

タングステンの耐酸化性に及ぼすクロムの影響に就て

(日本鐵鋼協會第 19 回講演大會講演 昭和 13 年 4 月)

石 田 四 郎*
麻 田 宏*
東 村 三 郎*

THE INFLUENCE OF CHROMIUM UPON THE OXIDIZING PROPERTY OF TUNGSTEN AT HIGH TEMPERATURES.

Siro Isida, Hiroshi Asada and Saburo Higashimura.

SYNOPSIS:—As is well known, tungsten has the highest melting point among the metals known at present and is one of the metals having the highest tensile strength at high temperatures. It is, however, one of the most oxidizing metals at high temperatures in the presence of air. The authors attempt here to investigate the influence of chromium added to tungsten upon the improvement of the properties of this material and the removal of the defect.

The preparation of the *W-Cr* alloys was the most difficult task. Many attempts for the preparation of samples by sintering powdered tungsten and chromium had failed, but finally it was succeeded with the thermit process.

In Table 2, the compositions of the samples by chemical analysis are given. It will be seen that a certain amount of aluminium, say 5 percent, is always present as a result of the preparation by the thermit process. In this paper, the *W-Cr* equilibrium diagram is first dealt with. In Sargent's paper, the existence of W_7Cr_3 , WCr_3 and WCr_7 is proposed, but it appears to the authors that there is no other literature regarding the *W-Cr* equilibrium diagram.

In the present research on the diagram, the melting temperatures, microscopic structures, X ray analyses and hardness were investigated in order.

The melting temperatures of the samples were too high to be determined by the ordinary laboratory method. As a result of the observation of the microscopic structures of the samples in the state as cast and annealed at 1200°C for a long duration, the aggregation of the small particles are seen. These structures differ considerably from those which appear in the samples prepared by the ordinary melting process, but they are nearly the same as in the samples containing chromium of from zero to 400/8 in atomic percentage. The X-ray analyses were made by the reflection method, and as is shown in Fig. 3, and Fig. 5, it was found that a solid solution of chromium exists in tungsten in a range from zero to about 26% of *Cr*, and a solution of tungsten exists in chromium from zero to about 32% of *W*. The result of the hardness tests is shown in Fig. 4. This curve indicates that the hardness of the samples rapidly increases as the percentage of chromium in tungsten increases, but the maximum point of the hardness in the curve is somewhat shifted towards the lower chromium side from the limit of the solid solution on chromium in tungsten obtained by the X-ray analyses. In this paper, however, the result of the X-ray analyses is adopted for the solid solution range of chromium in tungsten. Anyhow, the existence of some solid solution ranges in the *W-Cr* binary alloys is certain notwithstanding Sargent's proposition referred above. The authors consider that Fig. 5 is a portion of the supposed *W-Cr* equilibrium diagram. From the above investigations, the fact of the existence of the solid solution of chromium in the *W-Cr* alloys is presumable, and also the high resistance to oxidation at high temperatures in the presence of air of the solid solution containing chromium. Therefore, oxidizing tests at 900°C were carried out for the prepared samples, the results being shown in Fig. 6. From this curve, the oxidizing property of tungsten at high temperatures is found to be greatly improved by adding about 13 percent of chromium to tungsten.

目 次

1. 研究の目的

2. タングステン・クロム合金の製作

- (1) 粉状金属(氧化物, 鹽化物, 金属)の水素气流中での還元, 装置, 酸化タングステン (WO_3) の還元, 酸化クロム (Cr_2O_3) の還元, 3/8×100 原子%クロム (14.5 重量%クロム) の還元, 鹽化クロムの還元, 粉状金属タングステンと粉状金属クロムとの混合物の焼結

- (2) 酸化タングステンと酸化クロムとの混合物のテルミット還元法に依るタングステン・クロム合金の製作, 方法, 原料,

3. タングステン・クロム合金の平衡圖の豫想

- 成分, 熔融點, 顯微鏡組織, X線分析, 硬度試験, 綜合

4. クロムがタングステンの耐酸化性に及ぼす影響

5. 結 論

1. 研究の目的

* 航空研究所

タングステンは現在知られて居る金属の中で熔融點の最

も高い金属で、従て高温の抗力も高い金属であるが、缺點として高温に於ては耐酸化性の最も劣悪な金属の一つである。

此の研究はタングステンの此の缺點をクロムを添加する事に依て改善し得るや否やを知らんとしたものである。

2. タングステン・クロム合金の製作

Golin, J. Smithells¹⁾に依れば金属タングステンと金属クロムの粉末を混合して所望の形に壓搾して1,625°Cの水素気流中で焼結すると、極めて硬質の合金が得られる。而して20%クロムのものは複雑な組織で金刚石の代りに使用される位硬いと事である。

此の研究に於ては先づ次の2方法を試みた。

1. 粉状金属の水素気流中での焼結。
2. 酸化タングステンと酸化クロムとの混合物のテルミット還元法に依るタングステン・クロム合金の製作。

第1の方法に於てタングステンは粉末状のものが市販に容易に求められるが、クロムは求められないので、先づ粉末クロムを作る研究を行たがクロムの特性上新鮮面を有する金属粉末を得る事が遂に出来なかつたので此の方法は中止した。

第2の方法に於ては酸化クロムのテルミット還元条件と酸化タングステンのテルミット還元条件の差違に基く僅かの困難に遭遇したが、遂に適當なる条件に依てタングステン・クロム合金を製作する事が出来た。

(1) 粉状金属(酸化物, 鹽化物, 金属)の水素気流中の還元

[I] 装置 第1圖に示す様な装置を使用する。

[II] 酸化タングステン(WO₃)の還元 酸化タングステンは水素気流中では約800°Cで還元されると云はれて居る。先づ800°Cで1時間水素気流中に保持したが還元

されたタングステンの粒は黒灰色微粒であつて顕微鏡組織を見ると還元したタングステンの粒子は金属光澤を有して居た。

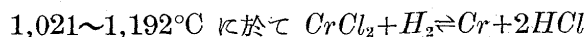
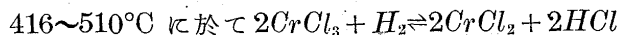
[III] 酸化クロム(Cr₂O₃)の還元 酸化クロムの水素による還元は1,200°C以上と云はれる。先づ磁製ボート中に粉状酸化クロムを入れ、之れを約150°Cでよく乾燥した後秤量した。秤量したものをその儘爐に入れ1,200°Cで水素を通じながら1時間保持し、冷却の後再び秤量した。計算上約3%の酸化クロムが還元された。其の顕微鏡組織を見ると粉状酸化クロムの外に金属光澤を有する小粒が處處に見られた。此の實驗によれば酸化クロムは更に高温でなければ完全には還元出来難いと思はれる。

[IV] 3/8×100原子%クロム(14.5重量%クロム)の還元 秤量した酸化クロム及び酸化タングステンをよく混じ、一度乳鉢で粒子を一様にした後電気爐に入れる。1,200°Cで水素を通じながら2時間保持した後冷却する。外見上は最初混合したまゝのものより稍々黒味を帯び、全體として黒綠色である。

顕微鏡での觀察は、小粒子の混合部と金属性の塊とが見られ、此の金属性のものは主としてタングステンと思はれる。他の粒子は單獨の酸化クロムとは多少違ふが之れに近いものと思はれる。此の實驗から混合状態に於ても酸化タングステンは還元され易いが、酸化クロムは單獨の場合と同様に還元され難いものと云へる。

