

復炭に関する研究 (I)

(一般の固態滲炭剤による復炭について)

(昭和 27 年 4 月本會講演大會にて講演)

岡本正三*・白井直人**

ON THE CARBON-RESTORATION OF STEELS (I)

(Cementation by the Common Solid Carburizer)

Masazo Okamoto, Dr. Eng., and Naoto Shirai

Synopsis:

The Si-Mn and carbon steels were decarburized in H_2 , CaO, CaO+10% Fe_2O_3 , and in air, and then carburized at 1000°C for 2hrs in charcoal+20% $BaCO_3$: The results obtained were as follows:—

(1) In the non-oxidation decarburization, carbon is more diffusible through the decarburized layer than through that of the oxidation decarburization. In the former carbon content-depth curves and hardness-depth ones have lower gradient from surface to inner part, the surface carbon content and surface hardness are higher and the decarburized layer becomes far thicker than those of the latter. The decarburized amount due to the non-oxidation decarburization is significantly smaller than that due to the oxidation decarburization. The decarburized amount in steels due to hydrogen is the smallest and that due to CaO is the next. On the other hand, the amount of weight-decrease in the latter is smaller than that in the former, probably because in the latter steels are oxidized slightly during the deoxidation treatment.

(2) In the oxidation decarburization, carbon is not so diffusible through the surface layer due to the simultaneous oxidation; hence, curves of carbon content and hardness have steep gradients from surface to inner part, and the surface carbon content and the surface hardness become markedly low. The decarburized amount is by far larger than that of a non-oxidation decarburization. But, the decarburized depth is not thick, especially in the specimen decarburized in air. The decarburized-layer and -amount in Si-Mn steels are larger than those in carbon steels.

(3) In the carbon restoration, the carburized-depth and -amount are large in specimens of non-oxidation decarburization, especially in specimens decarburized with hydrogen, probably because of good carbon diffusion and of slight oxidation in the hydrogen-decarburized layer. In specimens of oxidation decarburization, both the carburized-depth and -amount are small, especially in specimens decarburized in air, which may be explained by the difficult diffusion of carbon and slight reduction in the decarburized layer.

(4) Hardness of the decarburized layer can be recovered easily in non-oxidation specimens, while that of the decarburized layer by the oxidation decarburization is difficult to be restored and the surface hardness becomes high, but the carburized depth becomes thin. The phenomenon is explained by the little diffusion and surface accumulation of carbon in specimens received oxidation decarburization.

I. 緒言

Si-Mn 鋼はバネ材として広く使用されているが、その主な缺陷の一つに脱炭による硬度の低下が挙げられる。これは必然的に繰返し荷重による疲労破壊を早めバネとしての寿命は著しく短縮される。甚しきに至つては高温加工によつて生ずる激しい脱炭の爲に製品となつた時には既に使用に堪えないものもある。

本実験は脱炭の様式が後の復炭効果に著しい影響ある

べきを豫想し、あらかじめ Si-Mn 鋼、炭素鋼に酸化及び無酸化脱炭の処理をなした後、固態及びガス滲炭を施しこれらの処理の相違によつて復炭層に如何なる諸性質の變化をみるかを顕微鏡組織、重量變化及び硬度試験等によつて検討した。

II. 脱炭に関する実験と結果の考察

* 東京工業大學教授 工博 ** 東京工業大學 工

(I) 脱炭方法

試料としては第1表に示す如き組成をもつ炭素鋼及び Si-Mn 鋼を使用した。

径 10mm 長さ 100mm のこれら5種の丸棒をエメリーで 03 迄磨き、これに第2表に示す如き4通りの脱炭処理を施した後、これを高さ 10mm づつ切断し、兩断面をさらに 03 迄磨いたものを試料として用いた。

第1表 試料の化学組成

鋼	種類	C (%)	Si (%)	Mn (%)	S (%)	P (%)
炭素鋼	SUP2	0.73	0.14	0.74	0.036	0.064
	SUP3	0.87	0.27	0.36	0.010	0.030
	SUP4	0.91	0.24	0.43	0.007	0.016
Si-Mn 鋼	SUP6 (1)	0.53	1.77	0.73	0.013	0.018
	SUP6 (2)	0.60	1.90	0.83	0.015	0.027

