

V. 總 括

以上の研究結果を次の如く總括する事が出来る。

- (1) 炭素量 0.03~1.5% の數種の炭素鋼を γ 状態より水或は油中に焼入して之を常溫に放置するとき、時間の推移に伴ふ硬度及び電氣抵抗の變化を測定した。
- (2) 常溫時効約 2 ヶ月後のもの及び焼入直後の試料を 350° 以下の數種の溫度に焼戻した際の夫等性質變化の異同を比較研究した。
- (3) 常溫時効中硬度を増加する。その増加率は高炭素鋼より低炭素のものに於て大である。
- (4) 常溫時効中電氣抵抗は一般に減少する。その減少率は高炭素鋼程大である。過共析鋼を高溫度より焼入する場合には之と反對に増加する。
- (5) 焼戻によつては焼入直後及時効後試料は共に 100° 附近で最大の硬度を得る。而してその硬度の増加率は焼入

直後のものゝ方が時効後のものより大である。

(6) 60° の焼戻では焼入直後試料は常溫時効中の變化に對應した變化を示すが、時効後のものでは變化は認められない。100° 以上の焼戻では抵抗の減少は著しく且兩者の試料は全く同様の變化をする。

(7) 以上の結果は焼入の際生成された炭素を過飽和に含む α -鐵、 α -マルテンサイトの分解及び内部歪力の安定化の影響によるものとして説明を行つた。

終りに臨み本研究は東京工業大學教授山田良之助博士の懇篤なる指導のもとに成るものであつて茲に明記して御禮申上げると共に、有益なる忠言を賜つた東北帝國大學教授村上武次郎博士に厚く感謝する次第である。尙研究中熱心に助力下された平林貞治氏並に恒溫槽製作に關し指導下された東京工業大學教授松井元太郎博士、神原工學士に感謝する。

鐵-磷-炭素系合金の表面張力に就て

(日本鐵鋼協會 第 9 回講演大會講演)

本 田 顯 曜^{*}

I. 緒 言

先に著者は鐵-炭素系合金の表面張力を測定し、併せて溫度及炭素含有量の其表面張力に對する影響を明かにしたが、著者は更に進で、磷に關し同様の實驗を試みた。獨人 Krause¹⁾ が既に數年前磷鐵及トーマス銑の表面張力を測定し發表してをる。同氏は矢張り、先に著者が鐵-炭素系合金の張力測定の指導を仰いだ恩師 Prof. Dr. Sauerwald の下で測定を行つたのであるが、試に其結果を擧げて見ると、第 1 表に示す通りである。此結果に依れば、何れも

第 1 表

種 類	組 成 %	測 定 溫 度 °C	表 面 張 力 α dyn/cm
トーマス銑	$\left\{ \begin{array}{l} C = 3.52 \\ Mn = 2.10 \\ Si = 0.65 \\ P = 1.60 \end{array} \right.$	1,150	1,054
		1,200	1,071
		1,250	1,088
		1,300	1,105
		1,310	1,108
磷 鐵	$\left\{ \begin{array}{l} C = 1.40 \\ Mn = 0.29 \\ Si = 1.27 \\ P = 7.44 \end{array} \right.$	1,245	957
		1,300	1,013
		1,350	1,065

