Fig. 24. H_2SO_4 (50g/L) + HgSO_4

以上の結果より CuSO_4 以外に $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 或は HgSO_4 を添加せる硫酸溶液中に於ても Cr 鋼は不働態化する事が知られた。実験 [II] の結果 (Fig. 10) と本実験の結果 (Fig. 16, 19, 24) とをまとめて不働態出現に対する鋼中の Cr 量と各硫酸鹽の添加量との関係を示せば Fig. 25 の如くなる。即ち HgSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ の順序に初のを添加せる硫酸溶液中に於ける程不働態が出現し易い。この理由に就いては後に説明する。

以上実験 [II] 及び [III] の結果を總括すると Cr 鋼は CuSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 或は HgSO_4 を添加せる硫酸溶液中で不働態化するが MnSO_4 , NiSO_4 , FeSO_4 ,

Fig. 25. H_2SO_4 (50g/L) + Sulphate

ZnSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等を添加せる硫酸溶液中では不働態化しない。即ち如何なる硫酸鹽を添加しても不働態化するのではないから不働態化の原因は添加せる硫酸鹽の SO_4^{2-} イオンに關係するものでなく添加せる金屬陽イオンに關係する事が知られる⁽¹⁵⁾。然らば硫酸に添加せる鹽は硫酸鹽でなくとも溶液に Cu^{++} , Fe^{+++} , Cr^{+++} , Hg^{++} 等の陽イオンを與へる鹽ならばその溶液中に於て Cr 鋼は同様に不働態化する筈である。之を確める爲に次の實驗を行つた。(未完)

(15) 陽イオンを一定にせる場合の陰イオンの影響に就ての文献は Förster の Elektrochemie wässriger Lösungen (Handbuch d. Angew. Phys. Chem., Band I) を参照。

金屬セメンテーション (第 14 報)

硼素に依るセメンテーション

加 瀬 勉*

Tutomu Kase: Metallic Cementation. (XIV). Cementation of Boron on Some Metals.

The writer has already published a series of reports on the diffusion of powdered metals or sometimes of non-metals exhibiting metallic properties (Zn, Sb, Al, Sn, Cr, Si, Mn, Ti, Be, W, Mo, V, Ta), that is, metallic cementation in technical words on other solid metals, such as Fe, Ni, Cu etc., at various high temperatures. For the present work the cementation of boron, by making use of boron dust or pulverised ferro-boron, on iron and nickel at various temperatures between 700° and 1100° for iron, or 800° and 1000° for nickel, for 1 to 5 hours

* 東北帝國大學金屬材料研究所。

was executed. For the surface layer of the cemented specimens, the measurement of depth of penetration, microscopic examination, chemical analysis as well as corrosion test by some acids were carried out. From the experiment the following facts were found: Boron diffuses into the metals above mentioned at a temperature lower than 700° , and the rate of diffusion increases as the temperature rises. In the case of diffusion into iron the rate increases almost abruptly at the A_3 point (906°). The relation between the weight increase of the specimen (ΔW) or the depth of penetration (P) and the absolute temperature of cementation (T) or the time (θ) required for the treatment is given by an exponential function $\Delta W = ae^{-b/T}$, or $\Delta W = ae^{b\theta}$, where a and b are different constants in each case. The cemented surfaces of iron and nickel are harder than the original material. Although the cemented surfaces with boron resist against both diluted and concentrated hydrochloric acids, they give little advantage with regard to the resistivity against the corrosion by acids other than hydrochloric acid.

(Received January 7, 1938)

I. 緒 言

著者は Fe, Ni, 及び Cu 等の固體金屬を種々の高温度に於て粉末状の他の種々の金屬 (Zn, Sb, Al, Sn, Cr, Si, Mn, Ti, Be, W, Mo, V, Ta 等)⁽¹⁾を以て包み, 前者に後者の擴散或は工業的の言葉を以て言へば金屬セメンテーション (Metallic cementation) を試み, 既に“金屬の研究”誌上其の他に屢々發表した。

硼素に依るセメンテーション

は既に若干の著者等に依つて實驗された。其の中 Fetchenko-Tchopivski⁽²⁾ 及び J. Laissus⁽³⁾

等の發表する所は注目に値する。

著者は金屬セメンテーションの續きとして硼素に依るものを

試みた。實驗の大部分は 6~7

年も前に行つたのであるが、順序として他の金屬に關する方面

を先に發表し、之は最近多少の

補足を行つた後まとめた次第である。

4 cm の丸棒を用ひ、小型のボート中に擴散剤 (硼素或は硼素鐵) と共に装入し、水素を通し乍ら電氣爐中で種々の温度に若干時間 ($700 \sim 1100^{\circ}$, 1~5 時間) 加熱した。得られた試験片に對して前後の重量の差から毎平方 m に付き硼素擴散に依る重量の増加を計算し、又滲入の深さ及び端面の Vickers 硬度を測定した。其の結果は Table 1 に示す通りであつた。

