Sn% in the Anode	Sn% in the Cathode	Migrate Sn gr.	Migrate Sn in gram-atom
34.23	44.99	6.188×10^{-2}	5.204×10^{-4}
Transport No. of Sn	Terminal voltage (V)		2.0
	6.704×10^{-5}

Fig. 9

この値は前述の Schwarz の理論式より求めたものと相當に異つて居るが、これは理論式では 1 volt/cm の電場に於ける値に對し、本實驗ではその 1/10 の 0.1 volt/cm であり、又擴散粘性、對流等の因子を計算式に導入することの不可能なことによる誤差と考へられる。

IV. 結 論

錫鉛熔融合金を直流電解し、そのイオンの移動現象を觀察し、次の如き結論を得た。

- (1) 錫はいつれの場合にも陰極方向に移動する。
- (2) この現象は合金の融点上150°附近が最も著しい。
- (3) 電流密度は大なるほど變化量も大きく、600 A/cm² で最大値に近づく様である。
- (4) 電解時間の濃度變化に及ぼす影響は4時間で著しくそれ以上になつても變化の増加は少い。

(5) 合金の組成による變化は40%(原子百分率で約50%)で極大で、これより錫量が大のものも小のものも濃度變化は小さい。

(6) 熔融錫鉛合金に於ける 40% Sn のものの錫の輸率は 400°で 400 A/cm² の電流密度に於て 6.704×10^{-5} の如き値を得た。

終りに本研究は文部省科學研究費の補助により行はれたことを附記する。

特殊鋼の滲炭に関する基礎的研究(第5報)

鋼の滲炭に及ぼす Mo 及び P の影響*

今井 勇之進** 矢澤 彌三郎**

Yunoshin Imai and Yasaburo Yazawa : Fundamental Study on the Carburization of Special Steel (5th Report). The Influence of Mo and P on the Carburization of Steel. The Influences of Mo up to 7%, P up to 0.5% respectively on the carburization of steel were studied. Mo has but slight influence on the degree of carburization while P retards the carburization. The austenitic grain size of steel including Mo is very fine, so the addition of Mo is apt to form abnormal structure. P has a tendency to graphitize the cementite.

By utilizing magnetic analysis, the nature of carbides in carburized specimens were studied; in Mo-steel the magnetic change of ferromagnetic carbides takes place at about 200° d 400°. The former is due to cementite while the latter is double carbide. Mo has fair solid solubility to cementite while P has none.

(Received February 2, 1948)

I. 緒 言

前報(1)~(4)に引き続き鋼の滲炭に及ぼす Mo 及び P の影

響について報告する。

II. 試料の作製と滲炭方法

電解鐵(C 0.04%)と Fe-Mo(Mo 62%)及び Fe-P(P 20%)を適當に配合し Mo 含有量 0.3, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0%及び 5.0%, P 含有量 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 及び 0.3% のものを 800g 高周波電氣爐にて熔製し、鋳造並に機械仕上をして直徑 8mm、長さ 15mm の試料を作り、アルコールにてよ

** 東北大學金屬材料研究所

* 昭和22年4月本會東京大會並に10月京都大會に發表

(1) 村上、今井、本誌、8(1944)、308.

(2) 村上、今井、本誌、未發表.

(3) 村上、今井、本誌未發表

(4) 今井、矢澤、本誌、12(1948)、No. 2-3, P. 15.

く洗滌し秤量後下記滲炭条件にて滲炭した。

滲炭剤、含Mo鋼に対しては 松炭80%+BaCO₃ 20%*

含P鋼に対しては 松炭70%+BaCO₃ 30%

滲炭温度 1) 900°, 2) 950°, 3) 1000°

滲炭時間 1) 3 時間, 2) 7 時間, 3) 10時間

滲炭せる試料はアルコールでよく洗滌し重量増加を秤量し、次に旋盤により一端から 5mm 削落し、断面上 3箇所について滲炭の深さを測微計にて測定し、更に結晶粒度を測定した。又顕微鏡組織を検討し、以つて鋼の滲炭に及ぼすMo及びPの影響を調べた。

III. 実験結果

(A) Mo の 影 響

(1) 滲炭に依る重量増加に及ぼすMoの影響 Fig. 1 は一定時間(3, 7 及び 10時間) 滲炭した場合、重量増加に及ぼすMo量及び滲炭温度の影響を圖示せるもので、圖より知れることは

- (i) 高温長時間滲炭程重量増加は大である。
- (ii) Mo 量の影響は殆どなく、唯僅に重量を増加する傾向にあり、これは従来發表せられてゐる結果⁽⁵⁾⁽⁶⁾と同様である。

Fig. 1 Influence of Mo and Temperature on Weight Increase by Carburization.

