

即ち平爐に於ては操業時間の経過に従ひ次第に熔鋼温度が上昇するに對し、アーク爐に於ては操業途中にて最高温度を示し、出鋼時に於ては却て低下する。即ち送電量の影響を受くることが甚しい。

3) 熔解方法、熔解爐及び熔解鋼種と出鋼温度とは至大の関係あることが分明となつた。例へば、
酸性平爐は鹽基性平爐に比し 湯熱が高い
蓄熱室大なる爐は小なるものに比し "

融解點高き鋼種は低きものに比し 湯熱が高い等の如くである。

4) 實際熔解操業に當て使用されて居る各種の簡単な測熱方法も、本熱電對を同時に用ひて其の成績を比較し、之によつて温度補正を行へば温度數値の表示が出來、實用上有效となることが多い。例へば熔鋼中に装入せる鋼棒の熔融秒時の測定による方法、テストスプーンにて汲取れる熔鋼を光高温計で見つる方法の如きは其の例である。

滲炭平衡及び諸炭酸鹽による滲炭促進作用に関する理論

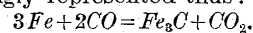
(日本鐵鋼協會第 19 回講演大會講演 昭和 13 年 4 月)

眞 殿 統*

CARBURIZING EQUILIBRIA AND THE PROMOTING ACTION OF VARIOUS CARBONATES ON THE CARBURIZING REACTION.

Osamu Madono.

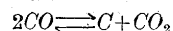
SYNOPSIS:—An accurate consideration is given on the carburizing reaction which has heretofore been wrongly represented thus:



The reaction should be denoted as follows:



The concentration of carbon dissolved in iron increases as the partial pressure of CO increases until the solid solution becomes saturated with respect to carbon. Since Fe_3C is unstable, it does not separate out even when the solid solution is saturated with carbon. The equilibrium existing over the saturated solid solution is,



in which carbon is no longer dissolving in iron. The concentration of carbon varies with the ratio CO/CO_2 , the relation being shown in Fig. 4. In this case, the concentration of CO_2 has a larger influence on the carbon content than CO . On the other hand, the reaction $C + CO_2 \rightarrow 2CO$, in general, does not reach an equilibrium because of the comparatively inert nature of carbon. It is due to this fact that carburization with carbon alone is relatively feeble; that is, the atmosphere in contact with carbon is apart from the equilibrium $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$.

The influence of alkali or alkali-earth carbonates (except $CaCO_3$) in promoting the carburizing reaction, which has hitherto been erroneously considered as a catalytic action, may also be explained on the ground that the equilibrium $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ is established in the presence of these carbonates. On being heated, they easily react with carbon producing CO and oxy-carbonates or solution of oxides and carbonates. The CO evolved immediately dissociates maintaining the equilibrium $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$. Therefore, the surface of iron in contact with this mixture becomes saturated with carbon, which further promotes the diffusion of carbon into the mass of iron. In the case of $CaCO_3$, however, the temperature at which the decomposition pressure is equal to 1 atm., is 780° . Therefore, in a vessel open to air and above this temperature a complete decomposition of $CaCO_3$ will take place. Accordingly, $CaCO_3$ cannot have influence upon the carburizing reaction.

1. 序 説

滲炭反應及び平衡に對する從來の臆説 滲炭現象は鐵鋼に關する研究に於て極めて重要な且つ興味のある問題であり、從て之に就ての研究は非常に多く行はれてゐる。それにも拘らず此現象に關する正しい理解が今日迄與へら

れてゐなかつたと言ふ事は意外な事であり、其爲に種々之間違つた理論、或ひは臆説が立てられ、それは滲炭現象に對する理解とは反對に誤つた概念に導いて、折角に重要な實驗結果を得ながら、それを無益にする場合が多かつた。

此重大な理論上に於ける誤謬に就ては、既に前論文で論じたのであるが、其誤謬は滲炭現象のみに限らず、廣く

* 理化學研究所

鐵鋼に関する化學反應の殆んど總てに關係を有してゐる根本的理論に於ける誤謬である爲に、其影響する範圍も著しく大きいのである。即ち從來鋼中の Fe_3C を大した注意を拂はずに、専ら安定な炭化物として取扱ひ來たつた事は、往々重大な錯誤を犯さしめてゐる。滲炭平衡に對する根本的な誤解も亦其處に原因があつた。前論文は此點を第一に強く指摘し、且つ正しい滲炭平衡に對する理論と其實驗的證明とを與へた事と思ふ。

然し前論文に於て述べた事は滲炭平衡に對する理論であつて、次に我々は其理論を實際の滲炭現象に關係する諸種の反應に適用して、其説明に役立つ必要がある。その結果を待て猶一層滲炭平衡に對する正しい理論の價値が分ると思はれる。滲炭現象に關係して從來最も興味のある事實として知られてゐる現象は、同じ炭素でありながら其鐵に對する滲炭能力に甚しい差異がある事、及び若し炭素にアルカリ、或ひはアルカリ土金屬の炭酸鹽を加へるならば、其滲炭能力が著しく増大すると言ふ事とである。而も此様な興味のある現象も、從來は説明の出來ない事として、少數の臆説の他には何等の説明をも與へられてゐなかつた。之も矢張滲炭平衡に對する誤た概念の故に他ならない。次に説明する様に之等の現象は決して特別に變た反應ではなく、特に炭酸鹽の存在が滲炭作用を促進せしめる効果も、之を炭酸鹽が接觸的に滲炭反應を促進せしめるものであり或發生機の炭素と言ふ様なものがあり、炭酸鹽の存在が其様な發生機の炭素の生成を促す事によつて滲炭反應を促進すると言ふ様に考へた從來の見方は全くの臆説である。之等の誤た概念は總べて、正しい滲炭平衡に對する理解を得る事によつて其誤を諒解されるものと思ふ。

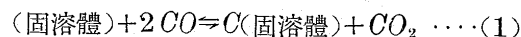
2. 滲炭平衡

滲炭平衡に關して前論文に詳論した事柄の中主要なる點を再述する。第一に滲炭反應を直接に掌るものは固體である炭素ではなくして CO 或ひは CH_4 の様な炭素を含む還元性の氣體であると言ふ事である。此事は總ての學者の認むる事であり、最早説明の必要がないだらう。併し此事實は滲炭反應を理解する上に最も大事な事であつて、例へば初めに述べた如く、同じ炭素であつても、木炭、活性炭、或ひはコークス等其種類によつて滲炭能力に大なる差異のあるのは、炭素自身が鐵に對する作用に差がある爲ではなくして、其等の炭素が周圍の氣體と反應して或還元性の雰囲気を作り、其雰囲気の相異が滲炭能力の差異となる事を

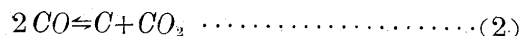
教へる。滲炭濃度、或ひは滲炭速度の差異は結局滲炭雰囲気組成の差に基くものであり、雰囲気組成が滲炭能力の大小を定める事が演繹されるのである。

從て滲炭反應を理解するには先づ此炭素と氣體との間の反應を知り、次に其氣體と鐵との間の平衡を明かにする事が大切である。

鐵と氣體との間の滲炭反應に就ては、前論文に於て充分注意した様に、之を $3Fe + 2CO = Fe_3C + CO_2$ なる如きセメントタイトの生成する反應であると考へた從來の概念は全く誤謬であつて、滲炭反應が誤解されたのは總て此方程式を基とした考へに歸因してゐる。事實滲炭反應によつて生成するものはセメントタイトの結晶ではなくして、鐵と炭素との固溶體であり、セメントタイトは假令其固溶體が炭素によつて飽和状態に達した場合にも決して析出しない。言換へると、從來滲炭反應によつて總ての鐵がセメントタイトに變り得るものであると考へたのは間違であつて、滲炭反應によつて鐵の中へ溶解し得る炭素の溶解量は、其固溶體の各温度に於ける飽和溶解度以上には成り得ない。依て滲炭反應は



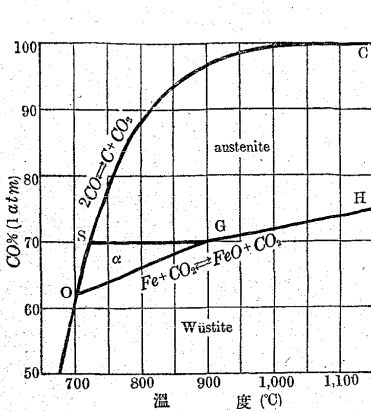
なる方程式で表される。而して固溶體が炭素によつて飽和した場合には、飽和固溶體の他に炭素が共存する様になるから、其場合の平衡は次の如き式で表される。



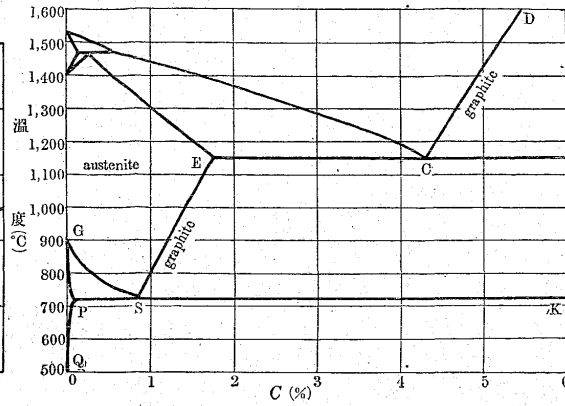
即ち一酸化炭素の解離平衡と全く一致する。逆に言ふと(2)式の平衡が成立てゐる事が固溶體を飽和状態に在らしめる爲の必要條件である。

猶滲炭反應に於て鐵の中へ溶解して行くものは炭素のみであつて、酸素は殆んど固溶體中に溶解しないと言ふ事も大切な事實である。特に純鐵には極微量固溶すると考へられてゐる酸素も鋼中の炭素の量が増加すると逆比例して減少する事が理論的にも言へるのであるから、固溶體中に溶解する酸素の量は少くとも炭素の濃度が増加せる場合には全く零と考へて好い。從て滲炭反應によつて生成せられた固溶體は純粹の鐵と炭素との2元固溶體であり、酸素は溶解してゐない。此事は滲炭反應系に於て其氣相中に於ける平衡を第1圖で示す場合、之に對照すべき固相間の平衡は鐵及び炭素の2元系状態圖によつて表される事を意味する。即ち滲炭の飽和濃度は状態圖に於ける2固溶體及び融體に對する炭素の溶解度曲線 QP , SE , CD の3曲線によつて示される。一方之等の3曲線は第1圖に於て

