

鋼の結晶粒度に就て

(昭和14年3月24日 日本鐵鋼協會講演會講演)

前田六郎*

AUSTENITIC GRAIN SIZE IN STEEL.

Rokuro Maeda.

SYNOPSIS:—General review, with 93 references, during the period of 1922-1939.

- 1) Measurement of austenitic grain size in steel.
- 2) Quality of steel as affected by the austenitic grain size.
- 3) Recognition of importance of grain size and how to control it.

(The paper presented to the 19th Sectional Committee of the Japan Society for the Promotion of Scientific Research).

I 緒言

從來我々の觀念で全く同成分、同質であると考へられる鋼が頻々性質を異にする事實に遭遇することは稀ではなく特に高級鋼に就ては早くから此の點が注意されてゐた。

鋼が其の原料や熔解法を異にした場合に表現される是等の性質、或は熱處理、加工等を行つて初めて現出する特異性に關し、我々は何物か我々の既知手段にて捕捉し得ない潜在因子の存在を假定し、之を鋼の先天性と稱して來たのであるが、斯かる性質は唯に鋼に於てのみならず、多くの他の金屬に於ても認められてゐる。結局金屬にはそれ自身生れながらの性質、即ち遺傳性を有し、之が後天的な履歴に依て破壊又は變格されると言ふのである。特に工具鋼の如きはその性能の良否を直觀的に認識し得るために、この先天性に對して Timber, Body, Personality 等の俗語を生じたと思はれる。

工具鋼の焼入性 (Hardenability) に就ては古くから破面検査で之を判斷する方法が行はれてゐたが、焼入性の支配因子に關しては近年に至る迄明確とされなかつた。1922年に米國の McQuaid 及び Ehn の兩氏は滲炭鋼の異常組織の研究からオーステナイトの結晶粒度 (Grain Size) が緊密な關係あることを指摘し、爾來粒度を異にする同成分の鋼の諸性質が重要な研究對照とされ、粒度の支配因子や粒度調整の方法等に關する研究が著しく進捗し、先天性の重要な一屬性が稍明確となつて來たのである。

以下現在に至る迄の諸研究を紹介し、併せて著者の見解

の一端を述べるが、本問題は既に日本學術振興會第19小委員會第1分科會の研究題目の一つとして現に綜合研究が行はれつつあり、著者が本文を草した動機も、其の綜合研究の參考資料として提出せんが爲めである、

II 結晶粒度と粒度標準

鋼の結晶粒度は通常之を二に分けて考へることが必要である。その一つは純鐵、低炭素鋼に於けるフェライトの粒度で、他は高炭素鋼に於ける粒度である。フェライトの粒度に關しては硬度、深絞性が主要研究項目であり、珪素鋼板の如きは特に電磁氣的性質が重視されてゐる。何れも結晶粒成長が重要な因子であるから、此の統禦方法に最も主力が注がれてゐる。高炭素鋼に於ける粒度は之と趣を異にし、常溫加工や焼入焼戻後に於ける現實の粒度 (Actual Grain Size) は鋼の先天性と常に一定の關係を有せず、オーステナイトの結晶粒度のみが之に關係することが明らかとされてゐるから、此の場合の粒度はオーステナイトの粒度である。之を先天的粒度 (Inherent Grain Size) と言ふ。勿論低炭素鋼に於ても先天的粒度が、その諸性質に重要な關係を有することは言ふ迄もない。

オーステナイトの粒度は特殊の材質に非る限り之を常溫に保持することは困難であるが、之を検出することは容易である。

從來多結晶體の粒度は單位面積中の結晶粒數或は結晶粒の平均斷面積又は平均直徑を以て表示する方法が一般に行はれて來たが、之を標準化して作業統禦の規準とすることが近年に至て實現され、又オーステナイト粒度の測定方法

* 早稲田大學理工學部。日本學術振興會。

も種々案出されてゐる。

1. オーステナイト粒度の測定法 McQuaid 及び Ehn¹⁾の滲炭法が最も広く用ひられ、ASTM¹¹⁾ 78)の假標準として採用されてゐる。此の外焼入鋼の破面に依て粒度を検出する方法も早くから行はれ、スエーデン及び米國では破面標準を制定してゐる。

(1) 滲炭法 McQuaid 及び Ehn¹⁾は試料を固態滲炭剤と共に函中に密閉し 900~925°C で 3~4 時間加熱後爐冷し、断面を研磨、腐蝕して初析セメンタイト又はフェライトの網状組織を検鏡する方法を推奨した。ASTM¹¹⁾は本方法を採用し、先づ試料表面の脱炭層や銹を削除し 927°C で 8 時間滲炭して(加熱に 2 時間、保熱に 6 時間)徐冷し、400°C 以下で取出した後常法の如く研磨してピクリン酸アルコール液(5%)又はピクリン酸ソーダ液で腐蝕し 100 倍で検鏡する方法を定めてゐる。此の爲めに別に粒度標準圖を準備し之と比較することゝしてある。

(2) 熱處理法 熱處理に依り初析セメンタイト又はフェライトの網状組織を完成せしめ、之に依りオーステナイト粒度を判定し、或は焼入組織を適當な腐蝕剤で處理して検鏡する方法である。Davenport 及び Bain¹⁸⁾の方法は次の如くである。

高炭素過共析鋼:— 熱處理すべき温度より空冷し、セメンタイトの網状組織を完成せしめ検鏡する。

僅かに過共析の炭素鋼並に低合金鋼:— 空冷せず A₁ 附近に數分間保持し、網状組織を發達せしめる。合金鋼の如く空冷でマルテンサイト組織を示すものは焼戻を行ひ、硝酸又はピクリン酸ソーダで腐蝕検鏡する。

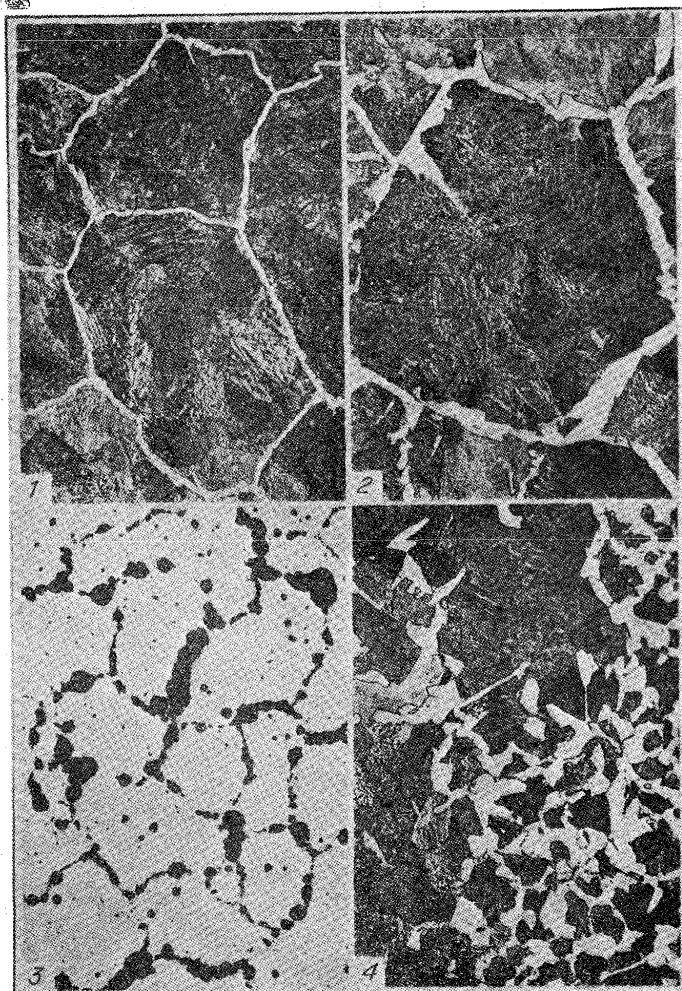
中炭素亞共析鋼:— 初析フェライトの析出量少きときは上記の如く處理し、僅かに亞共析の鋼は A₃ 直上の温度に少時保持し、更に炭素量少なき時は A₃ 直下に保持し油冷する。

低炭素鋼:— 直径小なる試料を A₃ 直下に數分間保持し急冷する。炭素量特に少きものは僅かに焼戻する。

共析鋼:— 臨界冷却速度より稍低い速度で冷却する。或種の合金鋼では A₁ より 50~100°C 低い鉛浴中に焼入れ少時保持後水焼入すれば良好の場合がある。不完全焼入部の結節状ツルースタイトの組織よりオーステナイト粒質の判定が可能である。第 1 圖は本方法に依る顯微鏡寫眞である。Grossmann¹²⁾は焼入した共析鋼を直ちに、或は僅かに焼戻した後、硝酸(1%)ピクリン酸(1%)のアルコール液を以て 2~5 分間腐蝕後アルコール洗滌するか、或

は硝酸 15cc、アルコール 100cc の液を以て腐蝕すればオーステナイト粒界を現出するを報告し Vilella 及び Bain⁴³⁾は C 0.40~0.95% の炭素鋼又は Mo, Cr, Mn, W, Ni 等を含む低合金鋼は焼入後、ピクリン酸 1g 濃鹽酸

第 1 圖 1 Davenport-Bain 法に依るオーステナイト粒度

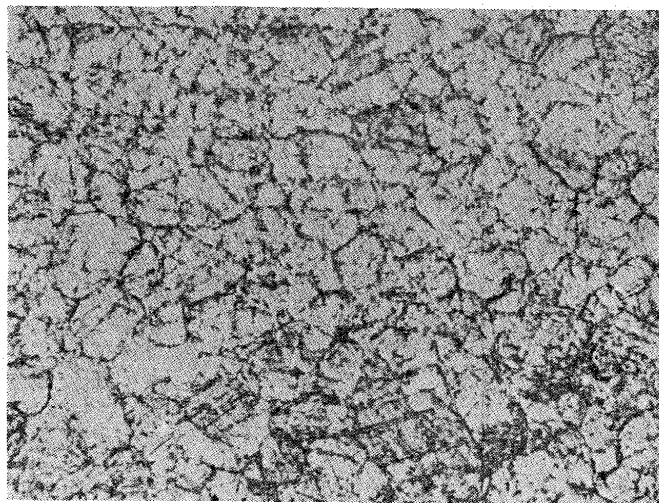


- | | |
|----------------------|-------|
| (1) 過共析鋼のオーステナイト粒度 | × 300 |
| (2) 亞共析鋼 同 上 | × 300 |
| (3) 共析鋼のツルースタイトに依る粒度 | × 125 |
| (4) 亞共析鋼の混粒組織 | × 300 |

5cc、アルコール 95cc を以て常温で 5~15 秒腐蝕後、約 1 分間研磨し再度腐蝕する。此の操作を 2 回以上行て検鏡するを可とすると述べてゐる。特に 200~300°C で約 15 分間焼戻後實施すれば結果は一層良好であると言ふ。第 2 圖に一例を示す。

Snyder 及び Graff⁶⁸⁾は高速度鋼の粒度は焼入後常法の如く硝酸アルコール液(2~10%)で腐蝕すればオーステナイト粒界が明瞭となるが、焼入焼戻後、鹽酸(10%)硝酸(3%)のメタノール液で 3~6 分間腐蝕し、軽く研磨すれば良好であると記してゐる。

第2圖 Vilella-Bain 法に依るオーステナイト粒度



焼入後 ピクリン酸鹽酸液にて腐蝕 × 100

(3) 高温腐蝕法 試料を變態點以上の熱處理温度に保持し、適當な腐蝕剤を以てオーステナイト粒界を腐蝕せしめ檢鏡する方法である。

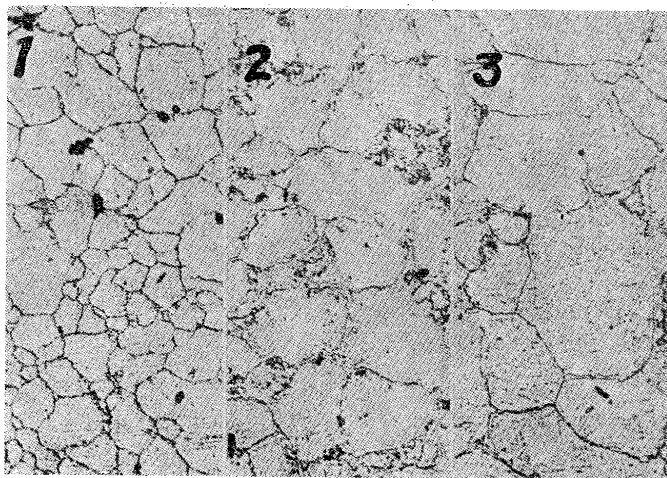
Herasymenko⁴⁴⁾に依れば、試料はその一面を研磨仕上し(濕研磨は行はず)、僅かに酸化氣とした電氣爐内で加熱して水焼入し、表面を注意して軽く研磨し、ピクリン酸アルコール液(2%)で腐蝕檢鏡する方法が Skoda 工場で行われてゐると言ふ。第3圖は此の結果の一例である。

