研 究

鋼の恒温變態に及ぼす諸元素の影響(第2報)* 0.4%C 鋼の恒温變態速度に及ぼす Mo, W, V, Al, Sn, Co 及び Ti 添加の影響

村上武次郎** 今井勇之進**

Takejiro Murakami and Yunosin Imai: The Effect of Alloying Elements on the Rate of Isothermal Transformation of Steel. (2nd Report). The rate of isothermal transformation for 0.4% C steels containing about 1% of tungsten, molybdenum, aluminium, tin, vanadium or cobalt, and 0.31% of titanium were measured and the beginning and ending temperature curves i.e. S-curves were determined by dilatometric and metallographic methods. By addition of tungsten, molybdenum or vanadium (also chromium in the 1st Report) the S-curves are modified in pearlite range. By utilizing magnetic analysis, the magnetic critical points of carbides separated in several isothermal transformation temperatures were studied, and were certificated that the modifications in S-curves are due to the difference of carbides, which are separated in the transformation temperatures, that is, carbide separated in the lower part of pearlite range is cementite, while that in the upper part, other carbide or double carbide though the chemical formula or atomic structure is not determined. Cobalt, aluminium and tin which does not form carbide or double carbide in steel, does not modify S-curves; titanium forms stable carbide TiC but any modification of the S-curve is observable.

(Received November 15, 1942)

I. 緒 言

著者等は第1報⁽¹⁾に於て0.24~0.59% C 鋼にCr1%添加せるものゝ恒温變態速度曲線即ちS-曲線の500°以上に於て2段の彎曲が現るゝことを知つた。又Moを含む各種特殊鋼^{(2)~(7)}及びV鋼⁽⁸⁾のS-曲線に於ても同様な現象の表れることは外國文獻の報ずる處である。

處でこれ等Cr, Mo 及びVはいづれも鐵の γ -界域を縮小する元素であり、又これ等は Fe_3C よりも安定なる炭化物又は複炭化物を形成する元素である。依つて著者

等はW, Mo, V, Al, Sn 及びTi等 γ -界域を縮小する元素及びFeの A_3 點を上昇せしむるCoを各約1%(Tiは0.3%)添加してこれ等元素の恒温變態速度に及ぼす影響を調べ併せてS-曲線上500°以上に於ける2段彎曲の原因を研究したのである。

II. 測定の装置及び方法

恒温變態速度の測定には第1報⁽¹⁾に報告せる如く佐藤式焼入曲線自記装置⁽⁹⁾を用ひ、又種々なる時間變態溫度に保持せる後水焼入せる小試片の顯微鏡検査並に硬度測定等を併用した。又析出炭化物の相違を知るためには恒温變態の後本多式磁氣分析装置を用ひ磁場の強さ約230 Gaussに於て磁氣分析を行つた。試片の大きさ及びその熱處理、焼入劑並に實際測定方法等は總て第1報⁽¹⁾に準じて行つた。處で本實驗に用ゐた添加元素は何れも A_3 點を高める爲に豫め試料の A_3 變態點を測定し完全に大洲田となつた溫度より焼入した。従つて焼入前の最高加熱溫度も高いので試片の酸化脱炭を防止するため豫め銀鍍金を施し更に爐内に木炭末を敷き或は窒素瓦斯を通じて還元性又は中性圍氣中に於て加熱した。

** 東北帝國大學金屬材料研究所

* 昭和17年10月本會第12回富山大會に發表

- (1) 村上, 今井, 本誌, **6** (1942), 145.
- (2) E. S. Davenport, Metal Progress, **35** (1939), 623; E. S. Davenport, Trans. Amer. Soc. Metals, **27** (1939), 837.
- (3) H. Jollivet, J. Iron & Steel Inst., **140** (1939), 95.
- (4) R. M. Parke, A. J. Herzig, Metals & Alloys, **11** (1940), 6.
- (5) J. R. Blanchard, R. M. Parke, A. J. Herzig, Trans. Amer. Soc. Metals, **29** (1941), 317.
- (6) E. C. Rollason, Welding J., **20** (1941), 266.
- (7) E. S. Davenport, R. A. Grange, R. J. Hafstern, Metals Techn., **8** (1941), T. P. 1276.
- (8) F. Wever, H. Lange, Mitt. K.-W.-I. Eisenforsch., **21** (1939), 57.

