

滲炭平衡及鐵炭素狀態圖に就て

(日本鐵鋼協會第 18 回講演大會講演 昭和 12 年 10 月)

眞 殿 統*

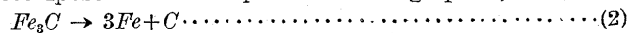
CARBURIZING EQUILIBRIA AND THE Fe-C DIAGRAM.

Osamu Madono,

An accurate consideration is given on the carburizing of iron by gases which has heretofore been wrongly represented thus :



Since solid cementite is unstable and is decomposed at all temperatures into graphite, the reaction



is complete. Then by adding the equilibrium (3), i. e.,



to (2), we obtain

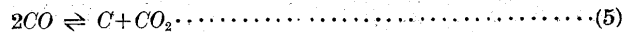


which does not permit solid cementite to be produced by the reaction of iron with CO.

The carburizing reaction must be represented as follows :—



The carbon content in the solid solution rises with the increase in the partial pressure of CO, until it becomes saturated with carbon. The equilibrium taking place over the saturated solid solution CO-existing with carbon is



These behaviors are shown in Fig. 2. Combining Fig. 2 with the Fe-C diagram, in which the solid solubility of oxygen may be neglected, the carburizing equilibria may be understood.

From the above considerations, it is possible to determine, by resorting to a method where thin iron plates are carburized and the saturation content of carbon analyzed, the solubility curve of carbon in Austenite, that is, the ES curve in the Fe-C diagram which has already been obtained by thermal analyses. The experimental results are shown in Fig. 4.

The solubility of carbon in α -iron is so small that below the eutectoid temperature carburizing can scarcely occur and only up to 0.03%C. Consequently, at these temperatures, decarburizing of steel is inevitable in spite of the reducing nature of the atmosphere.

I. 序 言

滲炭現象は表面硬化法として其應用方面に於て重要である許りでなく、此反應は鐵鋼に關する理論的研究の基礎となる大切な反應である。故に滲炭に關する研究は随分多數に行はれてゐる。夫にも不拘此等の研究者の殆んど總ては重大な理論上の誤謬を犯し、其爲に現象を正しく解釋する事が出来なかつた。

滲炭現象は鐵と CO, CH₄ の如き氣體とが反應して鐵炭素固溶體を作る現象であるが、從來の研究者は之を炭化物の生成する反應と考へ、 $3Fe + 2CO = Fe_3C + CO_2$ なる方程式で表した。而るに此方程式は全然誤謬である。即ち滲炭反應に於ては絶対に Fe₃C は生成出来ないのである。滲炭反應に對する誤解の基は固溶體の生成と Fe₃C の生成とを混同した處に在る。言換へるならば滲炭反應に於て固溶體は生成するが、Fe₃C の結晶は決して遊離して來

ないのである。

此様に滲炭現象は今日迄誤れる先入觀の爲に著しく歪曲して考へられて來た。依て先づ之等の誤謬を指摘して正しい平衡關係を理論的に明らかにし、次いで實驗的に其理論を裏書きしよう。

II. 滲炭反應に於る氣體の役割

滲炭反應は鐵と CO, CH₄, C₂N₂ の如き氣體との間の反應である。従て眞空中では鐵を炭素で包み之を加熱しても滲炭作用は起らない。

鐵の中へ炭素が直接に溶解して行く如き反應も理論的には可能であるが、實際には固體同志を接觸せしめても鐵の中へ炭素が擴散して行く様な事は殆んどない。此事實は鐵鋼の中へ析出せる軟化炭素或ひは黒鉛が容易に地金中へ再溶解出来ぬと言ふ現象と同一のものであつて、其意味でも大切な現象である。

一方 Fe₃C は過冷却相として析出するが、逆に溫度上昇

* 理化學研究所

せる場合容易に再溶解する。即ち Fe_3C の溶解と析出とは完全に可逆的であるが、炭素自身の析出せる場合は其再溶解が不可逆的であるかの様にさへ見える。

兎も角滲炭反應は鐵と氣體との間の反應であり、従て此現象を明かにする爲には鐵と滲炭雰囲気との間の平衡を明白にすれば好い。其一例として鐵と CO との間の平衡を論じて見よう。

III. 滲炭反應に對する從來の誤解と其訂正

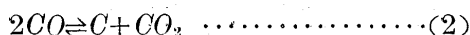
始めに從來滲炭反應を $3Fe + 2CO = Fe_3C + CO_2$ なる方程式で表したのには全く誤である事を述べた。此方程式が何故誤であるかと言ふ事は次の如くして結論し得る。

Fe_3C なる炭化物は Mn_3C , W_2C , Cr_3C_2 の如く安定な結晶ではない。次章で詳しく述べる様に Fe_3C は常溫より最高溫に至る如何なる溫度に於ても恒に不安定であり分解して黒鉛化する性質のものである。従て Fe_3C の黒鉛化は次の如き方程式で表される。

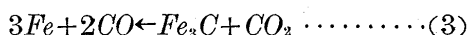


此式に於て Fe_3C が如何なる溫度に於ても安定たり得ないと言ふ事は、此反應が絶対に可逆的たり得ない事を意味してゐる。

一方に於て

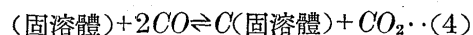


なる平衡を考へ、之を(1)式に組合せると



(3)式に於て反應の進む方向は(1)式に依て一方的にのみしか進み得ぬ様に定められる。即ち(3)式は Fe と CO とが反應して Fe_3C なる結晶を作る如き反應の不可能なるを示してゐる。即ち $3Fe + 2CO = Fe_3C + CO_2$ なる反應を考へると言ふ事は全く間違た事なのである。