Tobin 及び Kenyon⁷³⁾は試料を酸化鐵、旋盤屑等と共に函中に密閉して加熱し、又はソルトバス中で熱し數分間酸化氣に曝露せしめて急冷又は徐冷し、急冷試料は鹽酸アルコール液(15%)、徐冷試料は硝酸アルコール液で腐蝕檢鏡する方法を可としてゐる。

O'Neill⁶⁹⁾は試料を眞空中にて加熱し、之に少量の乾燥鹽素ガスを導入して腐蝕せしめる方法を案出し Schempp 及び Shapiro⁶³⁾は熔融鹽化カドミウム中に5~30分間浸漬後、水焼入し、アルコール洗滌後軽く研磨し檢鏡する方法を記してゐる。又 Baruzdin⁶⁵⁾に依れば試料の研磨面を650~1,000°Cで45分間以上アンモニアガスの水柱30~90mmの壓力の下に腐蝕する方法が迅速であると云ふ。

(4) 破面に依る方法 焼入鋼の破面の精粗は生成マルテンサイトの精粗に比例すると同時にその破面は焼入前のオーステナイトの粒界から起ることが知られてゐるから、破面に依てオーステナイト粒度を推定することが可能である。此の方法で焼入硬化の深度、焼入組織の精粗を

第3圖 Herasymenko 法に依るオーステナイト粒度



(1) 843°Cにて酸化 × 100
 (2) 954°Cにて酸化
 (3) 1,002°Cにて酸化 試料は SAE 3135鋼

研究することは早くより行はれ、近年に至てスエーデン及び米國に破面標準が制定されてゐる。

スエーデンの Jernkontoret^{8) 35)}は1926年に Ud-deholms Aktiebolag で提出した破面標準を採用し、試料を焼入後破断してその破面を標準に對比し、破面度を定める方法を規定してゐる。試料は7/8"丸又は角に壓延又は鍛造し、長さ4"に冷間で切断し、直ちにマッフル爐、ソルトバス又は鉛浴中で各試験片を夫々750, 770, 800, 860及び890°Cに5分間加熱して常温の食鹽水(5%)中に焼入する。冷却後各試料を破断して破面を標準と比較する。壓延又は鍛造仕上温度が750~850°Cに非る時は此の温度で豫め焼ならしめる。特にC1%以上の高炭素鋼は此の温度に1時間保持し徐冷した後試験を行ふ。

米國の Shepherd^{21) 56)}は焼入深度(Penetration)及び破面(Fracture)を同様に測定する方法を提案し、略同様な破面標準を提出してゐる。此の方法はP-F法と略稱せられてゐるもので、先づ徑1 1/4"以上の試料を1"丸棒に鍛造し713°Cより空冷又は788°Cより爐冷した後徑4/3"±0.0001",長さ3"に仕上げ、871°Cに少くも40分間加熱油冷後、所定の加熱速度にて各試験片を夫々788, 816, 843°C及び871°Cに30分間加熱し、常温の食鹽水(10%)中に焼入する。各試料の破面は破面標準と比較し、焼入深度は研磨面を180°Cの鹽酸(50%)に3分間浸漬し、この腐蝕面に就て測定を行ひ1/64"を單位として數値にて表示する。

2. 粒度標準 McQuaid-Ehn の滲炭法に依て現出させたオーステナイト粒度を別に準備した標準粒度と比較する方法が最も早くから行はれ、1924 年には United Alloy Steel Corp. 及び Republic Steel Corp. 1926 年には Central Steel Co. 1930 年には Bochumer Verein für Gusstahlfabrikation で各々自社用の標準寫眞が作られ、1933 年には ASTM が Timken Co. の標準寫眞を採用して假標準を制定し、SAE も之を採用してゐる。

(1) ASTM 粒度標準^{11) 78)} 過共析及び亞共析部のセメンタイト及びフェライトの網状組織を示す。顯微鏡寫眞8組 16 枚より成る標準を制定し、粒度の粗より細となるに従ひ 1~8 の粒度數 (Grain Size No.) を附してある。その基準は第1表の如くである。

第1表 ASTM 粒度標準

ASTM 粒度數	100 倍の視野にて每 in^2 の結晶數	計算に依る結晶粒平均直徑	計算に依る結晶粒平均斷面積 in^2	
1	1	0.0113 in	0.287 mm	0.0001
2	2	0.00800	0.203	0.00005
3	4	0.00567	0.144	0.000025
4	8	0.00400	0.101	0.0000125
5	16	0.00283	0.0718	0.00000625
6	32	0.00200	0.0507	0.00000313
7	64	0.00142	0.0359	0.00000156
8	128	0.00100	0.0254	0.00000078

若し 100 倍の檢鏡にて結晶粒が標準圖に比較して更に大なる時は倍率を 50 倍として檢鏡し、之が標準圖の No. 1 に相當する時は粒度數を 00, No. 2 に相當する時は之を 0 と記録し、結晶粒が標準圖に比較して更に小なる時は

200 倍にて檢鏡し、標準圖の No. 7 に相當する時は此の粒度數を No. 9 とし、No. 8 に相當するときは No. 10 と記録する。粒度數 1~4 の鋼は粗粒鋼 (Coarse-Grained Steel) 5~8 の鋼は細粒鋼 (Fine-Grained Steel) と稱し兩者混在するときは之を混粒鋼 (Duplexed Steel) と稱することがある。第4圖は過共析組織の標準寫眞である。又之に附隨し粒界を示す標準圖 2種が作られてゐる。

(2) J,K,M 粒度標準⁹²⁾ フェライトの粒度測定のため Jernkontoret で制定したもので、之を JKM 結晶粒分類 (Grain Classification) と稱し、その基準を次の如く定めてある。

JKS 粒度數(n)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
結晶粒斷面積 μ^2	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1,024	2,048	4,096

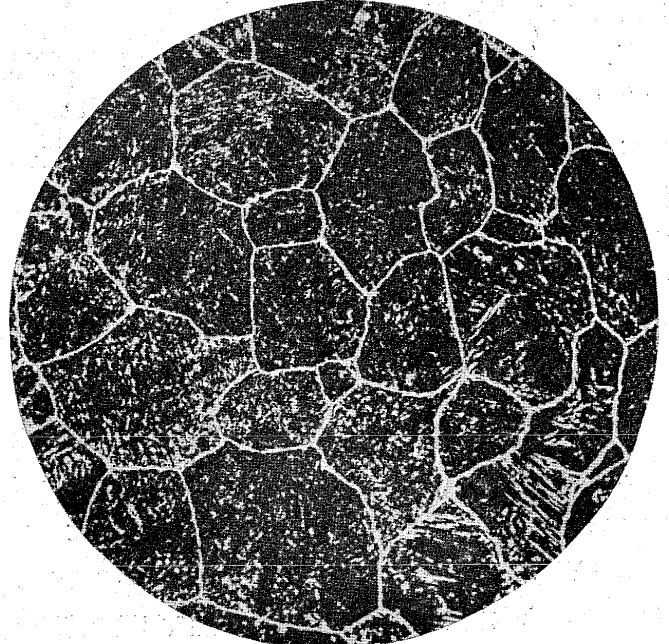
但し粒度數 (n) は $2^{n-1/2}$ 及び $2^{n+1/2} \mu^2$ の面積を有する範圍のものを含み、粒度測定結果蓋然率最大のものを以てその鋼の粒度と定める。標準圖は 100 倍の視野にて上記の基準を有する如く調製されてあるが、檢鏡には任意の倍率を用ひ、之を 100 倍の視野の場合に換算する如くされてゐる。

3. 破面標準 Jernkontoret 並に shepherd の制定した破面標準 (Härtebruchreihe, Fracture Standard) は 1~10 の 10 個の異なる破面より構成され、最も粗なるものを No. 1 最も細なるものを No. 10 とし、各數字を破面度數 (Fracture No.) と稱する。Jernkontoret の破面標準⁸⁾ は Metallografiska Institutet, Drottninggatan 95, Stockholm より一般に販賣されてゐる。