(9) 佐藤, 金屬の研究, **9** (1932), 174.

III. 試 料

Table 1 は試料の化学分析結果を示す、又前報⁽¹⁾に述べた如く試料の大洲田結晶粒度及び最高加熱温度も変態速度に影響を及ぼすのでこれ等も併せて Table 1 に附記した。試料の調製方法は總て前報⁽¹⁾の通りである。たゞ W, Mo, Co の場合には瑞典鋼と白銑を用ひ V, Al, Ti 及び Sn の場合は電解鐵と白銑を用ひた。又元素の添加には Al, Sn, Co は純金属を他は合金鐵を使用した。

Table 1

化学成分 試料記号	C (%)	Mn (%)	Si (%)	その他 (%)	Ac ₁ ~Ac ₃ (°C)	最高加熱 温度 (°C)	結 晶 粒 度
C 4 W 1	0.46	0.47	0.31	W : 0.90	736~785	910	4.5
C 4 Mo 1	0.29	0.37	0.22	Mo : 1.05	734~825	910	5
C 4 V 1	0.41	0.42	0.28	V : 1.04	776~945	1050	8
C 4 Ti 5	0.43	0.25	0.31	Ti : 0.31	750~880	950	6.5
C 4 Al 1	0.40	0.24	0.14	Al : 0.97	750~928	1000	5
C 4 Sn 1	0.42	0.36	0.31	Sn : 0.83	754~867	950	4.5
C 4 Co 1	0.40	0.48	0.31	Co : 0.97	731~804	910	3:30% 5:70%

IV. 測 定 結 果

(1) タングステンの影響

第1圖は 0.46% C 鋼に 0.90% W を添加した試料

第 1 圖

C4W1 の恒温変態速度曲線を示す 圖に於て曲線 AB CDEFG 及び HC はそれぞれ Ar₃, Ar', Ar'' 及び Ar₁ 變態の始點を表し曲線 LMNOPQRS はこれ等變態の終點を表す かくの如く本試料には 400° 以上に於て2段の彎曲が存在する。殊に變態の終結曲線上に於て明瞭に現る。これは Cr⁽¹⁾⁽²⁾ 及び Mo⁽⁵⁾ 添加の場合に

於て既に知られた現象で、C 又は W 量を増加するとその2段彎曲は更に明らかになることと思はれる。その理由を知るために 700~550° の種々の温度に於て恒温變態を起さしめその完了せる試料について磁氣分析を行った。第2圖はその結果を示す 圖に於て縦軸は磁氣の強さを表し横軸は温度を示す 曲線1は 700 に於て變態を完結せしめた試料の加熱及び冷却曲線で曲線 2, 3, 4, 5, 6 はそれぞれ 675°, 650°, 625°, 600°, 550° で變態を完結せしめた試料の加熱曲線を示す。曲線 2~6 に於ける 500° 以上の變化は曲線 1 と同様であるから省略した。

これに依つて見ると 650° 以上に於て變態を完結したものは 400° 附近の磁氣變態を示し 600° 以下に於て變態を完結したものは 200° 附近の磁氣變態を示す。又その中間の 625° に於て變態を起したものは 400° 附近と 200° 附近の2段の磁氣變態を示す。而して 200° 附近の變態は Fe₃C の存在を示

第 2 圖

し 400° 附近の變態は他の磁性炭化物に歸因するが故に第1圖恒温變態速度曲線に於て 500° 以上に2段彎曲の存在する理由が説明せられる。即ち 650° 以上に於ては變態に伴ひ 400° 附近に磁氣變態點を有する強磁性炭化物の析出を起し 600° 以下の變態は Fe₃C を析出することが知られる。處で 400° に磁氣變態點を有する炭化物については本多博士及び著者の 1 人⁽¹⁰⁾は 1918 年電解残渣としてこれを分離し化学分析の結果 (Fe₃C)₄WC なる複炭化物とした。後武田博士⁽¹¹⁾は Fe-W-C 系合金の細密なる研究の結果、この三元系に存する複炭化物 η は非強磁性の面心立方晶で 400° 附近に於ける磁氣變態は W を固溶せる Fe₃C に Fe の過飽和に固溶せるものならんと考へられた。然し本實驗結果に依れば變態温度に従つて磁氣變態温度は常に 400° 附近又は 200° 附近に表れその中間のものはなく第2圖曲線 4 に見る如く

(10) 本多, 村上, 東北帝大理科報告, 6 (1918), 23, 53, 235.

