

◎ ニッケル、鐵合金の

組織に就て (一)

T O 生

(Engineering Vol. CX. — No. 2862 — 2863.)

一、緒 論

本章はニッケル、鐵合金の組織に關する研究を記すものにして、就中次の二項に對し細心に實驗せり。

一、純鐵の臨界點に及ぼす少量ニッケルの效果。

二、ニッケル、鐵合金に對するオスモンド氏の假定説の當否調査、若し出來得ればニッケル、鐵合金の安定圖解の決定。

嘗てホップキンソン、オスモンド、ハッドフィールド、ギレ
ー及ベネデック並に他の幾多専門大家は、鐵とニッケルの
合金就中各種のニッケル鋼に關して積年多數の實驗研究を
重ね、夫等の結果を悉く網羅し構成圖解を作製せられたり
然るに其のものは博く合金の磁力及電氣抵抗に關する研究
の結果を示すに過ぎざるも、オスモンド氏は同系に屬する
鐵の一端に於ける一小部分の組織を通じて二、三の熱曲線
を求め、之が停止點は磁力的並に電氣抵抗的變化を生ずる
溫度に極めて密接の關係あることを知りたり、換言するに
同氏はニッケルの含有量増加に伴ひ熱曲線上に現はる停止
點は益々顯著ならざるを認め、ニッケル二五%以上を含む

合金に對しては停止點を現はす曲線を得ざりき。

鐵—ニッケル合金の組織に關する前幾多の實驗は、ニッケル鋼の三元素合金法に關聯するもの多數を占め、縱令鐵—ニッケルを研究主題に採用せし場合にては、炭素の含有量は約〇・二%を下ることなしギレー及オスモンドの二氏は其の後に到り炭素一%を鐵に加ふればニッケル一七・五%を加ふる效力に等しく、又滿庵一%を鐵に加ふるはニッケル二%に等しと推定し、此の推定に基き鐵—ニッケル合金法に關する構成圖解を作製したるなり。

本章に述ぶる研究に在りては、特に可成的炭素を含まざる合金を試料として製せんことに注意したる結果、分析上測定したる炭素の最高含有量は〇・〇四六%にして、他の試料に在りては尙之より含有量低きものありたり。依て是等の合金に就き系統的に正しく熱曲線を測定したるに、此等の合金中停止點を求むる能はざりしはニッケル三〇乃至四〇%を含むもののみ、又之を他の證憑に徵するに當然變化を生ずべき溫度は從つて其の反應緩慢なるを以て、普通の熱曲線上に記録し得ざる程度のもと思惟せり。

熱曲線に表はれたる成績は二、三の合金に對し緩徐の冷却及加熱を施しつゝ、電氣抵抗を測定し且種々の溫度に於て秩序的に急冷を行ひ、次で顯微鏡下に是等の組織を檢して精確なることを認めたり。

二、合金の準備

研究試料たる合金を製するにはアイムコ産鐵及モンド産の粒狀ニッケルを採用せり、今之が分析成分を示せば次の如し。

炭素	0.012%	硅素	0.017%
磷	0.017%	鐵	0.014%
滿 俺	0.070%	鐵	九九・八七〇%(殘量)

先づ小なる礬土製の坩堝を採り、重量五〇瓦の鑄塊を求むるため鐵とニッケルとを熔融し、次で是等を陶器製造に供する粘土の内張りを備へたる「Carbon ring」式の爐(佛人タムマン氏の創製せし電氣爐)に收容加熱し、作業中は純質ならしめたる窒素を送れり。斯く熔融上周到の注意を與へたる所以は、實際炭素を含まざる鑄塊を得んが爲にして、試験材料となるべき鐵—ニッケル合金は悉皆同一要領の下に製したり。而して斯く製し得たる合金は分析を施したる後其のニッケル含有量を知り、炭素量の如きは六回も反覆之を測定し、唯一回の分析に終れるものは硅素、硫黄及磷の含有量にして、是等も亦使用材料の照査として測定したり。是等分析の結果は第一表の如し。

