

滲炭平衡及び CO 氣流中に於ける滲炭反應に就て

(日本鐵鋼協會第二十二回講演大會講演 昭和 14 年 10 月)

眞 殿 統*

CEMENTATION EQUILIBRIUM AND CEMENTATION REACTION IN CO-GAS CURRENT

Osamu Madono

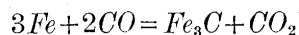
SYNOPSIS:— In view of a wrong representation of the cementation equilibrium by formula $3Fe + 2CO = Fe_3C + CO_2$, the author has discussed that the cementation velocity can never exceed the saturation point of solid solution *Agr* and the cementation phenomena never occur below A_1 point, for which some opposite opinions have been evoked. The adversary states that a converse experiment is possible; for instance, the cementation may be carried out in CO-gas current even beyond *Agr* point and free crystals of Fe_3C can be produced. Such a contrary opinion is, however, insignificant. So far as the equilibrium such as $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ exists from the theory of cementation equilibrium, it is absolutely impossible to produce Fe_3C , but under the circumstances such as pure CO which does not contain any CO_2 or as $2CO \rightarrow C + CO_2$ in the way of dissociation, CO might act with Fe and Fe_3C might be produced. Consequently, there being possibility of the occurrence of Fe_3C in pure CO-gas current, the incidental occurrence of Fe_3C in an experiment is not contrary to the theory of equilibrium.

In fact, Fe_3C can never actually be produced in CO-gas current. The reason is that Fe is the most conspicuous catalyser which augments the dissociation of CO and at the moment of contact with Fe the equilibrium of $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ is attained with the instantaneous dissociation of CO; hence the actual action of pure CO and Fe is impossible even in CO-gas current. Fe_3C might, however, occur at a temperature below 500°C, as the dissociation velocity becomes small at a comparatively low temperature. The property of Fe which considerably augments the dissociation of CO plays an interesting rôle in the cementation reaction.

Generally the action of cementation in CO-gas current becomes weak when the current velocity becomes small. This is due to the diffusion layer made on the surface of specimen by CO_2 which is generated by the cementation reaction, i. e., for augmenting cementation some large current velocity is necessary so as to remove incessantly CO_2 generated whether or not the cementation is conspicuously made in gas current may be detected by the soot attached to the surface of specimen; i. e., if the soot attached, the surface is proved to be at the saturation of cementation, and if not, it indicates the cementation is not saturated.

I 序 言

先に發表した論文¹⁾の始めにも述べた様に滲炭現象は其應用方面許りでなく鐵鋼の理論的研究上に於ても極めて重要な意義を有してゐる。従て此現象を正しく理解する事は夫れ自身が他の多くの現象に密接な關聯を持つと云ふ意味に於て特別に肝要な事だと思ふ。處が不幸にして従來此現象に關して行はれた多くの研究は總て其貴重な實驗結果に對して或誤た先入知識を以て説明を與へ様とした處に遂に理解し得ない困難を生じた。私は其誤謬の原因を従來滲炭平衡を表す方程式として一般に用ひられて來た所の



なる式に在る事を認め其誤解を前論文に於て指摘し正しい平衡關係を明かにする事によつて従來理解されなかつた滲炭及び脱炭に關する諸現象を良く説明した積りである。

其後同論文に就て豫想以上に反響があつた事は私の大きな喜びであり又多くの方々から御批評と御意見とを頂いた事は感謝に堪えぬ事であります。而て其等の方々の中には賛成の意見を述べて下さる方と共に反對意見を述べられる方も可成あつた。又私の説明不足せる部分及び實驗上の問題に關し質問と意見とを述べて下さつた方もあつた。依て其等の意見に對してもう一度説明を加へて私の滲炭平衡に關する理論を明かにし與へられた疑義を解き度いと思ふ。

* 理化學研究所飯高研究室

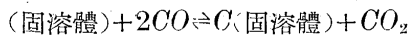
特に春季講演會に於て佐藤知雄博士、山中直道氏が發表せられた反對意見は從來の滲炭現象に對する考へを支持しやうとする意見の代表的なものではないかと思ふ。故に兩氏の忌憚のなき意見の開陳に對して感謝すると共に夫に對する私の説明を以て御厚志に報ひ度い。

II 滲炭平衡に關する理論

滲炭平衡に對する詳細なる説明は前論文を参照して頂くとして其筋書のみを述べると次の如くである。

(1) 滲炭平衡を從來 $3Fe+2CO=Fe_3C+CO_2$ なる方程式で表したのは誤りである。何故ならば Fe_3C は不安定炭化物であるから其様な平衡は理論上成立たないと云へる。

(2) 滲炭平衡を方程式で表すならば次の如き式でなければならぬ。



而て滲炭作用は固溶體が飽和状態に到達すれば停止するもので飽和固溶體に於ける平衡は CO の解離平衡に一致する。

即ち $2CO \rightleftharpoons C+CO_2$ となる。

(3) 此場合の固溶體は從來或學者によつて考へられて來た如き $Fe-C-O$ の三元固溶體ではなくして酸素の固溶濃度は極めて小さいと云ふ理由から $Fe-C$ の純二元固溶體である。

(4) (2) と (3) とを組合せると此の理論の最も重要な結論が導かれる。即ち“滲炭濃度はオーステナイトの飽和溶解度曲線 SE, 即ち Agr 曲線を越える事が出来ない。又共析温度以下では $\alpha-Fe$ 中に固溶する炭素濃度は極めて僅かであり而も滲炭は α 固溶體の飽和濃度以上には進み得ないから結局共析温度以下では滲炭は起らず A_1 點に達すると急に滲炭作用が始まる”のである。

(5) 以上の理論は實驗によつて完全に正しい事が證明されたが更に其様に滲炭平衡が明かになると今迄説明困難な現象として取殘されてゐた各種の事實が始めて理論的に説明される様になつた。其最も著しい結果は炭酸鹽による滲炭促進作用に關する論理だと思ふ。

此様に滲炭平衡に關する私の説明は理論上に於て從來の考へ方の誤謬を正し更に之を實驗的に證明し得たと云ふ點で認めらる可きものではないかと思ふ。然し乍ら先に述べた如く此結論に對して猶疑問を懷かれてゐる方もある。故に其等の疑問を解く事が現在必要な事柄であると思ひ其點に就いて詳細に論ずる事にする。

III 滲炭平衡に關する根本的問題

滲炭平衡に關する理論から導かれる重要な結論は前節の (4) に於いて述べた様に滲炭濃度はオーステナイトの飽和溶解度即ち Agr 曲線を越える事が出来ないと云ふ事實と共析温度以下では滲炭作用が起らないと云ふ事實である。一方從來の考へによると滲炭作用は $3Fe+2CO=Fe_3C+CO_2$ なる反應であり固溶體が飽和點に到達すれば當然 Fe_3C の結晶即ち free cementite が析出し始める。而て充分の時間を與へるならば總ての Fe が Fe_3C になつて了ふ筈である。從て共析温度以上に於ては勿論同温度以下に於ても同様に滲炭作用言換へるとセメントイトの生成が可能であると云ふ事になる。此處に於て兩種の理論は根本的に相違せる各々の結論に到達し何れが正しいかと云ふ事は頗る興味のある問題となるのである。

