にFe及びWを溶解した強磁性三元固溶體であり γ -相は略々複炭化物 Fe_3W_3C に該當する非強磁性體であると云われる。これらは共に不安定で前者は黒鉛とFeに、後者は非磁性體WCとFeに分解し易い。WCは加工途中或は焼鈍において析出する懸念が多分にある故焼鈍を行い析出せるWCをオーステナイトに溶解せしめて複炭化物を析出せしめ、次に焼入の際迅速に固溶出来る様にする事が肝要である。しかしこれに少量のCrを添加するとWCの析出防止に極めて有効であると云はれる。本實驗において焼鈍温度を高めると磁氣的性質が劣下し焼鈍を行ふと良結果を示すのはこの間の事情によるものと推察される。顯微鏡組織において γ -相は赤血鹽アルカリ溶液に腐蝕されWCは無腐蝕で灰色の相として認められる。焼鈍、焼入によるWCの變化は明らかでなかつたが、 γ -相はPhoto. 1及びPhoto. 2に示す如く焼鈍を行ふと明らかに増加する、一

Photo. 1 γ Phase Furnace Cooling from 850° (30 min) (Etched alkaleine solution of potassium ferricyanide).

Photo. 2 γ Phase Furnace Cooling 850° (30 min), and then Air Cooling 980° (10 min) (Etched alkaleine solution of potassium ferricyanide).

別試料に現はれたWCは1200°において焼鈍せねば完

(1) 武田, 金屬の研究, 6 (1929), 435.

全には消去せぬことが認められる。しかるに本實驗において焼鈍温度を1000°以上にすると特に残留磁氣が減少し磁氣的に劣下するのは結晶粒の粗大及び脱炭に原因するものと推察される。熱處理後試料の表面を研磨した丸棒試料において焼鈍焼入の影響が明らかであるが、熱處理のまゝ測定した平板試料において焼鈍焼入の影響の明らかでないのは脱炭に原因すると思はれる。恒温浴温度及び保持時間の磁氣的性質に及ぼす影響については目下S曲線の研究と共に検討中である。恒温浴焼入後焼入を行ふことは組織を安定にする。熱成後の磁束の變化の少いことは永久磁石として重要なことであるが、普通の焼入焼戻を行つたものに較べて恒温浴焼入を行つたものがすぐれた成績を示す。これについて目下研究中である。

V. 結 言

主として恒温浴焼入を行つた際のW-Cr磁石鋼の磁氣的性質について行つた實驗の結果を要約すると次の如くである。

(1) 本鋼種はCrを含有するので懸念されるWCの析出は相當防止されるが操作の如何によつては析出の危険が多分にある。

(2) 焼鈍温度は980°邊がよく焼鈍温度は可及的に低い方が良結果を示す。

(3) 恒温浴焼入においては焼入温度880°二次熱浴200°に15分保持したものが最も良結果を示す。

(4) 恒温浴焼入後焼戻焼成することがよい。

(5) 焼入保持時間は10~15分が良好である。

(6) 普通の焼入焼戻を行つたものに較べて恒温浴焼入を行つたものが磁氣的に良好である。

(7) 焼鈍の際結晶粒の粗大及び脱炭に注意せねばならぬ。

以上の實驗の外恒温浴焼入の機構及び減磁の狀況については詳細實驗中である。

多元系輕合金の金相學的考察 (第1報)

森 永 卓 一*

Takuiti Morinaga : The Metallgraphical Studies On the Complex Light Alloys. (First Report) The author treated the problem relating to the aging phenomenon, corrosibility, grain size, heat treatment and structures rather than that of the construction of the complex system.

From the results of determination of the above various properties, the author pointed out the compound τ is formed in the coexistence of manganese and silicon, which may not interrupt the formation of the main hardening element of the complex light alloys.

(Received December 12, 1949)

I. 緒 言

本論文は昭和19年に本誌に投稿し、著者の歸國後投稿規定の改正に依り再投稿したものである。その間大日方及び小松兩氏(1)は本問題について、已に進歩的な結果を發表

されてゐる。翻つて著者の本問題の取扱ひ方は多元系狀態圖の構成よりも、寧ろ時効性、耐蝕性及び結晶粒度、熱處理及び組織上の關係から推理して、MnとSiとが化合物を生成して、その他の主要硬化素の生成を妨げないという

* 高岡工業專門學校

(1) 大日方, 小松, 昭和23年福島に於ける秋期講演會發表.

