

振 萃

鋼の結晶構造に就てのX線研究

(Journal of the Iron & Steel Institute, 1922, No.

1. By Dr. Arne Westgren & Gösta Phragmén)

永 澤 清

本論文の前半とも見らるべきものが前年度年會の折に

A. Westgren 氏によつて「鐵及び鋼のレントゲン線的研究」と題して發表された、其故此の論文を讀む前に豫備として一應此の前の論文の概要を知つて置く必要がある。今其の際の結論を抜抄して本論文との連絡を附けやうと思ふ。

一、常溫に於ては鐵(α 鐵)は體中心立體格子(Body-Centered Cubic Lattice)の構造を持つと云ふ Hill 氏の實驗の結果が此の實驗で確められた。

二、八百度乃至八百三十度の間に於ける鐵所謂 β 鐵は全く α 鐵と同じ排列を持つて居て鐵の一同素態と考へることは出來ない。

三、オーステナイト中の鐵及び千度の鐵は面中心立體格子(Face-Centered Cubic Lattice)の排列にある。

四、マルテンサイト中の鐵は γ 鐵である。

以上が其の結論である。(譯者註)

昨年の年會に於て著者の一人は鐵及び鋼のX線結晶學的研

究の一報告を發表した。其の際鋼成分の結晶構造に就て種々の結論を得たにも拘らず不幸にして其の論據であつたX線寫眞が思ふ様に明瞭で無かつた爲め其の報告中に復寫することゝ止めて置いた。其の原因は實驗溫度が高かつた爲に結晶粒が生長を起したので γ 鐵の寫眞は少しも連續した線とならないうで却つて若干の懸け離れた班點となつてしまつたからである。

そこで著者は今度改良した裝置を作つて實驗を行ひ充分復寫し得る様な寫眞を得た。即ち前論文に於て述べて置いた高溫度露出用の暗箱を改良してX線寫眞撮影中熱せられた鐵線試料が廻轉し得る様にした。斯様にしてX線寫眞を撮つた爲めに甚だ明瞭な γ 鐵の干涉線を得ることが出來た上に α 鐵の構造を決定することにも成功した。又一層正確な方法でオーステナイト中に溶けて居る炭素が如何に γ 鐵に歪を與へるかを研究した。

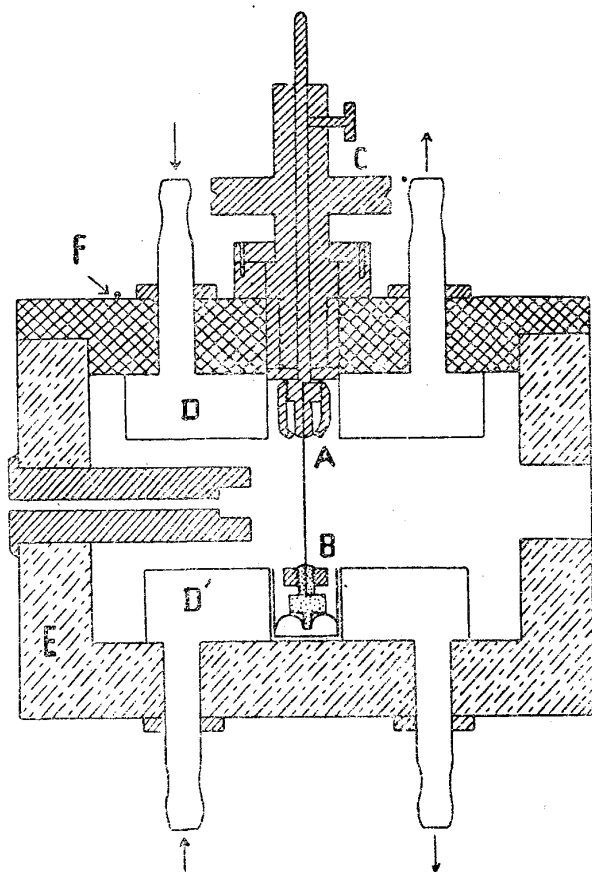
又デビー及シェラー氏(Debby-Scherrer)の方法と共にロー(Laue)のX線分析及び廻轉結晶體のX線反射の研究をも並用して遂にセメントタイトの結晶系及び其の單位容積(Elementary Volume)の大小をも決定することが出來た。

實 驗 裝 置

X線は Siegbahn 氏型の管より得たものを用ひた、而して實驗の便宜上其の對陰極(Anicathode)を軸に垂直に切つて其の上に鐵板を接合した。尙此の對陰極の周圍を被覆して此れに五つの窓を設け此處から出る鐵の特有X線(Characteristic X ray)を同時に五つ暗箱中に導いて寫眞を撮つた。

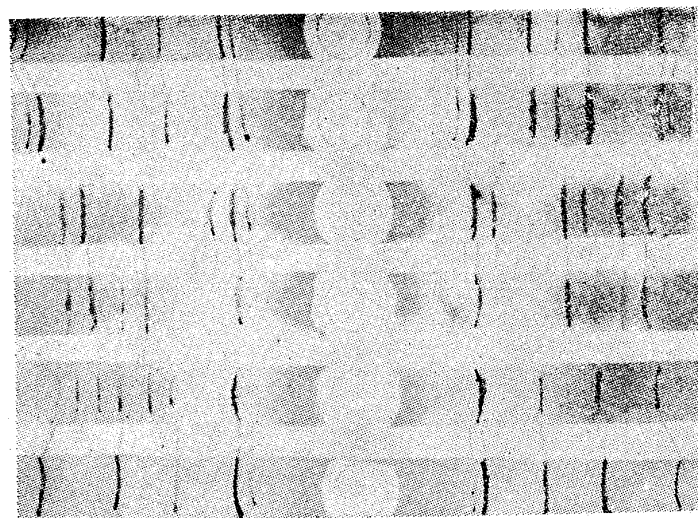
第一圖は高溫度用暗箱の構造の概要を示す。

第一圖



Eは肉厚の鉛壁を持つた圓筒狀暗箱でFは黒檀製の蓋である。D D'は共に圓環狀の眞鍮製冷却裝置である。A及びBは眞鍮の掴みて試料A Bは其の間に引張られて居る。尚Bの下端は鐵製でD'の中心に置かれた小なる鐵製圓筒中に注がれて居る水銀中に浸つて居る。Cは此の試料を毎分三四回の速度で回轉する爲の小輪である此れは別に具へられて居る電動機で驅られるのである。試料を熱するには其れ自身中に低電壓の交番電流を送り温度はHolborn-Karlbaum型の光度高温計で測定する。Fは此の際他の鉛製の部分と中央の部分とを絶縁する目的を持つて居る。寫眞のフィルムはFに連續した圓狀の枠に張られ其の全面を黒紙を以て覆ひ高熱せられて居る鐵線からくる副射線に感じない様に特殊の裝置が作られてある

