

鐵の滲炭並に鋼の脱炭現象の定量的研究 (1)

(日本鐵鋼協會第 17~19 回講演大會講演 昭 12, 4, 昭 13, 4)

志村清次郎*

QUANTITATIVE INVESTIGATION ON THE CEMENTATION OF IRON
AND THE DECARBURISATION OF STEELS.

Seijiro Shimura

SYNOPSIS:—In investigating the cementation of pure iron and the decarburisation of carburised high carbon steels, a dilatometer, which is capable of varying freely the inner atmosphere, was employed. Thin tubular specimens 8 mm in outer diameter, 0.75 mm in wall thickness and 100 mm in length taken as standard, were heated at certain constant temperatures for a long duration in a tubular heat resisting carburising box, in which solid carburising materials were placed or gas current applied. Since austenite increases remarkably in volume as the cementation proceeds, and contracts by the decarburisation, the stages of various changes accompanied with these phenomena were precisely traced under various conditions in the carburising box, by measuring the dilatation of the specimens.

The contents of the present paper are as follow:—

- I Introduction.
- II Apparatus of experiment.
- III Samples and experimental methods.
- IV Preliminary experiments.
- V Cementation of pure iron by solid carburising materials.
 - A Promoting action of $BaCO_3$ upon cementation.
 - 1 Effect of ratio of $BaCO_3$ to charcoal
 - 2 Heating time and cementation degree.
 - 3 Cementation by repeated heating and cooling.
 - 4 Cementation by various carbons.
 - 5 Grain size of carburising materials and cementation power.
 - 6 Cementation in vacuum and effect of air upon cementation.
 - 7 Temperature and cementation effect.
 - B Promoting action of other carbonates upon cementation.
 - a Action of $SrCO_3$.
 - b Action of Na_2CO_3 .
 - c Action of $CaCO_3$ and $MgCO_3$.
 - C Moisture in the carburising materials and cementation power.
- VI Saturated cementation of iron.
 - 1 Implication of saturated cementation.
 - 2 Quenching tests.
- VII Decarburisation of carburised high carbon steels.
 - 1 Decarburisation in solid carburising materials.
 - 2 Decarburisation in gas current.
 - 3 Cementation of the soft steel and decarburisation of the carburised steel.
- VIII Summary.
- IX References.

I 緒 言

鐵の滲炭現象に關しては從來多數の研究發表があり、殊に我國に於て然りとす。而して其題目は主として滲炭劑及其滲炭力並に滲炭に關する平衡反應及其機構に在る。

今一般に滲炭劑としては固態、液態及ガス態の 3 態があるが、實用上固態のものが主として使用せられ、ガス態

のものがこれに次いでゐる。固態滲炭劑は木炭を主體とし、これに配するに各種の炭酸鹽を始とし、黃血鹽、青化加里或は曹達の如き青化鹽類等の促進劑を以てするを普通とし、時に木炭の一部に代へるに動物質炭を以てすることがある。

從來各種の炭酸鹽中 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 等は極めて大なる滲炭促進作用を有し、 $BaCO_3$ がこれに次ぎ、更に $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 並に $MgCO_3$ 等

* 秋田鑛山専門學校

は一般に弱小なるものと信ぜられてゐる。但 $CaCO_3$ は相當に強力であると稱する向¹⁾がある。

岩瀬博士⁵⁾及太田氏は $Ba, Sr, Ca, K, Na, Li, Mg$ 等の鹽化物も亦一定の滲炭促進作用を有することを發表せられ、又西岡氏⁶⁾は反應速度より Ba, Sr, Ca, Li, Mg 等の酸化物並に $Ba, Sr, Ca, K, Na, Li, Mg$ 等の鹽化物の影響を考察せられ、更に澤村博士⁷⁾は CH_4, C_2H_2 其他各種の炭化水素による滲炭及其異常組織排除に關して研究を遂行せられた。

又滲炭の平衡反應或は其機構に就いては松原博士⁸⁾、高橋(源)博士⁹⁾、Johansen¹⁰⁾及 Seth, Schenck,¹¹⁾ Becker¹²⁾ 岩瀬博士¹³⁾、石澤博士⁴⁾、西村博士¹⁴⁾、高橋(越)氏¹⁵⁾、柴田博士¹⁶⁾及寺崎氏、眞殿氏¹⁷⁾等の研究がある。

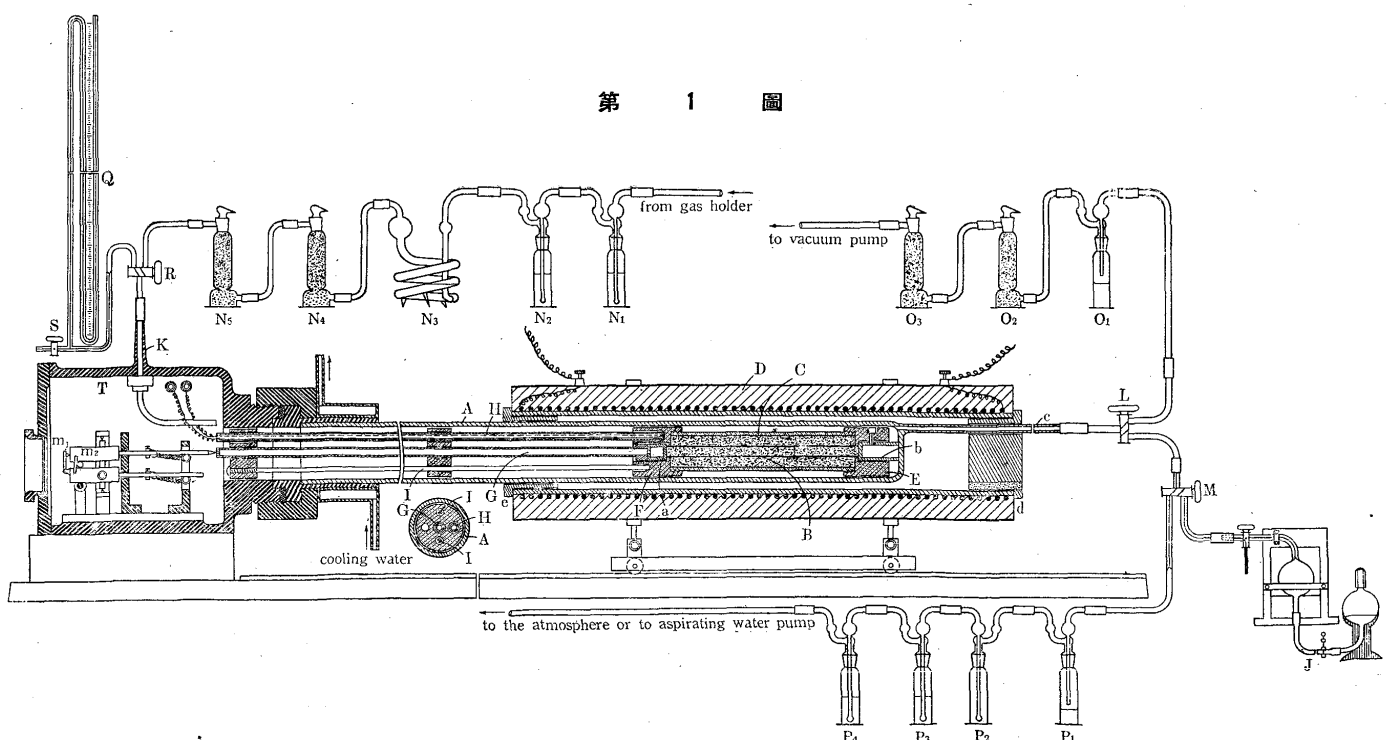
偕て鐵の滲炭現象に關する從來の定量的研究法を考察するに、孰れも比較的簡略であるが、學術的には精密度が劣り、誤差を生じ易いのを遺憾とする。然るに著者は數十回の豫備試験によつて、オーステナイトが滲炭の進行に伴つて容積の増加を現はすことが著しい事實を確認したので肉壁の薄い管狀試片を使用し、茲に熱膨脹計を以て任意の雰圍氣の下で滲炭の過程に於ける鐵試片の異常膨脹を測定し、以て各種の滲炭現象を定量的に追究することを得た。

更に著者は滲炭剤中、ガス氣流中其他或條件の下に於ける滲炭高炭素鋼の脱炭現象に就ても研究を行たのである。

II 實驗裝置

第1圖は本實驗裝置の主要部を示してゐる。圖に於て、熱膨脹計は東北帝國大學金屬材料研究所考案の示差型であつて、本實驗の目的に適合する様これに多少の改變を加へたものである。裝置に於て、A は石英管で外徑 32mm, 内徑 29mm, 長さ 450mm であつて、これに滲炭箱を挿入する。C は外徑 7mm, 内徑 4mm, 長さ 500mm の石英支管で、2 通活栓 L に連結する。C は管狀滲炭箱であつて、外徑 23mm, 内徑 19mm, 壁厚 2mm, 長さ 98mm で、其兩端には E 及 F なる螺旋附覆蓋を備へてゐる。このものは 24% Cr を含有する Fe-Cr 合金を以て作られてゐて、アームコ鐵及金屬クロムを原料と爲し、高周波誘導電氣爐によつて熔製後鍛鍊、削製したもので、實際上殆ど炭素を含有せず、從て變態を起さず、充分なる耐熱性を有し、長く使用に堪えるものである。B は試片であつて外徑 8mm, 内徑 6.5mm, 長さ 100mm を標準とし、場合によつては内徑、從て壁厚を變化することがある。B の兩端には a 及 b なる石英製小カップがあり、E 及 F との間約 0.25mm の間隙を有し、試片の長さの變化に際して無理なく滑動し、以てこれを G に傳導し得る様にしてある。B は C の中央に置かれ、固態滲炭剤を使用する場合には、其内外に自然落下によつて滲炭剤を充填する。H はシリマナイト製熱電對保護管であつて、これに Pt·Pt-Rh 熱

第 1 圖



電對を収める。其開端はデコチンスキーセメントで熔封せられ、高温度に於て、熱電對が CO , CH_4 等によつて侵されない様にしてある。其他端は滲炭箱覆蓋 F 中に深く挿入せられ、計温の適確を期した。I は不銹鋼製固定枠組であつて、枠棒は左右一對づゝ對稱の位置に在る。但圖には H 及 G を示す爲多少變位して表はされてゐるが、實際は下圖断面の如く配列せられてゐる。本枠組は左端に於て強い發條によつて滲炭箱と共に A の底面に向て壓せられてゐる。 G は石英管で、これを通じて試片の長さの變化を鏡に傳へる装置は眞鍮製の箱 T 中に収められてゐる。本装置は示差式及全式の兩式に兼用し得る様に作られてゐるが、實際には下部の滑子は螺旋によつてこれを固定し、上滑子のみを使用し、試片の長さの變化を鏡 m_1 に傳導し、以て全膨脹計としてのみ使用するものである。この場合鏡 m_2 のみをも使用することをを得るが、然る時は其振れ大に過ぎて不便であるによつてこれを用ひないこととした。鏡の振れは尺度と望遠鏡とによつて讀取するものであつて、鏡と尺度との距離は常に $1,500mm$ とした。 D はニクロム線巻電氣爐で、長さは $360mm$ である。上下に約 $25mm$ 可動であつて、眞鍮製軌條の上を運行することを得べき臺に乗てゐる。今滲炭箱及其覆蓋は併せて全長 $130mm$ である故、本爐は滲炭箱の置かれる位置に於て少くとも $140mm$ だけ定温であることを要する。而して各種の温度に就て爐の兩端を開放して其内に熱電對を挿入して各部の温度を調査したのに、中央部に於て $100\sim 150mm$ だけ定温を示すことを知た。然るに管中に滲炭箱を収め、平常の實驗状態に於てこれを爐中に挿入して試験した結果は其事情が大に異なるもので、定温部は相當右方に移動し、且其儘では到底 $140mm$ の定温部を得ることが不可能であることを知たので、種々試験の結果、耐火煉瓦製覆蓋 d 及 e を以て爐の兩端を常に定位に於て閉塞し、且爐中に A 管を挿入すること $265mm$ と爲すことによつて、滲炭箱を中心とし約 $150mm$ だけ定温に保持し得ることを確め、本實驗に對し充分満足すべきことを認めた。尙本爐は一定温度に長時間加熱するを要し、而も定温に於ける微少の温度差も實驗結果をして不正確ならしめること大である故に、實驗誤差をして最小ならしめる様温度調節には充分なる留意を拂た。即ち精密なる單捲變壓器、炭素抵抗器を以て大なる注意の下にこれを調節し、約 $\pm 1^\circ C$ の定温に保持することを得た。石英支管 c は吸氣用等に供する爲附したものであつて、活栓 L によつて 1 は O_1 , O_2 , O_3 , 水銀壓力

計を経て油真空ポンプ及擴散ポンプに通じ、他は 2 通活栓 M によつて P_1 , P_2 , P_3 , P_4 を經て大氣中又は吸氣用水ポンプ若しくは J に通ずる。 J はドレーシユミット型ガスベペットであつて、必要に應じて水銀と置換して反應室内のガス試料を採取することを得る。 O_1 は濃硫酸を、 O_2 は粒狀鹽化カルシウムを、更に O_3 は下部に粒狀鹽化カルシウム、上部には 5 酸化磷を充填した乾燥瓶であつて、真空ポンプを保護し、兼ねて其能率を良好ならしめる爲附したものである。 P_1 は濃硫酸容器で、 A を大氣中又は水ポンプに通ずる時水分の浸入を防止する。 P_2 は空瓶、 P_3 にはアルカリ性焦性炭酸溶液を容れ、又 P_4 には 50% 苛性加里溶液を容れたるものであつて、常に P_3 中の溶液を保護し、且反應室内に空氣が逆流せんとする時、 P_4 中の苛性加里溶液の一部が P 中に入ることを得しめ、 P_3 は逆流せんとする空氣中の酸素の吸収を掌り、 P_2 は P_3 中の溶液の一部が逆流せんとする場合、其内に移動することを得しめる。但實際には斯る逆流の起る様な状態で活栓 L , M を開放することはなかつたが、安全並に通氣に際する目標の意味に於て附したものである。更に N_1 , N_2 , N_3 , N_4 , N_5 , 等はガスを導入して試験を行ふ場合、ガス溜より反應室内に送られるガスの洗滌並に乾燥用器であつて、 N_1 及 N_2 はアルカリ性焦性炭酸溶液を容れ、酸素吸収用に供せられる。 N_3 には濃硫酸を容れ、 N_4 には下部に粒狀苛性加里、上部には粒狀鹽化カルシウム、 N_5 には下部に粒狀鹽化カルシウム、上部に 5 酸化磷を充填し、乾燥用に供せられる。ガスは 2 通活栓 R より K を經て反應室中に入る。次に Q は反應室内のガス壓力測定用の水銀壓力計であつて、高さ $850mm$ で、 mm 目盛を附し、擴大鏡によつて $1/10mm$ まで壓力を讀取することをを得る。其使用に際しては活栓 Q をこれに通ずる。又活栓 S は反應室中に空氣を導入して試験を行ふ場合に使用せられるものである。尙反應室 T , A , C の總内容積は約 $1.8l$ である。以上の装置に於て、 T の覆蓋及各部の摺合は充分慎重に爲され、且ラムゼーグリーズを塗り、又各接續點は和蠟及松脂の熔混劑を以て充分これを氣密に保持することを得た。

III 試料及實驗法

試料としては主として吾人が容易に入手することを得る最純の鐵として、米國 Armeo International Corporation 製の直徑 $12mm$ の壓延黒皮附のアームコ鐵棒を使用した。其組成は次の如くである。

C	Si	Mn	P	S	Cu(%)
0.012	0.003	0.018	0.004	0.023	0.025

このものは他に多少の O_2 を含有する。澤村博士¹⁸⁾に従へば、アームコ鐵中の O_2 量は材料の内外によって差異があり、内部に於ては 0.081~0.087%，外部では 0.022~0.024% であるといふ。而して本研究に在ては、内部を穿除した管狀試片を使用したので、其 O_2 含有量は僅少なるものと思はれる。次に試片の寸法に關しては、微少の差はあるが實驗結果をして不正確ならしめるによつて、其削製には多大の注意を拂た。

其他市販の建築用軟鋼丸棒をも使用して参考に供したが其分析は後に掲げることとする。偕て實驗法は先づ滲炭箱の覆蓋 F を取放し、これを垂直に立て、試片を定位に收めた後秤量、よく混和した固態滲炭劑を其邊周に沿ひ、自然落下によつて試片の内外に均一に充填すること第 1 圖の如くする。この時滲炭劑の混和には充分に均一性を與へる様特別の留意を加へた。茲に於て F を螺こ込み、枠組 I、石英管 G、熱電對 M 等を挿入し、これを正しく膨脹計中に收め、總ての裝置を配列する。ガスのみを使用する場合には、唯固態滲炭劑はこれを省略する。次に真空ポンプの運轉、爐の低温加熱、ガスの導入等によつて反應室内の雰圍氣をして目的に應じて種々の状態に在らしめ、一定速度の下に於て加熱並に冷却を行ひ、其途上通常 $10^\circ C$ 毎に、又變化著しい部分では $5^\circ C$ 毎に望遠鏡によつて尺度の讀みを取り、更に一定の滲炭溫度に在ては 10 分毎にこれを檢し、以て試片の膨脹を觀察した。以上の加熱及冷却に際しては其速度に對して常に多大の注意を拂ひ、これを一定ならしめる様努力したが、特に加熱に於て然りとする。如何となれば、試片は Ac_3 點以上に於て特に滲炭作用が甚だしい故に、其點以上滲炭溫度範圍に於て上昇速度が時々刻々に不規則である時は、假令同一時間内に上昇するとも、膨脹の量は異なるべきであるからである。又一定溫度に保持する場合、微少の溫度差も實驗結果をして不規則ならしめることが著しい故に、この點に就ても充分なる注意を拂つたことは前述の如くである。今標準的加熱及冷却速度の 1 例として、滲炭溫度 $950^\circ C$ の場合を示せば次の通りである。

