

7. 總 括

(1) 鋼の剪斷力は成分並に熱處理によつて、廣い範圍に變化するが 250°C~450°C で焼戻したものを除けば、抗張力とは次式で表はす關係に在る。

$$S=10+0.58R$$

茲で S=剪斷力 (kg/mm<sup>2</sup>)

R=抗張力 (kg/mm<sup>2</sup>)

此關係は鋼ばかりでなく眞鍮、銅の様な非鐵金屬、鑄鐵の様な極めて靱性に乏しい材料にも齊しく成立する。

(2) 鋼の剪斷力と抗張力との比は一定ではなく、成分及熱處理によつて 60~85% に亘つて變化するが、其變化

の様子は衝擊値の變化と極めてよく一致し、且此兩者の間には大體次式で示す關係がある。

$$\zeta_c=130(S/R-0.59)$$

但し 0.60<S/R<0.85

茲で  $\zeta_c$ =シャルピー衝擊値(kg-m/cm<sup>2</sup>)

(3) 以上二つの關係を利用すれば抗張力のみから、或は抗張力と衝擊値から、相當正確に剪斷力を推定することが出来る。

終りに臨み實驗の發表を許可された日本製鋼所並に指導鞭撻を賜つた改良課長黒川慶次郎氏に厚く感謝の意を表はすと共に、實驗の勞を煩した三田村勇吉、浦田正吉兩君の助力を謝する次第である。(以上)

熔融鐵合金の水素に對する表面張力に就て

本 多 顯 曜\*

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE OBERFLÄCHENSPIGUNG DER EISENLEGIERUNGEN GEGEN WASSERSTOFF.

Von Kenyo Honda.

Nach die von Cantor entwickelte Methode des maximalen Blasendruckes wurde die Oberflächenspannung von flüssigen Eisenlegierungen der Systeme Fe-C, Fe-P-C, Fe-Si-C, Fe-Mn-C und Fe-S-C gegen Wasserstoff ausgemessen. Es wurden schon einige Messungen an Eisen von Quincke, Drath und Krause vorher ausgeführt und die Ergebnisse veröffentlicht. Die Temperaturabhängigkeit ist aber damit nicht gut zu erfassen und der Einfluss von verschiedenen Elementen auf die Oberflächenspannung des Eisens wurde auch gar nicht bestimmt. Es sollte daher in meiner vorliegenden Arbeit hauptsächlich so erweitert werden, wie Kohlenstoff, Phosphor, Silizium, Mangan und Schwefel die Oberflächenspannung des Eisens beeinflussen und noch die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung der Eisenlegierungen festzustellen.

目 次

- I 緒 言
- II 測定方法
- III 測定装置
- IV 毛細管の準備
- V 毛細管の深さ
- VI 装置の檢定 (1)錫の測定 (2)鉛の測定 (3)銅の測定
- VII 熔融試料の密度測定 (1) 測定方法 (2) 測定に使用するタンマン、チューブの内容積の檢定 (3) タンマン、チューブの膨脹係數測定 (4) 密度測定結果 (a) 鐵-炭素系合金 (b) 鐵-磷-炭素系合金 (c) 鐵-珪素-炭素系合金 (d) 鐵-マンガン-炭素系合金 (e) 鐵-硫黃-炭素系合金
- VIII 鐵合金の表面張力測定 (1) 鐵-炭素系合金 (Fe-C) (i) 試料の準備 (ii) 測定結果 (2) 鐵-磷-炭素系合金 (Fe-P-C) (i) 試料の準備 (ii) 測定結果 (3) 鐵-珪素-炭素系合金 (Fe-Si-C) (i) 試料の準備 (ii) 測定結果 (4) 鐵-マンガン-炭素系合金 (Fe-Mn-C) (i) 試料の準備 (ii) 測定結果 (5) 鐵-硫黃-炭素系合金 (Fe-S-C) (i) 試料の準備 (ii) 測定結果 (6) 鐵-珪素-炭素系合金の補足的測定
- IX 測定結果に對する瓦斯の影響 (1) 水蒸氣の影響 (2) 酸素の影響 (3) 水素の影響
- X 測定結果に對する二、三の考察
- XI 總 括

I. 緒 言

液體の表面張力は、液體の種々の性質に密接な關係を有するもので、物理的恒數として極めて重要なものであるが吾々金屬工業者にとりても、熔融金屬の表面張力は種々の意味に於て重要な性質と考へられる。

\* 熊本高等工學校

例へば鑄造作業に於て、其の難易に對しては主として原料金屬の内部摩擦 (Innere Reibung) 即ち粘性 (Zähigkeit oder Viskosität) が關係するものと論ずる人が多い然し粘性のみが決定的に其難易を左右するものとするのは實は當を得てゐない。粘性元より鑄造に對して極めて重要な性質である事は云ふ迄もないが、然し假令粘性大でありても、適當の鑄込溫度さへ保たしむれば、寸法の小さい鑄物と雖も鑄造決して不可能ではない。勿論粘性大なる金屬に對しては鑄込に要する時間が比較的長くかゝるが、之とて前述の通り、鑄込溫度を適當に高からしめる様にすれば其の困難を除く事が出来るのである、只高い鑄込溫度に於て操作する事より來る成品の組織上に對する影響は何うしても免れる事が出来ない。然るに鑄造に對する表面張力の影響は全く趣を異にし、鑄物表面の形に關係がある。表面に於て曲率半徑の比較的小なる部分を有する様な鑄物に於ては、鑄造作業を満足に行ひ得るか何うかは一つに原料たる熔融金屬の表面張力の大小に關係するものである。鑄物表面の形(勿論曲率半徑の大小に關し)及原料たる熔融金屬の表面張力の如何によりては鑄造作業を全く不可能ならしむる場合も起り得る譯でありて、表面張力こそ鑄造作業にとりて第一に考慮すべき重要な性質として差支ないと思ふ。尙蠟付作業或は鐵板の亞鉛引の如く總て熔融金屬を以て表面被覆を施す場合等の作業に於ても、矢張此表面張力が最も重要な關係を有して居る。他金屬に對する水銀の如く例外もあるが、熔融金屬は一般にその凝集力 (Kohäsionskraft) 大なる爲に他の物質に對し附着し悪く、且凝集力大なるもの程其性質甚しい。又凝集力大なるもの程表面張力大なる以上、表面張力の大小が之等の作業に對しても極めて重要な性質である。著者は文部省在外研究員として昭和4年渡歐、爾來約2年間獨逸に滞在したが其間約8ヶ月を費してドレスラウ工科大学教授ザウエルワルド (Sauerwald) 博士の指導を受けて實驗をなし、幸に熔融鐵合金の對水素表面張力の測定に着手する事が出来た。當時短時日でありた爲に遺憾ながら只鐵-炭素系合金の測定を終了し得たのみであつたが、歸朝後母校九州帝國大學工學部冶金學教室に於て本測定の延長に關し多大の便宜を與へられ、更に Fe-P-C 系、Fe-Si-C 系、Fe-Mn-C 系及 Fe-S-C 系の各系合金の表面張力測定を續行し、豫定の研究を完了する事が出来たのは此上もない仕合とする處である。元來熔融金屬の表面張力の測定に關する實驗は既に多數に上りて居

るが然し其の多くは非鐵金屬に對してであつて、鐵に關するものは只二、三の研究報告あるのみに過ぎない様である。即ち或る鑄鐵に關する處のクインケ (Quincke)<sup>1)</sup> の發表、同じく或る鑄鐵に關するドラート (Drath)<sup>2)</sup> の發表及ドラートの使用せるものと同じ鑄鐵及或磷鐵とトーマス銑に關するクラウゼ (Krause)<sup>3)</sup> の研究の三つで、之以外には見當らない様である。クインケは試料の組成及測定溫度に關しては明記する處なく、只熔融狀態に於ける一般鑄鐵の表面張力に對し 949.7~997 dyn/cm と云ふ概略の値を發表して居るに過ぎない。又ドラート及クラウゼの兩氏は何れも

C%	Si%	P%	Mn%	S%
3.32	2.76	0.492	0.56	0.126

なる組成の鑄鐵に對して稍精密な測定を行つて居るが、兩氏の測定結果を比較して見ると、値も可成相違して居るが、特に目につく事は溫度に對する關係である。ドラートの結果に依れば、溫度係數の符號は負で、又クラウゼの結果に依れば正でありて、全く反對である。即ちドラートの測定では溫度上昇と共に表面張力が低下し、クラウゼの場合では溫度上昇と共に増大する結果を與へた。クインケの發表は既に古いものがあるが、ドラート及クラウゼのものは何れも最近の發表で、兩氏は別々に測定を行つたのであるが然し兩者共著者の恩師ザウエルワルド教授の指導の下に、大體同じ方法で、測定を行ひ、且試料たる鑄鐵は上述の通り全く同じ組成のものを使用したるに拘はらず、結果に於てかなりの相違もあるし、殊に上述の様な矛盾がある。尙又兩氏の研究では、含有元素が鐵の表面張力に對して如何なる影響を與へるかと云ふ點に關しては、未だ聊かもうかがい知る事が出来ない。尙クラウゼの測定を行つた磷鐵及トーマス銑は

	C%	Si%	Mn%	P%	S%
トーマス銑	3.52	0.65	2.10	1.60	0.113
磷鐵	1.40	1.27	0.29	7.44	—

なる組成を有するものでありて、氏の測定に依れば、之等の鐵に於ても其表面張力は同様に溫度上昇と共に増大する結果を與へて居る。然るに其組成を見るに、磷以外の元素含有量は兩者著しく相違し、從て折角の測定ではあるが、只之丈では磷を初め他の含有元素の影響は矢張明かにする事が出来ないのである。斯様な譯で、著者は更に之を延

<sup>1)</sup> Quincke: Pogg. Ann., 138 (1869), 141.

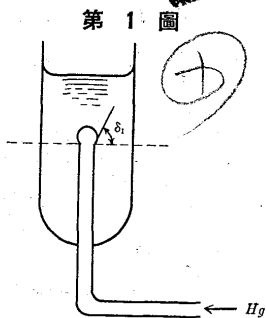
<sup>2)</sup> Drath: Z. f. anorg. u. allg. Chem., Bd. 162 (1927), 301

<sup>3)</sup> Krause: Z. f. anorg. u. allg. Chem., Bd. 18 (1929), S. 353

長し、今少しく組織的の測定を行て、第一に鑄鐵は勿論であるが、其他の一般の鐵類に於ても、其含有元素として最も普通に考慮される  $C, P, Si, Mn$  及  $S$  が、鐵の表面張力に對して、如何なる影響を與へるものか、又第二に之等鐵合金の表面張力の溫度係數に就いては正負何れが正しいか、之等の事項を調査し確めたい希望で本實驗を行つたものである。但し此處に注意して置き度い事は、次に述べる通り測定方法の性質上常に測定に對して瓦斯を使用する必要があるが、ドラートは嘗て窒素を試用した經驗があり又同じくザウエルワルド教授の所でアルゴンが試用された經驗もある。然し何れの場合も成績面白からず唯水素に依りてのみ鐵の表面張力測定に成功した歴史がある。從て著者も亦本實驗に於ては、總て水素を使用し之等鐵合金の表面張力を測定したるが故に、本實驗の測定結果は何れも水素に對する表面張力である事は云ふ迄もない。

## II. 測定方法

著者が測定に使用した方法は、熔融に對する電氣爐其他装置の枝葉の點に於ては幾分の相違はあるが、大體ドラート及クラウゼの使用した方法と同様である。此方法はカントール (Cantor)<sup>1)</sup> の完成にかゝる瓦斯泡最高壓力に依る方法 (Methode des maximalen Blasendruckes) である。即ち液體中に垂直に挿入せる毛細管に對し、瓦斯を送り徐々に其壓力を高からしむれば、此毛細管口の周縁に働く表面張力に打ち勝つ一定の瓦斯泡最高壓力に到達して、管口より瓦斯泡を吹き出すが、管口が合理的に準備されてさへ居れば、當然此瓦斯泡最高壓力は一定である。從て此最高壓力を測定し、夫で以て表面張力を算出する方法である。尤も此方法を最初に試みたのはシモン (Simon) 氏であるが、然し同氏の方法には尙幾多の缺點があると云ふので、カントール氏が之に改善を加へて、本方法の基礎を作り上げたのである。カントールの最初の實驗では、第1圖に示す如く液中の毛細管に水銀を送り、管口より水銀粒を押し出し管口に働く種々の力の釣合から表面張力を算出する式を誘導して居る。毛細管は管口極めて薄く鋭きものを使用し角  $\delta_1$



は  $90^\circ$  よりも僅に小なるものとして計算して居る。此水銀に換ふるに瓦斯を以てするも何等差支なく後同氏は瓦斯を使用する事として、瓦斯泡最高壓力による本方法の基礎を作り上げたのである。然しカントールの算式は後フライステル (Feustel)<sup>1)</sup> 氏次でシュレーディンガー (Schrödinger)<sup>2)</sup> 氏に依りて改善せられ爾來シュレーディンガー氏の算式

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

$\alpha$  = 表面張力  $P$  = 最高壓力 (瓦斯泡最高壓力より試料の靜力學的壓力を減じたるもの)  $r$  = 毛細管口の半径  $d$  = 液體の密度

が一般に認められて居るが、根本に於てはカントールのものと何等變りはない。 $P$  の最高壓力と云ふのは瓦斯泡最高壓力より試料中の毛細管の深さに相當する試料の靜力學的壓力を減じたるものである。元來管口に於て瓦斯泡を作らしむる時、瓦斯泡の壓力が最大に到達したる時の平衡の條件は、管口が理想的のものであれば、瓦斯泡は半球なるが故に一般的に

$$2\pi r \alpha = \pi r^2 P \quad \alpha = P \cdot r / 2$$

となすを得べきも、然し重さのある液中に於て瓦斯泡を作らしむるが故に補正の必要を生じ、上記のシュレーディンガー氏の式の如き算式が得られる譯であるが、假りに括弧内の部分を省略して計算するも、著者の測定範圍に於ては僅かに 0.5% 以内の誤差を生ずるに過ぎず。從て計算には常に

$$\alpha = 980(P \cdot D / 4) \quad \alpha = \text{表面張力 (dyn/cm)}$$

$$p = \text{最高壓力 (水柱 cm)} \quad D = \text{毛細管切口の外徑 (cm)}$$

を使用する事とした。

さて本方法による表面張力測定の本體は要するに此最高壓力  $P$  の決定であるが、壓力計に於ては毛細管切口の周縁に働く表面張力に打ち勝つ丈の瓦斯壓力、所謂計算に必要な最高壓力  $P$  に加ふるに、毛細管の試料中に於ける深さに相當する液體の靜力學的壓力が當然現れて来る。即ち此兩者に打勝つ丈の瓦斯泡最高壓力に到達せざれば、瓦斯泡を吹き出し得ざる事は明である。從て壓力計に現はれた瓦斯泡最高壓力から試料の靜力學的壓力を減じ去りて所要の最高壓力  $P$  を得べき事は云ふ迄もない。毛細管口に於て瓦斯泡を吹き出せば、壓力計に於ては勿論一時的に約水柱 10~15 mm に相當する壓力丈低下するが、再び上昇して最

<sup>1)</sup> Cantor; Ann. d. Phys., Bd. 283 (1892), 399.

<sup>1)</sup> Feustel; Ann. d. Phys., Bd. 321 (1905), 68

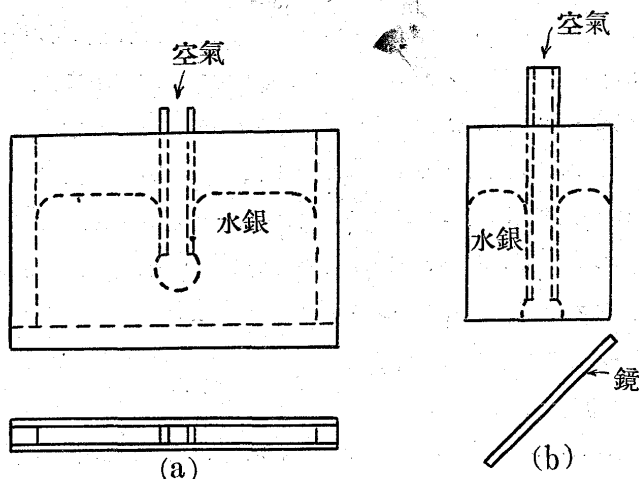
<sup>2)</sup> Schrödinger; Ann. d. Phys., Bd. 46 (1915), 413

高に到達し、瓦斯泡の吹出しを繰り返す。此瓦斯泡最高壓力は熔融金屬の酸化を充分に防ぎ、且合理的に準備された管口を有する毛細管を使用すれば一定である。然し鐵は素より極めて酸化し易く、又一方毛細管切口の試料中の炭素其他に依る還元も起り易く、従て遺憾ながら常に一定の讀みを得る事の出来る場合は比較的少く、屢幾分の開きがあるが、然し其差は概して數mmに過ぎず10mmに達する事は少い。勿論之は好都合に進行した場合でありて、若し準備及操作に於て遺憾な點でもあれば、著しく高壓を興ふるも瓦斯泡を吹き出さず失敗に終る場合もある。壓力計の讀みは常に3~10回の見當でとり、其平均を採用する事とした。瓦斯泡最高壓力は勿論瓦斯を送る速度には無關係である。正確を期する點から云へば出来る丈緩慢な方がよい。然し熔融金屬中に極めて薄き石英毛細管を挿入しての測定であるから、事情の許す限り、迅速に行はなければ、毛細管の軟化又は侵蝕の恐れがある。従て約5~10秒毎に瓦斯泡吹き出しを繰り返す程度に調節を行つた、さて此毛細管に送る加壓瓦斯及試料の酸化を防ぐ爲に爐内に送る保護瓦斯として水素を使用したるが故に、著者の本實驗に於ける測定結果は何れも水素に對する表面張力である事は前に述べた通りである。

次に毛細管切口の直徑Dに對しては、管壁を濡らす液體に於ては内徑を使用し、濡らさざる液體に於ては外徑を使用すべきである事に就て一言しなければならぬ。管壁を濡らす液體内に於ては切口内縁に於て瓦斯泡を作り、濡らさざる液體内に於ては外縁に於て瓦斯泡を作るが故に、夫々内徑或は外徑を使用する事として區別すべきである。ザウエルワルド教授が最初ドラート氏と共に水の表面張力を測定した當時勿論内徑を使用して、極めて満足な結果を得る事が出来た。種々の方法に依りて測定され既に發表されて居る一般周知の値と比較するに、極めてよく一致して居る。然るに水銀の場合に於ては結果が甚だ面白くなかつた。<sup>1)</sup> 其處で誰しも想像する事であらうと思はれるが、ザウエルワルド教授は水銀の如く管壁を濡らさざる液體中に於ては、多分切口外縁に於て瓦斯泡を形成するならんと云ふ想像のもとに、外徑を使用して計算して見た處、之亦他の測定者の値と極めてよく一致する事を確めた。然し此事柄は勿論一應實驗的に確める必要がある。従て同氏等は次

の如き方法を以て其眞なる事を確めた<sup>1)</sup>。第2圖(a)に示す如く硝子板を以て作った極めて狭い入物の中に水銀を入れ、此中に2枚の同じく薄き硝子板を挿入して一種の管形を形成せしめ、之に空氣を送りて、其下口に於て徐々に空氣泡を作らしむれば、其境界は明かに下口外縁に於て居る。又(b)の如く平かな且薄き底を有する硝子器に水銀を

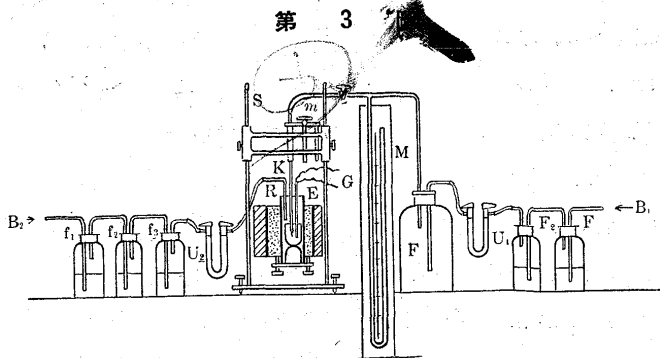
第 2 圖



入れ、圖の如く硝子管を底の近く迄挿入し徐々に空氣を送れば、同じく外縁に於て空氣泡を形成する事を明かに觀取する事が出来る。斯様な譯で、一般に熔融金屬に對しても其外徑を使用すべきであると論じて居るが、誠に當然の事と思はれる。

### III. 測定装置

測定に使用せる装置は第3圖に示す通りである。Kは外徑約6mm位の透明石英管で、其先端約1cm位が毛細管を形作りて居る。此石英管を臺Sにとりつけ、試料中に垂直に挿入する。加壓瓦斯は水素瓶B<sub>1</sub>より送るが、勿論洗滌したる後、一時大型硝子瓶Fに集めて、壓力を平均せ



<sup>1)</sup> Sauerwald u. Drath: Z. f. anorg. u. allg. Chem., Bd. 154 (1926), 79

<sup>1)</sup> Sauerwald u. Drath: Z. f. anorg. u. allg. Chem., Bd. 162 (1927), 301

しめ、然る後毛細管に送る。壓力計 M は此加壓瓦斯の壓力即ち瓦斯泡最高壓力を讀む爲のものである。R は保護瓦斯に對する誘導管で、普通の石英管を使用した。保護瓦斯は水素瓶 B<sub>2</sub> より供給され、洗滌の上 R に送られる。加壓瓦斯及保護瓦斯として水素を使用する所以は勿論假令酸化物が成生されとも直に之を還元し測定を可能ならしむる爲である。前にも述べた通りザウエルワルド教授の所で之等の瓦斯に對して窒素及アルゴンを試用したる歴史がある。即ちドラートが鐵の測定を行た當時先づ最初窒素を試用したるに、毛細管挿入の際其接觸點の決定に困難を感じ且壓力計の讀みが著しく不定であつた爲、遂に不成功に終り、從て水素を使用したと云ふ記録があるが、之は恐らく水素が試料の焼減りを伴ふが爲に、最初窒素を試みに使用したものと思はれる。又後同教室に於て更にアルゴンも試みに使用された實例がある。尤も之は高價なる爲か水素と等量に混合したものを使用して居るが、矢張失敗に終りて居るのである。何故に之等の瓦斯が成績不良であつたか、其理由に對しては恐らく酸化に歸因するものと想像されると云ふ事のみで、別に詳細の記録はない。瓦斯の洗滌は中々困難な問題であるし、且窒素にしても亦アルゴンにしても還元瓦斯でない以上矢張不成功の原因は酸化にあるものとも思はれる。斯様な理由でドラート及クラウゼは共に鐵の測定に水素を使用して居り、著者に於ても勿論同様の理由で水素を使用したのである。さて加壓及保護の兩瓦斯共に示す様に酸素、碳酸瓦斯及水分の洗滌除去を行ふ事としたが、碳酸瓦斯の如きは試料を酸化するのみならず、試料の含炭量を増加せしむる恐あり、之を除去する事は特に必要である。第3圖に於て f<sub>1</sub> はピロガロール溶液でありて、保護瓦斯中の酸素の洗滌に對するもの F<sub>1</sub> 及 f<sub>2</sub> 中の苛性加里溶液は夫々加壓瓦斯及保護瓦斯中に於ける碳酸瓦斯洗滌に對するもの、又 F<sub>2</sub> 及 f<sub>3</sub> 中の無水硫酸は勿論兩者の水分除去に對するものである。尙水分の除去を出来る支行はしむる爲に、夫々 U<sub>1</sub> 及 U<sub>2</sub> なる無水磷酸 U 字管を使用した。加壓瓦斯の使用量は極めて少量なるが爲に、ブレスラウに於ては酸素の洗滌を省略したるも、後九大に於ける測定に於ては矢張ピロガロール溶液を以て洗滌し使用する事とした。E は試料の溫度測定用熱電對 (Platin-Platinrhodium Element) に對する石英保護管である。