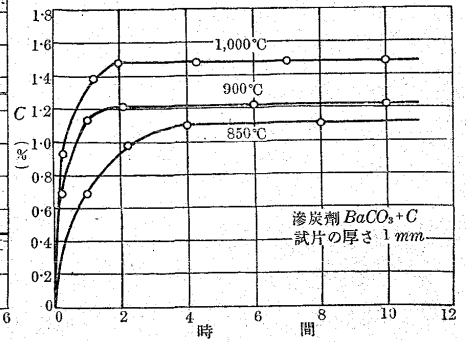
第1圖 Fe-C-O 滲炭平衡圖



第2圖 Fe-C 状態圖



第3圖 滲炭飽和所要時間



S 共析點, C 共晶點, G \rightleftharpoons γ 變移點

2CO = C + CO₂ なる平衡を示す曲線 OSC と結合すべきものである事も理解されるだらう。此様にして第1圖と第2圖とを互に對照し組合せる事によつて、滲炭系に於ける氣相及び固相間の各平衡關係が明かになる。其結果に於て始めて滲炭反應が如何なる反應であるかが分り、此論文の主題である所謂滲炭劑の作用役割も明白になるのである。

3. 滲炭反應及び炭素の擴散

所謂滲炭の過程は、之を2段の過程に分ける可きものである。

即ち第1段の過程は鐵と氣體との間の滲炭反應によつて鐵炭素の固溶體を作る反應である。此反應は鐵の表面に於てのみ行はれるものであり鐵の内部へは氣體が入て行き得ないから滲炭反應によつて表面へ溶解した炭素が更に内部へ擴散して行く過程に對しては氣體は最早無關係である。

從て第2段の過程である炭素の表面から内部へ向ての擴散は滲炭反應とは獨立した過程である。併し實際に我々が滲炭を問題にする場合には此兩過程を一緒にして考へてゐる場合が多い。勿論兩者は密接な關係を有してゐるのではあるが、過程としては常に分離して考へる可き事である。

之は例へば單位時間に如何程の深さ迄滲炭するかと言ふ滲炭の速度に就て考へる場合に最も其必要を知る。滲炭速度は2因子、即ち滲炭反應の速度と炭素の擴散速度とに依て定められる。最初に擴散速度に就て考へると其速度は次の3因子に依て定められる。

- (1) 溫度。
- (2) 試片の材質。
- (3) 表面より内部へ向ふ固溶體の炭素濃度の勾配。

此中で溫度は高い程擴散速度を大にする、材質に就ては純粹なものの程擴散が速かであり、結晶粒間に不純物、例へば硫黃、燐、酸化物等が析出してゐると擴散が非常に妨げられる。又合金鋼の種類によつても擴散速度が相異なる事は當然考へられる。然し現在は此點に就ては深く觸れないとして3因子の中で滲炭作用に最も關係の深い(3)の因子に就て考へる。

滲炭反應に依て鐵の表面へ溶解した炭素は、續いて内部へ向て擴散して行く。此場合速度は一般の擴散現象に於ける如く、表面から内部へ向ての炭素濃度の勾配によつて變化するものであつて、其勾配が急激である程其速度は大である。從て滲炭の最初は其勾配急なる故擴散速度は最も大きく、滲炭層が深くなるにつれて其勾配も緩くなつて來る爲炭素の擴散速度が鈍り、其結果滲炭速度も遅くなる。今同一材料を用ひ、或一定溫度で滲炭の實驗を行たるとすると上述の(1)及び(2)の影響は考へなくて良い。故に此場合に炭素の擴散速度、即ち滲炭速度を大きくする爲には唯鐵の表面に於ける炭素の濃度を大きくすれば良いと言ふ事になる。

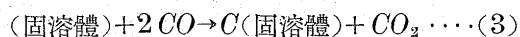
滲炭時間の経過と共に其速度が鈍るのは止むを得ないのであるから表面に於ける炭素の濃度を増す事は滲炭速度を大にして滲炭層の深さを増す爲に必要な唯一の方法である。

一方に於て此表面に於ける固溶體の炭素濃度は、各溫度に於て其飽和點に達すれば最早それ以上に増し得ない。故に若し滲炭の速度を最大ならしめる事を目的とするならば此表面に於ける固溶體を常に飽和状態に在らしめれば良い。之が即ち滲炭速度を最大ならしめる爲の必要條件であつて、且つそれ以上に滲炭速度を増す事は出來ない。

此様に滲炭速度を大きくする爲には鐵の表面に於ける

固溶體の炭素濃度を高める事が必要であるとすれば、次に其表面の炭素濃度を増す爲に必要な條件を考へなければならぬ。

其爲には鐵の表面に於ける滲炭反應及び平衡を明かにする事が必要である。滲炭反應は次の如き反應である。

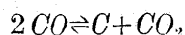


従て此滲炭反應の速度は固溶體の或炭素濃度に對して、

$$V \propto P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2}$$

(P_{CO} , P_{CO_2} は夫々 CO , CO_2 の分壓)

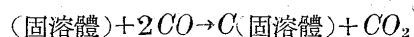
即ち CO の割合が大なる程滲炭速度も大きくなる。而して CO の割合が最も大きい場合は、氣相中に於て



なる平衡が成立てゐる場合である。故に此様な平衡の成立てゐる雰圍氣内に於ては、滲炭反應が最も速かに行はれる。

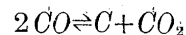
然し實際に鐵を滲炭する場合を考へると、其滲炭時間は普通數時間であり、滲炭層の深さも數吋を越えてゐる。一方厚さ 1mm 以下の薄い試片を滲炭劑で包んで其滲炭の速度を測た實驗によると、試片の炭素濃度は比較的速に或一定値に達する事を知る。此事實は滲炭反應自身は可成速に或平衡に達する事を示してゐる。例へば第 3 圖に於て純鐵を滲炭する場合に滲炭溫度が 850°C 以上であれば、試片は 2 時間足らずで其飽和濃度迄達してゐる。又厚い試片に於ても其表面層は逸早く其飽和點にまで達してゐる。或ひは滲炭劑の作用が餘り良くないもので滲炭する場合にも矢張比較的短時間に或平衡値に達する。之等の實驗的結果からして滲炭反應は比較的速かに行はれるもので、滲炭時間が長く、且つ滲炭溫度も 850°C 以上であれば、鐵の表面と氣相との間には殆んど完全に平衡が成立てゐると考へられる。従て上に述べた滲炭反應の速度は、一般に滲炭の速度を考へる場合に殆んど影響がないものである。故に滲炭の速度を定めるものは鐵の表面に於ける炭素濃度と其擴散速度であり、従て其炭素濃度を定める氣相の組成が滲炭速度を決定し、總ての滲炭劑の能力の大小を決める事を知る。

此様に所謂滲炭の速度は氣相の組成、例へば CO 對 CO_2 の割合によって決められるものであり、且つそれは



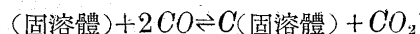
なる滲炭反應の速度を速める意味でなく、鐵の表面では逸早く氣相との間の平衡が成立つが、表面に於ける炭素濃度は CO 對 CO_2 の割合によって著しく變化するものであ

るから、氣相の組成は滲炭濃度、従て滲炭速度及び滲炭の深さをも共に決定する。例へば氣相中に於て炭素との間に

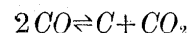


なる平衡が完全に成立てゐる場合には、鐵の表面はやがて炭素によって飽和されるに至る。此場合には滲炭速度が最大となる。併し若し氣相の組成が此平衡よりも離れてゐる場合には、それだけ表面の炭素濃度が減少するから、滲炭速度も小さくなって来る。而も次に説明する如く一般に此平衡は成立ち難いものであり、滲炭濃度に就ては氣相中の CO 對 CO_2 の組成比が其平衡から離れてゐる場合には其濃度が著しく減少する。此事實が滲炭反應に於て其滲炭速度及び各滲炭劑の能力に關する問題を解く基礎となる事に就ては諒解されるだらう。

4. 氣相の組成變化に對する固溶體の炭素濃度の變化



なる滲炭平衡に於て、固溶體中の炭素濃度は氣相の組成、即ち CO 對 CO_2 の割合によって變化する。 CO の割合が増せば固溶體の濃度も増す。然し CO の割合は



なる平衡に達すれば、最早それ以上に増す事は出来ない。従て固溶體の濃度も此場合に極限値、即ち炭素による飽和點に達する。

前節に於て滲炭速度を大きくする爲には、鐵の表面に於ける炭素濃度を増す事が必要であり、其速度を最大ならしめる爲には表面の固溶體を常に飽和状態に保つ事が必要條件である事を説明した。而して滲炭平衡からして鐵の表面に於ける炭素濃度は氣相中の CO 對 CO_2 の割合の變化に従て變化する。然し一般に鐵を炭素で包んで滲炭せしめる場合には理論的には $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ なる平衡が成立ち従て如何なる炭素を用ひても鐵の表面は炭素によって飽和されるから何れの場合にも滲炭速度は同一である筈である。併し此豫想は行はれず、事實は炭素の種類によって其滲炭速度に著しい差異がある原因は此氣體と炭素との間の平衡が實際には成立てゐない事に由來する。即ち $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ なる反應は容易に其最後の平衡に達する事が出来ない。従て CO 對 CO_2 の割合は $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ なる平衡に達して居らず其爲に滲炭濃度は減少し滲炭速度も遅くなる。而も次に説明する如く氣相の組成、即ち CO

對 CO_2 の割合が上の平衡から離れる事は滲炭濃度を著しく減少せしめる。此事實は重要な事であつて現在の問題を解く鍵となるものであるが之は實驗的に又理論上からも證明する事が出来るのである。

固溶體の濃度と氣相の組成との關係を求める爲に先づ滲炭平衡の平衡恆數を求め。

$$(固溶體) + 2CO = C(固溶體) + CO_2 + Q_1 \quad (4)$$

$$2CO = C + CO_2 + Q_2 \quad \dots\dots\dots(5)$$

Q_1, Q_2 を夫々の反應熱とすると(4)及び(5)の平衡恆數 K_1, K_2 は Nernst の熱力學的方程式によつて與へられる。

$$\log K_1 = Q_1/4.571T - 1.75 \log T + \beta_1/4.571T - 3.8 \dots\dots\dots(6)$$

$$\log K_2 = Q_2/4.571T - 1.75 \log T + \beta_2/4.571T - 3.8 \dots\dots\dots(7)$$

