

# 高マンガン大洲田鋼の加熱による 組織及性質の變化

(日本鐵鋼協會 第五回講演大會講演)

村上武次郎  
三神正苗

*SYNOPSIS*

The Change of Microstructure and Properties by heating of High Manganese Austenitic Steel. by Takejiro Murakami and Masamitsu Mikami.

A high manganese austenitic steel with 12.74% Mn and 1.19% C, obtained by quenching in water from 1000°, was heated at several temperatures from 400° to 700°, for various lengths of time upto 50 hours, during which the change of microstructure, density, hardness and magnetization was studied. In microstructure, the following changes take place:— (1) separation of carbide, (2) formation of troostite (nodulus), (3) formation of martensite, (4) formation of troostite (acicular) from martensite. The separation of carbide firstly takes place; as the heating temperature rises, the rate of separation increases, though the quantity of the carbide decreases, on account of an increase of the solubility. The formation of troostite (nodulus) and martensite take place in temperature ranges, 420°~680°, and 420°~600°, respectively; in the early stage of heating, the changes proceed most readily in the vicinity of 550°, and as the heating time increases, the temperature at which the change is maximum shifts gradually to the lower temperature. The acicular troostite is formed in the temperatures above 500° from the martensite. The density increases with the separation of carbide and the formation of troostite, but decreases with that of martensite. The hardness increases with the formation of carbide and martensite, but decreases with that of troostite. Magnetization increases with the formation of martensite and troostite, though no change is observable with the separation of carbide. From these facts the process of tempering of the austenite at several temperatures was inferred. The troostites, nodulus and acicular, are formed by different mechanism, that is, the former is formed by the  $Ar_1$  change as the pearlite, while the latter is formed by tempering of martensite after long heating. According to Tammann's theory, the experimental results obtained were well explained. By means of the differential dilatometer, the  $Ac_1$  range was determined to be 530°~680°.

**I. 緒 言**

マンガン 10~14%、炭素 1.0~1.4% の高マンガン鋼を 1000° 以上から水中に焼入れるときは大洲田組織となり、頗軟性あるものが得られることが古く Hadfield にて發見せられて以來、高マンガン鋼は工業上各種の方面に應用せられるに至つた。從て之が熱處理による組織及諸性質の變化は多くの學者に依て研究せられた。

Hadfield<sup>1)</sup> は 10.88% Mn, 1.16% C 及 13.38%

1) Hadfield, Journ. Iron & Steel Inst., 1913, II, 191.

$Mn$ , 1.26% C の二種の高マンガン鋼に就て其熱變化を研究したが、1300° から 200° までの間に於て加熱の場合にも、又冷却の場合にも認むべき熱變化はなかつた。

Potter<sup>1)</sup> は種々の高マンガン鋼に就て種々の熱處理を施し其の顯微鏡組織と機械的性質との關係を研究した。其の結果高溫度より焼入れたものを 350° 以上に熱すると、大洲田は吐粒洲に似た細

1) Potter, Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 50 (1914), 437.

微組織となり、延伸性は0となり非常に脆くなる。又 $11.0\sim11.5\%Mn$ ,  $1.10\sim1.15\%C$ の高マンガン鋼を高溫度より冷却の途中種々の溫度より水中に焼入れるときは、其性質は焼入溫度が $650^\circ$ 以上ならば、高溫度より焼入れたものと差はないが、 $593^\circ$ 以下から焼入れるときは、抗張力並に延伸率は共に著しく低下し、顯微鏡組織に於て炭化物の析出を見た。因て韌性を得るために高溫度より焼入れることが必要なるは炭化物の析出を防ぐに在ることを明にした。

又非磁性大洲田鋼を $500^\circ$ 乃至 $650^\circ$ に再熱するときは、磁性を有するに至ることは、古く Le Chatelier<sup>1)</sup>が報告して居る。又 Hadfield & Hopkinson<sup>2)</sup>も同様の事實を明にした。即ち水中に焼入れたものを熱するときは磁性を生じ、硬くて脆弱となる。併し比磁性と硬度との關係は比例せない。又此等の變化に伴うて炭化物の析出及吐粒洲の生成を見る。又高溫度から非常に緩冷しても磁性となる。而して磁性となつたものの加熱曲線を探り、 $650^\circ$ 附近に於て $Ac_1$ 變化の起ることを確かめ、マンガンは $A_1$ 變態を阻止することは大きいが、大洲田、地鐵及炭化物の平衡溫度即 $A_1$ 點を常温以下に降下せしめるものではないことを明にした。

又 V. N. Krivobok<sup>3)</sup>は種々の處理に因て歪みを與へた高マンガン大洲田鋼を加熱し、其溫度及時間を變じて組織の變化を研究し、殊に高倍率の下に其の組織の變化を觀察し、大洲田鋼の加熱に

よる分解の順序を次の如く述べて居る。高マンガン大洲田鋼を熱するときは、加熱溫度低くとも細き炭化物が析出す。それより加熱溫度を高めるか、又は加熱時間を増すときは炭化物の析出は進み、且凝集する。而して炭化物が析出すれば其の周囲の炭素及マンガンの量が減ずるに因て、遂には $\gamma\rightarrow\alpha$ の變化を阻止することが困難となりて $\alpha$ -鐵を生じ、更に多量の炭化物が析出する。而して更に加熱溫度を高めて $760^\circ$ に熱すると、析出せる炭化物の附近に於ける吐粒洲中の地鐵は $\gamma$ -鐵に變ず。從て擴散が容易となり、前に析出した炭化物は更に凝集して、二相(炭化物と固溶體)の分離が一層完全になるのである。

此の如く高マンガン大洲田鋼は高溫度より緩冷するか、又は高溫度より焼入れた後加熱するときは、硬度の增加、延伸性の減小、磁性の現出等の變化が起り、顯微鏡組織に於ては大洲田より炭化物が析出し、麻留田及吐粒洲の生することは明である。本研究は更に加熱溫度及加熱時間の變化に伴ひ、此等諸性質並に顯微鏡組織の變化を一層定量的に測定し、諸變化の間の關係を明にし、大洲田が變化する機構を知らんと企てたものである。

## II. 實驗方法

實驗材料は次の分析結果を有する大同電氣製鋼所製高マンガン鋼を用ゐた。

$Mn=12.74\%$ ,  $C=1.19\%$ ,  $Si=0.29\%$ ,  $S=0.03\%$

之を鍛鍊して各所要の形狀に仕上げ、種々の熱處理を施した後、密度、硬度及磁性を測定し、又顯微鏡組織を觀察した。試片の大きさは密度及硬度測定には $1.5\text{cm}$ 立方のものを用ゐ、磁性の測定には長さ $7\text{cm}$ 徑 $5\text{mm}$ の棒狀のものを用ゐた。又顯微鏡組織の研究には長さ約 $1.5\text{cm}$ 徑約 $6\text{mm}$ のも

1) Le Chatelier, Compt. Rend., 119 (1894), 272.

2) Hadfield & Hopkinson, J. Inst. Iron & Steel Inst., 1914, I, 106.

3) Krivobok, Trans. Amer. Soc. Steel Treat. 15 1929, 893.

のを用ひた。

此等の試片はすべて太き石英管に入れ、真空中に於て 1000° に熱し、20 分間保ちたる後水中に焼入れ、下記の温度に下記の時間加熱した。

加熱温度 400°, 450°, 500°, 550°, 580°, 60°,  
650°, 700°,

加熱時間(時) 3, 6, 9, 12, 18, 24, 30, 38, 50

此等の加熱には毎回太き石英管中に密度及硬度測定用試片1個、磁性測定用試片1個、及鏡検用試片數個を入れ、白金及白金ロヂウム熱電對の熱接點が其上に来るやうに置き、之をニクロム製電氣抵抗爐中に入れ、真空中に於て上記各温度に熱した。温度の調節には橋本製作所製電流自働調節器を用ひて電流を調節し、長時間に亘つてよく ±2° 以内の定温に保つことが出来た。

同一温度の加熱實驗は常に同一試片に就て行ひ、各所要温度に達したる時より起算して所要の時間加熱した。例へば 3 時間の場合には試片を爐中に入れ、所要温度に達したる後 3 時間経過したる時、石英管と共に試片を爐より引き出し、空中に放冷して前記諸性質を測定した。又 6 時間の場合には再び之を爐中に入れて更に 3 時間加熱して同様に冷却した。以下此の如くにして加熱時間合計 50 時間にまで及んだのである。

此の如く分割加熱すると連續加熱するとは、其結果全く同一ではない筈である。併し所要温度に達するに要する時間、及加熱温度より室温に達するまでの時間は次表の如く加熱時間の數時間乃至數十時間の長きに比しては、僅小であり、高マンガン鋼の如く變化の遅いものは此等の加熱及冷却の途中に於ける變化は殆認められないである。

一二の試片に就いて分割加熱と連續加熱とを比

加熱温度	400°	500°	600°	700°
加熱温度に達するまでの時間	10~15分	10~15分	10~15分	10~15分
加熱温度より 70° に達するまでの時間	20分	21.5分	23分	23.5分

較して見たが殆差がなかつた、又 700° より冷却の場合には空中冷却では少しく磁性が現はれたが、油中焼入では非磁性であつたことの外には、空中冷却でも油中焼入でも冷却速度は殆影響がなかつた。

又同一温度の場合には常に同一試片を用ひた理由は、試片異なるときは最初同様に焼入れても、全く同一の密度及硬度のものを得がたく、又磁性測定用試片の如きは、全く同一形狀のものをつくることが困難なので、時間による變化を定量的に比較することが出来ないからである。加熱は常に真空中で行つたので、加熱の間に酸化脱炭等の變化は殆認められなかつた。

密度の測定には前記 1.5cm 立方の試片を用ひ、熱處理の後各面を Hubert 研磨紙で O 號までよく磨き、其重量を化學天秤で秤量し、次に水中で秤量し、次式に由て其密度を計算した。

$$\rho = \frac{P\rho_0}{Q - \left( \frac{w}{l_0} \frac{\rho_0}{\delta - \lambda} \right)} + \lambda$$

茲に  $\rho$  : 求むべき密度

$\rho_0$  : 水の密度

w : 試片を吊すに用ひた針金(白金)の重さ

P : 空氣中にての試片の重さ

Q : 空氣中にての重さと水中にての重さとの差

$l_0$  : 針金の全長

$l$  : 針金の水中の長さ $\delta$  : 針金の密度 $\lambda$  : 空氣の密度

又硬度の測定には密度を測定した試片を用ひ、Rockwell 硬度計を用ひてダイヤモンド圓錐で、一側面の 5 個處を測定し、其平均値を探つた。又磁性の測定には前記の圓墳状試片を用ひ、附磁コイルの中央一定の位置に置き、275 ガウスの磁場に於て磁力計の鏡の偏倚に由て測定した。

### III. 實驗結果

**A. 顯微鏡組織** 各加熱溫度に於て種々の加熱時間の後冷却し、顯微鏡組織を研究した。第 1 表は其結果を示す。又其代表的の顯微鏡寫眞を末尾に示した。特記したものゝ外はすべてピクリン酸で腐蝕したものである。

第 1 表 顯微鏡組織

加熱時間 \ 加熱溫度	400°	450°	500°	550°
0	A	A	A	A
3	A	A+C	A+M+C+T	A+M+C+T
6	A+C(微量)	A+C+T(微量)	A+M+C+T	A+M+C+T
9	A+C(少量)	A+C+T(少量)	A+M+C+T	A+M+C+T
12	A+C(少量)	A+M+C+T(少量)	A+M+C+T	A+M+C+T
18	A+C	A+M+C+T	M(+A)+C+T	M(+A)+C+T
24	A+C	A+M+C+T	M(+A)+C+T	M(+A)+C+T
30	A+C	A+M+C+T	M(+A)+C+T	M(+A)+C+T
38	A+C	M(+A)+C+T	M(+A)+C+T	M(+A)+C+T
50	A+C	M(+A)+C+T	M(+A)+C+T	M(+A)+C+T

加熱時間 \ 加熱溫度	580°	600°	650°	700°
0	A	A	A	A
3	A+M+T+C	A+T+C	A+T+C	A+C
6	A+M+T+C	A+T+C	A+T+C	A+C
9	A+M+T+C	A+T+C	A+T+C	A+C
12	A+M+T+C	A+T+C+M(少量)	A+T+C	A+C
18	A+M+T+C	A+T+C+M(少量)	A+T+C	A+C
24	A+M+T+C	A+T+C+M(少量)	A+T+C	A+C
30	A+M+T+C	A+T+C+M	A+T+C	A+C
38	A+M+T+C	A+T+C+M	A+T+C	A+C
50	A+M+T+C	A+T+C+M	A+T+C	A+C