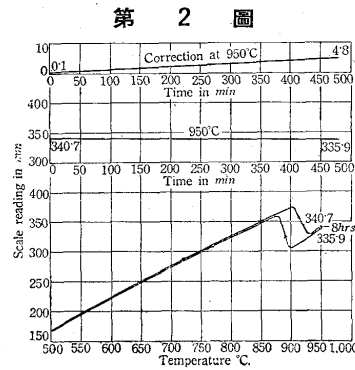
常溫 $\xrightarrow{7.8amp}$ $940^\circ C(80分)$ $\xrightarrow{6.8amp}$ $950^\circ C(5分)$ $\xrightarrow{3.0amp}$ $850^\circ C(1.5分)$ $\xrightarrow{0.0amp}$ $650^\circ C(20分)$

次に實驗中に於ては必要に應じて Q によつて反應室内のガス壓力を觀察し、又一定時間の後 J によつてガス試料

を採取して分析に附したことがある。更に冷却後試片の長さ及重量變化を實測し、且顯微鏡試驗及炭素の分析を行つた。

IV 豫備試驗

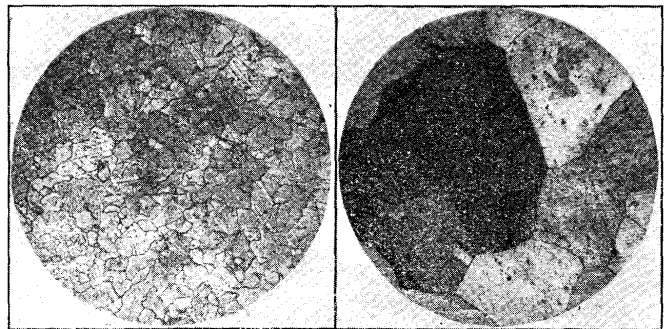
1. 今單に試片のみを配列し、擴散ポンプを用ひ、終始高度眞空に保持しつゝ豫備試驗を施行したが、茲に其 1 例として壁厚 $0.75mm$ の試片の $950^\circ C$ の場合の熱膨脹曲線を示せば第 2 圖、下圖の如くである。これによれば試片は單に一定溫度に保持せられることによつて漸次微量の收縮を起し、其量は毎 10 分に於て尺度の讀みで $0.1mm$ であつて、8 時間目では正しく $4.8mm$ に達し、尙收縮は停止せざるものである。而してこの際試片の代りに石英管を使用して試験を行つた結果、同一溫度に長く保持したが、全く長さの變化を現さないことを確めた。圖に於て中央の曲線は $950^\circ C$ の加熱時間と尺度の讀みと



第 2 圖

寫眞第 1

寫眞第 2



加熱前 硝酸腐蝕 $\times 100$

加熱後 同前 $\times 100$

の關係を表はしてゐる。而して加熱前後の試片の顯微鏡組織を比較するに、寫眞第 1 は加熱前のもの、寫眞第 2 は 8 時間加熱後のものであつて、後者は著しく結晶粒子が發達してゐることを見るのである。これによつて上記の試片の收縮は結晶粒子の發達に基因するものと推察せられる。若し終始如上の收縮が起らないものとする時は、滲炭試験に於てこれに對する修正は要せぬものであるが、この場合は一定時間の滲炭に對して如上の修正を加へるべきである。第 2 圖、上圖は其修正曲線である。

以上は豫備試験の 1 例であるが、其他各種の試片の壁厚及種々の溫度に於ける試験に際しても、常に同様の豫備試

験を行て修正値を求め、以て修正を加へた。尙茲に注意すべきは、上述は高温壓延の儘のアームコ鐵に削製を加へた試片の場合であるが、これに滲炭作用が進行する時は其粒子の發達の度は必ずしも豫備試験の場合と同一でないかも知れぬが、實驗の結果はこれと大差がないことを示したので、豫備試験に於ける收縮量を直ちに修正値としたのである。

2. 次に鐵試片の壁厚と滲炭による其膨脹との關係に關する豫備試験を施行したが、この場合には滲炭劑として第2表に掲げた14~20メッシュの櫛木炭(1)に配するに40重量%のBaCO₃を以てしたもので、又アームコ鐵試片

として次の壁厚を有するものを使用した。

1.25mm, 1.00mm, 0.75mm, 0.40mm

而して試片及滲炭劑を收めた滲炭箱を正しく膨脹計中に挿入し、常に排氣しつつこれを120°Cに於て3時間加熱し其内の水分及空氣を充分排除し、眞空ポンプに通する活栓を閉ぢ、一旦これを室溫に至るまで放冷し、然る後滲炭に對する加熱を開始したものである。

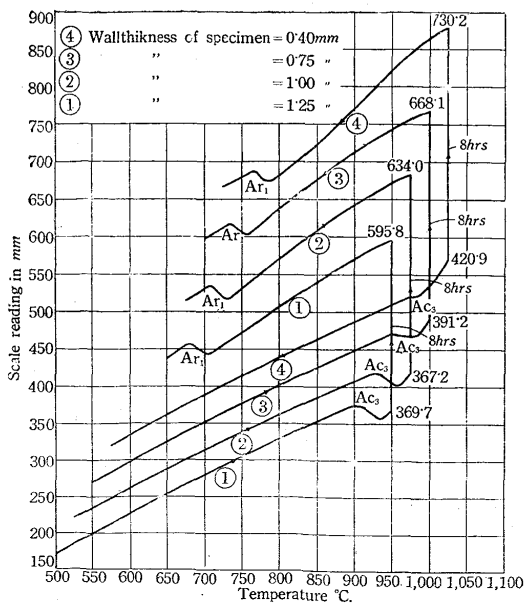
本試験の結果は第1表並に第3, 第4, 第5圖に掲げられてゐる。今第3圖は膨脹曲線であつて、互の重複を避ける爲に縦軸では50mm, 又横軸では25°C分づゝずらして畫かれてゐる。これによつて見るに、試片の壁厚小な

第 1 表

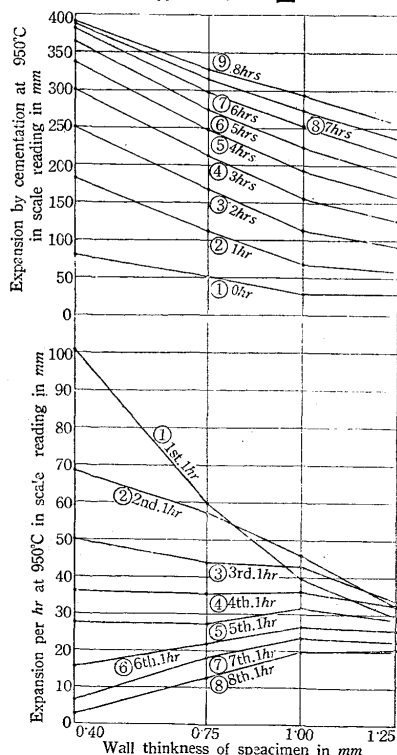
試片番號	滲炭劑の配合 割合(重量%) 櫛木炭(1) BaCO ₃	滲炭劑の大きさ メッシュ	試片の壁厚 mm	滲炭溫度 °C	全滲炭時間 時	滲炭溫度に於ける滲炭による膨脹量 (尺度の読み, mm) 經過時間 (時)								滲炭溫度に於ける滲炭による各1時間の膨脹量 (尺度の読み, mm)								滲炭後の試片長さの増加 100mmに對し (mm)或は(%)	滲炭後の試片重量の増加 1ccに對し (gr)	滲炭後の試片炭素含有量 (%)	
						0	1	2	3	4	5	6	7	8	第1時	第2時	第3時	第4時	第5時	第6時	第7時				第8時
						29.0	58.6	91.0	124.6	156.7	185.3	211.1	234.7	255.1	29.6	32.4	33.6	32.1	28.6	25.8	22.8				20.4
A1	40	14-20	1.25	950	8	29.0	58.6	91.0	124.6	156.7	185.3	211.1	234.7	255.1	29.6	32.4	33.6	32.1	28.6	25.8	22.8	20.4	0.65	0.0917	1.116
A2	"	"	1.00	"	"	26.5	66.4	112.5	155.3	192.2	224.0	250.6	274.2	293.3	39.8	46.1	43.8	36.9	31.8	26.6	23.6	19.9	0.75	0.0965	1.208
A3	"	"	0.75	"	"	51.0	111.0	168.2	212.3	246.9	274.4	296.4	314.6	327.4	59.9	57.3	44.1	35.6	27.5	22.0	18.1	12.9	0.85	0.1015	1.284
A4	"	"	0.40	"	"	80.2	181.1	249.7	299.8	335.9	263.7	380.3	386.9	389.5	100.9	68.6	50.1	36.1	27.8	15.6	6.6	2.6	0.95	0.1051	1.367

註 滲炭後の試片の炭素の分析に際しては、先づ試片を充分清淨し、次で研磨紙を以て其内外兩側をよく研磨した後、其横断面全體を關與せしめる様旋盤を以て長さの方向に直角にこれを削り、以て試料を採取した。

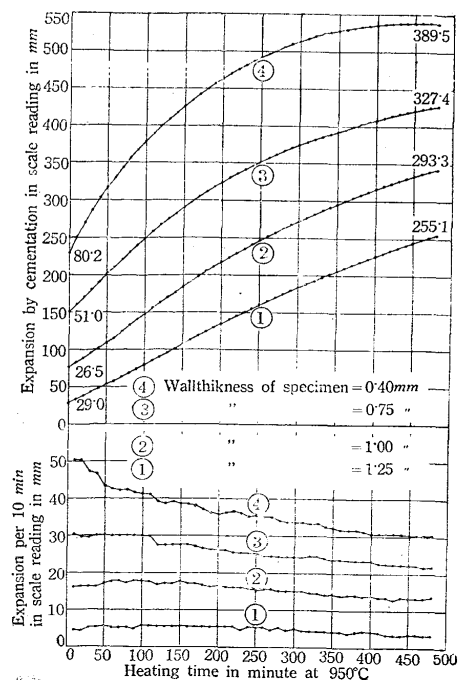
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



る程約 900 乃至 950°C の加熱途上の膨脹は著しく、Ac₃ 變態點に於ける曲線の變化は不明瞭となり、Ar₃ は全く消失し、Ar₁ のみ明白に現はれてゐる。これ、各試片は過共析組成に至るまで滲炭が進行したことを示すものである。更に各試片の 950°C に於ける膨脹の内容は第 4 圖に表はされてゐる。同圖、上圖各曲線に於て、縦軸は 50mm、又下圖は同様 10mm づゝずらして畫かれてゐる。今同圖、上圖に就いて見るに、壁厚 1.25mm の場合、即ち曲線 1 では時間の経過に伴ふ膨脹は比較的緩徐であつて、而も殆ど直線的に進行し、8 時間後に在ても著しく膨脹續行の姿勢にある。而して試片の壁厚の減少に從て曲線の傾斜は最初は急であつて後次第に緩慢となる。例へば壁厚 0.4mm の場合には約 5 時間後の膨脹速度の減退が著しく、8 時間後に在ては毎 10 分間の膨脹量は尺度の讀みで 0.3mm となる。又第 4 圖、下圖に在ては膨脹速度の變化を更によく觀察することを得る。即ち壁厚小なる程時間の経過に伴ふ膨脹速度の變化は多く、且其初速度は大であつて次第に減少の度は著しい。次に以上を第 5 圖と對照する時は試片の壁厚と膨脹との關係を一層よく觀察することを得るのである。今各試片の滲炭後の炭素含有量は第 1 表中に掲げられてゐる。これによれば試片の壁厚小なる程漸次滲炭量を増加し、而して孰れも過共析組成に達してゐることが知られる。寫眞第 3 及第 4 は壁厚 1.25mm 及 0.4mm の試片の滲炭後の顯微鏡組織である。

寫眞第 3

寫眞第 4



A1. アルカリ性ピクリン酸曹達腐蝕
×45 C=1.116%

A4. 腐蝕せず ×150
C=1.367%

以上各試片の膨脹の差異を検討するに、若し試片の壁厚が同一なる時は滲炭の速度及其度は同一であつて、從て膨脹の速度及其度は同一であるべき理である。而して壁厚小なる程滲炭に伴ふ膨脹量は正確に現はれるはずで、其大なるに從て兩側壁より滲炭が進行する時、これ等の部分は膨脹を起すが、内心は膨脹遲延の結果を生じ、或瞬間に於ける膨脹計に現はれる膨脹量は内外の長さの變化の差額であ

つて、結局實際の滲炭量に相當するよりも多少少く現はれることとなる。故に壁厚相異なる試片を使用する時は、膨脹量を以て滲炭量を比較することは不可能に屬する。然るに同一壁厚であつて且可及的に薄い試片の場合は膨脹量を以て滲炭量を定量的に比較し得ることを確めた故に、著者は以下の實驗に於て常に壁厚 0.75mm の試片を使用することとした。而して 0.75mm を採用したのは試片の正確なる削製に對して最も簡便で且可及的に壁厚が小であるといふ條件を具備してゐるによるものである。

V 純鐵に對する固態滲炭劑の滲炭作用

A. BaCO₃ の滲炭促進作用

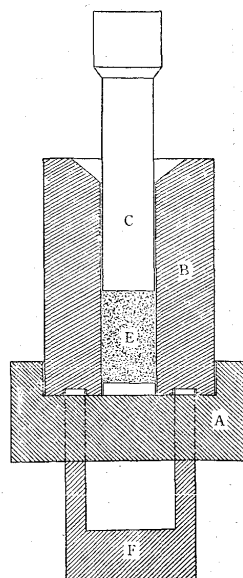
1. BaCO₃ の配合割合の影響

木炭を主體とする固態滲炭劑に於ける BaCO₃ の滲炭促進作用の著しきことに就ては一般によく知られるところで、其作用は 35~40 重量 % BaCO₃ に於て最大であると考へられ、實際工業上に在てもこの割合のものが多く使用せられる。今著者はこの事實に再吟味を加へる爲本實驗を施行したものである。

(1) 滲炭劑 滲炭劑としての木炭は市場に所謂一等檜木炭であつて、相當の樹齡を重ねた硬炭の 1 種である。これを檜木炭(1)と名附けた。これを粉碎し、Tyler 式標準篩によつて種々の階梯に分粒し、硝子瓶中に蓄へ隨時使用に供したが、本實驗では常に 14~20 メッシュ (1.168~0.833mm) のものを用ひた。其分析は次の如くである。

	水分	揮發分	固定炭素	全炭素	灰分(%)
檜木炭(1)	9.36	7.71	80.81	84.59	2.11

第 6 圖



促進劑としての BaCO₃ は常に小島化學株式會社製の分析保證書附の純品を使用した。このものは微粉狀を呈してゐる故、其まゝ木炭と混用する時はよく均一に混和すること困難であるのみならず、滲炭箱に移入する場合後に BaCO₃ 分の多い部分が残留し、滲炭結果をして不均一ならしめるによつて其儘使用せず、先づ一定荷重の下で團結し、低温煅焼を行ひ、更に結合状態を良好ならしめ、粉碎、篩別し、木炭と同一大きさの粒子として使用した。第 6 圖は其

第 2 表

滲炭剤の配合割合 (重量%)		滲炭剤の粒子の大きさ (メッシュ)	滲炭箱の占める容積 26.11cc 中の各材料の量						滲炭剤の配合割合 (容積%)	
櫛木炭(1)	BaCO ₃		櫛木炭(1) (gr)	BaCO ₃ (gr)	計 (gr)	櫛木炭(1) (cc)	BaCO ₃ (cc)	計 (cc)	櫛木炭(1)	BaCO ₃
100	0	14~20	11.23	0.00	11.23	26.11	0.00	26.11	100.00	0.00
90	10	"	10.75	1.19	11.94	25.00	1.11	"	95.74	4.26
80	20	"	10.20	2.55	12.75	23.72	2.39	"	90.85	9.15
70	30	"	9.58	4.10	13.69	22.28	3.83	"	85.32	14.68
60	40	"	8.85	5.90	14.75	20.58	5.53	"	78.82	21.18
50	50	"	8.01	8.10	16.02	18.63	7.48	"	71.35	28.65
40	60	"	7.00	10.51	17.51	18.28	9.83	"	62.35	37.65
30	70	"	5.79	13.52	19.31	13.47	12.68	"	51.59	48.41
20	80	"	4.31	17.22	21.53	10.02	16.09	"	28.38	71.62
10	90	"	2.43	21.89	24.32	5.65	20.46	"	21.64	88.36
5	95	"	1.30	24.70	26.00	3.02	23.09	"	11.57	88.43
1	99	"	0.28	27.25	27.53	0.65	25.46	"	2.48	97.52
0	100	"	0.00	27.94	27.94	0.00	26.11	"	0.00	100.00

團結装置を示してゐる。これは軟鋼製であつて、先づ F を去りおき、7gr BaCO₃ を B 中に入れ、C を挿入し、これに Brinell 硬度計を以て 1,000kg の荷重を 1 分間加へた後取放し、次で上下轉倒の位置に於て A を去り、F を嵌め、再度同硬度計で小荷重を加へ、團結剤を抜き出した後、電氣爐によつて 500°C で 1 時間加熱し、粉碎、篩別、使用に供したものである。團結のままのものは直径 16mm、高さ約 20mm であつて煨焼によつて殆ど其寸法の變化を見なかつた。今本木炭及 BaCO₃ 混合物は實驗に際して自然落下の状態で試片の内外に装入せられる故、其状態に於ける一定容積の重量及一定重量の容積を示せば次の様である。

