

抄 録

2) 耐火材料並に燃料及び驗熱

滲炭用のガス (Gordon T. Williams. Transaction of A. S. for Metals. June, 1938)

ガス滲炭は既に 1825 年に鍊鐵の滲炭に應用して可成の成績を擧げて居り其後 Giolitti の發表 Machlet の特許以來大した改良も見られず最近數年間に至り數種の新式の滲炭裝置が考案され其内未だ詳細發表されて居らぬものもある。この中主なるものは連續式滲炭裝置で各種のガスの反應及び平衡に關する研究上種々改良を加へられたもので此處にはこれ等従來の研究結果を總合検討し更に自己の意見を述べて見たいと思ふ。滲炭溫度は 1,550~1,850°F が最もよく用ひられ時には 1,650~1,750°F を用ふ。これより低温は極めて滲炭深度の淺い場合に用ひこれより高温は機械的にも冶金的にも困難である。1900 年前の試験結果は溫度の調節も不完全で此處に述べる必要がない。Giolitti は 1912 年迄の滲炭に關する研究を總括して Cementation of Iron & Steel に發表して居りこの中で滲炭に對する最適條件と各種のガスの性質に就いて述べて居るが何れの研究も工業的に見て不十分な點が多い様である。

Sykes は天然ガスと水素との混合ガスにより 所要炭素量に均一な滲炭を目的とした實驗結果を報告して居る。

Bramley は CO ガスのみ及びこれに他のガスを混合した場合の流量、時間、溫度並に鋼に對する炭素の擴散について試験したがこの結果は工業的に應用は困難である。

Guthril は都市ガスによる滲炭に困難を感じ各種のガスについて研究し満足し得る方法を考案し同時にこれに對して數種の意見を述べて居る。

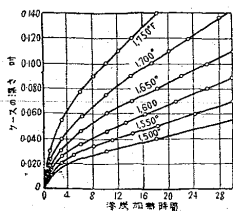
Cowan は連續滲炭法に於ける數種のガスの反應について研究した Mc Quaid は實際作業現狀と適當なる作業法について詳細に述べて居る。

Gillett は爐内雰囲気調節に於てガス其他の平衡並にガス滲炭法について検討した。

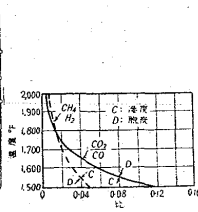
Mc Quaid は鋼に吸収される C の分子或は發生機の状態についての滲炭機構並に鋼の吸収力について論じ最大吸収度は溫度、壓力、鋼種によつて定まり時間に對する滲透の度合は供試鋼の C の擴散率に限定されガスより生ずる炭素の増減或はその炭素の活性度によつて僅かに影響されるのみである。

第 1 圖は Schlumpf の時間と溫度と滲炭深度の關係曲線で供試鋼は SAE 10.0 で天然ガスを使用し大氣壓以上 2~3 オンスの壓力を用ひた。

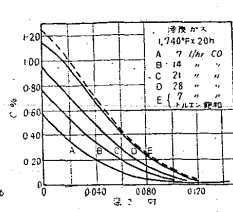
第 1 圖 時間-溫度-滲透曲線



第 2 圖 CH₄-H₂, CO₂-CO の平衡比



第 3 圖 Co の流量の影響 Bramley



筆者の經驗ではこれ等の曲線は最も優秀なる結果の場合で普通は實驗室でも工業的でもこれより以下の結果が多いが斯く結果が悪いのは溫度、滲炭深度の測定不完全又は活性の滲炭劑の供給不充分の爲に起るものと思はれる、

滲炭は極めて速かに開始されるがケースが厚くなるに従ひ次第に遅くなり 1,700°F で初めの 1 時間目は 0.025" 15 時間後の 1 時間は僅かに 0.004" を増すに過ぎない。従て短時間に於ける供試鋼、ガスの溫度の正確なる測定が重要である。

滲炭に際し必ず必要とされる事は鋼に吸収され易い形の C を充分に與へ次に鋼の表面をして滲炭され易い状態におく事である。C の直接反應の試験には黒鉛、ダイヤモンド、油煙等を用ひるが Giolitti の發表によると C の直接反應は工業の見地からみて殆んど考慮するに當らぬ程微弱なものである。

Jominy に依ると 2,300°F 迄ガスから發生した煤は全く滲炭作用なく固態炭素は滲炭力殆んどなきものと考えてよい。

滲炭に預るガスは C の酸化物、炭化水素、水素ガス及び水の 3 種に分けられる。次にこれ等のガスの基礎的の反應を記す。(1) 2CO ⇌ CO₂+C (2) CH₄ ⇌ 2H₂+C (3) CO₂+H₂ ⇌ CO+H₂O (4) CH₄+CO₂ ⇌ 2H₂+2CO (5) CO+H₂ ⇌ C+H₂O これ等の反應の矢印の方向は溫度、ガスの濃度、觸媒の存在、材料の表面状態、反應室の材料等によつて變化する。第 2 圖は Pring & Fairlee 及び Rhead & Wheeler の CH₄-H₂, CO₂-CO の反應平衡を示したものである。

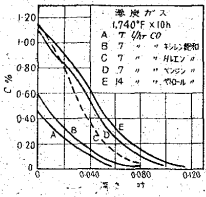
この曲線は純粹のガスを使用した場合で他のガスが混入すれば勿論この比は成立せず實際に使用する混合ガスには應用出來ぬ。例へば (4) の反應で少量の CO₂ 又は H₂O の脱炭作用を相殺するには實際に CH₄ の濃度を平衡比以上即ち (1) の反應と同程度に上げる必要がある。ガスの反應によつて出來た C が再び化合する場合は鋼の面上の不活潑な煤を除去出來る事になる。Wilber & Comstock は炭化水素の反應を總括して次の如く述べてゐる。メタンの平衡反應式 (2) に關して研究した結果次の事が云へる。1. 高温の程反應は速かに左から右へ進む。2. 壓力が上ると反應は遅くなり右から左への進行を容易にする。3. 水素も反應を遅らし右から左へ進み易くする。4. CO₂ は CH₄ と反應し反應式 (4) により有效な炭素を減少せしむ。5. CO は CO₂ の作用を弱め反應式 (4) を右から左へ進み易くする。反應式 (1) 及び (2) の最終生成物としての炭素はオーステナイトに吸収され過剰の C は煤として析出し次第に軽い軟い油煙から硬いコークスに變る。高級な不飽和炭化水素程出來る炭素が堅く、C の多い過剰の滲炭ガスは何れもコークスを生ずる。

Giolitti はガスを 2 種別し 1 つは共析以下の炭素量に滲炭するものは共析以上即ち過共析セメンタイトの網狀組織を呈せしめるもので CO は前者に、炭化水素は何れも後者に屬すとしたが、明瞭な區別とは云へぬ。氏の實驗では CO ガスの流れに C₆H₆ を添加すると C₆H₆ の量と共に炭素の吸収度が増し C₆H₆ ガスの 44 l/h は CO 6 l/h より C の吸収が大である。

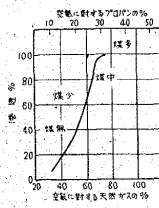
第 3 圖は Bramley の CO の流量の添加に及す影響であるが、7 l/h より 28 l/h 迄流量と共に C の % が増して居りトルエンを飽和した E は D より良好である。

この圖では最高のところは不明であるが總計した滲透度はあまり變らぬ。第4圖によりトルエンは少量で著しき影響がある事がわかる。然しCOガスのみの場合の如くトルエンを飽和せるCOガスは流量を2倍にしてもCの吸収量は2倍にならぬ。COガスに各種の炭化水素を添加し滲炭試験した結果を第4圖及び第1表に示す。

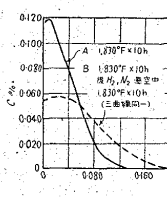
第4圖 COに及ぼす炭化水素の影響(Bramley)



第5圖 空氣の稀釋度



第6圖 滲炭ケースの擴散 (Bramley)



第1表

温度°F	時間	CO/l/h	飽和劑	吸收炭素量	蒸氣壓
1,740	10	7	無	0.55	—mm
"	"	"	Toluene	1.69	21.0
"	"	"	Benzene	2.04	74.6
"	"	"	Xylene	0.79	10.0
"	"	14	Petrol fraction	2.50	122.5 (?)

