

6) Si に比して Mn 含量の過大なるとき、或は鋼浴の酸素量の多きときは鋼塊に大粒の Mn -Silicate を残留する傾向があり、肉眼的砂疵を現出し易い。

7) 鑄込温度高きときは鋼塊底部のサンド量は輕微となる。

8) 精鍊中に爐床の熔損激しきときは Si の還元は行はれ易いがサンドの混入が甚しくなる。

9) 出鋼後粘土質の裏付材料が混入し或は耐火材料及び銅滓等が混入する量は著しいものである。

10) 尙サンドの組成並に形態の變化に於て例示した。

白點 白點の原因に關しては各方面より種々の説が提唱されて居るが著者は鋼塊並に白點材を調査し或は實驗して次の如き見解が得られた。

1) 白點は鋼塊の偏析部に最も現出し易く且つマルテンサイト機構の異常組織を生ずる如き冷却を施したものに多い。

2) 鋼塊の偏析部及び末期に凝固した部分には割疵並に FeO 系の酸化物等の不純物を含み鋼材の弱點を形成して白點の素因になり易い。従て鋼中の酸素及び水素を安定な

る化合物として固定せしめた鋼材は白點の發生は輕減される傾向を示す。

3) 異常組織は合金成分の偏析に因るもので極めて徐冷すればパーライト化するが少しく冷却が速かなる時は變態が遅れて容易にマルテン組織となり部分的に應力を生じて白點の發生を助長する。

4) 一般に偏析防止の手段を講ずることが材質的に白點の素因を輕減することになる。

5) 而して白點の直接の原因となるべき變態應力を減ずる爲に充分なる緩徐冷却を施すことが緊要である。

6) 尙豫熱及び鍛鍊を適當に施すことは鋼塊割疵の鍛接並に不純物の擴散上重要なことである。

終りに本研究の發表を容認されたる株式會社日本製鋼所並に終始御指導を賜つた室蘭工場改良課長黒川慶次郎氏に謹みて感謝の意を表すると共に試験を援助された改良課及び熔鋼工場職員諸氏に深謝する。

尙直接調査に助力された岩城尙武氏其他の改良課員諸氏に厚く謝意を表する。

燈用瓦斯(又は石炭瓦斯)による滲炭機構に就て

(第3回工學大會講演)

渡利彦四郎*

ON THE MECHANISM OF CEMENTATION BY THE ILLUMINATING GAS (OR COAL GAS)

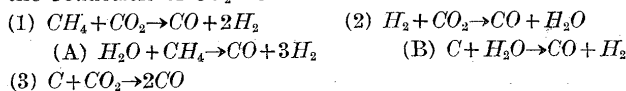
Hikoshiro Watari.

SYNOPSIS:— Now the deep cementation on the crankpins of the Aeroengine Crankshaft comes a very important problem for the Aircraft industry.

Difficulty of the deep cementation is the formation of free cementite. Always the Town gas composed with various constituents such as CO_2 , O_2 , C_2H_2 , CO , CH_4 , H_2 , N_2 etc., and merely CO , CO_2 and CH_4 , H_2 necessitate for cementating process. CO gas acts as the Diffuser by depressing the powerful cementating intensity of CH_4 gas, and makes the distribution of Carbon diminishes progressively and in a uniform and slow manner from surface toward the interior of the cemented pieces.

The produced gas increase CO , H_2 and decrease CH_4 , CO_2 than the original components.

On the reduction of $CO_2 \rightarrow CO$ we conceivable three cases as follows.



These C means the very fine pulverulent Carbon which deposited from CH_4 and C_2H_2 .

By the Thermodynamics we learned the Change of Internal Energy such as Free Energy in the Chemical Reactions. All chemical reactions may be progress such as decrease the Free Energy, and also the Chemical Affinity means truly the change of Free Energy. Also Free Energy have the relations with the Equilibrium Constant such as $-\Delta F = RT \ln K_p$, and in the Physical Chemistry we know the famous equations which expose the Relation between Free Energy (ΔF), Heat of Formation (ΔH) Equilibrium constant (K_p) absolute temperature (T), and gas constant R . such as.

$$\Delta F - \Delta H = T(\partial(\Delta F)/\partial T)_p$$

* 川崎造船所飛行機工場

This is the Gibb's Helmholtz Equation and

$$(\partial(\ln K_p)/\partial T)_p = \Delta H/RT^2$$

is the Van't Hoff's Equation.

By my research, I have honour to infer some very important theory in the Physical metallurgy such as follows.

- (1) Even CO gas only may have the most powerful intensity of cementation when always should be taken current of Co as helps ober 98% as strictly ober Cementite-Austenite equilibrium line.
- (2) In the Solid Cement we recognise clearly the decreasing of H₂ content which always corresponding to the increasing of CO in the process of Cementation.

By this phenomena I propose the new mechanisms of reduction of CO from CO₂ such as follows.



By the Free Energy we know that Hydrogen has the greater affinity to CO₂ than solid Carbon, so that C+CO₂→2CO reaction may be severe.

(3) In generally CH₄, C₂H₂ etc. compound of C-H₂ system, ECN, KCN, etc. compound of C-N₂ system, NH₃ of N-H₂ spstem, has the greater ΔF than CO, CO₂, etc. compound of C-O₂ system, NO, NO₂ etc. compound of N-O₂ system, so that the former have the greater activity then latter gases.

(4) The produced gas in the Solid Cement, composed with CO, CO₂, H₂, CH₄, N₂ etc. and CO/(CO+CO₂), CH₄/(CH₄+H₂) does not denote the concentration in 1 atm. so that we cannot apply directly these concentration to the Equilibrium Diagram. When in the town gas also same as above.

(Received, April. 3. 1936)

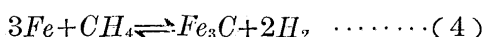
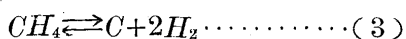
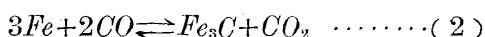
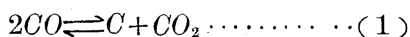
目 次

- I. 緒 論
- II. 滲炭装置及瓦斯採集並に分析要領
- III. 滲炭による瓦斯成分の變化
- IV. CO 増加に對する還元機構の考察
- V. 解離、滲炭、還元元素に對する熱力學的考察
- VI. 高級炭化水素族と沈澱遊離炭素について
- VII. 石炭瓦斯各成分の綜合的解析
- VIII. 混合瓦斯滲炭劑と固體滲炭劑の特性
- IX. 滲炭學說と滲炭促進に關する考察
- X. 總 括
- XI. 結 言

文 献

I. 緒 言

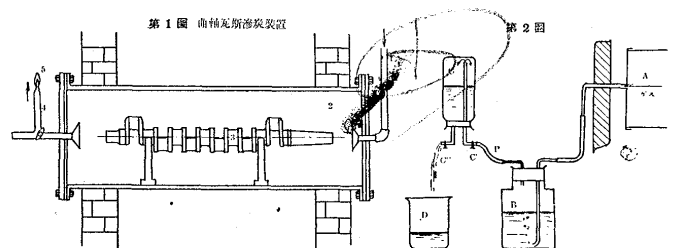
著者は晨に日本鐵鋼協會第 15 回講演大會に於て曲軸製造に關する拙見を發表したが、其際當工場で實施してゐるクランクピン部の深層滲炭を燈用瓦斯を用ひて行つてゐることを述べたが、其滲炭機構に就ては原瓦斯並に廢棄瓦斯の成分より推して主作用を CO 並に CH₄ とし、之等の説明は從來最も廣く用ひられてゐる固形炭に Ba 又は Na 等の炭酸鹽を加へたもの又は CH₄ による滲炭作用として用ひられてゐる次の四反應式



に依て簡單に説明し終るものと考へてゐたが、其後草稿を纏めるに及び諸家の學說を仔細に點檢せしところ燈用瓦斯滲炭には頗る興味ある問題の伏在せることを發見し其後可及的に文献を徴して再び拙稿を發表するに至つたのである

II. 滲炭装置並廢出瓦斯採集及分析要領

(A) 滲炭装置:— 第 1 圖は曲軸の燈用瓦斯滲炭装置の要領を示す (1) なる管により燈用瓦斯を導き、(2) なる滲炭管に導入して、曲軸 (3) の轉軸部を滲炭し、(4) なる



管より外部の廢出せらるゝのである。廢出瓦斯には點火して(5)なる焰を得、焰の長さによりて壓力のめやすと爲すも、時々水柱壓力計により滲炭室内を測定す。又送入瓦斯は普通の瓦斯計に表はるゝ數字にて讀む。曲軸は轉軸部以外は銅鍍金を以て防滲炭を施し、各軸承部は適當の金具によりて支持す。曲軸を滲炭管内に入れ、管は密封し、之を加熱爐に挿入す。

瓦斯を送入する時空氣は自然外方に排除せらるゝ、又水蒸氣の爲に焰の消ゆる時は直ちに點火す。

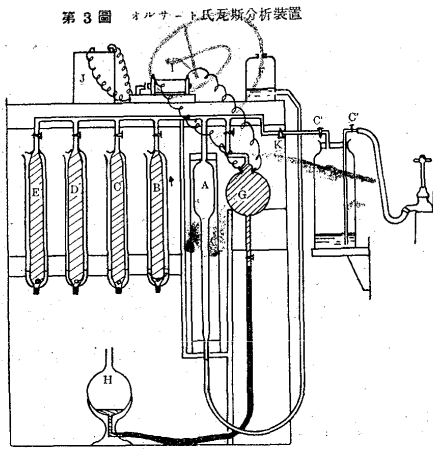
(B) 瓦斯採集:— 第 2 圖は反應室(滲炭管内)より廢出瓦斯を採集する装置を示す。先づ(A)なる反應室より出でたる瓦斯は(B)なる半ば水を滿せる瓶内に放出せらる。水が



19 x 8.4 = 15.96

充分瓦斯を吸収したる後は、清浄せられたる瓦斯が此瓶に満つ。然る後pなる護謨管をピンチ栓にて締めて置く。扱て一方(C)なる瓦斯採集瓶に充分水を充しC'及C''なる栓を締めたるまゝ前記の瓶(B)に持來り、(C)を倒立したる儘管(p)に連結す。然る後栓C', C''を開く時はC内の水は廢出瓦斯によりて押出され(D)なるビーカーに入るC内に水を少量残したる儘C', C''を閉め之を以て廢出瓦斯採集を終る。

(C) 瓦斯採集容器と Orsat's 瓦斯分析装置との連結：— 第3圖は Orsat's 瓦斯分析装置と瓦斯採集容器との連結



を示す、毛細管kを採集容器のC'を連結し、又水道栓とC'とを連結しk, C', C''を開栓すると同時に水道水を瓦斯採集器中に流入せしむれば、Aなる瓦斯ピペット中に充滿せる水はF容器中に流出

せられ、試料瓦斯はA容器中に流入す。然して瓦斯を充分A容器中に送り、F容器中の水と瓦斯を充分接觸飽和せしめたる後各栓を閉じA容器中の瓦斯を1氣壓にて100ccの容量と爲し分析操作を行ふ。

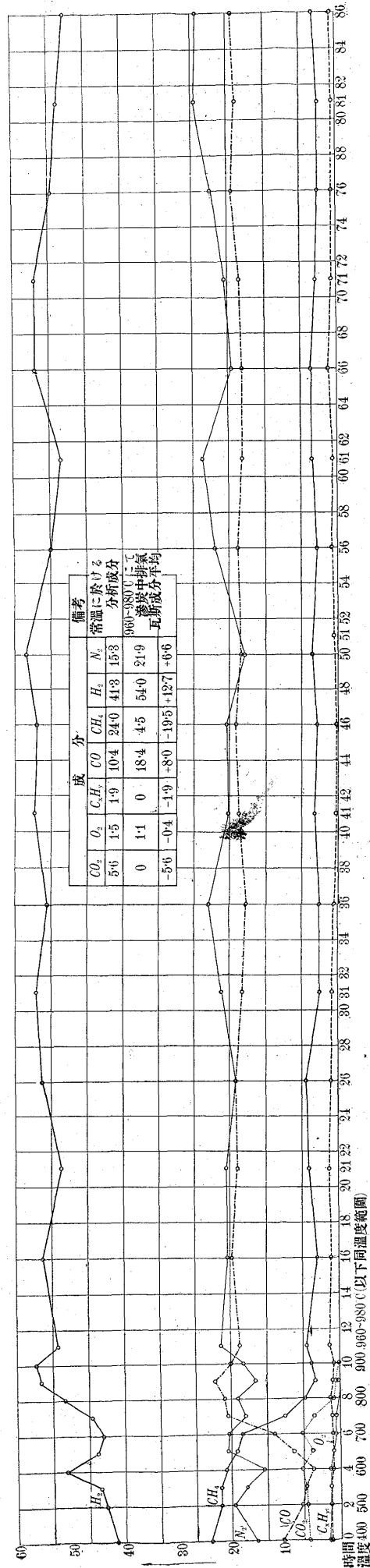
(D) 成分瓦斯吸收操作：—CO₂: Bなる吸收ピペット中には苛性加里25%溶液を満し、炭酸瓦斯(CO₂)を吸收す。O₂: Cなる吸收ピペット中には焦性没食子酸のアルカリ性溶液を満しO₂を吸收す。

C_xH_y: Dなる吸收ピペット中には飽和臭素水溶液を満し高級炭化水素C_xH_yを吸收す。

CO: Eなる吸收ピペット中には鹽化第一銅の鹽酸性溶液を満しCOを吸收す。

CO₂, O₂, C_xH_y, COを定量するには、上記の吸收ピペットに順序良く夫々瓦斯を導き充分瓦斯を吸收せしめ反應完結せしむ。H₂及CH₄は爆發ピペットG中に空氣を入れ、感應コイルIと蓄電池Jによる電池により完全燃焼せしむる事によりて求めた。N₂は殘瓦斯量によつて求めた。

第4圖 線曲成分成斯瓦氣排炭滲軸曲

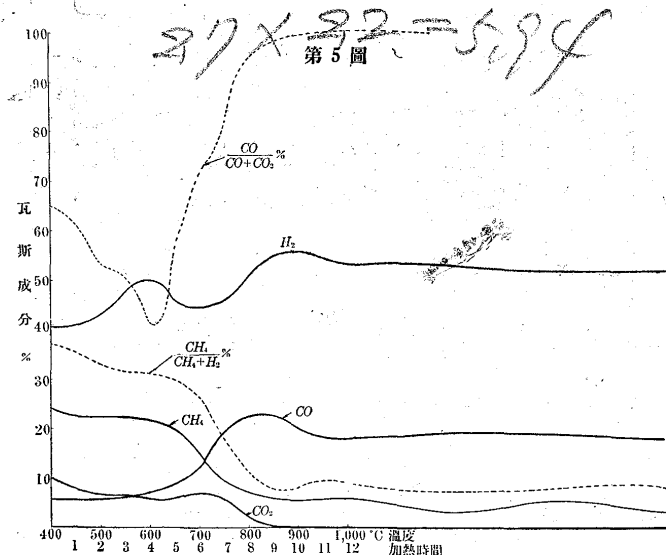


III. 滲炭に依る瓦斯成分の變化

普通使用せられてゐる燈用瓦斯は、石炭乾溜瓦斯を精製せるもので其成分は都市によりて多少異にするも、神戸、大阪、東京三都市について見ると平均値は大體次の如くである。

成分%	CO ₂	O ₂	C _x H _y	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	CO/(CO+CO ₂)	CH ₄ /(CH ₄ +H ₂)
都市									
神戸	5.8	1.5	3.5	11	21	33	24.2	65.6	39
大阪	6.0	1.6	4.4	8.8	22.0	22.8	24.4	59.4	40
東京	3.7	3.5	3.5	7.9	20.6	34.6	26.2	68.1	37.3
平均	5.2	2.2	3.8	9.2	21.2	33.5	24.9	63.8	38.8

(A) 加熱始より滲炭終了に至る瓦斯成分の變化:— 第4圖は滲炭開始より滲炭終了に至る各成分瓦斯の變化を示したものである。第5圖には CO CH₄ の濃度曲線を記入した。之等瓦斯成分を精細に觀察するに (1) CH₄ は加熱と



共に漸次其成分を減小す。約 600°C 附近より其減少の加速度を増し約 850°C に至りて定常即ち平衡の状態に達してゐる。其原瓦斯に於ける成分は平均 24.5% 平衡状態に於ける成分平均 4.5% で、差引平均 20.0% の減少である。(2) CO の變化、CO は始め約 550°C 邊まで稍々其量を減じ、之より次第に其量を増加し、約 600°C より増加の加速度を増し 800~850°C に於て最高に達し、それ以後は稍々低下し 950°C 以後は平衡状態に達して殆ど其成分を一にしてゐる。結局其初濃度平均 9.5% 平衡状態に於て 18.5% 平均 9.0% の増加を示してゐる。(3) CO₂ の變化、CO₂ は加熱と共に微量乍ら其量を増加し、約 600°C に於て最高に達し 700°C 附近よりは漸次減少を來し、約 900°C 附近に至りて皆無となる。即ち CO₂ の平衡状態に於ける濃度は零である。CO₂ の初成分平均 6% 平

衡状態に於て零、結局 6% の減少である。(4) C_xH_y の變化、其初成分平均 2%、加熱と共に漸次其量を減じ、約 800°C に於て零となる。C_xH_y の平衡状態に於ける成分は零であつて、結局 2% の減少である。(5) H₂ の變化、H₂ の初成分平均 37.5%、加熱と共に稍不規則なる加減の波を作つてゐるが、結局次第に増加を示し 900°C 以後は略一定で平衡状態に達したとみてよい。之の成分平均 54% 即 16.5% の増加を示す。(6) N₂ の變化、窒素の初濃度平均 19.5% 平衡状態に至つて平均 21.5% 即ち 2% の増加を示せり。窒素も水素と等しく加熱と共に不規則なる増減の波を作つてゐるが 900°C 以後は殆ど平衡に達して其成分を一にしてゐる。(7) O₂ の變化、O₂ の原成分平均 1.5% 定常状態に於て平均 1% 結局 0.5% の減少を示してゐる。