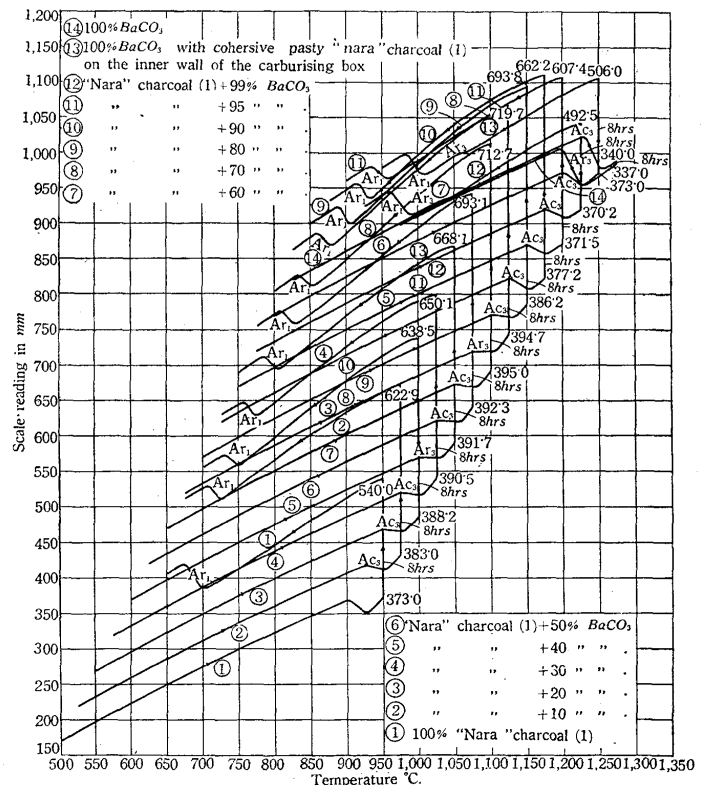
	粒子の大きさ (メッシュ)	100cc の重量 (gr)	100gr の容積 (cc)	見掛比重
櫛木炭 (1)	14~20	43.09	232.05	0.43
BaCO ₃	"	106.78	93.65	1.07

尙一般には重量%に於ける兩材料の混合物が使用せられるが、今實驗状態で試片と共に滲炭箱中に装入せられるところの種々の割合の材料の重量及容積の關係を示す時は第 2 表の如くである。

(2) 實驗條件 先づ試片及滲炭剤を収めた滲炭箱を膨脹計中に挿入し、其覆蓋を充分氣密に施した後、豫め真空ポンプによつて排氣しつゝ 120°C に 3 時間加熱し、充分内部の空氣及水分を排除し、ポンプに至る活栓 L (第 1 圖) を閉ぢ、一旦室溫に至るまで放冷し、外氣及水分の影響のない状態に於て加熱を開始し、滲炭溫度 950°C に 8 時間保持したものである。

(3) 實驗結果 この場合の實驗結果は第 3 表並に第 7、

第 7 圖



第 8、第 9 及第 10 圖に示されてゐる。第 7 圖は膨脹曲線であつて、これによつて見るに、各曲線は加熱途上に於ては、Ac₃ 點に至るまでは其膨脹の狀況は孰れも豫備試驗 1 の場合と殆ど相異なるところがない。これ、この範圍に在ては滲炭剤は其配合、從て滲炭力の如何を問はず、滲炭が殆ど現はれないことを示してゐる。然るに Ac₃ 點を越える時は BaCO₃ の割合に應じて曲線の形狀は相當異り、其割合の少ないもの及特に多いものに在ては Ac₃ の變化は極めて明瞭であつて、中間の場合には其收縮は著しく減少し

第 3 表

試片番號	滲炭劑の配合 割合(重量%) BaCO ₃	粒子の大きさ メッシュ	試片の壁厚 (mm)	滲炭溫度 (°C)	全滲炭時間 (時)	滲炭溫度に於ける滲炭による膨脹量 (尺度の読み, mm) 經過時間 (時)								滲炭溫度に於ける滲炭による各1時間の膨脹量 (尺度の読み, mm)							滲炭後の試片の長さの増加 10mmに換算した増加量 (%)	滲炭後の試片の重量増加 1gに換算した増加量 (%)	滲炭後の試片の炭素含有量 (%)			
						0	1	2	3	4	5	6	7	8	第1時	第2時	第3時	第4時	第5時	第6時				第7時	第8時	
														第1時	第2時	第3時	第4時	第5時	第6時	第7時				第8時		
A 5	100	0	14-20	0.75	950	8	32.3	65.1	92.4	115.7	136.6	154.7	171.0	185.9	199.7	32.8	27.3	23.3	20.9	18.1	16.1	14.9	13.7	0.50	0.0692	0.823
A 6	90	10	"	"	"	"	42.3	84.5	126.0	160.4	191.7	219.0	242.4	263.4	282.2	43.2	40.5	34.1	31.6	27.2	22.4	21.0	18.8	0.70	0.0903	1.138
A 7	80	20	"	"	"	"	47.5	96.0	138.4	173.4	205.4	233.7	257.6	279.1	297.8	48.5	42.4	35.1	32.0	28.3	23.9	21.5	18.7	0.75	0.0956	1.186
A 8	70	30	"	"	"	"	49.8	102.1	146.7	181.1	213.9	241.3	267.9	290.4	309.3	52.3	44.6	35.4	31.8	28.4	25.6	22.5	18.9	0.80	0.0985	1.227
A 3	60	40	"	"	"	"	51.0	111.0	168.2	212.3	246.9	274.4	296.4	314.6	327.4	59.9	57.3	44.1	35.6	27.5	22.0	18.1	12.9	0.80	0.1002	1.264
A 9	50	50	"	"	"	"	51.6	115.3	175.1	223.6	262.7	294.8	320.3	340.2	352.4	63.3	59.8	48.5	39.1	32.1	25.5	19.9	12.2	0.85	0.1022	1.290
A 10	40	60	"	"	"	"	53.0	127.9	199.4	253.0	291.5	324.6	346.3	362.4	372.0	73.6	71.5	53.6	38.5	33.1	21.7	15.1	9.6	0.85	0.1031	1.309
A 11	30	70	"	"	"	"	54.0	118.0	187.7	242.8	281.4	316.9	343.9	364.2	379.0	64.1	69.6	55.1	38.6	35.5	27.0	17.7	13.8	0.85	0.1034	1.311
A 12	20	80	"	"	"	"	45.5	105.2	167.2	219.7	259.7	292.4	316.6	337.2	353.1	59.7	62.0	52.5	40.0	32.7	24.2	20.6	15.9	0.85	0.1015	1.282
A 13	10	90	"	"	"	"	36.5	88.1	139.5	192.3	230.9	260.9	285.4	305.4	321.5	51.6	51.4	52.8	38.6	30.0	24.5	20.0	16.1	0.80	0.1005	1.265
A 14	5	95	"	"	"	"	30.8	70.4	112.7	151.3	182.4	210.4	231.6	250.7	266.7	39.6	42.6	38.6	31.1	26.0	21.2	19.1	16.1	0.70	0.0902	1.120
A 15	1	99	"	"	"	"	29.5	48.6	67.7	87.8	105.3	119.4	131.5	142.5	151.8	14.1	19.1	20.0	17.5	14.1	11.8	11.0	9.4	0.30	0.0448	0.490
A 16	0	100	"	"	"	"	32.5	50.9	67.7	87.3	105.3	122.4	137.6	152.2	165.3	18.6	16.8	19.5	18.0	17.4	15.1	14.6	13.1	0.40	0.0489	0.659
A 17	0	100	"	"	"	"																				

てゐる。これ BaCO₃ の中間の割合に於ては、其滲炭力が大である爲、Ac₃ 變態途上に在ても滲炭作用が起るによる。又各曲線に於ける垂直線は滲炭溫度に 8 時間保持した場合の全膨脹量であるが、これによつて見るに、木炭のみでも其量は相當大であるが、木炭に配するに 10% BaCO₃ を以てしたものは膨脹量は著しく増加してゐる。由て 10% の BaCO₃ は木炭の滲炭力に對して著しい促進作用を與へることを知るのである。更に BaCO₃ の割合の増加に伴て其膨脹量、從て滲炭力は益々増加し、60~70% に於て最大に達し、且 80~90% に及ぶも其力の減衰度は左程甚だしくはない。95% に於てすら尙且相當の力を有するのである。殊に 99% BaCO₃ のものに在ては、木炭は極めて微量であつて BaCO₃ 中に點々として混在してゐる程度に過ぎないが、而も尙一定の滲炭力を有することを知るのである。然るに BaCO₃ のみの場合には、全く特殊の膨脹を現はさず、其膨脹曲線は曲線 14 に示される如く、豫備試験 1 に於けるものと略同じく、全く滲炭力を有しないことが知られる。次に冷却曲線を検するに、曲線 12 及 13 を除いては孰れも Ar₃ の變化は消失し、Ar₁ のみ著しく現はれてゐる。而して前掲第 3 表より見るに、BaCO₃ の割合 10~95% の範圍に在ては、8 時間加熱後では試片は孰れも過共析組成と成てゐる故に、Ar₃ 點の現はれないのは當然である。又木炭のみによる場合は共析組成に近い

亞共析組成を呈してゐるが、曲線上に Ar₃ 點は殆どこれを認め得ない。然るに 99% BaCO₃ のものに於て、8 時間加熱後の試片の炭素含有量は 0.490% であるが、曲線に示される如く Ar₃, Ar₁ 共に明瞭に現はれてゐるのを見るのである。更に滲炭箱の内壁に糊狀木炭を塗抹し、試片の内外に BaCO₃ のみを充填したもの、即ち試片番號 A 16、曲線 13 では Ar₃, Ar₁ 共に明瞭に現はれてゐることは曲線 12 と酷似してゐる。この場合の糊狀木炭は 48 メッシュ以下の微粉木炭に約 10% の糊精を混和し、これを滲炭箱の内壁に約 1mm の厚さに塗抹し、乾燥後使用したものであるが、其滲炭後の試片の炭素含有量は平均 0.659% である。

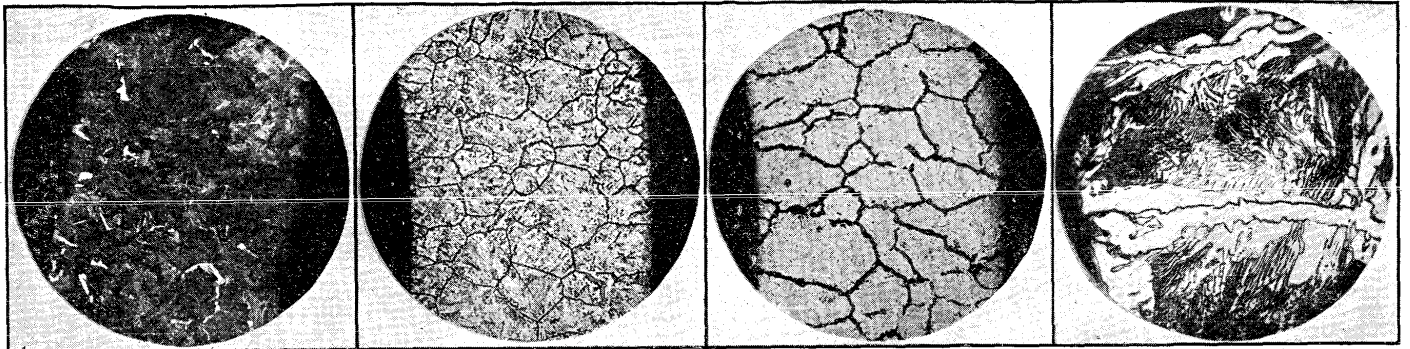
次に各滲炭劑による滲炭溫度に於ける試片の長さの變化は第 8 圖及第 9 圖によつて見られる。第 8 圖は 950°C の加熱時間對尺度の読みで表はされた滲炭による試片の膨脹の關係である。これによる時は木炭中の BaCO₃ の割合が少いか、或は特に多い場合には曲線の傾斜は緩であつて、滲炭の進行度も亦徐々であるに反し、BaCO₃ が中位の場合には最初傾斜は急であつて、後次第に緩徐となり、滲炭の進行も亦これに對應することを知るべきである。而して特に BaCO₃ 60~70% に於て然りである。更に第 9 圖は膨脹速度、從て滲炭速度の變化の有様を示してゐるがこれによれば、木炭中の BaCO₃ が約 50% に到るまで

寫眞第 5

寫眞第 6

寫眞第 7

寫眞第 8



A 5. $C=0.823\%$ $\times 45$

A 6. $C=1.138\%$ $\times 45$

A 3. $C=1.264\%$ $\times 45$

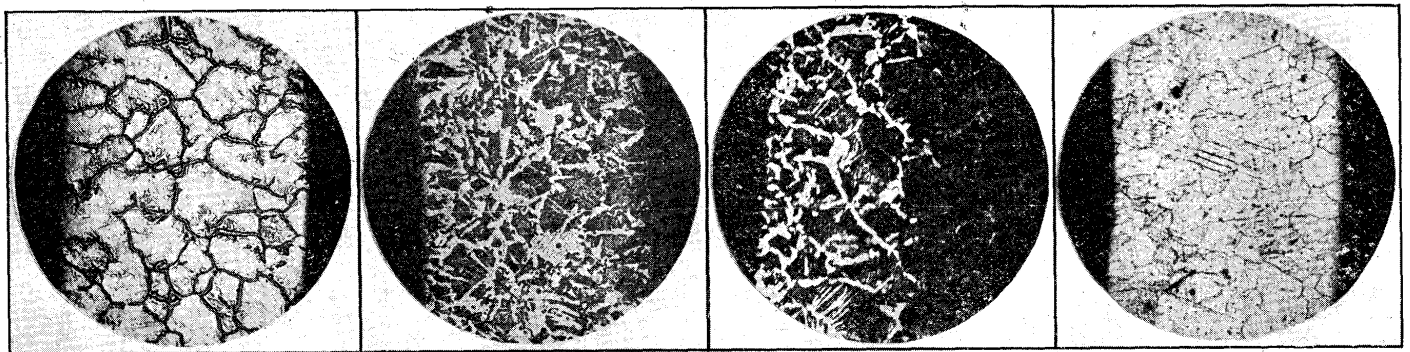
A 10. $C=1.309\%$ $\times 350$ を縮寫
左端は試片の外側

寫眞第 9

寫眞第 10

寫眞第 11

寫眞第 12



A 13. $C=1.265\%$ $\times 45$

A 15. $C=0.490\%$ $\times 45$

A 16. $C=平均 0.659\%$ $\times 45$

A 17. $\times 45$

(寫眞 第 5, 8, 10, 11, 12: 硝酸腐蝕, 寫眞第 6, 9: アルカリ性ピクリン酸曹達腐蝕)

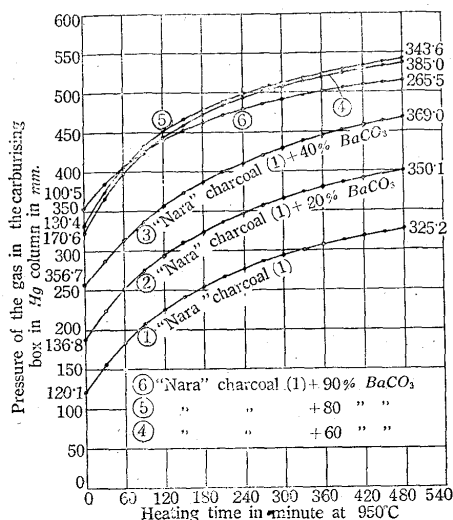
析セメントタイトの量を増加し、60~70% に於て最大量に達してゐるものであつて、前述の諸曲線とよく一致してゐる。寫眞第 7 は 40% $BaCO_3$ の場合である。寫眞第 8 は 60% $BaCO_3$ に関するもので、硝酸腐蝕 350 倍に擴大したものである。これによれば、初析セメントタイトの周圍に特殊の遊離フェライトの存在を認め、所謂不正規組織を呈する。而して他の總ての場合に於ても過共析組織に及んだものは、擴大率大なる時は常に同様の組織を現はしてゐる。惟ふに前述の如く澤村博士に従へば、アームコ鐵は其内外によりて差があるが 0.022~0.087% の酸素を含有するものである。この場合は管狀試片であつて内心は削去せられた故に酸素含有量は左程多からざるべきであるが酸素が本組織招來の原因を爲したものと考へられる。次に 90% $BaCO_3$ の滲炭劑による場合の組織は寫眞第 9 に示されてゐるが、斯る高 $BaCO_3$ 配合に於ても、尙且強大なる滲炭力を有することを知るのである。寫眞第 10 は 99% $BaCO_3$ の場合であつて、其滲炭力は相當の減衰を示してゐるが、尙可成の効果を有してゐることが見られる。寫眞第 11 は滲炭箱の内壁に糊狀木炭を塗抹した場合で、圖の右端は試