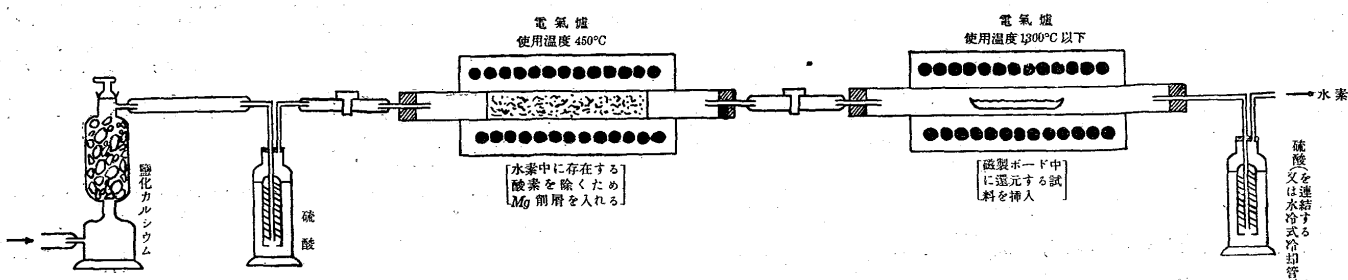
[V] 鹽化クロムの還元 鹽化クロムを乳鉢により稍々粉状に近くした後、電気爐に入れ水素を通じながら1,200°Cで2時間保持して冷却した。

此の場合の反應を挙げると



發生した鹽酸を除くため第1圖(還元装置)右端の硫酸洗滌

第 1 圖



¹⁾ Golin, J. Smithells, Tungsten, A Treatise on its Metallurgy, Properties, and application P 145.

礬の代りに水冷式冷却管を用ひ鹽酸を水に吸収せしめる様に装置した。

實驗中 400°C 近くで一度激しくガスが発生して其の後 1,070°C で再びガスが発生した。これは前の反應式から説明し得られる。

實驗の結果は

(1) 酸化クロムは粉状にする程還元し易く塊状のものは一般に其の表面だけ還元される傾向がある。

(2) 還元したものは外見上黒灰色である。

(3) 磁製ボート中の試料の表面は一般によく還元されて多少焼結した傾向があるが、内部(底部)に向ふに従て還元され難く、鹽化クロムのまゝ残存して居る傾向がある。

〔VI〕 粉状金屬タングステンと粉状金屬クロムとの混合物の焼結 以上の諸試験に依て粉状金屬クロムを得る事の容易で無いことを知たので、次に金屬クロムを粉末にしたものに就て研究する事とした。

先づ粉状金屬タングステンと粉状金屬クロム(1/10% 鹽酸で洗滌して表面の酸化被覆を除いて此れを水素氣流中で 1,200°C まで加熱して水分と鹽酸とを除去した。従てクロム粒の表面には鹽化クロムの被覆が附着して居る)との混合物を一度乳鉢でよく混じた後電氣爐に入れて水素を通じながら 1,250°C で 1.5 時間保持した後冷却した。此のものは多少焼結した傾向があるが、それは部分的で粒と粒との間に空隙があつて多孔性であつた。黒灰色で多少金屬光澤を有して居た。顯微鏡で見るとタングステン・クロム單獨のものゝ外に一部分合金した様な粒も見られた。更に焼結温度を高むる目的で以上の試料を鐵合金製の容器に入れて蓋を熔接した後高周波爐で鐵の融解するまで温度を上昇させて 30 分~1 時間 保持後冷却したが、是は以前のものより更に焼結した傾向はあるが依然多孔性で容易に粉碎される程度のものであつた。

以上の實驗の結果此の程度の方法では焼結は不可能である様に思はれる。

尙各々の粉末を壓縮したものゝ焼結の研究は實驗の途中で中止した。

(2) 酸化タングステンと酸化クロムとの混合物のテルミット還元法に依るタングステン・クロム合金の製作 次に述ぶる原料を使用して先づ坩堝内に酸化タングステン、酸化クロム、アルミニウム粉末、螢石を適當量混合装入して豫熱を必要とするものは、電氣爐内で所要温度に保持した後爐から取出し直ちに過酸化バリウムの點火剤を表面に散布し、マグネシウムリボンで點火してテルミットの反應を起させる。

反應が終れば、坩堝の冷却するのを待て反應物を取り出し金屬と熔滓とを分離する。

其の際の方法及び原料は次の様である。

1) 方法 黒鉛坩堝 (No.5) の内壁にマグネシヤクリンカーの粉末を裏付し自然乾燥した後一度之を 1,000°C 近く加熱した後使用する。又アルミナ製坩堝は厚い良質のものは使用出来るが、薄いものは急激な反應熱のために坩堝が破壊する。又發熱量の大きなものでは、坩堝の一部が熔解(熔融點 1,700°C 以上)して金屬が流出する事がある。

2) 原料

(a) タングステン及びクロムの酸化物

タングステンの酸化物……三酸化タングステン WO_3
(99%?)

クロムの酸化物……酸化第二クロム Cr_2O_3 (98.5%?)

以上二者の純度は明かでないが、實際の使用には 100% のものとして計算する。

(b) 粉状アルミニウム 此の方法に於ける粉状アルミニウムの粒の大きさは合成上最も重要なるものゝ一つである。

實驗の結果酸化タングステンと酸化クロムとの混合物を粉状アルミニウムで還元する際、酸化タングステンの多量な場合は、粉状アルミニウムの粒が小さい程反應は爆發的に起て、火花となつて酸化物を飛散させるので其の回收率は著しく減少する。

此の缺點を除去するためには粉状アルミニウムの粒の大きさを相當大ならしめねばならぬ。例へば酸化タングステンのみの還元には粉状アルミニウム 10 メツシ以上のものを使用すれば相當の好結果が得られる。

酸化クロムの多量な場合は粉状アルミニウムの粒の大きさを如何程小にしても、又粉状アルミニウムの量を如何に變化しても、其の反應は至て緩慢で、常に試料の表面近き部分のみ作用し底部にまで達しない内に温度が降下して反應が中絶する。此の缺點を補ふためには外部から相當の熱量を供給し、反應温度を高める必要がある。そこで粉状アルミニウムとして相當小粒なるものを使用し、全試料を或程度高温に加熱した後直ちに之れに點火を行ふ事に依て反應を完了させる事が出来た。

例へば酸化クロムのみの還元には粉状アルミニウム 20 メツシ以下のものとし、豫熱温度約 500~550°C に保持した後直ちに點火すれば、反應は極めて順調に起て金屬クロムを得る事が出来る。

以上の理由で、此の合金の製作に使用する粉状アルミニ

ウムとしては10メッシュ以上のもの、10メッシュ以下のもの、20メッシュ以下のもの、3種とした。

(イ) 粉状アルミニウムの粒の大きさ 実験の結果第1表に示す条件は相当良好なるものであった。

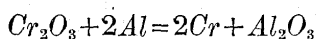
第 1 表

Cr原子%	豫熱温度°C	Al 粒の大きさ	回収率(約)%
0(W)	20	10メッシュ以上	19
100/8	20	10メッシュ以下	20
200/8	20	10メッシュ以下	26
300/8	300	10メッシュ以下	36
400/8	300	10メッシュ以下	—
500/8	300	20メッシュ以下	55
600/8	300	20メッシュ以下	—
700/8	500~550	20メッシュ以下	72
800/8	500~550	20メッシュ以下	75

(ロ) 粉状アルミニウムの混合量 金属クロムの製造に關する文献²⁾によるとアルミニウム量を反應量より多量に使用したときは回収率は増大するが純度は悪くなる。アルミニウム量を反應より少く使用するときは回収率は減少するが純度は良くなる。従て純度高く且回収率を大ならしむるには粉状アルミニウムは其計算量の95~100%が適當であつて其の際の回収率79%、純度97%、であると報告されて居る。

