

特殊鋼の等温變態に就て

(日本鐵鋼協會第 24 回講演大會講演, 昭. 15. 10)

河 合 正 吉*

UEBER DEN ISOTHERMEN AUSTENITZERFALL DES SONDERSTAHLES

Masayosi Kawai

SYNOPSIS:—Der Mechanismus des isothermen Austenitzerfalls des Sonderstahles ist sehr kompliziert und manche Untersuchungen sind dazu gewidmet. Vor allem ist der Zusammenhang zwischen dem Zerfallsprozess und der Kühlgeschwindigkeit eingehend untersucht, aber man hat nicht so genuge Ergebnisse daraus gewinnen gekonnt. Andererseits ist die Forschung des isothermen Austenitzerfalls in jedem Lande labhaft geworden und verschiedene undeutliche Punkte sind schon damit klagemacht.

Die Methode der S-Kurve, nach der man in Amerika allgemein verfährt, ist nichts anderes als eine kunstvolle Zusammenstellung des isothermen Austenitzerfalls. Die S-Kurve gibt uns die anschauliche Darstellung des Austenitzerfalls und hat nicht den theoretischen, sondern vielmehr den praktischen Wert. Denn der Charakter der S-Kurve ist ihre Anschaulichkeit, mit dem man die Zerfallsprozesse bei verschiedenen Wärmebehandlungen verstehen kann, aber es ist nur praktisch erlaubt und theoretisch nicht erlaubt, dass man direkt den bei Wärmebehandlung vorgehenden heterothermen Austenitzerfall auf der S-Kurve bezieht, wie manche Forscher getan haben. Der Verfasser stellt diesen Zusammenhang mit dem in Deutschland untersuchten Additionsregel fest, und äussert einige interessante Anwendungen.

Hauptsächlich ist der bei einer Wärmebehandlung vorgegangene Austenitzerfall das Integral der differentialen isothermen Austenitzerfälle. So ist die genaue Kenntnis der isothermen Austenitzerfälle die notwendige und genaue Bedingung, unter der man in dem Austenitzerfall bewandert ist.

I. 緒 言

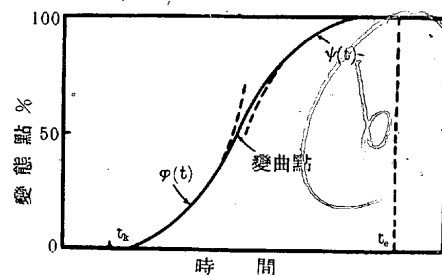
鋼の變態に關する研究は現象が比較的純粹なる爲物理學的方法の適用に便で、今日の處冶金學の全部門に於て最も系統付けられたものと云ふ事が出来よう。即ち鋼の状態圖及び鋼の冷却速度と變態との關係等鋼の平衡並に不平衡變態論に關しては殆ど聞然する處はない。然るに最近各國に於て鋼の等温變態の研究が始められ、不平衡變態に關し新分野が拓かれつゝあるのである。

特に米國に於ては高炭素鋼の等温變態の研究に於て所謂 S 曲線が求められ、その性質の詳細なる調査の結果は既に工業的に應用されてゐる。

合金鋼に於ては等温變態の形式は非常に複雑で未だ系統的な研究は寥々たるものである。獨逸の Kais. Wilh. Inst. に於てはニツケル、クロム、モリブデン、ワナヂウム、マンガンの單一合金鋼に就ての稍系統的な報告があり、米國に於ても Soc. of Automotive Eng. 規格鋼に就ての斷片的な研究が見られる。我が國に於けるこの方面の研究進歩は更に低い。著者は爲に等温變態の意義を吟味し、實際の熱處理との關係に言及し、二三の應用を述べ、その研究の重要性を強調せんとするものである。

II. 等 温 變 態

鋼の Ar' 變態は從來冷却速度と關連して調査され、その際變態開始温度は冷却速度の増加と共に低下し、變態を開始しても變態熱量が小なる爲温度は引續いて下降し、變態は或温度範囲で行はれる事が知られてゐる。蓋し鋼の Ar' 變態の機構は大體 G. Tammann の結晶核の理論に依つて理解される。今 A_3 以上に加熱された鋼を A_1 以下に急冷してその温度に保持すれば變態は核の發生と共に開始しその温度に於ける線結晶速度を以て生長する。核の發生に要する時間及び變態後の組織も温度の函数であるから、變



第 1 圖 等温變態曲線

態を支配する各因子を求めんとすれば等温變態を研究しなければならない。Ar' 變態に關しては一般に保持時間と變態量との間には第 1 圖の如き關係が存在する。即ち保持時間 t_k 後に核發生と共に變態量が増加し、 t_0 後に變態を完了する。この變態情況は變態温度に依るのみでなく、更に他の熱處理履歴に依る。この關係を理解する爲には結晶核の性質を

* 三菱重工業株式會社社長崎造船所

知らなければならない。

1. 結晶核

結晶が變態點以下に過冷されれば、所謂結晶核が生じその生長に依つて變態の進行する事は上述の通りである。然らば結晶核發生の機構は如何。結晶は一般に異常點を有する。A. Smekal はこれを“Lockerstellen”と呼んでゐる。その嚴密なる定義は存在しないが、當面の問題に於ては先づ結晶粒界、微細なる非金屬介在物の周圍、加工等に依る歪部及び結晶生成の際生ずる一時的な異常點等を擧げる事が出來よう。結晶が變態點以下に過冷されれば“Lockerstellen”に於て少數の原子群の間に格子の變換が行はれる。然るに原子數の少數なる間は新格子は不安定であつて、それが更に生長を続けるよりも舊格子に戻る確率が大である。この意味に於て上述の結晶核は原始核と名付ける事が出来る。即ち“Lockerstellen”は原始核の發生を容易ならしむるものと云ふ事が出来る。原始核が更に生長して一定の大きさに達すれば始めて安定な結晶核となり、こゝに始めて變態が開始されるのである。従つて結晶が或溫度に過冷された場合或時間を経て始めて變態を開始する事が理解される。これが第1圖に於て t_k の存在する所以である。換言すれば t_k は結晶核發生の爲の準備期間に相當するものである。

