

四 八二
五 一九七

四八三 四三五 二四三
三七六 四二七 三三二
一

上の二つの実験の結果より見るに殆ど同一状況にて還元を行ふも質密なるA種は多孔なるB種よりも還元度の著しく小なるを見る、尙試料の前方は還元度に於て後方よりも大なり。終りに臨んで試験試料を供給せられたる八幡製鐵所々員に感謝す。(完)

鐵及鋼の研究 (承前)

(帝國鐵道協會々報第二十卷第五號より轉載)

本 多 光 太 郎

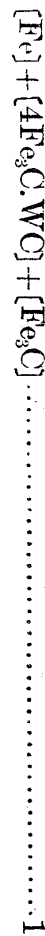
第四章 タングステン鋼

a タングステン鋼の標準組成

タングステン鋼 (Tungsten steel) に於て鐵、炭素、タングステンの三元素は如何なる化合物を作るかと云ふことに就て種々の學說あれども、其中最も信用すべきは英國のアーノールド及リードの説なり。兩氏の說に従へば炭素約0.6パーセントのとき、タングステンの量11パーセント以下なれば、 W_2O_5 と Fe_3O_4 なる炭化物を生じ、タングステンの量か之れ以上なるときは、 W_2O_5 とタングスタイド Fe_3W を生じてセメントタイトを作らず、即ちタングステンと炭素との化合力は鐵と炭素との化合力より大なりと考ふるに等し。次に兩氏の說を基とせる余輩の研究の結果を簡単に述べんとす。タングステン鋼は其中に含まるゝ鐵、タングステン、炭素の量に依つて種々の組成を生ずと雖、標準状態(300°)より徐々に冷却せるものに於ては大凡そ之を次の六種に區別するを得。

(一) タングステンの少なき場合

14
 此場合に於てはタングステンは先づ炭素と化合して W_2O を作り、尙炭素の残りあるときは、鐵と化合して Fe_3O を作る。然るに此鋼を磁氣分析法によつて檢するに Fe_3O に於ける Δ 點の外に Δ_0 の臨界點の存在するを見る。之れによつて Fe_3O は一部游離の状態にありと雖、一部は W_2O と一種の複炭化物を作るを知る。此複炭化物は後に證明するか如く、 $4Fe_3C \cdot WO$ なる分子式を有す。故に此場合の組成は一般に次式によりて表はさる。



磁氣と温度の曲線は28圖aに示すか
 如く一般に 700° 乃至 $770^\circ, 400^\circ, 215^\circ$ の三個
 の變態點を有す。

(二) タングステンか少

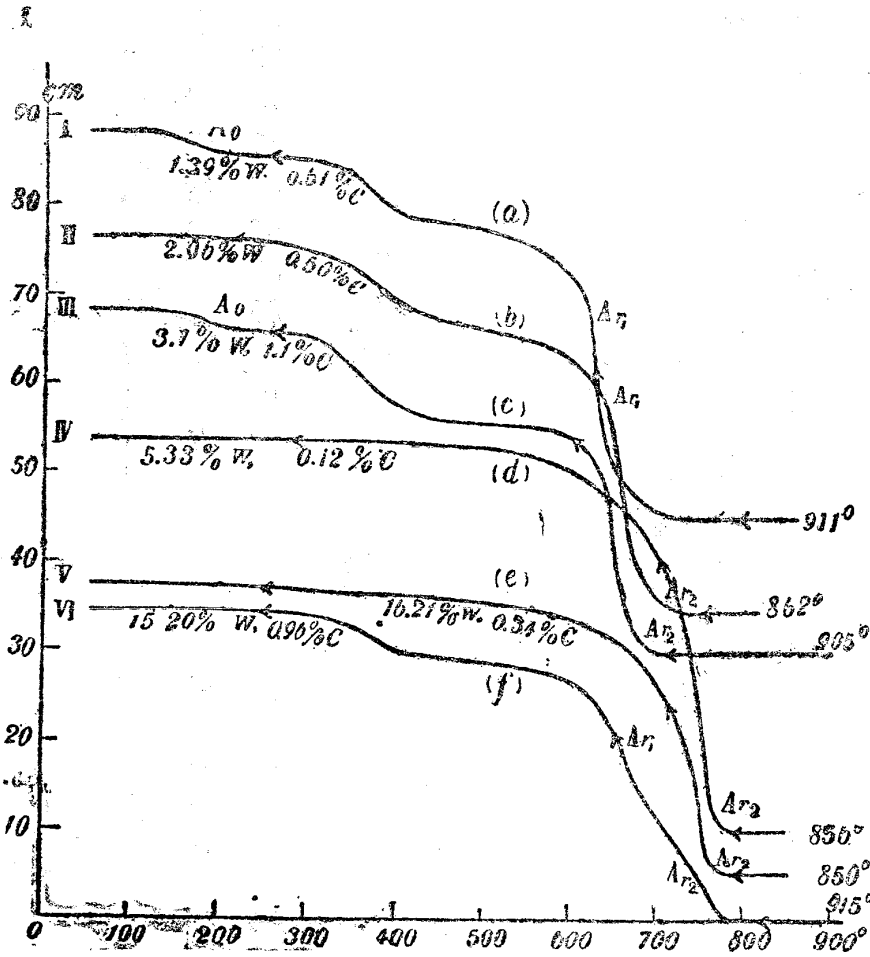
し増したる場合

此場合に於ては炭化タングステンは
 複炭化物を作るより餘計に存在するか
 故に、此鋼の組成は次式によりて表はさ
 る。即ち



此鋼を磁氣分析法によりて檢すれば
 700° 乃至 $700^\circ, 400^\circ$ の二つの變態點を有す
 を知る。但し WO は非強磁性體なれば
 曲線上に表はれず。28圖bは其一例を示

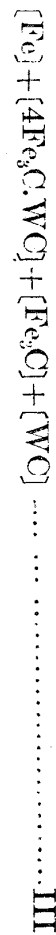
28 圖 タングステン鋼



す

(三)炭素及タングステンが共に増したる場合

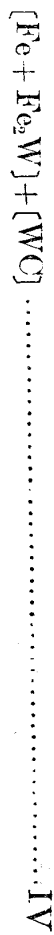
此場合には複炭化物の量は著しく増加し、其の一部は分離して存在す、従て此鋼の組成は次式によりて表はさる。



磁気分析法によりて之を検すれば 700°, 400°, 215° の三變態點を有す。28 圖 c は其一例を示す。

(四)タングステンが更に増し、炭素は比較的少量なる場合

此場合には炭素は凡てタングステンと化合して WC を作るか故に、セメントを生せず、尙殘餘のタングステンは鐵と化合して、タングスタイド Fe_3W を作る、然るに後に説明するか如くタングスタイドはタングステンに就て、0 パーセントまでは鐵に溶解するか故に、炭素比較的少なく、且つタングスタイドの量かタングステンに就て 9 パーセントを越へされは、タングステン鋼の組成は次式によりて表はさる。



此鋼を磁気分析法によりて検すれば 770° の單一なる變態點を有す。28 圖 d は其一例を示す。

(五)タングステンが更に増加せる場合

此場合にはタングスタイドは悉く鐵に溶解し能はさるか故に、其の一部は游離の状態にあり、故に其組成は次式によりて表はさる。



此鋼を磁気分析法によりて検するに Fe_3W 及 WC は共に強磁性を有せさるか故に、770° の單一なる變態點を有す。28 圖 e は其一例を示す。

(六) タングステン及炭素の共に著しく増加せる場合

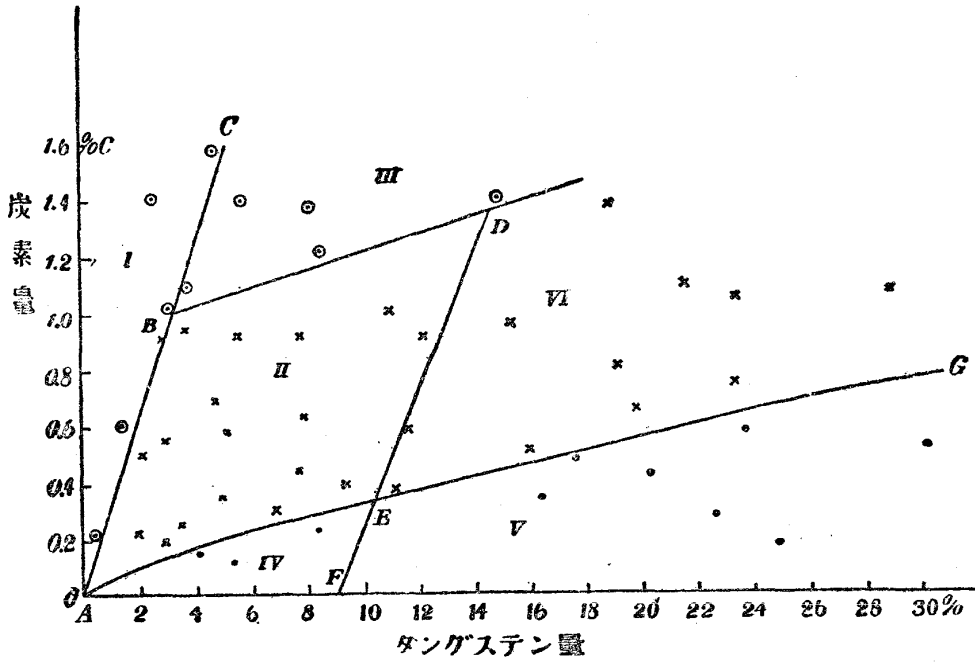
此場合にタングステンの炭化物及タングスタイドの外に多少のセメントを生じ、之か炭化タングステンと複炭化物を作るか故にタングステン鋼は次の組成をとる。即ち



磁氣分析法によりて之を検すれば、770°乃至700°及400°の二變態點を有す。28圖fは其一例を示す。

以上説明せるか如く炭素のタングステン30パーセント以下のタングステン鋼はIよりVIに至る六個の組成の何れか一つに屬す。今縦線に炭素のパーセントを表はし、横線にタングステンのパーセントを表はすものと考ふれば、圖上の各點は之に相當する成分を有するタングステン鋼を表はす。今磁氣と温度の曲線上三つの變態點を有する鋼を●にて表はし、二つの變態點を有するものを×にて表はし、一つの變態點を有するものを●にて表はせば、實驗の結果より29圖を得。圖上AB, AG, BD, DEの線はI, II, III等の境界に引ける線なり。IとIIの境界線上に於ては、炭素とタングステンとの比は丁度複炭化物を作

29 圖



るに足るか故に、此線の位置より複炭化物の分子式を知ることを得。例へば複炭化物の分子式を Fe_3C とすれば、此中にあるタングステンと炭素との比は $W : (C + 12C)$ なり、然るに此比は AB 線上の一點

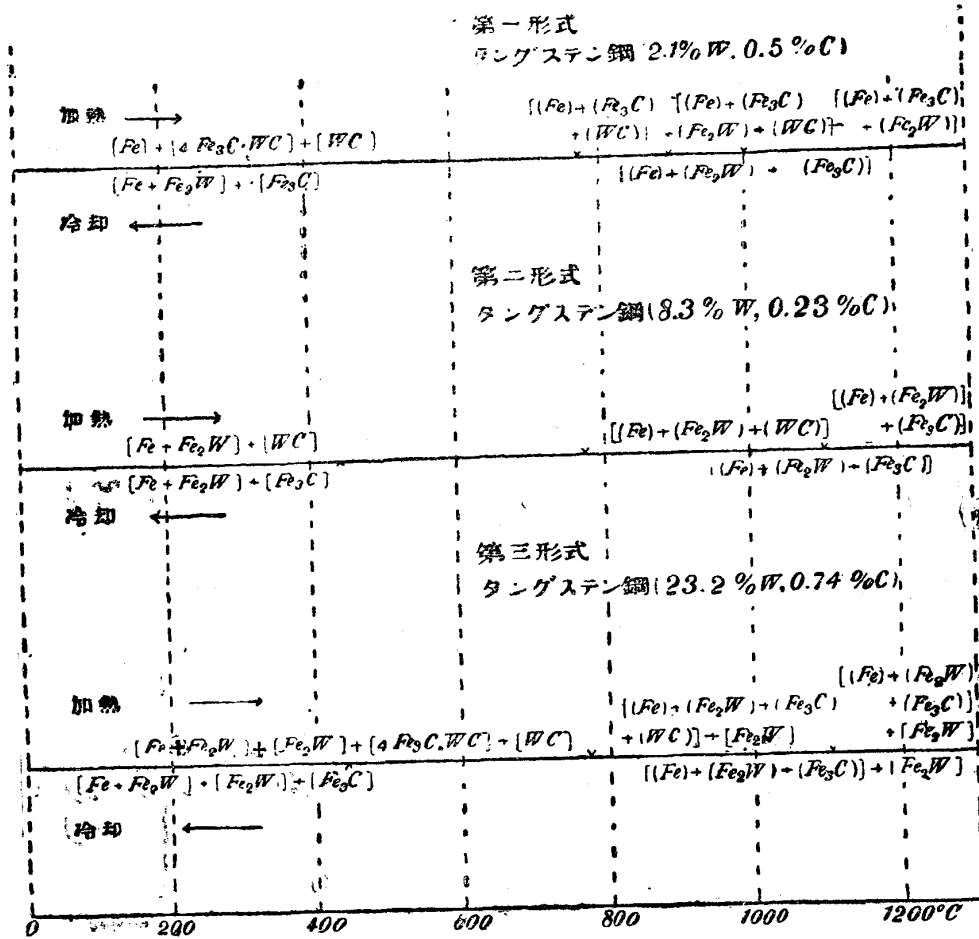
の座標の比 s に等し、故に W 及 C の原子量を 184 及 12 とすれば

$$\frac{184}{12 \times (n+1)} = s \quad \text{或は} \quad n = \frac{92}{6s} - 1$$

圖より s の値を求めて n を計算すれば約 4 なる値を得、故に複炭化物の分子式は $Fe_4C_4W_4$ なるを知る。又 29 圖上 BD, ED, AG は直線として引けるも實際は多少曲かれる線なるへし。

d 高温度に於けるタングステン鋼の組織の變化

30 圖

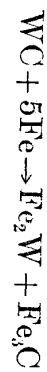


磁氣分析及顯微鏡研究を利用して高温度に於ける種々のタングステン鋼の組織の變化を調査せるに、大約 30 圖の三個の形式の變化によりて代表せしむるを得。此圖に於て $()$ は物質か游離の状態にあるを示し、 $()$ は鐵中に固溶體として存在するを示す。扱て I, II, III に屬するタングステン鋼の變化は第一形式によりて表はさるるものにして、今此變化をタングステン 2.1 パーセント、炭素 0.5 パーセントを有するタングステン鋼を借りて説明せんに、標準組成は鐵と複炭化物と炭化タングステンの混

合より成る、今之を熱して Fe_3C に至れば γ 變態と共に磁氣は急に消失し、これ以上の温度に於ては複

18 炭化物は分れて存在し、共にオーステナイト中に固溶體として溶解す。若しタンゲステン鋼を 800°。乃至 900°。の間に於て健淬して磁氣分析を行へば、 A_1 變態の存在によりて此事實を證明することを得。若し此鋼を 900°。以下より冷却するときは兩炭化物は A_1 點に於て再び結合するか故に、常溫に於ては標準組成を得。

