

技 術 資 料

鐵 鋼 の ガ ス 滲 炭

錦 織 清 治*

GAS CARBURIZATION OF IRON AND STEEL

Seiji Nishigôri, Dr. Eng.

I. は し が き

工業的にガス滲炭法が満足に出来るためには単にガスだけが問題ではないのは周知の通りである。ガス滲炭反応やその調節法の基礎的な理論が十分に研究されるのは当然のことであるが、これを基礎にし、あるいはまたこれと並行してガス製造装置、滲炭炉、およびこれらの附属機械器具までの積極的な研究も決して軽視してはならない。従つて本来ならばこのような点迄含めて記述すれば申分ないわけではあるが枚数の関係もあり、この稿の最後に変成炉と滲炭炉のことについて簡単に触れるだけに止めた。

さらにガスについても詳細に書きつくすことは出来ないで現在広く使われている方式を主とした。欧州の方の情勢は残念乍ら余り詳しくは知つておらないので米国の滲炭法が主となつたことを了承され度い。

II. ガス滲炭法普及の背景

ガス滲炭法はその歴史を辿ればかなり昔にさかのぼる。既に 1860 年頃から Caron 等¹⁾によつて実験的な研究が進められていたし、また 1809 年から 1912 年に亘つて行われた Giolitti の研究²⁾によつてその工業化への気運が高められた。例えば米国の Timken Roller Bearing Co. では天然ガスを使う工業的ガス滲炭の研究を 1913 年に始め³⁾、1915 年頃まで続けたのであるが主としてレトルトの欠陥による不成功の中に第一次大戦を迎えて中断したと云われる。1925 年、この研究が再開される頃にはレトルトの問題も略々解決され、爾後工業的規模に於ける各種の研究が急速に進むと共に、Bramley⁴⁾⁵⁾、Sykes⁶⁾等によるガス組成や滲炭条件についての基礎的研究も亦活潑に行われてガス滲炭の本質も次第に解明され、今日米国等で見られるような工業的ガス滲炭の基礎が確立されたのである。筆者は 1951 年

の米国に於ける第 1 回世界冶金会議に参加し、彼地の熱処理関係工場を視察する機会を得たのであるが滲炭はその殆んどがガス滲炭法によつており、固体滲炭は極く小規模の工場かあるいは特別の場合に限られていた⁷⁾。

このようにガス滲炭法が急速に普及したのは固体滲炭法に比べて多くの利点があるためである。これを現在の状態で固体滲炭法と比較して一括すれば次のように書けるだらう。

(イ) 滲炭函や滲炭剤のごとき充填物は不要で、被熱物は滲炭部品とこれを入れる皿とかバスケットだけであるから全装入量が軽減され急速加熱が可能となり、したがつて全操業時間が短縮されて熱効率も向上する。

(ロ) 滲炭温度、時間およびガス組成の任意の選択と調節、さらにその正確な保持によつて滲炭層の滲炭量や深さの調節が容易である。

(ハ) 温度分布はより均一に出来るので滲炭結果が均一となる。

(ニ) 滲炭後任意の温度から直接に焼入出来る。しかも煤やスケーリングなく焼入出来るのでこれらによる焼ムラを生ずることがない。また焼入油の汚染も少ない。

(ホ) 滲炭から焼入焼戻迄その作業の連続化および自動化が出来るので大量生産方式に適する。

(ヘ) 作業環境は著しく改善され一定滲炭能力に対する設備その他に要する床面積が節減される。

(ト) 処理後の品物の表面清掃作業、例えばサンドブラスト作業の如きは不要となる。

(チ) 操業員数を少なくすることが出来るので人件費を節約し得る。

大体以上の如くである。これらが始めから凡て満足に發揮されたわけではない。然し現在は充分にこれら利点を利用してゐる。以上の結果として生産費の節約と製品

* 大同製鋼 K. K. 常務取締役 工博

々質の均齊化が出来るようになった。

その反面また欠点も当然指摘出来る。即ち設備費が概して高価であること、装置の運転や保守にある程度の熟練又は知識を要することである。これら欠点は上の長所に比べれば微々たるものである。前述のように基礎的研究は古くから行われて来たがアメリカでは 1930 年頃から工業化は活潑となり、今次大戦の少し前頃より急速に増大した他部門の生産能力にマッチさせるためにガス滲炭法は著しく普及した。1940 年代はむしろ凡ゆる面での完成期であつたと見てよい。

ガス滲炭だけではない。無酸化無脱炭調質法も著しく進歩した。非鉄系合金の場合にしても同様である。これらのための保護雰囲気や滲炭雰囲気並びにその炉についての基礎的及び工業的な研究が極めて活潑に行われたこと、また単にガスのみならずその発生炉や滲炭炉、これに使われる各種の耐熱合金とか耐火物の進歩、各種の特殊な機械器具の製作、天然ガスやプロパン等の原料ガスの輸送と貯蔵設備の整備増設などが相寄り相扶けて今日の隆盛を見るに至つた背景となつていゝことを見逃してはならない。

吾国では極く最近迄ガス滲炭の工業化は遂に実現出来なかつた。彼我のガス原料事情や上のような各種の側面的な問題を十分に解決し得る国情でなかつたことも大きな原因であるが幸か不幸か吾国では木炭が手軽に使えることも亦原因の一つに挙げられる。

戦後欧米の事情の紹介や技術の導入は甚だ盛である。これによる刺激に加うるに自動車や機械類の重要部品の熱処理精度を高め、大量生産方式に即応させる必要を生じた。こゝ数年来、ガス滲炭法や之等加熱法の工業化に対する関心が著しく高まつた所似である。

III. 工業的ガス滲炭雰囲気を中心に

アメリカで現在標準法と云われる滲炭方式は滲炭温度に於いて、鋼の飽和オーステナイト量と平衡し得るガスをキャリアーガスとし、実用的な滲炭速度を得る為に極く少量の炭化水素を添加する方法である。謂わば無酸化無脱炭雰囲気製造とその利用に他ならない。初期に於いては天然ガスをそのまま使うか、このときに析出する煤の問題を解決する為に幾分酸化性の稀釈ガスを利用することから次第に発展して来たものである。都市ガスを適当に浄化変成して直接強滲炭性雰囲気を作りこれを用いるのは操作的に若干異なるが結果は何等変る所はない。以下米国でのやり方を中心に記す。

(1) 原料

ガス滲炭雰囲気としては高炭素量に対して平衡し得ることと、滲炭に要する炭素量が充分含まれていなくてはならないことの二つが主要条件である。その他に附屬的な条件として調節性とか実的な色々の問題が加わる。何れにせよこのような条件を満たす雰囲気は色々の原料から作ることが出来る筈である。天然ガス、プロパン、ブタン、コークス炉ガス、其他各種の燃料ガスなど何れも結構である。然しどれを選ぶかは矢張り次の条件を考える必要がある。