第一表

合金の種類	ニッケル含有量	炭素含有量%	合金の種類	ニッケル含有量	炭素含有量%
FN 1	1.04	0.016	FN 6 (硅素)	5.6	—
FN 15	1.31	—	FN 8	7.95	—
FN 2	1.23	—	FN 9	6.0	0.016
FN 3	3.0	—	FN 11	1.00	痕跡
FN 4	2.5	—	FN 13	1.00	—

FN 15 (硫黄)	1.14	—	FN 40	4.68	0.011
FN 20 (磷)	10.6	—	FN 50	5.13	—
FN 25	15.0	0.011	FN 60	6.71	0.015
FN 30	2.6	—	FN 70	6.33	—
FN 35 (硅素痕跡)	3.0	—	FN 80	7.9	0.011
			FN 90	9.7	—

合金の成分等齊の照査として、先づ鑄塊の上部に次で底部に次で底部を分析し其の結果一樣なるを認めしが故に其の後の分析には各鑄塊の上部及底部より得たる削屑の約同一量に對して行ひ、又其の組織を検するには鑄造したる儘の合金塊三箇より各試験片を採取し、是等の面を琢磨して含銅劑にて腐蝕檢鏡せしに、第一圖及第二圖(寫眞圖省略以下同)に示す如く何れも組織に核心を現はしたり。依て鑄塊の六箇或は八箇を一口とし、炭化を防ぐ爲前述の如く周到の注意を拂ひ、之をカーボンリング式の爐に收容して攝式一三〇〇度に於て約六時間軟過し、其の組織分解を防ぐにアラシダム、セメントを塗布せり、而して此の豫備取扱法は組織の均齊を期する目的を以て、本研究に關係ある用途に供する場合には使用前必ず何れの鑄塊にも施したるものにして、前述の軟過後試料を腐蝕し更に檢鏡せし結果、組織内に存せし核心は既に消失せることを示したり。