ことを述べたいのである。

II. 試 料

前報告(2)から Mn と Si との間には、比例的関係が成立することを発表した。本実験に於ては、Mn 量を 1% 及び 1.5% と一定したもののについて Si 量を変化した場合の結果を求めて見た。Table 1 は試料の分析結果で Si 量は 0.26

Table 1 The Results of the Chemical Analysis of the Specimens.

Kind of Specimens	Si %	Cu %	Mg %	Mn %
1	0.27	3.95	1.39	0.99
2	0.26	3.93	1.38	1.54
3	0.49	3.88	1.40	0.93
4	0.48	3.91	1.38	1.52
5	0.69	3.86	1.34	0.97
6	0.72	3.90	1.37	1.47
7	0.94	3.86	1.31	0.97
8	0.96	3.79	1.29	1.45
9	1.27	3.97	1.47	0.96
10	1.23	3.98	1.46	1.55

%~1.27%の廣範圍に變化せしめてある。この場合の Fe の含有量は全試料を通じて 0.2%以下に限定した。

III. 常溫時効性、耐蝕性及び結晶粒度

Table 1 に示したものを焼入後常溫時効後の機械的性質を示すと Fig. 1 の如くなる。抗張力は Si 0.5% 附近で最大となり、それ以上に Si 量が増大すると抗張力は直線的

Fig. 1 The Effect of Mn and Si on the Mechanical Properties after Aging.

に減少して来る。伸は Si 量 0.5~1.0% の範圍では略々一定値を示し、抗張力との間に明瞭な関係は求められない。以上は Mn 1.0% とした場合の結果である。Si 量の増加に従つて抗張力の減少することは、Si に依つて常溫時効性が減退したのであつて、何等異論はない筈である。

この場合には Mn の舉動が甚だ不詳明で、從來の Mn の舉動に対する解釋の生れる所似もこゝにあると思ふ。もう少し Mn 量を増加した場合の結果を調べなければ充分な結果は得られない。それで Mn 量を 1.5% として Si 量を変化せしめると抗張力の最高値が Si に富む側に移動し、その點は Si 量 1.0% 附近にある。伸は Mn 量 1% の場合に較べると低下するが、大體の傾向は 1% の場合と同様である。Mn 量の増加に依つて抗張力及び伸の最高値は Si に富む側へ移動するのは實に興味ある點である。又この最高値に達するまでの組織範圍では、曲線の上昇があり、即ち抗張力は漸次改善されてゐるのであつて、これに対する説明は從來の研究結果からはなし得ないところである。詳しく云えば Si は Mg と容易に Mg_2Si を生成し、S 化合物の生成量を減少せしめるから常溫時効性は減退して焼入時効の領域に入るわけである。實際にはかゝる組織のものでも充分常溫時効性を有すると共に、常溫時効速度も相當速いから、別な考へ方から進まないと解釋に困るわけである。次に常溫時効後の各試料を NaOH 1% 水溶液に浸漬して、 H_2 瓦斯の發生量を求め、これを Si 量と關係せしめると Fig. 2 に示す如くなる。Si 量の増加と共に耐蝕性は減

Fig. 2 The Effect of Mn and Si on the Corrosibility and Grain Size.

少するが、Mn 量の變化に依つて明らかに相違が認められる。Mn 量 1% 一定の場合は、その耐蝕性の減少は全く直線的であるが、Mn 量 1.5% の場合には複雑な傾向を示して来る。即ち Si 量 0.5% 附近までは殆んど一定であるが、この點附近より耐蝕性は急に悪くなり、Si 量 0.7% 附近より再び一定となる傾向を示してゐる。耐蝕性の點から見れば抗張力曲線と相違し、Si 量の低い側が有望視され Si 量 0.5% 以下であれば良いように想はれる。それで Mn の添加は耐蝕性の改善に役立つが、本実験試料の全部に對して効果的だとは云ひ難く、Si の含有量の一定の限度の存在することが判る。各試料を壓延方向に切断し、結晶粒の數を測定して見ると Fig. 2 に示す如き結果となり、Mn 1% の場合には Si 0.5% の所で結晶粒の數は最小となり、Si 量がこれ以上になると結晶粒の數は増大して来る。又 Mn 1.5% の場合には Si 量の少ない程結晶粒の數が少く、Si 量に比例してその數は増加する。同一 Si 量の場合に於ける

Mn量の相違に依る関係は、それ以上のSi量に於ても略々同様な傾向を示してゐる。耐蝕性と結晶粒の數とを比較すると後者の急に増加する附近から耐蝕性も減退してゐるようである。

IV. 熱 處 理

Si量が多くともMn量が適當であれば、常溫時効硬化速度は速い。これ等の事實に對する理論的考察は後廻しとして、こゝではこれ等の問題に附帶した實驗結果を擧げて見る。焼入溫度を400~550°の溫度範圍にとつて、焼入後2日間及び5日間常溫時効せしめる。それ等の結果はFig. 3に示す如くなる。二つの曲線に於て500°焼入のものが

Fig. 3 The Relationship between the Composition and Quenching Temperature.