滲炭平衡を正しく表せば



此平衡に於て兩邊の固溶體は同一固相である。而て固溶體中へ溶解する酸素は殆んど零であるから、此場合固溶體と言ふのは純粹の鐵炭素固溶體である。

此平衡は3成分2相系であるから自由度は3である。故に溫度壓力及び固溶體中の $C\%$ が一定であれば氣相の組成が定められる。即ち其場合の平衡恒數は

$$K = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2}$$

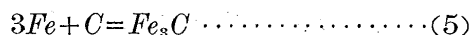
P_{CO} , P_{CO_2} は夫々混合氣體中の CO , CO_2 の分壓とする。平衡恒數 K は固溶體中の $C\%$ に従て變化する。即ち固溶體 $C\%$ が變れば氣相中の CO , CO_2 の割合が變化する。反對に CO の分壓を増せば $C\%$ が増加し、 CO_2 の分壓を増せば $C\%$ が減少するのである。

然し鐵を炭素で包んで滲炭する場合には固溶體は遂に飽和狀態に達する。此場合に始めて飽和固溶體、炭素氣相の3相間の平衡が成立つ。而て其平衡は最早鐵の存在と無關係に $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$, 即ち CO の解離平衡と全く一致する。一方氣相中の CO の割合は $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡組成以上になり得ないから、従て固溶體中の $C\%$ も最早増加出来ない。

始めに述べた様に滲炭反應に於て Fe_3C は絶対に生じ得ない。故に鐵に於る滲炭作用は固溶體中の $C\%$ が飽和狀態に達すれば停止するものであつて、夫以上の炭素を滲炭方法によつて鐵中へ入れる事は絶対に出来ないのである。

此處でもう一度 Fe_3C なる結晶が不安定であると言ふ事に就て吟味して置かう。

IV. Fe_3C の分解



此反應系は2成分3固相であるから3固相が共存出来る溫度は唯一つしかない。其溫度以外では Fe_3C か C の中の何れか一方が不安定相として分解又は化合によつて消失せねばならない。然るに實際には Fe_3C が如何なる溫度に於ても不安定であつて、 Fe_3C が安定な領域、 Fe , C , Fe_3C の3者が共存出来る變移溫度なるものは存在しないのである。

所が此明白なる事實を猶疑ふ人も全く無いとは言へないのである。特に所謂 $Fe-C$ 單平衡圖を固持する人達の中には、 $1,000^\circ C$ 附近以下で確かに Fe_3C は不安定であるが更に高溫では安定な結晶として析出し得ると考へてゐる人もある。

勿論此假定は誤である。何故ならば此假定は實驗上完全に否定されるものであつて、 Fe_3C は溫度が高まるにつれて其分解速度が大きくなり、高溫では Fe_3C は容易に黒鉛化してしまふからである。

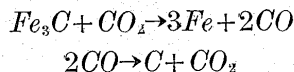
Fe_3C が高溫に於ても安定な結晶たり得ないと言ふ事は超共晶銑に於る Kish graphite の析出が證明する。實驗として鐵を眞空中で熔融し之に充分炭素を飽和させてか

ら之を徐冷すると、過剰炭素が鱗片状の初晶黒鉛として湯面に浮て来る。若し此温度で Fe_3C が安定な結晶であれば此場合に Kish の代りに Fe_3C が析出する筈である。従て Kish の析出は此温度に於て Fe_3C が不安定である事を断定せしめる。

又此 Kish 析出の現象は工場に於ても常に見られる事であつて、例へば熔鑛爐から出て来る熔銑は炭素によつて充分飽和されたものであるが、湯の温度が降ると共に夥しい Kish を析出する。

かゝる高温に於て Fe_3C が不安定であり亦普通の温度に於ても黒鉛化すると言ふ事は先に述べた様に Fe_3C と C とが共存出来る温度は相律からして唯一つしか存在しないと言ふ事から、高温と常温の中間に Fe_3C の安定な領域と言ふものが存在出来ず、従て Fe_3C の結晶は如何なる温度に於ても不安定であり黒鉛化すべき事を結論せしめるのである。

一方強ひて Fe_3C の安定を主張する學者の中には次の如き考へ方をする人がある。即ち Fe_3C の分解は本質的に夫が不安定である爲でなくして、其黒鉛化は CO_2 の作用によつて行はれるものであると考へ



なる如き反應を假定してゐる。

然し此様な議論は唯主張する人の化學に對する知識の不完全さを示す以外のものでない。一般に $A \rightarrow B$ なる反應の進む方向を定めるものは反應に於る遊離エネルギーの變化量であり、反應は恒に夫が減少する方向にのみ起る。而して其變化量は原系及び生成系の状態にのみ關係し、其途中の變化過程には全く關係しない。従て A 及び B の状態に變化が無い限り $A \rightarrow B$ の如く直接の變化でなくして $A \rightarrow C \rightarrow B$ の如き變化を考へても A 及び B の遊離エネルギーの差は少しも變らない。故に途中に如何なる反應を考へても $A \rightarrow B$ の反應の方向が逆になる事は決してない。