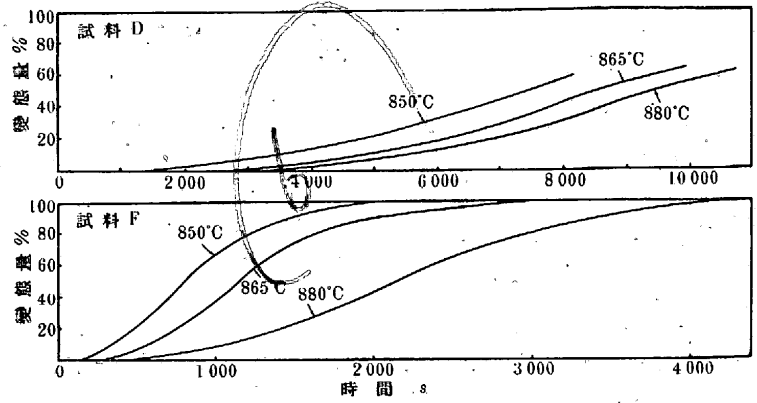
2 等溫變態の制御

上述の如く結晶核の發生は“Lockerstellen”と密接な關係がある。従つて“Lockerstellen”を調節すれば等溫變態、ひいては不等溫變態の制御が可能である。例へば結晶粒度を大ならしむれば“Lockerstellen”を増加せしめ等溫變態を加速せしめる。又加熱時加工を行へば同様に“Lockerstellen”の増加に依り速かに等溫變態する。従つて鋼の加工溫度及び加工度が不均一ならば冷却時の鋼の變態速度は局部的に異なる事が豫想される。次に熱履歴の影響に就て一考する。一般に“Lockerstellen”は加熱溫度の上昇と共に減少する。これは結晶粒の生長とも密接な

第1表 ニッケル・クロム・モリブデン鋼その代用鋼

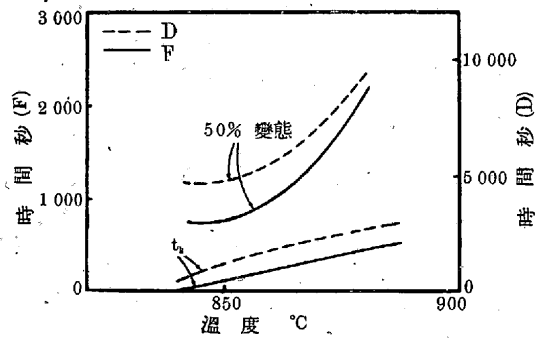
成分 符號	C	Ni	Mn	Cr	Mo
A	0.25	3.24	0.88	1.62	0.51
D	0.27	0.34	1.92	1.45	0.54
F	0.30	1.14	1.05	6.64	0.73
G	0.27	1.09	0.75	3.28	0.42

關連を有する。第1表に於て試料 D, F に就て各種の加熱

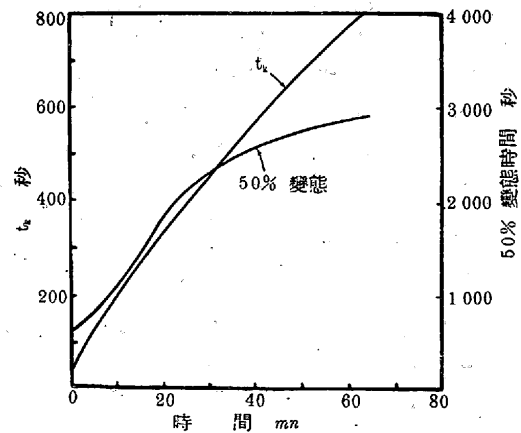


第2圖 加熱溫度と等溫變態曲線

溫度から 700°C に冷却して等溫變態を行はしめた場合の變態曲線を第2圖に示す。猶此等の試料に於てはフェライトの析出が Ar' に先行するが、遲速の傾向は純粹なる Ar' 變態と一致する。第3圖は試料 D, F に關する加熱溫度對 t_k 及び 50% 變態に要する時間を示す。これに依れば焼入



第3圖



第4圖

溫度を高温に取る事は冷却速度を大ならしめるよりも、寧ろ“Lockerstellen”を減少せしめて變態を押へる効果の大なる事が明かに理解されるであらう。第4圖は試料Gを加熱溫度 860°C に一定し、保持時間を變化した場合の保持時間對 t_k 及び 50% 變態に要する時間を示す。この現象は結晶粒の生長と關係が深い。最近低周波による短時間の誘導加熱が工業的に應用されてゐるが、加熱時間と焼

入感度に就て考慮する餘地がある。高周波に依る誘導加熱の際には加熱時間は更に短い、加熱部分が表面のみであるから問題はない。又大型の物體に於ては焼入加熱時間を充分に取らなければ内部と外部では變態に對する性質に著しい差異を生じ、更に冷却速度の相違と相俟つて質量効果を顯著ならしめる事が考へられる。

3. 變態曲線

變態曲線に關しては E. C. Bain¹⁾ が現象論的に物理化學に於ける第一次の反應速度の法則との類似から、變態量 x に對し

$$dx/dt = K(1-x)$$

が成立するものとして變態曲線を求めてゐる。これで略變態の傾向は知られるが結晶核に對する考察には全く觸れてゐない。又 Frhr. v. Göler 等²⁾ は結晶核の發生率を不變態量に比例するものとして x に關して

$$x = 8cw \int_0^t (1-x)(t-\tau)^2 d\tau$$

なる積分方程式を求め、これを解いて

$$x = 1 - \text{Lod } pt \cos pt$$

$$p = (12cw)^{1/4}$$

を得てゐる。茲に c は核發生率、 w は線結晶速度である。併しこの理論は Ar' 變態には適用し難い。何となれば Ar' 變態に於ては原始核の源たる "Lockerstellen" は結晶粒界に偏在してゐるが、上述の理論に於ては核の分布の一様性並に核發生率の時間的に一定なる事を假定してゐるからである。此等の事情を考慮して變態曲線に關し簡単な考察を試みる事とする。先づ t_k 時間を経て始めて結晶核が現れる。時間の原點を t_k に移せば t と $t + \Delta t$ どの間に發生する核數は單位體積に就てその中に含まれる殘存 "Lockerstellen" に比例するものとするれば

$$dN = N_0 e^{-ct} dt$$

となる。但この際核が生長する途中に核を未形成の "Lockerstellen" を吸收する。従つて見掛けの N_0 は次第に減少するがこれを省略すれば變態量 x は

$$\begin{aligned} x &= (4\pi N_0 w^3 / 3) \int_0^t e^{-c\tau} (t-\tau)^2 d\tau \\ &= A \left\{ (ct)^3 - 3(ct)^2 + 6(ct) - 6(1 - e^{-ct}) \right\} = \varphi(t) \\ &= A(4\pi N_0 w^3 / 3c^4) \end{aligned}$$

