α 、 β 、 γ -複炭化物が存在することを認め、此等の複炭化物は Fe_3C と Cr_4C とより成ると考へ、本系の構成圖を提出した。

又 Edwards, Sutton & Oishi³⁾ は種々のクロム鋼に就いて熱分析に由て變態點を測定した結果

によつて一の構成圖を提出し、二元炭化物としては Fe_3C 、 Cr_5C_2 、 Cr_3C_2 又複炭化物としては $Fe_3C \cdot Cr_3C_2$ の存在を主張した。

又 Sauerwald, Nendecker & Rudolph¹⁾ は著者の一人²⁾ が先年提出した γ -炭化物 $Fe_3C \cdot Cr_4C$ の組成に相當する合金をつくつて鏡檢したが其組織が均一でなかつたに由て、此式に相當する複炭化物の存在を否定し、更に之を粉末となして強磁性の部分を取り、非強磁性の部分を実空中に於て熔融し、之が殆均一なる結晶より成ることを確め、之を分析して $5Cr_4C_2 \cdot 2Fe_3C$ なる複炭化物の存在を提唱した。

又 Maurer & Nienhaus³⁾ は種々の組成の合金より化學的方法に由て分離したる炭化物残渣を分析した結果を考察し、改算するときは、クロムの炭化物としては Cr_5C_2 、 Cr_4C_2 及 Cr_5C_2 の存在は首肯せられるが、 Cr_4C の存在は考へられないとし、比抵抗の測定、熱分析及磁氣分析に由て研究し、著者の一人²⁾ が先年提出した構成圖を訂正した。

併し此等の構成圖は猶其根據が充分確でなく、猶研究の餘地が存在する。

然るに Westgren, Phragmen & Negresco⁴⁾ は X 線分析及顯微鏡的研究に由て鐵-クロム-炭素系に存在する相を決定し、一の構成圖を提出した。之によると此系には複炭化物は存在せず次の諸相が存在する。(1) α -相; (2) γ -相 (高温に於て); (3) セメントイト (Fe, Cr)₃C; (4) 立方晶炭化物

¹⁾ Arnold & Read, Journ. Iron & Steel Inst., 1911, I, 249.

²⁾ 村上、東北帝國大學理科報告、6 (1918)、217

³⁾ Edwards etc, Journ. Iron & Steel Inst., (1920), I, 403.

¹⁾ Sauerwald, etc., Zeits. anorg. allg. Chem., 161 (1927), 316.

²⁾ Maurer & Nienhaus, Stahl u. Eisen, 43 (1923), 996.

³⁾ 村上、前掲

⁴⁾ Westgren etc., Journ. Iron & Steel Inst., (1923) I, 383.

$(Cr, Fe)_4C$; (5) 三方晶炭化物 $(Cr, Fe)_7C_3$; (6) 斜方晶炭化物 $(Cr, Fe)_3C_2$ 。又ベアリング用鋼の如き低クロム高炭素鋼をピクリン酸曹達で煮沸するときは、炭化物粒子中微細なるものは容易に着色するが、稍大なる粒子は着色せない。然るに之を $1,000^\circ$ より焼入れ、微粒炭化物はオステナイトに溶解せしめ、残存せる所の稍大なる炭化物のみを鹽酸で分離し、X線で検査した所が普通のセメンタイトと差異がない。因て此の着色せないものも複炭化物ではなく、微細なるものと同一の相であることが知られる。而して其の着色に差異があるのは、唯セメンタイトに溶解せるクロム量の異なるに過ぎずして、クロムが一樣に擴散せなかつたためであると考へられると稱して、先年著者の一人が提出した α -及 β -炭化物の存在を否定して居る。