$3Fe + C = Fe_3C$ なる反應に於て Fe , C , Fe_3C の3者は何れも固體である。今此反應系を CO , CO_2 の雰圍氣内に置た場合にも氣體は3者の何れへも殆んど全く溶解しない。従て Fe , C の2成分系へ新に加た O_2 は固相間のエネルギー變化には無影響だと言へる。言換へると氣相の存在は固相間の反應の方向に影響が無いのである。即ち Fe_3C の黒鉛化が雰圍氣の影響を受けるとすれば、夫は唯

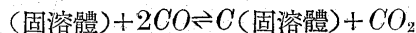
分解速度を接觸的に速めたと言ふ意味であつて反應の方向を變へたのでは決してない。

猶又 Fe_3C 生成の遊離エネルギーを計算した人もあるが其等は總て計算の基礎として $3Fe + 2CO \rightleftharpoons Fe_3C + CO_2$ なる平衡を考へ、其平衡恒數を用ひて計算してゐる。然るに此様な反應及び平衡は絶対に起り得ぬものであるから従て其平衡恒數も求められない筈である。從來此様な平衡と誤解せる平衡は實際は $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡であつて $3Fe + 2CO \rightleftharpoons Fe_3C + CO_2$ なる平衡ではないのである。即ち其等の計算は同一平衡を兩様に考へ各々の場合に於る實驗誤差を以て Fe_3C の遊離エネルギーを求めると言ふ誤を犯してゐるのである。

畢竟 Fe_3C が不安定な結晶であると言ふ事は疑の餘地の無いものであつて、夫に反對する説なるものは總て誤てゐるのである。 Fe_3C が現れる場合は熔鐵或ひは固溶體が過冷された場合に限る。即ち $3Fe + C \rightarrow Fe_3C$ なる恒溫變化は決して行はれないのである。

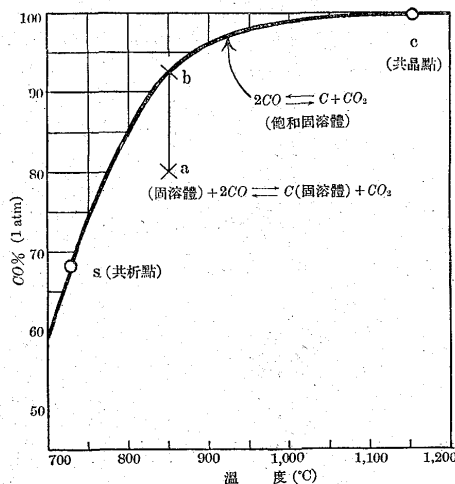
V. 滲炭平衡と状態圖との關係

滲炭平衡は



なる式で示されるが、固溶體が飽和状態に達すれば平衡は CO の解離平衡に一致し $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$

第 1 圖



第1圖は滲炭平衡に於ける氣相の組成を示す。縦軸には1 atm に於る $CO/CO + CO_2$ の百分比、横軸は温度である。曲線 OSC は $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡を示す。即ち此曲線は飽和固溶體に於る平衡を表す。曲線の右側には炭素は存在せず、言換へれば未飽和固溶體の領域である。氣相の組成は曲線の左側へ出る事が出来ない。何故ならば高

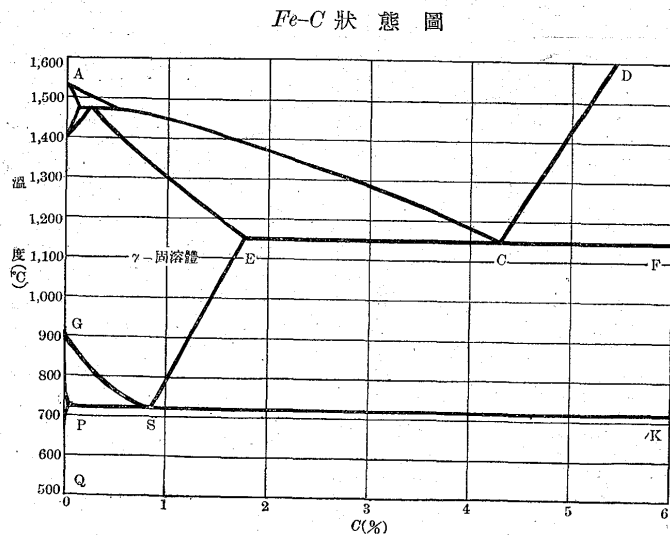
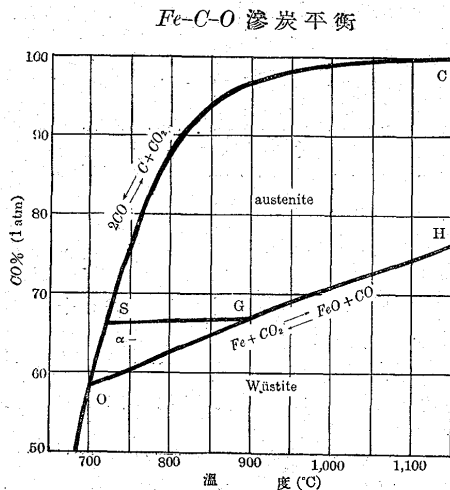
温では直に $2CO \rightarrow C + CO_2$ なる反應が起り炭素を析出して $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡に戻るからである。

温度を一定にして氣相中の $CO\%$ を増して行けば固溶體の $C\%$ は増して行くが曲線に達して飽和状態になる。氣相の組成が此曲線に越へられない以上固溶體も過飽和となり得ない。従て Fe_3C を析出する事もあり得ないのである。