即ち x は略 t の三次式で表される。然るに變態が進めば各變態部間の衝突が起り、變態速度は減速され、第1圖に於て變曲點が現れる。更に變態が進めば不變態部は變態部に圍繞されて孤立する。然る時は各不變態部は負の線結晶速度を以て減少すると考へれば、第1圖に於て t_0 に對し二次的に減少するものと思考される。更に偏析を考慮すれば變態速度は一層減少する事が推測される。

4. 相加則

次に變態開始時間 t_k は等温變態に關するものであるが、變態を開始する迄の間に温度が變化する場合の變態開始時間は如何にして求められるであらうか。これには温度が變化する場合の原始核の消長を考察すればよい。今一定温度に於ける原始核の生長速度を時間に依らず一定なりとすれば、各温度に於ける生長速度は $1/t_k$ に比例する。従つて安定なる結晶核を形成する迄の時間 t_k' は

$$\int_0^{t_k'} dt/t_k = \int_{T_{A_1}}^{T_1} dT/(t_k v) = 1 \quad (A)$$

$$v = dT/dt$$

$$t_k' = \int_{T_{A_1}}^{T_1} dT/v$$

を満足する。茲に T_{A_1} は A_1 點の温度を與へるものとする。この法則は宛も E. Scheil, H. Krainer 等³⁾ が實驗的に求めた結果と一致する。

III. S 曲線

良く知られてゐる如く、炭素鋼に就て t_k, t_0 を求めれば第5圖の如き S 曲線が得られる。

1. S 曲線と冷却時の變態開始時間

先づ S 曲線が通常の熱處理に對して如何なる意味を有するかを吟味して見る。今任意の冷却を行つた際温度と時間との間に

$$T = T(t)$$

なる關係が成立するものとする。但

$$T_{A_1} = T(0)$$

とする。然る時 (A) 式に依り

$$\int_{T_{A_1}}^{T_1} dT/(t_k v) = 1$$

が成立すれば温度 T_1 に於て變態を開始する。この兩邊に $t_k(T_1)$ を乗すれば

1) Bain, E. C.: Arch. f. Eisenhüttenwes. 7 (1933) S. 41.

2) Göler, Frhr. v. u. G. Sachs: Zeits. f. Phys. 77 (1932) S. 281.

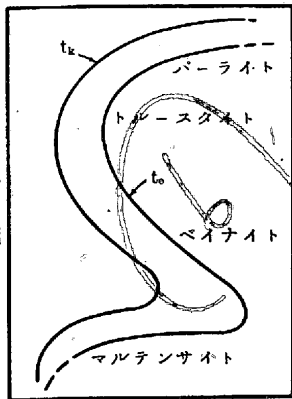
3) Scheil, E.: Arch. f. Eisenhüttenwes. 8 (1935) S. 568. Krainer, H.: Arch. f. Eisenhüttenwes. 9 (1936) S. 619.

$$t_k(T_1) = t_k(T_1) \int_{T_{A_1}}^{T_1} dT / (tkv) \quad (B)$$

となる。他方

$$\tau = t_k(T) \int_{T_{A_1}}^T dT / (tkv) = F(T) \quad (C)$$

$$\therefore T = F^{-1}(\tau)$$



第5圖 S 曲線

なる函数を定義すれば、これは各温度に於ける時間の単位を $t_k(T)$ に取つた場合の温度對時間の關係を與へるものである。而も

$$T = F^{-1}(\tau) = t_k^{-1}(\tau)$$

$$\therefore \tau = t_k$$

が成立したる場合、換言すれば S 曲線に

$$T = F^{-1}(\tau)$$

なる曲線を書き、 t_k 曲線と交る點から變態の開始する温度及び時間を求める事が出来る。E. S. Davenport⁴⁾等が共析炭素鋼に就て求めた t_k 曲線を用ひ、冷却速度一定なる場合の $\tau = F(T)$ を計算する。 t_k は近似的に

$$t_k = e^{\{77(728-T) - 0.5\} \log_e 10} \quad (\text{第6圖参照})$$

で表される。従つて (c) 式より

$$\tau = e^{\{77(728-T) - 0.5\} \log_e 10} \int_{728}^T dT / [ve^{\{77(728-T) - 0.5\} \log_e 10}]$$

となる。今

$$A = 77 \log_e 10, \quad x = A / (728 - T)$$

と置けば

$$\begin{aligned} \tau &= -(A/v) \cdot e^x \int_x^\infty dx / (x^2 e^x) \\ &= -(A/v) \{1/x + e^x E_i(-x)\} \quad (D') \end{aligned}$$

猶 $x \gg 1$ に對しては $e^x E_i(-x)$ を漸近級數に展開して第二項迄取れば

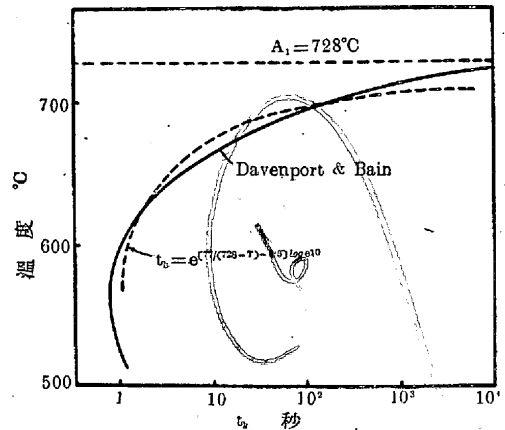
$$\tau \sim -(A/v) \cdot 1/x^2 \quad (D'')$$