此の結果は頗る信頼に値するものであるが、猶よく試料の熱処理を施して實驗する必要がある。又此の Westgren 等の主張する如く、複炭化物が存在せないならば、著者の一人¹⁾が先年提出した 3種の炭化物 α -、 β -及 γ -炭化物は如何なる相であるか、 γ -炭化物はクロム炭化物とすべての割合に固溶體をつくることは、先年著者の一人が初めて明にした所であるが、 200° 以下に磁氣變態を有する α -炭化物は果してセメンタイトと同一の相であるか、又鏡檢上明に他の炭化物と區別し得べき β -炭化物は Westgren 等の提出した所の相の何れに屬するかを決定する必要がある。因て著者等は種々のクロム鋼に就いて磁氣分析、顯微鏡的研究及 X線分析をなして此等の點を決定し、一の構成圖を作つた。

¹⁾ 村上、前掲

II. A₀ 變態の變化

著者の一人¹⁾は先年種々の組成のクロム鋼に就て磁氣分析をなし、低クロム高炭素鋼は、 200° 附近と 150° 附近との二段に磁氣變態を示すが、クロム量を増すときは 200° 附近の變態は消失して 150° 附近の變態のみとなり、更にクロムを増すときは全く 200° 以下の變態は無くなることを認めた。而して 150° 附近の變態は 200° 附近のセメンタイトの變態とは連続せず階段的に現はれるに由て、これはセメンタイトとは異なる他の複炭化物の變態であらうと考へ、之を α -炭化物と名付けた。又此の 150° 附近の變態のみを有する鋼をよく焼鈍し、電解して其炭化物殘渣を採り、溫度による磁氣の變化を測定した所が、加熱曲線に於ては 150° で全く磁性を失ひ、 200° 附近に於ては全く變化がないが、 950° に熱した後冷却すると、冷却曲線には 150° 附近の變化はなくて 200° 附近に變化が現はれた。因て之は複炭化物が分解してセメンタイトになつたのであらうと考へた。

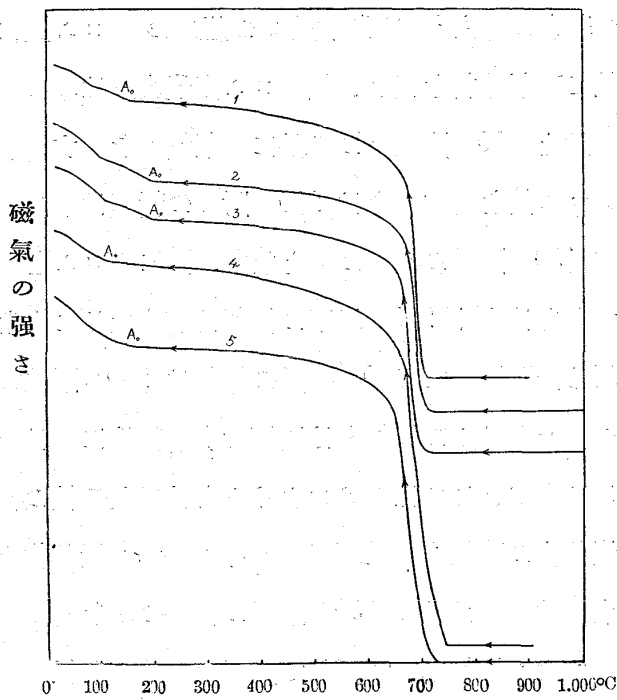
然るに Westgren²⁾等の研究によるとかゝる複炭化物は存在せない、クロムはセメンタイトに溶解して固溶體をつくりといふのであるが、然らば A₀ 變態が二段に起るのは焼鈍不充分のために起るものでなければならぬ。因て 1.04%Cr、1.21% C のクロム鋼を用ゐ、種々の冷却條件の下に磁氣冷却曲線を求めた。第1圖は其結果を示す。

曲線 1~3 は同一の試料が反覆加熱し、順次に最高加熱溫度を變じて冷却したもので、明に 200° 以下に二段の磁氣變態が見られる。然るに之を 900° より緩冷するときは曲線 4 に示すが如く、

