

1,137°C に於ける鐵の化學變態(假稱  $A_N$  點)に就て

(日本鐵鋼協會第 25 回講演大會講演, 昭 16. 4. 3)

早 矢 仕 功\*

ON A CHEMICAL TRANSFORMATION OF IRON AT  
1,137°C (TENTATIVELY CALLED " $A_N$ " POINT)

Isao Hayashi

SYNOPSIS:—The solubility of carbon into  $\gamma$ -iron was investigated in high vacuum, and an abrupt increase of solubility between 1,130° and 1,140° was discovered. It was presumed that the transformation of iron corresponds to the transformation due to the nitrogen absorption. (Cf. Tetu to Hagane, Vol. 26, 1940, p. 101). In the present experiment, the correct temperature of the new transformation was determined to be  $1,137 \pm 4^\circ\text{C}$  and named " $A_N$ " point.

## 目 次

- I. 緒 言
- II.  $\gamma$  鐵の炭素溶解度曲線に就て
- III.  $10^{-6}\text{mm Hg}$  程度の高度真空中に於ける鐵の炭素溶解度に就て
- IV.  $10^{-3}\text{mm Hg}$  程度及びそれ以下の真空中に於ける鐵の炭素溶解度に就て
- V. 實驗結果の考察
- VI.  $A_N$  變態の非可逆性に就て
- VII. 結 論

## I. 緒 言

曩に高温度に於ける鐵の窒素吸着並に吸収に関する研究<sup>1)</sup>に依つて、鐵は 1,100° と 1,150° との間に於て化學親和力に関する變態を有することを發見した。尙最近その研究を補足した<sup>2)</sup>。

然しこの變態を認知する方法は極めて特殊にして複雑なるを以て更に一般的の簡單なる方法に依つてこれを確認したき希望と合せて變態温度の精密なる決定をなさんとして行つたものが本論文の實驗である。

かゝる目的の下に真空中に於ける炭素の鐵に對する溶解度を精密なる方法に依て實驗し  $\gamma$  鐵に對する炭素の溶解度曲線が著者の得たる窒素の溶解度曲線と殆ど一致する事を認め且その變態温度が  $1,137 \pm 4^\circ\text{C}$  なることを確めた。

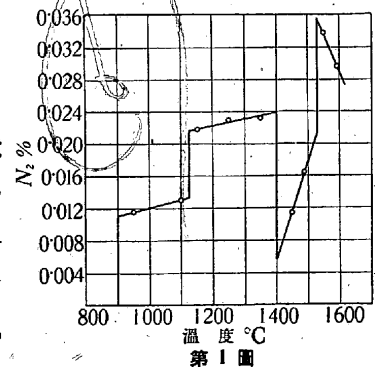
かくしてこの變態の存在が愈々確實となつたので、著者

はこの變態を假に  $A_N$  變態と名付けることとした。この變態が純鐵に對する窒素の吸収の研究に依つて創めて認知せられたるが故に窒素の元素記號  $N$  を採つて斯様に名付けた次第である。

II.  $\gamma$  鐵の炭素溶解度曲線に就て

純鐵を 1 atm の分子窒素中に加熱せる際に於ける、温度と  $N_2$  吸収量との關係に就き著者の得たる實驗結果は第 1 圖に示す如くである。

然し純鐵をアンモニヤガス中に加熱せる場合に於ける鐵の  $N_2$  吸収の狀況はこれと全く異りその代表的なものは E. Lehrer<sup>3)</sup>の狀態圖であつてこれは第 2 圖に示すものである。



第 1 圖

第 1 圖及び第 2 圖は同じく各温度に於ける鐵と窒素との間の平衡關係を表はしたものであるに拘らず全くその形態を異にしてゐる。この相違の生ずる原因に對しては普通次の如く説明されてゐる。アンモニヤを用ひた場合は發生機の窒素を生ずるが分子窒素を用ひた場合はさうでなく、兩者に於て窒素の吸収速度に著しい相違がある爲であると云つてゐる。

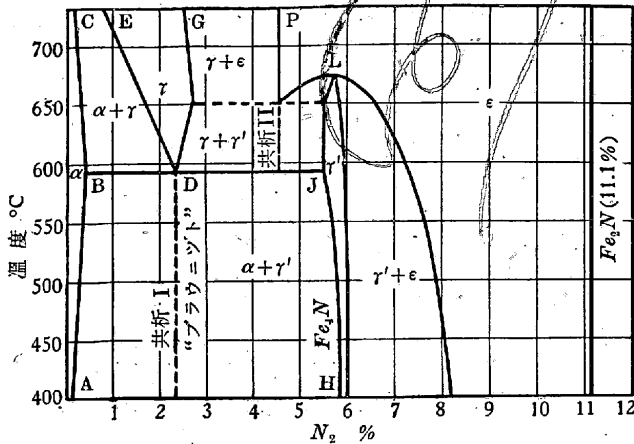
然しアンモニヤを用ひた場合に發生機の窒素が生ずれば當然同時に發生機の水素も生ずべきであつて、窒素の吸収

\* 海軍技術研究所

1) 早矢仕: 鐵と鋼 26 (1940) 101

2) 早矢仕: 鐵と鋼 26 (1940) 884.

3) E. Lehrer: Zeits. Elektrochemie 36 (1930) 383; 37 (1930) 460.



第 2 圖

が行はれると同時に水素の多量の吸収が行はれると考へねばならないから、第 2 圖に得られた状態圖は純粹の Fe-N<sub>2</sub> 系であるとは云へない<sup>4)</sup>。

かくの如き考察から分子窒素中で純鐵を加熱する場合に 500°C 附近にては殆ど窒素の吸収を起さないが、アンモニヤを用ひればこのやうな比較的低温で容易に窒素の著しき吸収が行はれる原因を、著者はアンモニヤの分解に依つて生ずべき發生機の水素の作用に依るものとした。

翻つて鐵に對する炭素の溶解の從來の實驗結果に就いて考察するに G. Charpy<sup>5)</sup>, L. Grenet<sup>6)</sup>, C. Benedicks<sup>7)</sup>, E. Heyn<sup>8)</sup>, R. Ruer<sup>9)</sup>, N. Gutowsky<sup>10)</sup>, 眞殿氏<sup>11)</sup> 等の人は、黒鉛を含む鑄鐵を各温度に加熱、急冷してオーステナイト中に溶解せる炭素量を化學分析に依つて測定するか、或は固態滲炭剤に依る滲炭法に依つて各温度に於ける炭素の溶解度を求めた。

その結果の一例を挙げれば第 1 表の如くであつて E. Söhnchen 及び E. Piwowarsky<sup>12)</sup> はそれ等の結果を總括して第 3 圖の如く圖示した。

第 1 表

温度 °C	1,000	1,085	1,115	1,120	1,135	1,150
% C	1.381	1.592	1.651	1.704	1.713	2.780
		1.607				2.536

N. Gutowsky, 1,909

<sup>4)</sup> 窒化せる鐵中の水素分析は普通の真空抽出法では不可能であつて特別な分析方法を考案せねばならないので未だ行はれてゐない。

<sup>5)</sup> Charpy, G.: Comptes rendus, **141** (1905) 948

<sup>6)</sup> Grenet, L.: Bull. Soc. d'Enc. **102** (1902) 398

<sup>7)</sup> Benedicks, C.: Metallurgie **3** (1906) 393; **5** (1908) 41

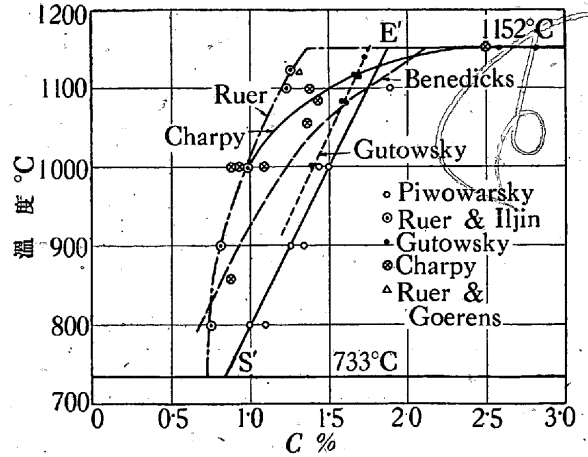
<sup>8)</sup> Heyn, E.: Z. Elektrochem. **10** (1904) 491

