

純鐵の窒化機構に就て

田澤敏次郎

ON THE NITRIFICATION OF PURE IRON.

by T. TAZAWA.

Abstract. The diffusion act on of Nitrogen in Iron-Plates was investigated by means of microscopic and chemical analysis.

"Armco" Iron Plates, $30 \times 40 \times 3$ mm in size were taken as specimens.

Each specimen was heated in a stream of ammonia gas, free from atmosphere, to the temperatures, 670° , 760° and 600° Centigrade, and retained at these heats for periods ranging from one hour to fifty hours, and then cooled slowly in the furnace.

The microstructures of each specimen thus treated were then carefully studied, when the micrographs showed that the microstructure of these specimens nitrified at 670° C consisted of three phases-

1. the "outer γ -phase"
2. the "eutectoid"
3. the "ferrite"

These separate layers are distinct in all specimens excepting in the cases of those treated for one hour and 25 hours.

The microstructures of the specimens nitrified at 760° C differ from the above in that the three phases mentioned above cannot be distinctly traced, the "eutectoid" structure having no distinct boundary, whilst the "iron-nitride", (corresponding to the ϵ -phase) is distributed in a network state along the boundary grain of the "ferrite".

It was also observed that the specimens treated at 600° C were different in structure to both the above cases. At this temperature almost one thin layer of the "iron-nitride" (corresponding to the γ -phase or ϵ -phase) was formed, with needle crystals of the nitride near the surface layer.

The Nitrogen contents of each layer of the specimen were estimated by the distillation method, and the amount of Nitrogen in these specimens per unit volume were thus determined by calculation.

From these results it will be seen that the Nitrogen penetrates into the iron-plate in sine periodic form, producing various iron-nitrides which alternately form and decompose, as shown in Figs 2-4. These Figures represent graphically the relationship between the iron-nitride zone and the penetration period at each temperature, 670° , 760° and 600° C.

It was found that the same phenomenon exists between the diffused mass of the Nitrogen in unit volume of the specimens and its time at a constant temperature as shown in Figs 5-7, and also that the change in Brinell Hardness for all specimens above treated is almost proportional to the depth of iron-nitride zone formed at that temperature.

目 次

- | | |
|----------------|---------------|
| (1) 緒 言 | (4) 窒化試片の化学分析 |
| (2) 試片の窒化方法 | (5) 窒化試片の硬度 |
| (3) 窒化試片の顕微鏡組織 | (6) 總 括 |

1. 緒 言

鐵及び鋼中の窒素分析法並びに其の影響に就ては既に多數の文献があり、鐵と窒素の高級化合物

Fe₂N の存在に就ては White & Krischbraun⁽¹⁾ Tschischewski⁽²⁾, Fry⁽³⁾, Noyes & Smith⁽⁴⁾ 等の研究に依り既に確定され、又嘗つて其の存在を想像されし低窒素化合物 Fe₄N の存在も最近大澤理學士及び岩泉理學士⁽⁵⁾ の X 線的研究に依つて確められた。又鐵—窒素系合金の溫度に依る平衡狀態圖に就ては既に 1,923 年 Sawyer⁽⁶⁾ 及 Fry に依り其の研究の發表せられたものがあるが、夫等の狀態圖が完全なものでなく、尙高窒素の場合の存在狀況及び其の溫度に依る變化等未定の問題は殘されて居つた。然し最近之に關し、村上武次郎博士及び岩泉脩次郎理學士に依り、磁氣分析、熱的分解及び顯微鏡試驗等の種々なる方面より研究され、新たなる平衡狀態圖が提出された。而して此の窒化作用の應用として、最近炭素鋼及び特殊鋼の表面硬化に關しては佐藤俊一氏及小藪重行氏⁽⁸⁾ の研究がある。又粉末還元鐵の窒化速度及び諸元素に依る影響に就ては中山毅氏⁽¹⁰⁾ の研究がある。然し鐵板を窒化するに當り、鐵の表面より窒素が如何なる機構に依り滲透し、擴散して是等の窒化物を生成するかの研究は誠に尠ない。唯之に關しては、A. Bramley & H. Beeby⁽¹¹⁾ の研究があるのみである。然かも兩氏は窒化のし難い 850°C 以上の高溫度で、且つ窒化劑として Pyridine 及び Methylcyanide の蒸氣を用ゐて窒化を行つてゐる。斯様な高溫度では γ 鐵に對する窒素の溶解度が極めて小さく、窒化鐵の生成が困難である。又窒化劑として Pyridine 或は Methylcyanide の如き含炭素窒化物を使用せば、其の蒸氣は比較的高溫で安定であつても、其の分解に際して炭素を試片面に沈積し、窒化と同時に滲炭作用を呈するを以て單純の窒素の擴散現象を研究するには適當でないと思ふ。

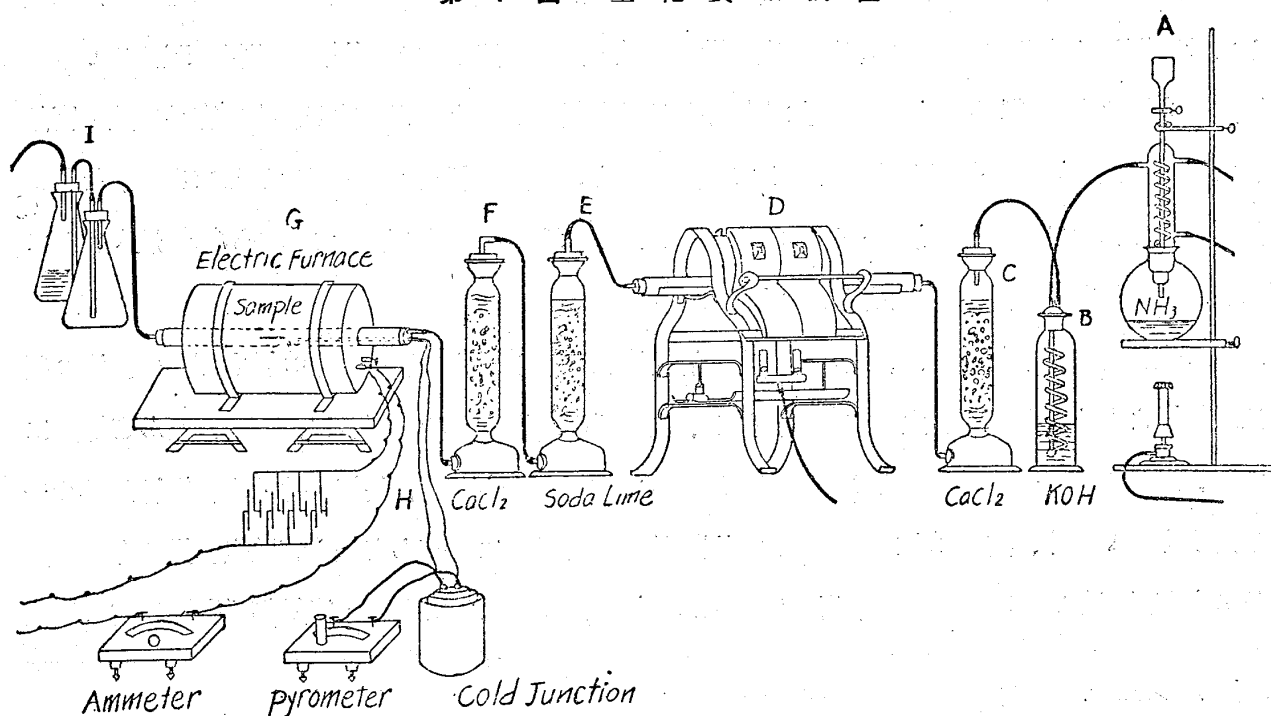
著者は曩に鐵及び鋼中に於ける窒素の分析法に就て研究した。更に鋼の窒化に關する研究を行はんとし其の前提として、本研究を行つたのである。即ち試料として、殆んど純鐵に近い、アームコ鐵板を取り、之をアンモニア瓦斯に依り、比較的窒化され易い溫度⁽¹⁴⁾ (670°C) 並びに其の上下の溫度 (760°C 及 600°C) に於て 1 時間より 50 時間迄連續窒化を行ひ、各窒化試片の顯微鏡組織を調べ、次に化學分析に依りて之が含量を決定し、是等の溫度に於ける窒化機構を研究したのである。尙各時間にて窒化したる試片に就き、其の硬度を測定し其の組織と硬度或は窒化時間と硬度の關係を調べた。

- (1) White & Krischbraun. (Jour. Amer. Chem. Soc. 28 (1906). 1343)
- (2) Tschischewski. (Jour. Iron & Steel Inst. 1915)
- (3) Fry. (Stahl & Eisen. 43 (1923). 1972)
- (4) Noyes & Smith. Jour. Amer. Chem. Soc., 43 (1921). 75
- (5) 大澤與美及び岩泉脩次郎 金屬の研究 5 (昭和3年) 71
- (6) Sawyer. Trans. Amer. Inst. Min. & met. Eng., 69 (1923). 798
- (7) 村上武次郎及岩泉脩次郎 金屬の研究 5 (昭和3年) 1.
- (8) 佐藤俊一 鐵と鋼 14 (昭和3年) 683
- (9) 小藪重行 鐵と鋼 14 (昭和3年) 1138
- (10) 中山毅 金屬の研究 5 (昭和3年) 413
- (11) Bramley & H. Beeby. Carnegie Scholarship memoirs 15 (1926) 127-158)
- (12) 村上及岩泉 前 掲
- (13) 田澤 製鐵研究 102 (昭和3年) 53
- (14) 村上、岩泉 金屬の研究前掲 (γ—固溶態より ε—相の初析溫度)

2. 試片の窒化方法

窒化装置の一般は第1圖に示せる通りである。即ち A はアンモニア瓦斯發生用、容量 500 c.c. のフラスコで、之に点滴漏斗附冷却器が磨り合はせに挿入されてある。B 及び C は共に瓦斯洗滌器で前者には約 30% の苛性加里溶液、後者には粒狀鹽化カルシウムを入れてある。又 D は瓦斯燃焼爐で爐内に挿入せる磁製燃焼管には其の中央にアスベスト纖維を充たしてある。之と連絡せる E. F は曹達石灰及び鹽化カルシウムを充たした瓦斯洗滌器である。而して G は白金電氣爐で、爐内に長さ約 500mm、直徑 40mm の石英硝子管を挿入し、此中に試片と同位置に H なる白金、白金ロヂウムの熱電對を入れて、溫度の測定に供した。I は廢棄瓦斯吸收フラスコで中に稀鹽酸を入れてある。次に試片としては厚さ約 3mm のアームコ鐵板を長さ約 40mm 幅 30mm に切斷したる同形のを多數に作り研磨して其の表面を清淨にして用ゐた。該装置に依つて實驗を行ふに當り、先づ試片を白金電氣爐中の石英管の中央に裝入し、瓦斯發生フラスコ (A) を小さい瓦斯焰にて加熱しつゝ常に一定の氣流を送り、發生アンモニア瓦斯を B. C. に依りて洗滌し、更に D の瓦斯燃焼爐にて約 400°C に熱し、不純物を分解せしめ、それより再び E. F. にて洗滌し、純化されたるアンモニアを G に導入するのである。斯様にして全装置内の空氣が殆んど完全にアンモニア瓦斯にて置換された後電流を通じて電氣爐の溫度を成るべく速に所定の溫度に高め、此の溫度で一定時間宛保定し窒化した。而して一定時間に達したる時、直ちに電流を斷ち、尙乾燥せるアンモニア瓦斯を通じつゝ爐中にて試片の自然冷却を行ひ、燒鈍し、管内の溫度が 200°C 以下に降つた時、之を引き出した。又白金電氣爐の溫度を試験前豫め試片裝入個所の前後 30mm の部分を測定し、其の均一度を調べ、其の均一個所

第 1 圖 窒化實驗裝置



に試片を装入し、窒化實驗中も絶えず高熱計に依り溫度の一定を保つた。尙實驗中も其使用の高熱計に就て時々標準高熱計と比較し、若し其の不正になりかゝりたと思はれし時は直ちに他の正しきものと交換し、嚴密に溫度の正確を期した。