此の研究では酸化タングステン及び酸化クロムと粉状アルミニウムとの混合比は次の反應から其の當量を使用した

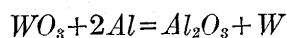
a. Cr_2O_3 の場合



152 54 104

Cr_2O_3 100: Al 35.5: Cr 68.4

b. WO_3 の場合



232 54 184

WO_3 100: Al 23.3: W 79.3

c. Cr_2O_3 と WO_3 とを混合した場合

即ちタングステン・クロム合金の製造には、酸化クロム酸化タングステンの混合物が上記 a, b 反應式から還元される時合金の成分が原子%で $1/8 \times 100\% Cr$, $2/8 \times 100\% Cr$... $7/8 \times 100\% Cr$ となる様に粉状アルミニウムの量を計算した。

但し此の實驗では試料の全量は何れも約350grと定めた

(c) 熔劑 此の製法に於ては、多量の酸化アルミニウムが出来るので反應が不完全になつて熔滓中に金属の殘存

する傾向がある。この様になると著しく回収率が低下するから熔滓の流動性を増加する目的で原料中に螢石を添加する。其の添加量は $(Cr_2O_3 + WO_3)$ 總量の約3~5%とした。タングステン及びクロム側の場合は其の量3%で充分であるが、中間成分 $4/8 \times 100\% Cr$, $5/8 \times 100\% Cr$, $6/8 \times 100\% Cr$ 附近のものは熔滓との分離が困難なために5%を使用した。

(d) 點火劑 點火にはマグネシウムリボンを使用するが尙點火を促進させるため原料上に過酸化バリウム10、アルミニウム粉末1の割合の點火劑約5grを使用した。

3. タングステン・クロム合金の平衡圖の豫想

WとCrとの平衡圖の研究されたものは無いSargent³⁾は酸化タングステンと酸化クロムを混合して、之に甘蔗糖を燃焼した炭素を混合したものをモアサン電気爐中で加熱してタングステン・クロム合金を作た。而してタングステンとクロムとの間には W_7Cr_2 , WCr_3 , WCr_7 の金属間化合物があると云て居る。是以外には認む可き文献が無い。

(i) 成分 テルミット法に依り合成されたW・Cr合金の成分は計算値と必ずしも一致するとは考へられないので化學分析で實際の成分を決定する必要がある。尙此の合金には製法上少量のAlを含有すべき筈であるので併せてAl及び鐵の分析も行った。

此等の結果を示すと第2表の様である。

第 2 表

試料 No.	計算量(Cr)		分析量(重量%)			W rest
	原子%	重量%	Cr	Al	Fe	
0	0(W)	0(W)	0	6.05	0.47	rest
1	100/8	3.88	4.19	5.63	0.22	"
2	200/8	8.61	8.01	5.56	0.23	"
3	300/8	14.49	11.93	5.33	0.19	"
4	400/8	22.03	16.16	4.75	0.27	"
5	500/8	32.02	26.05	4.33	0.44	"
6	600/8	45.88	41.54	3.54	0.69	"
7	700/8	66.42	78.47	0.26	0.13	"
8	800/8	100	95.73	0.47	0.07	—

(ii) 熔融點 文献によると

タングステンの熔融點 3,400°C

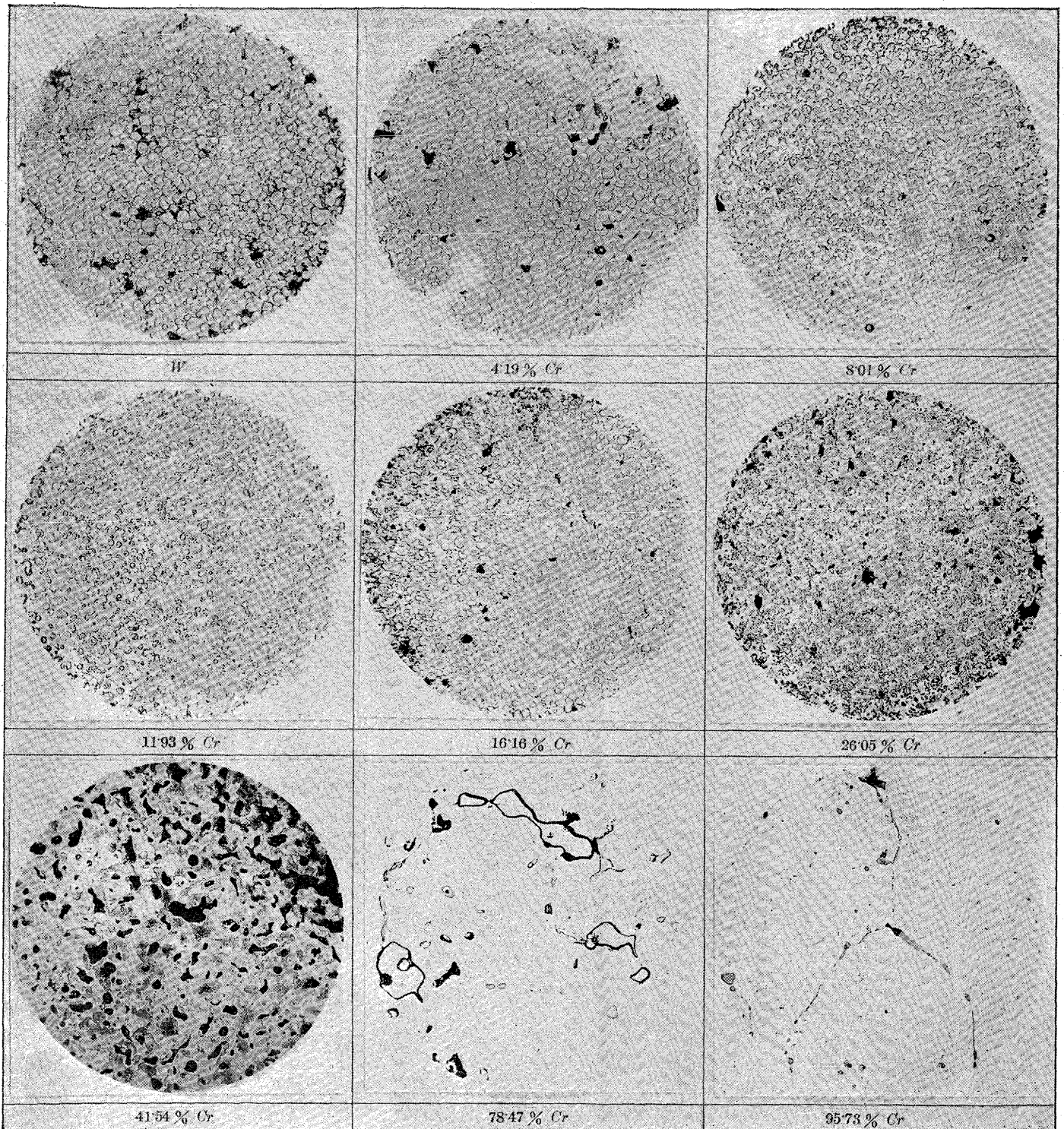
クロムの熔融點 1,765°C

である。製作した0, $1/8 \times 100$, $2/8 \times 100$, ... $8/8 \times 100$ 原子% Crの眞の熔融點は餘りに高温の爲め測定し難いが何れも1,200°Cでは熔融せられない。

²⁾ 大阪工業試験所報告第14回 第12號(佐野正夫; 金属クロム製造の研究)

³⁾ J. Am. chem. soc. 1900 (22) 783.

