

特考

# 滲炭現象に関する理論及び實驗的研究

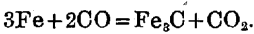
(日本鐵鋼協會第 23 回講演大會 (昭 15. 4. 東京) 講演及增補)

眞 殿 統\*

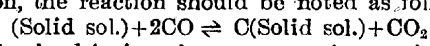
## THEORETICAL INVESTIGATION ON THE CARBURIZATION OF IRON

Osamu Madono

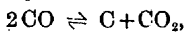
**SYNOPSIS:**—An accurate consideration was made on the carburization of iron which had heretofore been wrongly represented:



From the author's consideration, the reaction should be noted as follows:



The concentration of carbon dissolved in iron increases as the partial pressure of CO increases until the solid solution becomes saturated with respect to carbon. Since Fe<sub>3</sub>C is unstable, it does not precipitate even when the solid solution is saturated with carbon. The equilibrium existing over the saturated solid solution is



in which carbon is no longer dissolving in iron. That is, the content of carbon penetrated in iron does not exceed the solubility limits corresponding to the PQ and SE curves in the iron-carbon equilibrium diagram, where the solid solubility of oxygen may be neglected.

From the above-mentioned consideration, it is possible to determine, by restoring to a method where thin iron sheets are carburized at constant temperature and the saturation content of carbon analyzed, the solubility curve of carbon in austenite, that is, the SE curve in the iron-carbon diagram. On the other hand, the solubility of carbon in  $\alpha$ -iron is so small that below the eutectoid temperature carburizing reaction can scarcely occur and the maximum solubility can only reach up to 0.03%.

The velocity of the penetration of carbon in iron depends upon the concentration of carbon at the surface of iron which is, further, exceedingly influenced by the CO<sub>2</sub> concentration in the atmosphere. In order to promote the carburization, it is necessary to remove the CO<sub>2</sub> evolved incessantly by the carburizing reaction from the surface of the iron. However, since the reducing reaction  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ , in general, does not take place readily, it can hardly reach an equilibrium. That is, because of the comparatively inert nature of carbon, the atmosphere in contact with carbon is usually apart from the equilibrium  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ . It is due to this fact that carburization with carbon alone, (especially with such inert carbon as coak or soot) is relatively feeble.

The influence of alkali or alkaline-earth carbonates (except CaCO<sub>3</sub>) in promoting the carburization, which has hitherto been erroneously considered as a catalytic action, may also be explained on the ground that the equilibrium  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$  is established in the presence of these carbonates. On being heated, they easily react with carbon producing CO and oxycarbonates or solution of oxides and carbonates. Since those systems consisting of carbon and carbonates are univariant, a definite decomposition pressure of CO and CO<sub>2</sub> evolved, corresponds to each temperature the equilibrium  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$  is maintained. Therefore, under a certain definite decomposition pressure, the surface of iron in contact with the mixture becomes saturated with carbon, which further promotes the diffusion of carbon into the mass of iron. In a vessel open to air the mixture has the greatest effect on the carburization at the temperatures where their decomposition pressure is equal to 1 atm. In the cases of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and BaCO<sub>3</sub>, for example, such proper temperatures are above 860°C and 930°C, respectively. As compared with them, the decomposition of CaCO<sub>3</sub> takes place completely above 780°C, so that CaCO<sub>3</sub> cannot have influence upon the carburization.

Generally the carburization in CO-gas current becomes weak when the current velocity becomes small. This is due to the diffusion layer made on the specimen by CO<sub>2</sub> which is generated by the carburizing reaction, that is for promoting the carburization some large current velocity is necessary so as to remove incessantly CO<sub>2</sub> generated.

It is of interest that Fe<sub>3</sub>C is never actually produced in pure CO-gas current. This reason is that iron is the most conspicuous catalyzer which gives rise to the instantaneous dissociation of excessive CO at the moment of contact with iron; hence the actual action of pure CO and iron is impossible in CO-gas current even when its velocity is large enough.

### 目 次

#### I. 滲炭平衡に関する理論

1. 緒言
2. 滲炭反應に於ける氣體の役割
3. 滲炭反應と滲炭飽和現象
4. Fe<sub>3</sub>Cの黒鉛化
5. 滲炭平衡とFe-C状態圖との關係
6. 滲炭方法によるSE曲線の決定
7. 氣相の組成變化に對應する滲炭濃度の變化
8. 滲炭平衡に及ぼす壓力の影響

#### II. 固體滲炭劑に関する理論

1. 滲炭反應と炭素の擴散
2. 試片の表面に於ける滲炭濃度と炭素の擴散速度
3. 炭素の活性度と滲炭能力の差異
4. 滲炭作用を促進せしめる爲の必要條件
5. 諸炭酸鹽に依る滲炭促進作用
6. 炭素に依る炭酸鹽の分解反應
7. 炭素鹽の滲炭劑としての性質
8. 各種炭酸鹽の分解壓と滲炭好適溫度

#### III. ガス氣流に依る滲炭作用

\* 理化學研究所

1. CO 氣流中に於ける滲炭反應
2. CO の解離反應に對する Fe の接觸作用
3. 比較的低温度に於ける  $Fe_3C$  生成の可能性
4. CO 氣流中に於ける滲炭作用が比較的弱い理由
5. 炭化水素に依る滲炭平衡
6.  $CH_4$  氣流中に於ける滲炭反應

#### IV. 特殊鋼に於ける滲炭反應

1. 特殊鋼に於ける滲炭平衡
2. 珪素鋼に於ける滲炭平衡と状態圖
3. ニッケル鋼及びマンガン鋼に於ける滲炭平衡と状態圖
4. クロム鋼に於ける滲炭反應

#### 總 括

### I. 滲炭平衡に関する理論

#### 1. 緒 論

鐵を木炭で包み高温で加熱すると固體の鐵に炭素が漸次滲込んで行く。此現象は随分古くから知られ、昔時軟鐵を炭素鋼に變化する爲には専ら此滲炭方法が利用されたものである。其後此方法は鐵鋼の表面硬化法として用ひられ、今日其用途は一般の機械器具に就き極めて廣範圍に亘つてゐる。

一方此滲炭現象は應用方面許りでなく鐵鋼に関する理論的研究の上からも重要な意義を有し、従つて古くから多數の學者の研究の對象となつて來た。就中 F. Giolitti, G. Charpy, R. Schenck, A. Johansson, R. von Seth, 又比較的最近の仕事に就ては M. A. Grossmann, H. Schenck, H. W. McQuaid 等の諸氏の研究がある。我國に於ても本問題に関する研究は外國に寧ろ先んじて行はれ、特に滲炭平衡に就て初めて深い研究をされた高橋源助、岩瀬、松原等の諸博士を始めとして石澤、澤村、西村、柴田、河上、志村等の諸博士の研究は何れも貴重なものである。然し乍ら此處に於て是非とも注意して置かなければならぬ事がある。それは滲炭現象は此様に多數の學者によつて研究され且それ等の研究は何れも貴重な價值を有するものではあるが、猶且此現象は今日に於ても本當の意味に於て理解されてゐないと云ふ事實である。と云ふのは從來此現象に關して行はれた多くの研究は總て不幸にして其貴重な實驗結果に正しい解釋を與へる代りに或誤つた先入觀を以て臨み、その爲に遂に理解し得ない多くの困難を生じてゐる。而してその誤解の原因が何處に在るかと云ふ事を指摘し之を明かにする事は、現在最も必要な事柄であり此論文の第一目的も其處に在るのである。

既に發表した論文<sup>1)</sup>中に於て詳論したやうに、滲炭現象

に関する誤解の原因は、何よりも滲炭平衡に関する理解が不完全若くは誤謬を多く含んだものであつた事實に由來する。特に從來滲炭反應を表すものとして與へられた  $3Fe + 2CO \rightleftharpoons Fe_3C + CO_2$  なる方程式は確に完全な誤謬である。即ち此方程式は今迄大した疑問を持たれることなく一般に用ひられて來たのであるが、之は明かに誤つてゐる。何となれば此の方程式は滲炭反應によつて  $Fe_3C$  なる遊離セメントタイトの生成を假定してゐる。然るに次に説明する如く遊離セメントタイトは元來不安定な結晶であつて、それ故に滲炭反應によつて  $Fe_3C$  が生成する可能性は明瞭に否定せられるからである。畢竟滲炭現象に関する誤解の原因は固溶體の生成とセメントタイトの生成とを混同した處に在る。言換へると滲炭反應に於て固溶體は生成するが、セメントタイトの遊離結晶は決して生じないのである。

ともかく滲炭現象は今日迄誤れる先入觀の爲に著しく歪曲せられて來た。依つて先づ其等の誤謬を正して眞の平衡關係を明かにし、次いで滲炭現象に關し未だ正しい説明の與へられてゐない種々なる事實に就き新しい理論を役立たせて見度いと思ふ。そして滲炭平衡に関する本理論が、それ等の多くの事實を如何に良く説明し得るかと云ふ事を示して、我々の考察の正しさを證明したい。

#### 2. 滲炭反應に於ける氣體の役割

鐵を炭素で包んで滲炭する場合にもその滲炭作用は、炭素自身に依らず實際には滲炭箱内に在る氣體が鐵に働くものであると云ふ事は、從來の研究から既に疑問の無いことと思はれる。即ち眞空中では鐵と炭素とを互に接觸させて加熱するも滲炭現象は起らない。尤も理論的にはそのやうな直接反應が可能であり、且兩者の接觸を緊密ならしめるか或は加壓下では實際に直接の溶解が起つたと報告せる文獻も若干あるのである。然し乍ら縱令そのやうな直接反應が可能だとしても、その反應は極めて起り難く且反應速度が著しく遅いことは充分想像出来るだらう。従つて實際に行はれる滲炭反應に於ては炭素の直接反應は無視され  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $(CN)_2$  なる如き還元性の氣體が専ら滲炭反應を掌る。

猶此様に鐵と炭素とが直接に反應し難いと云ふ事實は滲炭反應を論ずる場合に最も基礎的な事實となるものであり、例へば鐵を滲炭剤中で加熱する場合にもその滲炭作用は固體の炭素に依らず専ら氣體に依存することを教へる。又滲炭現象以外にも此事實は屢重要な意味を持つことを知る。例へば高炭素鋼に於て往々軟化炭素が析出することが

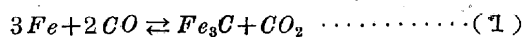
<sup>1)</sup> 鐵と鋼 24 (1938), 432; 25 (1939), 8; 25 (1939), 734.

あるが、其やうな炭素はセメントイトと異なり一旦析出した以上試片を再びオーステナイトの領域迄加熱するも再溶解せしめることが出来ない。之は高炭素鋼の熱處理に際して普通に經驗することであるが極めて大切な事實である。鑄鐵に於ては更に普通に片狀黒鉛或は軟化炭素が析出するが、其等も熱處理に依つて地金中に再溶解せしめる事が出来ない。而して之等の事實は何れも鐵と炭素とが直接に反應しないことを證明する。

ともかく滲炭反應は鐵と氣體との間の反應であり、従つて滲炭現象を明かにする爲には兩者の間に成立つ平衡關係を明白にすれば良い。滲炭性の氣體としてはCO, 各種の炭化水素, (CN)<sub>2</sub> 等があるが先づ其一例として鐵とCOとの間の平衡を論じよう。

### 3. 滲炭反應と滲炭飽和現象

初めに述べたやうに滲炭反應は從來



なる方程式で表されて來たのであるが之は全くの誤である。何故此方程式が誤であるかと云ふとそれは次の如くして結論し得る。

一般に良く知られてゐるやうに Fe<sub>3</sub>C なる炭化物は Mn<sub>3</sub>C, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 等と異なり元來不安定な結晶であり常溫より其熔融點に至る如何なる溫度に於ても黒鉛化の傾向を有してゐる。即ち Fe<sub>3</sub>C は熔銑或はオーステナイト中より過冷却相として極めて普通に析出して來るにも拘らず之を 3Fe + C → Fe<sub>3</sub>C なる如き反應によつて作る事が出来ない。言換へると Fe<sub>3</sub>C の黒鉛化は

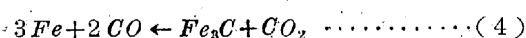


なる方程式で表されるが此式に於て Fe<sub>3</sub>C が如何なる溫度に於ても安定たり得ないと云ふ事實は、此反應が逆方向に進み Fe<sub>3</sub>C が生成される可能性が絶対にない事を意味する。

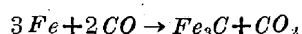
此處で一方に於て



なる可逆反應を考へ之を(2)式に組合せると(1)式と相似なる式を得る。

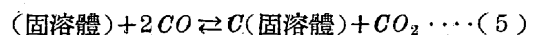


然し(1)と(4)とを比較すると(4)式に於て反應の進む方向が一方向的である事が注意される。之は(2)及び(3)を組合せる場合反應の方向は(2)式によつて一方向的に定められるからである。即ち此結果からして



なる如き反應若くは(1)式の如き平衡は成立し得ない事が結論される。従つて從來一般に考へられてゐたやうに Fe と CO とが反應して Fe<sub>3</sub>C を作る如き反應は實際に起り得ないと云ふ事になる。

然らば滲炭反應は如何なる反應であるかと云ふと、それは次の如き方程式で表すことが出来る。



即ち滲炭反應は Fe と CO とが作用して鐵炭素固溶體を作る反應である。而して此反應に於て平衡が成立つ場合には其平衡恆數は次の如くなる。

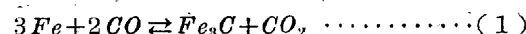
$$K_1 = P_{CO_2} [C]_{Fe} / (P_{CO})^2 \quad (\text{溫度, 壓力一定}) \quad (6)$$

此式に於て P<sub>CO</sub>, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> はそれぞれ CO, CO<sub>2</sub> の分壓, [C]<sub>Fe</sub> は固溶體の炭素濃度である。猶此式は固溶體を稀薄溶液と同様に取扱へる點に稍疑問があるが [C]<sub>Fe</sub> の變化を小範圍に限れば許容出来るものと思はれる。又 [C]<sub>Fe</sub> = 一定なる固溶體に就て考へれば其様な難點が無くなり。

$$K_1 = P_{CO_2} / (P_{CO})^2 \dots\dots(7)$$

となる。(6)式から知られるやうに固溶體中の炭素濃度は氣相中の CO が増すにつれて漸次増加する。反對に CO<sub>2</sub> の割合が増せば炭素濃度が減少し所謂脱炭が起る譯である。

處で此場合に氣相中の CO を漸次増して行くと固溶體は遂に飽和状態に達する。而して此飽和點は Fe<sub>3</sub>C なる固相に對應するものでなく固溶體の炭素に依る飽和點である。何となれば先に述べたやうに



なる平衡は成立し得ないと云ふ意味を更に吟味すれば、此式に於て左邊の Fe なる項は純粹の Fe と云ふ意味ではなく Fe<sub>3</sub>C に依つて飽和された固溶體を表す。従つて上式の如き平衡が成立たないと云ふ結論は、同時に固溶體の滲炭濃度が Fe<sub>3</sub>C による飽和點に迄到達する事が出来ない事を示す。畢竟固溶體の滲炭濃度は炭素による飽和濃度を越えることが出来ないと云ふ事實が此結論から誘導される。而して其様な飽和状態に於ては飽和固溶體と氣相との他に炭素が共存し得るから其場合の平衡は



即ち CO の解離平衡に全く一致する。

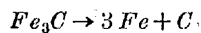
此様に滲炭反應に於て Fe<sub>3</sub>C が絶対に生成し得ないと云ふ事から、直ちに鐵に於ける滲炭反應によつて生成するのは Fe<sub>3</sub>C ではなくして鐵炭素固溶體である事が知られる。更に滲炭濃度は CO の分壓の増加と共に増すが飽和點に達すればそれ以上には最早増加し得ない事が同様に結論され

る。

猶此處で一寸注意して置き度い事は滲炭反應を(1)なる方程式で表す事が誤であると言ふ場合、先にも述べたやうに  $Fe_3C$  を分子的なものとして考へず一つの固相即ち結晶として取扱つてゐる。處で(1)式に於て  $Fe_3C$  を分子的なものとして考へるならば必ずしも誤ではなさうに思はれる。然し乍ら實際には其様な考も正しくない。何となれば其様に固溶體中に溶解せる炭素を  $Fe_3C$  なる如き分子状のものと想像する事は許容し難いものであり、X線的研究から知られる如く其等の炭素は遊離せる炭素原子として結晶格子中に介在し  $Fe_3C$  なる分子として存在してゐないからである。但この問題は滲炭平衡の本質に關するものでないから深く論ずる必要は無いと思ふが一言述べて置く。

#### 4. $Fe_3C$ の黒鉛化

既に述べたやうに  $Fe_3C$  は元來安定な炭化物でない。従つて高温に長時間曝されると分解して黒鉛化する傾向を有する。他方鐵と炭素とを反應させて  $Fe_3C$  を作ることは如何にしても出来ない。即ち

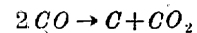
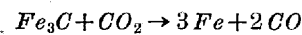


なる反應は常に分解方向にしか進み得ないものであり、3固相即ち  $Fe_3C$ ,  $Fe$ ,  $C$  の三者が共存出来る變移温度或は逆方向の反應が起る可能性は全くない。而して  $Fe_3C$  が不安定な事は今日では殆ど誰も疑はない事實であり、殊更な説明は不要と思ふが、猶若干の異説を見るので其點に就き説明を加へようと思ふ。

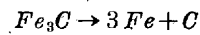
$Fe_3C$  は此様に不安定なものである。然るにそれが鐵鋼中に現れる場合には恰度安定なるものの如く、鐵鋼の熱處理或は加工に際しても殆ど分解することはなく其點で  $Fe_3C$  は準安定状態に在ると云へる。併し其様に準安定なる  $Fe_3C$  も高温で長時間加熱すれば確實に分解して黒鉛化する。而も温度が高まるにつれて黒鉛化は速くなり  $1000^\circ C$  以上の高温では容易に分解する。更に高温になり熔融鉄鐵の領域に入ると  $Fe_3C$  は最早準安定状態に留り得ず迅速に黒鉛化する。故に熔融鉄鐵に於ては之を急冷せざる限り凝固時に  $Fe_3C$  が析出する事なく通常黒鉛が析出する。又超共晶組成の鉄鐵に於ては初晶として常に Kish graphite が析出する。言ふ迄もなく若し其温度で  $Fe_3C$  が安定な結晶として存在出来るならば、實際に初晶として析出するのは黒鉛ではなく  $Fe_3C$  なる可きである。

此様に  $Fe_3C$  が不安定なる事は實驗的に確實に證明されるから、從來とかく論じられた  $Fe_3C$  の安定不安定に關す

る問題も今日では充分に解決が附いてゐる。唯此處で念の爲に附加して置き度い事が一つある。それは  $Fe_3C$  の安定不安定を定める場合に雰圍氣の影響がないか否かと云ふ事である。之に就き或學者は其影響が實際にあると述べ、單に雰圍氣によつて  $Fe_3C$  の黒鉛化が促進される許りでなく  $Fe_3C$  の黒鉛化其者が雰圍氣の影響に依るものであるとさへ言つてゐる。即ち  $Fe_3C$  の黒鉛化は本質的にそれが不安定なる爲ではなく、雰圍氣の影響に依つて初めて不安定になると想像するのである。例へば  $CO_2$  は

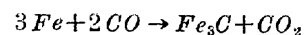


なる反應によつて  $Fe_3C$  を黒鉛化せしめると假定する。併し其様な説明は明かに誤つてゐる。即ち



なる反應に於て  $Fe_3C$ ,  $Fe$ ,  $C$  の三者は何れも固體であり、且後に述べる如く酸素は三者中の何れへも殆ど溶解しない。従つて今此反應系を  $CO$ ,  $CO_2$  の雰圍氣内に置いた場合にも酸素乃至は  $CO$ ,  $CO_2$  は固相中に溶解せず、故に雰圍氣は固相間の遊離エネルギー變化に無影響である。言換へると本質的に不安定な  $Fe_3C$  が雰圍氣の影響に依つて安定になる可能性、或は逆に安定な  $Fe_3C$  が不安定となり黒鉛化を起すやうな可能性は無い事が結論されるのである。故に  $Fe_3C$  の黒鉛化を本質的に雰圍氣の影響と考へるのは明かに間違ひと云へる。而して若し  $Fe_3C$  の黒鉛化が雰圍氣に依つて促進される事實が實驗的に確められたとすれば、それは唯雰圍氣によつて黒鉛化が接觸的に速められたものであつて反應の方向を變へたのでは決してない。

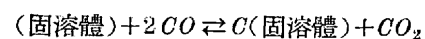
畢竟  $Fe_3C$  は不安定な結晶であると言ふ事は疑の餘地が無い事實であり、且雰圍氣の影響に就ても  $Fe_3C$  の本質的な安定不安定には無關係である事が確言出来る。而して  $Fe_3C$  が現れる場合は熔銑或は固溶體が過冷却された場合に限る。従つて  $3Fe + C \rightarrow Fe_3C$  なる恆温變化は決して行はれることなくそれ故に



