



|                  |   |
|------------------|---|
| Title            | 一酸化炭素に依る滲炭に及す水素の影響  |
| Author(s)        | 吉井, 周雄; Yoshii, Chikao; 中里, 幸雄 他  |
| Citation         | 北海道大學工學部彙報, 7, 208-220  |
| Issue Date       | 1952-09-25  |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/40506">https://hdl.handle.net/2115/40506</a> |
| Type             | departmental bulletin paper   |
| File Information | 7_208-220.pdf   |



# 一酸化炭素に依る滲炭に及す水素の影響

吉 井 周 雄

中 里 幸 雄

(May 20. 1952)

## The Effect of Hydrogen on the Carbon-monoxide Carburisation.

Chikao YOSHII, Sachio NAKAZATO

Effect of hydrogen on the carburisation of steel was investigated by mixing it in carbon-monoxide. The gases were mixed in several ratios from pure  $CO$  to  $CO:H_2 = 50:50$ , and low carbon steel pieces were carburised for 4 hours over the temperature range of  $700^\circ \sim 1100^\circ C$ , passing at 50 cc/min. Weight-gain by carburisation and carbon-deposition was respectively determined, and amount of  $CO_2$  and  $H_2O$  in outgoing gas was measured.

The results were obtained as follows.

- (1) Carbon absorption in steel and dissociation of carbon-monoxide were promoted by mixing hydrogen in carbon-monoxide. So, weight-gain by carburisation was increased by adding hydrogen.
- (1) The maximum amount of carbon was deposited at  $800^\circ C$  by all gas mixture, and by the gas contained 20%  $H_2$  at  $700^\circ$ ,  $800^\circ$  and  $900^\circ C$ . But no carbon was deposited by pure carbon-monoxide. A little hydrogen in gas promoted the dissociation of carbon-monoxide.
- (3) The ratio of weight-gain by carburising of  $CO-H_2$  mixture (contained 30%  $H_2$ ) to that of pure  $CO$  was 2.0 at  $800^\circ C$ , 3.2 at  $900^\circ C$ , 2.36 at  $1000^\circ C$  and 1.25 at  $1100^\circ C$ . So, the effect of hydrogen on carburising was the greatest at  $900^\circ C$ .
- (4) Carbon content at surface was little increased, but carburised case was deeper, as hydrogen was increased.
- (5) Since the diffusion of carbon in steel was very rapid at  $1000^\circ C$  carbon content at surface appeared to not increase by adding hydrogen in gas.

滲炭は固體、液體、氣體の三者により行われる。その滲炭劑の種類、溫度、時間により滲炭層の深さ及び炭素吸収量は異つている。わが國の現状では、主として固體滲炭劑が用いられ、試料を木炭に炭酸バリウム等の促進劑を混じて滲炭箱中に埋めて、加熱する。この方法は試料の加熱に必要な熱量に比して大量の熱を必要とし、又滲炭時間も長い。液體滲炭劑はシアン化ソーダの鹽浴中に浸漬して行うもので、窒化を伴い、且つ取り扱いに危険のあるという欠點を有する。ガス滲炭に関しては、古くより研究され、Giollitti<sup>1)</sup> Bramley 及びその共同研究者<sup>2)</sup>、A S Mの Carburising Symposium (1938)<sup>3)</sup> に詳細に述べられている。そして米國では一般に實用化せられているが、日本ではほとんど行われていない。ガス滲炭劑としての炭化水素は高温で分解して多量の炭素を試料の表面に析出して滲炭を阻害する欠點を有する。しかし Giollitti は不活性ガスの添加により滲炭ガスを稀釋すると、滲炭能力は多少低下するが、析出する炭素量を減ずることが出来ると述べた。このことにより炭化水素が滲炭劑として廣く用いられるようになった。Sykes<sup>4)</sup> は  $CH_4$  に  $H_2$  を混合して滲炭を行い、 $CH_4$  の割合が増加するに従い滲炭層の深さが増加する。しかし、更に  $CH_4$  を増加すると深さは増さないが、その表面濃度が増して来る。これは反應速度が炭素の擴散速度より早くなることを示すものであろう。別にガス滲炭劑として一酸化炭素が考えられる。これは古くより滲炭ガスとして研究されている。 $CO$  は炭化水素よりも滲炭能力が弱いことは知られているが、ガスの分解による析出炭素は炭化水素より少い。Bramley<sup>2)</sup> 等は  $CO$  にピリジンやトルオール等を混じて滲炭を行い、少量の有機ガスの混入により滲炭は著しく大となり、純  $CO$  にて非常に早い流速で滲炭した場合に匹敵する。

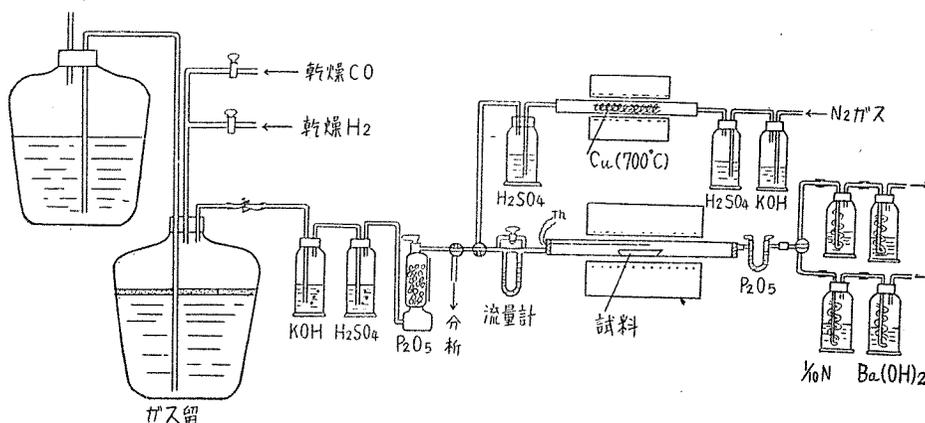
$CO$  に  $H_2$  を混合した場合は滲炭に對し如何なる効果を有するかについての研究は少い。Bramley and Lord<sup>5)</sup> は  $CO$  と  $NH_3$  の混合ガスを用いた研究の中で  $H_2$  との混合ガスの場合も参考として實驗して、 $H_2$  の混入により滲炭層が深くなるが、 $NH_3$  の分解による發生機  $H_2$  の方が滲炭促進作用は大きいと述べている。近くは Jinkins<sup>6)</sup> はガス滲炭に關する論文を發表した。そして木炭による固體滲炭の際に試料表面にて反應しているガスを抽出して調べた處  $CO$  35.6%,  $CO_2$  0.9%,  $H_2$  16.2%, なる組成にて明らかに  $CO$  と  $H_2$  の共同作用による滲炭が行われていることが分つた。そして市ガスを分解して  $CO, H_2, N_2$  の混合ガスにより實驗を行つたが、 $H_2$  の混合割合を變えてその影響についての實驗は行つていない。J. Pomey<sup>7)</sup> は  $CO$  により滲炭を行う際に  $CO_2$  が 0.6% 存在すると著しく阻害すると述べ、發生爐ガスより水性ガスの方が滲炭に適すると述べている。