之等の成分の變化を一括して見ると次の如し。

	CO ₂	O ₂	C _x H _y	CO	CH ₄	H ₂	N ₂
原成分%	5.5	1.5	2	9.5	24.5	37.5	19.5
平衡状態%	0	1.0	0	18.5	4.5	54.0	21.5
増減量%	-5.5	-0.5	-2	+9.0	-20.0	+16.5	+2.0

扱て之等の變化の状態は或る曲軸を滲炭せる時のものであるが、之を更に普遍的に觀察する必要がある。

第6圖 A は各曲軸滲炭の際の原瓦斯の分析成分の變動を示したものである。

之で見ると CO, CO₂, C_xH_y, O₂ 等は殆ど一定量を示してゐるが CH₄ 及 H₂ は相當不規則の値を示し随つて又 N₂ も不規則の値を示してゐる。

次に第6圖 B は滲炭平衡状態に於ける瓦斯成製を各曲軸の場合に求めたものである。之に依て見ると CO, CH₄, O₂, CO₂ 及 C_xH_y 等は殆ど安定な一定の値を成してゐる CH₄ は原成分の變動の多い割合に平衡状態に於ける變動は少ない。CO₂ 及 C_xH_y は平衡状態に於て共に零である、H₂ 及 N₂ は共に不安定なる不規則な値を示してゐる。

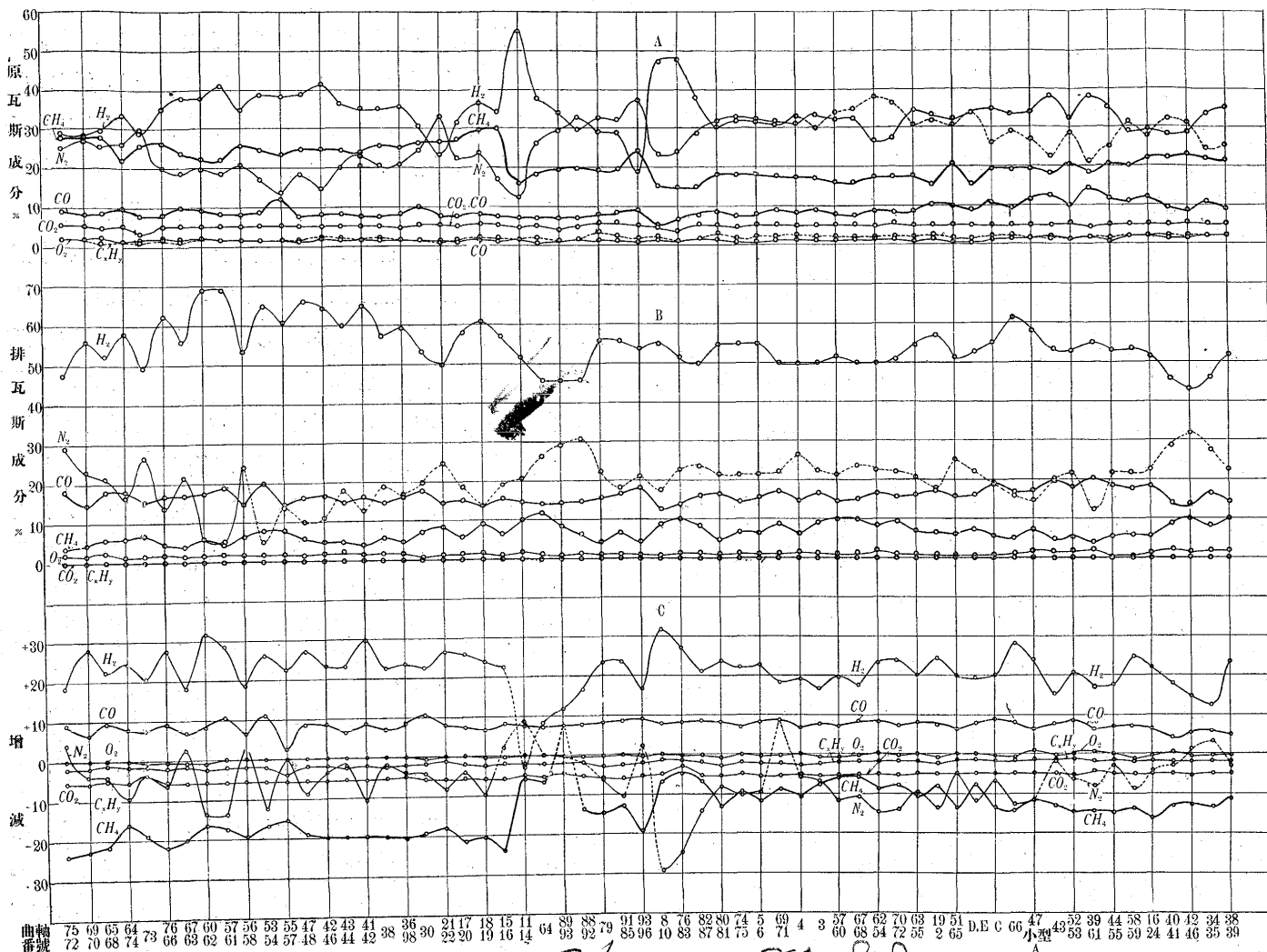
次に第6圖 C は之等原瓦斯成分と滲炭平衡状態に於ける成分の増減量を示したものである。CH₄, CO₂, C_xH_y は減じ CO, H₂ は増加してゐる。O₂ は殆ど一定で N₂ は大體に於て減少の方である。第1表は之等曲線の數値を示すものである。表に示す各成分の數値は何れも數回分析せるものの平均である。

扱て之等の分析結果より滲炭の模様を觀察するに、其滲炭の作用を爲すものは CH₄, CO 何れが主であらうかと云ふ疑問が起る。第5圖に示す原成分より見れば CH₄ の量

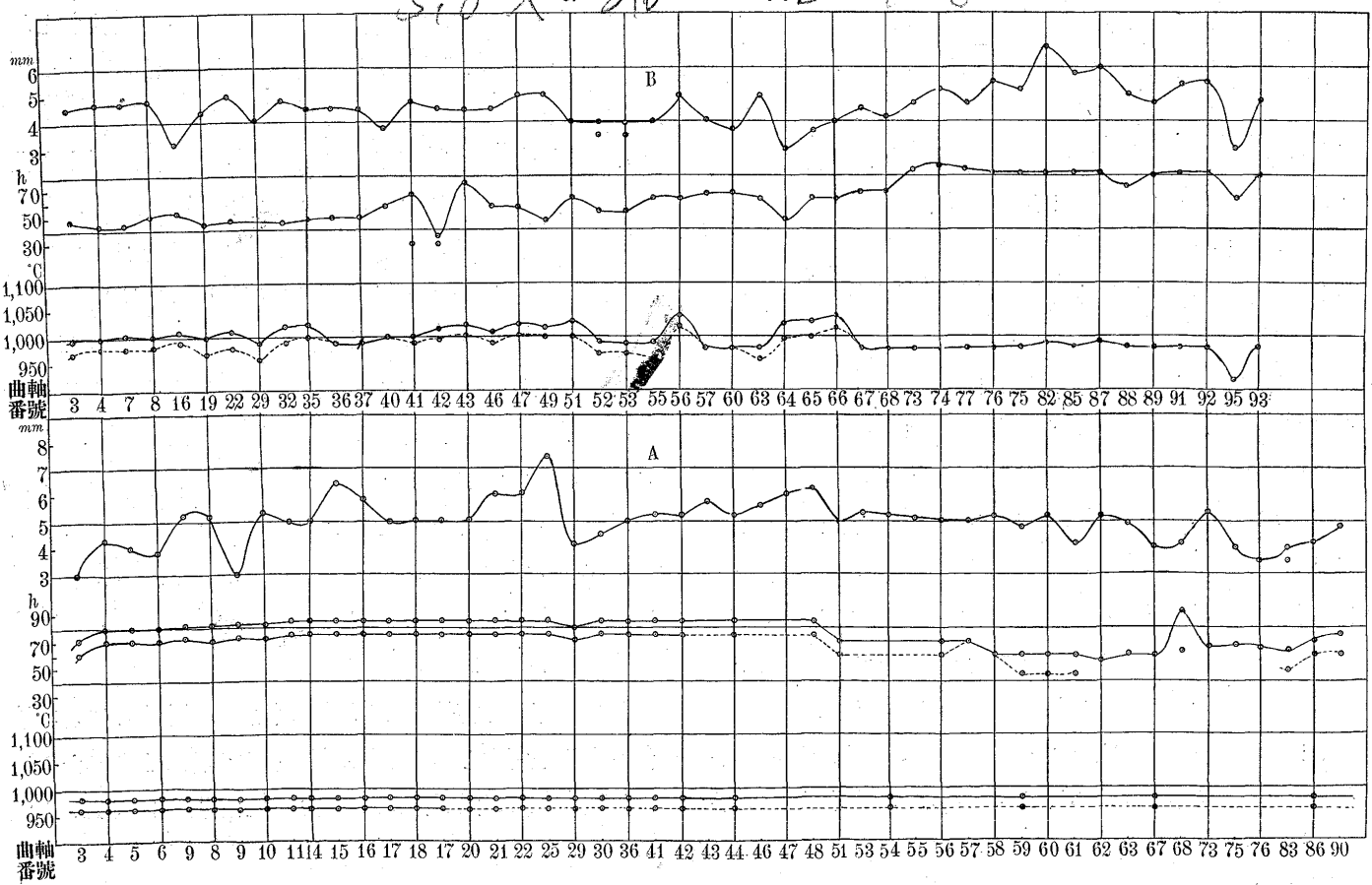
$$4.3 \times 5.8 = 24.94$$



第 6 圖



$$5.8 \times \text{第 } 3.67 = \text{圖 } 20.88$$



表

は CO より過分に多いので主作用は CH₄ の如く思はれるが、平衡状態に於ける成分を見ると CH₄ と CO は其位置を轉倒し CO が CH₄ より遙かに多い。依つて次の如き諸疑問を生ずる。1) 滲炭の主作用は CH₄ か CO か。2) CO は如何なる作用によつて増量せられたか? 3) 増加してゐるものは CO 及 H₂ であり減少してゐるのは CH₄, CO₂, C_xH_y である、然らば CH₄, CO₂, C_xH_y 等が如何なる作用を爲して CO 及 H₂ を發生せしめたか? 4) O₂ も N₂ も稍減少してゐるが、之は如何なる作用を爲すか? N₂ 及 O₂ は反應系に關係ありや。5) CO は滲炭作用を爲しをるや。

等について多くの疑問がある。

第2表は各曲軸に就て滲炭温度、滲炭時間及び滲炭層の關係を示せるものなり。曲軸 B 群では滲炭温度が稍と高し、980~1,010°C で滲炭時間は 40~60 であるが、曲軸 A 群では滲炭温度を稍と低めて 960~980°C とし、滲炭時間を 70~80h に長くした。滲炭の深さは何れも 4~5 mm である。

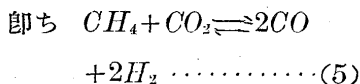
瓦斯成分、壓力、瓦斯流速を一定とすれば、滲炭層の深さは温度と時間に依つて定るべきものである。反應室の壓力は水柱で 80~120mm 瓦斯流入量は曲軸1本について約 0.25m³/h である。

第7圖は之を曲線に示したものである。之等によつて滲炭の深さに對する原瓦斯成分の影響を求めんとしたが明確なる結果を得る事が出来なかつた。唯 CH₄, CO 乃至 C_xH_y 等が滲炭の主作用を爲してゐる事を知り得る。

IV. CO₂→CO 還元機構について

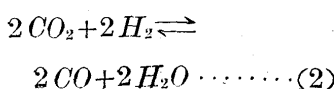
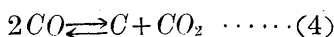
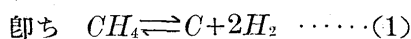
CO₂ は如何にして CO に還元せられたか? 之について次の3つの場合を考へ得る。

(1) CH₄ と CO₂ とが作用する

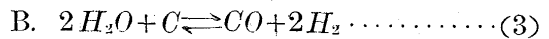
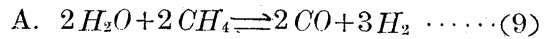


(2) CH₄ 及 CO が分解して出來た

H₂ 及 CO₂ が水性瓦斯反應を起して CO₂ が CO に還元せられる。

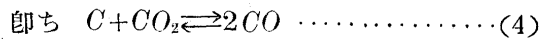


然し此場合には H₂O なる水蒸氣が CO 及 H₂ に變化する機構も併せ考へねばならぬ。之れに對しても次の如き場合を考へ得る。



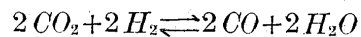
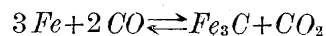
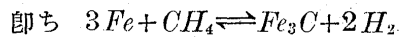
之の C は CO 或は CH₄ から分解して出來た沈澱炭素 (Deposit C 或は Graphite C の意) を意味する。

(3) 此 deposit C が CO₂ に觸れて CO に還元せらる



以上の如く約3通りの還元機構を考へ得るが、果して何れの反應によつて還元せらるゝであらうか?

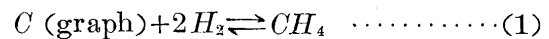
尙第2項で CH₄ 及 CO が分解して出來た H₂ 及 CO₂ が水性瓦斯反應を起すと云つたが、之は CH₄ 及 CO が鐵に滲炭作用を爲して出來た H₂ 及 CO₂ が水性瓦斯反應を爲すと云つても同じ意味である。



V. 熱力學的考察

Free Energy について木炭瓦斯による滲炭は CH₄, CO 等の混合瓦斯と鐵との間に於ける不均一系化學反應 (不均一系接觸反應でもよい) と考へ分解、還元、滲炭等各系に於ける遊離エネルギーの變化を求める。

A. 遊離エネルギーの計算



$\Delta F_1 = -16,300 + 6.6 T \ln T + 0.0008 T^2 - 0.0000002 T^3 - 26.0 T$

此式に隨つて各温度に於ける ΔF を計算し次に logKp を計算した。

(T は絶對温度)

T	959	1,059	1,159	1,259	1,278	1,359	1,478	1,678
T ⁻¹ 10 ⁴	10.42	9.45	8.63	7.95	7.82	7.36	6.76	5.97
ΔF ₁	+2,795	+5,359	+8,262	+11,169	+11,588	+13,872	+17,780	+26,304
logKp	-0.637	-1.098	-1.56	-1.94	-1.98	-2.23	-2.63	-3.44



$\Delta F_4 = 40,910 - 4.9 T \ln T + 0.00495 T^2 - 0.00000051 T^3 - 12.66 T$

T	959	1,059	1,159	1,259	1,278	1,359	1,478	1,678
T ⁻¹ 10 ⁴	10.42	9.45	8.63	7.95	7.82	7.36	6.76	5.97
ΔF ₄	+ 630	-3,749	-7,913	-12,208	-12,844	-16,330	-21,536	-29,830
logKp	-0.1435	+0.768	+1.492	+2.12	+2.24	+2.62	+3.19	+3.9

群 別 A

曲 番	軸 號	CO ₂	O ₂	C _x H _y	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	CO CO ₂ +CO	CH ₄ CH ₄ +H ₂
72		5.5	2.0	2.0	9.0	27.5	29.0	25.0	62.1	48.7
75		0	2.0	0	18.0	3.5	47.5	29.0	100	6.9
		-5.5	± 0	- 2.0	+ 9.0	-24.0	+ 18.5	+ 4.0		
69		5.5	2.0	2.0	8.0	27.5	28.0	27.0	59.3	49.5
70		0	2.0	0	14.5	4.5	56.0	23.0	100	7.4
		-5.5	± 0	- 2.0	+ 6.5	-23.0	+ 28.0	- 4.0		
65		5.0	2.5	1.0	8.5	28.0	29.5	25.5	62.9	48.7
68		0	2.5	0	18.0	6.0	52.0	21.5	100	10.3
		-5.0	± 0	1	+ 9.5	-22.0	+ 22.5	- 4.0		
64		5.5	1.5	1.5	10.0	22.0	33.5	26.0	64.5	39.6
74		0	1.5	0	18.0	6.0	58.0	16.5	100	9.4
		-5.5	± 0	-1.5	+ 8.0	-16.0	+ 24.5	- 9.5		
73		3.5	2.0	1.5	8.0	26.0	29.0	30.0	69.6	43.3
		0	1.5	0	15.5	7.0	9.5	26.5	100	42.4
		-3.5	- 0.5	-1.5	+ 7.5	-19.0	-20.5	- 3.5		
96		5.5	2.5	2	8.0	26.5	35.0	20.0	59.3	43.1
66		0	2.0	0	17.0	4.5	62.5	14.0	100	6.7
		-5.5	- 0.5	- 2	+ 9.0	-22.0	+ 27.5	- 6.5		
67		5.5	2.0	1.5	10.0	24.0	38.0	19.0	64.5	38.7
63		0	1.5	0	17.0	4.0	56.0	21.5	100	6.7
		-5.5	- 0.5	- 1.5	+ 7.0	-20.0	+ 18.0	+ 2.5		
60		5.5	2.5	2.5	9.5	22.5	37.5	20.0	63.3	37.5
62		0	1.5	0	17.5	6.0	69.0	6.0	100	8.0
		-5.0	- 1.0	- 2.5	+ 8.0	-16.5	+ 31.5	-14.0		
59		5.5	2.0	2	8.5	22.0	41.0	19.0	60.7	34.9
61		0	2.0	0	19.0	4.5	69.5	5.0	100	6.1
		-5.5	± 0	- 2	+ 10.5	-17.5	+ 28.5	-14.0		