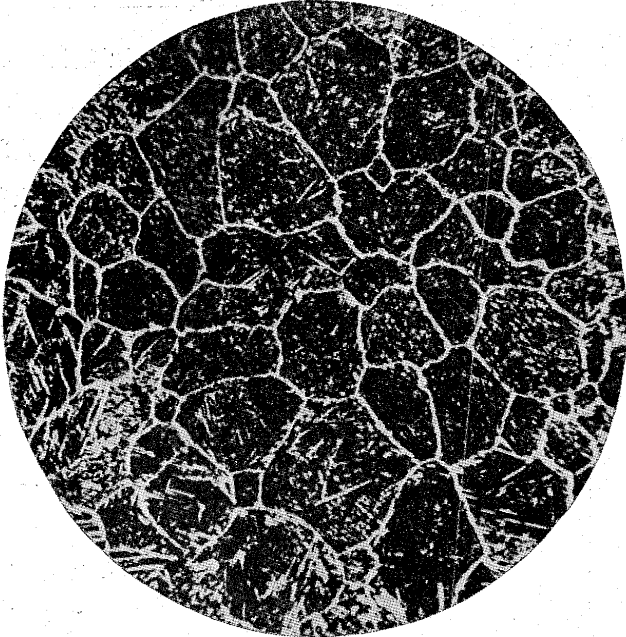
No. 1

第4圖 ASTM 結晶粒度標準 × 100

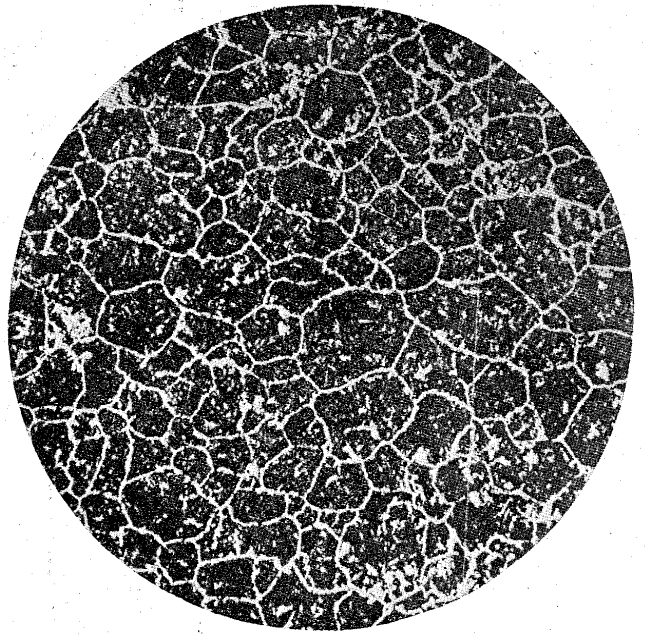
No. 2



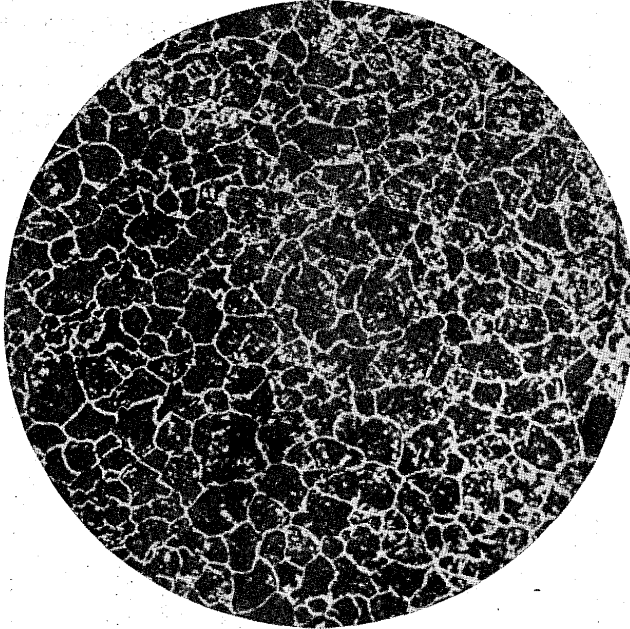
No. 3



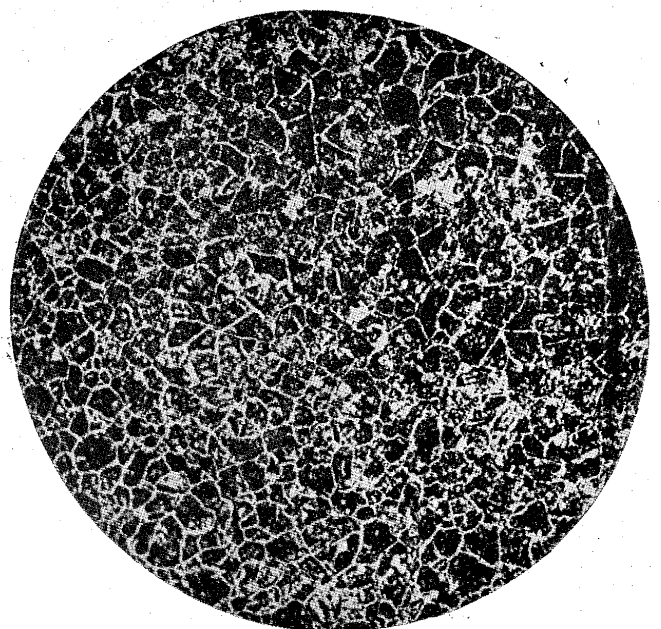
No. 4



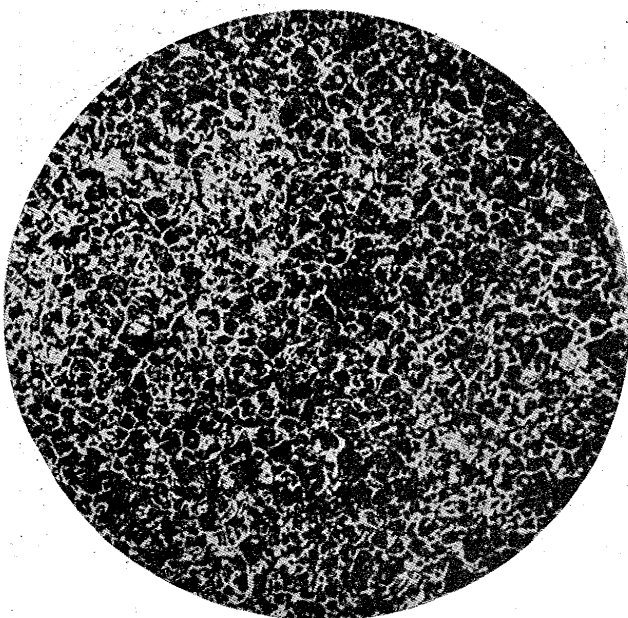
No. 5



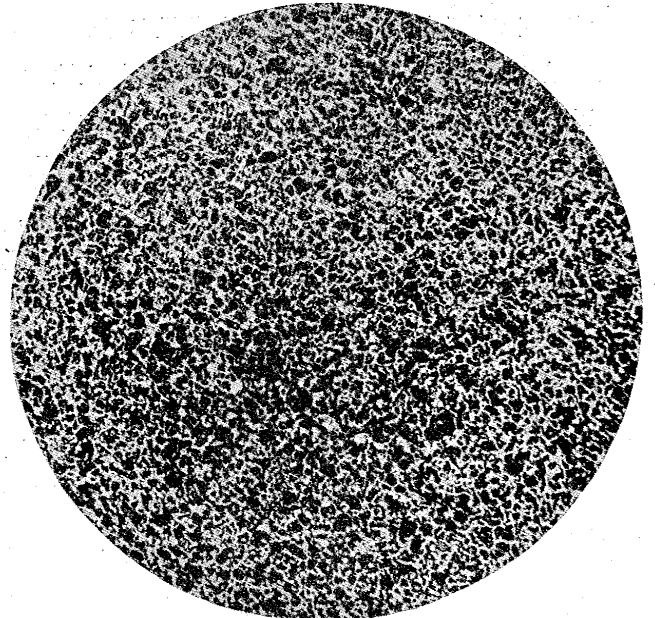
No. 6



No. 7

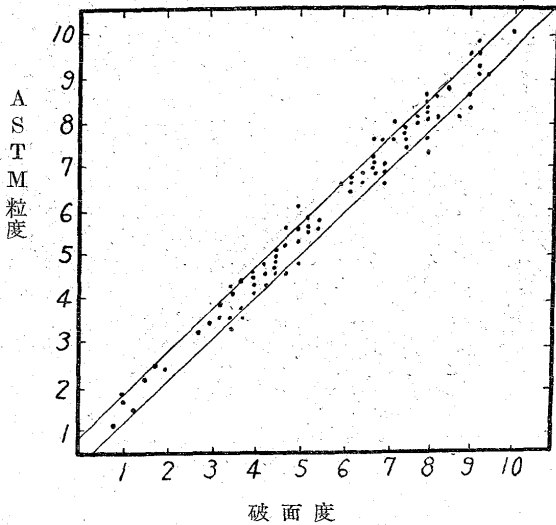


No. 8



Shepherd の標準破面^{21) 56)}の系列も極めてよく一致し、

第5圖 粒度と破面度との關係



之と ASTM 粒度とは第5圖の如く一定の關係にあるから之より粒度の推定は容易になし得られる。

III 粒度と鋼質との關係

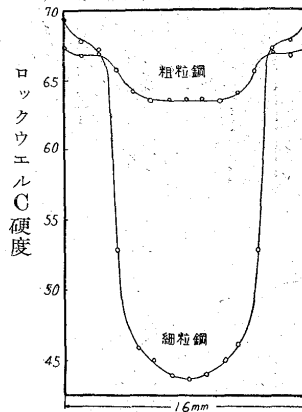
1. 焼入性 焼入性が合金元素に依て支配され、ある種の元素が加へられれば焼入深度が大となり、或る元素は之を阻止することは既に周知の事である。焼入性 (Hardenability) と粒度との關係は1722年に Réaumur がブリスター鋼の研究の際に考察されたのが最初であると言われる。同時代に (1) 破面の粗い鋼は焼が内部迄入り易く、又 (2) 斯かる材料は頻に焼割れを生ずると一般に考へられてゐたと言ふ。焼入性の試験方法として Metcalf Test が廣く實施せられてゐた事は言ふ迄もない。

McQuaid 及び Ehn^{1) 2)} は平爐鋼及び電爐鋼を同一の固態滲炭剤で滲炭試験を行ひ、平爐鋼は焼入後表面に軟點を生じ易く又焼入深度も淺く、顯微鏡組織が著しく異常である場合の多いことを確め Bain⁹⁾ は斯かる焼入性の相違を來すのはオーステナイトの粒度の相違に原因することを報告した。以來焼入性と粒度との關係は Hardy⁴⁾, Luerksen⁷⁾, Wilson¹³⁾ Davenport, Roff 及び Bain¹⁶⁾, Davenport 及び Bain¹⁸⁾, Epstein 及び Nead²⁰⁾, Schanzen²³⁾, Scott²⁶⁾, Sefing 及び Trigger³³⁾, McQuaid³⁴⁾, Schempp⁴²⁾ Tschopiowsky 及び Kalinski⁵⁰⁾, Swinden 及び Bolsover⁵¹⁾, Houdremont 及び Schrader^{53) 90)}, Shepherd⁵⁶⁾, O'Neill⁵⁹⁾, Herty, McBride 及び Hollenback⁶¹⁾ 等の多數の研究者に依り炭素鋼、低合金鋼に就て實驗され、一般に細粒鋼は粗粒鋼に比して焼入

深度は淺く、臨界冷却速度が著しく大なることが確められてゐる。従て細粒鋼は焼入後も相當の靱性を有し、變形、膨脹も少いが焼入に技術を要し、粗粒鋼は焼入深度が大なる爲め變形膨脹量も大であり、焼割れを生じ易く、過激な焼入處理には注意を要すべきことが判明する。Murphy^{40) 80)} は鑄鐵に就て之と同様な事實を認めてゐる。

第6圖⁹⁾ は徑 16mm の高炭素鋼を 982°C 及び 843°C

第6圖 焼入性

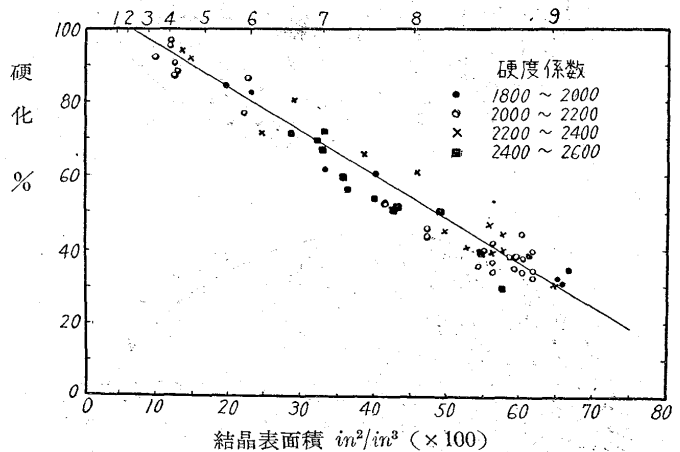


に加熱し、粒度を夫々 ASTM No. 1 及び No. 7 に變ぜしめ同時に焼入した場合の焼入性を示す。

Herty, McBride 及び Hollenback⁶¹⁾ に依れば焼入性を材料内部迄の硬化割合を以て表示し、粒度を單位容積内の結晶表面積を以て表示すれば是等が直線

的關係にあるを認めた。第7圖は C 0.37~0.61%, Si 0.17~0.26%, Mn 0.54~0.84%, P 0.014~0.035%, S 0.024~0.040%, 直徑 1" の試料を 843°C 水焼入 260°C 焼戻の場合の焼入性を示し、理論上 93in²/in³ (×100) の表面積を有するものは硬化割合が零となる。即ち臨界冷

第7圖 結晶表面積と焼入性
ASTM 粒度數



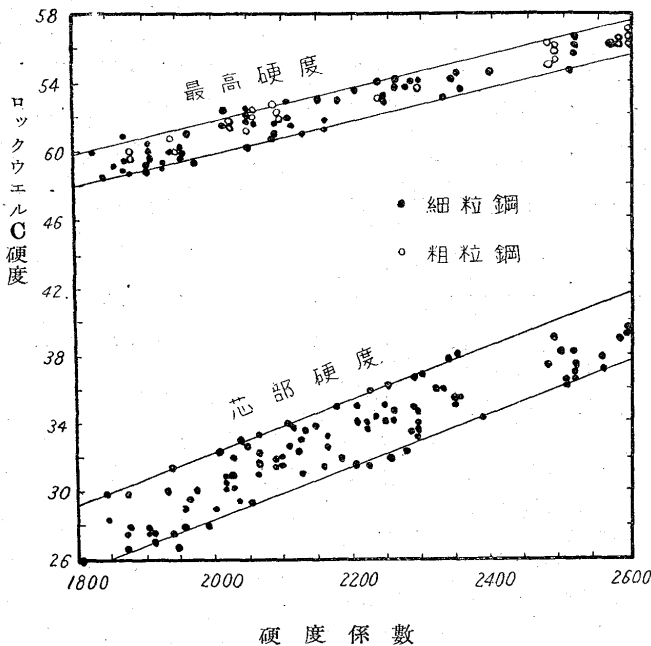
却速度が 843°C 水焼入の場合に一致する。

斯くの如き特異性の發生原因は要するに細粒鋼が粗粒鋼に比して著しく表面積が大きくオーステナイト變態の核發生速度が大であり、従て變態速度が極めて早い爲めと假定出来る。McBride, Herty 及び Mehl⁴⁷⁾ は徐冷試料と空冷試料とのフェライト生成量の比を以てオーステナイトの變態速度を比較し、細粒鋼が著しく速度の大なることを

報告し Drigges 及び Jordan³⁸⁾ も同様に細粒鋼の臨界冷却速度の大なるを確め Murphy⁷⁵⁾⁸²⁾ は粒度を異にする鑄鐵を 538°C の鉛浴中に焼入し、變態開始時間が細粒なもの程早く、變態完了時間は何れも一致することを記してゐる。

焼入鋼の表面硬度は粗粒鋼が一般に大であるとの報告⁹⁾³³⁾もあるが、臨界冷却速度以上で焼入すれば粒度の影響を

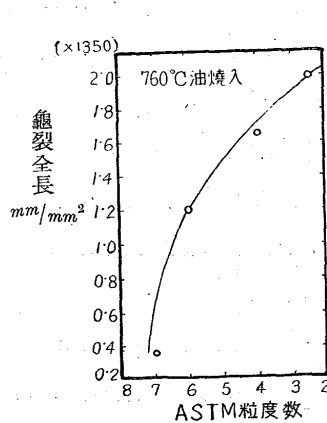
第8圖 硬度と硬度係數



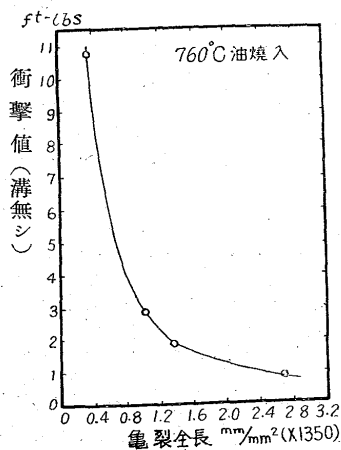
受けず、單に成分のみに支配される。第8圖⁶¹⁾は C0.37~0.61% の種々の炭素鋼を 843°C 水焼入 260°C 焼戻の結果である。同圖の硬度係數は $3,000C + 800Mn + 500Si + 4,000P$ (各成分は%にて示す) の計算値である。即ち表面硬度及び芯部の硬度も單に硬度係數のみに關することが判る。

焼入鋼に發生する顯微鏡的の粒間龜裂は靱性を極度に低

第9圖 粒度と龜裂



第10圖 龜裂と衝撃値



下することが知られてゐる Davenport, Roff 及び Bain¹⁶⁾ は C0.9% の工具鋼を加熱して粒度を變ぜしめ 760°C より油焼入して龜裂發生量と粒度との關係を測定し、更に衝擊値が龜裂の増加と共に極度に低下するを示した。第9~10圖は此の結果である。