片の外壁で、左端は内壁である。而して外壁に於ては $BaCO_3$ の相等厚い層を隔てゝ木炭は存在し、試片と木炭とは直接接觸することがないに拘らず相當の滲炭効果を現はしてゐる。而して試片の内壁は其滲炭度は外壁に比して少い。これ木炭による滲炭は固態炭素の直接作用に基因するものではなくて、ガスによるべきことの一左證であることは前述の如くであつて、且内壁の滲炭度の僅少であるのは其部の滲炭ガス中の CO 濃度が小であるによるであらう。尙全く木炭を含有せず $BaCO_3$ のみによる場合には全く滲炭現象を現はさないことは、寫眞第 12 によつて見られる。これによつて觀する時は、 $BaCO_3$ 單獨は全く滲炭力を有しないで、このものは唯木炭の滲炭効果に促進作用を與へるものであることが明白である。而して木炭の量が極めて微少な場合でも滲炭ガスの發生可能であつて、其全く消費せられるまでは或程度の滲炭力を保有すべきものである。

(5) 滲炭室内のガス壓力の變化 滲炭途上時間の経過に伴つて滲炭室内のガス壓力に如何なる變化があるかを求める爲、楢木炭 (1) に夫々 0%, 20%, 40%, 60%, 80%

及 90% の $BaCO_3$ を配したものを滲炭温度 950°C に加熱した後、30 分毎にこれを調査した。其結果は第 11 圖に表はされてゐる。本圖に於て縦軸は水銀柱の高さであつて夫々 50mm づゝずらして畫かれてゐる。これによつて見る時は時間の経過に伴て、ガス壓力は最初は比較的急速

第 11 圖



に上昇し、後次第に緩慢となり 8 時間後でも尙徐々に上昇の姿勢に在る。其形状は孰れも類似してゐるが、總體的に見て滲炭剤中の $BaCO_3$ の割合が少ないものに於ては其壓力は

小であつて、中位の割合に於て大であるが、互の差異は比較的著しくない。而して滲炭室内の壓力の有様は大略滲炭剤中の $BaCO_3$ の割合と其滲炭力との關係と相對應してゐる。

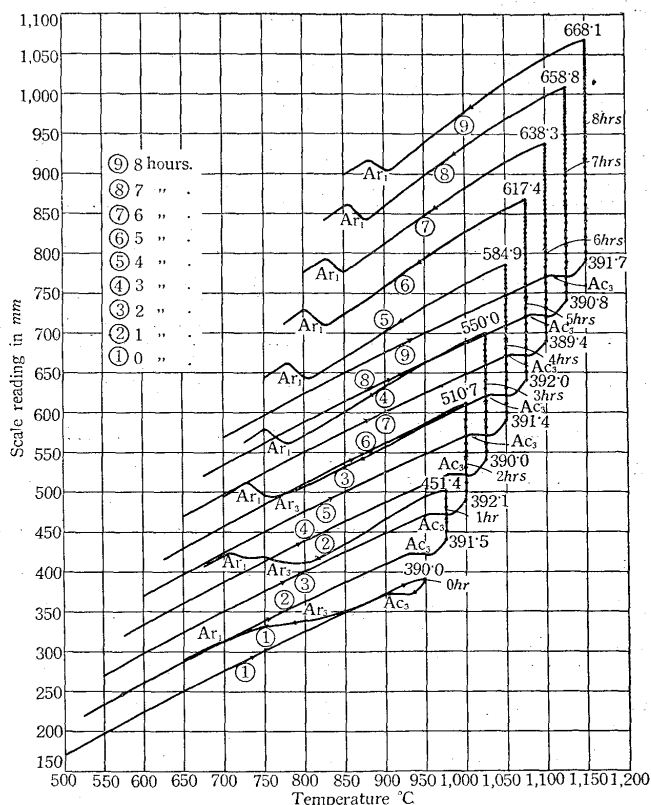
2. 加熱時間と滲炭度

(1) 實驗條件 この關係を調査する爲使用した滲炭剤は櫛木炭(1)に配するに 40 重量 % $BaCO_3$ を以てしたものであつて、夫々の粒子の大きさは 14~20 ヲシユである。この配合は前節の結果によれば、最大の滲炭力を有す

る場合ではないが、實用上多く使用せられると同時に、滲炭力が過大でなくてこれを比較する上に便であるによるものである。而して滲炭温度が 950°C に達した瞬間に於て冷却に附したものとより、滲炭時間を 1 時間づゝ増加し、最大 8 時間に及んだものである。其他の實驗條件は總て前節と同様である。

(2) 實驗結果 この場合の結果は第 4 表及第 12 圖に

第 12 圖



第 4 表

試片番	滲配炭合(重量割合の合)		試片の壁厚 (mm)	滲炭温度 (°C)	全滲炭時間 (時)	滲炭温度に於ける滲炭による膨脹量 (尺度の読み mm) 経過時間(時)								滲炭温度に於ける滲炭による各 1 時間の膨脹量 (尺度の読み, mm)								滲炭後の試片の重量増加 (gr)	滲炭後の試片の炭素含有量 (%)		
	櫛木炭(1)	$BaCO_3$				0	1	2	3	4	5	6	7	8	第 1 時	第 2 時	第 3 時	第 4 時	第 5 時	第 6 時	第 7 時			第 8 時	
A 18	60	40	14~20	950	0	50.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15	0.0193	0.212	
A 19	"	"	"	"	1	50.8	110.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.20	0.0345	0.365	
A 20	"	"	"	"	2	51.4	111.8	170.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.35	0.0490	0.546	
A 21	"	"	"	"	3	49.3	107.6	155.6	209.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.50	0.0715	0.861	
A 22	"	"	"	"	4	50.7	110.0	171.6	209.7	244.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.65	0.0858	1.048	
A 23	"	"	"	"	5	51.3	111.4	170.6	216.9	250.2	276.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.70	0.0917	1.127	
A 24	"	"	"	"	6	48.7	103.4	166.8	217.6	249.5	275.7	288.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.75	0.0966	1.206	
A 25	"	"	"	"	7	50.1	109.4	166.0	215.8	244.7	280.2	276.3	318.1	-	-	-	-	-	-	-	-	0.80	0.0990	1.240	
A 3	"	"	"	"	8	51.0	111.0	168.0	212.3	246.4	274.4	269.4	314.6	327.4	59.9	57.3	44.1	35.6	27.5	23.5	18.1	12.9	0.80	0.1002	1.264

集録せられてゐる。今これ等の表圖を見るに、加熱時間の進行と共に試片の膨脹は愈々多きを加へ、而して約5時間以内に於て特に著しく、滲炭度も亦これに相當してゐる。更に時間の経過に伴て單位時間内の膨脹量、從て滲炭速度は漸次減退する。今第12圖の各曲線を比較するに、滲炭温度に達するや直ちに冷却に附したるもの、即ち曲線1、同温度に1時間保持したるもの即ち曲線2及2時間保持せるもの即ち曲線3に在りては、冷却に際して Ar_3 及 Ar_1 の兩變態點を現はしてゐるが、曲線1に於ける Ar_1 及曲線3に於ける Ar_3 の變化は著しく微弱である。而してそれ以上の加熱時間の場合には、孰れも Ar_1 點は明瞭に現はれてゐる。これ曲線1では滲炭度甚だ小であつて、曲線2では相當に進行し、曲線3では更に著しいが、尙共析組成に及ぼす、曲線4以上に在ては其進行の度が一層著しいことを示してゐる。これを第4表と對照するに、滲炭後の試片の炭素含有量は以上の諸曲線の形狀とよく一致してゐることが見られる。

今本實驗に於ける滲炭後の試片の顯微鏡組織の數例を示さう。寫眞第13は滲炭温度に達するや直ちに冷却に附したるものであるが、滲炭は内外兩壁より内心に向て略均等に進行してゐるが、其影響は未だ内心に及ばない。これより見る時は、試片は $950^{\circ}C$ に達するまでに既に或程度まで滲炭作用を受けることが知られる。而して第12圖及前節第7圖中の滲炭力が強大な滲炭剤の場合、 Ac_3 點以上の温度に於て其變態による收縮が著しく不明瞭となつてゐるのは、この影響に外ならないのである。次に加熱時間の進行と共に滲炭作用は益々進む。寫眞第14は1時間加熱の場合であつて、其滲炭は試片の肉壁全般に亘て極めて均等に行はれたことに留意すべきである。寫眞第15は2時間の場合で、其滲炭度は更に進捗してゐる。又寫眞第16,17

は4時間及6時間の場合であつて、孰れも過共析組織を呈する。而して本條件に於ては、大略3.5時間で共析組成に達すべきものと推測せられるのである。

3. 反覆加熱冷却による滲炭

本實驗は Ac_3 點直上及 Ar_1 點直下の温度範圍に於て、鐵を反覆加熱冷却する場合の滲炭の有様を調査する爲施行したるものである。蓋し實際上大量的の滲炭作業を行ふ場合充分なる注意を加へるも、熱源の種類及温度調節法如何によりては定温を期し難いことがあり、然る時は滲炭は或温度範圍に於て反覆行はれることとなるのである (Osmond¹⁹) 等に從へば或範圍の温度の變動は滲炭を助長するといふ。

(1) 實驗條件 滲炭剤の種類は前節と同様であつて、先づ試片を装置内に挿入した後 $120^{\circ}C$ に於て3時間排氣しつつ加熱し、活栓を閉ぢて一旦室温に至るまで冷却し、 $950^{\circ}C$ まで上昇、30分間保持し、次で冷却に附し、 $650^{\circ}C$ に達するや直ちに $950^{\circ}C$ まで上昇するが如く反覆したるのである。

(2) 實驗結果 本實驗の結果は第5表及第13圖に示されてゐる、これ等によつて見るに $950^{\circ}C$ に於ける加熱

第5表

試片番號	滲炭剤割合(重量%)	滲炭剤の大きさ(メッシュ)	試片の壁厚(mm)	950°C に於ける滲炭による膨脹量 (尺度の読み, mm)								滲炭後の試片の炭素含有量(%)	
				第1回		第2回		第3回		第4回			
				始	終	始	終	始	終	始	終		
A26	60	40	14~20	0.75	51.0	77.3	82.8	108.3	110.3	133.3	136.3	155.3	0.588
始終膨脹量の差額				26.3	5.5	25.5	2.0	23.4	3.0	21.0			

同數の進行に伴て、毎30分間の膨脹量は次第に減少し、從て滲炭速度の減退を示してゐる。且前回加熱終了時と

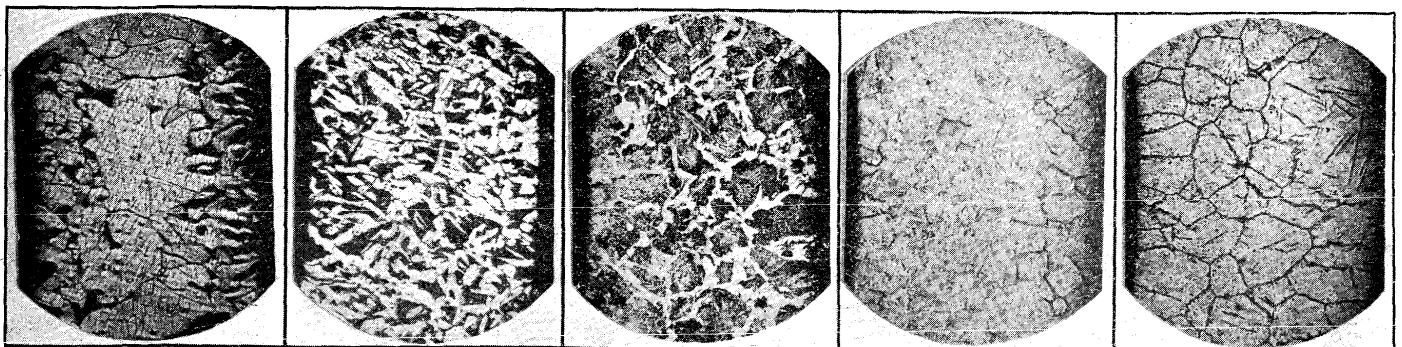
寫眞第13

寫眞第14

寫眞第15

寫眞第16

第表第17



A18. C=平均0.212% ×45

A19. C=0.365% ×45

A20. C=0.564% ×45

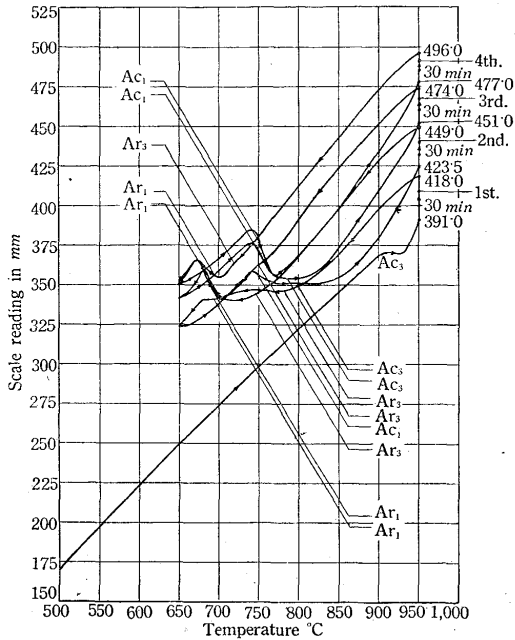
A22. C=1.048% ×45

A24. C=1.206% ×45

(寫眞第13,14,15: 硝酸腐蝕, 寫眞第16,17: アルカリ性ピクリン酸曹達腐蝕)

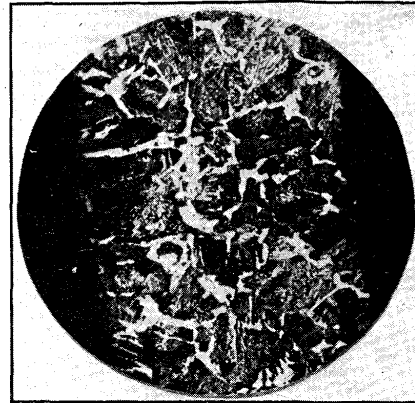
次回加熱開始時に於て多少の膨脹量の間隙があるのは、加熱及冷却の途上でも滲炭温度附近に在て多少の滲炭作用が行はれた結果、膨脹量の差異が表はれたるものであつ

第 13 圖



て、これ等の數値も亦時間の経過と共に大體に於て漸減があることが見られる。更に各回の加熱及冷却に於て、膨脹曲線上に孰れも Ac_3 , Ar_3 , Ar_1 , Ac_1 等の變態點を現はしてゐる。而して Ac_3 及 Ar_3 は加熱及冷却の回数の進行に伴て漸次明瞭度を減じ、これに反して Ar_1 及 Ac_1 は次第に明瞭となり、滲炭の過程をよく表はしてゐる。次に加熱及冷却の回数の進行に連れて、 Ar_1 點以下に於て曲線は漸

寫眞第 18



A26 硝酸腐蝕 $C=0.588\%$ $\times 45$

次互に接近し來り殊に第3回目及第4回目の曲線は殆ど相重複するに至た。これ次第に滲炭が進行するに従て、試片の A_3 變態點が下降し、その長さが著しく縮少するによるものである。而

してこの場合、冷却後の試片の長さの増加は $100mm$ について $0.15mm$ であつて、滲炭後の試片の炭素含有量は 0.588% であるところより見る時は、他の場合の滲炭度に對比して著しく小である。其顯微鏡組織は寫眞第 18 に掲げられてゐる。尙滲炭温度に保持せられた總時間は2時間であるが、加熱及冷却の道程に於ては、高温度で若干の滲炭現象が現はれたことは第 13 圖より明かであるによつて、これを第 12 圖、曲線 3、試片番號 A20 の場合と比較するに、膨脹量は本場合の方が稍小なるに、滲炭度は稍大なる結果となつたのである。更に其温度範圍を常に Ar_1 以上に在らしめるが如き場合に就ても實驗を行たが、其滲炭効果は連続加熱に於けるものに比して多少小なることを知た。

