水素の鐵及び鋼の變態點に及ぼす影響

會 員 丹 治 道 生

本文は Hans Esser 及び Heinz Cornelius 共著の論文⁽¹⁾の翻譯である。

熱分析に特別なる方法を採用し、從來の實驗に於て不純物の影響によつて起るを考へられて居た所の A_3 變態に於ける 2 段變化が試料の吸收せる水素の影響に依る物であると言ふ事を述べてゐる。

此の實驗に於ては非常に小さな試料を用ひ簡単に電氣鎔接を適用して實驗裝置を作り、此れに依つて正確なる結果を得たのである。

此の 2 段變化が水素の吸収に依ると言ふ事は、試料より瓦斯を放逐する場合に其れが消滅すると言ふ事實により證明されたのである。

Harrington 及び Wood⁽²⁾ が鐵-炭素系合金の變態點を測定する爲に 32 個の試料に就き熱分析を行つた際に A_3 及び A_1 變態點が 2 段に起り、殊に指差熱分析に依ると明瞭に認められる事を發見したのである。此の現象は夫れ以前の實驗にては認められなかつたのである。此の事に就ては兩氏は從來の實驗にては試料が不純であつた爲に現はれなかつたと考へたのである。

Harrington 及び Wood の熱分析の曲線を示すと第 1 圖及び第 2 圖の如くである。此れ等に依ると 2 段の變化は明かに認められ、加熱曲線に依つて作られたる鐵-炭素系合金の狀態圖は第 3 圖の如し。此の狀態圖によると A_3 變態點は 2 本の曲線により表され、 A_1 變態點は唯 1 本の線により示されてゐる。此の圖は從來の鐵-炭素系合金の狀態圖と異なる點が多々あるが、其の詳細は今の場合論文の目的に副はぬ故に此れ以上は述べぬ事とする。

第 1 圖

種々の炭素量の鋼に於ける加熱冷却曲線
(Harrington & Wood)

(1) On the Influence of Hydrogen on the Transformation in Iron. Transactions of American Society for Steel Treating, Vol. XXI 1933, P 733. (2) R. H. Harrington and Wood "Critical Ranges in Pure Iron-Carbon Alloys" Trans. of American Soc. for Steel Treating, Vol. 18, 1930, P 632.

更に其の後 Harrington 及び Wood の兩氏は A_3 及び A_1 變態點の2段變化を確めて、其の本質と鐵及び鐵-炭素系合金の同素變態の機構を理論的に述べてゐる⁽³⁾。

以上の兩氏の實驗と著者の行つた實驗との關係は其の試料製作の方法を同一にした點にある。即ち乾燥水素の一定狀態の下に於て6日間焼鈍し、總ての炭素と鐵を平衡狀態に置いたのである。例へば炭素 0.6% の試料1個と同じ大きさの純鐵の2個の試料とを處理して、3個の炭素 0.2% の試料を得たのである。此の方法に依る時は鐵は多量の水素の吸収を避る事は出来ぬ譯である。

さて實驗は特別な熱分析の方法を採用し、從來の結果より正確なる物が得られたのであるが其の實驗の方法を述べると次の如くである。

試片は厚さ 0.5 耗、直徑 4.0 耗

の小さな板と爲し、中性體としてはクロニン (Ni 90.0%, Cr 10.0%) を用ひた。熱電對の線は電氣銲接に依つて試片に付けたのである。銲接用の道具としては、試片を挟む萬力及び發條により試片に押へ付けられる銅製のボイントである。萬力が銲接電流のサーキットの一端のターミナルとなり、他端が銅製のボイントである。銲接に際しては熱電對の一端を銅製ボイントにより試片に押へ付け、瞬間的に電流を通するのである。其の電流は3乃至6ボルトで100

第 2 圖

種々の炭素量の鋼に於ける加熱冷却曲線 (Harrington & Wood)

第 3 圖

加熱熱分析曲線より得たる狀態圖 (Harrington & Wood)

(3) R. H. Harrington and Wood. "Allotropy in Iron and Steel" Trans. of American Soc. for Steel Treating, Vol. 20, 1932, P. 529.