第2表 脱炭処理法

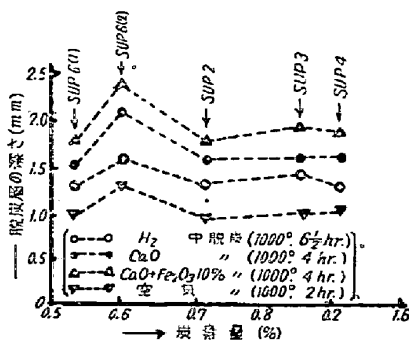
脱炭の種類	温度	時間	脱炭処理法
無酸化脱炭	1000°C	6½ hr	H ₂ 中にて加熱爐冷
	1000°C	4 hr	CaO(1) 中にて加熱爐冷
酸化脱炭	1000°C	4 hr	CaO+Fe ₂ O ₃ (10%) 中にて加熱爐冷
	1000°C	2 hr	空気中にて加熱爐冷

空气中で脱炭した丸棒には 0.03~0.13mm の酸化膜を生じたが試料として用いる時には、これらの酸化膜を除去して脱炭層のみを残した。それは、本実験の目的とする所が脱炭層の性質の相違を比較検討するにあるからである。

(II) 脱炭層の性質

(a) 顕微鏡測定による脱炭層の深さ

脱炭処理した試料の脱炭層の深さを顕微鏡により測定した結果を第1圖に示す。これよりわかる如く各試料と



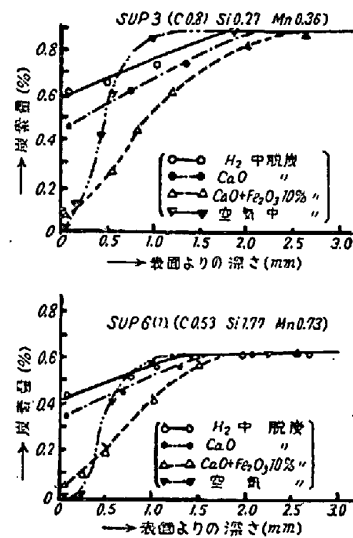
第1圖 顕微鏡測定による脱炭試料脱炭層の深さ

も CaO+Fe₂O₃ 10% 中で加熱したものが最も脱炭層深く次いで CaO, H₂, 空気中の順となり、空気中で加熱

したものが最も脱炭層が浅い。なほこれら試料の結晶粒の大きさは、學振法の粒度番號で SUP3, SUP4 はともに2で結晶粒最も大きく、SUP2 は4, SUP6 は(1), (2) とも6で SUP6 が結晶粒最も細かい。SUP6 の(1)(2)は低炭素、細粒鋼であるにもかかわらず脱炭層が深いのは Si 含量が大きい爲と思われる。

(b) 顕微鏡測定による脱炭層の炭素濃度分布

脱炭層に於ける炭素分布を顕微鏡によつて測定した。その結果を第2圖に示す、これよりわかる如く、無酸化



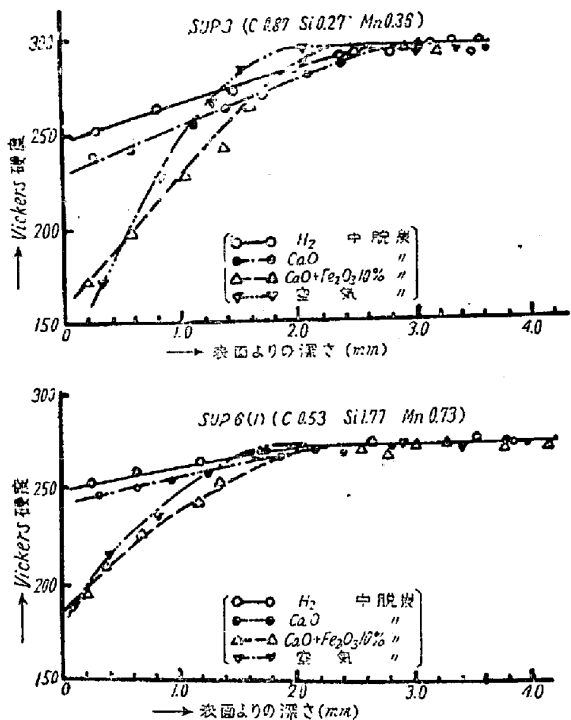
第2圖 脱炭層に於ける炭素分布

脱炭試料は一般に炭素濃度分布曲線は極めて緩やかで表面炭素濃度は著しく高く、この爲顕微鏡のみで脱炭深さを決定することは困難である。これは脱炭処理の際試料が殆んど酸化されることなく従つて炭素の擴散が容易である爲、内部の高炭素部分から表面の低炭素部分へ炭素が補給される爲である。

