

滲炭平衡に就て

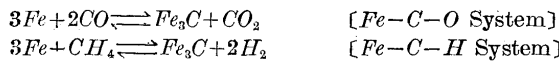
(日本鐵鋼協會第 21 回講演大會講演 昭和 14 年 4 月)

佐藤 知雄*
山中 直道*

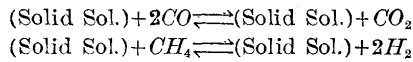
ON THE CARBURIZING EQUILIBRIUM

Tomo-o Sato and Naomiti Yamanaka.

SYNOPSIS:—The following equations of the carburizing equilibrium have been confirmed by many investigators.



Lately Mr. Madono presented the opinion in which he asserted the carburizing equation should be represented as follows:

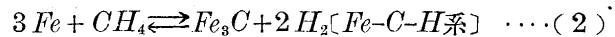
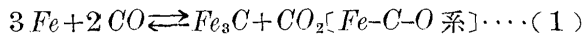


On account of the unstableness of Fe_3C , after iron or steel is saturated with carbon the equilibria coincide with $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ or $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$. He carried out experiments on carburizing of the electrolytic iron sheet for a long time at various temperatures with the solid carburizing mixture, and the result obtained was that C contents absorbed in the iron sheet coincided with the saturated concentration of graphite in austenite. He considered that this result proved the truth of his own theory.

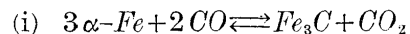
The authors also carried out carburizing experiments with the electrolytic iron wire, 0.5 mm thick, by pure CO gas, and found that at a temperature below A_1 point the formation of Fe_3C was surely recognized by means of magnetic and X-ray analyses, and at a temperature above A_1 point C was absorbed over the saturation value of that in austenite. In considering this fact, the authors supports the old theory of carburization. In the case of the pack carburizing, however, the carburizing action stops when $C\%$ reaches the saturation value at any temperature, but this fact does not suggest the carburizing equilibrium to be $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ in all cases.

I. 緒 言

鐵及鋼に対する滲炭平衡の基本式として、 $Fe-C-O$ 系に就ては R. Schenck,^{1,2,3)} 松原厚博士⁴⁾、高橋博士⁵⁾、Johansson & Von Seth⁶⁾、Becker⁷⁾、Bramley & Lord⁸⁾ 等、 $Fe-C-H$ 系に就ては R. Schenck^{1,2)}、Johansson & Von Seth,⁶⁾ Sykes⁹⁾、H. Schenck & H. Holtey¹⁰⁾、渡瀬博士¹¹⁾ 等に依り次式が確認されてゐる。



且つ實驗的にも上述の平衡關係は研究されてゐる。而して(1)式は更に次の 3 の場合に分けて考へられてゐる。



$Fe-Fe_3C$ の共析溫度以下に於て成立する平衡式で $\alpha-Fe$ に対する Fe_3C の溶解度は僅少であるから生成される Fe_3C は遊離の状態で存在する。

(ii) $3\alpha-Fe + 2CO \rightleftharpoons [Fe_3C] + CO_2$ [Fe_3C] は γ -固溶體を意味する。上式は鋼の A_1 變態溫度より純鐵の A_3 點迄の溫度區間に於て、鐵・炭素系狀態圖に於ける GOS 線上の一點と共軛相との間に成立する平衡關係を示したものである。

(iii) $3\gamma-Fe + 2CO \rightleftharpoons [Fe_3C] + CO_2$ 鐵・炭素系平衡狀態圖に於けるオーステナイト領域に於て成立する平衡關係である。 $\gamma-Fe$ と Fe_3C は互に固溶體を生成するから、 Fe_3C の飽和濃度に達する迄は成分數は 3、相數は 2 である。従て自由度は 3、即ち 3 變系であるから、壓力を一定にしても溫度 (T)、固相濃度 (x)、氣相濃度 (y) の中

* 東北帝國大學工學部金屬工學科

1) R. Schenck, Stahl u. Eisen, 46 (1926), 665

2) R. Schenck, Z. anorg. allg. Chem., 164 (1927) 145

3) R. Schenck, Z. anorg. allg. Chem., 167 (1927), 254, 315

4) 松原厚, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 97 (1922), 3

5) 高橋源助, 金屬の研究, 2 (1925), 781

6) Johansson & Von Seth, J. Iron & Steel Inst., 114 (1926), 295

7) Becker, J. Iron & Steel Inst., 121 (1930), 337

8) Bramley & Lord, J. Chem. Soc., B1. I (1932), 1641

9) Sykes, Trans. Amer. Soc. Steel Treat., 12 (1927), 737

10) H. Schenck & H. Holtey, Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse

11) 渡瀬武男, 日本化學會誌, 54(1933), 110

何れか2者を決定しなければ平衡は定まらない。 $f(T, p), x, y = 0$ に於て x 及び T を決定すれば $y = f_1(T, x, p)$ であるから平衡は定まる。又 y 及び T を決定すれば $x = f_2(T, y, p)$ に依て定まる。

$\gamma\text{-Fe}$ が Fe_3C にて飽和するに至れば Fe_3C が別相として現はれて来るから相の数は3となる。従て自由度は2となる。

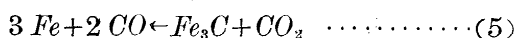
従て壓力一定のもとでは温度、氣相濃度何れか一つを決定すれば平衡は定まる。此の關係は $f(T, p, y) = 0$ に依て表はす事が出来る。

Fe-C-H 系滲炭平衡式(2)に就ても全く同様に考へる事が出来る。

然るに最近眞殿理學士^{12,13,14)}は Fe_3C が如何なる温度に於ても不安定であるから次の(3)式の關係が成立する。



一方に於て $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2 \dots\dots\dots (4)$ なる關係がある。従て(3)と(4)とを組合せると反應の方向は(4)式に依て定まるから、



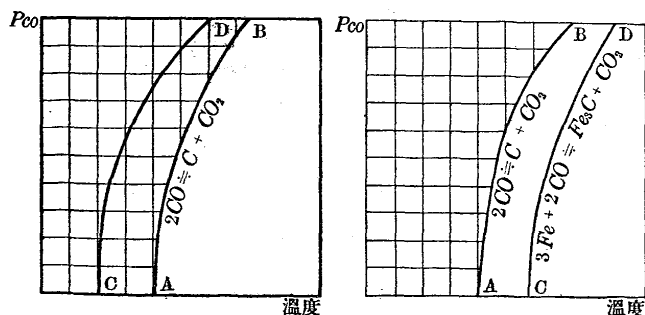
(5)式と(1)*式とを比較すれば反應方向が一致しない。従て滲炭反應式が(1)式であると言ふ從來の見解が誤謬である事を知る。従て正しい滲炭平衡式は(1)式とは別箇のものであつて、次に示す如き考察に依て導き出されると述べてゐる。

即ち壓力1氣壓の下に於ける Boudouard 反應平衡曲線を AB, 氣相對飽和固溶體の平衡曲線を CD とすると兩者の關係位置は次の3の場合が考へられる。

- (1) AB が CD の右方にある場合(第1圖)
- (2) AB が CD の左方にある場合(第2圖)

第1圖

第2圖



(3) AB, CD が全く一致する場合

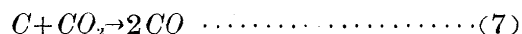
AB, CD が交叉する場合は三者の中に含まれる。

第1の場合は CD が AB より左方にあるから、CD 上に於て氣相は猶平衡に達し得ず AB に對して過剰にある CO は $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ なる分解をして黒鉛を析出し、其爲に固溶體と氣相との平衡が破れるから CD 上では平衡が成立し得ない。即ち第1の如き場合は成立しない。

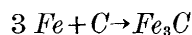
第2の場合は CD が AB より右方にあるから CD 上では黒鉛が存在出来ない。従て飽和固溶體と共存する他の固相は Fe_3C でなければならぬ。即ち CD は飽和固溶體及び Fe_3C が共存する平衡曲線を示す事となる。今完全な $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ なる平衡が成立してゐる系に鐵を入れたと考へると CD に對しては平衡が成立してゐないから、過剰の CO は固溶體中の鐵と化合して Fe_3C を析出する。