群 別 B

89		4.5	1.5	2.0	7.5	2.0	34.5	30.0	62.5	5.5
93		0	1.0	0	15.0	8.5	46.0	29.5	100	15.6
		-4.5	- 0.5	- 2.0	+ 7.5	+ 6.5	+ 11.5	- 0.5		
88		5.5	2.0	2.0	7.5	20.5	29.5	33.0	57.7	4.1
92		0	1.5	0	15.0	6.5	46.0	31.0	100	11.7
		-5.5	- 0.5	- 2.0	+ 7.5	-14.0	+ 16.5	- 2.0		
79		6.0	1.5	3.0	8.0	19.5	33.0	29.0	57.1	37.1
		0	1.0	0	16.0	4.5	56.0	22.5	100	7.4
		-6.0	- 0.5	- 3.0	+ 8.0	+ 15.0	+ 23.0	- 6.5		
91		6.0	1.5	2.5	8.5	20.0	32.5	29.0	58.6	38.1
85		0	1.5	0	17.0	7.0	56.0	18.5	100	11.1
		-6.0	± 0	- 2.5	+ 8.5	-13.0	+ 23.5	-10.5		
93		5.5	1.5	2.0	9.5	24.5	37.5	19.5	63.3	39.5
96		0	1.0	0	18.5	4.5	54.0	21.5	100	7.7
		-5.5	- 0.5	- 2.0	+ 9.0	-20.0	+ 16.5	+ 2.0		
8		5.0	0.5	1.5	5.5	16.0	24.0	47.5	52.4	40.0
10		0	0.5	0	13.0	9.0	55.5	18.0	100	13.9
		-5.0	± 0	- 1.5	+ 7.5	- 7	+ 31.5	-29.5		
76		3.0	1.5	1.5	6.5	15.0	24.5	48.0	68.4	38.0
83		0	1.0	0	14.5	10.0	51.5	23.0	100	16.3
		-3.0	- 0.5	- 1.5	+ 8.0	- 5.0	+ 27.0	-25.0		
82		5.5	1.5	2.0	8.0	15.5	29.0	38.5	59.3	34.8
87		0	1.0	0	16.5	8.5	50.0	24.0	100	14.5
		-5.5	- 0.5	- 2.0	+ 8.5	- 7.0	+ 21	-14.5		
80		5.5	2.0	3.0	9.0	18.5	31.5	30.5	62.1	37.0
81		0	1.0	0	17.0	5.0	55.0	22.0	100	8.2
		-5.5	- 1.0	- 3.0	+ 8.0	-13.5	+ 23.5	- 8.5		
74		5.0	1.0	2.0	8.0	18.5	33.0	32.5	61.5	35.9
75		0	1.0	0	15.0	7.0	55.0	22.0	100	11.3
		-5.0	± 0	- 2.0	+ 7.0	- 9.5	+ 22.0	-10.5		
5		5.5	1.0	2.5	8.0	18.5	32.5	32.0	59.3	36.3
6		0	0.5	0	16.0	6.5	55.0	22.0	100	10.2
		-5.5	- 0.5	- 2.5	+ 8.0	-12.0	+ 22.5	-10.0		

曲 番	軸 號	CO ₂	O ₂	C _x H _y	CO
56		5.5	2.0	2.0	8.5
58		0	2.0	0	15.0
		-5.5	± 0	- 2.0	+ 6.5
53		5.5	2.0	2.0	9.0
54		0	2.0	0	20.0
		-5.5	± 0	- 2.0	+ 11.0
55		5.5	2.0	4.0	12.5
57		0	2.0	0	15.0
		-5.5	± 0	- 4.0	+ 2.5
47		5.5	1.5	2.0	8.0
48		0	1.5	0	16.5
		-5.5	± 0	- 2.0	+ 8.5
42		5.5	2.5	2.0	8.5
46		0	2.0	0	17.0
		-5.5	- 0.5	- 2.0	+ 8.5
43		5.5	1.5	2.5	8.5
44		0	2.0	0	15.0
		-5.5	+ 0.5	- 2.5	+ 6.5
41		5.5	1.5	2.0	8.0
42		0	1.5	0	16.5
		-5.5	± 0	- 2.0	+ 8.5
38		5.5	1.5	2.5	8.0
		0	2.0	0	15.0
		-5.5	+ 0.5	- 2.5	+ 7.0

69		5.5	1.5	2.5	9.5
71		0	1.0	0	17.5
		-5.5	- 0.5	- 2.5	+ 8.0
4		5.5	1.5	3.0	8.5
		0	1.5	0	15.0
		-5.5	± 0	- 3.0	+ 6.5
3		5.5	1.5	2.5	9.5
		0	0.5	0	17.0
		-5.5	- 1.0	- 2.5	+ 7.5
57		5.5	1.5	2.0	8
60		0	1.0	0	15
		-5.5	- 0.5	- 2.0	+ 7
67		5.5	1.5	2.0	7.5
68		0	1.0	0	15.5
		-5.5	- 0.5	- 2.0	+ 8.0
62		5.0	1.5	2	9.0
54		0	1.5	0	17.0
		-5.0	± 0	- 2.0	+ 8.0
70		5.5	1.5	2.0	9.0
72		0	1.0	0	16.0
		-5.5	- 0.5	- 2.0	+ 7.0
63		5.0	1.0	2.0	8.5
55		0	1.0	0	16.5
		-5.0	± 0	- 2.0	+ 8.0
19		5.0	1.5	2.5	10.5
2		0	0.5	0	17.5
		-5.0	- 1.0	- 2.5	+ 7.0
51		5.0	0.5	1.5	10.0
65		0	0.5	0	16.0
		-5.0	± 0	- 1.5	+ 6.0
D. E		5.0	0.5	1.5	9.0
		0	0.5	0	16.5
		-5.0	± 0	- 1.5	+ 7.5
C		5.0	1.5	2.0	11.0
		0	1.0	0	19.5
		-5.0	- 0.5	- 2.0	+ 8.5

上段=厚瓦斯 中段=排瓦斯 下段=増減

4年表

燈用瓦斯又は石炭瓦斯による滲炭機構に就て

709

表

CH_4	H_2	N_2	$\frac{CO}{CO_2+CO}$	$\frac{CH_4}{CH_4+H_2}$	曲軸 番號	CO_2	O_2	C_xH_y	CO	CH_4	H_2	N_2	$\frac{CO}{CO_2+CO}$	$\frac{CH_4}{CH_4+H_2}$
26.0 6.5 -19.5	35.0 53.5 +18.5	21.0 24.0 +3.0	60.7 100	42.6 10.8	36 98	5.0 0.0 -5.0	2.0 2.0 ±0.0	2.0 0	8.5 16.5 +8.0	25.5 5.0 -20.5	36.0 59.5 +23.5	21.0 17.0 -4.0	62.9 100	41.5 7.8
25.0 8.0 -17.0	39.0 65.0 +26.0	17.5 5.0 -12.5	62.1 100	39.1 10.9	30	6.0 0 -6.0	2.0 1.0 -1.0	2.0 0	7.5 18.0 +10.5	27.0 7.5 -19.5	31.0 53.5 +23.5	24.5 20.0 -4.5	55.6 100	46.6 12.3
23.5 8.0 -15.5	38.5 61.0 +22.5	14.0 14.0 ±0	69.4 100	37.9 11.6	21 22	6.0 0 -6.0	1.5 1.5 ±0.0	1.0 0	7.0 15.0 +8.0	27.0 8.5 -18.5	24.0 50.0 +26.0	33.5 25.0 -8.5	53.8 100	52.9 14.5
25.0 6.0 -19.0	39.0 66.0 +27.0	19.0 10.0 -9.0	59.3 100	39.1 8.3	17 20	5.5 0.0 -5.5	1.5 1.5 ±0	2.0 0	8.0 15.5 -7.5	8.0 6.0 -21.5	32.0 58.0 +26	23.0 19.0 -4.0	59.3 100	46.2 9.4
25.0 5.0 -20.0	41.5 65.0 +23.5	15.0 11.0 -4.0	60.7 100	37.6 7.1	18 19	6.0 0 -6.0	2.0 1.5 -0.5	2.5 0	8.5 14.0 +6.5	30.0 9.5 -20.5	37.0 61.0 +24.0	24.0 14.0 -10.0	58.6 100	44.8 13.5
25.0 5.0 -20.0	37.0 60.0 +23.0	20.0 18.0 -2.0	60.7 100	40.3 7.7	15 16	6.0 0 -6.0	1.5 1.0 -0.5	2.0 0	8.0 16.0 +8.0	30.5 6.5 -24.0	34.5 57.0 -22.5	17.5 19.5 +2.0	57.1 1.0	46.9 10.2
24.0 4.0 -20.0	35.5 65.0 +29.5	23.5 13.0 -10.5	59.3 100	40.3 5.8	11 14	5.0 0.0 -5.0	2.0 2.0 ±0	2.0 0.0	7.5 15.0 +7.5	7.5 10.0 -6.0	16.0 52.0 -3.0	12.5 21.0 +8.5	60.0 100	22.5 16.1
26.0 6.0 -20.0	35.5 58.0 +22.5	21.0 19.0 -2.0	59.3 100	42.3 9.4	64	5.5 0 -5.5	1.0 1.0 ±0	2.5 0	7.5 14.5 +7.0	19.0 12.0 -7.0	38.0 46.0 +8	26.5 26.5 ±0	57.7 100	33.3 20.1

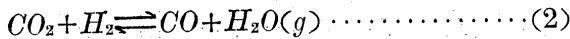
18.0 9.0 -9.0	32.0 50.0 +18.0	31.0 22.5 -8.5	63.3 100	36.0 15.3	56 66	5.0 0 -5.0	1.5 0.5 -1.0	2.0 0	9.5 17.0 +7.5	19.5 5.0 -14.5	33.5 61.5 +28.0	29.0 16.0 -1.3	65.5 100	36.8 7.5
17.5 6.5 -11.0	31.0 50.0 +19.0	33.0 27.0 -6.0	60.7 100	36.1 11.5	47 A	5.0 0 -5.0	1.5 2.0 +0.5	1.5 0	11.5 17.5 +6.0	19.5 7.5 -12.0	34.0 58.0 +24.0	27.0 15.0 -12.0	69.7 100	35.8 11.5
17.5 9.5 -8.0	33.5 50.0 +16.5	30.0 23.0 -7.0	63.3 100	34.3 15.9	43	5.0 0 -5.0	2.0 1.5 -0.5	1.5 0	12.5 20.0 +7.5	18.5 5.0 -13.5	38.0 53.0 +15.0	22.5 20.5 -2.0	71.4 100	32.7 8.6
16.5 10.5 -6.0	32.5 52.0 +19.5	34.0 22.0 -12.0	59.3 100	33.7 16.8	52 53	5.5 0 -5.5	1.5 1.5 ±0	1.0 0	10.0 18.5 +8.5	20.5 5.5 -15.0	32.5 53.0 +20.5	28.5 22.0 -6.5	64.5 100	38.7 9.4
16.0 10.0 -6.0	32.5 50.0 +17.5	35.0 24.0 -11.0	57.7 100	33.0 16.7	39 61	4.5 0 -4.5	1.5 2.0 +0.5	2.0 0	14.5 20.5 +6.0	18.5 4.0 -14.5	38.0 55.0 +17.0	21.0 12.5 -8.5	76.3 100	32.7 6.8
17.5 8.5 -9.0	27.0 50.0 +23.0	38.0 23.0 -15.0	64.3 100	39.3 14.5	44 55	5 0 -5.0	0.5 0.5 ±0	1.5 0	12.0 19.0 +7	20.5 5.5 -15.0	35.5 53.0 +17.5	25.0 22.0 -3.0	70.6 100	36.6 9.4
17.5 9.5 -8.0	27.5 51.0 +23.5	37.0 22.5 -14.5	62.1 100	38.9 15.7	58 59	5.0 0 -5.0	2.0 0.5 -1.5	2.0 0	11.0 18.0 +7.0	20.0 8.0 -14.0	29.0 53.5 +24.5	31.0 22.0 -9.0	68.8 100	40.8 10.1
18.0 7.0 -11.0	34.5 54.5 +20.0	31.0 21.0 -10.0	62.9 100	34.3 11.4	16 24	5.0 0.0 -5.0	2.0 1.5 -0.5	2.0 0	12.0 18.5 +6.5	22 5.5 -16.5	29.5 51.5 +22.0	27.5 23.0 -4.5	70.6 100	42.7 9.6
15.5 7.0 -8.5	33.0 57.0 +24.0	32.0 18.0 -14.0	67.7 100	31.9 10.9	40 41	5.0 0 -5.0	1.5 2.0 +0.5	2.0 0	9.5 14.0 +4.5	9.5 9.0 -1.3	28.0 46.0 +18.0	32.0 29.0 -3.0	65.5 100	44.0 6.4
20.5 6.5 -14.0	32.0 51.5 +19.5	30.5 25.5 -5.0	66.7 100	39.0 11.2	42 46	5.5 0 -5.5	1.5 1.0 -0.5	2.0 0.0	8.5 14.0 +5.5	23 10 -13	28.5 43.0 +14.5	31.0 32.0 -1.0	60.7 100	44.7 18.9
15.5 7.5 -8.0	34.0 53.0 +19.0	34.5 22.5 -12.0	64.3 100	31.3 12.4	34 35	5.0 0 -5.0	2.0 1.5 -0.5	2.0 0	10.5 16.5 +6.0	22 8.5 -13.5	33.5 46.0 +12.5	24.5 27.5 +3.0	67.7 100	39.6 15.6
19.5 5.5 -14.0	35.0 55.0 +20.0	26.0 19.0 -7.0	68.8 100	35.8 9.1	38 49	5.0 0 -5.0	2.0 1.5 -0.5	2.0 0	9.0 14.0 +5.0	21.5 10 -11.5	35.0 52.0 +2.3	25.5 22.5 -3.0	64.3 100	38.1 16.1

第 2 表

曲軸 軸號	滲炭溫度°C	滲炭 時間	滲炭層 mm	曲軸 軸號	滲炭溫度°C	滲炭 時間	滲炭層 mm	曲軸 軸號	滲炭溫度°C	滲炭 時間	滲炭層 mm
B-3	970~995	47°	45	B-46	990~1,010	58°	45	B-73	980	84° 30'	47
4	980~1,000	44	47	47	1,005~1,025	57	5.0	74	"	88°	5.2
7	980~1,005	44	47	49	1,000~1,020	47	5.0	77	"	84° 30'	47
8	980~1,000	50	48	51	1,000~1,030	64	4.0	76	"	72°+10°	5.5
16	995~1,010	53	3強	52	970~990	54	3.5~4.0	75	"	72+10	5.2
19	970~1,000	45	4.2	53	970~990	54	3.5~4.0	82	990	72+10	6.8
22	980~1,010	47	5.0	55	960~980	63	4.0	83	"	72+10	5.0
29	960~990	42	4.2	56	1,020~1,040	63° 30'	5.0	85	980	72+10	5.8
32	990~1,020	46	4.8	57	980	67°	4.1	87	990	72+10	6.0
35	1,000~1,025	49	4.5	60	980	67	3.7	88	980	72°	5.0
36	990	50	4.5	63	960~980	63	5.0	89	"	70+10	4.7
37	990	50	4.5	64	1,000~1,025	48	3.0	91	"	72+10	5.4
40	998~1,003	58	3.8	65	1,000~1,030	64	3.7	92	"	72+10	5.5
41	990~1,003	67° 30'	4.8	66	1,020~1,040	63° 30'	4.0	95	990	63°	3.0
42	998~1,005	36 30	4.5	67	930	68 30	4.5	93	980	70+10	4.8
43	1,005~1,025	75°	4.5	68	"	68 30	4.2				

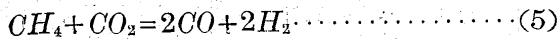
曲軸 軸號	滲炭時間	滲炭層 mm	曲軸 軸號	滲炭時間	滲炭層 mm	曲軸 軸號	滲炭時間	滲炭層 mm	曲軸 軸號	滲炭時間	滲炭層 mm
A-3	60°+10°	約3	A-22	95°+10°	6.0	A-57	70°	5.0	A-92	60°	4.0~4.5
4	70+10	4.3	25	"	7.4	58	60	5.2	93	70°+15°	4.5~5.0
5	"	4.0	29	70+10	4.1	59	75°+15°	4.8	95	"	3.0~3.5
6	"	3.8	30	75+10	4.5	60	"	5.2	97	65+15	4.5
7	72+10	5.2	36	"	5.0	61	"	4.2	99	"	4.5
8	"	5.2	41	"	5.2	62	55°	5.2	101	"	4.5
9	"	3.0	42	"	5.2	63	60	4.9	106	75+10	5.0
10	"	5.3	43	"	5.7	66	63	3.0	107	"	5.0
11	75+10	5.0	44	"	5.2	67	60	4.0	108	"	5.0
14	"	5.0	46	"	5.6	68	62° 30'	4.1	109	"	5.0
15	"	6.4	47	"	6.0	73	65°	5.3	116	75+20	7.0
16	"	5.8	48	"	6.2	75	67	4.0	117	85+10	6.0
17	"	5.0	51	60+10	5.0	76	65	3.5	118	"	6.0
18	"	5.0	53	"	5.3	83	48°+15°	3.5~4.0	119	85+70	6.0
19	"	5.0	54	"	5.2	86	60+10	4.2			
20	"	5.0	55	"	5.1	90	60+15	4.8			
21	"	6.0	56	"	5.0	91	60+15	4.5			