酸化脱炭試料は一般に脱炭と同時に酸化物の生成及び酸素の固溶等により材料が汚損される爲炭素の擴散が困難である。従つて表面層は激しく脱炭を受けるが内部から炭素が補給されない爲、表面炭素濃度は著しく低く炭素濃度分布曲線は極めて急である。空中脱炭試料は厚い酸化膜に覆われると、これがその後の脱炭を防止する爲脱炭量は大きい脱炭層は最も浅く、炭素分布曲線は最も急である。CaO+Fe₂O₃ 10% 中脱炭試料は酸化被膜が薄い爲かなり内部迄脱炭する。それ故炭素分布曲線は空中脱炭試料よりは緩やかであるが脱炭量は最も大きい。

(c) 脱炭層の硬度變化

脱炭試料に於ける脱炭層の硬度變化を Vickers 硬度計 (荷重 2kg) により測定した。その結果を第3圖に示す。脱炭層の硬度は主として炭素濃度によつて決まるか



第3圖 脱炭試料脱炭層の硬度分布

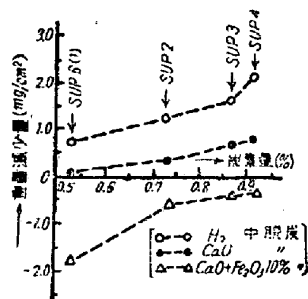
ら、脱炭層の硬度変化曲線も炭素濃度分布曲線と同様の傾向を示している。即ち、一般に無酸化脱炭試料の硬度変化は極めて緩やかで、表面硬度は著しく高い。これに反し酸化脱炭試料は硬度変化曲線は極めて急で表面硬度は著しく低い。この理由としては、(1) 酸化脱炭の場合は炭素の拡散が困難で表面層のみが激しく脱炭を受ける為表面部の炭素濃度が著しく低い。従つて表面附近の硬度は低い。(2) これらの鋼中に固溶している Si, Mn は酸化脱炭の際に酸化され酸化物となつて地から遊離し地の純度が増す為硬度が落ちることも考えられる。

また無酸化脱炭試料の脱炭深さは検鏡によるより明確にわかり、かなり内部まで脱炭していることが認められる。なを酸化脱炭試料は當然酸素を固溶しているものと考えられるが、硬度測定結果では脱炭による硬度の低下が顯著で酸素による硬度の増加は認められず、酸素固溶による硬度への影響は小さいものと思われる。

(d) 脱炭による重量変化

H₂, CaO 及び CaO+Fe₂O₃ 10% 中加熱による試料の重量変化量を第4圖に示す。これによれば無酸化脱炭試料では一般に試料の炭素量が増す程重量減少量は大きくなつてゐる。また H₂ 中処理試料が最も重量減少量大で、CaO 中処理試料は一般に重量減少量は少く、CaO+Fe₂O₃ 10% 中処理試料は重量増加となつてゐる。

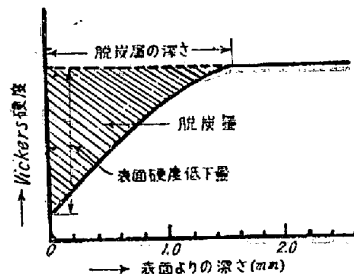
顕微鏡測定による炭素分布(第2圖)より脱炭量を見ると、H₂ 中処理試料が最も脱炭量少く、CaO 中処理