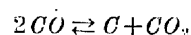
なる如き  $Fe_3C$  生成の反應も亦絶對に行はれない。

#### 5. 滲炭平衡と $Fe-C$ 状態圖との關係

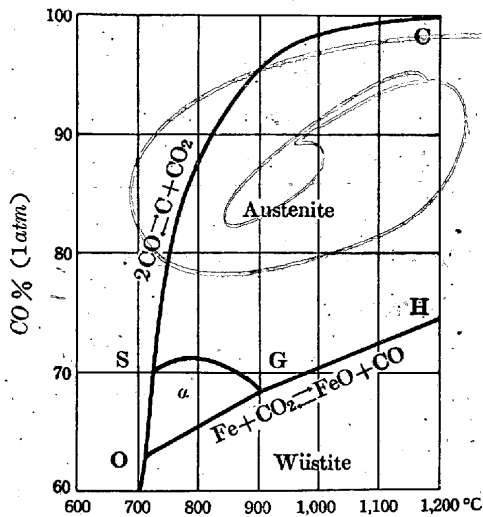
滲炭平衡は



なる方程式で示されるが此平衡は固溶體が飽和状態に達した場合に  $CO$  の解離平衡即ち



に一致する。此様な關係は圖示に依つて更に良く了解される。第1圖は滲炭平衡に於ける氣相の組成と固相の状態との關係を示すもので、縦軸には 1 atm に於ける CO と CO<sub>2</sub> との混合氣體中の CO %、横軸には温度を採つてある。曲



S 共析點 G  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  變態點  
第1圖 Fe-C-O 系平衡圖

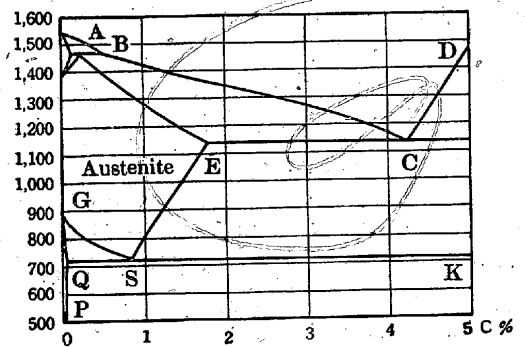
線 OSC は  $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$  なる平衡即ち飽和固溶體と氣相との間の平衡を示す。同曲線の下側に於て COGH なる領域は固溶體に屬し、同領域は更に曲線 SG に依つて  $\alpha$  及び  $\gamma$  固溶體なる二領域に區分される。而して滲炭反應は此兩領域内に於て行はれる。一方曲線 OSC の上側の領域に就て考へると同領域に於ては明に平衡が成立し得ない。何故ならば同領域に於ては CO が過剰となり同時に過剰なる CO の解離反應が起るからである。即ち  $2CO \rightarrow C + CO_2$  なる反應が起り炭素が析出する。特に後に述べるやうに、其様な解離反應は滲炭反應の行はれる如き高温に於て鐵の存在が接觸的作用をなし頗る速に行はれる。

一方氣相と平衡に在る固相間の平衡に就て考へる。其場合に注意すべきことは滲炭系は元來 Fe, C, O の三成分系であるが、固相間の平衡は Fe, C の二成分系として考へられると云ふ事である。之は鐵の中へ固溶する酸素の溶解度が小さくして無視されるからである。處で固體の鐵に對する酸素の溶解度に関しては若干の研究の結果が區々で未だ正確な値は分つてゐない。

例へば H. Schenck<sup>2)</sup> 及び Hengler は  $\gamma$  鐵に對する酸素の溶解度に 0.2% なる測定値を與へてゐるが之は可なり大きな値である。Benedicks<sup>3)</sup> 及び Oberhoffer<sup>4)</sup> 等は之に

對し 0.05% なる値を與へ、又 Eilender<sup>15)</sup> 等は最近注意深い實驗を行つた結果前者に比して遙に小さな 0.004% なる値を出してゐる。何れにしても之等の結果から純鐵に就いては或程度酸素が溶解するものと考へられる。然し乍ら熔鐵に於て酸素の溶解度が炭素濃度の増加と共に著しく減ると同様に、固溶體に於ても炭素濃度に逆比例して酸素の溶解度が減少する事は確かである。従つて今の場合固溶體の滲炭濃度が或程度以上になれば酸素の溶解度は殆ど無視される程小さくなるものと考へられる。故に滲炭系に於て氣相の組成變化に對應する固相間の平衡は Fe-C 状態圖によつて示すことが出来る。而して滲炭系の全平衡關係は第1圖に Fe-C 状態圖を對應せしめる事によつて完全に理解されるのである。

猶此場合第1圖に對應する Fe-C 状態圖は言ふ迄もなく Fe-C 系の安定平衡圖であり Fe-Fe<sub>3</sub>C 系なる不安定平衡圖ではない。即ち第1圖に於ける曲線 OSC は第2圖に於



第2圖 Fe-C 状態圖

て鐵に對する炭素の溶解度曲線 PQ, SE 及び CD に對應し Fe<sub>3</sub>C の過飽和溶解度曲線に對應するものではない。第1圖に於て氣相中の CO % を増して行くとそれと共に固溶體の滲炭濃度が増して行くが、最後に氣相の組成が曲線 OSC に達せる場合固溶體は炭素によつて飽和されるに至る。而して其場合に猶飽和點を越えて滲炭せしめる爲には其條件として氣相の組成が曲線 OSC を越え CO が過剰となる事が必要である。然し乍ら先に述べたやうに過剰なる CO は Fe に觸れると頗る分解し易く従つて其様な不安定な状態に永く留まる事が出来ない。即ち  $2CO \rightarrow C + CO_2$  なる解離を起し平衡状態に戻つて終ふ。故に氣相と平衡を保つ固溶體に於ても炭素に依る飽和點以上に過飽和状態になり得ないのである。

此處に於て今一度 Fe<sub>3</sub>C の生成に就て考へると不安定相

<sup>2)</sup> H. SCHENCK and HENGLER: Arch. Eisenhütten. 5(1932), 209.  
<sup>3)</sup> BENEDICKS and LOPQUIST: Z. V. D. I. (1927), 1,576.  
<sup>4)</sup> OBERHOFFER ETC.: Stahl u. Eisen 47 (1927), 1,540.

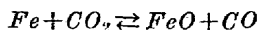
<sup>15)</sup> EILENDER ETC.: Met. Ind. July (1938), 60.

である  $Fe_3C$  は鐵に對し炭素よりもより大きな溶解度を有する。故に固溶體から  $Fe_3C$  が析出する爲には其固溶體が炭素に就て過飽和状態に在る事が必要條件となる。然るに今滲炭系に於ては其様な過飽和状態が實現されないことが知られるから、結論として  $Fe_3C$  は出來ないと云ふ事が斷言される。

以上の結論を繰返すと鐵鋼に於ける  $CO$  の滲炭作用は固溶體の滲炭濃度が飽和點に達すれば其處で停止するもので且其様な飽和點は  $Fe-C$  状態圖に於ける炭素の溶解度曲線  $PQ, SE$  及び  $CD$  によつて示される。而して此場合に固相に於ける溶解度曲線が共析及び共晶温度に於て不連続的に變化することは滲炭反應に於て頗る興味のある事實となる。即ち共析温度以下では  $\alpha$  固溶體に對する炭素の溶解度が極めて低く滲炭濃度は曲線  $PQ$  を越えることが出來ない。故に其様な低温度では滲炭反應が殆ど起らない。然し共析温度に達すれば溶解度が急に  $Q$  から  $S$  迄飛躍するから同温度に達すると滲炭作用が始る。即ち共析温度は滲炭反應の臨界温度である。

共析温度以上では固溶體の飽和濃度は曲線  $SE$  に沿つて増加する。而して共晶温度に達すれば溶解度曲線は再び  $E$  から  $C$  迄急激に増加する。併し此場合には滲炭と共に試片の熔融を伴ふ。故に共晶温度は共析温度が滲炭の下限なるに對して滲炭の上限となる。尙之等の二點は熱分析で求められるが此様な滲炭の理論から新しく滲炭方法で求めることも可能である。即ち鐵の試片を滲炭劑或は  $CO, CH_4$  等の氣流中で順次温度を變へつゝ加熱し突然滲炭の始まる温度を求めれば共析點が決定出来る。同様にして試片が熔融し始める温度即ち共晶點も決定出来る。猶此二點は第1圖に於ける曲線  $OSC$  上に求められるもので曲線上の點  $S$  及び  $C$  はそれぞれ共析及び共晶點を示す。

次に第1圖に於て逆に氣相中の  $CO_2\%$  を増して行つた場合を考へると其際には固溶體の脱炭作用が起る。而して氣體の組成が曲線  $OGH$  に達すれば固溶體は殆ど完全に脱炭されると同時に酸化が始まる。即ち曲線  $OGH$  上に於て



なる酸化が起る。此場合曲線  $OGH$  上に在る鐵は炭素を含まず且酸素の濃度も小さいから殆ど純粹の鐵と見做される。故に同曲線は  $Fe-C$  状態圖に於て  $C\% = 0$  なる縦軸に對應すると考へられる。依つて其上に  $\alpha Fe \rightleftharpoons \gamma Fe$  なる變移點  $G$  を求める事が出来る。而して同圖に於て  $G$  點は  $\alpha$ -,  $\gamma$ - $Fe$  及び  $FeO$  が共存する三重點に相當する。  $S$  及  $G$  を

結ぶ曲線  $SG$  は  $\alpha$  及  $\gamma$  固溶體の變移曲線であり滲炭作用の境界線である。三角領域  $SGO$  は  $\alpha$  固溶體が存在する領域であるが其内部に於ては滲炭は殆ど行はれず且酸化もしない。即ち氣相は中性を示す。

尙第1圖に於て曲線  $OSC$ , 曲線  $OGH$  は何れも既知であり更に共析點  $S$ , 純鐵の變移點  $G$  も良く知られてゐる。故に第1圖はそれ等既知なる實驗値を用ひて正しく作圖出来る。一方之に對して  $Fe-C$  状態圖を組合せれば滲炭系の平衡の大半は了承されるだらう。

## 6. 滲炭方法に依る $SE$ 曲線の決定

滲炭の理論に依つて示された如く鐵を滲炭劑で包み恆温滲炭せしめるとやがて飽和状態に達する。故に此方法を用ひてオーステナイトに於ける炭素の溶解度曲線即ち  $SE$  曲線を決定することが出来る。

滲炭試片としては  $0.1, 0.2, 0.5$  及び  $1mm$  なる種々なる厚さの電解鐵の薄い板を用ひた。滲炭劑は骨炭, 煤,  $BaCO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3$  等の混合物を用ひたが其配合, 種類等は使用温度に従つて適當なものを選ぶ必要がある。詳しい説明は後に滲炭劑の理論を説明する際に述べるが使用滲炭劑の大體の配合は次の通りである。

使用温度	滲炭劑の配合割合
800°C 以下	$1K_2CO_3 + 1Na_2CO_3 + 2SrCO_3 + 1$ 骨炭
800~850°C	$1Na_2CO_3 + 1SrCO_3 + 1$ 骨炭
850~900°C	$5BaCO_3 + 1Na_2CO_3 + 1$ 骨炭
900~1,000°C	$5BaCO_3 + 1$ 煤
1,000°C 以上	骨炭

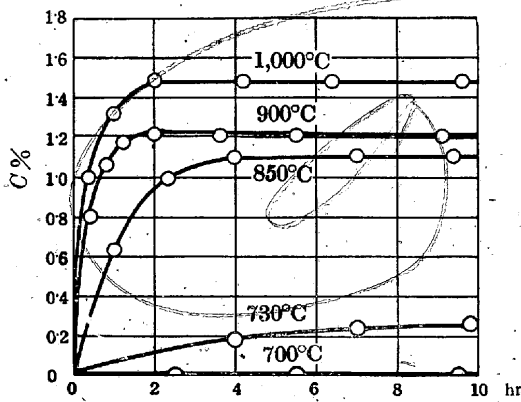
猶  $850^\circ C$  以下の比較的低温では滲炭の速度が遅くなる許りでなく滲炭劑も滲炭飽和の能力が不十分となる。其様な場合には  $CO$  或は石炭ガス氣流中で滲炭を行へば良い。

此實驗で最も注意を拂ふ可きことは温度を正確に一定に保つ事である。實驗を途中で中斷冷却し再びそれを加熱滲炭せしめることは勿論實驗中温度が細く上下するのも良くない。その理由は古く Giolitti<sup>5)</sup> 等が既に述べてゐるやうに温度の振動があると試片の内部に軟化炭素或は遊離セメントイトが析出し堆積するからである。即ち冷却する際に飽和固溶體から析出した軟化炭素は温度が再び上昇して舊に復しても最早固溶體中に溶解しないから固溶體はそれだけ不飽和になる。従つて外部から再滲炭の餘地を生ずる譯

<sup>5)</sup> GIOLITTI: Cementation of Iron and Steel 160 p.

で試片全體としては同温度に於ける飽和濃度以上の炭素量を含むことになる。一方遊離セメントイトに就ても一旦析出せるセメントイトが全部再溶解するのに多少の時間を要する爲に同様に外部からの滲炭を許すことになり之を繰返せば試片の内部に遊離セメントイトを生ずる。依つて本實驗では電氣爐の温度を 2°C 位の精度で一定に保ち長時間に亙る場合には多少の温度上昇はあつても上下に振動しないやうに注意した。

滲炭試片は斷面を顯微鏡で検査せる後炭素分析を行つた。その結果は第3圖に示す如く滲炭量は始めは相當に著しく増加するが漸次遅くなり或時間後に飽和値に達すれば

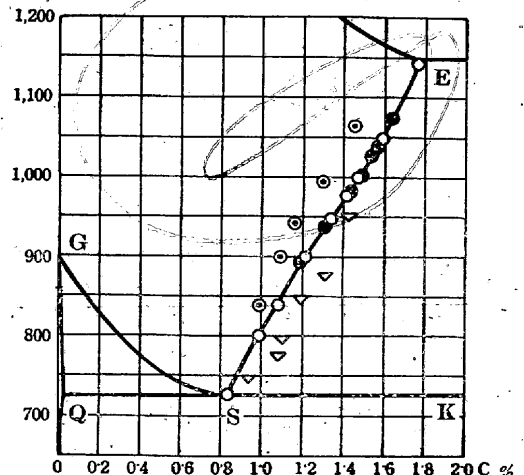


試片の厚さ 1mm  
第3圖 滲炭飽和曲線

それ以後は如何に長く加熱しても増加しなくなる。滲炭飽和に要する時間は温度によつて長短があり 800°C 以下では可なり長時間を要する。併し 900°C 以上では 2~3h で充分飽和する。他方試片が厚くなれば時間を要することは當然であり且試片全體が均一に滲炭され難くなる虞がある。猶實驗は種々なる厚さの試片に就て行つたが滲炭飽和濃度は常に一定であつた。之は 1mm 以下の試片に於ては比較的短時間内に全體が均一に滲炭飽和される事を證明する。

試片の厚さ(mm)	1	0.75	0.5	0.2	0.1
飽和濃度(C%)	1.35	1.34	1.34	1.35	1.34
滲炭温度	950°C				
滲炭時間	2h				

第4圖は滲炭方法によつて求めた諸點を從來熱分析其他の方法によつて決定した諸點と比較したものであるが大體良く一致してゐる。SE°曲線を求めるには從來熱分析、熱膨脹係數の測定、顯微鏡的方法等が用ひられたが此曲線に就ては Fe-C 状態圖中で最も測定値が一定してゐない。其處で其等の方法と滲炭方法とを比較してみると、前者は何れも試片を加熱冷却する際に起る變化を測定するのに對

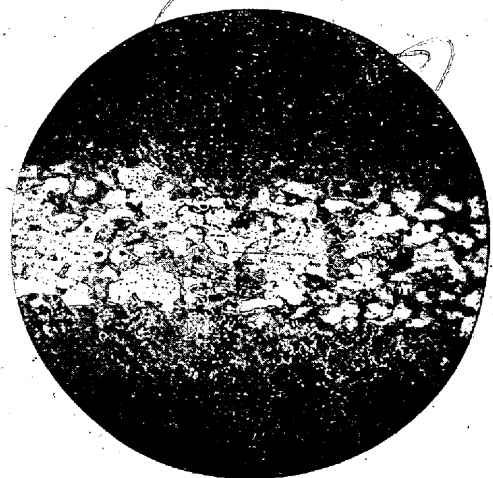


● 本多, 遠藤 (Si 0.3%) ● Wark (graphite)  
○ 滲炭飽和濃度 ○ Goerens, Saldau

第4圖 SE 曲線

し、後者は等温滲炭によつて飽和點を見出す。而して前者の缺點は加熱冷却の際には如何にしても過熱或は過冷なる現象が避けられず、就中固溶體から初析炭素が析出する變化は一般に變化量が微小で正確に測定し難くその爲に餘計に誤差を伴ふ。之に對して滲炭方法では過冷の虞或は過飽和現象が絶対に起らないから、得られた曲線は理論上正確な鐵に於ける炭素の溶解度曲線と云ふ事が出来る。言換へると從來他の方法で求められたものは多くセメントイトの溶解度であつたが滲炭方法では正しい炭素の溶解度が決定されるのである。

次に同様な實驗を共析温度附近で行つたが同温度以下では如何に長時間滲炭剤或は CO 氣流中で加熱しても試片は少しも滲炭されない。依つて温度を少し宛變へて滲炭せし



× 200  
(ピクリン酸腐蝕)  
800°C, 6h  
滲炭剤: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+C  
表面飽和, 内部にフェライト殘留

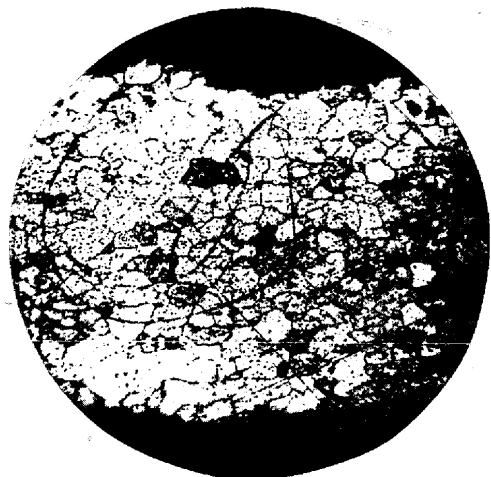




× 200  
(ピクリン酸腐蝕)  
728°C, 5h

滲炭剤:  $Na_2CO_3 + SrCO_3 + C$

表面パーライト化, 内部の針状のものはセメントタイト



× 200  
(ピクリン酸, 硝酸混合液腐蝕)  
720°C, 6h

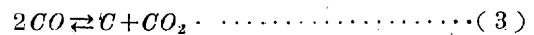
滲炭剤:  $Na_2CO_3 + SrCO_3 + C$   
全く滲炭せずフェライトの儘

め数時間後に試片の断面に就き滲炭の有無を調べた。滲炭しない試片は組織がフェライトの儘であるが共析温度に達すれば突然滲炭が始まり組織はパーライトに変化する(寫眞参照)。其様にして決定した共析温度は725°Cであつた。更に同様な実験を共晶温度附近に於て行ひ共晶温度を決める事が出来た。滲炭剤としては骨炭を用ひたが共晶温度に達すると試片は直ちに熔融する。而もそのやうな現象は共晶温度に於て正確に起るから此方法で共晶温度を定める事が可能である。求められた測定温度は1,150°Cであつた。猶實驗に依つて求めた測定値は熱電對の補正, 熱電對と試片との位置の差に依る温度差等僅少の誤差があると思ふので嚴密な値とは斷言しないが, 本實驗の方法が共析及び共晶温度を定めるに適したものであることは斷定出来る。而して此方法を更に精密にやりさへすれば極く嚴密な測定値が求められる可きことが理論的に期待し得るのである。

以上の實驗から滲炭方法は  $Fe-C$  状態圖に於ける共析, 共晶の兩温度及びオーステナイトに於ける炭素の溶解度曲線を決定する新しい方法であることが分つた。言換へれば此實驗結果は前節で論じた滲炭平衡に関する理論が正しい事を裏書する。一方滲炭方法と他の熱分析其他の方法を比較して見るに滲炭方法は過冷或は過熱現象の影響皆無なる點に於て優れてゐる。即ち同方法で求められるものは理論的に正しい鐵-炭素安定平衡圖であり不安定固相なる  $Fe_3C$  は全く現れて來ない。依つて他の方法では安定平衡系と不安定平衡系とを區別し難い  $Fe-C$  状態圖に於て之を最も判然と區別する實驗方法であると言へるのである。

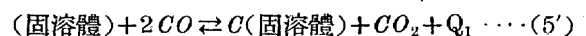
#### 7. 氣相の組成變化に對應する滲炭濃度の變化

前節に於て證明せる如く鐵を滲炭剤に包んで恆温加熱すればやがて飽和濃度迄滲炭される。併し其様な實驗に於ても若し滲炭剤が適當でないとなつて滲炭濃度は容易に飽和點迄達し難い。例へば普通木炭のみで滲炭せしめる場合にはその滲炭濃度は飽和點よりも遙かに小さな値で止まりそれ以上には増加して行かない。後章に於て詳論するやうに、之は炭素の滲炭能力に直接依るものではなく滲炭雰囲気との差異即ち氣相の組成の相違に由來するのであるが、理論的には其處に炭素が存在する限り氣相の組成はやがて

