

高温度抽出法に依るフェロ・タングステン中の酸素 定量に及ぼす鐵蒸發の影響

Arch. Eisenhüttenwes. 14 (1941) 381~390

矢島 忠和*譯

フェロ・タングステンの存在に於ける試験試料の酸素定量

G. Ericson 及び C. Benedicks¹⁾ の實驗結果に依ると、湯溜に含有されるタングステンが 10% 以下のときには、高温度抽出法に依る酸素定量の影響は、現れて居らぬと云はれてゐる。タングステン含有量が 10% 以上のときには、これが結果に影響を及ぼさざるや否やを確かめるために、純フェロ・タングステン融液に、酸素含有量の知れた試料が投入され、分析された。

本實驗の施行に當つては、G. Teanheiser 及び E. Brauns²⁾ の報告になる装置が利用されたが、これと異なるところは、石英管冷却用の銅の螺旋管が直接水冷式に換へられた點である。かう云つた變更に依つて、金屬附着物の酸素定量に及ぼす影響に對する感度が、比較的大となることが期待された。

フェロ・タングステンに依る酸素定量の影響に關する研究に當り、先づ實施された實驗に於ては、20g の 80% のフェロ・タングステンの試料、それから更に、酸素含有量 0.023% なる重量約 10g 4 個の鋼試料が投入された。本實驗の諸結果は、第 1 表に總括されてゐる。これに依ると、これらの實驗条件下に於ては、試験試料中に含まれた酸素は、極く少量だけ捕捉されたにすぎない。フェロ・タングステン湯溜の排氣及び試験試料の實驗中に、石英管の内部に著しく附着物の形成されるのが觀察された。附着物の組成を調べるために、この附着物は、鹽酸中に溶解され、分析された。第 1 表にあげられた組成の示すところに依ると、附着物は主として鐵よりなる。

第 1 表 フェロ・タングステンの湯溜に於ける

試験試料中の酸素の定量

湯溜：79.7% W, 18.7% Fe, 1.38% C, 0.34% Mn,
0.08% Si, 0.0% Al 含有フェロ・タングステン 20g.
試験試料：0.05% C, Si 痕跡, 0.53% Mn, 0.051% P, 0.056% S,
0.05% Cu, 0.023% O₂.
實驗温度：1500° *)

供 試 試 料	酸素測定量(%)				
フェロ・タングステン	0.0002				
1 號 試験試料	0.004				
2 號 "	0.000				
3 號 "	0.000				
4 號 "	0.006				
附着物の組成 (HCl に溶解)	Fe	W	Mn	Al	C
	15.86g	0.03g	0.30g	0.0g	n.b.
實驗後の坩堝残滓の組成	n.b.	47.6%	0.10%	0.0%	5.27%

*) 温度は盡く、光高温計で測定されたが、修正されてゐない

1) Jernkont. Ann. 150 (1931) S. 549/88; vgl. Stahl u. Eisen 52 (1932) S. 565/66.

Mitt. K. Wilh. Inst. Eisenforsch. 17 (1935) S. 207/11;
Arch. Eisenhüttenw. 9 (1935/36) S. 435/39 (Chem. Aussch. 112).

鐵の著しい蒸發は、坩堝残滓の分析に依つても、認められるのである。蒸發が起らぬものとせば、装入物から算出されるタングステン含有量は、33.5% となると思はれるが、分析せられたタングステン含有量は、47.6% であつた。

この結果を裏書するために、第 2 の實驗が實施されたが、本實驗に於ては、30g の前と同じなフェロ・タングステンが熔解排氣され

第 2 表 フェロ・タングステンの湯溜に於ける
試験試料中の酸素の定量

湯溜：フェロ・タングステン 30g

試験試料：0.023% O₂

實驗温度：1500°

供 試 試 料	酸素測定量(%)				
1 號 試料	0.011				
2 號 "	0.003				
3 號 "	0.008				
	Fe %	C %	W %	Mn %	Al %
附着物の組成 (石英壁から搔落されたもの 4g)	90.8	0.73	0.13	4.95	0.0

残餘は空中に於て吸収されし酸素ならん

た後に、0.023% O₂ 含有の 3 個の試験試料が實驗に供された(第 2 表)。この場合に於ても、附着物は、主として鐵より成立つてゐる。タングステン含有量が 0.13% と云ふ低い値を示してゐるのは、飛散した微粒が附着物から分離され得なかつたことに依るのである。この實驗条件下では、タングステンが蒸發することは到底考へられぬし、事實これは認められ得なかつた。附着物のマンガン含有量が 4.95% と云ふ高量を示してゐるのは、注目に値する。かゝるマンガンの高量なることが、酸素の低量の原因たり得ぬことは、タングステンの存在せぬときに同質の試験試料を用ひてなした實驗を見るも明かである。この場合に於ては、3 個の試料を空坩堝中に投入して 0.022, 0.021 及び 0.021% なる酸素測定量が得られたのである。従つて、主に附着物の鐵が、酸素の定量に影響してゐると云ふことが推定されるわけである。

以上の實驗に於ては、フェロ・タングステンを熔解排氣するに際して既に、附着物が著しく形成される事實が觀察された。更に、鐵を少量だけ (3.61%) 含む金屬タングステンを用ひて實驗を行つた

第 3 表 タングステンの存在に於ける試験試料中
の酸素の定量

装入物：91.1% W, 3.64% Fe, 0.17% C 含有粉末狀タング
ステン 5.02g

試験試料：0.023% O₂

實驗温度：1500°

供 試 試 料	酸素測定量%
1 號 試験試料	0.022
2 號 "	0.020
3 號 "	0.020

が、これは、試験試料投入以前には附着物は目立つて形成されないから云つた場合に於ても、酸素の減少が認められうるや否やといふことを調べるためであつた。第3表から推定される通り、本条件下に於ては略々正確な酸素測定量が得られた。附着物の形成或は、非常に僅少なを以て、附着物の分析は行はれなかつた。最初の試験試料投入後に於ては、融液のタングステンの含有量は、23%であつた。

高度真空中のフェロ・タングステン中よりの鐵の蒸發

如何なる条件下に於て、鐵がフェロ・タングステン中より蒸發するやと云ふ詳細なる資料を得んがため、量を相異にするフェロ・タングステンが、1450~1500°の温度で高度真空加熱され、實驗後に

第4表 高度真空中で加熱されたフェロ・タングステンの附着物及び坩堝残滓の組成

加熱温度: 1450~1500°

装入物の組成	第1實驗	第2實驗	第3實驗	第4實驗
	30g FeW 30mn 加熱 さる	24 FeW 排氣された 坩堝中に投 入され110mn 加熱さる	100gFeW 30mn 加熱さる	第3實驗 の 25g粉 末残滓30 mn 再加 熱
	a) 残 滓			
W%.....	79.7	93.0	93.0	91.1
C%.....	1.38	2.44	2.96	2.65
Fe%.....	18.7	4.36	2.29	6.39
Mn%.....	0.34	0.03	—	—
	b) 附 着 物			
Fe%.....	87.1	87.1	94.8	95.2
W%.....	—	0.24	0.0	0.0
C%.....	—	0.47	n.b.	0.01