第4圖 脱炭処理による重量変化量

試料は前者より遙かに脱炭量多く、CaO+Fe₂O₃ 10% 中処理試料は脱炭量最大である。しかるに重量減少量では CaO 中処理試料の方が H₂ 中処理試料より少ないのは、CaO 中では脱炭による重量減少の他に僅か乍ら酸化による重量増加のあることが考えられる。H₂ 中では全く酸化されることなく脱炭による重量減少のみが起るため重量減少量は最大となつてゐる。特に CaO+Fe₂O₃ 10% 中では脱炭による重量減少量よりも酸化物の生成及び酸素の固溶等による重量増加量の方が大きく影響するため全體として重量増加となつて現われているのである。故に H₂ 中処理試料の方が當然炭素の擴散も容易に起りうると思はれるが、このことは第2圖の炭素分布曲線、第3圖の硬度変化曲線に明瞭に認められる。

(e) 脱炭層の硬度變化と脱炭量との關係

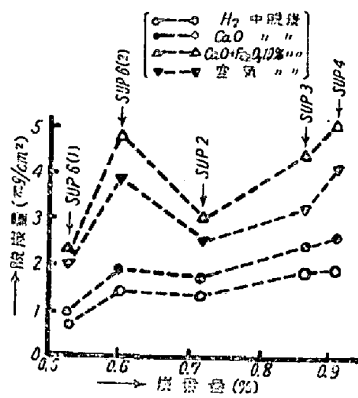


第5圖 脱炭層の硬度變化と脱炭量との關係

第5圖に示す如く縦軸に硬度、横軸に試料表面よりの深さをとり、脱炭層の脱硬度變化を測定すれば、斜線を施した部分の面積がその試料の脱炭量に相當すると見ることが出来る。それ故第3圖の硬度分布により各試料について上記の斜線部分の面積を求めれば相對的な脱炭量の値が求められる。しかしこれは脱炭量の相對的比較にはなつても眞の脱炭量ではない。脱炭処理前後の試料の重量變化を測定する方法によつても、酸化脱炭の場合には酸化による重量増加の爲眞の脱炭量は得られない。(d) の脱炭による重量變化の項に於て述べた如く、無酸化脱炭処理によつても CaO を使つた場合には脱炭による重量減少の他に僅か乍ら酸化による重量増加のあることが考えられる。しかし H₂ 中処理の場合には全く脱炭によ

る重量減少のみが起ると考えてよいから、 H_2 處理による重量減少量と H_2 處理試料の脱炭部分斜線の面積とは全く同一のものと考えることができる。故に兩者を基として各試料の脱炭量を定量的に求めることが出来る。

H_2 中處理試料の脱炭量と脱炭部分の斜線の面積との關係により、 H_2 處理した各試料について平均をとれば斜線部分の單位面積が脱炭量 0.029 mg/cm^2 に當ることがわかる。故に H_2 處理以外の各種脱炭試料の斜線部分の面積は脱炭量に換算することができる。このようにして求めた各種試料の脱炭量を第 6 圖に示す。これより明



第 6 圖 脱炭試料の脱炭量

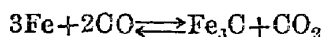
かな如く、一般に $CaO+Fe_2O_3, 10\%$ 中で處理した試料が最も脱炭量大きく、次に空中處理試料、 CaO 處理試料の順となり、 H_2 中處理試料が最も脱炭量が小さい。

これと第 4 圖とを對照して見ると興味深い。第 4 圖によれば H_2 處理試料の方が CaO 處理よりも重量減少量は大きくなっているが、第 6 圖によれば CaO 處理の方が脱炭量が大きくなっている。これは明かに CaO 處理は脱炭による重量減少の他に僅か乍ら酸化の起つてゐることを示すものである。特に $CaO+Fe_2O_3, 10\%$ 中處理試料は、脱炭量は無酸化脱炭試料よりも遙かに大きいのに、重量變化では重量増加となつてゐるのは酸素の固溶及び酸化物の生成等によるためである。

III. $BaCO_3$ を含む滲炭剤による復炭に關する實驗と結果の考察

(I) 復炭方法

木炭粉末に滲炭促進劑として $BaCO_3, 20\sim 30\%$ を加えたものは一般的且強力な固態滲炭劑として使用されてをり、主として滲炭劑より發生する CO, CO_2 ガスを通じて次の滲炭の基本式により滲炭が行われるとされている。



