

鑄鐵の黒鉛發生に關する研究 (第1報)

セメンタイトの黒鉛化に及ぼす窒素の影響

(第3回工學大會講演 昭和11年4月)

早 矢 仕 功*

THE EFFECT OF NITROGEN ON THE GRAPHITIZATION OF CEMENTITE.

Isao Hayashi.

SYNOPSIS:— The results of the author's investigations are summarized as follow:—

- i) The graphitization of free cementite is accelerated by nitrogen.
- ii) The graphitization from austenite is retarded by nitrogen.

目 次

- I 緒 言
- II セメンタイトの黒鉛化に關する従來の研究
- III セメンタイトの黒鉛化に及ぼす窒素の影響
 - 1. 従來の研究 2. 著者の實驗方法に對する研磨面の非晶質説より見たる批判 3. 白銑の研磨面に就ての黒鉛化の實驗〔1〕 4. 白銑の研磨面に就ての黒鉛化の實驗〔2〕 5. 窒素に依るセメンタイトの黒鉛化の機構に就ての考察 6. (CN)₂生成の有無に關する實驗 7. オーステナイトよりの直接の黒鉛析出に及ぼす窒素の影響並に其の機構に就て 8. 融液より直接黒鉛の發生する現象に就て
- IV 總 括

I 緒 言

鐵-炭素合金に於ける黒鉛生成の問題を論ずるには先づセメンタイトの黒鉛化の機構を論じなければならない。セメンタイトの黒鉛化は熱力學的には $Fe_3C = 3Fe + C$ なる可逆反應式に就き如何なる條件の下にても此の反應はエネルギーの遊離に應ずる方向に進行すると云ふことのみ簡單なる考察にて充分である。然し冶金學的には事項が非常に複雑なれば單に熱力學的の考察にて満足する譯にはゆかない。之を闡明することは極めて重要な問題であるけれども甚だそれは困難であつて慎重に實驗を繰返して真相を把握する必要がある。且凝固區域又は $1,100^{\circ}C$ 以上共晶溫度迄の高溫度に於ては遊離セメンタイトの黒鉛化を考へると同時にそれよりも更に複雑にして重要なオーステナイトよりの直接の黒鉛分離に就ても亦あくまで追究の歩を進めなければならない。

著者が本論文に敘する所は以上の2問題を出來得る限り徹底的に考究し尙それに關聯して凝固に際しての黒鉛生成

の問題を取扱ひ鐵-炭素合金に於ける黒鉛發生の機構を分明ならしめんとするものである。

II セメンタイトの黒鉛化に關する従來の研究

著者の論文の最初の部分に關係ある従來の研究を一括して次に述ぶる。

本多博士及村上博士¹⁾は熔融鑄鐵に CO CO_2 或は空氣等の酸素を含むガスを吹き込むことに依り多量の黒鉛が生成すると云ふ實驗に依りセメンタイトの分解は CO 或は CO_2 の接觸作用に依るものと考へ此の基礎から本多博士²⁾は單一狀態圖が正しきことを論じた。此の説は CO 或は CO_2 のなき場合にセメンタイトは分解し得るや否やの問題を引起し其の後數多の實驗が行はれ其の結果現在にては斯かるガスに依て黒鉛化は促進すれ共然し此のガスのなき場合と雖も黒鉛化の起り得ることは疑ふ餘地なきものの如く例へば Pingault³⁾は眞空中にても $1,000^{\circ}C$ 以上にては可成り速かに分解すると報告し Naeser⁴⁾は眞空中にては $1,000^{\circ}C$ 以下ならば少しも分解せざるも $1,050^{\circ}C$ を超ゆれば容易に分解の起ることを認め、尙完全眞空にあらざる状態、即ち少量のガスの存在の下にては $1,000^{\circ}C$ にても可成り分解することを認め、尙其場合長時間加熱するも或量以上は分解せざる事實よりセメンタイトのガスに依る分解は接觸作用に依るものにあらずして化學的の置換に依るものならんと述べてある。

又黒鉛化に少からざる關係ありと考へられてゐる Si の如き元素なきときも黒鉛化は起り得るものなりや否やに關しては Schwartz⁵⁾は現在試料を作り得る最も純度高き鐵-炭素合金に於ても其の黒鉛化は起る現象であると述べ

* 吳海軍工廠製鋼部

てゐる。

尙セメント中の不純物がセメントの安定度に影響ありとの考察も従来行はれ Hatfield⁸⁾ に従へば鑄鐵中の Si の幾分はセメント中に存在しセメント中の Si 量は Si の全量の増加と共に増加しセメント中の Si 量は其の安定度に關係ありとしてゐる。又我國に於ても澤村教授⁷⁾ はセメント中にガスが存在し得ると考へガスを多く含むセメントはガスを多く含まざるものに比して安定であると述べた。

Schwartz⁸⁾ はセメントの黒鉛化の始りに就て次の如き意見を呈出した。黒鉛化は膨脹を伴ふ故にセメントを持た固態の鐵中で最初に小さき黒鉛の粒子が生成するには鐵を膨脹せしむる爲の非常に大きな仕事を要する。而して之が黒鉛化を妨げる原因である。然るにそれにも拘らず黒鉛化の起るのは内部應力或は組織の不等方性に依るのであらうと。黒鉛の核の存在は黒鉛化に大なる助力を與ふるものにして Bain⁹⁾ は一旦黒鉛が生成することは相が一つ餘分に加はることなれば相律に従へば其の系の自由度の減少を意味し此の場合は相の一つ、即ちセメントの消失を速める傾向を生ずることは當然なることであると述べてゐる。

數多くの實驗の證明する如く黒鉛はセメントの分解に依り生ずることは疑の餘地なけれども尙殘されたる問題の一つは鐵-炭素固溶體よりも亦直接に生成されるものなりや否やに就てである。

可鍛鑄鐵に於ける黒鉛の形狀を見るに Temper carbon は本來の白銑中のセメントの様には配列されず、即ち黒鉛化は最初セメントのあつた場所にて起てゐない。此の事實は炭素が固溶體の中を通過して移動或は擴散を行ひ固溶體中の炭素は斯の如くして既に存在してゐる黒鉛核の上に沈澱するものならんとの考察を生ぜしめる。故に固溶體よりの直接の黒鉛發生が全體の黒鉛化の主要部分を占むるものにあらざるやとの推論が生ずる。Phillips 及び Davenport¹⁰⁾ は白銑の普通の燒鈍に於て Temper carbon は常にセメントより生ずるに非ず直接に固溶體よりも生ずると述べた。其の後 Bain¹¹⁾ は黒鉛化はオーステナイト及びセメントの双方より同時に行はれるものなることを強く主張した。

尙セメントの黒鉛化に對する雰囲気の影響に就ては可鍛鑄鐵に關する澤村教授¹²⁾ の實驗がある。第1段黒鉛化

に對しては H_2 , CH_4 , CO は著しく黒鉛化を妨げ N_2 は黒鉛化に無關係でなく CO 及び CO_2 は他の何れのガスよりも黒鉛化を促進することを示した。

以上従來の研究に依りセメントは極めて純粹なる鐵-炭素合金に於ても黒鉛化すること。セメントの粉末も $1,050^\circ C$ 以上の高温度に於ては眞空中に於ても分解すること CO , CO_2 の如き酸素を含むガスは此の分解を促進すること。可鍛鑄鐵にては鐵-炭素固溶體より直接黒鉛が沈澱すること等が明かにされ其の或るものに就ては其の機構が考察された。

然し實驗の結果見出された以上の事實に關しては論ずる限りでないけれども其の機構に關する説明は何となく物足りなき感のすることは如何ともなし難き次第である。

III セメントの黒鉛化に及ぼす窒素の影響

1. 従來の研究 本多、村上兩氏は純鐵-炭素合金の融液中に窒素を吹き込みし處 CO , CO_2 の如き酸素を持たガスの場合とは反對に少しも黒鉛の發生せぬことを認め。田中氏¹³⁾ は $C=3.6\%$, $Si=2.3\%$ の鑄鐵及び $C=3.2\%$ 其他の成分微量の兩試料を種々なるガス中にて熔解冷却したる場合、窒素ガス中にて熔解したるものは CO 及び H_2 中にて熔解したるものに比して黒鉛量の少きことを認め。馬場、福山兩氏¹⁴⁾ は $C=2.70\%$, $Si=1.10\%$ の鑄鐵を種々なるガス中にて熔解し砂型に鑄造し熱膨脹試験に依り其の再加熱に依る第1段黒鉛化を實驗したる處窒素中にて熔解したるものは H_2 及び CO ガス中にて熔解したるものに比し黒鉛化が著しく困難なことを知た。此の實驗は熔融鑄鐵中に窒素が多量にあつた場合に於ける試料の性質に關するものであるが直接セメントに窒素を作用せしめた實驗と考へられるものには前章に述べた澤村教授の可鍛鑄鐵に就ての實驗があり氏は窒素は白銑の黒鉛化に無關係でないと報告してゐられるがその實驗結果は窒素中に加熱せる方が眞空中に加熱せる場合よりも多くは熱膨脹速度小なる結果を得てゐる。尙熱膨脹試験に依る實驗に依ては遊離セメントの黒鉛化とオーステナイトより直接の黒鉛の析出との區別つかざる爲結局遊離セメントに關して窒素が其分解を促進せしむるものなりや或は妨害するものなりやに就て結論を下すことは出来ない。而して現在迄セメントに對する窒素の影響に就てそれを實驗的に證