曲軸A群の滲炭溫度は 960~980°C



$$\Delta F_2 = 10 \cdot 100 - 1.81 T \ln T + 0.00445 T^2 - 0.000,000.68 T^3 - 0.54 T$$

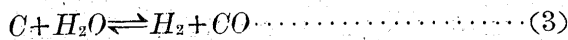
T	959	1,059	1,159	1,259	1,278	1,359	1,478	1,678
ΔF_2	+1,173	+310	-383	-1,117	-1,240	-1,822	-2,671	-3,996
$T \cdot 10^4$	10.42	9.45	8.63	7.95	7.82	7.36	6.76	5.97
logKp	-0.268	-0.0635	+0.0722	+0.1938	+0.212	+0.293	+0.395	+0.521



(5)式は(4)式-(1)式により求められるから随つて ΔF は

$$\Delta F_5 = \Delta F_4 - \Delta F_1 \text{ によつて求められる}$$

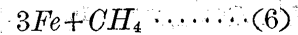
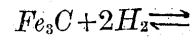
$T \cdot 10^4$	10.42	9.45	8.63	7.95	7.82	7.36	6.76	5.97
ΔF_5	+2,165	+9,104	+16,175	+23,377	+24,432	+30,202	+39,316	+56,134
logKp	-0.494	-1.865	-3.06	-4.06	-4.18	-4.85	-5.81	-7.34



(3)式は(4)-(2)により求められる。依つて

$$\Delta F_3 = \Delta F_4 - \Delta F_2$$

T	659	1,059	1,159	1,259	1,278	1,359	1,478	1,678
$T \cdot 10^4$	10.42	9.45	8.63	7.95	7.82	7.36	6.76	5.97
ΔF_3	-543	-4,055	-7,530	-11,091	-11,604	-14,508	-18,865	-25,834
logKp	+0.1238	+0.831	+1.42	+1.93	+1.986	+2.325	+2.78	+3.37



(6)式は渡瀬博士(2)によりて求められたもので A_1 以下 215~700°C の範圍にのみ適用せらるゝ式である。随つて嚴密には A_1 以上には適用出来ないものであるが滲炭に必要なは主に γ との關係であり之れは(6)式の曲線を延長したものに略近いから、今の場合之れによつて計算を進める。

$$\Delta F_6 = -2,1152 - 3.45$$

$$T \ln T + 28.02 \times 10^{-3} T^2$$

$$-8.66 \times 10^{-6} T^3 + 29.94 T$$

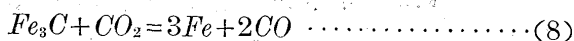
T	959	1,059	1,159	1,259	1,278	1,359	1,478	1,678
T ^{-10⁴}	10.42	9.45	8.63	7.95	7.82	7.36	6.76	5.97
ΔF	+ 2,958	+ 5,938	+ 9,488	+12,698	+13,348	+15,748	+19,148	+24,148
logKp	- 0.674	- 1.218	- 1.788	- 2.21	- 2.285	- 2.525	- 2.83	- 3.15

Fe₃C の Free Energy は (6) 式と (1) 式の Free Energy より求めらる。

即ち ΔF₇ = ΔF₁ - ΔF₆



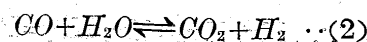
T	959	1,059	1,159	1,259	1,278	1,359	1,478	1,678
ΔF ₇	- 163	- 579	- 1,226	- 1,529	- 1,760	- 1,876	- 1,368	+ 2,156
T ^{-10⁴}	10.42	9.45	8.63	7.95	7.82	7.36	6.76	5.97
logKp	+ 0.0372	+ 0.119	+ 0.231	+ 0.268	+ 0.301	+ 0.3005	+ 0.202	- 0.281



(8) 式の ΔF は (4) 式と (7) 式より求めらる。

即ち ΔF₈ = ΔF₄ - ΔF₇

T	959	1,059	1,159	1,259	1,278	1,359	1,478	1,678
Δ ₁	+ 793	- 3,166	- 6,687	-10,679	-11,084	-14,454	-20,168	-31,986
logKp	- 0.181	+ 0.65	+ 1.26	+ 1.86	+ 1.90	+ 2.32	+ 2.98	+ 4.18



Neuman, Gordon, Barnes, Engels, Hahn, Allner, Haber, Richard,

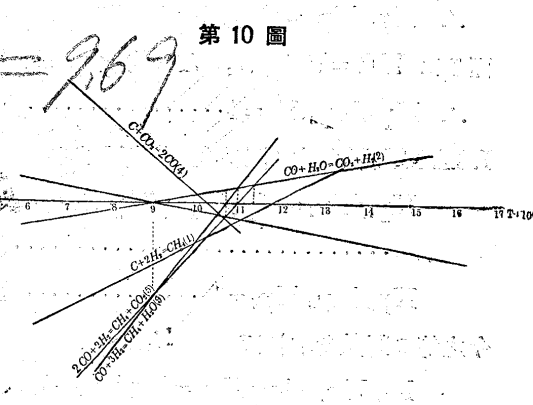
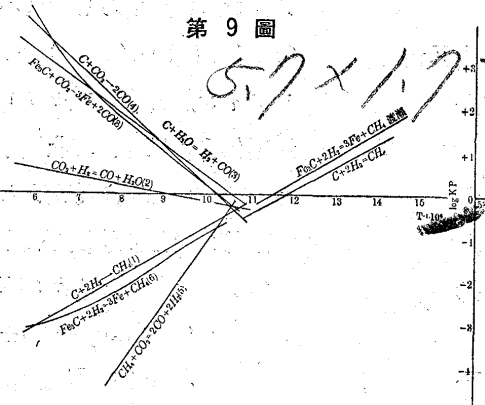
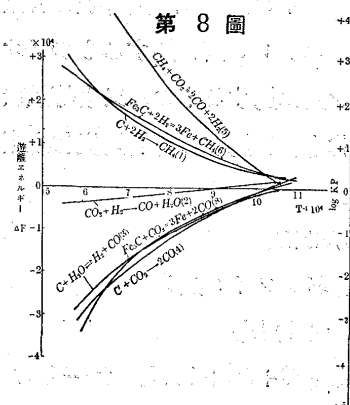
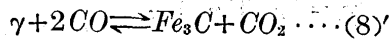
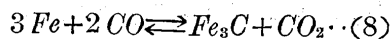
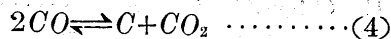
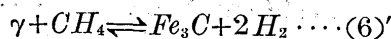
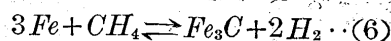
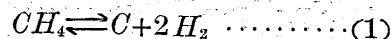


Neuman, Jacob.

之を曲線にすると第 10 圖の如し。第 9 圖のとよく一致する。

C. 各反應系の平衡恒数間の關係算出。

CH₄ 及 CO の解離及オーステナイトとの滲炭平衡恒数の間に何如なる關係あるかを求めんとす。



以上計算により求めた ΔF 及 logKp を曲線にすれば第 8 圖及第 9 圖の如し。

B. logKp の實測値との比較 前項に於て遊離エネルギーを求め logKp を ΔF = -RTlog₂Kp によりて log₁₀Kp を計算したが、又平衡恒数は諸學者にありて實測せられてゐる。各化學反應に對して logKp の測定者を記せば次の如し。



Mayer, Altmayer, Randall, Mohammad, Gordon, Barnes, Coward, Wilson, Pring, Fairlie 等の諸學者がある。



Bondouard, Meyer, Jacoby, Becker, Rhead, Wheeler, Dent, Cobb, Jellinek, Diethelm, Schraube,

C の分壓を考へ入れた時

Kp₁' = P_{CH₄} / P_c · P_{H₂}² Kp₆' = P_{CH₄} / P_c · P_{H₂}²
 Kp₄' = P_{CO²} / P_c · P_{CO₂} Kp₈' = P_{CO²} / P_c · P_{CO₂}

C の分壓を 1 とした時の平衡恒数は

Kp₁ = P_{CH₄} / P_{H₂}² Kp₆ = P_{CH₄} / P_{H₂}²
 Kp₄ = P_{CO²} / P_{CO₂} Kp₈ = P_{CO²} / P_{CO₂}

之等の恒数を前式に入れると

Kp₁' = Kp₁ / P<sub>c} Kp₆' = Kp₆ / P<sub>c}
 Kp₄' = Kp₄ / P_{c} Kp₈' = Kp₈ / P_{c}}}</sub></sub>

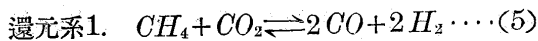
滲炭温度に於ては Kp₁' = Kp₆' 及び Kp₄' = Kp₈' と見做し得る故。

Kp₁ / P_c = Kp₆ / P_{c} Kp₁ / Kp₆ = P_c / P_{c}}}

Kp₄ / P_c = Kp₈ / P_{c} Kp₄ / Kp₈ = P_c / P_{c}}}

$$\therefore K_{p1}/K_{p6} = K_{p4}/K_{p5} = P_c/P_c' \dots (I)$$

次に還元系の平衡恒数間の関係を考へる。

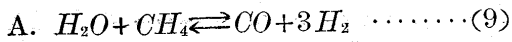
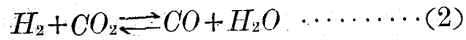


$$K_{p5} = P_{CH_4} \cdot P_{CO_2} / P_{CO}^2 \cdot P_{H_2}^2$$

而るに $K_{p1} = P_{CH_4} / P_{H_2}^2$ $K_{p4} = P_{CO}^2 / P_{CO_2}$ なるを以て

$$K_{p5} = K_{p1} / K_{p4} \dots (II)$$

還元系 2. A.

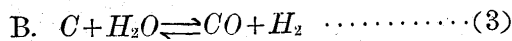
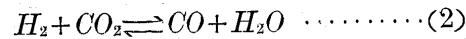


$$K_{p2} = P_{H_2} \cdot P_{CO_2} / P_{CO} \cdot P_{H_2O} \quad K_{p9} = P_{H_2O} \cdot P_{CH_4} / P_{CO} \cdot P_{H_2}^3$$

$$\therefore K_{p2} \cdot K_{p9} = P_{CO_2} \cdot P_{CH_4} / P_{CO}^2 \cdot P_{H_2}^2$$

$$\therefore K_{p2} \cdot K_{p9} = K_1 / K_{p4} \dots (III)$$

還元系 2. B



$$K_{p2} = P_{H_2} \cdot P_{CO_2} / P_{CO} \cdot P_{H_2O}$$

$$K_{p3} = P_{H_2O} / P_{CO} \cdot P_{H_2}$$

$$\therefore K_{p2} \cdot K_{p3} = P_{CO_2} / P_{CO}^2$$

而るに $K_{p4} = P_{CO}^2 / P_{CO_2}$ なる故 $K_{p2} \cdot K_{p3} = 1 / K_{p4}$

$$\therefore K_{p2} \cdot K_{p3} \cdot K_4 = 1 \dots (IV)$$

I. II. III. IV 式の間次関係がある。

$$K_{p1} / K_{p4} = K_{p6} / K_{p5} = K_{p2} \cdot K_{p9} = K_{p5}$$

$$\dots (V)$$

$$K_{p2} \cdot K_{p3} \cdot K_{p4} = 1 \dots (IV)$$

今之等の對數を取れば

$$\begin{aligned} \log K_{p1} - \log K_{p4} &= \log K_{p6} - \log K_{p5} \\ &= \log K_{p2} + \log K_{p9} = \log K_{p5} \dots (VI) \end{aligned}$$

$$\log K_{p2} + \log K_{p3} + \log K_{p4} = 0 \dots (VII)$$

之より當然遊離エネルギーの間に次の関係を生ず

$$\begin{aligned} \Delta F_1 - \Delta F_4 &= \Delta F_6 - \Delta F_5 = \Delta F_2 + \Delta F_9 \\ &= \Delta F_5 \dots (VIII) \end{aligned}$$

$$\Delta F_2 + \Delta F_3 + \Delta F_4 = 0 \dots (IX)$$

IX 式は又還元系 3 と還元系 2. B との関係を示す。

VIII 及 IX 式より、還元系、解離系、滲炭系に於ける遊離エネルギーの變化の和及び總和は零なる事を證明出来る。

之より還元機構の経路を考ふるに、還元機構 1 及 2A は同じく、還元機構 3 及 2B は等しく考へられる。

平衡恒数間の関係及 ΔF の大小より見れば還元第 1 説が最も可能性ありと思はれる。遊離エネルギーの變化は、

方向並に親和力の大小を示す。

CO_2 の CH_4 に対する反應は ΔF が正なる事、及び $\Delta F - T^{-1}$ 曲線の傾斜の大なる事より、溫度による ΔF の變化も鋭敏で、親和力の大きなるを示してゐる。 CO_2 の H_2 に対する反應も ΔF は高温部に正であり CH_4 の次に親和力が大きい。 $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ は ΔF が負で反應力が小さい。随つて親和力も小さい。略 $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ のと同程度である。

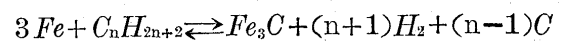
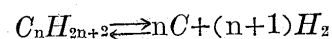
之等に依つてみると $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$ なる反應が最も起り易い。

VI. 高級炭化水素(C_xH_y)と沈澱炭素

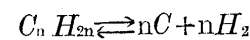
石炭瓦斯中には極めて少量乍ら 1.5~5.0% の C_xH_y を含む。然して之等は CO_2 , CH_4 と共に溫度の上昇と共に減じ、滲炭定常時に於ては CO_2 と共に零となる。 C_xH_y は如何なる作用を爲すか、之も吟味すべき問題である。一口に高級炭化水素と云つても、飽和炭化水素(C_nH_{2n+2})のメタン列に屬するもの(パラフィン類)、不飽和炭化水素(A. C_nH_{2n} , B. C_nH_{2n-2})の A. エチレン列に屬するもの(オレフィン類)、B. アセチレン列に屬するもの、又之等鎖状炭素化合物以外に環状炭素化合物に屬する芳香屬炭化水素ベンゼン(C_6H_6)等がある。

之等の解離及滲炭平衡を示せば、

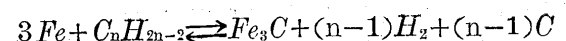
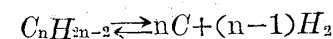
(1) C_nH_{2n+2} (メタン列、パラフィン類)



(2) C_nH_{2n} (エチレン列、オレフィン類)

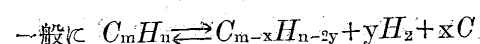


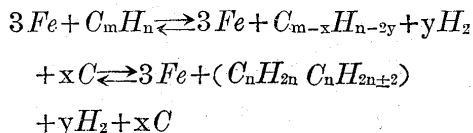
(3) C_nH_{2n-2} (アセチレン列)



即ち之等のものは C は一分子だけオーステナイトに溶けて滲炭するが、過剰の炭素は沈澱するのである。此の precipitated C 又は deposit C は、遊離炭素、沈澱炭素、graphite 等と稱すべきものである。石炭瓦斯で滲炭する場合に屢々目撃するものである。

(4) 次に芳香族炭化水素ベンゼンについて述べる。





(1) $C_n H_{2n+2}$ に於ける實例 (メタン列パラフィン類)

n 數	分子式	名稱	解離平衡	滲炭平衡
n=1	CH_4	メタン	$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$	$3Fe + CH_4 \rightleftharpoons Fe_3C + 2H_2$
n=2	C_2H_6	エタン	$C_2H_6 \rightleftharpoons 2C + 3H_2$	$3Fe + C_2H_6 \rightleftharpoons Fe_3C + 3H_2 + C$
n=3	C_3H_8	プロパン	$C_3H_8 \rightleftharpoons 3C + 4H_2$	$3Fe + C_3H_8 \rightleftharpoons Fe_3C + 4H_2 + 2C$
n=4	C_4H_{10}	ブタン	$C_4H_{10} \rightleftharpoons 4C + 5H_2$	$3Fe + C_4H_{10} = Fe_3C + 5H_2 + 3C$

(2) $C_n H_{2n}$ の實例 (エチレン列、オレフィン類)

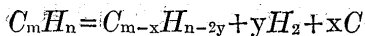
n=2	C_2H_4	エチレン	$C_2H_4 = 2C + 2H_2$	$3Fe + C_2H_4 = Fe_3C + 2H_2 + C$
n=3	C_3H_6	プロピレン	$C_3H_6 = 3C + 3H_2$	$3Fe + C_3H_6 = Fe_3C + 3H_2 + 2C$
n=4	C_4H_8	ブチレン	$C_4H_8 = 4C + 4H_2$	$3Fe + C_4H_8 = Fe_3C + 4H_2 + 3C$

(3) $C_n H_{2n-2}$ (アセチレン列)

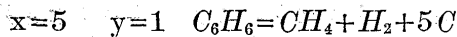
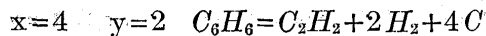
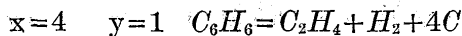
n=2	C_2H_2	アセチレン	$C_2H_2 = 2C + H_2$	$3Fe + C_2H_2 = Fe_3C + H_2 + C$
n=3	C_3H_4	アリレン	$C_3H_4 = 3C + 2H_2$	$3Fe + C_3H_4 = Fe_3C + H_2 + 2C$

の如く何れも n 數の増すにつれて沈澱炭素は多量になる。之によつて見ると CH_4 は C を deposit せぬが C_2H_4 (エチレン) 及 C_2H_2 (アセチレン) は夫々一分子の C を沈澱する。依て C_6H_6 の如きものを使用すれば一層 deposit C の多い事が想像出来る。

