

## 理學博士海野三朗君の鐵炭素系合金の比熱及び其の諸相の

### 變化に伴ふ熱量に關する研究に對する授賞審査要旨

海野君の研究は組成及び溫度の廣き範圍に於ける鐵炭素二元合金の熱容量を測定したるものにして組成は純鐵より炭素5%に及び其の溫度は合金の凡ての相の變化を網羅して低きは常溫より高きは千六百度に達せり。測定は通常の混合法により熱量計を用ひたるものなるも精確を保證すべき種々の注意を施せり。著者は測定値より種々の高溫度に於ける比熱及び熱容量を計算し更に之より諸固相の變態熱、熔融熱及び二つの固相の互に混融するに當りて吸收する熱量等を推算せり。而して此等の推論の結果を綜合して組成、溫度及び熱容量の状態圖として表出したるものは細微の點に到るまで能く調和して毫も扞格する所なきは多年の經驗によりて熟練されたる測定法の精確と推論の確實なるを示すものなり。

次に少しく詳細に涉りて説明せん。海野君が實驗に供せる試料は純鐵より炭素5%に至る十九種にして全部電解鐵と純粹の木炭粉とを電氣爐にて溶解して作れるものにして珪素、滿俺、磷、硫黃、銅等の不純物は何れも一萬分の五以下なり。試料は直徑十乃至十二耗高さ約一乃至一・五厘の圓柱形にして七乃至十一瓦の質量を有し、その表面は十分に研磨せり。熱量計は普通の形にして五百瓦の蒸餾

水を容れ、十五、六瓦の水當量を有せり。熱量計の温度の變化はベックマン寒暖計を用ひて千分の一まで測定し、又觀測は各温度に於て二回乃至三回繰返し其の平均を取りて熱容量を計算せり。尙測定に當りては精細の注意を拂ひ觀測の精確を期せり。

以上測定の結果より著者は左記の如く種々の高温度に於ける比熱、諸種の固相の變化及び變態點に伴へる熱量を計算せり。

(一) 種々の温度に於ける含有熱量の測定より熱容量、平均比熱及び眞の比熱を計算し是等諸量の温度に對する曲線を求め、又曲線上に現はれたる異常變化より鐵炭素系の溶解線、液相線、固相線、共晶温度、包晶線等を決定したるに従來の信用すべき諸結果とよく一致するを確めたり。

(二) 平均比熱は炭素量の増すに従ひ徐々に増加し、又温度と共に多少増大し固體液體の共存範圍内に於ては急激に増加し、融解後は少しく減少す、眞の比熱は温度と共に増加すれどセメントタイト溶解線の前後にありては異常の變化をなし融解後は何れも一定の値を有するも炭素の増すに従ひ其の値小となる。

(三) 三千四百八十七度の包晶反應前後に於ける含有熱量の差より反應熱量を求め是と炭素量との關係を明かにせり。又炭素濃度〇・一三%以下の $\gamma$ 品が對應濃度の $\delta$ 品への溶解熱量を算出せるに温度上昇すればこの熱量は減少す。

(四) 共晶溫度の前後に於ける含有熱量の差より各試料の共晶反應の熱量を求めたるに一・七〇%に始まり四・三%にて最大に達し、六・六七%にて消失することを確めたり。而して四・三%合金の一瓦の反應熱量は六〇・九一カロリーにして之は共晶合金の融解の潛熱なり。

(五) 一瓦の $\alpha$ 晶の $A_3$ 點に於ける變態熱量及び之が一瓦の對應濃度の $\gamma$ 晶に溶解する際の熱量を計算せるに變態熱は純鐵の五・五九カロリーに始まり〇・九%炭素の一六・六〇カロリーにまで増加し溶解熱は五・五九に始まり一六・七四カロリーに終る。

(六) 固相線上に於ける一瓦の $\gamma$ 晶がその對應濃度の融體に溶解する際の溶解熱は一・七%濃度に於て五七・八〇カロリーにして〇・一三濃度に於て六七・一九となる。又一瓦の $\delta$ 晶がその對應濃度の融體に溶解するときの溶解熱は〇・〇七%濃度に於て六四・九カロリーにして〇・〇三%濃度に於て六五・三一カロリーとなる。又溶解熱の極限值として融解熱を求めたるが此熱量は融解熱よりも常に少しく小なり。

(七) 鐵炭素合金の含有熱量、溫度、濃度の關係より外挿法によつて高溫度に於けるセメントタイトの含有熱量と平均比熱及び眞の比熱を求めたり。而してセメントタイト一瓦の $A_0$ 變態熱として九・三五カロリーを得。又セメントタイトの融解溫度は千六百度にして其の融解熱は一瓦に付き六五・〇カロリーなるを推定せり。

以上求めたる變態熱、溶解熱及び融解熱等は温度の函數なるもキルヒホップの關係式を用ひて凡て之を所要の同一温度に換算し得たり。

- (八) 晶 $\delta$ 晶 $\gamma$ 晶及びセメントタイトが夫々對應濃度の融體に溶解する際の溶解熱と夫自身の融解熱との差より混合熱を計算し、之より任意の二の融體の混合熱を求めたり。又純鐵の $\gamma$ 晶、一・七〇%炭素濃度の $\gamma$ 晶及びセメントタイトの同一温度に於ける融解熱の差より一の固體が他の固體に溶解する際の溶解熱反應熱等は凡て混合熱として求め得べきことを示せり。
- (九) 二の融體又は二の固體の各量を $a$ 、 $b$ 、混合熱を $H_m$ とすれば是等諸量の間に成立する次の法則を發見せり、即ち

$$H_m = K \frac{ab}{a+b}$$

$$K = \varphi(D) D^2$$

$K$ は比例の常數にして鐵炭素合金に於ては温度及び兩物質の炭素濃度の差 $D$ の函數なり。融體に於ては

$$K = (0.616 - 503) D^2$$

となるも、固體にありては $\varphi$ は温度の二次函數なり。

- (十) 二の融體の混合熱は常に吸熱反應にして固體に於ても $\delta$ 晶の $\gamma$ 晶に溶解する場合の微小なる發熱

を除き凡て吸熱反應なり。

之を要するに海野君の研究は鐵炭素二元系の含有熱量の精確なる測定に始まり、よく其の結果を利用して高溫度に於ける諸相の變化と之に伴ふ熱量とを探究して餘す所なく此系の狀態圖に寄與すること極めて大なり。

參考論文を左に揚ぐ

- (一) 炭素鋼の比熱の測定
- (二) 二種の炭素鋼と十四種の純金屬の熔融熱の測定
- (三) ニッケル及びコバルトの變態熱の測定
- (四) 炭素鋼の熔融熱及び變態熱の測定
- (五) 炭素鋼に於ける $A_2$ 及び $A_3$ 點に於ける變態熱の測定
- (六) 高溫度に於ける鑛滓の比熱及び熱容量の測定