次に臺 S であるが、之はジーベ (Siebe)<sup>1)</sup> 氏が膨脹に依

りて、熔融金屬及合金の密度を測定した當時初めて考案し使用した装置で、上部の枠全體を上下する事に依りて、毛細管の大體の高さを調節する事が出来るが、尙小圓板 m に固定せる下部螺旋の刻みを 1mm にし、小圓板 m の全圓周は 100 等分してあるから、此 m を一廻轉する事に依りて枠に附屬する III の如き形をなせる部分は石英毛細管 K と共に丁度 1mm 丈上下せしむる事を得るし、尙又 m の廻轉を加減する事に依りて 1/100mm の精密度を以て、毛細管の位置を更に精密に上下し調節する事が出来る。從て今徐々に瓦斯を毛細管に送りながら、枠全體を下げて、毛細管切口を試料表面に接近せしめ置き、然る後 m を廻轉する事に依りて徐々に毛細管を下降せしむれば、毛細管口が試料表面に接觸する瞬間に瓦斯壓力が急激に上昇するが、此壓力計に於ける急激なる壓力上昇に依りて、正確に接觸點を決定する事が出来、又夫より幾 mm にても自由に然も上述の様な精密度を以て毛細管を液體中に挿入せしむる事が出来る。斯くして測定時に於ける毛細管の試料中の深さは正確に決定する事が出来るのである。接觸點決定に斯様な方法を採用するのに對し壓力計 M は水柱式のものの方が便利である。水銀壓力計を使用する時には壓力上昇に對する讀みの變化が自然水柱式のものよりも緩慢で、斯様にして接觸點を決定する事が著しく困難である。尙目盛を讀むにしても水柱壓力計は水銀のものに比較して、大約其 1/10 の誤差の精密度を以て讀み得る利益がある。從て壓力計 M は水柱式のものを使用した。勿論保護瓦斯として多量の水素を使用するが故に、本壓力計より來る水分の試料に對する酸化は充分に防ぐ事が出来るが、此點に關しては尙後に述べる事とする。

次に熔融に對しては抵抗線爐とタンマン爐との兩者を使用した。最初装置の檢定を行はなければならぬので、目的の鐵合金の測定に入る前に、先 錫、鉛及銅の表面張力の測定を行つた。此錫と鉛は熔融點低き爲其熔融に對してはニクロム抵抗線爐を使用した。即ち約 30mm の内徑を有し、下端を熔融密閉したる石英管を爐中に垂直に立て、其内部には石英坩堝を備へ、試料熔融にあて、該石英管の上端は 3 個の小孔を有する雲母板を水硝子に依り密着せしめて塞ぐ事とした。之等の小孔は中央のものが毛細管挿入に對するものである。他は熱電對保護管及保護瓦斯誘導管に對するものである。又銅及目的の鐵合金に對しては何れも熔融に高溫度を要し、殊に鐵の場合には 1,500°C 近くに上るを以

<sup>1)</sup> Siebe: Z. Metallkunde, Bd. 14 (1922), 329

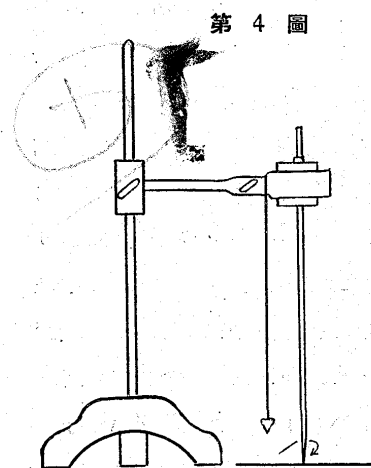
て、此兩者に對してはタンマン爐を使用した、之に對しては内部炭素管の下端にアスベスト板を水硝子で以て密着せしめ、尙其上に鐵板をあてがひ、螺旋で以て充分に之を押しつけ、該炭素管下端の完全な密閉を行つた。炭素管の上端は矢張前と同様に雲母板で以て塞ぎ、毛細管其他の挿入に對し小孔を準備した。尙試料熔融に對しては銅の場合には石英坩堝を又鐵合金の場合には礬土坩堝及タンマン・チューブを使用した。

#### IV. 毛細管の準備

毛細管は外徑約 4~6mm 厚さ約 1mm 程度の透明石英管の一端を酸水素焰にて熱し、迅速に之を引き伸して作るが、勿論之を適當の長さで切斷し、其切口に對して合理的の準備を施さなければならぬ。酸水素焰と云ふも、酸素さへ使用すれば、普通の燃料瓦斯を使用して充分である。毛細管は切口に於ける管壁の厚さ極めて薄く且鋭きものが、本測定方法を使用する上に於て、合理的である事は前に述べて置いた。尙毛細管の切口面が圓形で、管壁に對して正確に直角をなし、且正しき平面でありて決して斜でありてはならない事、其外縁が鋭く且凹凸を有しない事及管壁の厚さが各部分一樣なる事等の條件を具備すべき必要がある之等の點さへ満足するものであれば、管口の外徑の大小は全く自由であるべき筈であり、又切口に於ける管壁も勿論薄きもの程可なる事は云ふ迄もないが、然し多少の厚薄の差あるも何等差支ない筈である。然しながら如何なる測定に於ても同様であるが、實際測定を行ふ場合に要領よく然も出来る丈正確な結果を得るのには、理論以外に種々考慮すべき重要な點が澤山にあるものである。本測定に於ても毛細管の寸法に制限のあるべき筈はないが、上述の様理論以外の種々の點から適當の範圍がある様である。例へばドラート氏は其測定に於て銅及其合金を除く一般非鐵金屬に對して切口に於ける厚さ約 0.02~0.045mm と云ふ程度の薄きもので外徑約 0.4~0.5mm 程度のものが最も良結果を與へる事を確めて居る。然し銅及鐵に於ては測定温度高きが爲に斯くの如く薄きものは到底使用するに堪へない従て著者は厚さを大體に於て 0.04~0.1mm 程度に増し、且約 0.5~1mm の外徑を有するものを使用する事とした。厚さは素より薄き程いゝが、測定中軟化を防ぐ必要があり従て上述の程度のものでないと測定温度に堪へる事が出来ない。又切口外徑は次の様な事情から自然其寸法に適當の

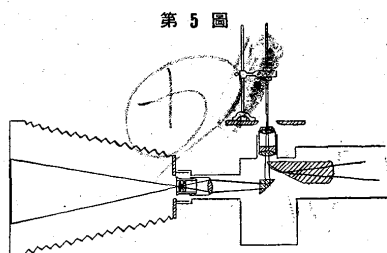
範圍を生じて来る。即ち切斷した毛細管切口の研磨に對し著者の採用した方法は、其性質上細き毛細管程合理的の切口を與へ易く、太きもの程困難である。太きもの程研磨の際其切口面が斜に且不規則になり易い。實際測定を行つて見ると太きものは成績不良なるものが多い。著者の使用せる石英管に於ては、引伸した毛細管の部分の長さに於て大約 1cm 切口外徑に於て約 1mm 位の寸法を與へる見當で切斷すれば、後に述べる一切の準備を施して、大抵出來上り上述の様な範圍の寸法の切口を得る事が出來た。但し比較的太く従て管壁比較的厚き毛細管に對しては、夫に應じて弗化水素に依る腐蝕を比較的長く行ふ等の手加減を要すべき事は勿論である。次に石英管を引伸す際毛細管に正しい圓形を與へる事は困難であるが、大體圓形に近きものでさへあれば決して認め得べき誤差は與へるものでないと確信して居る。如何となれば、切口の各部分の外徑の平均を以てすれば、後に述べる水銀による檢定に於て常に良好の結果を與へるからである。

さて切斷した毛細管切口に對する準備であるが、其切口面に對し管壁に直角な且正しい平面を與へる爲に、第一に切口の研磨が必要である。適當な機械的研磨装置があれば好都合であるが、極めて破損し易き毛細管の事であるから斯様な装置を作る事は甚だむづかしい問題で、止むを得ず



著者は次の様な方法を用いた。先づ毛細管を幾分でも丈夫にする爲に、管口内に少量の蠟をとかし込で充填し、第4圖に示す如く石英管の太さよりも僅かに大なる穴を開けたコルクに吊るし、毛細管切口が下の研磨紙に辛じて觸れる程度にする。石英管は錘線に依りて出来る丈垂直に保ち、徐々に廻轉しながら研磨する。研磨紙としては 0000 或は 000 を使用した。研磨は極めて徐々に行はなければならぬが、磨滅した丈では切口殊に外縁は勿論平滑でないから、研磨後稀釋した弗化水素酸の中に切口をしたし、矢張垂直の位置を保たしめながら、徐々に廻轉して腐蝕を行ひ、切口殊に外縁を平滑ならしめる必要がある。石英管は支持臺にとりつけた小型の水車が電動機を利用し、垂直の位置に於て

徐々に廻轉せしむる様にした。腐蝕を終れば、クロ、ホル



第 5 圖

ムを以て管口内の蠟を完全に溶し去り、洗滌して然る後完全に乾燥せしめなければならぬ次に表面張力の計算に必要な切口の外徑を

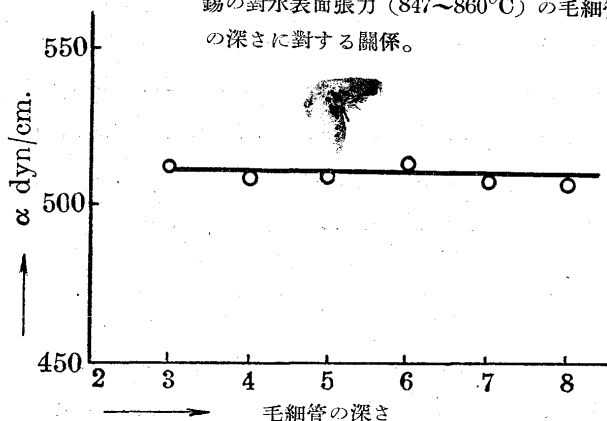
測定する必要がある。此測定には金屬寫眞顯微鏡を使用した。對物レンズが上方に向いて居る横置式顯微鏡が便利である。第5圖に示す如く、對物レンズの上方の臺上に載る様な小型の支持臺を使用し、之に矢張垂直の位置に石英管を固定せしめ、焦點を合せてピント硝子の上に像を現はし、種々の方向に於て數ヶ所外徑を測定し其平均をとるのである。勿論切口の眞の外徑を計算するには、此場合に於ける正確な擴大率を必要とするが、夫には一般に用ひられる様に 1/100 mm のマイクロメーターを使用して、正しい擴大率を見出した。毛細管切口の厚さは表面張力の計算には必要でないが、参考の爲測定して置いた方がいゝ。斯様にして全部の準備を終了した毛細管切口が果して合理的に出來上りて居るか何うかを調査する爲に最後に其檢定を行はなければならぬが、此檢定には矢張第3圖に示す所の目的の鐵合金に對する測定装置其物を利用し、各毛細管を以て一々水銀の表面張力を測定して行ふが、此水銀の測定結果がザウエルワルド教授及ドラートの兩氏が測定して得た室内溫度に於ける水銀の表面張力の平均値である 473 dyn/cm を標準とし、之に一致するものを優良のものとしたが、然し總ての毛細管に對して斯様な結果を與へると云ふ事は困難であり、又元來 473 dyn/cm と云ふ値其物が平均値なのであるから、從て著者は凡そ 470~476 dyn/cm 程度の結果を與へたものを満足のものとして採用する事とし、然らざるものは遺憾ながら再び研磨、腐蝕及外徑測定等全部を繰り返して準備を直すより外はない。檢定に對する水銀はメルク或はカールバウム會社製のものを使用した。水銀は勿論蒸溜を行て使用すれば理想的であるが、然し漏斗内濾紙の尖端に小孔を開け之を通過せしむれば、水銀は細流として流下するが、表面の酸化物及塵埃は最後に殘存する小粒に集中し、此殘存せる汚粒を除く事 6-7 回繰り返せば殆ど蒸溜せるものと異らざる程度のもので得られる。從て使用の都度上述の方法を以て 10 回位濾過する事としたが、純度は充分満足のものとして信じて居る。

## V. 毛細管の深さ

測定に當り、試料中に挿入すべき毛細管の深さに依りて壓力計に現はれる靜力學的壓力が異りて來る。然し壓力計の讀みから此靜力學的壓力を減じ去つた所謂最高壓力 P を使用して計算するのであるから、勿論毛細管の深さは任意にする事が出来る。只其深さを正確に測定し減じ去るべき靜力學的壓力を正確に計算得しれば何等差支はない。即ちザウエルワルド教授<sup>1)</sup>は毛細管の深さを種々にして、水

第 6 圖

錫の對水表面張力 (847~860°C) の毛細管の深さに對する關係。



銀の室内溫度に於ける表面張力を測定し、其影響を調査したが、其結果に依れば 3mm 以上に於ては全く一定で正確な結果を得る事を確めて居る。熔融金屬に於ても勿論同様であるべき筈であるが、念の爲に著者は深さ 3~8mm の範圍に於て錫の表面張力を測定し、同様の調査を行つたが、其結果は第6圖に示す如く矢張深さに拘はらず一定であり且正確な結果を得る事が出来る。理論上より考慮しても之は當然の事であるが、然し此處に注意すべき事は此毛細管の深さが其深淺の如何に拘はらず常に何等の影響をも與へないのは只管壁を濡らす液體に於ける場合のみであり、管壁を濡らさざる液體に於て毛細管々口の深さが著しく淺くなつた場合には正確な結果を得る事は困難なるものゝ如くである。即ちザウエルワルド教授は上に述べた通り、水銀の室内溫度に於ける表面張力を測定した當時 3mm 以下の深さに於ても 2 回の測定を行つて居るが、何れも著くし小さな結果を與へて居る。元來斯様な液體に於ては毛細管との間に壓縮された瓦斯層が存在して居る。若し毛細管を挿入する事淺ければ、此瓦斯層の受ける液體の靜力學的壓力は小さく、從て毛細管に瓦斯を送りた場合に、所定の最

<sup>1)</sup> Sauerwald: Z. f. anorg. u. allg. Chem., Bd. 154 (1926), 79



高壓力に到達せざる間に瓦斯泡内の壓力と此瓦斯層の壓力とが平均し易く、即ち合理的の瓦斯泡を吹き出す所迄行かずに、試料と毛細管との間を通して表面張力には関係のない瓦斯泡を吹き出してしまふ。勿論此場合の壓力計の讀みで表面張力を計算する事は、元來表面張力に打ち勝つて液体内に吹き出された合理的の瓦斯泡でない以上不合理であるし、又實際計算してもザウエルワルド教授の水銀の測定結果と同様に結果は餘程小さく出て來るに相違ない。斯様な譯で管壁を濡らさざる液體に於ては淺くする方には制限があり、少くとも約 3mm 以上の深さを與へる必要があるのである。毛細管を深くする方には液體の種類如何に拘はらず制限のあるべき管は全然ない譯であるが、然し著者の場合に於ては刻み 1mm と云ふ螺旋で毛細管を挿入するのであるから、餘り深くする事は挿入に對する時間を長引かせる事となりて面白くない。故に著者は測定に於て常に試料中の毛細管の深さとして 6mm を採用した。

VI. 装置の檢定

装置の組立を終つたならば、勿論其檢定を行ふ必要がある。檢定は装置の適否を調査するのが本來の目的であるが同時に本測定方法の要領及性質を豫め充分知る事も出来るし極めて重要な事柄である。元來装置の最も重要な部分は加壓瓦斯の通路でありて、此部分が完全に氣密に出來上りて居る事が極めて重要な事であるが、之丈ならば簡単に調査も出来るし、又前にも述べた通り水銀の表面張力測定に依りて各毛細管の檢定を行はなければならぬが、其際此部分の檢定も同時に出来る。然し實際の測定には熔融爐も使用するし、又保護瓦斯も送入しなければならぬし、尙又上述の通り測定方法に熟練するの必要も勿論あるし、從て豫め熔融金屬の測定を行ひ、其成績の如何に依りて装置全體の檢定を行ふ事が重要である。著者は之に對し先づ比較的測定容易なる錫及鉛を使用する事としたが、之等兩金屬の熔融點は極めて低くもあるし、又一方爐其物の取扱ひも便利なる爲熔融爐としてニクロム線抵抗爐を使用した。然し目的の鐵合金に對する熔融爐は測定装置の處で述べて置いた通りタンマン爐であるから、該爐を使用して更に銅の測定を行つた。之等三金屬に就いては既にドラート及クラウゼの測定結果が發表されて居るので、其測定結果と對比して成績の良否を調査する譯である。

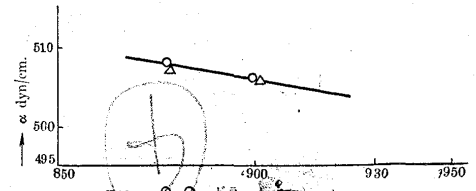
(1) 錫の測定 試料としてメルク會社製純錫を使用して

測定を行たが、其測定結果は第1表及第7圖に示す通りでドラートとの結果と極めてよく一致して居る。

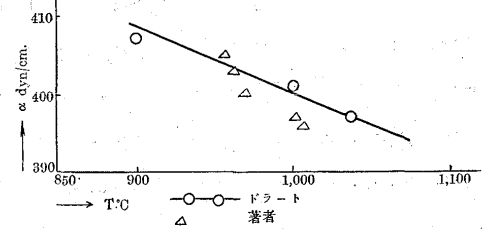
(2) 鉛の測定

次に試料として同じくメルク會社製純鉛を使用し測定を行たが其結果は第2表及第8圖に示す通りである。圖面に於てはドラートの結果と相當の開きがある様に見へるが、然し實際は誤差 1% 以内に過ぎず決して許容し得べからざる程度のものではない。

第7圖 水素に對する錫の表面張力。



第8圖 水素に對する鉛の表面張力。



第1表 (錫)

	溫度°C	表面張力 dyn/cm
著者	879	507
	902	506
ドラート	878	508
	900	506

第2表 (鉛)

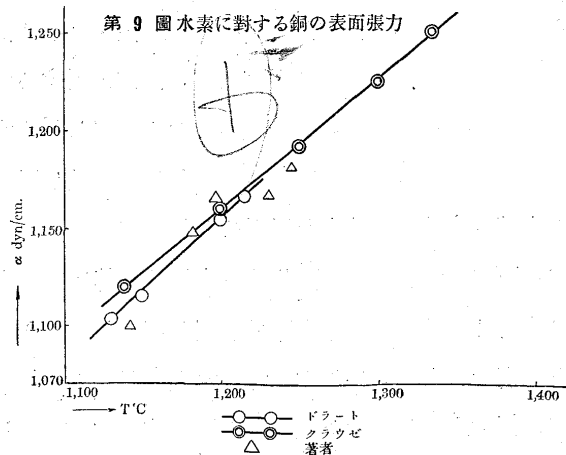
	溫度°C	表面張力 dyn/cm
著者	957	405
	963	403
	968	400
	1,002	397
	1,007	396
ドラート	900	407
	1,000	401
	1,036	497

第3表 (銅)

	溫度°C	表面張力 dyn/cm
著者	1,143	1,100
	1,183	1,148
	1,198	1,166
	1,231	1,167
	1,246	1,181
	1,335	1,251
ドラート	1,131	1,103
	1,150	1,115
	1,200	1,154
	1,215	1,166
	1,215	1,166
クラウゼ	1,140	1,120
	1,200	1,160
	1,250	1,193
	1,300	1,226

(3) 銅の測定 鐵合金の測定に於てはタンマン 爐を使用するが故に、最後に該爐を使用して電氣銅の表面張力測定を行つたが其結果は第3表及第9圖に示す如くである。圖

第9圖 水素に對する銅の表面張力





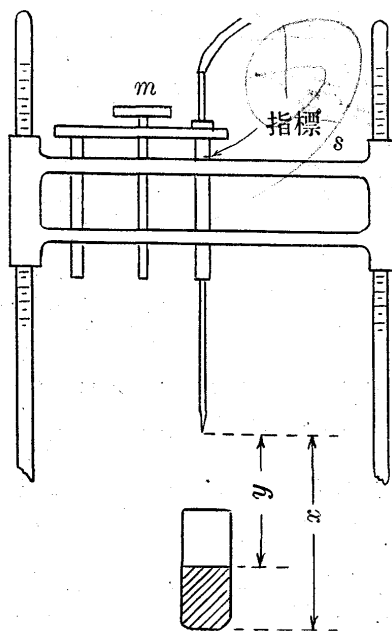
に明かなる如く著者の測定結果は他の二氏のものと一致する程度ではないが、然し誤差は矢張僅に 1% 以内に過ぎない。

### VII. 熔融試料の密度測定

表面張力の計算に對し熔融試料内の毛細管の深さに相當する試料の静力學的壓力を必要とするが、此静力學的壓力を算出するには勿論試料の密度を知るの必要がある。従て著者は表面張力測定に對する試料としての各系合金の熔融状態に於ける密度を測定した。

(1) 測定方法 著者は先に記述せる如く、表面張力測定に於て、毛細管の深さを決定するのにジーブ氏式装置を使用して居る。従て著者は更に之を利用して、各熔融試料の密度を測定する事とした。測定は當時ジーブ氏が密度測定に採用したのと同様に、熱膨脹に依つたのであるが、體積の變化を測定するのにジーブ氏は一定の石英坩堝内の熔融試料の高さを決定する事に依つて居る。そして此高さの決定には、豫め電源に連結した並列せる 2 本の導線を徐々に

第 10 圖



下降せしめ、試料表面に達して回路を作る事に依りて決定して居る。著者はタンマン、チューブ内の熔融試料の深さの變化を測定して、體積の變化を決定したのであるが此深さを決定するのにタンマンチューブの底面及試料表面の各々の高さを決定する必要がある。表面張力測定に於て毛細管挿入の際切口と試料表面との