最大硬度に達し、それ以上の焼入溫度では硬度は急激に減少して来る。而して2日目及び5日目の硬度曲線は殆ど一致し、短時日に見掛けの硬化は終了することが判る。次にSiを多く含むために焼戻硬化性があるのではないかと考へられたので、二三の試料を490~510°の焼入後、焼戻硬化性を調べて見たが、硬化性は認められない。焼戻溫度が140°以上に及ぶと諸性質は著しく低下する。特に伸の減少の著しいこゝは注意を要する點であらう。

V 組織及び熱分析

以上の結果からSi量が過剰の場合には、Mnを適當に添加すれば、Siに依る影響は著しく抑制されることについては異論はない。然しながらこの場合のMnの挙動をつきとめなければ、充分説明は出来ないし、又SiとMnとの共存する場合の相互關係も明らかにはならない。先づ熱分析と鏡鏡から順次に實驗した結果から進むことにする。高純度AlにS化合物7%を添加した20gの試料について逆示曲線を求め、熱變化部分に對する面積を測定した。この場合に組織中不變のものは、S化合物、Si(1.5%及び3%各々一定)で、これに對してMn量を0~3%の範圍に變化せしめてゐる。この場合の凝固過程は甚だ明瞭で、

$L \rightarrow \alpha \rightarrow Mg_2Si \rightarrow$ 三元共晶 ($\alpha + CuAl_2 + S$) の順で終了する。而して初晶の晶出に伴ふ熱變化部分の面積及び三元共晶反應に伴ふ熱變化部分の面積を測定して、横軸にMn量を探るとFig. 4に示す如き結果となる。●印はS7%を含む場合の結果で、初晶の晶出に伴ふ熱變化中Si1.5%を含むものはS化合物のみの場合より大きいが、さらにMnが添加されると殆んど直線的に増大する。Si3%の場合に

Fig. 4 The Effect of Mn and Si on the Thermal Change.

於てはMnの添加量が多くなる程、その上昇度は急速になつてゐる。三元共晶反應部分の熱變化を見るに、單にS化合物のみの場合は、その生成熱が大きい、Si量が増加すると生成熱が減少し、S化合物の生成量が減少してゐることを示してゐる。ところがMn

が添加されるとこの反應に依る熱變化量が漸次回復して來ることが判る。この結果をもっと明らかにするために、同一試料について硬化曲線を求めるとFig. 5に示す如くなる。曲線(1)はS化合物のみで標準とする。この曲線に他

Fig. 5 The Effect of Mn, Si and S-compound on the Aging Property.

の曲線を比較すれば、その間の相互關係は明瞭となる。曲線(2)はS7%に、Si1.5%を含むもので、時効硬化性は非常に減退することが明らかにされる。然るに同一組成のものにMn1.5%添加すると時効速度は曲線(1)よりは遅れるが、曲線(2)に較べれば明らかに時効性を回復し、最終時に於ては略々曲線(1)の値に近づくことが判る。曲線(4)はMn量を2倍にしたもので、曲線(1)よりも良好

な時効性を示し、例に依って直後の硬度は曲線(1)より高く、Mnの添加に依って直後の硬度は漸次高くなる傾向が認められる。Fig. 4 及びFig. 5 からSi量とMn量との間の関係が明瞭となった。今一度凝固過程を考へてみるにSi及びFe等の不純物が僅少な場合には $L \rightarrow \alpha \rightarrow$ 三元共晶($\alpha + \text{Cu Al}_2 + \text{S}$)となり、Si量が增大すると $L \rightarrow \alpha \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si} \rightarrow$ 三元共晶($\alpha + \text{Cu Al}_2 + \text{S}$)となつて、さらにSi量が增大すると Mg_2Si のみを生成し、全くS化合物を含まない領域に入り常温時効性を缺くようになることは周知の通りである。然るに本実験に於ける多くの試料が、かかる範囲内にありながら優秀な時効性を示すのは何故だらうか、組成中のSiが添加されたMnと結合して、他の化合物を生成し時効硬化素として役立たないものとして共存するか、或は生成化合物が時効硬化素として作用するか二通りしか考へられぬ。 Mg_2Si の生成がMnの添加に依って如何に變化するかを熱分析及び組織から詳細に調べて見た。その結果はFig. 6に示す如くなる。(1)に於ては α を晶出し、

