

目 録

4) 鋼及び鍊鐵の製造

英國鐵鋼協會鋼塊不均質性委員會第7回研究報告 (Special Report No. 16, Iron & Steel Inst. 1937) 本報告は7篇より成り 第1篇は委員長 Hatfield 氏の記述する研究概要 現在研究上の重點 成果等を包含する

第2篇は Swinden 氏の鹽基性轉爐鍊付鋼の偏析に關する詳細な研究結果で 從來鍊付鋼に關する觀念を著しく擴大した 例へば 鍊付鋼にては Mn と S とは共に偏析する事實を認めない 高炭素のピレットに就ても若干研究結果を記してゐる

第3篇は 電爐鋼の非金屬介在物に關する Whiteley 及び Andrew 氏の研究結果を記す Whiteley 氏は硫化物に就て 熔鋼中の硫黄は通常硫化鐵として存在し 固化後 MnS に變化すると述べてゐる この點は Mn と S との偏析關係に少なからぬ暗示を與へる Andrew 氏は Whiteley 氏の研究試料に就て ヨード法及び眞空熔融法に依る酸素分析結果を示してゐる この方法は第4篇に示す酸素分析小委員會の推奨方法である

第4篇は 酸素小委員會 (第6回研究報告以後に設置) の第1回報告で 從來行はれた酸素分析方法の 適否 可能性 並に 最も適切な新方法の制定を企劃することを目的として種々論じてゐる

第5篇は Swinden 及び Stevenson 兩氏の鐵鋼中のガスの影響に關する研究報告である 既に前回報告で判明した如く水素と窒素とは全く異た影響を與へ 水素を熔鋼中に導入すれば氣泡生成の著大な原因となるが窒素はこの影響なく 又水素導入後窒素を導入すれば水素の影響を除き得ることが判た 著者は更に熔鋼にアルゴン吹き込んだ結果 アルゴンの溶解度は無視し得る程度であり 又水素導入後 アルゴン 窒素 等の導入に依る水素の影響除去の機構は化學的でなく物理的なものであると結論した 熔鋼に導入するガスに水分を附加しても それに依る影響は僅少である

第6篇は 鋼塊鑄型小委員會の第1回報告である この小委員會は本委員會と平爐委員會との協同に依り 1934 年に設置されたもので ケース命數の支配因子の探求を目的としてゐる この研究目的に對し 3 方向が示された (1) 英國鑄鐵研究協會 (B. C. I. R. A.) に依るケースの命數に及ぼす成分 組織等の影響調査 (2) 各製鋼工場に於て現実に廢却されたケースに就て その 廢却の原因 機構 履歴 其の他に就ての綜合的調査 (3) ケースの鑄造に用ひたキノボラの配合 鑄込 砂落し迄の時間 燒鈍等の調査 並に ケースに高低炭素鋼注入の際の 鑄込速度 時間 型拔時間 等の詳細な調査 以上の 3 項に依る研究が行はれてゐるが 未だ結論を得るに至らない

第7篇には 熔鋼溫度小委員會の研究報告で 既に前報告で熔鋼溫度の直接測定法の研究に入つてゐるが 本報告に於ては Fitterer 氏の考案に成る $SiC-C$ 系の熱電對の應用結果を記してゐるが 英國にて製造されるカーボラダムの特性が一定を期し得られない爲めに結果は不満足であつた 然しこの方法の研究には將來のあることを述べてゐる 更に今一つの方法は白金系熱電對の熔鋼へ直接應用することで 浸漬時間も 20 秒以内で足ることが判た 未だ

完成には至らないが 斯くの如き迅速測熱の方法も考慮に價するし之に適當な耐火材に就ても研究を進めてゐる (R. M.)

鋼塊鑄型の缺陷について I, II (Pearce, J. G. Blast furnace & Steel Plant. Sept. & Oct, 1937). 製鋼用の鑄型に於て起る缺陷は龜裂と毛割れでありこの毛割れは結局小さな割れで鋼塊の肌を害する 前者の大きな割れは種々の原因より生ずるもので例へば 鑄込法の不良 最初の設計の失敗 の爲による熱による應力の不均一性等これに屬す 鑄型の割れは屢々生ずるが餘り原因を深く探究せん様であるがこれは如何にも必要な事である 割れは主に鑄型の材質があまり堅い時に生ずるもので機械的に軟くフェライト組織で結晶粒粗くて黒鉛が多量に存在するもの即ち高炭素高珪素のもので急激な加熱による應力に抵抗性大なるものが望しい 破面の模様 色は 寸法 容量 黒鉛の分布状態 によつて變化する

黒鉛の量は普通は黒鉛が粗く出て居る時に高く細い時に低いものである 黒鉛が粗いものは毛割れに原因する所謂膨れ疵を發生せしめる 鑄鐵はパーライト又はセメントライト組織で粒が粗く 低炭素 低珪素で黒鉛少く細分されて居る時に 膨れ疵發生に對して最大の抵抗力を有する 尙種々の合金劑をこの際添加してやるのも非常に有利である 今日使用されて居る鑄鐵は多くは黒鉛の粗いパーライト組織である 鑄込前に適當に加熱すれば勿論相當割れは防止出来る

次に細い割れ即ち毛割れは長時間高温に曝される中間の部分によく起る現象である 酸化は金屬の表面に行はれるが膨れ疵發生は内部に於て行はれる 酸化により脱炭を生じこれが膨れ疵發生の原因となる セメントライトが加熱によりフェライト及びグラファイトに分解する Benedicks は結合炭素 1% の純然たるパーライト鑄鐵は變態により約 2% 膨れるといつて居る 實際この 2% は小さいが内部應力の増加により酸化に適當ならしめ大きな容積の變化を來す 即ち高温で酸化物が出來ると廣い場所を占める様になるのである

スケールの生成は總ての鐵及び鋼に於て起ることであるが膨れ疵は黒鉛を含む鑄鐵に限られる

酸化性の瓦斯主に空氣であるがこれが鋼塊と鑄型の間に浸入し次第に黒鉛の空隙に入り内部より酸化を起し表面に小さな細い割れを生ずる事になり小さい割れを生ずると一層瓦斯が入り易くなるわけである 特殊のオーステナイト系の耐熱鑄鐵を使用すれば相當この膨れは防止出来るが他の種の鑄鐵では中々困難である 普通の鑄鐵では初めに白銑又は斑銑で低珪素の鼠銑を使用すれば割れを生ずる迄に相當壽命があるわけである Mo 等の炭化物の安定劑を入れれば一層よい又完全なフェライト系の鑄鐵を使用して黒鉛の空隙をなくしてしまふのもよい

膨れ疵の發生は C, Si が高い程 溫度が高い程 加熱時間が長い程 加熱の繰返しが多い程 速かである

鋼塊鑄型用鑄鐵に於けるパーライトの變態點は約 $780^{\circ}C$ でこの溫度で黒鉛が溶解しはじめパーライトがオーステナイトにかはり收縮が起る 收縮が終ると熱膨脹が續く冷却の際 $690^{\circ}C$ 邊で又黒鉛が析出し膨脹が起る冷却の際の膨脹は加熱の際の收縮よりは大き

ある 従て一回の加熱冷却によつて生じた最後の永久的の膨脹を膨れといふのである 故に加熱が繰返されると膨れ大となり低温で黒鉛化が起る *Cr, Mo* は炭化物を安定化する爲め膨れによいが *Mn* は多少はよいが遊離炭化物をつくらぬ *P* は鑄鐵中に於て普通共晶として存在し地の中に網状組織をつくる 緩冷の場合中珪素材は炭化物を含まぬ二元共晶を形成する 燐化物は有害で加熱によつては分解せぬが繰返し加熱すれば多少溶込む

燐化物結晶は熔融點低く約 950°C で材料を弱くすると考へられて居るが英國の鑄鐵研究協會の經驗によると熔融點附近迄全然弱まらず 地が比較的粘性でも強く地と結びついて居る 少量の *P* を含有する鑄鐵は却て壽命が長い約 0.3% 以下の 燐の燐化物共晶では連続せる網状組織をつくるに至らぬ 流動性よき鑄鐵は組織を一樣にし表面が綺麗であり *C* が多少下ると黒鉛を微細化し膨れが小となる *P* の各量に對して共晶中の *C* は 0.3% 位に下る *C* 4% *Si* 1.4% のヘマタイト銧とオーステナイト鑄鐵及び膨れやスケール化に抵抗性大なる鑄鐵を 900°C に加熱して水焼入して比較試験した處 10 回水焼入後後の方には割れを生じたが前者は 12 回後に割れを生じた 他の試験に於てはヘマタイト銧は 14 回目の水焼入によつて割れを生じたのである *P* 0.8% のものは 7 回目に割れた試験片は何れも丸棒である (續)

(K)

酸性平爐に於ける鋼の精鍊 (Henri Malcor, Revue de Metallurgie. No. 7. Juillet 1937) 酸性平爐に於ける鋼精鍊には 2 つの方法がある 英國と米國にて行はれるものは鹽基性平爐作業と異なる所が無い 即ち 熔解 精鍊 沈澱劑の添加に依る脱酸である 佛國と獨逸に於ては側面試験を受ける品質の鋼のみしか製造するに用ひられない 此の精鍊は特殊な方法に依り行はれる

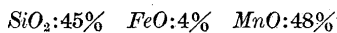
1° 普通の熔解 2° 特殊な精鍊即ち *Mn* と *C* が減少し *Si* に富むが如きを作業をなす 沈澱劑を添加して脱酸させる様な事はしない 鋼中の *Si* のみで充分である

以上の如き條件の下に製造された鋼は鹽基性平爐鋼よりも側面試験に強い 然し著者は平爐精鍊に就てのみ述べ 品質には言及しない

I 酸性平爐作業 爐— 爐床面積 18 m² で 25~55 吨の鋼を處理する 瓦斯焰を以て加熱せられ形其他に就て何等變つた所は無い
装入物— 最も簡單で最も屢々用ひられたものは 500 kgs の鋼塊である 成分は次の如くである *C*: 1% *Mn*: 2% *Si*: 0.3% 此れに多少の鋼滓を加へる

装入物の性質と成分の均一性は熔解に際して可成り精密な觀測を可能にする 此の事實は鹽基性平爐では到底實現し難い

熔解— 熔解中に装入物は部分的酸化を受ける *O*₂ は主として *Mn* と *Si* とに化合する かくして *Mn* に極めて富み少量の *Fe* を含んだ鋼滓を生ずる 其の平均成分は次の如くである



鋼としては熔解の終期にて *C*: 0.8% *Mn*: 0.9% *Si*: 0.15%

精鍊— 第 1 段階— 鹽基性平爐の場合と異なり熔解が終るや否や働き始めるのではない 鋼中の *C* 量は一定で *Mn* は徐々に減少する *Si* は鹽基性の時とは異なり微かに減少するか又は一定に止まつて居る

第 2 段階— 脱炭は開始する 其の速度は 1 時間に 0.13% の割合で鹽基性の場合より (0.20%) 少し遅い 同時に *Mn* の減少は止まり *Si* は増加し始める 良好な作業に於ては *C* が 0.3% に達した時 *Mn* は 0.5% に止まり *Si* は 0.3% に達する 此等の條件にて

熔解せる鋼の一部を汲取り容器に移せば宛かも沈澱された合金の如くよく凝固する 此の時鋼滓は次の如き成分を有する *SiO*₂: 55% *FeO*: 7% *MnO*: 35%

第 3 段階— かくして第 2 段階の終期に達するや否や完全に通風を中止する 焰は爐前面の扉から噴出し其の時には 7~10% の *CO* を含む 此れから 1 時間の後脱炭は終へ鋼浴は何時迄も一定の組成を保ち變化が無い 此れで精鍊を終る

鋼滓の割合:— 熔解と精鍊の間に酸性爐壁は侵蝕される 或る時間に於ける鋼と鋼滓の *Mn* 量を知れば其の時に於ける鋼 1 吨當り幾らの鋼滓が必要かを計算出来る 何故かなら熔解爐床の組成や全装入物の *Mn* 量を知て居るからである 計算は比較的正確に行く 次いで熔鋼及び鋼滓中の *Si* 量を計算出来る 此れは装入物の其れに對し極めて高い

熔解の終期に爐壁は鋼 1 吨につき 13.5 kgs の *SiO*₂ を供給した事を知る

精鍊の際には平均 21 kgs で全體として 34.5 kgs である 此れから鋼滓量の増加は主として爐壁の侵蝕より來る事が知られる

侵蝕の時間的變化を見れば精鍊の第 1 段階には比較的小さい (鋼 1 吨當り 1 時間に 0.2~0.7 kg) 然し *Mn* 酸化物の大部分は鋼滓に移る 第 2 段階に於て *Mn* は少しも鋼滓に入らない 且つ爐壁の侵蝕は前よりも激しい (3.6 kgs)

*O*₂ の消費:— 鋼浴と鋼滓中の *O*₂ は吹込まれた風から入る 此 *O*₂ は *C, Mn, Fe* 及び装入物の *Si* と化合する *SiO*₂ が減少した時自由な *O*₂ は殆ど大部分が *C* と化合する 然し著者は酸素の一部分が *CO* となつてもとに戻る事を述べて居る

分析に依て *O*₂ と化合した *C, Mn, Fe, Si* を各瞬間知る事が出来るのであるから消費 *O*₂ の量を計算する事は容易である 精鍊の際の消費 *O*₂ 量は鋼 1 吨當り 5.6 kgs, 第 1 段階では *O*₂ の時間的消費は小さい (0.1~0.4 kg) 第 2 段階にて極めて大きい (1.0 kg)

第 1 圖曲線中の値は作業の最初 Burner の側に 100~300 kgs の骸炭を置くが此の *O*₂ 消費をも含めてある

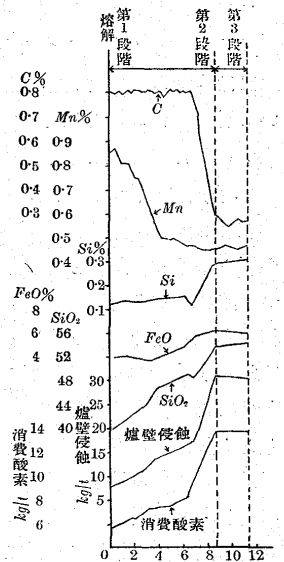
鋼の *O*₂ 消費量を零に返す事が出来るが其の爲には精鍊の進行を其の儘に放置しないで過剰の瓦斯を多量送るか 鋼浴上に少しの骸炭を投入するかせねばならぬ 此の作業は極めて効果あるもので脱炭は完全に停止する 例外的に脱炭が未だ明瞭ならざる理由に依り停止される事もある 此の時脱炭の停止が丁度鋼の温度降下と一致する事を知る

鋼滓の成分:— 鋼滓は 97% まで 3 の成分より成る 即ち *FeO, MnO, SiO*₂ であり 其の殘部は主として *Al*₂*O*₃ である 以上 3 成分は



*SiO*₂ の増加は精鍊の初期より終期迄續くが *MnO* は絶えず減少する *FeO* 含量は不規則な變化をなす 一般に *FeO* は精鍊の前半期に 4~7% まで増す 其れより可成一定であるが時としては増加

第 1 圖



を續けて 10~13% 迄達する事もある。熔解が酸化性の時 FeO 量は非常に増加し精練の初期に 15% にもなるが此の場合は段々と減少する

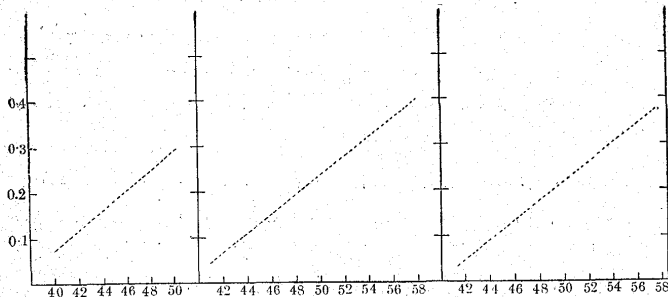
〔鋼滓の外観:— 鋼滓は杓柄で汲取られ鑄鐵板上に流される SiO_2 の少い鋼滓は碇子状組織を持ち Fe 含量の少いものは極めて鮮やかな緑色の破面を持つ

酸性鋼滓に正常のものよりも更に濃い色の破面を與へる爲には少量の Cr (約 0.5%) で充分である 普通外皮は輝いて居るが此の場合は光輝無く 其の外面には大なる皺曲を生ずると言ふ特徴を呈する

II 鋼滓と其れに接する熔鋼の組成間の關係——鋼浴中に存在する元素が單に Fe, Mn, Si 及び O_2 だけであり且つ金屬と不飽和の鋼滓が平衡状態にある 2 相とせば 湿度と 2 つの濃度を知り得れば全系の状態を定め得る 鋼滓中の 2 相の存在 (系を 1 變系となす) 炭素の存在 平衡の缺除等は此の推論が必ずしも正當でないものとするが SiO_2 と FeO 含量により決定する鋼滓の組成と鋼の組成との間に多少なりとも關係のあらう事は疑へない 但し此の關係は湿度の函數である 酸性平爐作業は 1,525~1,650°C の間で行はれ可成り廣い範圍の變化を持つ

然し兎も角も鋼滓の組成と鋼中の Si 含量との關係は圖に示す如くである (S.O)

第 2 圖



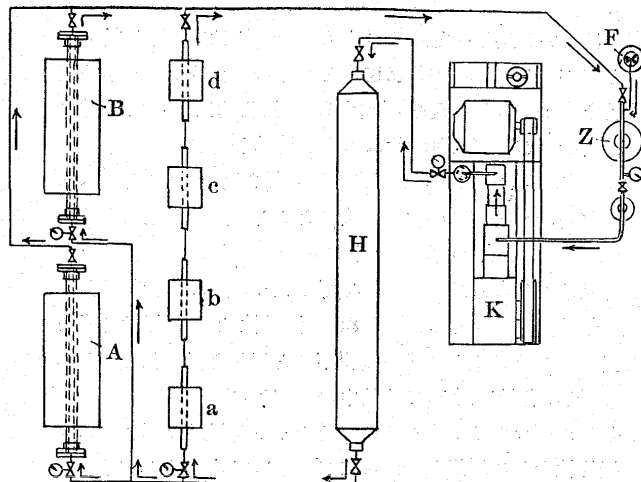
7) 鐵及鋼の性質並に物理冶金

高壓の水素の炭素鋼に及ぼす影響 (Friedrich Karl Naumann, Stahl und Eisen 12. Aug. 1937. S. 889) 高壓水素添加法 特にアムモニヤ合成法及石炭液化法では 容器其の他の附屬装置が水素に侵蝕される 本報告には其の實例に關して説明し 更に炭素鋼に對する高壓水素の影響に就て實驗し 高壓の水素が鋼材を侵蝕する機構に關して説明を加へて居る

實驗裝置——第 1 圖は此の試驗裝置を示す 試験には市販の水素即ち淨化も乾燥もしてないものを使用した 水素は鋼製容器 F から出して K で 5 段に壓縮して所要の壓力にし H の中に蓄へる 而して之から試験用の管 a, b, c, d 及び丸棒の試験片 (抗張 衝擊 試験用) を入れた耐高壓管 A, B 中に水素を 1 時間 2,000 kg/cm^2 の割合で通ずる 管の場合には管の内面から直接壓力がかかるけれども後者の場合には内面からは加はらない

試験に供した管は 丸棒に穿孔して製造し 長さは 500 mm, 外径 30 mm, 内径 12 mm 即ち肉厚は 9 mm である C. Bach の式で壓力を 300 kg/cm^2 として計算すると 此の徑に於ては切線方向にかかる張力は 5 kg/mm^2 となる 此の試験用管は自身より 300 mm 位短い