表面張力は溫度と共に増大する事は明であるが、兩者の組成が可成り趣を異にしてをり、且又只此二合金のみの測定

を行たに過ぎず、從て磷の影響は之のみを以て判定することは困難である。故に著者は磷含有量の影響を明かにし、尙溫度に對する關係も一應調査して見度い希望で、本實驗を試みたが、其測定結果を此處に發表して見たいと思ふ。磷の影響を見るのであるから、試料は勿論出来る丈他の不純物の含有量少きものがいゝ。從て著者は先試みに、市場にて購入せる磷鐵と電解鐵を以て、磷含有量約 10% 餘の共晶に近き組成の試料を作り、測定の目的で熔解して見た。然し少くとも 1,200°C で既に熔解すべき筈のものが約 1,500°C に達して初めて完全に熔融するのを見た。一部分の熔融は既に 1,200°C 位にて初まれるも、尙半熔融状態の部分が多量に分離存在し、且容易に熔解せず、遂に約 1,500°C 迄上昇せしむることを必要としたのである。測定に使用する石英毛細管は、極めて良質のものでも 1,500°C にをける測定に辛じて堪へ得る状態で、夫以上の溫度では到底使用するを得ない。況して今回の測定に使用せるものは、サーマル、シンジケートのものであるが、稍々耐熱性低き傾向があり、1,450°C 位にして既に軟化する

¹⁾ Z. f. anorg. u. allg. Chem., Bd. 181, Heft 4.

^{*}) 熊本高等工業學校

のを屢々経験した。使用毛細管の管壁は約 $0.03 \sim 0.06 \text{ mm}$ 位の程度のもので、勿論測定は出来る丈迅速なる事を要するが、夫でも軟化し切口が損ぜられることが往々ある。斯様な關係から、止むを得ず鐵-磷-炭素合金を使用することにして、炭素を以て試料の熔融を容易ならしむる様考慮した。勿論炭素含有量は常に大體一定ならしむる方針で、只磷の含有量のみを變じて其影響を見る事とした。

II. 測定方法及装置

著者が測定に使用した方法は Cantor¹⁾ の maximales Blasendruck に依りて液體の表面張力を測定する方法を、Prof. Sauerwald が高温度に於ける熔融金屬に應用した方法で、其理論は極めて簡単で、液體中に毛細管を垂直に下し、此毛細管に瓦斯を送りて、漸次壓力を増大せしむれば、毛細管下部切口に形成された泡は、内部瓦斯の壓力が切口に於ける液體の表面張力に打ち勝つに足る最大値に達した瞬間、切口を離れ吹き出される。此の場合の瓦斯の最大壓力を読み、之を以て表面張力を計算する方法である。計算に用ふる式は勿論初め Cantor によりて誘導され、後二、三の學者によりて改善されたもので、次に示すものである。

$$\alpha = \frac{P \cdot r}{2} \cdot \left(1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{d \cdot r}{P} - \frac{1}{6} \cdot \frac{d^2 \cdot r^2}{P^2} \right)$$

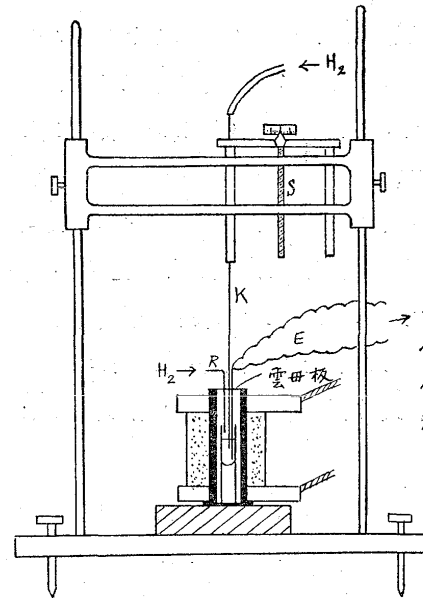
α = 表面張力 (g/cm) P = 瓦斯の最大壓力より毛細管の液體中にをける深さに相等する靜力學的壓力を除去したるもの (水柱 cm) r = 毛細管切口の半徑 (cm) d = 液體の密度 (g)

然し此式を採用すると、計算が甚だしく面倒になるが、著者の経験によれば、括弧内を省略するも、只 0.5% 以内の誤差を生ずるに過ぎず、従て常に略式 $\alpha = P \cdot r/2$ を使用した。此方法は一般液體の表面張力測定に對しては誤差の少い比較的良好な方法と考へられるが、然し勿論缺點もある。即ち第一に毛細管の準備であるが、之に對しては極めて長時間を要し且多大の面倒を見なければならぬ。然も最後に水銀の表面張力測定による檢定によりて初めて其良否を知る事が出来、不良のものに對しては再び初めより準備をし直す必要がある。次に熔融試料の酸化を防ぎ常に輝ける綺麗な表面を保たしむるに非ざれば、毛細管切口が之に接するに當り、直に閉塞する恐れがあり、假令閉塞を起さずとも、酸化物附着によりて切口殊に其外縁は水銀に