生成せる附着物及び坩堝残滓が分析された(第4表)。

これに依ると、約1500°の温度では、フェロ・タングステン中に含まるゝ大部分の鐵は蒸發し、残滓は最高の場合に於ても尙6.39% Feを含むにすぎないが、これは、粉末にして、再加熱せる後には蒸發して2.80%となつてゐる。これ等の實驗に於ては、炭素の吸收率は、約3%以下となつてゐる。附着物は、主に鐵より成る。最初の實驗に際して測定されたタングステンや炭素は、蒸發に依つて附着物の方に入つて行つたのではない。爾餘の實驗の場合に於てはタングステンは全然附着物の方には入つて居らぬし、炭素の方は僅かだけ這入つてゐるにすぎないからである。

フェロ・タングステンが熔け落ちる瞬間に、鐵が蒸發する。このとき同時に、壓力が著しく減少するのが、マクレオド真空計に依つて測定される。鐵は炭素を含まぬ純鐵となつて、蒸發する。

フェロ・タングステン中からの鐵の蒸發は、驚く程著しい。割合に多量の鐵が容易に蒸發しうる可能性の存する反面、高炭素含有鐵融液中からは、同一の實驗条件下で、僅か100分の1, 2gの鐵が蒸發されるにすぎない。これの實驗例を申すと、100gの排氣高炭素鐵が、1500°で25mn、高度真空中で加熱された。僅少な附着物は、0.054gのFeを含むにすぎなかつた。フェロ・タングステン中の酸素定量の實施に對しては、附着物の著しい形成は、本法の諸結果に非常に影響するを以て、甚だ重要である。

鐵-タングステン-炭素合金の組成と鐵の蒸發との關係

フェロ・タングステンに於ける酸素を正しく定量するために、鐵の烈しい蒸發を防止する方法が見出されなければならなかつた。先づ以て、本現象の原因を突きとめることが試みられた。

フェロ・タングステンの組成に依つて鐵の蒸發が左右されるかど

うかを試験するために、タングステンの濃度範囲50~80%内で、タングステンや鐵や炭素の含有量を相異にする鐵-タングステン-炭素合金が、同一の實驗条件下に於て、高度真空中で加熱され、真空處理の前後に於て、試料が分析された¹⁾。試料は、フェロ・タングステンと鐵との配合比を變へて、真空抵抗爐内の黒鉛坩堝中で(第5表の試料第1號~第11號)、條件を同一にして、30~40mmQSの真空(これでは未だ鐵は蒸發しない)を用ひ、約1400°の温度で熔解調製せられた。試料第12號~第23號は同一の材料を用ひ、高周波爐内で、温度を1480~1510°にして、27~30mmQSの真空を用ひて、熔解された。熔解時間は、あとの場合では、20mnであつた。

試料は、タングステン含有量の増加(鐵含有量の減少)に伴ひ、炭素含有量が減少する。従つて、タングステンと炭素との比は、タングステン含有量の増加と共に、著しく増加してゐる。換言すればタングステン單位量當りの炭素量は、タングステンの多い試料に於ては、鐵の多量な試料よりも少いのである。同一の条件下で製造された合金の炭素吸收量の相違は、融液の粘性の相違と關聯を有してゐる。高周波爐中の烈しい浴の渦流に依つて熔解された合金でさへ

第5表 鐵-タングステン-炭素合金の組成と鐵の蒸發との關係

實驗番號	組 成						鐵の減少	粉末にして真空中にて30mn再加熱後	
	真空處理前			真空處理後				C	Fe
	C	Fe	W	C	Fe	W			
1 ¹⁾	2.22	20.4	77.4	3.53	5.42	89.2	74	3.78	2.35
2	2.46	22.1	75.8	4.25	5.20	89.6	76	4.43	1.50
3	2.25	24.1	n.b.	4.34	3.65	n.b.	85	—	—
4	2.34	25.1	n.b.	4.97	3.22	n.b.	87	—	—
5	2.34	25.8	n.b.	4.87	2.36	n.b.	91	—	—
6	3.17	26.8	68.4	5.72	14.0	79.0	48	5.74	14.6
7	3.63	29.0	65.8	5.48	25.0	69.2	14	—	—
8	4.24	34.2	60.0	5.37	34.0	60.2	1	—	—
9	4.39	35.7	59.2	5.39	35.5	57.0	1	—	—
10	3.95	37.8	56.9	5.27	36.0	57.4	5	—	—
11	4.89	42.6	51.4	5.31	42.2	51.1	1	—	—
12 ²⁾	2.59	22.9	—	3.55	15.4	—	33	—	—
13	3.05	24.1	—	5.12	15.0	—	38	—	—
14	3.40	23.9	—	5.91	20.2	—	15	—	—
15	3.40	30.0	—	5.72	28.3	—	6	—	—
16	3.70	30.1	—	6.13	28.9	—	4	—	—
17	3.80	29.2	—	5.79	26.5	—	9	—	—
18	4.03	30.8	—	5.59	31.2	—	0	—	—
19	3.70	34.2	—	5.54	32.2	—	6	—	—
20	3.86	34.4	—	5.56	34.8	—	0	—	—
21	4.23	32.1	—	5.57	29.4	—	8	—	—
22	4.33	35.9	—	5.49	35.4	—	1	—	—
23	3.70	36.7	—	5.54	35.1	—	4	—	—

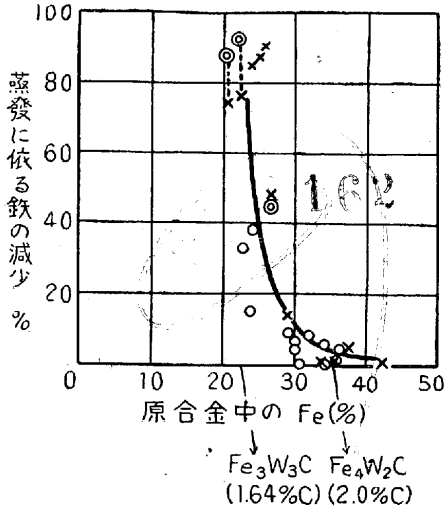
1) 試料第1號~第11號: 30mn 高度真空中で1500~1530°に加熱試料採取量 25g

2) 試料第12號~第23號: 30mn 高度真空中で1450°に加熱試料採取量 25g

3) 分析用平均試料は金屬塊から慎重に黒鉛を除いて、これが完全に粉末にされるやうに、採取された。一部に於ては、密度の差が最も大きな成分の混合物が取扱はれてゐるから、分析試料採取以前に、粉末を良く混和することに特に留意しなければならなかつた。

(第 12 號~第 23 號), 再度同一條件下で取扱つたときでも尙著しい炭素量を吸収してゐる。粉末にしたフェロ・タングステンと煤状炭素とを良く混和して, 加熱すると, 炭素の吸収は, 比較的急速に行はれる。

高度真空中で處理するときには, 鐵の蒸發は, 鐵含有量の増加或はタングステン含有量の減少に伴ひ, 減ずると云ふことが, 第 5 表及び第 1 圖から推定がつくのである。鐵含有量が約 30% 以上のときは, 鐵の著しい蒸發は毫も認められない。炭素含有量は, 試料の鐵含有量の増加に伴ひ, 増加する。高度真空中で處理するときには, 全試料に亘つて, 炭素の吸収が行はれる。



- x 實驗 1~11 (第 5 表参照)
- 殘滓真空中にて再加熱 (第 5 表参照)
- 實驗 12~23 (第 5 表参照)

第 1 圖 鐵-タングステン-炭素合金の組成と鐵の蒸發との關係

の減少と原合金の鐵含有量との關係が示されてゐる。これで見ると狭い Fe の濃度範圍約 22~30% のうちに於ては, 鐵の減少が急速に増加せる事實が認められるわけである。