變數を T に變換すれば

$$\begin{aligned} \tau &= -(A/v) \{ (728 - T) / A + e^{A/(728-T)} E_i[-A/(728-T)] \} \quad (D) \end{aligned}$$

猶冷却速度 v の定義から

$$T = 728 + vt \quad (E)$$



第6圖 共析炭素鋼の t_k 曲線

が得られる。かくして得られた (D), (E) 式を第7圖に畫く。冷却速度を $1^\circ\text{C}/\text{sec}$, $10^\circ\text{C}/\text{sec}$ に取れば變態開始時刻並に温度は第2表の通りである。

第2表

冷却速度 $^\circ\text{C}/\text{sec}$	變態開始時刻 秒	變態開始温度 $^\circ\text{C}$
1	53	675
10	9.5	638

次に鋼材の普通の冷却の場合を考へて見る。冷却曲線は大體指數函数で近似せしめ得るから

$$T = 728 e^{-ct}$$

と置く。即ち

$$v = -cT$$

これを (c) 式に代入すれば

$$\tau = -(1/c) e^{77/(728-T)} \int_{728}^T dT / (T e^{77/(728-T)})$$

前と同様な變換に依り

$$\tau = \{A / (728c)\} e^x \int_x^\infty dx / \{e^x x (x - A/728)\}$$

$$B = A/728$$

と置けば

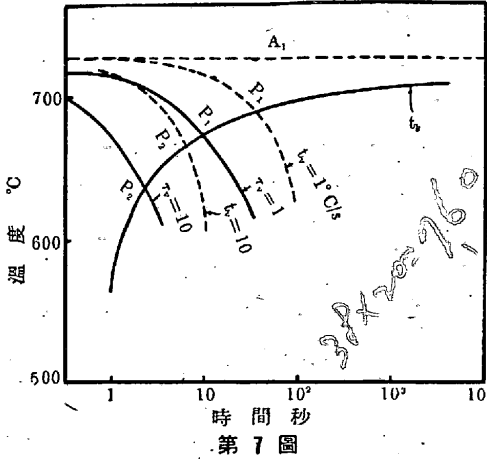
$$\tau = -(1/c) [e^x - B E_i\{-(x-B)\} - e^x E_i(-x)]$$

$c = 0.005, 0.05/\text{sec}$ なる場合の $T(t)$ 曲線及び $F(T)$ 曲線を第8圖に畫く。

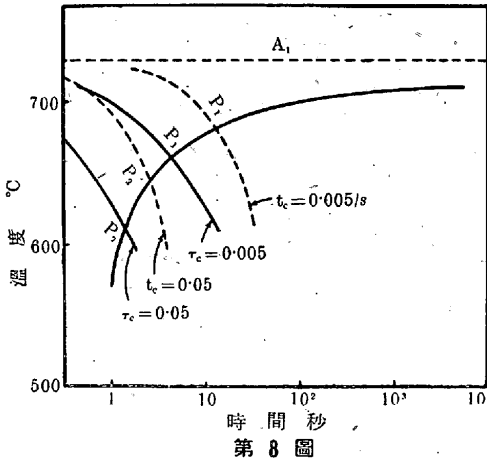
2. S 曲線と冷却曲線

(c) 式の計算は上述の通りであるが、これを一般の場合に適用する事は甚だ面倒である。米國に於ては $F(T)$ 曲線の代りに $T(t)$ 曲線を用ひて上述と同様な議論を行つてゐるが、第7圖、第8圖に見られる如く2者の間には相當な差異が認められる。即ち兩圖に於て P_1, P_2 と P'_1, P'_2 との間には相當な開きが見られる。(c) 式より直接でも知り得るが、冷却曲線の與へる變態開始温度及び時間は相加

⁴⁾ Davenport, E. S. & E. C. Bain: Trans. A. I. M. M. E. 1930, p. 117.



第7圖



第8圖

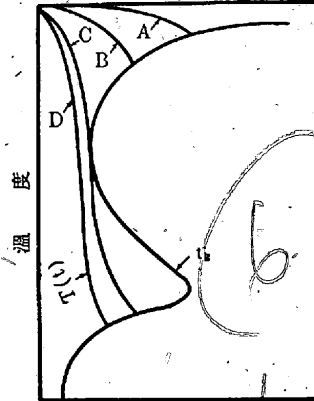
則に依つて得られた F (T) 曲線の與へる値よりも大である。故に後者が眞の値を與へるものとすれば冷却曲線に依つて得られる値 T_e, t_e はその上限を與へるものと考へられる。この意味に於て冷却曲線に依る方法は (c) 式に依

る方法の簡便法と考へられる。殊に S 曲線 結果を實際に應用する場合には嚴密を要しないからこの簡便法で充分であり、その嚴密性に於て缺く處はあつても、その簡潔性に於て充分償ふ事が出来る。依つて以後の議論に於ては冷却曲線に依る簡便法のみを考へる事とする。例へば第9圖は良く引用されてゐる圖であるが、種々の冷却曲線を S 曲線上に畫いたものである。即ち A は緩冷却、D は焼入冷却、C は臨界焼入冷却曲線を了解せしめる。

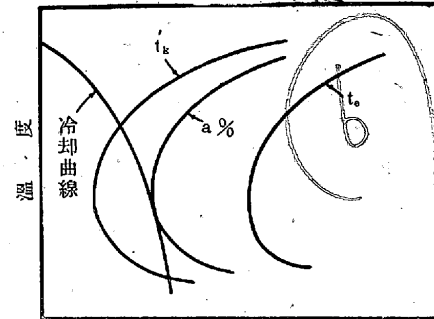
3. S 曲線と不等温変態

上述の如く S 曲線と冷却曲線⁹⁾ から、その冷却の途中の Ar' 變態の有無、若しあらば變態開始温度及び時間の略値を知る事が出来る。然し一度變態を開始すれば變態熱の發生に依り冷却速度が低下し、假想冷却曲線に依る變態進行状態の豫知は不可能となる。更に S 曲線に於ける $t_b \sim t$ 曲線で挟まれた變態進行域に於ては、變態の進行に關しては上述の不變態域に於けるが如き等温保持と不等温保持との間には何等の關係も知られてゐない。従つてこの場合には S 曲線より得る處は少い。唯變態を行ふ程度の目安