第二圖



鐵の同素態の結晶構造

種々温度に於ける純鐵の結晶構造を決定する爲に試料として眞空中に於て熔融電解を行つて得た九九・九八%の鐵を用ひて實驗を行つた。X線寫眞は常溫八百度、一千百度及び千四百二十五度に於て撮影した。其の露出時間は二時間半である。第二圖は其れを示す。

16°C
803°
110°
1425°
1425°
16°

此の圖に於て見る様にα鐵及びβ鐵のX線寫眞は全く同型のものであつて唯β鐵の方が高温で撮影された爲に熱膨脹を起して居て各々の干涉線が稍々中心に近寄つて居るのを見るばかりである。此れに反してγ鐵のそれは全く此の兩者と異つた型を持つて居る。

千四百二十五度で撮影したものは、鐵線が柔軟になつた爲め若干の渉線が多少廣がりを持つて稍々明瞭を缺いてゐる。此れは露出時間中に鐵線が振れ及び水銀の毛管作用の

爲め不規則な屈曲を起した者である。鐵線を δ 鐵が安定である可き溫度即ち一千四百五十度近邊に保つ時は最早振れに抵抗することが不可能になつて一般に數分で溶解し去るものである。其故實驗に際しては其の溫度を γ 鐵から δ 鐵に移る A_4 變態點に極めて近く即ち千四百二十五度近邊に保たなければならぬ。尙實驗中試料を長く同一溫度に曝す時は其の結晶粒が生長してX線寫眞が完全に得られないから時々其の溫度を變化させて組織に變化を與へ此の障害から免れるやうにした。即ち β 鐵の寫眞撮影中に於ては時々暫時其の溫度を一千度位迄上昇せしめ又 γ 及び δ 鐵の寫眞撮影中には時々其の加熱を中止して試料を A_1 變態點以下迄も冷却せしめた。斯様な操作の結果として δ 鐵の實驗に於ては鐵線が完全に所要の溫度平衡を得ることが不可能であつた爲め從つて其の加熱が充分徹底しなかつた其の結果第二圖4及び5の δ 鐵寫眞中には常に γ 鐵に固有な干渉線を交へて居る。4に於ては反つて γ 鐵に屬するものが明瞭に表はれ5に於ては δ 鐵に屬するものゝ方が著しい。

5の撮影に際しては出來得る限り其の溫度を A_1 變態點以上に保つことにとめた爲め上の様な結果が得られたのである。

此の場合に於て實驗中試料の溫度は常に4の場合より稍々高きにも拘らず最内部の干渉線は4の場合のそれよりも中心からの距離が少し遠い。其故に此れは明に δ 鐵固有の線でないければならぬ。5と6との比較から α 鐵と δ とは全く同一型のX線寫眞を與へる即ち同一系の結晶構造を持つて居ることが解る。

上記の實驗に於ては試料の溫度測定のためにフィルムの中央に穿つてある穴をカードホードで裏附けた爲フィルムは鐵線に對して正確に其れを軸とする内筒狀に置かれなつたと、導入X線は稍々發散的であつたこと、及び實驗中フィルムが微動したこと等の實驗誤差が入つて居なければならぬ。此等の誤差を除き去る爲に α 鐵の干渉線の位置を理論的に計算したものと上の實驗で得たものとを比較した。此の比較からして實際得られた干渉線の變位を知ることが出来るから從て上記の誤差は容易に除去し得るものである。

第一表は其の比較を表すもので γ はX線寫眞の中央(前記穴の中央)から各干渉線の中央までの距離を耗て表したものである。此の比較表は α 鐵に就ての觀測値と計算値及び其の補正值を與へたものである。尙最後の欄に其等に相當したX線干渉線の強度を附加して居る。

觀測値	計算値	補正值	強度
25.6	24.6	-1.0	弱
28.4	27.3	-1.1	強
37.3	36.2	-1.1	弱
41.9	40.6	-1.3	強
47.6	46.5	-1.1	弱
55.0	53.3	-1.7	強
59.1	57.4	-1.7	弱
71.6	69.3	-1.3	強
73.6	72.1	-1.5	弱

第二表乃至第五表は此の實驗の結果で夫々 β_1 γ 及び δ 鐵の結晶構造を與へるものである。表中の

は原子系統から圓錐表面に發散する干渉線が其の圓錐の頂點に於て有する角度の半分 h_1 及び

h_2 は空間格子の表面の結晶學的指數 (Crystallographic indices) である又Kは一つの定數で K_1 K_2 等はX線副射の種類を示す。

第二表及び第三表の數字から八百度に於ける純鐵は體中心立體格子を又 γ 鐵は面中心立體格子を持つて居ることが確め

第三表

 γ 鐵(1100°C=テ)

γ		I	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	$K(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)$	$h_1 h_2 h_3$	副射線
測定値	眞値					
24.8	23.8	W.	0.176	3.	0.0587	111 K β
27.5	26.4	st.	0.213	3.	0.0710	111 K α
28.5	27.7	V.W.	0.232	4.	0.0580	200 K β
32.2	31.1	st.	0.287	4.	0.0717	200 K α
42.5	41.3	V.W.	0.465	8.	0.0581	220 K β
48.0	46.8	st.	0.566	8.	0.0708	220 K α
52.5	51.0	V.W.	0.640	11.	0.0582	311 K β
60.7	59.0	st.	0.771	11.	0.0701	311 K α
65.6	64.3	st.	0.846	12.	0.0705	222 K α

第二表

 β 鐵(800°C=テ)

γ		I	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	$K(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)$	$h_1 h_2 h_3$	副射線
測定値	眞値					
25.0	24.0	W.	0.179	2.	0.0895	110 K β
28.0	26.9	st.	0.221	2.	0.1105	110 K α
37.0	35.9	W.	0.368	4.	0.0920	200 K β
41.6	40.3	st.	0.446	4.	0.1115	200 K α
47.7	46.6	W.	0.563	6.	0.0938	211 K β
54.3	52.6	st.	0.669	6.	0.1115	211 K α
69.5	68.2	W.	0.895	8.	0.1119	220 K α
72.3	70.8	st.	0.922	10.	0.0922	310 K β