Table 1. Cementation of Boron on Armco Iron.
(Diffusion Agent; Boron Dust in Hydrogen)

Diffusion Temperature	Time of Diffusion (hr.)	Weight of Test Piece (g)		Difference $W_2 - W_1$ (g)	Increase in Weight / cm^2 (g)	Depth of Penetration (mm)	Vickers Hardness
		Before Diffusion W_1	After Diffusion W_2				
700°	5	6.1008	6.1009	0.0001	0.15	—	—
800	"	6.1944	6.1950	0.0006	0.9	—	—
850	"	6.0951	6.0973	0.0022	3.3	0.020	71.2
910	"	6.1447	6.1530	0.0083	12.4	—	—
950	"	6.1649	6.1792	0.0143	21.4	0.162	93.4
1000	1	6.1537	6.1631	0.0094	14.1	0.215	71.6
"	2	6.1300	6.1430	0.0130	19.5	0.230	72.0
"	3	6.1486	6.1635	0.0149	22.3	0.244	76.1
"	5	6.1727	6.1914	0.0187	28.0	0.324	82.6
1050	"	6.1564	6.1890	0.0326	48.8	—	133.0
1100	"	6.2371	6.3000	0.0629	94.2	0.109 } 0.025 } 1.134	203.0

(A) 温度に依る影響

擴散剤として Merck 製の硼素末を用ひ、アームコ鐵に硼素のセメンテーションを行つた結果、試験片の重量の増加及び硼素滲入の深さが温度に依る影響を見れば Fig. 1 が得られる。Fig. 1 は處理の時間が 5 時間の場合であるが、要するに鐵に硼素の擴散は 700° 邊から行はれ、温度の上昇と共に次第に増大するけれども 900° 以下では著しくない、 900° を超えるに及んで始めて著しい進行を示して居る。數字の上から見ても 850° —5 hr. 邊の値

II. アームコ鐵に硼素のセメンテーション

試験片としては焼鈍したアームコ鐵 (徑 5 mm, 長さ

(1) 加瀬, 金屬の研究, 10(1933), 555; 11(1934), 43, 87, 147, 251, 274, 49; 12(1935), 120, 159, 210, 257, 301, 357, 397, 478, 507; 13(1936), 50, 173; 14(1937), 22, 75, 120, 130.

(2) Fetchenko-Tchopivski, Reports of the School of Mines, Cracow, (1925), No. 5, 44.

(3) J. Laissus, Rev. Mét., 24(1927), 591.

の約 3g/m^2 に對して $1100^\circ\text{—}5\text{hr}$ では約 95g/m^2 となり、30 倍程にもなつて居る。此のことは又滲入の深さに就い

Fig. 1. Effect of Temperature on the Cementation of Boron on Armco Iron. (Diffusion agent; Boron Dust in Hydrogen, 5hrs.)

では約 1.113 mm となつて居る。

(B) 時間に依る影響

アームコ鐵に硼素のセメンテーションに於て重量の増加又は滲入の深さが時間に依る影響を圖示すれば Table 1 から Fig. 2 が得られる(但 Fig. 2 は處理の溫度が 1000°

Fig. 2. Cementation of Boron on Armco Iron. Effect of Time. (Diffusion agent; Boron Dust in Hydrogen, 1000°).

さが割合に多く (約 $14\text{g/m}^2, 0.2\text{ mm}$), それ以上時間を増しても徐々に増加するだけで、時間を 5 倍にしても擴散の量は僅に 2 倍位 ($28\text{g/m}^2, 0.32\text{ mm}$) に過ぎない。

(C) 鐵に硼素擴散の機構

(1) 鐵—硼素系状態圖

Fig. 3 は F. Wever 及び A. Müller⁽⁴⁾ の得た鐵—硼素系状態圖である。これは兩氏が熱分析、顯微鏡組織の検査、及び X 線分析を行つた結果提出したものである。之に依れば鐵の γ 相の區域が狹められ、 α -鐵に對する硼素

の溶解度が小さい爲に三ヶ月形の閉ぢられた γ 區域を構成しないことになつて居る。

Fig. 3. Equilibrium Diagram of the Fe-B System.