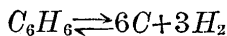
(4.) $C_m H_n$ の實例 (C_6H_6 ベンゼンの場合)




m=6 n=6



とすれば、滲炭平衡は (1)(2)(3) の場合と結局同じになるが沈澱炭素が一層多くなるだけである。芳香族 C_6H_6 が一旦 $C_n H_{2n \pm 2}$ 或は $C_n H_{2n}$ に變るか如何か判然しない。次の如く簡単に考へてもよい。



$C_n H_{2n \pm 2}$, $C_n H_{2n}$ 系より  構造式を有するもの、或は之の誘導體元素の沈澱炭素のより一層多かるべきは確かである。

此沈澱炭素 (遊離又は黒鉛炭素) は、石炭瓦斯で滲炭を行へば多く目撃するが、普通の固體滲炭劑ではむづかしい。高橋博士は CO と $BaCO_3$ 存在の下に通し滲炭した結果試料に微粒子の炭素が沈澱しある現象をして、之れは $BaCO_3$ が CO を分解した際出來た活性炭素が一部黒鉛化して、表面に沈澱したものとされ、之が滲炭を促進させる一

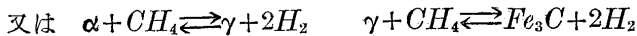
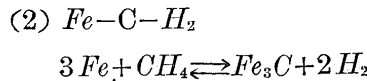
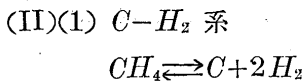
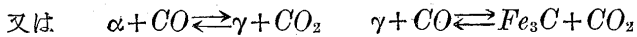
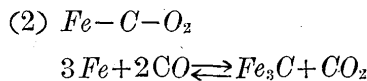
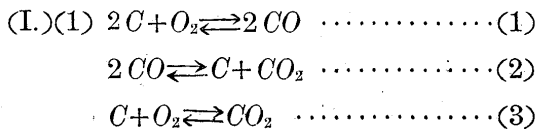
原因と述べられてゐる。沈澱炭素が CO が鐵に觸れる機能を害せざる限り有效と考へられるが、又餘り多く覆ふ事は却つて滲炭を妨げる。此の沈澱炭素は温度の低い時多い様である。

此の黒鉛炭素は CO より CH_4 が CH_4 より C_2H_4 C_2H_2 C_6H_6 と次第に量を増すものである。岩瀬教授も CO 系の滲炭瓦斯について $2CO \rightarrow C + CO_2$ によりて生ずる C が表面に密着したものが、直接オーステナイト中に固溶せられる事も認められてゐるから、有效なものに違いない。

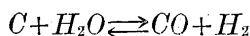
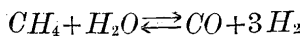
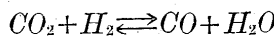
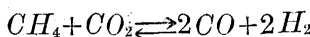
VII. 石炭瓦斯各成分の総合的解析

石炭乾溜瓦斯を精製して NH_3 , CN タール分等を除去したものが燈用瓦斯として支給せられるから石炭瓦斯を考へ高温窒化と滲炭と同時に行はるる場合も考へ得る。

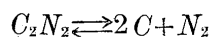
(A) 諸系の解析 各成分につて總ての場合の反應系を考れば



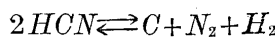
(III) C-O₂-H₂ 系 (還元系)



(IV)(1) C-N₂ 系

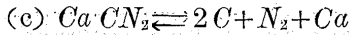
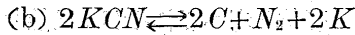
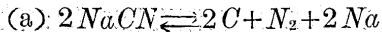


(2) C-N₂-H₂ 系



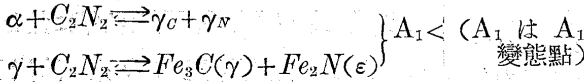
(3) C-N₂-M 系

系

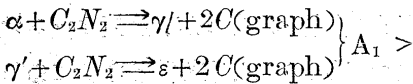


(V.) (1) Fe-C-N₂ 系

滲炭及窒化:



窒化:

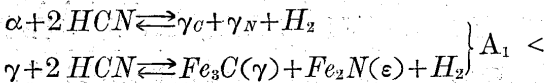


γ_c は C を固溶したオーステナイト

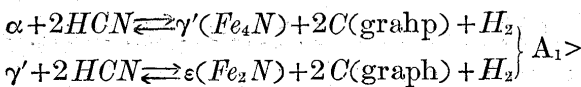
γ_N は N を固溶したオーステナイト

(2) Fe-C-N₂-H₂ 系

滲炭及窒化:

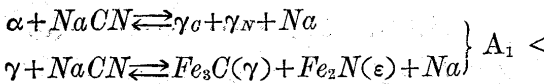


窒化:

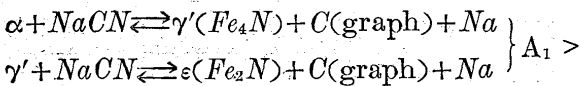


(3) (a) Fe-NaCN

滲炭及窒化:

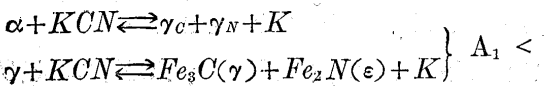


窒化:

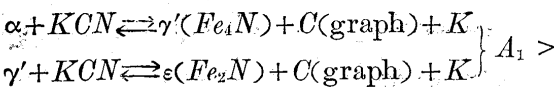


(3) (b) Fe-KCN

滲炭及窒化:

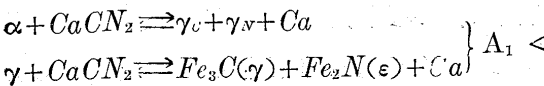


窒化:

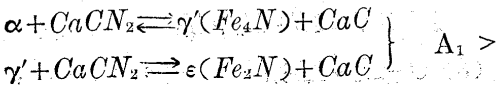


(3) (c) Fe-CaCN₂

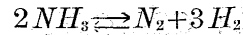
滲炭及窒化:



窒化:

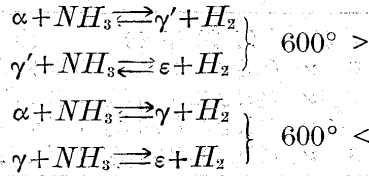


(VI) (1) N-H₂ 系



(2) Fe-N-H₃ 系

窒化:



(FeN の $\alpha, \gamma, \gamma', \epsilon$ 等は Lehren の記號によつた)

CN 系のもは未研究のものが多い。瓦斯體にせよ、溶鹽にせよ、平衡状態圖は CH₄ の場合と似たものも想像せらる。CN の場合 CH₄ より C が active と想はれるが A₁ 以下の場合恐らく滲炭はせまい。CaCN₂ の場合には山田博士も未だ機構を發表せられてゐない。NH₃ は高温では窒化鐵の分解壓が高くなり N の固容量は少ない。

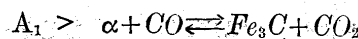
(B) 窒化と滲炭機構の相異

(1) 滲炭機構 鋼は Fe-C 系二元合金であるが、木炭丈け鐵に觸れしめても、其の C 自身が擴散する力は微弱であつて、滲炭には如何にしても CO 瓦斯が必要である。結局滲炭作用は CO 系では (Fe-O₂-C) 或は (Fe-Fe₃C-CO-CO₂) 系三元平衡によりて説明せらるべきものである。岩瀬教授は此三元反應に依つて滲炭機構を説明せられた。又 CO 及 CO₂ の濃度によりてのみ、表はす C-CO-CO₂ 並 Fe, Fe₃C, CO-CO₂ の平衡状態圖は既に多くの學者に依りて研究せられてゐる。要するに滲炭機構は Fe なる固相に對する之等氣相の化學反應で Fe により反應速度が促進せられ又副作用として鐵自身が滲炭せらる。即ち不均一性自觸反應である。CO 以外の氣體 CH₄, CN 系についても全く同様で唯平衡の状態を異にするのみである。

(2) 窒化機構 鐵を觸れしめずに磁製管内に NH₃ を送り加熱しても容易に解離しない。之を解離するには極めて長時間を要する、扱て之に鐵片を接觸せしむる時は NH₃ の解離を促進する。鐵は觸媒作用を爲すのである。鐵は NH₃ に對して大なる接觸作用を爲し且つ自らも窒化鐵を生成する。即ち窒化法も亦不均一性自觸反應である。

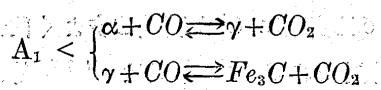
(3) 兩者の相異點

Fe, CO-CO₂ Fe, Fe₃C, CO₂-CO 平衡状態圖に依れば、滲炭の反應式は次の如くである。

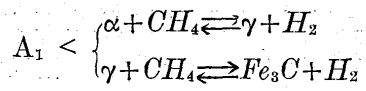
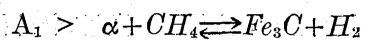


生

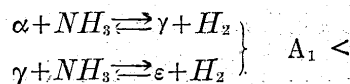
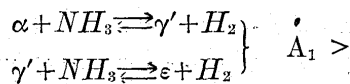
4.9 x 2.2 = 10.78



同様 CH_4 瓦斯では



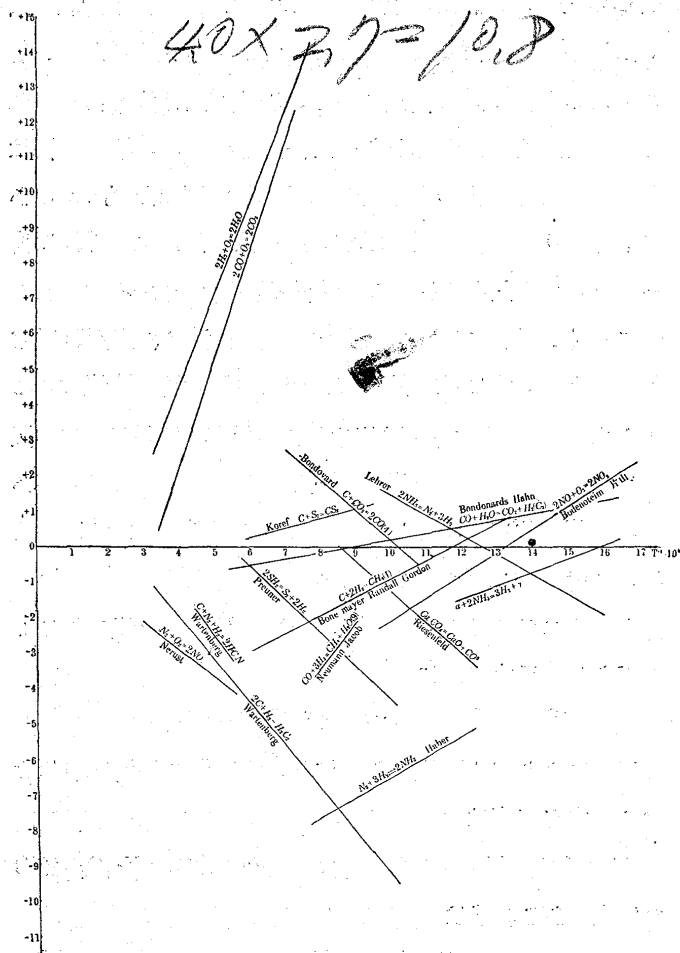
A_1 以下では普通の鐵の状態では CO , CH_4 共 Fe_3C を作らない。還元鐵、海綿鐵の如き微粒鐵に對してのみ良く Fe_3C を作る。 A_1 以下の滲炭では鐵の表面状態が著しく影響し、上記の微粒還元鐵では 3% も滲炭して Fe_3C を作るが、普通の固形鐵では CO , CH_4 共作用力微弱で炭素は表面に沈澱するのみで滲炭しない。Prof. Lehren の $Fe-NH_3-H_2$ 平衡圖によれば



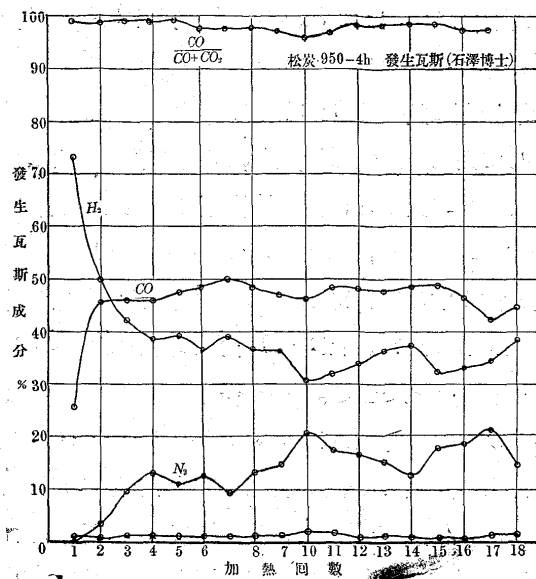
即ち NH_3 では $A_1 >$ で大なる窒化作用があり $A_1 <$ では小さい。

第 11 圖

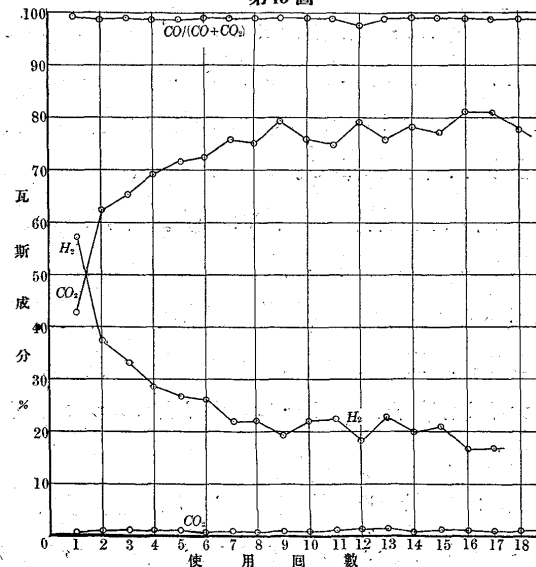
4.0 x 2.7 = 10.8



第 12 圖



第 13 圖



第 11 圖は諸瓦斯反應と $\log K_p, T$ との關係を示した。これによつて各系の ΔF の關係も知られる。水性瓦斯反應は第 11 圖のが正しい。

VIII. 混合瓦斯滲炭劑と固體滲炭劑の特性

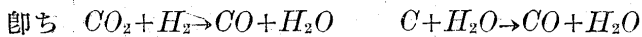
(A) 木炭劑に於ける H_2 の變化と $CO_2 \rightarrow CO$ 機構 木炭系の固體滲炭劑について、磁製管内に於て試料と共に加熱し之を繰返した場合、炭種其他種々の原因によつて滲炭劑の減衰することは石澤博士によりて研究せられた。950°C 4h 宛加熱を繰返された。

之に依れば CO 發生量は使用日數(第 12 圖及第 13 圖参照)と共に増量し H_2 は減少する。18 乃至 20 回使用の分についても、多少の増減はあつても依然として同じ傾向を示してゐる。松炭及之に 30% $BaCO_3$ を加へた

ものについてみるに CO は初 20~45% のものが 45~80% に増加し H_2 は初 55~80% のものが 15~45% に減少してゐる。

固體滲炭劑に於て CO が多量に生成せらるゝ事は滲炭促進劑として入れられた Ba, Na, K 等の作用によつて生ずるものである。要するに固體滲炭劑では $C+CO_2 \rightarrow 2CO$ に歸着する。

水素が減少することに就て H_2 の減少は如何なる作用によるものであるか? H_2 が CO 増加に對して考へられた機構は水性瓦斯反應である。



石澤博士の實驗では、反應室に磁製管を用ひられてゐるが、之れが H_2 を透過せないとすれば H_2 の減少は CO の増加に關係ありと考へらる。又木炭には良く乾燥して用ひても水分が含まれ、加熱による H_2 の發生については結局、木炭中の水分に依ると云はれた。

従來の還元説 $C+CO_2 \rightarrow 2CO$ と H_2 の減量は如何なる關係にありやは問題である。

B. 滲炭層の顯微鏡組織及特性 第 14 圖は G. T 滲炭劑を使用して 65h 滲炭せるものの顯微鏡組織である。滲炭温度は 960~980°C で滲炭後箱より取出して空冷せるものである。滲炭層約 3.5mm 0.6~1.3mm の深の層にオーステナイトが見える。オーステナイトとマルテンサイトの組織を示してゐる。3.5mm 迄の深さまで示してゐる。之れを 750× に廓大して檢鏡すると第 15 圖の如くなる。殘留オーステナイト、マルテンサイト、遊離セメントタイト、 α 鐵の中に出た微粒の炭化物が見える。固體滲炭劑では此温度で行へば、遊離セメントタイトが出易い。尤も微量である。

第 16 圖は木炭瓦斯による滲炭層の組織を示す。(200×) (20 圖参照) 同じく滲炭直後のもので全體的にマルテンサイトを示してゐる。固體滲炭劑では表面に炭素が蓄積し易いが、木炭瓦斯では表面に炭素が蓄積せず、内部によく擴散してゐるのが特長である。第 17 圖は 750× のものを示せり。遊離セメントタイトを認めず組織は均一性に富む。

第 21 圖は瓦斯滲炭の分について分析により表面より内部への炭素分布を求めた。第 20 圖は滲炭試料の實物である。表面の炭素量は 0.9% である。表面に網狀に遊離セメントタイトが出ると焼入後表面に龜甲狀の龜裂が入り剝離し易いから出来るだけ亞共晶に保つのがよい。 CH_4 のみでは滲炭力が強過ぎ炭素が蓄積し易い、之に反し CH_4 に

CO を入れた混合瓦斯では表面に C が蓄積せずよく内部に C を擴散するのが特長である。 CH_4 又は C_2H_4 等は滲炭力が強い。又木炭に炭酸鹽を入れたものも同様に強い。