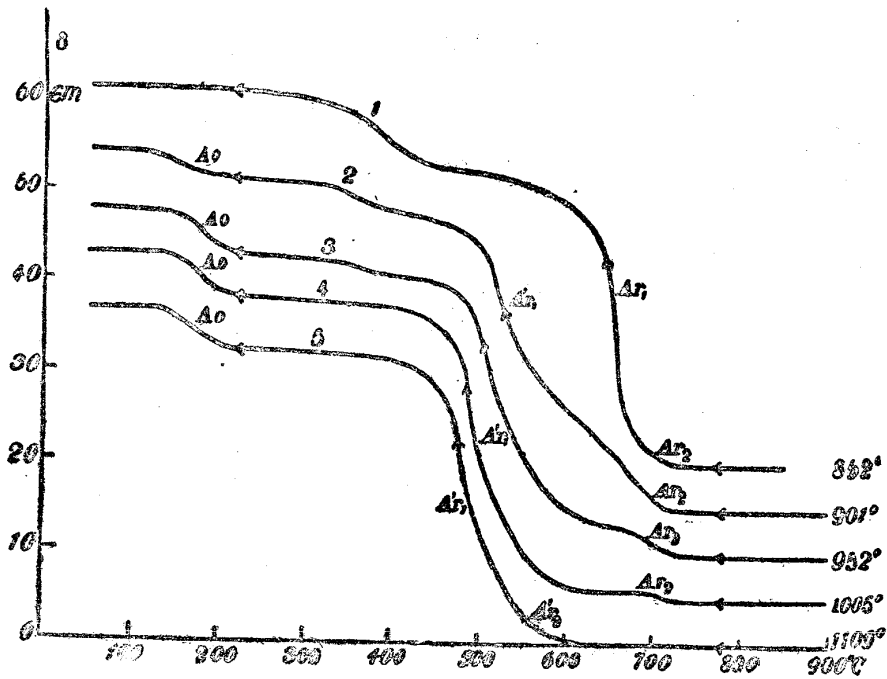
次に此鋼を 900°。以上に熱すれば次の反應始まる。即ち



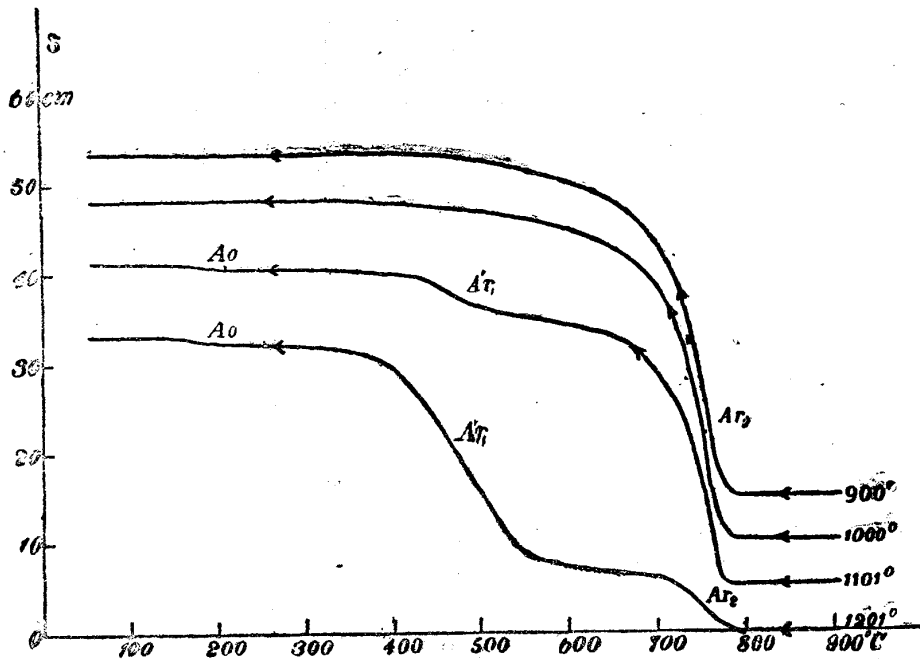
此反應は溫度高ければ高き程左より右に進行す、故に 900°。以上に於ては Fe_3C , WC , Fe_5W の三化合物を含有す。約 1000°。に於ては、上記の反應は完了し、 WC は凡て Fe_5W と Fe_3C とに變す、此溫度は炭素の量の増すに従つて上昇す。從て此溫度以上に於ては鋼は固溶體として單に Fe_3C と Fe_5W とを含むのみ。上記の反應の事實に適合することは以下諸所に於て之を説明せん。

今 900°。以上に熱したるタンゲステン鋼を冷却すれば A_1, A_2, A_3 變態は一部著しく下降するを見る、之れ上記の反應によりて生ずるタンゲスタイドか一部其附近の鐵中に溶けて固溶體を作り、之か其部分に於ける變態を下降せしむるに依る。然るにセメントタイト及分解せざる炭化物は、 A_1 點を通りて冷却するとき、再び複炭化物を作るか故に普通の溫度にて變態を生ずるなり。前記のタンゲスタイドを溶かせる部分は 590°。にて A_1 變化を始めると同時にフェライトはタンゲステンを溶かせる固溶體より分離し始め、而して

31 圖 タンゲステン鋼(2.1%W, 0.5%C)



32 圖 タングステン鋼(8.3%W, 0.23%)



固溶體の濃度か或値に達するとき、約 500 附近に於て二段に増加す。前段はフェライトの分離による磁氣の増加にして、後段は γ 變態に伴ふ磁氣の増加なり。斯して常溫まで冷却されたる鋼はセメンタイト及タングスタイドを溶解せる鐵とより成る、實際セメンタイトとの存在は磁氣と溫度の曲線上 γ 點の存在によつて推知することを得。又鐵か Fe-W を溶解せることは常溫に於ける冷却後の磁氣か最初より著しく小なるによりて知るを得へし。

加熱の最高溫度の増すに従ひ冷却の際 720° に始まる磁氣の増加は次第に減し、之に反して 500° 附近に於けるものは増加す、之れ前に述べたるか如く WCO の分解か最高溫度の増加と共に進行するによるなり。又 γ 變態の次第に増加し、400° の變化の次第に減少するは同一の事柄の證明と考へらる。若し 1000° 以上に於て WCO の分解か完了すれば、720° 及 400° の磁氣の變化は消失し、 γ 點に於ける變化は最大となる。又 A_{11} 點の下降及其變化の大きさも最大となる。

以上は低タングステン鋼の加熱によりて生ずる變化を示す。タングステン鋼は熱處理によりて著しく其性質を異にすることは已知の事實なるも、何故に斯る變化を

生ずるかを十分に説明せるもの無かりき。

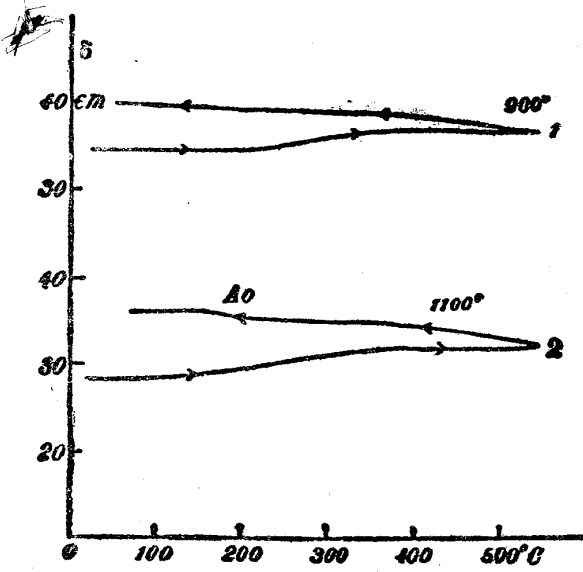
次に一旦1100°以上に熱して變化せる鋼を冷却後再び少しくA₁點以上に熱すれば、セメントナイトはタングスタイドを溶かせるオーステナイト中に溶解す。此タングスタイドはセメントナイトと作用して次式に示す如くWCに變化す、



故に再び之を冷却するときは、A₁點に於てWCの一部はFe₃Cと合して複炭化物を作り、標準組成に復す。此變化は磁氣分析法によりて明瞭に見ることを得。

第二形式の變化はIV及Vに屬する鋼の高温度に於ける變化を表はすものにして、其例としてタングステン8.3パーセント、炭素0.23パーセントを含有するタングステン鋼に就て述べん。此鋼は標準状態に於てはタングスタイドを溶解せるフェライトと遊離炭

33 圖



化タングステンとより成る。A₁點以上に於ては炭化タングステンはオーステナイト中に溶解す。1100°以上に於ては、WCは鐵に作用してタングスタイド及セメントナイトを生ず、故に此温度以上に於ては、鋼は單にタングスタイド及セメントナイトを溶解せるγ鐵より成る。従て之を冷却するときは前の場合と同一の變化を生し、常温に於てはセメントナイト及タングスタイドを溶解せるフェライトより成る。若し再び之を900°に熱するときは標準組成を得ること前の場合の如し。以上の

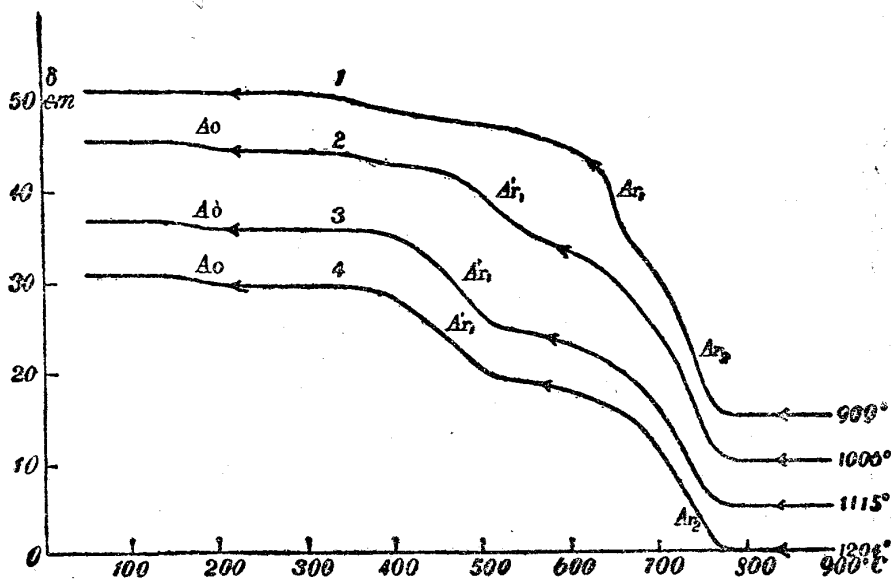
變化は例へは32圖に示すか如き磁氣分析を利用して推論し得たるものなり。

又33圖に示す如く、此鋼を900°より健淬すれば、A₁變化を示さずと雖、1100°より健淬すれば此變化を表はす、WCの分解は900°にては未だ生ぜざるも1100°に於て一部生ずるを示す。

加するも、夫以上のタングステンによりて更に影響せらるることなし、此結果は後に述ふる顯微鏡的研究の結果と一致す。

前記のタングステン鋼を高温より冷却するに當り、700.附近を非常に徐々に冷却するときは、36

34 圖 タングステン鋼(23.2%W 0.74%C)

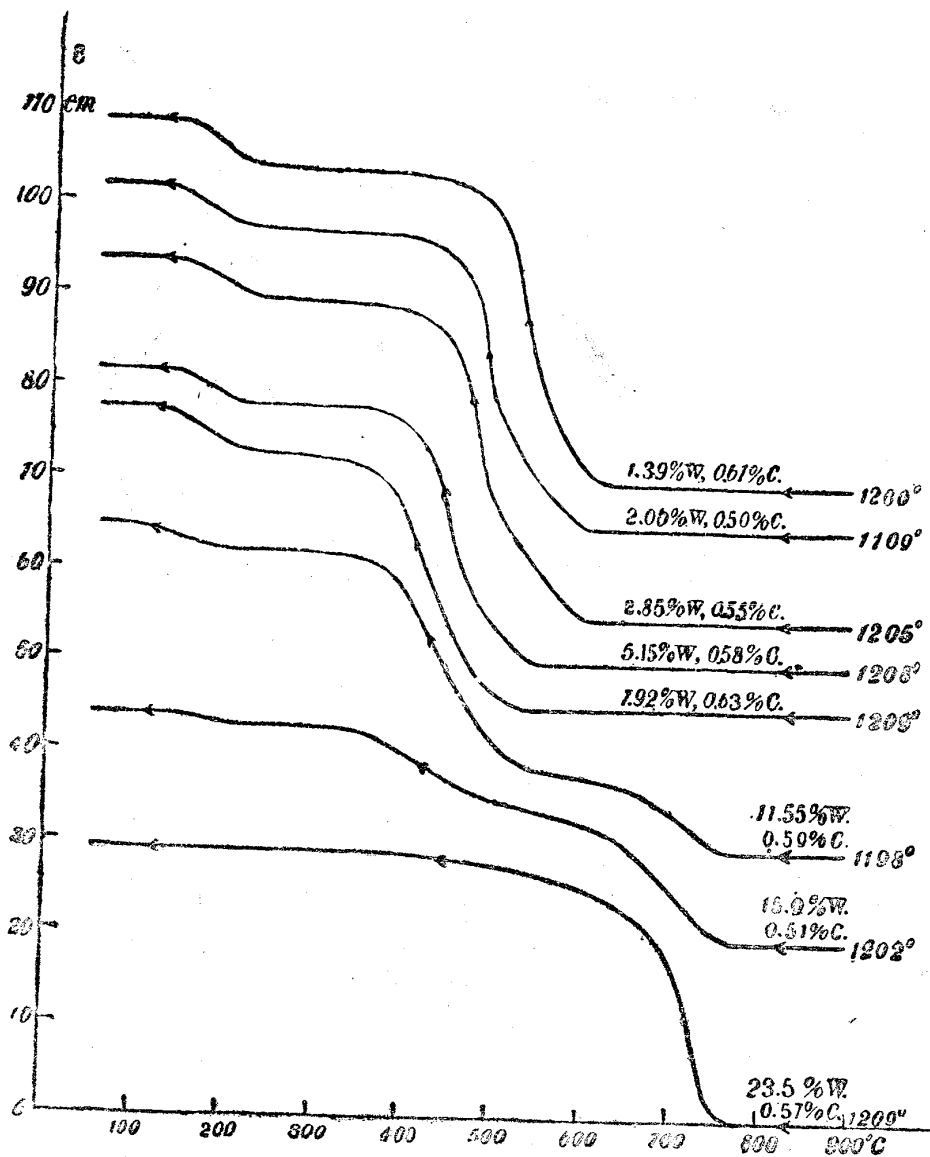


終に第三形式の變化は Δ_1 に屬する鋼の高温の變化を表はすものにして、其例としてタングステン 23.2%、パーセント、炭素 0.74%、パーセントを含有する鋼に就て述べん。標準状態に於ては此鋼は固溶體のタングスタイド、游離のタングスタイド、複炭化物、炭化タングステンを含み、770.と1100.の間に於ては固溶體としてタングスタイド、セメントタイト、炭化タングステンとを溶かせる鐵と多少游離のタングスタイドを含む。又1100.以上に於ては、此鋼は固溶體のタングスタイド及セメントタイトと、游離タングスタイドを含む。若し之を高温より冷却するときは、前の二つの場合と同様の變化を生じ、常温に於ける鋼はタングスタイドを溶解せる鐵、游離タングスタイド及セメントタイトより成る。かく變化せる鋼を再び500.に熱すれば標準組成を得ること前の場合の如し、是等の變化も34圖に示すか如き磁氣分析によりて推知するを得。

以上述べたる如く凡て Δ_1 變化の下降はフェライトに溶解せるタングスタイドによる。然るにタングスタイドはタングステンに就て α パーセントまで溶解し得るものにして、夫以上のタングスタイドは游離の状態にあり、故に Δ_1 の下降も35圖に示せるか如く、タングステンの α パーセントまでは増

圖の曲線(1)に示す如く、磁氣の大部分は其温度に於て増加す。之れ其間にタングスタイドが徐々にセ

35 圖 タングステン鋼



メントタイトに作用して WC 及 Fe を生し、 A_1 變化を生するか故なり。

又 A_1 變態點の下降か冷却の速度に依ることも同様に説明することを得。今タングステン鋼を A_1 點以上に熱するときは

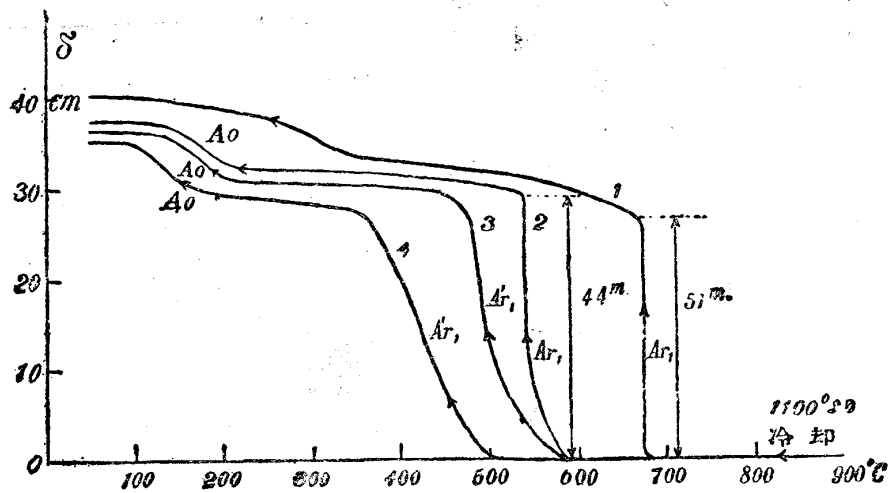


なる反應は左より右に進み冷却のときは右より左に進む。若し加熱の最高温度が A_1 點以上餘り高からざるときは、左より右への反應小にして、徐々に冷却に於ては、其

反應可逆的に右より左へ進む。されと急速なる冷却に於ては炭化タングステンの生成小にして、 A_1 變化は固溶體となれるタングスタイドの爲めに下降す。加熱の最高温度大なるに従ひ、多量のタングスタイドを生ずるか故に、急速冷却の際には亦多量のタングスタイドは固溶體として存在す。従て A_1 點の下降益々大なり。又冷却の速度大なれば大なる程上記反應の右より左へ進むこと少なきか故に

37 圖は、顯微鏡組織の研究によりて得たる鐵タングステン系の近似的狀態圖なり。此系にはタングスタイド (Fe_3W) なる一化合物あり。此化合物は常溫に於てタングステンに就て 6 パーセントまで鐵

36 圖



A_5 點の下降を大ならしむるなり。

高タングステン鋼の場合には、又次の如き A_1 點の下降の原因をも考ふることを得。タングスタイドの溶解度は高溫度に於ては低溫度に於けるよりも殊に大なるか故に、冷却の速度大なるときは、タングスタイドの大部分は析出する時を有せざるか故に、固溶體として残るへし、從て A_1 點の下降大なり。