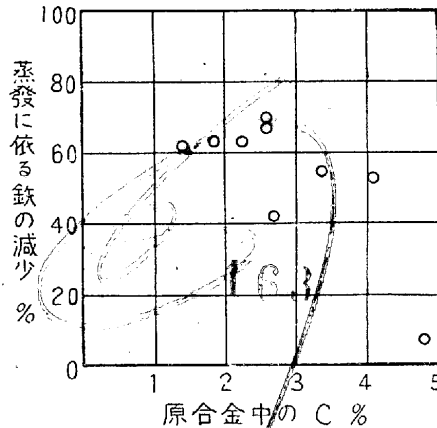
眞空處理後殘留せる殘滓の若干のものを, 粉末にしてのち, 高度真空中で再度加熱して見た。實驗第 6 號の殘滓は (第 5 表比較), 良好に熔解し, この際殆んど組成に變化を見せなかつたが, 實驗第 1 號及び第 2 號の殘滓は, 再度少量の鐵を蒸發した。然し, これ等は, 最早熔解するに至らず, むしろ燒結するにすぎなかつた。

實驗合金の炭素含有量が鐵の蒸發に如何なる影響を及ぼすかと云ふことを試験するために, 従來の實驗に依つて鐵の蒸發著しい濃度範圍で, 鐵とタングステンを略々一定量にし, 炭素含有量を異にせる試料が, 調製された。フェロ・タングステンと煤と良く混和されたのち, 燒結クランダム坩堝内で, 溫度を約 1400° にして, 70mm

第 6 表 鐵-タングステン-炭素合金の炭素含有量と鐵の蒸發との關係

實驗 番號	組 成				鐵の 減少
	眞空處理前		眞空處理後		
	C%	Fe%	C%	Fe%	
1	1.39	18.7	3.06	7.18	62
2	1.81	18.2	3.36	6.82	63
3	2.24	19.8	3.54	7.30	63
4	2.68	16.7	3.52	9.66	42
5	2.57	19.2	3.58	6.28	67
6	2.59	19.3	4.40	5.86	70
7	3.36	18.9	4.40	8.28	56
8	4.07	18.1	6.00	8.60	53
9	4.79	22.3	5.65	20.6	7.6

QS 以下の眞空に依つて, 合金の熔解が行はれた。これ等試料のうち, 25g 宛が, 粉末にされたのち, 20mm, 高度眞空を用ひ黒鉛坩堝中で, 1550~1580° の溫度で加熱された。これら實驗の諸結果は



第 2 圖 鐵-タングステン-炭素合金の炭素含有量と鐵の蒸發との關係

3. 壓力

以上の三つが, 本條件下に於ける鐵-タングステン-炭素合金からの鐵の蒸發に及ぼす影響を, 解明することになつた。溫度の影響は, 第 7 表に總括されてゐる實驗結果より知られる。本實驗に於ては,

第 7 表 鐵の蒸發に及ぼす溫度の影響

試料採取量 25g, 30mn 加熱

試料第 2 號 第 5 表	實驗 溫度			
	1380~1390°	1500~1530°	1600~1680°	
Fe % 22.1	9.66	5.20	2.78	
C % 2.46	4.21	4.25	4.77	

試料第 2 號(第 5 表)が, 溫度以外は同一の實驗條件の下で, 約 1400, 1500 及び 1600° に加熱された。鐵の蒸發は, 見込通り, 溫度の増加に伴ひ, 増加した。

此の様なフェロ・タングステンを 1500° の溫度に加熱するときには, 鐵の蒸發は, 加熱時間に伴ひ, 増加した(第 8 表)。既に 10mn

第 8 表 加熱時間と鐵の蒸發との關係

試料採取量 25g, 溫度 1500°

試 料	下記加熱時間後の組成				
	10 mn	20 mn	27 mn	30 mn	110 mn
W% 79.7	90.7	90.0	93.0	93.0	93.0
Fe% 18.7	7.76	6.02	5.32	4.36	2.29
C% 1.38	1.93	2.77	3.00	2.44	2.96
鐵の減少%	59	68	72	77	88

後には, 半分以上の鐵が蒸發した。如何なる場合に於ても, 割合に烈しい加炭が生じたが, 然し炭素含有量は, 加熱時間に伴つて, 均一には増加しなかつた。この場合, 留意すべきことは, 五つの實驗は, 全く別々に分離されて實施されたと云ふことである。實驗條件に於ける少しの變化が, 加炭率に影響する。

鐵の蒸發が, 1500° で, 約 2~4mm の壓力の下で, 行はれるや否やを確めるため, これまで使用されたフェロ・タングステンが, 1h に亘り, 本條件下で加熱された。この際, 鐵含有量 18.7% と云ふ數には變化なく(即ち, 實驗後には, 18.9% となつてゐる), 炭素含有量が, 1.38% から, 3.36% に増加してゐる。従つて, 多量の鐵を蒸發せしめるには, 比較的低压が必要である。

今迄の實驗から判明したところを總括すれば, 炭素の存在に於て

高度真空中で、フェロ・タングステンに溶解するときには、鐵の蒸發は著しいが、これは、同一實驗条件下に普通の鐵-炭素融液の鐵蒸發の殆んど認め得られぬものとは、到底比較できぬ程多いと云ふことである。殊に、鐵含有量約 30% 以下にして、割合にタングステンの多い試料に於て、蒸發が觀察された。しかのみならず、これらの融液は、鐵の多い融液と比べて、炭素が割合に少いことを特徴としてゐる。蒸發は、低壓に於て始めて行はれ、溫度の上昇に伴つて増加し、割合に急速な進行を見せるのである。

真空處理前後に於ける試料の X 線に依る研究

試料の化學組成を調べることに依つては、もはやこれ以上、本現象の原因の解明は、期待できぬこととなつた。むしろ、鐵-タングステン-炭素三元合金中に現れる相が、黒鉛坩堝で真空處理後、如何なる變化を見せるかと云ふことを調べる必要があつた。この目的を以て、真空中で加熱前後に於ける凝固融液の X 線の研究が實施された。

研究に必要なデバイ・シェーラー寫眞が、直徑 57.2mm の暗箱を使つて、撮影された。一部は、フィルターを用ひぬ Fe-K 線が利用され、一部は、ニケル・フィルターを用ひて、Cu-K 線が利用された。格子常數を比較的正確に調べるため、比較物質として、タングステンに依る寫眞が撮影されたが、この場合、タングステンの格子常數は、比較物質たる金に依る反射寫眞に依つて知られて居た。後者の方の寫眞は、F. Wever 及び O. Lohrmann⁴⁾ の報告に依る R 及び ρ に關する補正計算法に依つて、測定された。