Sefing 及び Trigger³³⁾ は C0.42~0.57% の炭素鋼の焼入試験にて、焼割れは常に粗粒鋼にのみ發生するを認めてゐる。

2. 成長開始温度 鋼を高温に熱すると結晶粒の成長を來し、永久的に粗粒の組織となる。此の最低温度を成長開始温度 (Coarsening Temperature) と稱する。Bain⁹⁾, Whiteley¹⁰⁾, Grossmann¹²⁾¹⁷⁾, Wilson¹³⁾, Epstein, Nead 及び Washburn²⁰⁾, Shepherd²¹⁾, Herty, McBride 及び Hough²⁸⁾, Herty²⁹⁾, McCarthy³⁷⁾, McBride, Herty 及び Mehl⁴⁷⁾, Swinden 及び Bolsover⁵¹⁾, Houdremont 及び Schradr⁵³⁾⁹⁰⁾, Steinberg, Skluiev 及び Nossyreva⁵⁸⁾, Herty, McBride 及び Hollenback⁶¹⁾, Tschopiowsky⁶²⁾, Schempp 及び Shapiro⁶³⁾, Dorn 及び Harder⁷²⁾, Tobin 及び Kenyon⁷³⁾ 等は熱處理温度附近で粗粒鋼は比較的容易に成長を起すが、細粒鋼の粒度は相當高温まで安定なことを認めてゐる。C0.4% の炭素鋼の成長開始温度は第2表⁶¹⁾の如くである。

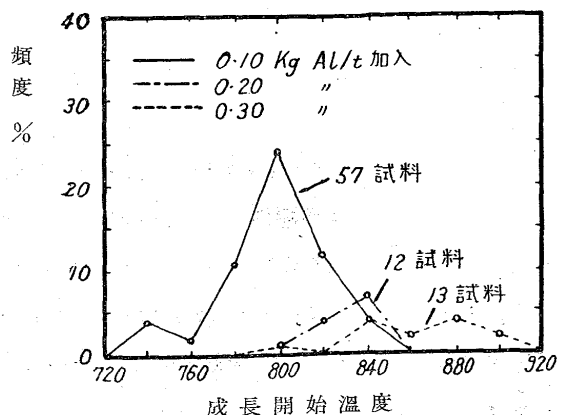
第2表 粒度と成長開始時間

温度	粗粒鋼 ¹⁾	混粒鋼 ²⁾	細粒鋼 ²⁾
788°C	480分	—	—
843	120	>280分	>2,700分
950	10~20	0~20	>480
1,000	10	0~15	30
1,050	4	—	10

¹⁾ Siにて脱酸 ²⁾ Al加入す

Hengstenberg 及び Houdremont⁵¹⁾ は C0.55~0.66% の炭素鋼に Al0.1~0.3kg/t を加入して粒度を調整

第11圖 成長開始温度



した試料の成長開始温度を測定し第 11 圖の如き結果を得た。同圖中 *Al* 加入量大なる程粒度は小であるから、粒度に依り成長開始温度に著しい相違のあることが判明する。

3. 機械的性質 粒度を異にする鋼の抗張試験結果では抗張力、降伏點等に大なる相違を見ないが、延性、衝撃力は細粒鋼が優秀である。此の事實は Hardy⁴⁾ に依り最初に注意され Epstein²⁰⁾ は降伏點、伸、絞は僅かに、衝撃力は著しく細粒鋼が大なることを確め Epstein 及び Rawdon²⁾, Arpi⁸⁾, McQuaid²²⁾, Schane²³⁾, Sanders²⁴⁾, White 及び Clark²⁵⁾, Scott²⁶⁾, McMullan³⁰⁾, Grossmann³³⁾, Vilella 及び Bain⁴³⁾, Swinden 及び Bolsover⁵¹⁾, Houdremont 及び Schrader⁹⁰⁾, O'Neill⁵⁰⁾ 等は衝撃値に著しい相違のあるを報告してゐる。第 3 表⁵¹⁾ は數種の鋼の機械的性質と粒度との關係であるが、炭素鋼に比して合金鋼は粒度に依る影響が稍微弱である。

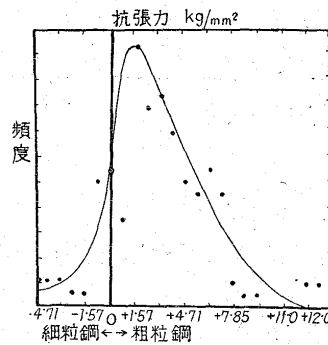
第 3 表 粒度と機械的性質

番 號	成 分	製鋼爐	ASTM 粒度數	抗張力 kg/mm ²	降伏點 kg/mm ²	伸%	絞%	アイゾツ ト ft-lbs	熱 處 理
A	C 0.39	B.O.H	2~3	72.0	48.5	27.0	65.2	21.7	(800°C OQ
			7	71.5	55.0	28.5	63.6	79.7	(650°C T
B	C 0.50	B.O.H	3	89.0	61.5	22.0	54.8	21.7	(840°C OQ
			7	84.0	59.5	26.0	57.2	54.7	(600°C T
C	C 0.35 Ni 0.57	A.O.H	2	70.0	45.5	27.0	61.6	60.0	(850°C OQ
			7	66.5	45.0	30.0	61.6	105.0	(625°C T
D	C 0.41 Ni 0.51	"	3	75.0	51.0	26.0	61.6	58.7	(850°C OQ
			6~7	71.0	50.5	27.0	61.6	92.3	(650°C T
E	C 0.31 Mn 1.26	"	1	88.5	76.5	21.5	56.7	65.0	(840°C OQ
			7	76.0	60.0	25.5	61.6	81.0	(550°C T
F	C 0.33 Mn 1.40 Mo 0.21	"	3	111.0	103.0	20.0	54.8	43.0	(840°C OQ
			7	99.0	85.0	19.5	54.8	58.3	(550°C T
G	C 0.34 Mn 1.36	"	3	84.5	74.0	24.5	63.6	78.3	(840°C OQ
			7	83.5	72.5	25.0	63.6	93.7	(650°C T
H	Mo 0.23 C 0.42 Ni 3.04	"	3	116.0	106.5	15.5	47.2	25.7	(830°C OQ
			7	114.0	105.5	17.0	49.6	38.3	(650°C T
J	C 0.38 Ni 1.10 C 0.64	"	2	86.0	74.5	24.5	63.6	78.3	(830°C OQ
			7	84.5	72.5	24.5	66.0	82.0	(650°C T
L	C 0.41 Ni 1.50 Cr 1.20	"	4	116.5	109.5	16.5	49.6	17.3	(830°C OQ
			7~8	113.5	106.5	18.0	57.2	36.3	(550°C T
M	C 0.34 Ni 3.18 Cr 0.62	"	3~4	93.5	84.5	23.0	61.6	62.0	(830°C OQ
			7	87.5	77.0	24.5	63.6	79.0	(650°C T
N	C 0.32 Ni 2.63 Cr 0.74 Mo 0.45	"	3~4	129.5	126.0	17.0	49.6	24.3	(830°C OQ
			7	130.5	127.0	16.0	44.4	27.3	(500°C T

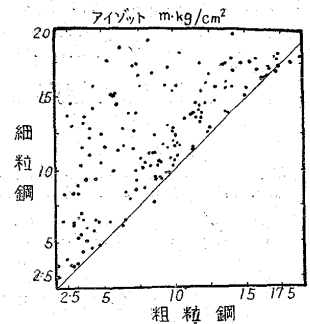
B.O.H=鹽基性平爐 A.O.H=酸性平爐 OQ=油焼入 T=焼戻

第 12~13 圖は鹽基性平爐製構造用炭素鋼の粒度と抗張力及び衝撃値の比較をなしたもので、抗張力には粗粒鋼が僅かに勝り、衝撃値は必然的に細粒鋼が優位に在る。Murphy 及び Wood⁸⁰⁾ も鑄鐵の衝撃値に就て同様の結果を示してゐる。

第 12 圖 粒度と抗張力



第 13 圖 粒度と衝撃値



White 及び Clark²⁵⁾ は細粒及び粗粒の *Mo* 鋼 (C 0.16%, *Mo* 0.5%) 及び *Mn*・*Mo* 鋼 (C 0.15%, *Mn* 1.25%, *Mo* 0.5%) を常温より 760°C 迄の抗張試験並に衝撃試験を 427, 538°C 及び 650°C の匍筒試験を行った結果 540°C 以下では細粒鋼の靱性が大であるが、更に高温では粗粒鋼が優越することを報告してゐる。第 14~

17 圖は此の結果である。同様の試験を黄銅に就て行ふと常に細粒なるものが性質が勝る。即ち高温に於ける性質はオーステナイト粒度のみに支配されるが、低温に於てはオーステナイト並にパーライト粒度の兩者に影響されると考へられる。

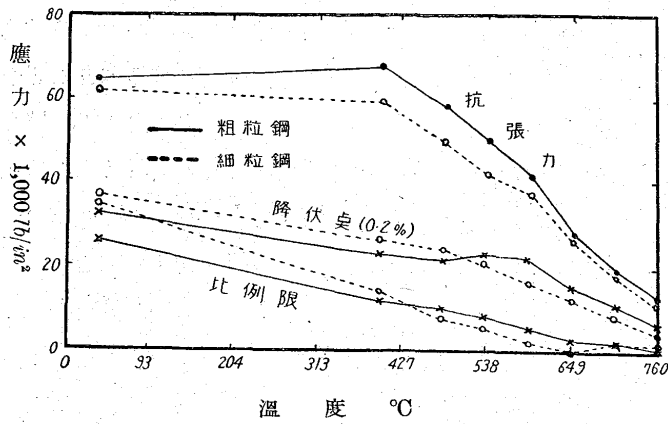
低温度に於ける機械的性質と粒度との關係は未だ充分に研究されてゐないが Epstein⁸⁰⁾ は細粒鋼の衝撃値が著しく大なることを認め Kinzel, Crafts 及び Egan⁸⁹⁾ も之と同様な事實を -180°C 迄實測してゐる。

鋼の急冷時効も粒度に依り大なる影響を受けることが明らかとなつた。第 18 圖⁵¹⁾ は C 0.09% の炭素鋼を 920°C 焼ならし後 650°C より水焼入れ 1 時間~10 週間に亘て時効せしめた結果で、細粒鋼 (ASTM 粒度 8) に比し粗粒鋼 (ASTM 粒度 3) の衝撃

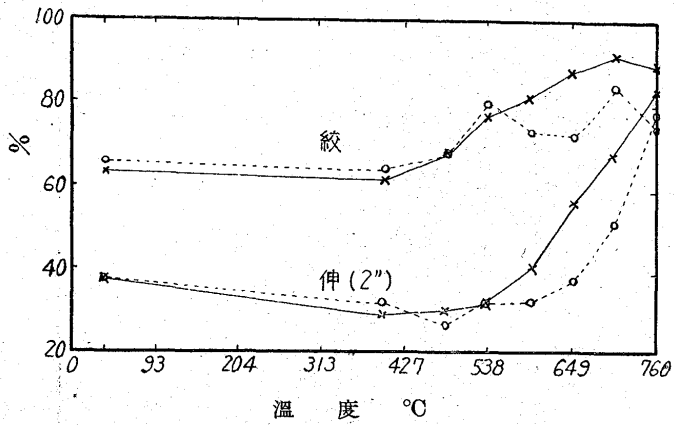
値低下が極めて著しい。Ni・Cr 鋼の焼戻脆性も細粒鋼は粗粒鋼に比して微弱であることが知られてゐる⁵¹⁾。