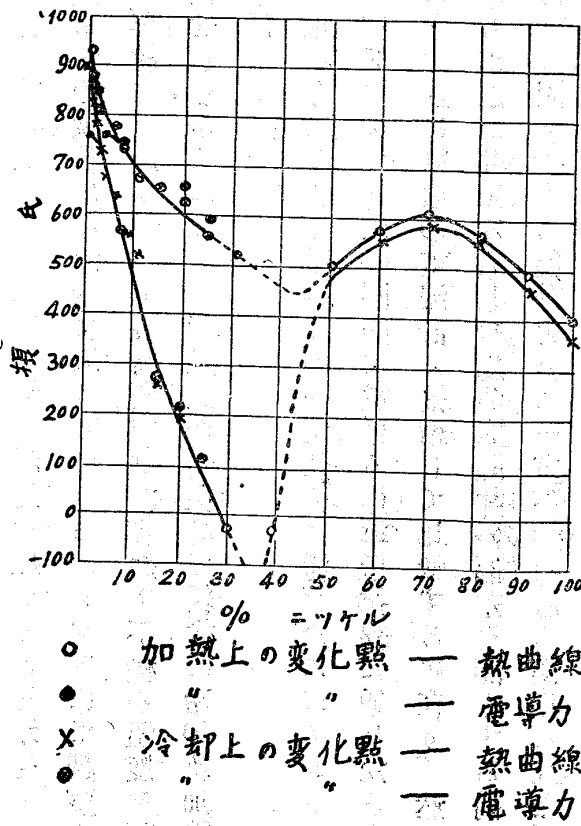
三、熱曲線

各合金の燃曲線は眞空に於て測定せり。今之を詳述せんは白金ロジウム、カップルを用ひ、圓壺狀を成せる鑄塊の

中央迄穿ちたる一孔に其の一端を装入し、豫め飽和したる毛状のアスベスト押込み、次でサーモカップルを装置したる儘鑄塊を護謨栓を具ふる長さ硅土製の管に収め又其の栓にはサーモカップル線及装置を真空になしたる後塞子の用を成す硝子管を通しあり。而して之が加熱に用ふる爐はニツケルクローム線を捲きたる硅土製の傾斜ある直立式の管状爐にして、其の一端は攝氏約一〇〇度より他端は一〇〇〇度迄温度に差あり。試料竝にカップルを收容したる管は、此の爐中に在りて任意に電氣變換装置の作用に依り高低孰れの温度をも與ふるに適せり此の研究中試験要領の同一なるを證する爲、熱曲線に先ち必ず冷却曲線を測定せり。

なるが故に、今之が同一温度たるを期するは望むべきにあらず。要するに多量のニツケルを含む合金の熱曲線上に現はる停止點は、他種合金の場合より遙に小なるのみならず、後者は何れも明確にして攝氏約一〇〇度の範圍に於て温度の變移を測定し得るに足れり。

第三圖



第二表

合金の種類	停止點		合金の種類	停止點	
	冷却曲線°C	熱曲線°C		冷却曲線°C	熱曲線°C
EN 1	八三五	八六六	EN 11	五三六	六〇
EN 1.5	七六〇	八五八	EN 15	二七三	六五
EN 2	七五〇	八五〇	EN 20	一九五	六五
EN 3	七六六	八五〇	EN 25	—	—
EN 4	七三〇	八二五	EN 30	—	—
EN 6	六八〇	八〇〇	EN 30	—	—
EN 8	六三六	七五八	EN 40	—	—
	六三三	七五〇	EN 50	—	—

抜萃 ニツケル、鐵合金の組織に就て

EN 80	五〇	五三	EN 90	四七	四七
EN 70	五〇	六二	純ニッケル	五八	五八
EN 80	五〇	五三		五八	五三

四、電導力

熱曲線測定中ニッケル二五%を含む合金の冷却線上には停止點を得ざりしのみならず、EN30及EN40の冷却線或は熱曲線の孰れに在りても亦之を得ざりき。加之攝氏三〇〇乃至四〇〇度に於て組織變化を現はす何れの曲線にもオスモンド氏の作製せし圖解竝にベネディック氏の研究に依り發表せられし假定的ユーテクトイド線と推定し得るが如き徵候を認めず。

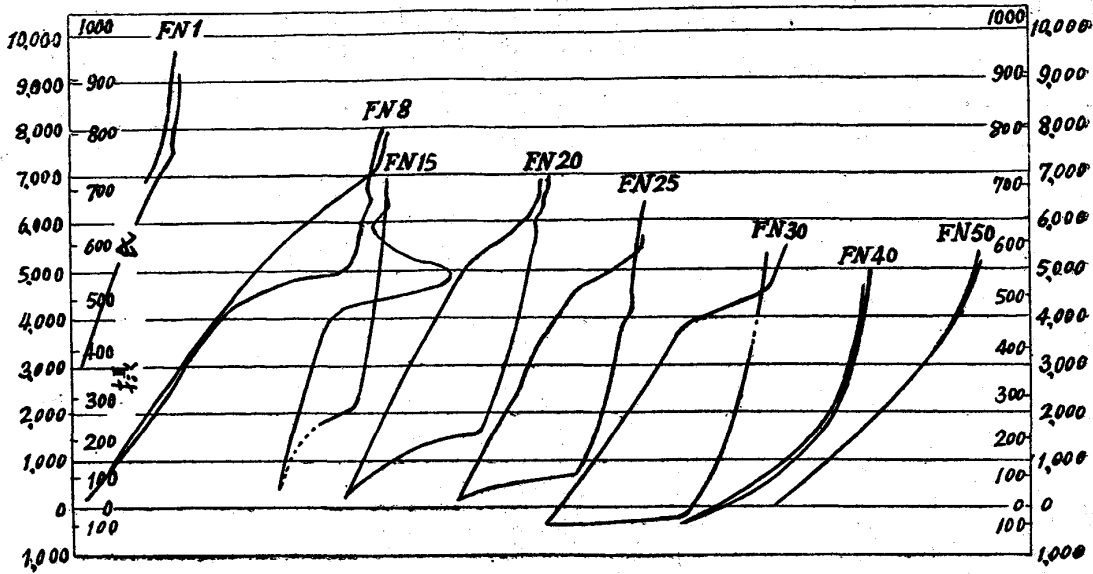
是を以て緩徐たる冷却及加熱間に於て合金の電導力に對し若干の試験を施したるに、各場合に於ける過度變化の率は熱曲線測定の時より著しく少なりき而して此の試験には理學博士ホートン氏の記せし装置を採用せり、詳言するに各種ニッケル合金より採取したる試験片の寸度は長さ約一時、兩端に於ける断面の厚さ〇・一時にして、其の中央部を鎚打して恰もダムベルの形狀と化し、試験片の兩端に穿ちたる小孔にニックルーム線を通じて試験装置と連絡し、更に之を延長して試験片及線を收容する硅土製の管に装置せる護謨栓を通過せしめ、而も線と試験片とは其の未だ冷却せざる間に鎚打して接觸を良好にせり。而して一二の場合には普通使用の試験片よりは薄肉のものを採り、其の小孔には銅の細線を通じて之が殘餘を試験片の末端に固