同時に CO の分壓が降るから

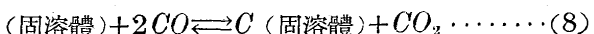


となつて黒鉛が消費される。最後に容器内に於て成立すべき平衡は飽和固溶體、 Fe_3C 及び氣相間に於てであつて黒鉛は消失してゐる筈である。(6)及び(7)式を組合せると

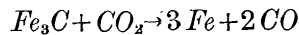


となる。此の事は(3)式と矛盾する。従て斯る結果を導き出した第2の場合の假定が間違てゐるのであつて實際には起り得ない事を意味する。

次に AB, CD が交叉する場合は第1, 第2の場合が誤て居る以上起り得ない。従て當然の歸結として飽和固溶體と氣相間の平衡曲線 CD は Boudouard 反應曲線 AB と一致すべきであり、未飽和固溶體と氣相間の平衡關係は從來の如く $3\text{Fe} + 2\text{CO} \rightleftharpoons [\text{Fe}_3\text{C}] + \text{CO}_2$ に依て表はすべきでなくて

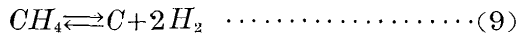


とすべきである。又黒鉛の溶解限度以上に存在する過剰炭素は



に依て脱炭され同時に遊離セメントイトが溶解して再び脱炭をうけ飽和濃度に至て平衡に達する。

又 Fe-C-H 系滲炭平衡に就ても同様に飽和値に達すれば



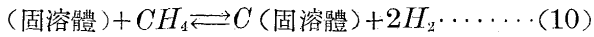
と完全に一致し、未飽和固溶體と氣相との滲炭平衡式は

¹²⁾ 眞殿統, 理化學研究所彙報 16(1937), 258

¹³⁾ 眞殿統, 鐵と鋼 24(1938), 432

¹⁴⁾ 眞殿統, 鐵と鋼 25(1939), 8

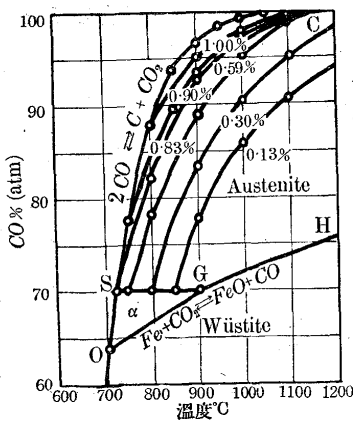
* 滲炭反應に就て論じてゐるから(1)式中の右方向の反應と比較しなければならぬ。



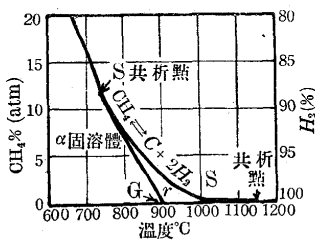
に依て表はすべきであると述べてゐる。

而して眞殿理學士は厚さ 0.2 mm 及び 0.5 mm の電解鐵板を煤, Na₂CO₃, BaCO₃ の適量混合物と共に A₁ 點以上及び A₁ 點以下の各溫度に於て長時間滲炭を行ひ, 飽和濃度に達すれば其以上如何に長時間加熱するも C% は増加しない結果を得た。且つ各溫度に於けるオーステナイトの炭素飽和濃度は從來の熱分析に依て得た値と大體一致を見たと報告してゐる。又過剩炭素を含む試料を滲炭劑で包み之を 850, 800, 750, 710°C の各溫度に加熱した結果明かに脱炭作用が行はれ而かも平衡状態に達した時の C% は各溫度に於ける黒鉛の飽和濃度と一致した。眞殿理學士は以上の實驗結果は氏の理論の正當である事を示すものであると述べ, 第 3 圖 [Fe-C-O 系], 第 4 圖 [Fe-C-H 系] に示す如き滲炭平衡曲線を構成した。

第 3 圖



第 4 圖



S 共析點, G ⇌ 變移點

著者等は從來滲炭平衡式として (1) 及 (2) 式が多くの研究者に依り確認されてゐる事, 及び眞殿氏の理論に依れば遊離セメントイトが生成されない筈であるが, A₁ 以下の溫度に於けるガス滲炭に依て Fe₃C の生成された事實^{5,11,15,16)}があり, 且つ氣相の關與する場合には準安定状態の Fe₃C が生成しても決して理論に相反するものではないといふ見地から從來の滲炭平衡式及び眞殿氏の其れを再検討する意味に於て本研究を行たのである。猶本研究に於

¹⁵⁾ Byrom, J. Iron & Steel Inst., 92 (1915), 107

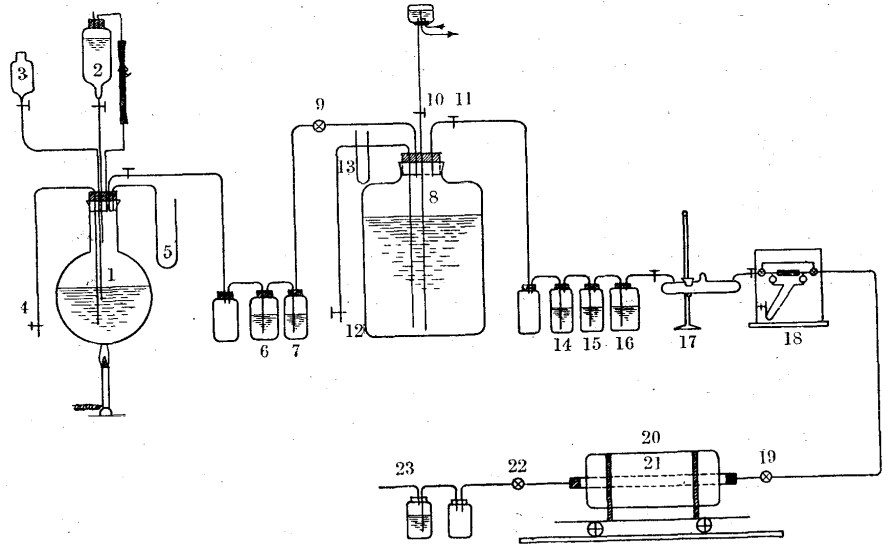
¹⁶⁾ Carpenter & Smith, J. Iron & Steel Inst., 98 (1925), 781

ては Fe-C-O 系滲炭平衡に就てのみ實驗を行ひ, Fe-C-H 系に就ては類推に依て考察する事にした。

II. 實驗裝置, 試料及び方法

(1) 純 CO ガスに依る滲炭實驗を行ふために第 5 圖に示す如き裝置を使用した。(1) 2l 丸底フラスコ, 濃硫酸

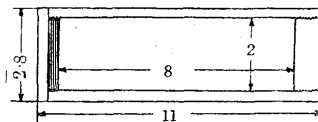
第 5 圖



用),

(2) 蟻酸用容器, (3) 濃硫酸補充用容器, (4) 廢液棄却用サイフォン, (5) 壓力計, (6) 1:1 苛性加里溶液 (酸) の蒸氣及び CO₂ 吸収用, (7) 濃硫酸 (乾燥用), (8) ガス溜 50l (水面上に厚さ 5 mm 程の流動パラフィンを浮べ水蒸氣の發生を防止した), (9) 三方コック, (10) (11) (12) 二方コック, (13) 壓力計, (14) (15) ピロガローアルカリ溶液 (O₂ 吸収用), (16) 濃硫酸 (乾燥用), (17) P₂O₅ (乾燥用), (18) ガス流量計, (19) コック, (20) エレマ電氣爐, (21) 反應管, (22) 三方コック, (23) 濃硫酸 (外氣の

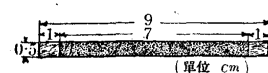
第 6 圖 (單位 cm)



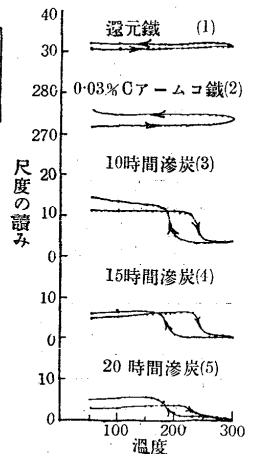
第 7 圖



第 8 圖



第 9 圖



浸入を防止するため)