4. 各種の炭による滲炭作用

第 6 表

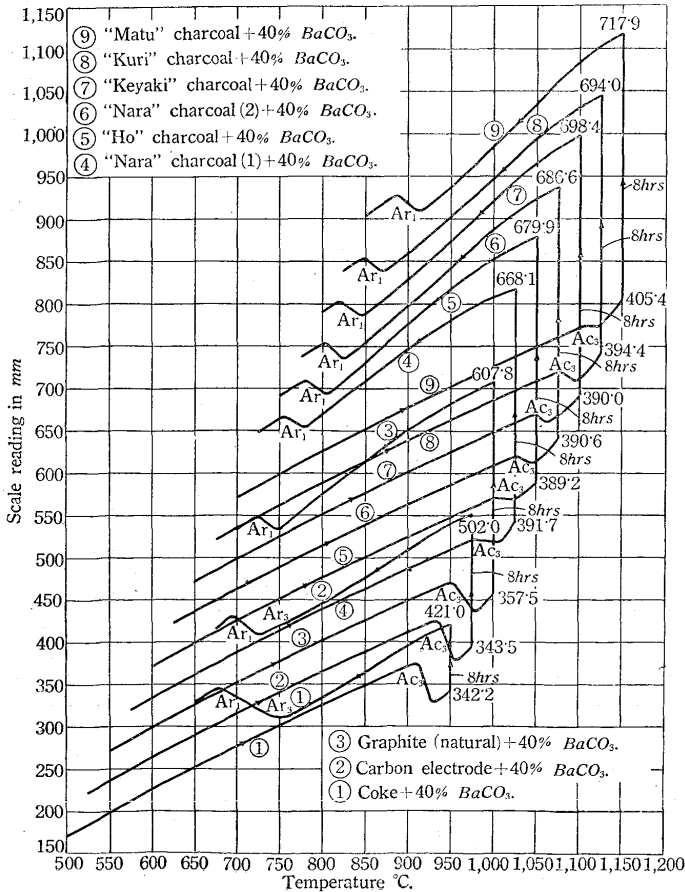
炭種番號	炭種	各子炭の種大の粒 (メッシュ)	分 析 (%)					100 cc の重量 (gr)	100 gr の容積 (cc)	見掛比 重	滲炭箱中の $BaCO_3$ (14~30メッシュ) の量 [() 内は各炭種に對する數字]					
			Moist.	VM.	FC.	TC.	Ash.				重量 %	重量 (gr)	炭 + $BaCO_3$ (gr)	容積 (cc)	炭 + $BaCO_3$ (cc)	容積 %
1	コークス	14~20	0.92	2.67	83.03	83.89	13.83	66.69	149.95	0.67	40	8.23 (13.35)	20.58	7.69 (18.42)	26.11	29.45
2	電極炭素 (Carl Zeiss 顯微鏡寫眞機電弧用電極の殘片)	"	0.01	0.82	98.91	99.70	0.26	64.49	155.05	0.64	"	7.96 (11.94)	19.90	7.44 (13.67)	"	28.49
3	天然黒鉛 (朝鮮産)	"	0.92	2.95	78.22	82.0	17.91	70.79	141.53	0.71	"	8.57 (12.85)	21.42	8.10 (18.10)	"	30.68
4	檜木炭(1) (老樹製)	"	9.36	7.71	80.81	84.59	2.11	43.09	132.05	0.43	"	5.90 (8.85)	14.75	5.91 (20.60)	"	21.10
5	朴木炭 (吹管分析用)	"	10.43	5.91	82.43	85.91	1.24	19.06	524.65	0.19	"	2.96 (4.46)	7.40	2.77 (23.34)	"	10.61
6	檜木炭(2) (若樹製)	"	9.69	6.09	82.82	85.64	1.40	40.00	250.00	0.40	"	5.57 (8.36)	13.93	5.21 (20.90)	"	19.95
7	櫻木炭	"	8.45	7.13	83.60	86.39	1.82	35.55	281.26	0.36	"	5.12 (7.68)	12.80	4.87 (21.24)	"	18.65
8	栗木炭	"	9.55	6.72	83.00	86.72	1.64	34.94	286.21	0.35	"	5.00 (7.50)	12.50	4.67 (21.44)	"	17.88
9	松木炭	"	5.53	11.01	82.86	87.86	0.60	23.49	425.70	0.23	"	3.50 (5.25)	8.75	3.27 (23.84)	"	12.52

第 7 表

試片番	炭種	配合割合 (重量%) BaCO ₃	の大きさ の粒子 (メッシュ)	試片の壁厚 (mm)	全炭化時間 (時)	炭化温度に於ける炭化による膨脹量 (尺度の読み mm) 経過時間(時)								炭化温度に於ける炭化による 各1時間の膨脹量 (尺度の読み mm)								炭化後の試片の長さの増加 (mm) 或は(%)	炭化後の試片の重量増加 (gr) 1ccに對し	炭化後の試片の炭素含有量 (%)	
						0	1	2	3	4	5	6	7	8	第1時	第2時	第3時	第4時	第5時	第6時	第7時				第8時
27	炭素天竺鉛	40	14~20	0.75	8	1.5	8.4	16.2	26.5	37.8	49.0	59.2	70.3	80.3	6.9	7.8	10.3	10.3	11.2	10.6	11.1	10.0	0.15	0.0243	0.264
28	電極炭	"	"	"	"	2.8	17.9	37.5	59.2	82.2	103.8	123.7	143.2	161.3	15.1	19.6	21.7	22.7	21.1	19.7	19.5	18.1	0.35	0.0481	0.535
29	黒櫨炭(1)	"	"	"	"	16.8	68.4	130.5	117.8	211.4	233.3	248.2	259.0	267.1	51.6	62.0	47.3	33.6	21.9	14.9	10.8	8.1	0.70	0.0909	1.115
30	櫨炭(2)	"	"	"	"	51.8	110.0	168.2	212.3	246.9	274.4	296.4	314.6	327.4	59.9	57.3	44.1	35.6	27.5	22.0	18.1	12.9	0.80	0.1002	1.264
31	木炭	"	"	"	"	48.5	115.5	172.6	217.0	252.8	280.7	303.3	322.9	339.2	67.0	57.1	45.2	35.8	27.9	22.6	19.6	16.3	0.85	0.0109	1.271
32	櫨炭	"	"	"	"	49.9	119.7	179.7	232.0	271.5	302.1	323.4	337.8	345.9	69.8	51.0	52.4	39.5	29.6	21.3	13.4	8.1	0.85	0.1015	1.284
33	栗炭	"	"	"	"	49.2	121.6	189.7	244.6	290.4	323.5	342.4	352.0	357.7	72.4	70.1	54.8	45.8	33.1	18.9	9.6	5.7	0.85	0.1023	1.298
34	松炭	"	"	"	"	53.7	155.4	225.6	275.5	307.6	327.2	340.0	348.8	352.8	100.0	71.6	49.9	32.1	19.6	12.8	8.8	4.0	0.85	0.1027	1.295
34	松炭	"	"	"	"	64.7	200.3	287.9	337.0	363.3	375.9	378.2	378.4	377.2	135.6	88.6	50.3	26.3	12.6	2.3	1.0	-0.1	0.90	0.1061	1.355

(1) 炭化剤及実験条件 本実験に於ては、各種の炭に配するに促進剤 BaCO₃ を以てした炭化剤を使用し、各種の炭の炭化作用を比較せんとするものであつて、この場合の炭種及其分析並に BaCO₃ の配合割合等を示せば第6表

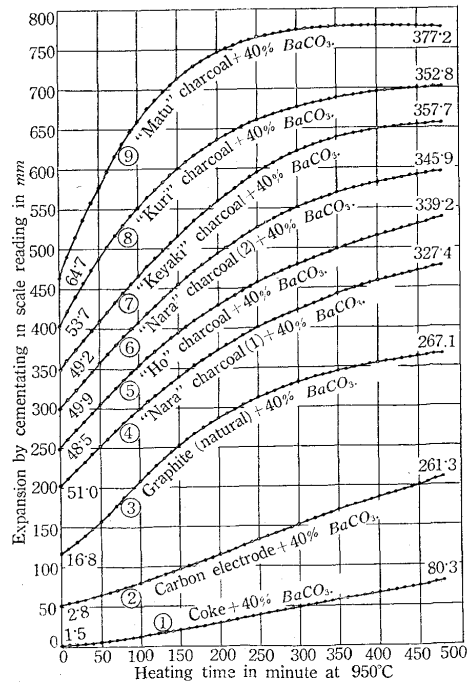
第 14 圖



の如くである。其他の実験条件は第1節の場合と同様である。

(2) 実験結果 この場合の実験結果は第7表並に第14, 15, 16 圖に集録せられてゐる。以上の表及曲線より見るに9種の炭種の中コークスは其炭化力最小であつて、第14圖、曲線1に於て冷却に際して著しく Ar₃ を現し

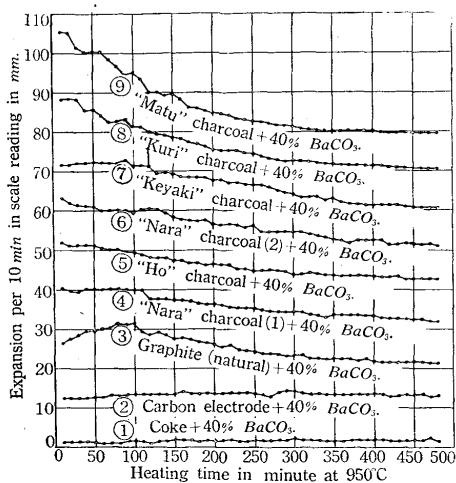
第 15 圖



てゐる。同圖の全膨脹の内容は第15圖及第16圖に表されてゐるが、第15圖、曲線1によるに、時間の経過と共に漸次に其膨脹量を増加するが、曲線の傾斜は小であつて8時間後に在ても極めて少い。又第16圖、曲線1に於て、

毎10分間の経過に伴て殆ど變化なく従て炭化速度は大略一定であることを特徴とする。而して其炭化後の試片の炭素含有量は0.264%であつて、其顯微鏡組織は寫眞第19に示されてゐ

第 16 圖



る如くである。次に電極炭素による試片の膨脹從て其滲炭力は前者に比して遙かに大で、第 14 圖、曲線 2 によるに其冷却曲線に於て微少の Ar₃ 點を現してゐる。更に第 15 及第 16

圖に就いて其膨脹の度及速度、從て滲炭の度及速度は前者に比して相當大であるが、其速度は時間の経過に從て大なる變化はない。其滲炭後の試片の炭素含有量は 0.535% であつて、顯微鏡組織は寫眞第 20 に示されてゐる。尚以上 2 種の滲炭剤の場合では第 15 圖に於けるが如く、時間の経過と共に上向の姿勢に在るが、これ他の場合と異なる點である。次に天然黒鉛では第 14 圖、曲線 3 に示される如く Ar₃ 點は全く現はれず、全膨脹量も亦前二者に比して著しい。これを第 15 圖、曲線 3 に就いて見るに、其形状は前二者に關するものと異り、最初約 2 時間までは其傾斜著しく急であつて、其後は漸次緩慢となる。更に第 16 圖によるに最初の膨脹、從て滲炭速度は小であつて略 1.5 時間で最大に達し、其後は漸次減少してゐる。而して滲炭後の試片の炭素含有量は 1.116% であつて、過共析組成に達してゐる。次に其他各種の木炭に到つては、種類によつて多少の差異はあるが滲炭力は概ね大であつて、其有様は第 14, 15, 16 圖、曲線 4, 5, 6, 7, 8 及 9 に示されてゐる。これ等の内、樺木炭は天然黒鉛と類似し、滲炭温度に到達後暫時に於て速度の上昇を示してゐるが、其他は最初

大で、漸次に減少し、栗木炭及松木炭に在てはこの有様が特に著しい。又檜木炭に就て曲線 4 は老樹製のもので、曲線 6 は若樹製のものに屬する。而して滲炭力は若樹製の場合の方が稍大なることが見られる。更に松木炭では滲炭力が最大であつて、時間の経過に伴て膨脹量は漸次に減少し 410 分目に於て遂に停止し、其後は次第に微少の收縮を現はすに到るものである。其他の木炭の滲炭力は孰れも大同小異である。今以上の代表として、朴木炭及松木炭による場合の顯微鏡組織を示せば寫眞第 21 及第 22 の如くである。

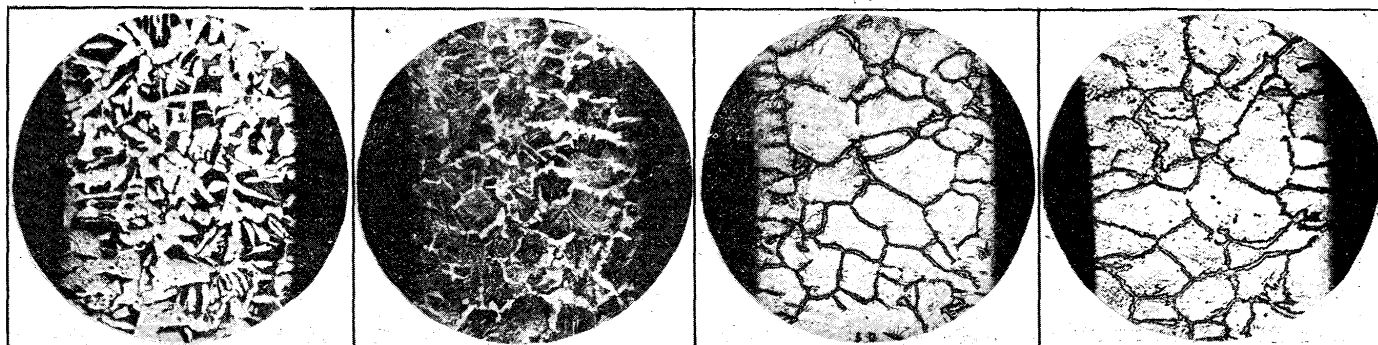
諸如上の各炭種によつて鐵の滲炭現象が大に異なる原因は種々あつて、其考察は困難であるが、其最も重大なのは各炭種の CO₂ に對する反應速度に差異があるに由るであらうと考へられる。今この關係を調査する爲第 17 圖の如き装置を使用し、各炭種を高度眞空に保持しつゝ 950°C に加熱し、これに CO₂ を通じ、一定時間後に装置中のガスを引き出し、殘留する CO₂ の%を檢し、以て其反應速度を求めた。本装置は曾て著者が他の實驗に使用したものであるが、この場合其一部を利用したものである。A は内徑 30mm のシリマナイト管であつて、全くガスを透過しない反應管である。これに一定大きさの粒子の炭種試料 1gr を磁製ポート C に入れて挿入する。B は直徑 29mm の釉藥附磁製丸棒で、冷部に於けるガス量をして可及的に極限せしめる目的を以て挿入せられる。D は A の開端に氣密に摺合はせられた硬質硝子製カップであつて、更にデコチンスキーセメントによつて充分氣密に連接せられる。L は壓力計附水冷式ガスビューレット²⁰⁾であつて、水銀を盛り 100 cc の容積を有し 0.2cc までの目盛を附し、擴大鏡によつて 0.01cc まで目測せられる。O はドレーシュミット型ガスピペットで、水銀上に 50% KOH 水溶液約 50cc を入れたものであつて、溶液の上端は活栓 17 直右の標線に在らし

寫眞第 19

寫眞第 20

寫眞第 21

寫眞第 22



A27. C=0.264% ×45

A28. C=0.535% ×45

A31. C=1.234% ×45

A34. C=1.355% ×45

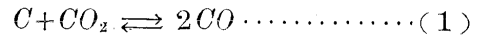
(寫眞第 19, 20: 硝酸蝕, 寫眞第 21, 22: アルカリ性ピクリン酸曹達腐蝕)

める。CO₂ 吸収用に供せられるのである。CO₂ はキップ装置によって大理石及鹽酸を以て製せられ、水及濃硫酸を入れた洗滌瓶を通じてガス溜 T に貯藏せられ W₁~W₄ の濃硫酸を入れた洗滌瓶及 P₂O₅ を滿した乾燥器 W₅ 活栓 11, 15, 16 を經て L 中に略 21cc だけ取入れられ(この間活栓 3 及 13 は閉塞せられて居る。且この部はガスの導入に先立て排氣せられてある) 然る後活栓 11, 15 を閉ぢ真空ポンプを運轉して反應室 A 中を排氣し、活栓 8 を閉ぢ k を上昇しつゝ活栓 15 を開き、豫め 950°C に保持せられて居る反應室中に L 中のガスを導入し L 中の水銀の高さが活栓 15 に到るに及んで止め、直ちに活栓 3 を閉ぢて反應を行はしめる。これによつて反應室中に導入せられたガスの容積は常に略一定であつて、又其壓力は空試験に於て略 1 氣壓である。茲に於て更に其右方の毛細管部の排氣を繼續し、活栓 13 を閉ぢて後の操作に備へる。この時反應前の CO₂ の純度は 97.21% であつた。次に反應時間は 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 分とし、反應終了後は活栓

3, 15, 16 を開き、水銀溜 k を下げ L 中にガス試料約 15cc を採取する。但反應時間が短い時はガス中の CO₂% は尙高い故に、豫め 12, 15, 16 を通じて L 中に約 10cc の空気を取り入れ、正確に其容積を測定し、これを壓力計 i 中に閉込めおき然る後 L に反應ガスを導入し、以てガス分析の便を圖た。

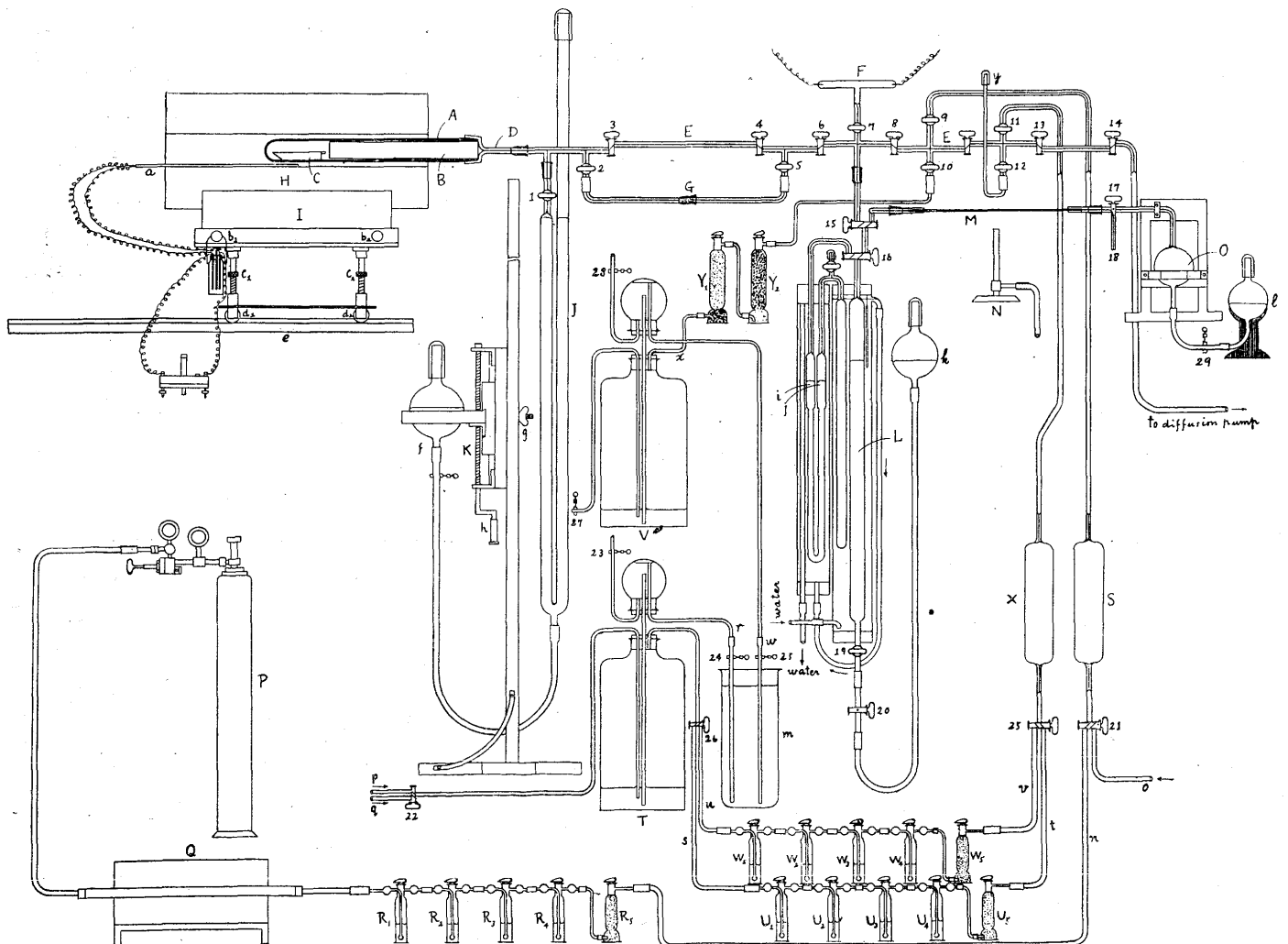
次にガス分析法は先づ L 中に採取せられた一定容のガス試料を L, 16, 15, M, 17 及 O 間を反覆往復せしめること數次 CO₂ を KOH 溶液中に吸収せしめ、其容積を求めるに在る。