斯くの如く、現在まで  $CO$  による滲炭に對する  $H_2$  の影響について、少數の研究しかなされておらないので、この點について研究を行つた。

## 實 験

## 装置及び操作

滲炭に使用せる装置を第1圖に示す。



第1圖 實驗装置

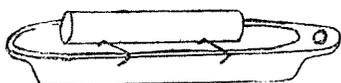
使用せるガスの中  $CO$  は蟻酸の脱水により,  $H_2$  は  $Zn$  と稀硫酸により作り, 夫々洗滌して水分を除去してガス溜へ導入した。

ガス溜には流動パラフィンを浮して反応ガス中へ水分の混入するのを防ぐ。ガスの混合を完全にするために少くともガス溜中で1時間静置した後, ガスを分析して使用した。

實驗を始めるに當り, 完全に脱酸素した窒素氣流中にて爐を昇温し, 所定の温度に達した後, 清淨器により,  $CO_2$ , 水分を除去したガスを一定流量にて4時間流して滲炭した。その間に最初30分の間は5分毎に, 以後15分毎に反應後のガス中の  $CO_2$  を  $1/10 N-Ba(OH)_2$  中に吸収せしめて, その變化量を測定した。又滲炭實驗中に發生せる全水分を五酸化磷管に吸収せしめ定量した。

滲炭終了後直ちに精製窒素氣流にて置換して爐冷した。冷却後滲炭前後の試料の重量増加並びに析出炭素量を測定した。

## 試 料



第2圖 試料台

に能う限り均等に觸れるようにした。

下記成分の低炭素鋼を用い, 直径7mm, 長さ60mmの丸棒とし表面は4.0のエメリー紙にて磨いた。これを第2圖の如くポート上にニクロム線にて支え, ガス

| C     | S     | Mn    | P      | S      |
|-------|-------|-------|--------|--------|
| 0.12% | 0.25% | 0.52% | 0.034% | 0.043% |

実験結果

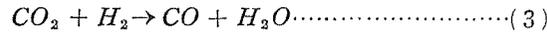
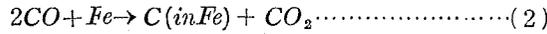
本研究において使用せるガス組成は  $CO$  と  $H_2$  の割合を 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50 の6種とし、夫々 700°, 800°, 900°, 1000°, 1100° C なる温度にて4時間滲炭を行つた。なおガスの流量は50cc/minにて、別に流量の影響を調べるために800° Cにて 10~70 cc/min の間を種々變えて實驗した。

實驗結果は第1表に示す。

第 1 表

| 温度<br>°C | ガス組成 |       | 試料重量<br>gr | 重量増加      |            |         | 反應に依り生成せる    |              | $CO_2, H_2O$<br>より計算<br>せる重量<br>増加<br>mg | 處理後の<br>試料表面 |
|----------|------|-------|------------|-----------|------------|---------|--------------|--------------|--|--------------|
|          | $CO$ | $H_2$ |            | 滲炭量<br>mg | 析出炭素<br>mg | 計<br>mg | $CO_2$<br>mg | $H_2O$<br>mg |  |              |
| 700°     | 100  | 0     | 17,822     | 3         | 4          | 7       | 25           | 0            | 7  | 灰色           |
|          | 90   | 10    | 18,550     | 0         | 70         | 70      | 170          | 35           | 69                                       | 灰黒色          |
|          | 80   | 20    | 18,727     | 3         | 100        | 103     | 220          | 65           | 104                                      | 〃            |
|          | 70   | 30    | 18,990     | 5         | 25         | 30      | 41           | 29           | 32                                       | 〃            |
|          | 60   | 40    | 18,712     | 2         | 30         | 32      | 33           | 32           | 30                                       | 〃            |
|          | 50   | 50    | 18,379     | 8         | 28         | 28      | 26           | 48           | 34                                       | 〃            |
| 800°     | 100  | 0     | 17,847     | 11        | 0          | 11      | 38           | 0            | 11                                       | 灰色           |
|          | 90   | 10    | 17,214     | 15        | 37         | 52      | 112          | 31           | 52                                       | 灰黒色          |
|          | 80   | 20    | 17,630     | 23        | 86         | 119     | 228          | 87           | 119                                      | 〃            |
|          | 70   | 30    | 17,214     | 22        | 98         | 90      | 126          | 80           | 89                                       | 〃            |
|          | 60   | 40    | 17,822     | 30        | 32         | 62      | 65           | 69           | 62                                       | 〃            |
|          | 50   | 50    | 16,895     | 33        | 39         | 72      | 70           | 86           | 74                                       | 〃            |
| 900°     | 100  | 0     | 18,210     | 14        | 0          | 14      | 52           | 0            | 14                                       | 灰色           |
|          | 90   | 10    | 17,807     | 38        | 2          | 40      | 71           | 31           | 40                                       | 灰黒色          |
|          | 80   | 20    | 18,492     | 48        | 9          | 57      | 110          | 42           | 57                                       | 灰            |
|          | 70   | 30    | 17,712     | 48        | 6          | 54      | 96           | 46           | 55                                       | 〃            |
|          | 60   | 40    | 17,795     | 53        | 2          | 55      | 58           | 55           | 53                                       | 〃            |
|          | 50   | 50    | 17,930     | 55        | 3          | 58      | 50           | 65           | 57                                       | 〃            |
| 1000°    | 100  | 0     | 17,789     | 22        | 0          | 22      | 81           | 0            | 22                                       | 灰色           |
|          | 90   | 10    | 18,396     | 44        | 0          | 44      | 143          | 18           | 44                                       | 銀白           |
|          | 80   | 20    | 18,213     | 52        | 0          | 52      | 173          | 31           | 53                                       | 〃            |
|          | 70   | 30    | 18,289     | 52        | 0          | 52      | 170          | 36           | 53                                       | 〃            |
|          | 60   | 40    | 18,736     | 57        | 0          | 57      | 178          | 50           | 58                                       | 〃            |
|          | 50   | 50    | 18,619     | 57        | 0          | 57      | 171          | 57           | 57                                       | 〃            |
| 1100°    | 100  | 0     | 18,659     | 36        | 0          | 36      | 132          | 0            | 36                                       | 色灰           |
|          | 90   | 10    | 18,396     | 48        | 0          | 48      | 170          | 9            | 47                                       | 色銀白          |
|          | 80   | 20    | 18,796     | 56        | 0          | 56      | 161          | 25           | 57                                       | 〃            |
|          | 70   | 30    | 18,810     | 55        | 0          | 55      | 185          | 29           | 56                                       | 〃            |
|          | 60   | 40    | 18,810     | 60        | 0          | 60      | 187          | 44           | 59                                       | 〃            |
|          | 50   | 50    | 18,909     | 59        | 0          | 59      | 178          | 49           | 60                                       | 〃            |