<sup>9)</sup> Ruer, R.: Metallographie in elementarer Darstellung 1907 S. 214

<sup>10)</sup> Gutowsky, N.: Metallurgie **6** (1909) 739

<sup>11)</sup> 眞殿統: 鐵と鋼 **24** (1938) 432

<sup>12)</sup> Söhnchen, E.u.E. Piwowarsky: Archiv Eisenh. **2** (1931)



第 3 圖

かくの如く  $\gamma$  鐵の炭素溶解度を求める實驗には普通 2 種類の方法がある。この中固態滲炭剤を用ひる場合の滲炭機構に就ては從來多くの研究に依り種々學説が發表されてゐて仲々六ヶ敷い問題であるが、固態滲炭剤の炭素は直接鐵中に溶解するのでなく雰圍氣中の酸素に依つて一度 CO ガスとなる必要があると云ふ點だけは凡て一致してゐるやうである。

又黒鉛を含む鑄鐵を各温度に加熱後急冷してオーステナイト中に溶解せる炭素を測定する方法は、外見上黒鉛の  $\gamma$  鐵に對する直接の溶解度を求むる方法の如くであるが、著者は引續き行つた實驗に依り、實際は外氣が黒鉛とオーステナイトとの間に滲入し、其處に CO ガスを生じ、この CO ガスの作用に依つて<sup>14)</sup> 炭素の溶解が行はれるものであることを確めた。(これに就いての詳細は別に報告する豫定である。)

結局從來の  $\gamma$  鐵の炭素溶解度に関する實驗結果は凡て CO ガス中に純鐵を加熱した場合の炭素溶解度を示すものである。

最近 Smithells 及び Ransley<sup>13)</sup> はニツケル中に於ける CO の擴散に就て實驗し、CO は C と O とに解離して、夫々その相互關係に依つて擴散するものなることを見出した。この重大なる發見は巧妙なる實驗方法に依ることとは勿論であるが試料としてニツケルを用ひたことがその成功の主因であつて、Fe と CO との關係に就きてはかくの如く簡単に結論を導くことは種々實驗上の困難があつて不可能である。しかし恐らく Fe を CO 中にて加熱する際にも CO は C と O とに解離して Fe 中を O が C と相關係

<sup>13)</sup> Smithells and Ransley: Proc. Roy. Soc. **155** (1936) 195

<sup>14)</sup> 勿論 CO<sub>2</sub> も同時に生ずるが滲炭は主として CO の作用に依るものである。

して擴散することがこのニツケルに依る實驗結果より類推せられる。

即ち CO 中にて Fe を加熱すれば炭素の溶解と相伴つて酸素が Fe 中に溶解し、その酸素は炭素の溶解に大なる關係を有する筈である。これはアンモニア中にて鐵を加熱する場合水素の溶解が窒素の溶解に必要缺くべからざるものであるとの推論と同様である。

従つて完全なる真空中にて Fe と C とを接觸せしめれば普通の  $\gamma$  鐵の炭素溶解曲線と全く形態を異にせるものが得られるであらう。而して窒素と炭素との原子の性質の類似性より判斷して、その場合の  $\gamma$  鐵の炭素溶解度曲線は分子窒素中に鐵を加熱した場合と同様の形態即ち第1圖の如くになつて、この方法に依つても亦著者の所謂  $A_N$  變態の存在を確め得られる筈であると推論した。

以上が高度真空中にて炭素と鐵との接觸せしめ高温に於ける鐵に對する炭素の溶解度を測定せんとした動機である。

### III. $10^{-6}$ mm Hg 程度の高度真空中に於ける鐵の炭素溶解度に就て

真空中にて純鐵と炭素とを接觸せしめても酸化炭素ガス中に於ける場合と同様に炭素の溶解の行はれることに就ては既に F. Weyl<sup>15)</sup> の報告する所であつて從來の Fe-C 平衡圖が全く酸素の存在せざる場合にも成立つ證據とされてゐる。

然し一方真空中では滲炭が全く行はれないものであるとの文獻もある<sup>16)</sup>。

こゝに於て著者は高度の真空を得んとして凡ゆる注意を拂つて實驗を行ひ  $10^{-6}$  mm Hg 程度の真空を得ることに成功し、 $A_N$  點確立の目的を達成すると共に併せて真空度の變化に依つて炭素溶解度に如何なる變化を生ずるかに就き實驗を行ひ、從來の真空中に於ける實驗結果に依つて來る所を闡明した。以下著者の行ひたる實驗に就て述べる。

#### 1 實驗試料

i) 純鐵小丸棒 一本の徑 20 mm のアルムコ鐵丸棒を鍛鍊して徑 10 mm に引き延し、それより徑 4 mm 長 30 mm の寸法正確なる試料を 60 本製作し、大なる純鐵ポートに入れ 3 cc/s の水素氣流中にて 1,050~1,100° に 50 h 加熱して純化した。その化學成分は第2表の如くである。

第 2 表

C	Si	Mn	P	S
0.006	tr.	0.03	0.007	0.027

ii) 炭素 Kahlbaum 社製の砂糖炭であつてその不純物は第3表の如くである。

第 3 表

SiO <sub>2</sub> 及び砂%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO%	MgO%	S%
0.305	0.010	0.045	0.013	0.003	0.0103

第3表にて SiO<sub>2</sub> 及び砂とあるは灼熱殘渣中に 40 メツシ位の大きな SiO<sub>2</sub> の灰白色粒子を含むことを示すものである。使用せる砂糖炭中にはかくの如き大きな SiO<sub>2</sub> の粒子が混在してゐるが、これは砂糖炭を灼熱してその殘渣中に始めて見出されるものでこれを取除く方法がなかつた。然しこの砂は砂糖炭中にまばらに點在するのみであるから實驗値に殆ど影響なきものと考へた。尙この砂糖炭中の硫黄分は普通の炭素中の硫黄分に比して極めて僅少なことは次の第4表<sup>17)</sup>に示す如くであつて、これは本實驗の成功の主なる原因の一つであると考へる。

第 4 表

炭素種類	油煙	精製木炭	木炭	黒煙	クリップトル	自家製砂糖炭	精製コークス粉末	コーク
S%	0.005	0.003	0.013	0.016	0.04	0.03	0.23-0.37	0.51
		-0.007	-0.036	-0.71	-0.05			-1.19

かくの如き購入の儘の砂糖炭に對し、使用前に下記の處理を施した。

即ちこれを一端は熔封し他端はガラス蓋を附したる内徑 15 mm 外徑 19 mm 長さ 350 mm の磁製管中に約 15 g 入れ直徑 14 mm 長さ約 70 mm の黒鉛丸棒にてその上を押へ、ガラス蓋をはめ込みデコチンスキーセメントにて氣密にし真空装置に取付け、白金ロヂウム抵抗線爐を用ひて真空中にて最初 800° に 1 h、引續き 1,250°C にて 30 min 加熱して殆ど完全に脱ガスを行つた。(ガイスレル管に螢光を僅かに認むる程度)。かくすれば脱ガスと同時に著者の行つた滲炭温度の最高たる 1,180°迄の温度に於ては砂糖炭中の酸化物と砂糖炭との反應に依つて發生するガスの源を完全に除去することが出來、兼ねて脱硫も可成り行はれて

<sup>17)</sup> 當所齋藤豊三博士の實驗に依るものであつて油煙は最も S 量が少ないが蠟燭の燭より得たもので多量に得ることは甚だ困難である。木炭を精製するには硝酸にて煮沸せる後水にて稀釋濾過し弗化水素酸にて蒸發し更に鹽酸を加へて煮沸濾過洗滌後乾燥する。この操作を 4-5 回繰返す。自家製砂糖炭は氷砂糖を空氣中にて 300°C に加熱炭化せしめて製する。これに依つて硫黄分の少い炭素を相當多量に製造することが仲々困難なことが分る。

<sup>15)</sup> Weyl, F.: Mitt. Eisenhüttenmännchen Instit Königl. Hochschl. Aachen, 4 (1911) 160

<sup>16)</sup> 眞殿 統: 鐵と鋼, 24 (1938) 432

0.006% 以下になる。然る後温度を  $800^\circ$  に降下し爐をづらして空冷し、真空中に一晝夜存置した後内容を取り出し、直に 40 メツンの篩にて篩ひその目を通過したものをよく混合し Rough Balance にて 6g を秤量して使用した。