接觸點を決定するのと同じ方法に依りて表面の高さを決定し、又底面に於ても同じく毛細管を徐々に下部切口が底面に接觸する迄下降せしめて決定する事が出来る。勿論切口の最初の位置は常に一定の水準に保たしめ置く事は云ふ迄もない。第 10 圖に示す如く、先づ臺 S の兩脚の上部に基點を設け、夫より下方に向つて目盛を施し、横棒は常に此

兩脚上部の基點に依り其高さを一定に保たしめ、且横棒に取り付けられたる III 形の部分の横棒に對する位置も豫め指標を附して一定ならしむれば、毛細管切口の高さは當然一定される譯である。測定の時分には先づ横棒を下降せしめて、大體の高さを兩脚上の目盛に依りて読み、然る後小圓板 m を廻轉する事に依りて圖中 x 及 y が決定され、従て試料の深さは正確に決定される事が出来る。斯く各測定溫度に於ける試料の深さを決定し、之より試料の體積を算出しなければならぬが、夫には先づ豫め使用するタンマンチューブに對し、室内溫度で差支ないから總て夫々底面よりの高さ与其内容積との關係を檢定し置く事、及使用するタンマン、チューブの高溫度に於ける平均の膨脹係數を測定し置く事が必要である。斯くて密度測定溫度に於ける試料の深さ

$$x - y = h$$

を知れば、次の如くして其溫度に對する試料の體積を算出する事が出来る。即ち

$$h = h_R \{1 + \beta(t_2 - t_1)\}$$

$h_R$  = 測定溫度  $t_2^\circ\text{C}$  に於て底面より h なる高さを有するタンマン、チューブ内容積が室内溫度  $t_1^\circ\text{C}$  に於て收縮して保有すべき高さ。

$\beta$  = タンマン、チューブの平均線膨脹係數。

室内溫度に於て深さ  $h_R$  に相當するタンマン、チューブの内部容積は豫め行はれたタンマン、チューブの檢定結果より之を算出する事が出来るが、之を  $V_R$  とすれば所要の測定溫度に於ける試料體積 V は

$$V = V_R \{1 + 3\beta(t_2 - t_1)\}$$

である。従て該測定溫度に於ける試料の密度 D は使用せる試料の重量を Gg として次式により計算する事が出来る

$$D = G/V$$

表面張力の測定の場合と條件を同じくする爲、且亦試料表面を清淨に保たしめる爲本測定に於ても保護瓦斯として水素を使用する事とした。

(2) 測定に使用するタンマン、チューブの内容積の檢定 使用するタンマン、チューブの深さと内容積との關係は既知體積の水銀を容れて其深さを測定する事に依り決定した。著者が本測定に使用せるタンマン、チューブは京都市松風工業株式會社製 SCP 印であるが、同社製のは耐火度も高く、そして形が三保舎のものより比較的規則正しく好都合である。本密度測定に於ては成るべく多量の試料

3.9 x 26 = 10.14



を使用するを可とするも、手元試料の都合上約 30g を使用する事とした。従て之丈の試料に相應する範圍に於て檢定すれば充分である。先づ最初水銀約 27g を入れて深さを測定し、以後漸次約 13.5g 宛増加して約 95g に達する迄夫々其深さを測定し、そして此範圍に於けるタンマンチューブの内容積の深さに對する關係曲線を與へる事とした。水銀は何れの場合も勿論上記の見當で正確に重さを秤り、夫々其體積を計算したが、此計算に必要な水銀の比重は測定當時の室内溫度が平均 29°C なりし爲 13.52406<sup>1)</sup> を採用した。檢定は細密にする程誤差を少からしめ合理的である事は云ふ迄もないが、然し試みに約 7g 宛を増して關係曲線を描くも、殆ど前者と一致し其必要を認めなかつた。従て著者は前述の通り 13.5g を標準として檢定を行ふ事としたのである。水銀の深さを決定するには勿論底面及

一つを示す事とした。

(3) **タンマン、チューブの線膨脹係數測定** タンマン、チューブの膨脹係數を必要とするを以て、側壁より約 80 mm の試片を切りとり、本多博士考案の熱膨脹計を使用して測定を行つた。試片は 2 個のタンマン、チューブより夫々 1 個宛採り、何れも通常溫度より約 1,000°C 迄加熱し再び通常溫度迄冷却せしめて、尺度の振れを讀だ。測定結果は第 12 圖に示す如く、兩者に於て稍相違する點があるが、兩者を平均する事にすれば誤差は僅少と信ずる。此測定結果に依り膨脹係數を計算したが、實際必要とする密度は約 1,300°C 以上のものなるが故に、止むを得ず本測定結果より割出して 1,300°C 以上に於ける平均線膨脹係數として 0.0000048 を採用した。

(4) **密度測定結果** 各系合金共試料を二つ採り、大體 30~50°C の差を以て 3 回の測定を行つた。勿論之は表面張力測定の場合と同様に長く熔融状態を保たしめる、事は焼減りを多からしめ、試料の組成を著しく變化せしむる恐れがあるが故である。即ち精々 3 回を限度とした方がよい。試料は各系共成るべく數多く採るのが合理的であるが、

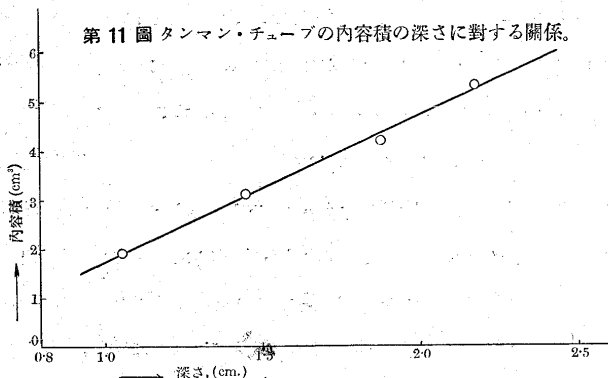
第 5 表

試料	測定前後の試料組成									
	C%		P%		Si%		Mn%		S%	
	前後	前後	前後	前後	前後	前後	前後	前後	前後	
Fe-C	Nr. 1	2.65	2.22	—	—	—	—	—	—	—
	Nr. 2	4.23	3.24	—	—	—	—	—	—	—
Fe-P-C	Nr. 1	2.46	1.97	2.85	2.65	—	—	—	—	—
	Nr. 2	2.72	2.07	6.931	6.73	—	—	—	—	—
Fe-Si-C	Nr. 1	1.65	1.49	—	—	1.12	1.01	—	—	—
	Nr. 2	1.67	1.42	—	—	5.37	4.89	—	—	—
Fe-Mn-C	Nr. 1	3.34	2.86	—	—	—	—	0.34	0.27	—
	Nr. 2	3.31	2.88	—	—	—	—	0.92	0.75	—
Fe-S-C	Nr. 1	3.04	2.73	—	—	—	—	—	—	0.394
	Nr. 2	3.08	2.79	—	—	—	—	—	—	0.972

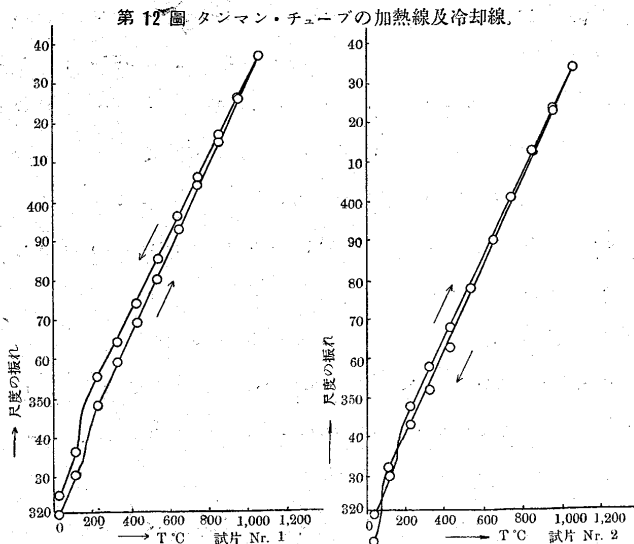
密度は熔融状態に於ては其組成に比例するものと見て只 2 個を測定し、他は之より比例に依りて誘導すれば、充分著者の目的に添ふものと信じたるが故に、各系に於て第 5 表に示す如く適宜 2 個を採用する事とした。勿論表面張力の計算に必要なが故に測定するのであるから、試料は主として表面張力測定に對するものを利用した。従て原料其他試料に關する事項は總て次の表面張力測定に對するものと同様である。測定結果は第 6 表乃至第 10 表に示す通りである。

第 6 表 (a) Fe-C 系合金

試料	密度					
	1,394°C	1,396°C	1,422°C	1,444°C	1,472°C	1,489°C
Nr. 1	—	7.25	7.20	—	7.12	—
Nr. 2	6.83	—	—	6.75	—	6.69



第 11 圖 タンマン・チューブの内容積の深さに對する關係。



第 12 圖 タンマン・チューブの加熱線及冷却線。

水銀面の高さの測定に依る事は前項に述べた通りである。本關係曲線に準據して、前項の如く  $h_R$  に對する  $V_R$  の値を割出す事が出来る譯である。本密度測定にはタンマン、チューブ 10 個を使用した。其各々に對する關係曲線は何れも近似的のものであるから、第 11 圖に其代表的のもの

1) Landolt-Börnstein, Eg. I, S. 12

第7表 (b) Fe-P-C 系合金

試料	密度					
	1,418°C	1,435°C	1,464°C	1,465°C	1,494°C	1,497°C
Nr. 1	7.29	—	7.22	—	—	7.15
Nr. 2	—	6.89	—	6.88	6.76	—

第8表 (c) Fe-Si-C 系合金

試料	密度					
	1,333°C	1,383°C	1,414°C	1,433°C	1,444°C	1,486°C
Nr. 1	—	—	7.25	—	7.23	7.13
Nr. 2	7.07	6.98	—	6.92	—	—

第9表 (d) Fe-Mn-C 系合金

試料	密度					
	1,333°C	1,341°C	1,375°C	1,400°C	1,439°C	1,473°C
Nr. 1	—	7.20	7.18	—	7.12	—
Nr. 2	7.12	—	—	7.06	—	6.99

第10表 (e) Fe-S-C 系合金

試料	密度					
	1,327°C	1,378°C	1,388°C	1,416°C	1,434°C	1,445°C
Nr. 1	6.92	—	6.81	—	6.69	—
Nr. 2	—	6.73	—	6.64	—	6.55

### VIII. 鐵合金の表面張力測定

緒言に述べて置いた通り、本測定の目的は鐵の對水素表面張力に對する含有元素の影響及該表面張力の溫度係數の性質を調査するにある。溫度係數の調査に對しては、各合金に就いて任意の異なる溫度に於て數回測定を行へば之を知る事が出来る。元素の影響に就いても勿論其含有量を種種にして試料を作り、其表面張力を測定すれば、譯であるが、然し其試料中には共晶組成のものを含め、之を中心に數個の試料を作る方針をとつた。一般に金屬は瓦斯状態に於ては單原子の分子として存在して居るが、其熔融状態に於ける分子状態に關する研究の歩は未だ殆ど踏み出されて居ない様である。然し實在の氣體 (Reale Gase) 及液體は理想氣體 (Ideale Gase) と固體 (但し結晶質の) とが相互に移り變りをする時の中間の状態でありて、密度に關する以外は極めて近似的のものとされて居る。例へば比較的密度の小なる間は、液體に對しても實在の氣體と同様の状態式を適用し、尙種々の點に關し屢兩者を理想氣體と固體との間の一つの狀態として纏めて取扱て居る。之は實在の氣體と液體とは分子状態に何等の變化なく相互に移り變りをするを云ふ事を示すものであると思ふが、此點からすれば熔融金屬の分子は矢張單原子分子と見做し得る譯である。然し軌近熔融金屬の種々の物理的性質の研究が漸次進むに連れて、中には熔融状態では會合 (Assoziation) を

起して居る金屬もあると云ふ説を稱へる人も出て來た。合金に於ても以前では混合の法則 (Mischungsregel) に依りて、一般に熔融状態に於て成分金屬が相互に單に溶け合つて居るものとして、簡単に説明されて居たが、2種以上の成分より成りて居る以上化合物の分子の存在も恐らく可能と思はれるし、現に其物理的性質の研究に依りて、合金の中には組成の如何に依りては熔融状態に於て化合物の存在を認め得るものがある (ザウエルワルド及ボーネマン<sup>1)</sup> の銅-錫系合金其他の比容積測定参照)。殊に熔融状態の鐵-炭素系合金に於ては、炭素が全部  $Fe_3C$  として溶け込で居ると云ふ人もあり、又一部分は炭素其儘で他は  $Fe_3C$  として溶け込で居ると云ふ人もある。又一方冷却の遲速に依りて安定系と準安定系の二平衡がある理由、或は又黒鉛生成の機構等に對しても種々の説があり、從て之等の點に關連して熔融状態に於ける分子状態に對しても種々の説がある。假令之等の説が多く想像に依るものとは云へども複雑な事丈は明かで、且共晶組成より炭素含有量の少いもの多しものとは幾分趣を異にするやも計られん。然も熔融金屬の分子状態が其物理的性質と密接な關係を有する場合が屢あり、殊にエトヴエス (Eötvös)<sup>2)</sup> の法則に依りて明かなる如く、液體の表面張力が其分子容積 (Molekularvolumen) と密接な關係を持つ等の點を考へ、著者は分子状態に多少の變化が起るらしく思はれる様な範圍の組成には特に注意を拂ふべきものではなからうかと云ふ考から、共晶組成とか其他特種の組成を中心に數個の試料を採用する方針をとつたのである。勿論之は元素の含有量に依る影響を調査し得ると同時に、特種の組成の邊りに或は何か特徴でも現れる様な事があれば、斯様な點も併せ知る事が出来ると云ふ考からである。

炭素を含有する鐵合金では其含有量の如何によりては熔融した時分に黒鉛が分離し液面に浮遊するものである。過熱さへすれば勿論溶解し去る事は容易であるが、其量の如何に依りては著しく高く過熱しなければならぬ必要があり、從て此黒鉛分離が自然測定溫度の範圍を著しく狭める結果を來すものである。尙又此過熱に對して少しでも時間を長くする事は無益に測定時間の延長を來し、然も試料の酸化及含有元素の燒減りを増加して面白くない、又若し毛細管挿入の際其切口に此黒鉛が附著する様な事があれば合

<sup>1)</sup> Sauerwald u. Bornemann: Z. f. Metallkunde, Bd. 14 (1922), S. 145, 254 u. 457.

<sup>2)</sup> Eötvös: Wied. Ann., Bd. 27 (1886), S. 448

理的な瓦斯泡吹出しを望む事は出来ない。従て此黒鉛の分離を出来る丈避ける爲に、試料は常に白銑に作り上げて使用する必要がある。白銑といへども多量の炭素を含有するものは熔融の際矢張常に多量の黒鉛を分離する位であるから、灰銑の使用は勿論避けなければならぬ。現に著者は試料として常に白銑を使用したるにも拘はらず、比較的炭素の多いものでは遺憾ながら熔融の際必ず表面に多量の黒鉛が分離浮遊するのを常とした位である。

毛細管挿入に際しては常に爐内を觀察して、試料の表面が輝けるそして綺麗な状態を保つや否やに對し時に注意を拂ふ必要があり、且必ず先づ一度表面の掃除を行て、然る後挿入する事が極めて重要である。此毛細管挿入の直前に於ける表面の掃除の必要な點は、前にも述べた通り、試料表面には屢黒鉛が分離浮遊する事があり、且又次の様な理由もある。即ち假令保護瓦斯として水素を使用するも試料が鐵である以上表面に酸化物生成の可能性は充分にあり、そして之が切口に附着すれば、瓦斯泡吹出しを不規則ならしめる事特に著しく、甚だしき時は異常に壓力を高むるも全然瓦斯泡を吹き出さざる場合も屢ある。之は勿論斯様な酸化物は切口に附着すると同時に之を閉塞する傾向あるが爲である。此毛細管挿入直前に於て試料表面を軽く攪拌する事は本測定を行ふ上に於て最も重要な點と思ふ。之は鐵を試料とする場合のみならず、總ての熔融金屬に對して共通である。如何となれば比較的酸化少き金屬といへども全然之を免れると云ふ事は望まれないからである。尙毛細管挿入に當り今一つ注意すべき事項がある。即ち毛細管を下降せしむる際試料表面の近くに於て充分豫熱する必要がある。然らざれば挿入する瞬間に切口の表面或は管口内に熔融試料が附着凝固し、一旦斯様な凝固物は生じた以上、溫度低き瓦斯を送る爲か之を熔融し去る事甚だ困難で、鐵試料に於ては殊に此現象が著しい。尙黒鉛の分離し易き試料に於ては挿入の際充分の豫熱を行はざれば、切口が試料に接觸する瞬間に其接觸面に於て黒鉛が分離附着する可能性もあるらしく、従て出来る丈試料溫度に近い溫度迄豫熱されて居て欲しい。毛細管挿入にジーベ氏の装置を使用するが故に、毛細管の下降は徐々に行はれ、表面に達する迄には相當に既に豫熱される事は云ふ迄もないが然し充分ではない。故に愈表面に來る前に暫く下降を中止し、特に充分に豫熱する事が之亦極めて重要な事柄である。

鐵-炭素系合金に對してはアルミナ坩堝を使用し、他合

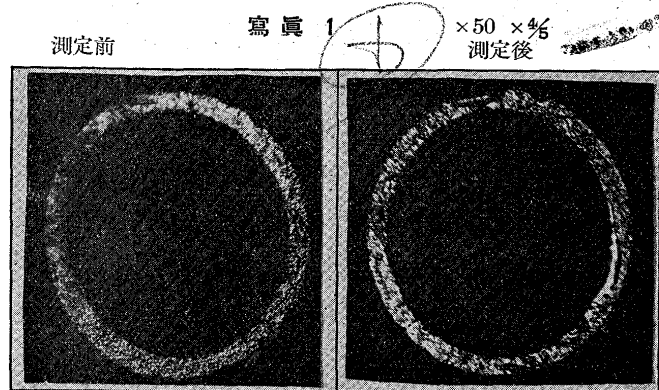
金に對してはタンマン、チューブを使用した。坩堝の材料は嚴密に云へば膨脹係數の出来る丈小なるものを使用すべきである。然らざれば測定中毛細管の深さが勿論極めて僅ではあるけれども變化して來る。然し著者の測定に於ては最高壓力  $P$  に對して試料の靜力學的壓力は僅に其 5~10% に過ぎず。此靜力學的壓力に坩堝の膨脹に依りて僅な變化があるとしても、夫が最高壓力に與へる影響は決して問題にする程度のものではない。勿論石英坩堝を使用すれば此點に關しては理想的であるが、鐵合金に對しては石英坩堝は禁物であり、従て上述の坩堝を使用した。只問題となるのは坩堝の大きさである。坩堝は瓦斯泡吹出しを自由ならしめる爲に勿論大なるもの程いゝ。如何となれば坩堝中には熱電對の保護管も挿入されて居るし、従て一般に内部は狭くなり勝で、假令毛細管を中央に挿入して瓦斯泡の吹出しを自由ならしめる様考慮しても、坩堝が小さければ自然其内壁とか又は熱電對保護管に依りて瓦斯泡の吹出しが幾分でも妨げられると云ふ様な状態が極めて起り易いからである。著者が使用したタンマン爐は一般によく用ひられる大きさのもので、内側炭素管は何れも細く、従て遺憾ながら餘り大なる坩堝を使用する事が出来なかつたが、事情の許す限り坩堝は大なるものを使用する必要がある。そして毛細管を保護管及坩堝内壁の各部分から云て、丁度中央に挿入する事が極めて重要である。次に試料の使用量は勿論任意でありて、只毛細管口が坩堝の底に餘り接近しない程度にすればいい。

使用毛細管は準備を終つたならば水銀に依る檢定を行ふべき事は前に述べたが、測定後に於ても更に同様の檢定を行ふのを常則とする。如何となれば測定後の檢定に於ても良い結果を與へる様なれば、目的の試料測定が必ず正確に行はれたに相違なく、又此測定前後の兩檢定に對する外徑の平均を計算に使用する事とすれば合理的であるからである。然し著者の經驗に依れば測定を出来る丈迅速にすれば測定後の檢定は其必要を認めない。即ち毛細管切口の各部分に於ける直徑の平均は測定中殆ど變化するものではない。然し若し測定が長引けば再結晶に依り、或は又時々還元、緩化等も起る恐れあり、従て測定の前後に於て極めて僅ではあるが變化を來す事が時にはある。然し假令直徑に多少の變化があるとも切口の状態が害せられなければ何等差支はないのである。只然し斯様に測定が長引き、そして直徑が變化すれば、勿論最高壓力が之に應じて變化して來る

から、測定後の検定も必ず行つて、前後兩検定に對する外徑の平均を使用する必要がある。さすれば測定結果には何等影響はない。夫よりも問題になるのは切口の損傷である。一般の非鐵金屬に於ては試料の酸化さへ普通に防ぎ得れば切口の損傷は起るものではない。然し鐵合金は極めて酸化し易く、又種々の元素も含有するが故に、測定上何等か遺憾な點でもあれば、殊に測定が長引いた様な場合には直に切口の損傷を起すものである。著者がプレスラウで使用した石英管中には測定中の再結晶に依るものと信ぜられるが、測定を終り毛細管を引出す際毛細管に裂罅を生じ、甚しきは先端が破裂飛散し去つたものがある。斯様に裂罅の生じ易きものは熔融試料より引出すや否や、直に水中に挿入し急冷する事に依りて裂罅を防ぎ得たが、然し切口に於ては多少の損傷を免れざるものゝ如く、検定の結果は決して良好でなかつた。斯様な材質の石英管は特別であるが、一般的に考ふれば直徑の變化を避ける爲にも亦損傷を避けるにも要は只迅速なる測定にある。さすれば切口は決して直徑の平均も變化せず、亦許容し得べからざる程度の損傷も受けるものではない。即ち迅速に測定を終了し得た毛細管なれば、測定後といへども必ず良好なる検定結果を與へ得る事は保證出来る。従て測定の原則は簡單でありても、充分なる熟練を要する所以は此點にある。又鐵合金に於ては測定後毛細管を引出す際一般に附着物に依りて著しく汚損され、検定を行ふ爲に勿論之を酸で溶解洗滌しなければならぬが、之に對し極めて長時間を費さなければならぬ。斯様な厄介な點もあり、且上述の様な理由もあり、従て著者は常に迅速なる測定を旨とし、極めて長時間を要する測定後の検定は省略して、計算には測定前の外徑を使用する事とした。