を與へる點は認めなければならない。例へば第10圖は冷却曲線と變態量を示す曲線から部分的に行はれる變態量を



第9圖



第10圖

を推定する事が出来る。又完全に變態を完了する場合にも變態温度の範圍が推定され、各温度に於ける變態組織の性質を調査して置けば、微分的なる各等温變態の積分たる不等温變態の結果を吟味する事が出来る。

4. S 曲線と質量效果

鋼の質量效果とは要するに鋼が熱處理を受ける際、鋼材の大きさに依

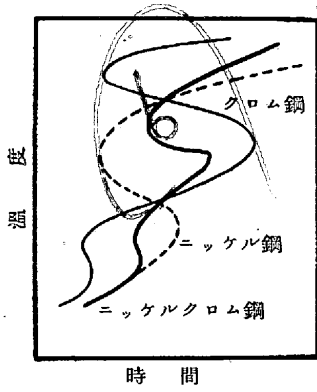
り、又同一鋼材に於ても位置に依り異なる熱處理效果を示す事を云ふ。從來質量效果の研究は實驗室的には冷却速度と組織乃至機械的試験値との關係に専念されてゐた。又實際的研究としては鋼材の大きさ、冷却法等を變化して機械的試験値及び組織等を調査してゐる。他方 S 曲線に依れば冷却曲線を用ひて容易に組織的問題を解決し得る事が知られた。機械的性質も亦同様に推定し得る。蓋し從來の如く唯冷却速度と云ふ一因子のみを以て、複雑なる冷却現象を規定し、更にかゝる熱處理に依つて達し得る鋼の性質を推測する事は困難である。依つて等温變態の詳細なる研究に依つて始めて質量效果の完全なる吟味に到達し得るものと云ふ事が出来よう。

猶 S 曲線に關しては Ar' 以外の Bainite 變態及び Martensite 變態 (以後簡單の爲に夫々 Ar'', Ar''' と記す) と冷却曲線との關係が残されてゐるが、これは項を改めて次章で述べる事とする。

IV. 特殊鋼の等温變態

上述の炭素鋼の等温變態に關する考察は大體特殊鋼に關しても適用し得るが部分的には特殊な考察を要する。先づ各元素單獨に加へられた場合を吟味する。

⁹⁾ 茲に冷却曲線とは各鋼材の各試料に就て全然變態を行はないと假定した場合の假想冷却曲線を意味するものである。



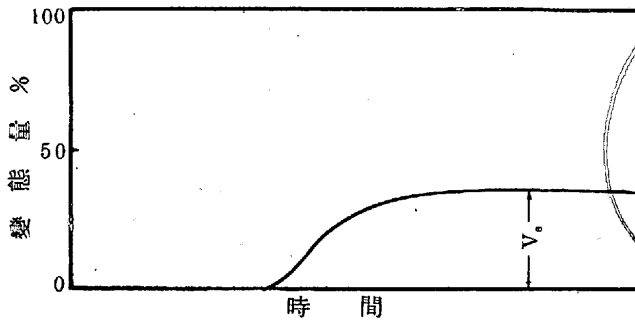
第11図 元素の補足性

1. 合金元素の影響

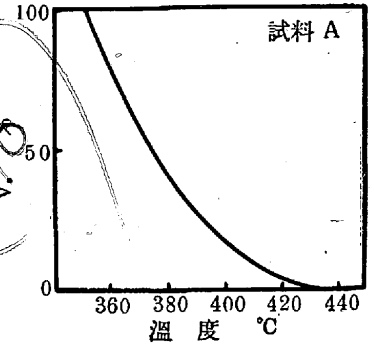
良く知られてゐるやうに合金元素はその合金効果に従つて2種に大別する事が出来る。即ち *C, Mn, Ni, Cu* の如く變態点を降下せしめ併せて變態速度を小ならしむるもの、*Cr, Mo, W, Si* 等の如く變態点を上昇せしむるか或は全然影響を及ぼさず變態速度を小ならしむるものとに分類し得る。此等2群の元素は勿論状態圖に於て判然たる特徴を示してゐるが、等温變態の立場から如何なる差異が認められるであらうか。*Si* に関しては未だ等温變態の研究は行はれてゐないが、等温變態の特性は上述の差異に依るよりも、寧ろ合金元素の親炭性と疎炭性とに支配される事が知られてゐる。即ち疎炭性を示す *Cu, Ni* を合金すれば炭素鋼の場合とは唯程度の差を生ずるのみでS曲線は殆ど同型をなす。要するにS曲線が何れも右に移動し質量効果の減少する事を示す。然るに親炭性を示す *Mn, Cr, Mo, W* 等に於ては Ar' に大した變化はないが Ar'' , Ar''' に著しい差異が現れる。即ち炭素鋼のS曲線には Ar' に相當する t_k 曲線の極小と、 Ar'' , Ar''' の境界に現れる極大とが存在する。然るに親炭性元素を加へれば第11圖の *Cr* 鋼の t_k 曲線の如く上述の極小、極大の間に更に一組の極大、極小が現れる。

2. 二合金元素の影響

例としてニッケルクロム鋼を選び、熱處理に於ける二合金元素の合成効果を説明する事とする。凡そ一種の元素を増加する時その効果は相加的であるが、2種の元素を同時に加へる時はその効果は各元素に依つて得られる効果の和よりも大である。⁶⁾ 上述の如く *Ni, Cr* の合金元素としての意味は此等元素に依りS曲線が如何に變化するかを知れば充分である。第11圖はこれを定性的に示したものでクロム鋼とニッケル鋼に於ては變態が速かに行はれる温度域と緩に行はれる温度域とが交錯し、此等2元素を同時に加