随つて表面に炭素が蓄積し易い。之等強滲炭劑で深く滲炭した場合には、改めて還元氣中で擴散を行ふ必要がある。

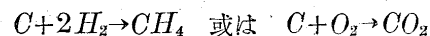
擴散せなければ温度を可成低めて 780~800°C 附近で長時間行はねばならない。それに比すると混合瓦斯では滲炭と擴散を兼ねて行はれるから好都合である。

燈用瓦斯は補給力が大であるから、大なる面を深く滲炭する如き場合に利點があり、固體滲炭劑では密封された箱内で行はれるから補給し難い。又部品に滲炭すると共に滲炭匣にも滲炭し脱炭するから、滲炭力が減衰する。

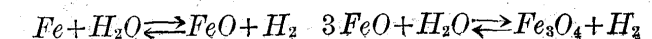
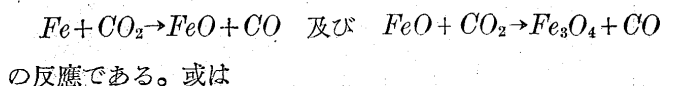
石炭瓦斯、木炭滲炭劑共に品物の種類により、適宜特徴の存することは勿論である。

(C) 滲炭管に對する滲炭について 曲軸の滲炭に際して、滲炭匣たる管にも滲炭するので、之れに對しても考察を試みる必要がある。曲軸の滲炭は前述の如く 980~1,100°C に於て 40~60h 或は 960~980°C に於て 70~80h 行ふから、一回施行した丈けでも、管は外側の酸化消耗によつて弱められ、又繰返して行ふ場合には、滲炭も甚しく、 C が多量に蓄積する場合には熔融點も降下するから、管の破壊から見て重要問題である。石炭瓦斯は空氣に觸るれば爆發性のものであるから一層注意を要する。第 18 圖は約 180h 使用のものを破折して顯微鏡で調べたものである。第 19 圖は其試料を示す。之に依て内側より外側に向つて C の分布状態が解る。 C 量は内側で 1.1~1.2% と見るべく、外側に向つて次第に C 量を減じ、表面は殆ど純鐵である。之に依て見れば、管は内側に於て滲炭せらるゝと共に、外側に於て脱炭せられ C 量の傾斜が一定の限度に達すれば、後は滲炭と脱炭とが繰返さるゝのみである。脱炭の化學反應として知られてゐるものは $C+CO_2 \rightarrow 2CO$ である。

即ちオーステナイト中の C が CO_2 に觸れて脱炭せらるゝのである。又之の外に



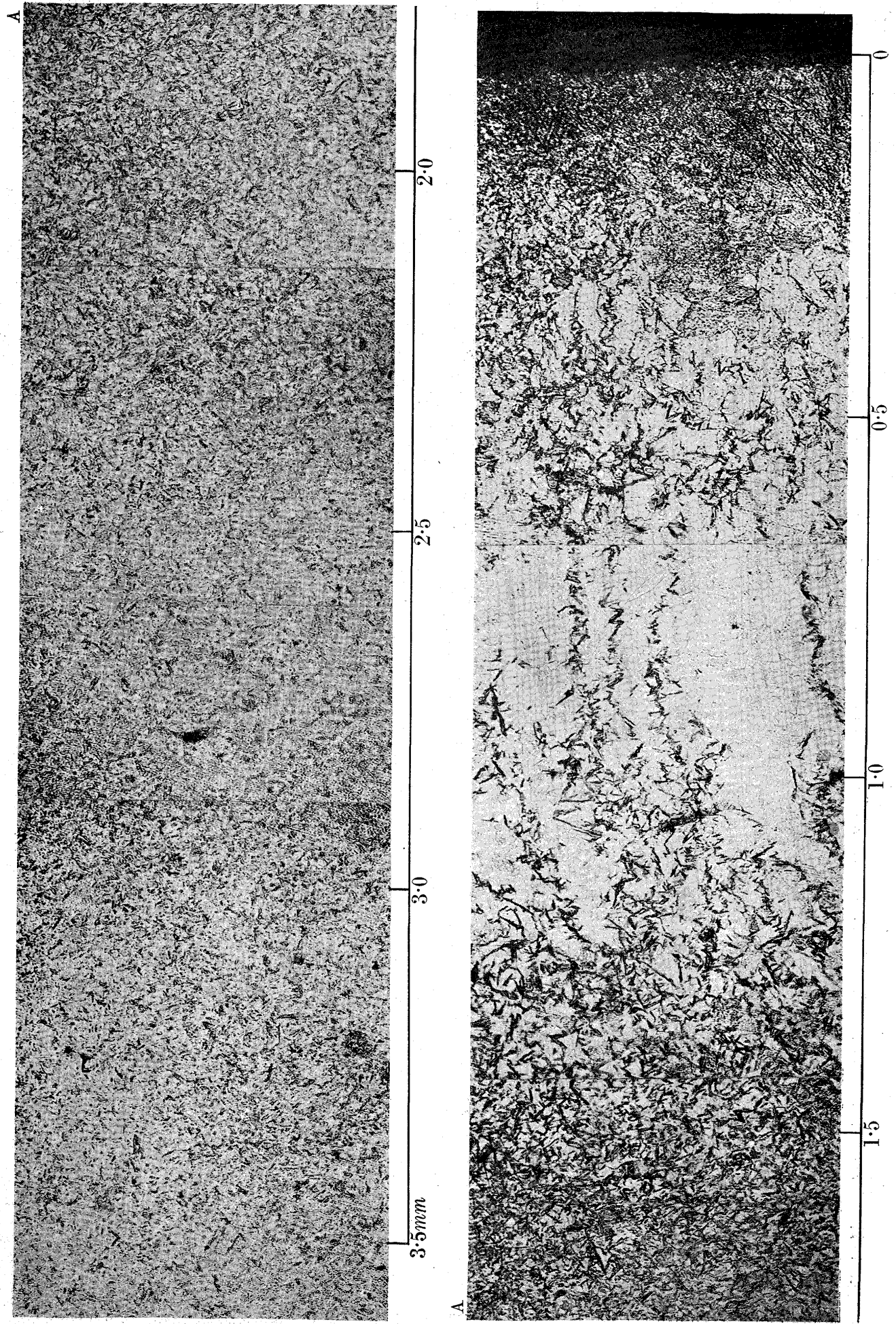
の反應によりても脱炭せられ得る。次に管の外側は酸化せらる。之の反應は



(A2B)
 $8.1 \times 2.6 = 21.06$

(A2E) \otimes
 $26 \times 8.0 = 208$

第 14 圖 固態滲炭剤に依る滲炭層の組織 (滲炭直後) 曲軸番號 9k. 73 腐蝕液 2%硝酸アルコール溶液



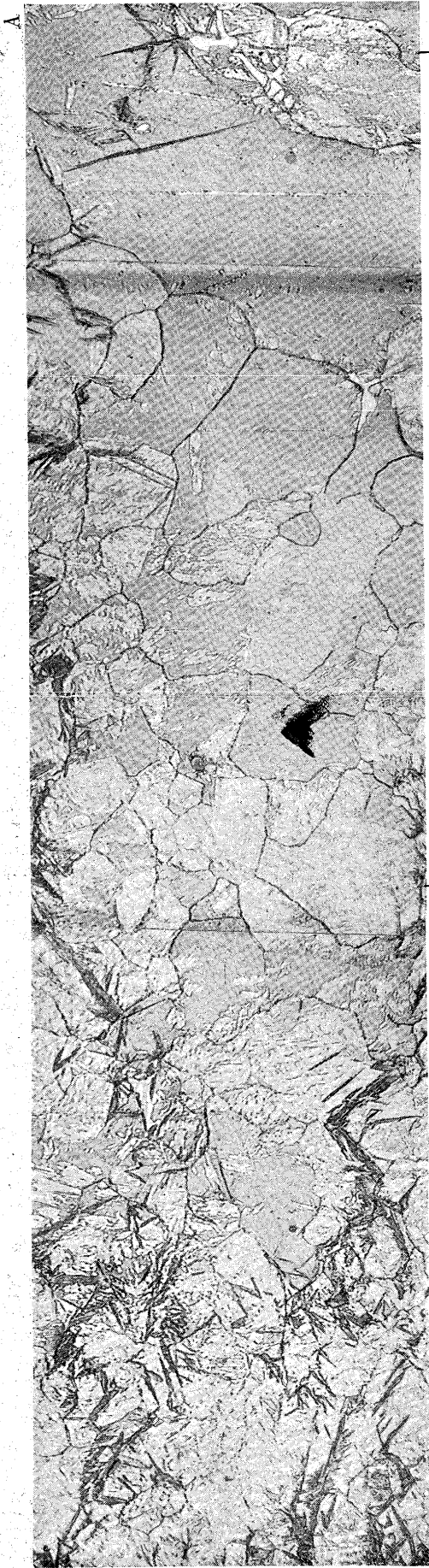
(A:B)

$2,2 \times 8,2 = 18,04$



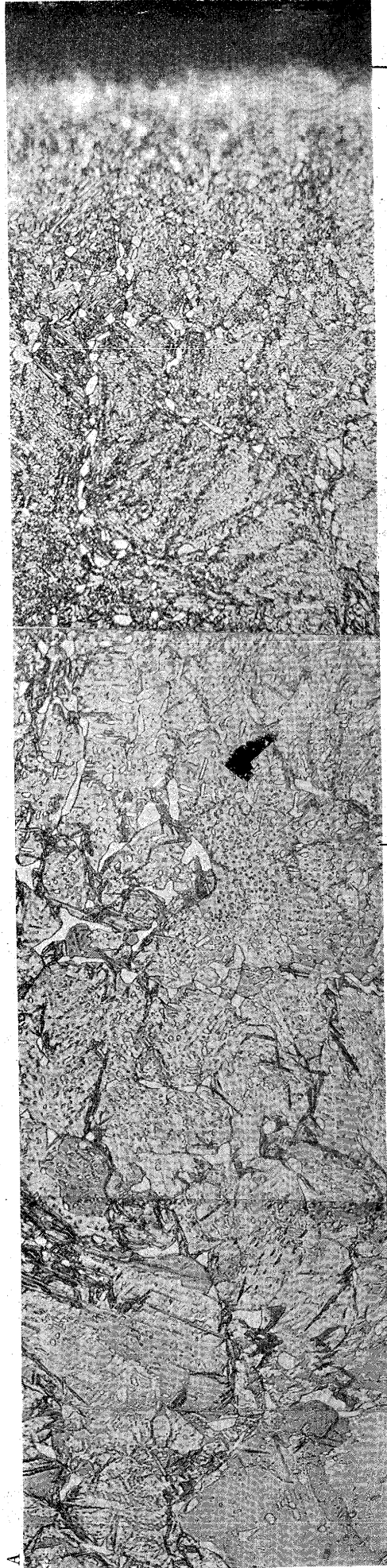
(A:B)
 $8,2 \times 23 = 18,86$

第 15 圖 體固滲炭鋼に依る滲炭層の組織 (滲炭直後) (曲軸番號 9 K. 76) 腐蝕液 2% 硝酸アルコール溶液



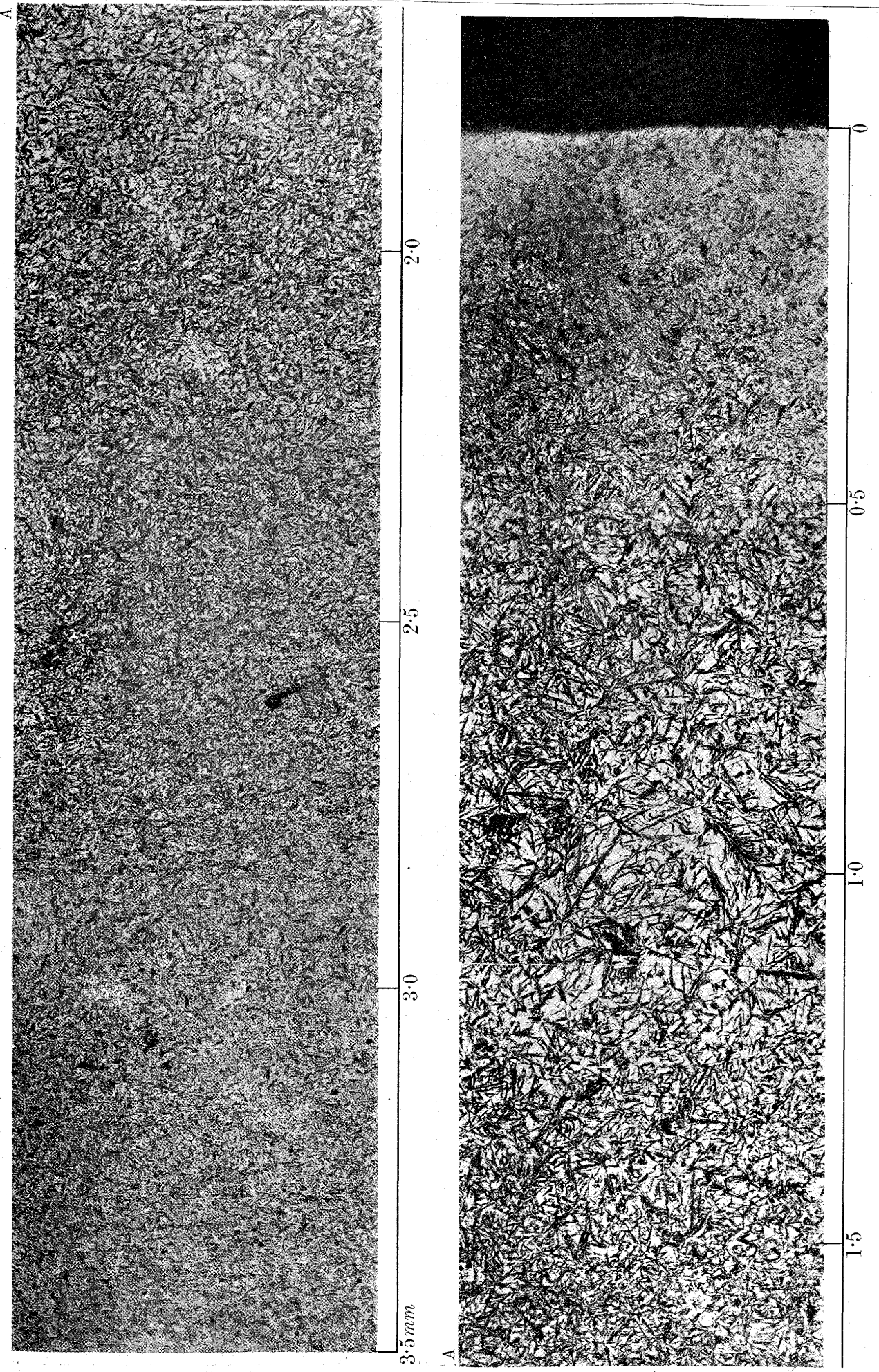
1mm

0.75

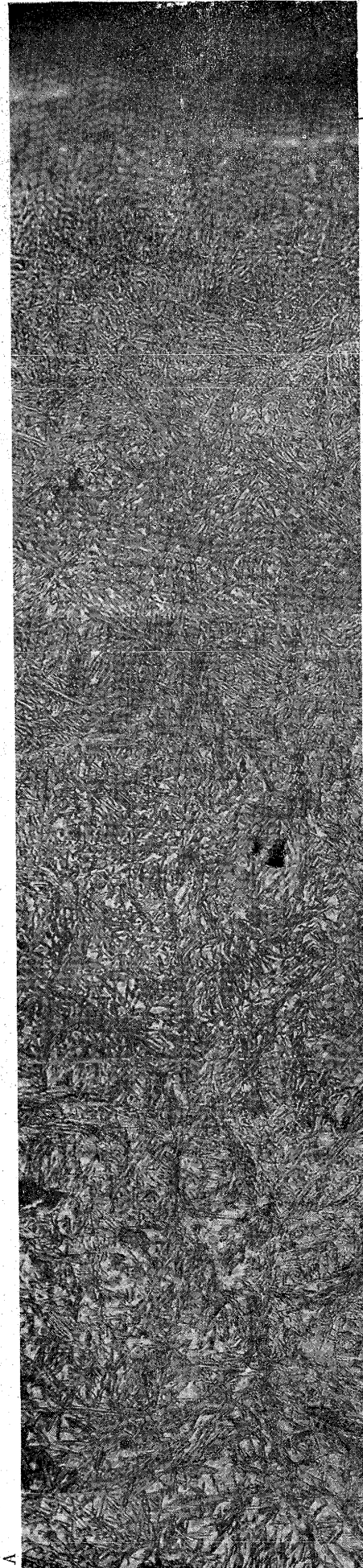
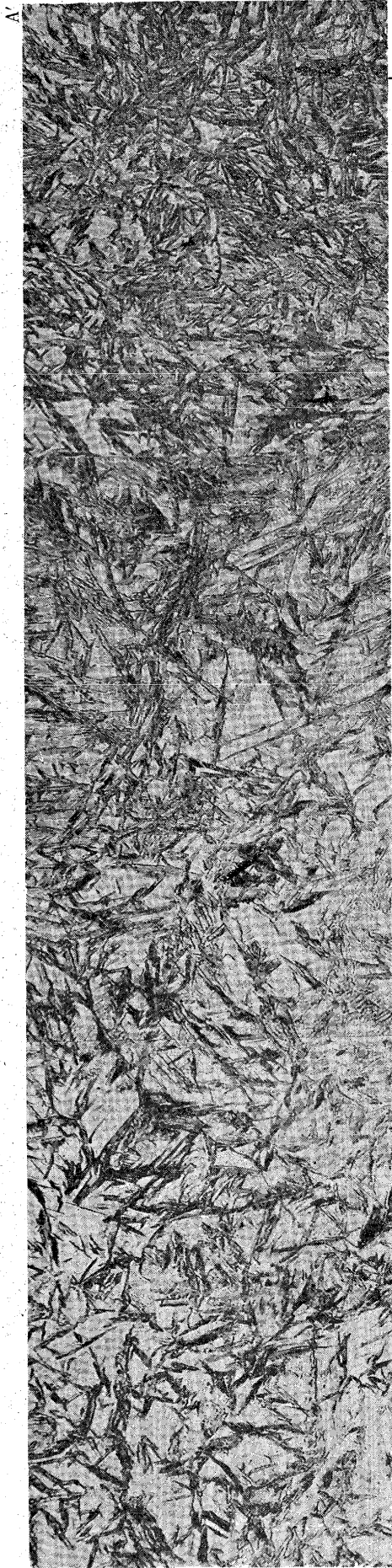