(2) 滲炭の深さに及ぼすMoの影響 Fig. 2 は一定時間滲炭した場合に於ける滲炭の深さに及ぼすMo量と滲炭温度の影響を示すもので、圖中深さを示す柱の影線を施せる

* 豫備實驗の結果 BaCO₃ 20%も30%も滲炭能力同じなる爲、資材の節約の意味も兼ねて本報以後の BaCO₃ を 20%とした。

(5) 高橋(源), 金平の研究, 8 (1931), 102.

(6) E. Houdremont, H. Schrader, Arch. Eisenhüttenwes., 8 (1935/1936), 445.

部分は初析炭化物+パーライト又はパーライトのみの部分である。試料表面に黒鉛と炭酸鹽の熔融混合物が硬く不均一に沈着せる

爲、圖に見る如く不規則性が甚しいが10時間滲炭の場合に示される如く、多少の凹凸はあるが大體に於て滲炭深さに對してMoの影響はないと見て差し支へないであらう。

Houdremont及びSchrader⁽⁶⁾によればMo 3%迄の實驗に於て10時間滲炭の場合、Mo量によつて殆ど滲炭深さは變らず更に長時間(30, 60 時間) 滲炭した場合には却つてMo量増すに従ひ深さを減じてゐる。本實驗も最高10時間滲炭故滲炭深さには殆ど影響なきものと思はれる。

(3) 顕微鏡組織 Mo 0.3% で已に充分に Mo の影響が現れ地鐵及びオーステナイト何れの結晶粒も小となり、過共析部の網狀セメンタイトは炭素鋼の様に完全でなく太く切れ又細狀を呈し、結晶粒内の網狀炭化物も数が少く且つ形も亂れて一種の異常組織を呈する。Photo. 1 は Mo 0.3% の試料を 950° に 7 時間滲炭せるものの過共析部を示すものでピクリン酸曹達で煮沸し異常組織が明らかに現れてゐる。然し内部に入つて網狀セメンタイトの極く細い處とか結晶粒成長の結果大粒となつた所では極く細いパーライトを呈し、Moとしては逆に異常組織化を妨げるものと思はれる。又村上, 今井, 中島⁽⁷⁾によつて既に報告せられてゐる様に Mo 鋼の微細化せるオーステナイト粒は、950° を超える加熱によつて急に粒成長を來すがこれ、Photo. 2 に見る如く必ず明瞭な duplex structure となる。尙高温長時間滲炭によれば Mo 0.3% でも已に試料表面に炭化物の壁が出来るがこれはピクリン酸曹達で煮沸して檢鏡すると

Fig. 2 Influence of Mo and Temperature on Case Depth.

(7) 村上, 今井, 中島, 本誌, 7 (1943), 336.

Mo 含量の如何を問はず一様にセメンタイトである。又亜共折部の炭化物は粒界ではなくして粒内で大小種々の形に凝集する。

Mo 2%になると試料内部に少数の複炭化物 ω を見る。これは Mo 3.5%になると急に増すが、極く表面の炭化物は矢張り大半セメンタイトの層でこの層は高温、長時間程厚くなる。後に述べる 400° に磁気變態點を有する複炭化物は顯微鏡的には判別し得ないので、この層が必ずしもセメンタイトのみとは斷じ得ぬが、既報 Cr(4) の例に見る如く、この場合も表面は殆どセメンタイトのみと推察される。Mo 1% 以上になると共折部と亜共折部の中間に所謂X相⁽⁸⁾⁽⁹⁾なるベイナイト組織が見れ、特に Mo 1.5% を含むもの

は過共折部より亜共折部にかけて全面に現れる。Photo. 3 は Mo 1% のものを 1000° に 7 時間滲炭せるもので、共折組織とベイナイト組織が隣り合せて居る所を示し、Photo. 4 は Mo 2% のものを 1000° に 7 時間滲炭せるもので全面にベイナイト組織となれるものの表面近くを示し Photo. 5 は同じく内部の亜共折部も共にベイナイトとなれるものを示す。粒界に盟綴せるものは複炭化物 ω である。

Moが入るとS曲線上 500° 以下の變態開始及び終了線が左方に寄り、即ち Ar₁ 變態の進行を早め従つてベイナイトの生成を容易ならしめる結果、亜共折部にもベイナイトが現れるのであつて Mo 1.5% になると更に Ar₁ 變態を遅退せしめる爲試料表面の過共折部迄ベイナイトとなるものと

Photo. 1 Mo 0.3%
Carburized at 950° for 7hrs. (Na-Picrate)
($\times 400$)

Photo. 2 Ditto
Carburized at 1000° for 10hrs. (Na-Picrate)
($\times 150$)

Photo. 3 Mo 1%
Carburized at 1000° for 7hrs. (Picrate)($\times 250$)

Photo. 4 Mo 2%
Carburized at 1000° for 7hrs. (Picrate)($\times 450$)

Photo. 5 Ditto
Carburized at 900° for 10hrs. (Picrate)($\times 450$)

(8) Lautsch, G. Tammann, Z. anorg. allg. Chem., 55 (1907), 386.

