

# 再び熔融炭素鋼中への諸元素の擴散に就て

(日本鐵鋼協會第 17 回講演大會講演 昭和 12 年 4 月)

齋 藤 大 吉\*  
上 村 勝 二\*\*

## FURTHER NOTE ON DIFFUSION OF VARIOUS ELEMENTS INTO MOLTEN CARBON STEEL.

*Daikichi Saito, Katsuji Uemura.*

**SYNOPSIS:**— Previously, the authors judged qualitatively the states of diffusion of various elements into molten carbon steel and nickel steel, and confirmed a considerable difference in diffusion, in accordance with the melting points of various elements and the alloy irons and the specific gravity, the temperature of molten steel, the duration of keeping a constant temperature, the magnitude of affinity of the elements and iron, etc. The present research was carried out for the further clarification of such relations, and a quantitative method by chemical analysis was adopted.

As to the experimental process, Swedish steel of 0.1-0.3% C was made to a cylindrical form of 100 mm. in length and 22 mm. in diam., as shown in sketch, and its bottom was finished semi-spherically corresponding to the internal diameter of a Tamman tube which melts the steel. The hollow parts A and B arranged at the upper or lower part have an internal diam. of 14 mm. and a height of 10 mm., the positions being changed from the previous case. In these hollow parts, the element or alloy iron to be tested is charged, and placing it in the Tamman tube, the melting was carried out by a Tamman furnace, and without stirring it a constant temperature was kept for a definite time, and it was then cooled gradually in the furnace.

When the specimen was cooled to a normal temperature, it was machined longitudinally from the side in parallel until the width became 15 mm., and then hardness was measured along 20 lines drawn at an interval of 5 mm. from the bottom, and also microscopic examinations of structures at several parts were made as required. Then, specimens were taken by machining it with a lathe at 2.5 mm above and below the hardness measuring lines, i.e., at each width of 5 mm. Chemical analysis was made with these specimens. The results of the experiments give approximately the same conclusion as that in the previous research.

### I. 緒 言

特種鋼の製造に於て添加元素の均一に擴散することは最も重要なものの一つであるに拘らずこれらに關する研究は従来より甚だ少い<sup>1)</sup> 著者等は曩に熔融炭素鋼及ニッケル鋼中への諸元素の擴散に就て研究を行ひ その結果擴散の難易は鋼と種々の元素或は合金鐵の熔融點 比重 熔融鋼の溫度 一定溫度に保つ時間の長短 其元素と鐵との親和力の大小等によって大差あることを認めたのである 併しこの研究は擴散の状態を硬度及顯微鏡組織の變化より判斷せしもので未だ定性的たるを免れざる憾があつた 因て本研究に於ては化學分析による定量法を採用し 擴散の難易に關するこれらの關係を一層明かにすると共に前研究に於ける判斷法が如何なる程度まで正確なりしかを檢討することにした

### II. 研究に使用する諸材料

擴散の試験を行ふ母材としては 0.1% C 及 0.3% C の二種の瑞典製炭素鋼を選び 前者は擴散硬度の増加甚だ材料の種類及化學成分 熔融溫度 比重等

材 料	化 學 成 分	熔融溫度 °C	比重	
母材	0.1% C 瑞典鋼 0.009% P, 0.023% S	約 1,510	7.9	
材	0.3% C 瑞典鋼 0.015% P, 0.023% S	1,480	7.9	
添 加	Ferro-W	82.9% W, 各 0.5% C, Mn, Si, 各 0.05% P, S	3,000	16.2
	Ferro-Mo	70% Mo, 3.19% C	2,100	9.8
	線 鋼		1,080	8.9
	モンドニッケル	99.6% Ni, 0.041% Fe, 0.018% C	1,452	8.4
	Ferro-Mn	75% Mn, 6.94% C	1,270	7.6
	低炭素- Ferro-Cr	59.8% Cr, 0.1% C	1,610	7.3
	高炭素- Ferro-Cr	61.5% Cr, 5.48% C 0.5% Si	1,570	7.2
	Ferro-Ti	24.5% Ti, 0.05% C	1,400	6.9
	金屬-Cr	98.99% Cr, 0.14% C	1,615	6.8
	磷 鐵	20% P, 0.18% C	1,370	6.7
劑	Ferro-V	50% V, 0.18% C	1,510	6.6
	硫化第一鐵 (FeS)	28.01% S	1,150	5.2
	珪 素 鐵 電極用炭素粉	75.9% Si, 0.24% C	1,360	3.0
			1.6	

\* 京都帝國大學 \*\* 大阪帝國大學

<sup>1)</sup> 鐵と鋼 22 (1936), 23~36日本鐵鋼協會第 15 回講演大會(1935)

<sup>2)</sup> W. F. Holbrook; Ind. Chem. Eng. 1932 993-998

大にして分析試料の採取に困難を豫想さる  $W, Mo, Ni, Mn, C$  等に 後者はかかる懸念少き  $Cu, Cr, Ti, P, V, S, Si$  等の諸元素の試験に採用した 而して擴散せしむべき上記の諸元素は純金屬或は合金鐵の形で之を使用した 前頁の表はこれ等及母材の化學成分 熔融溫度と比重等を示したものである

### III. 研究方法

1. 母材の形状及添加物 母材は擴散の難易を一層明かにせんが爲め前研究のものに比してその大きさを増すと共に試験元素を充填する添加物は更に上方或は下方に偏倚せしめた 即ち第1圖に示す如く直径 22mm 長さ 100mm の圓筒状のものをその底部はこれを熔かすタンマン管の内形に相當する様半球状に仕上げ 頂部或は底部に直径 14mm 深さ 15mm の空洞を穿ちこれに添加剤を容れたる後これと同材質の直径 14mm 厚さ 5mm の小圓盤状のものを以て緊密に栓をなせるものでこの際底部に用ふる栓の下部は勿論タンマン管の内底に相當する様仕上げてある 次に添加剤は前研究と同様 1mm 内外の大きさに碎きたるものを用ひた 但し  $Ni$  は 5mm 大のものを容れその周圍に粉末状  $Ni$  を加へ又  $Cu$  は 1mm 内外の銅線を約 5mm の長さに切斷せしものを使用した

2. 試料の熔融 熔融に用ひた爐は外径 48mm, 内径 38mm, 長さ 180mm の炭素管を有する水冷式タンマン爐でその内に容るるタンマン管は前述の母材を漸く入れ得る内容約 22mm, 外径 28mm, 長さ 150mm の高礬土粘土製

のものを使用した 又溫度は豫め補正したる  $P_2$  色調高溫計を以てこれを測定した

試料の熔融は豫め添加剤を充せる母材をタンマン管に納め之を母材の部分が爐の溫度の成可く一樣なる部分に挿入して加熱熔融し 何ら人爲的攪拌を行ふことなく試験せんとする一定溫度に一定時間保持したる後電流を切り徐々に爐冷して常溫に達せしめた この際試験溫度は母材 0.3%  $C$  の場合は 1,500°C, 0.1%  $C$  の場合は 1,530°C として共にその熔融點上約 20°C 高い溫度を又必要に應じて兩者共 1,600°C を選んだ 保持時間としては 10 分或は 20 分を採用した 但し  $C$  だけは特に 5 分のものをも行た次に試料の熔融狀況を一定ならしむるがため母材の熔融後 1 分間にて 1,500°C 或は 1,530°C, 5分間にて 1,600°C に達せしむる様電流を調節した

3. 硬度の測定及顯微鏡組織の觀察 常溫に達した試料はこれを縦に約 15mm 幅に至るまで兩側より平行に削り取り研磨紙 0 番まで仕上げ第 1 圖に示す如く試料の底部より 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95mm と 5mm 毎及 98mm の所に劃した 20 本の線に沿ふてロックウェル硬度計を以て硬度を測定しその 3 回平均値を求めた