く捲き付けたることありしに、正確の曲線を求めむとするに當り兩者の接觸不良の缺點ありたり又硅土管に装置する護謨栓には硝子管を挿入し置き管を真空ならしむるとき之を離脱せり、斯くして硅土管の外側には白金ロジウム製のサーモカップルを装置し之にスレッド、レコーダーを連結したり。爐は其の兩端に補助通氣口ある捲線式の硅土管より成り、兩通氣口は加熱の均齊を期する爲主たる通氣口とは各別に調整せらるものにして豫備試験の成績に據るに少くとも管の長さ三吋迄は不變の溫度を保つことを示せり。熱電流の供給は高溫度に堪ふるサーモスタットにて調整するが故に、所要に依り長時間或は終夜爐に不變の溫度を存續せしむるも差支なく、且之が爲極めて緩徐の冷却及加熱を行ふに適せり。

此の方法に依り試験片の一定部分に通じたるポテンシアル、ドロップと同一回路に於ける標準抵抗線に通じたるものとを互に敏感の電流計に接続して比較するに在り。然れども尙之を簡易ならしむ爲各試験片の偏差を測定する前、標準に因り生ずる偏差を直に一定不變の値に換算し且之が爲には不定の電氣抵抗をも算入し、讀算は攝氏五度乃至二〇度の間隔を保ち比較を行ひたり。

然れども爐の溫度均齊なりしに拘はらず、試験片の一端より他端に及ぶ溫度に不同ありしに因り殆ど常に輕微の熱電動力あるを免れざりしかば測定毎に之を修正せり、而し

圖 四 第



て各合金に對する實際の電氣抵抗は計算せざりしも、繼續溫度に於ける偏差を計算したること第四圖に示す曲線の如し。第三表に

は曲線方向に生じたる線度の變化並に各曲線を測るに費したる時間をも示せり、又第三圖の圖解にはニッケルの含有量に對する溫度變化を示しあるが故に、熱曲線の方法に據り得たる同種の測定と比較するを得べく斯くすれば若干の合金に對し若し熱曲線