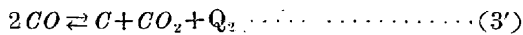


なる平衡に達し、従つて滲炭の理論から滲炭濃度は固溶體の飽和濃度に等しくなる筈である。併し實際にはそのやうな平衡が氣相中に於て成立つてゐない爲に滲炭濃度も飽和點に達しない。畢竟如何なる方法によるも滲炭飽和濃度以上に滲炭せしめることは不可能であるが、一方試片を滲炭飽和せしめる爲にも一定の必要條件が存在する。即ち氣相中に於て(3)なる平衡が成立つてゐる限り滲炭濃度は常に飽和濃度に一致する。併し若しそのやうな平衡が成立つてゐないならば乃ち  $CO_2$  の濃度がより大きい場合には滲炭濃度はずつと減少する。依つてそのやうな關係を明かにする爲に、次に氣相の組成變化に對應する固溶體の炭素濃度の變化に就て論じて見よう。

氣相の組成と滲炭濃度との關係を求める爲に先づ滲炭反應の平衡恆數を求める。







$$Q_1 = 32,600 \text{ cal}$$

$Q_1, Q_2$  をそれぞれの反応熱とする。今固溶體の炭素濃度を一定とするとその平衡恆数は

$$K_1 = P_{CO_2} / (P_{CO})^2 \dots\dots\dots (7)$$

$$K_2 = P'_{CO_2} / (P'_{CO})^2 \dots\dots\dots (8)$$

更に温度との関係は

$$\log K_1 = Q_1 / 4.571 T - 1.75 \log T + \alpha_1 T - 3.876 \dots\dots\dots (9)$$

$$\log K_2 = Q_2 / 4.571 T - 1.75 \log T + \alpha_2 T - 3.876 \dots\dots\dots (10)$$

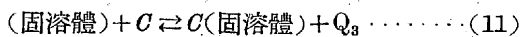
兩式に於て  $\alpha_1, \alpha_2$  は温度には無關係な常數であるが固溶體の炭素濃度が變ればそれと共に變化する。最後の項は所謂化學常數で之は單に  $CO$  及  $CO_2$  にのみ關し固溶體の濃度が一定なる限り固相の存在には無關係である。即ち化學常數は兩式に於て等しい値を有する。

兩式の中  $CO$  の解離平衡に就ては若干の實驗値がある。例へば K. Jellinek 及 A. Diethelm<sup>6)</sup> に依れば

$$\log K_2 = 8,300 T^{-1} - 1.75 \log T + 0.000,686 T - 3.876 \dots\dots\dots (10')$$

$$Q_2 = 38,000 \text{ cal}$$

一方に於て固溶體に炭素が溶解する場合を考へると



$Q_3$  は溶解熱である。(11)式と(3')式とを組合せると(5')式と同一なる式が得られる。而して此關係から

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 \dots\dots\dots (12)$$

なる式が得られる。今  $Q_2$  が既知であるから  $Q_1$  を計算する爲には  $Q_3$  が求められれば良い。併し  $Q_3$  に就ては實測値は無く依つて Körber 及び Oelsen<sup>7)</sup> が行つたやうに鐵炭素狀態圖に於ける SE 曲線から理論的に計算して求める他はない。SE 曲線を方程式で表すと

$$\log x = Q_3 / 4.571 T + \text{const.} \dots\dots\dots (13)$$

$x$  は飽和固溶體に於ける炭素の原子濃度である。此式に先の實驗によつて定めた SE 曲線上の任意の二點に對應する温度及び濃度を代入して常數を消去すれば  $Q_3$  が計算出来る。各温度に於て多少の相違はあるが近似値として得られる値は

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

此値を(12)式に代入すれば求める  $Q_1$  が得られる。

依つて(9)式に代入して

$$\log K_1 = 7,140 T^{-1} - 1.75 \log T + \alpha_1 T - 3.876 \dots\dots\dots (9')$$

此式に於て未知常數は  $\alpha_1$  のみである。先に述べたやうに  $\alpha_1$  は固溶體に於ける炭素濃度の函數であるが、之は次のやうな考方によつて既知なる實驗値から求めることが出来る。

初めに固溶體の濃度が共析點以上である場合に就て考へる。今或温度  $T_0$  に於て固溶體の飽和濃度が  $C_0$  であるとすると其場合の平衡恆數  $K_{20}$  は(10')式から

$$\log K_{20} = 8,300 T_0^{-1} - 1.75 \log T_0 + 0.000,686 T_0 - 3.876 \dots\dots\dots (10'')$$

一方濃度  $C_0$  なる固溶體の平衡恆数は一般に(9')式によつて與へられ

$$\log K_{10} = 7,140 T^{-1} - 1.75 \log T + \alpha_{10} T - 3.876 \dots\dots\dots (9'')$$

而して此平衡恆數  $K_{10}$  は温度  $T_0$  に於て即ち固溶體が飽和狀態に在る場合には  $K_{20}$  に全く一致する。即ち

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

$$\begin{aligned} \therefore 7,140 T_0^{-1} - 1.75 \log T_0 + \alpha_{10} T_0 - 3.876 \\ = 8,300 T_0^{-1} - 1.75 \log T_0 + 0.000,686 T_0 - 3.876 \end{aligned}$$

$$\therefore \alpha_{10} = 1,160 T_0^{-2} + 0.000,686 \dots\dots\dots (14)$$

依つて濃度が共析點以上なる固溶體に就ては炭素濃度  $C_0$  が與へられた場合に、先づ  $Fe-C$  狀態圖の SE 曲線から其濃度に對應する飽和温度  $T_0$  を知り之を上にて得た(14)式に代入すれば  $\alpha_{10}$  が計算出来る。例へば共析温度に於ては  $T_0 = 998^\circ K$ , 炭素濃度 0.84% であるから同濃度の固溶體に對する平衡恆数は

$$\alpha_{10} = 0.001,846$$

$$\log K_{10} = 7,140 T^{-1} - 1.75 \log T + 0.001,846 T - 3.876$$

となる。此處で

$$P_{CO} + P_{CO_2} = 1 \text{ atm}, P_{CO} = x \text{ atm}$$

とすれば

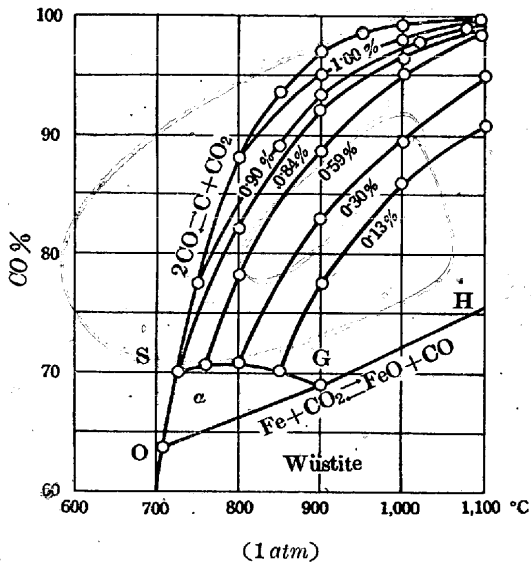
$$K_{10} = 1 - x/x^2$$

此式から  $K_{10}$  を知れば同濃度の固溶體に就ての平衡曲線が作圖される。第 5 圖はそのやうにして描いた氣相の組成と固溶體の濃度との關係を示す滲炭平衡圖である。

次に固溶體の濃度が共析點以下なる場合に就て考へよう。此場合にも同じく(9')式に於ける  $\alpha_1$  を定める爲に或既知なる値を(9')式に代入すれば好いのであるが、そ

<sup>6)</sup> K. JELLINEK, A. DIETHELM: *Z. Anorg. Chem.* **124** (1922) 203.  
<sup>7)</sup> KÖRBER, OELSEN: *Archiv, Eisenhütten.* **5** (1932), 569.

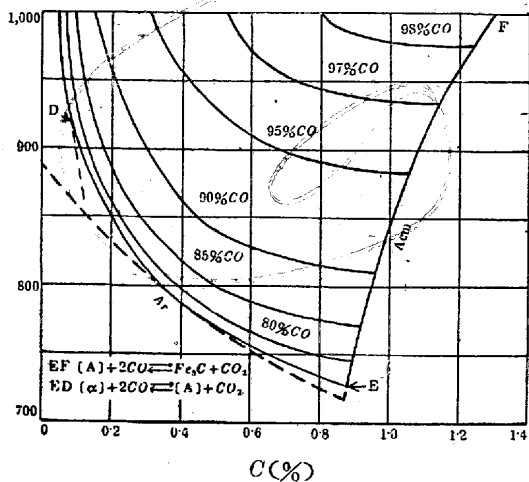
れには第5圖に於ける SG 曲線上の値を利用する。第5節に於て説明せる如く OSC 曲線及 OGH 曲線に就ては、かなり良く一致した實驗値が得られて居り、且 S 及 G なる兩點は Fe-C 状態圖と對比して其位置を各曲線上に定める事が出来る。SG 曲線に就ては 高橋源助博士<sup>8)</sup> 及 Johansson<sup>9)</sup>, R. Von Seth 兩氏に依る實驗値があるからそれを



第5圖 Fe-C-O 系滲炭平衡圖

用ひる。而して S 及 G なる兩點は上述の考察を正しきものとして實驗値に多少の修正を加へて第5圖の曲線 SG を描いた。

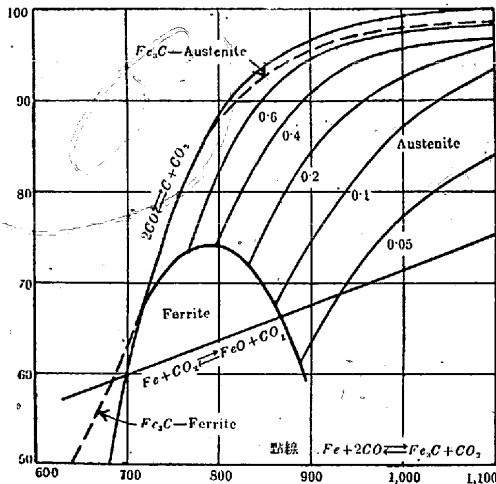
一方此 SG 曲線上に於けるオーステナイトの炭素濃度は Fe-C 状態圖から知られる。即ち状態圖に於ける SG 曲線に依つて各温度に於て α 固溶體と共存する γ 固溶體の濃度が示される。故に第5圖に於て SE 曲線上の任意の一點を



第6圖 Fe-C-O 系滲炭平衡圖(高橋博士)

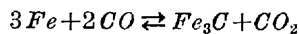
選び其點から出發する等濃度曲線を描くとすると、其場合の炭素濃度は Fe-C 状態圖を参照して求める事が出来る。

猶實驗に依つて定められた滲炭平衡圖としては上述の高橋博士及 Johansson 等のものがある。其平衡圖は第6圖及第7圖に示せる如くであるが計算に依つて求めた第5圖との比較は餘り良い一致とは云へないかも知れぬ。併し之は



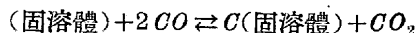
第7圖 Fe-C-O 系滲炭平衡圖 (Johansson and R. Von Seth)

何れが正しいか簡單には決められない問題で、高橋博士は一定組成の CO, CO<sub>2</sub> の混合ガス氣流中に或時間曝した試片に就て平衡濃度を求めて居られるが、其値は計算値よりも低く出てゐる。後章に述べるやうに CO 氣流中に於ける滲炭は流速が相當に大きくないと容易に平衡濃度に達しない事實を知れば其様な實驗値は低過ぎるやうにも思はれる。併し以上の計算に於ても使用せる代入値に多少の誤差は免れず従つて各等濃度曲線にも狂ひがあるものと思ふ。但超共析固溶體に關する曲線に於ては其様な誤差の入る餘地が計算の途中に少ないから、かなり正確なものではないかと考へられる。尙第6圖及第7圖に於て



なる曲線を描いてゐるのは缺點で取除くべきものである。

### 8. 滲炭平衡に及ぼす壓力の影響



なる滲炭反應は壓力が加はると減壓の方向即ち右方へ進み従つて滲炭濃度が増加する。此場合に若し固溶體の濃度を一定に保ち壓力 P のみを變化するならば

$$K_1 = \frac{1}{P} \cdot \frac{1-x}{x^2}$$

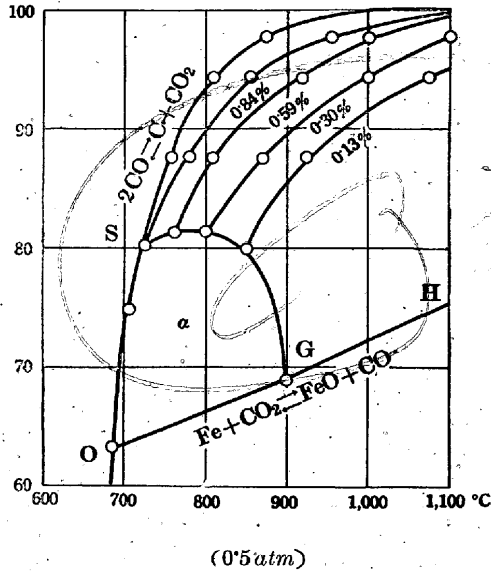
$$x = Pco/P$$

なる關係に依り氣相中の CO 對 CO<sub>2</sub> の濃度の比が變化する。先に描いた第5圖は P=1atm なる場合であるが P が

<sup>8)</sup> 高橋源助：金屬の研究 4 (1927), 169.

<sup>9)</sup> JOHANSSON and R. VON SETH: J. Iron and Steel Ind., II (1926), 295.

變化すれば各曲線の位置が移動する。而して其變化は總て第5圖を基礎とし上の關係を用ひて計算する事が出来る。例へば  $P=0.5 \text{ atm}$  なる場合の平衡圖は第8圖のやうになる。



第8圖 Fe-C-O 滲炭平衡圖

此様に固溶體が未飽和なる場合には壓力の増加と共に滲炭濃度が漸次増加する。併し其場合にも若し固溶體が飽和状態に達するならば滲炭作用は停止する。且炭素に依る固溶體の飽和濃度は壓力に依つて影響されないから滲炭飽和濃度は壓力には無關係である。即ち滲炭飽和の條件は氣相中に於て  $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$  なる平衡が成立つてゐる事であるが、其場合に壓力に就ては別に條件を指定しない。言換へると壓力の變化に依つて CO 對  $CO_2$  の割合は變化するが飽和濃度には影響を與へないのである。

此事實は後章に於て述べる滲炭速度に関する問題に於て特に重要な現象であつて、例へば滲炭箱内の壓力或は滲炭ガス氣流の壓力を高めても滲炭作用が殆ど變らないと云ふ事實は此理由に依る。即ち滲炭濃度が低い場合には壓力の増加に依つて相當に滲炭作用が増進させられるであらうが、飽和濃度に近附くにつれて其影響は小さくなる。そしてやがて飽和して終へば最早壓力増加に依る影響は見られなくなつて終ふ。

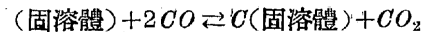
一方壓力が低い場合にも同様で  $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$  なる平衡が成立つてゐる限り飽和濃度は常に等しい一致した値を與へる。故に CO 中に  $N_2, H_2$  等の不活性氣體を混合するも滲炭飽和濃度には變りがない。實際に壓力がずつと低くなると滲炭の速度は遅くなるが飽和濃度に就ては變化が無いのである。

## II. 固體滲炭劑に関する理論

### 1. 滲炭反應と炭素の擴散

前章に於て我々は滲炭平衡に就き正しい理論を明かにして來た。次に其理論を滲炭現象に關係する諸種の問題に適用し其説明に役立たせて見ようと思ふ。例へば滲炭現象に關して最も興味のある事實として知られるものに、同じ炭素でありながら其滲炭能力に甚しい差異がある事實或は若し炭素にアルカリ或はアルカリ土金屬の炭酸鹽を加へるならば其滲炭能力が著しく増大する現象等がある。之等は從來の滲炭平衡に對する概念に依つては正しい説明が與へられなかつたのであるが、我々は滲炭平衡を正確に理解することに依つて之を良く説明し得る。而して滲炭速度の大小或は滲炭劑の能力の如何を所謂發生機の炭素の存在により説明しようとした從來の考へ方の誤りも今は明瞭に指摘出來るのである。

先づ滲炭の過程は之を二段に分けて考へる可きものである。第一段の過程は鐵と氣體との間の滲炭反應即ち



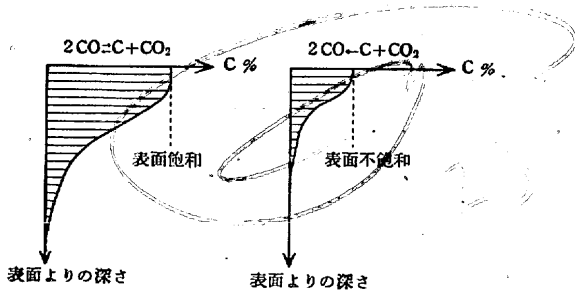
なる反應により鐵の表面へ炭素が溶解する過程である。

此反應は鐵の表面に於てのみ行はれるもので鐵の内部へは氣體が入つて行き得ない事は確實である。故に滲炭反應に依つて表面へ溶解せる炭素が更に内部へ擴散して行く過程に對しては氣體は最早無關係である。即ち第二段の過程である溶解せる炭素が表面から内部へ向つて擴散して行く過程は滲炭反應とは獨立した過程である。併し實際に我々が滲炭を問題にする場合には此兩過程を一緒にして考へる場合が多い。勿論兩者は密接な關係を有してゐるのではあるが本質的には獨立した過程であるから常に分離して考へるべきである。

滲炭の速度と云ふと通常は單位時間に如何程の深さ迄滲炭したかと云ふ割合を以て表してゐる。或は單位時間に於ける滲炭に依る重量の増加を以て表すこともある。何れにしてもそのやうな滲炭速度は單なる滲炭反應の速度ではなくして二つの速度因子即ち滲炭反應の速度と炭素の擴散速度との二因子を一緒にしたものである事を注意せねばならぬ。言換へると所謂滲炭速度は滲炭反應の速度に依ると共に同反應によつて表面へ溶解せる炭素が續いて内部へ向つて擴散して行くその速度に依つても定められる。而して其場合に若し氣體と鐵との間の滲炭反應が擴散速度に比してより速かに行はれるならば、滲炭反應は結局炭素の擴散速

度に依つてその大小が定められる事になる。

處で實際に鐵を滲炭する場合に兩過程の中で何れがより速かに行はれるかと云ふと、一般に滲炭試片が厚い場合に



第9圖 表面濃度と滲炭の深さ

は確かに滲炭反應の方が速かである。之を説明する爲に電解鐵の薄い試片厚さ 0.5 mm 及 0.1 mm なる板を滲炭劑で包み加熱したが 900°C 以上であれば比較的短時間 20~30 mm で殆ど飽和點迄滲炭されることを見出した。試片が薄ければ擴散過程はそれだけ短くなり従つて滲炭反應の速さが滲炭速度を定めるものと考へられるが此實驗から滲炭反應はかなり速かに進むことを知る。一方厚い試片に於ては表面は逸早く高炭素濃度若しくは飽和濃度に達するが内部への擴散は遅々としてゐる。而して數耗程度の深さ迄滲炭する事は長時間を要する。即ち厚い試片では説明する迄もなく滲炭速度は表面に溶解せる炭素が更に内部へ向つて擴散して行く其速度によつて定められる。

擴散速度は次の三因子に依つてその大小が定められる。

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

三者の中溫度は高い程擴散速度を大きくする。次に材質に就ては純鐵程擴散が速かであり結晶粒間に不純物例へば硫化物、磷化物、酸化物等が析出してゐると擴散が妨げられる。併し之等の二因子は若し溫度を一定に選び同一材料に就て滲炭速度を比較するならば共に消去されるから結局滲炭速度は専ら(3)因子に依つて決定される事が結論される。

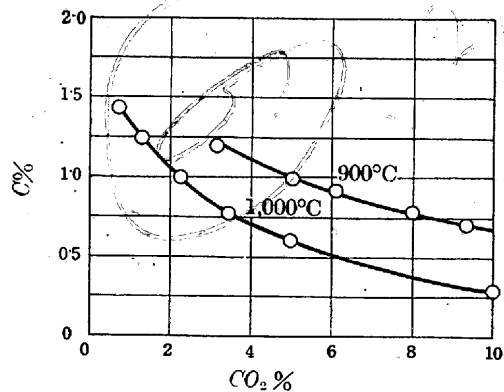
2. 試片の表面に於ける滲炭濃度と炭素の擴散速度

炭素の擴散速度即ち滲炭速度は試片の表面より内部へ向ふ炭素濃度の勾配に依つて大小が決められる。その勾配が急であれば擴散速度は大きく勾配が緩くなるにつれて擴散が遅くなる。例へば滲炭の最初は其勾配が急であるから擴散は最も速かであるが、試片の滲炭層が深くなるにつれて其勾配が緩くなつて來るから擴散速度が漸次鈍る。併し其

様に時間の経過と共に滲炭速度が鈍るのは止むを得ない事である。依つてそれは避け難きこととして猶滲炭速度を出來るだけ大きくする爲には試片の表面に於ける滲炭濃度を高めることが唯一の方法である。