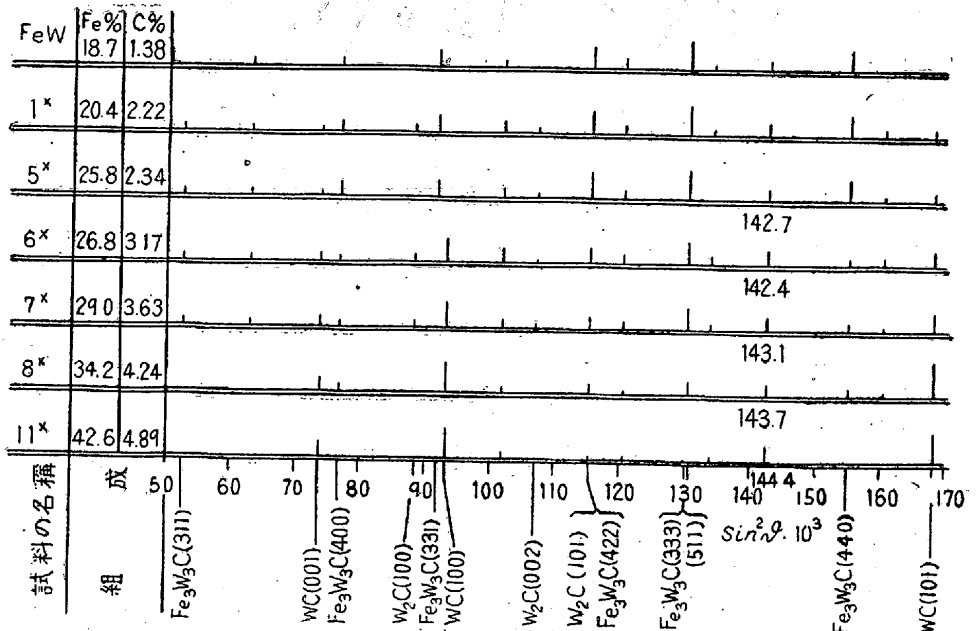
武田博士⁵⁾ の磁氣的及び顯微鏡的研究からは、鐵-タングステン-炭素合金中に次の相が現はれうと云ふことが判る。

1. Fe₃W₃C, A. Westgren 及び G. Phragmén⁶⁾ に依つて詳細に X 線研究された炭素 1.6% の鐵-タングステン複炭化物。
2. WC, 炭素 6.12% 含有する高炭素タングステン炭化物。
3. 鐵及びタングステンを溶解して含有せる Fe₃C 相。
4. α 鐵及び遊離炭素。

鐵-タングステン-炭素合金中に Fe₃W₃C 及び WC が生ずるので、X 線に依つて確證され得た。しかのみならず、各種の試料中に W₂C が確證された。

X 線フィルム上に見うる比較的薄い一部の線が、Fe₃C 相に屬するや否やは、本線は本研究の結果に重要なならざるを以て、確定される筋合でない。

第 9 表は、真空處理以前に試料第 6 號の粉末寫眞上に (第 5 表比較) 現れる干涉線の一部を表示せるものであるが、これには Cu の K 線に依る sin²θ 値の測定されたものと計算されたものとが記載されてゐる。これは、殆んどかぶりが無いために測定に好都合なフ



ルムの範圍からだされた θ 値僅少なる線である。Fe₃W₃C, W₂C 及び WC に屬すべき線に限つて、インデケーションが行はれる。第 4 欄に記載され居る sin²θ の計算値は、比較寫眞に依つて明かにされた格子常數を使つて、計算されたもので、この格子常數は、第 10 表

第 9 表 デバイ・シェーラー寫眞上に現れる干涉線一覽

Lfn²θ 値の測定は、Ni フィルターを用ひた Cu-K 線によつて行はれた。
(真空處理以前に於ける第 5 表の試料第 6 號の寫眞に依る測定)

成 分	(hkl) _a	sin ² θ · 10 ³	
		測定値	計算値
Fe ₃ W ₃ C ?	(220)	38.4	38.6
Fe ₃ W ₃ C ?	(311)	52.4	53.1
WC	(001)	62.8	—
Fe ₃ W ₃ C	(400)	74.0	74.0
W ₂ C	(100)	77.0	77.0
Fe ₃ W ₃ C	(331)	88.6	88.8
WC	(100)	93.6	91.5
W ₂ C	(002)	102.3	94.0
W ₂ C	(101)	107.0	107.0
Fe ₃ W ₃ C	(422)	115.7	115.5
		120.6	115.9
Fe ₃ W ₃ C	(333), (511)	130.5	—
		133.2	130.0
		142.4	—
Fe ₃ W ₃ C	(440)	155.0	154.7
WC	(101)	160.5	—
		168.0	168.0

第 10 表 タングステン炭化物の格子常數

炭化物	格子常數 A	Westgren 及び Phragmén の測定になる格子常數 ⁷⁾	K. Bec'er の測定になる格子常數 ⁸⁾
Fe ₃ W ₃ C	a _{kub} = 11.08	11.08	—
W ₂ C	a = 2.986 ± 0.002 c = 4.708 ± 0.002	a = 2.986 c = 4.712	a = 2.99 c = 4.72
WC, FeW	a = 2.900 ± 0.002 より生成 c = 2.830 ± 0.002	a = 2.898 c = 2.828	—
WC, W + C	より生成	a = 2.901 c = 2.830	a = 2.94 c = 2.86

⁴⁾ Mitt. K. Wilh. Inst. Eisenforsch. 14, (1932) S. 137/50
vgl. Stahl u. Eisen 52, (1932) S. 1076/77.

⁵⁾ Technol. Rep. Tôhoku Univ. 9, (1930) S. 48/514.

⁶⁾ Jernkont. Ann. 11 (1927) S. 535/45; Trans. Amer. Soc. Steel Treat. 13, (1923) S. 539/54; vol. Stahl u. Eisen 49, (1929) S. 332. Westgren, A.: Jernkont. Ann. 17, (1933) S. 1/14

第 3 圖 真空處理以前の鐵-タングステン-炭素合金の X 線寫眞上のデバイ・シェーラー線の強度 × 第 5 表參照

に記載され居るもので、A. Westgren 及び G. Phragmén⁷⁾。並
びに K. Becker⁸⁾ に依つて測定された値と良く一致してゐる。

X 線寫眞は、第5表に第1號、第5號、第6號、第7號、第8號
及び第11號と命名されて居る試料、使用されたフェロ・タングステ
ン及び真空處理後に残留せる殘滓に依つて、撮影された。寫眞は盡
く、試料第6號のそれと同一な線を含み、その強度だけが、各試料
に依つて、非常な相違を見せてゐる。武田博士に依つて鐵-タングス
テン-炭素合金中に顯微鏡的に觀察された炭化物 Fe_3W_3C 及び WC
の他に、若干のフィルム上には、 W_2C の線が確認され得た。これ
らフィルム上に現れる干涉線とその強度の概念が、第3圖から良
く判るのであるが、本圖の横座標上には、線の測定された $\sin^2\theta$ 値
及びそれに附隨する指數が記載され、垂直線の高さは、線の査定さ
れた基準をなしてゐる。

⁷⁾ Z. anorg. allg. Chem. 156, (1926) S. 27/36.

⁸⁾ Z. Phys. 51, (1928) S. 481/89.