表中 A は大洲田； C は炭化物； T は吐粒洲； M は麻留田を示す。

400° に加熱した場合に於ては、寫眞 Nos. 1~4 に示すが如く、加熱時間を増すに従て、炭化物の針状結晶が次第に増加する。No. 4 はピクリン酸

ソーダで腐蝕したもので、針状の炭化物は容易に黒く着色せられる。(黒點は鋼滓)。又地は大洲田であつて 50 時間後に於ても變化はない。

450° の場合に於ては寫眞 Nos. 5~8 に示すが如く、炭化物の析出の外に麻留田及吐粒洲の生成が伴ふ。吐粒洲は結節状に現はれ、容易に酸に由て腐蝕せられるに反し、麻留田は容易に腐蝕せられ難く、強く腐蝕すると固有の針状組織が現はれる。炭化物の析出は 400° の場合よりも遙に速で 12 時間に於て殆全部析出し、加熱時間が更に増しても増加せない。寫眞 Nos. 5~8 に於て大差がない。又吐粒洲の生成は 12 時間加熱に於て、明に大洲田粒の境界に沿うて認められ(寫眞 No. 5)、加熱 24 時間に於ては吐粒洲の量も増し、麻留田も存在して居る(寫眞 No. 6)。それより加熱時間

が増すに従て吐粒洲は多少増加するが著しくはなく、大洲田の地は次第に麻留田に變化する。(寫眞 Nos. 7 及 8)。

次に 500° の場合に於ては寫眞 Nos. 9~12 に

示すが如く、加熱時間の増すに従て同様に炭化物の析出、麻留田及吐粒洲の生成が起るが、其變化は 450° の場合よりも更に速かで、3 時間の加熱で既に多量の炭化物が析

出し、又吐粒洲及麻留田も 3 時間に於て其の生成が明に見られる。(寫眞 No. 9)。更に加熱時間を増すときは、麻留田及吐粒洲の量を増すが、炭化物

の量は殆ど変化がない。又寫眞 No. 11 は特に 1000 倍に擴大したもので、吐粒洲は網目状に析出せる炭化物の周圍に發達せることが見られる。又 500° 以上に於て長時間熱するときは、麻留田の針状組織は腐蝕せられ易くなり、燒入炭素鋼を燒戻した場合と同様に、次第に吐粒洲に變化することが知られる。

550° の場合に於ては寫眞 Nos. 13~16 に示すが如く、同様に炭化物の析出、麻留田及吐粒洲の生成が起るが、何れの變化も一層速く進行する。但炭化物の析出量は少い。例へば 3 時間加熱の結果は No. 9 と No. 13 を比較すれば明なる如く、550° の場合には 500° の場合よりも、吐粒洲及麻留田の量が多く、炭化物の量は少い。而して 550° の場合には更に加熱時間を増しても、其量の増加が著しくない。但加熱時間を増すに従ひ麻留田の針状組織が腐蝕せられ易くなることは 500° の場合よりも早い。

加熱温度が 580° になると、此の場合に於ては寫眞 Nos. 17~20 に示すが如く炭化物の析出は 550° の場合よりも更に減少し、吐粒洲及麻留田の生成も少い。又加熱時間による變化も 6 時間以上は餘り著しくない。

更に加熱温度が高くなつて 600° になると、寫眞 Nos. 21~24 に示すが如く、針状炭化物の析出はなくなり、唯大洲田粒の境界のみに現はる。又吐粒洲及麻留田の生成量は 550° 以下の場合よりも少い。又吐粒洲中の炭化物は粗粒となり、寫眞 No. 22 に示すが如く、充分擴大するときはよく層状組織が見られる。殊にピクリン酸ソーダで腐蝕すると一層よく現はれる。

加熱温度 650° に於ては寫眞 No. 25~28 に示

すが如く、針状炭化物の析出はなく、又麻留田の生成もない。唯大洲田粒の境界に吐粒洲が生ずるのみである。而して此場合に於ては少しく擴大すると、寫眞 No. 26 に示すが如く、よく層状組織が見られる。而して其量は長時間熱するも殆ど変化がない。

更に加熱温度を高めて 700° とするときは、寫眞 Nos. 29~32 に示すが如く、麻留田及吐粒洲の生成はなく、炭化物が大洲田粒の境界に析出するのみである。而して其量は數時間以上長く熱しても殆ど変化がない。

此の如く高マンガン大洲田鋼を熱するときは、顯微鏡組織に於ては炭化物の析出麻留田及吐粒洲の生成が起る。而して其加熱温度及加熱時間に従て其量が異なり、炭化物は加熱温度の低い方が析出速度は遅いが、其量は多い。又麻留田は 450° 以上に於て生じ、550° 附近に於て最生じ易く、それより加熱温度が高くなるに従て減少し、600° 以上に於ては著しく減少す。又吐粒洲（結節状）も 450° 以上に於て生じ、550° 附近に於て最容易に生ずるが、50 時間後に於ては 500° の方が多くなり、それより加熱温度が高くなるに従て減少し、700° に於ては認められなくなる。

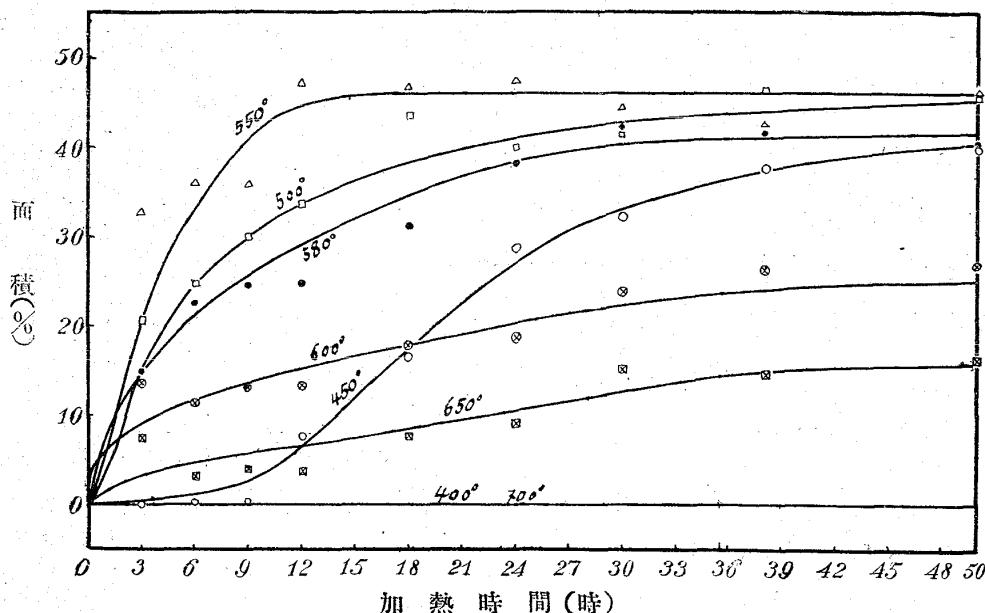
此等の顯微鏡組織に於ける各變化を定量的に表はすことは困難であるが、吐粒洲（結節状）は顯微

第 2 表 結節状吐粒洲(%)

加熱時間	加熱温度	400°	450°	500°	550°	580°	600°	650°	700°
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	21	33	15	14	8	0
6	0	0	0	25	36	23	12	3	0
9	0	微量	30	36	25	13	4	0	
12	0	8	34	47	25	13	4	0	
18	0	17	44	46	31	18	8	0	
24	0	29	40	47	38	19	9	0	
30	0	32	41	44	42	24	15	0	
38	0	38	46	43	42	26	15	0	
50	0	40	46	46	40	27	16	0	

鏡寫真に就てプラニメーターを用ひて其面積を測定し、百分比に由て表はし、其大體の變化を知ることが出來た。第2表は其結果を示す。又第1圖は此結果に由て、吐粒洲が時間と共に變化する關係を圖示したものである。

第1圖 吐 粒 洲



之に由て見れば

吐粒洲の生成速度は加熱溫度が昇るに従て速かとなるが、600°以上に於ては其の生成量少く、早く一定値に近づく、而して50時間後に於ける吐粒洲の量は500°～550°の場合最大く、それより溫度

が昇るに従ひ、又降るに従て減少す。猶茲に注意すべきことは如何なる溫度に於ても、又如何に長く熱しても、全部を結節狀吐粒洲又は麻留田に變

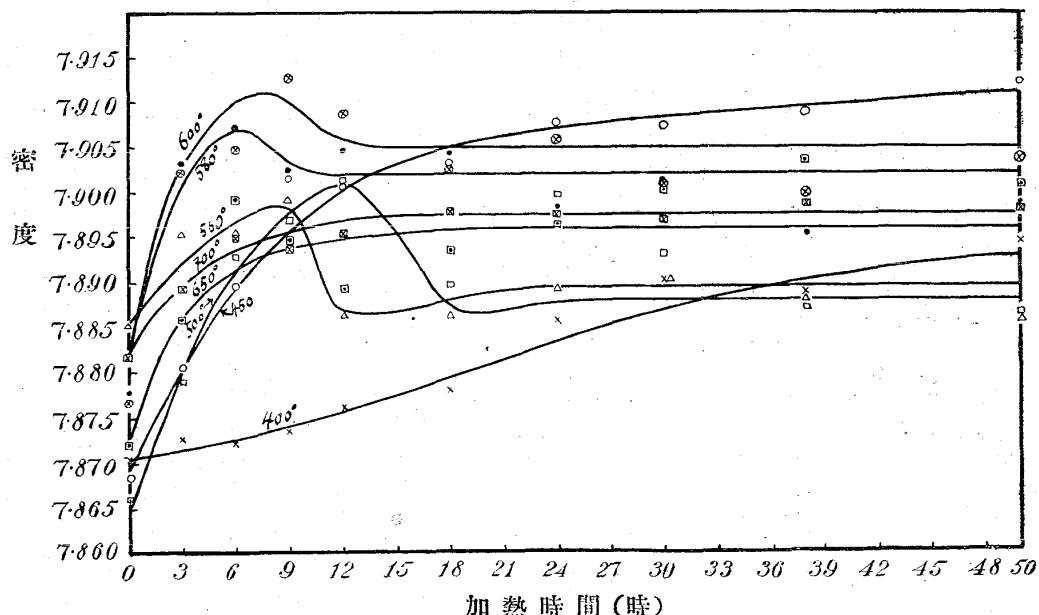
化せしむることは出來ない事である。

B. 密度 加熱溫度及び加熱時間による密度の變化は第3表及第2圖に示す。

之に由て見ると高マンガン大洲田鋼は既に燒入狀態に於て可なり密度の差があるが、之を種々の溫度に於て加熱するときは、其加熱時間による密度の變化は、加熱溫度に由て次の如く三種となる。

(1) 400° 及 450° の場合、此場合には加熱時間を増すに従て密度を増す。但 400° の場合は密度の增加緩慢で

第2圖 密 度



あるが、450° 場合には初めより 10 時間以内に於て急に密度を増し、それより後増加の割合緩慢となる。

(2) 500° 乃至 600° の場合、此場合には加熱時間を増すに従て初め急に密度を増し、極大値を経て後密度を減じ、或一定値に達す。而して其極大値は温度の高い場合には短時間の所に起る。即 500° の場合には 12 時間、550° の場合には 9 時間、580° の場合には 6 時間の處に起る。

(3) 650° 及 700° の場合、此場合には加熱時間

第 3 表 密 度

加熱時間／加熱温度	400°	450°	500°	550°	580°	600°	650°	700°
0	7'8705	7'8685	7'8660	7'8851	7'8777	7'8766	7'8816	7'8718
3	7'8725	7'8806	7'8790	7'8951	7'9032	7'9022	7'8892	7'8858
6	7'8721	7'8897	7'8929	7'8955	7'9071	7'9048	7'8953	7'8993
9	7'8735	7'9015	7'8968	7'8991	7'9024	7'9128	7'8936	7'8948
12	7'8761	7'9006	7'9012	7'8861	7'9047	7'9086	7'8954	7'8893
18	7'8780	7'9031	7'8896	7'8862	7'9042	7'9029	7'8978	7'8935
24	7'8858	7'9076	7'8998	7'8891	7'8982	7'9067	7'8976	7'8962
30	7'8901	7'9073	7'8930	7'8902	7'9011	7'9008	7'8969	7'9002
38	7'8887	7'9083	7'8871	7'8880	7'8951	7'8996	7'8989	7'9036
50	7'8945	7'9122	7'8864	7'8858	7'8989	7'9036	7'8980	7'9008