(2) 木炭のみに依る滲炭を行ふ爲めに第6圖の如き滲炭函を用いた。滲炭剤としては松炭を 65 mesh 以下に碎き實驗直前に約 250°C に 50 分間加熱して水分を除去して用いた。

(3) 試料 A_2 以下の温度に於ける滲炭實驗には市販の還元鐵を充分清淨せる水素氣流中にて 600°C に 2 時間保持して、還元鐵に不純物として含有せる酸化鐵を還元して使用した。還元鐵を用いた理由は還元鐵の微細なる粉末が CO ガスに対する反應力の異なる事を利用して實驗時間を短縮するにある。

A_1 以上の温度に於ける滲炭實驗には直径 0.5mm 迄牽引せる電解鐵の針金を使用した。電解鐵に溶解せる水素は牽引及牽引のために焼鈍に依て除かれるものであるが、念のため真空中にて 950°C 迄加熱後徐冷する事に依て水素を完全に除いて其の影響を防止した。

固態滲炭法に使用せる試料も上と同じく直径 0.5mm の電解鐵の針金である。

(4) 實驗方法

(イ) ガス滲炭法 丸底フラスコ(1)に濃硫酸を入れて 90~100°C に豫熱し、蟻酸(2)を滴下すれば CO ガスが發生する。硫酸の濃度が稀薄になるに従て其の豫熱温度を漸次高める。一方に於て(3)より新しき濃硫酸を補充し、稀薄となった硫酸は廢液としてサイフォン(4)を利用して棄却し、一旦 CO 發生装置を密閉した後は絶対に空氣の浸入する事を防止した。斯くて發生する CO ガスを長時間装置全體に通じて完全に空氣と置換せる後ガス溜(8)に貯藏する。其れには豫めガス溜に水を満し、次にコック(11)を閉ぢ、コック(9)(12)を開いてサイフォンより水を出すと同時に CO ガスを導入する。

壓力計(5)(13)に依りて壓力を觀察して常に適當な壓力に保ておく。

ガスの貯藏が終れば、コック(19)(22)を閉ぢて反應室内に釉藥を塗た磁性ポートに試料を入れて爐の中央位置に装入する。試料とガスの接觸が出来る限り均一になるために、試料を直接磁性ポートに載せず電解鐵線にて第7圖に示す如き橋を作て其の上に乗せた。但し試料に還元鐵を使用せる際は已むを得ず直接磁性ポートに装入した。試料の装入が終ればコック(9)(22)を開いた後、コック(10)を開いて水をガス溜に導き常に一定の壓力の下でガスを反應

室内に通じて其の中の空氣を驅逐する。然る後爐の温度を可及的速かに所要温度迄上昇せしめ其温度一定時間保持する。猶ガスの流動速度は豫め目盛せるガス流量計に依て常に一定に保た。流動速度を加減するにはコック(10)に依り大體の調整を行ひ、微細な調整はコック(12)より流出せしめる水量を加減する事に依て行ふ事が出来た。反應後は速かに爐を右方に移動せしめて試料を急冷し、500°C (線狀試料を使用した場合)及び 150°C (還元鐵を使用せる場合)になった時コック(10)(11)(12)を閉ぢてガスの送込を止め更にコック(19)(22)を閉ぢてポートを反應室より取出した。加熱に要した時間、冷却に要した時間は夫々測定した。

試料の滲炭量は顯微鏡試験、重量變化並に炭素分析を其都度適當に併用して決定した。

還元鐵を使用せる場合は一定時間毎に取出して磁氣分析及び X 線分析を行た。磁氣分析試料は第8圖に示す如く、内径 5mm、長さ 9cm の硝子管に滲炭せる還元鐵を密に詰め、兩端に夫々 1cm の長さに精製石綿*を詰めて作成した。

(ロ) 固態滲炭法 第6圖に示した滲炭函に松炭を密に詰めて後試料を装入して蓋を固くねぢ込む。豫め爐を實驗温度に加熱しておき、前記の滲炭函を爐の中央に入れて所要温度になった後一定時間保持した。反應後は空中冷却を行ひ、冷却後試料をとり出してベンゼンにて附着せる炭素を良く落して秤量後檢鏡した。

猶熱電高温計は Bureau of Standards 製の温度檢定用 Al, Ag, NaCl, Cu の凝固點を測定する事に依て直接補正して使用した。

III. 實驗結果及び其の考察

(1) 純 CO ガスに依る滲炭

(イ) A_2 以下の温度に於ける滲炭 第9圖(1)の曲線は還元鐵粉を以て前記の如き試料を作り之に就て磁氣分析を行た結果であつて、 Fe_3C の磁氣變態である A_0 變化は全く現はれて居ない。次に同じ還元鐵粉を用ひ、4 l/hr の流動速度にて CO を通じ 700°C に種々なる時間滲炭せしめた試料に就て磁氣分析を行た結果第9圖(3-5)に示す如き結果を得た。以上の滲炭操作に於ては滲炭後冷却して 150°C になった時試料を爐外に取出した。而して滲炭

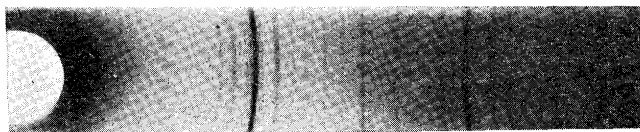
* HCl にて洗滌後 800°C で CO_2 氣流中に於て焼き完全に鐵分を除去せるものである。

溫度より 150°C に冷却するには約 30 分を要した。

以上の實驗結果より還元鐵に滲炭操作を施せば A₀ 變態の現れる事が明となった。然し α-Fe も多少 Fe₃C を固溶するから、700°C より常溫迄冷却する間に溶解度の變化に依て折出せる Fe₃C に依る A₀ 變態ではないかとの疑問が生じたので、0.03% C を有する直徑 5 mm、長さ 7 cm のアームコ鐵に就て磁氣分析を行た。其の結果は第 9 圖(2) に示す通りであつて、殆ど A₀ 變態を認める事が出来ない。従て還元鐵に滲炭を施した試料の A₀ 變態は明かに Fe₃C が其の溶解度以上に生成し、其れに依て現はれたものである事が知られる。以上の曲線が示す如く A₀ 變態量が同一溫度に於ける滲炭の時間に比例せず、寧ろ長時間のものに於て減少してゐるのは一度生成せる Fe₃C が 700°C に於ても容易に黒鉛化するために却て Fe₃C の量を減ずるためと考へられる。

尙第 9 圖(3) の試料に就て X 線分析を行て得た寫眞が第 10 圖で、之に依て黒鉛、Fe₃C 及び Fe の混合物

第 10 圖



であることを判別する事が出来る。

猶 A₁ 以下の溫度に於ける滲炭に依て Fe₃C の生成し得る事は、著者等以外に既に二三の研究者に依て確認されてゐる所である。

即ち、Byrom¹⁵⁾ は 1912 年 Ferro-Mn 製造用の熔鑛爐より出るガスを導く鐵管が 500°C を越えない溫度に數年間暴露された結果極めて脆弱となり且つ歪曲を起してゐるのを見出し、Stead 博士と共に其の理由を探究した。其の結果鐵管は第 1 表に掲げた分析表の示す如く殆ど完全に Fe₃C になつてゐる事を知た。