試料の名稱	Fe%	C%
FeW a)	18.7	1.38
FeW b)	4.36	2.44
FeW e)	2.24	2.96
1 d)	20.4	2.22
1 e)	5.42	3.53
6 d)	26.8	3.17
6 e)	14.0	5.72
7 d)	29.0	3.63
7 e)	25.0	5.48
8 d)	34.2	4.24
8 e)	34.0	5.37
11 d)	42.6	4.89
11 e)	42.2	5.31

試料の名稱	組成
50	$Fe_3W_3C(311)$
60	
70	
80	$WC(001)$ $Fe_3W_3C(400)$
90	$W_2C(100)$ $Fe_3W_3C(331)$ $WC(100)$
100	$W_2C(002)$
110	$W_2C(101)$ $Fe_3W_3C(442)$
120	$Fe_3W_3C(333)$
130	$Fe_3W_3C(333)$
140	$Fe_3W_3C(440)$
150	
160	$WC(101)$
170	

a) 第4表 (裝入物) b) 第4表, 第1實驗 c) 第4表, 第2實驗 d) 第5表, 真空
處理前の實驗 e) 第5表, 真空處理後の實驗 (以上参照)

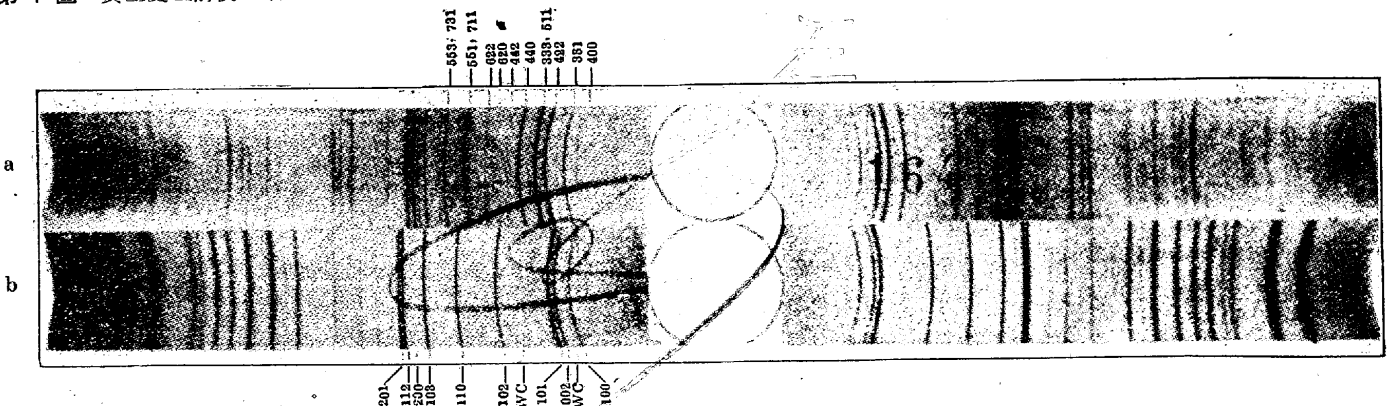
第4圖 真空處理前後の鐵-タングステン-炭素合金の X 線寫眞上のデバイ・シェーラー線の強度

タングステンの多いフェロ・タングステンに於ては、 Fe_3W_3C 線
が著しく優勢である。組成が、タングステンが減じて、鐵が増し、
炭素が増加する方に移行するに従つて、この線の強度は減ずる。指
數 (400), (333)~(511) 及び (440) を参照され度。また WC
線が現れてゐるが、これの強度は、 Fe_3W_3C 線の強さが減ずると同
程度の増加を見せ、終にタングステンの少い、炭素の最も多い合金
に於ては (第11號), Fe_3W_3C 線は完全に消失し、WC 線のみが
認めらるゝに至る。

鐵-タングステン-炭素合金のこの X 線寫眞に對照するに、殘滓
から真空處理後に得られた寫眞を以てすると、第4圖に見られる
圖が得られる。本圖中には、二つの寫眞、即ち真空處理前の試料寫眞
と真空處理後のそれとが、總括されてゐる。例へば、試料第1號の
寫眞の線を比較に供すると、真空處理後には、 Fe_3W_3C 線は殆んど
消失し、この代りに WC 線及びこれより更に強度に W_2C 線が現
れることが分る。この場合、鐵の 74% は、真空中にて蒸發した。

(第5表比較)、實驗第6號の試料及び
殘滓にあつては、真空處理後、 Fe_3W_3C
C 線は、完全に消失し、WC 線が著し
く強化された。本實驗に際しては、鐵
の 48% は、真空中にて蒸發した。實
驗第7號に於ても、同じ状態が生じる
實驗第8號に於ては、 Fe_3W_3C 線は、
試料の寫眞上に、WC 線の強くでてゐ
る傍に、極く弱く認められるにすぎな
いし、この試料中からは、鐵は最早蒸
發しない。真空處理に依つて、炭素の
吸収のみが現れ、殘滓の X 線寫眞は、
最早全然復炭化物線を示さないが、
WC 線は、幾分強化されてゐる。

試料第11號の寫眞上には、 Fe_3W_3C
線は、全然見られない。本試料に於て
は、真空中の炭素坩堝中で加熱するこ
とに依つて、精々 WC 線が僅かに強化
されるにすぎず。鐵の蒸發は行はれな
い。第4表の第1實驗及び第2實驗の
X 線寫眞は、最も豊富な解明をあたへ
てゐる。この實驗に利用されたフェロ・
タングステンの寫眞は、目立つて Fe_3W_3C
線を示してゐる。真空處理に依つ
て、烈しい鐵の減少が現れ (同時に炭



第5圖 原合金及び真空加熱後に得られた殘滓のデバイ・シェーラー寫眞(第4表, 第2實驗参照) (a=フェロ・タングステン b=殘滓)

素の吸収が現れる。残滓は、4.36% 及び 2.29% だけの鐵を含むにすぎない。残滓の寫眞上には、 Fe_3W_3C 線は、全然認められないが、この代り、 W_2C 線が特に著しく現れ、その傍に尙ほ若干の弱い WC 線が現れる。これは又、真空處理後の残滓及び原合金のデ

第 11 表 デバイ・シェーラー寫眞上に現れる干渉線一覽
 $\sin^2\theta$ 値の測定は、Fe 線に依つて行はれた

成分	hKl	α 反射又は β 反射	$\sin^2\theta \times 10^3$	
			測定値	計算値
$Fe_3W_3C?$	(220)	α	60.4	60.8
$Fe_3W_3C?$	(311)	α	82.5	83.6
WC	(001)	β	95.2	96.0
			98.8	—
Fe_3W_3C	(400)	β	100.5	100.3
WC	(001)	α	116.5	116.5
Fe_3W_3C	(331)	β	118.0	119.1
Fe_3W_3C	(400)	α	—	121.6
WC	(100)	β	121.4	121.9
W_2C	(100)	α	132.1	—
			139.5	139.6
Fe_3W_3C	(331)	α	144.0	144.5
WC	(100)	α	147.4	147.9
W_2C	(101)	β	149.6	149.7
Fe_3W_3C	(422)	β	161.0	150.3
W_2C	(002)	α	168.6	168.4
Fe_3W_3C	(333), (511)	β	—	169.2
W_2C	(101)	α	173.3	—
Fe_3W_3C	(422)	α	182.3	181.7
			—	182.4
			189.7	—
Fe_3W_3C	(440)	β	200	200.6
Fe_3W_3C	(333), (511)	α	205.5	205.2
			209.7	—
WC	(101)	β	217.6	218.0
			221	—
Fe_3W_3C	(440)	α	227	—
			244.1	243.2
WC	(101)	α	252.8	—
			264.5	264.5