斯様な方法で、先づ試片を 670°C にて、窒化を試みた。而して窒化時間は1時間より2時間置きに50時間迄連続し各時間毎に試片を新たにし各試片に就き全く同様な條件で窒化したのである。

次に 670°C の場合と同様にして、此の溫度の上下即ち 760°C と 600°C に於て矢張り1時間より50時間迄、2時間置きに試片を換へて窒化した。而して窒化中のアンモニア瓦斯の氣壓は殆んど大氣壓と等しく、常に一定のアンモニア氣流を送つたのである。

3. 窒化試片の顯微鏡組織

前記装置及び方法に依り、アンモニア瓦斯にて、 670°C 及び其の上下の溫度、 760°C 及び 600°C に於て、先づ1時間より、漸次窒化時間を延長して窒化を行ひ、爐中冷却後試片を取り出し、各試片に就て表面の硬化せる部分が剝落せざる様に鄭重に研磨し檢鏡した組織は寫眞第1圖より第85圖迄に示して居る。即ち寫眞第1圖より第31圖迄は 670°C にて、寫眞第32圖より58圖迄は 760°C にて、又第59圖より85圖迄は 600°C にて窒化したる試片の斷面組織である。

先づ 670°C にて窒化せる組織を觀るに、最初此の溫度にて、1時間窒化を行ひたる時は、帶狀の窒化鐵生成せずして、唯僅かに縁邊に沿ふて、針狀結晶の析出を見るのみで、他は全部純鐵の組織である。是は斯く組織上には殆んど現はれざるも、窒化せざる以前の試片に比し、遙かに含窒素量の増加して居ることは分析の結果より明かで Saywer の云ふ如く窒素含量が 0.03% ⁽¹⁾ 以内なる爲めである。而して2時間以上窒化するに従ひ、漸次窒化鐵の帶狀の層は發達し種々の顯微鏡組織が現はるゝ。

寫眞第2圖より第31圖に明瞭なる如く最外部は酸に侵され難き層より成り、次に容易に酸に腐蝕されて黑色となる層が、矢張り帶狀を爲して、之に續き、地鐵と判然せる境界を爲してゐる。それより内部に入るに従ひ此の黑色層の一部が地鐵に溶け込み、地鐵の境界に沿ふて Net-Work 狀を爲して現はれ、更に内部は針狀結晶の析出さる地鐵の組織となる。

而して窒化時間の増加と共に、最外部の白色層は漸次發達し、之に沿へる第2層も亦其の發達の割合は最外層より小なれども、之に伴つて發達し、其の18時間窒化せる場合には兩層が殆んど等分に發達し、最大の厚さとなる。之より尙時間を延長して窒化を試みるに、是等の帶狀窒化鐵層が漸次分解を起すものゝ如く、其の25時間に於ける顯微鏡組織を見るに、殆んど是等帶狀窒化鐵の存在を認むることが出来ない。唯僅かに縁邊所々に黑色の薄層を止むるのみである。寫眞第15圖は其の黑色

(1) Saywer. 前掲

層の存する部分を撮影したものであつて、黑色層の一部が地鉄に溶け込み Net-Work を爲して、地鉄中に現はれて居る。又中央部には一様に針狀結晶の析出を見る。

著者は此の窒化鐵層消失の時間を確むるため、再び同様に 25 時間窒化を試み、檢鏡するに、矢張り最初の場合と全く同様なる組織を呈することを認めた。依つて此の現象より該温度にては 25 時間以上アンモニアに依り窒化したる場合に、窒化鐵層は生成するも、同時に分解を起し、 ϵ -相の存在を許さざるものなりや否やの考察の下に、更に同様の條件にて 26 時間窒化を行ひ、其の顯微鏡組織を調べた。然るに 25 時間の窒化に依つて一旦消失したる窒化鐵層が再び少しく縁邊に沿ふて出現したのを認めた。依つて更に時間を延長し、2 時間置きに 50 時間迄窒化を行ひ、其の組織を檢するに、25 時間以前の場合と同様に、2 層の窒化鐵帶が生成したのを見た。而かも其の生成狀況は以前と趣きを異にし、生成速度は速かで兩層は著しく發達し、又最外部の白色層中に餘程黑色層の混在するを見た。而して兩窒化鐵帶は 2 時間毎に交互に増減し、正弦曲線を爲して、地鉄中に擴散し、時間の延長と共に、其の生成窒化鐵層の厚さが、次第に相接近する傾向を有する。之より考ふるに、猶一層長時間に於てアンモニア窒化を繼續せば、生成する窒化鐵層が殆んど一定の厚さに達し、それ以上窒化の進行せざることが推察さるゝ。即ち第 1 表は該温度に於て夫れぞれの時間にて、窒化したる試片の顯微鏡寫眞に現はれたる、窒化鐵帶の深さを、實測したる數値で、之を圖面に表したるものは第 2 圖の曲線であつて、縦軸に窒化鐵帶の厚さ（兩層の和）を取り横軸に窒化時間を取りしものである。此の曲線を見るに一旦生成したる窒化鐵帶が殆んど消失し、之より再び漸次上昇し、山となり、それより下りて再び谷を作り、山と谷とは、時間の進むに従ひ交互に生成し、而かも次第に其の山と谷とは相接近するを見る。

而して、此の最外部の、酸に腐蝕され難い層は、其の分析結果に示さるゝ如く、約 8~11% の窒素を含有し、村上武次郎博士の命名せる、 η -相に相當するものであつて酸に腐蝕され易しい、黑色層は約 5~6% 以下の窒素を有するもので、其析晶の組織を示すものなることは、同博士提出の鐵-窒素系合金の平衡狀態圖⁽¹⁾で能く説明さるゝ。

次に共析晶温度以上の 760°C にて、アンモニア窒化を行へる、試片の組織を觀るに寫眞 32 圖より 59 圖に示さるゝ如く、670°C の場合と、全く其の趣きを異にし、最外部の白色層は、比較的尠なく、酸に腐蝕され易しい黑色層即ち共析晶が直ちに發達し、其の窒化時間の増加と共に、此の相が地鉄に向つて擴散し、亞共析晶組織を呈し、之より内部に進むに従ひ、地鉄の境界に沿ふて共析晶の微粒が連續し、Net-Work 狀を爲して居る。即ち第 2 表は第 1 表と同様に、此の温度にて窒化せる試片

(1) 村上、岩泉 前掲

の窒化鐵帶の厚さを示したるもので、其の時間との關係は第3圖曲線で表はさるゝ、此曲線を觀るに670°Cの場合と同様に、時間に對する窒化鐵層の生成狀況は週期的に變化し、大體に於て正弦曲線を爲して居る。而して此の場合には、窒化時間、14時間及び32時間に於て、其の厚さ最も薄く、之より時間の進むと共に曲線は稍上方に傾斜して進み、地鐵と入り交れる厚き窒化鐵層を生成する謂所亞析晶の組織の廣き一帯の層を現出し、此の層が窒化時間の進むに従ひ週期的に増減を爲して窒化が進行するを見る。次に前記の温度の場合と同様なる條件にて600°Cに於て窒化せる試片の組織を検するに窒化鐵層の生成極めて遅く窒化時間の進むと共に試片の表面に薄き窒化鐵層を生成する。而して窒化の初期に於ては、針狀窒化物が表面の近くの部分に一樣に發達するも、時間の進行するに従ひ、針狀結晶が消失し、内部の地鐵の境界に沿ふて ϵ -相の微粒が連続し、Net-Work 状を爲して居る。斯かる状態にて、此の温度にては窒化鐵の生成困難なれど、其の生成したる窒化鐵層の發達狀況は、以前の場合と同様に、週期的に増減し、正弦曲線を爲して、窒化が進行するものと見らる。而して其の32時間窒化を行へる時、窒化鐵層の厚さ、最大となり、之より時間の進むに従ひ一旦生成したる窒化物が分解を起すものゝ如く、漸次曲線の山は下降する。其の關係は第3表及び第4圖の曲線で示さる。

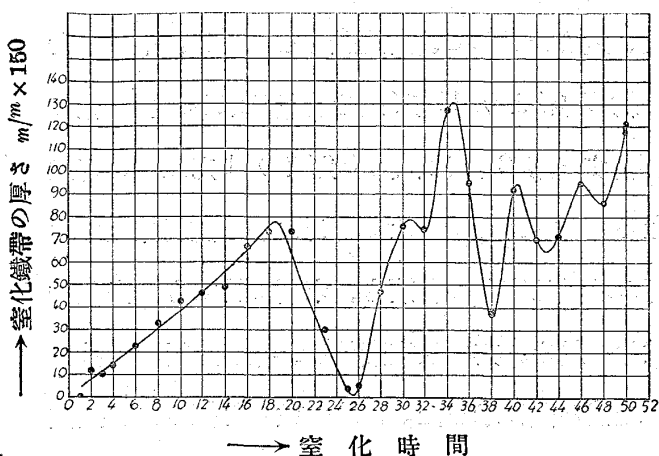
第1表 670°Cにて窒化せる窒化鐵帶の厚さ

試片 番號	顯微鏡、 寫眞番號	窒化 時間	窒化鐵帶の厚さ $m/m \times 150$		
			最外部	第2層	兩層の和
1	1	1	0	0	0
2	2	2	6	5	11
3	3	3	5	5	10
4	4	4	6	8	14
5	5	6	17	6	23
6	6	8	18	15	33
7	7	10	23	20	43
8	8	12	31	15	46
9	9	14	24	25	49
10	10	16	50	18	68
11	11	18	35	39	74
12	12	20	62	12	74
13	13	22.5	8	22	30
14	15	25	0	4	4
15	17	26	3	2	5
16	18	28	29	18	47
17	19	30	54	22	76
18	20	32	48	27	75
19	22	34	110	17	127
20	24	36	65	30	95
21	25	38	23	16	39
22	26	40	70	22	92
23	27	42	34	36	70
24	28	44	45	26	71
25	29	46	72	23	95
29	30	48	60	27	87
27	31	50	90	31	121

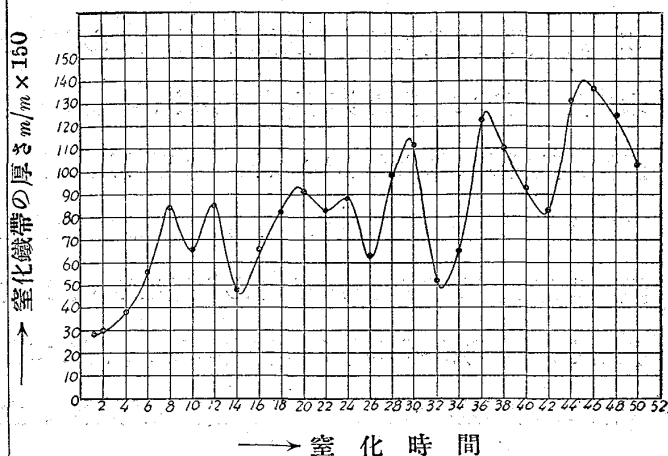
第2表 765°Cにて窒化せる試片の窒化鐵帶の厚さ

試片 番號	顯微鏡、 寫眞番號	窒化 時間	窒化鐵帶の厚さ $m/m \times 150$		
			最外部	第2層	兩層の和
28	32	1	13	17	30
29	33	2	10	19	29
30	34	4	9	28	37
31	35	6	21	35	56
32	36	8	41	43	84
33	37	10	20	45	65
34	38	12	15	70	85
35	39	14	13	35	48
36	40	16	15	51	66
37	41	18	27	55	82
38	42	20	35	56	91
39	43	22	29	54	83
40	44	24	25	63	88
41	45	26	15	48	63
42	46	28	33	66	99
43	47	30	36	76	112
44	48	32	20	32	52
45	49	34	21	44	65
46	50	36	33	90	123
47	51	38	38	72	110
48	52	40	25	68	93
49	53	42	30	53	83
50	54	44	30	101	131
51	56	46	30	107	137
52	57	48	30	95	125
53	58	50	20	83	103

第 2 圖 窒化時間と窒化鐵帶 (窒化溫度 670°C)