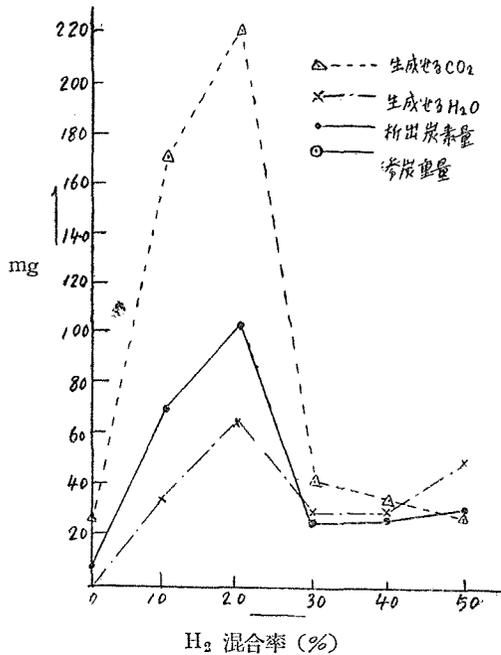
上表中第10項の計算による重量増加は  $CO_2$ ,  $H_2O$  を次の如き反應により生成せるものとして滲炭及び析出せる炭素量を逆算したものである。



そして第1表の如く計算値が實測値と良く一致している故、生成せる  $CO_2$  はその1部を  $H_2$  により  $CO$  に還元されている事が確言されるし、又  $CO_2$ ,  $H_2O$  を正確に定量せられたことが知られる。

i) ガス組成の影響

第1表を各温度に分けて圖示すると第3~4圖の如くなる。

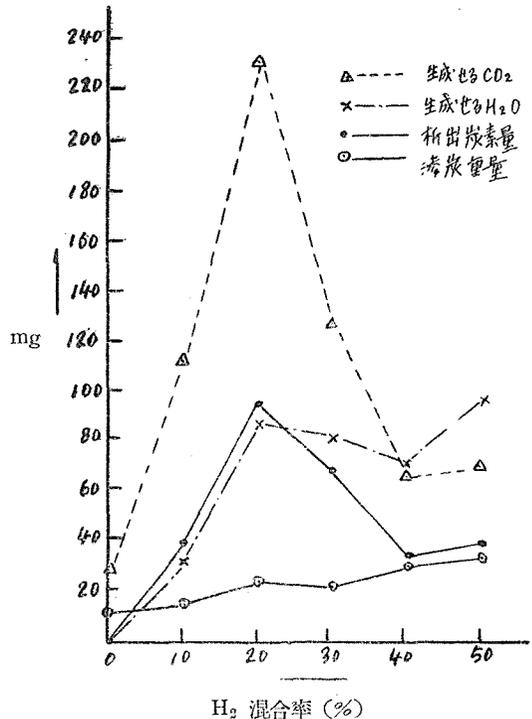


第3圖 700°Cに於けるガス組成變化

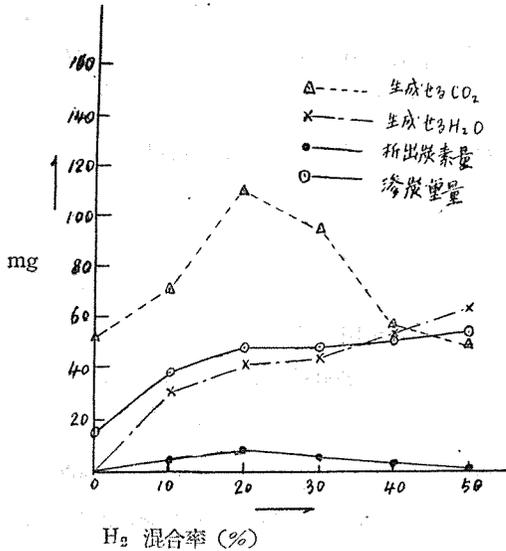
急に析出し始めていることが  $CO_2$  の時間的變化より知られた。

800°C では700°Cと同様に  $H_2$  20%ガスにて析出炭素は極大を示している。しかし滲炭重量は700°Cより著しく大となり、 $H_2$  混合量と共に増している。そして  $H_2$  40%の以上のガスを用いると  $H_2O$  は  $CO_2$  より多量に生成されている。