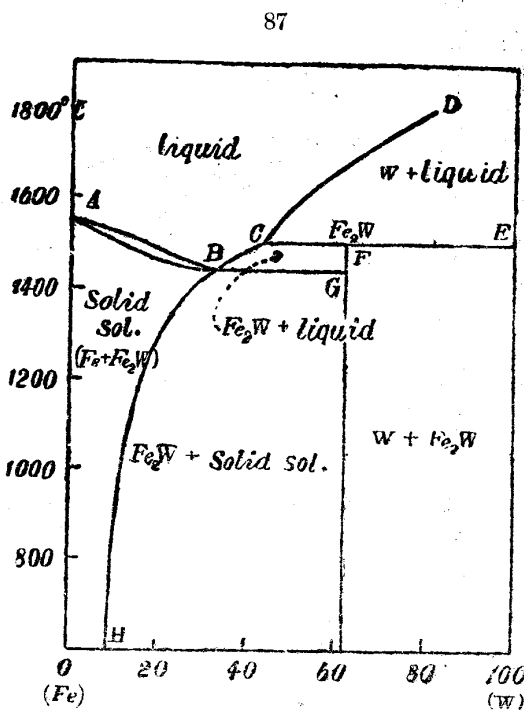
又タングステン鋼に於ては、 A_1 點の下降を生ずる最高溫度は炭素の量大なる程高し。之れ炭素量大なるときは、セメントタイトの量多きか故に、前記の反應の左より右に進むること困難なるか爲なり。

e 鐵、タングステン系の顯微鏡組織

タングステン鋼の顯微鏡組織を研究するに先ち、炭素を含まざる鐵とタングステンとの合金に就いて研究せり。鐵タングステン系の合金に就ては、1907年獨人ハークートの研究あれともタングステン含有量 6 パーセント以上に及はず。依て我研究所に於ては一層廣き範圍に涉りて研究せんか爲め、還元鐵と粉末タングステンとを、所要

の割合に混合し、水壓機に由て、壓縮して棒狀となし、之をマグネシヤ製の熔融管に入れ、1100.乃至 1800.に熱して、タングステン 8 パーセントまでの合金を作り、種々の熱處理を施して、顯微鏡組織を研究せり。又或種の合金に就ては、熱分析に由て、其の變化を確めたり。

に溶解す、而して温度の昇るに従て、溶解度を増加し、1400°に於ては鐵は33パーセントのタングステンを溶解す。融液の状態に於ては、此化合物は鐵に溶けて一様なる液を生ずと雖、固體の状態に於ては一部溶解するに過ぎず、故にタングステンの含有量33パーセント以下の合金を融液より冷却するとき



ときは、よく着色するか故に、容易に検出する事を得へし。又此化合物は新試薬赤血鹽のアルカリ溶液(赤血鹽苛性加里各10瓦を水100c.c.に溶かしたる液)を用ふるときは、室温に於ても十秒乃至二十秒にてよく着色す。

次に33乃至33パーセントのタングステンを含む合金を融液より冷却するときは、先づタングステイドなる化合物の結晶を析出し、残りの液は1470°に達して、33パーセントのタングステンを含む固溶體として凝固し、更に冷却するに及んで、此化合物を析出すへし、曲線BCはタングステイドの初期結晶(Primary crystal)の析出温度を表はし、水平線BGは飽和固溶體Bの凝固點を示す。又33パーセント以上のタングステンを否む合金を融液より冷却するとき、初期結晶として金屬タングステンを析出す。

は、先づ此化合物の不飽和固溶體を析出し、残りの液はタングステンの含有量を増し、或温度に至て全部固結す。此際冷却速度十分小なれば、融液は次第に初めに析出せる固溶體に擴散して一様なる固溶體を生ずと雖、普通の場合にはその速度充分小ならざるか爲に、一様に擴散すること能はず。若し此固溶體のタングステン含有量33パーセント以上なるときは、冷却するに従て此化合物を析出す。曲線BHは冷却に従て、溶解度の減少する關係を示す。此タングステイドはピクリン酸曹達の溶液を以て煮る

曲線○Dは其析出温度を示す。若し温度が1500附近に下るときは、析出せるタングステンは融液中の鐵と化合してタングスタイドを生ず。水平線○Eは其生成温度を示す。タングステンの含有量此化合物を作る割合(即62%)以下なるときは、初期結晶タングステンは凡て化合すへきも、固體と融液との反應には時間を要するか故に、普通の速度を以て冷却するときは唯タングステン粒の周圍のみ一部分化合物に變してタングステンを包圍するのみ。若し1500附近を非常に徐々に冷却するときは、タングステンは凡て化合物に變化すへく、タングステンの含有量、80パーセントなるときは、合金全部此化合物の結晶よりなるへし。タングステンの含有量、80パーセント以上なるときは、如何に徐々に冷却するも此化合物の外に金屬タングステンの存在するを見る。

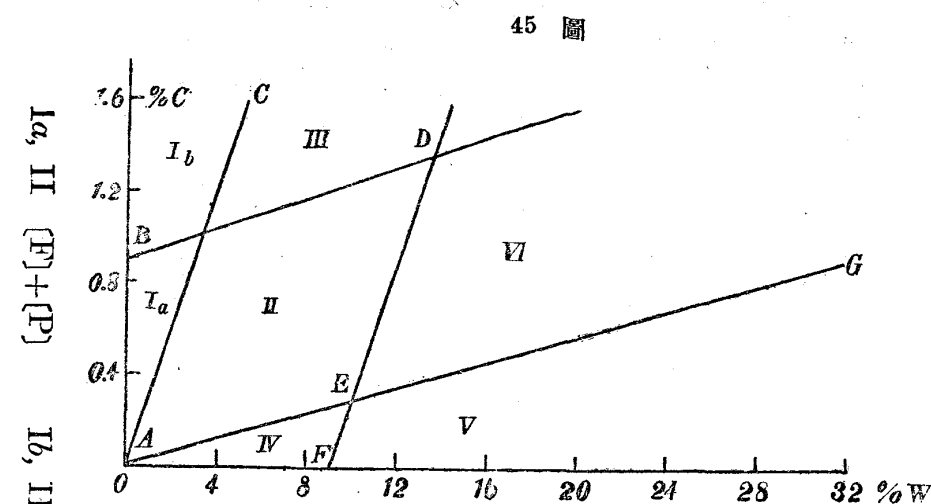
茲に注意すへきことは、80パーセント以上のタングステンを有する合金に於ては、融液より凝固するに當り、冷却の速度遅きときは容易に二層に分離することなり。是れ最初析出するタングステンは、その融液に比すれば比重頗る大なるか爲、下方に沈むによるなり。

曾てスピンデン(Swinden)は瑞典鐵を融解し、之に飽和するまでタングステンを加へて一樣なる融液をつくり、然る後之を冷却せるに、常に二層に分かれ、其の下層は80パーセントのタングステンを含有せしにより、 Fe_3W なる化學式を有する化合物なりと結論せり。されと余輩の研究によれば下層は決して單一なる物質にあらず、又冷却速度に因て其組織を異にするものにして、決して一定の化合物にあらずるなり。

次に鐵とタングステンとの合金の顯微鏡寫眞に就て説明せん。38圖より44圖に於ては、此合金の顯微鏡組織を示し、且つ其説明をも加へたり。圖に於て特に註釋を與へざるものは、凡てピクリン酸にて腐蝕せるものと知るへし。(寫眞は最後に附す)

d タングステン鋼の顯微鏡組織

45 圖は標準組織を有するタンゲステン鋼の組織を示す。圖の△○線は顯微鏡に由りて區別すると能はず、又直線EDはタンゲスタイドの溶解度を表はすものにして、此直線より右方にある鋼はタンゲスタイドの球を有す。此線の右方に傾くは、炭素の含有量増加するに従てタンゲステンの多量か炭化物に變するか故にタンゲスタイドの量を減し、從て之が分離するに、多量のタンゲステンを要するを示す。又直線EDはパーライトの組成を表はし、此直線より上の區域に於ては、パーライト及炭化物の存在するを見る。此直線の上方に傾けるはタンゲステンの増加するに従ひ、全部パーライトの組織を得るには多量の炭素を要するを意味す。但し此場合に於けるパーライトは鐵と複炭化物及セメントイトとより成るものと考へらる。次にAG線は磁氣分析に依れば複炭化物の有無を分てる境界線なるか、顯微鏡的組織に於てはパーライトの有無を分つなり。即ち此線以下の區域に屬するものはパーライト組織を有せず。但し複炭化物及セメントイトは鐵と共にパーライトを生するも、炭化タンゲステンは之を作らず。されと此炭化物が分離して存するか、又溶解して存するかは顯微鏡的研究によりては決定し難し。今各區域に就て顯微鏡組織を表示すれば左の如し。



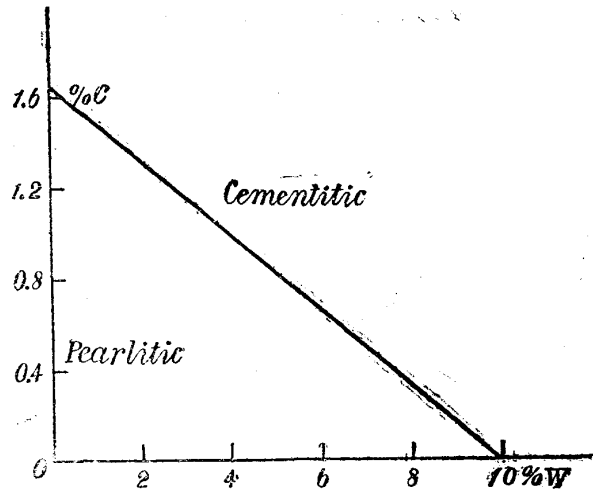
I_a, II [F]+[P] I_b, III [C]+[P] IV [F_{wt}] V [F_{wt}]+[Fe₃W] VI [F_{wt}]+[Fe₂W]+[P]

茲に△はフェライト、Pはパーライト、○はセメントイト、△はタンゲスタイドを溶解せるフェライトを表はす。

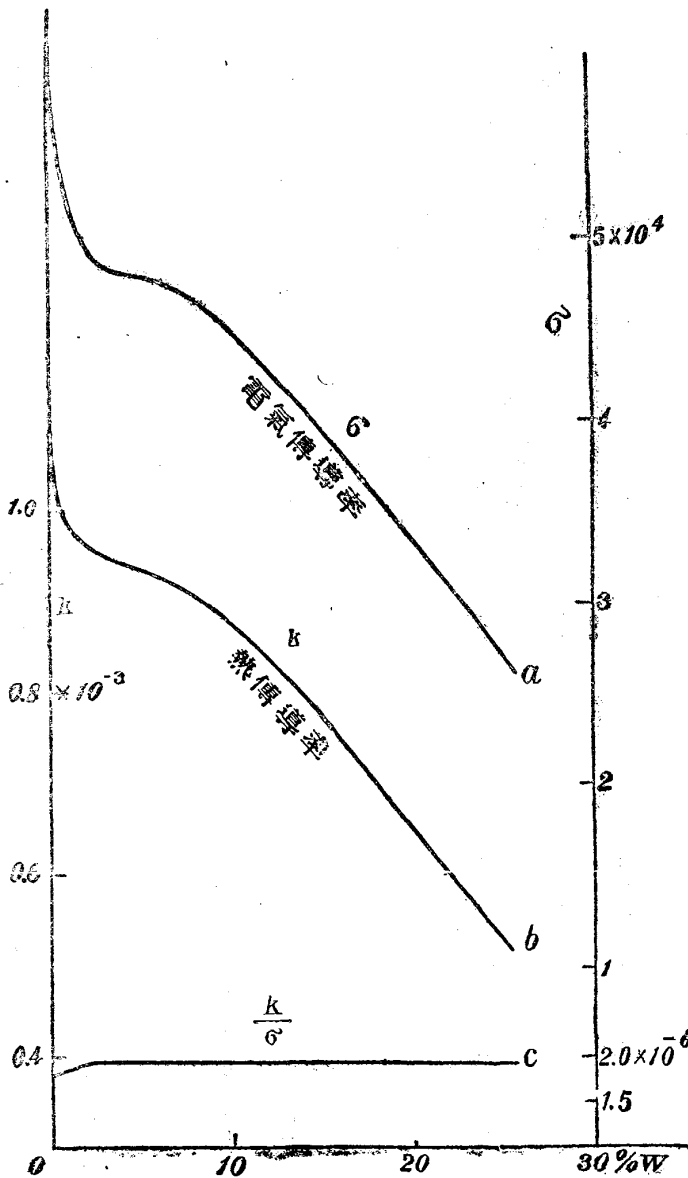
佛國の學者ギエー(Guillet)か與へたるタンゲステン鋼の組織圖(49圖)は多くの教科書にも掲載せら

量一定ならば炭素を増すに従て減すること。(三)炭素の含有量一定ならば、タングステンを増すに従て増加することなり。若し此粒状の物質が一定の炭化物ならばタングステン或は炭素含有量一定ならば、其量も亦一定ならざるへからざるに事實は然らず。殊にタングステン

46 圖



71 圖 タングステン(03%)



るれとも至て不完全のものなり、而も氏はタングスタイドを炭化物と考へたるか如し。思ふに炭素含有量の多き鋼に表はるゝセメントイドは、高タングステン鋼に現はるるタングスタイドの如く微細なる粒状をなし、且つ共にピクリン酸曹達を以て煮るときは容易に着色するか故に同一の炭化物なりと考へたるものならん。

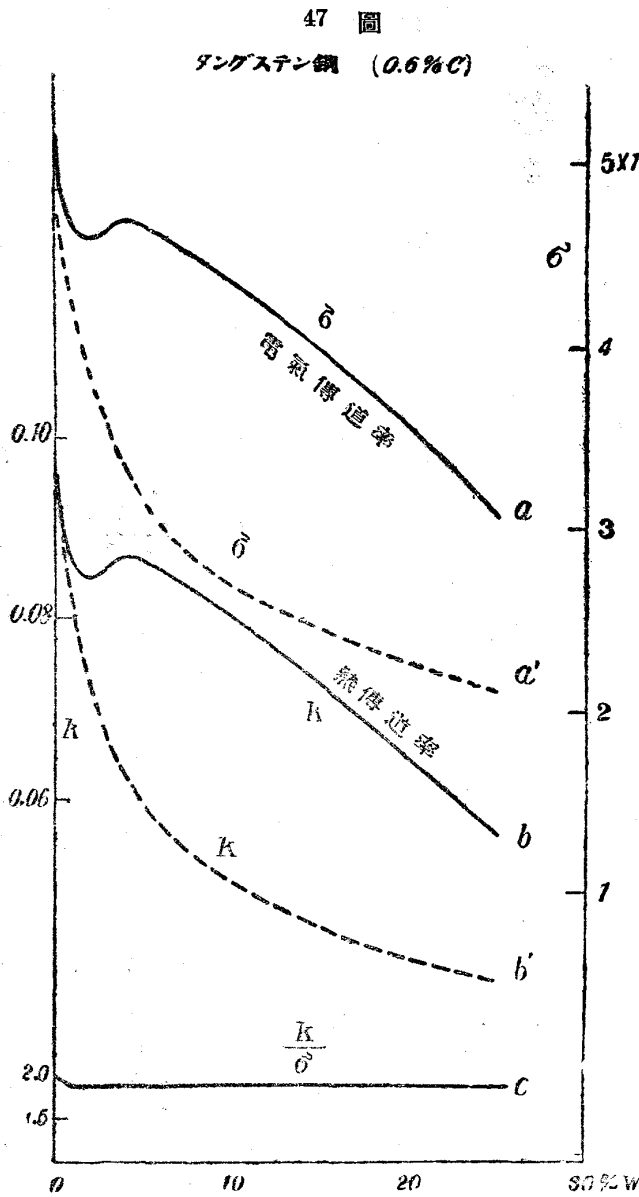
されとも兩者は前記の赤血鹽溶液を以て容易に判別することを得へし、又タングステン鋼に表はるゝ微細なる粒状の物質は炭化物にあらざるは、次の事實に由て明かなり。(一)炭素を有せざる鐵とタングステンの合金にも表はるゝこと。(二)タングステンの含有

28 を一定にして、炭素を増すに従て却て其の量を減するは之か炭化物にあらざるを證するものなり。顯微鏡組織と磁氣分析に於ける磁氣と温度の曲線とは密接の關係を有す、例へは最高温度及冷却速度による冷却曲線の變化と顯微鏡組織の變化とは、其意義に於て全然一致す。

以下タングステン鋼の顯微鏡寫真に就て述へん。47圖より70圖までタングステン鋼の顯微鏡寫真にして、各圖に説明を附加せり。圖に於て特に註釋を加へざるものは凡てピクリン酸溶液を以て腐蝕したるものなり。(寫真は最後に附す)

e タングステン鋼の物理的定數

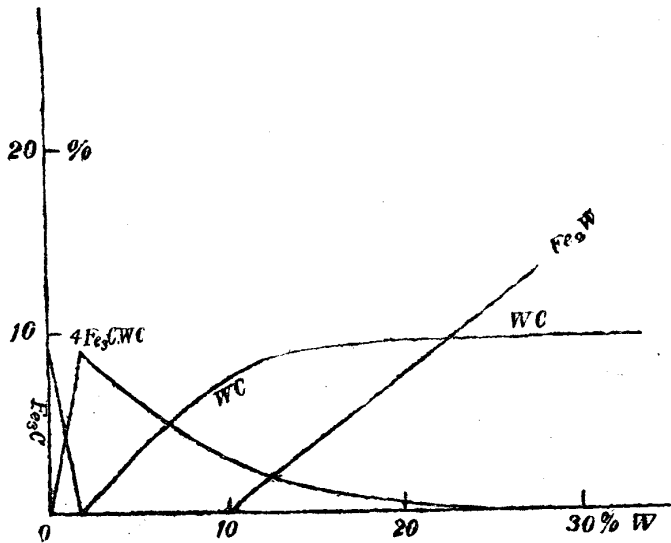
以上の研究によりてタングステン鋼の組織は明瞭に知るを得たるか故に、次に諸種の物理的定數例へは熱傳導率、電氣傳導率、彈性率、剛性率、膨脹係數等を測定し、是等諸量に及ぼす炭素及タングステ