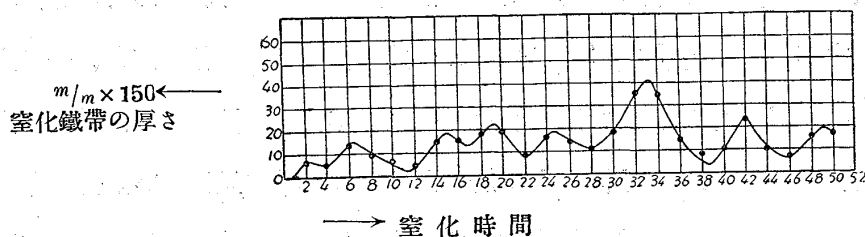
第 3 圖 窒化時間と窒化鐵帶 (窒化溫度—760°C)



第 3 表 600°C にて窒化せる試片の窒化鐵帶の厚さ

試片 番號	顯微鏡、 寫眞番號	窒化 時間	窒化鐵帶の厚さ $m/m \times 150$			試片 番號	顯微鏡、 寫眞番號	窒化 時間	窒化鐵帶の厚さ $m/m \times 150$		
			最外部	第2層	兩層の和				最外部	第2層	兩層の和
54	59	1	0	0	0	68	73	26	13	1	14
55	60	2	5	1	6	69	74	28	8	3	11
56	61	4	4	1	5	70	75	30	16	2	18
57	62	6	9	4	13	71	76	32	32	3	35
58	63	8	8	1	9	72	77	34	27	7	34
59	64	10	6	0	6	73	78	36	11	3	14
60	65	12	1	3	4	74	79	38	6	2	8
61	66	14	14	1	15	75	80	40	10	0	10
62	67	16	12	3	15	76	81	42	17	4	21
63	68	18	14	4	18	77	82	44	10	0	10
64	69	20	16	3	19	78	83	46	6	0	6
65	70	22	5	2	7	79	84	48	9	6	15
66	71	22.5	7	6	13	80	85	50	9	7	16
67	72	24	16	0	16						

第 4 圖 窒化時間と窒化鐵帶 (窒化溫度 600°C)



(4) 窒化試片の化學分析

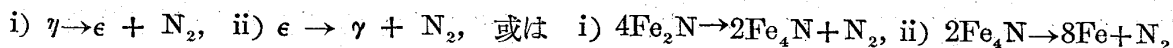
上記各溫度にて窒化せる試片の、顯微鏡寫眞より、其の組織に従ひ、全部の試片に對し、窒化鐵層の區分し得るものはシェパーに依り、分離削取し、其の各部分に就き、蒸餾法に従ひ、嚴密に定量した。其の結果は次の 3 表に示す通りである。而して第 4 表は 670°C にて、各時間、窒化せる試片の窒素含量を示したもので、此の溫度に於ける窒化試片が殆んど、最外部の η 一相、第 2 層の共析晶

及び内部の地鐵と判然と區別され得るを以て、3 段に區分して分析を行ふた。尤も窒化の初期及び 25 時間附近に於ては、窒化鐵層の生成殆んど無き故、是等に對して、其全試片を削取し、平均値を求めた。而して本表より明かなる如く、其の最外部は約 7 % より 11 % 近き含量を示し、 γ 一相の組織に該當することを示して居る。又共析晶組織に該當する第 2 層は、約 5 % より 1 % 以下の可成り廣き範圍の含量を示して居るも、之は該層の完全なる分離が頗る困難なる爲め、多分試料採取中地鐵の 1 部を削り込めるものならんと思はるゝ、又内部の地鐵は窒化の初期も、末期に於ても、左程變化無く、0.063%~0.200% の範圍にある。而して各試片に就き、其の全窒素量を、採取試料の容積にて除し、單位容積に於ける擴散窒素量を算定し、之を最後の欄に示した。是等の數値を觀るに、擴散窒素量は、此の溫度に於てアンモニアの一定氣流中にて窒化するも、決して時間に比例して増加することなく、週期的に増減して居る。即ち第 5 圖曲線は此の關係を示せるもので、擴散窒素量は窒化時間に對し正弦曲線を爲して變化して居る。而して此の曲線は第 2 圖曲線と殆んど平行して居る點より考ふると、擴散窒素量は生成する窒化鐵層の厚さに比例し、増減して居ること明かで、第 2 圖曲線の山に相當するものは含量高く、谷に相當するものは低い。而して此の谷に相當する時間に於ては、共析晶組織を呈する窒化物の一部分は、微粒状態となりて地鐵の境界に沿ふて進入するも、其の大部分は分解を起し、分解したる窒素は地鐵に溶け込む事なく、外方に逸散するが故に含有量が減少するものと考へらる。

Bramley 及び Beeby は鐵を Pyridine 及び Methyleyanide にて窒化を行ひ、其の擴散狀況を説明するに、鐵の滲炭作用と殆んど同じ經路を取つて居ると云つて居る。即ち鐵を CO の如き炭化瓦斯或は固狀炭素にて滲炭する場合に $\text{Fe}_3\text{C} \rightleftharpoons 3\text{Fe} + \text{C}$ なる反應を起し、分解したる炭素は更に新しき鐵原子と化合し、滲炭作用が進行するものであるが、窒化の場合も、殆んど之と同様に鐵の表面に Fe_2N が生成し、之が $\text{Fe}_2\text{N} \rightleftharpoons 2\text{Fe} + \text{N}$ の式に従つて、變化が起り、一旦生成したる窒化物の分解に依つて、發生したる窒素が、原子狀を呈して、非常に活性に富むが爲め、之が更に内部の新しき鐵原子と化合するものであると説明して居るが著者は左様に思はない。何故ならば滲炭の場合には、生成炭化鐵の分解に依つて生ずる炭素が、之と化合し易しき酸素の如き元素が其處に存在しあれば、化合して氣狀となり或は水素の如き化合し難き瓦斯の侵入あれば表面に押し出さるゝも、然らざれば、鐵中に安定に残留するが故に、再び新しき鐵原子と化合することは考へらるゝ。然るに窒化鐵の場合には、其の分解に依り、生じたる窒素は氣態なるが故に高溫度の鐵中に安定に残留すること困難で、又不活性の元素なるが故に、容易に鐵と化合すること考へられない。而して Fe_2N の組成を有する窒化鐵が加熱に依り、分解を起す場合に、直ちに鐵と窒素とに分解せずして、2 段の

(1) 田澤、前掲(蒸餾法中の沃度法に依る)

(1) 階梯を取つて居る。即ち Fe_2N に少量の鐵の溶解したる η -相が分解すると、先づ Fe_4N に少量の鐵が溶解したる ϵ -相と窒素とに分れ、更に ϵ -相が γ -鐵と窒素とに分解するのである。



Bramley & Beeby は鐵の低級窒化物の生成に就て、何等言及して居ないが、 Fe_4N の存在は既に確められ、亦 η -相が ϵ -相に變化し、之が更に鐵と窒素とに、分解することも知られて居る。

又 Bramley 氏等の説く如く、窒化鐵が $\text{Fe}_2\text{N} \rightleftharpoons 2\text{Fe} + \text{N}$ なる反應を呈し、其の分解に依り、生じたる窒素が原子状を呈し、活性に富む爲め更に内部の鐵と化合するとせば、絶えず窒化劑を補給しつつ窒化を行ふと、鐵中の窒素含量が窒化時間に比例して、漸次増加し來るべき筈である。然るに事實は之に反して居る。著者の實驗に依れば既に述べた通り、アンモニア氣流中にて鐵片を既に記載した一定溫度に保ちつつ窒化を行ひ、窒化時間の異なる各試片に就き、其の顯微鏡組織を検するに、生成窒化鐵層の厚さは、窒化時間の増加と共に、週期的に増減することを確めた。而して試片含有の全窒素量は、其の生成窒化鐵層の厚さに、殆んど比例して増減し、其の層の消失したる試片の含窒素量は非常に減少し、窒化の初期と略等しくなつて居る。此點より考ふると、窒化鐵の分解に依つて、生じたる窒素が、更に直ちに内部の地鐵と化合することなく、亦鐵中に溶け込みて鐵と固溶態を作るものとも思はれずして外部に逸散するものと考へらる。

尙又 Bramley 氏等は 850°C 以上の高溫度にて窒化を行ひ、之より立論して居るが、斯様な高溫度では窒素の γ -鐵に對する溶解度が非常に小さい爲め、分解窒素が鐵中に溶け込みて固溶態を作ることも考へられない。且つ Fe_2N の如き鐵の高級窒化物が斯かる高溫では生成困難である。是等の諸點より考察すると Bramley & Beeby の説は正當でないと思ふ。

次に第 5 表は 760°C にて窒化せる試片の分析結果を示すもので、最外部の共析晶に相當する部分は約 3% より 8% 餘りに變化し、第 2 層の亞共析晶に相當する一帯の部分は含量急に降り、窒化の初期に於ては 0.388% を示し、全試片を通じて、最大値は 2.214% に達し、大抵 1% 内外である。又内部の地鐵は 670°C の場合と同様の程度にあるも、窒化時間 26 時間以内では 0.1% 以下で、之より以上の時間に於ては、0.12~0.28% の量を示し、内部迄窒化鐵の擴散せるを示して居る。又最後の欄に示せる、單位容積中に於ける窒素量を觀るに、 670°C の場合より總じて低く、けれども其の時間に對する含量の變化は、矢張り週期的に増減して居る。而して第 6 圖の曲線は此の關係を示すもので、前記の場合と同様に略正弦曲線を爲して窒化が進行することを示す。又此の曲線は第 3 圖の曲線と平衡して居る點より見ると、此場合も時間に依る擴散窒素量が生成窒化鐵層に比例して變化するこ

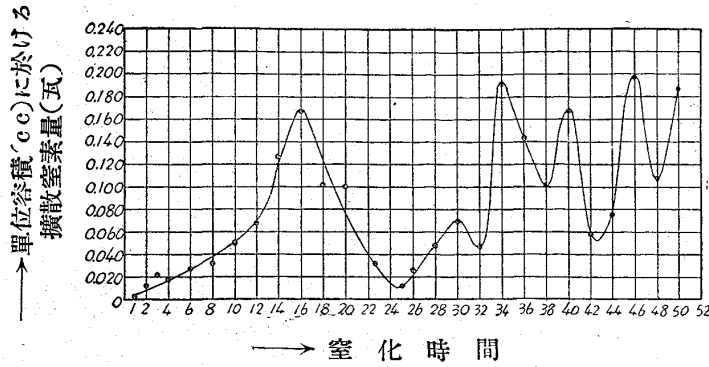
とは明かである。

次に第 6 表は 600°C にて窒化する試片の窒素含量を示すもので、此の温度では窒化鐵の生成比較的困難になる爲め、窒化時間の大小に係らず、試片面に薄しき窒化鐵の皮膜を生ずる程度なるを以て一般に其の窒素含量が尠ない。而して其の外部層が最高 7.5% より最低 1.24% の廣き範圍に互つて居る。又内部に於ける窒素含量を見るに殆んど 0.1% 以下で、前記 2 つの場合に比し、遙かに尠ない。従つて表中最後の欄に示せる單位容積中の含窒素量も前記 2 温度の場合に比し非常に尠ない。けれども時間に對する擴散窒素量は、試片表面に生成する窒化鐵層の厚さに比例し、週期的に増減して居る。第 7 圖は該温度に於ける擴散窒素量と窒化時間との關係を示す曲線であつて其の曲線の數値は前記高温の場合に比し、一般に低いけれども矢張り正弦曲線を爲して居る點は同様である。

第 4 表 窒化試片の窒素分析表 (窒化温度・670°C)