第 1 圖 實驗裝置



爐の中に入れて外部から加熱する 測熱竝に溫度の調整は熱電對を使用して行ひ爐の中央の位置で測定した 又爐の兩側から溫度が下がるから之を 3ヶ所で測定した

又丸棒の試験片は 長さ 1,500 mm, 外径 80 mm, 内径 35 mm の耐壓管の中に入れて試験した 管は長さ約 1,000 mm だけ外部から加熱する 故に管の中に入れて長さ 200 mm の試験片の溫度は均等になる 溫度は外部から熱電對で測定し $\pm 5^\circ C$ の範圍内に調節した 管の内部に試片を入れて試験するので試片には周圍から水素の壓力が加はることになる ガスは 2 時間で新しくするから 其の作用は水素が流れて居る場合と同一條件となる 又管は使用前に低壓の儘加熱して置き 試験の溫度に達した時に水素の壓力を増加する 管から出たガスは 中間にある瓶 Z を通じて再び壓搾機に入る 試験中には試験管が 屢破裂して水素がなくなるから次第に之を補充してやらなければならない 従て新しい水素を入れるために CH_4 は多くならない

二つの試験方法を比較すると同一條件の下では水素による侵蝕は鋼が歪を受けて居るか如何かと謂ふ事だけがちがふ 第 2 圖は 外径 30 mm, 内径 12 mm の三つの管の中に徑 10 mm の丸棒を入れて 500, 550, 600°C に 10 時間保持し 300 kg/cm^2 の壓力を加へたものである 荷重をかけない丸棒は管より一層劇しく侵蝕されて居ることがわかる 之は管の場合には水素の濃度が 其の擴散に依て内面よりも甚しく減ずる爲である 故に以下の實驗に於ては便宜上丸棒の試片を使用した

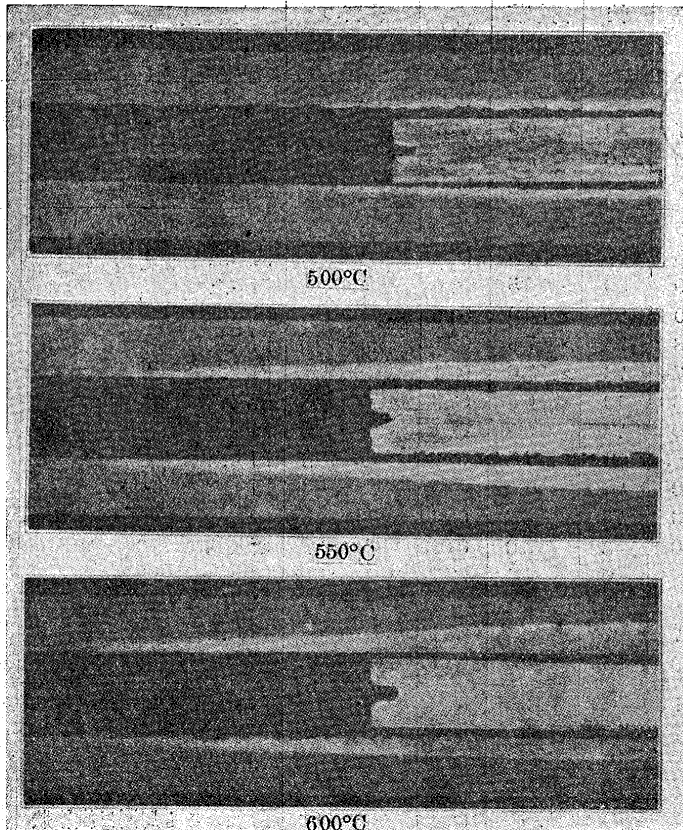
第一實驗には次記成分の平爐鋼を使用した

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
22	31	84	0.21	0.20	15	14
76	36	25	<0.1	0.16	16	07

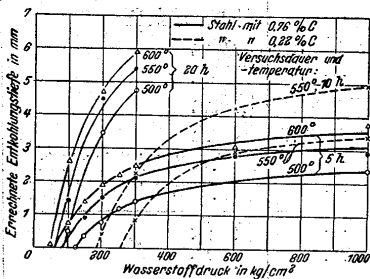
脱炭狀況の判定は 重量減に依て測定したものが一番偶然性がないから實驗は此の方法を採用した 而して實驗の條件は次の通りに變へて實施した 即ち壓力は 25~1,000 kg/cm^2 , 溫度は 400~600°C 時間を 1~100 時間と謂ふ具合にした

水素の壓力の影響は 第 3 圖の通である 脱炭は一定壓の下では常に一定で 脱炭の深さは 水素の壓力が増加するに従て最初は急に

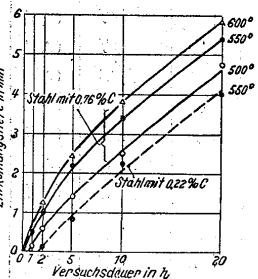
第2圖 水素にて脱炭された試料 (0.76%炭素鋼 実験時間 10.時間 水素壓力 300kg/cm²)



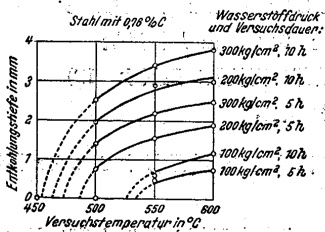
第3圖 水素の壓力と脱炭深さとの關係



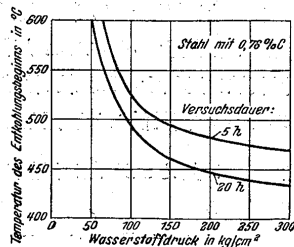
第4圖 水素による脱炭に及ぼす時間の影響



第5圖 水素による脱炭に及ぼす温度の影響



第6圖 脱炭開始温度と水素の壓力との關係



後には緩慢に増加する。脱炭の開始點は温度が高く且保持時間の長い程低壓の方にずつて来る。0.22% Cの鋼は Mn や Cr が高い爲に工具鋼より高い温度で脱炭が起るものらしい

保持時間の影響は第4圖に示す。脱炭の深さは保持時間と共に最初は急に後には直線的に増大する。C.R.Austinも実験の結果同様の事を謂つて居る。脱炭現象は瞬間的に行はれるものでなくて相當時間がかかるものであるから温度及壓力の低い程長時間を要す

る例へば高炭素鋼の脱炭は 500°C, 100 kg/cm² の時には 10~20 時間で始まるが 400°C, 300 kg/cm² では 50~100 時間かかる

温度の影響は第5圖に示す。第6圖は温度と水素の壓力との關係を示すものである(供試鋼は 0.76% C)

即ち 150 kg/cm² までは急激に下りそれから緩慢になる

水素の侵蝕と組織との關係:— 水素は先づ粒界を侵し更に選擇的に結晶の入り面に沿て結晶内に侵入し次第に樹枝状に侵蝕して行く。従て組織的に見ると水素はデンドライトの方向に強く侵蝕して行くために脱炭も其の方向に多い。又水素の侵蝕は冷間加工に依て促進される

水素の侵蝕が機械的性質に及ぼす影響:— 第1表に示す成分の平爐鋼 (C=0.013~0.45%) に就て徑 12mm. 及 13mm 角の試料を作り正規の熱處理後抗張試験片はその寸法を徑 6mm, 標點間 300mm, 衝撃試験片は 10×10×50mm とし深さ 2mm 徑 2mm の圓形の切込を入れた

實驗時間は總て 100 時間に一定したが 600°C の場合だけは侵蝕が劇しいので 10 時間にした

C 量 0.11% 及 0.24% のものは温度壓力共變化せしめ C 量 0.45% のものは壓力を 300 kg/cm² に一定し温度だけを變へて試験した。此の成績は第2表の通である。水素の侵蝕の結果抗張力は著しく減少し靱性は完全に消失した。又 0.1% の炭素鋼に P を 0.2% S を 0.2%, O₂ を 0.08%, N₂ を 0.15% 加へて實驗した結果は 350~400°C, 壓力 350 kg/cm² で實驗した結果 N₂ 以外の元素は水素に依てなくならなかつた

N₂ も水素に逐ひ出されたのではなくて恐らく不安定な窒化鐵の分解に依て 350°C から逃げ始めるためであらう。靱性は此の爲には低下しなかつた

全ての鋼は 350°C では水素の侵蝕は受けないが 400°C では炭脱し侵蝕される。唯磷鋼だけは分析的にも顯微鏡的にも脱炭は認められず靱性も他の鋼に比して高い

鋼に對する水素侵蝕の機構— 本實驗の結果鋼に對する水素の侵蝕の機構は次の様に考へられる。水素は先づ鋼の粒界を次で其の結晶の粒面を侵し、材料の脱炭現象を誘發する

脱炭は低温低壓では非常に長時間を要し、先づα鐵に溶けて居る C が脱炭される。脱炭部分への C の補給はα鐵への C の擴散に依らねばならぬが之も同様

に低温では長時間を要する。而して水素の侵蝕は先づデンドライトの方向に起る。之は其處にある純鐵には C が容易に擴散できるからである。G.H.Whirely は鋼が不純になるとα鐵に對する C の溶解度が減ずる事を發見した。P はγ鐵に對する C 溶解度を減ずるので磷鋼の脱炭を減ずる作用をするわけである

高温度になると完全な脱炭が行はれることも C の擴散速度が大になることに依て説明出来る。高温度に於ては O₂ も擴散して同様

第2表 水素の侵蝕の機械的性質に及ぼす影響

鋼種 C%	試 験			降伏點 kg/mm ²	抗張力 kg/mm ²	伸 (l=5a) %	絞 %	衝撃値 kgm/cm ²	%C	表面の 状 況	断 面ノ 状 況	組織
	時 間	壓 力 kg/cm ²	温 度 °C									
0.013	—	—	—	28/25	35.7	34.0	94	27.2	0.013	—	纖維狀	—
	100	300	350	22/21	29.5	54.7	89	0.9	0.010	—	光澤ある粒狀	1)
	100	300	400	18	27.9	50.0	76	0.6	0.007	ブツブツ有	同上	1)
	10	300	600	16/13	24.8	32.0	31	2.6	—	—	暗灰色	1)
0.11	—	—	—	33	43.6	40.5	73	> 26.7	0.11	—	纖維狀	—
	100	1	600	30/27	39.8	42.0	77	> 30.5	0.11	—	同上	2)
	100	1	650	31/27	38.1	38.0	80	> 30.5	0.10	—	同上	2)
	100	1	700	25	35.6	45.0	84	> 30.9	0.06	—	同上	4)
	100	50	400	33/29	42.7	37.3	73	> 27.8	0.11	—	同上	2)
	100	50	450	31/30	42.5	39.7	73	> 27.6	0.11	—	同上	2)
	100	50	500	~22	28.4	16.3	12	0.5	0.03	—	暗灰色	5)
	100	100	400	34/32	43.1	40.0	72	9.9	0.11	—	同上	1)
	100	100	450	~26	32.4	~12	11	1.4	0.05	ブツブツ有	同上	6)
	100	200	400	~28	40.2	12.0	23	1.3	0.05	—	同上	1)
	100	300	350	30/29	42.6	41.3	73	26.7	0.11	—	纖維狀	2)
	100	300	400	26	29.4	5.0	6	0.6	0.013	ブツブツ有	暗灰色	7)
	100	300	500	22	25.3	0	0	0.4	0.01	ブツブツ有	同上	7)
	10	300	600	18	23.8	0	0	1.1	—	ブツブツ有	同上	7)
100	600	350	31	35.6	9.7	27	8.1	0.11	—	同上	1)	
100	1000	300	29.2	40.3	42.0	75	26.4	0.11	—	纖維狀	2)	
0.24	—	—	—	38	56.8	29.7	66	17.6	0.24	—	粒狀なるも周囲は纖維狀	—
	100	1	600	33/31	48.7	24.7	70	18.9	0.24	—	同上	2)
	100	1	650	33/31	45.8	36.7	70	22.4	0.08	—	同上	8)
	100	1	700	30/29	45.8	33.3	68	> 30.0	0.06	—	纖維狀	9)
	100	50	450	35	54.4	33.3	64	15.9	0.24	—	粒狀なるも周囲は纖維狀	2)
	100	50	500	~25	32.4	10.0	9	1.3	0.01	—	暗灰色	10)
	100	100	400	38	55.5	32.0	64	16.2	0.24	—	粒狀なるも周囲は纖維狀	2)
	100	100	450	35/34	54.5	33.3	62	6.2	0.19	ブツブツ有	暗灰色	11)
	100	200	400	38	58.9	17.0	25	5.7	0.24	—	外部が暗灰色	12)
	100	200	450	~26	33.6	~10	7	0.7	0.04	ブツブツ有	暗灰色	5)
	100	300	350	34	56.9	32.7	66	18.3	0.23	—	纖維狀	2)
	100	300	400	~32	34.6	4.0	4	0.7	0.05	ブツブツ有	暗灰色	5)
	10	300	600	21	28.1	0	0	1.6	0.01	ブツブツ有	同上	7)
	100	600	350	32	56.3	29.4	62	11.8	0.24	—	粒狀なるも周囲は灰色	2)
100	1000	300	36	57.0	29.3	61	14.3	0.24	—	粒狀なるも周囲は纖維狀	2)	
0.45	—	—	—	60	81.4	23.3	56	7.2	0.45	—	粒 狀	—
	100	300	350	62	80.4	22.3	53	6.2	0.45	—	粒 狀	2)
	100	300	400	53	58.0	~3	4	0.8	0.33	ブツブツ有	暗灰色	13)
	10	300	600	25	33.0	10.7	14	2.7	—	ブツブツ有	暗灰色	14)

- 1) 粒間侵蝕進行 2) 侵蝕なし 3) 0.5mm 周囲脱炭 4) 2.3mm 周囲脱炭 5) 粒間侵蝕進行し且つ劇烈なる脱炭を起す
 6) 粒間侵蝕進行し且樹枝に脱炭す 7) 粒間侵蝕進行し且完全に脱炭す 8) 0.2mm 周囲脱炭 9) 0.9mm 周囲脱炭
 10) 粒間侵蝕し且 1.6mm までは完全脱炭 2.5mm までは樹枝状に脱炭す 11) 粒間侵蝕し端部は樹枝状に脱炭す 12) 端部のみ粒間侵蝕 13) 粒間侵蝕し粒間のみ脱炭す 14) 3.5mm 粒間侵蝕し且劇烈なる脱炭を伴ふ

に脱炭を起し得るから この脱炭が H₂ に依るものか 或は O₂ 又は水蒸気によるものかと謂ふ疑問がある

脱炭に依て生成した CH₄ は擴散することが出来ないから生成した處 即ち粒界や粒面に蓄積し強い壓力となつて 遂に鋼材を破壊するに至る この作用を現すにはアルムコ鐵の實驗の示す様に其の C 量は極く僅かで足りる 最初 CH₄ が分離するのは脱炭が檢鏡或は他の方法で證明されるよりもつと早く起る 従て常に檢鏡に依て脱炭が認められるより早く粒界の分離が起る 然し最初の龜裂を生ずると其の瞬間から侵蝕の機構は一變する 即ち CH₄ は鋼の裂罅から出て行き 一方 H₂ は容易に入り得る口を見出すことになる そしてこの裂罅に於て活潑なる反應が起る 従て一定時間迄は安定な様

に見えるが 急に脱炭が起り樹枝状に發達進行することが説明できる

此の機構は 本質的に通常の周縁部脱炭と異り 外觀に於ても作用に於ても區別される 普通の周縁部の脱炭は第1表に示す鋼は唯 1 氣壓に加熱した場合に起るもので 脱炭の初めは 600~650°C である 耐水素性 Cr 鋼に就ては 此の種の脱炭現象は高壓と 550°C 以下の温度に就て實驗した 此の周縁部の脱炭は H₂ の侵蝕とは反對に比較的徐々で 且つ極めて規則正しく起り組織にはパーライトの消滅以外には 何等の痕跡も残さない 故に其の試料は中心部まで脱炭された様な時でも完全に靱性を保持する 此の兩種の脱炭機構の本質的相違は何に依るものであるかと謂ふに脱炭と H₂ の擴散速

第 1 表

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Ni	%Cr
0.013 ¹⁾	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	—	—
0.11	0.14	0.41	0.014	0.020	0.10	0.06
0.24	0.29	0.60	0.036	0.022	0.15	0.13
0.45	0.26	0.81	0.020	0.020	0.14	0.24

1) Armco-Eisen.

度との間には関係がない 即ち H_2 の拡散速度の等しい場合にもある時は周縁部の脱炭が起り 他の条件では粒界侵蝕が起り得るのである 周縁部脱炭は 合金鋼では極めて低温でも起るから粒界侵蝕に依る缺陷は 高温では生成した CH_4 が拡散能力を有するが爲とは説明しかねる

周縁部脱炭を起した Cr 鋼の組織を見ると 周縁部附近に分割された酸化物がある 従てこの脱炭は H_2 に依るものではなくて 使用した不純の H_2 の中に O_2 の形又は水蒸気として存在した O_2 の作用によるものと推察される

湿つた H_2 は乾燥した H_2 より強い脱炭作用することが多くの點で確實となつた F. Wüst 及 C. Geiger, F. Wüst 及 E. Sudhoff, J. V. Emmons は純粋な乾燥した H_2 は何等脱炭作用を起さぬことを發見した F. Schmitz 及その他の者は之等と全然反對に 純粋なる H_2 は 大氣壓 高温度 の下で 脱炭作用があると居る 又 E. H. Schultz, W. Hülsbruch は化學的に純粋な乾燥した H_2 は $950^\circ C$ で始めて脱炭するが 工業的に純粋な H_2 は $750^\circ C$ で 既に強く脱炭すると謂て居る C. R. Austin は 純粋な乾燥した H_2 は $800^\circ C$ では殆んど顯微鏡でも認められる程の脱炭能力はないと謂て居る

D. H. Rowland 及 C. Upthegrove は湿つた H_2 を使用する場合には主なる脱炭作用は 其の中に含まれて居る O_2 によるもので 之は鋼中に固溶體となつて存在すると斷定した 大氣壓に於ける H_2 の脱炭は水蒸気による脱炭よりも常に緩慢で 非常な高温に達して始めて起る 純粋な乾燥した H_2 は $750\sim 800^\circ C$ でも 大氣壓下では著しい脱炭は生じないが 湿つた H_2 は極めて劇しく脱炭を起す 従て 1 氣壓で加熱した場合の周縁部の脱炭は H_2 に依るものではなくて O_2 の作用によるものであることが證明される

O_2 に依て脱炭する場合には生成物として CO を生ずる CO は鋼中に容易に擴散して従て壓力を生じて裂罅を生ずることはない 内徑 12 mm の管の中に C 0.34% の炭素鋼の 5 mm 厚の鋳で鍛接した仕切をつくり一方には湿つた水素を通じ他方から吸ひ出す 而して實驗の溫度を 650, 700, 750, 800, 850, 及 $900^\circ C$ に變へ 12 時間試験した 其の實驗で吸ひ出したガスの量は第 3 表 に示す通て隔鋳が脱炭して出來た CO と H_2 よりなる 此の實驗は連續的にやつたので 隔鋳は完全に脱炭されて了ひ 従て吸出ガスの CO 含量も減少して居る 上述の Austin, Rowland 及 Upthegrove の實驗結果を認めるとすれば 高温に於て H_2 が脱炭作用に與へることは高壓の場合の脱炭の機構とは異り 生成した CH_4 が自由に逃去ることの出来る鋼の表

第 3 表

1 kg/cm² の壓力下で水素の擴散を測定せる成績

實驗溫度 °C	Abgesaugt	
	H ₂ /cm ³	CO/m ³
650	1.60	1.34
700	1.76	2.91
750	1.65	3.83
800	2.67	4.27
850	3.72	2.48
900	4.52	0.35

面にのみできたと考へるより他ない

總括:— H_2 が鋼を侵蝕する場合には 壓力 温度 以外に實驗の時間が重大な影響を有する 抵抗限度 (時間) を超えて 侵蝕が一度起ると其の後は非常に早く擴大進行する

低温度 ($400\sim 500^\circ C$) に於ける脱炭は不完全に而も樹枝状に生起する 即ち初め結晶の境界を侵し次で粒の内部に向て進行して 樹枝状結晶の方向へ迅速に脱炭される 冷間加工は H_2 の侵蝕の出現及進行を促進せしめる 機械的性質中特に 靱性は H_2 侵蝕に依て著しく低下する

アルムコ鐵は低炭素なるにも拘らず H_2 の侵蝕を受ける P S O₂ は既に脱炭開始の状況の下では H_2 に依ては驅逐されない N_2 は靱性を低下することなく 脱炭が起る以前に既に一部分に逃げて了ふ 高壓の H_2 の侵蝕は 其の形状作用共 低壓の場合に普通現れる周縁部の脱炭とは本質的に異り 高壓の場合には脱炭に依て CH_4 をつくるのであるが 低壓の場合には脱炭に依て不純な H_2 の中にある O_2 が CO をつくる (T. I.)