(イ) 工場の立地条件

(ロ) 原料供給の安定性

(ハ) 組成の一定性

(ニ) 所定の滲炭性雰囲気を得るに技術的経済的に特に困難はないか

などである。最後の項目は何れの原料ガスを用いるとも難易に大差はないので結局上の三項目を考慮することになる。米国の代表的なガス燃料を挙げると第 1 表のようになる³⁾⁸⁾。この中天然ガスとプロパンとが滲炭用、光輝熱処理用に最もよく用いられる。米国は天然ガスを豊に産出し、しかも多量に採取されている。従つてこのガスの利用は各方面に甚だ盛である。天然ガスを利用し得ない所ではプロパンの利用が盛で、プロパンは天然ガス中に大体 2~3% 含まれていると云われ、石油工業の副産物は余り使わないと云う⁸⁾。第 1 表に見られるように工業的プロパンの純度は高く、しかも液状でタンク又はボンベに充填されて輸送されるので好んで用いられる傾向がある。その組成或いは純度が時と所に関係せず一定であることが大きな特徴である。米国では都市ガスや其他の製造ガスは現在余り用いられていない。

キャリアーガスとして木炭ガスを用いることも現在は殆んどない。木炭原料、取扱い及び炭素ポテンシャルの調節の点から天然ガスやプロパンを用いる場合に比べて遙かに不利であるからである。

(2) ガス滲炭雰囲気に必要な条件

理想的なことを言えば色々である。とにかく次の諸点は充さなくてはならない。

(イ) 滲炭能力が大きいこと。滲炭能力が大きいと云うことは滲炭速度が大であると云うことである。

(ロ) 煤の如きを析出して品物や炉室内を汚染し或いは滲炭反応を妨害してはならない。

(ハ) 拡散処理が容易に出来ること。

さてこの為にとられる方法は次の如くである。

(イ) 所定の炭素ポテンシャルを有するキャリアーガスを作る。

第1表 米國の代表的なガス燃料³⁾

| ガスの種類 | | 成分容量% | | | | | | | | | 總發熱量 | | |
|---------|-----------|--|----------------|----------------|------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------|----------------------|----------------------|
| | | CO ₂ | O ₂ | N ₂ | CO | H ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₂ H ₄ | C ₆ H ₆ | 比重 | BTU /ft ³ | KCal /m ³ |
| 天然ガス | アラバマ州 | | | 5.0 | | | 90.0 | 5.0 | | | 0.60 | 1002 | 8900 |
| | バーミンガム | | | | | | | | | | | | |
| | ペンシルバニア州 | | | 0.8 | | | 83.4 | 15.8 | | | 0.61 | 1129 | 10000 |
| | ピッツバーグ | | | | | | | | | | | | |
| | 南部 | 0.7 | | 0.5 | | | 84.0 | 14.8 | | | 0.64 | 1116 | 9940 |
| | カリフオニヤ | | | | | | | | | | | | |
| | カリフオニヤ州 | 6.5 | | | | | 77.5 | 16.0 | | | 0.70 | 1073 | 9550 |
| | ロスアンジェルス | | | | | | | | | | | | |
| | ミズーリ州 | 0.8 | | 8.4 | | | 84.1 | 6.7 | | | 0.63 | 974 | 8660 |
| | カンサスシテイ | | | | | | | | | | | | |
| オハイオ州 | | 1.2 | 1.7 | 1.0 | | 79.2 | 16.1 | 0.8 | | 0.655 | 1109 | 9860 | |
| カントン | | | | | | | | | | | | | |
| オハイオ州 | | 0.2 | 1.5 | | | 80.1 | 18.0 | 0.2 | | 0.65 | 1132 | 10010 | |
| コロンバス | | | | | | | | | | | | | |
| オハイオ州 | | 0.6 | 0.5 | 0.8 | | 80.7 | 17.0 | | | | | | |
| クリーブランド | | | | | | | | | | | | | |
| 混合ガス | 天然ガスと水性ガス | 4.4 | 2.1 | 4.7 | 25.5 | 35.1 | 23.1 | 4.7 | 0.2 | 0.2 | 0.61 | 525 | 4670 |
| 製造ガス | コークス爐ガス | 2.2 | 0.8 | 8.1 | 6.3 | 46.5 | 32.1 | | 3.5 | 0.5 | 0.44 | 525 | 5100 |
| | 増熱水性ガス | 1.8 | 1.6 | 13.6 | 9.0 | 42.5 | 28.0 | | 2.4 | 1.0 | 0.50 | 528 | 4700 |
| 都市ガス | オハイオ州 | 2.8 | 0.3 | 3.3 | 8.4 | 48.1 | 33.1 | | | | | | |
| | トレド市 | | | | | | | | | | | | |
| | イリノイ州 | 1.1 | 1.5 | 5.5 | 5.6 | 22.0 | 64.3 | | | | | | |
| | シカゴ市 | | | | | | | | | | | | |
| ニューヨーク州 | 3.0 | 0.6 | 5.6 | 12.1 | 44.6 | 29.8 | | | | | | | |
| シラキュース市 | | | | | | | | | | | | | |
| 工業用ブタン | | 390% C ₄ H ₁₀ 7.0% C ₃ H ₈ | | | | | | | | | 1.95 | 3225 | 28700 |
| 工業用プロパン | | 100% C ₃ H ₈ | | | | | | | | | 1.52 | 2572 | 22850 |

(ロ) これに極く少量の炭化水素を添加する。

この二つである。キャリアーガスを作ることは前記(ロ)(ハ)の条件を満たし、炭化水素添加は前記(イ)の目的の為である。キャリアーガスは原料が一定ならば一定の成分を有し、後述の如く露点を以つて炭素ポテンシャルの調節が行われる。

(3) キャリヤーガスの製造

キャリアーガスの代表的なものは(イ)発熱型ガス発生装置で得たガスを浄化したものと、(ロ)吸熱型ガスとである。後者がむしろ標準となつている。炭素ポテンシャルの調節性がある点が吸熱型ガスの特徴である。発熱型ガスと云うのは燃料ガスを不完全又は完全に燃焼せしめ、燃焼室を特に外熱しない。即ち燃料の燃焼熱の利用によるのでこの名がある。一般に燃料に対する空気混合率は高い。吸熱型はこれよりもかなり低い空気混合比で混合し、所定の組成のガスを得る為に絶対に触媒を必要とし且つこの触媒は外熱によつて高温に保持される。この為に吸熱型と云われる。両者にはその製造原理や装置に大きな差があるばかりでなくガス組成も特徴も相異す

る。米國では滲炭用キャリアーガスを得るのを目的とする場合には特に大量のガスを必要とするとか或いは特別の場合以外は吸熱型ガスが使われ、これが現在の標準法となつている。吸熱型が発熱型よりも有利な点は浄化装置を必要としないで、目的に依じたガスが容易に得られること、又一定の発生ガス量に対して装置が小さく且つ簡単になることである。尙両者の発生方式をもう少し詳しく書かう。発熱型の方は次のようになる³⁾。原料ガスと空気とを所定の比率で予め混合し、これを燃焼室に導きバーナーで燃焼せしめる。その燃焼熱によつて自動的に燃焼をつづけ、これにより燃焼室内も加熱される。一定の比率の混合ガス、一定の流量で燃焼室内は或る定常状態に達し、従つて一定の組成のガスを得る。勿論多量のCO₂と水分とを含有している。これを一旦急冷し凝縮した水分を除き、且つ其後の配管途中の諸計器への危害を防止する。このガスをCO₂吸収塔に通してCO₂を除き、更に冷凍機で冷凍乾燥の後、尙乾燥剤の中を通過せしめて充分に水分を除いたものを炉に送るのである。CO₂吸収剤や乾燥剤は再生出来るようになつている。