(11) 武田, 金屬の研究, 6 (1929), 455.

200° 附近の磁氣變態と共存するものに於ても明らかに變態は 2 段に表れて居る。若し 400° 附近の變態が Fe_3C に Fe 及び W を固溶せる一の固溶體に歸因するものであるならば曲線 4 に於ては 400° と 200° の中間に於て 1 段の變態を示す筈である。因つて 400° の變態は一種の複炭化物の存在を示すものと考へられるので、別に 400° の變態大なる試料 (3% W, 0.9% C 鋼) を熔製してよく焼鈍したる後電解して炭化物を分離し X-線分析を行つた。第 2 圖曲線 7 はこの試料の磁氣分析曲線を示し寫眞 1 は X 線分析の結果を示す。これに依つて見

成り 500° に於て變態の起つたものは寫眞 6 に示すが如く針狀地鐵と吐粒洲より成つて顯微鏡組織を異にして居る。又この W 鋼に於ては少しく冷却速度が速いときは Ar_1 變態が起り難く Ar_1' 變態を起して針狀地鐵と吐粒洲の組織を生ずるのは第 1 圖に依つて知られる如く Ar_1 變態の進行速度が遅く Ar_1' 變態の進行速度が速いためである。又寫眞 6 又は寫眞 10 の如き針狀組織を特殊鋼の Bainite と稱して居るが⁽³⁾ 明らかに Ar_1 變態とは異なる變態であることが知られる。

次に Ar'' 變態即ち大洲田→麻留田の變態は 250° 以下

寫眞 1 W 3%, C 0.9% 鋼を 730° に 10 時間焼鈍後の電解残渣

寫眞 2 試料 C 4 W 1 を 650° 10 秒間保持後水焼入、變態は開始せず、組織は麻留田 ×400

寫眞 3 同前試料 650° 1 分間保持後水焼入、地鐵の結晶粒界に波來土微量析出し初めた所、地は麻留田 ×400

寫眞 4 同前試料 650° 3 分間保持後水焼入粒狀地鐵、波來土及び地は麻留田 ×400

寫眞 5 同前試料 650° 10 分間保持變態完結せるもの、粒狀地鐵と波來土 ×400

るとこの炭化物は斜方晶型なる Fe_3C と異なり、又大澤、武田兩博士⁽¹²⁾ に依つて示されたる Fe-W-C 系に表れる何れの化合物とも異なる所の一種の化合物なることが知られる。この化合物 (複炭化物) の結晶型、化學式の決定は尙今後の研究に俟たねばならないが、これに依つて W 鋼に表れる S-曲線の 500° 以上に於ける 2 段の彎曲はそれぞれ複炭化物及び Fe_3C の共析、即ち $\gamma \rightarrow \alpha + \text{複炭化物}$ 及び $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ に歸因することが明らかである。因つて第 1 圖に示した如く前者を Ar_1 變態後者を Ar_1' 變態とする。但し後述顯微鏡組織に依ると Ar_1' 變態に於ては Fe_3C の析出は少しく遅れ先づ α 相を生じ引續いて Fe_3C を析出すると考へらる。次に第 1 圖の變態速度曲線を 0.4% C 鋼⁽¹⁾ の S-曲線と比較するときは炭素鋼に於ては 500~600° に於ては Ar_1 變態速度は頗る大なるに反し W 鋼は 500° 以上に於ては Ar_1 變態の速度遅く 500~350° に於ける Ar_1' 變態速度が頗る大なることが知られる。而して 650° に於て變態の起つたものは寫眞 2~5 に示す如く粒狀地鐵と波來土より

(12) 大澤、武田、金屬の研究, 8 (1931), 181,

寫眞 6 同前試料 500° 30 秒保持、變態完了せるもの、針狀地鐵と吐粒洲 ×400

に於て起りその開始及び終結はそれぞれ曲線 DEF 及び PQR に依つて表はされるがその變態速度は前報⁽¹⁾ に示した 0.4% C 鋼と大體同様で唯 W の添加の爲に變態溫度が一層低く又その進行速度が一層遅いことが知られる。