ンの影響を調査し、同時に其變化か前記の組成より結論し得らるゝ結果と一致するや否やを吟味せんとす。猶ほ凡て是等の定數は同一の試料に就て測定せられたるものなるか故に、或理論上の結果を検するに都合よき材料たるを失はず。試料は凡て長さ約二十糎、直徑五糎の圓柱として試験せり。

(i) 熱傳導率及電氣傳導率

73 ■ タングステン鋼



測定の方法は炭素鋼の場合と同一なり。71及72圖は夫々炭素0.6及0.6パーセントを有するタングステン鋼に於ける實測の結果を表はし、a、b、cの曲線は夫々電気傳導率(Electric conductivity)熱傳導率(Thermal conductivity)を、其比 $\frac{K}{\lambda}$ とタングステン量との關係を表はす。但し試料は900。さて熱して一度鈍したるものなり。是等の圖より次の結論を得。

(一)熱傳導率と電気傳導率の變化を表はせる曲線は互に平行す、(二)熱傳導率と電気傳導率との比は殆ど一定の値を有す、此結果は電子論の結論と一致す、(三)鐵の兩傳導率はタングステンを加ふるに従ひ、始めは急速に減し次て緩慢となり、極小點を経て少しく増加し、其後再び減少す、(四)此變化は炭素量の多き方明瞭に表はる。

次に炭素0.6パーセントを有する鋼に於て曲線か上記の特種の變化をなす所以を説明せんとす。前條タングステン鋼の標準組成を見るに、此鋼の組成は次の如し。

1. $W = 0$ $[Fe] + 0 + [Fe_3C]$
2. $W < 1.84(\%)$ $[Fe] + [4Ne_3C.WC] + [Fe_3C]$
3. $W = 1.84$ $[Fe] + [4Fe_3C.WC] + 0$
4. $1.84 < W < 12$ $[Fe] + [4Fe_3C.WC] + [WC]$
5. $12 < W < 25$ $[Fe + Fe_2W] + [Fe_2W] + [4Fe_3C.WC] + [WC]$
6. $W > 25$ $[Fe + Fe_2W] + [Fe_2W] + [WC]$

即ちセメントは初めより次第に減し、タングステン1.84パーセントに於て零となる、之に反して複炭化物は初め零にして

ダステン²⁵パーセントに於て零となる。又炭化タングステン¹⁰⁰パーセントより始まり、¹⁰パーセント以上に於て最大に達し、其後は變化せず。又タングスタイドは約¹⁰パーセントに於て始まり、其後タングステンと共に其量次第に増加す。⁷³圖は上記の諸量の變化の概要を示す。

一般に金屬元素の化合物は元素自身よりも小なる電氣傳導率及熱傳導率を有す、故にセメントタイト炭化タングステン及複炭化物は何れも鐵より小なる傳導率を有するものと考へらる。故に此鋼の傳導率はタングステンの増加するに従ひ(一)セメントタイトの減少により増加し、(二)鐵の減少、炭化タングステンの増加、複炭化物及タングスタイドの増加によりて夫々減少すへし。されとタングステン⁵パーセント以下の鋼に於ては、複炭化物の量は他の炭化物の量より著しく大なるか故に、傳導率の重なる變化は此複炭化物によりて左右せらる。然るに複炭化物の量はタングステンの零より始まりて、¹⁰パーセントに於て最大に達し、¹⁰パーセントに於ては已に著しく減少す。故に此複炭化物か他の炭化物より小なる傳導率を有するものと考ふれば、⁷²圖に於ける曲線⁷²の極小及極大の存在はよく了解するを得、且つ極小の濃度か略ほ¹⁰パーセントと一致するは注目し値す。又兩傳導率の極大點以後の著しき減少は、炭化タングステン及タングスタイドの増加と鐵の減少とによりてよく説明することを得るなり。

炭素^{0.25}パーセントのタングステン鋼に於ては炭化物及複炭化物の量は、前の場合の半分に等しきか故に、極大及極小一層不明瞭となるへく、此結論は正に⁷¹圖の實測の結果と一致す。

以上の論法は一般に他の物理的性質の變化にも適用せらるゝか故に、今タングステン^wを含まざる鋼の或物理的或は機械的性質を表はす量を P_0 とし、A、B、C、D等を夫々タングステン^wパーセントを有する鋼の含有するセメントタイト、複炭化物、炭化タングステン、タングスタイドの量を表はすものとすれば、是等は皆^wの函數なり、即ち

A = セメントの量 = $f_1(w)$ B = 複炭化物の量 = $f_2(w)$

C = 炭化タンゲステンの量 = $f_3(w)$ D = タンゲステンの量 = $f_4(w)$

$$P = P_0 + aA + bB + cC + dD$$

故に w パーセントのタンゲステンを有する鋼の物理的量は次式によりて與へらる。

茲に a, b, c, d は A, B, C, D の係數にして實驗によりて定めらるべき量なり、然るときは一物理的或は機械的量の適當の値を有せしむるに必要なタンゲステンの量は自ら定まる。

以上は 200° に於て一旦鈍したる結果なるか、若し此鋼を 1200° より急速に冷却するときは、複炭化物は消失するか故に、傳導率の曲線上にある極小は消失すべき筈なり。又以上の熱處理によりて生ずるタンゲスタイドは固溶體として鐵に溶解するか故に、兩傳導率は著しく減少すべきなり。72 圖點線は

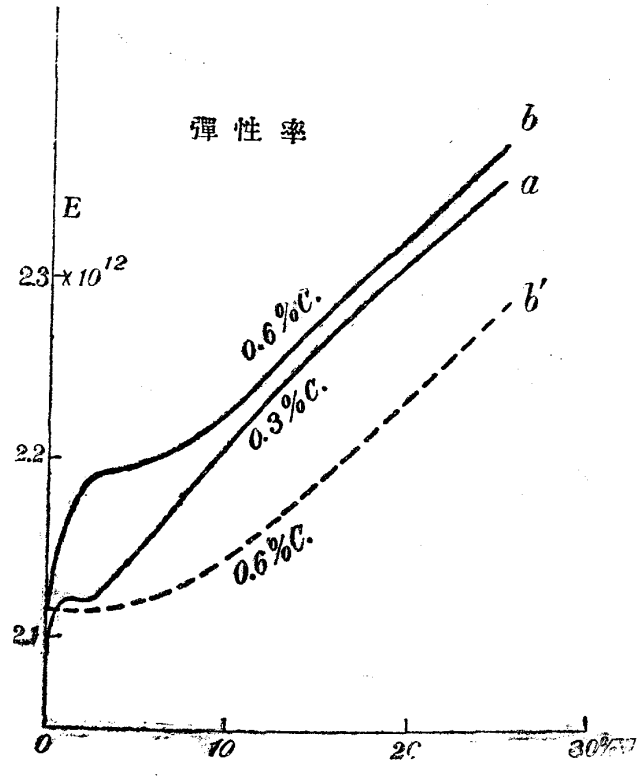
實驗の結果にして正に此推論に合致せり。

之れを約言すれば諸種のタンゲステン鋼に就て兩傳導率を測定せる結果は前記の標準組成の正當なるを示すものなり。

(ii) 彈性率及剛性率。

彈性率の測定はポツゲンドルフの方法に依れり、即ち棒を水平に二個の丈夫なる枕の上に置き、其兩端に近く各一個の小鏡を垂直に固定し、棒の中央に分銅を吊して之を曲げ、垂直の尺度と遠望鏡によりて鏡の傾を讀みて彈性率を計算せり。又剛性率を測

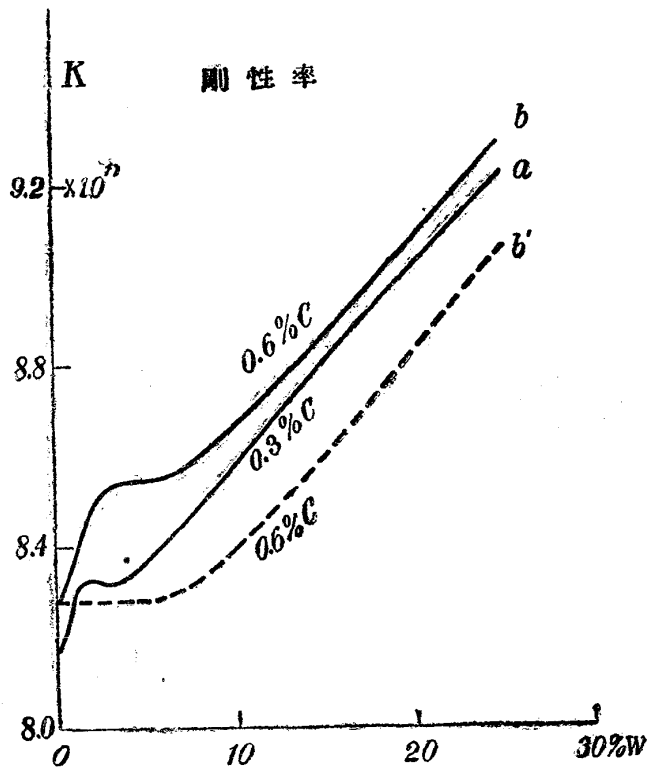
74 圖



るには振れの方法によれり。即ち棒を水平に其一端にて固定し他端に輕き車輪をはめ、外方よりその

中心を軸受けにて支ふ。又此車輪の周邊の水平なる相對せる二點より、上下は相等しき二力を作用せしめて棒に純粹の偶力を與へ、棒の振れの角は其兩端に近く固定されたる二つの鏡の傾きによりて測り、之より剛性率を計算せり。

75 圖



74圖は彈性率に關する實驗の結果にして、*a*、*b*の二線は夫々炭素0.3と0.6パーセントのタングステン鋼の彈性率を表はす。又75圖は炭素0.6及0.3パーセントのタングステン鋼に於ける剛性率とタングステンとの關係を表はす。是等の圖より推論せらるゝ重なる結果は次の如し。

(一)タングステン量による彈性率及剛性率の變化は全く相平行す(二)彈性率或は剛性率の曲線の形は兩傳導率の曲線を上下轉倒したるものに酷似す(三)タングステンの増すに従ひ、鋼の彈性率及剛性率は初めは急速に増加し、次に増加緩慢となり、極大を経たる後減少し、其後再び漸次増大す(四)同一のタングステンの量に對しては、炭素の多き方彈性率の増加大なり。

扱て兩傳導率の場合に説明せるか如く、彈性率及剛性率の初めの急速の増加は重に複炭化物により、全體としての漸次的増加はタングスタイドによる者と考ふるを得。曲線*b*の極大か曲線*a*の極大より約二倍原點より遠き所にあるは、極大か複炭化物の作用によることを示す。又タングステン0.6パーセント以上に於て、曲線*b*か曲線*a*より常に一定距離だけ上方にあるは、炭化タングステンの含有

量の差に依るなり。何となれば、タングステン₃₀パーセント以上に於ては、兩タングステン鋼に於ける炭化タングステンの量の差か一定なればなり。

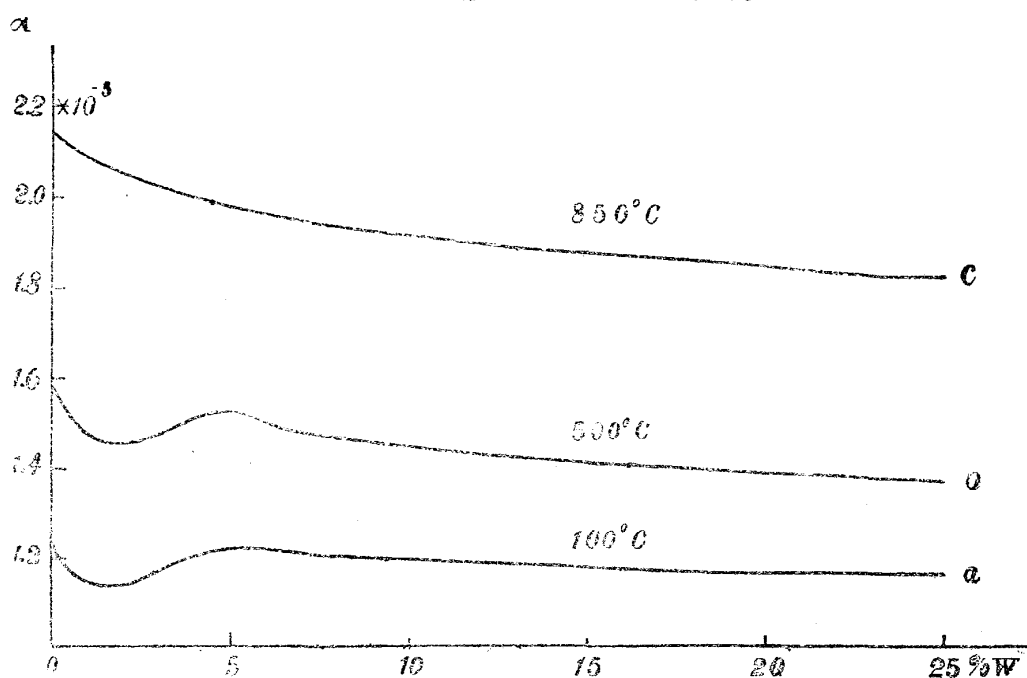
以上は一旦 900°C .に於て鈍したる鋼に就ての結果なるも、若し鋼を 1200°C .より急速に冷却するとき、複炭化物は消失し、且つ新に生したるタングスタイドは鐵中に固溶體を作りて存在す、故に彈性率及剛性率の最大は消失すへきなり。此推論は、74圖及75圖の點線の示すか如く、正に實驗の結果と一致せり。又高タングステン鋼に於ける彈性率及剛性率の此熱處理によりて著しく減少せるは、鐵に溶解せるタングスタイドの作用なり。

(iii) 熱膨脹

熱膨脹の測定は第一章に述べたる方法によりて爲せり。タングステン鋼の熱膨脹曲線の形は低タングステン鋼に於ては炭素鋼の場合と同一にして、 γ 及 β 變態に伴ふ長さの異常變化を認むるを得へし。又タングステン₃₀パーセント以上の鋼に於ては、 β 及 γ 變態に伴ふ異常變化著しく減少し、 β パーセントの鋼に於ては、已に是等の變化を認むること能はず。

76圖abcの三曲線は炭素_{0.1}パーセントのタングス

76 圖 膨脹係數 タングステン鋼(0.6% C)



33 テン鋼の 100, 500, 850. に於ける膨脹係數とタングステン量との關係を表はし、其中 a b の二線は一

極小及極大を有し、熱傳導及電氣傳導の曲線と同様の形をなす、又 c 線に於ては極大極小共に消失し、膨脹係數はタングステンの量と共に次第に減少す、 a 、 b の二曲線が極小を有するは複炭化物の作用にして、 c 線に於て之を缺くは、此炭化物が 850° の高溫度にて分解するによる。

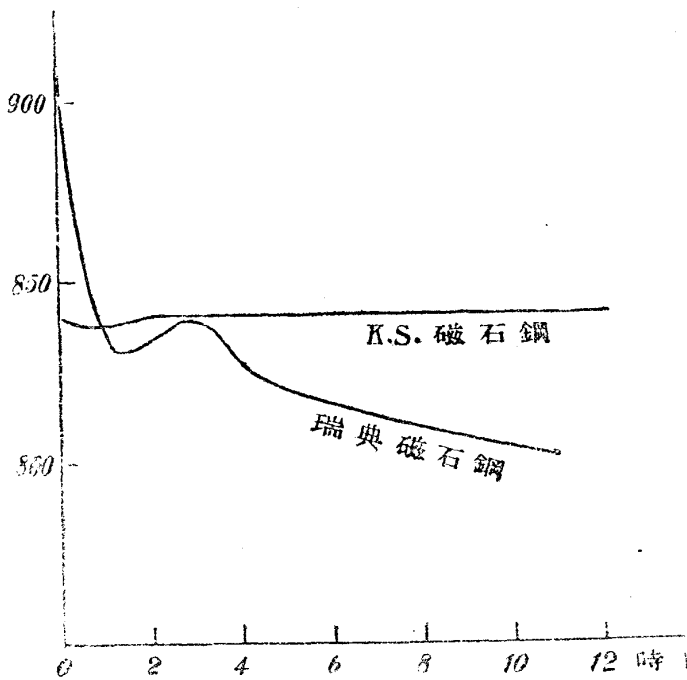
f. 鋼の磁石鋼

現今世界に於て最も良好なる磁石鋼は、奧太利のベラー、獨逸のポツシ、其他英、佛、米、瑞典等の鋼にして、何れもタングステン 0.4 乃至 0.7 パーセント、炭素 0.4 乃至 0.7 パーセントを有す、其健淬せるもの、顯微鏡組織は極めて細微にして無數の針狀結晶の集合より成る。又其耐久磁石に必要な殘留磁氣 (Residual magnetism) 及頑性力 (Coercive Force) は夫々約四百五十 (長さ) と直徑との比即ち元比 $1/2$ のとき) 及 $1/3$ を有す。