第五表

 $\delta(+\gamma)$ 鐵(1425°C=テ)

γ		I	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	$K(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)$	$h_1 h_2 h_3$	鐵の副射線
測定値	眞値					
25.0	24.0	W.	0.179	2.	0.0895	110 δ K β
27.5	26.5	st.	0.216	2.	0.1080	110 δ K α
31.4	30.3	W.	0.274	4.	0.0685	200 γ K α
41.1	40.0	M.	0.442	4.	0.1105	200 δ K α
47.2	46.1	W.	0.552	8.	0.0690	220 γ K α
53.0	51.5	st.	0.650	6.	0.1083	211 δ K α
59.3	57.8	M.	0.753	11.	0.0685	311 γ K α
64.0	62.5	W.	0.823	12.	0.0686	222 γ K α
67.8	66.3	st.	0.872	8.	0.1090	220 δ K α

第四表

 $\gamma(+\delta)$ 鐵(1425°C=テ)

γ		I	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	$K(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)$	$h_1 h_2 h_3$	鐵の副射線
測定値	眞値					
24.5	23.5	W.	0.172	3.	0.0573	111 γ K β
27.0	25.9	st.	0.206	3.	0.0687	111 γ K α
31.4	30.3	M.	0.274	4.	0.0685	200 γ K α
47.6	46.4	st.	0.558	8.	0.0697	220 γ K α
53.1	51.6	M.	0.650	6.	0.1033	211 δ K α
59.6	58.1	st.	0.757	11.	0.0688	311 γ K α
64.4	62.9	st.	0.823	12.	0.0690	222 γ K α
67.9	66.4	st.	0.874	8.	0.1093	220 δ K α

られた。

此等の空間格子の單元立體 (Elementary Cube) の一邊の長さは次の式で與へられる。(Journal of the Iron & Steel Institute, 1921, No. 1. p. 305.)

$$a^2 = \frac{\lambda^2(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)}{4\sin^2 \frac{\theta}{2}}$$

此れに由つて純鐵の各同素態に就て其の値を計算して見ると次の如き値となる。

$$a\beta = 2.90 \text{ \AA. U.} \quad (\text{第二表より}).$$

$$a\gamma = 3.63 \text{ \AA. U.} \quad (\text{第三表より}). \quad 1\text{\AA. U.} = 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$\begin{cases} a\gamma = 3.68 \text{ \AA. U.} \\ a\delta = 2.93 \text{ \AA. U.} \end{cases} \quad (\text{第四表より}).$$

$$\begin{cases} a\gamma = 3.68 \text{ \AA. U.} \\ a\delta = 2.93 \text{ \AA. U.} \end{cases} \quad (\text{第五表より}).$$

右の値は鐵の對陰極から發出するX線副射の波長を夫々

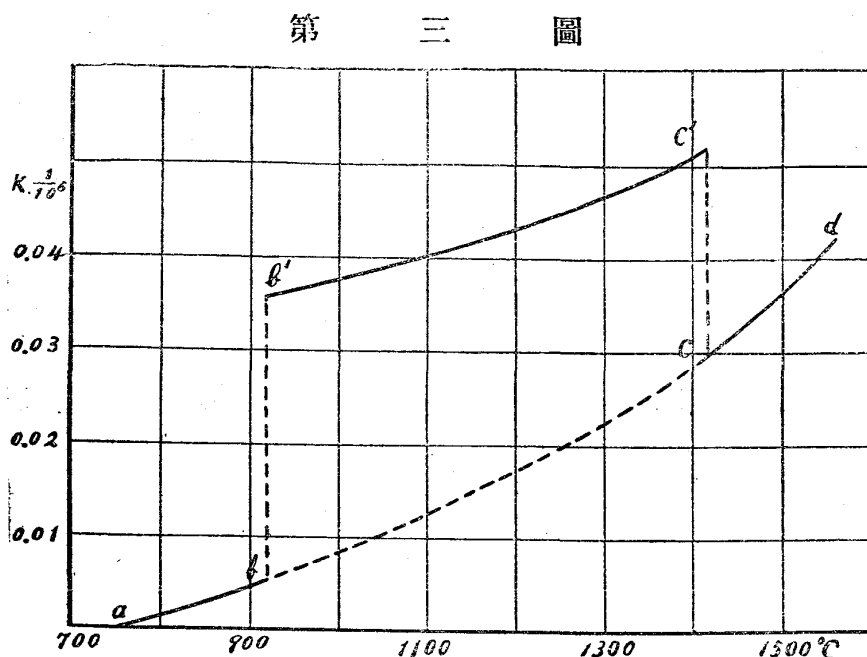
$$K\alpha = 1.932\text{\AA. U.} \quad K\beta = 1.751 \text{ \AA. U.}$$

として計算した。

X線分析の結果として先づ β 鐵は全く α 鐵と同一結晶構造を有するものであることを知り次で δ 鐵も上記二者と共に體中心立方格子の原子排列を持つて居ることが明になった。然し實際X線寫眞に表はるる干涉線の位置は其の熱膨脹の爲に上記三者に就ても完全に一致しない、其の結果としての a 値も多少變化する、例へば常溫に於ける α 鐵は二、八七オングストロム、八百度に於ける値は二、九〇オングストロム、一千四百二十五度のものは二、九三オングストロムとなる。此の

變化は α 鐵の熱膨脹係數とよく平行的の結果を與へて居る。
即ち α 鐵の熱膨脹係數は二十度から八百度までの平均値が
15.10である。

此の關係は γ 鐵に就てもよく當嵌まる。即ち γ 鐵に就ては



α の値は一千百度に於て、三・六三オングストロム、一千四百二十五度に於ては三・六九オングストロムである、而して此の變化は γ 鐵の熱膨脹係數を説明し且つ此れが α 鐵の其れよりも大であることも知らる。

X線分析に由る空間格子研究の結果從來 α , β , γ 及び δ の四種の同素態を持つと想像されて居た純鐵は單に二種の同素態を有するに過ぎないことが明になつた、即ち體中心立方格子の α β 及び δ と面中心立方格子の γ 鐵とが夫れである。 Δ 變態點で一度 α 鐵から γ 鐵に變態した純鐵が Δ 變態點で再び元の純 α 鐵と同一空間格子を有する δ に歸することは一見甚だ驚異に値するけれども此の現象は純鐵の磁氣の溫度に對する變化にも其の類似を見出すのである。