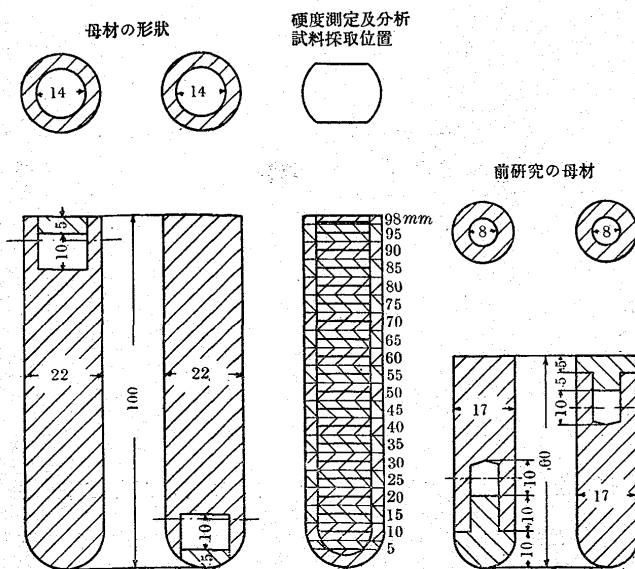
次にこれを更に研磨して組織を觀察したる後 1 箇所或は必要に應じて數箇所の寫眞を撮た 而してこれらの標準となるべき母材の平均硬度は 0.1%  $C$  のものはロックウェル硬度數 “C” 目盛-15, 0.3%  $C$  は同じく 2 にて又兩者の組織は夫々寫眞 1 及 2 に示せる如くである

4. 分析 顯微鏡組織を撮影したる試料は旋盤を以て第 1 圖の如く頂部は 97.5mm 以上底部は 5mm 以下その他は硬度測定線の上下 2.5mm 即ち 5mm 幅毎に底部より削り採りこれを試料として分析を行ひ特に分析値の變化大なる部分は數回の平均値を求めた かくして試料の全長に互り添加元素の含有値一樣なる場合を以て擴散完全なるものとした

### IV. 實驗の結果

以上述べた如く兩種の炭素鋼に種々の添加剤を上下 2 部の何れかに裝入し必要に應じて 1,500°C, 1,530°C 及 1,600°C で 10 分或は 20 分間保持したる後徐冷しこれより得たる試料の各部の添加元素の含有値より畫きたる擴散曲線に就て擴散の有様を検討し 又同時に得たる硬度曲

第 1 圖



線及組織の變化と擴散曲線との關係を明かにし以て前研究の如何なる程度まで正確なりしかを確めることにした

以下各元素の擴散の模様就て述べることにする

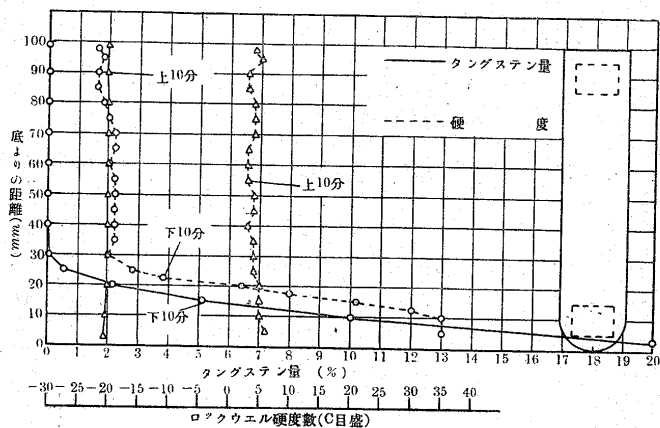
A. 母材として 0.1% C の炭素鋼を用ひたる場合

1. タングステン (第2圖)

添加劑—Ferro-W 82.9%W, 0.5% C, 比重 16.2  
 添加W量—2%  
 熔融條件—

熔融溫度	1,530°C	1,530°C
添加劑の位置	下	上
保持時間	10分	10分

第 2 圖



タングステン 2% 添加による硬度及擴散曲線 (1,530°C)

母材	0.1% C	比重	7.9
フェロタングステン	82.9% W	〃	16.2

擴散曲線—先づ下部に添加したる場合に就て觀るに圖に示す如く添加部の中央即ち底よりの高さ 10mm の部分は 9.940% W を含みそれより上方へは W 量は急激に減少して 20mm 2.173%, 25mm 0.583%, 30mm 0.058% と

なつてゐる 更にこれより上方頂までは略一様に擴散してゐるがその量は 0.011~0.018% で僅かに添加 W 量の 0.7% に過ぎない これに反して添加部の下方へは W の集積甚だ多く底部は 19.99% を含み添加 W 量の約 10 倍に相當してゐる 次にこれを上部に添加せしものは底部近くは僅かに W 量少きも甚だよく擴散する

かくの如く W はその比重大なるために下部添加の場合には上方への擴散は極めて困難なるも上部に添加すれば僅かに 1,530°C 10 分間で一様に擴散する

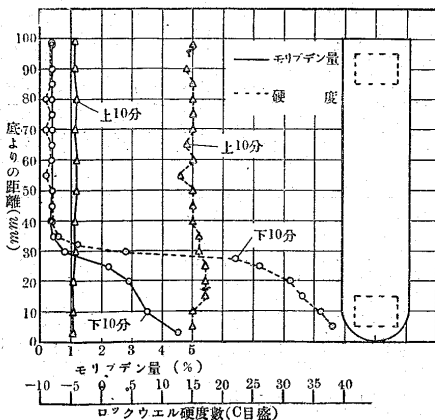
硬度曲線—下部添加の硬度曲線は圖の點線の如く 30mm 以上は變化少くそれより下方へは急に硬度を増してゐる 即ち底部を除いては擴散曲線と略相似の曲線を示してゐる 又上部添加の場合も擴散曲線と同様殆んど垂直に近い曲線となる

組織—下部添加の場合上部 W の擴散少き部分は寫眞 3 (ロックウール “C”-22, 0.013% W) の如く母材の組織と略同様であるが幾分細かくなつてゐる 下て 20mm になると地鐵は針狀化し組織も亦上部より一層細かくなる それより下方に行くに従ひ W の増すと共に組織も増々微細化し又  $Fe_3W_3C$  なる複炭化物も現れ始め遂にマルテンサイトに變化して來る 寫眞 4 (ロックウール “C” 35, 19.990% W) は 5mm の部分の組織を示せるものでマルテンサイトの地に  $\gamma + Fe_3W_3C$  が現れてゐる 更に下つて W 多き底部は寫眞 5 の如く地は  $\delta$  に變じ  $\delta + Fe_3W_3C$  なる共晶を有する組織となつてゐる この場合硬度は W の増加と共に増して地が完全にマルテンサイトと化した際に最高となるがこれより W が増すと  $\gamma + Fe_3W_3C$

第 3 圖

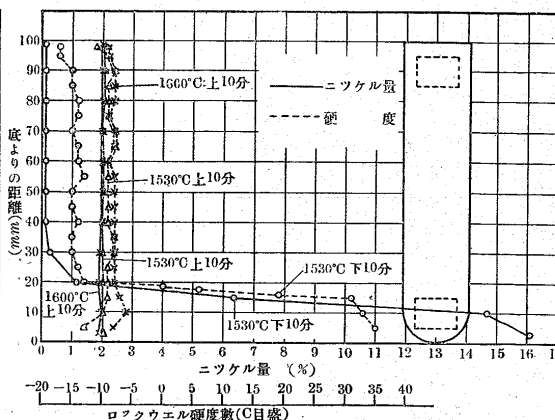
第 4 圖

第 5 圖



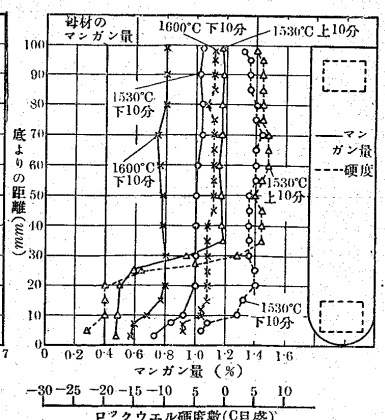
モリブデン1%添加による硬度及擴散曲線 (1530°C)