各試験に於て炭化水素が飽和した時は煤が出來その量はガスの濃度及び添加劑の揮發性に關係がある。

固態炭素の添加の場合は $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$ で活性のCを鋼の表面に供給し且つ固態炭素自身の中に反應生成ガスを含有しCを補給するがガス滲炭の場合は斯かる有効なる活性炭素が存在せず従てCOガスのみでは滲炭作用が極く弱いものとなるわけである。メタン系の炭化水素は滲炭劑には最も廣く用ひられるものでメタンは都市ガスに25~50% 天然ガスには70%以上含有されてる。メタンより高級の炭化水素は結局加熱により分解してメタンとCになる。Lowe はデペンチン ($C_{10}H_{16}$) とアニリン ($C_6H_5-NH_2$) を用ひたが同結果を得た。これ等の液體炭化水素は反應室の温度で揮發する。パロバン (C_8H_8) プテン (C_4H_{10}) も滲炭温度で分解炭素の析出を減少せしめる場合に良結果を得て居る。メタンはパラフィン系で加熱分解に長時間を要し最も安定である。Hurdの報告によると炭化水素の分解は耐熱合金中のNi及び鋼の表面のFeの觸媒作用及び滲炭ガス中に含まれる種々のガスによつて複雑な反應で促進される。分解によつて生成した炭素は實際には必要がないが反應の進行状態如何の指示になる。煤が鋼の面上に餘り多量に出來るとCの吸收の妨害をする。1,700°F 附近のガス滲炭で出來た煤は屢々Feを含みこのFeの量は大約一定でCの析出量、ガス流量が増すと赤色から褐色に變るGuthrilは、これはCOとFeが反應し揮發性の鐵カーボニルが出來これが煤の中に包含される爲であると稱してゐる。實際作業の場合は滲炭ガスの通過が均一になる事が重要で流速が増せばガスの攪亂が充分になり廢ガスを鋼の表面から驅逐する。然し斯の如きガスの流量増加を炭化水素ガスで行ふと過剰の煤の析出を生ぜしめる。

Cowan は多くの場合必要以上に流量を増加してもガスの攪亂及び分布は良好とはならず又滲炭ガス氣流の途及び層が不良となり滲炭室の一部に滲炭作用が極く弱い部分が出來るといつてゐる。氏は又大型のものを滲炭する場合ガスの流量を増すとマップル爐の頂部にガスの通過道が出來ガスの循環を妨げ不均一な滲炭が出來ると述べてゐる。Daasch はガスの流速を大にしてガスの加熱される時間

を減少せしめると滲炭作用不良となり最良の滲炭を行はしめるには滲炭ガスの加熱に一定の時間を必要とするものであると云て居る。斯くの如く滲炭ガスの加熱時間が違ふとガスの層が出來各層に於て滲炭力に差異を生ずる事になる。ガスの流速は別に流量を増さず共扇風機を用ひて加減出來るがガスを稀薄にするもので均一な滲炭を行へる程度にガスを流せば過剰な煤の生成も防止出來る。

非滲炭ガスは滲炭ガス中に普通含有されるもので炭素を含まぬものか又は直接反應に預るCを含まぬものである。

N_2 は空氣中に多量に含有され滲炭力を増加せしめず只滲炭ガスを稀薄せしめるのみで他に影響はない。

著者は數年前天然ガスに純粹の窒素を混合したガスを用ひて窒素が天然ガスを極度に稀薄する程度に多量でなければ何等滲炭作用に變化が起きない事を實驗上確めた。

水素は前述の反應式から豫測される如くその作用極めて著しい。Bramley はCOと H_2 の混合ガスを用ひてCOの流量を一定にしCOと等量の H_2 を加へると著しく滲炭作用が増加する事を認めてゐる。然し乍ら斯の如き現象は H_2 が炭化水素として存在する場合には起きない。 H_2 が全ガス量の35%位迄は滲炭ガスを稀薄せしめるのみであるが、これ以上になると(2)の反應式を逆に進み易くし CH_4 の分解及びCの生成を減少せしめ滲炭力を弱める様になる。従てSykesは天然ガスと水素との正確なる割合の混合ガスを用ひて鋼に豫定の滲炭を施すべきC量と平衡する雰圍氣をつくつて居る。

CO_2 は活性の酸化劑であり且つ脱炭劑である。然し乍ら多量のCを含有する強力な滲炭劑は多量の CO_2 を含有してゐても大して差支へないが CO_2 により稀釋される場合は有害である。2/10~3/10%の CO_2 が流出するガスに含有される場合滲炭には不満足な雰圍氣と考へられる。後述する如く CO_2 は炭化水素の分解で析出した煤の除去に對する酸化劑としての特種の用途もある。水蒸氣も又酸化及び脱炭劑で滲炭には重要な影響がある。Bramleyは脱水したCOは水中より泡出したCOより可成滲炭力が大なる事を見出して居りGuthrieは乾燥せる都市ガスは適當に H_2O を含有せしめたものより滲炭力が劣る事を見出し水分の變化は滲炭に大なる影響があり多量の H_2O は H_2O のない場合より有害であると信じて居る。

Cowanは活性アルミナで脱水したガスに H_2O を露點75°F迄次第に増加せしめ滲炭層の深さの増加せし事を報告してゐる。然し著者の實驗では露點15°Fと85°Fの天然ガス及び乾燥せる天然ガスと室温に於て H_2O を飽和せるものとは滲炭作用に何等の變化を認められなかつた。天然ガスには CO_2 は相當多量迄含有しても殆んど害がない。

Dowは H_2O の滲炭に對する有害なる事を認めて居る。

Giolittiは大氣壓以下では滲炭力は減少するが高壓では増加せしめる事を見出した。外壓は鋼に對するCの吸收には何等影響がなく滲炭力の増加はガスの反應壓の増加によりガスの分解を妨げる爲に依るものでなければならぬ。大氣壓以上1~2オンスの壓力は普通ガスの流出が押へられる爲の流入ガスの壓力によるものである。15w/sqm迄の壓力は屢々實際に低壓で滲炭力不十分なガスに應用されより良好な結果を得てゐる。滲炭箱中で2~3オンス以上の壓力を保持する事は機械的に困難を感ぜられる爲高壓は一般に避けられて居る。次に工業用ガス滲炭劑に就いて述べる。

1. 都市ガス、代表的都市ガスの分析成分の一例を第2表に示す。

第 2 表

種別	場所	CO ₂	O ₂	N ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	不飽和炭化水素	研究者
都市ガス	Toledo	2.8	0.3	3.3	8.4	48.1	33.1	—	4.1	Cowan
都市 "	Syracuse	3.0	0.6	5.6	12.1	44.6	29.8	—	4.3	McNally
天然 "	Cleveland	—	0.6	0.5	0.8	—	80.7	17.0	0.4	A.G.A.
天然 "	Birmingham	—	—	5.0	—	—	90.0	5.0	—	A.G.A.

都市ガスの成分は需要によつて變化するもので成分の外に標準發熱量を規定されるものである。斯の如く成分が變化する爲都市ガスは場所によつて滲炭に適否がある。Guthril 及び共同研究者は乾燥せる都市ガスの成分よりも蓋るそれに含有される水分が問題であるとし脱水せるものと一定の水分を添加したものの結果を報告して居る。滲炭作用の弱い都市ガスはベンジン又はこれに類似の中揮發性の溶液中を通過せしめ或はガスの流れの中に噴射して炭化水素を飽和するとその作用が強められる。Houdremont は獨逸では炭素剤をつめた高温のレトルトの中に都市ガスを通してガスの滲炭力を強めて後滲炭室に通じて居ると云て居る。

2. 天然ガス、天然ガスの代表的分析成分を第2表に示す。このガスの95%はパラフィン系の炭化水素で極めてCに富んだガスである。パラフィン系のガスは分子量が増加するにつれ不安定になりメタンはこの分解生成物である。メタンは前にも述べた如くCH₄, H₂, Cの平衡迄徐々に分解する。第2圖に示す如くCH₄とH₂の必要な割合は天然ガスを適當に流せば容易に得られ滲炭作用は最大限迄行へる。然しこの場合可成煤が出来滲炭を妨害する程蓄積する。數年前著者は煤の生成の減少を廻轉レトルトの滲炭爐の中にガスを流して實驗した。實驗に供した材料を最高度に滲炭せしめるには1時間15ft³の流量の天然ガスを必要とするわけであつたが事實は煤が材料の表面を蔽ひ1時間75ft³以下のガス流量では滲炭が不充分であつた。均一な滲炭を行ひ得る最小量の流量でも可成煤が出来ガスの流量の増加と共に煤の量が増し1時間200ft³ではコークス状のCの析出を生じた。