を増すに従ひ、初め稍急に密度を増し、約 6 時間以後は殆一定である。

此等の結果を顯微鏡組織と比較するときは、よく其の密度の變化と組織の變化との關係を知ることが出来る。即炭化物の析出は密度を増し、麻留田の生成は密度を減じ、吐粒洲の生成は少しく密度を増すのである。400° の場合に於て加熱時間を増すに従て次第に密度を増すは次第に炭化物の析出するによる。又 450° の場合には最初 10 時間以内に於て密度の增加急なるは、大洲田より炭化物の析出するに歸因するので、400° の場合よりも其の增加著しきは、加熱温度高きため、炭化物の析出速度を増し、短時間に於て過飽和炭化物が析出し終るによる。而して夫れより後密度の増加緩慢となるは、麻留田の生成による密度の減少を伴ふことによること、寫眞 Nos. 5~8 を見れば知られる。又 20 時間以後にも少しづゝ密度を増すは炭化物の析出及吐粒洲の生成による密度の増加の

方が、麻留田生成による密度の減少よりも少しく大なるためと考へらる。

又 500° 乃至 600° の場合に於て初め急に密度を増して極大値に達し、それより後密度を減ずるは、初めは炭化物の析出及吐粒洲の生成による密度の増加が大であるが、次第に麻留田の生成による密度の減少著しくなるため極大に達し、それより減少するので、或時間以後に於て殆一定となるのは、此等諸變化の進行遅くなり、密度の増減を伴ふ諸變化が相消殺するためと考へらる。又加熱温度が高い場合には、其の密度の極大値が短時間の處に現はれるのは、

溫度高ければ此等の變化が速に進行するによる。

又 650° の場合に初め稍急に密度を増すのは炭化物の析出及吐粒洲の生成により 700° の場合に於ける増加は炭化物の析出によるので、後殆一定となるのは平衡に近いためである。

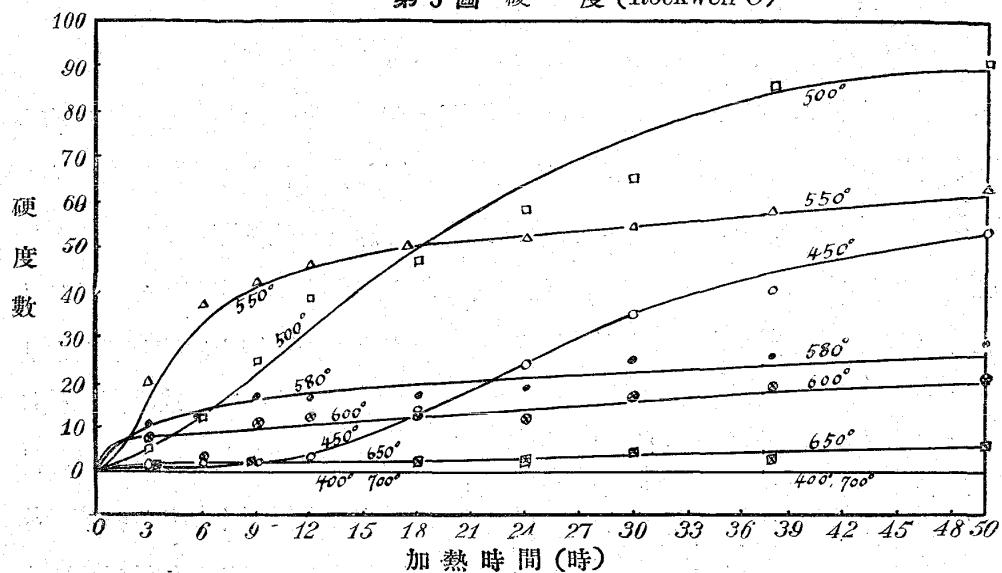
C. 硬度 加熱による硬度の變化は第 4 表及第 3 圖に示す。

第 4 表 硬 度 (Rockwell C)

加熱時間／加熱温度	400°	450°	500°	550°	580°	600°	650°	700°
0	17	18.5	17	18	18	13.5	19	16
3	16.5	20	23	36	28	22.5	17	16
6	17	22.5	38	39	28.5	22	18	20
9	17	24	41	40	31	30	19	21.5
12	18	27	43.5	39	29	29.5	19	22
18	19.5	41.5	42	37	29	26	19.5	19
24	23	43	44	40	31	28	19	22
30	27	44	42	39	32	30	21	25
38	22	45	44.5	39.5	30.5	30	22.5	24
50	23	47	44	39	32	30	22.5	25

之に由て見れば何れの場合に於ても、加熱時間を増すに従て硬度を増す。但 400°、650° 及 700° 場合には其變化極めて微小であるが、500° 乃至 600° の場合には初め急に硬度を増して或値に達

第3圖 硬度 (Rockwell C)



し、それより以後殆一定の値を保つ。而して其の一定値に達する時間は、加熱温度の高い方が早い。又450°の場合には硬度の増加することは遅いが、50時間後には他の温度の場合よりも大なる値に達す。

之を顕微鏡組織の変化と比較するときは、炭化物の析出は少しく硬度を増し、麻留田の生成は著しく硬度を増す。又吐粒洲の生成は少しく硬度を減するが、大洲田の地に少量の吐粒洲を生ずる場合には、少しく硬度を増すことが知られる。400°、650°及700°の場合に於ては、唯炭化物又は少量の吐粒洲を生ずるのみであるから、唯少しく硬度を増すのであって、500°乃至600°の場合に於て初め急に硬度を増すのは、主として麻留田の生成による。而して其一定値に達する時間は加熱温度の高い方が早いのは、麻留田の生成其他の変化は温度が高い程早いためである。但50時間加熱後の硬度は450°の場合最大で、それよりも加熱温度が高くなるに従て次第に減少するのは、炭化物の析出量及麻留田の生成量が少いためである。即温度高ければ炭化物の溶解度大きく、又後に記述する通り、 $A_1$  変態が530°より初まるに由て、

此温度以上に達すれば、平衡状態に於ても變化せない大洲田が殘存すべく、麻留田の生成量が少くなるためである。

D. 磁性 第5表及  
第4圖は加熱による磁性の変化を示す。

第5表 磁性(磁力計の振れ mm)

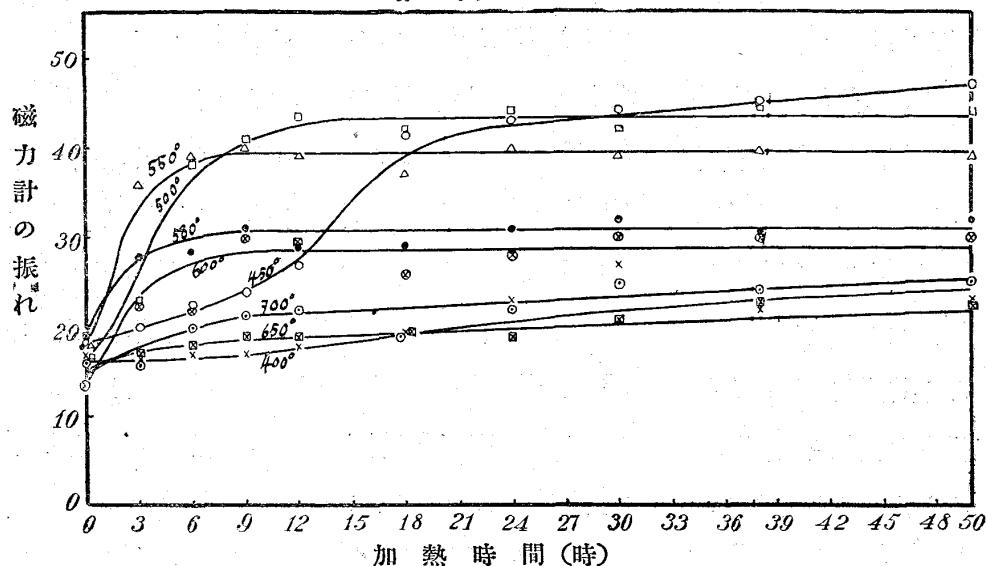
加熱時間	温度 加熱	400°	450°	500°	550°	580°	600°	650°	700° <sup>(1)</sup>
0		0	0	0	0	0	0	0	0
3		0	1.5	5.0	20.0	10.5	7.0	1.5	2.5
6		0	2.0	12.0	37.0	12.5	3.0	1.0	0
9		0	2.0	24.5	42.0	16.5	10.5	2.5	0
12		0	3.0	38.5	46.0	16.0	12.0	2.0	2.5
18		0	13.5	46.5	50.0	16.5	12.0	2.0	2.0
24		0	23.5	58.0	51.5	18.5	11.5	2.0	1.5
30		0	34.5	64.5	54.0	24.5	16.0	4.0	2.0
38		0	40.0	85.5	57.5	25.0	18.5	2.5	3.5
50		0	53.0	91.0	63.0	28.5	20.5	5.5	2.5

(1) これは 700° より空中冷却したる場合の値で油中焼入すると 0 となる。

之に由て見れば 400° 及 700° の場合には、50時間加熱しても全く非磁性<sup>1)</sup>であるが、其他の場合には熱するに従て磁性を増す。但其磁性の増す割合は加熱温度に由て著しく異なる。即 450° 以上は温度の昇るに従ひ、加熱の初めに於て磁性の増す割合は大きいが、早く一定値に近づく。而して其の一定値は温度の低い方が大きい。即 450° の場合には 50 時間加熱後に於ても猶磁性が増加する形勢に在るが、500° の場合には 40 時間以後に於ては磁性の増加緩慢となる。又 550° の場合には 10 時間位、580° 及 600° の場合には 3 時間

1) 700° の場合には空中冷却すると少しく磁性が現はれるが、油中焼入すると全く非磁性である。

第4圖 磁 性



位で、以後殆一定となる。而して 50 時間後に於ける磁性は 500° の場合が最大きく、其れより溫度が昇るに従て減少する。

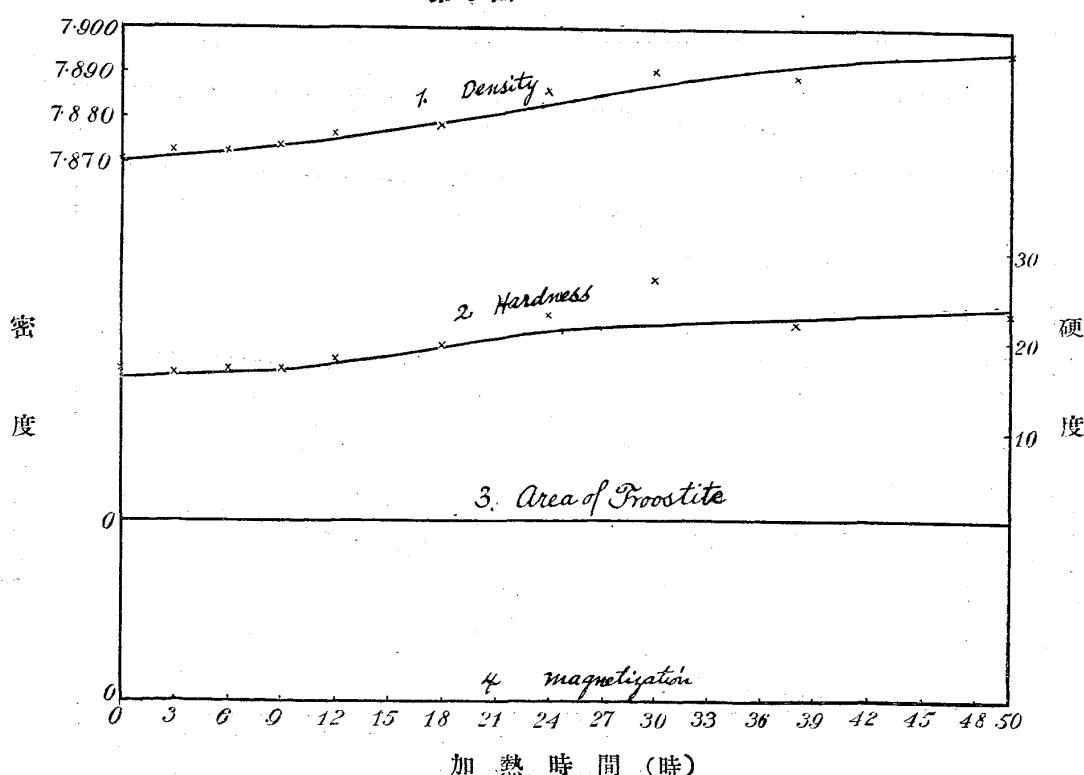
之を顯微鏡組織の變化と比較するときは、炭化物の析出には全く磁性の變化を伴ふことなく、麻留田及吐粒洲の生成に従て磁性を生ずることが知られる。従て磁性の增加大なるは大洲田より麻留田及吐粒洲の生成大なるによる。而して 450° 及 500° の場合密には 50 時間後にも於ても、猶此等の變化進行しつゝあるが、550° 以上の溫度に於ては、それ以前に於て既に此等の變化