¹⁾ 村上、前掲

²⁾ Westgren, etc. 前掲

第 1 圖 1.04%Cr, 1.21%C

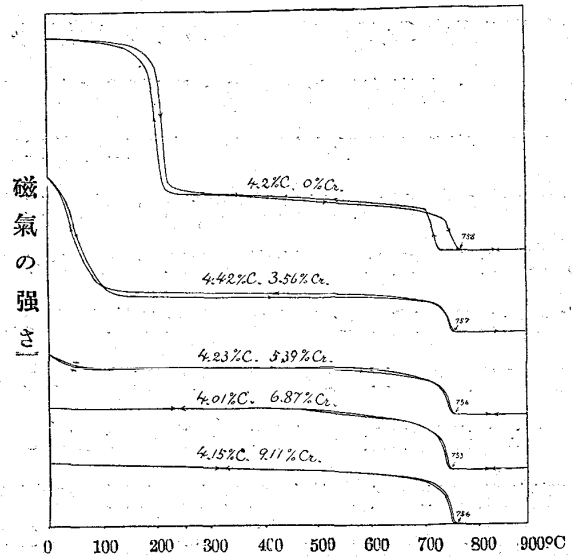


1. 900°より爐中冷却 2. 1,000°より爐中冷却 3. 1,100°より爐中冷却 4. 900°より緩徐冷却 5. 1,100°爐中冷却

200°以下に於ては唯一段の變態を見るに過ぎない。次に之を1,100°に熱して爐中冷却しても曲線5の如く A₀ 變態は一段に起り曲線3の如くならない。之に由て見れば爐中冷却に於ては、析出する炭化物にクロムが一樣に擴散する暇がないために、高溫度に於て析出するものと、低溫度に於て析出するものとは、クロムの含有量異なるために階段的に A₀ 變態が起るのであるが、冷却速度が遅ければ、クロムは冷却の際析出する炭化物中に一樣に擴散するために、變態が一段になる。又一度一樣になつたものは再加熱して爐中冷却しても容易に一樣になることが知られる。猶此の曲線4は室温に於ける磁氣の強さが他の曲線よりも大なるに拘はらず、A₀ 變態の量が小さいのは、炭化物が球狀化せるためである。

又第2圖は約4% Cでクロム含量異なる種々の合金をよく焼鈍したる後磁氣分析を行つたもので

第 2 圖



あるが、之には 200°以下に於て二段變態は見られない。クロムが増すに従て A₀ 變態は次第に其溫度が降下し、且其量を減じ、クロム量6%以上に於ては室温以上に於て其の變化を認めない。因てクロムはセメンタイトに溶けて固溶體をつくる事が知られる。因て之を θ-相と名ける。

III. 炭化物の腐蝕度

ベアリング用鋼の如き 1~2%Cr, 1.0~1.3% C の低クロム高炭素鋼を、ピクリン酸曹達で煮沸するときは炭化物粒子中微細なるものは容易に着色するが、稍大なる粒子は着色し難い。從來此着色し難い炭化物は鐵及クロムの複炭化物であると考へて居た。然るに Westgren 等¹⁾は之を1,000°より焼入れ、微粒炭化物はオーステナイトに溶解せしめ、殘存せる所の稍大なる炭化物のみを鹽酸で分離し、X線で検査した所が、普通のセメンタイトと差異がなかつた。因て此着色せないものも複炭化物ではなく、微細なるものと同一の相であることが知られる。而して其の着色に差異のあるのは、唯セメンタイトに溶解せるクロム量の異なるに過