第 2 表 米 國 に 於 け る 代 表 的 な 二 つ の 滲 炭 用 キ ャ リ ヤ ー ガ ス の 比 較

| 製 造 型 式 | | 吸 熱 型 | | | | | | 發 熱 型 | | | | | |
|---|-------------|--|-----------------|----------------|-----------------|----------------|--------|---|-----------------|----------------|-----------------|----------------|--------|
| 原 料 | | 適 當 な 燃 料 ガ ス | | | | | | 左 | | | 同 | | |
| 空 氣 / 燃 料 ガ ス | (1) コークス爐ガス | 0.75 : 1 | | | | | | 2.5 : 1 | | | | | |
| | 天 然 ガ ス | 2.4 : 1 | | | | | | 6.0 : 1 | | | | | |
| | プ ロ パ ン | 7.0 : 1 | | | | | | 13.5 : 1 | | | | | |
| | ブ タ ン | 9.5 : 1 | | | | | | 17.5 : 1 | | | | | |
| 反應室の外熱 觸媒の要否 CO ₂ 除去装置 H ₂ O除去装置 | | 2000°F 前後に外より加熱 反應室に充填 不 要 | | | | | | 外熱しない 場合による 要 要 | | | | | |
| 生 成 成 分 ガ ス の | (2) | CO | CO ₂ | H ₂ | CH ₄ | N ₂ | 露 點 °F | CO | CO ₂ | H ₂ | CH ₄ | N ₂ | 露 點 °F |
| | コークス爐ガス | 21 | 0 | 50 | 1 | 28 | 0 | 10 | 0 | 17 | 1 | 73 | -40 |
| | 天 然 ガ ス | 20 | 0 | 40 | 1 | 39 | 0 | 11 | 0 | 16 | 1 | 73 | -40 |
| | プ ロ パ ン | 23.8 | 0 | 32 | 1.2 | 43 | 0 | 13 | 0 | 15 | 1 | 71 | -40 |
| ブ タ ン | 24 | 0 | 30 | 1 | 45 | 0 | 13 | 0 | 15 | 1 | 71 | -40 | |
| 炭素ポテンシャルの廣範圍 に亘る調節の方法 | | 炭素ポテンシャルの調節は反應室に入れ る原料ガスと空氣との混合比を変える。 中炭素から高炭素の鋼に適用。 | | | | | | CO ₂ や乾燥を行わない場合には低炭素鋼 の光輝熱處理（原料ガスと空氣との比率 を上記數値より大きくする）用となり、 中炭素鋼以上では CO ₂ 及び乾燥をしな い發生ガスを適量混合する。 | | | | | |
| 滲炭キャリアガス用の場 合生成ガス價格 | | 兩者大差はないが吸熱型の方が2割乃至5割高くなる。 | | | | | | | | | | | |

吸熱型の場合はこのように装置的に面倒なことはない。次のようになる⁹⁾。原料ガスと空氣とを發熱型のときよりもかなり小さく、しかももつと精密に調整してよく混合する。この混合機を予め高温に保持した蝕媒充填室に導き所謂正視の意味における燃焼を起させることなく CO₂、水分ともに微量のガスを得る。反應室を出たガスは爾後のガス自身内での反應を防ぐ為め直ちに急冷される。CO₂除去塔や乾燥機は用いない。反應室には管では木炭を充填し、木炭變成をやつたのであるが、現在は Ni 触媒を用いる。

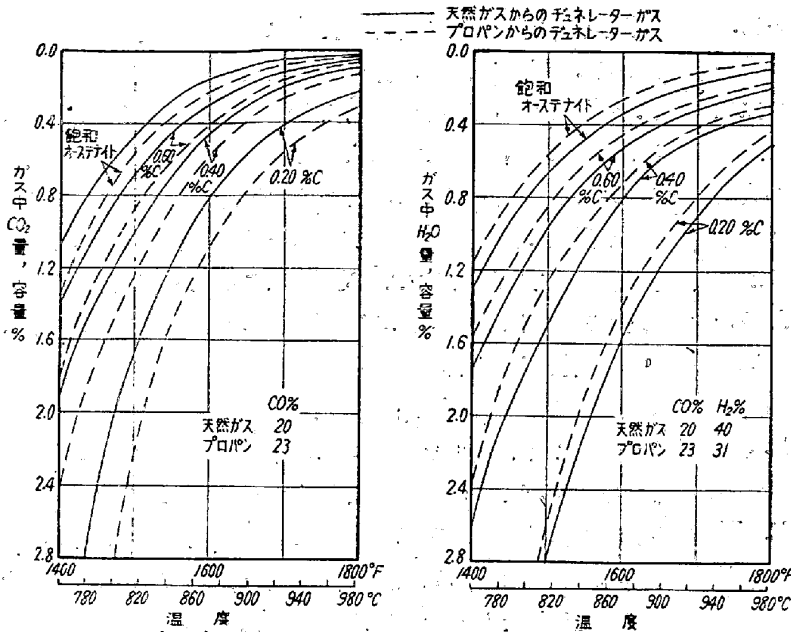
第 2 表に兩型のガスにつき各種の点を比較表示した。

(4) キャリヤーガスの役割とその性能

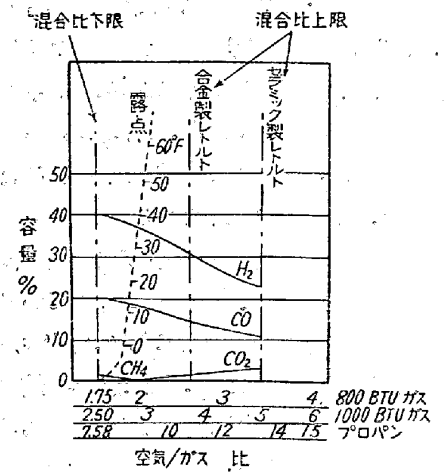
ガス滲炭で元來問題となつていたのは煤の發生であつた。最初はこの煤を酸化して CO にしようとするので酸化性のガスが稀積ガスとして用いられたが炭素ポテンシャルの調節がとても満足には出来なかつた。その後鋼とガスとの平衡及びその調節についての基礎理論が明らかとなり、現在のキャリアガスが完成された。謂わばキャリアガスと云うのはもともと濃厚な炭化水素をうすめることゝ、析出した煤をなくしようとする所から出發したのであるが、結局高炭素鋼と平衡し得る、更に性能の確実なガスとなつた。むしろ稀積ガスと称するよりもそれ自身が肌焼鋼や中炭素鋼に対して十分に滲炭性のガ

スである。キャリアガスを用いるもう一つの目的は炉内に予め存在している空氣を容易に追出し、そして滲炭炉内を常に正圧に保つて尙一定の炭素ポテンシャルを均一に維持するに足るだけのガス量を容易にしかも經濟的に得ることである。これは例えば連続滲炭炉のように滲炭中に品物を出し入れする為に炉扉を開閉する際には是非必要なことである。