大部分終結する、而して磁性の強さが溫度の高い方が少いのは、 $A_{c1}$  變態の始點即 520° 以上に於ては如何に長時間熱しても變化せない大洲田が殘留し、麻留田及吐粒洲の生成量を減するによるのである。

#### IV. 各溫度に於ける變化の總合的考察

更に各溫度に就て上記の諸變化を比較對照するときは、各溫度に於ける變化の順序を一層明瞭に知ることが出来る。第 5~12 圖は 400°, 450°, 500°, 550°, 580°, 600°, 650° 及 700° の各溫度に

第5圖 400°C



於て加熱時間の増すに従て、密度、硬度、磁性及吐粒洲の變化する關係を圖示したものである。

高マンガン大洲田鋼の加熱による組織の變化の内、吐粒洲の生成は第1圖又は第5~12圖曲線(3)に由て表はすことが出来るけれども、本實驗に由ては炭化物の析出及麻留田の生成を數量的に示すことは困難である。併し密度、硬度及磁性の變化を併せ考ふるときは、よく其變化の順序を知ることが出来る。即顯微鏡組織の變化と諸性質の變化との關係は之を表示すると次の通りである。

顯微鏡組織	密度	硬度	磁性
炭化物の析出	増	増	無
大洲田→麻留田	減	增	増
大洲田→吐粒洲	增	減	増
(結節状)			
麻留田→吐粒洲	増	減	増
(針状)			

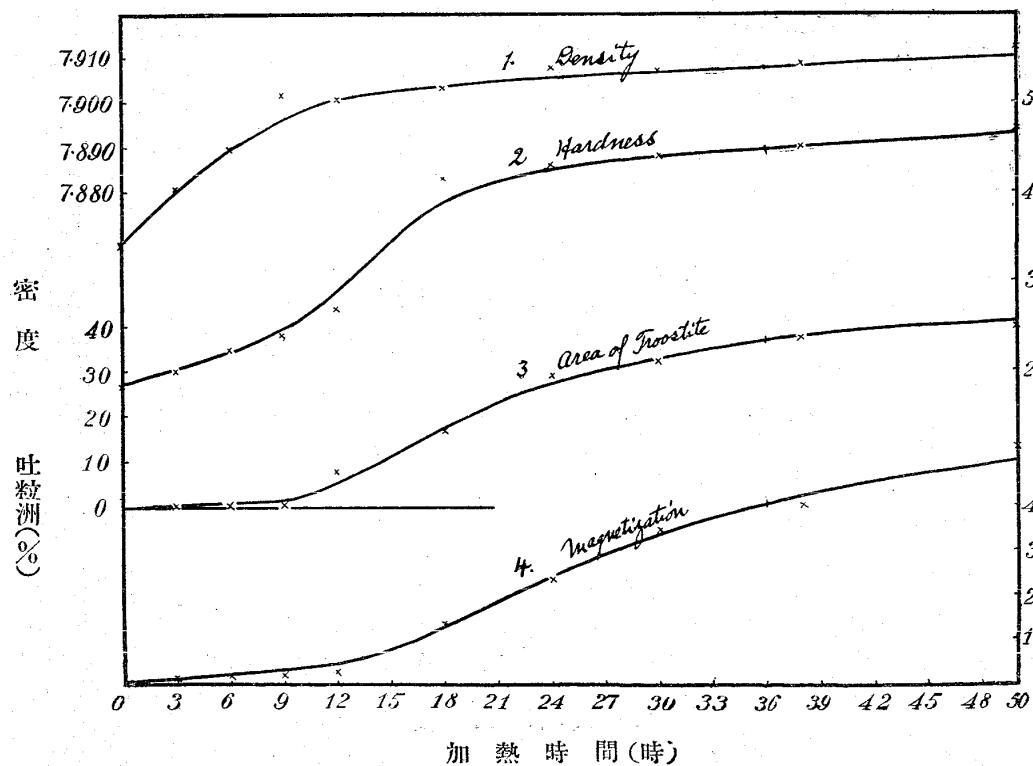
400°の場合に於ては第5圖に示すが如く磁性の變化はなく、吐粒洲の生成もないに由て、密度

及硬度の增加は全く炭化物の析出に歸因する。從て30時間位までは次第に炭化物の析出を増し、それより後は殆變化がないことが知られる。

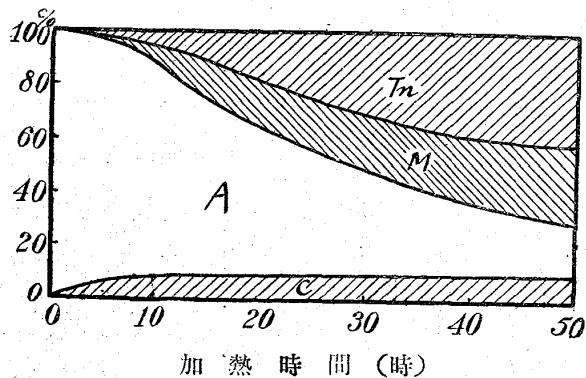
450°の場合に於ては第6圖に示すが如く、密度の增加は初め10時間以内に於て著しく、硬度の增加はそれより後れて10乃至20時間に於て著しく、磁性の增加は10時間以後引續き増加し、50時間後に於ても猶益増加しつゝある。又吐粒洲の生成は初め10時間以内は遅いが、それより後次第に増加する。之に由て見れば10時間以内に於て密度の增加著しく、而も磁性の增加僅小なるは主として炭化物の析出に歸因すべく、麻留田及吐粒洲の生成が10時間以後に多く進行することは磁性の增加に由て知られる。而して硬度の增加が10~20時間に於て著しく、此間に於て密度の增加僅小なるは麻留田の生成著しきによると考へらる。又20時間以後に於て徐々に密度を増すは

吐粒洲の生成及  
炭化物の析出に  
よる密度の増加  
が、大洲田より  
麻留田の生成に  
よる密度の減少  
よりも大なるに  
よるべく、硬度  
の増加僅少なる  
は炭化物の析出  
及麻留田の生成  
量少く、そのた  
めに起る硬度の  
増加が、猶吐粒  
洲の生成に由て

第6圖 450°C



第 6A 圖 450°C



減少するによると考へらる。從て 450° に於ては初め炭化物の析出盛に起り、次で麻留田の生成盛となり、吐粒洲(結節状)の生成は其進行緩慢なることが知られる。第 6A 圖は此關係を定性的に圖示したものである。縦軸は各組成分の百分率を表はし横軸は加熱時間を表はす。又  $T_n$  は結節状吐粒洲、  $M$  は麻留田、  $A$  は殘留大洲田、  $C$  は炭化物を表はす。之に由て加熱時間に従ひ各組織成分の變化する關係を知ることが出来る。

500° の場合に於ては第 7 圖に示すが如く、最

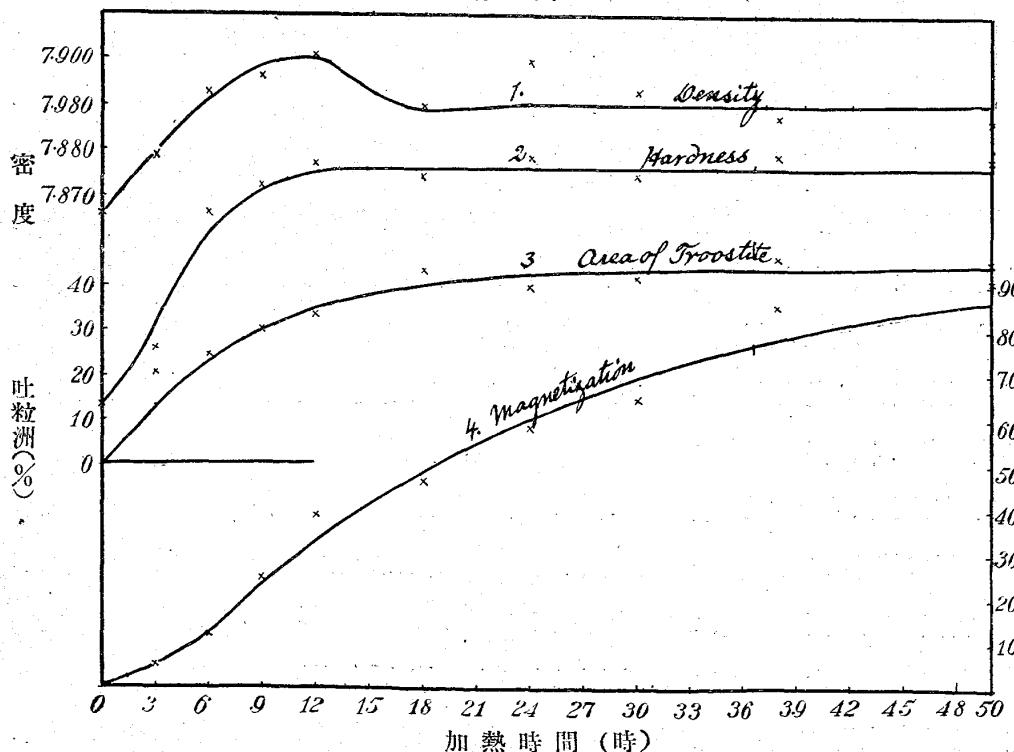
初より次第に磁性を増加するにより、麻留田及吐粒洲の生成が知られる。又 10 時間以内に於て密度の增加大なるは、炭化物の析出及吐粒洲の生成による密度の增加が、麻留田の生成による密度の減小よりも著しく大なるためであり、それより以後密度の減小せるは、麻留田の生成に歸因する減小が大なるためである。又硬度の增加は 10 時間以内に於て著しきは炭化物の析出と麻留田の生成によるべく、10 時間以後に於ては殆硬度の變化なきは、麻留田の生成による硬度の増加と、吐粒洲の生成による硬度の減小とが相消殺するためである。

之に由て考ふれば 500° の場合に於ては 450° の場合と同様に前記四變化が引續き重なつて起り、其變化の進行する順序も大體同様であるが、唯其進行速度が一層早いことが知られる。

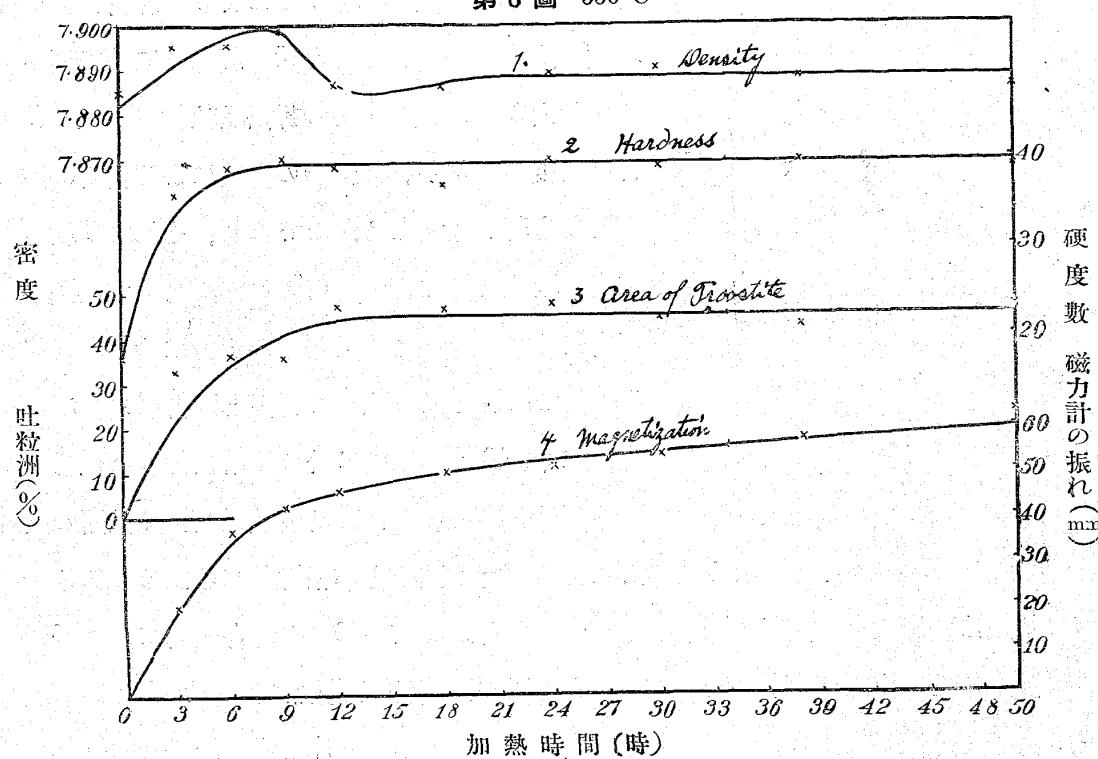
550° の場合に於ては第 8 圖に示すが如く、磁性の增加は 500° の場合よりも更に速で、10 時間以内に於て急に起り、それ以後に於ては緩慢であ