脱炭層への滲炭、即ち復炭に於ては、前述せる如く脱

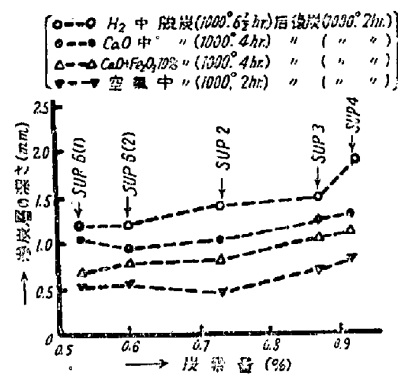
炭層が多くの場合酸素によつて汚損されているから單なる滲炭の現象のみとして考えることは適當でない。滲炭と同時に生起すべき CO による含酸素鐵の間接還元や炭素によるその直接還元の問題を無視することは出来ない。

$BaCO_3$ を含む固態滲炭劑による滲炭が前記 4 通りの脱炭試料に如何なる影響を及ぼすかを検討するため、 $BaCO_3, 20\%$ を含む木炭粉末中に各種脱炭試料を詰め軟鋼製の管中で $1000^\circ C$ 2 時間加熱したものについて復炭層をしらべた。

(II) 復炭層の性質

(a) 復炭處理による滲炭層の深さ及び重量變化

顯微鏡によりこれら試料の滲炭層の深さを測定した結果を第 7 圖に示す。これによれば、滲炭深さは無酸化性

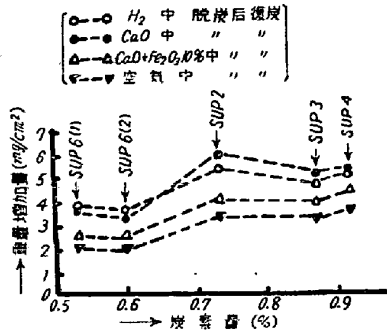


第 7 圖 顯微鏡測定による復炭試料の復炭層の深さ

の脱炭處理を施した試料ほど深く、酸化性の脱炭處理を施したもののほど浅く、 H_2 處理、 CaO 處理、 $CaO+Fe_2O_3, 10\%$ 處理、空中處理の順に浅くなつてゐる。P. Oberhoffer 氏²⁾等は酸素量の正常なものと稍過剰に含んだ各種滲炭鋼を木炭 $60\%+BaCO_3, 40\%$ で滲炭して滲炭深さに及ぼす影響を調べ、酸素を多く含むものは滲炭深さが小さいことを報告しているが、後者の處理をした試料程酸素を多く含むものと考えられるから従つて滲炭層も浅くなつてゐるのは當然である。また粗粒鋼である SUP3, SUP4 はともに滲炭層は概して深く、比較的細粒の SUP2 はこれよりも滲炭層浅く、最も結晶粒の細かい SUP6 (1) (2) が最も滲炭層が浅い。SUP6 (2) は脱炭層が最も深いにも拘はらず復炭處理による滲炭層の深さは SUP6 (1) とともに最も浅い。これは Si の影響によるもので、Si-Mn 鋼は炭素鋼に比して脱炭し易く復炭し難いことを示している。