處で $3Fe+2CO=Fe_3C+CO_2$ なる方程式は古くから用ひられ今日に於ても一般に滲炭及び脱炭反應を表すものとして考へられてゐるのであるが其様な考へが間違ひであると云ふのは如何なる理由に依るかと思ふ事を更めて説明しやうと思ふ。此點に就いて前論文に於て述べた説明は先づ Fe_3C は元來過冷却によつて現れる不安定相であるから $Fe_3C \rightarrow 3Fe+C$ なる反應は如何なる温度に於ても決して逆方向、即ち $3Fe+C \rightarrow Fe_3C$ なる化合の方向には起り得ないと云ふ確實な事柄から出發してゐる。猶此場合に Fe_3C は結晶として析出せる free cementite を指示してゐるのであり例へば熔鐵中では C が大體 Fe_3C なる分子として存在してゐるものと考へられるが其様な状態に在る Fe_3C に就いて述べてゐるのではない。

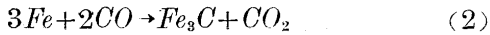
一方に於て $2CO \rightleftharpoons C+CO_2$ なる平衡を考へて之を $Fe_3C \rightarrow 3Fe+C$ なる反應系と組合せると次の如き式が得られるが其式が可逆式でなく一方的反應を示す事は明かであらう。即ち $Fe_3C+CO_2 \rightarrow 3Fe+2CO$ となる。而て此式は Fe_3C が如何なる温度に於ても常に不安定であると云ふ事から當然歸結されるものであり $3Fe+2CO \rightleftharpoons Fe_3C+CO_2$ なる如き平衡は成立ち得ない事を理論的に明かにするものである。然し乍ら以上の結論は單にそれだけの説明では完全に理解されぬ點がある様にも思ふ。依て今少し説明を加へて見やう。

上に得た結論は $3Fe+2CO \rightarrow Fe_3C+CO_2$ なる如き反應は起り得ないと云ふ事である。處で此場合に注意すべき事は其様な結論は誘導した筋道から分る様に今 Fe と CO とを取出して兩者を反應させた場合に果して Fe_3C を生ず

るか否かの問題を論じてゐるのではないと云ふ事である。即ち其結論の正確な意味は滲炭反應を支配する氣相中に於て



なる平衡が成立てゐる限りは



なる反應は絶対に起り得ない事を明かにするものである。猶此場合に Fe は C と共存する状態言換へると Fe は炭素によって飽和された状態に在ると云ふ事も



なる式に於ける Fe を意味を吟味すれば理解されるだらう。

其處で問題になるのは氣相中に於て若しも (1) なる平衡で成立てゐない場合には如何になるかと云ふ事である。即ち氣相中に CO_2 が (1) なる平衡に在るよりも多分に存在せる場合即ち



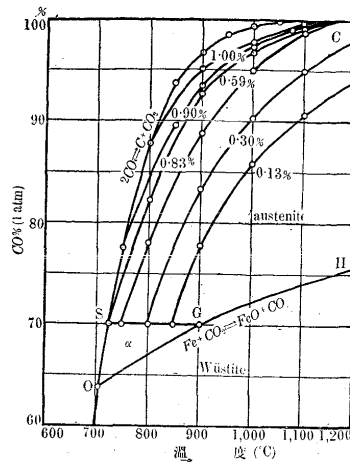
なる場合を考へる。だが此場合にも Fe_3C が絶対に生じないと云ふ結論は (4) と (3) とを組合せれば明かにならう。之に對して CO が過剰に在る場合即ち



なる場合を考へると此場合には (5) と (3) とを組合せた式に於て其反應の方向を決める事が出來ない。即ち Fe_3C が生成しても好い譯で言換へると Fe_3C が生成する爲には必要條件として氣相中に過剰の CO が存在し $2CO \rightarrow C + CO_2$ なる状態にあらねばならない。併し此様な状態は勿論平衡状態ではなく過剰の CO は解離し炭素を析出して (1) なる平衡に戻らうとする。従て實際には後に説明する様に (5) の如き状態に氣相を保ち得ないのである。

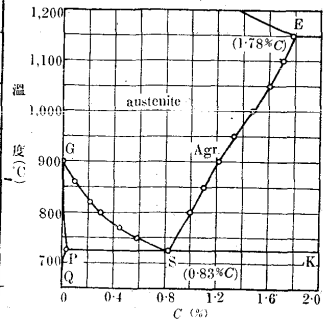
良く知られてゐる様に滲炭反應は Fe と C との直接の反應ではなくして氣體と鐵との間の反應であり且つ滲炭反應を支配するものは氣體中に於ける CO と CO_2 との組成比である。此處に於て氣體と平衡に在る鐵を考へる場合に若し CO 對 CO_2 の比が小さく氣體中の CO_2 が多量であれば鐵は $Fe + CO_2 = FeO + CO$ なる反應によって酸化される。併し若し CO の割合が増すならば酸化の代りに滲炭反應が始まる。而て滲炭反應によって先づ生成するものは free cementite ではなくして鐵及び炭素の固溶體である。其固溶體の炭素濃度が CO 對 CO_2 の組成比によって變化する關係は第 1 圖に示す如くであるが其場合に CO の割合が増せば増す程 C% が大となる。そして遂に固溶體は飽和點に達すると始めて炭素即ち煤が沈澱する。

第 1 圖 Fe-C-O 滲炭平衡圖



S 共析點 $G\alpha \rightleftharpoons r$ 變移點

第 2 圖 Fe-C 状態圖

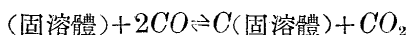


扱問題は其様にして固溶體が飽和點に達した場合に Fe_3C が free state として析出して來る可能性が有るか無いかと云ふ事である。併し此問題に就いては明白に其可能性が無い事が云へる。其理由は次に述べる如くである。

一般に鐵炭素複平衡圖に於て明示されてゐる様に Fe_3C が本來不安定な炭化物である事實からして今固溶體に對する溶解度に就てセメントイトと炭素とを比較するならば前者は後者に比してより大きな溶解度を有してゐる可きである。言換へると固溶體から Fe_3C が析出する爲には其固溶體が炭素による飽和點を越えて更に過飽和状態になる事が必要である。然るに其様な過飽和状態になる爲には固溶體と平衡に在る氣體の組成が同様に或不安定な不平衡状態に在る事を必要とするのである。

即ち氣體中の CO の割合を増すにつれて固溶體中の C% が次第に増して行くが CO の割合が或値に達すると CO が解離して炭素を析出する様になる。而て今温度及び氣壓が一定だとすると $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡が成立つから最早夫より以上に氣體中の CO の割合を増し得ない様になり若し CO ガスを通ずる事に依り反應系に更に CO を増さうとしても滲炭反應の行はれる如き高温に於ては直ちに $2CO \rightarrow C + CO_2$ なる解離が起て氣體の組成は元の平衡に戻て了ふ。一方氣體中に於て $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡が成立てゐるならば氣體と平衡に在る固溶體は恰度炭素による飽和點に達してゐるもので而も氣體中の CO は最早それ以上に増し得ない事から固溶體に於ても其飽和點以上に過飽和状態にはなり得ない。此事實を先に述べた Fe_3C を析出する爲には必要條件として固溶體の C% が炭素による飽和點以上に過飽和にならなければならないと云ふ事實と結付けるならば滲炭反應に於ては Fe_3C が生成し得ないと云ふ理論的根據が明らかになるであらう。