而して Muster に依れば α -Fe-B 固溶體は普通の原子置換であると云ふ。

扱て Fig. 3 に於て鐵の熔融點 S (1528°) は 1% B の添加毎に約 90° づつ降下し、3.8% B を含む共晶點に於ては 1174° となる。それから更に B を増せば熔融點が上昇し、U 點に及んで約 8.75% B を含み 1389° となる。8.75% B 以上では液相線が更に上り、16.2% B の O 點に於て最高約 1550° となり、更に硼素を添加すれば降下する。鐵側に於て 1.9% B の濃度までは融體から δ 固溶體の初品を析出し、 1381° に於て飽和固溶體 C は約 0.15% B を含む。A₄ 變態は少量の B の添加に依て降下し 0.15% B に於て 1381° に達し茲に再融反應を起す。A₄C 線は A₄ 變態の溫度を示す。 γ 固溶體に於ける B の溶解度は頗る小さく 1381° に於て約 0.10% B に過ぎない。

1.9~3.8% B の間では融體は DE に沿うて變化し γ 固溶體を析出する。其の飽和溶解度は 1381° に於ける 0.10% B のものが共晶溫度 1174° に於ては約 0.15% B となる。3.8~8.83% B 間では EU 線に沿うて 8.83% B (Fe_4B_2) を含む新しい相が析出する。

(4) F. Wever, A. Müller, Z. anorg. allg. Chem., **192** (1930), 317.

鐵の A_3 變態の溫度は硼素の添加に依つて上昇し、0.15 % B に於て 915° に達する。γ鐵に於ける硼素の溶解度は、曲線 LF に沿うて、溫度の降下と共に減少する。G 點は約 0.15 % B に當る。915° に於ては飽和固溶體 F と化合物 Fe_4B_2 との包析反應に依つて硼素含有量の少しく高い飽和固溶體 G に變態する。而して 915° に於ける α 鐵に於ける硼素の溶解度は 0.15 % を出ないものと推定される。F 點と G 點とは非常に接近して居る様である。

均一 α 固溶體の區域内では A_2 變態の溫度が目立つ程變つて居ない。硼素を増した不均一部に於ても一定である。約 9 % B (理論上 Fe_4B_2 は 8.83 %) 以上では凝固の際に次の變化を起し、

其の停點は 1389° である。又 9 % B 以上の合金では 1131° に變態點が見られる、PQ 線は其の溫度を示す。

16.2 % B (理論上の含有量) に於て化合物 FeB の生成を認める。これ以上の硼素含有量では 1428° に共晶が現はれる様である。

(2) 滲入層に於ける硼素含有量

メルク製の硼素末を擴散劑とし、アームコ鐵に硼素のセメンテーションを行つた試験片 ($950 \sim 1100^\circ$, 1~5 時間の處理) の表面から 0~0.1, 0.1~0.2, 0.2~0.3 mm の位置の各層を削り取つた試料に就いて硼素含有量を定量して見ると Table 2 に示す結果が得られた。

Table 2. Cementation of Boron on Armco Iron.
(Diffused Boron Contents in the Layers)

Test Piece No.	Diffusion Temperature	Time of Diffusion (hr.)	Distance from the Surface (mm)	%B	%Fe	Constitution
1	950°	5	0 ~ 0.1	0.80	bal.	Solid solution + compound
2	1000	1	0 ~ 0.1	1.71	"	"
			0.1 ~ 0.2	1.70 (?)	"	"
3	1000	5	0 ~ 0.1	3.80	"	Compound + solid solution
			0.1 ~ 0.2	0.01 (?)	"	Solid solution
			0.2 ~ 0.3	0.01	"	"
4	1100	5	0 ~ 0.1	7.52	"	Compound + solid solution
			0.1 ~ 0.2	2.53	"	"
			0.2 ~ 1.2	0.14	"	Solid solution

硼素は酸素との親和力が強く次の反應に依つて石英管を侵す故注意を要する。

鐵-硼素系狀態圖 (Fig. 3) を参照すれば Table 2 に於ける %B の結果から其の組成が推定される。即ち是に依れば最も外部の層も溫度低く處理の時間が短い場合には硼素含有量が其の溶解度の範圍内に

Fig. 4. Cementation of Boron on Armco Iron. Relation between Boron Content in Cemented Layer and Distance from the Surface.

Fig. 6. Cementation of Boron on Armco Iron. Relation between Boron Content in the Cemented Layer and Time. (Layer of 0~0.1 mm from the surface, diffusion temperature 1000°)

Fig. 5. Cementation of Boron on Armco Iron. Relation between Boron Content in Cemented Layer and Temperature. (Layer of 0~0.1 mm from the surface; time of diffusion 5 hrs.)