鋼の壽命 (The Iron and Coal Trade Review, August 20, 1937 p. 292) 米國鐵鋼協會の最近の計算に依れば 1936 年に米國で製造された鋼の量は總額 34,000,000 噸に達して居り其の壽命は平均 33 年半であると謂ふ事である

50 年以前には銹の爲或は廢品となつて捨てられるものが多かつた爲に鋼の壽命は之より遙に短かつた 1886 年に於ける米國の工業用鋼の全産額は 2,500,000 噸であつて其の大部分は軌條であつたが此の壽命は僅に 15 年であつた 其が今日では其の壽命を 120% も増加した理由は製鋼業並に其に附隨する工業の進歩に基くものであると共に 一方鋼材が新用途に使用される様になつた事——摩天樓 鋼管等——によるものである 1886 年より 1915 年に至る 30 年間に米國に於ける鋼の壽命は極めて規則的に約 8 年位増加した 然るに大戰の爲に之が阻止されて了ふ 即ち大戰中には米國から莫大な量の鋼材が輸出され米國に關する限り鋼材が船舶に依て米國から離れる瞬間に其の鋼材の壽命は終たことになるからである 然し大戰後鋼の製造量も又使用量も急激に膨脹して來て其の爲に鋼の壽命が 10 年以上も増加したのである

鋼の壽命を延長するに至る大なる理由は合金鋼の發達に因るものであつて 或は銹に對する抵抗性を増加し或は強度をまし耐久性を増大せしめて居る

又鋼の壽命の長くなつた他の理由は製造された鋼材の大部分が建築物に使用される様になつた爲であつて 建築物に於ては他の建築材料に依て鋼材は保護されることになる 又鋼材の大部分は地下に於て使用される 即ち高層建築物の基礎又は管等に使用されるのであつて之等も空氣中に於ける場合よりも腐蝕に依る浸蝕は少い

鋼を使用する二三の工業例へば自動車工業或は家具製造工業に於ては裝飾のため或は使用上の目的から鋼に不銹被膜をつくるのが大いに進歩し之等の事柄がかかる工業製品の壽命を延すことに寄與して居る 鋼材の製造技術の向上 又器械工場 出る時の嚴重な検査等も鋼の有効壽命を増加した大なる原因である 即ち製造技術の向上検査方法の進歩は 鋼を良質ならしめ ひいて其の使用中に於ける破損を少くすることになつた (T. I.)

耐熱 Cr-Al, Cr-Si 鋼の組織及び性質に及ぼす窒素の影響に就て (Gerhard Baudel, Archiv für das Eisenhüttenwesen Sept, 1937.) 従來耐熱鋼の試験に於て多くは $1,000^\circ C$ 位迄の空氣中の O_2 による酸化試験を主に取扱つて居たが尚 $1,000^\circ C$ 以

上の高温に於ける N_2 による影響も考へねばならぬのである 最近米國では高 Cr 鋼に N_2 は特に良い影響を與へるものと發表して居るがこの際の N_2 はフェロクロムより入るか又は溶解中に吸収されるものである 然るに一方耐熱 Al 鋼又は Cr-Al 鋼に N_2 が入ると著しく耐熱性が減少するといふものもある この際窒化アルミニウムが生成され析出される事は確かである 此處に於て事實 N_2 が耐熱性の鋼に及ぶ影響の利害を明らかにせんとしたのである

C 0.29% Si 0.7% Mn 0.5% Cr 30.9% の耐熱鋼を 1,200°C 迄試験したのであるがこの鋼は熔融點附近迄フェライトの地に炭化物を有する組織を示したのである 1,100°C 迄は長時間焼鈍してもフェライト組織を示し脱炭された表面に多少針狀の析出物を見る 1,200°C で長時間加熱したものは急に組織が變化しオーステナイト組織になる この組織は空冷の際にも其儘残留する 尙この際フェライト組織に接近してパーライト或は マルテン ソルパイト 組織も現れフェライトの地に針狀の析出物を見るこの針狀の析出物はフェライトから冷却の際に出るか或は極く微細にオーステナイトに形成されて居るかは決定困難である 然し多くはオーステナイトに關聯して存在する様に思はれる この窒化物は空氣中の N_2 によつて出来るもので例へば水素氣流中等で加熱しても何等形成されぬものである 30% Cr 鋼を 1,200°C で 20 時間加熱し爐冷した處表面より 1 mm の厚さ迄窒化パーライト組織が現れた

空氣中で更に 167 時間加熱した處 5 mm の深さ迄 N_2 が入り込んだが表面に特に多く見受けられた 1,200°C より水中に焼入れるとオーステナイトの分解を妨げるが 1,100°C 以下で焼鈍すると再び分解する この際空中又は N_2 氣流中で焼鈍すると N_2 の吸収による組織の變化によつて間接に N_2 の量が決定されるわけである

1,200°C で 1,000 時間空氣中で加熱すると 4 mm の厚さ迄 N_2 が入り初め 0.013% N_2 のものが 0.18% N_2 に増加する C は 0.29~0.08% のものを試験した N_2 氣流中では 1,200°C 20 時間で加熱すると厚さ 5 mm に達し 0.86% N_2 になる 窒化パーライトの量は N_2 の量によつて異なるがこの際約 20% に達する 従て C 0.15% Si 2.3% Cr 19% N_2 0.008% の耐熱鋼は空氣中の N_2 によつてオーステナイトの形成に大に影響があるわけである この鋼は熔融點迄普通フェライト炭化物組織であるが實際は 1,100°C 迄で 1,200°C 迄加熱すると明らかに組織が變化するのである 従て低クロム鋼に於ても高温では極く少量の N_2 によつてオーステナイトの形成が助長されると云へるのである 1,000°C 迄はフェライト組織のクロム鋼は長時間加熱してもフェライトの粒に炭化物が存在する組織であるが只 900°C では部分的に配列されたものが 1,000°C で球狀化する 1,000°C で 200 時間加熱すると 0.4 mm の厚さ迄脱炭し炭化物が消失する 1,100°C で表面から 3 mm の所迄先に 30% Cr では 1,200°C で出来たオーステナイト或はマルテンサイト組織が出来球狀化した炭化物の圍りに特に窒化オーステナイトが形成される 然し 1,200°C で 432 時間加熱すると表面より 0.5 mm の所迄完全にオーステナイト組織になる このオーステナイトは但し空冷でマルテン又はパーライトに變化する これ等のオーステナイトの量により大體含有 N_2 の量が判定される 表面に於けるオーステナイト中の N_2 の量は 1,200°C で 432 時間空氣中で加熱したものは初め 0.008% のものが最大 0.35% 最低 0.06% 位になる

次に注目すべきは鋼を空氣中又は其他の脱炭性の瓦斯中で加熱する場合は必ず表面に多少なりと脱炭が起きるものであるが上記の場合では却つて表面の方が炭素が高い値を示してゐる これは前述の

如く表面の方が N_2 により窒化オーステナイトが形成され内部がフェライト組織なる爲めオーステナイトの方が C の溶解度が大なる爲めに起る現象である 即ち初め 0.15% の C のものが 1,200°C で空氣中で 200 時間加熱すると表面の方は 0.32% 約 2 倍に増加する

耐熱性の合金成分 Cr, Si 等の減少は此際極く少量である

次に 20~30% Cr 2~6% Al の Cr-Al 鋼の N_2 吸収について述べる この場合も窒化オーステナイトの形成は初めの内は起らず Si と異り Al による γ 領域の收縮はないが N_2 と非常に化合し易く窒化物の生成熱は窒化鐵で 3,000 kcal 窒化クロムで 29,500 kcal 窒化アルミニウムは 56,000 kcal である 従て Al の窒化物は相當高温迄安定で例へば Fe-Cr の共晶はこれを溶解せしむる事が出来ない 一方 Fe 及び Cr の窒化物は 600°C 及び 900°C でそれぞれ分解し Fe-Cr 共晶に溶込む 故に極く少量の N_2 でも先づ Al と化合し然る後高温でフェライトの地に浸入しオーステナイトを形成する

12~15% Cr 3~5% Al の Cr-Al 鋼を 1,100°C で空氣中で長時間加熱した際の析出については既に諸氏によつて述べられては居るが非金屬の析出物は酸化物及び窒化物である 窒化物は窒化アルミニウムで 四角 長方 丸 H 型等種々の形を成して居りこれ等は偏光による重屈折によつてよく見分けられる

30% Cr 5% Al の Cr-Al 鋼を 1,300°C で 750 時間加熱したものは 30% の鹽化鐵の溶解せしめると硬度の高い屈折率の大なる針及び結晶した小さな白いものが明かにわかる

これ等の酸化物 窒化物の結晶は 1,100°C で加熱すると地の中に混濁してわからなくなる 化學分析の結果は 61.4% Al 25.1% N_2 4.18% Fe_2O_3 0.72% Cr 0.5% SiO_2 或は酸化物 窒化物として考へる場合は 73.5% AlN 24.5% Al_2O_3 4.18% Fe_2O_3 1.04% Cr_2O_3 及び 0.5% SiO_2 で全部で 103.7% になり主に AlN である

Al 5% の高クロム鋼を 1,100°C で 24 時間加熱した表面にも Al の窒化物は見られた Al の窒化物は Cr-Al 鋼の表面下に相當深い所及び結晶の中にも存在し地の中に相當の溶解度も擴散度を有する 勿論 N_2 氣流中で加熱すれば一層深く迄 N_2 が浸透する

窒化アルミニウムは Cr-Al 鋼に於ては若し O_2 の極く少量でも浸透する時は不安定である Cr-Al 鋼は長時間加熱すると矢張り N_2 が次第に浸透し針狀又は角狀のオーステン又はマルテン組織が現れ遂には残留フェライトの側に大きなオーステナイトの面が出来る

1,200°C で N_2 中で 20 時間 20% Cr 5.8% Al 鋼を加熱すると表面が窒化パーライトで内部がフェライトになりその境界線が明瞭に出るこれを更に 1,200°C で 167 時間空氣中で加熱するとマルテンサイト組織に變る 19.7% Cr 1.1% Si 5.2% Al 鋼を 1,300°C で 565 時間空中で加熱すると N_2 が 1.97% に増加し完全なオーステナイト組織が現れる

斯くの如くオーステナイトが形成されると勿論磁性は變化し磁氣飽和は 11,000 ガウスより 150 ガウスに減少する N_2 の量を決定して窒化アルミニウム及びオーステナイトの量を推察する事は相當重要な事である 先づオーステナイトに溶け込んで居る N_2 の量及び Al と結合して居る N_2 の量を決定し次に之等の分布状態を調べる事である 次に表面の Al の焼減をはかる之等は組織を見た上からでは充分でないのである N_2 は試験片の断面全體について測定したのであり溶解して居る N_2 は試片を 1:6 の鹽酸にて處理窒化ア

第 1 表 Cr-Al 鋼の加熱に於ける N₂ 吸収と Al の焼減

化学成分			試験片寸法 mm	熱 處 理	N ₂ 含有量%			Al 含有量			Al 焼減 %
Si%	Cr%	Al%			AlN	溶解	全量	AlN	溶解	全量	
0.5	31	—	7×25×50	{1,200°C 20h N ₂ 中 1,200°C 167h 空気中	0.03	0.83	0.86	—	—	—	—
0.9	20	5.8	6.4×10×25	1,200°C 20h N ₂ 中	0.45	0.69	1.14	—	—	—	—
0.9	20	5.8	6.4×10×25	{1,200°C 20h N ₂ 中 1,200°C 167h 空気中	1.15	0.63	1.78	—	—	—	—
1.4	20	2.3	3.8×24×50	1,100°C 500h {酸化性 瓦斯中	0.60	0.54	1.14	1.16	0.41	1.57	23.5
1.3	23	1.8	2.3×25×50	1,100°C 500h {酸化性 瓦斯中	0.43	0.18	0.61	0.83	0.45	1.28	30
1.2	23	1.7	2.8×24×50	1,100°C 500h {酸化性 瓦斯中	0.39	0.14	0.53	0.75	0.61	1.36	20
1.2	23	1.7	2.8×24×50	1,200°C 500h 空気中	—	—	0.29	—	—	1.36	20
0.3	30	4.7	6.5×25×50	1,300°C 1,000h 空気中	0.64	0.46	1.10	1.23	0.53	1.76	63
0.8	28	4.1	徑 5mm	1,300°C 571h 空気中	0.14	0.45	0.59	0.26	0.25	0.51	87.5
1.1	20	4.6	徑 5mm	1,300°C 496h 空気中	0.22	0.19	0.41	0.42	0.29	0.71	85
1.1	19.7	5.2	徑 4mm	1,300°C 565h 空気中	0.36	1.61	1.97	0.95	0.71	1.66	68

ルミニウムは不溶解の部分から測定する 此結果第 1 表をに示す表に示す如く何れも N₂ の全量は約 1~2% であるが表面は 2~4% に達して居るものと考へられる

N₂ は主に窒化アルミニウムとして存在し一部分オーステナイト及びフェライトに溶込み一部分 Fe-Cr の窒化物として存在する

時には Al の量は加熱によつて確定される即ち 1,100~1,200°C で 500 時間加熱すると Al は酸化して Al₂O₃ となつて焼減を生じこれが 20~30% に達するのである 1,300°C で 500~1,000 時間加熱するとこの焼減は 63~87.5% に達する 従て表面では窒化アルミニウムは殆んど消失して終ふわけである

次に Cr-Si 及び Cr-Al 鋼の機械的性質に及ぶ N₂ の影響について述べる 米國の發表によると高クロム鋼に於ては N₂ は機械的強さを増加し高温に於ける結晶粒の増大を防止する役目をする 高温に於ける結晶粒の増大は總てのフェライト系の Cr, Cr-Si, Cr-Al-Si 鋼に見られる この原因は結晶粒間の物質の變化によるもので例へば炭化物等がこの例である 試片の表面は普通脱炭されて炭化物がなくなり結晶粒が粗いのである N₂ に於ても同様な事が考へられる 即ち N₂ が浸入すると窒化物が出來その爲め結晶粒の増大を防止するのである 従て機械的性質にも良い影響を及ぶ事が推察される Cr-Al 鋼に於て Al が焼減を起し N₂ が増加すると比電氣抵抗は大に減少を來す 20%Cr 5%Al の Cr-Al 鋼で初め 1.42 オーム mm²/m のものが空中で 1,200°C で 500 時間加熱した後は 1.17 オーム mm²/m になり N₂ 氣流中で 20 時間加熱したものは 0.95 オーム mm²/m に減少する 又 N₂ が 2.8% 迄増加すると比重は 7.11 から 6.75 g/cm³ に減少する

第 2 表 N₂ 中に於ける加熱が耐熱性に及ぶ影響

化学成分			1,200°C で20時間 N ₂ 氣流 中で加熱	N ₂ 空氣中で 167 時間 加熱後の重量減		表面 状態
Si %	Cr %	Al %		全量 %	1,200°C 1,100°C g/mm ² g/mm ²	
0.7	30.9	—	{加熱す 加熱せず	0.86 0.013	3.70 3.2	— 暗黒色
2.3	19.0	—	{加熱す 加熱せず	未定量 0.008	— 1.52 — 1.24	— 〃
0.5	20.2	5.8	{加熱す 加熱せず	1.14 —	9.35 0.37	— 部分的に犯され方甚し — 白色
0.5	30.1	5.2	{加熱す 加熱せず	1.56 —	1.31 0.47	— 暗黒色 — 白色

Al の焼減が起ると比重は増加する

次に耐熱性に及ぶ影響を試験する爲めに 1,200°C で 20 時間窒素氣流中及び空氣中で加熱して比較したのである 其結果を第 2 表に示す

Al を含まぬ Cr, Cr-Si 鋼は加熱して N₂ を含んだものも加熱せず N₂ を含まぬものも殆んど酸化減量に變化ない 何れの重量減の差異も極く小で N₂ による著しき影響はない 然るに Cr-Al 鋼に於ては N₂ による耐熱性の影響は相當大で N₂ 氣流中で加熱したものと然らざるものとは前者の方が重量減非常に大きく 例へば 20.2% Cr 5.8% Al で 26 倍 30.1% Cr 5.2% Al で 3 倍でありこの差は明らかに目でわかるのである

N₂ 中で加熱せぬものは主に白色の Al の酸化物が見えるだけであるが 20% Cr 5.8% Al の多少 N₂ を含んだものは非常に酸化され特に Cr-Al 鋼は黒色に變化し尙隅角等は N₂ の吸収量大なる爲め内部とは組織を異にしマルテンサイト組織を現し内部は窒化アルミニウムを含むフェライト組織である

20% Cr 5.8% Al を 1,200°C 20 時間 N₂ 中で加熱したものは局部的に相當 N₂ を吸収し更に空氣中で 20 時間加熱したものは深く迄犯されたのである 30% Cr 5.2% Al の Cr-Al 鋼では局部的の浸蝕は殆んど起きない

Al を含む Cr 鋼の耐熱性は Al の含有量によつて異なるので Al の極く少い試料について試験した Al の窒化物は非金属介在物として析出され表面が加熱により Al の焼減を生ずると内部のフェライト中の Al 原子及びオーステナイト中の Al 原子が次第に移動するのである 20% Cr 5% Al の Cr-Al 鋼は 1,300°C 迄は耐熱性で安定であるが Al を含まぬ 20% Cr 鋼は 1,100°C 迄安定で 1,300°C になると完全にやられてしまう

~ 30% Cr 5% Al 鋼では Al の効果は現れず 1,300°C で非常に酸化され Al を含まぬ 30% Cr に比すると局部的に著しく犯される傾向がある

Al の窒化物は特殊の作用をする介在物で Al 及び Cr の擴散の妨害及び不均一を來すのである

尙 以上の場合勿論酸化鐵は形成されこれは内部に特に浸透し易い

表面に Al を多量に存在せしめる爲には内部のフェライトに對する窒化アルミニウムの溶解度を減少せしめねばならず Al を充分表面に存在せしめて酸化鐵の内部への浸入を防止する事が耐熱性を増

す上る有利である (K)

鋼鋼を屋根に應用 (R. Hadfield & S. A. Main, Adv. Copy, Iron & Steel Inst. 1937) Sheffield の East Hecla 工場の屋根全面積 50 エーカーに使用する鋼は年 84t 稀に 145t に達してゐるが之に次の 4 種の鋼を應用した 使用場所は A (鑄鋼工場の