¹⁾ Westgren, etc. 前掲

ぎないで、クロムが一様に擴散せなかつたためであると考へられると稱して、先年著者の一人が提出した α -及 β -炭化物の存在を否定して居る。

果して然らばかゝる着色度異なる θ 相粒子の存在するものを充分によく焼鈍するならば、一様に腐蝕せられるやうになる筈である。又先年著者の一人は α -炭化物又はセメンタイトはピクリン酸曹達に由て着色せられ、 γ -炭化物は赤血鹽のアルカリ溶液に由て着色せられるが、ピクリン酸曹達でも、又赤血鹽でも着色せられない炭化物が存在することを認め、之を β -炭化物としたのであるが、此 β -炭化物は如何なる本性のものであるか、此等の點を明にするために、ピクリン酸曹達及赤血鹽による炭化物の着色度を研究した。

其結果 A_0 變態の段階的に起るものはピクリン酸曹達による腐蝕度が炭化物粒子に由て一様でないが、之をよく焼鈍し、 A_0 變態が一段に起るものは着色度一樣になることを確かめた。因て着色度の異なるはセメンタイトに於けるクロムの濃度同一でないため、よく焼鈍すれば着色度一樣となるに由て、これは異なる炭化物ではなく、同一相であることが知られる。

又セメンタイトのピクリン酸曹達による着色度が、クロムの増加による變化を研究したが、クロム量の増加に従ひ、セメンタイトは次第に着色せられ難くなり、クロム量 2—3% 以上(炭素量 2.0% 以下) に達すれば、殆全く着色せられない。併し其クロム量による着色の變化に明瞭な境界はない。又此着色せられない炭化物でも X 線分析によると、セメンタイトと同一の結晶格子を有するので θ -相であることが知られる。

之に由て見れば著者の一人が前に β -炭化物と

して別の相と考へたのは、セメンタイトが多量のクロムを溶解して非強磁性となり、又ピクリン酸曹達で着色せられないやうになつたもので、別種の炭化物ではなく、 θ -相であることが知られる。

IV. 鐵・クロム・炭素系の構成圖

以上述ぶる所の θ -相はセメンタイトにクロムの溶解せるもので、低クロム鋼に現はれる。又高クロム鋼には赤血鹽のアルカリ溶液に由て容易に腐蝕せられる所の炭化物が存在し、これはクロム量の増加に従て、次第に其着色度が減するに由て廣い範圍に亘つて固溶體をつくることは、著者の一人が前研究に於て主張した所である。而してこれは Westgren 等の研究に従へば三方晶炭化物で、 Cr_7C_3 に鐵の固溶したものである。因て之を η -相と名ける。

又炭素量の低い高クロム鋼には赤血鹽のアルカリ溶液に由て腐蝕せられ難い炭化物が存在する。これは Westgren 等の研究に従へば立方晶炭化物で Cr_4C に鐵の固溶せるものである。因て之を ε -相と名ける。但此の ε -相の赤血鹽による腐蝕度は鐵の固溶量を増すに従て多少増加し、20—30% Cr 附近の合金に現はるゝものは室温に於て長く浸すときはよく着色せられる。

此の如く本系炭化物には θ -相、 η -相及 ε -相の三相が存在する¹⁾。何れも二元系化合物にクロム又は鐵が溶解したものである。又本系には α -相及 γ -相が存在するが γ -相は室温に於ては不安定で α -相に變化する。因て此等の相が室温に於て如何なる組成範圍の合金に現はるゝかを知らんがために顯微鏡的研究に由て、腐蝕剤による異同を求