(2) モリブデンの影響

恒温變態速度曲線に及ぼす Mo の影響については J. R. Blanchard⁽⁵⁾ 等は 0.12% 並に 0.4% C 鋼に 0.7% 以下の Mo 添加の影響を調べ 0.12% C 鋼に於ては Mo 0.49% 以上の添加により、又 0.4% C 鋼に於ては Mo 0.29% 以上の添加に依て變態速度曲線上に 2 段彎曲の表れることを報告した。又 Cr-Mo 鋼, Ni-Cr-Mo 鋼には前述の如くいづれも變態速度曲線上 2 段彎曲の表れることは多くの報告⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾ の示すところである。

一方 D. B. Oakley, J. F. Oesterle⁽¹³⁾ は C 2.9%, Si 2.1% の灰鉄に Mo 0.5% を添加したものゝ恒温変態曲線にはこの 2 段彎曲は無いと報告して居る。第 3 圖は本實驗

第 3 圖

に於て試料 C4Mo1 即ち C 0.29, Mo 1.05% 鋼について得たる変態速度曲線である。圖に見る如く Mo の添加に依る変態速度曲線の 2 段彎曲は W 鋼よりも更に著しい。Ar₁ 變態及び Ar₁' 變態のみならず Ar₃ 變態にも明らかに 2 段彎曲が見られる。又 Mo は Ar₁ 變態速度を著しく遅くし最も變態速度の速い 700° に於てさへ 20 時間を経てもなほ完結せず極少量乍ら大洲田を残して居る。従つて 550° 以上に於ける變態終結點を求めることは出来なかつた。本試料についても W 鋼の場合と同様に種々の温度に於て變態せしめたものに就いて磁氣分析を行つた。第 4 圖はその結果を示すこれに依つて見れば 550° 以上で變態せしめたものに於ては加熱曲線上 300~400° に磁氣變態點が表れ、500° に於て變態せしめたものは 200° 附近に於て磁氣變態が表れ明らかに生成炭化物の異なることが知られる。即ち 600° 以上の Ar₁ 變態は $\gamma \rightarrow \alpha + \text{複炭化物}$ の共析變化であり 550° 以下の Ar₁' 變態は $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ の共析變化であると考えられる。さて Fe-Mo-C 系に表れる炭化物については武井博士⁽¹⁴⁾ の詳細なる研究あり、氏は該三元系に Fe₃Mo₃C を主體として相當の固溶範圍を有するの相なる非強磁性複炭化物を認め、又更にその相の存在を顯微鏡的及び X 線分析の上から推定して居られるのでその相の明らかに表るべき Mo 27%, C 6% なる合金を熔製して磁氣分析を行つたがその相が非強磁性體なることが判つた。處

で本三元系に於て 300~400° に磁氣變態を有する炭化物については武井博士⁽¹⁵⁾ もこれを認め、Fe₃C に Fe が固溶すると Fe₃C の磁氣變態點は上昇すると考へこの變

第 4 圖

態を Mo を固溶せる Fe₃C に Fe の過飽和に固溶せるものと推定せられた。然し第 4 圖に見る如く恒温變態の温度が 700° より 550° に降るにつれてその磁氣變態點が 300° 附近より 400° 附近に上昇し、500° に於て變態せしめると明瞭に Fe₃C の磁氣變態が表れるに因つて前者は Fe₃C とは別種の複炭化物と考へられる。而してその複炭化物はその磁氣變態點が恒温變態温度に従つて 300~400° に連續的に變化する點より見て相當固溶範圍を有するものなることが豫想せられる。この複炭化物の分子式並に原子構造等の決定も又今後の研究に依らねばならないが Mo 鋼の變態速度曲線上 2 段彎曲の現れるのは析出炭化物の相違に依ることは確實である。猶第 4 圖曲線 2, 3 及び 4 に於て 150° 附近に少しく磁氣の増加が現れて居るのはこれ等の試料は各温度に於て 20 時間保持してもなほ變態完結せず水焼入して磁氣分析を行つたため焼入に依つて生じた麻留田の焼戻に歸因するのである。次に第 3 圖に於て 500° 以下の變態開始及び終結曲線が左方に在るのは Mo 鋼に於ける Ar₁' 及び Ar₁ 變態の進行即ち Bainite 及び麻留田生成の容易なることを示すもので、特に本試料が試料 C4W1 に比して 300° 以下に於ける終結の速いのは炭素含量の低い爲と Mo は W よりも大洲田不安定化が大きい爲と思はれる。寫眞 7~9 は 600° に於ける變態の経過を示し、寫眞 10 は 450° に於ける Bainite たる針狀地鐵を示し W 鋼に於て述べた如く Ar₁ 變態の生成物とは明らかに異なることを示す

(3) バナジウムの影響

試料 C4V1 即ち 0.41% C, 1.04% V 鋼の變態速度曲線は第 5 圖に示す鋼に 1% V を添加する時は鋼の

(15) 武井, 金屬の研究, 6 (1929), 261.