第 1 表

Fe	C	Mn	Si	S	N ₂	P	殘	計
89.600	7.60	0.25	痕跡	0.55	0.012	0.030	1.958	100.00

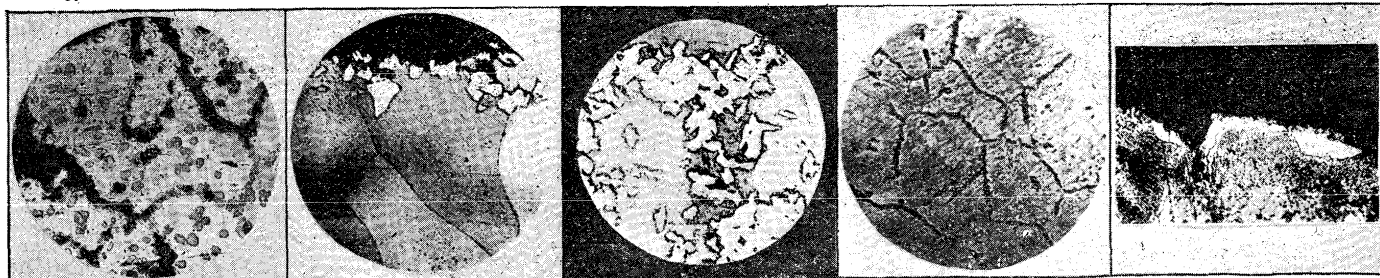
第 11 圖 ×150

第 12 圖 ×150

第 13 圖 ×150

第 14 圖 ×150

第 15 圖 ×400



寫眞を約 1/2 に縮寫せるもの

而して歪曲は滲炭作用に依て長さの方向に伸びたために起たものであると報告してゐる。

Carpenter & Smith¹⁶⁾ は 650°C に於て C 0.008, Mn 0.009, Si 0.014, S 痕跡, P 0.002, Fe 殘餘の組成を有する電解鐵板を純 CO ガスを以て長時間滲炭せる結果 Fe₃C の生成を認めた。彼等は此の反應生成物に對して x なる名稱を與へたが、今日の金相學を以てすれば明かに Fe₃C である事が知られる。第 11~14 圖に此れを示す。

第 11 圖は 650°C に 167 時間滲炭を行ひ、其間使用するガスは 6 l、反應後は CO ガス氣流中にて 2 時間冷却せる後反應室を密閉して室溫迄冷却せるもので、5% Nital 溶液で腐蝕したものである。x 化合物が地鐵の結晶粒境界及び其の内部にも存在してゐる。此の事實に依て Carpenter & Smith は CO ガスが鋼の内部に擴散して、其處に於て滲炭反應が起るものであると報告した。

第 12 圖は電解鐵板を反應室に入れて眞空に引き、溫度が 650°C に達した時徐々に CO ガスを導入して大氣壓より水銀柱數極位高い壓力にした。然る後時間の経過と共に壓力が漸次減少し始めたが、約 200 時間経過した時殆ど減少を見なくなつた。之は鐵とガスとの反應が此時停止したのであつて、ガスを排除して新しく CO ガスを導入した。斯くの如くして 2 回ガスを取替へて都合 690 時間實驗を繼續した後、ガスの存在の下で冷却した場合の顯微鏡組織である。試料は 1% Nital 溶液で腐蝕を行たものであつて、圖に於て白色の組織成分は Fe₃C である。猶本實驗では炭素の沈澱は起らなかつた。

第 13 圖は第 12 圖と同一試料の表面を廻轉式エメリ研磨機を石鹼水で濕しながら薄く研磨した後、1% Nital 溶液で腐蝕せるものである。本圖に於て不規則な形狀を有する白色の組織成分が x 即ち Fe₃C である。素地には地鐵の結晶粒境界が見受けられる。尙漸次表面を研磨すれば x の量は次第に減少して來る。又第 12 圖に示した試料

は前述せる如く實驗中炭素の沈澱が起らなかつたので、此の試料を真空中に於て 985°C に 18 時間加熱後徐冷し、ピクリン酸曹達で煮沸した組織が第 14 圖である。本圖に依て Carpenter & Smith が x と名付けた成分は明瞭に Fe_3C である事が知られる。

高橋博士⁴⁾は 800°C に於て α -Fe と CO 及び CO_2 よりなる氣相とが平衡にあるとき、同一組成のガス氣流中で徐冷せる際に試料の表面に Fe_3C の生成する事を認めた。此の Fe_3C は徐冷せるために A_1 以下の溫度に於て生成せるものである。

(ロ) A_1 點以上の溫度に於ける滲炭

(i) 800°C 直徑 0.5mm, 長さ 10cm の電解鐵線數 10 本を 800°C に於て合計 20 時間滲炭を行た。此際のガス流動速度は 4 l/hr の割合であつた。20 時間の滲炭中數回試料を取出して秤量し檢鏡した。即ち其場合は爐を除去して急冷し、約 10 分後 500°C となつた時試料を爐中より取出した。試料は爐中より取出す毎に位置を逆にして全長に亘て一様な滲炭結果を得る如く注意を拂た。

10 時間滲炭後重量變化より計算せる炭素量 0.99% C

17 時間 ,, ,, 1.23% C

20 時間 ,, ,, 1.28% C

10 時間及び 20 時間滲炭試料を夫々 5% Picral 溶液にて腐蝕して得た顯微鏡組織を第 15~17 圖に示す。第 15 圖は 10 時間滲炭試料の顯微鏡寫眞にして、周邊部に存在する不規則な形狀を有する白色の組織成分は Fe_3C である。其の Fe_3C の周圍に若干地鐵が凝集してゐるのが見受けられる。基質は少量の初析セメントイトを有する過共析組織である。

800°C に於ける Fe_3C の飽和濃度は著者の一人¹⁷⁾ の測定に依れば約 0.95% C, Körber & Olsen¹⁸⁾ が熱力學的

計算より求めた値は 1.03% C となつてゐる。重量變化より計算せる C% は 0.99% となつてゐるが、組織を見れば明に飽和量以上の炭素は Fe_3C として周邊に現れて居る。即ち基質は 800°C に於ける Fe_3C の飽和濃度迄滲炭され、而も氣相組成が同一溫度に於て飽和固溶體と平衡すべき CO 濃度以上であるために Fe_3C が別相として遊離して來たものである。

第 16 圖及び第 17 圖は 20 時間滲炭試料で、遊離セメントイトの量が漸次増加し而も内部にも現出して來るのが見える。基質は第 15 圖と同様に 800°C に於ける飽和固溶體と同一の組成を呈してゐる。類似の形狀を有する Fe_3C が内部の方にも多少存在するのは、CO ガスが鐵中に擴散して内部に於て(1)式の反應が起り得る事を示すものであつて、表面に於てのみ(1)式の反應が起り、斯くて生ぜる Fe_3C が内部へ擴散して行くと考へる從來の見解のみに依ては説明出來ない現象である。勿論表面に於ける反應が主として起るのであつて、ガスの擴散に依て起る反應は極めて少いものと思はれる。

尙本實驗に於ては前記の如く重量増加の割合が時間の経過と共に漸次緩慢となつてゐるが、此れは試料の表面に遊離セメントイトの層が生成されるに從て反應すべき鐵量が少くなる結果であると考へられる。

第 18 圖は 20 時間の滲炭試料をピクリン酸曹達にて煮沸せるもので、前記の白色組織成分は黒褐色に着色されて此が Fe_3C である事を明瞭にしてゐる。

(ii) 950°C 長さ 10cm, 直徑 0.5mm の電解鐵線を用ひて炭素分析を行ふために最初多量の試料をとつて滲炭實驗を行た。加熱に要した時間は 20~30 分、500°C 迄冷却するに要した時間は 25 分程度である。流動速度は 4 l/hr に保持した。