る。併し吐粒洲の生成速度曲線も、大體之と同様であるに由て、麻留田の生成と、吐粒洲の生成とが殆平行に進行することが知られる。又磁性の増加を 450° 及 500° の場合と比較する

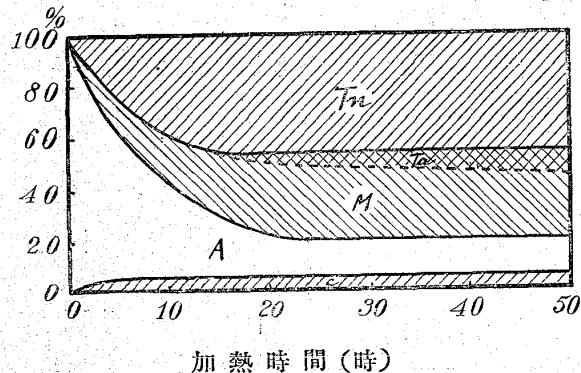
第 7 圖 500°C



第8圖 550°C



第8A圖 550°C



と、短時間の所に於ては溫度の高い方が磁性の増加著しいが、其後は進行緩慢となり、20時間以後に於ては磁性の強さは、550°の場合の方が500°の場合よりも小となる。(第4圖参照)。又炭化物の溶解度は溫度の上昇に從て増加すべく、從て析出する炭化物の量は、加熱溫度が高ければ少いこと、顯微鏡組織に由ても明である。從て第8圖に於て密度の初め增加するは炭化物の析出及吐粒洲の生成に歸因し、次で減少するは麻留田の生成大となるによる。又硬度の初め增加するは炭化物の析出及麻

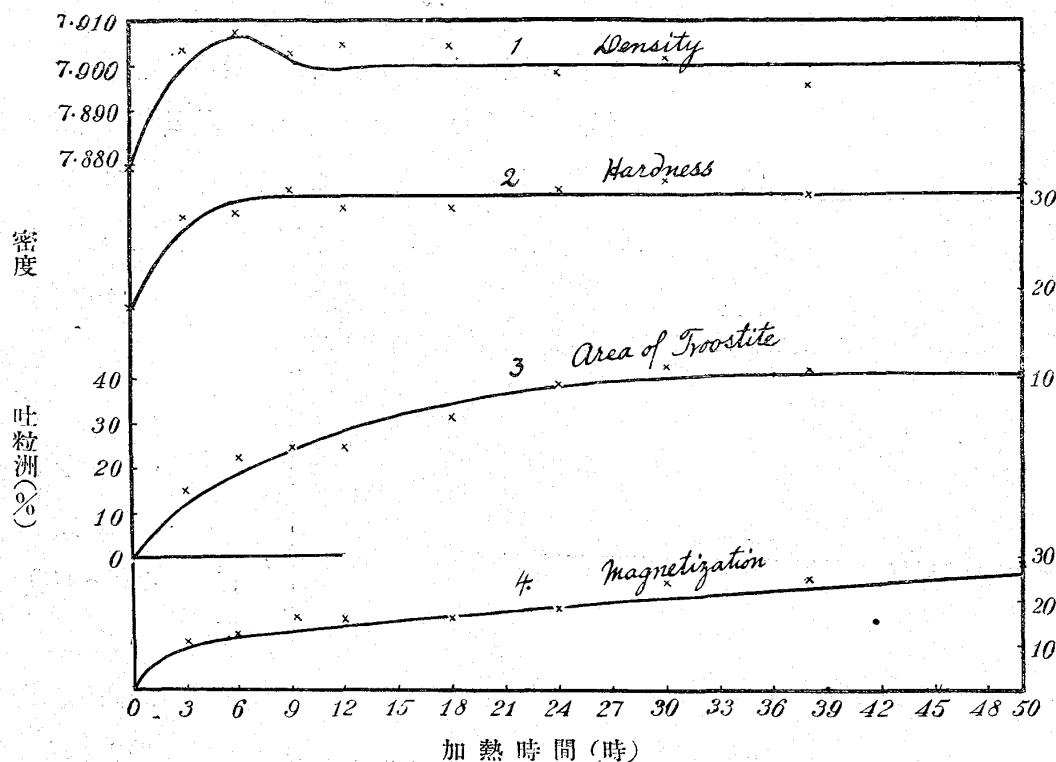
留田の生成によるべく、密度の減小に相當する點に於て硬度の增加なきは、麻留田の生成による硬度の增加が吐粒洲の増加のため消殺せられるのであると考へらる。因て其の變化の進行状態を圖示すると、大體第8A

圖の如く表はすことが出来る。圖に於て  $T_u$  は針狀吐粒洲で、麻留田の燒戻りに由て生ずる吐粒洲を表はす。而して 30 時間以上に於て大洲田の量が殆一定なるは、 $A_{c_1}$  點以上であるため變化せない大洲田が殘存するのである。

580° 及 600° の場合は第9圖及第10圖に示すが如く、大體 550° の場合と同様であるが、各變化の進行速度は溫度の上昇に從て速となり、密度の最高點は一層短時間の所に現はれ、又硬度及磁性の増加も短時間に起る。但し溫度の上昇に従ひ、生成麻留田及吐粒洲の量も減じ、析出炭化物も減するに由て、密度、硬度及磁性の増加も少くなる。即  $A_1$  變態區間に於ける共存  $\gamma$ -相即殘留大洲田の量が増し、吐粒洲、麻留田及炭化物の生成量が少くなるのである。今 600° の場合に於ける變化を圖示すると、第10A圖の如く表はされる。

650° 以上になると第11圖及第12圖に示すが

第9圖 580°C



如く、諸性質の變化頗少く、唯加熱の初めに稍著しく密度の増加が表はれる。此增加は炭化物の析出による。650°の場合に磁性が少しき増して居るのは、麻留田の生成ではなく、少量の吐粒洲を生ずるによること、曲線(3)に由て知られる。又700°の場合には吐粒洲なく、唯炭化物が析出するのみ