第三圖は Weiss. 及び Foex 兩氏によつて與へられたもので純鐵の帶磁率 (Magnetic Susceptibility) が溫度と共に變化する有様である。 a b 及び c d は夫々 α β 及び δ の帶磁率で其の間を點線 b c で連ねて見るならば此の二部分は全く連續的で其の間に何等の變化も認められない。即ち此れは體中心立方格子を有する純鐵の帶磁率の溫度に對する變化である。然るに實際觀測の結果は b c の溫度區間に於ては純鐵は γ 狀態に移るから從て帶磁率も不連續的變化を起して b' c' の位置に移る。即ち此れが面中心格子を有する純鐵の帶磁率の溫度に對する變化である。

燒入鋼中に於ける鐵の空間格子に及ぼす炭素の影響

前年 A. Westgren 氏は此の目的に向つて二種のオーステナイト鋼に就て實驗を行つた。一は炭素〇・二四%、ニッケル二五%を他は炭素一・三四%、マンガ一二%を含有するものであつた、此の實驗の結果は此の兩種の鋼に於ける γ 鐵の空間格子の大きさは完全に同一ではないと云ふのであつた、討論に於て William Bragg. 氏は此れを炭素含有量の差に歸すべき

右の二表で著しく γ の値に相違があることを知る。此れは

第 六 表

ニッケル鋼(24.3%ニッケル、6.05%満俺、1.18%炭素)

γ		I.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	$K(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)$	$h_1 h_2 h_3$	副射線
測定値	真 値					
24.1	23.5	W.	0.171	3, 0,0570	111	$K\beta$
26.8	26.2	st.	0.211	3, 0,0703	111	$K\alpha$
28.1	27.5	W.	0.230	4, 0,0575	200	$K\beta$
31.4	30.8	st.	0.282	4, 0,0705	200	$K\alpha$
42.0	41.4	W.	0.466	8, 0,0582	220	$K\beta$
47.1	46.4	st.	0.558	8, 0,0698	220	$K\alpha$
51.5	50.8	W.	0.637	11, 0,0579	311	$K\beta$
60.5	59.6	st.	0.780	11, 0,0709	311	$K\alpha$
65.9	64.9	st.	0.856	12, 0,0713	222	$K\alpha$

第 七 表

ニッケル鋼(25.2%ニッケル、0.24%炭素)

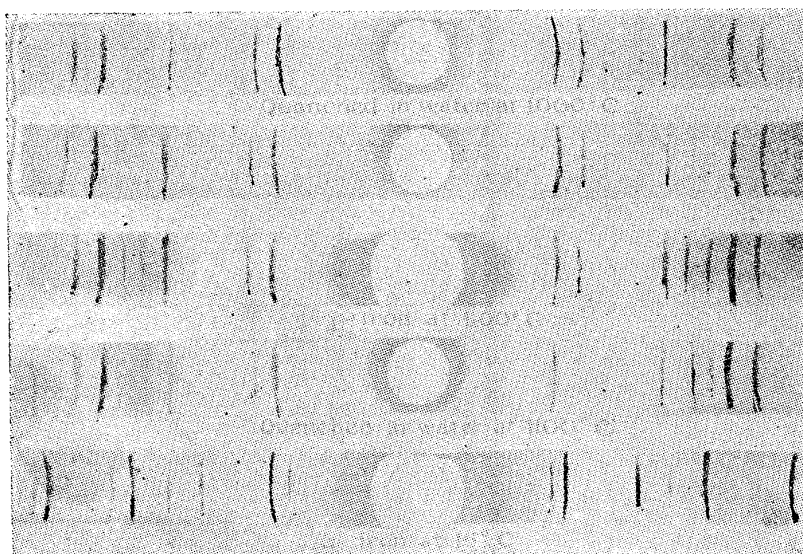
γ		I.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	$K(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)$	$h_1 h_2 h_3$	副射線
測定値	真 値					
24.7	24.1	W.	0.180	3, 0,0600	111	$K\beta$
27.6	27.0	st.	0.223	3, 0,0743	111	$K\alpha$
28.8	28.2	V.W.	0.240	4, 0,0600	200	$K\beta$
32.2	31.6	st.	0.295	4, 0,0738	200	$K\alpha$
43.0	42.6	V.W.	0.488	8, 0,0610	220	$K\beta$
48.8	48.1	st.	0.587	8, 0,0934	220	$K\alpha$
53.0	52.8	V.W.	0.671	11, 0,0610	311	$K\beta$
63.0	62.1	st.	0.817	11, 0,0743	311	$K\alpha$
67.5	66.5	st.	0.887	12, 0,0739	222	$K\alpha$

ことを指摘した。然し此等の合金鋼に於ては此れに加へられた特殊元素固有の性質の影響も考に入れねばなるまい、此の問題を決定するために上記ニッケル鋼及び略々同量のニッケルと尙多量の炭素を含有する鋼に就て實驗を行つた。後者は其の外にマンガンを含有して居たけれどもそれはニッケルに比して比較的少量である故空間格子は其の影響を被らないと考へて差支ないと思ふ。

此等の鋼を一千度で水焼入を行ひ○・五耗直径の丸棒の形で實驗した。第六及び第七表は其の結果である。

第 四 圖

1. { ニッケル 24.3
満俺 6.1
炭素 1.18
2. { ニッケル 25.2
炭素 0.24
3. (炭素 0.03)
4. (炭素 1.98)
5. (炭素 0.02)



明に兩種の鋼の空間格子の大きさに相違があることを指示するものでなければならぬ。其の數字的結果として高炭素ニッケル鋼に於ては α の値は三・六四オングストロムで此の値は千百度に於ける γ 鐵の値より大である。又低炭素ニッケル鋼の其の値は僅か三・五六オングストロムに過ぎない。第四圖1及び2は此等のX線寫眞である。

次に焼入温度がオーステナイト中の γ 鐵の空間格子に如何に影響するかを驗する爲め炭素含有量一・九八%の鋼を千度及千百度に於て水焼入したものに就てX線寫眞を撮つた。其の寫眞から得た $\sin^2 \frac{\theta}{2} I(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)$ の値を第八表に擧げる又其のX線寫眞中の一つを第四圖中の4に示す。

第八表
(1.98%炭素)