倍赤熱炭中に CO₂ が導入せられるや、茲に式 (1) の反應



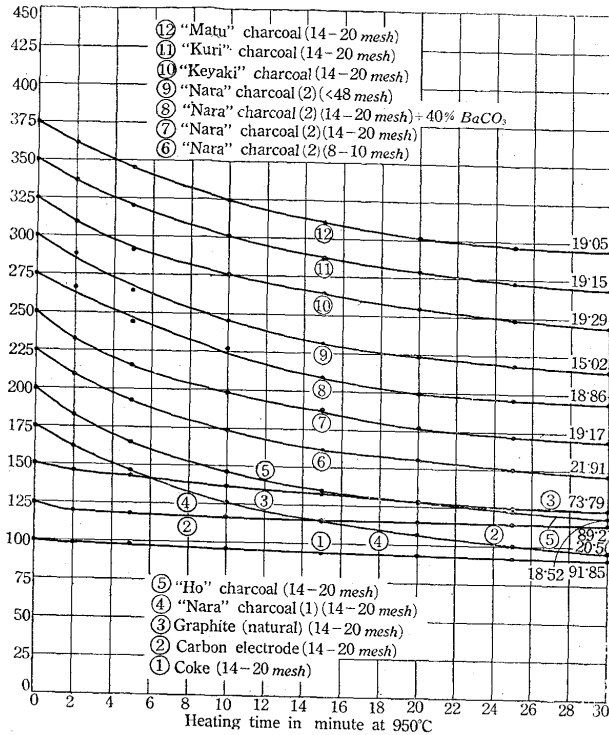
が起る。この場合充分なる時間を與へる時は遂に平衡状態に達すべきであつて、Boudourd の平衡曲線に従へば 950°C の平衡ガス組成は約 98% CO に到るべきである。而して本場合に於ては、主として反應初期の速度を検するを目的としたに由て、30 分を以て最大反應時間と爲し

第 17 圖



た故に、平衡状態を去ること固より速いのである。今各種炭のCO₂による950°Cの反應速度を一括すれば第18圖

第 18 圖



の如くである。圖に於て横軸は950°Cの加熱時間、縦軸は反應後のガス中のCO₂の濃度であつて、各曲線は縦軸に於て夫々25%分だけずらして畫かれてゐる。但圖中CO₂%は其純度97.21%を100%として表はしてある。

以上の各曲線を比較するに、コークスは時間の経過に従て反應速度の變化は極めて緩徐であつて、曲線は水平に近い。電極炭素では初期の速度は稍大であるが、時間の経過に伴て殆ど變化を示さない。天然黒鉛は總體的に速度は前2者に比して相當大であるが、其變化は左程急速ではな

い。これ等の3者は30分後のガス中のCO₂濃度は尙著しく大で、殊にコークス及電極炭素に於て然りである。而してこれ等による鐵の滲炭作用は大略この反應速度と平行してゐることが見られる。次に各種の木炭の場合を考察するに、反應速度に多少の差があるが特に著しくはない。而して孰れも其變化は最初相當急速であつて次第に減退してゐる。但前3者に比して速度は遙かに大である。今これ等による鐵の滲炭速度に於て大略最初大で、後漸次に減少するのはこの有様と一致するものである。唯樺木炭に於ては、最初却て滲炭速度が稍小であるのはこの反應速度の變化と一致しないところである。尙曲線8は樺木炭(2)に40重量%BaCO₃(孰れも14~20メッシュ)を混合したものに關する場合であつて、式(1)の反應速度に及ぼすBaCO₃の影響を検する爲め行つた實驗の結果であつて、これによる時は特にこれを促進するが如き點は發見し得ないのである。

これを要するに、以上の實驗結果によつて、各種炭素滲炭劑の滲炭力は大體に於て其CO₂に對する反應速度に從て變化することを見た。但し上述の實驗方法によつては、鐵と共存の下に於ける場合はこれを求め得ない故に、嚴密な意味に於て其結果を直ちに滲炭現象の説明に適用するは正當ではないが、本實驗結果によつて各種炭素滲炭劑のCO₂に對する反應速度が其滲炭力に至大の關係を有することを認め得るのである。

5. 滲炭劑の粒子の大きさと滲炭力

(1) 滲炭劑及實驗條件 この關係を調査する爲、樺木炭(2)に配するに40重量%BaCO₃を以てした滲炭劑を使用し、兩材料は常に同一粒子の大きさに採り8~10, 10~14, 14~20, 20~28, 28~35, 35~48, <48メッシュの7

第 8 表

滲炭劑番號	滲炭劑大の粒 (メッシュ)	各材料の100ccの重量(gr)		各材料の100grの容積(cc)		見掛比重		滲炭劑中の各材料の量											
		樺木炭(2)	BaCO ₃	樺木炭(2)	BaCO ₃	樺木炭(2)	BaCO ₃	重量%		重量(gr)		樺木炭(2) + BaCO ₃ (gr)		容積(cc)		樺木炭(2) + BaCO ₃ (cc)		容積%	
								樺木炭(2)	BaCO ₃	樺木炭(2)	BaCO ₃	樺木炭(2)	BaCO ₃	樺木炭(2)	BaCO ₃	樺木炭(2)	BaCO ₃	樺木炭(2)	BaCO ₃
1	8~10	36.12	106.22	276.82	94.15	0.36	1.06	60	40	7.66	5.11	12.77	21.28	4.83	26.11	81.50	18.50		
2	10~14	38.29	106.55	261.16	93.86	0.38	1.07	"	"	8.02	5.35	13.37	21.11	5.00	"	80.85	19.15		
3	14~20	40.00	106.78	250.00	93.65	0.40	1.07	"	"	8.36	5.57	13.93	20.90	5.21	"	80.05	19.95		
4	20~28	42.08	107.45	237.65	93.07	0.42	1.07	"	"	8.69	5.79	14.48	20.69	5.42	"	79.24	20.75		
5	28~35	45.58	104.58	219.38	95.62	0.46	1.06	"	"	9.32	6.21	15.53	20.26	5.85	"	77.59	22.41		
6	35~48	43.40	101.13	230.41	98.88	0.43	1.01	"	"	8.74	5.83	14.57	20.33	5.78	"	77.86	22.14		
7	<48	41.70	88.14	239.79	113.46	0.42	0.88	"	"	8.32	5.55	13.87	19.81	6.30	"	75.87	24.13		

階梯に就て實驗を行た。この場合の滲炭劑に關する事項は第8表に掲げられてゐる。滲炭溫度は 950°C であつて、其他の實驗條件は總て第1節の場合と同様である。

(2) 實驗結果 本實驗の結果は總括して第9表並に第19, 20, 21, 22圖に示されてゐる。今これによるに、膨脹に從て滲炭現象は滲炭劑の粒子の大きさによつて相當の差異がある。先づ第1に第19圖に就て見るに、加熱途上約 900°C より 950°C に在ては、粒子小なる程 Ac_3 點は不明瞭であつて、この間に於ける滲炭が著しいことが知れる。第2に滲炭溫度に8時間保持した場合の膨脹の内容に就て考察するに、第20圖に於て滲炭後の全膨脹は或範圍内で粒子小なる程其量が大で、20~28メッシュに到るまでは8時間に達するも試片は尙滲炭進行の姿勢に在るに反し、28~35メッシュ以下では初期の膨脹、從て滲炭が著しく、且或時間後に於ては其作用は遂に停止することが見られる。今 28~35メッシュ以下の滲炭劑の粒子の大きさと膨脹停止に到るに要する時間との關係を示せば次の如くである。

28~35	メッシュ	35~48	"	< 48	"
430	分	420	"	350	"

これを第20圖、曲線5, 6, 7に就て見るに、28~35メッシュでは390分で、35~48メッシュに在ては約320分で更に <48メッシュでは略140分で既に膨脹は停止の状態に達してゐるが如き感があるが、實は上掲停止に達するまでは尙毎10分間の膨脹量は約 0.1mm の増加を示すものであつて、且停止後は反對に約 0.1mm の收縮を現すのである。次に第21圖による時は如上の有様をよく見る

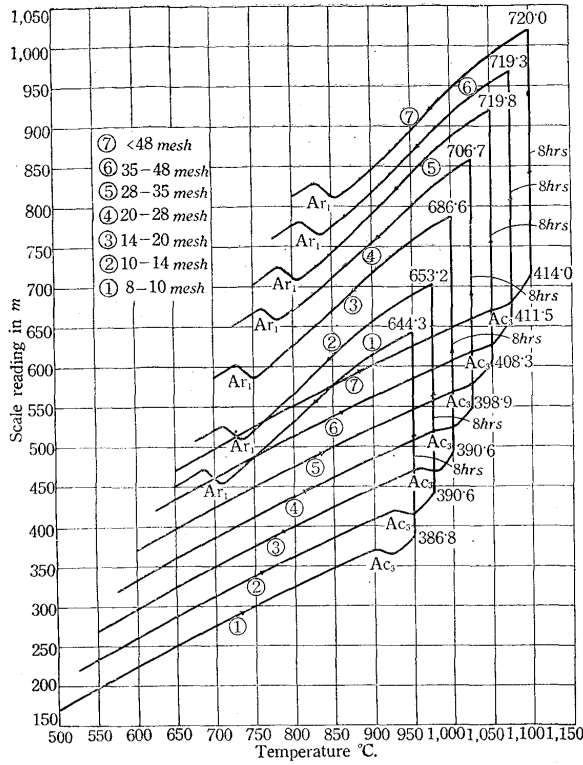
ことを得る。即ち初期の滲炭速度は滲炭劑の粒子が小なるに從て次第に大となり、時間の経過と共に減退する程度も亦増加し、28~35乃至 >48メッシュでは遂に停止に到る現象をよく表してゐる。更に第22圖、上圖は滲炭劑の粒子の大きさと 950°C に達した當初よりの時間と膨脹量との關係を表したものであるが、粒子が小なる程時間の経過に伴て膨脹量從て滲炭度が著しく増進し、特に <48メッシュでは1時間で既に14~20メッシュの場合の略5時間に匹敵してゐることを見るのであつて、且3時間に於て殆ど滲炭の飽和點に達するものである。更に第22圖、下圖は滲炭劑の粒子の大きさと毎1時間の總膨脹量との關係を示したものであつて、滲炭速度を一層擴大して表してゐる。曲線1は第1時間の膨脹量であるが、<48メッシュの場合には特に大で、それより漸次に減少し第4時間では殆ど零となる。

偕て以上説明した如く 28メッシュ以下の粒子の滲炭劑は其滲炭力大であるが、<48メッシュに於て特に著しい。惟ふに <48メッシュのものは其れ以下の粒子を總て集合したものである故極めて微小のもの、例へば 1,000メッシュの如きものをも混合してゐるべきであるによつて 48メッシュ以下の各種の階級の粒子の總合的影響を現はしたものであつて、48メッシュ以上のものに比して其膨脹量は遙かに大であるところよりこれを見る時は 48メッシュ以下或範圍内に於て粒子小なる程滲炭力は大である様に推測せられる。尙本木炭の粒子の大きさと、これに CO_2 を通じた時の反應速度との關係の例は第18圖に示されてゐる。同

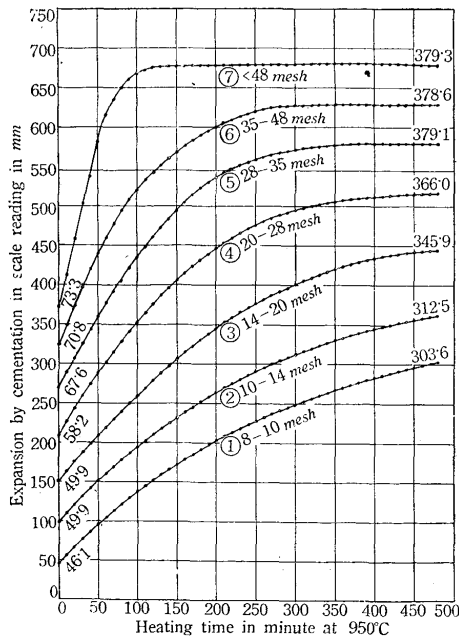
第 9 表

試片番 號(A)	滲炭劑の配合 (%)		滲炭劑の粒子 の大きさ (メッシュ)	試片の壁厚 (mm)	滲炭溫度 (°C)	全滲炭時間 (時)	滲炭溫度に於ける滲炭による膨脹量 (尺度の読み mm) 経過時間(時)								滲炭溫度に於ける滲炭による 各1時間の膨脹量 (尺度の読み mm)								滲炭の 長さの 試片加 (mm) 或は(%)	滲炭の 重量の 試片加 (gr)	滲炭の 炭素含有 量 (%)	
	櫛木炭(2)	BaCO ₃					0	1	2	3	4	5	6	7	8	第1時	第2時	第3時	第4時	第5時	第6時	第7時				第8時
35	60	40	8~10	0.75	950	8	46.1	103.8	153.1	192.2	233.5	248.5	269.6	288.7	303.6	58.3	49.5	39.1	31.7	26.0	21.1	19.1	14.9	0.80	0.0964	1.203
36	"	"	10~14	"	"	"	49.9	109.5	162.2	202.8	235.2	261.8	282.9	300.1	312.5	59.6	52.7	40.6	32.4	26.9	21.1	17.2	12.4	0.80	0.0993	1.234
31	"	"	14~20	"	"	"	49.0	119.7	179.7	232.0	271.5	302.1	323.4	337.8	345.9	69.8	61.0	52.4	39.5	29.6	21.3	13.4	8.1	0.85	0.1015	1.284
37	"	"	20~28	"	"	"	58.2	153.1	227.2	282.8	321.9	345.0	358.4	363.5	366.0	74.1	74.1	55.6	42.1	23.1	13.4	5.1	2.5	0.85	0.1030	1.305
38	"	"	28~35	"	"	"	67.6	177.6	261.7	323.3	356.4	371.6	377.3	379.4	379.1	85.1	85.1	61.6	33.1	15.1	5.7	2.1	0.3	0.90	0.1072	1.358
39	"	"	35~48	"	"	"	70.8	210.3	292.3	338.0	366.8	377.3	378.3	379.0	378.6	82.0	82.0	45.7	28.8	10.5	1.1	0.7	0.4	0.90	0.1050	1.360
40	"	"	<48	"	"	"	73.3	312.1	375.5	378.6	379.2	379.8	380.3	379.9	379.3	63.4	63.4	3.1	0.6	0.6	0.5	0.0	0.0	0.90	0.1066	1.352

