

セメンタイトの結晶構造に就て

(日本鐵鋼協會 第七回講演大會講演)

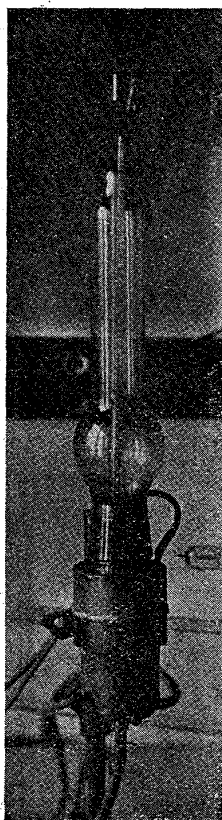
志村 繁 隆

I. 緒 言

セメンタイトは Mn を含むと鏡鐵結晶 (Spiegeleisenkristall) となり化學的に安定となる。

従つて前者が顯微鏡的結晶以上には成長せざるに反し、後者は相當の大きさに達し、諸種の X 線實驗に適する様になる。且 Mn と Fe とは互いに原子量が近似なるを以つて炭素含有量は兩者相等しいと考へられ、更に結晶構造も互いに殆んど等しい事が知られて居る。其他 1) Westgren と Phragmén, Wever 及び Polanyi 等に依つて夫々セメンタイトの格子常數も發表せられ Unit Cell 中には Fe_3C 分子が 4 個含まれて居る事も分つて居た。しかし、原子配列は勿論 Space Group も決定せられて居なかつた。

Fig 1
志村式金屬 X 線管球

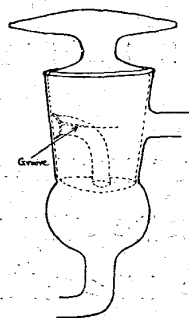


本實驗に於ては先づ Mn は格子常數に於ける微量の收縮以外にはセメンタイトの結晶構造に對する影響が無い事を確め、純粹セメンタイト粉末及び Spiegeleisenkristall の單一結晶を使用して、Bragg 法、Lane 法、Debye-Scherrer 法及び Seemann 法を適當に活用して、兩者の Space Group 及び原子配列を決定し、進んで鋼中に於ける炭素の状態を論じ鋼中よりセメンタイト析出の機構に及んだ。

II. 實驗裝置

Laue 法及び Bragg 法に對しては夫々 W 及び Mo 對陰極の Coolidge 管球を、Debye-Scherrer 法及び Seemann 法に對しては Hadding 及び著者の金屬 X 線管球 (Fig. 1) を Fe の對陰極で使用した。Hadding 管球の眞空度を調節するには、著者考案の溝入り特別コック (Fig.

Fig. 2
眞空調節コック



2) を用ひたが、頗る好結果を得た。又、著者設計の管球は眞空度の調節も不要で自己整流作用も有し、是又、優良なる成績を示した。

廻折の測定裝置に就ては Bragg 法には清水式電流計を付した X 線分光計に

著者が、種々改良を加へて使用し、寫眞法には、Siemens, アレス及び著者の X 線寫眞器を使用

1) Westgren. Jour. Ir. St. Inst. 103. (1921) p. 303.
Westgren & Lindh. Zft. f. Phys. Chem. 98. (1921) p. 181
Westgren & Phragmén. Jour. Ir. St. Inst. 105. (1922) p. 241
Wever. Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. f. Eisenforsch. (1921) 3 p. 45. ditto (1922) 4. p. 67.
Bain. Chem. Met. Eng. (1921) II. p. 657.