明する方法が見出されざりし爲世人は一般に Klein¹⁵⁾ の言の如くセメンタイトの黒鉛化に對して窒素は無關係にして真空中に於ける實驗と同一の結果を與ふるものと考へてゐる様であつて其考の誤謬なることを立證する確實な根據は未だ無き状態である。例へば有名な共晶黒鉛の發生に關する Ruer 及び Goerens¹⁶⁾ の實驗などは窒素の雰圍氣中では行はれ窒素の影響は全く考慮に入れてゐない。

然し著者は窒素の黒鉛化に及ぼす影響として次の2點即ち第1に窒素は遊離セメンタイトの黒鉛化を促進すること、第2に窒素はオーステナイトよりの黒鉛の分離に對しては逆に之を妨害するものであることを明瞭にすることを得たことを大なる確信を以て此處に報告する次第である。且其機構は非常に興味深く鐵-炭素合金に於ける、黒鉛生成に關する種々なる現象を説明するに甚だ役立つことを認められた。之が本論文の劈頭にセメンタイトの黒鉛化に及ぼす窒素の影響を論ずる理由である。

2. 著者の實驗方法に對する研磨面の非晶質説より見たる批判 著者の實驗方法は純白銑のブロックの一端を研磨したる試料を窒素ガス及びアルゴン中に或は真空中に加熱して其の研磨面の變化を顯微鏡に依て調査する。

此處で注意を要することは研磨面の非晶質説に關する問題にして金屬の研磨面が非晶質なることは最初に Beilby¹⁷⁾ に依て提唱され今世紀の初めに議論の中心となりしも此の問題に對する討議は未だ終了を告げてゐない。最近の電子廻析の研究は多く Beilby の説を肯定してゐるが Germer 及び Kirchner¹⁸⁾ の得た電子廻析寫眞は其の説の不確實なことを立證してゐる。而して著者の實驗に於て比較的低温度の研磨面に於けるセメンタイトの黒鉛化が極めて薄く表面のみに限られてゐる故それは非晶質なるが爲ならずやとの疑問を生ずる。(尤も表面が一部分熔融状態になる迄温度を上昇せしめた實驗に就ては此問題は起らない) 然し假令表面が非晶質なりとするもそれは甚だ不安定にして鐵の再結晶温度の最低が約 450°C¹⁹⁾ なることより推測しても著者の實驗に於けるが如き高温にありては温度の上昇中に再び結晶質に變形するものと考へ得られる。

3. 白銑の研磨面に就ての黒鉛化の實驗 [1]

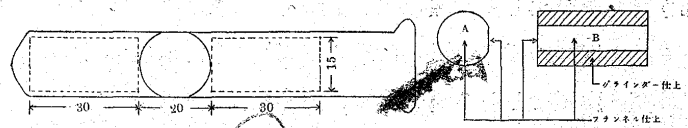
(1) 實驗試料:— 試料はタンマン爐にてアルムコ鐵とレトルトカーボン配合して作り、約 2kg の融液を鑄鐵製の金型に注ぎ、長さ約 110mm 徑約 18mm の純白銑鑄塊 8 本を製作し夫々の鑄塊の底端より約 45mm の位置を

中心としてドリルにて徑 20mm の孔を穿ちて分析試料を採取後其部分より2つに切斷して圓柱面をグラインダーにて仕上後其面の一部を更に少しくグラインダーにて落しドリルの孔に接したる部分及び其の側面をエメリペーパー及びフランネルにて磨く。此の場合最後のフランネル仕上げは最も入念に行て出來得る限り酸化を防ぐ様にした。

要するに徑 15mm 長さ 30 mm の試料2個を1本の鑄塊より第1圖の如く採集したるものにして其の出來上りの試料は第2圖の如くである。

第1圖

第2圖



備考: 本節の實驗に於ては便宜上A面を研磨表面B面を研磨側面と名付ける

本試料の成分は第1表の如し。

第1表

試料名稱	C	Si	Mn	P	S	Cu	N ₂ · O ₂	H ₂	
A	2.67	.05	tr	.006	.038	tr.	*.0078	.013	.00015

註: ガス分析は真空熔融法に依る。但 * 印は蒸溜法に依る結果なり。

(2) 實驗裝置:— 窒素ガスの洗淨に對しては主として Ludwig Moser 著の Die Reindarstellung von Gasen 1920 を参照し連續的に圓滑に仕事をなし得る様第3圖の如き裝置を組立てた。

裝置部分品の説明

- N 窒素ボンブ
- a ガス乾燥塔 上半分はソーダ石灰、下半分は鹽化カルシウム
- b ガス洗淨瓶 没食子酸の苛性カリ溶液
- c ガス乾燥瓶 濃硫酸
- d U字管 五酸化磷
- e₁~e₄ 三又コック
- f マノメーター
- g₁ g₂ 水銀槽
- h ニクロム線抵抗爐 長さ 1m 内徑 20mm の磁製管に爐の長さだけ徑 1mm 長さ約 10mm の銅線を充填する。其の銅線のみ重量約 600g
- i U字管 ソーダ石灰
- j ニクロム線抵抗爐 長さ 500mm 内徑 20mm の磁製管に爐の長さだけ銅線(上記と同じ)を充填する。銅線のみ重量約 250g
- k U字管 鹽化カルシウム
- l ニクロム線抵抗爐 長さ 500mm 内徑 20mm の磁製管に爐

の長さ 230 mm の間に約 1 mm の輕石に白金約 10 g を吸收せしめたるものを填充する。

- m. ガス洗淨瓶 過マンガン酸カリの飽和溶液
- n. ニクロム線抵抗爐 磁製管の長さ 700 mm 内徑 20 mm 兩端ガラス蓋にて一端は其の蓋の間隙より白金-白金ロジウム熱電對を引出しデコチンスキーセメントにてよくガラス蓋と共に封ずる。

K キップ水素發生装置

- o 放電管 放電管のアルミニウム電極の間隙 7 cm 感應コイルの火花間隙 2~3.5 cm

t₁~t₄ ニ又コック

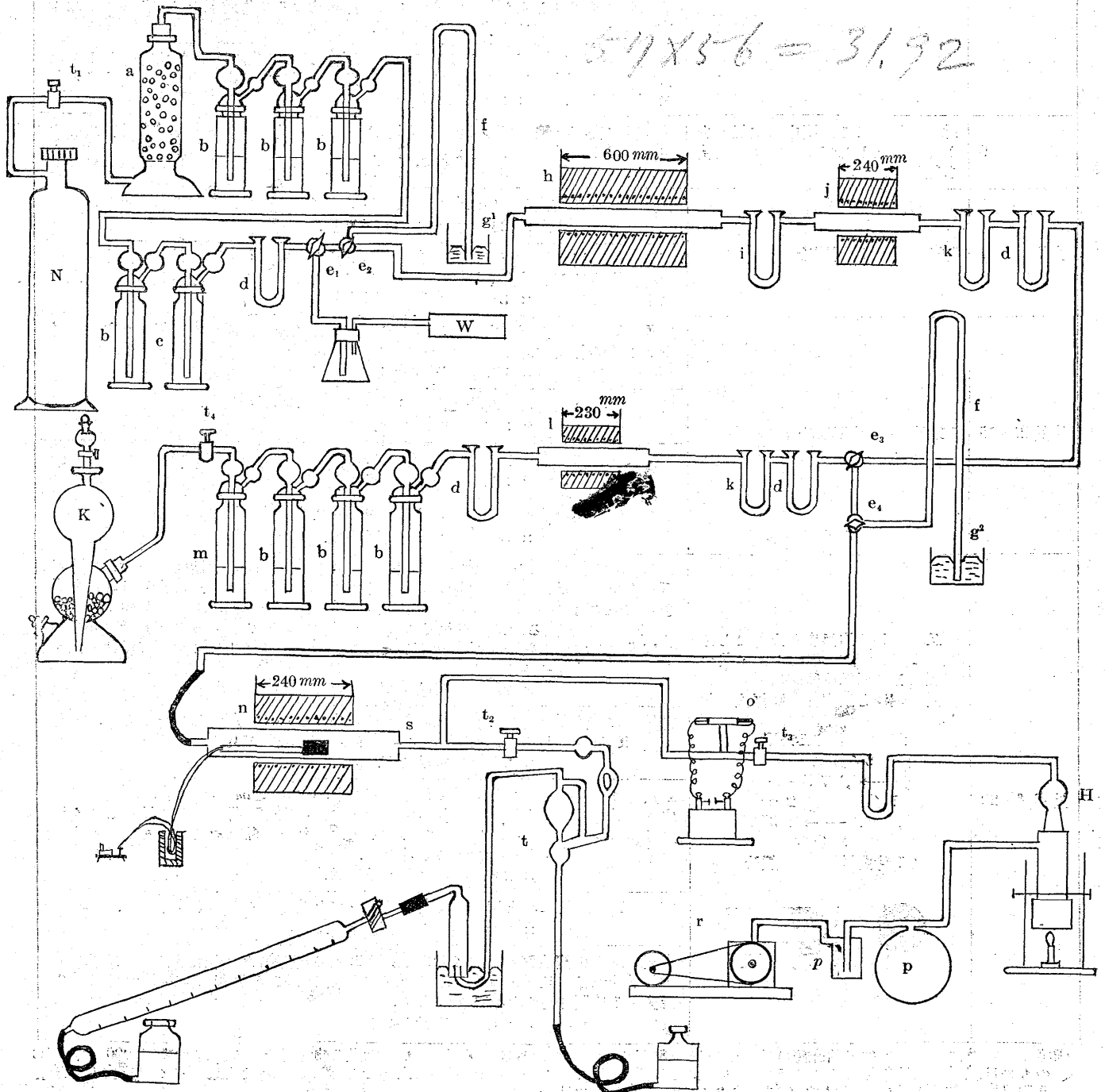
H 鋼鐵製四段式水銀擴散ポンプ

- p トラップ
- T テップラーポンプ
- W 水流ポンプ

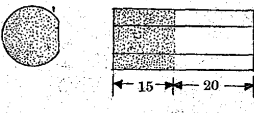
(3) 實驗操作:一 試料を腐蝕せずに顯微鏡にて綺麗に磨かれてゐるや否やを検したる後アルコールにてよく洗淨してエーテルにて乾燥せしめ第3圖の爐 n の磁製管中に檢鏡面が熱電對の保護管に突き當る迄装入し、ガラス蓋 s にて蓋を施しピセインにて氣密に封ずる。一方爐 h, j, 及び l を約 650°C に加熱し水素をキップ装置より通過せしめ h 及び j 中の銅を還元する。此の際水素の通過が困難なる場