あるけれども溫度が高く或

は時間が長いときは化合物と固溶體との混合物と見られる程度のも

のとなる。尚

又表面には硼素含有量多く、内部に入るに従つてそれが少なくなる以上外部は比較的化合物に富み、内部の層に至るに従つてそれが減少して遂に固溶體だけの層となる

べきことを推定される。此の關係は Table 2 を圖示した Figs. 4~6 を見れば一層明瞭となる。

(3) 擴散の方程式

硼素末を擴散剤としてアームコ鐵に硼素のセメンテーションを行つた試験片に就いて毎平方mに付き重量の増加或は滲入の深さの對數と對應する絕對溫度の逆數並に時間との關係は Table 3 並に Fig. 7 及び Fig. 8 に示す通りである。

Table 3. Cementation of Boron on Armco Iron.

Relation between the Logarithms of Weight Increase or the Depth of Penetration and the Reciprocal of the Corresponding Absolute Temperature.

Diffusion Temperature	$\frac{1}{T} \times 10^4$	Time of Diffusion (hr.)	Weight Increase / 1m^2 , ΔW (g)	$\log(\Delta W \times 10)$	Depth of Penetration (mm)	$\log(P \times 10^3)$
700°	10.28	5	0.15	0.1761	—	—
800	9.32	"	0.9	0.9542	—	—
850	8.90	"	3.3	1.5185	0.020	1.3010
910	8.45	"	12.4	2.0934	—	—
950	8.18	"	21.4	2.3304	0.162	2.2095
1000	7.86	1	14.1	2.1492	0.215	2.3324
"	"	2	19.5	2.2900	0.230	2.3617
"	"	3	22.3	2.3483	0.244	2.3874
"	"	5	28.0	2.4472	0.324	2.5105
1050	7.56	"	48.8	2.6884	—	—
1100	7.28	"	94.2	2.9741	1.134	3.0546

Fig. 7. Cementation of Boron on Armco Iron. Relation between the Logarithms of Weight Increase or the Depth of Penetration and the Reciprocal of Corresponding Absolute Temperature. (Diffusion agent; Boron Dust in Hydrogen, 5 hrs.)

$$\Delta W = ae^{-b/T} \quad \text{但 } a, b \text{ は常數}$$

或は

$$P = ae^{-b/T}$$

の關係が成立つことになる。

又 Fig. 8 を見れば ΔW 或は P の對數と處理の時間 (θ) との關係が大體一直線となつて居ることから、

$$\left. \begin{aligned} \Delta W &= ae^{b\theta} \\ P &= ae^{b\theta} \end{aligned} \right\} \text{但 } a, b \text{ は常數}$$

或は

が成立することが知られる。

(D) 表面の性質 (酸に依る腐蝕)

アームコ鐵に硼素のセメンテーションを行つた表面は

Fig. 8. Cementation of Boron on Armco Iron. Relation between the Logarithms of Weight Increase or the Depth of Penetration and Time. (Diffusion agent; Boron Dust in Hydrogen, 1000°)

灰白色を呈して居る。硬度も亦 2~3 倍位迄は増加して居る。

扱て此の表面の酸に依る腐蝕を検するに、

Table 4. Corrosion Tests of "Armco Iron Cemented with Boron" by Some Acids.

Acids	10% H_2SO_4	10% HCl	10% HNO_3	Conc. HCl	Conc. HNO_3
Weight of Armco Iron W_1 (g)	6.0786	6.1510	6.0670	6.0875	6.2064
Weight of the same after cemented with Boron W_2 (g)	6.0959	6.1667	6.0847	6.1073	6.2363
Weight after immersed in Acid for 1 hr. W_3 (g)	6.0914	6.1627	5.6880	6.1048	5.4211
Difference $W_2 - W_3$ (g)	0.0045	0.0040	0.3967	0.0025	0.8152
Decrease in Weight / 1m^2 , 1 hr. (g)	6.7	6.0	594.2	3.7	1221.1
Weight after immersed in acid for 2 hrs. more. (g)	6.0869	6.1595	5.3540	6.0997	—
Difference $W_2 - W_4$ (g)	0.0090	0.0072	0.7307	0.0076	—
Decrease in Weight / 1m^2 , 3 hrs. (g)	13.5	10.8	1094.5	11.4	—
Weight after immersed in Acid for 2 hrs. more. W_5 (g)	6.0810	6.1552	—	6.0764	—
Difference $W_2 - W_5$	0.0149	0.0115	—	(0.0319)	—
Decrease in Weight / 1m^2 , 5 hrs.	22.3	17.3	—	(47.8)	—