此様に材料及び滲炭溫度が指定されてゐる場合に滲炭速度を大きくしようとするには同試片の表面に於ける滲炭濃度を高めれば良い。一方滲炭濃度は各溫度に於て其飽和濃度に達すれば最早それ以上に増し得ない。故に若し滲炭速度を最大ならしめることを目的とするならば試片の表面に於ける滲炭濃度を常に飽和濃度に在らしめれば良い。而してそれが即ち滲炭速度を最大ならしめる爲の必要條件であり且それ以上に滲炭速度を大きくすることが出來ないと云ふ限界を示すものである。

一方滲炭濃度は氣相の組成に依つて著しく變化する。前章に於て詳述したやうに氣相中の CO 對 CO<sub>2</sub> の割合が 2CO = C + CO<sub>2</sub> なる平衡を保つてゐるならば滲炭濃度はやがて飽和點に達する。従つて其場合に滲炭速度が最大となる。併し若しも CO 對 CO<sub>2</sub> の割合が同平衡から離れるならば滲炭濃度は減少し従つて滲炭速度も鈍つて來る。そのやうな變化は第5圖に示されてゐるが同圖を描き直して氣相中の CO<sub>2</sub>% の増加に對する滲炭濃度の減少を曲線に表したものが第10圖である。此處で滲炭濃度が CO<sub>2</sub>%



第10圖 CO<sub>2</sub>% 増加に依る滲炭濃度の減少

の僅かな増加に對して著しく減少する事實は特に注意を要する。即ち此事實は次に述べる固體滲炭劑及びガス氣流中に於ける滲炭作用を考へる場合に常に記憶すべき大切な事柄である。

畢竟滲炭速度は炭素の擴散速度に依つて定まり擴散速度は試片の表面に於ける滲炭濃度に依存する。而して滲炭濃度は氣相中の CO 對 CO<sub>2</sub> の割合に依つて變化するから結局滲炭速度は専ら氣相の組成に依つてその大小が決められ

る。此結論は滲炭速度に関する理論の原理とも云ふべきであるが、此原理に依つて初めて各種滲炭剤の滲炭能力に関する問題が正しく理解されると云ふ事は既に豫想せられるであらう。

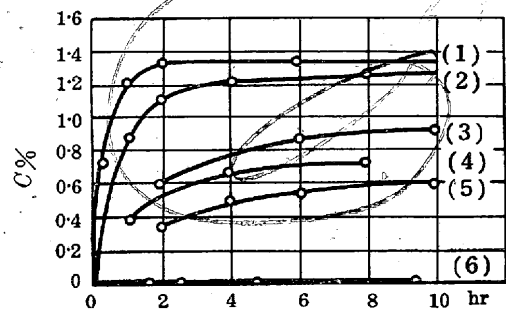
### 3. 炭素の活性度と滲炭能力の差異

最初に注意したやうに鐵を炭素で包んで滲炭する場合にも炭素自身は鐵に對し直接に滲炭作用を及ぼさない。従て此處で論ずる炭素の滲炭能力に関する問題に於ても炭素が鐵に對して直接に作用する能力は無視される。言換へると炭素に依る滲炭能力は總て滲炭雰囲気の性質に歸すべきものであり、例へば炭素の種類に依つて滲炭能力に著しい差異がある如き現象も、其原因が炭素が鐵に直接に作用する能力の差異に基くものではない事は明瞭である。

前節に於て述べたやうに滲炭速度の大小は滲炭雰囲気内に於ける  $CO$  對  $CO_2$  の割合に依て定められる。若し氣相内に於て  $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$  なる平衡が完全に成立つてゐるならば滲炭濃度は其温度に於ける飽和濃度に等しく且滲炭速度は最も大きい。而して如何なる炭素を用ふるも其様な平衡が成立つてゐる限り滲炭速度言換へると各種炭素の滲炭能力は最大且同一なるべきである。併し一般に良く知られてゐるやうに實際には炭素の種類に依つて滲炭能力に大きな差異が見出される。之は即ち氣相内に於て  $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$  なる平衡が一般に成立し難い事を示すものであり、炭素が存在する雰囲気内に於ても同平衡が必ずしも成立してゐない事を證明するものなのである。而して其様に豫想される平衡が實際には成立つてゐないと云ふことの理由は炭素の還元力即ち活性度の不足に歸せられる(活性度は吸着能の大小を意味せず)。

通常  $C + CO_2 \rightarrow 2CO$  なる反應の速度は炭素の種類に依つて大小があり、其速度は黒鉛、コークス、煤等不活性なる炭素に於ては小さく、骨炭、木炭等活性なる炭素に於ては大きい。一方此反應の速度は  $CO_2$  の濃度に比例し  $CO_2$  の濃度が減少するにつれて反應は遅くなるが、特に反應が平衡に近附くと共に其速度は著しく小さくなる。例へば黒鉛、コークス、煤等であれば反應は平衡に達する手前で殆ど停止して終ふのである。

此様な事實を更に實驗的に確める爲には  $CO_2$  と炭素とを容器中に封じて一定温度一定時間加熱した後之を瓦斯分析すれば良い。或は更に興味のある方法として鐵の薄い板を各種の炭素で包み或時間恒温加熱して滲炭する。試片の厚さは  $1mm$  の薄板を用ひ加熱の初めに炭素で充した容器内を一旦真空にして後  $CO_2$  を以て内部の氣體を置換へる。



温度  $950^{\circ}C$ 、試片の厚さ  $1mm$ 。

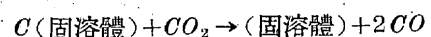
(1) 骨炭及び  $BaCO_3 + C$ , (2)~(5) 各種木炭 (6) 煤、コークス

第 11 圖 各種炭素に依る滲炭濃度の差

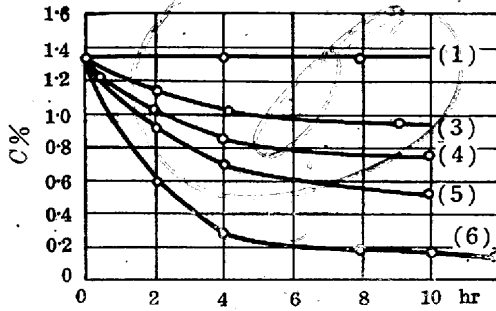
此様な實驗によつて各種の炭素に就き滲炭曲線を描いたのであるが、其結果は第 11 圖に示すやうに何れの曲線に於ても滲炭量が最初は時間の経過と共に増加する。併し滲炭濃度が或値に近附くと共に増加の割合が減じ遂に増加が止つて終ふ。特に煤、コークスは殆ど滲炭作用を呈せず數十時間加熱するも滲炭が行はれない。又各種の木炭による滲炭濃度は或限度を有する。之等に比較して骨炭及び普通の炭素でも之に  $BaCO_3$ ,  $Na_2CO_3$  を混合せるものは滲炭飽和の能力を有する。

之等の實驗結果は先に述べた理論即ち滲炭濃度は炭素の活性度に關係すると云ふ結論を良く證明する。而して炭素の種類に依つて滲炭濃度に差異があり達し得る限度がある事は即ち  $C + CO_2 \rightarrow 2CO$  なる還元反應が平衡に達せずして途中で止つて終ふと云ふ理由に依るものである。此場合に最も不活性な煤、コークスの類では  $CO_2$  の濃度が  $15 \sim 20\%$  になると既に還元作用が殆ど停止して終ふ。木炭であれば  $3 \sim 10\%$  程度迄行く。之に對して最も還元力の強い骨炭に於ては  $CO_2$  が充分に還元され  $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$  なる平衡が成立つから滲炭濃度も飽和點迄達する。

更に此事實を裏書する爲に次のやうな實驗を行つたのであるが其結果は一層明瞭に以上の結論の正しさを證明した。即ち以上のやうな實驗結果から炭素の還元作用が一般に不充分で  $CO_2$  が充分に還元されないと云ふ事であれば、其事實から若し高炭素鋼或は豫め滲炭飽和せしめた試片をそれ等の炭素で包んで加熱する場合に滲炭とは反對に



なる脱炭反應が起る筈である。試片は何れも  $950^{\circ}C$  で滲炭飽和せしめた厚さ  $1mm$  の薄板で其炭素量は  $1.33\%$  であつた。之を各種の炭素で包み同じく  $950^{\circ}C$  で恒温加熱し脱炭の有無を調べたのである。其結果は第 12 圖に示す如く骨炭及び炭酸鹽を混合せる滲炭剤を用ひた場合以外は何れも脱炭が行はれる。就中滲炭力の極めて微弱なコークス、煤で包んで加熱せる場合には脱炭が著しく殆ど完全に脱炭



温度 950°C, 試片の厚さ 1mm  
加熱前の炭素濃度 1.33%, 炭素の種類は第 11 圖に於て對應する各番號のものと同じ

されて了ふ。  
又諸種の木炭の如く滲炭作用を呈するも飽和濃度に達するには至らないものにあつては、同様に脱炭作用が行はれるは其脱炭は一

第 12 圖 各種炭素中で加熱せる場合に於ける試片の脱炭部に止まる。之等に對し骨炭等に於ては脱炭は全く起らず、他方滲炭も試片が既に飽和してゐる以上起り得ない事も理論通りである。

此様に鐵を炭素で包んで加熱する場合に試片が若し高炭素鋼であれば滲炭とは反對に往々脱炭が起る原因は改めて滲炭箱内の氣體を分析して見る迄もなく氣體内の  $CO_2$  % が高い爲である。猶此現象から實際に鋼を熱處理する際に其表面の脱炭を防ぐ目的で炭素を以て包むのは屢失敗の原因となる。特に其様な脱炭の傾向は温度が高い程著しいから注意を要する。

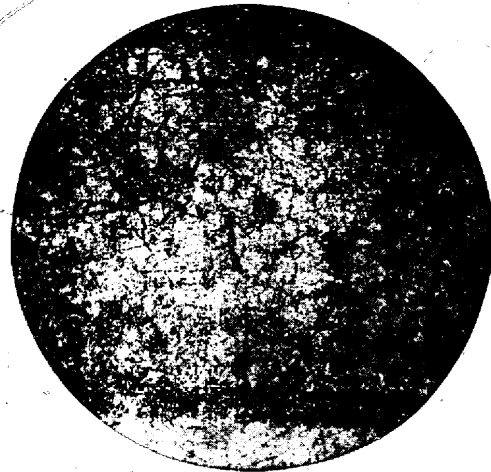
以上の結果を纏めて言ふと  $C + CO_2 \rightarrow CO$  なる還元反應は炭素が元來比較的の不活性なる爲にその最後の平衡状態に迄到達し得ない場合が多い。炭素が充分に活性であれば  $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$  なる平衡が成立ち、従つて滲炭濃度は飽和點に達するが一般の炭素に於ては  $CO_2$  の分壓が低くなるにつれて反應速度が鈍り遂に途中で殆ど停止して終ふ。故に一般の炭素に於ては滲炭濃度が低く従つて其炭素による



× 200

930°C, 6h 加熱

滲炭劑: 木炭粉末, 滲炭濃度 0.4%, 未飽和



× 200

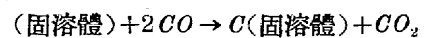
(ピクリン酸, 硝酸混合液腐蝕)

左下の寫眞の飽和試片を煤にて包み 930°C, 20h 加熱せるもの、完全に脱炭されてフェライト化して居る。

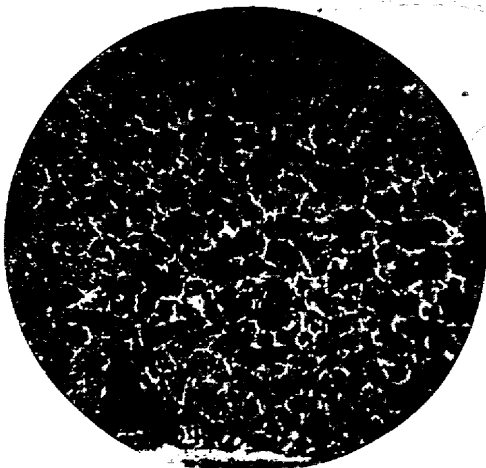
滲炭作用も劣つてゐるのである。即ち活性なる炭素程滲炭能力が著しく、不活性なる炭素程滲炭能力が微弱となる。

#### 4. 滲炭作用を促進せしむる爲の必要條件

既に繰返し説明したやうに滲炭速度を大きくするには試片の表面に於ける滲炭濃度を高めることが必要である。更に滲炭濃度を高めるには滲炭雰囲気内の  $CO_2$  の濃度を出来るだけ低めなければならない。處で  $CO_2$  は滲炭箱内に既存のもの以外に滲炭反應即ち



なる反應に依つて生成される。兩者は共に滲炭反應に對し直接の影響を及ぼすものであるが、就中後者は滲炭反應が進むと共に絶えず生成される。依つて之を還元して  $CO$  に戻すか或は試片の表面から取去る事が滲炭反應を促進せしめる爲に最も必要である。即ち滲炭反應を促進するに役立つ



× 200

930°C, 2h

滲炭劑:  $BaCO_3$  + 煤, 滲炭濃度 1.29, 飽和

つ方法として考へられる事は

- (1) 出来るだけ活性なる炭素を用ひ生成する  $CO_2$  を絶えず還元する方法.
- (2) 純粹な  $CO$  を滲炭箱内に流し  $CO_2$  を追出す方法.
- (3) (2) の方法を自動的に行ひ  $CO_2$  の濃度を最低値に保つ作用をなす各種炭酸鹽の使用.

以上の三者の中で(1)に就ては前節に於て説明したやうに一般の炭素は還元作用が不充分で  $CO_2$  の濃度を或程度以下に低める事が出来ないから、滲炭作用を著しくする爲には骨炭、獸炭のやうな活性なる炭素を用ひねばならない。

(2)に就ては第三章に於て詳しく述べる。依つて次に(3)なる方法に就き炭酸鹽が滲炭反應に極めて都合な性質を有する事を明かにしようと思ふ。尙此處で滲炭雰囲気と云つたのは一般に滲炭容器内全體の氣體を指示するものではなく鐵の表面に接觸せる氣體を指してゐる。即ち滲炭作用に直接影響するのは全體としての雰囲気ではなく鐵の表面に於ける氣體の組成である。而して表面に於ける氣體の組成は一般に雰囲気全體としての組成とは異なる場合が多く、滲炭試片の表面に於ては滲炭反應に依つて發生する  $CO_2$  の爲に  $CO_2$  の濃度が常に濃厚にならうとする。依つて結局滲炭作用を促進せしめる爲には鐵の表面に於ける  $CO_2$  の濃度を最小値に保つ事が必要となり、其爲には上述のやうな方法が考へられるのである。

5. 諸炭酸鹽に依る滲炭促進作用

炭素にアルカリ或はアルカリ土金屬の炭酸鹽を混合するとその滲炭作用が著しく促進させられる。通常使用せられてゐる滲炭劑は殆ど總て其様な混合物である。處で此場合に注意すべき事は炭酸鹽を用ひると滲炭作用が促進させられると云ふ事實は決して滲炭反應の速度が大きくなる事を意味しないと云ふことである。即ち炭酸鹽の存在に依つて滲炭作用が著しく促進せしめられるのは滲炭濃度が高められる事を意味する。例へば第 11 圖に示せる如く煤自身は殆ど滲炭作用を呈しないにも拘らず之に  $BaCO_3$  を混合すると滲炭濃度が一躍して飽和點に迄達する。而して此事實は滲炭濃度と平衡を保つ氣相の側に於て滲炭飽和の條件即ち



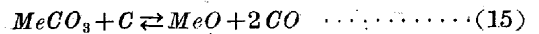
なる平衡が成立つてゐる事を裏書する。言換へると炭酸鹽に依つて滲炭作用が促進せしめられるのは一般に炭素のみによる場合には成立し難い(3)なる平衡が、炭酸鹽が存在すると容易に成立つと云ふ興味ある事實に依るものである。

一方に於て此炭酸鹽に依る滲炭促進作用に関する從來の

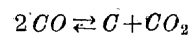
説明を調べて見ると以上の事實とは全く離れて何れも大同小異の誤解をしてゐる。即ちそれ等の説明の或者は其様な炭酸鹽の作用を觸媒として考へてゐる。又或者は炭酸鹽と炭素とが反應して發生する  $CO$  が活性で滲炭反應を促進せしめると説明する。其他發生機の炭素説もあるが何れも問題の本質には全く觸れて居らず、同作用の性質を理解せしめるには役にも立たなかつたのである。畢竟之等の諸説は先づ以て滲炭平衡に對する理解に於て誤謬に陥つて居り、更に滲炭作用を促進せしめるには専ら滲炭反應の速度を大きくすれば良いとのみ考へてゐる點に於て誤つてゐる。即ち論ずる迄もなく其様な先入觀が既に誤解なのである。

其處で再び先の結論を繰返すと炭酸鹽による滲炭促進作用は炭酸鹽に依つて  $Fe$  と  $CO$  との間の滲炭反應が速められるからではなく、正しくは炭酸鹽が滲炭飽和に必要な條件である  $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$  なる平衡の成立並びに保持に都合な性質を有する事に起因する。而して其様な特性は如何にして現れるのかと云ふそれは次の如き作用に依る。

今炭素と炭酸鹽とを混じて加熱する場合に就て考へると其場合には  $CO_2$  と共に  $CO$  が發生する。その反應は一般に次の如く表される。



處で此反應系は 3 成分よりなり且 3 固相 1 氣相が共存するから自由度は 1 である。故に溫度が一定であれば  $CO$  の分壓は一定なるべきである。一方に於て  $CO$  は一部分解離して  $CO_2$  を生ずるがそれ以外に滲炭反應に依つても  $CO_2$  が發生する。此場合に眞の平衡が成立つてゐるものとすれば  $CO$  と  $CO_2$  との間には



なる平衡が保たるべきである。併し一般には同平衡が成立し難いと云ふ事實は既に述べた如くである。

猶此場合に滲炭反應を恆壓の下に於て行ふとすれば  $CO$  と  $CO_2$  との分壓の和が全氣壓に等しくなる。

$$P = P_{CO} + P_{CO_2}$$

而して鐵、炭素及び炭酸鹽の三者が共存する雰囲気内に於ては  $CO$  は必ず各溫度に於て一定壓を示すから、全壓  $P$  が定められてゐるならば  $CO_2$  の分壓も任意ではなくなる。即ち全壓を一定とすれば  $CO$  對  $CO_2$  の割合が同時に決定される。従つて鐵に於ける滲炭濃度も亦決つて終ふ。

以上のやうな理由から鐵を炭素及び炭酸鹽の混合物で包んで加熱すると各溫度に於て一定の滲炭濃度に迄滲炭される。而して滲炭反應の結果絶えず  $CO$  が消費せられ他方



CO<sub>2</sub>が發生するが、其様にしてCOの分壓が下降すれば直ちにMgCO<sub>3</sub>と炭素とが反應してCOを生じCO<sub>2</sub>を追出してCO對CO<sub>2</sub>の割合を一定に維持する作用をなすのである。即ち炭酸鹽があれば滲炭反應によつて生ずるCO<sub>2</sub>を自主的に絶えず追出して滲炭作用を促進する。

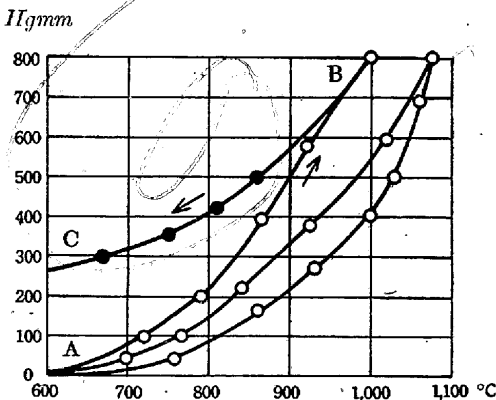
但其様な炭酸鹽に依る滲炭促進作用も温度が低いと現れない事は良く知られてゐる通りである。其理由は低温度ではCOの分解壓が低くなるからである。即ちCOの分壓が低くなるとCO<sub>2</sub>の分壓が高くなり従つて滲炭濃度が減少する。畢竟COの分解壓が高い高温に於てのみ炭酸鹽が有効に働き得る譯で、温度が降下すれば其様な滲炭促進作用が漸次鈍つて或温度以下になると全く無能になつて終ふ。猶此點に就ては後節で更に詳しく説明する。

6. 炭素に依る炭酸鹽の分解反應

炭素と炭酸鹽とを混合して加熱すると容易に炭酸鹽の分解が起りCO及びCO<sub>2</sub>が發生する。而して其分解壓は各温度に於て一定なる壓を示す筈であるが其壓を測る爲に次のやうな實驗を行つた。

實驗裝置は圖に示せる如く試料として用ひた炭素及び炭酸鹽は出来るだけ純粹なものを選び更に之を300~500°Cで充分に乾燥した。之を更に粉末にし良く混合したものを之も充分に焼いて乾した黒鉛製容器中に入れ加熱管中に挿入した。實驗の初めに管内を真空になし300°C位に加熱し試料を更に乾燥して後徐々に温度を上昇せしめた。