3. 液化炭化水素 液化炭化水素は必要量だけ容易に用ひられ普通パラフィンを用ひるが時にはブタンを用ふ。プロパンやブタンを加熱すると急速に分解しCH₄, C, H₂を生じ極めて滲炭力が強くCの析出力が大である。この種の滲炭剤はこの儘では煤をつくり易い爲め實用に供せられず普通他のもので稀釋して使用する。又ある場合にはこのガスを一度燻熱して煤を除去して後滲炭室に通してやることもある。

4. 液體炭化水素 液體炭化水素の雰囲気はテイベンチン、アエリン、ガソリン等の炭化水素を揮發せしめれば得られる。液體の炭化水素は適當量だけ容易に滲炭室に流入出来る。この種の炭化水素は煤の生成傾向大であるが扇風機で人工的に攪亂すれば煤の析出も無害な程度に止める事が出来る。Lindberg は工業的にこれを行ふ方法について述べて居る。

5. 固態滲炭剤 Osterman 及び其他の諸氏は固態の滲炭剤を滲炭室に入れこれから炭化水素の雰囲気をつくつて居り Houdremont は粉末を加熱してガスを生成しこれを滲炭室に導いて居る。木炭の如き滲炭剤は密閉した滲炭箱中に入れて一般によく用ひられて居る。これ等は實際にガス滲炭であるや否やを論ずる事は困難であり大抵の場合材料と固態滲炭剤がよく接觸して居るものでこの場合の反應機構の説明は此處に省略す。

次に滲炭ガスの稀釋剤について述べる。活性の滲炭ガス程煤の生成傾向大でありこの爲折角の滲炭力が弱められるがこの場合不活潑

なガス又は酸化性のガスを添加してガスを稀釋して過剰の析出炭素の量を減少出来る。この稀釋剤として數種類のものがある。

1. 空氣 稀釋として最も容易で且つ經濟的で屢々用ひられるものは空氣である。Osterman はプロパンのみでは煤の析出大であるがこれに空氣を入れて稀釋したものは良好な滲炭成績を示すと云て居る。著者は第5圖に示す如く天然ガスに空氣を入れて實驗した。

40%以上の空氣を入れると却て滲炭力を減少せしめるが少量の空氣は煤の生成量を多少減少した。McNally はプロパンに40%空氣を入れて稀釋し満足せる結果を得て居る。これも第5圖に示す。尙プロパンの空氣による稀釋法は特許になつて居る。

2. CO₂ 稀釋剤としてCO₂を用ひる事は Brower が發表して居るCO₂の添加量は第2圖に示す處の平衡により限定されるがCO₂はH₂があるとCO及びH₂Oになり消耗減少する。Dow は低炭素鋼の表面と平衡にあるガスにCO₂を添加する事は極めて有害であると稱して居る。

3. 煙道ガス 煙道ガスは主として窒素でこの外にH₂O, CO, CO₂及びH₂を含み加熱ガスの不完全又は完全燃焼によつて生じ滲炭温度で自身酸化性である。Cowan 及び Thomas は天然ガスをこの煙道ガスで稀釋して實驗した。煙道ガスの含有量が増すと滲炭ガスの温度は低下し炭素量が減少する。著者の實驗では煙道ガスの成分がCO1%から9%になつても等量の天然ガスを混合すれば滲炭層及び炭素の滲透度には殆んど變化がなく煙道ガスにより廢棄ガスを完全に除去すると均一な滲炭が行はれる。天然ガスに5%CO₂を添加したものの流出ガスの成分はCO₂0.2%以下であつた。

4. 木炭處理ガス 工業用の稀釋剤として加熱せる木炭上に煙道ガスを通過せしめた處のCO25~30% H₂25~30%に多量のN₂及びCO₂とH₂Oの痕跡を含んだガスが最近使用されて來た。これは加熱せるコークス上を通過せしめた多量のCO及びH₂を含有する所謂水ガスの反應に基くものである。此様な稀釋剤は實際的には全然脱炭及び酸化性のCO₂とH₂Oを含めぬわけで從て滲炭に良好な雰囲気を得られる。又斯の如くCO₂やH₂Oの非滲炭性のガスが微量であるから過剰な滲炭ガスの作用を中和する必要がなく容易に所望の平衡状態に近かしめ得る。從て高及び低炭素の滲炭層を最低の煤の析出でつくる事が出来る。又CO₂やH₂Oで稀釋して用ひる時よりも活性のガス量が少くてすむ利益がある。この様なガスで全然煤の析出なしに滲炭出來た例もあり且つA₃點直上の温度で深い滲炭も浅い滲炭も容易に出来る。

5. 解離アムモニヤ Austin は多量の解離アムモニヤで稀釋したブタンの雰囲気で滲炭した結果を報告してゐる。この稀釋剤はH₂75% N₂25%のアムモニヤの解離によつて出來たものである。著者の知る處では未だこの稀釋剤は工業的には用ひられてないが將來は有用なものとなるであらう。尙この滲炭剤は酸化、脱炭成分を含まず最高の炭素量に滲炭し得るものである。

滲炭鋼の表面層の最大炭素量即ち滲炭層の炭素量の高低は次の二つの方法によつて調節出来る。この一つは前述の如く滲炭ガスの濃度を變化せしめる法で他の一つは所要炭素量以上に滲炭する滲炭ガスで滲炭し然る後活性の滲炭ガスの供給を停止して鋼を加熱し炭素の内部への擴散を減少し最高炭素量を調節する方法で採業容易でありこれに就ていささか検討する必要がある。

Day氏は炭素の鋼の内部への擴散状況を曲線で示し最高炭素量に滲炭したものを真空中で各種の時間、温度で再加熱した。Bram-

ley はトルエンで飽和した CO ガスで或時間滲炭した後これと同時に各温度で加熱した。Day 氏と同様の結果を得て居り氏はこの實驗に伴ふ數種の現象について述べて居る。試料を CO 中で更に加熱すると爐内の低温の部分に C の析出を生じる。再加熱は乾燥せる H_2 , N_2 及び真空中で行ても何れも同様な結果を生じ何れの場合も C の薄い膜を生じる。第6圖はこの種の實驗の炭素濃度の曲線を示したものである。

何れの實驗に於ても再加熱により全炭素量は減少する。滲炭が行ける間は C の内部への擴散は繼續されるがその擴散程度が次第に減じ同時に C が鋼の表面から逸出する

Bramley は如何なる場合も全重量減は全炭素量の減少より大であると云て居るがこれは恐らく析出した煤中に存在する Fe が原因するものである。

炭化水素として天然ガスの如きものを用ひれば普通最高滲炭炭素量は 1.20~1.35% に達するがこれでは實際上 C が高過ぎる爲めガス滲炭では屢々擴散の期間に於て表面炭素量を適當に下げる事を行ふ。若し過共析層の C を所要量迄下げるのに數時間を要する程高い時は表面は脱炭される。

滲炭の際ガスを間斷的に通入せしめるのも有効でこの方法は Wilbor & Comstock によつて述べられて居り Guthril & Woza-sek の特許になつて居る。

その他滲炭ガスの通入を止めてる間に酸化性の空氣 CO_2 , H_2O 等を流入し析出した煤を消失せしめて連續滲炭する方法もある。

天然ガスを用ひる時は3分間通過して27分間切りこれを繰返してやると滲炭層は過共析にならず所要の滲炭深度となり擴散時間が長いにも拘らず表面の脱炭は起きない。(K)

5) 鐵及び鋼の鑄造

非金屬性介在物の原因としての造塊用耐火物に就て

Mcbride D. L.: Bull. Amer. Ceram. Soc. March, 1939)

優良鋼の製造に於て當面する最も重要な問題は非金屬性介在物の除去である。これ等の非金屬性介在物は Fe , Mn , Si , Al , 等の酸化物及びそれ等の化合物であり、その成因は色々であるが最近の研究に依れば造塊用耐火物と熔鋼との化學反應によつて生ずるとされて居る。

勿論、熔解作業、脱酸作業等も又その原因となることは明かであるが、造塊作業のよくないことが鋼塊表面及び内部の非金屬性介在物の主なる原因であり、この造塊作業の良否は使用耐火物の品質に支配せられる。以下造塊に使用する各種の耐火物を夫々の作業に關聯して述べることにする。

出鋼樋: このものは出鋼に際し熔鋼の大なる衝撃と速度のために甚だしく侵蝕を受け、然も粘土製であるため侵蝕された部分は鑄鋼中に運ばれ鑄型に入つて $SiO_2-Al_2O_3$ 系の非金屬性介在物となる。粘土に代るべきものは鹽基性耐火物なるマグネシヤ、又はクロムのライニングであるが少數の實驗では未だ優れた結果を得てない。

鑄鋼用耐火物: 鋼煉瓦及びスリーブ、ノズル等は高温熔鋼に長く接觸しその化學的作用を受けるものである。粘土質煉瓦はそのフラックスの量に比例して熔鋼に依る侵蝕の度が大であり、鋼煉瓦及びスリーブは一般に酸性耐火物であるため鹽基性鋼滓と化學的に作用し易い。熔鋼及び滓に依て侵蝕される鋼煉瓦の量は $1/2 \sim 3/4$ 煉瓦/鋼塊 t であり、主なる侵蝕が熔鋼によるものとすれば $3.5 \sim 5.5$ lbs/鋼塊 t の耐火物が熔鋼中に入ることとなり、これ等の耐火物

が全部鑄型に行くものとすれば 0.015~0.023% の非金屬性介在物が鋼中に存在することとなり、スリーブの目的はストッパーロッドの保護にある。

從てスパーリング抵抗性大にして熔鋼及び滓に對して化學的に強く然も熱傳導度の小なるものが理想的である。ノズルの品質が一定しないことは優良鋼の製造に於ては最も障害となるもので、その侵蝕摩耗が甚だしく、或は不平均な場合は熔鋼は飛散し鋼塊の割れを發生することとなる。故にノズルには充分に焼成した緻密な粘土質煉瓦を使用することが必要である。(T. H.)