薄毛細管を熔融鐵合金の中に挿入して測定を行ひ、果して侵されないだらうかと云ふ心配があるかも知れない。一般の非鐵金屬と異り、酸化し易き事、還元性强き元素を含有する事及測定温度高き事等の理由に依り、鐵合金の測定に於ては切口の鍍化腐蝕を防ぎ、其安全を期する爲には勿論種々の點に於て深く注意を拂はなければならぬが、要するに極力酸化を防ぎ、測定を迅速に行ひさへすれば、決して誤差を與へる程度の侵蝕を受けるものではないと確信して居るが、尙石英管の材質も可成之に關係を有するものの如く思はれる。例へば著者がプレスラウに於て鐵-炭素系合金の測定に使用した石英管は他の四系合金に使用せる

サーマル、シンジケート製のものに比し、耐火度も高いが、



鍍化其他の腐蝕に對する抵抗も著しく大きい様であつた。勿論之は其純度に依るものと信じて居る。寫眞 I は測定前後に於ける切口を撮影したもので殆ど變化を認めない。

温度測定には白金-白金ロヂウム熱電對を使用した。タンマン爐の温度調節は一般に面倒であり、殊に多く 1,100 ~ 1,300 Amp. を通した關係上特に調節が困難でありし爲、測定中 10°C 位の差を生ずる事は屢あつた。愈完全に熔融して、均質の試料を得る事が出来たならば、出来る丈迅速に測定を進行せしめなければならぬ必要上温度の調節も勿論出来る丈速に行はなければならぬが、一方に於て調節が甚だしく困難であつた爲、自然測定前後に温度が多少相違する事のあつたのは誠に止むを得ない。然し測定前後の温度の平均を以てすれば、此程度の差は何等差支ない。

(1) 鐵-炭素系合金 本系合金はプレスラウに於て試料 Nr. 1, 4 及 5 の測定を行ひ、Nr. 2 及 Nr. 3 は九大冶金教室に於て測定補足したものである。他の點に就ては心配はないが、使用した石英毛細管の材質の相違が幾分測定結果に影響を與へてはゐないかと云ふ心配がある。勿論サーマル、シンジケートのものに於ても測定後の切口は概して良好であつた以上大體に於て影響はないものと信じて居るけれども、此點は特に注意すべきであると思ふ。

(i) 試料の準備 プレスラウに於ては試料の熔製にタンマン爐を使用した。先づ電解鐵及黒鉛を原料とし、黒鉛坩堝を以て 4.63% C の Fe-C 合金を作り、之を加炭劑として電解鐵に配し、所定の試料を熔製する事とした。試料は共晶組成 (4.2% nach Sauerwald; 4.29% nach F. Rapatz, Werkstoff-Handb., Verlag Stahl u. Eisen; 4.3% nach Oberhoffer) を中心に 3% C; 3.5% C; 4.2% C 及 4.5% C の 4 個を準備する豫定で、同じく黒鉛坩堝を使用して熔製したが、試料鑄込に充分である金型の準備なかりし爲め、熔融後均質になるの見定めて、一度充

分に温度を上げ、然る後爐より引出し、坩堝共々徐々に底部より水中に急冷して白銑を得た。試料のみでなく加炭割としての前述の合金に對しても、同様に水中急冷を行て白銑を得た事は云ふ迄もない。黒鉛は豫め焙焼して、其含有する硫黄を充分に除く必要のある事は勿論である。黒鉛坩堝を使用するが故に試料熔製の際に坩堝より多少の炭素が溶解し、入込む事は當然で、從て著者は 3%, 3.5% 及 4.2% C の三者に對して初め原料調合の際電解鐵を稍過剩に加へたが、此調合が宜しきを得ざりし爲か、出來上りた試料の炭素含有量は著しく低くなつた。元來斯様な試料熔製に黒鉛坩堝を使用すると云ふ事は當を得ざるも、外に適當なる坩堝の準備なく、止むを得ず使用したのである。次に 4.5% のものに對しては燒減りを見越して、反對に少量の黒鉛を過剩に補給しながら熔製したるに、幸に之のみは殆ど望みのものを得る事が出來た。他の三者は必ずしも豫定のものでなくとも、そして又炭素含有量が可成相違して居ても少しも差支ないが、然し 4.2% のものは假令完全なる共晶組成でないにしても、出來る丈之に接近したものでなければ著者の目的に添ふ事が出來ない譯である。從て更に 2 回熔製し直して見たが、元來一方に於て黒鉛坩堝を使用し他方比較的大なる燒減りを伴ふタンマン爐を使用する以上、(底部を密閉せざりしが故に)、適當に調節して出來る丈正確な炭素含有量を得ると云ふ事は甚だ困難であつて、

遺憾ながら遂に満足のものを得る事が出來なかつた。九大冶金教室に於て補足したものは熔製にクリプトル電氣爐及矢張黒鉛坩堝を使用し、熔製後金型鑄込に依りて白銑を得た。結局測定を行ひ得た試料の組成は次の通りである。

Nr. 1 Nr. 2 Nr. 3 Nr. 4 Nr. 5

4.58% C 4.50% C 4.23% C 2.89% C 2.50% C

尙試料は檢鏡の上析出黒鉛の存在せざる事、又假令存在するとも極めて微量なる事を確める必要がある。若し黒鉛の存在比較的多量に上るものは前に述べた通り、白銑と雖も使用する事を避けなければならぬ。

(ii) 測定結果 各試料は 2 回乃至 3 回熔融し、夫々大體 30~50°C の差を置いて、3 回測定を行ふのを常則とした。熔融後表面に分離せる黒鉛が全部溶解し去り、均質になるのを待て測定を開始すべき事は云ふ迄もない。1 回の熔融に對して多數の測定を避けた方がいゝ。餘り長く熔融状態を保つ事は燒減りを増加し、試料の組成をして著しく變化せしむる恐れがあるから、出來る丈之を避けなければならぬ。尙多量の水素を使用する爲熱電對を著しく脆くするのみならず、稍細きものは測定中切斷する事が屢ある。又石英保護管も概して餘り長い測定に堪へる事は出來ない。故に之等の點を考慮して、毎回の熔融に對し測定は最大限 3 回に止むるを安全とする。測定中には種々の困難が伴ひ易く、例へば前に述べた通り挿入の際起り易い毛細管

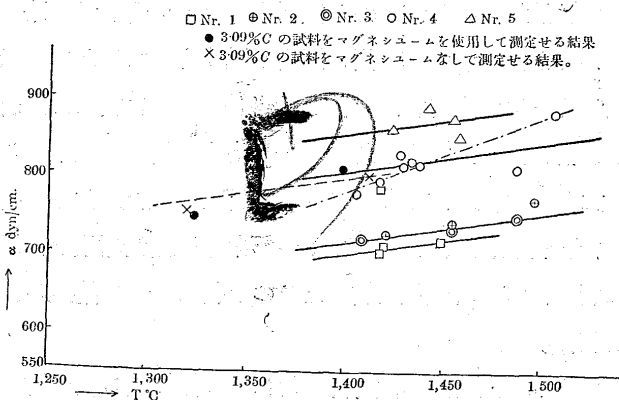
第 11 表

測定番號	毛細管外徑 mm		毛細管壁 の厚さ mm	檢定に依る水銀 の表面張力 $\alpha$ dyn/cm		測定溫度 °C	密 度	壓力計 讀みの 回数	最高壓力 P (平均値) 水柱 mm	表面張力 $\alpha$ dyn/cm	試料の炭素 含有量%	
	測定前	測定後		測定前	測定後						測定前	測定後
Nr. 1a	0.827	0.815	0.076	472	463	1,421	6.687	5	351	711	4.58	4.01
Nr. 1b	0.798	0.800	0.070	473	488	1,449	6.650	8	367	717		
Nr. 1c	0.860	—	0.052	473	—	1,419	6.690	6	373	733	4.58	3.78
Nr. 1d	0.836	0.855	0.075	474	474	1,419	6.690	5	342	701		
Nr. 2a	0.620	—	0.051	472	—	1,422	6.710	9	478	726	4.50	3.75
Nr. 2b	0.757	—	0.049	473	—	1,455	6.666	7	398	738	4.50	3.78
Nr. 2c	0.595	—	0.055	473	—	1,497	6.610	14	528	770		
Nr. 3a	0.731	—	0.045	472	—	1,410	6.795	11	402	718	4.23	3.87
Nr. 3b	0.625	—	0.047	472	—	1,456	6.733	9	477	731		
Nr. 3c	0.665	—	0.063	473	—	1,489	6.690	10	460	751		
Nr. 4a	0.800	—	0.082	473	—	1,407	7.106	5	395	774	2.89	2.70
Nr. 4b	0.908	—	0.075	473	—	1,419	7.088	8	355	789		
Nr. 4c	0.939	—	0.075	473	—	1,429	7.075	9	360	826		
Nr. 4d	0.877	—	0.082	471	—	1,489	6.995	8	375	806	2.89	2.73
Nr. 4e	0.908	—	0.082	473	—	1,508	6.970	10	395	879		
Nr. 4f	0.977	1.038	0.095	473	458	1,439	7.062	10	339	812	2.89	2.64
Nr. 4g	0.813	—	0.082	472	—	1,431	7.072	7	407	810		
Nr. 4h	0.780	—	0.083	473	—	1,435	7.067	3	427	816		
Nr. 5a	1.050	—	0.104	473	—	1,459	7.198	5	330	848	2.50	2.31
Nr. 5b	0.822	—	0.095	473	—	1,456	7.203	12	433	872		
Nr. 5c	0.863	—	0.082	472	—	1,425	7.244	12	407	860	2.50	2.43
Nr. 5d	1.075	—	0.089	472	—	1,443	7.217	7	337	887		



の閉塞とか測定中毛細管が軟化彎曲する等の障害に依りて失敗する事もあり、又順調に進行した様でも其結果良好ならざるものも時にはあり、従て全測定の7割か8割に成功すれば好成績と思はれる。本實驗に於て著者が各試料に對し行つた測定回数は第11表に示す通りである。熔融中の炭素焼減りは大體0.3%位が普通であるが、然し試料Nr. 1及Nr. 2に於ては第11表に示す如く0.57%乃至0.8%で著しく多い。該試料は炭素含有量多き爲、熔融した時分に表面に分離浮遊せる黒鉛は極めて多量に上つた。溶解中のものに比し表面に分離して居る炭素が著しく燃焼し易き事は當然であり、且之を過熱溶解せしむる爲に又長時間を要した爲に焼減りを増加せしめた事は明かである。試料Nr. 3乃至Nr. 5に於ては焼減り普通に於て0.07%乃至0.36%に過ぎず此點に關しては極めて順調に行はれた。勿論其主要なる原因は炭素含有量も少く、且第一に迅速に測定を行ひ得たが爲である炭素の焼減りは一部分酸化に依る事は勿論であるが、然し大部分は水素と化合して $CH_4$ 瓦斯として逃げ去る事に歸因するものゝ如くである。温度に對する關係を調査する以上、測定温度の範圍は出来る丈廣い方がいゝ。然しNr. 4及Nr. 5は何れも其熔融温度は1,350°C近くで、然も極めて少量ではあるが矢張黒鉛も分離し、従て測定は漸く1,400°C位から行ふ事が出来又Nr. 1乃至Nr. 3は熔融温度こそ稍低きも、其夥しき黒鉛分離に對して著しく過熱する必要があり、同試料に對しても結局約1,400°C位から初めて測定を開始する事を得た。測定結果は總て第11表及第13圖に示す通りである。圖に依りて明かなる如く本系合金の

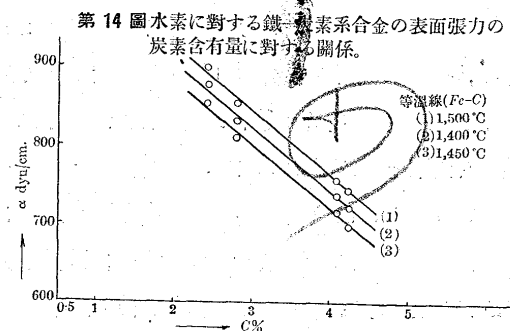
第13圖 水素に対する鐵-炭素系合金の表面張力の温度に對する關係。



水素に対する表面張力は其炭素含有量の増加と共に小さくなり、又温度上昇と共に大きくなる結果を得た。即ち温度係数は正でありて、先にクラウゼの得た結果と一致する譯

である。試料Nr. 4に對する曲線は曾て鎖線で示してある様に公表したが<sup>1)</sup>之は實線で示したものが當を得て居るものと信ずるが故に、此處に訂正して置く。又圖に示す如くNr. 2及Nr. 3は極めて近似的の結果を與へた。之は勿論炭素の焼減りに歸因するものと思ふが測定後の炭素含有量及該測定結果を考慮する時は之に對し二つの曲線を與へるのは全く無意味で當を得ない様に信ぜられるから、兩者に共通の曲線を與へる事とした。尙虚線で示した曲線は後の酸素の影響の項を参照すべし。

尙参考の爲第14圖に於て各試料の表面張力に對する等



温線を示す事とした。本圖面に於ける各試料に對する炭素含有

量の2.43%, 2.79%, 4.09%及4.25%は測定前後の平均をとつた。但し測定後の含有量は第11表に示す如く、熔融毎に異なるを以て、先測定後の各含有量を平均し、更に測定前のものと平均する事とした。共晶組成に於て何等が特徴を現すや否やを明かにするには、測定前後の炭素含有量の平均が少くとも4.5%近くのもの一つ無ければ判別出来ない。然るに測定結果に明かなる如く、炭素含有量多きもの程焼減り著しく増加する傾向あるが故に、斯様な結果を得るには少くとも6%近くの試料を使用しなければならぬ。然し斯様な試料を熔製する事は極めて困難であり、従て之等の點を明かにし得なかつた事は遺憾である。

## (2) 鐵-磷-炭素系合金

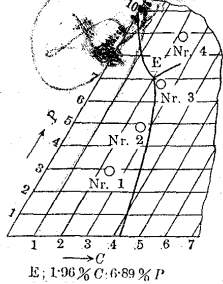
(i) 試料の準備 磷の影響を見るのであるから、出来る丈純粋な磷鐵を試料とするのが最も良い事は云ふ迄もない。従て第12表に示す如き組成の磷鐵に電解鐵を加へ、共晶組成に近き約10%の磷を含有する磷鐵を作りて、試みに熔融して見た。勿論情況さへ良ければ測定する考で水素を使用しつゝ熔融した然るに其熔融點約1,050°Cでは只軟化せるに過ぎず1,400°Cに達するも尙半熔融状態の部分が可成多量に分離浮遊しつゝあり、約1,500°Cにして初めて完全に熔融せしむる事を得た。状態圖に依るも明かなる如く、普通の狀況に於て約1,500°C近い熔融點を有

<sup>1)</sup>九州鐵山學會誌：第3卷、第4號



する組成は磷約1%位のもので該共晶組成の試料が斯様に高い完全熔融溫度を有する事に對しては何等か外に理由があるものと考慮される。或は水素の影響が多分にあるのではないかとも思はれる。何れにしても要は表面張力の測定にあり、然も上述の様な事實にぶつかつた以上、遺憾ながら試料として使用する事は出来ない。磷含有量に依りて多少の相違はあるならんも、常に著しき過熱を必要とし、恐らく各試料共 1,500°C 近くで只斷片的の測定をなし得るに過ぎないであらう。之等の理由で著者は止むを得ず  $Fe-P-C$  系合金を試料とする事にした。炭素を加へたのは勿論其熔融を容易ならしむる爲であるが、其影響を各試料に於て一樣ならしめる爲に、炭素含有量は各試料共勿論一定でなければならぬ。本合金の三元共晶組成 E は第 15 圖に示す如くなるも、今本共晶組成を中心にして試料を作るに當り、著者は先づ其炭素含有量を 2.2~2.3% の範圍となし、磷含有量を夫々 3%, 5%, 7% 及 9% となし 4 個の試料を準備する方針をとつた。炭素は測定中の焼減りを考慮しなければならぬ必要上、著者は 1.96% より約 0.3% 多くとり上述の範圍の含有量となし略一定せしめ、磷の焼減りは極めて僅なものと見て殆ど餘裕をとらなかつた。試料の熔製には充分の注意を拂つたにも拘はらず、第 13 表に示す如く炭素含有量に於て夫々相當の開きのありたのは誠に遺憾である。第 15 圖に示した試料の位置は測定前後の組成の平均に對するもので、實は第 13 表に示すものとは相違して居るが、其差は極めて僅でありて、位置を知る上に於ては問題にならない。

第 15 圖  $Fe-C-P$  系合金の狀態圖。  
(Nach Wüst, Goerens u. Döbelstein)



元來加炭劑としては電解鐵及炭素を以て先づ炭素含有量の多い鐵-炭素合金を作り、之を以て加炭するのが合理的である事は云ふ迄もない。試料 Nr. 3 は都合に依りて後別に測定補足したもので、此試料熔製には電解鐵及炭素末を以て熔製したる鐵-炭素合金を使用したも、他は當時とりいそいだ爲と、又幸に組成の確定せる雲伯銑の持合せが有つた爲、此雲伯銑を加炭劑として利用し、之に磷鐵を配して試料を作つた。雲伯銑は第 12 表に示す如く其不純物の

含有量幸に極めて少きが故に使用したが、尙著者は之等不純物を出来る丈稀釋し度い望で、電解鐵を相當多量に加へる事とした爲に、雲伯銑丈では炭素の不足を來し、加炭劑として更に炭素末を使用して之を補給せざるべからざる必要を生じ、從て調合が複雑となり、遂に熔製試料の炭素含有量が豫定のものとなり得なかつた様に想像される。然し第 14 表に示す如く、測定後の炭素含有量は只 Nr. 2a を除く外全部殆ど一定と見てよく、然も 1.96~2.29% C と云ふ略等しい値となり、從て測定の時分に於ける表面張力に對する炭素の影響は大體各試料に於て略一樣であつたものと見て差支なく、此點は幸に好都合に進行する事が出来た。磷含有量は熔製の際幸に何れも殆ど豫定通りのものが出来た。次に原料として使用せる雲伯銑及磷鐵の組成及熔製せる各試料の組成は第 12 表及第 13 表に示す通りである。原料より試料中に入り來る珪素の量は計算に依れば

第 12 表

原 料	組 成			
	C %	P %	Si %	Mn %
雲 伯 銑	3.135	0.046	0.005	0.15
磷 鐵	1.400	20.643	0.210	0.35

第 13 表

試 料	組 成		
	C %	P %	Mn %
Nr. 1	2.62	2.968	0.32
Nr. 2	2.80	4.981	0.31
Nr. 3	2.72	6.931	—
Nr. 4	2.55	8.950	0.31

0.08% 以下となる筈で、表面張力に對する其影響は大體小なるものと見て差支なかるべく、從て珪素の分析は全部省略した。次に試料は少量の Mn を含有して居る。Mn の表面張力に與へる影響は相當大なるものゝ如く推せられ此點は遺憾であるが、然し試料中の Mn 含有量は略一定であるが故に、決して磷の影響を亂すものではないと云ふ考のもとに測定を行た。但し試料 Nr. 3 に於ては原料として前に述べた如く電解鐵  $Fe-C$  合金及磷鐵を使用せるが故に計算に依れば Mn 含有量は少量に過ぎず分析を省略した。尙試料熔製はクリプトル電氣爐及黒鉛坩堝を使用して行つたが、熔融後均質になるのを待て金型に鑄込み白銑を得た。

(ii) 測定結果 各試料に對して 2 回乃至 3 回の熔融を行ひ、毎回同じく 2 回乃至 3 回の測定を行つた事は  $Fe-C$  系合金の場合と同様で、測定回数は第 14 表に示す通りである。尙測定結果は同じく第 14 表及第 16 圖に示す事と

1) Wüst, Goerens u. Döbelstein: Metallurgie, Jahrg. V (1908), S. 561

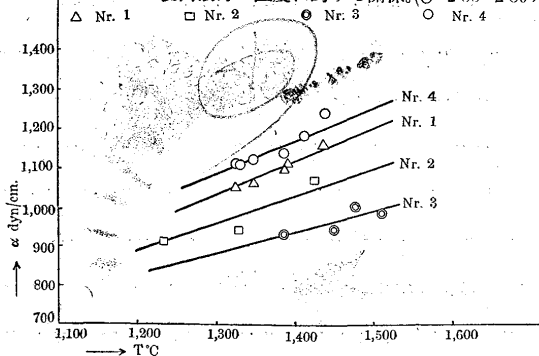
第 14 表

測定番號	毛細管外徑 mm	毛細管壁の厚さ mm	檢定に依る水銀の表面張力 $\alpha$ dyn/cm	測定溫度 °C	密度	壓力計の讀みの回数	最高壓力 P (平均値) 水柱 mm	表面張力 $\alpha$ dyn/cm	測定後の試料の組成		
									C%	P%	Mn%
Nr. 1a	0.743	0.057	473	1,329	7.456	3	577	1,050	2.29	2.903	0.31
Nr. 1b	0.661	0.052	471	1,391	7.340	12	675	1,093			
Nr. 1c	0.807	0.077	472	1,351	7.415	〃	536	1,060	2.15	2.731	〃
Nr. 1d	0.750	0.038	475	1,394	7.332	10	601	1,103			
Nr. 1e	0.744	0.070	471	1,440	7.245	3	635	1,157			
Nr. 2a	0.799	0.055	475	1,236	7.463	8	467	913	2.64	4.802	〃
Nr. 2b	0.793	0.051	〃	1,333	7.276	5	484	942	2.17	4.876	〃
Nr. 2c	0.825	0.056	473	1,428	7.093	6	527	1,066			
Nr. 3a	0.609	0.049	〃	1,389	6.993	5	624	931	1.96	6.76	—
Nr. 3b	0.572	0.071	〃	1,513	6.757	〃	703	985			
Nr. 3c	0.516	0.047	472	1,452	6.872	9	745	942	2.12	6.62	—
Nr. 3d	0.669	0.060	473	1,480	6.820	7	613	1,003			
Nr. 4a	0.898	0.055	〃	1,330	6.930	14	503	1,107	2.19	8.861	0.32
Nr. 4b	0.900	0.053	475	1,352	6.885	3	506	1,116			
Nr. 4c	1.020	0.079	〃	1,416	6.764	4	473	1,181	2.05	8.879	0.30
Nr. 4d	0.684	0.065	472	1,335	6.918	10	659	1,105	2.02	8.578	0.29
Nr. 4e	0.820	0.059	475	1,389	6.816	4	565	1,134			
Nr. 4f	0.763	0.045	474	1,442	6.713	14	661	1,236			