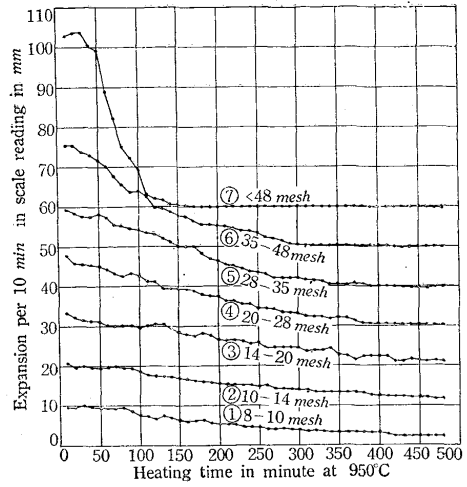
第 19 圖



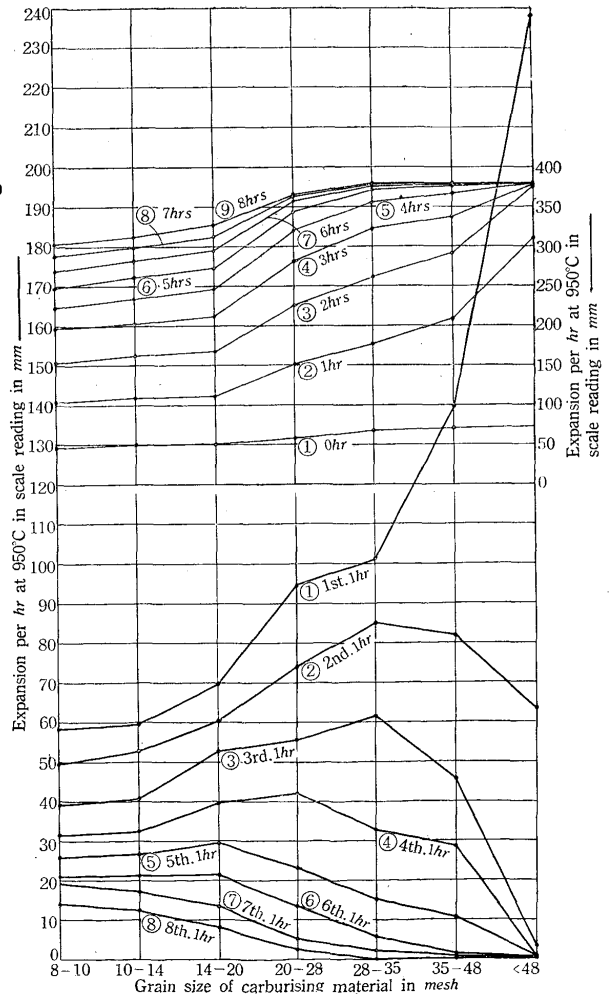
第 20 圖



第 21 圖



第 22 圖



圖に於て、

曲線 6 檜木炭(2) 8-10メッシュ 950°C に 30 分加熱後の残留 $CO_2 = 21.91\%$

曲線 9 檜木炭(2) <48メッシュ 950°C に 30 分加熱後の残留 $CO_2 = 15.02\%$

これによる時は、後者は前者に比して反応速度は相當に大であつて、滲炭速度も亦これに相當してゐる。如斯滲炭劑

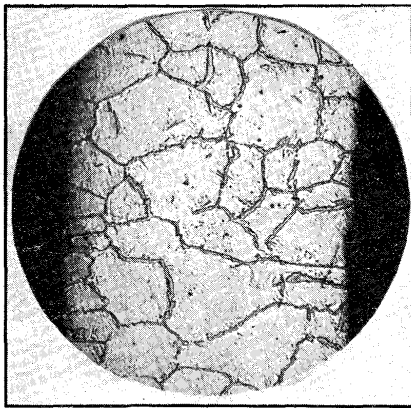
の粒子が小なるに従て滲炭力を増加するのは、粒子が小な程木炭と促進劑との接觸緊密で、促進劑の効果が增大すること及總表面積が大であつて、ガスの反應速度が大であること等に基因するものと思惟せられる。但茲に留意すべき一事がある。即ち 48メッシュ以下の微粉狀木炭及 $BaCO_3$ を混合するに當ては、一見充分均一に混和せられたが如く

第 10 表

試片 番號	滲炭劑の種類 (重量%)		滲炭 温度 (°C)	實 驗 條 件 (説明中 a, b, c, d 等附記したのは第 23 圖及第 24 圖中の實驗條件の變化した點に相當する)
	檜木炭 (1)	BaCO ₃		
A 41	100	0	950	常に真空ポンプにて排氣しつつ4時間加熱(第 23, 24 圖, 曲線 1)
A 42	60	40	"	同 上 (第 23, 24 圖, 曲線 2)
A 43	100	0	"	常に真空ポンプにて排氣しつつ4時間加熱(第 23, 24 圖, 曲線 3, a), 茲に於て活栓 L (第 1 圖) を閉ぢ, ポンプを停止し, 引續き同温度に保持(第 23, 24 圖, 曲線 3)
A 44	"	"	"	常に真空ポンプにて排氣しつつ2時間加熱(第 23, 24 圖, 曲線 4, a), 茲に於て活栓 L を閉ぢ, ポンプを中止し, 其のまゝ2時間加熱(b), 更に活栓 S (第 1 圖) を開いて 10 秒間空氣を流入し, これを閉ぢ, 其のまゝ1.5時間加熱(c), 更に L を開きポンプで排氣しつつ1時間加熱(d), 再度 L を閉ぢ, ポンプを止め, S を開き, 5 秒間空氣を流入し, これを閉ぢ, 其のまゝ1.5時間加熱(第 23, 24 圖, 曲線 4)
A 45	60	40	"	滲炭温度に到るまで常に真空ポンプにて排氣しつつ加熱, 茲に於て L を閉ぢ, ポンプを中止し, 2 時間加熱(a), 次で S を開き, 1 秒間空氣を流入し, これを閉ぢ, 2 時間加熱(b), 更に 5 秒間空氣を流通し, 1.5 時間加熱(c), 再度 L を開きポンプで排氣しつつ1時間加熱(d), 更に 5 秒間空氣を流入し引續き 1.5 時間加熱(第 23, 24 圖, 曲線 5).
A 46	"	"	"	豫め 120°C にて排氣しつつ3 時間加熱後室温に到るまで冷却し, 茲に於て N ₁ ~N, R, K を通じ乾燥した空氣を 1 氣壓に到るまで流入し, 活栓 R を閉ぢ, 其のまゝ 500°C まで上昇し, L 及 M (第 1 圖) を P ₁ ~P ₄ 即ち大氣中に通ずる様配列し, 滲炭温度に到らしめた後 L を閉ぢ, 其のまゝ加熱(第 23, 24 圖曲線 6).

思惟せられるが相當不均一を免れ得ないものであつて、この種の實驗に於ては固より、實際上に在ても滲炭結果の不均一を來し易いこと之れである。

寫眞第 23



A 36. アルカリ性ピクリン酸曹達 ×45 腐蝕 C=1.234%

更に實際工場に於ては、滲炭劑の粒子は其小なる場合の方が却て鐵の滲炭作用が弱小であるものと觀察する向があるが、著者の實驗結果に従へば正しくはないものである。次に寫眞

第 23 は 10~14 メッシュの滲炭劑による場合の滲炭後の試片の顯微鏡組織で、其炭素含有量は 1.234% であるが、粗大なる粒子の滲炭劑による場合に於ても相當の滲炭作用を發揮することを示してゐる。

6. 排氣状態の下に於ける滲炭作用並に滲炭作用に及ぼす空氣の影響 以上は孰れも單に滲炭劑中の水分及周圍の空氣を排除し、途上に於ても全くガスの出入及外氣の影響を遮斷した状況の下で實驗を施行したものであるが、若し加熱中常に排氣しつつ操作を行ひ、絶えず装置内のガスを圏外に置く時は如何なる結果を得べきや、換言すればガスの在存なしに或は固態炭素のみによつても滲炭の可能性はあるか否か、更に又途上装置内に空氣を導入する時は滲炭作用に如何なる影響があるかを檢する爲本實驗を施行したものである。

第 11 表

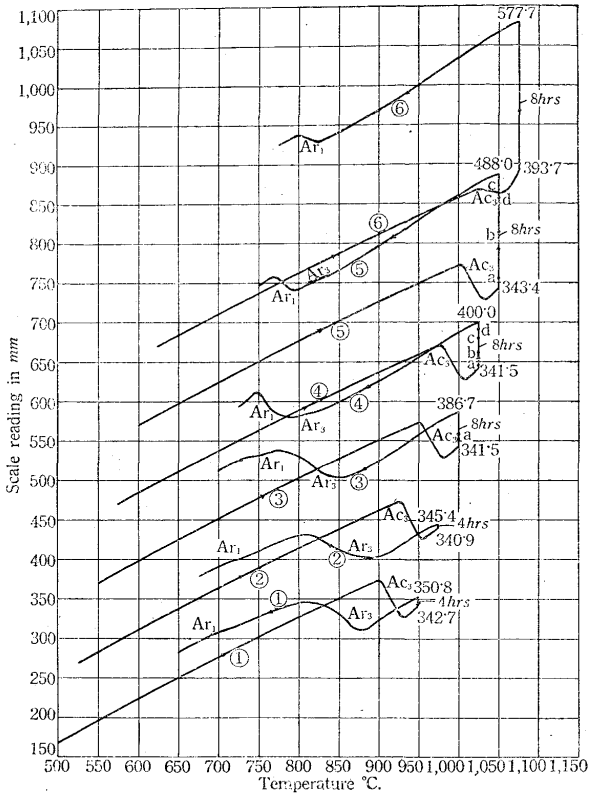
試片 番號 (A)	滲炭劑の配合		の 大 き の 粒 子 (メッシュ)	試片の 壁厚 (mm)	滲炭 温度 (°C)	全 滲炭 時間 (時)	滲炭温度に於ける滲炭による膨脹量 (尺度の読み mm) 經過時間(時)								滲炭温度に於ける滲炭による 各 1 時間の膨脹量 (尺度の読み mm)								滲炭後の 長さの 試片加 100 mm に對し (mm) 或は(%)	滲炭後の 重量の 試片加 1 cc に對し (gr)	滲炭後の 炭素含有 量 (%)	
	檜木炭 (1)	BaCO ₃					0	1	2	3	4	5	6	7	8	第 1 時	第 2 時	第 3 時	第 4 時	第 5 時	第 6 時	第 7 時				第 8 時
	41	100	0	14~20	0.75	950	4	0.3	3.2	5.7	7.2	8.0	—	—	—	—	2.9	2.5	1.5	0.8	—	—	—	—	0.05	0.0101
42	60	40	"	"	"	"	0.2	-0.4	1.4	3.5	4.8	—	—	—	—	0.6	1.8	2.1	1.2	—	—	—	—	0.05	0.0103	0.114
43	100	0	"	"	"	8	0.8	3.9	6.8	9.5	10.9	16.3	25.7	35.6	46.0	3.1	2.9	2.7	1.4	5.4	9.4	3.7	10.4	0.15	0.0215	0.235
44	"	"	"	"	"	"	0.5	2.7	4.4	10.2	19.9	23.7	52.8	40.8	59.3	2.2	1.7	5.6	9.9	3.8	29.1	-12.0	15.4	0.25	0.0328	0.364
45	60	40	"	"	"	"	2.4	9.8	14.4	35.3	72.9	104.5	127.6	115.7	147.3	7.4	4.8	19.9	37.2	31.6	23.1	-0.9	33.6	0.30	0.0411	0.447
46	"	"	"	"	"	"	6.3	110.4	142.4	166.8	181.9	198.2	212.0	224.9	237.0	57.0	32.0	24.4	14.9	15.5	14.4	13.3	11.8	0.70	0.0872	1.070

(1) 實驗條件 本場合の實驗狀件は一括して第 10 表に示されてゐる。

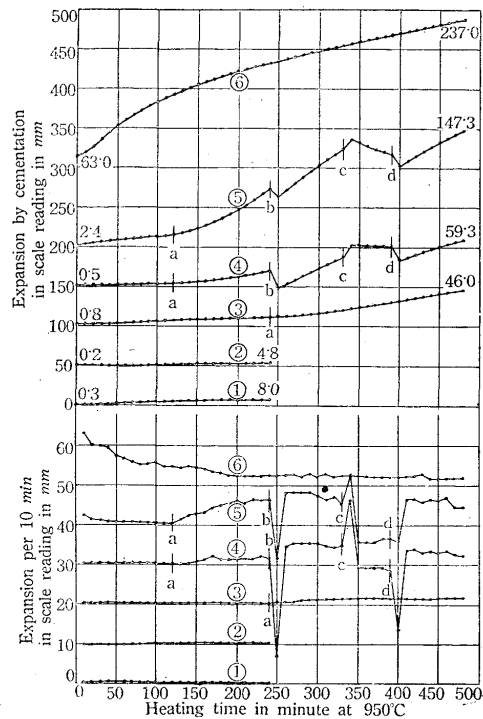
(2) 實驗結果 本實驗の結果は第 11 表並に第 23, 24 圖に集録せられてゐる。第 23 圖は特に縦軸に於て、各曲線は尺度の讀みで 100mm ずらして畫かれてゐる。今第

分析の結果は試片番號 A41 は 0.102%, A42 は 0.114% であつて、後者の顯微鏡組織は寫眞第 24 に掲げられてゐる。以上によつて思考するに、木炭のみより成る滲炭劑の場合、常に排氣しつゝ加熱する時は鐵の滲炭度は極めて微量であつて、固態炭素のみでは滲炭は起らず、必ずや裝

第 23 圖



第 24 圖



置内にガスが存在することを必要とし、炭素はこの際ガスの發生に必要な物質に外ならずと思惟することを得る。而して本場合に於て、微量の滲炭現象が現はれたのは發生ガスは絶えず真空ポンプを以て排除せられつゝあるが、發生に伴て極めて敏速に排除せられるものではなく、且一般に真空ポンプも亦眞の眞空を得べき高能率を有するものでない故にガスの微量は必ずや試片の周圍に底迷すべきことに基因するも

24 圖によつて見るに、曲線 1 及 2 は其膨脹量極めて僅少であつて 4 時間滲炭溫度に保持しても到底 10mm にも達しない。而して Ar₃ 點は極めて明瞭に現れるが Ar₁ 點は極めて不明瞭であつて、殆ど痕跡に過ぎない。これを第 24 圖、上及下圖、曲線 1 及 2 と對比するに、時間の経過と共に曲線は極めて徐々に上昇してゐる。従て滲炭後の試片の炭素含有量も亦著しく僅少であるべきである。而して

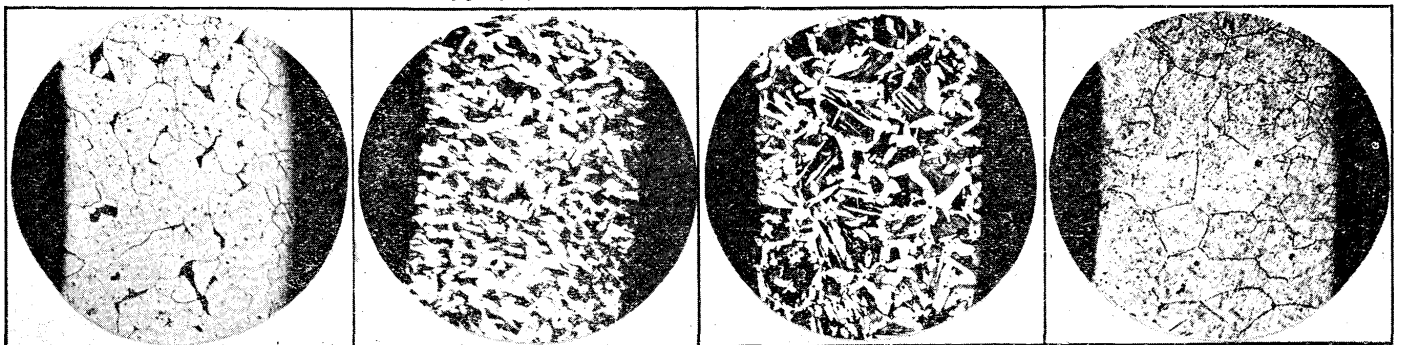
のと推察せられる。今これを試片番號 A5 と比較する時、滲炭效果に著しい差異のあることを知るのである。尙試片番號 A42 は木炭に配するに 40 重量% の BaCO₃ を以てした場合であるが、これを配しないもの即ち A41 と對照するに、滲炭效果に於て殆ど差異を認め難い。これによれば BaCO₃ の滲炭促進作用は全く滲炭ガスに依據するのであつて、ガスの排除せられた状態では其作用を發揮す

寫眞第 24

寫眞第 25

寫眞第 26

寫眞第 27



A42. C=0.114% ×45

A43. C=0.235% ×45

A44. C=0.346% ×45

A46. C=1.070% ×45

(寫眞第 24, 25, 26: 硝酸腐蝕, 寫眞第 27: アルカリ性ピクリン酸曹達腐蝕)

ることを得ないことを證明するものである。次に第 23 及 24 圖、曲線 3 は試片番號 A43 に對するものであつて、前者に就て見るに、滲炭溫度に 8 時間保持した時の試片の全膨脹量は前述の 2 つの場合に比して遙かに大であるが尙 Ar_3 點は著しく現はれ Ar_1 點は微弱である。又第 24 圖、上及下圖を見るに、最初の 4 時間排氣しつゝ加熱した間は、其膨脹量及速度は前二者と大同小異であるが、4 時間後真空ポンプを停止し、ガスの出入のない状態で加熱を繼續した時は、曲線は漸次に上昇を現はし、a 點を境界として明瞭に其有様を異にする。これによれば、a 點以後では漸次に滲炭度及速度は増進し、8 時間後の試片の滲炭量は相當の程度まで増加したことを推測することを得る。而して其分析結果は炭素含有量 0.235% であることを示し、其顯微鏡組織は寫眞第 25 に掲げられてゐる。この場合 a 點以後に於て滲炭速度を増加した理は、ガスの出入を停止した後は尙多少のガスを發生するが、以後排除せられないで逐次に蓄積し、以て滲炭に關與したことによるものと思はれる。次に第 23 圖、曲線 4 は試片番號 A44 に對する膨脹曲線であるが、其全膨脹量は前者よりも更に大であり、而して其 Ar_3 點は微弱となり、 Ar_1 點は明瞭となる。滲炭溫度に於ける膨脹の内容は第 24 圖、上及下圖、曲線 4 に示されてゐる。今 a 點まで即ち常に真空ポンプを以てガスを排除しつゝ加熱した間は其膨脹量は極めて微少であつて、次に活栓を閉ぢてガスの出入を停止した區間 a~b では稍大であつて、更に b 點では活栓 S (第 1 圖) を開いて 10 秒間空氣を通じたものであるが、此處に於て一時的に著しく膨脹量を下降してゐる。これ冷空氣の導入によつて、充分定溫に保持する様注意を拂たにも拘らず、一時的に相當に溫度の下降を來したことに基因するものと推測せられ、而して 20 分後には常態に復し、時間の経過と共に膨脹量、從て滲炭度は相當に増進してゐることを示してゐる。この間即ち c 點に到るまでは、其速度は時間の経過に從て殆ど變化はない。惟ふに空氣を導入する場合 O_2 は木炭と反應して CO を生じ、以て鐵の滲炭作用を増進する影響を與へるものと推測せられる。然れども空氣中の N_2 は其量多くして O_2 の 3 倍以上に及び、且 O_2 の稀薄作用を及ぼし鐵の滲炭に對し正的影響を與へない故に、空氣の効果は左程大ではない譯である。次に c 點は再度真空ポンプを運轉して排氣を開始した時であつて、曲線によつてこれを見るに、膨脹量は一時的に著しく上昇してゐる。これ空氣の排除の爲に一時的に溫度の上昇を來した結果によるに外なら