底注ぎ鋼塊用耐火物 (Kitto W. C.: Bull. Amer. Ceram. Soc. March, 1939)

この工場に於ける底注ぎ鑄鋼塊は圓型でその重量は 1,250~5,500 lbs, 炭素は約 0.10~0.50% である。ノズルはマグネシヤ製のものを使用し、その長さは $13 \frac{1}{2}''$, 孔径 $1 \frac{3}{8}''$, $1 \frac{1}{2}''$, $1 \frac{5}{8}''$ である。螺旋式の大型黒鉛ストッパーを使用し鑄込温度は約 2,900 °F である。中心の定盤煉瓦は内徑 $2 \frac{3}{8}''$, 外徑 $5 \frac{1}{4}''$ であり、その他の定盤煉瓦は湯道徑は全部 $2 \frac{1}{2}''$ である。高温熔鋼の鑄込速度を小にすれば鋼塊中に煉瓦屑が介入する故、造塊に當て鑄込温度を加減するため熔鋼-温度の判断を誤らぬやうにしなければならぬ。ノズル及び定盤煉瓦の化學成分%は次の如きものである。

マグネシヤノズル: SiO_2 3.10, Fe_2O_3 7.44, Al_2O_3 2.59, CaO 5.70, Cr_2O_3 0.77, MgO 80.40, MnO なし, 灼熱減量なし。

良質の定盤煉瓦 3 種

	(1)	(2)	(3)
SiO_2	51.30	56.90	55.92
Fe_2O_3	2.43	3.72	3.71
Al_2O_3	43.57	35.58	38.59
CaO	0.25	0.30	0.60
MgO	0.10	0.15	0.50
TiO_2	2.30	3.00	
アルカリ			0.48
氣孔度	16.50	10.59	

定盤煉瓦は荷重軟化試験に合格するものであれば化學成分を餘り考慮することなく使用し得る。但し SiO_2 と Al_2O_3 量の割合だけは重要であるから注意する必要がある。荷重軟化試験は 9" 長さの煉瓦を爐内の端部に置き 25 lbs/口" の荷重をかけて温度を 2,600°F まで上昇せしめる。この試験に於て煉瓦が少しも變形する所が無ければ、その品質は良好と見てよい。かゝる煉瓦は充分に焼かれたもので曲りや割れを生じない。孔は滑かで眞直であるのがよく、かゝるものを使用する時は鑄型内の湯の上昇も平均にゆくのである。

(T. H.)

短時間焼鈍可鍛鑄鐵の製造 (McMillan, W. D. Chicago, Tel. Trans. of Am. Fdymens' Ass'n. March, 1939, 697)

ここに述べんとする可鍛鑄鐵は 14 時間 28 分でセメントタイト及びパーライトの消失する可鍛鑄鐵製造法である。

先づ Charging, 鑄造作業、について述べ、次に焼鈍法、成分、機械的性質、實用上の問題に及んで居る。

この材料の成分は Si 1.60~1.90, C 2.00~2.40, Mn 0.25~0.35, P < 0.12, S < 0.10 で約 $C+Si=3.90$ である。

この際 Si は 1.6% 以上でなくてはならぬ。これより少ない Si は黒鉛化するに困難を生ずる。然し Si 1.9% 以上のものは、鑄物

に初晶黒鉛を生ずるのでこれ以上 Si を含有すべきでない。2.4%以上の炭素は初晶黒鉛を生ずる。両方の元素は黒鉛化を充分にする様な成分のものを用ひ初晶黒鉛を生じてはならぬ。

Mn は 0.5% より高くてはいけななし、この際 S は 0.08% 以下である。もし Mn 0.33%, S が 0.13% で $Mn:S=2.6:1$ のときは荒いパーライトを生ずる。 P は 0.12% 以下がよい。

品物は約 3 時間かけて 1,700°F まで熱し、約 2 1/2 時間かけ次に 2 時間で 1,475°F まで冷却し、この際は爐の屋根及び床に管を通して空気を吹き込む。次に 6 時間で 1,200°F まで冷却し、次に適当な冷却管を用ひて、最後の冷却は約 1 時間かける。品物の酸化は還元ガスを適当に爐中に入れて防止する。かゝるもの 70~75°F に於ける平均抗張力は 59,660 lbs/in^2 、延伸率 17.6%、0°F では 61,170 kg/mm^2 、17.5% である。勿論この際の組成は C 2.13~2.38%, Si 1.67~1.90% の範囲である。

以上よりこの種の可鍛鑄鐵は、高抗張力、降伏点を有するとともに、製造費安く、特に焼鈍費用が安く且又時間が短かいので、薄物の材料には最も適するものと考へられる。(高瀬)

6) 鐵及び鋼の加工

固態滲炭剤の作用に就て (McQuaid, H. W. Trans of A. S. Metals. June 1938)

今日用ひられる滲炭剤は主として木炭に少量の促進剤として炭酸鹽を混合したもので實際作業の場合促進剤は普通 10% 程度で熱傳導率を増し低廉にする爲にコークスを混ぜるが鋼に對する滲炭機構の研究に關してはコークス、粘結剤は何等問題にするに足らぬ。1,700°F に加熱せられた鋼に接觸せる木炭と炭酸鹽の混合物から出るガスを分析してみると相當量の N_2 と CO_2 が含有されてる事がわかる。加熱の最初に發生するガスは大部分 CO_2 でこの量は温度及び炭酸鹽の種類によつて異なる。炭酸ソーダは炭酸バリウムより低温で分解して CO_2 を發生する。高温ではこれ等の混合物から發生したガスは全部 CO で CO_2 は痕跡である。新しい混合物を最初に加熱した場合は急激に且つ多量の CO_2 を發生するが其後は發生するガス量は少量となるが時間と共に均一になる。1,700°F では殆んど純粹の CO となる。従て我々は木炭と炭酸鹽よりなる滲炭剤の場合は CO のみについて考へればよい。木炭自身も包藏する空気により生成される CO の作用による爲か促進剤がなくても滲炭作用を有するが 1,700°F でもこの作用は極く微弱である。更に高温の 1,800°F 以上では比較的活潑で以前は炭滲鋼や装甲板の滲炭に用ひられた。

一般に CO ガス自身は滲炭作用弱く滲炭層が浅く、滲炭部の炭素量が低いものとされて居り Giolitti 氏は實驗上 CO ガスは炭化水素より比較的滲炭力小と稱して居り尙この他の諸氏によつても同様な事が云はれて居るが獨り Brameley 氏はガスの流量を充分にすれば CO は活性の炭化水素と同様な程度迄滲炭力が増加すると稱して居る。この説は我々の研究上大に参考になるもので事實 CO ガスによつて微弱な滲炭を行つた際はガスの攪亂及び循環が不充分と思はれる事が多く鋼の表面で CO の分解による生成ガス即ち CO_2 を除去してゆく事は必要と思ふ。滲炭に純粹のガスを用ひた場合と滲炭箱中で生成したガスを用ひた場合と滲炭機構が等しいと假定すれば後者の場合は木炭や促進剤の影響が可成あると思はねばならぬ。

事實この場合木炭とよく鋼が接觸した時とせざる時では大分結果が異なる。滲炭箱の底部に促進剤を入れその上に木炭を入れ上部に空隙を設けこの中に棒を縦に入れ一端を促進剤の中に他端を木炭上の