固相間の平衡に就て考へる。滲炭系は Fe, C, O の3成分系であるが鐵の中へ溶解する酸素の量は極めて小さくして無視出来るから、固相間の平衡は Fe, C の2成分系として考へられる。言換へれば氣相の組成變化に對應する固相の變化は之に $Fe-C$ 状態圖を對應せしめれば好いのである。

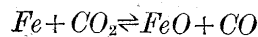
氣相の平衡を示す第1圖と $Fe-C$ 状態圖とを組合せる。

第 2 圖



る。即ち鐵の試片を滲炭劑で包み恒温加熱して突然滲炭の始まる温度を求めれば共析點が決定出来る。又同様に試片の熔融する温度即ち共晶點も定められるのである。

第2圖に於て氣相中の $CO_2\%$ が増すにつれて固溶體中の $C\%$ は減少するが、或割合に達すれば遂に $C\%$ は極小となり同時に酸化が始まる。曲線 OGH は次の如き平衡を示す。



此曲線上に於ては固溶體中の $C\%$ は零と見做される。故に此曲線は状態圖に於る $C\% = 0$ の縦軸に相當する。従て此上に $\alpha-Fe \rightleftharpoons \gamma-Fe$ なる變態點 G を求める事が出来る。

猶此曲線に就ては從來若干の研究があり大體好く一致してゐる。共析點 S と變態點 G と

を結ぶ曲線 SG は α -及び γ -固溶體の共存する曲線であり、理論上殆んど直線に近い事が言へるが重要でない故略する。

以上で滲炭系に於る平衡の大半を説明し得たと思ふ。次に實驗結果

第2圖に於る曲線 OSC は状態圖に於る炭素の飽和溶解度曲線に對應する。此場合曲線 OSC は連続した曲線であるが、之に對應する固相の飽和濃度は共析温度及び共晶温度で不連続的に變化する。故に曲線 OSC 上に此2點を求める事が出来、S は共析點、C が共晶點である。

共析温度以下では α -固溶體中への炭素の溶解度は QP、即ち殆んど滲炭しない。然し共析温度に達すれば溶解度は P から S 迄飛躍するから此温度に達して突然滲炭作用が起る。即ち滲炭作用は共析温度以上に於て始めて開始するのである。

共析温度以上では固溶體の飽和濃度は SE 曲線に沿て増加する。共晶點に達すれば熔融が始まり $C\%$ は再び急激に増加する。此2點は從來熱分析に依て求められたのであるが此滲炭の理論からして新しく求める事も可能であ

に就て述べよう。

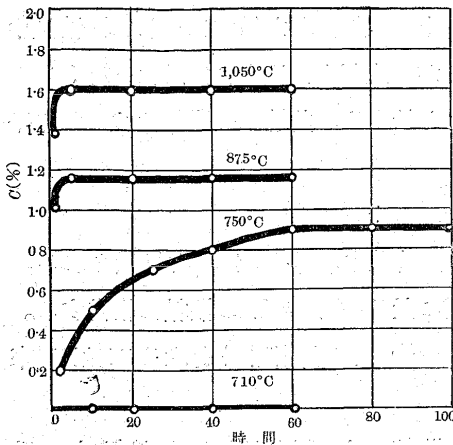
VI. 滲炭方法に依る溶解度曲線の決定

鐵を滲炭劑で包み恒温滲炭せしめる時はやがて飽和状態に對するから、此方法を用ひてオーステナイトに於る炭素の溶解度を決定出来る。

試片は 0.2mm 及 0.5mm の厚さの電解鐵の薄い板を用ひ、滲炭劑としては煤に $BaCO_3, Na_2CO_3$ の兩者を適當に混ぜたものを使った。實驗は或時間恒温加熱してのち試片を分析して $C\%$ を出したのである。第3圖に於て示された如く滲炭量は或時間後飽和値に達し夫以上は如何に永く加熱するも $C\%$ は増加しない。此飽和時間は温度によつて長短があり 800°C 以下では可成長時間を要するが 900°C 以上では2~3時間で飽和する。又 710°C では長

時間加熱しても滲炭作用が起らない。 α -固溶體中の $C\%$ を出すには試片が小さ過ぎるので分析値に入て來なかつた

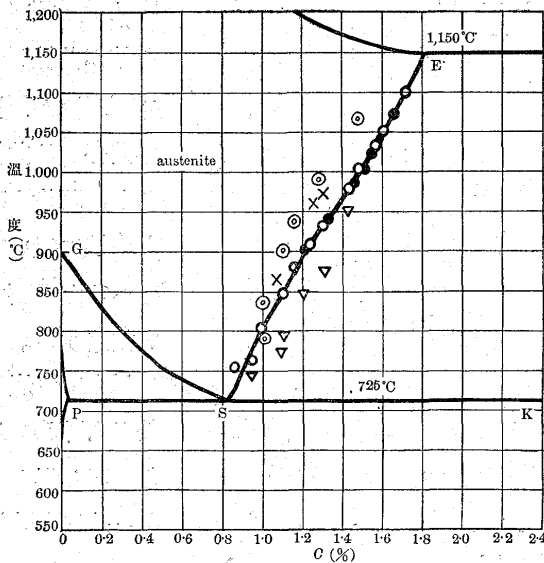
第3圖 滲炭飽和曲線
試片の厚さ 0.5 mm.