した。測定中炭素の焼減りは試料に對して 0.16~0.76% で表に明かなる如く概し多い方である。之は熔融の際可なり多量の黒鉛が分離し、一方完全熔融に比較的長時間を要した爲と考へられる。又燐の焼減りは 0.065~0.372% で順調な結果を與へた。Mn の含有量は殆ど變化なく測定後に於ても第 14 表に示す如く略一定である。本三元合金の熔融點は一般に低い。即ちヴュスト (Wüst) ゲーレン (P. Goerens) 及ドベルスタイン (W. Döbelstein) 等の研究論文<sup>1)</sup>を参照するに、大體 1,000~1,300°C の範圍と思はれる。同氏等は著者の試料と組成を同じくするものゝ熱分析は行て居ない。然し其状態圖から推して、著者の試料は略上述の様な範圍の熔融點を有するものと判定して差支ないと信ずる。又實際熔融は何れも比較的低温で行

の場合に於ける如く、矢張半熔融狀態の部分が分離浮遊し易く、且燐多きもの程其傾向著しく、此點に關しては甚だ困難を感じた。斯様な困難はあつたけれども然し大體に於て熔融溫度低き爲に、比較的廣い範圍の溫度に就て測定を行ふ事が出来た。さて第 16 圖に於て明かなる如く、溫度に對する關係は全く前鐵-炭素系合金の場合と同様で、即ち溫度上昇と共に表面張力増大し、溫度係數は正であるが燐含有量の影響に就いては最初の間は燐含有量増加するに従て漸次表面張力が低下するが、然し最後の燐 8.95% のものが著しく大きく出た。此測定結果よりすれば三元共晶組成に於て極小を有する事になるが、然し此點に關しては尙更に研究の餘地があるものと思ふ。如何となれば熔融の際半熔融狀態の部分が分離浮遊し均質の熔融試料を作り悪く、そして燐含有量を増加するに従て此傾向が特に著しかつた事實がある。従て毛細管を試料と同溫度に迄豫熱すると云ふ事は中々困難である以上、挿入の際切口に半熔融狀態の部分が凝固附着する恐れが多分にあり、又他の三者は Mn を含有するも Nr. 3 は問題とする程度でなく、之等の關係上更に進で研究の餘地がある様に信じて居る。尙又試みに 8.95% P の試料 Nr. 4 を水素を存在せめずに熔融して見ると、其熔融は水素を使用する場合と比較して著しく容易で、黒鉛こそ分離するが半熔融狀態の部分は殆ど分離して來ない。従て著者は結局此共晶組成に於て極小を與へた點に關しては全く別の方法で更に研究を進める必要があるのではないかと信じて居る。尙測定結果に依りて等

第 16 圖 水素に對する鐵-燐-炭素系合金の表面張力の溫度に對する關係。(C=2.55~2.80%)



はれたのである。然し最初試みに熔融した燐 10% の燐鐵

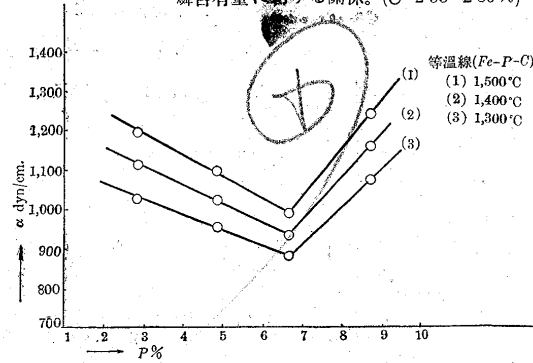
<sup>1)</sup> Wüst, P. Goerens u. W. Döbelstein: Metallurgie, Jahrg. V (1908), S. 561 u. Metallurgie, Jahrg. VI (1909), S. 537

3, 2 x 2, 4 = 7, 68

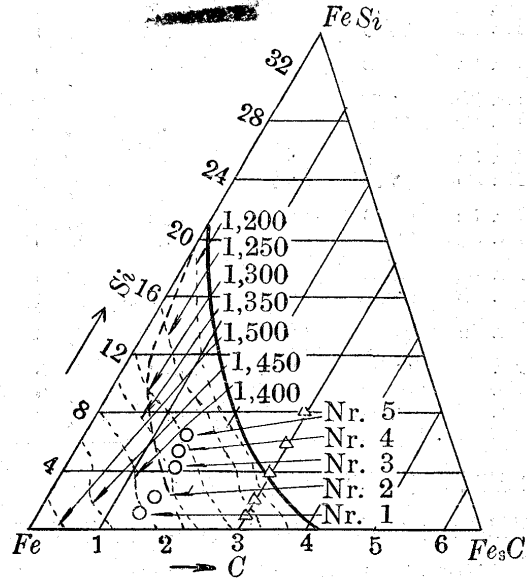
濃線をとって見ると第 17 圖に示す如くなる。圖に於ける

1) 本多博士及村上博士<sup>2)</sup>等の研究に依りて明かなる如く、三元共晶點は存在しない。然し第 18 圖に示す如く  $Fe-C$

第 17 圖 水素に對する鐵-矽-炭素系合金の表面張力の矽含有量に對する關係。(C=2.55~2.80%)



第 18 圖  $Fe-C-Si$  系合金の狀態圖 (Nach. W. Gonter Man)



各試料の矽含有量は同じく測定前後の平均を以てした。

(3) 鐵-矽素-炭素系合金

(i) 試料の準備  $Fe-Si$  系二元合金の狀態圖に就いて實驗して居る人は多數に上りて居るが、固溶體  $\gamma$  と  $FeSi$  との共晶點 (村上武次郎博士の研究報告<sup>1)</sup>) に依れば  $\gamma$  中に於ける  $FeSi$  の溶解飽和點)は何れも大體一致して居りて、矽素含有量約 20% 餘に相當する組成である。本來なれば該共晶組成を中心として、試料を選定すべきであるが、著者は其粘性を考慮して之を避けた。齋藤博士及松川達夫<sup>2)</sup>の兩氏は矽素含有量 0.28~2.17% の範圍に於て、鐵の粘性に對する矽素の影響を調査し、矽素の増加と共に其粘性を減少する結果を發表して居られる。若し矽素含有量が著しく例へば 20% にも増加した場合に矢張同じ關係を有するものか如何か多少心配な點もあり、又著者の測定に於ては保護瓦斯として水素を使用し多少事情の異りたる點もあり、從て實際を考慮しなければならぬが、先にザウエルワルド教授の實驗室に於て矽素 21.5% と云ふ大體共晶組成(熔融點 1,205°C)の  $Fe-Si$  合金に就いて表面張力の測定が行はれたと云ふ事であるが、其熔融に當り 1,235°C で只軟化せるに過ぎず、更に著しく過熱を必要とし、然も約 1,430°C 以下に於ては裝入に際して直に毛細管の閉塞を起し全然測定不可能であり 1,480°C にして初めて只 1 回の測定を爲し得たに過ぎなかつたと云ふ事である。從て斷片的の測定なれば兎も角系統的の實驗に於て該二元合金を試料とする事は望まれない。故に著者は最初より矽の場合と同様に  $Fe-Si-C$  系の三元合金を使用する事とした。此三元合金に於てはゴンテルマン(W. Gontermann)

系の共晶點と  $Fe-Si$  系の共晶點を結ぶ共晶曲線が存在するが、ゴンテルマン氏は本曲線上に於て  $Fe_3C$  と  $FeSi$  の固溶體及  $Fe, Fe_3C$  及  $FeSi$  の三元固溶體の二種が共晶するものと見做して居るが、本多、村上兩博士は  $Fe_3C$  と  $FeSi$  の固溶體は認めざるものゝ如く、從て兩氏に依れば三元固溶體と化合物とが共晶する譯である。何れにしても該共晶曲線上に試料の一つを採り、之を中心各試料を選定する事にすれば、著者の目的に添ふ事が出来る。さて炭素は只熔融點を低下せしむる爲に加へる事は前の矽の場合と同様で從て其影響を一定せしむる爲に其含有量を等しくすべきである。試料選定に於て尙今一つ考慮すべき點は矽素の含有量を成るべく少量ならしむる事である。之は主として黒鉛分離に依るものであるが、現に著者は先づ最初試みに炭素を 3% として一定となし、矽素含有量を 1%, 2%, 4%, 6% 及 8% とし、第 18 圖に於て△印で示したる如く 5 個の試料を熔製して見た。勿論金型鑄込みを行つた事は云ふ迄もないが 4% 以上の矽素含有量のものには既に黒鉛の分離夥しく、到底試料としての資格を有せざる

1) 村上武次郎博士：金屬の研究、第 2 卷、第 8 號、751 頁  
2) 齋藤博士及松川達夫：鐵と鋼、第 17 年、第 5 號、524 頁

1) W. Gontermann: Z. f. anorg. u. allg. Chem., Bd. 59 (1908), S. 373  
2) 本多博士及村上博士: Science Rep. Tohoku Imp. Univ., Vol. 12 (1923~1924), P. 257

事を明かにしたので、止むを得ず炭素含有量を低下せしめて約 1.5% となし、且珪素含有量を約 1%, 2%, 4%, 5% 及 6% の標準で熔製する事とした。斯様な試料の配列では第 18 圖に示す如く、共晶曲線とは何等の關係もなく、全く懸け離れたものとなり、甚だ遺憾であるが止むを得ない。尤も第 18 圖に示す試料の位置は測定前後の組成の平均に對するもので、第 16 表に示す試料の組成に對するものではない。然し其差は極めて僅で問題にするに足ら

第 15 表

原 料	組 成		
	Si%	C%	Mn%
珪 素 鐵	80.79	0.49	0.11
炭 素 鐵 (加 炭 劑)	—	4.52	—

ん。試料の熔製原料としては電解鐵珪素鐵及加炭劑にする爲に特に熔製した Fe-C 合金

を使用した。試料は殆ど豫定通りの組成のものを得る事が

第 16 表

組 成	試 料				
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
C%	1.52	1.70	1.68	1.55	1.50
Si%	1.29	2.30	4.45	5.24	6.32

出來且白銑にして大體満足のものを得る事が出來た。原料及試料の組成は第 15 表及第 16 表に示す通りである。原料たる珪素鐵中の Mn 含有量が僅に 0.11% であり、従て試料中の Mn は極めて少量で問題とするに足らず、全部分析を省略した。試料熔製に對してはクリプトル電氣爐及黒鉛坩堝を使用した事、又熔融後金型鑄込みを行つて、白銑を得たる事等總て前 Fe-P-C 系合金の場合と全く同様である。

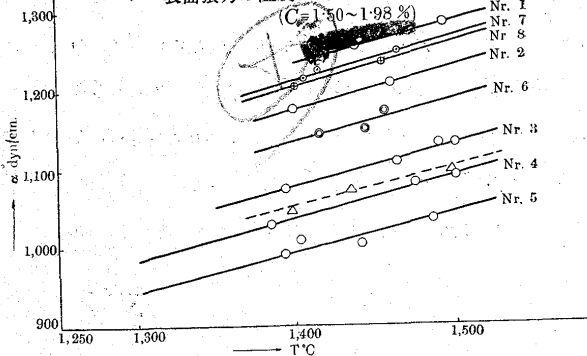
(ii) 測定結果 前と同様の方針で測定を行ひ、各試料に對する熔融及測定回数第 17 表に示す通りである。尙測定結果は同じく第 17 表及第 19 圖に示す。炭素及珪素の燒減りは概して少い方で、全測定を通じて炭素 0.07~0.34% 珪素 0.02~0.29% で極めて順調であつた。本合金の測定に於ては測定中毛細管が屢軟化彎曲したが、之は使用した石英管がサーマル、シンヂケート製のもので比較的耐熱性低く、そして使用毛細管々壁は他系合金に於ても同様であるが、測定結果を良好ならしめる爲成るべく薄きものを使用した上、然も加ふるに本系合金の測定溫度が一般に高かりし爲、自然屢軟化彎曲せるものを生じたものと思はれる、彎曲の程度が僅かなれば問題はないが稍著しくなると僅か宛ではあるが直に壓力計の讀みが減少し初める。斯様な彎曲の影響を受けた壓力計の讀みは勿論除外しなければならぬ事は云ふ迄もない。測定溫度の範圍が狭かつたのは一般に試料の熔融溫度が高き爲である。第 18 圖のゴンテルマン氏の狀態圖に明かなる如く、著者の採用した試料の熔融點は何れも大體 1,300~1,400°C の範圍に相當して居る。且粘性大なる爲に何れも過熱を必要とし、従て測定可能の範圍が自然縮少された事は止むを得ない。測定結果は第 19 圖に明かなる如く、著者の測定範圍に於ては溫度上昇と共に表面張力を増大し、又珪素含有量の増大と共に表面張力が低下する事は Fe-C 及 Fe-P-C の兩系合金と大體同様である。又測定結果に對する等溫線は第 20 圖に示す通りである。尙第 19 圖に於て Nr. 6~8 の三曲線は鐵の對水素表面張力に對する炭素の影響及珪素の影

第 17 表

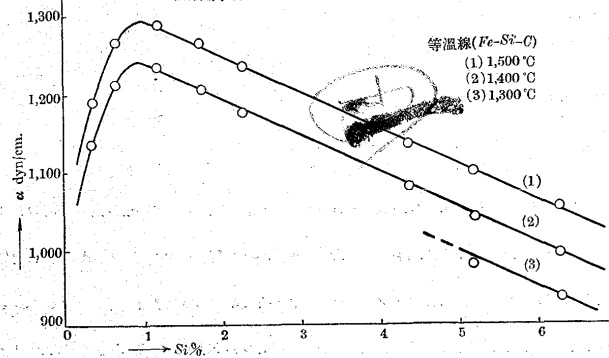
測定番號	毛細管 外徑 mm	毛細管々 壁の厚さ mm	檢定に依 る水銀の 表面張力 $\alpha$ dyn/cm	測定溫度 °C	密 度	壓力計 の讀み の回数	最高壓力 P (平均値) 水柱 mm	表面張力 $\alpha$ dyn/cm	測定後の試料組成	
									C%	Si%
Nr. 1a	0.690	0.045	473	1,441	7,200	6	740	1,251	1.32	1.14
Nr. 1b	0.822	0.063	"	1,496	7,122	"	634	1,279	1.38	1.25
Nr. 2a	0.583	0.054	"	1,401	7,185	4	821	1,173	1.36	2.23
Nr. 2b	0.645	0.043	472	1,462	7,100	6	764	1,205		
Nr. 3a	0.866	0.078	475	1,491	6,907	7	533	1,129	1.45	4.18
Nr. 3b	0.540	0.046	474	1,394	7,042	5	810	1,072	1.34	4.16
Nr. 3c	0.670	0.061	475	1,466	6,940	6	673	1,105	1.37	4.33
Nr. 3d	0.630	0.039	474	1,501	6,895	9	729	1,127		
Nr. 4a	0.688	0.066	472	1,385	6,997	4	610	1,028	1.34	5.14
Nr. 4b	0.694	0.061	470	1,477	6,870	5	635	1,078		
Nr. 4c	0.726	0.065	471	1,501	6,838	13	612	1,086	1.39	5.16
Nr. 5a	0.715	0.070	473	1,393	6,907	12	565	990	1.33	6.25
Nr. 5b	0.520	0.054	472	1,442	6,838	7	787	1,001	1.38	6.30
Nr. 5c	0.678	0.060	475	1,403	6,895	4	606	1,006	1.43	6.22
Nr. 5d	0.643	0.059	474	1,487	6,776	11	660	1,032		

響の相互關係を明かにする爲には本測定とは別に更に  $Fe-$

第19圖 水素に対する鐵-珪素-炭素系合金の表面張力の溫度に対する關係。



第20圖 水素に対する鐵-珪素-炭素系合金の表面張力の珪素含有量に対する關係。(C=1.50~1.98%)

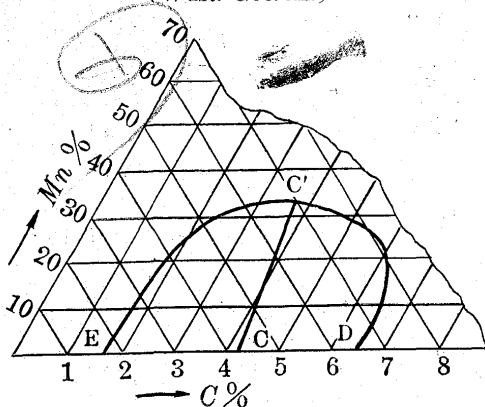


$Si-C$  系合金の補足的測定を行つたが、其測定結果に対するもので、此結果に依りて當然第20圖に示す如く等温線に極大を示す事となつたが、之等の點に關しては後の  $Fe-Si-C$  系合金の補足的測定の項に於て詳細を述べる事とする。又同じく第19圖に於て虚線で示した曲線は之等の測定とは全く無關係のものでありて、之に就いては後の水蒸氣の影響に關する項に於て詳細述べる事とする。

(4) 鐵-マンガン-炭素系合金

(i) 試料の準備  $Fe-Mn$  二元系合金に於ては初晶線に

第21圖  $Fe-Mn-C$  系合金の狀態圖 (Wüst, Goerens)



共晶點或は其他の著しい特徴ある點を有して居ない。又  $Mn$  の多い範圍のものは熔融點比較的低きも  $Mn$  少なくなるに連れて

漸次熔融點を高め、約20%に於ては既に1,400°C以上でなければ熔融しない。従て同様に  $Fe-Mn-C$  系三元合金を採用したが本合金の狀態圖には第21圖に明かなる如く共晶曲線  $CC'$  が存在する。組成範圍  $EC'D$  内左側に於ては  $Fe-Fe_3C-Mn_3C$  三元固溶體又右側に於ては  $Fe_3C-Mn_3C$  固溶體が析出する譯である。 $EC'D$  外に於ては勿論三元固溶體が矢張初晶として析出する。今曲線  $CC'$  を切りて試料を採れば好都合なるも、斯くすれば炭素含有量は4%内外となり、斯様な多量の炭素含有量に於て大體一定ならしめる事は甚だ困難で、従て遺憾ながら約3%として一定ならしめる事とした。次に  $Mn$  含有量であるが、 $Mn$  の多い試料は珪酸質耐火材料を著しく緩化侵蝕する事は一般に認められて居る。又坩堝製鋼法に於ても  $Mn$  含有量の多い材質を熔製する場合には熔融後の珪素含有量は所期のものよりも常に多くなるものが普通で、之は坩堝材料の  $Mn$  に依る還元に歸因するものと論ぜられて居る。従

第18表

試料	測定溫度 °C	表面張力 $\alpha$ dyn/cm
Nr. 1 C=3.23% Mn=1.43%	1,372	928
	1,392	948
	1,415	950
	1,493	959
Nr. 2 C=3.15% Mn=3.45%	1,361	1,044
	1,418	1,063
	1,476	1,086
Nr. 3 C=3.22% Mn=4.92%	1,371	1,298
	1,411	1,193
	1,465	1,130

て  $Mn$  の多き試料は決して採用し得ざる事は明かなる爲、試みに先第18表に示す如き3個の試料を測定して見た。試料の原料としては電

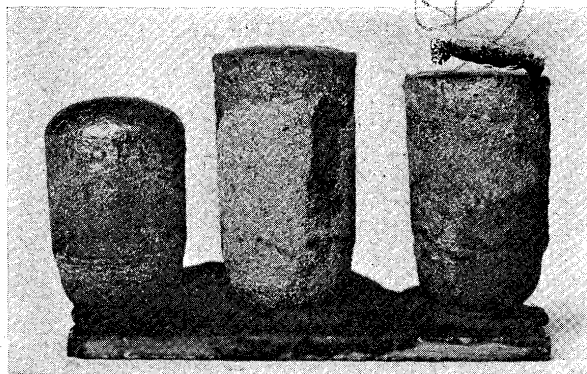
$Mn$  及加炭劑として4.5%  $C$  の炭素鐵を使用し、熔製にはクリプトル電氣爐及黒鉛坩堝使用は従前の通りである測定結果を示せば第18表の如し。

本測定結果に明なる如く、従來のものとは著しく趣を異にして居る。即ち  $Mn$  含有量を増加するに從て表面張力を増大して居る。又表面張力の溫度係数は Nr.1 及 2 に於ては従來の通り正であつて溫度と共に増大し Nr.3 に於ては負でありて溫度上昇と共に低下して居る。著者は當初今迄の炭素、磷、珪素等の非金屬元素と異り、本系に於ては含有元素は  $Mn$  であり、従て恐らく  $Mn$  の表面張力大なる事に依りて、其含有量増加と共に  $Fe-C$  合金の表面張力が漸次増大し、そして Nr.3 の溫度係数が従來と反對になつたのは勿論測定誤差に依るものと極めて簡単に推斷したが、然し種々の事情に依りて考察して見ると、之は極めて輕率な推斷でありて明かに誤謬である事を知る

1) Wüst und Goerens: Metallurgie, Bd. 6 (1909), S. 3 u. 537

事が出来た。即ち寫眞 II は參考の爲測定後の各試料を撮影したものであるが、試料表面の曲率半徑は明かに Nr.1,

寫眞 II



Nr. 2, Nr. 3 の順序に増大して居り、Mn の増加と共に表面張力が低下する事を示して居る。又測定後の毛細管切口を見るに Nr. 1 に於ては異状を認めなかつたに拘はらず Nr. 2 に於ては可なり之を認め Nr. 3 に至りては引出した後先端の試料中に挿入した部分が何等著しき力を加へず只持運びをする間に自然に破碎し去つた程度に著しく侵蝕されて居た。之は勿論試料中の Mn に依る鍍化腐蝕が

第 19 表

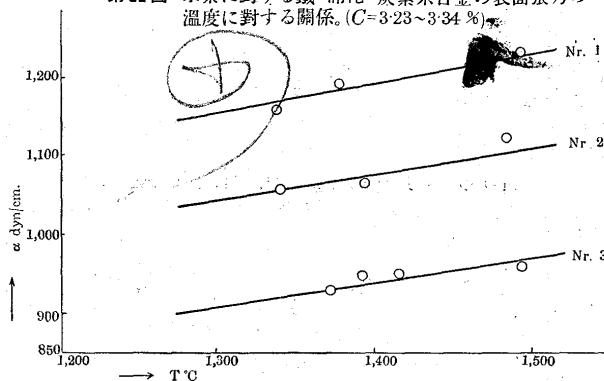
組 成	試 料		
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
C%	3.34	3.31	3.23
Mn%	0.34	0.92	1.43

著しき事を示すもので、測定後の毛細管が斯様な状態でありては測定結果は勿論信頼し得るものでなく、當然 Mn の含有量を尙著しく低下せしむべきである。従て前試料 Nr. 1 の Mn 含有量 1.43% を最高となし、第 19 表に示す如く試料を新しく熔製し直した。

(ii) 測定結果 従前の通りの方針で測定を行ひ、各試料の熔融回数及測定回数は第 20 表に示す通りで、又測定

結果は同じく第 20 表及第 22 圖に示す通りである。Mn 含有量は大體 1% 以下なるが故に測定中毛細管切口に與へる異状は僅少にして、殆ど之を認める事が出来ず、測定結果に對し許容し得べからざる程度の誤差を與へるものでない。本系合金は Mn の含有量を制限して毛細管の腐蝕を防ぎさへすれば、測定は他に比して餘程容易なる事を感じた。即ち熔融後粘性小にして均質の試料を得易く、然も