(7.5) $8.2 \times 2.5 = 20.5$ \oplus $2.5 \times 8.1 = 20.25$

第 16 圖 石炭瓦斯に依る滲炭層の組織 (滲炭直後) (曲軸番號 96) 腐蝕了ルコロール溶液



第 17 圖 燈用瓦斯に依る滲炭層の組織 (滲炭直後) (曲軸番號 9 K. 98) 腐蝕液 2% 硝酸アルコール溶液



(7-B) 8.2 x 2.1 = 17.22

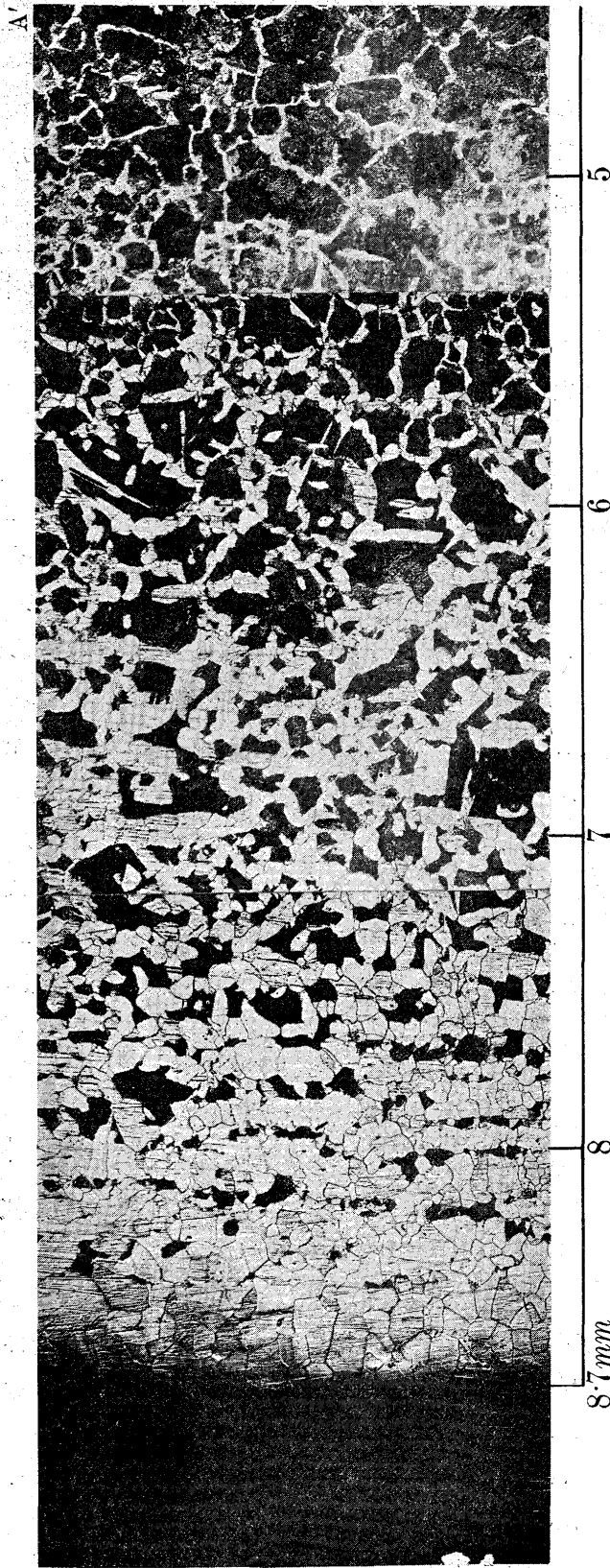
(7-22) 22 x 8.1 = 178.2

$2.6 \times 77 = 200.2$

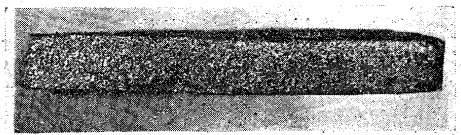
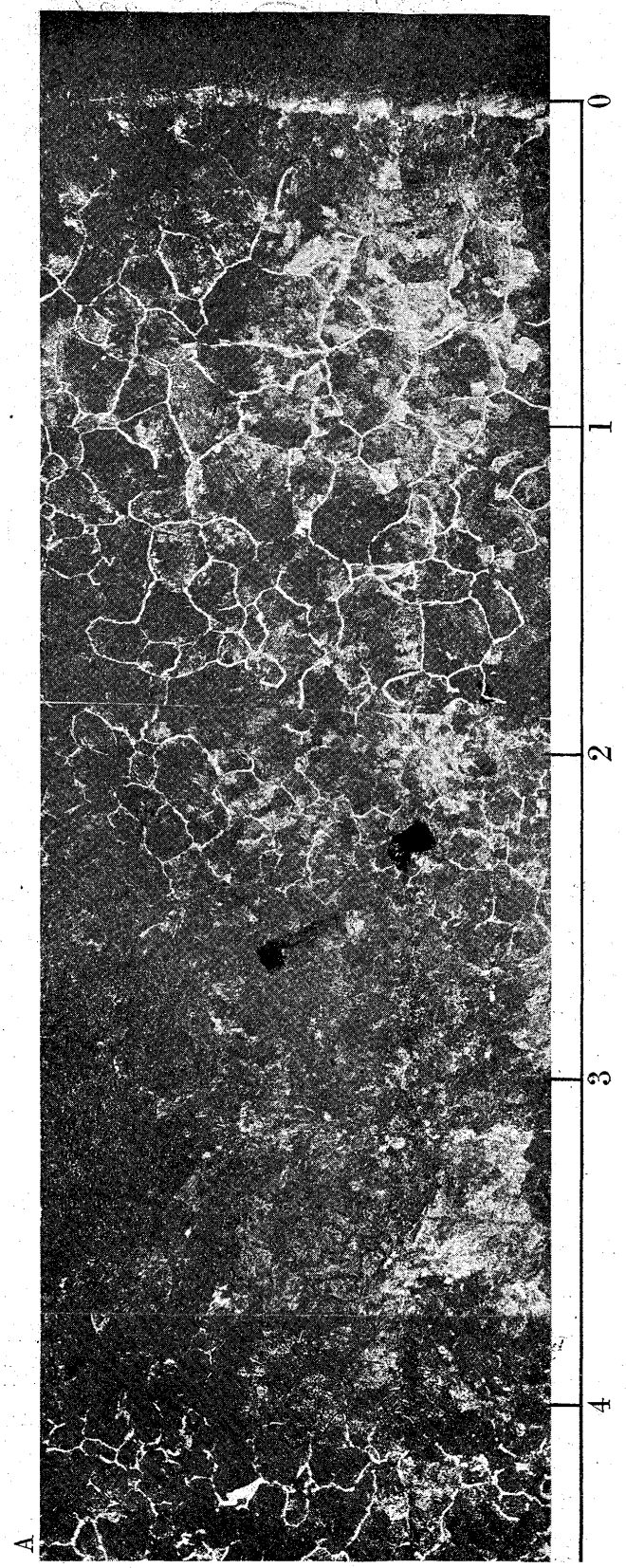


$68 \times 26 = 1768$

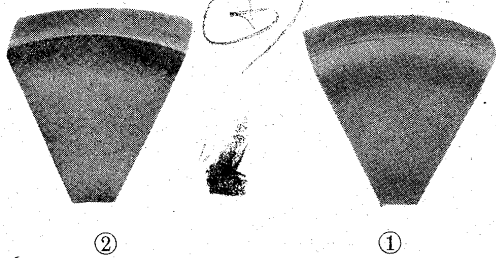
第 18 圖 曲軸瓦斯滲炭管の内面より外面に至る組織の變化 右端内層 左端外層 腐蝕液 ピクリン酸アルコール溶液 撮影(ライヘルト)昭和6年10月(添飾)



第 19 圖 滲炭管の破面 略 實物大 (約 $\frac{11}{15}$ に縮寫す)



第20圖 曲軸 滲炭層



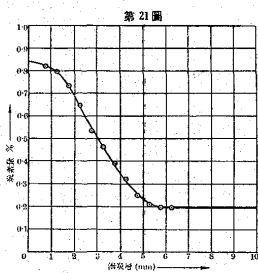
②

①

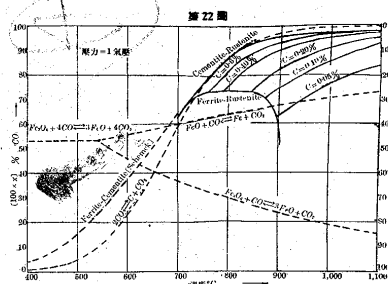
腐蝕液

① ピクリン酸アルコール溶液

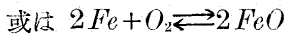
② 硝酸アルコール溶液 (實物大)



第21圖



第22圖



に依りても酸化せらる。

扱て 180h 滲炭後に於て、管の厚み 13mm が 9mm に減じたから約 4mm の酸化消耗である。石炭瓦斯滲炭では補給力が大きいから、管から脱炭しても、曲軸の滲炭に影響は及ぼさぬが、全體として損失である。

滲炭管の生命を増し且つ滲炭を有効ならしめる爲には NiCr の多いオーステナイト鋼管が良い。

IX. 滲炭學說と滲炭促進に関する考察

(A) 滲炭學說について 滲炭學說には滲炭促進機構に関する學說と炭素侵入に関する機構の學說とある。滲炭促進機構學說には $BaCO_3$ 等の炭酸鹽が分解、化合して結局 CO を増加する說と單に接觸作用を爲して反應を促進せしむる說とある。又炭素侵入學說には一旦 CO が鐵と作用してセメンタイトを作り之が溶解して C は原子狀にオーステナイト中に固溶せられる說と CO 分解時の活性炭素が直接オーステナイトに固溶せられるとの說である。

炭素鹽が單に CO 増加に與るものならば CO の濃度が大なる程良いので CO 瓦斯のみで滲炭力が弱い現象と一見矛盾する如く見えるが、炭酸鹽は CO_2 を還元して CO を増すのであり、CO 瓦斯のみの時は還元する作用がなく、鐵の接觸作用のみでは $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ が直ちに平

衡に達して滲炭を進め得ない。然し反應室内の CO の濃度をオーステナイト—セメンタイト平衡以上に保ち得る様にすれば CO のみでも決して滲炭力が劣る理由がない。Giolitti 及高橋博士共に CO 瓦斯によりて實驗をせらるる時、其流入量又は流入速度が記してある。之等の流速では CO の濃度を平衡以上に保ち得ないから滲炭力が微弱なのである。唯流速を増し CO の濃度を高く保つことが、實際困難なものであるとすれば結果として CO 瓦斯の滲炭力は弱いと云ひ得る。CO 系の瓦斯では滲炭時の平衡濃度が極めて高いから、大なる還元補給力或は CO 瓦斯のみならば新瓦斯流入による補給力の大きなるを要するに反し、 CH_4 系のものでは滲炭時の平衡濃度が極めて低く、随つて還元力を必要としない。一體に C- H_2 系、C- N_2 系の化物氣體は大なる遊離エネルギーを有し、自己の存するエネルギーを滲炭のエネルギーに轉化する、熱力學的ポテンシャルが高いので滲炭が容易に行はれる。岩瀬博士は現在最も新しい滲炭學說として、之等の炭酸鹽が唯反應を促進する即ち接觸劑の作用を爲すかの如く申されてゐるが、若しそうだとすると中々の問題であらねばならぬ。著者の淺學を以てして、學說の論究には深く入り得ないが、炭酸鹽類が自身還元されつゝ CO の發生を促進するものであり、而も CO 瓦斯の滲炭力が弱いと云ふ概念よりすれば、炭酸鹽が Catalyser として働く様にも考へられたが、CO 瓦斯は滲炭力が弱いのでなく、CO の濃度を高く保つべく流入を調節せないから、弱きが如く見えると考へる様になつてからは、矢張り炭酸鹽は分解、化合によつて CO を増生する說が正しいのではないかと思ふ。

Giolitti は C_2H_4 を 7 litre 送つて 1,000°C で 5h 滲炭し CH_4 を 5 litre 送つて 1,100°C で 3h 滲炭し、CO を 9 litre 送つて 1,100°C で 10h 滲炭し C_2H_4 , CH_4 の大なる滲炭力に比し CO の微少なる滲炭力を述べてゐるが、前述の如く其理は明らかである。高橋博士も CO を 4 l/h で試験せられ、滲炭力が小なる結果を得られたが、之も前と同理であつて CO の滲炭力が弱いのでなく流入の仕方でも弱くなるのである。CO の濃度が平衡濃度に達すれば、滲炭も脱炭もせず還元氣體として溶けた炭素は心部へ擴散せられるから炭素量少なく深く滲炭せられるのである。次に炭素侵入の機構學說であるが Austen-Cementite 平衡線が有する以上 $\gamma + CO \rightarrow Fe_3C + CO_2$ により一旦 Fe_3C を作り然して後 Fe_3C がオーステナイト

に溶けて C が γ の體心其他に固溶せれるのが確かである $2CO \rightarrow C + CO_2$ の活性炭素が入る説は結局 $C-Fe_3C-CO_2$ 平衡線が $\gamma-Fe_3C-CO-CO_2$ 平衡線より上るか下るかの論とより、中々むつかしい機微な問題となる。兎に角 CO 説が可能性が多いと思ふ。又高橋博士は、炭酸鹽は CO を分解する性を有し、活性炭素がオーステナイトに入り又黒鉛化した遊離炭素は表面を包むで之も滲炭を促進すると説かれたが、此遊離炭素は CO 系よりも $C-H_2$ 系が多く、石炭瓦斯滲炭では殊に多い。之は前述の如く高級炭化水素になる程遊離炭素も多いからである。之も程度問題で餘り多ければ CO の接觸も妨げて滲炭力を害するのである。又表面を包むだ遊離炭素が直接鐵に溶け込むことに関しては岩瀬先生も認められ、之は炭素が鐵に接觸擴散するのでその存在を認め得る。 CN 系も CH_4 系と略同様の傾向を有するものと考へらる。以上論じ來れば、米國の Houghton Light A 固體滲炭劑に CH_4 を 1.5% 入れてゐること、又古來木炭に黃血鹽 $[4KCN \cdot Fe(CN)_2]$ 又は $K_4Fe(CN)_6$ の如き CN の錯鹽を入れること、又タールの如き、高級炭化水素族を入れる事が了解出来る。然し之等の系のものは鐵の接觸作用による以外還元作用が無いから永續的のものでなく、炭種及び $BaCO_3$, Na_2CO_3 の存在が木炭滲炭劑の耐久力の根源たる事石澤博士と同感である。

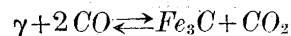
(B) 滲炭促進機構に對する考察 滲炭促進機構に就いて、溫度、壓力、濃度、接觸等の方面より考へてみる。總べて促進機構は反應速度を増すことに歸着するから上記のものに影響せらるゝのである。

1. 溫度 滲炭の深さは溫度の高い程、又時間の長い程大である。随つて單位時間による滲炭層の厚み即ち滲炭速度も溫度に正比例する。然し一定の CO の濃度に對しては、之と平衡を保ち得る炭素量は溫度に逆比例するから、滲炭の深さと炭素量とは相反するものである。依つて滲炭層は淺く共表面の硬度を得度き場合には CO の濃度を 75~90% にして 800°C 位で滲炭を行ふのがよし、硬度は差程無くとも滲炭層の深さを望む場合には溫度の高い方がよい譯である。然し之れは CO の濃度が 95% 以下の時に斯る影響が多いので、普通 CO の濃度は 97% 以上であるから、深さと C 量の關係は次第に近づき、滲炭溫度の上昇と共に、含炭量も増すと云つて差支無い。 CH_4-H_2 の場合は CH_4 の一定濃度に對しては CO の時と反對に溫度の高い程 CH_4 の濃度に平衡を保つオーステナイト中の $C\%$ も

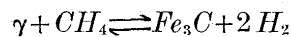
増す。故に CH_4 の場合には溫度高ければ、滲炭の深さも炭素量も増す。

2. 壓力 $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ CO が滲炭の主要素であり、 CO の生成速度が大なる程滲炭力も旺盛であるべきで、此反應が容積縮小反應であるから、壓力を増した方が分解速度を大ならしめる。反對に CH_4 の場合には $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ 膨脹反應であるから減壓の方が合成作用を促進させる。

即ち滲炭作用は主として



により縮小作用であるから加壓の方が滲炭作用を促進させる。又 CH_4 の場合には



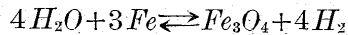
であるから減壓の方が滲炭作用を促進させる。

3. 濃度 $CO-CO_2$ の場合には CO の濃度大なるを要し、固體滲炭では諸家の測定に依れば 700~1,000°C に於て 60~99% CO を示してゐる。オーステナイトとの平衡の場合には 700°C に於て稍上り 1,000°C に於て稍低下する。然し $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ 平衡曲線と $\gamma + CO \rightleftharpoons Fe_3C + CO_2$ 平衡曲線とは 800~830°C 附近で接觸するが、此溫度より上下の部分は學者によつて異り、随つて CO の濃度も確定的でない。只滲炭には CO の濃度の大きな事を要し、此濃度は溫度と共に上昇する事に變りはない。