試片 番號	顯微鏡寫 眞番號	窒化 時間	分析試料 採取個所	窒素量 (%)	單位容積 (c.c.) に於ける 平均窒素量	試片 番號	顯微鏡寫 眞番號	窒化 時間	分析試料 採取個所	窒素量 (%)	單位容積 (c.c.) に於ける 平均窒素量
1	1	1	平均	0.03878	0.00292	17	19	30	最外部部	6.4926	
2	2	2	平均	0.1697	0.01287	"	"	"	第 2 層部	1.9522	0.07174
3	3	3	平均	0.2702	0.02305	"	"	"	内部部	0.1373	
4	4	4	最外部部	4.7136		18	20	32	最外部部	2.8884	
"	"	"	第 2 層部	1.1532	0.03469	"	"	"	第 2 層部	0.9518	0.04862
"	"	"	内部部	0.0833		"	"	"	内部部	0.0979	
5	5	6	最外部部	2.8506		19	22	34	最外部部	7.0229	
"	"	"	第 2 層部	0.0678	0.02884	"	"	"	第 2 層部	0.8851	0.19060
6	6	8	最外部部	2.3986		"	"	"	内部部	0.1347	
"	"	"	第 2 層部	0.1927	0.03295	20	24	36	最外部部	8.3523	
"	"	"	内部部	0.0632		"	"	"	第 2 層部	1.7631	0.14383
7	7	10	最外部部	4.3418		"	"	"	内部部	0.1346	
"	"	"	第 2 層部	0.7119	0.05060	21	25	38	最外部部	10.1701	
"	"	"	内部部	0.0783		"	"	"	第 2 層部	4.0961	0.10192
8	8	12	最外部部	5.2853		"	"	"	内部部	0.1452	
"	"	"	第 2 層部	0.5329	0.06819	22	26	40	最外部部	10.2679	
"	"	"	内部部	0.0763		"	"	"	第 2 層部	2.0037	0.16862
9	9	14	最外部部	10.7362		"	"	"	内部部	0.2005	
"	"	"	第 2 層部	0.8639	0.13165	23	27	42	最外部部	5.2864	
"	"	"	内部部	0.0858		"	"	"	第 2 層部	2.0913	0.05854
10	10	16	最外部部	10.7328		"	"	"	内部部	0.1517	
"	"	"	第 2 層部	1.5073	0.16909	24	28	44	最外部部	7.8805	
"	"	"	内部部	0.0887		"	"	"	第 2 層部	4.5260	0.07900
11	11	18	最外部部	10.0609		"	"	"	内部部	0.2502	
"	"	"	第 2 層部	1.7496	0.10744	25	29	46	最外部部	9.3588	
"	"	"	内部部	0.1073		"	"	"	第 2 層部	5.0290	0.26522
12	12	20	最外部部	10.0302		"	"	"	内部部	0.1808	
"	"	"	第 2 層部	0.9166	0.10976	26	30	48	最外部部	8.0403	
13	13	22.5	平均	0.4308	0.03386	"	"	"	第 2 層部	2.2782	0.10762
14	15	25	平均	0.1606	0.01254	"	"	"	内部部	0.1623	
15	17	26	平均	0.3459	0.02719	27	31	50	最外部部	6.8798	
16	18	28	最外部部	3.5745		"	"	"	第 2 層部	2.5639	0.18669
"	"	"	内部部	0.4491		"	"	"	内部部	0.1288	
"	"	"	第 2 層部	0.0963	0.04854						

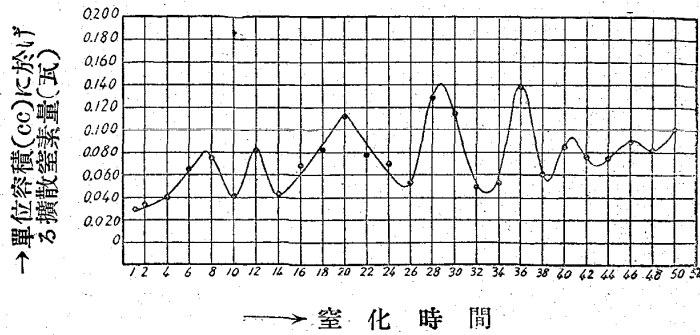
第5圖 窒化時間と擴散窒素量(窒化温度—670°C)



第5表 窒化試片の窒素分析表 (窒素温度...760°C)

試片番號	顯微鏡寫真番號	窒化時間	分析試料採取箇所	窒素量 (%)	單位容積(cc)に於ける平均窒素量	試片番號	顯微鏡寫真番號	窒化時間	分析試料採取箇所	窒素量 (%)	單位容積(cc)に於ける平均窒素量
28	32	1	最外部	2.8213		41	45	26	最外部	4.3740	
"	"	"	第2層	0.4302	0.03073	"	"	"	第2層	0.8801	0.05174
"	"	"	内部	0.0362		"	"	"	内部	0.0811	
29	33	2	最外部	3.4642		42	46	28	最外部	8.0381	
"	"	"	第2層	0.3881	0.03692	"	"	"	第2層	2.2147	0.12864
"	"	"	内部	0.0468		"	"	"	内部	0.1497	
30	34	4	最外部	2.7680		43	47	30	最外部	8.6592	
"	"	"	第2層	0.9899	0.04000	"	"	"	第2層	0.9365	0.11368
"	"	"	内部	0.0506		"	"	"	内部	0.1244	
31	35	6	最外部	7.0191		44	48	32	最外部	5.4985	
"	"	"	第2層	1.1545	0.06519	"	"	"	第2層	0.8006	0.05080
"	"	"	内部	0.1083		"	"	"	内部	0.1289	
32	36	8	最外部	5.1694		45	49	34	最外部及第2層平均	4.2765	0.05588
"	"	"	第2層	0.8349	0.07579	"	"	"	内部	0.2598	
"	"	"	内部	0.0758		46	50	36	最外部	7.9036	
33	37	10	最外部	3.5250		"	"	"	第2層	1.7302	0.12869
"	"	"	第2層	0.7571	0.04164	"	"	"	内部	0.1691	
"	"	"	内部	0.0630		"	"	"	最外部	3.2843	
34	38	12	最外部	5.3210		47	51	38	最外部	0.9816	0.06004
"	"	"	第2層	0.8750	0.08126	"	"	"	第2層	0.1226	
"	"	"	内部	0.0680		48	52	40	最外部	8.7027	
35	39	14	最外部	4.9386		"	"	"	第2層	1.4092	0.08703
"	"	"	第2層	1.1820	0.04485	"	"	"	内部	0.1440	
"	"	"	内部	0.0907		49	53	42	最外部	5.3658	
36	40	16	最外部	7.2284		"	"	"	第2層	1.1217	0.07772
"	"	"	第2層	0.8640	0.07029	"	"	"	内部	0.1308	
"	"	"	内部	0.0704		"	"	"	最外部	4.4962	
37	41	18	最外部	6.7290		50	54	44	最外部	0.9983	0.07436
"	"	"	第2層	1.0165	0.08159	"	"	"	第2層	0.1203	
"	"	"	内部	0.0912		"	"	"	内部	6.8796	
38	42	20	最外部	7.1125		51	56	46	最外部	1.2901	0.09145
"	"	"	第2層	1.2690	0.11234	"	"	"	第2層	0.1741	
"	"	"	内部	0.0746		"	"	"	内部	5.8414	
39	43	22	最外部	7.6896		52	57	48	最外部	1.2738	0.08457
"	"	"	第2層	1.3008	0.07685	"	"	"	第2層	0.1241	
"	"	"	内部	0.0888		"	"	"	内部	6.0342	
40	44	24	最外部	5.4700		53	58	50	最外部	1.5468	0.10539
"	"	"	第2層	1.4536	0.07032	"	"	"	内部	0.1527	
"	"	"	内部	0.0937		"	"	"			

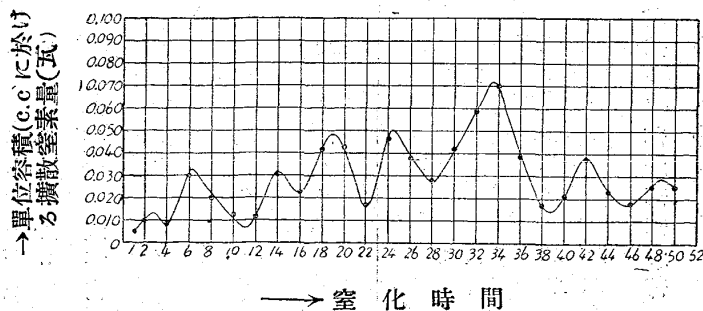
第 6 圖 窒化時間と擴散窒素量 (窒化溫度—760°C)



第 6 表 窒化試片の窒素分析表 (窒化溫度……600°C)

試片番號	顯微鏡寫真番號	窒化時間	分析試料採取箇所	窒素量 (%)	單位容積 (c.c.) に於ける平均窒素量	試片番號	顯微鏡寫真番號	窒化時間	分析試料採取箇所	窒素量 (%)	單位容積 (c.c.) に於ける平均窒素量
54	59	1	外	0.3330		69	74	28	内外部	0.1018	0.03929
55	60	2	内外部	0.0130	0.00511	70	75	30	内外部	4.0754	0.1059
56	61	4	内外部	3.3204	0.01098	71	76	32	内外部	0.1059	0.02807
57	62	6	内外部	0.0547	0.00981	72	77	34	内外部	5.3552	0.3398
58	63	8	内外部	2.0542	0.03222	73	78	36	内外部	0.1022	0.04262
59	64	10	内外部	0.0508	0.02048	74	79	38	内外部	5.0653	0.2619
60	65	12	内外部	3.8192	0.01983	75	80	40	内外部	0.2619	0.05847
61	66	14	内外部	0.2596	0.01247	76	81	42	内外部	0.1066	0.07030
62	67	16	内外部	0.0572	0.03188	77	82	44	内外部	7.5441	0.1426
63	68	18	内外部	2.7166	0.04411	78	83	46	内外部	5.1285	0.08773
64	69	20	内外部	0.0663	0.01718	79	84	48	内外部	0.1060	0.02120
65	70	22	内外部	6.8400	0.02629	80	85	50	内外部	1.9807	0.01718
66	71	22.5	内外部	0.0970	0.04646	81			内外部	0.0805	0.02120
67	72	24	内外部	1.3221	0.01639	82			内外部	3.5161	0.0896
68	73	26	内外部	0.1301	0.03689	83			内外部	0.0896	0.03882
			内外部	0.0639	0.04790	84			内外部	0.0982	0.02349
			内外部	0.4703		85			内外部	4.0064	0.1053
			内外部	0.7550		86			内外部	0.1053	0.01818
			内外部	0.1579		87			内外部	2.4590	0.0809
			内外部	1.9578		88			内外部	0.0809	0.02487
			内外部	0.1705		89			内外部	2.9394	0.0975
			内外部	2.3104		90			内外部	0.4995	0.02487
			内外部	0.1258		91			内外部	0.0975	0.02533
			内外部	1.2395		92			内外部	2.5778	
			内外部	0.0929		93			内外部	0.3279	
			内外部	1.3283		94			内外部	0.0994	
			内外部	0.2035							
			内外部	5.0688							
			内外部	0.0933							
			内外部	4.2613							

第 7 圖 窒化時間と擴散窒素量 (窒化溫度—600°C)



以上記述した窒化試片の、顯微鏡組織及び其の分析結果より、窒素の鐵に擴散する仕方は次の機構を爲すものと考へらる。

先づ鐵をアンモニア瓦斯の氣流中に於て、 670°C にて窒化した場合を考ふるに、窒化の初期に於ては、鐵の表面より滲透したアンモニアが、鐵と作用し、 ϵ -相を形成し、之が地鐵の境界に沿ふて現はれ、漸次アンモニアの滲透量増すに従ひ、生成したる ϵ -相が地鐵の境界に止まらず内部に一樣に針狀結晶となりて析出する。之より窒化の進むと共に、試片の表面は一樣に、アンモニアに作用されて ϵ -相となり一帯の層を作る。それが爐中に自然冷却せらるゝと、 640°C に於て、一部共析晶となり、之より温度の下降に従ひ ϵ -相と γ -相は分離し、 γ -相が外方に析出し來り、常溫に於て酸腐蝕を爲す時、判然と2層に分れ、最外層は γ -相、第2層は共析晶と交れる ϵ -相の組織を呈する。斯様にしして尙窒化を繼續せば、次第に ϵ -相が發達し、其の焼鈍組織が以前と同様に平行に發達したる2層に分れて見える。