水素中硼素末と共に 1000° —3hr. の処理を行つたアームコ鐵の試験片をそれぞれ試験管に取つた 10cc の 10% H_2SO_4 , 10% HCl , 10% HNO_3 , conc. HCl , 及び conc. HNO_3 中に三回に最初 1 時間, 次に 2 時間, 次に更に 2 時間づつ浸漬し (酸は毎回取り換へる) 前後の重量の差から一定時間内に $1m^2$

Fig. 9. Results of Corrosion Test of "Armco Iron Cemented with Boron" by Some Acids.

に付き重量の減少を算出すれば Table 4 が得られ, 又それを圖示すれば Fig. 9 が得られた. 要するに硼素のセメンテーションを行つたアームコ鐵は濃淡何れの硝酸にも耐えないが, 鹽酸には他の腐蝕剤に比較して幾らか強い方である. 尤も強い鹽酸に依つては後で表面が少しく剝離するのが見られた.

(E) 顯微鏡組織

アームコ鐵に硼素のセメンテーションを行つた試験片

の横断面を研磨し, 5% ピクリン酸酒精溶液で腐蝕した後の顯微鏡組織一二を示せば Fig. 10 の寫眞 No. 1~2 の通りである.

No. 1. Fe-B, 1000° に於て 5 時間處理したもの.
 $\times 100 \times \frac{2}{3}$

左方に擴散層が少し色づいて帶狀に見える. 固溶體 + 化合物より成るものと思はれる.

* No. 2. Fe-B, 1100° に於て 5 時間處理したもの.
 $\times 15 \times \frac{2}{3}$

これは實物の横断面が全部見えて居る. 輪狀の擴散層の外方は少し光つて居るが (縁邊が平でなく, 少し傾斜した爲) 比較的化合物に富み, 内部に入るに従つて固溶體が多くなつて居るものと思はれる. (分析結果を對照の

こと)

III. ニッケルに硼素のセメンテーション

硼素は又ニッケルにも良く擴散する. 今ニッケルの試験片としてはアームコ鐵の場合と同様の大きさのもの (徑 5mm, 長さ 4cm の丸棒) を用ひ, 擴散剤及び處理の方法 (温度は $800 \sim 1000^{\circ}$, 時間は 1~5 時間) も前同様に於て遂行した. 其の結果は Table 5 に示す通りであつた.

(A) 温度に依る影響

ニッケルに硼素のセメンテーションに於て重量の増加並に滲入の深さが温度に依る影響を圖示すれば Table 5 から Fig. 11 が得られる.

Fig. 11 を見れば 3 時間の處理に對して, ニッケルに硼素の擴散は 800° 以下の温度から認められ, 900° 以上にもなれば擴散の進行が次第に増し, 1000° になると殊に著しくなる. 此のことは重量の増加に對しても或は滲入の深さに對しても同様である. 而して 1000° —3 時間に對しては試験片の重量の増加が約 $60g/m^2$, 滲入の深さが約 1.5mm 程である.

Table 5. Cementation of Boron on Nickel.
(Diffusion Agent; Boron Dust in Hydrogen)

Diffusion Temperature	Time of Diffusion (hr.)	Weight of Test Piece (g)		Difference $W_2 - W_1$ (g)	Increase in Weight $/1m^2$ (g)	Depth of Penetration (mm)	Vickers Hardness
		Before Diffusion W_1	After Diffusion W_2				
800°	3	7.0221	7.0240	0.0019	2.8	0.089	53.3
850	"	6.9904	6.9929	0.0025	3.7	—	59.4
900	"	7.0019	7.0225	0.0206	30.9	0.323	76.1
950	"	7.0265	7.0493	0.0228	34.2	—	—
1000	1	6.9918	7.0085	0.0167	25.0	0.046 } 0.481 } 0.527 }	86.7
"	2	7.0067	7.0305	0.0238	35.7	0.042 } 0.780 } 0.822 }	113.0
"	3	7.0113	7.0506	0.0393	58.9	0.071 } 1.459 } 1.530 }	227.0
"	5	7.0032	7.0511	0.0479	71.7	0.107 } 1.543 } 1.650 }	229.0*

* Part of the cemented layer peeled.