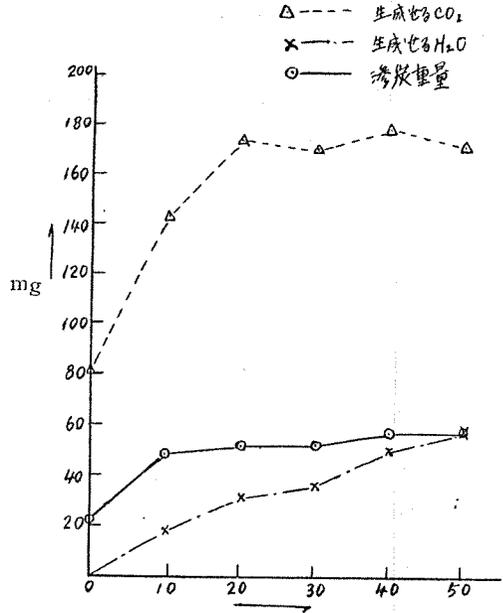
700°C では擴散速度小さいために表面のみに炭素の吸収が見られ、内部へはほとんど擴散されていない。顯微鏡によると僅0.05mmが滲炭されて内部は地鐵のままとなっている。そして析出する炭素量が重量増加の大部分を占めている。析出炭素は  $H_2$  20%ガスにて極大を示しており、その炭素に約70分後に



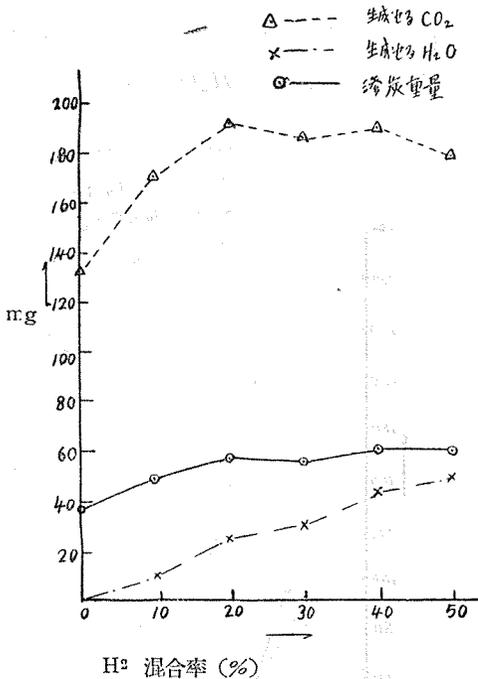
第4圖 800°Cに於けるガス組成變化



第5圖 900°C に於けるガス組成の変化



第6圖 1000°C に於けるガス組成変化  
H<sub>2</sub> 混合率 (%)



第7圖 1100°C に於けるガス組成変化

900°C では析出炭素は無視し得る程度に少量となるも、H<sub>2</sub>20%ガスにて極大を示している。滲炭重量は800°Cの約2倍となっている。

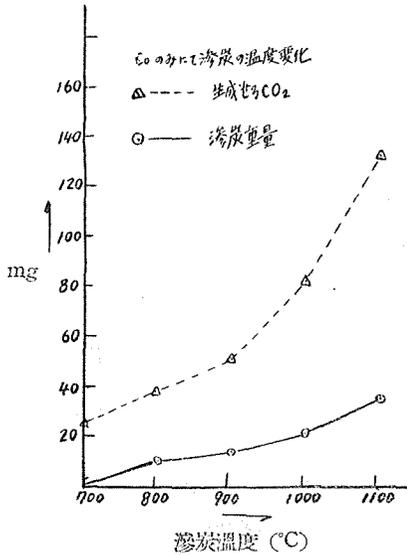
1000°Cでは滲炭は著しく深く、表面に析出する炭素は皆無である故、生成するCO<sub>2</sub> H<sub>2</sub>Oは全部滲炭により生成せられたものである。そしてCO<sub>2</sub>の生成量が増加するに拘らず、H<sub>2</sub>Oは900°Cとほとんど同量である。

1100°Cは1000°Cより滲炭量大であるが同様の傾向を示している。そして1000°C、1100°CにてもH<sub>2</sub>が増すと共に滲炭量も増すが、H<sub>2</sub>40~50%ではほとんど同量で増加は認められない。

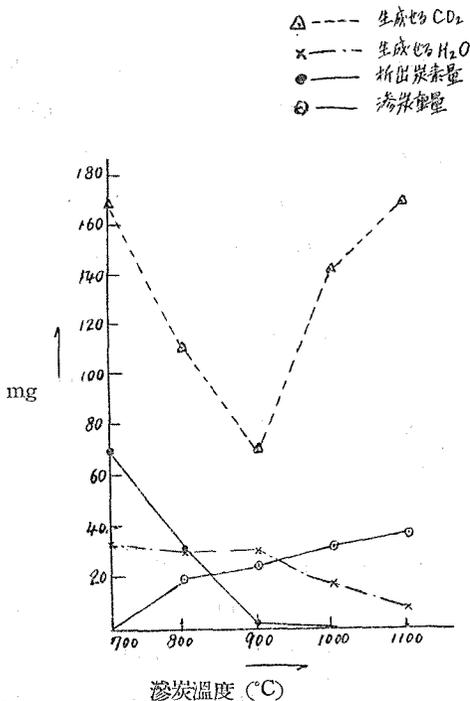
析出炭素について見ると純COにて滲炭せる場合には900°C以下にても見られなかつた。これに対するH<sub>2</sub>混入による効果は二者が考えられる。即ち、生成せるCO<sub>2</sub>の還元によりCOの富化が起り、炭素析出を促進する。しかしH<sub>2</sub>の入るためにCOの分圧低下し、COの解離平衡はCO/CO<sub>2</sub>の高い値の方へ偏れるので炭素は析出し難くなる。而してH<sub>2</sub>20%ガスでは前者が