寫眞 1 *W-Cr* 合金の顯微鏡組織 鑄造狀態 ×150



(iii) 顯微鏡組織 製作した合金の顯微鏡組織は寫眞第 1~第3の通りである。

寫眞 1 鑄造狀態 (150 倍)

寫眞 2 水素氣流中で 1,000°C 10 時間加熱して爐冷したものの (150 倍)

寫眞 3 更に 1,000°C, 10 時間, 1,200°C, 20 時間加

熱したもの (150 倍)

但し腐蝕剤は *W·Cr* 合金の場合は王水で數分間煮沸するのであるが、之を更に黃血鹽 30% を含む苛性ソーダ溶液に數分間浸漬させると腐蝕面は一層綺麗になる。クロムは鹽酸溶液で腐蝕せらる。

写真 2 W-Cr 合金の顕微鏡組織 熱処理せるもの 1,000°C 10 時間 ×150

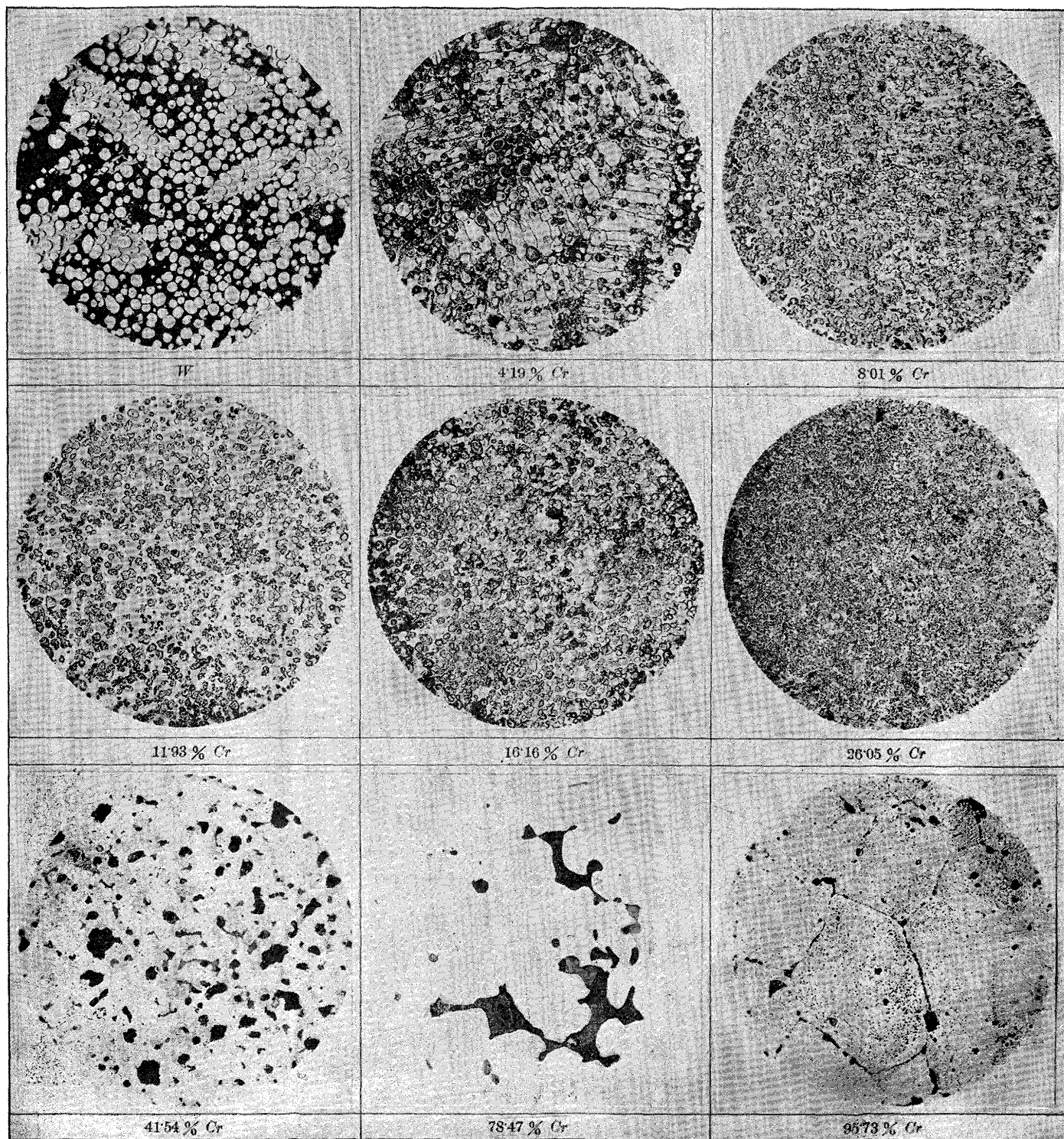
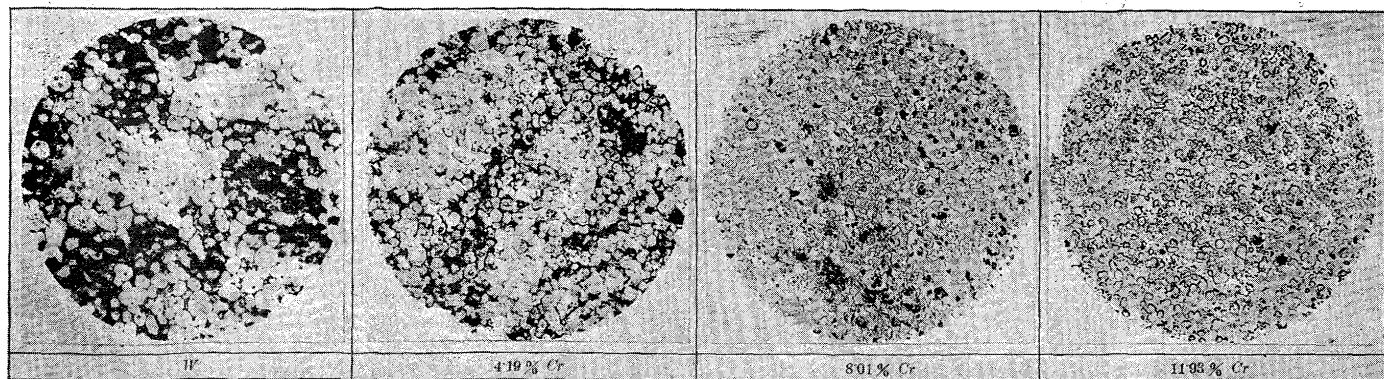
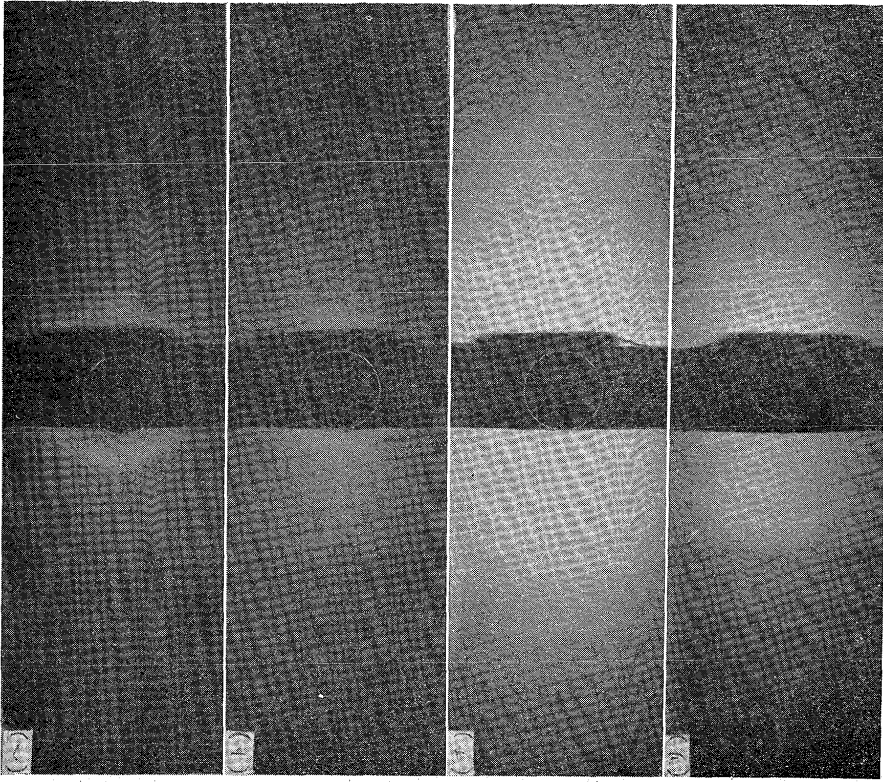
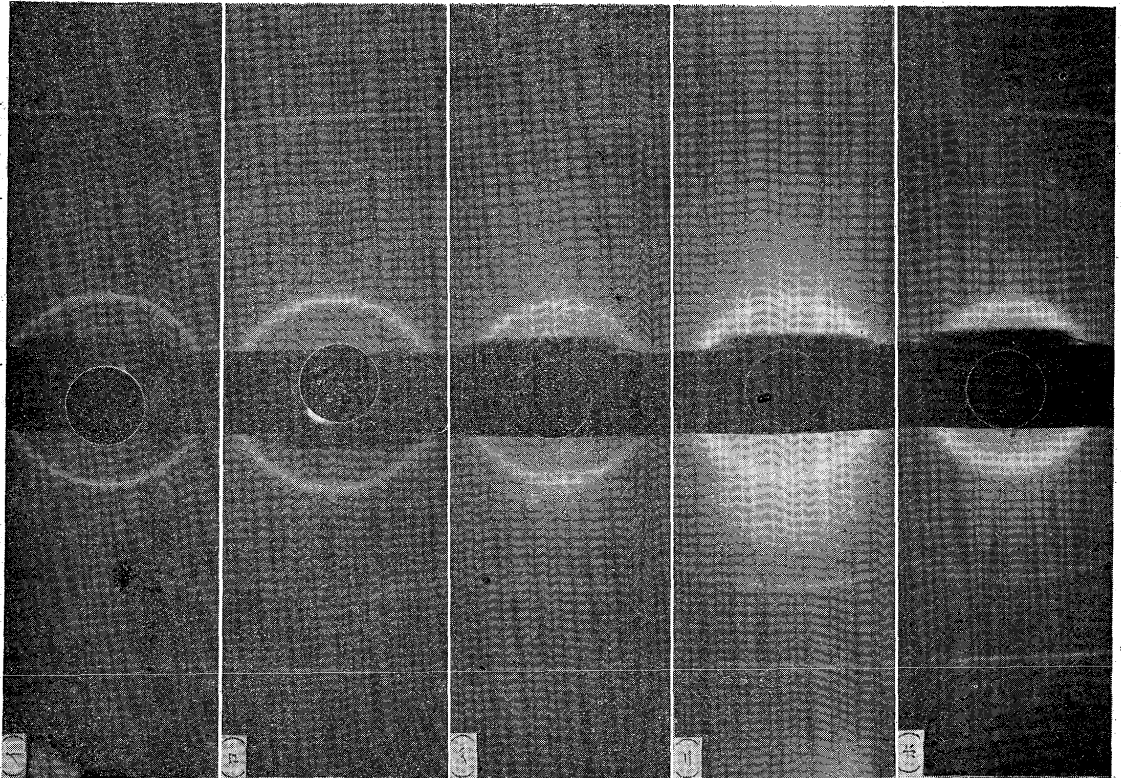