而して兩層の厚さが18時間より20時間窒化の時、最大となり、それより長く窒化を行ふと其の層の厚さが減少し始むる。是れアンモニアが表面より或る深さ迄滲透すると其の滲透力鈍り、アンモニアの内壓が非常に減少し、鐵に何等影響を及ぼさざる程度に至ると、 ϵ -相は平衡状態を維持すること能はずして分解し始むる。即ち $\epsilon \rightarrow \gamma + \text{N}_2$ となる。而して其の分解窒素は更に内部の鐵と化合することなく、外方に向つて逸散する。然れば外部よりのアンモニアの滲透益々困難となり、従つて既成 ϵ -相の平衡は破れ、漸次分解が進行して25時間に達した時、其の殆んど全部が分解する。斯くて其の ϵ -相の分解が終れば、従つて窒素の發生止む爲め、外部のアンモニアが再び滲透し來り、 γ -鐵と作用して ϵ -相を生成し、時間の進むに従ひ、漸次此の相が發達して或厚さに達すれば、以前の如く、アンモニアの作用及ばずして、分解を起すのである。即ち該溫度に於て、長時間連續窒化を行ふと、 ϵ -相の生成及び分解が交互に起り、略ぼ正弦曲線的に窒化が行はるゝものと考へらる。而して其の曲線の漸次向下するのは、生成窒化鐵の全部が分解せずして、其の一部が殘留されつゝ、次の階梯に移り、上記の機構を繰り返さるゝ爲めであると思ふ。

猶 760°C 及び 600°C の場合に於ける窒化現象も、同様にして説明する事は出来る。唯此の兩溫度の場合に於ては其の溫度異なる爲め、生成する窒化鐵層の性質が上記の場合と異なるも、其の窒化機構は全く同様なりと思ふ。

5. 窒化試片の硬度

上記の如く、窒化試片の組織を検した後、各試片に就て、球硬度試験機に依つて、其の表面及斷面中心の硬度を測定した。而して用ゐた球の直徑は 1mm で荷重は 30kg . で凡て30秒間保持した。其の結果は第7表より第9表迄に示す通りである。表中より明かな通り、各溫度に於ける表面硬度が窒化時間に對して週期的に増減して居るが、夫等の斷面中心硬度は何れの溫度の場合も、窒化の初期よ

り終り迄殆んど變化なく、100 前後の硬度數を示して居る。然して熱處理前の試片は何れも 87~90 の硬度數を示して居る故、中心硬度は窒化前に比し、僅かに増加したに過ぎない。

而して 670°C にて處理した試片の硬度の變化を見るに、第7表に明示する如く、窒化時間の増すに従つて漸次増加し、18 時間に至りて最大となり、之より時間の進むと共に、次第に減少し、25 時間窒化の時非常に減少し殆んど、窒化の初めと等しくなる。然し之より尙窒化時間を増せば再び漸次増加して最大となり、それより、再び減少す。即ち此の硬度は時間に對して週期的に増減する。此の關係は第8圖曲線で示さる。此の曲線を觀ると、殆んど第2圖曲線と平行して居つて、其の増減は、生成窒化鐵層の厚さに比例して居る事は明かである。即ち時間に對する窒化試片の表面硬度は、該溫度に於て生成する窒化鐵層の厚さに従つて増減し、正弦曲線を爲して變化する。而して此の溫度に於て最大の硬度を示して居る試片第 11、(18 時間窒化) が非常に硬いが試片表面一様に龜裂を生じて、容易に剝落し得る程度に脆い、依つて表面の硬度測定した後、之を剝落し、第2層(共析晶)の硬度を測定したるに最外層に比し餘程低い數値を得た。即ち其の値は、

最外層のブリネル硬度數.....293.0 (3 箇所平均)

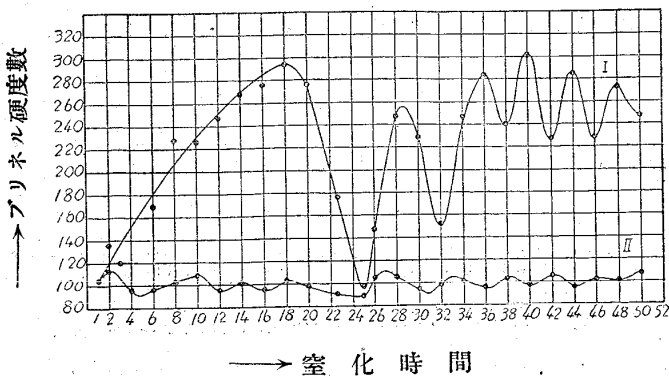
第2層のブリネル硬度數.....241.3 (3 箇所平均)

の通りである。斯く γ -相が共析晶より遙かに高い硬度を持つて居るが、試片全體として、兩相の等分に能く發達したものは最も高い硬度を示して居る。次に 760°C 及び 600°C に於て窒化せる試片の硬度も其の時間に對する變化の状態は 670°C の場合と同様である。即ち第8表及び第9表に明示せる如く、其の表面硬度は是等の溫度にて夫々生成する窒化鐵層の厚さに比例して増減して居る。此の關係は第9圖及び第10圖曲線と第3圖及び第4圖曲線を對照して見れば明かに知らる。依つて是等の場合に於ても、其の表面硬度が窒化時間に對して、窒化鐵層生成と同様に、週期的に増減し、其の變化の状態は正弦曲線を爲して居る。

第 8 圖

窒化時間と硬度 (ブリネル硬度數) (窒化溫度—670°C)

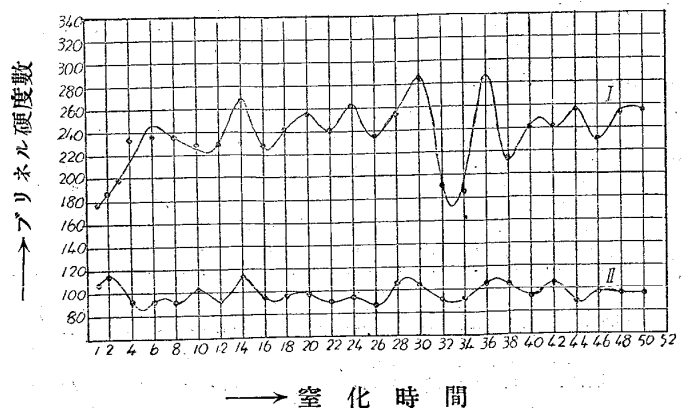
I... 表面硬度 II... 断面中心硬度



第 9 圖

窒化時間と硬度 (ブリネル硬度數) (窒化溫度—760°C)

I... 表面硬度 II... 断面中心硬度



第 7 表 670°C に於ける窒化試片の硬度

試片 番號	顯微鏡 寫眞番號	窒化 時間	ブリネル硬度數	
			試片表面 硬 度	断面中心 硬 度
1	1	1	105.0	107.0
2	2	2	137.0	115.0
3	3	3	120.0	87.1
4	4	4	156.0	96.0
5	5	6	170.0	97.3
6	6	8	229.0	103.0
7	7	10	225.0	111.0
8	8	12	248.0	96.0
9	9	14	269.0	103.0
10	10	16	276.8	95.5
11	11	18	293.0	104.1
12	12	20	276.8	99.2
13	13	22.5	178.5	92.0
14	15	25	99.2	90.3
15	17	26	144.0	107.0
16	18	28	248.0	107.0
17	19	30	228.7	97.3
18	20	32	152.0	100.0
19	22	34	248.0	102.0
20	24	36	285.0	96.0
21	25	38	241.0	103.0
22	26	40	302.0	99.0
23	27	42	229.0	106.0
24	28	44	285.0	97.0
25	29	46	229.0	103.0
26	30	48	273.0	103.0
27	31	50	248.0	107.0

第 8 表 760°C に於ける窒化試片の硬度

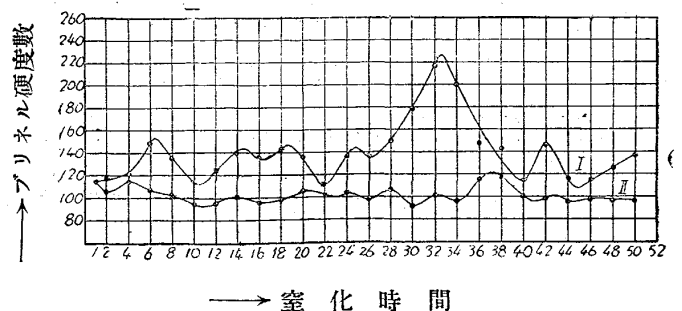
試片 番號	顯微鏡 寫眞番號	窒化 時間	ブリネル硬度數	
			試片表面 硬 度	断面中心 硬 度
28	32	1	178.0	99.0
29	33	2	187.0	92.0
30	34	4	233.0	92.0
31	35	6	238.0	92.0
32	36	8	235.0	92.0
33	37	10	229.0	102.0
34	38	12	229.0	94.0
35	39	14	267.0	114.0
36	40	16	229.0	96.0
37	41	18	241.0	96.0
38	42	20	255.0	99.2
39	43	22	241.0	92.0
40	44	24	261.7	94.0
41	45	26	235.0	87.1
42	46	28	255.0	107.0
43	47	30	285.0	103.0
44	48	32	189.0	92.0
45	49	34	185.0	91.0
46	50	36	285.0	103.0
47	51	38	213.0	103.0
48	52	40	241.0	93.0
49	53	42	241.0	104.0
50	54	44	255.0	89.5
51	56	46	229.0	95.0
52	57	48	255.0	95.0
53	58	50	255.0	96.0

第 9 表 600°C に於ける窒化試片の硬度

試片 番號	顯微鏡 寫眞番號	窒化 時間	ブリネル硬度數	
			試片表面 硬 度	断面中心 硬 度
54	59	1	114	114
55	60	2	117	103
56	61	4	121	115
57	62	6	149	107
58	63	8	134	103
59	64	10	116	96
60	65	12	126	96
61	66	14	140	101
62	67	16	137	96
63	68	18	113	99
64	69	20	134	107
65	70	22	111	103
66	71	22.5	143	99
67	72	24	137	104
68	73	26	137	99
69	74	28	149	107
70	75	30	179	92
71	76	32	217	101
72	77	34	200	96
73	78	36	146	116

試片 番號	顯微鏡 寫眞番號	窒化 時間	ブリネル硬度數	
			試片表面 硬 度	断面中心 硬 度
74	79	38	143	118
75	80	40	116	101
76	81	42	146	99
77	82	44	116	96
78	83	46	115	98
79	84	48	126	96
80	85	50	137	96

第 10 圖
窒化時間と硬度 (ブリネル硬度數) (窒化温度—600°C)
I.....表面硬度 II.....断面中心硬度



6. 總 括

(1) アームコ鐵板をアンモニア氣流中にて、670°C、760°C 及び 600°C に於て、1 時間より 50 時間迄、夫々連続窒化を爲し、爐中燒鈍を行つて夫等の顯微鏡組織を調べ、又化學分析を行ひて、夫等の含窒素量を知り、以て窒素が是等の溫度にて窒化を連續する際、如何なる機構を爲して、鐵中に擴散するかを研究した。尙各窒化試片の硬度を測定し、生成する窒化鐵と硬度、或は窒化時間と硬度の變化に就て調べた。

(2) 670°C にて窒化を行ふ時、生ずる ϵ -相の生成狀況は、窒化時間の進行と共に、其の生成及び分解が交互に行はれ、略正絃曲線を爲し、25 時間以上に至つて其の曲線は多少上向きを呈して居る。此理由は ϵ -相が該溫度にて安定ならざるが爲め、相當發達すれば、アンモニアの滲透困難となり、其の作用及はざるに至り、分解作用を起し γ -鐵と窒素とになり、其の分解終れば再びアンモニアが滲透して γ -鐵と作用し、 ϵ -相を生成するもので、絶えず此の機構を繰り返す爲めであり、窒化の中頃より曲線の上向きを呈する週期毎に ϵ -相の分解完了せずして一部殘留する間に、次の階梯に移る爲めであると信ずる。又 760°C 及び 600°C の場合に於ても、同様の關係が見らる。而して是等の場合には、其の生成する窒化鐵の性質が異なるも、窒素擴散の機構は、全く 670°C の場合と同様であると考へらる。