係數 β_1, β_2 は常數である。最後の項(-3.8)は所謂 Chemical constant による項であるが、單に CO 及び CO_2 に関係し、固相である固溶體、或ひは炭素の存在には無關係である。且つ氣相に關する反應分子數は兩反應共等しいから、此項は(6)及び(7)の兩式に於て共通な値を有す可きである。一方に於て固溶體に炭素が溶解する場合を考へると

$$(固溶體) + C = C(固溶體) + Q_3 \quad \dots\dots\dots(8)$$

Q_3 は溶解熱である。此(8)式と(5)式とを組合せると(4)式と同一の式が得られる。此關係からして、

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 \quad \dots\dots\dots(9)$$

此場合 CO の解離平衡に就ては既に若干の實驗値があり其平衡恆數も求められてゐる K. Jellinek 及び A. Dietelm¹⁾ に依れば

$$\log K_2 = 8,300T^{-1} - 1.78 \log T + 0.000686T - 3.876 \dots\dots\dots(10)$$

$$Q_3 = 38,000 \text{ (cal)}$$

一方固溶體中へ炭素1原子量が溶解する場合の溶解熱 Q_3 に就ては之を實測した値は無いが Körber 及び Oelsen²⁾ が行つた様に、鐵炭素狀態圖に於ける SE 曲線から理論的に Q_3 を計算する事が出来る。即ち SE 曲線は次の如き方程式で表される。

$$\ln x = Q_3/4.571T + \text{const.}$$

x は飽和固溶體に於ける炭素の原子濃度である。實驗によつて得た SE 曲線上の2點を取り、其溫度及び濃度を代入して式を解けば Q_3 が求められる。正確な値とは言ひ得な

いが近似値として用ふれば、

$$Q_3 = -5,400 \text{ (cal)}$$

従て(9)の關係から Q_1 が求められる。

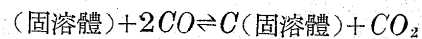
$$Q_1 = 38,000 - 5,400 = 32,600 \text{ (cal)}$$

依て $Q_1 = 32,600$ として(6)式に代入すれば、

$$\log K_1 = 7,140T^{-1} - 1.78 \log T + \alpha T - 3.876 \dots\dots\dots(11)$$

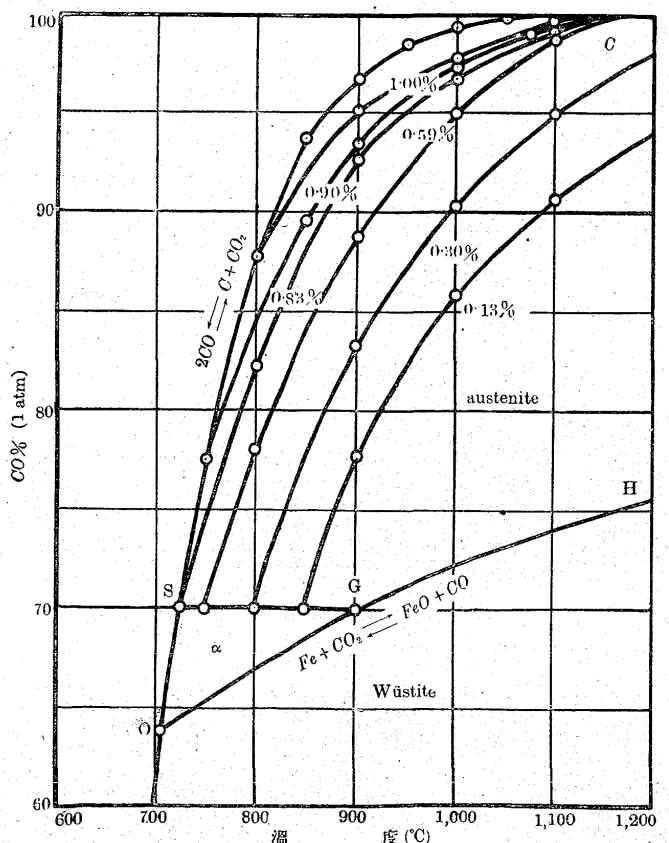
此式に於て未知常數は α のみである。此値は一般に實驗的に定められるものがあるが、次の如く既知の實驗値から求められる。而して(11)式は或一定濃度の固溶體に就て其平衡恆數が溫度によつて如何に變化するかと言ふ事を示してゐるのであるから、 α も各固溶體の濃度によつて變化する函數である。

今固溶體の濃度が共析點以上である場合に就て考へる。此場合には或溫度に於て固溶體は飽和状態に在り、其點から出發して溫度が昇るにつれて、其平衡恆數も變化する。従て其出發點に於ては



なる平衡は $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡と全く一致する。故に兩者の平衡恆數 K_{10}, K_{20} は其溫度に於て相等しく、

第4圖 Fe-C-O 滲炭平衡圖



S 共析點, G $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 變換點

$$K_{10} = K_{20}$$

$$\begin{aligned} \therefore 7,140 T_0^{-1} - 1.78 \log T_0 + \alpha T_0 - 3.876 \\ = 8,300 T_0^{-1} - 1.78 \log T_0 + 0.000686 T_0 - 3.876 \\ \therefore \alpha = 1,160 T_0^{-2} + 0.000686 \dots\dots\dots(12) \end{aligned}$$

即ち共析點以上の濃度を有する固溶體に就ての平衡恆數は α を (11) 式に代入する事によって求められる。

例へば共析點に於て溫度 $T_0 = 998^\circ\text{K}$, 炭素濃度 0.83% とすれば, 此濃度の固溶體に就ての平衡恆數は,

$$\alpha = 0.001846$$

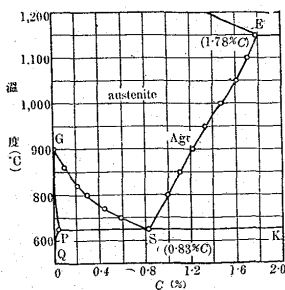
$$\begin{aligned} \log K_1 = 7,140 T^{-1} - 1.78 \log T \\ + 0.001846 T - 3.876 \dots\dots\dots(13) \end{aligned}$$

$P_{CO} = x \text{ atm}$ とすれば $K_1 = 1 - x/x^2$. 此式から炭素濃度 0.83% の固溶體に就ての平衡曲線が作圖される. 第4圖は此様にして求めた氣相の組成と固溶體の濃度との關係を示す平衡圖である。

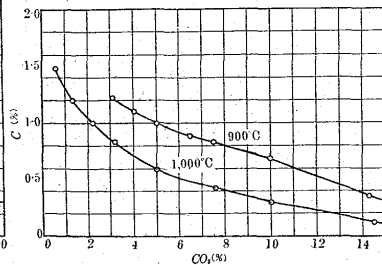
固溶體の濃度が共析點以下である場合には, 同じく(11)式に於て α を定める爲に, 第4圖に於て α 固溶體と γ 固溶體とが共存する曲線 SG 上の一點を採り, 其點に於ける平衡恆數を (11) 式に代入して α を定める. 而して其點に相當する γ 固溶體の炭素濃度は, 鐵炭素狀態圖に於ける GS 曲線上に於て其點の溫度に對應する濃度を求めれば好い. 此様にして其濃度に對應する平衡曲線が求められる。

第4圖に於て示されてゐる如く, 固溶體の濃度は氣相の組成の變化によって増減するが, 其影響は固溶體の濃度が飽和點に近付く程著しい. 例へば $1,000^\circ\text{C}$, 900°C に於て $\text{CO}_2\%$ の増加に對する固溶體の濃度の減少を求めると

第5圖 Fe-C 狀態圖



第6圖 $\text{CO}_2\%$ 増加による滲炭濃度の減少



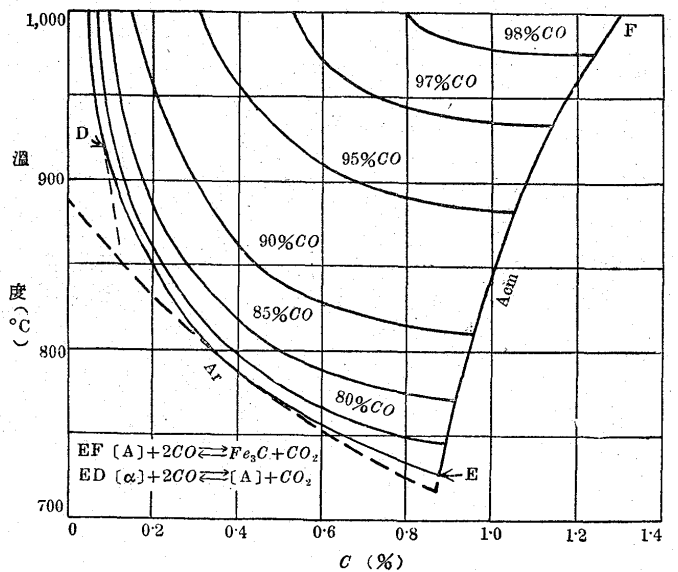
第6圖の如くなる。

此曲線は先づ固溶體の或濃度を選び, 鐵炭素狀態圖に於ける炭素の溶解度曲線 SE 上に於て, 其濃度に對應する溫度を求める. 次に其溫度を (12) 式に代入して α を計算し, 其値を更に (11) 式に代入して平衡恆數を計算した. 此場合 $P_{CO} = x \text{ atm}$. とすれば $K_1 = P_{CO_2}/P_{CO}^2 = 1 - x/x^2$

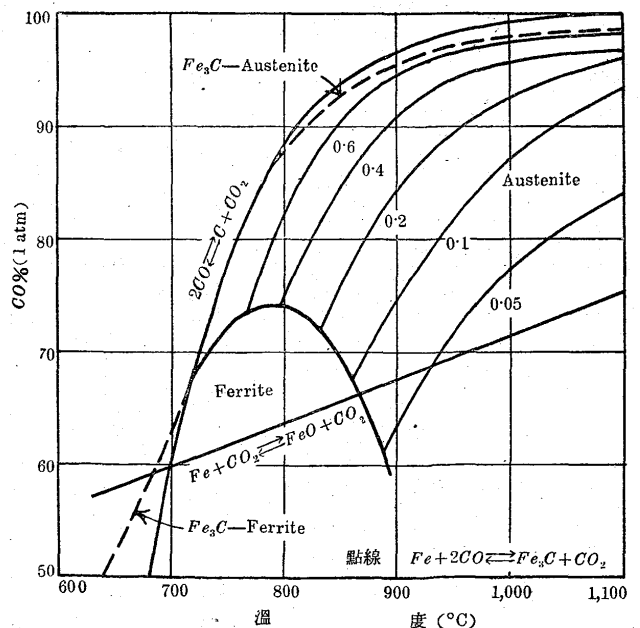
此式から x を求める。

此様にして理論的に導き得た結果は, 先に述べた固溶體の濃度が氣相の組成によって變化する其割合が $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ なる平衡の附近で特に著しく, CO 對 CO_2 の比が比較的僅かでも其平衡から離れると, 濃度は其飽和濃度から著しく減少して了ふと言ふ事實を證明する. 而して此事實は滲炭現象に於て極めて大切な事柄であり, 次に述べる滲炭劑に関する總ての問題は此事實を明かにする事によって始めて解く事が出来るのである。