先づBaCO<sub>3</sub>の分解壓を測定したがその結果は第13圖

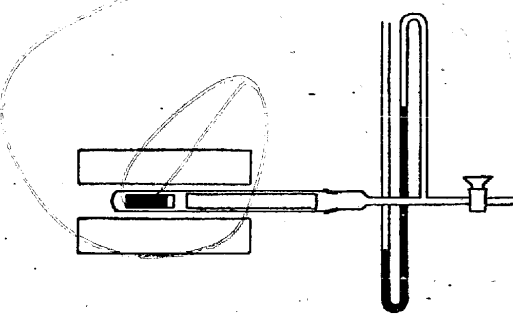


ABは加熱, BCは冷却曲線  
第13圖 (BaCO<sub>3</sub>+C)の分解壓曲線

に示せるが如くである。此實驗に於て知られた事實は第一に各温度に於て混合物の分解壓が一定値を示すと云ふ理論通りの結果である。第二に更に著しい事實として、其様な分解反應が極めて速に行はれ迅速に一定なる平衡壓に達し且温度の變化に鋭敏で僅かでも温度が昇ると直ちに氣壓

が増す現象を見出した。猶一定値に達した分解壓は一晩放置するも勿論變化しなかつた。處で之等の現象は何れも同混合物の滲炭促進作用に直接關係を有する事は前節の説明から了解されるだらう。

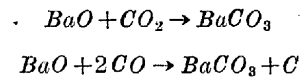
第三に之は多少意外な事實であつたが同様に重要な現象



第13圖 略圖(イ)

を見出した。それは分解壓を測定せる後爐の温度を徐々に下降させて吸收狀況を調べた場合に豫想に反して冷却曲線が加熱曲

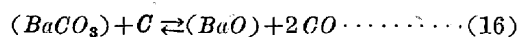
線と同一の経路を辿らない事であつた。即ち第13圖に見られるやうに一旦吐出されたCO及びCO<sub>2</sub>が冷却に際して一部分吸收されはするが全部は吸收されない。即ち



なる吸收反應が完全に行はれず例へば660°Cに於て數十時間保つて見たが或限度以上には吸收されなかつた。其處で残留せる氣體をポンプで引去り再び加熱してBaCO<sub>3</sub>の過半をBaOにせる後温度を600°Cに降下し三日間放置して見たが同様に吸收は一部しか行はれない。

第四に分解壓曲線に就て注意すべき事は同曲線が唯一本限りではなく同一種類の炭酸鹽に於ても實驗の各回毎に異つた分解壓を示す事である。即ち或種類の試料に就ては確實に定められる分解壓曲線が得られるが其試料に於ても一回加熱してCOを吐出させた後一旦冷却し發生せるCOを引去つてから再加熱して見ると最初の分解壓より遙に低い値しか示さない。而も引去つたCOは僅かでBaCO<sub>3</sub>は尙大部分未分解で残つてゐる。

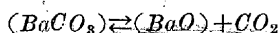
又試料の分量を増せば分解壓曲線が高く出る。其處で其等の諸事實が如何なる理由に依るかと云ふ事になるが、之を説明するものとして次の如くBaCO<sub>3</sub>とBaOとの間に固溶體の生成が考へられる。即ち



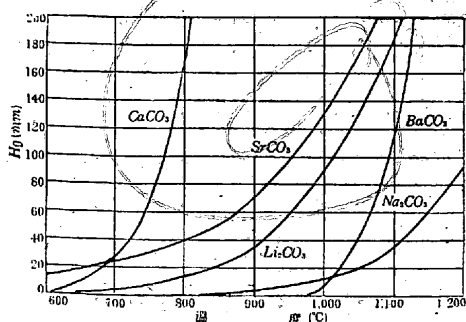
なる反應に於て一般にはBaCO<sub>3</sub>とBaOとを獨立せる2固相と考へ兩成分の固溶體は考へてゐない。その假定が若し正しければ分解壓曲線は一本限りでなければならぬ。併し若しも兩者が固溶體を作るとすれば上述の實驗の如く其分解壓は兩者の混合割合によつて連続的に變る筈である。

其處で實驗に就て考へると  $BaCO_3$  の一定量を或溫度に保つ場合に示す一定の分解壓は結局固溶體の組成に依つて變譯で、必ずしも恆に同一壓を示さない。何となれば  $BaCO_3$  が分解して出来る  $BaO$  の量は發生する  $CO$  の量に比例するが、其  $CO$  の量は容器の容積に依つて變はる。即ち大きな容器であれば規定氣壓になる迄に多量の  $CO$  を發生するから生成する  $BaO$  の量が増加し、小さな容器では逆に  $BaO$  が僅かしか出来ない。故に一定量の  $BaCO_3$  に就て分解壓を測定する場合にも容器の容積が異なれば  $BaCO_3$  に対する分解生成せる  $BaO$  の割合が相違し、従つて分解壓も異つて來る。而して容器が小さい程各實驗に於て一致した且高い値を示す。又同一容器に於ても發生せる  $CO$  の一部分を逃して後再び一定の分解壓に達するのを待つて壓を測れば値が低く出るのも同一理由に依る。ともかく (16) なる反應は各溫度に於て一定の分解壓を示しはするが其値は  $BaCO_3$  と生成せる  $BaO$  との量比に依つて變化する。従つてその値は一般に區々であるが實驗上  $BaCO_3$  の量を多く採り容器を出来るだけ小さくすれば、各溫度に於て最も高い且良く一致せる分解壓曲線が得られる。

最後にもう一つ著しい現象に就て述べよう。それは  $BaCO_3$  を炭素と共に加熱せる時には斯様に極めて分解し易いにも拘らず、 $BaCO_3$  を單獨に加熱せる場合にはその分解が甚だ困難であると云ふ注目すべき事實である。即ち  $BaCO_3$  の熱解離



なる反應は  $CaCO_3$  等と等しく各溫度に於て一定の解離壓



第 14 圖 各種炭酸鹽の解離壓曲線

を示すべきであり、之に就ては從來若干の測定が行はれてゐる。第 14 圖はそれ等の平均値を曲線にしたものであるが、同曲線に於て先づ氣附くことは  $BaCO_3$  は  $1,000^\circ C$  以下では殆ど解離せず解離壓も零に近い事實である。

一方之に對して第 13 圖に示せる如く炭素と共に加熱すれば分解は極めて容易に起り比較的低溫度でも高い分解壓を示す。而して其場合の分解壓は  $CO$  と  $CO_2$  との混合氣壓であり且  $CO$  と  $CO_2$  とは理論上  $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$  なる平衡を保たねばならない。即ち發生せる  $CO$  は必ず一部分

解離して  $CO_2$  を含むのであるが其分壓は次の如き關係から求める事が出来る。即ち

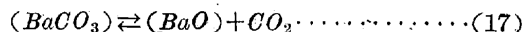
$$K_2 = [1/P] \{(1-x)/x^2\}$$

$$x = P_{CO}/P, P = P_{CO} + P_{CO_2}$$

$P$  は分解壓、 $K_2$  は解離平衡恆數で既知であるから  $P$  なる測定値から  $CO_2$  の分壓が計算される。その一例が次表である。

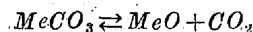
溫度	$BaCO_3$ の解離壓		從來の測定壓	溫度	$Na_2CO_3$ の解離壓		從來の測定壓
	$P_{CO} + P_{CO_2}$	$P_{CO_2}$			$P_{CO} + P_{CO_2}$	$P_{CO_2}$	
$800^\circ C$	210mm	8.4mm	0	$700^\circ C$	110mm	12.6mm	1.5mm
850	343	9.6	0	750	200	16.7	2.0
900	500	10.5	1.0	800	335	23.5	3.0
950	755	11.6	2.0	850	542	33.1	4.0
				872	760	38.0	4.6

處で此様に  $BaCO_3$  と炭素とを混合して加熱すれば  $CO$  及  $CO_2$  を發生するが、此兩者は相互に平衡を保つと共に各が固相との間にも平衡を維持せねばならない。即ち  $CO_2$  に就ては固相との間に

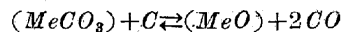


なる平衡が成立つてゐる筈である。従つて上に求めた分解壓中の  $CO_2$  の分壓は即ち  $BaCO_3$  の解離壓を示す。従つて其値は  $BaCO_3$  を單獨に加熱せる場合の解離壓と全く一致する筈である。然るに上表に見られるやうに之を從來測定せられた  $BaCO_3$  の單獨の解離壓と比較すれば著しく差異が認められる。即ち  $BaCO_3$  のみを加熱する場合には  $1,000^\circ C$  以下に於て殆ど解離しないが、炭素があると (17) なる解離平衡が容易に成立ち一定の解離壓を示すのである。

尙從來に於ても諸炭酸鹽の分解反應が炭素と共に加熱する場合に著しく促進される事は知られてゐたのであるが、其説明として一般に次の如く考へてゐるのは正しくない。即ち其説明は



なる反應に於て炭素があれば  $C + CO_2 \rightarrow 2CO$  なる反應に依り  $CO_2$  が消費されるから従つて  $MeCO_3$  の解離が進むと説明してゐる。併し乍ら此説明が誤りであることは  $BaCO_3$  に限らず一般の炭酸鹽に於てそれを單獨に加熱せる場合には解離反應が遅々として進まず且上式の如き解離平衡が成立つてゐないから假令  $CO_2$  を消費するも其解離が促進される筈がないと云ふ上述の事實から證明出来る。實際に於て炭酸鹽と炭素との反應は恐らく



なる反應により直接に作用して  $CO$  を發生せしむるものであり、且  $MeCO_3$  と  $MeO$  とは多くの場合に相互に溶解合

つて固溶體或は融體を作る。而も兩者の反應は迅速に行はれ發生せる  $CO$  が各溫度に於て一定壓を示すと共に ( $MeCO_3$ ) 及び ( $MeO$ ) に對應する  $CO_2$  の解離壓も初めて平衡壓に到達する。而してそれと同時に  $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$  なる平衡も完全に成立つやうになる。

### 7. 炭酸鹽の滲炭劑としての性質

前節に於て述べた五つの性質は何れも炭酸鹽の滲炭劑としての特性に密接な關係がある。就中其分解壓が常に一定に保たれる事實は炭酸鹽に依る滲炭促進作用を良く説明する。之に就ては先にも説明したが尙詳しく其性質を吟味して見よう。

今滲炭容器内の氣體が  $CO$  と  $CO_2$  とだけで他の氣體が存在してゐないとする。例へば加熱の初めに容器内を真空にし高温に於て炭酸鹽と炭素とが其分解壓の下に平衡を保つてゐるとすると

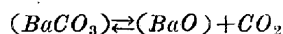
$$P = P_{CO} + P_{CO_2}$$

$P$  は容器内の全壓、 $P_{CO}$ 、 $P_{CO_2}$  は  $CO$ 、 $CO_2$  の分壓である。此處で  $CO$  は常に一定壓を保たうとするが一方  $CO_2$  は滲炭反應に於て絶えず新しく發生し従つて滲炭試片の表面に於て  $CO_2$  の濃度が増して行く。併し其場合にも容器内の容積が十分に大きいならば其様な  $CO_2$  の發生に依る全壓の増加は小さく  $P$  は恒壓と見做される。従つて上記の關係から鐵の表面附近に於て  $CO_2$  の濃度が高まるならばそれだけ  $CO$  の分壓が減する。處が其處に炭酸鹽が存在するならば  $CO$  の減壓は直ちに炭酸鹽の分解によつて補はれる。即ち炭酸鹽は自主的に滲炭試片の表面から過剰なる  $CO_2$  を追出し  $CO$  と  $CO_2$  との割合を一定に保つ作用を呈する。而して此性質が即ち炭酸鹽に依る滲炭促進作用となる。

次に大氣壓の下で滲炭する場合に就て考へる。此場合には多少事情が異り、若し溫度が比較的低温で分解壓が大氣壓に達してゐないとする外部から滲炭容器内に空氣が侵入する。而して酸素は燃焼して  $CO_2$  となり、容器内の氣體は  $CO$ 、 $CO_2$  及び  $N_2$  の三者が次の如き關係に在る。

$$P_{CO} + P_{CO_2} + P_{N_2} = 1(atm)$$

此場合に  $CO$  と  $CO_2$  とは一般に  $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$  なる平衡を保たず通常  $CO_2$  が過剰に存在する。併し炭素の還元力は鈍く一方  $CO_2$  の分壓が

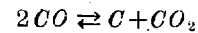


なる解離壓を越えてゐるとしても、 $CO_2$  の吸収は先の實驗に於て見出せる如く遅々として進まない。而も  $CO_2$  は滲炭反應によつて絶えず發生し鐵の表面に蓄積される。故に溫

度が低く従つて  $CO$  の分解壓が低い場合には  $CO_2$  の濃度が高くなる。而して鐵の表面に於ては其様にして發生せる  $CO_2$  が  $N_2$  を追出して終ふから  $CO_2$  の分壓は

$$P_{CO_2} = 1 - P_{CO}$$

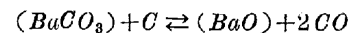
となる。依つて  $CO$  の分解壓が低い溫度では  $CO$  に對する  $CO_2$  の割合が大きく従つて滲炭濃度が低い。溫度が上昇すれば  $CO$  の分解壓が高まり滲炭濃度も増して行く。そして最後に  $CO$  と  $CO_2$  との間に



なる平衡が成立つに至つて滲炭濃度は初めて飽和點に達する。處で其様な滲炭飽和溫度は理論上炭酸鹽の全分解壓即ち  $CO$  及び  $CO_2$  の混合壓が  $1atm$  になる溫度に相當する。例へば  $BaCO_3$  に於ては、 $930^\circ C$  で其分解壓が  $1atm$  になるから其溫度に達すると初めて滲炭濃度が飽和濃度に到達する。

畢竟炭酸鹽の滲炭劑としての性質は其分解壓に依つて定められる。そして大氣壓の下に於て實驗を行ふ場合には其分解壓が  $1atm$  に等しくなる溫度が即ち滲炭濃度が飽和點に達する溫度に相當する。従つて其溫度に於て炭酸鹽に依る滲炭促進作用は最も著しくなる。一方其溫度以下でも滲炭は行はれるが滲炭濃度は減少し炭酸鹽の効力は急に微弱となる。

其處でもう一つ問題がある。それは或溫度に於て其分解壓が  $1atm$  を越えるとすれば其溫度以上では如何なるかと云ふ事である。例へば  $BaCO_3$  に就ては其様な高温に於て分解が完全に進んで  $BaCO_3$  が失はれて終ひはせぬかとの疑問が生じる。併し此疑問も先の實驗に依つて既に解かれてゐる。即ち

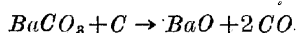


なる反應に於て  $BaCO_3$  と  $BaO$  とが互に固溶體或は融體を作る爲に  $BaCO_3$  は完全に分解して終はない。而してそれは一定溫度に於ても  $BaCO_3$  の分解が進むにつれて固溶體中の  $BaO$  の割合が増しそれと共に分解壓が低下する爲である。依つて大氣中で  $930^\circ C$  を越えると最初は  $BaCO_3$  が著しく分解して  $CO_2$  を外部へ逃がすが、やがて分解しなくなる。即ち  $930^\circ C$  以上でも  $BaCO_3$  の分解は一部分に止まり其滲炭飽和の能力は依然として有効である。

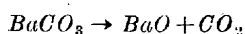
猶此處で注意して置きたい事は滲炭溫度が高過ぎる場合の缺點として滲炭劑の効力が一回使用しただけで失はれることである。之は先にも述べたやうに  $BaCO_3$  の分解が頗る迅速に行はれるに比して  $BaO$  に依る  $CO$  或は  $CO_2$  の

吸収が容易に行はれないからである。即ち一度使用せる滲炭剤は其分解圧が再加熱の際に最初よりも低くなる。故に或高温で使用せる滲炭剤は再使用する際に少くとも最初よりも高い温度で用ひないと滲炭飽和の能力を現さない。一般に滲炭剤の効力が再使用の際に低下するのは此理由に依る。而して其様な分解圧の低下は滲炭剤を過熱する程著しく通常過熱せる滲炭剤は再使用出来ない。そして滲炭剤が尙有效なりや否やが其分解圧に依つて知られると云ふ事は實際に滲炭剤を使用する場合に役立つ事柄である。

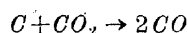
其處で一方に於て炭酸鹽に對する炭素の性質に就て考へて見ると、第 11 圖の實驗で知られたやうに煤、コークス等は元來不活性で、單獨では殆ど滲炭能力を呈しない。然るに之に  $BaCO_3$  を混合すると完全な飽和滲炭剤となる。此事實は  $BaCO_3$  と炭素とが直接に反應し易い事を示すものであるが、尙之に關して次のやうな考へ方をするのは正しくない。即ち從來一般に考へられてゐたやうに



なる反應が容易に進み平衡に到達するのは先づ  $BaCO_3$  が解離して



次いで炭素が  $CO_2$  を還元し

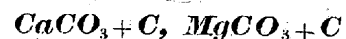


なる順序に反應が進むとするのは誤りである。何故ならば既に述べたやうに此二つの反應は何れも第一の直接反應に比較して速度が著しく遅く平衡に到達し難いことが實驗的に確められるからである。

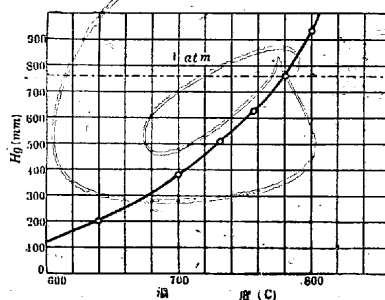
尙炭酸鹽と混合する炭素は不活性なものでも充分であると云ふことは面白い。之に對し骨炭のやうに活性なる炭素は單獨でも充分滲炭飽和の能力を示すが、之に  $BaCO_3$  の如き炭酸鹽を混合すればより以上に優秀な滲炭剤になるかと云ふと左様にはならない。それは言ふ迄もなく飽和滲炭剤以上に滲炭能力の優秀な滲炭剤を作ることには理論上出来ないからである。

### 8. 各種炭酸鹽の分解壓と滲炭好適温度

以上の所論により炭酸鹽に依る滲炭促進作用の原理が明瞭になつた事と思ふが、多くの炭酸鹽中で特に此作用が著しいものはアルカリ及びアルカリ土金屬の炭酸鹽である。但  $CaCO_3$  は其中に加はず  $MgCO_3, PbCO_3$  なる如き一般の炭酸鹽も滲炭剤としての効力が無い。依つて先づ其理由を説明しよう。



$BaCO_3, SrCO_3$  が滲炭促進剤として優秀な點から考へて  $CaCO_3$  も同様な作用を呈しさうに想はれる。併し實際にはそのやうな作用が現れない。其理由は第 15 圖に示せる



第 15 圖 ( $CaCO_3 + C$ ) の分解壓曲線

如く分解壓が  $780^\circ C$  で既に  $1 atm$  に達しそれ以上の高温では  $CaCO_3$  は  $CO$  及び  $CO_2$  を大氣中に逃して完全に分解消失するからである。特に  $CaCO_3$  と  $CaO$  とは相互に固溶體を作

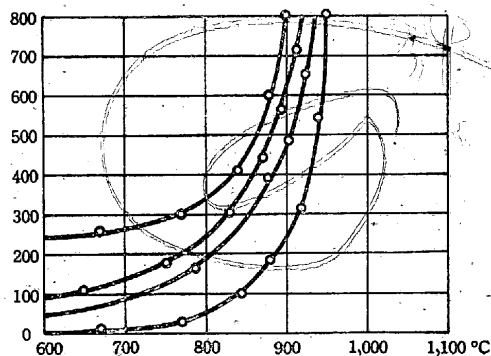
らないから分解が完全に進み  $CaCO_3$  が消失する。尤も  $725 \sim 780^\circ C$  なる温度範囲では理論上有效なるべきであるが其やうな比較的低温では炭素の擴散遅く一般に滲炭作用は緩慢である。加ふるに  $CaCO_3$  と炭素との反應は  $BaCO_3$  等に於ける如く迅速且つ鋭敏ではない爲に實際には其様な温度範囲に於ても滲炭促進作用を呈しない。

其他  $MgCO_3, PbCO_3$  等の炭酸鹽も全く同様な理由から滲炭剤として無効である。即ち分解壓が共析温度以下で  $1 atm$  を越えるものは總てだめと云へる。



之は滲炭剤として最も優秀なものである。即ち分解壓が  $930^\circ C$  に於て  $1 atm$  に達するがそれ以上の高温に於ても効力を失はない。  $Na_2CO_3$  等の分解壓が  $850^\circ C$  位で既に  $1 atm$  になつて終ふのに比して其様な温度が高いことは  $BaCO_3$  が滲炭剤として好適なる所以である。他方擴散速度

Hgmm.