	C	Si	Mn	P	S	Cu
鋼鋼 (英)	0.05	0.06	0.52	0.041	0.027	0.35
同 (米)	0.13	0.02	0.55	0.062	0.034	0.22
極軟鋼	0.03	0.03	0.02	0.005	0.016	<0.01
普通屋根用	0.07	0.03	0.33	0.051	0.022	0.022

中子乾燥爐 (廢氣孔附近) B (平均工場) C (鑄鋼工場の乾燥爐附近) D (燒鈍工場) の 4 工場で比較的清潔でない所である 使用鋼板は 18 番 (0.048~0.049") で両面亜鉛鍍量は 0.85~1.35 oz/ft² で屋根にふいた内面はガスやヒュームの影響を受ける 塗装は亞麻仁油塗料の 2 回仕上げである この結果塗装したものは結果が區別出来ないが塗装しないものは明らかに鋼鋼の優良を認めた 使用後縁の厚みは次表に示す如くである

	A	B	C	D
鋼鋼 (英)	0.049"	0.053"	0.044"	0.040"
同 (米)	0.048	0.051	0.042	0.031
極軟鋼	>0.035	0.047	消耗	<0.025
普通屋根用	0.039	0.052	0.023~0.025	測定不能

Cu 0.35 鋼の浸透性は何れの場合も明らかである (R. M)

純鐵の變態に就て (H. Esser, Iron & Steel Inst. Adv. Copy, 1937) 100% 純粋な鐵の變態に就ては種々の議論がある既に Oxley (Tr. Faraday Soc. 11, 1916, 129) は純鐵に同素體の變態あるや否やの假説を發表し次で Yensen (Tr. A. I. E. E. 43, 1924, 145; 34, 1915, 2475; Fr. A. I. M. M. E., Iron & Steel Div. 84, 1929, 320) の詳細な研究で眞に純粋な鐵には同素體變化なしと述べられ是等の變態の原因は N₂, O₂, C 等の影響であると考へられた 同氏は第 1 圖に示す如き Fe-C 状態圖を推定した Yap. Chu-Phay (Tr. A. I. M. M. E., Iron & Steel Div. 84, 1929, 344) は第 2 圖中 (b) の如き状態圖を發表し純鐵は全く變態を有せず純粋度の高まると共に δ 相の安定度は高まり γ 相は減少すると假定した 同圖中の (a) は従來の状態圖である 又同氏は極めて微量の不純物が純鐵の熔融點に影響ありと考へた

更に Grenet (Compt. rend. 175, 1922, 1067; St. u. Ei. 43, 1923, 888) は A₂ 點が極めて微量の不純物に依て影響されることを發表した 以上の諸報告は何れも確實な根據を有してゐるとは云へないが眞に純粋なる鐵を得ることは至難であり且ガスの諸影響を免れ難い點に研究上の困難がある 故に直接に純鐵に對する研究は先づ不可能であるからこの純度に關し外挿的に推理するより外はない

著者は次の 4 種の鐵を試料とした 之を徑 3~4mm 厚さ 0.1~

	C	Si	Mn	P	S	O ₂
1	0.01	0.003	0.008	—	0.002	—
2	0.01	0.077	0.051	0.004	0.01	—
3	0.005	—	—	—	—	0.02
4	0.004	—	—	—	—	—

0.5mm として熱電對をスポット熔接して精密な示差熱分析を行ったこの結果は第 3 圖に示す如く A₂ 點は何れも 770~771°C で認められるが A₃ は各試料に依りその温度 強度共に異なることが明らかである 試料 (1) 及び (2) は同一炭素量で (1) の方が純度は良いけれども變態の強度は低く變態域は廣くヒステレシス大であり

變態點とは根本的に變た型を示してゐる 試料 (2) では A₂ 點は強く現れ A₃ は 912°C Ar₂ は 898°C で文獻に一致する

試料 (3) 及び (4) は更に純度は高く變態點は更に上昇し (3) で A₂ 921°C Ar₂ 901°C (4) では A₂ 932°C Ar₂ 915°C である この結果より見て純度の高まる程變態點は上昇すると考へることが出来る

試料 (1) 及び (2) の變態の強さの相違は (2) が多量の水素を含有する爲めと考へられる この點は後述する如く實驗的に水素は炭素と同様に α 鐵中に水化物として侵入し その結果 γ 域に變化を與へるものと認められた

水素の影響を確める爲めに試料を清淨した電解水素の 0.5~1.0 氣壓中で加熱及び冷却を行た 第 4 圖 a は電解鐵 b は之を 1 時間水素中で 1,200°C で加熱した試料で明らかに後者に A₂ も Ar₂ も 2 回出現したのを認められる 更に C 0.75% Si 0.10% Mn 0.12% P 0.1% S 0.021% の試料に就て水素の影響を調べた結果は第 5 圖の如くで水素中 850~950°C で燒鈍し更に 1,000°C に加熱したものは 1 の如く 2 回の出現が認められ更に 2 回目の 2 に於て明らかとなり之を 1,200°C で 3 分間水素中で熱すれば 3 の如く更に明瞭となり之を冷却して空氣中に 1 日放置したのも 4 の如く尙明らかであるが高度眞空中で 1,300~1,400°C に熱し且冷却した後は 5 の如くこの現象は消滅した

この A₂ の 2 回に出現する現象は明らかに水素の吸藏に原因する この吸藏した水素を除去する如き方法で燒鈍すればかかる現象は直ちに消滅する 又鐵の純度の高まる程即ち C H₂ N₂ 等の含有量の減少する程變態の強度は減少し且その温度は上昇する事實を認める 併し現在變態熱の定量的な研究もなく又試料の調製の不可能な爲め全く變態を消失せしめる事實を確認することが出来ない

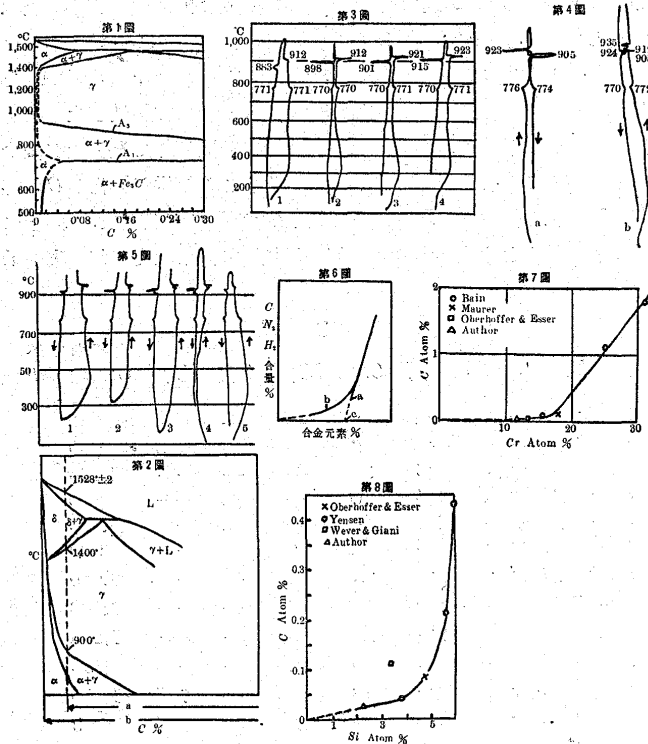
次に間接的な研究とし γ 域の廣さが合金元素の添加量に依り如何に變化するかを調査し之より純度 100% の場合を外挿する方法を考慮して見ると不純物の量と合金元素の添加量とに依る γ 域の廣さが第 6 圖の如き關係があるとする 若し曲線が a の如くで純度 100% の線と c で交るとすれば純鐵にも同素體の變態が存在することを意味するが若し b の如くでこの曲線を外挿してその延長が原點を通過するならば純鐵に變態の存在しないことを意味する この方法に依て 100% の純度の場合を間接的に推理し得る この研究に用ひた試料は何れもカーボニール鐵を原料とし Fe-W, Fe-Cr 及び Fe-Si 系に就て實驗した 先づ粉末試料を 10t/cm² の壓力で計算量より 30% だけ過剰の酸素中で燒鈍し更に 1,250°C に 48 時間眞空中に保て痕跡の C 量とした

Fe-W 合金はこのカーボニール鐵と W とを熔解し更に清淨な H₂ 送つて脱炭と脱酸をなし次で眞空中で冷却して吸收 H₂ を除いた この結果は γ 鐵への最大溶解度は文獻の 6.3~6.7% 又は 6% と異り 4.6~4.7% を示した

Fe-Cr 合金はカーボニール鐵と最純の酸化クロムを 1,400~1,450°C で清淨水素中で加熱し更に眞空爐で高熱に保ち熔製したが Cr 量大なる試料はテルミットクロムを熔製した この結果 Cr の最大溶解度は 10.6% で文獻の値と比較すれば C が 0.25% より 0.03% に減れば Cr 量は 24% より 17% に降下し C が 0.03% より 0.01% に下れば Cr 量は 13.5% 迄降下する 即ち C 0.01% に付 Cr 1.75% の減少割合である 更に C が 0.007% に降下すれば Cr は 10.6% 迄降下する この割合 C 0.01% に付 Cr 8.3%

である この関係を示せば第7圖の如くで C 0% に於ては Cr 0% と考へられ A₃, A₄ も消失することになる

Fe-Si 合金はカーボニール鐵と最純の結晶珪素より熔製し H₂ 中で強熱し更に真空爐で加熱冷却を行つて調製した Si 1.08% の合金では純度の異なる合金程 A₃ 點の上昇著しいのが認められた又 1.24% Si 合金では A₃ 變態が認められない 著者の實驗では γ 域の最大 Si 量は 1.15~1.2% Si である C 量が γ 域の最大 Si 量への影響を圖示すれば第8圖の如くなり Fe-Cr と同様に C 0% ならば Si 0% となることが推定される



著者は以上の研究の結果 鐵の同素體變態は元來所有する性質ではなく 外的に附與された特性であることを強調し かつ變態を附與する根源が微量の N₂, H₂, C 等 (Fe₃N, Fe₃C, Fe₃H) に在る爲めに鐵の空間格子に惹起する影響を推定してゐるが 勿論實驗的證據の薄弱なことを認め 將來の研究に俟と結論してゐる

(R. M.)

オーステナイトの直接變態 (Direct transformation) による肌焼法 (Bernard R. Queneau and Ralph L. Dowdell Trans. Amer. Soc. for metals September 1937, 905.) 600°F 以下でオーステナイトに變態を起させて肌焼鋼を硬化する方法に實際作業上便利で種々の利點がある 低炭素鋼の肌焼部に中斷焼入法 (interrupted quenching) — 高温に熱した鋼を 600°F 附近に熱せられた鹽浴又は鉛合金浴中に焼入する方法 — を行つても通常の方法に比べて物理的性質は改善されない 且肌焼鋼の心部は低炭素にしなければならぬから物理的性質の改善を望む時は種々の合金元素を加へる必要がある 中斷焼入法による時には肌焼鋼は高炭素の心部をもつても差支へないが切斷面の異なる品物を硬化する時は二三の合金元素を加へる必要がある この目的に Cr, Mn がよい これらは價が安く變態速度に大なる影響を及ぼす 一面焼入槽の値その他鹽浴用鹽類又は鉛合金の値は熱處理の費用を高くし且高炭素の材料は工作費を高價にする 然しこの方法に関しては種々の利點がある その二三を挙げると 1 浸炭層が淺くとも充分表面硬化の目的を達

し得る 又肌焼部より心部に向て軟部が貫通する危險はない その結果浸炭の費用が少なくてすむ 中斷焼入法によれば焼入後焼戻等の餘計な處理を必要とせぬ故餘計な手間が省かれる 3 變態の際に起る如何なる歪も硬化作用の時にとり去られる 即ち中斷焼入法を行へば 焼割れ 曲り 研磨割れの傾向は減少する

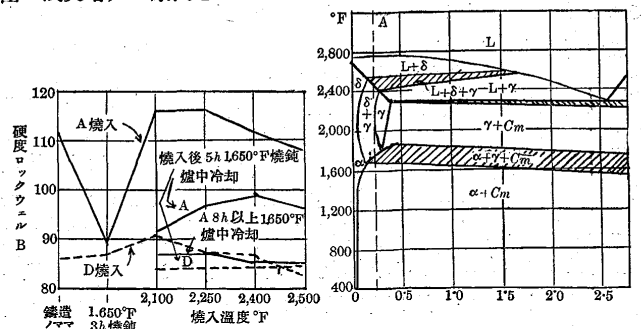
著者は一定の切斷面を有する試料をとり先づ硬化性を調べ 種々の温度の鹽浴又は鉛合金浴に於て完全に變態を完了する時間を定めた この温度と時間は所要の硬度によりて異りロックウェル C 硬度 60 以上に對しては鹽浴の温度は 400°F C 量合金元素量より 5 時間又はそれ以上に保つ 同じく 55 に對しては 600°F 1 時間でよい 又必ずしも鹽槽中で完全に變態を起す必要はなく 試料を鹽浴の温度に達すれば鹽浴容量の節約のため同温度の他の爐にうつしてもよい 又焼入温度は 1,700°F としたが温度は低くても同じ結果が得られた (茨木)

Ti を含む 18% Cr 鋼 (Bannon, R. E. Trans. Amer. Soc. for metals Sept. 1937) 本研究は 4 個の高クロム鋼の下端より試料を取つて行つた その化學成分を次表に示す

試料	C	Cr	Mn	Si	Ti
A	0.22	17.85	0.57	0.38	—
B	0.30	17.75	0.70	0.91	0.25
C	0.21	17.27	0.68	0.77	1.11
D	0.22	17.65	0.69	0.77	1.97

試料 A と D に種々の熱處理を施した場合の硬度を第1圖に示す Becket, Frank (Amer. Inst. Min. Meta. Eng. Technical publi No. 506, 1933) Ti を加へると良好な性質を得る所以はチタン炭化物を作る故であると稱してゐる この成分は實際地にとけこまない故に試料 D は C を除くに充分な Ti を含んでゐるから全く C のない高 Cr 鐵と考へられる 即ち第2圖の 18% Cr の Fe-C-Cr の斷面狀態圖の極く左端の所で炭化物の溶解度の全くない合金と考へられる

以上の理由で D は水焼入しても完全に硬化性を失つてゐる 第1圖Dの硬度曲線を見れば明かである 又 2,100°F では少し硬度が高い その理由は合金 D は 2,100°F では第2圖の γ loop の左端に極く接近してゐる 而して Cr 量が 18% より少し下れば γ loop を擴げ Ti の炭化物の溶解度が極めて小で Cr の炭化物が少量残存すること等を考へ合せると この温度では少量の γ が存在しこれが僅の硬度増加の原因となるらしい



2,100°F より焼入したもの 組織は鑄造組織と同じく Ti の炭化物は結晶界をなすやうに分布してゐる その外見上の大きさは大體同様である 2,250°F 2,400°F のものも大體同様の組織を呈し 上記のものに比べるとやゝ大きい E. Hou dre Mont. P. Schafmeister が 18-8 Cr Ni 合金に於て Ti の炭化物が 2,460°F (1,350°C) である程度オーステナイト中にとけこむといつた結果と一致する 勿論著者の場合はオーステナイトでなく δ 鐵中に對してである 又 2,500°F より焼入したものを 1,000 1,350 1,950 2,200°F (1~16 時間)

で焼鈍したが硬度は増加せずロックウエル B 83~86 1/2 に止た又 Ti 量の多いもの程結晶は大形であつた (英木)

高温瓦斯中の耐熱鋼の侵蝕進行に就て (Eduard Houdremont und Gerhard Bandel, Archiv für Eisenhüttenwesen Sept. 1937) 工業用に使用される鋼の合金成分はその加熱に於て O₂ に對する親和力の大小により二大別出来る 即ちその大なるものは Al, Si, Cr Mn Zr Ti V W で小なるものは Cu Ni Mo Co である

これ等何れの酸化物も試片の表面に特有の酸化色を呈し Cr, Si, Al 等の酸化物は高温に於て鐵の酸化物と非常に大なる反應熱を有する酸化が次第に進行するのを防止する爲めには表面の酸化物の堅固性 靱性 弾力性 等に大に影響するもので多くは脆く内部と外部の膨脹が異なるものである 酸化進行防止に適當なのは酸化膜が薄くて堅く固着して内部への滲透性のないものがよいのである

2.5% Si 及び 4.3% Si の二種の珪素鋼の空氣中に於る酸化試験

第 1 表

酸化物及び珪酸鹽	比重 kg/dm ³	熔融點 °C	燒結溫度 °C
FeO.....	5.9	1,377	~720
Fe ₂ O ₄	5.2	1,527	~810
Fe ₂ O ₃	5.2	1,565	~840
Cr ₂ O ₃	5.2	2,275	~1,260
SiO ₂	2.2~2.6	1,700	880
Al ₂ O ₃	3.9	2,050	1,160
2FeO.SiO ₂	—	1,205	~615
MnO.SiO ₂	—	1,270	~655

の結果 700°C から 900°C の間では 800°C で最低の酸化減量を示してゐるのである これは酸化物即ち珪酸鹽が高温で堅く燒結して緻密な保護膜が出来る爲めであると考えられる 尙斯くの如き保護膜は熔融點が高い程よいわけである 各種の酸化物及び珪酸鹽の熔融點及び燒結溫度を第 1 表に示す

或種の酸化物は相當低温で鐵によく擴散し表面の保護膜としては殆んど役に立たぬものがある 合金鋼に於ては往々熔融點の低い酸化化合物を生ずる 熔融性 揮發性 の反應生成物は酸化層の作用を減少し酸化侵蝕を促す 例へば熔融性の硫化物等これである Cr 鋼 Cr-Ni 鋼に少量の硼素或は Mo, W が多量にあると耐熱性に悪影響を及す 即ち硼素は酸化層に熔融性の硼酸鹽を生じ Mo は酸化層に Mo を多量に含む様になり やがてこれが揮發してなくなるのであり Mo 鋼の壓延の際の煙は即ちこれが爲である

酸化層の破壊は尙 熔融性の漆 エナメル 鹽類 鹽素 を含む蒸氣等によつて行はれる かゝる現象が妨害されると緻密な擴散し難き酸化層が出来るのであり従て耐熱性が増すわけである

鐵の酸化物は他の種の酸化物の中に溶解してゐるか又は珪酸鹽或は FeO-Cr₂O₃ 等として存在し Fe の保護膜の役目をなすもので Cr 23.7% Al 7.5% の Cr-Al 鋼を 1,200°C で空氣中で加熱した處酸化層は 94.5% Al₂O₃ 3.4% Cr₂O₃ 2% Fe₂O₃ となつたので鐵の酸化物は極く少ない 然し酸化鐵は他の Cr Al, Si 等の酸化物と共

第 2 表 酸化層の成分

合金元素	鋼中の含有量	外面%	中間%	内面%	
Si	2.75.....	—	0.16	7.1.....	金屬狀
Ni	36.0.....	1.46	2.29	52.1.....	金屬狀
Cr.....	12.2.....	0.6	1.1	23.3.....	酸化狀
Si.....	2.0.....	tr	tr	4.4.....	酸化狀
Mn	3.1.....	1.5	2.6	2.5.....	酸化狀

に生ずるから必ず相當の内部への擴散度を有するわけである L. B.