副射 X 線	鐵ノ同素態	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	$I(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)$	I	h_1, h_2, h_3	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}$			
						フィルム直徑、50耗			
						1000°C ニテ急冷	1100°C ニテ急冷	1000°C ニテ急冷	1100°C ニテ急冷
K β	γ			W.	111	0.0573	0.0569	0.0580	0.0570
K β	α			W.	110	0.0935	0.0905	0.0910	0.0915
K α	γ			st.	111	0.0697	0.0683	0.0703	0.0697
K α	α			st.	110	0.1095	0.1105	0.1095	0.1105
K α	γ			M.	200	0.0688	0.0688	0.0703	0.0697
K β	γ			W.	220	0.0575	0.0573	0.0575	0.0577
K α	γ			st.	220	0.0707	0.0701	0.0708	0.0701
K β	γ			V.W.	311	0.0577	0.0579	0.0586	0.0685
K α	γ			W.	211	0.1118	0.1115	0.1112	0.1112
K β	γ			V.W.	222	0.0582	0.0579	0.0584	0.0582
K α	γ			st.	311	0.0707	0.0704	0.0707	0.0704
K α	γ			st.	222	0.0708	0.0705	0.0707	0.0702

此等の鋼が單一なるオーステナイト組織でなく其の間にマルテンサイトを混へて居ることは第四圖4に於て兩種の鐵に固有な干涉線が共存することから解る。但し γ 鐵に屬するものが明瞭であるに反し α 鐵のは稍々微弱であつて若干幅を有する線として薄く滲んで居る。此れはオーステナイト中にマ

ルテンサイトが極めて小結晶の状態で混入して居ることの證據である。第八表から $\alpha\gamma$ 及び $\beta\gamma$ を計算すると次の如くなる。

フィルム直徑	焼入温度	$\alpha\gamma$	$\beta\gamma$
100耗	1000°C	2.90Å.U.	3.64Å.U.
100耗	1100°C	2.90 //	3.66 //
55耗	1000°C	2.90 //	3.64 //
55耗	1100°C	2.90 //	3.65 //

此の値からして γ 鐵の空間格子は其れに溶解して居る炭素の爲に稍々擴げられた有様にあることが知られる。又千百度に於て焼入したものゝ空間格子は千度に於てしたものよりも稍々大きくなつて居ることも知らる。此れは焼入温度の上昇と共にオーステナイトが含有する炭素が増すからである。

上記の結果から γ 鐵中に溶解して居る炭素は γ 鐵の空間格子を擴大することが知れた譯である。

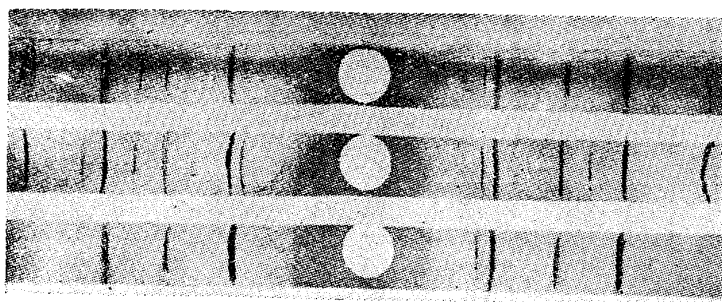
尙此れに關して興味ある事柄は炭素原子は γ 鐵の空間格子の間隙に含まれて居るが其の分布は恐らくオーステナイト結晶中到處均一ではあるまい其の結果此等の溶解せられて居る炭素原子が γ 鐵の空間格子に歪を與へることが局部的に起るとすれば其の結果干涉線は多少不明瞭になるであらう。然るに炭素含有量大なるオーステナイト鋼のX線寫眞は極めて明瞭であるから鐵の空間格子は一樣に歪を受けて居ることが知られる。

上記オーステナイト中に存在するマルテンサイトの存在は第四圖の寫眞中にある三本の極めて弱い滲んだ線のあることから知られる。此の線が斯様に不明瞭な爲め何れに於て其の

第五圖

760°C で水焼入れ
せる者(炭素、1.25)

純α鐵(炭素、0.02)

760°C で水焼入れ
せる者(炭素、0.8)

第九表

(760°にて焼入れせるもの)

$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ $(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)$					I	h_1, h_2, h_3	副射 X 線
フィルム直徑 50 耗	0.8% C	1.25% C	0.8% C	1.25% C			
0.0925	0.0915	0.0880	0.0920	0.0895	W.	110	K β
0.1140	0.1115	0.1080	0.1120	0.1035	st.	110	K α
0.1142	0.1115	0.1115	0.1125	0.1125	M.	200	K α
....	0.0922				W.	211	K β
0.1137	0.1132	0.1107	0.1132	0.1129	st.	211	K α
....	0.1133		0.1130		st.	220	K α

強度が最大であるかの判断に苦しむ。それ故第八表より算出したマルテンサイト内のα鐵のaの値は少々疑はしいのである。然し四つの値共一致して二・九〇オングストロムを與ふる所から見るとマルテンサイト中のα鐵も亦其の内に存在して居る炭素の爲に空間格子を擴大せられて居ることが肯かれる。此の事柄はマルテンサイトの構造に關して根本的な必要

事項であるから特に二種の焼入炭素鋼に就て實驗を行つた。其の一は〇・八%他は一・二五%の炭素を含有して居るものである。其のX線寫眞を第五圖に掲ぐ。

參考の爲純α鐵のそれを並べて比較を便にして置いた、此等が互に異つて居るのは興味ある事柄である。此の兩炭素鋼共極めて不明瞭な薄い滲んだ干涉線を與へた特に〇・八%のものに於て其れが著しい。其の最外部の線の如きは幅五耗にも及んで居る。此等の各線に對する $\sin^2 \frac{\theta}{2} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)$ の値を第九表に掲げて置いた。此の表に於て相互に其の數値が不一致のものがあるのは干涉線が不明瞭な爲め從つてその測定が正確に出来なかつたからである。然し此の結果から見ると丁度鐵の原子は含有炭素の爲に少しづつ相互に遠ざけられた事が見られる。而して若し此れが事實とすれば從來一般に想像せられて居た様にマルテンサイトは炭素原子が鐵原子間に一樣に分布して居る固溶態と見ることが出来るだらう。

古來マルテンサイト内の炭素の状態に就てはかなり論議せられて居るのである。此れに關する説として通例次の三つがある。(1)單なる炭素原子として存在す。(2)セメンタイトとして存在す。(3)セメンタイトがコロイダル状態にて存在す。著者の一人は先にデエフリー及アーチャー(Nay Jeffries & R. S. Archer)兩氏に由つて提唱せられた Slip Interference Theoryの通信中に於て此の第一假設に反對意見を述べて置いた。デエフリー氏は近時大いに第二假設に反對した議論を立て、居る。然るに此の實驗に由ればデエフリー氏の結論を正當と認めねばならなくなつた。