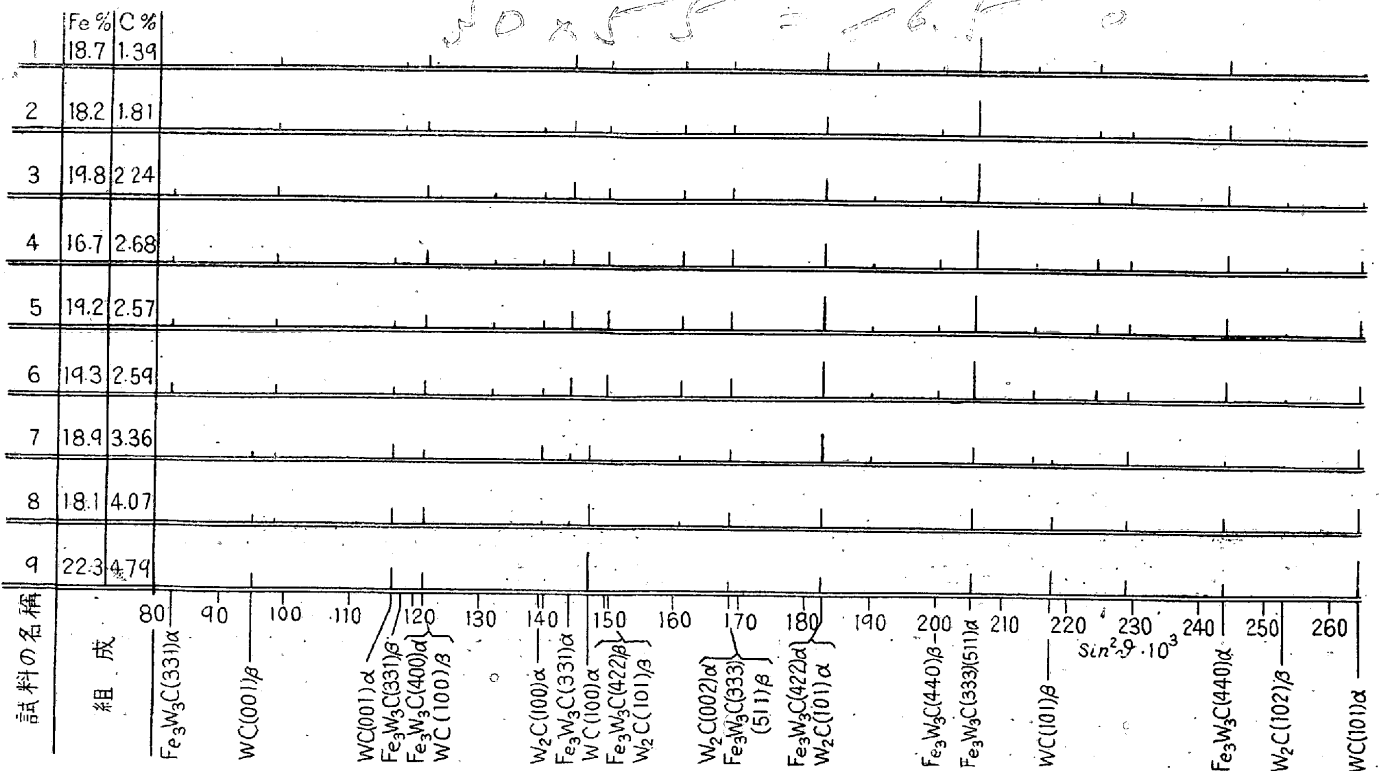
バイ・シェーラー寫眞となつて、第 5 圖に表されてゐるが本圖に於ては、 Fe_3W_3C 線或は W_2C 線の指數が記入されてゐる。本實驗に於ては、存在する鐵の約 90% が蒸發し、その際、炭素含有量は、約 3% (W_2C は 3.16% を含有) に増加した。X 線に依る研究の結果を見ると、同時に、試料に於て、 Fe_3W_3C が W_2C に變るのが分る。 Fe_3W_3C の W_2C への變化は、鐵蒸發に際しての第 1 次標準作用であるやうに思はれる。更にこの範圍を超えて、第 2 次反應に於て、 W_2C の WC に対する一部若くは全面加炭が行はるときには、この變化は鐵の蒸發に對しては、最早役割を果さざることとなる。

かう云つた觀察は、更に X 線寫眞に就て行はれ得たが、この X 線寫眞は、第 6 表に記載の鐵蒸發前後の鐵-タングステン-炭素合金に依つて撮影された。合金の炭素含有量の増加が、2.6% 以下のときには、實際上、 Fe_3W_3C 線の強度は全然變化を見せない (第 11 表及び第 6 圖参照) WC 線 (101) は、2.24% C 含有合金の寫眞上に、始めて明瞭に認められるやうになり、それからのち、合金の炭素含有量の増加に伴つて、愈々強化される。最高炭素合金は、主に WC 線を示し、弱い Fe_3W_3C 線だけを示すが、蒸發に依つてなほ幾分かの鐵を消失する。真空處理後に残留する残滓の寫眞には (第 7 圖)、これに於ても、 Fe_3W_3C 線は消失若くは著しく弱化するが、その代り W_2C 及び WC 線が現れ、この際に、WC 線の強度は炭素含有量の高さに伴つて増加することが認められる。

鐵蒸發の原因

これらの X 線研究による結果に依れば、鐵蒸發の原因及び作用に關しては、次の如く想像せられる。主に Fe_3W_3C より成るフェロ-タングステンが黒鉛坩堝中の高度真空中で熔解され、これは黒鉛坩堝の壁から炭素を吸収し、 Fe_3W_3C は、炭素の侵入に依つて、 W_2C に變ずる。この際に現れる鐵は、蒸氣壓が割合に高い結果として高度真空中で蒸發するが、この事實は、鐵がその粘性融液中に

50 x 55 = 2.65



第 6 圖 鐵-タングステン-炭素合金の X 線寫眞上の デバイ・シェーラー線の強度 (第 6 表参照)

試料の名稱	組成	Fe %	C %
1a		18.7	1.39
1b		7.18	3.06
2a		18.2	1.81
2b		8.82	3.36
3a		19.8	2.24
3b		7.30	3.54
4a		16.7	2.68
4b		9.66	3.52
5a		19.2	8.57
5b		6.28	3.58
6a		19.3	2.59
6b		5.86	4.40
7a		16.9	3.36
7b		8.28	4.40
8a		18.1	4.07
8b		8.60	6.00
9a		22.3	4.79
9b		20.6	5.65

a = 眞空處理前の試料 b = 眞空處理後の試料

第7圖 眞空處理前後の鐵-炭素-タングステン合金のデバイ・シェーラー寫眞上の線の強度 (第6表参照)

徐々に擴散する炭素に依つて飽和されるに伴つて、普通の鐵-炭素融液の鐵の如く、眞空内で蒸發し難くなる以前に、行はれるのである。0.015% C 含有の 10g のカルボニール鐵が、酸化ベリウム坩堝中で 10 mm, 1410~1420° に加熱された實驗に於ては、炭素を含まぬ純鐵は、周知の實驗條件下にあつて、著しく蒸發しうる事實が示されてゐる⁹⁾。マクレオド眞空計で測定された眞空度は、 10^{-4} mm QS 以下で、鐵の蒸發量は、1.90g であつた。鐵の蒸發は、實驗條件を顧慮すると、炭素含有融液の場合よりずつと多量である。Fe₃W₅C の加炭の際に生ずる W₂C は、多少とも、融液の粘性の程度に應じて急速に加炭されて、WC になる。従つて、比較的急速に加炭が行はれるのは、特に鐵の多い流動性良き融液に見られるところである。W₂C のかう云つた加炭は、鐵蒸發の作用には、最早影響を及ぼさない。専ら鐵蒸發の基準となるものは、