母材	0.1% C	比重	7.9
フェロモリブデン	70% Mo, 3.19% C	〃	9.8



ニッケル2%添加による硬度及擴散曲線

母材	0.1% C	比重	7.9
モンドニッケル	99.6% Ni	〃	8.4



マンガン1%添加による硬度及擴散曲線

母材	0.1% C	比重	7.9
フェロマンガ	75% Mn, 6.94% C	〃	7.3

なる包共晶が増加するため稍々減少し更に  $W$  を増せば地は  $\delta$  に變化し却て硬度は減少するものでこの點擴散曲線とは反對である 次に上部添加のものは試料の全面に互りて同一組織である

2. モリブデン (第 3 圖)

添加劑——70%  $Mo$ , 3.19%  $C$  比重 9.8

添加  $Mo$  量——1%

熔融條件——

熔融溫度	1,530°C	1,530°C
添加劑の位置	下	上
保持時間	10分	10分

擴散曲線——下部添加の場合は圖の如く底部は 4.532% で添加  $Mo$  量の約 5 倍量を含むが上方へは 10mm 3.525%, 20mm 2.896%, 30mm 0.799%, 35mm 0.459% とその量を減じ それより以上頂までの間は約 0.4%  $Mo$  を含み均一に擴散してゐる 又上部添加のものは極めて一樣に擴散を行つてゐる

かくの如く  $Mo$  も  $W$  と同様その比重大なるため上方への擴散は困難である 併し 35mm 以上へは添加  $Mo$  量の約 40% の擴散を行ひ  $W$  に比較して相當良好である

硬度曲線——上下何れの添加の場合もその硬度曲線は擴散曲線とよく似てゐる

組織——下部添加の 40mm 以上約 0.4%  $Mo$  の一樣に擴散せる部分の組織は寫眞 6 (ロックウエル “C” —8, 0.415%  $Mo$ ) の如く母材のそれより稍細かくなつてゐるがそれより下方  $Mo$  量の増すと共に  $W$  の場合と同様地鉄は針狀化し組織も段々細かくなり遂に地はマルテンサイト狀に變じ又  $Fe_3Mo_3C$  なる複炭化物が現れ始める この場合勿論硬度は組織の變化に應じて増加するもので寫眞 7 (ロックウエル “C” 38, 4.532%  $Mo$ ) は 5mm の部分の組織を示したものである 次に上部添加のものは試料の何れの部分も同一組織を示してゐる

要之  $Mo$  も  $W$  と同様上部に添加することによりよく擴散の目的を達することが出来る

3. ニッケル (第 4 圖)

添加劑——モンドニッケル 99.6%  $Ni$  比重 8.4

添加  $Ni$  量——2%

熔融條件——

熔融溫度	1,530°C	1,530°C	1,600°C
添加劑の位置	下	上	上
保持時間	10分	10分	10分

擴散曲線——1,350°C 下 10 分のもものは  $W$ ,  $Mo$  と同様の擴散曲線にて下部への集積甚だ大で底部は 16.088%  $Ni$

即ち添加  $Ni$  量の 8 倍以上に相當する  $Ni$  を含むが上方へは 10mm 14.668%, 15mm 6.354%, 20mm 1.116%, 30mm 0.305% と急にその量を減じ以上頂までの間は約 0.16% の  $Ni$  を一樣に含んでゐる 次に上部添加のものは 1,530°C, 1,600°C 共に甚だよく擴散する 硬度曲線——この場合も圖より明かなる如く三者共に擴散曲線と甚だよく似た曲線を示してゐる

組織——先 1,530°C 下 10 分の場合に就て見るに 40mm 以上  $Ni$  量約 0.16% の部分は母材とよく似た組織であるが約 10%  $Ni$  になるとマルテンサイトが現れ始める 寫眞 8 (ロックウエル “C” 35, 16.088%  $Ni$ ) は 5mm の部分の組織でマルテンサイトよりなつてゐる 次に上部添加のものは何れも試料の全面に互りて同一組織である

要之  $Ni$  は母材に比し比重の差極めて僅少ななるに拘らず下部に添加したのでは擴散甚だ悪く上部に添加すれば 1,530°C 10 分でもよく擴散するを見る

4. マンガン (第 5 圖)

添加劑——Ferro-Mn 75%  $Mn$ , 6.94%  $C$ , 比重 7.6

添加  $Mn$  量——1%

熔融條件——

熔融溫度	1,530°C	1,530°C	1,600°C
添加劑の位置	下	上	下
保持時間	10分	10分	10分

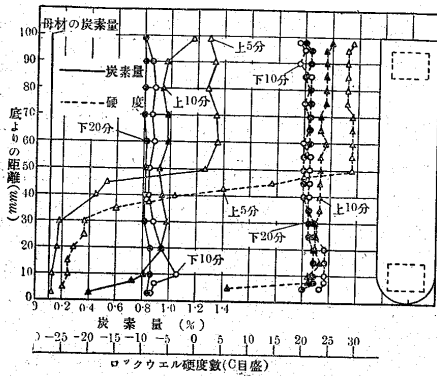
擴散曲線——1,530°C 下 10 分の場合は圖の如く 20mm 以上は約 1%  $Mn$  を含みよく擴散してゐるがそれより下方は  $Mn$  量稍少く 10mm 0.917%, 5mm 0.718% とその量を減じてゐる 又 1,600°C 下 10 分のもものは前者より底部の上部に對する  $Mn$  量は稍多くなつてゐるが未だ完全を期し難い 而してこの場合全體として  $Mn$  量の甚だ低きは高温のため添加  $Mn$  の多量タンマン管のシリカと結合消失せしに因るものと考へる 次に 1,530°C 上 10 分のもものは頂より 35mm までは一様に擴散してその含有量は約 1.16% であるがそれより 20mm までの間に於て  $Mn$  量は急に減少し 20mm 0.499%, 底 0.48% となり母材の  $Mn$  量 0.43% を減ずればその擴散量極めて僅少である

硬度曲線——以上の  $Mn$  量の範圍内に於ては  $Mn$  の増すと共にパーライトの面積を増大することは周知の事實で硬度も亦これに従つて増加して硬度曲線は圖の如く擴散曲線と甚だ相似のものである

組織——下部添加のものは何れもその組織は母材よりパーライト量多く又試料の全面に互りて變化少く底部に於て僅

かにパーライト量の減少を見るのみである 次に上部添加の場合 35mm 以上の Mn 量一様の部分は寫眞 9 (ロックウエル "C" 5.1.169% Mn) の如くパーライトは甚だ多

第 6 圖



炭素 0.8% 添加による硬度及擴散曲線 (1530°C)

母材 0.1% C 比重 7.9  
電極用炭素粉 " 1.6

くなつてゐるがそれより下方に至るに従ひパーライトの量は急に減少して 20mm までは母材と同様の組織になる 寫眞 10 (ロックウエル "C" -23, 0.48% Mn) は 5mm の組