第7圖 高橋源助博士による滲炭平衡圖



第8圖 Johansson and R. Von Seth 兩氏による滲炭平衡圖



猶第7圖は先に高橋源助博士³⁾が實驗的に求められた滲炭平衡圖である. Johansson and R. Von Seth⁴⁾の平衡圖と同様滲炭平衡に對する概念を誤てはゐるが, 之等と

第4圖とを比べると興味があり、一方固溶體と氣相との平衡曲線に就ては、上述の理論的に計算したものと實驗値とが大體一致するのを見出すだらう。

5. 炭素の活性度と滲炭能力の差異

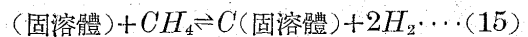
先に述べた如く、如何なる炭素を用ひて滲炭する場合にも、若し $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡が完全に成立てゐるならば、其滲炭能力は總ての炭素に於て同一なる可きであり、滲炭濃度は其溫度に於ける飽和濃度に等しい筈である。然し實際には此假定は行はれてゐない。即ち滲炭能力は各種の炭素に於て著しい差異がある。此原因は炭素が直接に鐵に作用する能力の差異に基くものではなくして、炭素の CO_2 に對する還元力の差異によつて滲炭雰囲気組成が一定せず、一般に $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡は成立てゐないと言ふ間接の理由に依るものである。

一般に $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ なる反應の速度は炭素の種類によつて大小があり、其速度は黒鉛、コークス、煤等不活性なる炭素に於ては小さく、活性炭、木炭の如き活性なる炭素に於ては大きい。一方此反應の速度は CO_2 の濃度に比例するものであり CO_2 の濃度が減少するにつれて其速度も小さくなるが、特に其反應が平衡に近付くと共に、其速度は著しく小さくなり、反應は殆んど停止状態になる場合が多い。例へば黒鉛、コークス等に於ては此理由から $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ なる反應は CO 對 CO_2 の比が或値になると殆んど停止して、最後の平衡迄到達し得ない。

此様な事實を實驗的に知る爲には CO_2 と炭素とを容器中に封じて或時間、或溫度に加熱して、氣壓の變化から反應の度合ひを知る方法や、混合氣體を分析する方法が考へられる。然し此様な方法は CO と CO_2 との割合を正確に求めると云ふ事が困難であり、特に CO_2 の濃度が小さくなると之を正確に分析する事が容易でなくなる。一方に於て此微量の CO_2 は滲炭濃度に大なる影響を與へる。故に之を正確に知る事は必要である。此目的の爲には次の様な實驗によつて一般に $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡が成立てゐない事を證明する事が出来る。

實驗には電解鐵の薄い板、厚さ 1mm のものを用ひ、各種の炭素は充分細かな粉末にした。試片を此炭素で包み或時間、或一定溫度に加熱し滲炭する。加熱の始めに容器内を一旦真空にして後 CO を以て内部の氣體を置換へた。此場合に CO は勿論一部解離して CO_2 を含んでゐる。猶活性炭、木炭等は CO 、 CO_2 の他に可成多くの H_2 を吸

着して居り、加熱すると其等が放出されるから CO 、 CO_2 の分壓は一般に低くなる。然し前論文に於て滲炭濃度に對する壓力の影響として論じた様に、今問題にしてゐる事は $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡が成立てゐるか否かであつて、從て混合氣體の全壓が如何様であるかと言ふ事は問題にしてゐない。即ち其様な平衡にある CO 對 CO_2 の比は氣壓の變化に從て變化するのであるが、滲炭飽和濃度に對しては影響が無い。故に H_2 、 N_2 の如き他の氣體が混在する事は $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡を問題にしてゐる限り、理論上差支への無い事である。但し H_2 は N_2 と異り滲炭反應に關與するもので、



而して滲炭濃度が飽和濃度に迄達する爲には、

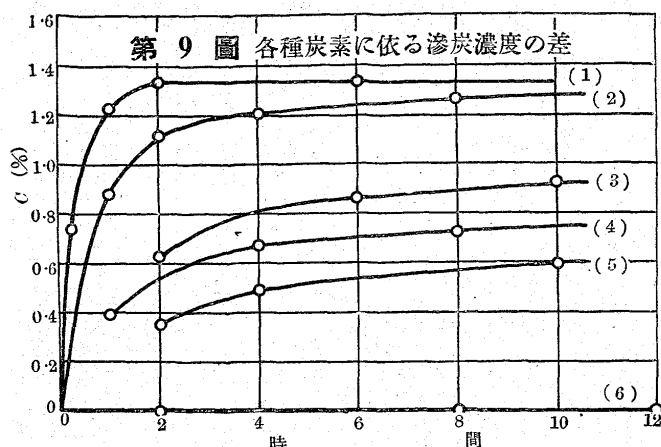


なる平衡が成立してゐる事を必要條件とする。從て CO 、 CO_2 の他に H_2 、 CH_4 が混在してゐる場合には、滲炭飽和の條件として $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ 及び $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ なる 2 平衡が同時に成立してゐる事を必要とする。故に嚴密には之等の諸反應及び平衡を詳細に論ず可きであるが、一方兩平衡は相互に作用し合ふもので、片方が成立すれば他方も同時に成立つが、若し何れかが平衡に達し得ぬ場合には同時に兩平衡共成立ち得ない關係に在る。此様な理由から今の場合 CO の平衡のみを問題にしても差支へが無いと云ふ結論になる。何れにしても滲炭飽和に必要な充分なる條件は氣相中に $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡が成立つてゐる事である。

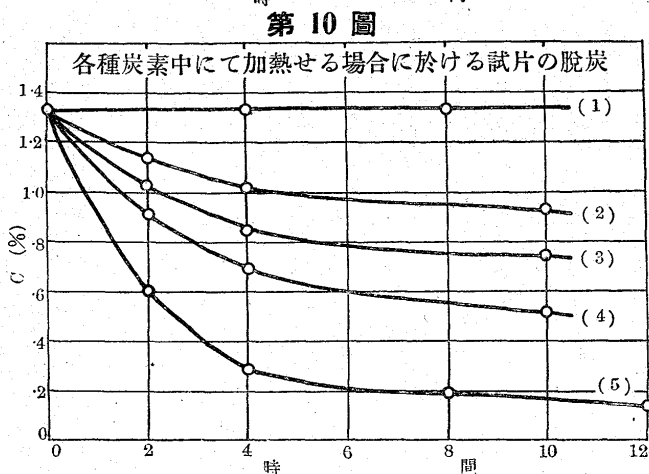
第9圖は此様な實驗によつて得た各種の炭素に就て滲炭濃度と滲炭時間との關係を示す。滲炭溫度は $950^\circ C$ である。

何れの曲線も滲炭量が最初は時間の経過と共に増加して行くが、或値に近付くと共に増加しなくなり、一種の平衡に到達せる如く見える。特に煤、コークスは全く滲炭作用を有せず、數十時間加熱しても殆んど滲炭しない。各種の木炭による滲炭濃度は或限度を有する。其等に比較して獸炭、骨炭等の活性炭は滲炭力強く、充分飽和濃度迄滲炭せしめる。又一般の炭素に $BaCO_3$ 、 Na_2CO_3 を混合したのも滲炭飽和の能力を有する。

之等の實驗結果は以上述べて來た理論によつて良く説明される。即ち滲炭濃度は炭素の活性度に關係する。活性度は $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ なる反應が如何程迄平衡に近付き得るかと言ふ事によつて定められるものであり、其反應に於て



第 9 圖 各種炭素に依る滲炭濃度の差

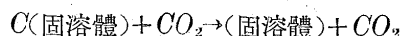


第 10 圖 各種炭素中にて加熱せる場合に於ける試片の脱炭
加熱温度 950°C. 1) 骨炭及び BaCO₃+C
試片の厚 1mm 2), 3), 4) 木炭, 5) 煤

CO₂% が減少すればする程滲炭濃度は高められる。然し一般の炭素に於ては CO₂ の濃度が或値以下に減ると C+CO₂→2CO なる反應は殆んど停止して進まなくなる。従て滲炭濃度も或値以上には増加出来ない。骨炭の如き活性なる炭素（活性の意味は吸着能大なるを意味せず）に於ては此反應は充分に進み 2CO⇌C+CO₂ なる平衡が成立する事は滲炭濃度が飽和點迄達してゐる事から證明される。先に理論的に證明した如く CO₂ の濃度が 1~2% でも増加すると滲炭濃度が著しく減少する。此事實は各種の炭素が各々滲炭能力に於て差異を示す原因となる。此實驗の如く試片が薄い場合には全體が均一に滲炭されるから、滲炭能力の差異は滲炭濃度の差異として現れる。試片が厚い場合には其表面に於ける濃度が滲炭速度及び滲炭の深さを定めるものである事に就ては既に述べた通りである。即ち滲炭濃度高き滲炭剤が滲炭能力に於て優れ、炭素に於ては其還元力大なるもの程其滲炭能力が優秀であると云ふ結論に到達する。

更に此様な實驗結果から 2CO⇌C+CO₂ なる平衡が成立てゐない事が明かになれば、其事實から若し高炭素鋼或

は豫め滲炭飽和せしめた試片を之等の炭素で包んで加熱すれば、滲炭とは反對に



なる脱炭反應が起る事が豫想される。此事實は次の實驗によつて裏書きされた。

試片は何れも 950°C で滲炭飽和せしめた厚さ 1mm の板で、其炭素量は 1.33% である。之を各種の炭素で包み同じく 950°C で恆温加熱した。第 10 圖は其實験結果である。各曲線は骨炭或は炭酸鹽を混合せる滲炭剤を用ひた場合以外は何れも脱炭が行はれた事を示してゐる。而も滲炭力の極めて弱いコークス及び煤で包んで加熱せる場合には、脱炭は特に著しく、殆んど完全に脱炭されて了ふが、諸種の木炭の如く、飽和濃度迄は滲炭し得ないが或程度の滲炭力を有するものに於ては、矢張脱炭は行はれるけれども、其脱炭は一部に止まる。之に對し所謂飽和滲炭剤である骨炭等に於ては脱炭は起らず、勿論滲炭も試片が飽和してゐる以上起り得ない事も理論通りである。