4. 滲炭 滲炭は現在鋼の異常性、粒度等の検出目的に廣く利用されて居り、ローラーベアリング鋼の如き高級鋼の検査標準⁵⁾ として實施してゐる工場もある。

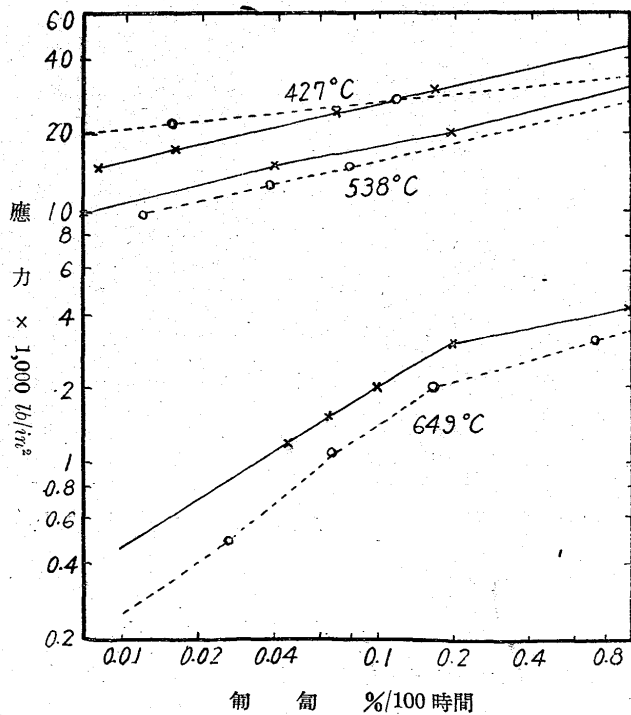
第 14 圖



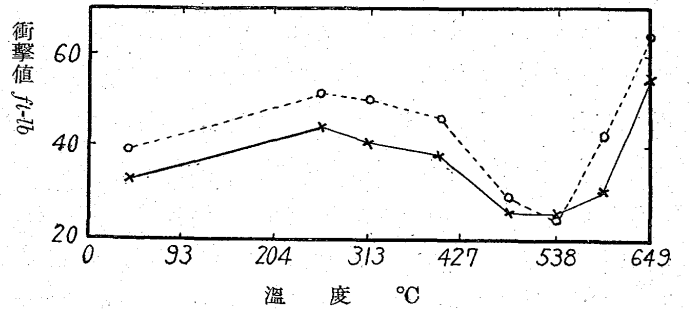
第 15 圖



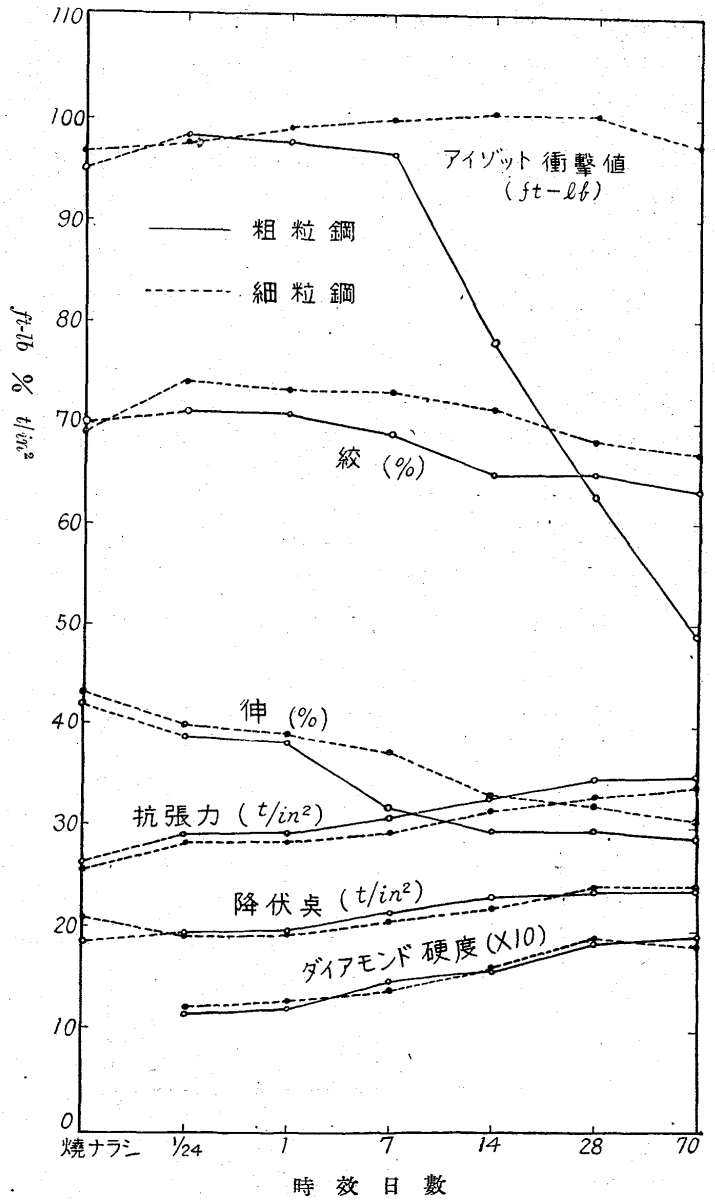
第 17 圖



第 16 圖 シヤルピー衝撃値



第 18 圖

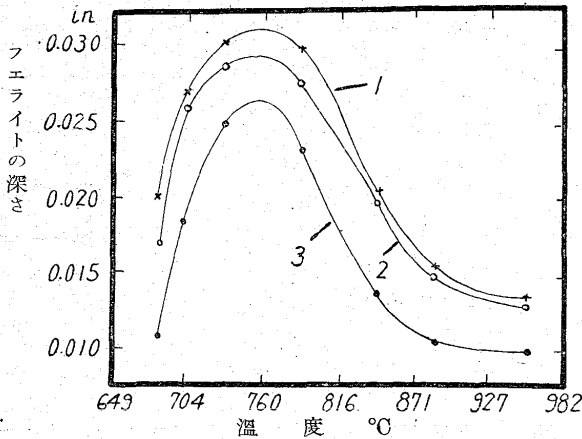


粗粒鋼は細粒鋼に比して一般に滲炭の深さが大であると
言はれてゐる⁵¹⁾。但し粗粒鋼は滲炭温度附近で結晶粒の成
長を來し易く、芯部に比し滲炭部は殊に成長量が大きく¹²⁾
肌焼後の焼割れ、變形等を起し勝ちである¹⁸⁾。焼入性は粗
粒鋼が大であるから當然靱性が劣る。従て滲炭鋼は細粒で
あることが必須の條件である³⁰⁾。

滲炭前の熱處理、加工並に滲炭温度、滲炭剤の種類等は
滲炭後の粒度に影響がある。例へば常温加工、高温加工、
焼ならし等は粒度を小ならしめるが、成長温度を低下する
作用があり¹⁷⁾ 固態滲炭剤に比しガス滲炭剤は粒度を大なら
しめる⁶²⁾。但し是等の影響は粗粒鋼にのみ著しく細粒鋼
には比較的僅少である。McMullan³⁰⁾ は $C\ 0.16\sim 0.41\%$ 、
 $Ni\ 1.3\sim 5.0\%$ 、 $Cr\ 0.6\sim 1.0\%$ 、 $Mo\ 0.2\sim 0.4\%$ 、
 $V\ 0.18\%$ の種々の鋼に就て、粒度と物理性との關係を詳
細に試験してゐる。

5. 酸化及び脱炭 Siebert 及び Upthegrove⁷¹⁾ は $C\ 0.15\%$ 及び 0.18% の炭素鋼を $927\sim 1,150^\circ C$ で乾燥又
は濕潤空气中で加熱し、粗粒鋼に比し細粒鋼の酸化量が大き
なることを報告し Rowland 及び Upthegrove⁴¹⁾ は $C\ 0.7\sim 1.1\%$ の炭素鋼 12 種を $685\sim 955^\circ C$ で水分を飽和
した水素にて脱炭試験を行ひ、粗粒鋼の脱炭量大なること
を報告した。第 19 圖は脱炭に依り生成したフェライト層
の深さと温度との關係で、脱炭が常に A_3 附近にて最大で
あり、粒度の小なるもの程脱炭量の小なることを示してゐ
る。Houdremont 及び Schrader⁹⁰⁾ も $C\ 1\%$ の炭素鋼
を $700\sim 1,100^\circ C$ で水素に依る脱炭試験を行ひ同様に細

第 19 圖 濕潤水素中 50 時間の脱炭



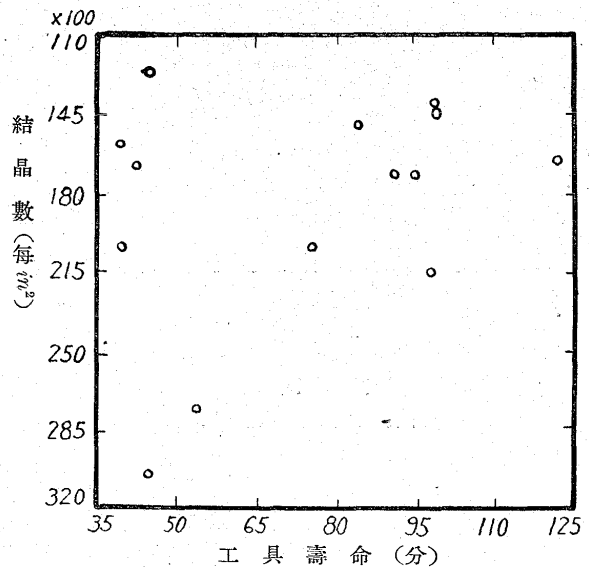
- (1) $C\ 0.71\%$ ASTM 粒度 1
- (2) $C\ 0.76\%$ 粒度 6
- (3) $C\ 0.76\%$ 粒度 7

粒鋼の脱炭少きことを述べてゐる。

不銹鋼の耐蝕性が細粒なる程大なることは既に周知のこ
とである⁹¹⁾。

6. 切削性 鋼の結晶粒並に粒界の分離に對する抗力
より考へれば、粗粒鋼の切削性が細粒鋼に勝るべきことが
推測される。Wilson¹³⁾、McQuaid⁸⁸⁾ 等に依れば、焼な
らし後の鋼は粗粒なる程切削性良好であるも、仕上面は細
粒鋼に劣ると言はれ Carnegie Steel Co⁸⁹⁾ では同社の炭
素鋼を比較し、調質後は細粒鋼が切削性良好であると記し
てゐる。Graham¹⁹⁾ は $C\ 0.1\%$ 、 $S\ 0.17\sim 0.26\%$ の轉
爐鋼を常温引拔のまま自動旋盤で速度 $234\ ft/min$ 、送り
 $0.0085''$ で切削し、第 20 圖の如き結果を得た。(切込の
深さ、工具材質の記載なし)。此の結果切削性に就ては結論
を得られない。

第 20 圖 粒度と切削性



7. 加工性 現在に至る迄の加工性の比較研究は殆ん
ど定性的に過ぎないが Epstein⁸⁶⁾ に依れば細粒鋼は常温
壓延に依り脆硬となる程度が小であるから、粗粒鋼に比し
1 回の遞減率を大となし得ると言ひ Brophy 及び Wy-
man⁸⁷⁾ に依ればシャリング、トリミング等の作業も細粒
鋼の方容易であると言ふ。低炭素鋼、不銹鋼等の薄板を深
絞すると粒度に極めて敏感な事はよく知られてゐる。

Sanders²⁴⁾ は自動車用齒輪の鍛造の際粗粒鋼が仕上り
の良好なるを報告し Tschopiwski 及び Kalinski⁵⁰⁾ は
鍛造肌の美觀は細粒鋼が勝ることを述べてゐる。McCar-
thy³⁷⁾ は高炭素鋼線材はパテニングに對し粒度の大なる
を可とすると言てゐる。

以上の如く加工性に對しては研究も少いが、材質的に細
粒鋼が優ることは言ふ迄もない。

IV 結晶粒度の調整

上述の如くオーステナイト粒度は焼入性のみならず他の諸性質とも緊密至大の関係を有することが明らかとなつたから之を無視して鋼質を批判し、熔解を判断することは不可能である。従て鋼質を我々の使用目的に適合せしめる爲めには、細粒、粗粒の鋼と任意に熔製し得ることを必要とする。然らば粒度は何により支配され、影響され或は何を以て之を統禦し得るであらうか。

1. 粒度の遺傳性 鋼はその結晶粒を成長する固有の温度を有し、細粒鋼もその温度以上に熱せられれば結局粗粒鋼に變ずることは既に述べた如くであるが、一般に細粒鋼の成長開始温度が通常の熱處理温度以上であることは特筆すべき點である。

Grossmann¹⁷⁾ 67) は滲炭法に依る粒度測定に及ぼす諸影響に就て詳細な研究を行ひ、滲炭前の焼ならしは粒度を小ならしめる影響あるも成長温度を低下するを認め、O'Neill⁶⁹⁾、Schane²³⁾ 等も種々の温度で焼ならし後滲炭し細粒鋼が著しく安定なことを述べてゐる。オーステナイトの結晶粒成長は單に温度のみの影響でなく、加熱速度の緩なる程、又繰り返し加熱回数を増加する程粒度が大となることも知られてゐる^{10) 28)}。Schempp 及び Shapiro⁶³⁾ に依れば滲炭前の組織をマルテンサイト、ツルースタイト、ソルバイト、パーライト及び球狀セメントイトとする時は、滲炭後の粒度は此の順に大となると言ひ Tobin 及び Kenyon⁷³⁾ は共析成分の細粒鋼に對しては 815~1,095°C の焼ならし、又變態點附近を 0.6~445°C/min の速度にて冷却するも粒度は影響せられないと述べてゐる。林氏⁶⁰⁾ は C1%, Cr1% のボールベアリング材の焼ならし温度の影響を研究し、焼入前の焼ならしは著しく高温ならざる限り焼入後の破面度に何等影響なき結果を得た。

常温加工はオーステナイト粒度を小ならしめる影響があるが加工率を大とすれば成長開始温度を低下せしめる^{17) 63)} 之に反し線引率を大とすれば却て成長温度を上昇すると云ふ報告もある³⁷⁾。第4表⁶³⁾はC1%の炭素鋼を常温引抜した場合の加工率と成長開始温度である。