575°で($\alpha + \text{Mg}_2\text{Si}$)の共晶反應をなす。

Mg_2Si は研磨のままでは紫色を呈してゐるから、他の相との識別は容易である。(1)の組成のものにMnを添加すると(2)の如くになり、複雑な熱變化を示し、第1段の熱變化は Al_6Mn の晶出に依り、これが第2段に於て包晶反應をなし α と三元化合物とを晶出するものである。この三元化合物が τ 化合物であつて、その組成は決定してゐないが、少くとも Al_6Mn , Si_2 の化合物であることに間違ひない。Siの一部が τ 化合物の生成に寄與するならば、残りのSi量は減少

し、この残存したSiがMgと結合して Mg_2Si を生成することになる。第4段の熱變化がこれに相當し、これを(1)の Mg_2Si の生成に伴ふ熱變化量に較べれば遙かに減少してゐることが判る。組織に於ても Al_6Mn の附近に包晶反應に依つて生じた τ 相の存在が認められる。(3)はMg量を(1)及び(2)の1/3に減少したもので、第1段の熱變化は存在するも、第2段の熱變化は消失して来る。この理由は晶出温度範囲が狹隘となつたために第3段の熱變化と同時に進行されるものと解釋され、且つ(2)の場合に較べてこの變化が非常に大きいことから推定に難くない。第4段の熱

變化は Mg_2Si の生成に依るもので(2)に比較すると相當の減少を示してゐるのは τ 相にSiが寄與すると同時に、Mg量の減少に依るものである。その組織に於ては、 Al_6Mn , α , Mg_2Si 等の諸相の外に、 τ 相(網状褐色)及び針狀のSiの少量が存在してゐる。

さらに添加金属元素を減少すると(4)に示す如くになり、第1段の Al_6Mn の變化と第3段の α の晶出(厳密には第2段の熱變化も含まれてゐる)に依る諸變化が非常に近接し、第1段の熱變化は甚だ微弱なものとなる。これに反し第3段の熱變化は第2段の熱變化と複合するために益々増大し、第4段の熱變化も比較的に減退する。(5)は本合金の組成に誘導したもので、第1段の Al_6Mn の晶出及び包晶反應に伴ふ第2段の熱變化も消失し、第3段の熱變化のみが旺盛となって来る。第4段の熱變化は非常に微弱となり、新に第5段の熱變化、即ち($\alpha + \text{Cu Al}_2 + \text{S}$)の三元共晶反應が認められ、SDの熱分析曲線と類似の様式を採るのである。曲線(6)がそれで、第1段の熱變化は α の晶出、第5段(曲線6では第2段)の熱變化は($\alpha + \text{Cu Al}_2 + \text{S}$)の三元共晶反應で終了する。こゝで相違する點は α の晶出に伴ふ熱變化量が著しく異なる點で、これは前述の如き解釋に依るものと考へられる。(5)の組織は初晶としての Al_6Mn の相は認められないが、 α , Cu Al_2 , Mg_2Si , S及び τ 等の諸相が存在する。20% H_2SO_4 の温水溶液で腐蝕するとS化合物は例の如く黒色に、 Cu Al_2 はそのまゝで腐蝕されない。この場合に Al_6Mn が存在しても腐蝕されないから區別は容易である。 τ 相は稍く褐色に色づき、その形状は網状か、或は骨格状をなしてゐる。 τ 相の本性的については本報告は明らかになし得ないが、詳細な實驗を必要とする。MnとSiとより新しい相の生成が可能であること及び半定量的ながら新しい相と推定出来るものを認めた次第である。この τ 相が硬化素となり得るかどうかは實驗を必要とするが、著者の推定に依れば直接硬化素となり得るよりも寧ろ他の硬化素の生成を妨げるSiと結合して無害な化合物を作り、他の硬化素の生成を間接的に援助するが如き作用をなすものと考へてゐる。