前の滲炭の實驗に於て各種の炭素に就て其滲炭濃度に差異の有る事を述べたが、此場合にも若し長時間加熱して充分に脱炭せしめると、或極限值迄脱炭が行はれ、其炭素濃度は恰度同一炭素による滲炭濃度に等しくなる。例へば煤は滲炭力を殆んど持たないから、脱炭は殆んど完全に行はれる。従て此様な炭素で鋼を包み加熱する事は、滲炭作用は起らぬ代りに脱炭が行はれる事になる。此傾向は温度が低い程著しいから、實際に鋼を熱處理したりする場合、其表面の脱炭を防ぎ度い様な場合には注意が肝要で、單に鋼を炭素で包んだと云ふだけでは不充分である。

之等の結果は何れも C+CO₂→2CO なる反應は容易に平衡状態に達し難いものであり、活性なる炭素に於ては其平衡に迄到達するが、一般の炭素に於ては CO₂ の分壓が低くなるにつれて反應速度が鈍り、遂に途中で停止して了ふと言ふ事實を證明してゐる。此滲炭及び脱炭の實驗結果から各種の炭素に就ての滲炭濃度と云ふものは、其様に途中で停止せる状態に在る氣相の組成によつて定られるものであり、従て其濃度から逆に第 4 圖に於て CO 對 CO₂ の組成比を求める事も出来る譯である。例へば煤に於ては CO₂ が 10% 位になると最早 C+CO₂→2CO なる反應は進まなくなる事が分る。尙試片を煤で包み、雰圍氣を一旦真空にして後 CO, CO₂ の混合氣體で置換へると云ふ様な事をし、N₂, H₂ 等による影響を除いても、煤は滲炭力を現さない。且つ理論的には長時間経過すれば遂には 2CO⇌C+

CO_2 なる平衡が成立つ可きものであるが、煤及びコークスの粉末に就て得た結果からすると、數日を経過しても依然として滲炭しない事よりして、實際には其反應は或程度以上には殆んど進み得ない事を知る。此事實は木炭等に就ても同様であつて、長時間滲炭する事によつて滲炭層の深さは増すが、濃度は或値以上に増さず、却て木炭の還元力、即ち活性度が鈍ると共に表面の濃度が減少する場合もある。

兎も角此様な事實は何れも單に滲炭の問題に關して許りでなく、一般に鋼の熱處理の場合等に問題となる滲炭と脱炭の現象を理解する爲に重要な事であり、炭素と共に加熱すれば滲炭が常に行はれるものだと云ふ様な常識の誤を教へるものである。

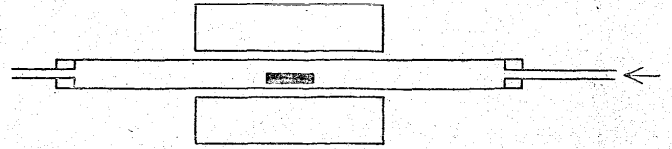
6. 固體滲炭劑とガス滲炭

一般に滲炭作用は CO によるものであり、其 CO は炭素が燃えて生成せるもの、或ひは炭酸鹽と炭素とが反應して發生したものであるが、此場合の滲炭方法は鐵を種々の炭素或ひは滲炭劑で包んで加熱する方法であつて、此様な方法を一般に固體滲炭劑による滲炭方法と言てゐる。之に對して鐵の表面へ CH_4 , C_2H_2 等炭化水素系統の氣體を絶えず流して滲炭する方法をガス滲炭と言ふ。勿論固體滲炭劑を用ひて滲炭する場合に於ても、滲炭作用をなすものは常に炭素自身ではなく CO の如き氣體である事に差異はない。然し次に説明する様に此兩方法は劃然たる區別を有する。其區別は滲炭を CO による滲炭と炭化水素による滲炭との兩系統に分けた場合に、固體滲炭劑による方法は前者に屬し、氣體滲炭は専ら後者による所に在る。即ち CO によつて滲炭せんとする場合には CH_4 系のガスを絶えず滲炭函中へ流しながら滲炭せしめる様に CO を鐵の表面へ流しては滲炭する事が出来ないのである。反對に炭化水素ガスの場合には、其ガスを滲炭函内に充したと云ふだけでは滲炭が行はれず、ガスを流すと云ふ事が滲炭作用を起させる爲の必要條件である。此事實は固體滲炭劑とガス滲炭との間の本質的な差異であつて、更に詳しく説明する必要がある。

一般に固體の滲炭劑を用ひて滲炭する場合、其滲炭作用をなすものは CO である。此事實からして一應考へられる事は、固體滲炭劑を用ふる代りに純粹の CO を作り、ガス滲炭を行ふ事が可能であらうと云ふ事である。其處で其様な實驗が隨分行はれた。然し其結果は何れも豫想に反して CO によるガス滲炭は殆んど行はれないものである事が明

かになつた。所で純粹の CO を流しても滲炭作用が行はれないと云ふ事實は意外な事であり、説明の出来ないものとされてゐた。

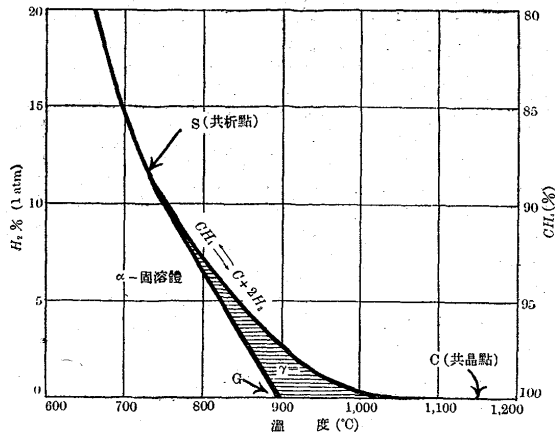
併し之は案外平凡な事なのである。圖に於て滲炭管の装置圖(イ)



かに試片を置き、右端から純粹の CO を絶えず管内へ送るとする。今試片を或温度に加熱して CO を管内へ流す。然し此實驗に於ても試片は全然滲炭されず、唯管の右端に多量の炭素が沈澱する許りである。處で此炭素の沈澱は CO の分解によるものであり、此現象からして、假令常温で純粹の CO を作て之を管内に流しても、管の入口に於て $500 \sim 600^\circ C$ 位の温度の部分を通過する際に既に $2CO \rightarrow C + CO_2$ なる分解を起す。而も此分解は極めて速に行はれる。従て此部分を通過した CO は既に純粹でなく多くの CO_2 を含んでゐる。例へば $600^\circ C$ 附近で分解が起たとすると第4圖の $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる曲線から約半分の CO は分解して CO_2 になつてゐる。故に此様な混合氣體が更に内部の高温なる部分に至た場合には、 CO_2 を多く含む爲に滲炭作用を呈しないと云ふ事は第4圖からして明かである。假に中央部分にも炭素の沈澱があるとしても、先に述べた様に $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ なる反應は遅いから、氣體を流してゐては一旦分解して出來た CO_2 を CO へ戻す事が出来ない。又實驗方法を如何に變へても常温で 100% の CO を滲炭温度迄其儘分解させずに持つて行く事が絶対に不可能である限り、此様に CO を流す方法では滲炭出来ない。故に CO による滲炭は必らず密閉容器中で $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡を成立たせる方法による。即ち固體滲炭劑を用ふる所以である。

一方に於て炭化水素によるガス滲炭に就て考へる。例へば CH_4 による滲炭平衡は第11圖によつて示される。 CO の場合と同様 $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ なる平衡が飽和固溶體に於ける平衡を示す。然し CH_4 及び一般炭化水素ガスの場合には CO と異なり、此平衡は温度が高まる程解離の方向へ進むものであり、 CO は反對に高温になる程解離度が小さくなる。此性質からして、今、前の實驗と同様に滲炭管内へ CH_4 ガスを流した場合を考へると CH_4 の分解は入口附近から始まるが、其解離は入口の比較的低温度の部分か

第 11 圖 Fe-CH₄-C 系に於ける滲炭平衡



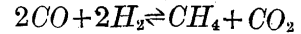
ら始めて更に内部の高温なる部分に至る途中に於て絶えず続けられる。即ち CO は低温度で解離せる CO, CO₂ の混合氣體を更に高温に齎すと 2CO ⇌ C + CO₂ なる平衡から離れて了ふが、炭化水素ガスに於ては温度を昇すにつれて解離度が増すから、氣體を加熱して行く場合に絶えず解離が續けられ、従て氣體中に於ては恆に CH₄ ⇌ C + 2H₂ なる平衡が成立てゐる。故に其様な氣體は滲炭力を有して居り、管の中央に試片を置きガスを流せば試片は滲炭される。然し此場合に中央を最高温度に加熱し、試片の位置を中央より左方へ置くならば、右方よりガスを送ても試片は滲炭されない。其理由は説明する迄もないであらう。

炭酸化水素ガスを流さないで、固體滲炭剤の場合の様に試片を炭素で包み、雰圍氣を此炭化水素ガスで置換へて實驗せる場合には滲炭作用が起らないが、此原因は C + 2H₂ → CH₄ なる反應が C + CO₂ → 2CO なる反應以上に平衡に到達し難い爲である。之に就ての詳しい説明も必要が無からう。

實際にガス滲炭に使用されるガスは石炭ガス、水性ガス等であるが之等は一般に CH₄, C₂H₂, H₂ の他に CO, CO₂ を含んでゐる。

然し此様な混合氣體に於てもガス滲炭に於て有効に作用するものは炭化水素ガスであつて CO は殆んど滲炭作用を呈しないものである。何故ならば CO と CH₄ 等とは各各獨立に鐵に作用するが、其場合に滲炭が行はれるか否かは CO 對 CO₂ 及び CH₄ 等對 H₂ の別々の組成比によつて定められるもので、例へばガス内に於て CH₄ ⇌ C + 2H₂ なる平衡は成立てゐるが CO 對 CO₂ の組成比は 2CO ⇌ C + CO₂ なる平衡から遠く離れてゐるならば、滲炭作用は専ら CH₄ のみによつて行はれる事が言へる。尤も CO, CO₂ と CH₄, H₂ とは相互に作用し合ふもので、例

へば



なる反應も考へられるが、滲炭反應に関する限り CH₄ が獨立に CH₄ ⇌ C + 2H₂ なる平衡を保てゐるか否かと云ふ事のみが問題で、従て上の反應は間接的な意味しか有してゐない。

以上述べた事は固體滲炭剤とガス滲炭による二つの異なる滲炭方法に関する根本の理論である。CO による滲炭と炭化水素ガスによる滲炭との間に滲炭方法上に大きな差異があると云ふ事は興味のある事であり、實際的問題としても滲炭を行ふ場合に是非心得て置く可き重要な原理である。