1) 猶外に ξ -相(Cr_9C_2)及 κ -相(Cr_7C_3 ?)が存在するが、非常に炭素量が高くなれば現はれない。

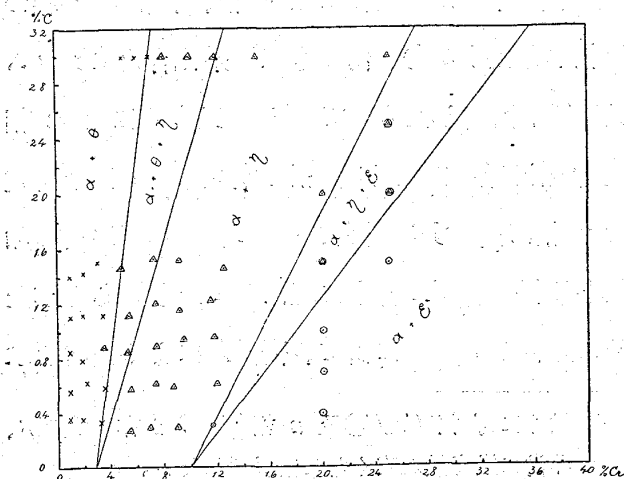
第 1 表

試料組成(%)			試料組成(%)		
C	Cr	炭化物	C	Cr	炭化物
0.36	0.96	θ	1.40	0.94	θ
0.35	1.88	θ	1.42	1.88	θ
0.34	3.35	θ	1.51	3.02	θ
0.26	5.45	η	1.47	4.80	$\theta + \eta$
0.29	6.88	η	1.53	7.28	η
0.29	9.51	η	1.51	9.13	η
0.31	11.62	ϵ	1.46	12.47	η
0.57	0.96	θ	* 約3.0	約 5.0	θ
0.63	2.15	θ	* "	6.0	θ
0.59	3.56	θ	* "	7.0	θ
0.57	5.52	η	* "	8.0	$\theta + \eta$
0.64	7.35	η	* "	10.0	$\theta + \eta$
0.59	8.78	η	* "	12.0	$\theta + \eta$
0.61	11.89	η	* "	15.0	η
0.85	0.96	θ	* 約0.4	約20.0	ϵ
0.79	1.87	θ	* 0.7	"	ϵ
0.89	3.50	$\theta + \eta$	* 1.0	"	ϵ
0.86	5.30	$\theta + \eta$	* 1.5	"	$\epsilon + \eta$
0.88	7.35	η	* 2.0	"	η
0.95	9.50	η	* 約1.5	約25.0	ϵ
0.96	11.77	η	* 2.0	"	$\epsilon + \eta$
1.10	0.96	θ	* 2.5	"	$\epsilon + \eta$
1.17	1.84	θ	* 3.0	"	η
1.15	3.40	θ			
1.19	5.40	$\theta + \eta$			
1.20	7.30	η			
1.15	9.20	η			
1.23	11.53	η			

め、又 X 線的研究に由て各相の存在を研究した。

第1表は其結果を示す。此等の試料は何れもアームコ鐵、金屬クロム及アームコ鐵と瓦斯カーボンとよりつくつた白銑鐵を適當に配合して銑融し、鐵型に鑄造し鍛鍊してつくり、更に1,150°に於て3~5時間真空中で焼鈍したる後充分徐々に冷却したものである。表中*印は顯微鏡組織並に

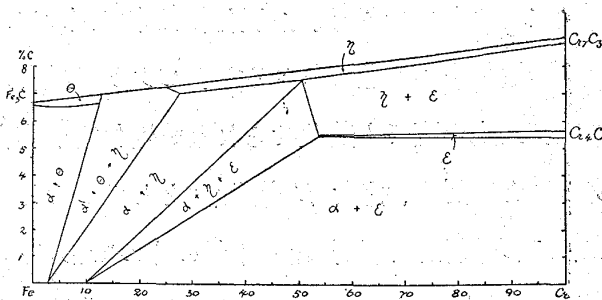
第 3 圖



X線分析に由て決定したもので、其他のものは顯微鏡組織のみに因て決定したものである。

又第3圖は此等の結果を圖示したものである。圖に於て×は θ -相、△は η -相、○は ϵ -相の存在を示す。又△は θ -相及 η -相の共存を示し、⊙は η -相と ϵ -相との共存を示す。