第 22 圖 水素に對する鐵-滿侖-炭素系合金の表面張力の温度に對する關係。(C=3.23~3.34%)



Mn の爲に黒鉛の析出を防止し得るが故に測定が容易である。如何となれば焼減り等の間接の點は暫く置き、實際測定を進める上に於て常に多大の困難を感じしめ、且誤差を誘起せしむるものは主として毛細管挿入の際切口面に附着する黒鉛及酸化物でありて、従て熔融の際黒鉛が分離せざる事は測定上種々の點に於て好都合であるからである。第一熔融試料表面に分離する黒鉛は勿論常に過熱溶解せしむる事は勿論であるが、然し斯様な試料に於ては毛細管を挿入する瞬間試料との接觸面に於て黒鉛の析出分離を伴ふらしく、そして此黒鉛が切口面に附着し、瓦斯泡吹出しを不正ならしめる様な事が屢ある様に信ぜられる。現に試料攪拌に使用する石英管の表面に黒鉛が屢分離附着し來る事を見るも充分其可能性のあるものと信ぜられる。勿論之は挿

第 20 表

測定番號	毛細管外徑 mm	毛細管壁の厚さ mm	檢定に依る水銀の表面張力 $\sigma$ dyn/cm	測定溫度 °C	密 度	壓力計の讀みの回数	最高壓力 P (平均値) 水柱 mm	表面張力 $\sigma$ dyn/cm	測定後の試料組成	
									C%	Mn%
Nr. 1a	0.769	0.045	473	1,338	7.214	7	614	1,157	2.85	0.29
Nr. 1b	0.990	0.083	471	1,378	7.175	11	491	1,191		
Nr. 1c	0.745	0.053	473	1,493	7.072	8	675	1,232	2.85	0.31
Nr. 2a	0.709	0.068	473	1,341	7.114	7	607	1,055		
Nr. 2b	0.543	0.049	471	1,394	7.066	5	796	1,062	3.08	0.69
Nr. 2c	0.822	0.092	475	1,484	6.983	6	577	1,123		
Nr. 3a	0.529	0.035	472	1,372	7.008	6	715	927		
Nr. 3b	0.731	0.067	472	1,415	6.970	12	530	949	3.01	1.15
Nr. 3c	0.690	0.061	476	1,392	6.990	7	560	947	2.72	1.14
Nr. 3d	0.539	0.065	474	1,493	6.898	5	726	958	2.72	1.01

入の際試料よりも低温度なるが爲と思はれるが、前に述べた通り毛細管の豫熱は行ふけれども、少量宛ではあるが瓦斯を送りて居るし、短時間に試料と同温度迄豫熱し得ざる事は明かで甚だ遺憾である。斯様な譯で若し黒鉛の析出しない様な試料なれば、假令鐵合金といへども測定比較的容易なる事は確實である。炭素含有量 3% 餘で普通なれば熔融後試料表面に可なり多量の黒鉛が分離し來るべき筈なるも Mn 存在の爲に熔融直後試料表面に於て既に聊かの黒鉛をも認め得ず、從て挿入の際の黒鉛附着も殆ど無きものと見て差支なく、之が主要な原因と思ふが瓦斯泡吹出しが規則的にして、且測定が容易であつた。炭素焼減りは 0.22~0.51% 即ち平均 0.37% で順調なりしも Mn の夫は比較的大である。Nr. 1 こそ僅に 0.03~0.05% なるも Nr. 2 に於ては 0.23%, Nr. 3 に至りては 0.28~0.42% に達して居る。最初の含有量に對する割合は Nr. 1 平均 12%, Nr. 2 平均 25%, Nr. 3 に於ては實に平均 30% である。元來 Mn は焼減りを起すべき筈のものではないが、前に述べた通り珪酸質のものは Mn に依る還元によりて極めて緩化腐蝕が起り易く、之が爲に Mn が減少したものである事は云ふ迄もない。毛細管に於ても之

(Becker)<sup>1)</sup> 氏の研究せる Fe-FeS (FeS) 系二元合金である。氏の研究に依れば、Fe と FeS との共晶組成は硫黄含有量 30.8% のものである。若し本組成を中心に數個の試料を測定し得れば好都合なるも、珪素の場合と同様にザウエルクルド教授の所に於て 32.6% S と云ふ共晶組成に近きものに對し測定を行ひ、毛細管の著しい侵蝕の爲失敗して居る事實がある。從て同じく Fe-S-C 系三元合金を使用する方が實際に添ふ譯でもあるし、又侵蝕を少からしむる様に組成の調節も出来る譯である。本三元合金の研究は殆ど未だ行はれてゐない様で、状態圖の如きも寡聞にして發表された事を知らない。從て著者は炭素含有量は矢張實際に近く 3% を標準として一定ならしめ、硫黄含有量は 0.3%, 0.8% 及 1.3% として 3 個を熔製する事とした。本系合金に限らず、一般に含有量の影響を見るのには、勿論相當多量に且各試料共成るべく大きな開きを與へて含有せしめた方がいゝ。然しザウエルクルド教授の所で失敗した點からしても、又硫黄が一般に含有される量は鉄鐵に於ても多くは約 0.1% 以下であり、一般的に少いと云ふ點からしても成るべく少いものを撰だ方がいゝ様である。但し硫黄焼減りが何の程度に起るものか不明なるも、相當多量に起るものらしく思はれるし、結局之等總ての點を考慮して上述の標準を與へたのである。原料としては電解鐵 30.66% S と云ふ含有量のメルク社製硫化鐵及 4.5% C と云ふ炭素鐵を使用し、熔製方法は從前の通りである。試料の組成は第 21 表に示す如くである。硫黄含有量が標準よりも稍多きに失した嫌があるが、目的に添ふ事は出来ると思ふ。

第 21 表

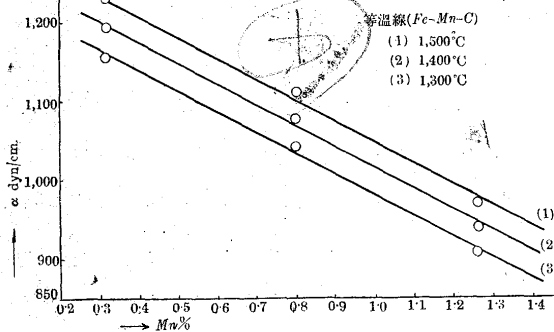
試料	組成	
	C%	S%
Nr. 1	3.04	0.394
Nr. 2	3.08	0.972
Nr. 3	3.02	1.503

でも多くは約 0.1% 以下であり、一般的に少いと云ふ點からしても成るべく少いものを撰だ方がいゝ様である。但し硫黄焼

減りが何の程度に起るものか不明なるも、相當多量に起るものらしく思はれるし、結局之等總ての點を考慮して上述の標準を與へたのである。原料としては電解鐵 30.66% S と云ふ含有量のメルク社製硫化鐵及 4.5% C と云ふ炭素鐵を使用し、熔製方法は從前の通りである。試料の組成は第 21 表に示す如くである。硫黄含有量が標準よりも稍多きに失した嫌があるが、目的に添ふ事は出来ると思ふ。

(ii) 測定結果 從前の通りの方針で測定を行ひ、各試料に對する熔融及測定回数第 22 表に又測定結果は同じく第 22 表及第 24 圖に示す通りである。試料の硫黄含有量は少量なるにも拘はらず、毛細管は稍侵蝕された氣味があるが、然し測定は前 Fe-Mn-C 系合金よりも尙著しく容易なる如く感ぜられた。恐らく之は硫黄含有量多き爲挿入の際毛細管切口面に於て試料中より黒鉛が析出分離する事なく、且熔融試料の粘性極めて小なる爲ならんと信じて居る。兎に角試料の熔融點も大體低く、熔融直後の黒鉛分離も無く、そして試料の取扱極めて容易であつたが、夫が

第 23 圖 水素に對する鐵-滿掩-炭素系合金の表面張力の滿掩含有量に對する關係。(C=3.23~3.31%)



に依りて多少の侵蝕を蒙りて居るものと見なければならぬが、然し測定後の毛細管切口には何等異状を認め得ない程度であるから、之に依る測定上の誤差は殆どないものと信じて居る。さて第 23 圖に明なる如く、著者の測定範圍に於ては温度係数の性質、含有量の影響等は鐵-炭素系合金を初め前記三系合金と相違なく、尙参考の爲第 23 圖に測定結果に對する等温線を示す事とした。

(5) 鐵-硫黄-炭素系合金

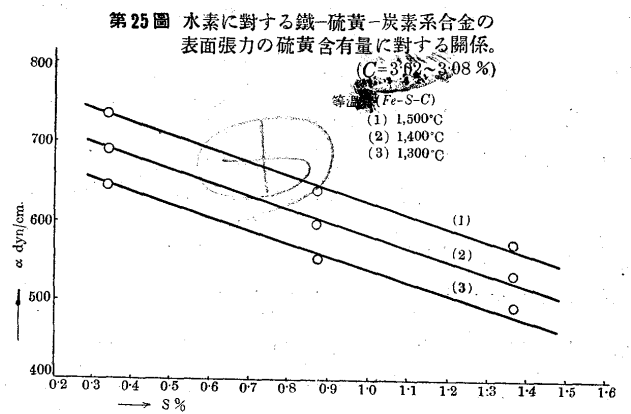
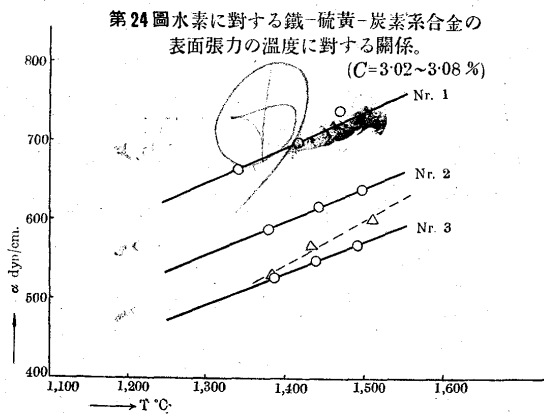
(i) 試料の準備 Fe-S 系合金として其状態圖の研究されて居るものゝ中本測定に對し問題となるものはベッカー

1) Becker: St. u. E., Jahrg. 32 (1912), S. 1017



第 22 表

測定番號	毛細管外徑 mm	毛細管々々壁の厚さ mm	檢定に依る水銀の表面張力 $\alpha$ dyn/cm	測定溫度 °C	密 度	壓力計の讀みの回数	最高壓力 P (平均値) 水柱 mm	表面張力 $\alpha$ dyn/cm	測定後の試料組成	
									C%	S%
Nr. 1a	0.705	0.073	470	1,342	6.888	9	384	662	2.77	0.281
Nr. 1b	0.690	0.057	475	1,416	6.747	6	412	695		
Nr. 1c	0.622	0.047	471	1,470	6.640	5	483	736		
Nr. 2a	0.639	0.095	473	1,381	6.708	7	375	586	2.81	0.770
Nr. 2b	0.731	0.098	473	1,445	6.580	8	344	615		
Nr. 2c	0.720	0.066	474	1,499	6.474	11	360	635		
Nr. 3a	0.663	0.120	472	1,387	6.597	7	324	526	2.62	1.230
Nr. 3b	0.605	0.081	472	1,441	6.495	10	369	547		
Nr. 3c	0.672	0.063	470	1,493	6.387	9	345	567		



爲か瓦斯泡吹出しが殆ど一定であると云ふ極めて順調な測定を行ふ事が出来た。只特に注意を引いた事は瓦斯泡吹出し十數回に上ると、漸次壓力計の讀みが相當著しき程度に低下し初める事である。從來の經驗に依ると斯様な現象は測定中毛細管の先端が一部破斷し去つた場合か、或は毛細管先端が軟化屈曲した場合に起るものであるが、測定後の毛細管には斯様な異状は全然認められなかつた。從て如何なる理由に依るものか遺憾ながら明確に知る事は出来ないが、矢張一種の侵蝕作用に依るものではないかと思はれる炭素燒減りは 0.27~0.4% で普通であるが、硫黃に於ては 0.113~0.273% と云ふ多量の燒減りがあつた。最初の含有量に對し實に 18~29% と云ふ多量に上りて居る。Mn は前述の通り全く特種の理由に依りて著しく減少するも之は別として、他の元素に就ては從來の經驗に依りて見ると、炭素は何等か特別の故障に依りて著しく測定時間の延長を來した場合には時には 20% に達する事あるも、普通は凡そ 5~10% 程度である。又磷、珪素等は最初の含有量に對し僅に 2~6% に過ぎない。然るに硫黃に於ては著しく多量に燒減りを起して居るが、之は恐らく硫化水素又は二硫化炭素として極めて逃れ去り易き爲と思はれる。何れにしても斯様な著しき燒減りは表面張力の溫度係數を確定する上に於ても亦等溫線を決定する上に於ても可なり

の誤差を與へる譯で面白くないが止むを得ない。溫度係數の性質及含有量の影響等は著者の測定範圍に於ては從前の通りである。尙第 24 圖に於て虚線で示した曲線は本測定とは無關係のもので、之に關しては後の水蒸氣の影響に關する項に於て述べる事とする。又第 25 圖は從前の通り測定結果に對する等溫線を示したものである。

(6) 鐵-珪素-炭素系合金の補足的測定 元素の影響を調査するのに、若し二元合金を使用する事が出来たならば、鐵の表面張力に對する各元素の影響も決定的に知る事が出来るし、又何の元素の影響が最大であるとか、或は最小であるとか、夫々明確に比較決定する事が出来て好都合であるが、熔融を容易ならしむる目的で炭素を加へた爲に複雑になつた事は遺憾である。例へば著者が測定を行つた各三元合金に於て P, Si, Mn, S 等の含有量を漸次減少せしめて 0% に達せしむれば、表面張力は遂に Fe-C 合金其物の表面張力に還元されるべきが當然である。然るに各系合金の測定結果に對する等溫線を比較對照するに、上述の點に關して疑問を生じて來る。即ち假りに Fe-Si-C 系合金に於て更に珪素含有量を減少せしめて 0% に達せしめて得る所の約 1.5% C の Fe-C 合金の表面張力が第 19 圖及第 20 圖より割り出して見ると、著者の測定した範圍のみに就いて云へば著しく大きく、最初の Fe-C 系合金の測定

結果と比較すると一致しない事になる。此點に關しても一應調査研究の必要がある。

各系鐵合金とも成分元素が何等の反應をも起さない單純なる混合物なれば極めて好都合である。然し  $Fe-C$  合金其物が既に溫度及其組成の如何に依りて面倒な平衡を現すのに、更に他の元素を加へた三元合金がより複雑な平衡を現す事は想像されるが、又實際種々の方面から研究が進められて一般に認められて居る事柄である。若し斯様な平衡を考へる時には  $P, Si, Mn, S$  等の影響も實は三元合金としての影響でありて、鐵の表面張力に對する之等元素の單純な影響ではなく、從て之等の影響が決して代數的に現はれるものでないと云ふ事が考へられる。故に表面張力の溫度に對する關係曲線にしても、亦等溫線にしても詳細に其性質を確めると云ふ事は測定中試料の焼滅りが起る事のみ就いて考ふるも既に困難である事は明かで、從て直線として與へたけれども、恐らく之等の曲線は直線でなく彎曲したものが與へられるのではないかと云ふ事は當初より考へて居た。そして又磷及珪素が  $Fe_3C$  を分解し且鐵の炭素溶解量を減少せしむる性質を有し、又  $Mn$  も同じ様に  $Fe_3C$  を分解するが<sup>1)</sup> 然し之は鐵の炭素溶解量は増加せしむる性質を有して居る事等も一般に論ぜられて居る。之等の點を仔細に考慮する時、そして又之等の元素或は其化合物の鐵の表面張力に對する影響に大小の差があるであらう事を考慮する時には等溫線に極大或は極小が現はれるかも

第 23 表

試料	組成	
	C%	Si%
Nr. 6	1.81	0.37
Nr. 7	1.90	0.67
Nr. 8	1.98	1.72

知れんと云ふ事が自然想像出來と思ふ。之等種々の事項を考へて見ると上述の疑問も大體水解する様に思はれるけれども

勿論之は單に想像でありて、若し實驗的に斯様な事實を確める事が出來れば極めて興味ある事と考へ、著者は鐵-珪素

第 24 表

測定番號	毛細管外徑 mm	毛細管壁の厚さ mm	檢定に依る水銀の表面張力 $\alpha$ dyn/cm	測定溫度 °C	密度	壓力計の讀みの回数	最高壓力 P (平均値) 水柱 mm	表面張力 $\alpha$ dyn/cm	測定後の試料組成	
									C%	Si%
Nr. 6a	0.788	0.033	471	1,444	7.263	9	594	1,147	1.32	0.25
Nr. 6b	0.707	0.041	473	1,415	7.302	11	659	1,142	1.38	0.27
Nr. 6c	0.578	0.072	474	1,457	7.246	8	826	1,170		
Nr. 7a	0.818	0.050	473	1,406	7.295	10	604	1,210	1.40	0.55
Nr. 7b	0.851	0.059	473	1,465	7.211	13	596	1,243		
Nr. 7c	0.750	0.067	472	1,413	7.285	10	664	1,220	1.38	0.54
Nr. 8a	0.565	0.034	475	1,400	7.225	12	870	1,204	1.50	1.62
Nr. 8b	0.695	0.052	473	1,455	7.148	11	725	1,235		

1) 滿庵が  $Fe_3C$  より炭素を奪て  $Mn_3C$  を作る事に依りて  $Fe_3C$  を分解する

炭素合金に就いて次の様な補足的測定を行つて見た。使用した試料の組成は第 23 表に示す通りである。炭素含有量は前に測定を行つた  $Fe-Si-C$  系合金よりも稍多かつたのは遺憾であるが、然し第 24 表に示す如く測定後の含有量は前の場合と殆ど相違なく、著者の目的に添ふ事は出來ると信じて居る。測定結果は第 24 表及第 19 圖の通りである、從て第 20 圖に示す如く等溫線に極大が現はれる事となつた。該等溫線に依れば約 1% 内外の處で極大となる如く思はれるが、斯様に極大の現はれる理由は恐らく  $Fe_3C$  の分解及炭素の析出に歸因するものと信ぜられる。斯くの如く珪素を無くすれば結局  $Fe-C$  合金の表面張力に還元される事は明かであるが、尙他系三元合金に就いては斯様な補足的測定を行はなかつたけれども、若し  $P-Mn-S$  等の含有量を漸次減少して 0% にすれば、表面張力は矢張珪素の場合と同様に  $Fe-C$  合金のものに還元される事は同様に推定して差支ないと思ふ。

### IX. 測定結果に對する瓦斯の影響

(1) 水蒸氣の影響 測定の際瓦斯泡最高壓力を讀むのには測定装置の所で述べた通り水柱式壓力計を使用した。之は第一毛細管を徐々に下降せしむる時瓦斯壓力は殆ど變化せざるか、或は極めて徐々に上昇するのを普通とするが愈々切口が、試料表面と接觸するや、其瞬間から急激な上昇が開始する。此瞬間的な變化即ち接觸點を判然と見別けるのには水銀壓力計では鋭敏でなく、判別困難なるも、水柱壓力計なれば正確に之を決定する事が出來る、又約數秒毎に瓦斯泡吹出しを繰り返し、然も壓力の低下は僅に水柱 1 cm 内外に過ぎず、之を出來る丈正確に讀むのには水柱壓力計が適當である。水銀壓力計といへども後に述べる如く望遠鏡を使用すれば大體に於て此困難に打ち勝つ事が出來る

が、然し稍頻繁に起る水銀柱 1mm 足らずの壓力の上下を讀むのには遺憾ながら不正確に陥り易い。斯様な關係で水柱壓力計を使用したのであるが、之を使用する以上水蒸氣の試料に対する酸化影響が問題になる。従て此點に關しては一應理論的及び實驗的に調査するの必要がある。

熱電對の冷接點即ち室内溫度は著者の全測定を通じて最高約 30°C であつた。水の飽和壓は 30°C に於て水銀柱 31.824mm である。理論上よりすれば何れ分壓水銀柱 31.824mm に達する迄は水蒸氣が蒸發すべきであるが、然し狀況の如何に依りて速度の相違を來す事は考慮される。實際大氣中の濕度は 90 を示す事殆ど稀で、常に飽和壓に達して居ないが、之を以てすれば眞空内と異り壓力計内に於て蒸發速度が可なり遅くなる事は充分に考慮される。夫にしても相當に水蒸氣が存在する以上研究の必要ある事は云ふ迄もない。今室内溫度を 30°C とし濕度を假りに 90 とすれば水蒸氣壓  $P_{H_2O}$  (之は水蒸氣の分壓である) は

$$\begin{aligned} 0.9 &= P_{H_2O} / 31.824 & P_{H_2O} &= 28.64 \text{ mmHg} \\ & & &= (28.64 \times 13.522) / (760 \times 13.595) \\ & & &= 0.0372 \text{ atm.} \end{aligned}$$

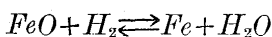
13.522 及 13.595 は夫々 30°C 及 0°C に於ける水銀の比重である。著者の全測定を通じて最高壓力  $P$  の一番小さかつたのは第 22 表の Nr. 3a に於ける 324mm  $H_2O$  で、之に試料の靜力學的壓力を加へた瓦斯泡最高壓力は 364mm  $H_2O$  である。若し當時の大氣壓を 1 atm. とすれば瓦斯泡内の實際の壓力  $P_{gas}$  は次の如し。

$$P_{gas} = 1 + 364 / 760 \times 13.595 = 1.0352 \text{ atm.}$$

水も 30°C に相當する膨脹があるが其影響僅なる故省略した。上の結果から水素の分壓  $P_{H_2}$  を計算すれば

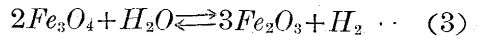
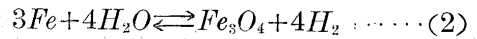
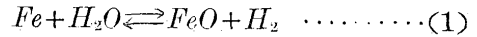
$$P_{H_2} = 1.0352 - 0.0372 = 0.998 \text{ atm.}$$

となる。従て混合瓦斯中の水素は約 96.41% に相當す。シエンク (H. Schenck) の鐵及酸化鐵上の水素及水蒸氣の平衡圖<sup>1)</sup>に依れば、



に對する平衡曲線に於て 1,200°C に相當する點は水素約 55% で、尙溫度上るに従て更に幾分減少する。従て著者の場合に於ては水蒸氣に依る酸化は問題にならんと思ふ。尙著者の場合に於ては水蒸氣と水素の混合氣相と凝相とが共存する所の一つの不均一系 (Heterogenes System) の可逆反應が成立する譯であるから、先賢の跡を辿りて少し