織を示したものである

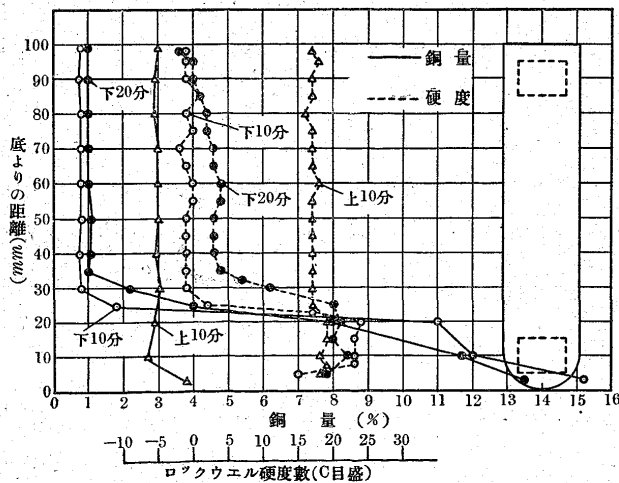
かくの如く Mn はその比重鐵に比して稍小なるため成可く下部に添加すれば相當の擴散を見ることが出来る

5. 炭素 (第 6 圖)

添加劑—電極用炭素粉 比重 1.6  
添加 C 量—0.8%  
熔融條件—

熔融溫度	1,530°C	1,530°C	1,530°C	1,530°C
添加劑の位置	下	下	上	上
保持時間	10分	20分	5分	10分

第 7 圖



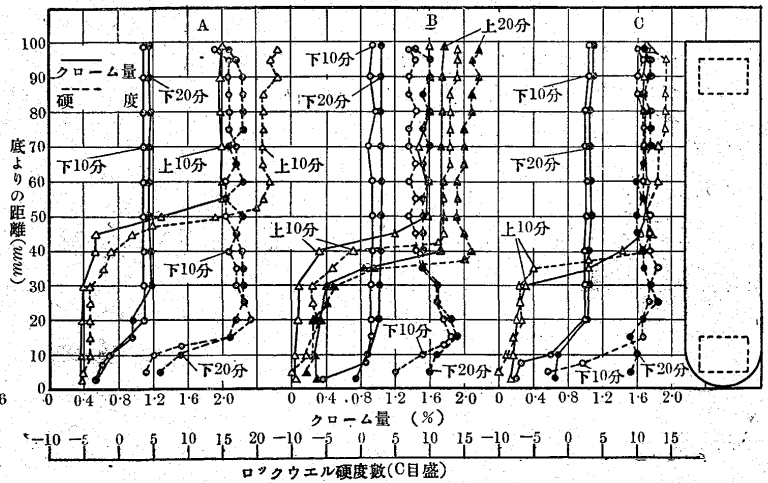
銅 3% 添加による硬度及擴散曲線 (1500°C)

母材 0.3% C 比重 7.9  
銅線 " 8.9

擴散曲線—先づ下 10 分の場合を見るに圖の如く添加部附近は C 量稍高くその他は略一様に擴散してゐる 即ち添加部の中央部底より 10mm の部分は 1.061% C を含むが上方へは次第にその量を減じ 20mm 0.94%, 30mm 0.884% となりそれより上方へは變化は少い 又下方へも 7.5mm 0.891%, 5mm 0.857% と減少してゐる 又これを 20 分保持せるものは添加部附近の C 量は 0.863% で未だ僅かに高くはなつてゐるが 10 分のものに比して相當よく擴散してゐる 次に上 5 分の場合は頂より 50mm までの間は平均 C 量 1.3% を含むがそれより下方へは急にその量を減じ 45mm 0.529%, 30mm 0.166% となり以下その減少少く底では 0.136% C を含む僅かに 0.036% C の擴散を見るに過ぎない 又 10 分保持のものは頂部の C 量稍高き 1.17% の部分を除いては約 20mm までは 0.985~0.919% の範圍内に於て略一様に擴散してゐるがそれより下方へは擴散悪く 10mm 0.8%, 7.5mm 0.723%, 5mm 0.399% と次第にその量を減じてゐる 併し 5 分のものに比較すると擴散は甚だよくなる

硬度曲線—この場合も圖の如く下 10 分 20 分 上 5 分 10 分共に擴散曲線も極めて相似の曲線を示すものである 組織—下 10 分の C 量最も高き 10mm の部分はパーライトと僅かの網狀セメントイトより成るがその他の部分ではパーライトと所々に極めて細きフェライトバントが現れてゐる 又上 5 分のものの上半 C 量高き部分は寫眞 11 (ロックウエル "C" 29, 1.292% C) の如くパーライト

第 8 圖



クロム 1% 添加による硬度及擴散曲線 (1500°C)

母材 0.3% C 比重 7.9  
A 高炭素-フェロクロム 61.5% Cr, 5.48% C " 7.2  
B 低炭素-フェロクロム 59.8% Cr, 0.1% C " 7.3  
C 金屬-クロム 98.99% Cr, 0.14% C " 6.8

の地に網狀及針狀のセメンタイトが現れてゐるが50mm以下では急に組織の變化を生じセメンタイトは消滅してフェライトが現れ始め 30mm では殆んど母材と同様の組織となる 寫眞 12(ロックウエル“C” 14, 0.529% C)寫眞 13(ロックウエル“C”-25, 0.136% C)は夫々45mm及5mmの組織を示したものである

要之 C はその比重母材より遙かに小なるも鐵との親和力大なるため相當よく擴散するもので下部に添加すれば 1,530°C 20 分で略一様に擴散することが出来る

B. 母材として 0.3% C の炭素鋼を用ひたる場合

1. 銅 (第 7 圖)

添加劑——銅線 比重 8.9  
 添加 Cu 量——3%  
 熔融條件——

熔融溫度	1,500°C	1,500°C	1,500°C
添加劑の位置	下	下	上
保持時間	10分	20分	10分

擴散曲線——下 10 分の場合は圖の如く添加部の中央即ち 10mm の部分は 11,958% の Cu を含みそれより上方へは急にその量を減少して 30mm では 0.805% となり以上頂まで殆んど一様に擴散して添加 Cu 量の約 27% に相當する Cu を含んでゐる 一方下方へは Cu 量を増し底では 15.194% Cu を含み添加 Cu 量の約 5.1 倍に當てゐる 又下 20 分のもは大體 10 分の場合と同様な擴散曲線であるが圖より明かなる如く 35mm 以上の均一に擴散せる部分の Cu 量は約 1% で添加量の 33% に増加し底へ集積する量も從て減少して 13.495% 即ち 4.5 倍となり 10 分よりも擴散が稍よくなつてゐる様である 次に上 10 分のもは底部に多少の Cu の集積を認むるも 10mm 以上はよく擴散してゐる

硬度曲線——下部添加のものは 10 分 20 分共に Cu の一様に擴散せし部分は硬度略同一にてそれより下方へは約 10% Cu まで著しく増加するもそれ以上 Cu を増しても變化なく 12% Cu 以上になると却て急に減少する この點擴散曲線とは反對である 又上部添加のものは擴散曲線と甚だよく似た曲線を示してゐる

組織——下部添加の場合に就いて見るに 30mm 以上の組織は寫眞 14(ロックウエル“C”-1, 0.796% Cu)の如く地鐵とパーライトよりなり母材と略同様であるがこれより Cu が増して約 10% 近くになると Cu の固溶體が現れ始める 寫眞 15(ロックウエル“C” 15, 15.194%

Cu) は 5mm の組織を示したもので丸味を帯びたものが Cu の固溶體である これより上述の如く Cu 多き底部の硬度の却て減少するはこの Cu 固溶體の多量に現れしに起因するものと考へる 次に上部添加のものは組織の變化は認められない

かくの如く Cu もその比重の關係上 W, Mo, Ni 等と同様下部に添加すれば底部に集積するもこれを上部に添加せば相當一様に擴散するものである

2. クロム (第 8 圖)

添加劑——

1. 高炭素-Ferro-Cr(A圖) 61.5% Cr, 5.48% C 比重 7.2
2. 低炭素-Ferro-Cr(B圖) 59.8% Cr, 0.1% C " 7.3
3. 金屬-Cr (C圖) 98.99% Cr, 0.14% C " 6.8