CH_4 は之と趣きを異にし、滲炭状態では CH_4 の濃度低く、溫度上昇と共に CH_4 の濃度も減少する。然らば CH_4 の濃度は低い程よいかと云ふとそうでない。 CH_4 の濃度は多い程滲炭力が大なるべき勢力を持つてゐるが CH_4-H_2 又は $CH_4-\gamma$ の平衡は溫度上昇と共に降下すると云ふ迄である。然し CH_4 が 1% 以下でも滲炭力を増すことは確かである。此意味に於て固體滲炭劑の中に CH_4 を 1.2~1.5% 含む米國の Houghton Light A なる滲炭劑の優秀なる事が解る。

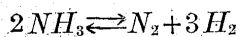
4. 接觸作用 接觸作用は滲炭機構に重要な部分である。元來 $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ の平衡は溫度と共に移動するが CO について云へば CO が増加する様に移動するが、右方反應 $2CO \rightarrow C + CO_2$ は接觸劑無ければ殆ど進行しないもので Rhead & Wheeler の實驗に依れば 850°C, 24h 加熱して 0.84% CO_2 を發生するに過ぎない程安定なものであるが Fe, Ni, Co 等の金屬の接觸によつて分解

が促進せらるゝのである。之は水蒸氣が頗る安定で高温でも容易に分解しないが $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$ は $1,200^\circ C$ に於て 0.02% 分解するに過ぎないものが *Na*, *Ca*, *Mg* 等の接觸によつて容易に解離するのも同一である。水蒸氣に對して *Fe* は



によりて H_2 で分離して酸化鐵となる。扱て $2CO \rightarrow C + CO_2$ が温度と共に促進せらるゝ事は、鐵が明らかに接觸作用を爲してゐる證據である。鐵は副作用として滲炭せられるから、滲炭作用は一般的に不均一性接觸反應と云ひ得る。平衡状態に於ては *Fe* は其何れの方にも等しき反應を有する様促進してゐるから $2CO \rightarrow C + CO_2$ に對しては之の逆反應より多く接觸作用を爲しゐるのである。 $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ に對しては *Fe* の接觸を要せずして、單に温度に依りてのみ容易に合成し得る。 CH_4 , CN 系に對しては逆に合成に對して鐵が大なる觸媒作用を爲してゐると見るべきものである。 CH_4 , CN は CO と反對に温度上昇と共に其濃度を減ずるから、此點より見て NH_3 と同じ傾向を有するものと云ひ得る。

C. 窒化促進との關係



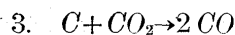
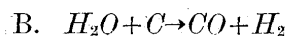
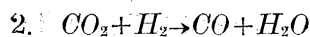
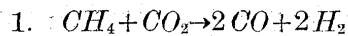
NH_3 の解離は可逆反應であるが、 NH_3 を單に加熱によりてのみでは容易に分解しない、火花で放電させるが、鐵と接觸せしむる事に依りて容易に分解せしめる事が出来る。合成の方は火花では 2% 位合成出来るに過ぎず、Haber (獨) は之の容積縮小反應を利用し 200 氣壓以上の壓力の元に $500 \sim 600^\circ C$ でウラニウムを觸媒として NH_3 の合成に成功された。ウラニウムは鐵よりも大なる接觸能を有してゐる。又 Claudi (佛) は *Fe*, *Ni*, *Os* を觸媒とし、1,000 氣壓で NH_3 を合成した。

X. 總 括

1. 燈用瓦斯は主として CH_4 , H_2 , CO , CO_2 の混合瓦斯滲炭劑とし見做し得可く、滲炭の主作用は CH_4 であつて CO は滲炭よりは寧ろ CH_4 の強き滲炭力を減ずる役目を爲し、隨つて炭素は心部に擴散せられ表面に網狀の遊離セメントイトの析出する事少なく炭素の分布は表面より心部に緩やかなり。瓦斯の補給力が大であるから、大なる滲炭面に深く滲炭せしむる如きものに適する。

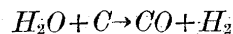
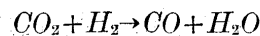
2. 滲炭定常時に於ては原瓦斯成分に比して CO , H_2

が増加し CH_4 及 CO_2 が減少する。此 CO の増加 CH_4 の減少に對して普通用ひられてゐる Johanson 或は Schenck の $C-CO-CO_2$ 又は $C-CH_4-H_2$ の平衡状態圖を以て直ちに適用する事は出来ない。何となれば $C-CO_2-OC$ の平衡曲線は $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ の温度に對する平衡の移動を示すものであり、當然 C が必要であり CO_2 は C によつて還元され CO の濃度を増すが、燈用瓦斯では、木炭が存在しないのであるからである。假令 CH_4 や $CxHy$ の遊離炭素が存在し得ても CO_2 の遊離炭素に對する親和力が CH_4 や H_2 より大なる事を證明せざる限り不可である。依て CO の増加に對しては CO_2 が次の三つの場合の何れかの反應過程を経て CO に還元せられねばならぬ。



親和力の大小は遊離エネルギーの變化の大小で測り得るから、遊離エネルギーの考によれば、第一説が最も起り易き反應と考へらる。然し第2説 A は第1説を2段の反應に分けて考へた場合であり、殊に滲炭定常に於ては CO 及 CH_4 の分解によつて CO_2 と H_2 が出来るから、之等が反應する水性瓦斯反應も考へ得る。

3. 固體滲炭劑に於て發生する瓦斯を分析すると CO , CO_2 の外に H_2 があり、而も H_2 は CO の増加に反比例して減少するから、固體滲炭劑に於ても CO_2 の H_2 に對する親和力は C に對するより大であり、遊離エネルギーより考ふれば、次の反應に依つて還元せらるゝものと考へらる。



4. CO 瓦斯のみでは滲炭力が微弱とせられてゐるが、之れは *Fe* の接觸反應によつて $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ の平衡に達し CO_2 を還元するものが無いからである。滲炭力大なる爲には CO のみ多く共不可で、常に CO_2 を還元して $CO/(CO+CO_2)$ の濃度を Austenite-Cementite 平衡以上に保たしめ得るものでなければならぬ。然し CO の流速に注意し、絶えず CO を補給して CO_2 を排出し CO の濃度を高く保たしめ得れば CO 瓦斯のみにてても滲炭力は

大であらねばならぬ。

CH_4 , CN 系は CO と趣を異にし、滲炭平衡濃度が低いから、還元剤が無くとも、滲炭力大である。 CH_4 系は保有のエネルギーを滲炭エネルギーに轉化する、熱力學的ポテンシャルが高い。遊離エネルギーも大である。依つて $C-H_2$, $C-N_2$ 系の瓦斯に對して H_2 , CO 等を混したものは濃度小にして而も滲炭力大である。

5. 高級炭化水素族は、遊離炭素を多量に析出し、表面を包み滲炭を増すが CO 又は CH_4 の鋼に對する接觸を妨害するに至れば却つて滲炭作用を阻害す。

XI. 結 言

平衡状態ではエントロピーの變化が零であり、其條件として $dS=0$ が用ひられ、熱力學に於て其仕事量(A)内部エネルギー(U)温度(T)エントロピー(S)の間に

$$A = U - T \cdot S$$

の關係ある事は餘りにも有名である。

化學反應に於ては遊離エネルギー(F)の反應熱(H)温度(T)エントロピー(S)の間に

$$F = H - T \cdot S$$

なる關係である。然して之を部分微分する事によりて Gibbs' Helmholtz 先生の式が得られる。

$$\Delta F - \Delta H = T(\partial(\Delta F)/\partial T)_p$$

又 Van't Hoff 先生は之を。

$$(\partial(\ln K_p)/\partial T)_p = \Delta H/RT^2$$

とせられ、質量作用の定律の示す平衡恒數の温度による變化を定量的に示された。

反應を熱力學的に論ずる場合に次の諸式は最も重要である。

$$\Delta H = \Delta H_0 + qT + 1/2\gamma T^2 + 1/3sT^3 \dots$$

$$\ln K_p = \Delta H_0/RT + q/R \ln T + 1/2$$

$$\gamma/R \cdot T + 1/6 \cdot s/R T^2 + \dots + c$$

而して $-\Delta F = RT \ln K_p$

$$\Delta F = \Delta H_0 - qT \ln T - 1/2\gamma T^2$$

$$-1/6sT^3 + \dots + C'T$$

等は皆 Gibbs' Helmholtz 又は Van't Hoff 式より導かれ、遊離エネルギー、反應熱、平衡熱恒數間の關係を示す重要な式である。總ての反應による状態變化には内部エネルギーの轉移と考へ得るから、均一系反應、不均一系化學反應に之等遊離エネルギーの觀念を用ひる事は最も基礎

的な大切な事と考へる。

$$A + B + \dots = A' + B' + \dots$$

化學平衡式の左右兩項のエネルギーの變化 ΔF は遊離エネルギーであつて、之は均一、不均一系に適用せられるから混合瓦斯による滲炭の、解離系、滲炭系、還元系等を總べてエネルギー轉還の觀念より論じ、平衡の條件として $\Sigma \Delta F = 0$ なる關係を求め得べきである。

工學的分野に於ても、理科學的基本的解説を得ざれば、其實相を把握する事も出來ず又飛躍的改良も行ひ得ない。此意味に於て化學冶金、物理冶金の發達は、獨創日本の立場より最も慶賀すべき現象である。

又工場には研究室で行ひ得ない貴重なるデータがあつても、技術者に其眼が無れば其の眞理を發見するに由なく多くの費用と澤山の人手により行つたものも、一朝結果が悪ければ、省みる者もなく甚しきは責任の轉嫁さへやる、學究日本、學究青年の覺めたる心を有する青年技術者は其結果の良否に係らず、之を解析し吟味し揚袂し咀嚼したならば、夫れに費されたエネルギーは不滅として、眞理の探究に發見に、より大なる進歩に改良に貢獻し得るのである。我々工場技術者も、都會に在りと雖も、其身多忙の者多く、餘猶を與えらるる事少なく、日夜に競々小心たる有様であり、文献の蒐集に困難であり、又先生の御指導を受くる事も少ない、反之學校其他の研究所では、現場の實情にうとく、唯に理論的快味に走り、不可解を以て學理の誇となすに至つて、實際工場技術と學理の探究は遂に二相に分離するに至るであらうことは、獨創日本の現在よりして改善すべき問題である。有力なる學者をして、熱のある學者をして工場技術の實際を知らしめよ、工場技術者は亦仕事の餘暇を出來る丈け貰つて、眞理の探究をいそしみ、學理探究と實際實行とを二にして一、一つにして二ならしめよ。此の意味に於て理科と工科の連絡は、綜合工學より以上大切な事と思ふ。願くは田中館愛橋先生の言はれた様に、眞理の研究に、實際學理の應用によく統一せば獨創日本の新面目を發揮し得るであらう。

稿を結ぶに當り、多大の御援助を得た會社に従業員に衷心より感謝の意を捧げる。又燈用瓦斯滲炭實施に協力せられる釘澤慶八氏に感謝す、又絶えず國産曲軸獨立に盡力鼓舞せられたる前所長故竹崎友吉氏に感謝す。

又此論文發表に御許しを得た鑄谷社長、陸軍監督官由比少佐殿に謝意を表す。理論的方面に、遊離エネルギーの意

義に就いて御指導を得た阪大理學部渡瀬博士に感謝の意を捧げる。又御紹介下されし濱住先生の御厚意に感謝す。又岩瀬先生より色々御高説を賜つたに對し感謝す。唯研究所で御指導を得た如き譯に行かず、却つて淺薄なる曲説によつて先生の御説を汚しはせぬかを寧ろ恐れるわけであり、私の不徹底、未だ以て穎悟に至らざる學識を以てして尙論じたる所似は唯神の導きのまゝに奮勵したに過ぎない。總てが自然の成行であり、悪い點は何卒御指導賜はられんことを、又文献も“金屬の研究”の拔萃を利用した點もあり、一々文献を論說中に書入れる暇あらざりしも、心ある方は末記の文献參考を希望す。尙恩師村上教授が御重患で親しく御指導を得られざりしは、又本論の徹底せざりし所以で残念に思ふ。

曲軸滲炭に、精細なる分析記録に御盡力を得た、工學士西村文男氏に感謝す。又現場で著者と共に、危険を侵して協力された職長井上福雄氏に感謝す。又實際瓦斯分析に従事された助手徳久君、顯微鏡組織撮影に盡力された助手定松君、寫圖に多大の勞を煩はした助手高橋君に感謝の意を捧げる。

(昭和 11 年 4 月 6 日)

文 献

- 1) Lewis and Randall, Thermodynamics.
- 2) 渡瀬武男、日本化學會誌、第 54 帙、第 2 號 (1933)
- 3) R. Schenck, St. u. E. 46 (1926) S. 665.
- 4) 石澤命知、鐵と鋼、第 18 卷、第 1 號
- 5) 山田良之助、横山均次、江川朗一、鐵と鋼、第 20 年、第 4 號
- 6) W. Rohland, St. u. E. 47 (1927) 52.
- 7) 岸本浩、金屬の研究、第 12 卷、第 6 號
- 8) 岩瀬慶三、金屬の研究、第 11 卷、第 3 號
- 9) 高橋源助、金屬の研究、4. (1927) 169. 432.
- 10) 高橋源助、金屬の研究、2. (1925) 785
- 11) 岩瀬慶三、太田和一、金屬の研究、第 11 卷、第 9 號(1934)413
- 12) F. Giolitti, The cementation of Iron and steel. (1915)
- 13) 岩瀬慶三、金屬の研究、第 2 卷、第 3 號、257.
- 14) Johanson and R. Von Seth, J. Iron & St. Inst, No. II. 1926
- 15) R. Schenck, St. u. E. 1926, Mai. 20.
- 16) 的場幸雄、鐵と鋼、第 20 卷、第 12 號
- 17) 的場幸雄、鐵と鋼、第 21 卷、第 11 號
- 18) 岩瀬慶三、鐵と鋼、第 19 年、第 7 號
- 19) 高橋源助、金屬の研究、第 6 卷、第 5 號(1929) 186.
- 20) 龜高德平、樫本竹治、理論應用・無機化學 1930.
- 21) 龜高德平、樫本竹治、理論應用・有機化學 1931.
- 22) 岩瀬慶三、金屬の研究、第 11 卷、第 3 號 (1934) 117.
- 23) A. Mittasch u. E. Kennecke. Z. Elektrochem. 38.(1932) 66. (N.N譯) (金屬の研究拔萃) (第 10 卷、第 13. 24)
- 24) A. F. Coffman, Ind. Eng. Chem. 24 (1932) 751. (MK 譯) (金屬の研究拔萃) (第10卷、第1號、24)
- 25) 小栗捨藏、理論化學、(1927)
- 26) 越山季一、理論化學要説 (1935)
- 27) 濱住松二郎、冶金學 (1931)
- 28) 石澤命知、滲炭と窒化 (1935)
- 29) J. C. Ghosh, K. M. Chakravarty u. J. B. Bakshi. Z. Anorg. Chem. 217. (1934) 277 (金研拔萃)(第 11 卷、第 10 號、371)
- 30) 西岡卯三郎、金屬の研究、第 12 卷、第 1 號 (1935)
- 31) M. A. Mayer. J. Amer. Chem. Soc. 56. (1934) 1879. (砂野)(金研拔萃) (第 12 卷、第 6 號、374)
- 32) B. S. Srikantan, Ind. Journ. Phys. 9 (1934) 161 (佐野) (金研拔萃) (第 12 卷、卷 8 號、460)
- 33) J. Chipman, Ind. Eng. Chem. 24(1932)1013.(N. N) (金研拔萃), (第 10 卷、第 2 號、72)
- 34) L. O. Kawalke, R. A. Ragatz. Metals & alloys. 2.(1931) (i) 343 (ii) 290 (村上)(金研) 第 9 卷、第 6 號、拔 286. 728.
- 35) C. Kröger and B. Neumann, Z. Anorg. Chem. 197 (1931) 321 (一)(金研) 第 8 卷、第 12 號、拔 616.
- 36) F. J. Dent & J. W. CoF. J. Chem. Soc. 182. (1929)97 (S. A.) (金研). 第 7 卷、第 3 號、拔 128
- 37) E. Lehrer, Z. Elektrochem. 36 (1930) 383.(小林正美)(金屬の研究拔) (第 7 卷、第 10 號、355)
- 38) A. Bramley and H. D. Lord, J. Iron & St. Inst. 18. (1929) 1~29 (T. M)(金研) (第 7 卷、第 7 號、拔、274)
- 39) R. Schenck, Z. Anorg. Chem. 164. (1927) 145 (T. T.)(金研) (第 5 卷、第 1 號、拔 41)
- 40) H. L. Maxwell & A. Hayes, J. Amer. Chem. Soc. 48 (1926) 584. (K. I) (金研) (第 3 卷、第 6 號、拔 282)
- 41) C. G. Maiet & O. C. Ralston, J. Amer. Chem. Soc. 48 (1926) 364 (一)(金研) (第 3 卷、第 11 號、拔 543)
- 42) Iginio Musatti & Marzio Croce. Chem. Abstract 11 (1925) 1680 (G. T.)(金研) (第 2 卷、第 10 號、拔 1081)
- 43) J. S. Vanick. Tr. Amer. Soc. Steel. Treat. 4. (1923) 62 (金研) (第 1 卷、第 1 號、拔 124)
- 44) A. Thiel & F. Ritter, Z. Anorg. alleg. Chem. 132(1923) 125 (岩瀬)(金研)(第 1 卷、第 6 號、拔 618)
- 45) 岡山義雄、化學平衡論、1935.