然し乍ら此の問題の要點はマルテンサイトが二つの相から

成り立つか或は一樣なる固溶態であるかと云ふのに存するので今若し後者であるとするならば炭素原子は鐵の空間格子に如何なる影響を與へるか又それは鐵の空間格子を局部的に歪ませるや否やが問題になつて来る。扱て其の様な場合には炭素原子は其の濃度に従つて鐵原子と種々の割合に結合してセメントイットの的なものになると考へられる。但し此の場合に於て一個一個の定まつた形の分子を想像することは無意味なのである。

扱て此の場合に α 鐵の空間格子が一樣に歪を受くるならばマルテンサイトはオーステナイトと同様に炭素を溶解した固溶態である。若し又マルテンサイトのX線寫眞が純 α 鐵のと同じであるならばそれは炭素を含まない α 鐵の粒子から成り立つことになつてマルテンサイトはコロイダル状態のものかも知れない。

然し吾々が得たX線寫眞の範圍では第一の場合であることが知れた、其故第九表から得た γ の値は絶対に信用すべきものではなく尙又此の問題は完全に決定せられたと看做すことは出来ない。

X線寫眞中の干渉線の滲透度(Diffuseness)はマルテンサイトの内部組織に關して重要な暗示を與へるものである。嘗てP. Scherrer氏が示した如くデビー及シェラーのX線寫眞は試料の粉末が細かければ細い程其の干渉線がより幅廣くより滲透を起すものである。シェラー氏は此れから逆に干渉線の幅の測定から試料に用ひた粉末の平均結晶粒の大きさを知る方法を見出した、尙此の方面の研究は寫眞に關する精密なる光學的研究裝置を缺くため充分定量的に行ふ事が出来ない。

此の實驗に於て得たる 0.8% の炭素鋼のX線寫眞とシェラー氏の得たる極めて微細な結晶粒から出來て居る金のコロイドのX線寫眞とを定量的に比較して見るならば鋼は恰もコロイド状態の如くよく分散して居ることが解る。何となれば此の兩者の干渉線の幅が甚だよく似て居るからである。

其故に鋼に於て一樣なる空間格子を有する結晶粒の大きさは平均二十オングストロム位であつて其の各の内には二三百位宛の原子を含んで居ると考へられる。マルテンサイトは斯様な立場からは全く無定形的(Amorphous)の組織とも見られる。此の事柄は將來マルテンサイトの硬度の原因を論ずる際には是非参考に入れられねばなるまい。

セメントイットの結晶形

セメントイットの結晶形に關する從來の報告は極めて曖昧なものゝみである。此れに就て嘗てP. Gorth氏はセメント及び之と Mn_2O_3 との同晶混合物(Isomorphous Mixture)である鏡鐵とは共に正斜方晶系(Orthorhombic Prism)に結晶することを述べた。元來セメントイットの結晶は結晶學上で用ゆる測角器(Goniometer)を以て其れを研究し得る程大なるものが得られなかつた爲め從て此の種の研究も從來行はれなかつたのである。其故デビー及シェラー氏に依つて小結晶粉末状態の物質のX線的研究方法が見出されなかつたならば尙此れは不明であつたらう。

本研究に於てはセメントイット粉末を得る爲めハイパー共融晶鋼(1.25% 炭素)及び白銑鐵を電氣的に酢酸中に溶解せしめた、前者は豫め九百度に五時間加熱して、遊離セメントイットを結晶粒の境界に集めて成るべく大なる結晶にして置い

た。

二十四時間の後鐵の表面が充分侵されて全部セメントタイト細粉を以て覆はれた時に注意して此れを掻き落し此れを順次稀酢酸アルコール、及びエーテル等で洗滌し最後に百度で乾燥した。燒鈍鋼から斯様にして得た結晶細粉は分析の結果によれば大體 Fe_3C の記號から計算した値と一致する成分を持つて居た。

パーライト鋼及び銑鐵から得たセメントタイトは此れより稍高い炭素含有量を示した此れは酢酸中に於て一部分が分解したものである。第十表は此等の分析表である。

第十表

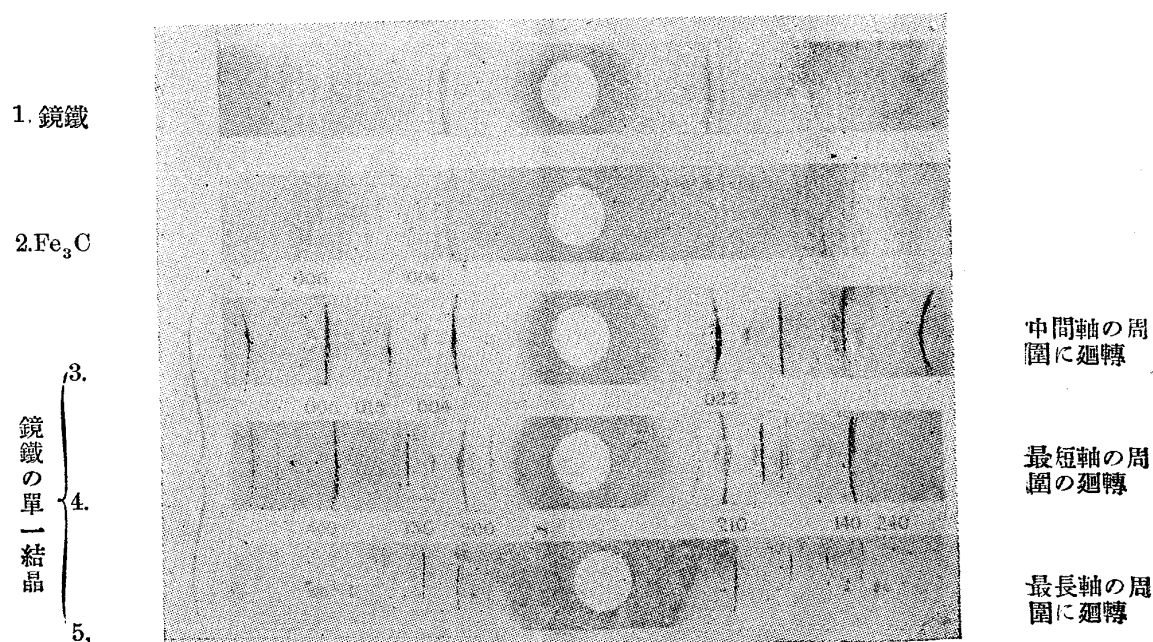
	鐵	炭素	澁素
燒鈍鋼のセメントタイト(境界結晶粒)	92.3	6.85	0.76
燒鈍鋼のセメントタイト(薄層パーライト)	：	8.90	：
銑鐵のセメントタイト	：	11.65	：