添加 Cr 量——1% (三者共)

熔融條件(三者共)——

熔融溫度	1,500°C	1,500°C	1,500°C	1,500°C
添加劑の位置	下	下	上	上
保持時間	10分	20分	10分	20分*

(※低炭素-Ferro-Crのみ)

擴散曲線——先づ下 10 分の場合は高炭素 低炭素 金屬-Cr 共に夫々 A, B, C 圖に示す如くその擴散曲線は略同一にて何れも 20mm 以上は平均 Cr 量 1% を含み一様に擴散してゐるがそれより下方へ行くに従ひ Cr 量は次第に少くなり底附近では高炭素-Ferro-Cr 0.55%, 低炭素-Ferro-Cr 0.367%, 金屬-Cr 0.198% Cr となつてゐる 又下 20 分保持のものは何れも 10 分の場合と同様であるが低炭素及金屬-Cr 添加のものは底部の Cr 量は稍増加してゐる 次に上 10 分の場合は三者共頂より約 50mm 附近までは一様によく擴散してゐるがそれより下方約 20mm の間に於て Cr 量は急に減少し底部へは僅かしか擴散してゐない 又低炭素-Ferro-Cr の上 20 分保持のものもこれらと略同様の曲線を示す

硬度曲線——Cr も Mn と同様この實驗範圍の添加量にてはその増量と共にパーライトの面積を増大するもので硬度も亦これに從て高くなる 故にこの場合の硬度曲線は三者共擴散曲線と甚だよく似た曲線を示す

組織——下部添加のものは三者共 Cr 量少き底部附近のみ稍パーライト量の少きを見るもその他の部分は略同一組織である 次に上部に添加せし場合は何れも上半 Cr の一様に擴散せし部分はパーライトの地に細き網狀のフェライトを有する組織であるがそれより以下 Cr の急減と共にフェライトの面積は急に増大し底附近では母材と同様の組織となる 寫眞 16(ロックウエル“C” 14, 1.593% Cr)

17 (ロックウエル “C” —10, 0.041% C) は低炭素—Ferro-Cr 上 10 分の 98mm 及 5mm の組織を示したものである

かくの如く Cr は三者共略同一の擴散曲線を示すものにて高炭素—Ferro-Cr は低炭素—Ferro-Cr より擴散不良であるとの Badenheuer<sup>3)</sup> の説とは一致しない 要之 Cr はその比重の関係上 Mn と同じく下部に添加すれば相當よく擴散するものである

3. チタン (第 9 圖)

添加劑—Ferro-Ti 24.5% Ti, 0.05% C, 比重 6.9  
 添加 Ti 量—0.5%  
 熔融條件—

熔融溫度	1,500°C	1,500°C
添加劑の位置	下	上
保持時間	10分	10分

擴散曲線—先づ下部添加の場合を見るに頂部近くは Ti 量稍多く 0.5% 以上となつてゐるが 90mm 以下底までは約 0.2% Ti を含み一様に擴散してゐる 次に之を上部に添加せしものは頂部の Ti 量甚だ高く 2.189% に達し下方へは 90mm 1.393%, 85mm 0.256% も急に減少し 80~40mm の間に於ては變化少くそれより再び減少して 30mm 以下へは僅かに 0.03% を擴散するに過ぎない

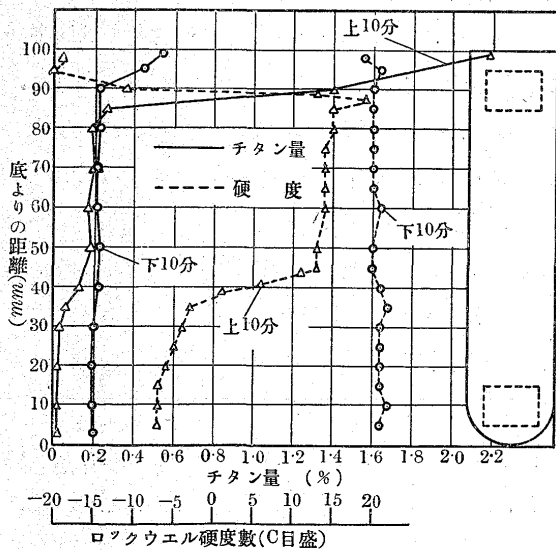
硬度曲線—下部添加の硬度曲線は殆んど垂直に近くなつてゐる 上部に添加せしものは頂部の Ti 多き部分は硬度

甚だ低くロックウエル “C” の—20 にてそれより下方へは擴散曲線も反對に急に増加し 87.5mm でロックウエル “C” の 19 に達してゐる 而して 85mm では 15 に減少し 80~45mm の間は擴散曲線と同様變化少く以下底まで再び減少するもその程度は比較的少い

組織—下部添加のものは組織の變化なくフェライト及パーライトと  $Fe_3Ti + \alpha$  の共晶よりなる 次に上部添加の組織を見るに頂より 90mm までは寫眞 18 (ロックウエル “C” —19, 2.189% Ti) の如くフェライト及  $Fe_3Ti$  の共晶のみよりなりそれより僅かに下て 88.7mm になると寫眞 19 (ロックウエル “C” 13) の如くパーライトが出始め 85mm 近くまでパーライトは増して共晶は減少するが以下 50mm までは殆んど組織の變化なく 40mm では共晶は消滅し 35mm に下ると最早母材と同様な組織となる これより見れば硬度は Ti に富む部分即ち組織上フェライトと共晶のみよりなるとき甚だ小にしてチタンの減少によりパーライトの出現すると共に硬度は急に増加し或量の共晶とパーライトの共存に於てその最高値を示しそれより Ti が減すれば共晶が少くなり硬度も亦減少するものである

かくの如く Ti は下部に添加すれば相當の擴散を見るもこれを上部に添加せば上方へ浮揚し下方への擴散は甚だ困難である

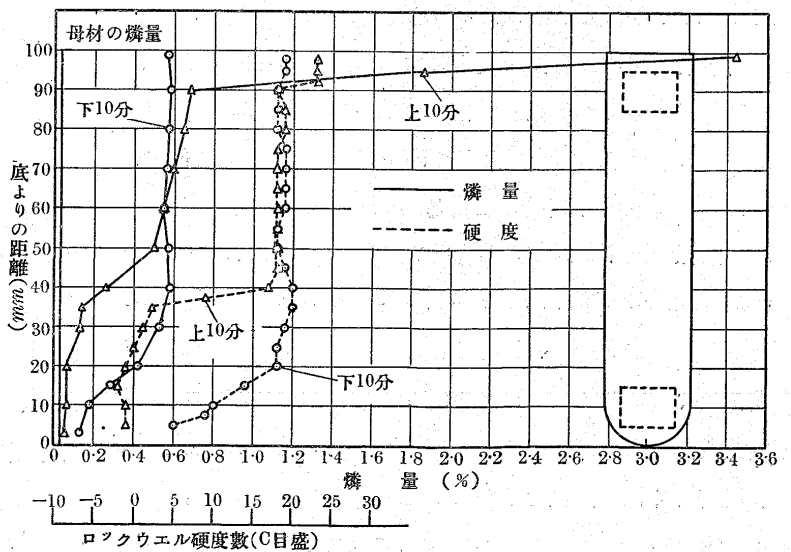
第 9 圖



チタン 0.5% 添加による硬度及擴散曲線 (1,500°C)

母材 0.3% C 比重 7.9  
 フェロチタン 24.5% Ti, 0.05% C " 6.9

第 10 圖



磷 0.5% 添加による硬度及擴散曲線 (1,500°C)

母材 0.3% C 比重 7.9  
 磷鐵 20% P " 6.9

<sup>3)</sup> Mitt. K. W. Inst. Eisenforschung, 1925, Lfg 1, S. 1-15.