第 3 圖

57 x 56 = 31.92



第 2 表 (寫眞は末尾に掲ぐ但し倍率は本表記載のものを寸法にて 0.56 に縮寫せり)

寫眞番號	熱 處 理	顯 微 鏡 寫 眞 の 説 明 並 に 加 熱 後 の 試 料 の 外 貌
寫眞 1~2	800°C × 1 時間爐冷	寫眞 1 研磨表面の中央部 2 同く端部を示す 變化なし。 × 30 腐蝕せず
寫眞 3~4	900°C × 1 時間爐冷	最初に存在せる表面の遊離セメントは完全に黒鉛化し元のセメントの形跡を止めず。 × 300 腐蝕せず
寫眞 5~8	1,000°C × 1 時間爐冷	寫眞 5 研磨表面の端部で肉眼的には黒褐色に酸化し顯微鏡的には所々青く大部分褐色なり遊離セメントは白色、全く黒鉛化せず。 × 300 腐蝕せず。 寫眞 6 表面中央にして肉眼的には薄き黄金色、顯微鏡的には薄き黄褐色、遊離セメントは白色なれ共少しく灰色を帯ぶ、 × 300 腐蝕せず。 寫眞 7 研磨側面の縁より約 10mm の所、此の部分の温度は 997°C にして肉眼的には眞寫 6 よりも薄き黄金色、殆ど黒鉛化せるも尙遊離セメントを残す。 × 300 腐蝕せず。 寫眞 8 研磨側面の縁より約 20mm の所、此の部分の温度は 994°C にして肉眼的に少しも酸化してゐる如く見えず。此の位置にては遊離セメントを残す腐蝕せず。 × 300 腐蝕せず。
寫眞 9	殊更に洗淨せる窒素中に空氣を少しく混入せしめて 1,000°C の實驗を繰返す。	肉眼的に表面全體に亘つて黒色に酸化し、顯微鏡的に寫眞 9 に示す如く、遊離セメントの酸化せることが観取さる。 × 300 腐蝕せず。
寫眞 10~11	1,050°C × 1 時間爐冷	寫眞 10 研磨表面の中央部で遊離セメント完全に黒鉛化せるを示す。 × 300 ピクリン酸腐蝕。 寫眞 11 同試料の端部で端に近くフェライトの如く見ゆるは試料研磨中少しく凹み焦點合はざる爲白く見えるものにしてフェライトに非ず。寫眞 15 を参照のこと。 × 300 ピクリン酸腐蝕。
寫眞 12~15	1,100°C × 1 時間爐冷	寫眞 12 研磨表面の中央部遊離セメント完全に黒鉛化す。尙オーステナイトより黒鉛析出す。 × 300 腐蝕せず。 寫眞 13 研磨表面の端部遊離セメント完全に黒鉛化す。 × 300 腐蝕せず。 寫眞 14 研磨表面中央部を腐蝕して黒鉛フェライトの組織を示す。 × 300 ピクリン酸腐蝕。 寫眞 15 研磨表面端部端に近く脱炭せることを示す。 × 300 ピクリン酸腐蝕。
寫眞 16~20	一旦 1,167°C 迄温度を上昇せしめ直に 1,135°C 迄降温せしめて其の温度に 1 時間保持後爐冷時間の経過と温度との關係次の如し。 22°C → 1,150°C 90 分 → 1,167°C → 1 分 2 分 1,150°C → 1,135°C 3 分 (1 時間保持) → 爐冷 	寫眞 16 試料表面の端部で白く鋼状に見られる所は表面が熔融の爲凹凸を生じ爲に焦點が一樣に合はずに斯の如く白く光る部分を生ずる。此の寫眞は縁に焦點を合せたるものなるが長大なる黒鉛とそれに取巻かれた微細なる黒鉛+フェライトの區域を見る。此の寫眞はピクリン酸にて腐蝕せるものも腐蝕せざるものも同様にして中央部の一樣に黒ずみたる部分はフェライトに非ずして極めて微細なる黒鉛の集合せるものなり。 × 210 腐蝕せず。 寫眞 17 焦點を寫眞 16 の中心より僅か縁に近寄たる所に合せたるもの。寫眞 16 に見られる微細黒鉛+フェライトの區域光て見えず。 × 210 腐蝕せず。 寫眞 18 寫眞 16 の部分より研磨表面の中心は約 2mm 入た部分。中央部溶解せることは次の寫眞 19 を参照すれば察知し得らる此の溶解したる部分は微細黒鉛+フェライトの組織を示す。細長き黒鉛に取巻かれたる其の他の部分は極めて微細なる黒鉛の集合體なり。 × 200 ピクリン酸腐蝕。 寫眞 19 寫眞 18 と同一の場所對物レンズを試料から少しく遠ざげる。 × 200 ピクリン酸腐蝕。 寫眞 20 研磨表面の縁より 20mm 距れたる研磨側面の中央部にして此の部分の加熱狀況は一旦 1,148°C に上昇後直に温度下りて 5 分後 1,126°C に達し其の温度に 1 時間保持されたるものなり。 × 200 腐蝕なし。

備考：— 加熱後の試料の肉眼的外貌は此の表中特に説明せざるもの他は 800°C のものは裝入前と變化なき光澤を帯び 900~1,100°C のものは線引き又は壓延せるアルミニウムの如き色澤を呈す。尙一旦 1,167°C に上昇せしめたる試料は上圖の如く研磨表面の端より約 15mm 迄は銀粉を塗布したる如くなりし(此の試料のみは長 35mm)

合には水流ポンプを用ひた。約 30 分後水銀擴散ポンプ及びロータリーポンプの運轉を開始しまづコック e_3 迄を完全真空 ($10^{-6} mmHg$ 程度) にし次にコック e_3 及 e_2 を切り換へて e_2 迄を真空とする。斯くして約 1 時間真空ポンプを働かしめて銅中に吸収された水素を完全に放出除去せしめたる後ポンプより窒素を送りコック e_2 を用ひて a b c d 等の内部の空氣を窒素にて約 10 分間置換へる。其の場合は窒素を水銀槽 g_1 を通じて外界へ放出せしめる。然る後コック t_3 を閉ぢ直ちにコック e_2 を徐々に切り更へて窒素を極めて徐々に銅線中を通過せしめ約 25 分間にて磁製管内の窒素氣壓が 1 氣壓になる様にする。1 氣壓になつたならばコック e_4 を切り更へて磁製管 n 内の窒素は只水銀槽 g_2 内に開く如くする。斯くすれば爐 n の溫度を昇げ管の内部の氣壓が高くなれば窒素は水銀槽 g_2 を通じて外界に放出され磁製管 n 内の窒素は常に 1 氣壓に保たれる。次に溫度を昇げ試料の檢鏡面を 1 時間半にて所定の溫度に達せしめ、尙 1 時間其の溫度に保ちたる後凡て $700^{\circ}C$ 迄は $4\sim 5^{\circ}C/min$ の割合にて冷却し $700^{\circ}C$ にて電流を切斷する。 $700^{\circ}C$ 以下常溫迄の平均冷却速度は約 $2^{\circ}C/min$ であつた。

(4) 實驗結果:— 此の實驗は要するに窒素ガス中に加熱せる場合研磨面に露出せるセメントタイトの黒鉛化する狀況に關するものである。

今便宜上之を第 2 表に示した。溫度上昇及下降速度に就ては前項(3)に記載した通りである。

(5) 實驗結果に對する考察:— 以上の實驗に依て窒素ガス中に加熱せる場合に遊離セメントタイトは $800^{\circ}C$ 迄は變化せざるも $900^{\circ}C$ 以上に加熱すれば完全に分解して黒鉛を析出することが明瞭となつた。然し此の黒鉛化が果して窒素の作用に依るものなりや否やは以上の實驗結果のみにては全く言明し難い。又 $1,000^{\circ}C$ に加熱せる場合如何にしても表面を完全に酸化から防ぐことが出来なかつたが之は酸化銅の解離壓に基く窒素中の微量の酸素に依る鐵の酸化現象が $900^{\circ}C$ にては溫度低き爲に又 $1,050^{\circ}C$ 以上にては鐵の酸化物の解離壓が大なる爲に試料の表面にて行はれないが $1,000^{\circ}C$ は丁度其の中間の溫度なるが爲に最も鐵が酸化されるものと考へられる。兎に角オーステナイトの區域が酸化されてゐるときはそれを取巻く遊離セメントタイトの分解が起らないことは誠に興味あることで之が後述する窒素がセメントタイトを分解する機構を考ふる上に大

いに役立た。又寫眞 12, 20, 18, 17 等に明かな如く $1,100^{\circ}C$ 以上になればオーステナイトより直接に黒鉛が分離し始め共晶溫度附近に於て其現象は極めて盛であることが認められた。之に就ては本章第 7 節に詳述する。