するに有利なるべし。

第四圖を檢するに各合金に對する變移點は冷却曲線の方
向に著しき變化ありと雖、加熱に於ける變化は遂に漸進的
なり、是を以て加熱上の變化點は其の曲線と冷却曲線と一
致するか、或は兩線互に平行となる溫度なりと看做さる、
詳言すれば FN15 及 FN30 に於て二曲線は全く等形を保
ち特に方向の變化を起したる點を認めず。而して是等以外
に著しく溫度の變化せしものは第三表に示すが如し、中に
は稍々高溫度に會ひ他方向に轉ぜんとする徴候を現はした
る數曲線ありて FN8. FN20. FN25 及 FN30 等の冷却曲
線上に明かなり、然れども何が故に斯の如き徴候を現はす
や不明なるのみならず、必然之に伴ひ生ずる組織上の變化
をも知る能はず。而して FN1 に對する電導曲線は僅に一
回方向を變ぜしのみにて、之に相聯する熱曲線に於て攝氏
八〇〇度を超へ A3 點に達せし特徴は明かならず。

第三表

合金の種類	變 化 點		溫度の範圍(度)	所 要 時 間	
	冷 却 (度)	加 熱 (度)		冷 却 (分)	加 熱 (分)
FN 1	七五	七五	九〇—七五	五	八
FN 8	五三	七五	七〇—九〇	四	六
FN 15	三六	七五	八三—一五	四	四
FN 20	三三	?	七〇—一五	三	一
FN 25	三三	六〇	七〇—一五	三	三
FN 30	一〇	六〇	六〇—一〇	三	九
FN 40	六	五〇	五〇—一〇	二	七
FN 50	約(一)	五〇	五〇—一〇	六	九

拔 萃 ニッケル、鐵合金の組織に就て

測定の方法を誤りしものあらば、大に是等の變化點を發見

此の試験に於て採用せし加熱及冷却率は頗る低く、嘗て磁力試験に依り他の實驗者の行ひたる研究に應用されたる率より尙遙に低かりし事實あるに拘はらず、電導力測定法に依り求め得たる臨界點と熱曲線法を用ゐる求めしものと極めて精密に一致することを認むるは實に有益なる問題たるを失はず。然るに或場合には加熱及冷却の時間二日若くは三日に涉りしことあり、斯の如く操作せし所以は、曩にオスモンド氏の推定に對する證據としてベネデツク氏の提出せしニッケル一・七%を含む合金の檢鏡圖に現はる如く、攝氏約三五〇度に於て果してユーテクトイド線の存在するや否やを確認せんことを望みしに外ならず、去れども作業上頗る長時間を要する此の試験法に依りては到底オスモンド氏のニッケル合金に關する説の當否を判定し得ざるを知り稍々失望の感なきにしもあらず、本問題に就ては後章更に説く所あるべし。

熱取扱法及顯微鏡組織

鐵—ニッケル合金の腐蝕には多大の勞力を要し、現に同一の熱處理を施したる後にて均齊の結果を得ず、特にニッケルを含むこと多き合金は其の結晶分界を現はさしむる爲長時間腐蝕溶液に侵漬するか否らざれば強酸を使用せざるべからずと雖、兩者共に表面に曇を生ずるのみならず、強酸は試験片の表面に存する微孔に侵蝕し易き缺點あり、是を以て本試験に採用の腐蝕材料は次の如し。

- | | |
|-----|--------------------|
| I | 酒精に一%の硝酸を混じたるもの |
| II | 酒精に一五%の硝酸を混じたるもの |
| III | 醋酸に五〇%の硝酸を混じたるもの |
| IV | 醋酸に四%のピクリン酸を混じたるもの |
| V | NaCl含銅劑 |
| | IV 臭素水 |

以上列記の原料中酒精に一%の硝酸を混じたる液は、鐵分に富む合金即ち一乃至八%のニッケルを含むものに最適す酒精に四%のピクリン酸若くは一五%の硝酸を混ぜるものはニッケル八乃至二五%の合金に、又硝酸一五%の酒精溶液はニッケルに富む合金に對し良好なりとす。然れども多量にニッケルを含む合金に對し良好の腐蝕面を得ること難く、時に數劑を併用するも良結果を得ざることあり、嘗て隕鐵の腐蝕に用ゐられたる臭素水は、其の成績區々にして多く佳良なるも、表面に小孔を生ずる虞却て多し。本章に引用せる寫眞圖は悉く琢磨に次ぐに腐蝕を以てし反覆其の組織を檢せしものなり。