以上述べた事は畢竟滲炭反應は



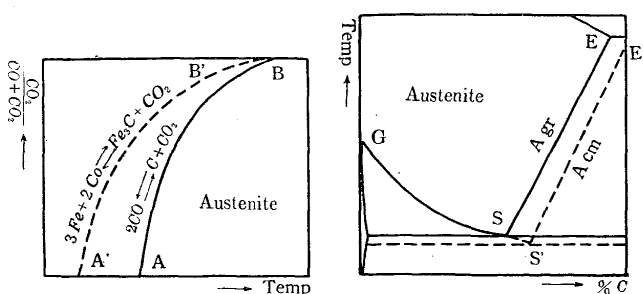
なる式で示さる可きであり固溶體が飽和状態に在るならばそれと平衡に在る氣體中に於ては $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡が成立てゐる。而て free cementite が生成する爲には氣體の組成が $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡に在たのでは駄目であり少くとも平衡濃度以上のCOが存在する事が必要であるが滲炭反應の行はれる赤熱以上の高温では過剰のCOは直ちに解離して了ふから其様な可能性もないのである。従て $3Fe + 2CO = Fe_3C + CO_2$ なる如き反應及び平衡を考へるのは明白な誤謬なのである。

IV 滲炭平衡圖

前節に述べた説明をもう一度圖に依て明かにしやう。第3圖は滲炭系に於ける氣體の平衡を示す略圖である。一方第4圖は所謂 Fe-C 複平衡圖である。第3圖に於て縦軸はCO及びCO₂の混合氣體中に於けるCOの濃度を示し横軸は温度を表すとすれば曲線ABは $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡を示す。第3圖と第4圖とを對照して考へれば此曲線ABは第4圖に於ける炭素の飽和溶解度曲線ES(Agr)に對應す可きものである。一方Fe₃Cに就て $3Fe + 2CO \rightleftharpoons Fe_3C + CO_2$ なる不安定な平衡が假に成立たとすれば其平衡は第3圖に於いて曲線A'B'で示されるであらう。而て曲線A'B'は第4圖に於ける曲線E'S'(Acm)に對應する。

第3圖 假想滲炭複平衡圖

第4圖 Fe-C 複平衡圖



AB B'A' 過飽和領域

此様に假定としては一般に好んで用ひられる Fe-C 複平衡圖に對照して複滲炭平衡圖なるものも或ひは考へられるかも知れない。然し乍ら實際には其様な假定は成立たないのである。何故ならば第3圖に於て曲線A'B'がABの上方に在ると云ふ事は其様な状態に在る氣體は不安定で平衡を保ち得ず解離して炭素を析出し $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡に戻らうとする事を示してゐるからである。

此様に滲炭反應に於て Fe₃O が生成し得ないと云ふ事

は結局氣體の組成が第3圖に於ける曲線ABを越へて上方へ出る事が出来ないからであると云へる。實際に各種の炭素或ひはそれに炭酸鹽を混合せる固體滲炭剤を用ひて滲炭させる場合には滲炭濃度は絶対に Agr 曲線を越える事が出来ないのであるがそれは以上の理由から至極當然な事である。恐らく此事實だけは從來に於ても例外的實驗が皆無らしい。従て之以上の説明を加へる必要がない様に思ふ。

V CO 氣流中に於ける滲炭反應

以上に述べた説明から滲炭平衡に従ふ限りに於ては Fe₃C が生成する可能性は全くなく従て固體滲炭剤による滲炭の如く其雰圍氣が靜止してゐる如き場合にはCOの濃度が $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡を越えて更に過剰のCOを含む様になりはしないかと云ふ懸念さへも起らぬから Fe₃C が生成する事も亦絶対にあり得ない事が分るだらう。

然し此處でもう一つ別な問題が起る。それは滲炭方法を變へて何とかして Fe₃C を作り得ないかと云ふ事である。而て其様な方法も亦以上の説明から自づと豫想されるであらう。即ち其方法は滲炭平衡に従はざる滲炭方法であり高温では容易に解離して炭素を析出するCOを解離させないで鐵の表面へ觸れさせる方法である。此爲には純粹のCOを豫め作て之を滲炭温度に保たれた鐵の試片上に絶へず流せば好いやうである。依て其様な方法に就て吟味して見やう。

今迄何度も繰返した様に理論的に滲炭反應に於て Fe₃C が生成し得ないと云ふ事は氣體中のCOの濃度が $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡を越える事が出来ないからである。併し上の様な方法で純粹のCOの氣流中で滲炭する場合氣流の速度が或程度以上に大きければCOの解離は不完全で大體純粹のCOが鐵に作用しさうに考へられる。従て若しも其様な状態が實現されるならば其場合には縱令 Fe₃C が出来たと稱する實驗結果が報告されてもそれを全然否定する事は少くとも理論的には出来ない。

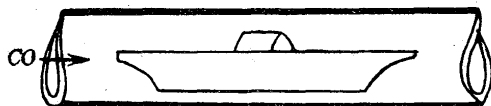
然し此場合に注意して置き度い事は其様な實驗によつて萬一 Fe₃C が出来たとしてもそれは決して $3Fe + 2CO \rightleftharpoons Fe_3C + CO_2$ なる滲炭平衡が成立たと云ふ意味ではないと云ふ事である。何故ならば此場合には反應系は靜止状態に在らずして系外から絶えずCOが流入し同時に解離反應によつて生成したCO₂を系外に追出してゐるのであるから平衡状態ではない事は言ふ迄もなからう。即ち此反應系

は或“定常状態”に在るもので其意味で之を滲炭平衡と混同してはならない。

扱て CO 氣流中で滲炭させる場合に Fe_3C が生成するか否かの問題は理論的には生成可能であると言へるのであるから次にそれが実際に可能であるか否かは實驗に依て決められる事になる。依て今迄にも CO 氣流中での滲炭實驗は随分數多く行はれてゐるが同様の實驗を繰返して見た。

CO は $H \cdot CHO$ を硫酸で脱水して作り之を KOH 溶液で洗ひ P_2O_5 で充分乾燥したものを用ひた。滲炭管は内徑 $20mm$ の磁製管で其中央加熱部分の長さは約 $25cm$ 其中温度均一なる部分は約 $5cm$ である。試片は厚さ $0.75mm$ の電解鐵の薄板を $1 \times 2cm^2$ の大きさに切り圖示の如く山型

(イ) CO 氣流中に於ける試片



に曲げて之を素焼のポート上に立て、 CO 氣流に曝した。流速は毎分 $10cc$ から $200cc$ で随時排出ガスを分析して解離生成した $CO_2\%$ を調べた。