第 16 圖 ×400

第 17 圖 ×450

第 18 圖 ×400



¹⁷⁾ 佐藤知雄, 機械學會誌 31, (1928), 915

¹⁸⁾ Körber & Olsen, Arch. Eisenhüttenwes., 5 (1932) 559

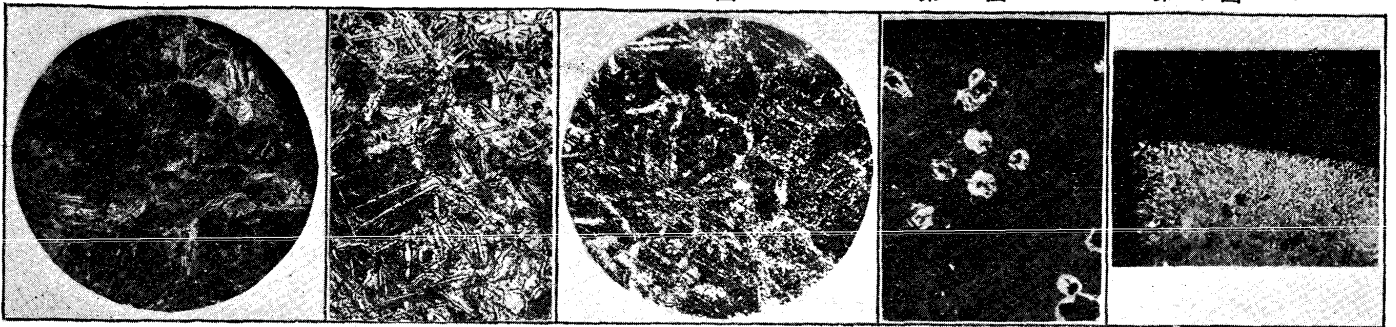
第 19 圖 ×400

第 20 圖 ×400

第 21 圖 ×400

第 22 圖 ×100

第 23 圖 ×100



寫眞は % に縮寫せるもの

10 時間滲炭後の炭素量	1.23% C
20 時間 ,,	1.52% C
31 時間 ,,	2.08% C
56 時間 ,,	3.01% C

31 時間及 56 時間滲炭後の炭素量は顯微鏡組織より見ると稍高過ぎるが、試料の表面に炭素が沈澱せるため、分析操作前に研磨紙にて充分除去したが未だ幾分炭素が附着して居たためであらう。第 19~21 圖に夫々の顯微鏡組織を示す。

950°C のオーステナイトに於ける Fe_3C の飽和濃度は著者の一人¹⁷⁾ の測定に依れば約 1.26% C, Körber & Olsen¹⁸⁾ は 1.36% C と出してゐる。何れの値をとるも明かに Fe_3C の飽和濃度以上に Fe_3C の生成せる事が知られる。然しながら、800°C に於ける滲炭の場合の如く試料の表面に Fe_3C の層を認める事が出来なかつた。 Fe_3C の網目は著しく大となり、第 21 圖に於ては内部に不規則な形状を有する Fe_3C が見受けられる。此等の結果より見るに、950°C に於ては Fe_3C の擴散速度が可なり大であるために、速かに内外均一となり従て表面に Fe_3C の層が見受けられないのであらう。又 100 時間滲炭せる結果は全部 Fe_3C とならず黒鉛化を始めた。此れは高炭素鋼乃至は白鑄鐵に見る如く長時間の加熱に依て Fe_3C が黒鉛化し、一度黒鉛核を生ずれば残部の Fe_3C は容易に黒鉛化するためである。而して一旦黒鉛化せるものは後述する如く再び滲炭される事なく單に試料の表面に炭素が沈澱するのみである。

黒鉛化せる $Fe\cdot C$ 合金に對するガスの作用を検するため定性的ではあるが可鍛鑄鐵を 950°C に 45 時間純 CO ガス氣流中にて加熱せる結果、黒鉛が地鐵に溶解せるのみで何等滲炭の形跡なく表面に多量の炭素を沈澱せるのみであつた。

第 22 圖に此れを示す。即ち、黒鉛化せる $Fe\cdot C$ 合金

は $Fe-C$ 系二重平衡狀態圖に於ける安定平衡狀態圖に依て律せらるべきもので安定な状態にあるものと言へる。かかる状態にある $Fe\cdot C$ 合金とガスとの平衡關係は眞殿氏の主張する(4)式と合致するものである。従て純 CO ガス氣流中で加熱しても炭素の沈澱が起るのみである。眞殿氏は純 CO ガスに依る滲炭は殆ど起らないと述べてゐるが全く事實に反する事である。即ち $2CO \rightarrow C + CO_2$ の解離速度は急速に進行するものではない。従てガスに或程度の速度を與へれば、試片に達する迄に分解する事は殆ど見受けられない。

以上の實驗に依り氣相中の $CO\%$ が各温度に於て Fe_3C にて飽和せる固溶體と平衡すべき $CO\%$ 以上であるときは遊離セメントイトが生成し得る事實を確めた。

(2) 松炭のみに依る滲炭 眞殿氏に依て滲炭促進劑を使用せる場合に就ての滲炭作用が行はれたので、著者等は松炭のみにて滲炭實驗を行ひ木炭の滲炭能力即ち CO ガスの發生能力を試験した。

(イ) 700°C にて 6 時間滲炭せるも組織は依然としてフェライトであつた。

(ロ) 750°C に 8 時間滲炭せるも、(イ)と全く同様の結果となつた。

(ハ) 800°C に合計 6 時間の滲炭を行た。最初の 2 時間では一樣な組織とならず表面附近のみ 0.3% C の組織となつた。4 時間及 6 時間にては均一な組織となり 0.4% C であつた。

(ニ) 850°C で合計 8 時間滲炭した。而して 2 時間毎に秤量し且つ檢鏡したるに常に均一な組織を呈し、重量變化より計算せる炭素量と檢鏡に依る其れとが大體一致した。8 時間目は重量の變化なく、従て平衡に達したものと考へて良い。其場合炭素量は 0.59% であつた。

(ホ) 900°C で 8 時間滲炭せる場合は(ニ)と同様に言ひ得る。炭素量は 0.58% であつた。

(へ) 950°C で 10 時間滲炭せる場合 10 時間目は重量の變化がなかつた。炭素量は 1.2% であった。

850°C 以上の温度では滲炭量は促進剤を使用せる場合に比して少量であるが何れも均一な組織となる點から見ると、木炭のみでは完全に (4) 式の平衡が成立せず CO/CO_2 が (4) 式の其れに比して小さい事が知られる。

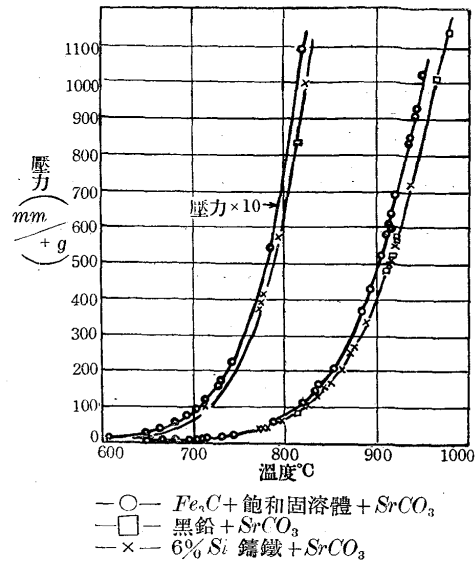
IV. 滲炭平衡の再検討

(1) 滲炭反應の機構に就て 上述せし如く、著者等は既に他の研究者に依て示された如く適当な條件の下に於ては Fe_3C が別相として生成し得る事を確認し得た。而して別相として Fe_3C が遊離する以上、眞殿氏の主張する處の (4) 式で表はされる平衡以外の反應が生起してある事を示すものであつて、其れは從來多くの研究者に依て認められた (1)* 式でなければならぬ。然るに Fe_3C は總ての温度に於て不安定な化合物であつて常に分解せんとする傾向を有するが故に、 $Fe-C$ 系二重平衡状態圖に於て $Fe-Fe_3C$ 系平衡を準安定平衡と考へると同様に (1) 式は準安定平衡式であると言はなくてはならぬ。而して一旦生ぜる Fe_3C が分解して安定な状態になつた $Fe \cdot C$ 合金と氣相との平衡は眞殿氏の主張する如き (4) 式で示されるものであり、本式で示される安定平衡式に依れば或る温度に於て基質が黒鉛の飽和濃度に達しておれば、例へ純 CO ガスを用ひても其れ以上滲炭作用は起らない筈である。従て基質が黒鉛にて飽和せる可鍛鑄鐵を純 CO ガス中で加熱するも單に試料の表面に炭素が沈澱するのみで滲炭作用の起らない事は此の見解の正當である事を示すものである。而して或る温度に於て氣相の CO/CO_2 が (4) 式で示される CO/CO_2 より少である時は脱炭作用は起る。