アムペアーにしてボタンスキッチに依り約 $\frac{1}{10}$ 秒通するのである。然る時は銲接に時間を要さぬ事と萬力による試片の冷却作用に依つて、試片中酸化される部分は銲接點の周囲の僅かな面積のみである。

此の實驗にては非常に小さな試料を用ひた爲に試料全體の温度が一様になると同時に中性體と試料とを同一の温度に保つ事が出来たのである。又、試料に熱電對を銲接した爲に熱變化を少しの遅れ無しに測定出来たのである。更に瓦斯の影響を驗するに當つて小さな試料を用ひる事は瓦斯が速に其の心部まで滲透する故に好都合である。第4圖は其の裝置を示してゐる。

實驗はまず水素瓦斯を吸收せしめざる前の状態の試

料に就て熱分析曲線を取り、然る後に水素瓦斯を氣壓中で燒鈍を行ひ水素氣中で加熱冷却熱分析曲線を取つたのである。此の際用ひし水素瓦斯は電解により作り清淨乾燥した物である。

第5圖は電解鐵の熱分析曲線である。第5圖(a)は水素を吸收せしめざる以前に取りたる曲線であり、(b)は水素氣中1200度に1時間置いた物である。水素氣中に於ける熱處理によつて A_{c3} , A_{r3} 變態點が2段變化と成つて現はれてゐる。

更に炭素0.75%, マンガン0.12%, 珪素0.10%, 硫黄0.021%, 磷0.01%の試料に於て實驗を行つた。其の熱分析曲線は第6圖の如くである。試料を850度の水素氣中で脱炭し然る後に此れを1000度に加熱し、冷却と再加熱曲線を取つたのであるが、 A_s 變態は明瞭に2段の變化に依つて示されてゐる(第7圖 No. 1)(第1表)。

次の曲線は Saladin の裝置に依つて得た物を示した物であり、 A_{r3} 變態の2段變化は更に明瞭に現れてゐる(第7圖 No. 2)。

第 4 圖

實 驗 裝 置

第 5 圖

電解鐵の A_s 變態點に對する水素の影響

第 6 圖

炭素 0.75% 鋼に於ける加熱冷却曲線

次は 1200 度の水素氣中で 3 分間焼鈍した物である (第 7 圖 No. 3)。

其の試料を水素氣中で冷却し 1 日空氣中に放置した後測定した曲線が第 7 圖 No. 4 であるが、2 段變化は同様に現れてゐる。

然し其の後高度真空中 1300-1400 度にて焼鈍し真空中にて常溫まで冷却せる物に就て熱分析を行へば、2 段の變態は完全に消滅し第 7 圖 No. 5 の如く唯 1 段の變態となるのである。

第 7 圖

A₃ 變態點に對する水素の影響 (炭素 0.75% 鋼)

第 1 表 水素中にて焼鈍せる後の變態點

曲線番號	原 料	Ac ₂	Ar ₂	Ac ₃		Ar ₃	
				1	2	1	2
1	炭素 0.75%	772	770	921	932	—	910
2	"	769	768	920	932	908	910
3	"	775	772	924	938	908	910
4	"	775	773	923	936	908	910
5	"	764	769	—	928	—	912

此の如く炭素 0.75% 炭素鋼に於て、A₃ 變態點の 2 段變化は水素氣中で焼鈍した爲に水素の吸収によつて行ひたる物である事が明かにされたのである。試料より瓦斯を除去せる時に變態點に於ける 2 段變化が消失する事は數回の實驗に依つて確められたのである。

種々の純鐵即ち電解鐵及びカーボニル法に依つて精製されたる鐵、及び炭素鋼について實驗を開始し然る後に實際に用ひてゐる通常の炭素の無い鐵の A₃ 變態點に對する水素瓦斯の影響を確めた。此の現象は又熱膨脹分析に於ても現れるのである。

又此の 2 段變態の現象は、炭素 0.57% 炭素鋼を數分間水素瓦斯中で Ac₁ 點の上に保つ時に Ac₁ 點に於ても現れるのであり、第 8 圖の如し。

第 8 圖

A₁ 變態點に對する水素の影響 (0.57% 炭素鋼)

以上の實驗から Harrington と Wood 氏の發見せる A₁, A₃ 變態

點の2段變化は、試料製作の際の方法に基因するのであつて水素の吸収によつて現れた物であると言ふ事が出来る。

此の如き2段變態の理論的の考察は未だ與へられてゐないのである。

然し、以上の事實によつて鐵の同素變態は一般に鐵の不純物により影響される事が知られたのである。

化學的並びに物理的に純粹なる鐵は、已に Yensern が考へた如く多様の變態は無いであらう。

總 括

Harrington 及び Wood が鐵-炭素系合金にて、 A_2 及び A_1 變態點に2段變化を發見した、其の際に彼等の使用せる試料は水素瓦斯中で燒鈍した爲に其の瓦斯を多量に吸収してゐた。

此の實驗に於ては特別なる熱分析の方法を適用し、2 段變態は水素瓦斯中で燒鈍せる場合發見される物であり、瓦斯を除去する時は變態點は唯一つに成る。即ち Harrington 及び Wood 兩氏が發見せる2段變態は鐵及び鋼が水素瓦斯を吸収する爲に現れるのであると言ふ事を確めたのである。以 上