した。1) 著者設計のものは總ての X 線解析に適する Universal Spectrograph であつて精密度高く、確實性大に且調整法頗る容易であつて、完全に各外國品を凌いで優秀なる成績を示した。

III. 實驗試料

鏡鐵結晶は著者の研究室及び日本鋼管會社伏木工場で作つたものを使用した。著者は、低珪スウェーデン鉄、低灰木炭及びメルク製金屬 Mn をクリプトル爐で熔かし、緩冷却して求むる結晶を Shrinkage Cavity 中に生ぜしめた。其の化學成分は第 1 表の如し。

第 1 表

試料 番號	Fe	Mn	Si	C
著者製造の鏡鐵 結晶 (1925年)	56.59	36.33	.51	6.57
" (1926年)1.	57.14	35.84	.42	6.60
" (1926年)2.	62.86	30.16	.41	6.57
日本鋼管製造の 鏡鐵結晶	70.89	22.01	.61	6.39

純粹セメントイト粉末 2) は、低珪スウェーデン鉄を 700°C で 11 時間加熱し、真空中で稀硫酸に溶して得たる沈澱を順次、水、アルコール、エーテルで洗ひ、空氣中では分解するを以つて、エーテル中に蓄へた。かくして得たる沈澱は第 2 表に示す様な炭素含有量を示した。

第 2 表

試料番號	1	2	3	4	平均値
炭素含有量	6.50%	6.49%	6.45%	6.45%	6.50%

而して平均値 6.50% には是に 2, 3 の補正を加へれば理論上の値と一致する。

Debye-Scherrer 法に用ふる試料は以上の沈澱及び鏡鐵結晶の粉末を糊と共に粘つて直径 6 ミリの棒とし、表面にパラフィン塗つて分解を

防いだ。

IV. 實驗の結果

1. Bragg 法の結果：— Bragg 法には $M_0K\alpha_1$ (7076Å), $M_0K\alpha_2$ (7119Å) 及び $M_0K\beta_1$ (6308Å) を使用した。其の結果を要記すれば第 3 表、第 4 表に示すが如し。

第 3 表 Relative Intensities.

Order Plane	2	4	6	8	10	12
(001)	3.5	40.0	100.0	4.5	11.0	3.5
(100)	100	45	20	—	—	—
(010)	100	0	50	—	—	—

第 4 表 Lattice Constants.

Plane Radiation	Mean $1/n \sin\theta$	Lattice Constant
(001) { $M_0K \beta_1$ " α_1 " α_2	.04688	6.72 ₇ Å
	.05259	6.72 ₈ "
	.05289	6.73 ₀ "
(100) { " β_1 " α_1 " α_2	—	—
	.07854 .07904	4.50 ₄ " 4.50 ₄ "
(010) { " β_1 " α_1 " α_2	.06256	5.04 ₁ "
	.07025	5.03 ₆ "
	.07066	5.03 ₇ "

此處に { n は反射次數
 θ は反射角

以上の結果から鏡鐵結晶の格子常數を

$$a = 4.50_4 \text{Å}, b = 5.03_8 \text{Å}, c = 6.72_8 \text{Å}$$

と決定した。

2. Lane 法の結果：— 鏡鐵結晶は常に c 軸に直角な厚さ半ミリ以下の薄板状のものゝみなるに依り、Lane 寫眞は、X 線が c 軸に平行に撮つたものを基準として、a 及び b 軸の方向へ夫々 10° 位傾けたもの及び傾けたまゝで、c 軸のまわりを 15° 位づつ順次結晶を廻轉せしめたる位置のものを撮つた。是等の約 15 枚の Lane 寫眞より約 180 の原子面よりの Lane Spots を得た。

3. Debye-Scherrer 法の結果、：— Debye-Scherrer 法には $FeK\alpha$ (1.932Å) 及び $FeK\beta$ (1.753Å) を使用し、約 30 本のスペクトル線を得た。

1) 鐵と鋼 第 17 年第 12 號 p. 1255 寫眞 No. 3 & No. 4.

2) Arnold & Read. Jour. Chem. Soc. 65. (1894) p. 788.

Mylius, Förster & Schoene. Zit. f. Anorg. Chem. 13 (1896) p. 38.