ないで、約 20 分經過後は其膨脹量は著しく低下し、殆ど滲炭度を増進せず却て減退の姿勢に在る。d は再度 5 秒間空氣を導入した點であつて、其後の膨脹、從て滲炭現象は b~c 間と略同様である。以上によつてこれを見るに空氣、從て酸素の導入は相當に鐵の滲炭作用を助長し、又ガスを排除する時は殆どこれを進行しないことを知るのである。この場合の滲炭後の試片の炭素含有量は 0.364% であつて、其顯微鏡組織は寫眞第 26 に掲げられてゐる。更に第 23 圖、曲線 5 は試片番號 A45 の膨脹曲線で 8 時間後の全膨脹量は前者に比して一層著しく増加し、其 Ar_3 點は極めて微少となつてゐる。今この膨脹の内容は第 24 圖、上下兩圖、曲線 5 に示されてゐる。本曲線に於ては、滲炭溫度に到るまでは室溫より引續いて反應室内を排氣した後 a 點に到るまでガスの出入のない状態に於て加熱せられたものであつて、其膨脹、從て滲炭度は漸次多少づゝ増進して居るが、其速度は時間の経過に伴て大なる變化を起さない。而して a は 1 秒間空氣を通じた點で、其まゝ b に到るのである。この間に在ては、膨脹量及其速度は時間の経過と共に漸次相當に増加するのが見られる。更に b 點は再度 5 秒間空氣を流入した點であつて、其曲線の形狀は前者と略同じい。但膨脹度は前者よりも急速に上昇するが其上昇速度の時間の経過に伴ふ變化は少い。而して滲炭度及其速度の變化も亦これに相當する。今前者に比して其變化の著しいのは 40% $BaCO_3$ の配合によつて酸素の影響が促進せられたことに因るものと考へられる。其後の實驗條件は前者と同様であるが、c~d 間の膨脹の減少は前者よりも著しい。而して滲炭後の試片の炭素含有量は 0.447% である。更に第 23 圖、曲線 6 は試片番號 A46 の膨脹曲線であるが、其實驗條件は第 10 表に掲げられてゐる。この場合は豫め滲炭劑中の水分を排除した後乾燥した空氣を導入し、滲炭溫度に於ては常にガス壓力を 1 氣壓に保持しつゝ加熱したものであるが、其全膨脹量は前者の場合よりも更に大であつて Ar_3 點は全く消滅してゐる。今其内容は第 24 圖、上及下圖、曲線 6 によつて見られる。而して其膨脹、從て滲炭度及速度は特に大であるとはいひ得ない。滲炭後の試片の炭素含有量は 1.070% で、其顯微鏡組織は寫眞第 27 に示されてゐる。この場合の滲炭度及速度はこれを豫め装置内の空氣及滲炭劑中の水分を排除した場合に比して遙かに小である (第 7, 8, 9 圖、曲線 5 参照)。之れこの場合ガス中に多量の窒素が含有せられ、其滲炭力が相當に減殺せられたことによるものと考へられる。

第 12 表

試片番 號 (A)	滲炭劑の配合		の 大 き の 粒 子 (μ)	試片の 壁 厚 (mm)	滲炭 温 度 ($^{\circ}C$)	全 滲 炭 時 間 (時)	滲炭温度に於ける滲炭による膨脹量 (尺度の読み mm) 經過時間(時)								滲炭温度に於ける滲炭による各1時間の膨脹量 (尺度の読み mm)								滲炭後の 長さの 試片加 100 mm に對し (mm)減 は(%)	滲炭後の 重量増 加片 1 cc に對し 對し gr	滲炭後の 炭素含 有量 %	
	櫛木炭 (2)	$BaCO_3$					0	1	2	3	4	5	6	7	8	第1時	第2時	第3時	第4時	第5時	第6時	第7時				第8時
	47	60	40	14~20	0.75	990	8	0.4	17.8	44.3	69.2	93.2	115.1	135.5	155.0	172.8	17.4	26.5	24.9	24.0	21.9	20.4	19.8	17.8	0.55	0.0753
48	"	"	"	"	925	"	42.4	25.5	143.1	184.2	222.3	255.0	280.5	304.1	321.7	52.7	47.6	40.7	37.8	31.7	26.5	23.9	17.6	0.75	0.0926	1.140
31	"	"	"	"	950	"	49.7	119.7	179.7	232.0	271.5	302.1	323.4	337.8	345.9	69.8	61.0	52.4	39.5	29.6	21.3	13.4	8.1	0.85	0.1015	1.284
49	"	"	"	"	975	"	55.2	165.1	259.8	317.9	337.4	345.6	350.0	352.9	354.9	109.7	94.7	58.1	19.5	8.2	4.4	2.9	2.0	0.95	0.1082	1.383
50	"	"	"	"	1,000	"	77.9	209.2	293.4	330.7	347.4	354.9	358.0	359.2	360.0	131.7	84.2	37.3	16.7	7.5	3.1	1.2	0.8	1.00	0.1142	1.468

尙茲に留意すべきは、上述の如く O_2 を導入する場合其後は滲炭箱中のガスの出入のない状態に於て加熱する時は O_2 は CO 濃度を上昇することとなり、滲炭効果を増進する結果となるべきであるが、若し滲炭箱の内部を充分大氣と遮断せずに外氣と交通するが如くして加熱する時は、其内の CO 濃度は低減すべきであるによつて、滲炭効果は減退することとなるべきである。

7. 滲炭温度と滲炭効果

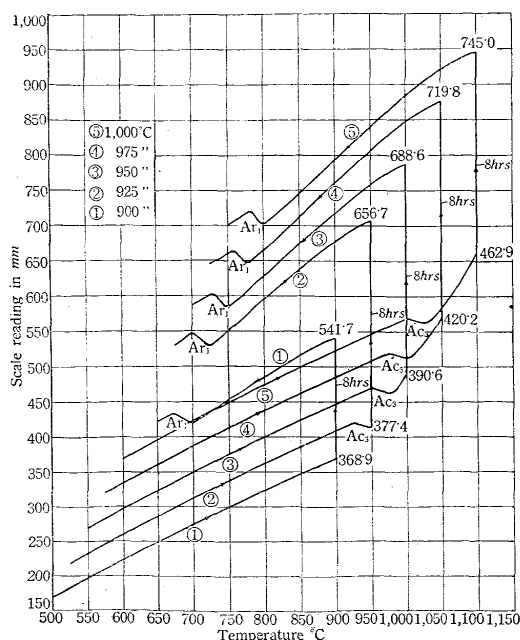
(1) 實驗條件 この關係を求める爲、著者は滲炭劑と

して櫛木炭(2)に配するに 40 重量% $BaCO_3$ を以てしたものを使用し、次の5種の滲炭温度に就いて試験を施行した。

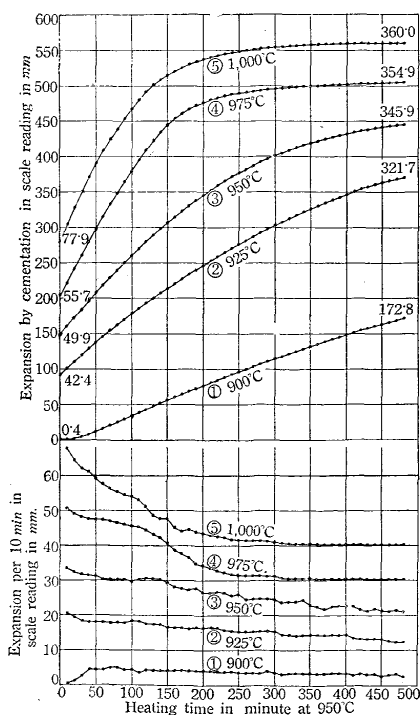
900 $^{\circ}C$, 925 $^{\circ}C$, 950 $^{\circ}C$, 975 $^{\circ}C$, 1,000 $^{\circ}C$

惟ふに本アームコ鐵の A_{c_3} 變態點は約 900 $^{\circ}C$ である故この温度以下では α -鐵にも關係があつて滲炭相に差異があり、其趣を異にしてゐるによつて別項に譲ることとし、茲には大略 γ -鐵に關する場合を掲げることとする。其他の條件は第1節の場合と同様である。

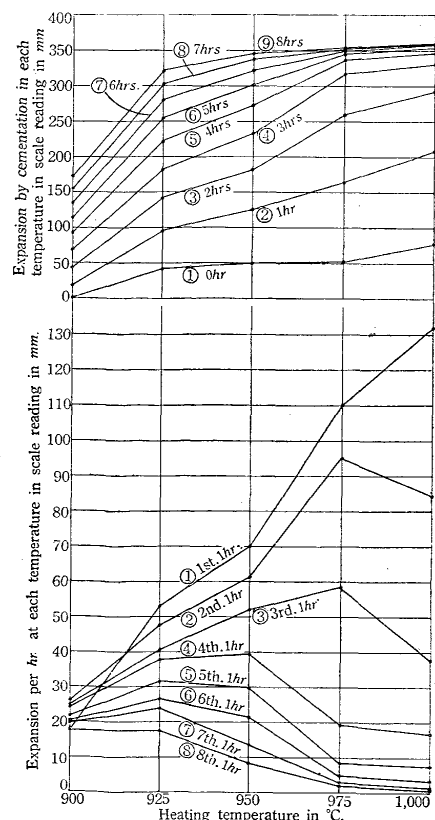
第 25 圖



第 26 圖



第 27 圖

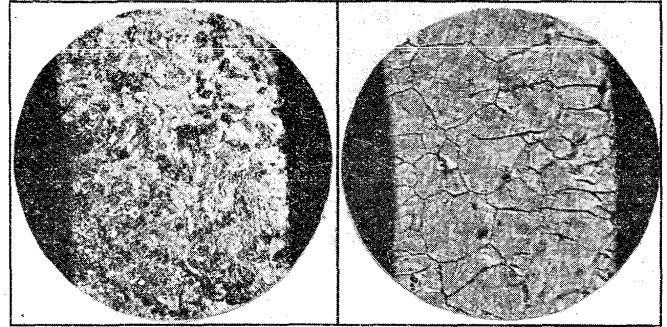


(2) 實驗結果 本實驗結果は第12表並に第25, 26, 27圖に掲げられてゐる。第25圖に於て、曲線1は900°Cの膨脹曲線であるが、これによれば、試片の Ac_3 變態は將に起らんとしつゝあるものであつて、其當初は尙 α -鐵を取扱ふこととなるのである。故にこれを第26圖、上下兩圖、曲線1と對比するに、其當初の膨脹量は極めて少い。然るに時間の経過に伴て其量は漸く増加する。これ滲炭温度に到達した初期に於ては、將に變態を起さんとする α -鐵を取扱ふによつて滲炭作用は極めて徐々であつて γ -鐵の界域に入て漸くこれを増進することを示すものである。而して其後は膨脹、從て滲炭の進行は殆ど一直線であり相當の速度を示してゐる。但時間の経過に伴ふ滲炭速度の變化は少い。今滲炭後の試片の炭素含有量は0.911%であつて、其顯微鏡組織は寫眞第28に示されてゐる。次に第25圖、曲線2は925°Cの場合の膨脹曲線であるが、漸く Ac_3 變態を完了したもので、前者に比して其滲炭度は相當に増進してゐることを表はし、滲炭後の試片の炭素含有量は1.140%である。寫眞第29は其顯微鏡組織で

ある。更に滲炭温度の上昇に伴て、初期の膨脹、從て滲炭度及其速度の増大は著しく、且時間の経過に伴ふこれ等の減衰の度が増加することは第26圖によつてよく見るこ

寫眞第28

寫眞第29



A47. 硝酸腐蝕 $C=0.911\%$ $\times 45$ A48. アルカリ性ピクリン酸曹達腐蝕 $C=1.140\%$ $\times 45$

とを得る。而して975, 1,000°Cに於ては、約3時間後に在て著しくこれを減少するが、滲炭後でも尙停止點に到達することはない。又第27圖によれば、各場合の滲炭現象の過程を一層擴大して觀察することを得るのである。

日本製鐵廣畑製鐵所第一熔鑪爐火入式狀況

(昭和14年10月15日火入)

緣起もよし大安の10月15日古式ゆかしくもカチンと一點、火燧石からパツと散つた一閃はやがて劫火の處女火となつて嚴かに第一熔鑪爐羽口から投入されるや命令一下送風と共に見る見る爐内に燃え上り永遠に消えざる不滅の火となつて世界一を誇り秋空高く聳え立つ1000t熔鑪爐の4本煙突から滾々たる黒煙を吐いてこゝに世紀の火入れは終り輝かしくも操業の巨歩を踏み出し、工業日本の重大部門を背負うて立たれたのだ、聳々たる送風の音、揺らぐ機械の轟音は今や高らかに製鐵日本の凱歌をあげつゝ時局下の製品擴充の重大使命へのスタートを切たのである。

2億1000萬圓の巨費と250萬人の人力、2年半の歳月を費して築きあげた黒鋼の殿堂にこの歴史を劃する晴れの火入れ式を迎へた廣畑製鐵所では此日全工場をあげて祝賀氣分に溢れ正門入口には色鮮やかな祝賀裝飾門、大國旗と日鐵社旗を交叉して朝野の名士を迎へる、10時過ぎから續々來賓が續き商工大臣代理横川政務次官、陸軍大臣代理中防參謀長加藤少將、海軍大臣代理神戸海軍監督長山田少將、鐵道大臣代理原政務次官、大藏大臣代理松隈管絃管財總務部長、第十師團長代理大場少將、大阪工廠長長谷川少將、坂兵庫縣知事をはじめ田中、清瀨兩代議士、進藤神日社長その他各方面の代表者約700名が參列、日鐵側からは中松社長、影山常務取締役、桑山所長以下が第一熔鑪爐鑄床の火入式場で時の至るを待つ。

熔鑪爐體は青笹で七五三繩をめぐられ正面爐前に祭壇を設けて肅然——喜びの幕は秋空高く熔鑪爐の頂きをかすめて炸裂した轟然たる火花によつてきつて落され、これに呼應して所内の汽關車、碇泊中の船も一齊に歡びの汽笛を吹く、午前10時30分齋主官幣中社垂水海神社寺井爲長官司以下神官の修祓、降神の儀が行はれ、祭主中松日鐵社長祭文を奏上、ついで永劫不滅の火として熔鑪爐に處女火が古式ゆかしく、齋主によつて燦火された。

寺井宮司やうやうしく爐前に安置された三寶上の燧石をカチンと一點火、パツと散た火花は付木に移されるとみるや、齋主は爐前の輔つきの木炭に點火、やがて燃え盛る炭火は神事嚴かなうち

にシヨベルに移され、中松社長は第三號の羽口にサツと投げ入れた。

一瞬式場寂として聲なく緊張と歡びに戦く、大熔鑪爐に火が這入たのだ、時を移さず通風口は全部開口され平川製鉄部長の送風合圖一下轟々たる唸りは忽ち300°Cの熱風を爐内に送り淨火は此處に燃えさかつた、永劫不滅の火はかくて燃え始めたのだ、天空に高い熔鑪爐を見上げて待つこと1分、2分——5分後にはまづ4本煙突のうち東北の1本から黒煙が出る、見る見る南も北も4本の煙突からは一様に黒煙を吹き上げる、かくて廣畑製鐵所と運命をともにする熔鑪爐の火は轟々と燃え續け横川商工大臣代理の發聲で萬歳を三唱11時30分輝く火入れ式を終たのである。

火入式に引續き午前11時40分コークス爐の北方式場で創業式が舉行された。

開式の辭に續いて國歌を合唱し皇居を遙拜の後皇軍の武運長久祈願並に戦役將士の英靈に黙禱を捧げ中松日鐵社長の式辭桑山所長の事業報告があり、商工、陸軍、大藏、海軍、鐵道各大臣の祝辭を各代理及び坂知事が朗讀し阿部首相以下の祝電披露があつて何れも輝かしい廣畑製鐵所の創業に心から祝意を表し正午式を終了。

八幡製鐵所プラス・バンドのマーチに祝福されつゝ祝宴が張られ最後に希望者の工場縦覧があつた。

あす初出銑、第一熔鑪爐の處女鐵15日午後輝く火入式を挙げ創業の巨歩を踏み出した日鐵廣畑製鐵所の第一熔鑪爐は今さかんに燃えつゝあり昇鑪塔は運轉を續けベルト・コンベアーはさかんに活躍してゐるが、この初出銑は17日早朝の豫定で爐前にしかれた銑出銑、熔滓樋が清められその第一の出銑が待ち設けられてゐる。

常盤花壇で披露の盛宴 輝く世紀の火入れ式を終た廣畑製鐵所は同日午後6時から阪神間の名士數十名を招き常盤花壇で披露宴を張た。

平生取締役會長の挨拶に對し來賓を代表して勝田神戸市長の祝辭あり宴に入たが盛會であつた。(神戸日報)