檢鏡組織 合金の檢鏡組織は攝氏一三〇〇度に軟過し、爐内に放冷したる後檢鏡せしもの其の多數を占む依て是等の事情より論ずるにニッケル添加の第一の效果は鐵の腐蝕を稍々困難ならしむるに在り。而して結晶は反覆琢磨及腐蝕を施したる後と雖、純フェライトに認むる如き鮮明の表面を現はさずして漠然たる浮彫模様を示し荒れたる外觀を呈す第五圖は Fe₂O₃ (六%ニッケル)合金檢鏡の場合に現はれたる組織にして、之を後に記す特種の處理に依り三%ニッケル合金にして眞正のフェライト狀組織を現はす第十九

圖と比較せば其の差蓋著しかるべし、要するに結晶はニッケル含有量低きに從ひ小にして其の量多きとき益々大なり、而して其の特徴も鮮明を缺くと雖ニッケル一〇%と二五%とを含むものは互に其の檢鏡組織に甚しき徑庭あらざるなり。第六圖、七圖及八圖は此の範圍外に屬する合金の代表的組織として示すものなるに、外觀上炭素鋼のマルテンサイト及オーステナイト、マルテンサイトに酷似せり、

例令ば第八圖と高溫度に急冷し〇・五%炭素鋼の組織を現はす第九圖とを比較するに殆ど何等差異あるを認めず。又第十圖は之と同型に屬し二〇%ニッケル、鐵合金の稍々高溫度に廓大せる組織にして、黑色のマルテンサイトは變質せざるオーステナイトの素地に現はる、是等の組織は他の實驗者も同様に觀察したる所にして通例オーステナイト組織と稱するも、余の信ずる所に據れば、此の組織たるや判然ニッケル—鐵合金に現はるオーステナイト組織と全然區別すべきものに屬し往々ニッケル含有量多き是等の合金に發見する所なり。又マルテンサイト組織は合金の冷却上其の變質點を經過する間に發生し決して之より高溫度に現存するとなく最強烈の急冷法を施すも之が組成を阻止し得べきにあらず、而して時に普通の緩徐なる冷却法を行ふも此の組織を現はすことあれば、或範圍の溫度を超へ特に冷却率を低からしむる様細心の注意を拂ふか、若くは適當溫度に長時間軟過するにあらざれば此の組織を破壊する途

なきなり要するに此等合金のオーステナイト組織を存續すること到底不可能なるは、眞に此の種合金の研究上（鋼に於ける如く）困難を惹起する淵源なり、從て急冷溫度に會し爲に組成せる組織を保持する能はざるなり。

冷却上臨界點を經過しマルテンサイト組織の生ずる所以は次の實驗に據り證明せらる、即ちFe₂C合金より試験片を採り之を琢磨し而も腐蝕を行はずして眞空管内に收容し、高溫度を加へ其の變質點より稍々高く攝氏四〇〇度迄冷却せるとき、試験片の表面に熱色を與ふるに足るべき少量の空氣を爐に通じ、次で尙其の溫度を持續しつゝ再び管を眞空にし、冷放後檢鏡するときは試験片面に恰も腐蝕したる如き模様を現はすこと第十一圖の如し、而して圖中にはオーステナイト結晶の分界を認め得べきも毫もマルテンサイト状の特徴を存せず。第十二圖は臨界點を經過したる後に熱色を與へし同一試験片の組織にして明瞭にマルテンサイト状の特徴あるを知る。