復炭による重量増加量は第 8 圖に示す如く、酸化脱炭試料は一般に無酸化脱炭試料よりも重量増加量は少なくなつてゐる。又、一般に Si-Mn 鋼は炭素鋼よりも重量増

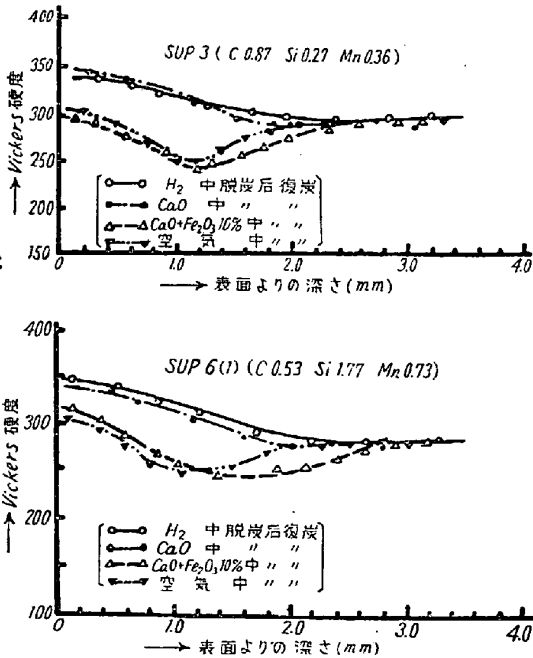
加量が少ない。



第8圖 各種脱炭試料の復炭処理による重量増加量

(b) 復炭層の硬度變化

これらの復炭試料の復炭層の硬度變化を Vickers 硬度計により測定した。第9圖に示す硬度分布より明かなことは、無酸化脱炭した試料は滲炭により容易に炭素の

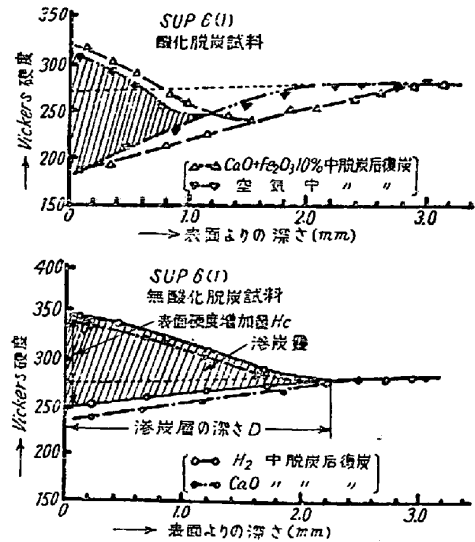


第9圖 復炭處理試料の硬度分布

擴散が起るので、脱炭層の硬度は完全に回復される點である。これに反し酸化脱炭した試料は炭素の擴散が困難なため、硬度の回復が困難で脱炭層が未だ残つてゐることを示している。例えば、CaO 中脱炭試料の脱炭層は空中脱炭のものより脱炭深さは遙かに深いにも拘わらず同一滲炭處理で前者は完全に硬度を回復しているのに反し、後者は脱炭層がまだ残つてゐる。又、一般に無酸化脱炭處理を受けた試料の方が表面硬度が高くなつてゐる。

(c) 脱炭層と滲炭層との關係

第10圖に示す様に脱炭層及び復炭層の硬度變化を深さに對してとれば脱炭層の復炭による硬度増加量を明か



第10圖 脱炭層と復炭層との關係
上圖：酸化脱炭試料
下圖：無酸化脱炭試料

にすることができる。圖に示す如く、斜線を施した部分が復炭處理により滲炭を受けたことになりその面積が滲炭量に相當する。各試料についてこの面積を求めれば滲炭量と略一致することがわかる。

この滲炭量は、復炭による表面硬度の増加量 (Hc) と滲炭深さ (D) との積で現わされ、この面積を紙片法によつて求めることができる。即ち、單位面積の紙片の重量をあらかじめ測定しておけば斜線部分の紙片の重量を測定することにより、その面積を求めることが出来る。

復炭による表面硬度の増加量は一般に酸化脱炭した試料ほど大となつてゐる。即ち空中脱炭試料が一般に表面硬度の増加量が最大であり、H₂ 處理試料が最小となつてゐる。また滲炭層の深さは第7圖に示した如く酸化脱炭の試料ほど滲炭層浅く、無酸化脱炭の試料ほど深い。故に、酸化脱炭試料は斜線を施した近似三角形の底邊が大で高さが低い。即ち酸化脱炭試料は表面に炭素が集積し易い。これに反し無酸化脱炭試料は擴散し易いので底邊は小さく高さが概して高くなつてゐる。

第10圖に示す様に、復炭處理による試料斷面の硬度増加量即ち圖中斜線部分の面積 (D×Hc) を、復炭處理による重量増加量に對應せしめてそれらの値を空中處理試料、H₂ 中處理試料について示すと第3表の如くなる。

これによれば、H₂ 中處理した試料は何れもその重量増加量は、面積 (D×Hc) の割には大きくなつてゐる。即ち H₂ 處理試料と空中處理試料との面積比は例えば SUP6 (1) については 100:71 で、後者の重量増加量は 2.2mg/cm² であるから、これより計算すれば前者の重