のである。

第4圖は滲炭方法によつて求めた溶解度曲線を熱分析によつて求めた從來の諸點と比較してある。大體好く一致して居ると言へよう。此處で兩方法を比較すると滲炭飽和の方法では過飽和現象が

第4圖 滲炭方法による溶解度曲線の決定



× Iitaka ○ Honda, Endo (0.3% Si)
▽ Goerens, Saldau ● Wark (graphite)
○ 滲炭飽和値

理論的に起り得ず Fe_3C も決して析出しないから、過冷却して Fe_3C を析出し易い熱分析よりも正しい値が求められるものと思ふ。且實驗としても容易に正しい良く一致した曲線が得られるものと考へる。

同様な實驗で試片を共析溫度附近で溫度を僅か宛變へて滲炭せしめ、2時間後に試片の断面に就いて滲炭の有無を調べた。滲炭しない場合には組織はフェライトの儘であるが共析溫度に達すれば急に滲炭が始り表面がパーライト化する。其様にして定めた共析溫度は $725^{\circ}C$ である。

次に共晶溫度を定める爲に厚さ 0.2 mm の試片に就いて共晶溫度附近で同様の實驗を行つたが、此場合にも正確に試

片の熔融點即ち共晶溫度を求める事が出來た。其溫度は $1,150^{\circ}C$ であり共析點と共に從來熱分析で求められたものと一致してゐる。

以上共析溫度共晶溫度及びオーステナイトに於ける溶解度曲線を求める事が出來たが、此實驗結果は先の滲炭反應に對する理論の正しき事を明白にしてゐる。猶此方法は比較的容易に而も理論的に正しい鐵-黒鉛狀態圖を求め得ると言ふ點で注目す可きものと思ふ。

VII. 飽和滲炭劑中に於ける 過剩炭素の脱炭現象

煤或ひは木炭に Na_2CO_3 , $BaCO_3$ の如き炭酸鹽を加へたものは滲炭力優り試片を其飽和状態迄滲炭せしめる。此事は言換へると之等の滲炭劑中に於いては $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡が成立て居る事を證明してゐる。而て此平衡は或時間を経て始めて成立つものでなく極めて短時間内に即ち最初から成立してゐるものである。此事實は $900^{\circ}C$ 以上では試片が若し薄いものであれば短時間で飽和状態に達する事から分る。例へば 0.1 mm の試片ならば 10 分以内で殆んど飽和する。

滲炭溫度が低くなるにつれて滲炭飽和の時間も長くなるが此場合にも之等の滲炭劑中には同じく $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡が成立てゐると言ふ事は次の如き實驗によつて確められる。即ち試片を豫め其溫度で充分滲炭飽和させ、之を新しい滲炭劑中で同溫度に加熱する場合、若し此平衡が成立て居ないとすると脱炭作用が起る筈である。事實炭酸鹽を加へない煤のみであれば脱炭が行はれる。併し炭酸鹽を加へた滲炭劑中では此脱炭作用が起らない。故に比較的低い溫度でも此種の滲炭劑中では $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡が成立てゐる事が言へるのである。

猶此事に就いては本論文の後編“滲炭平衡及び諸炭酸鹽による滲炭促進作用に關する理論”なる論文で詳細に述べる積りである。

此様に試片を飽和状態迄滲炭し得べき滲炭劑即ち其發生する氣體中に $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡を安定ならしめる如き滲炭劑を飽和滲炭劑と名付ける。炭酸鹽に煤を混じた様な滲炭劑は此性質を有してゐる。

滲炭はオーステナイトの飽和濃度以上には決して進み得ない。處で若し試片中の $C\%$ が既に此飽和濃度以上であるならば之を飽和滲炭劑中で加熱せる場合にも滲炭は起らない筈であるが、一方脱炭する可能性は考へられる譯であ

る。

其處で先づ試片を 1,0 0°C で滲炭飽和させたものを新しい滲炭剤で包み之を 850, 800, 750, 710°C の各温度で加熱して見た。第1表は其結果である。即ち明かに脱炭作用が行はれてゐる。而も完全に脱炭された後の C% は各温度に於けるオーステナイトの飽和濃度と一致してゐる。

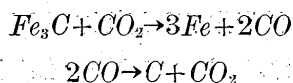
第1表 飽和滲炭剤中に於ける過剰炭素の脱炭
試片の厚さ 0.2mm

温度 °C	試片	C%		
		20h 後	40h 後	飽和値
850	1.61	1.43	1.21	1.10
"	1.10	1.10	1.08	"
800	1.58	1.26	1.01	0.99
"	1.00	1.01	—	"
750	1.56	1.18	0.95	0.90
"	0.90	0.89	—	"
710	1.41	0.24	0.05	0

此現象は次の如く説明される。一般に固溶體は過冷を受け易い。此場合にも各温度に於いて過剰となつた炭素は黒鉛即ち Temper carbon として析出せず、 Fe_3C として析出する。而して Fe_3C が析出してゐると言ふ事は即ちオーステナイトが過冷を受け過飽和の状態に在る事を示してゐる。之は不安定結晶である Fe_3C は恒に炭素よりも大なる溶解度を有してゐるからである。

一方試片の表面は氣相に觸れてゐる。而て氣相との接觸は Fe_3C の分解を促進すると同時に、表面に於ける固溶體を過飽和状態から安定な平衡状態に回復せしめる役割をなす。