キャリアガスの性能は前記兩型ともに CO₂ と水分とで大きく変化する。吸熱型の場合には一般に極く少量の CH₄ が入つてることが多いが、この CH₄ 量も影響が大きい。後述するように一般にガス中の水分を露點計で測定し、測定された露點を目安に性能を調整する。吸熱型の場合であるが原料に天然ガス又はプロパンを用いたときのキャリアガスの性能、即ち各種炭素量の鋼との平衡に及ぼす CO₂ 量と水分との影響を各種熱處理温度について出されたデータがある。第 1 図はそれである¹⁰⁾。これは炭素鋼について求められたものであるが、特に高合金鋼でない限り一般の鋼には実用的に十分に信頼出来る。滲炭用のキャリアガスとしてはこの図に見られるような広い範圍に炭素ポテンシャルを調整する必要はないと云うよりもむしろ殆んど一定に保たれるのであるが炭素ポテンシャルの調節は吸熱型の場合には發生炉に送り込む混合氣の空氣率を変えることによつて極く



第1圖 天然ガスは又はプロパンより得た吸熱型ゼネレーターガスと鋼との平衡に於ける CO₂, H₂O の影響



第2圖 吸熱型ガスの大體の組成

簡単に出来る。発熱型の場合にはこのような至極簡単な融通性はない。発熱型ガスは吸熱型のように平衡性ではなくむしろ中性と称し得べきものである。吸熱型ガスはその調節性の故に鋼のオーステナイト範囲内で種々の炭素量の鋼と平衡させることが出来る。この為には後述の復炭法に用いて最適である。両型のガスともに、高炭素鋼や高速度鋼の無酸化無脱炭熱処理用の保護ガスとして充分に使える。

(5) 露点とその測定

一般にガス滲炭にしても他の保護雰囲気にしても実用的なのは C-O-H 系ガスである。その成分は CO, CO₂, H₂, H₂O 及び CH₄ である。この他に不活性の N₂ が入る。これらの中 CO₂ と H₂O とは酸化脱炭性である。しかも微量にして既にその影響は極めて大きい。高炭素鋼の場合にはこれら両成分は常に極く微量であることを要する。滲炭温度の如き高温に於いて特にそうである。発熱型は CO₂ と水分とを除去して高炭素鋼用に使うことは前述の通り。又吸熱型は空気率を小さくすると共に高温還元によつてこれら両成分を一定の微量値にする。

発熱型は特記する必要はないであらうが、吸熱型はどうであらうか。原料ガスに対する空気混合率が大きくなると共に発生ガス中の CO, H₂ 及び残留 CH₄ は少なくなり、CO₂ と水分は次第に増加する。この関係を示したのが第2図である⁽¹²⁾⁽¹³⁾。丁度適当な混合比辺りで露点で表わされた水分は略々直線的に変化しており、混合比の調節によつて水分の調整が出来ることが明瞭に判

る。しかもこの範囲では CO₂ 量は殆んど0に近い。CH₄の残留はせいぜい1%位迄である。これらの関係は原料ガスが異なれば若干変化するが大差はない。混合比も原料によつて大きく変る。第2表に見られる如くである。

扱て周知のように CO, H₂, CO₂ 及び H₂O のガス間には可逆性の水性ガス反応が成立する。即ち CO₂+H₂ ⇌ CO+H₂O, $\frac{P_{CO} \times P_{H_2O}}{P_{CO_2} \times P_{H_2}} = K_p$ なる反応である。この平衡恒数は温度の函数式として表わされている。古くからよく知られた反応の一つである。この式から $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = K_p \times \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ なる一次関係が得られ K_p は系の温度と全圧とが判つておれば従来のデータから求められるから $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ 又は $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ のどちらかで測定されれば片方も決定される。キャリアーガス中の CO と H₂ の量は原料と発生条件とで大体決り、且つ CO₂ と H₂O 量に比して遙かに多量でありしかもその多少の変動は系の平衡には大きくひびかない。即ちキャリアーガス中の CO と H₂ の量も一定と見なし得る(第2図参照)。CO₂ と H₂O とは微量且つその量の変動は影響が大きい、上の関係から結局 CO₂ か H₂O の何れかが決まれば他にも自動的に決る。即ちガスの性能は決まると云うわけである。又滲炭反応はその反応式の細い論議は一応措くとして 3Fe+2CO=Fe₃C+CO₂ と CH₄+3Fe=Fe₃C+2H₂ とが主として考えられ、平衡状態では $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} = K_p$

と $\frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}}$ とが成立する。キャリアーガス中の少量の CH₄ は一応考えないとすれば $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} = K_p$ のみが問題となる。CO の分圧は略一定であることは前述の通りであるから P_{CO₂} が系の性能を左右することになり、水性ガス反応

の所で述べたように同時にこれは P_{H_2O} も決定する。故にキャリアガスの炭素ポテンシャルは CO_2 か H_2O の何れかを測れば判ることになる。キャリアガスには N_2 があり、又少量乍ら CH_4 があるから単純にこれだけで計算してしまうのは誤差が生ずることになるが大雑把に考えてこれでよい筈である。

キャリアガスの性能判断には露点を測定するのが普通である。即ち水分を間接的に測っているわけである。露点は水分と直接函数関係にあり、且つ水分の僅かな変化は露点により拡大されて表われる。故に測定精度が高くなる。しかも露点は測定が容易である。然るに CO_2 の分析は精度を高めることが出来ない。且つ第2図に見られるように混合比の変化による CO_2 量の変化は極めて僅少である。露点が測定される所似である。露点計は既に高精度のものが米国では売出されており大体 $\pm 2^\circ F$ の精度を有すると云われる¹⁵⁾¹⁶⁾。

発生機から出た一定の組成のガスでも、滲炭炉内に入ると上の水性ガス反応により、仮に炉室内が完全にこのガスで充されたとしても、尙その炉室の温度に於ける平衡状態に近づこうとする。斯くして一般に露点は変化を受ける。一般に発生機の反応室は滲炭炉の温度よりも遙かに高いので滲炭炉内に入ったガスの露点は若干上るのが普通である。この為に露点は単に発生機から出たガスにだけでなく滲炭炉の中のガスについても測定されれば理想的である。尙参考の為に露点と水分との関係をアメリカのデータから抜き出したのが第3表である⁹⁾。

第3表 ガス中の水分と露点との関係
(A.G. Hotchkiss and H.M. Webber; Protective Atmospheres より抜萃)

| 露 点 | 水分 | 露 点 | 水分 |
|------------|----------------|------------|--------|
| $^\circ F$ | $\%$ (1atm) | $^\circ F$ | (1atm) |
| 70 | 2.47 | 22 | 0.398 |
| 66 | 2.16 | 18 | 0.337 |
| 62 | 1.88 | 14 | 0.282 |
| 58 | 1.63 | 10 | 0.236 |
| 54 | 1.40 | 6 | 0.198 |
| 50 | 1.21 | 2 | 0.165 |
| 46 | 1.04 | -2 | 0.136 |
| 42 | 0.894 | -6 | 0.113 |
| 38 | 0.765 | -10 | 0.093 |
| 34 | 0.653 | -14 | 0.076 |
| 30 | 0.553 | -18 | 0.0619 |
| 26 | 0.472 | -22 | 0.0503 |

一般に吸熱型の滲炭用キャリアガス或いは高炭素鋼や高速度鋼の保護ガスは発生した状態では $0^\circ F$ 近辺である。これで CO_2 が殆んど0ならば滲炭温度に於いて飽和オーステナイト量の鋼と十分に平衡し得る。