よる檢定の當時とは其状態を異にすることとなり、決して正しき泡の吹出しを望むことは出来ない。酸化し易い金屬に於ては此點に關し特に多大の困難を感じるものである。若し之等の點に打ち勝つことさへ出来れば比較的良好結果を得られるものと信じてゐる。

次に装置は極めて簡単で、其主要部分は第 1 圖に示す通りである。試料熔融に對してはタン

第 1 圖



マン電氣爐を使用し、熔融金屬中にをける毛細管の深さを決定する爲にはマイクロメーター、スタティーフを使用した。マイクロメーター、スタティーフの主要部螺旋 S は刻み (ピッチ) 1 mm としてあるから、之を一

廻轉することによりて毛細管 K は丁度 1 mm 宛上下する様になりてをり、尙螺旋頭部の小圓板の全圓周は百等分してあるから、丁度 1/100 mm の精密度を以て毛細管の高さを調節する事が出来る。毛細管には上部より加壓瓦斯として水素を送り、石英管 R よりは酸化を防ぐ爲の保護瓦斯として矢張水素を送るが、何れも豫め酸素、炭酸瓦斯、水分等を洗滌する。爐の底部はアスベスト板と鐵板で押へ、隙間は水硝子で密閉する。又爐の上部は雲母板を矢張水硝子で目塗りをして密閉する。但し雲母板には毛細管、石英管及熱電對に對する保護管を挿入する三つの小孔を準備する事は云ふ迄もない。次に毛細管は透明石英管の一端を酸水素焰にて熱し、之を牽引して作るが、毛細管部の長さ大約 1 cm の見當で切口の外徑約 1 mm を與へる様之を切斷する。最も重要な部分は切口であるが、之は石英管を出来る丈垂直に保たしめながら 0000 の研磨紙上で徐々に廻轉しながら研磨し、直角の切口を與へ、然る後弗化水素中にて矢張徐ろに廻轉しながら腐蝕せしめ、切口に對し極めて鋭き縁を與ふる事が必要條件である。斯様にして準備を終るのであるが、次に表面張力計算に必要な切口の直徑を測定しなければならぬ。管壁を濡す液體に於ては切口の内縁

¹⁾ Ann. d. Phys. Bd. 283 (1892)

に於て泡を作り、濡さざる液體に於ては切口の外縁に於て泡を作る。故に金屬の測定に於ては外徑を使用する必要がある。毛細管を牽引する際正しき圓形を與へる事は勿論、大體に於て圓形たらしむる事さへ非常な熟練を要し、顯微鏡で切口を見るに橢圓形の場合が屢々ある。然し大體圓形に近きものであれば、各部分にをける外徑の平均を以てすれば誤差を生じない。此外徑の測定を終れば、最後に水銀の表面張力を測定し、 473 dyn/cm に近似する値を與ふるや否やによりて検定をなし初めて其完成を終る。 473 dyn/cm と云ふのは Prof. Sauerwald が此方法で水銀の表面張力を測定した平均値である。

最後に測定の際の毛細管の深さに就て一言し度い。著者は常に 6 mm を採用したが、此深さは理論上から云へば任意に出来る譯である。然し餘り浅ければ正確の結果を得る事が出来ない、Prof. Sauerwald の調査によれば約 3 mm 以下は不可、 3 mm 以上なれば深さには全く無關係に一定の結果を得る事が出来る。

III. 試料

試料作成には第2表に示す如き原料を使用した。

原料種類	第 2 表			
	組	成		
	C %	P %	Si %	Mn %
雲 伯 銦	3.135	0.046	0.005	0.15
磷 鐵	1.400	20.643	0.210	0.35