強く表われるので炭素析出が極大となり, 30%混合ガスでは後者が強く表われ始めて出て炭素入のが低下して来ると考えられる。滲炭反応についても,  $H_2$  40%以上のガスとなると  $H_2$  混析出ため  $CO$  分圧低下の影響が表われて, 滲炭量の増加が見られなくなっている。

又生成せる  $CO_2$  は  $H_2$  により還元されるので  $H_2$  の混合量が大きくなる程  $H_2O$  の生成量大となる。



第8圖 COのみにて滲炭の温度變化



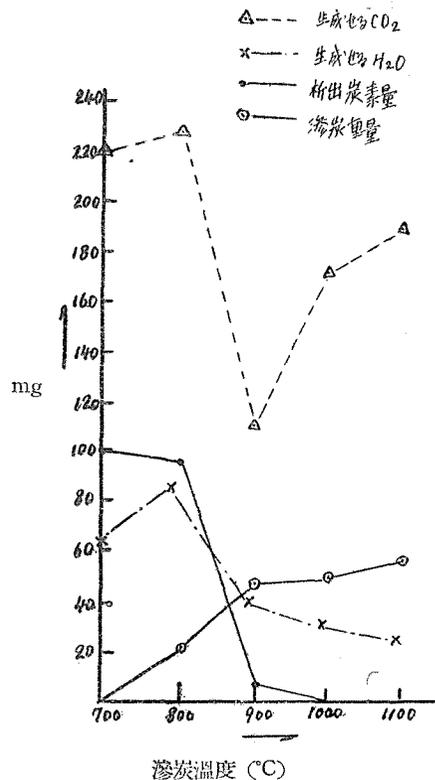
第9圖  $H_2$  10%混合ガスの温度變化

ii) 温度の影響

各組成のガスについて温度の影響を述べると第8~13圖となる。

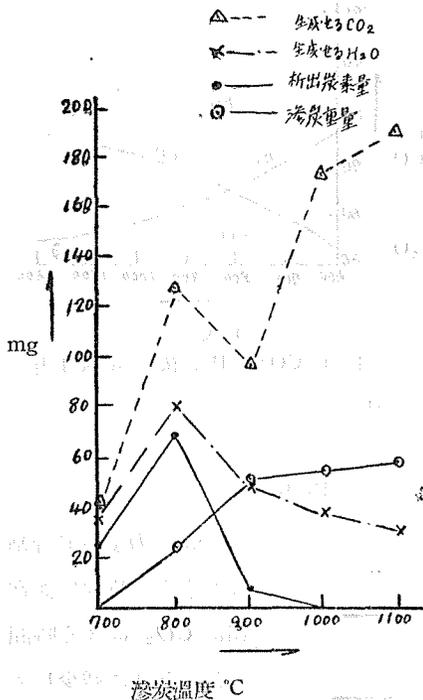
700°より800°Cとなると  $Ac_1$  を超えるので滲炭は進む。又析出炭素も増す。それ故  $CO_2, H_2O$  は共に増加する。更に900°Cとなると滲炭は増すが, 析出炭素は減じて来る。従つて  $CO_2, H_2O$  共に減少する。

1000°~1100°Cとなると析出炭素は皆無となり, 滲炭量は増加して, そのため  $CO_2$  は増加するが, 逆に  $H_2O$  は減少して来て

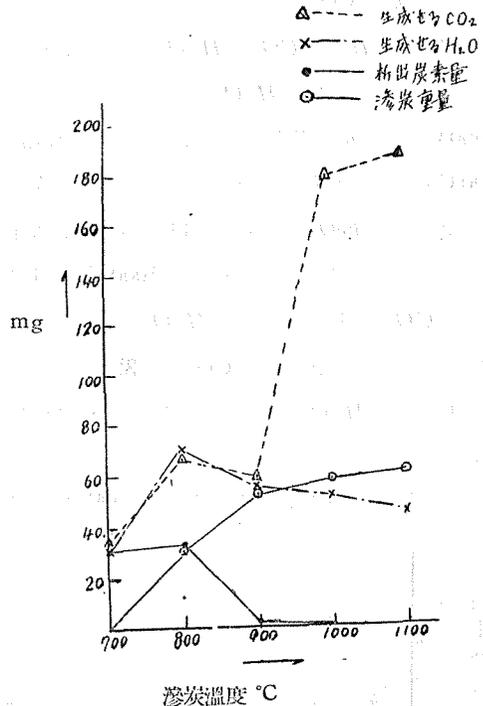


第10圖 20%混合ガスの温度變化

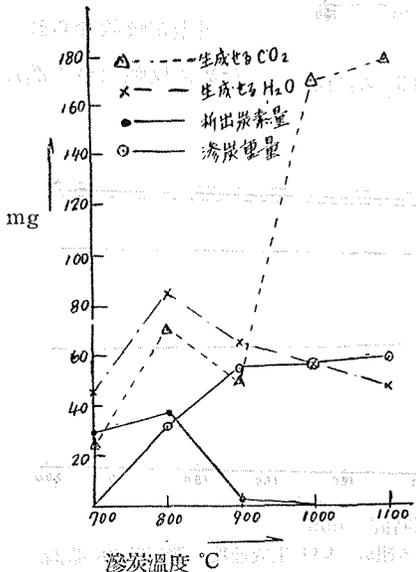
1000°C 以下と異つた傾向を示す。



第11圖 H<sub>2</sub>30%混合ガスの温度變化



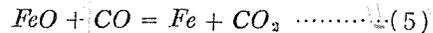
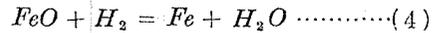
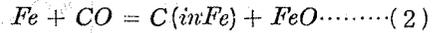
第12圖 H<sub>2</sub>40%混合ガスの温度變化



第13圖 H<sub>2</sub>50%混合ガスの温度變化

800°C で析出炭素が極大となるのは、COの解離平衡より考えると昇温と共に析出炭素は低下する筈であるが、反応速度は温度の高い程大であるので、この両者の関係から800°Cにて炭素析出が最も多くなるのであろう。