4. 燐 (第 10 圖)

添加劑—磷鐵 20% P, 0.18% C 比重 6.7  
 添加 P 量—0.5%  
 熔融條件—

熔融溫度	1,500°C	1,500°C
添加劑の位置	下	上
保持時間	10分	10分

擴散曲線—下部添加のものに就いて見るに圖の如く 40 mm より上方へは 0.547~0.581% の範圍で略一様に擴散してゐるがそれより下方へは 30mm 0.528%, 20mm 0.42%, 10mm 0.192%, 5mm 0.133% と次第に P 量を減じてゐる 次に上部添加の場合は添加部より上方へ著しく浮揚し添加部の中央即ち 90mm では 0.691%, 95mm 1.868%, 頂部 3.44% P と激増してゐるが下方へは次第にその擴散量を減じ 50mm 0.499%, 30mm 0.131% となり 5mm では 0.056% にて母材の P 量 0.015% を減ずれば添加 P 量の僅かに 8% しか擴散するに過ぎない  
 硬度曲線—上下兩添加共にその硬度曲線は擴散線とよく一致してゐる  
 組織—下部添加のものは試料の全面に亘りパーライト及フェライトの外に  $Fe_3P$  が現れてその  $Fe_3P$  の量は 40mm 以上は略變化なくそれより下方に行くに従ひ次第に減少する

次に上部添加の 95mm 以上は寫眞 20 (ロックウエル “C” 23, 3.44% P) の如くフェライト及ステダイトのみよりなるがそれより以下では急に組織を變じステダイトの代りにパーライト及  $Fe_3P$  が出現する  $Fe_3P$  は下方程

少くなり約 10mm 近くで全く消滅して母材と同様の組織となる 寫眞 21 (ロックウエル “C” 18, 0.691% P) は 90mm の組織を示したものである

かくの如く P は比重小なるためこれを下部に添加するも一様な擴散は稍困難である

5. ヴァナデン (第 11 圖)

添加劑—Ferro-V 50% V, 0.18% C 比重 6.6  
 添加 V 量—1%  
 熔融條件—

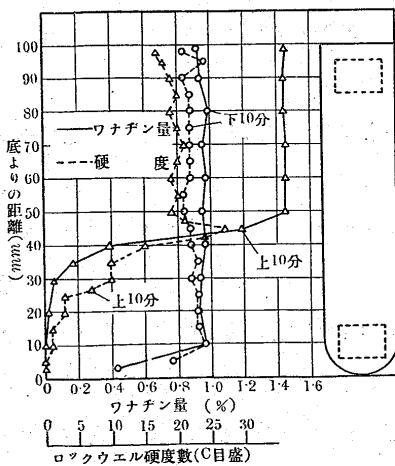
熔融溫度	1,500°C	1,500°C
添加劑の位置	下	上
保持時間	10分	10分

擴散曲線—下部添加の場合 10mm 以上はよく一様に擴散するも底部の V 量は稍少い 又上部に添加せしものは頂より 50mm までは約 1.4~1.5% の V を含むのみ それより下方へは擴散甚だ悪く 40mm 0.594%, 35mm 0.066% となり底では僅かにその痕跡を止むるに過ぎない  
 硬度曲線—硬度曲線は擴散曲線と略相似の曲線である 唯上部添加の場合 50mm より下方 45mm までは約 0.3% V 量の減少せるに拘らず硬度は却てロックウエル “C” の 19 より 27 に増加して後減少するを見る  
 組織—下部添加の組織は試料の全面に亘り殆ど一樣にてパーライトの量は母材より遙に少く フェライトの結晶粒界に  $V_4C_3$  なる炭化物が現れてゐる 次に上部に添加せしものは頂より 50mm までの略 V 量一様な部分は寫眞 22 (ロックウエル “C” 17, 1.446% V) の如くパーラ

イトの量に増加して後減少するを見る

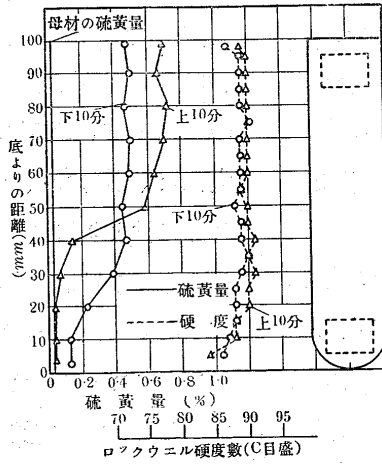
組織—下部添加の組織は試料の全面に亘り殆ど一樣にてパーライトの量は母材より遙に少く フェライトの結晶粒界に  $V_4C_3$  なる炭化物が現れてゐる 次に上部に添加せしものは頂より 50mm までの略 V 量一様な部分は寫眞 22 (ロックウエル “C” 17, 1.446% V) の如くパーラ

第 11 圖



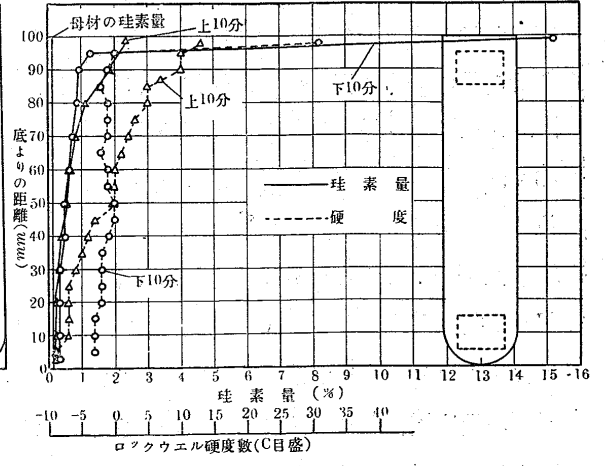
ヴァナデン 1% 添加による硬度及擴散曲線 (1,500°C)  
 母材 0.3% C 比重 7.9  
 フェロヴァナデン 50% V // 6.6

第 12 圖



硫黄 0.5% 添加による硬度及擴散曲線 (1,500°C)  
 母材 0.3% C 比重 7.9  
 硫化第一鐵( $FeS$ ) 28.01% S // 5.2

第 13 圖



珪素 1% 添加による硬度及擴散曲線 (1,500°C)  
 母材 0.3% C 比重 7.9  
 珪素鐵 75.9% Si // 3



イトは消滅してフェライトの地に  $V_4C_3$  の現れてゐるに過ぎないがそれより下方へは  $V$  量の減少により  $V_4C_3$  は次第に少くなり代てパーライトが現れ次第にその量を増して底附近では全く母材と同様の組織となる 寫眞 23 (ロックウエル “C” 27, 1.182%  $V$ ) は 45mm の最高硬度の部分の組織である これより前に述べた如く硬度曲線が 50mm より 45mm 迄擴散曲線と反對になるは  $V$  の減少に伴ひ  $V_4C_3$  を作るに要した  $C$  の殘餘は  $Fe$  と結合してパーライトとなり 硬度はパーライトと  $V_4C_3$  が或一定比の場合に最高にてそれより  $V$  が増してパーライトが消滅しても亦  $V$  が減じてパーライトが増しても何れも減少するものと考へる

要之  $V$  は  $Mn, Cr$ , と同様の擴散曲線を示すものにて下部に添加せば 1,500°C 10 分で相當よく擴散するものである

6. 硫黄 (第 12 圖)