(B) 時間に依る影響

ニッケルに硼素のセメンテーションに於て試験片の重量の増加が時間に依る影響 (處理の温度 1000° に對して) を圖示すれば Table 5 から Fig. 12 が得られ, 此の場合

Fig. 11. Effect of Temperature on the Cementation of Boron on Armco Iron. (3hrs.)

Fig. 12. Cementation of Boron on Nickel. Effect of Time on the Increase in Weight. (1000°)

Fig. 13. Cementation of Boron on Nickel. Effect of Temperature on the Depth of Penetration. (1000°) (O....1st layer, Δ....2nd layer, ×....total)

(C) ニッケルに硼素擴散の機構

(1) ニッケル—硼素系状態圖

ニッケル—硼素系状態圖としては H. Giebelhausen⁽⁵⁾ の實驗結果から推定されたものがあるだけである。是に依れば此系には化合物 Ni_2B , Ni_3B_2 , NiB , Ni_2B_3 , 等が存在し是等はそれぞれ共晶を生ずる。然しニッケル側には溶解度の區域を與へて居ない。尤もこれは今から 20 餘

に於ても最初の1~2時間位の間に擴散が進行し、其の後は次第に緩慢になつて居る。滲入の深さに就いては Table 5 から Fig. 13 が得られる。即ち滲入層が2層になつて居るから別々のものと其の合計とを描くに、表面から第1層の深さは時間と共に増す割合は甚だ緩慢であるに反し、第2層は比較的著しく、合計は重量の増加の場合に於ける曲線と類似の形體を取つて居る。而して重量の増加は 1000°—1 時間及び 1000°—5 時間に對してそれぞれ約 25g/m²、及び約 70g/m² であり (約 3 倍)、同じく溫度及び時間に對する滲入の深さはそれぞれ約 0.53mm 及び 1.35mm (約 3 倍) となつてゐる。

年前に發表されてある材料に依るので、改めて研究すれば相當の増訂を必要とする部分もあらうと思はれる。

Fig. 14 點線は上述の狀態圖に對して筆者が Ni 側に溶解

Fig. 14. Equilibrium Diagram of the Ni-B System.

度の區域を大體推定して加筆したものである。

(2) 滲入層中に於ける硼素含有量

アームコ鐵に於ける場合と同様に、メルク製の硼素末を擴散剤とし、ニッケルに硼素のセメンテーションを行つた試験片 (800~1000°, 1~3 時間の處理) の表面から 0~0.1, 0.1~0.2,mm 等の深さづつ削り取つた試料に就いて硼素含有量を定量して見ると Table 6 に示す結果が得られた。そこで古い狀態圖を見れば硼素はニッケルに對して固體溶解度が皆無の様に表はされてあるけれども、其の實ニッケルに對して硼素がよく擴散する以上鐵—硼素狀態圖と同等以上に Fig. 14 に見る如くニッケル側に固體溶解度の區域が存すべきことを推定されよう。従つて Table 6 の分析の結果からニッケルに硼素のセメンテーションを行つた試験片の表面近くには Ni_2B 等の化合物が比較的多く存在し、擴散層の内部に入るに及んで固溶體が存在すべきものと思はれる。尙此のことは Table 6 に依つて滲入層中に於ける硼素含有量と表面からの距離との關係を表はした Fig. 15 を見れば一層明瞭に諒解されよう。即ち表面に近き層には化合物 Ni_2B ,

(5) H. Giebelhausen, Z. anorg. allg. Chem., 91 (1915), 257.

(Table 6. Cementation of Boron on Nickel)
Cemented Boron Contents in the Layers.

Test Piece No.	Diffusion Temperature	Time of Diffusion (hr.)	Distance from the Surface (mm)	% B	% Fe	Constitution
1	800°	3	0 ~ 0.1	0.48	bal.	Compound + solid solution(?)
			0.1 ~ 0.2	0.48	"	"
2	900	3	0 ~ 0.1	3.83	"	"
			0.1 ~ 0.2	0.36	"	"
			0.2 ~ 0.3	0.24	"	Solid solution(?)
			0 ~ 0.1	5.04	"	Compound + solid solution(?)
3	1000	1	0.1 ~ 0.2	0.22	"	"
			0.2 ~ 0.3	0.22	"	Solid solution(?)
			0.3 ~ 0.4	0.15	"	"
			0.4 ~ 0.5	0.06	"	"
			0 ~ 0.1	5.79	"	Compound + solid solution(?)
4	1000	2	0.1 ~ 0.2	0.42	"	"
			0.2 ~ 0.3	0.71(?)	"	"
			0.3 ~ 0.8	0.23	"	Solid solution(?)
			0 ~ 0.1	5.81	"	Compound + solid solution(?)
5	1000	3	0.1 ~ 0.2	1.58	"	"
			0.2 ~ 0.3	0.73	"	"
			0.3 ~ 0.8	0.23	"	Solid solution(?)
			0.8 ~ 1.3	0.36	"	"
			1.3 ~ 1.8	0.38	"	"

Fig. 15. Cementation of Boron on Nickel. Relation between Boron Content in Cemented Layer and Distance from the surface.