露点計には恰も温度計のように指示計型と記録計型がある。測定しようと思ふ雰囲気よりガス試料を露点計にとり入れ、これを冷媒により或いは断熱膨脹によつて冷却する。斯くして鏡面に結ばれた露の為の曇を観測するのである。同時にそのときの温度を測る。測定温度範囲は用途により数種あるが最低 $-80^\circ C$ 位である。滲炭作業のみを目的としているときはこのように低温迄測定し得るものは不要であるし、又特に露点計を持たなくても滲炭作業は出来る。

(6) 滲炭剤の添加

滲炭にはキャリアガスに若干の炭化水素(普通生の天然ガス又はプロパン)を混合させる。こうして添加する炭化水素ガスを仮に滲炭剤と呼ぶことにしよう。この添加の目的は実用的な滲炭速度を与えるにある。即ちその理由の主なもの挙げれば次のようになる。

(イ) 前述のように露点は滲炭炉内では若干上昇する。即ち炭素ポテンシャルがそれだけ減少する。

(ロ) キャリヤガス中の CH_4 はせいぜい1%位である。 CO は20% 近辺に過ぎない。他は滲炭に要する炭素をもたない N_2 と H_2 だけである。即ちガス中の炭素量が少ない。

(ハ) CO は高温程安定である。鉄が触媒として働く場合でも滲炭反応は炭化水素の場合よりもその反応速度は著しく小さい。

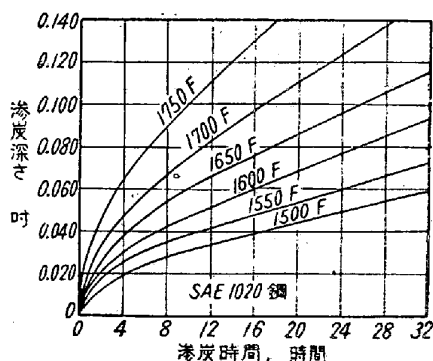
(ニ) 以上の結果として実用的な滲炭速度は得られない。

恰も電圧を更に上げ、電流を増すのに似ている。実際的には滲炭剤の添加量は滲炭される品物の量、正確に云えば品物の滲炭される表面積、滲炭炉の型式容量、キャリアガスの組成や炭素ポテンシャルなどによつて決まる。然し左程多量ではない、要点はむしろ煤を析出せしめない程度の添加である。一般に最低2~3%、最高15%位迄である。要するに滲炭される鋼の、その温度に於ける飽和オーステナイトに相当するポテンシャルが常にガスと鋼表面とに維持されればよい。吾国では都市ガスを變成して、これをキャリアガスとし有機液体、例えばベンゾールや醋酸エチルなどを添加した場合の添加量と煤の出方をしらべた研究が発表されている¹⁷⁾。又プロパンを数%加えて工業的に滲炭している工場もある。

(7) ガス滲炭の速度

ガスの炭素ポテンシャル、滲炭温度、鋼種、等によりガス滲炭の速度は異なる。ガスの組成が決り、温度、鋼種も一定であれば結局滲炭速度を決定するのはオーステナイト中の炭素の拡散速度だけである。拡散速度は濃

度差が大きく温度が高い程大きくなる。故にガスの炭素ポテンシャルは出来るだけ飽和オーステナイト点迄上げる事、温度は可能な限り高めることが有利である。滲炭温度は普通 900°~930°C である。第3図は Schlumpf の有名な滲炭時間、温度及び深さの関係図である⁸⁾。天然ガスを用い炭素鋼について求められたものである。各温度に於ける飽和オーステナイト量が鋼の表面で常に維持された場合の全滲炭深さを表わしたものである。従つて滲炭ガスの種類には無関係の曲線である。今滲炭深さを C (吋) とし、滲炭時間を t (時間) とすれば $C = K\sqrt{t}$ なる関係で表わされる。 K は滲炭温度によつて決る恒数で 1700°F では 0.025 とされている。滲炭後拡散によつて滲炭層の表面炭素濃度を下げ、濃度曲線をゆるやかにする為に拡散を行うことがある。この場合には拡散時間として大体 $t/3 \sim t/2$ がとられる。前述の滲炭剤の添加量や、この拡散のやり方などは未だ経験的に適当な点を求めて行われているのが実情である。



第3図 ガス滲炭の滲炭速度³⁾
(Schlumpf)

(8) 油を使用するガス滲炭法

滲炭雰囲気を適当な油から得る方法がある⁵⁾¹⁸⁾。歴史から云えば前記キャリアーガスを用いる方法よりも古い。この方法についての詳細なデータは殆んど見られないが適当に調整した油を一旦ガス化してこれを滲炭炉に送るか或いは滲炭炉内に設けられたターゲットにこの油を滴下させ、こゝで発生した蒸気を急速に回転するファンで炉室内に均一に充満させるかの二つの方法がとられる。大がかりなガス発生機を必要としないし、天然ガスや他の原料ガスを使わないのであるから工場の立地条件に余り関係がない。この為に便利な方法ではあるが連続炉のような操業をする炉には適しないし、又余り大容量の炉にも採用出来るものではない。炉内雰囲気の調節は油の使用量を精密に加減することになつている。分類的には初期の天然ガスをそのまま使つたもの或いは空気ですすめた方式と同系統のものであるが、前記のように

手軽に出来ると云う理由でその存在価値は充分である。

(9) 都市ガスの利用

吾々の身近にある滲炭用ガス源としては先づ都市ガスである。アメリカでは余り使わないが英国、ドイツでは専らこれによつている¹⁹⁾²⁰⁾と考えられる。吾国では東工大の河上博士が詳細に研究して来られたことは周知の通りである²¹⁾。現にその工業化も既に行われている。都市ガス中には脱炭酸化性の水分、 CO_2 及び O_2 が多い。特に吾国のそれは発熱量の規定の関係からか一般に英米のそれに比べて O_2 や N_2 が多い。何れにしてもこれらの成分を除去又は無害化しなければならない。同時に20%前後存在する CH_4 は煤発生のもととなる。この為に木炭による変成が行われる。木炭によつて CO_2 を CO に、 H_2O を H_2 に、 O_2 を CO に夫々変化せしめる。 CH_4 も分解と上記各成分の酸化によつてその半分近く迄の量に減少する。木炭ガス反応にはアルカリ又はアルカリ土金属の塩類が反応促進剤となることが河上博士の方法で、普通には炭酸バリウムや炭酸カルシウムの如きを木炭に若干添加し反応条件の緩和が図られている²²⁾²³⁾。都市ガスをそのまま変成し木炭を殆んど消費しないか或いは極く少量消費するだけで強滲炭性のガスが得られる。都市ガスを空気と混合し、木炭層を通過せしめ、木炭層の温度を変えることによりガスの炭素ポテンシャルを変えることが出来る²¹⁾。

英国の例では木炭層の代りに特殊な触媒を使つている¹⁹⁾。メタンの酸化反応を促進させる為に触媒が用いられるのである。元来米国に於いても天然ガスを一定の空気率で混合し、現在のような Ni 触媒を用いないで木炭による変成が行われていた¹⁰⁾。