(3) 各窒化試片の組織に従ひ、分析試料を取り、分析した結果、其の組織に相當した値を得た。而して夫々の溫度にて窒化せる試片の單位容積に於ける窒素量を觀るに、何れの場合も、其の時間に生成した窒化鐵層の厚さに比例し、週期的に増減して居る。又溫度に依る含窒素量の變化を觀るに、670°C の場合、最大で次は 760°C にて 600°C の場合は最小である。是は 670°C—640°C 以外の上下の溫度にては鐵に於ける窒素の溶解度が著しく減少し、従つて窒化鐵の生成困難となる爲めである。⁽¹⁾

(4) 各溫度に於ける窒化試片の表面硬度は、含窒素量と同様に、其の時間にて生成した窒化鐵層の厚さに比例し、週期的に増減して居る。而して試片斷面中心硬度は各溫度に於て其含量多少異なるも、殆んど同様の程度にて 100 前後の硬度數を示し、窒化前に比し僅かに増如するに過ぎない。

又 670°C にて處理した試片に見らるゝ如く、2 層の窒化鐵層が現はるゝ時、其の最外層 (η -相) は第 2 層 (共析晶) に比し、其の硬度遙かに大なるが硬度の増加と同時に脆性も大となる。斯様に硬度を高むる層は、 η -相であつて、共析晶或は ϵ -相は之より餘程低い。又針狀結晶を析出する地鐵の硬度が窒化前と殆んど變りなく、斯様な組織は殆んど硬度に影響を與へない。

(昭和 4 年 3 月 3 日脱稿 製鐵所 研究所 第 4 研究室に於て)

670°C に於ける Armco-Iron の Ammonia に依る窒化状況

× 1/2 × 150

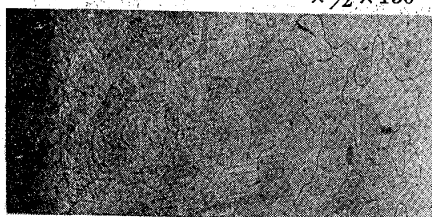


Fig. 1. 1 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、HNO₃+Picric Acid

× 1/2 × 150

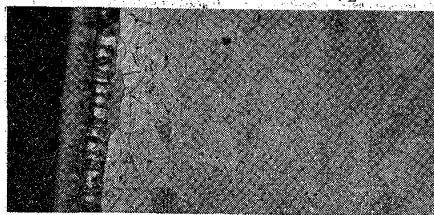


Fig. 2. 2 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

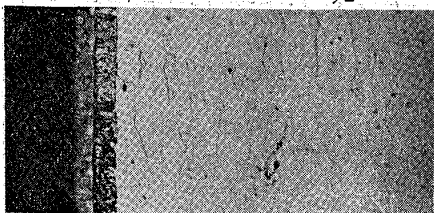


Fig. 3. 3 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

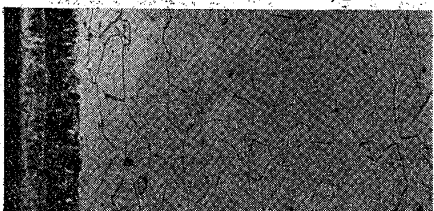


Fig. 4. 4 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

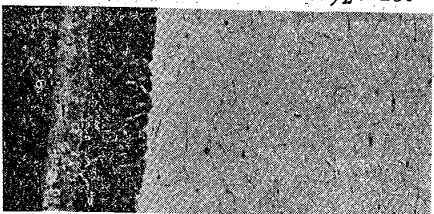


Fig. 5. 6 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

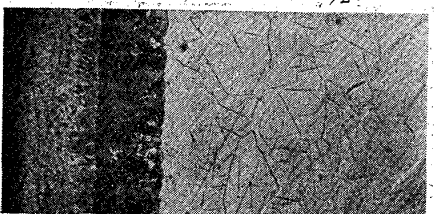


Fig. 6. 8 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

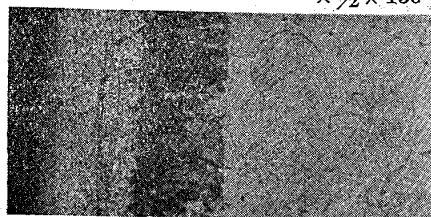


Fig. 7. 10 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、HNO₃+Picric Acid

× 1/2 × 150

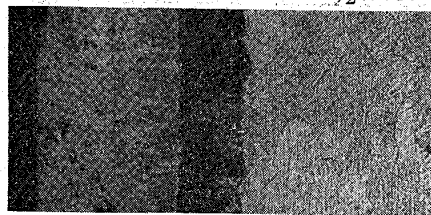


Fig. 8. 12 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

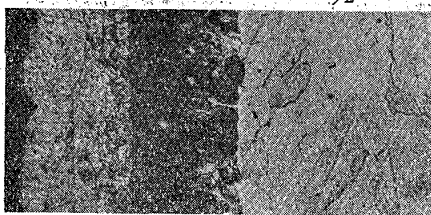


Fig. 9. 14 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

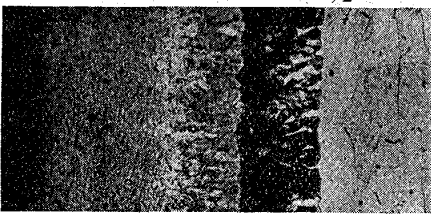


Fig. 10. 16 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

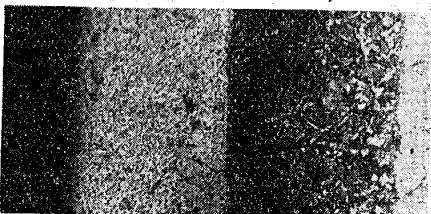


Fig. 11. 18 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、硝酸+Picric Acid

× 1/2 × 150

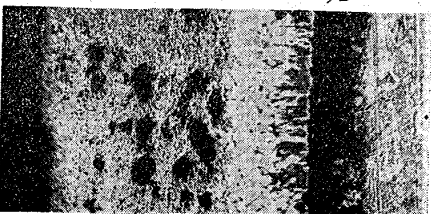


Fig. 12. 20 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

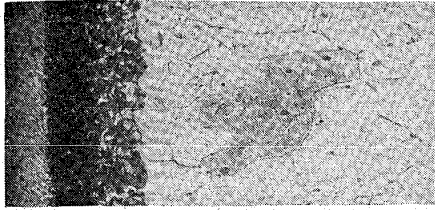


Fig 13. 22.5 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、硝酸+Picric Acid

× 1/2 × 150

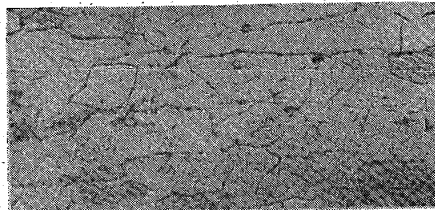


Fig 14. Fig 13. の中心部

× 1/2 × 150

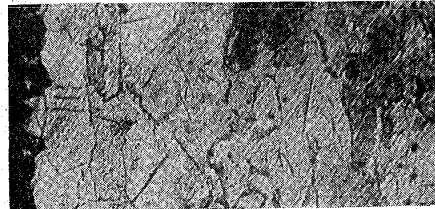


Fig 15. 25 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

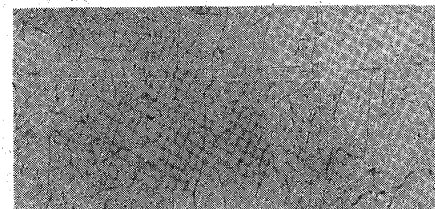


Fig 16. Fig 15. の中心部

× 1/2 × 150

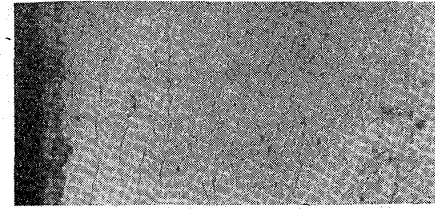


Fig 17. 26 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

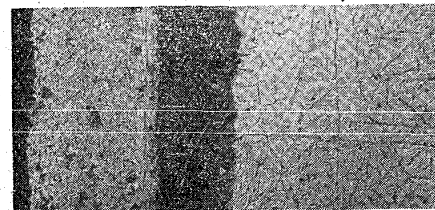


Fig 18. 28 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

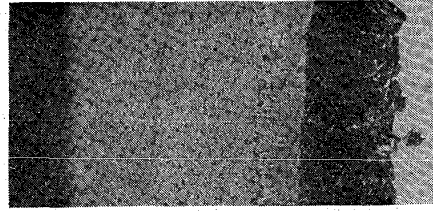


Fig 19. 30 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、酸硝+Picric Acid

× 1/2 × 150

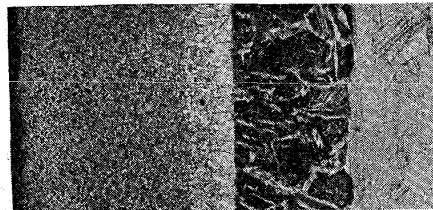


Fig 20. 32 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

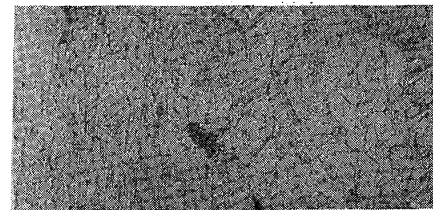


Fig 21. Fig 20. の中心部
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

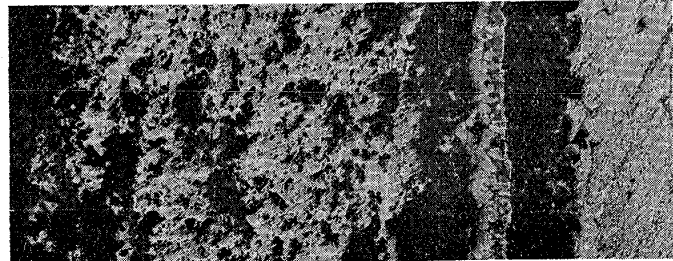


Fig 22. 34 時間窒化、爐中燒鈍、腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

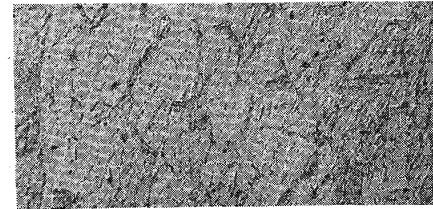


Fig 23. Fig 22. の中心部
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

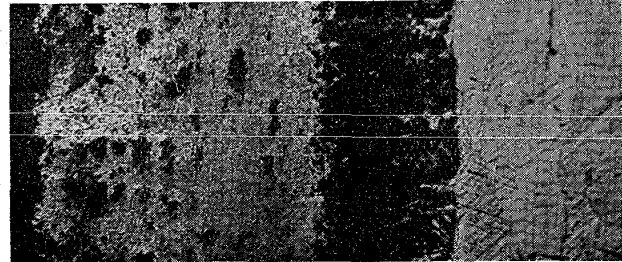


Fig 24. 36 時間窒化、爐中燒鈍、腐蝕液、同上

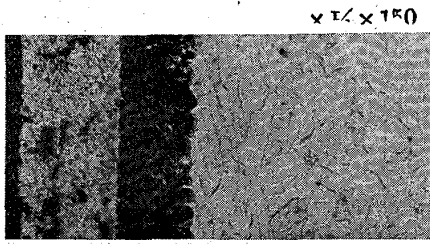


Fig. 25. 38 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、HNO₃ + Picric Acid

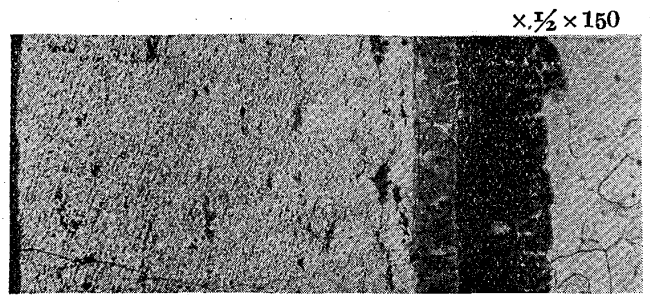


Fig. 31. 50 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、HNO₃ + Picric Acid
760°C に於ける Armco-Iron の
Ammonia に依る窒化狀況