く本平衡を考察し、此方面から水蒸氣の酸化影響の有無に就いて研究して見たいと思ふ。本來なれば熔融試料中には炭素其他の元素が存在するが其量僅でもあり、簡單を期する爲に凝相は純鐵と假定する。水素-鐵-酸素系に於ては一般に



等の可逆反應が考慮される。然し (3) 式は  $Fe_2O_3$  の酸素壓 (Dissoziationsspannung) が一般に比較的大なる爲測定に困難な點あり、未だ其研究に成功して居ない様である。又 (4) 式は先賢の研究結果に依ると、氣相中の水蒸氣の多量なる場合に考慮さるべきもので、著者の場合に於ては只 (1) 及 (2) が重要であり、従て之等二つの可逆反應に就いて次に種々の溫度に於ける平衡恒數 (Gleichgewichtskonstante) 及最大仕事量 (Maximale Arbeit) 即ち親和力 (Affinität) を計算して見たいと思ふ。但し平衡恒數に對してはネルンスト (Nernst) の近似式

$$\log K_p = - \frac{U_p}{4.571 T} + \sum \nu \log T + \sum \nu J'$$

$U_p$  = 室内溫度に於ける反應熱

$J'$  = 常用化學恒數 (Konventionelle chemische Konstante)

を使用し近似値を算出した。但し反應式に明かなる如く、反應中瓦斯の分子數は不變である。即ち  $\sum \nu = 0$  なるが故に、第二項は零となり消去される。第三項は化學恒數に分子數を乗じたものの代數的和でありて全く趣を異にし  $\sum \nu = 0$  なるが故に零となる性質のものでない。結局計算には

$$\log K_p = -U_p / 4.571 T + \sum \nu J'$$

を使用した事は勿論である。又親和力  $A$  は分壓に依る式即ち

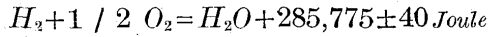
$$A = RT \ln \frac{P_A^a P_B^b}{P_M^m P_N^n} - RT \ln K_p$$

を以て計算した。 $P_A, P_B, P_M, P_N$  等は瓦斯の分壓  $a, b, m, n$  等は夫々其モル數である。此式に明かなる如く平衡に達せざる前の最初の瓦斯の分壓  $P_A, P_B$  等の如何によりて  $A$  が種々に値を異にして紛らはしいが、今之等の分壓を 1 atm とか其他單位の壓力をとらしむる事とすれば、第一項は消へて  $A$  は次式の如く只溫度と平衡恒數のみに比例する事となりて都合がいゝから、之を標準親和力 (Normal affinität)  $A_{norm}$  として屢使用する。

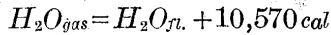
<sup>1)</sup> H. Schenck: Phys. Chemie d. Eisenhüttenpro., S. 167

$$A_{norm} = -RT \ln K_p$$

さて之等の計算を行ふに當り室内温度に於ける反應熱 (Wärmetönung)  $U_p$  を必要とするが、著者は次の (1) 及 (2) の式に示すものを使用する事とした。之等の反應熱は未だ直接測定した人はない様である。故に著者は



(bei 25°C nach F. D. Rossini<sup>1)</sup>)



(bei 18°C nach Schenck<sup>2)</sup>)

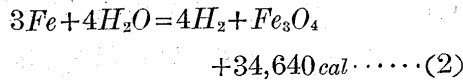
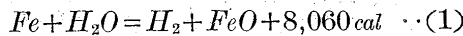


(nach Le Chatelier<sup>3)</sup>)



(nach O. Ruff und Gersten<sup>4)</sup>)

等の測定結果に依りて算出した。但し平均をとる意味に於て  $H_2O_{fl.}$  の成生熱に對する  $\pm 40 \text{ Joule}$  は省略して計算した。即ち上掲の値より次の如き反應熱を得る事が出来る。



尙 A を計算するに必要な  $P_{H_2O}$  及  $P_{H_2}$  は湿度 90 として計算した前記分壓  $0.0372 \text{ Atm.}$  及  $0.998 \text{ Atm.}$  を使用した事は云ふ迄もない。又 R は  $15^\circ\text{C}$  に於て  $1.985 \text{ cal}$  で

第 25 表  $Fe + H_2O \rightleftharpoons FeO + H_2$

温度°C	$\sum \nu J'$	$\log K_p = \log \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	$A_{norm} \text{ cal}$	$A_{cal}$
100	3.6-1.6=2	-2.72835	4,650	2,215
200	"	-1.72870	3,737	649
300	"	-1.07797	2,823	918
400	"	-0.62062	1,909	2,485
500	"	-0.28160	995	4,052
600	"	-0.02025	81	5,619
700	"	0.18738	-883	7,236
800	"	0.35631	-1,747	8,753
900	"	0.49644	-2,661	10,319
1,000	"	0.61445	-3,575	11,886
1,100	"	0.71473	-4,485	13,449
1,200	"	0.80266	-5,403	15,020
1,300	"	0.87878	-6,317	16,587
1,400	"	0.94580	-7,231	18,154
1,500	"	1.00526	-8,145	19,721

ありて之を採用したが、一方係數  $\log_e 10$  は  $2.3026$  なる事は勿論である。之等の資料を以て計算した平衡恒數

1) F. D. Rossini: Proc. Nat. Acad. Sciences, 16 (1930), 694; Landolt-Börnstein, Eg. IIb, S. 1498  
 2) H. Schenck: Physik. Chemie d. Eisenhüttenprozesse, S. 160  
 3) Le Chatelier: C. R. Acad. Sci., Paris, Bd. 120 (1895), S. 625  
 4) O. Ruff u. Gersten: Ber. dtsh. chem. Ges., Bd. 46 (19-3), S. 400

$A_{norm}$  及 A 等は第 25 表及第 26 表に示す通りである。上に述べた通り鐵の水蒸氣に依る酸化は (1) 及 (2) の反應に依るものと見て、が第 25~26 表に與へた之等二反應に對する平衡恒數は  $300^\circ\text{C}$  乃至  $700^\circ\text{C}$  位の範圍に於ては幾多先賢の實測結果と大體一致するが、夫以外の範圍に於ては幾分相違して居る。然し上記二つの可逆反應の方向を判定する上に於ては何等差支ない。之等 2 表に掲げた  $A_{norm}$  によりて明かなる如く、兩可逆反應に對する  $A_{norm}$  曲線の交點は丁度  $600^\circ\text{C}$  と  $700^\circ\text{C}$  の間に位し、そして夫以上の温度に於ては (1) の反應が起る譯なるも、

第 26 表  $3Fe + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2$

温度°C	$\sum \nu J'$	$\log K_p = \log \frac{P_{H_2O}^4}{P_{H_2}^4}$	$A_{norm} \text{ cal}$	$A_{cal}$
100	3.6×4-1.6×4=8	-12.32136	21,003	18,568
200	"	-8.02509	17,347	14,259
300	"	-5.22839	13,691	9,950
400	"	-3.26281	10,035	5,642
500	"	-1.80578	6,379	1,332
600	"	-0.68255	2,723	-2,976
700	"	0.20980	-933	-7,285
800	"	0.93582	-4,549	-11,594
900	"	1.53805	-8,245	-15,903
1,000	"	2.04566	-11,901	-20,212
1,100	"	2.47934	-15,557	-24,521
1,200	"	2.85413	-19,213	-28,830
1,300	"	3.18127	-22,869	-33,139
1,400	"	3.46930	-26,525	-37,447
1,500	"	3.72483	-30,181	-41,756

第 25 表に示す如く此温度に於ては最大仕事量 A は既に負となりて居り、著者の測定温度に於ては勿論水蒸氣に依

第 27 表

組成	C%		Si%		S%	
	測定前	測定後	測定前	測定後	測定前	測定後
Fe-Si-C	1.67	1.50	5.37	4.85	—	—
Fe-S-C	3.02	2.56	—	—	1.503	0.981

る酸化の起らざる事は首肯出来る。尙實驗的に更に調査する事がより重要であり、従て著者は水銀壓力計を使用して試みに測定を行て見た。壓力計は勿論望遠鏡を以て讀だが

第 28 表

測定番號	毛細管 外徑 mm	毛細管 壁の 厚さ mm	檢定に依 る水銀の 表面張力 $\alpha \text{ dyn/cm}$	測定 温度 °C	密度	壓力計の 同數	最高壓力 P (平均値) mm 水銀柱	表面 張力 $\alpha =$ dyn/cm	
									試料
Fe-Si-C	1	0.752	0.069	472	1,399	6.972	6	41.9	1,045
	2	0.810	0.075	473	1,437	6.925	7	39.9	1,073
	3	0.871	0.091	"	1,499	6.871	7	37.9	1,095
Fe-S-C	1	0.590	0.058	474	1,385	6.603	4	27.0	528
	2	0.592	0.055	472	1,434	6.550	9	29.0	569
	3	0.661	0.063	"	1,511	6.359	4	27.5	601

數秒毎に水銀柱  $1 \text{ mm}$  内外水銀面が上下するのを讀まなければならぬ爲、遺憾ながら正確を期する事が出来ず、幾分誤差が大きくなつた事と思ふ。測定試料は第 27 表に示す二種を使用し、測定結果は第 28 表及第 19 圖と第 24 圖に

於ける虚線を以て示した。水銀壓力計を使用すれば、假令望遠鏡を使用する共讀みをとる事が極めて困難で、自然測定時間が長引く爲  $Fe-S-C$  合金に於ては焼滅り著しく多量に上り、溫度係数を大ならしめたのは遺憾である。然し測定結果は水柱壓力計を使用した場合と大體一致し、水柱壓力計を使用するも何等差支ない事を示して居る。

(2) 酸素の影響 測定の際試料の酸化を防ぐ爲に使用する水素は酸素の洗滌を行て居るが、酸素の影響は勿論一應調査した方がいゝ。測定は少くとも  $1,300^{\circ}C$  以上で行て居るから、酸素も實は同じく水蒸氣として試料に接近する譯である。前項の水蒸氣の影響に對する計算は單に水柱壓力計より來るものみに就いてであり、そして他は考慮に入れて居らないし、又水銀壓力計による實驗に於ても讀みをとる點から誤差稍大となつた恐れがあり、現に  $Fe-Si-C$  合金に於ては水柱壓力計の場合と比較的よく一致せるも  $Fe-S-C$  合金に於ては結果が稍面白くなかつた。之は前にも述べた通り硫黃の焼滅りの大なる事が主要なる理由である事は確信して居るが、以上の様な理由で、尙一度何等かの方法で酸素の影響の有無を確めて見れば安心である。

之に對し著者は瓦斯が愈爐内に入る直前に於て更に  $Mg$  を以て酸素を除去する事として、測定を行て見た。さすれば水蒸氣中の酸素も同時に除く事が出来るし、又炭酸瓦斯は殆ど完全に洗滌されるものと見ていゝが、若し比較的多量に残存する様な事があれば、此酸素も同様に除去される譯である。脱酸用としてこの  $Mg$  はリボンを使用したか、豫め研磨紙を以て表面の酸化物を充分に除去したる後、ニクロム抵抗線爐の燃焼管内に約  $30\text{ cm}$  の長さに詰め込み、之を凡そ  $300^{\circ}C$  餘に熱し瓦斯を通す事とした。溫度は反應速度から云へば少しでも高きを可とするも、然し若し蒸發の起る恐れがありては不可なるが故に、上述の溫度を採用する事とした。試料としては  $3.09\% C$  の  $Fe-C$  合金

を使用し、數回測定を行たが、其結果は第 29 表及第 13 圖に於ける虚線に依りて示す通りである。之等の測定結果を考察するに  $Mg$  を使用すると否とに拘はらず、充分一致するものと見て差支ない。保護瓦斯として水素を豊富に使用するが故に、多少の酸素が存在するといへども影響を與へないのである。

(3) 水素の影響 一般に熔融金屬の表面張力は溫度上昇と共に低下するを普通とするに、以上各鐵合金の表面張力は溫度上昇と共に増大して居る。多くの他の金屬の測定結果と同様に鐵其物の表面張力も矢張溫度上昇と共に低下するものとすれば、本測定に於て何れも反對の結果を與へたのは何等か外に理由がある様にも考慮される。裝置の檢定の處に掲げた通り、純銅の水素に對する表面張力も同様溫度上昇と共に増大して居るが、若し他金屬の場合と同様に矢張低下するのが熔融銅の表面張力の本質とすれば、恐らく水素が其主要原因をなすのではないかとも思はれる。果して水素が斯様な影響を與へたとすれば、鐵合金に於ても斯様な結果を與へたのに對して水素が或は有力な原因となりて居るのではないかと云ふ疑が起りて來る。之に對して著者は試みに次の如き實驗を行て見た。試料を熔融する時には最初より水素を豊富に通しながら熱するが故に、溫度が上昇すると共に溶け込む水素の量は漸次増加するが、然し表面に近き所は常に各溫度に對しては飽和の狀態に達して居るものと思はれる。然し試料の深き部分に於ては表面層と異り、或は充分飽和狀態に達して居ないのではないかと云ふ考で、從來毛細管切口を  $6\text{ mm}$  の深さに挿入したるに今回は特に深さを  $15\text{ mm}$  に増し、且長く瓦斯泡吹出しを繼續せしめて試みに測定を行て見た。此際假令壓力計の讀みに變化を生ずるとも、同時に毛細管切口に變化を來せば

第 29 表

測定番號	毛細管外徑 $\text{mm}$	毛細管壁の厚さ $\text{mm}$	檢定に依る水銀の表面張力 $\alpha \text{ dyn/cm}$	測定溫度 $^{\circ}C$	密度	壓力計の讀みの回数	最高壓力 P (平均値) 水柱 $\text{mm}$	表面張力 $\alpha \text{ dyn/cm}$	試料炭素含有量%		備考	
									測定前	測定後		
$Fe-C$	1	0.808	0.088	471	1,325	7,162	5	377	747	3.09	2.67	脱酸用マグネシウムを使用せず
	2	0.740	0.069	473	1,358	7,121	7	446	809			
	3	0.600	0.049	"	1,400	7,063	10	547	806			
	1	0.533	0.081	"	1,321	7,166	8	577	754	3.09	2.77	脱酸用マグネシウムを使用せず
	2	0.617	0.059	474	1,359	7,120	7	511	773			
	3	0.862	0.108	473	1,413	7,050	11	378	799			

第 30 表

毛細管徑 (平均値)mm		測定 溫度 °C	密度	毛細 管の 深さ mm	測定 繼續 時間 分	測定 結果		試料組成%	
測定前	測定後					最高壓力 P 水柱mm	表面張力 $\alpha$ dyn/cm	測定前	測定後
						430	1,073		
						436	1,087		
						424	1,058		
						428	1,068		
						"	"		
						430	1,073		
						423	1,056		
						425	1,060		
						430	1,073		
						"	"		
						432	1,077		
						"	"		
						422	1,053		
						"	"		
						"	"		
						"	"		
						427	1,065		
						435	1,085		
						"	"		
						"	"		
						422	1,053		
						435	1,085		
						428	1,068		
						435	1,085		
						436	1,087		
						"	"		
						423	1,056		
						430	1,073		
						429	1,071		
						"	"		
						425	1,060		
						428	1,068		
						430	1,073		
						424	1,058		
						427	1,065		
						"	"		
						"	"		
						425	1,060		
1,018		1,369	7,092	15	3	平均 1,068		C=1.41; Si=34.29	C=1.35; Si=3.94

測定試料として Fe-Si-C 合金を使用する事とした。本合金に於ても珪素含有量多く炭素含有量出来る丈少きものが理想的なるも、然し測定結果を比較参照し得る便宜もあり、且當時切口の腐蝕は殆ど認め得なかつた経験もあり、従て前の Fe-Si-C 系合金測定の場合と大體同じ炭素含有量とする事とした。測定に於て使用した毛細管の測定前後の切口外徑、測定結果其他の参考事項を挙げれば第 13 表に示す通りである。本表に示す如く Fe-Si-C 合金に於ては瓦斯泡吹出しを約 3 分間と云ふ相當長時間に亘りて繼續せしむるも、壓力計の讀みは殆ど變化なく、毛細管切口の外徑も亦種々の方向に於ける平均をとれば、測定の前後に於て殆ど相違して居ない。尙切口の状態も寫眞 III に明かなる如く、只再結晶に依る組織の變化こそあるけれども外縁の状態には大體變化なく、決して誤差を與へる程度のものではない。さて第 30 表に示す如く、各壓力計の讀みに對して計算した表面張力は夫々多少の相違はあるが、終始一貫殆ど一定の平均値を保ち、遺憾ながら本測定を以て水素の影響を判定する事が出来なかつたが、矢張之は深部に於ても既に飽和状態に到達して居る爲ではないかと思はれる。

X. 測定結果に對する二三の考察

水素の影響を判定する事不可能なるが故に切口に於ては變化の起らない事が必要條件である。切口の變化は緩化及炭素其他の還元作用に依るもので、之を避ける事は元來極めて困難であるから、従來瓦斯泡吹出しを多くとも 10 回内外に止めて、迅速に測定を行ひ、變化の未だ起り初めざる間の壓力計の讀みを採用する方針をとつたが、然し此場合に於ては成るべく長く瓦斯泡吹出しを繼續せしむる必要があり、然も切口の變化を避けなければならず、従て著者は

寫眞 III 測定前 ×50 測定後 ×0.8



表面張力の溫度に對する關係曲線 ( $\alpha$ -t Kurve) は第 13, 16, 19, 22, 及 24 の各個に示す如く、著者は之を直線として與へた。然しフェルグソン (Ferguson)<sup>1)</sup> 氏は表面張力と溫度との關係式として、實驗式

$$\alpha = \alpha_0(1 - bt)^n$$

を與へて居る。 $\alpha_0$  は 0°C に於ける表面張力で b は  $1/t_c$  即ち臨界溫度の逆數であり、又 n は約 1.21 で液體に依りて僅宛相違して居る。ファン・デル・ワールス (van der Waals) 氏の與へた實驗式も大體同様で、矢張直線に對する式ではない。實驗式を與へるにしても實は使用した液體の種類にも依る事と思はれるし、むづかしい問題であるが液體に於ても氣體と全く同様の分子状態を保つ様な所謂通常液體 (Normale Flüssigkeit) 云ひ換ふれば何等會合 (Assoziation) も重合 (Polymerisation) も起して居ないし、又解離 (Dissoziation) も勿論起して居ない様な液體に於ては直線的關係を與へるものもあるが、兩者の分子

<sup>1)</sup> A. Ferguson: Phil. Mag., (6) Vol. 31 (1916), P. 37

状態が異なる様な液體に於ては表面張力は必ずしも温度と共に直線的に變化するものでなく、恐らく彎曲を起すであらう事は想像出来ると思ふ。そして彎曲の理由は明確ならざるも、先賢の説に依ると恐らく重合或は會合に歸因するものと云はれて居る。著者の鐵合金に於ても重合の起るであらう事は想像出来るし、第一其境界面に於ける氣體及液體の兩者が其分子状態に於て全く同様であるとは考へられず恐らく彎曲した曲線を與へるものと信ぜられる。然しながら測定も比較的困難であるし、第一燒減りに依りて測定中組成が變化するが故に、遺憾ながら精密に曲線の性質を明かにすると云ふ事は勿論出来ないし、又一般的に論ずる時には、餘り臨界温度に接近しない限りは

$$\alpha = \alpha_0(1 - \gamma t) \quad \alpha = \gamma'(T_k - T)$$

と云ふ様な直線の式で兩者の關係を表す場合も屢ある。γ 及 γ' は定數であり、又 T<sub>k</sub> は臨界温度より 4~6° 減じたもので同じく定數である。斯様な理由で著者は總て直線として本關係曲線を與へる事とした。

上に熔融鐵合金中の重合分子云々に就いて述べたが、マクロード (Macleod)<sup>1)</sup> 氏は表面張力と密度との間に

$$\alpha = C(D - d)^4$$

なる關係の存在する事を發表した。D は液體の密度で d は其蒸氣の密度である又 C は各物質固有の定數である。後スグデン (Sugden)<sup>2)</sup> 氏は特に分子量を乗じた MC<sup>1/4</sup> を Parachor と名づけ、蒸氣と分子状態を同じくする様な通常液體に於ては之は温度とは無關係なるも、若し液體状態に於て重合分子 (會合分子をも含む) が存在する様な液體に於ては温度と共に此 Parachor 云ひ換ふれば C が増大すると云ふ事を發表した。著者の場合に於て今假りに  $\alpha^{1/4}/(D-d)$  を計算して見ると、第 31 表に示す如く温度と共に増大する。但し d は零として省略した。著者の場合に於ては變則的に表面張力が温度と共に増大して居るのであるから  $\alpha^{1/4}/D$  の大きくなる事は當然の事であり、そして之を以て重合分子の存在を云々するは當を得て居ないとも考へるが、然し分子表面エネルギー (Molekulare Oberflächenergie) に關するエトヴエス (Eotvös)<sup>3)</sup> の法則

$$\alpha(Mv)^{2/3} = k(T_k - T)$$

に依りて其分子状態を考察して見ても重合分子の存在は想像出来る。上式中 M は分子量 v は比容積、從て  $\alpha(Mv)^{2/3}$

は分子容積 (Molekularvolumen = Mv) を假りに立方體のものに見做した場合の分子表面エネルギーである事は云ふ迄もない。尙 T<sub>k</sub> は前に述べた通り、臨界温度より 4~6° を減じたものである。本關係式に明かなる如く  $d\alpha(Mv)^{2/3} / dT$  は矢張負となり、著者の場合と反對である。尤も之は液體の表面層即ち氣體との境界層の密度を液體内部のものと同様に見做して與へた式であり、又何等重合等の起りて居ない通常液體に對してであると云ふ様な制限がある。此事は既にエトヴエス自身が示して置いたのか、夫とも幾多先賢の研究に依りて明かにされたものか不明なるも、兎に角斯様な制限のある事は必要條件として指示されて居るのである。本關係式を與ふる場合にエトヴエスは  $d\alpha(Mv)^{2/3} / dT$  は種々の液體に對して定數であるとし、又其符號は  $d\alpha / dt$  と同じ性質のものとして負となし、上掲の關係式を與へた。定數の絶対値は勿論多數の液體に對するものの平均を意味する事云ふ迄もない。種々の液體に對して  $d\alpha(Mv)^{2/3} / dT$  を定數とした事即ち之等液體の表面エネルギーが温度に對して常に同じ割合を保つて變化すると云ふ事は明かに變則的な液體 (重合等の起りて居るもの) を除外する意味になると思ふ。從て種々の液體と云ふが、要するに通常液體に對してでありて、之にあてはまらないものは重合等の理由に依るものである事は推知する事が出来る。著者の場合に於ては  $d\alpha(Mv)^{2/3} / dT$  は正となりて符號こそ反對であるけれども、然し此 k の値如何に依りて其分子状態を調査する事は何等差支ないと思ふ。最初掲げた通り

$$\alpha = \gamma'(T_k - T)$$

$$\text{從て} \quad \alpha(Mv)^{2/3} = \gamma'(Mv)^{2/3}(T_k - T)$$

故に前掲のエトヴエスの關係式と比較して

$$\gamma'(Mv)^{2/3} = k$$

となる。γ' は勿論  $d\alpha / dt$  であり k は  $d\alpha(Mv)^{2/3} / dT$  に對する定數で通常液體に對しては大體等しく、或る測定者は 2.27 を與へたが、然し一般に 2.12 (nach Ramsay u. Schields) が採用されて居る。之で以て M 即ち熔融試料の平均分子量を計算して見ると第 31 表に示す如くなるが、今 Fe-C 系合金の Nr.4 及 Nr.5 の如く炭素の少い試料に於て假りに炭素は總て Fe<sub>3</sub>C 分子として存在し且残りの鐵は總て單原子分子として存在するものとして計算すれば、其平均分子量は明かに第 31 表の値よりも小さくなる。若し炭素が一部分遊離の状態で溶解して居れば、