$1/3$ 磁石鋼は一種のコバルト鋼にして、住友吉左衛門男の厚意によりて研究を進めたる結果發見せらるゝに至れるものなるか故に、同氏を記念せんか爲め其頭文字を取りてかく命名せり。健淬せる $1/3$ 鋼の組織は歐米の磁石鋼の組織より一層細微にして、且つ硬度も歐米のものよりも高し。此鋼の殘留磁氣及頑性力は夫々約 770 (元比 $1/3$) 及 260 にして、歐米の磁石鋼を遙かに超越す。

一般に磁石鋼の組織は細微なれば細微なるほど、殘留磁氣及頑性力大にして、且つ鋼の硬度も高し。今既記の強磁性體の理論より耐久磁石を考察せんに、強磁性體を作る分子磁石の相互の距離が小なれば小なる程磁氣を得ること難しと雖、一旦磁氣を得れば再ひ之を失ふこと難し、即ち斯る鋼は耐久磁石に適す、されと分子間の距離の大小は物質の性質に屬するか故に人力によりて如何ともするのと能はず。扱て強磁性體を形成する微小なる無數の結晶の境に於ては、分子磁石の方向は其内部の整然たる配布に比すれば、著しく異なりて雜然として種々の方向に向ふ、之れ小結晶の表面に於ける分子磁石は之と相接近せる他の結晶に屬する分子磁石の作用を受くればなり。かく雜然として互に著

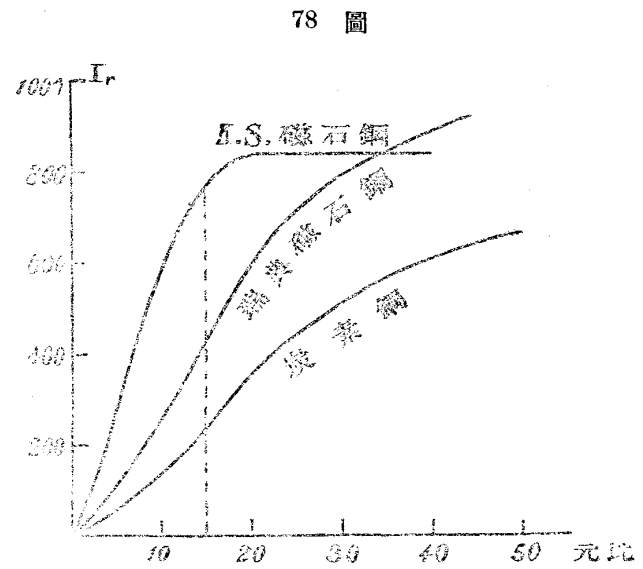
77 圖 沸騰水中に於ける減衰曲線



次に頑性力の大きなる磁石鋼か何故耐久磁石として有利なるかを説明せん。凡て残留磁氣の減衰する原因を考ふるに、磁氣の内部は常に自己の反磁力の爲めに磁氣と反對に向ふ所の力の作用を受く、故に若し絶えず之に振動を與ふるときは、分子磁石は反磁力の作用を受けつゝ振動するか故に、著しく其磁氣の強さを減す。又磁石鋼を例へば、100°の高温度に長く曝すときは、同様に磁氣を減少す、何となれば温度の上昇は分子の振動を盛ならしむればなり。然るに此磁氣の減少に抵抗するものは、頑性力あるのみ、従て頑性力の小なるものは容易に磁氣を減し、其大なるものは之を失ふこと少し。77圖は瑞典磁石鋼とK.S.磁石鋼とを附磁せる後、100°の熱湯中に浸せる場合の磁氣減少の曲線を表はす、試料は何れも長さ30厘太さ10厘の棒にして其元比はさなり。此圖によりて見るに、瑞典鋼は熱湯中にて著しくその強さを減するも、K.S.鋼は二時間を経るも少しも其強さを減することなし、之

しく接近せる分子磁石の一群は、磁場の作用を受けて磁氣を得ること容易ならざるも、一旦強く磁氣を帶ふれば、磁場を取去るも容易に磁氣を失はず。此説によれば鋼鐵を組成する微小なる結晶が無數錯雜して存在すれば、存在する程結晶の境面上不規則に配列する分子磁石の數を増すか故に鋼鐵は頑性性を増し、従て残留磁氣大となる。又硬度に關する余の説に依れば、結晶か小にして雜然たる程、硬さ理なるか故に大なる残留磁氣を有する組織は又大なる硬度を有すべく、之れ正に實驗上の事實と一致す。

36 後者に於ては其頑性力甚だ大なるに依る。



とも後には極小極大を経て徐々に減少すへきなり。

反磁力は棒の太くして短かき程大なるか故に、棒の元比小なれば小なる程残留磁気は小なり、殊に頑性力小なる磁石に於て然りとす。78圖はAの磁石鋼、瑞典鋼、炭素鋼に於ける残留磁気と元比との關係を表はす。之によりて見るに普通の棒状磁石の有する元比例へはBに於てはAの磁石鋼の磁気の強さは瑞典鋼の1.77倍に當るを見る、馬蹄形磁石に就ても亦同様なり。

第五章 クロム鋼

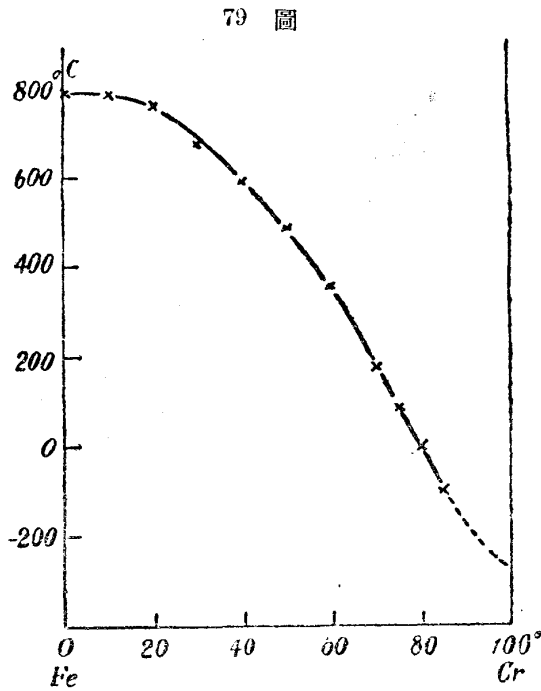
クロム鋼に關する研究は其數多しと雖、其の組成、熱處理による組成の變化、殊にクロム鋼に著しき自硬性 (Self-hardening property) に關しては未だ完全なる解決を見ず。其異論の起る所は、各研究者夫々或特殊の狭き範圍内に於ける實驗を基礎とせるによる。本研究は炭素のパーセント以下の鐵、炭素、ク

一般に耐久磁石を或溫度例へは100。にて長く熱する時は、磁氣の強さと時間との曲線は對數的に減少せすして、二、三時間の所に小なる極大を有するは、能く知られたる事實なり。此變化は二個の原因によるものと考へらる。即ち第一は熱による分子振動の效果にして、磁氣は此原因によりては時と共に漸次減少す、第二は反淬の效果にして健淬せる鋼を100。に長く熱する時は、セメントアイトは多少マルテンサイトの固溶體より分離するか故に磁氣を増す。此セメントタイトの析出は初めは速かなるも漸次緩慢となり、遂に停止するか故に、磁氣の強さも時と共に同様に増加す。故に以上三個の原因の合成效果として、磁氣の強さは初は對數的に減少すれ

ロムの合金 FeCr 種に就て磁氣分析及顯微鏡的研究を行ひ、更に或特殊の者に就ては、熱分析及熱膨脹の測定をなし、以て前記の問題を解決せんと企てたるものにして、重に理學士村上武次郎氏の研究の結果なり。

a 磁氣分析

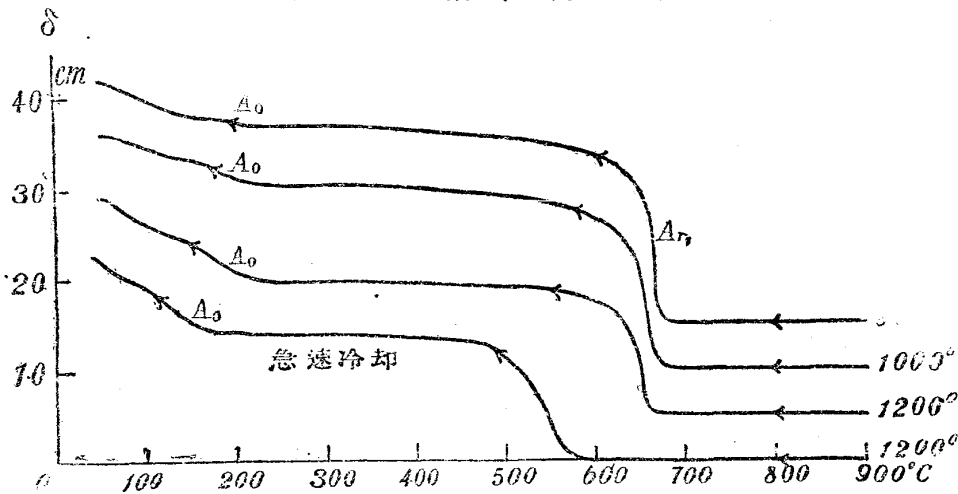
先づ炭素を含まざるクロム、鐵の合金に就て研究せんかため、瑞典鐵(炭素 0.051 パーセント)と金屬ク



ロムとを種々の割合に混してその合金をつくり、磁氣分析をなせり。各合金の磁氣の強さと温度の曲線は何れも純鐵の如く頗る簡單にして唯一つの臨界點を有す。而して其變化は可逆的 (reversible) にして臨界温度は加熱及冷却の場合に於て大差なし。

又其臨界温度はクロムの含有量増加するに従て下降し、80 パーセントのクロムを含有せるものは、常温に於ては非強磁性にして、0 以下に冷却すれば強磁性となり、80 パーセントのものは零下 100 以下に於て非強磁性體より強磁性體に變ず、又 60 パーセントのものは液體空氣の温度即ち零度以下 100 に至るも猶非強磁性體なり、79 圖は其濃度と臨界温度との關係を示す。曲線平滑にして急變の點なきは此兩者か凡ての割合

80 圖 クロム鋼 (1.12%Cr 1.49%C)

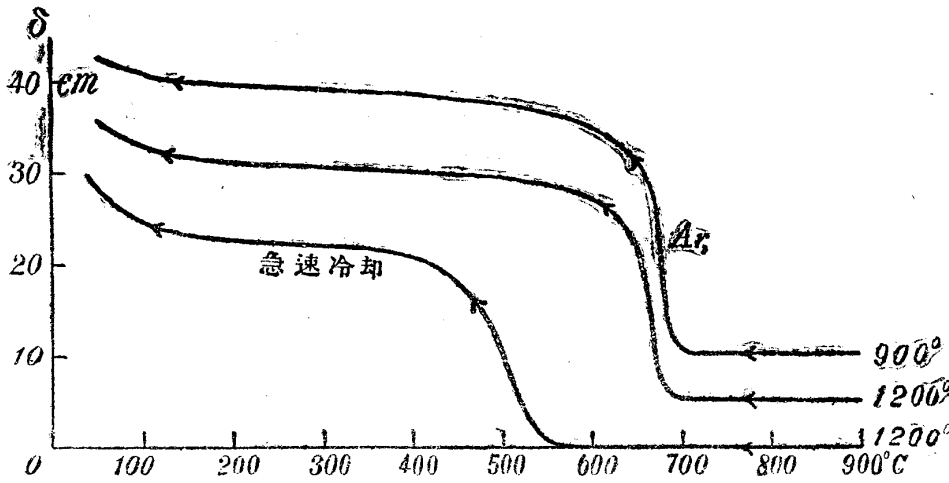


38 に溶解し得べく、その間に化合物又は飽和點なきことを示すものなり。

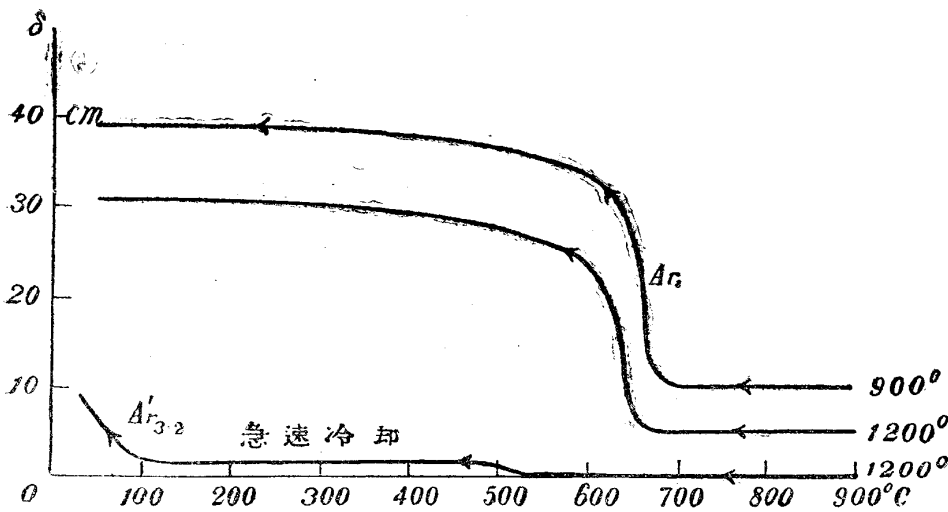
次に100餘の鐵、炭素、クロムの合金に就て磁氣分析を行ひたる結果の中、代表的のものを擧ぐ。80圖乃至85圖に於て、縦軸は磁力計の鏡のフレにして、磁氣の強さに比例し、横軸は溫度を示す。

80圖はクロム少く炭素多き合金の例にして、三つの磁氣變態點あり。即ち700°、200°及150°附近に於て、磁氣の強さに急變あり。700°は A_r 變態、200°はセメンタイト、150°は鐵、クロムの複炭化物の磁氣變態點なり。此種のクロム鋼をI種とす。更にクロム多きか、又は炭素の少きか、又は炭素の少きものは、81圖に示すか如く、700°と150°の變化を有すれども、200°の變化なし。即ち炭素は悉く複炭化物となり、セメンタイトの存在せざるを示すものなり。此種のクロム鋼をII種とす。

81 圖 11. クロム(0.86%Cr, 0.98%C)



82 圖 111. クロム鋼(2.82%C, 0.76%Cr)

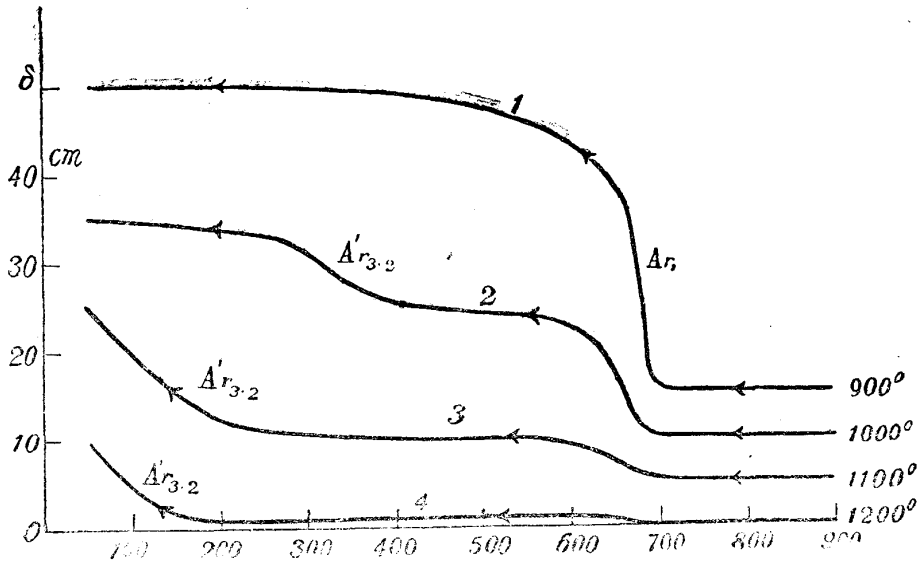


扱て150°の變化か複炭化物に歸因することは、次の實驗に由て之を確めたり。クロム0.86パーセント、炭素0.98パーセントの鋼(81圖)をとり、稀鹽酸を用ゐて電解して炭化物を分離し、先づその一部をとりて分析したるに炭素7.25パーセント、クロム