斯くして以上の實驗結果より著者は次の實驗方針を定めた。即ち

i) $900^{\circ}C$ に於てもオーステナイトの區域が酸化されてゐる場合、即ち少量の酸素を含む窒素中で加熱せる場合には遊離セメントタイトの分解が起らないであらうと考へられるが其の眞疑如何。

ii) 遊離セメントタイトの分解が窒素の作用に依り促進されるものとするれば真空中或はアルゴン中に於ける 1 時間の加熱にては $900^{\circ}C$ 或は $1,050^{\circ}C$ の比較的低温にては分解され難き筈なるも其の眞疑如何。

iii) オーステナイトよりの直接の黒鉛の析出沈澱に對して窒素は之を促進するものなりや否や。

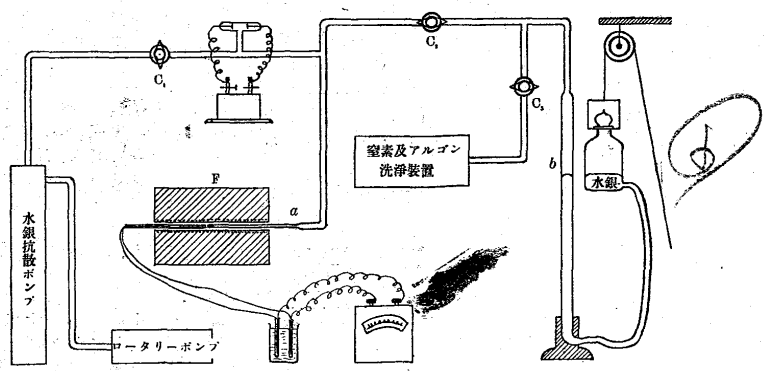
以上の 3 點に就き確證を得んとして前述に用ひたる装置を更に氣密の點に於て改良せる次第第 2 項に示せる如き装置を用ひて實驗を行た。以下其の實驗に就て詳述することにする。

4. 白鉄の研磨面に就ての黒鉛化の實驗 [2]

(1) 實驗試料:— 前節の實驗に用ひた試料にして窒素中 $900^{\circ}C$ に加熱する實驗には前節と同一の大きさの試料を用ひ、真空及びアルゴン中に於ける實驗には徑 $5mm$ 長さ $10mm$ の小さき試料を使用した。

(2) 實驗装置及び其の操作:— 實驗装置は第 4 圖の如きものにして窒素洗淨装置は第 3 圖に示したるものと同一である。アルゴン洗淨に就ては本節(3)の ii) に於て説明する。試料を入れる磁製管は西村工業所製の內徑 $18mm$

第 4 圖



外徑 $23mm$ 及び Berlin Porzellan Manufaktur 製の內徑 $5.5mm$ 外徑 $8mm$ の兩方共一端融封したものである。

温度は圖の如く爐の他端より其の保護管が試料を其の底に入れたる磁製管の底に接着する如く白金-ロジウム熱電對を装入して測定する。a なる部分はピセインにてよく封する。真空ポンプにて全装置を 10^{-6} mm. Hg 程度の真空になしたる後コック C_2 を閉ぢ徐々に窒素或はアルゴンを

ガス溜 b 内に充填する。ガス溜内の氣壓が適當になりたる時 C_3 を閉ぢ、次に C_1 を閉ぢ C_2 を開き装置内にガスを入れ水準瓶を上げて試料の雰圍氣が常に 1 氣壓に保たれる如く調節して温度を上昇せしめる。

(3) 實驗結果:—

第 3 表 (寫眞は末尾に掲ぐ但し倍率は本表記載のものを寸法にて 0.56 に縮寫せり)

寫眞番號	熱 處 理	顯 微 鏡 寫 眞 の 説 明 並 に 加 熱 後 の 試 料 の 外 貌
寫眞 23	真空中 900°C 1 時間保持後爐冷 次に同試料をアルゴン中 900°C 1 時間保持後爐冷	真空中 900°C 1 時間保持後其の研磨面顯微鏡的に變化なし。アルゴン中 900°C 1 時間後其の研磨面同じく變化なし。 × 300 腐蝕せず。
寫眞 24~25	真空中 $1,000^{\circ}\text{C}$ 1 時間保持後爐冷	寫眞 24 全く遊離セメントイト分解せず且オーステナイトよりの黒鉛の析出明かならず。 × 300 腐蝕せず。 寫眞 25 寫眞 24 をピクリン酸にて腐蝕せるもの。 × 300
寫眞 26~27	アルゴン中 $1,000^{\circ}\text{C}$ 1 時間保持後爐冷	寫眞 26 全く遊離セメントイト分解せず。且オーステナイトよりの黒鉛の析出明かならず。 × 300 腐蝕せず。 寫眞 27 ピクリン酸にて腐蝕せるもの。 × 300
寫眞 28	真空中 $1,050^{\circ}\text{C}$ 1 時間保持後、爐冷	殆ど遊離セメントイト分解せざれ共確に分解は開始さるもの如し。オーステナイトより黒鉛少量析出して、所々に小黒鉛粒子をなして附着す。 × 100 腐蝕せず。
寫眞 29~30	アルゴン中 $1,050^{\circ}\text{C}$ 1 時間保持後爐冷	寫眞 29 殆ど遊離セメントイト分解せざれど確に分解は開始す。オーステナイトより黒鉛少量析出して、所々に小黒鉛粒子をなして附着す、其の量は真空中で加熱した場合よりも少し。 × 100 腐蝕せず。 寫眞 30 殆ど遊離セメントイト分解せざることを明瞭に示す。 × 100 ピクリン酸腐蝕。
寫眞 31~32	真空中 $1,100^{\circ}\text{C}$ 1 時間保持後爐冷	寫眞 31 黒點は表面に内部より析出沈澱せる黒鉛粒子なり。 × 100 腐蝕なし。 寫眞 32 遊離セメントイト分解す。肉眼的に可成り大きな黒鉛粒子が表面に数多沈澱してゐるのが見らる。 × 300 腐蝕なし。
寫眞 33~34	アルゴン中 $1,100^{\circ}\text{C}$ 1 時間保持後爐冷	寫眞 33 × 100 腐蝕なし。 寫眞 34 遊離セメントイト分解す、肉眼的に真空中同温度に加熱せるものより細き黒鉛粒子の表面まばらに散布するを見る。 × 300 腐蝕なし。
寫眞 35~36	真空中 $1,125^{\circ}\text{C}$ 1 時間加熱後 爐冷	寫眞 35 黒點は黒鉛粒子尙其の他の區域は一面に微細なる黒鉛なり。 × 100 腐蝕なし。 寫眞 36 遊離セメントイト分解す。肉眼的に表面一面に黒鉛粒子に依り蔽はる。 × 300 腐蝕なし。
寫眞 37	アルゴン中 $1,125^{\circ}\text{C}$ 1 時間加熱後爐冷	長大なる黒鉛は表面より、約 0.1 mm 突出し平地に築かれた城壁の如き觀を呈す肉眼的に表面に極めて薄き黒鉛の皮が張る。之を剝して顯微鏡寫眞に撮る。此の薄皮に就ては後述す。 × 100 腐蝕。
寫眞 38~39	真空中 $1,165^{\circ}\text{C}$ 2 分間保持後 爐冷	寫眞 38 大なる黒鉛粒子一面に散布し遊離セメントイトは黒鉛化し且其の上に黒鉛沈澱して連鎖状をなす。 × 200 腐蝕なし。 寫眞 39 之は焦點をオーステナイトの區域に合せたもので遊離セメントイトの部分の白きは焦點の合はざる爲なり。 × 200 腐蝕なし。
寫眞 40	アルゴン中 $1,165^{\circ}\text{C}$ 2 分間保持後爐冷	肉眼的に表面は銀白色、遊離セメントイト黒鉛化し且オーステナイトよりの直接の黒鉛析出が少しく認めらるるも寫眞 38 の如く黒鉛粒子の附着なし。 × 200 腐蝕なし。

i) 純粹なる窒素ガスと少量の酸素を含む窒素ガス中とにて 900°C に加熱せる結果の比較。

先づ最初に本装置に依ても窒素洗淨の仕方が前節の實驗と同様なる場合には 900°C に1時間加熱することに依て其の研磨面の遊離セメントイトを完全に黒鉛化することを確めた。(寫眞 21)。

次に第3圖に示した窒素洗淨装置より没食子酸の洗淨瓶のみを取除きて實驗を行た結果は試料の研磨面は一面に黃金色を呈し、顯微鏡的には寫眞 22 に示すが如く遊離セメントイトは全然變化なくそれが取巻くオーステナイトの區域は褐色にして所々青色に酸化する。斯くして $1,000^{\circ}\text{C}$ のみならず 900°C に於ても窒素中の酸素量がオーステナイトの區域を酸化する程度なるときにはそれを取巻く遊離セメントイトの分解が生じないことを確めた。

ii) 眞空中或はアルゴン中に加熱せる場合の研磨面の變化。アルゴンは帝國酸素株式會社製のものにして不純物として O_2 0.05%, N_2 8.75% (容量%) を含む。其の洗淨装置としては第3圖に示した窒素洗淨装置を利用した。窒素を吸収するためには爐 j (第3圖) の磁製管中に純鐵製のポート (アルムコ鐵にて作り水素氣流中にて $1,050\sim 1,100^{\circ}\text{C}$ に約 1.00 時間加熱せるもの) に Merk 社製の金屬カルシウム $10g$ を入れたものを裝入した。其の操作を第3圖及び第4圖に就て説明することにする。