此等に就ての實驗の結果は三つとも同一のX線寫眞を與へた。此れからして此等三種の鋼中にあるセメントタイトは皆同一單位化學的個體から出來て居ることが知られる。此等の寫眞中最も明瞭なものを第六圖2に示す。

圖に見る如くセメントタイトは無數の干涉線を持つて居る。

從つて其の組織は可なり複雑なものであることが豫想せられる。仔細に此の寫眞を調べたる結果此のものの結晶構造に向つては前に述べた二次式を求むることは不成功に終ることが知れた。其故他の方法が試みられた。即ち他の鐵合金でセメントタイトと同一の結晶構造を持つて居て而かも其れが大なる

第六圖



結晶として存在するものに就て研究を行ひ、此れからセメントタイトの結晶構造を導かうと云ふ企である。

此の目的の下に研究された物質中でデビーのX線寫眞に於て最もセメントタイトに類似して居るものは鏡鐵のそれである。此れは熔鑛爐の或る鐵鏝の下に凝結したものであつて其の上面には無數の薄片狀のものが出來て居る。X線的研究によれば此れはセメントタイト結晶の發達したものであると見なければならぬ。上記試料の化學分析の結果はマンガン三十一%、炭素五・一%、硅素〇・〇五%を與へた。但し炭素含量は試料の表面酸化の結果セメントタイトの化學式で計算したよりも少し低く出た。第六圖は其のX線寫眞である。

緻密な部分のデビーのX線寫眞に於てはセメントタイトの線以外に α 鐵のものも極めて薄く表はれ居る。

次に上記のセメントタイト結晶の一個を取つてローの寫眞を撮つた投射X線の方法は結晶の自然表面(Natural Surface)に垂直にした。第七圖は其のX線寫眞で第九圖は其の投射圖である。

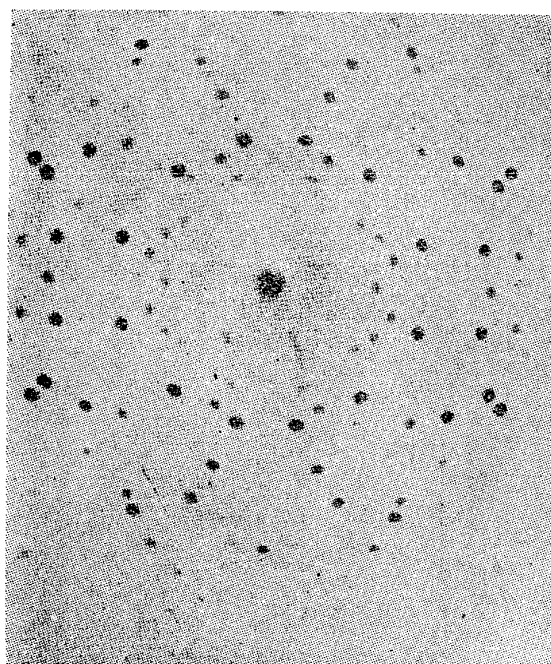
緻密な鏡鐵の種々の壁開面が與へるローの寫眞は皆同一であつた。此れから單位平行面體(Elementary Parallelepiped)を形成する軸の長さの比及び其等のなす角度尙又近似的には軸の長さの絶對値をも算出することが出来る。

計算に依ると此等の軸の長さの比は

$$a_1 : a_2 : a_3 = 0.673 : 0.758 : 1.$$

a_3 は結晶の發達面(Developed Surface)に垂直に測つた長さで其の絶對値は約七オングストロムである。ローのX線分析から明になつた様にデビーの寫眞中には二次式中の結晶學的

第七圖



セメントタイト結晶の投射圖

指數の最簡な組合せに相當する凡ての線は明でない。従つてローのX線分析で得た極めて不確實な結晶からでは夫等の線を識別し得ない。

其故單一結晶板をとり之をデビーの暗箱中で其の結晶軸の一つを軸として之を廻轉させて此の軸に平行な平面群から反射するX線に由つて、生ずる班點を投射X線を含んで廻轉軸に垂直な乾板上に受けた。これは明瞭に得られたから此れから單位平行面體の大きさを決定することが出來た。即ち

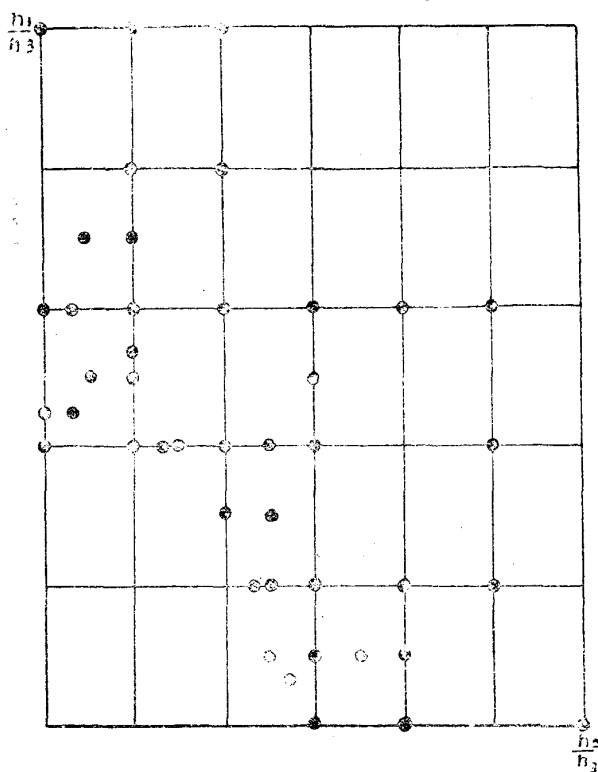
$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0.0454h_1^2 + 0.0357h_2^2 + 0.0207h_3^2 \text{ に相應じて}$$

$$a_1 = 4.53 \text{ \AA. U.}; a_2 = 5.11 \text{ \AA. U.}; a_3 = 6.77 \text{ \AA. U.}$$