空隙の部分に置く様にして滲炭を行ふと木炭と接觸した部分のみ常に深く滲炭され空隙の部分は CO ガスにより極く浅いケースが出来促進剤のみに觸れた部分は全然滲炭されぬ。 CO ガスによる滲炭の際 $2CO \rightleftharpoons C + CO_2 \cdots (1)$ $2CO + 3Fe \rightleftharpoons Fe_3C + CO_2 \cdots (2)$ なる化學反應が起り (1) 式は右の方に進み結局 CO と CO_2 の濃度の比に一定の関係があるわけで普通 1,700°F 位の滲炭温度では反應が逆に進み發生機 C がなくなる前即ち平衡状態で CO_2 の濃度は約 3% になる。但しこれは N_2 其他のガスが存在せず鋼に對する滲炭作用を除いた場合である。尙精密な試験によると (1) 式の平衡關係によつて示される CO_2 の % より更に少量の CO_2 でも滲炭を妨げるもので Dow 氏の發表によると普通工業的に行ふガス滲炭で滲炭を妨げる CO_2 の % は 0.2% である。従てこの滲炭を妨害するガスを出来るだけ蓄積せぬ様除去せねばならぬ。

ガス滲炭の際ガスを充分攪亂すれば CO_2 の蓄積を防ぎ得るが固體滲炭の時はガスの攪亂がない。然し木炭が平衡以上の CO_2 と反應し $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ により滲炭に有效な CO を生じ結局有害な CO_2 を除去する作用がある。固體滲炭剤中でもコークス煤黒鉛及び固體炭素は極めて不活潑で多孔質の木炭及びピッチコークス等が最も工業的に重要である。

木炭滲炭の場合は前述の如く鋼の各面がよく木炭と接觸する様に木炭を適當に細かくする必要があり齒車等の滲炭の場合は特に重要である。ガスによる滲炭の場合も鋼の表面に於けるガスの流れ如何が問題になる。例へば水平に鋼材を於いて固體滲炭した場合でも上部と下部では滲炭層が異なる。これは恐らくガスの濃度流動状態の影響によるものである。

滲炭温度に於ては CO_2 と CO の混合ガスとオーステナイトの表面との間には或る表面作用がありこの作用はオーステナイトの表面上の高温ガスの流動と關係がある。又 CO_2 と CO は比重が異なる爲 CO_2 ガスは鋼の表面に濃縮する様になり滲炭温度に於けるオーステナイトの吸着作用が活潑な場合は CO_2 を濃縮せしめ滲炭を妨害する様になる。従てこの CO_2 ガスを適當な方法により速かに追出すか又は其他の方法によつて滲炭の妨害作用を除去せねばならぬ。木炭は CO_2 と反應して $CO_2 + C = 2CO$ なる反應によつて CO を生成すると考へられるが、これは煤や黒鉛についても同様に考へられるべきではあるが實際にはこれ等の場合には成立たぬ。Arndt や Schraube は木炭は赤熱状態で CO より CO_2 をよく吸着すると云てゐるが、この吸着作用によつて CO_2 の害が消失し得るわけである。常温でも木炭は CO の數倍の CO_2 を吸着するもので温度が上昇するにつれ CO と CO_2 の吸着率は次第に接近する。木炭は他の炭素剤よりも早くから滲炭剤として使用され、木炭も緻密な堅い方が粗鬆なものより優れて居り椰子の殻や桃の炭は滲炭剤として特許がとられて居る。ガスの吸着作用のない炭素剤は滲炭剤として價値がないと云へるかも知れぬ。木炭が CO より CO_2 の吸着作用大なる事は重要な事でこの爲 CO の滲炭作用を促進せしめ得るのである。

CO_2 と同様木炭とよく反應する水蒸氣、酸素等も鋼の表面から出来るだけ除去する必要がある。

次に炭酸鹽促進剤の作用を考へてみるに炭酸鹽は分解して CO_2 を發生し CO_2 が木炭と反應し CO になりこの CO が滲炭を促進する作用を有するが理論的には CO_2 をつくる促進剤は必要がないが實際は滲炭箱から CO が逃げる爲これが必要となつてくると思はれて居るが BaO でも $BaCO_3$ と同様滲炭を促進せしめ得るのであ

第 1 表

鋼 種	組 成	硬 度	
		シヨアー	ブ リ ネ ル
S.A.E. 1035~1070	C 30~80, Mn 70 以下	50~90	350~700
S.A.E. T. 1335~T 1345	C 30~50, Mn 1.60~1.90	75~90	550~700
S.A.E. 2340~2350	C 35~55, Ni 3.25~3.75	70~80	500~600
S.A.E. 4140~4150	C 35~55, Cr 80~1.10, Mo 15~25	70~85	500~650
S.A.E. 4640	C 35~45, Ni 1.65~2.00, Mo 20~30	70~80	500~600
S.A.E. 5140~5150	C 35~55, Cr 80~1.10	70~85	500~650
S.A.E. 6135~6150	C 30~55, Cr 80~1.10, V 15~20	75~85	550~650
Carbon-Vanadium	C 45~65, V 15 以上	70~90	500~700
Cromansil	C 30~45, Cr 40~60, Mn 1.00~1.30, Si 70~90	75~85	550~650
Manganese-Molybdenum	S.A.E. T 1,335 又は T 1,340 に Mo 15~25 を加ふ	75~85	550~650

る。若し BaO と $BaCO_3$ が滲炭促進に同程度の作用を有するものとすれば平衡の濃度より CO_2 が多い時は $BaO + CO_2 = BaCO_3$ でこれを除去する力があるわけである。然し実際はこの反応は温度の上昇と共に弱くなる故上述の説は不當と思はれる。 BaO は低温で極めて活潑で強く CO_2 と結合して $BaCO_3$ を作る。又炭酸鹽から發生するガスは鋼の表面にある CO_2 を機械的に除去する作用を有す。(K)

表面硬化法と硬化表面 (Mac Quigg C. E. Heat Treat & Forg. Vol. XXV. March 1939, pp. 123~128)

金属材料の表面が大なる硬度を必要とする理由は 1) 表面のみ磨耗に耐へる事。2) 内部は充分な強さと靱性を有する事の2つに據るものであるが題目の表面硬化法と稱するのは金属の表層の硬度を上昇せしむる事であり、硬化表面と稱するのは金属の表面に適當なる金属の層を作る事を意味する。

磨耗の現象に關しては未だ不可解の點が多いが搔きむしる様な作用と化學作用による腐蝕に似た作用と擦りむく様な作用の3つに大別する事が出来る。之等の現象は常に同時に起る事が多い。

表面硬化。高炭素鋼が低炭素鋼よりも硬い事は一般に良く知られて居るが一定組成の金属の表面硬度も種々に變じ得る。磨耗の起るのは表面間の接觸によるのであるから表面を保護するには表面硬度を増す必要がある。然し材料は硬くなる程、靱性を失ひ衝撃に対する抵抗が少くなるから内部迄硬化せしめられない。表面を硬く内部を軟かくして適當の靱性を保たしむる事は磨耗に對する抵抗と衝撃に對する抵抗を兼ね備へ得る事になるのである。表面硬度を上昇せしむるには種々の方法があるが、大別すれば a) 熱處理によつて組成を變ずる即ち鋼の表面のみ其の炭素量を増加するとか、高温で鋼の表面にクロムを浸透させるが如きである。b) 組成を變ずる事なく單に熱處理のみによるもの、合金鋼、青銅、真鍮、アルミニウム合金等を熱處理によつて硬度を上昇せしむるもの c) 冷間加工の3つとなる。

表面硬化の方法には種々あるが其の何れを選ぶかは種々の條件を考慮に入れて考へねばならぬ。生産原價と製品の耐久力の關係、其れに要する設備費、製品の價値等に就て考察せねばならぬ。先づ此處に焔焼入硬化法が種々の條件を満足するに近いものとして其の方法に就て述べる。焔硬化法とは酸素アセチレン焔により鋼材を適當な温度に加熱して急冷し硬化するのである。換言すれば硬化すべき表面を酸素アセチレン焔により急激に焼入温度迄加熱し水を注いで急冷するのである。此方法は頗る簡單であり鋼材全體を加熱して焼入したものよりも表面硬度の大なる利點がある。且又部分的に硬化し得る特長がある。特殊の加熱爐であつても其の加熱速度の點から

云へば酸素アセチレン焔の方が遙かに速い。表面の硬化せられた部分の性質は頗る良く表面の硬化部分が核心部と脱離する様な事も無い。硬度は普通の方法で焼入せるものと變りはなく急冷する液體の選擇により希望する硬度が得られる。又表面を極めて薄く硬化する事も出来る。6mm 又は其れ以下の厚さを硬化し得る。加熱速度が頗る迅速であるから表面にスケールの出来ぬのも一つの特色と云へる。硬化の際歪が殆ど起らない故レールの端部、ポンプのライナー、齒車、トラクターシユーン、バルブ、クランク、カムシャフト等が此方法によつて焼入せられる。此方法で焼入して不適當なものと云へば極めて小さな部分品であつて、此様なものは滲炭法や窒化法で作た方が經濟的である。