爐 h (第3圖) の溫度を上昇せしめて 650°C に於て 30 分間水素を通じて銅を還元し、コック e_2 を閉ぢて真空ポンプに至る全装置を完全眞空にした後爐 j (第3圖) の溫度を真空ポンプを働かしつゝ上昇せしめる。此の際盛にガスがカルシウムより發生する。カルシウムの溫度を 900°C に達せしめ眞空度が 10^{-3}mm Hg 程度になつたる後更にコック C_1 (第4圖) を閉ぢて暗室中にて約 5 秒間放電管に少しも Glow が出なくなる程度 (この場合の感應コイルの火花距離 3cm) に Ca 中のガスを完全に放出せしめる。然る後コック C_2 (第4圖) を閉ぢポンプよりアルゴンで窒素の場合と同様に徐々にガス溜 b (第4圖) 中に送り込み内部の氣壓が適當になりたる後コック C_3 及び C_1 (第4圖) を閉ぢ C_2 (第4圖) を開きて水準瓶を上げて試料加熱装置中の氣壓を 1 氣壓にならしめた後、爐 F (第4圖) の溫度を上昇せしめ溫度上昇に伴ふ内部の壓力の増加は水準瓶に依て調節し常に 1 氣壓になる如くする。斯くして行ひたる實驗結果は第3表に總括せる通り。

(4) 實驗結果に對する考察:— 白鉄の研磨面に就ての黒鉛化の實驗 [2] の結果の中にて 900°C に純粹なる窒素ガス及び少量の酸素を含む窒素ガス中にて加熱せる場合に關しては既に述べたから [本節(3)のi)] 茲には眞空中及びアルゴン中に加熱せる場合の結果に就て考察を行ふことにする。

第3表に依れば $1,000^{\circ}\text{C}$ 迄は眞空中に於てもアルゴン中に於ても遊離セメントイトは黒鉛化しない。且オーステナイトよりの黒鉛の析出も亦認められない。 $1,050^{\circ}\text{C}$ にては遊離セメントイトは殆ど黒鉛化しないがオーステナイトよりは少量の黒鉛の析出が認められる。 $1,100^{\circ}\text{C}$ にては遊離セメントイト分解しオーステナイトより析出せる黒鉛は小粒子をなして一面に表面に附着するけれども此の黒鉛粒子の量は眞空中に加熱せるものゝ方が斷然多量である。 $1,125^{\circ}\text{C}$ に於ては眞空中に於ては其の黒鉛粒には更に生長し且數も多くなれどもアルゴン中に於ける結果は之と異り、表面はビッチの如き光澤ある黒色の極めて薄き (恐らく $1/1,000\text{mm}$ 程度) 箔に依て一面に蔽はれ其の箔と試料表面との間隙は 0.1mm 位であつた。其の箔を爪にて剥がし顯微鏡寫眞を撮影したものが寫眞 36 にして此の長大なる黒鉛は高さ 0.1mm 位丁度平地の城壁の如く表面に突出してゐる。此のアルゴン中 $1,125^{\circ}\text{C}$ に加熱した實驗は後に脱炭現象を説明するに非常に役立つものであるが茲には記さない。

眞空中とアルゴン中にて加熱せる實驗結果とで今一つ大なる差異の認められたものは $1,165^{\circ}\text{C}$ に 2 分間加熱して直に爐冷せるものであつて眞空中にて加熱せるものは試料面が黒鉛粒子に依て蔽はれ眞空中にては共晶溫度附近で極めて迅速に黒鉛の生成することを示すもアルゴン中に加熱せるものは表面肉眼的に銀色にして遊離セメントイトは分解するけれどもオーステナイトよりの黒鉛の析出は極めて微量である。之は明かにアルゴンも亦全く黒鉛化の現象に無關係でないことを示すものであるが其の機構は未だ分明しない。

兎に角窒素中では 900°C に加熱して完全に分解する。セメントイトも眞空中或はアルゴン中では $1,050^{\circ}\text{C}$ に加熱しても殆んど分解しないことが知られた。

5. 窒素に依るセメントイトの黒鉛化の機構に就ての考察 第3節及び第4節の實驗より窒素が遊離セメントイトの分解を促進することが明瞭になつた。然し未だ其の機構

に就ては少しも分明しない。之より其の機構に就て考究することにする。勿論かゝる問題を根本的に解決することは非常に困難であるに相違ないが之を成るべく簡易なる論據及び實驗に依て幾分なりとも其の眞を把まんとするものである。斯の如き觀點より以上の實驗にて先づ第一に注意されることはオーステナイトの區域が酸化されてゐる場合にはそれを取巻く遊離セメンタイトの分解が起らないことである。それ故此の根據より一通推論を試みることにする。

第3節に於ける窒素中に 1,000°C に加熱せる實驗に於ては同等の酸素を含む窒素中に加熱したにも拘らずオーステナイトの部分が酸化してゐる場所と然らざる場所に就き前者の遊離セメンタイトは黒鉛化せず後者のそれは黒鉛化すると云ふ現象が認められる。又一方第4節の實驗に於て窒素が遊離セメンタイトの分解を促進することは確實である。故に此の二つの點より 1,000°C に加熱せる場合試料を取巻く窒素にセメンタイトの黒鉛化に無關係なるものと然らざるものとあることが想像される。即ちオーステナイトが酸化してゐる場所を蔽ふ窒素と然らざる場所を蔽ふ窒素とが異なる性質を有するものであるとの推論が生ずる。

さて茲に於て考慮に入り來る問題は高温に於て鐵の表面を蔽ふ分子窒素は如何なる形なりやと謂ふことである。

一般に水素は金屬の表面に於て高温にあつては化學吸着 (Chemisorption) を起して其の金屬と水素との吸着錯物 (Adsorption complex) を作る。其の錯物には壽命ありて原子狀水素をある時刻の後に解離放出する。斯の如くして吸着と放出とを繰返して其の金屬表面は原子狀水素に依て蔽はれてゐると考へられてゐる。尙 Polyakoff²⁰⁾ 氏は實驗的に水素中に加熱したパラヂウム板より原子狀水素の遊離することを確證してゐる。然らば恐らく窒素に就ても同様にして周知の如く窒素ガス中に於て高温に加熱されたる鐵が窒素を吸収する以上其の第1階程として先づ鐵の表面に $Fe \cdot N$ 型吸着錯物を作る筈である。依て水素の場合と同様に其の表面は遊離したる原子狀窒素に依て蔽はれることになる。而して酸化せられたる鐵は窒素の吸収困難なることより考へて鐵の表面が酸化せられてゐるときは原子狀窒素の根源なる所の $Fe \cdot N$ 型吸着錯物の生成が妨げられ従て表面を蔽ふ原子狀窒素の濃度が小となると考へられる。

斯の如くして遊離セメンタイトの黒鉛化を促進する窒素は分子狀窒素に非ずして原子狀窒素なりとの考察が生ずる

次第である。

而して尙此の原子狀窒素の作用に就ては3通の考へ方がある。(a) Naeser の所謂化學的置換となすこと。(b) 一度 $(CN)_2$ が生成されてその分解に依るとなすこと。(c) 原子狀窒素の衝突がセメンタイト格子の炭素原子の移動を促進せしめるとなすこと。此の内 Naeser の考察には大なる缺點がある。それは鐵のガス吸収を度外視せることである。即ちセメンタイトが分解され鐵が生成されるればガスは低壓の下にても鐵に對して溶解度を有する故に次第に鐵が多く生成されるに従て次第にガスの濃度は小となり或時刻の後にはガスの影響は認められなくなるであらう。故にガスの接觸作用ならずして化學的置換なりとする説は不確實である。尙著者の 900°C 或は 1,050°C の實驗に於ける窒素に依る遊離セメンタイトの分解は極めて薄き表面のみに限られる。(黒鉛化した表面をフランネルにて暫らく研磨すれば完全に黒鉛化せざる遊離セメンタイト現出する) 然るに窒素中に於けるセメンタイトの黒鉛化が炭素原子と窒素原子との化學的置換に依るとせば更に黒鉛化は深く迄及ぶ筈であると考へられる。此の實驗結果は又 $(CN)_2$ の生成に依るものでもないとの重要な根據の一つである。

(b) の $(CN)_2$ の生成に就ては鑄鐵又は炭素鋼を窒素ガス中に於て加熱するとき $(CN)_2$ が生成されるや否やに關して昔より多くの論議があり、生成されるとなす人には最初に此の問題を取り上げた Forquignon²¹⁾ と後に Oberhoffer 及び Heger²²⁾²³⁾ があり、然らずとなす人には Wüst、及び Geiger,²⁴⁾ Wust 及び Sudhoff,²⁵⁾ Schmitz,²⁶⁾ Johansson 及び Seth²⁷⁾ がある。