第 4 圖 Cr %



又第4圖は此等の結果に基づいて作成したる室温に於ける本系構成圖である。界域 $\alpha + \theta$ 及 $\alpha + \theta + \eta$ の一部に屬する高炭素合金には初晶 η -相の周りに θ -相の包晶が現はれ、焼鈍しても容易に平衡状態に達せないに由て、其顯微鏡組織又はX線分析に由て平衡状態に於ける組織成分を判定すること困難である。因に第3圖に於ける境界線を延長した。

之を Westgren 等の得たる結果と比較するときは大體に於て同様で、複炭化物の存在は認められないのであるが、 η -相(三方晶炭化物)の現はる組成範囲は一層左方(鐵の多い方)に擴がて居る。従て界域 $\alpha - \eta$ が一層廣いのである。

V. 總 括

1. 低クロム高炭素鋼に於て A_0 變態が段階的に起るのは、焼鈍不充分なるに基因するもので、よく焼鈍し緩冷するときは一層に起る、従て先年著者の一人が提出した α -炭化物はセメントイトにクロムの溶解せるものに過ぎない。

2. 炭素量一定なるときはクロム量を増すに従て A₀ 變態は次第に降下するによりクロムはセメンタイトに溶解して固溶體をつくる。

3. 低クロム高炭素鋼に現はるゝ炭化物のピクリン酸曹達による着色度が異なるは、焼鈍不充分なるためにセメンタイトにクロムの擴散均一ならざるに歸因するもので、よく焼鈍するときは一様に着色せられる。因てこれは復炭化物の共存するのではない。

4. セメンタイトのピクリン酸曹達による着色度はクロムの溶解量を増すに従て減少し、遂に全く着色せざるに至る。著者の一人が前に提出した β-炭化物は此ピクリン酸曹達で着色せない所のクロム含量の多いセメンタイトである。

5. 種々の組成の鋼に就て腐蝕剤による炭化物の着色度を研究し、又 X 線分析に由て炭化物の結晶格子を研究し、クロム鋼には θ-相、η-相及 ε-相の 3 種の炭化物が存在することを確かめた。

6. θ-相はセメンタイトにクロムの溶解せるもの、η-相は Cr₇C₃ に鐵の溶解せるもの、又 ε-相は Cr₄C に鐵の溶解せるもので、復炭化物は存在せない。

7. 此等の研究結果より各相の存在範圍を表はす構成圖をつくり、Westgren 等の得たる構成圖を訂正した。

終りに臨み X 線分析の勞を煩はした關戸博士並に本研究に對し研究費を補助せられたる財團法人齋藤報恩會に感謝の意を表す。

鐵の機械的性質に及ぼす燐の影響に就て

(日本鐵鋼協會 第七回講演大會講演)

嘉 村 平 八

THE EFFECTS OF PHOSPHORUS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF IRON.

By Heihachi Kamura, M. S.

SYNOPSIS:— The phosphorus in the iron and steel gives most injurious effect on their properties as well as sulphur, so that it is encouraged to eliminate the phosphorus as lower as possible in their manufacture.

There are many literatures as to the effects of phosphorus on the mechanical properties of steel, but as its effects change by the amount of carbon and other impurities in it, it is impossible to specify the limit of phosphorus content which is not objectionable to the properties of steel, and also it is impossible to express the change of mechanical properties by the increase of phosphorus content.

The author made the phosphor-irons which contain the phosphorus from 0.014 to 0.91 per cent with very small amount of carbon and other impurities, and he investigated the effect of phosphorus on the mechanical and physical properties of iron.

緒 言

鐵及び鋼の中に含まるゝ燐は硫黄と共に最も有害なる不純物として忌避せられ其の含有少きもの程優良にして製鋼作業に於ては出來得る丈け其の

含有低下に努めて居る。鋼中に含まるゝ燐の其の機械的性質に及ぼす影響に關しては、多くの文献あるも鋼中に於ける炭素又は其他の原素の含有量に依て異なるが故に、概括的に鋼の性質に差支へ