1. W₂C 及び鐵に於ける炭素吸収下の鐵-タングステン複炭化物の分解。
2. 過剰炭素が飽和鐵に急速に加はつて擴散するのを防止する融液の粘性。

フェロ・タングステンを黒鉛坩堝中で大氣壓の下に溶解すると、眞空中と同じ事實が起るものと云へなければならぬだらう。Fe₃W₅C

C は、先づ以て加炭され、W₂C 及び鐵に分解する。鐵は、大氣壓では、蒸發し得ないで、炭素坩堝中の普通熔鋼のときと同じく、炭素に依つて結合され、ために高度眞空に於ける蒸發し易い性質を失ふのである。W₂C は、鐵の多い流動性良き融液に於ては、急速に加炭されて、WC になり、のち X 線では尙ほ辛くも認められるにすぎなくなる (第3圖参照)。かう云つた加炭は、タングステンの多い粘りある融液に於ては、徐々に行はれ、かゝる合金の X 線寫眞上には、W₂C 線が比較的明瞭に認められるのである (第6圖参照)。鐵-タングステン-炭素合金では、大氣壓に於て、鐵が最早 Fe₃W₅C 状態で存在せざる程度に多量加炭されると、高度眞空内では、鐵は最早蒸發し得ない。

フェロ・タングステンからの鐵蒸發の原因に關するから云つた考へが正しいものとする、この考へは、次の實驗に依つて裏付けられるを要しやう。

1. 炭素が吸収される時に限り、鐵は、鐵-タングステン-炭素融液中から、蒸發することを。炭素を含まぬ坩堝に於ては、蒸發は行はれないこととなる。

この事實の眞偽を確かめるために、高度眞空黒鉛坩堝加熱のときに著しく鐵の蒸發を示したことのあつたタングステン-炭素-鐵合金が酸化ベリウム坩堝内で加熱された。第12表に纏められ居る實驗

⁹⁾ Vgl. C Kroll, W.: Z. Elektrochem. 40, (1934) S. 303/06

結果を見れば分る通り、この際には鐵の蒸發は現れて居らぬ。酸化ベ

第 12 表 黒鉛坩堝及び酸化ベリリウム坩堝中に

於けるフェロ・タングステン加熱に際しての鐵の蒸發

装入物 試料第 5 號 第 5 表	黒鉛坩堝中で 30mn 1500~1530° に 加熱第 5 表の結果参照	BeO 坩堝中で 10mn 1530~ 1540° に加熱
Fe % 25.8	2.36	25.0
C % 2.34	4.87	2.22

リリウム坩堝で加熱したのちに残留する殘滓は、原合金と同じX線寫眞を示す。この事實から結論されることは、 Fe_3W_5C は、今の實驗條件に於ては、安定であるが、十分炭素を吸収すると始めて、不安定になると云ふことである。不安定になると、 Fe_3W_5C は、 W_2C 及び遊離鐵に分解する(A. Hultgren の安定及び不安定複炭化物¹⁰⁾ 参照)。

- 粉末狀のフェロ・タングステンが、過剰炭素と良く混合されて、徐々に高温に加熱されると、鐵の蒸發は減ぜられる。 Fe_3W_5C の加炭に依つて遊離せる鐵は、これに依つて一層良好に炭素により飽和され得。

高度眞空内急速加熱のときに、著しい鐵の蒸發を示せる 25g の試料は、良く粉末にされ、4% の煤と良く混合され、徐々に 1500° 以上に加熱され、この温度で、3mn 保れた。この場合、25.1% の鐵含有量は、21.4% に減じたにすぎないが、炭素を混和せず急速加熱

第 13 表 鐵の蒸發に及ぼす加熱速度及び炭素分布の影響

装入物 試料第 4 號	黒鉛坩堝中にて急 速加熱 第 5 表の 結果参照	黒鉛坩堝中にて 4% の煤と混合 して、徐加熱
Fe % 25.1	3.22	21.4
C % 2.34	4.97	5.74

を行ふと、3.22% に減じたことが、第 13 表に示されて居る。

従つて、フェロ・タングステンを煤と良く混和することに依つて鐵の蒸發は、ずつと著しく抑制されるわけである。黒鉛坩堝中で加熱するときには、炭素の吸収は、著しく僅少であり、然かのみならずこれは坩堝の壁に於て局部的に行はれるにすぎない。高周波爐で溶解するときには、浴は十分混和されるが、このときですらも、炭

第 14 表 鐵-タングステン-炭素合金を抵抗爐及び高周波爐中で加熱する際の鐵の蒸發の比較

装入物 試料第 3 號 第 5 表	抵抗爐中で 10 ⁻⁴ mm 以下の壓で 30mn 25g 試料を 1520-1530° に加熱	高周波爐中で約 10 ⁻³ mm の壓で 30mn 50g 試料を 1540° に加熱
Fe % 24.1	3.65	9.33
C % 2.25	4.34	3.71

素の吸収は、鐵の蒸發が阻止される程に、促進されはしない。これは第 14 表に示された實驗結果を見れば分る。

フェロ・タングステン中に存在する鐵・タングステン複炭化物の化學組成

A. Westgren 及び G. Phragmén⁹⁾ は、高速度鋼の鐵・タングステン複炭化物に関する詳細なX線研究に依つて、本炭化物には或る均一範圍を有する固溶態(金屬間化合物)が眼目となり、これの化學組成は、近似式 Fe_3W_5C (立方格子常數 $a=11.04 \text{ \AA.E.}$) と Fe_3W_2C ($a=11.08 \text{ \AA.E.}$) との間を變動してゐると結論した。A. Westgren⁹⁾ は、格子組織の決定に基いて、炭化物の Fe_3W_5C 式を最

も確實なものと考へ、武田博士⁸⁾ も矢張り本式を、分析データに依つて、確定してゐる。

こゝに實施せる研究の諸結果は、炭化物の理想組成、即ち、 Fe_3W_5C に相當するものを推定することに依つても、最も良く解明できる。眞空内に於ける最も烈しい鐵蒸發は、この化合物に相當する濃度範圍内で、行はれる。事實この組成では、 W_2C に變はる際に、炭素の吸収が行はれるのである。

フェロ・タングステンに於ける酸素定量

フェロ・タングステンの鐵蒸發に關して得られた結果により、酸素の定量に際して現れる著しい蒸發——これに依つて酸素定量法の諸結果が著しく害はれる——を如何にせば避け得らるゝかが分る。 Fe_3W_5C の加炭に際して遊離する鐵が十分の炭素を結合して、遊離鐵として蒸發し得ざるためには、フェロ・タングステン試料は、炭素の多い脱ガス鐵湯溜中に投入されるを要する。フェロ・タングステンは、如何なる場合でも、空坩堝中に投入されるはよろしくない。かう云ふことは、第 1 表及び第 2 表に報告されたる諸結果を見れば分ることなのである。更にこの事實を裏付けしてゐるものは、第 15 表にあげられて居る實驗 1 乃至 3 の諸結果であるが、これに於ては、脱ガスされた空坩堝中に、各種の量のフェロ・タングステン