第 23 圖は可鍛鑄鐵を松炭で包んで 950°C に 2 時間加熱せるもので、表面の基質は亞共析組織を呈し、内部の方の基質はパーライト組織で燒鈍炭素の周圍にフェライトが見受けられる。而して時間の加熱に依て重量が減少したのであるから、表面の亞共析組織は滲炭作用に依たものではなく脱炭作用が起つた事を示すものである。長時間加熱すれば脱炭作用が進行すると同時に、燒鈍炭素が漸次オーステナイトに溶解して、最後に燒鈍炭素が消滅して CO/CO_2 と平衡する組成迄脱炭されて平衡状態に達する筈である。

* (1) 式を $3Fe + C \rightleftharpoons Fe_3C$ 及び $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ の 2 つの平衡の組合せたものとして考へる研究者も居るが、 $3Fe + C \rightleftharpoons Fe_3C$ なる平衡は理論上誤りである。

第 24 圖



更に著者等の見解は Becker⁷⁾ の實驗に依て確める事が出来る。即ち、Becker は各温度に於て黒鉛、 Fe_3C + 飽和固溶體、3% C · 6% Si 合金* と夫々平衡すべき氣相の全壓を測定した。其の結果

第 24 圖に示す如き結果を得た。圖に記入せる $SrCO_3$ は其の解離壓を利用して CO 及び CO_2 の濃度を計算するために用ひたものである。其の結果に依れば $Fe \cdot Si$ 合金は低温度に於ては Fe_3C + 飽和固溶體に對する平衡壓と一致せるも 800°C に 1 時間保持せる時は、平衡壓は黒鉛に對する其れ迄減少した。此の事は試料が黒鉛化せる事を示すものである。黒鉛化せる後の平衡壓は黒鉛の其れと全く同様に變化した。圖に示せる $Fe \cdot Si$ 合金の平衡壓は黒鉛化せる試料に就ての値である。此の結果は著者等の見解の正しい事を示すものである。

以上の考察に依り次の如く結論する事が出来る。

$Fe-C$ 系平衡状態圖に於て二重平衡状態圖を考へると同様に、飽和固溶體と氣相間の化學平衡に於ても復平衡と稱すべきものを考へなければならぬ。其の一つは安定平衡であつて (4) 式で示されるものであり、他は準安定平衡で (1) 式で示されるものである。即ち黒鉛化せる鋼の如き安定状態にあるものに對する化學平衡は (4) 式に依て表はされるものである。但し、固態滲炭法に於ては氣相の組成は常に (4) 式の其れに完全に一致する。従て固態滲炭法に依れば黒鉛の飽和濃度迄滲炭されるに過ぎない。然しながら此の事より直ちに眞殿氏の如く滲炭平衡曲線が (4) 式で示されると結論するのは誤である。

以上の如く考へる事に依て、眞殿氏が滲炭平衡を論ずるに當て完全な安定平衡のみを取扱ひ、其れを以て總ての滲炭現象を説明せんとした事は明かに誤謬である事を知る。而して、眞殿氏の理論の有力な根據となつた媒、 Na_2

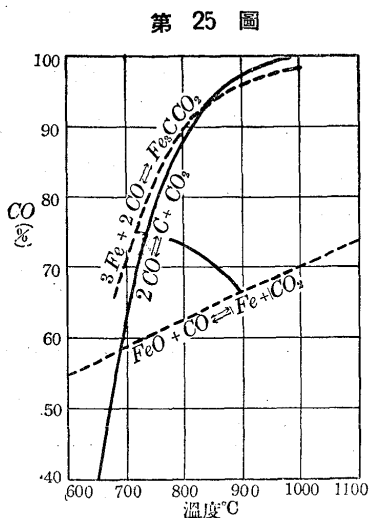
* Chill Cast せるものにして黒鉛の發生なきもの

CO₂、及び BaCO₃ の適量混合物に依て黒鉛の溶解限度迄滲炭及び脱炭された事實は次に述ぶる正しき平衡曲線より見れば固態滲炭法に於ては當然起るべき現象であつて決して眞殿氏の理論の確證を與へるものではない。

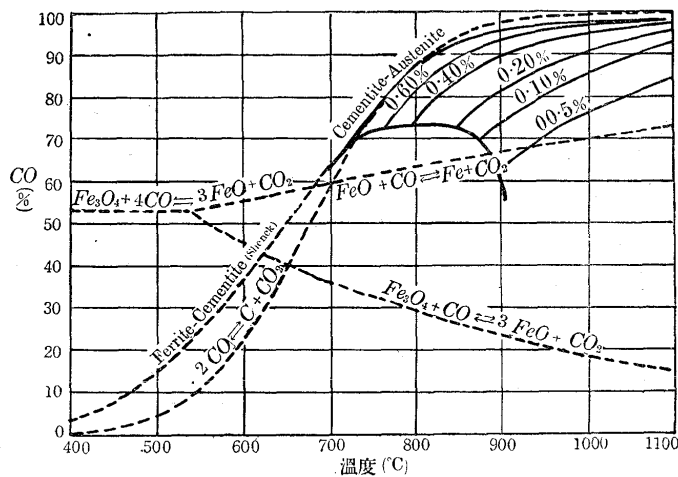
(2) 正しき平衡曲線に就て 扱て從來滲炭及び脱炭現象を論ずる際に屢々高橋博士〔第25圖〕、並びに Johanson & Von Seth〔第26圖〕の平衡曲線が引用された。

る。然るに眞殿氏の固態滲炭劑に依る實驗に於て如何なる溫度に於ても黒鉛の溶解限度迄滲炭及び脱炭されて平衡に達した事實は、第25圖及び第26圖及び松原博士⁴⁾が靜止法に依りて決定せる第27圖及び岩瀬博士¹⁹⁾が松原博士の結果に相律を應用して補正せる第28圖の平衡曲線が何れも其の傾向に於て矛盾する事を示すものであつて、正しき平衡曲線は次の如く考察する事に依り誘導されなければならぬ。即ち(1)及び(4)式は何れもCOの解離平衡と考へる事が出来るが、(1)式に於ては反應に關與する所謂 Bodenkörper が(4)式のC(黒鉛)と異なるから、當然兩反應に於けるCO及びCO₂の分壓は異ならなければならぬ。故に(1)及び(4)式のCO及びCO₂の分壓を夫々

ならぬ。即ち(1)及び(4)式は何れもCOの解離平衡と考へる事が出来るが、(1)式に於ては反應に關與する所謂 Bodenkörper が(4)式のC(黒鉛)と異なるから、當然兩反應に於けるCO及びCO₂の分壓は異ならなければならぬ。故に(1)及び(4)式のCO及びCO₂の分壓を夫々



第 25 圖



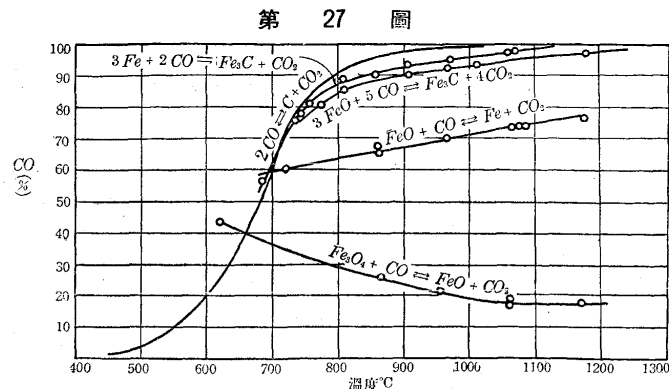
第 26 圖

第25圖に依れば約825°C附近、第26圖に依れば800°C附近にて(4)式の平衡曲線と(1)式の平衡曲線が交叉してゐる。従て此等の交點より高溫度に於ては飽和固溶體と平衡するCO濃度は黒鉛と平衡するCO濃度より少であり此等の交點より低溫度に於ては逆の關係となる。故に此等の平衡曲線に依れば固態滲炭法の如く滲炭函内に於て完全な(4)式の平衡が成立してゐると考へられる場合には800°C或は825°C以上の溫度にて鐵及鋼を滲炭すればFe₃Cの溶解限度以上に滲炭される筈である。又Acm線以上の炭素を含む鐵合金を加熱するも脱炭作用は起らない筈である。又一方に於て此等の溫度以下では(4)式のCO/CO₂と平衡する濃度迄即ち黒鉛の溶解限度迄滲炭或は脱炭をうけて其の濃度に至て平衡状態に達する事とな