Pfeil 氏の研究による 1,000°C で空氣中で加熱せし際の各種の合金元素の内部より表面迄の含有量の差異を第 2 表に示す

Mn 鋼に於ては高 Mn の時に於てのみ酸化層の Mn の高いのが特に認められるが低 Mn の時に認められぬ 尙 Mn の酸化物は共晶をつくり内部への擴散が起る 酸化物の生成熱は鐵に比べて他の元素は一般に小さいものである 従てこれ等の元素は内部の地金と酸化層の間に金屬状態で集合する 内部より表面への合金元素 擴散量は地金の中の該元素の含有量 合金状態 組織 等にも影響し溫度の上昇する程擴散量は増す 又冷却加熱の繰返し 機械的破損等にも關係する Al 鋼に於ては長時間加熱の際特に之等の現象が著しい 20% Cr 2% Al 1.3% Si の試片を 1,200°C で 500 時間加熱した處 30% の Al の燒減を生じ 20% Cr 5% Al を 1,300°C で 500 時間加熱の際には 85% の Al の燒減を生じた 従て長時間加熱後 Al が非常に減少すると其後は却て酸化量が減少するのである 合金元素の含有量が變化すると組織が變化し C の溶解度が變化し推ては N₂ の吸収も起り耐熱性が變化する 獨逸に於て最近最もよく使用する耐熱鋼の種類及び使用溫度を第 3 表に示す

第 3 表

鋼種	C%	Si%	Cr%	Ni%	Al%	Mo%	空氣中に於ける最高使用溫度°C
Cr-Si	0.10	2.0	3	—	—	—	750
Cr-Si	0.10	2.0	6	—	—	0.5	900
Cr-Si	0.30	1.5	30	—	—	—	1,200
Cr-Si-Al	0.10	0.4	6	—	0.8	—	800
Cr-Si-Al	0.10	1.2	24	—	1.8	—	1,200
Cr-Ni-Si	0.20	1.5	22	9	—	—	900
Cr-Ni-Si	0.15	2.0	20	15	—	—	1,050
Cr-Ni-Si	0.25	2.0	28	10	—	—	1,200
Cr-Ni-Si	0.15	2.0	25	20	—	—	1,200
Cr-Ni	<0.10	0.5	20	78	—	—	1,250
Cr-Ni	<0.10	1.0	18	60	—	(7) ^{Co}	1,150
Cr-Al	<0.10	0.5	20	—	5.0	(2) ^{Co}	1,300
Cr-Al	<0.10	0.5	30	—	5.0	—	1,300

N₂ は 1,000°C 迄の溫度では酸化及び擴散に大した影響はないが更に高温で長時間加熱する時は相當合金元素に變化が起る

O₂ は他の種の瓦斯の分解によつて出来たものでも殆んど同様な働きをするもので例へば過熱せる水蒸氣等この例である Fe 又は C 鋼を 500°C 以上に過熱せる水蒸氣中に入れると空氣中に於けるより 50~100% 以上酸化されるのである ボイラーに使用せる 3% Cr 1.5% Si は 700°C 迄は空氣中に於て非常に耐熱性であるが過熱せる水蒸氣中では相當犯される Cr, Si が一層高くなり 6% Cr 2.3% Si 等になると殆んど空氣中も水蒸氣中も變化はないが多少後者の方が酸化減量大である 6% Cr の Cr 鋼は 510°C 100 kg/cm² の壓力の蒸氣を入れる高壓過熱器に使用して充分の結果を得てゐる 最近獨逸に於ては 0.9% Cr 0.5% Mo 0.5% Si の低級合金鋼を盛んに使用してゐる Cr-Si 鋼で空氣中で 700~800°C で緻密な薄い酸化膜をつくる時は同溫度で水蒸氣中では燒結した堅固な厚い酸化膜をつくる尙珪素鋼に於ける場合と同様の場合も 800°C で酸化減量最低である 鐵及び Ni に於ては 100~300°C の比較的低温で 50~300 kg/cm² の壓力で CO が出来カーボニルが出来る これは鋼の中に入り易く擱の皮の様に見へる高温ではこれが生成されず却つて加炭の作用をする

水素による侵蝕もアムモニヤの合成ベンジンの製造 CO 及び H₂ よりメチルアルコールの合成等に於て起る重要な現象である

これ等は何れも 400~600°C 100~1,000 kg/cm^2 で行はれるものであり高温高圧のもとでは H_2 は C 鋼を非常に脱炭するものでこの際反応生成物として CH_4 が出来る。60% の CH_4 が出来ることある。従て適当な合金元素によりこれを防止せねばならず之には C と強く結合した炭化物をつくるものがよい。即ち適當せるものとしては Ti, V, Mo, Ni 等を含んだ 1~6% Cr の Cr 鋼がよい。 SO_2 に対する侵蝕は酸素に対する侵蝕と同様な關係を生じ O_2 に親和力の大きなものは又 SO_2 にもよく犯される。従て空中に於て耐熱性を與へる合金元素は SO_2 中でも良結果を示す Cr の硫化物は熔融點が高いが Fe 及び Ni の硫化物は熔融點が極く低く地金と互に共晶状態にある事もある。硫化物及び硫化物共晶の熔融點を第4表に示す

第 4 表

硫化物	$Fe-S$	$Ni-S$	Al_2S_3	$Ni-Ni_3S_2$ (22% S)	$Fe-FeS$ (31% S)
熔融點 °C	1,190	797	1,100	645	985

尙これ等の事は S を含む高温瓦斯中でも同様である。この熔融點以下の低温でも可なり硫化物共晶が出来多少でも硫化物があると強く内部へ擴散し金屬と S の原子が互に置換する H_2S 中に於て特に強いのは高 Cr であるが之も 400~500°C 迄でこれ以上では相當犯され硫化物の堅い層を通して S はよく内部へ侵入するのである。 Al は少し含有される時は悪く 6% 以上になると良くなる Si も相當影響はあるが Cr 等と結合すると餘り目立てよい影響はない。600°C 以上では Ni を含まぬ Cr 鋼は 30% Cr 迄 H_2S 中では不安定である。酸化膜は熔融性の硫化物があると部分的に破壊される種々の酸化物自身も又 S を吸収するもので従て一層 S の害を強める事になる。この結果を第5表に示す

第 5 表 燈火用瓦斯焰中で酸化物を加熱せし際の S の吸収量

酸化物	S の收量 in % SO_2	加熱時間
CaO	0.6 ~ 1.1	1~2
MgO	0.23 ~ 0.43	1~2
Al_2O_3	0.2 ~ 0.8	1~2
Fe_2O_3	0.02 ~ 0.16	1~3
NiO	0.15 ~ 0.25	2~2.5

石灰は S と親和力大なる爲め石灰を含む所に部分的に S の侵蝕が起きる事がある。 Ni を除いた他の種の耐熱元素は何れも酸化性の S を含む瓦斯に対しては先づ耐熱性大である。然しこの種の瓦斯中では空氣中に於ける場合に比べると同じ酸化程度で 100~200°C は低くなる。 S を吸収すると同時に脱炭浸炭が行はれるもので Si, Al は浸炭を生ず。 $Fe-Cr-Al$ は高温に於けるアムモニア瓦斯中に於て表面に N_2 を吸収し 500~550°C で所謂窒化を起し堅くなる。尙この際時により組織を變化し爲めに耐熱性に影響を及す。19% $Cr, 2.3\% Si$ 及び 30% $Cr, 0.5\% Si$ の $Cr-Si$ 鋼を 1,100°C 及び 1,200°C で N_2 中で各 1,000 時間加熱した處 N_2 の吸収量 0.5% に達しフェライト-炭化物組織がオーステナイト組織に變化し Al 鋼に於ては特に N_2 の影響大で窒化アルミニウムを生成析出し N_2 を含むオーステナイトを形成し耐熱性は減少し部分的酸化が起り次第に Al の燒滅を生ずるに至る (K)

$Fe-Ir, Fe-Rh$ 合金の磁器的性質 (Maurice Fallot, C. R. Acad. Sci. No. 12, 20, Sep. 1937., No. 14, 4, Oct. 1937)

$Fe-Ir$ の場合 今日迄 $Fe-Ir$ 合金の磁氣的性質に關しては何等の文献も存在しないので著者は此の實驗を行た。 Ir は面心立方格

子を持ち單位胞の大きさは Pt の其れに近いから Fe と固溶體を作る可能性は多いであらうから 著者の作た金相學的及び磁氣的研究は此の豫想を裏書きするものである。即ち體心立方格子の α 相の合金は Ir 15% まで強磁性である。 Curie 點 變態點 磁氣能率等は著者により決定された Os, Ru と Fe との合金に對する類似は極めて大きい。

0~2% の間で合金は Curie 點附近で可逆的である。 2~5% の間で温度を上昇する時 Curie 點は容易に觀測されるが 温度下降の際は觀測が困難で加熱した時に温度が $\alpha \rightarrow \gamma$ の變態温度を起さない場合にのみ明らかに觀測される。事實この成分範囲では γ 相は Curie 點以下の温度で存在し得るのである。 5% 以上では α 相の Curie 點は直接には觀測されない。合金はかくしてよく知られて居る不可逆フェロニツケルの場合に見られる性質を現はす。 $\alpha \rightarrow \gamma$ と $\gamma \rightarrow \alpha$ の變態の始點と終點は Ir の含有量が増せば増すだけ廣い温度範囲に擴がる。

Ir 含有量が増す時 Curie 點は降下する。 Fe 中に入れた Ir 原子 1 個につき 4°C である。この割合は $Fe-Pt$ (0°C) と $Fe-Os$ (11°C) との中間に位する。

平均原子能率は Ir 含有量に比例して直線的に増加する。此の事實は驚くべきで Fe と非強磁性體の固溶體の中で Rh と Pt と Ir だけにしか見られぬ現象である。然し Ir に就ての變化の割合は Pt の場合よりも小さい (直線の傾斜は +9.9 の代りに 4.3 である)。且 α 相の或る限られた範囲内では平均能率の最高點が降下する。 Pt 12.5% の $Fe-Pt$ 合金の場合 Weiss の 12.25 magneton であるのに $Fe-Ir$ では Ir 7% の所で 11.3 magneton しか無い。此の含有量以上では平均能率は Ir 含有量の増加につれて急速に降下する。此の變化の様子は $Fe-Os, Fe-Ru$ の場合に見られたものよりも $Fe-Pt$ の場合に極めて類似して居る。

$Fe-Rh$ の場合 Pt 族元素を固溶體として含む Fe 中で Rh を含むものは強磁性の存在する濃度範囲の重要性を以て他と異て居る。 Ni や Pt 族元素の Fe との固溶體の場合には變態温度が含有量の増すにつれて降下するだけであるが Rh の場合は $\gamma \rightarrow \alpha$ の變態に極小點がある (約 500°C で Rh 15~20%) 故に Rh のより高い含有量の方に對して α 相の範囲を限定しない。

0~6.5% 迄合金は其の Curie 點附近で可逆的である。此の間で Curie 點は少し降下する (固溶せられた原子 1 個につき 2°C) $\alpha \rightarrow \gamma$ の不可逆變態は温度が Curie 點以上にある時のみ起り Rh 含有量の増加に伴つて不可逆變態温度は降下する。其の變化の割合は最初極めて急激である。 6.5%~23% にて α 相に於ける合金の Curie 點は觀測出来ない。磁氣の消失は體心立方格子から面心立方格子の變化に依るもので斯て合金は Ferro-Nickel の如く不可逆性を示す。

極小點を通過して後 $\alpha \rightarrow \gamma$ 變態温度は急速に上昇する。此れに反し $\gamma \rightarrow \alpha$ 變態温度は Rh 含量の増加につれて上昇はあるが其の度合は微弱である。故に 23%~28% で不可逆性質範囲に存在する Curie 點に加熱の際觀測されるが冷却の際には觀測出来ぬと言ふ事が起る。

28% 以上で合金は再び Curie 點附近に於て可逆的である。此の Curie 點は Rh 含有量が増せば急速に下降する。

著者の用いた方法に依ては γ 相範囲が Rh の% の高い方で限られて居るか否かを知る事は出来なかつた。だが鐵と Rh とは性質同像 isomorphous である事から限られて居ようとは思へない。

兎も角 強磁性相は 1,000°C まで安定である事がわかる

此等合金は更に興味ある磁氣的性質を示す 平均原子能率は Rh 含有量の増加と共に増す 其の變化は 0~20% で直線的である 此の直線の傾斜は +5.0 で $Fe-Ir$ 合金の +4.3 と $Fe-Co$ 合金の +5.9 の中間に存在する 平均能率の最高値は Rh 20% で達するが Weiss の 12 magneton に相當する 此の値は $Fe-Pt$ の Pt 含有量 12.5% と $Fe-Co$ の Co 25% のものに等しい 平均原子能率は 40% Rh まで純鐵のそれよりも高い (S. O.)

誘導電流に依る局部硬化法 (Tran. M. A. and Benninghoff. W. E. Trans of the Amer. Soc. for metals Sep. 1937 p. 935.)
自動車 航空發動機の發達は各部分に著しい荷重を生ずる様になつたが特に曲軸の摩擦が問題となり 最初熱處理せる炭素鋼であつたものを更に硬く耐摩耗性ある軸承表面を得る爲合金鋼を機械加工爲し得る程度に熱處理して用ひて來た 所が更に發動機が發達するにつれて軸承合金に對しても高速 高壓を要求し $Cu-Pb, Cd-Ag, Cd-Ni$ 等の硬い軸承が用ひられる様になつた結果 必然的に曲軸に激しい摩擦を生じ之を救ふ手段として次に軸承部を滲炭或は窒化せしめる方法が現れた 然し之等の作業では他の元素を擴散せしめ且長時間高温度に保つ必要ある爲歪の起る事が多く矯正に際して龜裂の入る事 取代を多く取て研磨の手數がかかる等多くの缺點で悩んで居る その結果歐洲に於ては acetylene torch の焰で表面を加熱し焼入れる方法が考案され 米國でも更に進歩した バーナーを用ひる方法があるが之等は多量の熱量を用ひるので豫め熱處理したる組織を害し歪を生ずる事もあつてその操作に非常な熟練を要する 最近以上の方法とは全く異つた誘導電流に依て曲軸軸承部を硬化する方法が The Ohio Crankshaft Company でその頭文字を取つた Tocco process として發達したが之は適當の鋼を選んだ場合短時間で安價に 一樣の 深さ 所要の幅の硬化層を得るのに優れた方法である 表面硬化される軸承部は誘導線輪の内側に之と接觸せず固定され線輪中に高周波電流が通されると僅かの間隙を通じて軸承面を切る強磁場を作つて渦電流を生ず 同時に磁場は軸承面にヒステリシス損を生じて之の二作用に依て鋼の表面に熱を發生せしめる 斯くして温度は昇るが變態點が近づくと鋼固有の作用に依つて加熱効果が落ちる爲表面を過熱する迄至らず更に電流を通ずれば中心部に熱を發生せしめる事となる 之場合加熱には 誘導線輪の設計 磁場の強さ 周波數 軸と線輪の間隙 鋼の成分 粒の大きさ 鋼の温度 電氣抵抗 及び透磁率等の諸條件が關係する 加熱時間は深さ 1/8" 位の時で5秒間で焼入温度に達し 直に誘導線輪の水ジャケットの漏口から壓力噴霧式に焼入を行ふ 斯の様に焼入されたものの組織を見ると軸承部は一樣の深さで硬化されて居りそれ以上内部は加熱せられて居ないので豫め熱處理せられた心殼部の組織には全く變化なく 且隅肉部には焼きが及んで居ない爲使用に際してこの部分に歪力の集中する事が無く望ましい状態を呈して居る 又作業時間は甚だ短いのので表面に荒れを生ずる事なく焼入前と殆ど同様であつた作業法は至て簡單で種々の調整は自動的になつて居る一定の條件に調節して置けば單に軸承部を其位置に置いてボタンを押せば總ての軸に對し同様の熱處理を施すことが出来る

軸の製法の一例を云へば 鍛鍊された S.A.E 1050 鋼を熱處理又は燒準し軸承部直徑で 0.015~0.025" 幅で 0.008~0.010" 殘して機械加工した後 軸承面の燒入を行ひ低温燒戻して研磨仕上する 斯くして得たる表面硬度は RC 58~62 でこの硬度は硬化度の深さ 80% に及び且硬化層から心殼部へ移る範圍に於て心殼部の豫め

熱處理された硬度以下となる部分を生じて居ない 使用する鋼は McQuaid Ehn 法に依る 6~8 の結晶粒のもので僅か不正規鋼の傾向ある方がマルテンサイトの割れを生ずる事がなくて成績は良かった心殼部は勿論豫め熱處理を行ひソルバイトとするか又は燒準温度から速に冷却して熱處理組織に近いものとして置く必要がある 更に誘導電流で燒準し續いて其部分を硬化する方法もあるが何れにせよ表面に缺陷が無く顯微鏡組織で帶狀に偏析を起して居ないと云ふ事が重要である 普通の燒入の場合缺陷となる表面の炭粒の生長は加熱時間が短い爲全く問題とならず然もマルテンサイトは大きい針狀でなく微細な組織となつて靱性は大きいものと考へられる

斯くの如くこの方法は從來曲軸の熱處理に於て非常な困難を伴ふ歪が起らない爲著しく費用の節約となり然も希望する所の限られた部分に所要の硬度が得られ他の部分では充分の靱性を示す事となつて曲軸としての性能は向上し優秀な軸承を併用すれば高速高壓の要求に應じ得る爲高馬力の發動機に使用し得るものである (T)

14% Cr 鋼の滲炭硬化 (Erich Widawski, Archiv für das Eisenhüttenwesen, Okt. 1937.) 試験材としては鹽基性電弧爐鋼の2種を用ひた成分次の如し

No. 1 C 0.12 Si 0.32 Mn 0.42 P 0.035 S 0.023 Ni 0.53 Cr 13.9
No. 2 C 0.45 Si 0.57 Mn 0.72 P 0.017 S 0.028 Ni 0.37 Cr 13.2
寸法は徑 40mm で厚さ 10mm の圓盤で滲炭剤としては Durferrit I C. F. Goerig の CMD 13 及び 木炭 50% 炭酸バリウム 50% ソーダ 1% の混合剤等を使用し滲炭温度は 900~1,100°C である

滲炭温度は初め 900°C 以下で 20 時間も行ったが充分の結果を得られなかつたので 900°C 以上にした 各種の條件に於ける試験結果を第 1 表に示す

第 1 表 試験鋼の滲炭處理及び滲炭の深さ

試番 No.	滲炭温度	滲炭時間 h	滲炭剤	鋼番	滲炭の深さ			滲炭の深さ mm
					第1層の深さ mm	第2層の深さ mm	第3層の深さ mm	
1	900	10	Durferrit I	1	0.4	0.8	1.2	1.1
				2	0.4	0.7	1.1	
2	900	20	"	1	0.4	0.8	1.2	1.3
				2	0.45	0.85	1.3	
3	900	16	"	1	0.6	0.7	1.3	1.2
				2	0.5	0.7	1.2	
4	940	8½	"	1	n. b	n. b	n. b	1.5
				2	0.5	1.0	1.5	
5	970	10	"	1	0.6	1.4	2.3	2.4
				2	n. b	n. b	n. b	
6	1,000	10	"	1	0.5	0.7	2.9	4.1
				2	0.8	0.8	2.5	
7	1,000	30	"	1	1.2	1.5	3~4	6~7
				2	—	—	—	
8	1,000	10	木炭50%炭酸バリウム50%ソーダ10%	1	0.7	0.4	2.9	4.0
				2	0.5	0.3	3.2	
9	1,000	10	C M D 13	1	0.1	1.3	1.6	3.0
				2	—	2.5	0.7	
10	1,100	2¼	Durferrit I	1	0.3	0.7	2.6	3.6
				2	0.5	0.8	2.5	

1) 10 時間後新しい滲炭剤に取かへる

2) 10 時間毎に滲炭剤を更新す

滲炭層に於ける C の含有量を各種の試験片について測定した處 Durferrit I で 1,000~1,100°C で 30 時間滲炭せしめた試験材 No. 1 は外層で C 3% に迄達してゐる 勿論滲炭時間の長短によつて滲炭量が大幅高低があるが C 3% 以上には達しない CMD 13 で 1,000°C で 10 時間滲炭せしめたものは最高 C 12% でこの