写真 3 W-Cr 合金の顕微鏡組織 熱処理せるもの 1,000°C 20 時間 1,300°C 20 時間 (×150 縮寫す)



寫眞第 4 A $F_{02} \sim K$ 線に依る廻折

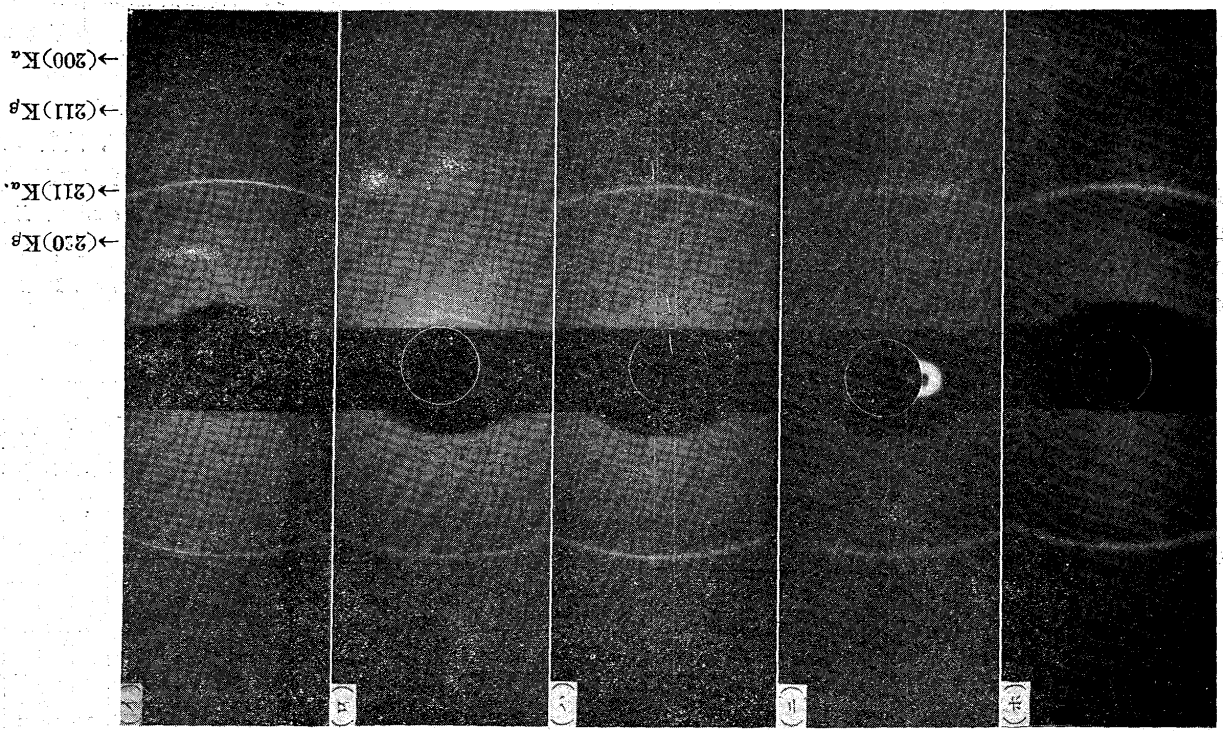
→ (310) K_{α}^{β} ⑥
 → (310) K_{α}^{β} ⑤
 → (220) K_{α}^{β} ④
 → (211) K_{α}^{β} ①