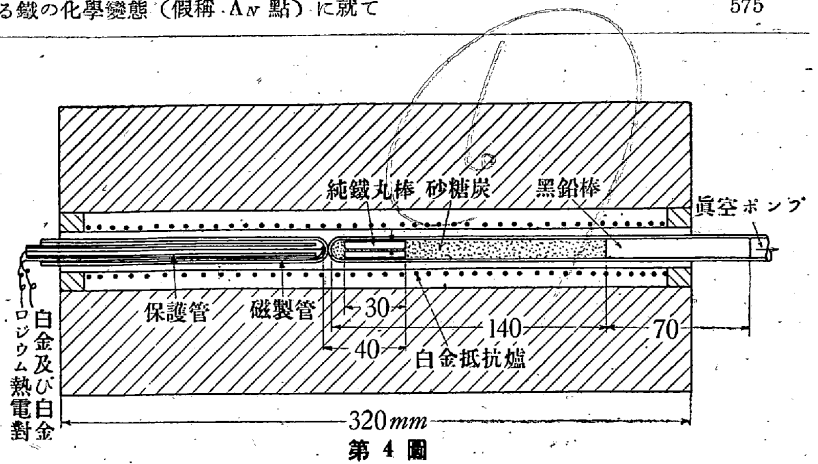
## 2 實驗方法

上述の純鐵丸棒を砂糖炭中に埋め、高度の真空中にてこれを各温度に所定の時間加熱後急冷せしめ、炭素の溶解量は第 1 に試料の重量の増加、第 2 に化學分析に依る炭素定量、第 3 に顯微鏡組織を観察することに依つて測定した。

この操作は一見簡單のやうであるが、事實は種々注意すべき要點を含むものである。豫備實驗に依つて見出された注意事項の二三を次に列挙する。

a). 砂糖炭と試料の接觸を實驗毎に一様ならしめること  
この目的の爲に一端熔封せる内徑 10mm 外徑 15mm 長さ 350mm の磁製管の底に先づ厚さ約 4mm だけ砂糖炭を入れ、その上に上記の純鐵小丸棒 3 本を揃へて落下せしめ、磁製管の入口から覗きながらその 3 本の間に少しづつ砂糖炭を落とし、細い棒を開口より入れて 3 本の間隙を一様ならしめると共に、その間に砂糖炭を充分に填めた後、残りの砂糖炭を全部その上に落とし、机上に立て徑 9.5mm の一端平面の鐵の丸棒を入れてその砂糖炭を  $15.54 \text{ kg/cm}^2$  の壓力で壓縮した。尙その上に徑 9.5mm 長さ 70mm のアチソン黒鉛丸棒を落し込んだ。かくの如くして試料の填充を終つて磁製管を  $10^\circ$  の傾斜を與へて真空装置に取付ける。磁製管中に於ける純鐵小丸棒と砂糖炭との位置及び温度測定用の白金ロヂウム熱電對の位置を圖示すれば第 4 圖の如くである<sup>18)</sup>。

b) 加熱時間に就て 純鐵を炭素中に埋め、ある一定温度に於ける  $C$  の溶解速度及び飽和量を求めることを真空中で行ふにはその實驗方法に 2 種類ある。第 1 は先づある短い時間加熱して  $C$  溶解量を測定し、次にそれより長い時間加熱してその場合の  $C$  溶解量を測定する。かくの如き操作を繰返し、加熱時間と溶解量との關係を示す曲線を求め、その曲線からその温度に於ける飽和量を求める方法、第 2 は加熱時間を一定にする方法であつて、ある一定の加熱時間で  $C$  を溶解せしめ重量の増加を記録し更に同じ試



第 4 圖

料を用ひて同様の實驗を行ひ再び重量の増加を測定する。かくの如き操作を繰返し、加熱回数と重量の増加との關係を示す曲線を書き、その曲線に依つて重量の増加の極度に達したものに就て  $C$  溶解量を測定することに依つてその温度の飽和量を求める方法である。

この第 1 の方法は第 2 の方法に比して丁寧な方法のやうに考へられるが實際に試みるとこの方法では眞の飽和量を求めることが出来ないことが分つた。その理由は次の諸點であつてこれ等が真空中に於ける滲炭の實驗に困難を生ぜしめる因子である。

イ) 加熱時間餘りに長きに互れば滲炭に伴ひて鐵と炭素との接觸が悪くなること。

ロ) 加熱時間餘りに長きに互れば鐵中の不純物恐らく主として硫黄が放出せられ、その硫黄が接觸面の炭素に吸着せられ滲炭能力を著しく阻害すること。

ハ) これ等の原因より加熱時間餘りに長きに互れば、長時間の加熱に依つて却つて短時間の加熱の場合に比して炭素溶解量の減少を來すことがある。

ニ) 上述する所は長き加熱に依つて却つて眞の溶解量より小なる結果を得る場合であるが、加熱時間餘りに長きに互れば途中で真空ポンプの工合悪くなる場合が往々あつてかかる場合には第 IV 章に後述する如く直ちに急速且多量に  $C$  を溶解し尙第 VI 章に明かな如く  $C$  の溶解現象は非可逆的であるから假令間もなく真空ポンプの働きが良好になつても眞の炭素溶解量より大なる値を示すものである。

以上の事項が豫備實驗の結果明瞭となつたので、著者は第 2 の方法を採用することとし種々の方面より考察し、適當なる 1 回の加熱時間として 10 min を選んだ。然し  $1,100^\circ$  及び  $1,130^\circ$  に於ては 10 min の加熱を繰返し、殆ど飽和量に達した後、念の爲 60 min 及び 120 min の加熱を行つた。

## 3 實驗操作

上述の如くにして磁製管中に純鐵丸棒と砂糖炭を詰めた

<sup>18)</sup> 第 4 圖に示した白金ロヂウム線抵抗爐は圖の熱電對の熱接點より試料の方向へ 50mm の間は  $1,180^\circ\text{C}$  迄その温度差等であつた。

後、その磁製管を窒素吸収の實驗に用いた真空装置（鐵と鋼 26 (1940) 104) の d 部に取付け、デコチンスキーセメントにて氣密にし純鐵丸棒の部分が丁度中央に来るやうに白金ロヂウム抵抗線爐中に挿し込み、熱電對を爐の管の他端からその熱接點が試料に出来る限り接近するやうに挿し込む。

然る後真空ポンプを働かしめガイスレル管に全く螢光を認めざる程度 ( $10^{-6}$  mm Hg 程度) の真空度に達するに及んで爐の温度を上昇させる。既に述べた如き方法で完全に脱ガスを行つた砂糖炭を用ひても、それを純鐵丸棒と共に磁

製管に填充し次に内部を真空にする迄に空氣及び水分を可成り吸着するものであつて、温度の上昇と共に真空度低下し、 $800^{\circ}$  位にて  $10^{-3}$  mm Hg 程度になる。その  $800^{\circ}$  C で  $10\sim 15$  mn 保持すれば再び  $10^{-6}$  mm Hg 程度になるが、直に温度を更に上昇することなくその儘 1 h 保持した後温度を上昇せしめる。このやうにすれば所定の温度に到達する迄真空度は低下しない。所定の温度に到達後 10 mn 保持して直ちに爐をづらして急冷し、一晝夜その儘高度の真空中に保存した後、空氣を入れ試料を取出して秤量する。出来る限り手早く重量の増加を記録した後直ちにその試料を