第3表 復炭処理による重量増加量 (mg/cm²) と硬度増加量 (D×Hc) との関係

試料	脱炭処理	重量増加量 (mg/cm ²)	硬度増加量 (D×Hc)	滲炭量 (mg/cm ²)	酸化増量 (mg/cm ²)
SUP6(L)	H ₂ 中焼鈍 空中 //	3.8	100	3.1	+0.7
		2.2	71	2.2	—
SUP3	H ₂ 中 // 空中 //	4.4	116	4.1	+0.3
		3.4	96	3.4	—
SUP4	H ₂ 中 // 空中 //	4.8	132	4.4	+0.4
		3.2	96	3.2	—

量増加量は $2.2 \text{ mg/cm}^2 \times \frac{100}{71} = 3.1 \text{ mg/cm}^2$ となる筈であるが、実際は 4.8 mg/cm^2 で 0.7 mg/cm^2 の増加となつている。同様に SUP3 について求めれば $3.4 \text{ mg/cm}^2 \times \frac{116}{96} = 4.1 \text{ mg/cm}^2$ で 0.3 mg/cm^2 の増加、SUP4 では 4.4 mg/cm^2 で 0.4 mg/cm^2 大となつている。特に Si-Mn 鋼はこの増加量が大きくなつている。

H₂ 中処理試料は、脱炭処理によつては全く酸化されることなく次の復炭処理を受けるのであるが、BaCO₃ を含む滲炭剤による復炭処理を受ける際に、滲炭剤より発生する CO、CO₂ ガスの雰囲気中で加熱される。この時完全に無酸化状態の試料は滲炭がよく進むと同時にこれらのガスにより軽く酸化されることが考えられる。特に Fe よりも酸素に対する親和力の強い Si、Mn が酸化されることが考えられ、これらの影響により重量増加量は滲炭量 (D×Hc) よりも大きくなるのではないかと思われる。

所が酸化脱炭の場合は、これらの試料は既に酸素をかなり固溶してをり、従つて、復炭処理の場合、これらのガスは酸化性ではなく還元性ガスとして作用すると考えてよい。即ち酸化脱炭試料の場合は滲炭が餘り進まないと同時に幾分還元が起るものと思われる。

IV. 総括

メツキ処理に於てメツキ前の表面層がメツキ後の結果に著しい影響ある如く、滲炭も一の表面処理であるから滲炭前の試料表面層の性質によつて著しく滲炭処理の結果に影響が現われる。

本研究に於ては滲炭前の豫備処理として H₂ 中、CaO 中、CaO+Fe₂O₃ 10% 中、及び空気中で試料を加熱することにより4通りの異つた表面層を作り、それら脱炭層の性質を検討し、更にこれを BaCO₃ 20% を含む滲炭剤中で 1000°C 2時間加熱して復炭層の性質を考察した。その結果を要約すると次の如くである。

(1) 脱炭層の測定に當つては、従來の如く單に重量變化、検鏡、硬度變化等の何れか一つのみによつて脱炭層の性質を決定することは危険である。例えば、H₂ 中で脱炭した試料は炭素の擴散が容易な爲、脱炭層の炭素濃度分布は極めて緩やかである。従つて脱炭層と脱炭を受けない部分との境界が、酸化脱炭試料にくらべて甚だ不明瞭である。それ故、脱炭深さを測定するには検鏡と同時に硬度變化を測定する必要がある。又、H₂ 中脱炭試料と CaO 中脱炭試料との脱炭処理による重量變化を測定すれば、後者の方が遙かに脱炭量は大きいにも拘わらず重量減少量は前者の方が大きい。これは前者は脱炭による重量減少のみが起るのに反し、後者は脱炭と同時に僅か乍ら酸化による重量増加があるためである。故に重量變化のみによつて脱炭量を決定することは出来ない。

このため本研究では以上の諸方法を総合して脱炭層及び復炭層の性質を検討した。

(2) 一般に無酸化脱炭試料は炭素の擴散が容易な爲炭素濃度分布曲線、従つて亦硬度變化曲線は極めて緩やかで、表面炭素濃度及び表面硬度高く、脱炭深さは顕微鏡で見るとも割合に深く、かなり内部に迄及んでいる。脱炭量は酸化脱炭試料よりも遙かに小さく、H₂ 中脱炭試料は最小で、CaO 中脱炭試料はこれについて小さい。しかし重量減少量は後者の方が小さい。これは脱炭処理の際幾分酸素を固溶するためである。