焔硬化法に適する鋼は炭素鋼で 0.40~0.70% C のものであれば常に好結果が得られる。其以上 C の高いものは断面の如何に依る。合金鋼は廣い組成範圍に亘て適當して居るが一般に合金元素の少いものが用ひられる。焔硬化法に用ひられる鋼の組成を擧ぐれば第 1 表の如くである。

焔硬化法に就て述べれば吹管と工作物が共に作業中固定せるものが最も簡單である。熔接用の吹管又は切斷用の吹管で焼入せんとする部分を加熱し水で急冷するのである。次に焔と工作物を相互に動かす場合がある。焔の大きさは焼入せんとする部分を覆ふに足る大きとし鋼の變態點以上迄速かに加熱し水を注いで急冷するのである。も一つの方法は焔が固定して居り工作物が廻轉する場合である。工作物は廻轉し乍ら加熱せられ全面が焼入温度に達するや水を注ぎ急冷するのである。水で急冷しては冷却が早過る時には石鹼水或は切削油等を用ふ。急冷後は直ちに焼戻するのが普通であるが油中或はマツフル爐内で焼戻する。

硬化表面。硬化表面を作る事は比較的近年發達せるものであつて硬質金属を表面に熔接したりして磨耗に耐へしむるのである。此目的に使用せられるものを大別すれば (1) 低合金鋼、(2) 高合金鋼、(3) 非鐵合金、(4) 炭化タングステン及び炭化硼素となる。低合金鋼は合金元素 5% 以下のもので磨耗に對する抵抗は他のものに劣るが靱性を有し衝撃に對する抵抗の大なる利點がある。合金元素としては Mn, Cr, Mo, V 及び W であつて C は一般に 0.3~0.6% である。合金元素が 10% 又は其以上のものは高合金鋼の部類に屬する。Cr の高いものは頗る磨耗に強い。合金元素としては Mn, Co, W 及び Ni が多い。低合金鋼よりも高價であるが磨耗に對する抵抗は大であつて壽命をも考慮に入れる時は此方が却て經濟的である。Co, Cr 及び W の合金は第 3 の部類に屬する。此合金の特徴は高温硬度の高い事である。高温で磨耗を受ける部分に用ひられる。第 4 の部類には所謂ダイヤモンドの代用品で最高硬度と最大の

摩耗抵抗を持た材料が属する。之等の中には殆ど純粹の熔融炭化タンゲステンがあり又之を 90~95% 含む残餘は Co , Ni , 或は Fe を含んだものがある。此炭化タンゲステンは穿岩錐の先に熔接したり、他の工具の刃先に嵌め込んだりして使用する。炭化タンゲステンは酸素アセチレン焰には作用を受けないので容易に熔接する事が出来る。

表面に硬度の大なる層を作て摩耗に耐へしめんとする場合には摩耗を受ける部分が何の様な作用を受けるか深く探究する必要がある。若し其部分が腐蝕作用を受ける様な場合には衝撃に耐へる様な材料とは根本的に異なるものを選択せねばならぬ。又表面の状態に就ても考慮せねばならぬ。極めて平滑な表面で使用に供せられるか或は普通の切削面の程度の荒面で使用されるかである。次には生産費に就てであるが生産費と耐久力に就ては常に相關聯して考へねばならぬ。鑽石の粉碎機の如きは衝撃に抵抗する事が第 1 であつて硬度は第 2 と考へてよい。従て衝撃に弱い第 4, 第 3 の部類に属する材料を使用する事は不可である。第 1, 第 2 の部類のものを使用すべきである。バルブの如く高温で使用せられ且高圧の蒸気やガスや油等に觸れる部分は第 3 の部類のものを使用するのが最も適當して居る。如何なる種類の硬化表面を使用するかは種々の条件を考慮に入れて決定せられる可きである。(岸 本)

7) 鐵及び鋼の性質並に物理冶金

焼入状態 V 鋼のオーステナイト分解に就て (Franz Wever u. Heinrich Lange, Mitt K-W-Inst. Eisenforsch. Band 21. 1939)

焼入オーステナイトの分解は今日尙明にされて居ないが、温度、前處理及組成に支配される。變態速度が非常に小さいので、オーステナイトは安定相のやうに思はれるが、速かに分解する温度範囲もあるのである。オーステナイトの變態機構は始めは自硬鋼について研究されたが、最近は變態速度を大に得る實驗装置が發達し、他の鋼種に就ても研究されてゐる。この論文は V 鋼のオーステナイト分解に伴ふ現象を追求してゐる。

種々の熱處理の途中で試料の飽和磁氣と温度とが時間と共に如何に變るかを磁氣秤で測ると、オーステナイトは強磁性の相に分解するから、時間と變態量の關係が分る、實驗は 10V 80 鋼 (V 1.02, C 0.78, Si 0.17, Mn 0.12) に就て行はれ、焼入温度 T' はオーステナイト區域 1,000~1,200°C, 焼入液温 T はパーライト温度とマルテンサイト温度の間に選んだ。試験片が高温で酸化や脱炭されぬ様、純粹な N_2 で包む。試験片は焼入温度で 30 時間保た。オーステナイトの變態量は飽和磁力の測定により求める。パーライト状態の鋼の有つ飽和磁力に達すれば變態は完了する。飽和磁力は温度により異なるから先づ温度—磁性曲線をきめねばならない。焼入られた温度 T で磁氣秤の讀みがこの温度に對應する最終値になれば變態は完了したのだし、最終値に達する前にもう變化しなくなれば、未だ残てゐるオーステナイト量を容易にきめ得る。T°C に於ける等温實驗の後、常温に冷却して見ると、若し變態が完了してゐたならば最後に實驗前と同じ磁性を示すべきである。他の鋼と異り 10V 80 鋼ではマルテンサイト温度以上で不完全な變態が認められなかつた。

實驗結果

1. 變態經過と組織 $Fe-V-C$ 系の Fe の隅は Wever 氏等に研究され、10V 80 鋼では 1,100°C 以上でのみ均質オーステナ

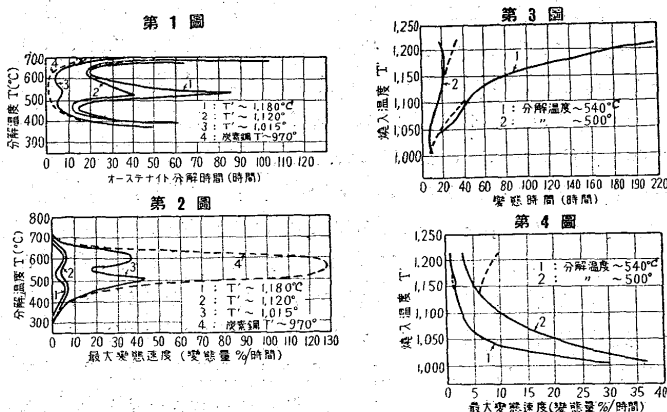
イト状態であることが分た。徐冷すると先づ V_4C_3 が分離し、700°C の直ぐ上まで V は炭化物として存在する。更に冷却する時は、 V_4C_3 として存在する C 位の低炭素鋼と同じ現象を示す。Wever 氏等の研究では V_4C_3 がオーステナイトに溶けるのは 1,150°C である。従て實驗では先づ焼入温度 T' を 1,180, 1,120, 1,015°C の 3 つとし、 T を 360~700°C の間にとつた。この T と T' を種々に組合せ、T°C に於ける變態量の時間的變化及組織寫眞を 39 箇示してある。T'=1,180°C の實驗では二變態過程が明瞭に現れ、上の過程はパーライト温度で始り約 540°C で終る。この過程の最大變態速度は 620~630°C にある。組織は T の高いものは眞直な大きなフェライト粒をもつたパーライトである。T が小になると共にパーライトは細くなりフェライト量は減て来る。540°C 近くではツルースタイトとなる。第 2 の變態過程は略 540°C で始る。この過程の最大變態速度は 470~480°C にある。350°C 以下では變態は非常に遅いので實驗がやり難い。第 2 過程ではマルテンサイトの如き針状となるが束となつて平行に並ぶのがマルテンサイトと異てゐる點である。T が下ると急に細くなる。針状の束は眞球光澤であるがパーライトと誤る事はない。T<400°C では樹氷状組織となる。