第1表は其實驗結果であるが同表に於て滲炭濃度が CO 流速の増加と共に増すと云ふ事實は豫想される事ではあるが重要な結果であると思ふ。然し CO 氣流の速度が増加

第1表 CO 氣流の速度と滲炭濃度との關係

流速 cc/min	時間 hr.	滲炭濃度 %C	排氣中の $CO_2\%$
10	6	0.43	0.91
"	12	0.61	0.79
21	12	0.73	0.52
28	4	0.90	0.33
"	10	0.97	"
37	3	1.01	0.20
39	8	1.26	"
"	15	1.25	"
"	20	1.27	"
47	5	1.29	0.18
"	20	1.28	"
102	12	1.24	0.11
183	12	1.16	0.00

滲炭温度 $930^\circ C$ 、同温度に於ける滲炭飽和濃度 $1.30\%C$ 、試片の厚さ $0.75mm$

して行く場合に滲炭濃度が何處迄も一緒に増して行くかと云ふと其様にはならず或限度がある事は更に重要な結果である。即ち本實驗に於て流速が $20cc/min$ 、以下では滲炭濃度は低く従て CO 氣流による滲炭作用は微弱であるが流速が $39cc/min$ になると既に滲炭濃度は其温度に於ける飽和濃度に略々達した。併し更に流速を増加しても滲炭濃度

は最早増加しない。此事實は固體滲炭剤を用ひて滲炭する場合と全く同様であつて滲炭濃度が飽和点を越え得ないと云ふ事實は CO 氣流中に於ても同様に實驗的に證明されるのである。尙流速を餘り大きくすると滲炭濃度は却て減少する。

第2表は温度を變へて行つた實驗結果であるが特に共析温

第2表 CO 氣流中に於ける滲炭作用と温度との關係

温度 $^\circ C$	時間 hr.	滲炭濃度 %C	滲炭飽和濃度 %C
930	8	1.26	1.30
900	"	1.18	1.22
880	12	1.09	1.17
865	"	0.98	1.14
827	"	0.75	1.06
795	"	0.62	1.00
765	"	0.31	0.93
750	"	0.22	0.90
746	"	0.19	"
"	"	0.19	"
700	"	0.00	0
"	"	0.00	0
650	"	0.00	0

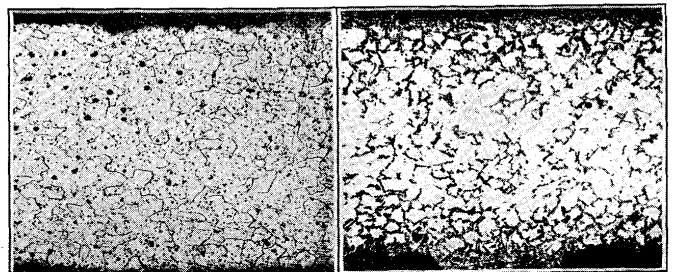
流速 $35cc/min$ 。
試片の厚さ $0.75mm$

度附近で實驗を繰返して共析温度以下では全く滲炭しない事及び共析温度に於て初めて滲炭作用が始まる事を確めた。

一般に $850^\circ C$ 以下では滲炭速度が小さく滲炭飽和させるには可成長時間を要するのであるが單に滲炭の有無のみを確める爲には試片を數時間 CO 氣流中に曝した後断面を腐蝕して見れば好い。其様にして CO 氣流中に於ても共析温度を境にして滲炭反應が行はれる領域と行はれない

寫眞 1. $700^\circ C$ にて CO 氣流に曝せる試片

寫眞 2. $750^\circ C$ にて CO 氣流に曝せる試片



流速 $50cc/min$ 時間 $6hr$ 、全く滲炭されてゐない $\times 100$

流速、時間同じ $\times 100$ 表面は滲炭飽和されてゐる

領域とに區別される事を證明したのであるが此結果は第1表に示した結果と共に CO 氣流中に於ける滲炭反應が固體滲炭剤中に於ける場合と同様に滲炭平衡の法則に従ふ事を明かにする。言換へると CO 氣流中に於ても Fe_3C は生成し得ない事が實驗的に證明される。

以上の事實は先にも述べた様に假令純粹の CO を試片

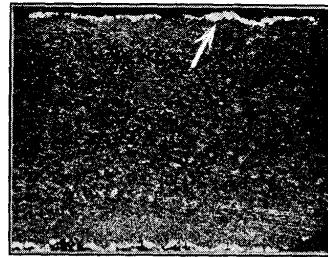
上に流しても CO の解離反應が逸早く行はれる爲に少くとも試片に觸れる CO は一部分解離して $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡若しくは夫れ以上に CO_2 を含む様になつてゐる事を示してゐる。猶此事實は後節で詳細に述べる様に Fe が CO の解離を促進する觸媒となると言ふ事實によつて一層完全に裏書されるのである。即ち若し CO が殆んど純粹の儘試片上に至たとしても試片に觸れると直ちに解離して了ふ事が Fe の接觸作用から言へるのである。従て CO 氣流中に於ても $3Fe + 2CO \rightarrow Fe_3C + CO_2$ なる反應は起らないと云ふ事は確實に言ひ得ると思ふ。

此様に氣流の速度を大にして CO の解離を防ぎ純粹の CO と Fe とを接觸せしめる様な状態に於ても Fe_3C は生じないと云ふ事は一般に考へられてゐる様に流速を大にしさへすれば Fe_3C が生成しはしないかと云ふ豫想が實際には行はれない事を證明する。之等の事實は從來行はれた他の多くの研究に於ても明らかにされてゐる事であつて流速を夫れ程大きくしなくとも滲炭管から排出される氣體は殆んど解離せぬ純粹な CO である事實から管内では殆んど純粹の CO と Fe とが接觸してゐる様に考へられる。然るに實際には流速を増せば或程度滲炭濃度が増すが試片の表面が Fe_3C 化したと云ふ様な報告は殆んどないのである。寧ろ大部分の報告は CO 氣流中の滲炭作用が案外微弱だと云ふ事を記してゐる。故に問題は寧ろ CO 氣流中の滲炭作用が比較的弱い理由を明かにする處に在ると言へる。

然し乍ら他方同様な實驗に依て Fe_3C の生成を認めたと述べてゐる報告が皆無ではない。文献の列記する事は略するが本邦にも其様な文献二三がある。但し其等の文献が私の滲炭平衡に關する理論の障害となるものでない事は先述の如くである。即ち CO 氣流中に於ては Fe_3C が出来ても少くとも理論上は差支へなく従て其様な文献があつても好いのである。然し忌憚なく言ふならば其等の文献は總て不確なものであると斷言出来る。其理由は改めて詳しく説明しないが以上の實驗結果によつても充分明かだと思ふ。即ち實際に Fe_3C を生じた事を報告した論文と全く同一方法で實驗を行つても決して free cementite は生じなかつたからである。但し從來行はれた多數の實驗に於て CO 氣流に依る滲炭作用は比較的弱いと報告されてゐるのに對しては反對に充分に著しい滲炭作用を認めたのである。同時に純粹の CO を試片上に流しても試片の接觸作用に依り解離は速かに行はれて CO は純粹でなくなり従て Fe_3C を生ずる可能性は無い事も確め得た。

併し實際に Fe_3C が生成したと主張する實驗に對して現在其各々を批判して意見を述べる事は仕たくない。唯以上の實驗結果から推して CO 氣流中で free cementite を生ぜしめる事は之を百歩譲て假に可能性はあるとしても極めて生成困難であると云ふ事だけは明かにして置き度い。猶もう一つ從來の實驗に於て Fe_3C の生成を認めた場合に如何なる方法でそれを確認したかと云ふ點に疑問がある事も注意して置かう。例へば Fe_3C を生じた證據として顯微鏡寫眞が出されてゐるものもある。併し其様な定性的な證明は往々 cementite と ferrite との判斷を誤る恐れがある。私自身の實驗に於ても寫眞 3 に示す如く從來偶々 free cementite の層が生じたのであると言はれた様な試

寫眞 3 滲炭試片の表面に偶々現れた ferrite.