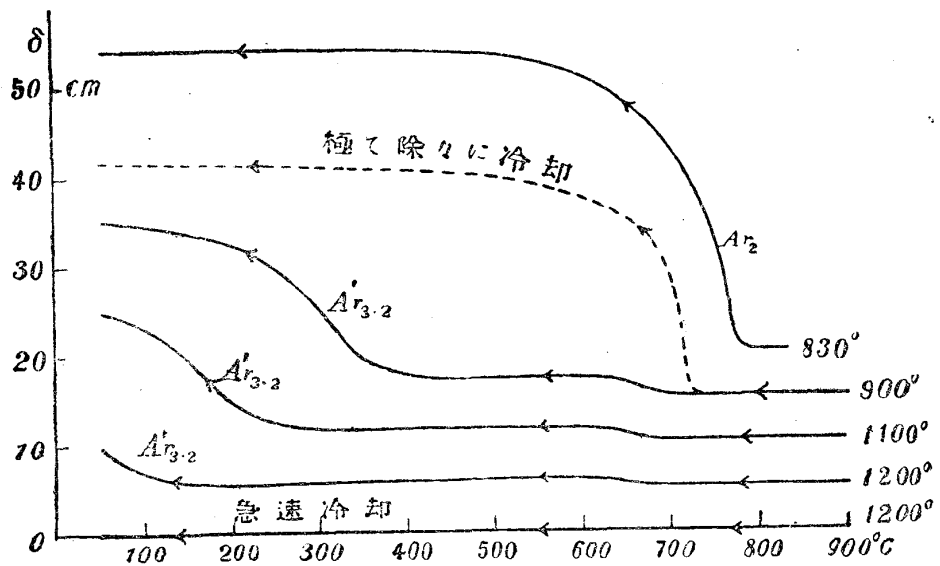
磁氣分析を行ひたるに、其加熱曲線に於て零下 30° 附近より急に磁氣の強さを減し、 150° に於て零となり 200° 附近に於ては更に變化なし。是れ明にセメントタイトの存在せざるを示すものにして、此の残渣中にある鐵は 150° の臨界點を有する化合物即ちクロム及鐵の複炭化物として存在せるを證明するものなり。

更にクロムを増すか、又は炭素少なきものは、82圖に示すか如く 150° の變化なく、唯 700° の變化のみ

83 圖 IV. クロム鋼 (9.2%Cr, 0.63%C)



84 圖 V. クロム鋼 (1.37%Cr, 0.74%C)



6.19 パーセント、鐵85.5%を有せり。此の多量の鐵はセメントタイトか、遊離の鐵か、または鐵及クロムの複炭化物ならざるへからず。然るに稀鹽酸中に電解したるか故に、かく多量の鐵か遊離状態に於て残渣(Residue)に來る筈なし。故に之は炭化鐵か或は複炭化物として存するものなるへし、因て他の一部分を取りて

を示す。此種類の鋼は高温より速に冷却するときは、82圖に示すか如く著しく臨界点を下降す。而して此の如き冷却曲線を示す鋼はマルテンサイトの組織を有し、未だ炭化物を析出せず。故に此變化は下降せる Δ 變態ならざるべからず。此種のクロム鋼をIII種とす。

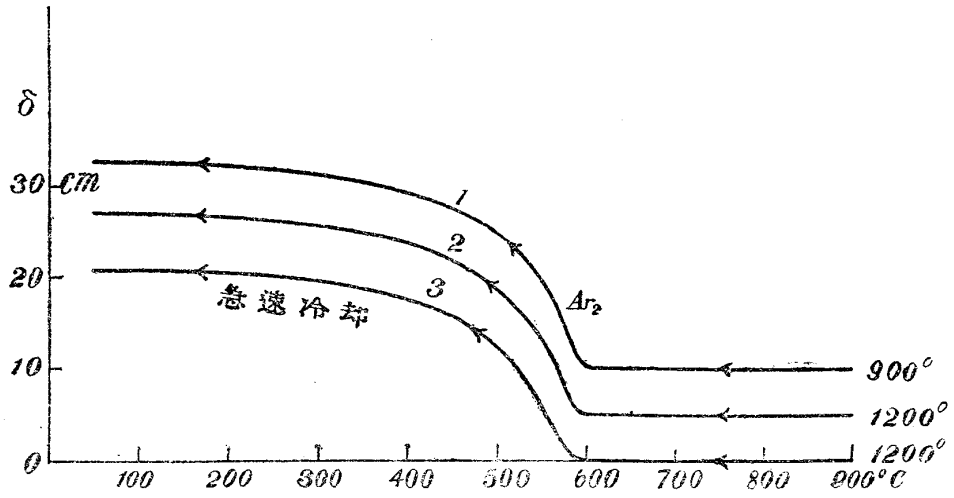
83圖は更にクロム多きか、炭素少なきものにして、此種の鋼は普通の速度にて冷却するも、最高温度高ければ、臨界点を下降す。又900より冷却するも、その速度大なれば同様に臨界点を下降す。又炭素含有量稍多きものは、高温より急速に冷却するときは、常温に達するも磁性を表はさず。此種のクロムをIV種とす。

84圖は一層クロムの含有量多きか、又は炭素少なきものにして、此種の鋼は臨界点の下降を生ずる最高温度は更に低く、900。又は850。より冷却するも著しく之を下降せしむ。されとも700。附近を徐々に冷却すれば84圖に點線にて示すか如く此附近に於て炭化物を析出し、磁氣の強さを増す。

更にクロム含有量多き鋼に於ては、900。附近より冷却すれば、唯 Δ 變態のみ表はるれとも、更に高温より冷却すれば、一部變態の下降を生ず、此種のクロム鋼をV種とす。

85圖は炭素少なくクロムの含有量多きものにして、最高温度の如何に關せず、單に變態を見るのみ。此種のクロム鋼をVI種とす。 Δ 點はクロム、鐵の合金の場合の如く、クロム含有量増加するに従て下降し、最高温度又は冷却速度に由て殆ど影響せらるゝことなし。

85 圖 VI. クロム鋼 (27.5%Cr, 0.28%C)



b クロム鋼の標準組成

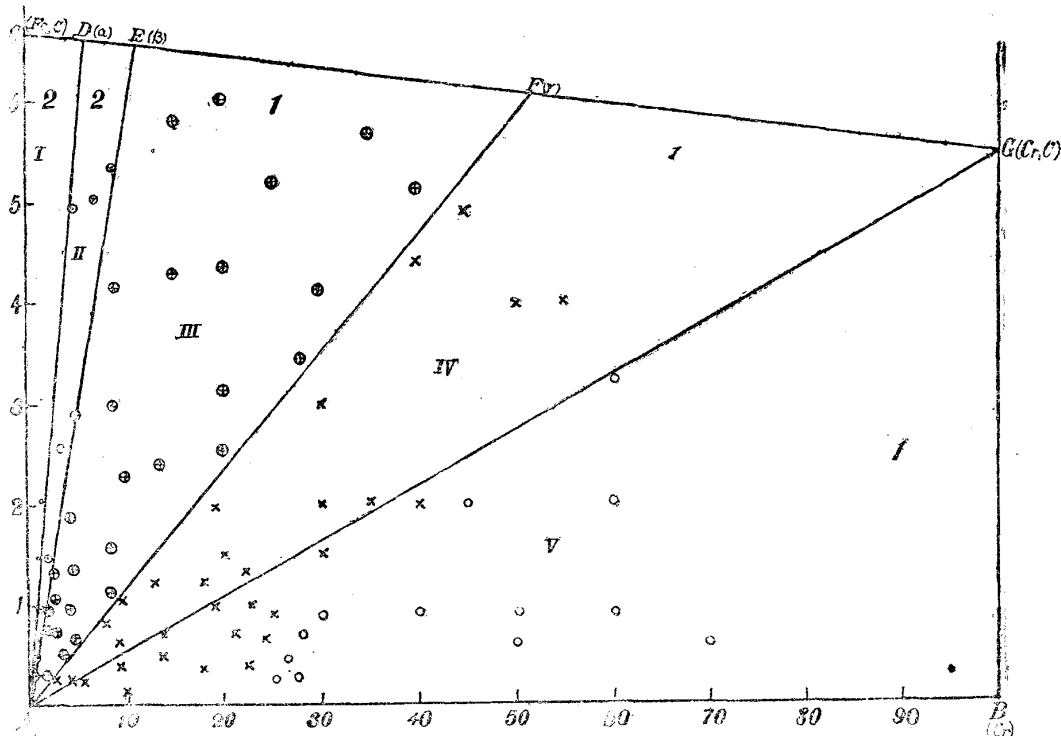
86 圖は鐵、炭素、クロムの合金の標準狀態(900°より徐々に冷却したるもの)に於ける組成圖(Constitutional diagram)を示す。縦軸は炭素含有量、横軸はクロム含有量を表はす。從てセメントタイトはC點に由て表はされ、炭化クロム Cr_2C_3 はG點に由て表はさる。顯微鏡的研究の結果は此の系に三個の複炭化物の存在するを示し、其組成は夫々CG線上に於けるD、E、Fの三點に由て表はさる。而してI、II、IIIに屬するクロム鋼は900°よりの冷却曲線に於て、夫々三個二個一個の變態點を有するか故に、前記の磁氣分析によりて其境界線AD、AEを定むることを得へく、又 ΔFE は磁氣分析及顯微鏡研究によりて、之を定むることを得。從てタングステン鋼の場合と同様に三個の複炭化物の化學式を求むれば夫々 $(\text{Fe}_3\text{O})_8\text{Cr}_2\text{C}$ 、 $(\text{Fe}_2\text{O})_8\text{Cr}_2\text{C}$ 及 $\text{Fe}_3\text{C}\cdot\text{Cr}_2\text{C}$ を得。今之を夫々 α 、 β 及 γ 複炭化物と名づく。然るにI、II、III、IV、Vの各區域に屬する合金は平衡狀態に於ては各三角形の頂點に相當する物質より成るものと考えらるを得るか故に、各區域の合金の組成は次の如し。即ち

區域 I	鐵、セメントタイト及複炭化物。	區域 II	鐵、 α 及 β 複炭化物
區域 III	鐵、 β 及 γ 複炭化物	區域 IV	鐵、 γ 複炭化物及炭化クロム
區域 V	鐵、炭化クロム及クロム		

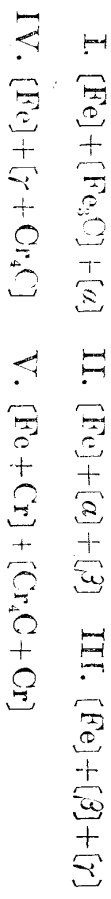
前記磁氣分析の結果は此組成圖とよく一致し、區域IIに屬するものは900°よりの冷却曲線に於て三個の變態點(80)圖を有し、區域III(○)に屬するものは二個の變態點(81)圖を有す、又區域III(+), IV(x), V(○)に屬する者は一個の變態點(82, 83, 84)圖を有す。第一種(I)より第四種(IV)に至る鋼は900°よりの冷却曲線に於て、何れも700°附近に磁氣變化、即ち ΔFI 變態を示す。此變化は鐵か固溶體より炭化物を分離するとき起るものなれば、此變化は此溫度以下に於て、遊離炭化物の存在を示す。例へば第一種の鋼(80)圖に於て、 ΔFI 點以下に200°, 150°の變態點あるは、セメントタイト及 α 複炭化物の遊離して存在するを示

す。第二種の鋼(81圖)に於ては、150°の變化あれとも200°の變化なきか故に、*a* 複炭化物のみ存在するを

86 圖



示す。又 ∞ 炭化物は非強磁性なるか故に、冷却曲線上に表はれず。第三種(82圖)及第四種(83圖)の鋼に於ては、 Δ_{Fe} 變態の外他の變化なきは、複炭化物 ∞ 及炭化クロム ∞ か何れも非強磁性なるか故なり。更に顯微鏡的研究によれば、 ∞ の三複炭化物は常溫に於て互に固溶體を作らず。されと、炭化物と炭化クロムは任意の割合にて固溶體をつくる。又炭化クロムは純粹のクロム或はクロム多き部分にはよく溶解す。故に是等のクロム鋼の標準組成は次式に由て表はさる。

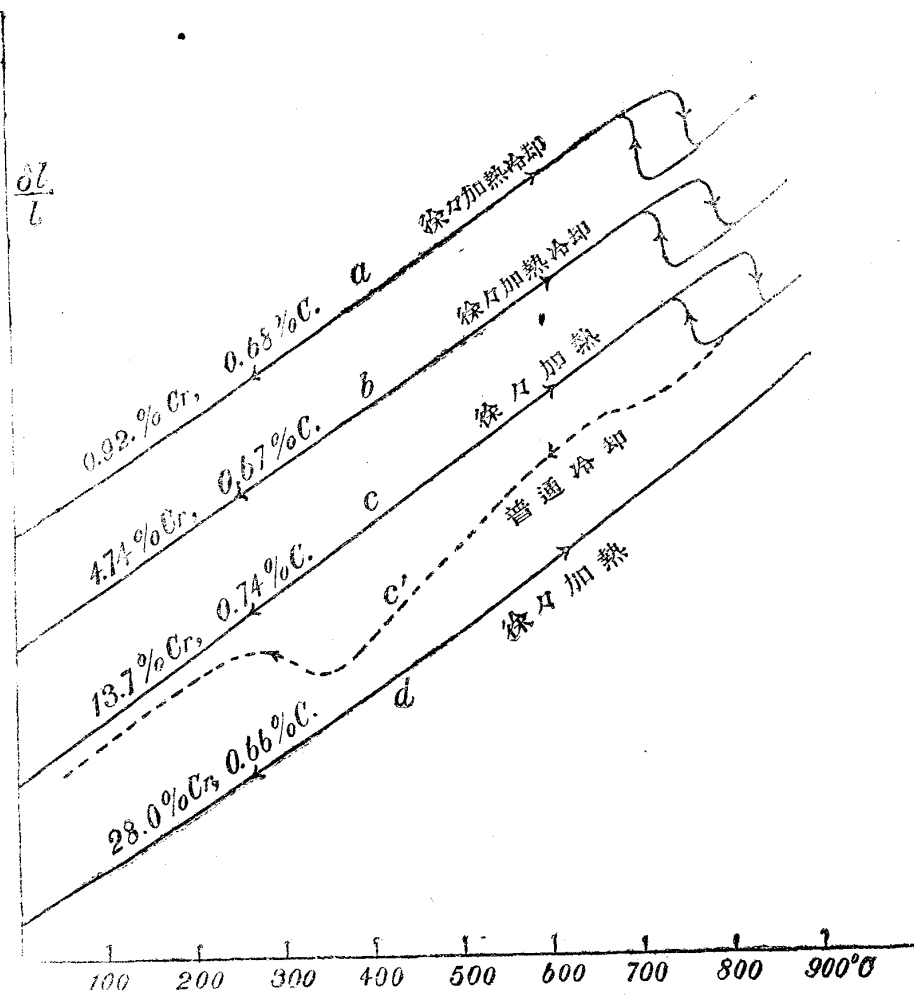


茲に括弧〔〕は其中の物質か遊離して存在することを表はす。

區域 V に屬する鋼はクロム及炭素含有量に因て、84圖及85圖に示すか如く其の冷却曲線を異にす。84圖の例はクロムの量少きものにして、普通速度を以て900°より冷却するも臨界點の下降を生ず。かく臨界點の下降せる鋼を顯微鏡にて檢するときは、前に述べたるか如く、マルテンサイトの組織を有し、炭化物の尙固溶體となりて存在するを示す。されと700°附近を十分徐々に冷却せる鋼に強き磁性を得て、パーラ

及 Δ_{12} の變態點は次第に昇る。又クロム量著しく増加するときは、 Δ_{12} 變態消失し、異常熱膨脹を見さるに至る(曲線d)。曲線c'はVに屬するクロム含有量の少き鋼を普通の速度を以て冷却せる場合の曲線にして、臨界點の下降を示すこと磁氣分析の結果と同し。又曲線dの如く Δ_3 變態を有せざる鋼は、磁氣分析によれば單に Δ_2 變態を有するのみ。玆顯微鏡的研究によるに、鐵に溶解せるクロムの増すに従ひて、炭化クロムはオーステナイトに溶解難くなり、從て鋼の加熱冷却に際して Δ_{12} 變態を示さす。

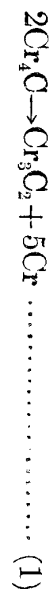
87 圖



イトの組織を表はす。即ち此種の鋼に於てはオーステナイトより炭化物の分離徐々なるか爲、普通の速度にて冷却するときは標準状態に復すること能はず。又此種の鋼に於てはクロムは炭化クロム Cr_3C_2 を生成するよりも過量に存在して、鐵と固溶體をなす。又Vに屬する鋼に於てクロム含有量多きときは、單に Δ_2 變態のみにして、 Δ_1 變態を生せず、且つ高温度より冷却するも臨界點の下降を示さず。此事實は熱膨脹及熱分析の實驗に依て確むることを得へし。87圖は炭素含有量約0.7パーセントにして、クロム含有量の異なる諸種の鋼の熱膨脹測定の結果を表はし、横軸は温度、縦軸は膨脹の度を示す。此圖によりて見るに、クロムの含有量増加するに従ひ、 Δ_{12}

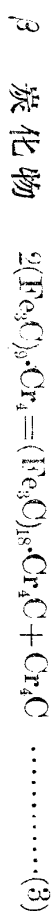
c. 臨界點の下降及クロム鋼の自硬性

前記磁氣分析の結果を通覽するときは、區域II、III及IVに屬するものは普通の冷却速度にては臨界點の下降を來すことなしと雖、區域IVに屬するものは800。以上の温度より普通に却冷するも臨界點の下降を生ず。其の下降を來すへき最高温度は86圖の境界線△Gに近づくに従て低下し、區域Vに入れば850。より冷却するも著しく臨界點を下降す。又區域IVに屬するものは鐵とγ複炭化物及炭化クロム Cr_3C_2 より成り、區域Vに屬するものは鐵とクロム及炭化クロム Cr_3C_2 より成る。之に由て考ふれば、臨界點の下降は炭化クロム及過剰のクロムに歸せざるへからず、従て下降の原因を次の如く説明するを便とす。今鋼中にある炭化物を A_{Cr} 點以上に熱するときは、次式に従て解離するものとす。