高温加工も略同様の影響がある¹⁷⁾。鍛造温度の高い程、又鍛造比の大なる程成長開始温度は低下する⁶³⁾。

以上の結果より考へる時は、鋼がその生れ出づる際に附與された粒度は爾後に遭遇する温度に依て變格されるがその變格を來す温度は鋼に依て異なり、この温度以下では殆

第4表 常温加工率と成長開始温度

試材成分 (%)	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	SiO ₂	Al ₂ O ₃	酸化物 残渣
	1.06	0.25	0.27	0.013	0.016	0.09	0.06	0.005	0.006	0.028
引抜後の 直徑	加工率	ロックウェル B 硬度		成長開始 温度	時間					
0.361"	—	91.8		927°C	4					
0.330	16.5%	99.3		899	4					
0.296	31.3	102.6		871	8					
0.268	44.8	103.4		871	4					
0.239	56.3	103.6		816	16					
0.210	66.2	106.3		—	—					
0.181	74.8	107.1		—	—					

んど何等の影響を與へることはなく、又常温又は高温加工が粒度のみならず成長開始温度に影響することが判る、併しながらその影響の程度も粒度を異にすれば必然的に相違し、細粒鋼は粗粒鋼に比し常に安定度が大である。第5表⁵¹⁾及び第6表⁸⁵⁾は鍛造並に壓延の影響である。

第5表 鍛造温度と鍛造後の粒度

鍛 材	鍛造温度	ASTM 粒度
Mn・Mo 鋼	900~800°C	2~3
	1,000~900	2~3
	1,100~1,000	2~3
Ni・Mn・Mo 鋼	900~800	3~4(一部分6)
	1,000~900	4(一部分6)
	1,100~1,000	4~5
Mn・Mo 鋼	900~800	6~7
	1,000~900	6(一部分5)
	1,100~1,000	7
0.5% Ni 鋼	900~800	7
	1,000~900	7
	1,100~1,000	7

3" 角を 1 1/8" 丸に鍛造

第6表 壓延及び鍛造に依る粒度の變化

試材成分 (%)	C	Si	Mn	P	S	直徑	ASTM 粒度	備 考	
A	0.39	0.31	0.50	0.023	0.027	180mm	4	—	
B								7	450g Al/t 加入
番號	仕上寸法	加工後の粒度		備 考					
		A 試材	B 試材						
1	95mm 角	2	7	} 1,100~1,150°C に て壓延					
2	70 角	3	8						
3	20 丸	3	8						
4	95 角	1	7	} 1,200°C に3時間 加熱後壓延					
5	65 角	1	7						
6	10 角	3	8						
7	100 角	3	6	} 1,100~1,150°C に て鍛造					
8	60 角	3	7						
9	30 角	2	7						
10	10 角	5	8						

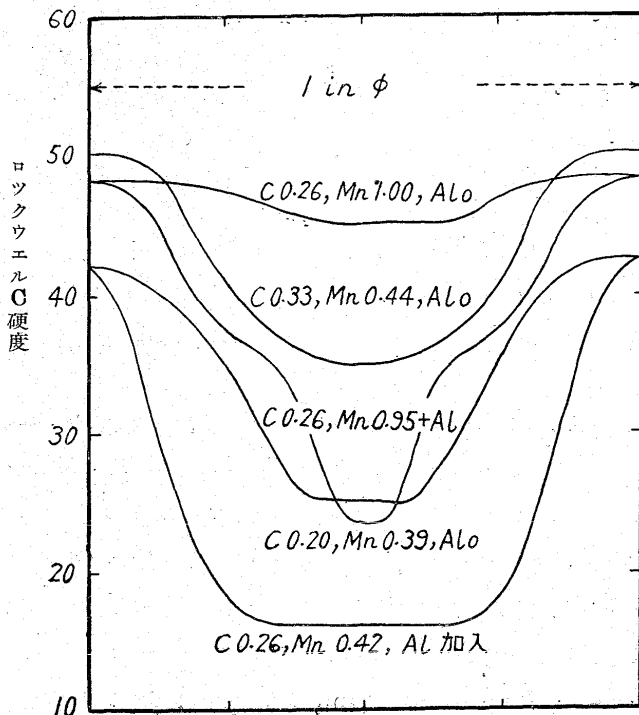
2. 粒度は何に支配されるか 既に Epstein 及び Rawdon³⁾ は市販鋼材中粒度の小なるものは必然的に Al を含有するを注意し Wasmuht 及び Oberhoffer⁵⁾、Jamson⁶⁾、Bain⁹⁾ 70)、Epstein、Nead 及び Washburn²⁰⁾、Scott²⁶⁾、Herty²⁷⁾ 28) 29) 47) 55) 61)、Epstein 及び Nead⁵¹⁾、McQuaid³⁴⁾、Tschopiowski^{50) 62) 85)}、Swinden 及び Bolsover⁵¹⁾、Houdremont 及び Schrader^{53) 90)}、Eli-

nson, Ssoloviev 及び Pinjegin⁵⁷⁾ 等は *Si*, *Mn* 等で脱酸した鋼は粗粒を示すに反し *Al* を加入すれば粒度を微細化するを認めた. 併かも *Al* 以外の添加元素, 鐵に對し貴又は卑なる元素の何れも殆んど影響なきか或は極めて微弱である. 例へば *V*⁹⁾, *Zr*²⁰⁾, *Ti*²⁾ 等は粒度を稍微細化する作用があり, 又 *Al* と共に *Si* 或は *Mn* を併用加入すれば之を助長する作用があるとの説⁵⁵⁾があるが, 是等の無力を認め³⁴⁾, 或は *Mn* の添加は成長開始温度の低下する影響ありと言はれてゐる¹⁰⁾.

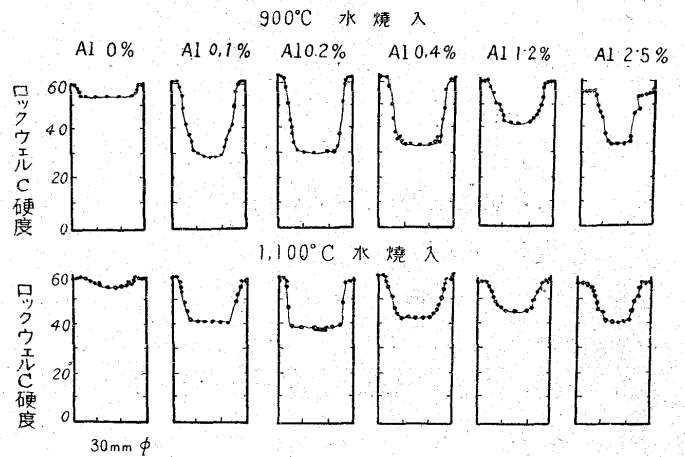
實地の熔解作業に於ては *Al* の加入量, 加入の時期, 熔鋼の状態等に依り, 粒度に及ぼす影響が甚だ異なることが知られてゐる. この主要な事項を列記すれば次の如くである

- (1) 鋼種に依り又熔解に依り粒度改善に必要な *Al* 加入量は常に異なる.
- (2) 酸素不含の熔鋼に *Al* を加入するも効果がない.
- (3) 酸素量の少ない熔鋼に比し, 酸素量の多なるものは多量の *Al* を必要とする.
- (4) *Si*, *Mn* 等の脱酸性元素を含まない, 或は極めて含有量の少ない熔鋼に *Al* を加入しても効果が少ない.
- (5) 鹽基性電氣爐 (還元鋼滓仕上) に比し鹽基性平爐では多量の *Al* を必要とする. 例へば前者では *C* 1% の熔鋼で 75 g/t を要するも, 後者では 300~450 g/t を必要とする.
- (6) *Al* は出鋼直前或は取鍋内に加入しなければ効果

第 22 圖



第 21 圖 アルミニウム加入量と焼入性

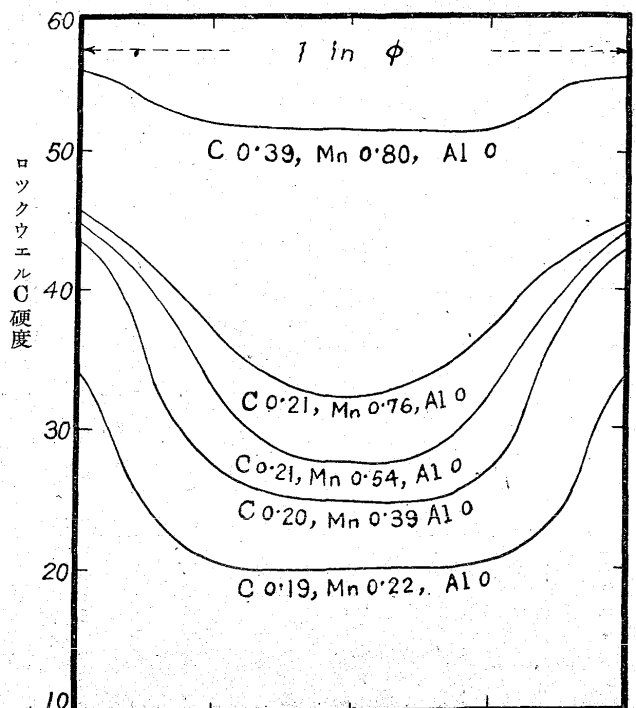


がない. 加入時期と出鋼迄の時間が長い程効果が減退する.

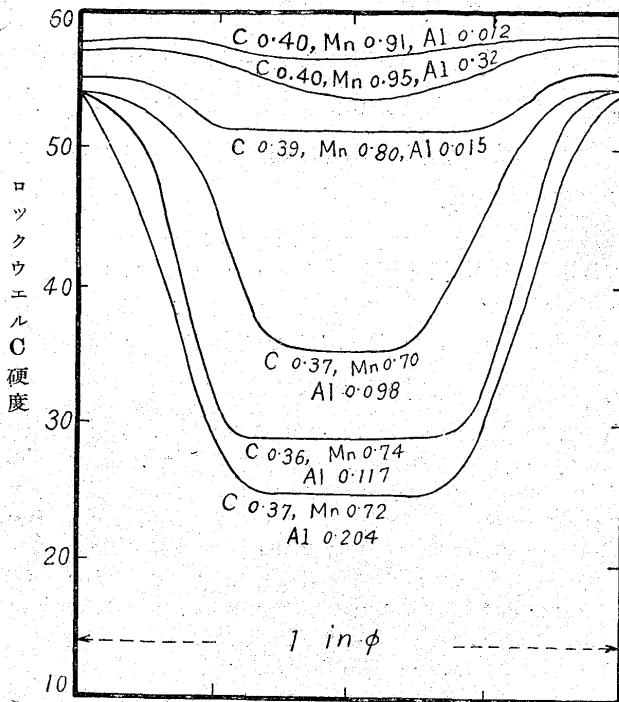
- (7) 取鍋に *Al* 加入後鎮静時間の長い程効果が減退する
- (8) *Si*, *Mn* 等で充分脱酸した後 *Al* を加入した方が細粒鋼を得易い.
- (9) 細粒鋼屑を單に熔解する時は *Al* の加入を要せず, 又は極めて少量を以て細粒鋼が得られるが, 鑛石を装入して沸騰を行へばこの性質は失はれる.

次に *Al* の影響に就て二, 三を例示する. 第 21 圖⁹⁰⁾ は *C* 0.45% の炭素鋼を高周波爐で熔解し, 之に *Al* 0~2.5% を加入し 30 φ × 80 mm の試料を 900°C 及び 1,100°C で水焼入した場合の焼入性を示し 900°C 焼入の場合は *Al* 0.1~0.4% で影響が明らかであるが 1,100°C ではその効

第 23 圖



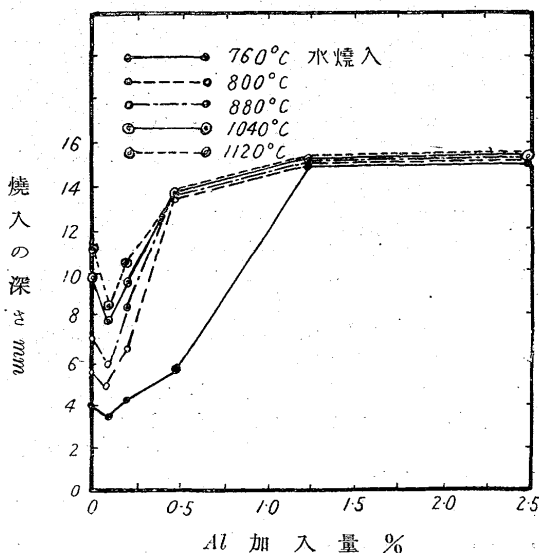
第 24 圖



果が著しく減殺されることが判る。第 22 圖²⁴⁾は C 0.25% の鋼の焼入性に Mn の影響を示すもので Mn 0.4~1% では Mn の増加と共に硬度を増すも、焼入性は Al 加入に依てのみ影響されることを知る。第 23 圖は C 0.2% の鋼の場合、第 24 圖は高 Mn の鋼に Al 加入の影響を示す。

徑 30mm の C 1% 炭素鋼に就て焼入温度と焼入性との關係を示せば第 25 圖⁹⁰⁾の如く、焼入性は Al 0.1% 附近で著しく影響され Al 1% 以上では影響されない。併かも焼入温度の低い程明瞭である。この場合の成長開始温度を示せば第 26 圖の如くで焼入性の小なるもの程成長温度が