第 16 圖 ( $SrCO_3 + C$ ) の分解壓曲線

を大きくする爲にも  $900^\circ C$  以上に加熱する必要があり通常滲炭温度としては  $900 \sim 1,000^\circ C$  なる範囲が選ばれる。依つて  $BaCO_3$  の性

質はその點から頗る好都合と云へる。

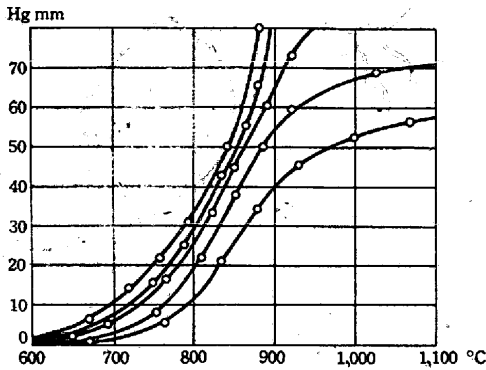


$SrCO_3$  の分解壓曲線は第 16 圖に示せる如く第一段の分解壓は  $880^\circ C$  で  $1 atm$  に達する。併し  $BaCO_3$  と同様に  $SrCO_3$  と  $SrO$  とが固溶體を作るから分解壓曲線は幾段に

も連続的に重つて現れ、又  $880^{\circ}\text{C}$  以上の高温でも完全に  $\text{SrCO}_3$  が分解消失して終はない。故に滲炭促進剤としての効力は  $\text{BaCO}_3$  と同様に著しい。



アルカリ炭酸鹽も同様に滲炭剤として一般に用ひられるが缺點として約  $850^{\circ}\text{C}$  以上となると熔融することが挙げら



第17圖 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ ) の分解壓曲線

れる。又  $820 \sim 850^{\circ}\text{C}$  位の比較的低温で分解壓が  $1 \text{ atm}$  を越えるから高温で使用するには不適當である。

併し  $850^{\circ}\text{C}$  附

近で使用すれば  $\text{BaCO}_3$  に勝り又  $\text{BaCO}_3$  と混合すれば廣範圍に有效なる滲炭剤を作ることが出来る。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の滲炭剤としての性質を表す分解壓曲線は第17圖に示せる如くである。同炭酸鹽を單獨に加熱せる場合には解離し難いが、炭素と共に加熱すれば容易に分解する性質は  $\text{BaCO}_3$  と全く同様である。

### III. ガス氣流に依る滲炭反應

#### 1. CO 氣流中に於ける滲炭反應

通常行はれてゐる滲炭方法には固體滲炭剤に依る方法とガス氣流を用ひる方法とがある。何れの方法に於ても反應に關與するものは氣體であり其點では區別がない。只相違する點は前者に於ては雰圍氣が靜止してゐるのに對し後者に於ては雰圍氣が絶えず新しく變つて行く。其處で問題になる事は今迄述べて來た滲炭平衡に關する理論が果してガス氣流中の滲炭反應にも適用出来るか否かと云ふことである。而して其様な疑問は先づCO氣流中に於て  $\text{Fe}_3\text{C}$  が生成する可能性が現れて來はしないかと云ふ問題に於て起る。

最初に證明したやうに滲炭反應に於て  $\text{Fe}_3\text{C}$  が生成し得ない原因は、 $\text{Fe}_3\text{C}$  が元來不安定なる爲よりも寧ろCOの濃度が  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$  なる平衡を越えられない爲である。言換へると若し純粹なCO又は  $\text{CO}_2$  を殆ど含まぬCOが鐵に作用する機会があれば  $\text{Fe}_3\text{C}$  が出來ても理論上少しも差支がない。従つて純粹なCOを絶えず鐵の表面へ流し且つ流速を大きくしてCOに解離の暇をなからしめるならば、一應  $\text{Fe}_3\text{C}$  の生成が可能らしく想像される。依つて之を

實驗的に吟味することが必要となる。

實驗に用ひたCOは蟻酸を硫酸で脱水して作り之を苛性カリで洗ひ  $\text{P}_2\text{O}_5$  で乾燥した。滲炭管は内徑  $20 \text{ mm}$  の磁製管で中央加熱部分の長さは約  $25 \text{ cm}$  である。試片は厚さ  $0.75 \text{ mm}$  の電解鐵薄板を素焼のポート上に立て、CO氣流に曝した。流速は  $10 \sim 200 \text{ cc/min}$  で隨時排出氣體を分析して生成せる  $\text{CO}_2\%$  を調べた。猶流速が大なる場合には氣體の豫熱が不充分になり試片の温度と氣流の温度との間に差が出来るやうに思はれるが熱電對を挿入して測つた處では大差なきものと認められた。而して假令爐の温度に比較して氣流の温度が低い場合にも試片に熱電對を附着させて温度を測れば大した誤差はないであらう。

實驗結果は下表に示す如くである。同表によつて第一に知られることは滲炭濃度が流速の増加と共に増すと云ふ事實である。即ち流速が小さいと滲炭作用が微弱で滲炭濃度も低いと流速を増せば滲炭濃度が増加し漸次飽和濃度に近

第1表 CO 氣流の速度と滲炭濃度との關係

流速 $\text{cc/min}$	時間 $h$	滲炭濃度 $\%C$	排氣中の $\text{CO}_2\%$
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	0.33
37	3	1.01	0.20
39	8	1.26	"
"	15	1.25	"
"	20	1.27	"
47	20	1.29	0.18
102	12	1.24	0.10
183	12	1.16	0.00

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

附く。併し如何に流速を増加しても滲炭濃度が飽和濃度を越えること即ち試片の滲炭層に遊離セメントイトを生ずることは決してなかつた。本實驗に於て滲炭濃度が飽和點に達するのは流速が  $39 \text{ cc/min}$  程度に速くなつた場合であるが、之以上に流速を大きくしても最早滲炭濃度を増加し得ない。又試片の断面の顯微鏡組織を調べても遊離セメントイトは見出されない。

第2表は流速を  $39 \text{ cc/min}$  に保ち温度を變へて行つた實驗結果であるが特に共析温度附近では流速も種々變化して滲炭の有無を確めた。一般に  $850^{\circ}\text{C}$  以下では炭素の擴散速度小さく試片を滲炭飽和せしむるにはかなり長時間を要する。併し單に滲炭の有無のみを確める爲には試片を數時間氣流に曝せば良い。其様にして確めた事實はCO氣流中に於ても共析温度以下では滲炭反應が起らないと云ふことで

ある。即ちCO気流中に於ける滲炭反応は雰囲気気が静止してゐる固体滲炭剤に依る滲炭反応と全く同様に、滲炭濃度が固溶体の飽和濃度を越えることが出来ず又共析温度以下

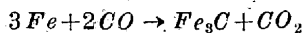
第2表 CO気流中に於ける滲炭濃度と温度との関係

温度°C	時間h	滲炭濃度 %C	飽和濃度 %C
930	8	1.26	1.30
900	"	1.18	1.22
865	"	0.98	1.14
827	12	0.75	1.06
795	"	0.32	1.00
765	"	0.32	0.93
750	"	0.21	0.90
746	"	0.19	0.90
700	"	0.00	0
"	"	0.00	0
650	"	0.00	0

流速 39cc/min 試片の厚さ 0.75mm

では滲炭作用が起らない。言換へるとCO気流中に於ける滲炭反応も亦滲炭平衡の法則に従ふ事が実験的に證明されるのである。

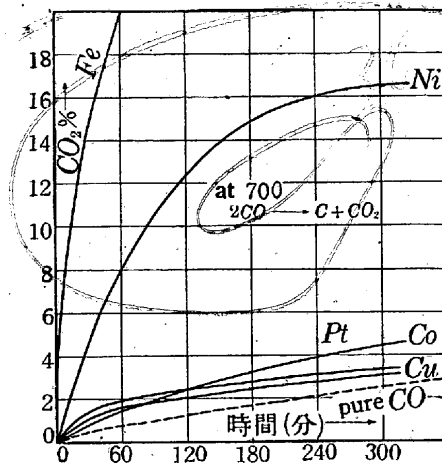
併し此處で尙説明を要する事がある。それは第1表に於て見られるやうに滲炭管内を流れるCOの熱解離は豫想よりも遅く、流速が多少大きくなると熱解離は殆ど行はれないと云ふことである。即ち其様な実験結果からすればCO気流中の滲炭反応は解離せざる殆ど純粹なCOと鐵とが反應するものと思はれる。猶930°Cに於てCOの熱解離に依つて生成すべきCO<sub>2</sub>は1.8%であるから、流速をずつと減じても2CO ⇌ C + CO<sub>2</sub>なる解離は尙平衡に達してゐないことが知られる。故に其様な條件の下に於ては最初に説明した如く滲炭反應に於てFe<sub>3</sub>Cの生成を否定する理由がなく、寧ろ



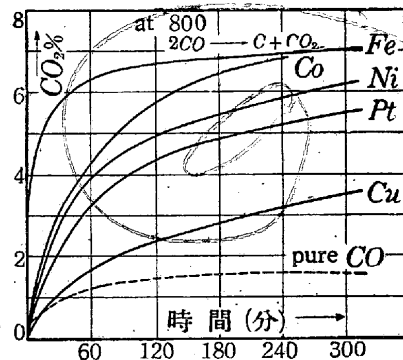
なる反應に依つて遊離セメントイトを生じても良さうである。然るに此處に行つた實驗の結果は其様な豫想を確實に否定する。そして遊離セメントイトの生成は全く見られず却つてCO気流中の滲炭反應は流速を或程度大きくしないと滲炭作用が微弱だと云ふ事實を見出した。之等の事實は排氣ガス中にCO<sub>2</sub>が微量しか解離生成してないと云ふ同時に知られた他の事實とは一見矛盾する。故に其理由を次に明かにしたいと思ふ。

## 2. COの解離反應に對するFeの接觸作用

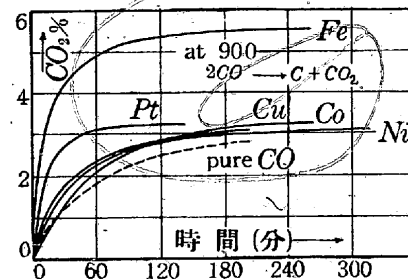
CO気流中に於ける滲炭反應を明かにする爲には先づCO自身の熱解離現象に就て其性質を明瞭に知る必要がある。尤もCOが高温に於て解離して煤を析出する現象は良く知られてゐることと改めて説明する迄もないのである



第18圖



第19圖



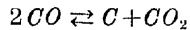
第20圖

COの解離反應に對する各種金屬の接觸作用 温度に於てFe, Ni, Coの三金屬が特に著しい解離促進作用を有する事實を示してゐる。就中Feが最も著しい接觸作用を呈する事實は注目に値する。即ちFeは比較的低温に於ても觸媒作用を現すが其作用は高温に於て一層著しい。

猶此場合に圖示された解離速度は各金屬觸媒の表面に於ける解離速度ではなく、容器内の氣體全體に就て解離せる割合を求めたものである。従つて解離速度は觸媒の表面に於ける解離反應と共に氣體の擴散速度の大小に依つて遅速を生ずる。即ち此實驗に於てもFeの表面に於けるCOの解離は曲線に依つて示された速度よりも遙かに速く、恐らく瞬間的に行はれるものであらう。

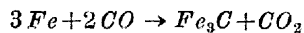
1) 高橋越二：金屬學會誌 1 (昭 12), 26.

其處で此事實をCO氣流中に於ける滲炭反應の場合に就て考慮して見ると、先づCO單獨の熱解離が比較的緩慢であると云ふ事から加熱管内を流れるCOは途中900°C以上の加熱部分を通過する際にも殆ど解離しない事實が一般的に了解される。併し乍ら其場合にもCO氣流中で鐵試片の表面に觸れる部分のみは鐵表面の著しい接觸作用に依り瞬間的に解離する。即ち鐵の表面に於ては絶えず送られて來るCOが表面に觸れると同時にその一部が解離して



なる平衡に落著く。故にCO氣流中で鐵の表面附近のみはCO<sub>2</sub>の濃度が高くなる。併し氣流中鐵に直接に觸れる部分は僅かであるから、氣流全體として排出氣體中のCO<sub>2</sub>を分析して見れば其量は少ない譯である。實際に第1表の實驗に於て排出氣體中のCO<sub>2</sub>%は微量であり其限りではCO氣流は殆ど熱解離せず、従つて一見純粹なCOとFeとの直接反應が可能らしく思はれたのであつた。

之等の事實を知れば我々は最早先に疑問とせる事實即ち純粹なるCO氣流中に於てその流速を大きくした場合に可能らしく思はれる



なる反應が實際には起り得ない理由を説明する必要がないであらう。即ちCO氣流中に於ける滲炭反應に於て滲炭されるFe自身がCOの解離を促進せしめる著しい觸媒となる事はその最も重要な結果としてFe<sub>3</sub>C生成の可能性を失はせる。而して先の實驗に於て流速をかなり大きくしてもFe<sub>3</sub>Cを生じ得なかつた事實は、Feの接觸作用に依るCOの解離が極めて速い事を裏書する。畢竟CO氣流中の滲炭反應は固體滲炭剤に依る場合と同様に、滲炭平衡の法則に依つて律せられるべき事が理解されるのである。

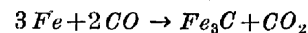
猶以上の理由に依りCO氣流中に於て流速大なる場合にもFe<sub>3</sub>Cを生じ得ない事は明かになつたが、一方流速小なる場合にはFe<sub>3</sub>C生成の可能性よりも寧ろ反對に流速の減少と共にCO氣流に依る滲炭作用が著しく微弱となる現象の方が問題となる。之に就ては後に更に説明を加へる。又残るもう一つの問題として比較的低温度400~600°Cに於ける滲炭反應の性質に就ても一應の説明をして置かねばならない。依つて次に先づ後者を取上げてその性質を明かにしようと思ふ。

### 3. 比較的低温度に於けるFe<sub>3</sub>C生成の可能性

既に知られたやうにCO氣流中に於ける滲炭反應に依つてもFe<sub>3</sub>Cは決して生じ得ないのであるが、其原因はFeが

COの解離を促進せしめる接觸作用を有する爲である。即ち少くとも700°C以上の高温に於てはFeの接觸作用に依るCOの解離速度が大きい爲に不安定なるFe<sub>3</sub>C生成に必要な條件である純粹なCO或は過飽和なるCOとFeとの接觸が望み難い。従つて流速を大きくしてもFe<sub>3</sub>Cは生成されなかつたのである。併し同様な實驗に於ても若し温度が比較的低ければCOの解離速度は高温程大きくなく、従つてFe<sub>3</sub>Cが生成するかも知れないと云ふ事は考へられる。而して實際に其様なFe<sub>3</sub>Cの生成を報じた研究が若干ある。例へば土屋弘氏<sup>12)</sup>は270~320°CでFe<sub>2</sub>C<sub>3</sub>の粉末をCO氣流に曝して還元したFeの粉末をX線分析により研究しFe<sub>3</sub>C或はFe<sub>2</sub>Cが生じた事を報告せられてゐる。渡瀬武男氏<sup>13)</sup>も500~600°Cで同様な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に關して種々研究が行はれてゐるが、それ等に於ても一般に炭化物の生成を認めてゐる。但其様な研究の大部分はFe<sub>3</sub>C生成の問題よりも寧ろCOの解離反應に對する觸媒の機構を論じようとしたものが多く、其爲にFe<sub>3</sub>Cの生成自體に就ては餘り深く立入つて論じてゐないと云ふ事は斷つて置かねばならない。

ともかく此様に比較的低温度に於てはFe<sub>3</sub>Cが生じ得る事を報告せる研究がかなり見出される。一方に於て理論上からも低温度ではCOの解離が遅くなる事及びFeの接觸作用も高温程著しくない事から考へて、流速を或程度大きくすれば純粹なるCOとFeとの反應が可能となりさうである。故に其様な場合にはCOとFeとの間の反應を必ずしも滲炭平衡の法則を以て律せられず言換へれば



なる反應が可能かも知れない。従つてFe<sub>3</sub>C生成の事實を示せる報文があつても少しも不合理ではなく寧ろ有り得べきことなのである。

併し此場合に念の爲に述べて置き度い事は其様な低温度に於てCO氣流に曝したFeの表面にFe<sub>3</sub>Cを生じたと云ふ實驗結果から、直ちに高温度に於ける滲炭反應を想像してはならないと云ふことである。猶又其事實を以て滲炭平衡に關する理論に於ける共析温度以下では滲炭反應が起り得ないと云ふ結論と矛盾するものと考へるのは勿論誤りである。即ち初めに注意せる如くCO氣流中の滲炭反應は必ずしも滲炭平衡の法則に従ふものでなく、静止せる雰圍氣

<sup>12)</sup> 土屋弘：理研彙報，第10輯，951；第八輯，206。

<sup>13)</sup> 渡瀬武男：日化誌，2（昭8）。

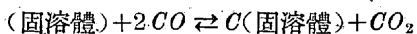


内では決して生じ得ない  $Fe_3C$  も  $CO$  気流中では生成し得る可能性がある。故に今共析温度以下の低温度で  $Fe_3C$  を生じたと云ふことも矛盾ではない。但其様な可能性は低温度に限られるから従つて一般の滲炭反応とは區別さるべきものである。猶其様な低温度に於ても気流の速度が小さければ  $CO$  が解離して終ふから  $Fe_3C$  は生成出来ず、却つて雰圍氣が還元性から酸化性に變る爲に試片上に酸化物を生ずるやうになる。而して酸化物の種類は  $CO$  の解離度即ち  $CO$  の流速の遅速により  $FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3$  等の諸種類に變化する。

4.  $CO$  気流中に於ける滲炭作用が比較的弱い理由

$CO$  気流中に於ける滲炭反応に於ては  $CO$  の流速が滲炭濃度に大きな影響を與へる。即ち滲炭濃度は  $CO$  の流速の増加と共に増し流速が充分に大なる場合に初めて飽和濃度に到達する。併し先に述べたやうにそれ以上に流速を増加するも滲炭濃度が飽和濃度を越すことはなく、従つて  $Fe_3C$  を生ずる可能性は無いのである。處で  $CO$  気流に依る滲炭作用が案外弱いと云ふ事は他の多くの實驗に於ても示されてゐる事であるが、之に關しては第1表の實驗結果が特に興味のある事實を示してゐる。それは流速の減少と共に滲炭濃度が著しく減る場合にも排出される氣體中の  $CO_2\%$  は案外に大して増加してゐないと云ふ事である。即ち其限りでは  $CO$  気流の速度が小なる場合にも大部分の  $CO$  は殆ど解離せず、唯試片の表面に於てのみ  $CO$  の解離が行はれるやうに思はれる。若しさうだとすると試片の表面では常に  $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$  なる解離平衡が成立つてゐる譯であるから滲炭作用は最も著しい筈で、滲炭濃度は  $CO$  の流速が小なる場合にも飽和濃度を維持する筈である。然るに實際には流速の減少と共に滲炭作用は著しく微弱となつて終ふ。

此理由に就ては既に第二章(4)に於て簡単に觸れて置いたのであるがそれに就てもう少し説明を加へよう。先に同章に於て述べたやうに總ての滲炭反応に於て其作用を促進せしめる爲には



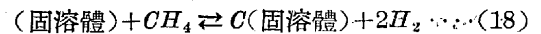
なる滲炭反応に依て生じる  $CO_2$  を絶えず除去することが必要である。即ち滲炭試片の表面にそのやうな  $CO_2$  が停滞し其濃度が高くなると滲炭濃度は著しく減少し従つて滲炭作用が微弱となる。依つて  $CO$  気流に依る滲炭反応に於ても流速を或程度大きくして生成する  $CO_2$  を試料の表面から除かないと其表面附近に  $CO_2$  の濃度の高い擴散層が出来て滲炭作用を弱める。一方氣流に就て考へると試片の

表面では流速が一段と落ちるものと思はれるから、其様な  $CO_2$  の擴散層を無くすには流速を相當に大きくせねばならないであらう。之が即ち流速の減少につれて  $CO$  気流中に於ける滲炭作用が微弱となる原因なのである。而して氣流全體として排出氣體中の  $CO_2\%$  を見れば其濃度は僅かで  $CO$  の熱解離は殆ど行はれてゐない事を知る。畢竟滲炭反應に於て滲炭速度に直接に影響するものは試片の表面に於ける極く薄い  $CO_2$  の擴散層の存在であつて、雰圍氣全體としての性質は間接的な意味しか持たないのである。

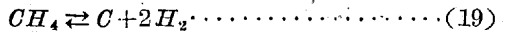
5. 炭化水素に依る滲炭平衡

今迄述べて來た滲炭反應は専ら  $CO$  系に關するものであつたが  $CO$  以外に炭化水素及びシアン瓦斯が同様な滲炭作用を呈する。其中でシアン瓦斯は滲炭のみでなく同時に窒化作用を呈するから  $CO$  の場合と同様には論じ難いが、一方各種の炭化水素瓦斯に依る滲炭反應に就ては  $CO$  に依る場合と同様にして論じられる。其一例として  $CH_4$  に依る滲炭反應に就て説明をしよう。

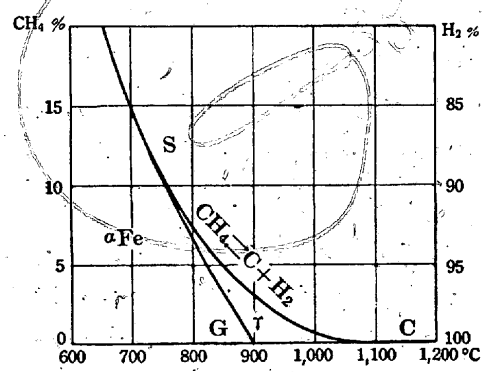
先づ  $CH_4$  に依る滲炭反應は



なる式で表され此反應に於て固溶體が飽和濃度に達すれば其場合の平衡は



なる  $CH_4$  の解離平衡に一致する。而して滲炭濃度は  $Fe-C$  状態圖に於ける SE 曲線を越えることが出来ず、且つ共析温度以下では  $\alpha$  固溶體中へ微量に溶解するのみで實際上滲炭作用は現れない。猶固體の鐵に對する水素の溶解度は滲炭濃度に對して無視される程小さいから、 $CH_4-H_2$  と平衡に在る固相は  $Fe-C$  二元系として取扱つて差支へない。