此反應は次の如く表し得やう。



此様にして普通の飽和状態に在る表面と過飽和状態に在る内部との間に僅かではあるが濃度の差を生じ炭素の擴散が起る。表面の固溶體は $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる氣相の平衡と平衡を保つ爲に擴散して來た炭素を氣相中に逃す。一方内部では擴散に依る濃度の減少に伴ひ、先に析出せる Fe_3C が再溶解する事になる。而て最後の平衡は内部に析出せる Fe_3C が總て消失し且つ固溶體の C% が其温度に於ける炭素の飽和濃度減少した時に始めて成立するのである。

此様に此脱炭現象は Fe_3C を析出せる過飽和なる固溶體が平衡状態に戻らうとする爲に行はれ、 Fe_3C と炭素との間の僅かな溶解度の差が之を可能ならしめるのである。従て若し内部の過剰炭素が Temper carbon として析出せ

る場合には此脱炭は起らない譯である。

猶共析温度以下であれば滲炭作用は起らない事から、逆に今の場合には脱炭が完全に行はれてしまふ筈であるが、之も第1表の如く實際に完全な脱炭が行はれた。

同様な實驗で加熱温度を共析温度以下に下げて行くと次いで酸化が始まる。此温度は第2圖に於ける 0 點に相當し實驗的に 700°C と定められた。此温度以下では鐵は滲炭剤中に於いても酸化を防ぎ得ないのであつて、此事實は實際に工場などで一旦滲炭せる材料を後程熱處理するに當て注意せねばならぬ事と思ふ。

VIII. 滲炭平衡に對する壓力の影響

壓力の影響は固溶體が飽和せる場合と未飽和なる場合とで異なる。未飽和なる時の平衡は



であるから、此平衡は壓力を加へる時減壓の方向即ち右方へ反應が進み、従て固溶體の C% は増加する。

然し固溶體が既に飽和して居る時には、固相の平衡は固體の鐵と炭素との間の關係であるから最早壓力の影響を受けない。此場合氣相の平衡は $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ で壓力の變化に従て組成が變化する。若し壓力が加はれば CO は分解して炭素を析出する。然し固溶體の飽和濃度には變化を與へない。逆に減壓せる場合にも $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ なる反應によつて炭素が消失せぬ限り無影響である。

之を實驗によつて確める事は容易い。即ち先の場合と同様試片を滲炭剤で包み加熱するのであるが、此場合發生する CO, CO₂ の混合氣體の分解壓を色々變へる爲に、滲炭剤中の炭酸鹽の種類及び配合を變へさへすれば好いのである。

第2表は其實驗結果であるが飽和濃度が壓力によつても變らぬ事が示されてゐる。又滲炭飽和の所要時間も壓力によつて影響を受けないのである。

第2表 滲炭飽和濃度に對する壓力の影響

Hg(mm)	1,250	758	625	321	135
飽和濃度	1.38	1.38	1.36	1.37	1.35
滲炭温度	950°C				
滲炭時間	5h				
試片の厚さ	0.5mm				

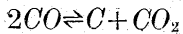
此事實は大切な事であつて本論文の後編に於いて滲炭速度を論ずる時重要な意味を有してゐる事を示す積りである。

壓力を高めても滲炭作用に影響を與へないと言ふ事は此處に原因するのであるが、反對に CO の分壓を降す様に N₂, H₂ の如き氣體を混しても滲炭作用を鈍らす事は無い。

要するに滲炭剤を用ひて滲炭する場合には唯 $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡が完全に成立てゐるか否かと言ふ事のみが大切であつて、壓力の高低は實際の滲炭には無關係だと言へるのである。

IX. 熔銑への加炭平衡

固体の鐵への滲炭平衡に就いて述べて來た事は大體其儘熔銑への加炭平衡に就いても適用出来る。即ち熔銑と氣相との平衡は $(\text{熔銑}) + 2CO \rightleftharpoons C(\text{熔銑}) + CO_2$ 先に述べた如く熔銑の溫度に於ても Fe_3C は安定な結晶として析出し得ないから、此場合にも固溶體の場合と同様に加炭は熔銑の飽和濃度以上に進み得ず、飽和状態に達せる場合の平衡は



此平衡は高温に於ては殆んど完全に左方へ進み CO_2 は極めて僅かしか存在してゐないのであるが、而も猶此微量の CO_2 の増減は熔銑中の $C\%$ に大なる變化を與へるのである。

處で熔銑の場合には多少の酸素が熔銑中に溶解するものであり特に $C\%$ が減少するにつれて其溶解度が増すと言ふ事は從來の研究からして知られてゐる事である。此事實から逆に熔銑が炭素によって飽和されてゐる状態にあつては酸素の溶解度も極小であると言へよう。従て此場合の飽和溶解度曲線が $Fe-C$ 状態圖に於ける炭素の溶解度曲線と一致すると言ふ事も出来よう。

一方熔銑へ對しては炭素自身が直接に溶解して行く事も可能である。即ち必らずしも氣相との平衡を考へなくても好いのである。然し實際に於ける熔鑛爐或ひはキューポラ平爐内の加炭脱炭の現象を扱ふ場合には此氣相と熔銑との間の平衡を考へねばならない。例へば熔鑛爐内に於いては溫度充分高き爲コークスは著しく活性となり爐内に於ける $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡は完全に成立し、熔銑は炭素によって充分飽和されてゐる。而て此飽和されてゐると言ふ事は熔銑を出銑する場合直ちに Kish graphite が浮んで來る事から言へるのである。且つ此事實からして總ての銑鐵は超共晶組成を有してゐると言ふ事も言へる。