第12圖(a) 不完全變態



(b) V_0 曲線

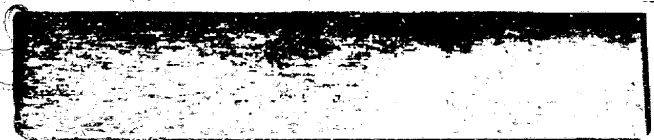
へれば全體として變態が緩徐になる事を理解せしむ。この意味に於て *Ni* と *Cr* とは相加的に作用するものではなく、寧ろ補足的にその効果を發揮するものと云ふ事が出来る。従つて *Ni* と *Cr* との量比には適値が存在し、一方のみを増加しても焼入感度に及ぼす効果は比較的小である。更に他の互に補足性を有する元素對を挙げれば次の通りである。

1. (*Cr, Mo*) 2. (*Mn, Cr*) 3. (*Si, Mn*)
4. (*Cu, Cr*) 5. (*Ni, Mo*)

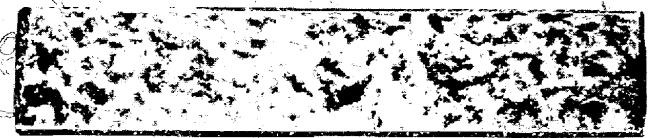
猶 *Mo* が *Ni-Cr* と互に補足性を有する事はニッケルクロムモリブデン鋼の焼入能の極めて大なる事と符合する。

3. 不完全變態

親炭性元素を合金せる場合には Ar'' が比較的容易に現れるが、その變態曲線を觀察すると第12圖(a)の如く變態量が V_0 に飽和しそれ以上は進行しない事が知られた。試料Aに就て温度對V曲線を求むれば第12圖(b)が得られる。圖に依れば $430^{\circ}C$ 以上では變態は全く起らず温度の低下と共に變態量を増し、 $350^{\circ}C$ で100%に達する。第13圖はニッケルクロムモリブデン鋼の壓延材を $400^{\circ}C$ に6h保持して等温變態を行はしめたものであるが、變態完了部と未完了部との分布が偏析と同一の形式を



壓延方向に直角



第13圖 壓延方向に平行

取る事が認められる。即ちこの事實より不完全變態は偏析と関連し、 $400^{\circ}C$ 附近の變態速度が特に偏析に敏感なる事に依るものと解される。

⁶⁾ Rapatz, F.: Die Edelmstähle, 1934.

4. 冷却曲線と Ar'', Ar''' 變態

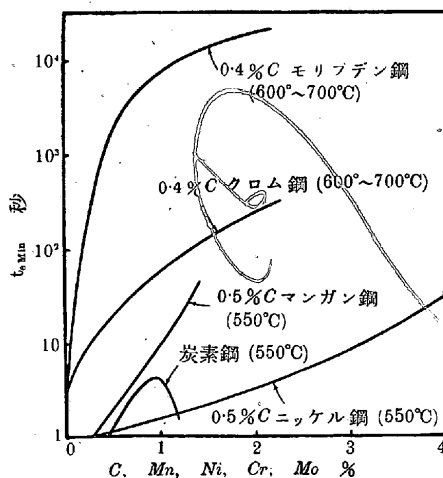
既述の如く Ar' に関しては S 曲線と冷却曲線から變態温度及び時間を推定する事が出来る。Ar'', Ar''' の場合には少なくとも結晶格子の變化が濃度變化に先行するものと考へられ、Ar' の場合の如く直觀的に結晶核、結晶速度等の概念に到達し難い。而も假令核の存在を假定しても Ar' の際變態した組織は結晶核の源を供給しない。併し經驗的に Ar' の場合と同様冷却曲線を直接 S 曲線上に畫き、その交點から變態温度並に組織等を推定する事が出来る。

V. 等温變態に関する二三の問題

特殊鋼の各鋼種個々に關する問題は續報で取扱ふ事として以下二三の一般的な問題を論ずる事とする。

1. 直接焼鈍

t_k, t_e 曲線には Ar' に相當する極小の存在する事は既述の通りである。特に質量效果の小なる鋼種に於ては極小値が極めて大であり、鍛造後普通の冷却法では Ar' を完了せしむる事が不可能となり、爾後の變態がその鋼材に白點を發生せしむる一因をなすものと考へられる。依つて白點の發生を防止する爲に鍛造後の極端なる徐冷を行ふ事が常識となつてゐるが、この方法は白點の一因たる鋼中水素量を減少せしむるよりは、寧ろ熱應力、變態應力を小ならしむる事が目的である。故にその代用法として今 t_k, t_e の極小値とこれに相當する温度とを求め、鋼材を鍛造後その温度に保持すれば、比較的短時間で變態を完了せしめ、白點發生の一因を消失せしむる事が出来る。第 14 圖は各元素の t_e の極小値に及ぼす影響を示すものである。⁷⁾ クロム鋼、モリブデン鋼の t_e の極小値が比較的犬なる事は又加熱温度の高き事にも依