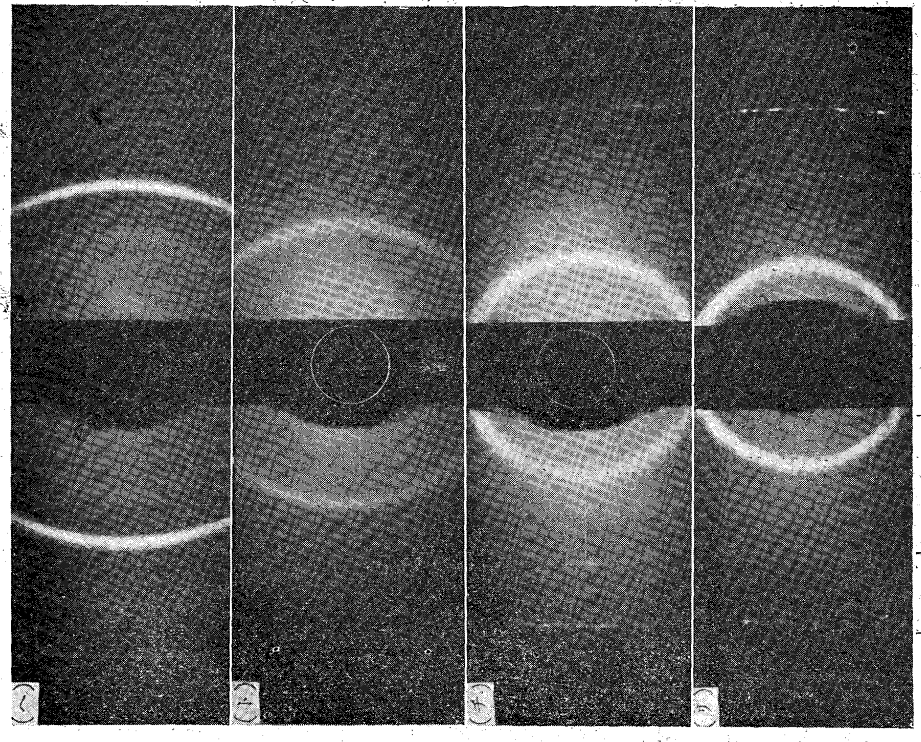
②
 →

(1) 試料番號	No. 0 (0/8%)	(~) 試料番號	No. 5 (500/8%)
(2) "	No. 1 (100/8%)	(ト) "	No. 6 (600/8%)
(3) "	No. 2 (200/8%)	(チ) "	No. 7 (700/8%)
(4) "	No. 3 (300/8%)	(リ) "	No. 8 (800/8%)
(5) "	No. 4 (400/8%)		

写真第 4 B C_K-K 線に依る廻折写真



→(200)K_α
→(211)K_α
→(211)K_β



→(200)K_α
→(211)K_β
→(211)K_α

(1)	試料番號	No. 00 (純 W 粉末)	(へ)	No. 5 (500/8%)
(2)	"	No. 0 (0/8%)	(ト)	No. 6 (600/8%)
(3)	"	No. 1 (100/8%)	(チ)	No. 7 (700/8%)
(4)	"	No. 3 (300/8%)	(リ)	No. 8 (800/8%)
(5)	"	No. 4 (400/8%)		

(iv) X線分析 製作した合金に固溶體範圍が存在するか否かを X 線分析によつて確めた。分析方法は後方反射式デバイカメラを使用し、試料を約90°回轉させつゝ撮影した。尙比較の爲、別に純 W (粉末) も撮影した。

使用した X 線は Fe 及び Cr の K_{α} , K_{β} であつて、實驗の結果は寫眞第 4A 及び寫眞第 4B である。Fe 線で撮影した寫眞第 4A の場合は試料 No. 6 以下のものは甚だ不鮮明となつた。講演の當時は Cr 線に依る撮影が成功しなかつたのであるが、その後 Cr の薄片を銅の陰極に半田付けして簡単に寫眞第 4B の如く Cr 線を得た故、こゝに追加したのである。

第 3A 表及び第 3B 表に廻折線間距離を示す。

第 3A 表 Fe-K 線に依る廻折線と 2f

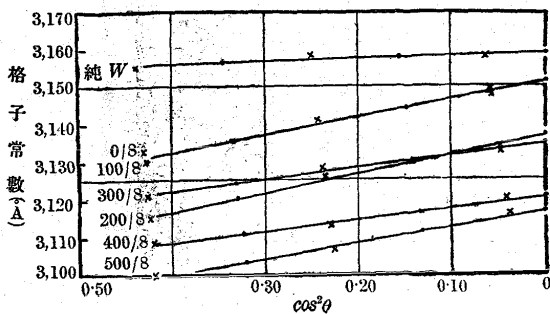
線番 號	線の 強度	(hkl)	廻折線間距離 2f (mm)									
			純W	0/8	100/8	200/8	300/8	400/8	500/8	600/8	700/8	800/8
1	S	(211) K_{α}	87.736	86.76	86.63	85.96	86.23	85.26	85.22	不明	"	"
2	W		—	—	—	—	—	—	—	78.48	76.17	73.69
3	VVW		—	—	—	—	—	78.53	77.75	不明	"	"
4	S	(220) K_{α}	63.743	62.64	62.61	61.59	61.73	60.64	60.18	不明	"	"
5	W	(310) K_{β}	60.694	59.64	59.54	—	58.79	57.57	54.86	不明	"	"
6	VS	(310) K_{α}	31.134	29.76	29.66	27.40	27.21	24.80	24.06	不明	"	"

S 強, VS 最強, W 弱, VVW 極微弱

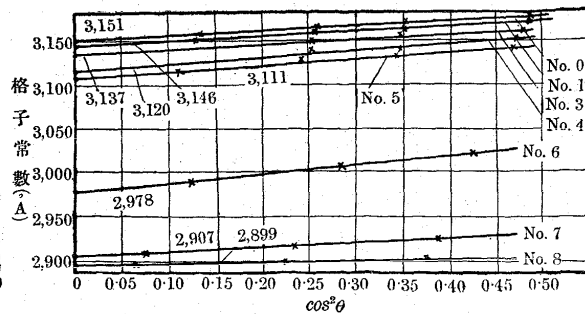
第 3B 表 Cr-K 線に依る廻折線と 2f

線番 號	線の 強度	(hkl)	廻折線間距離 2f (mm)									
			0/8	100/8	200/8	300/8	400/8	500/8	600/8	700/8	800/8	
1		(200) K	92.455	92.343	—	91.939	91.566	91.130	85.935	81.115	80.023	
2		(211) K	76.712	76.446	—	76.134	75.218	74.821	67.382	61.298	59.958	
3		(211) K_{α}	58.179	57.969	—	57.270	56.278	55.599	43.438	33.608	31.185	
4		(220) K_{β}	44.876	44.431	—	不明	不明	40.655	—	—	—	

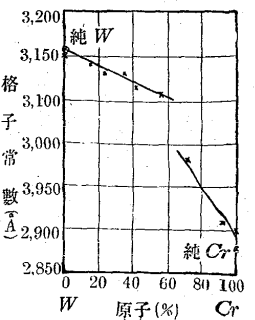
第 2A 圖



第 2B 圖



第 3 圖 W-Cr の原子(%)と格子常數の變化



第 3A, 3B, 表から格子常數 a_0 を求めた結果¹⁾ を第 4 表~第 10 表に示す。各廻折線から得られた各々の a_0 と $\cos^2\theta$ との關係を第 2A 圖及び第 2B 圖に示す如くプロットし、エキスターポレートして $\theta=90^\circ$ に當る a_0 を眞値²⁾ とした。