7. 諸炭酸鹽に依る滲炭促進作用

CO ガスによる滲炭、或は炭素のみを用ひて滲炭する場合には其滲炭作用が微弱であり、比較的其作用の著しい木炭等を用ひても、飽和濃度迄滲炭せしめる事は困難である。其原因は滲炭飽和に必要な條件である 2CO ⇌ C + CO₂ なる平衡が一般に成立し難い爲である。即ち C + CO₂ → 2CO なる反應は平衡に近づくに従て其速度が鈍くなり、最後の平衡に迄到達し得ない。故に滲炭濃度は炭素の種類によつて異り、還元性大なる炭素程其滲炭濃度を高める事になる。處で之等の炭素にアルカリ、或はアルカリ土金屬の炭酸鹽を混合せる滲炭剤に於ては、其滲炭作用が著しく促進される事が好く知られてゐる。而して其滲炭作用が促進されると言ふ事は、即ち滲炭濃度が高められると云ふ事であり、且其事は炭酸鹽の存在が C + CO₂ → 2CO なる反應を促進するか、或は 2CO ⇌ C + CO₂ なる平衡を成立たせる爲に役立つ事を教へる。

一方に於て此炭酸鹽による滲炭促進作用に関する從來の説明を調べて見ると、何れも此様な炭酸鹽の作用を觸媒作用であると考へてゐる。而も其觸媒作用を C + CO₂ → 2CO なる反應を促進せしめる事により、間接に滲炭反應を促進せしめると言ふ正しい意味ではなく、其作用を直ちに 3Fe + 2CO → Fe₃C + CO₂ なる反應に結び付けて考へようとしてゐる。然し第一に滲炭反應を此様な反應であるとした假定が誤謬であると言ふ事は繰返し述べた如くである。従て從來の炭酸鹽による滲炭促進作用に関する説は多少の相異があつても、大同小異で、皆同様の誤謬を犯してゐると言へる。

例へば高橋源助博士³⁾は微細な發生機の炭素の生成を假定し、炭酸鹽は其微細炭素の生成を促す事に依て滲炭反應

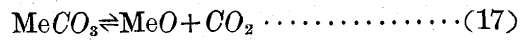
の速度を大にすると言はれてゐる。岩瀬慶三博士⁵⁾は此様な發生機の炭素の存在と其作用を否定せられてはゐるが、滲炭反應に就ては矢張、同様な考へ方をして居られる。Ragatz 氏⁶⁾ 其他の外國の學者に於ても同様で、唯漫然と CO によつて滲炭が行はれるものであるから、CO を供給すると思はれる炭酸鹽が滲炭作用を促進するのは道理に合した事であり、特に其様にして發生する CO は活性で、滲炭力が優秀なのであらうと説いてゐる。又高橋越二氏⁷⁾ は鐵のカルボニールに注目し、滲炭反應に對して新機構説を發表されて居り、柴田善一博士⁸⁾ は發生機炭素の代りに C₃O₂ なる活性ガスの存在を豫想されてゐる。最近には McQuaid 氏⁹⁾ が木炭等の吸着能と滲炭作用とを關係付けて説明しようとしてゐる。

然し乍ら之等の諸説が總て同一の根本的誤謬に陥てゐると言ふ事は今迄述べて來た滲炭平衡及び滲炭速度の問題に關する正しい理論によつて諒解して戴けるものと思ふ。要するに從來の諸説は滲炭反應を誤解し、滲炭平衡を全く別な形で考へ、而も其先入觀に終始捉はれて居た所に其誤謬の原因を有してゐる。第3節に於て述べた様に、滲炭速度を定めるものは鐵の表面に於ける滲炭濃度であり、其滲炭濃度を定めるものは滲炭雰圍氣内に於ける CO 對 CO₂ の組成比である。其組成比が 2CO ⇌ C + CO₂ なる平衡に近い程滲炭濃度が大であり、從て滲炭速度も大となる。而して滲炭反應—(固溶體) + 2CO ⇌ C(固溶體) + CO₂—自體は比較的速かに平衡に達するものであるから、其反應速度は所謂滲炭速度を定める因子とはならないのである。

此處に於て改めて炭酸鹽による滲炭促進作用に就て考へるならば、既に述べた如く其促進作用は炭酸鹽の存在に依

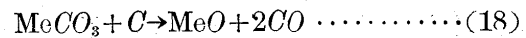
て滲炭反應が促進されるからではなくして、炭酸鹽の存在が 2CO ⇌ C + CO₂ なる平衡の成立を助けると言ふ間接の理由に依る事が分るのであらう。即ち第3圖の實驗に於て示せる如く、炭素に BaCO₃ を混合せる滲炭剤を用ふれば、其滲炭濃度は飽和點迄達する。此事實は BaCO₃ が存在する場合には、一般に成立し難かつた 2CO ⇌ C + CO₂ なる平衡が成立し得る様になると言ふ事を如實に示してゐる。

第8節炭酸鹽の解離反應に對する炭素の接觸作用 總ての炭酸鹽は高温に於て解離して CO₂ を放出する。其反應は一般に次の様な式で表されてゐる。



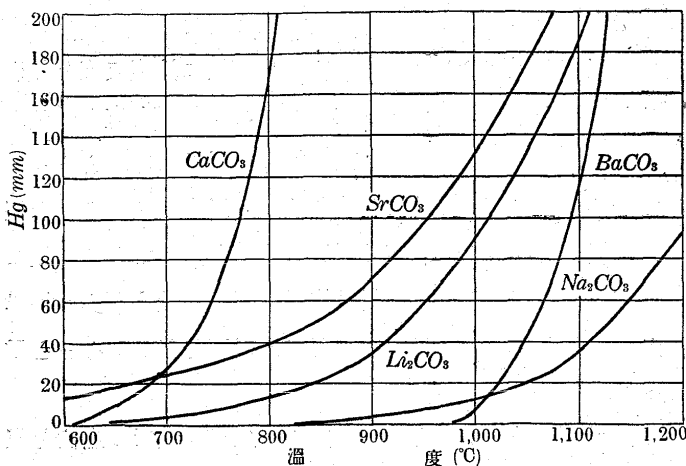
此場合に温度が一定であれば其解離壓も一定である。第12圖は諸炭酸鹽の解離壓曲線である。然し從來測定せられた之等の曲線に就ては、後に述べる如く再吟味を要する。

次に之等の炭酸鹽に炭素を混じて加熱する場合に就て考へると、其場合には CO₂ と共に CO をも發生する。其反應は一般に次の如く表される。

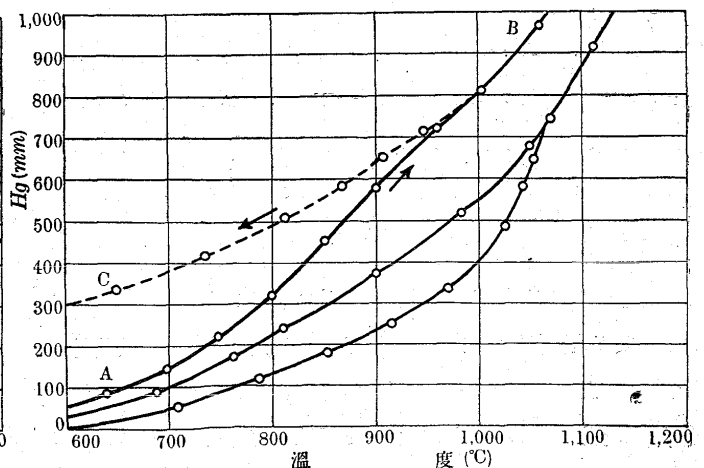


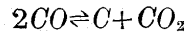
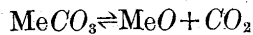
此反應系に於て自由度を考へると、成分數 = 3 にして3固相1氣相から成立てゐるから其自由度は1である。從て温度が一定であれば CO の分解壓は一定なる可きである。一方に於て CO は必らず一部分解離して 2CO ⇌ C + CO₂ なる平衡を保ち、更に其様にして解離生成せる CO₂ は MeCO₃, MeO との間に MeCO₃ ⇌ MeO + CO₂ なる解離平衡を保つ可きである。故に(18)なる反應に於て平衡が成立つ爲には必らず次の如き2平衡が同時に成立つ事を必要とする。

第12圖 諸炭酸鹽の解離壓曲線
(CaCO₃ 以外の各曲線は正しい解離壓曲線でない)



第13圖 (BaCO₃ + C) の分解壓曲線

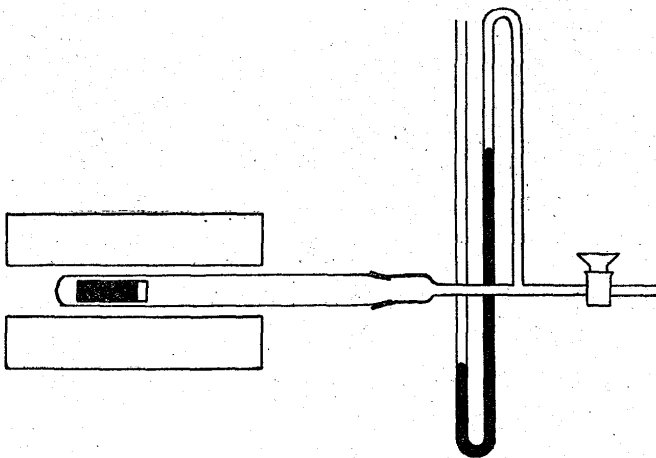




猶此場合に $\text{MeCO}_3 + \text{C} \rightleftharpoons \text{MeO} + 2\text{CO}$ なる式で平衡を表すのは不充分であり、必らず此様に吟味して考へねばならない。故に此反應系に於て平衡が成立ち、或溫度に於て其分解壓が一定壓を示すならば、其場合には氣相中に於て必らず $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ なる解離平衡が成立てゐる。

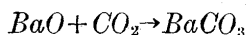
實驗的に此様な反應及び平衡を明かにする爲に圖の様な装置で分解壓を測定した。炭素としては煤を用ひたが、此

装置圖 (ロ)

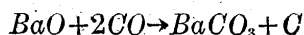


煤は炭化水素を含まぬ様に純粹の CO から沈澱させた。各炭酸鹽は $300 \sim 500^\circ\text{C}$ で充分乾燥した。兩者を粉末にし、良く混合したものを黒鉛製容器中に入れて、之を石英管中へ挿入した。