(13) D. B. Oakley, J. F. Oesterle, Trans. Amer. Soc. Metals, 28 (1940), 832.

(14) 武井, 金屬の研究, 9 (1932), 97.

寫眞 7 試料 C4Mo1 を 600° 1 分間保持後水焼入。變態開始せず、組織は麻留田 ×400

寫眞 8 同前試料 600° 10 分間保持後水焼入、針狀に近い地鉄及びその結晶粒界に表れた少量の炭化物、地は麻留田 ×400

寫眞 9 同前試料 600° 1 時間保持後水焼入、寫眞 8 の地鉄、炭化物の外に吐粒洲 (黒色部) が表れる、地は麻留田 ×400

寫眞 10 同前試料 450° 30 秒保持變態完結せるもの、針狀地鉄 (Bainite) ×400

第 5 圖

組織を著しく微細化し各温度に保持する時間による顕微鏡組織の變化に依て Ar_1 變態の開始及び終結を決定し得ない。又硬度の變化に依つても明瞭には定め難い上に硬度曲線から大體判斷した結果は膨脹計に依つて得た結果と一致しないので第 5 圖は總て佐藤式焼入膨脹自記装置に依つて得た結果である。従つて Ar_3 變態の開始線は求め得なかつた、これに依つて見れば變態速度曲線上 400° 以上に於て微弱なる 2 段彎曲が表れて居る。V 鋼に於ける 2 段彎曲の現象は既に F. Wever, H. Lange⁽¹⁶⁾ 兩氏に依つて報告せられた。氏等は 1.02% V, 0.78% C 鋼を用ひ焼入前の加熱温度を變じて測定した結果加熱温度 1015° の場合微かに表れた 2 段彎曲が加熱温度を 1180° に上昇すると遙かに明瞭に表れた。而してその原因については探究を進めて居ないが、たゞ變態温度が 700° 附近に於ては炭化物は殆ど V_4C_3 として析出すること又磁氣分析曲線より加熱温度及び變態温度の如何に拘らず Fe_3C には V が殆ど固溶しないと考へて居る。本試料 (C4V1) に就いても前記試料 (C4W1 及び C

4Mo1) に於けると同様に種々の温度に於て變態を完結せしめた後磁氣分析を行つた。その結果は第 6 圖に示す如く 700° 及び 600° に於て變態を完結せしめたものは曲線 1 及び 2

に示すが如く加熱曲線上磁氣變態が表れないが變態温度 550° のもの (曲線 3) に於ては極微量、500° のもの (曲線 4) に於ては明瞭に 200°

第 6 圖

附近に Fe_3C の磁氣變態が現れるによつて 600° 以上に於て變態の結果析出するものは非強磁性炭化物で 550° 以下に於て析出するものは強磁性炭化物 Fe_3C なることが知られる。大屋博士⁽¹⁷⁾ は本三元系について詳しく研究せられ、 $Fe-Fe_3C-V_4C_3-V$ 間には複炭化物存在せず普通 V を含む鋼には強磁性 Fe_3C と非強磁性 V_4C_3 の 2 種の炭化物が存在すると稱せられた。併し 600° 以上に於ける變態の結果析出するものが V_4C_3 なりや否やは顯微鏡に依つては判斷し難い。又本試料に於ても 300° 以下の Ar'' 變態の進行速度は頗る速かである。

(4) チタニウムの影響

$Fe-Ti-C$ 系平衡状態圖⁽¹⁸⁾ の示す處に依ると C の添加に依つてもこの系に於ては大洲田の存在範圍は極めて狭小である。又 Ti も V 同様溶解困難なる安定な炭化物を生じ易いので試料の Ti 添加量は 0.31% とした。第 7 圖は試料 C4Ti5 の變態速度曲線を示し第 8 圖はこれ

(16) F. Wever, H. Lange; Mitt. K.-W.-I. Eisenforsch., 21 (1939), 57.