(約 8% B) の組成に近き %B を有し、それが急激に降下して、少し内に入れば少量の B を有する区域即ち固溶體に入るものと思はれる。

又ニッケルに硼素のセメンテーションに於て滲入層の表面に近き層 (0~0.1mm) 中の硼素含有量は実験の範囲内に於て温度の上昇と共に増すことは Table 6 から得られる Fig. 16 を見れば明瞭である。而して時間との関係 (処理の温度 1000°) は Fig. 17 に示す如く、第 1 層 (0~0.1 mm) は始め急に増し、次に緩慢となつて居る。[第 2 層 (0.1~0.2mm 迄) 以下はこれに應じて徐々に増

Fig. 16. Cementation of Boron on Nickel. Relation between Boron Content in the Cemented Layer and Temperature. (Treated for 5 hrs; layer of 0~0.1 mm from the surface)

して居る。]尤も第 1 層、第 2 層等表面からの距離の如何に拘はらず、時間が非常に長引き且擴散剤が豊富に存在するときは皆表面と同等の濃度に歸著するであらうことは容易に推察される處である。

(3) 擴散の方程式

硼素末を擴散剤

とし、温度 800~1000° に於てニッケルに硼素のセメンテーションを行つたものに就いて試験片

の重量の増加 (ΔW) 或は硼素滲入の深さ (P) の對數と對應する絶對温度の逆數 ($1/T \times 10^4$) とを計算すれば Table 7 が得られ、之を圖示すれば Fig. 18 に見る如く、それぞれ一直線が得られる。是に依つて例の如く

$$\left. \begin{aligned} \Delta W &= ae^{-b/T} \\ \text{或は} \quad P &= ae^{-b/T} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{但 } a, b \\ &\text{は常數} \end{aligned}$$

が成立すべく、又重量の増加 (ΔW) の對數或は滲入の深さ (P) と時間 (θ) との關係を圖示すれば

Fig. 19 に見る如くこれ亦それぞれ一直線が得られ、従つて

$$\left. \begin{aligned} \Delta W &= ae^{b\theta} \\ \text{或は} \quad P &= ae^{b\theta} \end{aligned} \right\} \text{但 } a, b \text{ は常數}$$

が成立することになる譯である。

Table 7. Cementation of Boron on Nickel.
Relation between the Logarithms of Increase in Weight or the Depth of Penetration and the Reciprocal of the Corresponding Absolute Temperature.
(Diffusion Agent ; Boron Dust in Hydrogen)

Diffusion Temperature	$\frac{1}{T} \times 10^4$	Time of Diffusion (hr.)	Increase in Weight / cm^2 , ΔW	$\log \Delta W$	Depth of Penetration P (mm)	$\log (P \times 10^3)$
800°	9.32	3	2.8	0.4472	0.089	0.9494
850	8.90	"	3.7	0.5682	—	—
900	8.53	"	30.9	1.4900	0.323	1.5092
950	8.18	"	34.2	1.5340	—	—
1000	7.86	1	25.0	1.3979	0.527	1.7218
"	"	2	35.7	1.5527	0.822	1.9149
"	"	3	58.9	1.7701	1.530	2.1847
"	"	5	71.7	1.8555	1.650	2.2175

Fig. 18. Cementation of Boron on Nickel. Relation between Weight Increase or the Depth of Penetration and the Reciprocal of the Corresponding Absolute Temperature. (Diffusion Agent ; Boron Dust, 3hrs.)

(D) 表面の性質 (酸に依る腐蝕)

ニッケルに硼素のセメンテーションを行つた表面は灰白色を呈し、研磨すれば光輝を發する。硬度はニッケルのその4倍以上に上昇する。扱てニッケルに硼素のセメンテーション (水素中約900°に於て3時間處理) を行つた試験片に就いて、10% H_2SO_4 , 10% HCl , 10% HNO_3 , conc. HCl , 及び conc. HNO_3 に依る腐蝕試験を行つた結果は Table 8 及び Fig. 20 に示す通りである。

Fig. 20 を見ればニッケルに硼素のセメンテーションを行つた試験片は濃淡共鹽酸には強く、又 10% 硫酸にも比較的侵されないが、硝酸には全く耐えないことが明らかである。

Table 8. Corrosion Tests of "Nickel Cemented with Boron" by Some Acids.