場合は外層から中心に向て C 量が急激には変化して居らぬ

炭酸バリウムと木炭の混合剤の場合は Duferrit I の作用に相似してゐる Duferrit I で $900\sim 940^\circ\text{C}$ で行つたものは表面で C $0.6\sim 1.4\%$ しかも高くならぬが 970°C で 10 時間加熱したものは外層で 2% に達した Duferrit I で $1,000^\circ\text{C}$ で 10 時間加熱したものは第 1 表に示す如く滲炭の深さ 4.1mm に達してゐる 炭酸バリウム及び木炭の場合も $1,000^\circ\text{C}$ で 10 時間加熱して 4mm に達す

滲炭時間が同じでも温度が低く 900°C になると $1.1\sim 1.2\text{mm}$ にしか滲炭されぬ Duferrit I で $1,000^\circ\text{C}$ で 30 時間加熱しても 10 時間の場合と殆んど變らず以上滲炭出來ず厚さ 10mm と試験片で中心迄セメントナイトになる 900°C でも 20 時間加熱したものと 10 時間加熱したものとは殆んど滲炭の深さに變化なく試験材 No. 1 を 900°C で 10 時間滲炭し更に新しい滲炭剤で 900°C で 6 時間加熱してみた處表面より $0.4\sim 0.6\text{mm}$ の所に多少の炭化物が増してゐる程度であるが試験材 No. 2 では全然變化なし

結晶粒の成長は何れの場合にも起る現象である 900°C と 940°C とでは殆んどその差異は認められぬ 950°C 以下では滲炭が急激に止り時間を長くしても變化がない CMD 13 で $1,000^\circ\text{C}$ で 10 時間加熱したものは $3\sim 3.2\text{mm}$ である

Duferrit で $1,000$ 及び $1,100^\circ\text{C}$ で滲炭し更に炭酸バリウムと木炭で滲炭したものは滲炭層が明に分れてゐる即ち外層は細い結晶粒で次第に内部に向ひ粗くなつてゐる 外層の不均一の地の中に細い炭化物が分布してゐるのを第 1 層 これ等の炭化物が輪をなして集つてゐるのを第 2 層 中心の粗粒の部分は炭化物の網状組織になつて居るがこれを第 3 層とす $900\sim 940^\circ\text{C}$ の温度では斯かる事は起きず炭化物の網状組織が出るのは 950°C を境とする 従つてこの網状組織と結晶粒の成長とは自ら聯絡があるわけである

CMD 13 では $1,000^\circ\text{C}$ で 10 時間加熱しても網状組織は現れぬ 外層に細分せる炭化物あるのみ 試験材の No. 1 も No. 2 も同一滲炭處理に對しては滲炭の深さの點では殆んど變らず勿論初めの C 量が No. 2 が高いからその點では變てくる No. 2 の方は長くのびた炭化物が出來易い

Cr 鋼の滲炭せしもの、断面をみるには 鹽酸 2 硝酸 1 グリセリン 3 の割合の腐蝕剤で腐蝕せしめるとよい Duferrit で $1,000^\circ\text{C}$ で 10 時間加熱したものの炭化物の網状組織は W. Tofante, C. Küttner 氏等の $15\% \text{Cr}$ の Fe-Cr-C 状態圖によると $(\text{Cr, Fe})_2\text{C}_3$ の炭化物よりなり内部に向ひ C が下るに従ひ γ 共晶と炭化物の混合物が増してゆく焼鈍焼戻をやるとこの共晶は分解して炭化物が球狀化する $1,100^\circ\text{C}$ で 10 時間加熱し $10^\circ/\text{h}$ の冷却速度で冷却したものは共晶炭化物の球狀化が著しい外層には $(\text{Cr, Fe})_2\text{C}_3$ と $(\text{Fe, Cr})_2\text{C}$ の兩炭化物が存在する 根本的に試験するには γ 共晶の溶解度及び同時に起る Cr-Fe 炭化物の析出について研究せねばならぬ $900\sim 950^\circ\text{C}$ といふ低温では C 擴散速度は非常に小さいもので理論的の量迄滲炭せしめるのは中々困難である $1,000^\circ\text{C}$ になると滲入し C が γ 共晶へ溶解する γ 共晶が C を飽和するや否や結晶粒界に Cr の炭化物が析出され地の Cr が減少してくる Cr 炭化物は外層から Cr_2C_3 迄次第に變化してくる 地から Cr が全部出てしまひ地に C が飽和すると滲炭が中止される

外層の C 量は勿論滲炭温度が $1,000^\circ\text{C}$ 以上の時は Cr の $\%$ によつて異なる $900\sim 950^\circ\text{C}$ の滲炭温度では C 及び Cr の擴散速度小で炭化物の生成が従つて小である $1,000^\circ\text{C}$ で 10 時間加熱したものは外層は細粒組織で中心部は繩物の如く炭化物の網状組織で中心に向ひ

粒が大きくなり中心は又比較的細いのである斯くの如く細粒と粗粒が交叉する爲めには次の諸項が問題になる 1. C の浸入速度 2. 加熱温度及び時間 3. オーステナイト粒への C の擴散 4. 結晶格子への C の滲入によりオーステナイト粒の成長の促進 5. 網状炭化物の生成速度 表面では C が速かに滲入するがオーステナイトに溶込まず直ちに粒界に炭化物をつくる爲め粒の成長を妨げて細粒となる 中間部になると上記の 2 項から 4 項迄の事が結晶粒の成長に影響してくる

結局温度及び時間よりもオーステナイトへの C の溶解度の方が粒の大小に及ぶ影響大である

次に表面硬度は焼入温度が高くなる程オーステナイトが餘計に出來る爲減少す $1,080^\circ\text{C}$ から油焼入した鋼 No. 1 は表面硬度ロックウエル C で 42 を示す 焼戻すと更に上昇し 520°C で最高で 59 を示す更に焼戻温度を上げると硬度を減少する

焼戻の安定性は焼入温度が高くなる程大となるが割れの憂がある 830°C から焼入したものが最高表面硬度を示し焼戻温度が高くなるに硬度は下り 500°C でロックウエル硬度 45 に下る 何れの場合も内部に向ふに従ひ硬度は徐々に減少し C $0.6\sim 0.8\%$ のもので $1.3\sim 1.7\text{mm}$ の所あたりから中心に向ひ急激に硬度は減少する 然し $1,080^\circ\text{C}$ から油焼入したものは外層より中心の方が硬度が大である C $1.5\sim 2.5\%$ Cr $15\sim 25\%$ のものは鍛造は不可能で鑄物で使用せねばならぬが組織は $1,000^\circ\text{C}$ で此處に滲炭試験したものの中間部の組織と類似してゐる 然しこの種の鑄物は脆くて使用し難い爲め低炭素の鍛造し得るものに滲炭したもので代用すれば割れの憂はなくなるわけである (N)

8) 非鐵金屬及び合金

蒼鉛-アンチモン合金の凝固過程に関する研究 (Willi Claus Zeits. für Metallk., 29 (1937), 268~270) 蒼鉛-アンチモン合金の凝固過程に関する研究は Bi が凝固に際し膨脹するので極めて興味ある事である

本研究に用ひた試料は Bi 含有量 85, 75, 65% で之等合金を高周波電氣爐で熔解し夫々 $495^\circ, 550^\circ, 580^\circ\text{C}$ の鑄込温度より金型に鑄造し更に 75% Bi 合金は 100°C の乾燥型に鑄造した 金型に鑄造した試料は 外部と内部との化學分析を行つてその偏析の状態を見た その結果は次表の如くで No. 1, No. 2 合金は外部の方が中心よりも Bi 含有量が僅か少なくて normal segregation であるが No. 3 は逆偏析を示してゐる

	外部 ($\text{Bi}\%$)	内部 (Bi)
No. 1 合金	85.50	85.56
No. 2 "	75.52	75.76
No. 3 "	66.63	64.85
No. 3 "	上部の偏析層……85.82% Bi	

No. 3 合金 (Bi 65%) で上部に生じた偏析層を分析して見ると上表に示す如く Bi 85.82% で

極めて Bi が多い

以上の試料を X 線透過法によつても No. 1 No. 2 合金は通常の偏析で No. 3 合金は逆偏析である

上記の合金の凝固に際しては先づ Sb を多量に含む固溶體を晶出し次に漸次 Bi を多く含むものになり 殘た融體は Bi に富む成分のものである この Bi の多いものは凝固の膨脹が大きして之が内部の融體の方に壓したときは 殘れる融體は偏析部分として試料の表面に浮び上る譯である

次に Bi 75% を 100°C の砂型に鑄込んだものを以上の如くし

てこの偏析を見ると 試料の各部分に於ける分析結果は 内部に Bi が多くして 外部に Bi が少ない 所謂通常の偏析である

以上を要するに Bi-Sb 合金は通常の偏析を起すものであると思はれて居るが逆偏析の起る場合がある事が判る (高瀬)

熱電對の信頼度 (Quiggle, D. Tongberg, C.O. & Fenske. M.R. Ind. Eng. Chem., 7 (1927), 827.) 温度測定用の熱電對の利用と便利さはよく知られて居る 熱電對に依て現はれる起電力を読み取り 或は記録される電氣機器の精度及び信頼度は熱電對自身の特性よりも良く知られ居る 然しながら熱電對自身が種々の處理を受ける場合に どんな變化があるか等に関する研究は行はれて居ない 著者は若干の熱電對に就て此等の研究を試みて見た 此の性質の研究に於て 先づ考へられることは同一線巻きから來る個々の熱電對に對して補正を行ふ必要があるか どうか 又異なる組の線から作られた同一型の熱電對でどの程度の偏りがあるか 或は種々の温度に熱電對が加熱されるとき 起電力と温度の關係がどうなるか等が問題になる 多くの研究者が各型の熱電對の起電力-温度關係に及ぼし勝ちな條件に就て記述して居るが 實驗結果は僅少である Roeser 等はクロメル-アルメル熱電對の保證極限は 0~350°C の範圍で ±2.8°C, 350~1,250°C の範圍では ±0.75% とであると述べて居る White 等は熱電對の信頼度と均一な熱電對の選擇方法を發表し 0~100°C 間で二種の銅-コンスタンタン熱電對の起電力と温度の關係を測定した 普通均一度試験及び燒鈍等の豫備實驗を行つて居ない

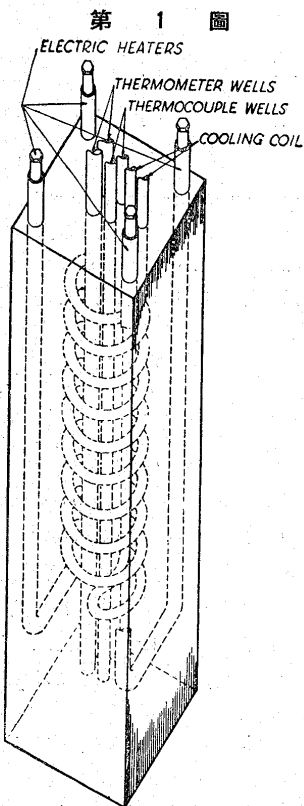


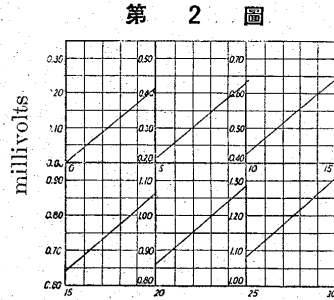
FIGURE 1. COPPER BLOCK

熱電對は純物質の沸騰點 凝固點 變態點 或は標準熱電對と比較して補正を行ふ 後者の場合は銅塊或は沸騰液を熱源として使用する

銅塊の構造を示せば第1圖の様である 23kg の電解銅を 90×90×320mm. に鑄造して銅塊を作る 銅塊中に鐵管中に入れてある 500ワットの加熱コイルを挿入した 中央に近く熱電對と温度計を入れる鐵管がある 必要に応じて冷却し得る様に冷却装置を附した 熱電對(温度計)の補正を行ふ場合 標準の熱電對を入れ その先端はケースの底に觸れる 銅の熱傳導度は非常に良いから穴の底は同一温度にある 銅塊を加熱したときと冷却した時の温度を測定する 所要の温度に保持するに必要な電流の大きさを豫め定めて置けば 操作は非常に簡単になる 容量

が大きいから温度を急に上昇するために多量の熱量を使用しない以上は温度の變化は僅少である 2組の電熱對を補正する場合は切替電鍵で迅速に行へば良い 熱電對に對する 起電力-温度の方程式が解り 補正曲線の曲率が大きくなければ 又は曲線から精確な読みが要求されるならば 1ヶの長い

曲線のかはりに第2圖に示す如き 5°C 置きの間隔にし 起電力-温度間に直線的關係ありとしてプロットすれば非常に便利である 第2圖の如きプロットの仕方では 0.1°C に對して 1mm, 0.1 m.v. に對して 20mm のスケールを使用した 従て 46×50 cm の紙に 0~300°C までプロット出来る 著者の實驗室に使用した標準熱電對は次の如きもので補正を試みた 即ち 32.38°C は $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ の變態點 沸騰點 (1氣壓)は 68.7°C n-hexane 98.4°C n-heptane, 100°C 蒸溜水, 125.6°C n-octane 及び 217.96°C naphthaline 等を使用した 精密を要する研究に使用する凡ての熱電對温接點は半田づけしたが線



Degrees Centigrade
Figure 2. Copper-copel
Thermocouple Calibration

が新しいと nonacidic の熔劑を使用する 銀臘の場合には硼砂を熔劑として使用した熱電對を熔着する場合には ちか火にあてぬ様にし 半田ごてを熱傳導媒質として使用する 冷接點は魔法瓶中に粉碎氷と水とを入れて 0°C に保つ 實驗中數時間後には氷と水の平衡が破れるから 粉碎氷を時々添加しなければならぬ 熱電對の簡単な check は前述の裝置で出来る check を常氣壓で行へば 沸騰液の壓力に依る變化は標準熱電對から得られる温度に依り補正出来る check される熱電對相互に接觸しない様にし 先端は沸騰液に露らす

同一線で異な spool からの熱電對に就て起電力の相違を測定して見た 銅-コッペル熱電對は銅は B.S. 30 番線 copel は B.S. 20 番線を使用し クロメル-アルメル熱電對は B.S. 22 番線を使用した 第1~2 表は同一 spool から得た銅-コッペル熱電對に就ての結果で 180°C までは 0.1°C の程度に一致して居る

第1表 銅-コッペル熱電對
109.2°C

熱電對 No.	起電力 m.v.	更正值 °C
2(標準)	5.151	..
1	5.151	0.0
3	5.151	0.0
4	5.147	-0.1
5	5.149	-0.05
6	5.149	-0.05
7	5.147	-0.1

第2表 銅-コッペル熱電對
177°C

熱電對 No.	起電力 m.v.	更正值 °C
2(標準)	8.837	..
1
3
4	8.833	-0.1
5	8.832	-0.1
6	8.832	-0.1
7	8.832	-0.1

第3表は 109.2°C でクロメル-アルメル熱電對に就て同様な測定を行つた結果である 表から解る様に更正值が銅-コッペル熱電對に比して多く異な spool から作つたクロメル-アルメル熱電對の 109.2°C に於ける測定値も著しく相違して居る

第3表 クロメル-アルメル熱電對 109.2°C

熱電對 No.	起電力 m.v.	更正值 °C	熱電對 No.	起電力 m.v.	更正值 °C
1(標準)	4.546	..	6(標準)	4.528	-0.45
2	4.529	0.45	7	4.440	-2.55
3	4.522	-0.6	8	4.487	-1.4
4	4.548	+0.05	9	4.470	-1.7
5	4.547	0.0			

熱電對が若干高い温度レベルに加熱された後に 與へられた温度に對し同じ起電力を與へるかどうかは 精密な結果を要求する場合は問題になる 熱電對が常に hot medium 中にあるか、或は

第 4 表

熱電對 No.	109.2°C		177.0°C		熱 處 理
	起電力 <i>m. v.</i>	ΔT °C	起電力 <i>m. v.</i>	ΔT °C	
銅-コッペル					
4	5.147	—	8.833	—	熱處理せず
	5.158	+0.2	8.852	+0.35	10 hr. at 315°C.
6	5.149	—	8.832	—	熱處理せず
	5.159	+0.2	8.847	+0.25	10 hr. at 315°C.
	5.159	+0.2	8.852	+0.35	20 hr. at 315°C.
5	5.149	—	8.832	—	熱處理せず
	5.125	-0.45	8.788	-0.8	10 hr. 430°C. 後冷却
7	5.147	—	8.832	—	熱處理せず
	5.159	+0.25	8.844	+0.2	10 hr. at 235°C.
	5.158	+0.25	8.851	+0.35	10 hr. at 235°C., 10 hr. at 285°C.
	5.135	-0.2	8.809	-0.4	10 hr. at 235°C., 10 hr. at 285°C., 10 hr. at 360°C.
	5.110	-0.7	8.761	-1.25	{ 10 hr. at 235°C., 10 hr. at 285°C., 10 hr. at 360°C., 10 hr. at 430°C.
銅-コンスタンタン					
1	4.694	—	8.041	—	熱處理せず
	4.696	+0.05	8.053	+0.25	10 hr. at 315°C.
2	4.693	—	8.040	—	熱處理せず
	4.696	+0.05	8.049	+0.15	10 hr. at 235°C.
	4.696	+0.05	8.046	+0.1	10 hr. at 235°C., 10 hr. at 285°C.
	4.684	-0.2	8.030	-0.2	10 hr. at 235°C., 10 hr. at 285°C., 10 hr. at 360°C.
	4.682	-0.25	8.019	-0.4	{ 10 hr. at 235°C., 10 hr. at 285°C., 10 hr. at 360°C., 10 hr. at 430°C.
クロメル-アルメル					
3	4.522	—	—	—	熱處理せず
	4.540	+0.45	—	—	10 hr. 430°C. 後法却
	4.539	+0.45	—	—	430°C. 加熱後 315°C で 10 hr.
	4.539	+0.45	—	—	430°C. 加熱後 315°C で 20 hr.
4	4.548	—	—	—	熱處理せず
	4.547	0.0	—	—	10 hr. at 315°C.
	4.551	+0.05	—	—	20 hr. at 315°C.
5	4.547	—	7.318	—	熱處理せず
	4.559	+0.25	7.339	+0.5	10 hr. at 235°C.
	4.555	+0.15	7.332	+0.35	10 hr. at 235°C., 10 hr. at 285°C.
	4.560	+0.30	7.345	+0.65	10 hr. at 235°C., 10 hr. at 285°C., 10 hr. at 360°C.
	4.562	+0.35	7.347	+0.7	{ 10 hr. at 235°C., 10 hr. at 285°C., 10 hr. at 360°C., 10 hr. at 430°C.
6	4.528	—	測定せず	—	熱處理せず
	4.541	+0.35	7.316	—	10 hr. at 360°C.
	4.547	+0.5	7.317	—	10 hr. at 360°C., 10 hr. at 430°C.

hot medium から cooler medium に到る温度勾配がなければ熱電對が不均一であつても起電力-温度關係には變化はない。然しながら特殊な場合を除き使用者は此等の重要な條件の一つ或は二つを變化せしめないことは稀であらう。熱電對は使用前に焼鈍せよとの説もあるが多くの使用者は此の必要を感じて居ない。著者は如何なる種類の熱電對が焼鈍に依り起電力がどんなに變化するか實驗を試みた。其の實驗結果を第 4 表に總括して置く。(森 永)