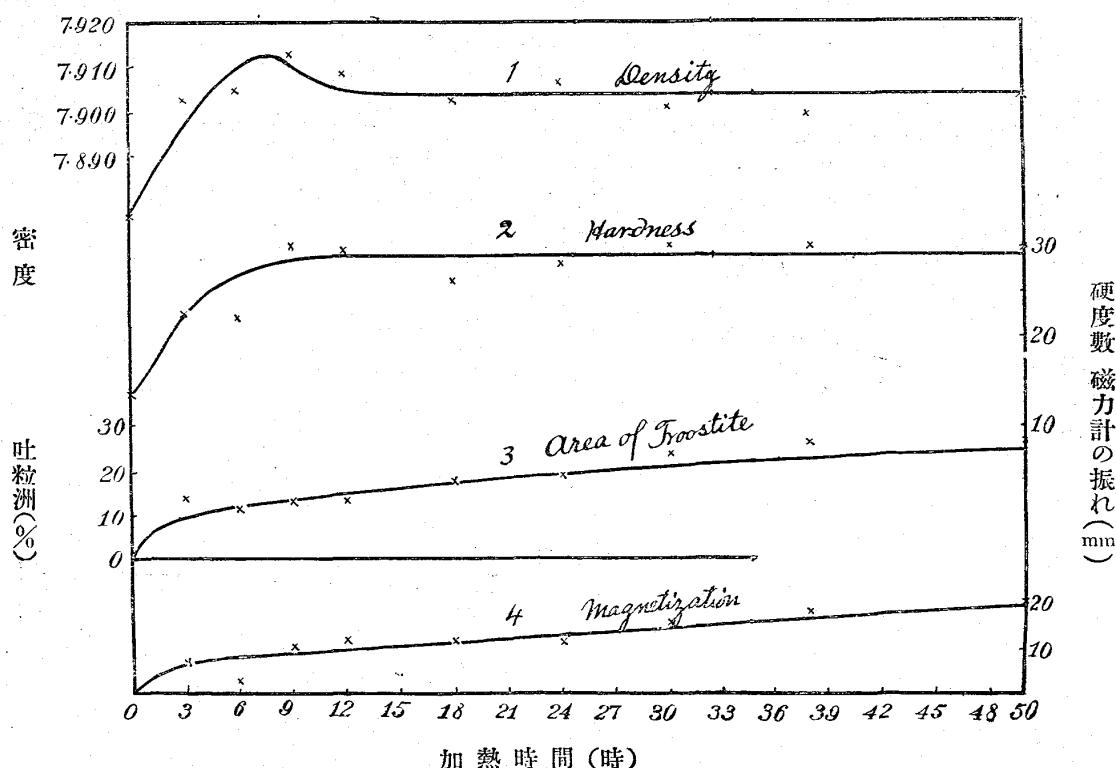
である。

(顯微鏡寫真 Nos. 29~32)。

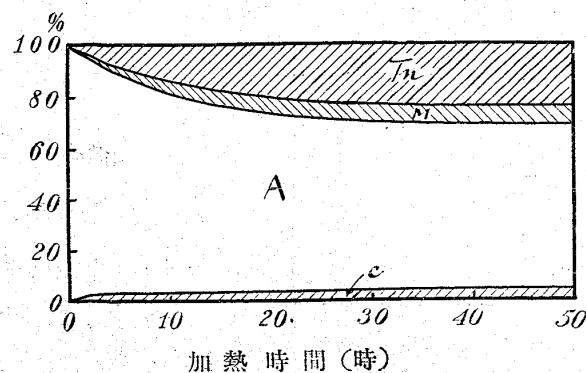
因て此鋼は過共析鋼で、

*A<sub>1</sub>* 變態範囲の最高限は 650° と 700° の間に存在すべく、後述の如く、實測の結果は 680° を得た。

第10圖 600°C



第 10A 圖 600°C

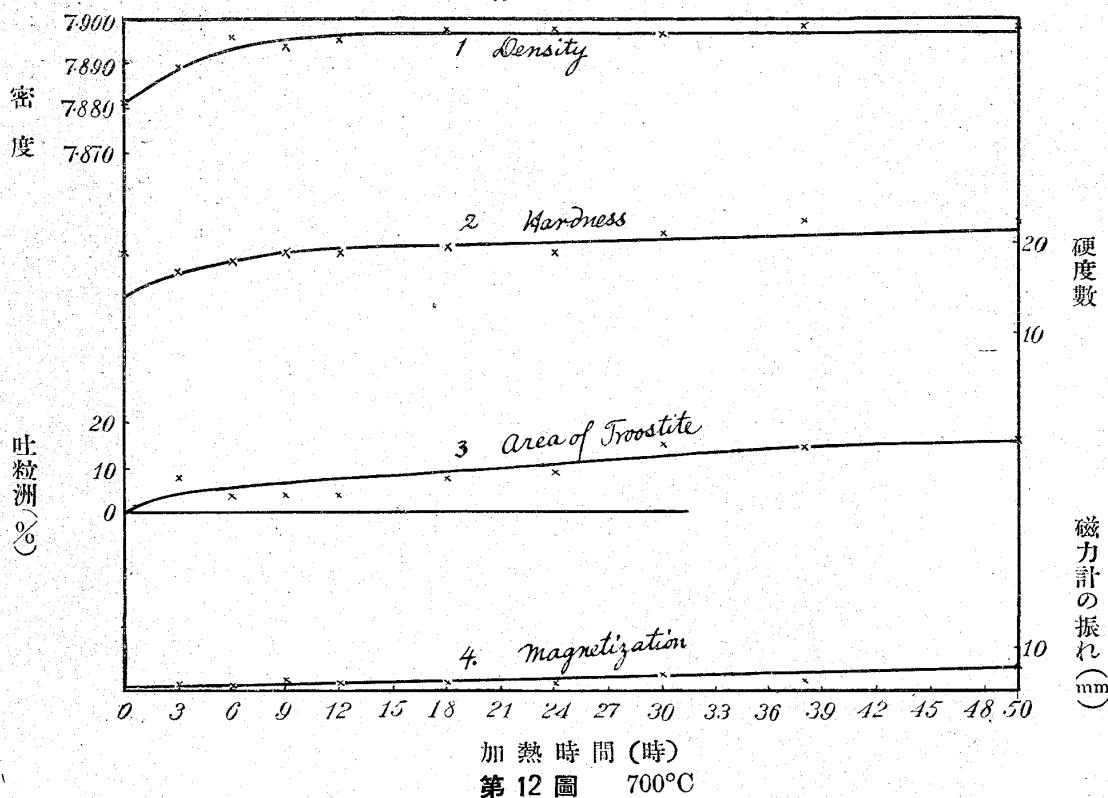


## V. 各時間に於ける諸變化 進行の状況

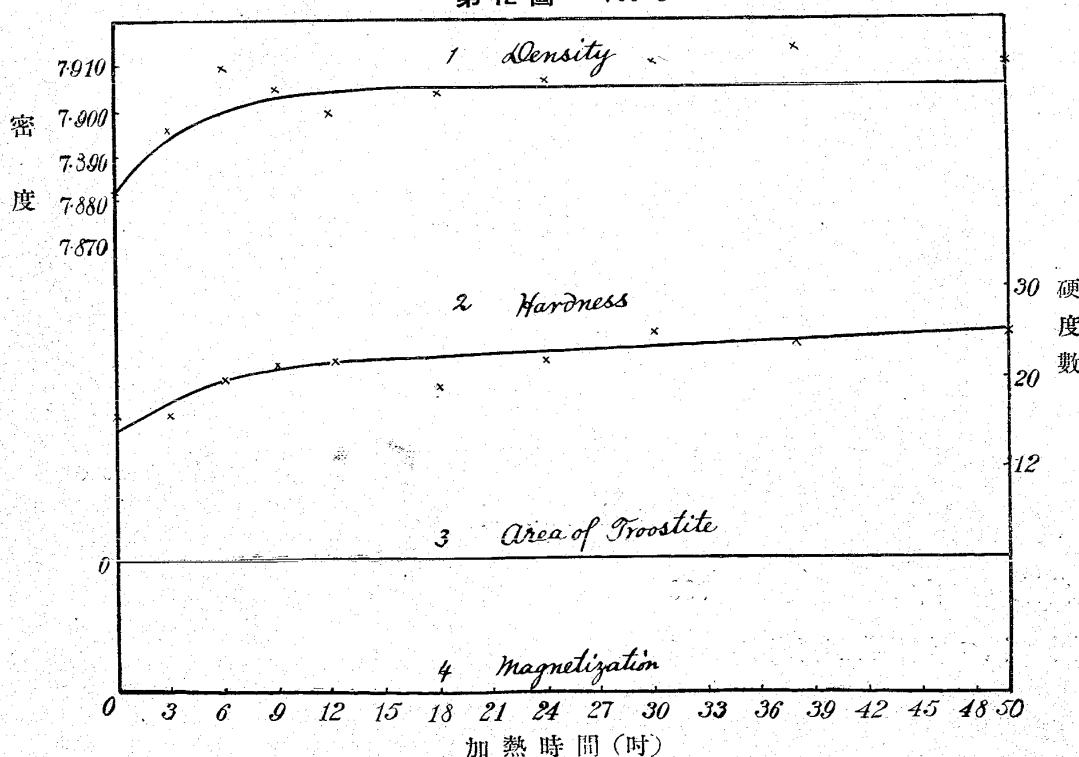
加熱温度と各一定加熱時間に於ける諸變化との  
関係曲線を求むるときは種々の加熱温度に於ける  
諸變化進行の難易を知ることが出来る。第 13 圖  
は各加熱時間に於ける加熱温度と吐粒洲(結節状)

の量との關係を示す。  
之に由て見  
るときは  
吐粒洲は  
420°～680°  
の間に於て  
現はれ、其  
極大は始め  
の中は550°  
附近である  
が、時間の  
経過に従て  
低溫度の方  
に移動す。  
是れ加熱の  
初めには  
550° 附近  
に於て最容  
易に吐粒洲  
を生ずるが  
早く平衡狀  
態に達して  
變化が停止  
する。然る

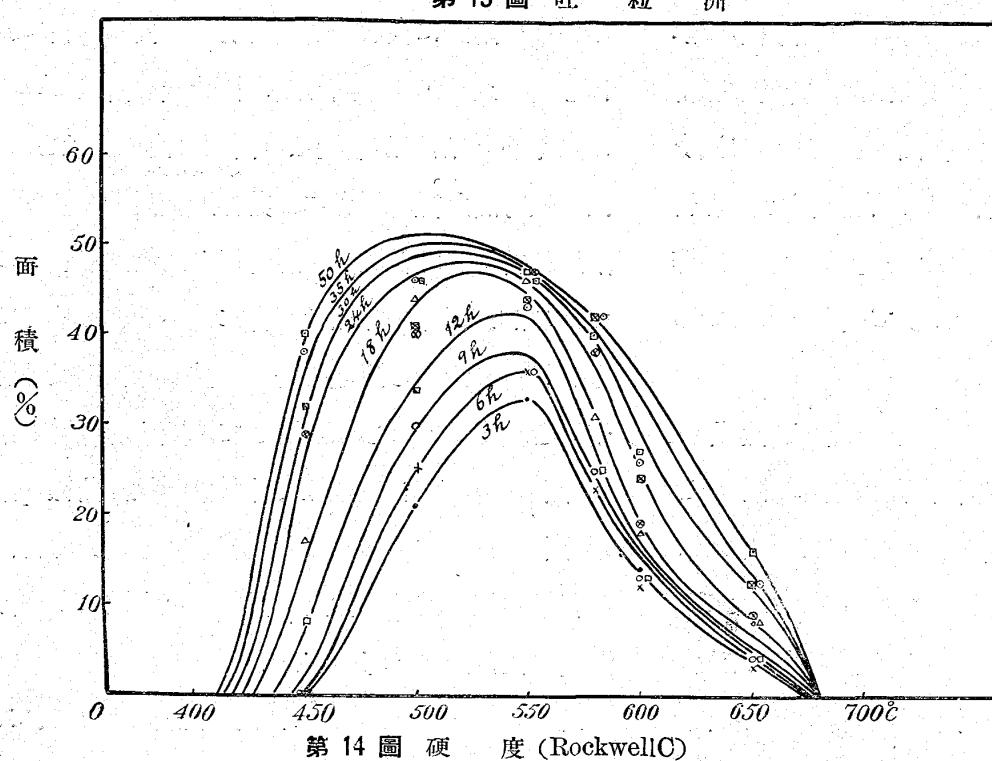
第 11 圖 600°C



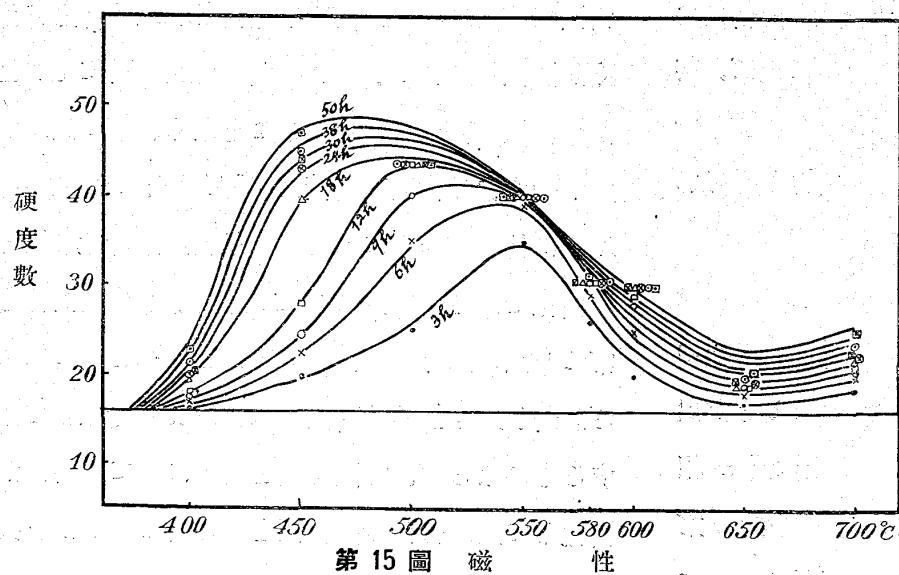
第 12 圖 700°C



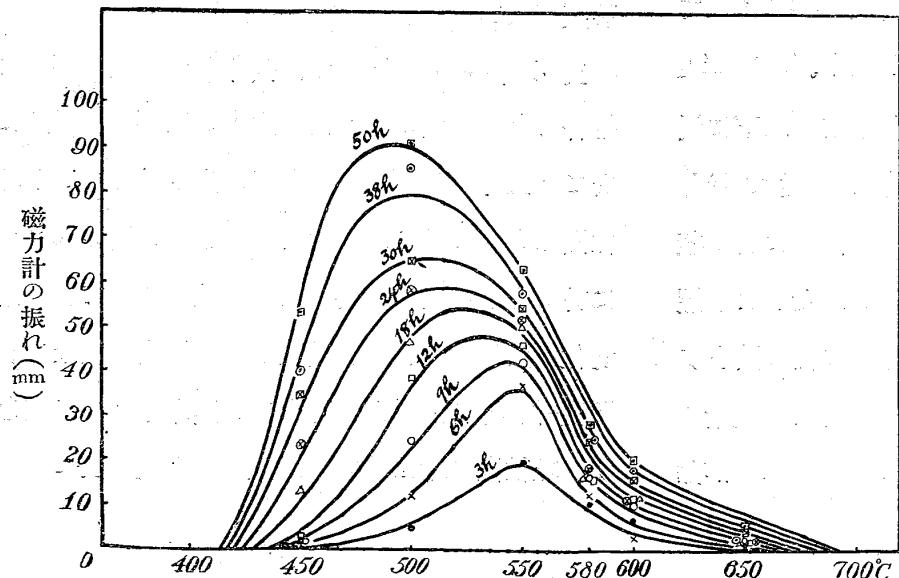
第13圖 吐 粒 洩



第14圖 硬 度 (Rockwell C)



第15圖 磁 性



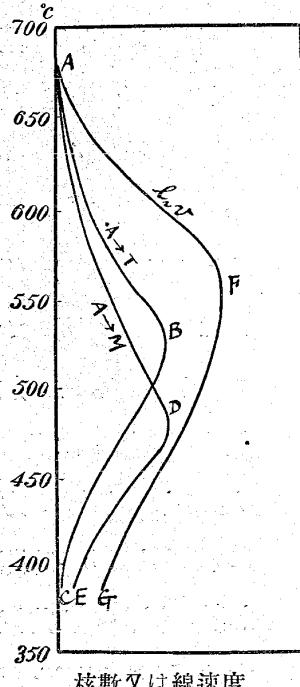
に  $550^{\circ}$  以下に於ては平衡状態に達するまでには、多量の吐粒洲を生ずるのであるが、其進行速度が遅いのである。

又第14圖は各加熱時間に於ける加熱温度と硬度との関係を表はし、第15圖は加熱温度と磁性との関係を示す。之によれば硬度の増加は加熱時間の短い場合には  $550^{\circ}$  附近が最大で、加熱時間を増すに従て硬度の極大は低温度の方に移り、50時間加熱の場合には  $450^{\circ}$  附近が極大となる。又磁性の変化は  $420^{\circ}$  ~  $680^{\circ}$  の間に現はれ、其極大は短時間の場合には  $550^{\circ}$  附近であるが、之れより加熱時間を増すに従て次第に低温度の方に移動し、50時間加熱の場合には其極大は  $500^{\circ}$  以下となる。而して此兩性質

の變化が全く一致せないのは前述の如く其原因が異なるためである。即硬度は炭化物の析出及麻留田の生成に由て増加し、吐粒洲の生成に由て減ずるが、磁性は炭化物の析出には無関係で、麻留田及吐粒洲の生成に由て増加する。而して此等諸變化の進行は温度及時間に由て異なるからである。

今同一加熱時間に於ける 加熱温度-磁性曲線(第15圖)と、加熱温度-吐粒洲曲線(第13圖)とを比較するときは、吐粒洲の生成量最大なる温度は、常に磁性の最大なる温度よりも高い。これは 18 時間以後に於て著しい。而して磁性の増加は、大洲田→麻留田、大洲田→吐粒洲(及麻留田→吐粒洲)の兩變化に伴うて起るに由て、大洲田→麻留田の變化と加熱温度との關係曲線を求むるならば、其の極大は磁性の極大よりも猶低温度に来る筈である。即麻留田の生成は吐粒洲の生成よりも低い温度に於て起り易いのである。

第 16 圖



此等の現象は Tammann の説に由て次の如く説明することが出来る。即吐粒洲( $\alpha$ -相及炭化物)の核數は第 16 圖曲線 ABC に由て示すが如く、A 點 ( $Ar_1$  變態の始點) 以下に溫度が降るに従て増加し、530° 附近に於て極大に達し、それより溫度が降るに従て減少する。又麻留田(炭素を溶解せる  $\alpha$ -相)の核數は曲線 ADE の示すが如