(10) 復炭法とガス滲炭窒化法について

復炭法は未だ吾国では工業的に行われていない。しかし固体滲炭剤によるものではあるが研究が行われている。復炭法とは脱炭層をもとの炭素量に恢復させることで滲炭させると云うことにおいては滲炭法と変る所はない。しかし所謂滲炭法と異なる点は元の炭素量に恢復させることであつて特別の場合以外は元の炭素量以上に滲炭させてはならないことである。雰囲気炭素ポテンシャルが精密に調整されておらなければ満足には出来ない。復炭法には吸熱型ガスが最適である。発熱型の場合は中炭素鋼の復炭には雰囲気炭素ポテンシャルを滲炭の場合よりも下げるのには、発生炉から出て来たばかりの CO_2 と水分を充分にとつていないガスを適当に混合すればよい。復炭法によつて例えばコイルバネの表面脱炭を恢復し、更に若干それよりも炭素量を高くすること

により渡方強さを増すと云つた効果的な方法がとれる²⁴⁾。又各種強靱鋼の圧延や鍛造によつて生じた脱炭を復炭しながら焼純する方法もとられている²⁵⁾。これによつて脱炭層を削りつつたりする手数が省ける。復炭を行うにはその品物の脱炭の状況を予めよくしらべておかななくてはならない。

ガス滲炭窒化法は滲炭雰囲気に適量のアンモニアを添加すれば出来る。余り深い硬化層を要しない部品にとられる方法でアメリカでは既に広く普及している方法である。一般に処理温度が低いこと。即ち滲炭では 900~930°C であるがガス滲炭窒化では普通は 780~900°C、又特に低いものでは 650~780°C であること²⁶⁾、従つて熱処理歪が少ないこと、更に処理時間が短かいので多種多様のしかも大量の部品を処理するアメリカの自動車会社の要求に合致した方式である。ガス滲炭が行える所はそのまゝ直ちにガス滲炭窒化も行える。同法で得られる硬化層の詳細については未だ議論も仲々多い。雰囲気中の少量の NH₃ から生ずる発生機の水素や窒素の行動がよくつかまえないこと、硬化層中の吸収窒素の定量がむづかしいことなどが原因して、この為 Fe-C-N 系の状態図も不明な所が多いからである。まして合金元素がこれに加わつた場合その現象は更に複雑である。ガス滲炭窒化層と液体窒化法とによつて得た硬化層の特に疲労強さについて比較試験が行われ、前者は劣ると云う結論を出した研究がある²⁷⁾。その原因を顕微鏡組成を観察することによつて N と C との鉄に対する溶解度から説明している。現実にはこれらの不明の点をそのままにガス滲炭窒化法は益々普及しつつある。

(1) 木炭ガス利用の滲炭

木炭ガスを鋼の保護ガスとすることは昔から考えられ又行われていたことである。しかし調節が非常にむづかしいことは周知の通りである。

米国では尙一部で木炭ガスをキャリアガスとしこれにプロパンやブタンの如きを添加する滲炭法が行われているが天然ガスやプロパンの利用による前記の方法によつて何づれ全部おき換えられるであらう。

一般に保護雰囲気としては C-O 系よりも C-O-H 系の方が実用的に調節性が遙かにすぐれているし、滲炭の場合には滲炭速度も大であるし更に煤の発生度も少ない。

筆者の所では木炭ガスとアンモニア分解ガスとの混合気をキャリアガスとし、これに炭化水素を少量添加する滲炭法を考えた。²⁸⁾²⁹⁾ 都市ガスや天然ガスの利用が出来ない工場に適すること、資源的に吾国では手軽に入

手し得る木炭を利用すべきことを主要目的とした。添加する炭化水素ガスの量を余り多量にしないこと、木炭ガス発生炉の発生条件を余り厳重にしないこと、この二つを工業的には重要なので条件とした。組成的には前記アメリカのキャリアガスと略同一である。然し水分を少なくすることは木炭ガスとアンモニア分解ガスとの混合気を冷凍機で乾燥することにより行つた。約 -15°C に冷凍乾燥する。もし CO₂ が 0.1% 以下であれば 1% 近くの CH₄ で充分に高炭素ポテンシャルを維持し得るが実際には混合気中に 0.2~0.3% の CO₂ があり、この為滲炭炉内での水分の増加を来たすので炭化水素の添加を稍々多くする。然し実際にはアメリカの前記滲炭雰囲気と大差はない。然し乍ら炭素ポテンシャルの調節は同一ではない。

既にかんりの数の装置が作られ工業的に現在行われている。

IV. 滲炭ガス製造装置について

滲炭ガス製造装置では色々問題になる点が多い。変成炉のレトルトは何れの製造方式によるも共通の問題である。

レトルトは耐熱合金か耐火物が何れかで作られる。第 2 図に見られるように吸熱型ガス発生機での空気とガスとの混合比は耐熱合金製レトルトの場合はその最大限が耐火物製よりも小さい。混合比が大きくなると当然 CO₂ と H₂O とを増す。これの還元には一層高温を要する。然るに耐熱合金は耐熱性が耐火物よりも低い為混合比の最大限は小さいのである。耐熱合金製の場合には反応室の操業温度は大体 1900°F (1038°C)、耐火物製のときは約 2200°F (1204°C) である³⁰⁾。何れにしても一般に 1800°F (982°C) を下ることはない。熱源が電気の場合は 1900°F 迄、これ以上にはガス又は燃料油を用いる。

耐火物の方は詳細は不明であるが、耐熱合金は大体高 Ni-Cr オーステナイト系鋳物が用いられる。代表的なのは 15Cr-35Ni 合金で、これについて 25Cr-12Ni の改良型である 25Cr-20Ni 合金が使われる。ASTM 規格の A297-49T によれば前者は HT、後者は HK 合金である。

一般に Ni が多いもの程、還元性乃至滲炭性雰囲気に対する抵抗が大きい。然し Ni 合金は硫黄に対する抵抗がないので燃料ガス中の硫黄量には厳に注意しなければならない。鑄造性、被削性、熔接性など両合金とも略々類似の性質を持つ。詳しくは鑄造性、熔接性に於いて HT 合金、被削性において HK 合金が夫々稍々良好で

ある。

従来のデータを参考に両合金の大体の性能などを第4表にまとめて見た³⁰⁾⁻³³⁾。

第4表 35Ni-15Cr 及び 20Ni-15Cr 耐熱鋼の諸性質 (鑄造型)³⁰⁾⁻³³⁾

| | | 35Ni-15Cr | 20Ni-15Cr |
|-----------------------------|-----------------|-------------------|---------------------------------------|
| ASTM規格 | 記號 | HT | HK |
| | Ni% | 33~37 | 18~22 |
| | Cr% | 13~17 | 24~28 |
| | 抗張力 psi | >65,000 | >75,000 |
| | 降伏點 psi | — | >35,000 |
| 鑄造の性質例, 常温 | 伸 び % | > 4 | >15 |
| | 抗張力 psi | 70,000 | 75,000 |
| | 降伏點 (0.2%) psi | 40,000 | 47,000 |
| | 伸 び % | 10 | 17 |
| | BHN | 168 | 187 |
| 融點. °C | | 1350~1400 | 約 1400 |
| 比重 | | 約 8.0 | 約 7.9 |
| 常温比熱 | | 約 1.1 | 約 1.3 |
| 線膨脹係數 ×10 ⁻³ /°F | | 0.97 (70~1350°F間) | 0.92 (32~950°F間) 1.02 (32~1850°F間) |
| 組 織 | | オーステナイト | |
| クリープ値 | 900°C | 約 3 | 約 3 |
| | 10,000時間 1000°C | 約 1 | 約 1.5 |
| | 1%クリープ 1050°C | 約 0.5 | 約 1.0 |
| 耐滲炭性 | | 良好 | 良好 |
| 最高使用温度 °F | 酸化氣中 | 2100 | 2100 |
| | 還元氣中 | 2000 | 2000 |
| 硫黄含有氣に對する抵抗 | | 不良 | 不良 |