又此解離は温度の上昇に従て増大し、多量のクロム及炭化クロム Cr_3C_2 を生じ、オーステナイト中に溶解す。次に之を冷却するときには、兩者は再び結合するも、其結合には時間を要するか故に、普通の速度にて冷却するときには、700。に達するも尙結合せざるクロムを有するを以て、之か炭化物の分離を阻止 (Suppress) する作用をなし、以て臨界點の下降を生せしむるなり。此考に従へば實驗上の諸現象をよく説明することを得へし。例へば(1)區域IVに屬する合金にても、炭素に對するクロムの割合少きもの即ち境界線△Gに近き成分を有するものは、一層高温度に熱せされば臨界點の下降を來すことなきは、鋼中に於ける炭化クロム Cr_3C_2 の含有量少きか爲め、高温度に熱せされば、炭化物の分離を阻止するに必要なるクロムを解離せざるによるなり。(2)又此區域に屬する鋼にても、最高温度上昇するに従ひ臨界點の下降著しきは、温度の上昇するに従て上記の解離益を進行して多量のクロムを生ずるによる。但し900。又は1000。以下に於ても多少は此解離を生ずるも、冷却の際大部分は再び結合するか故に、臨界點の下降を生せざるなり。(3)區域Vに屬するものの中、クロムの含有量少きものに於ては、此臨界點

の下降を生すべき最高温度に低下し、單にA₅點以上に熱すれば容易に臨界點の降るを見る。此種の鋼は熱膨脹測定の結果より明かなるか如く(87圖曲線C) A₅點は870°附近に在り、故に此鋼を850°より冷却するも容易に臨界點の下降を見る。是れ此種の鋼に於ては、クロム炭化クロムCr₂₃C₆を生ずるよりも餘分に存在して、鐵中に溶存するか故に、單にA₅點まで熱して炭化物を溶解せしむれば、既に過剰に存するクロムのために、其の炭化物を阻止せられ、容易に臨界點の下降を見るなり。(4)區域Aに屬するクロムの含有量多きものは、變化なく、又臨界點の下降を見ざるは、クロムの含有量増加するに従ひ炭化クロムの溶解度及解離度を減少するに由る。此の中間の成分を有する鋼に於ては、最高温度の上昇に従て一部分臨界點の下降するは、炭化クロム的一部分オーステナイトに溶解し、之か解離するに由る。(5)區域Bに屬するものは、通常速度を以て冷却するときは、1200°の最高温度よりするも、臨界點の下降を生ずることなしと雖、1200°の高温より急速に冷却するときは、著しく下降す(82圖)。この種の鋼は標準状態に於ては炭化クロムCr₂₃C₆を含有せずと雖、 γ 及 δ 複炭化物を有するか故に、A₅點以上に於ては是等か次式に従て解離してCr₂₃C₆を生し、後者は更に高温に於て解離してクロムを生すと考ふることを得へし。即ち



普通速度にて冷却するときは、其の途中に於て再び結合して複炭化物を生すと雖、冷却速度大なるときは其の結合不充分なるか爲、殘存せるクロムに由て臨界點の下降を見るなりと考へらる。(6)之に反して普通速度にては臨界點の下降するものも充分徐々に冷却する時は、普通の温度に於て炭化物の析出(84圖點線)を見るは、假令高温に於ては、解離してクロムを生ずるも、冷却の速度小なれば其の途中に於て再び結合するを示すものなり。又700°附近に於て炭化物を凡て析出せしむるに要す

る時間はクロムの含有量に因て異なり、區域Ⅱに屬する鋼(クロム含有量少なきとき)は區域Ⅲに屬するものよりも多くの時間を要するは、鐵中に存在せるクロムか炭化物の析出を阻止するによる。

クロム鋼の自硬性は普通速度を以て冷却するとき、臨界點の下降するものに於て表はる。故に區域Ⅱ及Ⅲに屬し且つクロムの少なきものは凡て自硬性を有す。但し區域Ⅱに屬する鋼に於てもⅢに近き成分を有するものは、最高温度高からされは自硬性を表はさず。又區域Ⅱに近きものは 900° 乃至 950° より冷却するも自硬性を有す。又區域Ⅲに屬し且つクロムの少なきものは 850° より冷却するも自硬性を表はす。自硬性は鐵中に溶解せるクロムか炭化物の分離を阻止するか爲めに生ず。

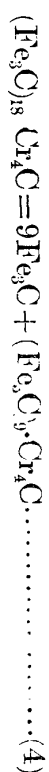
エドワード (Edwards) は1916年クロム 6.15 炭素 0.63 パーセントを有するクロム鋼を研究して、自硬性は臨界冷却速度 (Critical cooling velocity) に關係することを發見せり。即ちクロム鋼を臨界冷却速度以上の速度を以て冷却するときは、著しく A_1 變態の大きさを減し、同時に自硬性を表はす、且つ冷却速度増加するに従ひて益々 A_1 變態は減少して其硬度を増す。又最高温度高まるに従ひ、臨界冷却速度は漸次に減し、比較的徐々に冷却するも自硬性を表はすことを發見せり。氏は其説明としてクロム及炭素は常温にては炭化クロム(Cr_3C_2)として存在し、 A_1 點以上に熱するときは先づ之か鐵に溶解し、それより温度の昇るに従て漸次に解離して Cr_3C_2 となり、炭化物の分子數を増す。かく解離したる炭化物は冷却に際して容易に結合し難く、ために炭化物の析出を阻止し、 A_1 點の下降を生ずるものならんとの假説を提出せり。されとも此説によれば化合せざるクロムを含有する區域Ⅱのクロム鋼に於て、何故に A_1 變態か容易に阻止せらるるかを説明すること能はず。若し氏の言ふ如く A_1 點の下降か解離したる炭化物 Cr_3C_2 に原因するものならば、其自硬性は區域ⅢよりもⅡに屬する鋼に於て著しからざるへからず、何となればⅡの區域に屬するものはⅢの區域に屬するものよりも多量の炭化物を有すればなり。然るに事實は之に反す。

又カーペンター (Carpenter) の研究によれば、クロムの増加は普通冷却に於ける γ 變態の温度を上昇せしむ、故に氏は γ 變態の阻止によりて生ずる自硬性の原因をクロムに歸すること能はずと結論せり。クロムの増加するに従て、普通冷却に於ける A_1 點の上昇するは、磁氣分析及熱膨脹の測定によりても確められたる事實なれど、 A_1 點の上昇とクロム鋼の自硬性とは、全く其原因を異にす。即ち臨界點の下降は鐵に溶解せる金屬クロムの作用に依り、其上昇は高温度に於て鐵に溶解せる γ -Fe₃C₂ Cr₂C 等炭化物の異なるによる。若し此の兩現象が同一の原因によるものならば、自硬性を有する鋼は、他のクロム含有量少なき有すへけれども、事實は然らず、例へば區域 Γ に屬する自硬性を有する鋼は、他のクロム含有量少なき鋼に比して著しく高き A_1 點を有するか如し、故に臨界點の下降及自硬性は、前に述べたる如く、鐵中に溶解せる金屬クロムが炭化物の分離を阻止するに歸因し、又 γ 點の上昇は高温度に於て、オーステナイトに溶解せる炭化物の異なるに因ると考へざるへからず。

d 高温度に於ける組成の變化

クロム鋼に於ける熱處理によりて生ずる組成の變化は、磁氣分析及顯微鏡組織の研究より推論することを得へし。今前に掲げたる六種 (80 圖より 85 圖) の鋼を例にとりて其變化を説明せん。

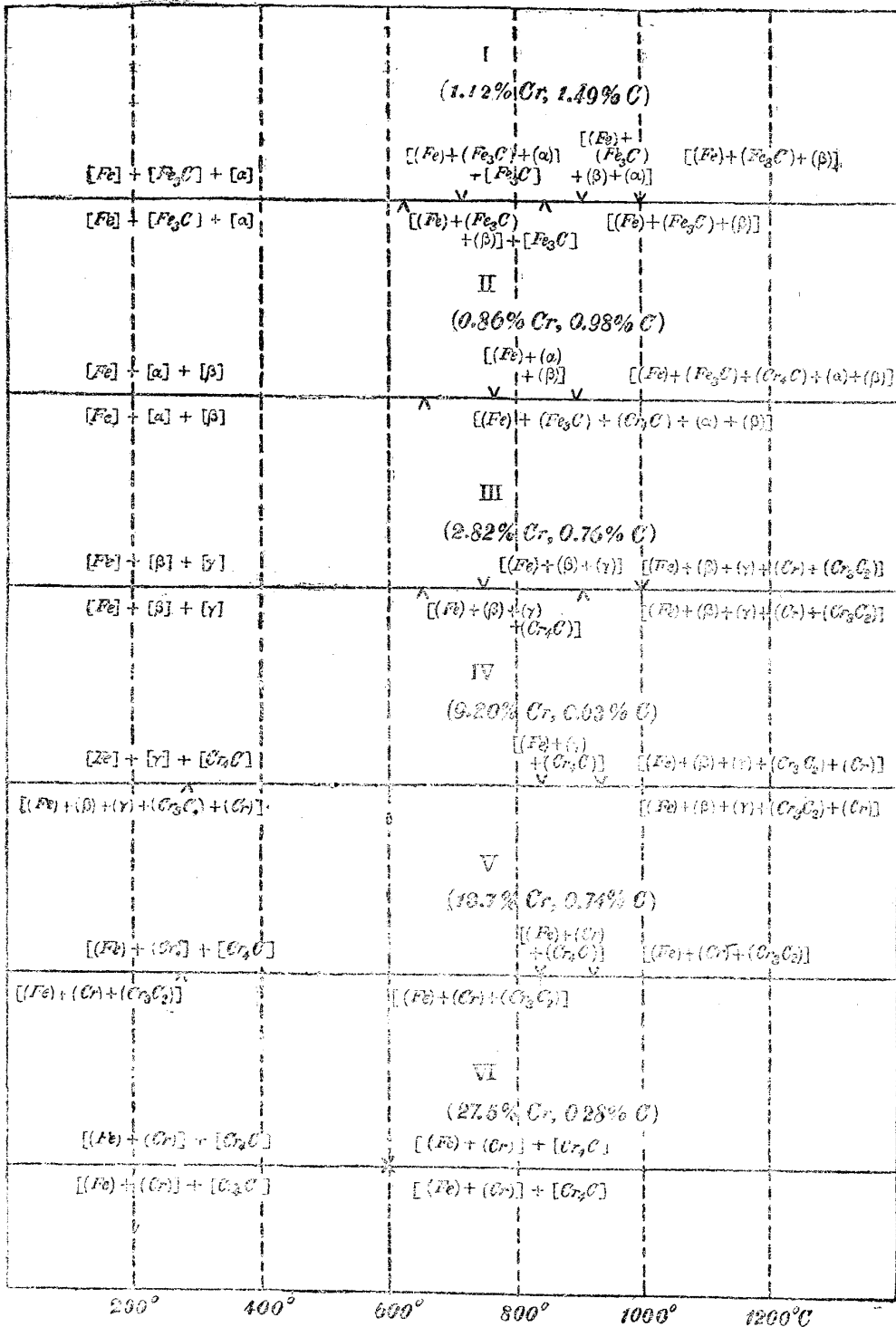
第一例 (80 圖) は區域 I に屬する鋼にして、普通の狀況に於ては、鐵とセメンタイト及 α 複炭化物より成る。 A_1 點以上に熱するときは、炭化物は凡てオーステナイトに溶けて固溶體となる。温度 900° 以上に達するときは α 複炭化物の一部は次式に示すか如く、セメンタイトと β 複炭化物とに解離してオーステナイトに溶解す。即ち



故に 900° 乃至 1000° に於てはセメンタイト、 β 複炭化物及解離せざる α 複炭化物がオーステナイトに溶解して存在し、更に高温度に達するときは、セメンタイト及 β 複炭化物のみとなる。今之を 1200° 以下

り冷却するときは、セメンタイトは約 800°C に於てオーステナイトより析出し始め、 Δ 點に至りて殘餘のセメンタイトは β 複炭化物と結合して α 複炭化物を生じて析出す、故にそれ以下の溫度に於ては標準状態に復す。以上の變化は 88 圖 1 によりて表はさる。

88 圖



合には、セメンタイト及 α 複炭化物の變化は表はれされとも、冷却の場合には明かには是等の變化を見るを得、かく兩炭化物の變化が加熱に際して表はれさるは、炭化物が鐵中に固溶體として存在するか

扱て高溫度に於ける複炭化物の離合は磁氣的にこれとを證明するを得。今この鋼を 800°C に熱して水中に健淬したるものを再び約 500°C まで熱し、次に之を冷却して其の間に於ける磁氣の強さを測定するときは、加熱の場

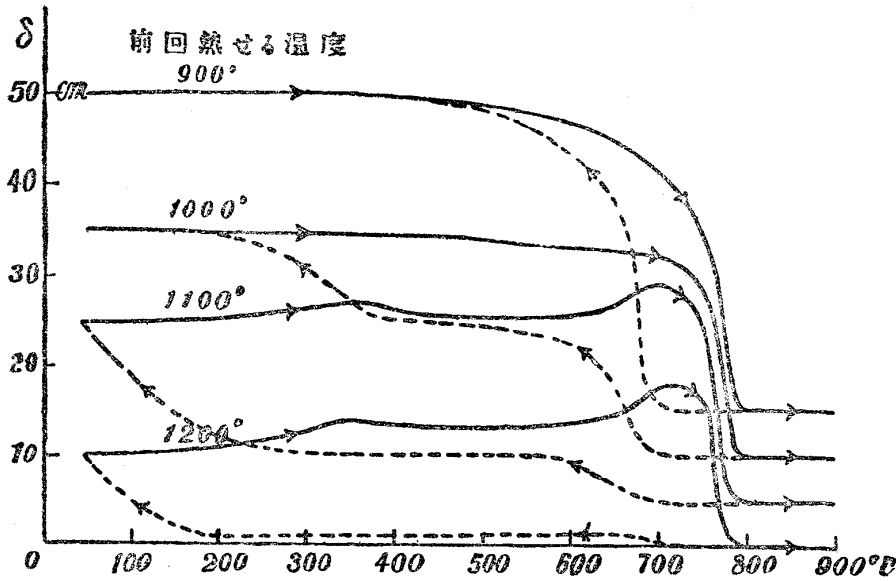
ためにして、冷却の際に表はるゝは之か 500° 。迄熱する間に反淬せられて鐵より分離するによる。之に因て兩炭化物は 900° に於ては變化せざるを知る。次に 300° より冷却し、 750° 。或は 600° に於て健淬したるものを、前と同様に磁氣分析に處するときは、 750° にて健淬せるものは 900° より健淬せるものと同様なれども、 600° より健淬せるものは、加熱の場合に於て已にセメンタイト并に α 複炭化物の變化を見る。是れ 750° に於ては、此等の炭化物は尙固溶體として存在するも、 690° の A_{11} 點を過くる間に全部分離するを示すものなり。次に 200° より健淬したるものは、 600° に熱したる後冷却曲線に於て、單にセメンタイトの變化を表はすのみにて、 α 複炭化物の變化を見ず。是れ 200° に於て、 α 複炭化物はセメンタイトと非強磁性の β 複炭化物とに分離せるを示す。又 200° より冷却し、 750° に於て健淬するときは、加熱曲線上既に 200° のセメンタイトの變化を見るは、 750° に於て已に一部分セメンタイトの分離せるを示すものなり。されど冷却曲線に於ても α 複炭化物の變化を見ず。然るに 1100° より冷却し、 600° に於て健淬したるものは、加熱曲線に於て兩炭化物の變化を見る。是れ 1100° に熱したるかため解離して生せる β 複炭化物及セメンタイトが、 A_{11} 點を通過する間に、再結合して α 複炭化物を生したるを示すものなり。

同様に區域IIに屬する鋼第二例(81圖)及區域IIIに屬する鋼(第三例、82圖)の組成の變化を考ふることを得、但し此場合に於て複炭化物の高温度に於ける解離は、二個の炭化物即ちセメンタイトと炭化クロムにあらすして、前に方程式(1)(2)(3)に記したるか如き解離なるか如し。何となれば是等の鋼を 1200° の如き高温より健淬して磁氣分析に處するも毫もセメンタイトの變化を見ること能はされはなり。以上の變化は88圖II及IIIによりて表はさる。

自硬性を有するクロム鋼の組成の變化は88圖及IV及Vに由て表はさる。第四例(83圖)は區域IVに屬するものにして、標準状態に於ては、鐵、 γ 複炭化物及炭化クロム(Cr_3C_2)を含有す。 A_{11} 點以上に於ては是等