第 5 表

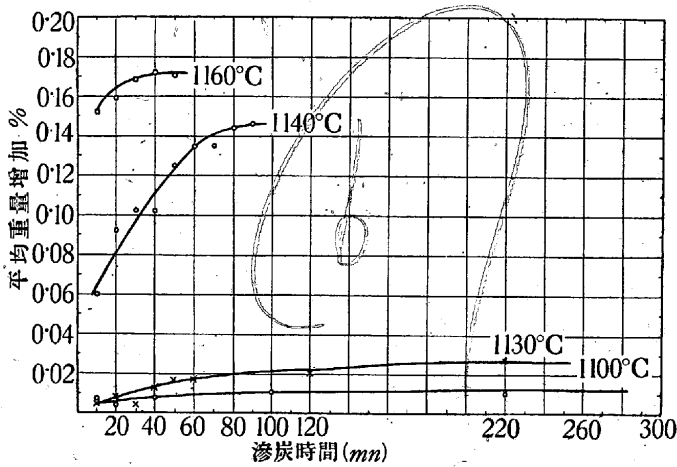
滲炭温度 °C	試料番號	滲炭前	第 1 回	重量	平均	第 2 回	重量	平均	第 3 回	重量	平均	第 4 回	重量	平均	第 5 回	重量	平均
		重 量	回	增加	增加	回	增加	增加	回	增加	增加	回	增加	增加	回	增加	增加
		g	g	%	%	g	%	%	g	%	%	g	%	%	g	%	%
1,100	I	2.8784	2.8788	0.0139		2.8786	0.0069		2.8785	0.0035		2.8787	0.0104		2.8789	0.0174	
	II	2.8979	2.8980	0.0034	0.0069	2.8979	0.0000	0.0034	2.8979	0.0000	0.0034	2.8980	0.0034	0.0069	2.8981	0.0069	0.0104
	III	2.9263	2.9264	0.0034		2.9264	0.0034		2.9264	0.0034		2.9265	0.0068		2.9265	0.0068	
1,130	I	2.8818	2.8819	0.0035		2.8820	0.0069		2.8818	0.0000		2.8822	0.0139		2.8823	0.0174	
	II	2.9508	2.9510	0.0068	0.0057	2.9511	0.0102	0.0091	2.9509	0.0034	0.0034	2.9512	0.0136	0.0137	2.9513	0.0169	0.0171
	III	2.9344	2.9346	0.0068		2.9347	0.0102		2.9345	0.0034		2.9348	0.0136		2.9349	0.0170	
1,140	I	2.9100	2.9114	0.0481		2.9124	0.0825		2.9129	0.0997		2.9129	0.0997		2.9135	0.1203	
	II	2.9272	2.9290	0.0615	0.0606	2.9299	0.0922	0.0925	2.9300	0.0957	0.1018	2.9300	0.0957	0.1018	2.9305	0.1127	0.1246
	III	2.9142	2.9163	0.0721		2.9172	0.1029		2.9177	0.1201		2.9177	0.1201		2.9183	0.1407	
1,160	I	2.8838	2.8860	0.1456		2.8883	0.1560		2.8886	0.1664		2.8888	0.1734		2.8887	0.1699	
	II	2.9299	2.9348	0.1672	0.1527	2.9349	0.1707	0.1596	2.9352	0.1809	0.1687	2.9352	0.1809	0.1721	2.9352	0.1809	0.1709
	III	2.9623	2.9666	0.1452		2.9668	0.1519		2.9670	0.1587		2.9671	0.1620		2.9671	0.1620	
滲炭温度 °C	試料番號	滲炭前	第 6 回	重量	平均	第 7 回	重量	平均	第 8 回	重量	平均	第 9 回	重量	平均			
		重 量	回	增加	增加	回	增加	增加	回	增加	增加	增加	增加	增加	增加		
		g	g	%	%	g	%	%	g	%	%	g	%	%			
1,100	I	2.8784	2.8789	0.0174		2.8791	0.0243		—	—		—	—				
	II	2.8979	2.8981	0.0069	0.0104	2.8983	0.0138	0.0161	—	—	—	—	—				
	III	2.9263	2.9265	0.0068		2.9266	0.0102		—	—		—	—				
1,130	I	2.8818	2.8823	0.0174		2.8824	0.0208		2.8826	0.0278		—	—				
	II	2.9508	2.9513	0.0169	0.0171	2.9514	0.0203	0.0205	2.9515	0.0237	0.0274	—	—				
	III	2.9344	2.9349	0.0170		2.9350	0.0204		2.9353	0.0307		—	—				
1,140	I	2.9100	2.9138	0.1306		2.9138	0.1306		2.9142	0.1443		2.9143	0.1477				
	II	2.9272	2.9307	0.1196	0.1337	2.9307	0.1196	0.1326	2.9312	0.1366	0.1439	2.9313	0.1401	0.1462			
	III	2.9142	2.9186	0.1510		2.9185	0.1476		2.9186	0.1509		2.9186	0.1509				
1,160	I	2.8838	—	—		—	—		—	—		—	—				
	II	2.9299	—	—		—	—		—	—		—	—				
	III	2.9623	—	—		—	—		—	—		—	—				

備考： 滲炭温度 1,100°C 第 1 回乃至第 4 回各 10 mn, 第 5 回 60 mn, 第 6 回 120 mn, 第 7 回 60 mn  
 1,130°C 第 1 回乃至第 6 回各 10 mn, 第 7 回 60 mn, 第 8 回 120 mn  
 1,140°C 第 1 回乃至第 9 回各 10 mn  
 1,160°C 第 1 回乃至第 5 回各 10 mn

同じ砂糖炭の良く混合し直したものの中に上記の如く埋めこの實驗を繰返す。

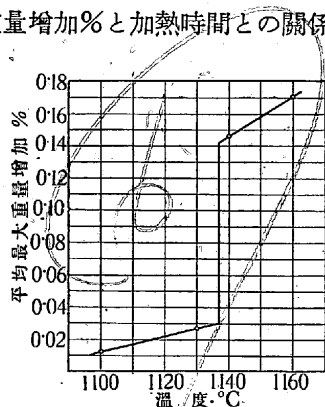
4. 實驗結果

1. 1,100° より 1,160° 迄の結果 この温度範囲にあつては加熱滲炭後磁製管中より取出した試料は凡てその外貌に全然黒味を帯びた所なく、水素氣流中で還元した儘の如く灰白色に輝けるものである。實驗は 1,100°, 1,130°, 1,140° 及び 1,160° に於て行つた<sup>19)</sup>。第5表はこれ等の温度に就きての實驗結果を總括したものであつて、試料番號の欄に I, II, III とあるのは磁製管中に同時に入れた 3



第5圖 各温度に於ける滲炭時間と重量増加との關係

本の純鐵丸棒の各々に番號の目標を附して置いたのである。この表中の毎回の平均重量増加%と加熱時間との關係を圖示したものが第5圖であつて、この第5圖より各温度に於ける平均最大重量増加%を求めて温度との關係を圖示したものが第6圖である。



第6圖 加熱温度と平均最大重量増加との關係

尙各温度にて同時に滲炭せる3本の試料中重量増加の最も多いものを選んで炭素の分析を行ひ、その次に重量増加の多いものに就て顯微鏡組織を檢した。その3本の試料中で各温度に於ける炭素の最大溶解量は第6表の如くである。

尙その炭素量分析に供した試料の各温度に於ける最大重量増加%は第7表の如くであつて重量増加は炭素溶解量よ

滲炭温度°C	1,100	1,130	1,140	1,160
C %	0.026	0.049	0.156	0.195

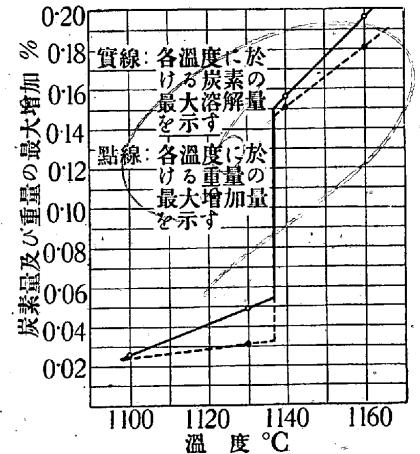
滲炭温度°C	1,100	1,130	1,140	1,160
最大重量増加 %	0.0243	0.0307	0.1509	0.1809

りも 0.0017~0.0183% 少い。

これは純鐵を始め真空中に後に純粹の窒素中に高温度に加熱する時必ず重量の減少を來すこと(鐵と鋼 26 (1940) 121) と對照して考へるならば第2表の如き成分の純鐵丸棒を真空中で高温に加熱する爲硫黄等の不純分及び微量の鐵が蒸發することに依るものであると想像される。

依て從來の滲炭の實驗に往々見られる如く炭素の溶解度を單に試料の重量の増加より測定することは嚴密な意味から云へば正しくない。

次の第7圖はこの關係を圖示したものである。顯微鏡組織は寫眞 No. 1~No.