第十一表 は此等の實驗に依つて得た $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ の値と上掲の公式から算出した値とを對照して擧げたものでDと記したるはフィルム圓筒の直徑である。

次の表からしてデビーの寫眞は何等困難なしに右の公式で説明出来ることが解る。然し乍ら茲に注意すべきは他の實驗方法の結果斯く定められたとは云へ、此れ丈で右の公式の正確であることを證明する譯には行かない。今セメントタイトの空間格子に於て單位容積中に四個のセメントタイト原子を有すると假定すれば其の比重は七・六二となる。(一酸素原子の重量を $16 \times 1.664 \times 10^{-24}$) セメントタイトの比重は從來人毎に甚だ異つた値を與へて居て、極めて疑はしいものである。實際此れを採集する場合多く若干量の黒鉛を交ふるものである。然れ共今焼鈍鋼は單にフェライト及びセメントタイトのみから出來て居ると假定すれば此の二つは相互に非溶解性であるから此の鋼の比重が炭素含有量の變化に従つて如何に變ず

第 八 圖



るかを知れば其れからセメントタイトの比重が計算せられる譯である。Levin 及び Dornhecker 兩氏が此の方法で計算した結果によれば一%以下の炭素鋼の比容 (Specific Volume) は大體炭素量と直線的關係を持ち其の比重は七・五九を有することが知られた此の値が上記X線の研究の結果とよく一致して居ることは注意すべきことである。セメントタイトは一單元容積中に比較的多数の原子を有する爲めそれが如何なる集合状態にあるかは決定に甚だ困難である。此の問題は必ず將來に於て解決せられるものであらう。

結 論

(1) デビー及シェラーの方法を用ひて鐵線の八百度千百度及び千四百二十五度に於けるX線寫眞を撮影した結果鐵原子は所謂 β 及 δ 同素態の範圍に於ても常溫に於けると全く同様に、體中心立方格子に排列せられ同素態のみが面中心立方格子を持つて居る。此の結果 A_3 變態は A_1 變態に由つて逆戻しされると云ふ奇妙な事實が證明された。

(2) オーステナイトの γ 鐵の空間格子は、それに溶解して居る炭素原子の爲に擴大される。而して一・九八%炭素鋼の千百度焼入のものは千度焼入のものよりも稍々其の空間格子が大である。又マルテンサイト中の α 鐵も含有炭素の爲に其の空間格子が影響を被る。

(3) マルテンサイト中の α 鐵の空間格子の均質な範圍は極めて小である。○・八%炭素鋼を七百六十度で焼入したものは全く無定形的であると述べられて居る。

(4) セメントタイト及び鏡鐵の結晶扁は同様なデビーのX線寫眞を與へる。上述後者のローのX線寫眞及び其の單一結晶をデ

第十表
セメントait及び鏡鐵

$\sin^2 \frac{\theta}{2}$					I	$h_1 h_2 h_3$	副射 X線
セメントait鏡		鏡鐵		Comp.			
D = 50 耗	D = 55 耗	D = 66 耗	D = 55 耗				
0.130	0.132	0.132	0.132	0.135	V.W.	112	K β
0.159	0.157	0.162	0.162	0.163	m.	112	K α
0.178	0.177	0.181	0.180	0.182	W.	200	K α
0.185	0.184	0.188	0.188	0.184	W.	022	K β
0.203	0.202	0.209	0.207	0.208	m.	121	K α
0.212	0.211	0.214	0.216	0.217	m.	210	K α
0.225	0.221	0.226	0.226	0.224	st.	022	K α
0.234	0.232	0.235	0.238	0.238	m.	211	K α
0.264	0.262	0.267	0.267	0.265	st.	113	K α
0.294	0.292	0.297	0.299	0.299	W.	212	K α
0.322	0.320	0.326	0.327	0.326	W.	004	K α
0.341	0.339	0.345	0.435	0.344	V.W.	221	K α
0.365	0.361	0.368	0.371	0.397	W.	130	K α
0.384	0.384	0.388	0.392	0.388	V.W.	131	K α
0.403	0.406	0.407	0.407	0.407	W.	114	K α
....	0.428			0.430	V.W.	231	K β
0.464	0.465	0.471	0.473	0.465	W.	311	K α
....	0.507	0.500		0.508	V.W.	140	K β
....	0.516		0.520	0.516	V.W.	313	K β
0.527	0.520	0.523	0.530	0.523	m	231	K α
....	0.545		0.552	0.546	V.W.	015	K α
0.558	0.557		0.575	0.564	V.W.	233	K β
0.582	0.587		0.596	0.585	V.W.	232	K α
....	0.593		..	0.598	V.W.	400	K β
0.618	0.612	0.618	0.623	0.614	m.	140	K α
0.624	0.624	0.632	0.629	0.628	m.	313	K β
0.686	0.682	0.687	0.691	0.687	st.	233	K α
0.699	0.695	0.702	0.699	0.698	st.	142	K α
0.626	0.723	0.726	0.731	0.726	st.	400	K α
0.731	0.729	0.734	0.738	0.733	st.	006	K α
0.753	0.750	0.755	0.762	{0.750} {0.753}	st.	{231} {240}	K α
0.777	0.765			0.770	W.	314	K α
0.780	0.778	0.780		0.782	W.	411	K α
0.837	0.832	0.835	0.837	0.834	m.	242	K α
0.	0.843		0.854	0.843	V.W.	412	K α
0.942	0.941	0.941	0.949	0.946	m.	413	K α
0.956	0.956	0.956	0.960	0.958	st.	151	K α

ビーの暗箱中で廻轉して得た寫眞からセメントaitの結晶構造を決定することが出來た。此れは正斜方晶系に屬し其の軸の比は 0.670:0.755:1 及び其の單元平行面體の大小は 4.53:5.11 及び 6.77Å.D. である。基本容積中に四個のセメントait原子を含み而して此れは其の比重七・六二と相應じて居る。終りに臨み先輩松下博士が御多忙中本稿を御通讀下さつたことを感謝致します。

(終り)

酸性電氣製鋼法

田 中 生

(Blast Furnace and Steel Plant, Jan. 1922)

本題はアルバート・ミューラー氏に依りて記載されたるものにして今其の大略を記す。

酸性電氣製鋼法は鑄鋼上重要な關係を有し將來は鹽基性電氣製鋼法或は鹽基性平爐の附屬物となるに至るべし、アル