以上に依て得られた格子常數 a_0 と、W に対する Cr の原子%との關係を示すと第 11 表及び第 3 圖となる。

之等の結果から見ると W 側にも Cr 側にも固溶體範圍が存在してゐる事は明瞭であり、而もこの實驗に於ては中央に於て W 側の固溶體と Cr 側の固溶體との混合せる 2 相状態を明瞭に示し得ないから、全範圍に互て固溶體を爲すに非らざるやと想像し得る。然し格子常數の變化が中央

に於て不連続なる事は直ちに上の事を首肯し得ないのである。之等の決定及び不純物の影響の有無等は今後の研究に待たねばならない。

¹⁾ W 及び Cr は體心立方であるから格子常數 (a_0), 面指數 (hkl), 面間距離 (d), 等の關係式と干渉理論の方程式は次の如くである

$$d = \frac{a_0}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}, \lambda = 2d \sin \theta$$

又廻折線間距離 (2f) とカメラ常數 (K) 及び廻折角 (θ) との關係は $90^\circ - \theta^\circ = 2f \times K$ である。この 3 式からして a_0 を求める事が出来る

²⁾ フィルムの收縮、試料の置き方、各試料の X 線に對する透過率等から起る誤差は全て $\cos^2\theta$ に比例するものである。(Bradley: Proceeding of Physical Soc. 44. 1932. P 563)

第4表 (211)K_α につき求めた格子常数 (Fe-線)

カメラ常数 K=0.4720

試料番號	2f mm	90°-θ°	a ₀	cos ² θ
No. 00	87.74	41° 25'	3.155	0.438
No. 0	86.76	40° 57'	3.133	0.429
No. 1	86.63	40° 53'	3.130	0.428
No. 2	85.96	40° 34'	3.115	0.423
No. 3	86.23	40° 41'	3.121	0.425
No. 4	85.26	40° 14'	3.109	0.417
No. 5	85.22	40° 13'	3.100	0.417

第5表 (220)K_α につき求めた格子常数 (Fe-線)

カメラ常数 K=0.4720

試料番號	2f mm	90°-θ°	a ₀	cos ² θ
No. 00	63.74	30° 5'	3.158	0.251
No. 0	62.64	29° 34'	3.141	0.243
No. 1	62.61	29° 33'	3.141	0.243
No. 2	61.59	29° 4'	3.126	0.236
No. 3	61.73	29° 8'	3.128	0.237
No. 4	60.64	28° 37'	3.113	0.229
No. 5	60.18	28° 25'	3.107	0.226

第6表 (310)K_α につき求めた格子常数 (Fe-線)

カメラ常数 K=0.4720

試料番號	2f mm	90°-θ°	a ₀	cos ² θ
No. 00	31.134	14° 42'	3.158	0.064
No. 0	29.76	14° 3'	3.149	0.059
No. 1	29.66	14° 0'	3.148	0.058
No. 2	27.40	12° 55'	3.134	0.050
No. 3	27.21	12° 50'	3.133	0.049
No. 4	24.80	11° 43'	3.120	0.041
No. 5	24.06	11° 22'	3.116	0.039

第7表 (220)K_α につき求めた格子常数 (Cr 線)

カメラ常数 K=0.47553

試料番號	2f mm	90°-θ°	a ₀	cos ² θ
0	92.455	43° 57' 54"	3.1747	0.4819
1	92.343	43° 54' 43"	3.1720	0.4810
2	—	—	—	—
3	91.939	43° 43' 12"	3.1544	0.4752
4	91.566	43° 32' 31"	3.1523	0.4746
5	91.130	43° 20' 6"	3.1415	0.4710
6	85.935	40° 51' 54"	3.0215	0.4281
7	81.115	38° 34' 23"	2.9261	0.3902
8	80.023	38° 3' 11"	2.9018	0.3799

第8表 (211)K_β につき求めた格子常数 (Cr 線)

カメラ常数 K=0.47553

試料番號	2f mm	90°-θ°	a ₀	cos ² θ
0	76.712	36° 28' 48"	3.1685	0.3536
1	76.446	36° 12' 22"	3.1632	0.3514
2	—	—	—	—
3	76.134	36° 12' 14"	3.1571	0.3489
4	75.218	35° 46' 5"	3.1396	0.3417
5	74.821	35° 34' 48"	3.1323	0.3386
6	67.382	32° 2' 31"	3.0053	0.2815
7	61.298	29° 8' 56"	2.9170	0.2373
8	59.958	28° 30' 43"	2.8990	0.2279

第9表 (211)K_α につき求めた格子常数 (Cr 線)

カメラ常数 K=0.47553

試料番號	2f mm	90°-θ°	a ₀	cos ² θ
0	58.179	27° 39' 53"	3.1600	0.2156
1	57.969	27° 33' 53"	3.1570	0.2142
2	—	—	—	—
3	57.270	27° 14' 2"	3.1475	0.2094
4	56.278	26° 45' 43"	3.1343	0.2027
5	55.599	26° 26' 6"	3.1254	0.1982
6	43.438	20° 39' 50"	2.9310	0.1245
7	33.603	15° 58' 55"	2.9111	0.0758
8	31.185	14° 49' 48"	2.8950	0.0655

第10表 (220)K_β につき求めた格子常数 (Cr 線)

カメラ常数 K=0.47553

試料番號	2f mm	90°-θ°	a ₀	cos ² θ
0	44.876	21° 20' 24"	3.1580	0.1324
1	44.431	21° 7' 44"	3.1538	0.1299
2	—	—	—	—
3	不明	—	—	—
4	不明	—	—	—
5	40.655	19° 19' 59"	3.1173	0.1096
6	—	—	—	—
7	—	—	—	—

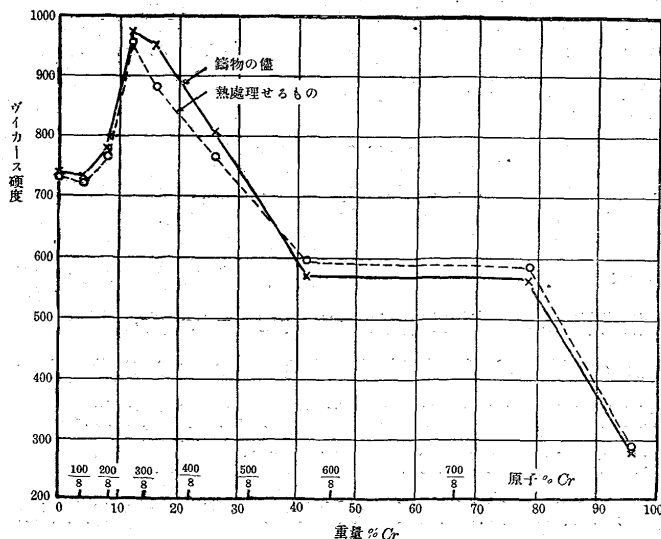
第11表 試料の Cr の分析値と原子%

試料 No.	Cr の分析値		格子常数 (Å)	
	重量%*	原子%*	Fe-線	Cr-線
00	純 W 粉末	—	3.159	—
0	0	0	3.151	3.151
1	4.19	14.1	3.151	3.146
2	8.01	25.7	3.137	—
3	11.93	33.8	3.135	3.136
4	16.16	42.0	3.121	3.120
5	26.05	57.2	3.117	3.111
6	41.54	73.0	—	2.978
7	78.47	93.0	—	2.907
8	95.73	100	—	2.899
—	純 Cr	—	—	2.8786±5 (Neuburger)