此の結果からセメンタイトの格子常数は鏡鐵結晶の其より常に約・2%大なる事を知り、セメンタイトに對して、

$$a=4.51_3\text{\AA}, b=5.04_8\text{\AA}, c=6.74_1\text{\AA}$$

なる値を與へた。且兩者に對する總ての目的には

$$a=4.51\text{\AA}, b=5.04\text{\AA}, c=6.73\text{\AA}$$

なる格子常數を用ひて可なる事を知つた。

V. Space Group と原子配列

1. Space Group : — Lane 法及び Debye-Scherrer 法の結果からセメンタイトも鏡鐵結晶も共に Simple Orthorhombic Lattice Γ_0 に屬する事を知つた。其の結果として取り得べき Space Group は

C_{2v}^1 より C_{2v}^{10} までの 10 種

V^1 より V^4 までの 4 種

V_h^1 より V_h^{16} までの 16 種

の合計 30 種となる。次に Lane 法、Debye-Scherrer 法及び Bragg 法の結果から面指數中に 0 を含む面を利用する事に依つてセメンタイト及び鏡鐵結晶は共に、 V_h^{16} に屬する事を知つた。

2. Equivalent Positions に對する原子の配屬、Space Group V_h^{16} は

(a) $0, 1/4, 1/4; 0, 1/4, 3/4; 1/2, 3/4, 3/4; 1/2, 3/4, 1/4$

(b) $1/2, 1/4, 1/4; 1/2, 1/4, 3/4; 0, 3/4, 3/4; 0, 3/4, 1/4$

(c) $u, v, 0; \bar{u}, 1/2-v, 1/2; 1/2-u, v+1/2, 0; u+1/2, \bar{v}, 1/2$

(d) $x, y, z; \bar{x}, 1/2-y, z+1/2; 1/2-x, y+1/2, \bar{z}; x+1/2, \bar{y}, 1/2-z; \bar{x}, 1/2-y, 1/2-\bar{z}; x, y, \bar{z}; x+1/2, \bar{y}, z+1/2; 1/2-x, y+1/2, z$

なる 4 種類の equivalent positions を有する。一方セメンタイト及び鏡鐵結晶は各 unit cell の中に 4 個の分子を含有するを以つて equivalent positions に對する原子の配屬に對して 15 組の

possible cases を得る。此處で、各 equivalent positions に對する反射 X 線の振幅の Phase Factors を作り、是等を土臺にして、適當の面を使用して Structure Factors に依る批判をする。

3. (00*l*) 面に依る批判 :— 此の實驗に於ては [00*l*] 軸の方向に關しては parameter の數が最も少く、且 Bragg 法に依る data が最も豊富である。故に(00*l*)面に依る批判から出發するのが最良である。

著者は Fe 及び Mn 原子と炭素原子の廻析効果を 5:1 に取つた。そして前述 15 組の原子配屬の型に對する (00*l*) 面の structure factors を作つて Bragg 法の結果から、此の型を 3 possible cases までに減少せしめた。

4. (h00) 及び (0k0) 面に依る批判 :— 次に (h00) 及び (0k0) 面に對する Bragg 法の結果を用ひて前述の型を uniquely に決定した。即ち unit cell 内の原子配屬は次の如し。

4 個の炭素原子が equivalent positions(c') に 4 個の金屬(Fe 或は Mn) 原子が equivalent position (c) に 8 個の金屬(Fe 或は Mn) 原子が equivalent position (d) に、續いて此の unique type に對する (h00) 及び (0k0) 面の structure factors から全 parameters 即ち z, y, x, v, u, v', u' の値を決定した。

5. (h0*l*) 及び (02*l*) 面に依る批判 :— 以上で全 parameters の値は決定された譯けであるが各 parameters は或る値 p に對し、夫々 $p, 1/2-p, p+1/2, \bar{p}$ なる 4 つの equivalent values を有するを以つて前述の 7 つの parameters に就て、各、4 つの equivalent values

の中の何れであるかを決定する必要がある。

そこで、先づ (h0l) 及び (02l) 面に對する Lane 及び Debye-Scherrer 法の結果を用ひて其の目的の半を達した。

6, (hkl) 面に依る批判：一 更に (hkl) 面に對する Lane 及び Debye-Scherrer 法の結果を用ひて、終に全 parameters を次の如く uniquely に決定した、(Fig. 3 及び Fig. 4)