(9) A.M. Portevin, J. Iron & Steel Inst., II(1921), 141.

(10) E.S. Davenport, Metal Progress, 35(1939), 623; Trans. A mer. Soc. Metals, 27(1939), 837.

思はれる。

(4) 炭化物の種類と析出状態 滲炭せる Mo 鋼に現れる炭化物は上記の如くセメンタイト及び複炭化物 ω が顯微鏡的に見出し得るが、更に磁気分析を行ふと 400° 及び 200° に

二つの臨界点が現れることは既に武井博士⁽¹¹⁾及び村上博士並に著者の一人⁽¹²⁾により認められた。武井博士はこれを A_1 附近を或る冷却速度で冷却した時 Mo を固溶せるセメントナイト中に Fe の溶解度が増し、この爲に臨界点が $400 \sim 200^\circ$ に現れるのであつて A_1 附近を極く徐冷すれば十分に Fe が析出して 200° の臨界点のみを示す様になると述べられた。又村上博士及び著者の一人は恒温変態に及ぼす Mo の影響を調べた際、 550° 以上で変態せるものは加熱曲線上 $300 \sim 400^\circ$ に磁気変態があり、 500° 以下のものは 200° の変態のみ現れる所から 550° 以上の A_{r1} 変態は $\gamma \rightarrow \alpha + \text{炭化物}$ 、 550° 以下の A_{r1} 変態は $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ とし、且つ恒温変態温度が 700° から 550° に降るにつれて磁気変態点は $300^\circ \rightarrow 400^\circ$ に上昇し、更に 500° 変態のものは Fe_3C の磁気変態点のみしか示さぬ所からこれは明らかに別種の炭化物にして、唯 $300 \sim 400^\circ$ に温度範囲を持つことはそれが相当固溶範囲をもつと考へた。W 鋼にも同様に 420° に磁気変態点の現れるものがあることは既に前報⁽⁴⁾で

Fig. 3 Carburized at 1000° for 3 hrs.

晶構造を決定するに至らず、今後の研究に俟たねばならな

い。

Fig. 4 Austenitic Grain Size.

Fig. 5 Ferritic Grain Size.

(11) 武井, 金属の研究, 6(1929), 261.

(12) 村上, 今井, 本誌, 7(1943), 149.

(5) 結晶粒度 各試料につき滲炭部及び内部のオーステナイト及び地鉄結晶粒度を測定せる結果を Fig. 4 及び Fig. 5 に示す。Mo は元來 Ni, Cr と同様粒成長阻止能力強く、⁽¹³⁾ Fig. 4 より知られる如く 900° 並に 950° 加熱では時間の如何を問はず粒成長を見ぬが、1000° 加熱では急にその能力減じ、成長速度も Cr より大きく、Mo3% 迄は結晶粒のあるものが選擇的に急激に成長して duplex structure を呈する。然し乍ら Mo 3% 以上は大體 900° 及び 950° に於ける粒度を維持してゐる。

地鉄結晶粒度に對して Fig. 5 には見る如く、多少の不規則性あるも、大體一定であり以上二つの圖より Mo は結晶粒を微細化すると同時に粒成長を妨げるものなるを確認した。これは難溶性複炭化物 ω の存在によるものと思はれる。

(B) P の 影 響

(1) 滲炭に依る重量増加に及ぼすPの影響 Fig. 6 は滲炭に及ぼすP量及び滲炭温度の影響を圖示せるもので圖より知られることは、

Fig. 6 Influence of P and Temperature on Weight Increase by Carburization.