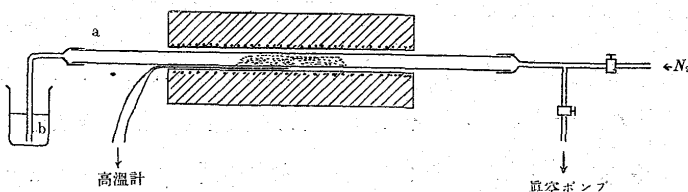
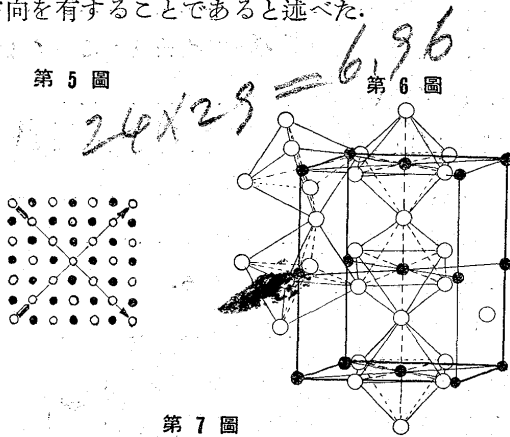
著者は第3節に於ける各實驗後常溫になるのを待て装置内のガスをテッ プラーポンプにて採取して $(CN)_2$ の檢出を行たが全く陰性であつた。又若も黒鉛が $(CN)_2$ の分解に依て生じたものとするればそれより分解した炭素は最初の遊離セメンタイトの位置とは無關係に小粒子をなして表面に附着するものであらうと想像され、以上の實驗試料にあつては斯かる現象は殆んど認められなかつた爲之を $(CN)_2$ の生成を否定する根據の一つと考へてゐる所其の後別の試料で同様にアルムコ鐵とレトルトカーボレからタンマン爐にて製し其の化學成分も酸素を除きて殆んど同様なる白鉄にあつては窒素中に高温に加熱するとき其の表面に黒鉛の小粒子が一面に附着する事實を認めた。それ故斯の如き性質の試料にあつては或は $(CN)_2$ が生成される

ものに非ずやとの疑問を生じ、其の試料の粉末を用ひて Johansson 及 Seth の實驗を次節に記載せる如き注意を以て繰返せるも矢張り $(CN)_2$ を認むることは不可能であつた。

結局遊離セメントの窒素に依る分解の促進は原子状窒素がセメント結晶格子中の炭素原子を衝撃することに依ると考へるべきである。且それが以上の實驗結果を説明するに最も妥當なる考へ方である。

著者の眞空中の分解實驗は Naeser のセメント粉末に依る實驗と一致して確に遊離セメントの分解は Naeser が既に認めた如く $1,050^\circ C$ 以上では眞空中にても行はれるものであるが此處に其の高溫に於ける自然分解の機構を考察することにする。

Hanemann 及び Schroder²⁹⁾ は金屬固溶體内に於ける析出結晶の發生に就て析出が隣接する原子の場所の交換に依る仕方と第5圖に示す如く矢の方向に列を作て格子間隙を通じて行はれる仕方とが考へられ前者の仕方の Diffusion に對し後者の仕方を Perfusion と名付け Perfusion は抵抗が少く容易に起る。而して Perfusion を起すに必要な條件は格子内に上に考へたる如き Perfusion の方向を有することであると述べた。



尙遊離セメントは Hendricks³⁰⁾ に依て與へられた如く第6圖の如き結晶構造を有する。 $1,050^\circ C$ 以上の高溫に於ては眞空中に於ても容易に分解するのは斯の如き Perfusion の方向を有する爲であらう。

尙 Naeser の實驗にては $1,000^\circ C$ に5時間加熱するも少しも分解が認められないが、之は勿論 $1,050^\circ C$ 以上に

ては容易に行はれるけれども $1,000^\circ C$ 以下にては全然分解が起らないと云ふ意味ではなく非常に其の分解速度が遅いと云ふことである。著者の實驗に於て $900^\circ C$ に1時間窒素中に加熱して其の表面の遊離セメントが完全に分解することは低溫に於て遅々たるセメント格子中の炭素原子の移動を鐵の表面より遊離した原子状窒素の運動のエネルギーが促進せしむるものであると一先づ此處に結論しておく。

6. $(CN)_2$ 生成の有無に關する實驗 試料は第4表に示す如き成分のものにして此の試料の特徴は窒素ガス中にて $1,100^\circ C$ 以上に加熱する場合眞空中にて加熱せる場合と同様に肉眼にても認め得る、數多の黒鉛粒を其の表面に沈澱し加熱後試料を縦斷檢鏡して明瞭に脱炭の形跡を認むるものである。

第4表

試料名稱	C	Si	Mn	P	S	Cu	N ₂	O ₂	H ₂
B	2.83	.05	tr.	.007	.039	tr.	*0093	*0075	*0015

備考: *印は蒸溜法による分析結果

寫眞 43 は此の試料を窒素中 $1,125^\circ C$ にて1時間加熱後空冷せるもの、研磨表面を示し、寫眞 44 は其の試料を縦斷して表面に近き場所が著しく脱炭せることを示す。

(尙前述の諸實驗に用ひたる試料を窒素中 $1,125^\circ C$ に1時間加熱後縦斷せる顯微鏡寫眞は寫眞 45 に示す如く脱炭量極めて少い)。

此の白銦から荒目鑄にて 60 mesh 以下の粉末を採取し其の 7.5g を第7圖の如く磁製管中に裝入する。

フラスコには 1:3 の苛性カリ 30cc を入れる。ガラス蓋 a の端 b は熔封してあつて裝置内を完全眞空になしたる後窒素を充し端 b を破壊し 1cc/sec の割合で洗淨した窒素ガスを通じつゝ溫度を昇げ $1,125^\circ C$ に1時間保持後 $(CN)_2$ の檢出を行へるも全く陰性であつた。

斯くして窒素中に加熱して脱炭し難き第3節及び第4節の實驗試料も容易に脱炭する本試料の何れに於ても $(CN)_2$ の生成は否定しなければならない。

故に Oberhoffer 及び Heger の窒素中に於ける脱炭の理論は全く疑問であるが一方 Johansson 及び Seth の如くこの脱炭を試料中の酸素に其の原因を歸することは以上用ひたる二つの試料の酸素含有量が脱炭する方少きことに依り之亦疑問としなければならない。然し鉄中の酸素含有量と脱炭の關係は之のみにて論斷することは輕卒の蔑をまぬがれない。然し著者は Johansson 及び Seth の

説を打破するに足るデータは所有すると信ずるも之に就ては別に報告する豫定である。

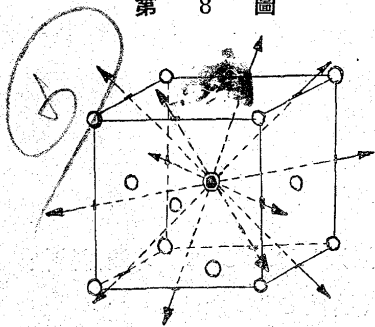
7. オーステナイトよりの直接の黒鉛析出に及ぼす窒素の影響並に其の機構に就て 此の問題に關しては先づオーステナイト中の炭素の溶解状態に就て認識を得る必要がある。

鐵-炭素合金の γ 固溶體の溶質が炭素原子なりや炭化物なりやに就ては多くの熱力學的研究³¹⁾³²⁾³³⁾があるが未だ完全に結論を下すに至てゐないと稱されてゐる³⁴⁾。又X線的研究の結果としては Westgren 及び Phragmen³⁵⁾は鐵中のオーステナイトに於ける炭素原子の大部分は γ 鐵の格子間隙に一樣に分散してゐると稱してゐる。尙異色ある説としては Schwartz 及び共同研究者等はセメンタイトと平衡状態にあるオーステナイト中の炭素はセメンタイト分子として溶解し黒鉛と平衡状態にあるオーステナイトに於ては炭素原子は鐵原子を置換して存在すると考へ斯かる固溶體を Boydenite と名付けた。

次に以上三つの場合に就てオーステナイト中の炭素原子の移動する状況を考察することにする。

i) オーステナイトの溶質が炭素原子なりと假定した場合:— 此の場合は Westgren 及び Phragmen の説の如く炭素原子は γ 鐵の格子間隙に分散されて其の状態は第 8 圖の如く炭素原子は Perfusion の方向を有する²⁹⁾が故に

第 8 圖



オーステナイト中の炭素原子の密度はセメンタイトに比して非常に小さいけれども炭素原子の移動沈澱即ち黒鉛の析出を考へ得られる。

ii) Schwartz の所謂 Boydenite を假定した

る場合:— 此の場合は炭素原子の析出は Diffusion (相隣れる原子の置換) に依て行はれなければならないからオーステナイトよりの黒鉛の析出は i) の場合に比して更に困難であらうと想像される。

iii) オーステナイトの溶質がセメンタイト分子なりと假定した場合:— 斯かるオーステナイト中の溶質の問題に關して Jeffries 及び Archer³⁶⁾は次の如く述べた。自分等はオーステナイトの溶質は炭素原子と考へるが假令それがセメンタイト分子であるとしても分子状態の儘でオース

テナイト中を移動することは γ 鐵の格子の大きさより考へられない。此の考へに對して Schwartz³⁰⁾は Fry⁴⁰⁾の磷は元素としても磷化物としても移動し得るとの説を引用して反對を表明してゐるけれども、此の反對の論據は薄弱であつて著者は矢張り Jeffries の説に賛意を表する。

而して溶質がセメンタイトであるとしても炭素原子は、セメンタイト格子中も γ 鐵格子中も同様に移動し得るものであるからオーステナイトよりの直接の黒鉛析出は可能である。

然し何れにしてもオーステナイトより直接に黒鉛が析出し得ないと考へるべき基礎は一つもない。且既に第 II 章に述べた如く古くは Phillips 及び Davenport,¹⁰⁾ 近年には Bain⁹⁾が黒鉛はオーステナイトよりも直接生成されるものなることを主張した。

著者の實驗に於ても顯微鏡寫眞 20 等は窒素中にオーステナイトより直接析出沈澱したる微粉狀黒鉛を示し眞空中及びアルゴン中にて加熱して得られる試料表面の黒鉛の小粒子亦オーステナイトより析出したる炭素が凝集したものである (寫眞 33, 35 等)。