(3) 酸化脱炭試料は酸化物の生成及び酸素の固溶により、炭素の擴散が困難な爲、炭素濃度分布曲線及び硬度變化曲線は極めて急で表面炭素濃度及び表面硬度は著しく低い。脱炭量は無酸化脱炭試料よりも遙かに大きい。脱炭深さは比較的淺く、特に空中脱炭試料は脱炭深さ最小である。

又 Si-Mn 鋼は一般に炭素鋼よりも脱炭深さ脱炭量ともに大きく、これは Si 含量の大きいほど著しい。

(4) 無酸化脱炭試料は炭素の擴散が容易なため、復炭処理による滲炭深さ、滲炭量ともに大きく、H₂ 処理

試料は最大である。特に H_2 處理試料の滲炭量が最大であるのは、滲炭がよく進むと同時に幾分酸化の起ることも考えられる。これに反し酸化脱炭試料は炭素の擴散が困難なため、滲炭深さ、滲炭量ともに小さく、空中處理試料は最小である。これは滲炭がよく進行しないのと同時に CO ガスによる還元が起るためと思われる。

(5) 無酸化脱炭試料は復炭により硬度は完全に回復し脱炭層は全く残らない。酸化脱炭試料は同一復炭處理によつても、内部には未だ脱炭層が残り、この爲内部の硬度低下が著しい。また復炭處理による表面硬度の増加量は大きい滲炭層は浅い。従つて表面に炭素が集積し

易い。(昭和 27 年 4 月寄稿)

文 献

- 1) 岡本, 小澤: 金屬學會誌, 14 (1950) No. 5 25, 26
- 2) A. S. Kenneford, G. C. Ellis: Journal of Iron and Steel Institute, 164 (1950), Part 3, 266
- 3) P. Oberhoffer, H. Hochstein u. W. Hessenbruch; Arch. Eisenhüttenwesen, 2 (1928/29), 725
- 4) 河上: 東京工大學報, 6 (1937), 126

鋼材表面に於ける砒素の濃化に就て

澤村 宏**・盛利 貞*・高田 昭*

THE CONCENTRATION OF ARSENIC ON THE SURFACE LAYER OF STEEL

Hiroshi Sawamura, Dr. Eng., Toshisada Mori and Akira Takada

Synopsis:

The authors investigated the structure of the surface layer of steel which had been heated in the oxidizing atmosphere and obtained the following results concerning the bluish grey inclusions and the arsenic rich layer;

(1) The bluish grey inclusions produced in the surface layer of steel which was heated in the oxidizing atmosphere consisted mainly of FeO (wüstite) and partly of Fe_3O_4 (magnetite). This phenomenon was generally recognized in steel indifferent to arsenic.

(2) The dendrite of ferrite saturated by arsenic and the eutectic of ferrite and Fe_2As were produced as the concentration of arsenic became high in the surface layer of steel during heating in the oxidizing atmosphere. Fe_3As or $FeAs$ was not observed. Fe_7As could not be observed even when $Fe-As$ alloy was heated in the melted B_2O_3 .

(3) The authors investigated the etched colours of Fe_2As and $FeAs$ by several etching solutions and recognized that the bluish grey inclusions were quite different from Fe_2As or $FeAs$.

I. 緒 言

As を含有する鋼材を酸化性雰囲気中にて加熱すると As が鋼材表面に濃化することは既に知られているがその形態に關しては詳細な研究は見當らない。前川氏¹⁾によれば酸化性雰囲気中にて含砒極軟鋼を加熱した場合にスケール直下に著しく As が濃化し表面より 0.08~0.1 mm 附近に一連の青灰色介在物が認められ濃化部の As の形態として化學的には $FeAs$ を、顯微鏡的には Fe_2As

を認め更に $Fe-As-O$ 3 元化合物の存在をも推定されたが介在物の組成に關しては確認されていない。著者等は此の介在物の組成を確かめ併せて濃化部の As の形態を研究することとした。

II. 實驗方法及結果

(1) 介在物に就て: As 含有量の異なる種々の試料を空氣中で長時間加熱した場合に生成する青灰色介在物

** 京都大學教授工博,* 京都大學工學部冶金學教室