く、480° 附近に核數の最大を有する曲線に由て表はさる。又此等の結晶發達の線速度は曲線 AFG の如く 550° 附近が最大なる曲線に由て表はさる。因て短時間加熱の場合には其線速度最大なる 550° 附近に於て、吐粒洲又は麻留田の生成量が多いのであるが、長時間加熱の場合には線速度は小さくても、核數の大なる溫度に於て多量の吐粒洲又は麻留田を生ずるのである。而して溫度-磁性曲線(第 15 圖)の極大點の移動が、溫度-吐粒洲曲線(第 13 圖)の極大點の移動よりも著しいのは、麻留田の核數の極大點は吐粒洲の核數の極大點よりも低溫度に在るためと考へらる。

又 450°~600° 間に於ては同一加熱溫度に於て、大洲田→吐粒洲と大洲田→麻留田の兩變化が全く無關係に進行し、何れの加熱溫度に於ても、全部結節狀吐粒洲に變化することなく、第 1 圖に示すが如く、吐粒洲の面積は 50% 以下で、或時間以上に於ては一定に停まる。是れ此兩變化は別種の變化である證據であつて、其核數-溫度曲線も第 16 圖の如く別の曲線で表はさるべきものである。若し此結節狀吐粒洲が麻留田より變化して生ずるものならば、加熱時間を増すに従て麻留田が變化して全部結節狀吐粒洲となる筈であるが、其事實はない。

又 450°~500° 附近では長く熱すれば 550° の場合よりも多量の麻留田を生ず。又 550° 以上に於ては長く熱しても、麻留田の生成量は少いが吐粒洲は容易に生じ、麻留田を生ぜない所の 650° に於ても吐粒洲の生成を見る。是れに由ても此兩變化は別種の變化で、其核の生成溫度も異なり、溫度-核數曲線は第 16 圖の如く其最大點が異なり、吐粒洲の方は 550° 以上の高溫度に於ても相

當の核數を生ずるが、麻留田の核數は僅小なることが知られる。而して結節状吐粒洲は生成溫度が高いために針状の麻留田が直に吐粒洲まで進んだものとは考へられない。何となれば吐粒洲は  $450^{\circ}$  に於ても容易に生じ、又麻留田はそれよりも遙に高き  $600^{\circ}$  に於てもよく生成せられ、吐粒洲に變化せない麻留田を得ることが出来るからである。

又結節状吐粒洲の顯微鏡組織を見る時は、 $600^{\circ}$  以下に於て生じたものは、炭素鋼に現はるゝものと同様なる腐蝕せられ易い微細なる混合物であるが、 $600^{\circ}$  以上に於て生じたものは、寫眞 No. 22 又は 26 に示すが如く、明瞭に層狀波來土組織を示す。而して加熱溫度が降るに従て微細とはなるが、溫度に由て割然たる差異がない。故に結節状吐粒洲は波來土と同一機構により、 $A_{r_1}$  變態に由て生じたもので、針状麻留田より變化したものとは考へられない。

故に高マンガン大洲田鋼は單に一定溫度に加熱することに由ては全部を吐粒洲に變化せしむることは出來ないけれども、 $A_{r_1}$  變態範圍を非常に徐々に冷却し、麻留田を生ずることなく、徐々に  $A_1$  變態を起さしむるならば、炭素鋼と同様なる初析炭化物と波來土より成る組織が得られる筈である。

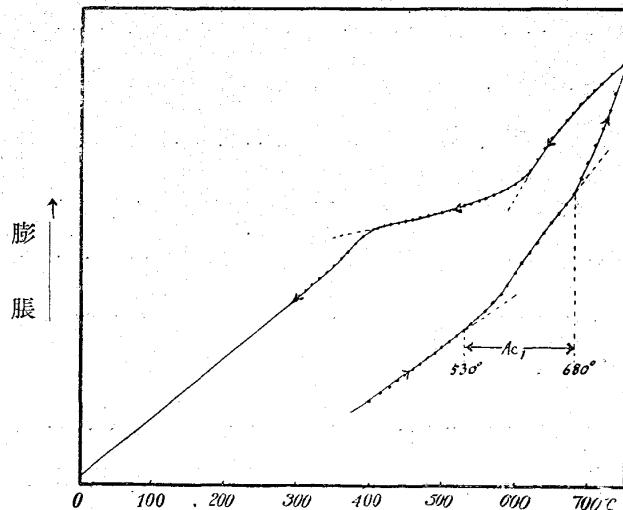
## VII. $A_1$ 變態點の決定

高マンガン鋼の變態點に就いては未だ充分なる研究がない。Hadfield & Hopkinson<sup>1)</sup> は燒鈍に由て磁性となつたものを加熱し、熱變化に由て  $A_{c_1}$  變態の起ることを確かめて居る。併し相則上明なる如く、此の如き三元合金たる特殊鋼に於ては、 $A_1$  變態、 $\gamma \rightarrow \alpha + \text{炭化物}$  は一變系反應であるか

ら、一定の溫度に於て完結するものではなく、或溫度範圍に亘つて進行する筈である。又此の如き變態速度の遅い鋼の  $A_1$  變態を定めるに、熱變化によることは不適當である。何となれば平衡に近き變態溫度を正確に求めんには加熱又は冷却速度を充分遅くせなければならぬ。然るに熱變化を明瞭に現はれしめるには加熱冷却速度が餘り遅くては不可能であるからである、因て本研究に於ては熱膨脹測定により、示差熱膨脹計を用ひ、ニツケルを中性體として測定した。

試料は初め  $550^{\circ}$  に於て 9 時間加熱し、鏡檢の結果 40% 以上の結節状吐粒洲を有するものを用いた。加熱及冷却速度は  $1^{\circ}$  につき 1 分の割合で、極めて徐々に加熱及冷却した。第 17 圖は其結果を示す。加熱曲線に於ては  $530^{\circ}$  附近と  $680^{\circ}$  附

第 17 圖



近とに明に方向の變化が認められる。 $530^{\circ}$  に於ける折點は  $A_{c_1}$  變態、 $\alpha + \text{炭化物} \rightarrow \gamma$  の開始による膨脹の増加に歸因し、 $680^{\circ}$  に於ける折點は  $A_{c_1}$  變態が終つて後、初析炭化物の溶解による膨脹の増加に歸因する。即此鋼は過共析鋼であるから、 $A_{c_1}$  變態が完了して吐粒洲全部が  $\gamma$ -相に變化した後、猶初析炭化物が殘留し之が次第に溶解するのであ

1) Hadfield & Hopkinson, 前掲

る。而して  $Ae_1$  變態による膨脹よりも初析炭化物の溶解による膨脹の方が大きいのである。從て  $Ae_1$  變態範圍は  $530^{\circ}\sim680^{\circ}$  であることが知られる。

又冷却曲線に於ては  $620^{\circ}$  附近と  $400^{\circ}$  附近とに於て方向の變化を見る。前者は  $Ar_1$  變態の開始によるものであるが、加熱曲線に於ける  $Ae_1$  變態範圍よりも曲線の傾斜が少いのは、 $Ar_1$  變態即大洲田→吐粒洲の變化の外に、大洲田→麻留田の變化による膨脹が伴ふためである。之に反して加熱の場合には前に  $550^{\circ}$  で長く燒鈍した試料を用ひたので、吐粒洲及麻留田より成り、加熱に際しては吐粒洲→大洲田の變化による膨脹と、麻留田→吐粒洲の變化による收縮との差が現はれるので曲線の傾斜が異なるのである。從て此位の速度に於ては、加熱と冷却とに於て變化は全く可逆的には進行せないことが知られる。而して  $400^{\circ}$  以下になると組織の變化は起らないで、溫度による收縮のみであるから、冷却曲線は直線となり、茲に折點を生じたので、 $400^{\circ}$  の折點は  $Ar_1$  變態の完結を示す點ではないのである。又試料が加熱前よりも膨脹して居るのは、吐粒洲の量が加熱前よりも少きによる。

猶此熱膨脹曲線を過共析炭素鋼の場合と比較するときは、<sup>1)</sup> 炭素鋼の場合に於ては、加熱に際し  $Ae_1$  變態に於ては急に收縮し、初析炭化物の溶解に際しては膨脹するものなるが高マンガン鋼に於ては  $Ae_1$  變態に於て膨脹を起し、更に初析炭化物の溶解に際しては一層膨脹することが知られる。此事實は前に記した如く、大洲田より吐粒洲の析出に際しては密度を増し、又炭化物の析出に際し

ても密度を增加する事實とよく一致す。

依て諸變化に伴ふ長さの變化を表示すると、

變 化	炭素鋼 の場合	高マンガシ 鋼の場合
大洲田→吐粒洲( $Ar_1$ )	膨脹	收縮
炭化物の析出	收縮	收縮
大洲田→麻留田	膨脹	膨脹
麻留田→吐粒洲	收縮	收縮

即炭素鋼の場合と異なるは  $A_1$  變態に伴ふ變化であつて、大洲田より吐粒洲の生成に伴うて炭素鋼は膨脹するに反し、高マンガン鋼は收縮するのである。

### 總 括

(1)  $12.74\% Mn$ ,  $1.19\% C$  の組成を有する高マンガン鋼を  $1000^{\circ}$  より水中に燒入れて得たる大洲田鋼を、 $400^{\circ}\sim700^{\circ}$  に 50 時間まで加熱し、其途中に於ける顯微鏡組織、密度、硬度及磁性の變化を研究した。

(2) 高マンガン大洲田鋼を加熱するときは次の四變化が起る。(a)炭化物の析出、(b)大洲田→吐粒洲(結節状) (c)大洲田→麻留田、(d)麻留田→吐粒洲(針状)。而して此等の諸變化の速度は溫度の昇るに従て増加するが、其量は加熱溫度に由て異なる。

(3) 炭化物の析出は最早く起り、溫度の上昇に従ひ其速度は増大するが、其析出量は溶解度の増加のために減小す。炭化物の析出は鋼の硬度及密度を増すが磁性の變化はない。

(4) 大洲田→吐粒洲の變化は  $420^{\circ}\sim680^{\circ}$  に於て起り、初めは  $550^{\circ}$  附近が最よく進行するが、加熱時間を増すに従て、生成量の最大は次第に低溫度に移動す。吐粒洲の生成は密度を増し、硬度を減じ、磁性を増す。

1) 今野、金屬の研究 I (1924), 375

(5) 大洲田→麻留田の變化は  $420^{\circ}\sim600^{\circ}$  に於て起り、初めは  $550^{\circ}$  附近が最よく進行するが、加熱時間を増すに従て、其生成量の最大は次第に低溫度に移動す。麻留田の生成に伴ひ、密度は減じ硬度及磁性を増す。

(6) 麻留田→吐粒洲(針狀)の變化は  $500^{\circ}$  以上に於て起り、麻留田の生成に續いて進行す。此變化に伴ひ硬度を減じ、磁性及密度を増す。

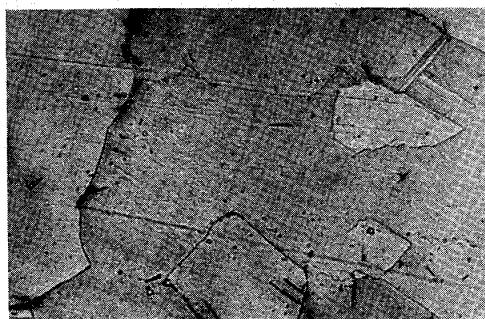
(7) 結節状吐粒洲と針狀吐粒洲とは其生成の機構を異にする。即前者は波來上と同様變態に由て生じ、麻留田の生成せない溫度( $600^{\circ}$  以上)に於ても現はれ、後者は麻留田の燒鈍に由て生じ、麻留田を更に長く加熱したる後に現れる。

(8)  $420^{\circ}\sim600^{\circ}$  に於ては大洲田→吐粒洲、大洲田→麻留田の兩變化同時に進行するため、麻留田又は吐粒洲のみより成る組織を得ることは不可能である。