近代包装に於ける金屬の用途 (The Metal Industry, October 8, 1937, 361) 食物、タバコ、化粧品、藥品及び之等に近い物品の入れ物として非鐵金屬を使用する事は目下餘り廣い範圍に應用されて居ないけれど今後充分廣く應用される可能性を持つて居る金屬を包装用として用ふるための宣傳の催しは極めて少ないけれど今後包装用として金屬を用ふ事迄に至る多くの基礎知識を多くの機會に與へなければならぬ。これに用ひらるる金屬としては極めてその数は少ない。但し最近英米に於て發展を續けて居るものとしては Al の入れ物である。

Metal Box Company, Ltd., で示された Al の入れものとして最近巻煙草の入れ物とに極めて薄い Al の tube が最も多く用ひられて居り。又最近 Professor O. W. Hardank で考案された Al で作られた Cigarette boxes は極めて優秀なものであり之等の成功は今後益々金屬包装の用途を廣めるであらう。(高 瀬)

Cupro-Nickel の焼鈍脆性に及ぼす Mn の影響 (Bose, B. K. J. Inst. Metals. 1937 (No. 1) 133.) 或成分のニッケル-銅合金に焼鈍脆性の現象がある事は長い間知られて居る事でこの現象に對して色々説明が與へられて居る。而してこの原因としては今日では Cu-Ni 合金に炭素が少量含有されて居て之が或状態に於て脆性を示す様に結晶粒界に析出するものと考へられて居る。F.C. Thompson, and W.R. Barclay 兩氏は之の現象は炭素がある温度で焼鈍すると結晶粒の境に網目状に析出して之が脆性の原因をなすもので全炭素含有量が 0.04% 以下でも危険であるとした。而しこの量は Cu-Ni-C 系の三元平衡圖が明らかになる迄は了解出来ぬ事である。三島博士もこの系の線圖を研究されて居る。

が之の焼鈍脆性の問題については論じておかない。之の脆性は Cu-Ni 合金の焼鈍温度が 700°C 以上に達した時生じて来るものであつて 800°C で max になるが之は全炭素が或最少 % 合金中に有するときにのみ表はれる

よつて著者は Cu 75% Ni 25% 合金につき焼鈍脆性の現象につき研究し先づこの原因としては free な黒鉛が結晶粒界に析出する事が判た

次に Mn 約 1% を加へると 75~25% Cu-Ni に 0.1% C を含む合金の焼鈍脆性を改良する事が出来るのであるが 1% 迄の Mn 即ち Mn 含有量が 1% より少ないときは Cu-Ni 合金にとけて居る C の量及び焼鈍によつて析出する黒鉛の量に對して殆んど影響を與へぬ事が判た。よつて Cu-Ni 合金の焼鈍脆性を改良するために Mn を添加するとしても 1% 以上を必要とするのである

(高瀬)

熔融マグネシウムの比重 (Hans Grothe und Carl Mangelsdroff, Zeits. Metallk., 29 (1937), 352.) 熔融 Mg の比重は測定者に依て非常に異なる

普通測定に用ひられて居る方法としてはとけた Mg 中に一定容積のものをしてす方法がある

著者も之と等しい原理のもとにとけた Mg 中に電解鐵で作られた櫛の實の型に作たものを用ひて之を吊し見掛けの重さを測定之より浮力を求めてその比重を求めた

それには先づ Mg の酸化を防がなければならぬので最初 KCl 2 LiCl を以て熔融 Mg を Cover したが Mg の酸化を防ぐ事が出来なかつた。依て次に 50% LiCl と 50% Elrasal を用ひ之によつて酸化を防ぎ得た。鏡鐵を吊すには 0.2mm 徑の Blumendraht を用ひたのであるが實驗時間が短かいので浸されぬ

先づ上記の熔融と Mg とを 700°C にとかして次に上記の沈みをつけて比重を測定したのであるがこの際上記の沈みの鐵の線膨脹係數 (20~900°C) は測定により 0.0000140 であるから平均體膨脹係數は約 0.00004 である

よつて Mg の比重は次の式より求められる

$$S (\text{Molten Mg の比重}) = \frac{\text{櫛形の鐵の } 20^{\circ} \text{ の Volume} \times (1 + 0.00004 \times t)}{G} \\ = \frac{G}{v(1 + \alpha t)}$$

即ち各温度に於ける沈みの容積はその温度が解るから $v(1 + \alpha t)$ で求められ G は實測より浮力として出て来るのである。斯くして 675~850°C の比重を求め熔融 Mg の比重に次の如き實驗式を與ふる事が出来た

$$S_{765-850} = 1.584 - 0.00018 \times (t - 675) \quad (\text{高瀬})$$

純度高い 4% Cu を含む Al 合金に及ぼす少量の鐵及び珪素の影響 (Marle and Gayler, J. Inst. Metals, 1737, (No. 1) 75.) 0.6% Fe 1.0% Si 迄を含む 4% Cu-Al 合金に於て鑄造状態又は鑄造後の加工状態又は熱處理状態に於て安定に近い平衡を得る事の不可能な事が先づ本研究に述べてある。次いで Al-Cu-Si-Fe 系に於て上記の如き Fe, Si 量で $CuAl_2$, $\alpha FeSi$, $\beta FeSi$, 及び Si の各相は顯微鏡的に見出し得るが $FeAl_3$ は見出し得ない

Si は 500°C では或量固溶體として溶け込むが 190°C 迄徐冷する間に $CuAl_2$ と共に析出する

0.1% Fe を Cu 4% 合金に加へると常温に於ける時効硬化を妨げるが高温に妨げる事が出来ぬ。然るに 0.6% Fe を含むと非常

に高温に於ける時効を減ずる。上記高温に於ける時効硬化現象は $CuAl_2$ と同様 Si の析出によるものと考へらる (高瀬)

Al 及び銅の冷間壓出に就て (The Metal Industry, Feb 19, 1937, p. 235~236) 過去 20 年間に壓出方法 機械器具の發達は著しきものがあり以前には壓出不可能と考へられてゐたのもでも工業的に生産される様になつたものが少くない。以下 Hooker Process と衝擊壓出に就て述べる。壓出法を大別して熱間壓出と冷間壓出となすが前者は再結晶温度以上で壓出する故に加工硬化は起らない。棒材中大形管はすべて此方法によつて作る。冷間壓出とは再結晶温度以下の加工を稱し相當の加工硬化を伴ふ。先づ Hooker Process では普通の壓出プレスを用ふる代りにクランクプレスで肉厚カップ状の素材を高速に壓出する。此方法は通常の熱間壓出とは次の二點が異なる。即ち材料を常温で絶えず供給するから加工中温度上昇は少いが加工硬化を起すこと、比較的小物を高速で壓出することである。工業的には藥莢と肉薄繼目無管の製造に應用される。此の方法を少しく變更したものは小銅管 アルミニウムその他のカップ及管製造に弘く利用されてゐる。銅管は外徑 3/16'' ~ 3/8'' 範圍のものが經濟的でより大なるものは未だ工業的に成功してゐない。肉厚は 0.004'' ~ 0.010'' で此の範圍より薄くなれば工具を破損すること多く厚くなれば他の方法で安く出来る。長さは 8'' ~ 12'' が一般で最長 14'' である。銅の材質に就て格別やかましいことはないが普通酸素を含有しないものが最良である。水壓機による棒管材の熱間壓出よりも非常に高速度で型を通過するに毎分 2,000 ft の速度に達し材料には殆んど温度上昇はない。加工硬化の爲抗張力は銅に於てさへ 60,000 lbs/in^2 に及ぶ。アルミニウム繼目無小管も同様に作られるが何れも適當に鈍しを入れねばならない

次に衝擊壓出法 (Impact Extrusion) では Hooker Process と反対方向に壓出される點が異なる。即ち Hooker Process では金屬は下型とパンチ間の圓形間隙よりパンチの前方へ壓出されるのであるが衝擊壓出ではパンチの方へ逆に壓出されるのである。平底罐類の製作に當り直徑と高さの關係で如何なる方法が有利であるかが定まるが一般に淺型のものには鉸りが良く深くなるにつれて衝擊壓出が有利になつて来る。製品としてはアルミニウム製カップ及圓筒 真空管 及 變壓器の密閉管 グリースガンその他非常に多い。製品寸法の範圍は高さ 10'' 直徑 1/2~4'' 肉厚 0.003~0.045'' が適當で一般に肉厚は品物の直徑に比例する。衝擊壓出法は又齒磨塗料 クリーム 等の押出しチューブを錫鉛及兩者の合金から製作するに最も適してゐる。亞鉛は直徑 1/4~2'' 厚 1/10~3/8'' のブランクから壓出し徑は製品の直徑と大體同一にすると良い。材料は出来るだけ方向性のないものを使用すべきで方向性が著しいと頂上部が平均になり其の結果側壁が涙れて縁切り作業が非常に困難になる。壓出壓力を減少する爲に 390~480°F にブランクを加熱するのが普通で壓力は 300°F で 87,000 lbs/in^2 , 480°F で 40,000 lbs/in^2 を適當とする (I. K.)

真空及び各種瓦斯中の加熱に依る金屬薄膜の變化 (Trillat, J.J. 桶谷繁雄 Journal de Physique. No. 2, 3, 9. 1937) 陰極線迴折法にて種々の金屬薄膜を検する時其の金屬自身の迴折輪上に更に此れと異な輪所謂 extra-ring が重なつて現はれる事がある。此れに關して Finch 等に依り種々の理論が提出せられたが著者等は金屬薄膜上に脂肪酸の薄膜を人工的に形成せしめて extraring とは此の脂肪酸に依る迴折輪なる事を明らかにした。且條件さへ良

好ならば脂肪酸の単結晶も得る事が出来る事を示した。此の extraring が何故自然に金属膜上に附着するかと言ふに試料の操作に指を用ひるが其の指の脂肪又は実験に用ふるグリースに依るものなる事を論じて居る。又脂肪酸が金属膜上にあれば時日の経過に伴ひ徐々に酸分子が一定の方向に排列し Langmuir が石鹼に於てなした実験に類似せる現象ある事を見た。

1% 内外の Cu を含む金箔を KCN 又は王水で薄め、これを空中で加熱する時金の面間距離に相當せぬ多数の廻折輪即ち脂肪酸に依ることは異なる extraring の出現する事を Trillat が嘗て指摘した。Quarrel 等は空中のみならず N_2 空気 H_2 等の中に於ける加熱によるも此の種の extraring を生ずること出張し其の原因を瓦斯分子の金薄膜表面に於ける吸着に歸したが著者等は此れに承服せず実験を試みた。此の実験の特徴は其の操作の清潔さにある。如何となれば廻折線廻折法は極微量の不潔物に對しても敏感で些細の不注目が誤まつた結論を與へる事の多いのを知居るからである。

実験は Au 箔 (叩き伸ばしに依るもの及び Sputtering に依るもの) を實に KCN 及び王水にて薄め真空中で加熱したが單に Au の再結晶現象を見たのみで何等の extra-ring の出現も見なかつた。然し新しい発見としては膜の極く薄い部分に六方晶系の結晶を有するのを見出して此れを假晶なりとし "B" 構造と命名した。又極めて興味ある事は陰極線廻折法に用ふる如き薄膜 (10^{-6} cm 程度) に於て膜が薄ければ薄い程再結晶温度は上昇する事實である。即ち加工度が一定なる金属膜もその厚さが上記の程度になる時再結晶温度は略其の厚さには比例して上昇するのである。次いで以上の Au 箔を空中で加熱すれば多数の extraring を得たが此れは三宅が反射法に依り見出しを Tenorite CuO' に相當する。此の事實は驚くべきで僅か 1% の Cu が加熱により Au の表面に擴散し來り酸化を受けて intensity の強い廻折輪を與へるのである。此の試料を更に真空中で加熱すれば CuO' の廻折輪は消失するが此れは CuO' が比較的安定であると言ふ事實に符合する。 CuO' に依る廻折輪は屢々 "B" 構造に依る廻折輪と重なつて現はれる。

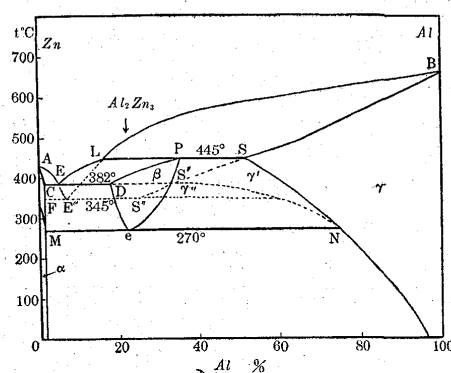
著者等は更に Cu, Pt, Ag 等の薄膜を空中真空中及び大氣 N_2 , H_2 等の雰囲気中で加熱し Ag に於て "B" 構造の出現するを見出したが他のものに於ては Quarrel の説く如き瓦斯吸着現象を見出さず其の原因は恐らく操作の不潔によるものならんとした。

以上を要約すれば (1) 金属薄膜上には自然に脂肪酸の単分子層が形成せられる事 (2) Au 薄膜を真空中で加熱すれば六方晶系の "B" 構造が膜の薄い部分に生ずる事 (3) 再結晶温度は加工度が一定する時其の膜の厚みの函数なる事 (4) 1% の Cu も CuO' を生成して intensity の強い廻折輪を與へ得る事 (5) Ag 薄膜にも "B" 構造が生ずる事 (6) Finch, Quarrel 等の金属表面の瓦斯吸着説は誤謬なる事 (S. O.)

Al-Zn 合金の組織に就て (W. Crönieski, J. Mucharski, W. Winawer. Revue de Métallurgie No. 8 août 1937) 今迄数多くの研究が Al-Zn 合金に對してなされたが固相線も β 相の本質も決定的に定められては居ない。著者等は温度の一定な範囲に於てのみ安定な相に對する理論的興味から此の研究を始めた。研究には熱分析を用ひ且此れと平行して各種の方法に依り β 相の本質を究めた。

熱分析一若しも Al-Zn 合金の凝固の間に不安定な平衡がありはせぬかと加熱冷却及び急冷に依り熱分析を行った。試料は熱分析

中に用ひられる坩堝中へ鑄込まれた。次に合金は固相線の少し下の温度で 3 時間の均一化を受け 6 時間の焼鈍も受けた。分析は Rengade の自記装置に依り行はれた。加熱は電気抵抗爐で 1 分に



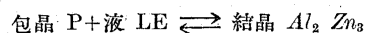
10°Cの割合で温度上昇をなす。急冷の場合には合金は 0.1mm の薄鐵板の坩堝を用ひ氷水中に其の儘投入せられた。其の結果は圖に示す如くである。

β 相と γ 相は熱分析では知られ

ないので種々の温度から急冷せられた試料の顯微鏡組織を検した。 β 相の分解の爲には加熱と冷却の際に觀察された温度の平均をとつた。焼鈍された合金の加熱又は極めて緩徐な冷却に於て AELB と COPSB がそれぞれ液相線固相線である。

β 相は包晶線 LS の温度 445°C 以下に於てのみ安定な Al_2Zn_3 なる化合物を圍繞する固溶體に相當するもの如くである。 Al_2Zn_3 の組成に相當する合金の凝固は Cu-Zn 合金の時に著者の 1 人に依り示された如き法則に従て起るらしい。それで熔解金属中に γ 固溶體の初晶が現出するものは 580°C である。温度が 445°C に達した時 L なる組成の液と S なる組成の結晶とが存在し其等は P なる組成の結晶となる。結晶 S+液 L \rightleftharpoons 結晶 P

包晶 P は Al_2Zn_3 なる組成を持つと考へられる試料よりも Al 含量が高いから結晶 S は液 L よりも早く消失し反應は次の如くなる。



包晶 P が Al_2Zn_3 に相當せぬと言ふ事實は Hanson, Gayler の考へた如く此の化合物を生じないと言ふ理由にはならない。

β 相の研究——これには次の如き方法を用ひた。即ち膨脹計を用

% Al	膨脹 $\times 10^6$			電気抵抗 $\times 10^6$		
	l_{100}	l_{218}	l_{356}	ρ_{100}	ρ_{350}	$\rho_{350}/\rho_{100} = K$
0	24.0	60.1	105.8	7.65	13.53	1.77
5	21.9	57.5	115.5	7.94	14.50	1.82
10	22.2	59.5	123.5	7.39	14.05	1.91
15	22.1	59.5	127.2	7.22	13.69	1.90
20	21.9	58.3	130.2	6.70	13.19	1.97
22	21.9	57.6	130.4	6.42	12.79	1.99
25	22.3	56.7	129.6	6.60	12.86	1.95
27	—	56.5	129.9	6.20	12.14	1.96
30	21.3	55.5	129.6	6.34	12.04	1.90
35	21.4	—	126.4	6.26	11.75	1.88
40	21.8	55.4	126.1	—	—	—
45	20.8	55.3	118.6	6.28	10.80	1.72
50	21.0	55.5	113.2	6.30	11.06	1.75
55	—	—	112.9	6.36	10.85	1.71
60	20.6	53.4	109.0	6.38	—	—
65	21.1	53.9	110.9	6.87	10.94	1.60
70	21.3	54.4	109.2	7.14	10.95	1.53
75	20.1	50.2	86.8	6.34	9.56	1.51
80	19.7	50.3	93.8	5.68	8.09	1.42
85	19.2	—	—	5.30	7.56	1.43
90	20.2	50.6	94.9	4.93	7.42	1.51
95	—	46.6	90.1	4.50	—	—
100	19.2	48.2	85.8	3.87	6.26	1.62

ひ 18°C; 100°C (水) 218°C (ナフタリン) 356°C (水銀) に於て膨脹を調べた。此の水銀の沸點は β 相の安定な範囲内にある。此の結果は表に示すが如くである。

ρ_{350} の曲線のみが明瞭な特異点を持つ。即ち Al_2Zn_3 に相當する所に平な極大を持ち、合金中の β 相存在の限界に相當する Al 70% の所にも特異な點がある。

温度の函数としての合金の電気抵抗の測定をもなした。曲線 ρ_{350} に於て Al_2Zn_3 の組成を示す何等の特異點も現はれない。此れに反し ρ_{100} と K とに特異な點がある。同様にして ρ_{350} 、 ρ'_{350} に等しい β 相生成の際の電気抵抗の増加は田邊の指摘するが如く Al_2Zn_3 の點に於て極大を持つ。 ρ_{350} と ρ_{100} の曲線に見られる 70% Al の特異な點は膨脹の際にも見られる β 相存在の限界に相當するものの如くである。

かくして Zn_2Al_3 の存在は確實と言へよう。

以上を要約すれば

(1) $Zn-Al$ 合金の研究は熱分析、顯微鏡組織に依り β 相の本質の究明を目的とした。

(2) 焼鈍せられた合金の加熱に依る熱分析に於て安定平衡の状態圖が作られた。急冷に依り不安定平衡圖が決定せられた。此れは 445°C に於ける包晶線の缺除と 7% Al 合金の 345°C に於ける不安定共晶の存在に依り前者と異る。此の兩者を組合はせて完全な平衡圖を作た。

(3) 顯微鏡組織に依り不安定共晶の存在が確められ、又急冷の條件に依り β 相から γ 相への連続的變化と共に β 相生成の各段階を決定した。

(4) β 相の研究は温度の函数としての電気抵抗及び膨脹の測定に依り行はれた。此れに依り β 相は部分的に分離した Al_2Zn_3 化合物中へ Al と Zn 固溶せるものである事を示した。