- z = .185
- y = .065
- x = .575
- v = .200
- u = .125
- v' = .395
- u' = .625

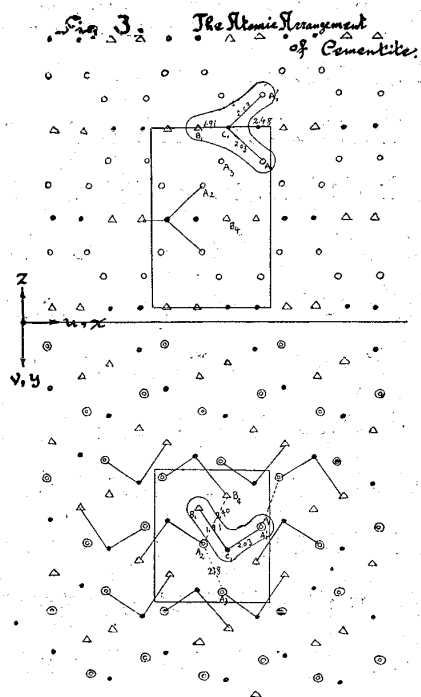
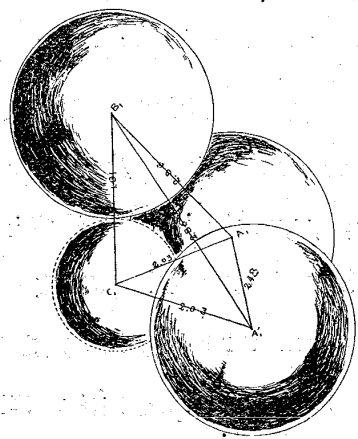


Fig. 4. The Atomic Arrangement of Cementite.



7. 原子配列に就て：一 かくして決定せられた原子配列から、セメントイト及び鏡鐵結晶は nonpolar に非ずして partially polar compound なる事及び鏡鐵結晶に於て Mn と置換せられる Fe は (d) に非ずして (e) equivalent positions のものであつて、此の置換に依つて配列が一層密になるために性質が安定にな

るといふ事が分つた。

以上の批判に當つては X 線 data と structure factors との關係ばかりでなく、原子配列の安定も考慮して進めて來た結果、兩方面から同時に、他よ

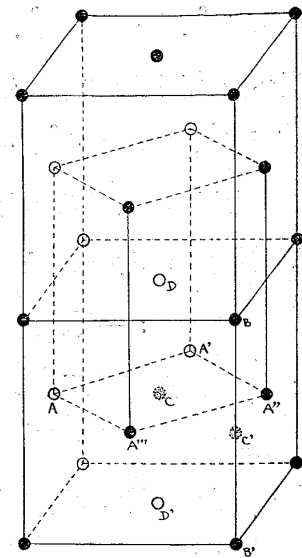
り段違ひに適合性の高い結論に到達した次第である。且此の原子配列は、セメントイト及び鏡鐵結晶の結晶發生状態及び物理的、化學的の諸性質の何れにも完全に適合して居る事が分つた。

VI. Fe-C 二元系に於ける炭素の状態に就て

1. オーステナイト中に於ける炭素の状態及びマルテンサイトからセメントイト析出の機構に就て。

A₁ 變態の機構に對する説¹⁾は多數あるが鐵の空間格子中に含まれる炭素原子の状態に就ては確

Fig. 5. The Space Lattice of γ -Iron Containing Carbon.