猶熔銑への加炭平衡は實際に於ては純粹の鐵-炭素二元系としてよりも之に珪素を加へた場合が重要である。 Si は鐵に於ける炭素の溶解度を減少せしめるものである。即ち Si が 1% 加はれば状態圖に於ける共晶點が 0.34% だけ炭素の少い方へ移るのである。此事實と上に述べた銑鐵は炭素によって飽和されてゐると言ふ事とを結合する事に

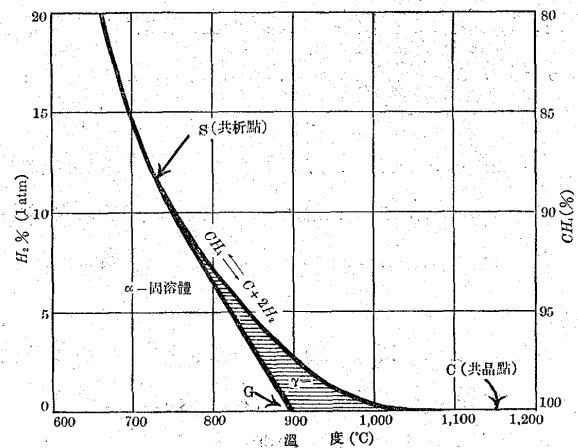
よつて銑鐵に關する諸問題が幾つか解き得ると言ふ事も此處で注意して置き度い。

X. $Fe-H_2-CH_4$ 系に於ける滲炭平衡

今迄 $Fe-O-C$ 系に於ける滲炭平衡に就いて述べて來た事は其儘 $Fe-H-C$ に於ける平衡にも適用出来る。例へば CH_4 に依る場合は $(\text{固溶體}) + CH_4 \rightleftharpoons C(\text{固溶體}) + 2H_2$ なる平衡が成立ち、固溶體が飽和状態に達した場合の平衡は $CH_4 \rightleftharpoons C + H_2$ に一致する。

第5圖は氣相の組成を示す。此圖に於いて曲線 SC は飽和溶解度曲線、S は共析點である。G は $\alpha-Fe \rightleftharpoons \gamma-Fe$ 變態點であり従て曲線 SG は α -固溶體と γ -固溶體とが平衡に在る曲線である。斜線を入れた領域はオーステナイトの部分である。

第5圖 $Fe-CH_4-H_2$ 系に於ける滲炭平衡



圖に示された如く高温に於ては $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ なる平衡は殆んど完全に右方へ偏して、 CH_4 は C と H_2 とに分解してゐる。従て滲炭作用は水素中に極めて微量の CH_4 があれば充分行はれるものである。然し同時に其微量の $CH_4\%$ の増減は固溶體の濃度に極めて大きい變化を與へる事も知られるのである。何故ならば炭素の飽和せる曲線 SC と炭素零の横軸とは極めて接近してゐるからである。メタン系のガスによる滲炭が高温になると却て能率の悪い一因は此處にある。

CH_4 の他 C_2H_2 , C_2H_4 等の場合も全く同様に説明出来る。唯 C_2N_2 による場合は同時に窒化するから平衡は複雑になり、固相間の平衡として $Fe-C$ 状態圖を用ひる事が出来なくなる。

XI. 合金鋼に於ける滲炭平衡

滲炭方法を用ひて状態圖を描き得る事を先に述べたが、

其方法を合金鋼に應用する事は興味のある事と思ふ。即ち他の成分が加はればオーステナイトに於ける炭素の溶解度が變て來るが、其變化を求めるには此方法を利用するのが好いと思はれる。熱分析では明確に定め難い溶解度曲線が容易く求められるのではないかと思ふ。此種の實驗は今後に於いて行ひ度いと思へるが、誰方が他所でもやつて下されば幸甚に存じます。

鑄鐵に於いては特にパーライトの組成が問題になるのであるが未だ正確な鑄鐵の狀態圖が出来てゐない様に考へる。

此點でも Fe-Si-Mn 系或は Fe-Cr-Ni 系など複雑な合金鋼の共析溫度や γ-固溶體の領域を定める事は意味有るものであらう。

XII. 總 括

- (1) 滲炭は炭素が直接に鐵の中へ溶解して行くのではなくして氣體の接觸的作用に依て行はれる。
- (2) 滲炭反應は從來考へられた様な $3Fe + 2CO = Fe_3C + CO_2$ なる反應ではなくして、鐵と CO とが反應して固溶體を作る現象である。其平衡は (固溶體) + $2CO \rightleftharpoons C$ (固

溶體) + CO_2 なるものである。固溶體が飽和狀態に達せる場合には氣相の平衡は CO の解離平衡 $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ に一致する。

(3) 滲炭は決して固溶體の飽和濃度以上には進み得ない。従て此事を利用してオーステナイトに於ける炭素の溶解度曲線を正確に定める事が出來た。

(4) α-Fe は殆んど炭素を溶解しないから共析溫度以下では決して滲炭作用は起らない。共析溫度に於て急に滲炭が始まるのである。

(5) 飽和滲炭劑中に於ても若し過剰の炭素があれば其溫度に於ける炭素の飽和濃度迄脱炭される。之は Fe_3C のオーステナイトに對する溶解度が炭素の夫れよりも大きい爲である。共析溫度以下では此脱炭は完全に行はれ Ferrite 化する。