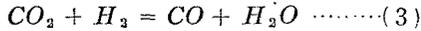
又温度上昇と共に起るCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oの變化の關係を説明するために、次のような反應を考える。



Trillat and Oketani<sup>8)</sup>の電子廻折の觀察より滲炭表面にFe<sub>3</sub>C又はCと共にFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>も存在すると述べている。FeOのCO又はH<sub>2</sub>による還元平衡<sup>4)</sup>は第14圖の如くにて、反應が平衡に

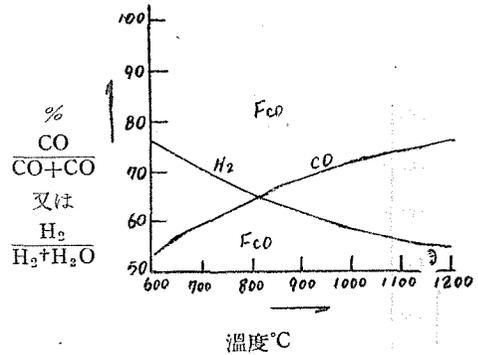
平行するものとすれば810°C以下ではH<sub>2</sub>、810°C以上ではCOによる還元が優先される。それ故800°C以下では滲炭と共にCO<sub>2</sub>よりH<sub>2</sub>Oが多く生成せられる。しかしこの温度では滲炭量

より析出炭素が大であるため、 $H_2O$ より $CO_2$ が多く表われている。そしてガス中の $H_2$ 含量が増すに従い $CO_2$ は



により還元せられて $H_2O$ は増す

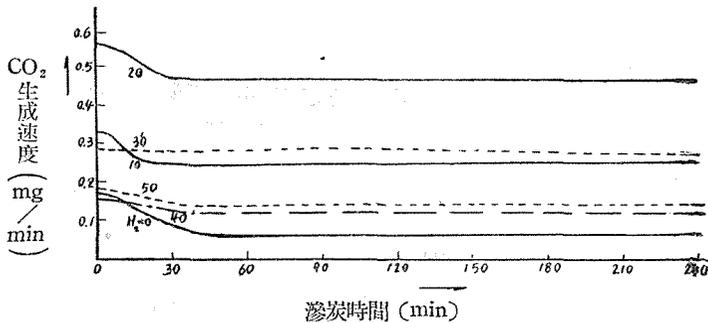
900°C では析出炭素は減じ、滲炭量は増加し1000°C 以上では析出炭素は無い。そして滲炭により生成せる $FeO$ の還元が第14圖の平衡に平行するものとする、温度上昇し1000°C 以上となると $CO_2$ の生成が多く、 $H_2O$ の生成は減じて来る。そして生成せる $CO_2$ は(3)なる反應により1部分は $H_2O$ に變化せられるが $H_2O$ の増加は認められない。



第14圖  $CO$ 及び $H_2$ に依るの還元平衡

iii) 滲炭反應の時間的變化

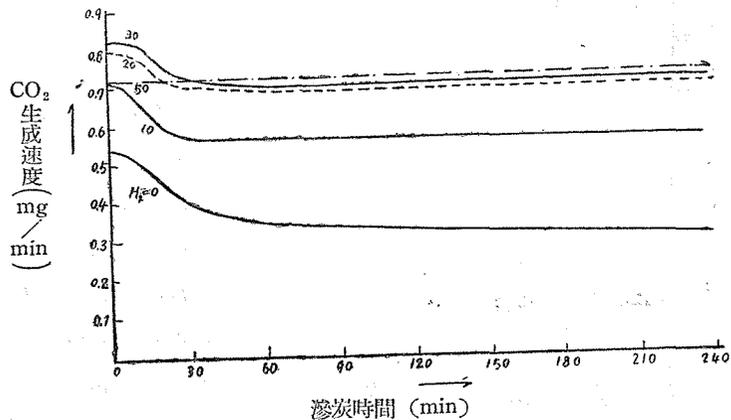
滲炭時間中の $CO_2$ の生成状況は800°及び1000°C について第15.16圖に夫々示す。



第15圖 800°Cに於ける各種ガスの $CO_2$ 生成速度と滲炭時間との關係

が表面に炭素が蓄積されると反應は弱まり、擴散により支配されて来る。 $H_2$  40~50% 混入すると初期の山は表われないのは生成せる $CO_2$ が $H_2$ により還元されているものと思う

前述の如く700°Cでは析出炭素の多い $H_2$



第16圖 1000°Cに於ける各種ガス組成の $CO_2$ 生成速度と滲炭時間との關係

10,20%のガスにて反應開始後70分にて著しい $CO_2$ の發生が表われているが、これは表面が飽和値に達したので急に $CO$ の分解が起つたのである。

800°Cでは第15圖の如く $H_2$ が0%より20%に増すに従ひ、生成する $CO_2$ が多くなつており、

滲炭、析出炭素反応が  $H_2$  混入により分圧低下しても速に進んでいることを示す。30%以上混入すると次第に  $CO_2$  は少なくなっているが、これは析出炭素量が減るためばかりでなく、 $H_2$  による  $CO_2$  の還元をも併せ考えねばならない。しかるに  $1000^\circ C$  では前述の如く滲炭により生成せる  $FeO$  の還元は  $H_2$  より  $CO$  が優先するので、第16圖の如く  $H_2$  40 及び 50%混合ガスの場合でも  $800^\circ C$  の場合と比較して  $CO_2$  の量は高くなっている。

なお時間的に滲炭量、析出炭素量を知るために  $800^\circ C$  で  $H_2$  20%混合ガスにより 30, 60, 90, 120, 180, 240分間滲炭した。その結果は第 2 表の如くである。