(i) 高温長時間滲炭で重量増加は大である。

(ii) 多少の不規則性あるもPは一般に滲炭を阻止する作用強く而もこの作用は高温、長時間加熱程顯著である。Houdremont 等⁽⁹⁾によればP含量増すと表面炭素量は減少する。表面炭素量と滲炭重量とは同一ならざるもPの滲炭阻止作用は明である。

(2) 滲炭の深さに及ぼすPの影響 Fig. 7 は滲炭の深さに及ぼすP量と滲炭温度の影響を示すもので、圖示要領はMoの場合と同様である。試料表面の附着物のため不規則性甚しく明瞭な傾向を掴み難いが凡そ0.3%程度のP含量では滲炭の深さは大差なきものと思はれる。Houdremont 等⁽⁹⁾は0.2%P迄は滲炭深さは殆ど變化なく、0.6%Pでは高温長時間滲炭により急激に深さを減ずと述べて居るが、本實驗の範囲内では殆ど變化がなくこの結果と一致して居る。

(3) 顯微鏡組織 Pの影響は既にP 0.05%で現れ低炭部にセメンタイトが凝集して糸状を呈する。Pの偏析は地鉄部によく現れるが滲炭部には餘り影響がない。唯ループの關係上オーステナイト結晶粒が細かに出るが高温長時間滲炭にて結晶粒が選擇的に成長し、完全な duplex structure となる。この場合も W, Mo 等と同様大粒は正常組織を示すが小粒は異常組織になり易い。大粒に於けるパーライトは極めて美麗で、Mn 鋼のそれによく似て、網状セメンタイトとパーライト中のセメンタイトが連結してゐる。

普通 P は As よりもセメンタイトを凝集せしめる作用が強いように思はれるが、事實は相違して Photo. 6 に見る如くパーライトは非常によく發達し As の如き混亂は見られぬ。又寫眞に見る如く P は W, Mo と同様試料表面にセメンタイトの壁を作る。又 P 0.3% で 950° 滲炭の場合黒鉛核が見られる。

尙含 P 鋼の磁氣分析を行つたが A_0 變態には何等變化を認められず即ち P はセメンタイトに固溶せぬものと思はれる。

Fig. 7 Influence of P and Temperature on Case Depth.

る。更に高温迄實驗したるも Fe_3P の磁氣變態點は現れず P 0.3%位では Fe_3P は生ぜぬものなるを確めた。

Fig. 8 Austenitic Grain Size.

(4) 結晶粒度 Fig. 8 及 9 に滲炭部及び内部の結晶粒度を示す。何れも P0.3%迄では粒度に大した影響がない。唯地鐵結晶粒度於て 900° 滲炭のものが 950° 以上滲炭のものより大粒なるは Fe-P-C 三元系に於ける Fe 隅のループ内のオーステナイト界域に入らぬ爲である。ループの関係上オーステナイト粒は細に出るが高温、長時間滲炭すると結晶粒が選擇的に成長して duplex structure を呈するが W, Mo 程著くはない。然し P の偏析は地鐵部によく現れ、Photo.7 に見る如く地鐵結晶粒は大粒と小粒とが

Photo. 6 P 0.3% ×300
Carburized at 950° for 7hrs (Pical)

混在してゐる。含 P 部は加熱によつて変態を受けないのでその部の結晶粒が粗大化するのである。

IV. 總 括

(1) 鋼の滲炭に及ぼす Mo 及 P の影響を見る爲に電解鐵に Mo 0.3, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 及び 5.0%, P 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 及び 0.3%を配合した試料について種々の條件の下に滲炭し、その重量増加、滲炭深さを測定し、各試料に現れる炭化物の種類を調べ、更にオーステナイト並に地鐵結晶粒度を測定した。

(2) 滲炭温度は 900°, 950°及び 1000°, 滲炭時間は3,7及び10時間、滲炭剤は含 Mo 鋼に対しては松炭80%+BaCO₃。

Fig. 9 Ferritic Grain Size.

20%, 含 P 鋼に対しては松炭70%+BaCO₃ 30%を選んだ。

(3) 滲炭に依る重量増加を測定したる結果何れの場合も高温、長時間滲炭程重量増加は大であり、Mo は僅かに重量を増すがPは著く重量を減少せしめる。

(4) 滲炭深さに對しては何れの元素も殆ど影響を及ぼさない。

(5) Mo は微粒化作用と共に異常組織を呈し易く又組織を非常に細くする。P は黒鉛化の傾向あるも、パーライト

Photo. 7 P 0.2% ×100
Carburized at 950° for 7hrs (Pical+HCl)

るがPはセメンタイトに對し殆ど溶解度を持たぬものの如くである。

(7) Mo は結晶粒微細化作用強いが高温で選擇的に粒成長し、duplex structure を呈し易い。P は地鐵部によく偏析して duplex structure を呈するがその程度はW, Mo に比し僅かである。

終に臨み種々御懇篤なる御指導を頂いた村上博士に對し、深甚なる謝意を表する。又熱心に實驗に従事された江良信雄君の勞を深く多とする。

の發達は極めて美しい。Mo も P も試料表面にセメンタイトの壁を作る。

(6) 磁氣分析によつて Mo 鋼に現れる複炭化物の存在を確めた。又 Mo

はA₁點を下げ