(6) 壓力の高低は滲炭飽和濃度に影響が無い。従て滲炭作用に對する壓力の効果は少い。

(7) 熔銑への加炭平衡にも同様の考察が適用される。

(8) 炭化水素ガスに依る滲炭平衡、合金鋼の場合に就いても簡単に述べた。

最後に此研究に就いて終始御指導と御鞭撻とを賜た飯高一郎博士に厚く感謝致します。

日本製鐵増資 (東京都新聞 4月28日版)

未曾有の軍事豫算を中心とする老犬豫算の運行は直接軍需工業は勿論、各種生産工業部門の全面的生産力の擴充を必要とし、今や吾が産業界は擧げて此の方向に邁進しつつあるが、就中製鐵工業は基礎的産業の本質から第 1 線に推し出され、殊に事變を契機として根本對策が最高度に要求されるに及んで、政府は日滿を通じ鋼材一千萬噸目標の 5 個年計畫案を樹立し、官民擧て此の新鐵鋼國策の確立實現に向て邁進して居る、就中此の計畫の樞軸を扼する同社の任務は益々重大性を加へ、積極的擴張案と共に前途の多忙と發展を強く約束されて居る、同社既定の第 1 次より第 4 次に至る擴張計畫も時局に鑑み促進策を講じ、既に八幡の一千噸熔鑪は増設完成し、輪西及び兼二浦に於ける三百五十噸爐も火入を行つた平爐は百噸爐 2 基と六十噸爐 3 基が設備され壓延設備の増設も行はれ、現在に於ては第 2 次計畫に基く一千噸爐 1 基、七百噸爐 1 基第 3 及び第 4 次計畫に由る七百噸爐 3 基、一千噸爐 1 基だが、新鐵鋼國策に則して銑鐵年産百三十萬噸を目標に一千噸爐 2 基、七百噸爐 1 基五百噸爐 2 基の外、鋼塊年産百三十萬噸、鋼材年産百萬噸を目標として百二十萬噸平爐 11 基、三百噸混銑爐 3 基の擴張が豫定されて居る、實に老犬大擴張案と云ふ可きであつて勢ひ之れが所要資金も莫大に上る、目下別途に計畫中なる北支進出資金を除いて七億五千萬圓の巨費が豫算されてゐる新鐵鋼國策樹立以前の同社は全體一億圓の社債と社内保留を以て擴張案を賄ふ方針であつた、即ち最近の決算表を眺めても同社の社内蓄積は毎期極めて豊富である

	前 期	前々期	前年同(單位千圓)	前 期	前々期	前年同
収入	253,508	192,179	164,910	利益率	2'47	2'36
支出	213,938	150,684	131,414	保留率	7'18	6'97
利益	44,569	41,495	33,496	配當率	0'70	0'70
償却	6,482	6,125	5,477			

以上の如く昨年兩度の利益通計は八千六百萬圓に上り、此内社外分配としては 7 分配當に二千五百萬圓を支出しただけで、残る六千百萬圓即ち總益の 7 割以上を社内に蓄積しつつあるのみか、其他の内面保留を加ふれば八千萬圓は降らぬ筈である、由て既定の第 4 次計畫迄なら社内保留と社債一億圓を以て、昭和 16 年の最終完成年度迄に充分資金の自給が行へた筈なら、斯く連続的に大擴張が續行され巨額の建設費を要する状態に立到ては、社内保留にも自から限度がある以上逆も姑息の資金策は許され難く、其の好むと好まざるとに拘はず所詮は増資に由り安全資金を以て賄ふ外なき情勢である、同社首脳部も最近に到て増資問題を眞剣に考慮するやうになり目下研究中だが、從來同社の増資問題に就て一つの難礁は政府持株の點であつた、即ち同社總株數七百十九萬六千四百二十株の内、大藏大臣名義の政府所有株は五百六十八萬三千九百株に上り、其の持株比率は實に 7 割 8 分 9 厘強を占めてゐた、若し全面的増資を行ふ場合政府持株の割當は著しく老犬となり、新株の拂込だけでも巨額に上り財政難の砌りは容易ではない、其處で現在考慮され且つ對政府關係と折衝が行はれてゐるのは民間株主向けの増資問題である、而して其の許容範圍は、大體政府と民間持株の比率が 5 割同格の點迄である、詰り現在の民間持株百五十一萬二千餘株が政府持株と比肩し得る迄で四百十七萬一千三百八十株の増資が可能で、現在の民間持株に對照すると 2 倍 7 分 5 厘の比例となる、金額で示せば二億八百五十六萬九千圓の増資だが、此の増資案が實現に移される場合現在株主の割當率は 1 株に對し 2 株 7 分 5 厘など云ふ端數は計算上極めて面倒であるから、恐らくは端數切捨ての 1 株に付き新株 2 株の割當となり、残る 7 分 5 厘はプレミアム付きで公募が行はれる事になるのであらう、尤も同社の現在資本額は三億五千九百八十二萬一千圓と端數が付いて居り、以上の増資が行はれる場合も増資後の資本額は五億六千八百三十九萬圓と矢張り端數が付くから、多分は五億五千萬圓と呼び易い増資額に調整するであらう自然それでは公募株數が減る勘定だが、何れにせよ同社の増資案は早晩具體化するものと押へて差支ない情況である