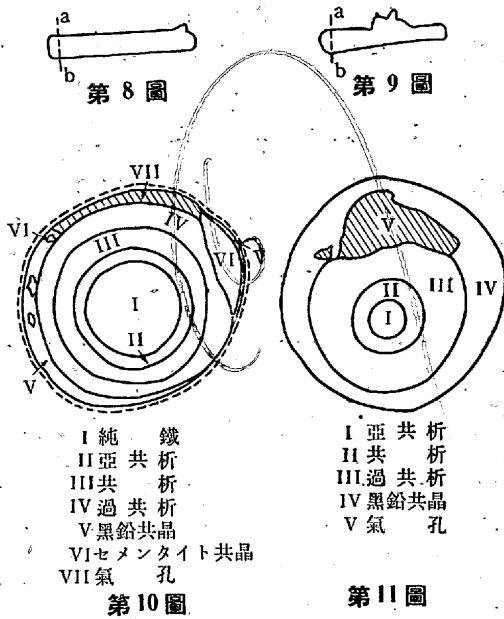
第7圖

4 (凡てピクリン酸にて腐蝕)に示す如くであり、黒き部分はパーライトにして白き地はフェライトである。尙試料の横断面は内外全く一樣のかくの如き組織であつて第5圖の曲線からばかりでなくこれ等の試料が炭素の飽和量に達したものであることが分つた。而して 1,130° と 1,140° との間に炭素溶解量の急激なる増加があることは第5表或は第5~7圖の結果からばかりでなく顯微鏡組織の上からも明かとなつた。即ちかくの如くして著者の所謂 A<sub>N</sub> 變態の確證を得た次第である。

2. 1,170° 及び 1,180° に於ける實驗 1,170° に於て前同様の實驗を行ふとき、一度 10mn 加熱すれば外貌が黒色を呈し、第8圖の如き形状となり明かに表面が熔融したことを示してゐる。その ab 部の断面を研磨し、ピクリン酸にて腐蝕し肉眼及び顯微鏡で觀察すると第10圖の如くであつて寫眞 No. 5 は表面に近く黒鉛共晶及びレデブライトよりなる層がありその内方に遊離セメントタイト及びパーライトの地域が続いてゐることを示す。

尙この断面に於ける各相は第10圖に示す如くで VI の

<sup>19)</sup> 豫備實驗に於て 1,100° より 1,150° 迄 10° 置きに滲炭實驗を繰返し、1,130° と 1,140° との間に確に炭素溶解度の急激なる變化を認めたので、1,100° と 1,130° との間の實驗は略したのである。



位置はセメントイト共晶でありその外層が薄い黒鉛共晶で蔽はれてゐることが少し顯微鏡の倍率を大きくすれば分る(寫眞 No. 6). 中央部は原材の儘で純鐵である(寫眞 No. 7). 表面の點線は砂糖炭中に 1,170° に 10mm 加熱すれば表面が熔融して少しく砂糖炭粉末中に熔け込むことを示す. 1,180° に於て 10mm づゝ 2 回滲炭を行へば試料の外貌は矢張り黑色を呈し、第 9 圖の如き形狀となる.

その a, b 部の断面の觀察の結果は第 11 圖の如くであつて、表面より約 0.6mm の範圍は一樣に黒鉛共晶、それに續いて過共析組織、共析組織、亞共析組織が劃然としてゐる. その黒鉛共晶の部分は寫眞 No. 8 に、中央部の亞共析組織の部分は寫眞 No. 9 に示す.

#### IV. 10<sup>-3</sup>mm Hg 程度及びそれ以下の眞空中に於ける鐵の炭素溶解度に就て

前章の實驗は鋼鐵式 4 段式の水銀擴散ポンプ及びロータリーポンプを使用し、前述の如き綿密な注意の下に實驗を行つて 10<sup>-6</sup>mm Hg 程度の眞空を得たが、著者の不注意に依つて空氣の吸着せる砂糖炭を少量水銀擴散ポンプ中に滲入せしめた爲に前章と同様の實驗を行つても所定の溫度に於て、暗室中で僅かにガイスレル管に螢光を認むる程度以上に眞空を高度ならしめることが出来ない場合があつた.

そのやうな狀況にて(即ち恐らくこの際の眞空度は 10<sup>-3</sup>又は 10<sup>-4</sup>mm Hg 程度であるが) 1,130°, 1,140° 及び 1,150° にて夫々 10mm づゝ 滲炭を行つたところ、この際は磁製管中に 1 本づゝの純鐵丸棒を入れたのであるが、その各々の表面は黑色を呈し、1,150° のものは前章に於け

る 1,170° の實驗結果と殆ど同様に表面が熔融してゐた. 1,130° 及び 1,140° の試料は表面に炭素の沈澱があつたが充分にそれを拭いて重量を測定した所次の第 8 表に掲げたやうな結果になり滲炭量は前章の實驗に比して著しく大となり且 1,130° と 1,140° との間に前章に見られた如き飛躍的の相違なくその断面を顯微鏡にて觀察した所その表面の附近は夫々寫眞 No. 10 及び寫眞 No. 11 の如くであつて表面より内部へ約 0.4mm は遊離セメント及びパーライト、約 0.2mm はパーライト、中央部は亞共析組織をなしてゐる. この過共析組織の部分は夫々 C 約 1.5% であつて、この兩者の顯微鏡組織よりも本實驗に依つては 1,130° と 1,140° との間に何等の飛躍が認められない. 又以上の實驗にて 10<sup>-3</sup>~10<sup>-4</sup>mm Hg 程度の眞空中では従來の γ 鐵に對する C の溶解度曲線と殆ど等しきものが得られることは明瞭であつて前掲の F. Weyl の實驗は多分この程度の眞空度で行はれたものであらう.

滲炭溫度 °C	加熱前重量 g	10mm 滲炭後の重量 g	重量増加 %
1,130	2.9269	2.9380	0.3792
1,140	2.8966	2.9086	0.4143
1,150	2.9133	表面熔融し砂糖炭附着す	—

次は試料の填充後溫度を上昇せしめるまでの操作は前章と同様にして、溫度を上昇せしめる場合に 10<sup>-2</sup>mm Hg 程度の眞空中にて(この場合は水銀擴散ポンプを用ひずロータリーポンプのみ使用した.)溫度を上昇せしめ 1,140° に達したとき少量の空氣を入れて眞空度を 20mm Hg 程度にしその眞空度にて 10mm 保持後空冷し重量を測定する. このやうな實驗を數回繰返した. その結果は第 9 表に示す如くであつて重量の増加全く認められず且断面を顯微鏡にて觀察するも全然滲炭の形跡がなかつた<sup>20)</sup>.

滲炭溫度 °C	滲炭前重量	第 1 回滲炭後	第 2 回滲炭後	第 3 回滲炭後	第 4 回滲炭後	第 5 回滲炭後
1,140	2.8967g	2.8969g	2.8970g	2.8969g	2.8969g	2.8968g

この實驗は前掲眞殿氏等の實驗と一致するものである.

#### V. 實驗結果の考察

以上の實驗結果から純鐵に對する窒素吸収の研究に依つて見出された 1,100° と 1,150° との間に於ける化學親和力に關する變態は 1,130° と 1,140° との間にあることが

<sup>20)</sup> 加熱後磁製管中より取り出した試料の外貌は黒くなく光澤のない灰白色であつた.

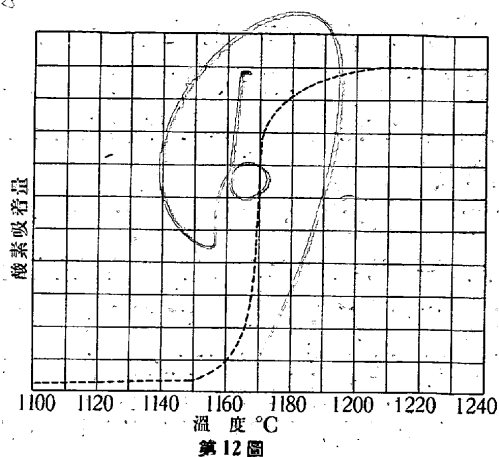
明かとなつた。而して溫度計の讀みの誤差が  $\pm 2^\circ\text{C}$  であつて且この  $C$  の吸収は非可逆的である (第 VI 章参照) から即ち  $1,140^\circ$  で吸収した  $C$  はそれ以下の溫度に降溫せしめても一旦吸収した  $C$  を放出しないことから、この變態溫度を  $1,137 \pm 4^\circ\text{C}$  と決定した。

前章の實驗に依つて鐵に對する  $C$  の溶解度曲線が豫想の如く  $N_2$  の溶解度曲線と大體同様な傾向を有するものであることが分つた。然し窒素の吸収にあつては第 1 圖に示す如く  $A_N$  點の上下に於てその溫度係数が等しきに拘らず  $C$  の場合には何故  $A_N$  點以上の方が以下よりも溫度係数が大であらうか (第 6 圖及び第 7 圖) 又何故  $1,170^\circ$  に達すれば熔融が起るのであらうか (第 8 圖及び第 10 圖)。