¹⁾ Mathews, Jour. Ir. St. Inst. 112. (1925) p. 299.
 Dowdell & Harder. Trans. Am. Soc. St. Treat. (1927) 11. p. 217.
 Honda Arch. f. Eis. hüt. u. 1. (1927) 28. p. 527.
 Honda & Sekito. Sci. Rep. Tohoku Imp. u. 17. (1928) p. 743.
 Jeffries. Trans. Am. Soc. St. Treat. 13. (1928) p. 369.
 Scheil. Arch. f. Eis. hüt. u. 2. (1928) 29. p. 375.
 Honda & Osawa. Sci. Rep. Tohoku Imp. u. 18. (1929) p. 47.
 Honda. Sci. Rep. Tohoku Imp. u. 18. (1929) p. 503.
 Scheil. Zft. f. Anorg. Chem. 183. (1929) p. 98.
 Kurdjumow & Sachs. Zft. f. Phys. 64. (1930) p. 325.

實な事は不明であつた。著者は前記の通りに決定したセメンタイトの原子配列を基礎として此の事を考へて見た。

オーステナイト中に於て、炭素原子(鐵の面心立方格子の體心に在りと考へらる)は Fig. 5 の A, A', A'', A''', D, D' の如き 6 つの equivalent な位置に在る鐵原子を從へ、tetragonal と考へた鐵の空間格子の軸率が 1.41 から減少するに從つて、是等の 6 個の鐵原子は次第に 2 種の群類に分れ 1.07 に近づくに至つて是等の群類は夫々 (c) 及び (d) なる equivalent positions に相應する事になる。且鐵格子の [110] 軸をセメンタイト格子の [001] 軸に取ると、極く僅かな變位を加へるだけで、セメンタイト配列と一致する。そして此の炭素原子は (d) に屬する 2 個と (c) に屬する 1 個の鐵原子と共にセメンタイト分子を形成して居ると考へる事が出来る。そこで炭素はオーステナイト中には neutral atom として、マルテンサイト中にはセメンタイトとして保有されて居るのだらうと云ふ事が想像される。一方鐵と炭素の最短原子間距離は

オーステナイトでは 1.81\AA

マルテンサイト及びフェライトでは、 $1.51\sim 1.43\text{\AA}$ である。故に今、炭素が neutral atom として含まれるとすれば鐵との最短距離は 1.86\AA であるから、此の方面からも、炭素はマルテンサイト及びフェライト中には neutral atom として保有せられ得ない事は明かである。

更に、オーステナイト中の状態に就て詳細に考へれば先づ鐵炭素原子間最短距離の見地から見ると、やはり炭素は neutral atom としては含有せられ得ない事になるが是は γ -鐵が炭素を含有

するために空間格子に distortion が起ると考へれば可なる譯で、此の事實は既に本多、Westgren¹⁾等に依つて確められて居る、且、此の distortion がセメンタイト生成を促進する事になる譯で、從つて鐵の一部が原子半径の大なる Mn と置換されて居る際の方が、セメンタイトが生じ易い事實とも一致し hyper-eutectoid steel に於てセメンタイトがオーステナイトから直接に析出する事實も首肯出来る次第である。

次にマルテサイト中に於ては、原子間距離の見地から炭素が neutral atom として保有せられ得ない事が確である(空間格子はオーステナイトの如く炭素含有に殆んど影響されない)と同時に、炭素とその近くの 3 つの鐵原子(前承)との配列状態は、セメンタイトの其に著く近似して居る即ち γ -鐵格子の [110] 軸をセメンタイトの [001] 軸に取れば極く僅かの變位を加へる事に依つてセメンタイト配列と一致する。且オーステナイトからマルテサイトに至るに從つた炭素を含んで居る爲めに起る空間格子の distortion は増大して、平衡を失つて、前述の如くして鐵空間格子の此處彼處に生じたセメンタイト的配列が互いに結合して、セメンタイト結晶として析出する次第である。故に、マルテサイトは炭素をセメンタイト的配列として保有して居ると結論出来る。

α 鐵に於ては鐵原子からの距離が餘りに少なるため空間格子の面心に炭素を保有する事は出来ない。しかし、溫度が昇るに従ひ格子は distort せられ、爲めに、微量の炭素はセメンタイト的配列として含有せられ得る事になる。此の量は 0° の

¹⁾ Sci. Rep. Tohoku Imp. u. 17. (1928) p. 743
Engineering. (1922) 113. 630.