吸熱型發生機の場合に特に看過されない機構の一つに混合機がある。一般に燃焼装置の発達は米国に於いて著しいものであるが、単に滲炭ガス發生機に限らず燃料と空氣との混合を正確に行うことは普通の炉でもその重要さに変わりはない。しかし乍ら第2図にも見られるように空氣混合率の僅かな変動は直ちにガスの露点に大きくひびく。又所定の混合比が混合氣の流量従つて發生ガス量の変動によつて影響を受けてはならないと云うことも大切である。このような要求に應ずる混合氣が作られて居り、その主要部分は混合比調整機構、これに入る原料ガスの圧力調整器、更に反応室へ常に一定の圧力で混合氣を送り込む圧力調整器付きのコンプレッサーなどである³⁾。所定の混合比に一旦セツトされたならばこれが常に±1%の範囲内に維持されれば結果は非常によいとされている¹⁰⁾。

吸熱型ガス發生炉のレトルト内には触媒が定填される。一般に1吋角程度又はそれ以下の大きさの、耐火煉瓦にNiを浸透せしめたものである。この触媒の存在によつてCO₂やH₂OのCH₄による還元が促進される、炭化水素の酸化及び分解には適当な触媒を必要とするこ

とは従来からよく知られたことであり、多数の研究がある³⁴⁾。又解媒用担体も同時に研究されている。メタンの酸化によりCO及びH₂を得る場合、もし適当な触媒がなければ1000°Cの高温でも尙平衡値には達しがたい。

發生炉のレトルト内に充填されるのであるからそれ自身が高温に於いて化学的に充分な耐火性があること、適当に多孔質であること、適当な強度を有すること等二、三の性質が担体には要求される。耐火煉瓦は一般にSiO₂又はAl₂O₃などであるからこれらはNiの接触作用を更に増大するに効果がある。

触媒の活性度はその表面に煤がたまり、又余りに過熱されると低下する¹⁰⁾。Ni触媒であるから硫黄を含むガスは特に禁物である。場合によつては金属Ni片が用いられたこともあるが還元Niには及ばない。

發熱型の場合でも、富ガス即ち空氣と原料ガスとの混合比が小さい場合には燃焼熱が少ないので燃焼室の温度が低く、従つてレトルト内に吸熱型と同様に触媒が充填されることがある³⁾。

吸熱型ガス發生機は余り大容量のものは作られない。250~4000cfh (約7.1~113m³/hr) とされている³⁾。大型連続滲炭炉には一般に1500乃至2000cfhの容量のものが用いられる。

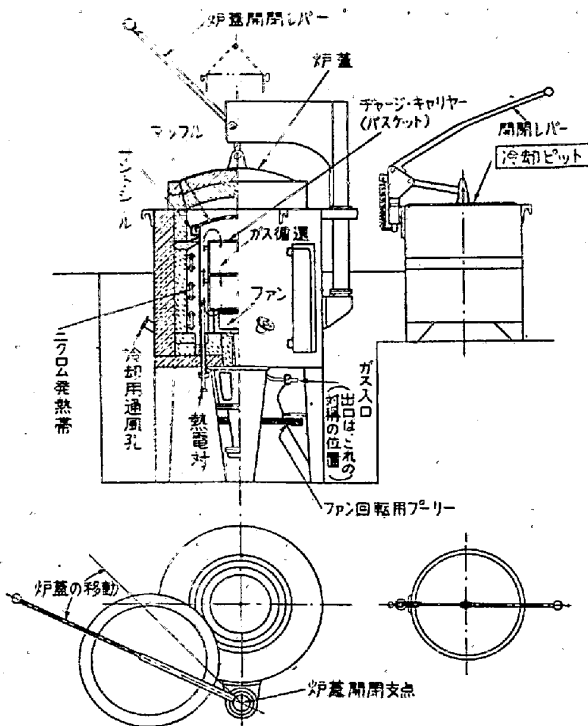
V. ガス滲炭爐について

ガス滲炭炉や光輝熱処理炉については別の機会に稍々詳しく書くことになつてゐるし、又紙數の関係もあるのでこゝでは代表的な二、三の型の滲炭炉を極く簡単に紹介するにとどめる。

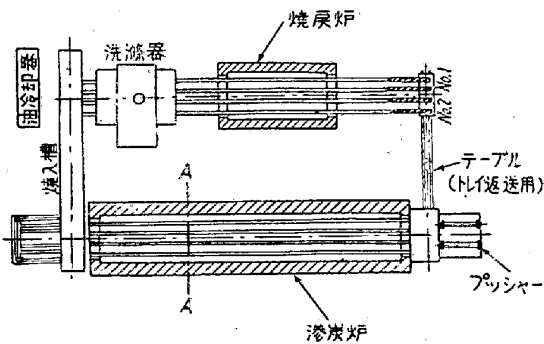
第4図は最も広く用いられる固定式ピット型炉である³⁵⁾。滲炭作業に変化をもたせ得る。即ち滲炭部品の形状、寸法及び鋼種、並びに滲炭条件などに応じて作業条件は自由に变化出来る。堅型であるから滲炭中曲がりの發生を嫌うカムシャフトの如き長い物の滲炭に適する。上例は電氣加熱マツフル炉であるが、ラヂアントチューブ式炉も作られているのは勿論である。

第5図は連続式炉の標準的な型の一つを示す³⁶⁾。滲炭条件の比較的揃つた品物を大量生産するに適する。滲炭から焼入、洗滌及び焼戻連続且つ自動的に行われる為一定生産量に対する処理費、人件費など少ない点に特徴がある。一般に大型であるのでラヂアントチューブ構造である。保護雰囲気中で焼入される。

第6図は間歇操業ではあるが保護雰囲気内で滲炭後焼入される箱型炉の例である³⁷⁾³⁸⁾。作業性に变化がある点



第4圖 固定式ピット型滲炭爐外形及び断面圖

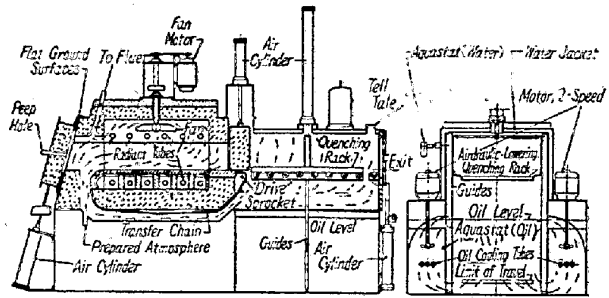


第5圖 連続式ガス滲炭爐³⁶⁾

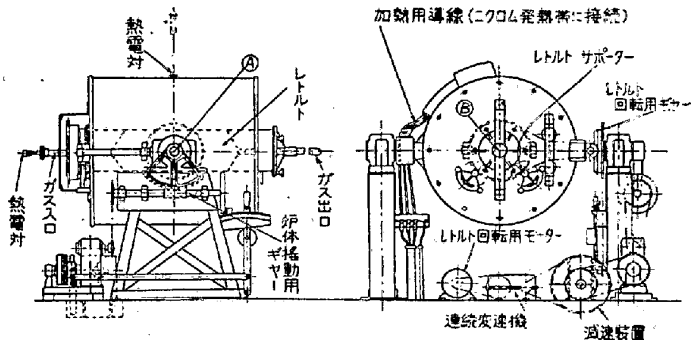
ではピット型炉と同様である。一般にラヂアントチューブ式である。

第7圖は多数の小物の滲炭に適する回転式炉である³⁵⁾電気、ガス何れも熱源とし得る。

炉の型式の如何を問わずガス滲炭炉に特にきびしく要



第6圖 箱型バッチ式滲炭爐³⁷⁾³⁸⁾ (Ipsen)