添加劑——硫化第一鐵( $FeS$ ) 28.01%  $S$  比重 5.2  
 添加  $S$  量——0.5%  
 熔融條件——

熔融溫度	1,500°C	1,500°C
添加劑の位置	下	上
保持時間	10分	10分

擴散曲線——先づ下部添加の場合を見るに 40mm 以上頂までは略一様に擴散してそれより下方へは次第に  $S$  量を減じ底では 0.13%  $S$  となつてゐる 次に上部添加のものは頂より 50mm までの間は約 0.6~0.7 の範圍で擴散してゐるがそれより下方へは急に減少して 40mm 0.142%, 30mm 0.068%, 5mm 0.028% となり母材の  $S$  量 0.023% を減ずれば底へは殆んど擴散してゐない

硬度曲線—— $S$  の硬度曲線は以上述べた諸元素の場合と異りその量の變化に因る硬度の變化少く唯僅かに兩者共底附近に於てその減少を見るのみである 従て前研究方法の如く硬度曲線のみでは擴散状態の判斷は全く不可能である

組織——下部添加のものは母材によく似た組織の中に  $FeS$  の共晶を含み其  $FeS$  の量は下方  $S$  量の減少も共に次第に少へなる 次に上部添加の場合頂より 50mm までは  $FeS$  の量は變化なきもそれより  $S$  の少き下方に至るに従ひ減少して底附近では僅かに之を認め得る程度となる 寫眞 24 (ロックウエル “B” 89, 0.695%  $S$ ) 25 (ロックウエル “B” 84, 0.028%  $S$ ) は夫々 98mm 及 5mm の部

分の組織を示したもので結晶粒界に現れた中間色の部分が  $\alpha + FeS$  である

かくの如く  $S$  は比重の關係上これを下部に添加しても一様なる擴散は望み難い

7. 珪素 (第 13 圖)

添加劑——珪素鐵 75.9%  $Si$ , 0.24%  $C$ , 比重 3  
 添加  $Si$  量——1%  
 熔融條件——

熔融溫度	1,500°C	1,500°C
添加劑の位置	下	上
保持時間	10分	10分

擴散曲線——下部添加の場合  $Si$  は上方に至るに従ひ次第に増加して 5mm 0.345%, 50mm 0.507%, 70mm 0.758%, 90mm 0.977% 95mm 1.293% となるが頂部附近に於てその増加著しく 15.227% に達する 又上部添加のものは頂部を除いては下部添加も略同傾向の擴散曲線を示すが  $Si$  量は前者より下半部に少く上半部に多くなつてゐる 即ち 5mm 0.275%, 50mm 0.539%, 70mm 0.871%, 90mm 1.792%, 頂部 2.330% となり母材の  $Si$  量 0.24% を減ずれば底へは僅かに添加  $Si$  量の 4% しか擴散してゐない 又前述の如く下部添加の場合にその頂部約 2mm 弱厚の部分は著しく  $Si$  に富むも上部添加のものにかゝる部分無きは上部に添加せば母材の熔融と共に添加劑は殆んど添加の際の成分のまま直ぐ上の熔融母材上面に浮昇しその一部は母材と接せる部分より下方母材中へ  $Si$  の擴散を行ふも他方上部の大氣と接せる部分より多量に酸化消失して試験時間中に全部消滅し盡す 然るに下部に添加せしものは湯面へ浮昇するに要する時間だけ酸化を免るが故に頂部  $Si$  に富む薄層を殘存するものも考へる

硬度曲線——硬度曲線は擴散曲線と略相似で  $Si$  の増すに従ひ硬度も亦増加してゐる

組織——下部添加のものは頂部を除いては殆んど組織の變化なく寫眞 26 (ロックウエル “C” 0, 1.293%  $Si$ ) の如く母材より稍パーライトの増加するを見る 次に頂部の  $Si$  に富む部分は寫眞 27 (ロックウエル “C” 31, 15.227%  $Si$ ) の如くフェライトの地に少量の  $Fe_3Si_2$  が現れてゐる 又この際グラファイトは  $C$  量低きためにその存在は明かでない 寫眞 28 はこの  $Si$  に富む部分と  $Si$  の少き部分の境界を示したものである 次に下部に添加せしものの組織の變化は殆んど認められない

要之  $Si$  は比重甚だ小なるためその添加作用位置に殆ん

ど關係なく何れも上部へ浮昇し且酸化消失するものにて下方への擴散は極めて困難である

### V. 各元素の擴散型

以上求め得た種々の元素の擴散曲線よりこれら元素の擴散する有様を第 14 圖 a, b, c, に示す如く三の擴散型に大別することが出来る

a. これは Ferro-W, Ferro-Mo, Ni, Cu の如くその熔融點母材のそれより高低あるに拘らず何れも比重母材より大なるものにてこれらを下部に添加せば添加元素の大部分は底部へ集積し上方への擴散甚だ困難なるも上部に添加せし場合はよく一樣に擴散するものである

今これらの擴散過程を考ふるに下部添加の場合母材の熔融せし瞬間の添加元素の濃度曲線は第 15 a 圖 1 の如く添加部のみその元素を含みその他の部分は全くこれを含まない

次に添加元素は比重の差により底部へ集積して 2 の如き濃度曲線となり 然る後に上方への擴散を行ひ 3 に示す濃度曲線となる 上部添加のものは母材の熔融せし瞬間は前と同様その濃度曲線は第 15 b 圖 1 の如くであるが次に底への下降に際してその途中母材中へ添加元素を分布擴散するものにてその量は上部に於ては未だ添加劑多量なるため多きも下方に至るに従ひ添加劑は次第に減少するが故に擴散量も少くなり底に達せし際には極めて僅少となるか或は全く消滅し盡す 曲線 2 はこの濃度曲線を示したものである 即ち 2 は主として添加劑それ自體の比重の差による下降に際してその元素を運搬散布すると考へられるものにて假令 Ferro-W, Ferro-Mo の如き高熔融點を有するものも相當細粒として添加せしため下降中によく母材中へ溶け込むものである 又この場合の濃度曲線の傾斜

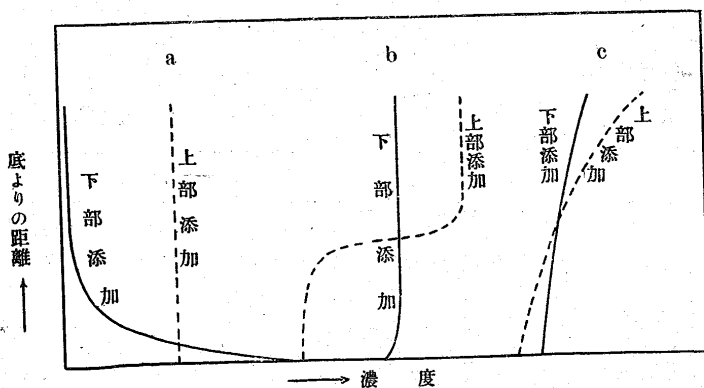
は比重 添加量 添加部より底までの距離等により異なることは明かで全く反對の傾斜となる場合も想像し得られる 然る後擴散は濃度大なる上部より小なる下部へも起り 3 の如く一樣の濃度分布となる 而して實際に於てはこの第 2, 第 3 の擴散は或程度まで同時に起り得るものと考へる 今これらを他の例を採りて考ふるに水を滿せる試験管の上方より少量の食鹽を靜かに添加せば食鹽は下降中に全部溶け盡し暫時にして一樣なる食鹽水を作ると同様である 上述の如く上部添加に際して均一擴散に必要なは主として第 2 の過程に因るものにてこれがためには母材の斷面を一定とせば添加量の多少添加部より底までの距離の長短が重要な因子となることは明かにて 前述の食鹽の場合に就いてこれを見るに水量を減ずるか或は食鹽量を増せば食鹽は下降中に全部溶け得ずして底に集積しこれが溶け終りし後も容易に一樣なる食鹽水は得難い これと同様下の實例に示す如く今回の實驗の場合には一樣に擴散するも前回の實驗に於ては添加部より底までの距離短きと添加量過多のため添加劑は底に集積しこれが上方への擴散は極めて困難にて底への集積量はその元素の平均添加量より多ければ多い程擴散は不完全となる