横断面 $\times 100$
 滲炭溫度 $950^\circ C$
 CO 流速 20 cc/min.
 滲炭時間 8hr.
 ピクリン酸にて腐蝕
 滲炭濃度 1.08%

片の表面にあつてピクリン酸に腐蝕されない白く光た部分を認めたのである。併し其様な部分が cementite の遊離結晶ではない事はピクリン酸曹達に依て腐蝕されないと云ふ組織的な判斷の他に同試片を分析して C% が未だ飽和點迄達してゐないと云ふ事に依て一層

確實に證明し得たのである。即ち試片が滲炭飽和されて居ないと云ふ事は表面に生じた疑問の組織が Fe_3C ではなく ferrite である事を最も良く證明する。然るに從來の文献に於ては其様な滲炭濃度に關する點に就ては何も述べてないし又腐蝕試験に於ても確かに ferrite でなく cementite であると云ふ證明が不充分である。更に此様に試片の表面に ferrite が出来ると云ふ事實は CO 氣流中のみでなく固體滲炭剤中で滲炭飽和せしめた試片の表面にも偶々見られる事で先に述べた様に固體滲炭剤中では Fe_3C を生ずる可能性さへもないから夫れが ferrite であるか cementite であるかと云ふ疑問はないのである。猶滲炭試片の表面に ferrite の出来る原因に就ては別に研究を要する事であるが兎も角定性的證明のみでは直ちに信じ難いと云ふ事を述べて置き度い。

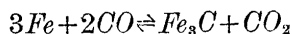
其他滲炭濃度が Agr 曲線を越える事が出来ないと云ふ事實に對して Agr 曲線以上に滲炭した實驗例もある。併し其等の實驗にも同様に疑問の點が多いのである。例へば Agr 曲線以上に滲炭したと稱する實驗に於ても其場合に

温度が注意して一定に保たれてゐたのでなければ問題にならないのであって況して加熱冷却を繰返して滲炭したのは Agr 曲線以上に滲炭しても異とするに足らないのである。何故ならば滲炭試片を冷却すれば通常 cementite が析出するが若し冷却が徐々であれば cementite の代りに temper carbon が析出する。而て其炭素は再加熱の際に容易に固溶體中に溶解しないから其場合に於ける固溶體の濃度は析出せる炭素に相當する丈減少する。従て或温度に於て飽和せる試片も temper carbon を析出すれば再び未飽和となり滲炭されるから加熱冷却を繰返せば試片の全炭素量は容易に飽和濃度以上になる。併し其様な實驗が等温滲炭に於て滲炭濃度が飽和點以上に進み得ないと云ふ事實に反するものではない事は言ふ迄もなからう。

VI 比較的低温度に於ける Fe₃C の生成

次節に於て述べる様に CO 氣流中に於ても Fe₃C が生成し得ないと云ふ事は試片の表面が CO の解離を促進する接觸作用をする事實によって一層確實に證明せられる。然し同様な實驗に於ても若し温度が比較的低ければ CO の解離速度が小さくなって Fe₃C が生成する様になるかも知れない。而て實際に Fe₃C の生成を確めた研究があるが其等の研究は Fe₃C の生成に関する問題よりも寧ろ Fe が CO の解離を促進させる現象に興味を掛けてゐる様である。例へば土屋弘氏²⁾は 270~320°C で Fe₂O₃ の粉末を CO 氣流に曝して還元した Fe の粉末を X 線で研究し Fe₃C 或ひは Fe_xC が生じた事を報告せられてゐる。渡瀬武男氏³⁾も 500~600°C で同様の結果を得られてゐる。他にも Fe, Ni, Co 等が CO 解離の觸媒となる現象は種々研究されてゐるが何れも炭化物の生成を認めてゐる。

先に説明した様に CO 氣流中に於て Fe₃C が出來ると云ふ事は比較的低温では可能性がありさうであり其第一の理由は CO の解離が遅くなる事であり第二の理由は 2CO ⇌ C + CO₂ なる平衡が温度が低くなると著しく CO₂ の側に偏して従て益々 2CO → C + CO₂ なる解離反應が平衡に達するのに時間を要するからである。故に比較的低温では高温とは條件が異て CO が過剰なる氣體と試片とが直接に反應する場合もありさうで従て 3Fe + 2CO → Fe₃C + CO₂ なる反應が起るかも知れない。然し注意すべき事は其様にして Fe₃C が生じたとしても猶且つ其事實は



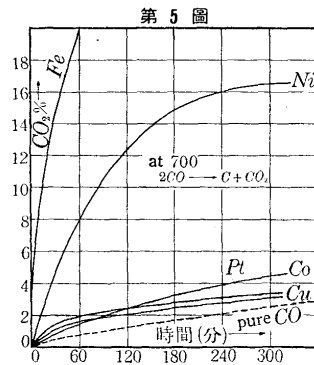
なる平衡の成立を意味しない事である。即ち其様な温度に

於ても氣流の速度が小さければ試片上に於ける CO の解離は著しく Fe₃C は生成せず却て雰囲気は還元性から酸化性に變て了ふが其様な氣流中に於ては試片上に FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ 等の酸化物を生ずる様になる。

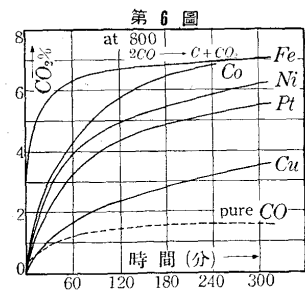
畢竟比較的低い温度では Fe₃C が出來易いものと考へられ實際にも出來るらしい。併し其事實は滲炭平衡に関する理論に於て共析温度以下では滲炭作用が起らないと云ふ事と少しも矛盾しない。但し其反應を滲炭平衡と混同するのは勿論誤りであり又高温に於ても同様な反應が起り得る様に想像するのも間違ひである。

VII CO の解離反應に對する Fe の接觸作用

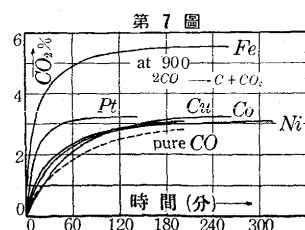
Fe, Ni, Co 等の金屬が CO の解離反應を促進する觸媒として働らくと云ふ事は一般に知られた事であり夫れに關する研究も種々行はれてゐる。就中高橋越二氏⁴⁾の研究は高温に於ける Fe の著しい接觸作用を明らかにされた點で貴重であり第 5~7 圖は同氏の論文中より引用したものである。而して Fe が CO の解離を促進する事實はそれ自身極めて興味のある事であるが特に CO と Fe との間の反應を考へる場合に重要な現象であると云ふ事を此節に於