第7圖 回転式滲炭爐外形圖

求される共通の要点は滲炭室内の温度分布が均一であること、滲炭ガスが滲炭室内に均一に分布されること、及び気密が充分であること等である。

如何なる型の炉を使用するかは種々の条件によつて決まるのであつて設置使用する工場の個々の条件が十分に検討されて後に選定されるべきである。むしろその工場の特殊条件が最も決定的な因子である。

VI. むすびに代えて

鉄鋼のガス滲炭と題し主要項目を広く概述した。稿を終えるに当り参考の為に各種の部品とその所要滲炭深さを表にまとめて見た。Metals Handbook (1938) より抜粋したものである。次に挙げる滲炭深さとは全滲炭深さを意味する。鋼種を問わず大体通用し得る。

イ) 耐摩耗性のみを問題とし強度的に余り重要でない部品には0.5mm以下。プッシュ・ロッド・ボール、シフター・フォーク、プッシュ・ロッド・ソケット、タイ・ロッド・ボール・スタッド、スピード・メーター・ギヤ、スタッド・ソケット、ソケット・ボルト、ウォーター・ポンプ・シャフト等。

ロ) 耐摩耗性と同時に中程度の負荷に耐えるもので、0.5~1.0mmの深さ。ピットマン・アーム、ペイル・スタッド、ステイヤリング・アーム・ボール・スタッド、ステイヤリング・アーム・プッシング、パルプ・ロッカー・アーム、シャフト、ウォッジング・マシン・シャフト、ギヤ・シフター・シャフト、ブレーキ及びクラッ

チベダル用シャフト, ウォーター・ポンプ・シャフト, ギヤー類.

ハ) 高度の耐摩耗性は勿論, これと同時に高荷重に耐える強さと疲労限を要する部品. 1.0~1.5mm の深さ. リング・ギヤー, ドライブ・ピニオン, トランスミッション・ギヤー, スライド・ギヤー及び同ピニオン, ピストン・ピン, ステイヤリング・ナックル・ピン, スライド・ピニオン・アクスル, ギヤー・シャフト, ローラーベアリング, 高荷重用ギヤー, キング・ピン.

ニ) 1.5mm 以上の深さのもので特に高度の耐摩耗性と比較的高強度を要する部品. カム・シャフト, カム, アーマープレート. (昭和 29 年 7 月寄稿)

文 献

- 1) Caron: Comptes Rendus, 1860, 2nd. Sem. p. 565
- 2) Giolitti: "The Cementation of Iron and steel" Translated by Rickard and Ruiller. McGraw Hill Book Co., 1915
- 3) L. D. Gable and E. S. Rowland: "Commercial Gas Carburizing" ASM Symposium Carburizing. 1937
- 4) Bramley and Jinkins: Iron and Steel Inst. Car. Scol. Mem., 1926, Vol. 15, p. 17
- 5) Bramley and Lawton: 同上, 1927, Vol. 16, p. 35
- 6) Sykes: Trans. Am. Soc. Steel treat., 1927, Vol. 12, No. 5, p. 737.
- 7) 錦織: 鐵と鋼, 第38年(昭28)第8號, p. 65
- 8) O. G. Hotchkiss and H. M. Webber: "Protective Atmospheres" 1953.
- 9) 前掲 3), 8) 等
- 10) J. A. Dow: "Gas Carburizing," ASM Metals Handbook, 1938
- 11) Westinghouse 社 Endothermic Atmosphere Generators Descriptive Bulletin 28~810
- 12) Norbert K. Koebel: "Dew Point—A Means of Measuring the Carbon Potential of Prepared Atmospheres" Metal Progress Feb. 1954, p. 90
- 13) Lindberg Engineering Co.: "A Technical Report on the Lindberg Carbotrol"
- 14) O. E. Cullen: "Controlled Atmospheres—their Generations and Utilization" Metal Progress, Dec. 1953, p. 101
- 15) Foxboro 社: Bulletin 407
- 16) Illinois Testing Laboratories, Inc.: The Dew-point Alnor.
- 17) 熊野, 蔵田, 山田: 鐵と鋼, 40 (1954) No. 3, p. 264
- 18) Leads and Northrup Co. 型録: Homocarb Method for Carburizing and Gas Cyaniding.
- 19) Wild-Barfield Electric Furnace Ltd. 型録 Gas Carburizing.
- 20) Birlec 社型録
- 21) 内田莊祐: "鋼の光輝加熱および滲炭に對する都市ガス應用について(第1報)", 日本金屬學會誌, 16 (1952), 468
同上, 同法, 17 (1953), 505
- 22) 河上益夫, 小室登: "ガス滲炭に關する研究(第1報)" 日本金屬學會誌 18 (1954), 158
- 23) 河上益夫: 特許第 196824 號 (昭27~2964) 及びこれを擴張した特公昭 29~1961
- 24) E. C. Bishop: "Carbon Restoration Overcame 'Soft Skin' on parts" American Machinist, Aug. 21, 1950 p. 111
- 25) J. D. Armour: "Continuous Annealing with carbon Restoration" Steel Processing, Apr. 1953
- 26) W. H. Holcroft and D. J. Schwalm: "Influence of Temperature, Gas Composition and Flaw on Carbo-Nitrided Cases" Metal progress, Apr. 1952, p. 89
- 27) K. B. Valentine: "Structures and Properties of Some Carbo-Nitrided Cases" Metal Progress, June 1953, P. 97
- 28) 錦織: "ガス滲炭の工業化について" 電氣製鋼, 第 24 卷, 第 4 號 (昭 28 年 7 月)
- 29) " : "ガス滲炭の工業化" 特殊鋼, 第 2 卷, 第 9 號 (昭 28 年 9 月)
- 30) M. H. Wawhinney: "The Heating of steel" Reinhold Publishing Corp., 1945
- 31) W. Trinks: "Industrial Furnaces" Vol. 1, 1951, p. 277
- 32) Steel Founder's Society of America: Steel Castings Handbook, 1950
- 33) ASM Metals Handbook (1938), p. 570
- 34) S. Berkman, J. C. Morrell and G. Egloff: Catalysis, 1940
- 35) 大同製鋼 K.K. 型録
- 36) 大同ロフタス連續ガス滲炭裝置
- 37) H. Ipsen and R. Kroph: Metal Progress. Feb. 1951
- 38) Ipsen Industries Inc. Catalog