第 15 表 フェロ・タングステンの存在に於ける試験試料中の酸素定量¹⁾

實驗 番號	鐵湯 溜重 量	フェロ・タ ングステ ン 82.5%W		0.023% O ₂ 含有試験試料				附 着 物
		g	O ₂ %	1	2	3	4	
1	0	7.98	0.012	0.011	0.018	—	—	著 し
2	0	10.0	n.b.	0.009	0.016	—	—	"
3	0	21.8	0.015	0.010	0.016	—	—	"
4	10	10.3	0.010	0.020	0.019	—	—	普 通
5	10	20.4	0.014	0.021	0.020	—	—	"
6	25	10.6	0.008	0.012	0.014	0.020	—	"
7	25	10.6	0.008	0.023	0.021	—	—	"
8	25	20.0	0.012	0.022	0.021	—	—	"
9	50	11.4	0.013	0.024	0.023	—	—	"
10	50	20.4	0.016	0.023	0.022	—	—	"
11	70	30.0	n.b.	0.020	0.021	0.020	—	"
12	70	30.0	n.b.	0.020	0.021	0.020	—	"
13	0	10.0	0.013	0.024	0.024	—	—	最も著し
14	0	15.0	0.010	0.019	0.021	—	—	"
15	0	30.0	0.009	0.019	0.018	0.023	—	"
16	70	30.0	n.b.	0.022	0.022	0.023	0.022	普 通
17	70	30.0	"	0.022	0.022	0.023	0.022	"

¹⁾ 實驗 1~12 は、直接水冷、實驗 13~17 は、銅製蛇管冷却

が投入され、分析され、そのうち更に、0.023% O₂ 含有標準試料が定量された。このときに認められた著しい金屬の附着物は、標準試料に測定された酸素量が、その標準試料の眞の酸素量の約 50% 以下であることの原因である。第 1 試料の投入後に於ては、附着物はガスの吸収に依つて外見上部分的に飽和されてゐる。第 2 試験試料は、もつと高い値を示す。鐵の湯溜を利用することは、酸素定量の測定値に對して、如何に良好なる作用を及ぼすかは、第 15 表の實驗 4~12 の示すところである。湯溜重量は、10g から 70g まで變へられ、このために試験試料投入以前に、10g、20g 或は 30g のフェロ・タングステンが投入され、脱ガスされた。試験試料に測定された酸素量は、湯溜重量が 50g まで増加するに伴ひ、増加することが、實驗結果から分る。フェロ・タングステン 30g で、鐵湯溜

¹⁰⁾ Hultgren, A.: A. Metallograpnie Study on Tungsten Steels. New York 1920.

⁹⁾ 前掲脚註参照 ⁸⁾ 同

70gなる割合のときでも、測定値は、さして眞の値以下になることはない。高温度抽出法に依つて得られた酸素含有量の測定値の増加は、フェロ・タングステン試料による鐵湯溜の重量の増加に伴つても、認められる。然し、この報告は、フェロ・タングステン中の酸素含有量不均一にして、試料の採取不完全なるため、餘り確實性がない。

特に金屬附着物の影響の研究を本旨とせるこれまでの實驗は盡く、石英管の冷却を直接流水で行ふと云つた装置を用ひて行はれたが、第15表の實驗13~17は、水を貫流せる銅製蛇管に依る比較的緩かな冷却を用ひて、行はれた。本實驗に於ては、附着物が著しく形成されたに拘らず、酸素測定量は、湯溜が使用されざるときですらも、直接水冷を用ひたときより、著しく高い(例:第15表の實驗2及び13参照)。かう云ふ事實から間違なく推論れることは、フェロ・タングステン中の酸素定量には、冷却のため銅製蛇管を用ふる方が、直接水冷よりもよいと云ふことである。

高温度抽出法に従つて測定せられた酸素量に及ぼす冷却の著しい影響は、マンガン附着物形成のときでも、見出された²⁾更にR. Paulus¹⁾の研究に依つて、細く分布されたマンガンの見出さる一酸化炭素は、高度真空中に於ける約900°の温度で、大部分再度放出されることが確證された。更に、酸素定量のときに存する温度及び壓力状態に於けるマンガン附着物の一酸化炭素の吸収は吸着的に行はれるに非ずして、むしろ化學反應(炭素の分離下に於けるマンガンの酸化)に依つて行はれ、一酸化炭素の再放出の基準となるものは、反應 $Mn + CO \rightleftharpoons Mn + C$ (若くは炭化物)の酸化還元平衡であることが示された。マンガン附着物からの一酸化炭素の再放出の實驗に依つて、高マンガン含有試料に於ても、高温度抽出法に依つて全酸素含有量を完全に定量しうる方法が示された。

全然これと同様な酸化及び還元作用は、蒸氣の状態からの凝結に依つて得られた活動性鐵に於て、現れうることは、現今の認識に依つて推定される。

これまで述べた實驗法、フェロ・タングステンの湯溜中への投入及び石英管冷却のための銅製蛇管の利用に依つて、以上示された如く、鐵の蒸發は著しく減ぜられ、その結果として、フェロ・タング

ステン中に於ける全酸素含有量の申分のない定量が、高温度抽出法に依つて、行ひうることとなつた。

總 括

フェロ・タングステンの存在に於ける酸素含有量既知なる試驗試料の酸素定量に際し、著しい金屬の蒸發が認められ、これが酸素量低下の原因と見做された。金屬附着物の化學的實驗に依つて、フェロ・タングステンを黒鉛坩堝中で熔解するときには、純鐵は、或る程度蒸發するが、これと同じことは、普通利用された炭素の多い鐵融液に於ては、認められない。同時に鐵蒸發とともに、坩堝内にある融液は、著しく加炭される。

用ひられたフェロ・タングステンの組成は、鐵蒸發の程度に特別な影響がある。タングステン含有量高く、炭素含有量低き合金は、特に著しい鐵蒸發を示す。

組成相異なるフェロ・タングステン試料の鐵蒸發前後に於けるX線粉末寫眞に依れば、蒸發する純鐵は、鐵-タングステン複炭化物に基づくもので、この鐵-タングステン複炭化物は、炭素の吸収に依つて、 W_6C 及び遊離鐵に變へられることが分つた。この鐵は、この粘りある融液に於て坩堝壁から徐々に擴散する炭素に依つて結合されざる以前に、烈しく蒸發するためには、選擇された温度及び壓力條件に於ては、十分に高い蒸氣壓を有するのである。炭素の侵入が阻止されるときには(云はゞ、酸化ベリリウム坩堝に於ける熔解のときの如く)、鐵-タングステン複炭化物の分解は、行はれないから、フェロ・タングステンからの鐵蒸發も行はれない。炭素坩堝熔解のときでも、粉末フェロ・タングステンと煤とが良く混和されることに依り、炭素の擴散道が小さくされ、複炭化物の分解に依つて遊離する鐵の加炭が事前に現はれるために温度は徐々にこれを上げれば、鐵の蒸發は著しく抑壓される。

得られた實驗結果に依つてフェロ・タングステンに現れる複炭化物相の Fe_3W_6C 式に相當する組成が確證される。本組成に於ては炭素の吸収に依つて、鐵及び W_6C への分解が明かであるからである。フェロ・タングステン試料を高炭素鐵湯溜中へ投入することに依る鐵蒸發の減少は、正しい酸素定量に重要である。

冷却の影響に特に注意を要する。この實驗に於ても、流水に依つて特に烈しく冷却するときには、金屬附着物は、銅製蛇管を用ひて、軽く冷却するときよりも烈しい影響を、酸素の定量に及ぼすことが分つた。

²⁾ 前掲脚註参照。

¹⁾ Mitt. K. Wilh. Inst. Eisenforsch. 17 (1935) S. 207/11; Arch. Eisenhüttenw. 9, (1935/36) S. 435/39 (Chem. Aussch. 112).