而して第 2 表及び第 3 表に示せる實驗結果に明かなる如く窒素中にて加熱せるものと眞空中或はアルゴン中にて加熱せるものとを比較して前者の黒鉛析出量が非常に少きことは窒素がオーステナイトよりの黒鉛の析出に對しては負の作用をなすことを示すものである。此の機構を説明する爲には著者は Schwartz の Boydenite 説を否定せざるを得ぬ。何となれば高温にて固態鐵中に溶解せられた窒素は Westgren 及び Phragmen が説明せる如きオーステナイト中の炭素原子の位置と同様に現在では γ 鐵の格子間隙に滲入すると説明されてゐる故第 8 圖に示せる炭素原子の Perfusion に對して妨害を及ぼす作用をなすと考へざるを得ないからである。

8. 融液より直接黒鉛の發生する現象に就て 本節の目的は鐵-炭素合金の融液より黒鉛の發生する現象に就き一般に論ぜんとするに非ずして單に第 3 節の試料に就き其の試料の表面のみを窒素ガス中にて溶解せしめたる實驗結果に關して説明せんとするものであつて將來比の問題を専ら論ずる場合の一資料に供さんとするものである。

肉眼的及び顯微鏡的に第 3 節の一旦 1,167°C に上昇せしめたる試料は表面が僅の間半熔融の状態にあつたと考へられる。而して寫眞 16~19 にてオーステナイトの區域を

118

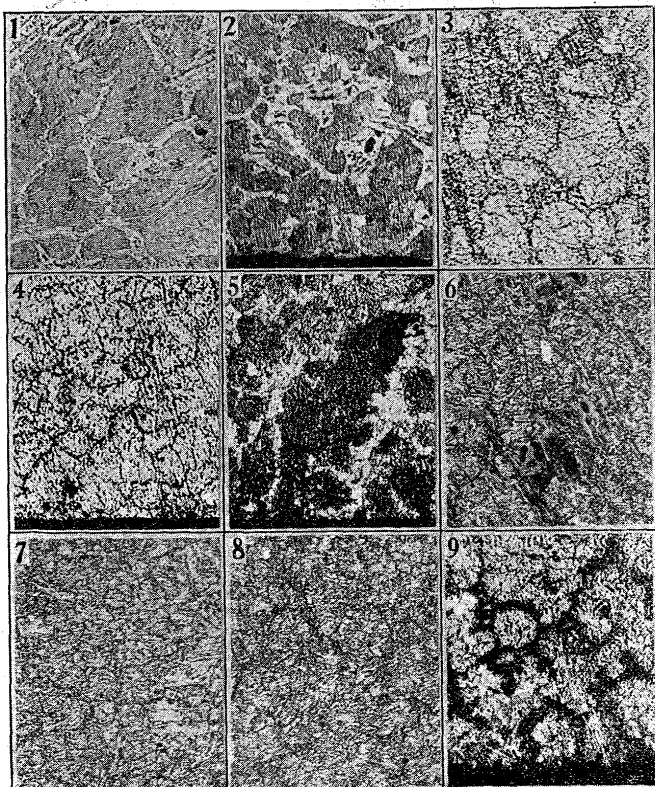
取巻く細長き黒鉛は溫度上昇中に既に遊離セメントの分解に依て生じ初め 1,135°C に保持せる間にそれが生長したるものと考へられ又表面を一面に蔽ふ微細なる黒鉛は主として 1,135°C に保持してゐる間にオーステナイトの區域より析出したものと考へられるものである。

又研磨表面に於て加熱溫度の最高は 1,167°C なる故表面全體に互て熔融せるものでない。然し表面の端の中にて寫眞 16 に示せる部分は丁度レーデブライト組織なりし爲熔融せることは寫眞 41 からも明瞭に觀取することが出来る。又其の端より中央部へ 2mm 位入た所を撮影せる寫眞 18 にも中央部に熔融せる部分あり且つ細長き黒鉛の周圍 (共にレーデブライトの區域と想像せらるるもの) のみが熔融して其の他は熔融してゐない。

寫眞 41 は 16 の約 0.03mm の直下であるが、寫眞 16 の端の熔融せる部分はセメント量多く確に此の部分は大きなレーデブライトの區域 (寫眞 2 の中央部、寫眞 22 の中央部等参照) であったことを示してゐる。依て寫眞 18 の熔融せる部分に就ては寫眞 16 に對する寫眞 41 の如き確證なけれども大きなレーデブライトの區域であったことが想像される。

依て此の寫眞 16 の端部及び寫眞 18 の中央部に於ける

33x27 = 8.9
寫眞 1~9



黒鉛+フェライトの組織は共晶黒鉛と稱されるものであつて融液中のセメントより分解晶出せるものである。即ち融液中より直接晶出せる黒鉛を示すものである。

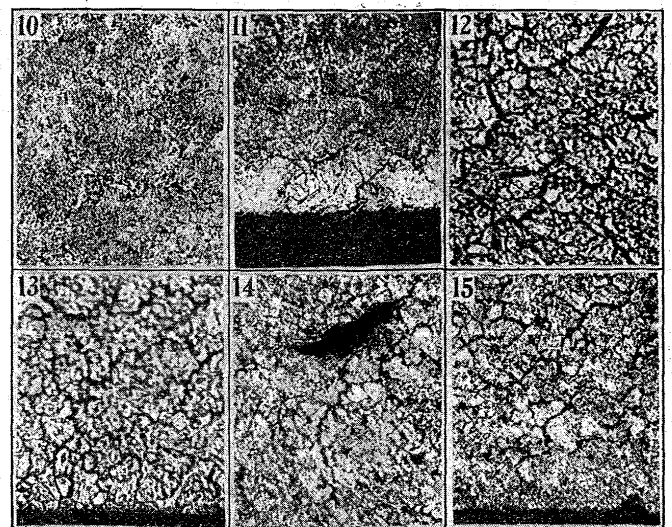
此の實驗にて特に注意すべき點は假令熔融状態にあつてもセメントの黒鉛化は融液の表面だけに限られることにして寫眞 16 及び 41 は此のことを明瞭に立證してゐる

尙窒素中に於て 900°C に加熱せる試料に就て既に觀察せられたことであるが 1,100°C 以上の高温にあつても遊離セメントの分解は外界に露出した表面のみに行はれ内部のセメント中の炭素原子は次第に表面に移動沈澱して内部の遊離セメントは次第に減耗はするが内部にては黒鉛化が全く行はれないことが寫眞 41 と 16, 43 と 44 を比較すれば明瞭である。(寫眞 43 と 44 に就ては第6節に述べた)

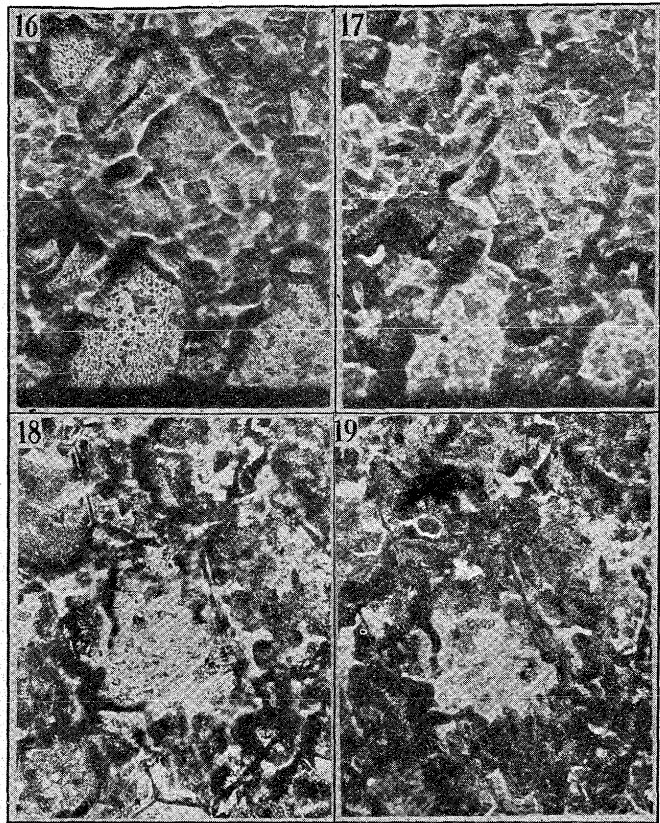
之は Schwartz の説く如くセメントの黒鉛化が膨脹を伴ふ爲に仕事の關係より内部には即ち横の方向には黒鉛化が起り得ないからであらうとも考へられるが尙この現象に對しては充分な考察を要する。

又一旦熔融せる部分に於ても内部には黒鉛なき事實は材質の抵抗のみの問題でないことを示し、融液中にてもセメント中の炭素原子の移動沈澱の現象は融液内部にては行はれず自由表面に於てのみ行はれる爲であらうと思惟される。之は實驗的に恐らく著者に依て始て見出された事實であるがそれは理論的にも當然なるが如く考へられる。又同様に以上の實驗に依り融液中の一次オーステナイトよりの黒鉛も亦その表面以外には析出せざることが確められた。