(17) 大屋, 金屬の研究, 7 (1930), 84; 615.

(18) W. Tofaute, Techn. Mitt. Krupp, 4 (1938), 487.

を 700° , 600° , 500° に於て變態完結せしめたものゝ磁気分析曲線を示す。これに依つて見ると本試料の變態速度曲線には 500° 以上に於ける 2 段彎曲が無く何れの温度に於ても變態速度は頗る大である。又 500° 以上に於て

第 7 圖

第 8 圖

析出する炭化物は常に Fe_3C である。これ等試料の顕微鏡検査に依ると一部は TiC となり大部分の Ti は Fe に固溶して居る。従つて 700° に於ける生成波來土も炭素鋼の場合より細く粗粒岐的になる。次に Ti 鋼に於て更に Ti の高い試料 $\text{C}0.36\%$, $\text{Ti}0.63\%$ 鋼を作り一層高温より焼入れ變態速度曲線を得んと試みたが試料中に析出せる TiC は 1050° , 1 時間の加熱に依るも尙大洲田に溶解し去らず従つて完全なる S-曲線は求め得なかつた。

(5) アルミニウム並に錫の影響

第 9 圖及び第 11 圖は試料 C4Al1 及び C4Sn1 の變態速度曲線で第 10 圖及び第 12 圖は兩試料の 700° ,

第 9 圖

第 10 圖

第 11 圖

600° 及び 500° で變態の完結したものゝ磁氣分析曲線を示す。Al 及び Sn は共に Fe の γ -界域を縮小せしめるもので兩試料の變態速度曲線は頗る類似し 500° 以上に 2 段

第 12 圖

彎曲がない。磁氣曲線に於ても變態温度の如何に拘らず析出せる炭化物は Fe_3C で Sn 及び Al は炭素と化合しないのである。唯上述の如く Ti の場合と同様に Ar_1 變態の速

度が大きく波來土が細い。

(6) コバルトの影響

含コバルト試料 C4Co1 の變態速度曲線は第 13 圖、その各温度に於ける變態完結後の磁氣分析曲線は第 14 圖に示した。Co も又炭化物を作らない金屬であつて、本

第 13 圖

試料の變態速度曲線にも 500° 以上に 2 段彎曲がない。その磁氣分析曲線も單純で常に Fe_3C の磁氣變態のみが現れて居る。S-曲線の一般に左方に在るのは依信次博士⁽¹⁹⁾の報告せられた

如く Co が鋼の變態を著しく促進する爲である。

(7) Cr 鋼の恒温變態速度曲線の 2 段彎曲に就いて

著者等は第 1 報⁽¹⁾に於て C 0.24~0.59% の鋼に Cr 1% 添加せる試料の恒温變態速度曲線が矢張り 2 段彎曲を示すことを報告した。而してその顯微鏡的研究の上からこれが原因は結晶核發生速度最大な點と結晶成長速度最大な點の温度差が大きい爲と考へたが C 0.40% Cr⁽¹⁹⁾ 依信次、鐵と鋼, 23 (1937), 875.

1.00% 鋼 (第 1 報試料 Cr-2) の恒温變態をなせる試料に就いて磁氣分析をなし第 15 圖の如き結果を得て Cr 鋼に於ても W 鋼, Mo 鋼等と同様なる原因に依つてその恒

第 14 圖

第 15 圖

温變態速度曲線に 2 段彎曲の表れることを知り得た。即ち Cr 鋼に於ては圖に見る如く 650° で變態せしめた鋼の加熱曲線に於て磁氣變態の微小なるは析出炭化物の大部分が非磁性複炭化物であり、又變態温度が 500° より 650° に上昇するに従つて Fe_3C の磁氣變態點の降下するのは析出 Fe_3C 中への Cr の溶解度が温度の上昇と共に増加することを示すものである。なほ 700° 變態の試料は非磁性複炭化物なる爲 -190° に至るも磁氣變態點は表れない。

V. 總 括

(1) 0.4% 炭素鋼に W, Mo, V, Al, Sn 及び Co 各 1% 並に Ti 0.31% 添加せる試料の恒温變態速度曲線を作製し諸元素の變態速度に及ぼす影響を研究した。