實驗の始めに管内を眞空にし 300°C 位に加熱して試料を乾燥し、後徐々に溫度を上昇して行た。分解壓を測定する爲には、一定溫度に於て其分解壓が或一定値に達した後、少くとも2時間以上變化無きを確めた。而して或溫度或氣壓に到達した後、爐の溫度を次第に下げながら減壓の様子を調べた。其一例が第13圖で試料は BaCO_3 である。ABは分解壓曲線であるが、各溫度に於て其分解壓は速かに其一定氣壓に達し、且つ溫度の變化に鋭敏で、極めて僅かでも溫度が昇ると直ちに氣壓が變化する事を知た。一定値に達した分解壓は一晚放置するも勿論變化しなかつた然し冷却曲線 BC に就ては豫想に反して加熱曲線 AB と同一經路を辿らない。此事實は溫度が下た場合に起る可き反應、即ち



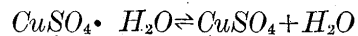
或は



なる減壓の方向に進む可き反應が、分解の方向に於ける如く速かに行はれない爲である。即ち此場合試料を一旦高温に加熱した後其儘徐々に常溫迄冷却すれば、理論的には發生した CO , CO_2 は再び完全に BaO に吸収されて了ふ筈である。

處が實驗によれば、發生した氣體は一部分しか吸収されない。又 600°C に於て數十時間保つても吸収は或限度以上に行はれなかつた。其處で此様にして殘留した氣體をポンプで引去り再び加熱して、 BaCO_3 の過半を BaO にした。此場合分解壓は最初の場合に比して低くなる。猶溫度を 900°C から 600°C に下げて3日間放置したが、同様に吸収は一部しか行はれなかつた。故に其原因が試料中の水分其他によるものでない事が明かである。猶此事實は炭酸鹽を混合せる一般の滲炭劑が繰返し使用して行く中に、次第に其能力が弱て行く現象に直接に關係する。即ち滲炭劑の作用が弱た事は其分解壓が低くなる事から知る事が出来る。

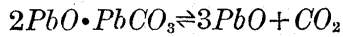
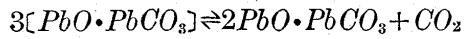
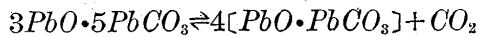
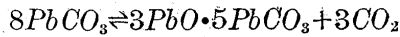
更に分解壓曲線に就て注意すべき事は、其曲線が各種の炭酸鹽に於て必らずしも1本限りではなく、一般に大體平行した幾本かの曲線より成る事である。此事實は重要な事であつて、夫れによつて各種の炭酸鹽が分解する場合に從來簡単に $\text{MeCO}_3 \rightleftharpoons \text{MeO} + \text{CO}_2$ なる式で表してゐたのは間違ひであつて MeCO_3 は直ちに MeO に成るのではなくして、何段にも分かれて分解する。それは恰度 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が水を失ふ場合に



なる如く順次結晶水を失て行く様に MeCO_3 が解離する際にも途中で oxycarbonate、即ち $m\text{MeCO}_3 \cdot n\text{MeO}$ なる中間分解生成物、或は MeCO_3 と MeO との固溶體が出来るのである。従て硫酸銅に於て或溫度に於ける水蒸氣壓が各水化物に就て異り、其解離壓曲線が4本存在する如く、 BaCO_3 が解離する場合にも各 oxycarbonate に就て解離壓が異り、其解離壓曲線も幾本か存在する筈であるが、第13圖に於ける諸曲線は其様な事實を示してゐる

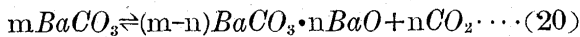
然しアルカリ及びアルカリ土金屬炭酸鹽の解離反應に於て此事實を研究した文献は全く無く、總て單純な一段解離として取扱てゐる。故に圖に於て各曲線に對應する oxycarbonate が如何なる形の化合物であるかと言ふ事は未だ分らない。併し此様な現象は PbCO_3 , MgCO_3 等に於

ては好く研究されて居り、例へば $PbCO_3$ に於ては



故にアルカリ及びアルカリ土金屬炭酸鹽に於ても當然此様な現象が豫想されるにも拘らず、從來等閑視されてゐた事は不思議でもあるが、それに関しては次の様な理由があるのである。

先に述べた様に炭酸鹽は高温に於て解離するが、其解離壓曲線として從來測定せられたものは第 12 圖に示す通りで、若干の測定者に於て大體一致した曲線が得られてゐる處で之等の曲線に於て氣付く事は第一に $BaCO_3$ の解離壓が $1,000^\circ C$ 以下では殆んど零であると言ふ事である。即ち $1,000^\circ C$ 以下では $BaCO_3$ は殆んど分解しない事を知る。處が若しも單獨に $BaCO_3$ を加熱するのでなくして、之に炭素を加へて加熱するならば更に低い温度で、而も容易に分解する。其分解壓曲線は第 13 圖に示されてゐる如くである。而して此様な分解壓は CO と CO_2 との混合氣體の壓力を示すものではあるが、此場合に CO と CO_2 とは互に $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡にあると共に、一方に於て CO_2 は $BaCO_3$ との間に次の如き解離平衡を保たねばならぬ。



今分解壓を P とし CO , CO_2 の分壓を夫々 P_{CO} , P_{CO_2} とすると $P = P_{CO} + P_{CO_2} \cdot 2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡に於て CO と CO_2 との比は壓力の變化によつて變化するが、其場合に P_{CO} と P_{CO_2} との間には温度一定として次の様な關係がある。

$$P (P_{CO}^2 / P_{CO_2}) = \text{const.}$$

$P = 1 \text{ atm}$ なる場合の平衡恆數 K_2 は第 4 圖に示す如く既知であるから。

$$P (P_{CO}^2 / P_{CO_2}) = K_2 \quad \text{或は} \quad P \frac{(P - P_{CO_2})^2}{P_{CO_2}} = K_2$$

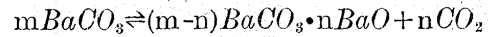
此式から或分解壓 P に於ける P_{CO_2} が求められる。此様にして第 13 圖に於ける AB 曲線から CO_2 の分壓を表す曲線を描く事が出来る。第 1 表に於ける値は其様にして求めたものであるが、此分壓は先に説明せる如く $BaCO_3$ の解離壓を示すものである。即ち (20) 式に相當する解離壓を示す。従て此分壓は $BaCO_3$ を單獨に加熱せる場合の解離壓曲線と全く一致する筈である。然るに此値を從來測定せられた $BaCO_3$ の解離壓曲線と比較すれば著しく相異して

第 1 表 $BaCO_3$ 解離壓

温度	$P_{CO} + P_{CO_2}$	P_{CO_2}	從來の測定壓
$700^\circ C$	151 mm	5.6 mm	0 mm
750	220	6.1	0
800	325	7.6	0
850	450	9.2	0
900	582	9.9	1.0
950	701	11.4	2.0

Na_2CO_3 の解離壓			
$700^\circ C$	223 mm	16.7 mm	1.5 mm
750	334	28.9	2.0
800	515	33.4	3.0
850	860	65.2	4.0

ゐる。即ち $BaCO_3$ のみを加熱せる場合には $1,000^\circ C$ 以下に於て殆んど解離しなかつたのに比し、炭素が存在すれば同一解離が著しく促進される事を知る。勿論 $BaCO_3$ の解離反應、



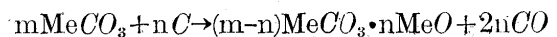
は炭素及び CO の存在に無關係で、解離壓は $BaCO_3$ のみを加熱せる場合にも、又炭素を混せて加熱せる場合にも同一壓でなければならぬから、今の場合には第 13 圖の解離壓曲線は正しくない事になる。此事實から $BaCO_3$ を單獨に加熱せる場合には解離は遅々として殆んど行はれず従て平衡に到達する事は出来ないが、炭素が存在すると始めて其眞の平衡壓に到達する事が出来る事が分る。即ち炭素は $BaCO_3$ の解離反應に對して接觸的作用をなすものである。

從來に於ても各炭酸鹽の分解反應が炭素と共に加熱する場合に著しく促進される事は知られてゐたのではあるが、其説明として簡単に次の如く考へたのは正しくない。即ち



なる平衡に於て、炭素があれば $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ なる反應によつて CO_2 が消費されるから、従て $MeCO_3$ の解離が促進させられると言ふのである。然し乍ら此説明が誤りである事は $BaCO_3$ に限らず一般の炭酸鹽に於て、それを單獨に加熱せる場合には解離反應が極めて遅々として進まず従て $MeCO_3 \rightarrow MeO + CO_2$ なる反應は假令 CO_2 を消費しても其解離が促される筈がないと言ふ事から分る。

實際に於て炭酸鹽と炭素との間の反應は、從來考へられてゐたよりも複雑な反應であつて、



なる反應は、

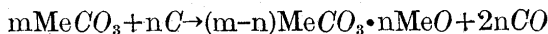


なる解離反應が其速度鈍きに比して頗る迅速に行はれる。之は炭素が CO_2 を消費する爲に $MeCO_3$ の解離を速める

からではなく、炭素と炭酸鹽とが直接に反應し易い性質を有するものである事が實驗上確められる。而して發生せる CO は直ちに一部分解離して $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡を保つ。此平衡は滲炭作用を促進せしめる。一方炭酸鹽の解離反應に就ては炭素によって其解離が接觸的に速められる。之等の事實は總て炭酸鹽による滲炭促進作用に直接關係するものである事は繰返す迄も無からう。

9. 各炭酸鹽の滲炭劑としての性質

炭酸鹽が滲炭作用を促進せしめる原因は、炭酸鹽と炭素とが互に反應し易く、而も其反應が平衡に到達せる場合には、其周圍氣内に於て同時に $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡が成立つ性質があるからである。然して此事實は實驗的に確められる事であつて $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡が成立てゐると言ふ事は、炭酸鹽と炭素との混合物を加熱する場合各温度に於て一定の分解壓を示す事及び其混合物による滲炭濃度が飽和點に達してゐる事から證明出来るのである。然し此場合に其混合物を加熱せる場合に、 $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ による平衡が何故容易に成立つかと言ふ事に就ては、次の如く説明する事が出来る。それは前節に於て述べた如く、



なる反應、及び $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる解離は、

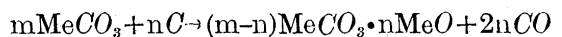


及び $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ なる反應が遅々として行はれないのに比較して、其反應速度が大で、容易に其平衡状態、即ち分解壓一定にして $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡に到達するものと考へられるのである。而して此様な事實は實驗によつて好く證明する事が出来る。