1) Macleod: Trans. Faraday Soc., 19 (1923), P. 38

2) Sugden: Journ. Chem. Soc., 125 (1924), P. 32 & 1167

3) Eötvös: Wied. Ann., Bd. 27 (1886), S. 448



第 31 表

試料番號	溫度 °C	表面張力 $\alpha$ dyn/cm	$\frac{d\alpha}{dt}$ (平均)	密度 D	比容積 ( $V_s = \frac{1}{D}$ )	體膨張係數 K				$\frac{\alpha^{\frac{1}{2}}}{D}$ (d=0)	平均分子量 M= $\left(\frac{2.12}{\frac{d\alpha}{dt}}\right)^{\frac{2}{3}} \times \frac{1}{V_s}$	
						比容積より 計算せるもの		$K = \frac{d\alpha}{\alpha \cdot dt} \times \frac{1}{2.33}$				
						K × 10 <sup>-7</sup>	平均	K × 10 <sup>-7</sup>	平均			
Fe-C Nr. 1	1,419	701	0.379	6,690	0.1495	224	215	232	229	0.769	88.5	
	1,421	711		6,687	0.1495	229		0.772		88.5		
	1,449	717		6,650	0.1504	227		0.778		88.2		
	Nr. 2	1,422	726	0.353	6,710	0.1490	200	201	208	203	0.774	98.8
		1,455	738		6,666	0.1500	205		0.782		98.1	
		1,497	770		6,610	0.1513	197		0.797		97.3	
Nr. 3	1,410	718	0.357	6,795	0.1472	200	193	213	209	0.761	98.3	
	1,456	731		6,733	0.1485	209		0.773		97.4		
	1,489	751		6,690	0.1495	204		0.783		96.8		
Nr. 4	1,407	774	0.379	7,106	0.1407	193	193	210	200	0.726	94.2	
	1,419	789		7,088	0.1411			206		0.748	93.8	
	1,429	826		7,075	0.1413			197		0.758	93.6	
	1,431	810		7,072	0.1414			212		0.755	93.6	
	1,435	816		7,067	0.1415			177		0.757	93.5	
	1,439	812		7,062	0.1416			199		0.756	93.4	
	1,489	806		6,995	0.1430			200		0.756	93.4	
	1,508	879		6,970	0.1435			192		0.762	92.5	
Nr. 5	1,425	860	0.387	7,244	0.1389	176	192	193	192	0.748	93.1	
	1,443	887		7,217	0.1386			187		0.756	92.5	
	1,456	872		7,203	0.1388			190		0.755	92.4	
	1,459	848		7,198	0.1389			231		0.750	92.3	
	Fe-P-C Nr. 1	1,329	1,050	0.827	7,456	0.1341	283	325	338	325	0.764	30.6
		1,351	1,060		7,415	0.1349			335		0.770	30.4
1,391		1,093	7,340		0.1362	255			0.784		30.1	
1,394		1,103	7,332		0.1364	362			0.786		30.1	
1,440		1,157	7,245		0.1380	261			0.805		29.7	
Nr. 2	1,236	913	0.684	7,363	0.1340	268	302	321	302	0.737	40.8	
	1,333	942		7,276	0.1374			272		0.762	39.8	
	1,428	1,066		7,093	0.1410			275		0.806	38.8	
Nr. 3	1,389	931	0.559	6,993	0.1430	278	281	291	281	0.790	43.0	
	1,452	942		6,872	0.1455			280		0.806	42.2	
	1,480	1,003		6,820	0.1466			272		0.825	41.9	
	1,513	985		6,757	0.1480			283		0.829	41.5	
Nr. 4	1,330	1,107	0.838	6,930	0.1443	296	314	325	314	0.833	27.9	
	1,335	1,105		6,918	0.1446			325		0.834	27.8	
	1,352	1,116		6,885	0.1452			282		0.840	27.7	
	1,389	1,134		6,816	0.1467			274		0.852	27.4	
	1,416	1,181		6,764	0.1478			285		0.867	27.2	
	1,446	1,236		6,713	0.1490			292		0.883	27.0	
Nr. 1	1,441	1,251	0.511	7,200	0.1389	199	199	175	173	0.826	60.8	
	1,496	1,279		7,122	0.1404			171		0.840	60.2	
Nr. 2	1,401	1,173	0.533	7,185	0.1392	197	197	195	193	0.815	57.0	
	1,462	1,205		7,100	0.1408			190		0.830	56.3	
Nr. 3	1,394	1,072	0.525	7,042	0.1420	175	203	210	203	0.813	57.1	
	1,466	1,105		6,940	0.1441			204		0.831	56.3	
	1,491	1,129		6,907	0.1443			199		0.839	56.0	
	1,501	1,127		6,895	0.1450			200		0.841	56.0	
Nr. 4	1,385	1,028	0.520	6,997	0.1429	198	210	217	210	0.809	57.6	
	1,477	1,078		6,870	0.1456			207		0.834	56.7	
	1,501	1,086		6,838	0.1462			205		0.834	56.3	
Nr. 5	1,393	990	0.492	6,907	0.1448	197	210	213	210	0.812	61.8	
	1,403	1,006		6,895	0.1450			210		0.817	61.7	
	1,442	1,001		6,838	0.1462			214		0.823	61.2	
	1,487	1,032		6,776	0.1476			203		0.837	60.7	
Nr. 6	1,415	1,142	0.523	7,302	0.1369	180	195	197	195	0.796	59.6	
	1,444	1,147		7,263	0.1377			196		0.801	59.3	
	1,457	1,170		7,246	0.1380			175		0.807	59.1	
Nr. 7	1,406	1,210	0.535	7,295	0.1371	197	188	190	188	0.808	57.6	
	1,413	1,220		7,285	0.1373			188		0.811	57.5	
	1,465	1,243		7,211	0.1387			197		0.823	56.9	

五表

試料番號	溫度 °C	表面張力 $\alpha$ dyn/cm	$\frac{d\alpha}{dt}$ (平均)	密度 D	比容積 ( $V_s = \frac{1}{D}$ )	體膨脹係數 K				$\frac{\alpha^{\frac{1}{2}}}{D}$ (d=0)	平均分子量 M= $\left(\frac{2.12}{\frac{d\alpha}{dt}}\right)^{\frac{2}{3}} \times \frac{1}{V_s}$		
						比容積より 計算せるもの		$K = \frac{d\alpha}{\alpha \cdot dt} \times \frac{1}{2.33}$					
						K × 10 <sup>-7</sup>	平均	K × 10 <sup>-7</sup>	平均				
Nr. 8	1,400	1,204	0.535	7,225	0.1384	196	196	192	190	0.815	57.0		
	1,455	1,235		7,148	0.1399			187		0.829		56.4	
Fe-Mn-C	Nr. 1	1,338	1,157	0.371	7,214	0.1386	136	132	137	133	0.809	98.5	
		1,378	1,191		7,175	0.1394			133		0.819		98.0
		1,493	1,232		7,072	0.1414			129		0.838		96.6
Nr. 2	1,341	1,055	0.333	7,114	0.1406	128	130	134	131	0.801	114.3		
	1,394	1,062		7,066	0.1415			133		0.808		113.5	
	1,484	1,123		7,983	0.1432			126		0.829		112.2	
Nr. 3	1,372	927	0.306	7,008	0.1427	129	129	142	139	0.788	127.8		
	1,392	947		6,990	0.1431			139		0.794		127.5	
	1,415	949		6,970	0.1435			138		0.797		127.1	
	1,493	958		6,898	0.1450			137		0.807		125.8	
Fe-S-C	Nr. 1	1,342	662	0.451	6,888	0.1452	282	290	292	278	0.729	70.2	
		1,416	695		6,747	0.1482			278		0.765		68.8
		1,470	736		6,640	0.1506			263		0.785		67.7
Nr. 2	1,381	586	0.420	6,708	0.1491	304	304	307	294	0.731	76.2		
	1,445	615		6,580	0.1520			293		0.749		74.6	
	1,499	635		6,474	0.1545			283		0.772		73.4	
Nr. 3	1,387	526	0.400	6,597	0.1516	291	308	326	314	0.726	80.5		
	1,441	547		6,495	0.1540			313		0.745		79.2	
	1,493	567		6,387	0.1566			302		0.762		77.9	

平均分子量は當然上の場合よりも小さくなり、第 31 表に示すよりもより以上小さくなる譯である。水素は考慮せずに計算したが、然し原子量の小さい水素の影響は微々たるもので、従て上述の理由で著者には熔融鐵合金中の重合分子の存在は確實のものと信ぜられる。Fe-P-C 系合金に於ては第 31 表の平均分子量が著しく小さく出たが、之は勿論  $d\alpha / dt$  が著しく大であるからでありて、此  $d\alpha / dt$  の大なる點に就ては後に述べる事とする。

次に豫め行つた密度の測定結果が正しければ、第 31 表に與へた平均分子量も比較的正確なものが出て居る譯である。従て著者は更に他の方面から以下少しく密度に就いて考察して見たいと思ふ。コントロール(M. Cantor)<sup>1)</sup>氏が表面張力の溫度係數  $\beta$  ( $\beta = d\alpha / \alpha \cdot dt$ ) と體膨脹係數 K との間に

$$\beta = -2.33 K$$

なる關係が存在する事を理論的に誘導して居る。尤も種々の液體に就いて測定した結果  $\beta / K$  の絶對値は 3.5~3.8 位の値であると云ふ人もあるが、矢張 2.33 が一般に採用されて居る様である。本關係式に依りて計算した膨脹係數の平均値と著者が測定した密度から計算した膨脹係數の平均値とを試みに比較して見たいと思ふ。前にも屢述べた通

り、著者の測定に於ては  $d\alpha / dt$  が正でありて、コントロールの關係式と符號は反對である。然し表面張力に對しコントロールの與へた式及其式から上の關係式を誘導した方法を見るに、(著者は H. Geiger u. K. Scheel の Handbuch d. Physik, Bd. VII, S. 394 を参照した) 負なる符號は密度  $\rho$  と比容積  $v$  が逆數をなすが故であるが、表面張力の式を見るも明かなる如く、變數は只  $\rho$  のみでないし變則の場合も起りて來るのではないかと思ふが、然し符號は兎も角係數の 2.33 は誘導の方法を見ると明かなる如く只密度と比容積とが逆數をなす事にのみ關係があり、他の理由に依りては變らない筈である。従て上述の様に體膨脹係數を比較するのに何等差支はないと思ふ。第 31 表に示す如く、両者は比較的よく一致して居るが、只 Fe-P-C 系合金に於ては他に比し兩者の差稍大なるも、之は矢張  $d\alpha / dt$  が著しく大なるが爲である。Fe-P-C 系合金の  $d\alpha / dt$  が他に比較して著しく大である理由は明かでないが次の事項は注意すべき點と思ふ。即ち本系合金の測定後毛細管を引き出す場合に常に鍍様の黒色物が著しく多量に毛細管に附着して來た事實がある。試料熔融中は勿論屢其表面を観察して其清淨なる事を確めてある。然るに斯様な附着物のあるのは試料が均質に熔融し居るものゝ如く見ゆるも、實は半熔融状態のものが極めて分離し易く、且既に幾分分離して居るのではないかと云ふ疑が多分にある。之は

<sup>1)</sup> M. Cantor: Wied. Ann., Bd. 47 (1892), S. 421

前にも述べた通り、水素を使用する時は半熔融状態の部分  
が分離する事実と関係があると思ふが、之が爲に  $d\alpha/dt$   
が大となつたのではないかと考へられる。

次に著者の測定に於て  $d\alpha/dt$  が正になつた點であるが  
 $d\alpha/dt$  にしても  $d\alpha(Mv)^{2/3}/dT$  にしても臨界温度に於て  
表面張力が零となるべき以上、當然負となるべきであると  
云ふ事は一般に考慮されて居り、且從來表面張力の研究は  
温度との關係を主として行はれたものが多いが、多くは温  
度上昇と共に表面張力が小さくなる結果を與へて居る。然  
るに中には著者と同様に正の  $d\alpha/dt$  を與へた實例がある  
ドラート<sup>1)</sup>の銅及銅合金 (*Cu-Sn* u. *Cu-Sb*) の對水素表  
面張力の測定に於ける場合、クラウゼ<sup>2)</sup>の銅、銅合金 (*Cu*  
*-Ag* u. *Cu-Au*) 及鑄鐵等三鐵合金の對水素表面張力の測  
定ホグネス (Hogness)<sup>3)</sup> の *Cb* の對水素表面張力の測定、  
バーカムショウ (Bircumshaw)<sup>4)</sup> の同じく *Cb* の對水素  
表面張力の測定等何れも  $d\alpha/dt$  が正になつて居る。又ロ  
ーレンツ及アドラー (Lorenz u. Adler)<sup>5)</sup> 兩氏が大體一  
定の温度 (600~608°C 及 725~730°C) に於て保護鹽類  
としての *KCl* と *CdCl<sub>2</sub>* の割合を種々に變へて測定した  
*Cb* の表面張力も *KCl* の割合が増すに従て増大する結果  
を與へて居る。尤もクラウゼの *Cu-Ag* 及 *Cu-Au* の測  
定及ホグネス並にバーカムショウの *Cb* の測定に於ては、  
 $\alpha-t$  曲線が極大を有し、此點より温度上昇と共に表面張力  
が低下するけれども、此極大に到達する迄は  $d\alpha/dt$  が正  
になり居る。又理學博士松山芳治<sup>6)</sup> 氏の眞空に對する *Cd*  
の測定に於ては表面張力が温度上昇と共に低下する様に  
 $\alpha-t$  曲線が與へられて居るが、同氏の測定結果を見るとホ  
グネス及バーカムショウが *Cb* の測定に於て與へた極大の  
位置即ち大約 400°C に於て矢張極大があるかの様にも考  
へられる。何れにしても上述の如く正の  $d\alpha/dt$  を與へた  
實例もあり、亦之に關連して同時に極大を與へた實例もあ  
る。此正の  $d\alpha/dt$  に對する理由としてはドラートは會  
合分子の存在を擧げ、又クラウゼは恐らく熔融した後暫く  
の間何か特別の分子状態を保つ爲であらうと云ふ様な結論  
を與へて居る。此表面張力が温度上昇と共に増大すると云

ふ變則の理由を明確にする事は極めてむづかしい問題と思  
ふが、著者に於ても矢張重合分子或は會合分子の存在が其  
主因をなすのではないかと考へる。重合分子なり或は會合  
分子なりが存在すれば温度に依りて解離又は重合或は會合  
の起る可能性も考へられるし、又自然温度の變化に依る平  
衡状態の變化も複雑になり、そして其間  $d\alpha/dt$  が正と  
なり、或は又之に關連して或る温度に於て極大が與へられ  
るのではないかと考へられる。然し之等の點に關しては尙  
進で研究の必要ある事は云ふ迄もない。

最後に元素の影響に就いて一言補足して置きたい。著者  
の測定範囲に於ては何れの元素も其濃度を増すに従て表面  
張力を小ならしむる結果を與へた事は前に示した通りであ  
るが、然し *Fe-Si-C* 系合金の補足的實驗に依りて明かな  
る如く、若し反對に *P, Si, Mn, S* 等の含有量を漸次減少  
せしむれば、途中極大を結果する事あるも最後に *Fe-C* 合  
金の表面張力に還元されるものと信ぜられるが故に、結局  
次の様に推定する事が出来ると思ふ。即ち *Fe-C* 合金に  
*Mn* を加へる場合には珪素の場合と同様に最初の間は其含  
有量を増加すると共に漸次表面張力を増大するが、極大を  
經過して後漸次低下し、又硫黄を加へて漸次其量を増加せ  
しむれば、最初より表面張力は漸次低下するものと信ぜら  
れる。次に *Fe-P-C* 系合金に於ても *Si* 及 *Mn* の場合と  
同様であるが、只然し少量といへども *Mn* を含有するが  
故に、そして又前にも述べた通り均質の熔融試料を得るに  
困難を感じた事實もあり、従て只著者の測定結果のみに依  
りて云々するは早計の様にも思はれるが、他の合金に於て  
は上述の如く推定するも差支ないと信ずる。尙最初試料を  
準備するに當り *Fe-C* 系及 *Fe-P-C* 系の兩合金に於ては  
共晶組成の近くに於て何等が特徴を現すのではないかと云  
ふ豫想の下に試料の準備をしたが *Fe-C* 系合金に於ては燒  
減りの爲に其主旨を徹底せしむる事が出來ず、又 *Fe-P-C*  
系合金に於ては明かに共晶組成に於て極小を現したが、實  
は前に述べた様な不安があり、従て方法を變へて更に測定  
して見なければならぬ様にも考へられるのは遺憾である。

## XI. 總 括

(1) カントールの瓦斯泡最高壓力法に依りて *Fe-C* 系  
*Fe-P-C* 系 *Fe-Si-C* 系 *Fe-Mn-C* 系及 *Fe-S-C* 系各  
合金の熔融状態に於ける水素に對する表面張力を測定し、  
其温度に對する關係及元素の影響を調査した。測定温度は

<sup>1)</sup> Drath: Z. f. anorg. u. allg. Chem., Bd. 162 (1927), S. 301

<sup>2)</sup> Krause: Z. f. anorg. u. allg. Chem., Bd. 181 (1929),  
Heft 4, S. 553

<sup>3)</sup> Hogness: Journ. Amer. Chem. Soc., 43 (1921), P. 1621

<sup>4)</sup> Bircumshaw: Phil. Mag., Vol. 3 (1927), P. 1286

<sup>5)</sup> Lorenz u. Adler: Z. f. anorg. u. allg. Chem., Bd. 173  
(1928), S. 324

<sup>6)</sup> 松山芳治: 金屬の研究, 第3巻, 第1號, 45 頁

凡そ1,300~1,500°Cの範圍である。上記三元合金に於ては炭素は只熔融を容易ならしむる爲に加へたのでありて、各系共夫々其試料は總て炭素含有量を等しからしめ、其影響を一定ならしめる様にした。從て之等三元合金に於ては  $P, Si, Mn, S$  等の影響は  $Fe-C$  合金に對するものが與へられた譯である。標準を示す意味に於て各系合金中の代表的のもの、約 1,400°C 内外に於ける實測結果を例示すれば次の如くである。

	溫度 °C	表面張力 dyn/cm
$Fe-C$ 合金 (4.23% C)	1,410	718
$Fe-P-C$ 合金 (2.62% C; 2.968% P)	1,394	1,103
$Fe-Si-C$ 合金 (1.7% C; 2.3% Si)	1,401	1,173
$Fe-Mn-C$ 合金 (3.31% C; 0.92% Mn)	1,394	1,062
$Fe-S-C$ 合金 (3.04% C; 0.394% S)	1,416	695

(2) 表面張力の溫度に對する關係は、著者の測定範圍に於ては各系合金共總て溫度上昇と共に表面張力を増大し、溫度係數は正である。

(3) 元素の影響は概括的に云へば  $P, Si$  及  $Mn$  は  $Fe-C$  合金の表面張力を増大せしめ、又硫黄は之を低下せしむる結果を與へた。尙著者の測定範圍に於て各系別個に含有量の影響を要約すれば次の如くである。

i)  $Fe-C$  合金に於ては炭素含有量を増すに連れて表面張力が低下する。

ii)  $Fe-P-C$  系合金に於ては磷含有量を増すに連れて  $Fe-C$  合金の表面張力を低下せしめ、そして共晶組成に於て極小を表し、夫よりは磷含有量を増すと共に表面張力を増す。

iii)  $Fe-Si-C$  系合金に於ては  $Fe-C$  合金に珪素を少

量宛漸次追加すれば、表面張力が  $Fe-C$  合金のものより出發して漸次増大し、約珪素 1% 内外の組成に於て極大とふりよりは珪素含有量を増すに連れて低下する。

iv)  $Fe-Mn-C$  系合金に於ては  $Mn$  含有量を増加するに連れて  $Fe-C$  合金の表面張力が低下する。

v)  $Fe-S-C$  系合金に於ては硫黄含有量を増加するに連れて  $Fe-C$  合金の表面張力が低下する。

以上が元素影響に關する實測結果の要點であるが、之を要するに炭素は鐵の表面張力を低下せしむるものゝ如く、之に更に  $P$  或は  $Mn$  を加ふる時は珪素の場合と同様に  $Fe-C$  合金の表面張力が増大して來るが、但し極大を經過した後其含有量を増すに從て漸次低下し、又硫黄は最初より漸次  $Fe-C$  合金の表面張力を低下せしめ、そして此  $P, Mn$  及  $S$  の含有量を若し夫々 0% に減少せしむれば、珪素の場合と同様に表面張力は何れも  $Fe-C$  合金其物の表面張力に還元するものと推定して差支ないと信ずる。

(4) 表面張力の算出に必要なが故に、上記各系合金の熔融狀態に於ける密度を測定した。測定溫度は勿論表面張力の場合と同様に 1,300~1,500°C の範圍を選だ事は云ふ迄もない。尙表面張力と同じ條件の下に測定する必要ある關係上矢張保護瓦斯として水素を使用した。

終りに望み本實驗中プレスラウ工科大学教授ザウエルワルド博士並に九州帝國大學教授井上博士、西博士及岡田博士の諸先生が絶へざる御指導と御鞭達とを與へられ誠に感激の至りに堪へず、此處に深甚の謝意を表するものである。尙東北帝國大學總長本多先生には著者が渡歐に際し、ザウエルワルド教授にあてた御懇切なる紹介狀を賜りたが、本實驗の完成に就いて先生に受くる恩も亦少からざるものあるを信じ、同じく此處に謹で謝意を表するものである。又元九大冶金學教室助手野口重時君が著者の實驗に對し、試料の準備其他多大の勞を惜まれなかつた事に對しても厚く御禮を申述べ度いと思ふ。