Ⅷ. 結 論

從來の考へ方から行くと、化合物間に(1)の如き関係が成立する。

この相互關係に於てSi量が增大するとSの位置にSiが置換されて(2)の如き關係が成立し、常温時効の領域

を脱して焼戻時効の範囲に入る。かような平衡関係では、Mn 及び Si の影響のために常温時効性は益々阻止され、且つ焼戻時効性が必然的に現はるべきである。一應かゝる関係にあるものも充分な時効性を有し、而も焼戻硬化性を全く有しないことが著者の実験から明らかにされている。

これ等の相違を起す主要な原因は、Mn と Si との量的関係にあり、即ち Mn と Si とが化合物を生成する範囲内に移動しなければならぬ。尙本論文では實用合金範囲内のことを取扱っているのであるから、少くとも Mn と Si との比が 1.5~2.0 位の範囲内の反応を論ずることになる。

かゝる場合の平衡関係は當然變るべきもので、(2)の Si の位置に S が復活し、全く(2)と同一な平衡関係から(3)の如き関係に移動する。

(3)に於て Al_6Mn は包晶反應に依り消失して化合物となり、Si の或る部分が消費され、残りの Si が Mg_2Si の位置を取るものと考へられる。化合物 α が常温時効硬化素となり得るかどうかは不明であるが、少くとも常温時効性を害する Si 及び Mg_2Si の晶出を阻止或は抑制するものと推理した。従つて(2)は(3)に移動するという事實は著者の実験結果から明確にされた次第である。

鑄鐵の黒鉛化について*

長 崎 久 彌**

Kyuya Nagasaki : Graphitization of White Cast Iron. From the point of view, that the graphitization process is the diffusion of carbon in matrix iron from cementite to graphite inherently present and that the iron-graphite alloy is existent, the graphitization phenomena have been explained as follows :- (i) S-shaped graphitization curves originate from two effects, namely one of them is the promoting effect due to the decrease of distance between cementite and graphite and the other is the retarding effect due to the increase of carbon content of matrix around the graphite during graphitization process; (ii) Incubation period of graphitization is the period in which the carbon content of matrix around the graphite increase its saturation with graphite; (iii) Promoting effect of quenching on graphitization is caused by the increase of graphite nuclei on reheating after quenching; (iv) "Bull's eye" structure is due to the direct reparation of meta-stable ferrite α'_m from austenite around the primary graphite and to the following stabilization of α'_m to stable ferrite α' by the growing of primary graphite in the temperature range between P/S/K' and P/S/K lines, in which the austenite will transform completely into graphite and ferrite but when cooled under P/S/K line before this transformation was completed the still existing austenite should change to pearlite. The formation of "Bull's eye" structure is quite similar to that of "abnormal" structure of steel.

(Received December 13, 1948)

I. 緒 言

白鉄を適量に加熱するとそれに含まれるセメントイトが消失して黒鉛が現われてくる。即ち黒鉛化が起る。この黒鉛化に關しては既に多くの研究があるがその機構については未だ充分な考察がなされているとは思われない。一般に固相内における反應は擴散現象がその速度を決定するものであるからこの考えと鐵炭素系複平衡状態圖とを採用して黒鉛化機構の考察を試みた。

II. 第一段黒鉛化の機構

白鉄の組織は“セメントイト+パーライト”であるがこのパーライトは第一段黒鉛化の温度ではオーステナイトである。即ち白鉄を第一段黒鉛化の温度に加熱すると“セメ

ンタイト+オーステナイト”になる。複平衡状態圖によればオーステナイトへのセメントイトの溶解度曲線 ES は黒鉛の溶解度曲線 E'S' よりも右にある。即ちセメントイトの溶解度の方が黒鉛のそれよりも大きい。このような温度、例えば Fig. 1 の T_1 度が第一段黒鉛化の温度である。

白鉄を T_1 に加熱すると“オーステナイト+セメントイト”になるがこのオーステナイトの濃度は ES 線上の 1 である。このオーステナイト 1 (これを $\gamma(1)$ と表わすことゝする) は黒鉛に對し過飽和であるがもしも黒鉛核がなければそのまゝセメントイトと共存して平衡状態を保つ。しかし黒鉛核がある場合には黒鉛核の周囲のオーステナイトは黒鉛を析出して黒鉛が生長しオーステナイト濃度は 2 になる。従つて黒鉛表面とセメントイト表面とのオーステナイトに濃度勾配を生じ炭素の擴散が起りこの結果セメントイトが溶解して黒鉛が生長してゆく。これが第一段黒鉛化である。即ち第一段黒鉛化は

(i) セメントイトの溶解

** 東京工業大學

× 昭和23年10月本會福島大會に發表。