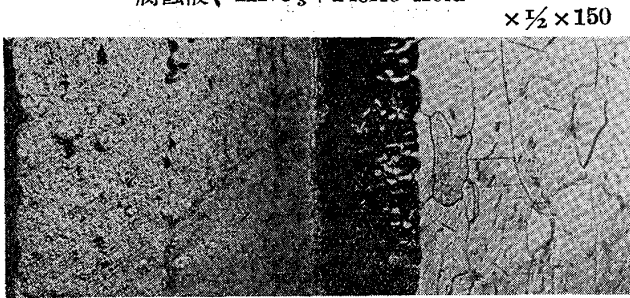


Fig. 26. 40 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、HNO₃ + Picric Acid

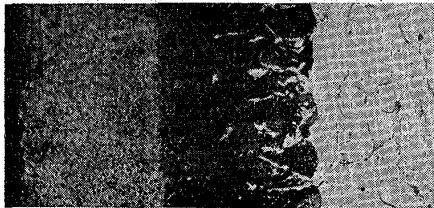


Fig. 27. 42 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上



Fig. 28. 44 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

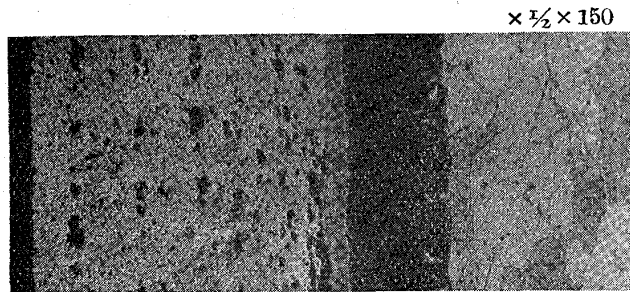


Fig. 29. 46 時間窒化、爐中燒鈍、腐蝕液、同上

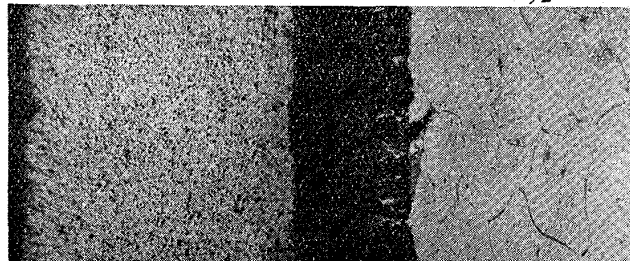


Fig. 30. 48 時間窒化、爐中燒鈍、腐蝕液、同上

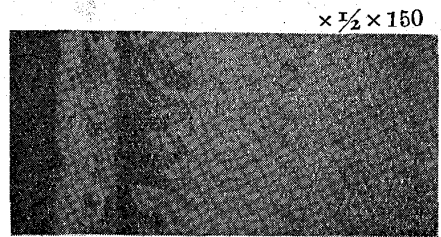


Fig. 32. 1 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

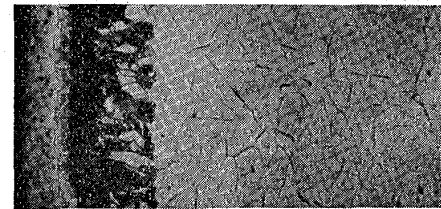


Fig. 33. 2 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

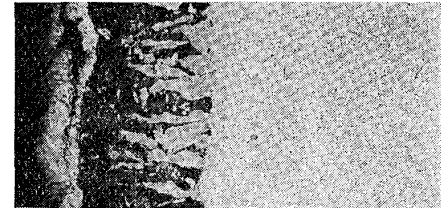


Fig. 34. 4 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

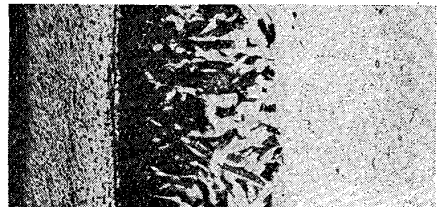


Fig. 35. 6 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

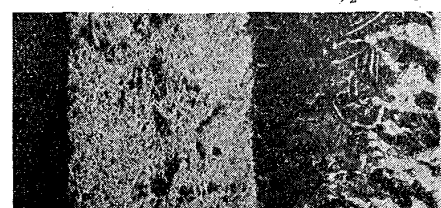


Fig. 36. 8 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上



Fig 37. 10 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、HNO₃ + Picric Acid
× 1/2 × 150



Fig 38. 12 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上
× 1/2 × 150

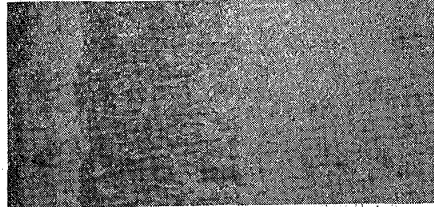


Fig 39. 14 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上
× 1/2 × 150

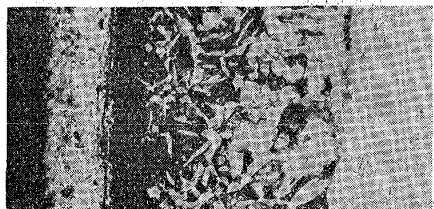


Fig 40. 16 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上
× 1/2 × 150

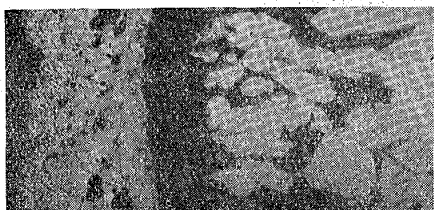


Fig 41. 18 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上
× 1/2 × 150

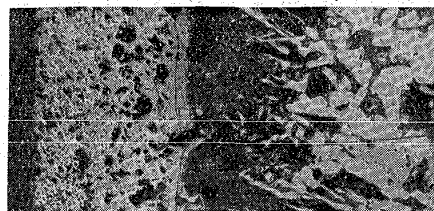


Fig 42. 20 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

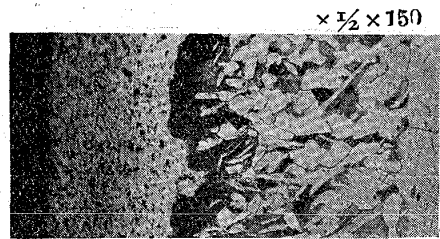


Fig 43. 22 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、HNO₃ + Picric Acid
× 1/2 × 150

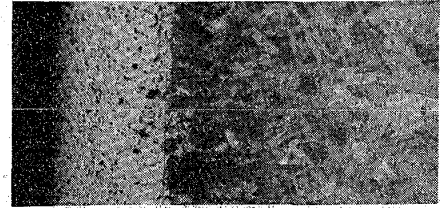


Fig 44. 24 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上
× 1/2 × 150

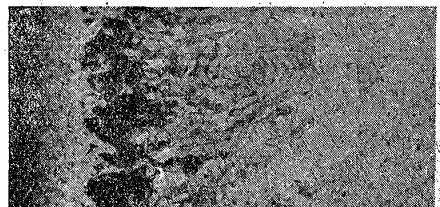


Fig 45. 26 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上



Fig 46. 28 時間窒化、爐中燒鈍、腐蝕液、同上
× 1/2 × 150

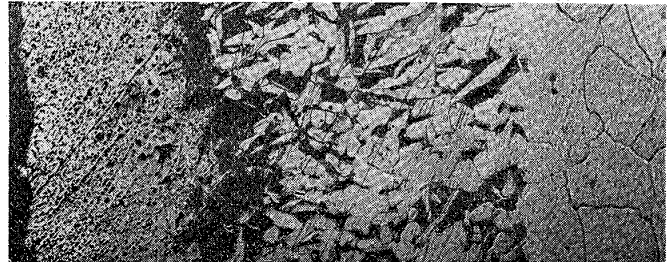


Fig 47. 30 時間窒化、爐中燒鈍、腐蝕液、同上
× 1/2 × 150

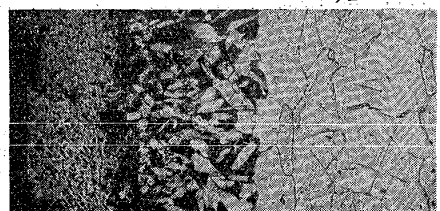


Fig 48. 32 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

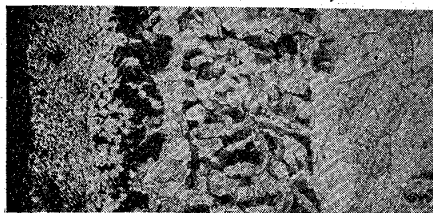


Fig 49. 34 時間窒化、爐中焼鈍
腐蝕液、HNO₃+Picric Acid

× 1/2 × 150



Fig 50. 36 時間窒化、爐中焼鈍、腐蝕液、左同

× 1/2 × 150

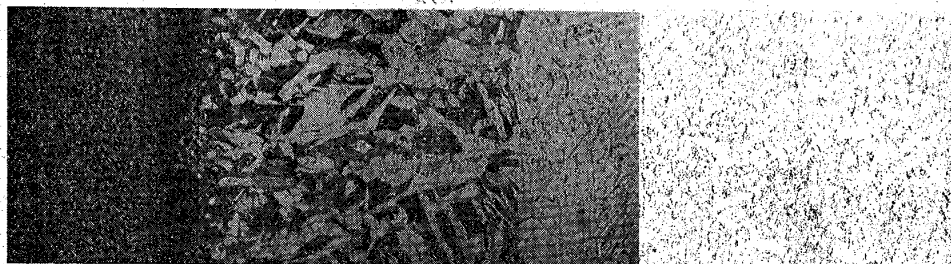


Fig 51. 38 時間窒化、爐中焼鈍、腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

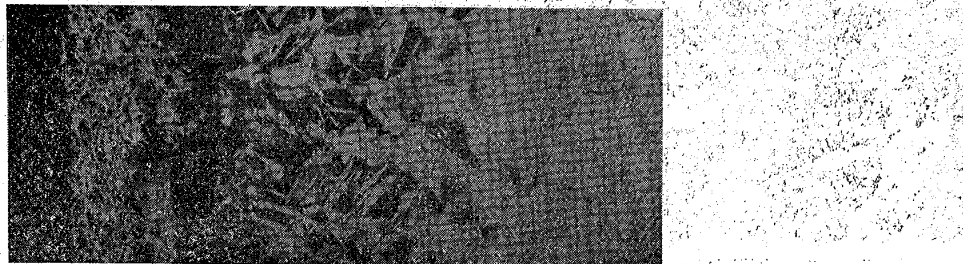


Fig 52. 40 時間窒化、爐中焼鈍、腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

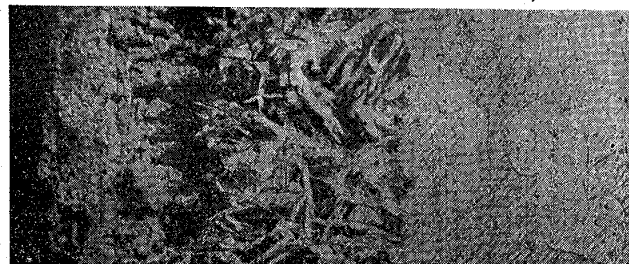


Fig 53. 42 時間窒化、爐中焼鈍、腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

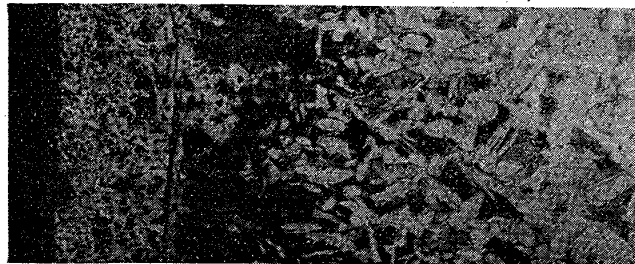


Fig 54. 44 時間窒化、爐中焼鈍、腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

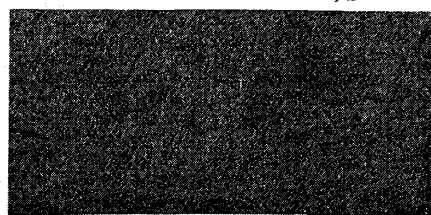


Fig 55. Fig. 54. の中心部
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

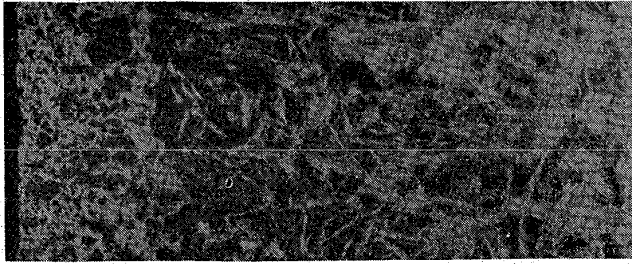


Fig 56. 46 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、HNO₃ + Picric Acid