著者はこれ等の疑問に對し次の如き考察を行つた。本實驗に於ては試料の純鐵丸棒中の酸素分析は行つてゐないが元來アルムコ鐵は各種鐵鋼中最も酸素含有量のなるものであつてこれを除く目的で著者は  $1,050 \sim 1,100^\circ$  に  $50$   $\mu$  水素氣流中で加熱したがこの處理に依つて充分酸素が除去されたかどうかは疑問である。數年前京都帝國大學工學部に於て行はれた實驗に依ればかゝる處理にては殆ど酸素が除去されないことが知られた<sup>21)</sup>。又寫眞 No. 7 はかゝる試料を砂糖炭中で  $1,170^\circ$  に  $10\text{mm}$  加熱した場合の未だ滲炭せざる試料の中心部であるが、この黒い斑點は恐らく鐵の酸化物である。

この純鐵中の酸素は溫度の上昇と共に次第に試料表面に移行して其處に吸着する。著者はこの吸着酸素原子が  $C$  の溶解を促進させる働きを有するものであるとの考へに到達したのである。その理由は次の如くである。即ち前章の實驗に知られた如く  $10^{-3} \sim 10^{-4}\text{mm Hg}$  の真空中に於ては  $C$  の急激且多量の滲炭を生ずるのであるが、これはこの程度の真空では試料の表面に  $C$  の急激な吸収を起さしむるに丁度充分な程度の酸素吸着層を生ぜしめるためであると考へた<sup>22)</sup>。

尙これ等の事實から著者の用ひた純鐵丸棒を  $10^{-6}\text{mm Hg}$  程度の真空中で加熱した場合に、丸棒内部の酸素が表面に移行し、吸着する量と加熱溫度との關係は恐らく次の第 12



第 12 圖

圖の如くに表はされるものと思つた。

この曲線に依れば純鐵中の酸素に基づく表面の酸素吸着量は  $1,140^\circ$  迄は小なる溫度係数を以て直線的に増加するに過ぎないが、 $1,150^\circ$  附近より上向きの曲線的にその吸着量が増加し、 $1,160^\circ$  に至れば  $1,140^\circ$  迄の直線を延長して求められる吸着量よりも可成り大となる。

一方前述の考察に依り、吸着酸素の量は假令少量であつても  $C$  の溶解を多少促進せしめると考へられるから、かゝる  $1,160^\circ$  に於ける相當の酸素吸着量が  $C$  の溶解量に影響して眞の炭素溶解度よりも大なる値を生じたものであらう。これが  $A_N$  點以上に於ける炭素溶解の溫度係数が  $A_N$  點以下に比して大なる理由である。

次に  $10^{-6}\text{mm Hg}$  程度の真空中に於ても炭素中に純鐵丸棒を加熱すれば、 $1,170^\circ$  にて表面が直ちに熔融する理由をこの第 12 圖に依て説明すれば、 $1,170^\circ$  にては急激に酸素の吸着量が増大し、その吸着量が前章の  $10^{-3} \sim 10^{-4}\text{mm Hg}$  程度の真空中に於ける實驗の際の試料表面と殆ど同じ程度に達す。而してその程度に達すれば前章の實驗の如く急激に多量の滲炭を起し  $1,150^\circ$  で熔融する筈であり、従つて  $1,150^\circ$  よりも  $20^\circ$  も溫度の高い  $1,170^\circ$  にて熔融することは自明のことである。

以上の考察から全く酸素を含有せざる純鐵を用ひ完全真空中にて滲炭の實驗を行へば鐵に對する炭素の溶解度曲線は全く鐵に對する窒素の溶解度曲線即ち第 1 圖の如き傾向を有するものとなるであらうと考へる。

## VI. $A_N$ 變態の非可逆性に就て

$A_3$  變態が窒素の溶解に關して可逆的であることは、A. Sieverts の實驗及び岩瀬、福島兩氏<sup>23)</sup> の實驗に依つて明か

<sup>23)</sup> 岩瀬、福島：日本金屬學會誌 1 (1937) 151

<sup>21)</sup> 茂又弘徳氏の Private Communication

<sup>22)</sup> 眞空度が更に低くて炭素吸着管中の酸素量が更に大である時も勿論かゝる吸着層が出来るが殘餘の酸素は砂糖炭と作用して  $\text{CO}$  ガスを生じ試料の表面を低氣壓の  $\text{CO}$  ガスにて蔽ふことになる。 $\text{CO}$  の分壓が小であれば當然  $C$  の溶解量が小になると考へられるから前章の  $20\text{mm Hg}$  の真空中では殆ど滲炭を起さないものである。



であり、 $A_3$  變態も矢張り可逆的であることを A. Sieverts<sup>24)</sup> は示してゐる。著者も  $N_2$  及び  $C$  の吸収に関する  $A_3$  變態の可逆性を論ずる前に次の如く實驗を行つてその然ることを立證した。

1) 窒素吸収に関する  $A_3$  變態の可逆性に就て

$A_3$  變態の可逆的であることは種々の物理的實驗に依つて證明されてゐる。窒素吸収に就ても始め  $900^\circ$  以上に窒素を飽和せしめそれを  $900^\circ$  以下に降溫する時は一旦吸収せる窒素を放出することが鐵の粉末を用ひて實驗されてゐる。

然し著者の實驗に依れば<sup>25)</sup> 鐵の粉末を用ひたる場合單に吸収量として呈出された値は  $A_3$  變態點附近にては實際は吸着量が大部分を占むるものであつて従つて従來の  $A_3$  變態點を境界として吸収及び放出された窒素は主として吸着せる窒素であるから、従來の實驗は眞の吸収せられたる窒素のみに關するものではない。勿論吸収は吸着と分離して考へることが出来ないものであるから、吸着の可逆性は即ち吸収の可逆性であるとは思考されるが、吸収の可逆性に就ても實驗を行ふ必要がない譯ではない。依て著者は次の如き實驗を行つた。

2) 窒素吸収に関する  $A_3$  變態の可逆性に就ての實驗

著者の以前の實驗に用ひたると同じ方法に依る徑 5mm 長さ 20mm の試料を 2 本採り (この試料では吸着量を見無視し得ることは著者の前論文に明かである。) 窒素中に  $1,350^\circ$  にて一旦 7h<sup>26)</sup> 加熱したる後溫度を下げて  $850^\circ$  にて同じく窒素中に 37.5h 及び 231h 保持した。その結果は第 10 表に示す如くである。

第 10 表

處 理	雰 圍 氣	處理後の $N_2$ %
$1,350^\circ C \times 7h$	窒 素	0.0193
$850^\circ C \times 37.5h$	窒 素	
$1,350^\circ C \times 7h$	窒 素	0.0082
$850^\circ C \times 231h$	窒 素	

これを圖示すれば第 13 圖の如くである。

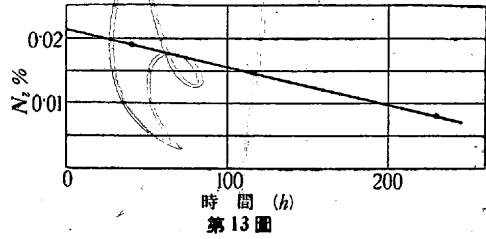
以上の實驗は、 $A_3$  變態は窒素吸着に關するのみならず確に窒素吸収に關しても可逆的であることを示すものである<sup>27)</sup>。

<sup>24)</sup> A. Sieverts: Zeits. Phys. Chem. 172 (1935) 314

<sup>25)</sup> 早矢仕: 鐵と鋼 26 (1940) 101

<sup>26)</sup> 前報告にて  $1,350^\circ$  に 7h 保持すれば約 0.02% に達することが知られてゐる。尚  $\gamma$  鐵の範圍にては窒素中に溫度を下げて  $900^\circ$  附近に達せしめてもそこに長時間保持しなければ其窒素量に少しの變動もない事を確めた後この實驗を行つたのである。

<sup>27)</sup> 勿論吸着せる窒素に比して吸収せる窒素が如何に放出し難きものであるかはこの實驗結果の示す如くである。



第 13 圖

3) 窒素吸収に関する  $A_4$  變態の可逆性に就て

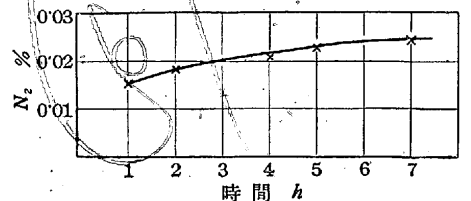
これに關する A. Sieverts の實驗は粉末を用ひたものであるが  $1,400^\circ$  前後の高温にては燒結のため體積に比して表面積小となり吸着量は極めて小さくなり吸収量がその大部分を占むるやうになると考へられるから同氏の實驗は恐らく吸収に就ても可逆的であることを證明するものである。