上掲の主要原料に電解鐵及木炭末を配し作成した試料の組成は第3表に示す通りである。試料熔製にはクリプトル電氣爐を使用した。

試料番號	第 3 表		
	組	成	
	C %	P %	Mn %
No. 1	2.62	2.963	0.32
No. 2	2.80	4.981	0.31
No. 3	2.55	8.950	"

第 4 表

試料番號	使用毛細管 切口外徑 mm	毛細管檢定 による水銀 の表面張力 dyn/cm	最高壓力 實測回数	最高壓力值 平均水柱 mm	測定溫度 C°	表面張力 $\alpha \text{ dyn/cm}$	測定後試料組成		
							C %	P %	Mn %
No. 1a	0.743	473	3	622	1329	1055	2.2	2.903	0.31
No. 1b	0.661	471	12	719	1391	1097			
No. 1c	0.807	472	"	581	1351	1065			
No. 1d	0.750	475	10	645	1394	1108	2.15	2.731	"
No. 1e	0.744	471	3	679	1440	1162			
No. 2a	0.799	475	8	512	1236	920	2.64	4.802	"
No. 2b	0.793	"	5	528	1333	949			
No. 2c	0.825	473	6	570	1426	1071			
No. 3a	0.898	"	14	545	1330	1112	2.19	8.861	0.32
No. 3b	0.900	475	3	547	1352	1119			
No. 3c	1.020	"	4	514	1416	1187			
No. 3d	0.684	472	10	701	1335	1109	2.05	8.879	0.50
No. 3e	0.820	475	4	606	1389	1139			
No. 3f	0.763	474	14	701	1442	1239			

各試料の炭素含有量は約 2.2~2.3% を標準に一定せしむる様試料を作成したのであるが、分析に示す様少し開きが大き過ぎた。炭素の含有量を大體一定にする以上、當然豫め電解鐵と炭素とを以て炭素含有量の出来る丈多き、少くとも 4% 以上の炭素鐵を作り、之に配するに磷鐵と電解鐵とを以てして、所要の試料を作るのが合理的である。然し著者は當時、時日の關係上、上掲の原料を以て作りたる爲か、炭素を略々一定せしむる事が出来なかつたが、然し後に掲げる通り、測定後の試料分析にをいては、炭素含有量は何れも大體にをいてよく似てをり、従て此炭素含有量の相違は表面張力に對する磷の影響を亂す恐れのある程度のもものでは決してない。尙珪素は何れの試料にをいても 0.1% 以下の筈で、其影響は問題でない。従て之は試料分析の際省略した。

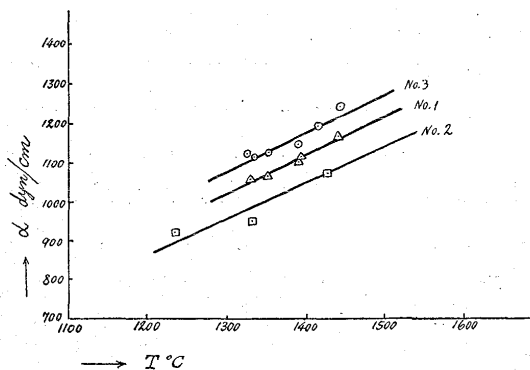
IV. 測定結果

各試料は測定之目的にて 1 回乃至 3 回熔融し、毎回種々の溫度にをいて夫々 2 回乃至 3 回の測定を行つた。然し測定半にして毛細管の閉塞が起たり、又毛細管壁薄き爲時に其軟化著しく、従て彎曲した事もある。之等の場合には勿論測定之目的を達する事は出来ない、又假令之と云ふ認むべき故障も起らず、測定を終た場合でも、結果が面白からざる事が無いでもない。次に満足に思はれる測定結果を擧げて見ると第4表及第2圖に示す通りである。