Acids	10% H_2SO_4	10% HCl	10% HNO_3	Conc. HCl	Conc. HNO_3
Weight of Nickel W_1 (g)	7.0286	6.9779	6.9924	7.0090	7.0156
Weight after cemented with boron W_2 (g)	7.0426	6.9934	7.0083	7.0255	7.0330
Weight after immersed in acid for 1hr. W_3 (g)	7.0479	6.9919	6.9554	7.0237	6.7778
Difference $W_2 - W_3$ (g)	0.0017	0.0015	0.0529	0.0018	0.2552
Decrease in Weight / cm^2 , 1hr. (g)	2.5	2.2	79.2	2.7	382.3
Weight after immersed in acid for 2hrs. more (g)	7.0405	6.9916	6.9318	7.0231	6.7553
Difference $W_2 - W_4$ (g)	0.0021	0.0018	0.0765	0.0024	0.2777
Decrease in Weight / cm^2 , 3hr. (g)	3.1	2.7	114.6	3.6	416.0
Weight after immersed in acid for 2hrs. more W_5 (g)	7.0405	6.9916	6.9148	7.0231	6.7338
Difference $W_2 - W_5$ (g)	0.0021	0.0018	0.0935	0.0024	0.2992
Decrease in Weight / cm^2 , 5hrs. (g)	3.1	2.7	140.1	3.6	448.2

Fig. 19. Cementation of Boron on Nickel. Relation between the Logarithms of Weight Increase or the Depth of Penetration and Time. (Diffusion Agent ; Boron Dust, 1000°)

(E) 顯微鏡組織

ニッケルに硼素のセメンテーションを行つた試験片の横断面に就いて一二の顯微鏡組織を示せば Fig. 21 の通りである。

Fig. 20. Corrosion Tests of Nickel Cemented with Boron by some acids.

Photo. No. 1 及び 2 共、此の場合に於ては滲入層中外方は化合物に富んだ部分、内方は固溶體に富んだ部分を構成するものと思はれるが、寫眞では判然としない様である。

[附言] 硼素は鐵及びニッケルに對して良く擴散することは上述の通りである。尙筆者は硼素鐵 (28.16% B,

りである。但稀硫酸中で電解腐蝕を行つたものである。

Photo. No. 1, Ni-B, 900° に於て3時間セメンテーションを行つたもの、 $\times 100 \times \frac{2}{3}$

Photo. No. 2, Ni-B, 1000° に於て3時間セメンテーションを行つたもの、 $\times 15 \times \frac{2}{3}$

0.62% C, 殘餘 Fe を含むもの)の粉末或は之にアルミナを 25% 程混合したものを擴散劑として鐵及びニッケルに對する硼素のセメンテーションを試み, 前と同様の結果あることを認め又此の擴散劑を以てすれば銅に對しても硼素のセメンテーションが行はれることを試験し得

た. 各種鐵合金及びニッケル合金に對して硼素のセメンテーションを行ひ, 或は更にそれ等に熱處理を施して表面に適當な硬度其の他の優良な性質を附與することの可能性も上述の實驗に依つて期待されるであらう.

No. 1. Fe-B, Cemented for 5 hrs. at 1000°. $\times 50 \times \frac{2}{3}$

No. 2. Fe-B, Cemented for 5 hrs. at 1100°. $\times 15 \times \frac{2}{3}$

Fig. 10. Cementation of Boron on Armco Iron. Microstructures.

No. 1. Ni-B, Cemented at 900° for 3 hrs. $\times 100 \times \frac{2}{3}$

No. 2. Ni-B, Cemented at 1000° for 3 hrs. $\times 15 \times \frac{2}{3}$

Fig. 21. Cementation of Boron on Nickel. Microstructures.

Mn-Sb 系合金に存在する三つの金屬間化合物の X 線的研究

八 田 篤 敬* 大 澤 與 美**

Atuyoshi Hatta and Atomi Ôsawa : An X-ray Investigation of the Compounds in the Antimony-Manganese System.

In the complete equilibrium diagram of antimony-manganese system published by Prof. T. Murakami and one of the authors (A. Hatta), three compounds, MnSb , Mn_3Sb_2 and Mn_2Sb are in existence. Ferromagnetic property of these compounds of antimony and manganese which are

* 株式会社日本電解製鐵所.

** 東北帝國大學金屬材料研究所.