第 21 圖  $Fe-C-H$  系滲炭平衡圖

第 21 圖は  $CH_4-H_2-Fe$  系に於ける滲炭平衡を示すもので曲線 SC は滲炭飽和曲線、S は共析點を示す。G は純鐵の  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  變態點であり従つて曲線 SG は  $\alpha$  及び  $\gamma$  なる兩固溶體が平衡に在る曲線である。又  $CH_4\% = 0$  なる横軸は純鐵に對應する。三角形なる  $\gamma$  領域はオーステナイトに屬し同領域内に於て滲炭反應が行はれる。猶本平衡圖に  $Fe-C$  状態

圖を對應せしめ得ることはCO系の場合と全く同様である。

處でCH<sub>4</sub>に依る滲炭反應に於ても滲炭濃度が固溶體の飽和濃度を越え得られず、従つて遊離セメンタイトを生じ得ぬことが實驗的に知られる。之はCH<sub>4</sub>に於ても其解離反應がFeの表面に於て接觸的に進められ迅速に行はれる爲で、第21圖に就て云へばFeに觸れる氣體の組成が曲線SCを越えて上方へ出る事が出来ないからである。而してCH<sub>4</sub> ⇌ C + 2H<sub>2</sub>なる平衡は高温に於ては著しく右方に偏しCH<sub>4</sub>は殆ど解離して終ふ。併し滲炭飽和の條件としては假令CH<sub>4</sub>が微量でもCH<sub>4</sub> ⇌ C + 2H<sub>2</sub>なる平衡が成立つて居りさへすれば良い。結局一般にCH<sub>4</sub>に依る滲炭反應に於ては高温になる程滲炭飽和に必要なCH<sub>4</sub>の濃度が減少する譯で、其點ではCOの場合と丁度反對になる。

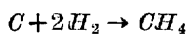
猶CH<sub>4</sub>以外の炭化水素例へばC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>等の場合もCH<sub>4</sub>と全く同様に考へられる。依つて各に就ての説明は略するが何れに於てもそれ等の解離平衡曲線を知るならば、滲炭平衡の諸關係が理論的に容易に求められる事を結論として述べて置く。

6. CH<sub>4</sub>氣流中に於ける滲炭反應

炭化水素に依る滲炭反應に於て其滲炭作用を著しくする爲にはCOの場合と同様に

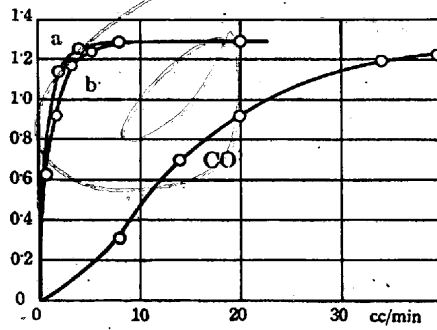


なる反應に依つて生じるH<sub>2</sub>を絶えず除去することが必要である。即ち試片の表面に於てH<sub>2</sub>の濃度が増し従つてCH<sub>4</sub>の濃度が減少すれば滲炭濃度が減り滲炭作用が微弱となる。H<sub>2</sub>を除去するには炭素に依つて



なるメタン化を行へば良ささうであるが、此反應は一般に反應速度が小さく利用出来ない。故にCOに依る滲炭反應に於ける如く固體の炭素を用ひて滲炭を行ふことが出来ない。依つて炭化水素に依る滲炭は専らガス氣流に依つて之を行はねばならない。

實驗はCOの場合と同様な方法で行つた。使用せるガスはCH<sub>4</sub> 10%, H<sub>2</sub> 90%なる混合氣體で滲炭温度を一定に保ち流速を毎分3~47ccなる範圍に變化させて滲炭濃度の變化を調べた。其結果は第22圖に示せる如くである。處で同圖に於てCOとCH<sub>4</sub>とを比較して見て氣附く事はCOの場合には流速をかなり大きくしなければ滲炭作用が著しくならない。之に比べてCH<sub>4</sub>氣流の場合にはずつと低速でも滲炭飽和される。例へば流速が等しく10cc/mm



a 1CH<sub>4</sub>+9H<sub>2</sub>, b 2C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>+8H<sub>2</sub>  
 滲炭温度 930°C, 時間 6h, 試片の厚さ0.75mm  
 第22圖 ガス氣流中に於ける滲炭曲線の比較

なる場合に於てCO氣流中では0.43%Cしか滲炭されないのに対しCH<sub>4</sub>氣流中では1.29%Cなる飽和濃度迄

充分滲炭される。

處で此様にCH<sub>4</sub>に依る滲炭作用が比較的低速に於ても著しいと云ふ事實はCH<sub>4</sub>に限らず、一般に炭化水素に依る滲炭反應に於て共通な特長であるが其理由は次の如く考へられる。即ち最初に述べたやうに滲炭速度を鈍らせるものは(18)なる滲炭反應に依つて生じるH<sub>2</sub>である。而して其様にして生じるH<sub>2</sub>は試片の表面に擴散層を作り滲炭作用を障げるから、之を絶えず除去する爲には氣流の速度を或程度以上に高めなければならない。一方それと同時にH<sub>2</sub>自身も自らの擴散に依つて滲炭試片の表面から逃げやうとするが、其傾向は氣流の速度が小さい場合に於て滲炭作用に直接影響する。言換へるとH<sub>2</sub>の擴散が速ければ速い程滲炭作用を遲滞させる影響が少ない譯である。猶詳しく言へばH<sub>2</sub>のみでなくCH<sub>4</sub>の擴散速度も問題になる筈であるが、實際にはH<sub>2</sub>の擴散速度の方が速く且つH<sub>2</sub>が擴散し去れば同時に其穴埋めにCH<sub>4</sub>が流入するから、H<sub>2</sub>のみを考へて大略差支へ無い。

一方COに於ては滲炭反應に依つてCO<sub>2</sub>を生じる。此場合にはCO<sub>2</sub>の擴散と共にCOの擴散が問題となる。其處でそれ等の氣體の擴散速度を比較して見るとそれ等の値は氣體の密度の平方根に逆比例することがGrahamの法則に依つて知られる。

	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
擴散速度の比	1.00	0.812	1.34	1.036	3.83
密度(空氣=1)	1.00	1.529	0.559	0.930	0.069

此表に依つて知られるやうにH<sub>2</sub>の擴散速度は他の氣體に比してずつと速い。従つて僅かな濃度差が存在する場合にも、CO, CO<sub>2</sub>等に比すればより速く擴散が行はれる。依つて滲炭反應に於てH<sub>2</sub>が試片の表面附近に停滯して反應を鈍らせる影響はCO<sub>2</sub>よりも少い譯であり、ガス氣流に就て云へばCH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>等はCOに比較して流速が低くても其滲炭作用が著しいと云ふことになる。此様にガス滲炭用としてはCOよりも一般に炭化水素の方が勝つてゐる。炭

化水素同志の比較では同様な理由から殆ど差異無きことを知るが、其中でも何が一番優秀かと云ふことは一概に言へないが理論上単位滲炭量に對して  $H_2$  の發生量が少い程良い譯である。例へば  $CH_4$  よりも  $C_2H_2$ ,  $C_6H_6$  の方が低速で多少著しい滲炭作用を呈すると云ふ意味で優れてゐる筈である。併し實際には他に重要な事實として試片の表面上に過剰な炭化水素の熱解離に依つて生じた煤又はコークス状のものが層を作り滲炭作用を妨げる影響の方が注意を要する。特に  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  等を豫め  $H_2$  にて稀釋せず純粋な儘流すと夥しい沈澱のために滲炭が阻止されて終ふ。故にガス滲炭に於ては煤の生成が支障の原因となるから、使用する炭化水素に解離度を考慮して  $H_2$  を適量混せて之を防ぐことが必要である。

尙此處で炭化水素氣流中に於ける滲炭反應に依つて  $CO$  氣流中では出来なかつた  $Fe_3C$  が出来はしないかと云ふ問題に就て繰返し述べて置く。此場合にも理論上では可能性が有ることは  $CO$  の場合と同じであるが實驗上から不可能なことを知るのである。それは各炭化水素の解離反應が  $CO$  と同様に  $Fe$  の接觸作用に依つて著しく速かに行はれる爲であるが、其證據は實際に滲炭濃度が飽和點を越え得ないと云ふ事實の他にもつと明かな證明として滲炭試片の表面に常に煤が析出する事實が擧げられる。試片の表面に煤が析出する如き條件の下では決して  $Fe_3C$  を生じ得ないことは最早繰返し説明する必要がないであらう。實驗せる温度範圍は  $700 \sim 1,000^\circ C$  であつたが少くとも同温度範圍では遊離セメントは出来ることが言へる。但しもつと低温度になると炭化水素の熱解離が遅くなるから  $Fe_3C$  が出来るかも知れないが滲炭現象に関する限り重要でないので別に實驗して見なかつた。

結論として炭化水素に依るガス滲炭は  $CO$  に比較して低速なる場合に効果的であり、固體滲炭剤に比してはより廣い温度領域で滲炭飽和の能力を呈するものと云へる。猶實際には  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  等のやうな純粋な氣體よりも石炭ガス、水性ガス等の混合ガスが使用される。之等は  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  等が混合してゐるが其滲炭効力は  $CO$  と  $CO_2$  及び  $CH_4$  と  $H_2$  との獨立した二平衡系に依存する。而して氣流の速度大なる場合には  $CH_4$ ,  $CO$  共に滲炭作用を呈するが、流速小なる場合には  $CO$  は働かなくなり、 $CH_4$  のみが専ら滲炭作用を掌るやうになる事が上記の結論から了解されるであらう。

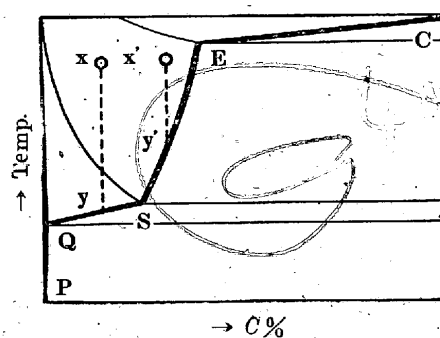
#### IV. 特殊鋼に於ける滲炭平衡

##### 1. 特殊鋼に於ける滲炭平衡

炭素鋼に就て述べて來た滲炭平衡に関する理論は其儘一般の特殊鋼の場合にも適用出来る。但し之には條件として特殊鋼に於けるセメント又は炭化物が不安定である事が必要で、萬一それ等の炭化物が安定な固相として特殊鋼中に生成し得るならば同様な理論が適用出来ないと云ふことは明かであらう。即ち珪素鋼、ニッケル鋼を初めマンガ、クロム等の合金鋼に於ても合金成分の割合が比較的少ない低合金鋼では炭素鋼と同様に論ずることが可能であつても、クロム、マンガ、タングステン等を比較的多量に含む高合金鋼では必ずしも同じく論じ得ないのである。

合金鋼中珪素鋼とニッケル鋼とは珪素、ニッケルが何れもセメントの黒鉛化を促進こそすれ安定化する事はない。従つて兩者に於ては高合金鋼に就ても滲炭反應によつて遊離セメントを生ずる可能性が炭素鋼と同様に全く無い。即ち滲炭濃度は固溶體の飽和濃度を越えない。依つて滲炭方法により同特殊鋼に於ける炭素の溶解度を測定することが出来る譯で、其様な特殊鋼ではその状態圖を決定する有能な方法として同方法を用ひ得る。

一般に特殊鋼に於ける炭素の溶解度曲線は理論上第 23 圖の如き形状のものとなる。炭素鋼に比較して異なる點は



炭素鋼に於ては共析温度に於ける同溶解度の変化が不連続的であるのに對し、特殊鋼に於ては共析温度が一定せず炭素の溶解

度も  $Q$  から  $S$  迄連続的に増加する。之を滲炭反應に就て言へば、純鐵では共析温度に於て飽和濃度が  $Q$  から  $S$  迄一躍するが、特殊鋼では  $Q$  點で先づ微かに滲炭が認められ以後  $QS$  曲線に沿ひ連続的に飽和濃度が増加する。此増加はフェライトがオーステナイトに變態する爲であり、滲炭濃度は變態せるオーステナイトの分量に比例する。即ち特殊鋼の共析變態は  $Q$  點で始まり  $QS$  曲線に沿つて進行する。同變態が終了する温度は一般に不定で其特殊鋼の炭素含有量に依つて變化する。即ち其温度は  $QS$  曲線上の各炭素濃度に對應する點に於て見出すことが出来る。而して超共析鋼であれば  $S$  點

が共析變態の終點となる。

此様な炭素の溶解度曲線を求めるには炭素を含まない所定組成の鐵合金を作り、其試片に就て各の溫度に於ける滲炭飽和濃度を定めれば良い。其様にして求めた曲線は特殊鋼に於て炭素以外の成分の組成を一定にした場合の炭素の溶解度を示す（厳密に言へば滲炭せる炭素量だけ全體に對する各成分の濃度が變つてゐる筈であるが其變化は僅少である）。それと同時に同溶解度曲線は其特殊鋼の變態現象を明かにすると云ふ點でより大きな意味を有つのである。處で一般に特殊鋼の状態圖と云へば立體を用ひなければ正確に表し得ないのであるが、炭素の溶解度曲線に關しては之を擬似二元系状態圖に依つて表し得る便宜がある。例へば第23圖に於て x 點に在る加熱された特殊鋼を冷却して來ると、y 點に達して共析變態が始まり、Q 點に於て同變態が終る。超共析鋼であれば SE 曲線に沿つて先づ軟化炭素を析出し、S 點に於てフェライトを析出し始め、Q 點に達して共析變態を終るのである。更に此曲線を炭素を含まない Fe-Si, Fe-Mn 系なる如き 2 成分系の状態圖と對照して組合せると、特殊鋼の變態現象がより完全に表されるやうになる。

猶此處で注意して置きたい事は、此様にして滲炭方法によつて定められる溶解度曲線は常に炭素自身の溶解度を表すものであり、セメントの溶解度を表すものではないと云ふことである。従つて同曲線に依つて示される特殊鋼の變態現象は所謂安定系の變態であり不安定系である Fe-Fe<sub>3</sub>C 系の變態ではない。理論上炭素とセメントとは鐵に於ける溶解度に差異があり、兩系は大體平行してはゐるが一致しない。併し實際には兩溶解度の差異は僅かである。且つ特殊鋼に於ても恐らく兩者は近似的に一致するものと思はれる。従つて炭素の溶解度曲線を以て特殊鋼に於ける實際の變態現象即ち Fe-Fe<sub>3</sub>C 系を表すものと考へても差支へない。

尙通常特殊鋼の状態圖は炭素鋼に比較して實驗的に決定が困難であり、就中固體に於ける變態點の位置を定めることは容易でない。特にマンガン、ニッケル、クロム等が加はると特殊鋼の變態速度が著しく鈍り過熱或は過冷現象の爲に正確な變態點が求められない。即ち加熱或は冷却曲線を描かせる熱分析のやうな方法は用ひ難くなる。之に比較すると滲炭方法は過熱或は過冷現象に妨げられることがなく、而も容易に正確な炭素の溶解度曲線と與へる點で至便な方法である。即ち滲炭方法に依れば特殊鋼の状態圖を容

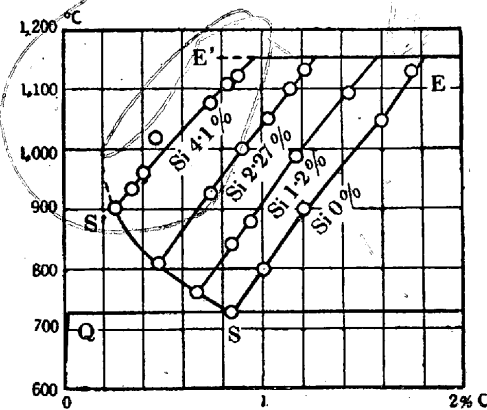
易に求める事が出來、且つ理論上最も正しい共析變態の溫度、組成及びオーステナイトの飽和曲線が決定されるのである。且つ必ずしも複雑な立體或は三角形を用ひる事なく、得られた曲線を直ちに同特殊鋼の擬似二元系状態圖として利用し得ることも便利である。

## 2. 珪素鋼に於ける滲炭平衡と状態圖

良く知られてゐるやうに珪素はセメントの黒鉛化を最も促進せしめる。従つて珪素鋼に關しては高珪素鋼に於ても滲炭反應に依つて遊離セメントを生ずる可能性が全く無い。故に滲炭方法に依つて珪素鋼の状態圖を決定する事が可能である。

實驗方法は炭素鋼の場合に就て述べた方法と全く同様である。試片は純粹な合金を熔製し 0.75 mm なる薄い板に壓延したものを用ひた。珪素鋼に於ては炭素鋼以上に軟化炭素を析出し易いから、溫度を一定に保つ爲に特に留意せねばならない。滲炭の途中で一旦冷却した後再加熱して滲炭せしめるやうな事は勿論不可である。滲炭劑は各溫度に於て適當な混合物を選ぶ必要がある事も既に説明した通りである。

第24圖は種々なる組成の珪素鋼に就て求めた滲炭飽和濃度曲線である。之等の實驗に於て滲炭飽和に要する時間



第24圖 珪素鋼に於ける滲炭飽和曲線

は溫度及び珪素量に依て差があるが、大體 2~3h で充分飽和濃度に達するから實驗は容易である。飽和濃度を定めるには先づ 2~3h

滲炭して炭素量を分析し、更に別な試片で 6~8h 滲炭して分析し、兩者に滲炭濃度の差が無いことを確めれば良い。但し實際には其様に各點を一つ一つ確める必要は無い。處で第24圖に示せる如く珪素量が増加すると、オーステナイトに於ける炭素の溶解度が減少すると云ふ事實は既知なることではあるが、熱分析の如き方法では正確に決定されなかつた同曲線が滲炭方法に依れば極めて明瞭に求められる處に特長がある。

次に共析溫度を決める爲に各試片に就て滲炭の始まる溫度を求めた。その方法は試片を滲炭劑に包み所定の溫度に

3h 程保ち、後、断面を顕微鏡で調べ滲炭の有無を知るのである。猶滲炭剤が飽和滲炭剤として働いてゐるか否か、及び温度の正確さを期する爲に珪素鐵と一緒に純鐵の試片を滲炭し兩者を對比した。其やうにして求めたものが第 24 圖に於ける曲線 SS' であるが、同曲線は珪素量の増加と共に共析温度が著しく上昇することを示してゐる。之に對し共析點に於ける炭素濃度は珪素量の増加につれて反對に減少する。例へば 4% Si なる珪素鋼では共析温度が 900°C 共析組成が 0.3% C なることが知られる。之を滲炭反應に就て言へば、珪素鋼では珪素量が増加する程滲炭濃度が減り、又滲炭の始まる最低温度が高くなり結局滲炭し難いと云ふことになる。即ち高温に於てオーステナイトの存在する領域が狭小になり、其爲に滲炭し得る範圍が炭素鋼に比較して制限せられるのである。

猶先に述べたやうに滲炭方法に依つて定めた状態圖は常に安定な Fe-Si-C 系に屬すべきものであり、嚴密には Fe-Si-Fe<sub>3</sub>C 系と多少の差異がある筈である。併し實際には Fe-C 系の場合と同様に兩者が殆ど一致するものと考へられる。従つて第 24 圖に於て共析温度はパーライト變態點、共析組成はパーライトの組成と見做して良い。

Fe-Si-C 状態圖は珪素鋼に関する以外に鑄鐵の状態圖として重要である。鑄鐵に於ては普通 2~3% なる珪素を含有してゐるから、之を簡単に Fe-C 系として取扱ふことは間違ひの基となる。例へば珪素が 2.0% 加つてゐる鑄鐵であれば共析温度が既に 800°C を越してゐるのみでなく、パーライトの組成が炭素鋼の 0.84% より 0.5% C に減じてゐる。故に同鑄鐵に於ては化合炭素が 0.5% あれば組織全體がパーライトになる譯で、言換へると同じパーライト共析組織を呈する場合にも珪素量が多いと櫛状をなすセメントタイトのフェライトに對する割合が著しく減る。従つて鑄鐵の組織と機械的性質等の關係を論ずる場合にパーライトの見掛上の組織のみで總てのパーライトを同一視するのは正しくない。又化合炭素と全炭素との存在する割合等を吟味する際にも此事實は是非心得て置かねばならない。