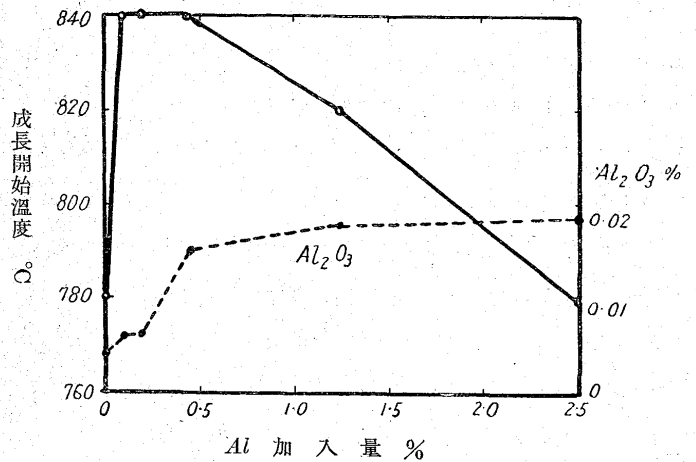
第 25 圖 焼入性



高いことが判明する。

南氏は⁸¹⁾ Ni·Cr 鋼の粒度は Al 0.08% 迄はその添加量に應じて微細化するが、それ以上は効果を増大しないこ

第 26 圖 成長開始温度



とを認めた。

以上述べた如く Al の効果は加入の時期、熔鋼の状態に依り異ると共に、其の加入量はある範囲内にあることが必要である。然らば Al は如何なる形態で粒度の微細化を行ふものであらうか、之に就ては種々の議論がある。

Al の脱酸力は極めて旺盛であるが、此の脱酸生成物たる Al_2O_3 は凝集性が小さいから極微の粒子として鋼中に分散し、之が核発生の根源となってオーステナイト變態を加速せしめるから焼入性を支配し、又結晶粒間物質として比較的強固な障壁となり、結晶粒成長を阻止するとの考へが一般的である。

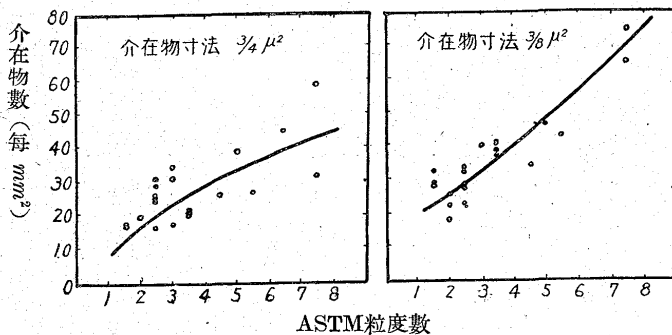
McQuaid³⁴⁾ は粒度の支配因子が Al_2O_3 に依存するとすれば、熔鋼にある量の Al_2O_3 を生ずべき量の Al を加入すれば可であるべきに、鋼に依り所要 Al を異にするのは結局、金屬 Al としてある量が固溶することが必要であると考へ、この結果フェライト並にオーステナイトへ炭化物の溶解速度が影響されるものとしたが Bain⁷⁷⁾, Houdremont 及び Schrader⁹⁰⁾, Derge, Kommel 及び Mehl⁷⁴⁾等は實驗的に之を否定してゐる。Bain⁹⁾ は焼入性を支配するものはオーステナイトの變態速度を遲滞又は促進せしめる元來の存在に起因し、粒度はその成長防止効果のある介在物、即ちアルミナ、珪酸、酸化ワナヂウム、珪酸物等の分散の程度に依存すると考へ Davenport 及び Bain¹⁸⁾, Herty²⁹⁾等は是等の酸化物のみならず炭化物、窒化物等も此の原因であるとし Epstein³¹⁾, Houdremont 及び Schrader⁹⁰⁾等は窒化アルミニウムを Sims 及び Dahle

⁸³⁾ は硫化アルミニウムもこの原因であると判断してゐる。

Dorn 及び Harder ⁷²⁾ は Al_2O_3 或は之と同様な影響ある物質が鋼中への溶解度は温度と共に上昇し、變態點直上でオーステナイトに溶解する量は、直下に於けるフェライトへの液解度より極めて小であると假定し $C0.35\sim0.40\%$ の炭素鋼を長時間變態點直下に加熱し、變態點以上に熱して直ちに冷却すれば細粒となり、變態點以上に永く加熱した場合は粗粒を示し、又斯かる物質の溶解速度が極めて小なることを説明した。

Al_2O_3 或は他の非金属介在物の分散状態が粒度の支配因子であるとするれば、その介在物の量並に寸法はどうであらうか。Epstein ²⁰⁾, Tschopiowsky 及び Kalinski ⁵⁰⁾, Houdremont 及び Sehrader ⁹⁰⁾, McQuaid ³⁴⁾ 等は Al を加入した後 Al_2O_3 を定量し、或は介在物の顯微鏡的計測を行たが Al_2O_3 量と粒度とは一定の關係を求め得られず、又介在物量も特に増加が認められない。(第 26 圖参照)然るに Kowrajssky ⁶⁵⁾ は $C0.31\sim0.60\%$ の酸性平爐炭素鋼中の介在物が $1.5\sim3\mu^2$ の如き比較的大なる場合は粒度

第 27 圖 非金属介在物と粒度との關係



との關係は得られなかつたが、 $3/4\mu^2$ 、 $3/8\mu^2$ の如き微小介在物の場合はその量を増すと共に粒度の微細化するを認めた。此の結果は第 27 圖に示す如くである。

V 總 括

鋼の結晶粒度に關する初期の判断は單に焼入性を支配するものとの考へであつたが、他の諸性質とも密接な關係を有することが明らかとなり、其の重要性は近年に至て益々強調されてゐる。粒度に關する文獻は最近 15 年間に約 90 論文を算へるが、著者は是等より粒度の測定方法と近年瑞、米の兩國で制定された粒度並に破面の標準を紹介し粒度と鋼質との關係を述べた。

粒度を支配するものは鋼の合金成分ではなく非金属介在物の状態であると判断される。従て粒度は鋼が熔製される

際に附與された一つの先天的屬性であるから、之を任意に統禦し調整するには是非金屬介在物の生成條件、組成、量並に諸影響に就て更に研究を進め、此の結果に基き熔解作業を指導するより外はない。又粒度を無視して鋼質を批判し、その熔解を判断する如きは無意味であるとの觀念を認識する必要がある。

本文は日本學術振興會第 19 小委員會へ提出した「オーステナイト結晶粒度に就て」⁷⁹⁾ の再録並に補遺である。終りに御指導を賜た委員長俄國一先生へ厚く感謝の意を捧ぐ。

参 考 文 獻

- 1) H. W. McQuaid & E. Ehn, Trans. Am. Inst. Min. & Met. Eng., 67, 1922, 341.
- 2) E. Ehn, J. Iron & Steel Inst., 105, 1922, I, 187; Trans. Am. Soc. Steel Treat., 2, 1922, 1177; J. Iron & Steel Inst., 106, 1922, II, 223; Iron Age, 109, 1922, 1807.
- 3) S. Epstein & H. S. Rawdon; Trans. Am. Soc. Steel Treat., 12, 1927, 337; Bureau of Stand. J. Res., 1, 1928, 423.
- 4) W. Hardy, Iron Age, 122, 1928, 1557.
- 5) R. Wasmuht & P. Oberhoffer, St. u. Ei., 49, 1929, 74.
- 6) A. S. Jameson, Trans. Am. Soc. Steel Treat., 16, 1929, 937.
- 7) G. V. Luerssen, Trans. Am. Soc. Steel Treat., 17, 1930, 161.
- 8) R. Arpi, Svenska Metallografförbundet, Oct., 1927; Jernk. Ann., 115, 1931, 75; St. u. Ei., 51, 1931, 1483.
- 9) E. C. Bain, Trans. Am. Soc. Steel Treat., 20, 1932, 385.
- 10) J. H. Whiteley, J. Iron & Steel Inst., 126, 1932, II, 289.
- 11) A. S. T. M. Standard, 1933, Pt. I, Metals 898.
- 12) M. A. Grossmann, Trans. Am. Soc. Steel Treat., 21, 1933, 1079; Metal Progress, 24, Apr. 1930, 30.
- 13) R. L. Wilson, Metal Progress, 26, Feb. 1934, 17; 電氣製鋼 11, 昭和 10, 11. (小島義次譯)
- 14) C. E. Sims, Metal Progress, 26, Mar. 1934, 22.
- 15) —, Metal Progress, 26, Nov. 1934, 34.
- 16) E. S. Eavenport, E. L. Roff & E. C. Bain, Trans. Am. Soc. Metals, 22, 1934, 289.
- 17) M. A. Grossmann, Trans. Am. Soc. Metals, 22, 1934, 861.
- 18) E. S. Davenport & E. C. Bain, Trans. Am. Soc. Metals, 22, 1934, 879.
- 19) H. W. Graham, Trans. Am. Soc. Metals, 22, 1934, 926.
- 20) S. Epstein, J. H. Nead & T. S. Washburn, Trans. Am. Soc. Metals, 22, 1934, 942.
- 21) B. F. Shepherd, Trans. Am. Soc. Metals, 22, 1934, 979.
- 22) H. W. McQuaid, Trans. Am. Soc. Metals, 22, 1934, 1017.
- 23) P. Schane, Jr., Trans. Am. Soc. Metals, 22, 1934, 1038.
- 24) W. E. Sanders, Trans. Am. Soc. Metals, 22, 1934, 1051.
- 25) A. E. White & C. L. Clark, Trans. Am. Soc. Metals, 22, 1934, 1069.
- 26) H. Scott, Trans. Am. Soc. Metals, 22, 1934, 1142.
- 27) C. H. Herty, M. W. Lightner & D. L. McBride, Min. Met. Adv. Board, Carnegie Inst. Tech. Min. & Met. Inv. Coop. Bull. 64, 1934.
- 28) C. H. Herty, D. L. McBride & S. O. Hough, Min. & Met. Coop. Bull. 65, 1934.
- 29) C. H. Herty, Trans. Am. Soc. Metals, 23, 1935, 113.
- 30) O. W. McMullan, Trans. Am. Soc. Metals, 23, 1935, 319.
- 31) S. Epstein & J. H. Nead, Min. & Met., 16, 1935, 38.
- 32) S. Epstein, Metals & Alloys, 6, 1935, 71.
- 33) F. G. Sefing & K. J. Trigger, Trans. Am. Soc. Metals, 23, 1935, 782.