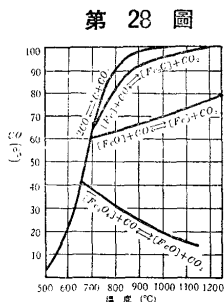
p_{CO}, p_{CO₂}, 及び p'_{CO}, p'_{CO₂} とし、且つ Fe₃C 及び黒鉛の炭素壓 (carbon pressure) を夫々 p_{C(Fe₃C)}, p_C とし、又(1)及び(4)式の一定溫度に於ける解離恒數を夫々 k₁, k₄ とすれば次に示す如き關係が成立する。

$$k_1 = p'_{CO} / p_{C(Fe_3C)} \cdot p_{CO_2} \dots\dots\dots(11)$$

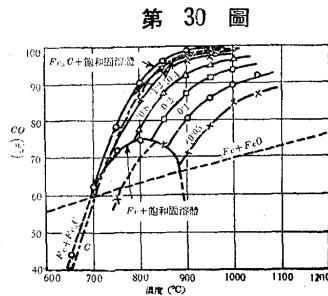
$$k_4 = p'_{CO} / p_C \cdot p_{CO_2} \dots\dots\dots(12)$$



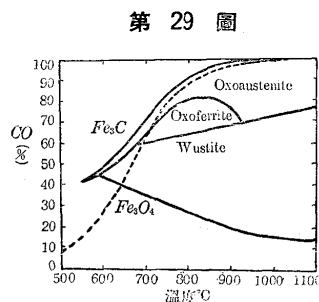
第 27 圖



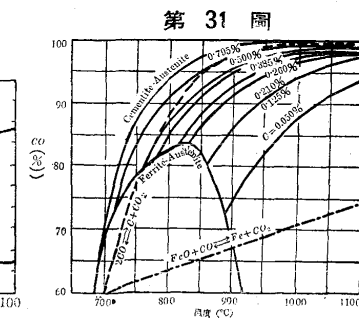
第 28 圖



第 30 圖



第 29 圖



第 31 圖

19) 岩瀬慶三, 金屬の研究, 2 (1925), 257

然るに $k_1 = k_4 \dots\dots\dots(13)$

且つ, R. Schenck の指摘せる如く Fe_3C は總ての温度に於て不安定であるから其の炭素壓が黒鉛の其れより大でなければならぬ. 即ち

$p_{C(Fe_3C)} > p_C \dots\dots\dots(14)$

(11) (12) (13) (14) 式より

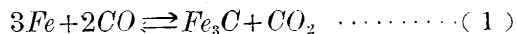
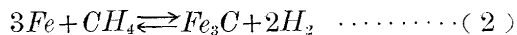
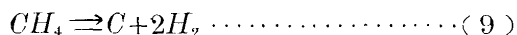
$p_{CO} > p'_{CO^*}$

此の事は (1) 式の平衡曲線が (4) 式の其れより常に CO に富む位置になければならぬ事を示すものである.

Johansson & Von Seth は其の實驗結果より $800^\circ C$ 以上の温度に於ては Fe_3C の炭素壓が黒鉛の其れより少であるとなし, R. Schenck の見解は $800^\circ C$ 以下の温度に於てのみ正しいものであると述べてゐる. 然しながら Johansson & Von Seth の見解は實驗結果のみに依るものであつて, 彼等の説に依れば Fe_3C は $800^\circ C$ を境として準安定状態より安定状態へ變化しなければならぬ事となる. 此れは Fe_3C が總ての温度に於て不安定である以上有り得ない事であり, 且つ事實を矛盾なく説明する事が出来ない. 従て (1) 及 (4) の平衡曲線は絶対に交叉し得ない事を知る.

以上固態滲炭法に依りて絶対に別相として Fe_3C の生成しない事及び Fe_3C が總ての温度に於て不安定であつて, 其の炭素壓が黒鉛の其れより大でなければならぬ二つの理由に依て正しき平衡曲線は如何なる温度に於ても (4) 式の曲線より CO に富む位置になければならぬ. 而してかかる位置にある平衡曲線は從來既に二三の研究者に依りて提出されてゐるのであつて, 之に就て次に簡単に記すこととする.

R. Schenck 及び其の共同研究者³⁾ は第 29 圖に示す如き平衡曲線を決定した. 而して A_1 點以下の温度に於ける平衡は $Fe-H-C$ 系滲炭平衡を $351\sim 900^\circ C$ の範圍にて測定を行ひ, 其の實驗結果より次の關係を用ひて導出してゐる.



各式の解離恒數を夫々 Z_9, Z_2, M_4, M_1 とすると,

$Z_9 = p_{CH_4} / p_C \cdot p_{H_2}^2 = s_1 / p_C, M_4 = p_{CO}^2 / p_C \cdot p_{CO_2} = \mu_1 / p_C$

$Z_2 = p'_{CH_4} / p'_{C(Fe_3C)} \cdot p'_{H_2}^2 = s_2 / p_{C(Fe_3C)}$

$M_1 = p'_{CO} / p_{C(Fe_3C)} \cdot p'_{CO_2} = \mu_2 / p_{C(Fe_3C)}$

而して $Z_9 = Z_2, M_4 = M_1$

$\therefore s_2 / s_1 = \mu_2 / \mu_1 \therefore \mu_2 = \mu_1 \cdot s_2 / s_1 \dots\dots\dots(15)$

(15) 式に於て s_2 / s_1 に實驗値を代入し, μ_1 は Rhead & Wheeler の測定値を代入して求めた. 第 26 圖に記入したのは之である.

* 本結果は Free Energy の變化, 或は Chemical Potential の觀念よりするも同様に誘導されるものである.

Becker⁷⁾ は $SrCO_3$ の解離壓を利用して靜止法に依り極めて正確なる實驗を行ひ, $650\sim 1,050^\circ C$ 迄の平衡を研究して第 30 圖に示す如き平衡曲線を決定した. Becker の用ひた實驗方法は極めて巧妙であつて, 先づ $SrCO_3$ の解離壓曲線²⁰⁾ を決定して各温度に於ける CO_2 の解離壓を計算した. 然る後種々なる炭素量の鋼を $SrCO_3$ と共に各温度に加熱して平衡壓を測定し, 此の場合の全壓より豫め求めた其の温度に於ける CO_2 の解離壓を差引いて CO の分壓を求めたのである. CO の分壓を $[CO]$, CO_2 の其れを $[CO_2]$ で表せば各温度に於ける (1) 式の平衡恒數を次式に依て求める事が出来る.

$K_1 = [CO]^2 / [CO_2]$

斯くて得た K_1 より $K_1 = p \cdot x^2 / (1-x)$ [x : CO の分子率, p : 全壓] を用ひて CO 及び CO_2 の容積百分率を容易に求める事が出来る. 第 30 圖は以上の如く求めたのである.

Bramley & Lord⁸⁾ は種々なる壓力, 温度に於て種々なる炭素濃度と平衡すべき氣相の組成を分析に依て決定した. 第 31 圖は其結果であつて, 之は Becker の場合と同一傾向を有する平衡曲線である.

以上 R. Schenck, Becker, 及び Bramley & Lord の平衡曲線を比較して見るに數値に若干の相違があるが, 何れも (4) 式の平衡曲線より上位にある. 即ち Fe_3C の炭素壓が炭素の其れより常に大であり, 従て Fe_3C が總ての温度に於て不安定である事實と合致するものである. 且つ之に依て固態滲炭法に於ては黒鉛のオーステナイトに於ける溶解限度迄しか滲炭されない事を説明する事が出来る.