(9) Tammann の説に由て吐粒洲及麻留田生成量が加熱溫度及時間に由て變化する理由を説明した。

(10) 示差膨脹計に由て  $Ac_1$  變態範圍が  $530^{\circ}\sim680^{\circ}$  なることを決定した。

終りに臨み研究費の補助を受けたる財團法人齋藤報恩會並に研究材料の寄贈を受けたる株式會社大同電氣製鋼所に對し感謝の意を表す。



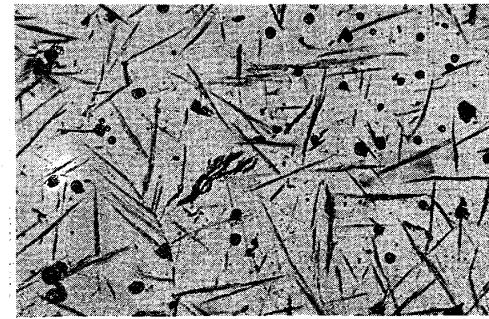
No. 1 400° 12 時、 $\times 380$



No. 2 400° 18 時、 $\times 380$

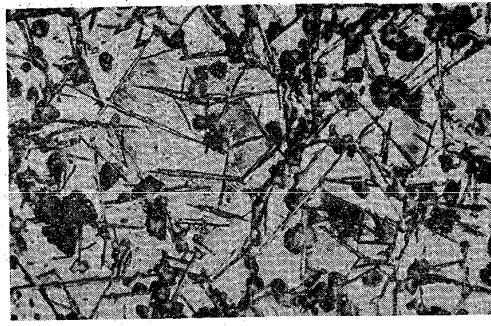
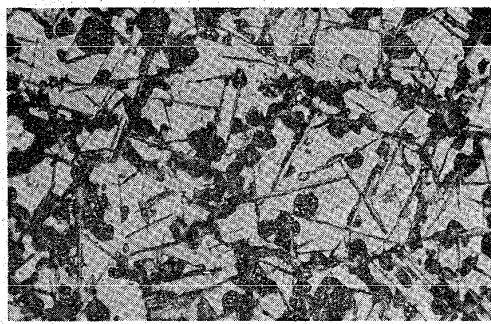
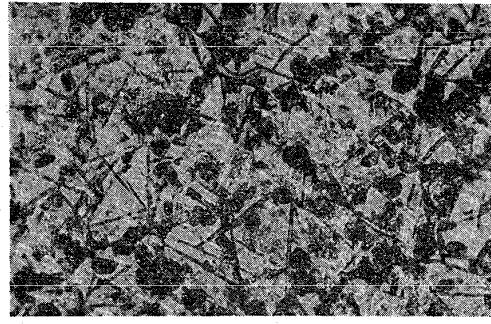
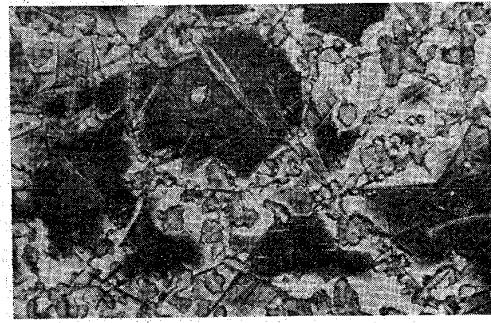
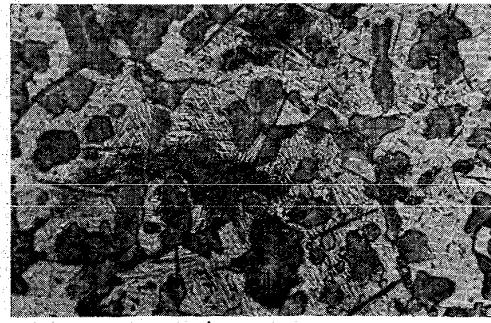
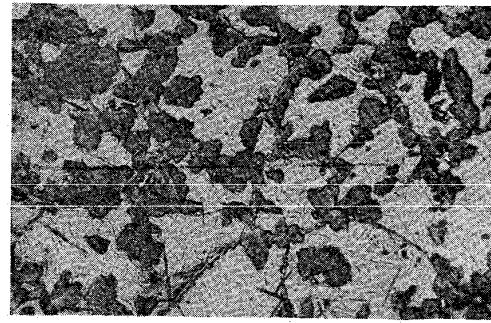


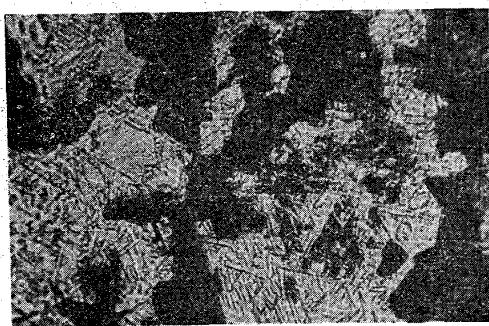
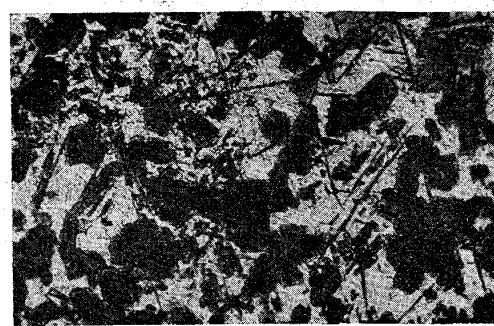
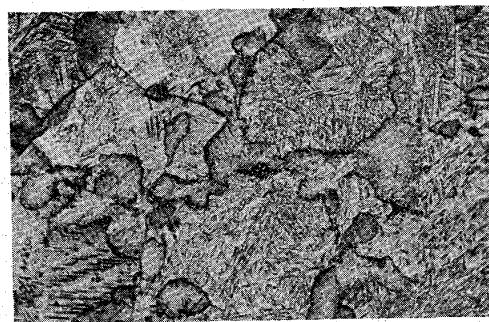
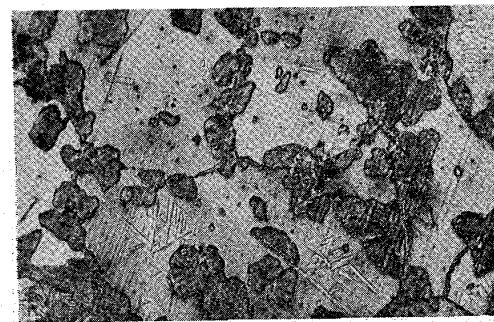
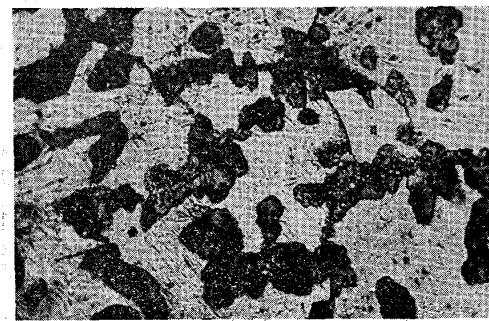
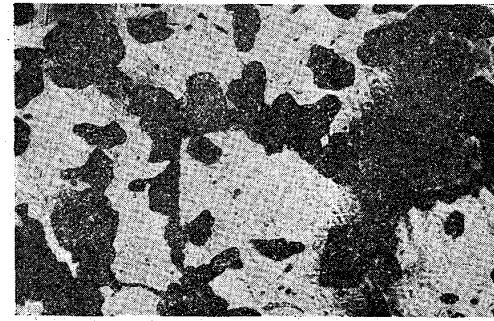
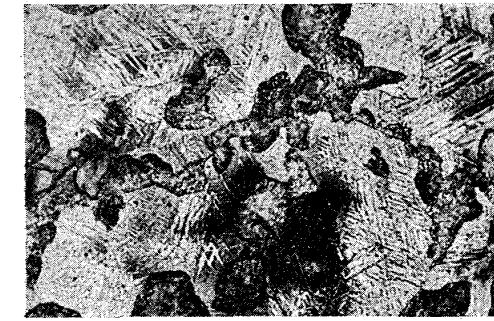
No. 3 400° 38 時、 $\times 380$

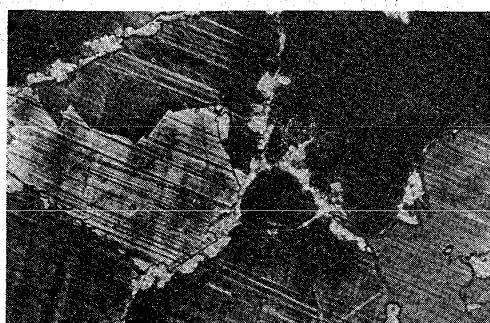
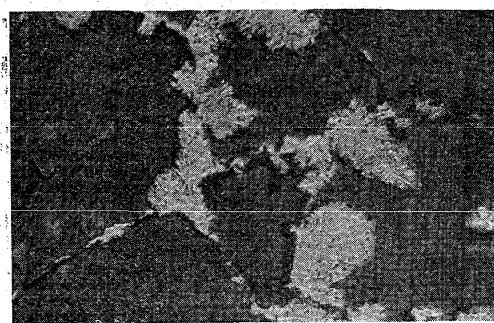
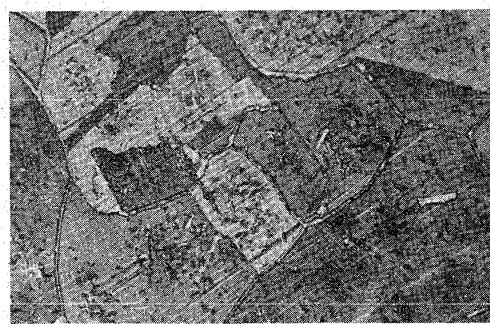
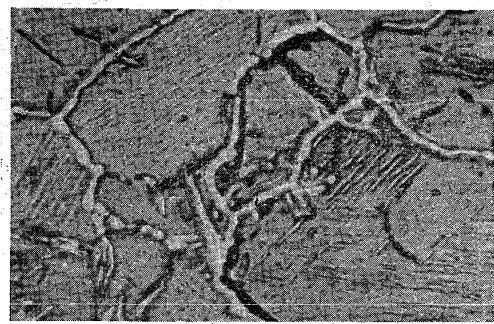
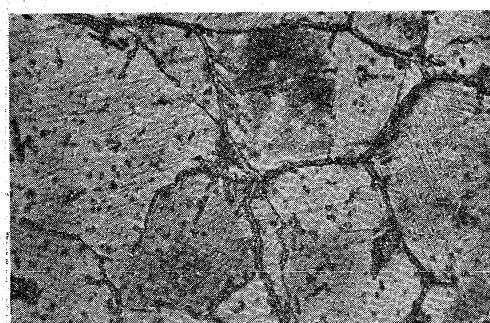
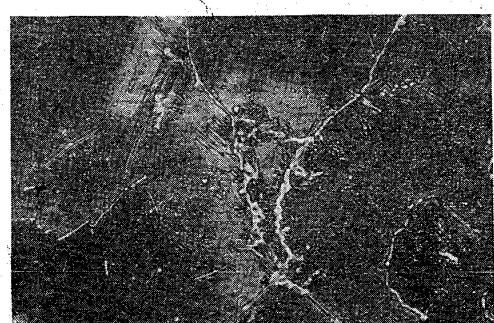


No. 4 400° 50 時、 $\times 380$

ピクリン酸ソーダ腐蝕

No. 5.  $450^{\circ}$  12 時、 $\times 380$ No. 6.  $450^{\circ}$  24 時、 $\times 380$ No. 7.  $450^{\circ}$  38 時、 $\times 380$ No. 8.  $450^{\circ}$  50 時、 $\times 380$ No. 9.  $500^{\circ}$  3 時、 $\times 380$ No. 10.  $500^{\circ}$  18 時、 $\times 380$ No. 11.  $500^{\circ}$  24 時、 $\times 1000$ No. 12.  $500^{\circ}$  50 時、 $\times 380$ No. 13.  $550^{\circ}$  3 時、 $\times 380$ .No. 14.  $550^{\circ}$  12 時、 $\times 380$

No. 15. 550° 24 時、 $\times 1000$ No. 16. 550° 50 時、 $\times 380$ No. 17. 580° 6 時、 $\times 380$ No. 18. 580° 24 時、 $\times 380$ No. 19. 580° 30 時、 $\times 380$ No. 20. 580° 50 時、 $\times 380$ No. 21. 600° 3 時、 $\times 380$ No. 22. 600° 6 時、 $\times 1800$   
ピクリン酸曹達腐蝕No. 23. 600° 12 時、 $\times 380$ No. 24. 600° 38 時、 $\times 380$

No. 25.  $650^{\circ}$  3 時、 $\times 380$ No. 26.  $650^{\circ}$  12 時、 $\times 1000$ No. 27.  $650^{\circ}$  30 時、 $\times 380$ No. 28.  $650^{\circ}$  50 時、 $\times 380$ No. 29.  $700^{\circ}$  6 時、 $\times 380$ No. 30.  $700^{\circ}$  12 時、 $\times 1000$ No. 31.  $700^{\circ}$  24 時、 $\times 380$ No. 32.  $700^{\circ}$  50 時、 $\times 380$