	前回の實驗		今回の實驗	
	添加量(%)	添加部より底までの距離(mm)	添加量(%)	添加部より底までの距離(mm)
Ferro-W	6	40	2	85
Ferro-Mo	2	40	1	85
モンド-Ni	3.4	40	2	85

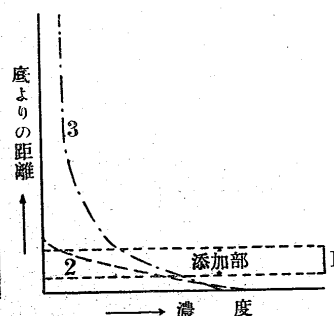
かくの如く母材より比重大なるものを上部に添加せし場合はこの 2 の因子が擴散の程度に大差を與へるものにてこれらの元素に就て均一擴散に對する兩因子間の關係を求むることは興味ある問題である

b. Ferro-Mn, 高炭素及低炭素—Ferro-Cr, Ferro-

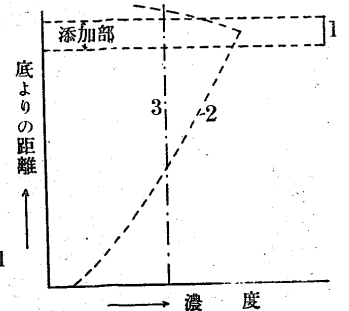
第 14 圖  
各元素の擴散型



第 15 圖  
a

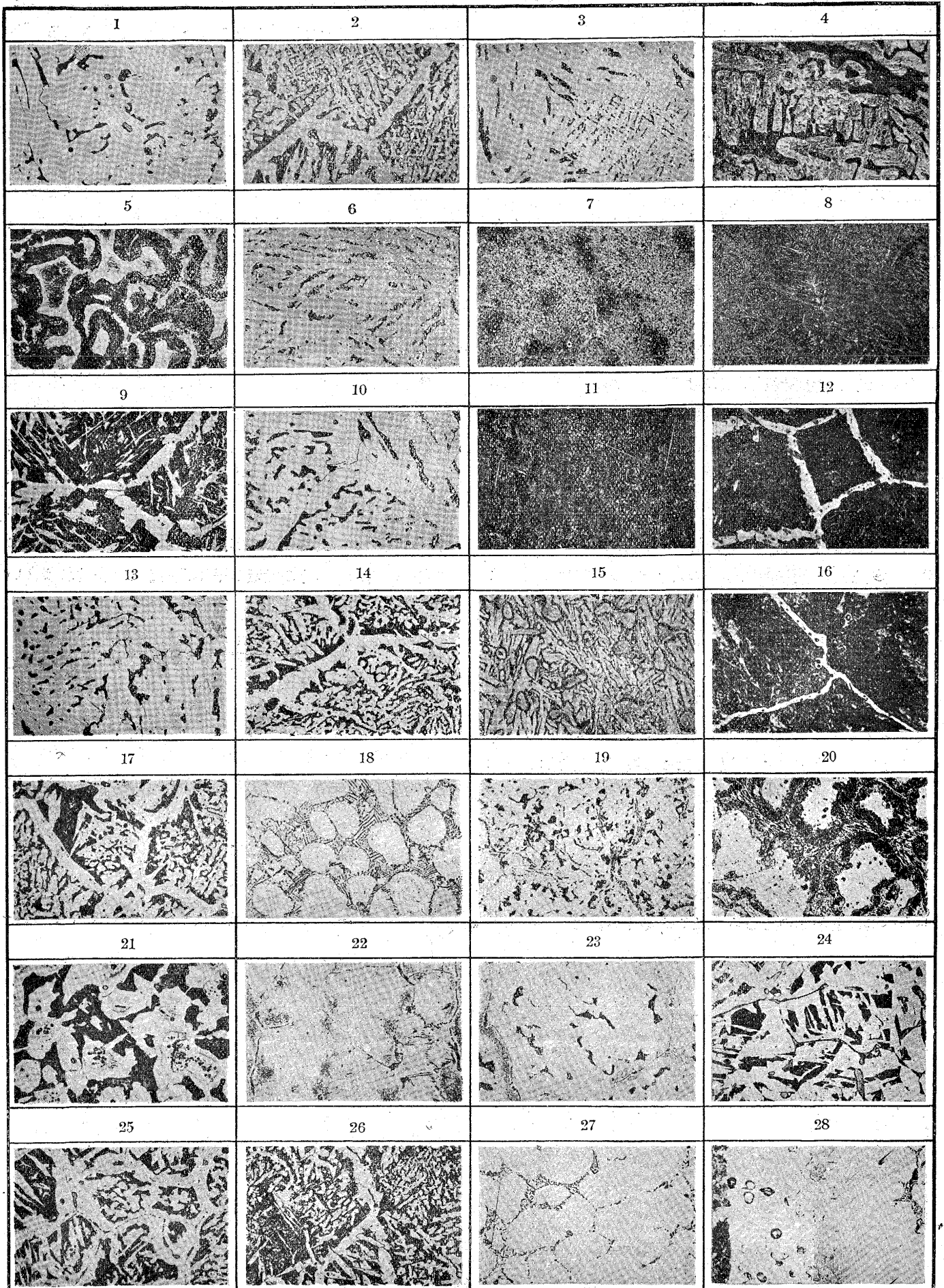


第 15 圖  
b



第 16 圖 顯「微 鏡 組 織 × 100

5 % ピクリン酸 アルコール溶液腐蝕



$Ti$ , 金屬— $Cr$ , 磷鐵 Ferro- $V$ , 硫化第一鐵 及  $C$  等の如く主としてその比重母材より稍小なるものか之に屬するものにて第 14 圖 b の如く下部添加の場合は添加元素の種類によりその程度は幾分異なるも 底部を除いては略一様に擴散しこれを上部に添加せば上半は添加元素に富み  $Ti$  以外は略一様に擴散するもそれより下方への擴散甚だ 惡きものにてこの場合の擴散過程は a と略同様と考へることが出来る。

c. 珪素鐵の如くその比重母材に比して遙かに小なるもの擴散型にてこれを上下何れの部分に添加するも第 14 c 圖の如く母材の熔融と共に熔湯面上に浮昇し下方への擴散極めて困難なるものである。

以上各元素の擴散する有様は略その比重の大小に従てこれを三つの擴散型に分ち得る 而してその元素の有する特殊性も亦大なる影響を及すものにて  $C$  の如くその比重僅かに 1.6 にて珪素と同型に屬すべきも鐵との親和力大なるため b の部類に入るものと考へる。

## VI. 結 論

以上實驗結果を總括するに次の如し

1. 種々の元素の擴散する有様を定量的に明かにした
2. 種々の元素の擴散曲線を三つの擴散型に大別すると共に  $C$  の如き例外あるも主として比重の大小により分ち得ることを認めた
3. 硬度及組織の變化より擴散の程度を判定した前研究方法は今回の定量的研究の結果より大體に於て定性的に何らの誤なきことを認めた 唯  $S$  のみはその量の多少による硬度の變化少くして前研究方法により判定することは相當困難である
4. 今回の研究は前研究の場合とは母材の形狀を變じ又添加量を減ぜしものある故その結果に於て多少の例外あるも略前研究結果と一致してゐる
5. Ferro- $W$ , Ferro- $Mo$  等の如くその熔融點極めて高く比重又甚だ大なるものでもこれを上部に添加せば僅かに  $1,530^{\circ}C$  10 分保持せるのみで一様によく擴散するものである この場合には前述せし如く添加量と添加部より底までの距離が重要な因子となるものにて實際作業上に於てもこの兩因子を考慮することが甚だ必要であると考へる

(終り)