即ち、最初の30分にて析出炭素が表われており、時間の経過と共に滲炭量より析出炭素量の増加が大きく表われている。

第 2 表  
800°C CO:H<sub>2</sub> = 80:20 流量 50cc/min

| 重量増加    | 滲炭時間(分) | 30 | 60 | 120 | 180 | 240 |
|---------|---------|----|----|-----|-----|-----|
| 滲炭重量mg  |         | 10 | 11 | 16  | 19  | 23  |
| 析出炭素量mg |         | 19 | 36 | 55  | 76  | 96  |

iv) ガス流量の影響

前項と同様に  $800^\circ C$   $H_2$  20%混合ガスにて流量を 10, 30, 50, 70 cc/min に變化せしめて 4 時間滲炭した。その結果は第 5 表に示す。流量が大になるに従い、滲炭量並びに析出炭素量は増加して行く。そして  $H_2O$  の生成も流量と共に増して来る。しかしこの範囲の流量では流量増加と共に反応は進みつつあることを示している。

第 3 表

| 増加量mg  | 流量cc/min | 10  | 30  | 50  | 70  |
|--------|----------|-----|-----|-----|-----|
| 滲炭量    |          | 7   | 10  | 16  | 19  |
| 析出炭素量  |          | 56  | 100 | 103 | 119 |
| $CO_2$ |          | 162 | 235 | 260 | 282 |
| $H_2O$ |          | 37  | 69  | 93  | 108 |

v) 滲炭層の深さと表面濃度

$H_2$  を  $CO$  に混合することにより、 $CO$  は富化せられるのでガスの反応性を増して表面濃度並びに滲炭層の深さは大となるべきである。

滲炭層の深さ及び濃度を顕微鏡と化學分析により測定せるに夫々第 4, 5 表の如くなる。

第 4 表 表面濃度(%)

| 温度            | $H_2$ 混合割合% | 0    | 10   | 20   | 30   | 40   | 50   |
|---------------|-------------|------|------|------|------|------|------|
| $800^\circ C$ |             | 0.68 | 0.80 | 0.82 | 0.85 | 0.85 | 0.87 |
| $600^\circ$   |             | 0.70 | 0.85 | 1.13 | 1.13 | 1.15 | 1.17 |

| $H_2$ 混合割合<br>% | 0    | 10   | 20   | 30   | 40   | 50   |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|
| 1000°           | 0.95 | 1.00 | 0.85 | 0.80 | 0.80 | 0.85 |
| 1100°           | 0.85 | 0.85 | 0.80 | —    | —    | 0.81 |

第5表 滲炭層の深さ (mm)

| $H_2$ 混合割合<br>% | 0    | 10   | 20   | 30   | 40   | 50   |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|
| 800°C           | 0.19 | 0.28 | 0.32 | 0.38 | 0.42 | 0.48 |
| 900°            | 0.45 | 0.65 | 0.74 | 0.78 | 0.79 | 0.81 |
| 1000°           | 0.98 | 1.39 | 1.57 | 1.61 | 1.67 | 1.73 |
| 1100°           | 2.28 | 2.78 | 2.98 | 2.92 | 3.07 | 3.07 |

700°Cでは表面より0.05mmが炭素を吸収して共析となつているがほとんど内部へ擴散しないのでフェライトのままである。800°Cでは $H_2$ の混入により炭素が著しく増加して共析となり更に $H_2$ を増加しても炭素濃度は増加しない。然し滲炭層の深さは $H_2$ 量と共に増加している。900°Cでは表面濃度に對し $H_2$ の影響が著しく表われ0.1~0.2mmは過共析組織を示している。しかしこの温度では表面濃度は高くなるが擴散はそれ程に大とはならない。1000°Cでは表面濃度に對し $H_2$ の影響はほとんど認められず、寧ろCOのみ及び $H_2$ 10%混入ガスでは過共析にて、更に $H_2$ 含量が増すと共析組織となつている。内部への炭素の擴散は高温のため速にて、900°Cの約2倍の深さを示している。1100°Cでは1000°より表面濃度が低く0.8~0.85%となり、滲炭層の深さは1100°Cの約2倍となつておる。そして1100°Cではオースタイト中の炭素の擴散速度が表面における炭素の吸収速度より早いために表面濃度が低くなつている。又高温では $H_2$ が増すと滲炭層の深さが増すのは $H_2$ 混入により炭素の吸収は大となるが、擴散のために内部へ侵入するので表面濃度の増加はなく滲炭層の深さが増すのであらうと思ふ。

なお滲炭時間による滲炭層の深さの變化について800°C $H_2$ 20%混合ガスにより實驗し、第6表の如くなつた。

第6表

| 滲炭時間(分)    | 30   | 60   | 120  | 180  | 240  |
|------------|------|------|------|------|------|
| 滲炭層の深さ(mm) | 0.15 | 0.19 | 0.23 | 0.25 | 0.32 |

上表より滲炭開始30分間に4時間後の深さの50%まで侵入していることがわかる。

## 考 察

上記實驗結果よりCOに $H_2$ を混入せる場合に滲炭は有利に進むことが知られた。

滲炭にはガス中のCOが出来る限り富化せられること及び反應生成物の $CO_2$ を試料表面より速に除去することが必要である。氣體中を $H_2O$ と $CO_2$ の擴散する速度は $H_2O$ の方が $CO_2$ より1.5倍以上速である。故に(3)なる反應により生成せる試料表面の $CO_2$ を $H_2O$ に變えて、

速に系外へ運び出しその上  $CO$  を富化するために滲炭を促進せしめることが出来る。

又 Trillat and Oketani<sup>5)</sup> は電子廻析により  $CO$  滲炭表面に  $Fe_3O_4$  を見出し、 $H_2$  を混入して滲炭すると  $Fe$  の酸化物は見られなくなつたと述べている。又 Pomey<sup>7)</sup> は  $CO_2$  0.6% あることは  $CO$  の滲炭能を著しく阻害すると言う。これ等のことを本実験と考え合せると  $CO$  に  $H_2$  の混入は滲炭促進に有効である事が考えられる。

又反応の促進されるのは  $CH_4$  の生成があるとも考えられるが  $CH_4$  は  $700^\circ$  以上では不安定であり、Bramley<sup>5)</sup> も  $700^\circ C$  以上では  $CO$  と  $H_2$  より  $CH_4$  の生成は起り得ないと述べている。滲炭重量とガス組成との関係は第7表の如くである。