50 の炭化物はオーステナイトに溶解す。800。以上に於ては炭化物 Cr_7C_3 は(1)式に従て解離し、 γ 複炭化物は(2)式に従て Cr_7C_3 と β 複炭化物とに解離す。故に800。以上に於ては、此鋼はオーステナイトに溶解せる β 及 γ 複炭化物、炭化クロム Cr_7C_3 及クロムを含有す。1000。以上より普通速度を以て冷却して臨界點の下降を見るは、此溶解せる金屬クロムか炭化物の析出を阻止するによる。普通速度にて900。より冷却すれば、700。に A_1 變態を見るも、急速に冷却すれば著しく臨界點の下降を生ず。是れ900。に於て既に一部分 Cr_7C_3 の離解に由てクロムを生ずるによるなり。されとも普通速度にて冷却すれば、クロムは再び結合して炭化クロムとなるか故に、臨界點の下降を見ず。若し1000。以上より冷却するときは、解離せるクロムの全部は再び結合することを得ずして、 A_1 點以下に達するか故に、一部或は全部臨界點の下降を生ずるなり。又下降せる臨界點に於ては、炭化物は分離することなく、猶固溶體として殘留するか故に常溫に於ける磁氣の強さは弱く、且つ鋼の硬度は大なり。故に一旦かく高溫度に熱したる鋼は、常溫に於ても尙鐵に溶解せるクロム及炭化物を含有す。以上の變化は88圖IVに依つて表はさる。

89圖 クロム鋼 (9.2%Cr,0.63%C)



第五例84圖は區域Vに屬せるクロムの含有量少なき鋼にして、自硬性を有す。此鋼の熱處理による組成の變化も亦前と同様に考ふることを得。但しこの場合には γ 複炭化物を有せず。されど此鋼は常溫に於ても鐵に溶解せるクロムを有するか故に、800。より冷却するも臨界點の下降及自硬

性を表はす。

此の如く高温度より冷却して臨界點の下降せるものを再び加熱するときは、溶解せる炭化物は徐々に分離するか故に、加熱曲線上磁氣の強さの増加するを見る。89圖は區域Ⅱに屬する鋼の加熱曲線の一例にして、點線は前回の冷却曲線を表はす。前の冷却曲線に於て臨界點の下降を示すものは、次の加熱曲線に於て磁氣の強さの増加を見る。磁氣の増加は鋼の反淬を示し、其時の温度の高低は反淬の難易を示すものなり。更に此鋼を熱して A_1 點に達するときは、遊離せる炭化物はクロムと作用して Cr_2C を生ずるか故に、 A_1 點より少しく高き温度より徐々に冷却するときは、 Cr_2C は A_1 點にて析出して、標準状態に復すへし。以上の變化は88圖Ⅴによりて表はさる。

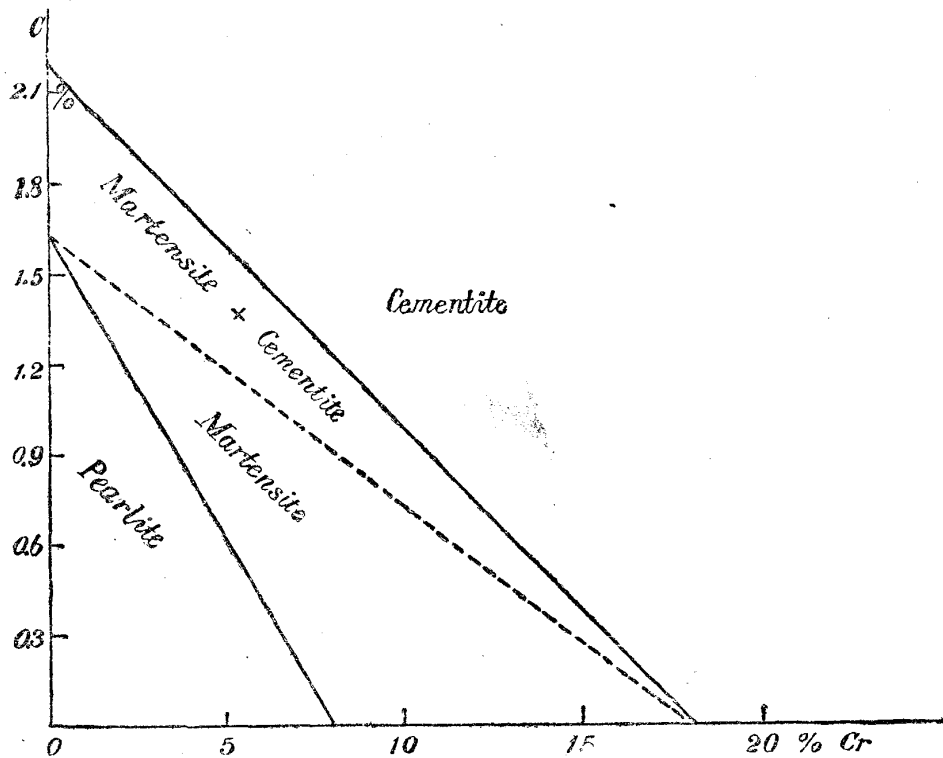
第六例(85圖)は區域Ⅴに屬するクロムの含有量多き鋼にして、前者と同一の組成を有す。但し、前に述べたるか如く、此鋼は A_1 變態を有せず、且つ高温度に於て炭化物は鐵に溶解すること少く、從て熱處理によりて組成を變化することなし。(88圖Ⅳ)

e. 顯微鏡組織

顯微鏡組織を研究するに當り、クロム含有量少きものは腐蝕劑として硝酸又はピクリン酸のアルコール溶液を用ひ、クロム含有量多きものは鹽酸を用ひたり。鐵及クロムの複炭化物は、 α 炭化物を除きてはピクリン酸曹達を以て煮沸するも着色せず。本研究に於ては是等の複炭化物を検出するに一新試薬を用ひて其研究を進めたり。此の試薬は赤血鹽及苛性加里各二瓦を水100ccに溶解したるものにして、研磨面を此液に浸すときは、 γ 複炭化物は二秒乃至三秒にして褐色となり、更に長く浸すときは青色乃至黄色に變ず。 β 複炭化物は常温に於ては此試薬に由て着色し難けれども、此液にて數分間煮るときは、褐色乃至青色に變ず。 α 複炭化物及セメントイトを此液にて煮るときは褐色に變ず。又 α 炭化物及セメントイトはピクリン酸曹達にて煮るときは赤血鹽溶液を用ひるよりも一層よく着

52 色すれとも、他の複炭化物は之に由て着色せず。又炭化物 Cr_3C は此溶液にて煮るも着色せず。又鐵とクロムとの合金はクロム 30 乃至 50 パーセントのとき最著しく着色し、クロムの量之より増減するも、其着色度を減し、クロム 30 パーセント以下、或は 50 パーセント以上に達すれば煮沸するも殆ど着色せず。是等の性質の異同に由てよく鋼中に存在する物質を鑑識することを得るなり。

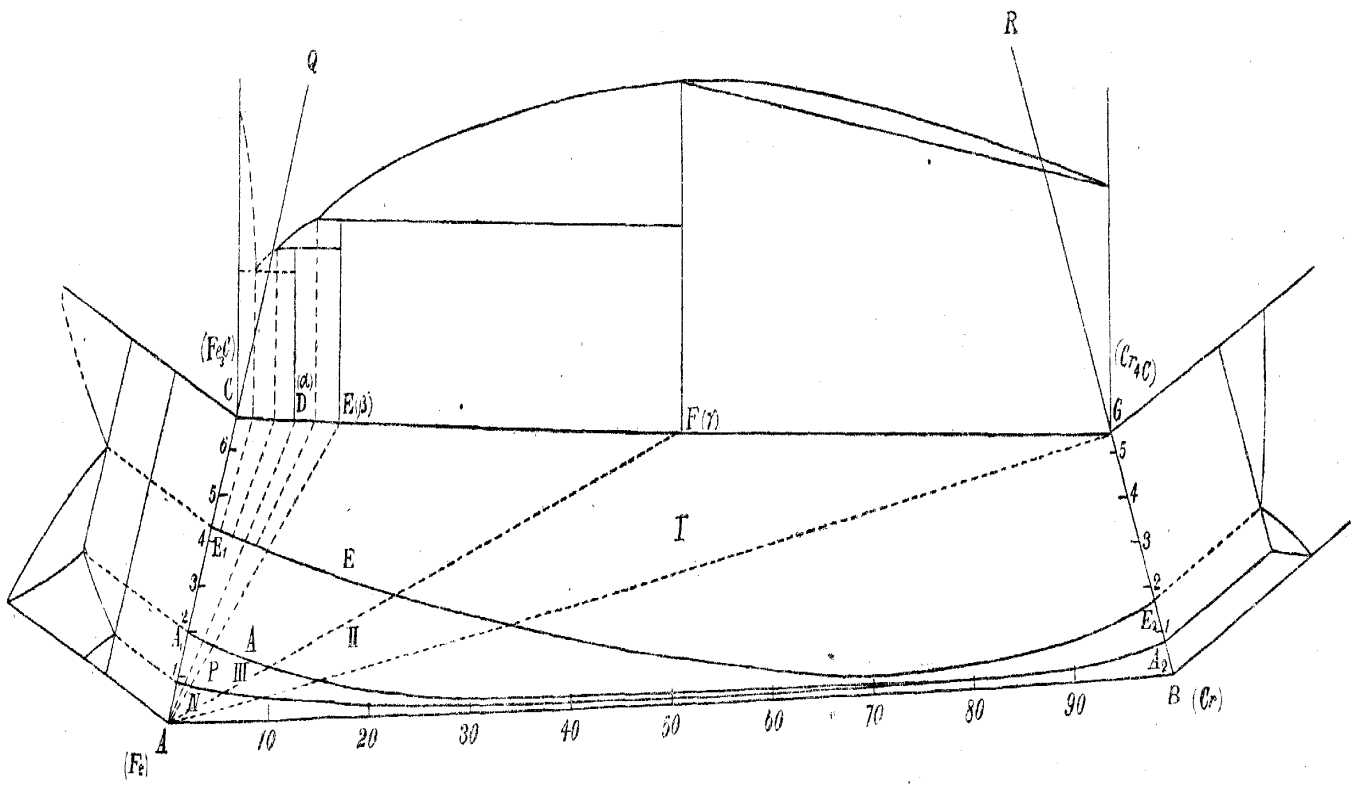
91 圖



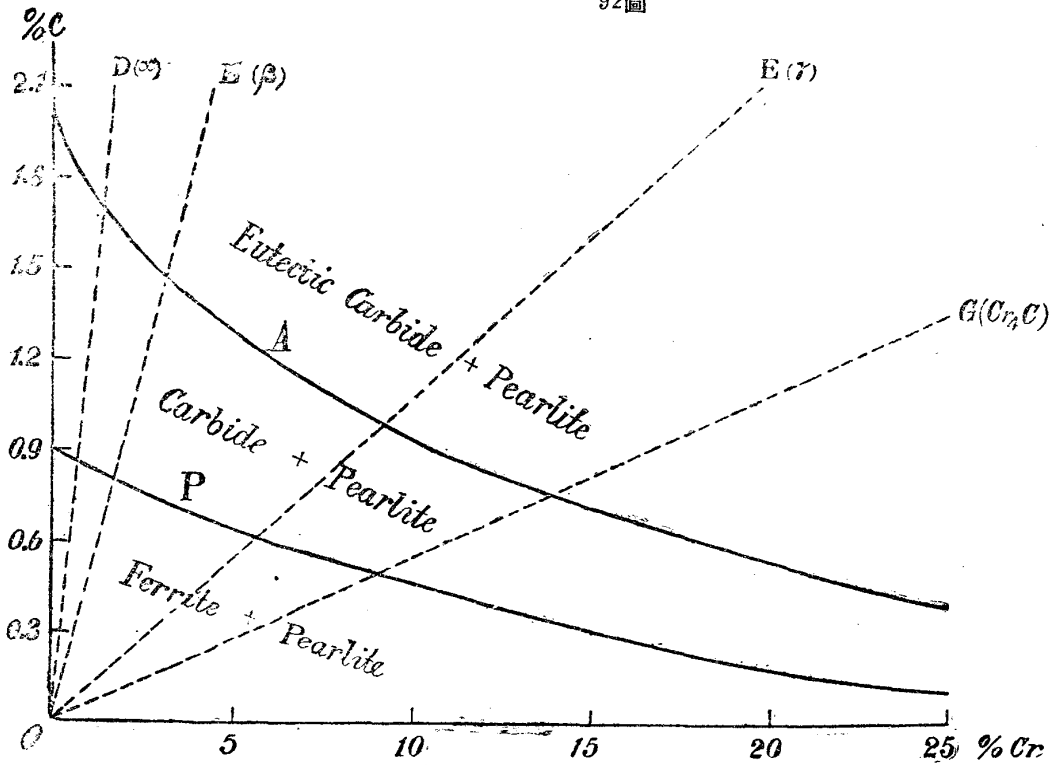
90 圖はクロム鋼の組成圖 (Structural diagram) を示す。ABRQ は二等邊三角形の一部分にして、二つの頂點 A と B は鐵とクロムを表はし、他の頂點 (圖には表はさず) は炭素を表はす。嚴密に云へば三成分系を表はすには正三角形を以てせざるからず。されとも本圖に於ては炭素の量を著しく大に (五倍) 表はさんかため、二等邊三角形となせり。又此三角形の邊上の一點は此三元素中の二つより成れる合金の成分を表はし、三角形内の一點は三元素より成れる合金の成分を表はす。從て化合物 Fe_3C 及 Cr_3C は O と Q 點に由て表はされ、 Fe_3C の複炭化物は直線 OQ 上の三點 D, E 及 F に由て表はさる。

次に此三角形の邊 AC 上に立てる圖は鐵と炭素系の已知の平衡圖なり。邊 BC 上に立てる圖は顯微鏡的研究の結果に基づけるクロム炭素系の定性的平衡圖なり。顯微鏡的研究によれば、熔融状態に於てはクロム及炭化物 Cr_3C は互によく混合すと雖、常溫の固

90 圖



92圖



態に就ては、炭化クロムは殆どクロムを溶解せず。又クロムは0.6パーセントに相當する炭化クロムを溶解するに過ぎず。故に此系を融液より冷却するときには、其成分に従て先づ炭化クロム、或は炭化クロムを溶解せるクロムを析出し、或一定温度に至りては共融混合物をつくる、此混合物の成分は炭素含有量1.7パーセントに相當す。又 A_2 はクロムに於ける炭化クロムの飽和成分を表はし、 E_2 は共融混合物の成分を表はす。又クロムと鐵とは其割合如何に係はらず互に固溶體を作り、其最低熔融點はクロム0.6パーセント附近にあるか如し。

複炭化物 α, β , 及 γ は二炭化物 Fe_3C 及 Cr_3C より成ると考へらる。直線 OG 上の圖は此系の想像的平衡圖を示す。 α 及 β 複炭化物は或温度以上に於ては不安にして分解し、之を融液より冷却するときには、 β 炭化物は或温度に於て、先に析出せる γ 炭化物と融液との化合に由て生じ、 α 炭化物は β 炭化物と融液とより生成せらるるか如し。又 α 炭化物とセメンタイトとは共融混合物をつくと考へらる。 γ 炭化物と炭化クロム Cr_3C とはすへての割合に固溶體をつくる。

直線 AD, AE, AF, AG は合金の異なる組成を有する區域の境界線を表はす。溶融状態に於ては、是等の成分は、凡ての割合に混合し得へしと雖、固體の状態に於

54 ては鐵又はクロムは一部分炭化物を溶解し得るに過ぎず。故に融液より冷却するに際し、其成分に依

て炭化物、或は鐵と炭化物との固溶體(オーステナイト)が初期結晶として析出し、其殘液は或溫度に於て共融混合物を作る。圖に於て曲線 E_1E_2 即ちE線上の諸點は共融混合物の成分を表はし、曲線 A_1A_2 即ちA線上の諸點は其溫度に於ける飽和固溶體の成分を表はす。此溫度より更に冷却する時は、炭化物はオーステナイトより析出し、 E_1E_2 變態點に至りて殘餘の炭化物及鐵は分離して共融混合物なるパーライト組織となる。曲線P上の諸點は此の共融混合物の成分を表はす。故に顯微鏡組織の上より分類するときは、鐵、クロム、炭素の合金はE、A、Pの三線に由て次の四種に分たる。

(1) E線に相當するよりも多量の炭素を含有するのは炭化物の初期結晶及共融混合物より成る。
(2) E線とA線との間の成分を有するのはオーステナイトより分離したるパーライトと共融混合物より成る。

(3) A線とP線との間の成分を有するのはオーステナイトより分離せる炭化物とパーライトとより成る。

(4) P線よりも炭素少きものはフェライトとパーライトとより成る。

佛人ギエー氏は1904年クロム鋼の顯微鏡組織を研究し、之を組織上より分類してパーライト鋼、マルテンサイト鋼又はトルースタイト鋼及複炭化物鋼の三種となし、91圖の如き状態圖を發表せり。此圖は屢々教科書に引用せらるれ共、マルテンサイト及トルースタイトは、冷却の速度に依て變化すへき不安定の組織なるか故に、根本的の分類と云ふとを得ず。尙此圖に於ける炭化物存在の範圍は實際の場合と大に異なる所あり。本研究所の結果によれば92圖の如き圖を以て之に代へざるへからず。

以下顯微鏡寫真圖(93圖より124圖)に就て説明せんとす。別に註釋を加へざるものは凡て酸(ピクリン酸、硝酸)のアルコール溶液又は鹽酸を以て腐蝕したるものなり。(寫真は最後に掲載す) (未完)