(2) W, Mo 及び V は前報に報告した Cr と同様に 500° 以上に於て變態速度曲線上 2 段彎曲を生ずる。

(3) 種々の温度に於て變態を完結せしめたる試料の磁氣分析を行ひ 2 段彎曲は變態温度に依つて析出炭化物の異なるによることを知つた。

(4) 2 段彎曲を生ずる場合には上の彎曲は Ar_1 變態で $\gamma \rightarrow \alpha + \text{複炭化物}$ なる變化であり、下の彎曲は Ar_1' 變態で $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$ なる變化である。但し Fe_3C の析出は α 相の析出より少しく遅れる。Bainite 組織は Ar_1' 變態に依つて生ずる。

(5) W, Mo, V の添加は Ar_1 變態を遅緩ならしめる、Mo は特にその作用著しい。而して Ar_1' 變態速度は速

いためにこれ等元素を添加すると容易に Ar_1' 變態を起し Bainite 組織を生ず。

(6) Al, Sn, Co 等炭化物を作らない元素の添加は變態速度曲線上 2 段彎曲を起さない。

(7) Co の添加は Ar_1 變態を促進させる爲に變態速度曲線を左方に移し V, Al, Sn 及び Ti の添加も大洲田の安定度を減ずる爲 Ar_1 及び Ar_1' 變態の速度を速める。

終りに X-線寫眞は大澤博士の御好意に依つて得たものである。記して感謝の意を表する。又熱心に實驗に従事された岩井清吉、鈴木隆志兩君の勞を深く多とする。

鋼の酸洗脆化並に脆化防止劑に就いて (第 1 報) (III)

三 井 三 郎*

Saburo Mitui : On the Acid-brittleness of Several Steels (1st Report, Continued).

(4) 市販軟鋼及び純鐵に就いての實驗 以上の炭素鋼は凡て充分に鎮靜せられて居る鋼であるが、一般に酸洗の研究對照となつて居る鋼は Rimmed の炭素鋼及び純鐵であるため他實驗と比較の意味に於て次の材料について行つた。可檢軟鋼は市販のものでそれが如何なる方法に依つて製造せられたか否かは全く不明であるが、第 20 表に見られる如き組成のものであり、Sutton の使用せる軟鋼組成とよく似て居る。又 S の高いことが目立つて居る。猶 Si も含有せられて居るが鎮靜された鋼でないことは確かである。純鐵は當所製のものである。

(i) 鹽酸、硫酸のみの酸溶液中の酸性脆化 軟鋼について求めたる鹽酸 5% のみの溶液中に於ける常溫の酸洗の結果は第 40 圖に示す如くであつて、焼鈍狀態の試片では可成り速なる時間より特に絞りに於て明瞭な脆化を示して居るが、48 時間、72 時間の酸洗せるものは延びも絞りも 24 時間のそれに比すれば却つてよくなつて来る。抗張力は最初少しく上昇し、再び元に戻つて来る。焼入焼戻せるものでは絞りにては殆ど影響は知られないが、延びは却つて上昇して居る。抗張力には大した變化は見られなかつた。焼入狀態のものでは抗張力にも延び絞りにも著しい變動が起つて居つて、恰も元の試片が不揃であつたかの如き外觀をあたへた。然しこれを焼入仕方が悪かつたとか、焼入狀態の試片の抗張力、延び、絞りは一定せぬとばかり言ふことは出来ないものであつて、延び絞りの特に異状を示した 2 時間及び 48 時間の酸洗せるもの、破面は寫眞 16 に見られる如くであつて、このも

のは既述寫眞 10 に示せる A 鋼の抗張力の大であつたものを、Fe S を添加せる HCl 5% 溶液中に於て脆化したときの破面と非常によく似通つて居た。即ち脆化に依

第 40 圖 各種熱處理せる市販軟鋼の HCl 5% Fe S なし (室溫 20°) 中の酸洗結果

つてもこの不揃の一部は原因して居る。又焼戻せるものについてもその酸洗後の試片の破面は、酸洗せざるものとはやゝ異なつて居ることも知られよう。

次に硫酸中に酸洗したる結果は第 41 圖に見られる如くであつた。圖には焼鈍狀態試片を化學用硫酸、工業用硫酸中に酸洗したる結果及び同じ焼鈍狀態ではあるが酸洗前試片を水素中に 1200° に 20 時間還元後爐冷せるも

* 住友金屬工業株式會社製鋼所研究部