第 14 圖 各元素の影響

るものと考へられる。然し何れにしても Mo の效果は斷然たるものであり、これに引かへて Ni の效果が以外に小

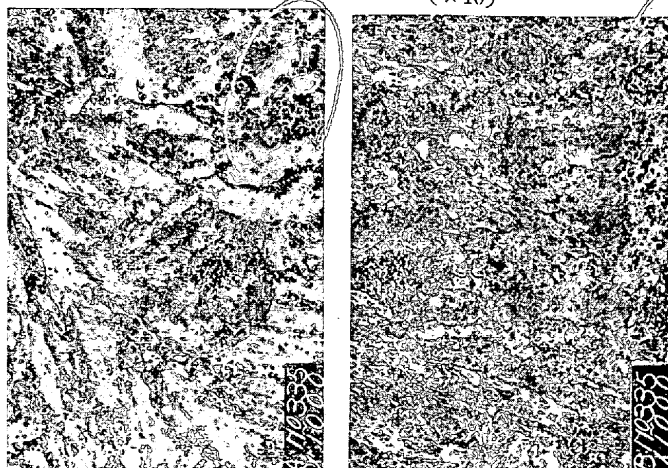
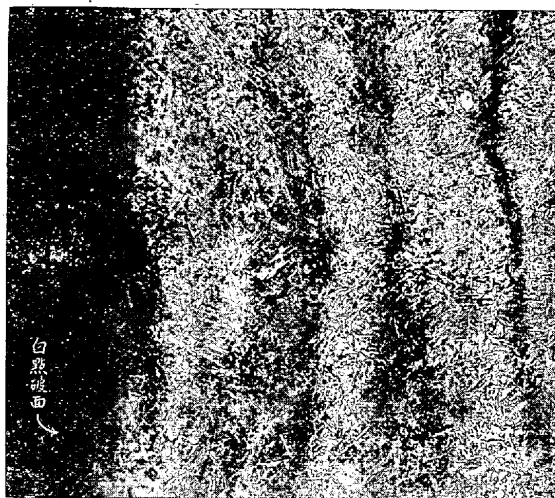
である。次に第 3 表は合金元素の數が増加した場合の t_e の極小値及び温度を示すものである。

第 3 表

試料	C	Mn	Ni	Cr	Mo	t_{min} 秒	T_{Ar} °C
クロム鋼 A	0.37	0.37	—	0.57	—	22	620
ニッケル鋼	0.55	0.17	3.88	—	—	26	530
クロム鋼 B	0.32	0.45	—	1.92	—	220	680
モリブデン鋼	0.36	0.17	—	—	0.82	300	680
クロムモリブデン鋼	0.29	0.43	0.60	1.84	0.25	1,300	720
ニッケルクロム鋼	0.33	0.44	3.10	1.66	0.14	1,400	600
低ニッケルクロムモリブデン鋼	0.30	0.56	1.10	1.92	0.52	2,800	710
マンガンクロムモリブデン鋼	0.27	1.92	0.34	1.45	0.54	15,000	690
低ニッケルマンガンクロムモリブデン鋼	0.28	1.76	1.17	1.47	0.31	28,000	670
ニッケルクロムモリブデン鋼	0.25	0.88	3.24	1.62	0.51	84,000	650

2. 不完全變態と白點

不完全變態が偏析と關連ある事は前述の通りである。故に偏析の比較的著しい鋼材を適當な條件の下で冷却すれば變態開始温度と終了温度との差が大となり、合金成分の小なる部分から變態を開始し次第にオーステナイトの安定度の大なる部分に及び、一部は Ar''' を行ふ場合も考へられる。第 15 圖はニッケルクロム鋼を 200mm 角に鍛造後



第 15 圖 白點と偏析

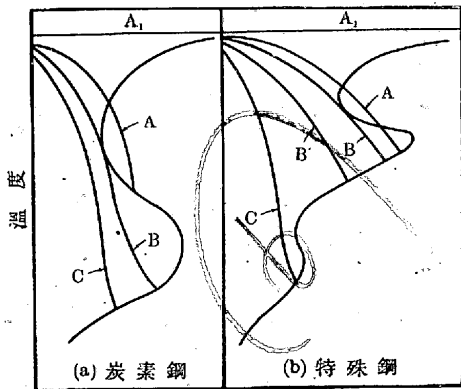
⁷⁾ E. S. Davenport の data より抜萃



空冷して白點を生ぜしめたものであるが、白點附近の組織は上述の如き不均一な變態の結果を示し、灰色部は黒色部に比し速かに變態を行つたものと考へられる。各部の硬度は夫々 Hv 240 及び 300 を示した。白點破面は圖の如く偏析の方向と平行であるが、確に偏析部に行はれる局所的な選擇變態に依つて小範圍で急激に變化する應力分布が生じ、微細な毛割れを生ずる危険性を助成するものと考へられる。樹狀偏析が白點の一因をなすと云ふ説は既に古くより唱へられてゐたが、その後水素説の出現に依り殆ど顧られない状態である。蓋し偏析を左右する因子としては P, S 等の存在は勿論、更造塊作業の際の凝固條件並にこれと關連する還元期の温度、脱酸法及び鑄込温度、鑄込速度等が考へられ、白點の除去を計る爲に脱水素のみに捉はれて爾餘の作業を閉却する事に慎まなければならない。

3. 質量效果の特性

既述の如く炭素鋼乃至疎炭性元素の合金鋼に於ては、 t_k 曲線は 1 組の極小、極大を有する。然るに親炭性元素を含む合金鋼は 2 組の極小、極大を有する。第 16 圖は兩者の



第 16 圖

t_k 曲線と冷却曲線との關係を示すものである。炭素鋼に於ては Ar' を抑止すれば特に Austempering の如き特殊な熱處理を行はざ

る限り Ar''' を受ける事は第 16 圖より明かである。他方 Ar' を受ければ變態速度が大であるから Ar' を完了するのが常である。従つて炭素鋼に於ては普通の場合焼が這入るか、這入らないか何れかであり、2 者の間には組織的にも機械的にも畫然たる差異がある。而も臨界焼入冷却速度以上の熱處理に對しては機械的性質は殆ど一定してゐる。然るに特殊鋼に於ては Ar' を受けても變態速度が小なる爲、變態を完了せざる中に Ar'' 變態域に移る事が可能であり、又 Ar'' 變態域に於ては温度と共に變態機構が變化し、従つて臨界焼入冷却速度以上でも冷却速度に依つて組織並に機械的性質は連続的に變化する。而も特殊鋼の場合 S 曲線の形からも明かなる如く炭素鋼に比し Ar'' 變態を受け易い。この故に特殊鋼に於ては臨界焼入冷却を境

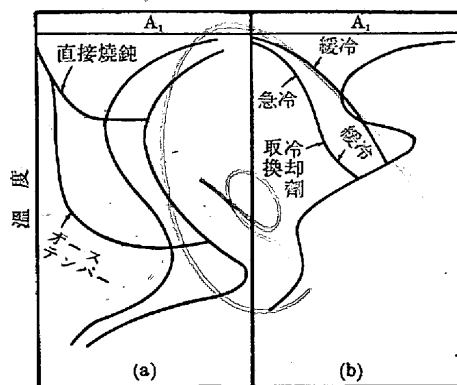
界として機械的性質の急激なる變化は認められない。従つて炭素鋼に於ては比較的大型の物體を焼入した場合外側と内側とは或層を境として著しい機械的性質の相違を示す。然るに親炭性元素を含む特殊鋼に於ては上述の如き境界層は存在せず、内外の差異は少く、寧ろ冷却速度の大小、従つて又物體の大きさと共に機械的性質の平均値自身が變化する。茲に炭素鋼と特殊鋼との質量效果に就ての本質的の差異を理解する事が出来る。