V. Fe-C-H 系滲炭平衡

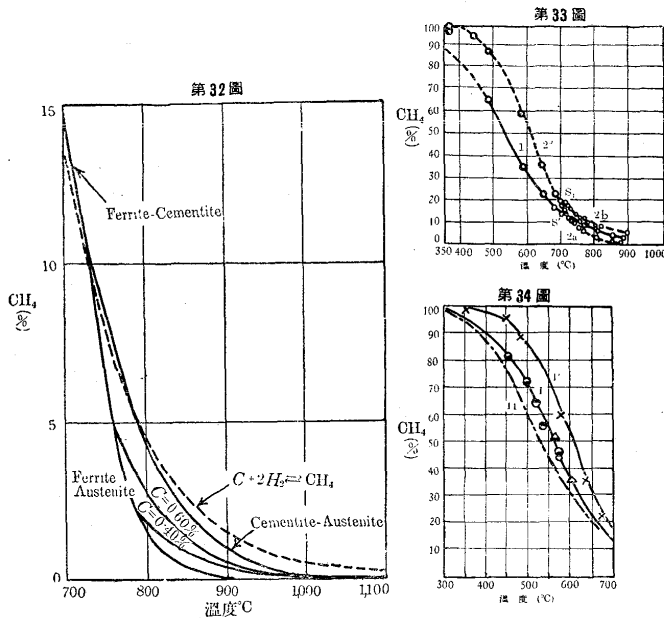
$Fe-C-H$ 系滲炭平衡は $Fe-C-O$ 系滲炭平衡と全く同様に論ずる事が出来る故簡単に述べる事にする.

緒論に於て述べた如く, 眞殿氏は炭素にて飽和せる後の平衡は (9) 式に依て示されると述べてゐる. 而して眞殿氏の所論に依れば考ふる温度に於て別相として Fe_3C が生成し得ない筈である. 然るに渡瀬博士¹¹⁾ は還元鐵及び還元鐵石綿を試料として CH_4 及び H_2 を用ひて靜止法に依て滲炭平衡を $450\sim 603^\circ C$ の間に於て實驗した結果 Fe_3C の生成を認められた. 即ち實驗後の試料に (1) $6NHNO_3$ 液を作用せしめたるに石綿のみを残して [還元鐵石綿を使用せる場合] 或は完全に [還元鐵を使用せる場合] 溶解して少しも遊離炭素を認めなかつた. 之の場合液は總て黃褐色の Fe_3C 特有の着色をなした. (2) 暖い稀鹽酸を作用せしめたるに Fe_3C 特有の臭を發して溶解した. 従て渡瀬博士の實驗に於ては (2) 式のみが起り (9) 式の反應が起らなかつた事を示し, 且つ反應試料の炭素量より見れば明かに遊離セメントイトが生成された事を示してゐる.

A_1 以上の温度に於ては別相として Fe_3C が生成された文献は未だ見當らない. 然し A_1 以下の温度に於て生成され

²⁰⁾ Jones & Becker, J. Chem. Soc., (1927), 2669

る以上理論的には當然生成される筈である。結局 Fe_3C が生成される以上(9)式以外の反應が起て居るべきであり、其の反應式は(2)式で示され、而して其の平衡曲線は



* ⊗ $CH_4 \rightarrow H_2$ 還元鐵 △還元鐵 × R. Schenck
 ⊙ $H_2 \rightarrow CH_4$ 石綿

總ての温度に於て(2)式の $CH_4\%$ より多い位置にあるべき事は $Fe-C-O$ 系滲炭平衡の場合と全く同様である。

第32圖は Johansson & Von Seth が(1)式の平衡研究の實驗結果より R. Schenck と同様の計算方法に依て決定せる平衡曲線を示したものである。彼等の $Fe-C-O$ 系滲炭平衡曲線が誤謬である以上、其れより誘導せる第32圖が誤謬である事は論を俟たない。

R. Schenck 及び其の共同研究者²⁾は 351~900°C の温度範圍に於て實驗を行ひ、第33圖に示す如き平衡曲線を決定した。本圖に依れば(2)式の平衡曲線は各温度に於て(4)式の曲線より上位にあつて、其の傾向の正しい事を示してゐる。A₁ 以下の温度に於ては渡瀬博士の精確な實驗があり第34圖に示す。圖に於て II は(4)式、I 及 I' は(2)式の平衡曲線にして、I は渡瀬博士、I' は R. Schenck の決定せるものである。

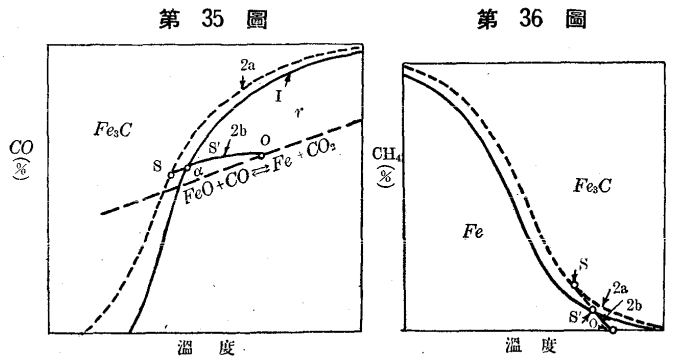
未飽和固溶體と氣相との平衡關係に就ては Sykes, H. Schenck & H. Holtey 等の研究があるが此處では觸れない。

VI. 「附」鐵—炭素系平衡狀態との關係に就て

以上の見解に基き平衡曲線を定性的に描いたものが第35圖 [$Fe-C-O$ 系]、第36圖 [$Fe-C-H$ 系] である。

曲線 1 は(1)及び(2)式の平衡曲線で滲炭平衡曲線を示すものである。曲線 2a は Fe_3C にて飽和せる固溶體と氣相との平衡曲線である。又曲線 2b は α -鐵とオーステナイトとの平衡曲線である。

嚴密に言へば、以上の關係は R. Schenck, 岩瀬博士、西



村博士の考ふる如く、 $Fe-C-O$ 系及び $Fe-C-H$ 系三元平衡狀態圖と比較すべきであるが O 及び H_2 の影響は極めて少いと考ふる事が出来るので、實際の場合には鐵—炭素系二元平衡狀態圖と比較しても大いなる誤はない。

曲線 1 は黒鉛の溶解度曲線、曲線 2a は Fe_3C の溶解度曲線、曲線 2b は GOS 線に相當するものである。而して S 點に相當する温度は $Fe-Fe_3C$ の共析温度を示し、S' は $Fe-C$ の共析温度を示すものである。O 點に相當する温度は鈍鐵の A₃ 變態點に大體一致する。

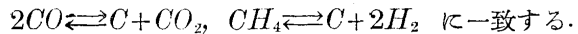
VII. 總 括

以上の實驗及び考察を要約すれば次の如くである。

(1) 700°C にて還元鐵に純 CO ガス作用せしめ、磁氣分析及び X 線分析に依て別相として Fe_3C の生成し得る事を認めた。即ち A₁ 點以下の温度に於て Fe と CO とが作用して Fe_3C の生成することを確めた。

(2) 800, 950°C に於て電解鐵線に純 CO ガス作用せしめて滲炭を行ひ、Acm 線の示す炭素量以上に滲炭作用の起る事を確認した。

(3) 以上の實驗結果に依り、飽和固溶體と氣相との平衡は眞殿氏の主張する如き $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ 及び $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ ではなくて、從來信ぜられた $3Fe + 2CO \rightleftharpoons Fe_3C + CO_2$ 及び $3Fe + CH_4 \rightleftharpoons Fe_3C + 2H_2$ に依て示されるものである。而して黒鉛にて飽和せる固溶體と氣相との平衡は



即ち二つの平衡が存在する。而して固態滲炭法に於ては氣相の組成は常に $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ と一致してゐる。然しながら此の事實より直ちに(1)及び(2)式が存在しないと結論する事は出来ない。

(4) 固態滲炭法にては黒鉛の溶解限度迄滲炭されて、其以上滲炭作用の生起しない事及び Fe_3C の炭素壓が黒鉛の其れより大である事より正しいと信ぜられる平衡曲線を定性的に決定した。

(5) 以上の如き平衡曲線と $Fe-C$ 系平衡狀態圖との關係に就て述べた。

本研究を行ふに當て御指導を賜た村上武次郎博士に衷心より感謝の意を表す。又石原富松博士及び佐野博士の有益なる御助言に對して深厚なる謝意を表す。