以上の所論よりして、滲炭劑の性質は其分解壓によつて

定められる事が言へる。即ち若し其分解壓が平衡壓に在るならば、其場合には $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡が成立てゐるから、滲炭劑の作用は如何なる炭酸鹽を用ひても、又炭素の種類によらず常に一定であり、言換へると其作用は最大限を示す。然し此場合には實驗の始めに滲炭箱内を真空にして、空氣等を追出す必要がある。而して大氣壓の下で實驗する場合には此空氣が滲炭箱内にもあるから、其空氣を追出す爲に炭酸鹽の分解壓が或程度に高くなければならない。従て滲炭温度は各炭酸鹽に就て、其分解壓が或値以上になる爲に適當に高い事が必要で、例へば $BaCO_3$ に就ては約 $850^\circ C$ 以上にならないと效力を現さないのは此爲である。猶此處で特に注意すべき事は炭酸鹽に混合すべき炭素の性質に就てであるが、之に關しては、若し以上の平衡條件が成立てゐるならば、如何なる炭素を用ひても滲炭力は等しい。

例へば先の實驗に示せる如く煤は、そのみでは全く滲炭作用を呈しないけれども、之に $BaCO_3$ を混合すると完全な飽和滲炭劑となる。之に比して骨炭は單獨でも充分滲炭飽和の能力を有するのであるが、更に之に $BaCO_3$ を加へても其作用を一層著しくする事は出来ない。故に飽和滲炭劑は滲炭劑として最も作用の著しいもので、それ以上のものを作る事は出来ない。而して炭素としては特に活性なものを選ぶ必要なく、其理由は



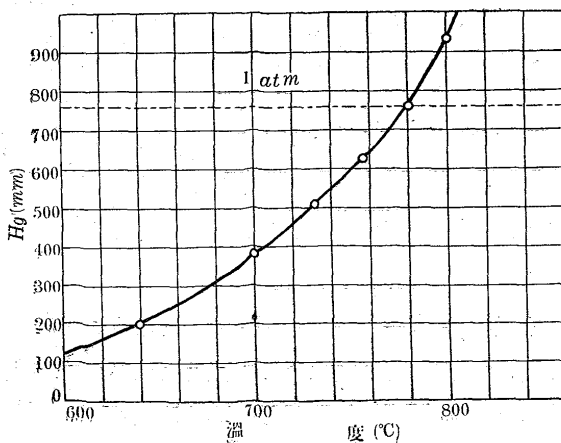
なる反應は一般の炭素に於ても充分速かに行はれるからで煤、コークスの如き不活性なるものでも差支無い。

次に各炭酸鹽に就て其性質を述べる。

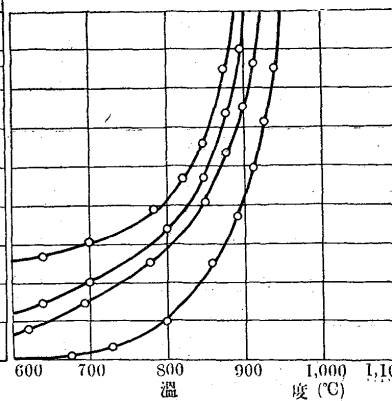


一般にアルカリ及びアルカリ土金屬炭酸鹽は滲炭作用を促

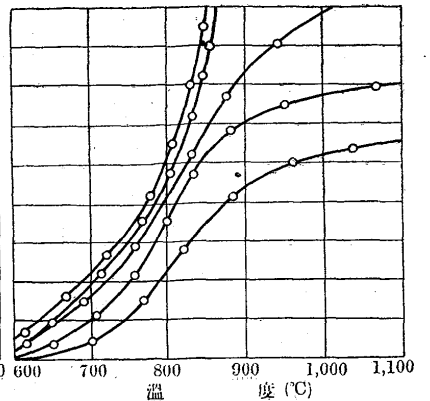
第 14 圖 ($CaCO_3 + C$) の分解壓曲線



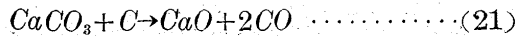
第 15 圖 ($SrCO_3 + C$) の分解壓曲線



第 16 圖 ($Na_2CO_3 + C$) の分解壓曲線



進する。然るに CaCO_3 のみは其作用を呈しない。其理由は第 14 圖の分解壓曲線によつて示されてゐる如く、其分解壓は 780°C で既に 1atm に達する。従て 1atm の下で實驗する場合には 780°C 以上になれば平衡は成立たず、



なる反應は完全に進んで、 CaCO_3 は全部分解して了ふ。且つ CaCO_3 に於ては oxycarbonate が出来ないから、分解は完全に行はれて CaO になる。故に滲炭劑としての効果を現さない譯である。

併し $725\sim 780^\circ\text{C}$ なる溫度範圍内か、高壓の下では滲炭劑として用ひ得る様に考へられるが、(21)なる反應は他の炭酸鹽と炭素との間の反應の如く速かに行はれない事が實驗上から知られるから、實驗には滲炭促進作用を呈しないと思はれる。

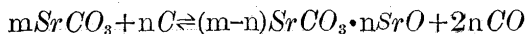
同様の理由から MgCO_3 、 PbCO_3 其他一般の炭酸鹽が滲炭劑としての性能を有してゐない事が言へる。即ち其分解壓が 725°C 以下で既に 1atm を超えるものは總て駄目な譯で、炭酸鹽中 BaCO_3 、 SrCO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Li_2CO_3 の 5 者のみが滲炭劑としての效力を現すのは、其分解壓が滲炭溫度附近で始めて適當な高さに達するからである。

$\text{BaCO}_3 + \text{C}$

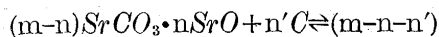
既に述べた様に滲炭劑として最も一般に用ひられるものである。第 13 圖の分解壓曲線から滲炭溫度が $1,000^\circ\text{C}$ を超えると其分解壓が 1atm を超える。然し CaCO_3 の場合と異り、 BaCO_3 が全部 BaO に變化して了ふ事なく、oxycarbonate を生じて第二段の平衡が成立つ。従て $1,000^\circ\text{C}$ 以上の高温に於ても滲炭劑として使用出来る。

$\text{SrCO}_3 + \text{C}$

分解壓曲線から知られる様に SrCO_3 と SrO は種々なる割合で oxycarbonate か、或は固溶體を作る。故に



なる第一段の反應に就ては 880°C で既に 1atm に達するが、それ以上の溫度に於ても、



なる第二段の反應により、依然として $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ なる平衡が維持されるから、滲炭劑としての效力は失はれない。

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$, $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{C}$, $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}$

アルカリ炭酸鹽も滲炭劑として一般に用ひられる。 BaCO_3

と同様單獨に加熱せる場合には容易に分解しないが、炭素と共に加熱すれば容易に反應して CO を發生する。其分解壓は各溫度に於て一定壓を示す。併し BaCO_3 の場合と異り、其分解壓曲線が幾本かに分れる許りでなく、更に多數に現れる。之は恐らく Na_2CO_3 と Na_2O 、 K_2CO_3 と K_2O とが夫々固溶體を作る爲と思はれ、更に 800°C 以上になると両者は互に熔融し合ふ。故に分解壓は各試料毎に異なる筈で、例へば試料の分量が多ければ、分解生成した酸化物に對して炭酸鹽の割合が多いから、其分解壓は高くなり試料の分量が少ければ其分解壓は低くなる。畢竟其分解壓は固溶體及び熔融體中に於ける炭酸鹽と酸化物の割合の如何によつて定められるものであるから、任意に變化する事も可能なのである。

10. 總 括

以上述べた事を總括すると、

(1) 所謂滲炭速度の問題は滲炭平衡を正しく理解する事によつて完全に解く事が出来る。

(2) 滲炭速度及び滲炭の深さを定めるものは滲炭反應の速度自身ではなくして、氣相と平衡に在る鐵の表面に於ける固溶體の炭素濃度である。而して其滲炭濃度は氣相の組成によつて變化するもので、 CO 對 CO_2 の比が $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ なる平衡に近い程滲炭濃度が高まり、従て滲炭速度も大となる。

(3) 氣相の組成が $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ なる平衡から離れるならば、滲炭濃度は著しく減少する。一方に於て $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ なる反應は一般に其速度が鈍く、平衡に達し難い。煤、コークス等還元性小なる炭素の滲炭作用弱き原因は此處に在る。

(4) CO によるガス滲炭が行はれないのは、比較的低温で既に解離して CO_2 を多く含む爲で、之に反し炭化水素系のガスは高温になる程解離度が大となる性質によつてガス滲炭が可能である。

(5) アルカリ及びアルカリ土金屬炭酸鹽は滲炭作用を促進せしめるが、此作用は炭酸鹽と炭素とが互に反應し易く、其結果として $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ なる平衡が成立つからである。

(6) 各炭酸鹽の滲炭劑としての能力は、炭素と共に加熱せる場合に示す一定の分解壓によつて定められる CaCO_3 のみが滲炭促進作用を呈しないのは、其分解壓が 780°C で既に 1atm に達し、高温では CaCO_3 は完全に分解し

て CaO になつて了ふからである。

(7) BaCO_3 , SrCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 は總て炭素と混合すると優秀な滲炭劑となる。之等の解離反應は從來考へられてゐたよりも複雑であり、各炭酸鹽は解離して直ちに酸化物になつて了ふのでなく、途中で oxycarbonate や固溶體が出来る他、アルカリ炭酸鹽に於ては酸化物と互に熔融し合ふ。然し其様な場合にも分解壓が一定壓を示す事は變らない。

(8) 炭素を單獨に用ふる場合には骨炭、活性炭、木炭の如き還元性大なるもの程滲炭能力が大であるが、炭酸鹽を混合するならば、元來滲炭作用を呈しない煤、コークス粉の如きものでも充分滲炭劑として用ふる事が出来る。且つ如何にしても飽和滲炭劑以上のものは出来ないから、炭酸鹽を混合する場合には炭素として煤を用ひても、或は骨炭

を用ひても其作用には差異が無いから、骨炭を用ふる事は無意味である。

(9) $m\text{MeCO}_3 + n\text{C} \rightarrow (m-n)\text{MeCO}_3 \cdot n\text{MeO} + 2n\text{CO}$ なる反應が速かに行はれるのに比較して、逆方向に CO を吸収する反應は不完全にしか行はれない。滲炭劑を繰返し使用する中に其作用が鈍くなる原因は此處に在る。滲炭劑の作用が鈍た事は其分解壓が低くなる事によつて知られる。

終りに臨み本研究に對して研究費を補助して下さつた日本學術振興會並びに終始御指導と御鞭撻とを賜た飯高一郎博士及び分析を手傳て下さつた新津光一君に對して厚く感謝致します。