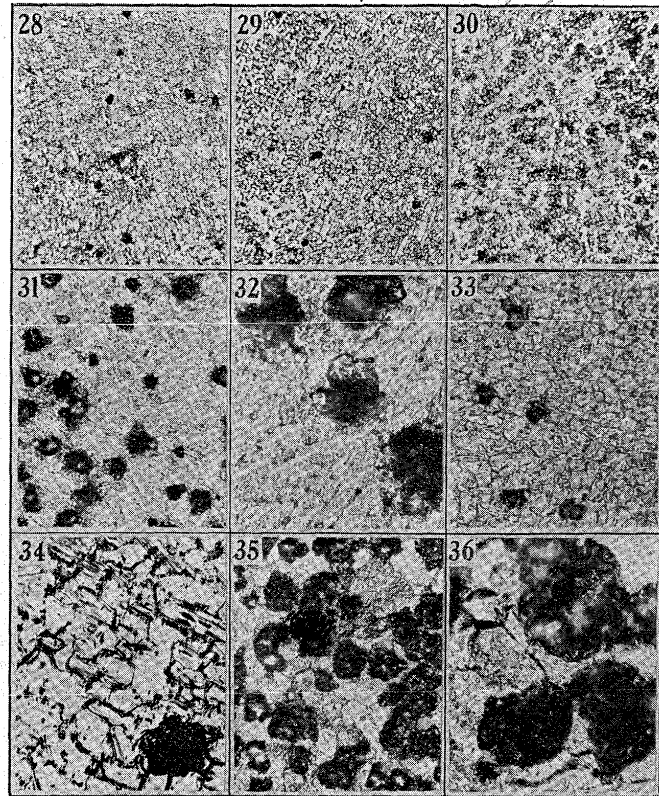
27x22 = 5.94
寫眞 10~15



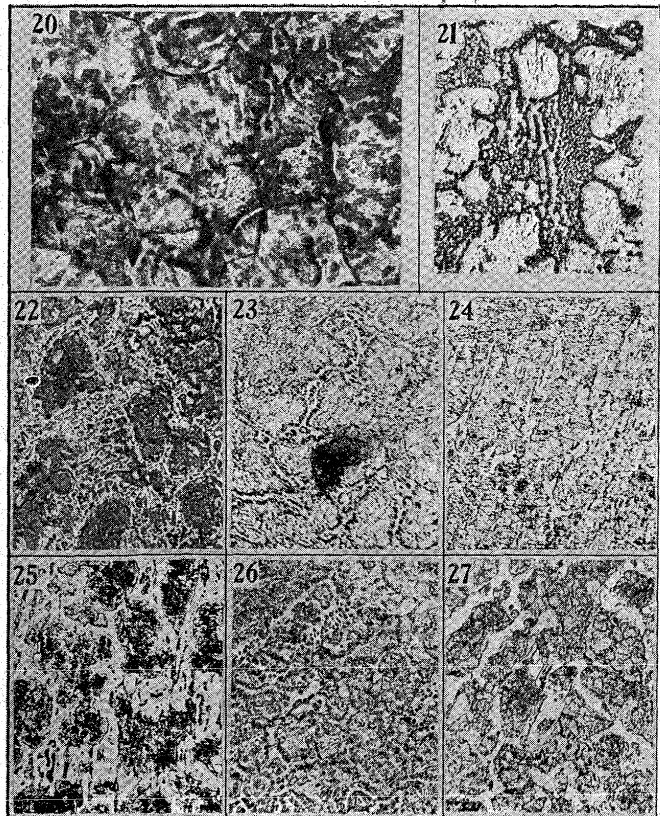
寫眞 16~19 $34 \times 27 = 9.18$



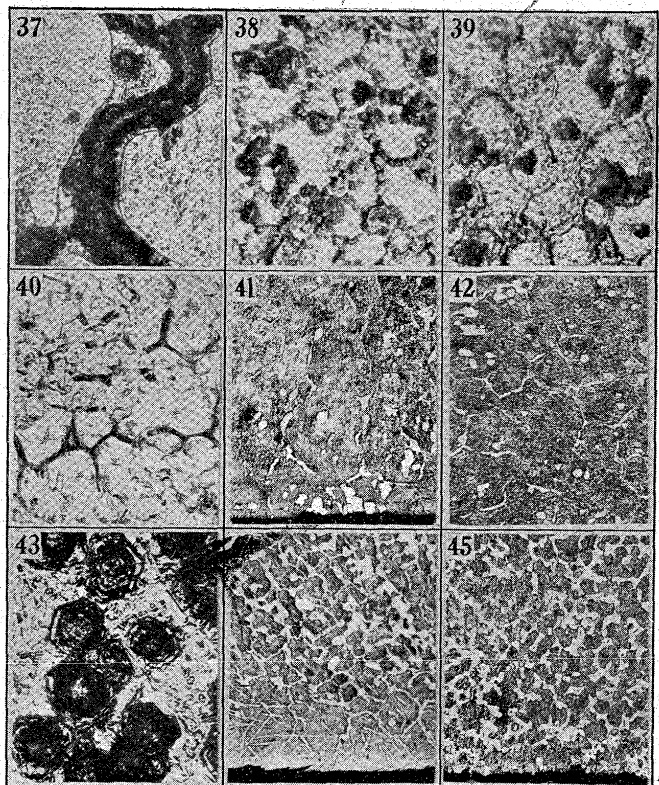
寫眞 28~36 $33 \times 27 = 8.91$



寫眞 20~27 $34 \times 27 = 9.18$



寫眞 37~45 $32 \times 27 = 8.64$



IV 總 括

以上述べ來りしことを要約すれば次の如くである。

- 1) 窒素は遊離セメントイトの黒鉛化を促進せしめる。
- 2) 窒素はオーステナイトよりの黒鉛の析出を妨げる。
- 3) 以上の現象に對する機構を説明した。
- 4) 遊離セメントイト及びオーステナイトよりの黒鉛の析出は純白鉄の Sound なる内部に於ては行はれず、試料の表面のみに行はれる現象であり、且つ融液よりの黒鉛の晶出も亦融液の自由表面のみに行はれる現象であるとの推定をなす一根據を得た。但しこの推定は非常に重要とは考へられるが單に本報告に用ひたる試料に關しての實驗より下されたものであつて更に純粹なる鐵-炭素合金に就てこの推定の擴張を行ふ必要がある。

終りに臨み、本研究は宇留野製鋼實驗部長並に伊木造兵少佐の御指導の下に行はれたものであつて、本報告は西津造兵大佐、松山、佐々川兩造兵中佐の御校閲を忝なくしたガス分析に關しては技研係造兵少佐の御厄介になり又終始實驗を熱心に助力された服部正五郎君始め勞力を呈供された多くの人々に深謝する次第である。

文 献

- 1) 本多, 村上: 東北大學理科報告 10 (1921) 273
- 2) K. Honda: Trans. Am. Soc. Steel Treat., 16 (1929) 183
- 3) P. Pingault: C.R. Acad. Sci., Paris. 191 (1930) 1007
- 4) G. Naeser: Kaiser-Wilhelm-Inst. für Eisenforschung zu Düsseldorf. 16 (1934) Lfg. 19, 211
- 5) H.A. Schwartz: Trans. Am. Soc. Steel Treat., 19 (1932) 403
- 6) W. H. Hatfield: "Cast Iron in the Light of Recent Research" Charles Griffin & Company. Ltd., London, 1928, pp. 401-571
- 7) 澤村宏: 水曜會誌 6 (1929) 212
- 8) H. A. Schwartz: Foundry, 56 (1928) 871, 918
- 9) E. C. Bain: Trans. Am. Soc. Steel Treat., 20 (1933) 385
- 10) A. Phillips and E. C. Davenport: Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 67 (1922) 466
- 11) E. C. Bain: Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 100

- (1932) 13
- 12) 澤村宏: 鐵と鋼 14 (1928) 741
- 13) 田中清治: 鐵と鋼 18 (1932) 690
- 14) 馬場, 福山: 水曜會誌 8 (1935) 729
- 15) E. H. Klein: St. u. E. 54 (1934) 827
- 16) R. Ruer and F. Goerens: Ferrum. 14 (1917) 161
- 17) G. T. Beilby: J. Inst. Metals. No. 2 (1911) 5
- 18) C. S. Barret: Metal Progress, 32 (1937) 655
- 19) Z. Jeffries and R. S. Archer: The Science of Metals, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1924 p. 86
- 20) 田中, 小林: 最新化學工業大系 15, 接觸反應, 誠文堂新光社 p. 149
- 21) M. Forquignon: Annales de Chimie et Physique, 1881. p. 433
- 22) P. Oberhoffer und A. Heger: Stahl u. Eisen, 43 (1923) 1151
- 23) P. Oberhoffer und A. Heger: Stahl u. Eisen, 43 (1923) 1474
- 24) F. Wüst und C. Geiger: Stahl u. Eisen, 25 (1905) 1134, 1196
- 25) F. Wüst und E. Sudhoff: Metallurgie 7 (1910) 261
- 26) F., Schmitz: Stahl u. Eisen, 39 (1919) 373, 406
- 27) A. Johansson and R. v. Seth: J. of Iron and St. Inst. 64 (1926) No. II 329
- 28) 四方敬一: 氣體分析化學 東京山海堂出版部 昭和10年9月 p. 129
- 29) H. Hanemann u. O. Schröder: Zeits. f. Metallk. 23 (1931) 269
- 30) S. B. Hendricks: Z. f. Kristallographie, 74 (1930) 534
- 31) H. Klinkhardt: Ann. der phys., 84 (1927) 1672
- 32) F. H. Jeffery: Trans. Farad. Soc., 27 (1931) 751
- 33) Yap. Chu-phay: Amer. Inst. Min Met. Eng. prep-rints No. 381 & 383 (1931)
- 34) F. Körber u. W. Oelsen: Arch. f. Eisenhütt. 5 (1932) 569
- 35) A. Westgren and G. Phragmen: J. Iron and Steel Inst., No. 1, 59 (1924) 159
- 36) H. A. Schwartz, H. R. Payne, A. F. Gorton and M. M. Austin: Trans Am. Inst. Min. Met. Eng., 68 (1923) 916
- 37) H. Hanemann u. O. Schröder: 前掲
- 38) Z. Jeffries and R. S. Archer; "The Science of Metals" Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, 1924. p. 266
- 39) H. A. Schwartz: Foundry, 56 (1928) 871
- 40) A. Fry: Stahl u. Eisen 43 (1923) 1039