CO の解離反應に對する諸金屬の接觸作用



同上



註：Fe を用ひた場合に CO₂% が 2CO ⇌ C + CO₂ なる平衡濃度 3.2% をはるかに越してゐるのは滲炭反應に依て發生せる CO₂ に依るもので本文を吟味する場合同曲線を参照せられたし。

て明らかにし度い。

先づ CO 自身の熱解離に就て考へると第 5~7 圖に示された様に若し CO が純粹であり且つ觸媒が無い場合には低い温度では勿論 600~800°C の高温に於ても比較的安定であると云ふ事が分る。更に又第 1 表に示す如く CO 氣流に就て加熱管内を通て來た氣體が殆んど CO₂ を含まぬ事からも分るのである。併し CO を 900°C 以上の高温で放置すれば熱解離が起て煤が析出し或時間經ると $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる解離平衡が成立つ事も容易に實驗から確められる。而て其場合解離平衡が成立つ迄の所要時間は温度や容器の大小で可成の差があるものと思はれるが其點に就いては詳しく實驗しなかつた。併し相當の時間を要する事は分た。故に CO 氣流に就ては觸媒が存在しない場合には殆んど解離する事無しに高温迄加熱され従て管内を流れる氣體は極めて純粹な CO である。

其處で以上の事實を考慮して滲炭管内に Fe の試片を置き CO を流してその解離度を調べたのであるが其場合にも第 1 表に示す如く解離は殆んど行はれてゐない。故に其場合に Fe と CO の反應に就て考へると CO は殆んど純粹な状態で Fe に作用してゐるものと思はれる。従て CO 氣流中に於ける滲炭反應は流速が大なる場合のみでなく一般に著しい筈であり更に $3Fe + 2CO \rightarrow Fe_3C + CO_2$ なる反應も起きて好いのである。然るに實際には流速が少し小さくなると CO の解離は依然として殆んど行はれてゐないのにも拘らず試片の滲炭濃度は著しく低くなる。又流速を大にしても滲炭濃度が Agr 曲線を越え試片が cementite 化する様な事は少くとも第 1 表に示した實驗では全くなかつたのである。依て其様に純粹な CO と Fe とが作用する状況に於ても Fe₃C を生じないと云ふ事は實驗的に證明されはするが夫れに對して其理由を述べる事が必要となる。其理由は次の如くである。

今滲炭管内を流れる CO 氣流の速度が或程度大なる場合に就て先づ考へると CO は殆んど解離する事なくして Fe に作用する事は上に述べた如くである。併し其場合に最初に述べた Fe の觸媒としての著しい作用を考へるならば CO が純粹なる状態で試片に觸れる場合にも其表面に觸れるや否や直ちに解離して炭素を析出するであらうと云ふ事が確かに言へる。而して若し其様な變化が實際に試片の表面で行はれるのであれば問題は容易に解決され CO 氣流中に於ける滲炭反應に關する諸現象が初めて完全に理解される様になるであらう。處で其様な Fe の接觸作用を裏書する現象をもう一つ記して置かう。

夫れは滲炭管内で數時間 CO 氣流に曝して滲炭飽和させた試片を引出して見ると面白い現象として試片の表面には常に炭素の沈澱を見出したのに反し試片を載せたポート上には殆んど煤が見られない事を認めたのである。此現象は Fe の接觸作用を示すものとして頗る興味ある現象であつて石英管、磁製ポート等の表面に煤が附着してゐないのは其等の表面が CO の解離に對して不活性な爲であり一方試片の表面は觸媒として CO の解離を促進する。従て煤が試片の表面にのみ見出される譯であるが其事實は試片の接觸作用を教へると同時に CO 氣流中に於ける滲炭反應の機構をも明らかにする。

今或温度に加熱された滲炭管内に試片を置き管内に絶えず CO を流したとすると以上の實驗から試片の表面に觸れる迄は CO は殆んど解離しない事が分る。併し CO が試片の表面に觸れると其解離が速かに起り過剰の CO は炭素と CO₂ とに分かれて了ふ。若し氣流が或程度以上に速ければ試片の表面に於て新しい CO が送られると同時に解離が起り其結果試片の表面では絶えず $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる解離平衡が成立つ様になる。従て其様な氣流中に於ては滲炭作用は最も著しく滲炭濃度は飽和點に達する筈であるが實際に流速を大にすると其様な著しい滲炭作用を呈する事は第 1 表に示せる如くである。然し乍ら其場合に Fe₃C が決して生じなかつたのは試片の表面に於て過剰なる CO が接觸的に解離作用を受ける爲であると述べて置いた事は此處で初めて明かになるであらう。

其處で再び CO 氣流全體に就いて考へると CO は殆んど解離せず流れるが唯滲炭試片の表面に於てのみ其解離が極めて速かに起るから結局試片は純粹な CO に觸れる事なく其表面は常に $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡に在る CO と CO₂ との混合氣體に依て包まれてゐる。併し CO 氣流中試片に觸れる部分は極めて小部分に限られてゐるから氣流全體としては殆んど解離せず純粹の儘で滲炭管から排出される。故に排出氣體中には CO₂ は殆んど含まれて居らないのである。之が即ち CO 氣流中に於ける滲炭反應に就いて Fe に作用する CO が純粹なものとして一般に考へられた原因である。

此様に CO の解離反應に對して Fe が特に著しい接觸作用を有してゐると云ふ事は Fe と CO との反應に於て非常に重要な働をしてゐるのである。即ち CO 氣流中に於て

$$3Fe + 2CO \rightarrow Fe_3C + CO_2$$

なる反應が起らないのは Fe の表面に於て其接觸作用に依て

$$2CO \rightarrow C + CO_2$$

なる解離が速に行はれる爲である。此理由からして假令 CO 氣流の速度を可及的に大きくしても Fe_3C が生じないと云ふ事が結論出来るのである。言換へると Fe の接觸作用に依る CO の解離速度は非常に大きく流速を大にしても其解離を防ぎ得ないであらうと思ふのである。而て其事實は實際に氣流の流速を大にしても Fe_3C を生じないと云ふ事實に依て實驗的に證明されたのである。

VIII CO 氣流中に於ける滲炭作用の比較的弱き理由

前節の説明に依て CO 氣流中に於ても Fe_3C が生成し得ない理由が明らかになつた事と思ふ。併し其説明中特に氣流の速度が或程度大なる場合にはと斷たのは意味のある事である。と言ふのは CO 氣流の速度が小さい場合には Fe_3C を生じ得ない事は勿論逆に滲炭濃度がずつと低くなるから其事實を説明する爲に今少し説明を加へる必要があるからである。