時 zero で A₁ 點に至つても 0.3% に達するに過ぎない。

3. 鏡鐵結晶の構造：— (c) なる equivalent position に在る Fe が Mn で置換され、従つて、配列は強固になる。(Fig.3 及び Fig.4) 此の事は鏡鐵結晶がセメンタイトより化學的に安定な事の主なる原因の一つと考へられる。

VII. 總 括

1. セメンタイト及び鏡鐵結晶は Simple Orthorhombic lattice Γ_0 に屬し、Space Group は V_h^{16} なり。

2. 格子常數は

セメンタイト $a=4.51\text{\AA}, b=5.04\text{\AA}, c=6.74\text{\AA}$.

鏡鐵結晶 $a=4.50\text{\AA}, b=5.03\text{\AA}, c=6.72\text{\AA}$.

兩者に對し、總ての目的には

$a=4.51\text{\AA}, b=5.04\text{\AA}, c=6.73\text{\AA}$ を取る。

3. Unit Cell 中に於ける $4Fe_3C$ の配屬は、

4 個の炭素原子は equivalent positions (c') に

4 個の鐵原子は " " (c) に

8 個の鐵原子は " " (d) に配屬す。

且、parameters は鐵原子に對しては $u=0.125, v=0.200, x=0.575, y=0.065, z=0.185$ 炭素原子に對しては、 $u'=0.625, v'=0.395$ と決定した。但

し、炭素は其の廻折効果が鐵の如く大ではないので、其の parameters を X 線 data のみでは確實に決定する事が出来なかつた。そこで、原子位置の決定には、X 線 data と共に、原子配列の安定度も用ひた。

4. Equivalent positions (c) に在る Fe 原子は Mn と置換せられて鏡鐵結晶を生じ、此の置換は分子の安定度を高める事になる。

5. 炭素はオーステナイト中には neutral atom として含有されて居るが、オーステナイトがマルテンサイトに變化すると共に、鐵空間格子中に於て近くの鐵原子と共にセメンタイト的配列を取り常にセメンタイト結晶として析出するに至る。

α 鐵中には炭素は不安定な状態でセメンタイト的配列として、溫度上昇に従つて微量が含有せられ得るに過ぎず。本研究に當つて、終始御指導と御鞭撻を賜りたる恩師、俵、西川兩教授に深く感謝の意を表す。

[本稿は略説なり、原論文は "A Study on the Structure of Cementite." Jour. of the Faculty of Eng. Tokyo Imp. u. Vol. XX. No.1 (1931) に就き見らるべし。]

昭和7年4—5月中(八幡)製鐵所銑鋼生産高表

銑		鐵		鋼			鋼		材	
生産高	前月比較	1月以降累計	生産高	前月比較	1月以降累計	生産高	前月比較	1月以降累計	1月以降累計	
4月分66,475	+ 1,324	238,990	102,535	- 707	364,856	86,527	- 2,046	324,717		
5月分67,429	+ 954	306,419	116,526	+ 13,991	481,382	93,088	+ 6,561	417,805		

昭和7年3月中重要生産月報抜萃 (商工大臣官房統計課)

	3 月中	前 月	前 年 同 月	1 月 以 降 累 計	
				昭 和 7 年	昭 和 6 年
金	1,115,315	988,789	1,027,790	3,049,395	3,027,599
銀	13,752,477	12,510,551	13,439,029	38,649,477	40,292,283
銅	6,287,540	6,001,764	6,488,279	18,297,515	18,737,634
硫	5,482	4,944	4,461	15,599	13,061
石 黄 炭	2,409,531	2,087,815	2,312,114	6,770,672	6,732,153
石 油(原油)	217,678	205,077	267,817	645,542	766,241
セ ン ト	329,143	285,924	324,023	901,629	920,928
過 燐 酸 石 灰	110,400	99,027	81,672	301,654	221,640
硫 安	36,886	36,458	24,914	110,581	72,769