T'=1,120°C の實驗で變態過程は T'=1,180°C の時と違ひはないが、2 つの變態過程の境界がぼんやりする。變態速度は大きくなり、組織は細くなる。T<400°C で樹氷状のものは現れず、もつとツルースタイト状に見える。

T'=1,015°C の實驗では V_4C_3 はまだ大部分溶けて居ない。之がオーステナイト分解の核作用をする。従て變態速度は非常に大で、2 つの變態過程の區別は組織上は分らず、唯 T=544°C で變態速度が稍々遅くなるので分るだけである。T<630°C では何時も非常に細いツルースタイトである。

T'=1,180 及 1,120°C の實驗では T により組織形が著しく變る。従て組織から、T' 既知の時はオーステナイト分解温度 T を約 20°C の誤差を以てきめることが出来る。

上の實驗結果から變態に要する時間と變態温度 T , 又最大變態速度と T との曲線を作るとオーステナイト分解現象が一層よく分る。第 1 圖及第 2 圖は之を示す。點線は炭素鋼で比較の爲、記したが、



之から T の高い部分及低い部分では炭素鋼に非常に類似し、 V_4C_3 の溶けて居ない V 鋼のオーステナイト分解は炭素鋼のそれに似る事を確言出来る。又 T'=1,015°C で組織上認め難い兩變態過程の境界は第 2 圖では非常に明瞭に分る。

變態速度及組織に對する T' の影響を正確にする爲に、種々の焼入温度 T' から同一の温度 T に焼入する實驗が行はれた。T は兩變態過程の境界 540°C にされた。更に T=500°C の實驗も前述の

方法でなされた。第3圖及び4圖にその結果をまとめてある。變態の第1過程ではオーステナイト粒に沿うてフェライトが出、第2過程では平行な針狀の束となるのが特長である。そして分解して出来る組織の粒度は元のオーステナイトの粒度により決定される。T=500°Cの實驗ではT'=1,140°Cの上下で異なつた變態經過を示す。即ち2つの現象が同時に起るので始めは第1現象の方が速く、T'=1,140°Cで兩現象の速度は等しくなり、それ以下では第2現象だけが残る。T'=1,140°C以上では兩現象が重なるので之はCr-Ni鋼のマルテンサイト點の下で變態の第2過程とマルテンサイト形成と重なるのと類似し、第1現象はマルテンサイト化に、第2は第2過程に於てツルースタイト様の組織になる。又著者は第2過程の針狀束はマルテンサイトの如く格子が自發的に變化する結果生ずる事を説明してゐる。マルテンサイトに比べると非常に緻密だから變態の核数はマルテンサイト化の時より非常に多いと考へられる。

變態の第3過程たるマルテンサイト化は急速に起るので上述の如く焼入後等温實驗を行ふことが出来ない。それで温度-飽和磁力曲線の方法で研究された。1,000°Cから330°Cに焼入れ、それから常温まで冷却する間の温度-時間(秒)曲線と、時間-磁化曲線とから求めた。800~1,200°Cの種々の焼入温度の實驗のマルテンサイト化の温度-飽和磁力曲線が求められ、それから一般に焼入温度の上昇と共にマルテンサイト化温度も昇ることが分る。Wever氏等の研究ではマルテンサイト化温度は焼入温度に無関係であつた。10V 80鋼のマルテンサイト化温度は193°CとするのがWever氏等とよく一致する。マルテンサイト化に先立ちセメンタイトを分離し従てオーステナイトは炭素が低くなり、マルテンサイト化温度は高くなる。分離したセメンタイトが核作用をする事は確からしい。焼入温度が高くなればセメンタイトの分離が増すから、マルテンサイト化温度も上る事がこの事から説明出来る。

2. オーステナイト分解に際し發生する相の磁氣的研究 10V 80鋼にてV₄C₃の傍に全くVのないFe₃Cが焼入温度に關係なく作られるらしい。之は磁氣秤により實驗的に證明される。又純鐵及10V 80鋼の飽和磁力-温度曲線から、10V 80鋼の飽和磁力のフェライト及び炭化物の持ち前A, Bを決定できる。V₄C₃の持ち前はLange等の研究によると同じC%の炭素鋼のFe₃Cの持ち前に殆ど一致する。10V 80鋼の比飽和は205.8(cgs)である、その中A=193.6, B=12.2である。Feの比飽和は218であるから、Aを之で割て、試料中、88.7%がフェライトである事がいへる。又Fe₃Cの比飽和を139.3が正しいとすればBを之で割てFe₃Cは8.76%含むといひうる。10V 80鋼の分析は0.78C, 1.02V, 0.12Mnで、0.78Cの中8.76%のFe₃Cの中にあるCは0.585で残りは0.195である。一方1.02VをV₄C₃とし、0.12MnをMn₃CとするCは夫々0.18及0.01で計0.19で上の假定の正しい事が分る。又磁氣的に計算されたフェライト及Fe₃Cとして存在するFeは約97%であり、一方この鋼の合金元素の分析量總計は2.5%でよく一致する事が分る。即ち10V 80鋼のオーステナイト分解にてはフェライト、V₄C₃、Fe₃Cの三相が生じ、之等相互の溶解度は非常に小さい。

3. オーステナイト分解に際しての現象 オーステナイト變態の第2過程の示す組織に就ては從來多く研究されたが、V鋼の第2過程はセメンタイトの分離により促進されるマルテンサイト化を表す事が分つた。然し之はマルテンサイト化とは反對に徐々に生長する。それは熱應力によりオーステナイト粒に滑り面が發生し、その

上に先づ炭化物が分離し、之を核として變態が進むといふ様に説明される。第1過程ではオーステナイト粒に沿うてフェライトの棒が出来る。そしてフェライトの分離により變態が促進される。V₄C₃のオーステナイト分解に對する影響は、兩變態過程にて核作用をすることである。第2過程の起るには焼入温度に於けるオーステナイトの組成のみが重大で、V₄C₃は單に間接にしか作用しない

(S. O.)

特に長時間加熱後に現れる脆性組織に注目せる Fe-Ni-Cr 状態圖 (Scharfmeister P. & Richard Ergang, Archiv f. d. Eisenhüttenwesen. März 1939, S. 459-464)

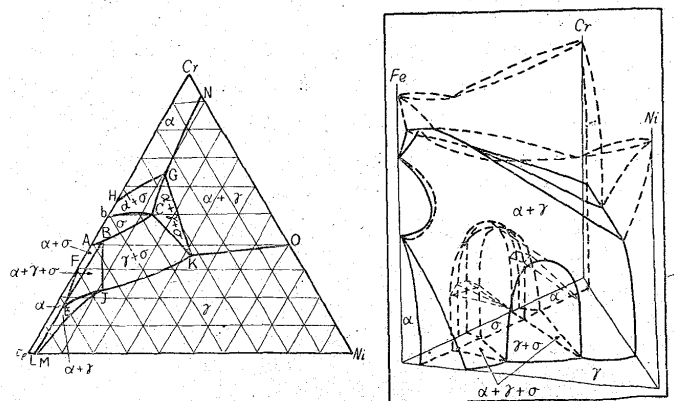
Bain 及 Griffiths はCを含める合金に就き實驗し、二三の定温状態圖を推定し、脆性組織状態なる新部分を發見し之をB状態と呼んだ。そしてこの状態は金屬間化合物に似て居り、脆く硬く磁性なく、約950°Cで加熱すると體積を強く減少してフェライトから生ずることを確めた。Wever 及 Jellinghaus は之は餘分のFe及Crに溶けてゐるFeCrなる化合物によるものと云てゐるが格子構造は未だ確定して居ない。本文には尙二三の人の作つた三元状態圖を説明してゐるが何れも、この脆性組織を認めて居ない。それは眞の平衡状態に達するまで充分加熱されないのと、單に金屬組織的検査のみで硬度、磁性、X線的の實驗が行はれなかつたからである。FeCr化合物の分離がFe-Cr-Ni合金の脆性を生ぜしめるとするとFeCrの安定範圍を研究する事が大切である。今後この状態をσ相と記する事とする。

研究結果 研究試料鑄物は高周波爐にて熔解され、成分は $\leq 0.10\%C$, 約0.30%Si, 0.28-0.51Mnで、1,200°Cで2hrs加熱され、水中焼入、その後650°C及800°Cで200及1,000hrs焼戻された。FeCr化合物は分離し難いから長時間加熱する事を要する。脆性組織の安定範圍は顯微鏡的、磁性的、X線的及硬度試驗から決定された。この組織はフェライトから作られると考へられるので、硬度の増加及飽和磁力の減少は確證出来る。本文には研究結果及それによる定温状態圖や立體状態圖が示してある、第2圖の如く<σ相はトンネルのやうになりFe-Cr 2元素より始まり先づσ相のみで、次にγ+σ 2相系になりγ相に終つてゐる。第1圖にてはABCD面はσ相の存在範圍である。α+γの所では次の相分布を生ずる。