- 34) H. W. McQuaid, *Trans. Am. Soc., Metals*, 23, 1935, 782; *Iron Age*, 136, Oct. 10, 1935, 20; Oct. 17, 28.
- 35) R. Arpi, *Metallurgia*, 11, 1935, 123.
- 36) J. M. Robertson, *Metal Treatment*, 1935, Spring issue, 21.
- 37) B. L. McCarthy, *Iron Age*, 136, Oct. 10, 1935, 14; Oct. 17, 23; *Wire Assoc.*, Oct., 2, 1935; *Wire & Wire Products*, 10, Sept. 1935, 359.
- 38) T. G. Driggs & L. Jordan, *Trans. Am. Soc. Metals*, 23, 1935, 839.
- 39) A. Phillips & M. J. Weldon, *Trans. Am. Soc. Metals*, 23, 1935, 886.
- 40) D. W. Murphy & W. P. Wood, *Trans. Am. Soc. Metals*, 24, 1936, 75.
- 41) D. H. Rowland & C. Upthegrove, *Trans. Am. Soc. Metals*, 24, 1936, 96.
- 42) R. Schempp, *Metal Progress*, 30, Aug. 1936, 68.
- 43) J. R. Vilella & E. C. Bain, *Metal Progress*, 30, Sept. 1936, 39.
- 44) P. Herasymenko, *Metal Progress*, 30, Sept. 1936, 69.
- 45) Y. L. Frid & L. N. Podwoisky, *Zavodskaya Lab.*, 5, 1936, 311.
- 46) —, *Katshestvennaia Stal*, 1936, No. 8~9, 56; No. 10, 49.
- 47) D. L. McBride, C. H. Herty & R. F. Mehl, *Trans. Am. Soc. Metals*, 24, 1936, 281.
- 48) J. G. Gill, *Trans. Am. Soc. Metals*, 24, 1936, 735.
- 49) E. C. Bain, *Katshestvennaia Stal*, 1936, No. 1, 23.
- 50) I. F. Tschopiowsky & A. Kalinski, *Przeglad Mechaniczny*, 2, 1936, 427; *St. u. Ei.*, 57, 1937, 355.
- 51) T. Swinden & G. R. Bolsover, *St. u. Ei.*, 56, 1936, 1113; *J. Iron & Steel Inst.*, 134, 1936, II, 457; *Engng.*, 142, 1936, 432.
- 52) O. Leihener, *St. u. Ei.*, 56, 1936, 1273.
- 53) E. Houdremont & H. Schrader, *St. u. Ei.*, 56, 1936, 1412; *Metal Treatment*, 3, 1937, Spring issue, 18.
- 54) A. P. Gulyaev, *Zavodskaya Lab.*, 5, 1936, 612.
- 55) C. H. Herty, *St. u. Ei.*, 56, 1936, 165.
- 56) B. F. Shepherd, *Iron Age*, 138, Oct. 22, 1936, 22.
- 57) M. A. Elinson, L. L. Isoloviev & I. I. Pinjegin, *Katshestvennaia Stal*, 1937, No. 1, 7; *St. u. Ei.*, 57, 1937, 422.
- 58) S. S. Steinberg, V. V. Skluiev & S. S. Nossyрева, *Katshestvennaia Stal*, 1937, No. 1, 21.
- 59) H. O'Neill, *J. Iron & Steel Inst.*, 135, 1937, I, 187.
- 60) 林美孝, 電氣製鋼, 13, 昭和 12, 257.
- 61) C. H. Herty, D. L. McBride & E. H. Hollenback, *Trans. Am. Soc. Metals*, 25, 1937, 297; *Iron Age*, 139, Mar. 18, 1937, 26; Mar. 25, 34; *Steel*, 100, Mar. 15, 1937, 46.
- 62) I. F. Tschopiowsky, *Archiv. Eisenhüttenw.*, 11, 1937, 287.
- 63) R. Schempp & C. L. Shapiro, *Trans. Am. Inst. Min. & Met. Eng.*, 125, 1937, *Iron & Steel Div.* 411.
- 64) H. W. McQuaid, *St. u. Ei.*, 57, 1937, 729.
- 65) K. Kowraisky, *Teoriya i Prakt. Met.*, 1937, No. 5, 72; *St. u. Ei.*, 59, 1939, 127.
- 66) A. M. Portevin, *Metal Progress*, 32, Aug. 1937, 166.
- 67) M. A. Grossmann, *Heat Treat. & Forg.*, 24, 1938, 182.
- 68) R. W. Snyder & H. F. Graff, *Metal Progress*, 33, Apr. 1938, 377.
- 69) 林美孝, 電氣製鋼, 14, 昭 13, 270.
- 70) E. C. Bain, *Heat Treat. & Forg.*, 24, 1938, 491; 561; *Iron & Steel Ind.*, 12, 1938, 70.
- 71) C. A. Siebert & C. Upthegrove, *Trans. Am. Soc. Metals*, 26, 1938, 1051.
- 72) J. E. Dorn & O. E. Harder, *Trans. Am. Soc. Metals*, 26, 1938, 106.
- 73) H. Tobin & R. L. Kenyon, *Trans. Am. Soc. Metals*, 26, 1938, 133.
- 74) C. Derge, A. R. Kommel & R. F. Mehl, *Trans. Am. Soc. Metals*, 26, 1938, 153.
- 75) D. W. Murphy, W. P. Wood & D. Girardi, *Trans. Am. Soc. Metals*, 26, 1938, 173.
- 76) I. F. Tschopiowsky & T. Palmrich, *Archiv Eisenhüttenw.*, 12, 1938, 405.
- 77) E. C. Bain, *Iron & Steel Inst.*, Adv. Copy, Oct. 1938.
- 78) M. A. Grossmann, *Metal Progress*, 36, Dec. 1938, 696.
- 79) 前田六郎, 日本學術振興會第 19 小委員會, 19 委—265, 昭和 14. 2 月
- 80) D. W. Murphy & W. P. Wood, *Trans. Am. Foundrymen's Assoc.*, 45, 1938, 571.
- 81) 南誠之, 日本學術振興會第 19 小委員會, 19 委—284, 昭和 14. 2 月
- 82) D. W. Murphy, W. P. Wood & C. D. D'Amico, *Trans. Am. Foundrymen's Assoc.*, 46, 1939, 563.
- 83) C. E. Sims & F. B. Dahle, *Trans. Am. Foundrymen's Assoc.*, 45, 1938, 65.
- 84) I. F. Tschopiowsky & A. Kalinski, *Archiv Eisenhüttenw.*, 12, 1939, 351.
- 85) I. Fetschenko-Tschopiowsky & A. Szczepanski, *Hutnik*, 10, 1938, 66; *St. u. Ei.*, 59, 1939, 14.
- 86) S. Epstein, *Proc. Am. Soc. Test. Materials*, 32, Pt. 2, 1932, 293.
- 87) G. R. Brophy & L. L. Wyman, *Trans. Am. Soc. Steel Treat.*, 21, 1933, 532.
- 88) H. W. McQuaid, *Metal Progress*, 26, Jan. 1934, 532.
- 89) Carnegie Controlled Carbon Steel, Carnegie Steel Co. 1933.
- 90) E. Houdremont & H. Schrader, *Tech. Mitt. Krupp.*, Heft. 18, 1938; *Archiv Eisenhüttenw.*, 12, 1939, 393.
- 91) E. C. Bain, R. H. Aborn & J. B. Rutherford, *Trans. Am. Soc. Steel Treat.*, 21, 1933, 481.
- 92) T. Berglund, A. Hultgren & G. Phragmén, *Jernk. Ann.*, 121, 1937, 579.
- 93) I. T. Raruzdin, *Metallurg*, 13, May. 1938, 13.

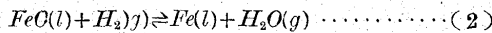
質 疑 應 答

日本鐵鋼協會第 21 回講演大會，田尻，柴田兩氏の熔鐵中の FeO の水素還元平衡なる講演に對する質疑應答

質問者 眞殿純君 本誌 3 月號所載の田尻，柴田兩氏御發表の熔鐵中の FeO の水素による還元平衡なる論文(同論文前刷)は極めて有益な御研究であり興味を以て拜讀しました。特に熔鐵中の FeO が稀薄なる場合には理想溶液の性質を示し各温度に於て

$$K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot C_{FeO}} \dots\dots\dots (1)$$

なる關係が成立つ事を示されたのは頗る貴重な結果であると思ひます。唯實驗結果から熱力學的計算をなされて居る點に就て少し疑問がありますので質問致し度いと思ひます。若し私の考が誤て居りましたら御教示願ひます。



今熔鐵上に H₂O と H₂ との混合氣體を通じ或平衡に達したとしますと其平衡は(2)式の如く表す事が出來ます。即ち若し熔鐵が理想溶液の性質を有するならば熔鐵と氣體との間にはヘンリーの法則が適用されますから(1)式の如き關係が得られます。言換へると(2)なる平衡に於て(1)なる關係が得られると云ふ事は一方に於て



なる平衡に於て

$$P_{O_2} = kC_{FeO}^2 \dots\dots\dots (4)$$

なる關係が成立つ事を示します。此意味で兩氏の實驗結果は注目されます。併し此處で注意すべき事は(1)式に於て K なる常數は平衡關係を示す恒數ではありますが一般に均一相に就て與へられたる平衡恒數とは區別する可きものであると云ふ事です。云ふのは K は不均一相に就て求められた恒數であつて(1)式の右邊は氣體中の H₂O 及 H₂ による項の外に熔鐵中の FeO の濃度による項が入ります。而て兩者即ち(1)の如く不均一相に就て求められる平衡恒數と均一相に就て求められる平衡恒數との意味の相異は其恒數から反應の遊離エネルギーを計算する場合に前者に就ては其様な計算が行へないと云ふ處にあります。即ち氣相又は稀薄溶液の如く均一相に於て求められた平衡恒數 K₀ であれば其 K₀ から直ちに遊離エネルギー ΔF が計算出來ます。

$$\Delta F = RT \log K_0 \dots\dots\dots (5)$$

然し(1)の如き不均一相に就て求められた恒數 K に於ては上の如き關係は得られません。

$$\Delta F \neq RT \log K \dots\dots\dots (6)$$

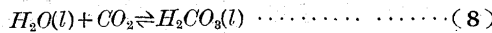
此事は遊離エネルギーの定義を知れば明かな事であると思ひます。

即ち $RT \log K = RT \log \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot C_{FeO}}$ なる計算式は

FeO(l) + H₂ ⇌ Fe(l) + H₂O なる反應に於ける ΔF を表はすものではないのです。詳細に説明する事は略しますが分り易い例で云へば CO₂ が水に溶解する場合ヘンリーの法則が成立つとすると

$$C_{CO_2} = kP_{CO_2} \dots\dots\dots (7)$$

となりますが此恒數 k から



なる反應の ΔF を求められないのと同様です。

以上述べた事からして兩氏が實驗的に定められた

$$K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot C_{FeO}} \text{ 又は } K' = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot C_O}$$

なる恒數から直接に ΔF を計算された事は理論的に誤ではないかと思ふのです。若し(2)なる反應に於て ΔF を求めるならば熔鐵中の各酸素濃度に従て

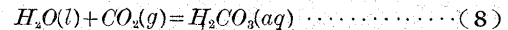
$$\Delta F = RT \log \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \text{ (} P_{H_2O}, P_{H_2} \text{ は平衡壓) } \dots\dots\dots (9)$$

となる可きであり ΔF は C_{FeO} に依て變化はするが其變化は(6)式の如き關係では表はし得ません。以上

答者 田尻惟一君 同君の質疑文を通讀し此を要言すると化學反應に於ける標準遊離エネルギー變化 ΔF° と其の平衡恒數 K との關係即ち

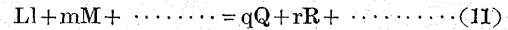
$$\Delta F^\circ = -RT \ln K \dots\dots\dots (10)^*$$

(質疑文中(10)式に相當する總ての式に「-」の符號を附して無い)なる式は均一相には當嵌まるが不均一相に於ては當嵌まらないと否定し、其の説明として遊離エネルギーの定義を知れば明かであるとのみ述べてるだけで何等の否定の理論的根據を述べてゐない。又更に不均一相に於ける ΔF° と K とが、然らば何う云ふ關係になるべきかと言ふ事も述べて居らず只其の解り易い例なりとして



の標準遊離エネルギー變化が CO₂ の水に對する溶解度から求め得られないと同様であると述べてゐる。

そこでこの質疑の要點たる(10)式の適用範圍につき説明する事にする。元來(10)式は Lewis の著書にもある様に全く任意の化學反應



についての式であつて、その ΔF° は次の如く表はされる

$$\Delta F^\circ = -RT \ln \frac{a_Q^q \cdot a_R^r \dots}{a_L^l \cdot a_M^m \dots} \dots\dots\dots (12)**$$

此處に Activity quotient は系が平衡にある時の値即ち平衡恒數 K である。

$$\frac{a_Q^q \cdot a_R^r \dots}{a_L^l \cdot a_M^m \dots} = K \dots\dots\dots (13)$$

從て(10)式が得られるが此處に注意する事は(11)なる化學反應は上述の如く全く一般の任意の化學反應であつて、其の成分たる L, M, ..., Q, R, ... 等は相の如何を問はず又其れが純粹の状態でも溶液の状態でもかまはない。只純粹なる場合は定義に従ひ a=1 となり氣體の場合は其の分壓の大ならざる間即ち理想氣體の性質に近い氣體である間は a の代りに分壓を以てして差支へない。例へば(11)の反應に對し著者等の反應



に適用すると(12)式から

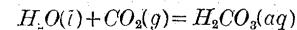
$$\Delta F^\circ = -RT \ln \frac{a_{Fe} \cdot a_{H_2O}}{a_{FeO} \cdot a_{H_2}} \text{ となり前述の事から}$$

a_{Fe} = 1, a_{H₂O} = P_{H₂O}, a_{H₂} = P_{H₂}, a_{FeO} = C_{FeO} となるから

$$\Delta F^\circ = -RT \ln \frac{P_{H_2O}}{C_{FeO} \cdot P_{H_2}}$$

となつて求める關係になる事は當然な事である。

尙ついでながら同君が分り易い例と言ふ CO₂ が水に溶解して炭酸を生成する反應についても同様に



$$\Delta F^\circ = -RT \ln \frac{a_{H_2CO_3(aq)}}{a_{H_2O(l)} \cdot a_{CO_2(g)}}$$

a_{H₂CO₃(aq)} = C_{CO₂(aq)}, a_{H₂O}(l) = 1, a_{CO₂(g)} = P_{CO₂(g)}

$$\therefore \Delta F^\circ = -RT \frac{C_{CO_2(aq)}}{P_{CO_2(g)}} = -RT \ln k \dots\dots\dots (14)$$

になつて ΔF° を求め得られる。此の實際の計算を更に御參考迄に述べると既に Lewis が其の著書 577 頁に Bohr and Bock(1881) と Just(1901) の測定値から 25°C で CO₂ の分壓 1 氣壓の下の値 k = 0.0338 mol/l を用ひ ΔF°₂₉₈ = 2,010 cal. の値を提出して居る。著者も(14)式から ΔF°₂₉₈ = 2,007 cal を得て居る。即ち同君の所謂分り易い此の例に於ても同君の否定に反して容易に ΔF° を k から求められるのである。以上

* 番號は質疑文と通し番號にした

** (12)式の誘導は同著書 291~294 を参照せられたい