* 第2表参照

* Cr の分析量以外は全部 W としての計算である

第4圖



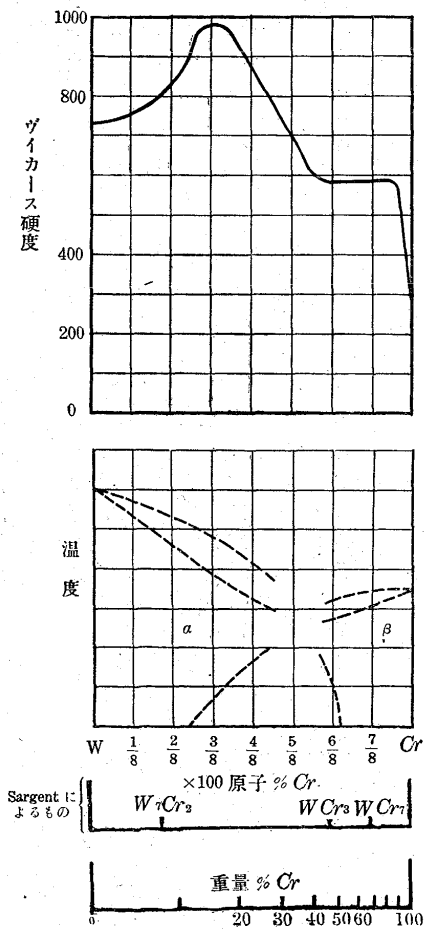
(V) 硬度試験 鑄物状態のもの及び水素気流中で 1,000°C, 10 時間加熱して爐冷せるものについてヴィカース硬度を測定したものは第 12 表, 第 4 圖のやうである。(但し成分は分析値に依る)

第 12 表

成分 (重量% Cr) (分析値)	0	4.19	8.01	11.93	16.16	26.05	41.54	78.47	95.73
鑄物の儘のもの	737	733	779	973	950	806	569	565	280
熱処理したもの	734	721	765	953	882	776	594	587	291

(VI) 綜合顯微鏡組織と X 線分析との結果を綜合すると W 側に於ては 26% 位迄, Cr 側に於ては 68% 位迄固溶體を作る様に考へられる。唯硬度試験の結果は 12% 位で最大硬度を示し, 16% 位で稍々軟くなる傾向がある。即ち硬度曲線と顯微鏡組織, X 線分析との間に喰ひ違ひがあるが, 當分 X 線分析の結果を採用して上記の如き範圍を固溶體限と見做すとす。即ち W-Cr 合金の平衡圖の一部を第 5 圖の様想像したい。

第 5 圖

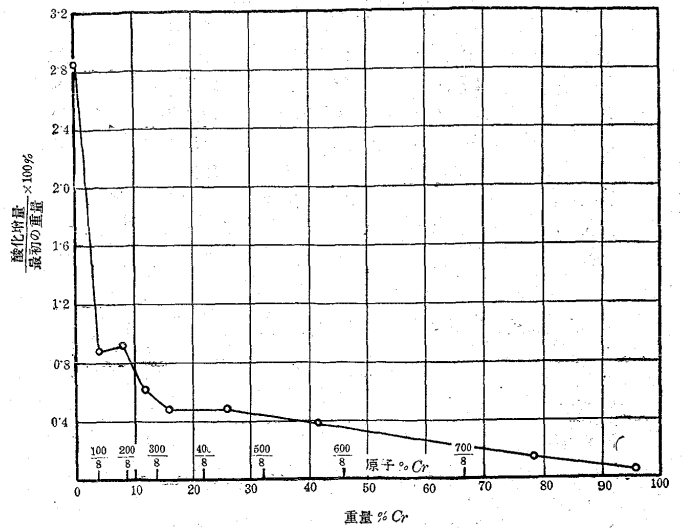


4. クロムがタングステンの耐酸化性に及ぼす影響

タングステン・クロム合金は前項の様にタングステン側に相當範圍, 固溶體が存在する様である。従て Tammann の假説から此の固溶體部分はクロムによる耐酸化性を相當程度示す様に考へられるので, 次の實驗を行た。

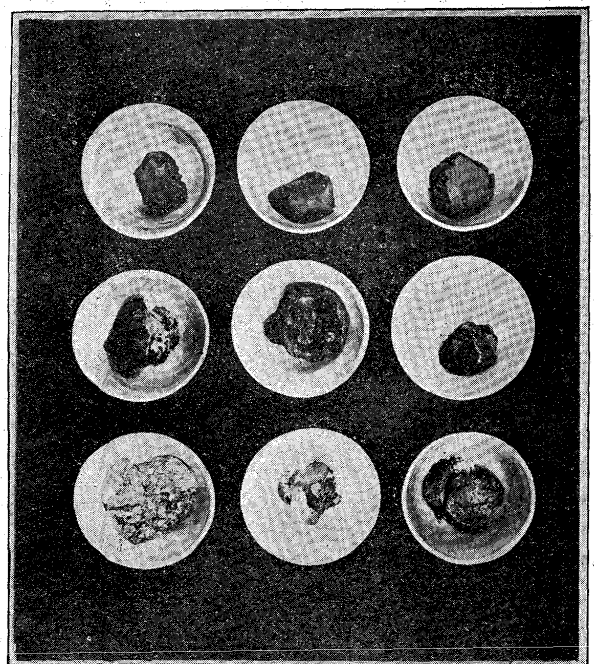
唯此の合金は硬度高く且試料の製作も相當手數がかかるため, 酸化試験用の試料の寸法を一定とすることが出来な

第 6 圖



かつたので, 其の重量に於て約 10gr 前後の塊を試料とした。而して酸化による重量増加の割合に依て酸化程度を比較した。先づ試料は其の表面を一度グラインダーにかけて凸凹のない多面體のものにして, 之れを化學分析用坩堝に入れて其の重量を正確に測定した後其儘 900°C に保持した爐内に装入して約 5 時間加熱し (途中 3 回爐の蓋をとつて數分間放置して空氣の自然交代を計た) 之を爐から取り

寫眞第 3 酸化試験 900°C で 5 時間加熱せるもの



酸化物の色

- (黄) W, (黄褐) 11.93% Cr, (綠) 41.54% Cr
- (黄) 4.19% Cr, (褐) 16.16% Cr (綠) 78.47% Cr
- (黄褐) 8.01% Cr (褐) 26.05% Cr (綠) 95.73% Cr

出し、冷却後其の重量増加を測定した處第13表、第6圖のやうな結果を得た。(但し成分は分析値に依る)

第 13 表

成分 (重量% Cr) (分析値)	酸化増量 最初の重量 × 100%	成分 (重量% Cr) (分析値)	酸化増量 最初の重量 × 100%
0	2.85	26.05	0.48
4.19	0.88	41.54	0.38
8.01	0.92	78.47	0.14
11.93	0.62	95.73	0.05
16.16	0.48		

酸化試験としては極めて粗雑な試験ではあるが、第6圖の曲線によればタングステンにクロムを添加する時はクロムの添加量と共に其の耐酸化性が相當増大する事が判る。即ち酸化度は $1/8 \sim 2/8 \times 100$ 原子% Cr で純タングステンの約 $1/4, 3/8 \times 100$ 原子% Cr で約 $1/5$ に低下する事が判る。

尙此の際の酸化状態は寫眞第5に示す通りで、酸化生成物の色はタングステンにクロムを添加するにつれて變て來る。

5. 結 論

- (i) 酸化タングステンと酸化クロムをアルミニウムに依て還元する事に依てタングステン・クロム合金を試作した
- (ii) タングステン・クロム合金はタングステン側に少くとも約 26 重量% Cr 迄クロム側に於ては 32 重量% W 迄は固溶體を作る様に考へられる。
- (iii) タングステンにクロムを添加する事に依て空氣の存在に於けるタングステンの高温に於ける耐酸化性が相當改善せられる。