- | | | | |
|--------------|--------|----------------|------|
| BCKJ. | γ+σ, | EJML 及 GKON, | α+γ. |
| DHGC 及 AFEB. | α+σ | FeLEF 及 CrNGH. | α |
| BJE 及 CKG. | α+γ+σ, | NiOKJM. | γ. |

第1圖

第2圖



800°Cに於ける状態圖

この相分布は更に低い温度でも餘り變化しないから FEJKGHF の組成内の合金は σ 相を分離し得ると結論出来る。他の添加元素による影響を調べた結果 Si は σ 相の範囲を廣くし、C は (3% まで) 實際上影響ない。

相境界線の確定 第 1 圖の H 及 D 點は Fe-Cr 系の σ 相の存在範囲から定められ、A 及 F は C. O. Burgess 等の Fe-Cr-Mn 系に関する研究による。3 相範囲 BJE は 20, 25, 30% Cr の断面状態圖からきめられる。EJ は顯微鏡組織から定められ、硬度測定や磁性試験は行はれなかつた。 σ 相の析出が少いからである。本文には多くの寫眞を以て σ 相の存在境界を説明してある。BJ 線は飽和磁力により良く求められる。 $\gamma + \sigma$ 面では試料は非磁性になるからである。JK 線は金屬組織的及磁性により充分判り、又硬度に仍ても大體分る。20% Ni で 30, 35, 40% Cr のものは X 線的に Debye-Scherrer 法で檢べられた。X 線では僅かの σ 相は分り難い。BC 線は顯微鏡組織的に大體の所を求めた。CKG 3 相範囲は、この範囲ではフェライトと σ 相とが明確に違て見えない爲、顯微鏡的には分らない。此所は X 線的に實驗された。硬度測定も大體の決定に用ひられた。之等の詳細な結果も本文に示してある。OKGN は顯微鏡的に求められ、O 及 N は Jenkins の研究を借りた。 σ 相のより高温に於ける安定範囲即加熱により σ 相が再び α に戻る點は確定出来なかつたが大體 900~1,000°C の間にある。 $\gamma + \sigma$ 範囲の合金では大體分つた。(S. O.)

8) 非鐵金屬及び合金

熱間加工可能なマンガン及びマンガン合金 (Wilhelm Kroll: Z. f. Metallk. 31 (1939) 20)

金屬の眞の性質を明瞭にするためにはそれを變形して見ねばならぬ。Ti, Zr, Cr の如きものは従來は専ら脆弱であるとされて眞の性質は究明されなかつた。然し著者は 1936 年之等の金屬の容易なる還元法と變形方法とに成功した。此經驗を Mn に擴張して好成績を得た。即ち Mn も亦加工可能となすことを得た。

Mn には同素體が知られて居る。 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ の四形態がそれで、夫々結晶形を異にする。各轉位温度も不純物を若干含んだものに就いては知られ居る。夫々 740, 1,070, 1,160°C である。曾て電解に依り作られた Mn は形を變へることが可能であると云はれた。これは精製と變形可能とが密接な関係をもつことを意味する。此實驗に依て僅かの不純物が Mn を脆弱にして居ることを確めた。

著者は Mn を 1kg とりそれを眞空蒸溜に附した。坩堝及びコンデンサーはシスターゼのアルミナを用ひた。石英は避けた方が無難である。蒸溜操作は極はめて注意を爲す必要がある。得られた Mn の純度は 99.95% 以上である。蒸溜は 2 回繰り返すが 2 回目は 0.001mm 以下の眞空でなければならぬ。斯くして得られた Mn は 1,150°C で熔融する故、従來の測定に依れば未だ γ 或は δ 形として存在する温度である。不純物を除去することに依て融點を下けたのである。之が展延性をもつことは次の様にして證明される。Mn を 1,175°C に熱して水中で急冷すれば音を發してバラバラとなるが、其の破片を見るに全く破口が見出されぬ。又注目すべき現象は彎曲した Mn の金屬片は 750°C 附近で伸びて眞直ぐになる。即ち純粋度の高い Mn であれば β 形で既に變形の可能なることが認められる。1,175°C に熱した Mn を空中で徐々に冷却すれば、音を發しつつ壊れる。これは β 形から α 形に移る時に容積の増加があるためである。従て加工の可能な Mn を常溫で得るためには γ 或は δ

形を常溫で準安定の状態を得る必要がある。高熱せる Mn を急冷しても此の状態は得られるけれども、それでは金屬材料たり得ぬ。著者は此の状態に對する安定劑として Cu, Fe, Ni 或は Co を少量加へて成功を見た。なほ Zn Be Cr Al Sn Si 等も同一役割を果し得ることを認めた。(Y)

燒結せる Co-Ni 合金の製法に關して (Cassirer S. Báno and Hedvall J. A.: Z. f. Metallk. 31 (1939) 12)

固體に於ける反應の問題と關聯して粉末から作られた合金の加熱時に於ける收縮及び再結晶の状態がどの程度出發物質(粉末酸化物)の始めの取扱ひ方に依存するかを研究する。出發物質としての金屬酸化物は先づ粉末となして適當な温度で水素氣流中で還元する。Co-Ni 合金が斯かる研究に適して居る事が知られて居る。之は CoO 及び NiO は Co 及び Ni と同様に完全な固溶體を作ることに依る。

Co-Ni 合金は 2 種の方法に依て作られる。A. CoO-NiO 固溶體から作る場合。B. CoO 及び NiO の混合物から作る場合。A の場合には Ni 及び Co の炭酸鹽を 1:1 に混合し 500°C に熱す。次いで KCl を加へて 1,000°C に 1 時間保つ。融成物は水に溶かし KCl を除き、粉末狀の殘滓は 100°C で空氣中で注意深く乾かす。得られた粉末は 6,400 メツシュの篩にかける。粉末 6.5g を 2,000 kg/cm² の壓力を加へて錠劑となす。B の場合には CoO 及び NiO を良く混合し、完全に均一な兩者の混合物を作る。而して A と同様の錠劑を作る。此錠劑の還元は 500°C で 7 時間水素氣流中で行ふ。還元反應の終末は CaCl₂ 管の目方の増加のなき時を以てし、又錠劑の目方の減少が理論値に達することも調べる。

斯くして得られた合金につきて熱した場合に A 及び B で收縮並びにグレインの生長の状態の差異を顯微鏡で觀察する。(Y)

青銅の水壓洩れ防止としての熱處理 (Fleek, H. and Bunch, T.C. Honolulu, T.H. Trans. Am. Fdymen's. Ass'n, 1939, March, 587)

砲金を水壓試験すると時々水洩れを生ずる事がある。この原因は顯微鏡的に見て、結晶粒間龜裂、鑄物の際の窠等に基因するものである。著者は (a) Cu 86.4%, Sn 10.5%, Zn 2.39%, Ni 0.59%, Pb 0.07% 及び (b) Cu 85.2%, Sn 10.6%, Zn 3.4%, Ni 0.68%, Pb 0.08% の 2 種砲金の水洩れしたものを 700~1,600°F の温度で、品物の厚み 1" につき 2 hr その温度に保持し、爐冷して、水壓試験並びに顯微鏡組織、硬度を測定し、水洩れする時の防止法として最良燒鈍温度を決定した。

先づ顯微鏡組織を見ると鑄造の儘では α 素地に $\alpha + \delta$ 共析晶が存在するが、900°F で燒鈍したものは (b) は δ が α 化し始め、1,100°F で (a) の δ が α 化する。之れ以上温度が上昇すると漸次 δ が消失し 1,400~1,600°F では結晶粒の成長は見られないが、結晶粒間が多少大きくなって居る様に見える。

而して實際に於て、1,300~1,400°F が水壓試験の水洩れを減ずる温度である。斯る現象に對して Jenkins は燒鈍によつて素地の容積が δ を吸収するために膨脹する爲といふ意見を述べて居り Rawdon は、燒鈍した材料は、樹枝晶の存在するものより長いと云て居り、更に後は上記の事實はもし金屬が完全に均一であるならば、擴散によつて相互の移動が起らねばならぬ事を意味すると云て居る。

上記の如く適當な燒鈍によつて水壓試験を向上せしむる故歟め、機械加工をやる前に、この處理法を行へば。時間及び値に於て相當の利益を掲げる事になり、筆者の工場に於ては 1,325°F を目標とし 1" につき 2 hr の時間を要して居る。(高瀬)