金屬及合金の脱瓦斯と精鍊の問題に就て (Henry Lepp, Rev. de Métallurgie, No. 7, Juillet 1937) 最近迄金屬酸化物は其の金屬自身とかなりの量に於て固溶體を形成するものと考へられて居た。物理的化學的性質の悪化例へば展延性の減少などは此の不純物に依るものであると言はれて居る。従て酸素に對して大なる親和力を有する物質の添加や珪酸鹽、硼酸鹽等を形成させて酸化物を吸収させる如き適當な slag を用ひ、出來得る限り酸化物を減少せしむる様に種々の努力がなされた。然し金屬中の酸化物の役割に對する近年の研究に依れば、一般に信じられて居たとは反對に酸化物が金屬の機械的性質に及ぼす影響は極めて微小なものである事が證明されるに至るのである。

此等の事實から我々は我々が有して居る酸化物の金屬及合金に對する役割に就いて持て居た考を全然改めざるを得なくなつた。又更に還元性瓦斯であるとか、其の化合物即ち水素化物、窒化物、炭化物等の方が酸素よりも一層悪影響を與へる事が知られた。事實、水素、窒素、炭化水素瓦斯等の金屬に依る吸収は極めて重要で、金屬—瓦斯の系に就て化合物が出来るか否かにより吸収が決定されるのである。故に化學的及び熱力學的法則は此の金屬—瓦斯系に對し適用し得る事は既に證明せられた事である。

其上 X 線に依る研究から水素、窒素等は金屬と共に“挿入”固溶體を作る事が知られて居る。“挿入”とは水素等の原子が極めて小なる爲に金屬格子中の空間に入り込む事を意味する。

比較的簡單で小さい原子を有する工業用金屬例へば Mg が水素を固溶する量は殆ど零で Al は極めて少い。然し原子が大きくなる

に伴て固溶性は漸次増加し、(Cr, Mn, Fe, Co, Ni) Cu や Pd, Pt に至れば非常に大となる。

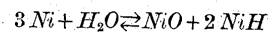
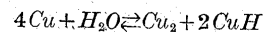
此れに反し酸素は挿入固溶體を作るべく餘りに大き過ぎる。だが置換固溶體を作る程大きくは無い。事實其の通り Al, Mg の如き輕金屬中の酸化物の固溶度は零で Mn, Cr, Fe 等の如きものでは無視し得る程度か又は非常に小さい。唯半貴金屬又は貴金屬 (Cu, Ag, \dots) 等によつて固溶度はかなり大である。以上の理由から酸化……物は結晶の内部に (鋼中の slag の如し) 或ひは粒子の間に沈澱する傾向を持つのである。同様にして H_2, O_2, C, B 等に依り作られる挿入型の固溶體は金屬を硬く脆くする事が知られた。故に金屬の展延性を大ならしむるには能ふる限り此等化合物の含有量を低下せしめねばならぬ。

此の目的の下に最近脱瓦斯の種々の方法が示され工業的に應用されるに至る。其の方法としては真空熔解“活性”瓦斯 (鹽素の如き) 又は“不活性瓦斯に依る處理“Presolidification”等である。

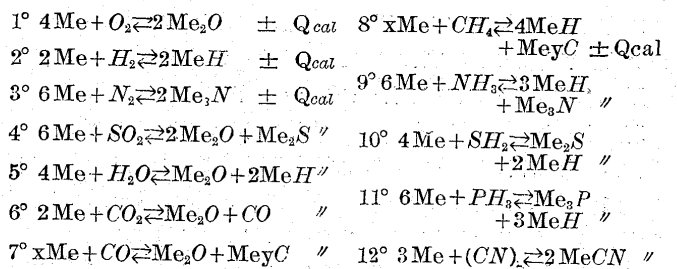
著者が 10 年以來研究を續けて來た脱瓦斯法は此等と異り不純物の分別酸化を行ふものである。

原子の大ききや其の構造に關する最近の知識に準據しつつ純粹に理論的な考察に依り凝固の状態に於ける工業用金屬の酸化物に對する溶解度は極めて小さいか又は局限されて居ると言ふ結論に到達する。この事實は最近の研究により更に確認された。著者は酸化物と還元性瓦斯の共存を次の平衡により調べた。即ち

$2Cu + H_2O \rightleftharpoons Cu_2O + 2H$ 及び $Ni + H_2O \rightleftharpoons NiO + 2H$ 此の平衡中の水素は原子状態にある。又上の平衡は次の如くにも書かれる。



以上と同様に次の現象が金屬の熔解に見られる。



以上の平衡は問題になつて居る金屬の物理化學的性質、温度、成分濃度に依り定まる。

温度因子に就ては熱力學特に Le Chatelier の法則から演繹出来る。即ち温度上昇に伴ひ發熱性 (常温にて) 化合物が熱的分解を起す如き吸熱方法へと平衡は移動する。此れに反し吸熱性化合物は量が多くなる。故に水素化物、窒化物、炭化物等を形成する熱が負の金屬は温度上昇に伴ひ其の量を増加するのである。別言すれば還元性瓦斯の吸収は温度と共に上昇するのである。

次いで成分の濃度因子 C の役割は質量作用の法則で定まる。此の法則に依れば $mA + nB \rightleftharpoons qD + rE$

なる平衡の常數 K は次の等温方程式で與へられる。

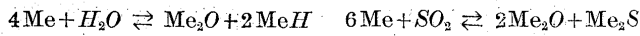
$$K_G = \frac{\{C_A\}^m \cdot \{C_B\}^n}{\{C_D\}^q \cdot \{C_E\}^r}$$

最後に此等の平衡の移動が温度の函数とし知る事が重要である。

$$\text{Nernst に依れば } \log K_p = -\frac{U}{4.56T} + \sum V \cdot 1.75 \log T + \sum Vi$$

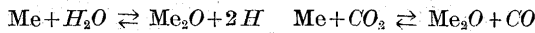
U = 常温に於ける反應熱 ΣV = 瓦斯分子數の代數和 ΣVi = 化學常數の代數和

以上の事より或る金屬が與へられれば其れに對して最も起り易い反應を見出し得る 銅の場合は次の平衡が主として起る



普通の方法に依れば金屬の脱酸により有害な平衡を破壊しようとする 即ち問題になつて居る金屬よりも酸素に對する親和力の強い物質を加へるのである 然し脱酸剤の過剰は金屬と共に燐化物 炭化物の如き硬い物質を作る事が多い 且つ Al_2O_3 , SiO_2 の如きは金屬中に浮遊して残り 伸長性 柔軟性 を害する 其の上還元性瓦斯の過剰の除去は常には容易であり得ない

脱酸の他の方法は適當な slag を形成させるに在る 此等 slag は一般に酸性で酸化物と複雑な化合物をなす 若し熔解が酸性 slag の被覆下に行はれたとすれば平衡中の酸化物の濃度は 珪酸鹽 硼酸鹽等の生成に依り減小する



其の一面燃焼瓦斯は上の平衡の左側の H_2O , CO_2 の供給源とするのであるから反應は左から右へと常に進み金屬中の瓦斯が多くなつて眞鍮等に見られる如く鑄物は多孔質となる 以上の事から分別酸化法が考案されたのである 此の法に依れば實際上 炭化物 燐化物 窒化物の如き望まぬ物質のみを酸化させる酸化剤を選ぶのである 故に酸化剤を適當にとつて熔解温度にて



R = 金屬 非金屬 O = 分別酸化に役立つ酸素 Q = 熱量 なる如くにする

斯くの如き方法に於て酸化物を形成させるが 此れは金屬と固溶體を作らぬし 又酸化物が瓦斯であつても容易に放散されてしまふ

以上を約言すれば或る金屬又は合金に對し適當な酸化剤を選び 此の中の酸素濃度を増加せしむれば平衡は質量作用の法則により右から左へと移動する 此の時適當な slag が存在すれば其の酸化により生じた物質を全部吸収してしまふ

以上の處理により著者の得た結果を示せば次の如くである

合 金	抗 張 力 kg/mm ² dia. 13.8	弾性限界 kg/mm ²	伸 長 率 % L=100mm
青銅 (10% Sn, 2% Zn)	36	16	56
モネルメタル	50	22	55
青銅 (10% Sn)	45	18	70
青銅 (12% Sn)	47	19	65
青銅 (14% Sn)	50	21	60
青銅 (14.5% Sn)	53	26	52

此處に興味ある事は錫青銅の如く固溶體が或る範圍に限定せられて居る合金に於て、以上の處理をなす事に依り常温でも高温でも展延性を有し 固溶度は Sn 14%まで上昇する 故に Cu-Sn 合金平衡圖は改訂するべきであると言ふのである (S.O)

9) 化學分析

少量試料中のスペクトル分析 (Ewing, D. T., Wilson, M. & Hibbard, R. T.: Ind. & Eng. Chem., 9 (1937), 410) 本文は普通の分析方法では試料が少量過ぎて 分析不可能程度の試料から Ca, Mg, Mn, Na, P 及び Fe の分析を行つたものである 使用した方法は Nitchie の使用した方法と同様であつた 即ち測定される物質の既知量を含む一組の標準液のスペクトルと試料のスペクトルを求めた スペクトル線の濃さから Twyman 及び Hitchen の

方法で式が誘導される 此の標準曲線から未知のものが直接測定される 使用した装置はボッシュロムの水晶スペクトルグラフで 試料の勵磁は 15 A. 300 V 發電機に依り 直流で黒鉛電極に電弧を飛ばした 廻轉セクターベスリットに達する入射入線のフラクションを制御した 線の濃さはボッシュロムの密度比較測定器を使用した 徑 8 mm の Acheson 黒鉛棒を電弧を飛ばすのに便利な長さに切斷する 一端に約 7 mm 深さの穴を穿ち 液の 0.1 cc を crater 中に置いた 電極は 110°C で乾燥し陽極とする 陰極は同一棒から切斷した同一長さのものである

Ca の測定に使用した特殊黒鉛棒は全く不純物を含まぬものを使用した 此の物質は多量の試料を充填する容器となり 又試料の酸化が完成する迄に多くの炭素スペクトルを抑える方法として役立つ

此等の研究中に報告された金屬中の鹽化物は他のものよりも金屬質の鋭いスペクトル線を出す様である 種々の鹽化物に就て試みて見た 鹽化亜鉛は容易に酸化し 鹽化鉛は不溶解であつた 大量の鹽化ナトリウムは焰がゆれて均一な露出が不可能であつた 鹽化アンモンを使用すると電弧の状態が良くなり 露出も均一になるが 分析に供する物質のスペクトル線は鋭くなく明瞭さに乏しい 然しながら 10% 鹽化ナトリウムと 90% 鹽化アンモンとの混合物は電弧も安定で線も鋭く現はれる 標準 Ca は高品位の硝酸鹽として 2 g Ca を 5 g 鹽化ナトリウムを含む 1 l の液に溶解し 同量の鹽化ナトリウムと 鹽化アンモンを含む液で稀釋して Ca の濃度を種々に變化せしめる 得た量の 1 cc は Ca 1.0 0.5 0.3 0.2 0.1 0.075 0.05 0.03 0.02 0.01 0.005 及び 0.0025 mg を含む様にした

標準 Mg は鹽化マグネシウムを溶解しその 1 cc は Mg 5.0 2.5 1.0 0.5 0.3 0.25 0.2 0.1 0.05 0.025 0.01 及び 0.005 mg を含む 標準 Mn は鹽化マンガンに Mn として 2 g を含む様に溶解した 稀釋して 1 cc 中に Mn 1.0 0.5 0.25 0.1 0.05 0.025 0.01 及び 0.005 mg を含有せしめた 標準 K は鹽化加里を 1 l に K として 30 g を含む様に溶解した 稀釋して 1 cc 中に 30 25 20 17.5 15 12.5 10 及び 5 mg を含ましめた 標準鐵及び標準磷は次の様に作つた 即ち鐵は硫酸アンモニウム第 1 鐵 磷は磷酸加里として鹽化ナトリウムと鹽化アンモン中に溶解した 鐵の濃度は 1 l 中に 1.0 0.5 0.25 0.1 0.05 0.025 0.01 0.005 及び 0.0025 mg とする 磷の場合は鐵の 2 倍にとつた 植物性の灰分の分析には 0.05 g を conc. 鹽酸 1 cc で處理後 1 時間放置する 此の液に對して鹽化ナトリウムと鹽化アンモン液を全量 10 cc に加へる K の場合も液 10 cc に對し灰分 0.2 mg を含む以外同様に行ふ 同上の灰の液は鹽を 4.5% 鹽酸中に溶解して分析を行つて得た結果 1 l 中に Ca 0.7 g Mg 0.4 g Mn 0.01 g P 0.15 g Fe 0.05 g 及び K 1.4 g の濃度であつた 乾板はイー

第 1 表

物 質	露出時間 (秒)	light sector transmission %	つた 乾板はイー ストマン 33 を使 用し 現象液は D- II で現象した 乾板を露出に準備 してスリットを開 き電極を調節する 電弧の瞬間から 15 秒毎に乾板を新し い位置に迅速に移 動せしめる
K			
in 9% acid	40	5	
in NH-Na base	40	5	
in Ca-Mg base	60	6.25	
Fe & P			
in NH-Na base	60	5	
in Ca-Mg base	90	6.25	
Fe	60	2	
Mg	40	3.125	
Mn	40	2	
Ca	40	1.625	

かくして 15 秒置きに氣化した各物質の比較量が測定されると同時に適當の露出時間が決定される 乾板上に現はれた結果から各物質の露出時間が解る 分析に使用する大きな線が最大の黒きを得る様に充分な光を使用した 此の方法では線の濃淡は濃度が減ずれば薄くなる スリットに達する光の量は廻轉セクターで調節する 第 1 表は電流を 10amp. に保持したときの各物質に對して使用した露出の状態を示すものである

各種分析から得た線の黒きは密度比較測定器で讀む くもりのない乾板のみを使用した 氣化状態はそれぞれ異なるが K の氣化は非常に迅速で實際には 4-5 秒で消失した 概して氣化は徐々に初り漸次最大値に達し 徐々に減少する Mn は最初に急激に氣化し 大部分は 45 秒で消失する 然しながら痕跡は 45-60 秒位續く様である

Mg は完全に氣化しないが Mn と同様に 45 秒もかゝれば大半

	Å	mg/cc	
Ca	3185.87~3179.33	0.001 ~ 5	は燃えて失ふ Ca は
K	3446.37~3447.38	1 ~ 50	痕跡が残るときは一
Fe	2598.08~2599.40	0.0005 ~ 2	定しないが大體 Mg
Mg	2776.71~2779.85	0.001 ~ 5	と同様である Fe
Mn	2576.12~2605.69	0.001 ~ 5	は本實驗では他の 6
P	2536.38	0.01 ~ 10	元素に比して永續性

に富む様であつた

充分な條件で各元素の多くの線を測定すると第 2 表の様になる

(T. M.)

鋼中の珪素定量に就て (George Charpy, C. R. Acad. Sci. No. 12, 20 Sep. 1937) 工業的使用の立場から鋼の性質を定める規格の爲に化學分析を用ふる事は餘り行はれては居ない 然し其の適用は段々と増加して居るし 且つ將來に於ても其の適用範圍は 製鋼に用ひられる組成の複雑化するに伴つて確かに擴大するであらう 此の新らしいと考へられる化學分析の適用が實際上の困難を惹起せぬ爲には 豫め各種の研究を行ひ特に製品が用ひ得べきか否かを判定する爲に 信すべき正確度を定めねばならぬ

著者は廣汎な問題中鋼中の珪素定量と言ふ極めて特殊なる場合に就き幾つかの考察を集録し且つ試験を行ふ事は非常に興味あるものと信ずる 事實 此の問題に關して既に技術家の間に論争があつたのである 著者は著者の到達した結論を確める爲に熟練せる製鋼工場の技術家達の協力を得た事を附加する 何故かと言ふに 毎日鐵鋼の分析を行つて居る技術家達は其の分析に不熟練な研究等に於ては到底達し難い正確度に達し得る事は疑ふ餘地が無いからである

著者等は普通の製造法に依る各種の鋼に對し酸化珪素及び其の他の化合物の通常行はれる定量法を用ひた 又試料としては他に種々の元素を合成して標準試料となした

鋼中の珪素定量の最も廣く用ひられる方法は 鋼を酸の混合物(大抵は硫酸と硝酸の混合物)中に溶解し“白煙”の生ずる迄濃縮して酸化珪素を沈澱させ 更に此れを稀釋し濾過して殘渣の重量を測定するのである

酸の蒸發に依り濾紙上に沈澱した酸化珪素を集める事は 沈澱物が白色である爲に見難く且つ乾燥すれば軽くなる爲にデリケートな

仕事である 其の上 硝子器や陶器が侵されたり 砂槽から由來する微細な壁の事を考慮に入れば實際上其の正確度が餘り高まらぬのは當然であると言へよう 實際に多くの分析結果を見ると百分率の小數點以下 2 桁目で 2 位の差は問題にならぬと言ふ結果である 同一試料で 同一方法で 多くの熟練せる化學者に依り行はれた分析結果は常に約 0.02 程の差を與へた 普通の工業分析に於ては差は更に大で上の値の 2 倍にもなつて居る

上述せる事は 珪素含有量を與へると考へられる酸中の殘渣の秤量の場合に言へるのである 然し此の殘渣中には他の物質特に或る酸化物が含まれる事があるのである 殘渣が白色で無い場合は他の酸化物があると言ふ事が直に知られるが 製鋼の際沈靜作用の目的で加へられた Al の酸化物が存在する時は知る事は不可能である かくの如き事實に由來する誤差を避ける爲に 殘渣を弗化水素で處理し 酸化珪素を揮發させ かくして Al_2O_3 のみを残す方法が考へられて居る 著者等は此の操作が果して如何程の効果あるものかを種々の合成試料に就き試みた 弗化水素は全酸化珪素を揮發せしめる事は確かである 然し酸化珪素に限つて居り 其の使用によつても誤差が増大せぬ事を知た 酸化珪素が弗化水素の作用により揮發して殘渣の重量は減少するが 其の減少度は鋼の製法に依り非常な差がある 屢々其の減少は零であり 又或る場合には 0.015 又は其れ以上に達する事がある 以上の方法で得られた Al_2O_3 は 熔解せる鋼中へ沈靜作用の目的を以て加へられた Al が酸化され 微細な粒子となつて熔鋼中に浮游して居るものみに由來すると思はれる 事實沈靜の目的で加へる Al の分量を増加しても以上の殘渣中に見出される Al_2O_3 の重量には大した變化が無い

弗化水素に依り揮發された酸化珪素は 2 つの異な所から由來して居る 即ち鋼中に熔解されて存在し分析の際酸により酸化を受けたもの及び既に酸化されて居る熔鋼中に浮游して居るものが此れである 此の 2 部分の分離は屢々試みられたが極めて困難なるが如くである 確實な結果を與へると思はれる唯一の方法は未酸化の珪素のみを揮發せしめる所の鹽素瓦斯に依り鋼を侵蝕せしめる事である 勿論其の適用は極めてデリケートである 此の方法は酸に溶解せぬ殘渣の秤量により得られる珪素含量百分比を更に減小せしめる

以上の注意が冶金學作業の結果に及ぼす改革の一例として 著者等は珪素 0.03 以下と言ふ小規格を満足し 且つ Al により沈靜された 2 つの鋼鑄造物に就いて述べよう 第 1 の試料は殘渣の秤量から珪素 0.024 を得た 此れを更に弗化水素と鹽素瓦斯で處理する事により珪素含有量 0.01 となつた

第 2 の試料は酸の處理に依り極めて多量の殘渣を與へ珪素含有量 0.055 となつたが 弗化水素の處理で 0.041 となり 鹽素瓦斯の處理で珪素含有量 0.028 にまでなつた

此の一例から 鋼の分析方法の異なるにつれて 規格に合格するか否かの差を生ずる事が明らかになつたであらう 此處に於て著者等は今まで比較的閑却せられて來た事ではあるが 化學的な規格に關する總べての事は其の分析の場合に用ひられる方法を詳細に記述する事が必要であると結論する

(S. O.)