第7表 滲炭重量並に  $CO$  に依る滲炭を1とせる増加率

| 混合割合% |      | 混合割合% |      |      |      |      |      |
|-------|------|-------|------|------|------|------|------|
|       |      | 0     | 10   | 20   | 30   | 40   | 50   |
| 800°C | 重量mg | 11    | 15   | 23   | 22   | 30   | 34   |
|       | 率    | 1     | 1.36 | 2.09 | 2.09 | 2.73 | 3.09 |
| 900°  | 重量mg | 11    | 37   | 48   | 48   | 13   | 55   |
|       | 率    | 1     | 2.47 | 3.20 | 3.20 | 3.53 | 3.61 |
| 1000° | 重量mg | 22    | 44   | 52   | 52   | 57   | 57   |
|       | 率    | 1     | 2.00 | 2.36 | 2.36 | 2.59 | 2.59 |
| 1100° | 重量mg | 36    | 48   | 55   | 55   | 60   | 59   |
|       | 率    | 1     | 1.33 | 1.52 | 1.52 | 1.66 | 1.64 |

上表よりの  $H_2$  滲炭に及ぼす影響は  $900^\circ C$  が最高であつて  $800^\circ$   $1000^\circ$   $1100^\circ$  の順に効果は減じている。これは  $800^\circ$   $900^\circ C$  では  $H_2$  混入により表面濃度が増加して内部との濃度差が大となり、従つて滲炭促進となる。しかるに  $1000^\circ C$  以上では擴散が速にて内部濃度は高くなる。故表面濃度と中心濃度の差は小さい。従つて滲炭に及ぼす  $H_2$  の効果は少いことになる。このことは Bramley-Lord<sup>5)</sup> の報告でも同様であつて、同氏等は 1kg の試料を  $1000^\circ C$  の溫度にて種々の組成の  $CO$  と  $H_2$  の混合ガスにより 1時間滲炭し、 $H_2$  20%混合ガスにては  $CO$  滲炭より 1.5倍、 $H_2$  50%混合ガスでは 1.7 倍の滲炭量を示した。これ等は著者等の數値より低い値である。

表面の組織は  $900^\circ \sim 1000^\circ C$  にては過共析を示しているものもある。Jinkins<sup>6)</sup> は  $CO$  と  $H_2$  の混合ガスは炭化水素ガスと異り滲炭層に過共析が表われないので、滲炭層は多少薄いセメントタイト網を内部へ擴散せしめることを要しないと述べている。しかし Jinkins の用いたガスは市ガスを分解して  $CO$  17.7,  $H_2$  15.0,  $N_2$  74.3 なる組成で非常に稀釋せられたものである。しかし著者等の実験についても炭化水素等を用いた場合より炭素濃度低く、特に  $1000^\circ C$  にては  $H_2$  30%以上混入ガスではセメントタイト網は表われていない。

前述せし如く  $H_2$  の混入により炭素の析出が増しているが、析出炭素が試料表面を覆うと試料と滲炭ガスの接觸を妨げると言われている。それ故、炭素の析出の起らない  $900^\circ C$  にて  $H_2$  30%以上又は  $1000^\circ C$  にて  $H_2$  10% 以上の混合ガスで滲炭すると表面は輕微の過共析とな

るも滲炭層の深い試料を短時間に得ることが出来る。

## 總 括

本實驗の結果を總括すると

- 1)  $CO$  と  $H_2$  を 純 $CO$  より 50:50 まで種々混合したガスを用いた。
- 2) 温度を  $700\sim 1100^\circ C$  にて  $50\text{ cc/min}$  にて4時間滲炭した。
- 3)  $700^\circ C$  では表面が  $0.05\text{mm}$  滲炭されるのみで内部へ炭素は擴散せず, 試料表面に炭素を析出した。
- 4)  $800^\circ C$  では  $H_2$  と共に滲炭大きとなり, 析出炭素は  $H_2$  20%混合ガスにて極大となつた
- 5)  $900^\circ C$  では  $H_2$  混合ガスでは軽い過共析の表面濃度となり, 滲炭層の深さも  $0.8\text{mm}$  程度となる。そして滲炭に対し $H_2$ の影響が最も大きく表われている。析出する炭素はほとんどない。
- 6)  $1000^\circ C$  では表面は共析に近く滲炭層約  $1.7\text{mm}$  である。なお  $1100^\circ C$  では  $H_2$  混入ガスによりほとんど中心部まで滲炭による炭素増加が認められる。
- 7) 滲炭後のガス中の  $H_2O$  は  $900^\circ C$  に以下では  $CO_2$  と共に平行して増減するも  $1000^\circ C$  以上では  $CO_2$  が増しても逆に減少して來る。同一温度では  $H_2$  が増すに従い  $H_2O$  の量は増加する。故に  $H_2$  の混入は反應により生成せる  $CO_2$  の還元により  $CO$  を富化しており, 従つて滲炭反應に有効に作用している。
- 8) 滲炭層深く, そして表面濃度が共析成分であるようなためには  $1000^\circ C$  にて  $H_2$  20% の如き混合ガスが適當と思われる。

## 文 献

- 1) F. Giollitti The Cementation of iron and steel (1915)
- 2) A. Bramley and his co-worker The Iron and Steel Inst. Carnegie Scholarship Memoir. (1928) 17 P23
- 3) Carburising Symposium, American Society for Metals. (1937) 29 P437
- 4) W. P. Sykes. Trans. American Society for Steel Treating. (1927) 12 P737
- 5) A. Bramley and H. D. Lord The Iron and Steel Inst, Carnegie Scholarship Memoir. (1929) 18 P15
- 6) I. Jinkins. Journal of Iron and Steel Inst. (1946) 154 P195
- 7) J. Pomey. Chemical Abstract (1946) 6377
- 8) J. J. Trillat and S. Oketani. Journal of Iron and Steel Inst. (1951) 199 P313 Abstract
- 9) H. Schenk. Physikalische chemie der Eisen hüttenprozesse Bd.I