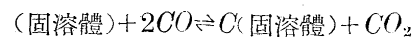
先に述べた様に CO が試片の表面に觸れる瞬間に解離すると云ふ事は試片の表面が常に $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡に在る CO と CO_2 とで包まれてゐる事になり従て CO 氣流中に於ける滲炭作用は最も著しく滲炭濃度は飽和點に達する筈である。然るに實際には氣流の速度が少し小さくなると滲炭管から排出される氣體中には依然として CO_2 が殆んど存在してゐないにも拘らず滲炭作用は急に微弱となる。此現象 第1表に示す如くであり又一般に知られた事柄である。而て CO 氣流に依る滲炭作用が案外に弱い理由は從來に於ても種々説明せられては居るが何れも正しい説明ではない。其處で先に發表せる論文に於て其點に關し説明をしたのであるが其説明は流速がずつと小さい場合には當嵌るが一般には適用されない事が分た。故にもう一度吟味し直して前論文の所論を訂正する。

此處で厚く感謝して置き度いのは此様な問題に就いて高橋越二氏から同氏の貴重な實驗結果と共に前論文の私の説明中不備な點を指摘した御意見を賜た事であります。即ち私は先に CO 氣流中の滲炭濃度が低いのは滲炭管内に於ける CO の熱分解に依るものであると考へたのですが之は全くの誤りではないとしても一般に CO は殆んど解離しないで排出される場合が多く其様な場合には其説明が當嵌らぬと云ふ事は高橋氏の言はれた通りであります。

先に述べた様に純粹の CO は高温に於ても可成安定であり従て氣流の速度が小さい場合にも殆んど解離はしない事が實驗から分る。併し滲炭濃度の方は流速が小さくなる

とずつと減少する。處で此場合に確かにして置き度い事は滲炭濃度が減少すると云ふ事實は如何なる場合にも滲炭系に於ける氣相と固相との間の平衡關係に依て説明す可きであると云ふ事である。言換へると滲炭濃度の減少を所謂發生機の炭素或ひは CO の減少と云ふ様な假説によつて説明しようと試みるのは誤りである。此前提からして現在 CO 氣流中に於て滲炭濃度が比較的低いと云ふ事實も同様に滲炭平衡の關係から CO 氣流中に CO_2 を相當に含む爲であると考へねばならない。然るに氣流全體としては CO_2 を極く僅かしか含まないのであるから其様に CO_2 を多く含む部分は滲炭試片の表面附近の局部に限られる事になる。依て其様に試片の表面附近に CO_2 を多く含む氣體の層が出来る原因に就いて考へやう。

説明を具體的にする爲に例を取て述べる。今滲炭温度を $950^\circ C$ とし試片の單位面積 $1cm^2$ に就いて毎時間に滲炭する炭素量を $1mg$ とすると夫れ丈の炭素が滲炭する際に同時に生成する CO_2 は

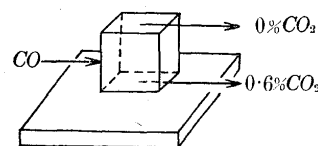


なる反應から $1atm.$ の下に於て

$$V_{CO_2} = 1.86/60 = 0.03 \text{ cc/min.}$$

一方其様にして生成した CO_2 が試片の表面から上方へ擴散して行くとして假に試片の表面では CO_2 の濃度が 6%

(□) CO_2 の擴散層



であり上方に進むに従て一定の割合で其濃度が減少し $1cm$ の高さに至て零となると假定する。さうすると其様

な擴散層中に含まれてゐる CO_2 の容量は $1atm.$ に換算して

$$V'_{CO_2} = 0.03cc.$$

此處で V_{CO_2} と V'_{CO_2} とを比較すると

$$V_{CO_2} = V'_{CO_2}$$

となるが此事は其試片の表面に於て發生する CO_2 の擴散層として圖の様な濃度勾配が考へられる事を示す。而て其様な擴散層は固定せるものではなく新しい CO_2 が絶えず試片の表面から發生して其濃度を更に高めやうとする。故に擴散層の濃度を一定に保つ爲めには $v_{CO_2} = 0.03cc/min.$ に對して試片上に外から CO を絶えず送り込んで或定常状態を作る必要がある。其爲には試片の表面に垂直なる單位面積に就いて $v_{CO} = 0.97cm/min.$ なる流速を必要とする。計算を簡單にする爲に擴散層の厚さを $1cm$ に選んだが正確な計算は CO_2 の擴散の問題となり計算困難であ

る。一方氣流の速度は試片の表面に於て最も減殺される事を考慮して假りに流速が表面附近で1/3になるとすると假定した様な擴散層が試片の表面に出来る爲の條件としてCO氣流を試片の表面に定常的に存在せしめる爲には先に得た値の3倍に相當する $V_{co} \div 3.0 \text{ cm/min.}$ なる速度でCOを流さねばならない。猶此速度は斷面積 3 cm^2 なる滲炭管に就ては毎分10ccのCO氣流に相當する譯であるが第1表に示した實驗に於て流速が其程度になると滲炭濃度は半減したのである。即ち溫度を 950°C 、試片の表面に於ける $\text{CO}_2\%$ を6%とすると第1圖から滲炭濃度は約0.7% Cとなるのと一致する。

尤も此計算は假定を含んだものであるから本當の意味での證明にはならない。併し滲炭試片の表面に於て生成せられた CO_2 を絶えず其表面から取除く爲には相當の速さでCOを流さねばならない事が以上の計算から大體の見當を付けられると思ふ。一方CO氣流は試片の表面に於て常に一段と速度が鈍る事を考慮すれば CO_2 を多く含む擴散層の出来る理由が一層判然とするだらう。

其様な説明が正しい事を裏書する他の事實に就て述べやう。夫れは若し試片の表面に其様な擴散層が出来てゐるならば前節で述べた様なCOの解離反應が試片の表面に於て行はれる事は絶対に無いと云ふ事である。之は擴散層に於ける CO_2 の濃度が既に解離平衡値以上に在る事から當然の事である。故に此事實を實際に確める爲にCO氣流中に長時間曝した試片の表面に炭素の沈澱が有るか無いかを注意して調べたのであるがCO氣流の速度が小さい場合には一寸考へると炭素の沈澱が多い様に想像されるのであるが實驗によつて其反對に沈澱を全く生じない事が確められた。一方流速が大きい場合には恒に試片の表面に煤が附着した事を先に記したが煤が附着するのは試片の表面に於ける滲炭濃度が飽和點に達した事を示すものである。即ち試片の滲炭濃度と煤の生成とは極めて密接な關係に在りCO氣流に限らず CH_4 、 C_2H_2 等に依るガス滲炭或ひは固體滲炭劑に於ても滲炭試片の表面に黒い煤が附着してゐない場合には必らず試片が滲炭飽和されてゐない事を示すのである。

此様に試片の表面に CO_2 を多く含む擴散層を生じてゐる事實は試片の表面に長時間純粹なCO氣流に曝したのにも拘らず炭素の沈澱を生じない事によつて實際に證明せられる。猶其外に之に關聯した事實で同様に一つの證明となるものがある。夫れは以上の説明の如くCO氣流の速度が小さいと滲炭濃度が低くなる原因が滲炭反應に依て