× 1/2 × 150

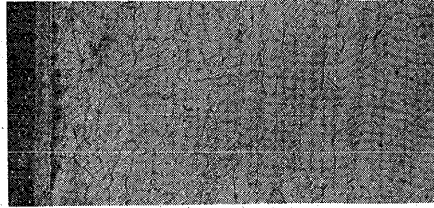


Fig 61. 4 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、HNO₃ + Picric Acid

× 1/2 × 150

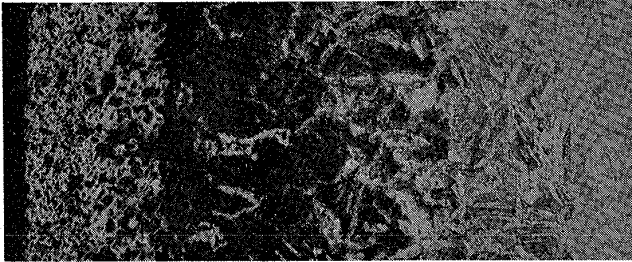


Fig 57. 48 時間窒化、爐中燒鈍、腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

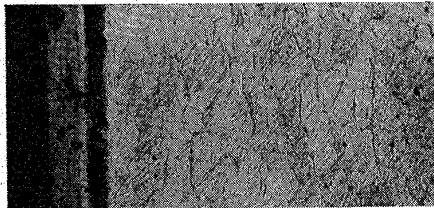


Fig 62. 6 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同 上

× 1/2 × 150

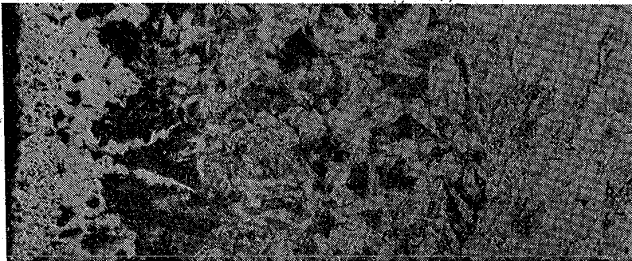


Fig 58. 50 時間窒化、爐中燒鈍、腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

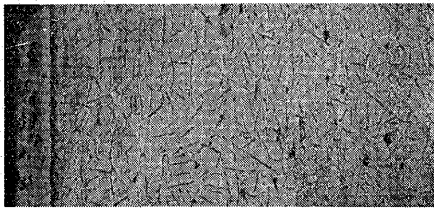


Fig 63. 8 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同 上

600°C に於ける Armco-Iron の
Ammonia に依る窒化狀況

× 1/2 × 150

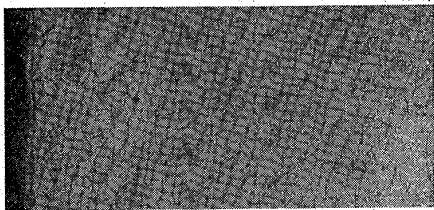


Fig 59. 1 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、HNO₃ + Picric Acid

× 1/2 × 150

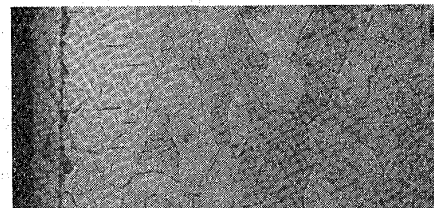


Fig 64. 10 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同 上

× 1/2 × 150

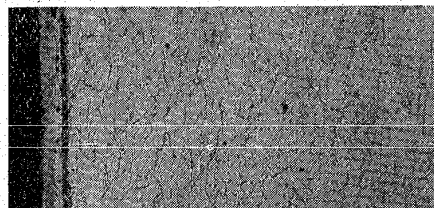


Fig 60. 2 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同 上

× 1/2 × 150

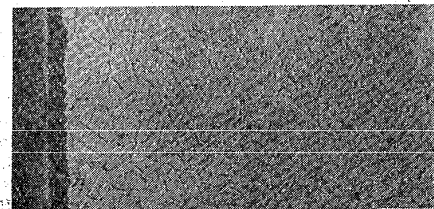


Fig 65. 12 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同 上

× 1/2 × 150

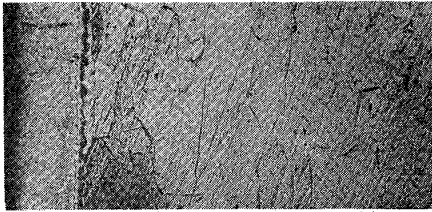


Fig 66. 14 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、HNO₃+Picric Acid

× 1/2 × 150

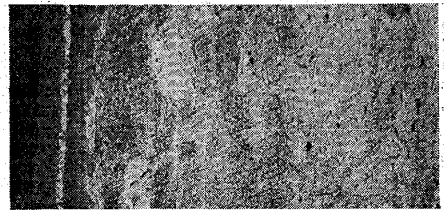


Fig 71. 22.5 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、HNO₃+Picric Acid

× 1/2 × 150

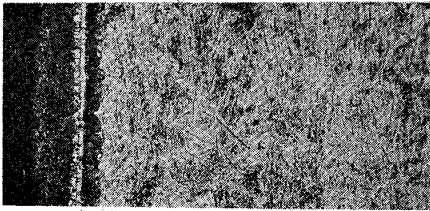


Fig 67. 16 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

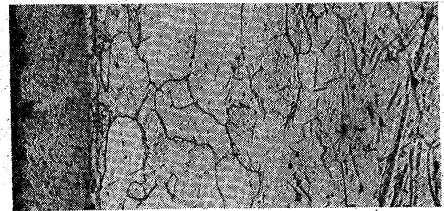


Fig 72. 24 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

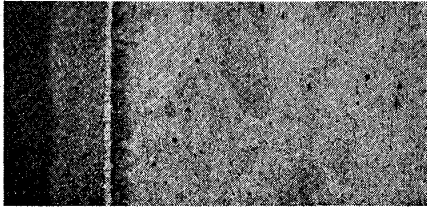


Fig 68. 18 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150



Fig 73. 26 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

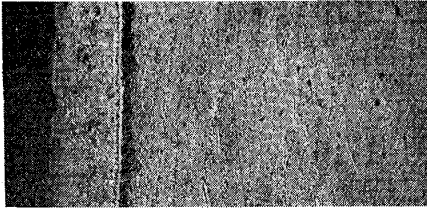


Fig 69. 20 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

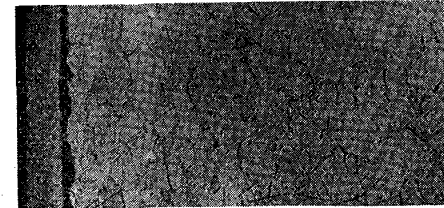


Fig 74. 28 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

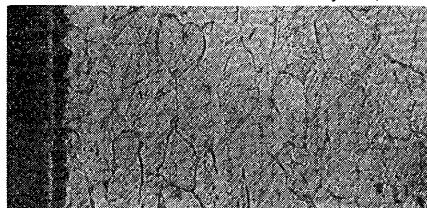


Fig 70. 22 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

× 1/2 × 150

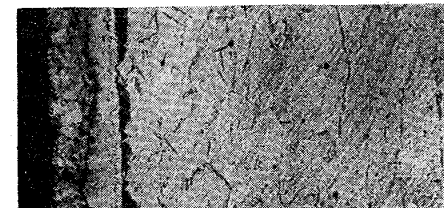


Fig 75. 30 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

$\times \frac{1}{2} \times 150$

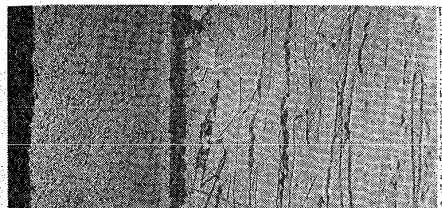


Fig 76. 32 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、 $\text{HNO}_3 + \text{Picric Acid}$

$\times \frac{1}{2} \times 150$

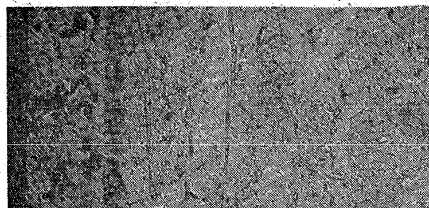


Fig 81. 42 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、 $\text{HNO}_3 + \text{Picric Acid}$

$\times \frac{1}{2} \times 150$

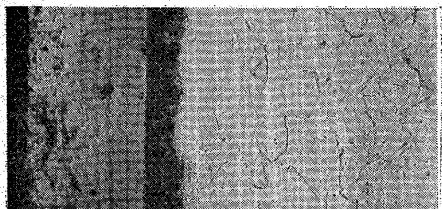


Fig 77. 34 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

$\times \frac{1}{2} \times 150$

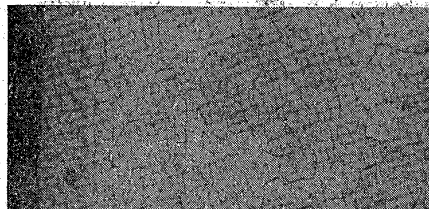


Fig 82. 44 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

$\times \frac{1}{2} \times 150$

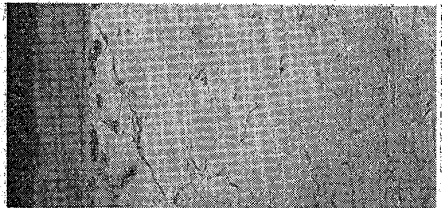


Fig 78. 36 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

$\times \frac{1}{2} \times 150$

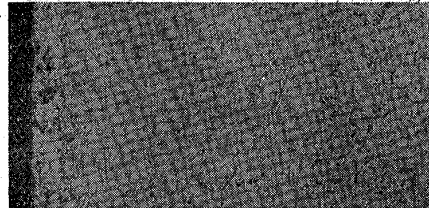


Fig 83. 46 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

$\times \frac{1}{2} \times 150$

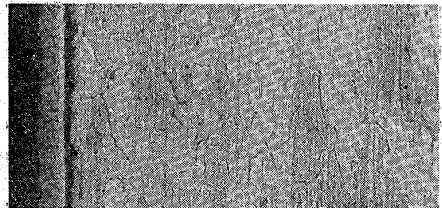


Fig 79. 38 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

$\times \frac{1}{2} \times 150$

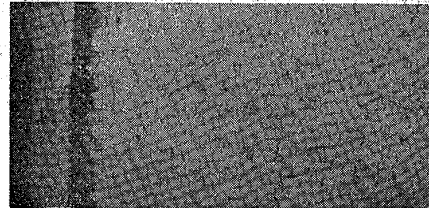


Fig 84. 48 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

$\times \frac{1}{2} \times 150$

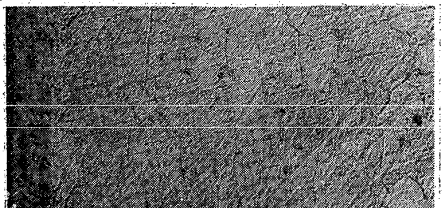


Fig 80. 40 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上

$\times \frac{1}{2} \times 150$

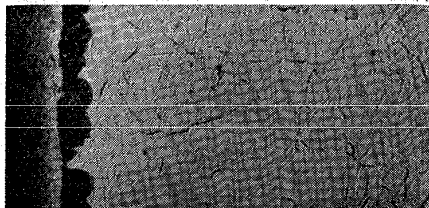


Fig 85. 50 時間窒化、爐中燒鈍
腐蝕液、同上