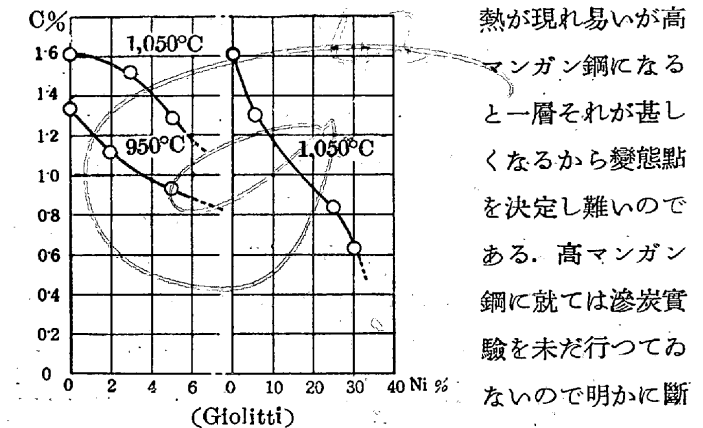
共析温度が高くなることは鑄鐵に於ける組織の所謂フェライト化に最も關係が深い。珪素量が増すと鑄鐵のフェライト化の傾向が大きくなる原因の一つは確かに此様な共析温度の上昇に歸することが出来る。猶又上に述べたやうにパーライト組織中櫛状をなすセメントタイトが珪素量の増加と共に纖細になることも同じく鑄鐵のフェライト化の原因となるであらう。

### 3. ニッケル鋼及びマンガン鋼に於ける滲炭平衡と状態圖

ニッケルはそれ自身が安定な炭化物を作らず又ニッケル鋼に於ても安定な炭化物は現れない。故に珪素鋼と同様にニッケル鋼の状態圖を滲炭方法によつても決めることが出来る。

Fe-Ni-C 系状態圖に於ては今迄に若干の研究が行はれて居り就中加瀬博士の研究はニッケル鋼の變態領域に關して詳しい。而してニッケル量が増すと共析温度が著しく下降することは大方の實驗に於て認められてゐる。併し測定値に關しては各實驗の數値が餘り良く一致しない難がありニッケル鋼の變態温度及びオーステナイト領域の正確な決定は未だしの状態に在る。之はニッケル鋼に於ては其變態速度がニッケル量の増加と共に著しく遅くなり過冷或は過熱現象が甚しくなるからで、従つて加熱せる際の變態點と冷却の際の變態點との間の開きが大きくなる。且加熱速度或は冷却速度が實際に現れる變態點の位置に種々なる變化を與へる。其處でそれ等の不完全さを補ふ爲にニッケル鋼の眞の平衡状態圖を決定することは現在大いに必要な事柄であると云へよう。此意味で滲炭方法に依つてニッケルの状態圖を求める事は重要である。

一方 Fe-Mn-C 系状態圖も其重要性を認められ乍ら未だに明瞭にされてゐない。低マンガン鋼に於ても既に過冷過



第 25 圖 Ni% 増加に依る滲炭濃度の減少 熱が現れ易いが高マンガン鋼になると一層それが甚しくなるから變態點を決定し難いのである。高マンガン鋼に就ては滲炭實驗を未だ行つてゐないので明かに斷定出来ないが恐らくニッケル鋼と同様に論ずる事が出来ると思ふ。それは高マンガン鋼に於てはクロム鋼の如く (Fe, Mn)<sub>3</sub>C 以外の安定な炭化物が現れて來ないからで、而も唯一の炭化物 (Fe, Mn)<sub>3</sub>C も 10% マンガン鋼位では尙不安定と考へられるからである。併し Mn<sub>3</sub>C は安定な炭化物であり、Fe と Mn とが凡ゆる割合に固溶し得る (Fe, Mn)<sub>3</sub>C に於て Mn の割合が増して來ればそれがやがて安定な炭化物となることは考へられる。故にマンガン量がずつと増せば滲炭反應によつて (Fe, Mn)<sub>3</sub>C を生じる筈である。併し普通使用する

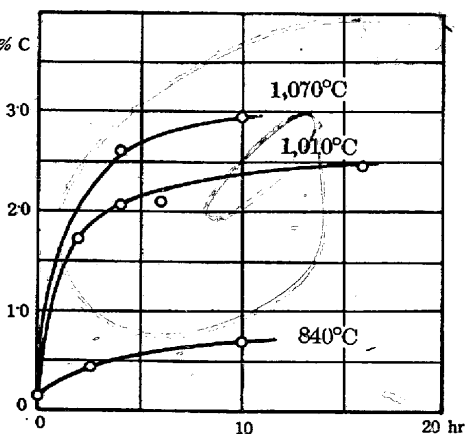
範圍の高マンガン鋼では  $(Fe, Mn)_3C$  は恐らく未だ不安定であらう。故に滲炭方法によつてマンガン鋼のオーステナイト領域を定めることが可能であらうと思はれる。

猶ニッケル鋼及びマンガン鋼に於て特徴とすべきことは兩者の共析温度が共にニッケル或はマンガン量の増加につれて降下する事實である。正確な共析温度の決定は未だ不完全であるがそれが降下することは確かである。其處で之を滲炭方法で求める事が出来れば好都合だと云へる。之も未實驗の爲に明瞭には云へないが其様な方法を用ひ得るものと想像出来る。只注意すべきこととして低温度になるとCO系の固體滲炭剤が酸化性に變ること其故にそれ等を用ふることが出来なくなる。依つてその場合にはCO或は炭化水素ガスの氣流中に於ける滲炭の有無を以て共析點を見出す方法を用ひねばならない。

#### 4. クロム鋼に於ける滲炭平衡

今迄述べて來た滲炭平衡の理論は總て其理論の根據を  $Fe_3C$  或は生成を豫想される炭化物が元素不安定な固相であると云ふ事實の上に置いてゐる。即ち炭化物が不安定なる限り滲炭濃度は固溶體の飽和濃度を越えることが出来ないし、又共析温度以下では滲炭が行はれない事が證明せられる。處がクロム鋼の場合には最早同様な理論の適用が許されなくなる。何故ならばクロム鋼に於ては珪素鋼、ニッケル鋼等と異つて安定な炭化物の生成が可能となるからである。

先づ其様な相違を實驗に依つて知る爲に 12%Cr 鋼に就て滲炭の實驗を行つた。試片は厚さ 0.75 mm なる薄板で滲炭剤としては骨炭を用ひた。滲炭温度は 1,050°C。第 26 圖は其實驗結果であるが同滲炭曲線が示すやうにクロム鋼に於ける滲炭濃度は炭素鋼に比較してずつと高い。但し其場合にも滲炭曲線がやがて飽和状態に達しそれ以上滲炭しなくなる事は炭素鋼と變りがない。即ち最初は速かに滲炭濃度が増すが漸次其増加割合が減じて一定の飽和濃度を示し例へば 12% クロム鋼に就て

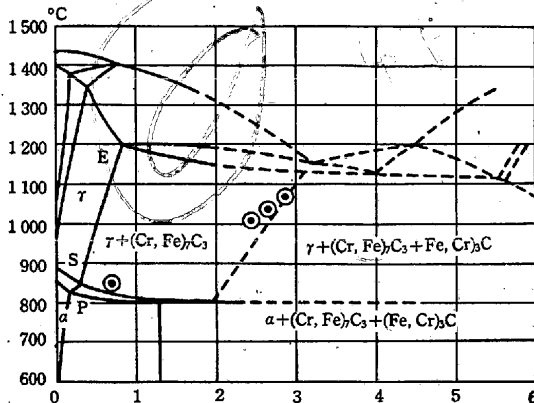


試片の厚さ 0.75 mm 固體滲炭剤を用ふ

第 26 圖 12%Cr 鋼の滲炭曲線

比較してずつと高い。但し其場合にも滲炭曲線がやがて飽和状態に達しそれ以上滲炭しなくなる事は炭素鋼と變りがない。即ち最初は速かに滲炭濃度が増すが漸次其増加割合が減じて一定の飽和濃度を示し例へば 12% クロム鋼に就て

は飽和値が約 2.97% C である。併し其場合に其様な滲炭飽和濃度が果して同クロム鋼に於けるオーステナイトの飽和濃度と一致するか否かは尙吟味を要する。依つて之を知る爲に上に得た實驗結果を既知なるクロム鋼の状態圖と對比して見る。12% クロム鋼の状態圖として比較的新しい研究には Tofaute,<sup>14)</sup> Sponheuer 及び Bennek 等の三氏に依る



◎ 滲炭濃度

第 27 圖 12%Cr 鋼の断面状態圖

ものがある。而してクロム鋼の状態圖を完全に表すには三角柱なる立體を用ひねばならない。併し今の場合には第 27 圖に示すやうに其三角柱をクロム 12% なる平面で切つた断面圖で充分である。處で同状態圖に於て現在問題となる事は  $\gamma$  固溶體即ちオーステナイトの領域の狭りであるが、其點同圖に於てオーステナイトの領域が炭素鋼に比して狭小になつてゐる事實は注目を要する。猶クロム鋼の状態圖として第 27 圖の他にも若干の研究があるが、與へられた各状態圖は必ずしも良く一致してゐない。併しクロム鋼に於てオーステナイトの領域が狭小になる事實は總ての研究に於て認められてゐる。其處で此状態圖を規準にして先の實驗に依つて得られた滲炭濃度を吟味して見る事にした。

先に述べたやうに珪素鋼、ニッケル鋼の場合にはオーステナイトの領域が狭小になることは即ち滲炭濃度の減少となつて現れた。然るにクロム鋼に於ては其状態圖と先に得た滲炭濃度とを比較して知られるやうに、オーステナイトの領域を遙かに越えて滲炭が進み同領域が狭小になつてゐるのに滲炭濃度は却て増加してゐる。例へば 1,050°C に於てオーステナイトの飽和濃度は大體 0.5~0.6% C とされてゐるが滲炭濃度は容易に此限度を越え時間を掛ければ 3% 近く迄滲炭する。即ち 12% クロム鋼では滲炭がオーステナイトの飽和濃度を越えて進むことが確められる。言換へ

<sup>14)</sup> TOFAUTE, SPONHEUER und BENNEK: *Archiv, Eisenh.*, 8; (1935) 502.

るとオーステナイトが飽和すれば續いて遊離炭化物が析出し滲炭作用は尙停止しない。畢竟クロム鋼に於ては滲炭反應によつて安定な炭化物の生成が可能であり、従つてオーステナイトの飽和濃度以上に滲炭し得る可能性が充分にある譯なのである。

クロム鋼に於て現れる炭化物として知られるものは通常次の三者である。

- (1)  $(Fe, Cr)_3C \cdot Cr$  量は約 15% 迄達し得る。
- (2)  $(Cr, Fe)_7C_3 \cdot Fe$  量は約 55% 迄達し得る。
- (3)  $(Cr, Fe)_4C \cdot Fe$  量は約 25% 迄置換へられる。

此中 12% クロム鋼に於て現れるものは(1)及び(2)の兩者であるとされてゐる。依つて滲炭反應によつて生じる遊離炭化物は兩者の中の何れかである。處で兩者の中  $(Fe, Cr)_3C$  即ちセメントイトに就ては、それがクロムを固溶することに依つて安定なものに變り得るか否かの點に關し疑問がある。クロムの固溶限度は 15% 位とされてゐるが其位固溶すれば  $(Fe, Cr)_3C$  も或は安定になるかも知れない。併し之は尙研究を要することでもかく  $(Fe, Cr)_3C$  は安定と不安定との境に在るものと想像される。一方三方晶炭化物  $(Cr, Fe)_7C_3$  は確かに安定な固相でありクロムを主體とし之に鐵を固溶せるものと考へられる。其處で兩者のオーステナイトに對する溶解度を比較して見るに、第 27 圖及び其他の研究に於て示されてゐるやうに、オーステナイトが飽和せる場合に先づ析出するものは  $(Cr, Fe)_7C_3$  である事が確められてゐる。結局 12% クロム鋼を滲炭して行く場合に先づ現れるものはオーステナイトであり、次にそれが飽和すれば  $(Cr, Fe)_7C_3$  が遊離生成する。而して  $(Fe, Cr)_3C$  の生成は疑問だと云ふ事になる。

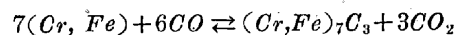
此様に 12% クロム鋼を滲炭して行くとやがてオーステナイトが飽和せる後に遊離炭化物として  $(Cr, Fe)_7C_3$  が析出する。併し此場合にも試片全體が  $(Cr, Fe)_7C_3$  になつて終ふ事は勿論出來ない。即ちクロム量が限定されてゐる以上生成し得る  $(Cr, Fe)_7C_3$  の量も當然制限せられる。今假りに 12% のクロムが 1,050°C に於て總て遊離炭化物として析出するものと考へ、且  $(Cr, Fe)_7C_3$  に於ける Fe の最大固溶割合を 55% とする。さうすると析出せる  $(Cr, Fe)_7C_3$  中に含まれる炭素量の試片全量に對する割合は計算の結果 2.51% なることが知られる。此他にオーステナイト中に溶解せる炭素がある譯で上のやうに總てのクロムが炭化物として析出したと假定すれば、其濃度は純鐵に於ける炭素の飽和濃度と一致する筈であるから 1.6% とな

る。而して兩者の和即ち 4.1% C が滲炭に依つて溶解し得る炭素の最大限度である。

勿論以上の計算で全クロムが  $(Cr, Fe)_7C_3$  として析出するものと假定したのは便宜の爲で、實際には相當量のクロムがオーステナイト中に残留するから滲炭量はそれだけ減少する。依つて先の實驗に於て滲炭濃度が 3% を越え得なかつたのは以上の考察に依つて其濃度を 12% クロム鋼の眞の飽和濃度とすることが出来る。而して  $(Fe, Cr)_3C$  が其場合に於ても生成出來ないと云ふ事は同實驗の結果及び上述の事實を考慮して改めて大體断定出来る。

次に一般のクロム鋼に就て考へて見る。先づクロム量が約 3% 以下の低クロム鋼に於て其滲炭量がオーステナイトの飽和濃度を越えないことは實驗的に確められる。それ以上クロム量が増すと  $(Cr, Fe)_7C_3$  が析出するやうになり、滲炭量が増すことも實驗的に證明出来るものと思ふが之は未だ行つてゐない。其場合に析出する  $(Cr, Fe)_7C_3$  の量はクロムの含有量に比例して増加し、従つて滲炭濃度もクロム量と共に増加すべきものである。又 18% クロム鋼のやうな高クロム鋼では  $(Cr, Fe)_4C$  が析出する。其様な高クロム鋼を滲炭して行くと最初に析出するものは  $(Cr, Fe)_4C$  であり、次いで  $(Cr, Fe)_7C_3$  が析出する。

以上述べて來たことを纏めると、クロム鋼に於ける滲炭反應は炭素鋼等と異り、

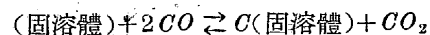


なる反應により  $(Cr, Fe)_7C_3$  なる遊離炭化物の生成が可能である。従つて滲炭濃度はオーステナイトの飽和濃度を越えて進むが、一方析出する  $(Cr, Fe)_7C_3$  の量はクロムの含有量に依つて制限せられるから滲炭量にも亦一定の飽和限度がある。そして  $(Fe, Cr)_3C$  なるセメントイトはクロム鋼に於ても尙不安定で生成し得ないのである。

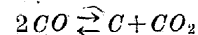
## 總 括

以上述べて來た事項を總括すると

(1) 滲炭反應は



なる式で表されるが固溶體が飽和状態に達すれば此平衡は



なる解離平衡に一致する。

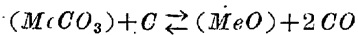
(2) 滲炭反應に於ては如何なる場合にも遊離セメントイトを生じない。従つて滲炭濃度はオーステナイトの飽和濃度を越える事が出來ず、又共析溫度以下では滲炭作用が行



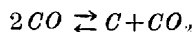
はれない。此事實を利用すれば炭素鋼のみでなく一般の特殊鋼に於ける SE 曲線及び共析變態點が極めて正確に決定出来る。就中特殊鋼の状態圖は過冷過熱現象の爲に正確さを期し得ない他の方法に比して滲炭方法の優れた點を挙げ得る。

(3) 滲炭作用を促進せしめる爲には滲炭反應に依つて發生する  $CO_2$  を絶えず取除いてやる事が必要である。其爲には  $CO$  を炭素で還元する方法が先づ考へられるが、炭素は元來餘り活性でないから骨炭のやうな還元力の強い炭素を用ひない限り其様な作用が完全に行かない。従つて炭素のみに依る滲炭作用は餘り強くなく煤、コークス等は殆ど滲炭作用を呈しない。

(4) 炭素に炭酸鹽を加へると滲炭作用が著しくなるのは兩者の混合物が一定温度に於て一定の分解壓を保つ性質を有する爲である。即ち分解壓一定なる平衡状態に於ては



なる平衡と同時に



なる平衡が維持され、滲炭反應に依つて  $CO_2$  が發生する場合にも平衡は依然として保持される。故に滲炭濃度は飽和點に達し滲炭速度は最大となる。猶大氣壓下で之を用ふる

場合には以上の平衡が成立つ爲の條件として、其様な炭酸鹽の分解壓が大氣壓に等しくなる事が必要である。 $Na_2CO_3$  は  $870^\circ C$ ,  $BaCO_3$  は  $930^\circ$  以上の温度にならなければ飽和滲炭劑としての機能を現さない事由は此爲である。

(5)  $CO$  氣流による滲炭は試片の表面に停滯する  $CO_2$  の擴散層を除く爲に或程度以上の流速を必要とする。之に對し炭化水素ガスによる場合には滲炭反應に依つて發生する  $H_2$  の擴散が比較的速いから、表面に停滯する程度が少く、従つて流速は  $CO$  程大きくする必要がない。此點で炭化水素は  $CO$  よりも優れてゐるが、缺點として多量の煤を生じて滲炭を妨げるから豫め  $H_2$  を以て薄めねばならない。

(6)  $Si$ ,  $Ni$  等が加はるとオーステナイトの領域が狭くなり滲炭濃度が減少する。 $Si$  鋼に於ては  $Si$  の増加と共に共析温度が著しく高くなる。之等の特殊鋼の状態圖を定めるには滲炭方法が好適である。 $Cr$  鋼では安定な炭化物  $(Cr, Fe)_7C_3$ ,  $(Cr, Fe)_4C$  を生じるから滲炭濃度は飽和點を越えて進む。

最後に本研究に就き終始御懇切なる御指導を賜つた飯高一郎博士及び御教示御鞭撻を辱うした岩瀬慶三博士並びに高橋越二氏に對し厚く感謝致します。

### 新ベタナイジング装置

(Steel, 107 卷, 1940 年 12 月 23 日, 60~66 頁) Bethlehem 製鋼會社で鋼線の Zn 電気メッキを行つてゐる新方法 (Bethanizing) を解説せるもので、硫酸亜鉛を電解液とし、鋼線を陰極とし、 $Ag-Pb$  合金を陽極とし、鋼線を連續的に溶液中を通過せしめ、この通過速度を調節して 0.4~2.4 オンス/呎<sup>2</sup> のメッキ厚を得る方法である。(日鐵製鐵技總 2 (昭 17) No. 5, 503, (抄録))

### 航空機關シリンダのメッキと塗裝

(H. E. Linsley, Iron Age, 146 卷, 1940 年 12 月 12 日, 43~47 頁) Wright 航空機會社に於けるシリンダの脱脂、錫メッキ、洗滌、乾燥、塗裝、焼付等の作業を記してゐる。錫メッキは荒仕上面へ行ひ、シリンダ・ボアの部分は窒化處理前に之を除去する。メッキ及び塗裝の際は之を吊下移動装置に依り毎時 30 個を錫メッキし、毎時 25 個を塗裝、焼付する。(日鐵製鐵技總 2 (昭 17) No. 5, 503, (抄録))

### 硬質クロム・メッキに依り機械部品の壽命増加

(Sheet Metal Industries, 14 卷, 1940 年 12 月, 1295~1298 頁) Cr メッキの理論と實際を述べ、このメッキ法の工業的前途とその特質を掲げてゐる。特にプレス作業の型鋼を Cr メッキし、摩擦を減少する事實に注意してゐる。(日鐵製鐵技總 2 (昭 17) No. 5, 503, (抄録))

### 低炭素及び高炭素ニツケル鋼の $\gamma$ 鐵中へニツケルの擴散する速度

(C. Wells, R. F. Mehl, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, Technical Publication 1281 號; Metals Technology, 8 卷, 1941 年 1 月)  $1050\sim 1450^\circ C$  に於て、 $\gamma$  鐵中への  $Ni$  の擴散速度を 20% の精度を以て測定した。試料は  $Ni$  0~100%,  $C$  0.01~1.23% の鋼である。 $Ni$  4 及び 16% で夫々  $C$  0.03 及び 0.6% を含む鋼に就ての結果より、圖式に活性化エネルギーを求め、高  $Ni$  のものに就ては Dushman-Langmuir の式より計算した。 $Ni$  の擴散速度は  $Ni$  量が 0 附近より約 100% に達する迄、 $Ni$  量の増加と共に高次の増加を示し、 $Ni$  量一定のときは  $C$  量が 0 より 1.5% に増加すると共に 300% 以上の増加を示す。普通程度の鋼中の不純物は擴散速度に大なる影響はない。著者は更に  $Ni$  4, 16%;  $C$  0.03, 0.6% の場合の擴散式を決定し、之より  $Ni$  0~20%,  $C$  0~1.5% の範圍に互り擴散速度を求める實驗式を提出してゐる。(日鐵製鐵技總 2 (昭 17) No. 5, 520, (抄録))