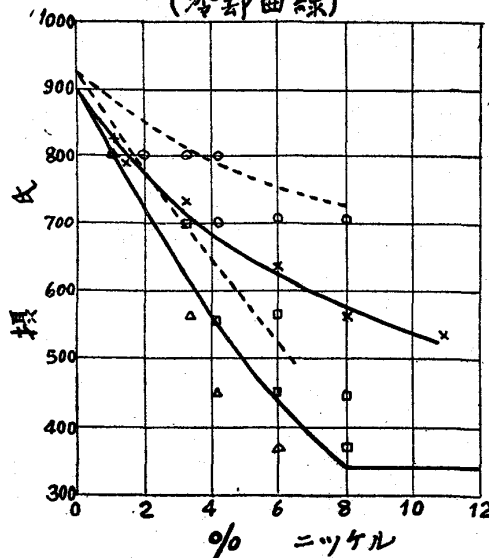
ニッケル三〇%以上を含む合金は、大なる結晶の組織を現はし其の内に毫もマルテンサイト状の特徴を認めず。然れどもFe₂C₃及Fe₂C₄の合金を結晶無水炭酸（攝氏零度以下八〇度）に浸漬するときは、其の結果マルテンサイトの組織を現はすが故に、是等合金の變質點は攝氏零度と零度以下八〇度の間なるべし、之に反しFe₂C₅の合金に對し同一に處理せるに無効に終はれり、第十三圖は同合金試験

片の檢鏡組織なり。要するにニッケル含有量多き合金は高温度に會し幾多の大結晶組成するも、變質點に達すれば更に細小の結晶に分裂するが如し、既に第二圖は之を説明するに足れり、詳言するに同圖は二大結晶より成り全面を走る多數の分界線に依りて互に分離し、尙細小の結晶に分裂せしことを現はせり。

ニッケル六乃至三〇%を含む合金に對し冷却率普通なるときは、常溫度に於て鮮明にマルテンサイト狀の組織を現はすか或は之を檢鏡するも決定し得ざる細微の組織を呈するか孰かなり。然るにニッケル含量約一〇%を超へ爐内に放冷したる儘の合金は、眞にマルテンサイト狀と看做され得る組織を現はすことあるも、ニッケル含有量尙之より低き時は恐らくQ鐵の分離を判然起すべしと雖、大體其の結晶細小なるが故に檢鏡に依り明かに之を認め得ざるなり、是を以て若し出來得れば此等合金のマルテンサイト組織の分解状態並に此の分解を起す臨界溫度の範圍を測定せんが爲特に冷却率を緩にし且軟過時間を長ふし幾多の實驗を行ひたりしが、是等の實驗には長時間高溫度に合金を曝露することあるを以て、是等の酸化を防ぐ爲悉く試験片を珪土製の眞空管に收容し、攝氏約九〇〇度(各合金の臨界範圍以上)に加熱せしに一樣にオーステナイト組織を現はし、就中ニッケル三〇%以下のものに對して急冷せしにマルテンサイト組織を示せり、依て極めて緩徐に爐の溫度を減じ、時々

冷却中に若干の試験片を抽出し、可成的迅速に之を急冷し次て琢磨及腐蝕を行ひて組織を檢せり。第十四圖は前記實驗の成績にして一部は熱曲線に依り測定し、他の一部は急冷したる試験片に對して檢鏡を行ひ冷却上臨界範圍の上下限界を示せるなり。(未完)

圖 四 十 第
(冷却曲線)



點線は加熱上の變質點を示す。
○ 急冷合金は「マルテンサイト」より成る
□ 〃 は「マルテンサイト」及「フェライト」より成る
△ 〃 は「フェライト」より成る
× 冷却曲線上の停止點

◎鋼鐵市況見直

鋼鐵市況は稍好兆を示し丸棒並時

四圓五十錢乃至四圓七八十錢見當迄約五十錢方の上騰を見たが、其原因是東西市場の見直して來たのと、弗々需要時期に向つて在庫品の減少したと、投資物の影を潜めた事等であるが、東西市場が果して何處迄伸力を有するか疑問で、英國は本年三月の國際經濟會議開催以來又米國は所謂エー、エス、スチール會社系の今後の動靜に俟たなくては遽に豫斷を許さない状態であると。