上掲の結果を得たが、加壓瓦斯及保護瓦斯として水素を使用せるを以て、此結果は合金の水素に對する表面張力である事は云ふ迄もない。次に測定中炭素の燃焼割合は試料に對して 0.16~0.63%、磷の燃焼割合は 0.065~0.372% である。其平均値は夫々 0.4% 及 0.22% でありて、極めて順調のものである。使用毛細管は測定後充分に洗滌し、

第 2 圖

鐵-磷-炭素系合金の表面張力の溫度に對する關係



再度水銀による検定を行ふ必要がある。然し鐵類の測定に於ては兎角切口が侵され易く、又温度高き爲か測定後、石英管の品質によりては、爐中より引き出す際、急冷によりて列線を生ずる事がある。尙又非鐵金屬の場合と異り、毛細管の汚損甚だしく、從て測定後の検定は殆ど行ふ餘地なかりしは遺憾である。

V. 結 論

測定結果に依れば第2圖に明かなるが如く、本合金の水素に對する表面張力は温度上昇と共に増大する事となる。元來表面張力は温度上昇と共に減少すると考慮され、且從來の文献によるも多數の熔融金屬が温度上昇と共に其表面張力を減少する事が確實にされてをる。我が國に於ても東北帝國大學附屬金屬材料研究所の松山博士¹⁾が Tropfen-methode によりて種々の非鐵金屬の眞空に對する表面張力を測定し、其温度係数が負である事を確めてをられる。然るに Drath²⁾ 及 Kranse³⁾ の測定による銅及同じく Kranse⁴⁾ の測定にをける3種類の鐵に於ては何れも表面張力が温度と共に増大し、又 Bircumshaw⁵⁾ のカドミウム測定にをいても同様の現象を現してをる。之等は

何れも著者と同様に最高壓力法により水素に對する表面張力を測定したのである。斯様に表面張力が温度と共に増大する測定結果が與へられてをる例は著者の實驗以外にもあるが、之は面白い研究事項と思はれる。次に磷含有量の影響であるが、初め試料を作る時分に1個を三元共晶に近い組成のものにする考へて 6% P 及 2.2% C たらしむる方針で作し、他の二つは此兩側に於て磷の少きものと多きものとを採用する考へて、一つは 3% P 及 3% C 他は 10% P 及 1.5% C とし、出来る丈熔融し易き組成を考慮したが、之では元より炭素の影響が種々になりて不可であり、從て炭素は何れも約 2.2% 見當に含有せしめ、略々一定せしむる事とした。前にも述べた通り、測定を急いだ爲、試料を作る上に遺憾な點があり、第3表の様な組成のものとなつたが、然し此三者中 No. 2 が共晶組成に一番近きものと信じられる。此 No. 2 が本實驗の測定結果によれば、第2圖に示されてをる如く、表面張力最も小さく、No. 1 及 No. 3 は何れも大きくなりてをる。著者の鐵-炭素系合金の測定にをいて炭素含有量の減少は鐵の表面張力を増大せしむる結果を得てをるが、然し第3表に示す通り、No. 2 の炭素含有量よりも No. 1 は僅かに 0.18%、No. 3 は 0.25% 少きに過ぎず、斯かる僅少なる炭素含有量の相違のみに依りて、此結果が得られたのでない事は明かで、勿論含有量にをいて、より著しき相違のある P の影響と見るべきが至當である。No. 2 よりも磷の少い No. 1 も亦多い、No. 3 も共に表面張力を増大する結果を得た事については尙考へてをる點もあるが、之に就ては進で研究を續け此考を確め得る機會のある事を切に希望してをる。

¹⁾ 金屬の研究、第三卷、第一號；Landolt-Börnstein *Eg. IIa* (1931), S. 150.

²⁾ *Z. f. anorg. u. allg. Chem.* Bd. 162 (1927).

³⁾ & ⁴⁾ *Z. f. anorg. u. allg. Chem.* Bd. 181, Heft 4.

⁵⁾ Landolt-Börnstein *Eg. IIa* (1931), S. 150.