生成した CO_2 が試片の表面から取去られない爲であるとすれば次の2つの事柄が理論的に結論される筈である。即ちCO氣流中に於ては始めの中は滲炭作用が微弱であつても長時間経てば最後には滲炭濃度が飽和點に達する事及び一旦飽和せる滲炭試片は滲炭作用の弱いCO氣流中にては脱炭しない事である。而て此兩者は共に實驗に依て證明せられたのであるが其理由は滲炭試片に就て最初の中は滲炭割合が多く従て CO_2 の發生が多いが滲炭濃度が増すにつれて其量が減り最後に試片が飽和して了へば CO_2 の發生は全く無くなる事に歸因する。 CO_2 の發生する割合が減ると共に同一氣流中に於て滲炭濃度が増す事は改めて説明する迄もないだらう。又飽和試片に於ては CO_2 が發生せず唯COのみが表面に於て解離して $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ なる平衡を保つから脱炭しないのである。第3表は之等の事實を證明する。

第3表 低速CO氣流中に於ける滲炭

試片の炭素量 %C	CO氣流に曝した時間 hr.	溫度 °C	滲炭濃度 %C
1.09	6	930	1.26
0	12	"	0.61
1.20	16	900	1.20
1.12	16	"	1.18
0	16	"	0.60
0.85	10	880	1.10
0	10	"	0.42

流 速 10 cc/min.
試片の厚さ 0.75 mm.

以上CO氣流の速度が小さくなると試片の表面に常に存在する CO_2 の擴散層中に CO_2 の割合が増し其爲に滲炭濃度が減少し従てCO氣流の滲炭作用が微弱となる事を論じた。猶擴散層に於ける CO_2 の濃度と層の厚さは流速が大になればなる程共に減少する事は明らかであるが流速が或程度大きくなり試片の表面に $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ なる解離平衡が成立するに至れば夫れ以上は流速を大にしても CO_2 の濃度を減少し得ない事は前節に於て述べた如くである。

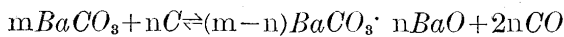
IX 固體滲炭材の機能

最後にCO氣流中に於ける滲炭作用を固體滲炭劑の場合と比較して述べやう。前節に於て論じた様にCO氣流中に於ては流速を或程度大きくしなければ其滲炭作用が弱くなる。之に對して固體滲炭劑に於ては雰囲気は靜止してゐるのが最も大きな相異である。猶固體滲炭劑が著しい滲炭作用を呈する理由は前論文で大略を述べたのであるが説明を平衡論に限たから滲炭作用を促進する機構には餘り觸

れなかつた。依て CO 氣流による滲炭作用と比較する意味で前に説明しなかつた點を補足する。

前節に説明した様に滲炭反應に依て發生する CO_2 は滲炭試片の表面に擴散層を作つて滲炭作用を障げる。故に滲炭作用を促進するには其様にして發生する CO_2 を CO 氣流に依て取去るか或ひは CO_2 を還元して CO に戻す事が必要である。固體滲炭劑の場合には雰圍氣が靜止してゐるから滲炭作用を促進するには CO_2 を還元する作用が必要になるが其爲には使用せる炭素が充分活性でなければならぬ。還元力の弱い炭素を用ひた場合には夫れが不可能であるから滲炭作用も微弱である。然し假令不活性な炭素を用ひても之に $BaCO_3$, Na_2CO_3 等を混合すると其滲炭作用が著しくなる。

前論文に於て詳しく論じた様に $BaCO_3$, Na_2CO_3 等の滲炭促進作用は其等の炭酸鹽が $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡を保持するからである。而て如何にして其様な平衡が維持されるかと云へば



なる平衡に於て CO の分解壓は各溫度に就て一定であり而も此反應は溫度、壓力等に頗る鋭敏である。依て壓力を一定に保つ場合氣相中に CO_2 の分壓が増し従て CO の分壓が減て其平衡壓より以下になると直ちに $BaCO_3$ の分解が起つて CO を補給する。其作用に依て $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ なる平衡が維持され滲炭濃度は飽和點に達する。此様に活性な炭素、或ひは炭酸鹽を混合せる滲炭劑の著しい滲炭作用は何れも氣相中即ち試片の表面に於ける擴散層から滲炭反應によつて發生せる CO_2 取除く役割をなすからである。

猶此節の事項に就いては未だ述べる可き事が多いが本論文の主要目的から離れる様であるから改めて述べる事にする。唯先に論じた様に滲炭作用が著しいか弱いかと云ふ問題は CO 氣流中に於ても又固體滲炭劑の場合にも同様に試片の表面に於ける氣相の組成即ち CO_2 の濃度に依て定められるものであると云ふ事は注意し度い。即ち其原因を活性なる CO の多少或ひは發生機炭素の有無に結付け様とする假説は排し度いと思ふのである。

Ⅹ 結 語

以上述べて來た事柄を纏めると滲炭平衡に於て free cementite が生成し得ないと云ふ理論的な結論に對して猶多少の疑問の餘地が残されてゐると云ふ様な意見があつた。併し其疑問は滲炭平衡の理論を正しく理解する事に依つて解消する。即ち $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$ 或ひは $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ なる状態に在る氣相中に於ては絶対に Fe_3C を生じ得ぬ事は確定的であるが氣相が純粹の CO 又は $2CO \rightarrow C + CO_2$ なる状態に在れば滲炭反應によつて Fe_3C が萬一生成したとしても理論上差支へないのである。言換へると其様な状態に於て Fe_3C を生じる事は平衡を離れた問題であるから平衡の理論に従はなくとも好い。

此様な見地から CO 氣流中に於ける滲炭反應を研究したが其結果純粹の CO と Fe とが作用し合ふ状態に於ても Fe_3C は全然生じない事を知た。其原因は Fe が CO の熱解離に對して著しい接觸作用をなす故で假令純粹の CO と Fe とが接觸しても接觸せる瞬間に $2CO \rightarrow C + CO_2$ なる解離を起すから純粹の CO が直接に Fe に觸れる事はなく従て Fe_3C を生じ得ないのである。

一方 CO 氣流の速度が小さくなると滲炭作用が弱くなるのは試片の表面に滲炭反應に依て發生せる CO_2 が停滯せる爲で滲炭作用を促進するには其様な CO_2 を取去る爲に或程度大きな流速を必要とする。

最後に本研究に就いて終始御指導と御鞭撻とを賜つた飯高一郎博士に對して厚く感謝致します。又種々重要な御意見と御教示を賜ると共に貴重なる研究に依て私を裨益して下さつた岩瀬慶三博士、高橋越二氏に對して深謝致し度い。且つ本實驗に於て分析其他の仕事を受け下つた鈴木敬次郎君の勞を謝し度い。

文 獻

- | | | |
|----------|---------|------------------|
| 1) 前論文 | 鐵 と 鋼 | 5 (24) 42 |
| | 同 | 1 (25) 8 |
| 2) 土屋 弘氏 | 理 研 彙 報 | 第十輯 951, 第八輯 206 |
| 3) 渡瀬武男氏 | 日本化學會誌 | 2 (昭 8) |
| 4) 高橋越二氏 | 金屬學會誌 | 1 (昭 12) 26 |