4. Austempering

米國に於て高炭素鋼に就き Austempering なる熱處理が行はれてゐる事は良く知られてゐる事柄である。Austempering とは要するに Ar'' 變態域 等温變態を行はせる熱處理である。高炭素鋼に於ては急激なるマルテンサイト變態の際生ずる "Micro-crack" をこの Austempering で防止し、優秀なる靱性を得る事が出来る。他方特殊鋼に於ては Ar'' 變態は特殊な熱處理を施さずとも容易に進行し、而も高炭素鋼に於ては Austempering は小物にのみ施行可能であるが、特殊鋼は變態速度小なる爲比較的大物迄 Austempering が可能である。然し第二報で述べる豫定であるが特殊鋼に於ては靱性に對する Austempering の效果は見られず、寧ろ比較的高温に於ける Ar'' 變態は靱性に有害である。この意味に於て特殊鋼に於ては容易に Austempering が行はれるが、その結果は餘り效果的でない。

5. 熱處理法に就て

鋼の S 曲線を知れば冷却法を適當に選び任意の變態を行はせる事が出来る。前述の直接焼鈍、Austempering 等



第 17 圖

はその例である。第 17 圖は其等の冷却法を形式的に圖示したものである。更に他の熱處理法として (b) 圖の如き方法が考へられる。即

ち鋼材の大きさが大なる爲普通の冷却法では宛も臨界冷却が行はれる場合、高温部は急冷し比較的低温に下つた時焼割れを防ぐ爲に普通の冷却法に移せば充分焼入効果を擧げる事が出来る。實例に關しては第二報で述べる事とする。

猶この方法を (a) 圖の Austempering と比較すれば、特殊鋼の Austempering と見做す事が出来る。唯前者に於てはマルテンサイト變態を避ける事を目的とするに對し、後者に於ては Ar' を防止するを主眼とした點に根本的な差異がある。

VI. 結 言

等温變態に就て變態曲線、結晶核に關し稍理論的な考察を試み、これより相加則を導き S 曲線と冷却曲線との關係

を吟味した。

S 曲線圖上に冷却曲線を畫く方法は理論的には正確ではないが、非常に簡潔的であり、これを簡便法と考へれば實際に應用する上で實用的價値が大である。

更にこの方法より導かれる二三の應用即ち直接焼鈍、偏析と白點との關係、質量效果、Austempering、特殊熱處理法等に就て論述した。

各個の特殊鋼に就ては續報で報告する事とする。

沃素法に依る海綿鐵中の酸化鐵の分離定量法

(日本鐵鋼協會第 25 回講演大會講演, 昭. 16. 4)

山 田 孝 一 *

ON THE DETERMINATION OF IRON OXIDE IN SPONGE IRON BY IODINE METHOD

Kōiti Yamada

SYNOPSIS:—Heretofore the analysis of the iron oxide contained in sponge iron has been conducted in general by the “mercuric chloride method”, which consists in first dissolving the metallic iron in the mercuric chloride solution; then eliminating the metallic mercury in the residue with alcoholic solution of iodine or chlorine gas and finally determining the residual iron oxide.

The present method tried by the author is that of dissolving the metallic iron in the aqueous iodine solution instead of mercuric chloride solution, determining the iron oxide in the residue, and comparing the result with that obtained by the abovementioned method. The result agreed satisfactorily with the mercuric chloride method, which had been recognized to be the most accurate, and showed that the iron oxide may be determined simply and precisely by the present method.

I. 緒 言

現下鐵鋼生産擴充に加へて屑鐵の輸入杜絶に依る資材の確保對策としても益海綿鐵の生産が重要となつて來たのである。海綿鐵の製造法の相違又は原料鑛石に依る製品の品位は區々であつて、製品としての分析は勿論、製造上に於ては還元状態を知り、その改良を計り優良なる製品を得る爲にも又分析が必要缺く可からざるものとなるのである。

従來海綿鐵の如く共存する酸化鐵及び酸化第二鐵に影響なく金屬鐵の溶劑としては、鹽素 臭素、沃素のハロゲン法、鹽化第二水銀、鹽化第二鐵、鹽化銅アンモン、鹽化銅カリ、硫酸銅等の中性鹽法が考へられるが、金屬鐵のみの定量法としては Wilner 及び Merck の鹽化第二水銀法、即ち昇汞法が古くから多くの人々に依り種々なる方法と比

較検討され、1938 年に於ても F. Petzold¹⁾ が昇汞法の比較研究を試みてゐるが他に良法がなく、一般に標準法の如く同法が用ひられてゐるのである。一方酸化鐵の分離定量法として適用されてゐるものは田澤敏次郎氏²⁾ の昇汞—沃素法、F. Kaufman³⁾ の昇汞法と醋酸鹽—臭素法、N. I. Stognii⁴⁾ の昇汞—鹽素法とも言ふ可き方法が發表されてゐる。其他沃素發生法、酸化法等の提案が有るが餘り用ひられてゐない。主として昇汞が海綿鐵の分析法にも重用されてゐるが、現在水銀劑の入手困難なる際、これに代る方法を研究する必要があるが、沃素法に依る海綿鐵中の酸化鐵の分離定量法を試みたのであるが、1940 年 11 月の Blast Furnace and Steel Plant に “Oxide Analysis in Iron Ore Reduction Problems” の論文が T. L. Joseph 教授⁵⁾ 等に依り沃素法に依る分離定量法が發表されてゐるが、酸化第一鐵の定量法を異にし、且他法との比較もなく何等分析上得る處はないが、今後の海綿鐵或は共

* 住友金屬工業株式會社