依つてこゝでは單にそれを更に確むると云ふ見地から次の實驗を行つた。

4) 窒素吸収に関する  $A_4$  變態の可逆性の實驗

著者の論文に依れば  $\gamma$  鐵の窒素吸収は溫度の上昇と共に吸収量を増大し  $1,350^\circ$  にてその飽和量が 0.023% に達するが  $1,400^\circ$  を越えるとき即ち  $\delta$  鐵になると急激に減少することが見出されたが、この實驗は眞空中に於て各溫度に試料を所定の濃度に達せしめたる後試料を入れたる管中に窒素を充填して窒素を吸収せしめたのであつて  $1,400^\circ$  近くの  $\gamma$  鐵に對して  $N_2$  を飽和せしめたる後それを  $1,400^\circ$  以上に昇溫せしめて得た結果ではない。

依つて著者の實驗にあつては  $1,400^\circ$  附近の  $\gamma$  鐵の状態にて  $N_2$  を飽和量に達せしめたる後  $\delta$  鐵の範圍に溫度を上昇せしめて一旦吸収した  $N_2$  を放出するや否やに就て實驗する必要があつた。其處でまづ



第 14 圖 1380°C に於ける加熱時間と窒素吸収量との關係

$1,380^\circ$  にて何時間にて飽和量に達するかに就て試驗した。その結果を第 14 圖に示す。

この實驗にて  $1,380^\circ$  にては 7h 加熱すれば略々飽和量に達することを知り各試料を  $1,380^\circ$  にて 7h 加熱した後溫度を上げて  $1,425^\circ$  にて各時間保持した。その結果を第 11 表に示す。この窒素量は著者の  $\delta$  鐵の窒素吸収の實驗結果<sup>28)</sup> 即ち  $1,490^\circ$  にて 0.0165%,  $1,450^\circ$  にて 0.0116% より外挿法に依り求められる  $1,425^\circ$  の値の 0.0095%

<sup>28)</sup> 早矢仕: 鐵と鋼 26 (1940) 884

第 11 表

處理	雰囲気	$N_2$ %
1,380°C × 7h	窒素	0.0097
1,425°C × 2h	窒素	
1,380°C × 7h	窒素	0.0094
1,425°C × 4h	窒素	

とよく一致する。

以上の實驗にて窒素吸収に關して  $A_N$  變態は可逆的であることが證明された。

III.  $A_N$  點の非可逆性に就て

$A_N$  點の可逆性に就ては先づ窒素の溶解に關して調べて見た。その實驗を次に記する。

水素氣流中にて純化した徑 5mm 長さ 20mm のアルムコ鐵丸棒は窒素中に加熱する時 1,150° にて 30h にて  $N_2$  を飽和することは前論文に報告せる通りである。依つて各試料を窒素中にて 30h 加熱せる後 1,100° に降温して各時間保持した。その結果は第 12 表に示す。

第 12 表

處理	雰囲気	$N_2$ %	處理	雰囲気	$N_2$ %
1,150°C × 30h	窒素	0.0203	1,150°C × 30h	窒素	0.0220
1,100°C × 1h	窒素		1,100°C × 20h	窒素	
1,150°C × 30h	窒素	0.0207	1,150°C × 30h	窒素	0.0221
1,100°C × 5h	窒素		1,100°C × 30h	窒素	
1,150°C × 30h	窒素	0.0229	1,150°C × 30h	窒素	0.0240
1,100°C × 9h	窒素		1,100°C × 50h	窒素	

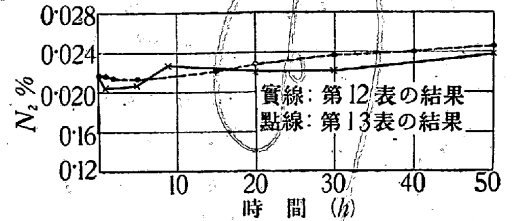
かくの如く 1,100° に降温しても窒素を放出せざるのみならず却つて 1,100° に於ける保持時間の増加と共に吸収量を次第に増加する傾向を示す。この理由を始めは 1,150° に加熱せる場合の表面吸着層が非常に安定で 1,100° に於ても破壊せられざるためであると考へたので 1,150° にて飽和せしめた試料を冷却後吸着管より取出して表面を約 0.1mm 削り取りて水素中にて 600° に 30mn 加熱して表面を清淨ならしめたる後 1,100° にて窒素中に保持した。然しその結果は第 13 表に示す如くになつて表面吸着層は一旦削り取つても加熱すれば直ちに内部に溶解せる窒素と平衡關係を有する窒素吸着層が形成せられるものであらう

第 13 表

處理 °C	雰囲気	$N_2$ %	處理 °C	雰囲気	$N_2$ %
1,150 × 30h	窒素	0.0218	1,150 × 30h	窒素	0.0229
600 × 30mn	水素		600 × 30mn	水素	
1,100 × 1h	窒素		1,100 × 20h	窒素	
1,150 × 30h	窒素	0.0215	1,150 × 30h	窒素	0.0238
600 × 30mn	水素		600 × 30mn	水素	
1,100 × 2h	窒素		1,100 × 30h	窒素	
1,150 × 30h	窒素	0.0212	1,150 × 30h	窒素	0.0240
600 × 30mn	水素		600 × 30mn	水素	
1,100 × 5h	窒素		1,100 × 40h	窒素	
1,150 × 30h	窒素	0.0220	1,150 × 30h	窒素	0.0243
600 × 30mn	水素		600 × 30mn	水素	
1,100 × 15h	窒素		1,100 × 50h	窒素	

との推論を得

ただで矢張り前實驗と同様の結果となつた。これを圖示すれば第 15 圖の如く



第 15 圖 窒素吸収に關して  $A_N$  點の非可逆性を示す曲線

であつて  $A_N$  點は窒素の吸収に對して非可逆的であることが明かとなつた。

そこで次に炭素の溶解に就てこの變態の可逆性を調べる目的で實驗を行つた。前述第 III 章の實驗結果は第 5 表に示す如くであるがその表中 1,140° に於て飽和量に達せしめた 3 本の試料の中で試料番號 II に就て次の實驗を行つた。これは  $A_N$  點以上にて C を飽和せしめたものであるがこれをこの點以下の 1,130° に保持した場合一旦吸収した C を放出するや否やを調べる目的で同章の實驗方法に依り 1,130° に 60mn 或は 120mn 加熱して毎回重量の變化を測定した。その結果は第 14 表の如くである。

第 14 表

加熱溫度 °C	試料番號	最初重量	第 1 回加熱後	第 2 回加熱後	第 3 回加熱後	第 4 回加熱後
1,130	II	2.9313g	2.9316g	2.9321g	2.9326g	2.9336g

備考 第 1 回 60mn, 第 2 回 120mn, 第 3~4 回各 60mn

この 1,130° に 5h 保持せる後の試料の斷面の顯微鏡組織は寫眞 No. 12 の如くにして化學分析の結果は C = 0.23 % であつた。かくの如くこの變態は炭素の溶解に關しても非可逆的である。

尙この變態の興味ある點は非可逆的であるばかりでなく一旦  $A_N$  點以上で  $N_2$  又は C を飽和した鐵はその點以下の溫度に保持するとき次第に少しづつではあるがそれ等の元素の溶解量を増加する傾向にあることである。この理由に就ては未だ説明が出来ないが兎に角一旦  $A_N$  點以上に於て  $N_2$  又は C を飽和した鐵は最初の純鐵とは違つた性質を有するものであることだけは明かである。この事柄は所謂鐵の處女性と何等か關聯があるやうに思はれる。

尙此處に一言して置きたい事はこの  $A_N$  點は  $N_2$  又は C の吸収に關しては上述の如く非可逆的であるが、物理的の實驗例へば導磁率の測定で將來この變態が認められるとすればそのやうな物理的の性質に就ては勿論可逆的であるに相違ない。

顯微鏡寫眞 各ピクリン酸腐蝕×100

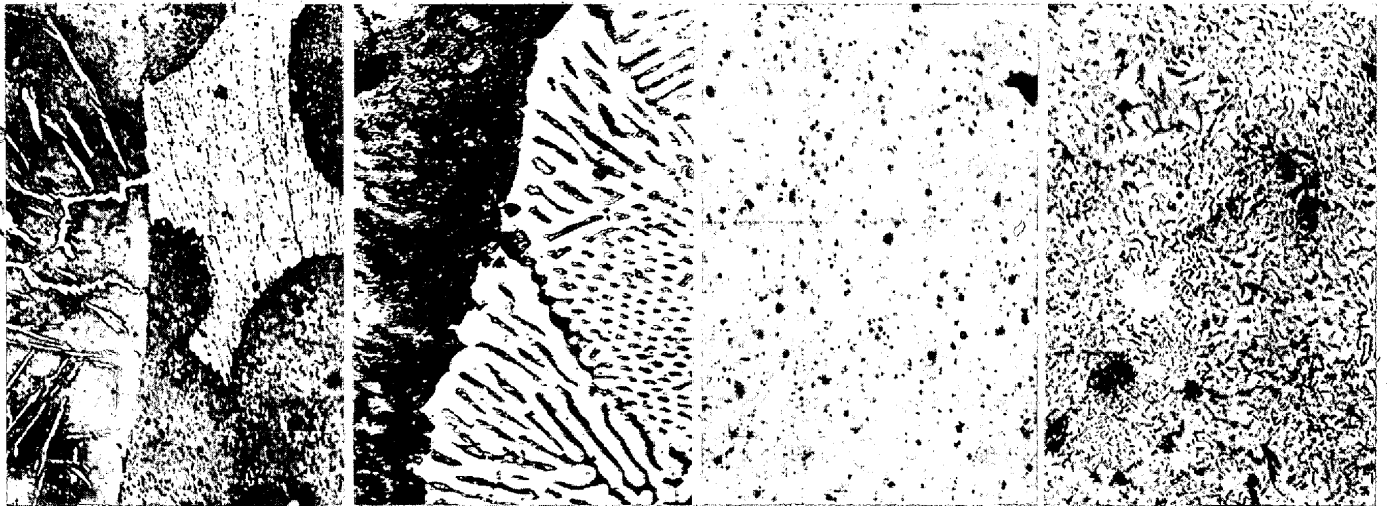


No. 1 1,100°C

No. 2 1,130°C

No. 3 1,140°C

No. 4 1,160°C

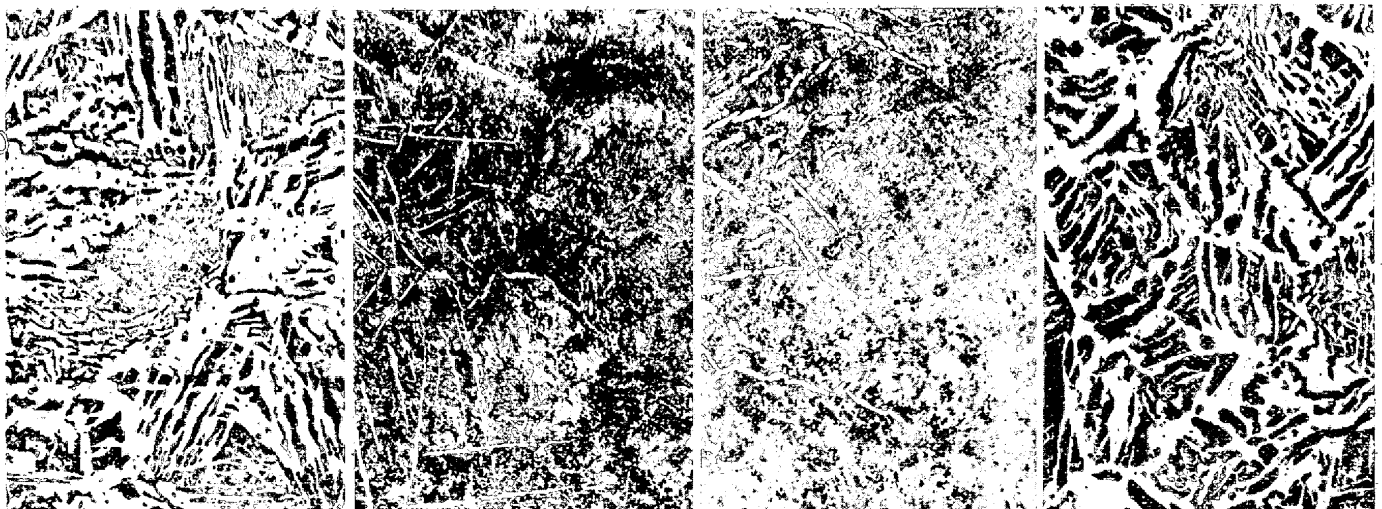


No. 5 1,170°C × 10mm

No. 6 1,170°C × 10mm

No. 7 1,170°C × 10mm

No. 8 1,180°C × 10mm  
1,180°C × 10mm



No. 9 1,180°C × 10mm  
1,180°C × 10mm

No. 10 1,130°C × 10mm

No. 11 1,140°C × 10mm

No. 12 1,140°C × 90mm  
1,130°C × 300mm

## VII. 結 論

以上を要約すれば次の如くである。

(1) 10<sup>-6</sup>mm Hg 程度の高度の真空中で純鐵に對する炭素の溶解度を測定せるに 1,130° と 1,140° との間に於て溶解度曲線に飛躍のある事を認めた。

(2) これを著者が純鐵に對する窒素の吸収の研究に依つて發見した 1,100° と 1,150° との間に於ける窒素吸

收の飛躍と同じ原因即ち鐵の化學親和力に關する變態に依るものと考へ、鐵は 1,137±4°C に化學變態を有するものであると決定した。

(3) この變態は鐵に對する窒素の吸着並に吸収の研究に依つて創めて認知せられたので窒素の元素記號の N を採つて A<sub>N</sub> 點と命名する。

(4) この變態は窒素及び炭素の溶解に關しては非可逆的である。

## 焼入用冷却劑の冷却能力に關する研究 (第 1 報)

(日本鐵鋼協會第 24 回講演大會講演 昭和 15. 10)

俵 信 次\*

EXPERIMENTAL RESEARCH ON THE COOLING POWER  
OF VARIOUS QUENCHING MEDIA (REPORT I)

Sinji Tawara, Kogakuhakushi

SYNOPSIS:—In the present research, the cooling power of various kinds of the quenching media was measured more accurately than in the result of the other similar methods, by using a specially devised apparatus. Consequently, the so-called "three stages" in cooling on the cooling curve of quenching media was explained and their "characteristic points" were precisely determined. Thence a "temperature-cooling velocity curve" was plotted for each quenching medium and its threefold tendencies were classified. Besides, the effect of the temperature of quenching media on the cooling power and on the differential cooling velocity were explained.

## 目 次

- I. 緒 言
- II. 従 來 の 研 究
- III. 試 料
- IV. 實 験 装 置
1. 焼入装置 2. 測熱體 3. 電流計及び記録装置
4. 溫度補正裝置
- V. 實験方針及び方法
- VI. 實 験 結 果
1. 溫度—時間曲線 2. 溫度—冷却速度曲線 3. 焼入油の冷却能力に及ぼす水分の影響 4. 焼入油の冷却能力に及ぼす焼入溫度の影響 5. 焼入油の冷却能力に及ぼす油の酸化程度の影響 6. 異種の油を混合せる際の冷却速度
- VII. 結 論

## I. 緒 言

焼入用冷却劑の冷却能力は鋼材の焼入效果に影響を及ぼ

すのみでなくこれが如何に因つては焼割れの原因ともなる爲鋼材熱處理上極めて重要である。又大鋼材熱處理の際は多量の冷却劑を使用するのでこれが能力劣化の遲速は經濟上大問題である。然るにその冷却能力を支配する因子として種々の物理的及び化學的性質が挙げられるが之等の内何れの因子が最も重要であるかと謂ふことは未だ明かにされて居ない。仍て著者は特殊の方法に依り冷却劑の冷却能力を正確に測定し上述の諸關係を究明し之等成果より鋼材熱處理用として最も適したる冷却劑を求むる目的にて本研究を行つた次第である。

## II. 従 來 の 研 究

この種の研究は C. Benedicks<sup>1)</sup> が焼入の際に於ける油の熱吸収能力に就て實驗したのが最初でその後 A. M. Portevin 及び M. Garvin<sup>2)</sup> は種々の鋼材を水に焼入して冷却狀況を求めたが本研究は主として鋼の組織に關する

<sup>1)</sup> Benedicks, C: J. Iron Steel Inst. 77 (1908) II 153.

<sup>2)</sup> Portevin, A. B., Garvin, M.: J. Iron Steel Inst. 99 (1919) I 469.

\* 海軍技術研究所材料研究部